

解 説

## ナノワイヤーの熱電特性の評価

長谷川 靖洋, 大塚 美緒子, 有坂 太一

埼玉大学 大学院 理工学研究科

(受取日: 2017年4月19日, 受理日: 2017年5月17日)

### Measurement Techniques of Thermoelectrics Properties for Nanowire

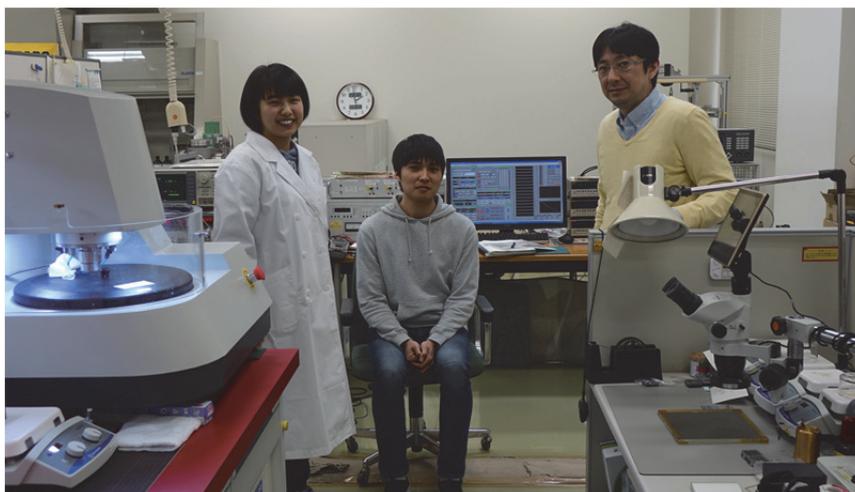
Yasuhiro Hasegawa, Mioko Otsuka, and Taichi Arisaka

Graduated School of Science and Engineering, Saitama University

(Received Apr. 19, 2017; Accepted May 17, 2017)

We have developed measurement techniques of thermoelectric properties for Bi nanowire encased in quartz based on the measurement for bulk thermoelectric materials. Though internal impedance of the nanowire would be increased due to its narrower wire diameter, 4-wire probe measurement has been required to obtain the proper evaluation. Therefore, nano-fabrication techniques using dual focused-ion-beam apparatus have also developed to make suitable electrical contact on the side of the nanowire locally. As a result, we are able to introduce 4-wire probe measurement for the nanowire to estimate the physical properties in generalized Ohm's law even if internal impedance of the nanowire is large.

Keywords: Thermoelectric properties, Seebeck coefficient, resistivity, thermal conductivity, generalized Ohm's law, nano fabrication



右より 長谷川 靖洋, Yasuhiro Hasegawa, E-mail: hasegawa@mail.saitama-u.ac.jp  
有坂 太一, Taichi Arisaka, E-mail: arisaka@env.saitama-u.ac.jp  
大塚 美緒子, Mioko Otsuka, E-mail: piyopiyo.mioko@env.saitama-u.ac.jp

## 1. はじめに

材料両端の温度差から起電力を発生するゼーベック効果は熱電対の動作原理として知られており、その現象自体は幅広く認知されている。また、材料に電流を流すことによって温度差が発生するペルチェ効果は、最近ではコンビニエンスストアでのデザート温度管理などで利用されるようになってきており、想像以上に生活の身近な部分で活躍している。対となるゼーベック効果ならびにペルチェ効果は、温度差と電圧（熱起電力）を可逆的に変換可能であることから、総称して熱電効果もしくは熱電変換と言われている。熱電対はあくまで温度センサーとして用いられているため、温度差から電力への直接エネルギー変換材料には十分でないが、電力発生を想定した材料は熱電変換材料と呼ばれている。室温領域でエネルギー変換効率が高い BiTe 系の材料が現在幅広く用いられており、実用化されているほぼ唯一の材料とも言える。<sup>1)</sup>

熱電変換材料のエネルギー変換効率は、一次元定常熱伝導方程式を元に導出され、4 つの物理量からなる無次元性能指数  $ZT$  と呼ばれる量を用いて表現される。<sup>1)</sup>

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (1)$$

ここで、 $S$ : ゼーベック係数 [ $\text{VK}^{-1}$ ]、 $\rho$ : 抵抗率 [ $\Omega\text{m}$ ]、 $\kappa$ : 熱伝導率 [ $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]、 $T$ : 絶対温度 [ $\text{K}$ ]となる。基本的に  $ZT$  が大きければ大きいほどエネルギー変換効率が高い材料といえ、BiTe 系材料の場合、 $S \sim \pm 200 \mu\text{V K}^{-1}$ 、 $\rho \sim 10^{-5} \Omega\text{m}$ 、 $\kappa \sim 1.5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  程度の大きさを持ち、室温 (300 K) では  $ZT \sim 1$  程度の大きさを持つ。抵抗率  $\rho$  は、地球上で最も大きく変化する物理量であり幅広く知られており、熱測定ではおなじみの熱伝導率  $\kappa$  に加えて、熱電変換材料においては単位温度差あたりの熱起電力であるゼーベック係数  $S$  を取り扱う必要がある。ゼーベック係数になじみのない方にとっては、p 型、n 型の BiTe 系材のゼーベック係数がそれぞれ  $\pm 200 \mu\text{V K}^{-1}$  と極めて小さいと感じるかも知れないが、実際の熱回収の例では温度差 100 K とし、 $N = 100$  個ほどの熱電変換材料を直列に接続することで、 $S \times \Delta T \times N = 200 \mu\text{V K}^{-1} \times 100 \text{ K} \times 100 = 2 \times 10^6 \mu\text{V} = 2 \text{ V}$  程度の出力電圧が期待できる。その意味では、熱電変換によるエネルギー変換出力は低電圧であるものの、数 A 程度の大電流が得られ、結果として数 W 程度の電力が得られる。

無次元性能指数である  $ZT$  を構成する各物理量を明確に評価する必要があることは言うまでも無いが、正しく評価することが想像以上に難しい。熱伝導率  $\kappa$  を正しく評価することが如何に難しいかを熟知されている熱測定の読者の皆さんなら感覚的に納得していただけるだろう。抵抗率  $\rho$  の評価は、オーソドックスで基本 4 端子法に従えば良いはずである。ただし、測定対象の熱電変換材料もしくは熱電変換素子のインピーダンスの大きさによって取り得る対応が異なってくる。例えば、数 mm 角のバルク状 BiTe 系材料であれば、予想される内部インピーダンス（内部抵抗）は数十  $\text{m}\Omega$  と予想され、接触抵抗が無視できないことから、2 端子法ではなく、4 端子法の測定が求められている。ただし、直径 100 nm、長さ 1 mm というような高アスペクト比をもつナノワイヤー形状では、0.1~1  $\text{M}\Omega$  クラスになることもあり、ジョンソンノイズとの兼ね合いで測定には大きな困難を有する場合もある。<sup>2)</sup>

本稿では、一般的な熱電変換材料の評価を紹介した上で、著者らが研究対象としているナノワイヤー形状の熱電変換材料の測定法についての解説をまとめておく。

## 2. バルク状熱電変換材料特性評価

実際の熱回収や、ペルチェ冷却などに用いられている数 mm 程度大きさを持つバルク状熱電変換材料の特性評価には、専用の測定装置が市販されている。多くの方々がこれらを利用しているもの事実である。その一方、それぞれの特性に合わせた測定システムを構築して行かなければならないこともある。例えば、ゼーベック係数について考えてみる。電場  $E$  とゼーベック効果の関係より

$$E = S \nabla T \quad (2)$$

と示され、簡単のために一次元の話に限定すると、ゼーベック係数  $S$  はスカラー量となり、積分することによって

$$V_S = S \Delta T \quad (3)$$

となる。ここで温度差  $\Delta T [\text{K}]$  によって発生した熱起電力が  $V_S [\text{V}]$  となる。つまり、ゼーベック係数  $S$  を求めるためには式(3)より、

$$S = \frac{V_S}{\Delta T} \quad (4)$$

とかけ、熱電変換材料に温度差  $\Delta T$  を与え、それによって得られた熱起電力  $V_S$  より決定される。極めて原理的な話ではあるのであるが、ゼーベック係数測定の難儀なことは、比較的簡単に測定できてしまうことにある。もちろん、 $V_S$  はデジタルマルチメータで、温度差  $\Delta T$  は熱電対とデジタルマルチメータを使えば一見全く問題なさそうに思われるが、Fig.1 のような測定手法を考えてみる。直方体形状熱電変換材料の片側にヒーターを取り付け通電することで温度差を与え、側面に熱電対を取り付けることで温度差  $\Delta T (= T_A - T_B)$  を測定することが可能になる。取り付けられた電極、もしくは熱電対の片側の材料を用いることで熱起電力  $V_S = V_+ - V_-$  を測定することができる。事実、多くのゼーベック係数測定は、Fig.1 のような形状で行われているのであるが、ここには様々な仮定がある。つまり、

- 1) 熱流は 1 次元で表される
- 2) 熱電対で測定した温度は熱電変換材料の表面温度であり、内部も均一である。
- 3) 熱電対を通した熱損失がない
- 4) 熱電材料表面からの熱輻射は無視できるなどである。

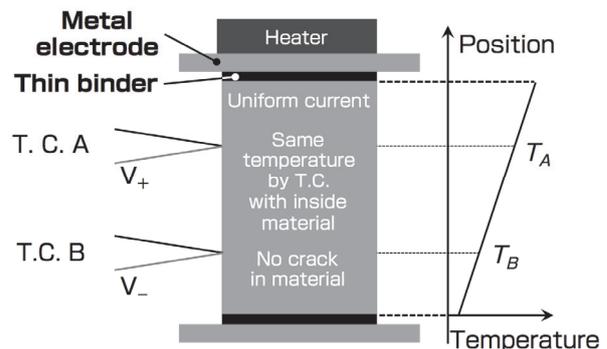


Fig.1 Schematic diagram for Seebeck coefficient measurement of general bulk thermoelectric material. T.C. means thermocouples.

1)、2) を満たすために、比較的アスペクト比が大きな形状を選び、またヒーターからの熱流を均一化するために、熱電変換材料の両端に熱容量の大きな金属電極を取り付けるなどの対策が採られている。3) については注意が必要となる。ヒーターで発生した熱のほぼ全てが熱電変換材料を

通過することが理想的であり、熱電対を取り付けることで熱流を大きく変えないことが求められる。つまり、熱電対の熱容量が大きな（太い）場合は、熱電対自身が大きな熱損失の原因となり、熱電対の起電力が熱電変換材料表面温度を正しく示しているか、十分な検討が必要となる。また、Fig.1 では2つの別々熱電対を利用しているため、補償温度が一致しているか、等温状態では同じ温度を示すかなども検討が必要となる。特に熱電対を用いる場合は、補償導線を用いることが通例ではあるが、温度補償については使用している温度測定装置に任せていることが多々ある。一般的な温度測定装置においては真の値と比較して0.5 K程度の差は問題にはならないだろう。2つの熱電対から得られた温度差  $\Delta T$  が 10 K 程度であれば問題ないものの、もし  $\Delta T \sim 1$  K 程度の温度差を議論するのであれば、この手法は大きな誤差を招くことになる。しかし、得られた温度差についての検討手法がほとんど無いことが大きな問題となる。以上の検討項目は実は熱伝導率測定と同じとなり、ゼーベック係数は一見測定が簡単に思われるかも知れないが、正しいゼーベック係数測定が可能であることは、実効的に熱伝導率測定も可能であること意味している。現在は、NIST より BiTe 系材料を用いたゼーベック係数の標準サンプルが供給されていることもあり、測定系の確認が出来る。<sup>3)</sup>

我々がゼーベック係数測定を行う場合は、Fig.2 のような差動熱電対を用いた温度差測定を行っている。

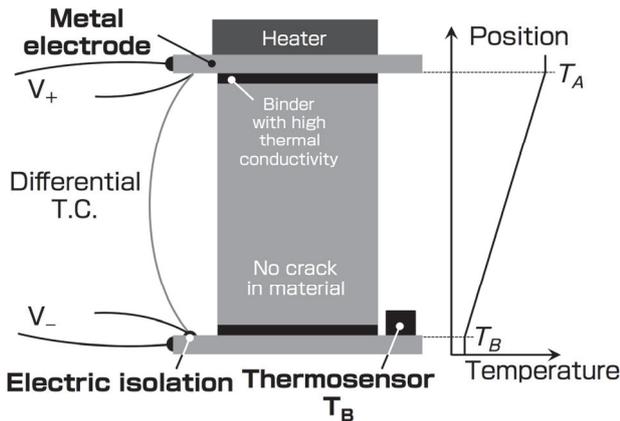


Fig.2 Schematic diagram for Seebeck coefficient measurement by differential thermocouple. T.C. means thermocouples.

ただし、その温度は熱電変換材料の両端に取り付けた銅電極上の温度測定ならびに熱起電力測定を行っている。<sup>4)</sup> 差動熱電対は、温度差を直接得るには非常に強力な手法であるものの、片側を電氣的に絶縁する必要があるだけでなく、他の1箇所でも絶対温度測定する必要がある。この絶対温度についても精密な温度制御が求められる。また、得られる温度差については銅-コンスタンタン差動熱電対では室温領域で1 Kあたり約40  $\mu$ V となり、昨今の高感度デジタルマルチメータでは問題なく測定できる。Fig.2 に示したヒーターと差動熱電対とをPID制御することで適切な測定系では1 mK 以下の安定性で制御できるなどの利点が挙げられる。このように差動熱電対の利用は面倒ではあるものの、高い精度で正確な温度測定が可能であることが大きな利点である。その熱電対直径を小さくすることで、熱応答性をできるだけ高くすることもできるため、我々は通常直径 25  $\mu$ m の銅-コンスタンタン差動熱電対を2%の銀入りハンダで自作している。ゼーベック係数測定時に同時に熱伝導率測定を行うことで、熱損失の割合などを評価するなど、できるだけ得られたゼーベック係数を検証することを

お勧めする。また、熱電対も含めて数 $\mu$ V の電圧を測定する際は、補償導線に頼るだけでなく、電極や端子接続する際は、必ず数 $\mu$ V 以下のコンタクト電圧が発生することなどを想定した上で、低接触電位スイッチング回路によるコンタクト電圧の除去などを積極的に行った上で測定が求められる。<sup>2)</sup>

先にも少し触れたが、抵抗率測定についても注意すべき点がある。電流  $I$  を熱電変換材料に印加し、その電圧降下分から抵抗率を求める際、電流密度を  $J$  [ $A/m^2$ ] とすると一次元の基本方程式は

$$E = \rho J + S \nabla T \quad (5)$$

となる。ここで何故先ほど出てきたゼーベック効果に関する項が入っているかという、電流  $I$  を流すことによってペルチェ効果が発生し、その結果として熱電変換材料の両端に温度勾配が発生する。もちろん、その大きさが無視できる量であれば問題ないが、積分することで

$$V_R = RI + S \Delta T \quad (6)$$

となり、 $RI \gg S \Delta T$  の条件が成立しているかの検証が必要となる。といえ、先ほどのゼーベック測定と異なり、ここで発生する温度勾配、温度差は制御できる量ではないので、

- 1) 温度勾配が発生する前に抵抗測定を終了する
- 2) 温度勾配が発生することを前提に解析を行う
- 3) 交流法を用いて測定する

などが現実的な測定手法であると考えられる。熱と電気の流れについては、その特徴的な時間スケールが大きく異なることから、電流だけ流して熱流は流れないようにすることが可能となる。一般的なバルク材料の場合、1 kHz 程度までの電気応答性はあると考えられ、それ以上は測定する回路の浮遊容量の関係で不明瞭になる。また、熱電変換材料の特徴的な熱応答性  $\omega$  [ $rad\ s^{-1}$ ] については、熱拡散率を  $\alpha$  [ $m^2\ s^{-1}$ ]、長さを  $L$  [ $m$ ] とすると、

$$\omega_c = 2\pi f_c = \frac{\alpha}{(L/2)^2} \quad (7)$$

と表すことできる。<sup>4,5)</sup> 一般的な熱電変換材料の熱拡散率  $\alpha$  は  $10^{-6} m^2\ s^{-1}$  のオーダーであり、 $L = 2$  mm とすると、特徴的な熱周波数  $f_c$  は 0.16 Hz となる。つまり、 $10f_c$  以上の特徴的な周波数、例えば、1 s 以下の時間スケールで定常電流を印加し、抵抗に対応する電圧を測定することで、1) の条件を満たすことが出来る。もちろん、熱電変換材料の形状によって、予想される抵抗値が  $1 \Omega$  以下であれば、Fig.3 のような4端子測定が基本となる。

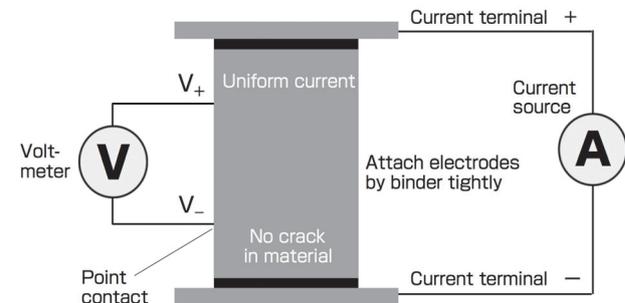


Fig.3 Schematic diagram for resistance measurement by 4-wire method of general bulk thermoelectric material.

式(6)の第2項の影響を完全に無視したい場合は、DC デルタ法と呼ばれる数 Hz のタイミングで矩形波電流を正方向ならびに逆方向に流し、そこからオフセット電圧を除去する方法が採られている。<sup>2)</sup> 2) については、定常電流を

流し、特徴的な熱の時間が十分経過した後に ( $> 10/f_c$ )、オフセット電圧が重畳したことを確認した上で、純粋な抵抗成分だけを取り出す方法がある。ただし、この手法では、何を以て熱的に安定したかなど経験値に頼る部分があるため、あまりお勧めできない。このため、1) をさらに拡張した交流電流を印加し、ロックインアンプなどで抵抗に関する起電力を測定する手法が 3) がとして挙げられる。ロックインアンプを使用することで、S/N 比が良く、正確な測定が可能となるため、非常に大きな利点がある。ただし、印加する周波数が大きすぎると、測定回路の浮遊容量なども同時に検知し、虚数成分が大きくなることなども考え、適切な周波数の選択が必要となる。一般的には  $10f_c$  以上の周波数を選択することになる。<sup>4,5)</sup>

熱伝導率  $\kappa$  については、理想的な熱回路での測定を行うことが出来れば、ゼーベック係数と同時に測定可能である。しかし電気絶縁と異なり、完全な熱絶縁は困難であることから、予想される熱電変換材料のコンダクタンスを考慮した上での電極リード線の選択が必須である。Fig.2 に示したように、熱電変換材料両端で温度差を得るためにヒーターを設置するが、電流リード線は細すぎるとそれ自体がヒーターに、太すぎると熱損失源になるため、細さ・長さ共に充分な見積もりが必要となる。もしくは、電流リード線からの熱損失を最大限に減らすために、Fig.4 のように、温度制御された熱アンカーを設置することが現実的と言える。

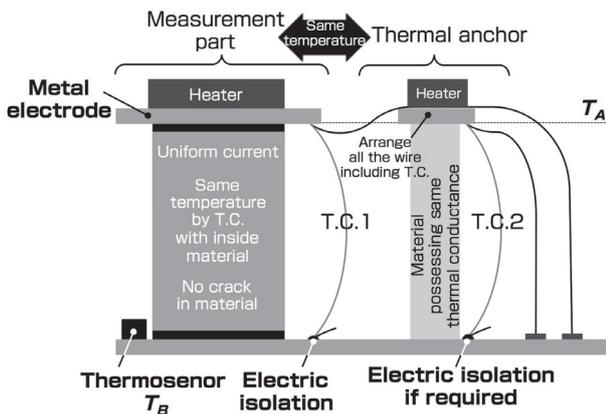


Fig.4 Schematic diagram for Seebeck coefficient and thermal conductivity measurement by thermal anchor. T. C. means thermocouples.

最近では、ソフトウェア的に PID 温度制御も可能であるため、測定対象部の高温側と熱アンカー部の高温側を同じ温度  $T_A$  にフィードバック制御し、熱電信号線だけでなく、ヒーターへの信号線などすべてを熱アンカーに設置することで、測定対象部からの熱流出を抑えることができる。この際、リード線を通した全体の熱コンダクタンスと、測定サンプルの熱コンダクタンスを予め計算した上で、測定サンプルの形状を決定することが必要となる。

とはいえ、一般的な熱電変換材料においては、ゼーベック係数と抵抗率は同じサンプルで測定し、熱伝導率については異なるサンプルを用いてレーザーフラッシュ法で測定した上で無次元性能指数  $ZT$  を評価することが多いのが実状である。多結晶体など、作製した材料の切り出し方によって、その組成が大きく変わらないことが保証されるのであれば正しい評価法と言えるが、異方性が強い材料の単結晶などの場合は、理想的には単一のサンプルで全ての物性値を測定することが求められる。ここで外部磁場、温度勾配がある場合、一般化されたオームの法則はベクトル表記で

$$E = \rho J + S \nabla T + R_H B \times J + NB \times \nabla T \quad (8)$$

とかけ、 $\nabla T = 0$  であれば一般的な測定手法でホール係数  $R_H$  [ $C m^3$ ],  $\nabla T \neq 0$  であればネルンスト係数  $N$  [ $V K^{-1} T^{-1}$ ] などの測定も可能となる。ただし、式(8)では磁場を含み、ローレンツ力が発生することから、少なくとも 1 次元の基本方程式では記述しきれず、場合によって測定サンプルの形状効果も考慮しないと正確な物性値が得られないなどの問題も発生する。形状効果をできるだけ無視するためには、高アスペクト比のサンプルを準備することが求められるが、サンプル長さ  $L$  が大きくなると、式(7)より特徴的な熱周波数が小さくなるため、測定条件を見直す必要がある。

以上のように、バルク状の熱電変換材料を用いた場合でも考慮すべき点が多く、測定系については使用するサンプルの予想される物性値から逆算して、最適な形状ならびに手法を適用することが求められる。

バルク形状の熱電変換材料であっても、それ自身のインピーダンスが  $1 \Omega$  以下であれば、出来るだけ細い測定リード線と熱電対を用いた上で 2 端子法によるゼーベック係数、熱伝導率測定、4 端子法による抵抗率測定が基本となる。最近では有機材料を含む新しい熱電変換材料の開発が行われており、 $\pi$  電子系の電気伝導を有するといえど無機材料系よりインピーダンスが高い。また、著者らが開発を進めている単一ナノワイヤー形状など、 $100 k\Omega$  程度のインピーダンスを持つ熱電特性の評価が必須であり、それぞれの材料の特性に合わせて測定手法の開発も並行して求められている。

### 3. ナノワイヤー熱電変換材料特性評価

#### 3.1 ナノワイヤー熱電変換素子の作製

一例として、ナノワイヤー熱電変換材料の評価法を挙げていく。ただし、ナノワイヤーといっても、扱っている材料によっては、その直径や長さに大きな違いがある。例えば、カーボンナノチューブでは合成法やその構造にも大きく依存するが、直径は  $0.4 \sim 100 nm$  程度、長さは数十  $nm$  ~ 数  $mm$  に及ぶものまで報告されている。本稿で取り扱うナノワイヤーは、半金属である Bi 製であり、有効質量が小さいこともあり、移動度が高く、より大きなワイヤー直径で量子閉じ込めを実現し、1 次元状態密度を導入しやすいためといわれている。その一つの目安となるのがワイヤー直径  $200 nm$  であり、ワイヤー直径が  $50 nm$  程度になると  $77 K$  において半金属-半導体遷移が起こることがモデル計算から報告されている。<sup>6)</sup>

Bi 製のナノワイヤー熱電変換素子の作製法は、さまざま報告されており、最も一般的なものはアルミニウムの陽極酸化を用いたナノポーラスに液化した Bi を圧入する方法である。この手法は幅広く用いられ、ワイヤー直径  $6 nm \sim 200 nm$  のものが作製されている。しかしながら、抵抗率を含む物性測定は極めて困難であり、ほとんどが抵抗値の報告となっている。<sup>7-10)</sup> 理由の一つとして、ナノポーラスの長さが数~数十  $\mu m$  と短く、ゼーベック係数測定を行うには十分な温度差が得られないことと、抵抗率測定を行う際にも 2 端子測定では接触抵抗が無視できず、4 端子測定を行うにもナノポーラスで覆われておりナノワイヤー表面への局所電極形成が困難であることなどが挙げられる。

我々は、これらの問題点を十分に理解した上で、全く新しいナノワイヤー熱電変換素子の作製を進めている。ここで、正しいゼーベック係数測定には有限な温度差、例えばヒーターなどを用いて  $1 K$  以上の温度差を得るためには  $1 mm$  以上の長さが必要であること、抵抗測定やホール測定を行うためには将来的に 4 端子測定による物性測定ができ

ることなどの必要条件があった。もちろん、電子ビームリソグラフィ法で極薄 Bi 薄膜からナノワイヤーを形成する手法は有益であるが、3次元形状から1次元形状について物性値の不連続性が生じ、量子効果導入による物性値の変化かが不明瞭という問題があった。そのため、我々はマイクロスケールからナノスケールへとワイヤー直径を段階的に変化させる手法を採った。ここで、必要となるのが Bi ナノワイヤーの入れ物であるテンプレートである。先ほど例に出したアルミナ陽極酸化によるナノポーラスも、一般的にはアルミナテンプレートと呼ばれ、機械的強度に乏しい Bi ナノワイヤーを保持する役割を果たす。我々の手法についても、全く異なる材料を用いたテンプレートの作製から始まった。<sup>1)</sup> 重要な点は、量子効果を議論する際に、ナノワイヤー表面の波動関数が完全にゼロとなるという仮定を用いているため、<sup>6)</sup> 絶縁物である必要があり、最終的に材料として石英ガラスを採用した。石英ガラスは光ファイバーにも用いられていることもあり、線引き技術を用いることで、直径数 $\mu\text{m}$  のポア径が得られることが知られていた。そこで我々は、この技術を発展・最適化することで、平成29年現在、最小ポア径25 nm、長さ数 mm 以上の石英ガラステンプレートの開発に成功している。

これによって、ナノワイヤー熱電変換素子の入れ物となるテンプレートの用意が出来たので、あとはこのポア径の中に、Bi などの熱電変換材料を入れれば良い。Bi は融点が271  $^{\circ}\text{C}$  と他の金属と比較しても低く、真空中に用意された石英ガラステンプレートを用意し、その後、希ガス中で液化した Bi を圧入する圧入法を用いることで、Bi 製ナノワイヤー熱電変換素子の作製が可能となる。固化する際の条件によって、単結晶化が可能となり、石英ガラステンプレートを用いていることもあり、石英ガラスを通して高輝度 X 線によるラウエ測定で長さ方向、ワイヤー直径方向の結晶方向の決定が可能となる。<sup>14)</sup> 現在、Bi だけでなく、フラックス法を用いて材料の融点を下げることによって、BiTe や Si ナノワイヤー熱電変換素子の作製も並行して行われていることを付け加えておく。

### 3.2 測定準備

我々が取り扱っているナノワイヤー熱電変換素子 (Fig.5) は、石英ガラステンプレート内に完全に封入されているために、ナノワイヤーでありながら取り扱いバルク材料と同じとなる。

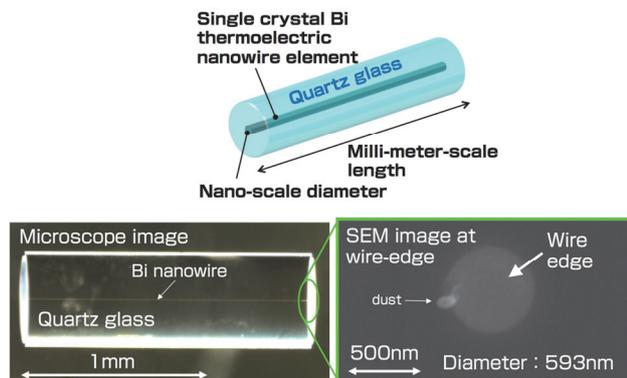


Fig.5 Schematic diagram of developing single crystal Bi thermoelectric nanowire element.

例えば、ゼーベック係数を測定したい場合は Fig.6 のように、ワイヤー端部に電極を取り付け、熱電対によってその温度差を、そして温度差に対応したナノワイヤーからの熱起電力を測定すれば良い。

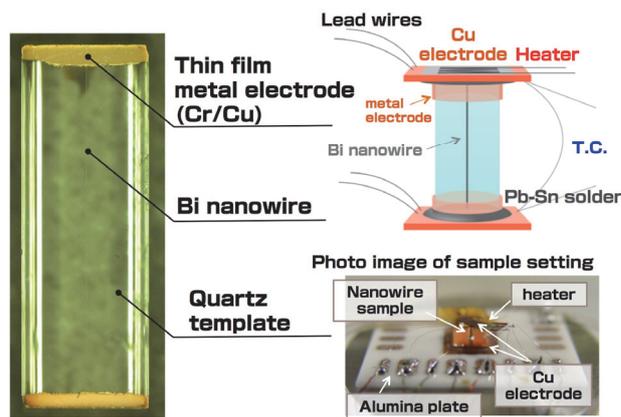


Fig.6 Configuration of Seebeck coefficient measurement for Bi thermoelectric nanowire element. T. C. means thermocouples.

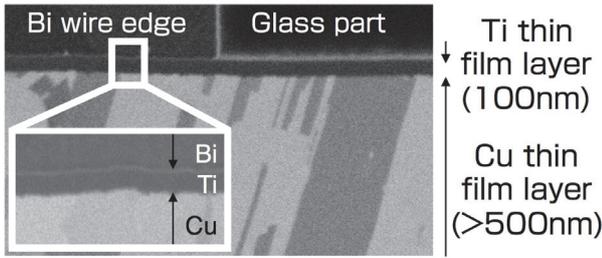
また抵抗率についても、ワイヤー直径が小さければ、2端子法で抵抗値を計測し、予め電子顕微鏡でワイヤー直径が分かっていたら抵抗率を求めることが出来る。例えば、ワイヤー直径を500 nm、長さを1 mm として、Bi の室温での抵抗率  $\rho$  を1.3  $\mu\Omega\text{m}$  とすると、期待される抵抗値は6.6 k $\Omega$  となり、2端子法でも充分対応が可能となる。ただし、これはほとんど接触抵抗が無視できる場合に限る。これまでの経験から、つまり、Bi ナノワイヤー端部との電気接合を如何に施すかが、極めて重要となる

Bi ナノワイヤー端部と電極とを電気接合する際、ハンダなどの接合材料が一つの候補となる。しかし、Bi はハンダと共晶合金を形成することから (低温ハンダとして使われている)、ゼーベック係数をはじめとする熱電物性が大きく変化するため不向きとなる。また、銀ペーストなども候補として挙げられるが、銀フィラーの大きさが数 $\mu\text{m}$  以上とワイヤー直径として比較して大きく、電気接合は困難となる。<sup>16)</sup> このため、ワイヤー端部に金属電極膜を成膜し、その後ハンダなどの接合材料を利用する。金属電極を成膜する際、ワイヤー端部には平坦度が要求され、我々はシリカ系の研磨剤を利用して、石英テンプレート共に Bi ワイヤー端部を研磨し、平坦度を保っている。<sup>16)</sup> ここで石英ガラスは堅い材料であり、Bi は柔らかい材料であるため、研磨条件によっては Bi 部分だけ選択的に削られることもあるため、その最適化が非常に重要な作業となる。また、石英ガラスで構成されているワイヤー端部に研磨剤が静電気力によって付着することもあるので、平坦度だけでなく充分な洗浄が必要となる。

ナノワイヤー熱電変換素子の端部に金属電極膜を形成する際、Bi ならびに石英ガラスとの密着性を考慮すると、チタンならびにクロムなどの材料が候補材料としてあげられ、さらにその後の電極接合などを考えると、銅もしくは金などの材料を組み合わせ多層金属薄膜を形成する。ただし、一般的な真空蒸着で金属薄膜を成膜すると、充分な密着性が得られないなども問題もあり、我々はアルゴンプラズマ中で金属イオンを印加し、ナノワイヤー熱電変換素子にバイアスを印加する手法でクロム/銅もしくはチタン/銅などの2層薄膜を採用している (Fig.7)。

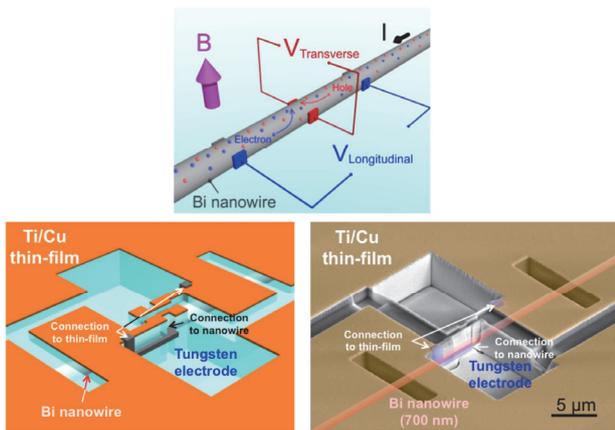
成膜の前に、アルゴンプラズマで Bi ナノワイヤー端部の酸化膜層を除去することも良好な電気接続を得るために重要な工程となる。

金属薄膜の形成によって、ナノワイヤー熱電変換素子は通常のバルク素子と同じ取り扱いが出来るため、金属電極、熱電対などを取り付ければ、熱電物性測定の準備が完了となる。ただし、Fig.6 に示した状態は、ゼーベック係数と抵



**Fig.7** Cross section image between edge of Bi thermoelectric nanowire element and 2-layer thin film metal electrode.

抗率しか測定ができない。しかも、抵抗率は 2 端子法によって行うので、ワイヤー端部との電氣的接続が保証されていない場合、ナノコンタクトの接触抵抗を測定している可能性すらある。また、そのキャリア密度や移動度を測定するためにはホール係数測定が必要であるし、散乱プロセスを知るためにはネルンスト係数測定が必要である。その意味では、ナノワイヤー端部だけでなく、基本的に **Fig.8** に示すように、その表面（もしくは側面）にも電極形成が必要となる。

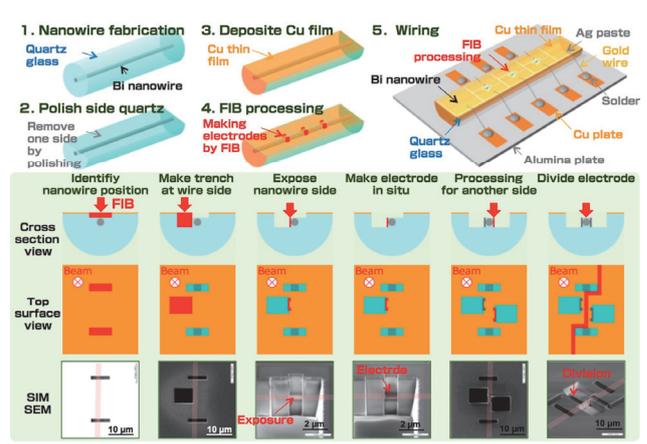


**Fig.8** Schematic diagram of making local electrodes at side of Bi nanowire and secondary electron microscope image after nano-processing by focused ion beam.

薄膜などの 2 次元材料においては、電子ビームリソグラフィ法を用いてパターン形成・金属薄膜蒸着によって表面への電極形成が可能となり、InP や InAs などのナノワイヤーにおいても同様の手法が採られている。<sup>17,18)</sup> しかしながら、**Fig.4** に示した我々が扱っているナノワイヤー熱電変換素子は石英ガラスで覆われていることもあり、しかも形状としては 3 次元スケールとなるため、電子ビームリソグラフィ法を用いることは困難となる。

そこで我々は、ワイヤー端部との電氣的接続で培った研磨スキルと集束イオンビームによるその場ナノ加工を組み合わせた手法で、ナノワイヤー熱電変換素子表面もしくは側面に局所電極を形成することを構築した。<sup>19,20)</sup> その行程を **Fig.9** に示す。

(1) 測定を試みナノワイヤー熱電変換素子を用意し、(2) その側面をワイヤーとの距離 1  $\mu\text{m}$  以下まで手動研磨によって除去する。レーザー顕微鏡を用いることで、この距離を正確にすることが出来る。(3) 表面にクロム/銅電極膜を成膜し(後に電極として利用) (4) 電子ビームと Ga イオンビームが同時に利用できるデュアル集束イオンビーム (FIB) を用いて以下のナノ加工を実施する (**Fig.9** 下)。(a) 石英ガラス中のワイヤー位置を特定するため、石英ガラス



**Fig.9** Nano-processing procedure for Bi thermoelectric nanowire element by focused ion beam.

をスパッタリングしながら電子顕微鏡観察を行うことで、Bi とガラスとの二次電子放出率の違いにより、Bi ワイヤーを全く露出させずワイヤー位置を決定できる。(b) 予想されたワイヤー位置側面から数 nm ずつワイヤーに向かって石英ガラスをスライスしていき、(c) ワイヤー側面が露出した瞬間に(d) FIB-CVD による局所電極形成 (炭素/タングステン膜) を行い、さらにガラス上部の銅電極に配線する。(e) 反対側も同じ加工を施し、(f) 上部で 2 つの電極を分割する。この後、(5) ワイヤーボンダーによる配線や外部ヒーターの取り付けを行うと、測定サンプルの完成となる。ナノワイヤー熱電変換素子側面にホールバーを取り付けるだけで非常に複雑なプロセスとなる。その上で、適切な電流を流した上での  $I$ - $V$  特性を得た上で完全オーミック接続であることを確認することは極めて重要となる。<sup>21)</sup> しかし、**Fig.6** で示したように 2 端子法によるゼーベック係数と抵抗率のみならず、4 端子法による抵抗率測定、ホール係数・ネルンスト係数測定を行うためには、**Figs.8,9** に示したナノ加工を用いた測定準備が必要となる。特に、ワイヤー直径が小さくなると、予想される抵抗値が数  $\text{M}\Omega$  となり、一般的なロックインアンプの入力インピーダンスと同じ程度の値となる。このため、ナノワイヤー熱電変換素子自体の実効的なインピーダンスを減らすために、**Fig.8** 中ある側面電極の利用が必要となるだけでなく、測定されたゼーベック係数の値が正しいのかなどクロスチェックにも利用できる。

### 3.3 熱電特性の測定

**Fig.8** に示すように、ナノワイヤー熱電変換素子上に局所電極が取り付けられれば、Eq.(8) に示された一般化されたオームの法則の物性値を測定できる。測定の基本は、バルク素子と同様の手法を用いればよいのであるが、ナノワイヤーとバルクとの最も大きな違いは、その内部インピーダンスである。温度によっても抵抗率が変化するだけでなく、ワイヤー直径が小さくなると量子化され、Bi のバンド構造が離散化することで半金属-半導体遷移が起こると予想されている。計算モデルによると、バンドのオーバーラップなどはワイヤー直径  $d$  の 2 乗に反比例するため、<sup>6)</sup> ワイヤー直径 100 nm 程度までは半金属特有のバンドオーバーラップが予想される。ワイヤー直径が 100 nm 以下になると、少しずつバンドオーバーラップが小さくなり、300 K ではワイヤー直径 20 nm、100 K ではワイヤー直径 50 nm で半導体化すると予想される。それによって室温領域で  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  程度であったキャリア密度が大きく減少し、結果として抵抗率が上昇する可能性が示唆されている。ただし、この結

果についてはモデル計算からのアプローチであって、キャリア密度の減少の実験的な報告はなされていない。

ここではナノワイヤー熱電変換素子が量子化され、結果として実効的な抵抗率が大きく変化すると仮定した上で話進めていく。Fig.10 に各抵抗率を仮定した際の、ワイヤー長さを 1 mm とした場合でのワイヤー直径と抵抗値の関係を示す。

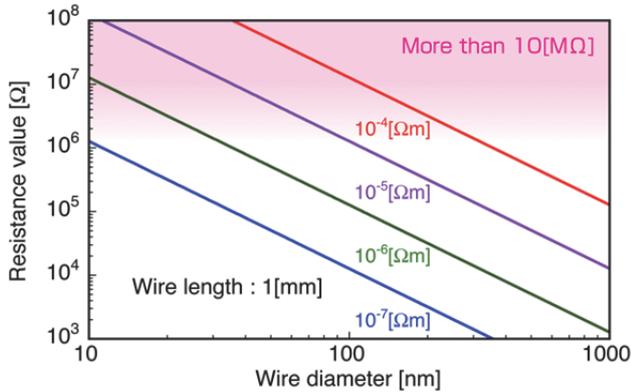


Fig.10 Relationship between Bi thermoelectric nanowire element and resistance.

ナノワイヤーの直径が小さくなると、材料自体の熱容量が小さくなることから、適切な電流を流した上で電圧測定を行わないと、ナノワイヤー自体が発熱するだけでなく、ナノワイヤーが焼き切れることもある。このため、電気抵抗から温度係数を求め、どの程度発熱なしに測定が出来るかなどを確かめておく必要がある。<sup>21)</sup>

ナノワイヤー熱電変換素子の熱電特性を測定する際は、高い内部インピーダンス・低電圧を扱う必要がある。例えば、内部インピーダンスが 1 MΩ の場合は、少なくとも 1 GΩ 程度の入力インピーダンスをもった測定装置が必要となる。<sup>2)</sup> 低電圧を測定可能なロックインアンプの場合、通常の入力インピーダンスは 10 MΩ であり、特別なアンプを取り付けることで 100 MΩ まで入力インピーダンスを上げることはできるものの、現実的な選択肢ではない。つまり、非常に高い入力インピーダンスを持った測定では、残念ながらロックインアンプの利用は難しく、デジタルマルチメータを使った測定が求められる。

しかし、デジタルマルチメータも完璧な装置ではないので、如何に小さな電圧を測定できるかが大きな鍵となる。そこで、我々が実践している方法は、Fig.11 に示したデジタルマルチメータを使った交流測定である。

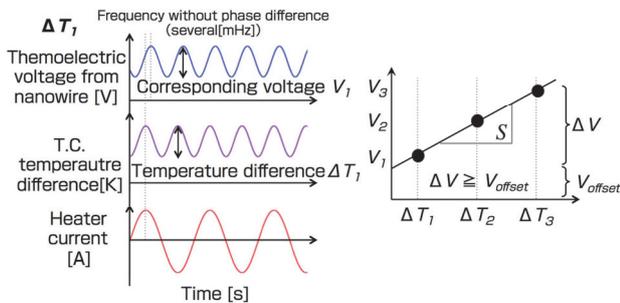


Fig.11 Schematic diagram of Seebeck coefficient measurement for high impedance sample by alternative current.

基本的な考えはロックインアンプと同じであるが、これを実時間測定で行う。式(7)でも示したとおり、熱電変換材料は一般的には  $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  程度の熱拡散率  $\alpha$  を持ち、その熱応答性は極めて遅い。ここに着目し、ゼーベック係数を行う。例えば、長さ数 mm のナノワイヤー熱電変換素子であるとすれば、特徴的な熱周波数より充分小さな周波数を選ぶとすると、ヒーターに 5 mHz 程度の非常に遅い交流電流を流し、熱電対ならびにナノワイヤー熱電変換素子からの熱起電力をデジタルマルチメータで測定する。この際、熱電対は差動熱電対を使うと、温度差に関する誤差が小さくなる。また、ナノワイヤー熱電変換素子からの熱起電力についても、S/N 比が充分取れるまでヒーター電流を調整する。非常に遅い熱振動であるため、デジタルマルチメータのサンプリング速度でも交流電流のリアルタイム測定が可能となり、入力熱周波数は入力電流の 2 倍であるから、デジタルマルチメータからのデータを解析することでゼーベック係数を求めることが出来る。この手法はロックインアンプと原理的に同じことをリアルタイム測定で行っているものの、1 mHz までの低い周波数に対応しているデジタルロックインアンプよりも電圧安定度が良いことと、測定時間を短く出来ることが利点として挙げられる。また、我々はこの手法を Bi バルク素子のネルンスト係数測定を行う際に用いている。もちろん、ナノワイヤー熱電変換素子のネルンスト係数測定にも利用可能であり、ゼーベック係数測定と異なり、入力インピーダンスが小さいことから、ネルンスト係数の大きさにも依存するが、比較的測定は簡単となる。

もちろん、先に挙げた手法は抵抗率測定にも適用可能となる。ただし、抵抗率測定については、Fig.9 に挙げたナノワイヤー表面への局所電極間距離を FIB で調整・形成することで抵抗値を 1/10 から 1/100 程度まで小さくすることは比較的簡単となる (Fig.12)。

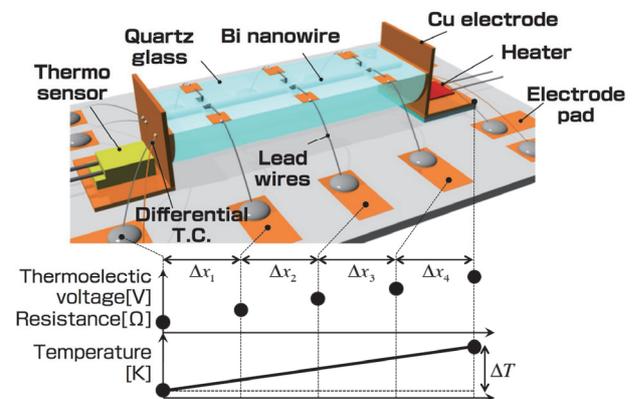


Fig.12 Schematic diagram of Seebeck coefficient and resistance measurement by steady state method for Bi thermoelectric nanowire element.

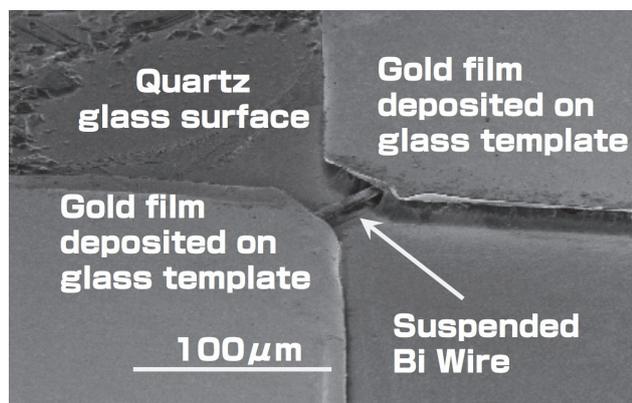
測定の準備段階で如何にうまく局所電極を取り付けるかが大きな課題となる。もちろん、ホール係数測定についても同様なことがいえ、この場合はロックインアンプの利用が可能となる。<sup>21)</sup> ゼーベック係数測定においても、適切な局所電極を用いることで、実効的な内部インピーダンスを減らすことができ、Fig.5 に示したように、我々が取り扱っているナノワイヤー熱電変換素子はそのほとんどが石英ガラスで出来ていることから、その温度勾配は一定であると見なすことが出来る。これより、全体の温度差  $\Delta T$  ならびに測定した電極間距離  $\Delta x$  との関係からゼーベック係数を定常法でも求めることは原理的に可能である。ただし、 $\Delta x$

間で十分な熱起電力が得られることが大前提となる。

以上のように、適切なナノ加工を施してやることで、ナノワイヤーの熱電特性の評価は簡単になる。ただし、ナノ加工にはそれなりの経験と時間が必要になるだろう。

### 3.4 熱伝導率の測定

最後に熱伝導率測定について述べておく。**Fig.5**に示すように、全体が石英ガラスに覆われており、ほぼ全ての熱流が石英ガラスを伝わることから、定常法による熱伝導率測定は困難である。最も現実的な熱伝導率測定としてあげられるのは、 $3\omega$ 法となる。<sup>22)</sup> このためには、Bi ナノワイヤー単体の断熱・宙空状態を作り出すために、石英ガラス中からBi ナノワイヤーのみを取り出す必要がある。化学的に極めて安定な石英ガラスのみを除去し、Bi ワイヤーだけを取り出すプロセス技術の確立が必要となるが、**Fig.13**のように適切な化学プロセスを用いることで、試験的に宙空状態のBi マイクロワイヤーを形成できている。



**Fig.13** Secondary electron microscope image of suspended Bi wire after proper wet etching process. Gold film was deposited on the glass template to protect the etching process. The Bi wire is suspended and observed from right side from quartz part to left side.

ただし、このプロセスは完全ではなく、Bi ワイヤー表面に石英ガラスが析出しており、さらなるプロセス技術の構築が必要となる。ただし、この問題を解決すれば、**Fig.13**に示したようなナノ加工技術を用いて宙空ワイヤー端部に局所電極を形成することで、 $3\omega$ 法による熱伝導率測定が可能になると考えている。

### まとめ

バルク熱電変換材料での熱電特性の評価法を元に、ナノワイヤーでの熱電特性、特に、Bi 製ナノワイヤー熱電変換素子の評価法についてまとめた。バルク熱電材料と異なり、ナノワイヤー熱電変換素子では、ワイヤー直径が小さくなるとその内部インピーダンスが大きくなることから、接触抵抗だけでなく、ナノ加工による適切な局所電極形成ならびに測定装置の選択が必要となる。現在、量子効果導入が期待できる Bi 製ナノワイヤー熱電変換素子の作製とその熱電特性の評価を進めており、1次元状態密度の導入による巨大ゼーベック効果の実証に取り組んでいる。

### 謝 辞

本研究の一部は、NEDO エネルギー・新技術先導プログラム、JSPS 科学研究費補助金の一部によって行われた。また、Bi ナノワイヤーのナノ加工については、産業技術総合

研究所の村田正行博士の尽力に感謝申し上げます。

### 文 献

- 1) 日本セラミックス協会熱電学会 (編集), 熱電変換材料 (環境調和型新材料シリーズ), 日刊工業新聞社 (2005).
- 2) ケースレー社, 高感度測定ハンドブック (第6版).
- 3) D. Nathan, W. Lowhorn, Z. Q. Wong-Ng, E. Lu, M. Thomas, M. Otani, N. Green, J. Dilley, and T. N. Sharp, *Tran, Appl. Phys. A* **96** (2009) 511.
- 4) R. Homma, Y. Hasegawa, H. Terakado, H. Morita, and T. Komine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 026602.
- 5) M. Otsuka, H. Terakado, Y. Hasegawa, Md. Zahidul Islam, Georg Bastian, and Alexander Stuck, *Japan. J. Appl. Phys.* **55**, 126601 (2016).
- 6) Y.-M. Lin, Xiangzhong Sun, and M. S. Dresselhaus, *Physical Review B*, Vol. 62, 4610 (2000).
- 7) K. Liu, C. L. Chien, P. C. Searson, and K. -Y. Zhang, *Phys. Rev. B* **58**, R14168 (1998).
- 8) K. Hong, F. Y. Yang, K. Liu, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien, F. F. Balakirev, and G. S. Boebinger, *J. Appl. Phys.* **85**, 6184 (1999).
- 9) J. Heremans, C. M. Thrush, Y. -M. Lin, S. Cronin, Z. Zhang, M. S. Dresselhaus, and J. F. Mansfield, *Phys. Rev. B* **61**, 2921 (2000).
- 10) Y.-M. Lin, O. Rabin, S. B. Cronin, J. Y. Ying, and M. S. Dresselhaus, *App. Phys. Lett.* **81**, 2403 (2002).
- 11) Y. Hasegawa, M. Murata, D. Nakamura, T. Taguchi, S. Nakamura, and S. Nakamura, *J. Electro. Mater.* **38**, 944 (2009).
- 12) M. Murata, D. Nakamura, Y. Hasegawa, T. Komine, T. Taguchi, S. Nakamura, V. Jovovic, and J. P. Heremans, *App. Phys. Lett.* **94**, 192104 (2009).
- 13) M. Otsuka, R. Homma, and Y. Hasegawa, *J. Electro. Mater.* **46**, 2976 (2017).
- 14) Y. Hasegawa, D. Nakamura, M. Murata, H. Yamamoto, T. Komine, T. Taguchi, and S. Nakamura, *J. Electro. Mater.* **40**, 1005 (2011).
- 15) A. Suzuki, Y. Hasegawa, Y. Ishikawa, T. Komine, H. Morita, and H. Shirai, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 023907 (2005).
- 16) Y. Hasegawa, Y. Ishikawa, H. Shirai, H. Morita, A. Kurokouchi, K. Wada, T. Komine, and H. Nakamura, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 113902 (2005).
- 17) K. Storm, F. Halvardsson, M. Heurlin, D. Lindgren, A. Gustafsson, P. M. Wu, B. Monemar, and L. Samuelson, *Nature Nano.* **7**, 718 (2012).
- 18) Ch. Blömers, T. Grap, M. I. Lepsa, J. Moers, St. Trellenkamp, D. Grützmacher, H. Lüth, and Th. Schäpers, *App. Phys. Lett.* **101**, 152106 (2012).
- 19) M. Murata, Y. Hasegawa, T. Komine, T. Kobayashi, *Nanoscale Res. Lett.* 2012, 7:505.
- 20) M. Murata, Y. Hasegawa, *Nanoscale Res. Lett.* 2013, 8:400.
- 21) M. Masayuki, Y. Atsushi, Y. Hasegawa, K. Takashi, *Nano Letters*, **17**, 110 (2017).
- 22) C. Dames and G. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 124902 (2005).