

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 4 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289043

研究課題名(和文) 超高効率低次元熱電半導体の創成

研究課題名(英文) Development on low dimensional thermoelectric thin films

研究代表者

宮崎 康次 (Miyazaki, Koji)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70315159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：真空アークプラズマ放電蒸着法によりBi₂Te₃熱電薄膜をガラス基板上に生成した。蒸着中基板を200℃に加熱して、膜厚10nmの連続膜を生成するノウハウを確立した。薄膜の熱電特性を測定し、最も薄い膜厚10nmのBi₂Te₃薄膜のゼーベック係数が169マイクロV/Kで最大となった。しかし、この増加は古典的なキャリア輸送により説明できる現象であり、低次元化によるゼーベック係数の飛躍的な増加ではなかった。無次元性能指数は0.5(at 300K)となった。今後さらなる超薄膜生成技術の確立が必須である。他、凹凸のある基板利用で量子細線作製にも取り組み、50nm程度のBi₂Te₃細線を生成できることを示した。

研究成果の概要(英文)：Bismuth telluride thin films were made by using vacuum arc plasma deposition method. Bismuth telluride film with 10nm thickness was deposited on glass substrate heated at 200℃ during the deposition process. The thermoelectric properties of the films were measured, and the maximum Seebeck coefficient was 167 microV/K. The Seebeck coefficient was increased when the film thickness was decreased. However, the increase of the Seebeck coefficient can be explained well by classical carrier transport model. The measured ZT was only 0.5 at 300K. It was lower than the expected value of a low dimensional Bismuth telluride film. We demonstrated fabrication of nano-wire of Bismuth telluride by depositing the film on a nano-structured substrate. The Bismuth telluride nano-wire with 50nm diameter was fabricated successfully.

研究分野：熱工学

キーワード：ナノマイクロ熱工学 低次元半導体 熱電変換

1. 研究開始当初の背景

熱から直接発電する熱電発電技術は、体温からも発電できるほど作動温度が広く使いやすい上、可動部なく発電することから、ノーメンテナンスで長寿命な利点が挙げられる。しかし、高すぎるコストにつながる低い効率が熱電発電普及のネックとなっており、さらなる変換効率の向上が必須となっている。熱電変換の効率は、温度 T (K)、ゼーベック係数 S ($\mu\text{V}/\text{K}$)、導電度 σ ($1/(\Omega\cdot\text{m})$)、熱伝導率 λ ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) からなる無次元性能指数 ZT ($=\sigma S^2 T / \lambda$) で表され、 ZT が高いほど発電効率が低いことが知られている。室温 $T=300\text{K}$ において Bi_2Te_3 が $ZT=0.7$ 程度で現状最も高い熱電性能指数を示す材料であるが、1950 年代に発見されて後、それを超える新材料は見つかっていない (A. Majumdar, Science, Vol.303, 777(2004))。そのため、ナノ構造を利用した熱電物性改善の研究が 1990 年代以降進められ、熱伝導率 λ に関わるフォノン輸送をブロックし、導電度 σ に関わる電子輸送を高く保つ、フォノンガラスエレクトロニックリスタル (PGEC) と呼ばれる古典的な着想に基づく研究が進められてきた。これにより 50 年以上、1 を超えることのなかった ZT が $ZT=2$ 程度まで、わずか 10 年で飛躍的に改善された。しかし、実用化には $ZT>4$ が必須との見方が強く (C.B. Vining, Nature Materials, Vol. 8, 83(2010))、さらなるブレークスルーが求められている。 ZT をさらに高めるアイデアとして、低次元半導体の利用が提案されている。低次元半導体の熱電変換への応用は、1990 年代のナノテク研究の火付け役となった提案 (L.D. Hicks et al., Phys.Rev.B, Vol.47, 12727 (1993)) である。ゼーベック係数は低温部と高温部との電子の数の差で決まるため、フェルミレベル付近での電子の状態密度関数 $D(E)$ の傾きが大きいほど、熱電変換材料として優れている。厚さが数 nm の薄膜や細線 (量子細線) では、電子の運動が抑えられ、

状態密度関数が極端に変化するため、非常に大きなゼーベック係数が得られる。特殊な電子の状態密度を利用する技術は、量子井戸レーザーなどで実用化されているものの、その構造作製の難しさから非 Si 系熱電半導体での報告は数例であり、世界的にもほとんど手つかずの状態である。超薄膜さらには量子細線を作製し、低次元熱電半導体の高い特性を示すとともに、材料を選ばない構造生成手法を提案すれば、その学術的インパクトは極めて大きい。

2. 研究の目的

本研究では、薄膜技術とナノインプリント技術、有機-無機ハイブリッド技術といった独自のノウハウにより、低次元熱電半導体 (超薄膜、量子細線) を創製し、熱電発電の効率を飛躍的に改善させることで、熱電変換技術のさらなる可能性を切り拓くことを目的とする。これまで熱エネルギーを輸送するフォノンと電気エネルギーを輸送する電子の平均自由行程の違いを利用する古典的な手法により、材料の熱電特性を高める研究が進められてきたが、その改善はここ 10 年でほぼ頭打ちとなっている。一方、低次元半導体の持つ高い熱電特性が理論的に予測されており、独自に積み上げてきた、材料を選ばないナノ構造作製技術で低次元半導体を創製し、熱電発電を通してエネルギー技術に貢献することを目的とする。

3. 研究の方法

室温で最も熱電変換効率に優れた Bi_2Te_3 を真空アークプラズマ放電蒸着法により超薄膜化し、その熱電特性としてゼーベック係数、導電率、熱伝導率を測定する。熱伝導率は、 3ω 法により膜厚方向を測定する。高分解能透過型電子顕微鏡や X 線回折を利用し、薄膜構造を評価する。さらにインプリント技術を利用して量子細線生成を進め、量子細線と超薄

膜の熱電特性測定結果を比較することで、2次元さらには1次元半導体の熱電変換への適用可能性を考察する。

4. 研究成果

蒸着中の基板温度を 200 °C とし、アークプラズマ放電の回数を 150 回、75 回、20 回に設定して、膜厚 75 nm(Sample1)、45 nm(Sample2)、10 nm(Sample3)の Bi₂Te₃ 熱電薄膜を生成した。基板にはガラスを用いた。生成した薄膜の SEM 像を図 1 に示す。表面にはドロップレットが形成されているものの、膜厚 10nm 程度であれば連続膜が生成された。基板を加熱しない場合には、粒子が凝集したような薄膜がガラス基板上に生成され、連続膜が生成できないことも確認した。生成された薄膜の X 線回折結果を図 2 に示す。Bi₂Te₃ 薄膜生成では(0 1 5)面の成長が見られるのが一般的であり、基板非加熱の場合、同様な薄膜が得られた。一方で、蒸着中に基板を加熱することで、(0 1 5)のピークが消え、c 軸に配向した膜が生成された。これらの薄膜の導電

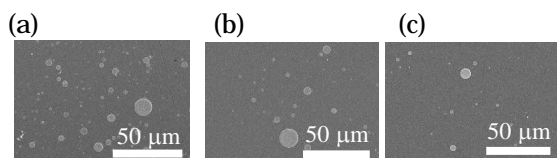


図 1 生成された熱電薄膜の表面 SEM 像。膜厚(a) 75nm, (b) 45nm, (c)10nm

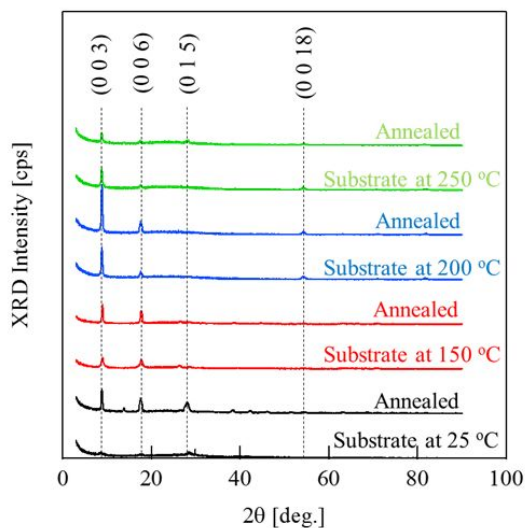


図 2 薄膜の X 線回折結果

表 1 生成した薄膜の電気的特性

Sample	Thickness [nm]	μ [cm ² /V·s]	n [10 ²⁰ /cm ³]	σ [S/cm]	S [μ V/K]
1	75	26.8	3.3	933	120
2	41	24.4	1.9	856	130
3	10	15.8	1.4	442	155

