

研 究 報 告 書

「熱電ナノ材料の原子構造とナノスケール温度分布の可視化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成27年12月～平成30年3月

研 究 者: 吉田 秀人

1. 研究のねらい

熱電材料の性能(熱電変換性能)は、ゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ を用いて、性能指数 $Z = S^2 / (\rho \kappa)$ で表される。性能指数 Z が大きいほど熱電変換材料の性能はよいので、大きなゼーベック係数、小さな電気抵抗率と熱伝導率を持つ材料の探索と開発が、実験と理論の両面から精力的に行われている。しかしながら、一般的に、電気抵抗率が小さな材料は熱伝導率が大きく、ゼーベック係数が大きな材料は電気抵抗率も大きいため、大きな性能指数を実現することは容易ではない。

近年、ナノ構造を利用しフォノンの散乱を制御することで、熱電変換性能を高めるという研究が盛んに行われている。例えば、シリコンナノワイヤにおいて、その表面粗さがフォノン散乱に影響を及ぼし、電気抵抗率はほとんど上げずに熱伝導率を下げるため、熱電変換性能が向上するという報告がなされた。また、多数の粒界を含む材料において、熱電変換性能の向上が報告されている。粒界によるフォノン散乱が熱伝導率を下げると考えられている。しかしながら、このような熱電ナノ材料の表面や界面のナノ構造と熱電変換性能との関係を直接示したデータはほとんどなく、ナノ構造と対応した温度分布の測定はできていない。

本研究では、熱電変換時の同一のナノ材料について、透過型電子顕微鏡(TEM)によるナノスケールの構造解析と、走査 TEM(STEM)を用いた電子エネルギー損失分光法(EELS)によるナノスケール温度分布マッピングを行う。すなわち、構造と温度分布の対応関係をナノスケールで可視化する。同一のナノ材料の熱電変換性能も同時に評価することで、熱電変換時におけるナノ材料の表面や界面のナノ構造が熱電変換性能に及ぼす影響を調べることができる。熱電ナノ材料の新しい解析評価方法である。通常の TEM では真空中の材料しか評価できない。本研究では、気体中のナノ材料を観察可能な環境制御型 TEM(ETEM)を用いて、実利用環境を模した気体中(空気中、酸素中、窒素中)における動作中の熱電ナノ材料のナノスケール形状や原子構造と温度分布も、1 対 1 に対応付けて可視化する。また、気体中における熱電ナノ材料のETEM観察により、熱電ナノ材料の熱電変換性能劣化と材料の構造変化の関係を原子スケールで明らかにする。

2. 研究成果

(1) 概要

同一のナノ材料のナノスケール構造評価と熱電性能評価および温度分布測定を可能にする手法の開発に取り組んだ。TEM の試料ホルダーに搭載可能で、マイクロヒーターと電気測定用の微細回路を有した架橋デバイスを微細加工により作製した。架橋デバイスの電極間にナノ材料を架橋・固定し、マイクロヒーターでナノ材料の片側を加熱することで、熱起電圧を測定できる。また加熱時の電気抵抗も測定可能である。ナノ材料の両端の温度は Plasmon

Energy Expansion Thermometry (PEET)により非接触で測定する。ナノ材料の寸法およびナノスケール構造は TEM 観察により調べることが可能である。以上の測定・観察よりナノ材料のゼーベック係数、熱伝導率、電気抵抗率を見積もることができるので、熱電性能を評価することができる。PEET はプラズモンエネルギーの温度依存性を利用した温度測定方法である。TEM内で温度を測定したい領域に電子線を照射し、EELS スペクトルを取得する。EELS スペクトルのゼロロスピークとプラズモンピークをガウシアンでフィッティングすることで、プラズモンエネルギーを見積もる。そのためのデータ処理を自動化するプログラムを作製した。架橋デバイスに参照試料として Al ワイヤを架橋させ、その片側を加熱し温度分布を PEET により測定した。その結果、Al ワイヤ内の温度分布を可視化することに成功し、温度勾配が生じていることを確認できた。また、PEET の温度分解能向上の方法を検討し、測定対象 Al に対して温度分解能 1Kを実現した。さらに、熱電ナノ材料としてCVDで自作した Bi_2Te_3 ナノベルトを架橋デバイスに取り付け、その熱電性能とナノスケール構造を評価できることを確認した。以上の測定より、架橋デバイスの有用性を示すことができた。電子線によってナノ材料に局所的な構造変調を導入する方法も開発した。酸素中でカーボンナノチューブ(CNT)に電子線を照射することで、主に2次電子と酸素ガスとの相互作用を誘起し、照射部のみを優先的にエッチングすることができた。本手法を用いることで様々なナノ材料にナノスケールの構造変調を導入することができるため、架橋デバイスによる熱電性能評価を組み合わせることで、ナノ構造と熱電性能の関係を評価することが可能となる。

(2) 詳細

研究テーマ A「透過型電子顕微鏡内その場熱電変換性能評価システムの開発」

ナノ材料の構造と熱電変換性能を TEM 内で同時に評価するための架橋デバイス(図 1)を、フォトリソグラフィ、金属スパッタ、ケミカルエッチングにより作製した。架橋デバイスの設計には、汎用物理シミュレーションを利用した。図 1(a)の全体像の通り、架橋デバイス全体のサイズは TEM ホルダーに搭載可能なサイズ(幅 3.3 mm、長さ 8mm、厚さ 0.2 mm)である。8 個の Au/Cr 電極パッドと Au/Cr 配線が、表面に厚さ 500 nm の SiN 膜を有する Si 基板上に描画されている。ナノ材料を架橋させ TEM 観察する部分は図 1(b)のように、配線およびヒーター直下以外の部分の SiN と Si はエッチングにより除去している。配線およびヒーター直下の Si も除去し SiN のみが残っている。ナノ材料はマイクロヒーター高温部とダミーヒーター低温部との間に架橋させる。このような架橋構造にすることで、配線ではなくナノ材料に十分な熱が流れるため、ナノ材料の熱伝導率を測定することができる。電気抵抗率を4端子法で測定するための回路(熱起電圧測定を兼ねる)も備えている。

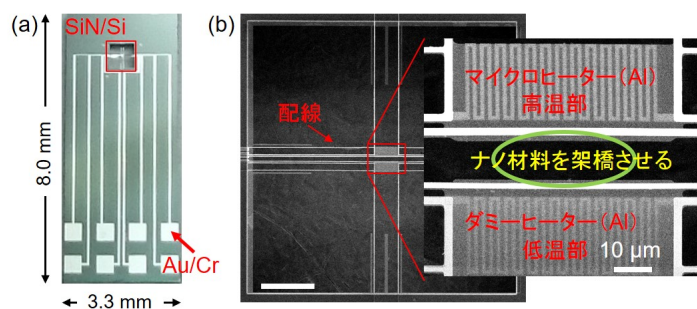


図 1. 架橋デバイス。(a)全体像、(b)架橋部の拡大像。

研究テーマ B「ナノスケール領域の温度分布測定法の開発」

プラズモンエネルギーは価電子密度の $1/2$ 乗に比例する。温度が上がると物質は膨張するので、価電子密度は低下する。つまり、温度が高いほどプラズモンエネルギーは低下する。STEM-EELS により、電子線を走査しながら材料に照射し、微小領域ごとのプラズモンエネルギーを測定することで、材料の温度分布をマッピングすることができる。この手法を PEET という。PEET では、取得した EELS スペクトルに対して、ゼロロスピークとプラズモンピークをガウシアンでフィッティングすることで、プラズモンエネルギーを高精度で見積もることができる。このデータ処理を多数の EELS スペクトルに対して自動的に実行するプログラムを自作した。図 1 の架橋デバイスに Al ワイヤを架橋させ、マイクロヒーターに電流を流し加熱したときの Al ワイヤの温度分布を PEET で測定した結果を図 2 に示す。Al ワイヤに生じた温度勾配を PEET により測定できた。架橋デバイスによりナノ材料に温度勾配を生じさせることと、PEET による温度測定を実現した。温度測定

の空間分解能は電子ビームのサイズで決まっており、原理的には 1 nm 以下である。温度分解能は、EELS 測定条件とデータ解析方法を検討し、測定回数を増やして平均をとることで約 1 K を実現した。

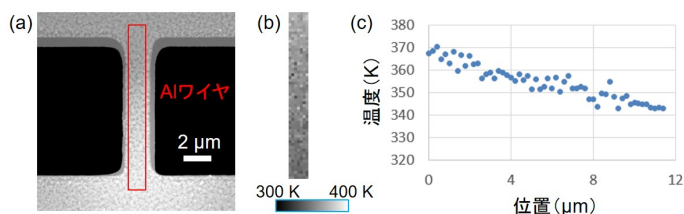


図 2. (a)架橋デバイスに架橋させた Al ワイヤ。(b) Al ワイヤの温度分布。(c) Al ワイヤの温度プロファイル。

研究テーマ C「 Bi_2Te_3 ナノベルトの合成と構造評価」

熱電性能評価対象となるナノ材料として、 Bi_2Te_3 ナノベルトを CVD 合成した。 Bi_2Te_3 粉末 50 mg を電気炉の中心位置に置く。一方 Si 基板を電気炉の中心から離れた位置に置くことで電気炉の温度勾配を利用し、原料よりも低温で加熱されるようにする。流量 10 sccm の H_2/Ar ガス雰囲気 (90 Pa) 下で Bi_2Te_3 粉末を 550°C で 2 時間加熱し、 400°C に加熱した Si 基板上にナノ材料を合成させた(図 3(a))。サイズ数 μm のプレート状の構造と、長さ $10\sim 30\ \mu\text{m}$ のベルト状の構造が多数生成した。図 3(c)の電子回折パターンより、ナノベルトは Bi_2Te_3 (三方晶、 $R\text{-}3m_{\text{Hex}}$) であり、面積が大きな表面が $[0001]$ 面であることが分かった。エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) スペクトル (図 3(d)) より、ナノベルトが Bi と Te から構成されていることが示された。また、図 3(e)の高分解能 TEM 像から、 Bi_2Te_3 ナノベルト表面に厚さ 2 nm のアモルファス層が存在することが分かった。

EELS スペクトルから、このアモルファス層は酸化物であることが判明した。

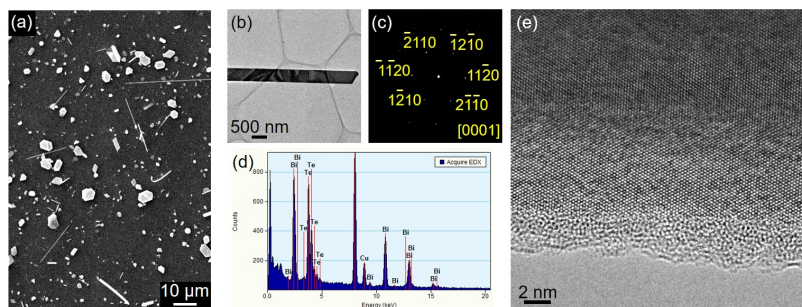


図 3. (a) Bi_2Te_3 ナノプレートとナノベルトの SEM 像、ナノベルトの (b) TEM 像、(c) 電子回折図形、(d) EDX スペクトル、(e) 高分解能 TEM 像。

研究テーマ D「 Bi_2Te_3 ナノベルトの熱電性能評価」

SEM 内でマニピュレーターを用いて Bi_2Te_3 ナノベルトを架橋デバイスに置き、両端に炭素を電子線蒸着することで、図 4 のように Bi_2Te_3 ナノベルトを架橋・固定させた。マイクロヒーターに電流を流して加熱することで、 Bi_2Te_3 ナノベルトに温度差を生じさせ、その際の電気抵抗と熱起電圧を測定した。また高温部と低温部の温度を PEET により測定した。ナノベルトの幅と長さは TEM 観察から、厚みは EELS 測定から見積もった。以上の測定結果より、電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率を見積もり、熱電性能指数 $zT = 9.5 \times 10^{-4}$ を得た。この値は小さいが、架橋デバイスを用いてナノ材料の熱電性能を評価することができることを示すことができた。

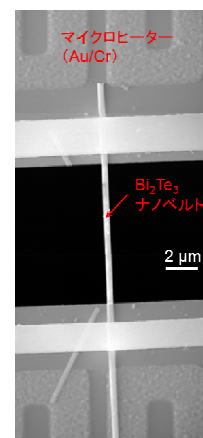


図 4. 架橋デバイスに架橋した Bi_2Te_3 ナノベルト。

研究テーマ E「電子線照射によるナノ加工」

電子線誘起エッチングとは、エッチングガス雰囲気下で集束した電子線を材料に照射することでその場所を選択的にエッチングすることのできる手法である。エッチングガスとして酸素を用いて、ETEM 内で CNT を電子線誘起エッチングし、その過程を調べた。図 5(a)の STEM 像中の CNT を横切る破線に沿って直径 0.5 nm の電子線を酸素中で走査しながら繰り返し照射することで、CNT を切断した。電子線走査部の STEM 像強度の時間変化を調べることで、電子線誘起エッチングレートを見積もった。図 5(b)は、CNT 下の SiN 膜の有無、および酸素分圧が CNT の電子線誘起エッチングレートに及ぼす影響を示している。酸素分圧が高い方がエッチングレートは大きく、酸素がエッチングに寄与していることを明確に示している。また、Supported CNT のほうが、Suspended CNT よりも速くエッチングされる。これは、SiN から放出される 2 次電子によって作られる活性な酸素種がエッチングを促進しているためである。図 5(c)は、電子線誘起エッチングによって CNT を切断することで作製したナノギャップの STEM 像である。過去の報告よりも小さなギャップ間隔 (2 nm) を達成することができた。本手法は、架橋デバイスに架橋させたナノ材料に構造・組成変調を与える方法として活用できる。

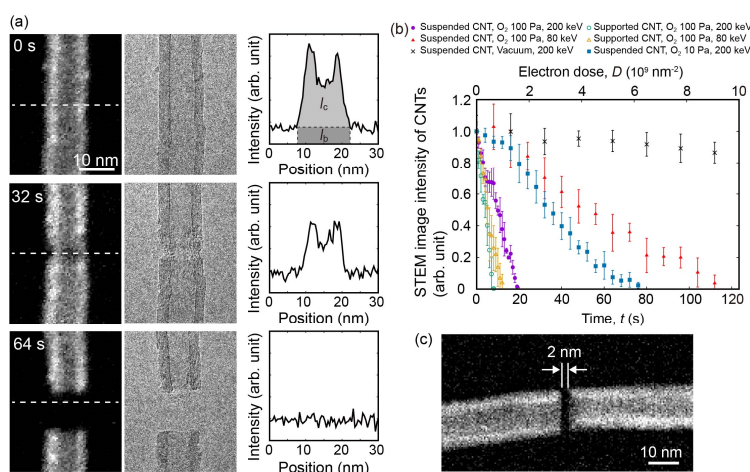


図 5. (a)酸素 10 Pa 中における CNT の電子線誘起エッチング。(b)電子線誘起エッチングレートの条件依存。Supported CNT は SiN 上の CNT を、suspended CNT は直下に SiN 膜がない CNT

3. 今後の展開

本研究で開発したナノ材料の構造・熱電性能評価手法は、試料サイズの制約はあるものの、原理的にはあらゆる熱電材料の評価に適用することができる。本研究では代表的な熱電材料である Bi_2Te_3 のナノ材料を評価したが、近年注目されているシリコンナノワイヤや金属酸化物ナノワイヤの評価に適用することが可能である。また、本研究で開発した、ナノ材料に電子線を照射することで局所的な構造変調を導入する方法で、ナノ構造が熱電性能に及ぼす影響を定量的に評価可能になることが期待される。様々なナノ材料および意図的に導入したナノ構造変調と熱電性能との関係を調べ、得られた知見を蓄積し分析することで、優れた熱電性能をもつ新規熱電ナノ材料の開発のための明確な構造上の設計指針が得られると期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究の目的のうち、ナノ材料の構造と熱電変換性能を TEM 内で同時に評価する方法の開発は達成することができた。本方法に必須である架橋デバイスの作製にはフォトリソグラフィー装置をはじめ微細加工用の様々な共有装置の利用が不可欠であり、それら共有装置のマシントimeが研究遂行を律速することはあったものの、研究費含め実現可能な研究実施体制内で適切に研究を遂行できたと考えている。また、電子線によりナノ材料に局所的な構造変調を導入する方法の開発に成功した。いよいよこれらの方法を用いて、様々なナノ材料の構造と熱電変換性能の関係を調べるという研究段階であるが、研究者の長期海外出張のため1年早く本さがけ研究を終了することになったことは残念である。本方法により、ナノ構造と熱電性能との関係が明確になり、優れた熱電変換性能をもつ新規ナノ材料の開発のため知見が得られると期待される。長期海外出張から戻り次第、個人的に本研究を継続する予定である。ナノ材料の温度分布を PEET により可視化する方法に関しては、温度分解能が材料に大きく依存することが判明した。EELS スペクトルの測定条件およびデータ解析方法を検討することで、AI に対しては温度分解能 1K を達成することができた。しかしながら、 Bi_2Te_3 の温度分布を可視化することはできなかった。今後、EELS 検出器の性能向上などにより EELS のエネルギー分解能を向上させることで、PEET の温度分解能を改善し、様々な材料に適用可能にする必要がある。本研究を通して、微細加工技術を習得し、熱電材料という自分にとっては新しい材料に関する知見を得ることができたことは、研究者としての幅が広がったと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Hideto Yoshida, Yuto Tomita, Kentaro Soma, and Seiji Takeda, Electron beam induced etching of carbon nanotubes enhanced by secondary electrons in oxygen, Nanotechnology 28, 195301-1—195301-5 (2017).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

- ・吉田 秀人、収差補正環境 TEMによる反応環境下におけるナノ材料の系統的研究、マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 168 回研究会、大阪大学銀杏会館、2017 年 6 月 1 日～2 日 招待講演
- ・吉田 秀人、北村 亮、玉岡 武泰、「電子エネルギー損失分光法によるナノ材料の温度測定」、日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会、札幌コンベンションセンター、2017 年 5 月 30 日～6 月 1 日、口頭発表
- ・吉田 秀人、北村 亮、玉岡 武泰、「電子エネルギー損失分光法によるナノスケール温度測定」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017 年 3 月 14 日～17 日、口頭発表