

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286028

研究課題名(和文)新規炭化ホウ素ナノワイヤの熱電物性計測及び伝導機構解明による廃熱発電素子の開発

研究課題名(英文)Conduction mechanism and thermoelectric properties of new boron carbide nanowires as a novel thermoelectric material

研究代表者

桐原 和夫(Kirihara, Kazuhiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号：70392610

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、様々な廃熱を電力に変換する熱電材料として、有望な炭化ホウ素に焦点を当て、そのナノ構造化による高性能化を目指した。その結果、セルロースアニール法で合成した炭化ホウ素ナノワイヤの導電率とSeebeck係数を1本ずつ精密に計測することに成功し、一部の温度でナノワイヤの熱電特性(パワーファクター)がバルク焼結体のそれを上回ることを明らかにし、室温付近で2つのホッピング伝導機構の移り変わりが見られるナノワイヤ特有の伝導機構を見出した。ナノワイヤではフォノン散乱が顕著になるサイズ効果が働くことも見出し、ナノワイヤを用いた熱電素子では効率の高い熱電発電が期待できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Boron carbide is a promising candidate of thermoelectric (TE) materials which generate electric power from the enormous amount of unused waste heat. In this research, we successfully synthesized boron carbide nanowires (BCNWs) and measured their electrical transport and thermoelectric properties. We found that the BCNW achieved a higher Seebeck coefficient and power factor than those of the bulk sample. The conduction mechanism of the BCNWs at low temperatures below 300 K is different from that of the bulk sample. At around 300 K, there is a crossover temperature between electrical conduction by variable-range hopping and phonon-assisted hopping. The inhomogeneous carbon concentration and planar defects are thought to modify the bonding nature and electronic structure of the BCNW. A lightweight and high-strength TE module by using the BCNWs that possess higher TE performance than the bulk materials can be expected.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：ナノ材料 熱電変換 ナノ物性計測 炭化ホウ素

1. 研究開始当初の背景

熱電材料は、自動車、発電所、温泉、人間の体温など、様々な熱源から電力を取出す材料として、低炭素化社会の実現に貢献すると期待されているが、エネルギー変換効率は数%に留まり、その最大のボトルネックは材料の性能である。熱電材料の性能は、Seebeck係数(S)が大きくと導電率(σ)が高いほど、かつ熱伝導率(κ)が低いほど高くなるが、これら3つの物性値は互いに強く相関し、高性能化は容易ではない。通常の金属や半導体では、 σ を増やせば S が減り、 S を増やせば σ が減るため、あるキャリア濃度で最適化され、それ以上大きく出来ない制約がある。ところが炭化ホウ素(ボロンカーバイド)は、通常の半導体とは異なり、 σ を維持又は高めつつ S を高めることができ、従来の制約を打ち破るユニークな電気伝導を示す。

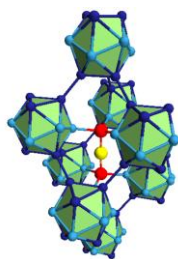


図1 炭化ホウ素の結晶構造。

青色/紺色の12原子からなる $B_{11}C$ 正20面体クラスター及び赤色/黄色の3サイトからなるクラスター間隙サイト。

炭化ホウ素は、11個のホウ素原子と1個の炭素原子からなる正20面体クラスター($B_{11}C$ クラスター)が強い共有結合で結ばれて菱面体晶に配列し、クラスター間隙サイトにランダムに炭素やホウ素が充填された結晶構造を有する(図1)。従来、1000 K以上の高温領域で有望な熱電材料とされ、その高い熱電変換性能の主な起源は高温まで維持される高い S と σ にある。炭化ホウ素の S は、同程度のキャリア濃度を持つ通常の半導体の S の20倍以上の高い値を示し、これはキャリアとフォノンの相互作用が強いことや、結晶中に双晶や積層欠陥などを多く含むことに起因すると考えられている。さらにこれらの構造欠陥のため、通常の半導体や金属と異なり、ガラス並みに低い熱伝導率を示し、熱電材料に適する。炭化ホウ素では、20年前に炭素濃度をナノスケールで変調した炭化ホウ素超格子が室温で高い性能指数を示すことが1例報じられ、250°C程度の中温域で高い発電効率を持つ可能性が示されたものの、再現されていない。我々は、この高い性能が(1)ナノレベルで炭素濃度や結晶性が変動して双晶や積層欠陥が極端に増え S と σ が増加したこと、(2)ナノ構造変調により長波長のフォノ