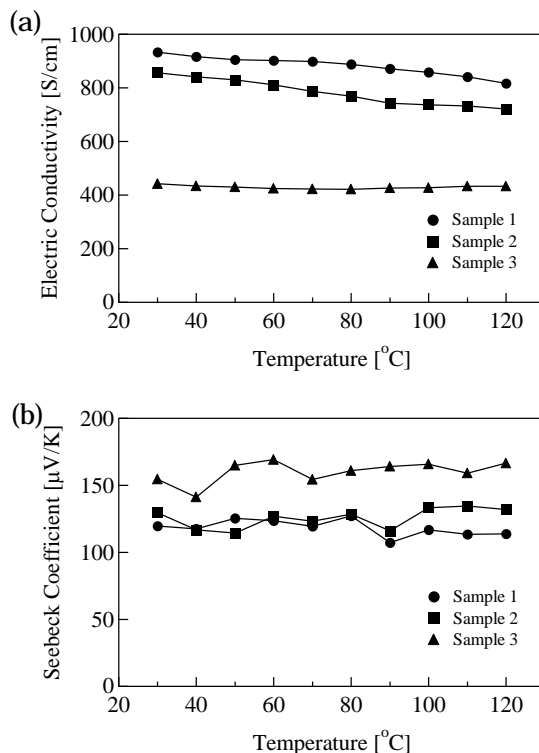


図 3 熱電特性測定結果 (a) 導電度 (b) ゼーベック係数 (横軸：測定温度)

度、ゼーベック係数を表 1 に示し、図 3 に電気特性の温度依存性測定結果を示す。導電度は膜厚が増加するほど大きくなっている(図 3(a)).膜厚が増加するにつれてキャリア濃度、移動度も増加傾向にあるが、特に膜厚 41nm と膜厚 10nm の導電度の違いは、移動度の違いに集約されている(表 1). 薄膜内のキャリア輸送が薄膜表面の散乱により妨げられていると考えられ、Fock-Sondheimer の式による見積もりでは、キャリアの平均自由行程が 20nm 程度と見積もられた。ゼーベック係数は最も極薄膜化した Sample 3 が高い値を示し、温度 60 °C のとき最大値 169 μ V/K であった。一方で、比較的膜の厚いサンプルでは、最大値 127 μ V/K (Sample 1)、134 μ V/K (Sample 2)であった。膜厚の減少に伴ってゼー

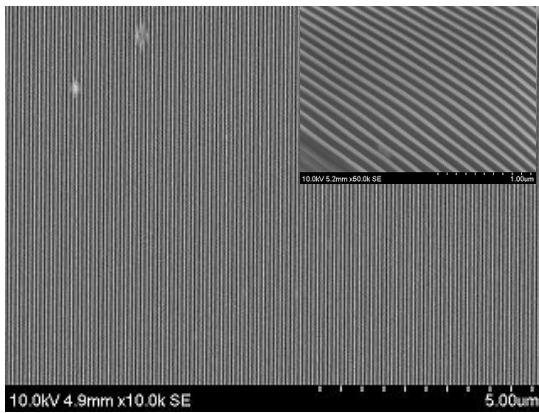


図 4 生成した 50nm 細線 SEM 像

ゼーベック係数は増加したが、キャリアの古典的輸送モデルで説明できる程度であり、低次元化によるゼーベック係数の飛躍的な増加は確認できなかった。膜厚 10nm では半導体の低次元効果を得られず、さらなる極薄膜化が必要であることが明確となった。さらに凹凸のある基板上に Bi_2Te_3 薄膜を蒸着することで、量子細線生成を試みた。生成した薄膜の SEM 像を図 4 に示す。基板の凸部表面に見える白い部分が Bi_2Te_3 であり、目的の構造を得たがゼーベック係数は $150\mu\text{V/K}$ 程度と測定され、10nm 膜厚の薄膜同様、量子効果による飛躍的なゼーベック係数の増大を確認できなかった。ただし、本手法が量子細線を生成する手段となりうることを示した。

膜厚 75nm の薄膜の熱伝導率を 3ω 法で測定したところ、 $0.8\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であった。計算される無次元性能指数 ZT は 0.5 程度 (at 300K) であり、目標とした低次元効果を得ることができなかった。単結晶基板の利用などで改善を試みたが、超薄膜とされる薄膜生成に至っていない。膜厚が 10nm 程度であることが量子効果を得られない理由と考えられ、10nm を下回る膜厚でも連続膜を生成できる技術の積み上げが必須である。一方、キャリア輸送の古典理論に従う結果が得られており、 Bi_2Te_3 の電子の平均自由行程は 20nm 程度であることが確認された。

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 10 件)

Masayuki Takashiri, Kensuke Kurita, Harutoshi Hagino, Saburo Tanaka, and Koji Miyazaki, Enhanced thermoelectric properties of phase-separating bismuth selenium telluride thin films via a two-step method, *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.118, 2015, 065301

DOI:10.1063/1.4928311

S. Kudo, H. Hagino, S. Tanaka, K. Miyazaki, and M. Takashiri, Determining the Thermal Conductivity of Nanocrystalline Bismuth Telluride Thin Films Using the Differential 3 omega Method While Accounting for Thermal Contact Resistance, *Journal of Electronic Materials*, 査読有, Vol. 44, No.6, 2015, 2021-2025

DOI:10.1007/s11664-015-3646-3

D. Zheng, S. Tanaka, K. Miyazaki, M. Takashiri, Evaluation of Specific Heat, Sound Velocity and Lattice Thermal Conductivity of Strained Nanocrystalline Bismuth Antimony Telluride Thin Films, *Journal of Electronic Materials*, 査読有, Vol.44, No.6, 2015, 1679-1687

DOI:10.1007/s11664-014-3518-2

K.Kusagaya, H. Hagino, S. Tanaka, K. Miyazaki, M. Takashiri, Structural and Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Bismuth Telluride Thin Films Under Compressive and Tensile Strain, *Journal of Electronic Materials*, 査読有, Vol.44, No.6, 2015, 1632-1636

DOI:10.1007/s11664-014-3496-4

Masayuki Takashiri, Kazuo Imai, Masato Uyama, Harutoshi Hagino, Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, and Yoshitake Nishi, Comparison of crystal growth and thermoelectric properties of n-type Bi-Se-Te and p-type Bi-Sb-Te nanocrystalline thin films: Effects of homogeneous irradiation with an electron beam, *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.115, No.21, 2014, 214311

DOI:10.1063/1.4881676

Masayuki Takashiri, Saburo Tanaka, Harutoshi Hagino, and Koji Miyazaki, Strain and grain size effects on thermal transport in highly-oriented nanocrystalline bismuth antimony telluride thin films, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 査読有, Vol.76, 2014, 376-384

DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.04.048

Kunihisa Kato, Yoshika Hatasako, Michitaka Uchino, Yasukazu Nakata, Yoshinori Suzuki, Teruaki Hayakawa, Chihaya Adachi, and Koji Miyazaki, Flexible Porous Bismuth

Telluride Thin Films with Enhanced Figure of Merit using Micro-Phase Separation of Block Copolymer, Advanced Materials Interfaces, 査読有, Vol.1, 2014, 1300015.

DOI:10.1002/admi.201300015

Masayuki Takashiri, Saburo Tanaka, and Koji Miyazaki

Determination of the Origin of Crystal Orientation for Nanocrystalline Bismuth Telluride-Based Thin Films Prepared by Use of the Flash Evaporation Method, Journal of Electronic Materials, Vol.43, No.6, 2013, 1881-1889

DOI:10.1007/s11664-013-2896-1

〔学会発表〕(計 14 件)

Koji Miyazaki, Enhanced Figure of Merit of a Self-assembled Micro-porous Bismuth Telluride Thin Films, The First Pacific Rim Thermal Engineering Conference, 2016 年 3 月 13 日, Hawaii (アメリカ)

Shota Hama, Tomohide Yabuki, Laurent Tranchant, and Koji Miyazaki, Thermal design of a thermoelectric micro-generator, PowerMEMS 2015, 2015 年 12 月 1 日, Boston (アメリカ)

山田晋弘, 濱翔太, 矢吹智英, Laurent Tranchant, 宮崎康次, 基板加熱アークプラズマ蒸着による Bi₂Te₃ 薄膜の生成, 第 12 回日本熱電学会学術講演会, 2015 年 9 月 7 日, (福岡・福岡)

K. Yamada, S. Hama, T. Yabuki, L. Tranchant, K. Miyazaki, The influence of substrate temperature on thermoelectric properties of bismuth telluride thin films, The 34th International Conference on Thermoelectrics, 2015 年 6 月 28 日, Dresden (ドイツ)

Koji Miyazaki, and Kuniyoshi Kato, In-plane Thermoelectric device of Porous Bismuth Telluride Thin Films, 2014 Materials Research Society Fall meeting & Exhibit, 2014, 2014 年 11 月 30 日, Boston (アメリカ)

田中三郎, 工藤奨平, 萩野春俊, 宮崎康次, 佐々木直栄, 高尻雅之, 3 オメガ法を用いた接触熱抵抗評価によるナノ構造ピスマステルライド薄膜の熱電特性, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2014, 2014 年 11 月 8 日, (東京・東京)

山田晋弘, 濱翔太, 矢吹智英, 宮崎康次, 真空アーク蒸着法による低次元熱電薄膜の生成と評価, 日本機械学会第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2014 年 10 月 21 日, (島根・松江)

内野道隆, 山田晋弘, 山本明宏, 加藤邦久, 宮崎康次, アークプラズマガンによる熱電薄膜の生成と評価, 第 34 回日本熱物性シンポジウム, 2013 年 11 月 20 日, (富山・富山)

萩野春俊, 内野道隆, 高尻雅之, 田中三郎, 宮崎康次, ピスマステルライド薄膜の面方向熱伝導率測定, 第 10 回日本熱電学会学術講演会, 2013 年 9 月 8 日, (愛知・名古屋)

Kuniyoshi Kato, Aiko Harada, Yosika Hatasako, Chihaya Adachi, Koji Miyazaki, Higher Output Power of the Thermoelectric Module Using the High Aspect Ratio Porous Film, The 32nd International Conference on Thermoelectrics, 2013 年 6 月 30 日, Kobe (日本)

〔図書〕(計 3 件)

黒崎健らほか 28 名, 熱電変換材料 実用・活用を目指した設計と開発, 情報機構, 2014, 187-191

日本熱物性学会編, ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック, 2014, 114-130
技術情報協会企画編集, 未利用熱エネルギー活用の新開発と【採算性を重視した】熱省エネ新素材・新設計製品 / 採用のポイント, 技術情報協会, 2014, 187-194

〔その他〕

ホームページ等

宮崎康次 熱デバイス研究室

<http://www.mech.kyutech.ac.jp/tdl/>

アウトリーチ活動 (研究室展示会出展)

第 14 回産学連携フェア, 2014 年 10 月

再生可能エネルギー先端技術 2013, 2013 年 10 月

第 13 回産学連携フェア, 2013 年 10 月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 康次 (MIYAZAKI, Koji)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 70315159

(2) 研究分担者

高尻 雅之 (TAKASHIRI, Masayuki)

東海大学・工学部・准教授

研究者番号: 50631818

矢吹 智英 (YABUKI, Tomohide)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 70734143

(平成 26-27 年度 研究分担者)

田中 三郎 (TANAKA, Saburo)

日本大学・工学部・助教

研究者番号: 30713127

(平成 26 年度より研究分担者)