

【論文】

# Bi<sub>0.4</sub>Te<sub>3.0</sub>Sb<sub>1.6</sub> ナノ多孔体の熱伝導率 Thermal Conductivity of Nano-porous Bi<sub>0.4</sub>Te<sub>3.0</sub>Sb<sub>1.6</sub>

田中 三郎\*、高尻 雅之\*\*、宮崎 康次\*\*\*

Saburo Tanaka, Masayuki Takashiri, and Koji Miyazaki

Bi<sub>0.4</sub>Te<sub>3.0</sub>Sb<sub>1.6</sub> ナノ粒子を塗布して作製した多孔体の熱伝導率を3 $\omega$ 法で100Kから300Kの範囲で測定し、熱輸送について調べた。測定した熱伝導率は、バルクの熱伝導率と比較して大きく低減しており、低温でも増加することなくほぼ一定値に収束した。これは多孔構造によりフォノンが激しく散乱、人工的にフォノン自由行程が短くなったためと考えられる。この現象はフォノンの $Kn$ 数が大きいときのみに予測されるため、フォノン自由行程の見積もりが重要となる。本研究では、フォノン自由行程が周波数依存することを考慮し見積もったところ、数10nmの多孔構造でもフォノンの $Kn$ 数が大きい条件となり、熱伝導率が低減されることを示した。

The thermal conductivity of nano-porous Bi<sub>0.4</sub>Te<sub>3.0</sub>Sb<sub>1.6</sub> prepared by a nano-particle coating method is measured at temperature range from 100 K to 300 K by using a 3 $\omega$  method. Nanoparticle Bi<sub>0.4</sub>Te<sub>3.0</sub>Sb<sub>1.6</sub> thin films exhibit an order of magnitude reduction in thermal conductivity compared to that of bulk alloys. The reduction of thermal conductivity is clarified by employing a simplified phonon scattering model. As a result, we considered that the phonon scattering at the nano-porous is responsible for the observed reduction in thermal conductivity.

[Keywords: Thermal conductivity, Phonon mean free path, Bi<sub>0.4</sub>Te<sub>3.0</sub>Sb<sub>1.6</sub>, Nano-porous]

## 1. はじめに

1990年代、物質中の熱や電子輸送をナノ構造によって制御可能なことが示され[1,2]、以降、様々なナノ構造によって熱電半導体の物性の壁を超えた発電効率向上の研究が現在も盛んである[3]。この効率を示す指標として、無次元性能指数( $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ )が使われる。ここで $S$ はゼーベック係数、 $\sigma$ は電気伝導率、 $T$ は絶対温度、 $\kappa$ は熱伝導率である。よって熱伝導率を低減させることで高性能な

熱電半導体材料を創り出すことが可能となる。近年では、超格子構造[4,5]、ナノコンポジット[6]、ナノ結晶[7]、ナノワイヤー[8]を用いることで高い $ZT$ をもつ熱電半導体が報告されている。いずれもナノ構造を用いてエレクトロンの輸送を保ち、フォノンによる熱輸送を低減させたことで達成しており、ナノ構造における熱輸送が性能指数向上の重要課題となっている。その課題に対し、我々研究グループは $ZT$ の向上には至っていないが、ナノ粒子を用いて大幅に熱伝導率を低減した多孔体を作製、印刷技術を利用することで、複雑かつ微細なパターンを形成する技術を蓄積してきた[9]。

本論文では、上記蓄積してきた技術を利用して、平均粒径が50nmのBi<sub>0.4</sub>Te<sub>3.0</sub>Sb<sub>1.6</sub>粒子をアルミナ基板上に塗布、熱処理したBi<sub>0.4</sub>Te<sub>3.0</sub>Sb<sub>1.6</sub>ナノ粒子薄膜を作製、その熱伝導率を3 $\omega$ 法により100Kから室温付近において測定した。多孔体の熱伝導解析は今までも多く研究されているが[10]、本論文ではフォノン自由行程に焦点を絞り、Bi<sub>0.4</sub>Te<sub>3.0</sub>Sb<sub>1.6</sub>と特性が類似している単結晶Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のフォノン自由行程を計算した。フォノン気体モデルの熱伝導率( $\kappa_{bulk}=Cv_gL/3$ 、ここで、 $C$ :単位体積当たりの比熱容量、 $v_g$ :フォノン群速度、 $L$ :フォノン自由行程)で、フォノン群速度を音速と仮定して、単純にフォノン自由行程を見

\* 九州工業大学大学院生命体工学研究科, 〒808-0196 福岡県北九州市若松区ひびきの2-4.

