

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13288

研究課題名(和文)複合金属酸化物材料から構成される単結晶ナノワイヤの創成と熱電変換素子

研究課題名(英文)Creation of single crystal nanowire composed of composite metal oxide material and thermoelectric conversion

研究代表者

柳田 剛 (YANAGIDA, Takeshi)

九州大学・先端物質化学研究所・教授

研究者番号：50420419

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：単一の酸化物ナノワイヤ構造体が良好な界面と共に金属電極と接合されていること、金属電極間の温度勾配を保證するために熱絶縁された基板上、もしくはFree-Standingな状態で測定が可能であること、そして測定する金属電極間の温度差を検出するシステムがあることを主な性能とする単一酸化物ナノワイヤ構造体の熱電性を測定するシステムを構築した。

研究成果の概要(英文)：Measurement is possible on a single oxide nanowire structure being bonded with a metal electrode with a good interface, on a thermally insulated substrate to ensure a temperature gradient between the metal electrodes or in a Free-Standing condition, And a system to measure the thermoelectric property of a single oxide nanowire structure with the main performance that there is a system that detects the temperature difference between metal electrodes to be measured was constructed.

研究分野：材料化学

キーワード：酸化物ナノワイヤ

## 1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電効果は低炭素社会に向けた重要な化学技術であるが、バルク材料ではその熱電変換効率の限界という大きな原理的問題を抱えている。廃熱の有効利用を可能とする熱電効果は、近年の環境問題と相まってエネルギー問題解決の一助となることが期待されている。しかし、既存のバルク熱電材料ではその熱電変換効率に原理的な限界（熱電性能指数： $ZT \sim 1$ 程度）が示唆されていること（問題点1）、多くの熱電材料がクラーク数の小さな毒性の強い元素で構成されていること（問題点2）が問題として認識されている。近年、Hicksらの理論予測（PRB 1993）に従い、低次元ナノ構造化により（ゼーベック係数の向上と熱伝導率の低下） $ZT$ を向上させる研究が盛んになっているが、主に2次元ナノ構造による研究に留まっており（Nature Mater. 2007）、理論が2次元よりも更に高い $ZT$ を予測する1次元ナノ構造における検証には至っていない。これは、バルクで高い $ZT$ を示す材料を1次元ナノ構造化する作製手法及び測定技術が確立していないためである（問題点3）。また微細加工技術によるナノ構造化では多大なエネルギーが消費されるというジレンマが存在する。（問題点4）

## 2. 研究の目的

本研究では、バルクで高い熱電性能を示すクラーク数の大きな無毒元素で構成される酸化物材料（ $\text{SrTiO}_3$ 等）を（問題点2の解決）、これまでに構築した自己組織化的に形成される気・固・液（VLS）反応ヘテロナノワイヤ構造化手法で1次元ナノ構造化し（問題点3と4の解決）、理論が予測する酸化物1次元ナノ構造の大きな $ZT$ （目標値： $\gg 1$ ）（問題点1の解決）を明らかにする。自然の摂理を介した自己組織化酸化物1次元ナノ構造体を用いて理論予測されている低次元化によるゼーベック係数の向上と熱伝導率の定価を検証し、バルク酸化物材料では到達し得ない熱電変換効率を実証する事を目的とした。

## 3. 研究の方法

単一酸化物ナノワイヤの熱伝導性を測定するシステムを構築した。本測定システムに要求される金属電極間の温度勾配を保障する為に熱絶縁された基板上、若しくはFree-Standingな状態で測定を可能にするには、参加層の厚みを増加させるに従って熱絶縁性が向上することが期待されることから、酸化物シリコン層の厚みを系統的に変化させることでその影響を検討した。また、Free-Standing状態で単一ナノワイヤを電極架橋する手法についても検討した。更に測定する金属電極間の温度差検出システムを構築する為に、温度計に相当する名の電極を挿入する手法と熱勾配を大きなスケールで加

え金属電極間の温度差を推算する手法の両手法を信頼性のある測定システムを構築した。

## 4. 研究成果

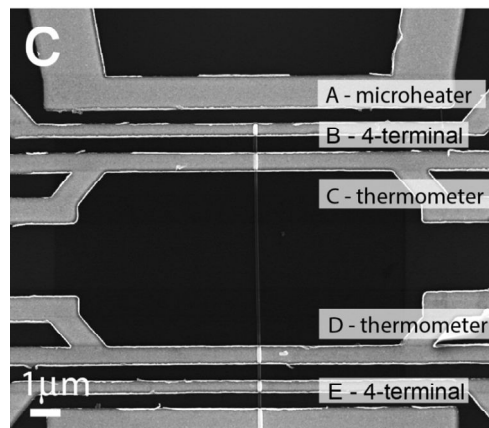
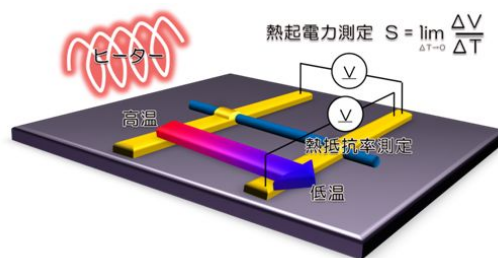
単一の酸化物ナノワイヤ構造体の熱電物性を測定するシステムを構築した。本測定システムに要求される主な性能は以下のものである。

単一の酸化物ナノワイヤ構造体が良好な界面と共に金属電極と接合されていること、

金属電極間の温度勾配を保障する為に熱絶縁された基板上、若しくはFree-standingな状態で測定が可能であること、

測定する金属電極間の温度差を正確に把握するシステムがあること、

これまでに選択的に単一の酸化物ナノワイヤ構造体を電極架橋する技術を構築しており、その良好な金属電極との接合界面形成に関する知見を蓄積してきた。従って、上記問題点 に関しては既に解決できる状況にあった。問題点 に関しては、酸化シリコン層の厚みを系統的に変化させることでその影響を検討した。酸化層の厚みを増加させるに従って熱絶縁性は向上した。また、問題点 に関しては、熱電対に相当するナノ電極を挿入する手法と熱勾配を大きなスケールで加え金属電極間の温度差を推算する手法で信頼性ある測定システムを構築した。



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文](計 7件)

Nagashima, K., H.Yoshida, A.Klamchuen, M.Kanai, G.Meng, F.Zhuge, Y.He, H.Anzai, Z.Zhu, M.Suzuki, M.Boudot, S.Takeda and T.Yanagida, Tailoring Nucleation at Two Interfaces Enables Single Crystalline NiO Nanowires via Vapor-Liquid-Solid Route, ACS Appl. Mater. & Inter, 査読有、8、2016、27892-27899  
DOI:10.1021/asami.6b09761

Zhu, Z., M.Suzuki, K.Nagashima, M.Kanai, G.Meng, H.Anzai, F.Zhuge, Y.He, M.Boudot and T.Yanagida, Rational Concept for Reducing Growth Temperature in Vapor-Liquid-Solid Process of Metal Oxide Nanowires, Nano Lett, 査読有、16、2016、7549-7502  
DOI:10.1021/acs.nanolett.6b03227

Sun, X., T.Yasui, T.Yanagida, N.Kaji, S.Rahong, M.Kanai, K.Nagashima, T.Kawai and Y.Baba, Identifying DNA Methylation in a Nanochannel, STAM, 査読有、17、2016、644-649  
DOI:10.1080/14686996.2016.1223516

Meng, G., F. Zhuge, K. Nagashima, A. Nakao, M. Kanai, Y. He, M. Boudot, T. Takahashi, K. Uchida and T. Yanagida, Nanoscale Thermal Management of Single SnO<sub>2</sub> Nanowire: pico-Joule Energy Consumed Molecule Sensor, ACS Sensors, 査読有、1、2016、997-1002  
DOI:10.1021/acssensors.6b00364

Klamchuen, A., M. Suzuki, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, F. W. Zhuge, Y. He, G. Meng, S. Kai, S. Takeda, T. Kawai and T. Yanagida, Rational Concept for Designing Vapor-Liquid-Solid Growth of Single Crystalline Metal Oxide Nanowires, Nano Lett, 査読有、15、2015、6406-6412  
DOI:10.1021/acs.nanolett.5b01604

[学会発表](計 23件)

柳田剛、分子の空間選択性に基づく単結晶酸化物ナノワイヤの創成と分子センサ・メモリデバイスへの展開、日本化学会第97回春季年会、2017年3月16-19日、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県、横浜市)

柳田剛、Single Crystalline Metal Oxide Nanowires and Their Promises、

ISPLASMA2017、2017年3月1-5日、中部大学(愛知県、春日井市)

柳田剛、金属酸化物ナノワイヤの創製と機能デバイスへの展開、2016 真空・表面科学合同講演会、2016年11月29日-12月1日、名古屋国際会議場(愛知県、名古屋市)

柳田剛、Material Design of Single Crystalline Metal Oxide Nanowires and Their Promises for Green-innovation and Life-innovation、2016年5月23-25日、プーケット(タイ)

柳田剛、Single Crystalline Metal Oxide Nanowires、CEMS Topical Meeting on Oxide Interfaces 2015、2015年10月5-6日、理化学研究所(埼玉県、和光市)

柳田剛、Emerging Nanowires: Creation Concept and Novel Nanoscale Devices、228<sup>th</sup>ECS Meeting、2015年9月13日、フェニックス(アメリカ合衆国)

柳田剛、Ultra-Low Power Consumed Molecule Sensing on Single Crystalline Nanowires、2015年8月3-5日、知床グランドホテル(北海道、斜里郡斜里町)

柳田剛、金属酸化物単結晶ナノワイヤ、応用物理学会関西支部平成27年度第一回講演会、2015年6月22日、イーグレ姫路(兵庫県、姫路市)

[図書](計 2件)

S. Spiga, T. Yanagida and T. Kawai, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Bottom-Up Approaches for Resistive Switching Memories bottom-up Approaches for ReRAM (Review)  
Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications, D. Ielmini and R. Waser edited, 2016, 784

K.Nagashima and T.Yanagida, Woodhead Publishing, Magnetic Nano- and Microwires, Oxide nanowires for non-volatile memory applications (Review), 2015,870

[その他]

ホームページ

<http://yanagida-lab.weebly.com/>

6. 研究組織  
(1)研究代表者

柳田 剛 (YANAGIDA Takeshi)  
九州大学 先導物質化学研究所・教授  
研究者番号：50420419