

学位論文

単結晶ビスマスナノワイヤーの作製と
ナノ加工を用いた熱電物性測定に関する研究

Dissertation

Study on fabrication of single crystal bismuth
nanowire and measurement of its thermoelectric
properties utilizing nano-processing

埼玉大学大学院 理工学研究科
理工学専攻 環境科学・社会基盤コース
指導教員 長谷川 靖洋 准教授

村田 正行

Saitama University
Graduate School of Science and Engineering
Course in Environmental Science and Infrastructure Engineering
Research Supervisor: Associate professor Yasuhiro Hasegawa

Masayuki Murata

平成26年3月
March, 2014

概要

二酸化炭素排出量の増加やエネルギー源の確保が世界的に大きな課題になっている昨今、これらの問題を解決する手段の一つとして、著者は産業廃熱の回収や地熱発電への適用が期待されている熱電変換素子に着目している。熱電変換素子とはゼーベック効果という物理現象を利用して、熱エネルギーを直接電気エネルギーへ変換する材料の事である。自動車や工場などから捨てられている廃熱を電気エネルギーとして再利用する事が出来るため、エネルギーの有効利用が可能になる。しかし、熱電変換素子のエネルギー変換効率は現状で最大 10% 程度しかなく、一般的に普及しているとは言えない状況にある。そこで、熱電変換素子のエネルギー変換効率の向上が、普及させるための最大の課題となっている。本研究では、熱電変換素子にナノワイヤー構造を導入する事により生じる量子閉じ込め効果に伴う、エネルギー変換効率の向上に注目した。これまでに報告されている理論計算によると、ナノワイヤー化により状態密度が変化するためにゼーベック係数が大幅な向上し、その上、フォノン散乱の促進による熱伝導率の低下が期待されている。中でもビスマス (Bi) を利用した Bi ナノワイヤーは、一般的な熱電材料である事と長いフェルミ波長を持つ事から、変換効率が大幅に向上すると予想されているものの、これまでに実験的なエネルギー変換効率の向上は報告されていない。

そこで、本研究では石英ガラスを利用した単結晶 Bi ナノワイヤーの作製と、ナノスケールの加工を駆使した熱電物性の測定を行った。予め、ナノ径の穴が明けられた中空構造の石英ガラス製の鋳型を利用し、その中空内に高温で融解させた Bi を高圧により詰め込み、その後冷却し再結晶化させることで直径 50 nm から数 100 nm で長さ 1 mm 以上の単結晶 Bi ナノワイヤーを開発した。Bi ナノワイヤーのゼーベック係数、抵抗率を正確に測定するためにはナノワイヤー両端部へのナノスケールの電極付けを行う必要がある。そこで、石英ガラスと Bi ナノワイヤーの両端部にチタン (Ti) と銅 (Cu) の金属薄膜を成膜し、その外側から銅板をハンダにより固定することで熱・電氣的接触を得ることに成功した。この電極接合技術をもとにして、Bi ナノワイヤーのゼーベック係数、電気抵抗率の温度依存性を測定した。これまでに直径 50 μm のマイクロワイヤーから段階的に直径を小さくしながらゼーベック係数・抵抗率の測定を行ってきたが、直径が 2 μm を下回ると低温で抵抗

率が上昇しはじめ、直径 600 nm を下回ると低温でゼーベック係数の正負が反転する様な温度依存性も得られた。この様に測定した様々な直径におけるゼーベック係数と抵抗率の温度依存性の結果は、単結晶バルク Bi の結果とは大きく異なる値となった。そしてこの結果は、キャリアの平均自由行程が非常に細いワイヤー直径に制限されることにより、移動度が低温領域で飽和するという計算モデルにより説明する事に成功した。

また、これまでの電気抵抗測定の問題点として、Bi ナノワイヤーが石英ガラスに覆われているために、側面へ電極を取り付けることができず、2 端子法によって測定を行ってきた。しかし、より正確に電気抵抗率を評価するためには 4 端子法が適切であるため、本研究では Bi ナノワイヤーの側面への電極作製を試みた。研磨と集束イオンビーム (FIB) による微細加工を駆使して、Bi ナノワイヤーを覆っている石英ガラスを局所的に除去してナノワイヤーを露出させ、FIB による局所蒸着を利用して電極付けを行った。Bi ナノワイヤーの露出から電極付けまでの工程を全て真空中で行うことで表面の酸化を防ぐ事が可能になり、4 端子による抵抗測定に成功した。さらに次の段階として、ナノワイヤー化による移動度の変化をホール係数測定により実験的に測定した。Bi ナノワイヤー側面に局所的な電極を取り付ける事は非常に多くの困難を要するため、これまでに Bi ナノワイヤーにおけるホール測定の結果は報告されていなかった。しかし、本研究では石英ガラス中の Bi ナノワイヤーに対して集束イオンビーム加工を利用して局所的な電極を作製し、直径 700 nm の Bi ナノワイヤーのホール測定を行う事に成功した。さらに、測定結果から移動度を解析したところ、バルクの値とは異なる移動度の温度依存性となっていることがわかった。このように、Bi ナノワイヤーの電気抵抗率やゼーベック係数に加えて、ホール測定による実験的なキャリア移動度の評価にも成功し、より詳細な熱電物性測定手法を確立した。

さらに、直径 160 nm Bi ナノワイヤーのゼーベック係数の温度依存性を測定したところ、これまでの直径 200 nm 以上のサンプルでは現れなかったゼーベック係数の上昇が観察された。これまでの研究では、ワイヤー直径を小さくすることによりキャリアの平均自由行程が制限され、移動度が減少するためにゼーベック係数が徐々に低下する傾向が観察されていた。しかし、直径 160 nm のサンプルでの測定結果は、低温で予想される温度依存性よりも上昇し、50 K 程度で極値を持つような温度依存性が得られた。このように Bi ナノワイヤーにおけるゼーベック係数の上昇を世界で初めて観測した。理論計算によると直径 200 nm 以下ではバンド構造が変化することにより、ゼーベック係数が変化すると予想されてるが、何故このような結果が得られたのかについて詳しい原因はわかっていない。今後はこの結果を検証するために、より小さい直径を持つ Bi ナノワイヤーのゼーベック係数の測定や、シュブニコフ・ド・ハース振動の測定によるフェルミ面の解析等を行っていく。

Abstract

Increase of carbon dioxide emissions and securement of energy source are global issues in recent years. In this situation, thermoelectric conversion elements are expected for application to industrial waste heat and geothermal heat as a means of solution for energy problems. Thermoelectric conversion elements can convert heat energy to electrical energy by utilizing the Seebeck effect. Therefore, effective utilization of energy is achieved by generating electrical energy from waste heat of automobile and industrial plant. However, energy conversion efficiency of thermoelectric generation is less than 10 % in present, and it is not utilized widely. Thus, improvement of conversion efficiency is the biggest challenge in order to disseminate thermoelectric technology. In this study, enhancement of energy conversion efficiency by quantum confinement effect occurring with nanowire structure is aimed. According to theoretical calculation of reported papers, the Seebeck coefficient will increase by alternation of the density of states and the thermal conductivity will decrease by phonon scattering due to installation of nanowire structure. Especially, bismuth (Bi) nanowires are expected that the conversion efficiency will increase significantly because Bi is basic thermoelectric material and has long Fermi wave length. However, enhancement of energy conversion efficiency in Bi nanowires have not been reported.

In this research, fabrication of single-crystal Bi nanowires and measurement of its thermoelectric properties utilizing nano-processing were performed. Bi nanowires over 1 mm long and diameters of 50 to several hundred nanometers were fabricated by injecting molten bismuth into the nano-hole of the quartz template at a high temperature and high pressure and then recrystallizing the bismuth by reducing the temperature. To measure the electrical resistivity and Seebeck coefficient of Bi nanowires, titanium (Ti) and copper (Cu) thin films were deposited on facets of Bi nanowires in order to obtain appropriate thermal and electrical contacts. Temperature dependences of the electrical resistivity and Seebeck coefficient of Bi nanowires and microwires were successfully measured using this technique. The electrical resistivity and Seebeck coefficient of Bi micro/nanowires were measured with reducing wire

diameter gradually from 25 μm in diameter. As a result, the electrical resistivity began to increase at low temperature in smaller diameter than 2 μm and sign of the Seebeck coefficient reversed at low temperature in smaller diameter than 600 nm. The temperature dependence of the electrical resistivity and Seebeck coefficient of Bi nanowires were completely different from those of bulk. The results have suggested that the carrier mobility was decreased with a reduction of the wire diameter due to the mean free path limitation.

Furthermore, a method to make electrical contact to side surfaces of the Bi nanowire for measurement of electrical properties was established. In previous work, the electrical resistance of Bi nanowires was measured by the two-wire method at ends of the nanowire because a contact resistance could be neglected because the contact resistance was much lower than the resistance of the nanowire itself. And, to attach electrodes on a middle part of the nanowire was difficult, because that area was completely covered by the quartz template. However, the four-wire method is theoretically more suitable for estimation of the electrical resistivity. Therefore, focused ion beam (FIB) processing was utilized to expose the side surfaces of the Bi nanowire locally, and carbon (C) and tungsten (W) electrodes were deposited on the Bi nanowire in situ to achieve electrical contacts. The temperature dependence of the four-wire resistance was successfully measured in the Bi nanowire. As a next step, a variation of a carrier mobility in the Bi nanowire was evaluated by measuring Hall coefficient. There are no report on Hall measurement in Bi nanowires because it is difficult to attach electrodes on a surface of nanowires accurately. Then, Hall measurement of 700 nm Bi nanowire was also successfully performed by utilizing electrodes fabrication technique of FIB processing. Temperature dependence of the carrier mobility evaluated by Hall measurement was different from that of bulk Bi. As a result, not only the electrical resistivity and Seebeck coefficient but also the carrier mobility by Hall measurement were successfully measured experimentally.

Finally, enhancement of the Seebeck coefficient which had not been occurred in larger diameter than 200 nm was observed in 160 nm diameter Bi nanowire. In previous study, the Seebeck coefficient was gradually decreased with reducing the wire diameter because the carrier mobility was decreased by mean free path limitation. However, the measurement result in the 160 nm nanowire became larger than estimate considering mean free path limitation in low temperature range. Observation of enhancement of the Seebeck coefficient in nanowire was the world's first. Although enhancement of the Seebeck coefficient in each carrier is predicted in smaller diameter than 200 nm due to band shift, the detailed reason of this result is unclear. In order to clarify the reason of enhancement of the Seebeck coefficient, measurement of the Seebeck coefficient and evaluation of the Fermi surface by Shubnikov-de Haas oscillation will be performed in smaller diameter nanowires in future work.

目次

第 1 章	序論	19
1.1	熱電変換材料	19
1.1.1	熱電効果を利用した発電素子	19
1.1.2	熱電変換素子を利用した廃熱回収	23
1.1.3	熱電変換材料の効率と性能評価	24
1.2	ナノワイヤー熱電変換材料	25
1.2.1	ナノワイヤー化による熱電性能指数の向上	25
1.2.2	状態密度とゼーベック係数	27
1.2.3	ナノワイヤー熱電変換材料の研究動向	28
1.3	これまでの研究状況	30
1.3.1	単結晶ビスマスナノワイヤーの開発	30
1.3.2	ビスマスナノワイヤーの電気抵抗率とゼーベック係数	32
1.3.3	平均自由行程の制限を考慮した熱電物性の計算	34
1.4	本研究の目的	37
1.5	本論文の構成	38
第 2 章	単結晶ビスマスナノワイヤーの作製と熱電物性の測定	41
2.1	石英ガラスを利用したテンプレートの作製	41
2.2	圧入法によるビスマスナノワイヤーの作製	42
2.2.1	テンプレート・試験管の洗浄	42
2.2.2	ビスマスの圧入	48
2.2.3	単結晶性の評価	50
2.3	熱電物性測定の準備	53
2.3.1	研磨・洗浄	53
2.3.2	電極膜の形成	54
2.3.3	熱電物性測定サンプルの作製	57

2.4	GM 冷凍機を利用した測定システム	60
2.4.1	測定装置	60
2.4.2	測定制御・データ収集用プログラムの作成	62
2.5	熱電物性の測定	64
2.5.1	電気抵抗率の測定	64
2.5.2	ゼーベック係数の測定	65
第 3 章	ビスマスナノワイヤーの電気抵抗率の温度依存性と移動度の解析	67
3.1	電気抵抗の温度依存性	67
3.2	電気抵抗率の測定結果	68
3.2.1	電気抵抗率の温度依存性と結晶方向	68
3.2.2	各キャリアの移動度と導出	72
3.3	キャリア移動度の解析	74
3.3.1	移動度解析の計算モデル	74
3.3.2	各キャリアの移動度の温度依存性	75
3.3.3	移動度比の結晶方向依存性	78
第 4 章	ナノ加工を用いた電極形成と電気伝導の測定	81
4.1	ナノワイヤーの電気伝導の測定	81
4.2	研磨と集束イオンビーム加工を利用した局所電極形成	83
4.2.1	ナノワイヤー側面への局所電極の形成	83
4.3	直径 521 nm ビスマスナノワイヤーの 4 端子抵抗測定	88
4.3.1	直径 521 nm ビスマスナノワイヤーの測定サンプルの作製	88
4.3.2	電流電圧特性測定による電極接合の評価	90
4.3.3	電気抵抗測定における 2 端子法と 4 端子法の比較	93
4.3.4	印加電流と発熱の評価	94
4.4	直径 4 μm ビスマスマイクロワイヤーのホール係数測定	95
4.5	直径 700 nm ビスマスナノワイヤーのホール係数測定	101
第 5 章	ビスマスナノワイヤーの量子物性	109
5.1	熱電特性の量子サイズ効果	109
5.1.1	直径 160 nm サンプルのゼーベック係数の温度依存性	109
5.1.2	量子閉じ込め効果を考慮した熱電物性の理論計算	110
5.1.3	実験結果と理論計算の比較	115
5.2	シュブニコフ・ド・ハース振動の測定	116
5.2.1	結晶方向の決定	116

5.2.2	サンプルセッティング	119
5.2.3	測定結果	119
第 6 章	総括	125
6.1	研究のまとめ	125
6.2	今後の展望	126
参考文献		129
謝辞		135
付録 A	ナノワイヤー端部への電極形成方法の検討	137
A.1	電極形成方法の比較	137
A.2	各電極形成法における抵抗率・ゼーベック係数の測定結果	139
付録 B	単結晶バルクビスマスの基本的物性	145
B.1	ビスマスの結晶構造	145
B.2	エネルギー分散関係	145
B.3	状態密度	149
B.3.1	T 点における状態密度	150
B.3.2	L 点における状態密度	151
B.4	フェルミエネルギーの温度依存性	152
B.5	一般化された輸送係数	155
B.5.1	T 点における計算	155
B.5.2	L 点における計算	157
B.6	ゼーベック係数の計算	160
B.6.1	T 点におけるゼーベック係数の計算	161
B.6.2	L 点におけるゼーベック係数の計算	162
B.6.3	ゼーベック係数の温度依存性の計算	163
B.7	熱伝導率の計算	165
B.7.1	T 点における正孔熱伝導率の計算	165
B.7.2	L 点における電子熱伝導率の計算	166
B.8	キャリア移動度	167
B.9	2 キャリアモデルにおける熱電物性値の計算	168
付録 C	平均自由行程の制限を考慮した熱電物性の計算	171
C.1	ナノワイヤーにおける実効的な移動度の計算	171

C.1.1	T 点における計算	172
C.1.2	L 点における計算	174
C.2	熱電物性値の算出	175
C.2.1	キャリア移動度	175
C.2.2	電気抵抗率	176
C.2.3	ゼーベック係数	178
C.2.4	熱伝導率	186
C.2.5	無次元性能指数	189
C.3	実験結果との比較	193
C.3.1	抵抗率の温度依存性	193
C.3.2	ゼーベック係数の温度依存性	194
付録 D	作製した治具の設計図	197
D.1	サンプルホルダーの設計図	197
D.2	アルミナ基板蒸着用マスクの設計図	203
発表実績		205

目次

1.1	ゼーベック効果の概略図	19
1.2	温度差により電位差が生じる原理	20
1.3	Π 型素子の概略図	21
1.4	熱電変換素子のモジュール化の概略図	21
1.5	熱電変換素子のモジュール化の 3 次元概略図	21
1.6	熱電変換モジュールの写真	22
1.7	熱電変換素子を利用したエネルギーの有効利用の概念図	23
1.8	無次元性能指数 ZT とエネルギー変換効率の関係	24
1.9	ナノワイヤー化による性能指数の向上の仕組み	26
1.10	状態密度変化とゼーベック係数の向上	27
1.11	アルミナテンプレートを利用したナノワイヤーの作製手順	29
1.12	Bi ナノワイヤーの酸化層	29
1.13	作製した Bi ナノワイヤーの一例	30
1.14	これまでに報告された Bi ナノワイヤーと筆者の研究状況	31
1.15	Bi ワイヤーとバルクの電気抵抗率の温度依存性測定結果	32
1.16	Bi ワイヤーとバルクのゼーベック係数の温度依存性測定結果	33
1.17	ナノワイヤー化によるキャリアの平均自由行程概略図	34
1.18	Bi ワイヤーの抵抗率の温度依存性の測定結果と計算結果 1	35
1.19	Bi ワイヤーの抵抗率の温度依存性の測定結果と計算結果 2	35
1.20	Bi ワイヤーのゼーベック係数の温度依存性の測定結果と計算結果 1	36
1.21	Bi ワイヤーのゼーベック係数の温度依存性の測定結果と計算結果 2	36
1.22	本論文の構成	39
2.1	石英ガラスの引き伸ばし法によるテンプレートの作製と顕微鏡による観察	42
2.2	石英ガラス製テンプレートの洗浄・乾燥工程	43
2.3	ナノワイヤー作製用試験管の作製と洗浄・乾燥工程	45

2.4	石英ガラス製テンプレートを入れた試験管の洗浄・乾燥工程	47
2.5	石英ガラス製テンプレートへの Bi の圧入	48
2.6	Bi ナノワイヤー作製過程の写真	49
2.7	高温高圧装置の写真	49
2.8	作製した Bi ナノワイヤーの一例	50
2.9	利用した Bruker 社製単結晶 X 線構造解析装置	51
2.10	Bi ナノワイヤーにおける単結晶 X 線回折測定	51
2.11	研磨に利用した様々な装置	52
2.12	端部鏡面研磨後の光学顕微鏡写真	53
2.13	研磨後の Bi ナノワイヤーの洗浄	53
2.14	洗浄後の端部電子顕微鏡写真	55
2.15	イオンプレーティング法による Ti/Cu 電極膜の作製手順	56
2.16	利用したイオンプレーティング装置	57
2.17	熱電物性測定用サンプルの作製	58
2.18	GM 冷凍機を利用した測定装置	60
2.19	LabVIEW で自作した測定制御・データ収集プログラム	62
2.20	自作したプログラムの概念図	63
2.21	ナノワイヤーの電気抵抗測定の概念図	64
2.22	ナノワイヤーのゼーベック係数測定の概念図	65
3.1	報告された Bi ナノワイヤーの電気抵抗の温度依存性	67
3.2	4 つの Bi ナノワイヤーの抵抗率の温度依存性	69
3.3	4 つの Bi ナノワイヤーの結晶方向	71
3.4	各キャリア移動度の和の温度依存性	73
3.5	600 nm 級 2 サンプルの移動度の解析	76
3.6	350 nm 級 2 サンプルの移動度の解析	77
3.7	移動度比の温度依存性と結晶方向の関係	79
4.1	これまでに報告されているナノワイヤーのホール係数測定	81
4.2	石英ガラス中 Bi ナノワイヤーにおけるホール係数測定の概念図	82
4.3	Bi ナノワイヤー側面への電極形成手順の概略図	83
4.4	Bi ナノワイヤーのホール係数測定用サンプルの概念図	84
4.5	FIB を利用した Bi ナノワイヤー上への電極作製手順の概略図	85
4.6	FIB を利用した Bi ナノワイヤー上への電極作製の SIM・SEM 像	86
4.7	イオンビームと電子ビームによるカーボンデポジションの比較	87

4.8	直径 521 nm Bi ナノワイヤーの加工後の顕微鏡観察	89
4.9	直径 521 nm Bi ナノワイヤーの測定用サンプル	90
4.10	直径 521 nm Bi ナノワイヤーの各電極における電流電圧特性	91
4.11	直径 521 nm Bi ナノワイヤーの各電極間で測定した抵抗の温度依存性 . . .	92
4.12	各電極間で測定した直径 521 nm Bi ナノワイヤー電気抵抗率の温度依存性	93
4.13	直径 521 nm Bi ナノワイヤーで測定された電気抵抗率の印加電流依存性 .	94
4.14	直径 4 μ m Bi マイクロワイヤーの加工後の電子顕微鏡観察	95
4.15	直径 4 μ m Bi マイクロワイヤーの測定用サンプル	96
4.16	直径 4 μ m Bi マイクロワイヤーのホール抵抗の磁場依存性	97
4.17	直径 4 μ m Bi マイクロワイヤーの様々な温度におけるホール抵抗の磁場 依存性	98
4.18	直径 4 μ m Bi マイクロワイヤーのホール係数と移動度の温度依存性	100
4.19	直径 700 nm Bi ナノワイヤーの加工後の電子顕微鏡観察	101
4.20	直径 700 nm Bi ナノワイヤーの測定用サンプル	102
4.21	直径 700 nm Bi ナノワイヤーのホール抵抗の磁場依存性	103
4.22	直径 700 nm Bi ナノワイヤーの様々な温度におけるホール抵抗の磁場依 存性	104
4.23	直径 700 nm Bi ナノワイヤーの 50, 20, 4.2 K におけるホール抵抗の磁場 依存性	105
4.24	直径 700 nm Bi ナノワイヤーの様々な温度における対角抵抗の磁場依存性	105
4.25	直径 700 nm Bi ナノワイヤーのホール係数の温度依存性	106
4.26	直径 700 nm Bi ナノワイヤーの電気抵抗率の温度依存性	106
4.27	直径 700 nm Bi ナノワイヤーのキャリア移動度の温度依存性	107
5.1	直径 160 nm ビスマスナノワイヤーのゼーベック係数の温度依存性	109
5.2	様々な直径における電子と正孔のゼーベック係数の温度依存性の計算結果	113
5.3	様々な直径における実効的ゼーベック係数の温度依存性の計算結果	114
5.4	各キャリアと実効的ゼーベック係数の直径依存性の計算結果と測定され たゼーベック係数	115
5.5	フェルミ準位のワイヤー直径依存性の計算結果	116
5.6	シュブニコフ・ド・ハース振動測定のためのサンプル準備	117
5.7	単結晶 XRD の測定結果画面の例	118
5.8	Bi ナノワイヤーの結晶方向決定の手順	120
5.9	結晶方向決定のための各測定データ	121
5.10	シュブニコフ・ド・ハース振動測定のサンプルセッティング	121

5.11	様々な角度におけるシュブニコフ・ド・ハース振動の測定結果	122
5.12	シュブニコフ・ド・ハース振動の解析結果と状態密度の計算結果	122
5.13	シュブニコフ・ド・ハース振動の角度依存性の測定結果と計算値	123
A.1	実験手順の概略図	138
A.2	抵抗率とゼーベック係数測定に利用した測定サンプルのセッティング概 念図	140
A.3	測定 (A~C) における抵抗率の温度依存性	141
A.4	測定 (A~C) におけるゼーベック係数の温度依存性	141
A.5	低融点半田が侵入した後の側面からの光学顕微鏡写真	143
B.1	Bi の結晶構造	146
B.2	Binary 軸から見た Bi の結晶構造	146
B.3	Bisectrix 軸から見た Bi の結晶構造	147
B.4	Trigonal 軸から見た Bi の結晶構造	147
B.5	Bi のフェルミ面	148
B.6	Bi のバンド構造	148
B.7	報告されているフェルミエネルギーの温度依存性	153
B.8	Bi 単結晶のキャリア密度の温度依存性	154
B.9	電荷中性条件により求めた Bi のフェルミエネルギーの温度依存性	154
B.10	各キャリアのゼーベック係数の温度依存性	164
B.11	報告されている電子のゼーベック係数の温度依存性	164
C.1	楕円の半径を計算する事による平均速度算出の概念図	173
C.2	3つの主軸方向における様々なワイヤー直径におけるホールと電子の移 動度の温度依存性	177
C.3	3つの主軸方向における様々なワイヤー直径における抵抗率の温度依存性	179
C.4	直径 500 nm の抵抗率と移動度の結晶方向依存性	180
C.5	Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における 300K と 50K での抵抗率のワイ ヤー直径依存性	181
C.6	3つの主軸方向における様々なワイヤー直径におけるゼーベック係数の 温度依存性	182
C.7	直径 500 nm のゼーベック係数の結晶方向依存性	184
C.8	Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における 300 K と 50 K でのゼーベック 係数のワイヤー直径依存性	185

C.9	3つの主軸方向における様々なワイヤー直径における熱伝導率の温度依存性	187
C.10	直径 500 nm の熱伝導率の結晶方向依存性	188
C.11	Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における 300 K と 50 K での熱伝導率のワイヤー直径依存性	189
C.12	3つの主軸方向における様々なワイヤー直径における無次元性能指数の温度依存性	190
C.13	直径 500 nm の無次元性能指数の結晶方向依存性	191
C.14	Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における 300 K と 50 K での無次元性能指数のワイヤー直径依存性	192
C.15	抵抗率の測定結果と計算結果の比較 1	193
C.16	抵抗率の測定結果と計算結果の比較 2	194
C.17	ゼーベック係数の測定結果と計算結果の比較 1	195
C.18	ゼーベック係数の測定結果と計算結果の比較 2	195
D.1	サンプルホルダーの全体図	197
D.2	サンプル設置固定治具	198
D.3	サンプル設置台	199
D.4	サーマルアンカーとアルミナ板固定治具	200
D.5	サンプルホルダーキャップ上とサンプルホルダーキャップ下	201
D.6	サンプルホルダー	202
D.7	アルミナ板設置枠	203
D.8	アルミナ板電極成膜用マスク	204

表目次

1.1	他者により報告された Bi ナノワイヤーの形状と測定結果	28
2.1	測定に利用した装置の一覧	61
3.1	実験に利用した4つの Bi ナノワイヤー	68
A.1	利用した接合剤の物理的・電気的特性	138
B.1	主な単結晶バルク Bi の物性値	169

第 1 章

序論

1.1 熱電変換材料

1.1.1 熱電効果を利用した発電素子

金属や半導体などの物質内部において，熱エネルギーと電気エネルギーは相互に影響しあう．この現象を熱電効果と呼ぶ．熱電効果はゼーベック効果，ペルチェ効果，トムソン効果の 3 種類に分けられるが，ここでは熱電発電への応用を目的とする本研究において，最も重要なゼーベック効果について説明する．

図 1.1 のように物質の両端に温度差を与えると，その間には温度差に応じた起電力が生じる．この現象は 1821 年にドイツの研究者トーマス・ゼーベック (T. J. Seebeck) によって発見されたことに因んでゼーベック効果と呼ばれる [1,2]．また，このとき発生する電

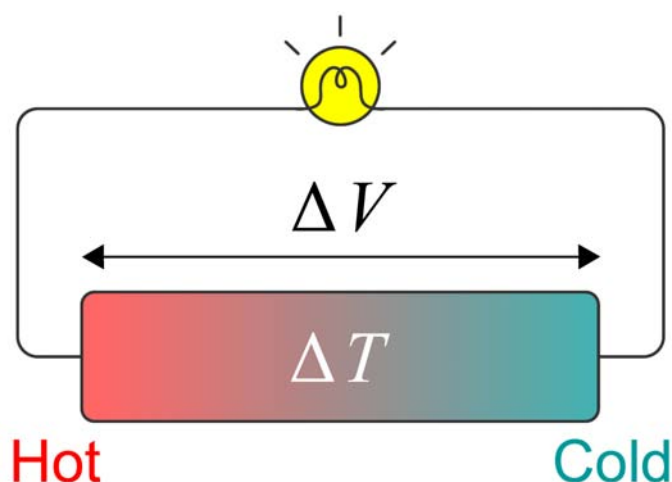


図 1.1 ゼーベック効果の概略図． ΔT は材料中の温度差， ΔV は温度差に伴って生じた熱起電力を表す．

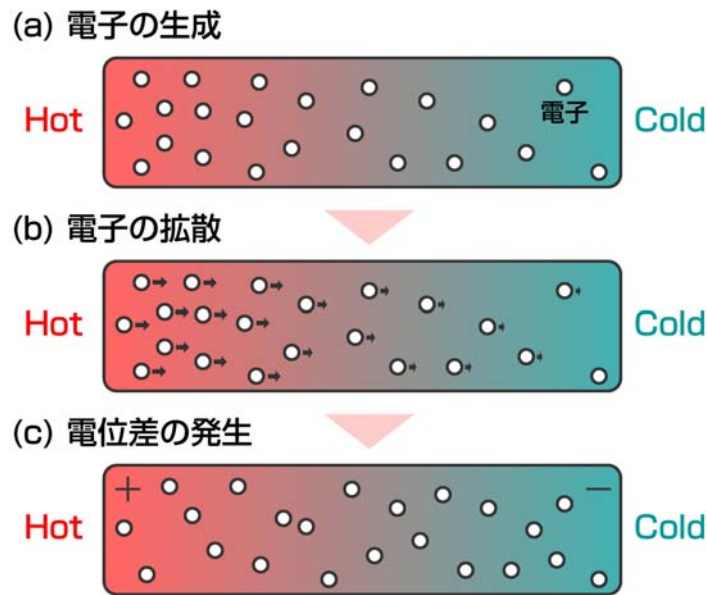


図 1.2 温度差により電位差が生じる原理. (a) 高温側が低温側に比べてより多く電子を生成する. (b) 生成された電子が高温側から低温側へ拡散する. (c) 電荷密度にむらが生じ、電位差が発生する.

圧を熱起電力という. 図に示した様に, 温度差を ΔT [K] としたときに生じる起電力 ΔV [V] は,

$$\Delta V = \alpha \Delta T \quad (1.1)$$

で表される. ここで, α [V/K] は単位温度差あたりの熱起電力の大きさを表し, ゼーベック係数と呼ばれる. ゼーベック係数は材料固有の値であり, この値が大きい材料ほど生じる熱起電力が大きくなる事を意味している.

図 1.2 に電子を考えた場合のゼーベック効果の原理を描いた. まず, 図 1.2(a) に示したように材料に温度差が生じると, 高温側では低温側に比べて多くのキャリアが生成されることからキャリア密度にむらが生じる. これにより, 図 1.2(b) のように高温側から低温側に向けて電子の拡散がおきる. その結果, 最終的に図 1.2(c) のように電子の拡散が止まり, 定常状態になる. この時, 本来の材料に電荷密度のむらが無かったのに対して, 結果的に拡散により低温側の方が負の電荷を多く持つ (電子/陽子の比が増えた) 事になるため, 電位差が生じる. これがゼーベック効果の原因である.

ゼーベック効果を利用することで, 熱エネルギーを直接的に電気エネルギーに変換することができる. これを熱電変換とよぶ. 正孔が支配的キャリアである p 型熱電材料のゼーベック係数は正, 電子が支配的キャリアである n 型熱電材料のゼーベック係数は負である. そこで, n 型と p 型の素子を図 1.3 の様に直列に接続することで, お互いの熱起電力を足し合わせることが出来る. この構造の熱電変換素子を Π 型素子とよぶ. しかし, こ

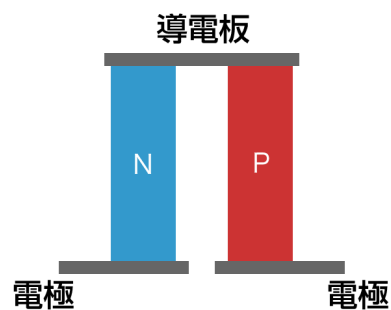


図 1.3 Π 型素子の概略図. N 型と P 型の素子を図のように並べる事で, 熱起電力を足し合わせる事ができる.

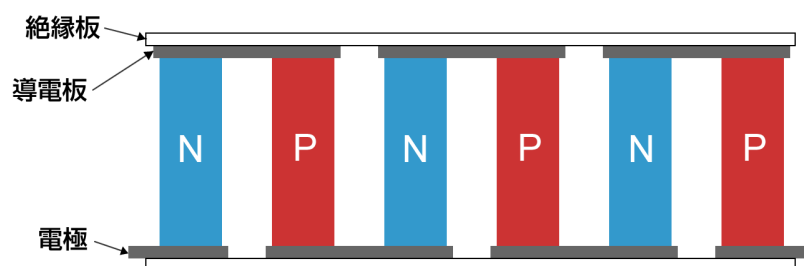


図 1.4 熱電変換素子のモジュール化の概略図. 複数の素子を直列に接続することで, 大きな起電力を実現する.

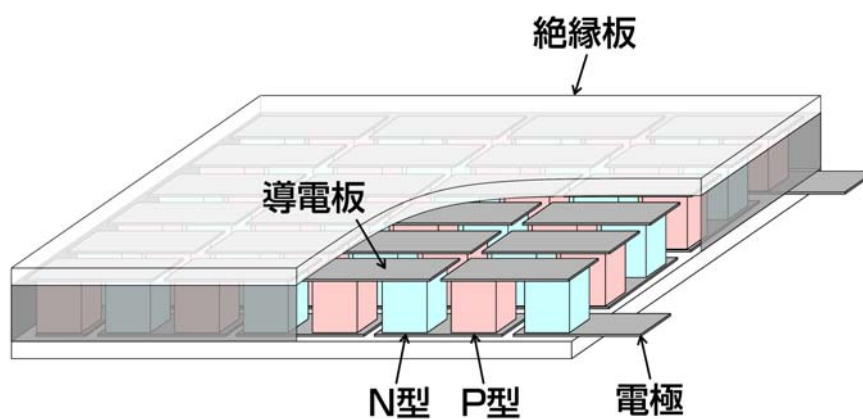


図 1.5 熱電変換素子のモジュール化の 3 次元概略図. モジュール化する事で, 発電素子として利用しやすい形状にする.

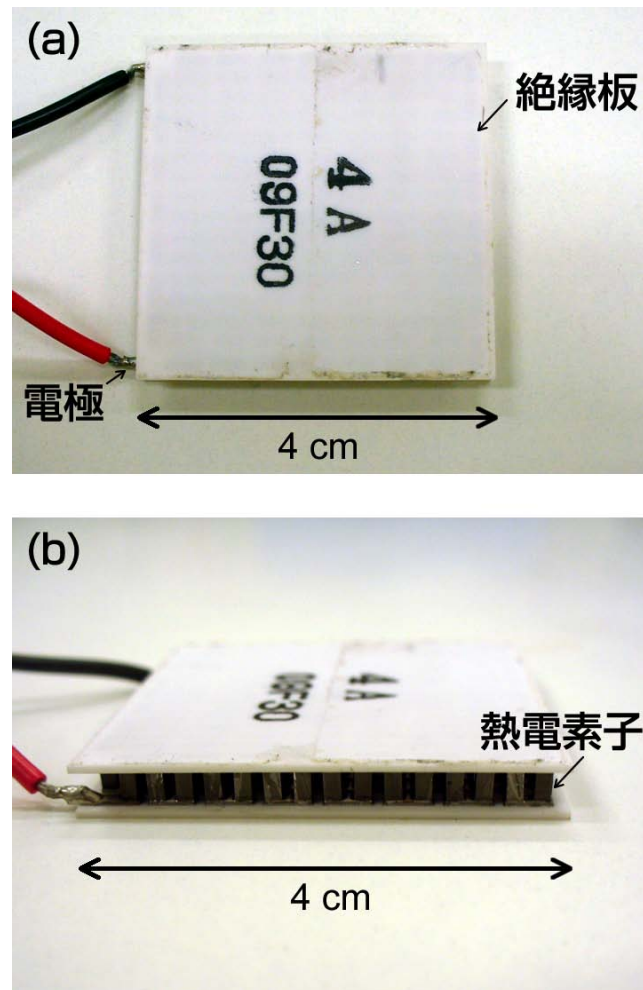


図 1.6 熱電変換モジュールの写真．写真のモジュールは一辺が 4 cm のものである．
(a) 上面から撮影した写真．(b) 側面から撮影した写真．

の Π 型素子一つだけでも利用するのに十分な熱起電力を得ることは難しいため，実際にはさらに複数の素子を直列に接続することで，大きな起電力を実現している．一般的に熱電変換素子は，図 1.4 のように複数の素子を直列に並べ，アルミナ板等の高い熱伝導率を持つ電気絶縁板により挟み込み，電極端子を取付けてモジュール化して利用する．図 1.5 に熱電モジュールの 3 次元概略図を示した．

図 1.6 に実際の熱電変換素子の写真の一例を示した．このモジュールは一辺が 4 cm の正方形のものであるが，実際には大小様々な形状のものが販売されている．熱電変換による発電素子は，材料内部における物理現象を利用しているため動作部分がなく，形状が小さくできるというメリットがある．



図 1.7 熱電変換素子を利用したエネルギーの有効利用の概念図．熱電変換素子を利用して未利用熱から電気エネルギーへ変換する事で，エネルギーの有効利用が可能になる．

1.1.2 熱電変換素子を利用した廃熱回収

電気エネルギーの使用量は増え続ける一方で，発電におけるエネルギー源は限られており，火力や原子力，天然ガス，地熱，太陽光，水力，風力などである．エネルギー源のうち多くの割合を占めているものは，一次エネルギーを熱エネルギーに変換してから利用したものであり，その熱エネルギーからできる限り多くの電気エネルギーを取り出し，有効に活用することで二酸化炭素排出量を最小限に抑えることができる．そこで，ごみ処理施設や産業廃熱，自動車廃熱，地熱等の未利用熱を利用することでより有効にエネルギーを利用する「エネルギーハーベスティング」が注目されている．そして，様々な熱源から電気エネルギーを取り出す方法として，熱電変換素子の適用が期待されている．図 1.7 に示したようにの様々な箇所にある未利用熱源に熱電変換を適用することでエネルギーの有効利用が可能になる．熱電変換素子の利点は，

- 小型化ができるため，局所的な廃熱回収に利用可能
- 可動部分がないために耐久年数が長い
- 太陽光とは違い，安定した熱源があれば 24 時間発電可能

などが挙げられる．

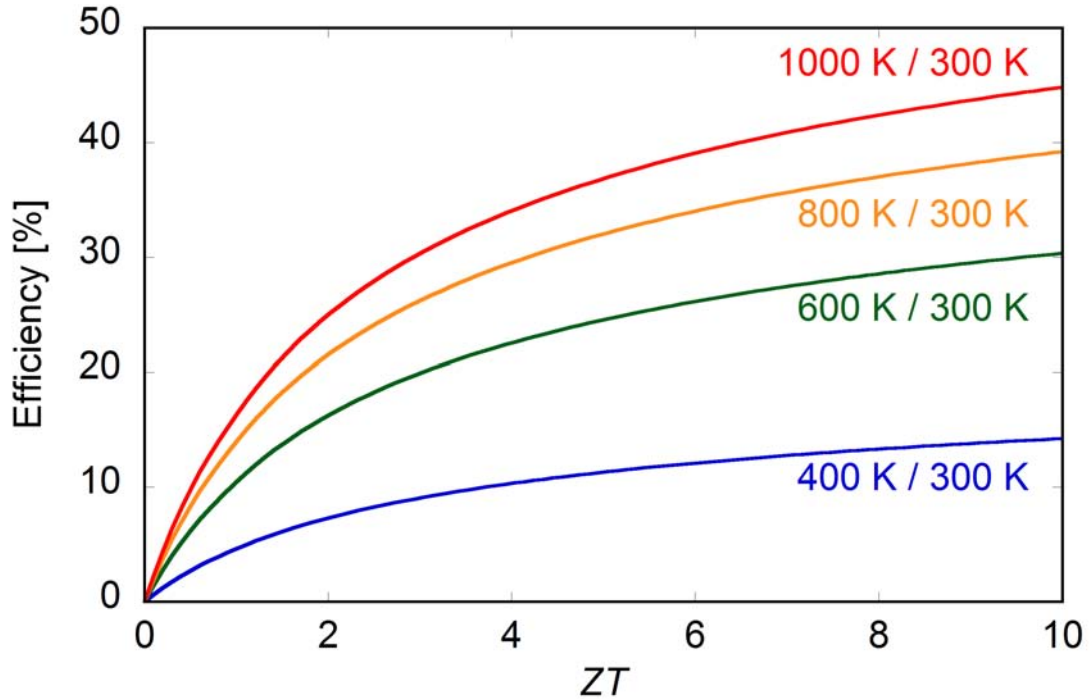


図 1.8 無次元性能指数 ZT とエネルギー変換効率の関係。温度の表記は（高温側温度/低温側温度）を示している。

熱電変換素子を利用した発電は既に 50 年程昔には利用されている。しかしながら，現状で利用されているのは宇宙環境や軍事用，僻地での発電にとどまっており，一般的な利用としては広く普及していない。熱電変換素子の最も大きな問題はエネルギー変換効率が低いことにある。熱電変換素子の変換効率は現在実用化されている材料で，例えば高温側 600 K，低温側 300 K の箇所に適用した場合に 10% 程度と低く，熱電変換素子を普及させる為に，変換効率の向上を目指した研究が国内外で盛んに行われている。

1.1.3 熱電変換材料の効率と性能評価

熱電変換素子の最大のエネルギー変換効率 η は，

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_L}{T_H}} \quad (1.2)$$

と表わすことができる [1,2]。ここで， T_H は高温側の絶対温度 [K]， T_L は低温側の絶対温度 [K]， ΔT は温度差 ($T_H - T_L$) [K]， T は高温側と低温側の温度の平均値 ($(T_H + T_L)/2$) [K] である。最初の係数 $\Delta T/T_H$ はカルノー効率を意味しており，この式から最大変換効率はカルノー効率を超えることができないことがわかる。ここで， Z [K⁻¹] は性能指数と呼ば

れる値であり，ゼーベック係数 α [V/K]，抵抗率 ρ [Ωm]，熱伝導率 κ [W/mK] を用いて，

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} \quad (1.3)$$

と表わされる量である．式 (1.4) より， Z に T をかけた ZT に対するエネルギー変換効率の依存性を求めると図 1.8 のようになり， ZT に対して単調に増加していることがわかる．そこで，この性能指数 Z に絶対温度 T をかけた値は無次元性能指数 ZT と呼ばれ，この ZT が大きい材料ほど最大のエネルギー変換効率が大きくなる事を意味する．このことから，高いエネルギー変換効率を得る為の指針としては，ゼーベック係数が大きく，抵抗率と熱伝導率の小さい材料を開発すればよいことがわかる．現在実用化されている熱電材料では ZT が 1 程度であり，例えば高温側が 600 K，低温側が 300 K として概算すると，

$$\eta = \frac{600 - 300}{600} \frac{\sqrt{1 + 1} - 1}{\sqrt{1 + 1} + \frac{300}{600}} \simeq 10.8\% \quad (1.4)$$

となる，変換効率はおよそ 10 % となる事がわかる．

1.2 ナノワイヤー熱電変換材料

1.2.1 ナノワイヤー化による熱電性能指数の向上

熱電変換素子において材料の形状を低次元することにより性能指数が向上するという理論計算が，1993 年に Hicks と Dresselhaus により示されている [3–5]．つまり図 1.9 のように，素子の形状を 3 次元のバルクのものから 1 次元のワイヤー形状の様に次元を下げる（直径を小さくする）ことによって性能指数が向上すると予想されている．材料を一次元化する事によりゼーベック係数，電気抵抗率，熱伝導率のすべての熱電物性値が変化すると予想されている．まず，ゼーベック係数については，ナノワイヤーの直径がフェルミ波長程度になると波動関数の閉じ込めが起こる為に，図 1.9 に示したような 1 次元的な状態密度が現れる．直径が小さくなり量子化が起きると状態密度が大きくなり，急峻な傾きが現れることによってゼーベック係数が大きくなると予測されている．ナノワイヤーにおいてこの量子閉じ込め効果が起こるのはビスマス (原子記号 Bi) の場合に直径 50 nm 以下と予測されているが [6]，これまでに実験的な報告はされていない．続いて，電気抵抗率については，ナノワイヤーの直径がキャリアの平均自由行程よりも小さくなるとキャリアのワイヤー側面での散乱が促進されるために，バルクの場合に比べると電気抵抗率が上昇してしまうと予想されている．これに関しては Heremans らにより Bi ナノワイヤーを利用した実験報告がされている [7]．最後に，熱伝導率については，電気抵抗率の場合と同様にフォノンの平均自由行程が制限されることによって熱伝導率 κ が低下すると予想され

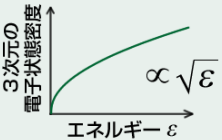
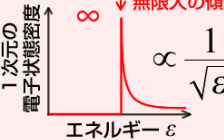


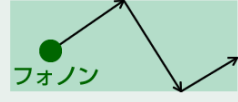
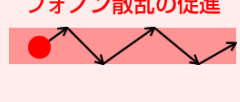
熱電物性値	目標	バルク (3次元)	ナノワイヤー (1次元)	理論 予想	実験報告
ゼーベック係数 α [V/K] <small>2乗で現れる為 最も寄与が大きい</small>	↑ 上昇			↑ 上昇	なし
電気抵抗率 ρ [Ω m]	↓ 低下			↑ 上昇	あり J. Heremans et al. Phys. Rev. B 61, 2921 (2000) Biナノワイヤー
熱伝導率 κ [W/mK]	↓ 低下			↓ 低下	あり A. Hochbaum et al. Nature 451, 163(2008) Siナノワイヤー
性能指数 Z [K^{-1}] <small>変換効率に対応</small>	↑ 上昇	$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \kappa}$ で表され、3つの物性値で決定			あり (熱伝導率低下による) ゼーベック係数の 上昇によるものは無し

図 1.9 ナノワイヤー化による性能指数の向上の仕組み. ナノワイヤー化により, ゼーベック係数の上昇, 電気抵抗率の上昇, 熱伝導率の低下が生じ, 性能指数が上昇すると予想されている.

ており, これに関しては Si ナノワイヤーを利用した実験報告がされている [8]. そして, これら 3つの物性値を利用して算出される性能指数については, 結果的に上昇する事が予想されている. 電気抵抗率の上昇は性能指数を上昇させるためには不利であるが, 電気抵抗率と熱伝導率の関係はヴィーデマン=フランツ則からわかる通り, 両方を減少させることは非常に困難である. それでも, キャリアのフォノンの平均自由行程長の違いから, 電気抵抗率の上昇を最小限に抑えて熱伝導率を大幅に低下させることにより性能指数の上昇に寄与する. これらの事から, ナノワイヤー化による性能向上を目指し世界中で研究が行われており, 熱伝導率の減少による性能指数の向上は実験的に観察されたものの [8], 1次元状態密度を利用したゼーベック係数の向上による性能の向上は未だに確認されていない. しかしながら, ゼーベック係数は性能指数に対して 2乗の効果で現れる事から, ゼーベック係数の向上が求められている.

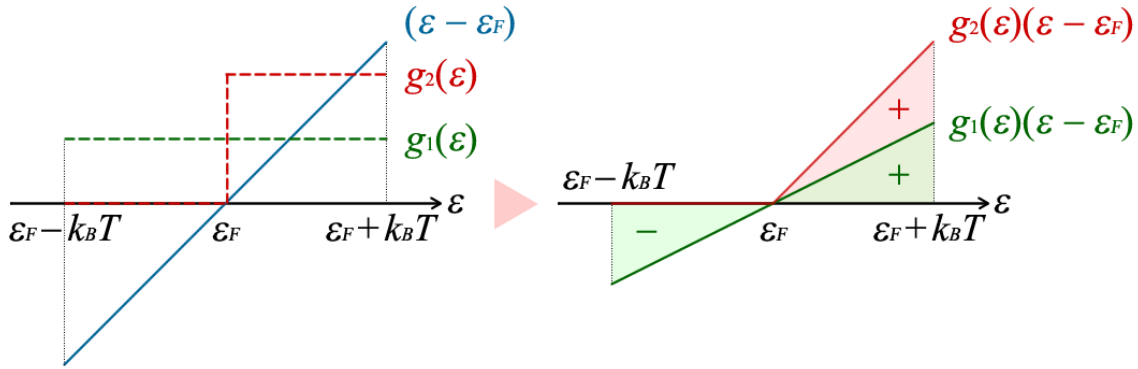


図 1.10 状態密度変化とゼーベック係数の向上. 状態密度がエネルギーに対して定数の場合と, フェルミエネルギー付近で急峻な傾きを持つステップ関数的な場合を比較する.

1.2.2 状態密度とゼーベック係数

ゼーベック係数は電子の状態密度に大きく影響を受ける物性値である. 放物型バンドの場合のゼーベック係数は付録 B で示した通り,

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{eT} \frac{L^{(1)}}{L^{(0)}} \\ &= \frac{k_B}{e} \frac{\int \tau v v \left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right) g(\varepsilon) (\varepsilon - \varepsilon_F) d\varepsilon}{\int \tau v v \left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right) g(\varepsilon) d\varepsilon}\end{aligned}\quad (1.5)$$

と表される. この中で分母の被積分関数の一部 $(-df/d\varepsilon)g(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_F)$ に着目する. 図 1.10 に例として, エネルギーに対して一定の状態密度 $g_1(\varepsilon)$ と, フェルミエネルギー ε_F においてステップ関数的に立ち上がる状態密度 $g_2(\varepsilon)$ を仮定した場合の概念図を示した. それぞれの場合に $g(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_F)$ を計算した結果を図の右側に示した. ゼーベック係数を計算するためにはこれに $(-df/d\varepsilon)$ の項が掛けられるが, この関数はフェルミエネルギーを中心にした $k_B T$ 程度の分布を示しており, その領域で積分した結果がゼーベック係数に関係する. これを見ると, $(\varepsilon - \varepsilon_F)$ の項はフェルミエネルギー ε_F を中心にした奇関数であるために, 状態密度が一定の場合 $g_1(\varepsilon)$ には積分することにより ε_F の前後で打ち消し合ってしまうためにゼーベック係数はほぼ 0 になってしまう事がわかる. 一方, $g_2(\varepsilon)$ の場合には, ε_F より高いエネルギー側にしか状態密度持たないため, 打ち消す効果が現れない. そのため, $g_1(\varepsilon)$ に比べて $g_2(\varepsilon)$ の場合の方が大きなゼーベック係数が得られることになる. この議論から, フェルミエネルギー ε_F 付近における状態密度のエネルギーに対する傾きが急峻になるほどゼーベック係数が大きくなるという事がわかる. 定性的な理解とし

表 1.1 他者により報告された Bi ナノワイヤーの形状と測定結果 [7, 9–18]

文献	ワイヤー直径	長さ	抵抗の評価 (室温)	ゼーベック係数 (室温)
K. Liu <i>et al.</i> <i>Phys.Rev.B</i> 58 ,14681(1998)	200 nm - 2 μm	-	1.6 Ω (ϕ 400 nm)	-
J. Heremans <i>et al.</i> <i>Phys.Rev.B</i> 59 ,12579(1999)	200 nm	50 μm	0.14 Ω	-30 $\mu\text{V/K}$ (バルクの半分程度)
K. Hong <i>et al.</i> <i>J.Appl.Phys.</i> 85 ,6184(1999)	200 nm - 2 μm	10 μm	8 Ω (ϕ 200 nm)	-
T. E. Huber <i>et al.</i> <i>Phys.Rev.B</i> 60 ,16880(1999)	6 nm	55 μm	0.21 m Ωm (バルクの 100 倍)	-
J. Heremans <i>et al.</i> <i>Phys.Rev.B</i> 61 ,2921(2000)	7 - 200 nm	50 μm	4105 Ω (ϕ 7 nm)	-
Z. Zhang <i>et al.</i> <i>Phys.Rev.B</i> 61 ,4850(2000)	65 - 109 nm	45-65 μm	300 K で規格化 した温度依存性	-
X. F. Wang <i>et al.</i> <i>J.Appl.Phys.</i> 89 ,3847(2001)	20 - 70 nm	-	173 Ω (ϕ 20 nm)	-
Y. M. Lin <i>et al.</i> <i>Appl.Phys.Lett.</i> 81 ,2403(2002)	40 - 65 nm	-	270 K で規格化 した温度依存性	-54 $\mu\text{V/K}$ (ϕ 40 nm) (バルクと同程度)
T. W. Cornelius <i>et al.</i> <i>J.Appl.Phys.</i> 100 ,114307 (2006)	150 nm - 1 μm	30 μm	3.15 $\mu\Omega\text{m}$ (バルクの 2 倍)	-
A. Nikolaeva <i>et al.</i> <i>Phys.Rev.B</i> 77 ,035422(2008)	150 - 480 nm	3 mm	300 K で規格化 した温度依存性	-80 $\mu\text{V/K}$ (ϕ 150 nm) (バルクと同程度)
W. Shim <i>et al.</i> <i>Nano Lett.</i> 9 , No.1, 18 (2009)	100 - 600 nm	100 μm	1.29 $\mu\Omega\text{m}$ (バルクと同程度)	-

ては、フェルミエネルギー近傍で状態密度が大きく変化するほど、高温側と低温側でキャリアの生成する量に大きな差が生まれることになり、図 1.2 に示した仕組みにより、ゼーベック効果が大きく現れるということになる。

1.2.3 ナノワイヤー熱電変換材料の研究動向

熱電変換素子におけるナノワイヤーとして、もっともよく研究されるのがビスマス (原子記号 Bi) ナノワイヤーである [7, 9–19]。その理由は、Bi が熱電変換材料として一般的な材料である事と、フェルミ波長が長いために量子化に適している事、さらに Bi 単結晶がよく研究されているためにバンド構造などの物性的な特性がわかっている事などが挙げられる。表 1.1 にこれまで他者により報告されている Bi ナノワイヤーの研究動向をまとめた。これを見ると、これまでに報告されている Bi ナノワイヤーの多くは長さが 0.1 mm 以下と短いことがわかる。このため、これまでに正確な物性測定がされず、抵抗率とゼーベック係数が同一サンプルについて測定されたことはこれまでに一度も無かった。

1 次元化によってゼーベック係数の向上が確認されていない理由として挙げられるの

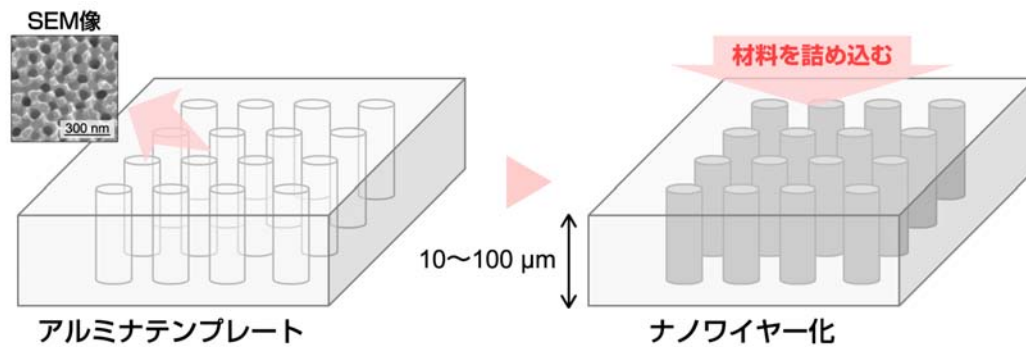


図 1.11 アルミナテンプレートを利用したナノワイヤーの作製手順．あらかじめナノスケールの孔が無数に空けられたテンプレートと呼ばれる鋳型に，材料を詰め込むことで作製される．

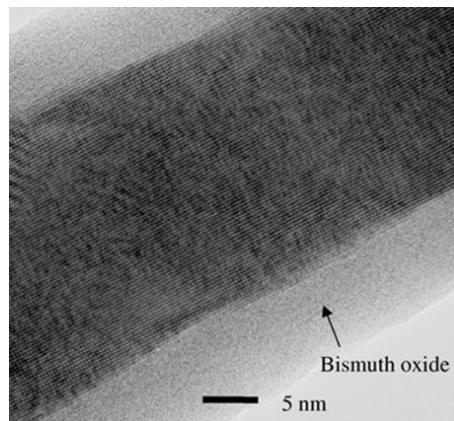


図 1.12 Bi ナノワイヤーの酸化層 [20]．大気中の露出させることにより，表面に厚さ 10 nm 程度の酸化膜が生成されることが確認できる．

が，ナノワイヤー作製と正確な評価が困難な点にある．量子化のためには直径が 50 nm を下回り，かつ，ゼーベック係数を測定するためには十分に温度差を与えるために 1 mm 程度の長さがあることが理想的である．しかし，これらの条件を同時に満たす素子を作製するのは困難である．一般的にナノワイヤー熱電変換素子は，図 1.11 に示した様にアルミニウム陽極酸化を用いたアルミナテンプレートと呼ばれる鋳型に融解させた材料を詰め込むことで作製されている．この方法で作製されたナノワイヤーは数十 nm の非常に小さな直径を実現できるものの，長さを 0.1 mm 程度しか取ることができないため，十分な温度差が付けられず正確な熱電特性の測定がされていないのが現状であった．

また，テンプレートを利用することの利点としては，作製したナノワイヤーの表面が大気中に露出しないためにナノワイヤーの表面の酸化を防ぐことが出来る点である．Bi ナノワイヤーの表面が露出している場合，図 1.12 に示した様に表面に 10 nm 程度の厚さの酸化層が形成されることが報告されている [20]．このように表面に酸化層が形成された場

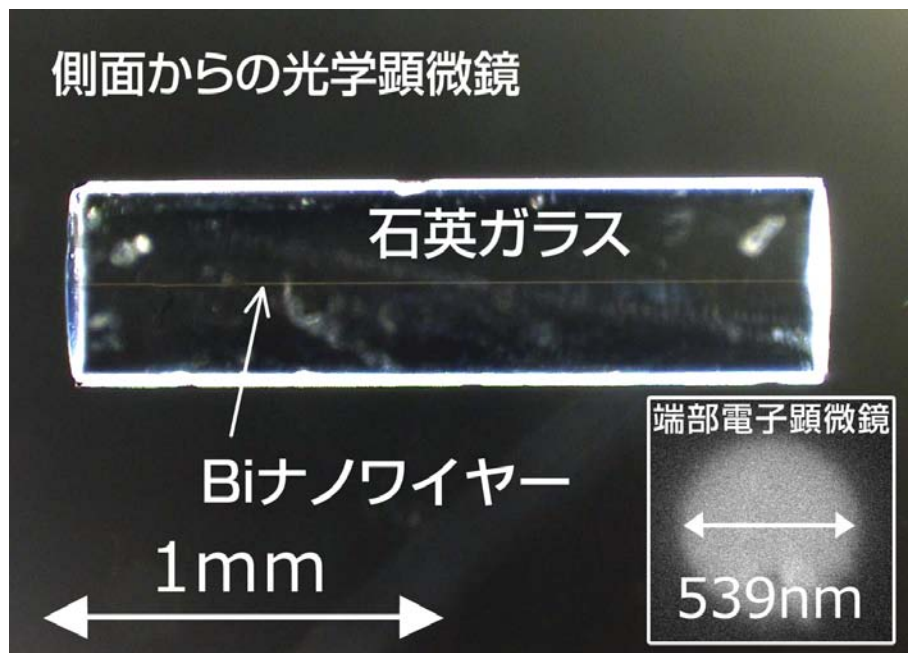


図 1.13 作製した Bi ナノワイヤーの一例．側面から観察した光学顕微鏡写真と挿入図は石英ガラス製テンプレート端部の中心部分にて観察した電子顕微鏡像．長さは 1.87 mm で直径は 539 nm のサンプル．

合，良好な電氣的接触を得るためには酸化膜を除去する必要がある，さらにナノワイヤーの境界条件があいまいになる．ナノワイヤーが絶縁体のテンプレートに覆われている場合は境界条件を明確にすることができ，さらに，サンプルの大きさはテンプレートの大きさによって決まるので，測定する上で取り扱いやすい大きさにすることができるという利点がある．

そこで，ナノワイヤー化によるゼーベック係数の向上を実験的に観測するためには，長さが十分に得られ直径がナノスケールで得られる新しいテンプレートの開発とナノワイヤーの作製，正確な熱電物性測定手法の確立が求められていた．

1.3 これまでの研究状況

1.3.1 単結晶ビスマスナノワイヤーの開発

筆者のこれまでの研究では，石英ガラス製のテンプレートを利用した新たな Bi ナノワイヤーの開発を行ってきた．あらかじめ，ナノ径の穴が開けられた中空構造の石英ガラス製のテンプレートの中空内に，およそ 370 °C の高温で融解させた Bi を 50 MPa～100 MPa の高圧で詰め込む．その後，冷却して再結晶化させることで，長さが 1 mm 以上で，かつ直径が 50 nm から 1,000 nm の領域の Bi ナノワイヤーの開発してきた．一例として，

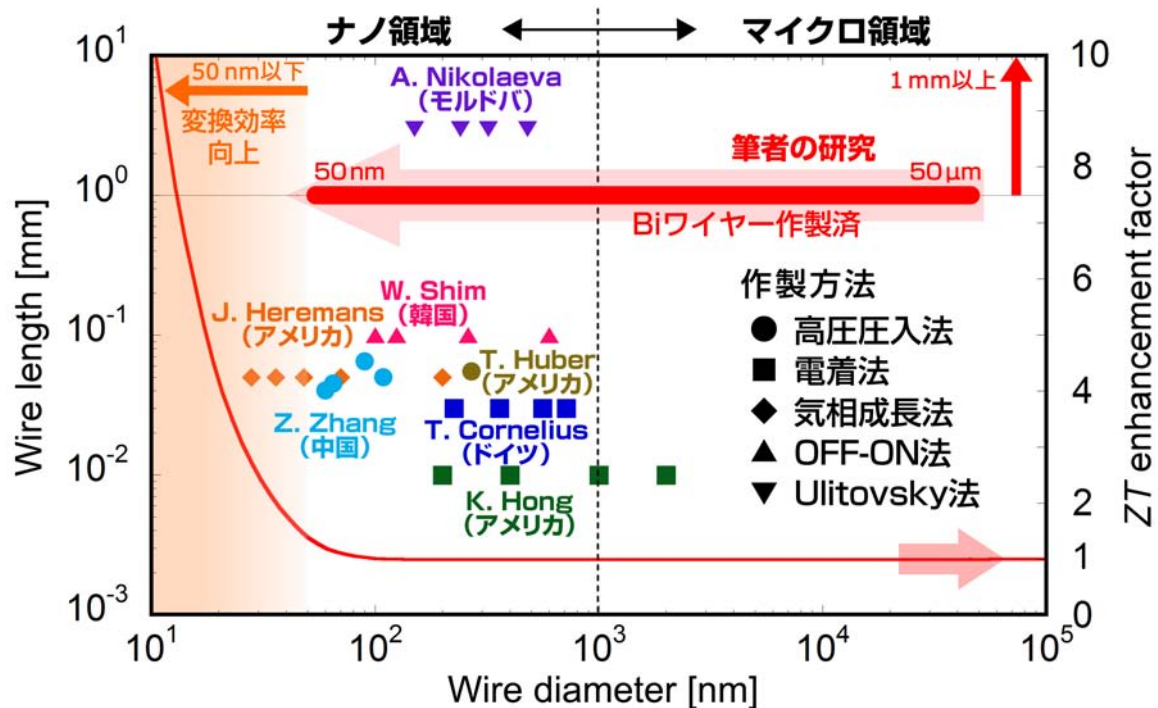


図 1.14 これまでに報告された Bi ナノワイヤーと筆者の研究状況．左軸はワイヤーの長さを示し，右軸はバルクの値を基準にした性能指数の向上倍率を示す．

実際に作製した長さが 1.87 mm で，直径が 539 nm の Bi ナノワイヤーを図 1.13 に示した．側面からの光学顕微鏡写真で，石英ガラスの中心部に見える横に伸びている一本の線状のものが Bi ナノワイヤーである．挿入図には石英ガラス製テンプレートの中心部分を電子顕微鏡で観察した結果を示した．この石英ガラス製テンプレートを利用して作製する方法では，熱電物性値を測定する上で温度差をつけるのに十分な長さがあり，直径もナノスケールの Bi ナノワイヤーを作製できるため，ナノワイヤーの熱電物性値を正確に測定するための条件を満たしている．さらに，Bi ナノワイヤーのゼーベック係数・抵抗率を正確に測定するためにはナノワイヤー端部への良好な熱・電気的接合が必要になるが，ナノワイヤーの端部を石英ガラス製テンプレートと共に鏡面研磨し，平滑にした後にチタン (Ti) と銅 (Cu) の金属薄膜を成膜し，半田で銅電極板を固定することで良好な熱・電気的接触を得ることに成功した．

これまでに報告されている Bi ナノワイヤーと筆者の研究状況を図 1.14 にまとめた．横軸がワイヤー直径で左側の縦軸がワイヤー長さを示している．赤い曲線で右側の軸で示した様に，直径 50 nm 以下で性能が大幅に上昇し，直径 10 nm でおよそバルクの 10 倍の値になると予想されている．この図からもわかるように，これまでの多くの報告は直径は小さいものの長さが短く，正確な測定がされていないというのが現状だった．一方，これまで筆者は正確な測定と実用化の上で必要な 1 mm 以上の長さを実現してきている．

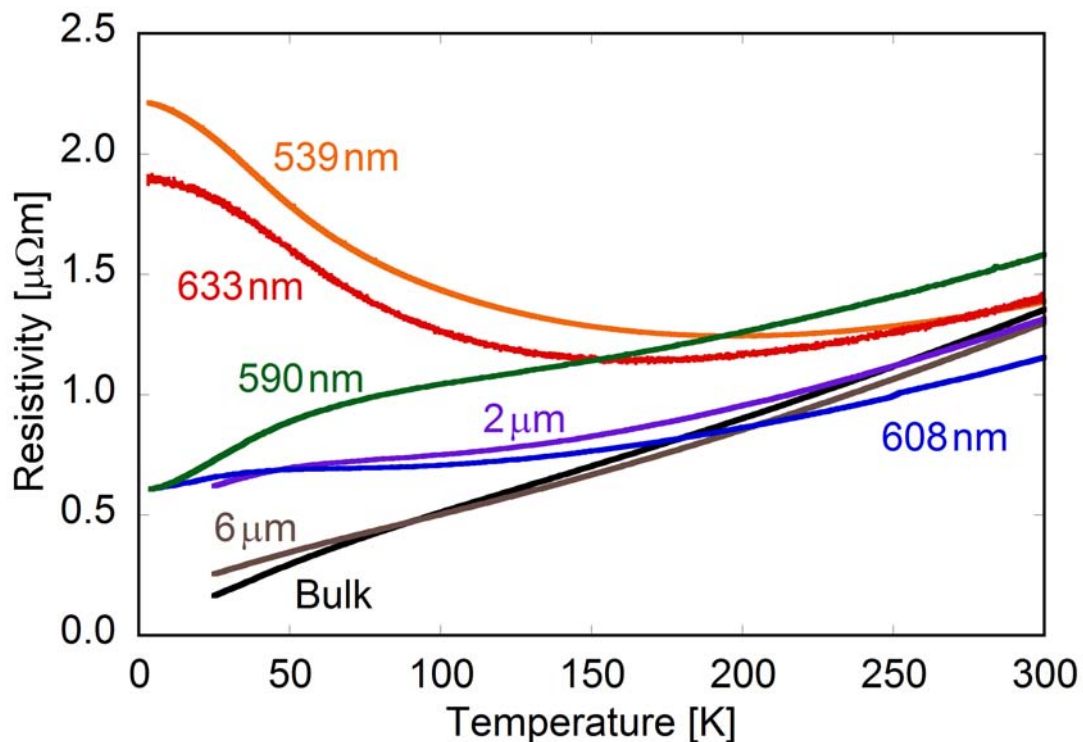


図 1.15 Bi ワイヤとバルクの電気抵抗率の温度依存性測定結果. バルク, 6 μm , 2 μm , 633 nm, 608 nm, 590 nm, 539 nm の結果を示している.

1.3.2 ビスマスナノワイヤーの電気抵抗率とゼーベック係数

博士前期課程までの研究で、直径が数百 nm 級の Bi ナノワイヤーの抵抗率・ゼーベック係数の測定を 4.2 から 300 K までの温度範囲で行った [21, 22]. それ以前までのグループの研究では、ガラスキャピラリプレートを利用した直径が μm オーダーのマイクロワイヤーアレイの作製が行われ、熱電特性の測定結果が報告されていた [23–27]. これまでに段階的に直径を小さくしながら測定した、直径 6 μm , 2 μm の Bi マイクロワイヤーアレイの結果と、直径 633 nm, 608 nm, 590 nm, 539 nm の Bi ナノワイヤーの電気抵抗率・ゼーベック係数の測定結果について示す. まず、図 1.15 に測定した電気抵抗率の各直径の温度依存性を示した. 直径 6 μm ではバルクと大きな違いはないが、直径が 2 μm を下回ると抵抗率に変化が現れ、633 nm と 539 nm のサンプルでは温度係数が反転し低温で上昇に転じている事が確認できる. 一方で、直径 608 nm, 590 nm のサンプルでは低温での抵抗率の上昇はそれほど顕著には表れていない事がわかる. また、直径 590 nm のサンプルの測定結果は 70 K 程度から低温に向かうにつれて温度係数が増加している事がわかる. 比較的直径の近い 633 nm, 608 nm, 633 nm の 3 つのサンプルを見比べてみても、全

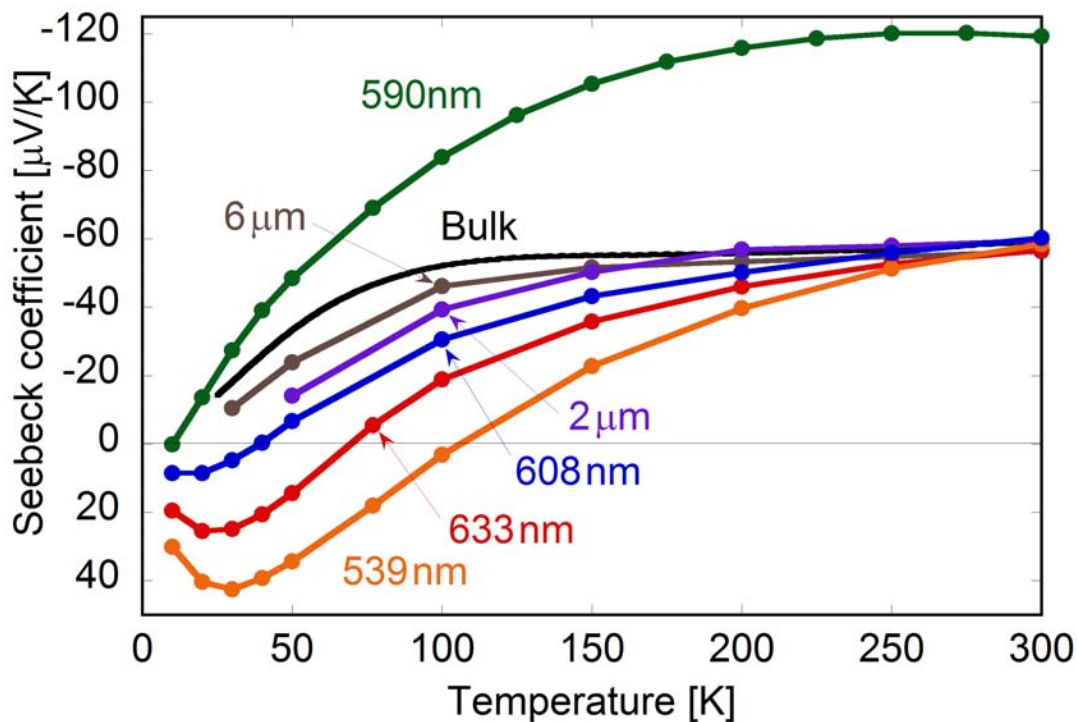


図 1.16 Bi ワイヤとバルクのゼーベック係数の温度依存性測定結果．バルク，6 μm ，2 μm ，633 nm，608 nm，590 nm，539 nm の結果を示している．

く異なる電気抵抗率の温度依存性が得られた事が確認できる．

続いて，図 1.16 に測定したゼーベック係数の各直径の温度依存性を示した．これを見ると，バルクから直径を小さくするにつれて徐々にゼーベック係数の絶対値が減少している事がわかる．さらに，633 nm，608 nm，539 nm のサンプルにおいては低温で正負が反転するという結果が得られた．一方で，590 nm のサンプルについては他のサンプルに比べて 300 K で絶対値がほぼ 2 倍の値となっている．これらの測定結果を見ると，必ずしもワイヤ直径によって連続的に変化しているわけではない事がわかる．また，電気抵抗率の場合と同様に比較的直径の近い 633 nm，608 nm，633 nm の 3 つのサンプルを見比べてみても，全く異なるゼーベック係数の温度依存性が得られた事が確認できる．これらのことから，Bi ナノワイヤ中の電気抵抗率・ゼーベック係数はワイヤ直径を下げることによって何らかの影響を受けて変化するものの，それだけで決定されるものではないということがわかった．また，Bi は強い異方性を持つ材料である事が知られており，作製した Bi ワイヤの電気抵抗率やゼーベック係数も強い結晶方向依存性を持っている可能性が示唆される．

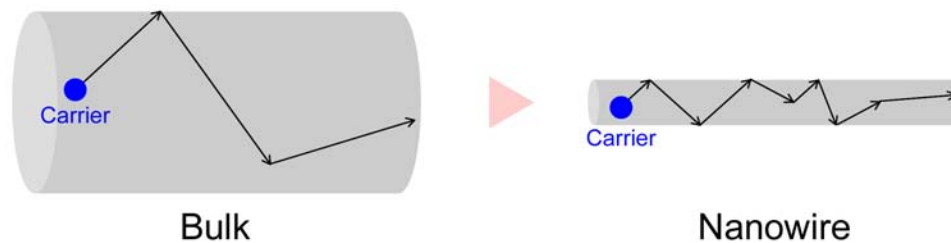


図 1.17 ナノワイヤー化によるキャリアの平均自由行程概略図. Bi バルク材料では音響フォノン散乱が支配的であるが, ナノワイヤー化することによって, ワイヤー境界での散乱が加わる.

1.3.3 平均自由行程の制限を考慮した熱電物性の計算

材料の形状をバルクからナノワイヤーに変化させると, Bi バルクでは音響フォノン散乱が支配的であったのに対して, キャリアのワイヤー境界での散乱が加わるために, 図 1.17 の様に平均自由行程が制限される効果が現れる. 博士前期課程の研究で, この効果を考慮した熱電物性値の計算を行った [28]. 詳細な計算過程については付録 C に記載した. そこで, 測定された電気抵抗率とゼーベック係数の温度依存性について, キャリアの平均自由行程がワイヤー直径に制限されることを考慮した計算結果と比較する.

まず, 図 1.18 は測定された抵抗率の中から, $6\ \mu\text{m}$, $2\ \mu\text{m}$, $633\ \text{nm}$, $539\ \text{nm}$ の結果のみを取りだし, ナノワイヤーの長手方向に Bisectrix 方向を仮定した計算結果と対応させたものである. 実線は測定結果, 点線は計算結果を示している. これを見ると, 直径を小さくするにつれて抵抗率が徐々に上昇していく様子と数百 nm の 2 つのサンプルでの低温での負の温度係数が再現されており, 実験結果と計算結果が良く対応している事が分かる. これらのサンプルについては結晶方向を測定していないが, Bisectrix を仮定する事によって測定結果を再現する事ができた.

次に, 図 1.19 は測定された抵抗率の中から, 同じ程度の直径の 3 つのサンプル $590\ \text{nm}$, $608\ \text{nm}$, $633\ \text{nm}$ の結果のみ取りだし, Binary, Bisectrix, Trigonal の 3 つの方向を仮定して計算した結果と対応させたものである. これを見ると $608\ \text{nm}$ の実験結果は Binary 方向を仮定した場合の計算結果と, $633\ \text{nm}$ の実験結果は Bisectrix 方向を仮定した場合の計算結果に良く対応している事が分かる. Bisectrix 方向の温度依存性は Binary 方向の場合に比べて大きい値をとることがわかる. Trigonal 方向の計算結果に関しては $100\ \text{K}$ 以上の温度領域では $590\ \text{nm}$ の測定結果とよく一致しているものの, それ以下の温度では計算結果は全く異なる温度依存性になった. これらの結果から電気抵抗率の温度依存性は, ワイヤー直径と結晶方向の両方に影響を受けるために, 様々な温度依存性を示すことがわ

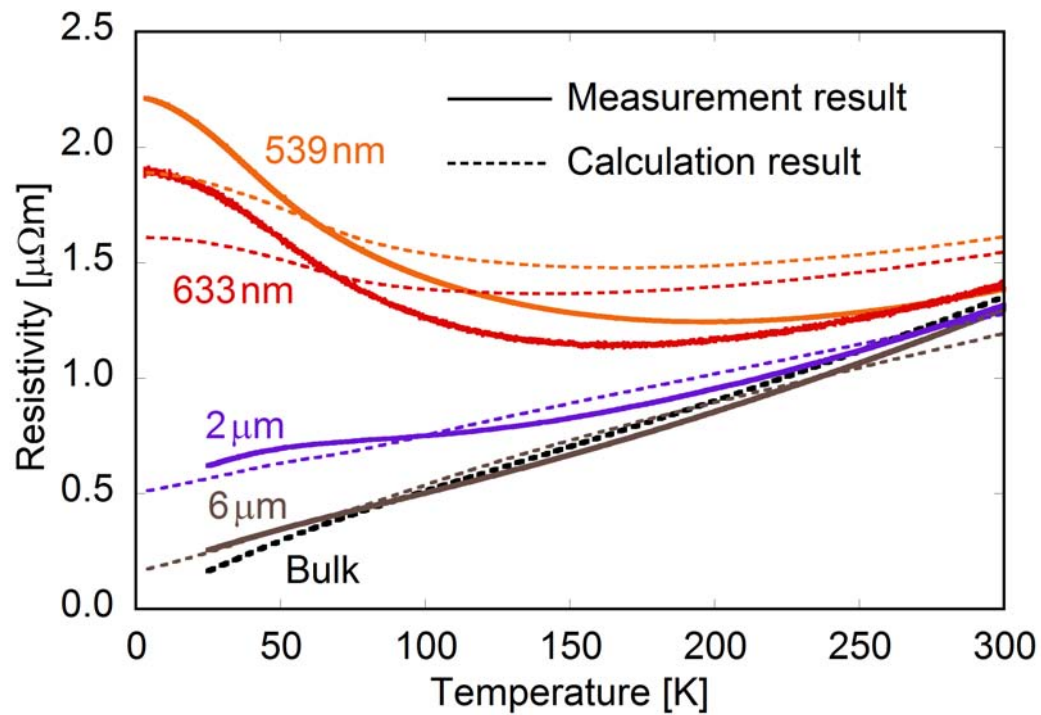


図 1.18 Bi ワイヤの抵抗率の温度依存性の測定結果と計算結果 1. バルクと 6 μm , 2 μm , 633 nm, 539 nm の測定結果と実験結果を示す.

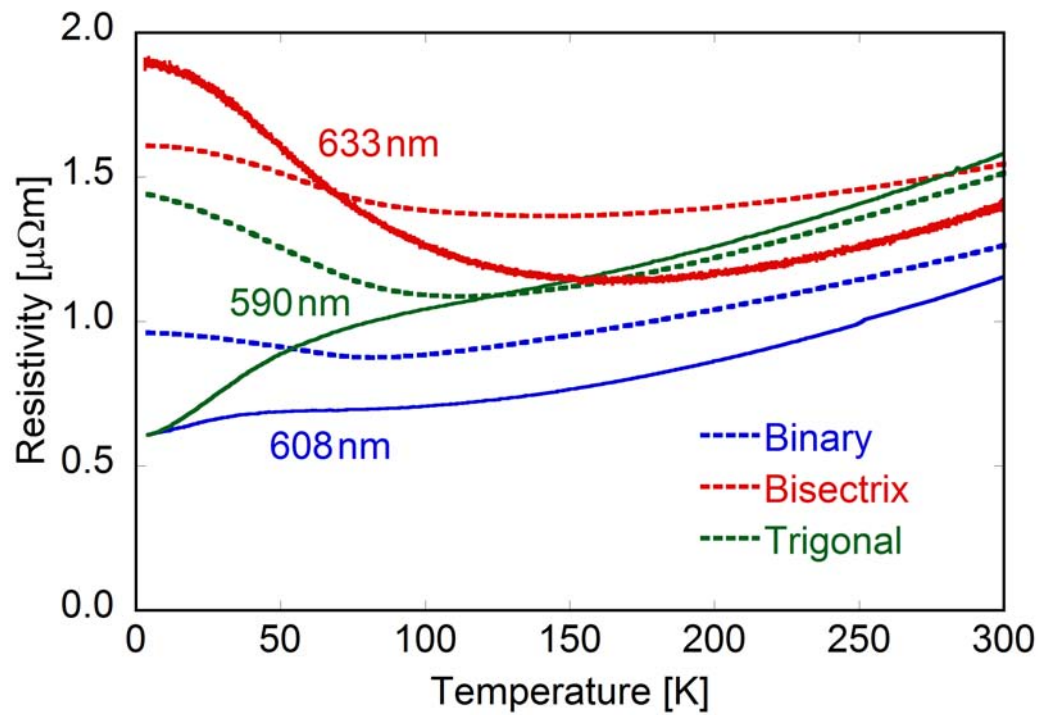


図 1.19 Bi ワイヤの抵抗率の温度依存性の測定結果と計算結果 2. 590 nm と 608 nm, 633 nm の測定結果と実験結果を示す.

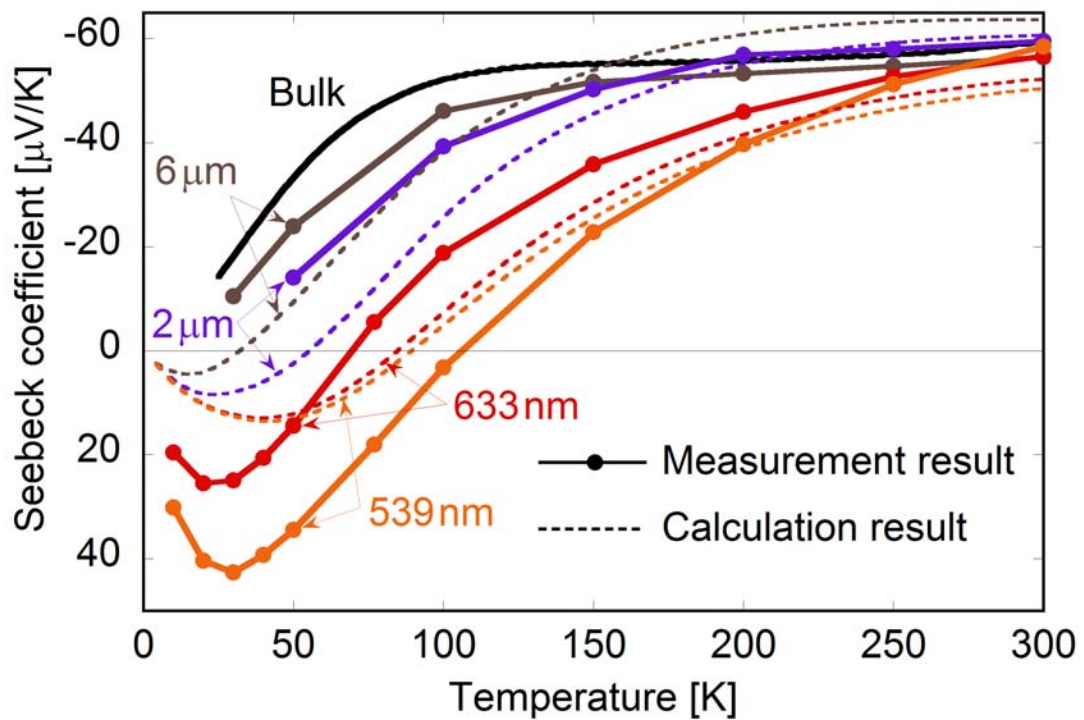


図 1.20 Bi ワイヤのゼーベック係数の温度依存性の測定結果と計算結果 1. バルクと 6 μm , 2 μm , 633 nm, 539 nm の測定結果と実験結果を示す.

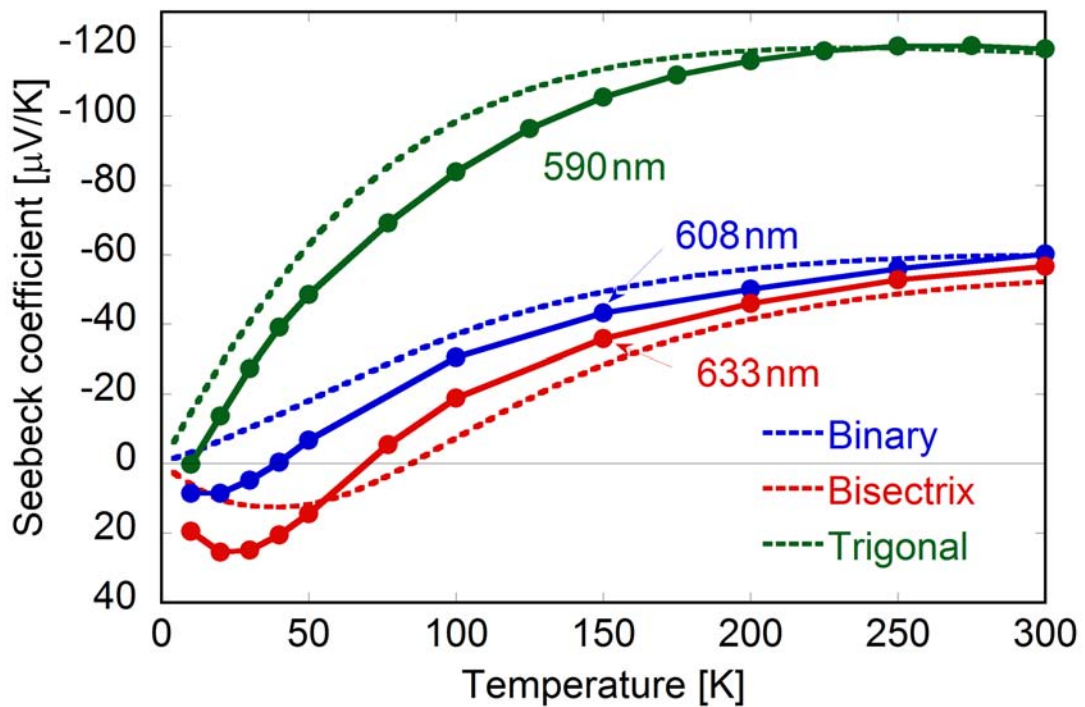


図 1.21 Bi ワイヤのゼーベック係数の温度依存性の測定結果と計算結果 2. 590 nm と 608 nm, 633 nm の測定結果と実験結果を示す.

かった。

ゼーベック係数においても抵抗率の場合と同様に $6\text{ }\mu\text{m}$, $2\text{ }\mu\text{m}$, 633 nm , 539 nm の結果のみ取りだし, Bisectrix 方向を仮定した計算結果と対応させて図 1.20 に示した. これを見ると直径を小さくするにつれてゼーベック係数が正側へシフトしていく様子が再現されており, 実験結果と計算結果が良く対応している事が分かる.

また, 図 1.21 は 590 nm , 608 nm , 633 nm のゼーベック係数の測定結果のみ取りだし, Binary, Bisectrix, Trigonal の 3 つの方向を仮定して計算した結果と対応させたものである. これを見ると, 実験結果と計算結果の温度依存性がそれぞれ良く対応している事が分かる. つまり, これらのことからゼーベック係数の温度依存性も, ワイヤ直径と結晶方向の両方に強く影響を受けることがわかった.

1.4 本研究の目的

これまでの他者による Bi ナノワイヤー研究では正確な物性評価がされておらず, 様々な異なる熱電物性の温度依存性が報告されていて, どのデータが正しいのか全く分からないというのが現状だった. そこで本研究では Bi ナノワイヤーの正確な物性測定を行うことに重点を置き, ナノ加工を利用した 4 端子抵抗測定やホール係数測定による移動度の評価, シュブニコフ・ド・ハース振動の測定によるフェルミ面の評価等の詳細な物性測定を行う事を目的としている.

これまでに博士前期課程の研究で, ナノワイヤー化による電気抵抗率とゼーベック係数の変化は, キャリアの平均自由行程の制限に伴う移動度の変化に起因していることを確認した. しかし, 前節に示した様に Trigonal 方向に配向した場合の電気抵抗率の温度依存性は低温領域で正の温度係数を持つ依存性を再現できていなかった. そこで, 測定した電気抵抗率の温度依存性とナノワイヤーの結晶方向から電子と正孔の各キャリアの移動度の解析を行い, 低温領域での電気抵抗率の正の温度係数が現れた原因について調べる.

また, ナノワイヤー化による移動度の変化をホール係数の測定により実験的に測定するために, Bi ナノワイヤー側面への局所電極の作製とホール係数測定法の確立を行う. サンプルの直径が非常に細い事と Bi が大気中で酸化しやすいという点から, ナノワイヤー側面に局所的な電極を取り付ける事は非常に多くの困難を要するため, これまでに Bi ナノワイヤーにおけるホール測定の結果は報告されていなかった. そこで, 本研究では石英ガラス中の Bi ナノワイヤーに対して集束イオンビーム (FIB) 加工を利用して局所的に Bi ナノワイヤーの露出を行い, さらにその場で電極を蒸着することによりナノワイヤー表面の酸化を防ぎ, 良好な電氣的接触を作製する. まずは, 電気抵抗率の正確な評価を目的として 4 端子抵抗測定から行い, 続いてホール係数測定に応用する.

最後に, 量子閉じ込め効果によるゼーベック係数の向上を目指した Bi ナノワイヤーの

作製と測定を行う．徐々に直径を小さくしながら直径 160 nm までのサンプルを測定する．また，量子閉じ込め効果の導入を判定するための，シュブニコフ・ド・ハース振動の測定によるフェルミ面の評価を行う．まず試験的に直径の比較的大きく，量子閉じ込め効果が導入していない数百 nm の直径の Bi ナノワイヤーを利用してシュブニコフ・ド・ハース振動の角度依存性を測定する．

1.5 本論文の構成

本章（第 1 章）ではまずエネルギー有効利用を実現するための熱電変換材料の概念と目的，エネルギー変換効率の向上を目指したナノワイヤー研究の世界的な現状と，著者のこれまでの研究状況について述べた．

第 2 章では石英ガラス製テンプレートを利用した Bi ナノワイヤーの作製方法について詳しく説明し，さらに熱電物性を測定するための，研磨や電極作製などの手順について説明する．そして，GM クライオ冷凍機を利用した熱電物性測定用のシステムと，Labview により自作したデータ収集プログラムの概要，熱電物性値の測定手法について説明する．

第 3 章では同程度の直径のサンプルにおいて，大きく異なる温度依存性が得られたサンプルについて，違いが現れた原因について考察を行う．測定した抵抗率と，ナノワイヤーの結晶方向から，単結晶バルク Bi の移動度テンソルの文献値を利用して各キャリア移動度を見積もる方法を考案し，どのようなキャリア移動度の温度依存性が，電気抵抗率の違いを生むのかについて議論する．

第 4 章では研磨と集束イオンビーム (FIB) を利用して石英ガラス中の Bi ナノワイヤーへの局所電極の作製した方法について説明する．そして，作製したサンプルを利用して測定した 4 端子抵抗およびホール係数の測定結果を示す．そして，得られたホール係数から評価したナノワイヤー中のキャリア移動度について示す．

第 5 章では直径 160 nm の Bi ナノワイヤーにおいて測定されたゼーベック係数の上昇について述べる．これまでに Yu-ming らにより確立された量子閉じ込め効果の理論を利用して，実験結果と理論計算の比較を行う．さらにフェルミ面の評価を行う為に直径 622 nm Bi ナノワイヤーを利用してシュブニコフ・ド・ハース振動の角度依存性を測定し，その結果について議論する．

付録 A では石英ガラステンプレート中の Bi ナノワイヤーと良好な電気・熱的接触を得る手法を確立するために，低融点半田を利用した場合，金属薄膜を蒸着した上で半田，銀ペーストを利用した場合の 3 通りの電極作製方法を比較した．

付録 B ではビスマスナノワイヤーの熱電物性値の解析を行う上で必要な，単結晶バルク Bi の基本的物性の計算方法の確立を行った．これまでに報告されている物性値ではうまく再現されていなかったゼーベック係数の温度依存性を，フェルミエネルギーの温度依

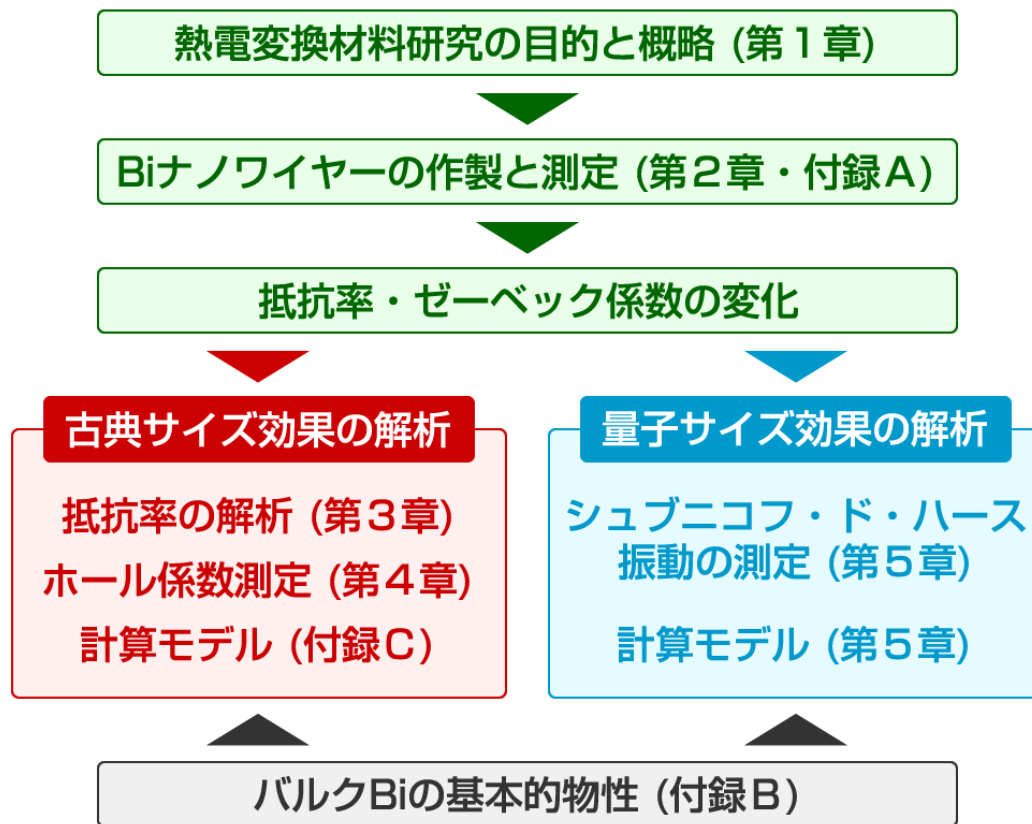


図 1.22 本論文の構成. Bi ナノワイヤーの正確で詳細な物性評価を行い, 古典サイズ効果と量子サイズ効果について計算モデルを考慮しながら解析する.

存性や, Lax モデルを考慮した熱電物性値の計算を行うことにより再現した.

付録 C では平均自由行程の制限を考慮した熱電物性の計算モデルを確立し, 結晶方向・直径を考慮した熱電物性の計算を行った. そして, 得られた実験結果と比較を行った.

新しく研究室に配属される学生が, 本研究室で Bi ナノワイヤー研究を進めていくうえで必要な情報はできる限り記載したつもりである. また, 基本的な物性に関しても, 自分が引っ掛かった部分は極力詳しく説明し, 計算する上での式変形も省略しないで書くように心がけた. しかし, 学位論文の中では説明しきれない事柄も多くあるので, 疑問点があれば直接質問をして頂ければ幸いである.

第 2 章

単結晶ビスマスナノワイヤーの作製と熱電物性の測定

2.1 石英ガラスを利用したテンプレートの作製

これまでに他者により報告されている Bi ナノワイヤーは，アルミナテンプレートと呼ばれるナノスケールの円柱状の孔が空けられたところに材料を詰め込む方法で作製されている．しかし，この方法では数 nm の非常に細い直径で得られるものの，長さが最長でも 0.1 mm 程度と短いために，正確な熱電物性が困難であるという欠点があった．そこで，長さが十分に得られ直径がナノスケールで得られる新しいテンプレートの開発とナノワイヤーの作製，正確な熱電物性測定手法の確立が求められていた．本研究では，Bi ナノワイヤーを作製するために石英ガラスを用いたテンプレートを作製した．図 2.1(a) にテンプレートの作製法の概略図を示した．あらかじめ中心部に直径数 μm の穴がけられている円柱形状の石英ガラスのブロックを，電気加熱炉で石英ガラスの軟化点である 1600 $^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱し，線引き速度調整ローラーにより外径が一定になるように調整しながら引き延ばす．このとき，サンプルの外径は 0.5 mm \sim 1 mm 程度になるように線引き速度を制御している．それにより中心部の孔の直径は数百 nm 程度まで小さくなる．孔の直径は常に同じ直径ではなく少しずつ変化しているが，サンプルとして利用する数 mm の間では，差は大きくても 1 nm 程度の変化であり，ほぼ同じ直径とすることができる．図 2.1(b) に長さ 5 mm 程度に分割した後の石英ガラスの写真を示した．この石英ガラス製のテンプレートでは，熱電特性を測定するために十分な長さがあり直径もナノスケールであるため，ナノワイヤーを正確に測定するための条件を満たしている．また，作製プロセスにおける不純物の混入も無視することができる為，高純度な Bi ナノワイヤーを作製できる．図 2.1(c) に作製したテンプレートの端部中心部にて観察した電子顕微鏡写真を示した．このサンプルでは直径およそ 200 nm の孔が開いていることが確認できる．

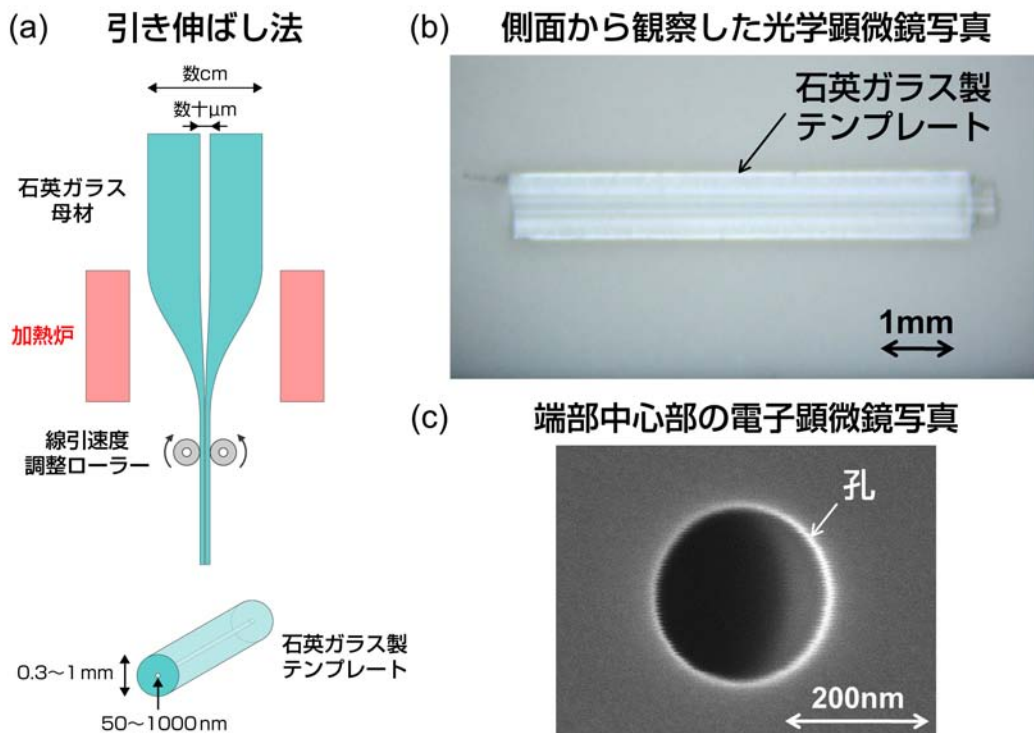


図 2.1 石英ガラスの引き伸ばし法によるテンプレートの作製と顕微鏡による観察。(a) 引き伸ばし法によるテンプレートの作製の様子, (b) テンプレートの側面から光学顕微鏡で観察した写真, (c) テンプレート端部の中心で電子顕微鏡で観察した写真を示す。

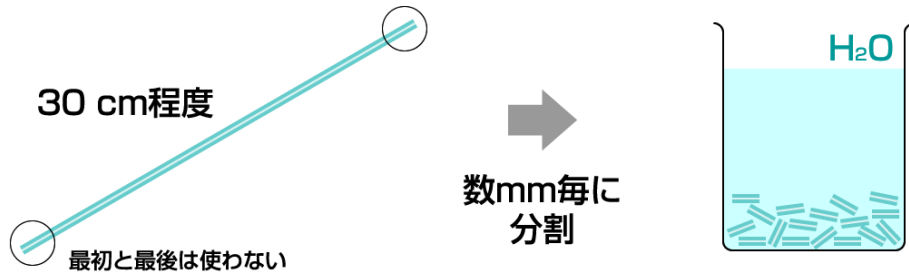
2.2 圧入法によるビスマスナノワイヤーの作製

2.2.1 テンプレート・試験管の洗浄

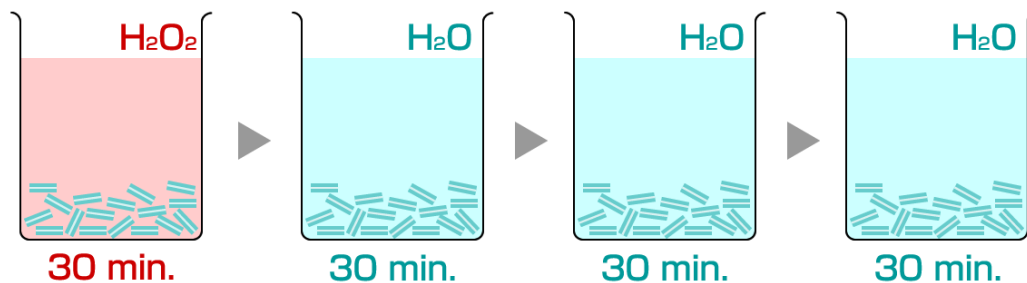
石英ガラス製テンプレートを利用して Bi ナノワイヤーを作製する上で、不純物の混入を防ぐためにテンプレートと試験管の洗浄を行った。清浄を保つためと手の保護のためにサニメント手袋を利用しながら洗浄をするが、サンプルへの不純物の混入を防ぐために洗浄工程中は適宜手袋を交換し常に清浄を保つように心がけた。また、作業を行うスペースは洗浄を始める前にエタノールで拭くなどしてきれいに掃除をしてから洗浄を行った。ビーカーやピンセットは利用する前に超純水で十分にすすでから使い、机に置くときはアルミホイルの上に置くなど、常に清浄を保つように心がける。以下に、石英ガラス製テンプレートの洗浄工程を説明する。図 2.2 には洗浄工程の概略図を示した。

1. 専用ピンセット、超純水 (H_2O)、3 倍希釈の過酸化水素水 (H_2O_2) の洗浄瓶を用意。
2. 洗浄専用ビーカー (過酸化水素水用 $\times 1$ 、超純水用 $\times 3$) を用意。

テンプレートの切断



超音波洗浄



真空乾燥

150 °C
20 h

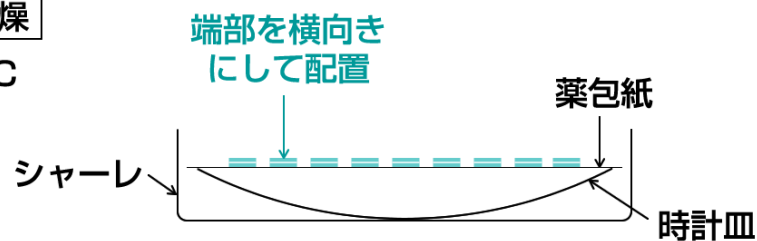


図 2.2 石英ガラス製テンプレートの洗浄・乾燥工程. Bi ナノワイヤー中への不純物の混入を防ぐために、過酸化水素水と超純水を利用して入念に洗浄を行う。

3. 石英ガラス製テンプレートを 30 cm 程度切断する。
4. キムワイプに過酸化水素水を浸み込ませ、石英テンプレートの外側を拭く。
5. 水道を流しながら水中で数 mm 毎に分割する（最初と最後は使わない）。
6. 超純水を入れたビーカーにテンプレートを入れる。
7. 全て切断した後、ビーカー中で 3 回すすぐ。
8. 3 倍希釈した過酸化水素水をビーカーに注ぐ。
9. 専用のピンセットでテンプレートを過酸化水素水用ビーカーに移し替える。
10. アルミホイルで蓋をして超音波洗浄を 30 分間する。
11. ビーカー中でテンプレートを超純水で 3 回すすぐ。
12. テンプレートを超純水を入れたビーカーに移し替える。

13. アルミホイルで蓋をして超音波洗浄を 30 分間する.
14. ビーカー中でテンプレートを超純水で 3 回すすぐ.
15. 12~14 の行程をさらに 2 回繰り返す.
16. シャーレ内の時計皿上に薬包紙を置き, その上にテンプレートを配置する.
17. 真空乾燥炉で 150 °C, 20 時間乾燥させる.

続いて, 石英ガラス製テンプレートに Bi に圧入する際に利用する石英ガラス製試験管の, 作製方法と洗浄・乾燥手順について説明する. まず外径 10 mm の石英ガラス管の 12 cm 程度の長さ分割し, ガラス加工を行い片側を閉じて試験管の形状を作製する. その後, 圧入プロセス中の不純物混入を防ぐために試験管の洗浄も行う. 以下に石英ガラス製試験管の洗浄工程を説明する. 図 2.3 には洗浄工程の概略図を示した.

1. 超純水の洗浄瓶, 過酸化水素水の洗浄瓶 (3 倍希釈) を用意.
2. 洗浄専用ビーカー (過酸化水素水用×1, 超純水用×2) を用意.
3. すべての試験管の外側を過酸化水素水で拭き, アルミホイルの上に置く.
4. 専用ビーカーに過酸化水素水を注ぎ, 3 倍希釈する.
5. 試験管の外側を過酸化水素水ですすぐ.
6. 試験管の内側に過酸化水素水を注ぎ, 排出する. この作業を 3 回繰り返す.
7. 試験管に過酸化水素水を注ぐ.
8. 試験管の開口側を下向きにしてビーカーに入れる.
9. アルミホイルで蓋をして超音波洗浄を 30 分間する.
10. 試験管を取出し, 一度中身を排出して再び過酸化水素水を注ぐ.
11. 試験管の開口側を上向きにしてビーカーに入れる.
12. アルミホイルで蓋をして超音波洗浄を 30 分間する.
13. 試験管を取出す.
14. 試験管の内側に超純水を注ぎ, 排出する. この作業を 3 回繰り返す.
15. 試験管に超純水を注ぐ.
16. 試験管の開口側を下向きにしてビーカーに入れる.
17. アルミホイルで蓋をして超音波洗浄を 30 分間する.
18. 試験管を取出し, 一度中身を排出して再び超純水を注ぐ.
19. 試験管の開口側を上向きにしてビーカーに入れる.
20. アルミホイルで蓋をして超音波洗浄を 30 分間する.
21. 13~20 の行程をさらに 2 回繰り返す.
22. 真空乾燥炉内の乾燥用ビーカーに開口側を合わせて配置する.
23. 真空乾燥炉で 150 °C, 20 時間乾燥させる.

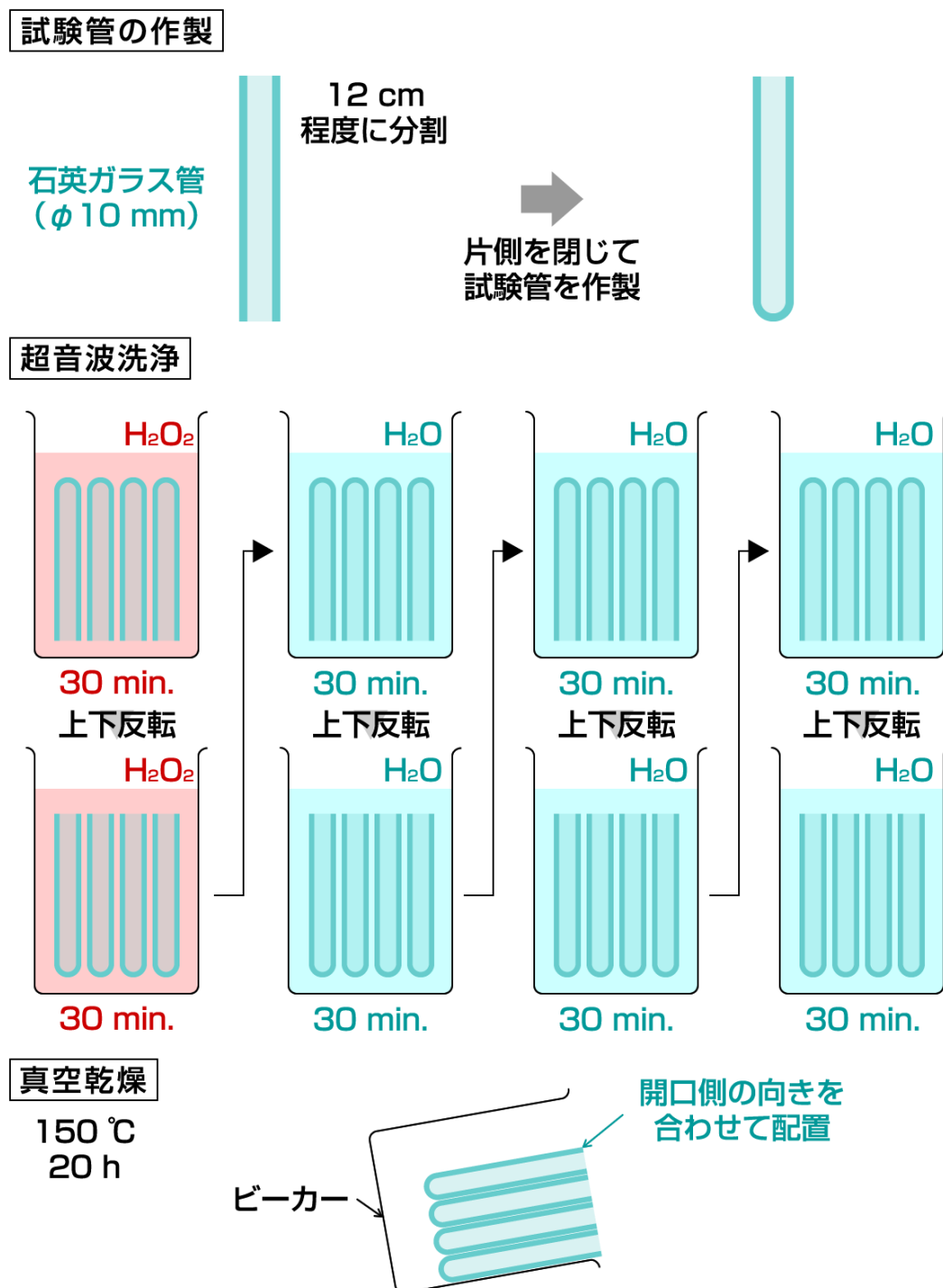


図 2.3 ナノワイヤー作製用試験管の作製と洗浄・乾燥工程. Bi ナノワイヤー中への不純物の混入を防ぐために、過酸化水素水と超純水を利用して入念に洗浄を行う.

石英ガラス製テンプレートと試験管の洗浄・乾燥が終了した後、テンプレートを洗浄した試験管の中に入れる。一つの試験管の中に5から20個程度のテンプレートを入れる。その後、洗浄時・圧入時にテンプレートが飛び出ないように、試験管を加工して首を細くしてS字型にひねる。最終段階としてテンプレートが試験管に入った状態で洗浄を行う。以下にテンプレートと試験管の洗浄工程を説明する。図2.4には洗浄工程の概略図を示した。

1. 超純水の洗浄瓶、過酸化水素水の洗浄瓶（3倍希釈）を用意。
2. 洗浄専用ビーカー（過酸化水素水用×1，超純水用×2）を用意。
3. すべての試験管の外側を過酸化水素水で拭き、アルミホイルの上に置く。
4. 専用ビーカーに過酸化水素水を注ぎ、3倍希釈する。
5. 試験管の外側を過酸化水素水ですすぐ。
6. 試験管の内側に過酸化水素水を注ぎ、先端部まで入れる。
7. 過酸化水素水を排出する。このとき先端部は排出できなくても良い。
8. 試験管の内側に過酸化水素水を注ぎ、排出する。この作業を2回繰り返す。
9. 試験管に過酸化水素水を注ぐ。
10. 試験管の開口側を下向きにしてビーカーに入れる。
11. アルミホイルで蓋をして超音波洗浄を60分間する。
12. 試験管を取出し、一度中身を排出して再び過酸化水素水を注ぐ。
13. 試験管の開口側を上向きにしてビーカーに入れる。
14. アルミホイルで蓋をして超音波洗浄を60分間する。
15. 試験管を取出す。
16. 試験管の内側に超純水を注ぎ、排出する。この作業を3回繰り返す。
17. 試験管に超純水を注ぐ。
18. 試験管の開口側を下向きにしてビーカーに入れる。
19. アルミホイルで蓋をして超音波洗浄を60分間する。
20. 試験管を取出し、一度中身を排出して再び超純水を注ぐ。
21. 試験管の開口側を上向きにしてビーカーに入れる。
22. アルミホイルで蓋をして超音波洗浄を60分間する。
23. 15～22の行程をさらに1回繰り返す。
24. 超純水を排出する。このとき先端部は排出できなくても良い。
25. 真空乾燥炉内の乾燥用ビーカーに開口側を合わせて配置する。
26. 真空乾燥炉で80℃，1時間乾燥させ、先端部の中身を取り除く。
27. 15～22の行程をさらに1回繰り返す。
28. 最後に真空乾燥炉で150℃，20時間乾燥させる。

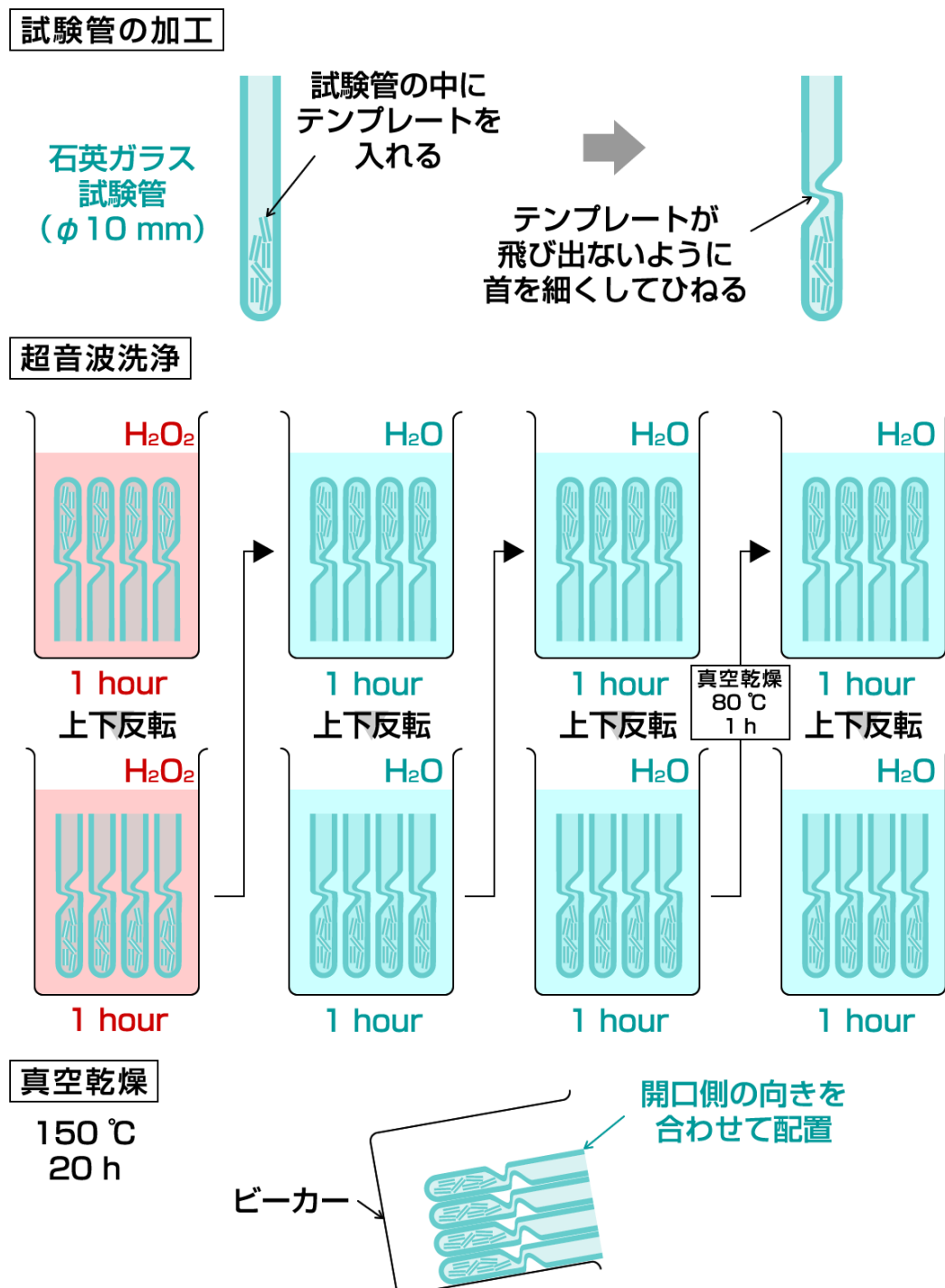


図 2.4 石英ガラス製テンプレートを入れた試験管の洗浄・乾燥工程。Bi ナノワイヤー中への不純物の混入を防ぐために、過酸化水素水と超純水を利用して入念に洗浄を行う。

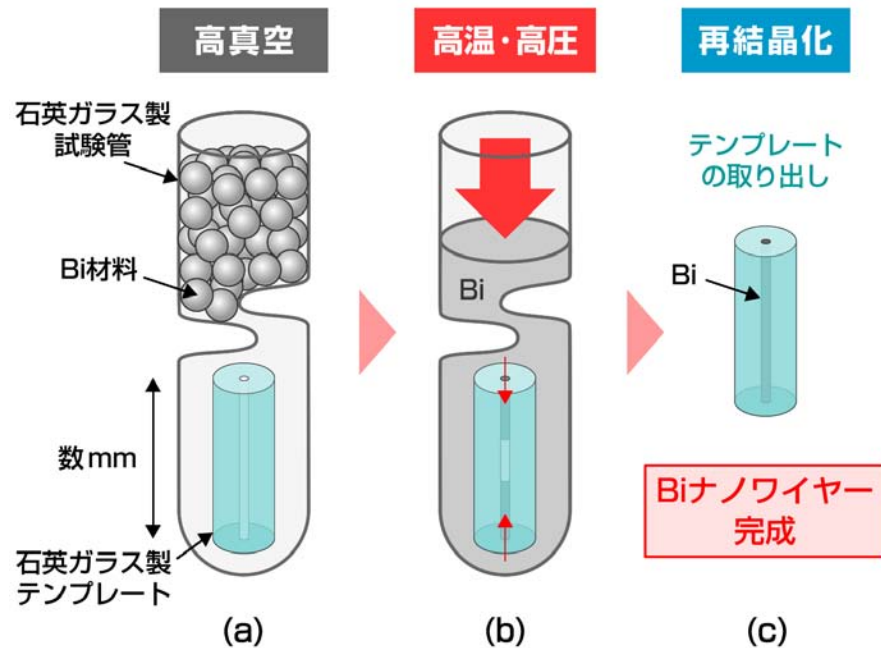


図 2.5 石英ガラス製テンプレートへの Bi の圧入. (a) の様に試験管に材料となる Bi を入れた後に圧入装置に設置し、真空引きを行った後、(b) の様に高温・高圧によってテンプレート内部に Bi を圧入する. 最後に、(c) の様に試験管からテンプレートを取り出して完成となる.

このよう入念に石英ガラス製テンプレートを入れた試験管の洗浄・乾燥を行い完成となる. 続いて、Bi をテンプレートに圧入するための準備を行う.

2.2.2 ビスマスの圧入

圧入法により Bi ナノワイヤーを作製した. 作製の手順の概略図を図 2.5, 実際の作製中の写真を図 2.6, 圧入するための高温高圧装置図 2.7 に示した. 石英テンプレートをを用いたナノワイヤー熱電変換素子を, 以下の手順で作製した.

1. まず, 図 2.5(a) の様に石英ガラス製の試験管に, 数 mm に分割した石英ガラス製テンプレートが入れてあり, テンプレートが飛び出ないように首を細くして S 字型にひねってある. 図 2.6(a) にその写真を示した.
2. 図 2.5(b) および図 2.6(b) の様に上から純度 6N グレード (99.9999 %) の Bi 材料を入れ, 試験管を高温高圧装置に入れる.
3. 一度真空に引き, Bi を 370°C に加熱し融解させ, 次に 60~90 MPa の高圧を約 1 ヶ月間かけ続けて石英テンプレートの中に Bi を圧入する. 概略図を図 2.5(b) に示す.

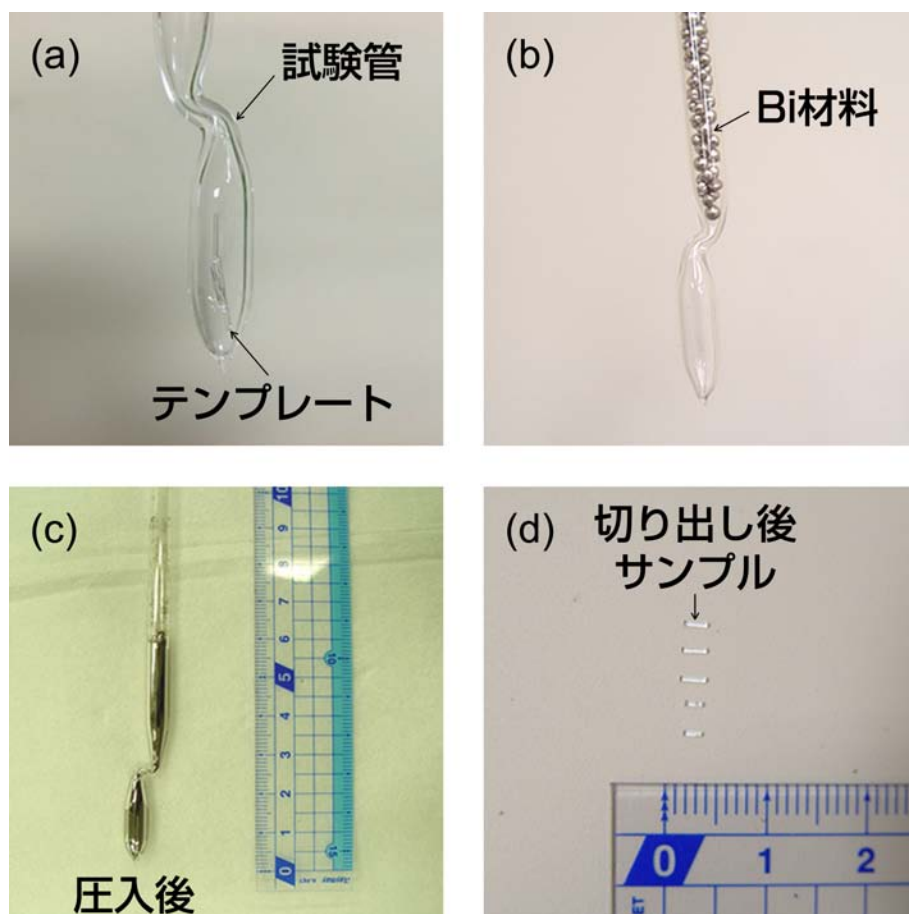


図 2.6 Bi ナノワイヤー作製過程の写真。(a) 試験管にテンプレートを入れ、飛び出ない様に首がひねられている。(b) 試験管に材料となる Bi を入れる。(c) 圧入後の試験管。(d) 切り出し後のテンプレート。



図 2.7 高温高圧装置の写真。370 °C，60～90 MP の高温高圧環境を作る事ができる。

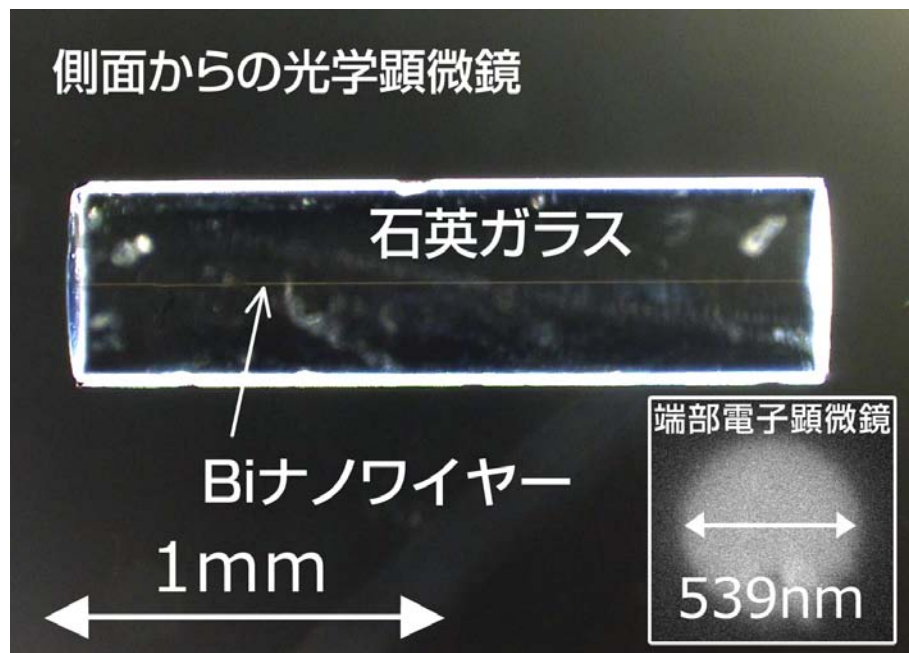


図 2.8 作製した Bi ナノワイヤーの一例．長さが 1.87 mm で，直径が 539 nm のサンプルである．側面からの光学顕微鏡観察結果と，挿入図には端部の中心部における電子顕微鏡の観察結果を示す．

4. 高温高圧装置から取り出した後の写真を図 2.6(c) に示した．この試験管を金槌で割り，カッターナイフを利用して Bi の塊の中からテンプレートを切り出す．概略図を図 2.5(c) に示す．切出したサンプルの写真を図 2.6(d) に示した．その後，研磨により端部を平滑にし，洗浄を行い研磨剤，ワックス等の汚れを除去する．

実際に作製した Bi ナノワイヤーの一例として，研磨後に側面から光学顕微鏡で観察した写真を図 2.8 に示した．側面からの光学顕微鏡写真で，石英ガラスの中心部に見える横に伸びている一本の線状のものが Bi ナノワイヤーである．また，テンプレート端部の中心部分を電子顕微鏡で観察した結果を図 2.8 の挿入図に示した．図 2.1 の Bi を圧入していないサンプルの写真と比べると，このサンプルでは穴が白くなっており材料が圧入されていることが確認できる．このサンプルは長さが 1.87 mm で，直径が 539 nm である．

2.2.3 単結晶性の評価

作製した Bi ナノワイヤーの結晶性を調べるために，単結晶 X 線回折法により結晶方向の測定を行った．測定に利用したのは Bruker 社製の単結晶 X 線構造解析装置 SMART APEX II Ultra である（図 2.9）．本研究で作製した Bi ナノワイヤーは石英ガラスに覆われており，X 線を透過するためにテンプレートを除去することなく X 線回折測定を適用



図 2.9 利用した Bruker 社製単結晶 X 線構造解析装置。埼玉大学科学分析支援センター所有。

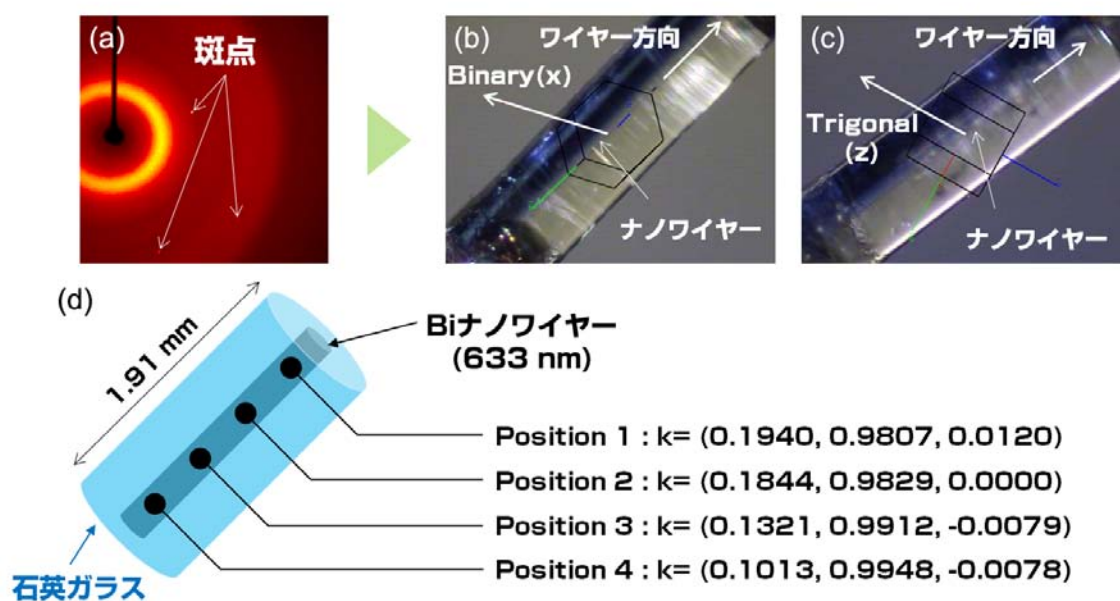


図 2.10 Bi ナノワイヤーにおける単結晶 X 線回折測定。(a) 測定された斑点，(b),(c) ナノワイヤーに対する Bi の結晶構造の測定結果，(d) 直径 633 nm のナノワイヤーについて長手方向に複数点測定した結果を示す。

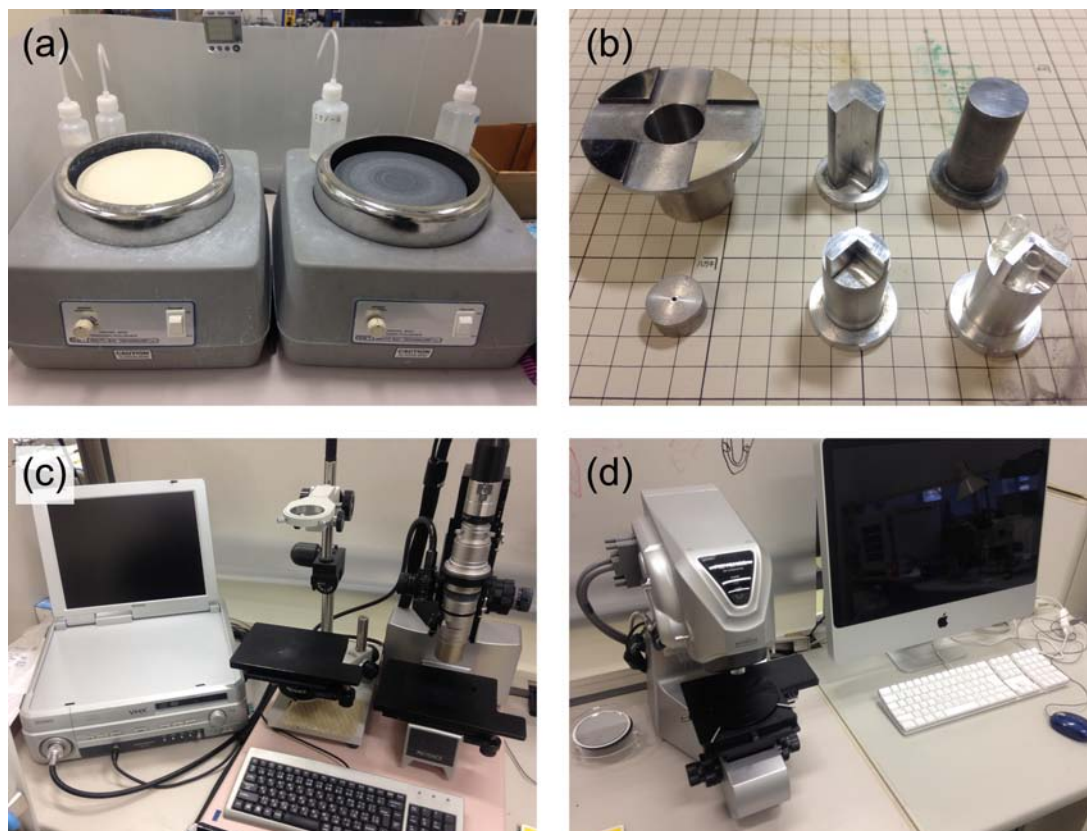


図 2.11 研磨に利用した様々な装置. (a) 研磨台, (b) 研磨治具, (c) 光学顕微鏡, (d) レーザー顕微鏡を示す.

することが出来る. また, 石英ガラスはアモルファス構造であるために, 単結晶性の反射を示すことはないために, Bi 結晶起因の反射のみを得ることができる. 図 2.10(a) に実際に観測された斑点の結果を示した. 左側の明るい円形の反射は石英ガラスはアモルファス構造に起因したハローパターンである. 様々な角度から測定したこの斑点を解析することで, 図 2.10(b), (c) のように Bi ナノワイヤーに対する 3 次元的な Bi の結晶構造を得ることができる. ここで, Bi の結晶構造や結晶軸の取り方に関しては付録 B 内で説明している. Bi ナノワイヤー全体での単結晶性を評価するために, 直径 633 nm で長さ 1.91 mm のサンプルを利用して, 図 2.10(d) の様に長手方向に 4 箇所 X 線回折測定を行った. その測定結果を見ると Position 1~4 で, 順々に少しずつ変化しているもののおおよそ一致していることから, 作製した Bi ナノワイヤーをほぼ単結晶であることがわかった.

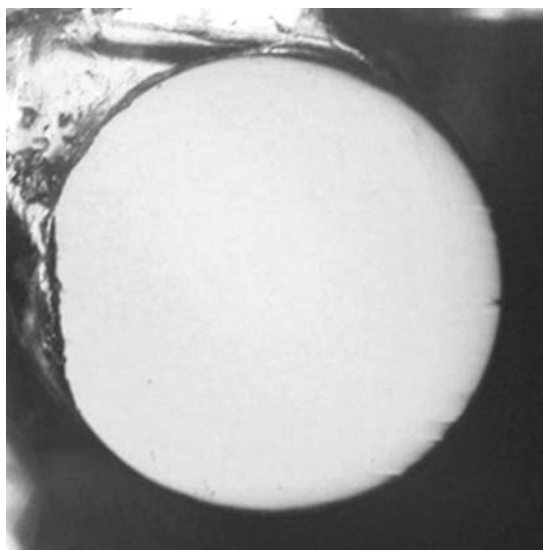


図 2.12 端部鏡面研磨後の光学顕微鏡写真．光学顕微鏡でほぼ凹凸やゴミが確認できなくなるまで清浄にする．

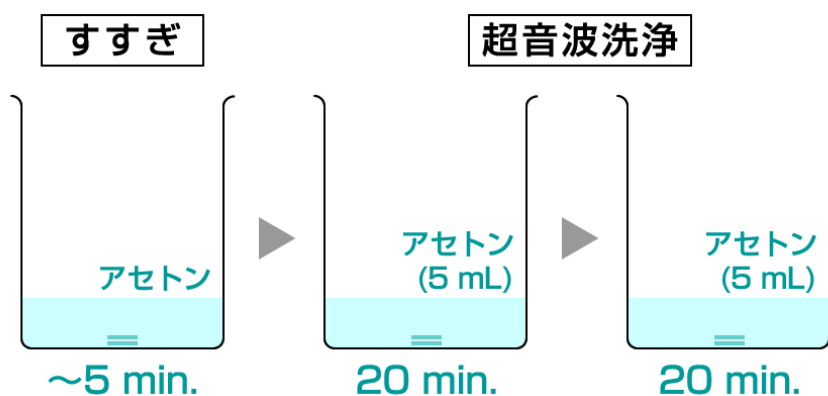


図 2.13 研磨後の Bi ナノワイヤーの洗浄．治具から取り外した後，アセトンで十分にすすぎワックスを除去する．その後，アセトンを利用して 20 分 2 回の超音波洗浄を行う．

2.3 熱電物性測定の準備

2.3.1 研磨・洗浄

Bi ナノワイヤーの熱電物性値を正確に測定するためには，石英ガラス中に埋め込まれたナノワイヤーの端部に，電気・熱的に良好な接触を実現する必要がある．そこで，Bi ナノワイヤーの端部をテンプレートと共に研磨し，10 nm 以下の粗さになるまで平滑にする．研磨に利用した装置を図 2.11 に示した．(a) は実際に研磨を行う研磨台であり，右側が耐

水研磨紙を利用した粗研磨用で、左側はコロイダルシリカ系研磨剤であるフジミインコーポレーテッド社製 COMPOL80（スラリー径 80 nm）を利用した仕上げ研磨用である。回転円板上にはニッタ・ハース社製 CMP 用パッド IC1000 が取り付けられている。(b) は研磨サンプルを固定するための各種研磨治具であり、用途に応じて様々な重さの物がある。また、重りを利用することで重さを微調整が出来るようになっている。この治具に約 80 °C で軟化する樹脂製ワックスを利用してサンプルを固定する。(c), (d) は研磨表面の平滑度や清浄度を観察するための、光学顕微鏡とレーザー顕微鏡である。これらの装置を利用して Bi ナノワイヤー端部の鏡面研磨を行った。研磨後の光学顕微鏡写真を図 2.12 に示す。研磨後、表面に付着している研磨剤を取り除くために、指などでこすりながら超純水で十分に流し落とす。その後のアセトンの超音波洗浄では表面に付着した研磨剤はあまり落ちないため、その前の段階で十分に落としておく必要がある。

研磨後のサンプル洗浄の手順を図 2.13 に示した。まず治具からサンプルを取り外した後にアセトンに 5 分程度浸し、研磨治具設置時に付着した固定用ワックスをできる限り取り除く。その後、アセトンによる超音波洗浄 20 分を 2 回行う。この時のアセトンの量は 5 mL 程度（スポイトで 5 つまみ）であるが、必要に応じて適宜量を変えても構わない。超音波洗浄に利用するビーカーは毎回アセトンとキムワイプで拭きとり、ブローで埃を吹いてから利用する。洗浄時のピンセットは専用に用意した清浄なものを利用し、ワイヤー端部には一切触れないように注意を払う。

研磨・洗浄後の電子顕微鏡写真を図 2.14 に示す。これを見る限り凹凸はなく、電子顕微鏡で見てもほぼ平滑に研磨できていることがわかる。しかし、研磨圧力や速度、時間などやその後の洗浄などに失敗すると、ワイヤー端部の汚れが完全に除去できない場合もある。ワイヤー端部において汚染によるつまりなどがあると電氣的導通が得られない。そこで、素子の洗浄においては細心の注意を払わなければならない。図 2.14(a) は全体の写真であり、細かい汚れが目立つ。図 2.14(b) はワイヤーを拡大した写真であり、ワイヤーの右上に確認できる球状の物は研磨剤（直径 80 nm）である。このようにワイヤーの上に汚れがつくと、測定において誤差の要因となる。一方で、きれいに研磨出来たサンプルを全体を観察した結果を図 2.14(c)、ワイヤーを拡大した観察結果を図 2.14(d) に示した。これらの観察結果では研磨剤などの汚れが付着していないことがわかる。このように平滑かつに研磨を行い、適切な洗浄を行うことで、良好な熱・電氣的接触を実現することが出来る様になる。

2.3.2 電極膜の形成

Bi ナノワイヤーの熱電特性を測定するにあたり、ワイヤー端部に電極を接合させる必要がある。そこで、ナノスケールの電氣的接触を得るために、イオンプレーティングを利用

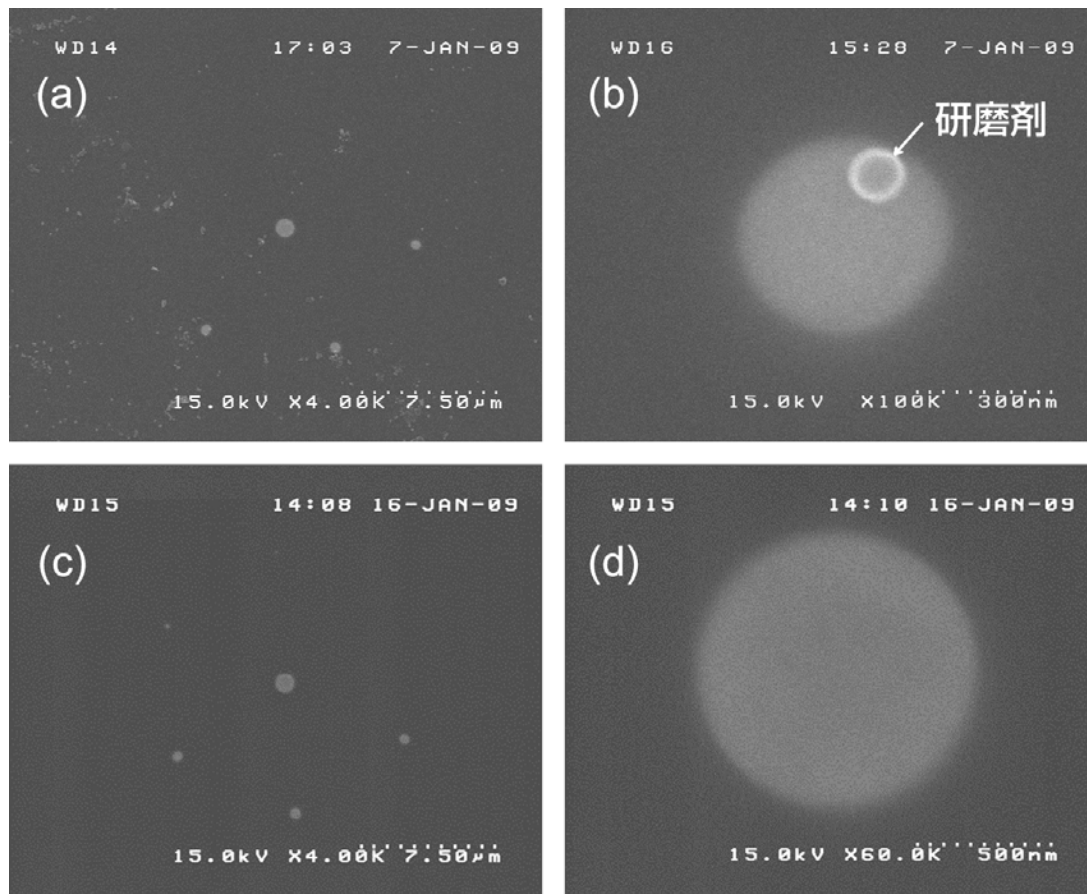


図 2.14 洗浄後の端部電子顕微鏡写真. (a),(b) 洗浄の失敗例. 全体に研磨剤が付着している事が確認できる. (c),(d) 洗浄の成功例. 研磨剤は観察されず, 平滑に研磨できている事ができる.

してワイヤーの端部にチタン (Ti) と銅 (Cu) の電極膜を蒸着することで熱・電氣的接触を得た. Bi ナノワイヤーの側面を覆っている石英ガラスは除去せずに, 石英ガラスに埋め込まれたままの状態に電極作製を行う. こうすることでサンプルのサイズを取扱いのしやすい大きさにすることができ, 熱電物性測定も容易になる. 電極膜の形成手順を図 2.15(a) に示した. まず, 洗浄後のサンプルの側面を図の様に少し端部を残すようにしてカプトンテープによりマスキングする. この時, 側面全面を覆わないのは, 端部がカプトンテープの粘着成分で汚れてしまうのを防ぐためと, 蒸着膜を側面に回り込ませることで電極薄膜が剥がれにくくする目的である. その後, スライドガラス上に端部が上向きになるようにしてカプトンテープで固定する.

このように準備したサンプルを図 2.16 に示したイオンプレーティング装置に設置する. まず, チャンバーを真空引きし 5×10^{-4} Pa 以下になるまで真空引きを行う. 続いて, 金属薄膜の密着性を高めるために, アルゴンガスを導入して 10 分間のアルゴンボンバードを行い, テンプレート及びワイヤー端部を清浄する. まずはガラスとの密着性が

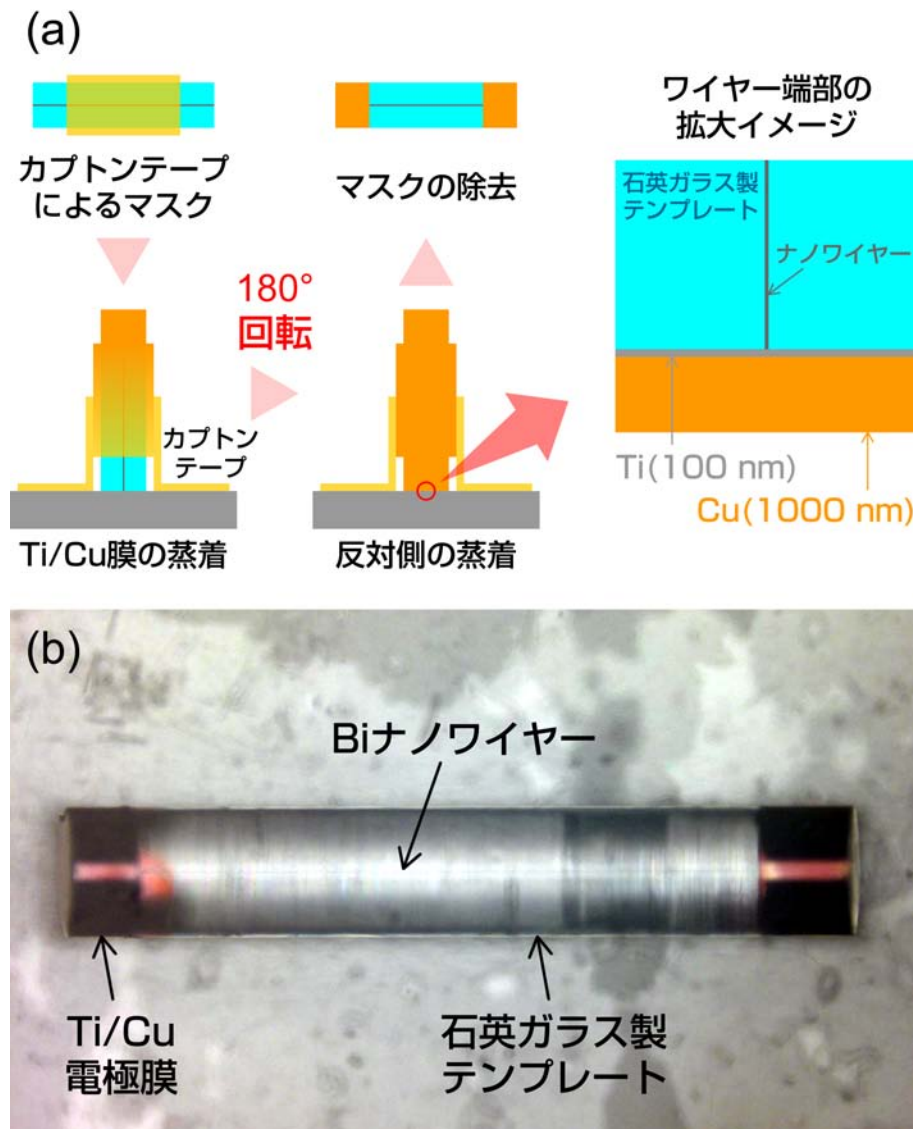


図 2.15 イオンプレーティング法による Ti/Cu 電極膜の作製手順. (a) イオンプレーティングによる端部電極の作製手順, (b) 実際に電極膜を作製した後の Bi ナノワイヤーサンプルの写真である.

良い Ti を 100 nm 蒸着し、その上から Ti の酸化を防ぎ、かつその後の電極接合過程で利用する半田との濡れ性の良い Cu を 1000 nm の厚さで蒸着する．材料の純度は共に 4N グレード (99.99 %) のものを利用し、成膜レートは Ti も Cu も共に 10 \AA/sec で蒸着している．片面の蒸着が完了した後、サンプルを反転させて、反対側の端部も同様に Ti(100 nm)/Cu(1000 nm) 電極膜を蒸着する．最後にカプトンテープのマスクを除去して完成となる．図 2.15(b) に Ti/Cu 電極膜作製後のサンプルの光学顕微鏡写真を示した．両端に Ti/Cu 電極膜が形成されていることが確認できる．

蒸着後にマルチメータの電圧測定モードで、ナノワイヤー両端の Ti/Cu 薄膜間の電圧を



図 2.16 利用したイオンプレーティング装置。埼玉県産業技術総合センター所有の装置である。

測り、0 V への安定を確認する事でナノワイヤー電極間が導通しているかを判断する。この時、抵抗測定モードにするとナノワイヤーに電流を流してしまう為、最悪の場合、発熱により Bi ナノワイヤーが切断されてしまう可能性がある。また、静電気が Bi ナノワイヤーに流れてしまうのを防ぐために、ナノワイヤーに触れる前に端子や身体をあらかじめ放電させてからサンプルに触れるように気を付ける。

2.3.3 熱電物性測定サンプルの作製

石英ガラス中に埋め込まれた Bi ナノワイヤーの熱電特性を測定するために、電極付けやヒーター、熱電対の取り付けを行う。Bi ナノワイヤーの側面を覆っている石英ガラスは除去することなく、埋め込まれた状態で測定する。図 2.17(a) に熱電物性値を測定するためのサンプル構成の概略図と、(b) に実際に作製したサンプルの写真を示した。前節で電氣的接触を得るためにイオンプレーティング法により両端部に Ti/Cu 電極膜が成膜されている。サンプル作製の手順を以下に説明する。

1. サンプルの両端に熱浴となる銅板を、半田または銀ペーストで取り付ける。半田は一般的な Pb-Sn 半田（ホーザン社製 H-712）、銀ペーストは 2 液混合タイプ（Epoxy

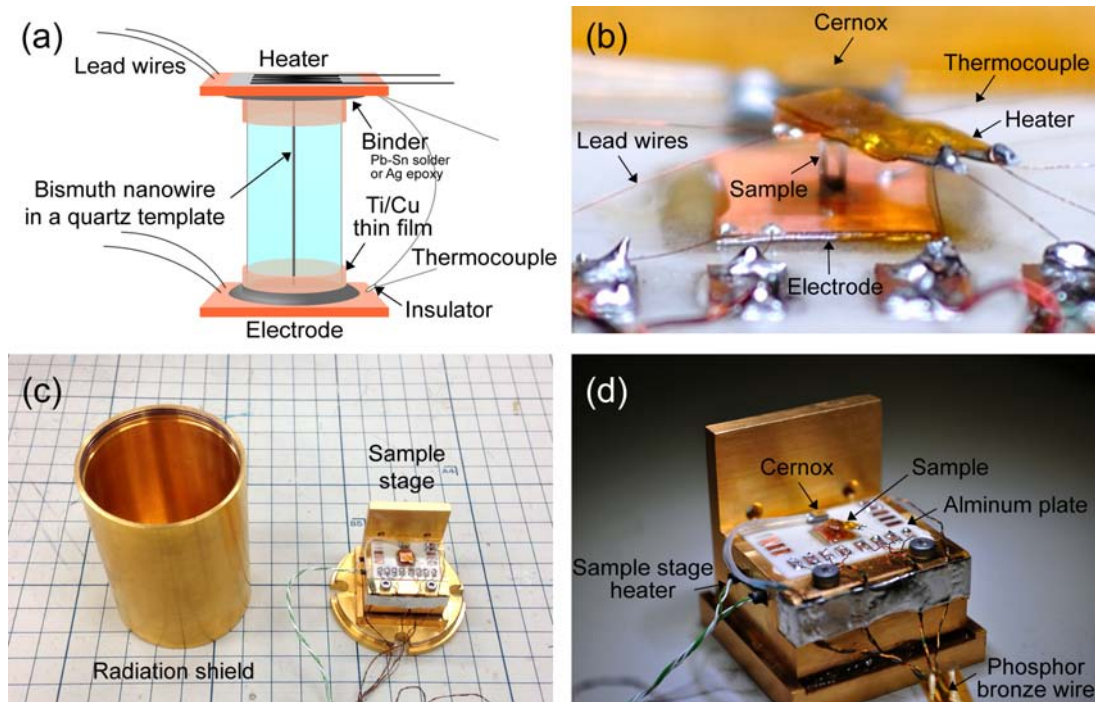


図 2.17 熱電物性測定用サンプルの作製. (a) 熱電物性値の測定用サンプルの概略図, (b) 実際に作製した測定サンプルの写真, (c) サンプルを設置するための銅製ホルダー, (d) 測定サンプルを実際にホルダーに取り付けた際の様子を示す.

technology 社製 H20E) を利用した. 銅板の大きさは, サンプルの熱伝導度とサンプル作製の作業性の兼ね合いで決定し, 外径 0.5 mm の石英ガラス製テンプレートに覆われた Bi ナノワイヤーの場合, 下側の銅板は $4 \times 6 \times t0.2\text{mm}^3$, 上側の銅板は $2 \times 2 \times t0.1\text{mm}^3$ の物を使っている. 測定に当たり熱容量の大きい熱浴を取り付けた方が正確性は高まるが, サンプル外径が細いことから, あまり重い銅板を取り付けるとサンプルに大きなストレスを与えることになり, 測定中にサンプルが壊れてしまう可能性が高まる. サンプルの大部分は石英ガラスであることから熱伝導が低く,それほど大きな熱浴を持たなくても良いことから上側の銅板は小さめにしている.

- 測定用の銅製リード線 (25 μm 径) を上下銅板に 2 本ずつ銀ペーストで, 取り付ける.
- サンプル間の温度差を計る為の銅-コンスタンタン差動熱電対 (25 μm 径) を作製する. [銅-コンスタンタン-銅] という構成の差動熱電対を作るが, それぞれの接点は熱起電力が無視できる銀入りの半田 (Radio shark 社製 64-035E) を利用して接合した. 差動熱電対であるためにそのまま取り付けてしまうと, サンプルと閉ループを作ってしまうために, 正しくゼーベック係数が測定できない. そのため片側の

銅ーコンスタンタン接点には、市販の接着剤（セメダイン社製 **Super X**）とアルミナパウダーを重量比 1 : 1 で混合した絶縁コーティング材を薄く塗る．この時、絶縁材を厚く塗ってしまうと銅板の温度が正確に測定できなくなってしまうために限りなく薄く塗らなければならない．

4. 作製した差動熱電対を上下銅板に銀ペーストで付ける．差動熱電対の絶縁コーティングがされている側を先に取り付けて、テスターなどにより絶縁を確認する．差動熱電対の上側は銅板と良好な熱接触を実現するために、絶縁コーティングはしない．熱流入が下部銅板よりも上部銅板の方が大きいので、絶縁コーティングは下側のみにする．この方法では熱電対の片側はサンプルと導通していることから、作製後には熱電対とサンプルが絶縁されているかどうか確認することが出来ないため、まず絶縁コーティングされている側を先に取り付けて、テスターなどにより絶縁を確認したうえで、上側を取り付けなければならない．
5. 上部銅板にゼーベック係数を測定する上で温度差を発生させるための小型の **Omega** 社製 120 Ω ヒーターを、市販の接着剤（東亜合成社製 **アロンアルファ** プロ用 No.5）に取り付ける．ヒーターの線が太いために、熱流出を防ぐために、できる限り短くなるように切断し、25 μm 径の銅線に付け替える．正負それぞれ 2 本ずつ取り出し、電流印加用と電圧測定用とする．ゼーベック係数測定の上ではヒーターの電圧を測定する必要はないが、熱伝導率測定の際、流入熱量を評価するために電圧が必要となる．ゼーベック係数測定の際は 1 本ずつでも問題なく測定はできるが、常に 2 本ずつ取り付けて測定しておけば、後から熱伝導率が知りたくなった場合でも、ヒーターの電圧を記録しておけば、ゼーベック係数測定に測定していた温度差のデータから求めることが出来る．また、ヒーターの線は数十 mA という比較的大きな電流を印加することから、サンプル作製中に銅線に傷をつけていたりすると、測定中に銅線が切れてしまう場合もあることから、予備もかねて 2 本ずつ配線する．
6. 作製したサンプルをアルミナ基板に市販の接着剤（セメダイン社製 **Super XG**）設置し、基板上の電極に配線する．

図 2.17(c) はサンプルを設置するためのサンプルホルダーである．この治具は著者が設計した物であり付録 D に設計図を示した．表面には銅の酸化を防ぐために金メッキが施されている．アルミナ基板には電極として利用する銅の薄膜が蒸着するか、長方形に細かく切った銅板が取り付けられている．著者が設計した、アルミナ基板上へ電極薄膜を蒸着するためのメタルマスクの設計図を付録 D に示した．図 2.17(d) に実際にサンプルをセッティングしたときのサンプルホルダーの写真を示した．銅製のサンプルステージの上にアルミナ基板が設置されており、その上にサンプルが取り付けられている．アルミナ基板上

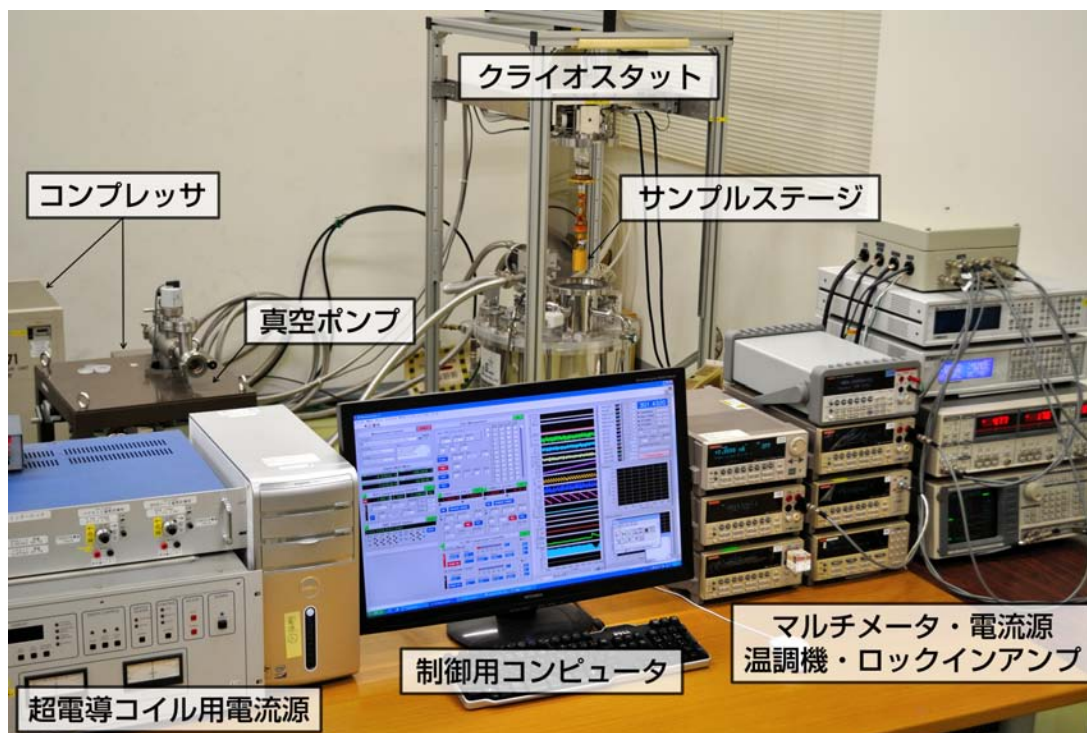


図 2.18 GM 冷凍機を利用した測定装置．制御用コンピュータと各測定・制御装置は IEEE-488(GPIB) ケーブルにより接続され，LabVIEW で作成したプログラムにより各装置の制御・データ収集を行う．

に Lakeshore 社製の Cernox 温度計が取り付けられており，これによりサンプルの絶対温度を測定する．サンプルステージには温調用のヒーターが埋め込まれている．アルミナ基板上の電極から先は外部からの熱流入を防ぐために，熱伝導率の低いリン青銅線により配線されている．

2.4 GM 冷凍機を利用した測定システム

2.4.1 測定装置

熱電物性の温度依存性を測定するために利用した測定装置を図 2.18 に示した．まず，サンプルを設置するためのクライオスタットについて説明する．奥に置かれている物がクライオスタットであり，サンプルステージの冷却には GM 冷凍機を利用している．この GM 冷凍機は中村らにより報告された，繊維強化プラスチック (FRP) 製温度振動緩和ダンパーを設置しており，サンプルステージでの温度安定性 1 mK 以下の精度を実現している [29,30]．また，磁場を印加するための超伝導コイルも配置されており，超伝導コイル冷却用の GM 冷凍機も取り付けられている．サンプル側と超伝導側の真空チャンバはそ

表 2.1 測定に利用した装置の一覧

種別	用途	メーカー	型番
クライオスタット	低温維持用真空容器	鈴木商館	-
サンプル用 GM 冷凍機	サンプル冷却	住友重工業	-
超伝導コイル用 GM 冷凍機	超伝導コイル冷却	住友重工業	-
スクロールポンプ	低真空用	アネスト岩田	-
ターボ分子ポンプ	高真空用	大阪真空	-
ナノボルトメータ	熱電対電圧	Keithley	2182A
マルチメータ	熱起電力	Keithley	2002
マルチメータ	ホール電圧他	Keithley	2010
マルチメータ	ヒーター電圧	Keithley	2000
スイッチングシステム	スイッチング	Keithley	7001
直流交流電流源	ヒーター電流・抵抗測定	Keithley	6221
ロックインアンプ	抵抗測定・ホール係数測定	Stanford Research Systems	SR830
ロックインアンプ	予備	Stanford Research Systems	SR850
温度コントローラ	温度調節	LakeShore	LS340
超伝導コイル用電流源	磁場印加	Oxford	IPS120

れぞれ独立しており，別々に真空引きと冷却ができるようになっている．真空ポンプは粗引き用のスクロールポンプと高真空用のターボ分子ポンプを利用している．サンプルおよび超伝導コイルの冷却は真空引きを行い， 10^{-4}Pa 以下になってから始める．真空引きにかかる時間は，温度や湿度，大気開放時間によって大きく変わるが，目安としてはサンプル側で 1 時間半，超伝導コイル側で 3 時間程度である．GM 冷凍機起動と同時にサンプルステージの冷却が始まるため，サンプルステージはあらかじめ温度コントローラで 300 K 制御しておく．超伝導コイル側の温度は，GM 冷凍機起動後半日程度で 7 K 以下に到達する．

続いて，測定器・制御器について説明する．図 2.18 の手前側に制御用コンピュータ・デジタルマルチメータ・ロックインアンプ・測定用電流源・スイッチングシステム・超伝導コイル用電流源・温度コントローラが並んでいる．デジタルマルチメータは，主にサンプルからの熱起電力，熱電対の熱起電力，サンプル上部ヒーターの電圧測定用に利用している．スイッチングシステムは，配線を各測定装置に接続させるためと，熱電対の熱起電力測定の際にオフセット電圧を取り除くために接続を反転させるのに利用している．測定用電流源は直流・交流ともに印加することが出来るものであり，サンプル上部ヒーター用およびサンプルの抵抗測定時の交流電流印加に利用している．ロックインアンプは抵抗測定時の交流電圧測定に利用している．制御用コンピュータと各種装置は IEEE-488(GPIB) ケーブルによって接続され，コンピュータ上で動作している Labview によりそれぞれの装置の制御およびデータ収集を行っている．なお，使用しているコンピュータは DELL 社の物で，OS は Windows XP Professional Edition (32 bit) である．クライオスタットが

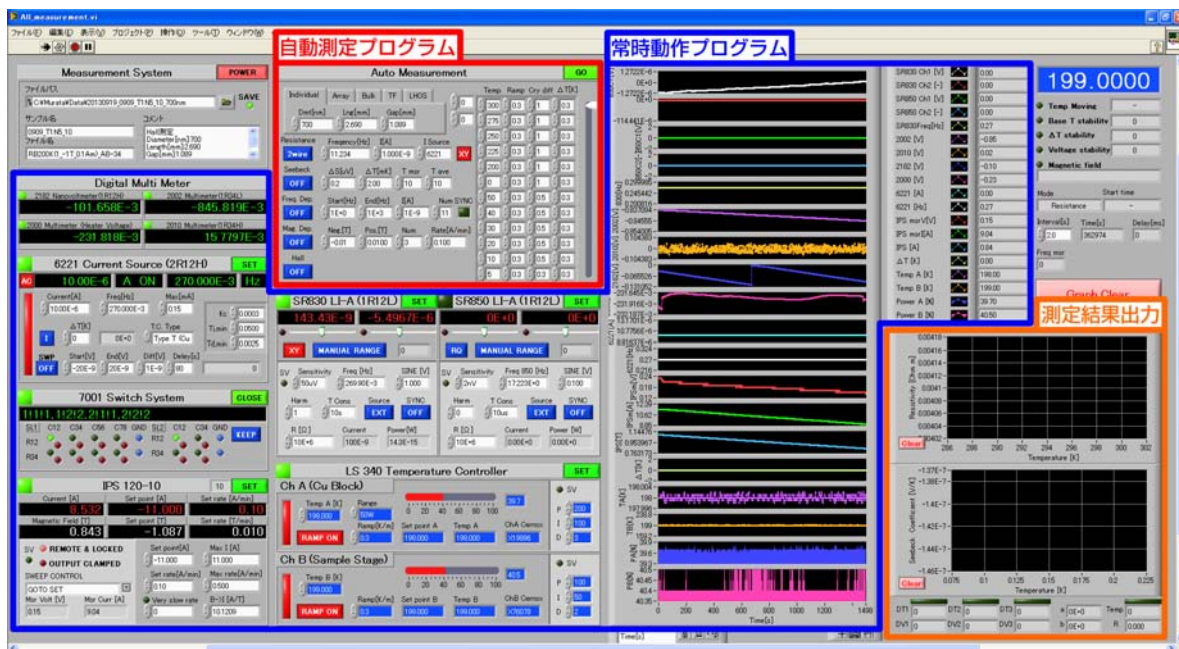


図 2.19 LabVIEW で自作した測定制御・データ収集プログラム。青色の枠は常時動作プログラムを示し、赤色の枠は自動測定プログラムを示している。そして自動測定プログラムによって得られた解析データは、橙色の枠で示した測定結果出力領域に表示される。このプログラムにより 4.2 ~ 300 K の温度範囲の熱電物性値を自動測定する。

らの配線は、温度調節に関わるものは直接温度調節器に接続されており、測定に関するものは一度シールドボックス内を経由してから各種装置と接続されている。測定に利用した装置の一覧を表 2.1 にまとめた。

2.4.2 測定制御・データ収集用プログラムの作成

National Instruments LabVIEW 8.6 を利用して、測定制御およびデータ収集のプログラムを自作した。作成したプログラムのフロントパネルを図 2.19 に示した。また、プログラムの概念図を図 2.20 へ示した。

図 2.19 で青色の枠で示したエリアは設定秒毎に各装置からデータを取り出し、フロントパネルへ測定データを表示しているエリアである。また、左側のパネルから各測定装置の制御や操作もできるようになっているため、自動測定を動作させなくても測定器の制御とデータの取得ができる仕組みになっている。これを利用する事で新たにプログラムを作製することなく、簡易的な測定や試験的な測定データを収集する事ができる。図 2.20 のプログラムの概念図では、左上の青色の枠に囲まれた部分が常時動作プログラムを示し、右上の黒色の枠で示した各種制御器・測定器の制御やデータの取得等のやり取りを行っている。

設定秒毎のループ

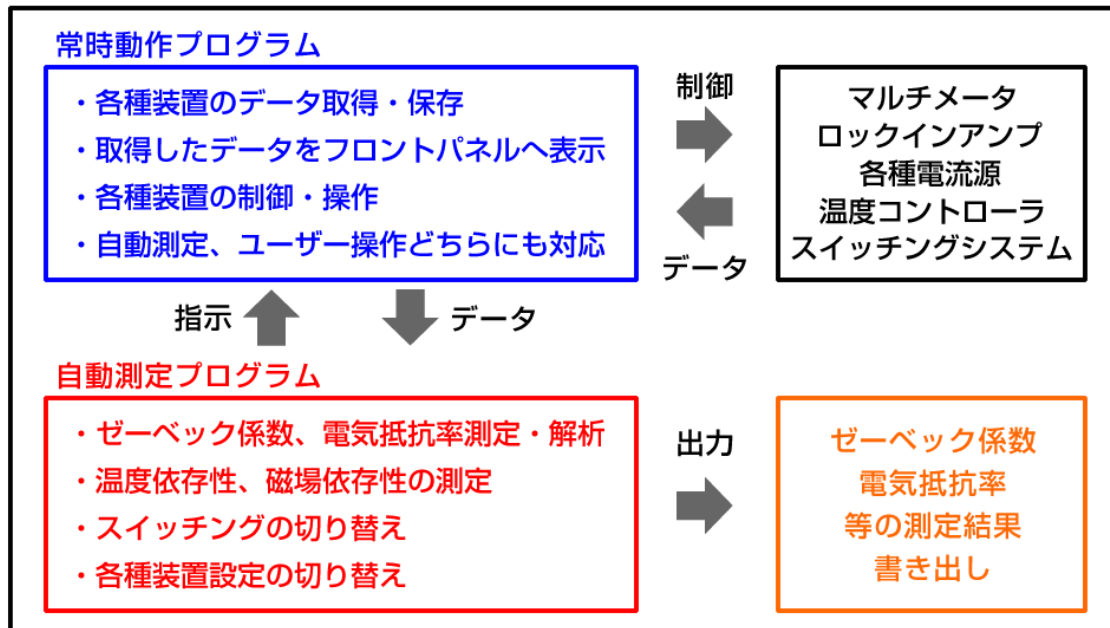


図 2.20 自作したプログラムの概念図．青色で示した常時動作プログラムは設定秒おきに黒色で示した各種制御・測定器を制御しデータの取得を行う．赤色で示した自動測定プログラムは常時動作プログラムを経由して各装置の制御とデータの取得を行い、橙色で示した様に測定結果を出力する．

続いて、図 2.19 のフロントパネルで赤色の枠で示したエリアは熱電物性値の自動測定の設定を行うための部分であり、フロントパネルに測定温度や印加温度差、温度安定性、温度遷移速度、印加電流値、印加周波数、印加磁場等の測定条件を記入してスタートすることで、自動的に熱電物性の温度依存性や磁場依存性を測定することができる．図 2.20 のプログラムの概念図では、左下の赤色の枠が自動測定プログラムを示し、自動測定プログラムが常時動作プログラムに測定器を制御するための指示を与え、常時動作プログラムが各装置を制御する仕組みになっている．そして、常時動作プログラムが取得したデータを自動測定プログラムに渡し、自動測定プログラムが測定された温度差と熱起電力からゼーベック係数の計算を行い、また、印加電流値と測定電圧値から、入力したナノワイヤーの形状を基にして電気抵抗率の計算を行う．また、これらの値の温度依存性、磁場依存性も自動的に測定する．サンプルと各種測定器との切り替えや各種測定器の設定項目の切り替えの指示もこの自動測定プログラムが担当している．

そして、測定・解析された物性値は図 2.19 のフロントパネルで橙色に示した表示器に常時表示される仕組みになっている．図 2.20 のプログラムの概念図では、右下の橙色の枠が測定結果の出力を示しており、測定結果の解析に加えてデータとして書き出しを行

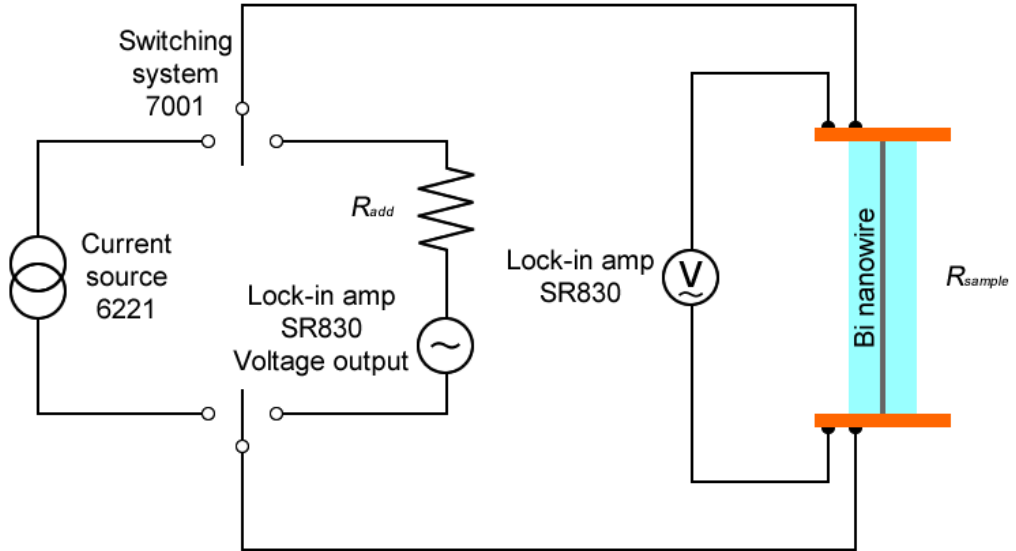


図 2.21 ナノワイヤーの電気抵抗測定概念図．スイッチングシステム (Keithley 7001) により，電流印加方法を電流源 (Keithley 6221) かロックインアンプ (SRS 830) を切り替える．

い，コンピュータ上へ保存する仕組みになっている．このプログラムにより 4.2 ～ 300 K の温度範囲の熱電物性値を自動測定することができる．

2.5 熱電物性の測定

2.5.1 電気抵抗率の測定

まず，Bi ナノワイヤーの電気抵抗率を測定する方法について説明する．図 2.21 に電気抵抗率測定の構成を描いた．抵抗測定はロックインアンプと交流電流源を利用した交流法により行っている．電流印加方法は 2 通りの方法があり，ロックインアンプの電圧出力を利用する方法と，交流電流源を利用してリファレンス信号をロックインアンプに接続して同期をとりながら測定する方法がある．ロックインアンプの出力は電圧源であるが，図に示した様に直列にサンプル抵抗 R_{sample} よりも遥かに大きい高精度抵抗 R_{add} をはさむ事で，サンプルに定電流を印加することが出来る．目安としては R_{add} は R_{sample} の 100 倍以上となるように選んだ．このとき，サンプルに印加される電流は，

$$I = \frac{V_{output}}{R_{add} + R_{sample}} \approx \frac{V_{output}}{R_{add}} \quad (2.1)$$

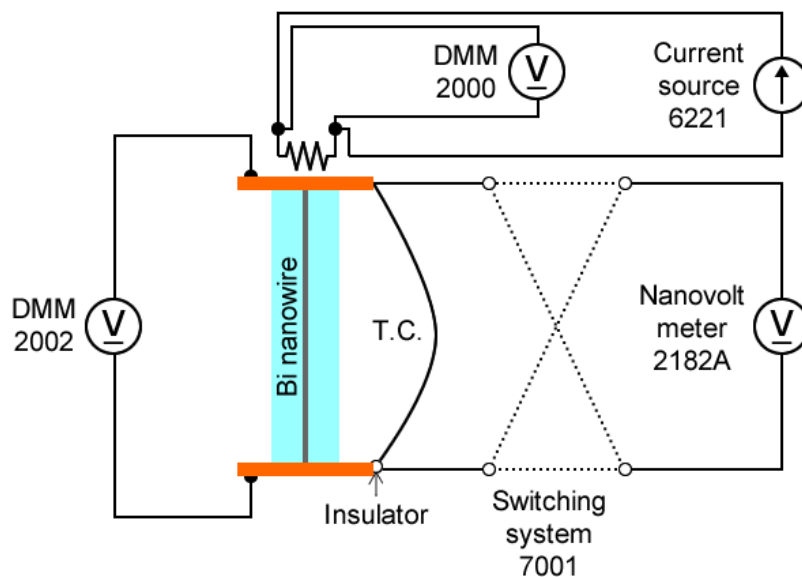


図 2.22 ナノワイヤーのゼーベック係数測定概念図．熱電対のオフセット電圧はスイッチングシステム (Keithley 7001) により差し引いている．ゼーベック係数に関しては，温度差を 3 点測り，最小二乗法により傾きを測定する事でオフセットを除去する．

と得られ，ロックインアンプの出力電圧 V_{output} と高精度抵抗 R_{add} の比で決まる．印加電流の大きさは，基本的にはナノワイヤーの発熱を防ぐために 1 nA か 10 nA のどちらかを利用した．また，測定周波数は 10 Hz 付近でノイズが入らない周波数を選んでいる．

2.5.2 ゼーベック係数の測定

続いて，Bi ナノワイヤーのゼーベック係数を測定する方法について説明する．図 2.22 にゼーベック係数測定の構成を描いた．サンプルに温度差をつけるためにヒーターがサンプル上部銅板に取り付けられており，そこに電流源を利用して電流を印加する．同時に差動熱電対の起電力をナノボルトメータで測定し，温度差に換算する．このとき，オフセット電圧を除去するためにスイッチングシステムによって正負を切り替えて，その平均値から温度差を求めている．この温度差が目標値になるように，ヒーターへの印加電流値をフィードバック制御することで定常状態を待つ．この時の温度の振動が測定者が指定した誤差以内に安定するまで待機してから測定を開始するシステムを作製した．この時のサンプルの熱起電力をデジタルマルチメータで取得している．サンプルの熱起電力にもオフセット電圧が乗っている可能性があるが，インピーダンスが高いナノワイヤーでは過渡応答が遅い（熱起電力安定させるためにサンプルに並列にコンデンサを入れているため RC

並列回路になっている)ことから, スイッチングによる方法は適用できない. そこで, 温度差を例えば 0.3, 0.6, 0.9 K のように3段階に変化させ, その時の熱起電力を最小二乗法によりフィッティングすることで, その傾きからゼーベック係数を算出するという方法を採用した.

熱電物性の測定に関するより詳細な説明は, 本研究室修了生の中村太紀氏の修士論文 [31] に丁寧にまとめられており, そちらも参照されたい.

第 3 章

ビスマスナノワイヤーの電気抵抗率の温度依存性と移動度の解析

3.1 電気抵抗の温度依存性

これまでに他研究者により報告された Bi ナノワイヤーの電気抵抗の温度依存性を図 3.1 に示した．報告では，抵抗率としてではなく抵抗の値を室温付近で規格化された値が主に報告されている．この結果を見ると様々な温度依存性が報告されていることが確認でき

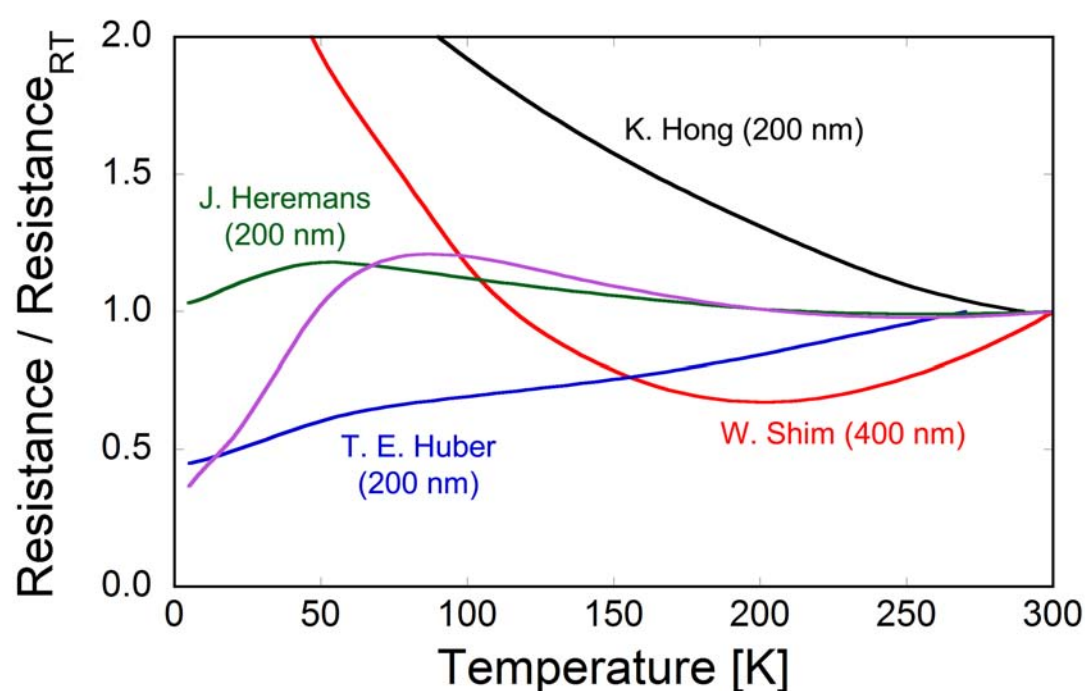


図 3.1 報告された Bi ナノワイヤーの電気抵抗の温度依存性．同じ直径でも様々な研究者により全く異なる温度依存性が報告されている．

表 3.1 実験に利用した4つの Bi ナノワイヤー. θ は Bianry-Bisecterix 平面からナノワイヤー伝導方向への角度, b_{wire} はワイヤー直径によって制限される移動度の比 ($\mu_{e,wire}/\mu_{h,wire}$) を示す.

直径 (nm)	長さ (mm)	伝導方向 [k_x, k_y, k_z]	θ (°)	b_{wire}	低温での温度係数
356	1.923	0.00000, 0.54464, 0.83867	57	0.25	正
376	1.363	-0.35973, 0.92718, -0.10453	-6	-	負
622	2.298	-0.41812, 0.84805, -0.32557	-19	0.50	正
633	1.907	-0.34196, 0.93954, 0.017452	1	2.0	負

る. 例えば Hong ら [11], Heremans ら [7], Huber ら [32] の報告している抵抗率の温度依存性はどれも直径が 200 nm と同じであるにもかかわらず, 温度低下とともに上昇し続ける依存性, 一度上昇してから低下する依存性, 低下し続ける依存性と全く異なる温度依存性が報告されている. しかしながら, この様な温度依存性の違いが現れる原因についてはよくわかっていないのが現状であった [33].

一方, 筆者自身の研究でも同じ程度の直径のサンプルにも関わらず, 全く異なる抵抗率の温度依存性が観測された. これまでの測定では, ナノワイヤー化することにより抵抗率は低温で上昇し始め, 温度係数が負になることを報告した. しかしながら, 複数のサンプルを測定したところ, サンプルによっては低温領域で正の温度係数が現れることが確認された. このような温度依存性はこれまでに確立してきた計算モデルで再現することが出来なかった. そこで, 本章では電気抵抗の温度依存性と Bi ナノワイヤーの結晶方向について対応関係を見出し, 電子とホールキャリア移動度の関係に着目して解析を行う.

3.2 電気抵抗率の測定結果

3.2.1 電気抵抗率の温度依存性と結晶方向

今回の実験で利用した Bi ナノワイヤーは, 直径 356 nm, 376 nm, 622 nm, 633 nm の4つのサンプルである. 長さは, それぞれ 1.923 mm, 1.363 mm, 2.298 mm, 1.907 mm のものを利用した. 表 3.1 に実験に利用した全てのサンプルをまとめた. ナノワイヤーは側面を石英ガラスに覆われているため, 両端部に Ti/Cu 電極膜を成膜することで電氣的接触を得て, 2端子法による抵抗測定を行った. ロックインアンプを利用した交流法により測定し, GM クライオを利用して 4.2 ~ 300 K までの温度依存性を測定した.

図 3.2 に4つの Bi ナノワイヤーの電気抵抗率の温度依存性を示した. 挿入図には, それぞれのサンプルについて測定した電気抵抗率の温度微分を示した. Binary 軸に対するバルク単結晶ビスマスの電気抵抗率の測定結果もそれぞれのグラフに示した.

図 3.2(a) は 622 nm, 633 nm の直径の近い2つの Bi ナノワイヤーの電気抵抗率の温度

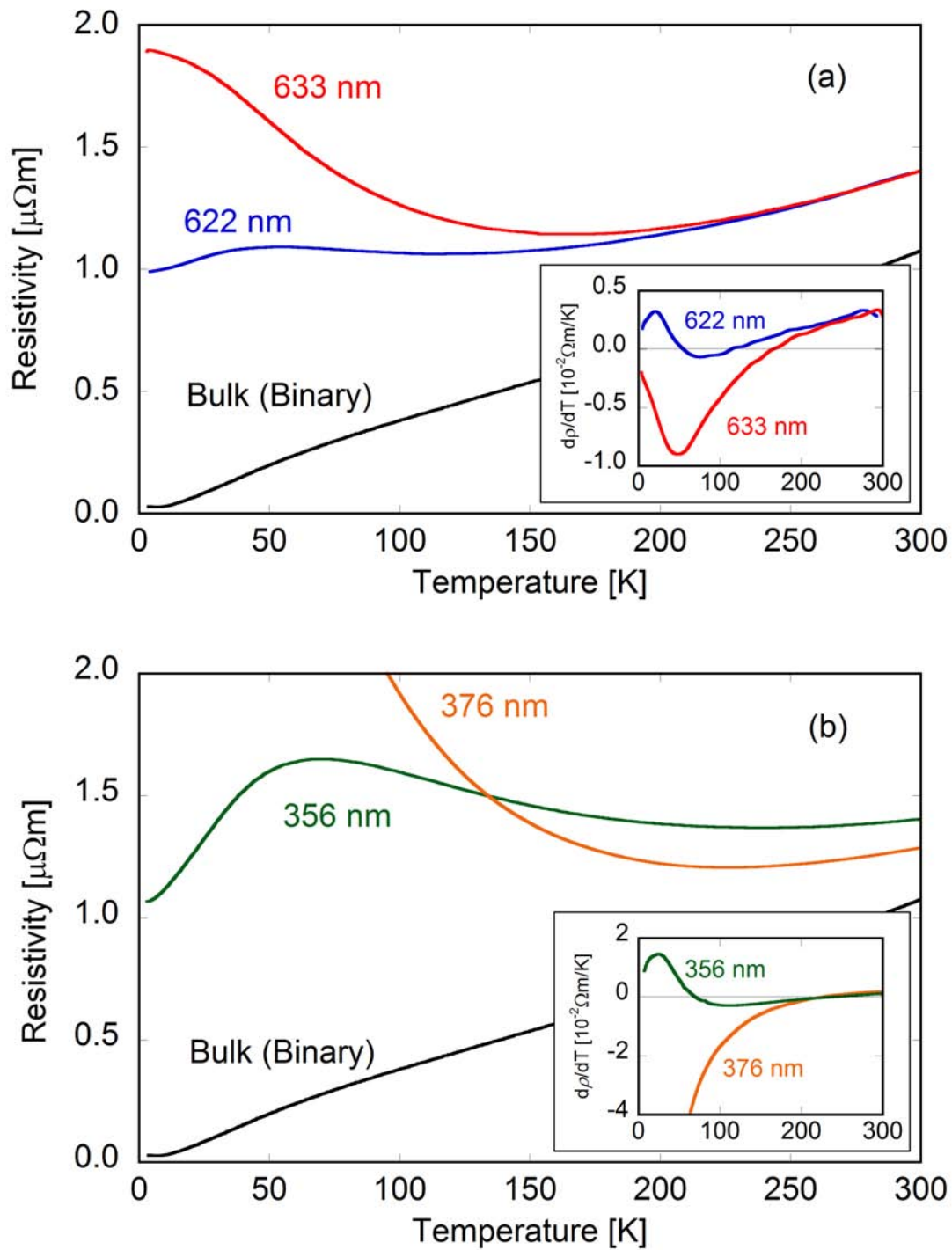


図 3.2 4つの Bi ナノワイヤーの抵抗率の温度依存性. (a) 直径 633 nm と 622 nm の Bi ナノワイヤーの測定結果と, Binary 軸方向に伝導する場合のバルク Bi の測定結果, (b) 直径 356 nm と 376 nm の Bi ナノワイヤーの測定結果と, Binary 軸方向に伝導する場合のバルク Bi の測定結果を示す. それぞれの挿入図にはそれぞれの測定結果を温度微分したものを示す.

依存性を比較している。これらの結果はバルクビスマスの値とは特に低温領域で大きく異なる温度依存性を示した。これは、これまでに確認されているようにキャリアの平均自由行程が、非常に細いワイヤー直径によって制限を受ける事に起因している。また2つのナノワイヤーを比較すると、300 K の測定値はほぼ一致しているものの、温度依存性は大きく異なり、低温になるにつれて2サンプルの間にずれ始め、150 K 以下の低温領域では特に違いが現れる。300 K では 622 nm と 633 nm のどちらのサンプルも $1.40 \mu\Omega\text{m}$ であるが、最終的に 4.2 K では $1.90 \mu\Omega\text{m}$ と $0.99 \mu\Omega\text{m}$ となり、2 倍程度の違いが現れる。622 nm のサンプルでは 160 K で温度係数が反転し低温側でおよそ $1.90 \mu\Omega\text{m}$ の値を取る。622 nm のサンプルにおいてはおよそ 100 K でわずかに温度係数が反転し、その後、55 K 付近で再び正の温度係数を選ぶ。そして温度係数は急激に増加し正になる。より直径の大きい 633 nm のサンプルの方が制限を受けて低温側での大きな抵抗率となっていることは一見奇妙である。この結果は 622 nm のサンプルでは 633 nm の場合より制限を受けていないことを意味している。図 3.2(a) の挿入図に示した温度微分を見ると、直径 622 nm サンプルでは 114 K で僅かに負に反転するのに対して、633 nm サンプルの電気抵抗率の温度係数は 166 K で負になっていることがわかる。温度係数の最小値は 622 nm で 76 K, 633 nm で 49 K において現れた。その後、直径 622 nm のナノワイヤーは、55 K 以下の温度で再び正の温度係数が現れ、21 K でピークを取り、その後減少するものの、負の温度係数は現れなかった。

図 3.2(b) は 356 nm, 376 nm の直径の近い2つの Bi ナノワイヤーの電気抵抗率の温度依存性を比較している。これら2つのサンプルの温度依存性もキャリアの平均自由行程の制限によりバルクの値から大きくずれている。これらを見ると、300K の測定値は比較的近い値であるものの、低温になるにつれて2サンプルの間にずれが大きくなった。300 K における 356 nm のサンプルの電気抵抗率は $1.40 \mu\Omega\text{m}$ で、376 nm では $1.29 \mu\Omega\text{m}$ であり、その後 4.2 K では 356 nm では $1.06 \mu\Omega\text{m}$ であるのに対して、376 nm では $9.28 \mu\Omega\text{m}$ とおよそ 356 nm の値の 10 倍程度まで上昇する。より直径の大きい 376 nm のサンプルの方が制限を受けて低温側での 356 nm の値よりも大きな抵抗率となっている。図 3.2(b) の挿入図には電気抵抗率の温度微分を示したが、356 nm の場合は 240 K, 376 nm の場合は 226 K で負になっている事がわかる。その後、356 nm サンプルの温度係数は 70 K で再び正になり、温度係数の極大値は 25 K に現れる。376 nm のサンプルにおいて抵抗率が温度減少とともに急激に上昇していることから半金属-半導体転移が起きたようにも見えるが、376 nm という直径は理論的に予想されている約 50 nm という直径 [6] に比べてはるかに大きい。そのため、これら4つのナノワイヤーは量子閉じ込め効果が生じるには非常に大きい。単結晶ビスマスの平均自由行程長は低温では数ミリメートルの大きさになることから [34], ナノワイヤー中のキャリアは狭いワイヤー直径に強く制限を受けることを報告した [21,28]。さらに、電気抵抗率の温度依存性は Bi の持つ強いフェルミ面の異方性のため

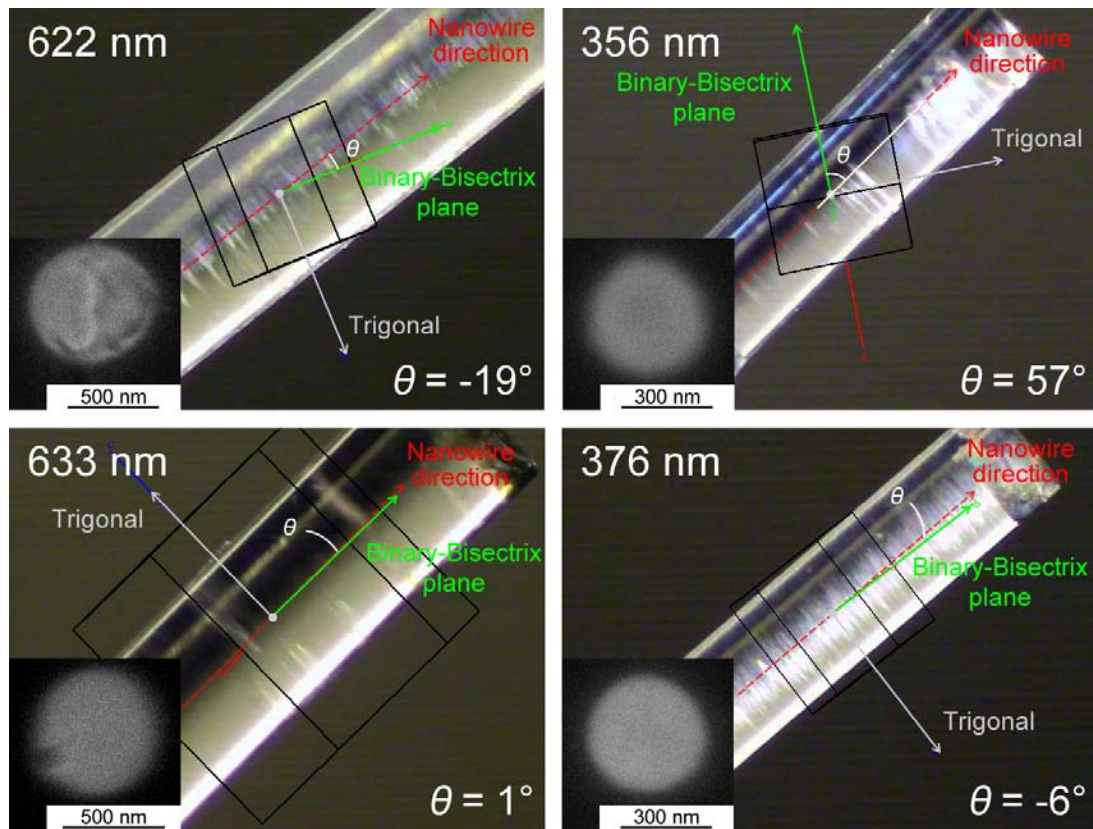


図 3.3 4つの Bi ナノワイヤーの結晶方向．各直径における挿入図には点ナノワイヤー端部を電子顕微鏡で観察した結果を示した．ここで， θ は Binary-Bisectrix 平面からナノワイヤー伝導方向への角度を表す．

に，Bi ナノワイヤーの長手方向に対する結晶方向に強く依存する [35]．そこで今回，測定した電気抵抗率と結晶方向とバルクの移動度テンソルの文献値から4つのナノワイヤーの電子と正孔のキャリア移動度を評価し，抵抗率の温度依存性の違いのの原因を議論する．

4つの Bi ナノワイヤーの結晶方向は Bruker 社の SMART APEX II ULTRA を利用した X 線回折法により決定した．Bi ナノワイヤーは 600 nm 級サンプルの場合に直径 0.5 mm，300 nm 級サンプルの場合に直径 0.3 mm の石英ガラスに覆われており，Bi ナノワイヤーは円柱の石英ガラスの中心部分に長手方向と平行に配置されている．図 3.3 に利用した4つの Bi ナノワイヤーについて Binary と Bisectrix 軸平面から観察したの結晶方向の測定結果と端部における電子顕微鏡像を示した．また，逆格子空間における測定した結晶方向 $[k_x, k_y, k_z]$ を表 3.1 にまとめた．ここで，Bi の結晶構造や結晶軸の取り方に関しては付録 B で説明している．図 3.3 と表 3.1 中に示した記号 θ は Binary-Bisectrix 平面からナノワイヤー伝導方向への角度を示している．これらの結果を見ると，低温側で抵抗率が上昇し続けたサンプルは Binary-Bisectrix 平面に対して 633nm で 0° ，376nm で 3° となり，極めて平行に配向していることがわかる．一方，電気抵抗率の温度依存性が低温側で

減少し、正の温度係数を持ったサンプルでは Binary-Bisectrix 平面からの角度が前述したサンプルに比べると大きくなり、622nm で 17° 、356nm では 56° となっていることが確認された。このことから、Binary-Bisectrix 平面に配向すると負の温度係数が現れ、Trigonal 成分が含まれることによって、低温側で抵抗率が減少し正の温度係数が現れる可能性が示唆された。

3.2.2 各キャリアの移動度和の導出

Bi は2キャリアのため、電気抵抗率 ρ は以下の様にあらわされる。

$$\frac{1}{\rho} = en\mu_e + ep\mu_h = en(\mu_e + \mu_h) \quad (3.1)$$

ここで e は電荷素量、 n は電子、 p は正孔のキャリア密度、 μ_n は電子の移動度、 μ_p は正孔の移動度である。高純度 Bi では電荷中性条件 ($n = p$) が成立するため [36]、 p は n に置き換えられている。今回作製に利用した Bi 材料は 6N グレードの高純度であり、さらにワイヤー直径は量子閉じ込め効果が生じるには十分に大きいことから、この電荷中性条件は適用可能であるとして解析する。この関係式 3.1 を利用して、実験により測定した電気抵抗率 ρ から電子と正孔のキャリア移動度の和 $\mu_n + \mu_p$ を求めることが出来る。この計算で Bi のキャリア密度 n は文献値 [36] を利用した。

図 3.4 は、計算したそれぞれの Bi ナノワイヤーにおけるキャリア移動度の和の温度依存性を示している。図 3.4(a) は直径 622 nm と 633 nm のサンプルの移動度和の温度依存性を示しているが、低温側での移動度が 633 nm の場合よりも 622 nm の場合の方が大きな値となっている事がわかる。直径のより小さな 622 nm の方がより大きな移動度を取るというのは、平均自由行程がワイヤー直径で決まるという概念とは対応しない。しかしこれまでの研究で、付録 C に示した様に、低温側での飽和移動度はワイヤー直径だけでなく、結晶方向によっても変化することがわかっている。今回の結果を見ると 622 nm の場合では 633 nm の場合と比べると飽和する温度が低温側に移動していることがわかる。電気抵抗率の低温側での正の温度係数は、低温側での急激なキャリア移動度の上昇が生じている可能性も考えられたが、この結果を見ると、50 K 以下そのような傾向は観察されず、単純に移動度の飽和が低温側にずれたためであるという事がいえる。

図 3.4(b) は直径 356 nm と 376 nm のサンプルの移動度和の温度依存性を示しているが、先ほどと同様、直径のより小さな 356 nm の方がより大きな移動度を取っている。また、356 nm の移動度の温度依存性をみると、前の2つのサンプルに比べて低温領域での飽和がそれほど顕著に現れていないことがわかる。一方、376 nm の測定結果は特異な温度依存性が現れており、100 K 以上では今までのナノワイヤーの測定結果と変わらないが 100 K 以下で移動度が低下し、正の温度係数を持つという結果になった。ワイヤー境界散

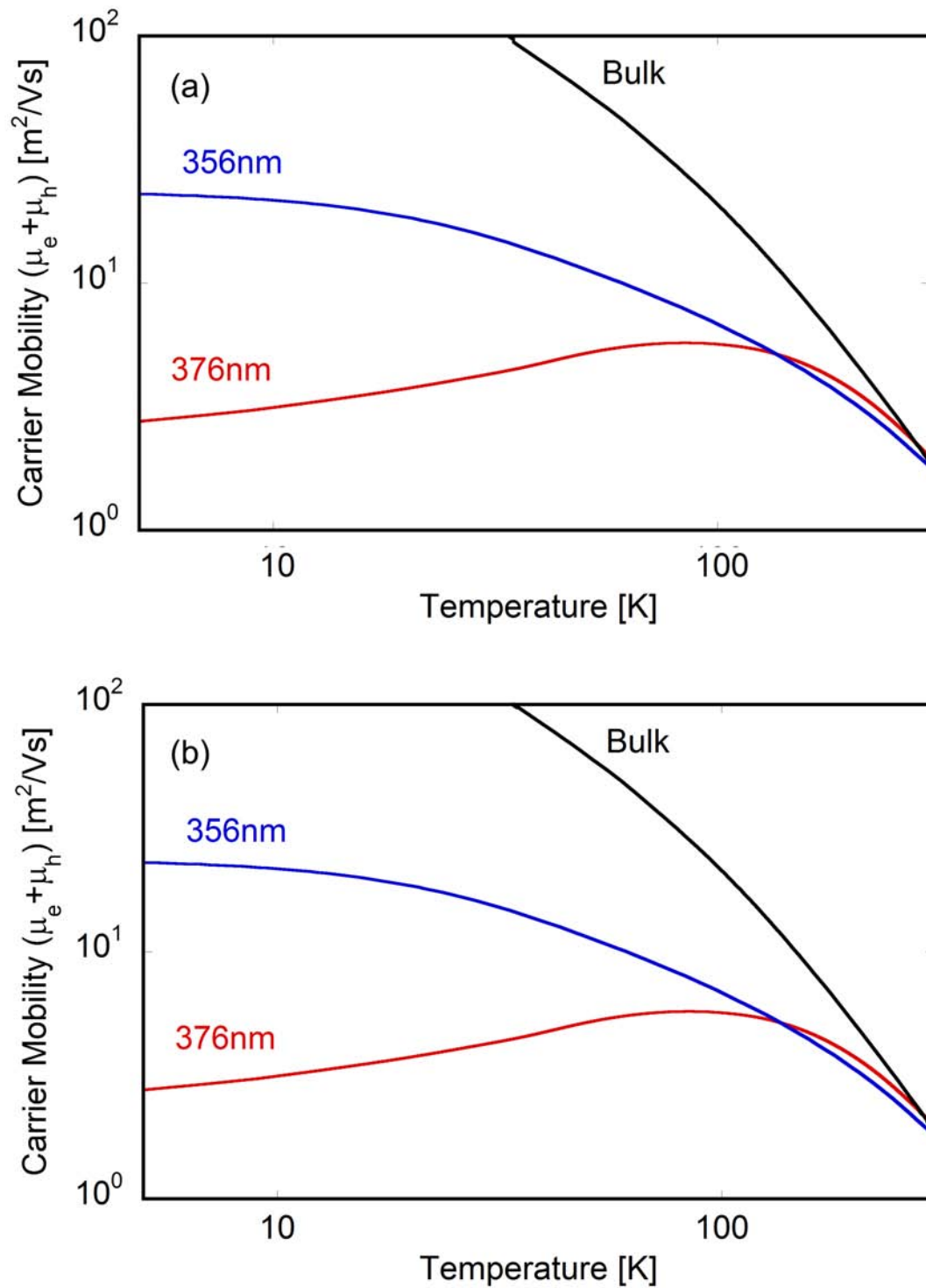


図 3.4 各キャリア移動度の和の温度依存性. (a) 直径 633 nm と 622 nm の Bi ナノワイヤーの測定結果と, Binary 軸方向に伝導する場合のバルク Bi の測定結果, (b) 直径 356 nm と 376 nm の Bi ナノワイヤーの測定結果と, Binary 軸方向に伝導する場合のバルク Bi の測定結果を示す.

乱により制限される移動度は温度に対して一定になるはずであり、このような正の温度係数を持つ温度依存性を再現することはできない。正の温度係数を持つ緩和機構としてはイオン化不純物散乱が考えられ、ナノワイヤー作製過程において不純物が混入した可能性も示唆される。または、半金属-半導体遷移によりキャリア密度の減少した可能性もあるが、予想されるワイヤー直径 (50 nm) [6] に比べると遥かに大きいことから、今後より詳細な測定による原因の特定が求められる。

3.3 キャリア移動度の解析

3.3.1 移動度解析の計算モデル

Bi はブリルアンゾーンにおいて L 点に 3 つの電子, T 点に 1 つの正孔のフェルミポケットを持っている。電子のキャリア密度は LA , LB , LC の 3 つに等分配されるため、電気伝導度は

$$\begin{aligned}\sigma_e &= \sigma_{eA} + \sigma_{eB} + \sigma_{eC} \\ en\mu_e &= \frac{en\mu_{eA}}{3} + \frac{en\mu_{eB}}{3} + \frac{en\mu_{eC}}{3} \\ \therefore \mu_e &= \frac{1}{3} (\mu_{eA} + \mu_{eB} + \mu_{eC})\end{aligned}\tag{3.2}$$

と表される。ここで、 μ_{eA} , μ_{eB} , μ_{eC} はそれぞれ LA , LB , LC ポケットにおける電子の移動度を示している。高純度な Bi 中の散乱機構は主に音響フォノン散乱のみであるが、ナノワイヤー化する事によりワイヤー境界での散乱が加わる。そこで、複数の散乱機構が存在する場合の実効的な移動度はマティーセン則によって表されることが知られており [37], ナノワイヤー中の実効的な移動度 μ_i は,

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{\mu_{i,bulk}} + \frac{1}{\mu_{i,wire}}\tag{3.3}$$

と表される。ここで、 i は L 点における 3 つの電子を示す eA, eB, eC , T 点の正孔を示す p が代入される。 $\mu_{i,bulk}$ は単結晶バルク Bi の伝導方向に対する移動度、 $\mu_{i,wire}$ は細いワイヤー直径によってキャリアの平均自由行程が制限される効果を考慮することにより決定する移動度である。ここで、特定の伝導方向に対するバルクの移動度 $\mu_{i,bulk}$ は、付録 B の (B.80) 式に示したように移動度テンソルの文献値 [34, 38] から計算した。ナノワイヤー化によって決まる移動度 $\mu_{i,wire}$ は以下の様に表される。

$$\mu_{i,wire} = \frac{e\lambda}{\sqrt{2E_{i,F}m_i^*}}\tag{3.4}$$

ここで、 λ は平均自由行程、 $E_{i,F}$ はフェルミエネルギー、 m_i^* は有効質量である。この式で、有効質量の大きさは各電子ポケットによって異なるが、ナノワイヤー中の散乱を考え

た場合は電子の散乱が様々な方向に向かう事から、ある一つの値に決める事ができない。そこで、今回の計算では大まかに3つの電子ポケットの有効質量が等しいとすると、以下の様にすべてポケットの平均自由行程を考慮した移動度が等しいとする事ができる。

$$\mu_{eA,wire} = \mu_{eB,wire} = \mu_{eC,wire} \quad (3.5)$$

ここで、バルクの移動度 $\mu_{i,bulk}$ が平均自由行程の制限を考慮した移動度 $\mu_{i,wire}$ に比べてはるかに大きい ($\mu_{i,wire} \ll \mu_{i,bulk}$) ことを利用すると、4.2 K の低温極限で飽和するキャリア移動度はほぼ平均自由行程の制限を考慮した移動度によって決まる。そのため、式 (3.2) と (3.3), (3.5) より、

$$\mu_{e,wire} = 3\mu_{eA,wire} = 3\mu_{eB,wire} = 3\mu_{eC,wire} \quad (3.6)$$

となる。また式 (3.1) より、 $\mu_{e,wire} + \mu_{h,wire}$ は 4.2 K における電気抵抗率 $\rho_{4.2K}$ を利用して以下の様に計算することができる。

$$\frac{1}{en\rho_{4K}} = \mu_{e,wire} + \mu_{h,wire} \quad (3.7)$$

ここで、以下に示したワイヤー直径によって制限される移動度の比 b_{wire} を導入する。

$$b_{wire} = \frac{\mu_{e,wire}}{\mu_{h,wire}} \quad (3.8)$$

この b_{wire} にある値を代入する事で、これら2式より $\mu_{e,wire}$ と $\mu_{h,wire}$ の値を決定する事ができ、式 (3.3) より移動度の和の温度依存性が得られる。得られた移動度和の温度依存性と測定した抵抗率から求めた移動度の和を比較し、うまく再現できる b_{wire} を決定することで、各キャリアの移動度 μ_e と μ_h を見積もることができる。

3.3.2 各キャリアの移動度の温度依存性

計算により得られたキャリア移動度の和 $\mu_e + \mu_p$ と電子の移動度 μ_e 、正孔の移動度 μ_h を図 3.5 と図 3.6 に点線と一点鎖線、二点鎖線で示した。計算結果は測定結果と 622 nm, 633 nm, 356 nm においてそれぞれ $b_{wire} = 0.50, 2.0, 0.25$ としたときに良い一致を示した。しかしながら、376 nm の測定結果はどのような b_{wire} を選んでも再現することはできなかった。参考として $b_{wire} = 2.0$ としたときの結果を図に示した。これらの結果は 622 nm と 356 nm のナノワイヤーの正孔の移動度が、それぞれ 81 K と 76 K において電子の移動度より大きくなっていることを示している。つまり、低温での抵抗率の正の温度係数は、正孔の制限が電子よりも弱くなっていることから現れていることがわかる。一方で、633 nm ナノワイヤーにおける電子と正孔の移動度の大小関係は変わらなかった。

電気抵抗率からのキャリア移動度の見積もりから評価できるのは電子と正孔の和のみであるが、Bi ナノワイヤーが単結晶で高純度かつ、散乱機構が音響フォノン散乱とワイヤー

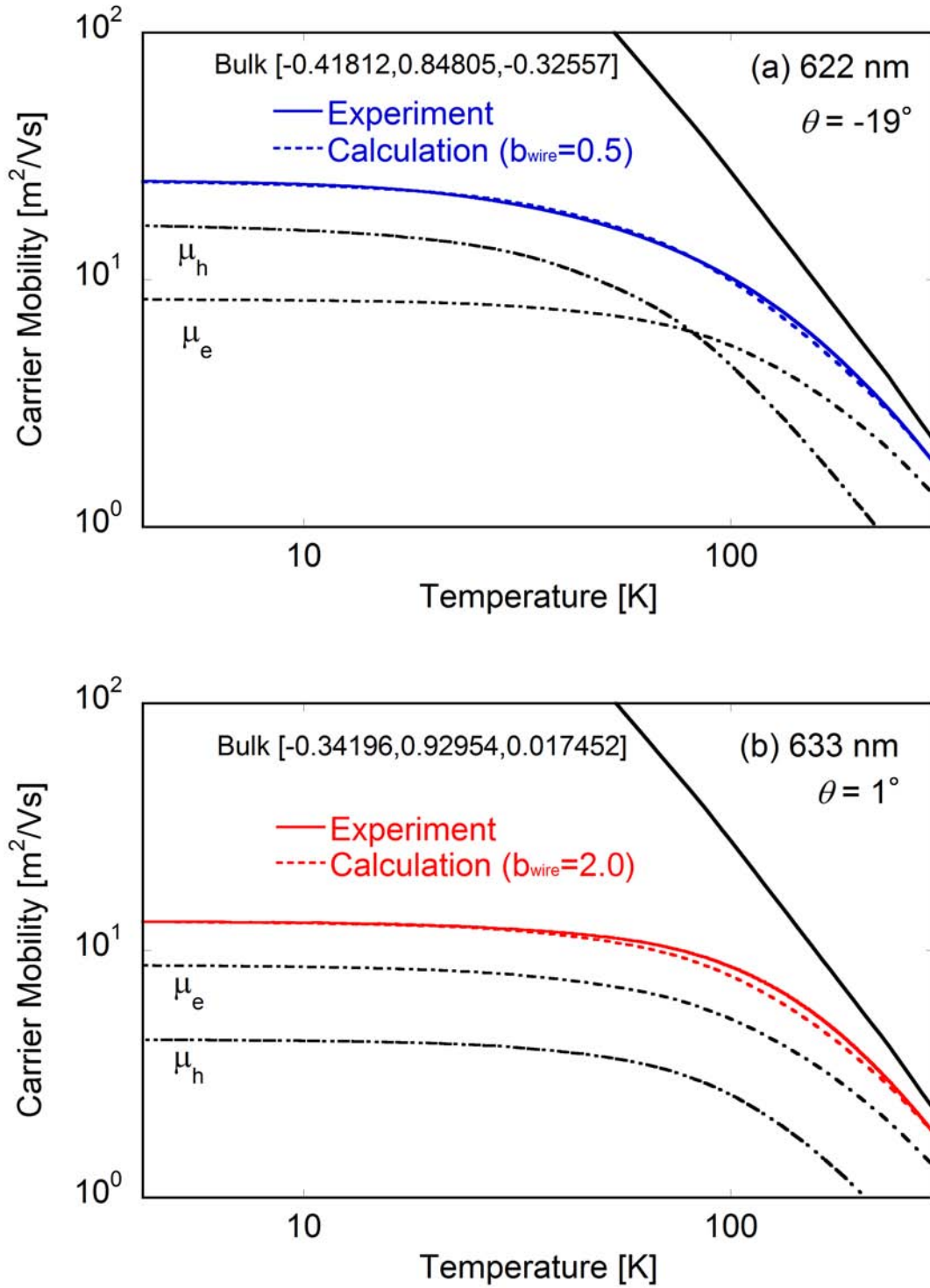


図 3.5 600 nm 級 2 サンプルの移動度の解析. (a) 直径 622 nm の測定結果と解析結果, (b) 直径 633 nm の測定結果と解析結果を示す.

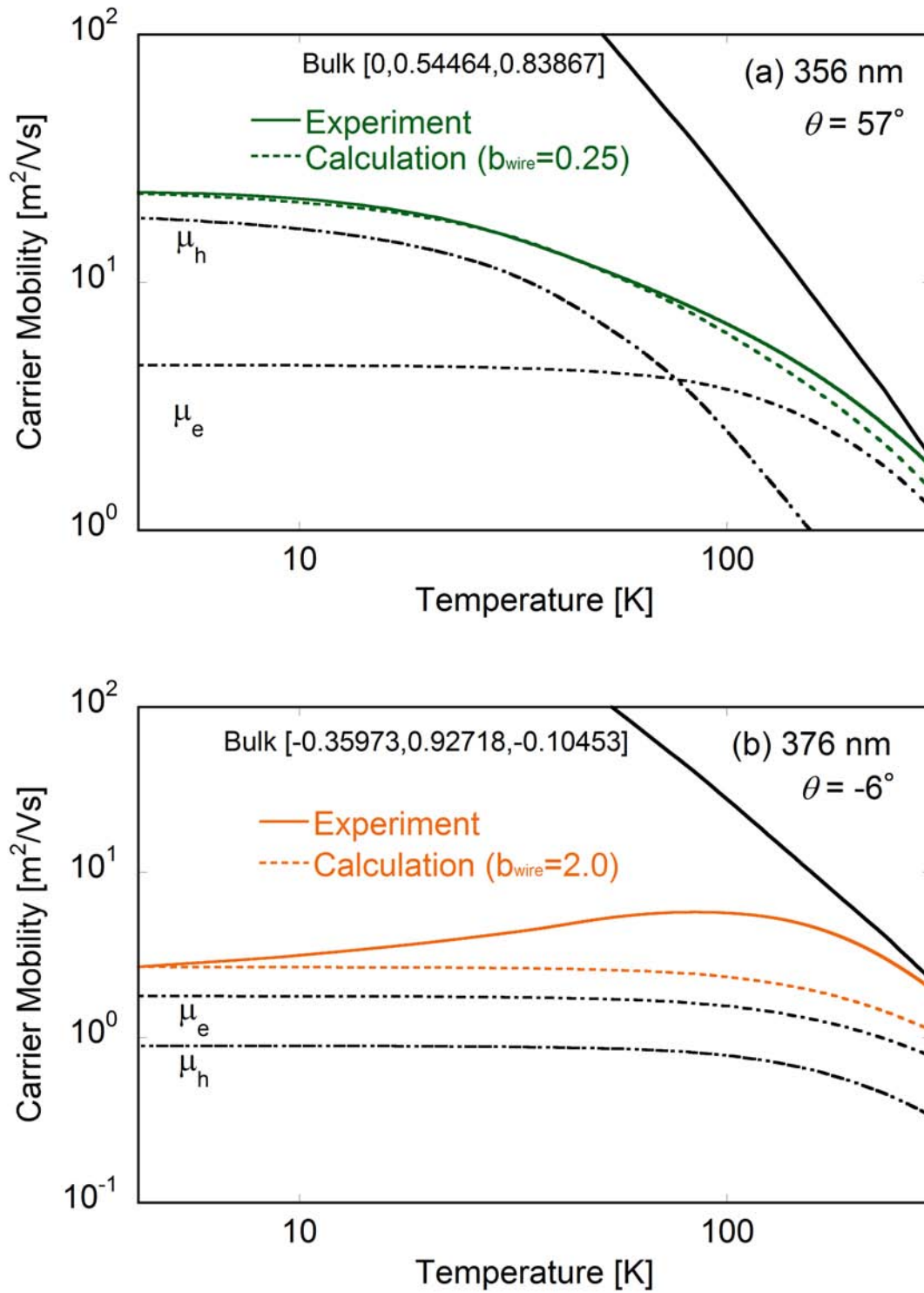


図 3.6 350 nm 級 2 サンプルの移動度の解析. (a) 直径 356 nm の測定結果と解析結果, (b) 直径 376 nm の測定結果と解析結果を示す.

境界散乱の場合に限り、この解析方法で電子と正孔の移動度を見積もることができた。もし、ナノワイヤー中に結晶粒界や不純物が存在する場合は、キャリア密度のバランスに影響を及ぼすために電荷中性条件が適用できないが、単結晶 XRD の測定結果やシュブニコフ・ド・ハース振動測定の結果は、作製したナノワイヤーが高純度で単結晶であることを示している。

3.3.3 移動度比の結晶方向依存性

図 3.7 は 356 nm, 622 nm, 633 nm, Binary 方向のバルクにおける移動度比 $b(= \mu_e/\mu_h)$ の温度依存性を示した。633 nm における依存性はバルクの結果と似ているが 622 nm と 356 nm の結果はバルクとは大きく異なり、移動度比は 300 K から温度を低下させることにより減少する結果となった。移動度比は 622 nm と 356 nm とともに 79 K 以下で 1 を下回った。この結果は、Trigonal 方向を含む Bi ナノワイヤーでは正孔移動度の制限が弱くなる為に、電気抵抗率が低温で正の温度係数を持つという事を表している。

Nikolaeva ら [17] は直径 480 nm の Bi ナノワイヤーを利用した研究で、電気抵抗率が 80 K 以上で一度負の温度係数が現れたにもかかわらず、80 K 以下で正の温度係数が現れる温度依存性を報告している。彼らは正孔のみワイヤー境界で鏡面散乱や弾性散乱をすることで、このような温度依存性を示すのではないかと推測しているが、その根拠は示されていない。実際、今回の筆者の結果もまた、356 nm と 622 nm のサンプルにおいて正孔の移動度がそれほど強く制限されていないことを示している。他にも様々な電気抵抗率の温度依存性が報告されており、Shim ら [39] は 400 nm の Bi ナノワイヤーの抵抗率の温度係数は 200 K 以下で常に負になることを報告している。これらの温度依存性の違いがなぜ現れるのかは、これまでよくわかっていなかったが、今回の筆者の研究によって Bi ナノワイヤーにおける電気抵抗率の温度依存性は結晶方向に強く依存しているという可能性が示された。今回利用したサンプルは直径が同程度のナノワイヤーであり、測定法、作製法が同じであるにもかかわらず、完全に異なる電気抵抗率の温度依存性が測定された。これらのサンプル間には結晶方向に大きな違いがあったが、このような結果が得られた一つの原因が、Bi の持つ強い異方性のために電子と正孔の有効質量が結晶方向によって大きく異なる点である。Binary-Bisectrix 平面内における有効質量の比 m_e/m_h は、最も重い電子の点で 1.8 程度であり、一方で Trigonal 方向における移動度比は 0.0033 程度になる。大きい有効質量は遅いフェルミ速度を生じるために、この有効質量の違いがキャリアの緩和時間の違いを生じ、移動度を大きく変化させた可能性がある。この事をより正確に評価するためには、ホール係数の測定を行い、各キャリアの移動度を実験的に評価する必要がある。そこで、次の章ではナノ加工を利用したナノワイヤー上への局所的な電極の形成とホール係数測定の方法、Bi ナノワイヤー中の実験的な移動度の評価について説明する。

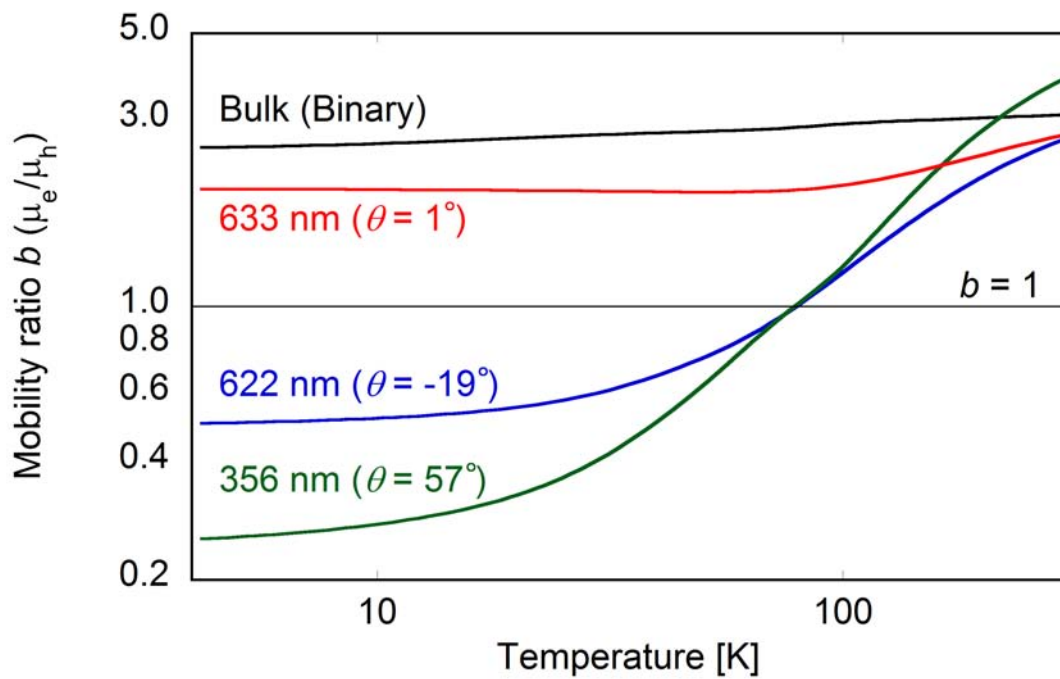


図 3.7 移動度比の温度依存性と結晶方向依存性の関係．バルクと 633 nm, 622 nm, 356 nm の解析結果を示しており， θ は Binary-Bisectrix 平面とナノワイヤーの長手方向の間の角度を示す．

第 4 章

ナノ加工を用いた電極形成と電気伝導の測定

4.1 ナノワイヤーの電気伝導の測定

これまでに行ってきた Bi ナノワイヤーの抵抗測定では，ナノワイヤーの側面が石英ガラスにより覆われているために側面には電極を取り付けることができず 2 端子測定を行ってきたが，より正確に抵抗率を評価するためには 4 端子測定を行う必要がある．Bi ナノワイヤーの側面に電極を付けるためには周囲を覆っている石英ガラスをナノスケールで局所的に除去し，さらにナノスケールの局所的な電極を取り付ける為に，非常に困難を極める．また，Bi ナノワイヤーを大気中へ露出させると表面が酸化してしまう事から，電気的接触を得ることが難しくなる．実際に剥き出しの Bi ナノワイヤーの側面に電極を付ける研究が他者により行われたが，Bi ナノワイヤーの表面が酸化し，良好な電気的接触を得る

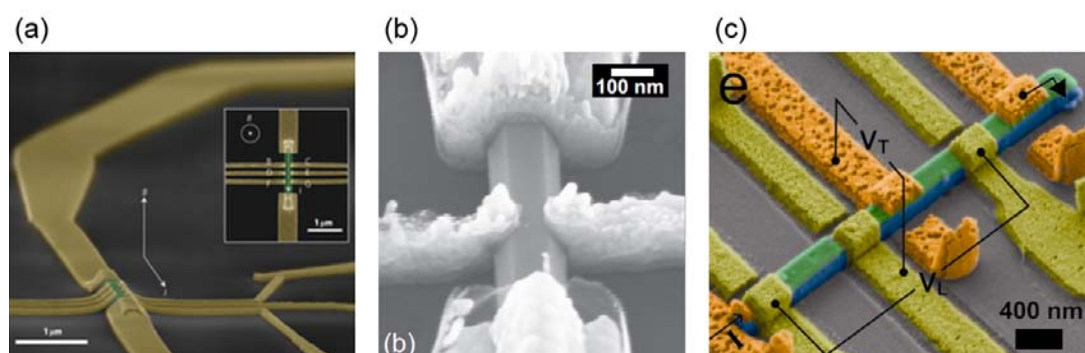


図 4.1 これまでに報告されているナノワイヤーのホール係数測定．(a)Storm らによる InP ナノワイヤー [40]，(b)Blömers らによる InAs ナノワイヤー [41]，(c)DeGrave らによる MnSi ナノワイヤー [42] の結果である．

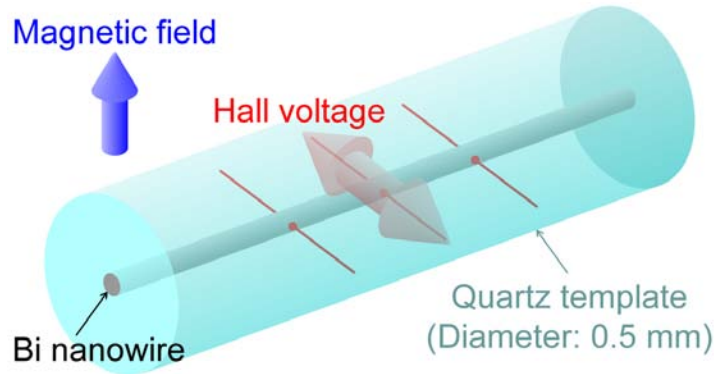


図 4.2 石英ガラス中 Bi ナノワイヤーにおけるホール係数測定概念図．ナノワイヤー側面が石英ガラスに覆われているため、ホール測定用電極を取り付けるためには局部的に石英ガラスを除去する必要がある．

ためには表面の酸化膜の除去が不可欠であるという結果が報告されている [18,20]．

また、第3章で記した様に、Bi ナノワイヤー中のキャリア移動度は、キャリアの平均自由行程がワイヤー境界により制限を受けるために大きく変化することを確認した．しかし、この結果は多くの仮定を含む計算から得られたものであり、実験的に移動度を直接測定した訳ではない．ホール係数を測定することにより、実験的なキャリア移動度の評価が可能であるが、ホール測定も4端子抵抗測定の場合と同様に、Bi ナノワイヤーの側面に局所的な電極を取り付ける必要がある．この様に、非常に直径の細いナノワイヤー上へ局所的な電極を作製することは非常に困難を極めることから、これまでにナノワイヤーにおけるホール係数測定は3件のみであり、Bi ナノワイヤーでは報告がされていない．報告されているナノワイヤーのホール測定用のサンプルの写真を図 4.1 に示した．(a) は Storm ら [40] による報告で InP ナノワイヤー、(b) は Blömers ら [41] による報告で InAs ナノワイヤー、(c) は DeGrave ら [42] による報告で MnSi ナノワイヤーのホール測定を行っている．

図 4.2 には、本研究で作製した Bi ナノワイヤーを利用した場合のホール測定概念図を示している．このようにナノワイヤーの側面が石英ガラスに覆われているために、直接ホール測定用の電極を取り付けることができない．これまでに論文で報告されている電極作製方法は、石英ガラスに覆われている本研究のナノワイヤーには適用できないため、全く新しいナノワイヤー上への電極作製手法を確立する必要があった．

そこで、本研究では研磨と集束イオンビーム (FIB) によるナノ加工を利用することで、石英ガラス中に埋め込められている Bi ナノワイヤーの側面上への局所電極作製を行った．この方法の利点は、ナノワイヤーの露出から電極作製までの工程を全て真空状態の FIB 装置内で行う事ができる為、Bi ナノワイヤー表面の酸化を防ぐ事ができるという点である．

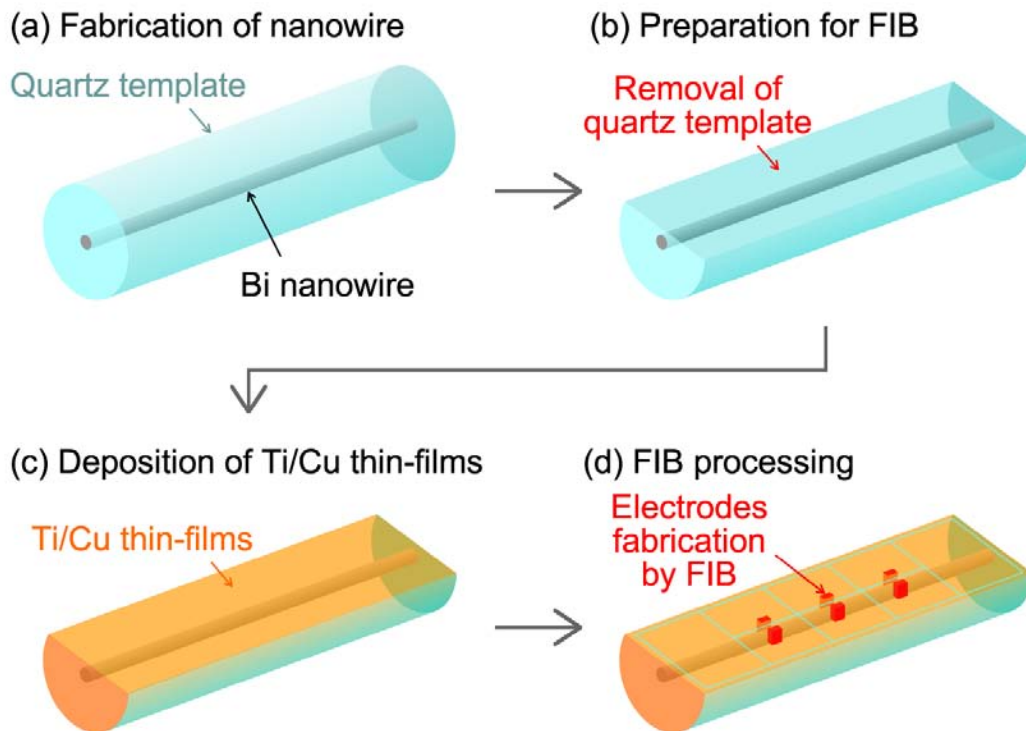


図 4.3 Bi ナノワイヤー側面への電極形成手順の概略図. (a) 加工前のナノワイヤー, (b) FIB 加工準備のための石英ガラス側面の研磨, (c) 研磨面への Ti/Cu 薄膜蒸着, (d) FIB 加工の概略図を示す.

また、ナノワイヤー側面がテンプレートによって覆われている為に、FIB のイオン源であるガリウム (Ga) による汚染も最小限に抑える事ができる。

4.2 研磨と集束イオンビーム加工を利用した局所電極形成

4.2.1 ナノワイヤー側面への局所電極の形成

Bi ナノワイヤー側面への電極形成手順を図 4.3 に示した。Bi ナノワイヤーを覆っている石英ガラスは、直径約 0.5 mm の円柱形状をしており、ガラス表面から Bi ナノワイヤーまでの距離は 250 μm 程度になる。FIB による加工深さは 10 μm 程度が現実的であり、そのままの状態では FIB 加工によるナノワイヤーへの電極付けはできない。そこでまず、図 4.3(b) のように石英ガラスの側面を、光学顕微鏡のピント調節を利用して石英ガラスの表面とナノワイヤーまでの距離を把握しながら削り落とし、最後は研磨剤を利用して徐々に削っていく。最終的にワイヤーの両端が少し露出する程度まで削ると、中心部分でワイヤーと石英ガラス表面までの距離が 1 μm 程度になる。1 μm 程度であれば FIB 加工により到達できる現実的な距離になるため、ナノワイヤー上への電極形成を行う事ができる。

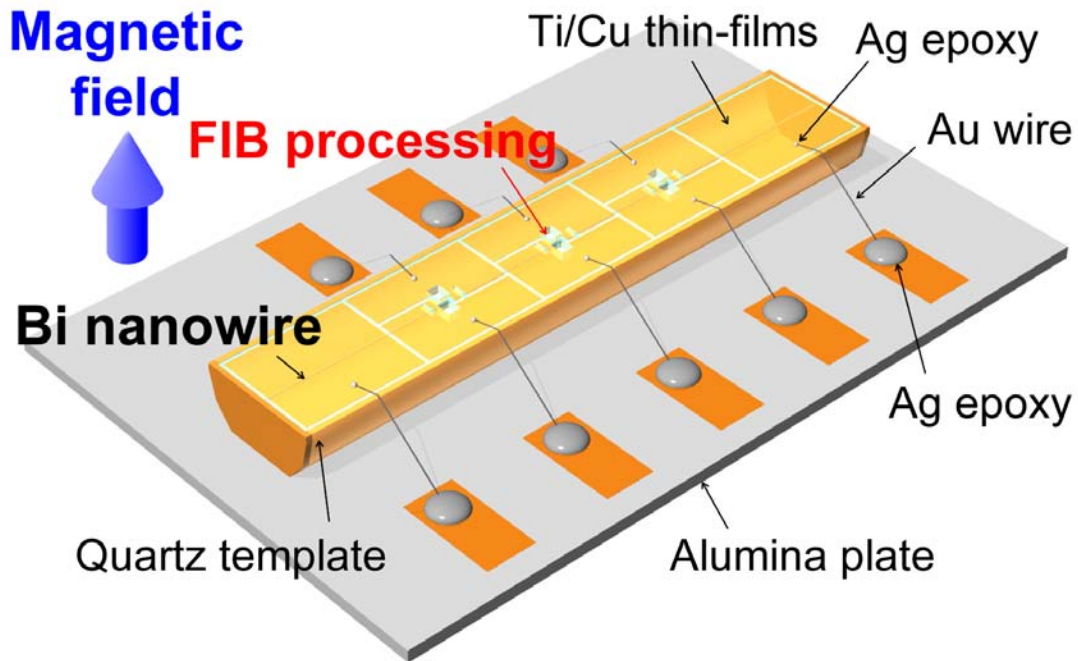


図 4.4 Bi ナノワイヤーのホール係数測定用サンプルの概念図. FIB 加工後のサンプルはアルミナ基板上に設置され、直径 $25\ \mu\text{m}$ の金線を銀ペーストにより各電極に配線している.