Dept. of Biological Functions and Engineering Kyushu Institute of Technology, 2-4 Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu, Fukuoka 808-0196.

FAX: 093-695-6030 E-mail: tanaka-saburo@edu.life.kyutech.ac.jp

\*\* (株)小松製作所研究本部, 〒254-8567 神奈川県平塚市万田1200.

Research Division, Komatsu Ltd., 1200 Manda Hiratsuka, Kanagawa 254-8567.

FAX: 0463-35-9287 E-mail: masayuki\_takashiri@komatsu.co.jp

\*\*\*九州工業大学工学研究院, 〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1.

Dept. of Mechanical, and Control Engineering Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, Fukuoka 804-8550.

FAX: 093-884-3168 E-mail: miyazaki@mech.kyutech.ac.jp

Table 1 Parameters of single crystal  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , thermal conductivity, phonon group velocity, and specific heat capacity at 300 K.

Quantity	Units	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
$\kappa_{bulk}$ [11]	W/(m·K)	1.5
$v_g$ [12]	m/s	3058
$C$ [13]	J/(m <sup>3</sup> ·K)	$1.2 \times 10^6$
$L$	nm	0.4

積もると単結晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  のフォノン自由行程は非常に小さく計算される(表 1)。しかし、実際には比熱容量と群速度には周波数依存があり、単純な定数の積で考えるにはあまりにも粗い見積りであることが知られている。本論文では単純化した周波数依存を考慮してフォノン自由行程を計算、その結果、得られたフォノン自由行程と実験で用いたサンプルのナノ構造の代表寸法を比較することで熱伝導率の低減を考察した。

## 2. フォノン気体モデルによる熱伝導率

半導体や絶縁体の熱伝導は、拡散的なフォノン輸送で説明でき、その輸送は気体分子運動論でモデル化される[14,15]。フォノンの角周波数 $\omega$ の依存性まで考慮すると次のように書ける[16,17]。

$$\kappa_{bulk} = \frac{1}{3} \int C(\omega, T) v_g(\omega) L(\omega, T) d\omega \quad (1)$$

$$C = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v_s^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} d\omega \quad (2)$$

ここで、 $\omega$ は角周波数、 $C(\omega, T)$ は単位体積当りの比熱容量、 $v_g(\omega)$ はフォノン群速度、 $L(\omega, T)$ フォノン自由行程である。本論文で扱うナノ粒子は直径 50nm 程度と低次元効果が期待されるサイズに対して 2 桁程度大きく、フォノンの分散関係を大きく変えるようなサイズではないため、本ナノ粒子の比熱容量や群速度は、バルクの物性とほとんど変わらないと考えた。

式(1)の比熱容量にデ바이モデルの式(2)を使い( $V$ は体積、 $\hbar$ はプランク定数を $2\pi$ で除した値、 $k_B$ はボルツマン定数、 $\omega_D$ は切断周波数)、群速度の計算に必要な音響フォノンモードの分散関係に正弦波近似を使用、 $\omega = \omega_D \sin(\pi q/2q_0)$ とした。ここで $\omega_D$ と $q_0$ は質量、縦弾性係数、横弾性係数、単

Table 2 Selected model parameters for single crystal  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in the sine-dispersion relation. Primitive per unit cell, phonon sound velocity and thermal conductivity are from references.

Quantity	Units	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
$N$ [12]	m <sup>-3</sup>	$5.95 \times 10^{27}$
$v_s$ [12]	m/s	3058
$\kappa_{bulk}$ ( $T=300$ K)[11]	W/(m·K)	1.5
$q_0$	m <sup>-1</sup>	$7.1 \times 10^9$
$\omega_D$	rad/s	$21.6 \times 10^{12}$
$A_1$	s <sup>3</sup>	$1.3 \times 10^{-42}$
$B_1$	s/K	$1.1 \times 10^{-18}$
$B_2$	K	120

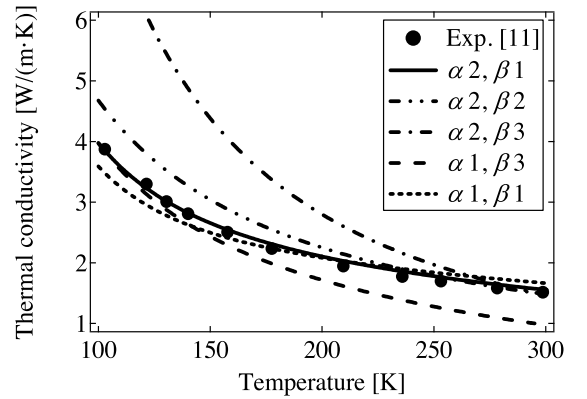


Fig. 1 Thermal conductivity of single crystal bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , fit with the phonon gas model.

位体積に含まれる格子数により見積られる[16]。フォノン自由行程の散乱過程に不純物散乱とウムクラップ過程を考慮した。

$$L^{-1} = L_{impurity}^{-1} + L_{umklapp}^{-1} \quad (3)$$

$$L_{impurity}^{-1} = \frac{A_1 \omega^4}{v_s} \quad (4)$$

$$L_{umklapp}^{-1} = \frac{B_1 \omega^\alpha T^\beta e^{-B_2/T}}{v_s} \quad (5)$$

式(3)はマティーセンの法則である[14,15]。 $v_s$ は音速であり、 $A_1$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ は熱伝導率温度依存性[14]から得られるフィッティングパラメータとして計算した(表 2)。式(4)はフォノンの波長に対して十分に小さな不純物によるフォノン散

乱を表している。弾性体中の微小な不純物によるフォノン散乱は電磁波のレイリー散乱と類似性があることが知られており[14], 不純物濃度が薄ければ従属散乱を考える必要はないため, 独立散乱として $\omega^4$ に比例する式を用いた。式(5)の $\alpha$ と $\beta$ は分子動力学で求める試みがなされるなど[18], 実験値とのフィッティングで決定される値である。G. A. Slack らは $\alpha, \beta$ に複数の組合せを代入して計算しており[19], 本論文も例として,  $\alpha, \beta$ に(2, 1), (2, 2), (2, 3), (1, 3), (1, 1)を代入, フィッティングを試みた(図1)。他のフィッティングパラメータである $A_1, B_1, B_2$ を変えても $\alpha=2, \beta=1$ ほど実験値と合う計算結果は得られず, 以降 $\alpha=2, \beta=1$ を用いて解析した。この組合せはウムクラップ過程ではよく用いられているフィッティングパラメータである[20]。

### 3. 実験および熱伝導率測定方法

#### 3.1 ナノ粒子薄膜の作製

$\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  ナノ粒子薄膜の作製は, 平均粒径  $20\mu\text{m}$  の  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  粒子を原料とした[21]。  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  粒子(20g),  $\alpha$ -テルピネオール(500g), ジルコニアビーズ(直径  $0.2\text{mm}$ ) を混ぜ  $3800\text{rpm}$ , 7 時間で湿式ビーズミル[22,23]で粉砕してナノ粒子とした。作製したナノ粒子を電気加熱炉を用いて真空中  $150^\circ\text{C}$ , 10 時間乾燥処理した。次に  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  粒子をトルエンと界面活性剤(Solsperse 39000, Avecia)を質量比で  $40:20:1$  に分散させた。有機溶剤をトルエンと置換することで, アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )基板との密着性が改善し, プリント技術を用いた膜作製が可能となった。作製された薄膜は均一で膜厚は  $1.2\mu\text{m}$  だった。ナノ粒子をアルミナ基板に塗布した後, 熱処理 (Ar  $0.1\text{MPa}$ ,  $450^\circ\text{C}$ , 60 分間) しトルエンと界面活性剤を蒸発させ取り除いた。この工程により, ナノ粒子薄膜とアルミナ基板の密着性が高まり, さらに剥離しにくい膜となった[9]。

ナノ粒子薄膜の断面 SEM 画像を図 2 に示す。サンプルは  $200\text{nm}$  以下の結晶構造になっていることが確認できた。ナノ粒子薄膜の密度を測定すると  $6.2\text{g}/\text{cm}^3$  であり, 原子組成におけるバルクの単結晶合金の密度 100% に対して 93% であった。

#### 3.2 ナノ粒子薄膜の熱伝導率測定

ナノ粒子薄膜の熱伝導率を  $100\text{K}$  から  $300\text{K}$  で  $3\omega$  法により測定した[24,25]。  $3\omega$  法の熱伝導率計測に用いた金属薄

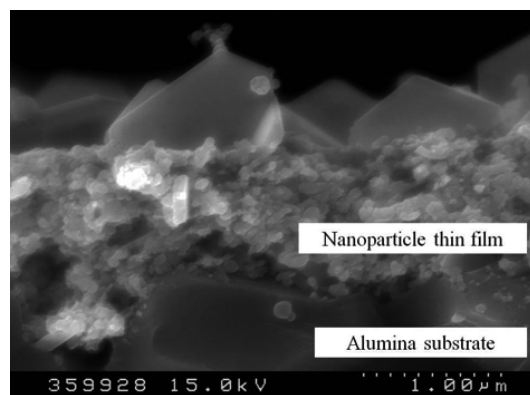


Fig. 2 Cross-section SEM micrograph of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  nanoparticle thin film sintered at  $450^\circ\text{C}$ .

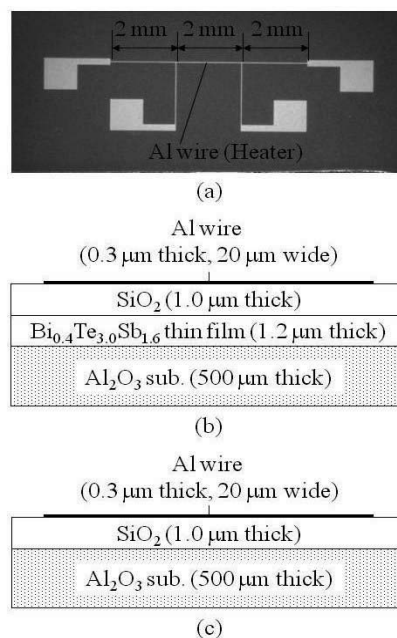


Fig. 3 Images of the samples used for measurement of thermal conductivity using a  $3\omega$  method. (a) surface micrograph, (b) sample and (c) reference cross-plane structure. Heater length is 2 mm, metal wire width is  $20\mu\text{m}$ , metal electrode size is  $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ .

膜細線 (線幅  $20\mu\text{m}$ ) の写真と形状を図 3 に示す。一般的には金属薄膜細線はリフトオフやエッチングなどのウェットプロセスが用いられるが, 対象とする  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  薄膜は溶媒に浸すと剥離しやすいため, シャドウマスクを用いて金属薄膜細線を成膜した[26]。  $3\omega$  法は, 作製した金属薄膜細線に角周波数  $\omega$  の交流電流を流し測定対象の表面をジュール加熱, 温度依存性をもつ金属細線の電気抵抗のため生じる周波数  $3\omega$  の信号を測定して熱伝導率を

測定する手法である。サンプルから得られる  $1\omega+3\omega$  信号から  $1\omega$  信号をハードウェア的に取り除くことで  $3\omega$  信号を測定した。  $3\omega$  法による薄膜の熱伝導率測定は図 3 の (b) と (c) を測定, その結果から薄膜の熱抵抗を得て, 測定した膜厚から見かけの熱伝導率を求める。薄膜を生成したサンプルとリファレンスにはともに絶縁膜として  $\text{SiO}_2$  をスパッタ法で膜厚  $1.0\mu\text{m}$  蒸着 ( $0.12\text{nm/sec}$ ) した。この金属薄膜細線でサンプルとリファレンスの測定される温度振幅  $\Delta T$  は次式より得られる。

$$\Delta T = 2 \frac{dT}{dR} \frac{R}{V_{1\omega}} V_{3\omega} \quad (6)$$

ここで,  $T$  は絶対温度,  $R$  はヒータ部の電気抵抗,  $V_{1\omega}$  はヒータ部にかかる電圧,  $V_{3\omega}$  は  $3\omega$  信号である。  $300\text{K}$  で測定したサンプルとリファレンスの温度上昇  $\Delta T$  の周波数依存性を図 4 に示す。直線の並行移動分  $\Delta T_{s+f} - \Delta T_s$  ( $\Delta T_{s+f}$ : サンプルの温度振幅,  $\Delta T_s$ : リファレンスの温度振幅) が薄膜の熱抵抗となり, 次式により薄膜の見かけの熱伝導率 (膜厚方向) が得られる [26,27]。

$$\kappa_f = \frac{Pd_f}{2b(\Delta T_{s+f} - \Delta T_s)} \quad (7)$$

ここで,  $P$  は単位長さ当たりの電力,  $d_f$  は  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  薄膜の膜厚,  $2b$  は金属薄膜細線の幅である。

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 熱伝導率測定結果

$3\omega$  法で得られた  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  ナノ粒子薄膜熱伝導率の測定結果を図 5 に示す。  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  ナノ粒子薄膜熱伝導率は  $0.09$  から  $0.18\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  であり, バルクの熱伝導率の  $1/10$  程度で, 大幅に熱伝導率が低減していた。さらに熱伝導率の温度依存性に着目すると, 低温でも熱伝導率が増加することなくほぼ一定であった。一般的にバルクでは温度が下がるにつれ, フォノン自由行程が長くなり, 熱伝導率が増加する。作製したナノ粒子  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  では, 細孔構造でフォノンが散乱され人工的にフォノン自由行程が抑えられたと仮定すれば, 低温でも熱伝導率が増加しない結果まで説明できる。このような結果はポーラス

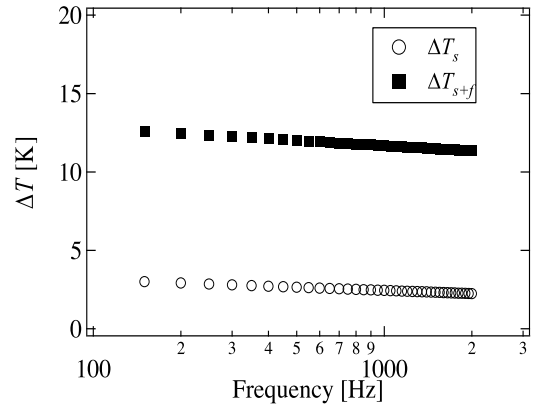


Fig. 4 The temperature amplitudes experienced by  $20\mu\text{m}$  width heaters deposited onto the reference and the  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  nanoparticle thin films after sintering at  $450^\circ\text{C}$ . The inset indicates the sample structure of nanoparticle film and reference sample.

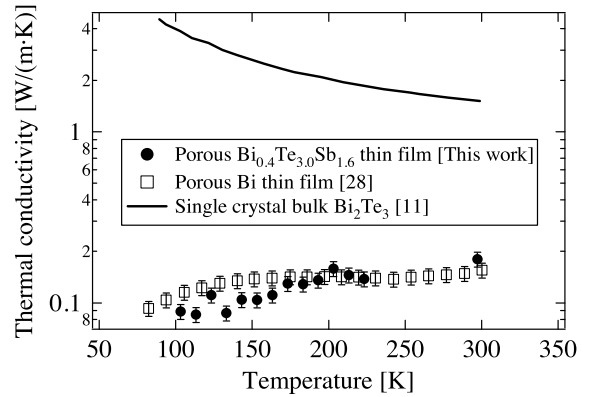


Fig. 5 Thin film thermal conductivities of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  nanoparticle depend on temperatures. Temperature ranges are from  $100\text{K}$  to  $300\text{K}$ .

$\text{Bi}$  薄膜でも測定されており [28],  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  におけるフォノン自由行程を評価することが必須である。

##### 4.2 フォノン自由行程の分布

式(3), (4), (5)と表 2 より, 式(1)で示した周波数依存の関数が得られる。これを次式に従ってフォノン自由行程依存の関数に変数変換する。

$$\kappa_{bulk} = \int \kappa_{\omega} d\omega \Rightarrow \kappa_{bulk} = \int \kappa_L dL \quad (8)$$

$$\kappa_L = -\frac{1}{3} C v_g L \frac{\partial \omega}{\partial L} \quad (9)$$

ここで、 $\kappa_L$  はフォノン自由行程に着目した熱伝導率の分布関数である。図 6 に一例として、300K における単結晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  分布関数を示す。フォノン自由行程は数 100nm の長い自由行程まで分布している。周波数依存性を考慮せず、熱伝導率、比熱容量、群速度を定数として単純に計算したフォノン自由行程はオーダーまで異なるため周波数依存まで考慮した自由行程の計算は必須である。このような長い自由行程が Si ナノワイヤーの低い熱伝導率をよく説明することも報告されている[8,16].

### 4.3 累積熱伝導率

前述の熱伝導率分布関数を積分することで、格子熱伝導率が求められる。割合で規格化した累積熱伝導率 $\kappa^*$ は次式で求められる。

$$\kappa^*(l) = \frac{\int_0^l \kappa_L dL}{\kappa_{bulk}} \times 100 \quad (10)$$

ここで、 $l$  はフォノン自由行程の切断長さを表し、バルク熱伝導率に到達する  $l$  は 30 $\mu\text{m}$  以上となり、考慮しているフォノン自由行程より十分に長かった。図 7 に 300K における単結晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の計算結果を示す。自由行程 50nm 以下のフォノンは、全格子熱伝導率の 25% しか担っておらず、残り 75% は 50nm より長い自由行程を持つフォノンによることがわかる。作製した  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  ナノ粒子薄膜では 50nm 程度の細孔構造が確認でき、おおまかに見積もれば 75% 程度のフォノンがナノ構造により散乱されていることになる。一方、作製した薄膜の厚さは 1.2 $\mu\text{m}$  であるた

め、膜厚を代表長さとした  $Kn$  数は 0.1 以下となり、フォノンから見れば十分に厚くバルクとして考慮してよいこともわかった[29]。すなわち測定された低い熱伝導率は、ナノ多孔構造によるフォノン散乱に起因していると考えられる。粗い見積もりとしてフォノン自由行程が多孔構造の代表的な寸法である 50nm まで人工的に短くされると仮定すると熱伝導率は 0.37W/(m $\cdot$ K) と計算される。一方、実験結果 0.18W/(m $\cdot$ K) は、この値のさらに 1/2 程度であり、今後さらなる考察が必須である。

## 5. 結論

熱伝導率の低減を利用した熱電半導体の効率改善を目的として、平均粒子直径が 50nm 程度の  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  ナノ粒子を利用した多孔体薄膜を作製、 $3\omega$ 法で 100K から 300K まで膜厚方向の熱伝導率を測定した。測定された結果は測定した温度領域でほぼ一定であり 0.09 から 0.18W/(m $\cdot$ K) とバルク文献値の 1/10 程度であった。熱伝導率の値ならびに温度依存性から、ナノ多孔構造によりフォノンが強く散乱し、熱伝導率が低減したものと考察、類似した構造である単結晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の自由行程をフォノンの周波数依存性まで含めて計算した。その結果、単純な見積もりから得られる非常に小さなフォノン自由行程は、多数あるフォノン自由行程のピーク値付近を説明していること、さらにピーク値とはオーダーの異なる長いフォノンが多数存在することが示された。計算された長い自由行程は、本研究で作製したナノ多孔構造を持つ  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  の熱伝導率の大幅な低減を説明し、熱伝導率を低減するナノ構造設計に有効であると考えられる。

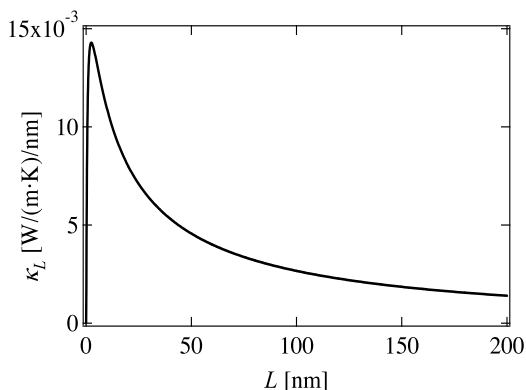


Fig. 6 Thermal conductivity distribution per unit mean free path for single crystal bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  at 300 K.

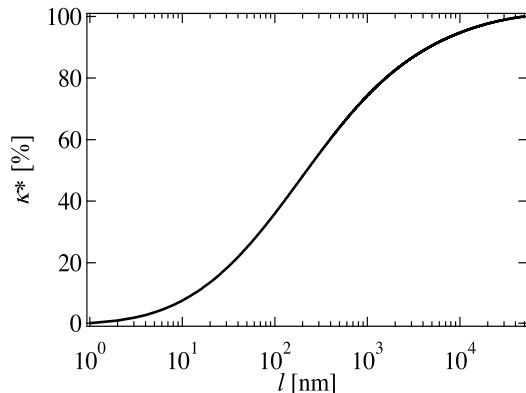


Fig. 7 Cumulative thermal conductivity for single crystal bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  at 300 K.

[謝辞]

本研究の一部は(独)科学技術振興機構・革新技术開発研究事業、文部科学省地域イノベーションクラスタープログラム(グローバル型【第Ⅱ期】)の助成を受けて行われた。本研究を遂行するにあたり、北九州工業高等専門学校塚本寛校長、University of California Riverside校のChris Dames 助教から貴重な助言を受けました。記して謝意を表します。

NOMENCLATURE

- $A_1$  : Fitting parameter for impurity,  $s^3$
- $B_1$  : Fitting parameter for umklapp,  $s \cdot K^{-1}$
- $B_2$  : Fitting parameter for umklapp, K
- $b$  : Half metal wire width, m
- $C$  : Specific heat capacity,  $J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
- $d_f$  : Thickness of thin film, m
- $Kn$  : Knudsen number, -
- $k_B$  : Boltzmann constant  $1.3806 \times 10^{-23}$ ,  $J \cdot K^{-1}$
- $L$  : Phonon mean free path, m
- $l$  : Cutoff phonon mean free path, m
- $N$  : Primitive per unit cell,  $m^{-3}$
- $P$  : Power density applied on to metal line,  $W \cdot m^{-1}$
- $q_0$  : Wave vector,  $m^{-1}$
- $R$  : Resistance of metal wire,  $\Omega$
- $T$  : Temperature, K
- $V$  : Volume,  $m^3$
- $V_{1\omega}$  : Voltage drop across metal line, V
- $V_{3\omega}$  : Third harmonic voltage drop across metal line, V
- $v_g$  : Group velocity,  $m \cdot s^{-1}$
- $v_s$  : Sound velocity,  $m \cdot s^{-1}$
- $\Delta T_s$  : Temperature amplitude of substrate, K
- $\Delta T_{s+f}$  : Temperature amplitude of substrate and film, K
- $\kappa$  : Thermal conductivity,  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
- $\kappa_{bulk}$  : Thermal conductivity of bulk,  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
- $\kappa_f$  : Thermal conductivity of thin film,  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
- $\kappa_s$  : Thermal conductivity of substrate,  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
- $\kappa^*$  : Cumulative thermal conductivity, %
- $\omega$  : Angular frequency,  $rad \cdot s^{-1}$
- $\omega_D$  : Cutoff angular frequency,  $rad \cdot s^{-1}$
- $\hbar$  : Planck constant  $6.6261 \times 10^{-34}/2\pi$ ,  $J \cdot s$

参考文献

[1] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus; "Effect of Quantum-well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit", *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 12727-12731.

[2] L. D. Hicks, H.C. Harman, X. Sun, M. S. Dresselhaus; "Experimental Study of the Effect of Quantum-well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit", *Phys. Rev. B*, **53** (1996) R10493-R10496.

[3] J. Yang, G. S. Nolas, K. Koumoto, Y. Grin; "Materials and Devices for Thermal-to-Electric Energy Conversion", *Materials Research Society*, **1166** (2009).

[4] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn; "Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit", *Nature*, **413** (2001) 597-602.

[5] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge; "Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices", *Science*, **297** (2002) 2229-2232.

[6] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis; "Cubic  $AgPb_mSbTe_{2+m}$  : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit", *Science*, **303** (2004) 818-821.

[7] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren; "High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys", *Science*, **320** (2008) 634-638.

[8] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang; "Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires", *Nature*, **451** (2008) 163-168.

[9] M. Takashiri, S. Tanaka, M. Takiishi, M. Kihara, K. Miyazaki, H. Tsukamoto; "Preparation and Characterization of  $Bi_{0.4}Te_{3.0}Sb_{1.6}$  Nanoparticles and Their Thin Films", *J. Alloys Compd.*, **462** (2008) 351-355.

[10] 日本熱物性学会; 「熱物性ハンドブック」, 日本熱物性学会編 (2008) 189-197, 養賢堂.

[11] 矢部正也, 権田俊一; 「金属間化合物データハンドブック」, 堂山昌男, 矢部正也編 (2004) 112-116, 株式会社サイエンスフォーラム.

[12] L. W. da Silva, M. Kaviany; "Micro-thermoelectric Cooler: Interfacial Effects on Thermal and Electrical Transport", *Int. J. Heat Mass Transf.*, **47** (2004) 2417-2435.

[13] N. P. Gorbachuk, A. S. Bolgar, V. R. Sidorko, L. V. Goncharuk; "Heat Capacity and Enthalpy of  $Bi_2Si_3$  and  $Bi_2Te_3$  in the Temperature Range 58-1012 K", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **43** (2004) 284-290.

[14] B. Abeles; "Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures", *Phys. Rev.*, **131** (1963) 1906-1911.

[15] Y. -J. Han; "Intrinsic Thermal-resistive Process of Crystals: Umklapp processes at low and high temperatures", *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 8977-8980.

[16] C. Dames, G. Chen; "Theoretical Phonon Thermal Conductivity of Si/Ge Superlattice Nanowires", *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 682-693.

[17] C. Dames; "A Broad Range of Phonon Mean Free Paths is Important for Heat Conduction", *Proceedings, of MNHT2008* (January 6-9, 2008, Tainan, Taiwan).

- [18] A. S. Henry, G. Chen; "Spectral Phonon Transport Properties of Silicon Based on Molecular Dynamics Simulations and Lattice Dynamics", *J. Computational and Theoretical Nanoscience*, **5** (2008) 141-152.
- [19] G. A. Slack, S. Galginaitis; "Thermal Conductivity and Phonon Scattering by Magnetic Impurity in CdTe", *Phys. Rev.*, **133** (1964) A253-A268.
- [20] J. Yang; "Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications", T. M. Tritt, (2004) 1-20, Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [21] M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki, H. Tsukamoto; "Fabrication and Characterization of  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$  Thin Films by Flash Evaporation Method", *J. Alloys Compd.*, **441** (2007) 246-250.
- [22] P. Bowen, C. Carry, D. Luxembourg, H. Hofmann; "Colloidal Processing and Sintering of Nanosized Transition Aluminas", *Power Technology*, **157** (2005) 100-107.
- [23] M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. Hogan Jr., K. Okuyama; "Experimental Investigation of Nanoparticle Dispersion by Beads Milling with Centrifugal Bead Separation", *J. Colloid and Interface Science*, **304** (2006) 535-540.
- [24] D. G. Cahill, R. O. Pohl; "Thermal Conductivity of Amorphous Solids above the Plateau", *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 4067-4073.
- [25] S. M. Lee, D. G. Cahill; "Heat Transport in Thin Dielectric Films", *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 2590-2595.
- [26] M. Takashiri, M. Takiishi, S. Tanaka, K. Miyazaki, H. Tsukamoto; "Thermoelectric Properties of N-type Nanocrystalline Bismuth-Telluride-based Thin Films Deposited by Flash Evaporation", *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 074301.
- [27] Y. S. Ju, K. Kurabayashi, K. E. Goodson; "Thermal Characterization of Anisotropic Thin Dielectric Films using Harmonic Joule Heating", *Thin Solid Films*, **339** (1999) 160-164.
- [28] D. W. song, W. N. Shen, B. Dunn, C. D. Moore, M. S. Goorsky, T. Tadetic, R. Gronskv, G. Chen; "Thermal Conductivity of Nanoporous Bismuth Thin Films", *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 1883-1885.
- [29] K. Miyazaki, T. Arashi, D. Makino, H. Tsukamoto; "Heat Conduction in Microstructured Materials", *IEEE transaction on Components Packaging and Manufacturing Tech.*, **29** (2006) 247-253.

[Received Jan. 18, 2010, Accepted Apr. 1, 2010]