ンが散乱され κ が低下したこと、に起因するという仮説を立て、これらを検証し熱電性能の向上を図るために、炭化ホウ素ナノワイヤに着目した。

炭化ホウ素ナノワイヤの研究開発の方向はいかに炭素濃度や構造欠陥導入の制御法を確立して S と σ を最大化し κ を最小化するかである。しかしながら、炭化ホウ素はバルク焼結体でさえ、電気伝導機構が明らかにされていない状況にある。 $B_{11}C$ クラスター間隙サイトや結晶内の様々な欠陥に起因した電子局在準位を介した可変領域ホッピング(VRH)伝導と、キャリアとフォノンの強い相互作用によって $B_{11}C$ クラスターに形成したスモールパイポーラロンのホッピング(PAH)伝導の2つのモデルが提唱されているが、議論が続いている。伝導機構解明が進まない原因の1つは、粒界の効果を排除した単一結晶の伝導測定実験が極めて少ないことにある。我々は本研究の提案以前から、ホウ素単体の単結晶ナノワイヤを合成し、その S と σ をナノワイヤ1本ずつ測定することに成功してきた経緯があり、炭化ホウ素に対しても世界に先駆けてそのナノ単一結晶の電気伝導機構を解明し、高性能化の指針を確立できると考え、本研究を開始した。

さらに、現在実用化されているBi-Te等の合金で懸念される環境負荷を軽減する元素戦略にも適していることや、軽量かつ高強度のため、多様な熱源の廃熱発電に炭化ホウ素が適することも、本研究開発の大きな動機となった。

2. 研究の目的

本研究では、身の回りの環境に存在する熱源や廃熱を電力に変換する熱電材料として、有望な炭化ホウ素に焦点を当て、そのナノ構造化による高性能化を目指す。セルロースアニール法等を用いて、新規の炭化ホウ素ナノワイヤを作製する。リソグラフィ技術を駆使して、ナノワイヤ1本の高精度な S と σ の計測も行う。計測結果を解析し、構造解析結果と突合わせながら、ナノワイヤの伝導機構を解明する。解析結果を基にナノワイヤ合成条件を修正し、 S と σ のいずれも従来の炭化ホウ素バルク体を上回る熱電性能の実現を目指す。

その後、ナノワイヤのサイズ・炭素濃度・欠陥濃度の制御法を確立し、高い性能の期待できるナノワイヤの合成条件を確立する。高性能化の手がかりを得た後は、ナノワイヤの量産・凝集体成形加工にも取り組み、ナノ構造体を集積した素子の試作や熱電発電の実証を行う。

3. 研究の方法

(1) 炭化ホウ素ナノワイヤの合成

以下の3つの方法で、高い熱電特性が期待

できる菱面体晶の炭化ホウ素ナノワイヤの合成を試みた。

- ・レーザーアブレーション法

ホウ素と炭素の混合焼結体ターゲットを Ar ガス中・高温で、Nd:YAG のパルスレーザーでアブレーションを行った。

- ・セルロースアニール法による作製

セルロースとホウ素粉末、及び触媒金属 (Ni) を所定の量で混合し Ar ガス中でアニールした。

- ・エレクトロスピング法

ポリビニルアルコールとホウ酸の水溶液を、エレクトロスピングで射出し、これを焼成した。

(2) ナノワイヤの構造評価と化学分析

電子顕微鏡 (SEM・TEM) による観察を行い、表面形態や構造欠陥の分布を調べ、制限視野回折パターンからナノワイヤの結晶性を評価した。同時にこれらのナノワイヤの EDX により炭素濃度を分析した。粉末 X 線回折により、菱面体晶の格子定数を求めた。さらに、このナノワイヤ試料の凝集体又はナノワイヤ 1 本にレーザー光を集光して顕微ラマンスペクトルを測定し、バルク焼結体とのスペクトルの相違を調べた。

(3) ナノワイヤの電気伝導と熱電物性 (パワーファクター) の測定

熱酸化 Si 基板の上にのせた 1 本の炭化ホウ素ナノワイヤに対して、電子線リソグラフィによる微細電極パターンニングを行い、Pt 薄膜を製膜・リフトオフして、熱起電力及びコンダクタンスの測定用電極と、ナノワイヤ片側近傍の加熱用マイクロヒータを加工した (図 2)。作製した素子をプローバーにセッ

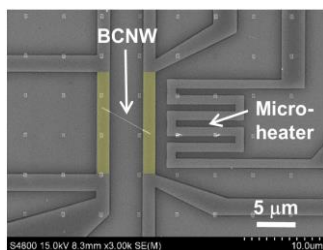


図 2 炭化ホウ素ナノワイヤ (BCNW) への Pt 微細電極加工後の SEM 写真。

トし、電流-電圧特性を半導体パラメータアナライザーで測定し σ を求めた。熱起電力測定は、交流加熱法で行った。マイクロヒータを交流加熱し、ナノワイヤへ伝播する温度波によりナノワイヤ両端に生じる温度差及び熱起電力の交流成分をロックインアンプで測定し、 S を求めた。ロックインアンプの入力インピーダンスの 1/10 (数 100 k \sim 1 M Ω) 以上の抵抗値を有するナノワイヤの熱起電力を測定する際、自作のバッファアンプを用いて、高抵抗試料の計測精度を確保した。

(4) ナノワイヤの電気伝導機構の解明と高熱電性能化の条件と制御法の確立

(2) で得られる結晶性や構造欠陥の情報と、(3) で得られる S と σ 及びそれらの温度依存性の測定結果とを突き合わせて、VRH 型又は PAH 型のホッピング伝導モデルに基づいて伝導機構を考察した。従来のバルク焼結体との性能比較を行い、熱電物性の向上が、当初の仮説通り構造欠陥や炭素濃度変調、ナノワイヤのサイズ効果等に起因するかどうかを検証した。その上で、最高の熱電性能が得られる合成条件を見出すか、又は予め合成されたナノワイヤに外場を印加したり加熱したりして高熱電性能化する方法を探索した。

(5) ナノワイヤを用いた熱電素子の試作

高性能化が期待できる合成条件が確立した際には、ナノワイヤを大量合成し、凝集成形加工又は他のナノ材料との複合化成形加工によりバルク体の素子を作製し、熱電特性及び発電性能を評価することを計画した。

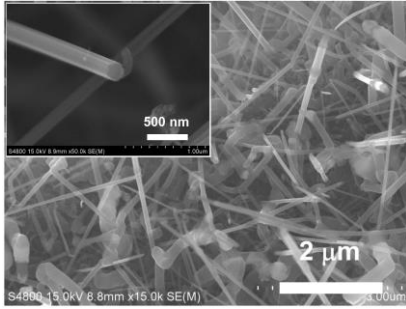
4. 研究成果

(1) 炭化ホウ素ナノワイヤの合成

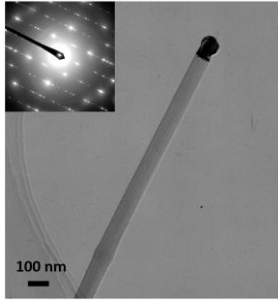
3. 研究方法で示した 3 つの炭化ホウ素ナノワイヤの合成法のうち、高い熱電特性の期待できる菱面体晶 (図 1) の単位胞を持つ結晶性のナノワイヤが得られたのが、セルロースアニールによる方法であった。他に検討した方法として、レーザーアブレーション法では炭素濃度の制御が極めて困難であったこと、エレクトロスピング法では逆に噴射する高分子溶液中のホウ素濃度を高められず結晶性試料が合成困難であったこと等の問題があった。従って、セルロースアニール法で合成した炭化ホウ素ナノワイヤを用いて本研究を進めることにした。この方法では、結晶成長の触媒の役割を担っている微量の Ni がナノワイヤ内にも固溶して、Ni リッチのコア (芯) を持つコア・シェル型ナノワイヤも合成できた。

(2) ナノワイヤの構造評価と化学分析

セルロースアニール法で得られたナノワイヤは、図 3 の電子顕微鏡写真に示すように、直径 50 \sim 200 nm、長さ 1 \sim 10 μ m の外形を持ち、多くの場合で 5 角形の断面形状を有していた。また、ナノワイヤは結晶性であるが非常に多くの層状欠陥を含んでいることが、TEM の制限視野回折パターンから明らかになった。炭化ホウ素ナノワイヤ内の層状欠陥は、双晶や、 $B_{11}C$ 正 20 面体クラスターの積層順序に欠陥が生じた積層欠陥を意味する。これらの欠陥は、ナノワイヤの熱電特性に大きな影響を与えていることを後述する。菱面体晶の炭化ホウ素は、炭素濃度が 8 \sim 19 at% の幅を持ち、格子定数は炭素濃度に応じて変化することが知られている。粉末 X 線回折測定で求



(a) ナノワイヤの SEM 写真



(b) ナノワイヤの TEM 写真及び電子線回折図形

図 3 ナノワイヤの電気顕微鏡写真

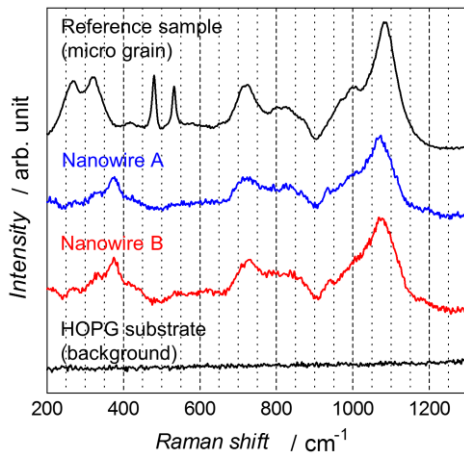


図 4 ナノワイヤの顕微ラマンスペクトル (青色線及び赤色線)。黒色線はそれぞれ、バルク焼結体 (上) 及びグラファイト基板 (下)

めたナノワイヤの格子定数から、ナノワイヤの平均組成は上記の濃度域のうち、炭素リッチ側 (19 at%近傍) であることが分かり、これは EDX 分析の結果とも一致した。さらに、コア・シェル型ナノワイヤの Ni リッチのコア領域は、電子線回折図形の解析により、 Ni_4B_3 相であることが明らかになった。

炭化ホウ素のバルク焼結体とナノワイヤの顕微ラマンスペクトルを比較した結果を図 4 に示す。主に $B_{11}C$ 正 20 面体クラスター由来の振動モードが分布する波数 600 cm^{-1} 以上の領域では、バルク焼結体とナノワイヤの

スペクトルに大きな違いが見られなかったのに対し、クラスター間隙サイトに起因する振動モードが分布する波数 600 cm^{-1} 以下の領域では両者は大きく相違した。このことから、クラスター間隙サイトの炭素濃度や原子配置がバルク焼結体と異なり、ナノワイヤ特有の炭素置換型格子欠陥や層状欠陥が存在すると推測される。

(3) ナノワイヤの電気伝導と熱電物性 (パワーファクター)

熱酸化 Si 基板にのせた 1 本の炭化ホウ素ナノワイヤに対して微細 Pt 電極とマイクロヒータを加工した (図 2)。Pt 電極とナノワイヤとは良好なオーミック接触が得られた。マイクロヒータを交流加熱し、ナノワイヤへ伝播する温度波により、ナノワイヤ両端に生じる温度差及び熱起電力の交流成分を測定した結果、両者の間に明瞭な比例関係が得られた (図 5)。この結果から、図のナノワイヤの S は温度 300 K にて $+300\text{ }\mu\text{V/K}$ であった。

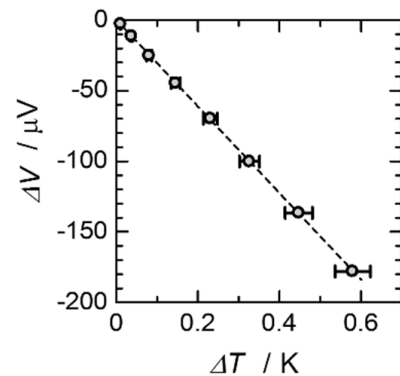
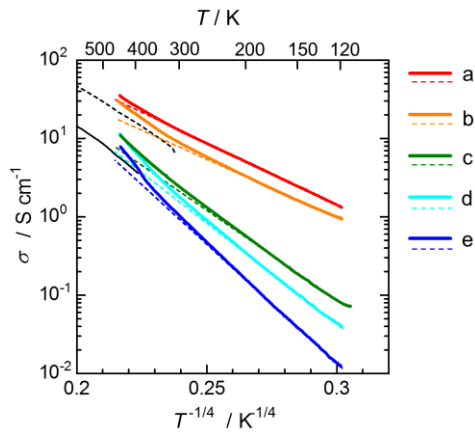
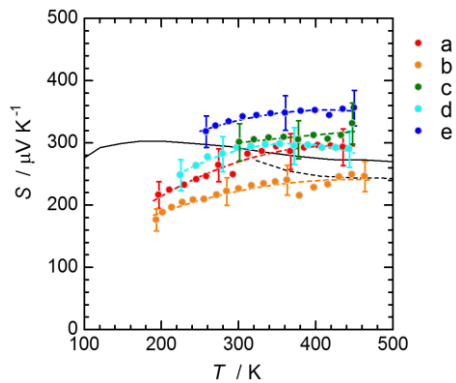


図 5 ナノワイヤ 1 本に対して計測した熱起電力と温度差の関係

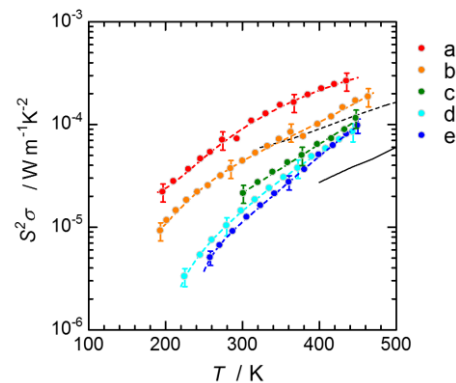
5 つのナノワイヤの σ の温度依存性を図 6 (a) に色分けして示した。約 300 K 以下の温度領域では、いずれのナノワイヤも横軸 $T^{-1/4}$ に対して σ の対数が直線的に変化し、この温度域では VRH 伝導によく従うことが分かる。 300 K 以下の導電率を VRH 伝導モデルに従いフィッティングを行った結果が図の破線である。一方で、 300 K 以上の温度域では、導電率は VRH 伝導 (破線) からのずれが見られる。また、これらのナノワイヤの S は、図 6 (b) に示すように 300 K 以下では T の平方根に比例した温度依存性を示し VRH 伝導に従う一方、 400 K に近づくにつれ、温度に対して一定値を示す PAH 伝導の振舞いを示すことが分かった。 300 K 以下の σ に対する VRH 伝導モデルに従った解析結果から、 300 K でのキャリアのホッピング距離は個体差があるものの $0.5\sim 1.0\text{ nm}$ であり菱面体晶炭化ホウ素中の 2 個の $B_{11}C$ 正 20 面体クラスターの中心間距離に一致することと、 300 K 以下ではホッピング距離は温度低下に伴い大きくなるこ



(a) 導電率の温度依存性



(b) Seebeck 係数の温度依存性



(c) 熱電特性 (パワーファクター) の温度依存性

図6 5つの試料のナノワイヤの電気物性及び熱電特性の温度依存性

とが分かった。一方、300 K でのホッピング距離は PAH 伝導におけるスモールバイポーラロンのホッピング距離とも一致する。これらの結果から、ナノワイヤでは約 300 K を境にした VRH 伝導から PAH 伝導への伝導機構の変化が示唆された。バルク焼結体の S の温度依存性は、図 6 (b) 黒実線の様に 300 K 以下の低温においても PAH 伝導に従うが、ナノワイヤの場合は VRH 伝導となり、伝導機構が異なる。これは、ラマン分光測定結果で述べたように、クラスター間隙サイトの炭素濃度や原子配置がバルク焼結体と異なり、ナノワイヤ特有の炭素置換型格子欠陥や層状欠陥を有

し、低温ではキャリアはこれらの欠陥に起因する電子局在準位を介した VRH 伝導に従うと考えられる。

熱電特性の重要な指標として、発電能力の目安となるパワーファクター ($S^2\sigma$) の温度依存性をこれらのナノワイヤについて求めると (図 6 (c))、400 K 以上の高温域においてバルク焼結体のパワーファクター (図中黒線) を上回ることが分かった。組成や欠陥濃度を制御したナノワイヤの凝集体を用いれば、バルクを上回る発電性能を示す熱電素子が得られる可能性を示唆している。

(4) ナノワイヤのフォノン散乱に関する考察

本研究では、ナノワイヤの κ は測定できないため、フォノン散乱頻度を試算することにより、ナノワイヤのサイズ効果による低熱伝導率化の可能性を検討した。炭化ホウ素の場合、主なフォノン散乱源は、炭素置換型格子欠陥や積層欠陥と、ナノワイヤの表面や双晶界面に大きく分けられる。ナノワイヤの直径・炭素濃度・格子定数・フォノン振動数の実験値と音速の文献値等を用いて試算した結果、前者の欠陥による散乱頻度より、後者に起因する散乱頻度の方が 10 倍高く $2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 以上の値を示した。この散乱頻度は、ナノワイヤに含まれる双晶界面によってさらに高まる可能性がある。従って、本研究で得られたナノワイヤでは、サイズが小さくなるに従い低熱伝導率化するサイズ効果が期待できることが分かった。

(5) 得られた成果のまとめと今後の展開

本研究で得られた成果をまとめると以下のとおりである。

- ・セルロースアニール法により菱面体晶の炭化ホウ素ナノワイヤを合成した。
- ・炭化ホウ素ナノワイヤの S と σ を 1 本ずつ精密に計測することに成功し、温度 400 K 以上でナノワイヤの熱電特性 (パワーファクター) がバルク焼結体のそれを上回ることを明らかにした。
- ・ナノワイヤ特有の炭素置換型格子欠陥や層状欠陥を有し、室温以下ではキャリアはこれらの欠陥に起因する電子局在準位を介した可変領域ホッピング伝導に従い、室温以上ではスモールバイポーラロンのホッピング伝導に従うことを明らかにした。
- ・ナノワイヤの直径が低いほど、フォノン散乱が顕著になるサイズ効果が働き、低熱伝導率化に有効であることを、本研究の実験値を用いた試算により確認した。

以上のように、合成した炭化ホウ素ナノワイヤが従来のバルクよりも高い熱電性能を持つことを実験で明らかにでき、研究開始当初の目的をほぼ達成した。一方で、ナノワイヤ凝集体や他のナノ材料との複合化による熱電素子作製については、期間内では十分なデータが取れなかった。炭素濃度の変調や、Ni リッチのコア・シェル型ナノワイヤの熱電

特性の評価も不十分である。今後は、これらの残された課題を解決し、本研究に関連する成果として引き続き発表していくとともに、400 K 以上の中温域で高性能な軽量熱電素子の実現につなげていく所存である。

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 1 件)

- ① 桐原 和 大、向田 雅 一、清水 禎 樹、
Electrical transport and
thermoelectric properties of boron
carbide nanowires、Nanotechnology、査
読有、28 巻、2017、145404、
DOI: 10.1088/1361-6528/aa610c

[学会発表] (計 6 件)

- ① 桐原 和 大、向田 雅 一、清水 禎 樹、炭化ホ
ウ素ナノワイヤにおけるホッピング伝導
と熱電物性、日本物理学会第 72 回年次大
会、2017 年 3 月 19 日、大阪大学 (大阪
府豊中市)
- ② 桐 原 和 大、Electrical and
thermoelectric properties of
boron-based nanobelts and nanowires、
Materials Science & Technology 2015、
2015 年 10 月 7 日、Greater Columbus
Convention Center (アメリカ、コロンバ
ス)
- ③ 桐原 和 大、向田 雅 一、清水 禎 樹、ボロン
カーバイドナノワイヤの構造と熱電物性、
第 62 回応用物理学会春季学術講演会、
2015 年 3 月 12 日、東海大学 (神奈川県
平塚市)
- ④ 桐原 和 大、向田 雅 一、清水 禎 樹、
Thermoelectric properties of boron
carbide nanowires、The 18th
International Symposium on Boron,
Borides, and Related Materials、2014
年 9 月 1 日、Hawaii Prince Hotel (アメ
リカ、ホノルル)
- ⑤ 桐原 和 大、向田 雅 一、清水 禎 樹、ボロン
カーバイドナノワイヤの熱電物性、第 61
回応用物理学会春季学術講演会、2014 年
3 月 18 日、青山学院大学 (神奈川県相模
原市)
- ⑥ 桐原 和 大、清水 禎 樹、Thermoelectric
properties of boron carbide nanowires、
第 32 回熱電変換国際会議 (ICT2013)、
2013 年 7 月 3 日、神戸国際会議場 (兵庫
県神戸市)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桐原 和 大 (KIRIHARA, Kazuhiro)
産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・
主任研究員
研究者番号: 7 0 3 9 2 6 1 0

(2) 研究分担者

向田 雅 一 (MUKAIDA, Masakazu)
産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・
主任研究員
研究者番号: 7 0 3 5 8 1 4 1

(3) 連携研究者

清水 禎 樹 (SHIMIZU, Yoshiki)
産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・
研究グループ長
研究者番号: 2 0 3 7 1 0 4 9