

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18686020

研究課題名（和文） ナノ細孔構造を利用した超高効率熱電素子の開発

研究課題名（英文） Development on a nano-structured thermoelectric material with high-ZT

研究代表者

宮崎 康次 (MIYAZAKI KOJI)

九州工業大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70315159

研究成果の概要：本研究では、平均直径 60nm の Bi_2Te_3 ナノ粒子を利用してナノ細孔構造熱電材料を作製、超高効率熱電材料に必須な熱伝導率の物性の壁を超えた低減を達成した。一方で電気的特性を高く保つことが課題であり、ナノ結晶熱電薄膜を作製、ナノ構造を利用した熱電特性の改善手法を見出した。さらに熱電薄膜の応用として in-plane 型熱電発電デバイスを作製し、高効率熱電デバイスの可能性を示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
2007年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	11,500,000	3,450,000	14,950,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱物性

1. 研究開始当初の背景

ナノ構造による熱電半導体の効率改善は、ここ数年間で数多くの試みがなされ、極めて限られた物質ではあるが、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ の超格子構造 (R. Venkatasubramanian et al., Nature, **413**(2001)597, PbTe-PbTeSe の量子ドット構造 (T.C. Harman et al., Science, **297**(2002)2229) などによって達成されている。

しかし、これらの結果が熱電発電に未だ応用されない最大の理由は、構造の作製コストが高く、素子全体のサイズを大きくすることが極めて困難であることに起因している。素子サイズが小さいことは、熱電素子の特性測

定の難しさにもつながり、ナノ微細構造熱電素子の実験データが乏しい現状につながっている。

2. 研究の目的

本研究では微粒子の自己組織化を利用したナノ細孔構造熱電素子の作製を通して、熱電素子の特性を人工的に改善することを目的とする。これまでにならぬ手法によって製造コストを低減させながら超高効率な熱電素子を作り上げることの社会への寄与・貢献は国内外問わず極めて大きい。超格子構造やナノワイヤでは全体のサイズが数 μm 程度と極めて小さいため応用先が限定され、熱電発電

に利用されることがなく、局所マイクロ領域の冷却にのみ応用が提案されている程度が現状である。サブミクロン粒子の自己組織化によって、製造コストを抑えながらナノ細孔構造を制御し、かつ実用的な大きさの素子を作り上げることは、日常生活に密着した熱電発電を具現化する上で極めて重要である。

3. 研究の方法

ナノ微粒子を用いてナノ細孔構造熱電素子を作製、その熱電特性（ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導率）を測定する。ナノ粒子の作製には、湿式ボールミルを購入する。サブミクロン粒子作製にはノウハウが重要であり、スラリー溶媒、分散液、マイクロビーズ、 Bi_2Te_3 のマイクロ粒子の分量や分散液の種類、マイクロビーズのサイズなど最適な組み合わせを決定する。一方で薄膜生成技術を利用して、ナノ結晶熱電材料も生成、熱電特性の向上を狙った。

4. 研究成果

(1) ナノ細孔構造 p 型 Bi_2Te_3 膜

直径約 $20\mu\text{m}$ の Bi_2Te_3 粉末を湿式ビーズミルで 3800rpm 、ビーズ直径 $200\mu\text{m}$ として7時間粉碎、平均 60nm 直径のナノ粒子を生成した。生成した Bi_2Te_3 ナノ粒子を含むスラリー状の原料をアルミナ基板上に塗布、Ar 雰囲気中で 350°C の熱処理を行いナノ細孔 p 型 Bi_2Te_3 を生成した。SEM 観察結果を図1に示す。

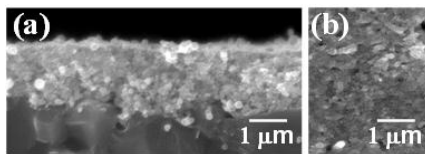
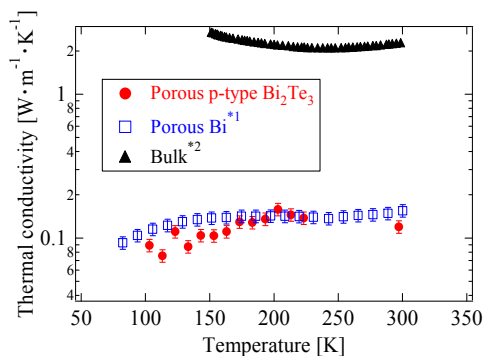


図1 ナノ細孔構造 p 型 Bi_2Te_3 膜

ナノ粒子直径とほぼ同等な細孔が生成されているのがわかる。この膜を 100K まで液体窒素で冷却、 3ω 法を用いて、熱伝導率測定を行った（図2）。その熱伝導率はおおよそ $0.1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、バルク Bi_2Te_3 の熱伝導率のおよそ $1/10$ にまで低減できた。これは従来



*¹D. W. Song et. al, Appl. Phys. Lett., 84(2004), pp. 1883

*²熱電半導体 菅義夫著 槇書店

図2 ナノ細孔 Bi_2Te_3 膜の熱伝導率

の熱伝導計算では説明できない大幅な熱伝導率低減であり、フォノンの弾道輸送の顕著な効果によって生み出された人工的な熱伝導率と考えられる。温度依存性についても、参照のため、ナノポーラス Bi 膜の熱伝導率とともにグラフ中にプロットしたが、双方とも低温において熱伝導率は増加せず、ほぼ一定の熱伝導率を示している。これはフォノンの平均自由行程がナノ構造により人工的に抑えられていると考えると説明でき、物性の壁を超えた熱伝導率低減を示している。さらに電気的特性を測定したところ 350°C の熱処理を行ったものが最高の効率を示し、ゼーベック係数 $150\mu\text{V}/\text{K}$ 、電気伝導度が $80\text{S}/\text{cm}$ であった。電気伝導度の低下が著しく、室温で無次元性能指数 ZT は 0.16 となり、 ZT 改善にまでは至らなかった。

(2) ナノ細孔構造 p 型 Bi_2Te_3

薄膜を生成した時と同様のプロセスでナノ粒子を作製、それらを型に流し込みコールドプレスした後、Ar 雰囲気中で処理して生成したナノ細孔構造 p 型 Bi_2Te_3 を図3に示す。計画通り本プロセスを利用すると実用的な大きさをもつ熱電素子を作製できることを確認した。表面を AFM で観察したところ、確かに 100nm 程度の粒子で細孔構造が形成されていることも確認した（図4）。



図3 ナノ細孔構造 p 型 Bi_2Te_3

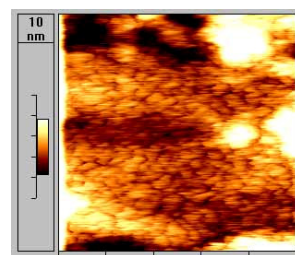


図4 表面構造の AFM 観察結果

ゼーベック係数は $220\mu\text{V}/\text{K}$ 、電気伝導度 $10\text{S}/\text{cm}$ 、レーザーフラッシュ法で測定した熱伝導率は $0.43\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、先の結果と同様電気伝導度の大幅な低下に起因し、ナノ細孔構造による ZT 改善には及ばなかった。

(3) ナノ結晶 Bi_2Te_3 薄膜

化合物組成を保ちながら薄膜を生成できるフラッシュ蒸着法で Bi_2Te_3 薄膜を作製、さらに H_2 で薄膜を熱処理した。AFM で薄膜を観察したところ、平均で 60nm 程度の粒径をもつナノ結晶粒からなる Bi_2Te_3 薄膜が作成できた (図 5)。

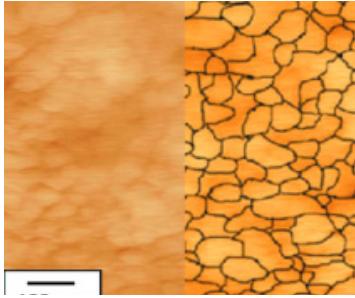


図 5 ナノ結晶 Bi_2Te_3 薄膜の AFM 観察結果

作製したナノ結晶薄膜の熱電特性を測定したところ、ゼーベック係数 $-186.1 \mu\text{V/K}$ 、電気伝導度 540S/cm 、 3ω 法により測定した熱伝導率は $0.8 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ となり、室温での ZT は 0.7 であった。これは薄膜材料として利用した Se ドープ Bi_2Te_3 の $ZT=0.6$ を上回り、ナノ結晶によって電気伝導度よりも熱伝導を大きく低減させることで無次元性能指数 ZT を改善できることを示す結果を得た。

薄膜で得られた結果より、今後はナノ粒子を材料としてプレス時の圧力を高め、ポーラス体でなく、ナノ結晶材料にすれば、バルク体で高い ZT を達成できるものと考えられる。実際に p 型については 2008 年に米国 MIT の研究グループがその有効性を示している (Poudel, B. et al., Science, **320** (2008) 634)。

(4) Bi_2Te_3 薄膜を利用した発電デバイス

作製した薄膜でも熱電発電デバイスとして利用できることを示すため、図 6 に示す in-plane 型熱電デバイスを微細加工技術により作製した。熱電薄膜を支える基板部分は厚

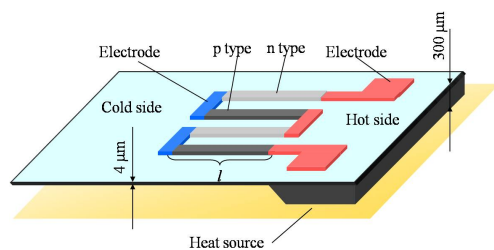


図 6 in-plane 型熱電発電デバイス概略

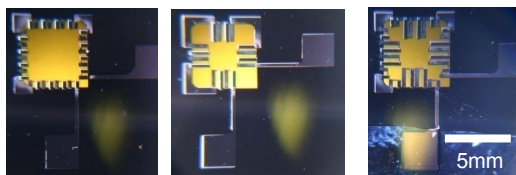


図 7 作製した熱電薄膜マイクロ発電デバイス

さ $4 \mu\text{m}$ の Si_3N_4 膜であり、機械的強度を保てるだけ、できるだけ薄くすることで水平方向の熱抵抗を大きくし、加熱面にデバイスを設置するだけで発電できる構造となっている。測定の結果、 100°C の加熱面に設置したときに 4mm 四方サイズのマイクロデバイスでサブ nW レベルの発電を確認した。サイズを大きくすることで μW レベルまで出力増加すれば、エネルギーハーベスティングへの応用も視野に入る成果であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. 黒崎潤一郎、山本明宏、田中三郎、宮崎康次、塚本寛、熱電マイクロジェネレータの作製と評価、日本機械学会論文集 B 編、74 巻、2630-2635、(2008)、査読有
2. Masayuki Takashiri, Koji Miyazaki, Saburo Tanaka, Jun-ichiro Kurosaki, Daisuke Nagai, Hiroshi Tsukamoto, Effect of grain size on thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride based thin films, Journal of Applied Physics, Vol.104, 084302-1 – 084302-6, (2008), 査読有
3. Atsushi Sakurai, Shigenao Maruyama, Atsuki Komiya, Koji Miyazaki, Three-Dimensional Phonon Transport Simulation for Nano/Micro-Structured, International Journal of Nanoscience, Vol.7, 103-112, (2008), 査読有
4. Masayuki Takashiri, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Structural and thermoelectric properties of fine-grained $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ thin films with preferred orientation deposited by flash evaporation method, Thin Solid Films, Vol. 516, 6336-6343, (2008), 査読有
5. Masayuki Takashiri, Saburo Tanaka, Makoto Takiishi, Masahiro Kihara, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Preparation and characterization of $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ nanoparticles and their thin films, Journal of Alloys and Compounds, Vol.462, 351-355, (2008), 査読有
6. Masayuki Takashiri, Toshiteru Shirakawa, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Fabrication and characterization of $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ thin films by flash evaporation method, Journal of Alloys and Compounds, Vol.441, 246-255, (2007), 査読有
7. Masayuki Takashiri, Makoto Takiishi, Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Thermoelectric properties of n-type nanocrystalline

- bismuth-telluride-based thin films deposited by flash evaporation, Journal of Applied Physics, Vol.101, 074301-1 – 074301-5, (2007), 査読有
8. Masayuki Takashiri, Toshiteru Shirakawa, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Fabrication and characterization of bismuth-telluride-based alloy thin film thermoelectric generators by flash evaporation method, Sensors & Actuators A, Vol. 138, 329-334, (2007), 査読有
 9. Masayuki Takashiri, Toshiteru Shirakawa, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Thermoelectric properties of bismuth-telluride thin films and their thermoelectric generators, The International Journal of Transport Phenomena, Vol.9, 261-270, (2007), 査読有
 10. 高尻 雅之、白川 寿照、宮崎康次、塚本 寛、フラッシュ蒸着法による n 型ビスマステルライド系薄膜の生成、日本機械学会論文集 A 編、72 巻、1793-1798、(2006)、査読有
 11. Masayuki Takashiri, Theodrian Borca-Tasciuc, Alexandre Jacquot, Koji Miyazaki, Gang Chen, Structure and Thermoelectric Properties of Boron Doped Nanocrystalline Si_{0.8}Ge_{0.2} Thin Film, Journal of Applied Physics, Vol. 100, 054315-1 - 054315-5, (2006), 査読有
- [学会発表] (計 34 件)
1. 黒崎潤一郎、山本明宏、田中三郎、宮崎康次、塚本寛、薄膜型マイクロ熱電発電モジュールの設計と作製、第 25 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、(2008)、那覇
 2. Saburo Tanaka, Yousuke Shimizu, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Thermal Conductivity of Nano-Structured Bismuth Telluride Thin Films, The Seventh JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, (2008), 札幌
 3. Daisuke Nagai, Naohiro Otani, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Zone folding effects of heat conduction in nano-porous silicon, The Seventh JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, (2008), 札幌
 4. 清水陽介、田中三郎、宮崎康次、塚本寛、ナノ粒子を用いた p 型ビスマステルライド薄膜の熱伝導率計測、第29回日本熱物性シンポジウム、(2008)、東京
 5. Saburo Tanaka, Masayuki Takashiri, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Thermoelectric Properties of Nano-Structured Bismuth Telluride, 2nd International Forum on Heat Transfer, (2008), 東京
 6. Daisuke Nagai, Yohei Kido, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Thermal Conduction of Si Nano-porous Structure, 2nd International Forum on Heat Transfer, (2008), 東京
 7. Jun-ichiro Kurosaki, Saburo Tanaka, Akihiro Yamamoto, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, In-plane Thermoelectric Micro-Generator on a Free Standing Si₃N₄ Thin Film, 2nd International Forum on Heat Transfer, (2008), 東京
 8. 宮崎康次、永井大資、塚本寛、分子動力学計算によるナノ多孔体シリコンの熱伝導解析、第57回理論応用力学講演会、(2008)、東京
 9. Koji Miyazaki, Daisuke Nagai, Hiroshi Tsukamoto, Molecular Dynamics Simulations of Heat Conduction in Silicon Thin Film with Nano-holes, 2nd Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems International Conference & Exhibition, (2008), HongKong
 10. 黒崎潤一郎、山本明宏、田中三郎、宮崎康次、塚本寛、熱電マイクロジェネレータの性能予測と評価、第45回日本伝熱シンポジウム、(2008)、つくば
 11. 田中三郎、清水陽介、宮崎康次、塚本寛、3 ω 法を用いた熱電半導体薄膜の熱伝導率計測、第45回日本伝熱シンポジウム、(2008)、つくば
 12. Saburo Tanaka, Makoto Takiishi, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Measurements of Thermal Conductivity of Thin Films by 3-omega Method, ASME Micro/Nanoscale Heat Transfer International Conference, (2008), 台南
 13. Jun-ichiro Kurosaki, Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, The Development of the Micro-Generator on the Substrate Based Thin Film, ASME Micro/Nanoscale Heat Transfer International Conference, (2008), 台南
 14. Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Masayuki Takashiri, Fabrication of Nanoparticle P-type Bismuth Telluride Thin Films and Their Thermoelectric Properties, 7th Pacific RIM conference on ceramic and glass technology, (2008), 上海
 15. Koji Miyazaki, Jun-ichiro Kurosaki, Masayuki Takashiri, Hiroshi Tsukamoto, Bertrand Lenoir and Anne Dauscher, Thermoelectric Micro-cooler of Bismuth Telluride Thin Films, ECI The sixth international conference on enhanced, compact and ultra-

- compact heat exchangers: Science, engineering and technology, (2007), Potsdam
16. Koji Miyazaki, Yoshizumi Iida, Daisuke Nagai, and Hiroshi Tsukamoto, Numerical Analysis of Heat Conduction in Nanostructured Silicon, Asian Thermophysical Properties Conference, (2007), Fukuoka
 17. Atsushi Sakurai, Shigenao Maruyama, Koji Miyazaki and Atsuki Komiya, Phonon Transport Simulation for Nano/Microscale Heat Conduction, Asian Thermophysical Properties Conference, (2007), Fukuoka
 18. Koji Miyazaki, Jun-ichiro Kurosaki, Masayuki Takashiri, Bertrand Lenoir, and Hiroshi Tsukamoto, Thermoelectric micro-cooler of bismuth telluride thin films, The ASME 2007 InterPACK conference, (2007), Vancouver
 19. Koji Miyazaki, Yoshizumi Iida, Daisuke Nagai, and Hiroshi Tsukamoto, Molecular dynamics simulations of heat conduction in nano-structured silicon, The ASME-JSME 2007 Thermal Engineering and Summer Heat Transfer Conference, (2007), Vancouver
 20. Koji Miyazaki, Masayuki Takashiri, Jun-ichiro Kurosaki, Bertrand Lenoir, Anne Dauscher, Hiroshi Tsukamoto, Development of a Micro-generator Based on Bi_2Te_3 Thin Films, 26th International Conference on Thermoelectrics, (2007), Jeju
 21. 宮崎康次, 黒崎潤一郎, 笠井哲郎, 原田一興, 塚本寛, ビスマステルライドを用いたマイクロジェネレーターの開発, 日本機械学会熱工学コンファレンス, (2007), 京都
 22. 宮崎康次, 大谷直弘, 永井大資, 木原正裕, 塚本寛, ナノ多孔体の熱伝導率, 第28回熱物性シンポジウム, (2007), 札幌
 23. 宮崎康次, 杉原悠允, 生地朝, 木原正裕, 塚本寛, 走査型熱顕微鏡による微小領域温度分布計測, 日本機械学会四国中国・九州支部合同沖縄講演会, (2007), 那覇
 24. 永井大資, 木原正裕, 田中三郎, 宮崎康次, 塚本寛, $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ ナノ粒子薄膜の作製と熱電物性, 日本機械学会四国中国・九州支部合同沖縄講演会, (2007), 那覇
 25. 宮崎康次, 黒崎潤一郎, 高尻雅之, 原田一興, 塚本寛, 熱電マイクロジェネレーターの試作, 日本機械学会 第12回 動力・エネルギー技術シンポジウム, (2007), 東京
 26. 宮崎康次, 飯田良純, 氏福信禎, 塚本寛, ナノポーラスSiの熱伝導分子動力学計算, 第44回日本伝熱シンポジウム, (2007), 長崎
 27. 田中三郎, 滝石誠, 高尻雅之, 宮崎康次, 塚本寛, 3ω 法を用いた薄膜の熱伝導率計測, 第44回日本伝熱シンポジウム, (2007), 長崎
 28. 櫻井篤, 圓山重直, 宮崎康次, 小宮敦樹, フォノン放射輸送方程式を用いたナノ・マイクロスケール熱伝導シミュレーション, 第44回日本伝熱シンポジウム, (2007), 長崎
 29. Koji Miyazaki, Masahiro Kihara, Hiroshi Tsukamoto, Thermal radiative properties and thermal conductivity of porous media self-assembled silica particles, Proceedings of the 1st Energy Nanotechnology International Conference, (2006), Boston.
 30. Toshiteru Shirakawa, Masayuki Takashiri, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, Flash Evaporated Thin Film of Bismuth Telluride, 17th International Symposium on Transport Phenomena, (2006), Toyama.
 31. 滝石誠, 田中三郎, 宮崎康次, 塚本寛, 3ω 法によるビスマステルライド薄膜の熱伝導率計測, 第27回熱物性シンポジウム, (2006), 京都
 32. Koji Miyazaki, Toshiteru Shirakawa, Hiroshi Tsukamoto, Flash Evaporated Thin Films of Bismuth Telluride, 25th International Conference on Thermoelectrics, (2006), Vienna
 33. 白川寿照, 宮崎康次, 高尻雅之, 塚本寛, 熱電半導体の薄膜生成とその評価, 第43回日本伝熱シンポジウム, (2006), 名古屋
 34. 小田陽子, 牧野大輔, 宮崎康次, 塚本寛, フォノン輸送理論を用いたナノ構造物の熱伝導率計算, 第43回日本伝熱シンポジウム, (2006), 名古屋
- 〔図書〕 (計2件)
1. メタマテリアル編集委員会, CMC 出版, メタマテリアル(第8章 熱電メタマテリアル), (2007), 204-219
 2. 九州工業大学 編, 西日本新聞社, 九工大 世界トップ技術 第4章 熱を電気に変える～エコエネルギー技術～, (2006), 6 ページ
6. 研究組織
 (1) 研究代表者
 宮崎 康次 (MIYAZAKI KOJI)
 九州工業大学・工学研究院・准教授
- 研究者番号 : 70315159