研磨した面の反対側も少しだけ荒研磨して、サンプルを固定しやすいようにフラットな面を作製している.

続いて、サンプルを研磨面が上になるようにしてシリコン (Si) ウェハ上に接着剤 (東亜合成製 アロンアルファ) で設置する. その研磨面には図 4.3(c) の様に、イオンプレーティング法により Ti (厚さ $100\ \text{nm}$) と Cu (厚さ $200\ \text{nm}$) の金属薄膜層を蒸着する. この金属薄膜は、FIB 加工および SEM 観察中のチャージアップを防ぐ目的と、FIB 加工によりナノワイヤーと電気導通を得た後に、電極パッドとして利用する目的を兼ねている. ナノワイヤーの両端部は既に研磨の時点で上面に露出されているため、蒸着膜との導通が得られている. 蒸着後、サンプルを FIB 装置にセッティングし、FIB 加工によりナノワイヤーへの局所的な電極を作製する. 図 4.3(d) に示したように FIB 加工によりナノワイヤーに対して電極を作製し、ナノワイヤー上に作製した電極と石英ガラス上に蒸着した金属薄膜とを導通させる. 最後に、石英ガラス表面の金属薄膜は FIB により分割し、それぞれ配線を行う電極パットの役割をもつ. その後、図 4.4 に示したように直径 $25\ \mu\text{m}$ の金線を銀ペーストで配線し、ホール係数測定用サンプルの完成となる. このような手順により作製したサンプルを利用して、Bi ナノワイヤーの 4 端子抵抗測定とホール係数測定を行う.

図 4.5 にナノワイヤー上への電極作製の為の FIB 加工手順の詳しい概略図、図 4.6 に実際の加工中の SIM および SEM 像を示した. Bi ナノワイヤーは石英ガラス中に埋め込ま

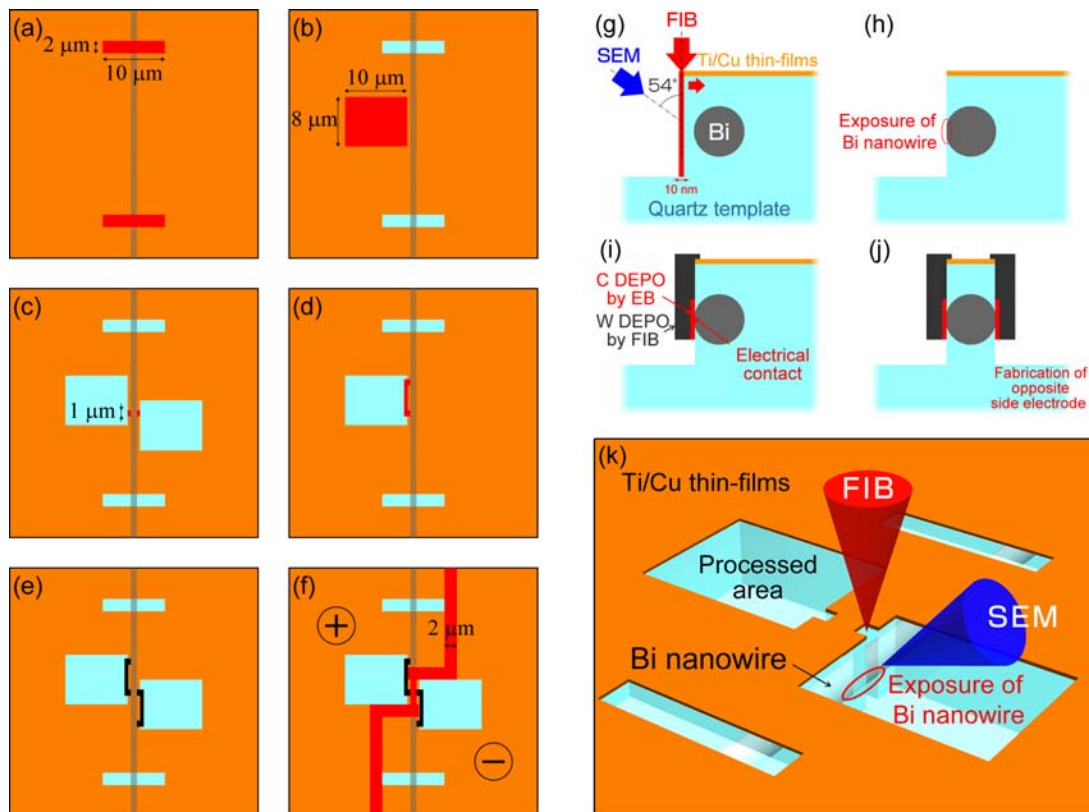


図 4.5 FIB を利用した Bi ナノワイヤー上への電極作製手順の概略図. (a-f)FIB 加工による電極作製の全体の手順, (b) ナノワイヤーの露出から電極付けの詳細な説明, (k) 3 次元 CG による加工のイメージを示す.

れているために, SIM や SEM ではナノワイヤーを直接観察する事ができない. しかし, 電極付けを行うためにはナノワイヤーの正確な位置を決定しなければならない. そこでまず, Bi ナノワイヤーが石英ガラステンプレートのほぼ中心にあり, 中心からのずれが数 μm 以内であることから, FIB 装置の座標軸を利用しておよそその位置を推測する. 続いて, 4.5(a) に赤く示した様に推測されるナノワイヤーの位置上で, $2 \times 10 \mu\text{m}^2$ の長方形に 2 か所 FIB を当て, 石英ガラスを少しずつ除去する. しばらくこの加工を行っていると, ナノワイヤーが露出する直前にナノワイヤーの位置が図 4.6(a) に示した様に白く光るため, 正確な位置を決定する事ができる. 2 か所でこの加工を行うのは, これらの間でのナノワイヤーの位置を正確に決定する為である. このように正確に決定したナノワイヤーの位置を基にして, 図 4.5(b) に示した様に $8 \times 10 \mu\text{m}^2$ の長方形で, 深さ $5 \mu\text{m}$ 程度の加工を行う. 図 4.6(b) に実際に加工した後の SIM 像を示した.

続いて, 図 4.5(c) に示した様に, Bi ナノワイヤーを幅 $1 \mu\text{m}$ 程度で露出させ, カーボン電極を作製する. 図 4.5(g) の断面図に示した様に, 図 4.5(b) の加工で Bi ナノワイヤーの側部は FIB により溝が掘られている. そして, 上部から非常に弱い FIB を 10 nm の幅で

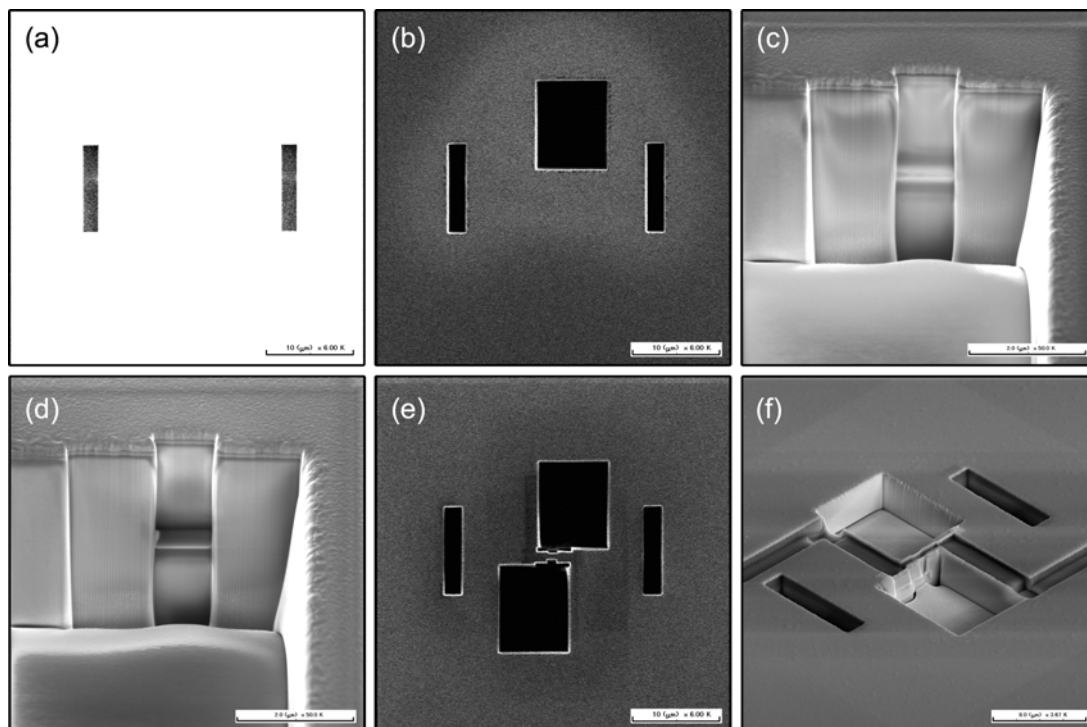


図 4.6 FIB を利用した Bi ナノワイヤー上への電極作製の SIM・SEM 像. (a) ナノワイヤーの位置決め, (b) ナノワイヤー側面への加工, (c) ナノワイヤーの露出, (d) カーボン電極の作製, (e) 反対側の加工, (f) 表面電極の分割を示す.

非常にゆっくりとした速度で徐々にナノワイヤーに向かって削っていく．それと同時に約 54° 傾いた SEM で同時に加工面を観察しており，ナノワイヤーの露出が確認できた瞬間に FIB を停止する．これにより，図 4.5(h) のように，ナノワイヤーの側面がわずかに露出させることができる．実際の加工後の露出した Bi ナノワイヤーを図 4.6(c) に示した．この露出したナノワイヤーに，電子ビーム (EB) アシストによるデポジションを利用して，図 4.5(i) の様に厚さ 100 nm 以下のカーボン電極を作製した．カーボン電極蒸着後の様子を 4.6(d) に示した．カーボンを FIB ではなく EB で堆積させた理由は，FIB では堆積速度は速いものの，Bi ナノワイヤーに直接 Ga イオンビームを当ててしまうために，Bi ナノワイヤーが除去・汚染されてしまうためである．

図 4.7 に Bi マイクロワイヤー上へ電子ビームアシスト，およびイオンビームアシストにより Bi 上へカーボンを蒸着した，その後 FIB 加工により断面を切断し SEM により観察した結果を示した．これを見ると電子ビームの場合は Bi がほぼ影響を受けていないのに対して，イオンビームを利用した場合，Bi が削られてしまっていることがわかる．このことから，Bi のダメージを最小限に抑えるためには電子ビームアシストにより蒸着の方がより適切であることがわかる．

ナノワイヤー上へ作製したカーボン電極は図 4.5(d) に示した様にあらかじめ石英ガラス

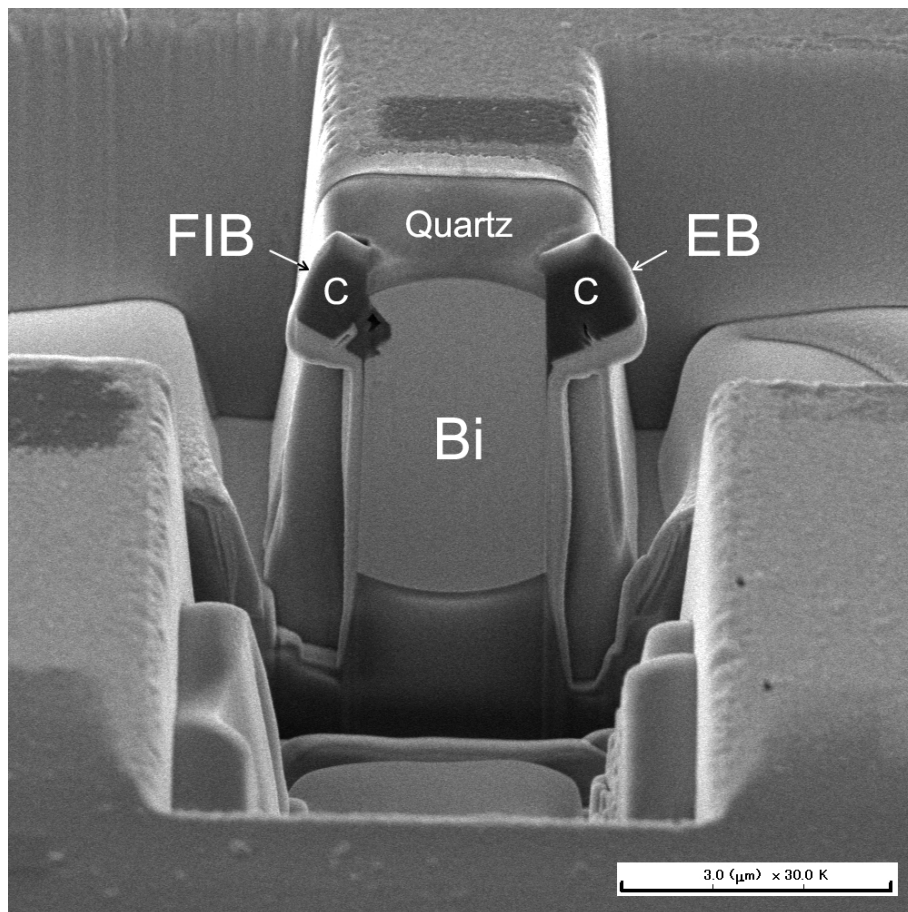


図 4.7 イオンビームと電子ビームによるカーボンデポジションの比較. Bi と石英ガラスの境界上にカーボンデポジションを行った後, FIB 加工を行い SEM で断面観察した結果.

の表面に蒸着していた金属薄膜まで導通させる. この導通に利用したのは FIB アシストによるタングステンデポジションである. 全てカーボンのみで電極を作製すると, カーボンが高抵抗であるために, 長距離の配線を行うと導通が取れなくなってしまう. そこで今回, 図 4.5(i) に示した様に, まず EB デポジションによりカーボンを取り付け, 次に FIB デポジションによりタングステンを取り付け, 金属薄膜までの電気導通を実現させた. タングステンの EB デポジションが行えれば理想的だが, 利用した FIB 装置ではタングステンの電子ビーム蒸着機能が搭載されていなかった. 図 4.5(k) には加工の概略図を 3D 図により示した. ナノワイヤーは石英ガラス中に埋め込まれている為に, Bi ナノワイヤーは露出する箇所のみしか FIB にさらされず, Ga イオンが混入するのはナノワイヤー全体に比べてごくわずかの領域である.

図 4.5(e) に示した様に, もう一方の電極付けも同様の手順で行う. 加工後の SIM 像を 4.6(e) に示した. ホール測定時の対角抵抗の成分をできる限り小さくするために, これら

2つの電極の位置のずれは1 μm 以下に抑えている．続いて，図 4.5(f) に示した様に，石英ガラス表面の電極薄膜を左右に2分割する．分割後の SEM 像を図 4.6(f) に示した．最後に，すべての電極を 4.4 の様に FIB により分割してサンプルの完成となる．

4.3 直径 521 nm ビスマスナノワイヤーの4端子抵抗測定

4.3.1 直径 521 nm ビスマスナノワイヤーの測定サンプルの作製

まず，直径 521 nm，長さ 2.34 mm の Bi ナノワイヤーを利用して，FIB 加工により作製した電極の評価と4端子法による電気抵抗測定，発熱温度の印加電流依存性の測定を行った．FIB 加工後の Bi ナノワイヤーの顕微鏡観察結果を図 4.8 に示した．図 4.8(a) はサンプルの上面から観察した光学顕微鏡写真であるが，表面に蒸着した金属薄膜が8箇所に分割されている事が確認できる．FIB 加工によりナノワイヤー上に電極を作製したのは，内側の6箇所の電極である．赤い枠で囲んだ領域を電子顕微鏡で観察した結果を図 4.8(b) に示した．サンプルを傾斜して撮影しており，赤い直線で示したものが Bi ナノワイヤーが配置されている位置である．中心部分の赤い枠で示した部分が FIB による電極作製箇所であり，図 4.8(c) に拡大した電子顕微鏡像を示した．赤い直線が Bi ナノワイヤーの位置，青色の箇所がタングステンデポジションを示しており，露出したナノワイヤーから石英ガラス表面上の電極薄膜までタングステンデポジションにより配線されている事が確認できる．

図 4.9 に，測定用に配線を行ったサンプルの観察結果を示した．図 4.9(a) に示した様に，FIB 加工後のサンプルは Si ウェハ上に接着されているが，Si ウェハから取り外さずにそのままアルミナ基板上に接着剤（セメダイン社製 Super XG）を利用して固定する．そして，アルミナ基板上に作製した電極から石英ガラス上に FIB で分割した各電極に，直径 25 μm の金線を銀ペーストを利用して配線した．この時利用した銀ペーストは Diemat 社製の DM6030Hk であり，2端子法による熱電物性の測定の際に利用していた Epoxy technology 社製の H20E とは異なる．DM6030Hk は H20E と比べると接着強度は弱いですが，低温にした際の応力の影響が少ないため配線が外れにくいことからこちらの銀ペーストを採用した．図 4.9(b) には金線を配線した後のサンプルの拡大図を示した．サンプルを設置したアルミナ基板は図 4.9(c) のように銅線のサンプルステージに設置され，リン青銅製のリード線によって各電極に配線した．4.9(d) には加工したサンプルの概略図を示した．A, B と書かれた電極は石英ガラスを研磨した際に既に上面に露出されており，Ti/Cu 金属薄膜を蒸着した際に導通が得られている．1~6 と書かれた電極で赤く示した領域が，FIB 加工により電極作製を行った箇所である．

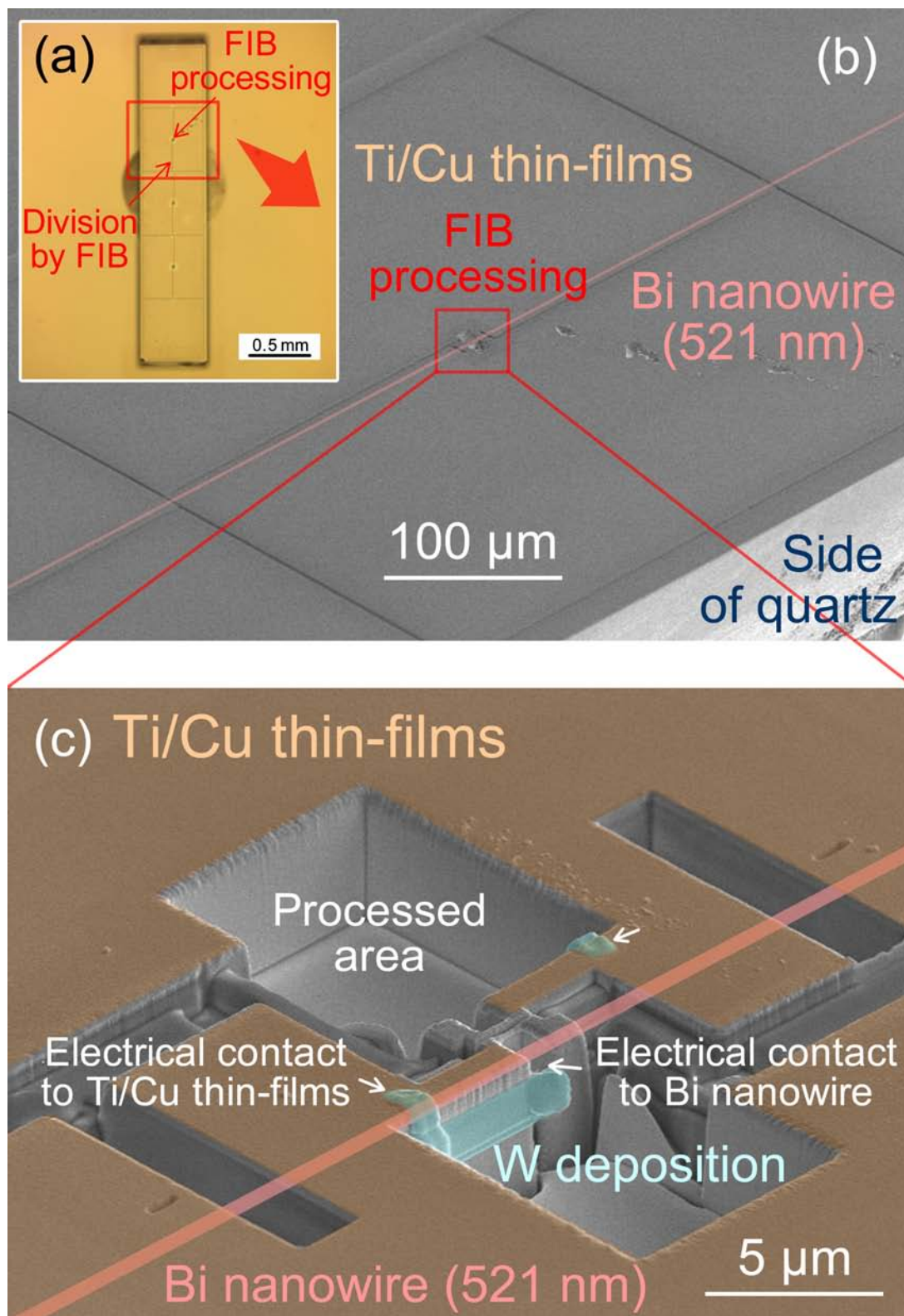


図 4.8 直径 521 nm Bi ナノワイヤーの加工後の顕微鏡観察. (a) 加工後のサンプル全体の光学顕微鏡写真, (b) 加工後の電子顕微鏡写真, (c) 加工箇所を拡大した電子顕微鏡像を示す.

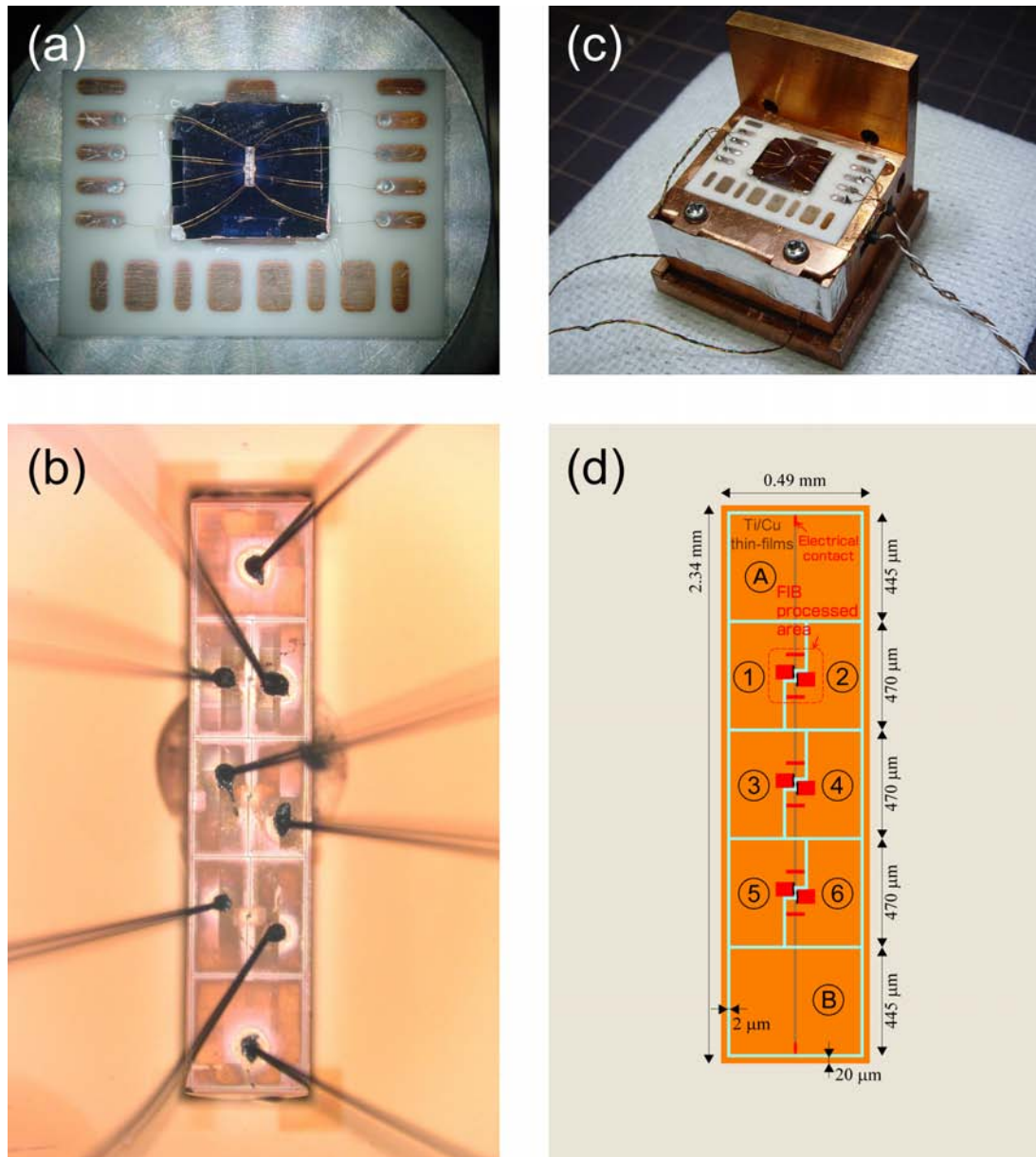


図 4.9 直径 521 nm Bi ナノワイヤーの測定用サンプル。(a) アルミナ基板上に設置して直径 25 μm の金線により配線した様子，(b) 配線後のサンプルの拡大図，(c) 銅製のサンプルステージに設置した様子，(d) 加工の概略図を示す。

4.3.2 電流電圧特性測定による電極接合の評価

FIB により作製した電極はカーボンとタングステンという大きく異なるキャリア密度を持つ材料で構成されている為，電極の接触性の議論が必要になる．そこで，作製した電極が適切なオーミック性を持っているかを評価する為に，片側を金属-金属接触である電極 A に固定して，もう一方を FIB により作製した 1～6 の各電極間で IV 特性測定を行った．

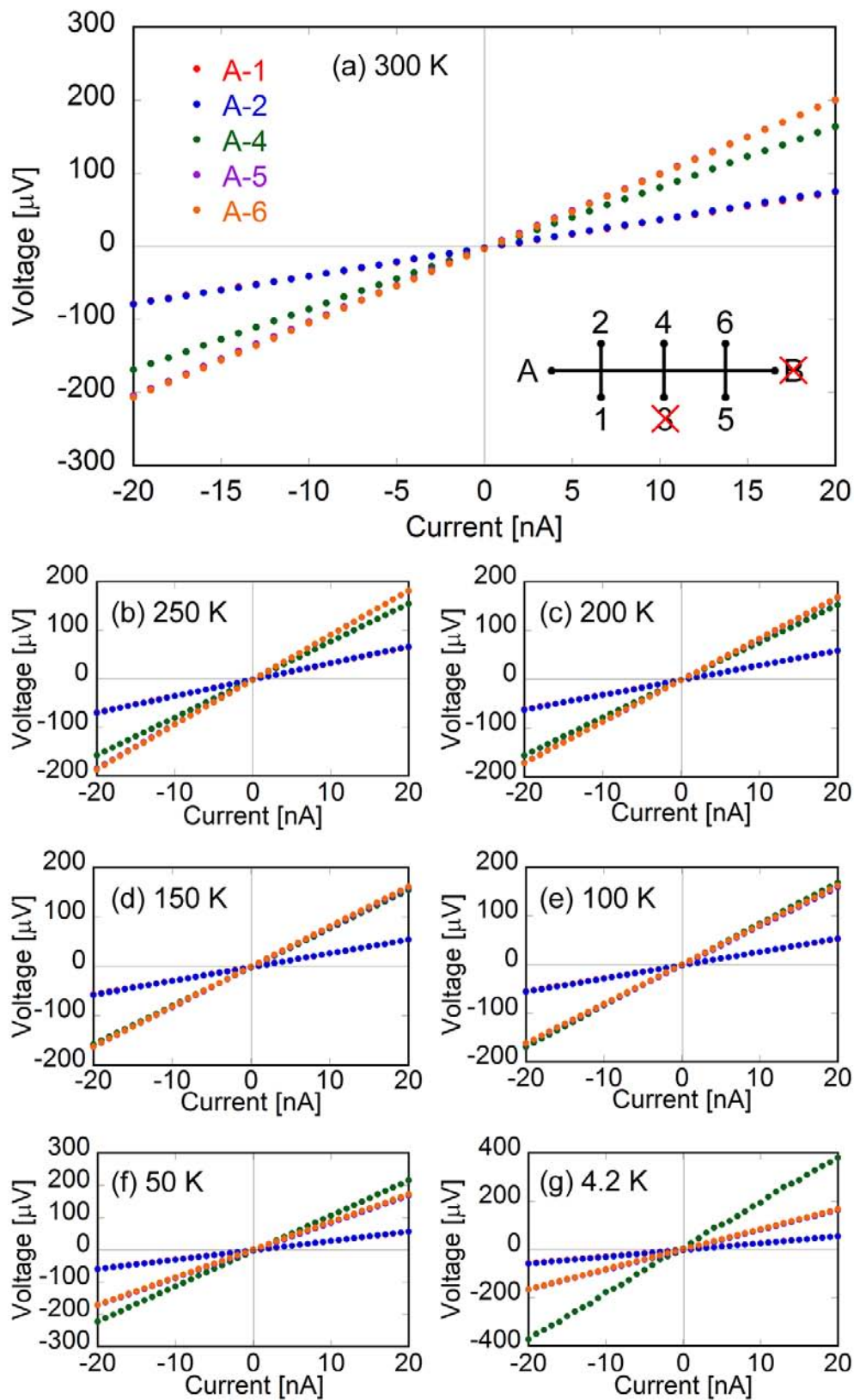


図 4.10 直径 521 nm Bi ナノワイヤーの各電極における電流電圧特性. (a)300 K, (b)250 K, (c)200 K, (d)150 K, (e)100 K, (f)50 K, (g)4.2 K における A 電極と各電極間の測定結果である.

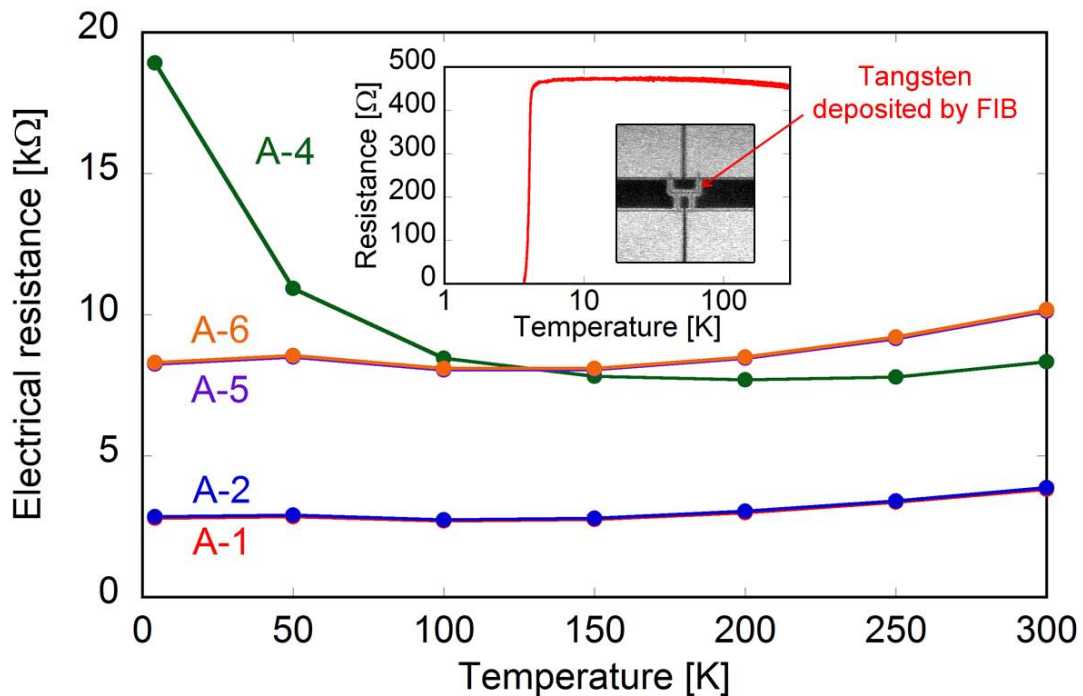


図 4.11 直径 521 nm Bi ナノワイヤーの各電極間で測定した抵抗の温度依存性．挿入図はタングステンデポジションの抵抗評価様に作製したサンプルの SIM 像と，測定された抵抗の温度依存性を示す．

図 4.10 は各温度における各電極間での測定結果を示している．測定は直流電流で，-20 nA から +20 nA の電流範囲で測定を行った．図 4.10(a) は 300 K，(b) は 250 K，(c) は 200 K，(d) は 150 K，(e) は 100 K，(f) は 50 K，(g) は 4.2 K における結果である．測定の段階で B と 3 と記した電極の導通が外れてしまった為に，測定結果が得られていない．全温度範囲の結果を見ると，すべての電極間の IV 特性の測定結果がほぼ直線で得られていることがわかる．このことから，FIB により形成したカーボンとタングステン電極により適切なオーミック接合が，4.2～300 K の全温度範囲で得られていることが確認できた．この中で A-4 間の抵抗に着目すると特に低温領域で抵抗が大きくなっている．この結果は，ナノワイヤーとカーボン電極間の接触面積が小さいことと，カーボン電極が厚くなってしまった事に起因している可能性がある．このことから，良好な電極接合の為にカーボンデポジションの膜厚はできる限り薄く作製する必要がある．図 4.11 に各電極間で測定した抵抗の温度依存性を示した．これを見ると A-4 間の抵抗が温度低下とともに上昇していることがわかる．

図 4.11 の挿入図には，タングステンデポジションのみの抵抗を評価する為に作製したサンプルの SIM 像と，4 端子法により測定したタングステンデポジションの抵抗の温度依存性を示した．これを見ると，タングステンの抵抗率は 3.7 K 付近で急激に低下し，超

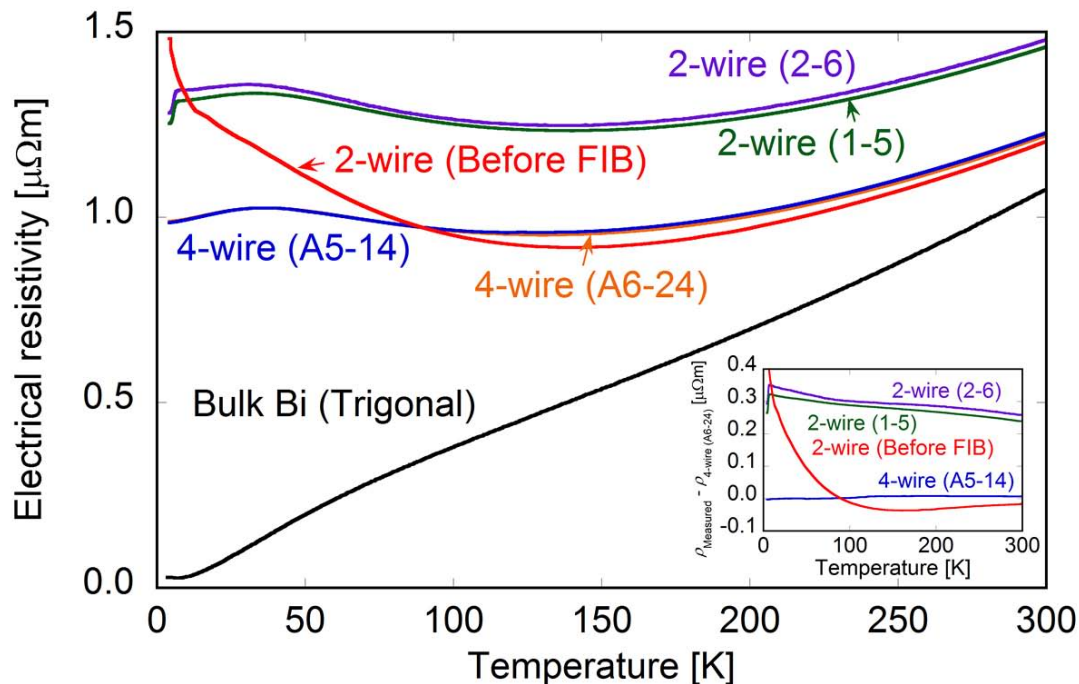


図 4.12 各電極間で測定した直径 521 nm Bi ナノワイヤー電気抵抗率の温度依存性．4 端子法と 2 端子法による測定結果に加えて，FIB 加工前に 2 端子法で測定した結果とバルクの結果も示している．挿入図には (A6-24) で測定した抵抗率の温度依存性を基準にした，他の測定結果との差を示している．

電導転移していることが確認できる．純粋なタングステンの超電導転移温度は 0.01 K 程度であるが，カーボンを含むすることにより超電導転移温度が上昇することは既に報告されている [43–48]．FIB デポジションを利用して成膜したタングステンは 4 割程度のカーボンを含むため，この温度依存性はカーボン含有タングステンの超伝導転移に起因した現象である．今後，カーボンデポジションを用いずにタングステンデポジションのみで電極を取り付けることができれば，極低温領域での超電導配線を行う事が可能になる．

4.3.3 電気抵抗測定における 2 端子法と 4 端子法の比較

続いて，図 4.12 に交流法で測定した電気抵抗率の温度依存性を示した．FIB 加工前の 2 端子法の結果，FIB 加工で作製した電極による 4 端子法の結果，2 端子法の結果を様々な電極間で測定したものとバルクの文献値をまとめてある．これを見ると，FIB 加工前の結果と 4 端子法での結果は室温とともにバルクの結果と同程度の値が得られた．しかし温度を低下させていくにしたがってそれぞれの温度依存性は全く異なる結果になった．この様にナノワイヤーの抵抗率の低温での温度依存性は，これまでの研究で報告している様にバルクの温度依存性とは全く異なる．また，2 端子法と 4 端子法による抵抗率の温度依存

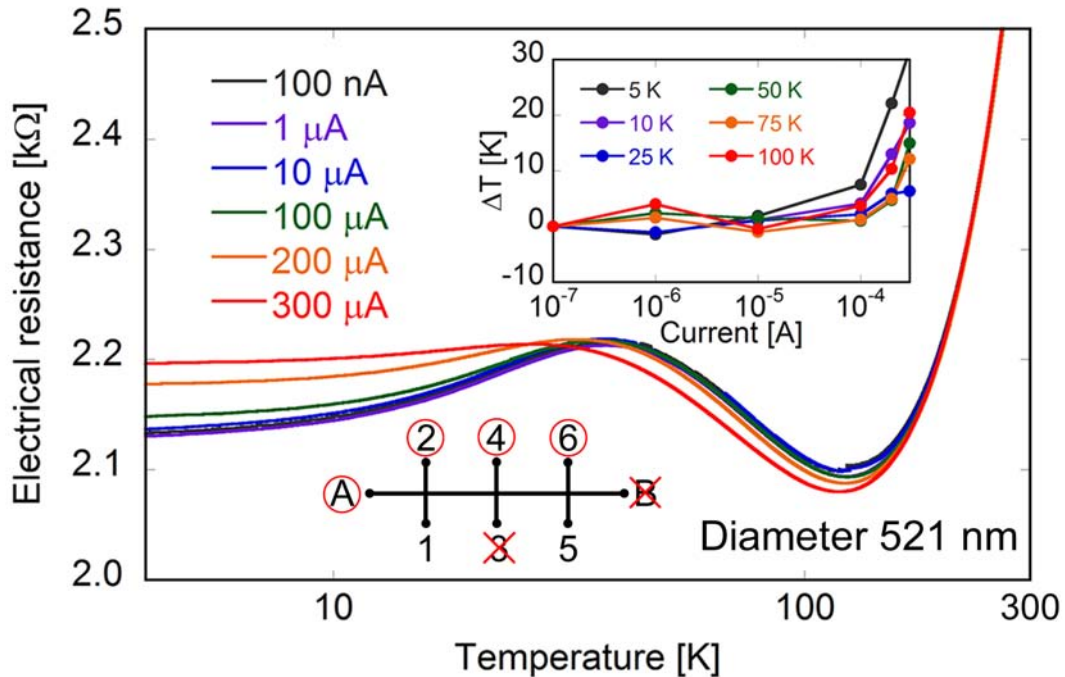


図 4.13 直径 521 nm Bi ナノワイヤーで測定された電気抵抗率の印加電流依存性．挿入図には電気抵抗率から概算したナノワイヤーの発熱温度の印加電流依存性を示す．

性は大きく異なる結果が得られたが，一般的には4端子法の方が正確に抵抗率を評価できる．そこで，(A6-24)で測定した抵抗率の温度依存性を基準にした，他の測定結果との差を図 4.12 の挿入図に示した．4端子法で得られた抵抗率に対して，FIB 加工前に行った2端子法の結果は低温で急激に上昇する結果となった．このことから，ナノワイヤー自体の抵抗が数 $k\Omega$ と非常に大きいにもかかわらず，2端子法では接触抵抗の影響は無視できないということがわかった．ただ，2端子法と4端子法の抵抗率がほぼ一致する場合もあり，必ずしも2端子法の結果全てが間違っているというわけではないが，2端子法による結果は慎重に判断しなければならない．また，FIB 加工により作製した電極を利用した2端子法 (1-5, 2-6) の結果は4端子の物に比べると大きな値になっているが，これは FIB により取り付けたカーボンやタングステン電極の抵抗を含んでいる為である．また，この温度依存性は 3.7 K 以下で急激な抵抗の低下がみられるが，これは前節で示した様にタングステン電極が超電導転移したためである．

4.3.4 印加電流と発熱の評価

次に図 4.13 に様々な電流値において測定した，ナノワイヤーの抵抗率の温度依存性を示した．抵抗測定は交流法で (A6-24) の電極を利用して4端子法で測定した．これを見ると，およそ 1 nA～10 μ A では温度依存性にほとんど違いが現れず，100 μ A 以上で

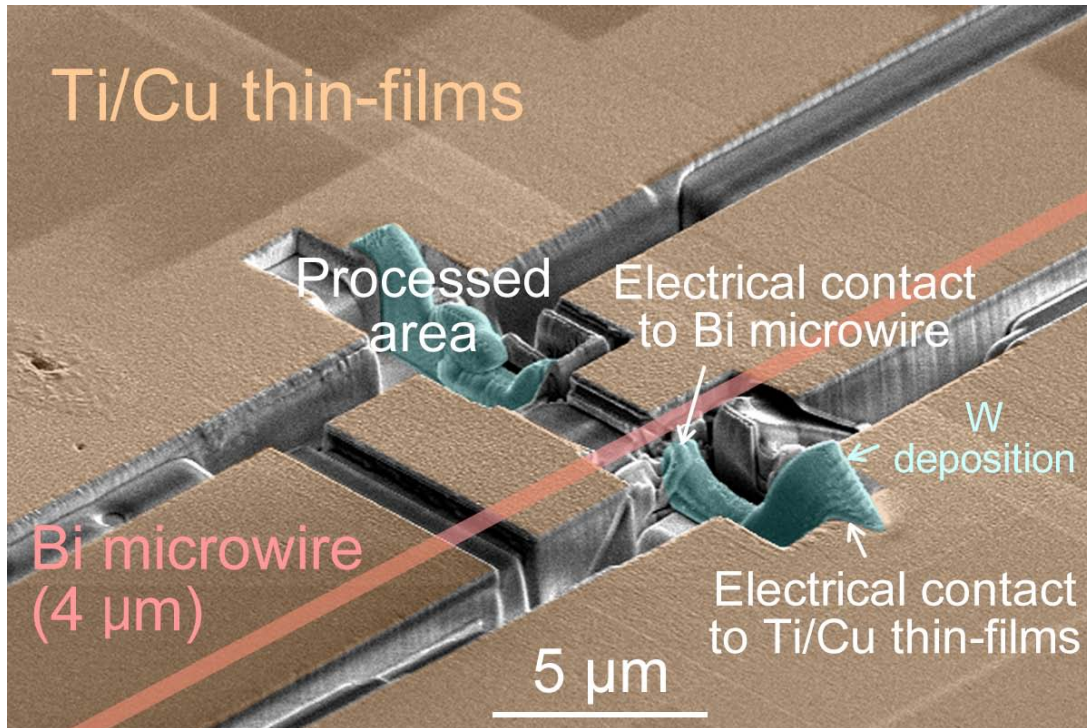


図 4.14 直径 4 μm Bi マイクロワイヤーの加工後の電子顕微鏡観察。赤色の直線は Bi ナノワイヤーの位置を示し、青く示した箇所がタングステンを示す。

きな変化が現れている。図 4.13 の挿入図には、測定した抵抗率の温度係数と測定結果から見積もった、Bi ナノワイヤーの発熱温度の印加電流依存性を示している。これを見ると 10 μA までは全温度領域でほぼ発熱が見られない事がわかる。直径 521 nm のナノワイヤーに 10 μA 程度、断面積を考慮すると 47 A/mm^2 という非常に大きな電流密度を印加しても、ナノワイヤーはほぼ温度上昇していない事がわかる。このことから、ホール測定の際に大きな電流を印加できるため、得られるホール電圧も大きく取る事ができる。これは、Bi ナノワイヤーに比べて石英ガラスの体積が遥かに大きく熱容量が大きいいため、石英ガラスへ熱が逃げることで発熱が抑えられている。

4.4 直径 4 μm ビスマスマイクロワイヤーのホール係数測定

続いて、直径 4 μm 、長さ 3.68 mm の Bi マイクロワイヤーを利用したホール係数測定を行った。まずは、バルクと物性値の近い直径 4 μm のサンプルを利用してホール係数を測定し、バルクの文献値と比較する事で本手法の正当性を評価する。Bi マイクロワイヤー上の電極は前節と同様の方法で作製した。図 4.14 は Bi マイクロワイヤー上へ作製した電極の SEM 像を示しており、赤い直線は Bi マイクロワイヤーの位置を示している。マイクロワイヤー上に 2 か所の電極を作製し、Ti/Cu 薄膜にタングステンデポにより繋がられ

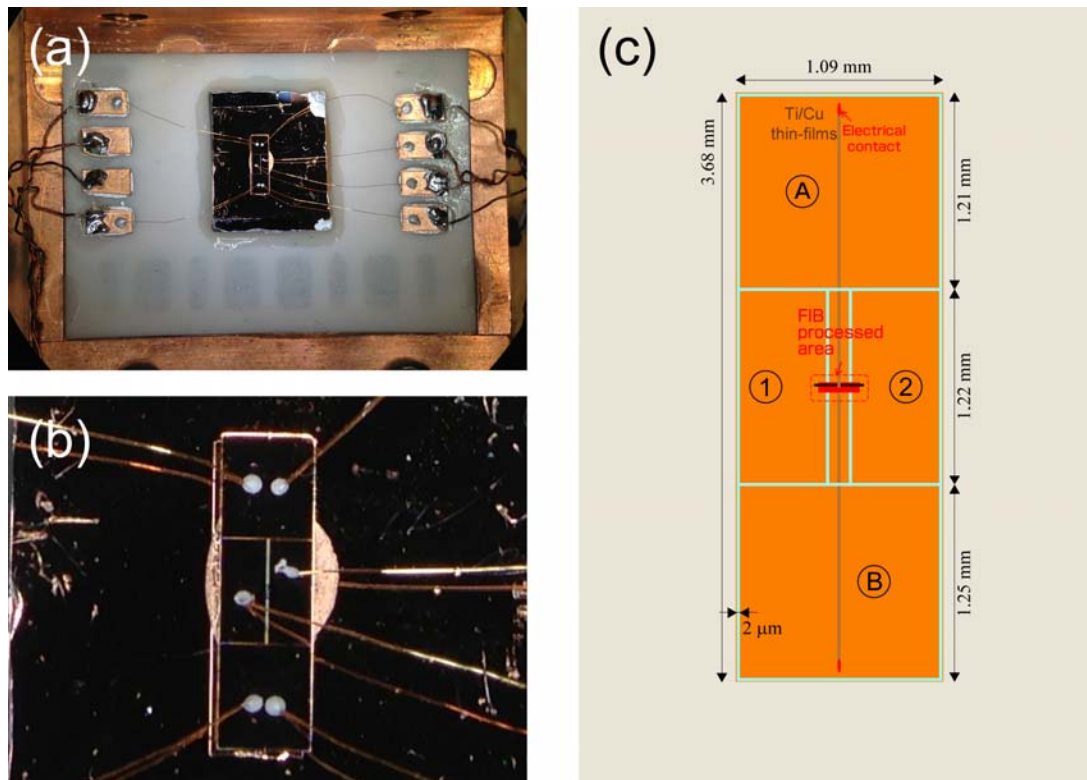


図 4.15 直径 4 μm Bi マイクロワイヤーの測定用サンプル．(a) アルミナ基板上に設置して直径 25 μm の金線により配線した様子，(b) 配線後のサンプルの拡大図，(c) 加工の概略図を示す．

ている様子が確認できる．

図 4.15 に，測定用に配線を行ったサンプルの観察結果を示した．サンプルの作製方法も前節と同様の方法であり，図 4.15(a),(b) に示した様に，金線を銀ペーストで配線している．(c) には加工したサンプルの概略図を示した．

ホール測定は，超伝導コイルにより生成された磁場を利用し，ホール抵抗の測定は交流法を適用した．印加電流は 100 μA ，印加周波数は低温で電極の接触抵抗が大きくなることから，位相遅れを減らすために低周波数が必要になったため，0.2345 から 11.234 Hz の間で適切な周波数を選択した．図 4.16(a) に 300 K で測定された抵抗の -1 T から 1 T の磁場依存性の結果を示した．右側の軸には測定された電圧を示しているが，磁場が -1 T から 1 T まで変化する事で測定される電圧は 50 μV 変化している事がわかる．測定された抵抗はホール抵抗と対角抵抗の和であるが，半金属的ビスマスでは対角抵抗を無視することが出来ない．しかし，対角抵抗が偶関数でホール抵抗が奇関数であることを利用すると，正磁場と負磁場の差をとることによりホール抵抗のみ取り出すことが出来る．図 4.16(b) は測定した抵抗の磁場依存性から求めた 0 T から 1 T のホール抵抗を示している．0 T から 1 T でホール抵抗は 0.23 Ω 程度減少している事がわかる．

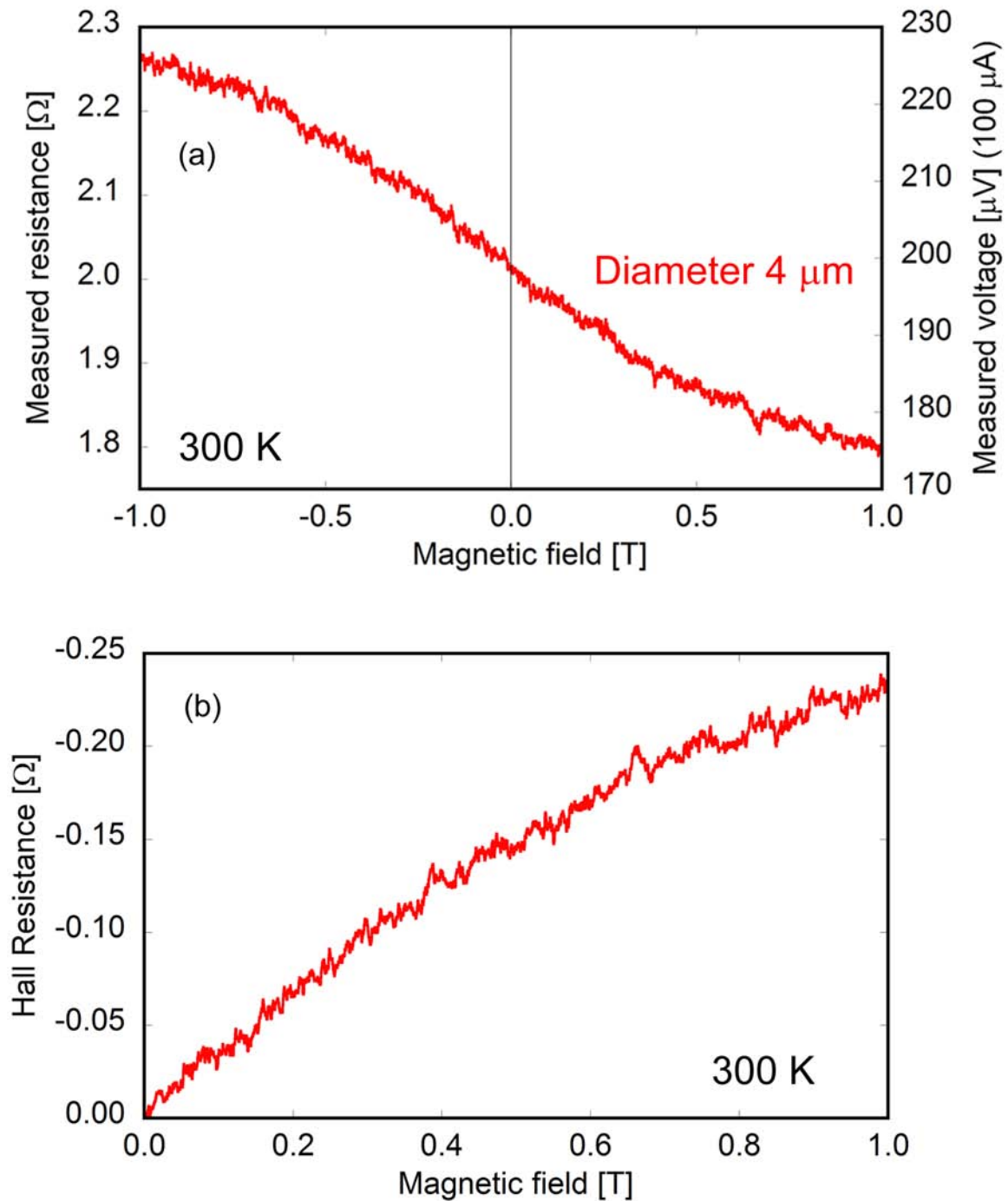


図 4.16 直径 4 μm Bi マイクロワイヤーのホール抵抗の磁場依存性. (a) 300 K で測定された抵抗の磁場依存性, (b) 測定された抵抗の磁場依存性から求めたホール抵抗の磁場依存性を示す.

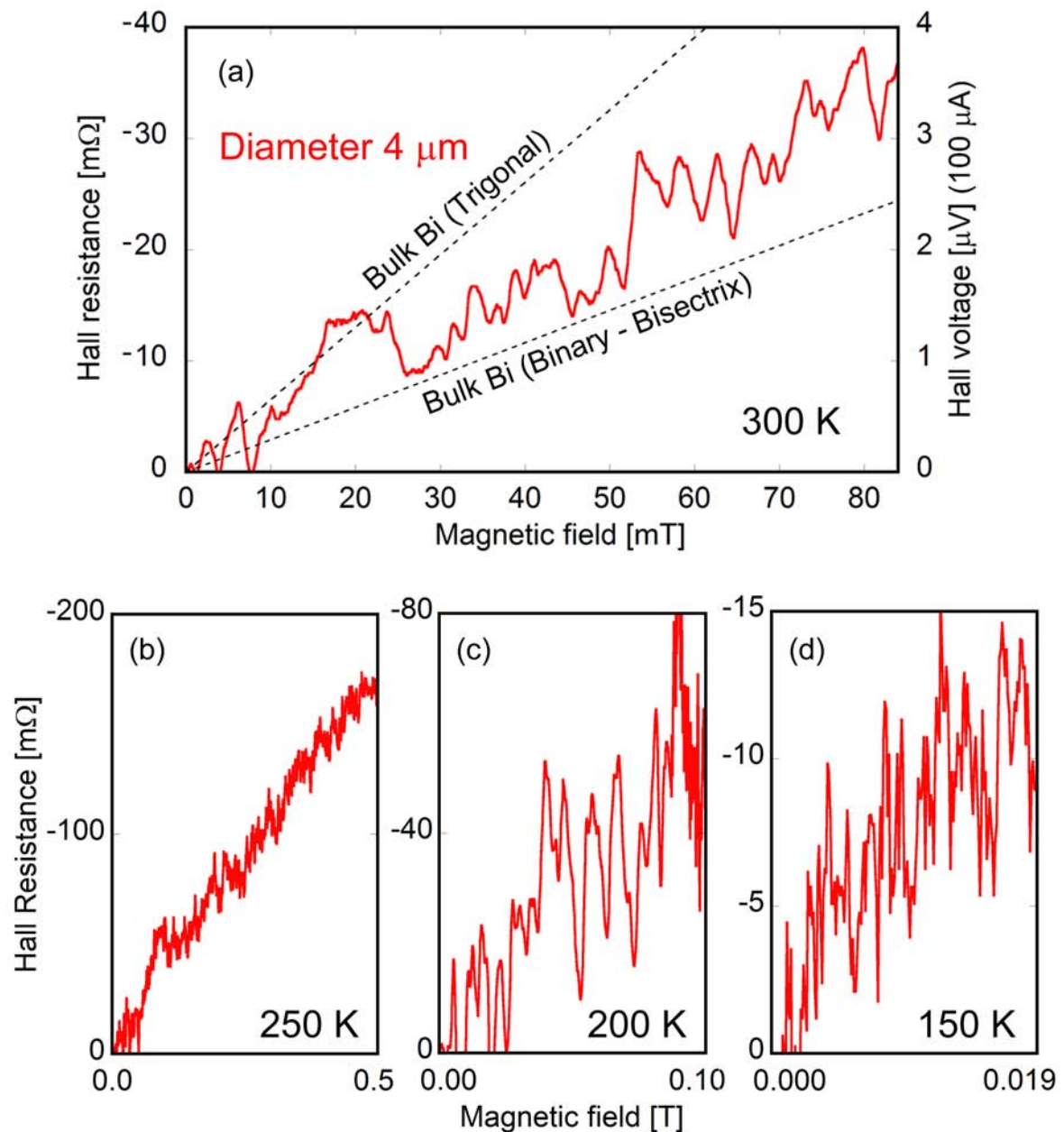


図 4.17 直径 4 μm Bi マイクロワイヤーの様々な温度におけるホール抵抗の磁場依存性. (a)300 K, (b)250 K, (c)200 k, (d)150 K の測定結果を示す.

続いて、図 4.17(a) は線形近似が成り立つ低磁場領域 [49] を考慮した 0 から 85 mT におけるホール抵抗を示している．一点鎖線はバルク Bi の値を示し，上側は Trigonal 方向で下側が Binary-Bisectrix 平面の場合を示している．測定したホール抵抗はバルク Bi の文献値の範囲内に入っていることが確認でき，Bi マイクロワイヤーのホール測定に成功したことがわかる．図 4.17(b-d) は 250, 200, 150 K におけるホール抵抗の磁場依存性である．これらを見ると，温度を低下させるノイズが大きくなっていくことがわかる．これは

Bi の場合，温度低下つれて線形近似が成り立つ磁場が低磁場側へ向かう為である．

図 4.18(a) は，直径 4 μm Bi マイクロワイヤーのホール抵抗の磁場依存性から最小二乗法により算出したホール係数と，バルクの文献値から算出した 2 つの方向のホール係数の温度依存性を示した．ホール係数 R_H は

$$R_H = R_{Hall} \frac{d\pi}{4B} \quad (4.1)$$

から計算できる．ここで， R_{Hall} と d ， B はそれぞれホール抵抗とワイヤー直径，磁場の大きさを示している．測定は 150 K から 300 K で成功し，結果はバルク Bi の範囲内であった．低温領域では線形近似が成り立つ領域が低磁場になる事から大きなホール電圧を得る事が困難になる．さらに，カーボン電極が高抵抗であった為に，信号対雑音 (S/N) 比が非常に低くなってしまった事から測定が困難であった．そのため，より適切な電氣的接合を得る為には，カーボン電極の厚さをできる限り薄くして接触抵抗を下げる必要がある．図 4.18(b) はホール係数と電気抵抗率から以下の方程式を利用して，電荷中性条件を適用して見積もった電子と正孔の移動度の温度依存性を示している．

$$R_H = \frac{R_H}{en} \frac{\mu_h^2 - \mu_e^2}{(\mu_h + \mu_e)^2} \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{\rho} = en(\mu_h + \mu_e) \quad (4.3)$$

ここで， r_H ， e ， ρ ， n はそれぞれホール因子，電荷素量，電気抵抗率，キャリア密度を示している．また，他の直径 4 μm で測定した電気抵抗率を ρ ，バルクビスマスの文献値をキャリア密度 n に利用した．ホール因子 r_H はビスマスの散乱因子が音響フォノン散乱であることから 1.18 を利用した [50]．Bisectrix 方向を仮定して計算したバルクビスマスのキャリア移動度の文献値と直径 4 μm と 500 nm のナノワイヤーで平均自由行程の制限を考慮した計算結果を図 4.18(b) に示した．今回の直径 4 μm の Bi マイクロワイヤーは試験的に作製したサンプルであり，Bi マイクロワイヤーの結晶方向は測定していなかった．また，直径 4 μm の計算値と測定値，およびバルクビスマスの文献値はどれも 150 K 以上ではほぼ同程度である事がわかる．この結果はホール測定により Bi マイクロワイヤーのキャリア移動度の測定に成功したことを意味している．理論計算によると直径 500 nm の Bi ナノワイヤーでは全温度範囲で大きく値が異なることが予想されており，より直径の細いサンプルのホール係数測定が求められる．そこで，次に直径 700 nm Bi ナノワイヤーのホール測定を行った．

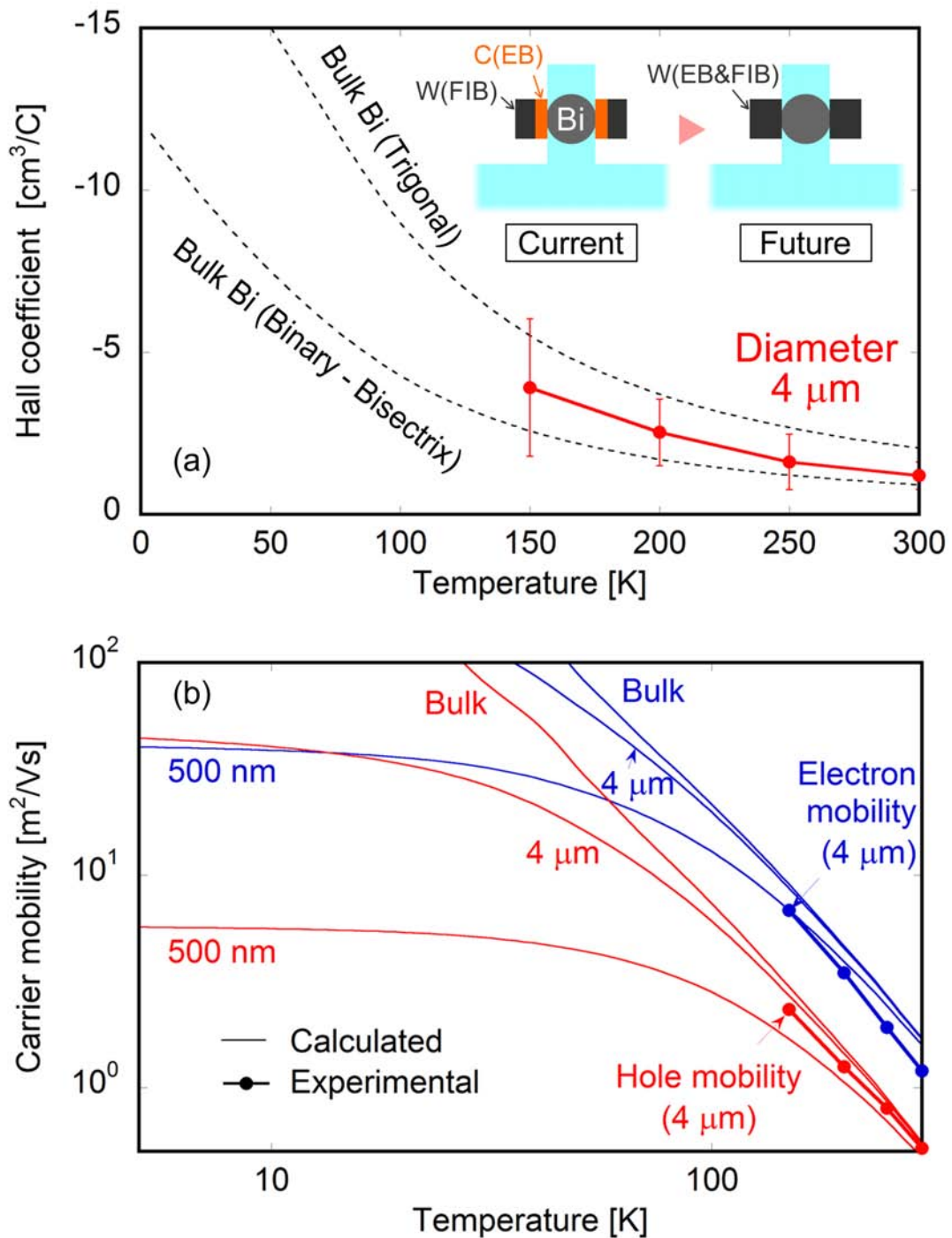


図 4.18 直径 4 μm Bi マイクロワイヤーのホール係数と移動度の温度依存性. (a) 測定したホール係数の温度依存性, (b) 測定したホール係数より評価した電子と正孔の移動度の温度依存性と, バルク, 4 μm , 500 nm を仮定した場合の平均自由行程の制限を考慮した計算結果を示す.

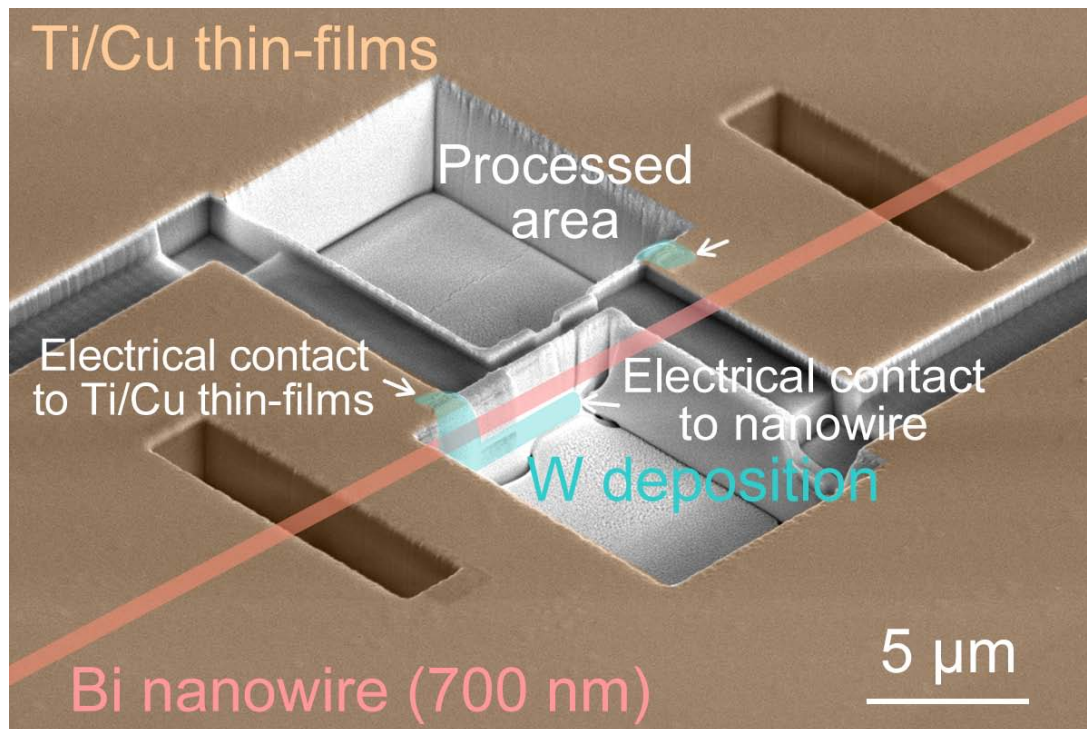


図 4.19 直径 700 nm Bi ナノワイヤーの加工後の電子顕微鏡観察。赤色の直線は Bi ナノワイヤーの位置を示し、青く示した箇所がタングステンを示す。

4.5 直径 700 nm ビスマスナノワイヤーのホール係数測定

直径 700 nm、長さ 2.69 mm の Bi ナノワイヤーを利用したホール係数測定を行った。Bi ナノワイヤー上の電極は前節と同様の手順で、FIB 加工を利用して作製した。図 4.19 は Bi ナノワイヤー上へ作製した電極の SEM 像を示しており、赤い直線は Bi ナノワイヤーの位置を示している。FIB 加工によりナノワイヤー上に 6 カ所のカーボン電極を作製し、タングステンデポジションにより Ti/Cu 薄膜まで繋がられている様子が確認できる。

図 4.19 に、測定用に配線を行ったサンプルの観察結果を示した。測定サンプルの作製方法も前節と同様の方法であり、図 4.19(a),(b) に示した様に、金線を銀ペーストで配線している。(c) には加工したサンプルの概略図を示した。

ホール係数の測定方法も、前節と同様の方法であり、印加電流は $10 \mu\text{A}$ 、印加周波数は 0.27 Hz を利用した。図 4.21(a) に 300 K で測定された抵抗の -1 から 1 T の磁場依存性の結果を示した。測定された抵抗からホール抵抗のみを取り出すために、正磁場と負磁場の結果の差を取ると、図 4.21(b) のようになる。0 T から 1 T でホール抵抗は -1.05Ω 程度減少している事がわかる。

図 4.22(a) に各温度で測定した様々な温度におけるホール抵抗の 0 T から 1 T の磁場依

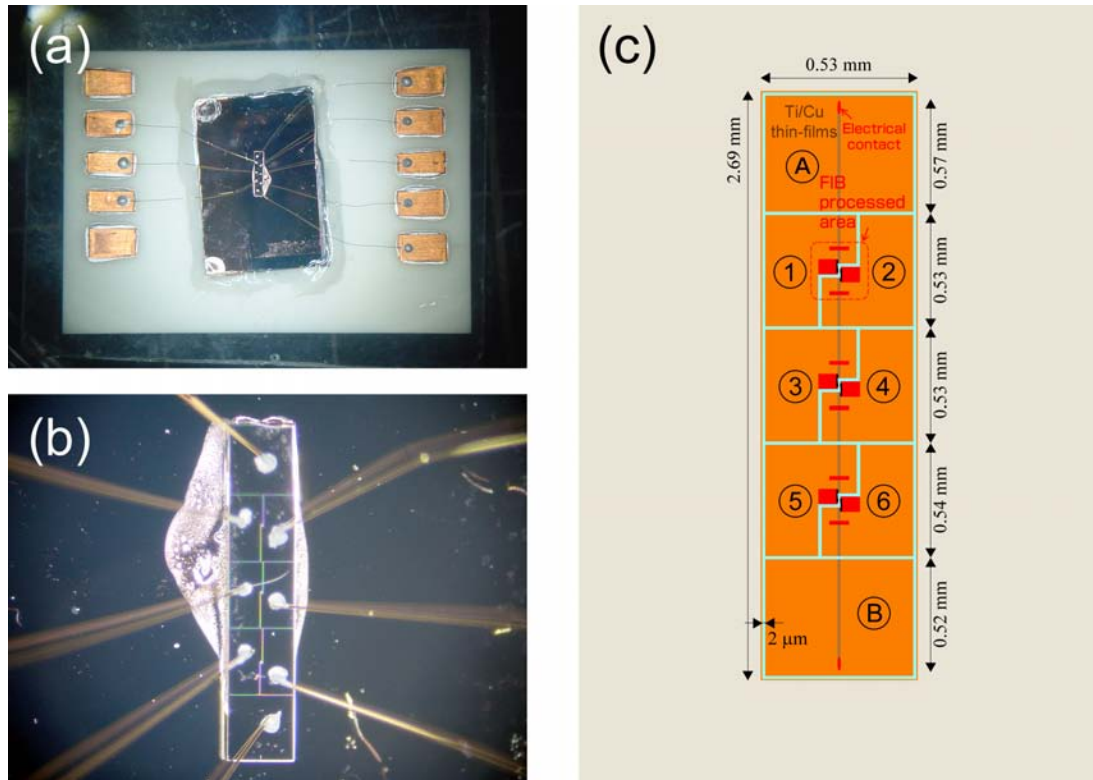


図 4.20 直径 700 nm Bi ナノワイヤーの測定用サンプル．(a) アルミナ基板上に設置して直径 25 μm の金線により配線した様子，(b) 配線後のサンプルの拡大図，(c) 加工の概略図を示す．

存性を示した．このように全温度領域においてホール抵抗を測定することに成功した．図 4.22(b) には 0 T から 0.1 T の磁場依存性を示した．図 4.22(a) では 4.2, 20, 50 K の低温領域の測定結果は 0.4 T 以下で線形関係が成り立っているように見えるが，図 4.22(b) を見ると線形になっていないことがわかる．

図 4.23 は 4.2, 20, 50 K のホール抵抗の磁場依存性を，さらに低磁場の 0 T から 0.01 T の領域を測定した結果を示している．これらの低温では，0.01 T 程度以下の低磁場領域なら線形近似が成り立つことがわかる．

図 4.24 には，各温度で測定した様々な温度における 4 端子法で測定した対角抵抗の -1 T から 1 T の磁場依存性を示した．印加電流は 10 μA ，印加周波数は 7.234 Hz を利用した．

図 4.25 は，直径 700 nm Bi ナノワイヤーのホール抵抗の磁場依存性から最小二乗法により算出したホール係数の温度依存性を示した．挿入図には得られたホール係数から算出される移動度比の温度依存性を示した．

図 4.26 は，直径 700 nm Bi ナノワイヤーの電気抵抗率の温度依存性を 4 端子法で測定した場合と，FIB 加工前に 2 端子法で測定した場合を比較したものである．前節で測定した 521 nm Bi ナノワイヤーの場合では，4 端子法と 2 端子法の場合に電気抵抗率の測定結

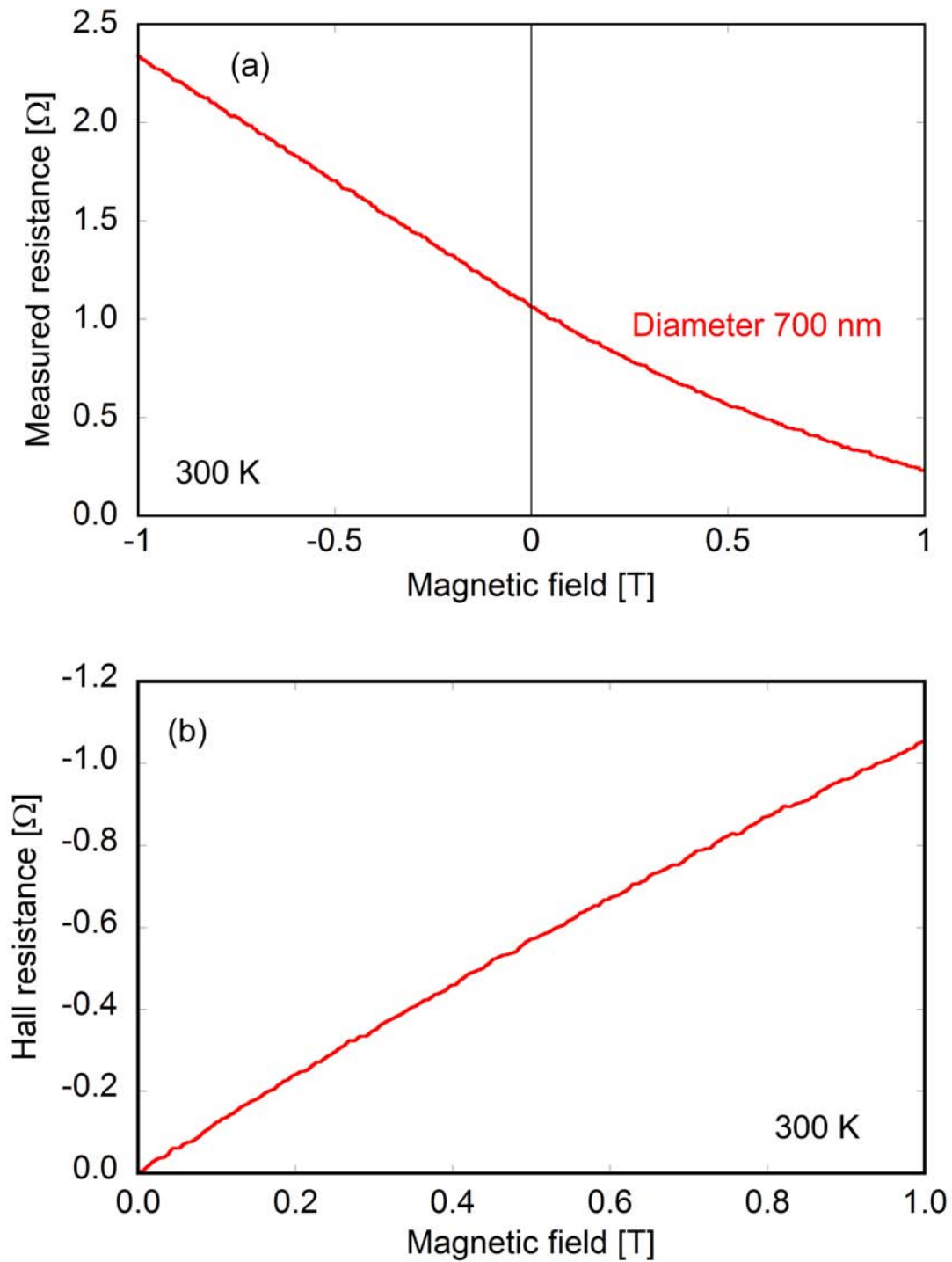


図 4.21 直径 700 nm Bi ナノワイヤーのホール抵抗の磁場依存性. (a)300 K で測定された抵抗の磁場依存性, (b) 測定された抵抗の磁場依存性から求めたホール抵抗の磁場依存性を示す.

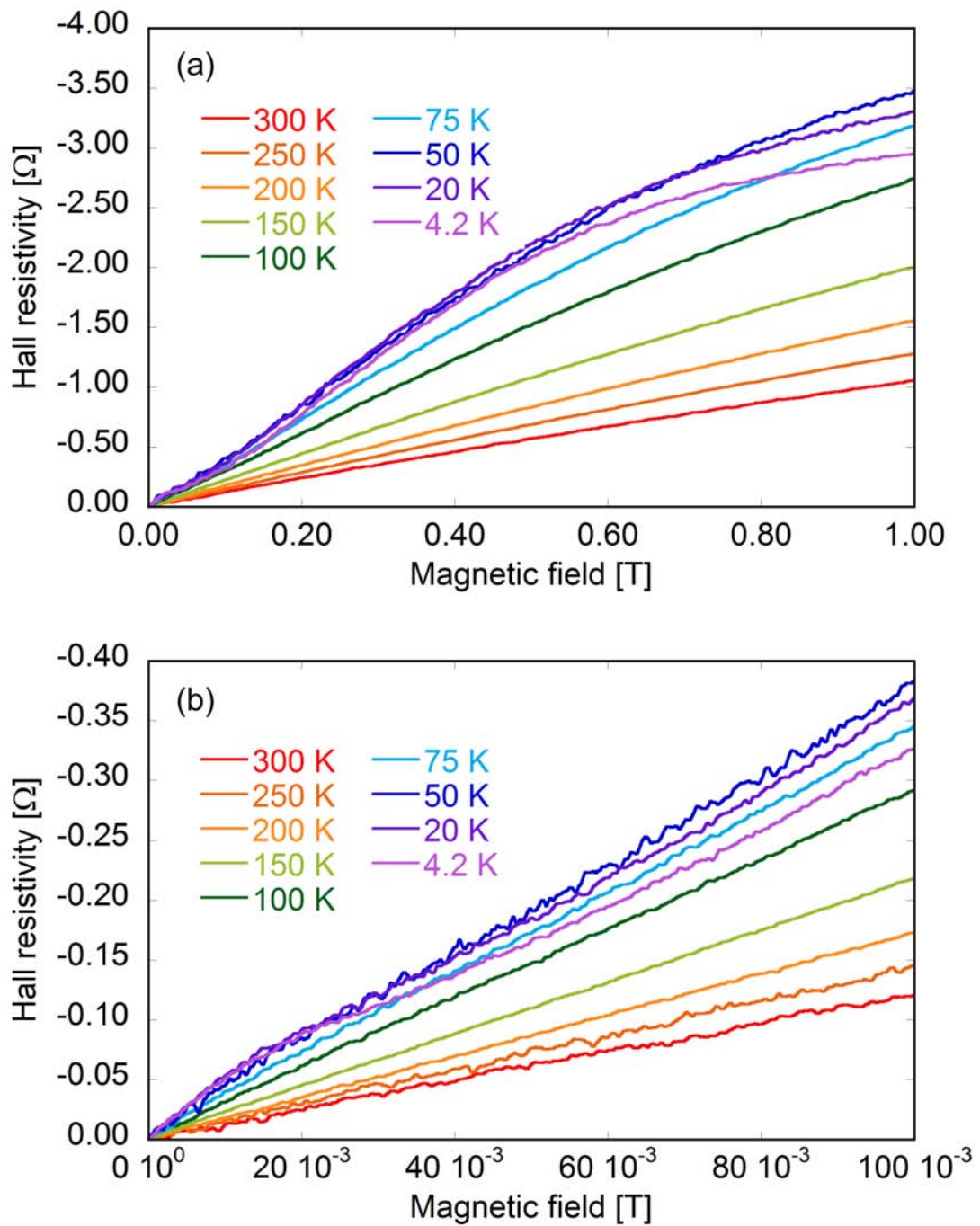


図 4.22 直径 700 nm Bi ナノワイヤーの様々な温度におけるホール抵抗の磁場依存性. 300, 250, 200, 150, 100, 75, 50, 20, 4.2 K でのホール抵抗の磁場依存性を示す. (a) 0~1 T の磁場依存性, (b) 0~0.1 T の磁場依存性を示す.

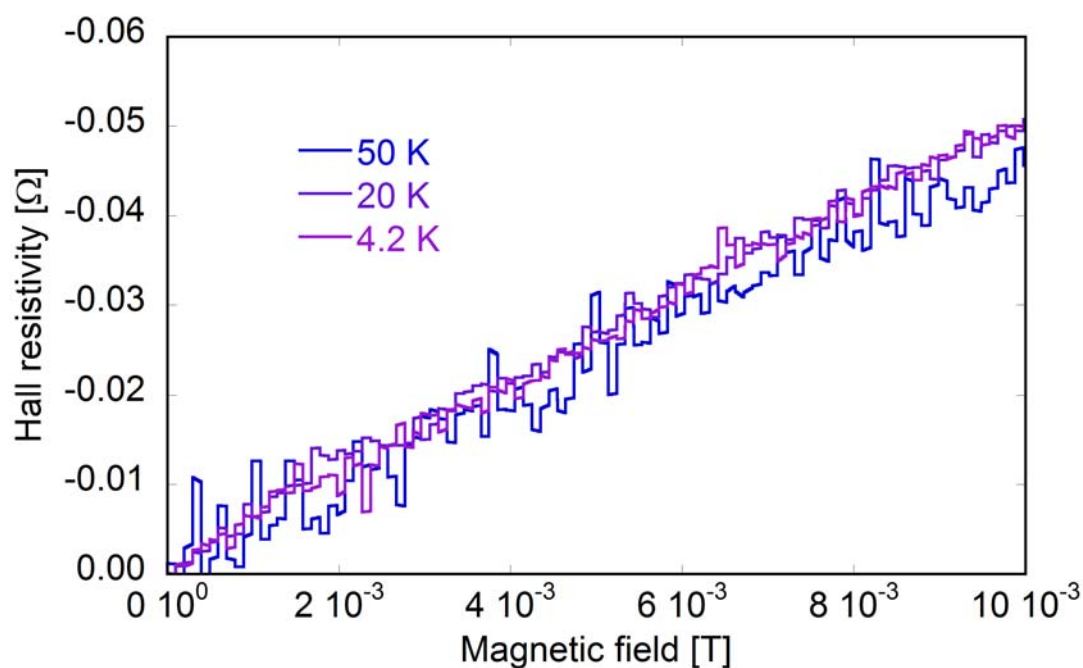


図 4.23 直径 700 nm Bi ナノワイヤーの 50, 20, 4.2 K におけるホール抵抗の磁場依存性. 低温では線形近似が成り立つ領域が低磁場になるため, 0~0.01 T での磁場依存性を示す.

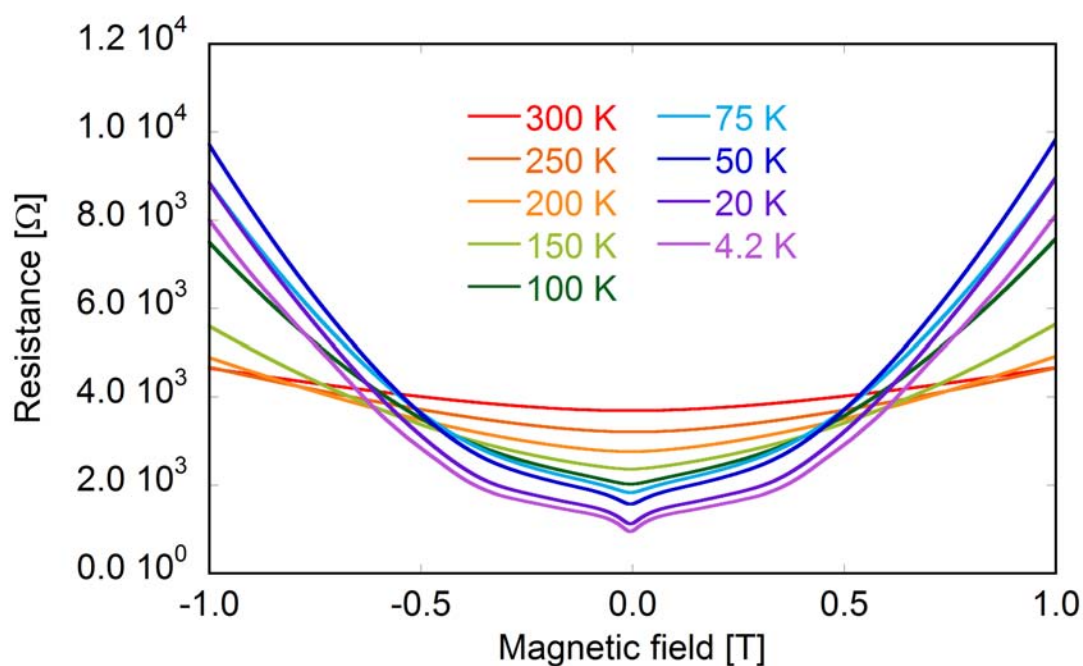


図 4.24 直径 700 nm Bi ナノワイヤーの様々な温度における対角抵抗の磁場依存性. 300, 250, 200, 150, 100, 75, 50, 20, 4.2 K での対角抵抗の磁場依存性を示す.

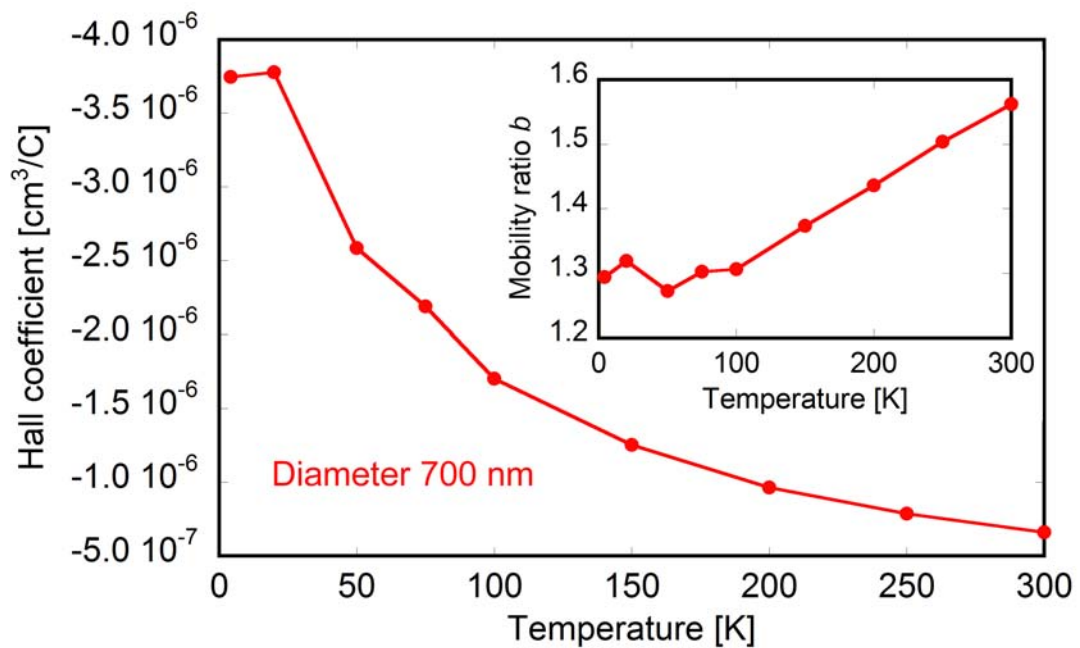


図 4.25 直径 700 nm Bi ナノワイヤーのホール係数の温度依存性．挿入図には，ホール係数から算出した移動度比の温度依存性を示す．

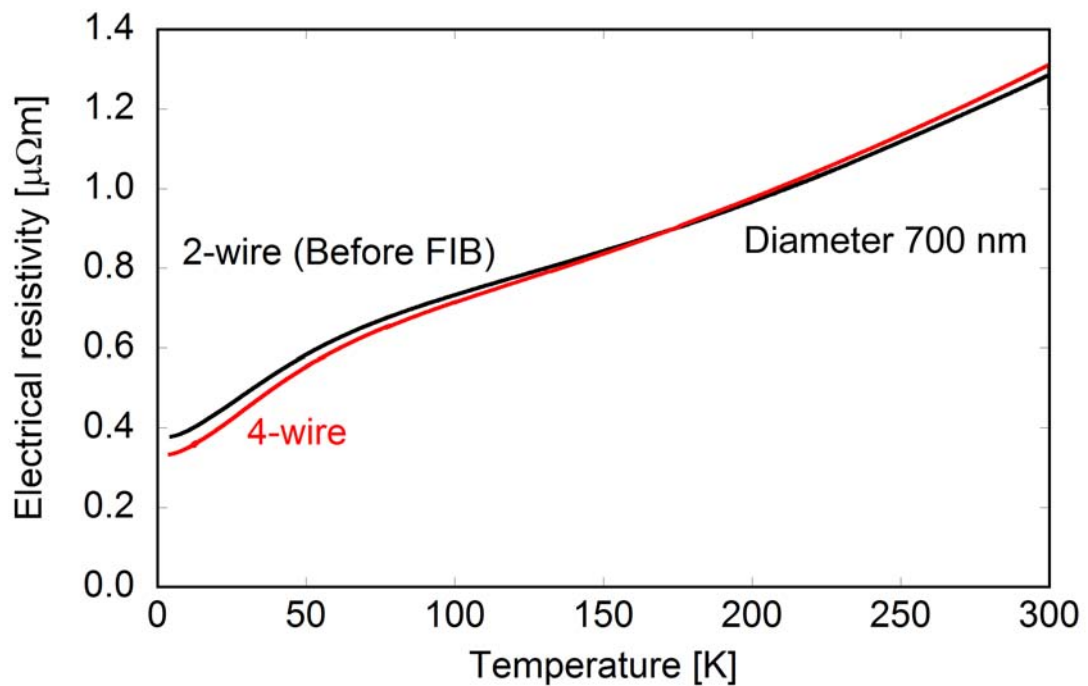


図 4.26 直径 700 nm Bi ナノワイヤーの電気抵抗率の温度依存性．4 端子法で測定した結果と，FIB 加工前に 2 端子法で測定結果を示す．

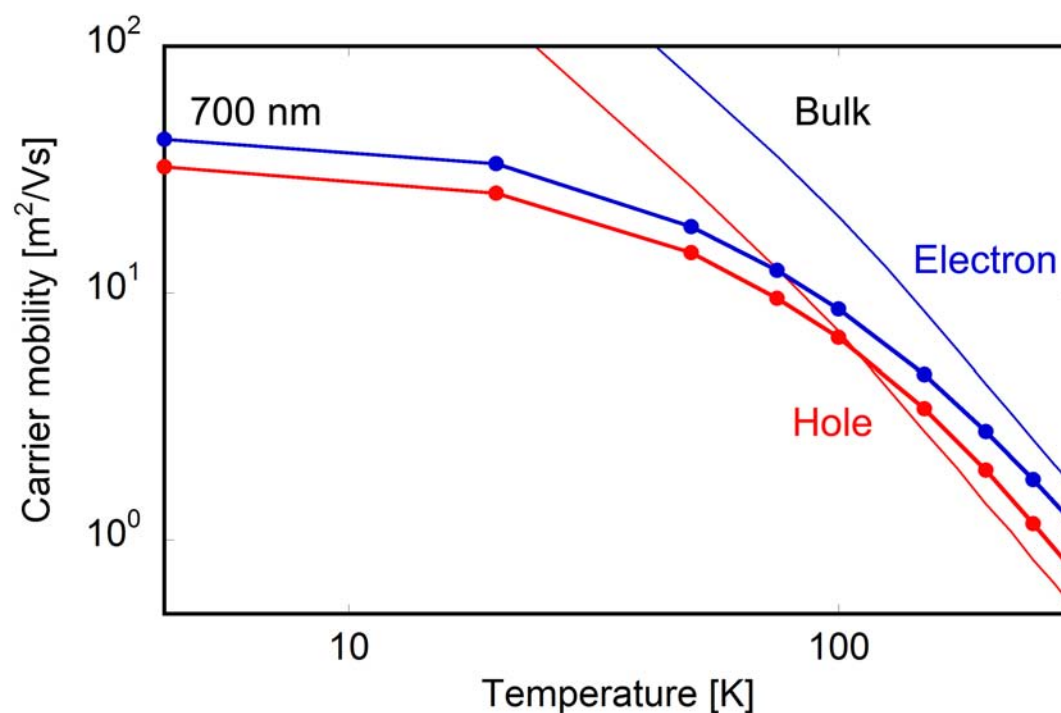


図 4.27 直径 700 nm Bi ナノワイヤーのキャリア移動度の温度依存性．同じ結晶方向を仮定した場合のバルクの移動度の計算結果も示す．

果に大きな違いが現れたが，今回の測定結果を見ると，2つの結果の間には多少の違いは現れているものの，おおよそ一致しているという事が言える．

図 4.27 には測定したホール係数と，4端子法で測定した電気抵抗率から見積もった各キャリアの移動度の温度依存性を示している．これを見ると，700 nm の測定結果はバルクの結果とは異なり低温側で移動度が飽和する様子が観察されている．このように Bi ナノワイヤーにおけるホール測定に成功した．

第 5 章

ビスマスナノワイヤーの量子物性

5.1 熱電特性の量子サイズ効果

5.1.1 直径 160 nm サンプルのゼーベック係数の温度依存性

直径 160 nm Bi ナノワイヤーのゼーベック係数において、これまでの 200 nm 以上のサンプルでは現れなかったゼーベック係数の向上が確認された。測定された直径 160 nm のゼーベック係数の温度依存性とこれまでに測定した 6 μm , 2 μm , 608 nm の結果を図 5.1

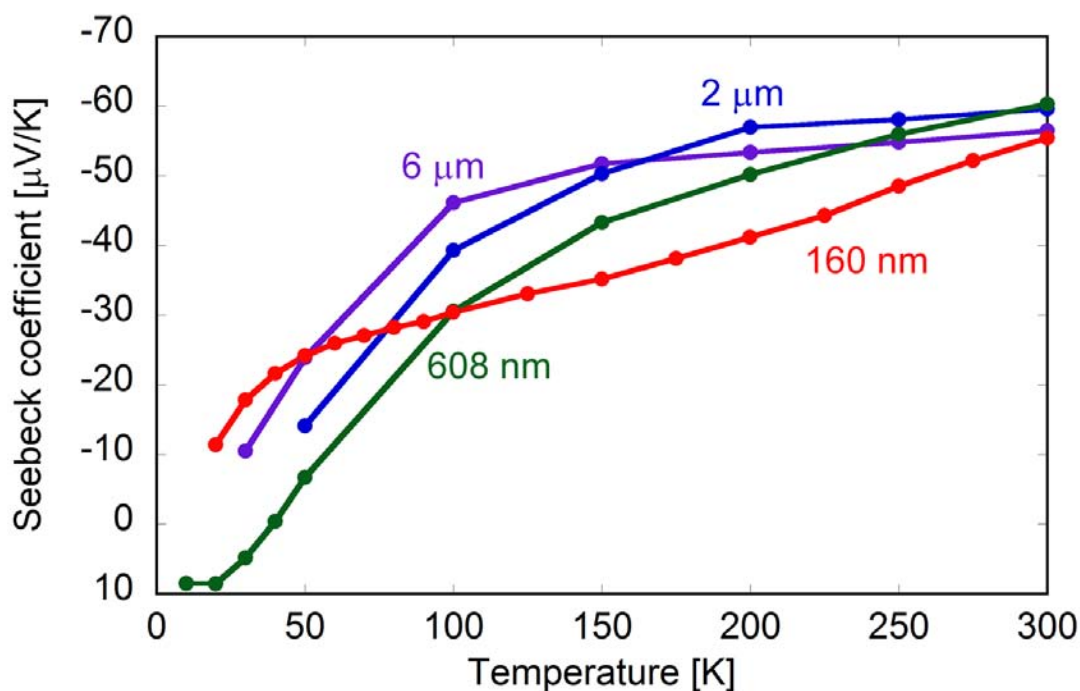


図 5.1 直径 160 nm Bi ナノワイヤーサンプルのゼーベック係数の温度依存性。直径 6 μm , 2 μm , 608 nm の測定結果も示す。

に示した．直径 200 nm 以上の領域では直径が小さくなることによってキャリア散乱が促進され，ゼーベック係数の絶対値が徐々に小さくなるという結果が得られていた．理論計算ではゼーベック係数の上昇は 50 nm 以下で現れると予想されているにもかかわらず，実験では 160 nm でゼーベック係数が上昇するという結果が得られた．

5.1.2 量子閉じ込め効果を考慮した熱電物性の理論計算

量子閉じ込め効果による熱電物性の計算は Hicks らの報告により始まり [3]，Bi を想定した具体的な定量的な計算は Yu-ming らによりなされた [6]．ここでは量子閉じ込め効果を考慮した熱電物性の理論計算を行っていく．Yu-ming らによりナノワイヤー形状での波動関数の閉じ込め効果と，その際のサブバンドの形成が報告されている．その後，一般化された輸送係数から熱電物性の計算を進めていくのだが，Yu-ming らの論文では物性値の算出していく際の具体的な式の表記がされていない．そこで，ここではサブバンドエネルギーが得られた以降の熱電物性の式の表記を行い，ゼーベック係数に関して実際に計算を行った．

まず，熱電現象に関する輸送係数（電気伝導度 σ ，ゼーベック係数 α ，キャリア熱伝導率 κ_E ）は一般化された輸送係数 $L^{(\alpha)}$ を利用して以下の様に表される．

$$\begin{aligned}\sigma &= L^{(0)} \\ \alpha &= \frac{1}{qT} \frac{L^{(1)}}{L^{(0)}} \\ \kappa_E &= \frac{1}{e^2 T} \left(L^{(2)} - \frac{L^{(1)2}}{L^{(0)}} \right)\end{aligned}\tag{5.1}$$

ここで， T は温度であり，円柱構造を考慮した場合の一般化された輸送係数は

$$L^{(\alpha)} = e^2 \int \frac{4dk}{\pi^2 d^2} \left(-\frac{df}{dE} \right) \tau(k) v(k) v(k) (\varepsilon(k) - \varepsilon_f)^\alpha \tag{5.2}$$

である． $\varepsilon(k)$ はキャリアの分散関係， $\tau(k)$ は緩和時間， ε_F はフェルミエネルギー， $f(\varepsilon)$ はフェルミ-ディラック分布関数である．量子化された Bi ナノワイヤーにおいては， L 点と T 点にある複数のキャリアポケットと量子閉じ込め効果により分裂した多数の 1 次元サブバンドがある．そのため，実際の 1 次元ナノワイヤーを考えたときにはフェルミエネルギー付近すべてのサブバンドの寄与を含める必要があり，5.1 式の $L^{(\alpha)}$ はすべてのサブバンド (i) の和

$$L_{\text{total}}^{(\alpha)} = \sum_i L_i^{(\alpha)} \tag{5.3}$$

で置き換えられる。ここで,

$$\begin{aligned} x &= \frac{\varepsilon}{k_B T} \\ \zeta &= \frac{\varepsilon_f}{k_B T} \end{aligned} \quad (5.4)$$

とおくと,

$$-\frac{df}{d\varepsilon} = \frac{1}{k_B T} \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \quad (5.5)$$

となる。

まず, T 点の計算を行う。緩和時間 τ について,

$$\tau = \tau_0 x^s \quad (5.6)$$

とおく, ここで, s は散乱因子。また, 速さ v は,

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon_T}{dk} \quad (5.7)$$

であることから,

$$v v = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d\varepsilon_T}{dk} \right)^2 \quad (5.8)$$

となる。以上より,

$$\begin{aligned} L_T^{(\alpha)} &= e^2 \int \frac{4dk}{\pi^2 d^2} \frac{1}{k_B T} \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \tau_0 x^s \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d\varepsilon_T}{dk} \right)^2 (k_B T x - k_B T \zeta)^\alpha \\ &= \frac{4e^2 \tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} (k_B T)^{\alpha-1} \int \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \left(\frac{d\varepsilon_T}{dk} \right)^2 (x - \zeta)^\alpha x^s dk \end{aligned} \quad (5.9)$$

積分変数の変換を行い,

$$\begin{aligned} L_T^{(\alpha)} &= \frac{4e^2 \tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} (k_B T)^{\alpha-1} \int \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \left(\frac{d\varepsilon_T}{dk} \right)^2 (x - \zeta)^\alpha x^s \frac{dk}{d\varepsilon_T} d\varepsilon_T \\ &= \frac{4e^2 \tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} (k_B T)^{\alpha-1} \int \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \left(\frac{d\varepsilon_T}{dk} \right)^2 (x - \zeta)^\alpha x^s d\varepsilon_T \end{aligned} \quad (5.10)$$

ここで,

$$\frac{d\varepsilon_T}{dk} = \frac{\hbar \sqrt{2}}{\sqrt{m^*}} (\varepsilon_T - \varepsilon_i)^{1/2} \quad (5.11)$$

を利用して,

$$L_T^{(\alpha)} = \frac{4e^2 \tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} \frac{\hbar \sqrt{2}}{\sqrt{m^*}} (k_B T)^{\alpha-1} \int \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} (\varepsilon_T - \varepsilon_i)^{1/2} (x - \zeta)^\alpha x^s d\varepsilon \quad (5.12)$$

また,

$$dx_T = \frac{d\varepsilon_T}{k_B T} \quad (5.13)$$

より

$$\begin{aligned} L_T^{(\alpha)} &= \frac{4e^2 \tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} \frac{\hbar \sqrt{2}}{\sqrt{m^*}} (k_B T)^{\alpha-1} \int \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} (k_B T x - \varepsilon_i)^{1/2} (x - \zeta)^\alpha x^s k_B T dx \\ &= \frac{4e^2 \tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} \frac{\hbar \sqrt{2}}{\sqrt{m^*}} (k_B T)^\alpha \int \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} (k_B T x - \varepsilon_i)^{1/2} (x - \zeta)^\alpha x^s dx \end{aligned} \quad (5.14)$$

続いて L 点の計算を行う．緩和時間 τ について [51],

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \left\{ \frac{\varepsilon_L}{k_B T} \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^s \\ &= \tau_0 \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \left\{ \varepsilon_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^s \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$v v = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d\varepsilon_T}{dk} \right)^2 \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} L_L^{(\alpha)} &= e^2 \int \frac{4dk}{\pi^2 d^2} \frac{1}{k_B T} \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \tau_0 \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \left\{ \varepsilon_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^s \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d\varepsilon_T}{dk} \right)^2 (k_B T x - k_B T \zeta)^\alpha \\ &= \frac{4e^2 \tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} (k_B T)^{\alpha-1} \int \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \left\{ \varepsilon_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^s \left(\frac{d\varepsilon_T}{dk} \right)^2 (x - \zeta)^\alpha dk \\ &= \frac{4e^2 \tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} (k_B T)^{\alpha-1} \int \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \left\{ \varepsilon_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^s \left(\frac{d\varepsilon_T}{dk} \right)^2 (x - \zeta)^\alpha \frac{dk}{d\varepsilon_L} d\varepsilon_L \\ &= \frac{4e^2 \tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} (k_B T)^{\alpha-1} \int \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \left\{ \varepsilon_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^s \left(\frac{d\varepsilon_T}{dk} \right) (x - \zeta)^\alpha d\varepsilon_L \end{aligned} \quad (5.17)$$

ここで,

$$\frac{d\varepsilon_L}{dk} = \frac{\hbar \sqrt{2}}{\sqrt{m^*}} \left(1 + \frac{2k_B T x_T}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \left(k_B T x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) - \varepsilon_i \right)^{1/2} \quad (5.18)$$

より,

$$\begin{aligned} L_L^{(\alpha)} &= \frac{4e^2 \tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} \frac{\hbar \sqrt{2}}{\sqrt{m^*}} (k_B T)^{\alpha-1} \int \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \left\{ \varepsilon_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^s \\ &\quad \left(k_B T x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) - \varepsilon_i \right)^{1/2} (x - \zeta)^\alpha d\varepsilon_L \end{aligned} \quad (5.19)$$

ここで,

$$dx_T = \frac{d\varepsilon_T}{k_B T} \quad (5.20)$$

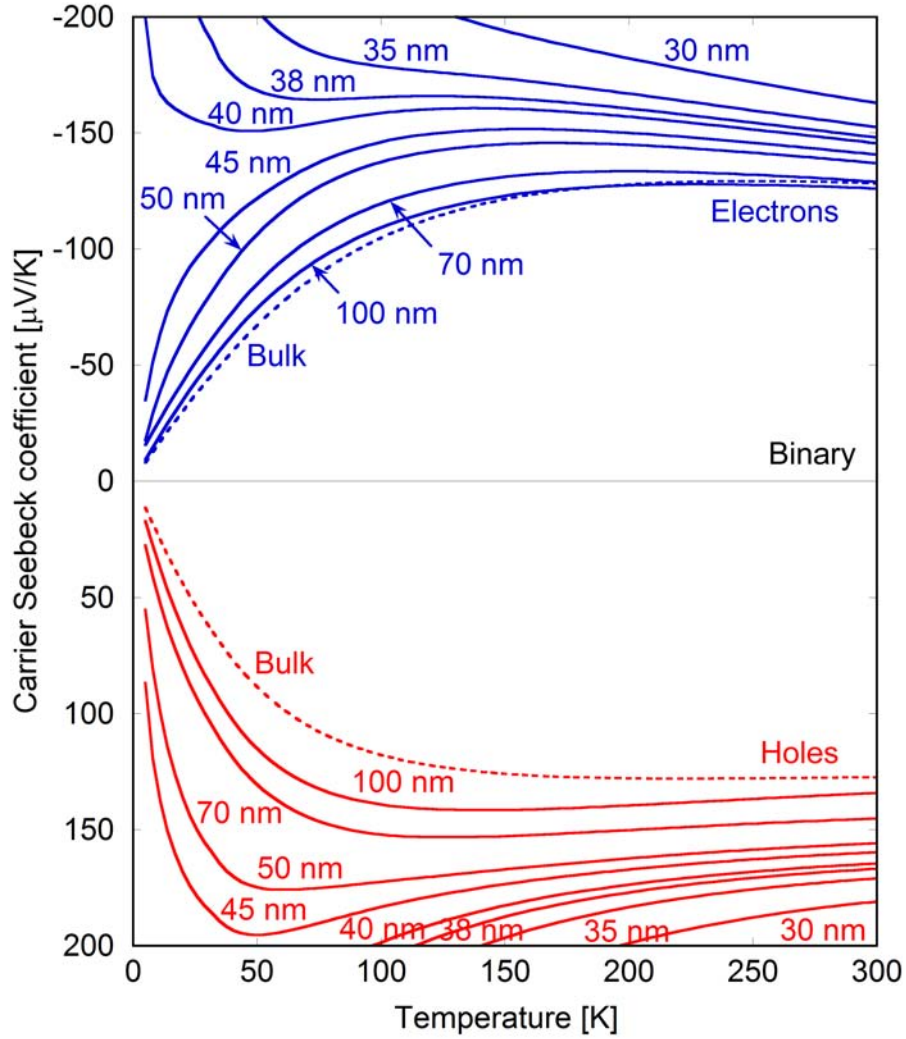


図 5.2 様々な直径における電子と正孔のゼーベック係数の温度依存性の計算結果．点線は量子効果を考慮しないバルク Bi の計算結果である．これらの計算は，Binary 方向を仮定している．

より，

$$\begin{aligned}
 L_L^{(\alpha)} &= \frac{4e^2\tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} \frac{\hbar \sqrt{2}}{\sqrt{m^*}} (k_B T)^{\alpha-1} \int \frac{\exp(x-\zeta)}{(1+\exp(x-\zeta))^2} \left\{ \varepsilon_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^s \\
 &\quad \left(k_B T x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) - \varepsilon_i \right)^{1/2} (x-\zeta)^\alpha k_B T dx_L \\
 &= \frac{4e^2\tau_0}{\pi^2 d^2 \hbar^2} \frac{\hbar \sqrt{2}}{\sqrt{m^*}} (k_B T)^\alpha \int \frac{\exp(x-\zeta)}{(1+\exp(x-\zeta))^2} \left\{ \varepsilon_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^s \\
 &\quad \left(k_B T x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) - \varepsilon_i \right)^{1/2} (x-\zeta)^\alpha dx_L
 \end{aligned} \tag{5.21}$$

式 (5.1) と得られた一般化された輸送係数，式 (5.14)，(5.21) を利用して熱電物性の計

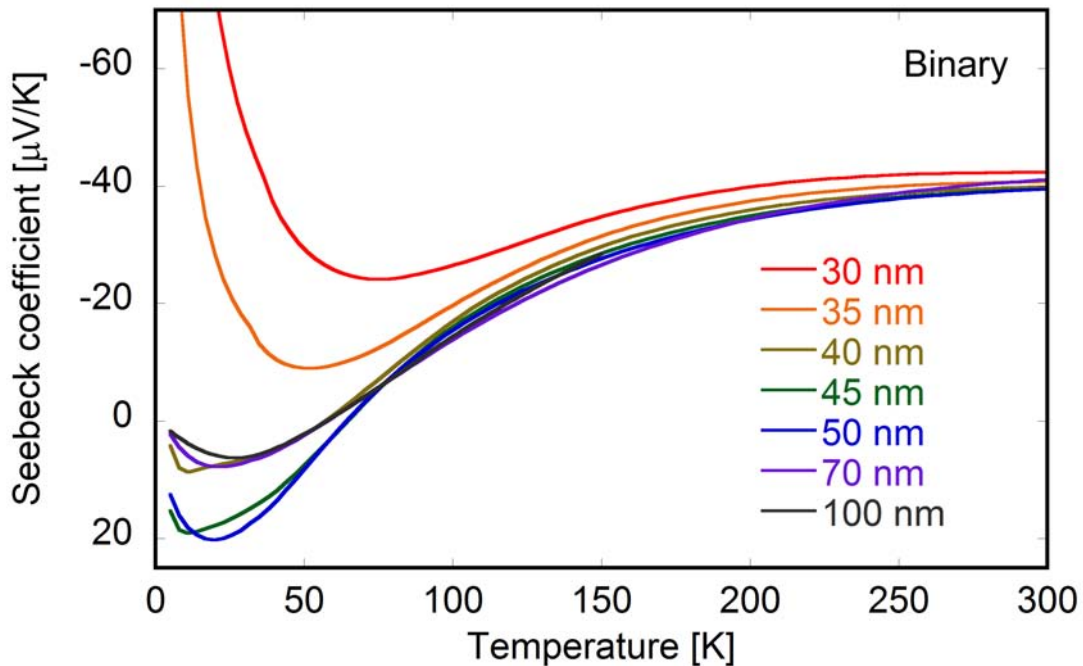


図 5.3 様々な直径における実効的ゼーベック係数の温度依存性の計算結果．これらの計算は，Binary 方向を仮定している．

算を行うことができる．この方法で Yu-ming らの報告 [6] 通りに計算しても直径を大きくしてもバルクの値に集束しなかった．しかし，有効質量の温度依存性はなくし，オーバーラップエネルギーの温度依存性は Gallo らによる報告値 [35] ではなく，付録 B で計算した値を利用することで図 5.2 に示した通り，およそバルクで報告されているの温度依存性に集束していくことが確認できた．

測定されるゼーベック係数は各キャリアのゼーベック係数と，各キャリアの移動度の比によって決定される．ゼーベック係数の直径依存性は求まったが，キャリア移動度もワイヤー直径が小さくなることにより変化する．付録 C で示したキャリアの平均自由行程の制限を考慮して計算した移動度を利用して，様々な直径におけるゼーベック係数の温度依存性を計算した結果を図 5.3 に示した．これを見ると特に低温側でゼーベック係数の上昇が観測されることがわかる．

図 5.4 は，各キャリアのゼーベック係数と，移動度の制限を考慮して計算したトータルのゼーベック係数の直径依存性を示した．温度は 50 K であり，長手方向の結晶方向は Binary 方向を仮定して行った．これをみると，ゼーベック係数の上昇は正孔の方がより大きな直径で現れ始め，より小さい直径で電子のゼーベック係数が上昇し始めることが確認できる．そのため，平均自由行程の制限と正孔のゼーベック係数の上昇の効果により，直径 50 nm 程度ではゼーベック係数は正に反転していることが確認できる．しかしながら，

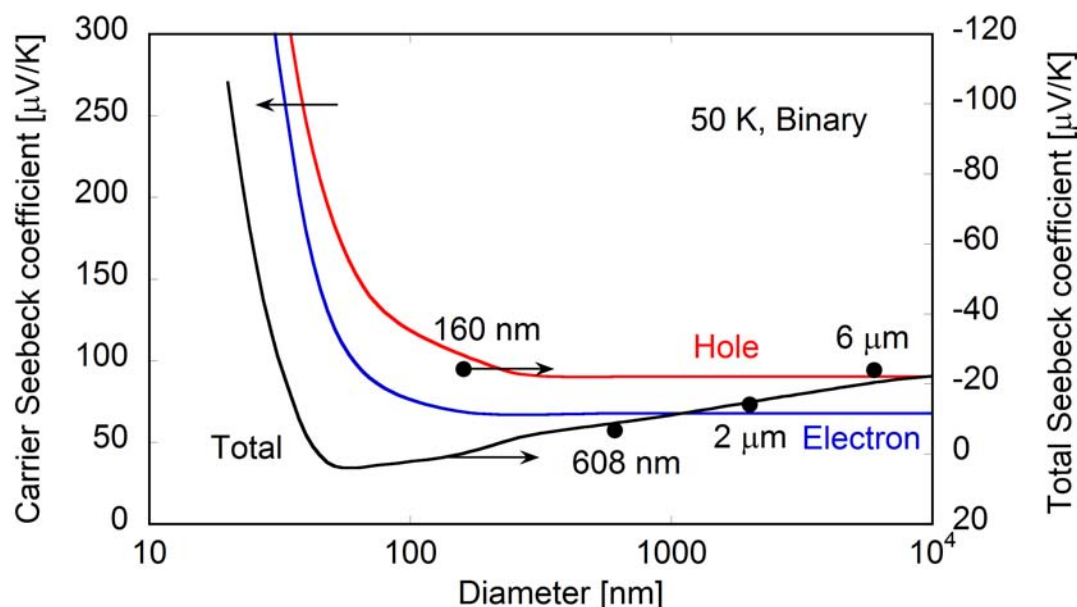


図 5.4 各キャリアと実効的ゼーベック係数の直径依存性の計算結果と測定されたゼーベック係数. 左側の軸は各キャリアのゼーベック係数を示し, 右側の軸は測定される実効的なゼーベック係数を示す.

波動関数の量子化が起きた場合に, これまでと同じように平均自由行程の制限を考えて良いかは不明であり, 100 nm 近辺以下の各キャリアのゼーベック係数の向上は, 少しの移動度比の変化によって大きなゼーベック係数を生じる可能性を含んでいる.

5.1.3 実験結果と理論計算の比較

図 5.4 に 50 K におけるゼーベック係数の実験値と計算結果の比較を横軸直径で示した. 理論計算によると, 50 nm 程度までは平均自由行程の制限の影響で, 徐々にゼーベック係数が小さくなると予想されるが, その後, 50 nm を下回ると急激にゼーベック係数が上昇すると予想されている. 160 nm という直径は理論予測に比べて遥かに大きい直径であり, ゼーベック係数が上昇した原因を特定する必要がある. そこで, シュブニコフ・ド・ハース振動の測定によるフェルミ面の解析を行う必要がある. また, 並行して, 直径 100 nm を下回る Bi ナノワイヤーを作製してこの結果を実証する必要がある.

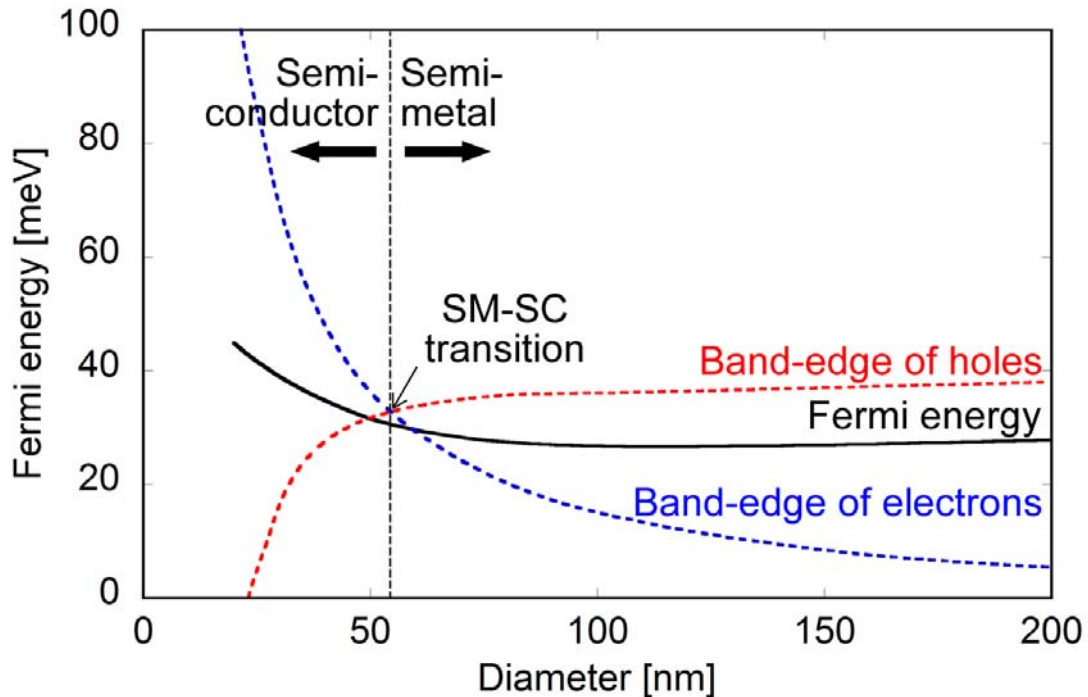


図 5.5 フェルミ準位のワイヤー直径依存性の計算結果 [6]。電子と正孔のバンド端の直径依存性も示す。

5.2 シュブニコフ・ド・ハース振動の測定

図 5.5 に示したように、ナノワイヤーの直径が小さくなると量子閉じ込め効果による状態密度の一次元化が生じ、それに伴ったフェルミエネルギーに変化が生じると予想される [6]。そこでシュブニコフ・ド・ハース振動の測定によりフェルミ面の評価を行うことを進めている。量子閉じ込め効果が導入されるのは直径 50 nm 以下と予測されているが、直径数百 nm から順次直径を下げていくことにより、3 次元的な物性値に 1 次元的な効果が表れるか連続的に確認していく。

5.2.1 結晶方向の決定

シュブニコフ・ド・ハース振動をより正確に評価するために、角度依存性を測定する。そのためには伝導方向 \mathbf{k} に加えて、さらにもう一つの方向を決定する必要がある。そこで、図 5.6 に示した様に石英ガラスの一面を研磨により印をつけて、研磨面を下向きにして設置したときの上方方向を \mathbf{h} とした。そして、この \mathbf{k} - \mathbf{h} 面内で磁場の印加方向を回転させることで、シュブニコフ・ド・ハース振動の角度依存性を測定した。そこでまず、これら 2 つの結晶方向を単結晶 XRD の測定結果から測定する方法を説明する。図 5.7 は単結晶

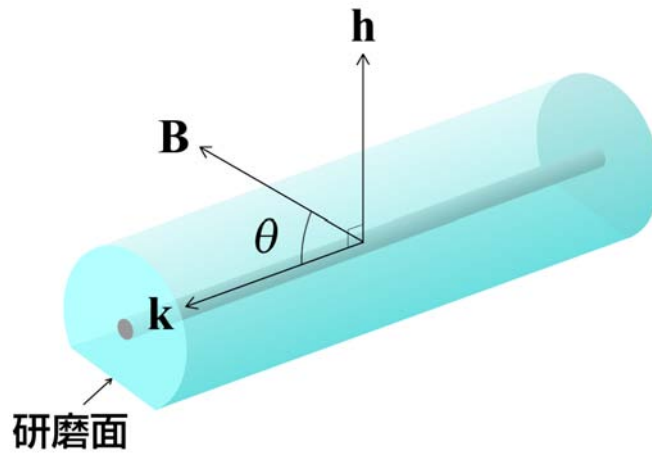


図 5.6 シュブニコフ・ド・ハース振動測定のためのサンプル準備

XRD の測定結果の画面を示している。

図 5.8 に測定結果から 2 つの結晶方向を求めるための手順を示した。まず， xy 平面からナノワイヤー長手方向 \mathbf{k} の角度 θ_a を求める。これを求めるためには測定結果画面でサンプルを回転させ， xy 平面からサンプルを見るような写真を選ぶ。これは六方晶を示している六角柱の図の上面と下面の六角形の部分が全く見えなくなるような位置を選ばよい。この時の \mathbf{a} と \mathbf{k} の間の角度を求めるのだが，この時の角度の測り方にはルールがあり， \mathbf{a} 軸から \mathbf{c} 軸に向かって回転させたときの \mathbf{a} と \mathbf{k} の間の角度が θ_a である。この角度によりナノワイヤー長手方向 \mathbf{k} は図 5.8 の 1 番の右側に示したような赤い円錐状のどこかであることがわかる。また，この時の角度によって \mathbf{k} ベクトルの x と z 成分の符号を，以下の様に決定することが出来る。

$$\begin{aligned}
 0^\circ < \theta_a < 90^\circ &\rightarrow 0 < x, 0 < z \\
 90^\circ < \theta_a < 180^\circ &\rightarrow x < 0, 0 < z \\
 180^\circ < \theta_a < 270^\circ &\rightarrow x < 0, z < 0 \\
 270^\circ < \theta_a < 360^\circ &\rightarrow 0 < x, z < 0
 \end{aligned} \tag{5.22}$$

続いて， xz 平面からナノワイヤー長手方向 \mathbf{k} の角度 θ_a を求める。これを求めるためには測定結果画面で xz 平面からサンプルを見るような写真を選ぶ。これは \mathbf{a} と \mathbf{c} 軸が一直線になるような位置を選ばよい。この時の \mathbf{c} と \mathbf{k} の間の角度を求めるのだが，この時の角度の測り方にもルールがあり， \mathbf{c} 軸から $-\mathbf{y}$ 軸に向かって回転させたときの \mathbf{c} と \mathbf{k} の間の角度が θ_c である。この角度によりナノワイヤー長手方向 \mathbf{k} は図 5.8 の 2 番の右側に示したような青い円錐状のどこかであることがわかる。また，この時の角度によって \mathbf{k} ベクト

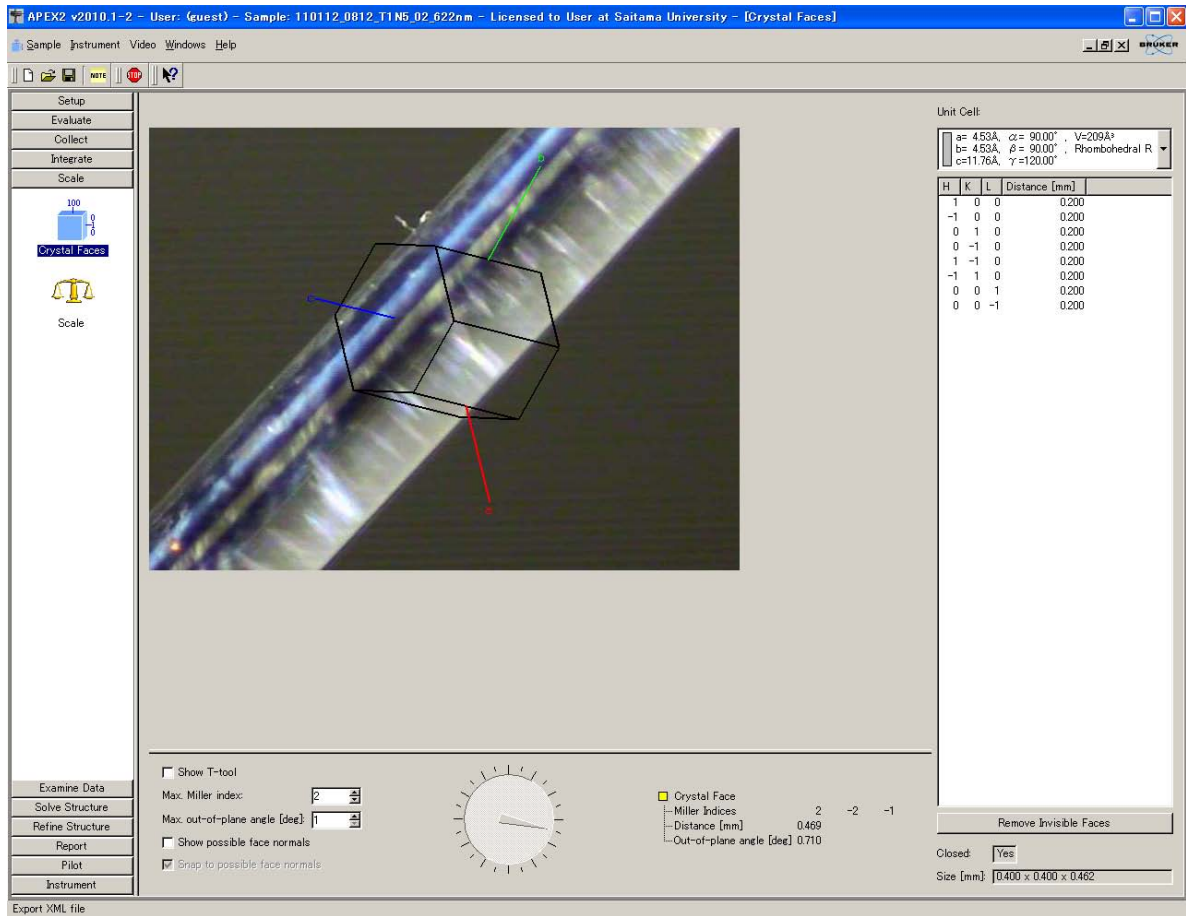


図 5.7 単結晶 XRD の測定結果画面の例

ルの y と z 成分の符号を，以下の様に決定することが出来る．

$$\begin{aligned}
 0^\circ < \theta_c < 90^\circ &\rightarrow y < 0, 0 < z \\
 90^\circ < \theta_c < 180^\circ &\rightarrow y < 0, z < 0 \\
 180^\circ < \theta_c < 270^\circ &\rightarrow 0 < y, z < 0 \\
 270^\circ < \theta_c < 360^\circ &\rightarrow 0 < y, 0 < z
 \end{aligned}
 \tag{5.23}$$

この1番と2番の計算で得られた2つの円錐の交線が，ナノワイヤー長手方向 \mathbf{k} であるが，これだけではまだ完全に1本のベクトルに絞り込まれていない．最終的には式 (5.22) と (5.23) に示した符号の条件を利用することで完全に一本に絞ることができる．

最後に，研磨面に垂直な方向 \mathbf{h} を求める．これまでにナノワイヤー長手方向 \mathbf{k} が求まっているので，それに垂直な平面内にあることがわかる．そこで，もう一つ条件があれば \mathbf{h} ベクトルを決定することができる．図 5.8 の3番では， xy 平面を基準にとり， \mathbf{h} ベクトルまで角度を何度回したかによって \mathbf{h} ベクトルを決定している．基準となるのは \mathbf{a} を手前に向けた xy 平面の角度である．そしてサンプルを回転させて研磨面が奥の正面になったときの角度が \mathbf{h} ベクトルが手前を向いた状態になる．そこで，この角度から \mathbf{h} ベクトル

が計算できる．回転方向の正負に関しては図 5.8 の 3 番に示した通りである．

図 5.9 は実際に直径 622 nm の Bi ナノワイヤーで結晶方向測定を行った結果である．前述の方法で解析をすると， $\mathbf{k} = [-0.418115, 0.848048, -0.325568]$ であり， $\mathbf{h} = [0.754147, 0.124262, -0.644842]$ と得られる．

5.2.2 サンプルセッティング

直径 393 nm, 548 nm, 622 nm Bi ナノワイヤー，バルクサンプルについてシュブニコフ・ド・ハース振動の測定を行った．温度は約 0.3 K において様々な角度の磁場で 0～17.5 T の範囲で磁場を変化させ，抵抗測定を行った．図 5.9 にバルクと直径 622 nm，長さ 2.30 mm のサンプルのセッティングの様子を示した．石英ガラス製の鋳型に覆われたナノワイヤーの端部には電気接触を得るために，イオンプレーティング法により Ti(100 nm)/Cu(1000 nm) 電極膜を成膜している．そして，直径 25 μm の銅線を半田によりナノワイヤー端部に接続し電極に配線した．また，バルクサンプルは銀ペーストを利用して直径 25 μm 銅線を接続した．

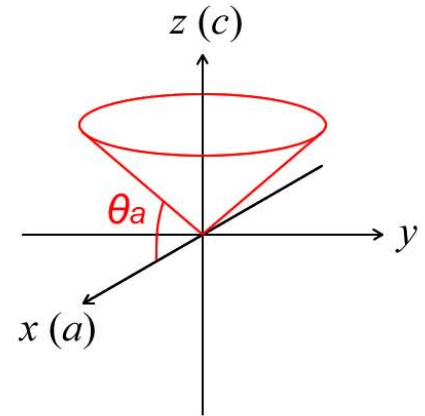
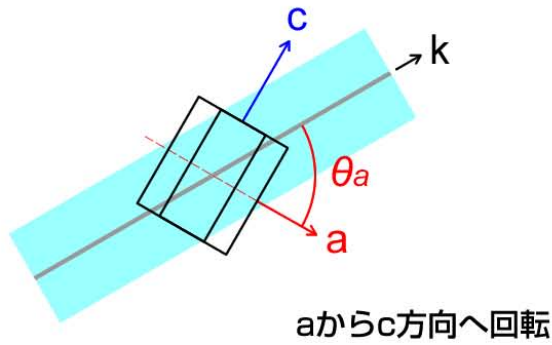
5.2.3 測定結果

図 5.11 に直径 622 nm のサンプルについて， θ がワイヤー長手方向と磁場の方向がほぼ水平になった角度を 0° として 6° ， 11° ， 21° ， 31° ， 41° の測定結果を示した． 0° の測定結果を見ると磁場をかけることにより抵抗が上昇し 0.5 T で最大値を取りその後減少している．縦磁気ではキャリアがサイクロトロン運動をしながら伝導方向に螺旋状に進行するが，磁場が強くなることによってサイクロトロン半径が小さくなり，ワイヤー境界散乱が減少することによって抵抗が減少する．これらの測定結果を見ると，0.5 T 以上では振動が明確に観測されており，Bi ナノワイヤーが単結晶であることが確認できた．

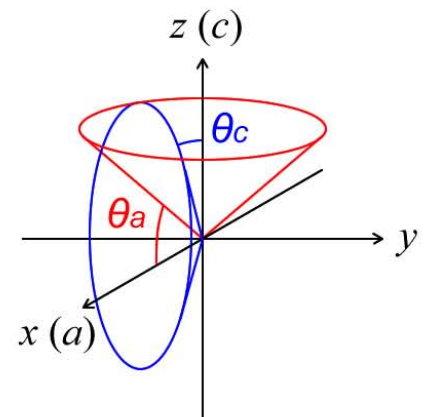
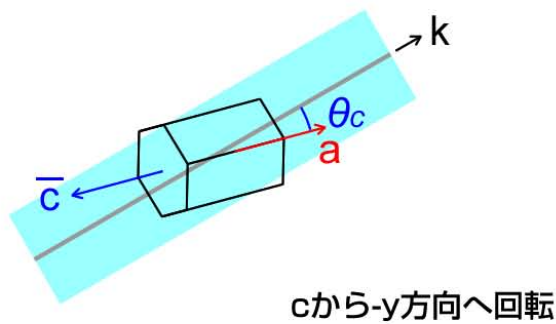
バルク Bi の物性値は詳しく調べられており，フェルミ面，有効質量などの値はよく知られている．ここでは，Smith らによるバルク Bi におけるシュブニコフ・ド・ハース振動の解析 [52] を利用して Bi ナノワイヤーの測定結果を考察する． 0° の測定結果を磁場で二回微分した結果との磁場の逆数の依存性で示したものを図 5.12 に示した．Smith らの解析により予測される状態密度を右軸に示した．状態密度が急激に変化するとき磁気抵抗に振動が現れるが，測定結果の 2 階微分の結果と比べてみると，ピークの位置よく一致していることがわかり，特に大きなピークは正孔に由来している傾向が確認できる．

また，図 5.13 には直径 622 nm のサンプルについて，シュブニコフ・ド・ハース振動の得られた位置と，理論計算により予想される振動位置の角度依存性を示した．この結果を見ると，理論計算と実験地は比較的良い一致を示している事がわかる．このことから，

① xy平面からの角度を求める

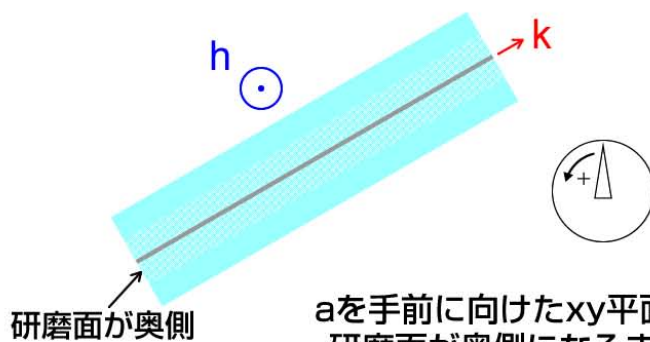


② xz平面からの角度を求める



これら二つの円錐の交線が伝導方向 k

③ 研磨面に対して垂直な方向を求める



aを手前に向けたxy平面から
研磨面が奥側になるまでの
回転角度を角度表示器から読み取る

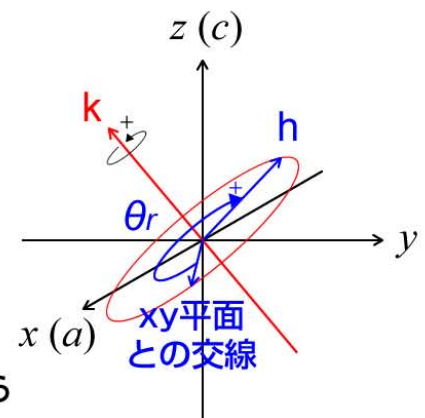


図 5.8 Bi ナノワイヤーの結晶方向決定の手順

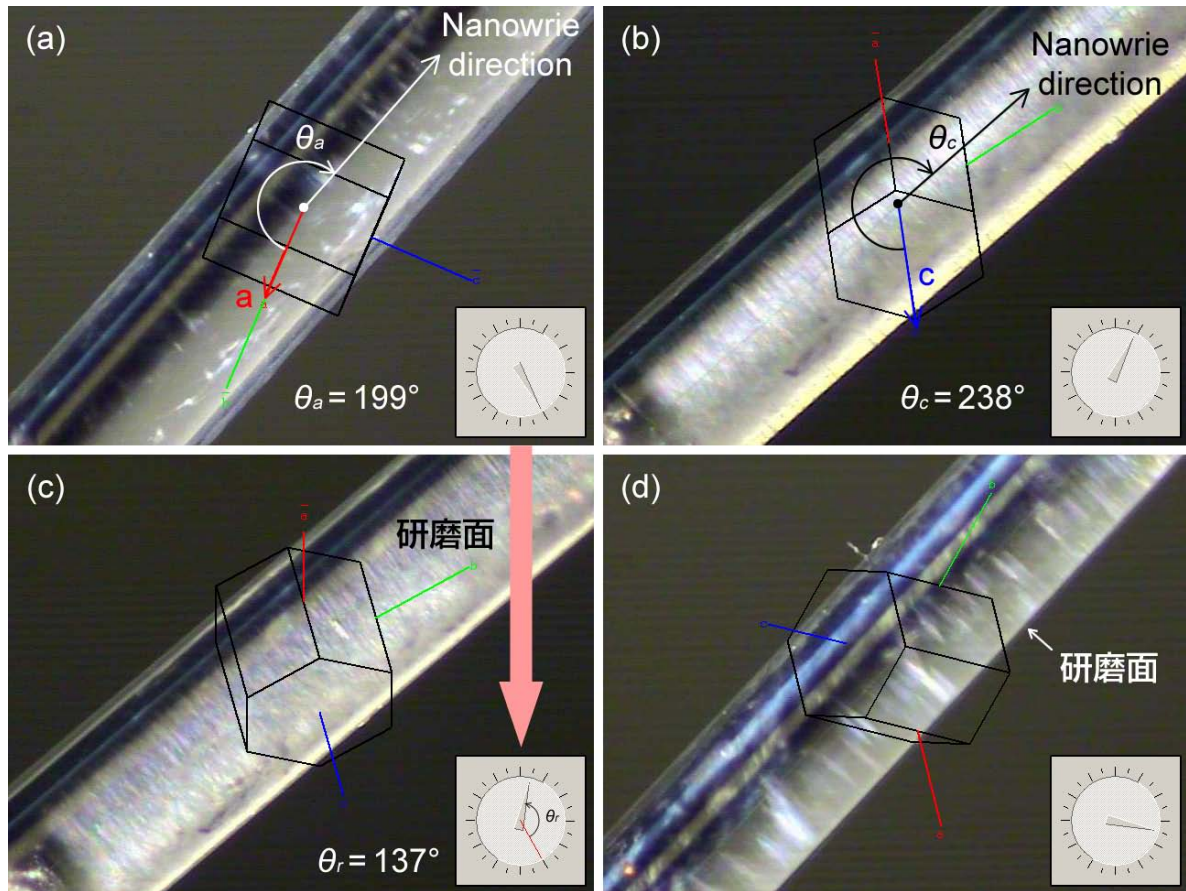


図 5.9 結晶方向決定のための各測定データ

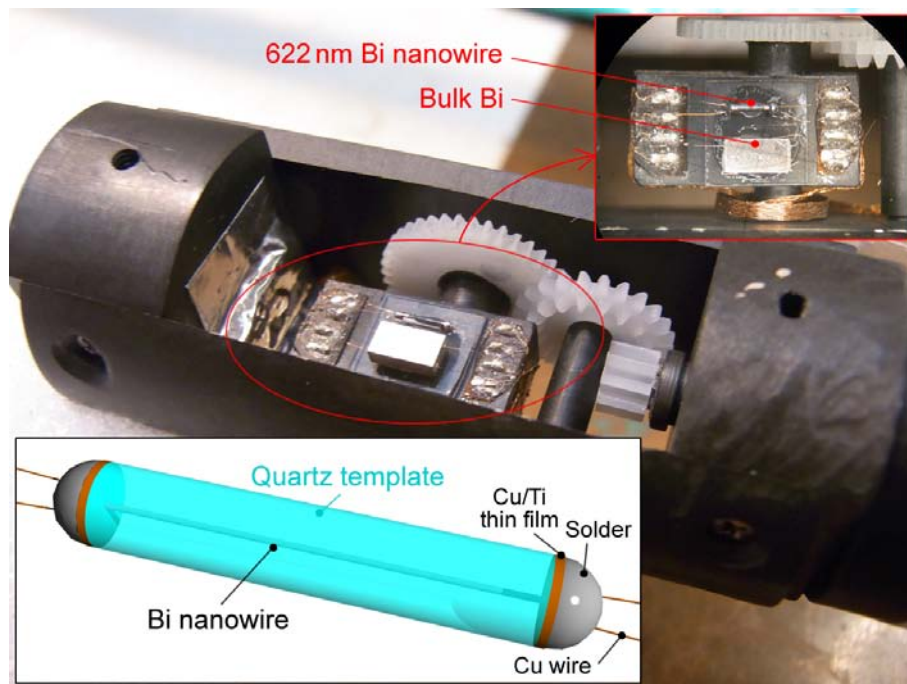


図 5.10 シュブニコフ・ド・ハース振動測定のサンプルセッティング

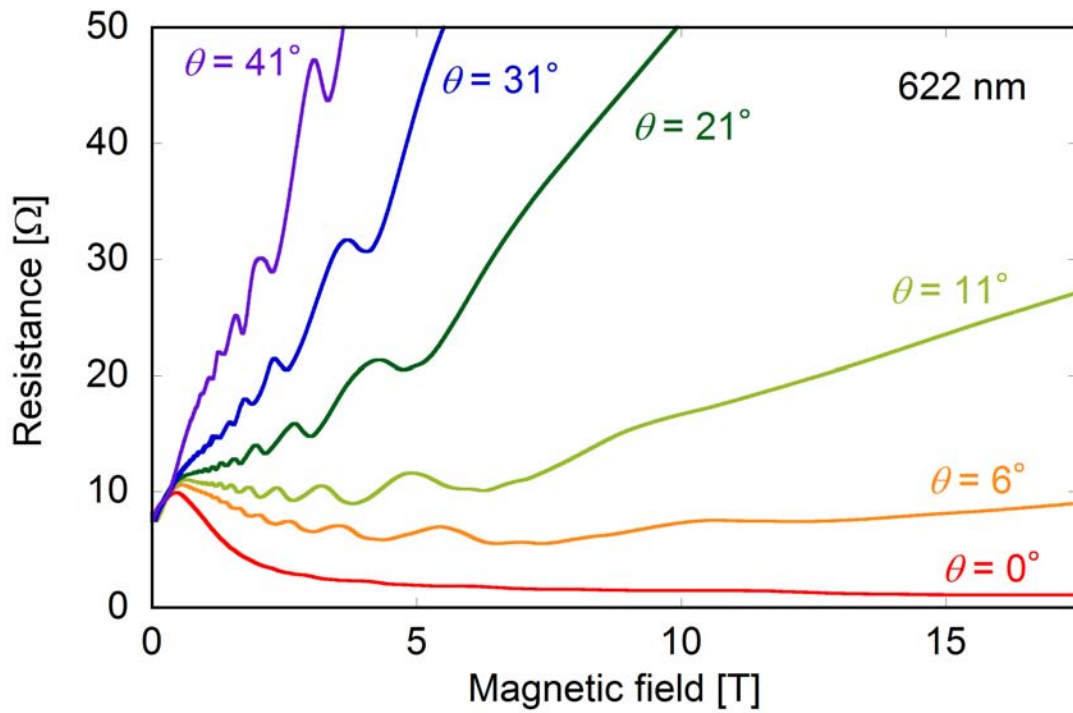


図 5.11 様々な角度におけるシュブニコフ・ド・ハース振動の測定結果

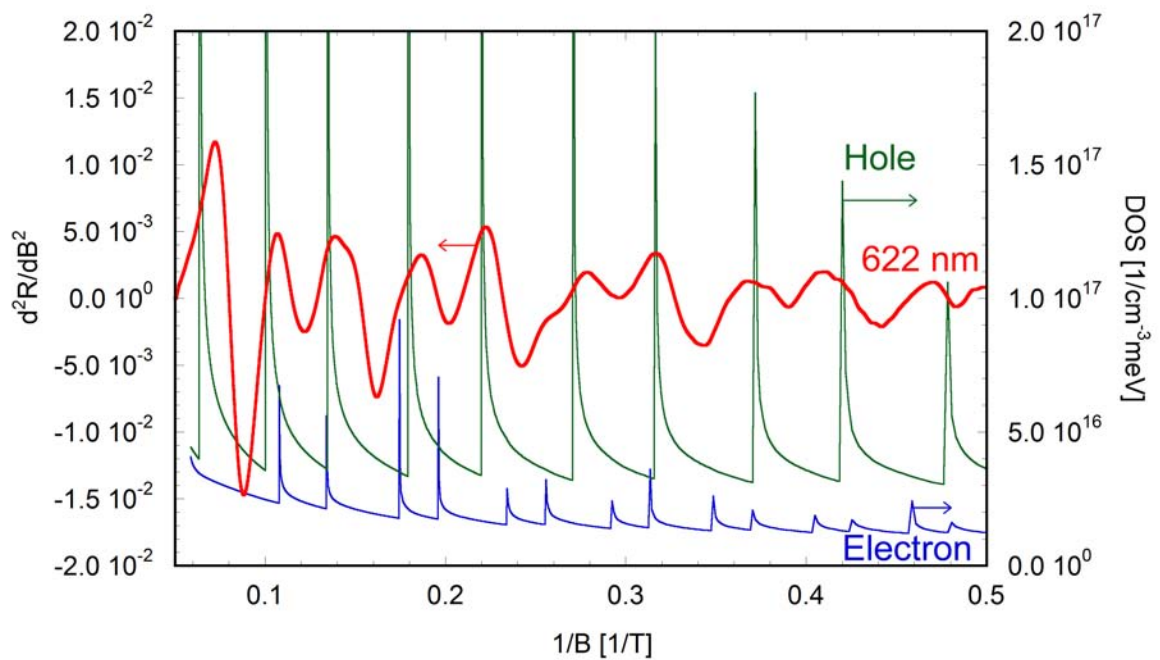


図 5.12 シュブニコフ・ド・ハース解析結果と状態密度の計算結果

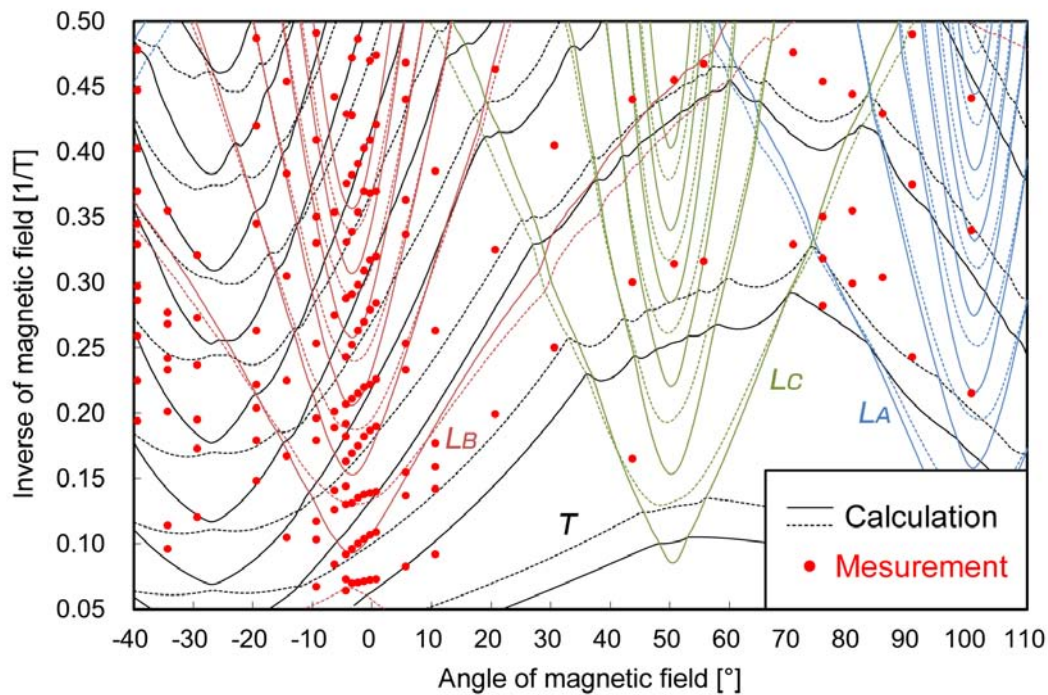


図 5.13 シュブニコフ・ド・ハース振動の角度依存性の計算値と測定値と計算値果

直径 622 nm の測定結果ではシュブニコフ・ド・ハース振動がバルクの物性値で表すことができ、フェルミエネルギー、キャリア密度がバルクのものと同等であることが確認された。この結果から、直径 622 nm のサンプルでは量子効果が導入されておらず、また、作製された Bi ナノワイヤーが高純度の単結晶であることの証明となった。今後、さらに直径を小さくしたナノワイヤーにおける測定を行い、3 次元的な物性値により説明ができなくなることによって量子閉じ込め効果の導入を確認する。

第 6 章

総括

6.1 研究のまとめ

Bi ナノワイヤーのゼーベック係数と抵抗率の測定結果から、キャリアの平均自由行程が非常に細い直径に制限されることにより、移動度が大きく変化する可能性が示唆された。そこで、移動度の変化をホール係数測定により実験的に評価するために、集束イオンビーム (FIB) 加工を利用したホール測定用電極の作製を行った。サンプルの直径が非常に細い点と Bi が大気中で酸化しやすいという点から、ナノワイヤー側面に局所的な電極を取り付ける事は非常に多くの困難を要するため、これまでに Bi ナノワイヤーにおけるホール測定の結果は報告されていない。そこで、本研究では研磨と FIB 加工を利用して、石英ガラス中の Bi ナノワイヤーに対してナノスケールのホール測定用の電極を作製した。その結果、作製したサンプルを利用して Bi ナノワイヤーのホール係数の測定に成功し、移動度の評価を行った。計算モデルにより予想されていた通り、バルクとは異なり低温で移動度が飽和する傾向が示された。

また、直径 160 nm Bi ナノワイヤーのゼーベック係数の温度依存性を測定したところ、これまでの直径 200 nm 以上のサンプルでは現れなかったゼーベック係数の上昇が観察された。これまでの研究では、ワイヤー直径を小さくすることによりキャリアの平均自由行程が制限され、移動度が減少し、ゼーベック係数は徐々に低下する傾向が示されていた。しかし、直径 160 nm のサンプルでの測定結果は、低温で予想される温度依存性よりも上昇し、50 K 程度で極値を持つような温度依存性が得られた。理論計算によると直径 200 nm 以下ではバンド構造が変化することにより、ゼーベック係数が変化すると予想されており、このように Bi ナノワイヤーにおけるゼーベック係数の上昇を世界で初めて観測した。今後はこの結果を検証するために、より小さい直径でのゼーベック係数の測定や、シュブニコフ・ド・ハース振動の測定によるフェルミ面の解析等を進めていく必要がある。

6.2 今後の展望

これまでの研究で直径 160 nm Bi ナノワイヤーのゼーベック係数の上昇を世界で初めて観測した。しかしながら、理論的に予想されている 100 nm 以下という直径に比べて大きいことから原因の特定が求められる。また、Bi ナノワイヤーを利用した熱電性能指数の向上を目指すに当たり、以下の様な課題が挙げられる。

直径 100 nm 以下の単一ビスマスナノワイヤーの開発

これまでに直径 100 nm 以上の単一ビスマスナノワイヤーを作製してきた。理論計算によると、直径が小さくなるほど急激にゼーベック係数が上昇すると予想されています。そのため、今後大幅なゼーベック係数の向上を実現するためには直径 100 nm を下回る空孔を持つテンプレートの作製が求められている。これまでの直径 80 nm を含む複数束状サンプルの測定で、バルクの 3 桁程度大きい mV/K オーダーのゼーベック係数が得られる可能性が示唆された。そこで今後、直径 100 nm 以下の単一ナノワイヤーを作製してこの結果を実証する必要がある。

平均自由行程の制限を考慮した熱電物性の計算の 3 次元拡張

これまでにキャリアの平均自由行程の制限を考慮した計算を行ってきたが、電気伝導方向と垂直方向のみの 2 次元的な平面内の散乱のみしか考えていない。しかしながら、この計算結果は結晶方向によってはうまく再現が出来ていなかった。より正確な評価を行うためにはこの計算を 3 次元的な制限に拡張する必要がある。

シュブニコフ・ド・ハース振動とネルンスト係数の測定によるフェルミ面・散乱機構の解析

これまでの測定で、直径 160 nm Bi ナノワイヤーのゼーベック係数が上昇するという結果が得られた。Bi ナノワイヤーの直径を小さくすることにより量子閉じ込め効果が導入され、フェルミ準位が変化すると理論的に予想されている。そこで極低温・強磁場装置を利用してフェルミ面の解析を行うことで、量子閉じ込め効果の導入を判定する。フェルミ面の解析手法として、シュブニコフ・ド・ハース振動やネルンスト係数の量子振動測定が知られている。これまでの研究で Bi ナノワイヤー上での 4 端子抵抗測定およびホール係数測定用電極の作製に成功していることから、これらの技術を基にしてシュブニコフ・ド・ハース振動やネルンスト測定への応用が可能である。さらに、ネルンスト測定による散乱

機構の評価も行う。これらの測定により 160 nm 級 Bi ナノワイヤーでゼーベック係数が上昇した原因を究明する。

外部電界によるフェルミ準位の制御とゼーベック係数・電気伝導度の最適化

Bi ナノワイヤーの直径が波動関数を閉じ込めるのに十分な細さになると、一次元化により無限大の状態密度が生じる。熱電変換効率の上昇はこの状態密度が無限大を取るエネルギーで現れることから、フェルミ準位を状態密度が無限大となる位置に制御しなければならない。フェルミ準位の制御は不純物ドーピングによる方法が一般的だが、不純物混入はバンド構造に変化が生じる点や、温度、結晶方向および直径によって必要なフェルミ準位が変化することから、最適なゼーベック係数・電気伝導度を得る為には外部からの操作でフェルミ準位を制御する必要がある。そこで、Bi ナノワイヤーの側面を覆っている石英ガラスの表面に金属膜を蒸着し、外部電界を印加することにより Bi ナノワイヤー中のキャリア数を変化させ、フェルミ準位の制御を行う。この方法により Bi ナノワイヤーへの量子閉じ込め効果の導入を評価し、最適なゼーベック係数・電気伝導度を実現する。

磁場中 Bi ナノワイヤーのゼーベック係数の向上と抵抗率上昇の抑制による変換効率の向上

Bi に磁場を印加することによりゼーベック係数が上昇することが知られており、バルク Bi のゼーベック係数は磁場を印加しない場合に比べて、2 T でおよそ 80 倍程度になる事が確認されている。しかし、磁場を印加すると抵抗率も 2 桁以上上昇してしまう事から、結果として変換効率が下がり、熱電材料への応用は不可能であると考えられていた。しかし、これまでの研究で Bi をナノワイヤー化することにより、抵抗率の上昇が 2 T で 1 桁以下に抑えられることを確認した。つまり、磁場を印加する事でゼーベック係数が上昇する一方、抵抗率の上昇がバルクに比べて格段に抑えられることから、熱電変換効率が飛躍的に向上すると予想している。さらに、ナノワイヤー化することにより磁場中でのゼーベック係数の上昇がより顕著に現れるという予想もあり、これらの効果を実験的に検証する。

参考文献

- [1] 上村欣一, 西田勲夫. 熱電半導体とその応用. 日刊工業新聞社, 1988.
- [2] 坂田亮. 熱電変換－基礎と応用－. 裳華房, 2005.
- [3] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, pp. 12727–12731, May 1993.
- [4] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, pp. 16631–16634, Jun 1993.
- [5] M.S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A.G. Souza Filho, M.A. Pimenta, R. Saito, G. Samsonidze, and G. Dresselhaus. Nanowires and nanotubes. *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 23, No. 1-2, pp. 129 – 140, 2003. Current Trends in Nanotechnologies: From Materials to Systems. Proceedings of Symposium Q, E-MRS Spring Meeting 2002. June 18-21 2002.
- [6] Yu-Ming Lin, Xiangzhong Sun, and M. S. Dresselhaus^{1, 2}. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical bi nanowires. *Phys. Rev. B*, Vol. 62, pp. 4610–4623, Aug 2000.
- [7] J. Heremans, C. M. Thrush, Yu-Ming Lin, S. Cronin, Z. Zhang, M. S. Dresselhaus, and J. F. Mansfield. Bismuth nanowire arrays: synthesis and galvanomagnetic properties. *Phys. Rev. B*, Vol. 61, pp. 2921–2930, Jan 2000.
- [8] Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar, and Peidong Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, Vol. 451, pp. 163 – 167, 2008.
- [9] Kai Liu, C. L. Chien, and P. C. Searson. Finite-size effects in bismuth nanowires. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, pp. R14681–R14684, Dec 1998.
- [10] J. Heremans and C. M. Thrush. Thermoelectric power of bismuth nanowires. *Phys. Rev. B*, Vol. 59, pp. 12579–12583, May 1999.
- [11] Kimin Hong, F. Y. Yang, Kai Liu, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien, F. F. Balakirev, and G. S. Boebinger. Giant positive magnetoresistance of bi nanowire arrays in

- high magnetic fields. *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, No. 8, 1999.
- [12] T. E. Huber and M. J. Graf. Electronic transport in a three-dimensional network of one-dimensional bismuth quantum wires. *Phys. Rev. B*, Vol. 60, pp. 16880–16884, Dec 1999.
- [13] Zhibo Zhang, Xiangzhong Sun, M. S. Dresselhaus, Jackie Y. Ying, and J. Heremans. Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays. *Phys. Rev. B*, Vol. 61, pp. 4850–4861, Feb 2000.
- [14] X. F. Wang, J. Zhang, H. Z. Shi, Y. W. Wang, G. W. Meng, X. S. Peng, L. D. Zhang, and J. Fang. Fabrication and temperature dependence of the resistance of single-crystalline bi nanowires. *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 7, 2001.
- [15] Yu-Ming Lin, O. Rabin, S. B. Cronin, Jackie Y. Ying, and M. S. Dresselhaus. Semimetal-semiconductor transition in $\text{bi}(1-x)\text{sb}(x)$ alloy nanowires and their thermoelectric properties. *Applied Physics Letters*, Vol. 81, No. 13, 2002.
- [16] T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molares, R. Neumann, and S. Karim. Finite-size effects in the electrical transport properties of single bismuth nanowires. *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, No. 11, 2006.
- [17] A. Nikolaeva, T. E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko. Diameter-dependent thermopower of bismuth nanowires. *Phys. Rev. B*, Vol. 77, p. 035422, Jan 2008.
- [18] Wooyoung Shim, Jinhee Ham, Kyoung-il Lee, Won Young Jeung, Mark Johnson, and Wooyoung Lee. On-film formation of bi nanowires with extraordinary electron mobility. *Nano Letters*, Vol. 9, No. 1, pp. 18–22, 2009.
- [19] Yu-Ming Lin, Stephen B. Cronin, Jackie Y. Ying, M. S. Dresselhaus, and Joseph P. Heremans. Transport properties of bi nanowire arrays. *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 26, pp. 3944–3946, 2000.
- [20] Stephen B Cronin, Yu-Ming Lin, Oded Rabin, Marcie R Black, Jackie Y Ying, Mildred S Dresselhaus, Pratibha L Gai, Jean-Paul Minet, and Jean-Paul Issi. Making electrical contacts to nanowires with a thick oxide coating. *Nanotechnology*, Vol. 13, No. 5, p. 653, 2002.
- [21] Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, Vladimir Jovovic, and Joseph P. Heremans. Thermoelectric properties of bismuth nanowires in a quartz template. *Applied Physics Letters*, Vol. 94, No. 19, 2009.
- [22] Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Daisuke Uematsu, Shinichiro Nakamura, and Takashi Taguchi. Electrical nanocontact between bismuth nanowire edges and electrodes. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 39, No. 9,

- pp. 1536–1542, 2010.
- [23] Y. Hasegawa, Y. Ishikawa, T. Komine, T. E. Huber, A. Suzuki, H. Morita, and H. Shirai. Magneto-seebeck coefficient of a bismuth microwire array in a magnetic field. *Applied Physics Letters*, Vol. 85, No. 6, pp. 917–919, 2004.
 - [24] Yasuhiro Hasegawa, Yoshiaki Ishikawa, Hiroyuki Morita, Takashi Komine, Hajime Shirai, and Hiroaki Nakamura. Electronic transport properties of a bismuth microwire array in a magnetic field. *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, No. 8, 2005.
 - [25] Yasuhiro Hasegawa, Hirofumi Nakano, Hiroyuki Morita, Takashi Komine, Haruhiko Okumura, and Hiroaki Nakamura. Power factor enhancement in a magnetic field using polycrystalline bismuth microwire arrays. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, No. 7, 2007.
 - [26] Hideo Iwasaki, Hiroyuki Morita, and Yasuhiro Hasegawa. Evaluation of thermoelectric properties in bi-microwires by the harman method. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 5, pp. 3576–3580, 2008.
 - [27] Yasuhiro Hasegawa, Yoshiaki Ishikawa, Hajime Shirai, Hiroyuki Morita, Akio Kurokouchi, Kentarou Wada, Takashi Komine, and Hiroaki Nakamura. Reduction of contact resistance at terminations of bismuth wire arrays. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 76, No. 11, 2005.
 - [28] Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, Christopher M. Jaworski, Vladimir Jovovic, and Joseph P. Heremans. Mean free path limitation of thermoelectric properties of bismuth nanowire. *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, No. 11, 2009.
 - [29] Yasuhiro Hasegawa, Daiki Nakamura, Masayuki Murata, Hiroya Yamamoto, and Takashi Komine. High-precision temperature control and stabilization using a cryocooler. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 81, No. 9, 2010.
 - [30] Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Hiroya Yamamoto, Fumiaki Tsunemi, and Takashi Komine. Reduction of temperature fluctuation within low temperature region using a cryocooler. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 82, No. 4, 2011.
 - [31] 中村太紀. ビスマスナノワイヤーの熱電特性測定及び解析. Master's thesis, 埼玉大学, 2011.
 - [32] T. E. Huber, K. Celestine, and M. J. Graf. Magnetoquantum oscillations and confinement effects in arrays of 270-nm-diameter bismuth nanowires. *Phys. Rev. B*, Vol. 67, p. 245317, Jun 2003.
 - [33] 雄紀伏屋. ビスマス研究 温故知新：固体中ディラック電子とバンド間磁場効果. 物性

- 研究, Vol. 90, No. 4, pp. 537–597, Jul 2008.
- [34] Robert Hartman. Temperature dependence of the low-field galvanomagnetic coefficients of bismuth. *Phys. Rev.*, Vol. 181, pp. 1070–1086, May 1969.
 - [35] C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar, and P. H. Sutter. Transport properties of bismuth single crystals. *Journal of Applied Physics*, Vol. 34, No. 1, pp. 144–152, 1963.
 - [36] J P Michenaud and J P Issi. Electron and hole transport in bismuth. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 5, No. 21, p. 3061, 1972.
 - [37] 家泰弘. 物性物理. 産業図書.
 - [38] G. A. Saunders and Z. Sumengen. Frozen-in defects in bismuth in relation to its magnetoresistivity and thermoelectric power. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 329, No. 1579, pp. 453–466, 1972.
 - [39] Wooyoung Shim, Dohun Kim, Kyoung-il Lee, Kye Jin Jeon, Jinhee Ham, Joonyeon Chang, Suk-Hee Han, Won Young Jeung, Mark Johnson, and Wooyoung Lee. Magnetotransport properties of an individual single-crystalline bi nanowire grown by a stress induced method. *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, No. 7, 2008.
 - [40] Kristian Storm, Filip Halvardsson, Magnus Heurlin, David Lindgren, Phillip M. Gustafsson, Anders Wu, Bo Monemar, and Lars Samuelson. Spatially resolved hall effect measurement in a single semiconductor nanowire. *Nat Nano*, Vol. 7, No. 11, pp. 718 – 722, 2012.
 - [41] Ch. Blomers, T. Grap, M. I. Lepsa, J. Moers, St. Trellenkamp, D. Grutzmacher, H. Luth, and Th. Schapers. Hall effect measurements on inas nanowires. *Applied Physics Letters*, Vol. 101, No. 15, 2012.
 - [42] John P. DeGrave, Dong Liang, and Song Jin. A general method to measure the hall effect in nanowires: Examples of fes2 and mnsi. *Nano Letters*, Vol. 13, No. 6, pp. 2704–2709, 2013.
 - [43] E. S. Sadki, S. Ooi, and K. Hirata. Focused-ion-beam-induced deposition of superconducting nanowires. *Applied Physics Letters*, Vol. 85, No. 25, 2004.
 - [44] Wuxia Li, J.C. Fenton, Changzhi Gu, and P.A. Warburton. Superconductivity of ultra-fine tungsten nanowires grown by focused-ion-beam direct-writing. *Microelectronic Engineering*, Vol. 88, No. 8, pp. 2636 – 2638, 2011. Proceedings of the 36th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE) 36th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE).
 - [45] Wuxia Li, J.C. Fenton, and P.A. Warburton. Focused-ion-beam direct-writing of ultra-thin superconducting tungsten composite films. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, Vol. 19, No. 3, pp. 2819–2822, June 2009.

-
- [46] Wuxia Li, J. C. Fenton, Yiqian Wang, D. W. McComb, and P. A. Warburton. Tunability of the superconductivity of tungsten films grown by focused-ion-beam direct writing. *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, No. 9, 2008.
 - [47] I Guillamon, H Suderow, S Vieira, A Fernandez-Pacheco, J Sese, R Cordoba, J M De Teresa, and M R Ibarra. Nanoscale superconducting properties of amorphous w-based deposits grown with a focused-ion-beam. *New Journal of Physics*, Vol. 10, No. 9, p. 093005, 2008.
 - [48] W. L. Bond, A. S. Cooper, K. Andres, G. W. Hull, T. H. Geballe, and B. T. Matthias. Superconductivity in films of β tungsten and other transition metals. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 15, pp. 260–261, Aug 1965.
 - [49] Y. Hasegawa, Y. Ishikawa, T. Saso, H. Shirai, H. Morita, T. Komine, and H. Nakamura. A method for analysis of carrier density and mobility in polycrystalline bismuth. *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 382, No. 1-2, pp. 140 – 146, 2006.
 - [50] Karlheinz Seeger. *Semiconductor Physics: An Introduction*. Advanced Texts in Physics. Springer, Berlin, ninth edition, 2004.
 - [51] J Heremans and O P Hansen. Influence of non-parabolicity on intravalley electron-phonon scattering; the case of bismuth. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 12, No. 17, p. 3483, 1979.
 - [52] G. E. Smith, G. A. Baraff, and J. M. Rowell. Effective g factor of electrons and holes in bismuth. *Phys. Rev.*, Vol. 135, pp. A1118–A1124, Aug 1964.
 - [53] M. S. Dresselhaus. Electronic properties of the group v semimetals. In D. L. Carter and Bate R. T., editors, *Conference on the Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors*, pp. 3–33, Dallas, TX, USA, March 1970. New York: Pergamon Press.
 - [54] 日本金属学会（編）. 半導体と半金属 基礎と応用. アグネ技術センター, 1990.
 - [55] B. Lax and J. G. Mavroides. *Solid State Physics*, Vol. 11, pp. 261–400. Academic Press, New York, 1960.
 - [56] BENJAMIN LAX. Experimental investigations of the electronic band structure of solids. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 30, pp. 122–154, Jan 1958.
 - [57] J-P. Issi. Low temperature transport properties of the group v semimetals. *Australian Journal of Physics*, Vol. 32, No. 6, pp. 585–628, Jan 1979.
 - [58] B. Abeles and S. Meiboom. Galvanomagnetic effects in bismuth. *Phys. Rev.*, Vol. 101, pp. 544–550, Jan 1956.
 - [59] G.S. Nolas, J. Sharp, and J. Goldsmid. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. Springer Series in Materials Science. Springer, 2001.
 - [60] キッテル固体物理学入門第 8 版ハートカバー版. 丸善出版, 2005.

- [61] R. B. Dingle. The electrical conductivity of thin wires. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 201, No. 1067, pp. 545–560, 1950.
- [62] J. Boxus, C. Uher, J. Heremans, and J P. Issi. Size dependence of the transport properties of trigonal bismuth. *Phys. Rev. B*, Vol. 23, pp. 449–452, Jan 1981.
- [63] Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, and Takashi Komine. Reducing thermal conductivity of thermoelectric materials by using a narrow wire geometry. *Journal of Applied Physics*, Vol. 106, No. 6, 2009.

謝辞

指導教員の長谷川靖洋准教授には、学部4年次からの6年の間、厳しいご指導とともに学会発表、論文発表、海外への研究滞在などの多くのチャンスを頂き、研究者になるための多くの事をご指導頂きました。

茨城大学理工学研究科の小峰啓史准教授には、本研究における計算モデル構築をはじめ、実験・研究を進める上で多くのご意見・ご指導を頂きました。

東京大学物性研究所の遠藤彰助教には、本研究における計算モデル構築、シュブニコフ・ド・ハース振動の測定データの解析の際に多くのご意見を頂きました。

埼玉大学理工学研究科の佐宗哲郎教授、矢口裕之教授、門野博史教授、Rhine-Waal University of Applied Science の Georg Bastian 准教授には、学位論文審査委員会委員として論文執筆の上で様々なご意見を頂きました。

理化学研究所 基幹研究所の小林知洋氏、物質・材料研究機構の中島清美氏には、集束イオンビーム加工によるサンプル作製実験の際に装置を利用させて頂いただけでなく、全く新しい電極作製を確立するにあたり多くのご意見を頂きました。

日本学術振興会には、特別研究員・DC1 として3年間採用して頂き、研究生活を含めて多くの支援を頂きました。

最後に、本研究を遂行するにあたり本当に多くの方にご指導と助言を頂いた事をここに厚くお礼申し上げます。

平成 25 年 3 月 3 日

村田 正行

付録 A

ナノワイヤー端部への電極形成方法の検討

A.1 電極形成方法の比較

Bi ナノワイヤーのゼーベック係数，抵抗率を正確に測定するためにはナノワイヤー端部へのナノスケールでの良好な電極接合が必要になる．作製した Bi ナノワイヤーは周りを 0.5 mm 程度の石英ガラスに覆われている．その端部に良好な熱・電氣的接触を得るために，様々な方法によって電極接合を試み，影響を調査・比較した．電極付けは Pb-Sn 半田，低融点半田，Ag ペーストの 3 つの方法を試した．まず，試験的に直径 600 nm の Bi ナノワイヤーを利用して，端部に直接 Pb-Sn 半田と，Ag ペースト（Epoxy technology H20E）を利用して電極接合を試みたところ，電氣的接触を得ることはできなかった．Ag ペーストの粒径は図 A.2(a) の挿入図に示したように数 μm 程度ある為にナノワイヤーの直径よりも非常に大きいため，電極を付けることはできなかった．一方 Pb-Sn 半田は石英ガラスとの濡れ性が良くないために，接触を得ることができなかった．そこで，石英ガラスとも濡れ性が得られる低融点半田を試みたところ，電氣的に接触を得ることができた．試みた結合方法と物性値を表 A.1 にまとめた．ナノワイヤーの熱電特性に関して接合方法の影響を比較するために，すべての測定で同一のサンプルを利用した．

図 A.1 に示したように同一のサンプルを利用して 3 つの異なる電極接合方法によって測定を行った．石英ガラスに覆われている Bi ナノワイヤー（直径 539 nm，長さ 1.87 mm）の両端は良好な電気接触を得るために研磨により磨き上げている．サンプルの側面はワイヤー端部が石英ガラスの側面を通じて導通しないようにカプトンテープによってマスキングをした．Ti/Cu 薄膜をナノワイヤーの端部にイオンプレーティング方により成膜しナノワイヤーとの電氣的接触を図った，銅電極は Ag ペーストにより接合し 120 °C で 20 分の間温めることにより接合させた．そして Measurement A として抵抗率とゼーベック係数

表 A.1 利用した接合剤の物理的・電気的特性.

接合材の種類	Ag ペースト	Pb-Sn 半田	低融点半田	Ti/Cu 電極膜	
				Pb-Sn 半田	Ag ペースト
ガラスとの接触	良好	不可	良好	良好	
ナノワイヤーとの接触	困難	困難	可能	良好	
加熱温度 [°C]	120	195	80	195	120
成分	Ag	Pb 40% Sn 60%	Pb 18% Sn 12% Bi 49% In 21%	Pb 40% Sn 60%	Ag
Bi への侵入	無	有	有	無 (Ti 層により阻止)	
測定プロセス	-	-	C	B	A

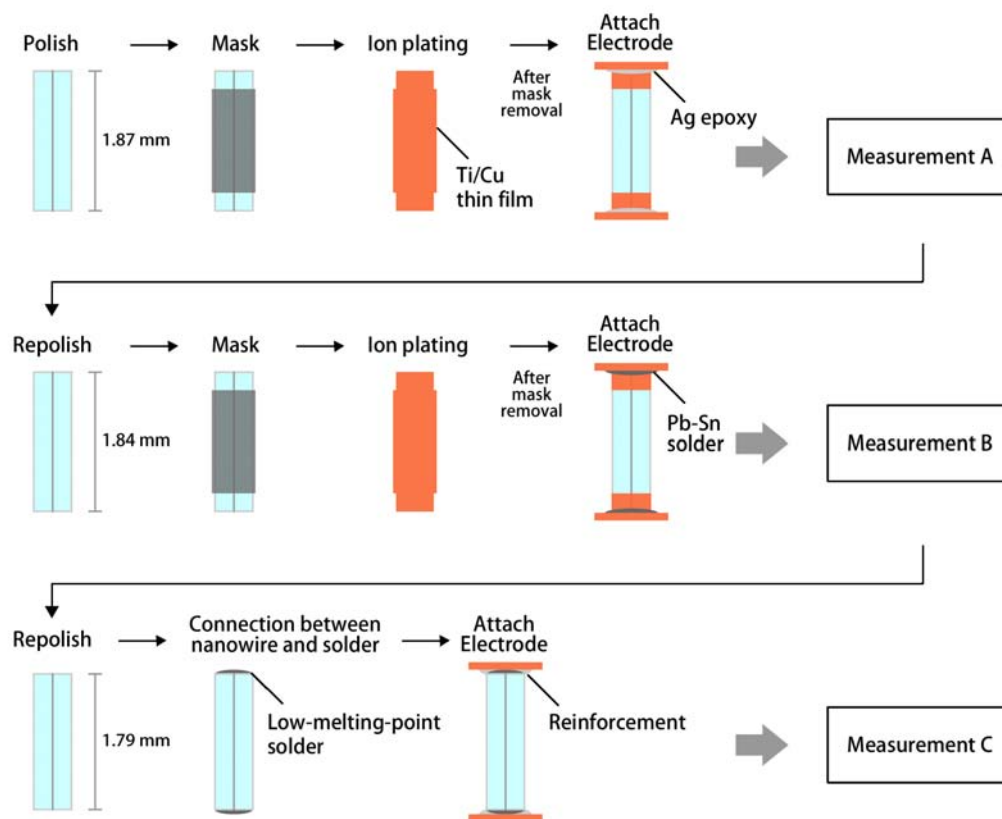


図 A.1 実験手順の概略図.

の測定を行った。用意したサンプルの概略図を図 A.2(a) に示した。Cernox 温度計は、絶対温度を測定するために下の銅板に取り付け、ヒーターは、温度差を生じさせるために上部の電極に取り付けられており、差動熱電対（銅-コンスタンタン）が上下の電極に付けられた。2つのリード線は、電流を印加し、電圧を測定するために各電極に接続した。このサンプルを利用して、ゼーベック係数と抵抗率の温度依存性を 10 K~300 K の温度範囲で測定した。Measurement A の後、電極をすべて取り外し、ナノワイヤーの端部を再び研磨した。そして、マスキングした後 Ti/Cu 薄膜を成膜した。マスクを除去した後、銅電極は 195 °C で Pb-Sn 半田を使って取付けた。図 A.1 に示したように、このサンプルによって Measurement B を行った。石英ガラスの鋳型の直径が約 0.5 mm と小さいために、接着剤によりサンプルを固定している。Measurement B の後、再び電極を取り外し、端部も再び研磨を行った。最後に、低融点半田を利用して電極接合を行った。80 °C で低融点半田を溶かし、ナノワイヤー端部に低融点半田を付けることで電氣的に接触を得た。図 A.2(b) で示したように、接着剤を使って銅板に取り付け、Measurement C を行った。

A.2 各電極形成法における抵抗率・ゼーベック係数の測定結果

図 A.3 は、図 A.1 (A~C) で示したように同一 Bi ナノワイヤーサンプルにおいて測定した抵抗率の温度依存性である。全ての接合方法における抵抗率の測定結果は 300 K で $1.40 \mu\Omega\text{m}$ と得られた。それぞれのサンプルの抵抗率は温度が減少するとともに低下し、図 A.3 の挿入図 d/dT 対 T のグラフによって示されるように温度係数は 195 K で負になった。195 K 未満で、抵抗率は温度を減少させることで徐々に増加し、0 K の近くで温度係数は 0 に向かう傾向がある。バルクサンプルの抵抗率の温度依存性との違いは、バインダーからの影響ではなくナノワイヤーの長手方向に対して Bisectrix 軸を仮定した時の平均自由行程制限モデルで説明されることが出来る。Ti/Cu 薄膜を蒸着していない場合でも、Ag ペーストの銀の粒子は Bi ナノワイヤーとは反応しないが、半田は Bi ナノワイヤーと反応する可能性がある。この場合 Ti 層は、Bi ナノワイヤーに半田成分が侵入するのを防ぐ役割を果たしている。したがって、端部に Ti/Cu 薄膜を成膜したサンプルでは半田成分の影響は無視できる。一方、Ti/Cu 薄膜なしで低融点半田を利用した場合、電気接触が得られたので低融点半田は Bi ナノワイヤー中に侵入している可能性があるが、抵抗率の温度依存性は他の接合方法の場合とほぼ一致した。Bi ナノワイヤー中へどの程度の長さ低融点半田が拡散したかはわからないが、ナノワイヤーサンプルの長さは 1.8 mm 以上あり比較的長かったため、拡散長さは長いナノワイヤーサンプルでは無視できた可能性がある。もし半田の成分が Bi ナノワイヤーの大部分を汚染すれば、キャリア密度と移

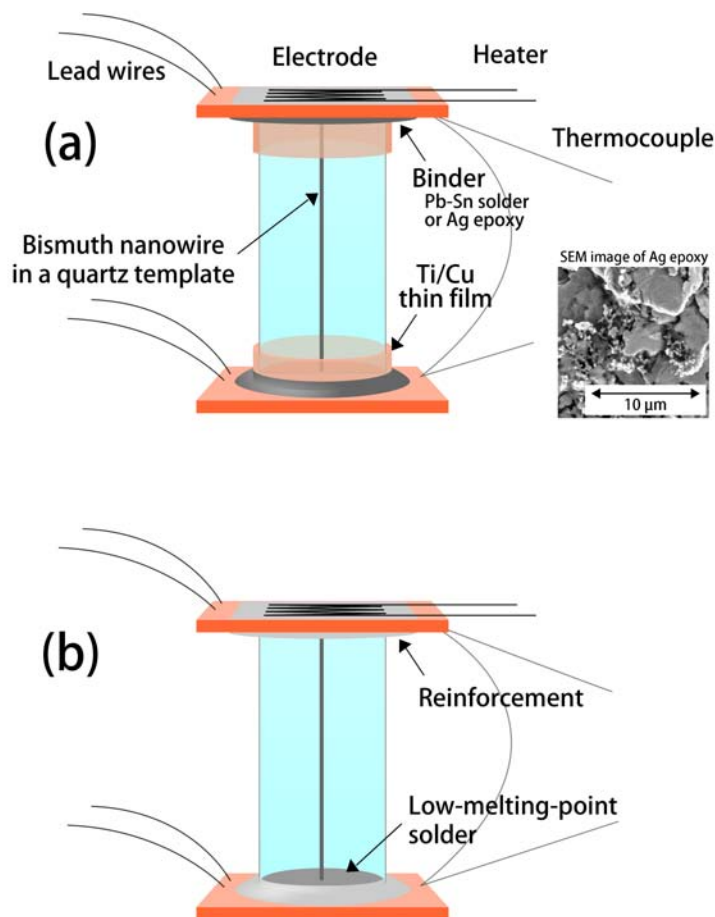


図 A.2 抵抗率とゼーベック係数測定に利用した測定サンプルのセッティング概念図。
 (a) 端部へ Ti/Cu 電極膜成膜後に Ag ペーストまたは Pb-Sn 半田で電極を固定, (b) Ti/Cu 電極膜なしで低融点半田を利用した場合. 挿入図は利用した Ag ペーストの SEM 像.

動度に変化し, 抵抗率は明らかに変化するはずである. 測定結果は, 半田成分の影響がそれほどないことを示している. もし半田成分が Bi ナノワイヤーの大部分を汚染しているならば, ゼーベック係数は不純物に敏感に反応するために温度依存性に大きく影響するはずである.

図 A.4 は図 A.1 の中で示した手順の後, 各測定 (A C) とバルク Bi のゼーベック係数の温度依存性を示した. Ti/Cu 薄膜を端部につけて Ag ペーストおよび Pb-Sn 半田を利用して接続した場合のゼーベック係数は共に 300 K で $-58.4 \mu\text{V/K}$ だった, この結果は低温半田を利用した時の測定結果 (300 K で $-56.5 \mu\text{V/K}$) に比べてわずかに大きい, これはナノワイヤー端部と電極の間の熱抵抗に起因しているものである. もし少しでも低融点半田

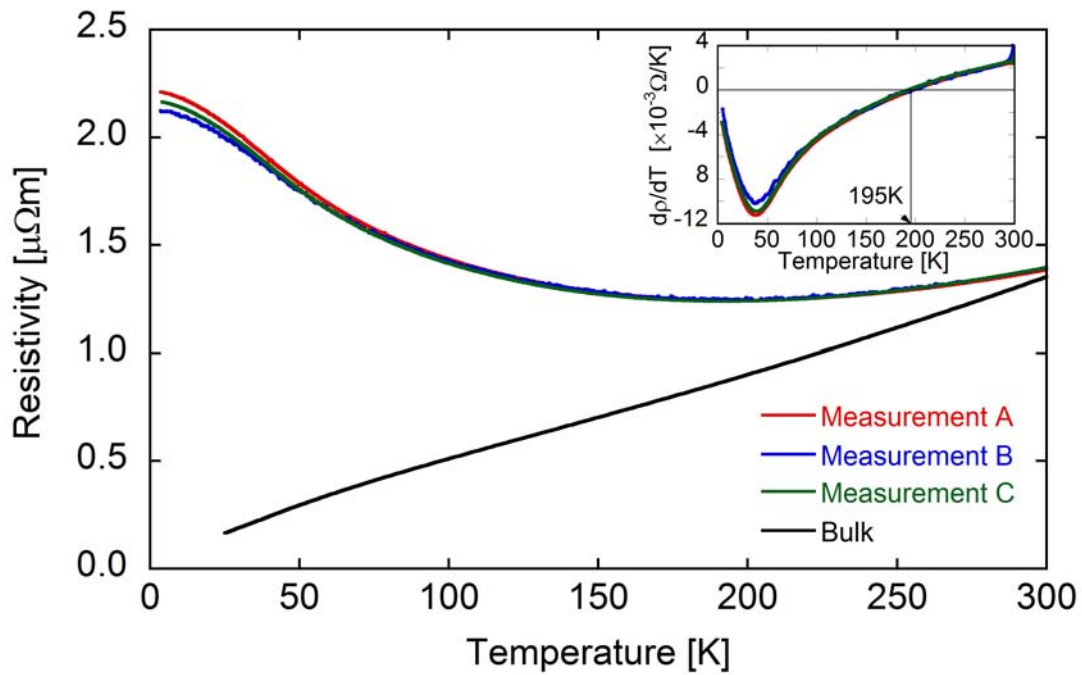


図 A.3 測定 (A~C) における抵抗率の温度依存性. 挿入図は温度 T の関数として $d\rho/dT$ を示した. ここで, ρ と T はそれぞれ抵抗率と温度を示す

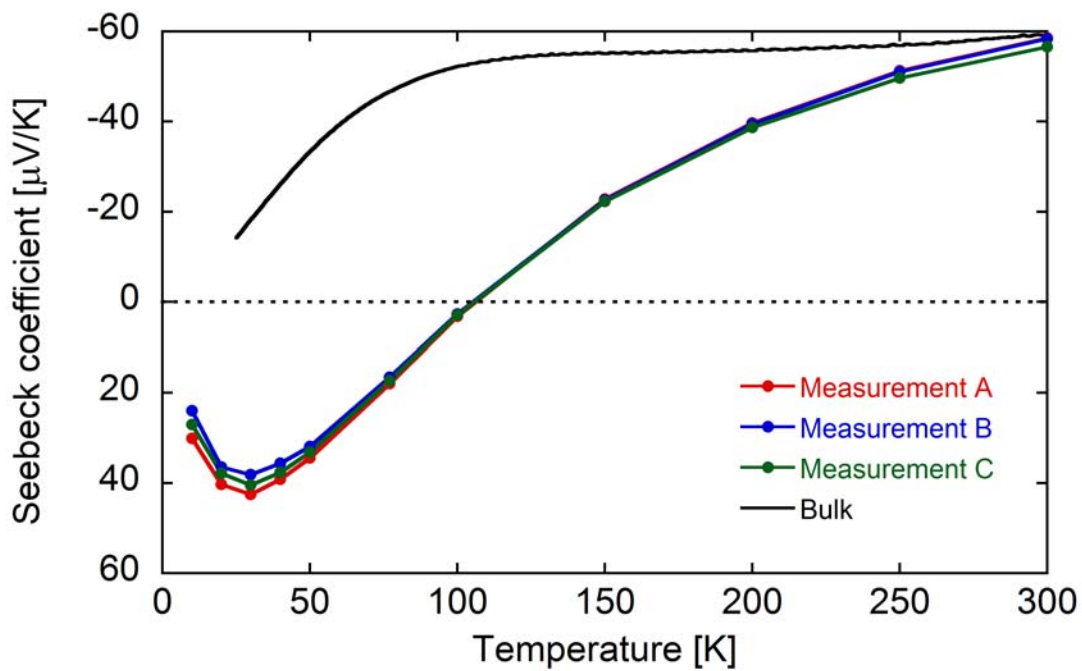


図 A.4 測定 (A~C) におけるゼーベック係数の温度依存性.

が Bi ナノワイヤーに影響を与えていれば、ゼーベック係数の絶対値は変化するが、ゼーベック係数の温度依存性は 50 K 以下にわずかな違いがあったものの、全体的な依存性は各々の測定結果においてほぼ一致している。このため長いワイヤーサンプルにおいては不純物成分が熱電気特性にそれほど影響しないと結論づけることができる。

実験結果から、ナノワイヤーの長さが比較的長いとき低融点半田の影響はほとんどなく、ナノワイヤーに電極を付ける方法として大気中で実現できるために非常に有効であるが、低融点半田と Bi ナノワイヤーの接合させるのはかなりの困難を極めた。接合に成功したサンプルにおける抵抗率とゼーベック係数の温度依存性だけが示されているが、失敗したサンプルも多くある。例えば、低融点半田を付けた後で銅電極をつけるためにサンプル全体を熱した後、Bi ナノワイヤーは測定できなくなったサンプルもあった。図 A.5 に 120 °C で熱した後のナノワイヤー（直径 593 nm, 長さ 1.6 mm）を示した。これを見るとワイヤーが欠けている点が複数箇所確認できる。図 A.5 の挿入図に、熱する前の Bi ナノワイヤーの様子を示した。欠陥点がワイヤー端部から 1 mm 程度の位置にあることを考えると、低融点半田が高温で Bi ナノワイヤーに拡散しやすかったものと仮定できる。そのため、欠陥点が生じるのを防ぐために、ナノワイヤーサンプルはできるだけ低い温度に保たなければならなかった。今回の実験では低融点半田はできるだけ低い 80 °C で Bi ナノワイヤーの端部に取り付けた。例えば、120 °C で低温半田を取り付けた場合、ゼーベック係数は室温で $-4 \mu\text{V/K}$ になるサンプルもあった。このことは Bi の中の半田の拡散が非常に速かったことを示している。

他の研究者はいろいろな方法によって Bi ナノワイヤー端部と電極の間を接続している。例えば、J. P. Heremans らはアルミナテンプレートを利用して作製した Bi ナノワイヤーにおいてゼーベック係数を報告しているが、Wood' s metal や Ag ペーストを利用して電極付けをし、測定している。報告されたゼーベック係数の大きさは、Wood' s metal と Ag ペーストを適用した時で全く異なった依存性を示している [10]。ワイヤー長さの短いサンプルでは半田との反応によって生じる合金からの影響が少なからずあり、ゼーベック係数の絶対値の減少を引き起こしたものと推測できる。また、Ag ペーストを利用してナノワイヤーの端部と接触できたとしても、適切な電氣的・熱的接触が得られているかは考慮する必要がある。イオンプレーティングによる方法では、より小さな直径のナノワイヤーサンプルでも電氣的接触を得ることができる。ナノワイヤーの端と電極の間で電気接触を得る方法はいくつかあるが、Ti/Cu 薄膜は良好な電気接触を比較的容易に得ることができる。特に、より直径の小さい Bi ナノワイヤーではキャリア平均自由行程の制限のために、抵抗率とゼーベック係数がバルクサンプルの値から大きく異なる温度依存性を持っている。もし良好な電気接触が得られなければ、熱電気特性において誤った測定をしてしまう可能性がある。量子効果を導入するためには直径 50 nm 以下の Bi ナノワイヤーが必要であるために、非常に小さな直径の Bi ナノワイヤーについて良好な電極接合の方法の確立が求

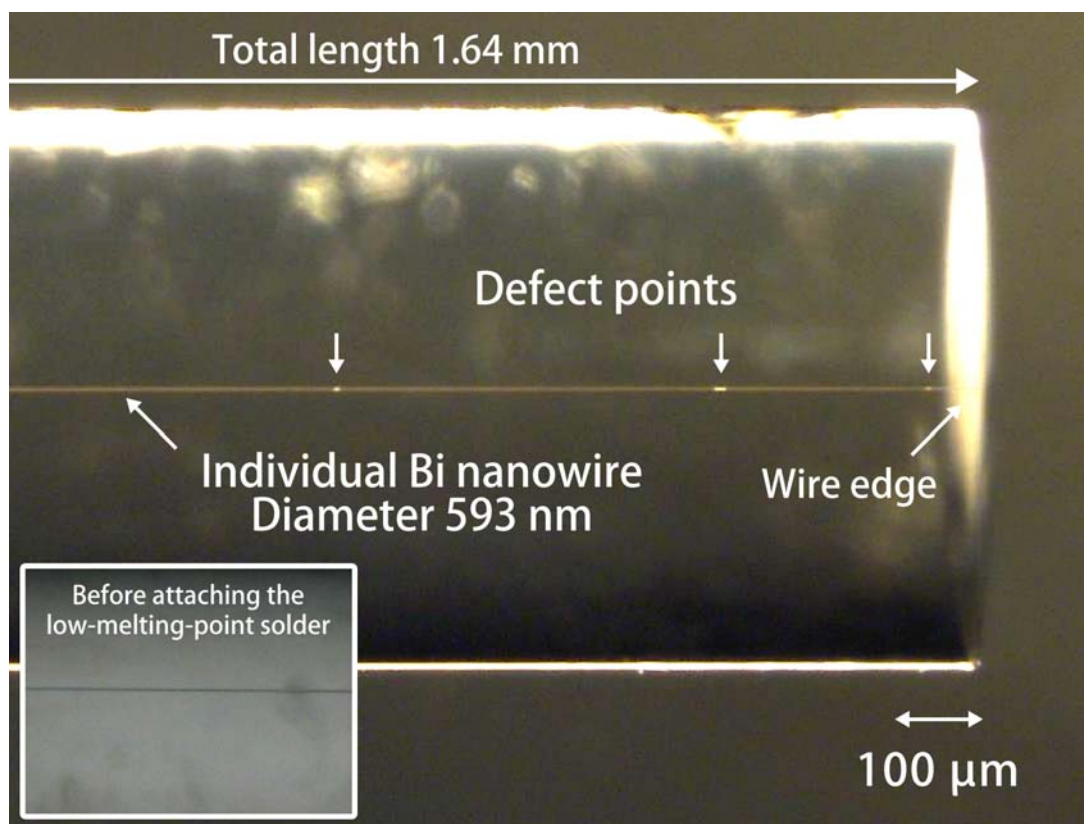


図 A.5 低融点半田が侵入した後の側面からの光学顕微鏡写真．挿入図は低融点半田を適用する前の側面からの写真．

められる．Bi ナノワイヤーの端部と電極間の良好な電気接続を得ることは重要な技術であり，量子効果が導入した Bi ナノワイヤーの熱電特性を明らかにするために必要不可欠である．したがって，量子効果の導入を明確に評価するためには電極をナノワイヤーに接続するために，Ti/Cu 薄膜を成膜して半田や Ag ペーストを利用するべきである．

付録 B

単結晶バルクビスマスの基本的物性

B.1 ビスマスの結晶構造

ビスマス（原子記号：Bi）は半金属の一種であり，電子のバンドとホールバンドが重なっているために同じ量の電子とホールが存在している．Bi の結晶は図 B.1 に示したように NaCl 構造の結晶配列を対角線方向へ少し引き延ばし，Na 原子または，Cl 原子を引き延ばした方向へわずかに移動させた構造をしており，一般的に菱面体構造で表わされる．また，主軸は図 B.1 に示したような対称性の良い Binary(x) 軸，Bisectrix(y) 軸，Trigonal(z) 軸によって表わされる．図 B.2, B.3, B.4 にそれぞれ Binary, Bisectrix, Trigonal 軸から見た原子配列を示した [18, 53, 54].

B.2 エネルギー分散関係

Bi のフェルミ面は図 B.5 に示したようにブリルアン・ゾーンにおいて T 点に 1 つのホールフェルミポケット，3 つの L 点電子フェルミポケット ($L(A)$, $L(B)$, $L(C)$) を持っており， $L(A)$ のフェルミポケットは Bisectrix 軸から約 6.4° 傾いている [18, 53, 54].

T 点と L 点における波動関数 $\psi(r)$ はシュレーディンガー方程式よりそれぞれ以下のようにならされる [6].

$$\frac{\hbar^2}{2} \nabla \mathbf{M}_i^{-1} \nabla \psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \varepsilon_T \psi(\mathbf{r}) & (T \text{ 点}) \\ -\varepsilon_L \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \psi(\mathbf{r}) & (L \text{ 点}) \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

ここで，T 点 ($i = T$) および L 点 ($i = L$) の有効質量テンソル， ε_T ， ε_L はそれぞれ T 点と L 点のエネルギー， ε_{gL} は L 点のエネルギーギャップエネルギーである．T 点のバンド構造は放物バンドであるが，L 点のバンド構造は伝導帯と価電子帯のエネルギーギャップ間隔が狭いために放物バンドで表わすことができない．L 点におけるバンド構造は Lax により提唱され，Lax モデルと呼ばれている [55, 56]. ここで，T 点における分散関係

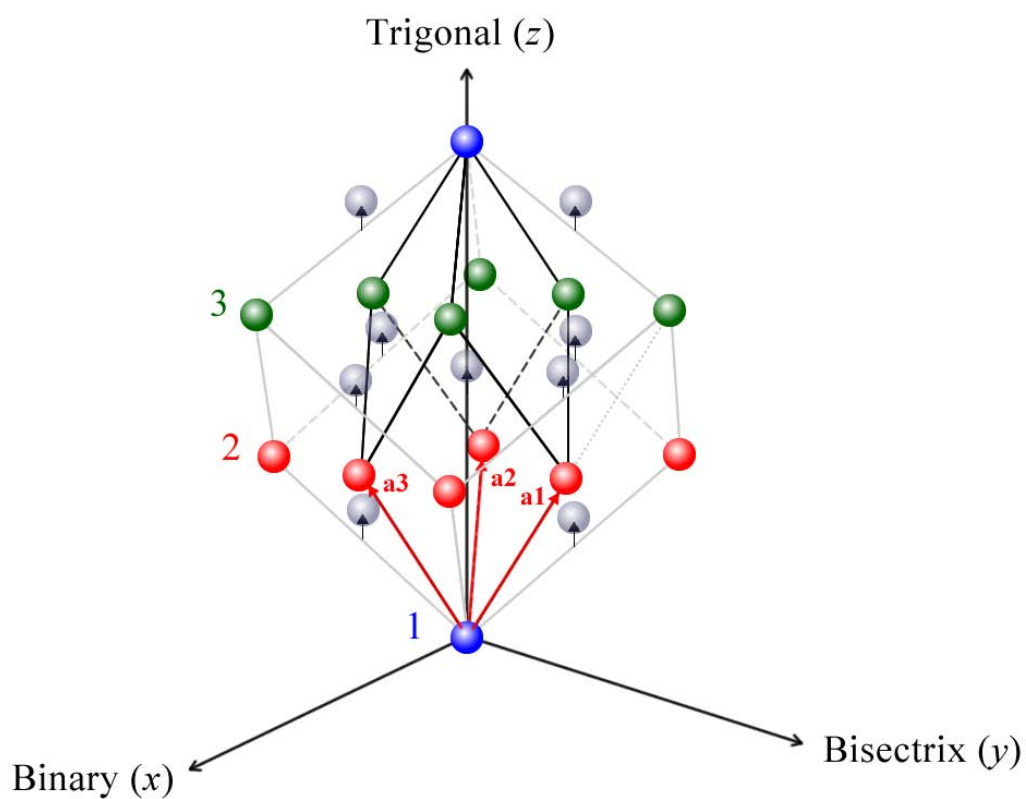


図 B.1 Bi の結晶構造

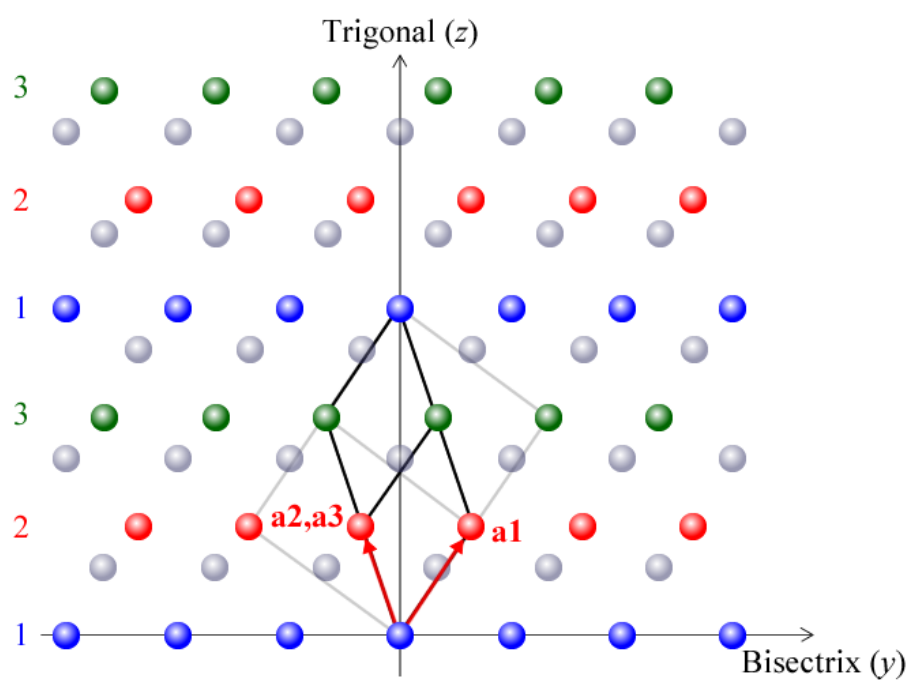


図 B.2 Binary 軸から見た Bi の結晶構造

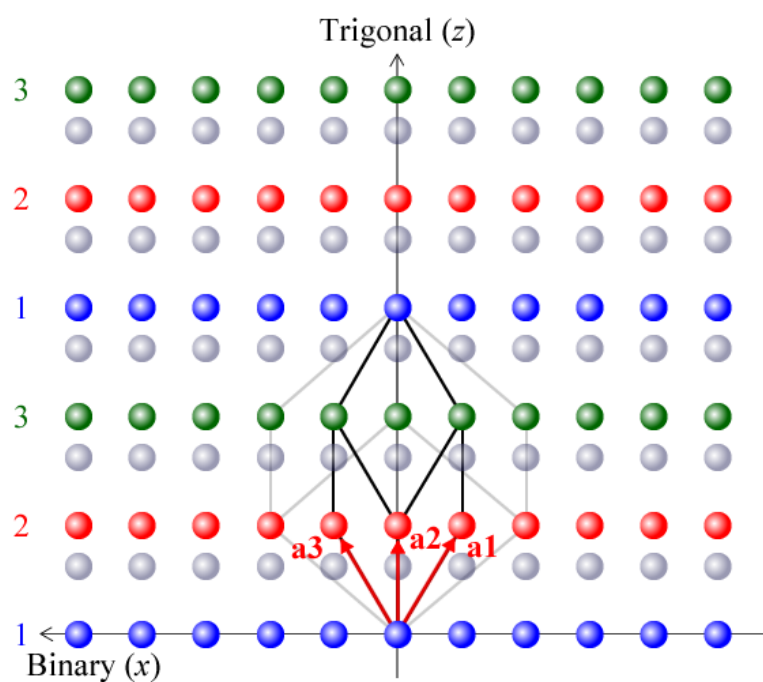


図 B.3 Bisectrix 軸から見た Bi の結晶構造

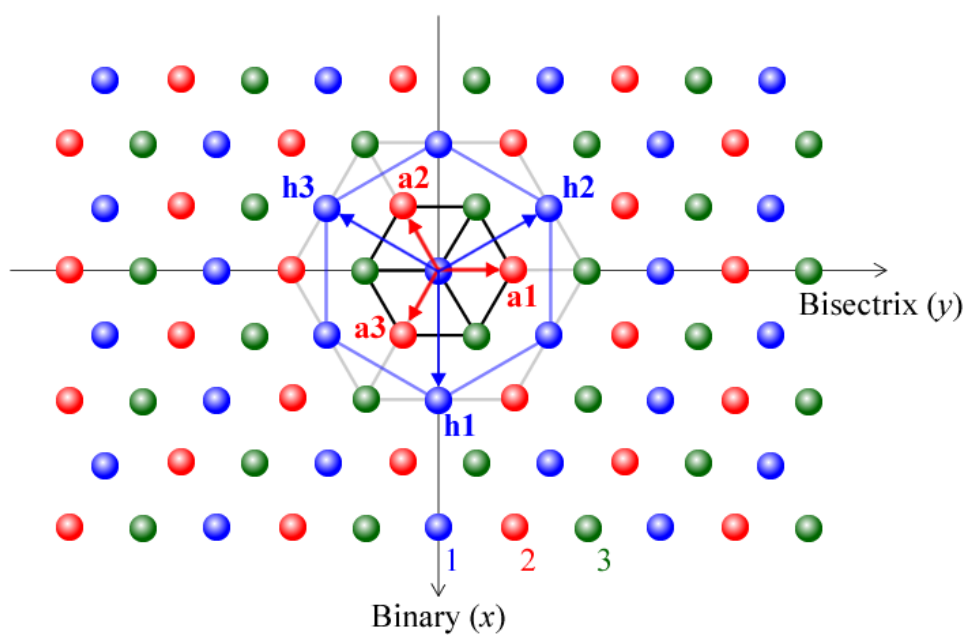


図 B.4 Trigonal 軸から見た Bi の結晶構造

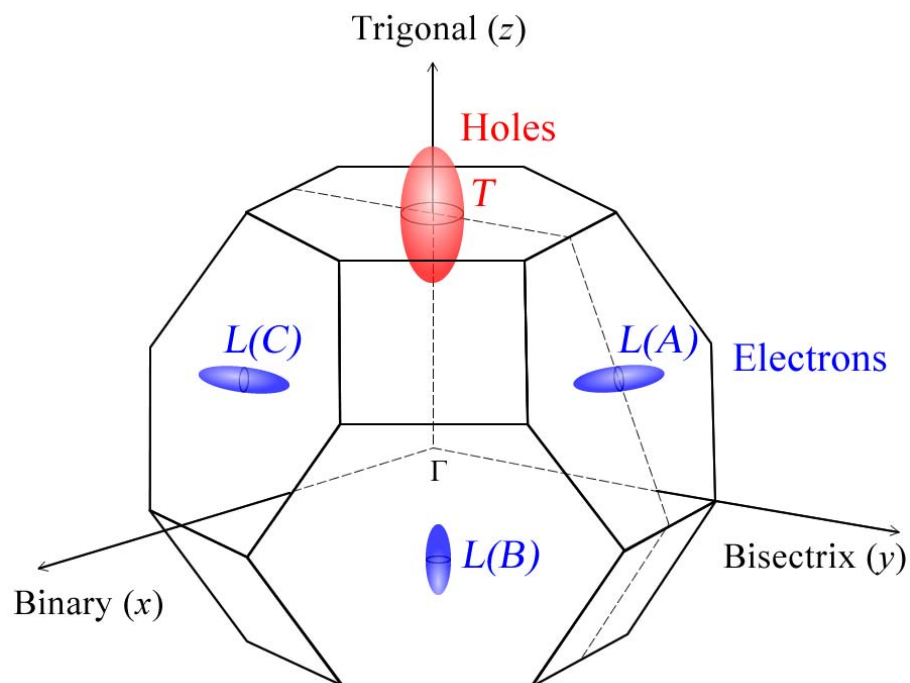


図 B.5 Bi のフェルミ面

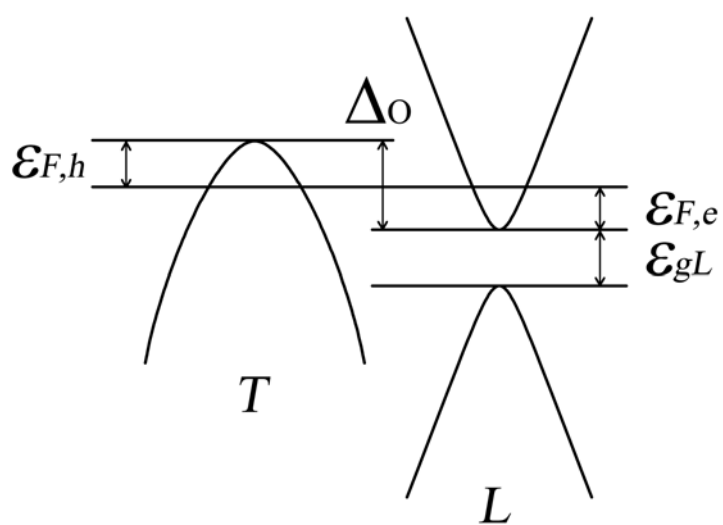


図 B.6 Bi のバンド構造

$\varepsilon_T(\mathbf{k})$ は以下の式で与えられる.

$$\varepsilon_T(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k} \mathbf{M}_T^{-1} \mathbf{k} \quad (\text{B.2})$$

ここで, T 点における有効質量テンソルであり, $\mathbf{k} = [k_x, k_y, k_z]$ は波数ベクトルである.
 T 点における単結晶バルク Bi の有効質量テンソルは,

$$\mathbf{M}_T = \begin{pmatrix} m_{T1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{T2} & 0 \\ 0 & 0 & m_{T3} \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

と表わされる. ここで m_{T1} と m_{T2} は k_x と k_y への対称性のために等しい値を取る. 一方,
 L 点における分散関係 $\varepsilon_L(\mathbf{k})$ は Lax モデルを適用すると [55,56],

$$\varepsilon_L(\mathbf{k}) = -\frac{\varepsilon_{gL}}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{\varepsilon_{gL}} \mathbf{k} \mathbf{M}_L^{-1} \mathbf{k}} \right) \quad (\text{B.4})$$

と与えられる. ここでは L 点における有効質量テンソルであり, $L(\text{A})$ については以下のように表わされる.

$$\mathbf{M}_L = \begin{pmatrix} m_{L1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{L2} & m_{L4} \\ 0 & m_{L4} & m_{L3} \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Bi における有効質量テンソルは表 B.1 にまとめた参考文献 [7] で報告されている値を利用した. 文献では m_{L4} の値が負となっているが, フェルミ面の傾きを図 B.5 で定義した傾きと一致させる為に正の値を適用している. $L(\text{B})$ 点と $L(\text{C})$ 点における有効質量テンソルは Trigonal 軸を中心にそれぞれ $\pm 120^\circ$ 回転させることで得られる.

B.3 状態密度

状態密度 $g(E)$ は定義式より,

$$g(E) = \frac{dn}{d\varepsilon} = \left| \frac{dn}{d\mathbf{k}} \right| \left| \frac{d\mathbf{k}}{d\varepsilon} \right| \quad (\text{B.6})$$

と与えられる. ここで, キャリア密度 n は波数ベクトル \mathbf{k} を利用して,

$$n = \frac{2}{(2\pi)^3} \mathbf{k} \quad (\text{B.7})$$

と与えられることから, 状態密度の式 (B.8) は

$$g(E) = \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{1}{4\pi^3} \left| \frac{d\mathbf{k}}{d\varepsilon} \right| \quad (\text{B.8})$$

となる. つまり, $|d\mathbf{k}/d\varepsilon|$ を求める事で状態密度を算出することができる.

B.3.1 T 点における状態密度

式 (B.2) で与えられた T 点の分散関係より以下の式が得られる.

$$\begin{aligned}\varepsilon_T(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k} \mathbf{M}_T^{-1} \mathbf{k} \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_{T,x}} + \frac{k_y^2}{m_{T,y}} + \frac{k_z^2}{m_{T,z}} \right)\end{aligned}\quad (\text{B.9})$$

ここで, 以下の様な変数変換を行うことで, 回転楕円体であるフェルミ面を球状として考えて計算を進める.

$$\begin{cases} k'_x = m_{T,x}^{-1/2} k_x \\ k'_y = m_{T,y}^{-1/2} k_y \\ k'_z = m_{T,z}^{-1/2} k_z \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

と変数変換すると式 (B.9) の分散関係は, フェルミ面が等方的であることを考慮して,

$$\varepsilon_T(\mathbf{k}') = \frac{\hbar^2}{2} (k'^2_x + k'^2_y + k'^2_z) = \frac{\hbar^2 k'^2}{2} \quad (\text{B.11})$$

と書きかえられる. これを k' について解くと,

$$k' = \sqrt{\frac{2\varepsilon_T}{\hbar^2}} \quad (\text{B.12})$$

が得られる. この両辺を微分すると,

$$dk' = \frac{1}{\hbar \sqrt{2\varepsilon_T}} d\varepsilon_T \quad (\text{B.13})$$

ここで, 変数を波数ベクトル \mathbf{k} からエネルギー ε_T に変換すると,

$$\begin{aligned}d\mathbf{k} &= dk_x dk_y dk_z \\ &= (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2} dk'_x dk'_y dk'_z \\ &= (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2} 4\pi k'^2 dk' \\ &= (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2} 4\pi \frac{2\varepsilon_T}{\hbar^2} \frac{1}{\hbar \sqrt{2\varepsilon_T}} d\varepsilon_T \\ &= (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2} \frac{4\sqrt{2}\pi}{\hbar^3} \sqrt{\varepsilon_T} d\varepsilon_T\end{aligned}\quad (\text{B.14})$$

と与えられる. 以上より,

$$\left| \frac{d\mathbf{k}}{d\varepsilon_T} \right| = (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2} \frac{4\sqrt{2}\pi}{\hbar^3} \sqrt{\varepsilon_T} \quad (\text{B.15})$$

が得られる．よって， T 点の状態密度は，

$$\begin{aligned} g_T(E) &= \frac{1}{4\pi^3} \left| \frac{d\mathbf{k}}{d\varepsilon_T} \right| \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\hbar^3 \pi^2} (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2} \sqrt{\varepsilon_T} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

となる．

B.3.2 L 点における状態密度

一方， L 点において Lax モデルを適用した場合の分散関係の式 (B.4) は以下の様に表される．

$$\varepsilon_L(\mathbf{k}) = -\frac{\varepsilon_{gL}}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{\varepsilon_{gL}} \mathbf{k} \mathbf{M}_L^{-1} \mathbf{k}} \right) \quad (\text{B.17})$$

有効質量テンソルの逆行列を適当な回転行列 \mathbf{T} を導入して対角化すると，

$$\begin{aligned} \varepsilon_L(\tilde{\mathbf{k}}) &= -\frac{\varepsilon_{gL}}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{\varepsilon_{gL}} \tilde{\mathbf{k}} \mathbf{T} \mathbf{M}_L^{-1} \mathbf{T}^t \tilde{\mathbf{k}}} \right) \\ &= -\frac{\varepsilon_{gL}}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{\varepsilon_{gL}} \tilde{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{M}}_L^{-1} \tilde{\mathbf{k}}} \right) \\ &= -\frac{\varepsilon_{gL}}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{\varepsilon_{gL}} \left(\frac{\tilde{k}_x^2}{\tilde{m}_{L,x}} + \frac{\tilde{k}_y^2}{\tilde{m}_{L,y}} + \frac{\tilde{k}_z^2}{\tilde{m}_{L,z}} \right)} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

となる．ここで， $\tilde{m}_{L,x}$, $\tilde{m}_{L,y}$, $\tilde{m}_{L,z}$ は対角化後の各成分である． T 点の場合と同様，以下の変数変換，

$$\begin{cases} k'_x = \tilde{m}_{L,x}^{-1/2} \tilde{k}_x \\ k'_y = \tilde{m}_{L,y}^{-1/2} \tilde{k}_y \\ k'_z = \tilde{m}_{L,z}^{-1/2} \tilde{k}_z \end{cases} \quad (\text{B.19})$$

を行うと，式 (B.18) の分散関係は

$$\varepsilon_L = -\frac{\varepsilon_{gL}}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2 k'^2}{\varepsilon_{gL}}} \right) \quad (\text{B.20})$$

と書きかえることができる．これを k' について解くと，

$$k' = \left\{ \frac{2\varepsilon_L}{\hbar^2} \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{1/2} \quad (\text{B.21})$$

が得られる．ここで，式 (B.21) を ε_L について微分すると以下の式が得られる．

$$dk' = \frac{1}{\hbar^2} \left\{ \frac{2\varepsilon_L}{\hbar^2} \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{-1/2} \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) d\varepsilon_L \quad (\text{B.22})$$

変数を以下のように変換する.

$$\begin{aligned}
 d\mathbf{k} &= (\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2} 4\pi k'^2 dk' \\
 &= (\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2} 4\pi \frac{2\varepsilon_L}{\hbar^2} \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \frac{1}{\hbar^2} \left\{ \frac{2\varepsilon_L}{\hbar^2} \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \right\}^{-1/2} \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right) d\varepsilon_L \\
 &= (\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2} \frac{4\sqrt{2}\pi}{\hbar^3} \sqrt{\varepsilon_L \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right)} \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right) d\varepsilon_L
 \end{aligned} \tag{B.23}$$

以上より,

$$\left| \frac{d\mathbf{k}}{d\varepsilon_L} \right| = (\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2} \frac{4\sqrt{2}\pi}{\hbar^3} \sqrt{\varepsilon_L \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right)} \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \tag{B.24}$$

が得られる. よって, L 点の状態密度は,

$$\begin{aligned}
 g_L(E) &= \frac{1}{4\pi^3} \left| \frac{d\mathbf{k}}{d\varepsilon_L} \right| \\
 &= \frac{\sqrt{2}}{\hbar^3 \pi^2} (\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2} \sqrt{\varepsilon_L \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right)} \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right)
 \end{aligned} \tag{B.25}$$

となる.

B.4 フェルミエネルギーの温度依存性

これまでに Bi のフェルミエネルギーの温度依存性は報告が少ない. 図 B.7 にこれまで報告されているフェルミエネルギーの温度依存性を示しているが [51], 正しい温度依存性は明確にされていないのが現状である. しかしながら, ゼーベック係数の温度依存性を計算するためにはフェルミエネルギーの温度依存性が必要になる. そこで, 今回キャリア密度の温度依存性と, 分散関係を用いることでフェルミエネルギーの温度依存性を算出する.

各フェルミポケットにおけるキャリア密度は状態密度 g_i とフェルミ-ディラック分布関数 f_i を利用して以下のように与えられる.

$$n_i = \int g_i(\varepsilon_i) f_i(\varepsilon_i) d\varepsilon_i \tag{B.26}$$

ここで i は各キャリアに対する因子でありホール h と電子 e を意味している. フェルミ-ディラック分布関数 f_i は, ボルツマン定数 k_B , キャリアエネルギー ε_i , フェルミエネルギー ε_F , 絶対温度 T によって以下のように表わされる.

$$f_i(\varepsilon_i) = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_i - \varepsilon_{F,i})/k_B T]} \tag{B.27}$$

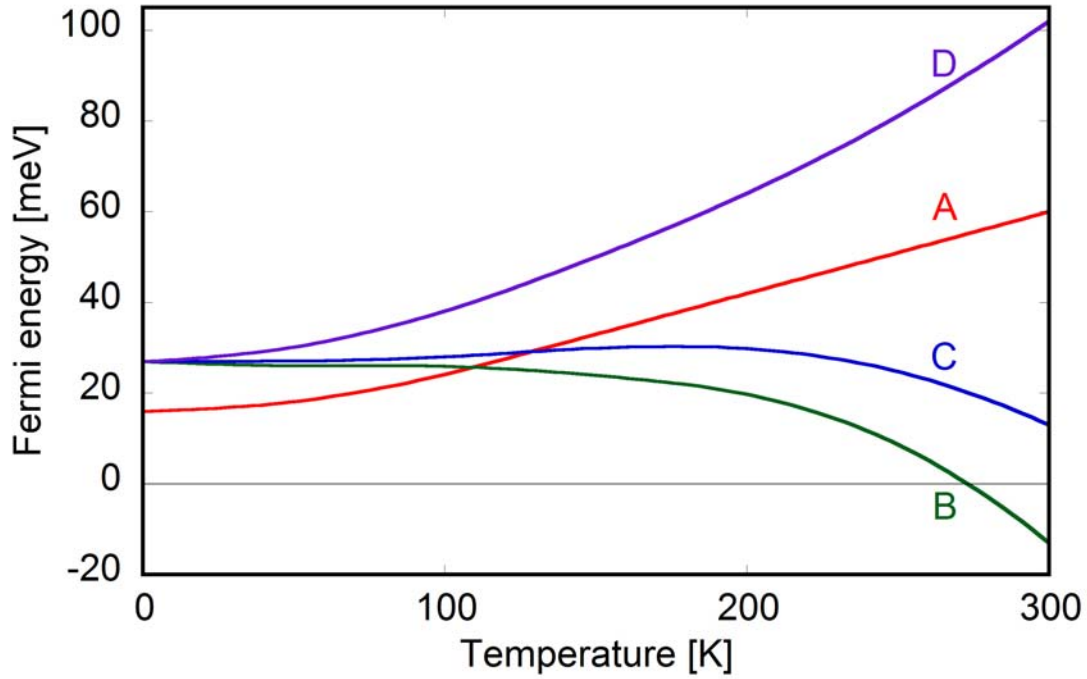


図 B.7 報告されているフェルミエネルギーの温度依存性 [51]

ここで、ホールのキャリア密度 n_h は、1つの T 点ホール $n_{h,T}$ と3つの L 点ホール $n_{h,L}$ の和で表わされ、

$$n_h = n_{h,T} + 3n_{h,L} \quad (\text{B.28})$$

と与えられる．一方、電子のキャリア密度 n_e は、3つの L 点電子 $n_{e,L}$ のみで表わされ、

$$n_e = 3n_{e,L} \quad (\text{B.29})$$

と与えられる．ここで、純粋な Bi 結晶中のキャリア密度はホールと電子で等しいため、単結晶バルク Bi の実験値 n と等しいとすると以下の方程式が与えられる [36].

$$n_h = n_e = n \quad (\text{B.30})$$

よって、この方程式を満たすように各温度でのフェルミエネルギーを決定することで、フェルミエネルギーの温度依存性を計算できる．図 B.8 に計算で利用した単結晶バルク Bi のキャリア密度を示した．

図 B.9 に計算した電子とホールのフェルミエネルギー $\varepsilon_{F,h}$ 、 $\varepsilon_{F,e}$ とオーバーラップエネルギー Δ_0 の温度依存性を示した．文献値により報告されている 0 K での各エネルギーを図 B.9 中に丸印で示した [57]．ホールのフェルミエネルギーは 11 meV，電子のフェルミエネルギーは 26 meV，オーバーラップエネルギーは 37 meV となっており、これらの値は今回計算により求めた値と一致している．キャリア密度が温度とともに増加することに

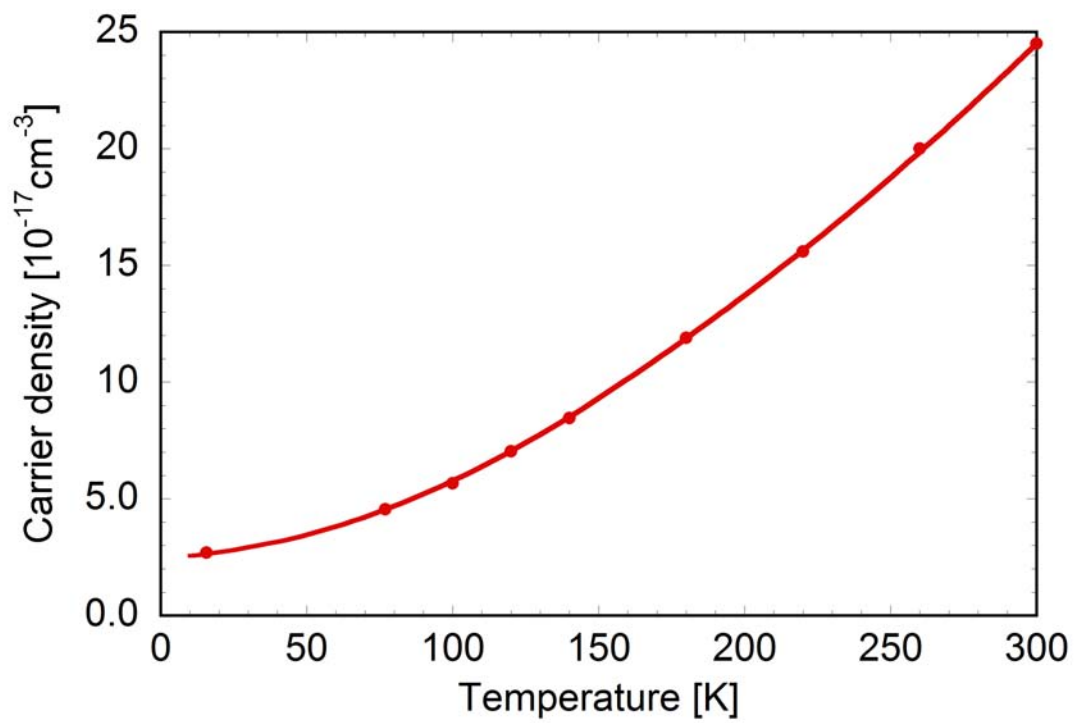


図 B.8 Bi 単結晶のキャリア密度の温度依存性

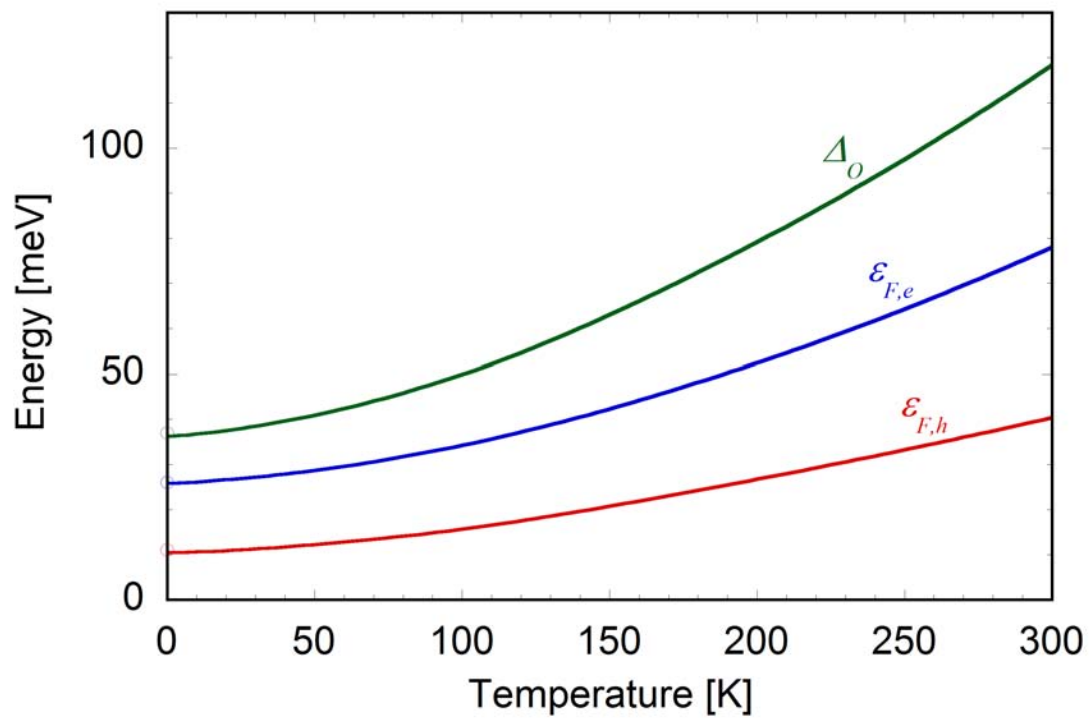


図 B.9 電荷中性条件により求めた Bi のフェルミエネルギーの温度依存性

伴って、フェルミエネルギーも温度の上昇とともに増加している．300 K でのフェルミエネルギーは電子において 78.0 meV，ホールにおいて 40.4 meV，オーバーラップエネルギーは 118.4 meV となった．

B.5 一般化された輸送係数

材料の電気伝導率やゼーベック係数，熱伝導率などの熱電物性値は，ボルツマン方程式を解くにより計算する事ができる．ここでは Bi に適用した場合の， T 点の放物型バンドと L 点の非放物型バンド構造を考慮した熱電物性の計算を行う．まず一般化された輸送係数 L^α は，

$$\begin{aligned} L^{(\alpha)} &= e^2 \int \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \left(-\frac{df}{d\varepsilon} \right) (\varepsilon - \varepsilon_F)^\alpha g(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= e^2 \int \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \left(-\frac{df}{d\varepsilon} \right) (\varepsilon - \varepsilon_F)^\alpha \frac{1}{4\pi^3} \left| \frac{d\mathbf{k}}{d\varepsilon} \right| d\varepsilon \\ &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \left(-\frac{df}{d\varepsilon} \right) (\varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon_F)^\alpha d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

と表わされる．ここで，フェルミ・ディラック分布関数の微分は，

$$\begin{aligned} \frac{df}{d\varepsilon} &= \frac{d}{d\varepsilon} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \right\}^{-1} \\ &= -\frac{1}{k_B T} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \right\}^{-2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

ここで，

$$\begin{aligned} x &= \frac{\varepsilon}{k_B T} \\ \zeta &= \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

とおくと，

$$-\frac{df}{d\varepsilon} = \frac{1}{k_B T} \frac{\exp(x - \zeta)}{(1 + \exp(x - \zeta))^2} \quad (\text{B.34})$$

となる．

B.5.1 T 点における計算

まず， T 点の速度 \mathbf{v}_T について考える．速度 \mathbf{v}_T は，

$$\mathbf{v}_T = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d\varepsilon_T}{d\mathbf{k}} \right) \quad (\text{B.35})$$

と与えられるが、式 (B.9) より速度 \mathbf{v}_T の x 方向についてだけ考えると、

$$v_{T,x} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \varepsilon_T}{\partial k_x} \right) = \frac{\hbar k_x}{m_{T,x}} \quad (\text{B.36})$$

y, z 方向についても同様に計算し、

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_T &= \hbar \left(\frac{k_x}{m_{T,x}} \quad \frac{k_y}{m_{T,y}} \quad \frac{k_z}{m_{T,z}} \right) \\ &= \hbar \mathbf{M}_T^{-1} \mathbf{k} \end{aligned} \quad (\text{B.37})$$

となる。また、

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_T \mathbf{v}_T &= \begin{pmatrix} v_{T,x} \\ v_{T,y} \\ v_{T,z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_{T,x} & v_{T,y} & v_{T,z} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} v_{T,x}^2 & v_{T,x}v_{T,y} & v_{T,x}v_{T,z} \\ v_{T,x}v_{T,y} & v_{T,y}^2 & v_{T,y}v_{T,z} \\ v_{T,x}v_{T,z} & v_{T,y}v_{T,z} & v_{T,z}^2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

ここで、有効質量の対称性のために対角成分のみ考えればよいので、

$$\mathbf{v}_T \mathbf{v}_T = \begin{pmatrix} v_{T,x}^2 & 0 & 0 \\ 0 & v_{T,y}^2 & 0 \\ 0 & 0 & v_{T,z}^2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.39})$$

と書きかえることができる。よって x 方向の一般化された輸送係数は、

$$\begin{aligned} L_{xx}^{(\alpha)} &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\mathbf{k}) v_{T,x}^2 \left(-\frac{df}{d\varepsilon_T} \right) (\varepsilon_T(\mathbf{k}) - \varepsilon_{F,T})^\alpha d\mathbf{k} \\ &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\mathbf{k}) \left(\frac{\hbar k_x}{m_{T,x}} \right)^2 \left(-\frac{df}{d\varepsilon_T} \right) (\varepsilon_T(\mathbf{k}) - \varepsilon_{F,T})^\alpha d\mathbf{k} \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3} \int \tau(\mathbf{k}) \left(\frac{k_x}{m_{T,x}} \right)^2 \left(-\frac{df}{d\varepsilon_T} \right) (\varepsilon_T(\mathbf{k}) - \varepsilon_{F,T})^\alpha d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

ここで、式 (B.10) の変数変換を使うと、

$$\begin{aligned} L_{xx}^{(\alpha)} &= \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3} \int \tau(\mathbf{k}) \left(\frac{k'_x m_{T,x}^{1/2}}{m_{T,x}} \right)^2 \left(-\frac{df}{d\varepsilon_T} \right) (\varepsilon_T(\mathbf{k}) - \varepsilon_{F,T})^\alpha d\mathbf{k} \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3} \int \tau(\mathbf{k}) \frac{k_x'^2}{m_{T,x}} \left(-\frac{df}{d\varepsilon_T} \right) (\varepsilon_T(\mathbf{k}) - \varepsilon_{F,T})^\alpha d\mathbf{k} \end{aligned} \quad (\text{B.41})$$

ここで、式 (B.14) より、積分変数を \mathbf{k} から ε_T に変換する。

$$d\mathbf{k} = (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2} \frac{4\sqrt{2}\pi}{\hbar^3} \sqrt{\varepsilon_T} d\varepsilon_T \quad (\text{B.42})$$

また，等方的なのでエネルギー等分配則より

$$k_x'^2 = \frac{1}{3}k'^2 \quad (\text{B.43})$$

であり，式 (B.12) を利用して，

$$\begin{aligned} L_{xx}^{(\alpha)} &= \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3} \int \tau \frac{1}{m_{T,x}} \frac{2\varepsilon_T}{3\hbar^2} \left(-\frac{df}{d\varepsilon_T} \right) (\varepsilon_T - \varepsilon_{F,T})^\alpha (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2} \frac{4\sqrt{2}\pi}{\hbar^3} \sqrt{\varepsilon_T} d\varepsilon_T \\ &= \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2 \hbar^3} \frac{(m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2}}{m_{T,x}} \int \tau \left(-\frac{df}{d\varepsilon_T} \right) (\varepsilon_T - \varepsilon_{F,T})^\alpha \varepsilon_T^{3/2} d\varepsilon_T \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

と書きかえることができる．ここで，式 (B.33) と，

$$dx_T = \frac{d\varepsilon_T}{k_B T} \quad (\text{B.45})$$

より，

$$\begin{aligned} L_{xx}^{(\alpha)} &= \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2 \hbar^3} \frac{(m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2}}{m_{T,x}} \int \tau \left(-\frac{df}{d\varepsilon_T} \right) \{k_B T (x_T - \zeta_T)\}^\alpha (k_B T x_T)^{3/2} k_B T dx_T \\ &= \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2 \hbar^3} \frac{(m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2}}{m_{T,x}} (k_B T)^{\alpha+5/2} \int \tau \left(-\frac{df}{d\varepsilon_T} \right) (x_T - \zeta_T)^\alpha x_T^{3/2} dx_T \end{aligned} \quad (\text{B.46})$$

式 (B.34) より，

$$\begin{aligned} L_{xx}^{(\alpha)} &= \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2 \hbar^3} \frac{(m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2}}{m_{T,x}} (k_B T)^{\alpha+5/2} \int \tau \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} \right) (x_T - \zeta_T)^\alpha x_T^{3/2} dx_T \\ &= \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2 \hbar^3} \frac{(m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2}}{m_{T,x}} (k_B T)^{\alpha+3/2} \int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T)^\alpha x_T^{3/2} dx_T \end{aligned} \quad (\text{B.47})$$

B.5.2 L 点における計算

続いて， L 点正孔の速度 \mathbf{v}_L について考える．速度 \mathbf{v}_L は，

$$\mathbf{v}_L = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{d\varepsilon_L}{d\mathbf{k}} \right) \quad (\text{B.48})$$

と与えられる．ここで， $(d\varepsilon_L/d\mathbf{k})$ が必要になるが，まず，式 (B.18) において，

$$\tilde{\varepsilon}_L = \frac{\hbar^2}{2} \tilde{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{M}}_L^{-1} \tilde{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\tilde{k}_x^2}{\tilde{m}_{L,x}} + \frac{\tilde{k}_y^2}{\tilde{m}_{L,y}} + \frac{\tilde{k}_z^2}{\tilde{m}_{L,z}} \right) \quad (\text{B.49})$$

という置き換えをすると,

$$\varepsilon_L = -\frac{\varepsilon_{gL}}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4\tilde{\varepsilon}_L}{\varepsilon_{gL}}} \right) \quad (\text{B.50})$$

が得られる. この式を変形すると,

$$\mp \sqrt{1 + \frac{4\tilde{\varepsilon}_L}{\varepsilon_{gL}}} = \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} + 1 \quad (\text{B.51})$$

$$1 + \frac{4\tilde{\varepsilon}_L}{\varepsilon_{gL}} = \left(\frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} + 1 \right)^2 \quad (\text{B.52})$$

$$\frac{4\tilde{\varepsilon}_L}{\varepsilon_{gL}} = \frac{4\varepsilon_L^2}{\varepsilon_{gL}^2} + \frac{4\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \quad (\text{B.53})$$

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_L &= \frac{\varepsilon_L^2}{\varepsilon_{gL}} + \varepsilon_L \\ &= \varepsilon_L \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.54})$$

となり, これを ε_L で微分すると,

$$\frac{d\tilde{\varepsilon}_L}{d\varepsilon_L} = \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \quad (\text{B.55})$$

まず, 速度 \mathbf{v}_L の \tilde{x} 方向についてだけ考えると, 回転操作で大きさは変わらないので $d\mathbf{k} = d\tilde{\mathbf{k}}$ であることを利用して,

$$\begin{aligned} \tilde{v}_{L,x} &= \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \varepsilon_L}{\partial \tilde{k}_x} \right) \\ &= \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \varepsilon_L}{\partial \tilde{\varepsilon}_L} \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_L}{\partial \tilde{k}_x} \right) \\ &= \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \frac{\hbar \tilde{k}_x}{\tilde{m}_{L,x}} \end{aligned} \quad (\text{B.56})$$

\tilde{y}, \tilde{z} 方向についても同様に計算し,

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{v}}_L &= \hbar \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \begin{pmatrix} \frac{\tilde{k}_x}{\tilde{m}_{L,x}} & \frac{\tilde{k}_y}{\tilde{m}_{L,y}} & \frac{\tilde{k}_z}{\tilde{m}_{L,z}} \end{pmatrix} \\ &= \hbar \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \tilde{\mathbf{M}}_L^{-1} \tilde{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (\text{B.57})$$

となる. また, T 点の場合と同様, 対角化した有効質量の対称性から対角成分のみ考えればよいので,

$$\tilde{\mathbf{v}}_L \tilde{\mathbf{v}}_L = \begin{pmatrix} \tilde{v}_{L,x}^2 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{v}_{L,y}^2 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{v}_{L,z}^2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.58})$$

よって、回転操作後の \tilde{x} 方向の一般化された輸送係数 $\tilde{L}_{xx}^{(\alpha)}$ は、

$$\begin{aligned}\tilde{L}_{xx}^{(\alpha)} &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\tilde{\mathbf{k}}) \tilde{v}_{L,x}^2 \left(-\frac{df}{d\varepsilon_L} \right) (\varepsilon_L(\tilde{\mathbf{k}}) - \varepsilon_{F,L})^\alpha d\tilde{\mathbf{k}} \\ &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau(\tilde{\mathbf{k}}) \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-2} \left(\frac{\hbar \tilde{k}_x}{\tilde{m}_{L,x}} \right)^2 \left(-\frac{df}{d\varepsilon_L} \right) (\varepsilon_L(\tilde{\mathbf{k}}) - \varepsilon_{F,L})^\alpha d\tilde{\mathbf{k}} \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3} \int \tau(\tilde{\mathbf{k}}) \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-2} \left(\frac{\tilde{k}_x}{\tilde{m}_{L,x}} \right)^2 \left(-\frac{df}{d\varepsilon_L} \right) (\varepsilon_L(\tilde{\mathbf{k}}) - \varepsilon_{F,L})^\alpha d\tilde{\mathbf{k}}\end{aligned}\tag{B.59}$$

ここで、式 (B.19) の変数変換を使うと、

$$\begin{aligned}\tilde{L}_{xx}^{(\alpha)} &= \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3} \int \tau(\tilde{\mathbf{k}}) \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-2} \left(\frac{k'_x \tilde{m}_{L,x}^{1/2}}{\tilde{m}_{L,x}} \right)^2 \left(-\frac{df}{d\varepsilon_L} \right) (\varepsilon_L(\tilde{\mathbf{k}}) - \varepsilon_{F,L})^\alpha d\tilde{\mathbf{k}} \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3} \int \tau(\tilde{\mathbf{k}}) \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-2} \frac{k_x'^2}{\tilde{m}_{L,x}} \left(-\frac{df}{d\varepsilon_L} \right) (\varepsilon_L(\tilde{\mathbf{k}}) - \varepsilon_{F,L})^\alpha d\tilde{\mathbf{k}}\end{aligned}\tag{B.60}$$

ここで、式 (B.23) より、積分変数を $\tilde{\mathbf{k}}$ から ε_L に変換する。

$$\begin{aligned}d\tilde{\mathbf{k}} &= d\mathbf{k} \\ &= \frac{4\sqrt{2}\pi}{\hbar^3} (\tilde{m}_{L,x} \tilde{m}_{L,y} \tilde{m}_{L,z})^{1/2} \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \sqrt{\varepsilon_L \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)} d\varepsilon_L\end{aligned}\tag{B.61}$$

また、エネルギー等分配則と式 (B.21) を利用して、

$$\begin{aligned}\tilde{L}_{xx}^{(\alpha)} &= \frac{e^2 \hbar^2}{4\pi^3} \int \tau \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-2} \frac{1}{\tilde{m}_{L,x}} \frac{2\varepsilon_L}{3\hbar^2} \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \left(-\frac{df}{d\varepsilon_L} \right) (\varepsilon_L - \varepsilon_{F,L})^\alpha \\ &\quad \frac{4\sqrt{2}\pi}{\hbar^3} (\tilde{m}_{L,x} \tilde{m}_{L,y} \tilde{m}_{L,z})^{1/2} \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \sqrt{\varepsilon_L \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)} d\varepsilon_L \\ &= \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2 \hbar^3} \frac{(\tilde{m}_{L,x} \tilde{m}_{L,y} \tilde{m}_{L,z})^{1/2}}{\tilde{m}_{L,x}^2} \int \tau \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \left\{ \varepsilon_L \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{3/2} \left(-\frac{df}{d\varepsilon_L} \right) (\varepsilon_L - \varepsilon_{F,L})^\alpha d\varepsilon_L\end{aligned}\tag{B.62}$$

ここで、式 (B.33) と、

$$dx_L = \frac{d\varepsilon_L}{k_B T}\tag{B.63}$$

より,

$$\begin{aligned}
 \tilde{L}_{xx}^{(\alpha)} &= \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2\hbar^3} \frac{(\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2}}{\tilde{m}_{L,x}^2} \int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left\{ k_B T x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \right\}^{3/2} \\
 &\quad \left(-\frac{df}{d\varepsilon_L} \right) (k_B T)^\alpha (x_L - \zeta_{F,L})^\alpha (k_B T) dx_L \\
 &= \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2\hbar^3} \frac{(\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2}}{\tilde{m}_{L,x}^2} (k_B T)^{\alpha+5/2} \int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \right\}^{3/2} \\
 &\quad \left(-\frac{df}{d\varepsilon_L} \right) (x_L - \zeta_{F,L})^\alpha dx_L
 \end{aligned} \tag{B.64}$$

式 (B.34) より,

$$\begin{aligned}
 \tilde{L}_{xx}^{(\alpha)} &= \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2\hbar^3} \frac{(\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2}}{\tilde{m}_{L,x}^2} (k_B T)^{\alpha+5/2} \int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \right\}^{3/2} \\
 &\quad \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} \right) (x_L - \zeta_{F,L})^\alpha dx_L \\
 &= \frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2\hbar^3} \frac{(\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2}}{\tilde{m}_{L,x}^2} (k_B T)^{\alpha+3/2} \int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \right\}^{3/2} \\
 &\quad \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} (x_L - \zeta_{F,L})^\alpha dx_L
 \end{aligned} \tag{B.65}$$

B.6 ゼーベック係数の計算

これまでに Bi のゼーベック係数の温度依存性を計算によって上手く再現されていないかった．その主な原因は，前章で記した様にフェルミエネルギーの温度依存性が正確に評価されていなかったことであるが，もう一つの要因として， L 点のバンド構造の非放物性を正確に取り入れた計算も少なかったことが挙げられる．著者が知る限り，報告は Heremans らによるものが一報のみである [51]．しかしながら，その論文中にはその導出過程が一切記されていないので，この節ではまず一般的な放物型バンドである T 点のゼーベック係数の導出から計算し， L 点の非放物性を考慮したゼーベック係数の導出まで行う．その後，前節で求めたフェルミエネルギーの温度依存性を利用してゼーベック係数の温度依存性を算出し，その正当性を議論する．

B.6.1 T 点におけるゼーベック係数の計算

T 点のゼーベック係数 α_T は、異方性が打ち消されることをから、求めた x 方向の輸送係数を用いて、

$$\begin{aligned}
 \alpha_T &= \alpha_{T,xx} = \frac{1}{eT} \frac{L_{xx}^{(1)}}{L_{xx}^{(0)}} \\
 &= \frac{1}{eT} \frac{\frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2\hbar^3} \frac{(m_{T,x}m_{T,y}m_{T,z})^{1/2}}{m_{T,x}} (k_B T)^{1+3/2} \int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T)^1 x_T^{3/2} dx_T}{\frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2\hbar^3} \frac{(m_{T,x}m_{T,y}m_{T,z})^{1/2}}{m_{T,x}} (k_B T)^{0+3/2} \int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T)^0 x_T^{3/2} dx_T} \\
 &= \frac{k_B}{e} \frac{\int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T) x_T^{3/2} dx_T}{\int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{3/2} dx_T} \\
 &= \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{5/2} dx_T}{\int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{3/2} dx_T} - \zeta_T \right\}
 \end{aligned} \tag{B.66}$$

緩和時間 τ について、

$$\tau = \tau_0 x_T^s \tag{B.67}$$

とおく、ここで、 s は散乱因子である。すると、

$$\begin{aligned}
 \alpha_T &= \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\int \tau_0 x_T^s \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{5/2} dx_T}{\int \tau_0 x_T^s \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{3/2} dx_T} - \zeta_T \right\} \\
 &= \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\int \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{s+5/2} dx_T}{\int \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{s+3/2} dx_T} - \zeta_T \right\} \\
 &= \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\left[-\frac{x_T^{s+5/2}}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} \right]_{-\infty}^{\infty} + \left(s + \frac{5}{2}\right) \int \frac{x_T^{s+3/2}}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} dx_T}{\left[-\frac{x_T^{s+3/2}}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} \right]_{-\infty}^{\infty} + \left(s + \frac{3}{2}\right) \int \frac{x_T^{s+1/2}}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} dx_T} - \zeta_T \right\} \\
 &= \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\left(s + \frac{5}{2}\right) \int \frac{x_T^{s+3/2}}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} dx_T}{\left(s + \frac{3}{2}\right) \int \frac{x_T^{s+1/2}}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} dx_T} - \zeta_T \right\}
 \end{aligned} \tag{B.68}$$

ここで、

$$F_j(\zeta_T) = \int \frac{x_T^j}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} dx \tag{B.69}$$

とおけば、 T 点正孔のゼーベック係数の表式、

$$\alpha_T = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\left(s + \frac{5}{2}\right) F_{r+3/2}(\zeta_T)}{\left(s + \frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\zeta_T)} - \zeta_T \right\} \quad (\text{B.70})$$

が得られる。

B.6.2 L 点におけるゼーベック係数の計算

L 点のゼーベック係数 α_L は、異方性が打ち消されることをから、求めた x 方向の輸送係数を用いて、

$$\begin{aligned} \alpha_L = \alpha_{L,xx} &= -\frac{1}{eT} \frac{\tilde{L}_{xx}^{(1)}}{\tilde{L}_{xx}^{(0)}} \\ &= -\frac{1}{eT} \frac{\frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2\hbar^3} \frac{(\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2}}{\tilde{m}_{L,x}^2} (k_B T)^{1+3/2} \int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left\{x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)\right\}^{3/2} \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} (x_L - \zeta_{F,L})^1 dx_L}{\frac{2\sqrt{2}e^2}{3\pi^2\hbar^3} \frac{(\tilde{m}_{L,x}\tilde{m}_{L,y}\tilde{m}_{L,z})^{1/2}}{\tilde{m}_{L,x}^2} (k_B T)^{0+3/2} \int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left\{x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)\right\}^{3/2} \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} (x_L - \zeta_{F,L})^0 dx_L} \\ &= -\frac{k_B}{e} \frac{\int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left\{x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)\right\}^{3/2} \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} (x_L - \zeta_{F,L}) dx_L}{\int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left\{x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)\right\}^{3/2} \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} dx_L} \\ &= -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{3/2} \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} x_L^{5/2} dx_L}{\int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{3/2} \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} x_L^{3/2} dx_L} - \zeta_L \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.71})$$

ここで、緩和時間 τ について、参考文献 [51] より、

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \left\{ \frac{\varepsilon_L}{k_B T} \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \right\}^s \\ &= \tau_0 \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right) \right\}^s \end{aligned} \quad (\text{B.72})$$

とおく、ここで s は散乱因子である。すると、

$$\alpha_L = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\int \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{s+3/2} \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} x_L^{s+5/2} dx_L}{\int \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{s+3/2} \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} x_L^{s+3/2} dx_L} - \zeta_L \right\} \quad (\text{B.73})$$

ここで、

$$I_{s,r}(\zeta_L) = \int \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}}\right)^{s+3/2} \frac{\exp(x_L - \zeta_L)}{(1 + \exp(x_L - \zeta_L))^2} x_L^{s+r+5/2} dx_L \quad (\text{B.74})$$

とおけば、 L 点の電子のゼーベック係数の表式、

$$\alpha_L = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{I_{s,1}(\zeta_L)}{I_{s,0}(\zeta_L)} - \zeta_L \right\} \quad (\text{B.75})$$

が得られる。

B.6.3 ゼーベック係数の温度依存性の計算

以上の様に各キャリアのゼーベック係数は式が算出された。得られた式より、フェルミエネルギー ε_F 、エネルギーギャップ ε_{gL} 、散乱因子 r 、温度 T を利用して算出される。フェルミエネルギーは節で算出した値を利用し、エネルギーギャップは文献値を利用する。散乱因子は純粋な単結晶 Bi では音響フォノンポテンシャル散乱が支配的であることから $r = -1/2$ を利用した [51]。図 B.10 に計算した電子と正孔のゼーベック係数 α_e, α_h の温度依存性を示した。この図を見ると常にホール係数が常に電子のゼーベック係数の絶対値よりも大きくなっていることが確認できる。また、正孔のゼーベック係数は 150 K 以上で飽和し、一方電子のゼーベック係数は 250 K で極大値をとり、それ以上の温度でわずかに減少している。正孔と電子のゼーベック係数は 300 K でそれぞれ 133 $\mu\text{V/K}$ と -129 $\mu\text{V/K}$ となった。各キャリアの寄与を考慮した実効的なゼーベック係数をバルクの移動度より概算すると、Binary と Bisectrix 方向を仮定した場合で -64.0 $\mu\text{V/K}$ と得られ、Trigonal 方向を仮定した場合に -113 $\mu\text{V/K}$ となった。これらの値はバルクの実験値である Binary と Bisectrix 方向における -51 $\mu\text{V/K}$ と Trigonal 方向における -102 $\mu\text{V/K}$ とは少し異なるが、おおよそ近い値となっている [35]。フェルミエネルギーの温度依存性を無視して 0 K の値を利用した場合、正孔と電子のゼーベック係数は 300 K でそれぞれ 205 $\mu\text{V/K}$ と -184 $\mu\text{V/K}$ となり、これらの値から実効的なゼーベック係数を算出すると、Binary と Bisectrix 方向において -111 $\mu\text{V/K}$ 、Trigonal 方向において -185 $\mu\text{V/K}$ という値が得られ、バルクの実験値に比べて非常に大きな値になってしまい、再現することが出来ない。そのため、今回の計算においてはフェルミエネルギーの温度依存性を考慮に入れた事は妥当である。

各キャリアのゼーベック係数とフェルミエネルギーの温度依存性は C. F. Gallo らによって既に報告されており、それらの値は近年の計算や解析においてもよく利用されている [35]。しかし、報告されているゼーベック係数とフェルミエネルギーは今回計算により得られた値とは異なっている。電子のゼーベック係数は大体一致しているものの、彼らが報告した正孔のゼーベック係数は 190 K で極大値をとり、その後温度の上昇とともに低下する。正孔のゼーベック係数は 175 K で電子のゼーベック係数と交差して、正孔の値が電子の値より小さくなり、300 K で 107 $\mu\text{V/K}$ と得られている。彼らの計算では各キャリアのゼーベック係数を実験により得られた電子と正孔の移動度比 [58] を利用して算出して

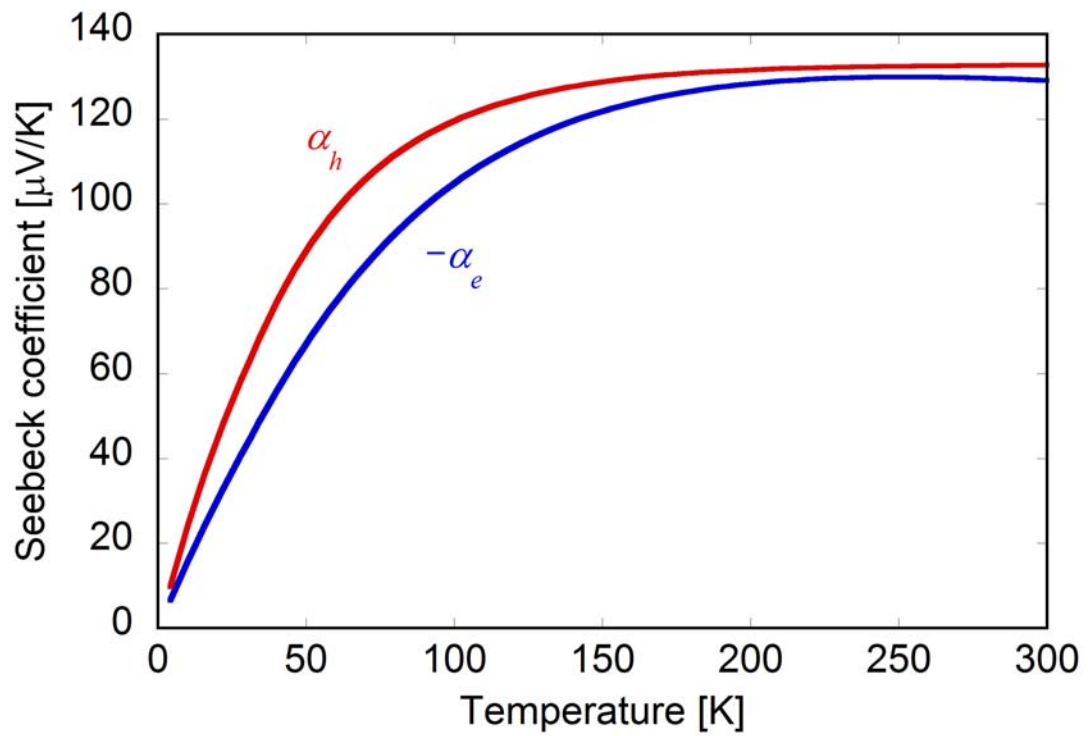


図 B.10 各キャリアのゼーベック係数の温度依存性

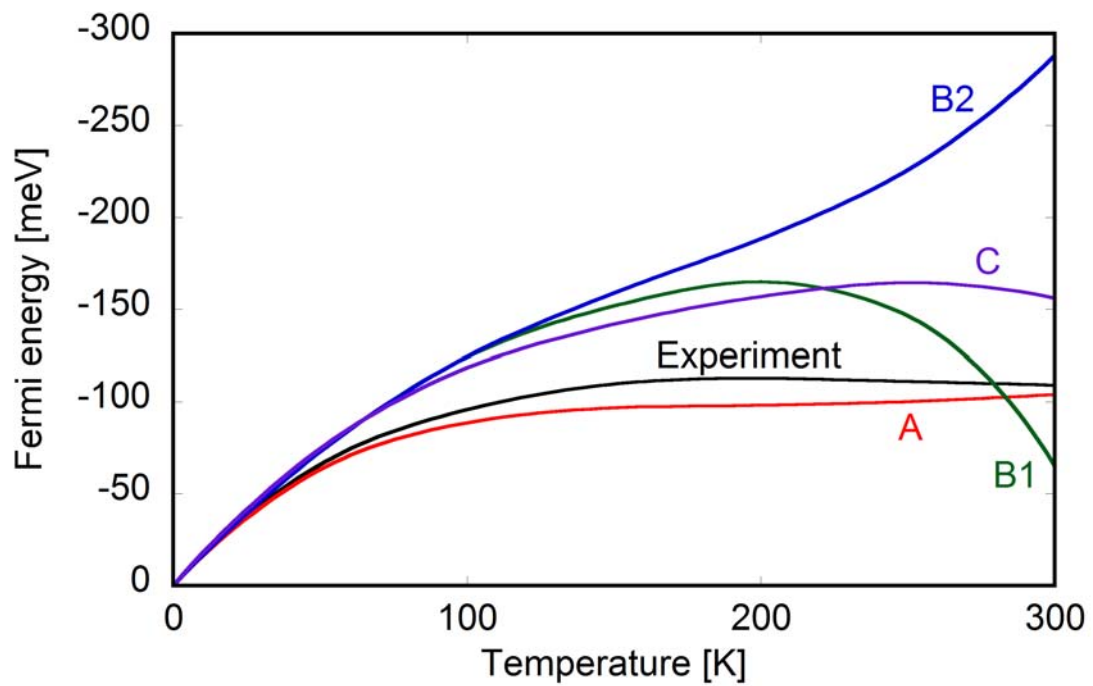


図 B.11 報告されている電子のゼーベック係数の温度依存性 [51]

いる。しかし、彼らが利用した移動度比は、その計算の後に実験的に測定された移動度比（例えば G. A. Saunders らにより 1972 年に報告された 99.9999 % 純度の Bi を利用して測定された値 [38]）とは異なっている。キャリア移動度は材料中の不純物、結晶性、サンプルの大きさ等様々なものに影響を受ける。彼らが利用した B. Abeles らにより 1956 年に報告された移動度比は、99.996 % 純度の Bi を利用して測定を行っており、Trigonal 方向における値は 80 K で 10.0 となっているが G. A. Saunders らによるものでは 18.1 と報告されている。移動度比はゼーベック係数に大きく影響を与えるために、この違いがゼーベック係数の評価の違いになっている可能性がある。さらに、彼らの計算では T 点の正孔と L 点の電子の両方に放物バンドを仮定しているが、ゼーベック係数はバンド構造に敏感であるために、 L 点においては非放物バンドを考慮する必要がある。そのため、本研究では L 点で Lax モデルを適用してフェルミエネルギーの温度依存性を求め、ゼーベック係数を計算により求めた。

B.7 熱伝導率の計算

B.7.1 T 点における正孔熱伝導率の計算

T 点の熱伝導率は前節で求めた輸送係数を用いて、 x 方向の場合は以下のように表される。

$$\begin{aligned}
 \kappa_{T,xx} &= \frac{1}{T} \frac{L_{xx}^{(0)} L_{xx}^{(2)} - L_{xx}^{(1)2}}{L_{xx}^{(0)}} \\
 &= \frac{e^2 L_{xx}^{(0)}}{e^2 T} \left\{ \frac{L_{xx}^{(2)}}{L_{xx}^{(0)}} - \left(\frac{L_{xx}^{(1)}}{L_{xx}^{(0)}} \right)^2 \right\} \\
 &= \frac{\sigma_{xx}}{e^2 T} \left\{ \frac{L_{xx}^{(2)}}{L_{xx}^{(0)}} - \left(\frac{L_{xx}^{(1)}}{L_{xx}^{(0)}} \right)^2 \right\} \\
 &= \sigma_{xx} T \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left\{ \frac{\int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T)^2 x_T^{3/2} dx_T}{\int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{3/2} dx_T} - \left(\frac{\int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T) x_T^{3/2} dx_T}{\int \tau \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{3/2} dx_T} \right)^2 \right\}
 \end{aligned}
 \tag{B.76}$$

ここで前節と同様に, T 点における緩和時間のエネルギー依存性の式 (B.67) より,

$$\begin{aligned}
 \kappa_{T,xx} &= \sigma_{xx} T \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left\{ \frac{\int \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T)^2 x_T^{s+3/2} dx_T}{\int \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{s+3/2} dx_T} - \left(\frac{\int \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T) x_T^{s+3/2} dx_T}{\int \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{s+3/2} dx_T} \right)^2 \right\} \\
 &= \sigma_{xx} T \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left\{ \frac{\int \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{s+7/2} dx_T}{\int \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{s+3/2} dx_T} - \left(\frac{\int \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{s+5/2} dx_T}{\int \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x_T^{s+3/2} dx_T} \right)^2 \right\} \\
 &= \sigma_{xx} T \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left\{ \frac{\left(s + \frac{7}{2} \right) \int \frac{x_T^{s+5/2}}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} dx_T}{\left(s + \frac{3}{2} \right) \int \frac{x_T^{s+1/2}}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} dx_T} - \left(\frac{\left(s + \frac{5}{2} \right) \int \frac{x_T^{s+3/2}}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} dx_T}{\left(s + \frac{3}{2} \right) \int \frac{x_T^{s+1/2}}{1 + \exp(x_T - \zeta_T)} dx_T} \right)^2 \right\}
 \end{aligned} \tag{B.77}$$

と得られる. 異方性は電気伝導率に含まれるため, x 方向以外の場合も同様に電気伝導率より求めることが出来る.

B.7.2 L 点における電子熱伝導率の計算

L 点の熱伝導率は前節で求めた輸送係数を用いて, x 方向の場合は以下のように表される.

$$\begin{aligned}
 \kappa_{L,xx} &= \frac{\sigma_{xx}}{e^2 T} \left\{ \frac{L_{xx}^{(2)}}{L_{xx}^{(0)}} - \left(\frac{L_{xx}^{(1)}}{L_{xx}^{(0)}} \right)^2 \right\} \\
 &= \sigma_{xx} T \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left\{ \frac{\int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T)^2 dx_T}{\int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} dx_T} \right. \\
 &\quad \left. - \left(\frac{\int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T) dx_T}{\int \tau \left(1 + \frac{2k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} dx_T} \right)^2 \right\}
 \end{aligned} \tag{B.78}$$

ここで前節と同様に、 L 点における緩和時間のエネルギー依存性の式 (B.72) より、

$$\begin{aligned}
 \kappa_{L,xx} &= \sigma_{xx} T \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left\{ \frac{\int \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{s+3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T)^2 dx_T}{\int \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{s+3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} dx_T} \right. \\
 &\quad \left. - \left[\frac{\int \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{s+3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} (x_T - \zeta_T) dx_T}{\int \left\{ x_L \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right) \right\}^{s+3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} dx_T} \right]^2 \right\} \\
 &= \sigma_{xx} T \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left\{ \frac{\int \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{s+3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x^{s+7/2} dx_T}{\int \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{s+3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x^{s+3/2} dx_T} \right. \\
 &\quad \left. - \left[\frac{\int \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{s+3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x^{s+5/2} dx_T}{\int \left(1 + \frac{k_B T x_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{s+3/2} \frac{\exp(x_T - \zeta_T)}{(1 + \exp(x_T - \zeta_T))^2} x^{s+3/2} dx_T} \right]^2 \right\} \quad (B.79)
 \end{aligned}$$

と得られる。 T 点の場合と同様に異方性は電気伝導率に含まれており、 x 方向以外の場合も同様に電気伝導率より求めることが出来る。

B.8 キャリア移動度

単結晶バルク Bi において、伝導方向 $\mathbf{h} = [h_x, h_y, h_z]$ に対する移動度は移動度テンソル $\boldsymbol{\mu}_i$ を用いて、

$$\mu_{i,bulk} = \mathbf{h} \boldsymbol{\mu}_i \mathbf{h} \quad (B.80)$$

により求めることができる。ここで、正孔の移動度テンソルは、

$$\boldsymbol{\mu}_h = \begin{pmatrix} \mu_{h1} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{h1} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{h2} \end{pmatrix} \quad (B.81)$$

電子の移動度テンソルは、

$$\boldsymbol{\mu}_e = \begin{pmatrix} \mu_{e1} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{e2} & \mu_{e4} \\ 0 & \mu_{e4} & \mu_{e3} \end{pmatrix} \quad (B.82)$$

と表わすことができる。ここで、これまで T 点正孔、 L 点電子・正孔の 3 つのバンドを別々に考えていたが、これ以降は報告されている移動度テンソルが T 点正孔と L 点電子のみに限られていることから、実際の物性値への L 点正孔の影響は非常に小さいとして 2 バンドのみ考慮して計算を進める。移動度テンソルの値は表 B.1 にまとめたように、低温

側 ($T < 77 \text{ K}$) で R. Hartman ら [34], 高温側 ($77 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) で G. A. Saunders ら [38] によって報告された結果を T^{-x} に比例するとして利用する. ここで示した L 点電子の移動度テンソルは $L(A)$ 点の表記である為, $L(B)$ 点と $L(C)$ 点の移動度テンソルはそれぞれ $L(A)$ 点のテンソルを $\pm 120^\circ$ 回転する事によって得られる.

B.9 2 キャリアモデルにおける熱電物性値の計算

Bi は電子と正孔のキャリア密度が等しく, 2 キャリアを考慮して計算を行う必要がある. 2 キャリアモデルにおける実効的な抵抗率, ゼーベック係数はそれぞれ [59],

$$\rho = \frac{1}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (\text{B.83})$$

$$\alpha = \frac{\alpha_e \sigma_e + \alpha_h \sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (\text{B.84})$$

と与えられる. ここで e は素電荷, n は電子のキャリア密度, p は正孔のキャリア密度, α_e, α_h および μ_e, μ_h はそれぞれ電子, 正孔のゼーベック係数および移動度である. $n = p$ の真性条件が成り立つ時, これら 2 式は

$$\rho = \frac{1}{en(\mu_e + \mu_h)} \quad (\text{B.85})$$

$$\alpha = \frac{\alpha_e \mu_e + \alpha_h \mu_h}{\mu_e + \mu_h} \quad (\text{B.86})$$

と書きかえることができる. つまり電子, 正孔各キャリアの移動度とキャリア密度, 各キャリアのゼーベック係数がわかれば実効的な抵抗率とゼーベック係数を算出することができる.

また, 熱伝導率に関しては

$$\kappa = \kappa_C + \kappa_L \quad (\text{B.87})$$

と表され, ここで, κ_C は [59],

$$\kappa_C = \kappa_e + \kappa_h + \frac{\sigma_e \sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h} (\alpha_e - \alpha_h)^2 T \quad (\text{B.88})$$

κ_L は [60],

$$\begin{aligned} \kappa_L &= \frac{1}{3} C_v v_s \lambda_{ph} \\ C_v &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned} \quad (\text{B.89})$$

である.

表 B.1 主な単結晶バルク Bi の物性値

物性値		報告値	
有効質量テンソル \mathbf{M}_i	m_{L1}	$0.00119\ m_0$	
	m_{L2}	$0.263\ m_0$	
	m_{L3}	$0.00516\ m_0$	
	m_{L4}	$0.0274\ m_0$	
	m_{T1}	$0.0590\ m_0$	
	m_{T2}	$0.634\ m_0$	
移動度テンソル $\boldsymbol{\mu}_i$		<div> <div>$T < 77\ \text{K}$</div> <div>$77\ \text{K} < T < 300\ \text{K}$</div> </div>	
	μ_{e1}	$13.5\ \text{T}^{-1.75}$	$104\ \text{T}^{-2.22}$
	μ_{e2}	$0.397\ \text{T}^{-1.80}$	$6.91\ \text{T}^{-2.46}$
	μ_{e3}	$8.60\ \text{T}^{-1.78}$	$76.7\ \text{T}^{-2.28}$
	μ_{e4}	$-0.882\ \text{T}^{-1.76}$	$-10.9\ \text{T}^{-2.33}$
	μ_{h1}	$2.88\ \text{T}^{-1.79}$	$22.7\ \text{T}^{-2.27}$
	μ_{h2}	$0.437\ \text{T}^{-1.76}$	$4.17\ \text{T}^{-2.28}$
キャリア密度 n	$2.50 + (2.62 \times 10^{-3})T + (3.29 \times 10^{-4})T^2 - (3.11 \times 10^{-7})T^3$		
L 点のエネルギーギャップ ε_{gL}	$13.6 + (2.1 \times 10^{-3})T + (2.5 \times 10^{-4})T^2$		
散乱因子 r	$-\frac{1}{2}$ （音響フォノンポテンシャル散乱）		

付録 C

平均自由行程の制限を考慮した熱電物性の計算

C.1 ナノワイヤーにおける実効的な移動度の計算

ナノワイヤー化によって、キャリアの平均自由行程が制限される．ナノワイヤー中の実効的な移動度 μ_i はマティーンセン則より以下のように表わされる．

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{\mu_{i,bulk}} + \frac{1}{\mu_{i,wire}} \quad (C.1)$$

ここで、因子 i はホールおよび電子として h, e を示している． $\mu_{i,bulk}$ は単結晶バルク Bi の移動度テンソルから求めたワイヤー中の伝導方向への移動度、 $\mu_{i,wire}$ はワイヤー境界におけるキャリアの平均自由行程の制限を考慮した移動度である．

ワイヤー化により制限を受ける移動度は、平均自由行程がワイヤー直径によって制限されることを考慮して計算を行う．まず、移動度の定義は以下のように表記される．

$$\mu_{i,\lambda} = \frac{e\tau}{m_i^*} \quad (C.2)$$

ここで、 m_i^* は伝導方向 \mathbf{h} に対する有効質量であり、

$$m_i^* = (\mathbf{h}\mathbf{M}_i^{-1}\mathbf{h})^{-1} \quad (C.3)$$

により計算される．また、緩和時間 τ はフェルミ速度の平均 $\langle v_{F,i} \rangle$ とワイヤー境界の制限を受けた平均自由行程 $\lambda_{p,s}$ によって、

$$\tau = \frac{\lambda_{i,s}}{\langle v_{F,i} \rangle} \quad (C.4)$$

と表わすことができる．

フェルミ速度の平均は、ワイヤー断面方向でのフェルミ速度の平均を計算する事によって得られる。まず、各フェルミポケットにおける有効質量テンソルはワイヤーの長手方向 \mathbf{h} を z' 軸として選ぶような新しい軸 $[x', y', z']$ を取るように回転させる。任意のワイヤー長手方向に対する有効質量テンソルは以下のように表わされる。

$$\mathbf{M}_i = \begin{pmatrix} m_{i,11} & m_{i,12} & m_{i,13} \\ m_{i,21} & m_{i,22} & m_{i,23} \\ m_{i,31} & m_{i,32} & m_{i,33} \end{pmatrix} \quad (\text{C.5})$$

そして、有効質量テンソルは z' 軸を中心に x' と y' について対角化すると以下のように表わされる。

$$\mathbf{M}'_i = \begin{pmatrix} m'_{i,11} & 0 & m_{i,13} \\ 0 & m'_{i,22} & m_{i,23} \\ m_{i,31} & m_{i,32} & m_{i,33} \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

C.1.1 T 点における計算

まず、フェルミ速度とフェルミエネルギーの関係を求める。 x' 方向に伝導する電子について考えると、分散関係は x' 成分のみ考えれば良く、

$$\varepsilon_T = \frac{\hbar^2 k_x'^2}{2m'_{T,x}} \quad (\text{C.7})$$

k'_x について解くと、

$$k'_x = \frac{\sqrt{2m'_{T,x}\varepsilon_T}}{\hbar} \quad (\text{C.8})$$

ここで、 T 点における速度の式 B.36 の x' 成分を利用すると、 x' 方向に伝導するキャリアのエネルギーと速度の関係は以下の様に得られる。

$$v'_{xs} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_T}{m'_{T,x}}} \quad (\text{C.9})$$

よって、フェルミ速度 $v'_{F,xs}$ とフェルミエネルギー $\varepsilon_{F,T}$ の関係は以下の様に得られる。

$$v'_{F,xs} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{F,T}}{m'_{T,x}}} \quad (\text{C.10})$$

y' 方向でも同様に計算ができ、

$$v'_{F,ys} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{F,T}}{m'_{T,y}}} \quad (\text{C.11})$$

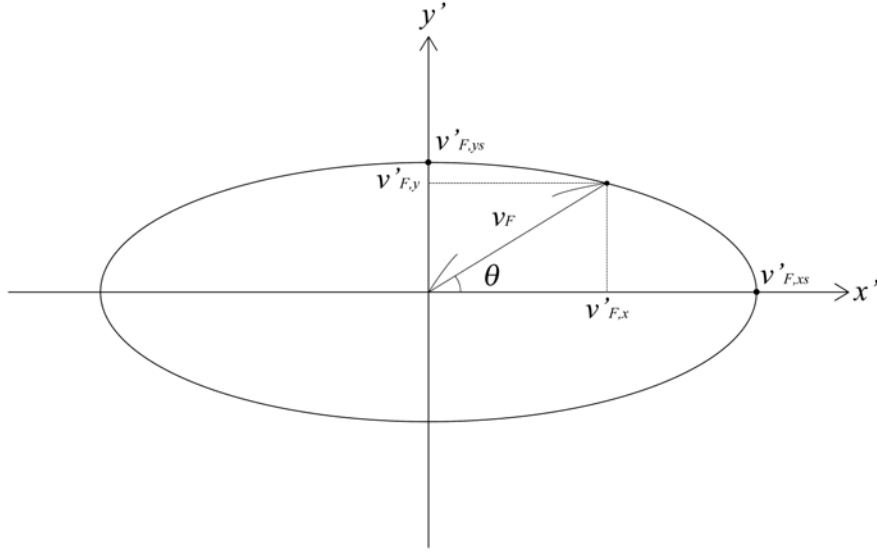


図 C.1 楕円の半径を計算する事による平均速度算出の概念図

キャリアはこの x' と y' 平面内を無作為に運動するため平面内での平均をとる必要がある．そこで，図 C.1 に示した様にワイヤー断面内の平均速度 はフェルミ面断面の楕円の平均半径を以下のように計算して求める．

$$\begin{aligned}
 \langle v_{F,T} \rangle &= \frac{\int_0^{2\pi} \left(\frac{\cos^2 \theta}{v_{F,xs}^2} + \frac{\sin^2 \theta}{v_{F,ys}^2} \right)^{-1/2} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \\
 &= \frac{\int_0^{2\pi} \left(m'_{T,x} \cos^2 \theta + m'_{T,y} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \sqrt{2\varepsilon_{F,T}}
 \end{aligned} \tag{C.12}$$

よって， m_T^* を伝導方向への有効質量とすると， T 点における平均自由行程の制限を考慮した移動度 $\mu_{h,wire}$ は，

$$\begin{aligned}
 \mu_{T,wire} &= \frac{e\lambda_{T,wire}}{m_T^* \langle v_{F,T} \rangle} \\
 &= \frac{e\lambda_{T,wire}}{m_T^*} \left\{ \frac{\int_0^{2\pi} \left(m'_{T,x} \cos^2 \theta + m'_{T,y} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \sqrt{2\varepsilon_{F,T}} \right\}^{-1} \\
 &= \frac{e\lambda_{T,wire}}{m_T^* \sqrt{2\varepsilon_{F,T}}} \left\{ \frac{\int_0^{2\pi} \left(m'_{T,x} \cos^2 \theta + m'_{T,y} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \right\}^{-1}
 \end{aligned} \tag{C.13}$$

と表わされる．

C.1.2 L 点における計算

L 点においても、まずフェルミ速度とフェルミエネルギーの関係を求める。 T 点の場合と同様に、 x' 方向に伝導する電子について考えると、分散関係は

$$\varepsilon_L = -\frac{\varepsilon_{gL}}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2 k_x'^2}{\varepsilon_{gL} m_{L,x}'}} \right) \quad (\text{C.14})$$

k_x' について解くと、

$$k_x' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_{L,x}' \varepsilon_L \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)} \quad (\text{C.15})$$

ここで、 L 点における速度の式 (B.56) の x' 成分を利用すると、 x' 方向に伝導するキャリアのエネルギーと速度の関係は以下の様に得られる。

$$v_{xs}' = \left(1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \sqrt{2m_{L,x}' \varepsilon_L \left(1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gL}} \right)} \quad (\text{C.16})$$

よって、フェルミ速度 $v_{F,xs}'$ とフェルミエネルギー $\varepsilon_{F,L}$ の関係は以下の様に得られる。

$$v_{F,xs}' = \left(1 + \frac{2\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \sqrt{2m_{L,x}' \varepsilon_{F,L} \left(1 + \frac{\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}} \right)} \quad (\text{C.17})$$

y' 方向でも同様に計算ができ、

$$v_{F,ys}' = \left(1 + \frac{2\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \sqrt{2m_{L,y}' \varepsilon_{F,L} \left(1 + \frac{\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}} \right)} \quad (\text{C.18})$$

よって、 L 点のフェルミ速度の平均は T 点の場合と同様に以下のように計算される。

$$\langle v_{F,L} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} (m_{L,x}' \cos^2 \theta + m_{L,y}' \sin^2 \theta)^{-1/2} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \left(1 + \frac{2\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-1} \sqrt{2\varepsilon_{F,L} \left(1 + \frac{\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}} \right)} \quad (\text{C.19})$$

ここで、 L 点におけるフェルミエネルギー付近の有効質量はバンド構造が非放物である為に、Lax モデルを考慮して以下のように計算される。

$$\begin{aligned} m_{F,L}^* &= \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_L(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)^{-1} \bigg|_{\varepsilon_L = \varepsilon_{F,L}} \\ &= \left(1 + \frac{2\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}} \right) \left\{ 1 - \frac{4\varepsilon_{F,L}}{3\varepsilon_{gL}} \left(1 + \frac{\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}} \right) \left(1 + \frac{2\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}} \right)^{-2} \right\}^{-1} m_L^* \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

よって、 L 点における平均自由行程の制限を考慮した移動度 $\mu_{L,wire}$ は、

$$\begin{aligned}
 \mu_{L,wire} &= \frac{e\lambda_{L,wire}}{m_{F,L}^* \langle v_{F,L} \rangle} \\
 &= \frac{e\lambda_{L,wire}}{m_L^* \langle v_{F,L} \rangle} \left(1 + \frac{2\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-1} \left\{1 - \frac{4\varepsilon_{F,L}}{3\varepsilon_{gL}} \left(1 + \frac{\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}}\right) \left(1 + \frac{2\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-2}\right\} \\
 &= \frac{e\lambda_{L,wire}}{m_L^*} \left\{2\varepsilon_{F,L} \left(1 + \frac{\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}}\right)\right\}^{-1/2} \left\{1 - \frac{4\varepsilon_{F,L}}{3\varepsilon_{gL}} \left(1 + \frac{\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}}\right) \left(1 + \frac{2\varepsilon_{F,L}}{\varepsilon_{gL}}\right)^{-2}\right\} \\
 &\quad \left\{ \frac{\int_0^{2\pi} (m'_{L,x} \cos^2 \theta + m'_{L,y} \sin^2 \theta)^{-1/2} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \right\}^{-1} \quad (C.21)
 \end{aligned}$$

と与えられる。

ここで、制限を受けた平均自由行程 $\lambda_{i,wire}$ はワイヤー直径 d に関する値であり、係数 A によって、

$$\lambda_{i,wire} = Ad \quad (C.22)$$

と表わすことができる。今回の計算では、ワイヤー直径が非常に小さい場合、平均自由行程の長さがワイヤー直径と等しくなるとして $A = 1$ を仮定した [61]。

C.2 熱電物性値の算出

C.2.1 キャリア移動度

古典的サイズ効果として平均自由行程の制限のみを考慮して抵抗率・ゼーベック係数の計算を行った。単結晶 Bi の物性値（例えばゼーベック係数や抵抗率、熱伝導率）は強い結晶方向依存性を持っているため [35]、計算する際、Bi ナノワイヤーの伝導方向に対する結晶方向を考慮しなければならない。図 C.2(a) に伝導方向に対して結晶方向を Binary と仮定して計算した、直径が 100 nm から 5 μm の Bi ワイヤーにおけるホールと電子の移動度の温度依存性を示した。このグラフを見ると、移動度はワイヤー直径を小さくすることによって徐々に減少し、低温で飽和するという結果が得られた。この移動度の減少は、支配的な移動度がバルクによる移動度 μ_{bulk} から、ワイヤー直径によって制限された移動度 μ_{wire} に変化したことにより生じている。図 C.2(b) に Bisectrix を仮定した時の各直径での各キャリアの移動度の温度依存性を示した。電子の移動度はホールの移動度と比べて大きく減少し、低温でホールの移動度よりも小さくなっている。各キャリアの移動度の大小関係は 100 nm で 110 K, 200 nm で 80 K, 500 nm で 49 K, 1 μm で 33 K, 2 μm で 22 K, 5 μm で 13 K において反転している。ホールの移動度は Binary における値と一致している一方、Bisectrix における電子の移動度は Binary における値より大きく減少していること

がわかる．図 C.2(c) は Trigonal 方向における各直径での各キャリアの移動度を示している．電子の移動度は全温度範囲で常にホールの移動度より非常に大きな値になっている．

図 C.2(c) の挿入図は直径 500 nm における Binary, Bisectrix, Trigonal 各方向での移動度比 $b(= \mu_e/\mu_h)$ の温度依存性を示している．Binary, Bisectrix, Trigonal の移動度比の値は 300 K でそれぞれ 2.8, 2.5, 21 となり，4.2 K で 2.2, 0.8, 44 となった．Trigonal 方向における移動度比は 300 K から低温になるにつれて徐々に上昇し，常に 1 よりも大きい値である．Binary 方向においては，ほぼ温度に対して定数で約 2 となっている．一方で，Bisectrix 方向においては移動度は他の結晶方向に比べて小さい値をとり，50 K 以下で 1 以下という値になった．これは Bisectrix 方向における非常に重い有効質量により生じている．純粋な Bi における平均自由行程の長さは結晶方向によって異なるが，4.2 K で電子において 0.12~0.39 nm，ホールにおいて 0.11~0.23 nm となっている [34]．この非常に長い平均自由行程が数 100 nm~数 μm 直径のワイヤー境界における制限を引き起こし，支配的な散乱機構がバルクによるものからワイヤー境界散乱に変化している．

C.2.2 電気抵抗率

図 C.3 は (a)Binary, (b)Bisectrix, (c)Trigonal の 3 つの方向における様々な直径での抵抗率の温度依存性を示した．全ての方向における抵抗率はワイヤー直径の減少とともに上昇しており，結晶方向にもよるが大体 1 μm 以下において温度係数は低温で負から正へ変化している．バルクから 100 nm までの抵抗率の増加は Binary, Bisectrix, Trigonal において 300 K でそれぞれ 0.79, 1.39, 0.97 $\mu\Omega\text{m}$ ，4.2 K で 3.46, 6.10 and 5.20 $\mu\Omega\text{m}$ となった．Bisectrix における抵抗率の増加は Binary と Trigonal の時の値よりも大きくなっている．各図の挿入図は 200 nm, 500 nm, 1 μm とバルクの結果を縦軸を線形グラフにして示している．これらの図を見ると，温度依存性が明確に判断でき，Bisectrix における著しい抵抗率の増加が確認できる．

直径 500 nm における様々な温度での抵抗率の結晶方向依存性を図 C.4 に示した．図 C.4(a) は k 空間において Bisectrix から Binary 方向へワイヤー長手方向を回転させることで Bisectrix と Binary の平面での抵抗率の角度依存性を示している．横軸の y と x の印はそれぞれ Bisectrix と Binary を示している．Bi のフェルミ面は Trigonal 軸に対して 3 回対称であるにもかかわらず，この結果は 6 回対称となっている．この 6 回対称性は 3 つの L 点が Bisectrix-Binary 平面にのみの対称性を持つことに起因している．抵抗率は全ての温度で Binary において最小値，Bisectrix において最大値をとっている．バルク Bi の抵抗率は全ての方向で温度の減少とともに低下するが，直径 500 nm における計算結果では Bisectrix において 50 K 以下の抵抗率が 100 K の値よりも大きくなっている．一方で Binary での抵抗率は温度とともに単調に低下している．図 C.4(b) は Bisectrix か

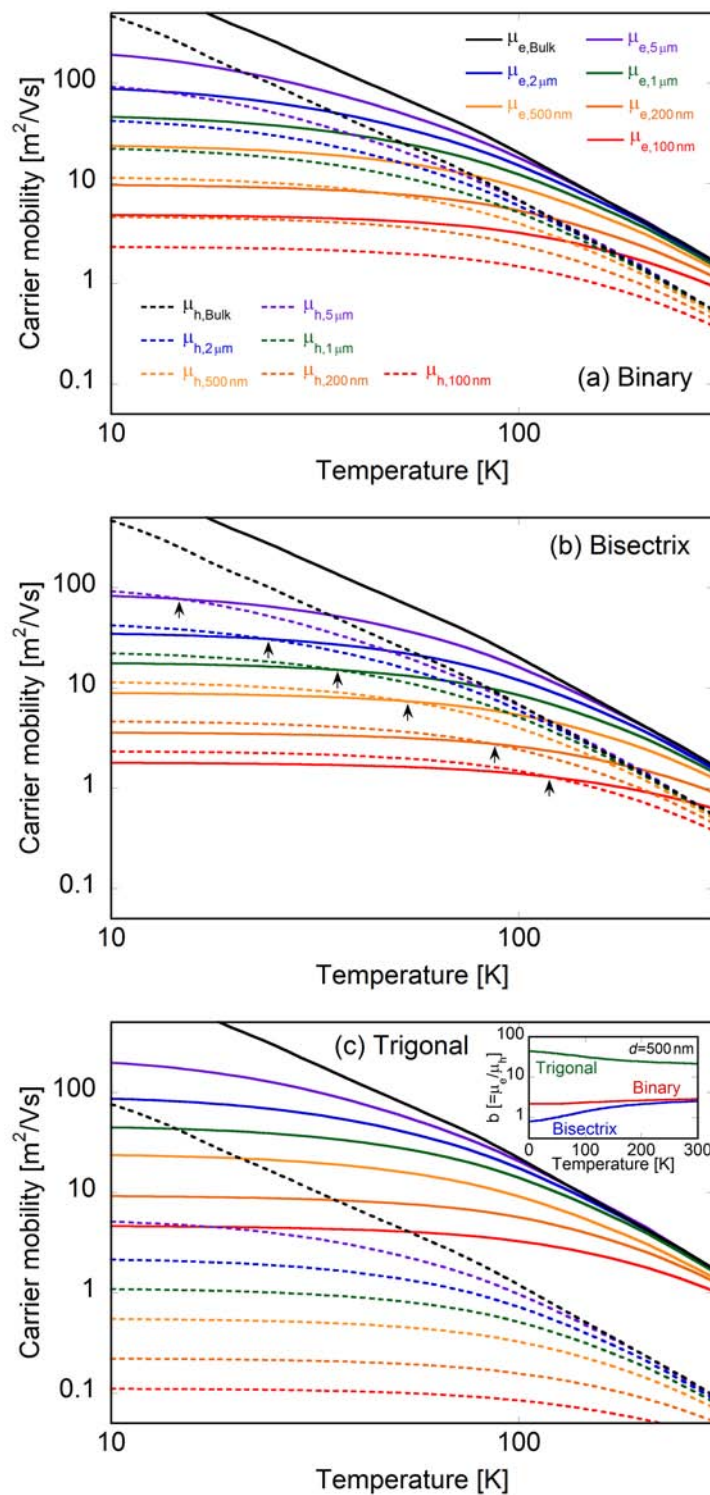


図 C.2 3つの主軸方向における様々なワイヤー直径におけるホールと電子の移動度の温度依存性. (a)Binary, (b)Bisectrix, (c)Trigonal の結果を示す. 点線はホール, 実線は電子における計算結果を示す. (c) の挿入図は直径 500nm における3つの方向に対する移動度比を示している.

ら Trigonal 方向へ回転させることで Bisectrix と Trigonal の平面での抵抗率の角度依存性を示した．横軸の y と z の印はそれぞれ Bisectrix と Trigonal を示している．この結果は L 点の 3 つのフェルミ面と T 点の 1 つのフェルミ面に起因して 2 回対称性を示している．抵抗率は 4.2 K において $\theta = 127^\circ, 307^\circ$ で最大値 $1.84 \mu\Omega\text{m}$ をとる．そのため，この方向での抵抗率の上昇は Bisectrix 方向での上昇よりも大きくなっている．Bisectrix 軸に対する非対称性は図 C.4(c) に示したような Bisectrix-Binary 平面から 6.4° 傾いた 3 つの L 点におけるフェルミ面のために生じている．

図 C.5 は Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における 50 K と 300 K の抵抗率のワイヤー直径依存性である．計算は直径 100 nm から 1 mm まで行った．1 mm における抵抗率の計算結果はバルクの実験結果とほぼ一致しているが，全ての方向でワイヤー直径を小さくするとともに上昇した．低温においてバルク Bi が大きな移動度をもつために支配的な散乱機構がワイヤー境界に変化しやすいことから，50 K における抵抗率は 300 K の時よりも大きな直径で増加し始め，50 K での抵抗率の増加は 300 K での値より大きくなっている．直径 100 nm における抵抗率は Binary, Bisectrix, Trigonal でそれぞれ 50 K で $2.91 \mu\Omega\text{m}$, $4.97 \mu\Omega\text{m}$, $4.30 \mu\Omega\text{m}$, 300 K で $1.93 \mu\Omega\text{m}$, $2.53 \mu\Omega\text{m}$, $2.37 \mu\Omega\text{m}$ となった．50 K の抵抗率が 300 K の抵抗率より大きくなる直径は Binary で 220 nm, Bisectrix で 400 nm, Trigonal で 290 nm である．Bisectrix における抵抗率の増加は 50 K と 300 K 共に他の結晶方向のときよりも大きい．図 C.5 の挿入図は抵抗率の温度係数が反転する温度 T_m のワイヤー直径依存性である．反転温度はワイヤー直径を小さくするとともに大きくなり，Bisectrix における反転温度が Binary と Trigonal における温度よりも大きくなっている．この結果は Bisectrix における抵抗率が平均自由行程の制限により上昇しやすいことを示している．このグラフは 80 K から 300 K まで示しているが，図 C.3 に示したように抵抗率が低温で激しく変化するために反転温度は 80 K を下回ると急激に低下してしまう．また，移動度テンソルの文献値が 77 K 以下で異なる値を利用しているために連続性が再現できない．

C.2.3 ゼーベック係数

図 C.6 は様々な直径における (a)Binary, (b)Bisectrix, (c)Trigonal でのゼーベック係数の温度依存性を示した．ゼーベック係数は直径を小さくすることによって Binary で減少し，Trigonal ではわずかに上昇しているものの，温度依存性はバルクの実験値と似たような結果となった．しかし，Bisectrix における温度依存性はバルクの値とは全く異なり，ワイヤー直径を小さくすることによって徐々に負から正へシフトし，電荷中性条件にもかかわらず低温で値が負から正へ反転した．例えば，直径 100 nm におけるゼーベック係数は 300 K で $-31.7 \mu\text{V/K}$ であるが，140 K で負から正に反転し 50 K で正側の極値をとり $+18.1$

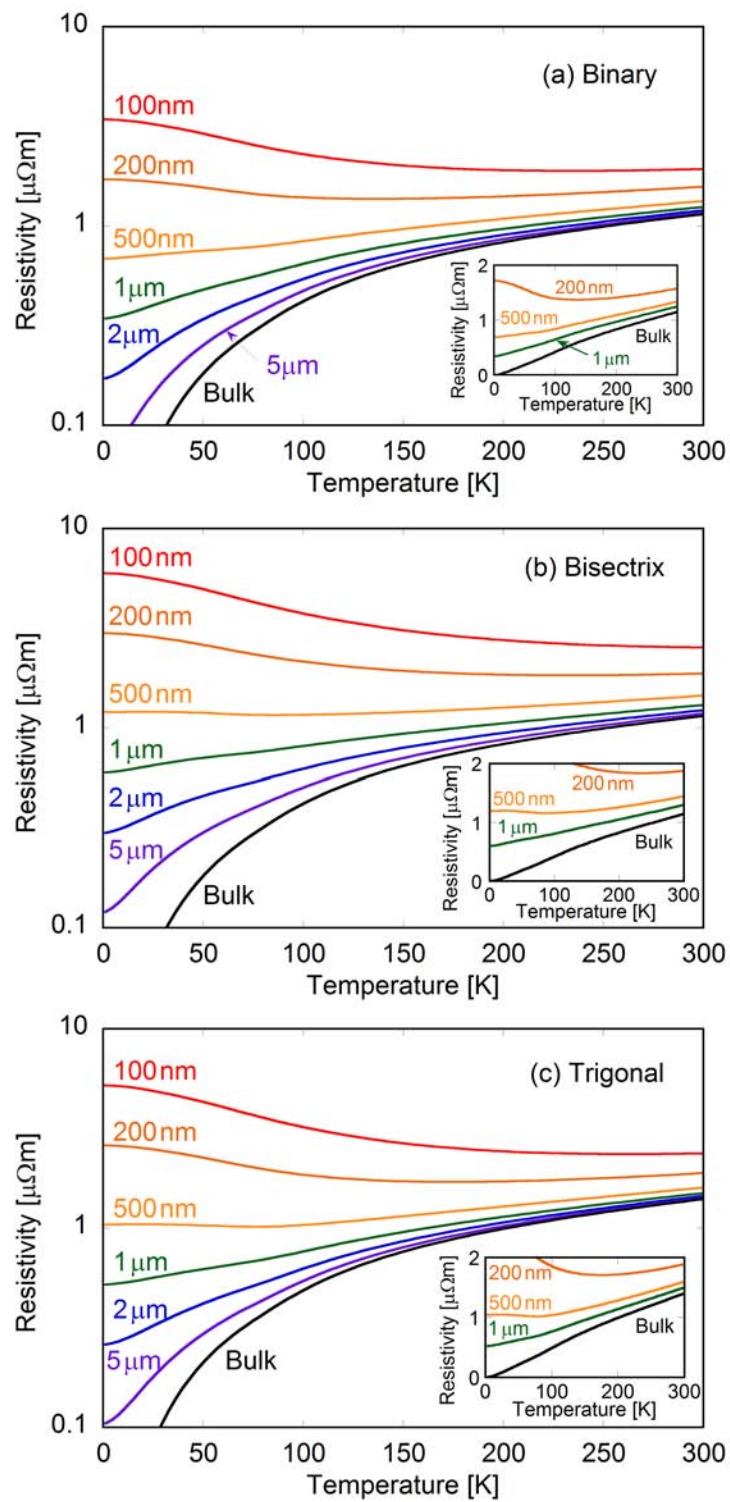


図 C.3 3つの主軸方向における様々なワイヤー直径における抵抗率の温度依存性. (a)Binary, (b)Bisectrix, (c)Trigonal 方向を仮定した場合の計算結果を示す. 各図の挿入図は 200 nm, 500 nm, 1 μm , バルクの抵抗率の温度依存性を縦軸を線形軸に示している.

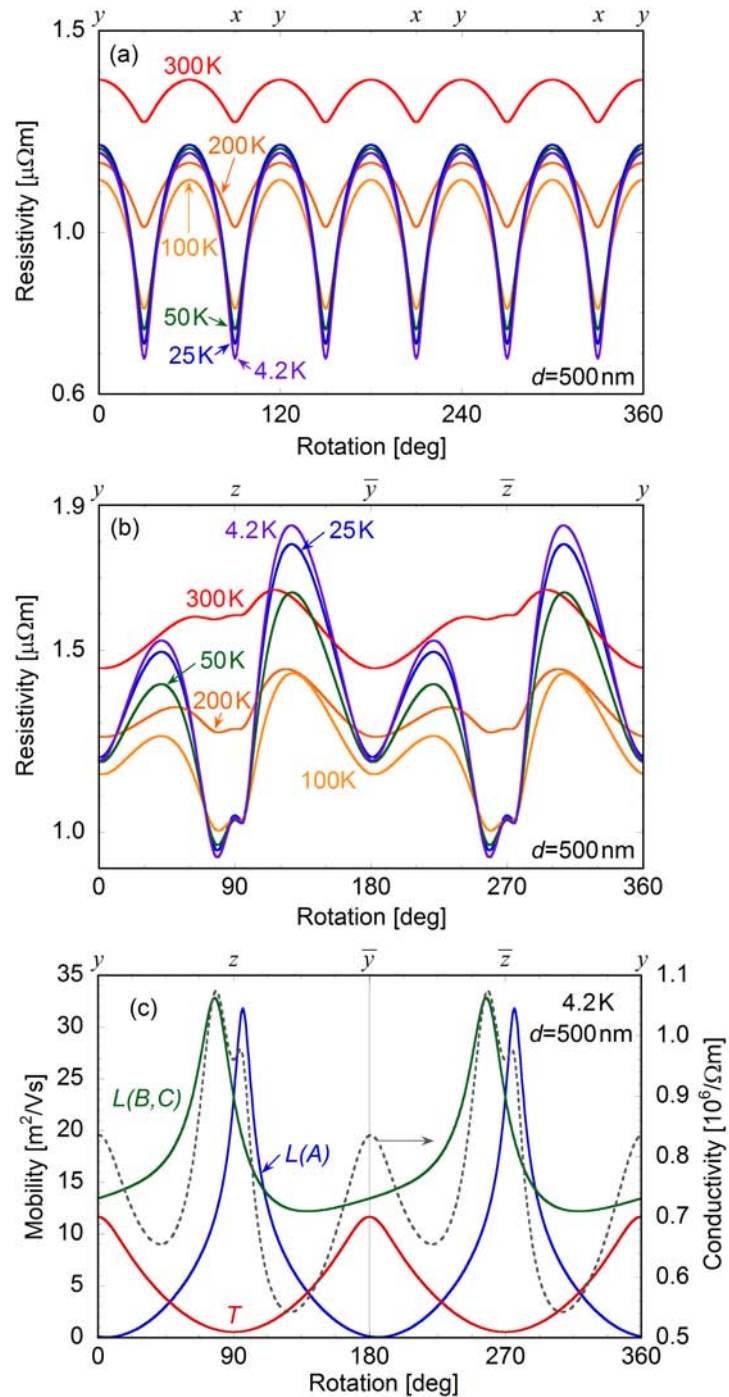


図 C.4 直径 500 nm の抵抗率と移動度の結晶方向依存性. (a)Bisectrix-Binary 平面における抵抗率, (b)Bisectrix-Trigonal 平面における抵抗率, (c)4.2 K における Bisectrix-Trigonal 平面における各フェルミポケットの移動度 (実線) と実効的な伝導度 (点線) を示す. 横軸に記述した x, y, z の記号はそれぞれ Bianry, Bisectrix, Trigonal を示している.

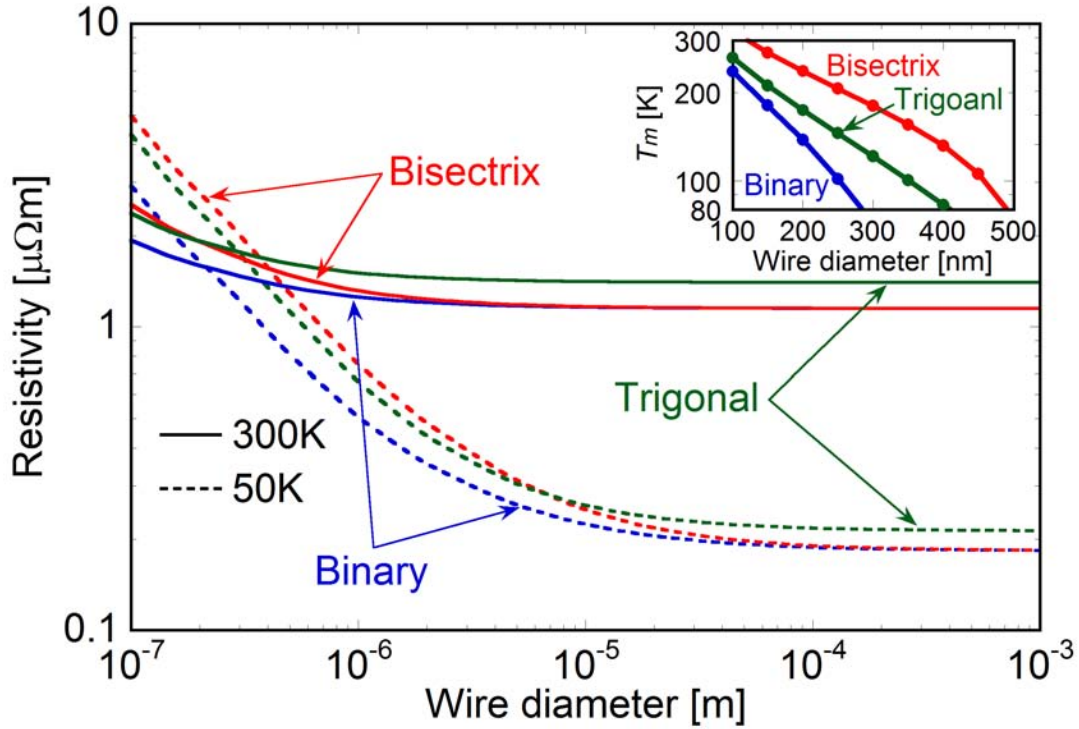


図 C.5 Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における 300K と 50K での抵抗率のワイヤー直径依存性. 挿入図に各結晶方向における抵抗率の温度係数が反転する温度のワイヤー直径依存性を示した.

$\mu\text{V/K}$ となった. さらに, 正へ反転したゼーベック係数の大きさはワイヤー直径を小さくすることによって大きくなっている. ここで, 実効的なゼーベック係数の式 (B.86) はキャリアの移動度比 $b(= \mu_e/\mu_h)$ を利用して以下のように変形できる.

$$\alpha = \frac{\alpha_L b + \alpha_T}{b + 1} \quad (\text{C.23})$$

このように実効的なゼーベック係数はホールと電子のゼーベック係数と移動度比 b によって決定される. そのため, ゼーベック係数は以下のような条件が成り立つ時に正の値をとる.

$$|\alpha_L b| > \alpha_T \quad (\text{C.24})$$

電子のゼーベック係数 α_L の絶対値は図 B.10 に示したようにホールのゼーベック係数 α_h の絶対値よりも常にわずかに大きい. このことは移動度比が 1 以下になるときにゼーベック係数が負から正に反転する事を示している. Bisectrix の計算した移動度比は図 C.2 に示したように 50 K 以下で 1 以下になり, そのためにゼーベック係数の符号は移動度比の減少のために反転した.

図 C.7(a) は直径 500 nm において結晶方向を Bisectrix 軸から Binary 軸に向かって回転させることによって Bisectrix-Binary 平面における様々な温度でのゼーベック係数の角度

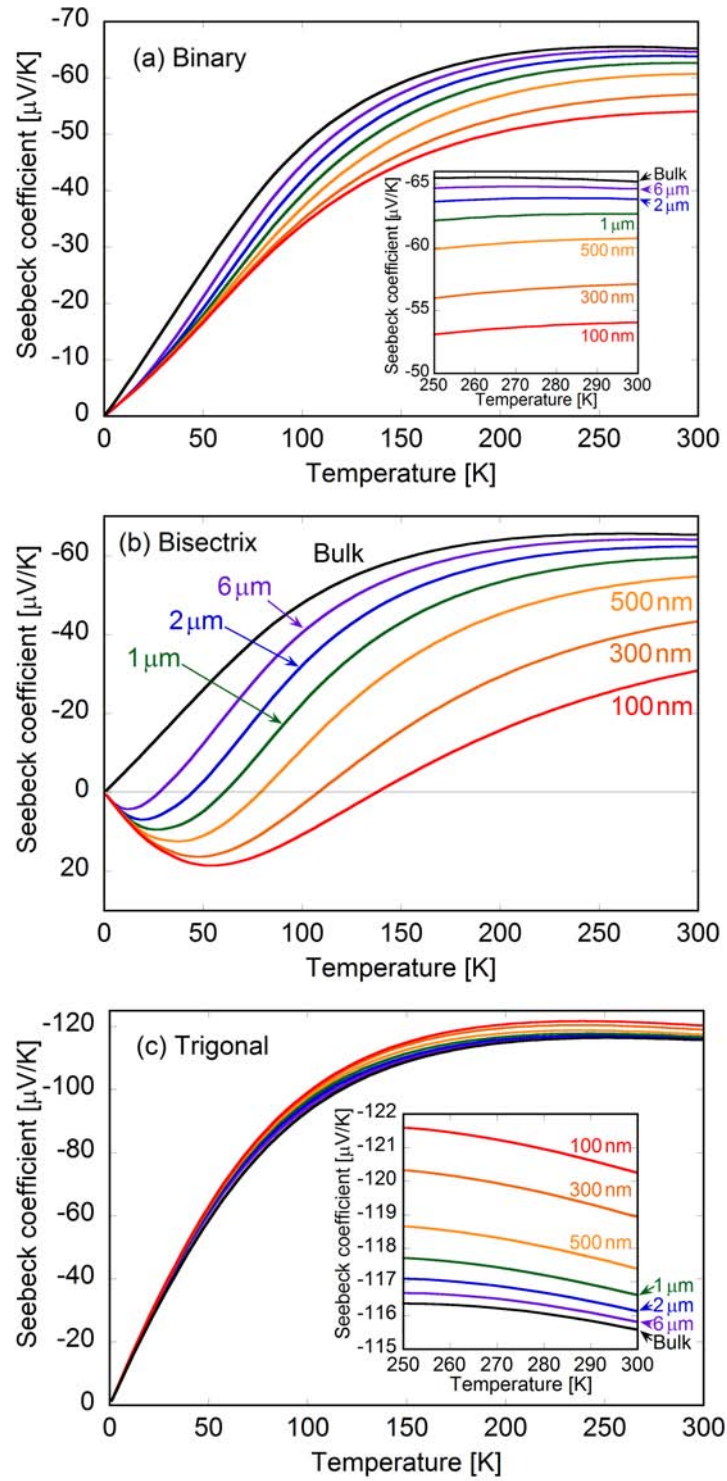


図 C.6 3つの主軸方向における様々なワイヤー直径におけるゼーベック係数の温度依存性. (a)Binary, (b)Bisectrix, (c)Trigonal 方向を仮定した場合の計算結果を示す.

依存性を示した。この結果もまたフェルミ面の位置のために 6 回対称となった。バルクにおいてゼーベック係数の絶対値はどの方向でも温度とともに単調に減少するが、ナノワイヤーにおける計算結果は Bisectrix 方向において 100 K 以下で符号が反転した。このグラフを見るとゼーベック係数が正の値をとる範囲は比較的大きく、Binary-Bisectrix 平面で 25 K において正のゼーベック係数をとる範囲は 78 % である。そのため、Bi ナノワイヤーの結晶方向が制御できない場合、低温で正のゼーベック係数を取る可能性が十分にある。

図 C.7(b) は Bisectrix-Trigonal 平面における直径 500nm におけるゼーベック係数の結晶方向依存性である。この結果もまた 2 回対称になっており全ての温度で Trigonal($\theta = 90^\circ$ and 270°) において最小値を取り、Bisectrix($\theta = 0^\circ$ and 180°) において最大値となっている。この結果は Bisectrix 方向におけるもっとも小さな移動度比によって生じている。角度依存性は抵抗率の結果とは異なっているが、これはゼーベック係数は移動度比から計算され、一方抵抗率は移動度の和の逆数から計算されていることに起因している。

図 C.8 は 300 K と 50 K で Binary, Bisectrix, Trigonal 方向におけるゼーベック係数の 100 nm から 1 mm までのワイヤー直径依存性を示している。1 mm の結果はバルクの実験値に近い値になっている。Binary と Trigonal のゼーベック係数はワイヤー直径を小さくしてもバルクの値とはそれほど大きく変わらないが、Bisectrix においてはワイヤー直径を小さくすることによって大きく変化し、50 K においてゼーベック係数は $1.6 \mu\text{m}$ で負から正に反転するという結果が得られた。これらのことは Bisectrix におけるゼーベック係数がワイヤー直径によって大きく変化しやすい事を示している。図 C.8 の挿入図は Bisectrix においてゼーベック係数が正から負に反転する温度 T_c のワイヤー直径依存性を示している。直径 1 mm における反転温度は 1.8 K で、ワイヤー直径を小さくすることにより高くなり、100 nm では 131 K となった。

バルク Bi 単結晶において温度差方向が Binary か Bisectrix のとき、フォノン-ドラッグ効果によって 20 K 以下におけるゼーベック係数の符号反転を引き起こす [62]。しかし、ナノワイヤーにおいてはフォノン数がワイヤー境界散乱により減少するために [63]、今回の計算ではこの効果を考慮していない。また、Bi に不純物が混入する事によっても、ゼーベック係数が反転する可能性があるが [49]、今回は不純物を無視して電荷中性条件で計算を行った。にもかかわらず、今回のゼーベック係数の計算では Bisectrix を仮定した場合に符号が反転することを確認した。このように、Bi ナノワイヤーは強い結晶方向依存性を示すために、結晶方向の特定はその強い結晶方向依存性のために非常に重要である。

Heremans らはアルミナテンプレートを利用して蒸着法で作製した、直径 200 nm で [0, 0.979, 0.315] に配向した Bi ナノワイヤーにおいて、ゼーベック係数が 70 K 以下で正になることを報告している [10]。彼らの値は 300 K で $-22 \mu\text{V/K}$ となり、15 K 付近で正の極値 $+3 \mu\text{V/K}$ を得ている。この小さな正の極致は今回の計算によって再現する事ができ、

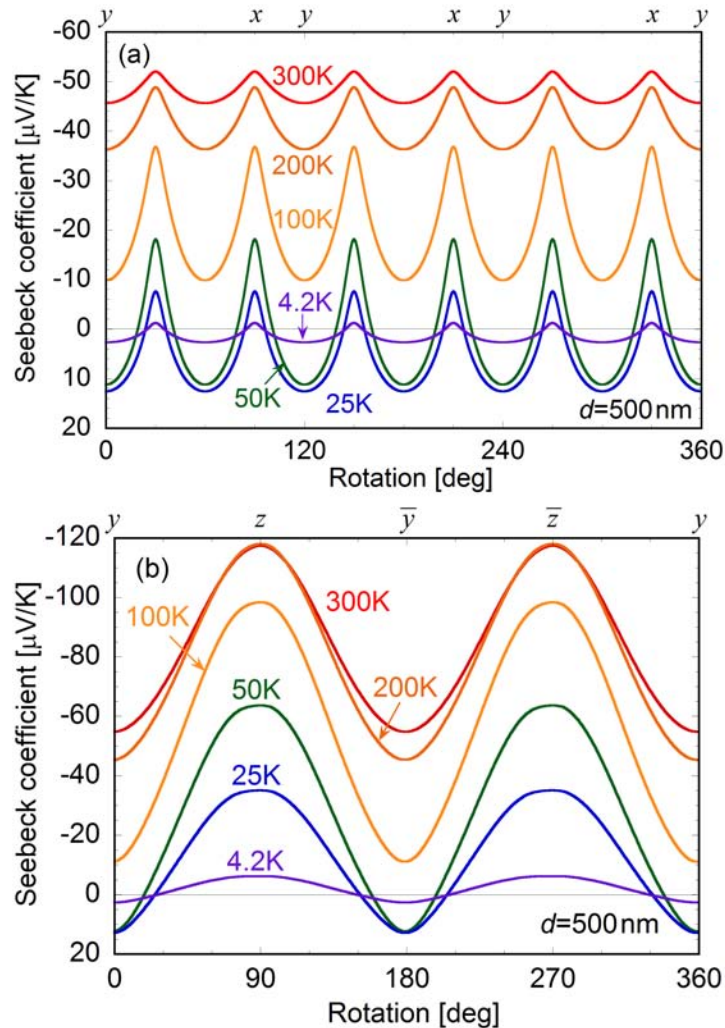


図 C.7 直径 500 nm のゼーベック係数の結晶方向依存性. (a)Bisectrix-Binary 平面と (b)Bisectrix-Trigonal 平面を仮定した場合の計算結果を示す.

同じ結晶方向，ワイヤー直径を利用した時 31 K で $5.2 \mu\text{V/K}$ となった．しかしながら，300 K における絶対値は今回の計算結果の $-52.6 \mu\text{V/K}$ と比べると小さい値となっている．一方，Nikolaeva らもまた，Ulitsky 法により作製した 150, 240, 480 nm における $[0, 1, 1]$ 方向に配向した Bi ナノワイヤーのゼーベック係数を報告している [17]．彼らのゼーベック係数は 480 nm で 90 K, 240 nm で 120 K, 150 nm で 160 K において正に反転している．正の極値はそれぞれ 50 K において $+17 \mu\text{V/K}$, $+78 \mu\text{V/K}$, $+77 \mu\text{V/K}$ と得られている．480 nm における温度依存性は Bisectrix 方向を仮定した今回の計算結果とよく一致しているが，彼らのサンプルと同じ方向を仮定して計算した場合は異なる結果となった．計算結果では，480 nm で同じ方向を仮定した場合ゼーベック係数の符号が正になることはない．彼らもまた正のゼーベック係数をワイヤー境界散乱によって説明しているが，低温で電子の移動度がホールの移動度よりも小さくなり移動度比が極端に小さくなると言及

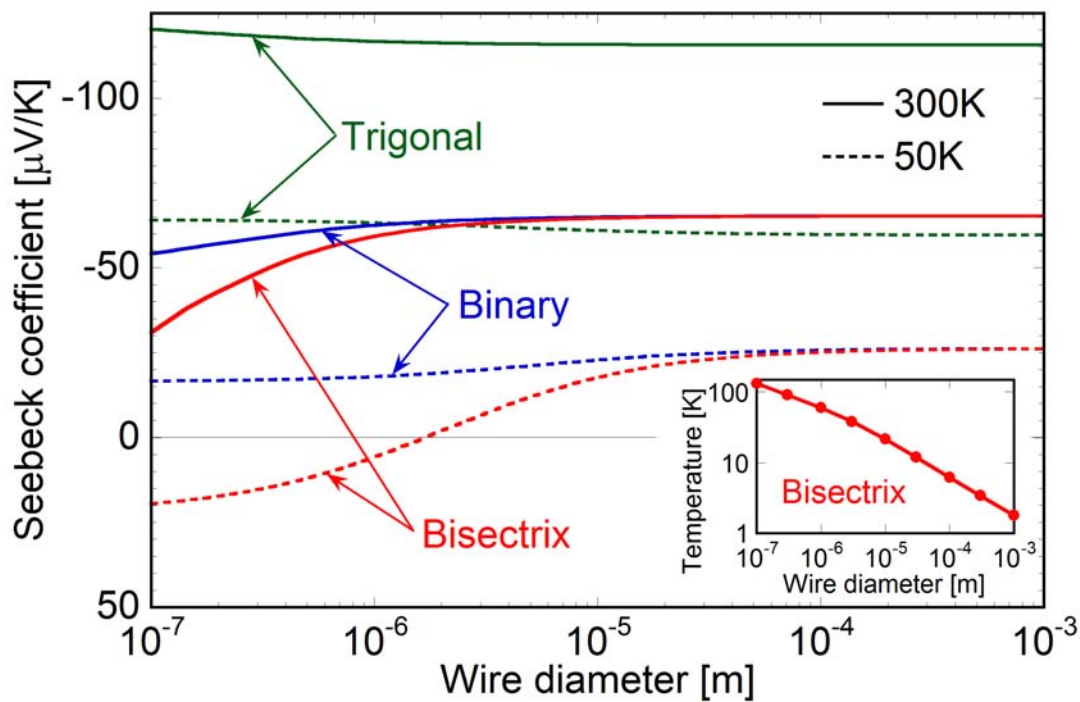


図 C.8 Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における 300 K と 50 K でのゼーベック係数のワイヤー直径依存性. 挿入図はゼーベック係数の符号が負から正に反転する温度のワイヤー直径依存性を示す.

している．一方今回の計算ではどの方向を仮定しても彼らの 240 nm と 150 nm における大きな正のゼーベック係数を再現することはできなかった．例えば，50 K において $+78 \mu\text{V/K}$ という大きなゼーベック係数を得るためには，移動度比は 0.087 を取らなければならないことになるが，今回の計算で 150 nm におけるもっとも小さな移動度比は Bisectrix 方向における 0.80 であり，その値よりもはるかに小さい．たとえ彼らのように支配的な散乱機構としてワイヤー境界散乱を仮定してゼーベック係数を計算しても，移動度比は 0.24 を取らなければならない．彼らのゼーベック係数は 480 nm から 240 nm の間で，今回の計算では説明できない非常に大きな変化が起きている．さらに彼らは抵抗率が 100 K 以下で低下するような実験結果も報告しているが，今回の計算結果ではそのような温度依存性は得られなかった．彼らはこの結果について，ホール平均自由行程はそれほど制限を受けず弾性散乱によってキャリアが伝導する可能性を推測しているが，詳しい事は説明されていない．

C.2.4 熱伝導率

熱伝導率においては、ワイヤー化した場合の平均自由行程の制限は、キャリアとフォノンの両方へ影響する。キャリア熱伝導率 κ_C は式 (B.88) のように表されるが、平均自由行程の制限を考慮に入れた計算から電気伝導度を算出し、式に代入する事で計算される。フォノンの熱伝導率 κ_L に関しては式 (B.89) のように表されるが、ここで、ナノワイヤー化による平均自由行程の影響が現れるのは λ_{ph} の項であり、マティーン則を利用して以下のように表される。

$$\frac{1}{\lambda_{ph}} = \frac{1}{\lambda_{ph,bulk}} + \frac{1}{\lambda_{ph,wire}} \quad (C.25)$$

ここで、 $\lambda_{ph,bulk}$ はバルク中のフォノン平均自由行程を表しており、 $\lambda_{ph,wire}$ はワイヤー直径に制限を受ける平均自由行程である。

バルク中のフォノン平均自由行程 $\lambda_{ph,bulk}$ は

$$\lambda_{ph,bulk} = \frac{3\kappa_{ph}}{C_V v_s} \quad (C.26)$$

と表すことができる。ここで、バルク Bi 単結晶のフォノン熱伝導率の文献値と比熱の計算値、音速の文献値を利用する事で、 $\lambda_{ph,bulk}$ を算出する事ができる。

また、ワイヤー直径に制限を受ける平均自由行程 $\lambda_{ph,wire}$ は、ワイヤー直径 d と係数 A によって、

$$\lambda_{ph,bulk} = Ad \quad (C.27)$$

と表すことができる。今回の計算ではワイヤー直径が非常に小さい場合、平均自由行程の長さがワイヤー直径と等しくなるとして $A = 1$ を仮定した。このようにして、平均自由行程の制限を考慮した熱伝導率の計算を行う事ができる。

図 C.9 は様々な直径における (a)Binary, (b)Bisectrix, (c)Trigonal での熱伝導率の温度依存性を示した。全ての方向における熱伝導率はワイヤー直径の減少とともに低下しており、特に低温領域では大幅に減少していることがわかる。これは、バルクにおけるフォノン平均自由行程が 4.2 K で 0.2 mm 程度と非常に長くなるために、ワイヤー境界において強く制限を受け熱伝導率が低下するためである。バルクから 100 nm までの熱伝導率の変化量は、Binary, Bisectrix, Trigonal において 300 K でそれぞれ 3.42 (32.3 % 低下), 4.52 (42.7 % 低下), 2.39 (31.0 % 低下) W/mK となり、4.2 K では、 1.53×10^3 (99.9 % 低下), 1.53×10^3 (99.9 % 低下), 1.53×10^3 (100 % 低下) W/mK という値となった。300 K での熱伝導率の低下は Bisectrix 方向が最も大きいことがわかる。また、4.2 K ではどの結晶方向の伝導を仮定した場合でも 99.9 % 以上と大幅に減少していることがわかる。

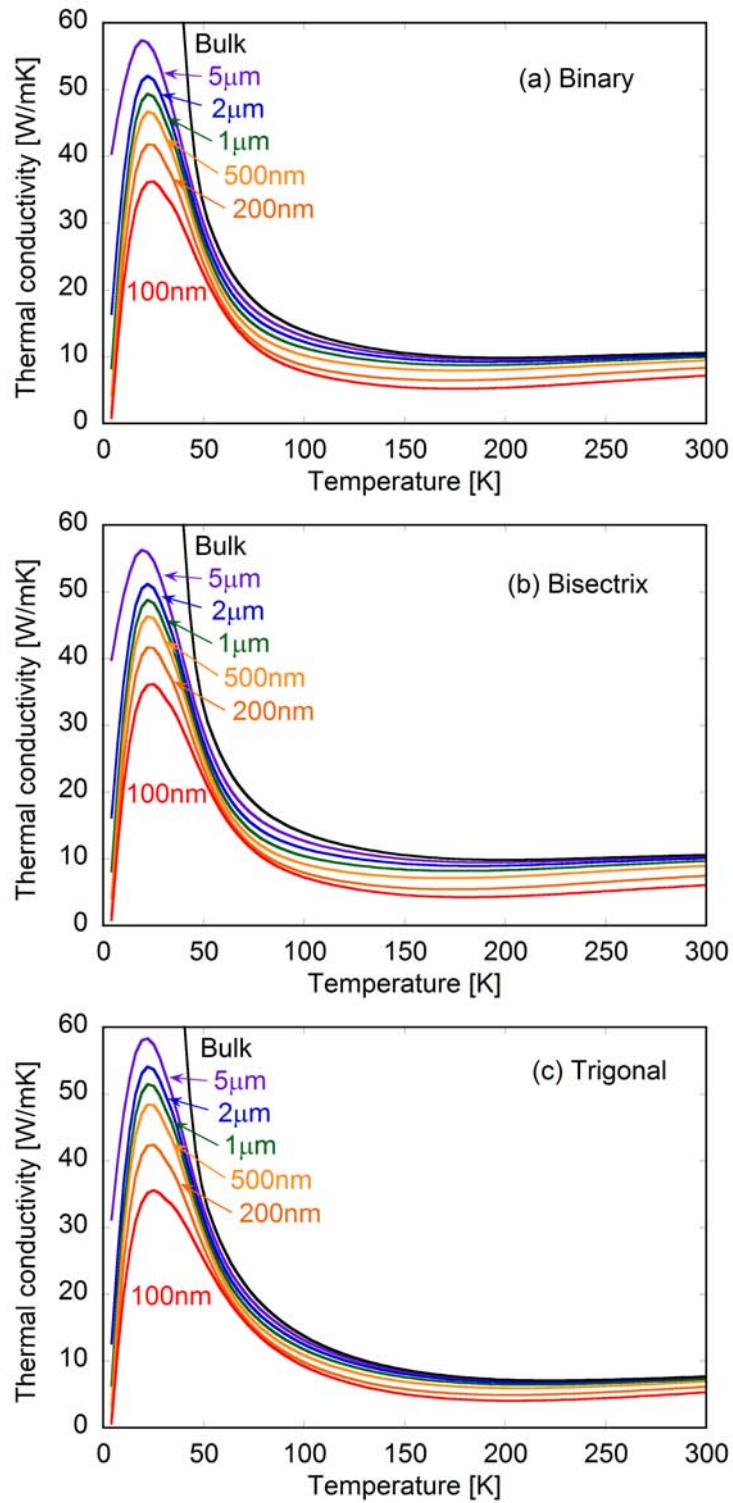


図 C.9 3つの主軸方向における様々なワイヤー直径における熱伝導率の温度依存性. (a)Binary, (b)Bisectrix, (c)Trigonal 方向を仮定した場合の計算結果を示す.

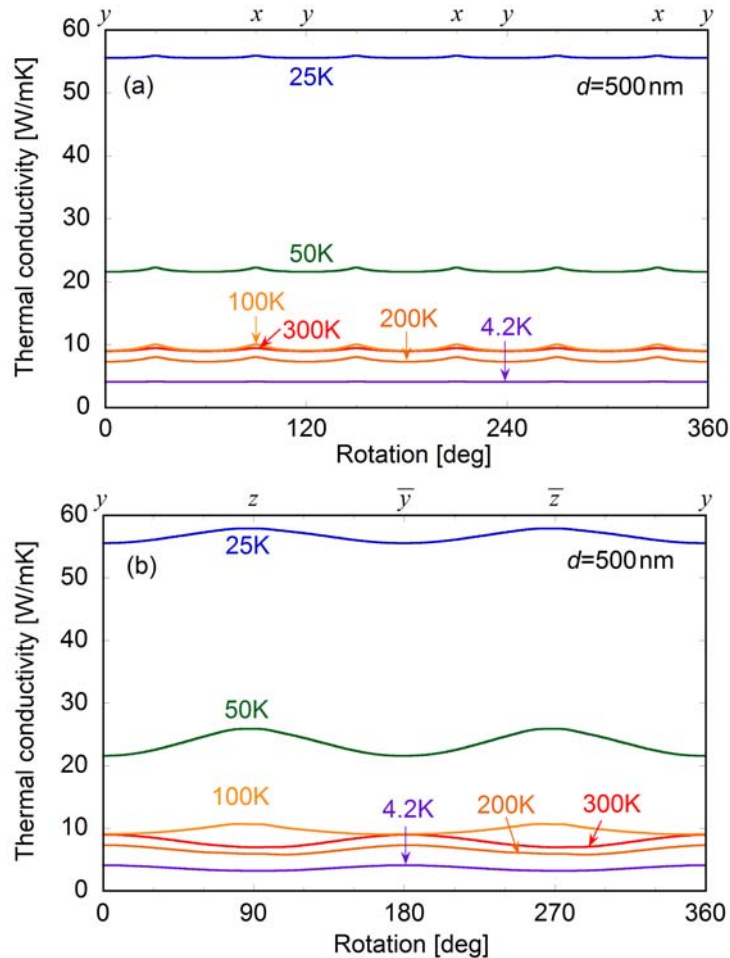


図 C.10 直径 500 nm の熱伝導率の結晶方向依存性. (a)Bisectrix-Binary 平面と (b)Bisectrix-Trigonal 平面を仮定した場合の計算結果を示す.

直径 500 nm における様々な温度での熱伝導率の結晶方向依存性を図 C.10 に示した. 図 C.10(a) には, k 空間において伝導方向を Bisectrix 軸から Binary 軸に向かって回転させることによって, Bisectrix-Binary 平面における様々な温度での熱伝導率の角度依存性を示した. この結果もまたフェルミ面の位置の為に電気抵抗率, ゼーベック係数と同様に 6 回対称となっている事がわかる. 熱伝導率は全ての温度で Binary 方向で最大値, Bisectrix 方向で最小値となっている. 図 C.11(b) は Bisectrix 方向から Trigonal 方向へ回転させることで得られた, Bisectrix-Trigonal 平面における熱伝導率の結晶方向依存性である. この結果もまた, 抵抗率やゼーベック係数と同様に 2 回対称になっている. 300 K, 200 K, 4.2 K では Binary 方向で最も大きな熱伝導率が現れているにも関わらず, 100 K, 50 K, 25 K では Trigonal 方向で最も大きな熱伝導率が現れている.

図 C.11 は 300 K と 50 K で Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における熱伝導率の 100 nm から 1 mm までのワイヤー直径依存性を示している. 1 mm の計算結果はバルクの実

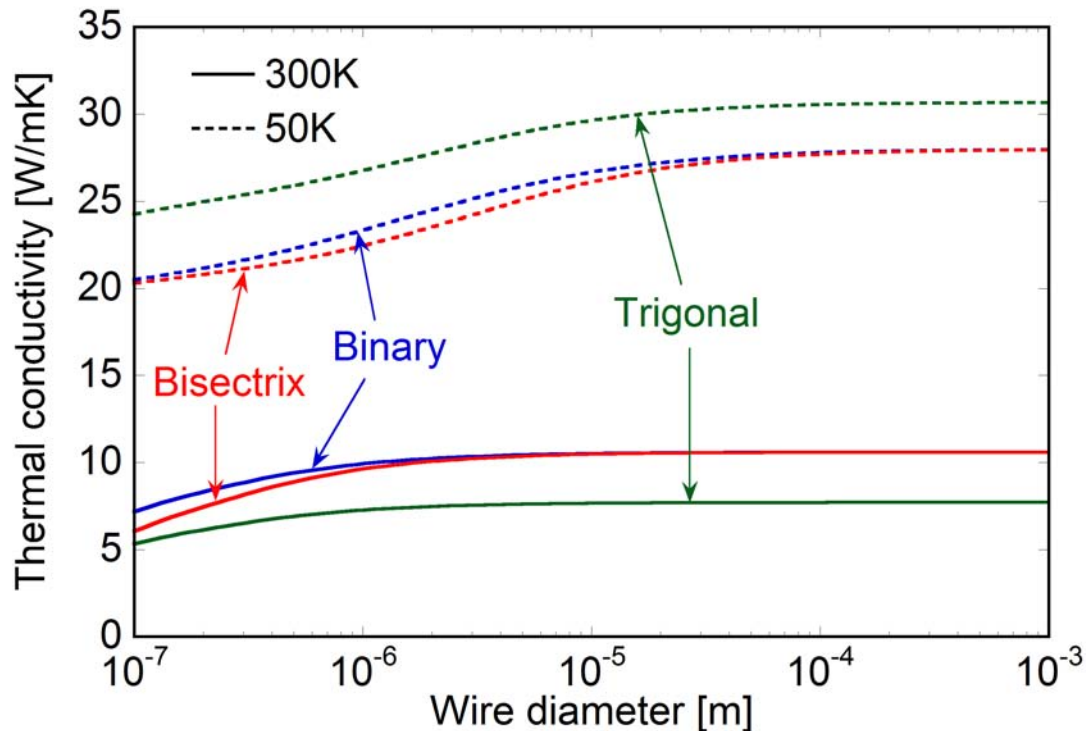


図 C.11 Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における 300 K と 50 K での熱伝導率のワイヤー直径依存性.

験値とほぼ一致しているが、全ての方向でワイヤー直径を小さくするとともに減少していることがわかる。抵抗率の場合と同様、Bi が低温領域で非常に長いキャリアとフォノンの平均自由行程を持つために、50 K における熱伝導率は 300 K の時よりも大きな直径で減少し始める。50 K での熱伝導率は Binary, Bisectrix, Trigonal 方向に対して、直径 1 mm で 28.0, 27.9, 30.7 W/mK, 直径 100 nm で 20.5, 20.3, 24.3 W/mK となり、300 K では直径 1 mm で 10.6, 10.6, 7.71 W/mK, 直径 100 nm で 7.17, 6.07, 5.32 W/mK となった。

C.2.5 無次元性能指数

平均自由行程の制限を考慮した無次元性能指数は、前節までに得られた電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率の 3 つの物性値を利用して以下の式より計算した。

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} T \quad (\text{C.28})$$

図 C.9 は様々な直径における (a)Binary, (b)Bisectrix, (c)Trigonal での無次元性能指数の温度依存性を示した。全ての方向における無次元性能指数はワイヤー直径の減少とともに低下している事がわかる。前節でナノワイヤー化により熱伝導率が低下する事がわかつ

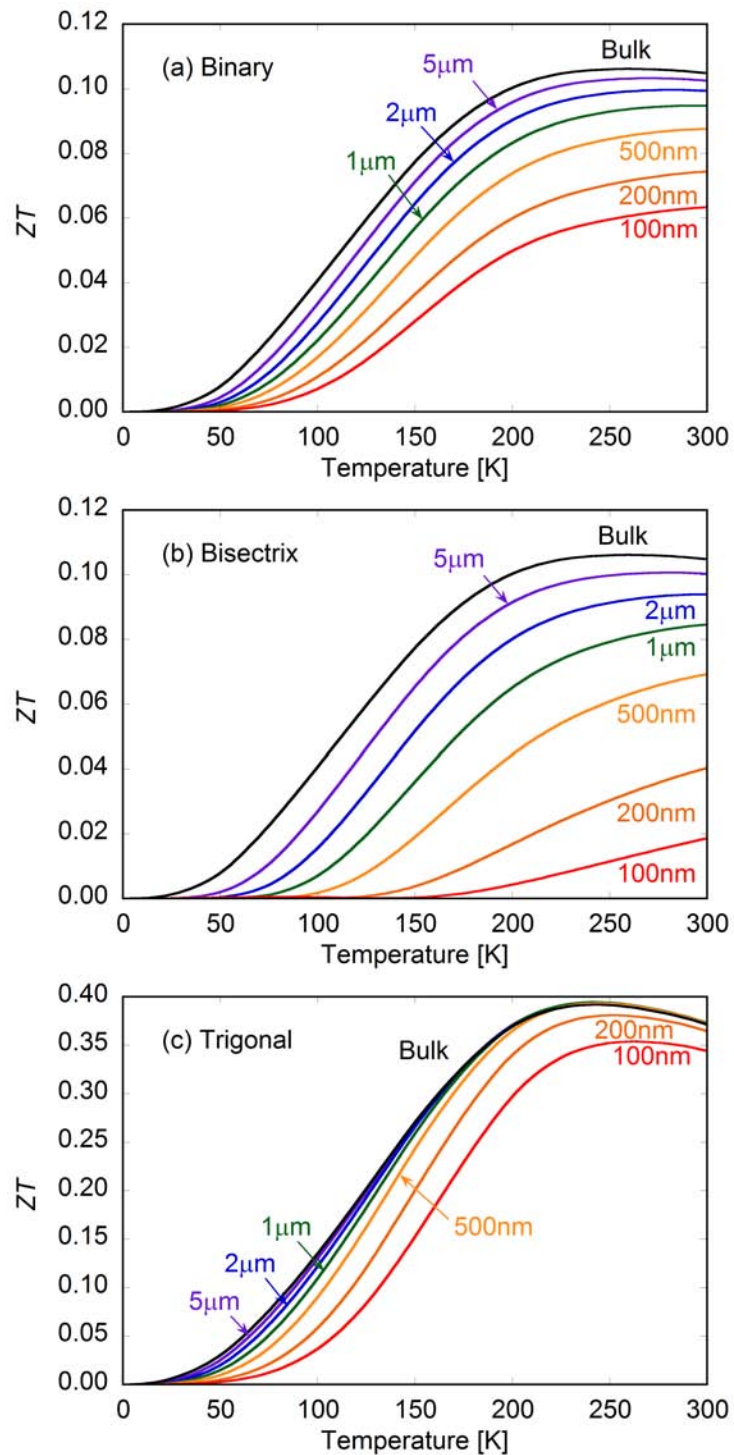


図 C.12 3つの主軸方向における様々なワイヤー直径における無次元性能指数の温度依存性. (a)Binary, (b)Bisectrix, (c)Trigonal 方向を仮定した場合の計算結果を示す.

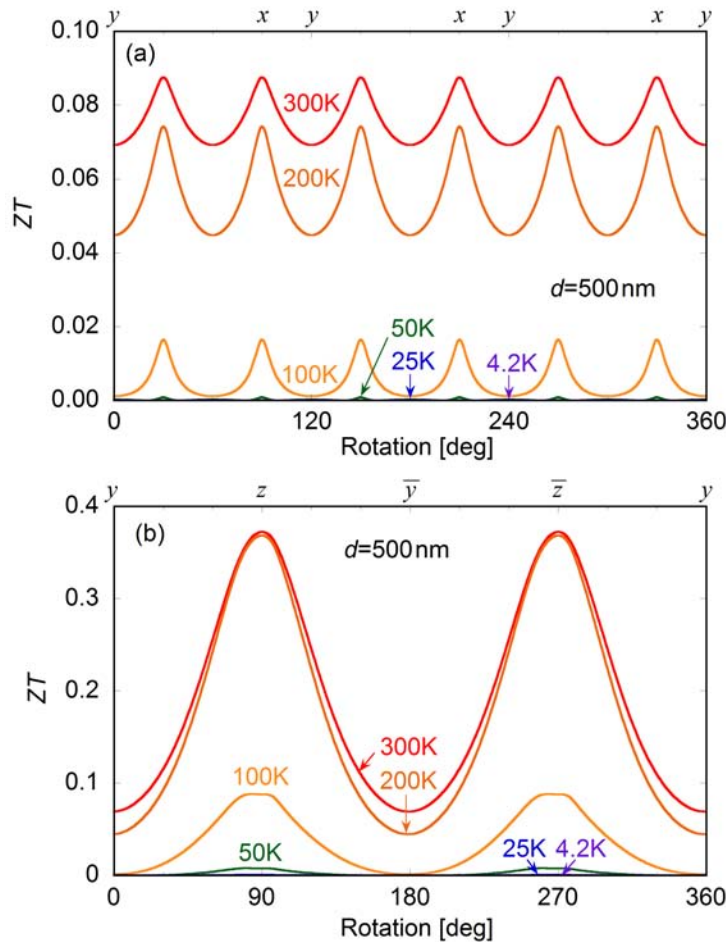


図 C.13 直径 500 nm の無次元性能指数の結晶方向依存性. (a)Bisectrix-Binary 平面と (b)Bisectrix-Trigonal 平面を仮定した場合の計算結果を示す.

たが、ゼーベック係数の減少や抵抗率の上昇の効果があるために、 ZT の値は上昇することなく低下している。300 K での ZT の値は Binary, Bisectrix, Trigonal 方向に対してバルクが 0.105, 0.105, 0.372 であるのに対して 100 nm では 0.0634, 0.0187, 0.344 となり、減少率はそれぞれ 39.6, 82.2, 7.53 % であった。このことから、ナノワイヤー化による平均自由行程の制限により ZT に与える影響は Bisectrix 方向が最も大きくあられ、Binary, Trigonal の順に影響は小さくなる。

直径 500 nm における様々な温度での無次元性能指数 ZT の結晶方向依存性を図 C.10 に示した。図 C.10(a) には、 k 空間において伝導方向を Bisectrix 軸から Binary 軸に向かって回転させることによって得られた、Bisectrix-Binary 平面における様々な温度での無次元性能指数の角度依存性を示した。この結果もまたフェルミ面の位置の為に 6 回対称となっている事がわかる。全ての温度で Binary 方向で最大値、Bisectrix 方向で最小値となっている。図 C.10(b) には Bisectrix 方向から Trigonal 方向へ回転させることで得られ

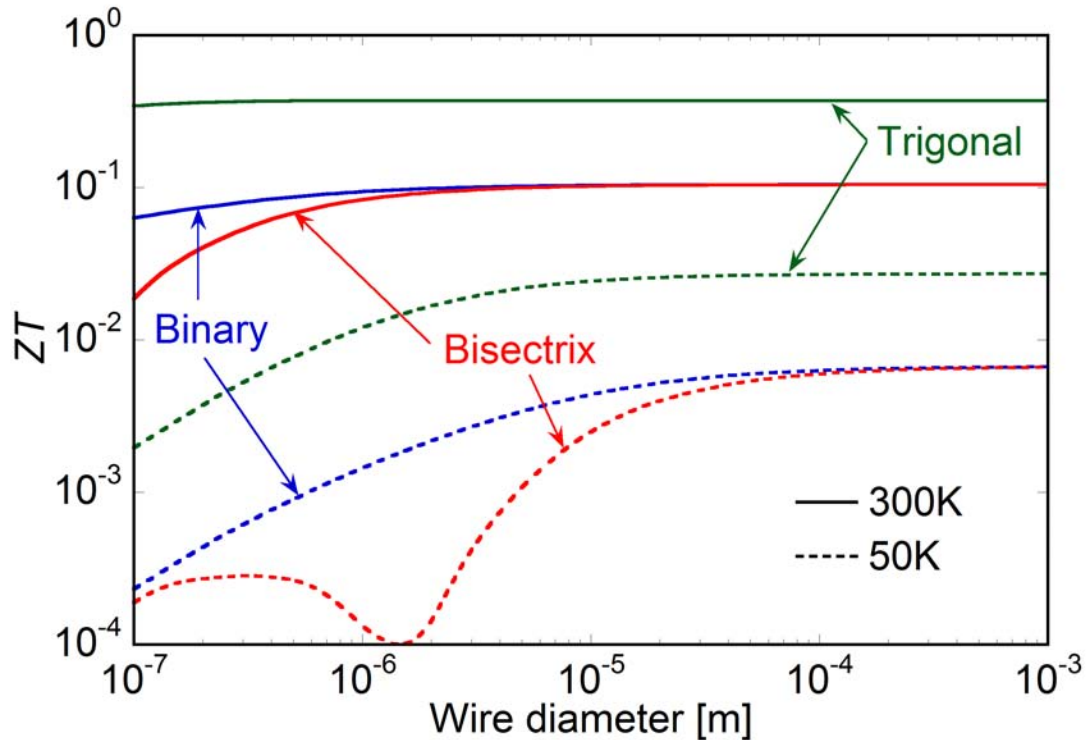


図 C.14 Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における 300 K と 50 K での無次元性能指数のワイヤー直径依存性.

た, Bisectrix-Trigonal 平面における無次元性能指数の結晶方向依存性である. この結果もまた 2 回対称になっている. すべての温度領域で, Trigonal 方向で最大値, Bisectrix 方向で最小値をとった.

図 C.11 は 300 K と 50 K で Binary, Bisectrix, Trigonal 方向における無次元性能指数の 100 nm から 1 mm までのワイヤー直径依存性を示している. 1 mm の結果はバルクの実験値とほぼ一致している. 50 K における Bisectrix 方向の結果を除いて, 全ての方向でワイヤー直径を小さくするとともに減少していることがわかる. 50 K における Bisectrix 方向においてこのような直径依存性を描く理由は, ゼーベック係数の符号が負から正へ反転する事に起因している. 50 K での無次元性能指数は Binary, Bisectrix, Trigonal 方向に対して, 直径 1 mm で 0.00665, 0.00661, 0.0271, 直径 100 nm で 0.000231, 0.000189, 0.00196 となり, 300 K では直径 1 mm で 0.105, 0.105, 0.372, 直径 100 nm で 0.0634, 0.0187, 0.344 となった.

今回の計算ではキャリアの平均自由行程の制限を計算するために, ワイヤー断面方向における平均速度を計算する際, フェルミ面が異方性を持つために断面が楕円になるところを, 平均化した円の断面を仮定して計算している. そのため, その仮定はフェルミ面の異方性が極端に大きくなったときに誤った評価をする可能性がある. Bi においては, 有効

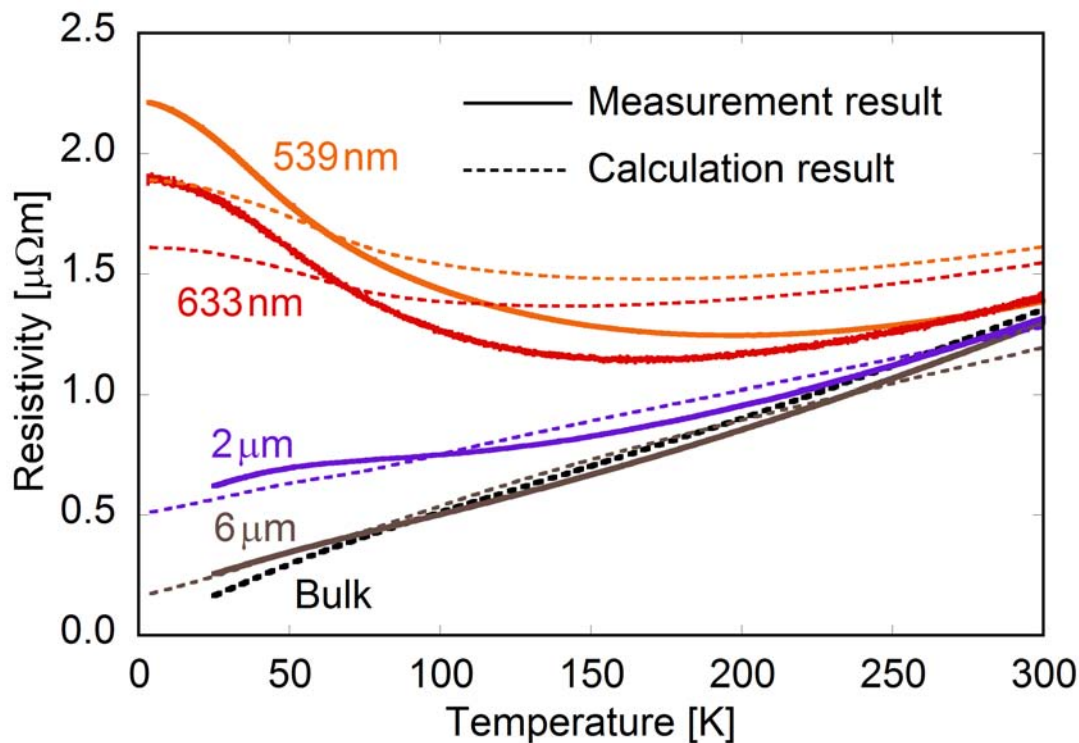


図 C.15 抵抗率の測定結果と計算結果の比較 1.

質量の異方性は結晶方向によっては最大で2桁程度異なる。この計算モデルにおいてどのくらいの異方性が許容されるかについては今後議論が必要であり，実験結果との比較によって適用が可能な材料，結晶方向などを調査しなければならない。

C.3 実験結果との比較

C.3.1 抵抗率の温度依存性

測定された抵抗率の温度依存性について，計算結果と対応させて議論を行う。図 C.15 は測定された抵抗率の中から，6 μm , 2 μm , 633 nm, 539 nm の結果のみ取りだし，Bisectrix を仮定し，式 (C.22) で $A = 0.6$ とした計算結果と対応させたものである。実線は測定結果，点線は計算結果を示している。これを見ると実験結果と計算結果が良く対応している事が分かる。これらのサンプルについては結晶方向を測定していないが，Bisectrix を仮定する事によって測定結果を再現する事が出来た。

次に図 C.16 は測定された抵抗率の中から，同じ程度の直径の3つのサンプル 590 nm, 608 nm, 633 nm の結果のみ取りだし，Binary, Bisectrix, Trigonal の3つの方向を仮定して計算した結果と対応させたものである。これを見ると実験結果と計算結果の温度依存性がそれぞれ良く対応している事が分かる。つまり，これらのことから抵抗率の温度依存性

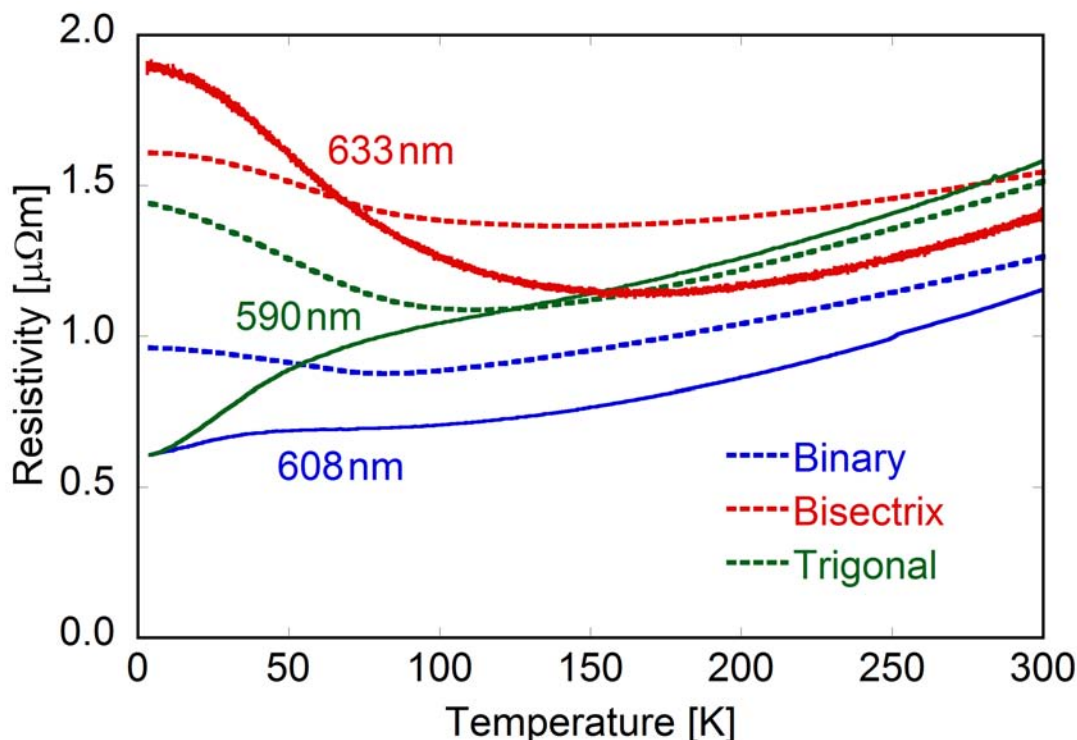


図 C.16 抵抗率の測定結果と計算結果の比較 2.

は、ワイヤー直径と結晶方向の両方に影響を受けるために、様々な温度依存性を示すことが確認できた。

C.3.2 ゼーベック係数の温度依存性

ゼーベック係数においても抵抗率の場合と同様に 6 μm , 2 μm , 633 nm, 539 nm の結果のみ取りだし、Bisectrix を仮定した計算結果と対応させて図 C.17 に示した。これを見ると抵抗率の場合と同様、実験結果と計算結果が良く対応している事が分かる。

図 C.18 は 590 nm, 608 nm, 633 nm のゼーベック係数の測定結果のみ取りだし、Binary, Bisectrix, Trigonal の 3 つの方向を仮定して計算した結果と対応させたものである。これを見るとやはり抵抗率の場合と同様、実験結果と計算結果の温度依存性がそれぞれ良く対応している事が分かる。つまり、これらのことからゼーベック係数の温度依存性も、ワイヤー直径と結晶方向の両方に強く影響を受けることが確認できた。

これらの Bi ナノワイヤーは結晶方向を測定していないが、単結晶 XRD 測定によって数百 nm 直径 Bi ナノワイヤーにおいて測定ができることを確認している。そのため、今後 Bi ナノワイヤーの結晶方向を評価し、測定した抵抗率やゼーベック係数と計算結果の対応を議論する予定である。

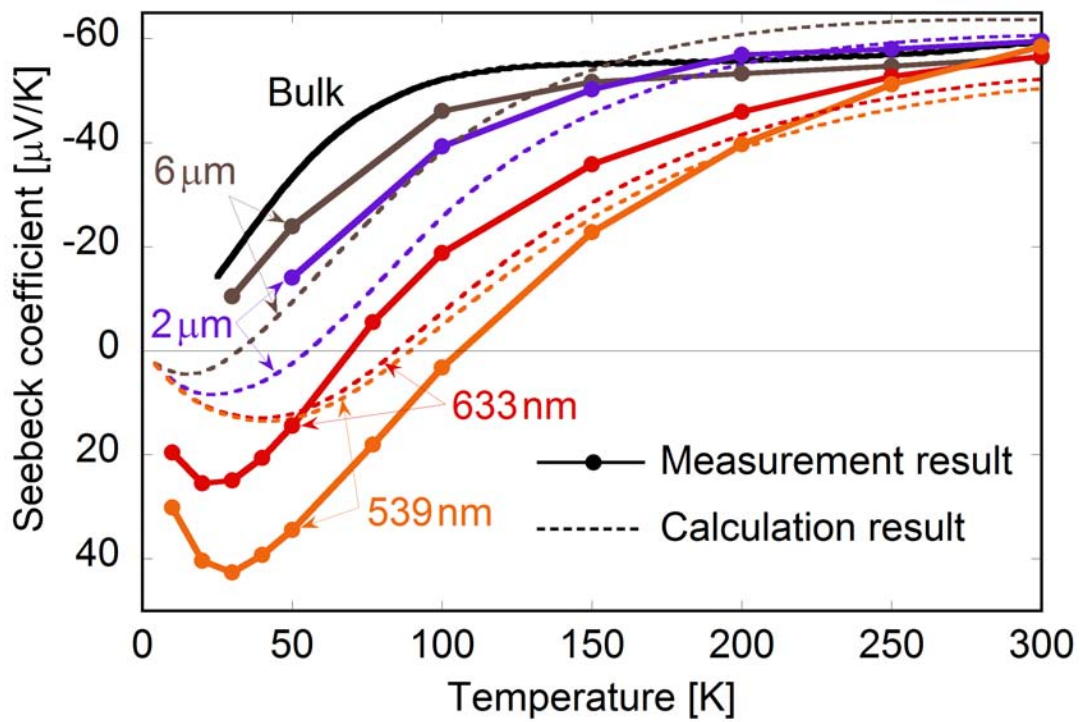


図 C.17 ゼーベック係数の測定結果と計算結果の比較 1.

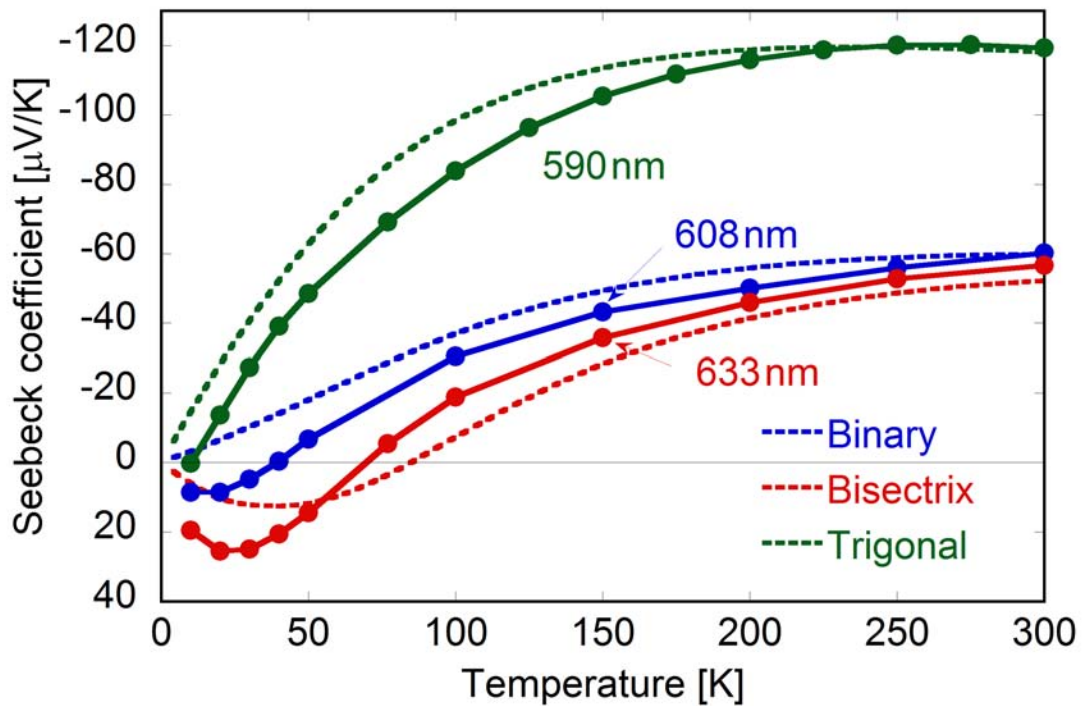


図 C.18 ゼーベック係数の測定結果と計算結果の比較 2.

今後さらに直径を小さくし 100 nm 以下の Bi ナノワイヤーになると、半金属-半導体遷移の様な量子効果の導入により抵抗率やゼーベック係数に大きな変化が現れる可能性がある。しかし、今回の結果のように結晶方向も抵抗率・ゼーベック係数の大きく影響を与える。このことは、抵抗率やゼーベック係数の測定だけでは量子効果の特定を非常に困難にさせることを示している。そのため、フェルミエネルギーやキャリア密度、移動度などの物性値を直接的な測定によって評価をする必要がある。このように、Bi ナノワイヤーにおいては平均自由行程の制限が結晶方向によって Bi ナノワイヤーの抵抗率・ゼーベック係数に大きな影響を与えるために、量子効果のみならずワイヤー境界散乱による移動度の制限を考慮しなければならない。そのため、Bi ナノワイヤーにおける量子効果を評価する上で、詳細な物性値の測定が不可欠となる。

付録 D

作製した治具の設計図

D.1 サンプルホルダーの設計図

自分で設計した，測定サンプルを設置するための銅製サンプルホルダーの設計図を載せた．これまでに何種類かのサンプルホルダーを作製しているが，最も新しく作製したものを載せる．最新版のサンプルホルダーはアルミナ基板が外れないための固定具が取り付けられている．また，サンプル設置台（番号1）は磁場を2方向から印加するために，90°回転ができるような機構になっている．治具設計を行うためのCADソフトウェアは，VellumCAD ver. 3.1 を利用した．

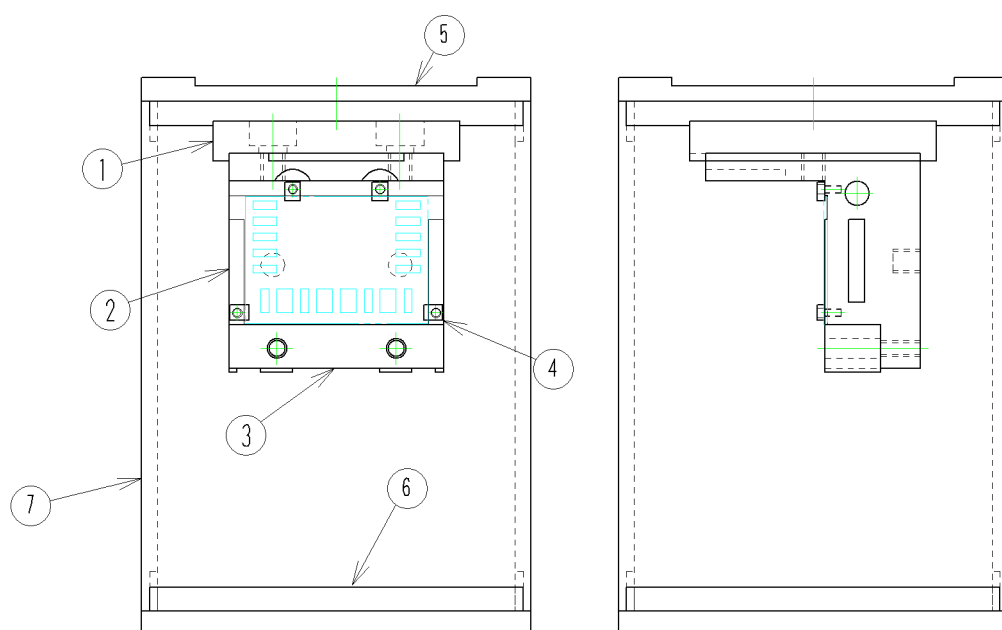


図 D.1 サンプルホルダーの全体図．

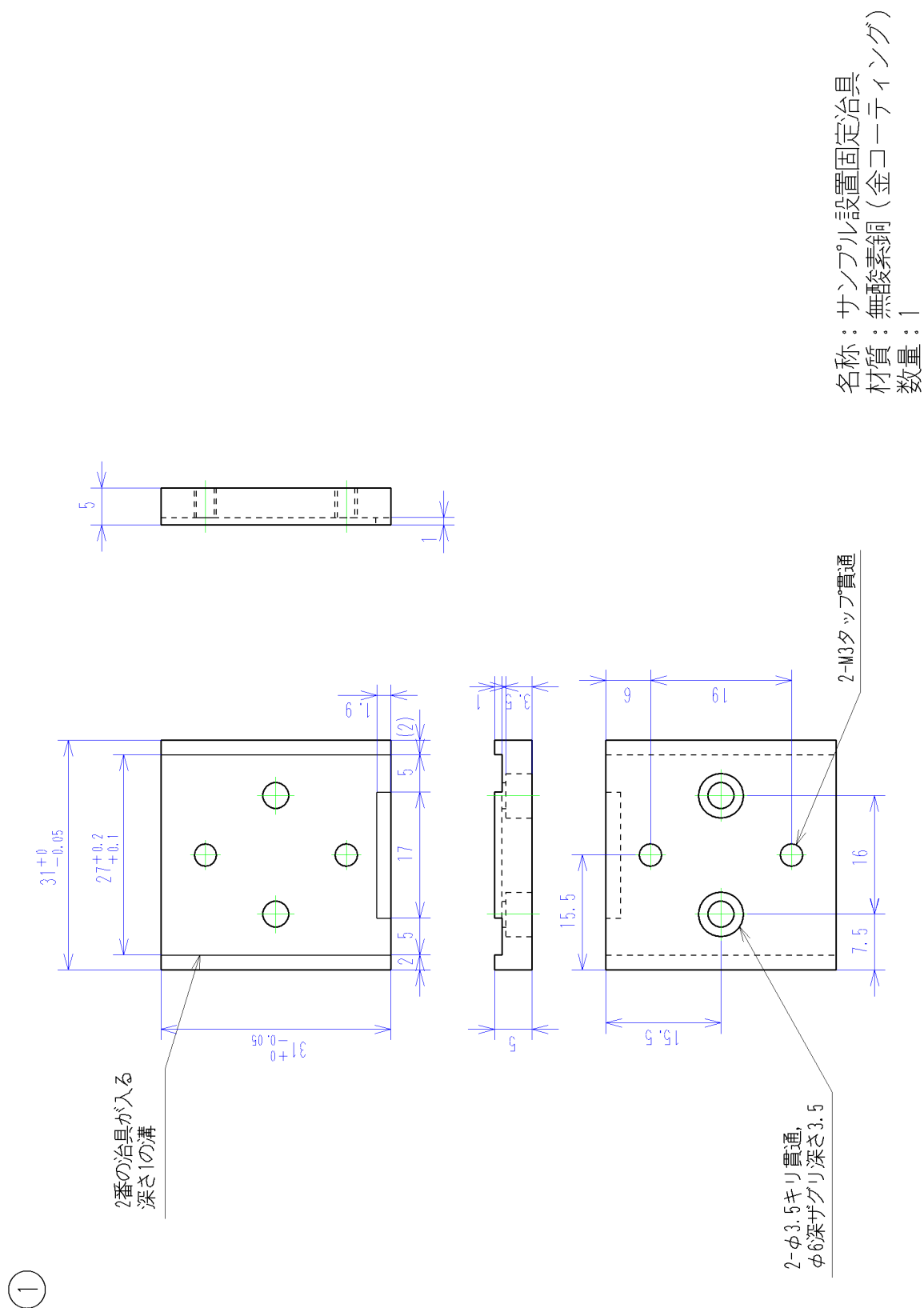


図 D.2 サンプル設置固定治具.

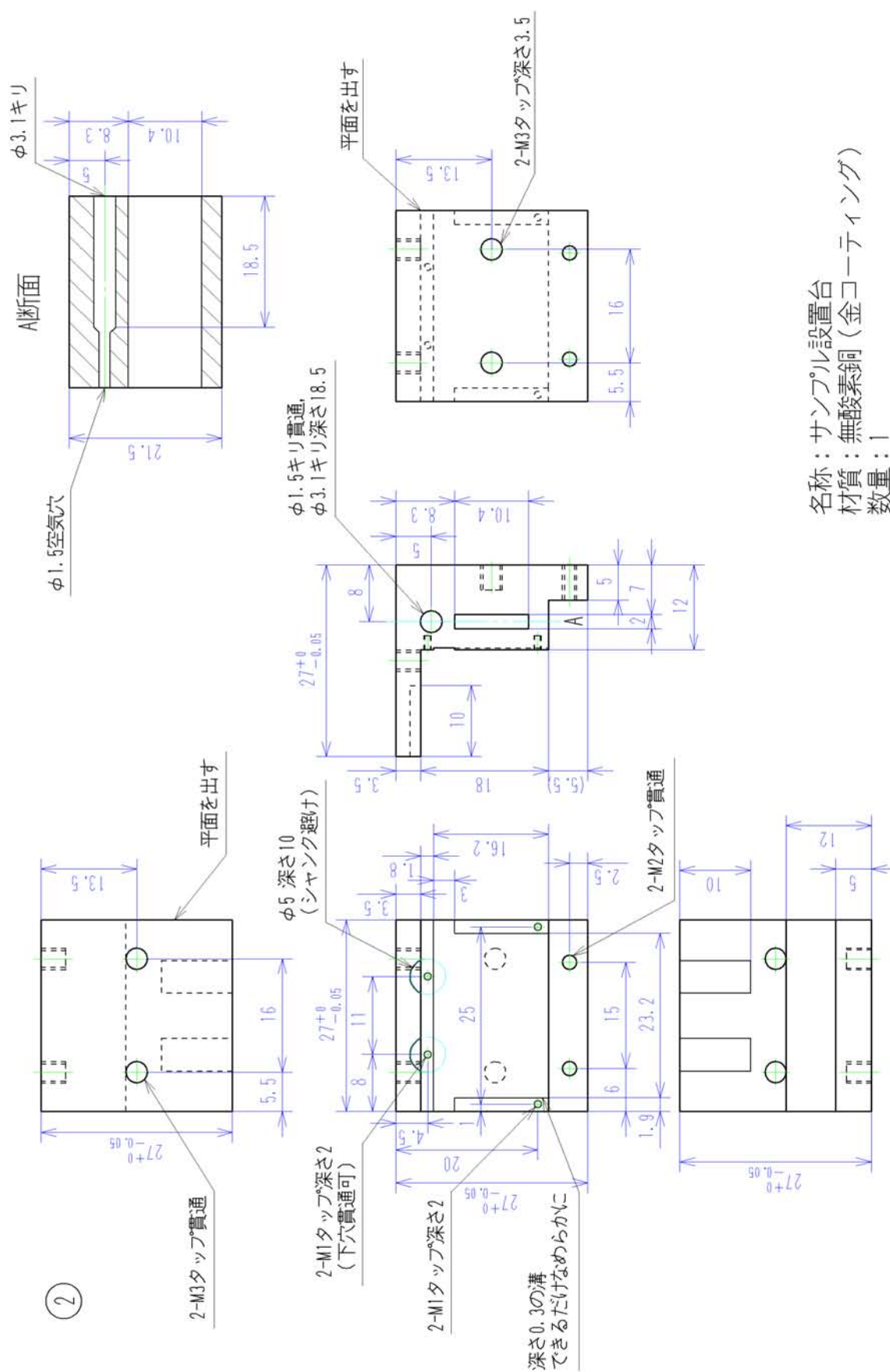
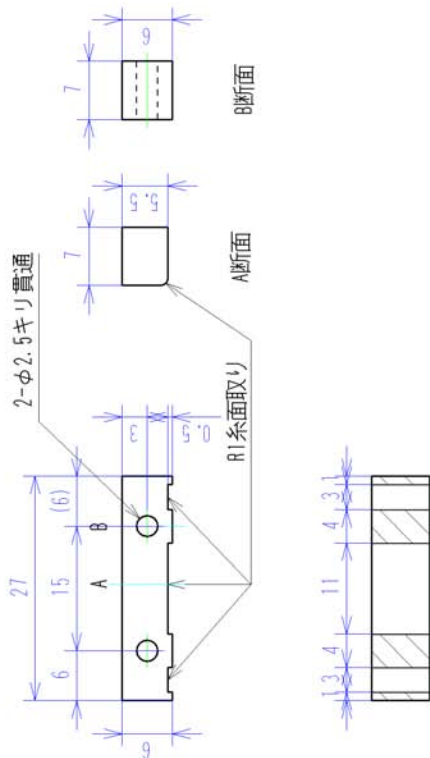


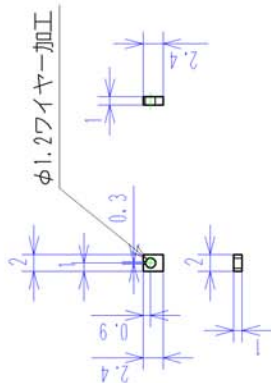
図 D.3 サンプル設置台.

3



名称：サーマルアンカー
材質：無酸素銅（金コーティング）
数量：1

4



名称：アルミナ板固定治具
材質：無酸素銅
数量：6

図 D.4 サーマルアンカーとアルミナ板固定治具.

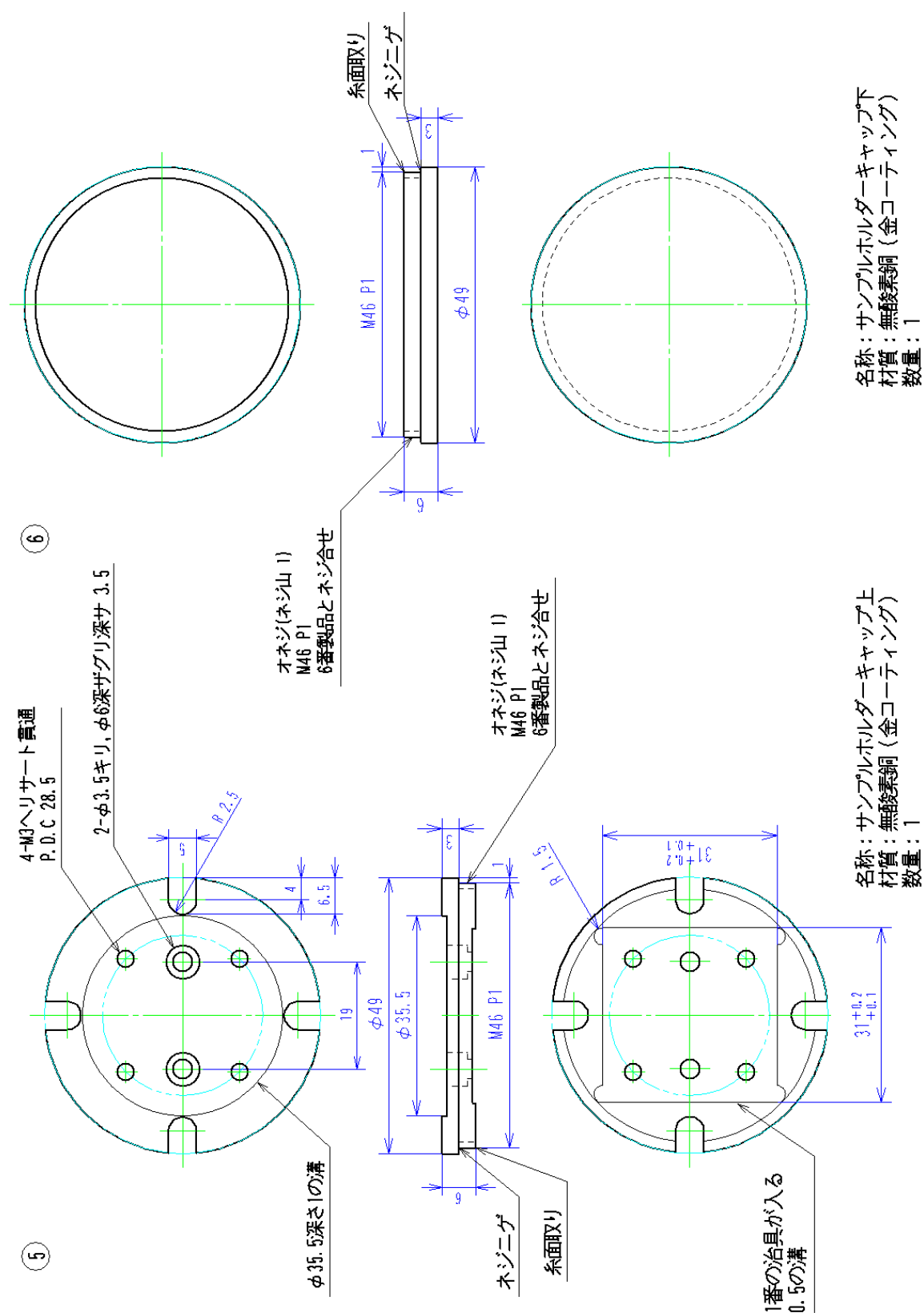
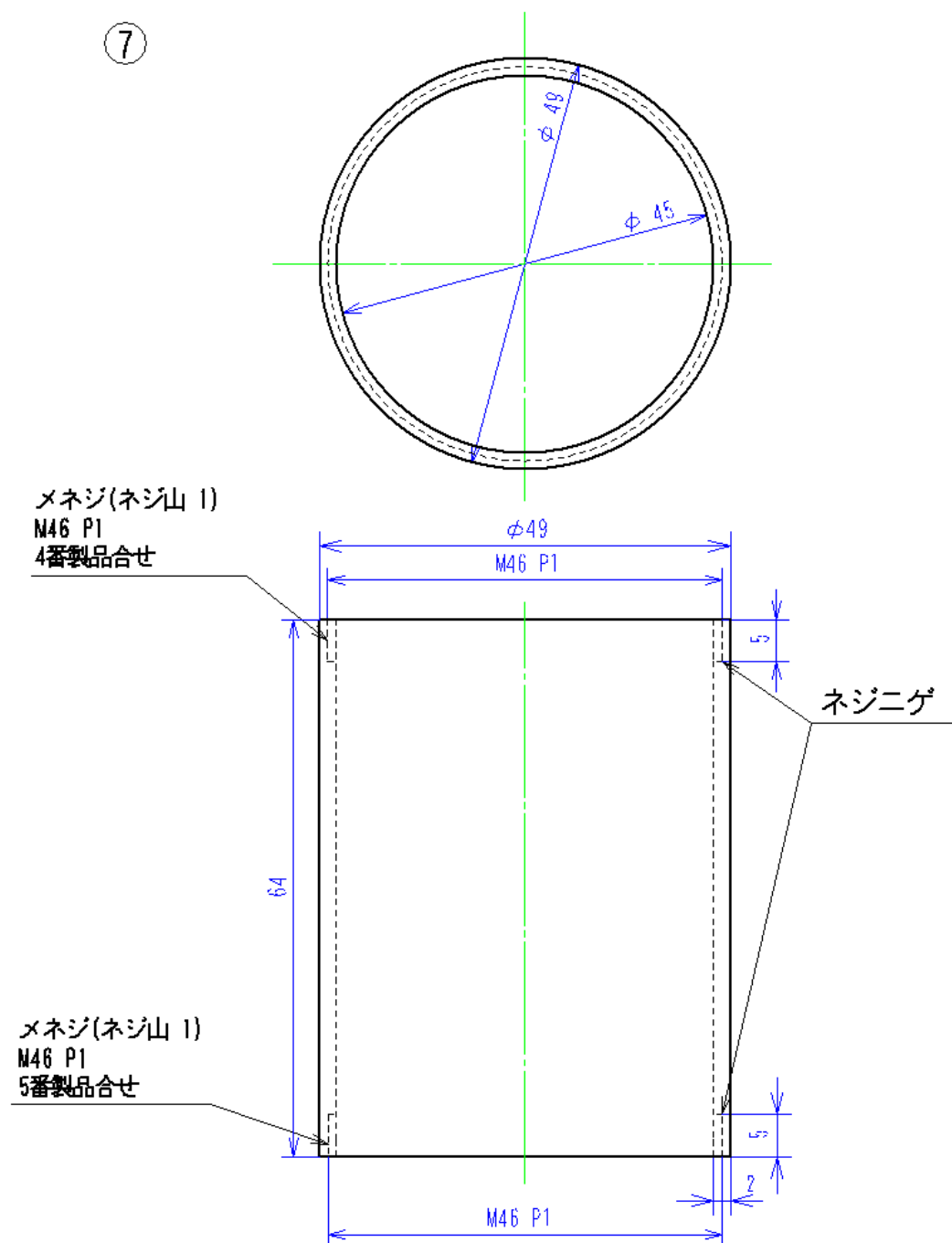


図 D.5 サンプルホルダーキャップ上とサンプルホルダーキャップ下.



名称：サンプルホルダー
 材質：無酸素銅（金コーティング）
 数量：1

図 D.6 サンプルホルダー。

D.2 アルミナ基板蒸着用マスクの設計図

自分で設計した，サンプルセッティング用アルミナ基板に電極薄膜を蒸着する為のマスクの設計図を載せた．

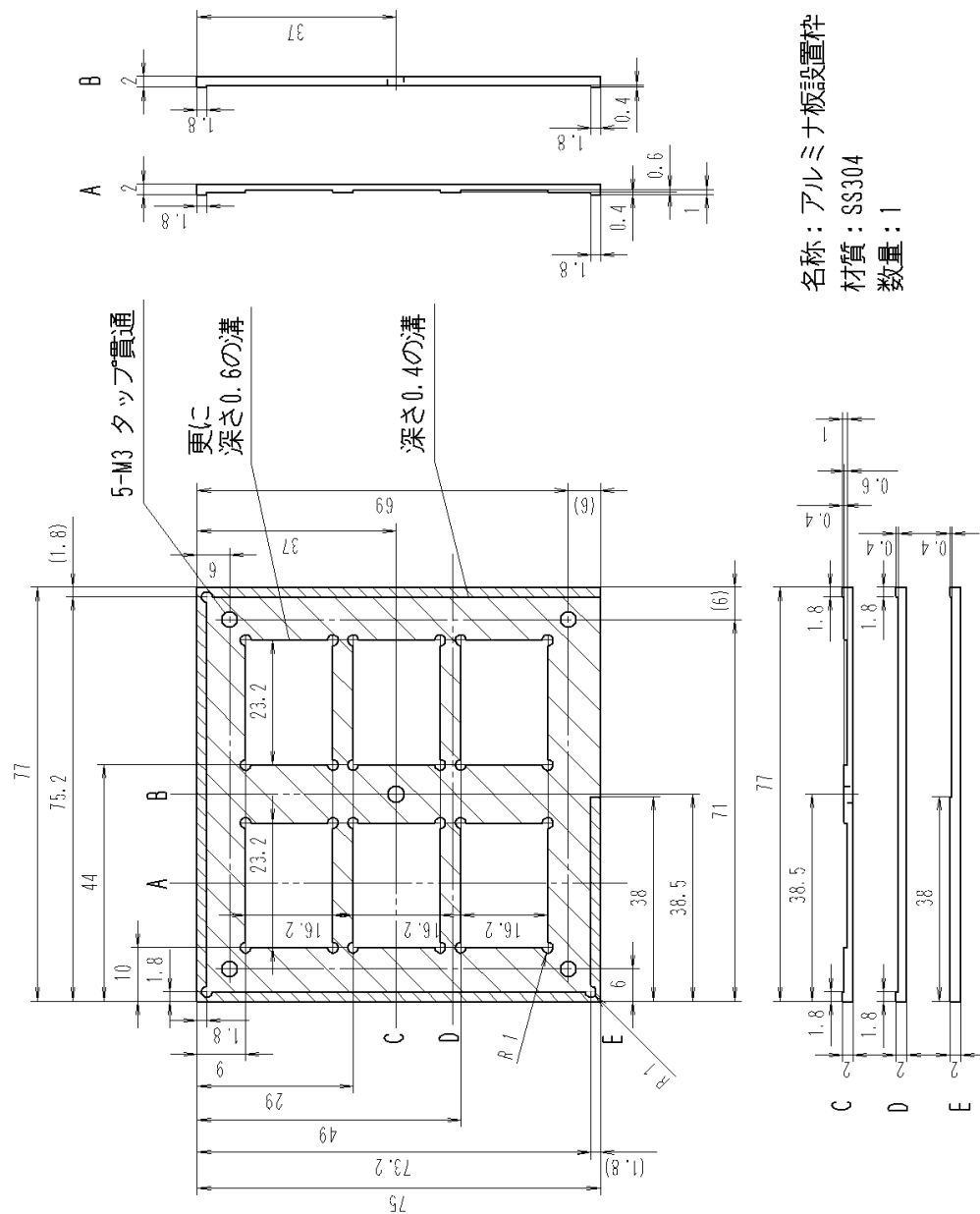


図 D.7 アルミナ板設置枠.

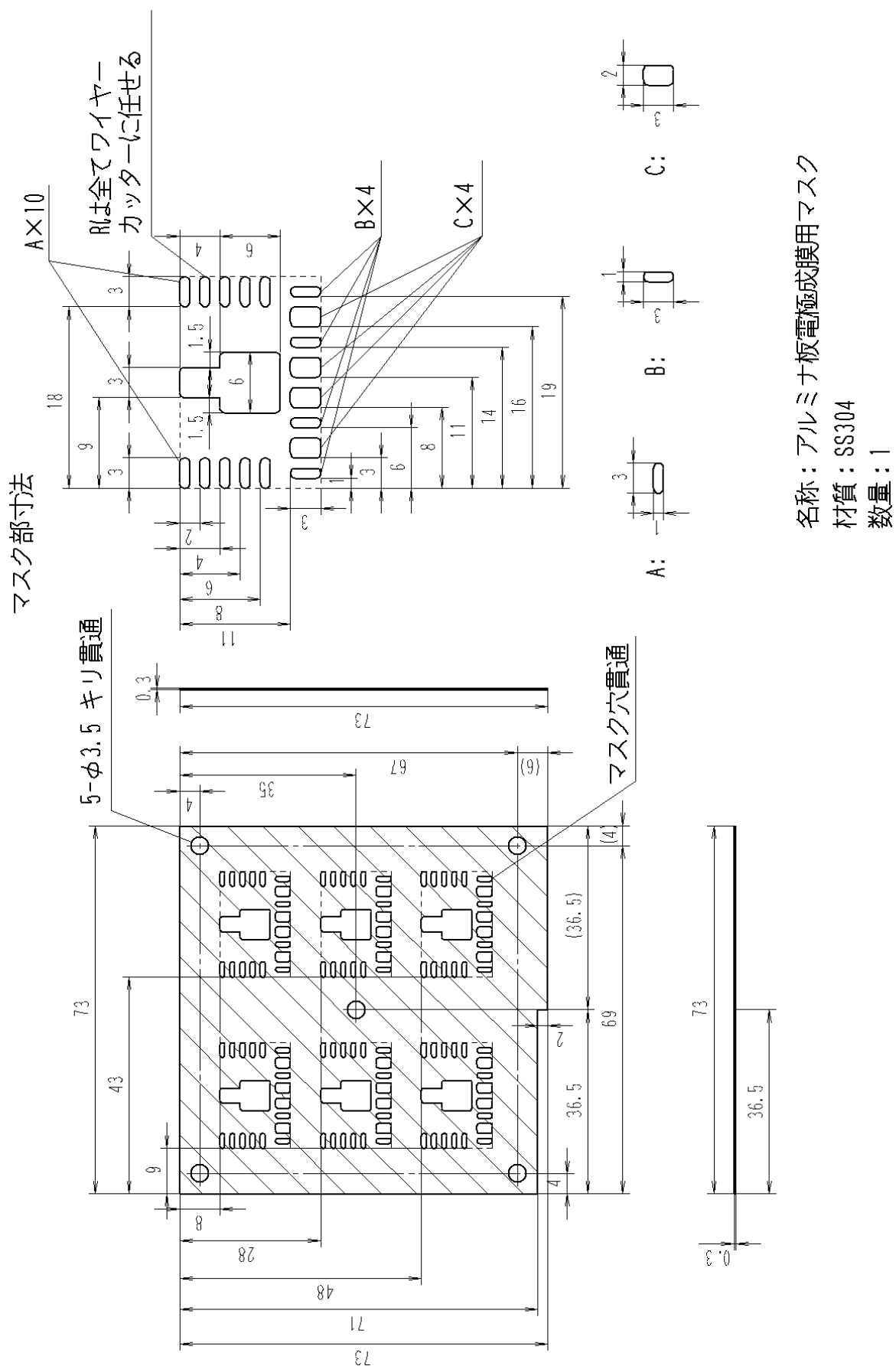


図 D.8 アルミナ板電極成膜用マスク.

発表実績

誌上発表

国際誌 査読有り 筆頭

1. “Thermoelectric properties of bismuth nanowires in a quartz template”, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Takashi Taguchi and Shinichiro Nakamura, Vladimir Jovovic, Joseph P. Heremans, Applied Physics Letters, Vol.94, p.192104, 2009.5 (The May 25, 2009 issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology に選出)
2. “Mean free path limitation of thermoelectric properties on bismuth nano-wire”, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Takashi Taguchi and Shinichiro Nakamura, Christopher M. Jaworski, Vladimir Jovovic, Joseph P. Heremans, Journal of Applied Physics, Vol.105, p.113706, 2009.6 (The June 15, 2009 issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology に選出)
3. “Electrical nanocontact between bismuth nanowire edges and electrodes”, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Daisuke Uematsu, Shinichiro Nakamura, Takashi Taguchi, Journal of Electronic Materials, Vol.39, pp.1536-1542, 2010.6
4. “Four-Wire Resistance Measurements of a Bismuth Nanowire Encased in a Quartz Template Utilizing Focused Ion Beam Processing”, Masayuki Murata, Hiroya Yamamoto, Fumiaki Tsunemi, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Journal of Electronic Materials, Vol.41, pp.1442-1449, 2012.3
5. “Preparation of bismuth nanowire encased in quartz template for Hall measurements using focused ion beam processing”, Masayuki Murata, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Tomohiro Kobayashi, Nanoscale Research Letters, Vol. 7, p.505, 2012.9
6. “Temperature coefficient of electrical resistivity in individual single-crystal bismuth nanowires”, Masayuki Murata, Fumiaki Tsunemi, Yusuke Saito, Katsuhito Shirota,

Keisuke Fujiwara, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Journal of Electronic Materials, Vol.42, pp.2143-2150, 2013.4

7. “Focused ion beam processing to fabricate ohmic contact electrodes on a bismuth nanowire for Hall measurements”, Masayuki Murata, Yasuhiro Hasegawa, Nanoscale Research Letters, Vol. 8, p.400, 2013.9

国際誌 査読有り 共著

1. “Thermoelectric Properties of Bismuth Micro/Nanowire Array Elements Pressured into a Quartz Template Mold”, Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Takashi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, Journal of Electronic Materials, Vol.38, pp.944-949, 2009.4
2. “Mobility estimation in micro-sized bismuth wire arrays”, Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Takashi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, Journal of Applied Physics, Vol.105, p.103715, 2009.5
3. “Reducing thermal conductivity of thermoelectric materials by using a narrow wire geometry”, Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Takashi Komine, Journal of Applied Physics, Vol.106, p.063703, 2009.9
4. “Thermoelectric Properties of a 593-nm Individual Bismuth Nanowire Prepared Using a Quartz Template”, Daiki Nakamura, Masayuki Murata, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Daisuke Uematsu, Shinichiro Nakamura, Takashi Taguchi, Journal of Electronic Materials, Vol.39, pp.1960-1965, 2009.12
5. “Numerical Analysis of Effective Thermal Conductivity of Microwire Array Element”, Takashi Komine, Masahiro Kuraishi, Takayuki Teramoto, Ryuji Sugita, Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Journal of Electronic Materials, Vol.39, pp.1606-1610, 2010.5
6. “High-precision temperature control and stabilization using a cryocooler”, Yasuhiro Hasegawa, Daiki Nakamura, Masayuki Murata, Hiroya Yamamoto, Takashi Komine, Review of Scientific Instruments, Vol.76, p.094901, 2010.9
7. “Crystal Orientation and Transport Properties of a 633-nm-Diameter Bismuth Nanowire”, Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Takashi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, Journal of Electronic Materials, Vol.40, pp.1005-1009, 2010.12
8. “Numerical Study of Effect of Surface Potential on Transport Properties of Bi

- Nanowires”, Tsuyoshi Matsumoto, Yuki Ichige, Takashi Komine, Ryuji Sugita, Tomosuke Aono, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Journal of Electronic Materials, Vol.40, pp.1260-1265, 2010.12
9. “Numerical Study of Effects of Scattering Processes on Transport Properties of Bi Nanowires”, Yuki Ichige, Tsuyoshi Matsumoto, Takashi Komine, Ryuji Sugita, Tomosuke Aono, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Journal of Electronic Materials, Vol.40, pp.523-528, 2010.12
 10. “Reduction of temperature fluctuation within low temperature region using a cryocooler”, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Hiroya Yamamoto, Fumiaki Tsunemi, Takashi Komine, Review of Scientific Instruments, Vol.82, p.044903, 2011.4
 11. “Thermoelectric properties for single crystal bismuth nanowires using a mean free path limitation model”, Daiki Nakamura, Masayuki Murata, Hiroya Yamamoto, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Journal of Applied Physics, Vol.110, p.053702, 2011.9
 12. “Thermal Conductivity of an Individual Bismuth Nanowire Covered with a Quartz Template Using a 3-Omega Technique”, Yasuhiro Hasegawa, Masayuki Murata, Fumiaki Tsunemi, Yusuke Saito, Katsuhito Shirota, Takashi Komine, Chris Dames, Javier E. Garay, Journal of Electronic Materials, Vol.42, pp.2048-2055, 2013.3
 13. “Numerical Analysis of the Boundary Scattering Effect on Transport Properties in Bi-Sb Nanowires”, Yuta Nabatame, Tsuyoshi Matsumoto, Yuki Ichige, Takashi Komine, Ryuji Sugita, Masayuki Murata, Yasuhiro Hasegawa, Journal of Electronic Materials, Vol.42, pp.2172-2177, 2013.4
 14. “Shubnikov-de Haas oscillations in individual single-crystal bismuth nanowires encased in quartz template”, Fumiaki Tsunemi, Masayuki Murata, Yusuke Saito, Katsuhito Shirota, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Applied Physics Express, Vol. 6, p.045002, 2013.3

口頭発表・ポスター発表

国際会議 筆頭

1. “A technique how to contact between bismuth nano-wire edge and electrodes”, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Daisuke Uematsu, Shinichiro Nakamura, Takashi Taguchi, The 28th International Conference

- on Thermoelectrics, Freiburg (Germany), 2009.7
2. “Preparation for Hall measurement of bismuth nanowire encased in quartz template using focused ion beam processing”, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Hiroya Yamamoto, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Shinichiro Nakamura, Takashi Taguchi, Tomohiro Kobayashi, The 29th International Conference on Thermoelectrics, Shanghai (China), 2010.5-6
 3. “Four-wire resistance measurements on bismuth nanowire encased in quartz template utilizing focused ion beam processing”, Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Hiroya Yamamoto, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, The 30th International Conference on Thermoelectrics, Michigan (USA), 2011.7
 4. “Dependence of temperature coefficient of resistivity on individual and single-crystal bismuth nanowires”, Masayuki Murata, Fumiaki Tsunemi, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, The 31th International Conference on Thermoelectrics, Alborg (Denmark), 2012.7

国内学会 登壇者

1. 「Bi ナノワイヤー熱電素子の作製法と熱電特性」, 村田正行, 中村太紀, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 田口隆志, 中村真一郎, Vladimir Jovovic, Joseph P. Heremans, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009.3
2. 「Bi ナノワイヤーにおける熱電特性の結晶方向依存性」, 村田正行, 中村太紀, 山本浩也, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 東海大学, 2010.3
3. 「直径 500nm 級の Bi ナノワイヤー熱電変換素子の開発と評価」, 村田正行, 中村太紀, 山本浩也, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 第 7 回日本熱電学会学術講演会, 東京大学, 2010.8
4. 「集束イオンビーム加工を利用した Bi ナノワイヤーの 4 端子測定」, 村田正行, 中村太紀, 山本浩也, 常見文昭, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 東日本大震災により中止
5. 「集束イオンビーム加工を利用した Bi ナノワイヤー熱電変換素子の 4 端子測定」, 村田正行, 山本浩也, 常見文昭, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 第 8 回日本熱電学会学術講演会, 北海道大学, 2011.8 講演奨励賞受賞
6. 「石英ガラス中の Bi ナノワイヤー上へのホール測定用局所電極の形成」, 村田正行, 山本浩也, 常見文昭, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012.3

7. 「Bi ナノワイヤー熱電変換素子の抵抗率の温度依存性」, 村田正行, 常見文昭, 斎藤佑介, 代田雄人, 藤原啓資, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 第 9 回日本熱電学会学術講演会, 東京工業大学, 2012.8
8. 「Bi ナノワイヤー上へのホール測定用局所電極の作製と評価」, 村田正行, 常見文昭, 斎藤佑介, 代田雄人, 藤原啓資, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2012.3
9. 「直径 400 nm 級 Bi ナノワイヤーのゼーベック係数とキャリア移動度」, 村田正行, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 第 10 回日本熱電学会学術講演会, 名古屋大学, 2013.9

受賞・表彰等

1. 第 8 回日本熱電学会学術講演会 講演奨励賞（口頭発表の部）, 村田正行, 2011.8.9
2. 埼玉大学学生表彰, 村田正行, 2011.10.27
3. 日本熱電学会 感謝状授与（ロゴマーク作成）, 村田正行, 2012.8.28
4. 埼玉大学学生表彰, 村田正行, 2013.3.27

工業所有権

国内特許 出願

1. 出願番号: 特願 2013-019839, 「熱電変換モジュール」, 長谷川靖洋, 村田正行, 2013.2