

## 熱電及び光デバイスへの応用を目的とした ナノワイヤバンドルの作製

### [1] 組織

代表者：立岡 浩一

(静岡大学大学院 総合科学技術研究科  
工学専攻)

対応者：早川 泰弘

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

鶴殿 治彦(茨城大学工学部電気電子工学  
科)

池田 輝之(茨城大学工学部マテリアル工  
学科)

### [2] 研究経過

本研究は、バルクスケールの大きさをしたナノ構造集合体、すなわちナノワイヤバンドル(束)を開発するとともに安価簡便な方法による作製技術の確立を目的とする。ナノワイヤバンドルは、熱電半導体素子の電極として採用する事により熱電エネルギー変換効率の向上が期待される構造である。また一方、このナノワイヤバンドルの光デバイスへの応用としてイメージング転送デバイスが提案されている。このようにナノワイヤバンドルは重要なナノ構造のひとつである。熱電発電効率の飛躍的向上や新しいタイプの光デバイスの開発が期待できる。

トップダウン方式による作製方法では整然としたアレイは作製可能であるものの、ナノワイヤの直径は数十 nm のレベルであり、加工サイズをナノレベルにまで求めるのは難しい。一方ボトムアップ方式により作製されたナノワイヤは一般に基板上に成長したワイヤ間に大きな空間あるナノワイヤアレイとなり、これらを熱電素子や光デバイス等の応用可能な形状にまとめつくりあげる事は容易ではない。さらにバンドル作製においては、ナノワイヤの形状(長さ、断面積の形状)がデバイス性能を左右するため、同時にワイヤ形状を制御できる作製方法の開発が必要である。

本研究では、発電用熱電素子電極や光デバイスとして利用可能な、形状が制御されたナノワイヤからなるミリメートルサイズに方位、配列が揃ったナノ

ワイヤバンドルの作製を試みるとともに、ワイヤ断面の形状制御技術を確立する。

ナノワイヤの研究・開発は、近年ますますその重要性を増している。本プロジェクトでは、熱電及び光デバイスへの応用を目的として研究を行った。

本プロジェクトは、本年度が初年度であった。これまで、ナノワイヤバンドルの作製を試み、短く小さなナノワイヤバンドルを作製した。そこで、本プロジェクトでは、これまでの成果を踏まえながらナノワイヤバンドルの作製を行い、その成長メカニズムを明らかにするとともにナノワイヤバンドルの大型化に関する研究を展開した。電子工学研究所の早川教授は熱電材料開発の分野で高効率 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 及び $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ を多様な方法で作製されている。また酸化物をはじめとするナノ粒子の作製と評価において多くの研究成果を挙げられており、シリサイド材料のナノ構造作製という研究テーマにおいて、多くの有用な御助言といただく事ができるとともに、 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の作製において当研究室の成長装置をご利用いただく事ができる。早川研究室との共同研究では多くの研究成果が期待できる。

以下、研究活動状況の概要を記す。鶴殿教授と7月25日(土)～26日(日)のシリサイド系半導体・夏の学校にて Si クラスレートなどをはじめナノ～マイクロ構造を有するシリサイド材料の熱電特性について議論した。また、10月10日鶴殿教授が来訪されシリサイド材料の熱電応用について、同大学の池田教授の意見も参考にしながら議論した。

### [3] 成果

#### (3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。まず第1に $\text{CrSi}_2$ ナノワイヤバンドルの形成メカニズムを明らかにした。図1 (a)及び(b)に  $\text{CrSi}_2$ ナノワイヤバンドルのSEM像、及びSTEM像、EDSマッピングを示す。成長後大気に暴露された試料の $\text{CrSi}_2$ ナノワイヤの先端には $\text{SiO}_2$ 粒子が存在する。これは過剰に付着した $\text{SiCl}_4$ と大気の水分子との反応により生成したものと考えられ、その $\text{SiCl}_4$ が触媒となり $\text{CrSi}_2$ ナノワイヤが成長していたものと考えられる。密に成

長するナノワイヤバンドルを作製するには、このSiCl<sub>4</sub>を高密度に付着させることが必要であり、よって成長箇所付近には大きな過飽和度が必要である。このためにはソースと基板の間の温度差を大きくする必要があり、電気炉内に比較的急激な温度勾配を生じさせる必要がある。

第2にAgNO<sub>3</sub>/HF処理を繰り返し行うことにより約200 μmのSiナノワイヤバンドルを作製する事ができた。図2にAgNO<sub>3</sub>/HF処理を繰り返し行うことにより得られた200 μm程度のSiナノワイヤバンドルを示す。AgNO<sub>3</sub>/HF処理をさらに数回行うか、処理した数個のナノワイヤバンドルを重ね使用することにより実用サイズの大きさのワイヤバンドルが得られる目処がたった。

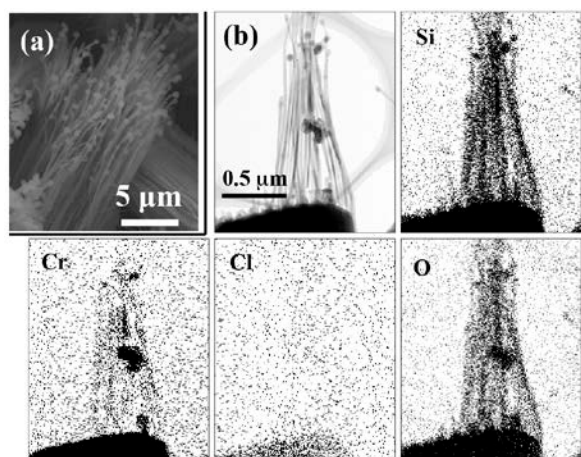


図1 (a) CrSi<sub>2</sub>ナノワイヤバンドルのSEM像、(b)STEM像とEDSマッピング。

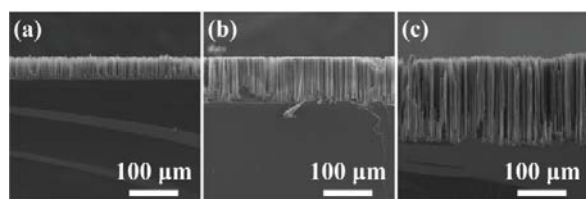


図2 AgNO<sub>3</sub>/HF処理を繰り返し行うことにより得られた200 μm程度のSiナノワイヤバンドル。

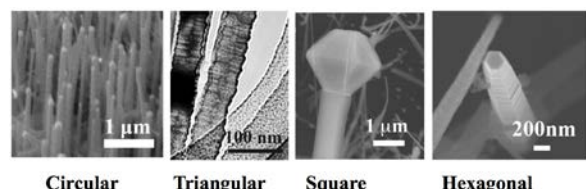


図3 形状制御された円形、三角形、四角形、六角形のSiナノワイヤ。

第3にCVD法によるSiナノワイヤの形状制御法を確立した。図3に形状制御された円形、三角形、四角形、六角形のSiナノワイヤを示す。断面形状が円形から六角形、四角形、三角系の形状のナノワイ

ヤを作製する事ができた。これは熱電発電に応用した時の性能の向上などに有用である。他にSiO<sub>x</sub>ナノファイバーバンドルを作製した。

### (3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトでは、学外研究者との交流が飛躍的に活性化し、ASCO-NANOMAT 2016 (Vladivostok, August 19-26, 2015)招待を受けた。また、SSSVで招待したUNIVERSITI SAINS MALAYSIA CHEONG, Kuan Yew 教授、3部局合同セミナーで招待した National Tsing-Hua University, Yu-Lun (YL) Chueh 教授、King Abdullah University of Science and Technology, Lain-Jong Li 教授との国際共同研究へと発展が期待されている。カーボンナノチューブやグラフェンの発見以来、ナノワイヤ、ナノシートなどの低次元物質の作製が活発に行われるようになり、バルクにない機能の発現が見出されてきた。新しい機能を有したデバイス、より高性能化したデバイスの実現が期待されている。ナノワイヤではバンド構造の変化によるゼーベック係数の増大、フォノン散乱による熱伝導率の低減によって熱電変換効率の大幅な改善(10倍~数十倍)が期待されている。

バンドル構造はナノドット、ナノロッド、ナノワイヤとそのアレイに続く新しいナノ構造の形態である。技術的には、これまで熱電変換素子への応用が目的としてナノワイヤの有用性が示されてきたが、評価されてきた特性はワイヤ一本一本の特性であり、それらを集め方向を揃え、ミリメートル、センチメートルサイズの塊とするには現実的に難しかった。しかしそのバンドルを成長時につくりあげ、そのバンドルをそのまま電極として使える事が出来れば、ナノ構造化した実用レベルの効率を有する高効率熱電発電機をいとも安価に簡単に作製する事ができる。ナノ構造バンドルの作製が確立する事により熱電素子への応用だけでなく、酸化物などを用いたナノワイヤバンドルの光分野への応用も可能であり、その波及効果は大きい。

### [4] 成果資料

(1) Synthesis and structural control of silicon and silicide nanowires/microrods using metal chloride sources, H. Tatsuoka, H. Suzuki, T. Suzuki, W. Li, J. Hu, X. Meng, and E. Meng, Jpn J. Appl. Phys. 54, 07JD02-1-8(2015)

(2) Characteristic Modification of Catalysts by Use of a Chloride Source, X. Meng, H. Suzuki, K. Sasaki and H. Tatsuoka, Solid State Phenomena, in press.

出張報告

なし