

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600063

研究課題名(和文)1次元量子構造材料の熱電性能評価法の創成

研究課題名(英文)Development of a method for measuring thermoelectric properties of one-dimensional nanostructures

研究代表者

筒井 真楠(Tsutsui, Makusu)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：50546596

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ヒータ/温度計組み込み型機械的破断接合を用いてサイズ可変ビスマス1次元ナノワイヤーを作製する手法を構築した。ビスマスナノ接合の作製では、ビスマス成膜時にプラズマエッチングに対する保護層として白金層をスパッタ成膜することで、酸素プラズマ処理後においても、フリースタANDINGなビスマス接合構造を損傷なく残すことができた。ビスマス接合の電気伝導度測定を行った結果、接合の狭窄過程において引っ張り応力の付加に伴いビスマス原子サイズ接合の原子配列が変化することに起因する電気伝導度の階段状の変化が観察された。以上のように、ビスマスMCBJ素子の作製及び熱電特性測定法の創成に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, a microheater/thermometer-embedded mechanically-controllable break junction was developed for measuring thermoelectric properties of size-configurable bismuth nanowires. A free-standing bismuth nanowire was fabricated by coating it with a platinum layer for protecting from the oxidation upon dry-etching of a polyimide layer. The thus obtained bismuth wire was stretched and narrowed gradually from sub-micrometer to single-atom scales mechanically via the MCBJ mechanism. Concurrently measured wire conductance showed step-wise decrease in the conductance reflecting the atomic rearrangements taken place during the mechanical deformations.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：マイクロナノセンサー

1. 研究開始当初の背景

熱電現象を利用した熱電エネルギー変換デバイスは、直接的に熱エネルギーを電気エネルギーに変換することが可能なシステムであり、理想的なグリーンデバイスのひとつとして考えられている。熱電デバイスの実用化において大きな課題となっているのが、その低いエネルギー変換効率である。この変換効率は、デバイスに用いる材料の無次元性能指数 ZT ($= \sigma S^2 T / \kappa$; T : デバイス駆動温度; σ : 電気伝導率; κ : 熱伝導率; S : ゼーベック係数) で決定され、熱電発電システムの実用化には、 ZT が 3 を上回る材料の開発が必須とされている (C. B. Vining, Nat. Mat. 8, 83 (2009))。しかし、ここ 50 年に渡って広く展開されてきているバルク熱電材料開発においても、実用レベルに見合った性能は未だ達成できていない。

そのような中で最近注目されているのが、ナノワイヤーなどの低次元構造材料である。その特長のひとつは、量子閉じ込め効果により生じるフェルミ準位近傍での急峻な状態密度の立ち上がりを利用して、ゼーベック係数の大幅な向上が期待できる点であり、これにより $ZT > 3$ の達成が理論的に見込まれている (M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47, 12727 (1993))。しかし、これまで無機系ナノ構造熱電材料の研究が精力的に展開されてきてはいるものの (Vineis C. J. et al. Adv. Mat. 22, 3970 (2010))、量子閉じ込め効果の活用には、無機熱電材料を数十 nm 以下のサイズに加工する必要がある (Costa-Kramer et al., Phys. Rev. Lett. 78, 4990 (1997))、この大きな技術的障壁のため、実験的な検証が進められていないのが現状である。

一方、申請者はこれまでに、ナノ加工 MCBJ を応用した自己破断接合法を開発し (Nano Lett. 8, 345 (2008); Nano Lett. 9, 1659 (2009); Nature Nanotechnol. 5, 286 (2010))、これを用いて金属ナノワイヤーの幅を 500 nm から単原子レベルまで機械的に変形させ、その量子閉じ込め効果を反映した電気・熱輸送特性に関する研究を展開してきている (Nano Lett. 8, 3293 (2008); Nano Lett. 9, 2433 (2009); Nature Commun. 1 138, (2010))。そして最近では、MEMS 技術を応用してマイクロヒータや温度計を組み込んだ、ヒータ/温度計組込み型 MCBJ 素子を開発し (Sci. Rep. 2, 217 (2012))、これを用いて金属原子サイズワイヤーに発現する熱電能の量子化現象を世界で初めて観測することに成功している (論文投稿中)。以上の経緯を通して、ヒータ/温度計組込み型 MCBJ を応用することで、幅や厚さ寸法がナノレベルで可変な 1 次元ナノ構造熱電材料を形成すると共に、その熱電特性測定を実施することで、量子閉じ込め効果を利用したナノ構造熱電材料の性能評価を実現できると確信し、本研究計画を構想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では、ヒータ/温度計組込み型 MCBJ 素子を用いてサイズ可変ビスマス 1 次元ナノワイヤーを作製する手法を構築し、そのナノ構造を機械的に徐々に狭窄させながら、同時に熱電特性測定を実施することで、サブマイクロメートルからサブナノメートルの領域においてビスマスナノワイヤーの熱電特性に発現する量子サイズ効果を明らかにする (図 4: 研究のタイムスケジュール)。そのために、まずビスマスナノワイヤーのサイズ制御用自動プログラム並びに熱電特性計測用の測定系を立ち上げる。そして、まず極低温下において熱電特性測定を実施し、ビスマスナノワイヤーの熱電特性に現れる量子効果の寄与を明らかにする。さらに同様の測定を室温下で行い、実用環境下におけるビスマスナノワイヤーの熱電性能と諸特性におけるサイズ効果を明らかにする。以上の結果を集約し、熱電性能にとって最適なビスマスナノワイヤーのサイズを明らかにすることで、1 次元ナノ構造熱電材料の性能評価法としての当該技術の有用性を実証する。

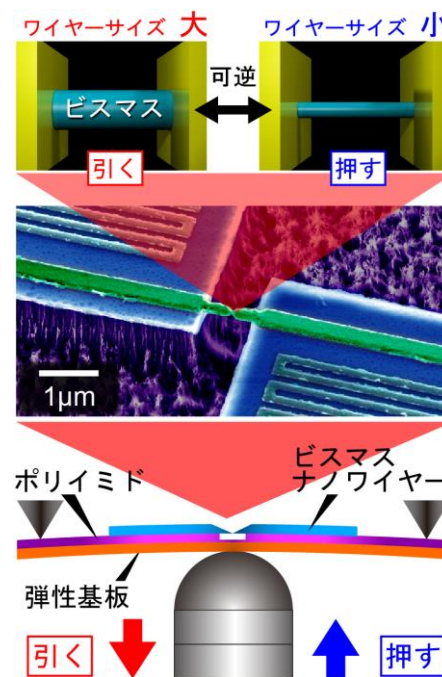


図 1. ヒータ/温度計組込み型 MCBJ 素子の SEM 像 (真ん中) 及びその動作原理を表した模式図(上,下).

3. 研究の方法

ナノワイヤーの熱電特性測定用ナノセンサデバイスとして、ビスマスナノ接合を有するヒータ組込み型 MCBJ 素子の作製プロセスを開発した。まずポリイミド被膜を施したりん青銅基板上にフォトリソグラフィ法および高周波マグネトロンスパッタ法を用いて引き出し電極を作製した。次に、電子線リソグラフィ法等微細加工技術を用いてビスマスナノ接合や白金電熱ヒータ、熱電対、そしてアルミナ熱浴を形成した。そして最後に

反応イオン性エッチングにより接合下部のポリイミド層を除去することで、フリースタンディングなビスマス接合を得た。実験ではピコアンメータ・ソースおよびナノボルトメータを用いてビスマスナノ接合のコンダクタンスと熱起電力の計測を行った。

4. 研究成果

(1) はじめに、接着層としてクロムを用いて作製したビスマスナノ接合を作製し、その電気特性評価を行った。接合狭窄部の断面積は 200nm 四方の大きさに設計した。作製された接合の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、多数のボイドの形成が確認された。一方、反応性エッチング処理前では比較的平滑な表面形態であったことから、酸素ガスによるエッチング処理時におけるビスマス表面の酸化が起きている可能性が示唆された。このビスマス接合について電気抵抗測定を実施したところ、 $1G\Omega$ 以上の高抵抗が得られた。以上の結果より、ビスマス MCBJ の作製には、酸素エッチング処理時の素子へのダメージ軽減を図る必要性が高いことが分かった。

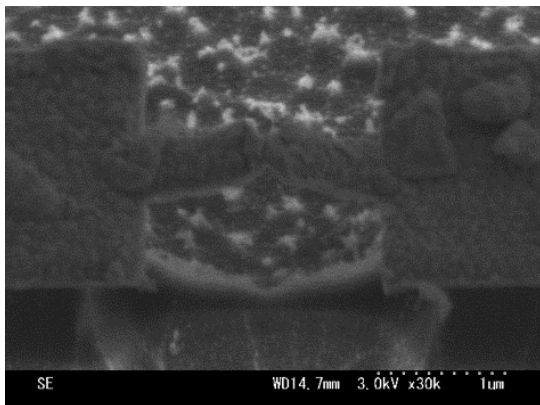


図 2. 保護層無しで作製したビスマス MCBJ の走査電子顕微鏡像。

そこで、ビスマス接合表面を保護層でコートする方法を試した。まず、保護層として SiO_2 層を選択した。素子作製では、通常のプロセス工程の中で、反応性イオンエッチング処理前に、Chemical Vapor Deposition (CVD) 法による SiO_2 成膜 (厚さ 50nm) を実施した。これにより、接合表面は酸素エッチング耐性が十分に高い SiO_2 層でその全面を覆うことができた。しかし、実際に電気計測を実施した結果、保護層が無い場合と同様に、 $1G\Omega$ 以上の抵抗しか得られなかった。このことは、CVD 成膜時において高温酸素雰囲気下にビスマスが晒される過程でその表面がスパッタ時と同様に酸化されたためと考えられた。

以上の結果から、酸素を含まない保護層でビスマス表面を保護することを考え、白金層でビスマス表面を覆った構造作製を試みた。素子作製では、下地金属として 5nm 厚の白金層を、また反応性エッチング処理前には、電子線描画法によって引き出し電極部分を一

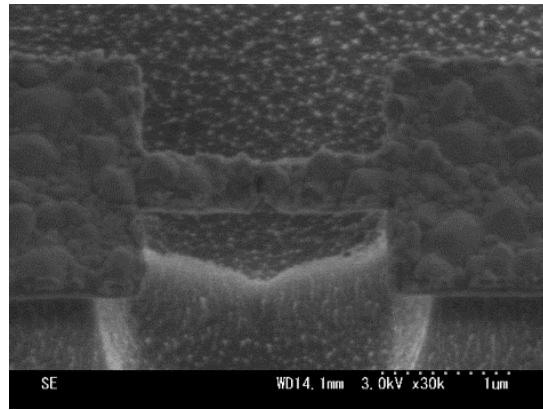


図 3. 白金層で保護したビスマス MCBJ の走査電子顕微鏡像。

部含むビスマス表面全体を描画し、その後の白金スパッタおよびリフトオフ工程を経て、白金で表面全体が覆われたビスマス細線を形成させた。最後に反応性イオンエッチング処理を施し、フリースタンディングな接合を形成させた後、その電気抵抗測定を実施した。その結果、白金保護層を 50nm 以上の厚さにした素子において、 $1k\Omega$ 以下の比較的良好な電気伝導特性が得られた。以上の工夫により、ビスマス MCBJ 素子の作製プロセスを構築することができた。

(2) 作製したビスマスナノ接合の電気伝導度測定を実施した。実験では、MCBJ 基板を室温真空中において三点曲げの要領で徐々に湾曲させながら、同時にその時の接合電気伝導度を記録する、ということを行った。その結果、接合電気伝導度は基板の曲げに伴う接合の引っ張り変形に応じてステップ状に減少し、最終的に接合が破断し電気伝導度がゼロに落ちる、という傾向が観察された。その後、基板の曲げ制御を通して接合の開閉を 100 回以上繰り返し、接合の破断過程における電気伝導度変化から、ビスマス電気伝導度におけるサイズ効果を調べた。印加電圧 0.1V 下において得られたコンダクタンスヒストグラムでは、 $0.9G_0$ 付近に明瞭なピークが観測された。この結果は、以前に 4.2K 下における報告された値と良い一致をみるものである (Costa-Kramer et al., Phys. Rev. B 78, 4990 (1997)) ことから、ビスマス接合におけるコンダクタンスの量子化現象が観測されたものと解釈できる。

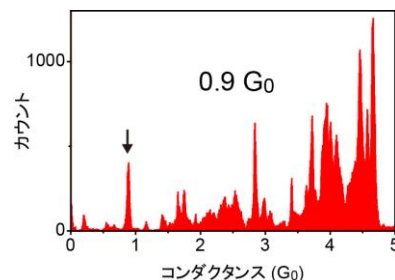


図 4. ビスマス接合のコンダクタンスヒストグラム。 $0.9G_0$ 付近にシャープなピークが現れている。

一方、今回保護層として白金層を用いたため、実際にはビスマス接合ではなく白金接合を測定していた可能性が考えられた。そこで、白金MCBJ素子を作製し、そのコンダクタンス測定を実施した。接合の開閉を繰り返してコンダクタンスヒストグラムを作成したところ、ビスマス接合の結果とは大きくことなり、 $2G_0$ 以下にピークは観測されなかった。これにより、図4の結果がビスマス接合の電気特性であることを確認することが出来た。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Takanori Morikawa, Akihide Arima, Makusu Tsutsui, and Masateru Taniguchi, Thermoelectric voltage measurements of atomic and molecular wires using microheater-embedded mechanically-Controllable break junctions. *Nanoscale*, 査読有, 6 巻, 2014, 8235.
DOI: 10.1039/C4NR00127C

[学会発表] (計 2 件)

- ① ” Effects of molecular configurations on thermoelectricity in single-molecule junctions” M. Tsutsui, T. Morikawa, M. Taniguchi, *Materials Research Society* 2014, Boston, USA, 2014 年 12 月 4 日
- ② 「コンダクタンスと熱起電力の同時計測による単分子接合の電子状態評価」、筒井真楠、森川高典、有馬彰秀、谷口正輝、第 6 2 回応用物理学会春季学術講演会、同志社大学、2015 年 3 月 12 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

筒井 真楠 (TSUTSUI, Makusu)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号：50546596

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし