

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560828

研究課題名(和文)収束イオンビームを用いたナノワイヤー熱電変換素子へのナノ電極形成・輸送特性の解明

研究課題名(英文)Study of transport property for thermoelectric nanowire using nano-processing

研究代表者

長谷川 靖洋 (HASEGAWA, Yasuhiro)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：60334158

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：高圧圧入法を用いて長さ1mm以上の単結晶Biナノワイヤー熱電変換素子の開発を行った。収束イオンビームのナノ加工とその場電極形成により、ワイヤー直径4 μm 、700nmのワイヤー両側面に局所電極の形成に成功した。これによって、4端子抵抗測定ならびにホール測定を行うことが出来た。抵抗測定から、ナノワイヤーの抵抗が数k Ω であったとしても、電極とワイヤー間との接触抵抗が無視できないことが明らかになった。ホール測定から、電子・ホールの各移動度の温度依存性を実験的に明らかにした。その結果、低温領域での抵抗率の上昇は、キャリアの平均自由行程の制限によるものであると結論づけられた。

研究成果の概要(英文)：We have fabricated single-crystal bismuth nano-wire possessing less than 1 μm and 1 mm-length. local electrodes were formed on side surface of the nano-wire by using nano-processing. As a result, Hall measurement for 4 μm - and 700 nm-diameter have been performed and obtained the mobility for each carrier from 4.2 to 300K. And it revealed that the the magnitude of the mobility in low temperature region was saturated by limitation of the mean free path of the carrier and the temperature coefficient of the resistivity was changed from positive to negative, especially narrow wire.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ナノ加工 ナノワイヤー ホール測定

1. 研究開始当初の背景

熱電変換素子は、熱(温度差)から電気へと直接エネルギー変換可能な素子であり、その性能は熱電パラメータと呼ばれるゼーベック係数 [V/K]、抵抗率 [m]、熱伝導率 [W/mK]の3つの物性値を使った性能指数 $Z = \frac{S^2}{\rho \kappa}$ [K⁻¹]で表すことができる。さらに絶対温度 T[K]をかけた無次元性能指数 ZT を用いて、熱電変換素子のエネルギー変換効率が見積もられている。しかしながら、そのエネルギー変換効率が低いため、さらなる性能向上が望まれている。熱電変換素子の構造を変える、超格子、ナノワイヤーなどの材料に量子閉じ込めの概念を導入することによって、状態密度の変化に伴うゼーベック係数の上昇、散乱プロセスの変化による抵抗率の減少、フォノン散乱促進による熱伝導率の低下が期待でき、無次元性能指数 ZT を現状の ZT ~ 1 から大幅に引き上げることが出来るという理論的な結論が導かれている(Hicks, Phys. Rev. B, 47, 12727(1993))。事実、2次元系材料である超格子薄膜を用いて、ZT > 2 という実験結果が報告されており(Venkatasubramanian, Nature, 413, 597(2001); Harman, Science, 297, 2229(2002))、量子閉じ込めを利用した熱電変換素子は、ZT を大幅に向上させることのできる有用な方法であることが既に広く認識されており、申請者は1次元材料として期待できるナノワイヤー熱電変換素子の開発を進めている

2. 研究の目的

ゼーベック係数・抵抗率測定などを受けてナノワイヤー熱電変換素子の開発・評価は大きく加速したものの、キャリア密度・移動度などの基本的な物性測定は未だになされていない。通常バルク材料であればサンプル両側にホール電極を接合し、ホール測定を行うことによってキャリア密度・移動度を見積もることができるが、ワイヤー直径が小さいが故に、その側部に局所的な電極接合が困難である。過去に Bi ナノワイヤー側部に収束イオンビーム(FIB)を使

って電極を取り付けるという試みが行われたが(S. B. Cornin et al, Nanotechnology, 13, 653(2002))、1)観察のためワイヤー全体に Ga イオンビームが照射されてしまうために Bi ナノワイヤー中に Ga の不純物が混入する、2)ナノワイヤー単体ではその表面が酸化膜で覆われてしまうため、局所的なオーミック電極接合が非常に困難であるなどの理由により、ナノワイヤー熱電変換素子のホール測定は世界中で未だに成功に至っていない。

我々の開発しているナノワイヤー熱電変換素子は、素子全体が石英ガラスで覆われており、研磨と収束イオンビーム加工によってワイヤー側部のガラスを局所的に除去し、その場電極蒸着を使ってホール電極を取り付けることが可能となる。そして、ホール測定を行うことによって Bi ナノワイヤー熱電変換素子のキャリア密度・移動度を決定することを目的とした。

3. 研究の方法

これまでに作製されてきたナノワイヤー熱電変換素子の例を示す。



図1：直径 593nm のナノワイヤー熱電変換素子の例

図1からも分かるように、本研究におけるナノワイヤー熱電変換素子においては、長さが 1mm 以上あることから、比較的簡便に物性測定が可能となる。事実、ナノワイヤー熱電変換素子のゼーベック係数と抵抗率の同時測定を行ったのは本研究グループである。一見、成功裡と考えられる素子の性能評価においても、ワイヤー直径が小さくなると問題が明らかになってくる。つまり、ナノワイヤー熱電変換素子の開発に大きな役割を担っている石英ガラスが、物性測定時には大きな障害と成りうる。ワイヤー長さを 1mm とした時、ワイヤー直径が小さくなると、ワイヤー自身が持つインピーダンスが数 M となり、通常の測定装置では対

応できない、もしくは測定時の時定数が大きくなりすぎて、精密な測定が出来なくなる。一般的にはワイヤー途中に電極を取り付けた4端子法を用いて、測定部分のインピーダンスが現実的な大きさ(例えば数k)になるように制御するのであるが、石英ガラスで覆われているため、ワイヤー途中に電極形成が困難となっている。このため、本研究の一環として、集束イオンビームを用いたナノ加工を用いて、一見不可能と思われる電極形成を可能とした。

一般的な集束イオンビームは、加速したGaイオンを用いるが、Bi上へGaイオンが照射されると、Biは昇華するため、いかにダメージを与えることなく電極形成をすることが問題となった。まず、直径1mm程度の石英ガラスをBiワイヤー表面と石英ガラス表面の距離が1μm程度になるように手作業による研磨にする。ここで、両者の距離を明確にするために、レーザー顕微鏡を用いた。その後、ガラス表面に銅電極を蒸着し、集束イオンビームによって全体を5分割する。さらにワイヤーがあると考えられる領域に、集束イオンビームで少しずつ掘り進める。Gaイオンが高エネルギーであること、ガラスが比較的軽元素から出来ていることによって、ガラス表面とBiワイヤー表面の間が50nm程度以下になると、二次電子放出率の違いによってワイヤーが石英ガラス内にあったとしても、二次電子画像によってワイヤーの位置が特定できる。これによってイオンビーム量を絞りゆくりと石英ガラスをスパッタリングすることによって、最低限のダメージでナノワイヤーを露出させることが可能となる(図2)。

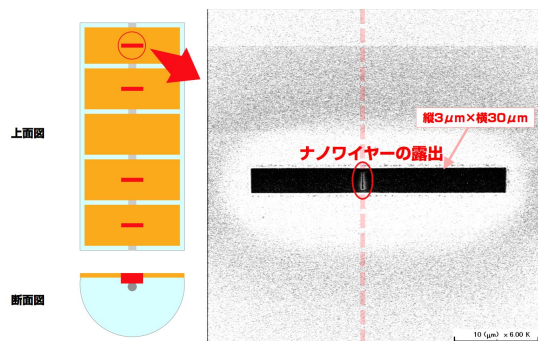
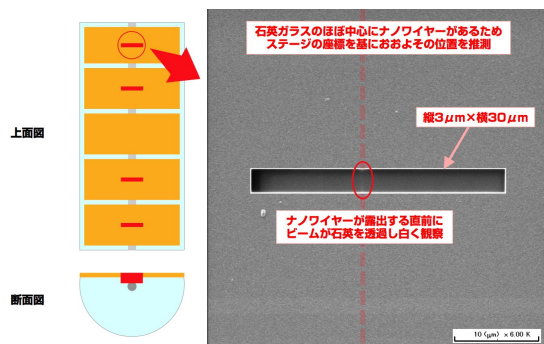


図2: 集束イオンビームによる石英ガラス中にBiワイヤー場所の同定法

その後、電子ビームを利用してその場電極形成を行う。ガラス表面上に成膜されている薄膜状にさらに電極をつなげることによってマクロに利用できる4端子法に利用できる電極とすることが可能となる。

複数本の電極を取り付けることによって、さまざまな組み合わせで2, 4端子法を行うことによって、測定結果の信憑性を確認することが可能となる。

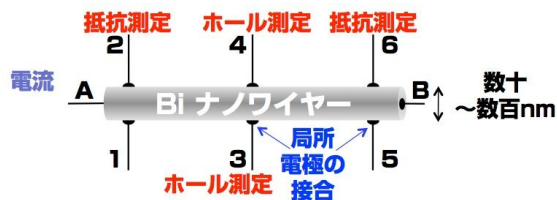


図3: ホール測定用電極配位

初めての実験ではワイヤー直径521nmのものを用いている。上部からGaイオンビームで石英ガラスを10nmずつ除去(スライス)しながら、同時に電子顕微鏡で観察する方法を採用した。ナノワイヤー熱電変換素子の側面が露出した瞬間にGaイオンビームの照射を止め、すぐにその場カーボン電極を蒸着する。当初、カーボン電極で上部の銅電極に電気接続を行ったのであるが、カーボン電極の抵抗値が大きすぎて良好な電気接続が出来ていなかった。このため、ヘキサカルボニルタングステン($W(CO)_6$)とGaイオンビームとの反応を利用して、タングステンの局所その場蒸着を利用して、銅電極までの電気接続を行った。もちろん、全てタングステン蒸着が理想的であったが、装置の制約上、カーボンとタングステン電

極を使い分けている。

4. 研究成果

電極位置としては図4に示すような位置関係で、合計8箇所(A,B:ナノワイヤー一端部, 1~6:ワイヤー側面)に金線による電極接合を行ったが、2箇所の電極の不良が確認されたものの、残りの6箇所は良好な接続が得られた。

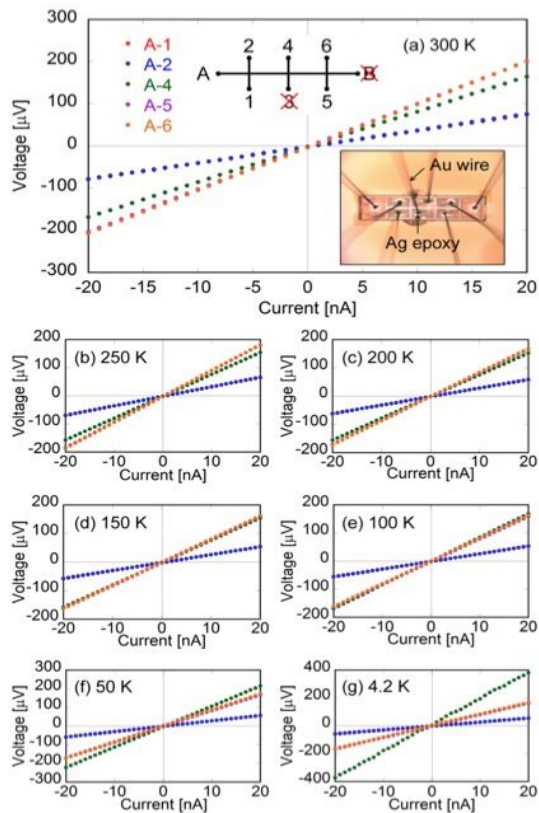


図4: ナノ加工後の各温度でのI-V特性

以上のナノ加工技術開発後、直径700nmのBiナノワイヤーを用いて、ホール測定を行った。300Kでのホール係数測定例と、移動度の温度依存性を図5に示す。

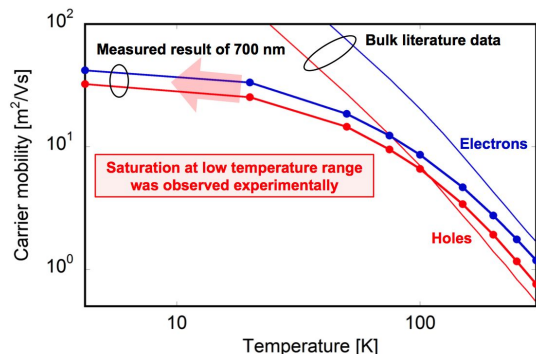


図5: 移動度の温度依存性

この結果からも分かるように、ワイヤー直径が小さくなると、3次元形状であるバルク素子とは異なる依存性を示し、特に低温領域で移動度が小さくなる結果が得られた。

これまでにモデル計算にて、移動度がワイヤー境界散乱によって制限されると予想されてきたが、本研究によって実験を用いてこのモデルを実証することが出来た。

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6件)

1. Masayuki Murata, Yasuhiro Hasegawa, “Focused ion beam processing to fabricate ohmic contact electrodes on a bismuth nanowire for Hall measurement”, *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8:400
2. Fumiaki Tsunemi, Masayuki Murata, Yusuke Saito, Katsuhito Shirota, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, “Shubnikov-de Haas oscillations in individual single-crystal bismuth nanowires encased in quartz template”, *Applied Physics Express*, Vol. 6, 045002 (2013)
3. Masayuki Murata, Fumiaki Tsunemi, Yusuke Saito, Katsuhito Shirota, Keisuke Fujiwara, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, “Dependence of Temperature coefficient of electric resistivity on individual and single-crystal bismuth nanowire”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 42, pp. 2143-2150 (2013)
4. Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Fumiaki Tsunemi, Yusuke Saito, Katsuhito Shirota, Takashi Komine, Chris Dames, Javier E. Garay, “Thermal conductivity of an individual bismuth nanowire covered with a quartz template

using a 3-omega technique”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 42, pp. 2048-2055 (2013)

5. Masayuki Murata, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine and Tomohiro Kobayashi, “Preparation of bismuth nanowire encased in quartz template for Hall measurements using focused ion beam processing”, *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7:505
6. Masayuki Murata, Hiroya Yamamoto, Fumiaki Tsunemi, Yasuhiro Hasegawa and Takashi Komine, “Four-Wire Resistance Measurements of a Bismuth Nanowire Encased in a Quartz Template Utilizing Focused Ion Beam Processing”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 41, pp. 1442-1449 (2012)

[学会発表](計19件)

1. Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Fumiaki Tsunemi, Takashi Komine, Chris Dames, Javier E. Garay, A process for thermal conductivity measurement of an individual bismuth nanowire in quartz template, 31th International Conference on Thermoelectrics・デンマーク・オーボルー, 2012年7月8~12日
2. Masayuki Murata, Fumiaki Tsunemi, Yasuhiro Hasegawa and Takashi Komine, Dependence of temperature coefficient of resistivity on individual and single-crystal bismuth nanowires, 31th International Conference on Thermoelectrics・デンマーク・オーボルー, 2012年7月8~12日
3. Yuta Nabatame, Tsuyoshi Matsumoto, Yuki Ichige, Takashi Komine, Ryuji Sugita, Masayuki Murata, Yasuhiro Hasegawa, Numerical analysis of boundary scattering effect on transport properties in a Bi-Sb nanowire, 31th International Conference on Thermoelectrics・デンマーク・オーボルー, 2012年7月8~12日
4. Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Hiroya Yamamoto, Fumiaki Tsunemi, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Four-wire resistance measurements on bismuth nanowire encased in quartz template utilizing focused ion beam processing, 30th International Conference on Thermoelectrics・米国・ミシガン州トラバーシティ, 2011年7月17日~21日
5. 本間亮英, 村田正行, 寺門宏樹, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 熱電対からの熱流出に伴うゼーベック係数測定の誤差評価, 第61回応用物理学関係連合講演会・青山学院大学, 2014年3月19日
6. 寺門宏樹, 村田正行, 本間亮英, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 山崎正明, 寺嶋徹, 引き伸ばし法を用いて作製したBiワイヤーの熱電特性評価, 第61回応用物理学関係連合講演会・青山学院大学, 2014年3月18日
7. 内田仁志, 青天目悠太, 小峰啓史, 青野友祐, 村田正行, 長谷川靖洋, Biナノワイヤーの結晶方向が輸送特性に及ぼす影響, 第61回応用物理学関係連合講演会・青山学院大学, 2014年3月18日
8. 村田正行, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 直径400 nm級Biナノワイヤーのゼーベック係数とキャリア移動度, 第10回日本熱電学会学術講演会・名古屋大学, 2013年9月8日
9. 村田正行, 常見文昭, 齋藤佑介, 代田雄人, 藤原啓資, 長谷川靖洋, 小峰啓史, Biナノワイヤー上へのホール測定用局所電極の作製と評価, 第60回応用物理学関係連合講演会・神奈川工科大学, 2013年3月27日

10. 長谷川靖洋, 常見文昭, 村田正行, 齋藤佑介, 代田雄人, 小峰啓史, Dames Chris, 石英テンプレート中のBiナノワイヤー熱伝導率測定法の開発, 第60回応用物理学関係連合講演会・神奈川県工科大学, 2013年3月27日
11. 長谷川靖洋, 石英ガラス封入単結晶Biナノワイヤー熱電変換素子の開発動向, ナノワイヤー研究グループ第1回研究会(応用物理学会ナノワイヤー研究グループ主催・名古屋大学), 2012年11月9日
12. 長谷川靖洋, 熱電変換の紹介とその応用について, 第16回首都圏北部4大学新技術説明会, 2012年10月12日
13. 長谷川靖洋, ナノワイヤー熱電変換素子の開発と動向(熱電ナノテクノロジーの最前線), 第14回熱・電気エネルギー技術シンポジウム((財)熱・電気エネルギー技術財団主催・東京イイノイホール), 2012年10月4日
14. 村田正行, 常見文昭, 長谷川靖洋, 小峰啓史, Biナノワイヤー熱電変換素子の抵抗率の温度依存性, 第9回熱電学会学術講演会・東工大, 2012年8月27日
15. 常見文昭, 村田正行, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 遠藤彰, Biナノワイヤー熱電変換素子のShubnikov-de Hass振動測定, 第9回熱電学会学術講演会・東工大, 2012年8月27日
16. 村田正行, 山本浩也, 常見文昭, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 石英ガラス中のBiナノワイヤー上へのホール測定用局所電極の形成, 第59回応用物理学関係連合講演会・早稲田大学, 2012年3月17日
17. 常見文昭, 村田正行, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 遠藤彰, 単結晶ビスマスナノワイヤーのShubnikov-de Haas振動, 日本物理学会秋季大会・富山大学, 2011年9月23日
18. 平山尚美, 遠藤彰, 藤田和博, 長谷川靖洋, 羽田野直道, 中村浩章, 白崎良演, 米満賢治, ビスマスナノワイヤー

の量子化磁場下での熱電特性の理論計算, 日本物理学会秋季大会・富山大学, 2011年9月23日

19. 村田 正行, 山本 浩也, 常見 文昭, 長谷川 靖洋, 小峰 啓史, 集束イオンビーム加工を利用したBiナノワイヤー熱電変換素子の4端子測定, 第8回日本熱電学会学術講演会・北大, 2011年8月9日

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

1. 名称: 熱電変換素子の電極形成法
発明者: 長谷川靖洋
権利者: 埼玉大学
種類: 特願
番号: 2013-019838
出願年月日: 平成 25 年 2 月 4 日
国内外の別: 国内
2. 名称: 熱電変換モジュール
発明者: 長谷川靖洋, 村田正行
権利者: 埼玉大学
種類: 特願
番号: 2013-019839
出願年月日: 平成 25 年 2 月 4 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.env.gse.saitama-u.ac.jp/hasegawa/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

長谷川靖洋 (HASEGAWA, Yasuhiro)
埼玉大学・理工学研究科・准教授
研究者番号: 60334158

(2)研究分担者

小峰啓史 (KOMINE, Takashi)
茨城大学・工学部・准教授
研究者番号: 90361287