科学研究費助成事業

研究成果報告書

| 機関番号: 82108 |
|---|
| 研究種目: 挑戦的萌芽研究 |
| 研究期間: 2013~2015 |
| 課題番号: 2 5 6 0 0 0 3 2 |
| 研究課題名(和文)Bi2Te3ナノワイヤを用いた新しい印刷型熱電変換デバイス創生のための基礎研究 |
| |
| 研究課題名(英文)Thermoelectric properties of Bi-Te Nanowire-arrays for renewable energy using custom-made apparatus |
| 研究代表者 |
| 川上 博司(KAWAKAMI, Hiroshi) |
| |
| 国立研究開発法人物質・材料研究機構・エコエネルギーグループ・研究員 |
| |
| 研究者番号:5 0 6 4 6 9 1 6 |
| |

交付決定額(研究期間全体):(直接経費)

研究成果の概要(和文):ナノワイヤーアレイの熱電特性を明らかにするために、1 mm以下の厚さを持つ薄い試料のゼ ーベック係数、電気伝導度及び最大有効出力の測定のために自作装置を開発した。自作装置の測定精度は、異方性のな い試料を用いてあらかじめ測定した長手方向の熱電特性と比較し、確認した。ポーラスアルミナのナノホール中にBi2T e3が電気化学蒸着されたナノワイヤーアレイの熱電特性を測定し明らかにした。開発した自作装置は数十マイクロメー トルの厚さにも対応しており、有機膜などの薄い試料の測定にも応用可能である。

3,200,000円

研究成果の概要(英文): A custom-made apparatus was designed to measure the Seebeck coefficient, electrical conductivity and effective maximum power of the thin sample (<1 mm in thickness). The Bi2Te3 nanowires were grown by electrodeposition inside anodic porous aluminum oxide templates. Thermoelectric properties of Bi2Te2 nanowire-arrays were measured using the custom-made apparatus.

研究分野: 熱電材料、熱電発電、熱電特性評価、ナノワイヤーアレイ、ナノワイヤー

キーワード: 熱電 ナノワイヤー ナノワイヤーアレイ 熱電特性評価 エネルギーハーベスト

1.研究開始当初の背景

(1) 熱電材料の理論的研究において、材料の ナノ構造化は、チャージキャリヤーと格子振 動への量子閉じ込め効果に起因した、熱電特 性の向上効果が予測されている一方で、熱電 特性を明らかにする技術が課題となってい た。

(2)1次エネルギーの 60%以上が廃熱とし て捨てられており、低温(200 以下)の排 熱量は排熱量全体の 90%以上と言われて いる。廃熱の大部分を占める低温廃熱 (200 以下)の有効利用はエネルギー問題 と地球温暖化の解決に不可欠である。200 以下の廃熱源には工場、ゴミ焼却場、温泉、 太陽光、電子機器、体温などがあげられる。 熱電発電は製鉄プロセスの廃熱を利用した 発電の実証試験が行われており100 KWクラ スの実用化の目処をつける計画が進められ ている^[1]。また、草津温泉などで温泉発電 が行われている [2]。実証試験が行われてい る熱電材料のほとんどは Bi,Te,系材料であ る。室温付近で用いる代替材料の候補とし て、有機物系材料^[3]、カルコパイライト系 材料 [4]などが研究されているが、現在使わ れている Bi₂Te₃系熱電材料の高性能化研究 は、熱電変換の民生への応用範囲を先行し て広げる重要な役割を担っている。加えて、 Bi₂Te₃系材料の高性能化により、電子機器 や太陽光熱などを利用したエネルギーハー ベストの普及が期待できる。

2.研究の目的

熱電性能の向上の可能性として形状をナノ メートルオーダーの直径を持つワイヤー化 (ナノワイヤー化)する方法がある。熱電材 料の性能は、高いゼーベック係数の絶対値 |S|と電気伝導率 σ (Sm⁻¹)と低い熱伝導率 κ (Wm⁻¹K⁻¹)が求められる。熱電材料の理論 計算において、ナノワイヤー化は電子の状態 密度の変化によるゼーベック係数S(VK⁻¹) の向上とフォノン散乱による κ (Wm⁻¹K⁻¹) の低減による、熱電性能の向上効果が予測さ れている^[5]。本研究では、電気化学的プロセ スにより Bi₂Te₃ ナノワイヤーアレイを合成 し、その熱電特性を評価することを目的とし た。

3.研究の方法

直径 200nm のナノホールを有するポーラス 酸化アルミニウム(Watman®)をテンプレー トとして用い、テンプレートのナノホール中 への Bi₂Te₃の成長には、電気化学蒸着を用い た^[6]。Bi₂Te₃の電着メカニズムは酸性溶液中 で起きる以下の化学反応による。 3HTe0,⁺+2Bi³⁺+18e⁺+9H⁺ Bi₂Te₃(s)+6H₂0(1)

直径:nm dimension





ナノワイヤーとナノワイヤーアレイの概略 図を図1に示す。

Bi₂Te₃ ナノワイヤーアレイの熱電特性評価の ために、厚さ方向の熱電特性を評価するため の装置を自作した。熱電特性評価のための装 置(図2)には、試料の厚さ方向に温度差を付 けるためにペルティエモジュール(Kelk® Ltd.)を試料の両端に用いた。温度測定には、 直径 127 µm の Cu - コンスタンタン熱電対を 用い、熱電対の Cu ワイヤーを用いて熱起電 力を測定し、相対ゼーベック係数(S_{relative})を 算出した。電圧測定にはKeithley 社製 ナ ノボルトメータ (型式 2182)を用いた。 試料の絶対ゼーベック係数は Cu ワイヤーの 絶対ゼーベック係数(S_{cu})を用いて以下の式 より計算した。

 $S_{sample} = S_{relative} + S_{Cu} \dots (2)$

まず、自作した装置の測定精度を確かめるた めに、ゼーベック係数測定の標準測定を行っ た。標準試料には Si ウエハー 100 (厚さ 500 μm)を用いた。比較対象として、長手 方向のゼーベック係数を測定できる既存装 置を用いた^[7]。図3にSiウエハーの温度差 と熱起電力の関係を示す。 は自作した厚さ 方向測定の結果、 は長手方向の結果を示す。 両測定とも温度差とともに直線的に減少す る熱起電力を得た。これはSiウエハーが n 型であり、伝導キャリヤーが電子であること に起因する。直線の傾きは式2における相対 ゼーベック係数(S_{relative})に相当する。式2を



図2 ナノワイヤーアレイ用熱電特性評価装置の概要



図3 Siウエハーにおける温度差と熱起電力の関係



図4 BiaTeaナノワイヤーアレイ



図5 Bi₂Te₃ナノワイヤーアレイにおける ゼーベック係数の温度依存性

用いて Si ウエハーの厚さ方向の絶対ゼーベ ック係数を見積った。Cu ワイヤーの絶対ゼー ベック係数(S_{cu})は前述の長手方向のゼーベ ック係数測定装置を用いて測定して得た、 $S_{cu}=1.86 \mu VK^{-1} (r.t.)を用いた。Si ウエハ$ $ーの厚さ方向の絶対ゼーベック係数(<math>S_{si}$)の 計算過程を下記に示す。

```
S_{si} = S_{relative} + S_{cu} \cdots (3)
= -186.38 \mu VK^{-1} + 1.86 \mu VK^{-1}
```

=-184.52 μ VK⁻¹ ≓-185 μ VK⁻¹

Si ウエハーの厚さ方向の絶対ゼーベック係 数 S_{si}= -185 µ VK⁻¹と見積られた。この値は長 手方向のゼーベック係数を測定できる装置 を用いて測定した値-180 µ VK⁻¹ と同様の値 (誤差 3%)を示した。

Bi₂Te₃をポーラス酸化アルミニウム (Watman[®])のナノポーラス(直径 200 nm) 中に電気化学蒸着して得られた Bi₂Te₃ナノワ イヤーアレイを図4に示す。ナノワイヤーア レイの厚さ方向のゼーベック係数は室温か 5 100 まで測定した。 図 5 に Bi₂Te₃ナノワ イヤーアレイのゼーベック係数の温度依存 性を示す。ゼーベック係数は温度とともに増 加する半導体的挙動を示し、S_{nanowire-array} =-50 ~-80 µVK¹が得られた。この値は電気化学 蒸着で得られた Bi,Te,薄膜の値^[8]と同程度 の値である。これにより、ナノホール中への Bi₂Te₃の電着は成功したこと、ナノワイヤー の直径 (200 nm) では状態密度の変化が生じ ないことが明らかになった。 4.研究成果

以下に本研究の結論をまとめる。

・ナノワイヤーアレイのゼーベック係数を測 定するために装置を自作した。

・Siウエハーを用いて装置の標準測定を行い、 長手方向のゼーベック係数と同程度の値を 得た。

・Bi₂Te₃ ナノワイヤーアレイのゼーベック係数 S_{nanowire-array} =-50~-80 µ VK⁻¹が得られた。
 今後、ナノワイヤ - の直径を小さくすることで高性能化が期待できる。開発した自作装置はマイクロメートルオーダーの厚さを持つ膜状の試料においても測定が可能である。
 <引用文献>

- [1] 株式会社 KELK ホームページ、 http://www.kelk.co.jp/news/120419.h tml
- [2] 東芝株式会社ホームページ http://www.toshiba.co.jp/tech/revie w/2008/02/63_02pdf/a03.pdf
- [3]Y.Shinohara et al., *Materials Science Forum*, 539-543, 2329(2007)
- [4]N.Tsujii and T. Mori, "High Thermoelectric Power Factor in a Carrier-Doped Magnetic Semiconductor CuFeS₂", Applied Physics Express, 6, 043001 (2013)
- [5]L.D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, *Phys. Rev. B*,47, 1993, pp.16631.
- [6]Marisol S. Marti n-Gonza lez, Amy L. Prieto, Ronald Gronsky, Timothy Sands, and Angelica M. Stacya, Insights into the Electrodeposition of Bi2Te3, Journal of The Electrochemical Society, 149 (11) pp.C546-C554 (2002)
- [7]Biswapriya Deb, Yukihiro Isoda, Olga Caballero-Calero, Pablo Díaz-Chao, Marisol S. Martín-González and Shinohara, Yoshikazu Materials Transactions, Heat Treatment Effects on Electrochemically Grown Bi₂Te₃ Thin Films Thermoelectric for Application ' 53[8], pp.1481-1485(2012),.
- [8]Cristina V. Manzano & Adriana A. Rojas & Michelle Decepida & Begoña Abad & Yazmin Feliz & Olga Caballero-Calero & Diana-Andra Borca-Tasciuc & Marisol Martin-Gonzalez, "Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films by constant and pulsed electrodeposition", J Solid State Electrochem, 17 pp.2071-2078 (2013)

5.主な発表論文等

[雑誌論文](計 5件) [1]<u>H. Kawakami, Y. Isoda, Y. shinohara, B.</u> <u>Abad-Mayer, O. Caballero-Calero, M.S.</u> <u>Martin-Gonzalez</u>, 'Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ nanowire array in the thickness direction', (to be submitted) (特許出願後 2016 年投稿予定) [2]H. Kawakami, Y. Isoda, Y. shinohara, B.

Abad-Mayer, O. Caballero-Calero, M.S. Martin-Gonzalez, Thermoelectric Properties of Bi-Te Nanowire-arrays for Renewable Energy', (to be submitted)(特許出願後 2016 年投稿予定)

[3]<u>川上博司,磯田幸宏,篠原嘉一,</u> 'エネ ルギーハーベストへの応用が期待されるナ ノワイヤーアレイの熱電特性評価',職業 大フォーラム,第22回職業能力開発研究 発表会講演論文集,(2014)pp.252-253(査読 あり)

[4] Abad B, Alda I, Diaz-Chao P., Kawakami H., Almarza A., Amantia D., Gutierrenz D., Aubouy L., Martin-Gonzalez M. 'Improved power factor of polyaniline nanocomposites with exfoliated graphene nanoplatelets (GNPs)', J. Mater. Chem. A, 1[35], 10450-10457 (2014)(査読あり) [5]H. Kawakami, M. Saito, H. Takemoto, H. Yamamura, Y. Isoda, Y. Shinohara 'Thermoelectric properties of perovskite-type oxide Ca-Mn-O system in relation to A-site vacancies', Materials Transactions, 54[9], 1818-1822, (2013)(査読あり) [学会発表](計 3件)

[1]<u>H. Kawakami, Y. Isoda, Y. Shinohara, B.</u>

Abad-Mayer, O. Caballero-Calero, M. S. 'Thermoelectric Martin-Gonzalez, properties of Bi2Te3 nanowire array in thickness direction', 12th European conference on thermoelectrics, (2014年9 月26日)Spain [2]H. Kawakami, Y. Isoda, Y. Shinohara, B. Abad-Mayer, O. Caballero-Calero, M. S. 'Thermoelectric Martin-Gonzalez, Property Evaluation of Bi2Te3 Nanowire-array using a custom built setup' IUMRS-ICA (2013 年 12 月 17 日), India [3]H. Kawakami, Y. Isoda, Y. Shinohara, B. Abad-Mayer, O. Caballero-Calero, M. S. Martin-Gonzalez, 'Thermoelectric Property Evaluation of Bi2Te3 , Nanowire-array' ECOMATERIALS CONFERENCE & EXHIBITION 2013 11th International Conference on Ecomaterials (2013年11月12) Viet Nam 〔図書〕(計 1件) 共同著書「希薄に分散した低温廃熱の利用に 向けて」NIMS 調査分析レポート 熱電 NIMS-RAO-FY2014-2 [ISBN]978-4-990056960 pp. 149-153 (2014) 〔産業財産権〕 出願状況(計 1件) 名称:試料台、熱電特性評価装置、熱電特性 を評価する方法、および、電極を評価する方 法 発明者:川上博司、磯田幸宏、篠原嘉一 権利者:国立研究開発法人物質・材料研究機 構

種類:特許願

番号:2015-162416 出願年月日:平成 27 年 8 月 20 日 国内外の別: 国内 6.研究組織 (1)研究代表者 川上 博司(KAWAKAMI, Hiroshi) 国立研究開発法人物質・材料研究機構・エ コエネルギーグループ・研究員 研究者番号:50646916 (2)研究協力者 磯田 幸宏 (ISODA, Yukihiro) 篠原 嘉一 (SHINOHARA, Yoshikazu) Abad Begonia

0. Caballero-Calero

M. S. Martin-Gonzalez