

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19686041
 研究課題名（和文） ガラステンプレートを用いたナノワイヤー熱電変換素子の開発
 研究課題名（英文） A study of thermoelectric nano-wire using quartz template
 研究代表者
 長谷川 靖洋（HASEGAWA YASUHIRO）
 埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号：60334158

研究成果の概要（和文）：石英ガラステンプレートを用いて長さ1mm以上で、ナノメートルオーダーの直径を持つ Bi 製ナノワイヤー熱電変換素子の開発に成功し、ゼーベック係数・抵抗率の温度依存性を測定することが可能となった。

研究成果の概要（英文）：Bismuth nanowires with lengths of over 1 mm length and diameters of the order of nanometers have been fabricated by high-pressure injection into a quartz template. The temperature dependences of the Seebeck coefficient and resistivity were simultaneously measured.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,700,000	2,910,000	12,610,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ナノ構造，熱電変換

1. 研究開始当初の背景

熱電変換素子は、熱（温度差）－電気間が直接変換可能な素子であり、発電についてはゼーベック素子（図1），冷却についてはペルチェ素子などと呼ばれている。熱電変換素子の性能は、熱電パラメータと呼ばれるゼーベック係数 α [V/K]，抵抗率 ρ [Ω m]，熱伝導率 κ [W/mK] の3つの物性値を使った性能指数 $Z = \alpha^2 / (\rho \kappa)$ [K^{-1}] で表すことができ、絶対

温度 T [K] をかけた無次元性能指数 ZT を用いて、熱電変換素子の性能や変換効率が見積もられている。

1993年に米国の Hicks, Dresselhaus (PRB, Vol. 47, 12727 (1993)) らが、熱電変換素子の構造を変える，すなわち超格子，ナノワイヤーなど材料の低次元化を導入することによって、状態密度の変化に伴うゼーベック係数の上昇，フェルミ準位・バンド構造の変化による抵抗率の減少，フォノン散乱の

促進による熱伝導率の低下が期待でき、その結果、無次元性能指数 ZT を現状の $ZT \sim 1$ から $ZT \sim 5$ 程度までに大幅に引き上げることが出来るという理論的な結論を導いている。2000 年に入り、二次元系材料である超格子薄膜を用いて Venkatasubramanian (Nature, Vol. 413, p. 597 (2001)) や Harman (Science, Vol. 297, 2229 (2002)) らによって、 $ZT > 2$ という実験結果が報告されており、熱電変換材料の低次元化は、 ZT を大幅に向上させることのできる有用な方法であると認識されている。

一次元系材料として、ナノワイヤー構造素子が開発されている。ナノワイヤー構造素子とは、ワイヤーの直径が数～数百 nm 程度で、ワイヤーの直径方向のみ波動関数を閉じこめる程度の量子系であり、温度差方向である長さ方向について、数 μm 以上の長さを得ることが出来る。1993 年の論文発表を受け、世界中でナノワイヤー構造熱電変換素子の開発が行われている。その作製方法は以下の通りである。首都大学東京の益田氏が開発したアルミニウムの陽極酸化技術を用いて、予めアルミニウムに無数のナノホールをエッチングによって形成する。一般的に、これはアルミナテンプレートと呼ばれており、テンプレート中のナノホールに液化した熱電変換の基本材料である Bi を圧力 (数百 MPa) によって注入する高圧力法を使ってナノワイヤー構造熱電変換素子が作製されている

2. 研究の目的

ナノワイヤー構造素子の研究に取り組む前段階として、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ のワイヤー直径を持ったマイクロワイヤー構造熱電変換素子を用いて、接触抵抗を無視できる電極技術を開発し、世界で初めて抵抗率の測定に成功している。またテンプレート材料として熱伝導率の低いガラスを開発・採用した。さらなる研究開発の結果、光ファイバー作製技術を使った石英ガラスの引き延ばし法を用い、熱伝導率が約 0.5 W/mK 程度、長さ約 1 mm 程度の現実的なナノホールを有した石英製ガラステンプレートの利用が初めて可能となった。本研究では、今までマイクロワイヤー構造素子で培った技術をナノワイヤー構造素子へ展開して、ガラステンプレートを用いたナノワイヤー構造熱電変換素子の開発を行う。

3. 研究の方法

従来法であるアルミナテンプレートではなく、ガラステンプレートを使ったナノワイヤー構造熱電変換素子の作製を行った。このテンプレートは、予め無数の空孔を持った石英ガラスを用意しておき、 1700°C 程

度で軟化させ、空孔に圧力を加えながら徐々に引き延ばして作製しており、引き延ばしの速度によって、必要な穴径を比較的容易に決めることが出来る。現状では、石英テンプレートの最適化が完全に行われていないため、ナノ/マイクロサイズが混在するテンプレートの試作が行われたが、このテンプレートを用いて Bi 材料の圧入が 60 MPa の圧力で行われた。テンプレートの長さが 6 mm 程度と従来よりも長いにも拘わらず、素子の作製が行われ、 $50 \sim 300 \text{ K}$ の温度範囲で抵抗測定、ゼーベック係数測定が行われた。現状では素子の断面積が完全に分かっているわけでないため、抵抗率への変換は困難であるが、従来のバルク素子と比較しても 200 K 以下で抵抗の温度係数が小さくなることが実験的に確認された。これは Bi 中のキャリアがテンプレートと積極的に衝突するため、緩和時間に制限がもたれ、結果としてキャリアの移動度が小さくなっていることと予想される。ゼーベック係数については、従来のバルク素子と比較して大きいものは確認できなかったが、磁場中でのゼーベック係数の非対称性、Umkehr 効果が確認でき、作製された素子が単結晶であることを示した。また、磁場中での巨大ゼーベック係数を測定し、ボルツマン方程式を用いた理論計算と比較しても大きく、ゼーベック係数上昇の新しいメカニズムの可能性を示している。

4. 研究成果

石英テンプレートの最適化により、ナノサイズのテンプレートの作製が行われたが、このテンプレートを用いて Bi 材料の圧入が行われた。mm サイズの大きさを持つバルク素子、直径が μm サイズのマイクロワイヤー素子と、今回作製したナノワイヤー熱電変換素子 (直径 850 nm) での抵抗率が 300 K で完全に一致し、温度依存性については、全く異なることを明らかにできた。ワイヤー径がマイクロメートルサイズのマイクロワイヤー素子の抵抗値は約 $1 \text{ m}\Omega$ に対して、ナノワイヤー素子については約 $4.2 \text{ k}\Omega$ と 6 桁程度抵抗値が違うにもかかわらず、抵抗値がほぼ完全に一致する結果を得た。この抵抗率の温度依存性については、ワイヤー直径依存性が明らかで、有限平均自由行程モデルでこの依存性を説明できた。さらに抵抗率、ゼーベック係数の測定から、フェルミエネルギーとキャリア密度が単結晶の物性値と等しいと仮定することによって、移動度を評価することが可能となった。この結果より、今回我々が作製したナノワイヤー素子は、今までに報告されたものよりも移動度が高く、またバルク素子からナノワイ

ヤー素子へのワイヤー直径依存性が明確になった。

ナノワイヤー中を移動するキャリアがテンプレート表面で散乱を起こすことによって平均自由行程が制限され、キャリア移動度が増加するモデルを提案した)。その結果、mm サイズから nm サイズまで、物性値の一つである移動度は連続的に変化しており、抵抗率のワイヤー直径依存性は平均自由制限モデルで定性的・定量的に説明することができた。さらに、Bi の L 点バンドに Lax モデルを適応し、有効質量テンソルを使った計算モデルに拡張子、抵抗率、ゼーベック係数の温度依存性について詳細を調べ、結晶方向依存性が物性値に大きな影響を与えることを明らかにした。また、4.2K でのシュブニコフド・ハース振動を測定することによって、低温でのフェルミエネルギー、キャリア密度を計算することができた。その結果より、ナノワイヤーは単結晶であり、また心配されていた不純物の影響もほとんど無視できることも明らかになった。しかしながら、作製された直径 300~700nm のナノワイヤーでは、量子効果の導入は確認されておらず、本研究で準備された直径 100nm を下回るナノワイヤー熱電変換素子の開発を続けていくことを予定している。

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 10 件)

- ① Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Takashi Komine, “Reducing thermal conductivity of thermoelectric materials by using a narrow wire geometry”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 106, pp.063703 1-7 (2009) 査読有
- ② Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, Christopher M. Jaworski, Vladimir Jovovic and Joseph P. Heremans, “Mean free path limitation of thermoelectric properties of bismuth nano-wire”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, pp.113706 1-9 (2009), Selected for the June 15, 2009 issue of *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology* 査読有
- ③ Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, Vladimir Jovovic and Joseph P. Heremans, “Thermoelectric properties of bismuth nanowires in a quartz template”, *Applied Physics Letters*, Vol.94, pp.192104 (2009), Selected for the May 25, 2009 issue of *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology* 査読有
- ④ Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Takashi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, “Mobility estimation in micro-sized bismuth wire arrays”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, pp.103715 1-7 (2009) 査読有
- ⑤ Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Takashi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, “Thermoelectric Properties of Bismuth Micro/Nanowire Array Elements Pressured into a Quartz Template Mold”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, pp. 944-949 (2009) 査読有
- ⑥ Takayuki Teramoto, Takashi Komine, Shinji Yamamoto, Masahiro Kuraishi, Ryuji Sugita, Yasuhiro Hasegawa, Hiroaki Nakamura, “Influence of the band structure of BiSb alloy on the magneto-Seebeck coefficient”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, pp.053714 1-6 (2008) 査読有
- ⑦ Hideo Iwasaki, Hiroyuki Morita, Yasuhiro Hasegawa, “Evaluation of Thermoelectric Properties in Bi-

Microwires by Harman Method ” ,
Japanese Journal of Applied Physics,
Vol. 47 pp. 3576-3580 (2008) 査読有

- ⑧ Takayuki Teramoto, Takashi Komine,
Masahiro Kuraishi, Ryuji Sugita,
Yasuhiro Hasegawa, Hiroaki Nakamura,
“ Numerical analysis of the
magneto-Seebeck effect of bismuth
with anisotropic band structure ” ,
Journal of Applied Physics, Vol.
103, pp. 043717 1-6 (2008) 査読有
- ⑨ Y. Hasegawa, H. Nakano, H. Morita, T.
Komine, H. Okumura, H. Nakamura,
“ Power factor enhancement in a
magnetic field using polycrystalline
bismuth microwire arrays ” , *Journal of
Applied Physics*, Vol. 102, pp. 073701
1-5 (2007) 査読有
- ⑩ Y. Hasegawa, H. Nakano, H. Morita, A.
Kurokouchi, K. Wada, T. Komine, H.
Nakamura, “Aspect Ratio Dependence of
Magnetoresistivity in
Polycrystalline Bismuth Microwire
Arrays” , *Journal of Applied Physics*,
Vol. 101, pp. 033704 1-5 (2007) 査読
有

[学会発表] (計 17 件)

- ① 市毛雄基, 松本剛, 池谷政洋, 小峰啓史,
杉田龍二, 青野友祐, 村田正行, 中村太
紀, 長谷川靖洋, Biナノワイヤーにおけ
る輸送特性の有効質量依存性, 第57回応
用物理学関係連合講演会・東京・東海大
学, 2010年3月19日
- ② 松本 剛, 市毛雄基, 池谷政洋, 小峰啓
史, 杉田龍二, 青野友祐, 村田正行, 中
村太紀, 長谷川靖洋, Biナノワイヤーに
おける表面ポテンシャルがナノワイヤー
輸送特性に及ぼす影響, 第57回応用物理
学関係連合講演会・東京・東海大学, 2010

年3月19日

- ③ 村田正行, 中村太紀, 山本浩也, 長谷川
靖洋, 小峰啓史, Biナノワイヤーにおけ
る熱電特性の結晶方向依存性, 第57回応
用物理学関係連合講演会・東京・東海大
学, 2010年3月19日
- ④ 長谷川靖洋, 村田正行, 中村太紀, 山本
浩也, 小峰啓史, ナノワイヤー形状での
熱電材料の熱伝導率変化, 第57回応用物
理学関係連合講演会・東京・東海大学,
2010年3月19日
- ⑤ 中村太紀, 長谷川靖洋, 村田正行, 山本
浩也, 小峰啓史, GM冷凍機の高精度温度
安定法, 第57回応用物理学関係連合講演
会・東京・東海大学, 2010年3月19日
- ⑥ 中村太紀, 村田正行, 長谷川靖洋, 小峰
啓史, 植松大輔, 中村真一郎, 田口隆志,
石英テンプレートを用いた500nm級シン
グルBiナノワイヤーの熱電特性, 第70回
応用物理学学会学術講演会・富山・富山大
学, 2009年9月10日
- ⑦ 田口隆志, 中村真一郎, 伊神裕登, 中村
太紀, 村田正行, 長谷川靖洋, ガラス充
填ビスマスナノワイヤの作製とその結晶
性, 第6回日本熱電学会学術講演会, 2009
年8月20日
- ⑧ Daiki Nakamura, Masayuki Murata,
Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine,
Daisuke Uematsu, Shinichiro Nakamura
Takashi Taguchi, Thermoelectric
properties of 500nm-order individual
bismuth nano-wire using quartz
template, 28th International
Conference on Thermoelectrics・ドイ
ツ・フライブルグ, 2009年7月31日
- ⑨ Masayuki Murata, Daiki Nakamura,
Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine,
Daisuke Uematsu, Shinichiro Nakamura

- Takashi Taguchi, A technique how to contact between bismuth nano-wire edge and electrodes, 28th International Conference on Thermoelectrics・ドイツ・フライブルグ, 2009年7月31日
- ⑩ Takashi Komine, Masahiko Kuraishi, Takayuki Teramoto, Ryuji Sugita, Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Numerical analysis of effective thermal conductivity in microwire array element, 28th International Conference on Thermoelectrics・ドイツ・フライブルグ, 2009年7月31日
- ⑪ 村田正行, 中村太紀, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 田口隆志, 中村真一郎, Vladimir Jovovic, Joseph P. Heremans, Biナノワイヤー熱電素子の作製法と熱電特性, 第56回応用物理学関係連合講演会・茨城・筑波大学, 2009年3月31日
- ⑫ 中村太紀, 村田正行, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 田口隆志, 中村真一郎, Vladimir Jovovic, Joseph Heremans, 平均自由行程を考慮したBiナノワイヤーの熱電特性の解析, 第56回応用物理学関係連合講演会・茨城・筑波大学, 2009年3月31日
- ⑬ Yasuhiro HASEGAWA, Hiroyuki MORITA, Takashi KOMINE, Takashi TAGUCHI, Shinichiro NAKAMURA, Thermoelectric properties of bismuth micro/nano wire array elements pressured into mold made from quartz template, 27th International Conference on Thermoelectrics・米国・オレゴン州立大学, 2008年8月5日
- ⑭ 長谷川靖洋, 中野博文, 中村太紀, 森田寛之, 小峰啓史, 田口隆志, 中村真一郎, 石英中に圧入されたBiマイクロ/ナノワ

イヤー素子の熱電特性測定, 第55回応用物理学関係連合講演会・千葉・日本大学理工学部船橋キャンパス, 2008年3月29日

- ⑮ 小峰啓史, 寺本貴之, 杉田龍二, 長谷川靖洋, BiSb 合金における磁気ゼーベック係数の数値解析, 第55回応用物理学関係連合講演会・千葉・日本大学理工学部船橋キャンパス, 2008年3月29日
- ⑯ 松並博之, 岩崎秀夫, 森田寛之, 長谷川靖洋, Biマイクロワイヤーの熱電性能指数, 第68回応用物理学学会学術講演会・北海道・北海道工業大学, 2007年9月5日
- ⑰ Yasuhiro Hasegawa, Hirofumi Nakano, Hiroyuki Morita, Takashi Komine, Haruhiko Okumura, Hiroaki Nakamura, Magnetic field dependence of power factor using polycrystalline bismuth microwire arrays, 26th International Conference on Thermoelectrics・韓国・済州島, 2007年6月5日

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: 蓄冷式冷凍機とそれを用いた冷却方法

発明者: 中村太紀, 長谷川靖洋

権利者: 埼玉大学長

種類: 特願

番号: 2010-12606

出願年月日: 平成 22 年 1 月 22 日

国内外の別: 国内 (国外準備中)

名称: 積層型熱電変換素子及びその製造方法

発明者: 長谷川靖洋, 田口隆志

権利者: 埼玉大学長, デンソー基礎研究所長

種類: 特願

番号: 2007-204405

出願年月日: 平成 19 年 8 月 6 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等
<http://www.env.gse.saitama-u.ac.jp/hasegawa/>

6. 研究組織

(1)研究代表者
長谷川靖洋 (HASEGAWA YASUHIRO)
研究者番号：60334158

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：