

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26886016

研究課題名(和文) ナノワイヤー熱電変換素子の高効率化と物性解明

研究課題名(英文) Elucidation of properties and enhancement of efficiency of nanowire thermoelectric elements

研究代表者

村田 正行 (Murata, Masayuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・省エネルギー研究部門・研究員

研究者番号：80717695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：直径100 nm程度のナノワイヤーに適切なオーミックコンタクトを得る手法として、電極形成プロセスを変更し、集束イオンビームを利用した電極形成を行った。開発したスターリングクーラー式冷凍機を装備したクライオスタットを利用して、マイナス120度の低温領域までの同一サンプルにおけるゼーベック係数と電気抵抗率の測定に成功した。また、実験的に測定したホール係数や磁気抵抗率、磁気ゼーベック係数等の電流磁気効果について、ナノワイヤー中のキャリア散乱を考慮してマティーン則を適用して緩和時間を評価し、ボルツマン方程式に基づいた計算モデルを確立することで、定量的・定性的に説明することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Ohmic electrical contacts on Bi nanowires ~100 nm in diameter were fabricated in order to measure thermoelectric properties. Focused ion beam and scanning electron micrograph dual beam processing was used to fabricate local electrodes on Bi nanowires. The Seebeck coefficient and electrical resistivity of Bi nanowires were successfully measured using the cryostat equipped with the stirling refrigerator from -120 degree C to the room temperature. Moreover, Hall coefficient, magnetoresistance and magneto-Seebeck coefficient were evaluated experimentally and theoretically. The measured results were successfully explained quantitatively and qualitatively by the calculation model using the Boltzmann equation in the relaxation time approximation with Matthiessen's rule considering the carrier collision at the wire boundary.

研究分野：電気電子工学

キーワード：熱電変換 ナノワイヤー 電極接合 FIB-SEM 磁場効果

1. 研究開始当初の背景

(1) 熱電変換素子の研究

熱電変換素子とは、図1に示した様にゼーベック効果を利用して熱エネルギーから直接電気エネルギーへ変換する素子の事である。未利用熱源から発電できる為、エネルギー有効利用の観点から大きな期待が寄せられている。しかし、現状では発電効率が低く宇宙用電源等の特殊用途に限られ、幅広い利用には至っていない。熱電変換素子のエネルギー変換効率を向上させることが、普及のための大きな課題となっている。変換効率を向上させるためには、単位温度差あたりの熱起電力を示すゼーベック係数[V/K]を上昇させ、電気抵抗率[Ωm]と熱伝導率[W/mK]を低下させる必要がある。

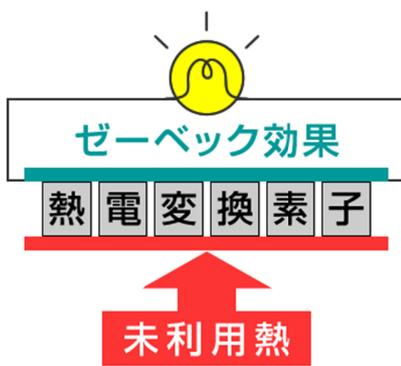


図1 熱電変換の概念図

(2) ナノワイヤー構造

材料にナノ構造を導入すると、量子閉じ込め効果により急峻な傾きを持つ状態密度が現れることに起因したゼーベック係数の向上と、フォノン散乱の促進による熱伝導率の低下によって変換効率が向上すると予想されている(Hicks et al. *Phys. Rev. B* 47, p.12727, 1993)。これまでにナノ構造熱電変換素子の研究が盛んに行われ、熱伝導率の低下に伴った変換効率の向上が、実験的に確認されている(Jianhui et al. *Adv. Func. Mater.* 23, p.4317, 2013)。中でもビスマス(Bi)ナノワイヤーは、長いフェルミ波長を持つ事から量子閉じ込め効果によるゼーベック係数の向上が現れやすく、図2の右軸に示した様に直径50nmで変換効率が上昇し始め、直径を小さくするにつれて飛躍的に向上することが予想されている。図2に、これまでに他者により報告されたBiナノワイヤーと研究代表者が作製したナノワイヤーを、長さ対直径でプロットしたグラフを示した。この様に、他者が作製したBiナノワイヤーは直径が小さいものの長さが短いことから十分な温度差が付けられず、正確な熱電物性の測定がされていないというのが現状である。

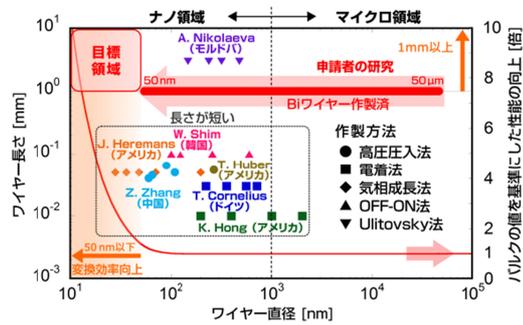


図2 ナノワイヤーの研究状況

2. 研究の目的

研究代表者は、石英ガラス製の鋳型を利用して直径50nmから数百nmで長さ1mm以上の高純度・単結晶Biナノワイヤーを開発した。一例として図3に、直径539nmのBiナノワイヤーの顕微鏡写真を示した。

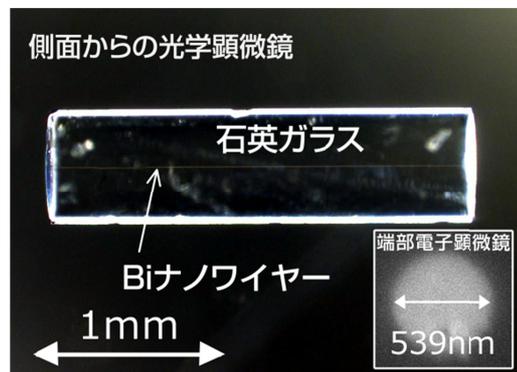


図3 Biナノワイヤーの顕微鏡像

作製したナノワイヤーを利用して、世界で初めてゼーベック係数と電気抵抗率の同一サンプルにおける測定と、図4に示した様に、ナノワイヤー上に、FIB-SEMにより作製した局所電極を利用したホール係数測定による移動度評価に成功している。これまでに測定した50Kにおけるゼーベック係数では、6μmから直径を徐々に小さくするにつれて、キャリアの境界散乱によりゼーベック係数の絶対値は減少していたが、160nmではゼーベック係数が上昇に転じた。このように、世界で初めてナノワイヤーにおけるゼーベック係数の向上が実験的に得られている。しかし、理論予想よりも90nm大きい直径でゼーベック係数が上昇し、その原因が解明されていない。そこで、本研究では磁場中での電気特性の解析を通して、ナノワイヤー中のキャリア伝導の正確な解明と、さらに直径の小さいナノワイヤーの開発による性能の向上を目指す。そして、更なる高性能化を目指して、磁場中での熱電現象の解明を行う。

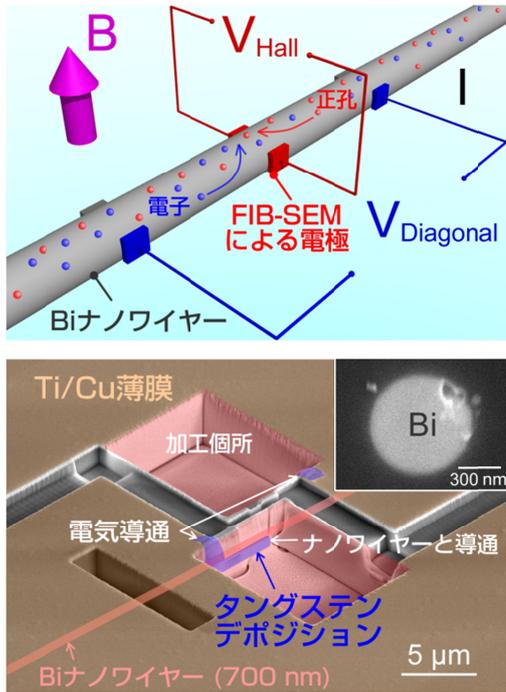


図4 FIB加工を利用した局所電極の形成

3. 研究の方法

これまでの研究で、直径 160 nm Bi ナノワイヤーのゼーベック係数向上が示唆された。しかし、この結果は理論的に予想されている 50 nm 以下という直径に比べて大きく (Lin et al. *Phys. Rev. B* 62, p.4610, 2000)、ゼーベック係数向上の原因が解明されていないのが現状である。そこで本研究期間内に、その解明と性能の向上を目指して、以下に挙げた研究課題に取り組んだ。

- (1) 極低温・強磁場を利用した電気物性の測定により、ナノワイヤー中のキャリア伝導現象を正確に評価する。
- (2) 直径の小さいナノワイヤーの熱電物性を測定し、ワイヤー直径依存性を評価する。
- (3) 磁場効果を利用したゼーベック係数の向上と、その物理的な解釈を行う。

4. 研究成果

(1) 極低温・強磁場中の電気物性評価

FIB-SEM 加工により作製した局所的な電極を利用して、ナノワイヤーのホール係数と対角抵抗の 4.2 から 300 K での磁場依存性の測定に成功した。測定された電気物性からキャリア移動度を評価した結果を、図 5 に示した。その結果、ナノワイヤー中のキャリア移動度はバルクのものとは大きく異なり、特に低温側で減少していることがわかる。さらに、10 K 以下ではキャリア移動度はほぼ飽和する温度依存性が得られることがわかった。

さらに、緩和時間近似を適用したボルツマン方程式によって、ナノワイヤー中のキャリ

ア散乱効果を、マティーン則に基づいて緩和時間を計算したところ、図 4 の計算結果で示した様に、実験結果を再現することに成功し、実験結果で得られたキャリア移動度の変化は、ナノワイヤー境界において発生したキャリアの散乱効果に起因していることを証明することに成功した。

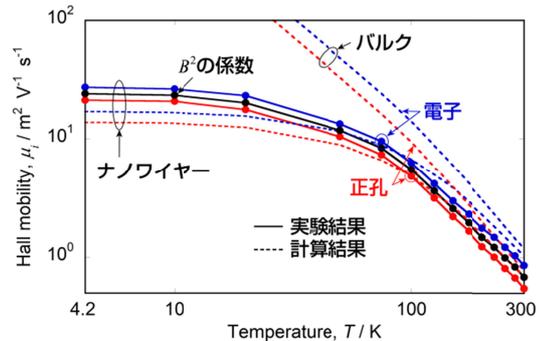


図5 キャリア移動度の温度依存性

(2) ゼーベック係数のワイヤー直径依存性

以前までの研究では、非常に小さい直径に適切な低接触抵抗のオーミックコンタクトが得られていなく、電気抵抗率の測定ができていなかった。そこで本研究開発では、直径 100nm オーダーのナノワイヤーに適切なオーミックコンタクトを得る手法として、研磨プロセスを改良することにより適切な電極作製を試みてきたが、低温領域まで適切な電極を形成するには至らなかった。そこで、これまでの電極形成プロセスを変更し、集束イオンビームを利用した電極形成を行った。その結果、直径 100nm オーダーのナノワイヤーへの適切なオーミックコンタクト電極を作製することに成功した。その結果、図 6 に示した、開発したスターリングクーラー式冷凍機を装備したクライオスタットを利用して、マイナス 120 度の低温領域までの同一サンプルにおけるゼーベック係数と電気抵抗率の測定に成功した。



図6 開発した熱電物性評価装置

(3) 磁場効果の実験・理論的解析

磁場効果を利用した、熱電材料の性能向上について、実験的・理論的に取り組んだ。磁場中のゼーベック係数を正確に再現する計算モデルを、緩和時間近似を適用したボルツマン方程式によって確立し、実験結果をほぼ定量的に制限することに成功した。さらに、図7に示した様に、ナノワイヤー化によって磁場中での電気抵抗率の上昇率がバルクに比べて大幅に減少することを実験的に確認し、理論的に説明することに成功した。

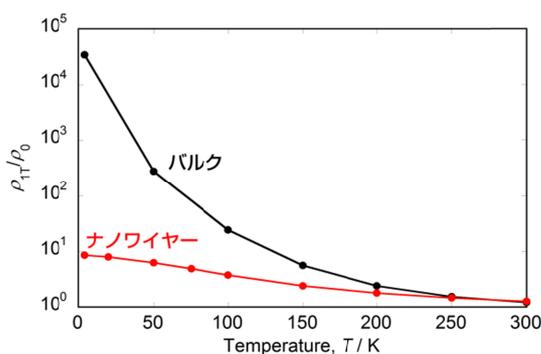


図7 磁気抵抗上昇比の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Masayuki Murata, Atsushi Yamamoto, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Magnetic-field dependence of thermoelectric properties of sintered Bi₉₀Sb₁₀ alloy, *Journal of Electronic Materials*, 査読有, Vol.45, 2015, pp.1875-1885, DOI: 10.1007/s11664-015-4270-y

Takashi Komine, Tomosuke Aono, Yuta Nabatame, Masayuki Murata, Yasuhiro Hasegawa, Enhancement of Seebeck coefficient in Bi nanowires by electric field effect, *Journal of Electronic Materials*, 査読有, Vol.45, 2015, pp.1555-1560, DOI: 10.1007/s11664-015-4113-x

〔学会発表〕(計8件)

村田正行, 山本淳, 寺門宏樹, 本間亮英, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 鋳型圧入法による Bi ナノワイヤーの開発と熱電物性の評価、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年09月18日、北海道大学(北海道札幌市)

村田正行, 山本淳, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 直径700nm Bi ナノワイヤーのホール係数測定とキャリア移動度評価、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年09月18日、北海道大学(北海道札幌市)

村田正行, 山本淳, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 石英ガラスを利用した Bi ナノワイヤーの作製と熱電物性の評価、第6回マイクロ・ナノ工学シンポジウム、2014年10月22日、くにびきメッセ(島根県松江市)

Masayuki Murata, Atsushi Yamamoto, Hiroki Terakado, Ryoei Honma, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Fabrication and thermoelectric properties of individual and single-crystal bismuth nanowires encapsulated in quartz templates, 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2014年12月03日, Hynes Convention Center, ボストン(アメリカ)

Masayuki Murata, Atsushi Yamamoto, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Magnetic field dependences of thermoelectric properties of sintered Bi₉₀Sb₁₀ alloy, The 34th International Conference on Thermoelectrics, 2015年06月28日~2015年07月02日, The International Congress Center Dresden, ドレスデン(ドイツ)

Masayuki Murata, Atsushi Yamamoto, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Nano-scale electrical contact onto 110 nm Bi nanowire encapsulated in quartz template utilizing FIB-SEM, The 35th International Conference on Thermoelectrics, 2016年05月29日~2016年06月02日, Wanda Reign Hotel Wuhan, 武漢(中国)

Masayuki Murata, Fabrication and evaluation of individual bismuth nanowires encapsulated in quartz templates, Reunion Thermoelectricite, 2015年10月13日~2015年10月14日, Laboratoire CRISMAT, カーン(フランス)

村田正行, 山本淳, 長谷川靖洋, 小峰啓史, Bi ナノワイヤーの磁場中における電気物性の解析、第63回応用物理学会関係連合講演、2016年03月19日~2016年03月23日、東京工業大学(東京都目黒区)

〔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
<https://staff.aist.go.jp/m.murata/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
村田 正行 (MURATA, Masayuki)
産業技術総合研究所
省エネルギー研究部門・研究員
研究者番号: 80717695

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし