

氏 名	大塚 美緒子
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	博理工甲第 1206 号
学位授与年月日	令和 3 年 3 月 25 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	バルクおよびワイヤー熱電変換材料の輸送特性評価手法に関する研究
論文審査委員	委員長 准 教 授 長谷川靖洋 委 員 教 授 門野 博史 委 員 教 授 矢口 裕之 委 員 准 教 授 山納 康 委 員 茨城大学准教授 小峰 啓史 委 員 東京大学助教 遠藤 彰

論文の内容の要旨

超低炭素社会や省資源社会を目指してクリーンエネルギーの需要が高まる中、筆者はこの解決策の一つとして、温度差を電気に直接変換可能な熱電変換材料に着目している。熱電変換材料の性能は、単位温度差あたりの熱起電力を示すゼーベック係数 S [V/K]、抵抗率 ρ [Ω m]、熱伝導率 κ [W/mK] および絶対温度 T [K] を用いた無次元性能指数 $zT = S^2 T / (\rho \kappa)$ を指標に表現でき、Bi は代表的な熱電変換材料・素子として知られている。熱電変換材料のエネルギー変換効率は 10 % 程と低いため、実用化に向けたより大きな zT を有する熱電変換材料の開発・研究が世界中で行われている。 zT 評価は新規熱電変換材料の性能を特定する上で重要となるが、熱測定の難しさから、 zT の正確性については言及されることが少なく、評価者や使用する装置によって評価結果にばらつきがあった。そこで、本学位論文では熱電変換材料の性能評価手法に着目し、バルクおよびワイヤー熱電変換材料を用いた測定に基づき、輸送特性を評価するためのモデル提案を行った。

まず、一般的な熱電変換材料の代表としてバルクの Bi_2Te_3 および BiSb を用いて熱伝導率および熱拡散率の温度依存性を測定し、デバイ比熱モデル (D.S.H.) を作成して、フォノンおよびキャリアの熱伝導率評価を行った。ここでは、測定用のリード線に 25 μm 直径の細い銅線を用い、真空断熱状態で温度制御を行うことで、サンプルからの熱リークを可能な限り小さくして測定を行った。結果、D.S.H. による解析から得られた比熱の値が Dulong-Petit 則と一致したことから、測定値および解析モデルの妥当性を示した。D.S.H. はフェルミエネルギーやバンド構造が不明の物質に対しても適応可能なため、材料開発が盛んな熱電分野には適した評価方法を提案することができた。

一方で、熱測定では詳細な熱リークの影響を把握することが難しく、熱電変換材料の評価は測定環境に大きく依存するという問題点がある。そのため、熱測定を介さずに電気測定のみで zT 評価を行うインピーダンススペクトロスコピー法 (IS 法) に着目した。IS 法は熱電変換材料の周波数特性を測定することで無次元量の zT を評価できる、熱電分野では比較的新しい zT 評価手法である。しかし、インピーダンスの周波数

特性測定や zT 特定のために必要な難解な解析は熱電分野の研究者にとっては扱いにくく、IS 法は未だ浸透していない zT 評価手法である。そこで、IS 法に基づいて、測定および zT 特定の計算を可能な限り簡略化した 2 点 IS 法を提案した。ここではバルク Bi_2Te_3 を 4 端子で測定することで、2 点 IS 法により 300 ~ 100 K の温度領域で zT 評価を行った。結果、 zT 誤差が 1 % 以内となるような周波数を設定することができ、文献値のゼーベック係数と熱拡散率の値を用いて計算した熱伝導率および比熱の値が同一サンプル同時測定で見積もった値と一致することを確認した。

次に、 zT 向上のためのアプローチとして、材料の 1 次元化によるゼーベック係数の増大を目指した、直径 100 nm 以下、長さ 1 mm 程度の 1 次元量子ビスマスナノワイヤーの作製を試みた。ここでは外径 1 mm 程度、内径が 100 nm 以下の細いガラス管を鋳型（石英ガラステンプレート）にして、ビスマスをガラス中に高温圧入した状態のビスマスワイヤーを作製した。これまで、光ファイバーの作製技術を応用させて鋳型となるナノファイバーが試作されてきたが、意図的に狙った内径を有する石英ガラステンプレートは作製できていなかった。そこで、線引き作業中の石英ファイバーの内径を即時的に観察し、リアルタイムで圧力制御を行うことで、段階的に内径を小さくすることに成功した。結果、内径数 μm ~ 60 nm の石英ガラスファイバーを安定して作製することができた。また、2 端子測定の際に必要な研磨作業についても、実験者の技量による差が大きかったが、自動研磨機の導入と回転速度と研磨時間の検討を重ねることで効率的にサンプル作製を行うことが可能となった。

これらの技術を用いて、まずは直径 $1\mu\text{m}$ 程度のビスマスマイクロワイヤーを作製し、2 端子法により抵抗率およびゼーベック係数の測定を行った。ここでは、量子効果を除いたサイズ効果のみを検証することを目的とし、ワイヤー境界における平均自由行程の制限が各キャリアにおいて独立して起こることを想定した。結果、電子およびホールがそれぞれ独立した平均自由行程を持つことによって、抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性が大きく変化することが示された。2 端子測定での結果を基に、直径 $1.9\mu\text{m}$ 、長さ 1.5 mm のビスマスマイクロワイヤーの 4 端子測定を行った。ここでは、1 次元量子ビスマスナノワイヤーでの測定系と条件をそろえるために、集束イオンビームを用いた局所ナノ電極をナノ加工により設置した。20-300 K の温度領域における抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性測定結果を基に、散乱因子と平均自由行程の温度依存性を見積もった。結果、温度減少に伴って散乱過程が音響フォノン散乱からイオン化不純物散乱へと遷移する傾向が見られると同時に、低温における平均自由行程の減少が見られた。

以上のように、本研究ではより大きな zT を持つ熱電変換材料を目指して 1 次元量子ビスマスナノワイヤーの作製準備を行うと共に、ワイヤー形状のビスマス解析時に考慮すべき課題の抽出を行った。さらに、 zT 評価時に正確な測定が難しい熱伝導率の特定を回避した IS 法の改良を行うことで、電気測定のみによる、簡略化した zT 特定方法の提案を行った。これらの研究事項は、それぞれ熱電変換材料に対する作製、解析、測定の分野に該当しており、いずれも熱電変換材料の zT 向上を目指す上で必要不可欠な要素である。本研究では多角的な視点から熱電変換材料に関する研究を進め、作製・測定・解析を通して熱電変換材料の評価を包括的に行った。

論文の審査結果の要旨

超低炭素社会や省資源社会を目指してクリーンエネルギーの需要が高まる中、筆者はこの解決策の一つとして、温度差を電気に直接変換可能な熱電変換材料に着目している。熱電変換材料の性能は、単位温度差あたりの熱起電力を示すゼーベック係数 S [V/K]、抵抗率 ρ [Ωm]、熱伝導率 κ [W/mK] および絶対温度 T [K] を用いた無次元性能指数 $zT = S^2T/(\rho\kappa)$ を指標に表現でき、Bi は代表的な熱電変換材料・素子として知られている。熱電変換材料のエネルギー変換効率は 10% 程と低いため、実用化に向けたより大きな zT を有する熱電変換材料の開発・研究が世界中で行われている。本学位論文では熱電変換材料の作製、評価、解析という多面的な研究アプローチを取り、それぞれの問題点に対して、独自の手法を用いた現実的な答えの詳細をまとめたものである。

第 1 章は、本研究の導入部であり、環境問題解決に熱電変換技術が大きく寄与することを示した上で、熱電変換材料の性能を評価する手法が標準化されていない点や、その性能向上には量子効果導入による手法が有効であり、そのために 1 次元量子ビスマスナノワイヤー熱電変換素子の提案や作製法の紹介がある。以上を受け、本論文の各章の概略について述べる

第 2 章では、評価法の 1 つとして、デバイ比熱モデルを作成して、フォノンおよびキャリアの熱拡散率の評価を行った。ここでは、一般的な熱電変換材料の代表としてバルクの Bi_2Te_3 および BiSb を用いて熱伝導率および熱拡散率の温度依存性を測定した。また、これまで一般的にキャリアの熱拡散率の評価に用いられてきた Wiedemann-Franz の法則による結果との比較を行うため、抵抗率の温度依存性を測定した。さらに、Boltzmann 方程式によるキャリアの熱伝導率の見積もりとも比較を行うため、抵抗率、ゼーベック係数、ホール係数および磁気抵抗の温度依存性を測定した。フォノン熱伝導率に着目して 3 つの解析モデルを比較すると、デバイ比熱モデルによる解析結果のみが BiTe および BiSb の両方において Dulong-Petit 則と一致した。このことから、熱電変換材料のキャリア熱伝導率の見積もりには、D.S.H. が有効であり、フェルミエネルギーやバンド構造が不明の物質に対しても適応可能なため、材料開発が盛んな熱電分野には適した評価方法を提案することができた。

第 3 章では、新たな無次元性能指数決定手法であるインピーダンススペクトロスコピー法 (IS 法) について述べた。 zT 評価にはゼーベック係数、抵抗率および熱伝導率の測定が必要とされていたが、非定常状態において zT 定義式をインピーダンスに着目して書き換えると、低周波数および高周波数における極値のインピーダンスを用いて表すことができる。本研究により提案した 2 点 IS 法では、低周波数側および高周波数側でそれぞれ特定の周波数に測定点を限定したことで、 zT の見積もりに必要な測定時間を大幅に削減することに成功し、IS 法の実用性を高めることに貢献した。ここでは、熱電材料の熱拡散率と長さから見積もられる特徴的な周波数を基準に 2 つの周波数を予想し、測定したインピーダンス値の位相に着目することで、計算であらかじめ求めておいた位相と zT 誤差の対応を参照して設定周波数の妥当性を確認した。本研究ではバルク BiTe を 4 端子で測定することで、2 点 IS 法により 300 ~ 100 K の温度領域で zT 評価を行った。結果、 zT 誤差が 1 % 以内となるような周波数を設定することができた。

第 4 章では、量子効果を除いたサイズ効果のみを検証するため、直径が数マイクロサイズの Bi ワイヤーを用いて、ワイヤー境界における平均自由行程の制限が各キャリアにおいて独立して起こることを想定し、計算によってそれぞれのキャリアの平均自由行程の温度依存性を見積もった。本計算によって、各キャリアが独立した平均自由行程を持つことによって、抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性が大きく変化することが示された。計算結果を踏まえて、Bi マイクロワイヤーの抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を

10-300 K の温度領域で 2 端子法により測定した。さらに X 線解析により結晶方向を特定し、音響フォノン散乱を仮定して解析を行った。結果、ホール平均自由行程が全温度領域でワイヤー直径～半径程度の大きさになることが見積もられた。一方、電子の平均自由行程は常温で半径程度の大きさを示した後、温度減少に伴って減少する傾向が見られた。

第 5 章では、直径が 100 nm 以下の一次元量子 Bi ナノワイヤーにおける熱電物性の測定に向けて、一次元量子 Bi ナノワイヤー作製時にワイヤーの鋳型となる石英ガラステンプレートの作製を行った。これまで、光ファイバーの作製技術を応用させて内径 100 nm 程度の石英ファイバーを作ることが目標とされてきたが、意図的に狙った内径を有する石英ガラステンプレートは作製できていなかった。そこで、線引き作業中の石英ファイバーの内径を即時的に観察し、リアルタイムで圧力制御を行うことで、段階的に内径を小さくすることに成功した。結果、内径 $1\mu\text{m}$ ～ 100 nm 付近の石英ガラスファイバーを安定して作製することができた。また、2 端子測定の際に必要な研磨作業についても、実験者の技量による差が大きかったが、自動研磨機の導入と研磨時の回転速度と研磨時間の検討を重ねて、効率的にサンプル作成を行うことが可能となった。

第 6 章では、第 2 ～ 5 章までに得られた成果をまとめ、将来的に有機的な連携を図るために今後の課題についてまとめた。

第 7 章では、本研究の成果をまとめたものとなっている。

以上のように、本研究では、熱電変換材料の作製、評価、解析という点に着目して独自のアプローチで現在考えられる最も適切と考えられる手法についてまとめた論文となっている。