

令和 4 年 6 月 30 日現在

機関番号：32619

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15382

研究課題名（和文）素子小型化を目指したナノ熱電性能サイズ・結晶方位依存性の解明

研究課題名（英文）A study of size and crystal orientation dependence of thermoelectric properties for miniaturization

研究代表者

張 曉賓 (Zhang, Xiaobin)

芝浦工業大学・SIT総合研究所・准教授

研究者番号：40647111

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、熱電材料と電極の間にポイントコンタクトを形成して、構造観察とI-V計測を同時に実現できる透過型電子顕微鏡（TEM）その場観察用試料ホルダーを開発した。薄片にした熱電材料をホルダーに載せて室温から約200℃まで加熱でき、温度勾配による局所的な熱起電力を測定できる。原子スケールから100 nm程度のポイントコンタクトで接触するため、試料と電極の間に熱リークはほぼ無視でき、I-V計測から材料のサイズや結晶方位による熱電性能の違いを明らかにすることができる。この研究は高い熱電性能を持つ材料の開発、熱やフォノンを利用したナノスイッチング素子の開発などにつながる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

小型の走査型熱電顕微鏡を組み込んだTEM試料ホルダーを設計・作製することで、試料と探針の形状や位置関係や得られたポイントコンタクトのサイズなどを把握しながら、熱電性能を計測することができた。本研究は、より正確に熱電性能のサイズおよび結晶方位の依存性について明らかにしようとしている点に学術的な意義があり、独創性がある。そして、熱電性能に影響を与える要素のメカニズムを解明することでより高い性能を持つ材料の開発やその他の応用に繋ぐ。

研究成果の概要（英文）：In this research, we have developed a transmission electron microscope (TEM) specimen holder for in-situ observation that can simultaneously realize structural observation and I-V measurement by forming a point contact between the thermoelectric material and the electrode. A flaky thermoelectric material can be placed on a holder and heated from room temperature to about 200 °C., and the local thermo-electromotive force due to the temperature gradient can be measured. Since contact is made at a point contact of about 100 nm from the atomic scale, thermal leakage between the sample and the electrode is almost negligible, and differences in thermoelectric performance depending on the size and crystal orientation of the material can be clarified from I-V measurements. This research will lead to the development of materials with high thermoelectric performance and the development of nanoswitching elements using heat and phonons.

研究分野：透過型電子顕微鏡学

キーワード：透過型電子顕微鏡その場計測法 熱電性能 ポイントコンタクト サイズ依存性 結晶方位 TEM試料ホルダー開発

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

フォノンの平均自由行程が電子より長い場合、結晶粒のサイズをフォノンの平均自由行程より小さくすることで、フォノン散乱を増加させて熱伝導率が下がると予測され、材料の熱電効果上がる。試料をナノワイヤ形状にすることで熱電性能が飛躍的に向上することを示したが、ナノワイヤの作製方法や熱電特性の計測方法によって測定結果は一致ではない。よって、具体的なメカニズムはまだ解明できていない状況にある[1,2]。

Lyeo らは、走査型熱電顕微鏡を用いて、局所的な熱起電力の測定に成功した。ヒーターによって室温より 30°C 程度高くした基板に金属探針を接触させることで温度勾配から発生する熱起電力を測定している。この手法の良い点は、熱リークがなく、温度勾配による熱起電力を測定できている点にある[3]。小矢野らは、ポイントコンタクト型熱電性能評価装置を作製し、 $p\text{-(Bi,Sb)}_2\text{Te}_3$ 結晶にマンガニン探針を接触させて I-V 特性を得ることでペルチェ係数を求める方法を考案し、ペルチェ係数の計測に成功した[4]。

2. 研究の目的

本課題では、ポイントコンタクト型熱電性能評価装置を参考に、透過型電子顕微鏡 (TEM) 内で熱電材料に対してマンガニン探針を接触させて I-V 特性を計測できるような特殊な TEM 試料ホルダーを開発し、原子スケールから 100 nm 程度のコンタクトサイズにおける熱電性能 (ペルチェ係数) を求めることにより、熱電性能のサイズ依存性を明らかにすることを目的とする。

本課題はポイントコンタクトの物性計測を行うという側面を持つ。ポイントコンタクトは、室温量子伝導の発見以来注目されている分野である。最近では、このポイントコンタクトの物性を利用したデバイス素子 (原子スイッチなど) も考案されている。ポイントコンタクトの物性、電子状態、電気伝導、原子移動、そして、熱電特性などが明らかになれば、熱やフォノンを利用したナノスイッチング素子の開発など新しい研究分野へ展開できる点に創造的な研究である。

3. 研究の方法

(1) 熱電性能を計測できる透過型電子顕微鏡用試料ホルダーを開発する

熱電材料 $p\text{-(Bi,Sb)}_2\text{Te}_3$ 結晶に対しマンガニン探針を接触することでポイントコンタクトを形成し、その構造を TEM 観察しながら、同時に I-V 特性を測定できる試料ホルダーを作製する。具体的には、熱電材料は、あらかじめリソグラフィーによって作製したヒーターを有するシリコングリッドに担持できるようにする。一方、マンガニン探針には 3 軸方向の微動機構であるピエゾチューブ (可動範囲は、±200 nm 程度) と探針をアプローチさせるための粗動機構である超音波モーターを取り付ける。TEM 観察を行うため、熱電材料の側面 (探針が接触する面) では、厚さが 100 nm 以下にする必要がある。そのため、探針の 3 軸制御が必要となるからである。

(2) 熱電材料ポイントコンタクトの TEM 観察と同時に I-V 特性計測

形成したポイントコンタクトの構造や形状を TEM 観察しながら電流-電圧 (I-V) 特性の計測を行う。チューブピエゾを用いることにより、コンタクトサイズ (直径) を変えることができる。サイズ約 100 nm 位から原子スケールのポイントコンタクトを形成し、それぞれの TEM 観察と同時に I-V 特性を測定する。得られた電流-電圧 (I-V) 特性を解析し、 $\Delta R = \alpha I + \beta I^2$ 式でフィッティングすることで、ペルチェ吸・発熱とジュール発熱に比例するそれぞれの係数を求めて、ペルチェ係数を得る。

熱電性能の良い $p\text{-(Bi,Sb)}_2\text{Te}_3$ 結晶にある粒子のサイズ、形状及び結晶方位を原子レベルで観察し、温度勾配による局所的な熱起電力と共に I-V 特性を測定することによって、結晶粒のサイズや方位は熱電性能への依存性を調べる。

4. 研究成果

(1) 熱電性能を計測できる TEM 用試料ホルダーの設計及び製作

試料ホルダーは日本電子社製透過型電子顕微鏡に適用できる規格で作製した。試料を加熱する機能及びポイントコンタクト法で電流-電圧特性を計測できる機能を持つ。図 1 は開発したホルダー試料台付近の概観図で、赤枠部分はリソグラフィーで作った MEMS 機構のシリコン基板を装着する場所である。図 2 は組み立てたホルダー試料台付近の写真である。

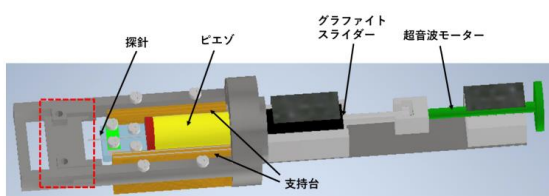


図 1 開発したホルダー試料台付近の概観図



図 2 組み立てたホルダー試料台付近の写真

マンガニンのゼーベック係数がゼロのため、試料の無次元性能指数 ZT を測定する際に誤差を最小化できることを考えて探針の材質として使用した。探針の 3 次元的な動きを超音波モーターで粗動、チューブピエゾで微動制御する。グラファイトスライダは超音波モーターとチューブピエゾをつなぐための部品である。グラファイトの表面に凹凸がなく摩擦による振動が殆ど発生しない。

図 3 は完成した試料ホルダーの全体図及びホルダー先端部（黄枠）と接続部（赤枠）の拡大図である。周囲と絶縁するため、マンガン探針はピエゾと一緒に PEEK 板に固定される。シリコン基板に繋いだ配線はそれぞれ加熱用と電気回路構成用である。配線はホルダー内を通過して後部にある 12 ピンのフィードスルーに接続する。フィードスルーは、ホルダーの真空側と大気側を分離する上で重要な役割を果たします。大気側の配線は電源、ソースメータ、XYZ ピエゾドライバーなどに接続するため、コネクタを 10 個以上使用した。



図 3 組み立てた試料ホルダーの全体図及びホルダー先端部と接続部の拡大図

(2) シリコンチップの設計及び製作

本研究で使用するシリコンチップは単結晶シリコンを熱酸化して、厚さ 500 nm の SiO_2 膜を形成し、その上にフォトリソグラフィーで Au を蒸着して、ヒーターと電流-電圧測定回路を作製した。図 4 にシリコンチップの設計図、図 5 に実際にできたシリコンチップの写真を示す。

集束イオンビーム顕微鏡 (FIB) を利用してバルクの $\text{p-(Bi, Sb)}_2\text{Te}_3$ 結晶を 100 nm 以下の薄膜に加工し、リソグラフィーで作製したヒーター付きシリコンチップに固定する。図 5 に赤い矢印で示した 3 箇所は FIB 試料を取り付ける場所である。薄膜試料の一端はチップにパターニングした電極に繋ぎ、も片端はマンガン短針で接触しながらポイントコンタクト式の電気回路を形成する。

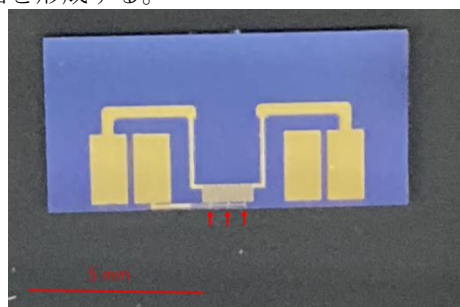


図 5. 試料を担持するシリコンチップの写真

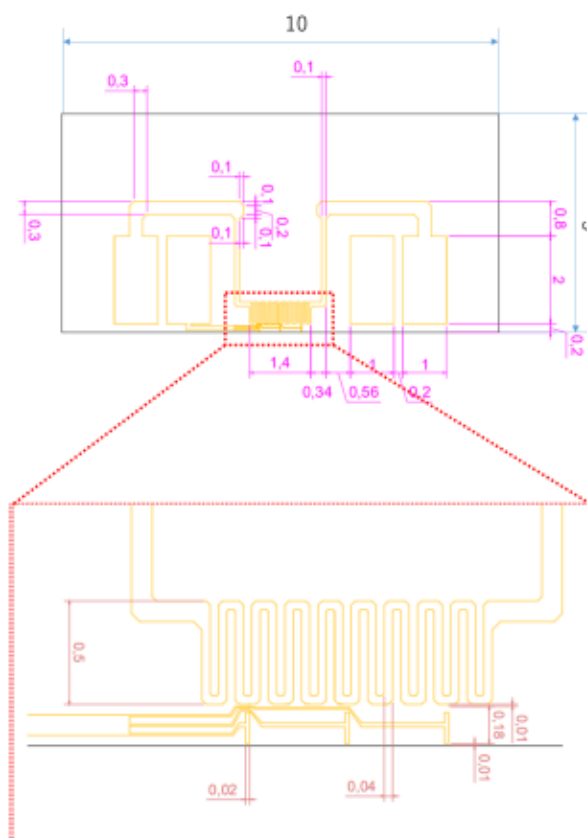


図 4. 試料を担持するシリコンチップの設計図

(3) 試料加熱温度のキャリブレーション

ホルダーの試料台付近に十分なスペースを取れないため、試料の温度を測るための熱電対を

作れなかった。加熱温度のキャリブレーションは真空チャンバー内で実施した。図 6(a)は本研究のために作製した真空チャンバーの写真である。ロータリポンプ (RP) とターボ分子ポンプ (TMP) 両方を使ってチャンバー内を真空引きするため、真空度は透過型電子顕微鏡内の試料付近と同じ 10^{-5} Pa 位まで達成できる。シリコンチップの試料設置場所近傍に K 型熱電対を接続し、チップのヒーターに電圧を印加して、真空中で電圧と温度の関係を測定する。図 6(b)に K 型熱電対はチップに接触箇所を光学顕微鏡像を示す。ヒーター回路と導線の接続には導電性ペーストを使用した。図 6(c)は試料チャンバーと温度測定装置の模式図である。

図 6(d)に試料固定場所近傍の温度とヒーター回路にかけた電圧の関係をグラフにしたものを示す。シリコンチップでは試料を室温から 180°C まで加熱することが可能だと分かる。また、ヒーターに 23 V 以上電圧をかけると温度が低下した。これは、かけた電圧にヒーター回路が耐え切れなかったため破損したと考えられる。

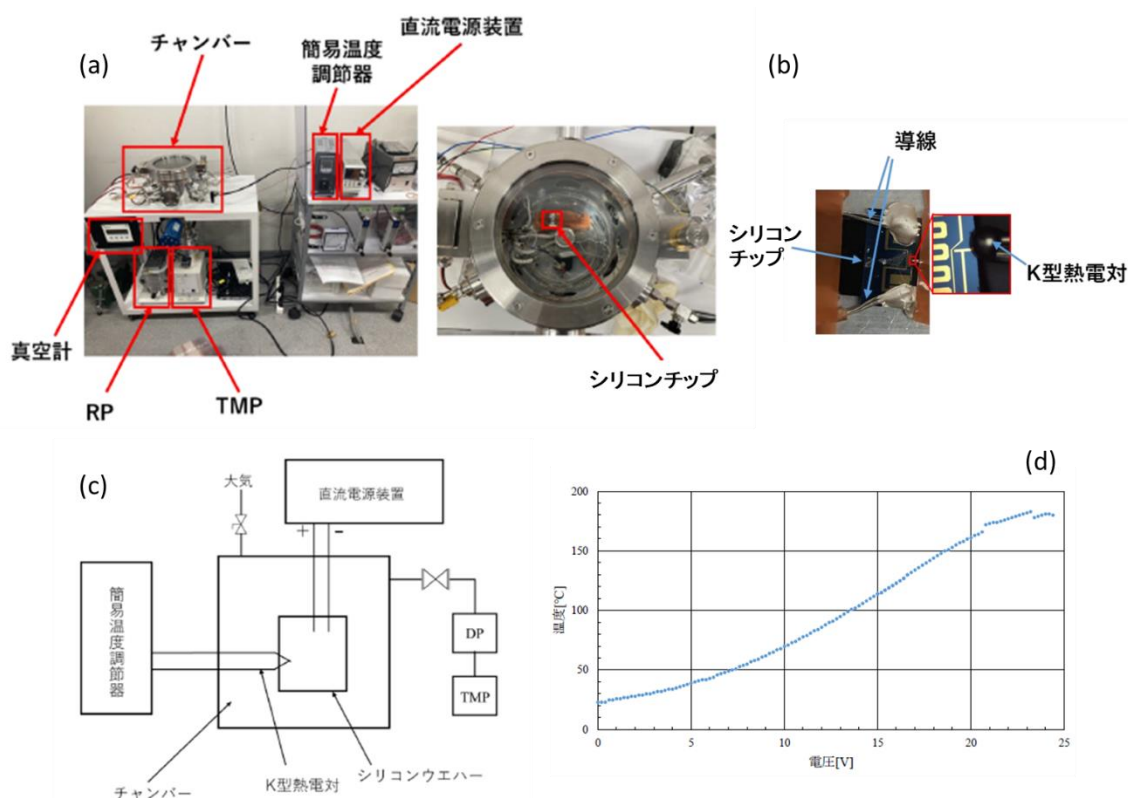


図 6 (a) 本研究で作製した真空チャンバーの写真. (b) K 型熱電対はチップに接触箇所の光学顕微鏡像. (c) 試料チャンバーと温度測定装置の模式図. (d) 試料加熱温度のキャリブレーション結果

(4) FIB を利用した薄膜試料の作製

ビスマステル系 (Bi-Te 系) の熱電素子は主に常温から 500 K で使用される。現在実用化されているペルチェ素子の大半はこの Bi-Te 系に属する物質で作製されている。 Bi_2Te_3 は狭いエネルギーギャップを持つ半導体であり、その特徴的なバンド構造から来る多谷構造と高い移動度、重い元素と分子間力結合による低い格子熱伝導は熱電材料としての条件を満たしている。

また、熱電特性として Bi_2Te_3 では適当な不純物をドーピングすることで n 型および p 型材料を設計することができる。例えば、n 型は Te サイトを Se で置換したもの、p 型には Bi サイトを Sb で置換したものなどがある。ナノ構造化がなされた p 型 Bi_2Te_3 を使用して作製した熱電発電装置の方が低温部と高温部の温度差が大きいことがわかる。本研究ではこの $\text{p-(Bi,Sb)}_2\text{Te}_3$ 結晶を使用した。

集束イオン顕微鏡 (FIB) はガリウムイオンを利用してバルク試料から薄い膜を切り出す加工方法であり、TEM 観察用断面試料作製に不可欠な手段とも言える。本研究の試料作製及びマンガニン探針の作製は FIB を使用した。図 7 には母材から薄膜試料を切り出す工程を示す。切り出した試料を TEM グリッドに搬送して更に薄くする。高分解能観察するために、試料の厚さを 100 nm 以下になる必要がある。

図 8 には得られた $\text{p-(Bi,Sb)}_2\text{Te}_3$ 試料の TEM 画像を示す。材料は脆いため、FIB で薄片化した際にダメージを受けたことが分かった。この試料を使って $\text{p-(Bi,Sb)}_2\text{Te}_3$ 内部の結晶粒を明瞭に観察できた。今後、FIB の加工条件を改善してもっときれいな断面試料を作製する予定である。また、完成した試料ホルダーの性能をチェックしてから、試料とマンガニン探針をホルダーに装着して熱電性能の計測を進める方針である。

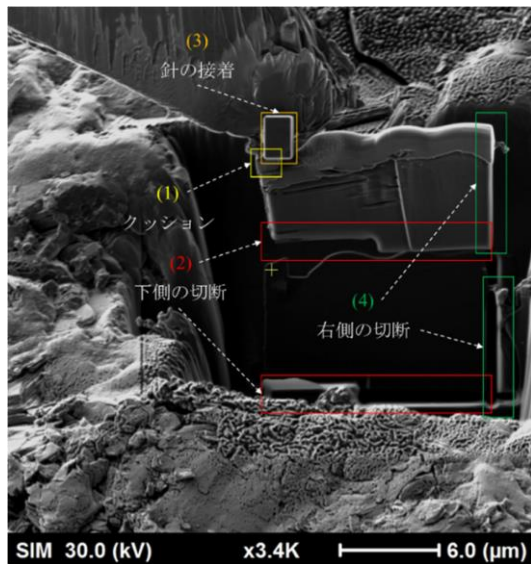


図 7 FIB 加工で作製した $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ の SIM 像。
母材から薄膜試料を切り出す工程を示す。

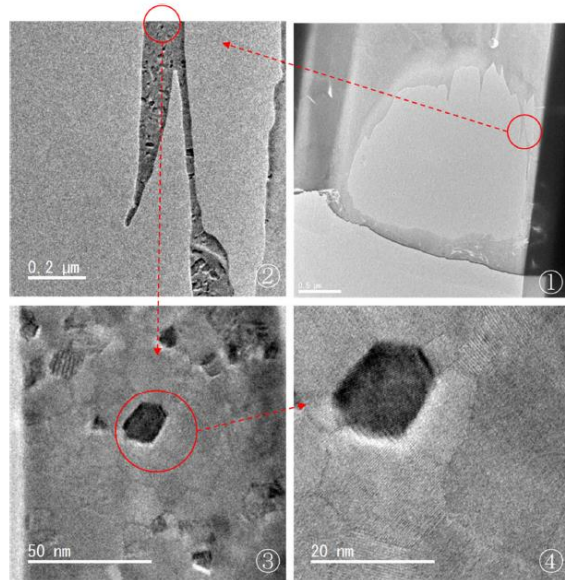


図 8 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ の BF-TEM 像。①試料全体像，②結晶粒観察可能部分，③結晶粒界，④鮮
明な結晶粒界

<参考文献>

- [1] L. D. Hicks et al., Phys. Rev. B 47 (1993) 16631.
- [2] J. Kim, S. Lee, Y. M. Brovman, et al., Nanoscale 7 (2015) 5053.
- [3] H.-K. Lyeo, et al., Science 303 (2004) 816.
- [4] M. Koyano and N. Akashi, J. Electronic Materials 38 (2009) 1037.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Liu Chunmeng, Zhang Jiaqi, Ganesh Ramaraj Sankar, Zhang Xiaobin, Muruganathan Manoharan, Mizuta Hiroshi, Oshima Yoshifumi | 4. 巻 573 |
| 2. 論文標題 Current effect on suspended graphene nanoribbon studied using in-situ transmission electron microscopy | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Applied Surface Science | 6. 最初と最後の頁 151563 ~ 151563 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2021.151563 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Liu Chunmeng, Zhang Jiaqi, Muruganathan Manoharan, Mizuta Hiroshi, Oshima Yoshifumi, Zhang Xiaobin | 4. 巻 165 |
| 2. 論文標題 Origin of nonlinear current-voltage curves for suspended zigzag edge graphene nanoribbons | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Carbon | 6. 最初と最後の頁 476 ~ 483 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2020.05.010 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Liu Chunmeng, Zhang Jiaqi, Zhang Xiaobin, Muruganathan Manoharan, Mizuta Hiroshi, Oshima Yoshifumi | 4. 巻 32 |
| 2. 論文標題 In-situ electrical conductance measurement of suspended ultra-narrow graphene nanoribbons observed via transmission electron microscopy | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Nanotechnology | 6. 最初と最後の頁 025710 ~ 025710 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/abbca7 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Chiew Yi Ling, Miyata Masanobu, Koyano Mikio, Oshima Yoshifumi | 4. 巻 89 |
| 2. 論文標題 Ordering of Intercalated Fe Atoms in FexTiS2 Structures Clarified Using Transmission Electron Microscopy | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 074601 ~ 074601 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.074601 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Ishizuka Keisuke, Tomitori Masahiko, Arai Toyoko, Oshima Yoshifumi | 4. 巻 13 |
| 2. 論文標題 Mechanical analysis of gold nanocontacts during stretching using an in-situ transmission electron microscope equipped with a force sensor | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Express | 6. 最初と最後の頁 025001 ~ 025001 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ab6936 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 横田大介, 下条雅幸, Zhang Xiaobin |
| 2. 発表標題 電子線照射を用いたクレーズ作製方法における電子線照射条件の検証 |
| 3. 学会等名 表面技術協会第 145 回講演大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 秋山 知史, 張 曉賓, 北川 仁美, 島谷 俊一, 江頭 巖, 下条 雅幸 |
| 2. 発表標題 ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 分子の高分解能TEM観察 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会第78回学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Daisuke Yokota, Xiaobin Zhang, Masayuki Shimojo |
| 2. 発表標題 Position control of crazing in polyethylene using electron beams |
| 3. 学会等名 Interfinish2020 20th world congress (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takuya Ohe, Xinyu Wei, Tomoya Iida, Xiaobin Zhang, Yoshifumi Oshima, Masayuki Shimojo |
| 2. 発表標題 Clean Direct Transfer and Electron Beam Nanofabrication of Graphene |
| 3. 学会等名 Interfinish2020 20th world congress (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Xiaobin Zhang, Tomoya Iida, Xinyu Wei, Takuya Ohe, Yoshifumi Oshima and Masayuki Shimojo |
| 2. 発表標題 Nanoprocessing to Graphene through Electron Beam Irradiation |
| 3. 学会等名 ISPlasma2021/IC-PLANTS2021 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Chunmeng Liu, Jiaqi Zhang, Sankar Ganesh Ramaraj, Xiaobin Zhang, Muruganathan Manoharan, Hiroshi Mizuta and Yoshifumi Oshima |
| 2. 発表標題 Current annealing of suspended graphene nanoribbon by in-situ TEM observation |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 飯田 兼矢, 張 曉賓, 大島 義文, Manoharan Muruganathan, 水田 博, 下条 雅幸 |
| 2. 発表標題 電子線照射による単層グラフェンへの孔の配列 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 岡野 瑛飛, 北川 仁美, 島谷 俊一, 江頭 巖, 張 曉 賓, 下条 雅幸 |
| 2. 発表標題 ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粒子における分子鎖の配向 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会第76回学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Xiaobin Zhang |
| 2. 発表標題 Atomically controlled processing of graphene by electron beam |
| 3. 学会等名 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Xiaobin Zhang |
| 2. 発表標題 Fabrication of nanopores in graphene using electron beam |
| 3. 学会等名 2019年 日本表面真空学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Xiaobin Zhang |
| 2. 発表標題 Fabrication and electrical properties measurement of suspended graphene nanoribbon |
| 3. 学会等名 2019 Annual Meeting of the Chinese Electron Microscopy Society |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Xiaobin Zhang |
| 2. 発表標題 Fabrication of Suspended Graphene Nanoribbon for in-situ TEM |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第75回学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Xiaobin Zhang |
| 2. 発表標題 Fabrication and electrical properties measurement of suspended graphene nanoribbon |
| 3. 学会等名 第66回 応用物理学会春学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |