

# バルクおよびワイヤー熱電変換材料の輸送特性評価手法に関する研究

埼玉大学大学院 理工学研究科（博士後期課程）

理工学専攻 環境・社会基盤コース

指導教員：長谷川 靖洋 准教授

大塚 美緒子

2020年3月25日

# 要旨

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

まず、一般的な熱電変換材料の代表としてバルクの  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  および  $\text{BiSb}$  を用いて熱伝導率および熱拡散率の温度依存性を測定し、デバイ比熱モデル (D.S.H.) を作成して、フォノンおよびキャリアの熱伝導率評価を行った。ここでは、測定用のリード線に  $25\mu\text{m}$  直径の細い銅線を用い、真空断熱状態で温度制御を行うことで、サンプルからの熱リークを可能な限り小さくして測定を行った。結果、D.S.H.による解析から得られた比熱の値が Dulong-Petit 則と一致したことから、測定値および解析モデルの妥当性を示した。D.S.H.はフェルミエネルギーやバンド構造が不明の物質に対しても適応可能なため、材料開発が盛んな熱電分野には適した評価方法を提案することができた。

一方で、熱測定では詳細な熱リークの影響を把握することが難しく、熱電変換材料の評価は測定環境に大きく依存するという問題点がある。そのため、熱測定を介さずに電気測定のみで  $zT$  評価を行うインピーダンススペクトロスコピー法 (IS 法) に着目した。IS 法は熱電変換材料の周波数特性を測定することで無次元量の  $zT$  を評価できる、熱電分野では比較的新しい  $zT$  評価手法である。しかし、インピーダンスの周波数特性測定や  $zT$  特定のために必要な難解な解析は熱電分野の研究者にとっては扱いにくく、IS 法は未だ浸透していない  $zT$  評価手法である。そこで、IS 法に基づいて、測定および  $zT$  特定の計算を可能な限り簡略化した2点 IS 法を提案した。ここではバルク  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を4端子で測定することで、2点 IS 法により  $300\sim 100\text{ K}$  の温度領域で  $zT$  評価を行った。結果、 $zT$  誤差が1%以内となるような周波数を設定することができ、文献値のゼーベック係数と熱拡散率の値を用いて計算した熱伝導率および比熱の値が同一サンプル同時測定で見積もった値と一致することを確認した。

次に、 $zT$  向上のためのアプローチとして、材料の1次元化によるゼーベック係数の増大を目指した、直径  $100\text{ nm}$  以下、長さ  $1\text{ mm}$  程度の1次元量子ビスマスナノワイヤーの作製を試みた。ここでは外径  $1\text{ mm}$  程度、内径が  $100\text{ nm}$  以下の細いガラス管を鋳型 (石英ガラステンプレート) にして、ビスマスをガラス中に高温圧入した状態のビスマスワイヤーを作製した。これまで、光ファイバーの作製技術を応用させて鋳型となるナノファイバーが試作されてきたが、意図的に狙った内径を有する石英ガラステンプレートは作製できていなかった。そこで、線引き作業中の石英ファイバーの内径を即時的に観察し、リアルタイムで圧力制御を行うことで、段階的に内径を小さくすることに成功した。結果、内径数  $\mu\text{m}$ ～

60 nm の石英ガラスファイバーを安定して作製することができた。また、2 端子測定の際に必要な研磨作業についても、実験者の技量による差が大きかったが、自動研磨機の導入と回転速度と研磨時間の検討を重ねることで効率的にサンプル作製を行うことが可能となった。

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

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

# 目次

## 第1章 序論

### I. 研究背景

- i) 環境問題と廃熱回収 7
- ii) 熱電変換 9

### II. 熱電変換材料の性能評価手法とその課題

- i) 市販の熱電性能評価装置 11
- ii) 同一試料同時測定 13
- iii) Harman 法 14
- iv) インピーダンススペクトロスコピー法 15
- v) 課題 17

### III. ワイヤ形状の熱電変換材料特有の輸送特性評価と作製

- i) Bi マイクロワイヤーへの着目 18
- ii) 一次元量子ビスマスナノワイヤーの作製 19
- iii) Bi ナノワイヤーの2端子測定 20

### IV. 本研究の目的と構成

## 第2章

### バルク熱電変換素子を用いた同一サンプル同時物性測定とキャリア熱伝導率評価

#### I. キャリア熱伝導率評価モデル

- i) Wiedemann-Franz の法則 23
- ii) Boltzmann 方程式 23
- iii) Debye specific heat 法 (D.S.H.) 26

#### II. 物性測定

- i) サンプル作製 28
- ii) 測定 29
- iii) 実験結果 31
  - ◆ゼーベック係数と抵抗率 ◆熱伝導率と熱拡散率 ◆無次元性能指数  $zT$
  - ◆ホール係数 ◆磁気抵抗

#### III. 解析

- i) Wiedemann-Franz の法則によるキャリア熱伝導率評価 34
- ii) Boltzmann 方程式によるキャリア熱伝導率評価 35
- iii) Debye specific heat 法 (D.S.H.) によるキャリア熱伝導率評価 36
- iv) 考察 39

### 第3章

#### インピーダンススペクトロスコピー法を用いた無次元性能指数決定方法

##### ◆IS法の歴史

#### I. IS法による $zT$ 評価

- i) IS法の利点と課題 42
- ii) IS法の理解 44
- iii) 設定周波数が $zT$ 値に与える影響 45
  - ◆quasi-AC法を用いた低周波数帯のインピーダンス測定

#### II. IS法を用いた $zT$ 測定例

- i) サンプル準備 49
- ii) 測定 50
- iii) 2点IS法 53
  - ◆2点IS法における $zT$ 定義式 ◆位相 $\theta$ と周波数 $\omega$ の関係
  - ◆ $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]$ と $\text{Re}[Z(\omega_{\text{low}})]$ の誤差および $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]$ と $\text{Re}[Z(\omega_{\text{high}})]$ の誤差
  - ◆ $zT$ の誤差 $\delta zT_{\text{duo}}/zT_{\text{duo}}$  ◆IS法の流れ
- iv) 2点IS法による室温以下での基本的物性評価（抵抗率・ $zT$ ・熱伝導率・比熱） 61
  - ◆ $f_{\text{high}}$ の温度依存性 ◆熱電キャパシタンス $C_{\text{TE}}$  ◆100 K以下のインピーダンス測定
  - ◆抵抗率および $zT$ の測定結果 ◆熱伝導率および比熱の見積もり
  - ◆低温におけるIS法成立条件の見直し

### 第4章 Biマイクロワイヤーの熱電物性評価

#### I. 各キャリアの平均自由行程に着目した計算

- i) 計算モデル 71
  - ◆各キャリアの独立した平均自由行程を仮定した抵抗率
  - ◆各キャリアの独立した平均自由行程を仮定したゼーベック係数
- ii) 計算結果 74
  - ◆ワイヤー直径の特定 ◆結晶方向の特定 ◆抵抗率,ゼーベック係数の計算結果

#### II. BiMWの2端子法による熱電物性温度依存性測定

- i) 実験 77
- ii) 測定結果 78

#### III. 各キャリアの平均自由行程の解析結果

- ◆キャリア別平均自由行程 ◆平均自由行程比 ◆移動度 79

## 第5章 一次元量子 BiNW の作製

### I. リアルタイム内径制御を目指したナノファイバー作製

- i) ナノファイバー作製の課題 84
- ii) ナノファイバー作製方法とリアルタイム観察を用いた内径制御方法 85
- iii) 圧力変換に伴う石英ファイバー内径サイズの調査 86
- iv) 圧力制御 87

### II. サンプル研磨

- i) 研磨方法 91
- ii) 研磨最適条件の探索 98
  - ◆研磨条件の設定と仕上がり確認方法 ◆電子顕微鏡による観察準備
  - ◆電子顕微鏡による Bi ナノワイヤー観察手順 ◆最適条件の検討
- iii) 電極作製による導通試験 108

### III. BiNW の 2 端子法による熱電物性温度依存性測定

- i) 実験 109
- ii) 計算 110

## 第6章 今後の課題

### I. IS 法を用いた熱電変換材料の性能評価

- i) ハーマン法との比較・融合 112
- ii) IS 法を用いた BiNW の  $zT$  評価 115

### II. 量子効果発現を見据えた Bi ワイヤの輸送特性評価

- i) BiMW を用いたホールおよび電子の輸送特性評価 117
  - ◆電気抵抗率と温度係数 ◆ゼーベック係数 ◆ホール係数 ◆磁気抵抗率
  - ◆放物バンドを仮定した簡単な解析モデル ◆解析結果 ◆結晶方向の特定
- ii) 1次元量子 BiNW の 4 端子同時測定と巨大ゼーベック効果の実証 124

## 第7章 総括

125

## 付録

付録 a	熱電変換素子のインピーダンス式	
	◆温度領域から位相領域への変換 ◆特徴的な周波数 $\omega_{TE}$ の導出	127
	◆インピーダンス定義式	
付録 b	式(3-3)の導出	132
付録 c	2点 IS 法によるインピーダンスの位相 $\theta$ と $zT$ の誤差関係	
	◆低周波数におけるインピーダンス誤差 ◆高周波数におけるインピーダンス誤差	133
	◆ $zT$ 誤差	
付録 d	3次元状態密度を仮定したビスマスの熱電物性の計算	
d-1	バルクビスマスの物性値の定義と計算に用いる値	138
	◆結晶方向 ◆有効質量テンソル ◆逆有効質量テンソル	
	◆特定の結晶方向における有効質量成分 ◆移動度テンソル	
d-2	電子およびホールのフェルミエネルギー算出	145
	◆状態密度 ◆キャリア密度 $n, p$ ◆フェルミエネルギー $E_{f,n}, E_{f,h}$ を求める	
付録 e	結晶方向特定プログラム	150
付録 f	平均自由行程に着目した BiMW の解析	
f-1	輸送係数を用いた電気伝導度とゼーベック係数の導出	151
	◆電場中のフェルミ球 (電場 $\neq 0$ 、磁場=0)	
	◆エネルギーに着目して電気伝導度を導出 ◆温度に着目してゼーベック係数を導出	
f-2	速度 $v$ についてエネルギーを用いて表す	155
	◆T点における計算 ◆L点における計算	
f-3	輸送係数をエネルギーで表記する	157
	◆T点ホールの輸送係数 ◆L点電子の輸送係数	
f-4	平均自由行程を考慮した緩和時間の定義	158
	◆バルクの緩和時間 $\tau_{bulk,i}$ ◆ワイヤー境界で制限を受ける緩和時間 $\tau_{wire,i}$	
f-5	電気伝導度テンソルとゼーベック係数テンソル	162
f-6	抵抗率およびゼーベック係数の計算	163
	◆従来仮定を用いた計算結果 ◆仮定の見直し① 散乱因子の温度依存性	
	◆仮定の見直し② 平均自由行程の温度依存性	
	◆散乱因子および平均自由行程の温度依存性を仮定した抵抗率・ゼーベック係数の見積もり	
参考文献		171
発表実績等		175

# 第1章 序論

## I. 研究背景

### i) 環境問題と廃熱回収

筆者が研究を始める頃の時代背景として、2015年にはパリで気候変動枠組条約締約国会議（COP21）が開催され、先進国および発展途上国の全ての国を対象に地球温暖化対策として温室効果ガス排出削減目標が設定された（パリ協定）[1]。2017時点のデータに基づくと、世界の二酸化炭素の排出量は約328億トンであり、日本は世界で5番目に多く二酸化炭素を排出している国である[2]。図1-1に日本の温室効果ガスの排出量の推移を示した[3]。

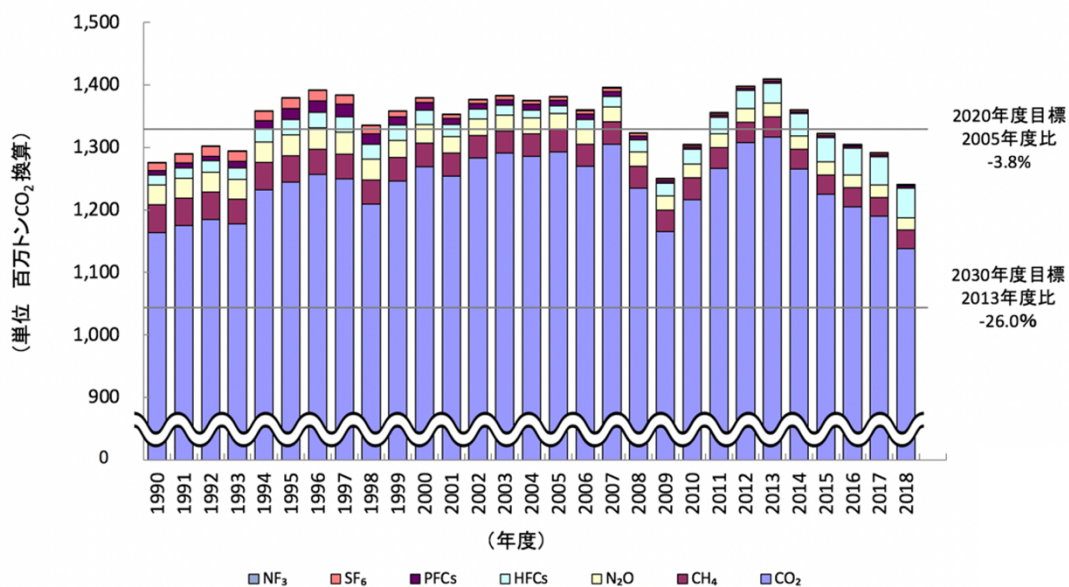


図1-1 日本の各温室効果ガスの総排出量の推移（1990～2018年度）[3, 4]

（出典：国立環境研究所ウェブサイト）

温室効果ガスの総排出量は1990年度から毎年12億トンを超えており、2030年に向けた温室効果ガス削減目標（2013年度比26%減、総排出量10.4億トン）に向けて、2013年度から減少傾向にある。図1-1より、日本の排出する温室効果ガスの9割程度は二酸化炭素が占めている。故に、二酸化炭素の排出量を抑えることが、温室効果ガスの削減に有効であるといえる。しかし、図1-2に示した二酸化炭素の部門別排出量の推移を見てみると、製油所や発電所等に該当するエネルギー転換部門の二酸化炭素排出量は2002年度に工場等が属する産業部門より大きくなって以来上昇傾向にあり、エネルギー需要の増大が伺える[3]。



CO<sub>2</sub>の部門別排出量(電気・熱配分前)の推移  
(2018年度)

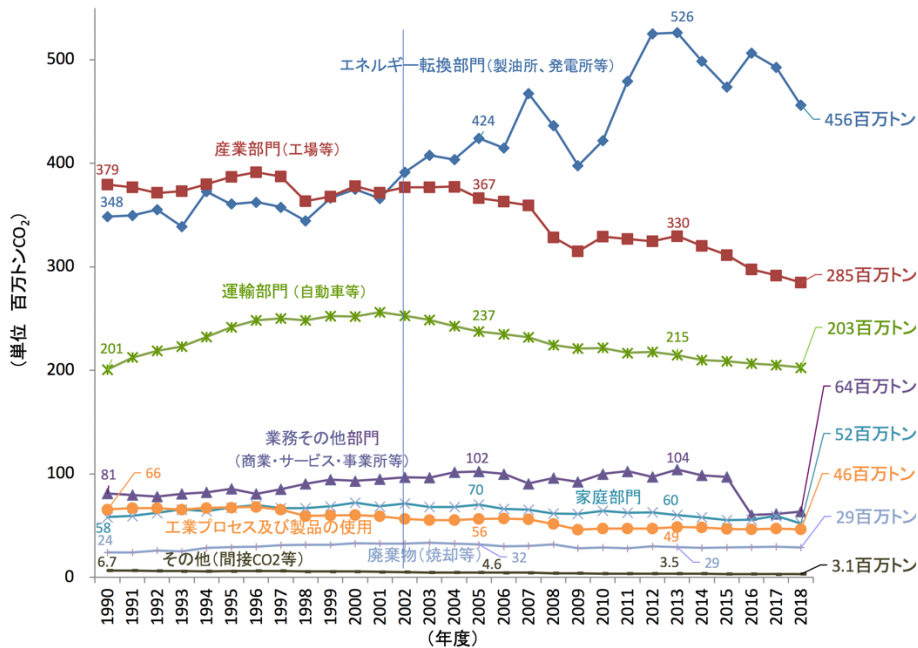


図 1-2 日本における部門別二酸化炭素排出量の推移 (1990～2018 年度) [3]  
(出典：国立環境研究所ウェブサイト)

ここで、高まるエネルギー需要を満たしつつ、二酸化炭素の排出量を減少させるために、クリーンエネルギーや再生可能エネルギーが注目されるが、図 1-3 に示したとおり、日本の電源構成は、2019 年時点で 7 割以上を化石燃料に依存している[5]。化石燃料を使用した発電では、燃料を燃やした際の蒸気力でタービンを回転させて電気を作り出すのが、同時に、電気エネルギーとして回収できなかった熱エネルギーが廃熱として生成されている。クリーンエネルギーの利用率を向上させることは長期的な日本の課題であるが、現状に廃熱として捨てられている熱エネルギーを有効活用することも、二酸化炭素の排出量を今以上に増加させない一つの解決策となり得る。

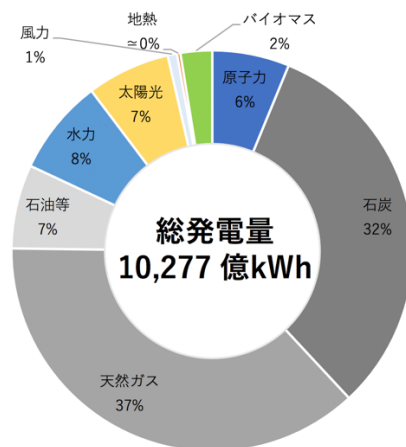


図 1-3 日本の電源構成 (2019 年度) ※文献[5]をもとに作成

廃熱実態調査報告書（2019年）によると[6]、電力分野における廃熱の温度は主に100～149℃であり、調査に回答した電力業種1件あたり年間約580 TJの廃熱を生成している。これは利用されずに見過ごされている未利用熱に該当するが、一部の発電所においては発電所周辺の工場に蒸気を供給するなど、未利用熱の活用が行われている事例もある[7]。一方、未利用熱を電気エネルギーに変換して廃熱からエネルギーを回収する試みも行われており、温度差から直接電気を生成する熱電変換材料を発電所に設置する実証実験が2012年から行われている[8]。次節において扱うように、熱電変換材料は材料自体が持つ性質（ゼーベック効果）を利用して電気を生成するため、タービンのような複雑な動力源が必要なく、二酸化炭素を排出することもない。ここに、筆者は超低炭素社会や省資源社会を目指したヒントがあると考え、熱電変換材料に関する研究に携わった。

筆者が学部時代に所属した環境共生学科では自然環境を守りつつ、人間が豊かな社会生活を送ることができるような環境と人間の共生を目指すために必要な学問について幅広く学んだ。生態系や水環境、大気や植物といった自然環境を理解するための分野に加え、エネルギーや化学、光工学、まちづくりや環境倫理といった自然と関わって生きていく上で発生する事象について、科学的・社会的に理解するための分野について網羅的に把握していった。科学の進歩を日々の生活で享受し続けることは人類の進歩と発展に直結し、今後も続けられる営みであるが、同時に周囲に恒常的に存在する自然環境に大きな負荷を与えている場合も少なくない。その中で、エネルギーというものは自然環境と人類との共生の鍵となる存在であり、昨今叫ばれる環境問題の象徴的な課題であるとも言える。以上のような考えから動機付けられ、本学位論文に記載した熱電変換材料に関する研究を開始した。

## ii) 熱電変換

図 1-4 に熱電変換の概念図について示した。熱電変換材料の両端に温度差を与えると、材料の両端でキャリア密度に違いが生じる。材料中のキャリア密度の均衡を保つように高温側のキャリアが低温側に移動すると、負の電荷をもつ電子  $n$  が存在していた位置には、正の電荷をもつホール  $p$  が生成される。このように温度勾配に従って材料中のキャリアが拡散することで、総じて材料の両端間に電位差が生じる。以上のような現象は、ゼーベック効果として知られ、温度差  $\Delta T$  あたりの熱起電力  $\Delta V$  を表すゼーベック係数  $S$  [V/K] が定義される。

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1-1)$$

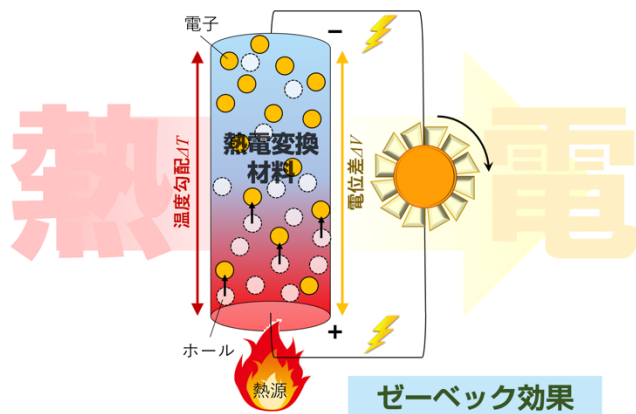


図 1-4 熱電変換の概念図

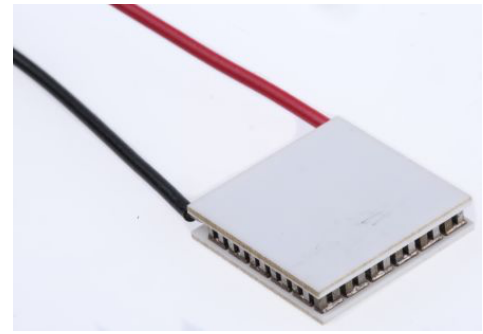


図 1-5 π型熱電変換モジュールの例

熱電変換材料のゼーベック係数が大きいほど、小さな温度差から大きな電位差が生じることを意味するが、代表的な熱電変換材料である BiTe のゼーベック係数は室温で  $200 \mu\text{V/K}$  であり、 $100 \text{ K}$  の温度差が生じたときに  $20 \text{ mV}$  の電位差が生じることとなる。実用化の際にはゼーベック係数が正となる  $p$  型 ( $n < p$ ) 熱電変換素子とゼーベック係数が負となる  $n$  型 ( $n > p$ ) 熱電変換素子を交互に直列に接続することで起電力を足し合わせた図 1-5 のような  $\pi$  型熱電変換モジュールが利用される。

このように、熱電変換材料は未利用エネルギーの活用が高い可能性を有しているが、エネルギー変換効率が  $10\%$  程度と低く [9]、未だ研究段階にあるといえる。熱電変換材料の研究分野では高い熱電変換性能を目指した材料開発が盛んに行われているが、実用化に至るほどの大きな成果は得られていない。しかし、理論的なアプローチから、材料にナノサイズの構造を取り入れて、量子閉じ込めを行い、低次元状態密度を達成することで熱電変換の性能を飛躍的に向上させる方針が示されており [10]、1次元形状である Bi 製ナノワイヤーにおいて、従来と比較して 2 桁大きい  $-1 \text{ mV/K}$  以上の巨大ゼーベック効果の発現が理論モデルにより示唆されている [11]。量子効果を確認するためには  $100 \text{ nm}$  以下のナノスケール直径と且つゼーベック係数測定のためのミリスケール長さを同時に実現する必要があり、ナノワイヤー作製ならびに測定が困難であったことから、理論モデル提唱から 25 年以上経過した現在でも巨大ゼーベック効果が実験的に確かめられた報告はない。そこで、本研究は将来的に Bi ナノワイヤーにおける巨大ゼーベック効果の実証を行うことを前提に、現時点での熱電変換材料の研究における課題として、熱電変換材料の性能評価手法 [第 1 章 II] とワイヤー形状の熱電変換材料特有の輸送特性 [第 1 章 III] に着目した。

## II. 熱電変換材料の性能評価手法とその課題

熱電変換材料の性能は、前述したゼーベック係数に加え、材料の抵抗率  $\rho$  と熱伝導率  $\kappa$  および熱電変換材料を使用する際の絶対温度  $T$  を用いて、式 1-1 のような無次元性能指数で評価される。

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

ここで、これらの物性を正確に測定するために気をつけなければならないことを以下に記した。

表 1-1 無次元性能指数の見積りに必要な物性と測定時の要求

物性	正確な測定に際しての要求
ゼーベック係数 $S$ [V/K]	試料に温度差 $\Delta T$ を生じさせ、温度差が安定したところで電圧 $\Delta V$ の測定を開始する。正確な温度差を測定するために熱電対等の適切な設置が求められる。
電気抵抗率 $\rho$ [ $\Omega\text{m}$ ]	試料の長さ $L$ [m] と抵抗値 $R$ [ $\Omega$ ] を調べた上で、4 端子測定による接触抵抗を除いた高精度な測定が求められる。
熱伝導率 $\kappa$ [W/Km]	熱測定を必要とするため、測定誤差が生じやすい。測定用端子からの熱リークなどに配慮した測定系の熱制御が求められる。

熱電変換材料の無次元性能指数を決定する際には、式 1-2 の通り、ゼーベック係数  $S$ 、電気抵抗率  $\rho$  および熱伝導率  $\kappa$  といった、 $zT$  算出に必要な基本物性を測定した上で、 $zT$  の値を決定していた。表 1-1 に示したように、各物性に関して正確な測定を行うためには注意すべきことがあり、無次元性能指数  $zT$  を見積もる際にはそれぞれの物性測定の際に生じた誤差が伝搬する。

### i) 市販の熱電性能評価装置

一般的に熱電物性の評価では、直方体の試料を対象に、ゼーベック係数および抵抗率を測定する熱電特性評価装置 (ZEM, アドバンス理工) や、試料に電流を貫流させたときに発電する電力を求めて熱電効率を評価する発電効率特性評価装置 (PEM, アドバンス理工) 等が用いられる。さらに、熱伝導率を測定するためには、薄い円盤形状の試料を用意して、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (LFA, 京都電子工業株式会社) を使用することが多い。ここで、ゼーベック係数、抵抗率および熱伝導率を測定するために、異なる形状のサンプルを準備しなくてはならないことが問題点としてあげられる。つまり、市販の装置を用いて全くの同一試料の  $zT$  を正しく評価することは難しい。また、ゼーベック係数、抵抗率および熱伝導率を同一試料で測定可能な物理特性測定システム (PPMS, Quantum Design) では、図 1-6 に示したように、熱伝導率において室温以上のデータに関するエラーバーが大きく、結果的に見積もられる  $zT$  についても大きな誤差を含む。図 1-7 に、広く利用されている市販の装置を対象に、 $zT$  測定に必要なゼーベック係数、抵抗率および熱伝導率の 3 つの物性測定情報についてまとめた。

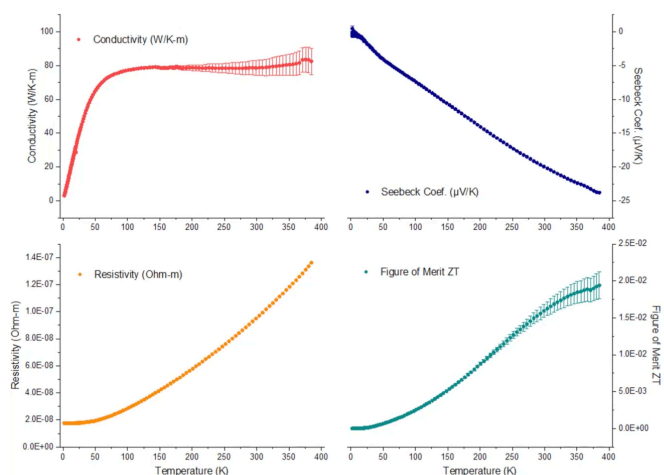
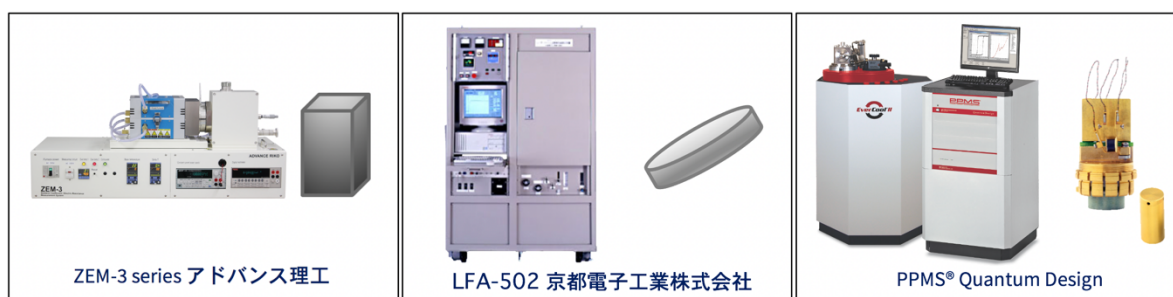


図 1-6 PPMS による Ni 標準サンプルの物性測定データ  
(PPMS Thermal Transport Option (Webinar より抜粋)) [12]



	熱電特性評価装置	レーザーフラッシュ法 熱定数測定装置	物理特性測定システム
ゼーベック係数 $S$	○	×	△
電気抵抗率 $\rho$	○	×	△
熱伝導率 $K$	×	△	△
サンプル形状	円柱 or 角柱	薄い円盤状	直方体など

図 1-7 熱電材料の評価に用いられる市販の評価装置と物性測定

以上の通り、同一試料での  $zT$  評価が難しいこと、また、熱制御が困難であることが、正しい  $zT$  値の評価を難しくしている。また、いずれの市販装置も、特別なサンプル形状を必要とするため、熱電変換モジュールのような既製品の  $zT$  評価には向かない。熱電変換材料の研究においては、様々な新規材料が合成されており、図 1-8 のように、使用する温度領域に従って  $zT$  が大きく異なる[13]。そのため、広範な温度で正確に  $zT$  を評価することが重要である。従来広く用いられてきた、図 1-7 のような評価装置ではおおよその  $zT$  値を見積もる事は可能であるが、新規材料開拓や応用を見据えた熱電変換モジュールの評価には、より信頼度の高い測定が望ましい。

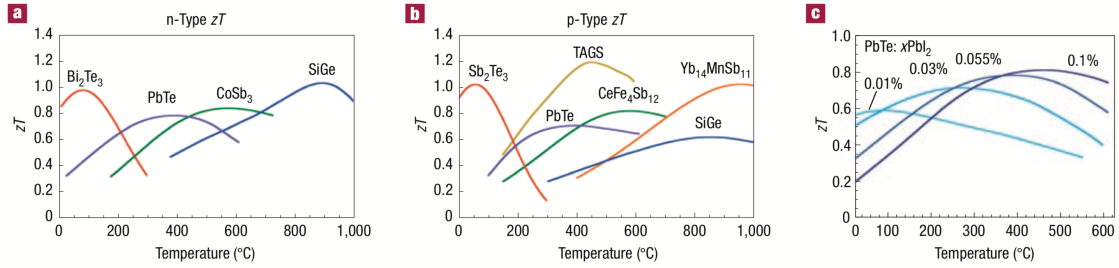


図 1-8 様々な熱電変換材料の  $zT$  温度依存性[13]

## ii) 同一試料同時測定

以上のような熱電変換材料の  $zT$  評価における課題から、筆者が始めに扱った研究テーマが同一のサンプルを用いた、ゼーベック係数、抵抗率、熱伝導率および熱拡散率の同時測定である[14]。同一試料同時測定時の各物性特定方法については図 1-9 にまとめた。

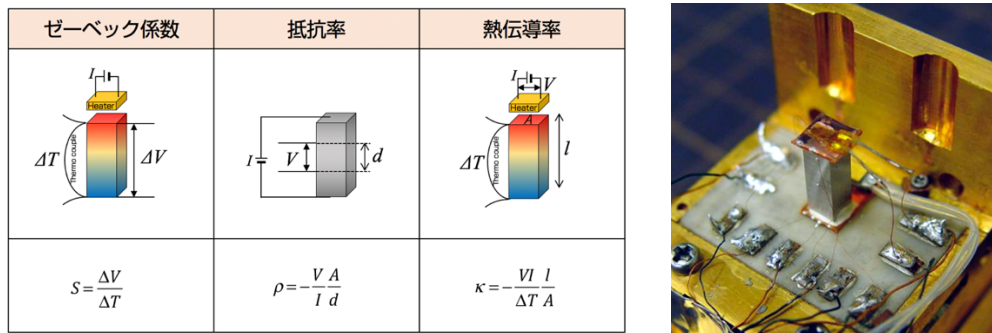


図 1-9 同一試料同時測定時の各物性特定方法と測定サンプルの様子[14]

ゼーベック係数を測定する際には、サンプル上部に取り付けたヒーターに電流を印加して生じたジュール熱を使ってサンプル上下に温度差を生じさせ、そのときに発生した熱起電力を測定することで特定した。抵抗率は、あらかじめ計測しておいたサンプルの断面積  $A$  と電極間距離  $d$  を用いて、サンプル上下間に電流を印加したときの電圧を測定することで特定した。また、熱伝導率は、サンプル上部に取り付けたヒーターに印加した電流値および電圧からサンプルに加えた熱量を計算し、長さ  $l$  のサンプルに生じた温度差  $\Delta T$  を測定することで特定した。しかし、図 1-9 の写真のように、試料に測定用のリード線を多数設置していることから、リード線からの熱リークを完全に無視することはできない。測定中はサンプル全体を銅製の熱シールドで覆い、極力一定の温度を保っているが、積極的な熱制御はサンプル下部の熱浴のみで行われており、リード線からの熱流出に関しては保証されていない。しかしながら、直径  $25 \mu\text{m}$  の銅製を用いて熱リークの影響を小さくしていることや、 $1 \text{ mK}$  単位での温度安定を確認してから測定を開始するなど、高感度測定に際する細心の注意を払ってきた。その結果、同時に測定した熱拡散率と共に見積もった比熱の値が Dulong–Petit 則と一致したことを確認している。しかしながら、熱伝導率測定の際には実際にどの程度、測定中の熱をコントロールできているのかは把握が困難であった。本研究ではキャリア熱伝導率を見積もる解析を行っているが、詳細については第 3 章に記した。

### iii) Harman 法

以上のように、 $zT$  評価を行う際には熱制御を必要とする熱伝導率測定が困難を極めるが、電気測定のみを用いて直接  $zT$  を見積もる Harman 法も熱電変換材料の評価に用いられることがある。図 1-10 に示した通り、Harman 法では、熱電変換材料に電流を印加したときに発生するペルチェ熱  $SIT$  とそれに伴って生じる熱伝導  $\kappa\Delta T(A/L)$  が等しいと仮定し (a)、ゼーベック係数がゼーベック電圧  $U_s$  を温度差  $\Delta T$  によって表されることと (b)、抵抗率がオーミック電圧  $U_\Omega$  を用いて表されることを用いて (c)、 $zT$  をゼーベック電圧  $U_s$  とオーミック電圧  $U_\Omega$  の比で表している。

$$\left\{ \begin{array}{l} SIT = \kappa\Delta T \frac{A}{L} \quad \dots(a) \\ S = \frac{U_s}{\Delta T} \quad \dots(b) \\ \rho = \frac{U_\Omega A}{I L} \quad \dots(c) \end{array} \right. \quad \Rightarrow \quad zT = \frac{S^2 T}{\kappa\rho} = \frac{U_s}{U_\Omega}$$

図 1-10 Harman 法での  $zT$  定義式[15]

ここで、図 1-11 に示したような Harman 法を用いた測定例を見てみると、オーミック電圧  $U_\Omega$  および熱電電圧  $U_s$  の大きさの判断が難しいことが分かる[16]。図 1-11 では、電流 ON の直後に電圧が急激に上昇し、オーミック電圧に達した後、徐々に電圧が上昇し、電流 OFF となるまでに上昇した分の電圧が熱電電圧と定義される。しかし、オーミック電圧に達した直後も電圧は上昇し始めており、明確に  $U_\Omega$  値を判断するのは困難であり、実験者によって差異が生じやすいといえる。さらに、熱電電圧についても図 1-11 中では 175 秒付近で電流 OFF とされているが、電圧が上昇途中であるようにも見える。ここでも 175 秒において電流を切る明確な理由は無く、実験者の裁量に任される部分が大きいといえる。したがって、電流 OFF とする前にどれだけの時間を設けるかの判断は難しく、その長さによって  $U_s$  値も異なってくる。以上のように、Harman 法を用いる際にはオーミック電圧  $U_\Omega$  および熱電電圧  $U_s$  の値の判断が難しく、 $zT$  を過大評価、あるいは過小評価する可能性がある。

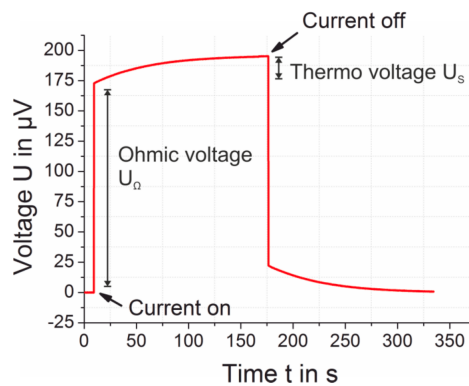


FIG. 5. Evolution of the voltage over time in the Harman measurement (experimental data). The resistive voltage drop and the time depending stabilisation and decay of the thermovoltage after switching on and off a DC current, respectively, are shown.

図 1-11 ハーマン法での測定例 (バルク CoSb3) [16]

#### iv) インピーダンススペクトロスコピー法

図 1-11 のように、ハーマン法では時間領域で電圧を評価していたのに対し、本章のテーマでもあるインピーダンススペクトロスコピー法 (IS 法) では、周波数領域でインピーダンスを評価することで  $zT$  を見積もる。時間軸上では熱電電圧が安定するのに要する時間が不明であったり、見積もった  $zT$  値が真の値からどの程度の差異があるのか不明であったりと、Harman 法を正しく使用するための課題が多く残っている。一方、IS 法では非定常状態における熱伝導方程式から、図 1-12 のようにオーミック抵抗  $R_{ohm}$  および熱電抵抗  $R_{TE}$  の比を用いて  $zT$  を表す。

$$\begin{aligned}
 Z(j\omega) &= R_{ohm} + \left( \frac{1}{Z_{TE}^{-1} + Z_M^{-1}} \right) && \text{測定サンプルのインピーダンス} \\
 Z_{TE}(j\omega) &= R_{TE} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-0.5} \tanh \left[ \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right] && \text{熱電素子のインピーダンス} \\
 Z_M(j\omega) &= R_M \left( \frac{j\omega}{\omega_M} \right)^{-0.5} \coth \left[ \left( \frac{j\omega}{\omega_M} \right)^{0.5} \right] && \text{測定用端子のインピーダンス} \\
 R_{TE} &= \frac{S^2 T L}{\kappa A} && \text{熱電抵抗} \\
 R_{ohm} &= \frac{\rho L}{A} && \text{オーミック抵抗} \\
 \omega_{TE} &= \frac{\alpha_{TE}}{L} && \text{特徴的な周波数}
 \end{aligned}$$

$$zT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} = \frac{S^2 T \left( \frac{L}{\kappa A} \right)}{\rho \left( \frac{L}{A} \right)} = \frac{R_{TE}}{R_{ohm}}$$

図 1-12 IS 法での  $zT$  定義式[17]

先行研究で報告されている IS 法では図 1-13 のようにインピーダンス値をナイキスト線図上で示し、データ点を外挿することでオーミック抵抗  $R_{ohm}$  および熱電抵抗  $R_{TE}$  を特定して  $zT$  を見積もっていた。しかし、十分に高い周波数帯および低い周波数帯においてデータ収集が成功しない限り、外挿に使用するデータの重みが不均一となり、見積もられる  $zT$  値に誤差が生じる原因となる。図 1-13 (左) に示した熱電変換モジュールの測定例に代表されるように、IS 法を用いた測定では高周波数帯でのインピーダンス測定を得意とするネットワークアナライザーを利用することが多い。そのため、熱電変換素子のように抵抗の小さいサンプルを評価する際には図 1-13 (右) のように低周波数帯の測定点が多くなることの問題点としてあげられる。

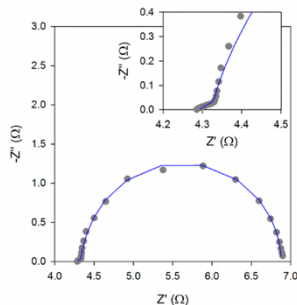


FIG. 5. Nyquist plot of a 254-leg thermoelectric module measured at “adiabatic” condition with the module suspended in air. The inset shows a magnified high-frequency part. The line corresponds to the fitting to a pure resistance ( $R$ ) connected in series with parallel connected constant-temperature Warburg element ( $Z_{WCT}$ ) and adiabatic Warburg element ( $Z_{Wc}$ ). The fitting provides  $R = 4.29 \Omega$ ,  $R_c = 0.149 \Omega$ ,  $\omega_c = 6.08 \text{ rad/s}$ ,  $R_{TE} = 2.585 \Omega$ , and  $\omega_{TE} = 0.24 \text{ rad/s}$ .

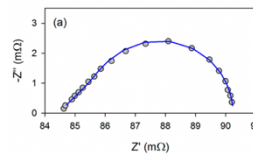


FIG. 4. Impedances of p-type thermoelements with very thin Ag contacts (a)

図 1-13 IS 法での測定例-ナイキスト線図 (左: 熱電変換モジュール, 右: 熱電変換素子) [18]



そこで、図 1-14 のように、周波数軸上でデータを外挿することを前提に、対数軸で等間隔のデータを収集した[19]。2 mHz 以上の周波数ではインピーダンスの測定誤差が小さく測定できている。なお、図 1-14 は熱電変換モジュールのインピーダンスをロックインアンプで測定した結果であるが、後述する第 3 章 I 節では、熱電変換素子を対象にした低周波数帯の測定で quasi-AC 法を用い、測定誤差を小さくした例を紹介する。

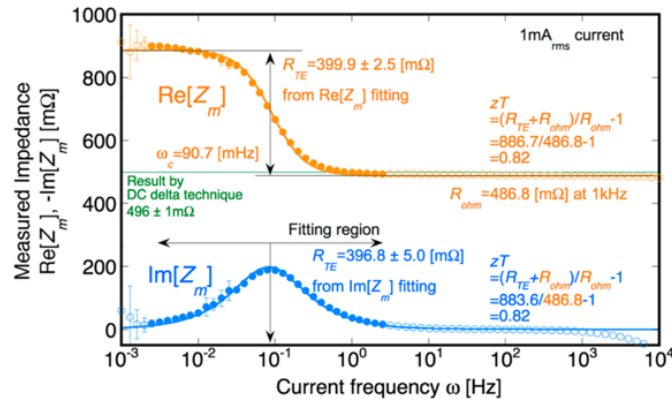


Fig. 6. Frequency dependence of measured impedance  $Z_m$  for a thermoelectric module. Closed circles indicate data used for  $RC$  approximation fitting.

図 1-14 IS 法での測定例-周波数特性（熱電変換モジュール） [19]

なお、図 1-14 のようにインピーダンスの周波数特性を測定した場合、周波数が 0 に近いときのインピーダンスの実数成分  $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]$  および周波数が無限大  $\infty$  とみなせるインピーダンスの実数成分  $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]$  を用いて  $zT$  を式(3-2)のように評価することができる。

$$zT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} = \frac{S^2 T \left( \frac{L}{\kappa A} \right)}{\rho \left( \frac{L}{A} \right)} = \frac{R_{TE}}{R_{ohm}} = \frac{R_{TE} + R_{ohm}}{R_{ohm}} - 1 = \frac{\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]}{\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]} - 1 \quad (1-3)$$

v) 課題

以上のような  $zT$  評価手法に関する主な研究例を図 1-15 のような関係図にまとめた。同一試料同時測定に代表されるような定常法では熱測制御を必要とするため、正確な熱伝導率測定が難しく、測定結果の正確性に対する保証が高くはない。しかし、定常法を採用する市販の装置も多いため、導入が容易であることから実用性があるといえる。また、ハーマン法は適切な電流設定値の基準が明確化されておらず、評価者による測定結果の違いが懸念されるため、正確性は低い。しかし、電気測定のみで  $zT$  評価を行えるため手軽に用いることができることから、実用性が高いといえる。一方、IS 法は理論的にも確立されており、測定時の適切な周波数設定値に関しても研究が進んでいるため、正確性が高いといえる。しかし、広範な周波数領域でインピーダンス周波数特性を測定する必要があり、定常法による評価が一般的に行われてきた熱電分野の研究者にとっては実用性が低い。そこで、本研究課題として、従来の IS 法を改良し、より実用性を高め、評価結果の正確性をさらに保証することを試みた。今回提案した 2 点 IS 法については第 3 章において詳しく記載する。

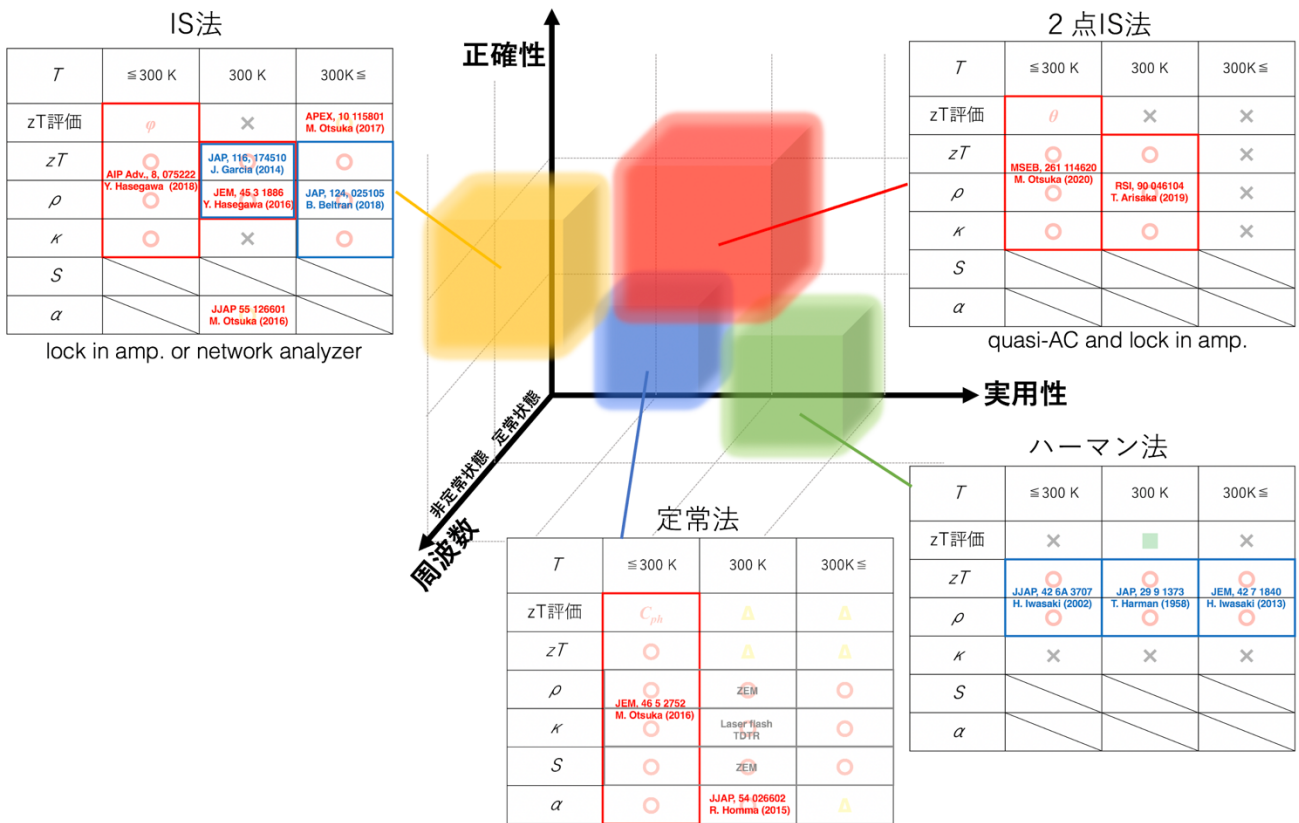


図 1-15  $zT$  評価手法の研究報告例

### III. ワイヤ形状の熱電変換材料特有の輸送特性

#### i) Bi マイクロワイヤへの着目

これまで、マイクロサイズの直径を有する Bi ワイヤに関しての先行研究は多くは行われてこなかった。理由として、1次元状態密度による量子効果の導入が期待できないこと、また、3次元材料については取り扱いが容易なバルク形状で研究が進められていたこと等があげられる。しかし、量子効果の導入が期待できるワイヤ直径よりも大きなマイクロサイズのワイヤにおいて、図 1-16 のように、ある特定の結晶方向を有する場合、低温で温度係数の傾きに正負反転が見られていた[20]。しかし、その原因については未解明であった。最終的な研究目標は1次元量子 Bi ナノワイヤの物性測定および解析であるが、同時に、実験データに量子効果以外の現象が含まれていないかを見極める必要がある。ここでは量子効果導入前の直径サイズを有するマイクロワイヤに着目し、ワイヤ形状特有の物理現象について言及していく。

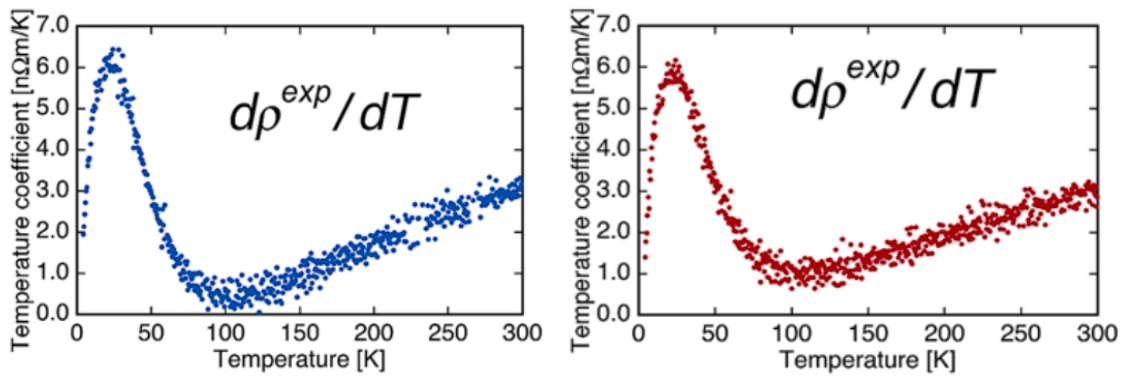


図 1-16 マイクロワイヤの温度係数温度依存性[20]

(左：直径 594 nm, 結晶方向(0.493, -0.777, -0.0391)、右：直径 345 nm, 結晶方向(0.547, -0.804, -0.234))

表 1-2 に Bi のワイヤ化に伴って予測される主な物理現象について記した。Bi は代表的な熱電変換材料であり、1960 年代から実験的および計算的にその輸送特性が議論されている[21]。2000 年にはバンド構造に基づいたナノワイヤの輸送特性が計算により見積もられ、材料の構造を変化させ量子閉じ込めによる低次元状態密度を達成することで、 $zT$ を向上させることが報告されている[11, 22]。一方で、Bi のキャリア移動度は 50 K 程度で  $10 \text{ m}^2/\text{Vs}$  程度と大きく、平均自由行程  $\lambda$  が  $1 \mu\text{m}$  程度となることもある[23]。そのため、3次元状態密度が仮定されるような直径数百 nm  $\sim 1 \mu\text{m}$  程度の Bi ワイヤにおいて、材料をワイヤ化することによって平均自由行程が制限される形状効果が期待される[24]。これは、3次元状態密度を仮定した Bi ワイヤだけでなく、1次元状態密度が適応されるナノワイヤにおいても同様に発現されうる現象であり、量子効果によるものとは切り分けられなければならない。特に、直径 100 nm 以下の一次元量子 Bi ナノワイヤの物性測定の際には、半金属半導体遷移など、これまでとは異なった物性値が得られる可能性がある。

表 1-2 Bi のワイヤー化に伴う予測される主な物理現象

Bi の形状	バルク	マイクロワイヤー	ナノワイヤー
予測される物理現象	<ul style="list-style-type: none"> <li>・熱電変換 (<math>zT \approx 1</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・熱電変換 (<math>zT \approx 1</math>)</li> <li>・形状効果</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・熱電変換 (<math>zT &gt; 1</math>)</li> <li>・形状効果</li> <li>・半金属半導体遷移</li> <li>・1次元状態密度による量子効果</li> </ul>

以上の背景をふまえて、本研究中ではサイズ効果が顕著に表れやすいワイヤー形状の Bi バルクとして Bi マイクロワイヤーの物性評価を行うことを課題とした。形状効果が物性値に与える影響を特定することで、将来的に一次元量子 Bi ナノワイヤーの物性測定を行う際に、量子効果以外の物理現象を把握した上で結果を評価することが可能となる。

## ii) 一次元量子ビスマスナノワイヤーの作製

1993 年に Hicks らが、材料の構造を変化させ量子閉じ込めによる低次元状態密度を達成することで、 $zT$  を向上させる指針を与えて以来[10]、1次元形状である Bi 製ナノワイヤーにおいて、従来と比較して 2 桁大きい  $-1\text{mV/K}$  以上の巨大ゼーベック効果の発現が Yu-Ming らによって理論モデルにより示唆されると[11]、量子効果の発現が期待される直径 100 nm 以下の一次元量子ビスマスナノワイヤーの作製が世界各国で行われた。2000 年頃の初めのナノワイヤーは複数の空孔を有したアルミナテンプレートを用いて作製されるアレイ形状であった[25, 26]。その後、2009 年の報告では単一形状で Bi ナノワイヤーの物性測定が行われた[27]。しかし、いずれもワイヤー長さが数十  $\mu\text{m}$  程度であり、ワイヤー両端に十分な温度差を与えられないことから、ゼーベック係数の正確な評価が困難であった。そこで、本研究グループでは石英ガラステンプレートを用いた Bi ナノワイヤーの作製を行い、数百 nm の直径と 1~2 mm 程度の長さを同時に実現した[28]。図 1-17 に示したような、石英ガラス中に封入された Bi ワイヤーは、以下のような特徴を有している。

- 1) ミリメートル長さ方向に一様な温度勾配を与えることができ、正確な物性測定が可能
- 2) 外観としてミリスケールの大きさを持つことから取り扱いが容易
- 3) 石英ガラスを透して X 線回折から結晶方向が同定できる
- 4) Bi 表面が酸化されにくく良好な結晶性を保持できる
- 5) 絶縁物に取り囲まれており理論に近い量子閉じ込め状態を実現できる

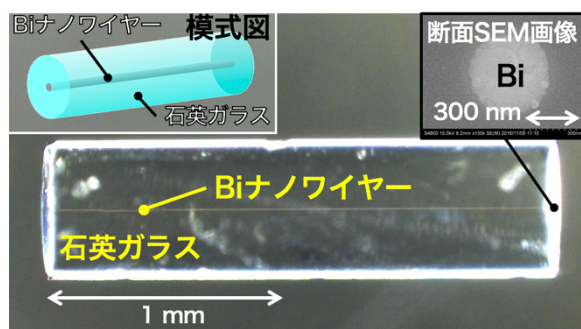


図 1-17 石英ガラス中に封入された Bi ナノワイヤー

上述したように、石英ガラス中に封入することで直径数百 nm の Bi ナノワイヤーの作製に成功しているが、量子効果の発現が期待される直径 100 nm 以下の一次元量子ビスマスナノワイヤーの作製・測定の報告は未だ行えていない。その要因として、内径 100 nm 以下の空孔を有する石英ガラステンプレートの作製が困難を極めていることが挙げられる。そこで、本研究では石英ガラステンプレートの作製方法を見直し、線引き法による石英ファイバー作製中に積極的な温度制御を行うことで、石英ファイバーの空孔サイズを制御することを試みた。内径 100 nm 以下の空孔を有する石英ガラステンプレートを安定して作製することによって、一次元量子ビスマスナノワイヤーを複数本作製できれば、物性測定を推し進めることが可能となる。

### iii) Bi ナノワイヤーの 2 端子測定

上述したように、本研究グループの作製する Bi ナノワイヤーは石英ガラス中に封入されているが、抵抗率およびゼーベック係数を特定する際には、図 1-18 に示したような 2 端子測定を行う。ここで、Bi ナノワイヤーの両端に金属薄膜を蒸着することで電気的接合を行うが、その前処理として、Bi と石英ガラスの端面を研磨により均一化し、石英ガラスと Bi との境界において金属薄膜が絶縁するのを防止する。従来、本行程における研磨作業は手動で行われ、実験者の技量に頼るところが大きかった。さらに、一つ一つのサンプルの両端面を研磨し、金属薄膜を両端面に蒸着して初めて、通電の可否が判断できるため、あらかじめ複数本のサンプルを研磨して準備する必要があるがあった。手動研磨での仕上がりにはむらがあるため、Bi ワイヤーの両端面間で通電できるサンプルは少なく、物性測定に至るまでのサンプル準備に膨大な時間と労力が費やされていた。そこで、本研究では研磨過程を見直し、ワイヤー直径に対する最適な研磨条件を検討した。また、2 端子測定用のサンプルを作製し、抵抗率ゼーベック係数の測定を行った。

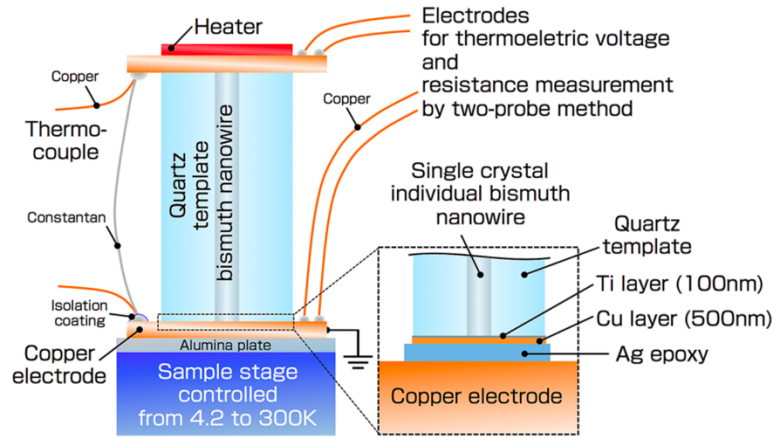


Fig. 1. Schematic diagram of Seebeck coefficient and resistance measurement for nanowire encased in quartz template.

図 1-18 石英ガラス中に封入された Bi ナノワイヤーの 2 端子測定概念図[20]

#### IV. 本研究の目的と構成

本論文では熱電変換材料の従来の  $zT$  評価手法を見直すことで、より熱電変換材料に適した評価方法を検討することを目的としている。第 2 章ではキャリア熱伝導率評価について言及する。ここでは、バルク熱電変換素子を用いて熱伝導率および熱拡散率を測定し、熱的な物性値からキャリア熱伝導率を見積もることを目標とする。第 3 章では、インピーダンススペクトロスコピー法を基にした実用性の高い  $zT$  評価手法を検討する。本章で提案した 2 点 IS 法ではインピーダンスの位相に着目して設定周波数による  $zT$  誤差をあらかじめ見積もっておくことで、測定点を 2 つに限定し、測定時間を短縮することを目標とした。第 4 章においては Bi マイクロワイヤーを対象に、抵抗率およびゼーベック係数に加え、結晶方向を特定することで、ホール及び電子の平均自由行程を独立して算出することを試みた。ここでは、量子効果未導入の 3 次元状態密度を仮定したワイヤー形状の Bi において各キャリアにおけるサイズ効果の影響を調べることを目標とする。また、第 5 章においては、一次元量子 Bi ナノワイヤーの作製にあたって必要となる、内径 100 nm 以下の石英ガラスファイバーの作製、および、2 端子測定の際に重要となる研磨行程の見直し作業の詳細について記載した。ここでは、一次元量子ビスマスナノワイヤーの作製・測定準備を整備することを目標とした。また、付録には全章を通して用いた代表的な式の導出等について計算式を中心に記載した。

## 第2章

### バルク熱電変換素子を用いた

### 同一サンプル同時物性測定とキャリア熱伝導率評価

$zT$  向上のためのアプローチとして、第1章で取り上げた低次元状態密度による量子効果の導入以外にも、ナノ構造を材料に取り入れることでフォノン散乱を向上させて熱伝導率を低下させる試みが行われている[29]。このように、フォノンエンジニアリングの分野は熱電変換材料の  $zT$  向上のために重要な分野である。熱伝導率は、式 2-1 のようにフォノン熱伝導率  $\kappa_{ph}$  とキャリア熱伝導率  $\kappa_{car}$  の和で表される。

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{car} \quad (2-1)$$

ここで、キャリアの熱伝導率  $\kappa_{car}$  は電子とホールの熱伝導率から決定される。式 2-1 から、熱伝導に関してはフォノンとキャリアはそれぞれ独立して働いていることがわかる。自由電子モデルに基づく Wiedemann-Franz の法則ではローレンツ数  $L$  を用いて熱伝導率と抵抗率の関係が  $L = \kappa_{car}\rho/T$  のように定義されるが、これを用いて無次元性能指数  $zT$  の式 1-2 を書き直すと次のようになる。

$$zT = \frac{S^2}{\rho\kappa_{ph} + LT} T \quad (2-2)$$

ローレンツ数  $L$  は  $L = \pi^2 k_B^2 / (3e^2) = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$  の値を有するが、これはキャリア密度や有効質量に関わらず、金属において一定の値を示す[30]。従って、 $zT$  向上にはフォノンの熱伝導率が減少することが重要であることが分かる。フォノンの熱伝導率を直接特定するためには熱電変換材料の複雑なバンド構造やフェルミ面を把握する必要がある、見積もりが困難である。そのため、Wiedemann-Franz の法則を用いてキャリアの熱伝導率  $\kappa_{car}$  を算出することで、式 2-1 によってフォノンの熱伝導率が見積もられることが多い。ここで、熱伝導率の減少による  $zT$  向上を試みるためには、熱伝導率に対するキャリアの熱伝導率の寄与  $\kappa_{car}/\kappa$  を把握することが重要となってくる。例えば、室温で  $zT \approx 1$  程度を有する BiTe において Wiedemann-Franz の法則から熱伝導率に対するキャリアの熱伝導率の寄与  $\kappa_{car}/\kappa$  を計算すると、300 K において  $\kappa_{car}/\kappa = (LT/\rho) / \kappa = (2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2 \times 300 \text{ K} / 13.4 \mu\Omega\text{m}) / 2.1 \text{ W/mK} = 26\%$  と見積もられる。 $\kappa_{car}/\kappa$  が高いほどフォノンの熱伝導率の寄与が少ないことを示し、 $zT$  向上に貢献するといえる。実際に熱電分野においても、Wiedemann-Franz の法則は広く用いられており、室温で  $\kappa_{car}/\kappa = 50\%$  のような高いキャリアの寄与を有する熱電変換材料も開発されている[31]。しかしながら、Wiedemann-Franz の法則はフェルミエネルギー  $E_f$  が  $k_B T$  に対して十分に大きい ( $E_f \gg k_B T$ ) ことを前提としている ( $k_B$ : ボルツマン定数)。熱電変換材料は金属と比較して小さいフェルミエネルギーを有しており、Wiedemann-Franz の法則の仮定とは異なっている。BiTe ではフェルミエネルギーが  $k_B T$  と同程度である ( $E_f \approx k_B T$ ) が、このように熱電変換材料に適した仮定でフォノンおよびキャリアの熱伝導率を見積もることが重要となってくる。

そこで、本章ではデバイ比熱モデルを作成してフォノンおよびキャリアの熱拡散率の評価を行った[14]。ここでは、一般的な熱電変換材料の代表としてバルクの  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  および  $\text{BiSb}$  を用いて熱伝導率および熱拡散率の温度依存性を測定した。また、これまで一般的にキャリアの熱拡散率の評価に用いられてきた Wiedemann-Franz の法則による解析結果との比較を行うため、抵抗率の温度依存性を測定した。さらに、Boltzmann 方程式によるキャリア熱伝導率の見積もりとも比較を行うため、抵抗率、ゼーベック係数、ホール係数および磁気抵抗の温度依存性を測定した。個々のサンプルにおいてキャリア熱伝導率を正確に見積もるために、全くの同一サンプルを用いて全ての物性を測定することは重要であるが、本測定では、同一サンプルを用い、独自の測定システムによりゼーベック係数、抵抗率、熱伝導率、熱拡散率および磁気抵抗率の特定を同時に行った。さらに、ホール係数についても同一試料を用いて配線をし直すことで、温度依存性を測定した。得られた測定結果を用いて Wiedemann-Franz の法則、Boltzmann 方程式および、今回提案した Debye specific heat 法 (D.S.H.) でキャリア熱伝導率の評価を行い、見積もり結果を比較した。

## I. キャリア熱伝導率評価モデル

### i) Wiedemann-Franz の法則

まず、一般的なキャリア熱伝導率の評価方法として Wiedemann-Franz の法則により、式 2-3 のようにキャリア熱伝導率を見積もる[30]。

$$\kappa_{car}^{W.F.} = \frac{L}{\rho} T \quad (2-3)$$

ここでは、一定の値を有するローレンツ数  $L$  を用いることで、1 キャリアモデルにおいて抵抗率  $\rho$  のみを測定できればキャリア熱伝導率を簡単に見積もることができる。しかしながら、上述したように Wiedemann-Franz の法則は金属の熱伝導率について導かれたものであり、熱電変換材料においては慣習的に用いられている評価方法である。

### ii) Boltzmann 方程式

次に、Boltzmann 方程式を用いて 2 キャリアモデルにおいて緩和時間近似と放物バンドを仮定して次のようにキャリア熱伝導率を見積もる[32]。

$$\kappa_{car}^{Bol.} = T \left( \frac{k_B}{e} \right) \left\{ \gamma(\zeta_p) \sigma_p + \gamma(\zeta_n) \sigma_n \right\} + T \left( \frac{\sigma_p \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n} \right) (S_p - S_n)^2 \quad (2-4)$$

$$\gamma(\zeta_i) = \left( r + \frac{7}{2} \right) \frac{F_{r+5/2}(\zeta_i)}{F_{r+1/2}(\zeta_i)} - \left[ \left( r + \frac{5}{2} \right) \frac{F_{r+3/2}(\zeta_i)}{F_{r+1/2}(\zeta_i)} \right]^2 \quad (2-5)$$



$$F_j(\zeta_i) = \frac{1}{j!} \int_0^\infty \frac{x^j}{\exp(x - \zeta_i) + 1} dx, \quad \zeta_i = \frac{E_{F,i}}{k_B T}, \quad (2-6)$$

ここで  $\sigma_n$ 、 $\sigma_p$  はそれぞれ電子およびホールの電気伝導率を示している。 $S_n$ 、 $S_p$  はそれぞれ電子およびホールのゼーベック係数を示している。 $\zeta_i$  は式 2-6 に示したように還元されたフェルミエネルギー (reduced Fermi energy) を、 $E_{F,i}$  はフェルミエネルギーを示している ( $i = n, p$ ;  $n$  は電子,  $p$  はホールを示している) [32]。また、 $r$  は散乱過程を表す変数で、 $r = -1/2$  で音響変形ポテンシャル散乱を、 $r = +3/2$  でイオン化不純物散乱を示す。式 2-4 よりキャリアの熱伝導率を求めるためには、ホールおよび電子の電気伝導率およびゼーベック係数が必要となる。電気伝導率は次のように電荷  $e$  と電子およびホールのキャリア密度  $n$ 、 $p$ 、および移動度  $\mu_n$ 、 $\mu_p$  を用いて次のように計算される。

$$\sigma_p = ep\mu_p, \quad \sigma_n = en\mu_n \quad (2-7)$$

ゼーベック係数は式 2-7 で示した電気伝導率を用いて次のように計算される。

$$S = \frac{S_p \sigma_p + S_n \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n}, \quad S_i = \pm \frac{k_B}{e} \left\{ \left( r + \frac{5}{2} \right) \frac{F_{r+3/2}(\zeta_i)}{F_{r+1/2}(\zeta_i)} - \zeta_i \right\} \quad (2-8)$$

ここで、測定によって電子およびホールの電気伝導率を特定する場合、式 2-7 に示した通り、各キャリアの移動度を特定する必要がある。そのためにはホール係数  $R_H$  および磁気抵抗率  $\rho_B$  の測定を必要とするが、それぞれの値について移動度を用いて表すと式 2-9、2-10 のようになる。

$$R_H = \frac{r_H}{e} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2}, \quad r_H = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{(2r + \frac{3}{2})!}{[(r + \frac{3}{2})!]^2} \frac{F_{2r+\frac{1}{2}}(\zeta) F_{\frac{1}{2}}(\zeta)}{[F_{r+\frac{1}{2}}(\zeta)]^2} \quad (2-9)$$

$$\Delta\rho = \frac{9\pi}{16} \left\{ \frac{(3r+3/2)!}{[(r+3/2)!]^3} \frac{p\mu_p^3 + n\mu_n^3}{p\mu_p + n\mu_n} - \left( \frac{(2r+3/2)!}{[(r+3/2)!]^2} \frac{p\mu_p^2 + n\mu_n^2}{p\mu_p + n\mu_n} \right)^2 \right\} \rho_B B^2 \quad (2-10)$$

ここで、 $\Delta\rho$  は磁気抵抗率と抵抗率との差を表しており ( $\Delta\rho = \rho_B - \rho$ )、 $B$  は低磁場近似を適応した際の磁場の大きさを表している。抵抗率は、ホールおよび電子の電気伝導率を用いて次のように表される。

$$\rho = \frac{1}{\sigma_p + \sigma_n} \quad (2-11)$$

以上のように式 2-5~2-11 を用いることで、抵抗率、ゼーベック係数、ホール係数および磁気抵抗率の測定値が得られれば、散乱係数およびフェルミエネルギーを仮定してキャリア密度  $n$ 、 $p$  および移動度  $\mu_n$ 、 $\mu_p$  を見積もることができる。これらの 4 物性が特定できれば式 2-7 よりホールおよび電子の電気伝導率が求まり、式 2-8 から各キャリアのゼーベック係数を見積もることができる。これらの値を用いて式 2-4 よりキャリアの熱伝導率を求めることが可能となる。

キャリアの熱伝導率評価について、測定する物性値と算出する解析値を図 2-1 にまとめた。ここでは電気的な物性値である抵抗率、ゼーベック係数、ホール係数および磁気抵抗率を測定し、各キャリアのキャリア密度および移動度を特定することでキャリアの熱伝導率を見積もる。

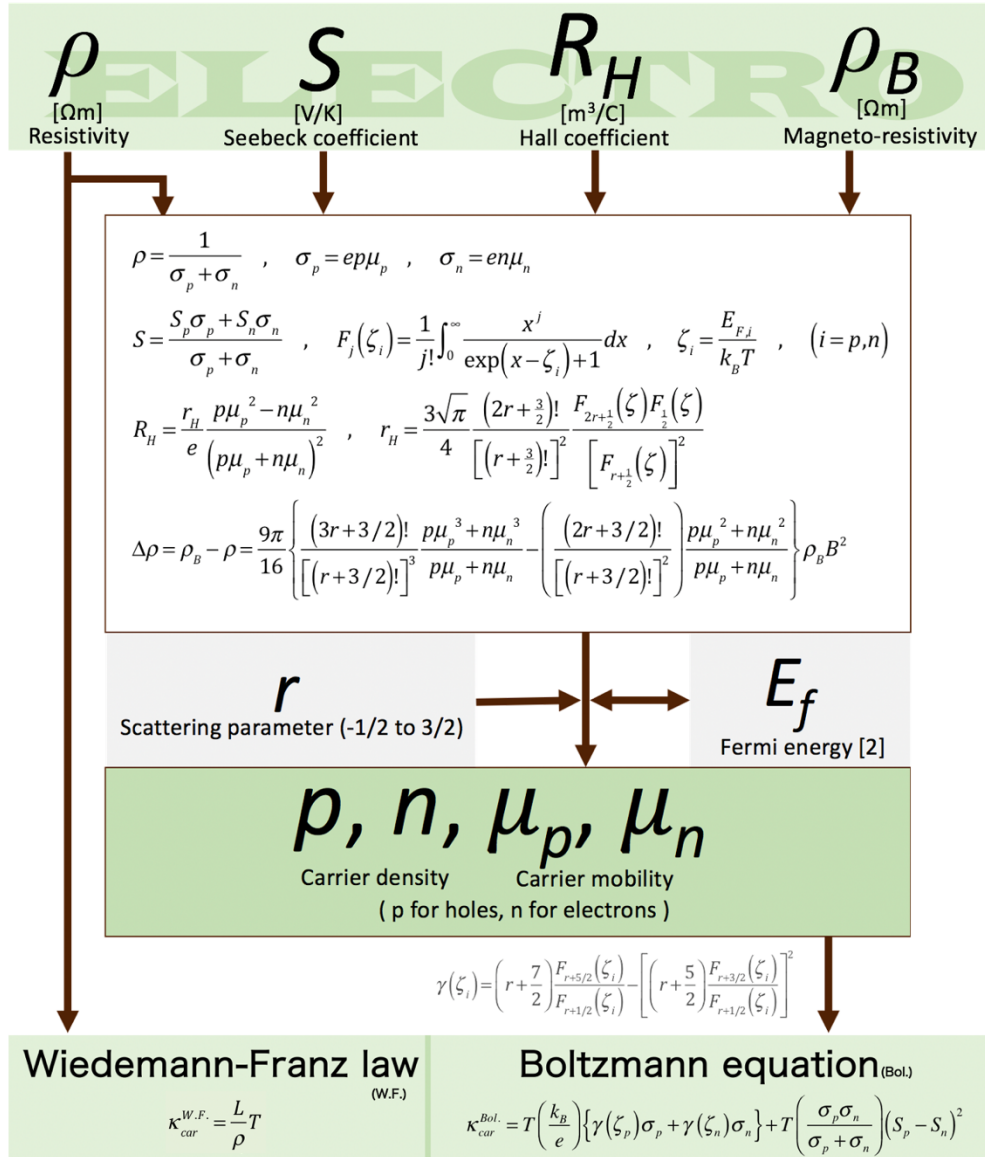


図 2-1 Wiedemann-Franz の法則および Boltzmann 方程式によるキャリア熱伝導率評価

### iii) Debye specific heat 法

これまで電気的な物性値からキャリア熱伝導率を評価する手法を述べてきたが、ここでは、熱的な物性値をもとにフォノン比熱を求め、フォノン熱伝導率を求めることでキャリア熱伝導率評価を行う。ここで提案したモデルは Debye specific heat 法 (D.S.H.) として提案したもので、フェルミエネルギーやキャリア密度および移動度等の基本物性が不明なときもキャリア熱伝導率を見積もることができる。D.S.H. はフォノン熱伝導率に着目した点で、これまでとは異なるアプローチによってキャリア熱伝導率評価を行う。

D.S.H.における解析の流れを図 2-2 に示した。まず、熱伝導率  $\kappa$  は密度  $\rho_M$  と実効的な比熱  $C_{eff}$  および熱拡散率  $\alpha$  を用いて次のように表される。

$$\kappa = \rho_M C_{eff} \alpha \quad (2-12)$$

ここで、実効的な比熱  $C_{eff}$  および熱拡散率  $\alpha$  がフォノンおよびキャリアの寄与を有する値と考え、フォノンの熱伝導率を  $\kappa_{ph} = \rho_M C_{ph} \alpha_{ph}$  として、次のように各キャリアに着目して式 2-12 を書き直した。

$$\kappa = \rho_M C_{ph} \alpha_{ph} + \kappa_{car} \quad (2-13)$$

ここで、フォノン熱拡散率が次のように相関係数  $\phi$  ( $<1$ ) によって表されると仮定する。

$$\alpha_{ph} = \phi \alpha \quad (2-14)$$

この仮定を用いて式 2-12 に式 2-13 を代入して実効的な比熱について解くと、次のような関係が導かれる。

$$C_{eff} = \phi C_{ph} + \frac{\kappa_{car}}{\rho_M \alpha} \quad (2-15)$$

式 2-15 から、実効的な比熱は  $\phi C_{ph}$  とフォノンおよびキャリアの両方が関係する項とで表されることが分かる。ここで、式 2-15 の第二項は実験的に求めることが難しいため、式全体を  $\phi$  で除してフォノン比熱に焦点を当て、全体の比熱  $C_T$  を表すのに式 2-15 を次のように定義し直した。

$$C_T = \frac{C_{eff}}{\phi} = C_{ph} + f(T) \quad (2-16)$$

ここで、式 2-15 の第二項は温度に比例する値として、 $f(T)$  とおいた。フォノンの比熱が Debye モデルを用いて式 2-17 のように表されるとき、全体の比熱  $C_T$  は式 2-18 のように表される[30]。

$$C_{ph} = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2-17)$$

$$C_T = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + f(T) \quad (2-18)$$

ここで、 $M$ は試料に含まれる全原子数であり、 $\Theta$  はデバイ温度を表す。式 2-18 から、 $f(T)$ の値は全体の比熱  $C_T$ に含まれる温度に関する関数について示していることが分かる。したがって、熱伝導率および熱拡散率を測定することで式 2-12 のように試料の実効的な比熱の温度依存性を見積もり、式 2-16 により  $\phi$  および  $f(T)$ を決定する定数を求める。すると、式 2-18 の第 1 項からフォノン比熱を算出でき、式 2-14 および  $\kappa_{ph}=\rho_M C_{ph} \alpha_{ph}$  の関係からフォノンの熱伝導率を見積もる事ができる。最後に式 2-13 から電子の熱伝導率を評価する。以上の D.S.H.によるキャリアの熱伝導率評価について、測定する物性値と算出する解析値の関係を図 2-2 にまとめた。

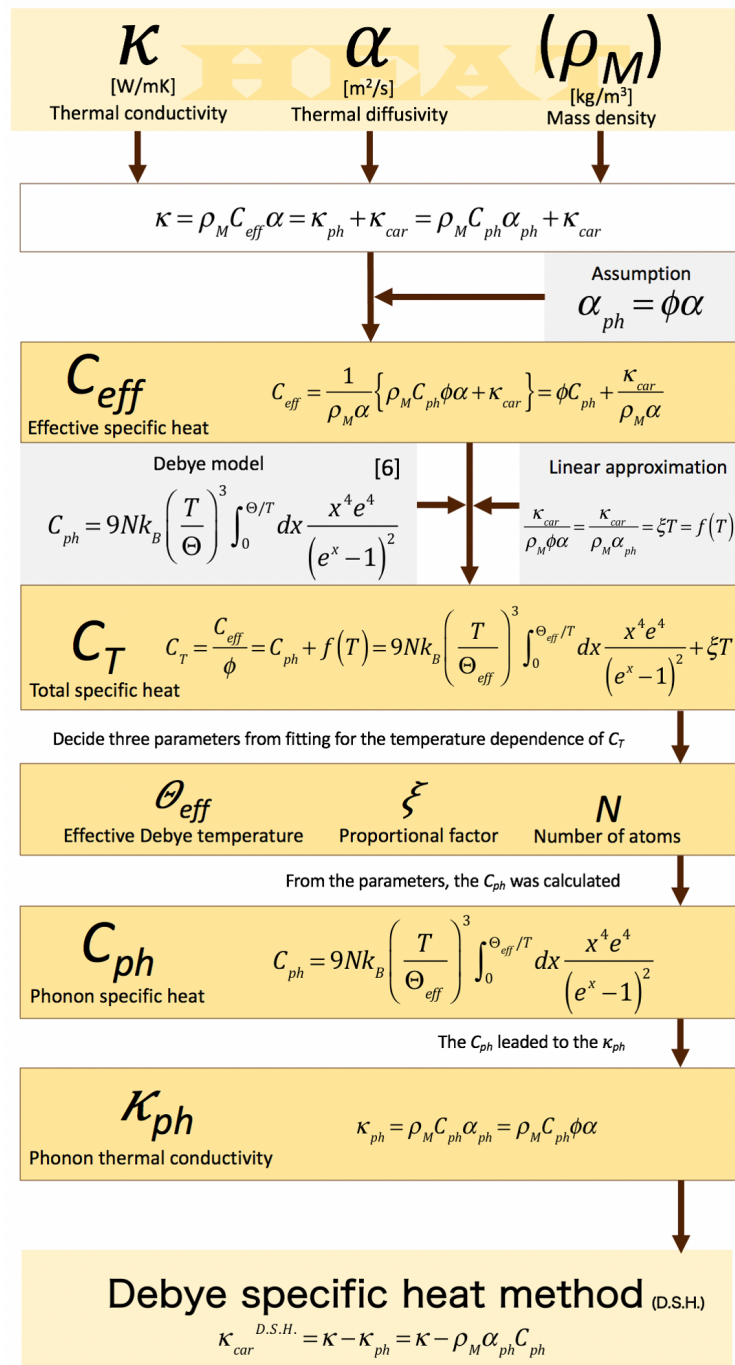


図 2-2 D.S.H.によるキャリア熱伝導率の評価方法

## II. 物性測定

前節の3つのモデルからキャリア熱伝導率の評価を行うため、抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率、熱拡散率、ホール係数および磁気抵抗率の6つの物性の温度依存性を測定する。

### i) サンプル作製

図 2-3 に同一サンプル同時測定時のサンプルの様子を示した[14]。ここでは、バルク  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (Te-doped  $[(\text{Bi}_{1.998}\text{Te}_{0.002})\text{Te}_3]$ , NIST 標準試料 SRM3451) [33]、および  $\text{BiSb}$  ( $\text{Bi}:\text{Sb} = 90:10$ ) [34]を用いて、ゼーベック係数、抵抗率、熱伝導率および熱拡散率の4物性を同時に測定する。バルク形状の熱電変換素子の上下に銀ペーストで銅板(厚さ 0.3 mm)を設置し、サンプル下側で温度固定を行い、サンプル上下間に温度差を発生させるためのヒーター(120 $\Omega$  抵抗)を接着材で取り付けました。さらに、上下の銅板の温度差を測定するために差動熱電対(太さ 25 $\mu\text{m}$ , 銅-コンスタンタン)を取り付けた。絶対温度についてはサンプル下側の銅板に温度センサーを取り付けることで決定した。また、上下の銅板にそれぞれ電流印加用および電圧測定用のリード線(太さ 25 $\mu\text{m}$  の銅線)を銀ペーストで設置した。また、リード線をサンプル側面に銀ペーストを用いて2箇所設置した。サンプル全体は図 2-3 の写真の通り、熱伝導性の高いアルミナ基板に接着剤で固定され、金メッキを施した銅製の熱浴に設置した。最後に、金メッキを施した銅製のシールドで図 2-3 のサンプル全体を覆い、輻射熱を防止した。サンプルの形状および測定時の印加電流等、実験に用いた各設定値については表 2-1 にまとめた。

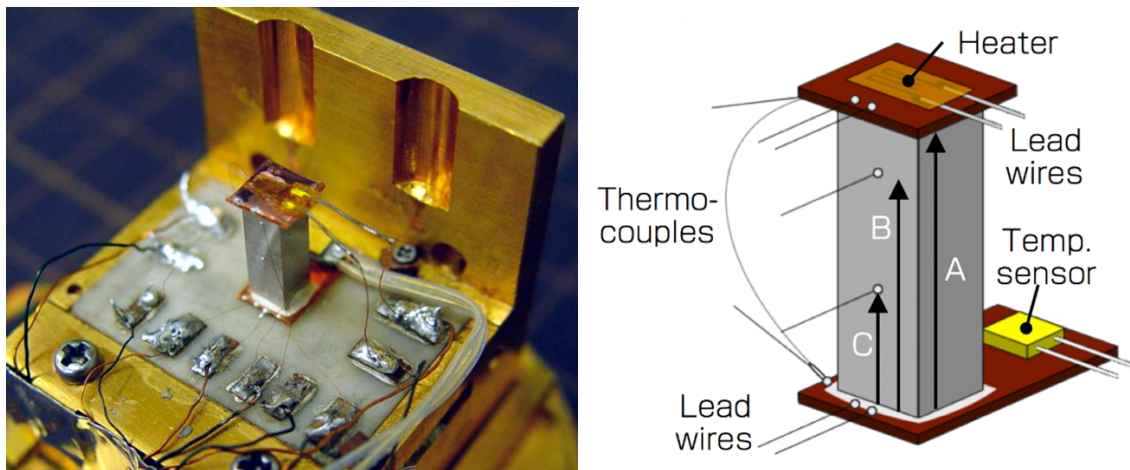


図 2-3 同一サンプル同時測定時のサンプルの様子

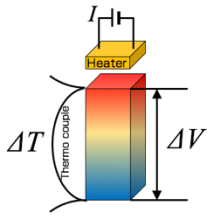
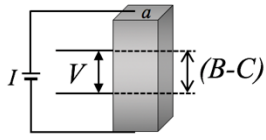
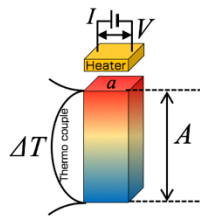
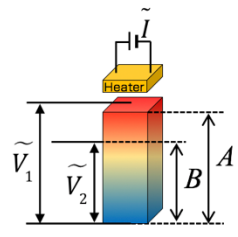
表 2-1 実験および解析に用いた各設定値

Properties		BiTe	BiSb
Material	Mixture ratio for atoms	Bi:Te = 2:3	Bi:Sb = 9:1
	Mass density $\rho_M$ [ $10^3$ kg/m <sup>3</sup> ]	7.60	9.53
Shape	Width [mm] (after polishing)	3.49 (3.46)	3.06 (2.87)
	Depth [mm] (after polishing)	2.46 (2.41)	3.00 (2.94)
	Length A [mm] (after polishing)	7.26 (7.23)	9.02 (8.35)
Electrode positions	Length B [mm]	5.20	7.65
	Length C [mm]	2.56	4.33
Measurement for $\rho$	Current to the sample [mA]	15.0	15.0
	Frequency [Hz]	11.2	11.2
Measurement for $\alpha$	Current to the heater [mA]	15.0	15.0
	Frequency [mHz]	50	50
	Combination of electrodes	A-B	A-C

## ii) 測定

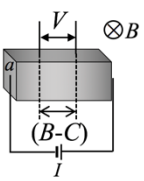
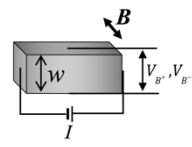
表 2-2 に各物性の測定方法について示した。まず、ゼーベック係数については、ヒーターに電流を印加し、熱電対で温度差を測定しながら、サンプル上下間の温度差が 0.3 K, 0.6 K, 0.9 K となるように温度制御を行い、そのときに生じる熱起電力をそれぞれ測定した。なお、電圧測定時に電流反転方式を採用することで意図しない熱起電力の除去を行った[67]。横軸温度差-縦軸熱起電力のグラフの傾き  $\Delta V/\Delta T$  を求め、ゼーベック係数を特定した。抵抗率については、サンプルと銅板間の接触抵抗を除いて電圧測定を行うためにサンプル側面に直接設置した2つのリード線を用いて4端子測定を行った。さらに抵抗測定時にオフセット電圧および熱電電圧の変化を除去するためにデルタ方式を採用して微小抵抗測定を行った[67]。ここでは、サンプル上下の銅板に設置したリード線に電流を印加し、側面に設置したリード線で電圧を測定してあらかじめ計測しておいたサンプルの断面積 ( $a = \text{Width} \times \text{Depth}$ ) と電極間距離 (B-C) を用いて抵抗率の特定を行った。次に、熱伝導率については、ヒーターに電流を印加したときにサンプルに生じた温度勾配と、素子に加えられた熱量を測定することで、熱伝導方程式に基づいて特定した。ここでは、ヒーターに接続している端子から電圧測定を行い、与える熱が全て試料経路で流出するという仮定の下、印加電流との積をとることで素子に加えられた熱量を算出している。最後に、熱拡散率については、ヒーターに交流電流を印加し、サンプル中の異なる2点においてロックインアンプで電圧測定を行う。それぞれの位置での位相を求め、2点間での位相差から熱拡散率  $\alpha$  の値を方程式的に解いて求めた[35]。

表 2-2 各物性値の測定方法のまとめ

ゼーベック係数	抵抗率	熱伝導率	熱拡散率
			
$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$	$\rho = -\frac{V}{I} \frac{a}{(B-C)}$	$\kappa = -\frac{VI}{\Delta T} \frac{A}{a}$	$\theta(\alpha, f, A, B)$

また、表 2-2 に示した 4 物性を測定した後、同一サンプルを用いて磁場中での物性測定を行った。磁気抵抗率を測定する際には、図 2-3 に示したサンプルをそのまま使用し、電流方向と磁場方向が垂直となるようにサンプルの固定方向を変更した。また、ホール係数測定時には設置した銅板、リード線、熱電対やヒーター等の付属品を全て撤去し、付着した使用済みの銀ペースト等を研磨により取り除いた。その後、ホール測定用に表 2-3 のように、サンプル側面に 2 つのリード線を新たに設置し、磁場中でのホール測定を行った。ここでは、-0.2 T から 0.2 T で磁場を変化させながら電圧  $V_{B^+}$ 、 $V_{B^-}$  を測定してホール抵抗を求め、弱磁場近似が成立する範囲で磁場とホール抵抗の傾きからホール係数  $R_H$  を特定した。

表 2-3 磁場中での物性測定方法

磁気抵抗率	ホール定数
	
$\rho_B = -\frac{V_B}{I} \frac{a}{(B-C)}$	$R_H = \frac{w}{B} \frac{(V_{B^+} - V_{B^-})}{2I}$

### iii) 実験結果

#### ◆ゼーベック係数と抵抗率

BiTe および BiSb のゼーベック係数および抵抗率の温度依存性を図 2-4 に示した。BiTe は 300 K において  $-231 \mu\text{V/K}$  で文献値と一致し、温度減少に伴って絶対値が  $0 \mu\text{V/K}$  に向かって直線的に減少した。これは金属の性質と類似し、測定した BiTe が  $n$  型の材料であったことを示している[33]。BiSb は 300 K で  $-92 \mu\text{V/K}$  を示し、温度減少に伴って上昇し、80 K において  $-138 \mu\text{V/K}$  が測定され、その後 0 K でおよそ  $0 \mu\text{V/K}$  に近づいた。一方、抵抗率については BiTe が 300 K で  $13.4 \mu\Omega\text{m}$  を示し、温度減少に伴って  $0 \mu\Omega\text{m}$  へ向かって減少した。このときの温度係数はより高温側で大きく、低温側では小さかった。BiSb は 300 K で  $2.3 \mu\Omega\text{m}$  を示し、温度減少に伴って上昇した。これは、用意した BiSb が半導体のような性質を有していたことを示している。

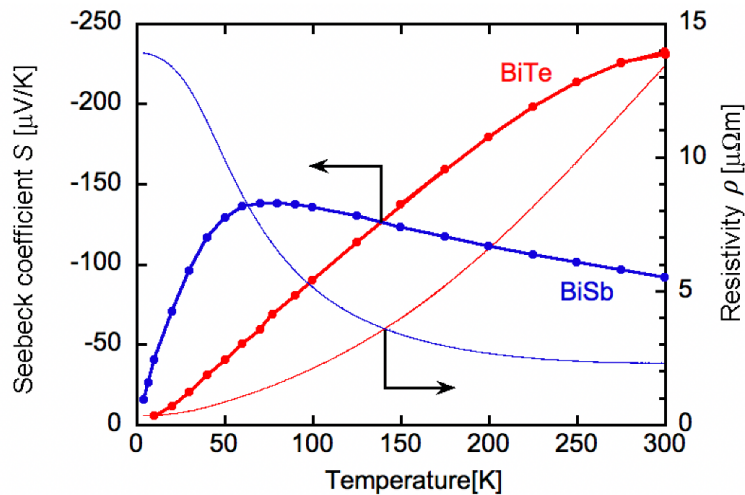


図 2-4 ゼーベック係数および抵抗率の温度依存性

#### ◆熱伝導率と熱拡散率

図 2-5 は BiTe および BiSb の熱伝導率および熱拡散率の温度依存性を示している。BiTe の熱伝導率は 300 K で  $2.1 \text{ W/mK}$  を示し、20 K で  $9.9 \text{ W/mK}$  となるまで温度減少に伴って上昇した。その後 10 K にかけて急激に減少したが、これはフォノン比熱が減少したためである[30]。一方、BiSb の熱伝導率の温度依存性は、BiTe とは大きく異なり、300 K で  $4.2 \text{ W/mK}$  を示し、90 K で  $2.8 \text{ W/mK}$  となるまで減少した。その後 20 K で  $3.9 \text{ W/mK}$  となるまでわずかに増加し、10 K において  $3.6 \text{ W/mK}$  に再び減少した。本測定結果をみると、BiSb は 90 K を境に高温側では金属的な性質を示し ( $\propto T$ )、低温側では半導体のような性質をそれぞれ示した ( $\propto T^{-1}$ )。一方、BiTe の熱拡散率は 300 K で  $1.7 \text{ mm}^2/\text{s}$  を示し、20 K で  $30 \text{ mm}^2/\text{s}$  となるまで温度減少に伴って増加した。BiSb の熱拡散率は 300 K で  $3.5 \text{ mm}^2/\text{s}$  を示し、50 K まではほとんど値に変化がなかったが、50 K から 20 K にかけてわずかに増加した ( $5.9 \text{ mm}^2/\text{s}$ )。本測定は熱伝導率と熱拡散率を別々の手法で測定したにも関わらず、これらの温度依存性は類似しており、特にデバイ温度以上の温度領域では熱伝導率が  $\kappa = \rho M C \alpha$  のように、熱拡散率の値によって決定されることが確認できる。



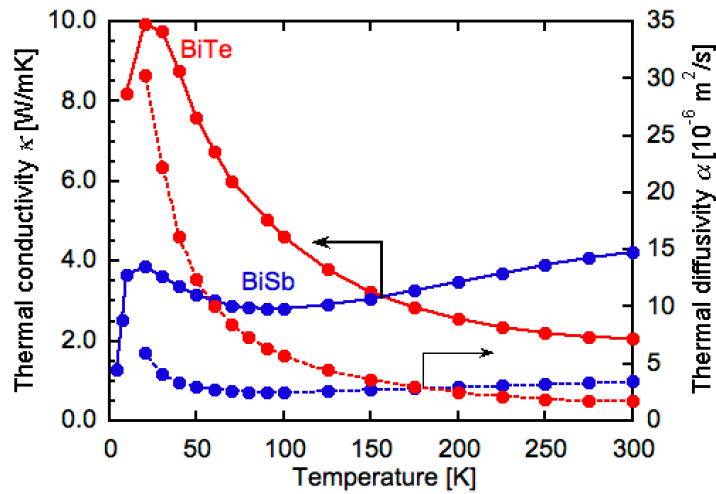


図 2-5 熱伝導率および熱拡散率の温度依存性

◆無次元性能指数  $zT$

図 2-4 および図 2-5 の結果から BiTe および BiSb の無次元性能指数  $zT$  の温度依存性を見積もり、図 2-6 に示した。BiTe の  $zT$  は 300 K で最大値 0.58 を示し、温度減少に伴って 0 K で  $zT=0$  に向かって減少した。BiSb の  $zT$  は 300 K で 0.30 を示し、200 K 程度まではほとんど値が変化しなかったが、225 K で最大値の 0.32 となり、以降、温度減少に伴って 0 K で  $zT=0$  に向かって減少した。これらの値は文献値ともよく一致し、同一サンプル同時測定による  $zT$  評価が成功したといえる[36]。

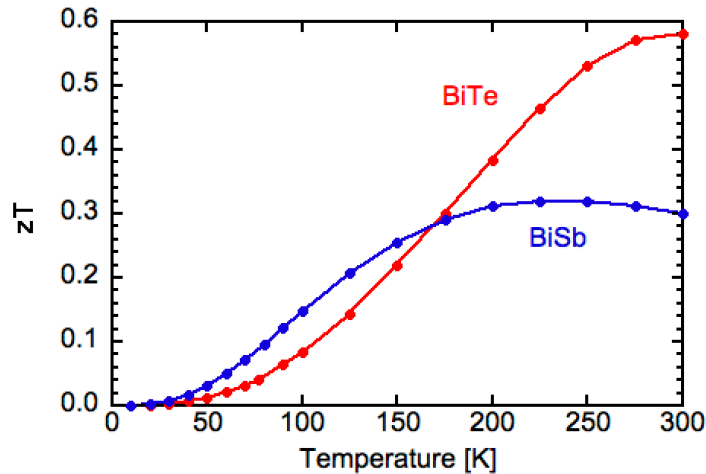


図 2-6 無次元性能指数  $zT$  の温度依存性

### ◆ホール係数

図 2-7 に BiTe および BiSb のホール係数の温度依存性を示した。BiTe のホール係数には温度依存性がなく、 $-0.5 \text{ cm}^3/\text{C}$  から  $-0.7 \text{ cm}^3/\text{C}$  の範囲で測定された。これは、本測定に用いた BiTe のサンプルが  $n$  型であり、 $R_H = -1/(ne)$  のように 1 キャリアモデルで説明されるためである。BiSb のホール係数は 300 K で  $-1.4 \text{ cm}^3/\text{C}$  で 77 K で  $-35 \text{ cm}^3/\text{C}$  となるまで温度減少と共に上昇した。なお、BiSb におけるホール測定で弱磁場近似を適応させた範囲  $B^{\text{BiSb}}$  を図 2-7 の左軸に示した。ここでは、弱磁場近似が適応できる範囲が温度減少と共に小さくなり、77 K 以下の温度領域では測定電圧が小さく、ホール係数の特定が難しかった。

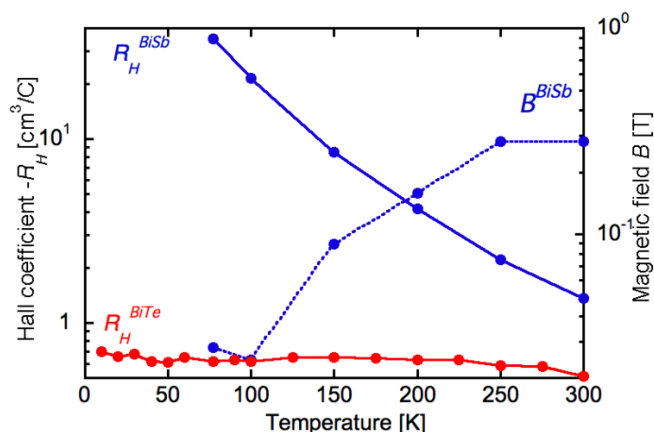


図 2-7 ホール係数の温度依存性

### ◆磁気抵抗

図 2-8 に BiSb の磁気抵抗および磁気抵抗  $\rho_B$  と抵抗率との差  $\Delta\rho$  について温度依存性を示した。なお、磁気抵抗率測定時の磁場の大きさは図 2-7 の右軸に示した。300 K で BiSb の磁気抵抗は  $2.3 \mu\Omega\text{m}$  であり、抵抗率との差は  $0.1 \mu\Omega\text{m}$  であった。磁気抵抗は温度減少と共に増加し、77 K で  $6.7 \mu\Omega\text{m}$  となった。抵抗率との差は温度依存性がほとんどなく、300-77 K でほとんど同程度の値となった。

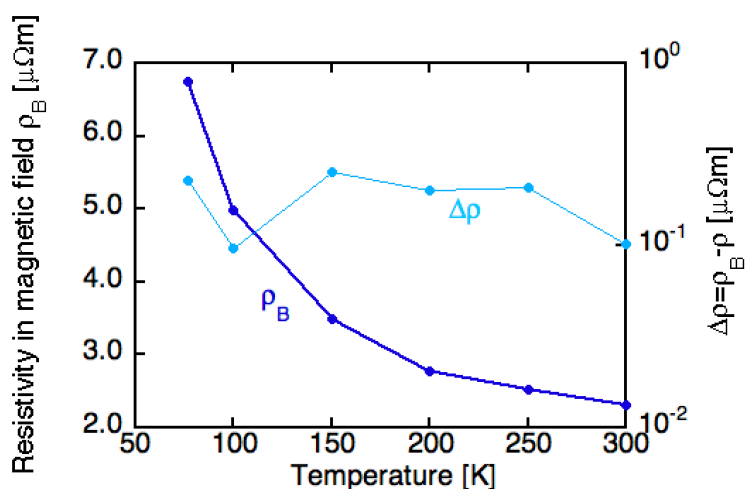


図 2-8 BiSb の磁気抵抗の温度依存性

### III. 解析

以上のように BiTe および BiSb の抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率、熱拡散率、ホール係数および磁気抵抗率の温度依存性を測定した後、キャリア熱伝導率の評価を行うために、Wiedemann-Franz の法則、Boltzmann 方程式および Debye specific heat 法 (D.S.H.) の3つのモデルを用いて解析を行った。図 2-9 に BiTe および BiSb の熱伝導率に対するキャリア熱伝導率の割合  $\kappa_{\text{car}}/\kappa$  の温度依存性の解析結果を示した。

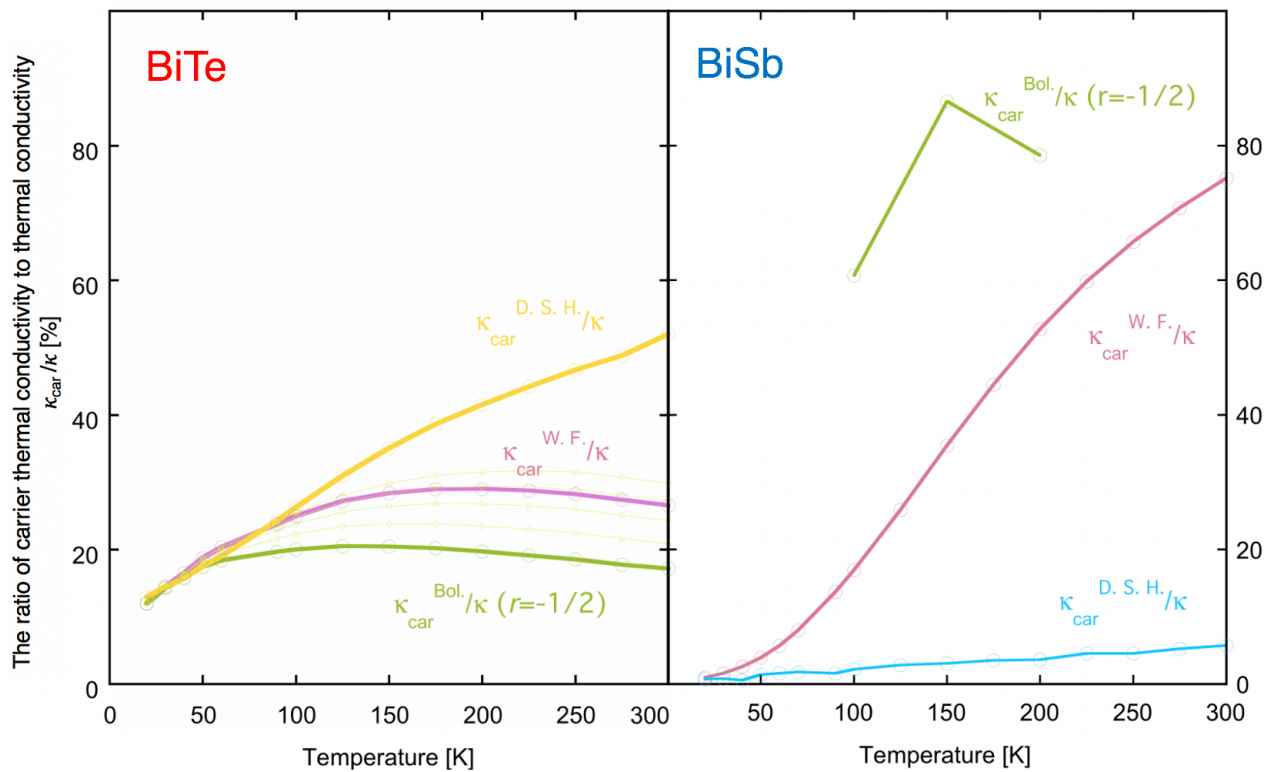


図 2-9 各モデルを用いたキャリア熱伝導率評価結果

#### i) Wiedemann-Franz の法則によるキャリア熱伝導率評価

図 2-4 に示した抵抗率の測定結果を用いて式 2-3 からキャリア熱伝導率を求め、図 2-5 に示した熱伝導率の測定結果を用いて熱伝導率に対するキャリア熱伝導率の割合  $\kappa_{\text{car}}/\kappa$  の温度依存性を算出した。図 2-9 に示した通り、BiTe においては 300 K で  $\kappa_{\text{car}}/\kappa = 27\%$  程度となり、125 K までほとんど変化がなかった。その後、温度減少に伴って原点に向かって減少した。一方、BiSb においては 300 K で  $\kappa_{\text{car}}/\kappa = 75\%$  程度となり、温度減少に伴ってほぼ直線的に原点に向かって減少した。ここで、BiSb は抵抗率の測定結果から典型的な半導体の性質を有しており、2つのキャリアが存在することを前提とすると、Wiedemann-Franz の法則を用いた解析結果は誤算が大きいと考えられる。

## ii) Boltzmann 方程式によるキャリア熱伝導率評価

図 2-4, 図 2-7 および図 2-8 に示した抵抗率、ゼーベック係数、ホール係数および磁気抵抗率の温度依存性測定結果から、式 2-6 から式 2-11 を用いてホールおよび電子のキャリア密度および移動度の温度依存性を図 2-10 の通り見積もった。なお、BiTe については  $R_H = -1/(ne)$  のように 1 キャリアモデル利用し、 $n \gg p$  の条件の下、キャリア密度の計算を行った。結果、BiTe のキャリア密度は全温度領域で  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  程度で温度依存性がなく、文献値と一致した[33]。BiTe の移動度は音響フォノン散乱 ( $r = -1/2$ ) を仮定した際に 300 K で  $0.038 \text{ m}^2/\text{Vs}$  で、温度減少と共に増加した。BiSb については 2 キャリアモデルを用いてキャリア密度および移動度の計算を行った。図 2-10 には、代表例として解が得られた、音響フォノンまたは光学フォノンによる散乱を示すピエゾ分極散乱 ( $r = +1/2$ ) のときの計算結果を示した。キャリア密度は電子とホールでほぼ同じ値をとり、300 K では  $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  程度で温度減少と共に減少した。また、移動度については 300 K において、ホールが  $0.38 \text{ m}^2/\text{Vs}$ 、電子が  $1.00 \text{ m}^2/\text{Vs}$  を示し、温度減少に伴って値が増加した。ここでは、全ての温度領域において電子の方がホールよりも大きな移動度値を示し、図 2-4 において BiSb のゼーベック係数が全ての温度領域において負の値となることも整合性がとれた。

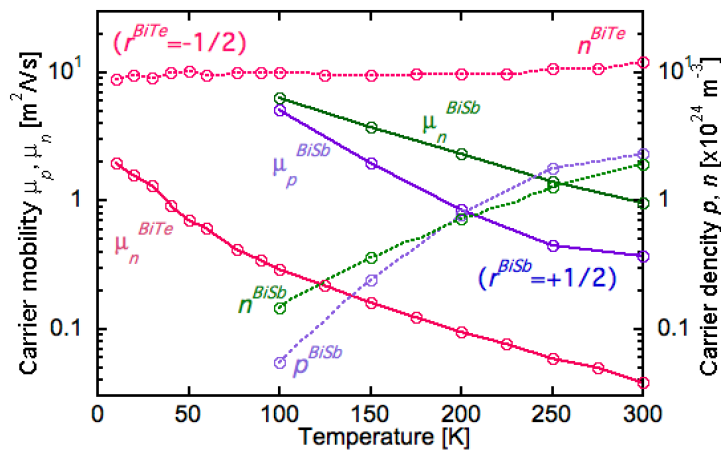


図 2-10 キャリア密度と移動度の温度依存性

図 2-10 に示したキャリア密度および移動度を用いて、式 2-4 から式 2-8 を用いて熱伝導率に対するキャリア熱伝導率の割合  $\kappa_{\text{car}}/\kappa$  の温度依存性を図 2-9 のように算出した。BiTe では 300 K で  $\kappa_{\text{car}}/\kappa = 17\%$  程度となり 50 K 程度まで同等の値を示した。その後、温度減少に伴って原点に向かって減少した。一方、BiSb については熱伝導率の特定ができなかった。図 2-9 には音響変形ポテンシャル散乱 ( $r = -1/2$ ) を仮定した計算結果を示したが、200 K 以上および 100 K 以下については計算値を得ることができなかった。また、 $r = +1/2$  においては、300 K でキャリア熱伝導率が  $12 \text{ W/mK}$  と見積もられ、実測した熱伝導率 (300 K で  $4.2 \text{ W/mK}$ ) よりも大きな値となり、正しい解析結果が得られなかった。本解析では BiSb のフェルミエネルギーを文献値のエネルギーギャップの 1/2 の大きさに仮定しており、温度依存性が含まれていなかった。従って、Boltzmann 方程式を用いた解析では、バンド構造の理解やフェルミエネルギーの正しい値が必要であり、2 キャリアモデルにおいて熱伝導率の温度依存性を見積もることは現段階では困難であることが示された。

### iii) Debye specific heat 法 (D.S.H.) によるキャリア熱伝導率評価

図 2-5 に示した熱伝導率および熱拡散率の温度依存性の結果から、式 2-12~16 を用いて全体の比熱  $C_T$  の温度依存性を図 2-11 の通り算出した。全体の比熱  $C_T$  は 300 K において BiTe で 334 J/kg、BiSb で 137 J/kg であった。室温以下での全体の比熱の温度依存性をみると、300- 100 K の温度領域で温度減少に伴って直線的に減少しており、特に BiTe においてその傾向が顕著に現れている。

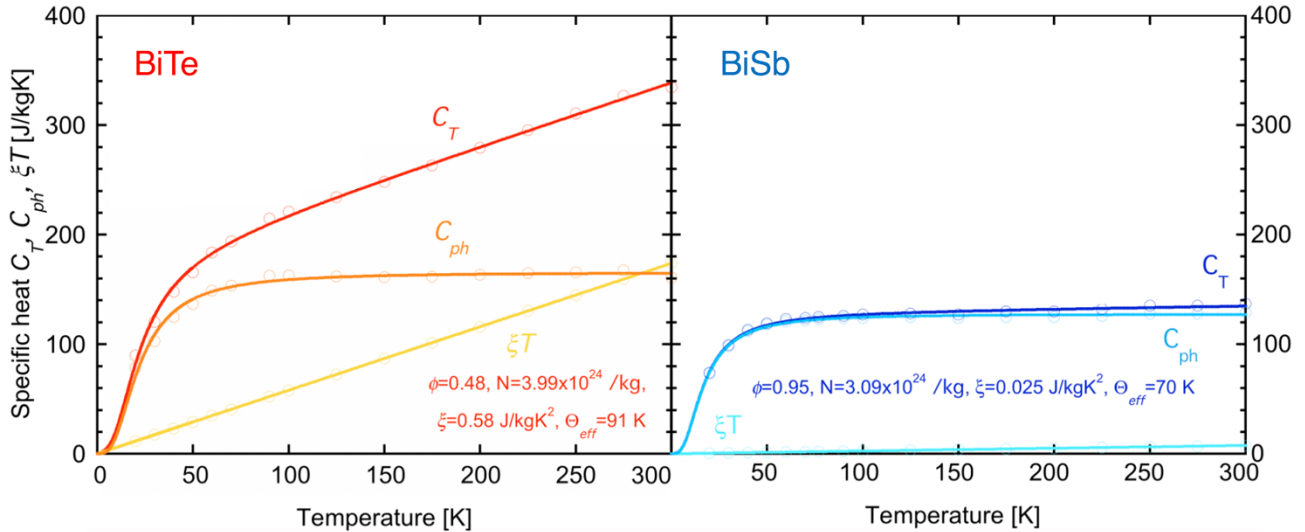


図 2-11 比熱の温度依存性解析結果 (D.S.H.)

Bi 系のデバイ温度は 170 K 程度であり、フォノン比熱においてデバイ温度以上での温度依存性は無視できると考えると、式 2-16 における  $f(T)$  を温度に直線的に比例する関数とみなすことができる。ここで、比例係数  $\xi$  (J/kg K<sup>2</sup>) を導入して  $f(T)$  を次のように定義し直す。

$$f(T) = \frac{\kappa_{car}}{\rho_M \alpha_{ph}} = \xi T \quad (2-19)$$

これを用いて式 2-16 を書き直すと、全体の比熱は次のようにフォノン比熱と  $\xi T$  の合計となる。また、ここでは全体の比熱のみに温度依存性を持たせ、 $\xi$  や  $\phi$  などは温度変化によらない定数と定義した。

$$C_T = \frac{C_{eff}}{\phi} = C_{ph} + \xi T = 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \xi T \quad (2-20)$$

式 2-20 から、 $\phi$  の値を与えることで実験値から得られた実効的な比熱とフィッティングして、 $\xi, N, \Theta$  の値が特定できる。図 2-12 に、 $\phi$  を様々に与えたときの  $N$  のフィッティング結果を示した。

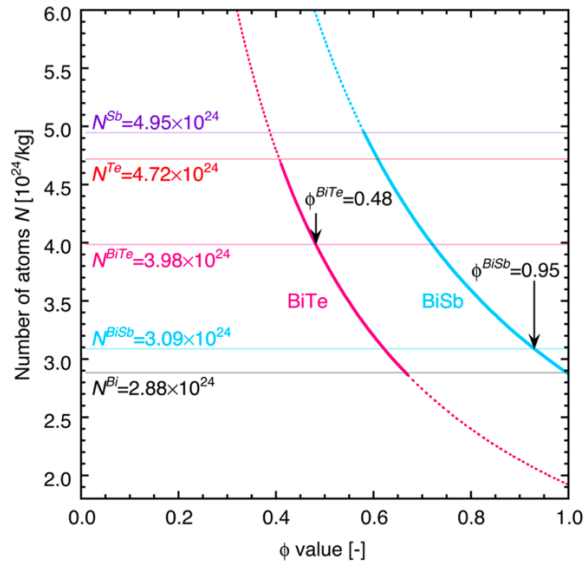


図 2-12 実験値とのフィッティングによる  $\phi$  と  $N$  の関係

ここで、2 種類の材料 A, B からなる材料の  $N$  をそれぞれの材料に含まれる単位質量当たりの原子数  $N_A$ ,  $N_B$  から、含有割合  $x$  を用いて次のように見積もる。

$$N = (1-x)N_A + xN_B \quad (2-21)$$

式 2-21 による計算結果は BiTe および BiSb でそれぞれ  $N_{\text{BiTe}}=3.98 \times 10^{24} / \text{kg}$ ,  $N_{\text{BiSb}}=3.09 \times 10^{24} / \text{kg}$  となった。これらの値に相当する  $\phi$  を図 2-12 から導き出すと、BiTe および BiSb でそれぞれ  $\phi_{\text{BiTe}}=0.48$ ,  $\phi_{\text{BiSb}}=0.95$  となった。これらの値は、式 2-14 で仮定した際の  $\phi < 1$  の条件を満たしており、BiTe では熱拡散率の半分程度がフォノンによる寄与である一方、BiSb では熱拡散率のほぼ全てがフォノンによるものであることが示された。以上のように試料に含まれる全原子数の値から  $\phi$  を決定して、 $\xi, N, \Theta$  の値を実験値とのフィッティングから算出した結果を表 2-4 にまとめた。

表 2-4 実験値とのフィッティング結果

材料	$\phi$ [-]	$N [\times 10^{24} / \text{kg}]$	$\xi [\text{J}/\text{kgK}^2]$	$\Theta_{\text{eff}} [\text{K}]$
BiTe	0.48	3.99	0.58	91
BiSb	0.95	3.09	0.025	70

ここで、デバイ温度の値は、文献値 (BiTe : 165 K, BiSb : 130 K) [37]と比較すると小さく見積もられたが、これは式 2-14 および式 2-20 による仮定が加えられたためであり、ここでは算出した値を実効的なデバイ温度  $\Theta_{\text{eff}}$  として区別した ( $\Theta \neq \Theta_{\text{eff}}$ )。ここから、本解析モデルは実効的な比熱の温度依存性を強く反映するため、デバイ温度以下には適していないといえる。また、 $\xi$  値は測定された実効的な比熱からフィッティングによって算出される値であるため、電子 (キャリア) の比熱を直接的に評価するものではなく、本測定結果に特有に得られた値である。

表 2-4 で得られたフィッティング結果を用いてフォノン比熱と  $\xi T$  を計算し、図 2-11 に示した。BiTe および BiSb のフォノン比熱は 300 K でそれぞれ 161 J/kgK および 129 J/kgK を示した。300 K は文献値のデバイ温度よりも十分に大きく [37]、Dulong-Petit 則が成り立つ温度であるが、フォノン比熱を Dulong-Petit 則  $3Nk_B$  により見積もると、BiTe および BiSb でそれぞれ 164.8 J/kgK および 127.9 J/kgK となり、D.S.H. により見積もった値と一致する [30]。

最後にキャリア熱伝導率は表 2-4 に示したフィッティング結果を用いて、熱伝導率の測定結果から式 2-22 により見積もることができる。

$$\kappa_{car} = \kappa - \rho_M C_{ph} \alpha_{ph} = \kappa - \rho_M \phi \alpha \times 9Nk_B \left( \frac{T}{\Theta_{eff}} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2-22)$$

式 2-22 により見積もったキャリアの熱伝導率の温度依存性を、図 2-13 に示した。図 2-13 より、BiTe のキャリア熱伝導率には温度依存性がなく、300-20 K の温度領域で 1 W/mK 程度で一定の値を示した。また、BiTe のフォノン熱伝導率は温度減少に伴って増加した。これは、図 2-5 に示した熱拡散率の温度依存性に大きく影響を受けている。総じて BiTe においては、フォノンの熱伝導率がキャリアの熱伝導率と比べて室温付近では同程度の値を示したが、低温になるに連れてフォノンの熱伝導率が大きな値を示した。一方、BiSb においては、フォノンの熱伝導率は測定した熱伝導率とほとんど同じ値を示し、キャリア熱伝導率はフォノン熱伝導率と比較して非常に小さく評価された。

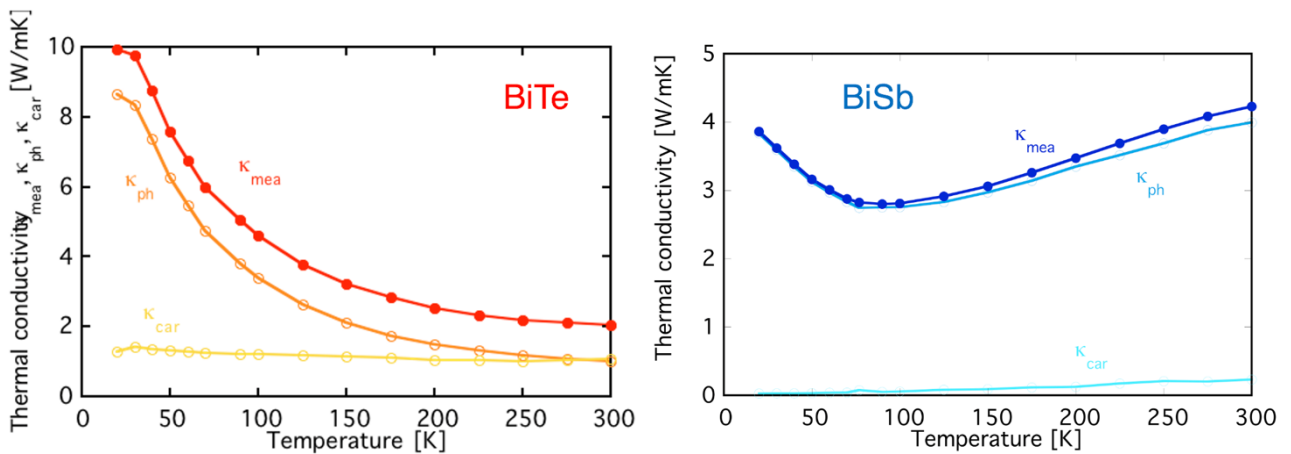


図 2-13 実験値  $\kappa_{mea}$  から見積もったフォノンおよび電子の熱伝導率温度依存性

熱伝導率に対するキャリア熱伝導率の割合  $\kappa_{car}/\kappa$  の温度依存性を図 2-9 に示した。BiTe において、300 K で  $\kappa_{car}/\kappa = 52\%$  を示し、その後温度減少に伴って直線的に減少した。本解析結果は Wiedemann-Franz の法則や Boltzmann 方程式による評価よりも  $\kappa_{car}/\kappa$  を大きく見積もったが、250 K において  $\kappa_{car}/\kappa = 81\%$  を報告している文献値もあり [38]、本解析結果は  $\kappa_{car}/\kappa$  の値を妥当に見積もっていると考えられる。BiSb については 300 K で  $\kappa_{car}/\kappa = 5.5\%$  を示し、その後温度減少に伴って原点に向かって直線的に減少した。本解析結果は BiTe と比較すると非常に小さい値に思われるが、図 2-10 より BiSb の方が BiTe よりも 300 K における移動度が大きいにもかかわらず、図 2-6 のように  $zT$  が BiTe よりも小さいことを考慮すると、妥当な結果であるといえる。

#### iv) 考察

上述したように3つの異なるモデルから解析を行い、キャリア熱伝導率の評価を行ったが、図 2-9 に  $\kappa_{car}/\kappa$  の見積もりを示した通り、目安となる値がないため、モデル間での比較が困難であった。そこで、フォノン比熱に着目して、前節で取り上げた Dulong-Petit 則を目安にすることで、それぞれのモデルでの解析結果の比較を行った。ここでは、D.S.H.で算出した  $\phi$  の値を用いて、次式によりフォノン比熱を計算した。

$$C_{ph} = \frac{\kappa_{ph}}{\rho_M \alpha_{ph}} = \frac{\kappa - \kappa_{car}}{\rho_M \phi \alpha} \quad (2-23)$$

図 2-14 に BiTe および BiSb におけるフォノン比熱の値を各モデル別に算出して示した。BiTe では 300 K において比較を行い、Wiedemann-Franz の法則では  $C_{ph}^{W.F.} = 246 \text{ J/kgK}$  を、Boltzmann 方程式では  $C_{ph}^{Bol.} = 243 \text{ J/kgK}$  を見積もった。これらの値は Dulong-Petit 則から計算した  $3N^{BiTe}k_B = 164.8 \text{ J/kgK}$  よりも大きかったが、D.S.H.では  $C_{ph}^{D.S.H.} = 161 \text{ J/kgK}$  と Dulong-Petit 則と同等のフォノン比熱を見積もった。一方、BiSb では 200 K において比較を行い、Wiedemann-Franz の法則では  $C_{ph}^{W.F.} = 77.7 \text{ J/kgK}$  を、Boltzmann 方程式では  $C_{ph}^{Bol.} = 48.6 \text{ J/kgK}$  を見積もった。これらの値は Dulong-Petit 則から計算した  $3N^{BiSb}k_B = 127.9 \text{ J/kgK}$  よりも小さかったが、D.S.H.では  $C_{ph}^{D.S.H.} = 129 \text{ J/kgK}$  と Dulong-Petit 則と同等のフォノン比熱を見積もった。

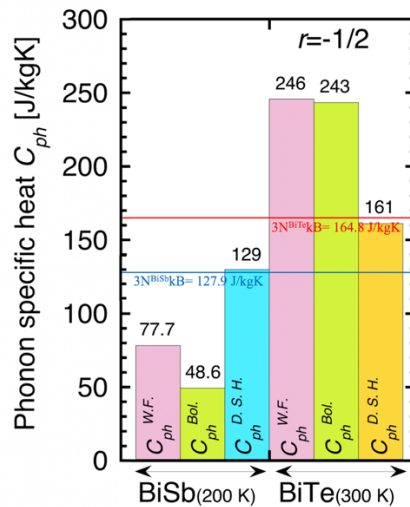


図 2-14 フォノン比熱による解析モデルの比較

以上のように、フォノン熱伝導率に着目して3つの解析モデルを比較すると、D.S.H.による解析結果が BiTe および BiSb の両方において Dulong-Petit 則と一致する。これは、Wiedemann-Franz の法則や Boltzmann 方程式が抵抗率やゼーベック係数などの電気的な物性値からキャリア熱伝導率を見積もったのに対して、D.S.H.が熱伝導率および熱拡散率の熱的な物性値からキャリア熱伝導率を算出したことにも起因する。このことから、熱電変換材料のキャリア熱伝導率の見積もりには、D.S.H.が有効であり、フェルミエネルギーやバンド構造が不明の物質に対しても適応可能なため、材料開発が盛んな熱電分野には適した評価方法であるといえる。



## 第3章

# インピーダンススペクトロスコピー法を用いた 無次元性能指数決定方法

本章では、比較的新しい無次元性能指数決定方法であるインピーダンススペクトロスコピー法(IS 法)について述べる。IS 法について研究を始めたきっかけは国際共同研究であり、2015年にドイツから来た訪問研究者が見せてくれた論文[18]であった。本研究室では独自に測定システムを構築し、熱電変換素子の物性について高精度な測定を行ってきた。その研究成果から、一般的に無次元性能指数を測定するために使用されている既成の装置等が正しい $zT$ を見積もっているのかについて疑問を抱いていた。 $zT$ 評価において誤差を生じやすい主要な要素は、1) 不適切な電極設置による接触抵抗、2) 熱測定を必要とする熱伝導率評価、3) 温度差を決定するための温度測定 の3つである。IS 法はこれら全ての要素を回避しつつ、 $zT$  評価を行える点で、熱電変換素子、特に熱電変換モジュールについて最適な評価方法であると考えた。

IS 法では交流電流を用いたインピーダンス測定を行うが、これまでの熱電材料の評価に馴染みのなかった周波数特性の評価に関しては、国内学会では受け入れられ難かった。しかし、多くの質問、反響を頂き、研究を進めることで、熱電変換モジュールの実用化においては、外部熱源が実効的な $zT$ に大きな影響を及ぼしていることが課題であると分かった。ここに周波数特性の評価を取り入れることで外部熱源の熱角周波数に応じて異なる $zT$ 値が得られることを計算で示し[39]、IS 法の有用性が徐々に評価されてきた(\*応用物理学会注目講演)。その後も IS 法が電気測定のみで $zT$ を測定できる上、インピーダンス測定時の設定周波数帯を決定できることにも利便性があるとして、ハーマン法と比較しても正確な $zT$ 評価に向いていることが大きなインパクトを与えた (\*応用物理学会講演奨励賞)。

IS 法はこれまでの熱電材料評価では扱われてこなかった周波数特性について着目しているため、熱電分野の研究者にとっては馴染みが薄いですが、他分野(特にレーザーを使用する分野)ではごく一般的に用いられる手法である。ただし、これまで「光」のような高周波数領域の解析に対して用いられてきたものを、「熱」のような低周波数領域の測定に応用させた点に新しさがあり[40]、本研究対象となっていった。また、先行研究として IS 法を熱電分野に応用させた他の研究グループ[18, 40, 41]では難解な解析に重点が置かれ、実験値を外挿して $zT$ 算出を行っていたが、本研究グループでは、モデルを可能な限り簡略化して扱いやすくし、さらに高精度な測定によりモデルの妥当性を示した[19]。IS 法が $zT$ 評価方法として、簡単且つ正確な方法として活用されることに貢献することが最終的な目的であるが、本研究では、従来の IS 法を改良して設定周波数による $zT$ 誤差評価を行うことで正確性を向上させ、測定点を2点に限定することで測定時間を短縮した。

## ◆IS法の歴史

図 3-11 に本研究グループの IS 法の歴史について記載した。IS 法が熱電分野に適応され始めたのは、2007 年における A.Downey らの報告からであり[40]、まだ研究の浅い分野である。本研究グループが IS 法の研究を開始するきっかけとなった論文は 2014 年に J. Garcia らによって報告されたものである[18]。同時期に研究を進めていた熱拡散率測定ではロックインアンプを使用しており、交流電流を扱っていたことから IS 法を利用する実験基盤が整っていた[35]。そこで、熱電変換モジュールを対象に、IS 法の評価を行い、IS 法のモデルの理解を深めた[19]。その後、IR カメラを使用した熱電変換素子およびモジュールの熱拡散率測定を行うと同時に IS 法を利用した  $zT$  評価を行った[42]。さらに、IS 法が非定常状態での測定を前提としていることに関連して、熱電変換モジュールを使用する際の外部熱源が有する周波数成分によって、実行的な  $zT$  値の大きさが大きく異なることを計算によって明らかとした[39]。2019 年には、IS 法を適応する温度領域を拡張し、本研究グループが 25-300 K の低温領域において[17]、B. Beltran らの研究グループが 50-250°C の高温領域において、それぞれ熱電変換モジュールの熱伝導率、抵抗率、 $zT$  を測定したことを報告している[43]。また、IS 法が見積もる  $zT$  値が、測定時に設定する周波数値によって変化することを明らかにした[17]。その後測定システムを改良して quasi-AC 法を確立したのをきっかけに、広い周波数領域において 4 端子法で高精度なインピーダンス測定を可能にした[44]。そこで、フィッティングを用いずに測定したインピーダンス値から直接  $zT$  を見積もることに成功した[45]。第 3 章 II 節で詳細を述べる 2 点 IS 法は、測定した  $zT$  値の誤差をインピーダンスの位相  $\theta$  と関連づけたことで、周波数特性を測定せずに 2 つの測定点によって  $zT$  を見積もり可能であることを提案した[46]。

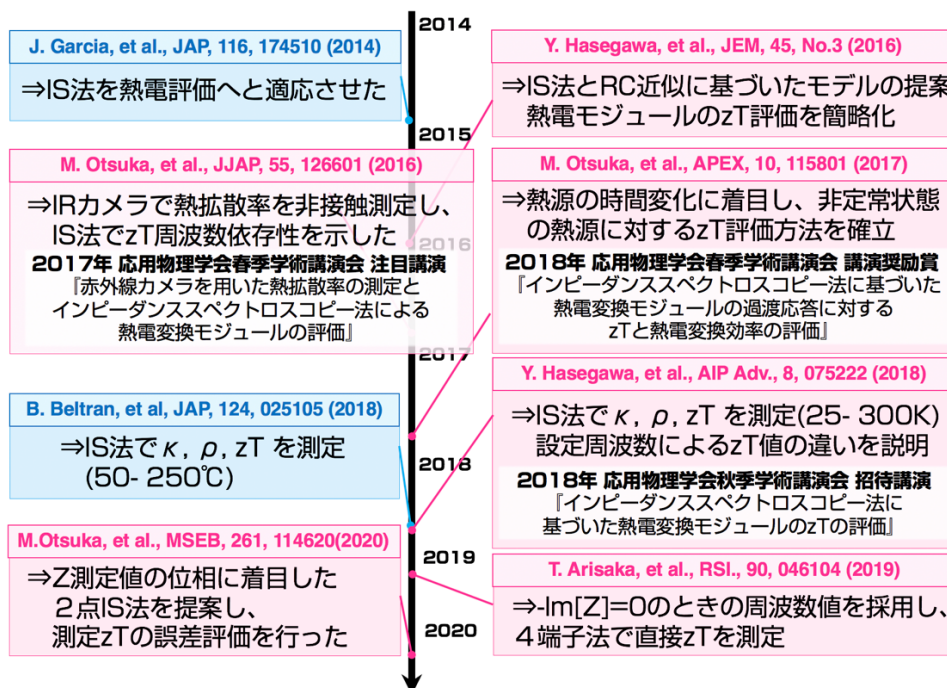


図 3-1 IS法の歴史

## I. IS 法による $zT$ 評価

### i) IS 法の利点と課題

第1章 III にも記述したとおり、様々な  $zT$  評価方法の背景から、IS 法を使用する利点について主に①～③の3点をあげた。

#### ① 同一試料で $zT$ 評価が可能

式 1-2 で示されていたように、 $zT$  評価にはゼーベック係数、抵抗率および熱伝導率の測定が必要であったが、 $zT$  定義式を式 1-3 のように書き換えたことで、3つの物性をそれぞれ特定せずに  $zT$  を直接評価することが可能となった。これまで市販の装置では同一試料において  $zT$  評価を行うことが難しかったが、IS 法では試料の形状に関係なく、図 3-2 のように、電流印加・電圧測定用の端子が設置されていれば、 $zT$  評価を行うことができる。これは、熱電変換素子の性能評価だけでなく、熱電変換モジュール等の既製品の評価にも適応できることを意味する。

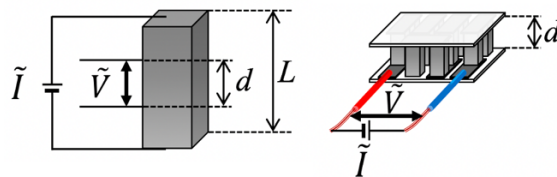


図 3-2 IS 法における測定用サンプル概念図

#### ② 測定サンプルの作製が容易

熱電変換素子のインピーダンス周波数特性は素子の両端に交流電流印加用と電圧測定用の導線をそれぞれ設置することで測定され、熱電変換モジュールのインピーダンス周波数特性はモジュールにもともと設置されていた電力回収用のリード線に交流電流印加用および電圧測定用の導線を接続することで測定可能である。従って、第2章に示した定常法による測定に比べて配線が少なく、ヒーターや熱電対も不要である。

#### ③ 電気測定を利用した $zT$ 評価方法

式 1-3 に、IS 法による  $zT$  の定義式を示したが、オーミック抵抗  $R_{\text{ohm}}$  と熱電抵抗  $R_{\text{TE}}$  の2つの値を特定できれば  $zT$  を評価できるが、それぞれ、インピーダンス測定の際に十分に高いまたは十分に低い周波数領域で測定を行うことが求められる。いずれも熱測定を必要としないため測定誤差が生じにくい。ここで、オーミック抵抗及び熱電抵抗の決定には、インピーダンス測定を用いるが、それぞれの値を特定する際に、十分に高いまたは十分に低い周波数領域が何を基準に決定されるかを特定する必要がある。インピーダンスの実数成分は低周波数側で最大値をとり、高周波数側で最小値を示す。また、インピーダンスの虚数成分は実部の実数成分が変曲点を取る特定の周波数で、最大値を示す。

このように、熱電変換素子および熱電変換モジュールのインピーダンスの周波数依存性は特徴的な形を示し、次式で表されるような特徴的な周波数を有する。(付録 a 参照)

$$\omega_{TE} = 2\pi f_{TE} = \frac{\alpha_{TE}}{L_{TE}^2} \quad (3-1)$$

ここで、特徴的な角周波数  $\omega_{TE}$  (周波数  $f_{TE}$ ) は、熱拡散率  $\alpha_{TE}$  と試料の長さ  $L_{TE}$  を用いて表される。また、 $f_{TE}$  はインピーダンスの虚数成分が最大値をとる際の周波数である。特徴的な角周波数  $\omega_{TE}$  は個々の試料により異なる値であり、熱電変換素子や熱電変換モジュールのオーミック抵抗及び熱電抵抗を決定するのに重要な値となる。

前述のとおり利点の多い IS 法であるが、熱電分野においては研究段階にあり、広く浸透した評価方法とは言えない。その要因として、熱電分野では馴染みの薄い周波数領域において測定を行わなければならないことが挙げられる。図 1-6 に示したような市販の物性評価装置が使用されていることもあり、大多数の熱電分野の研究者が取り組む新規材料開発にあたっては、熱電材料の評価方法そのものへの言及はほとんどなされてこなかった。特に日本の熱電研究では評価方法に関する研究は数少なく、自作の測定システムを有する研究機関も限定されている。しかしながら、IS 法が熱電変換材料の評価方法として他の手法よりも利点が多く挙げられることから、本手法が広く使用されるためには①②に例としてあげたような、解決されるべき課題が存在する。

#### ① 測定に時間がかかる

図 1-10 のように、数分で測定が終了するハーマン法と比較して、IS 法はインピーダンスの周波数特性を調べるために複数のデータ点が必要となる上に、低周波数側側の 1 点のデータを取得するために測定周波数の逆数 (1 mHz でインピーダンス測定を行う場合は 1000 秒) 程度の時間を要するため、 $zT$  評価測定の精度を高めるほど (データ点を多く取るほど)、測定時間が長くなる。

#### ② 測定方法の工夫が必要

図 1-13 にも示したとおり高周波数側のインピーダンス周波数特性については正確な値が測定できるが、低周波数側においてはエラーバーが大きくなり、測定誤差が生じやすくなる。これには、測定に使用しているロックインアンプが低周波領域での測定に不向きであることが影響しているが、10 mHz 以下の周波数帯での測定を行うためには、測定に使用する交流電流限最低周波数が対応しているかを確認し、対応していない場合には、後述する quasi-AC 法のような手法を用いる等の工夫が必要となってくる。

ii) IS 法の理解

IS 法では、熱電材料のインピーダンス  $Z$  の周波数依存性を測定することで、測定試料の有するオーミック抵抗と熱電抵抗をそれぞれ特定し、式 (3-2) の通り、 $zT$  を算出する。(付録 b 参照)

$$zT = \frac{R_{TE} + R_{ohm}}{R_{ohm}} - 1 \quad (3-2)$$

熱電変換素子またはモジュールの等価回路を示すと、概して図 3-3 のように表される。ここでは、オーミック抵抗と熱電抵抗が直列に接続され、熱電抵抗とキャパシタンスが並列に接続されている。図中の色付き部分（熱電抵抗とキャパシタンスの並列箇所）が熱電発電に関わり、キャパシタンス成分を含んでいることから、周波数特性を有する。

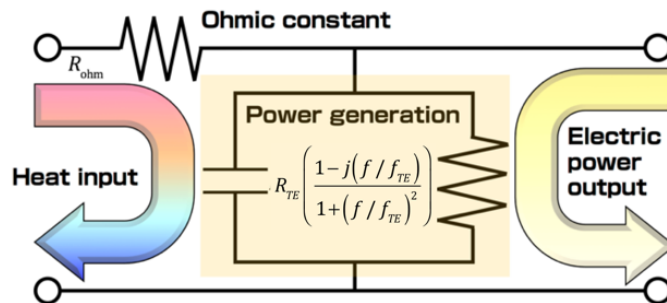


図 3-3 熱電変換素子または熱電変換モジュールの代表的な等価回路

この電気回路は熱電変換素子および熱電変換モジュールのインピーダンス特性の測定結果に基づいて RC 近似を仮定したものであるが、図 3-4 に示した典型的な熱電変換素子および熱電変換モジュールの周波数特性を理解するのに便利である。

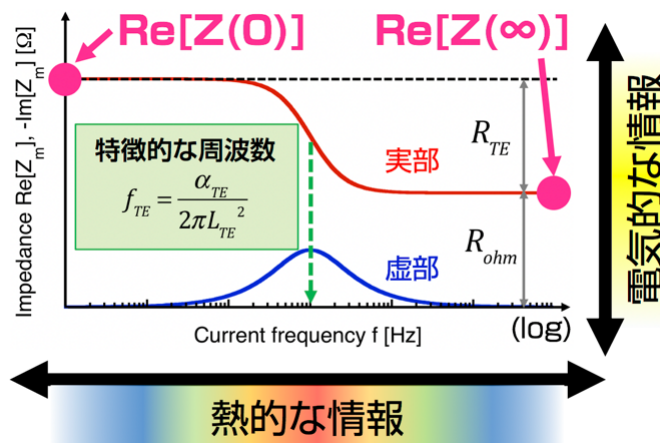


図 3-4 典型的な熱電変換素子および熱電変換モジュールの周波数特性

図 3-4 では、横軸に周波数  $f$  を、縦軸にインピーダンス  $Z$  を設定し、インピーダンスの実部  $\text{Re}[Z(f)]$  および虚部  $-\text{Im}[Z(f)]$  について、それぞれの周波数依存性を示している。ここで、インピーダンス虚部の頂点にあたる周波数が試料の特徴的な周波数  $f_{TE}$  で、熱拡散率  $\alpha$  と長さ  $L$  で示される。

周波数が十分に高いとき ( $f \rightarrow \infty$ )、虚部は 0 に近づき、実部は一定の値に収束してオーミック抵抗の値と等しくなる ( $\text{Re}[Z(f \rightarrow \infty)] = R_{ohm}$ )。また、周波数が十分に低いとき ( $f \rightarrow 0$ )、虚部は 0 に近づき、実部は最大値をとってオーミック抵抗に熱電抵抗を足し合わせた値と等しくなる ( $\text{Re}[Z(f \rightarrow 0)] = R_{ohm} + R_{TE}$ )。熱電変換素子のインピーダンス特性を評価する際には、複素平面を用いたナイキスト線図が一般的であったが[18]、上記のように周波数依存性を示すことで次のような利点がある。

- ① 特徴的な周波数値に代表されるように、横軸方向に熱的な情報が読み取れる。
- ② 実部の値が一定になる極値において、オーミック抵抗および熱電抵抗の値が把握できるように、縦軸方向に電気的な情報が読み取れる。

さらに、実験結果を外挿してインピーダンス実部の極値を算出する際に、周波数を等間隔に設定してインピーダンス測定を行うことでフィッティングによる重みを一定に保つことができる。

### iii) 設定周波数が $zT$ 値に与える影響

図 3-4 にも示した通り、 $zT$  値は  $\text{Re}[Z(f \rightarrow 0)]$  および  $\text{Re}[Z(f \rightarrow \infty)]$  の 2 つの値を特定することで、次のように求めることができる。(付録 b 参照)

$$zT = \frac{\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]}{\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]} - 1 \quad (3-3)$$

インピーダンスを測定する際には、周波数の設定値によって算出する  $zT$  値が大きく異なるため、式 3-3 中の  $f \rightarrow 0$  および  $f \rightarrow \infty$  は、具体的に何 Hz に設定するのかを検討する必要がある。

まず、周波数が高いとき ( $f \rightarrow \infty$ ) のインピーダンス測定に関しては、インピーダンスの虚数成分が  $0 \text{ m}\Omega$  の時の実部の値を採用するが、特徴的な周波数から 2~3 桁程度大きな周波数帯であれば、これを満たしていることが多い[17,42,45]。高周波数側のインピーダンス測定に関しては、比較的短い時間で測定結果を得られることから、広い周波数帯においてインピーダンスの周波数依存性を確認するのが望ましい。

次に、周波数が低いとき ( $f \rightarrow 0$ ) のインピーダンス測定に関しても同様に、インピーダンスの虚数成分が  $0 \text{ m}\Omega$  の時の実部の値を採用するが、測定する周波数帯によっては図 3-5 のように、虚数成分の値が完全に  $0 \text{ m}\Omega$  とならない場合がある。

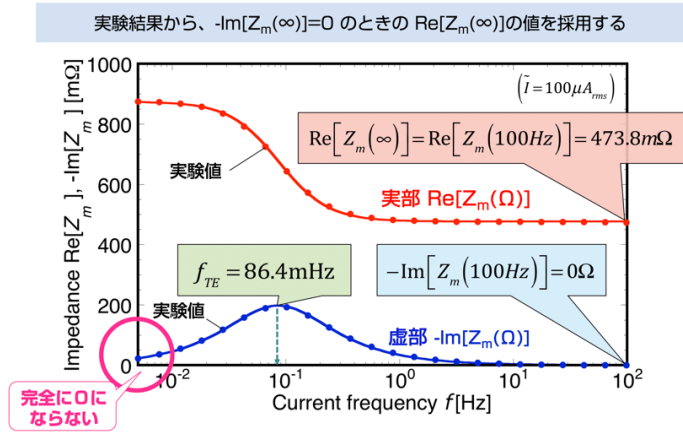


図 3-5 熱電変換モジュールのインピーダンス周波数特性例

図 3-5 に示した例は、ある熱電変換モジュールのインピーダンス周波数特性の実験結果であるが、ロックインアンプを使用して測定可能な範囲での結果を示している。ここで、ペルチェパラメータ  $\phi(\Omega)$  を式 3-4、式 3-5 のように定義し、低周波数側の設定周波数によって本来の  $zT$  からどの程度外れた値を算出するかを確認する[17]。ここで、 $\Omega$  は特徴的な周波数  $f_{TE}$  を基準とした規格化した周波数であり、 $\Omega = \omega/\omega_{TE} = f/f_{TE}$  とする。

$$\begin{aligned}
 \text{Re}[Z_m(\Omega)] &= \text{Re}\left[ R_{ohm} + R_{TE} \left( \frac{1 - j\Omega}{1 + \Omega^2} \right) \right] \\
 &= R_{ohm} \left\{ 1 + zT \left( \frac{1}{1 + \Omega^2} \right) \right\} \\
 &= R_{ohm} \left\{ 1 + \phi(\Omega) zT \right\}
 \end{aligned} \tag{3-4}$$

$$\phi(\Omega) = \frac{1}{1 + \Omega^2} = \frac{\phi(\Omega) zT}{zT} = \frac{\text{Re}[Z_m(\Omega)] - \text{Re}[Z_m(\infty)]}{\text{Re}[Z_m(0)] - \text{Re}[Z_m(\infty)]} \tag{3-5}$$

式 3-5 から  $\phi$  と  $\Omega$  の関係をグラフで表すと図 3-6 のようになり、 $\Omega$  が小さいほど  $\phi$  は 1 に近づく。また、式 3-4 から、 $\phi$  が 1 に近づくほど  $zT$  が最大値を示す。

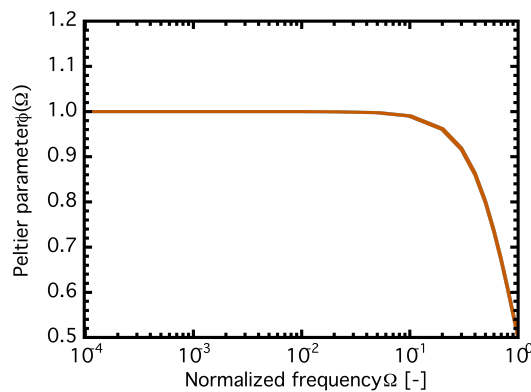


図 3-6 ペルチェパラメータ  $\phi$  と規格化された周波数  $\Omega$  の関係

ここで、設定周波数に基づく  $zT$  の誤差を 0.1 % 以下に抑えようとする、ペルチェパラメータは  $\phi=0.999$  である必要がある。これに対応する  $\Omega$  の値は、図 3-6 から  $\Omega=0.031$  であることが読み取れる ( $\phi=1$  のときに設定周波数に基づく  $zT$  の誤差が 0 になる)。今、図 3-5 に示した実験結果に基づいて算出した  $zT$  (実験値) と測定したオーミック抵抗 ( $\text{Re}[Z(f \rightarrow \infty)] = \text{Re}[Z(f=100 \text{ Hz})] = 473.8 \text{ m}\Omega$ ) から計算した  $zT$  (計算値) の周波数依存性を図 3-7 に示した。ここでは、1 mHz から 100 mHz での  $zT$  値を示しているが、1 mHz で  $zT=0.845$  であるのに対して 70 mHz では  $zT=0.555$  のように値が小さくなっている。このことから、低周波数側のインピーダンスを十分に低くない周波数で測定すると、 $zT$  を過小評価する可能性があるといえる。今、特徴的な周波数は  $f_{TE} = 86.4 \text{ mHz}$  より、 $zT$  の誤差を 0.1% 以下とするのに必要な低周波数領域を計算すると、 $f = \Omega \times f_{TE} = 0.031 \times 86.4 \text{ mHz} = 2.68 \text{ mHz}$  となる。従って、2.67 mHz 以下で低周波数側のインピーダンスを測定するのが望ましいことが分かる。

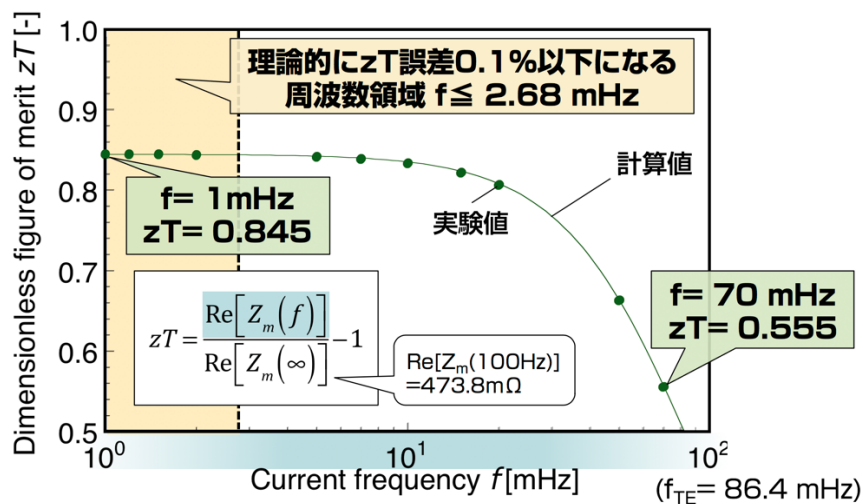


図 3-7 低周波数帯のインピーダンス測定周波数と  $zT$  の関係

#### ◆quasi-AC 法を用いた低周波数帯のインピーダンス測定

ここで、図 3-5 を見ると、ロックインアンプを使用している測定では低周波数側のインピーダンスが適切な周波数帯で測定できていないことが分かる。そのため、100 mHz 以下の周波数帯で測定を行うときは自作の測定システムで印加電流を交流波形となるように設定してデジタルマルチメータで電圧測定を行い、次式でフィッティングすることで振幅  $\tilde{V}$  からインピーダンスを特定した。なお、本測定手法は quasi-AC 法として報告されている[44]。

$$V_{qAC} = \tilde{V} \sin(\omega t + |\theta|) + O_0 + O_1 t + O_2 t^2 \quad (3-6)$$

ここで、 $O_0, O_1, O_2$  はオフセット成分に係わる係数であり、 $\tilde{V}$  の実効値をとって印加電流で除すことによって実数成分のインピーダンスを算出することができる ( $\text{Re}[Z(\omega)] = \tilde{V}/(\tilde{I}\sqrt{2})$ )。また、次式の位相の関係から、式 3-6 で求めた  $\theta$  に基づき、インピーダンスの虚数成分を求めることも可能である ( $\text{Im}[Z(\omega)] = \tan\theta \times \text{Re}[Z(\omega)]$ )。



$$\theta = \tan^{-1} \left( \left| \frac{-\text{Im}[Z(\omega)]}{\text{Re}[Z(\omega)]} \right| \right) \quad (3-7)$$

quasi-AC 法で熱電素子の 4 端子測定をデジタルマルチメータを用いて行った例を、図 3-8 に示した。ここでは、300 K において電流 3 mA の交流電流 (0.5 mHz) を形成して 2 周期分の電圧測定を行った。左の縦軸に熱電素子の電圧  $V_{qAC}$  を、右の縦軸に回路中に組み込んだダミー抵抗  $R_{dummy}$  の電圧の測定結果を示した。測定電圧とダミー電圧の位相を比較することで、 $\theta$  の値が得られる。

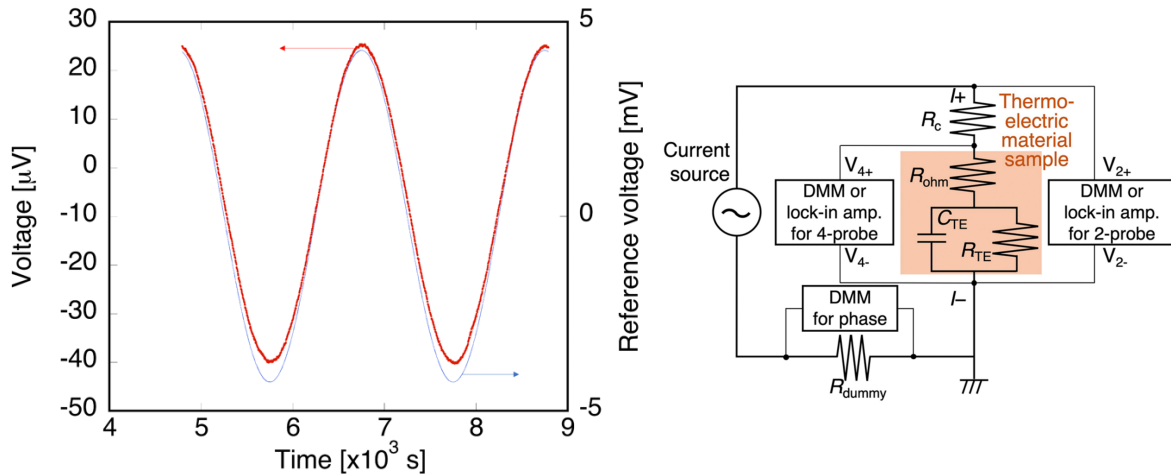


図 3-8 q-AC 法での測定例と測定回路[45]

式 3-6 を用いたフィッティング結果は次のようになった。

表 3-1 quasi-AC 法による測定電圧のフィッティング結果

フィッティング係数	熱電素子	ダミー電圧
$\tilde{V}$	32.483 $\mu\text{V}$	4.2637 mV
$\theta$	-46.69°	-45.001°
$O_0$	$< 10^{-10}$	$< 10^{-10}$
$O_1$	$< 10^{-10}$	$< 10^{-10}$
$O_2$	$< 10^{-10}$	$< 10^{-10}$

ここで熱電素子のインピーダンスの実数成分を計算すると、 $\text{Re}[Z(\omega)] = \tilde{V}/(I\sqrt{2}) = 32.483 \mu\text{V}/(3 \text{ mA} \times \sqrt{2}) = 7.656 \text{ m}\Omega$  となる。それぞれの位相  $\theta$  から差を求めると、 $|-46.69^\circ - (-45.001^\circ)| = 1.698^\circ$  となる。これを式 (3-7) に当てはめてインピーダンスの虚数成分を求めると、 $-\text{Im}[Z(\omega)] = \tan\theta \times \text{Re}[Z(\omega)] = \tan(1.698^\circ \times \pi/180^\circ) \times 7.656 \text{ m}\Omega = 225.8 \mu\Omega$  が得られる。ここでは、インピーダンスの虚数成分が実数成分と比較して十分に小さいことが確認できた。

## II. IS 法を用いた $zT$ 測定例

本節では図 3-9 に示したようなバルク BiTe 熱電変換素子を例に、 $zT$  評価方法について検討する。ここでは、NIST から標準サンプルとして提供されている SRM 3451 のバルク  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (8.0 mm×3.5 mm×2.3 mm) を使用した。本試料は、NIST によってゼーベック係数の値が報告されており[33]、過去の本研究室における定常状態での同一サンプル同時測定の際にも使用されている[14]。なお、今回使用した試料の表面にはあらかじめ金メッキが施されている。

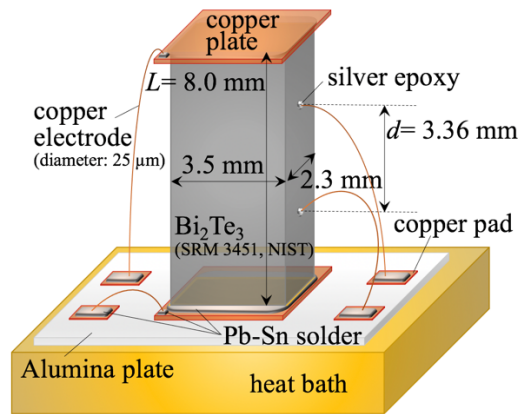


図 3-9 バルク  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  熱電変換素子のサンプル図

### i) サンプル準備

図 3-9 のように、試料の上下に電極用の銅板（厚さ 0.2 mm）を Pb-Sn ハンダで固定した。過去の文献では[47]、Pb-Sn ハンダを用いた際の接触抵抗は、2 mm×2 mm の接着面に対して 300 K で  $58.0 \mu\Omega$  が生じたと報告されている。今回の接着面の大きさに換算すると、接触抵抗  $R_c$  は  $100 \mu\Omega$  程度となる。ここで、バルク BiTe の抵抗値  $R_{\text{BiTe}}$  を文献値 ( $\rho_{\text{BiTe}} = 13.4 \mu\Omega\text{m}$ ) [14] から計算すると、 $R_{\text{BiTe}} = \rho_{\text{BiTe}} L/A = 13.4 \mu\Omega\text{m} \times 8 \text{ mm} / (3.5 \text{ mm} \times 2.3 \text{ mm}) = 13.3 \text{ m}\Omega$  より、 $R_c \ll R_{\text{BiTe}}$  のような関係となるため、接触抵抗によるジュール熱の発生を無視できる範囲にある。

さらに、直径 25  $\mu\text{m}$ 、長さ 2 cm 程度の銅線を銀ペーストを用いて図 3-9 のように設置した。銅板に接続した 2 本の銅線は電流印加用で、試料側面に接着した銅線は接触抵抗を除くための 4 端子測定用であり、 $d = 3.36 \text{ mm}$  の間隔をあけて設置した。ここでは、銅線からの熱リークを試料のペルチェ熱よりも十分に小さくする必要があるが、直径 25  $\mu\text{m}$  の細い銅線を選択したことに加え、電流値を適切に選択することで達成することができる。今回は電流値を 3 mA に設定したが、試料のペルチェ熱  $Q_p = STI$  は ( $S$ : ゼーベック係数、 $T$ : 絶対温度、 $I$ : 電流)、文献値 ( $S_{\text{BiTe}} = -231 \mu\text{V/K}$ ) に基づいて計算すると、 $Q_p = STI = 231 \mu\text{V/K} \times 300 \text{ K} \times 3 \text{ mA} = 208 \mu\text{J}$  となる。一方、一本の銅線からの熱リーク  $Q_{\text{leak}} = \kappa \Delta T A/L$  は ( $\kappa$ : 熱伝導率、 $\Delta T$ : 銅線の両端に生じる温度差、 $A$ : 銅線の断面積、 $L$ : 銅線の長さ)、文献値 ( $\kappa_{\text{Cu}} = 401 \text{ W/mK}$ 、 $\Delta T \approx \Delta T_{\text{BiTe}} = 0.173 \text{ K}$ ) [14, 48] を用いて計算すると、 $Q_{\text{leak}} = \kappa \Delta T A/L = 401 \text{ W/mK} \times 0.173 \text{ K} \times (25 \mu\text{m}/2)^2 \pi / 2 \text{ cm} = 1.7 \mu\text{J}$  となり、 $Q_{\text{leak}} \ll Q_p$  の条件が満たされている。IS 法ではペルチェ熱を利用して  $zT$  測定を行うため[18]

上記のように  $Q_{\text{leak}} \ll Q_{\text{p}}$  の関係性が成り立つかを確かめた上でサンプル設計および電流値の決定を行う必要がある。なお、今回の測定系において、試料のジュール熱は文献値  $\rho_{\text{BiTe}} = 13.4 \mu\Omega\text{m}$  を用いて計算すると  $Q_{\text{J}} = R^2 = 13.4 \mu\Omega\text{m} \times (8.0 \text{ mm} / (2.3 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm})) (3 \text{ mA})^2 = 0.12 \mu\text{J}$  となり、ペルチェ熱と比較しても十分に小さいことから無視される。

試料の片側（下側）は温度制御を行うため、熱伝導性に優れたアルミナ基盤に接着剤で固定し、銅製の熱浴に密着させた。さらに、図 3-9 に示したサンプル全体を銅製のシールドで覆い、真空中 ( $\approx 10^{-4} \text{ Pa}$ ) で  $0.001 \text{ K}$  の制御を可能にした。

また、図 3-9 のように、サンプルの長さが決まった段階で、文献値[14]を用いて特徴的な周波数  $f_{\text{TE}}$  を算出することができる。付録 a に示したとおり、片側温度固定とした場合、特徴的な周波数は次のように表される。

$$\omega_{\text{TE}} = 2\pi f_{\text{TE}} = \frac{\alpha}{L^2} \quad (3-8)$$

いま、熱拡散率  $a$  を  $\alpha_{\text{BiTe}} = 1.69 \text{ mm}^2/\text{s}$  とすると、特徴的な周波数は、 $f_{\text{TE}} = a / (2\pi L^2) = 1.69 \text{ mm}^2/\text{s} / (2\pi \times (8.0 \text{ mm})^2) = 4.2 \text{ mHz}$  と計算される。図 3-4 にも示した通り、インピーダンスの周波数特性を測定する際には特徴的な周波数を中心に値が大きく変化するため、 $f_{\text{TE}}$  よりも十分に低い周波数および十分に高い周波数を含んで測定周波数帯を決定する必要がある。

## ii) 測定

図 3-9 に示したサンプルに  $3 \text{ mA}$  の交流電流を印加し、周波数を  $0.1 \text{ mHz}$  から  $1 \text{ kHz}$  まで変化させたときのインピーダンス周波数特性を図 3-10 に示した。左側の縦軸はインピーダンスの実部 ( $\text{Re}[Z]$ ) および虚部 ( $-\text{Im}[Z]$ ) を示しており、右側の縦軸は実際に測定した電圧を示している。 $0.1 \text{ mHz} \sim 10 \text{ mHz}$  の低周波数帯では前章に記載した quasi-AC 法を採用しており、 $10 \text{ mHz} \sim 1 \text{ kHz}$  の高周波数帯ではロックインアンプを使用して測定を行った。挿入図に示したのは縦軸をインピーダンスの虚部、横軸を実部に対応させたナイキスト線図で、一般的に IS 法で  $zT$  測定を行う際に用いられるデータの表し方である。どちらのグラフでも  $10 \text{ mHz}$  におけるインピーダンスの値が一致していることから、2つの測定方法を用いて連続性のあるデータを測定できたことが確認される。

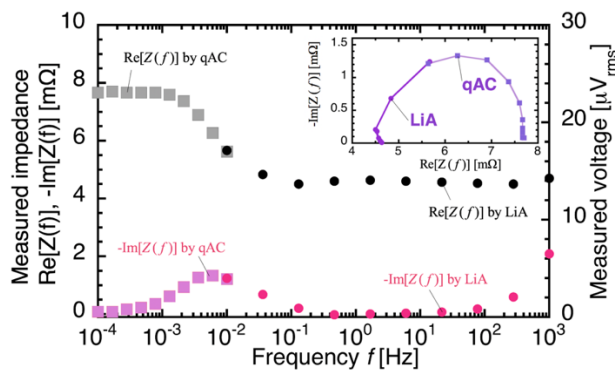


図 3-10 インピーダンスの周波数依存性測定結果とナイキスト線図

図 3-10 より、インピーダンスの虚部の周波数特性をみると、 $f = 0.1 \text{ mHz}$  では  $0 \text{ m}\Omega$  に近い値を示した後、 $f = 5.99 \text{ mHz}$  において頂点を取り、その後は周波数が高くなるに従って再び  $0 \text{ m}\Omega$  に近い値を示している。ここで、 $f = 5.99 \text{ mHz}$  が特徴的な周波数の実測値であり、あらかじめ計算していた値 ( $f_{TE} = 4.2 \text{ mHz}$ ) と比較しても同等であることが確認できる。インピーダンスの虚部について、さらに高周波数側の値に着目すると、再び値が大きくなっていることがよみとれる。これは、RC 回路での近似を用いて予想した図 3-4 とは異なる傾向であり、図 3-3 に示した等価回路とは別に、意図しない浮遊容量が生じていた可能性を示唆する。また、本測定では数十  $\mu\text{V}$  の信号を測定しているため、測定系に生じていた微小な浮遊容量がデータ上に現れたことも考えられる。一方、インピーダンスの実部の周波数特性をみると、 $f = 0.1 \text{ mHz}$  では  $7.6 \text{ m}\Omega$  を示し、高周波数側になるにつれて徐々に値が小さくなり、およそ  $0.1 \text{ Hz} < f$  においては  $4.6 \text{ m}\Omega$  程度で一定の値を示している。

また、図 3-10 挿入図に示した通り、熱電変換素子のナイキスト線図はアーチ状になる。ただし、図 3-10 中の挿入図には、インピーダンスの虚部の値が大きくなった高周波数側の値を省いてある。式 3-2 より、 $zT$  算出に必要な値は  $R_{ohm}$  と  $R_{TE}$  であるが、ナイキスト線図上の 2 つの収束点がこれらの値を含んでおり、図 3-10 から、 $7.7 \text{ m}\Omega (\approx R_{ohm} + R_{TE})$  と  $4.5 \text{ m}\Omega (\approx R_{ohm})$  程度がよみとれる。本測定ではインピーダンスの実部のみを見ると、測定した  $0.1 \text{ mHz} \sim 1 \text{ kHz}$  の全ての周波数帯での結果が図 3-4 のような RC 近似と一致するが、フィッティングによって  $zT$  値を求める際には虚部の傾向も RC 近似と同等になった  $0.1 \text{ mHz} \sim 1 \text{ Hz}$  の範囲を用いるのが妥当である。熱電変換素子を図 3-3 に示したような等価回路とみなした場合インピーダンスは次のように表される[19]。

$$Z_{RC}(\omega) = R_{ohm} + R_{TE} \left( \frac{1 - j(\omega/\omega_{TE})}{1 + (\omega/\omega_{TE})^2} \right) \quad (3-9)$$

式 3-9 に示した RC 近似式を利用して、実際に測定したインピーダンスの周波数特性をフィッティングすると、図 3-11 のようになる。ここで、RC 近似を用いたフィッティング結果を  $Z_{RC}$  とし、式(3-10)のような IS 法の定義式を用いたフィッティング結果を  $Z_{con}$  とした。それぞれの外挿値 ( $R_{ohm}, R_{TE}, zT$ ) については下の表にまとめた[18]。(付録 a 参照)

$$Z_{con}(\omega) = R_{ohm} + \frac{|S|\Delta T(\omega)}{I(\omega)} = R_{ohm} + R_{TE} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-0.5} \tanh \left\{ \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right\} \quad (3-10)$$

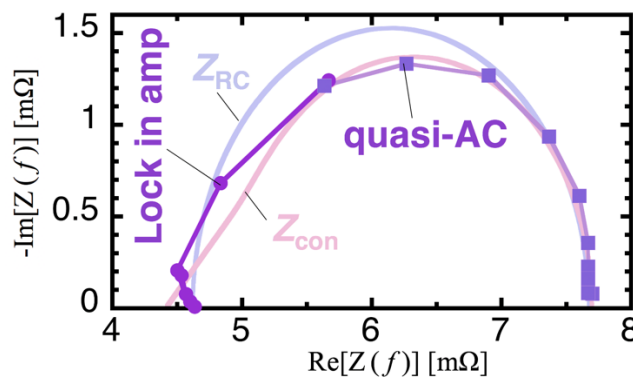


図 3-11 インピーダンスの測定結果と RC 近似  $Z_{RC}$  および IS 法定義  $Z_{con}$  との外挿比較

表 3-2 測定インピーダンス周波数特性の外挿結果

外挿値	IS 法定義式 (式 3-10)	RC 近似 (式 3-9)
$R_{ohm}$	4.41 mΩ	4.62 mΩ
$R_{TE}$	3.29 mΩ	3.05 mΩ
$zT$	0.746	0.660

図 3-11 では RC 近似および IS 法定義式を用いて実験値を外挿した結果を示したが、どちらも低周波数側（図の右側）で実験結果とよく一致している。また、高周波数側（図の左側）では RC 近似はきれいな半円状を示しているが、IS 法定義式では収束点に向かって直線状になっている。 $Z_{RC}$  と  $Z_{con}$  とで収束点に着目して見てみると、 $R_{ohm} + R_{TE}$  の値はほぼ一致しているが、 $R_{ohm}$  の値に違いが出ており、IS 法定義式での外挿値の方が RC 近似よりも小さい値を示している。また、算出される  $zT$  の値を比較してみると、IS 法定義式を用いた外挿値の方が  $zT = 0.746$  と、RC 近似により求めた値  $zT = 0.660$  よりも大きく評価された。

以上のように、ナイキスト線図上でフィッティングを行うと測定点を等間隔で示すことが難しく、外挿値に重みがついてしまう。そこで、図 3-12 のように横軸を周波数としてデータ点を見ることでフィッティングの際の重みを周波数帯によって確認することができる。図 3-12 中に、RC 近似  $Z_{RC}$  および IS 法定義  $Z_{con}$  での外挿を示した。 $Z_{RC}$  および  $Z_{con}$  とともに、実験値のインピーダンスの実部成分とほぼ一致しているが、特に高周波数側でずれが生じている。これは、インピーダンス虚数成分が最大値を示した後、高周波数側でほぼ 0 と見なせる周波数範囲（0.1 mHz～5.99 Hz）までを対象にフィッティングを行ったことによるものである。

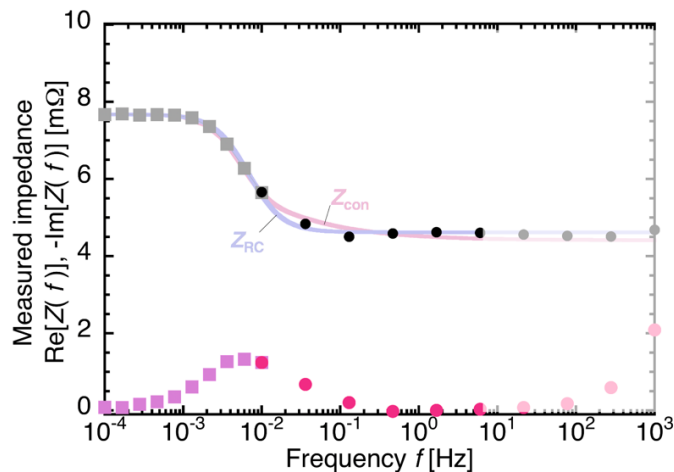


図 3-12 インピーダンスの周波数依存性測定結果と外挿結果

図 3-12 のように、外挿によって  $zT$  値を求める際には、広範な周波数領域でより多くのデータ点が必要となり、外挿に使用するモデルが異なると算出される  $zT$  の値にも違いが出てくる。そこで、外挿を行わずに、測定値から  $zT$  を直接評価し、設定周波数から生じる  $zT$  誤差を計算で確認する手法を次節の通り提案した。

### iii) 2点IS法

前章に記した通り、フィッティングで $zT$ を求める際には、熱電変換材料が本来有する $zT$ 値と比較したときにどの程度の誤差を含んでいるのか判断が難しい。従って、本節では $zT$ 誤差に着目した2点IS法(duo-frequency IS method)を提案し、フィッティングを用いずに直接測定した $R_{ohm} + R_{TE}$ および $R_{ohm}$ の値を使用して $zT$ 算出を行う。ここでは算出された $zT$ が含む誤差についても同時に評価することで適切な周波数における測定結果のみを限定して使用する。なお、直接測定したインピーダンス値を使用した $zT$ 算出は文献[45]にて報告済みであり、4端子測定法を用いて300Kにおける $zT$ 評価を行った。quasi-ACを導入した高精度な測定系を整えることで近似を用いずに $zT$ を測定できたが、設定周波数による誤差評価は行っておらず、インピーダンスの高周波数領域での周波数特性をみた上で、虚部がゼロとなる時の実数成分を採用していた。

ここで、図3-13に示したように直接測定した $R_{ohm} + R_{TE}$ および $R_{ohm}$ の2点の値を使用して $zT$ を求める際には、採用する値に注意する必要がある。図のようにインピーダンスの実数成分のみに着目すると、どの2点を採用しても $zT$ 値を求めることは可能であるが、虚数成分に着目すると、それぞれ値が異なっており、 $-\text{Im}[Z]=0$ と見なせるかはインピーダンスの虚数成分の周波数特性を見た上で評価しなければならない。つまり、2点を採用して $zT$ を求める際にも広範囲な周波数特性を測定する必要があり、複数の測定点の中から最適値を選択する必要があった。

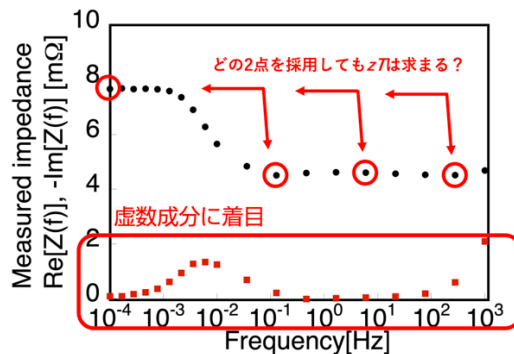


図 3-13 測定値を直接使用して $zT$ を求める際の注意点

そこで、今回提案する2点IS法ではインピーダンスの実数成分に加え、虚数成分の情報も含んだ位相の値に着目した。位相 $\theta$ は式3-7のように計算される値であるが、ロックインアンプを使用してインピーダンス測定を行う際にも直接測定できる上、quasi-AC法でのフィッティング結果としても直接求められる値であり、実験結果として簡単に得られる扱いやすい指標である。また、低周波数側と高周波数側のインピーダンス値の対応を調べる際にも定性的に比較を行いやすい。図3-14の右の縦軸に実験結果に基づく位相の周波数依存性を示した。

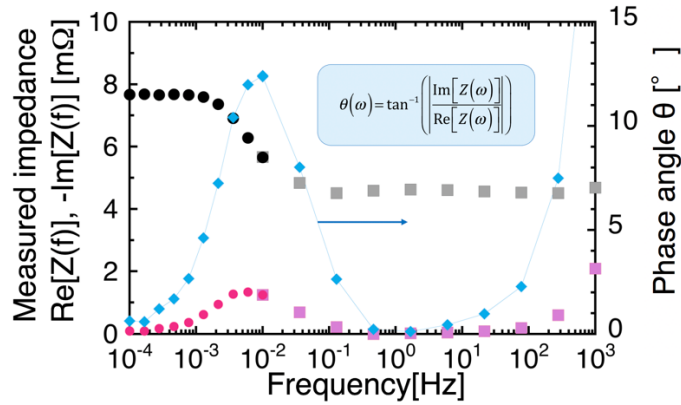


図 3-14 インピーダンスとその位相の周波数依存性測定結果

図 3-14 に示した通り、位相  $\theta$  はインピーダンスの虚数成分に大きく依存する。 $f = 0.1 \text{ mHz}$  のときに  $\theta = 0.63^\circ$  を示し、周波数が高くなるに連れて  $f = 10 \text{ mHz}$  のときに頂点 ( $\theta = 12.4^\circ$ ) をとって再び減少し、 $f = 1.67 \text{ mHz}$  で最小値  $\theta = 0.12^\circ$  になり、それ以降はインピーダンスの虚数成分が上昇するに従って  $\theta$  も増加している。2 点 IS 法では位相  $\theta$  と周波数の設定値に起因する  $zT$  誤差の関係を求め、測定した低周波数および高周波数での 2 つの  $\theta$  値から  $zT$  誤差がどの程度生ずるのかを判断する。そのため、あらかじめ次のような手順で計算を完了させておく。

- ① 特徴的な周波数を基準に低周波数側と高周波数側における  $\theta$  と周波数  $\omega$  の関係を求める
- ② 定義式から算出される極値の周波数 ( $0, \infty$ ) におけるインピーダンス値と任意の周波数 ( $\omega_{\text{low}}, \omega_{\text{high}}$ ) におけるインピーダンス値との間に生ずる誤差を  $zT$  と  $\omega$  で表す
- ③ 誤差の伝搬則を参考に  $zT$  誤差を②を用いて定義する

上記の通り計算を進めることで、最終的には周波数  $\omega$  を介して  $\theta$  と  $zT$  誤差の対応関係を知ることができる。以降計算を進めていくが、詳しい導出については付録 c に記載したため、本章では代表的な式のみ表記していく。

#### ◆2 点 IS 法における $zT$ 定義式

IS 法に用いられるインピーダンスの定義式 3-10 を変形し、実部と虚部に分けると次のようになる。

$$\begin{cases} \text{Re}[Z_{\text{con}}(\omega)] = R_{\text{ohm}} + \frac{R_{\text{TE}}}{\sqrt{2(\omega/\omega_{\text{TE}})}} \frac{\sinh(\sqrt{2(\omega/\omega_{\text{TE}})}) + \sin(\sqrt{2(\omega/\omega_{\text{TE}})})}{\cosh(\sqrt{2(\omega/\omega_{\text{TE}})}) + \cos(\sqrt{2(\omega/\omega_{\text{TE}})})} \\ \text{Im}[Z_{\text{con}}(\omega)] = -\frac{R_{\text{TE}}}{\sqrt{2(\omega/\omega_{\text{TE}})}} \frac{\sin(\sqrt{2(\omega/\omega_{\text{TE}})}) - \sinh(\sqrt{2(\omega/\omega_{\text{TE}})})}{\cos(\sqrt{2(\omega/\omega_{\text{TE}})}) + \cosh(\sqrt{2(\omega/\omega_{\text{TE}})})} \end{cases} \quad (3-11)$$

ここで、定義式に従うと、オーミック抵抗は周波数を $\infty$ にしたときのインピーダンスの実数成分の値であり ( $R_{ohm} = \text{Re}[Z_{con}(\omega \rightarrow \infty)]$ )、オーミック抵抗と熱電抵抗を足し合わせた値は、周波数が0のときのインピーダンスの実数成分と等しくなる ( $R_{ohm} + R_{TE} = \text{Re}[Z_{con}(\omega \rightarrow 0)]$ )。ここで求めた実数成分のインピーダンス  $\text{Re}[Z_{con}(\omega)]$  の式は、定義式より求めた値として以降の  $zT$  誤差算出の際にも使用する。 $zT$  の定義式 1-2, 式 1-3 を  $\text{Re}[Z_{con}(\omega)]$  を用いて表すと次のようになる。式 3-12 中では従来の  $zT$  定義式に基づくことを強調するため、 $zT_{con}$  と表記した。

$$zT_{con} = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} = \frac{R_{TE}}{R_{ohm}} = \frac{(R_{TE} + R_{ohm})}{R_{ohm}} - 1 = \frac{\text{Re}[Z_{con}(\omega \rightarrow 0)]}{\text{Re}[Z_{con}(\omega \rightarrow \infty)]} - 1 \quad (3-12)$$

式 3-12 に示したとおり、 $zT$  は  $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]$  および  $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]$  の 2 つの値で算出されることに着目し、それぞれの値を得るために最適な周波数を低周波数  $f_{low}$  ( $= \omega_{low}/2\pi$ ) および高周波数  $f_{high}$  ( $= \omega_{high}/2\pi$ ) と定義する。これまでの先行研究から、熱電変換素子やモジュールのインピーダンスは、特徴的な周波数  $f_{TE}$  を基準にしておおよそ 4 桁の範囲内 ( $10^{-2} f_{TE} < f < 10^2 f_{TE}$ ) で大きく変化していることから [17, 45]、低周波数および高周波数の目安は、それぞれ  $f_{low} \approx 10^{-2} f_{TE}$  および  $f_{high} \approx 10^2 f_{TE}$  程度が予想される。ここで、2 点 IS 法では低周波数側 ( $\omega_{low}/\omega_{TE} \ll 1$ ) と高周波数側 ( $\omega_{high}/\omega_{TE} \gg 1$ ) とに分けて、インピーダンスの定義式を次のように定義する。

$$\begin{cases} Z_{con}(\omega \rightarrow 0) = Z_{duo}(\omega_{low}) = R_{ohm} + R_{TE} \left( 1 - \frac{j\omega_{low}}{3\omega_{TE}} \right) & (\omega_{low}/\omega_{TE} \ll 1) \\ Z_{con}(\omega \rightarrow \infty) = Z_{duo}(\omega_{high}) = R_{ohm} + (1-j) \frac{R_{TE}}{\sqrt{2}(\omega_{high}/\omega_{TE})} & (\omega_{high}/\omega_{TE} \gg 1) \end{cases} \quad (3-13)$$

ここで、 $Z_{duo}(\omega_{low})$  および  $Z_{duo}(\omega_{high})$  は 2 点 IS 法で定義されたインピーダンスとする。しかし、 $f_{low}$  または  $f_{high}$  が  $f_{TE}$  に対してそれぞれ十分に小さいまたは大きいときには、 $Z_{duo}$  は定義式から求めたインピーダンス  $Z_{con}$  とほぼ等しくなる (付録 c 参照)。また、式 3-13 の IS 法で定義されたインピーダンス  $Z_{duo}$  は、低周波数側と高周波数側に分けて実部、虚部を表すと次のようになる。

$$\begin{cases} \text{Re}[Z_{duo}(\omega_{low})] = R_{ohm} + R_{TE} \\ \text{Im}[Z_{duo}(\omega_{low})] = -\frac{R_{TE}}{3} \frac{\omega_{low}}{\omega_{TE}} \end{cases} \quad (\omega_{low}/\omega_{TE} \ll 1) \quad (3-14)$$

$$\begin{cases} \text{Re}[Z_{duo}(\omega_{high})] = R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2}(\omega_{high}/\omega_{TE})} \\ \text{Im}[Z_{duo}(\omega_{high})] = -\frac{R_{TE}}{\sqrt{2}(\omega_{high}/\omega_{TE})} \end{cases} \quad (\omega_{high}/\omega_{TE} \gg 1) \quad (3-15)$$

式 3-14 および 3-15 の実部を用いて 2 点 IS 法での  $zT$  の定義を表すと次のようになる。



$$zT_{con} \approx zT_{duo} = \frac{R_{TE}}{R_{ohm}} = \frac{\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega_{low})]}{\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega_{high})]} - 1 = \frac{(R_{ohm} + R_{TE})\sqrt{2(\omega_{high}/\omega_{TE})}}{R_{ohm}\sqrt{2(\omega_{high}/\omega_{TE}) + R_{TE}}} - 1 \quad (3-16)$$

◆位相  $\theta$  と周波数  $\omega$  の関係 (①)

位相  $\theta$  の定義式 3-7 に式 3-14 および 3-15 を代入することで、低周波数側および高周波数側での  $\theta$  と  $\omega$  の関係が、それぞれ次のように見積られる。

$$\begin{cases} \frac{\omega_{low}}{\omega_{TE}} = 3 \left( 1 + \frac{1}{zT_{duo}} \right) \tan \theta(\omega_{low}) & (\omega_{low} / \omega_{TE} \ll 1) \\ \frac{\omega_{high}}{\omega_{TE}} = \frac{zT_{duo}^2 (1 - \tan^2 \theta(\omega_{high}))^2}{2 \tan^2 \theta(\omega_{high})} & (\omega_{high} / \omega_{TE} \gg 1) \end{cases} \quad (3-17)$$

上式の関係を図 3-15 に示した。ここでは、横軸を規格化した周波数 ( $\omega/\omega_{TE}$ ) に、縦軸を位相  $\theta$  に設定して、 $zT$  の値をそれぞれ  $zT=0.1, 0.2, 0.5, 1, 2$  と仮定した。

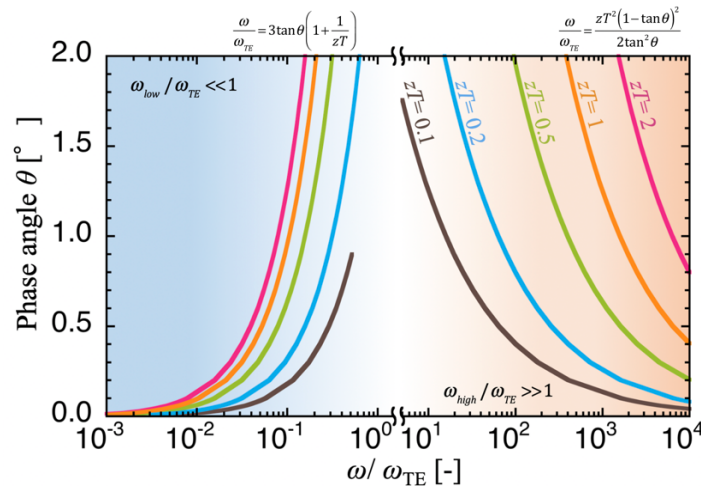


図 3-15 2 点 IS 法における位相  $\theta$  と周波数の関係

図 3-15 より、設定周波数  $\omega$  が極限 ( $0, \infty$ ) に近いほど  $\theta = 0^\circ$  に近づくことから、 $\operatorname{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]$  および  $\operatorname{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]$  を理想的な設定周波数のもとで測定するには位相が  $0^\circ$  となることが望ましいといえる。また、同じ設定周波数でも  $zT$  値が大きいほど  $\theta$  の値も大きくなることから、測定試料の大まかな  $zT$  を把握した上で  $\theta$  の評価を行うのが望ましい。なお、2 点 IS 法により定義されたインピーダンス  $Z_{duo}$  は式 3-13 のように  $\omega/\omega_{TE} \ll 1$  および  $\omega/\omega_{TE} \gg 1$  を条件としているため、位相  $\theta$  を評価する際の適応範囲は低周波数側の位相の方が高周波数側の位相よりも小さくなる。

◆ $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]$  と  $\text{Re}[Z(\omega_{\text{low}})]$  の誤差および  $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]$  と  $\text{Re}[Z(\omega_{\text{high}})]$  の誤差 (②)

まず、低周波数側のインピーダンス誤差について考える。2点IS法により定義されたインピーダンスが極値の周波数をとったとき ( $Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)$ ) を基準にして、任意の周波数  $\omega_{\text{low}}$  におけるインピーダンス  $Z_{\text{con}}(\omega_{\text{low}})$  が  $Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)$  からどの程度離れた値となっているかを、式3-18により示した。

$$\begin{aligned} \frac{\delta \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)]}{\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)]} &= \frac{\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)] - \text{Re}[Z_{\text{con}}(\omega_{\text{low}})]}{\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)]} \\ &= \frac{zT_{\text{duo}}}{1 + zT_{\text{duo}}} \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{2(\omega_{\text{low}}/\omega_{\text{TE}})}} \frac{\sinh\left(\sqrt{2(\omega_{\text{low}}/\omega_{\text{TE}})}\right) + \sin\left(\sqrt{2(\omega_{\text{low}}/\omega_{\text{TE}})}\right)}{\cosh\left(\sqrt{2(\omega_{\text{low}}/\omega_{\text{TE}})}\right) + \cos\left(\sqrt{2(\omega_{\text{low}}/\omega_{\text{TE}})}\right)} \right\} \end{aligned} \quad (3-18)$$

ここで、 $\delta \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)]$  は  $\omega \rightarrow 0$  における2点IS法により定義されたインピーダンスと任意の周波数  $\omega_{\text{low}}$  におけるインピーダンス  $Z_{\text{con}}(\omega_{\text{low}})$  の差であり、 $\delta \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)]/\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)]$  の値を低周波数側のインピーダンス誤差とする。同様に、高周波数側のインピーダンス誤差は次のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{\delta \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]}{\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]} &= \frac{\text{Re}[Z_{\text{con}}(\omega_{\text{high}})] - \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]}{\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]} \\ &= \frac{zT_{\text{duo}}}{\sqrt{2(\omega_{\text{high}}/\omega_{\text{TE}})} + zT_{\text{duo}}} \left\{ \frac{\sinh\left(\sqrt{2(\omega_{\text{high}}/\omega_{\text{TE}})}\right) + \sin\left(\sqrt{2(\omega_{\text{high}}/\omega_{\text{TE}})}\right)}{\cosh\left(\sqrt{2(\omega_{\text{high}}/\omega_{\text{TE}})}\right) + \cos\left(\sqrt{2(\omega_{\text{high}}/\omega_{\text{TE}})}\right)} - 1 \right\} \end{aligned} \quad (3-19)$$

ここで、 $\delta \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]$  は  $\omega \rightarrow \infty$  における2点IS法により定義されたインピーダンスと任意の周波数  $\omega_{\text{high}}$  におけるインピーダンス  $Z_{\text{con}}(\omega_{\text{high}})$  の差であり、 $\delta \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]/\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]$  の値を高周波数側のインピーダンス誤差とする。

◆ $zT$  の誤差  $\delta zT_{\text{duo}}/zT_{\text{duo}}$  (③)

$\delta \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)]/\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)]$  および  $\delta \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]/\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]$  は、それぞれの設定周波数  $\omega_{\text{low}}$  および  $\omega_{\text{high}}$  の選び方により変化する値であり、ここで生じるそれぞれの誤差が同時に  $zT$  の誤差へと影響するため、2つの誤差が伝搬することを考える。そのため  $zT$  の誤差  $\delta zT_{\text{duo}}/zT_{\text{duo}}$  を式3-20のような不確かさの伝搬則を用いて表した[49]。

$$u_c^2(zT_{\text{duo}}) = \left( \frac{\partial zT_{\text{duo}}}{\partial \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)]} \right)^2 u^2(\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)]) + \left( \frac{\partial zT_{\text{duo}}}{\partial \text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]} \right)^2 u^2(\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)]) \quad (3-20)$$

ここで、 $u_c(zT_{\text{duo}})$  は  $zT$  の合成標準不確かさを表しており、次のように  $zT$  の誤差  $\delta zT_{\text{duo}}/zT_{\text{duo}}$  を用いて定義する。

$$u_c(zT_{\text{duo}}) = \frac{\delta zT_{\text{duo}}}{zT_{\text{duo}}} \times zT_{\text{duo}} \quad (3-21)$$

$u(\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow 0)])$  および  $u(\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega \rightarrow \infty)])$  は、それぞれ  $\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega_{\text{low}})]$  および  $\text{Re}[Z_{\text{duo}}(\omega_{\text{high}})]$  の標準不確かさとし、次のように、それぞれの周波数におけるインピーダンス誤差を用いて定義した。

$$\begin{cases} u(\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]) = \frac{\delta \operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]}{\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]} \times \operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)] \\ u(\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]) = \frac{\delta \operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]}{\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]} \times \operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)] \end{cases} \quad (3-22)$$

式 3-20、式 3-21、式 3-22 より、 $zT$  の誤差  $\delta zT_{duo}/zT_{duo}$  を周波数  $\omega$  と  $zT_{duo}$  の関数として表すと次のようになる。

$$\frac{\delta zT_{duo}}{zT_{duo}} = \frac{zT_{duo} + 1}{zT_{duo}} \sqrt{\left( \frac{\delta \operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]}{\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]} \right)^2 + \left( \frac{\delta \operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]}{\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]} \right)^2} \quad (3-23)$$

以上の①～③のように計算を進めていくことで、最終的には  $zT$  値を設定して低周波数側および高周波数側の  $\theta$  の値を変化させたときの  $zT$  の誤差を、図 3-16 のように計算することができた。

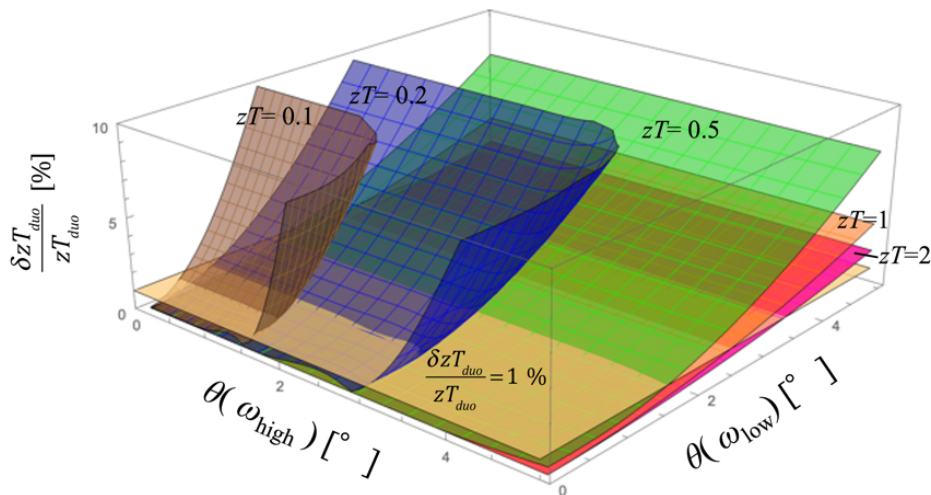


図 3-16  $\theta(\omega_{low})$ ,  $\theta(\omega_{high})$  および  $\delta zT_{duo}/zT_{duo}$  の関係 (計算結果)

図の通り、想定する  $zT$  の大きさが小さいほど  $\theta$  が低い値で大きな  $zT$  誤差が生じることがわかる。例として、図中の  $\delta zT_{duo}/zT_{duo} = 1\%$  に該当する箇所を図 3-17 の通り抜き出した。

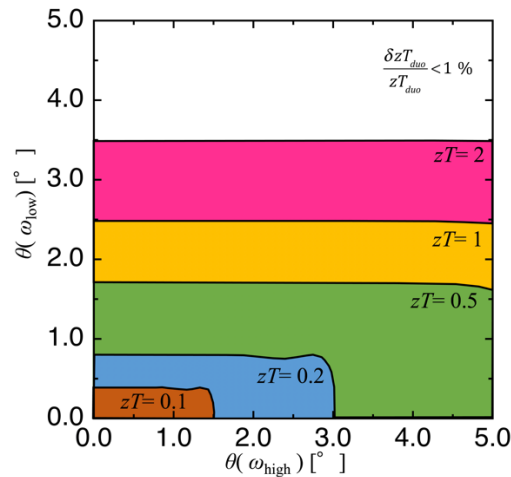


図 3-17  $\delta zT_{duo}/zT_{duo} < 1\%$ を満たす  $\theta(\omega_{low})$  および  $\theta(\omega_{high})$  の条件

今、 $zT$  誤差を 1% 以内に抑えたいとすると、任意の周波数  $f_{low}$  および  $f_{high}$  で測定した  $\theta$  がそれぞれ図 3-17 に示した条件内に収まる必要がある。例えば、 $zT=0.2$  の試料を評価する際には  $\theta(\omega_{low}) < 0.8^\circ$  かつ  $\theta(\omega_{high}) < 3.0^\circ$  を満たすことで  $zT$  誤差を 0.1% 以下に抑えることができる。このように、 $zT$  誤差をどの程度に抑えて測定を行いたいかをあらかじめ検討しておくことで、位相値の条件を事前に見積もっておくことができる。

#### ◆ IS 法の流れ

以上の 2 点 IS 法の流れを図 3-18 に示した。今回行った測定のように、サンプルの長さや熱拡散率が分かっている場合、特徴的な周波数を基準に  $f_{low}$  および  $f_{high}$  の値の予想を立てることができる。インピーダンスを測定する周波数を  $f_{low}$  および  $f_{high}$  に限定して  $Z(f_{low})$  および  $Z(f_{high})$  の 2 点のみを測定し、それぞれの位相  $\theta(f_{low})$  および  $\theta(f_{high})$  を計算すれば、図 3-17 と対応させることができる。ここで図 3-17 中の条件を満たせば  $zT$  誤差を 1% 以内におさえることができたこととなる。

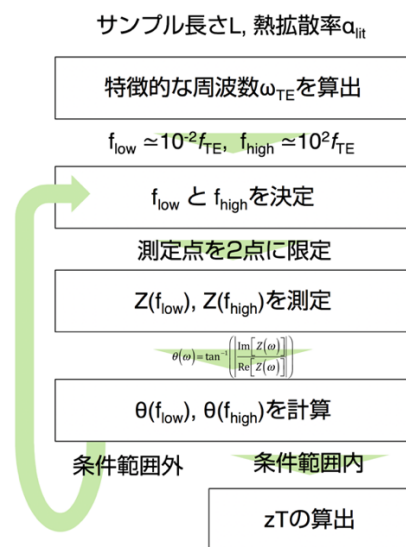


図 3-18 2 点 IS 法の流れ

しかし、 $\theta$  の値が図 3-17 に示した条件の範囲外となった場合は、 $f_{low}$  および  $f_{high}$  の値の再検討が必要である。特に、新しい材料やこれまで測定に馴染みのないサンプルの場合は、周波数特性を評価した上で  $f_{low}$  および  $f_{high}$  の値を決定するのが望ましい。2 点 IS 法は以前にも測定したことのある材料やモジュールを評価する際には測定時間の大幅な短縮になる上、測定された  $zT$  に対して設定周波数による誤差がどの程度含まれているのかを見積もることができる。図 3-19 に、バルク BiTe を 300 K で測定した結果について、流れ図に沿って示した。

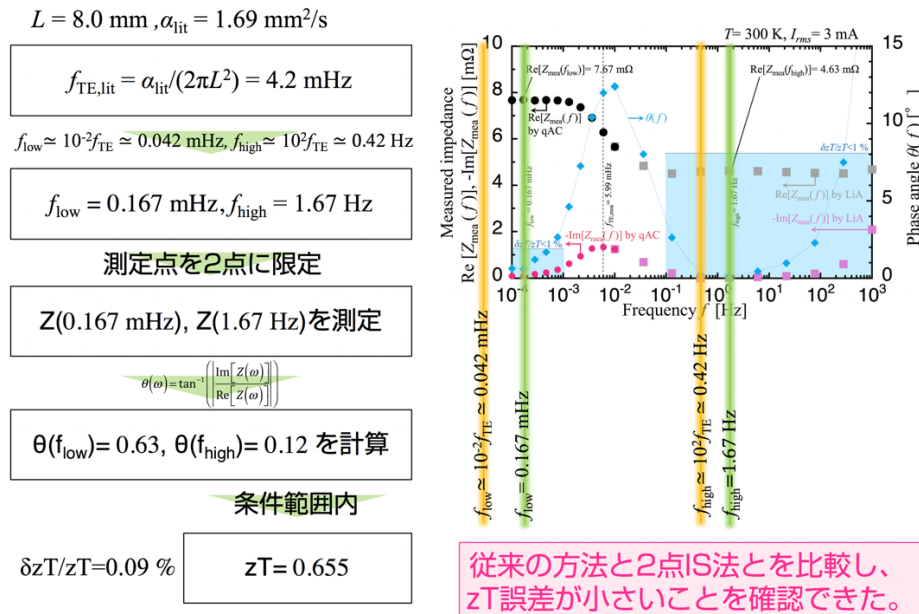


図 3-19 2 点 IS 法の流れに沿った実験結果

測定に用いた試料は長さ  $L = 8.0 \text{ mm}$ 、熱拡散率  $\alpha = 1.69 \text{ mm}^2/\text{s}$  であることから、特徴的な周波数  $f_{TE} = 4.2 \text{ mHz}$  が計算により求められるが、これを基準にして  $f_{low} \approx 0.042 \text{ mHz}$  および  $f_{high} \approx 0.42 \text{ Hz}$  のように、インピーダンス測定を行う周波数の検討がつけられる。図 3-19 の右側に実際のインピーダンス周波数特性の実験結果を示したが、実際に低周波数側および高周波数側のそれぞれで  $\theta$  が最小となる周波数は、 $f_{low} = 0.167 \text{ mHz}$  および  $f_{high} = 1.67 \text{ Hz}$  であった。その際のインピーダンスは、 $\text{Re}[Z(\omega_{low})] = 7.67 \text{ m}\Omega$  および  $\text{Re}[Z(\omega_{high})] = 4.63 \text{ m}\Omega$  であり、 $\theta$  はそれぞれ  $\theta(f_{low}) = 0.63^\circ$  および  $\theta(f_{high}) = 0.12^\circ$  であった。BiTe の  $zT$  は 300 K で 0.6 程度であるが、図 3-17 と対応させると、 $zT$  誤差を 1 % 以下におさえることができている。式 3-23 に従って  $zT$  誤差を計算すると 0.09 % となり、ここで評価された値  $zT = 0.655$  は理論値と比較しても誤差の小さな測定結果であることがわかる。なお、図中に示した通り、 $\theta(f_{low}) < 1.2^\circ$  および  $\theta(f_{high}) < 8.0^\circ$  の範囲内であれば  $zT$  誤差を 1% 以下におさえられることを、2 点 IS 法によって事前に評価していたことから、予想した周波数の値は実際の周波数の値とは異なっていたが、どちらの値をとっても  $\theta$  値に大きな変化はなく、高精度な測定を行っていたといえる。

iv) 2点 IS 法による室温以下での基本的物性評価（抵抗率・ $zT$ ・熱伝導率・比熱）

同様にして、室温以下の温度においても2点 IS 法を用いて測定を行った。今回は多くの測定時間を要する低周波数側は1点のみを、比較的短時間でインピーダンス測定を行える高周波数側は1 Hz~100 Hzの領域で複数点を測定した。特に、温度を変化させたときには特徴的な周波数および $zT$ も大きく異なってくるため、低温領域においても2点 IS 法が適用できるかを確かめた。表3-3に最小の $\theta$ を示した設定周波数 $f_{high}$ 、インピーダンスの実数成分 $\theta$ 、算出された $zT$ 値および $zT$ 誤差について示した。今回の測定では、300 K~100 Kの温度領域で $zT$ 誤差を1%以内に抑えることができた。

表 3-3 2点 IS 法における実験結果

$T$ [K]	$f_{low}$ [mHz]	$f_{high}$ [Hz]	$Re[Z_{mea}(\omega_{low})]$ [m $\Omega$ ]	$Re[Z_{mea}(\omega_{high})]$ [m $\Omega$ ]	$\theta_{exp}(\omega_{low})$ [ $^{\circ}$ ]	$\theta_{exp}(\omega_{high})$ [ $^{\circ}$ ]	$zT_{mea}$ [-]	$\delta zT/zT$ [%]
300	0.167	1.67	7.67	4.63	0.63	0.12	0.655	0.09
275	5.00	1.00	6.59	4.02	1.7	0.064	0.640	0.70
250	5.00	1.00	5.40	3.41	1.6	0.004	0.580	0.65
225	5.00	1.00	4.26	2.82	1.3	0.046	0.510	0.55
200	5.00	1.00	3.23	2.28	1.3	0.15	0.420	0.66
175	5.00	1.67	2.38	1.79	0.63	0.066	0.328	0.24
150	5.00	1.00	1.71	1.38	0.57	0.10	0.241	0.31
125	5.00	1.00	1.19	1.03	0.52	0.077	0.160	0.53
100	5.00	1.00	0.80	0.75	0.10	0.39	0.073	0.08
75	1.00	1.67	0.54	0.51	1.0	0.68	0.05	14
40	1.00	1.00	0.28	0.26	4.3	1.3	-	45

◆ $f_{high}$ の温度依存性

表3-1に示したとおり、 $f_{high}$ の値は温度が変化しても1 Hz程度と大きな変化は無かった。予想では、 $f_{low}$ および $f_{high}$ の値は特徴的な周波数 $f_{TE}$ に従って温度依存性を有するとしていた。図3-20に $f_{high}$ の温度依存性と、300 Kを基準に規格化した特徴的な周波数 $f_{TE,N}(=f_{cal,T}/f_{cal,300K})$ の温度依存性を示した。

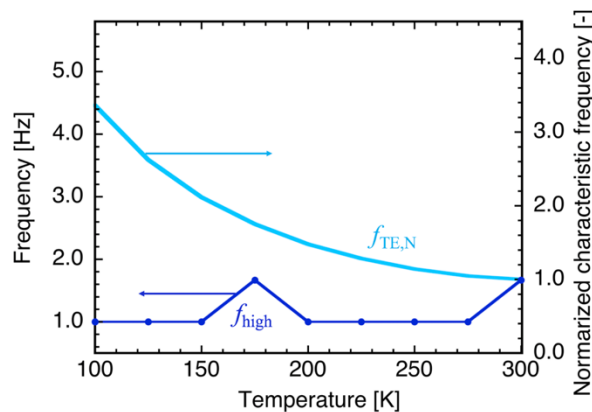


図 3-20 採用した $f_{high}$ と規格化した特徴的な周波数 $f_{TE,N}$ の温度依存性

$f_{TE,N}$  はサンプル長さと熱拡散率の文献値を用いて算出したが[14]、温度減少に伴って値が増加する。従って、計算上は温度が低くなる程、特徴的な周波数は高周波数側にシフトしていくため、 $f_{low}$  および  $f_{high}$  の値もそれぞれ高周波数側にシフトしていく。室温以下での測定においては、 $f_{low}$  を 1 mHz 程度に固定することで、より厳しい条件で測定していることとなるため、室温で設定した  $f_{low}$  値をそのまま使用して問題ないが、 $f_{high}$  は  $f_{TE}$  の上昇に従ってより高い値を設定し直す必要があるはずだ。しかしながら、本測定で  $f_{high}$  の設定値を変更せずに、室温以下のインピーダンスを小さい  $zT$  誤差で測定できた。その理由を熱電キャパシタンス  $C_{TE}$  に着目して考察する。

#### ◆熱電キャパシタンス $C_{TE}$

熱電変換素子を含むキャパシタンス成分に加えて、測定のために試料に接着している付属品（銅線、銅板、熱浴など）が与えるキャパシタンス成分を想定する。測定の際にサンプルに接触する全ての付属品が熱を共有することを考えると、 $C_{TE,mea}$  は次のように見積もられる。

$$\frac{1}{C_{TE,mea}} = \frac{1}{C_{TE,BiTe}} + \frac{1}{C_{TE,att}} \quad (3-24)$$

上式を熱電変換材料の等価回路中に組み込むと、図 3-21 のようになる。

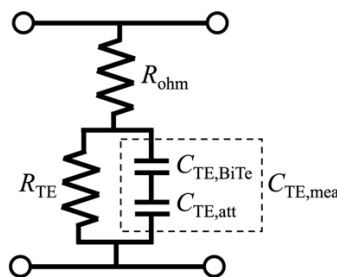


図 3-21 熱電変換サンプルの等価回路

ここで、 $C_{TE,mea}$  が実際に測定値として得られる熱電キャパシタンスであり、サンプルへの付属物に由来する熱電キャパシタンス  $C_{TE,att}$  と材料由来の熱電キャパシタンス  $C_{TE,BiTe}$  を含んでいる。実際に測定値として得られる特徴的な周波数を  $f_{TE,mea}$  とおくと、測定値される熱電キャパシタンス  $C_{TE,mea}$  および抵抗値  $R_{TE,mea}$  を用いて  $f_{TE,mea}$  は式 3-25 のように表される[40]。

$$f_{TE,mea} = \frac{1}{2\pi R_{TE,mea} C_{TE,mea}} \quad (3-25)$$

実際の測定値  $f_{TE,mea} = 5.99$  mHz および  $R_{TE,mea} = 3.04$  m $\Omega$  を用いると、熱電キャパシタンスは  $C_{TE,mea} = 1/(2\pi R_{TE,mea} f_{TE,mea}) = 8.74$  kF と計算される。一方、熱電変換材料 BiTe の本来の特徴的な周波数  $f_{TE,BiTe}$  は材料由来の熱電キャパシタンス  $C_{TE,BiTe}$  および測定される抵抗値  $R_{TE,mea}$  を用いて次のように表される。

$$f_{TE,BiTe} = \frac{1}{2\pi R_{TE,mea} C_{TE,BiTe}} \quad (3-26)$$

ここで、式 3-1 および抵抗値  $R_{TE,mea}$  から、材料由来の熱電キャパシタンスは  $C_{TE,BiTe}=L^2/(\alpha_{lit}R_{TE,mea})=12.47\text{ kF}$  と計算される。なお、熱拡散率は文献値  $\alpha_{lit}=1.69\text{ mm}^2/\text{s}$  を用いた[14]。これらの値を用いてサンプルへの付属物に由来する熱電キャパシタンスを計算すると、式 3-24 より、 $C_{TE,att}=1/(1/C_{TE,mea}-1/C_{TE,BiTe})=29.2\text{ kF}$  となる。これらの計算結果について下表にまとめた。

表 3-4 キャパシタンス等の計算結果

添字	$f_{TE}$	$C_{TE}$	$R_{TE}$
BiTe	4.2 mHz	12.47 kF	3.04 mΩ
mea	5.99 mHz	8.74 kF	
att	-	29.2 kF	-

表に示した通り、サンプルへの付属物に由来する熱電キャパシタンスは、材料由来の熱電キャパシタンスと比較しても大きいことから ( $C_{TE,BiTe} < C_{TE,att}$ )、無視することができない。ここで、サンプルへの付属品の中で、温度安定のために設置している熱浴に着目する。例として熱電変換モジュールを本測定と同様に熱浴に設置した時 ( $fix$ ) と、空中に浮かして熱浴に接触しなかった時 ( $sus$ ) のインピーダンス周波数特性を図 3-22 に示した[17]。

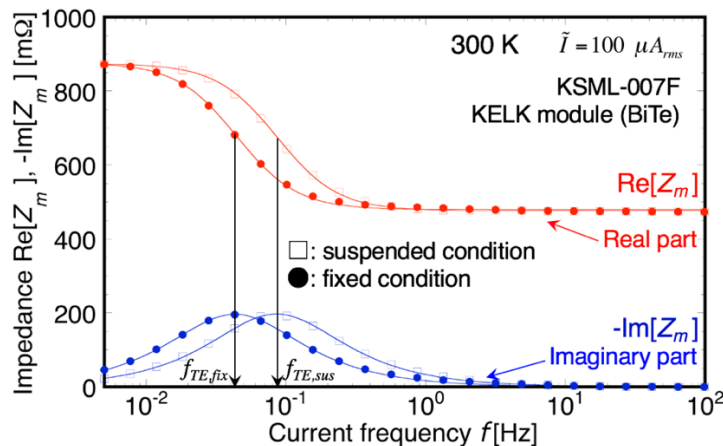


図 3-22 熱電変換モジュールのインピーダンス周波数特性（熱浴設置の有無での比較） [17]

図 3-22 のように、同じサンプルを測定していても、熱浴の有無によって測定される特徴的な周波数  $f_{TE,mea}$  が異なることが分かる。熱浴がある場合は無い場合と比較して  $f_{TE,mea}$  が低周波数側にシフトしている。これは、式 3-24 および式 3-25 から、熱浴に設置したことによって  $C_{TE,att}$  が大きくなったことを意味している。2 点 IS 法ではインピーダンス周波数特性測定を行っていないことから、特徴的な周波数を特定することができないため、図 3-22 の実験結果を例にとって、 $f_{TE}$  の温度依存性について議論する。図 3-23 に、熱電変換モジュールの 300 K ~ 100 K での特徴的な周波数の温度依存性を示した。



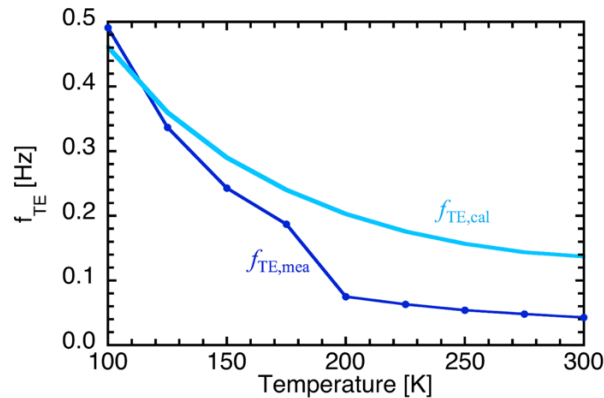


図 3-23 熱電変換モジュールの特徴的な周波数の温度依存性

計算によって求めた特徴的な周波数  $f_{TE,cal}$  はモジュールの長さや熱拡散率から、式 3-1 を用いて見積もった。ここで、計算結果  $f_{TE,cal}$  と測定された熱浴に設置した熱電変換モジュールの特徴的な周波数  $f_{TE,mea}$  を比較すると、室温付近では計算値の方が大きい、温度の低下に伴って差が小さくなっていることが分かる。このことから、特徴的な周波数を低周波数側にシフトさせる熱浴の影響は低温になるに従って小さくなるといえる。表 3-1 にも示したとおり、100 K よりも低い温度領域においては  $zT$  誤差が大きくなっていたが、これは、熱浴の影響が小さくなったために  $f_{high}$  の値がより高周波数側に遷移していたことが一因である。以上のように、熱浴の設置によって、測定される特徴的な周波数が低周波数側にシフトしており、300 K ~ 100 K の温度領域でインピーダンスの虚数成分が 0 と見なせる範囲に  $f_{high}$  の値を設定できていたことが、同じ  $f_{high}$  値で測定が行えた主な理由である。

#### ◆100 K 以下のインピーダンス測定

表 3-3 に示した通り、300 K ~ 100 K の温度領域では  $zT$  誤差を 1% 以内におさえることができたが、100 K 以下の温度領域では大きな誤差が出た。図 3-24 に 125 K, 100 K, 75 K および 40 K でのインピーダンス周波数特性の実験結果について示した。横軸の周波数において  $f_{low}$  および  $f_{high}$  として選択した周波数について、それぞれ示した (図 3-24 中の緑色の線)。また、右側の縦軸に位相  $\theta$  を設定し、 $zT$  誤差が 1% より小さくなる範囲 ( $\delta zT/zT < 1\%$ ) を示した (図 3-24 中の水色の箇所)。125 K および 100 K では  $f_{high}$  におけるインピーダンスの位相が  $\delta zT/zT < 1\%$  の範囲内に収まっているのに対して、75 K および 40 K では  $\delta zT/zT < 1\%$  の範囲外となった。このことから、100 K までは高精度な測定が可能であったが、それ以下の温度領域においては本測定では精度を保つことができなかったといえる。

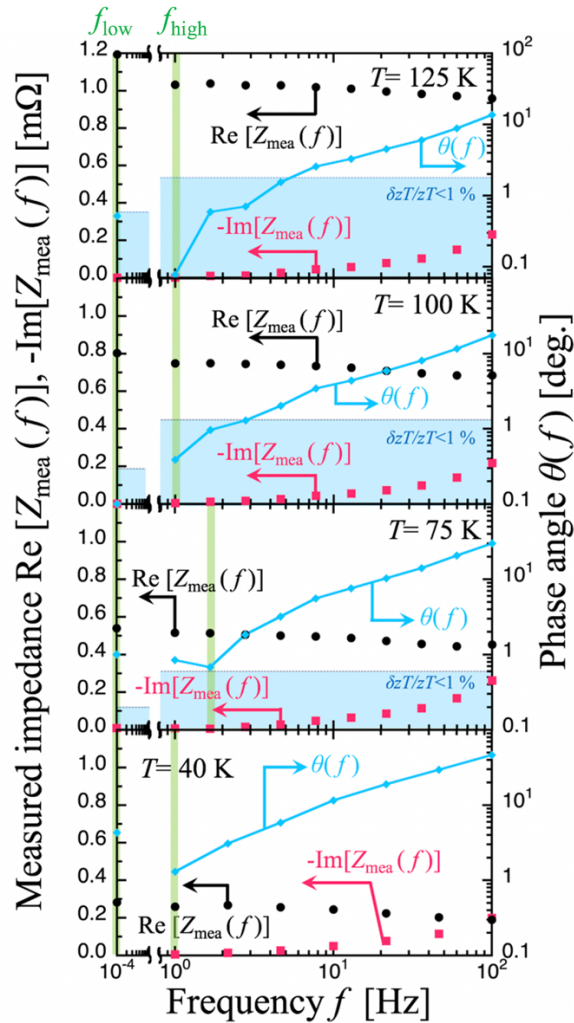


図 3-24 125 K, 100 K, 75 K, 40 K でのインピーダンス周波数特性測定結果

◆抵抗率および  $zT$  の測定結果

図 3-25 に、2 点 IS 法を用いて測定した低周波数側および高周波数側のインピーダンスの実部 ( $\text{Re}[Z_{\text{mea}}(f_{\text{low}})]$ ,  $\text{Re}[Z_{\text{mea}}(f_{\text{high}})]$ ) の温度依存性について示した。なお、2 つの差をとることで熱電抵抗  $R_{TE}$  についても算出した。

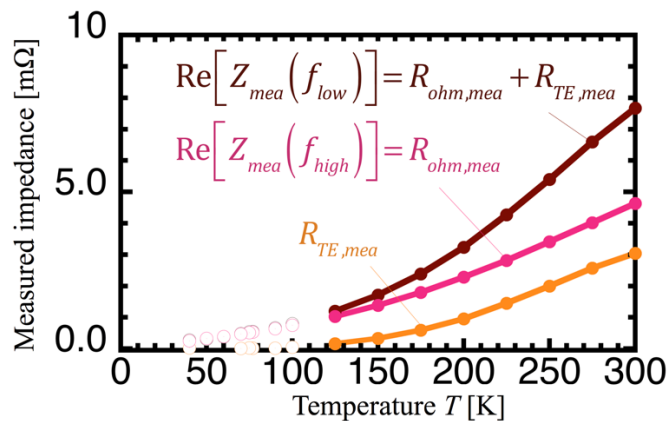


図 3-25 2 点 IS 法により測定したインピーダンス

300 K においてそれぞれ  $\text{Re}[Z_{\text{mea}}(f_{\text{low}})] = 7.67 \text{ m}\Omega$ ,  $\text{Re}[Z_{\text{mea}}(f_{\text{high}})] = 4.63 \text{ m}\Omega$ , および  $R_{\text{TE}} = 3.04 \text{ m}\Omega$  が測定され、いずれも温度が下がるに従って 0 点に向かって減少した。これらの結果を用いて算出した無次元性能指数  $zT$  および抵抗率  $\rho$  の温度依存性を図 3-26 に示した ( $zT_{\text{IS}}$ ,  $\rho_{\text{IS}}$ )。なお、比較のために同材料を定常法で測定した過去のデータも示した ( $zT_{\text{SS}}$ ,  $\rho_{\text{SS}}$ )。

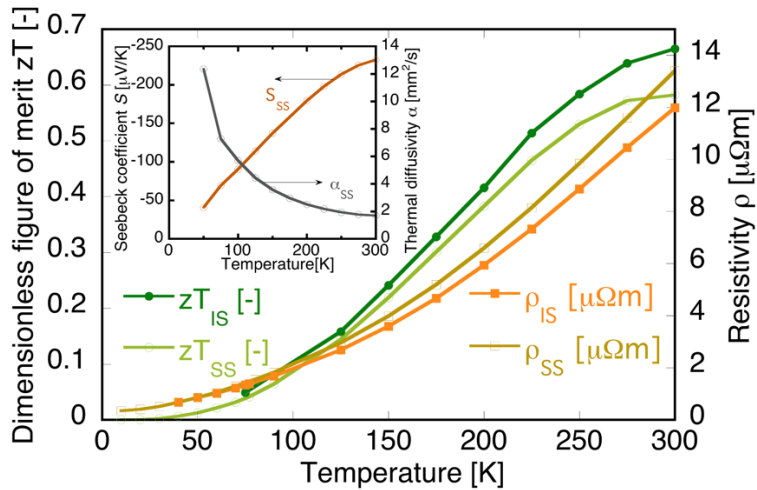


図 3-26 二点 IS 法による無次元性能指数  $zT$  および抵抗率  $\rho$  の測定結果

抵抗率  $\rho$  は  $R_{\text{ohm,mea}}$  の値を用いて計算され、300 K において  $\rho_{\text{mea}} = 12.1 \text{ }\mu\Omega \cdot \text{m}$  ( $= R_{\text{ohm,mea}} \times A/L$ ) であった。また、 $zT$  は  $\text{Re}[Z_{\text{mea}}(f_{\text{low}} = 0.167 \text{ mHz})]$  および  $\text{Re}[Z_{\text{mea}}(f_{\text{high}} = 1.67 \text{ Hz})]$  の値を用いて  $zT_{\text{mea}} = 0.655$  ( $= \text{Re}[Z_{\text{mea}}(f_{\text{low}} = 0.167 \text{ mHz})] / \text{Re}[Z_{\text{mea}}(f_{\text{high}} = 1.67 \text{ Hz})] - 1 = 7.67 \text{ m}\Omega / 4.63 \text{ m}\Omega - 1 = 0.655$ ) と計算された。抵抗率および  $zT$  とともに、温度減少に従って 0 に向かって減少しており、文献値の傾向とも一致した[14]。しかし、今回の実験結果は文献値と比較して完全には一致しなかった。これは、どちらの測定でも同じ材料である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [ $(\text{Bi}_{1.998}\text{Te}_{0.002})\text{Te}_3$ ] (SRM 3451 provided by NIST) を用いているが、完全に同一の試料を使用していなかったことから、それぞれのサンプルで多結晶材料における結晶方向や偏析等の構造が異なったことによるものだと考えられる。

#### ◆熱伝導率および比熱の見積もり

図 3-26 挿入図に示した定常法で測定したゼーベック係数  $S$  と熱拡散率  $\alpha$  の文献値を用いて、抵抗率  $\rho$  および  $zT$  の測定結果から熱伝導率  $\kappa$  および比熱  $C$  を式 3-27 および式 3-28 のように見積もった。ここでは、密度  $\rho_{\text{M,lit}} = 7.60 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  を用いて計算を行った。図 3-27 に熱伝導率  $\kappa$  および比熱  $C$  の温度依存性について実験結果と文献値を示した[14]。

$$\kappa_{\text{mea}} = \frac{S_{\text{lit}}^2 T}{zT_{\text{mea}} \rho_{\text{mea}}} \quad (3-27)$$

$$C_{\text{mea}} = \frac{\kappa_{\text{mea}}}{\alpha_{\text{lit}} \rho_{\text{M,lit}}} = \frac{1}{\alpha_{\text{lit}} \rho_{\text{M,lit}}} \frac{S_{\text{lit}}^2 T}{zT_{\text{mea}} \rho_{\text{mea}}} \quad (3-28)$$

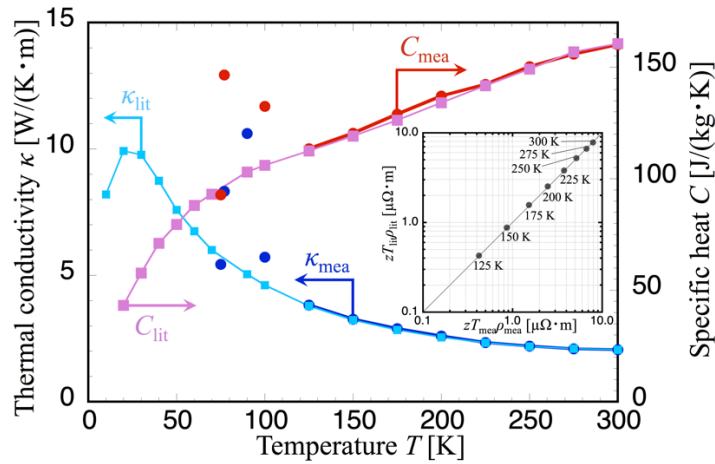


図 3-27 熱伝導率  $\kappa$  および比熱  $C$  の温度依存性

熱伝導率は 300 K において  $\kappa_{\text{mea}} = 2.06 \text{ W}/(\text{K}\cdot\text{m})$  となり、温度減少に従って上昇し、125 K では  $\kappa_{\text{mea}} = 3.82 \text{ W}/(\text{K}\cdot\text{m})$  となった。また、比熱は 300 K において、文献値  $\alpha_{\text{lit}} = 1.69 \text{ mm}^2/\text{s}$  を用いて  $C_{\text{mea}} = 160 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  と算出された[14]。比熱は温度減少にともなって直線的に減少し、125 K では  $C_{\text{mea}} = 113 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  の値を示した。これらの実験結果は図 3-27 にも示した通り、定常法における文献値と 300 K~125 K の温度領域で一致した[14]。図 3-26 では抵抗率と  $zT$  の値が文献値と一致していなかったが、図 3-27 挿入図に示したように、抵抗率と  $zT$  の積は文献値と実験値で一致しており ( $zT_{\text{lii}}\rho_{\text{lii}} = zT_{\text{mea}}\rho_{\text{mea}}$ )、式(3-27)および(3-28)から熱伝導率および比熱は  $zT\rho$  に反比例するため、結果として得られた値が文献値と等しくなった[14]。以上のように、ゼーベック係数  $S$  と熱拡散率  $\alpha$  が既知の場合、2点 IS 法により測定した抵抗率と  $zT$  の値を用いて、熱測定を介さずに熱伝導率  $\kappa$  および比熱  $C$  を見積もることが可能である。

#### ◆低温における IS 法成立条件の見直し

以上のように、本測定では 300 K~125 K の温度領域で文献値と一致するような実験結果が得られたが[14]、図 3-27 にも示した通り、125 K 以下の温度領域では信頼度の高い測定は行えなかった。インピーダンスの周波数特性を 100 K において電流  $I_{\text{rms}} = 10 \text{ mA}$  で測定した例を図 3-28 に示した。

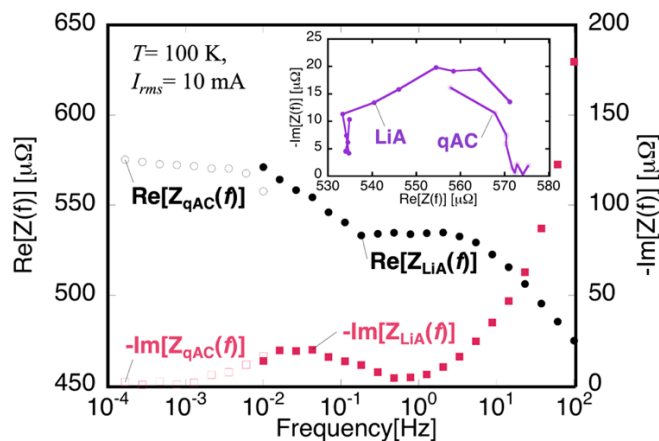


図 3-28 100 K でのインピーダンス周波数特性の測定結果

低周波数側ではインピーダンスの虚数成分が  $0 \mu\Omega$  になる一方で、実数成分の値が周波数が低くなるに連れて上昇したため、 $zT$  算出に最適な一点を特定することができなかつた。また、高周波数側では虚数成分が  $0 \mu\Omega$  を示すより先に意図しない浮遊容量の影響が加わったため、適切なインピーダンスの実数成分を特定することが難しかった。さらに、10 mHz 以上のインピーダンスをロックインアンプ (LiA) で測定し、それ以下の周波数帯では quasi-AC 法 (qAC) を適用したが、図 3-28 挿入図 (ナイキスト線図) にも示した通り、インピーダンス値の連続性が得られなかつた。これらの原因として、125 K 以下ではサンプルに設置した銅線からの熱リークやジュール熱の影響が無視できず、IS 法の成立条件が整わず正確なインピーダンス値が測定できなかったことがあげられる。300 K および 100 K において発生する BiTe のペルチェ熱  $Q_{P,cal}$ 、銅線のジュール熱  $Q_{J,Cu}$ 、BiTe のジュール熱  $Q_{J,BiTe}$ 、銅線からの熱リーク  $Q_{leak}$  について表 3-5 にまとめた。

表 3-5 300 K および 100 K における熱の見積もり

	ペルチェ熱 $Q_P = STI$	ジュール熱 $Q_J = RI^2$	熱リーク $Q_{leak} = \kappa \Delta T (a/l)$
300 K	$Q_{P,cal} = 208 \mu J$ ( $S_{BiTe} = -231 \mu V/K$ ) ( $I = 3 \text{ mA}$ )	$Q_{J,Cu} = 6.33 \mu J$ ( $\rho_{Cu} = 1.7 \mu\Omega cm$ ) $Q_{J,BiTe} = 41.7 \text{ nJ}$ ( $R_{ohm} = 4.63 \text{ m}\Omega$ )	$Q_{leak} = 925 \text{ nJ}$ ( $\Delta T_{Cu} \approx \Delta T_{BiTe} = R_{TE}(L/d)I / S_{BiTe} = 94 \text{ mK}$ ) ( $R_{TE} = 3.04 \text{ m}\Omega$ , $\kappa_{Cu} = 401 \text{ W/mK}$ )
100 K	$Q_{P,cal} = 90 \mu J$ ( $S_{BiTe} = -90 \mu V/K$ ) ( $I = 10 \text{ mA}$ )	$Q_{J,Cu} = 14.2 \mu J$ ( $\rho_{Cu} = 0.35 \mu\Omega cm$ ) $Q_{J,BiTe} = 74.9 \mu J$ ( $R_{ohm} = 0.749 \text{ m}\Omega$ )	$Q_{leak} = 17.2 \mu J$ ( $\Delta T_{Cu} \approx \Delta T_{BiTe} = R_{TE}(L/d)I / S_{BiTe} = 3.97 \text{ mK}$ ) ( $R_{TE} = 0.05 \text{ m}\Omega$ , $\kappa_{Cu} = 482 \text{ W/mK}$ )

※銅の物性値については文献[50]を参考にした。

IS 法を用いた試料のインピーダンス測定を行う際には、ジュール熱と試料に設置した 3 本のリード線からの熱リークが試料のペルチェ熱と比較して十分小さい ( $Q_{J,Cu} + Q_{J,BiTe} + 3Q_{leak} \ll Q_P$ ) ことが条件である (付録 a, 式 a-17 参照)。300 K ではペルチェ熱がジュール熱および熱リークよりも十分に大きく、ペルチェ熱に対して 1 割以下の大きさであるジュール熱と熱リークの影響を無視できたが、100 K では材料のペルチェ熱が小さくなり、ジュール熱および熱リークの大きさがペルチェ熱の大きさの 3 割以上となり、その影響を無視できなくなる。さらに、実験系では銅線の温度制御はしていないため、実際に銅線の両端に生じている温度差が上記の見積もりよりも大きい場合は、測定値にさらに大きな影響を与えることとなる。リード線からの熱リークを小さくするためには、より抵抗率が小さく、熱伝導率の小さい材料 (高温超伝導材料等) を採用するのが望ましい。

以上のように 2 点 IS 法を提案したが、ここでは特徴的な周波数が事前に見積もり可能であることが前提条件となる。そのため、全くの新規材料の  $zT$  評価を行う際には従来の IS 法のように広範な周波数領域で複数点のデータを取得した上でフィッティングを行うことが望ましい。しかし、実験値から見積もられる  $zT$  の精度に言及するときには、2 点 IS 法で着目したように位相  $\theta$  を見ることで評価が可能となる。このように、測定する  $zT$  の精度をどの程度把握する必要があるのか、または、測定にどのくらい高い精度が必要なのかを判断した上で  $zT$  の評価手法を選択することが望ましい。

## 第4章

### Bi マイクロワイヤーの熱電物性評価

これまで、Bi マイクロワイヤーは大きなアスペクト比を有する熱電変換素子として実験対象とされてきた。直径数十  $\mu\text{m}$  程度のアレイ状のサンプルで磁気ゼーベック効果の実験対象となることが多く[51]、 $zT$  向上のための一研究として扱われていたが、その研究報告数はナノワイヤーと比較しても極端に少ない。また、単一の Bi マイクロワイヤーの物性評価が報告されたのは 2019 年であり[52]、FIB によるナノ加工技術が成熟してからであった。先行研究では石英ガラス中に封入した直径 1.9  $\mu\text{m}$  の Bi マイクロワイヤーを FIB を用いて局所ナノ加工を施し、4 端子法用の測定端子をワイヤー側面部に取り付けたことで、抵抗率、ゼーベック係数、磁気抵抗、ホール係数の室温における測定に成功した[52]。これまで 2 端子でしか測定されてこなかった Bi マイクロワイヤーを 4 端子法で接触抵抗の影響を無視して正確に測定することができた。Bi の物性評価においては、低温において物理的現象（半金属半導体遷移や形状効果等）が顕著に表れることが多く、熱電物性の温度依存性測定は重要な意味を持つ。しかし、これまで Bi マイクロワイヤーの熱電物性温度依存性に着目した研究報告はなく、Bi ナノワイヤーの熱電物性温度依存性を議論する際に、量子効果以外の物性に関する現象説明は研究途上にあるといえる。

本研究では、3 次元状態密度を有するワイヤー形状のバルク試料と見なせる直径 1  $\mu\text{m}$  程度の Bi ワイヤーを用い、2 端子法で抵抗率及びゼーベック係数の温度依存性を測定した。抵抗率の温度依存性から低温領域における温度係数の変化が見られたが、これは先行研究でもみられていた傾向で、ある特定の結晶方向を有する Bi ナノワイヤーにおいて特有の現象であることが報告されている[28]。また、Bi ワイヤー作製途中に不純物が混入していたことを仮定して、ゼーベック係数および抵抗率の温度依存性を計算した報告も行っている[20]。しかし、これまでの先行研究では、抵抗率とゼーベック係数の温度依存性を同時に説明することができず、結晶方向や不純物混入をそれぞれに仮定しても、実験値を再現することができていなかった。

そこで、本章では、直径 1.23  $\mu\text{m}$  の Bi マイクロワイヤーを対象に、2 端子法で抵抗率およびゼーベック係数を 10-300 K の温度領域で測定し、X 線解析により結晶方向を特定した後、真性条件を仮定した Lax モデルの計算により、各キャリアの平均自由行程を見積もった。これまでキャリアの平均自由行程はワイヤー直径で制限されることを想定し、電子およびホールの両方で同じ値で制限を受けると仮定されることが多かった。ここでは、測定から得られた 2 つの物性値を同時に再現する各キャリアの平均自由行程の計算を行い、従来の仮定の見直しを行った。

## I. 各キャリアの平均自由行程に着目した計算

Bi マイクロワイヤーを2端子で測定する場合、測定できる物性値は、抵抗率とゼーベック係数に限られてくる。2つの物性を測定して得られる解析値は主に2つにとどまるが、まず、ワイヤー形状特有の物理現象として代表される形状効果がどの程度影響しているかを調査するため、キャリアの平均自由行程を調査する。今回の解析では真性条件 ( $n=p$ ) を仮定し、Lax モデルを用いて、キャリアの平均自由行程の制限がワイヤー境界面で起こることを仮定して、図 4-1 のように、Bi ワイヤーの断面方向での散乱について考えた。

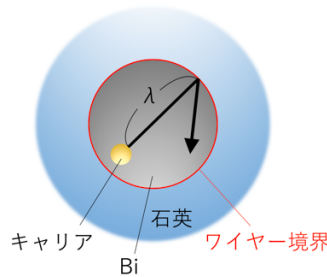


図 4-1 ワイヤー断面におけるキャリアの平均自由行程制限概念図

ここでは、キャリアがワイヤー境界に衝突して散乱した様子を示したが、実際には、キャリアはあらゆる方向に動いており、キャリア同士の衝突や格子原子、不純物原子など、Bi 中の様々なものに衝突を繰り返している。キャリアの衝突から衝突までの距離を平均自由行程  $\lambda$  と呼ぶが、半導体では  $10^{-7}$  m 程度であるのに対して、ビスマスでは  $10^{-6}$  m 程度と長い[23]。今、ビスマスの平均自由行程よりも短い直径の Bi ワイヤーについて考える。キャリアの衝突にはあらゆる衝突から衝突までの距離を平均したものと考えると[53]、ワイヤー境界の端から端までの直径と同等の長さを移動するキャリアもあれば、ワイヤー境界のすぐ近くにあったキャリアが極近接したワイヤー境界と衝突する可能性もある。それらが図 4-2 のように正規分布していると考えると、Bi マイクロワイヤーの平均自由行程は半径程度 ( $d/2$ ) になると考えられる。

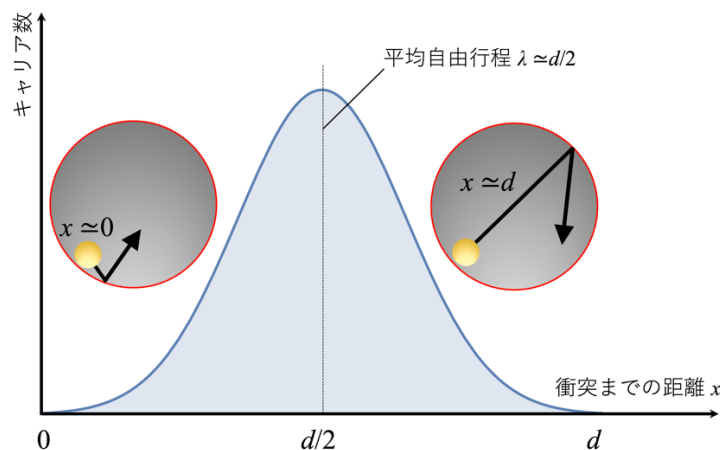


図 4-2 正規分布に従った場合のキャリアの衝突から衝突までの距離の概念図

しかし、ホールと電子とでは、有効質量の大きさに 1 桁程度の違いがあることを考慮すると[11]、散乱の様子が各キャリアで異なってくることも考えられる。そこで、ホールとキャリアの平均自由行程がそれぞれ自立した大きさを有していると仮定し、抵抗率およびゼーベック係数の実験値から、これら2つの値を見積もることを試みた。ここでは、抵抗率およびゼーベック係数が電子およびホールの平均自由行程と温度の関数として表されることに着目した。抵抗率とゼーベック係数の計算値と実験値と合わせることで、各キャリアの平均自由行程の値を方程式的に解いていく。

### i) 計算モデル

まずは、電子およびホールの平均自由行程の大小関係を様々に仮定し、図 4-3 のフローチャートに沿って計算を行い、抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を見積もった。

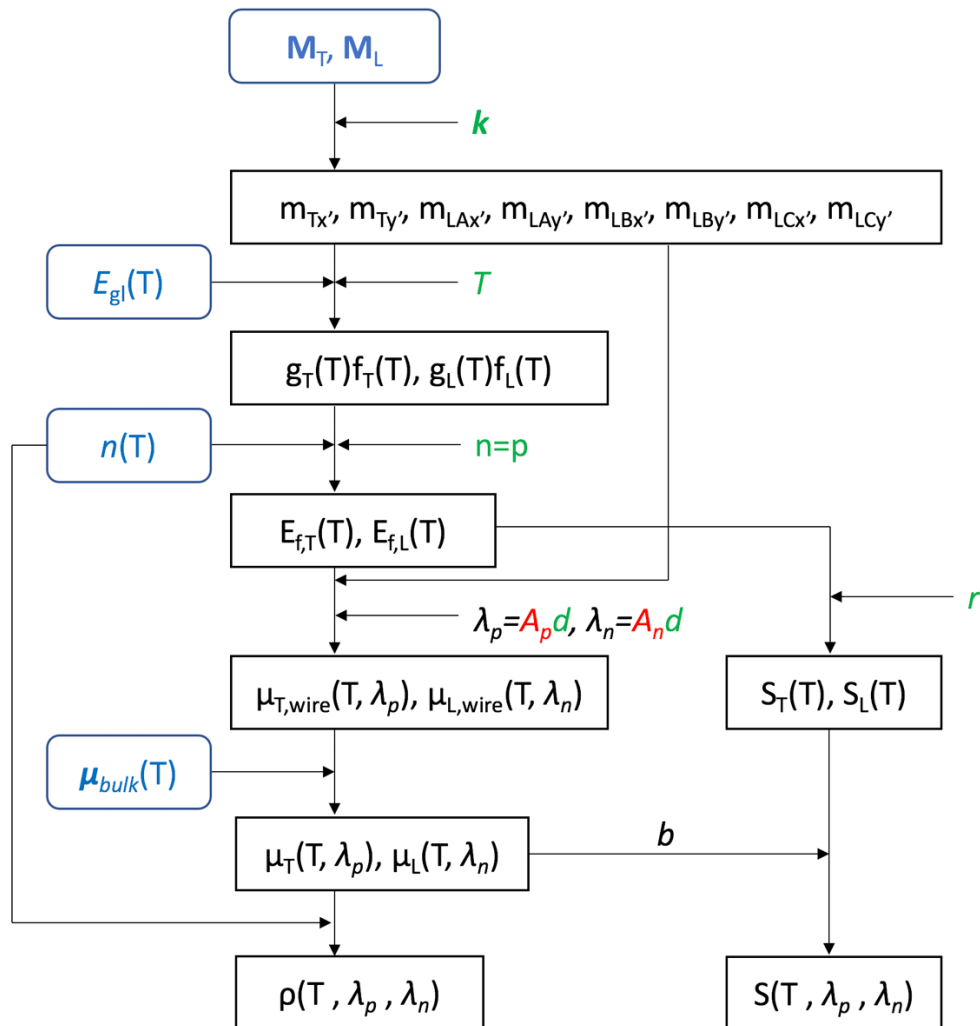


図 4-3 平均自由行程に着目した抵抗率およびゼーベック係数の計算フローチャート



本計算では、まず、ホールおよび電子の有効質量テンソル  $M_T, M_L$  の文献値から[11]、設定した結晶方向  $\mathbf{k}$  における  $x, y$  成分の有効質量  $m$  を算出した。これらの値から、温度  $T$  を設定したときの状態密度  $g(T)$  を計算し、フェルミディラック分布関数  $f(T)$  と掛け合わせることで電子およびホールのキャリア密度を計算した。ここで真性条件 ( $n=p$ ) を仮定し、文献値[54]のキャリア密度を用いて計算結果と合わせることで電子およびホールのフェルミ準位  $E_{f,T}(T), E_{f,L}(T)$  を求めた。(付録 d 参照)

さらに、平均自由行程  $\lambda_p, \lambda_n$  を、想定するワイヤー径  $d$  と任意に与える定数 ( $A_p, A_n$ ) との積によって表されると仮定し、ワイヤーの移動度  $\mu_{T,wire}(T, \lambda_p), \mu_{L,wire}(T, \lambda_n)$  を算出した。今回は3次元状態密度を仮定しているため、バルクの移動度テンソル  $\boldsymbol{\mu}_{T,bulk}(T), \boldsymbol{\mu}_{L,bulk}(T)$  の文献値を取り入れ[55, 56]、ホールおよび電子の移動度  $\mu_T(T, \lambda_p), \mu_L(T, \lambda_n)$  をそれぞれ見積もった。これらの2つの値から、キャリア密度の文献値[54]を用いて移動度の温度依存性を計算した。また、算出した移動度比  $b$  を用いて、散乱係数  $r$  を仮定して算出した電子およびホールのゼーベック係数からゼーベック係数の温度依存性を見積もった。

#### ◆各キャリアの独立した平均自由行程を仮定した抵抗率

抵抗率はキャリア密度  $n, p$  と移動度を用いて、次のように定義される[32]。

$$\rho = \frac{1}{en\mu_T + ep\mu_L} = \frac{1}{en(\mu_T + \mu_L)} \quad (4-1)$$

なお、今回は真性条件を仮定しているため、式(4-1)のように変形できる。ここで、それぞれのキャリアの移動度  $\mu_i$  は、文献値の単結晶バルク 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  $\mu_{i,bulk}$  と、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受けた移動度  $\mu_{i,wire}$  を用い、式 4-2 のようにマティーンセン則で決定される[24]。

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{\mu_{i,bulk}} + \frac{1}{\mu_{i,wire}} \quad (4-2)$$

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受けるワイヤー形状特有の移動度  $\mu_{i,wire}$  の成分は、緩和時間  $\tau = \lambda_i / \langle v_{f,i} \rangle$  の関係から、伝導方向の有効質量  $m_i^*$ 、平均自由行程  $\lambda_i$  およびフェルミ速度  $\langle v_{f,i} \rangle$  を用いて、次のように定義される[24]。

$$\mu_{i,wire} = \frac{e\tau_i}{(\bar{\mathbf{k}} \cdot \underline{M}_i^{-1} \cdot \bar{\mathbf{k}})^{-1}} = \frac{e\lambda_i}{m_i^* \langle v_{f,i} \rangle} \quad (4-3)$$

ここで、フェルミ速度は、各キャリアでそれぞれ次のように定義される。

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle v_{f,T} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} (m_{T,x'} \cos^2 \theta + m_{T,y'} \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \sqrt{2E_{f,T}} \\ \langle v_{f,L} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} (m_{L,x'} \cos^2 \theta + m_{L,y'} \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \left( 1 + \frac{2E_{f,L}}{E_{gl}} \right)^{-1} \sqrt{2E_{f,L} \left( 1 + \frac{E_{f,L}}{E_{gl}} \right)} \end{array} \right. \quad (4-4)$$

また、L 点におけるバンド構造に Lax モデルを適用させたとき、フェルミエネルギー付近の有効質量は次のように計算できる[57]。

$$m_{L,Lax}^* = \left( 1 + \frac{2E_{f,L}}{E_{gl}} \right) \left\{ 1 - \frac{4E_{f,L}}{3E_{gl}} \left( 1 + \frac{E_{f,L}}{E_{gl}} \right) \left( 1 + \frac{2E_{f,L}}{E_{gl}} \right)^{-2} \right\}^{-1} m_L^* \quad (4-5)$$

式 4-3、式 4-4、式 4-5 を用いて、各キャリアのワイヤー形状特有の移動度  $\mu_{i,wire}$  を平均自由行程を用いて表すと、それぞれ次のようになる。

$$\left\{ \begin{aligned} \mu_{T,wire} &= \frac{e\lambda_p}{m_T^* \sqrt{2E_{f,T}}} \left( \frac{\int_0^{2\pi} (m_{T,x'} \cos^2 \theta + m_{T,y'} \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \right)^{-1} \\ \mu_{L,wire} &= \frac{e\lambda_n}{m_{L,Lax}^*} \left( \frac{\int_0^{2\pi} (m_{T,x'} \cos^2 \theta + m_{T,y'} \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \right)^{-1} \left( 1 + \frac{2E_{f,L}}{E_{gl}} \right) \left\{ 2E_{f,L} \left( 1 + \frac{E_{f,L}}{E_{gl}} \right) \right\}^{-1/2} \\ &= \frac{e\lambda_n}{m_L^*} \left( \frac{\int_0^{2\pi} (m_{T,x'} \cos^2 \theta + m_{T,y'} \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \right)^{-1} \left\{ 2E_{f,L} \left( 1 + \frac{E_{f,L}}{E_{gl}} \right) \right\}^{-1/2} \left\{ 1 - \frac{4E_{f,L}}{3E_{gl}} \left( 1 + \frac{E_{f,L}}{E_{gl}} \right) \left( 1 + \frac{2E_{f,L}}{E_{gl}} \right)^{-2} \right\} \end{aligned} \right. \quad (4-6)$$

以上のように、式 4-1、式 4-2 および式 4-6 を用いることで、抵抗率を各キャリアの自由行程を用いて表すことができた。

#### ◆各キャリアの独立した平均自由行程を仮定したゼーベック係数

ゼーベック係数  $S$  は電気伝導度を用いて次のように表され、移動度比を用いて変形できる[32]。

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} = \frac{S_n b + S_p}{b + 1} \quad (4-7)$$

なお、ホールおよび電子のゼーベック係数は、還元されたフェルミエネルギー  $\xi_i = E_{f,i}/(k_B T)$  を用いて次のように計算される。ここで、 $r$  は散乱係数を示す[21]。

$$\left\{ \begin{aligned} S_p &= \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{(r+5/2)F_{T,r+3/2}}{(r+3/2)F_{T,r+1/2}} - \xi_T \right\}, & F_{T,j} &= \int_0^\infty \frac{x^j}{1 + \exp(x - \xi_T)} dx \\ S_n &= -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{F_{L,r+5/2}}{F_{L,r+3/2}} - \xi_L \right\}, & F_{L,j} &= \int_0^\infty \left( 1 + \frac{k_B T}{E_{gl}} x \right)^{r+3/2} \frac{\exp(x - \xi_L)}{\{1 + \exp(x - \xi_L)\}^2} x^j dx \end{aligned} \right. \quad (4-8)$$

式 4-2 を用いて電子とホールの移動度比  $b$  を計算すると次のような関係が得られる。ここでは、電子の平均自由行程について、それぞれのフェルミポケット A, B, C で等しい値  $\lambda_n$  を仮定した。

$$b = \frac{\mu_n}{\mu_p} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\mu_{T,bulk}} + \frac{m^* \langle v_{f,T} \rangle}{e\lambda_p} \right) \left\{ \frac{1}{\mu_{LA,bulk} + \mu_{LB,bulk} + \mu_{LC,bulk}} + \frac{1}{e\lambda_n} \left( \frac{1}{m^*_{LA} \langle v_{f,LA} \rangle + m^*_{LB} \langle v_{f,LB} \rangle + m^*_{LC} \langle v_{f,LC} \rangle} \right)^{-1} \right\}^{-1} \quad (4-9)$$

式 4-7、式 4-8 および式 4-9 を用いることで、ゼーベック係数を各キャリアの平均自由行程を用いて表すことができた。

## ii) 計算結果

ここでは次のように、ワイヤー直径  $d$  を基準として各キャリアでそれぞれ独立した平均自由行程を仮定する。ここで、 $A_p, A_n$  は任意の定数とする。

$$\begin{cases} \lambda_p = A_p d \\ \lambda_n = A_n d \end{cases} \quad (4-10)$$

前節で述べたモデルを用い、 $A_p, A_n$  の組み合わせを表 4-1 のように設定して抵抗率の温度依存性を計算した。なお、散乱過程については音響フォノン散乱を仮定し、 $r = -0.5$  に設定した。

表 4-1 各キャリアの平均自由行程の仮定 ( $A_p, A_n$  の設定値)

$A_p$	$A_n$	ホールと電子の平均自由行程の関係
1	1	$\lambda_p = \lambda_n$ (ワイヤー直径と同等)
0.5	0.5	$\lambda_p = \lambda_n$ (ワイヤー半径と同等)
0.3	0.3	$\lambda_p = \lambda_n$ (ワイヤー半径よりも短い)
0.2	0.2	$\lambda_p = \lambda_n$ (ワイヤー半径よりも短い)
1	0.2	$\lambda_p > \lambda_n$
0.2	1	$\lambda_p < \lambda_n$

### ◆ワイヤー直径の特定

ワイヤー直径については、図 4-4 に示した電子顕微鏡による観察画像からスケールバーと対応させることで特定し、 $d = 1.23 \mu\text{m}$  とした。なお、直径の特定には、観察倍率を変えた 3 枚の SEM 画像を用いて平均値を採用した。本観察画像は測定用サンプルの加工前に撮影されたもので、表面に数 nm のオスミウムコーティングが施されている。石英ガラスと Bi ワイヤーとの境界部分が鮮明に判別可能で、直径特定に有効な電子顕微鏡画像である。

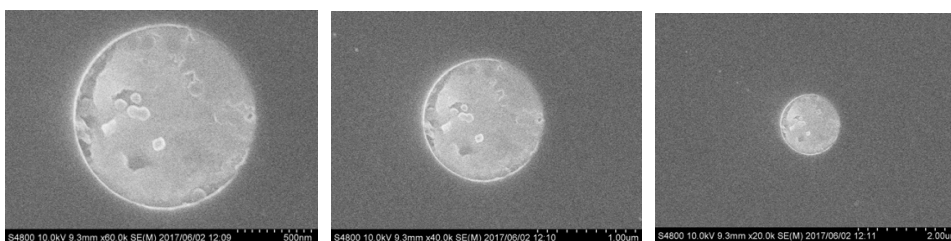


図 4-4 電子顕微鏡による Bi ワイヤー端面観察画像

#### ◆結晶方向の特定

また、X線解析により、結晶方向の特定を行った。実験に用いる Bi マイクロワイヤーは石英ガラス中に封入されているが、石英ガラスはX線を透過するため、X線回折により結晶方向を求めることができる。さらに、サンプル側面から Bi マイクロワイヤーの封入箇所が特定できるため、図 4-5 のように、X線照射部および検出部を調整することが可能である。測定には Buruker APEX2 を用いた。図 4-5 のようにX線解析後のサンプル画像に六方晶を表示させることで、 $\theta_a = 203^\circ$ 、 $\theta_c = 213^\circ$ を測定し、結晶方向  $k = (-0.742 \ 0.544 \ -0.391)$ を特定した[58]。(付録 e 参照)

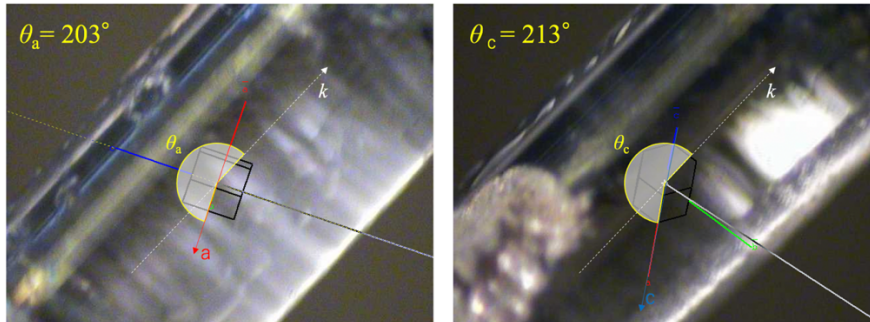


図 4-5 X線解析による結晶方向特定用の画像

#### ◆抵抗率，ゼーベック係数の計算結果

以上のように計算パラメータを設定して、300- 10 K の温度領域で抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を計算し、それぞれ図 4-6 および図 4-7 に示した。なお、図中には後述する実験結果も同時に示されているが、ここでは、計算結果についてのみ言及する。

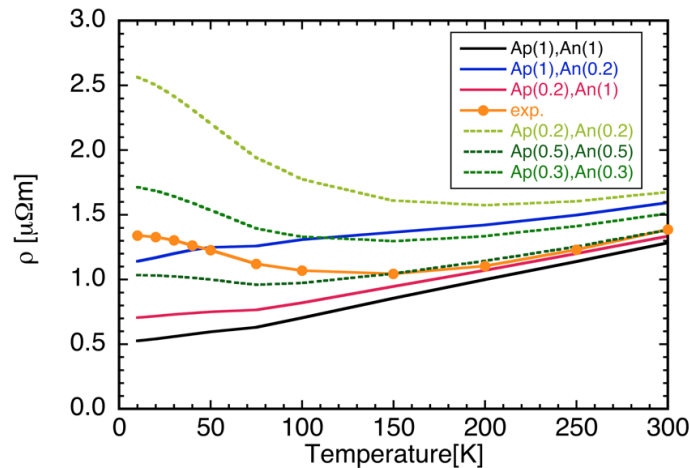


図 4-6 抵抗率の温度依存性計算結果

図 4-6 について、 $A_p=1, A_n=1$  としたときの計算結果をみると、300 K で  $1.3 \mu\Omega\text{m}$  を示した後、温度減少に伴ってほとんど一定の傾きで減少し、0 K で  $0.5 \mu\Omega\text{m}$  に向かっていった。また、 $\lambda_p=\lambda_n$  を仮定したときに、平均自由行程の長さが小さくなるに連れて抵抗率の値が大きく見積もられた。300 K からある温度までは緩やかに減少し、それ以下の温度領域では低温になるに連れて抵抗率が上昇傾向を示した。

このとき、平均自由行程が小さいほど、抵抗率の傾きが負になる温度が高く、 $A_p=0.2, A_n=0.2$  で 200 K 程度、 $A_p=0.3, A_n=0.3$  で 150 K 程度、 $A_p=0.5, A_n=0.5$  で 75 K 程度となった。また、より平均自由行程が小さいほど、低温における抵抗率の上昇が顕著に現れた。また、 $A_p=1, A_n=0.2$  ( $\lambda_p > \lambda_n$ ) を仮定すると、抵抗率の値が  $A_p=1, A_n=1$  のときよりも値が大きく見積もられ、300 K で  $1.6 \mu\Omega\text{m}$  を示し、温度減少に伴って減少し、0 K において  $1.1 \mu\Omega\text{m}$  となるように、ほとんど一定の傾きで変化した。一方、 $A_p=0.2, A_n=1$  ( $\lambda_p < \lambda_n$ ) を仮定したときは、 $A_p=1, A_n=1$  のときよりも値は大きく見積もられたが、 $\lambda_p > \lambda_n$  での計算結果よりは小さい値を示した。しかし、温度減少の傾きは  $\lambda_p > \lambda_n$  や  $A_p=1, A_n=1$  のときとほとんど変わらなかった。

以上のことから、電子の方がホールよりも大きい平均自由行程を有するとき ( $\lambda_p < \lambda_n$ )、抵抗率は小さく見積もられることが示された。また、ホールと電子の平均自由行程が同じ長さを有するとき、温度減少に伴ってある温度まで値が小さくなり、その温度以下では抵抗率が再び上昇することが分かった。

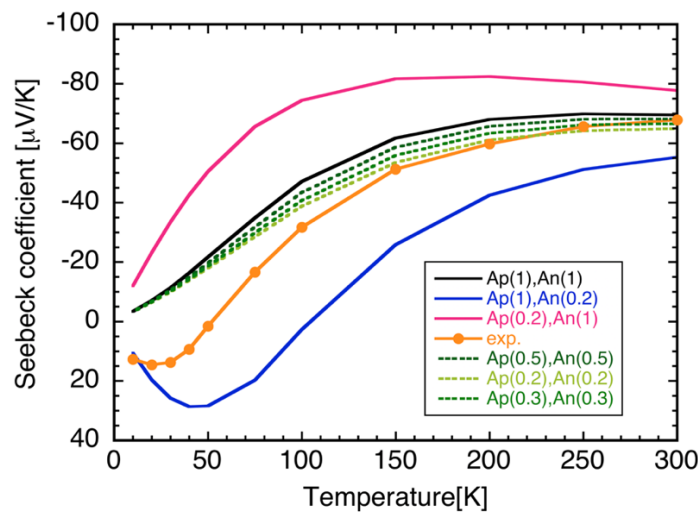


図 4-7 ゼーベック係数の温度依存性計算結果

図 4-7 について、 $A_p=1, A_n=1$  としたときの計算結果をみると、300 K で  $-70 \mu\text{V/K}$  を示し、200 K まで値の変化がほとんど無く、200 K から温度減少に伴って原点に向かって絶対値が減少した。また、 $\lambda_p = \lambda_n$  を仮定したときの計算結果もほとんど同じ値を示した。これら  $\lambda_p = \lambda_n$  を仮定したときの計算結果は文献[59]による Binary 方向を仮定した見積もりと同様な温度依存性を示した。しかし、 $A_p=1, A_n=0.2$  ( $\lambda_p > \lambda_n$ ) を仮定すると、300 K で  $-55 \mu\text{V/K}$  を示した後、温度減少に伴って減少し、100 K 程度でゼーベック係数の符号が反転し、50 K 程度で  $28 \mu\text{V/K}$  となった。その後、温度減少に伴って原点に向かって集束した。これは結晶方向に Bisectrix を仮定した時の文献値の計算結果と同様な温度傾向である[59]。一方、 $A_p=0.2, A_n=1$  ( $\lambda_p < \lambda_n$ ) を仮定したときは、 $\lambda_p = \lambda_n$  を仮定したときの計算結果よりも大きな値を示し、Trigonal の結晶方向を仮定した時の文献値の計算結果と同様な温度傾向を示した。

以上の様な見積もりから、各キャリアでそれぞれ独立した平均自由行程を仮定すると、ゼーベック係数の温度依存性が大きく変化し、これまで結晶方向でのみ説明されてきた温度依存性を再現するような結果が得られた。また、 $\lambda_p = \lambda_n$  を仮定すると、抵抗率の温度依存性の傾向に、平均自由行程の大きさによる大きな変化は無かった。

## II. BiMW の 2 端子法による熱電物性温度依存性測定

### i) 実験

図 4-8 のように、石英ガラス中に封入された Bi マイクロワイヤー (BiMW) のゼーベック係数および抵抗率特定のための 2 端子測定用サンプルを示した。ワイヤーの両端は後述する第 5 章に記載した方法で研磨後、イオンプレーティングにより Cu/Ti 薄膜 (Cu: 50 nm, Ti: 25 nm) を蒸着させた。さらに電極としてワイヤー両端に Pb-Sn 半田で銅板を設置した。ここでは、半田を用いることで接触抵抗を小さくした[47]。BiMW の抵抗が数 k $\Omega$  なのに対して接触抵抗は数十 m $\Omega$  であるため、測定値への接触抵抗の影響はほとんどない[58]。片側の銅板を熱伝導性のよいアルミナプレート上に接着材で設置し、銅製の熱浴の上に設置することで片側温度制御を行った。また、もう一方の銅板上には 120  $\Omega$  の抵抗を設置してゼーベック係数測定時にワイヤー両端に温度差を生じさせるためのヒーターとして利用した。また、配線についてはヒーターに接続するものには直径 75  $\mu\text{m}$  の銅線を、ワイヤーに直接電流を印加したり電圧を測定したりするものには直径 25  $\mu\text{m}$  の銅線を配線した。なお、銅板上下の銅板への接続には銀ペーストを使用し、アルミナプレート上に設置した銅製の電極には低融点半田を用いて配線を行った。ここでは、アルミナプレート上で通常の半田を用いると、半田ごとの熱によりワイヤーも同時に高温になることで、ワイヤー両端の半田が溶けてサンプルが崩壊してしまうため、低融点半田を用いた。さらに、ワイヤー両端の銅板に銅-コンスタンタンで作製した熱電対を設置し、温度差を制御できるようにした。なお、図 4-8 に示したサンプルは全体を銅製のシールドで覆い、輻射熱の発生を抑止した。

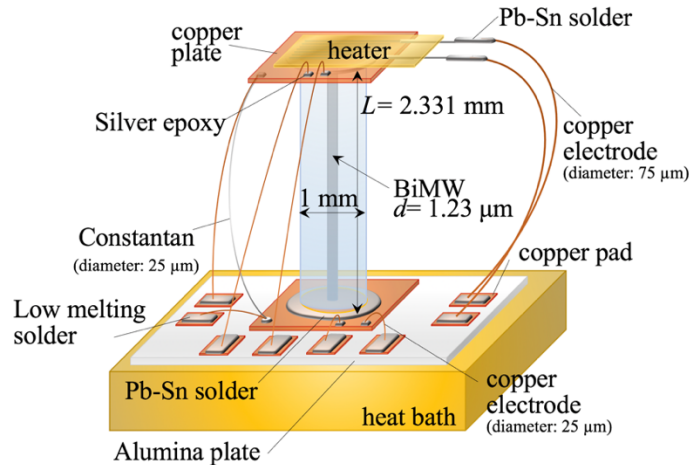


図 4-8 Bi マイクロワイヤー (BiMW) の 2 端子測定用サンプル

測定には、本研究室の自動測定システムのスイッチングボードを改良して、プログラム修正を行ったものを使用した。図 4-9 に自動測定システムの例を示した。なお、測定は  $10^{-4}$  Pa の真空中で行い、熱浴の温度が 0.01 K まで安定するのを待ってからデータ収集を行った。本測定では、10-300 K の温度領域でゼーベック係数および抵抗率の温度依存性を測定した。

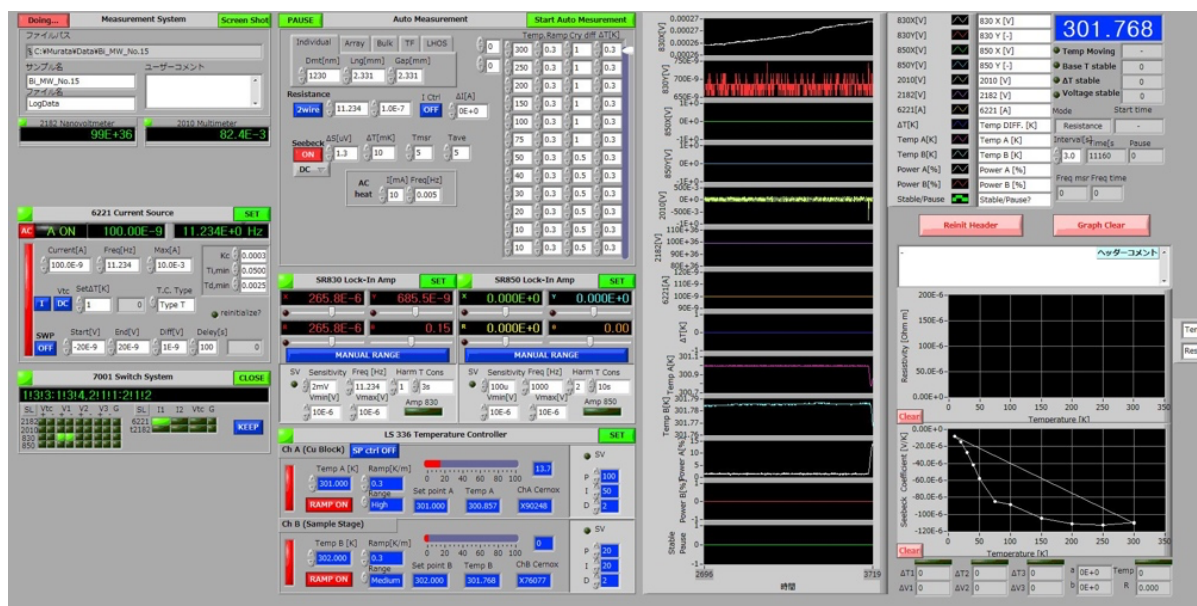


図 4-9 自動測定システム

## ii) 測定結果

図 4-10 に抵抗率およびゼーベック係数の 10- 300 K における温度依存性測定結果についてそれぞれ示した。抵抗率の実験値は 300 K で  $1.39 \mu\Omega\text{m}$  で、その後温度減少に伴って減少し、150 K で  $1.04 \mu\Omega\text{m}$  となった。しかし、より低温側では再び値が上昇し、10 K で  $1.34 \mu\Omega\text{m}$  を示した。また、ゼーベック係数は 300 K で  $-67.8 \mu\text{V/K}$  を示し、その後温度が低下するに連れて絶対値が小さくなり、50 K 程度で正負が逆転し、正の値となった。30 K で  $13.8 \mu\text{V/K}$  となるまでゼーベック係数の値は上昇を続けたが、20 K ではほとんど値が変わらず、10 K において  $12.7 \mu\text{V/K}$  と、わずかに減少した。

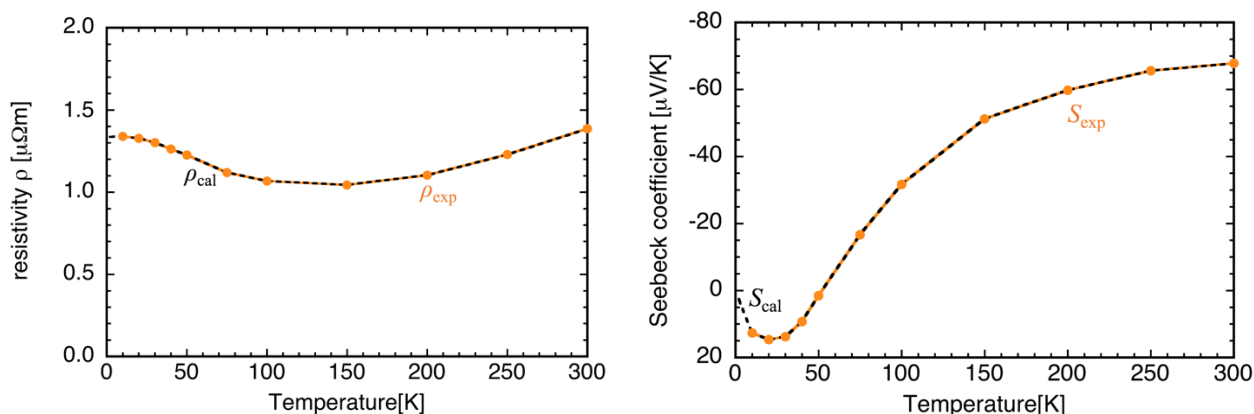


図 4-10 BiMW の抵抗率 (左) およびゼーベック係数 (右) の温度依存性の実験結果と計算結果

### III. 各キャリアの平均自由行程の解析結果

#### ◆キャリア別平均自由行程

前述した2つの実験値を用いて、計算モデルから抵抗率およびゼーベック係数の実験値を同時に再現する各キャリアの平均自由行程を見積もった。なお、散乱過程は全ての温度領域において音響フォノン散乱を想定し、 $r = -1/2$  を仮定した。見積もったホールおよび電子の平均自由行程の温度依存性を図 4-11 に示した。また、見積もった各キャリアの平均自由行程を用いて計算した抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性 ( $\rho_{cal}, S_{cal}$ ) は、図 4-10 中に示した通り、実験値と一致していることを確認した。

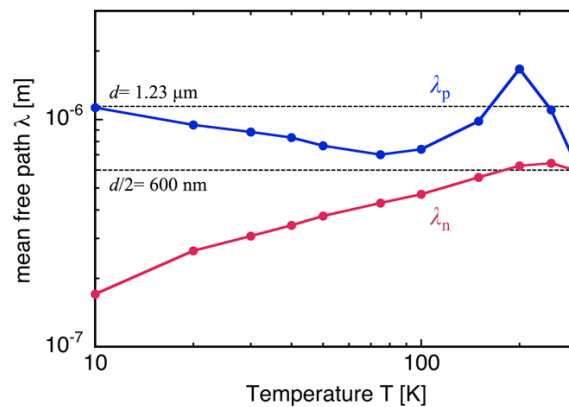


図 4-11 各キャリアの平均自由行程の見積もり結果

図 4-11 に示した通り、各キャリアはそれぞれ独立した平均自由行程の温度依存性を有していた。300 K ではホールおよび電子のどちらもワイヤー半径程度の平均自由行程を有し、図 4-2 に示したような予想と一致した。電子の平均自由行程は、150 K 程度まで半径程度の値を示し、温度依存性が見られなかったが、150 K 以下の温度領域で  $T^{0.38}$  に比例して減少し、10 K においては  $\lambda_n = 170$  nm となり、ワイヤー直径よりも極端に小さくなった。一方、ホールの平均自由行程は全ての温度領域でワイヤー半径から直径程度の大きさとなった。なお、200 K におけるホールの計算結果は直径以上の大きさとなったため、妥当な見積もりではないと考えられる。

ここで、低温におけるホールの平均自由行程が再び直径程度の大きさとなったことから、図 4-12 に示すように、低温ではワイヤー境界によってのみ平均自由行程の制限を受けたホールの数が多くなったと考えられる。

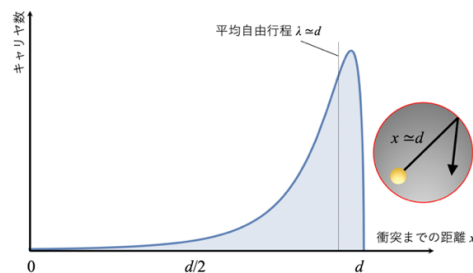


図 4-12 低温におけるホールの衝突間距離の分布概念図



### ◆平均自由行程比

図 4-11 に示した結果について、図 4-13 のように各キャリアの平均自由行程の比  $A_n/A_p$  を求めた。 $A_n/A_p$  は 300 K で 1 程度の値を示した後、200 K で 0.37 を示すまで減少し、その後再び 100 K まで増加した。100 K 以下の温度では  $A_n/A_p$  は温度減少に伴って減少し、電子の平均自由行程がホールの平均自由行程と比較して徐々に小さくなっていった。図 4-13 の右軸に  $A_p$  に相当する値を示したが、 $A_n/A_p$  の温度依存性はワイヤー径に対するホールの平均自由行程の値に大きく依存している。200 K における  $A_p$  値は 1.0 を超え、ワイヤー径よりも大きく見積もられているため、200 K における比  $A_n/A_p$  値の減少は妥当な見積もりとは言えない。しかし、全温度領域における解析結果の傾向から、比  $A_n/A_p$  が温度減少に伴って減少していることが読み取れる。

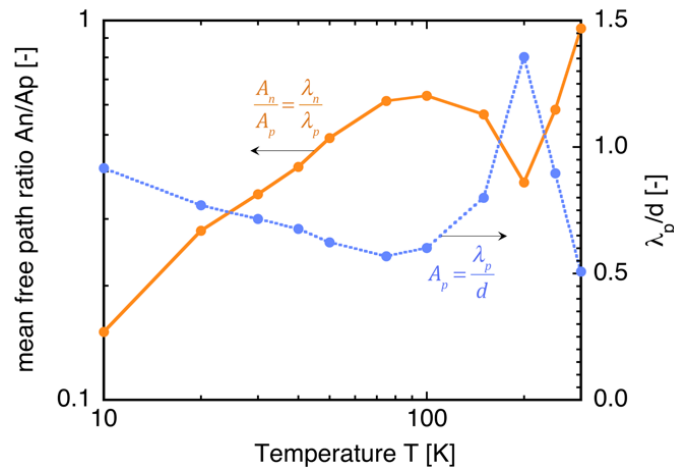


図 4-13 各キャリアの平均自由行程比

### ◆移動度

図 4-11 の平均自由行程を用いて各キャリアの移動度を求め、温度依存性を図 4-14 に示した。300 K において  $\mu_p = 0.43 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $\mu_n = 1.4 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を示し、その後 50 K まで  $\mu_p < \mu_n$  の大小関係のまま値が増加したが、40 K において  $8 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  程度とホールと電子とで同等の値を示した後、大小関係が逆転した。ここで、電子の移動度は 50 K 程度で頭打ちとなり、低温に向けてわずかに減少傾向を示した。一方、ホールの移動度は上昇を続け、10 K で  $13.7 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  となった。

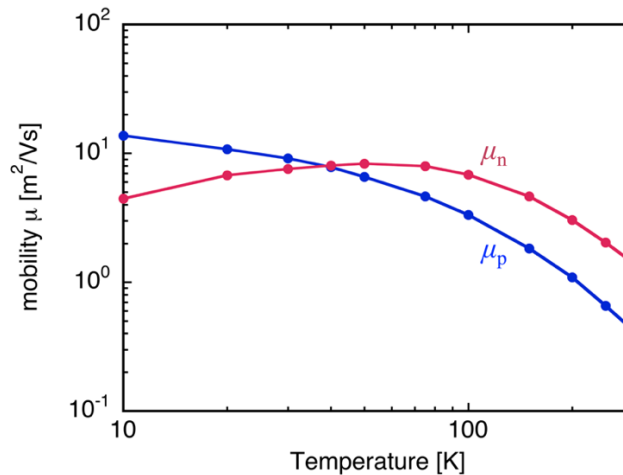


図 4-14 各キャリアの移動度温度依存性の見積もり結果

図4-14の移動度の温度依存性見積もり結果から、電子とホール移動度比 $b$ を見積もり、図4-15に示した。300 Kで $b=3.3$ となり、 $T^{0.57}$ に比例して減少し、40 Kで $b=1.0$ となった。40 Kより低い温度領域では $b<1$ となり、10 Kで $b=0.32$ となった。このように、低温で移動度比が1より小さくなることによって、図4-10に示したゼーベック係数の実験値の正負反転が見られたと考えられる。

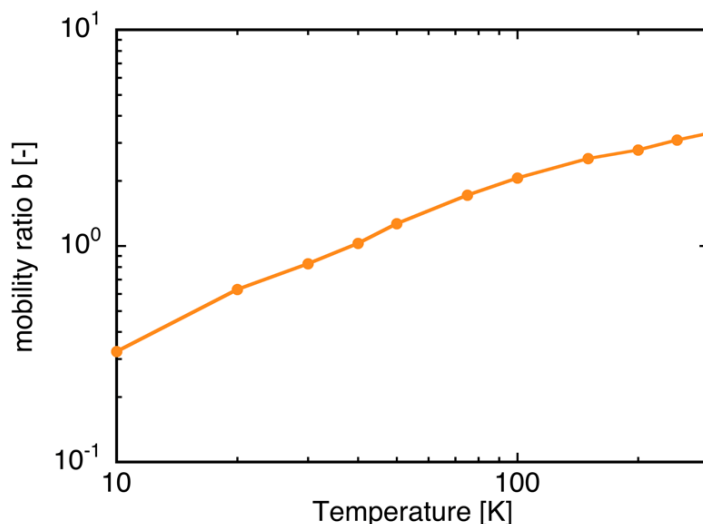


図 4-15 移動度比  $b$  の温度依存性

ここで、計算により  $A_n$  および  $A_p$  をさまざまに変えた時の移動度比の温度依存性と比較してみると、図4-16のようになった。300 Kでは $A_n=A_p$ に近い値を示し、低温になるに従って $A_n<A_p$ に近づく傾向となった。

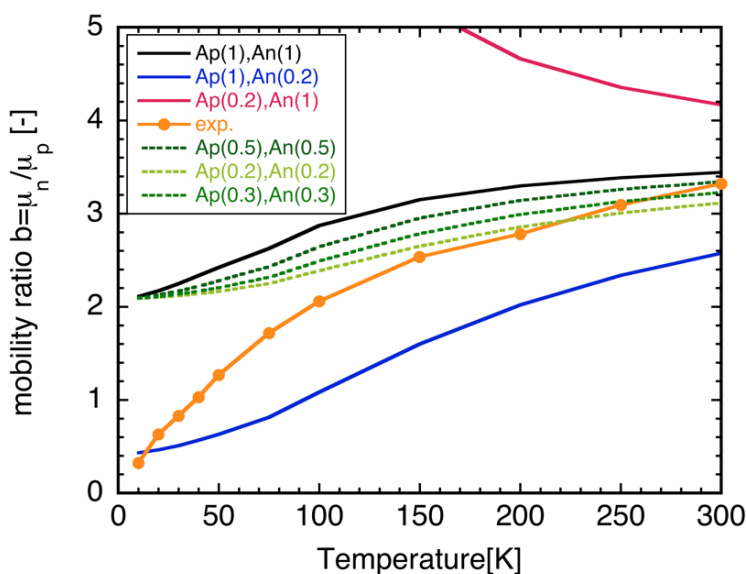


図 4-16 移動度比  $b$  の温度依存性と計算結果の比較

以上のように各キャリアで独立した平均自由行程を求めるために抵抗率およびゼーベック係数の実験値から真性条件を仮定して計算を行った。しかし、移動度の値にはキャリア密度の大きさも強く影響してくるため、抵抗率およびゼーベック係数の2つの物性値だけで移動度値を正確に把握することは困難であった。そのため、次の課題として、抵抗率およびゼーベック係数に加えてホール係数の温度依存性を測定し、各キャリアのキャリア密度についても実験的に測定することが挙げられる。本章ではホール及び電子の平均自由行程を独立して扱ったが、真性条件を仮定していたため、電子とホールを完全に独立させて計算を行うことができなかった。ホール測定を行うためには、ホール電圧を測定するためにワイヤー側面への電極設置が必要となるが、図 4-8 のような2端子測定法のサンプルでは、Bi 側面が石英ガラスに覆われているため、電極設置が難しい。そのため、文献[52]にも報告があるようなナノ加工を用いたサンプル作製と物性測定を行うことが望ましい。

## 第 5 章

# 一次元量子 BiNW の開発と物性測定および解析

本章では、本グループで研究が続けられてきたビスマスナノワイヤー (BiNW) の作製に関して記述する。ここでは、直径  $d$  が  $100 \text{ nm} < d < 500 \text{ nm}$  の範囲にあるものを Bi ナノワイヤー、 $d < 100 \text{ nm}$  のものを 1 次元量子 Bi ナノワイヤーと区別して表記する。本研究室では直径が  $100 \text{ nm}$  以下の 1 次元量子 Bi ナノワイヤーの作製および測定・解析を目標に研究を進めてきたが、 $100 \text{ nm}$  以下の直径を制御して Bi ワイヤーを作製できないという問題点を抱えていた。筆者が本研究に携わる以前には、繰り返しの作業から偶然に作製された内径  $100 \text{ nm}$  程度の石英ガラステンプレートでキャストして BiNW が作られていたが、意図的に狙った内径を有する石英ガラステンプレートは作製できていなかった。

そこで、筆者は一次元量子 BiNW の作製には再現性のある作製条件の探索が必要であると判断し、石英ガラステンプレートの内径を  $1 \mu\text{m}$  以下の領域で制御することを試みた。さらに、同じく実験者の経験と技量に大きく左右されていたワイヤー端面の研磨作業についても自動研磨機の動作条件割り出すことで一般化した。一次元量子 BiNW の作製・測定・解析にはこれからも継続的な研究が必要であるが、偶然に期待した作業ではなく、一つ一つの条件を整え、各研究段階で小さなステップを積み上げて、各々の現象を明確にすることが重要であると思われる。本章では、BiNW および 1 次元量子 BiNW の作製に関して、BiNW のキャストとなる、石英ガラステンプレートに着目し、線引き法で石英ナノファイバーを作製する際の行程について、リアルタイム圧力制御の実行例について記載した。また、自動研磨機の導入にあたって、研磨過程の具体的な流れについても記載し、ワイヤー径に対応した最適な研磨条件についての検討結果も記した。

## I. リアルタイム内径制御を目指したナノファイバー作製

### i) ナノファイバー作製の課題

内径数百ナノメートル、外径約 1 mm の細い管状の石英ナノファイバーは光ファイバーの作製技術を応用して作製しており、線引き法を採用している。また、材料には軟化点が 1600°C 程度の石英ガラスを使用している。直径約 5 cm、長さ 50 cm 程度の太いガラス管を母材とし、高温で加圧しながら線引きすることで、図 5-1 のように、外形 1 mm 程度、長さ数百 m へと変形させ、内径を数 100 nm 程度にすることを目的している。このようにナノファイバー作製には特別な実験設備を必要とし、母材作製にも専門的なガラス加工技術が重要となってくる。しかし、ナノサイズでの内径制御は難しく、以下のような課題があった。

- ① ナノファイバーの作製中に内径および外形サイズが把握できない
- ② 内径数 100 nm 程度のナノファイバー作製に最適な温度・圧力の最適値が不明

ナノファイバーの作製中は 500 m 程度のファイバーが約 4 時間かけて連続して作製されるが、従来は線引き作業が一通り終了してから、光学顕微鏡や電子顕微鏡で内径計測を行っていた。そのため、一回の実験につき設定される条件（温度・圧力・線引き速度）下で、ナノサイズの内径が実現できたかどうかを確かめるために膨大な作業時間を要していた（①）。さらに、光ファイバーの作製技術を基にナノファイバー作製を試みたが、内径数 100 nm を実現するための条件は光ファイバーのものとは異なるため、試行錯誤が必要となる（②）。これらの課題から、ナノファイバー作製時に作製されている内径を把握して即時的に温度・圧力制御を行うことで、最適な作製条件を探索するリアルタイム内径制御を目指したナノファイバー作製を行った。

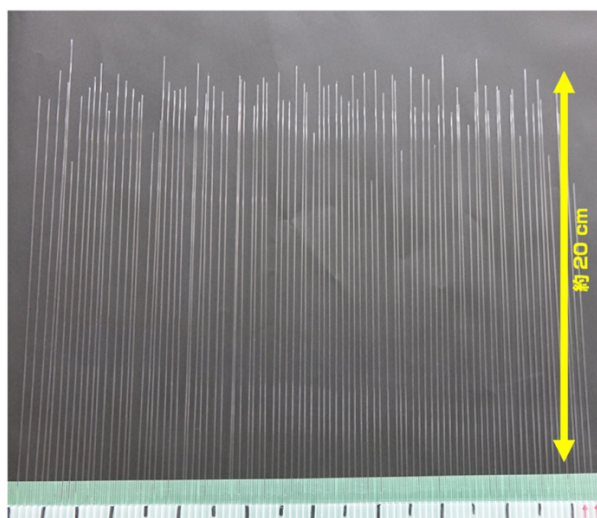


図 5-1 線引き後のナノファイバーの一部

## ii) ナノファイバー作製方法とリアルタイム観察を用いた内径制御方法

図 5-2 にリアルタイムナノファイバー内径制御の実験概要図を示した。従来の実験装置に、作製直後のナノファイバーを側面から連続して観察するためのマイクロスコップを取り付けた。約 1 m おきに切り出したナノファイバーの一部をさらに切り出し、2000 倍まで観察可能な光学顕微鏡を用いて断面を観察するようにした。また、加圧装置による母材への印加圧力を 10 Pa 程度の大きさに制御可能な圧力調整装置を導入した。

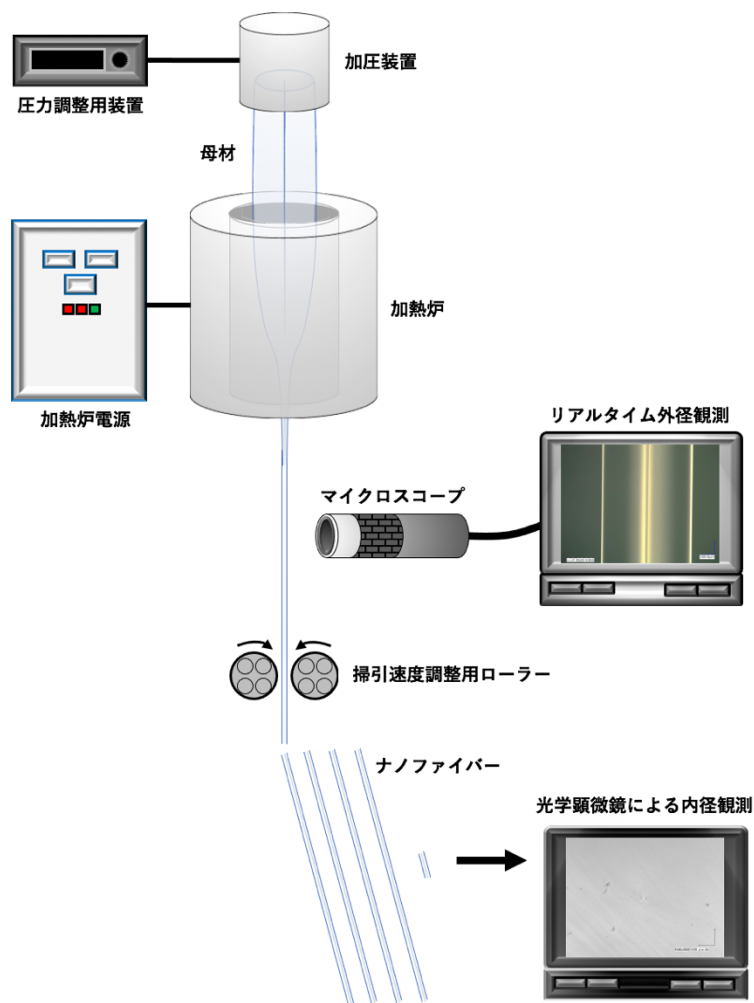


図 5-2 リアルタイムナノファイバー内径制御の実験概要

以上のような改良により、作製直後のナノファイバーの外径をマイクロスコップによって観察できるようになった。内径の大きさは外径の大きさに依存するため、外径の大きさの変化を観察することによって内径の大きさの変化をある程度予想できる。さらに、100 nm 以下の小さな内径については光学顕微鏡による断面観察が困難となってくるが、側面からの観察によって空孔の存在有無を把握することができる。

加熱炉の温度は安定するまでに数時間を要するため、線引き開始前には十分な時間を設けて母材を温める。設定温度は加熱炉電源から調整するが、これまでの経験則から 1700～1800℃程度の温度が線引き作業を行うのに適度であることが分かっている。また、母材に加える圧力は大きいほど内径を広げ、小さいほど内径を狭める方向に作用する。これらのことから、ナノファイバーの内径を制御するために調整可能な変数として、加熱炉の温度 (1700～1800℃) と 母材へ加える圧力 (3～8kPa) の 2 つがあげられる。

### iii) 圧力変化に伴う石英ファイバー内径サイズの調査

前述したリアルタイム穴径制御システムを完成させた後、2016年6月14日に石英ナノファイバー作製を行った。一本の母材から安定して条件操作を行えたサンプル番号は、約 50 本目から 380 本目であり以下の様な作製方針で条件操作を試みた。

- ① 延伸開始時に空孔がつぶれてしまうことを防ぐため、これまでの実験経験から確実に空孔を維持できる 7 kPa の圧力を加える。
- ② 徐々に設定圧力を下げ空孔直径 (内径) を可能な限り小さくする。

図 5-3 に実際に条件変更を行った設定圧力と作製された石英ファイバーの内径について示した。リアルタイム制御では迅速な観察を行うため、光学顕微鏡を用いて穴径測定を行ったが、500 nm 程度以下の測定は目測で行うことが多かった。図 5-3 の通り、47 本目のサンプルでは設定圧力を 6.5 kPa に下げ、その後も 3 kPa まで徐々に設定圧力を下げていったが、150 本目から空孔が確認できなくなった。しかし、ここでは光学顕微鏡を用いての観測のため、目視では確認が難しい 500 nm 以下の内径を有した石英ファイバーが作製されている可能性があるため、168 本目までは圧力を変えずに様子を見た。その後、169 本目からは再び空孔を確実に開けるために設定圧力を 4.5 kPa, 6 kPa と様子を見ながら上昇させた。その結果、210 本目から光学顕微鏡で 400 nm 程度の空孔が確認できたため、再び設定圧力を下げてより小さい内径を有する石英ナノファイバー作製を試みた。ここで、6 kPa の圧力を加えた際に観察されたサンプル番号 210 付近の内径と同程度の内径を観測した 115 番付近のサンプルは、4.5 kPa 程度の圧力で作製されており、同じ圧力下で同程度の内径を再現できないことが分かった。そこで、ここでは設定圧力を下げる際の変化量に着目して、これまで 0.25 kPa または 0.5 kPa 刻みで変化させてきた設定圧力を 1 kPa ごとに変化させ、より小さい内径を有する石英ファイバーの作製を試みた。サンプル番号 200 番では 4.0 kPa まで圧力を急激に下げたが内径はサンプル番号 280 番まで徐々に小さくなり、8 μm から 2 μm 程度の直径へと変化していったが、サンプル番号 280 番では空孔が確認されなかった。その後、再び圧力を上げたが、内径のサイズ変化の反応が圧力制御よりも鈍かったため、300 番から 320 番にかけて温度を 1740℃から 1800℃へと変化させ、石英ガラスをより軟化させた。その後、空孔が確認されたが、母材が不安定になってきたため、制御による結果が見えなかった。

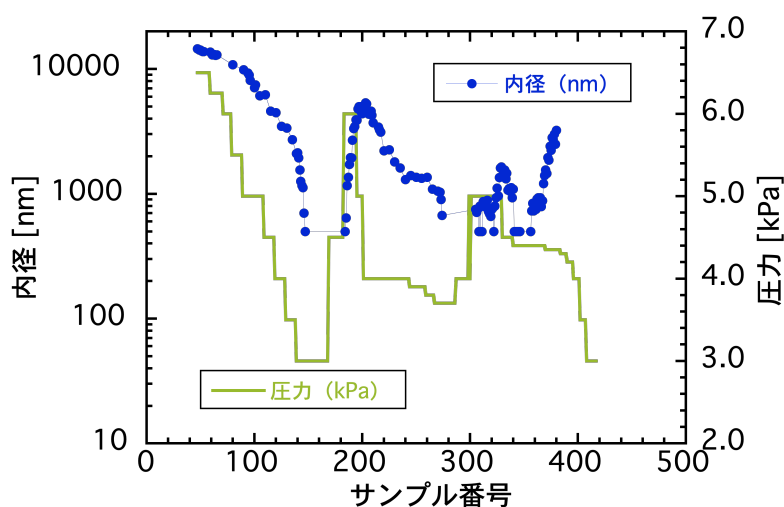


図 5-3 2016 年 6 月 14 日の石英ナノファイバー作製結果

図 5-3 の延伸結果から、全体的に圧力変化から数十本遅れて内径が変化することが分かった。また、今回の圧力制御の速さが実験的に扱いやすかったため、1740℃に保ちながら線引き作業を行うと、内径制御の傾向が把握しやすいことが分かった。

#### iv) 圧力制御

前述の試作から、線引きの際に圧力制御によって内径サイズを調整するために必要な条件を以下の通りに特定した。

- ・加熱炉の温度は 1740℃で一定に保つ。
- ・圧力の値よりも圧力変化の大きさによって内径サイズを調節する。
- ・圧力の設定値変更後は同条件で 20 本程度線引きを行って変更による変化を観察する。

これらの条件を参考にして、次に示した手順で線引き作業を行った。

- ① これまでの経験則から、空孔が開くできるだけ小さい圧力 (4.0 kPa) で線引き作業を開始する。  
空孔がつぶされた状態で線引き作業を開始すると、空孔を開くために大きな圧力が必要となり、内径サイズも大きくなる傾向にある。
- ② 線引き開始後に空孔を確認したのち、内径サイズが 1 μm 程度になるように圧力を下げる。  
ここでは、実験に使用する母材に個体差があるため、圧力制御前の条件をそろえる。内径サイズが変化している途中に圧力制御を行うと、急激に内径が大きくなったり、小さくなったり、場合によっては空孔がつぶれてしまうことがあるため注意しながら、圧力を変更する。
- ③ 内径サイズが 1 μm 程度で 20 本程度収穫できたことを確認する。



光学顕微鏡で計測できる内径は 500 nm 程度までであるが、1  $\mu\text{m}$  程度の内径であれば明らかに観察でき、なおかつ光学顕微鏡での内径測定が無理なく行える範囲である。ここでは、1.9~1.0  $\mu\text{m}$  の範囲に内径が収まることを目標とする。

④ 圧力制御を行い、段階的に内径サイズを小さくしていく。

光学顕微鏡での内径計測を 5 本おきに行いつつ、マイクロスコープ画像でリアルタイムに空孔がつぶれていないことを確認する。ここでも、圧力を変更したのち、内径サイズの変化が収まるまで同条件で内径の観察を継続する。目安として 20 本程度内径サイズの変化が見られない場合には、次の条件へと圧力を変化させる。

上記の①~④の方針で線引き作業を行ったところ、図 5-4 のような結果が得られた。

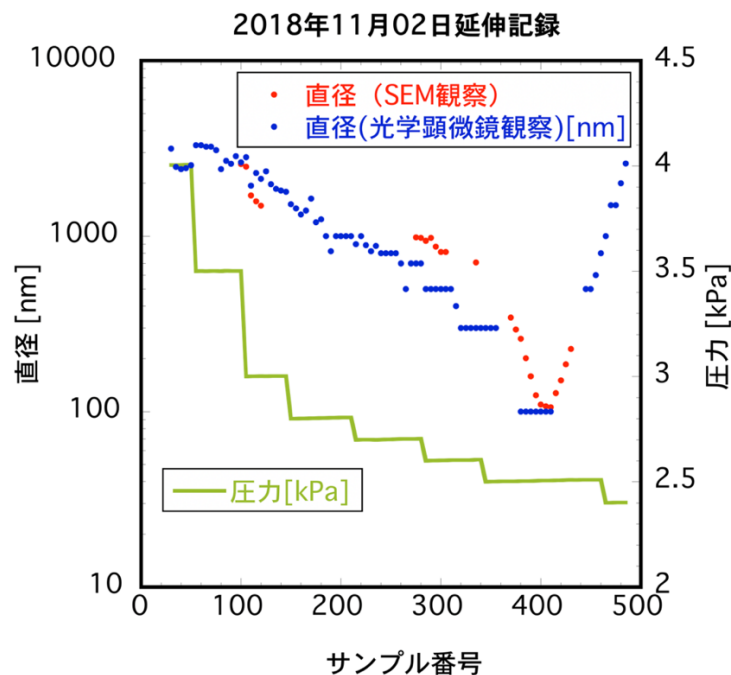


図 5-4 圧力制御を行った延伸記録（光学顕微鏡および電子顕微鏡での空孔直径計測結果）

2018 年 11 月 2 日の延伸記録では、光学顕微鏡によって計測したナノファイバーの内径サイズをサンプル番号順にプロットした。ここでは、ナノファイバーが 190 番~210 番の間で約 1  $\mu\text{m}$  の内径で安定している。これ以降、圧力制御を開始したが、215 番で 2.8 kPa から 2.7 kPa へと圧力を 0.1 kPa だけ小さくした。その結果、225 番~255 番の間で 800 nm 程度の内径が観察された。その後も 0.1 kPa ずつ圧力を下げ、最終的には 2.5 kPa まで圧力を低下させた。その間、500 nm, 300 nm, 100 nm と、段階的に内径が小さくなっていった。同時に電子顕微鏡による空孔の直径計測を行ったが、光学顕微鏡での観察結果とほぼ同じ傾向を示した。

本延伸結果から、最終的な目的とする内径 100 nm 以下のナノファイバーに向けて、1  $\mu\text{m}$ ~100 nm のスケールで内径サイズの圧力制御が行えたといえる。しかし、100 nm 以下での空孔直径制御を行う前に、母材の長さの限界に達し、安定して内径サイズの制御が行える範囲が終了してしまった。これは、

実験手順の②において内径サイズが1 μm程度になるように圧力を下げるために要する時間を短くすることで解決できると考え、②における内径サイズ調整について圧力変化を大きくすることにした。また、④で徐々に圧力を小さくする際に0.1 kPa ずつ圧力を変化させたが、なるべく小さい内径サイズで圧力制御を開始するためもう一段階圧力変化を大きく与え、その後の微調整を0.2 kPa ずつに変更することで、より小さい内径を作製することを試みた。以上の改善点を加えて、ナノファイバー作製を行った結果を図5-5に示した。

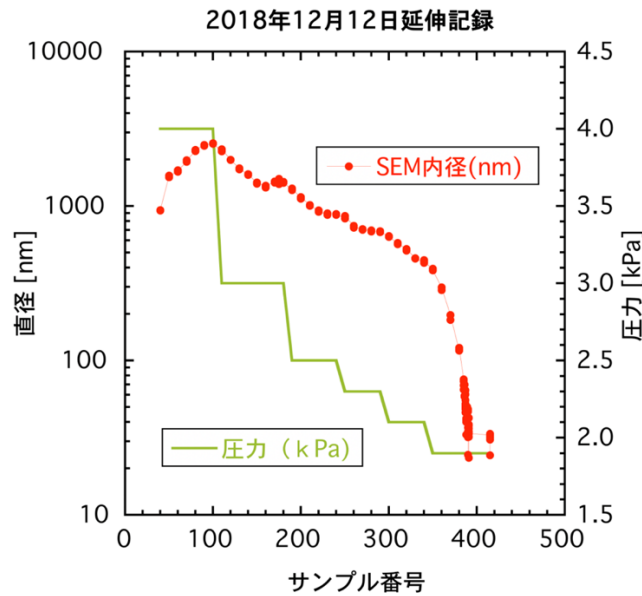


図 5-5 圧力制御を行った延伸記録（電子顕微鏡での空孔直径計測結果）

2018年12月12日の延伸記録では、電子顕微鏡によって計測したナノファイバーの内径サイズをサンプル番号順にプロットした。ここでは、ナノファイバーが150番～180番の間で約1 μmの内径で安定している。これ以降、圧力制御を開始したが、190番で3.0 kPaから2.5 kPaへと圧力を0.5 kPaだけ小さくした。その結果、徐々に内径が小さくなり、260番～290番の間で700 nm程度となった。その後、圧力変化を小さくし、0.2 kPa ずつ圧力を低下させたところ、360番付近で400 nm程度になるまで内径が緩やかに変化した。しかし、その後、400番に向けて急激に内径サイズが小さくなり、100 nm以下となり観察不可能となった。

本延伸結果から、1 μm～100 nmでのスケールで内径サイズの圧力制御が行えることを再確認できた。また、100 nm以下の領域においても内径の圧力制御が可能であり、それまでの領域よりも速いスピードで圧力変化の影響を受けることが分かった。そのため、圧力の下げ幅を0.2 kPaよりも小さくして、時間をかけて圧力を変化させる必要がある。

図5-6では、100 nm以下での内径制御にサンプル番号を多く費やすために、実験手順②での圧力変化をさらに大きくすることを試みた。ここでは、4 kPaで線引きを開始し、空孔がつぶれていないことを確認したのち、2.0 kPaだけ圧力を下げ、2.5 kPaへと設定圧力を変更した。その結果、急激な圧力変化が起こったことで空孔がつぶれてしまい、再び空孔を開くために多くのサンプル番号を要してしまった。そのため、本母材の長さでは、図5-4に示したような実験操作が理想であるといえる。

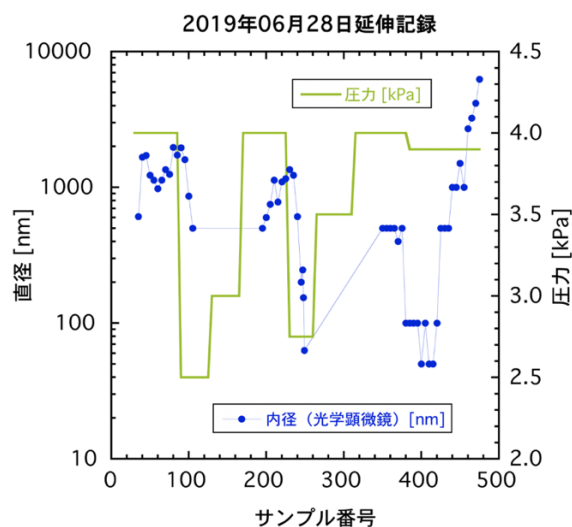


図 5-6 過剰な圧力変化を行った例

100 nm 以下での圧力制御を行うためには、より長い母材の長さを要すると考え、次の試みとして、母材長さを 2 倍にして、収穫量を増やした。ここでは、これまでの母材と外径や長さの条件が大きく異なるため、前述したような実験条件の再現が難しかった。しかし、これまでの圧力制御の経験から、100 nm 付近の内径サイズを維持することに成功し、図 5-7 のような 100 nm 以下の内径を有する石英ガラステンプレートを 70 m 程度作製することができた。

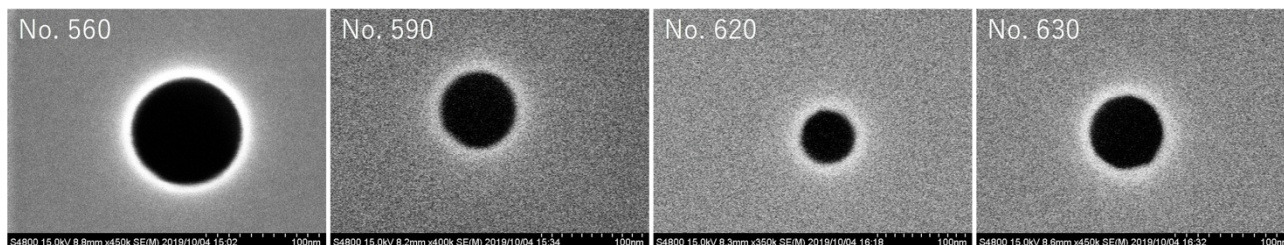


図 5-7 内径 100 nm 以下の石英ガラステンプレートの断面観察画像 (2019 年 10 月 1 日延伸)

以上のように、石英ガラスファイバーの内径制御には空孔サイズの即時観察を行ったリアルタイム圧力制御が有効であり、目標としていた内径 100 nm 以下の石英ナノファイバーを安定して作製することに成功した。

### III. サンプル研磨

前述したナノファイバーを長さ数 mm に切断して、図 5-8 のようなナノワイヤーの鑄型となる石英ガラステンプレートを作製し、高温高压でビスマスを圧入することで Bi ナノワイヤーを作製する。

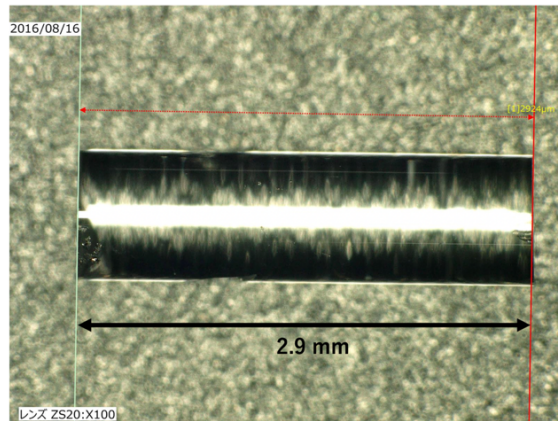


図 5-8 石英ガラステンプレート

石英テンプレート中に埋め込まれた Bi ナノワイヤーに測定用電極を設置するためには、設置箇所を石英テンプレートから露出させる必要がある。本節では、測定用電極設置前の準備として行う研磨工程について述べる。これまでの研磨作業は研磨装置を用いて手動で行われており、作業者の研磨技術によって仕上がりや作業時間が大きく異なっていた。ここでは、研磨工程を見直し、改善することで作業者による仕上りの違いを小さくすることを試みた。具体的には、自動研磨装置を導入し、研磨紙の回転速度と治具の回転速度を様々に試すことで最適な研磨条件を探索した。

#### i) 研磨方法

図 5-9 に研磨手順の概念図を示した。Bi 圧入直後のサンプルは石英ガラステンプレートの両端面が切り出したままの状態で大きな凹凸がある。このままの状態では電極の完全な設置が難しい上、Bi ナノワイヤーの正確な長さを特定することもできない。そのため、後述する①～⑫の手順で研磨作業を行い、Bi ナノワイヤーの両端面を石英ガラスの両端面の高さとそろえ、表面に露出させていく。なお、粗研磨には、シリコンカーバイドの耐水研磨紙（SIC 耐水研磨紙 #400 #2400 #4000, HERZOG）と手動研磨装置（FORCIPOL 300-1V®, metkon®）を用い、仕上げ用研磨にはコロイダルシリカ系研磨材（COMPOL80・50・20, フジミインコーポレーテッド）と自動研磨装置（DIGIPREP® ACCURA, metkon®）を用いた。研磨に使用した治具およびテフロン製ビーカーを図 5-10 に、使用した装置等を図 5-11 に示した。また、表 5-1 に治具等の説明を付け加えた。

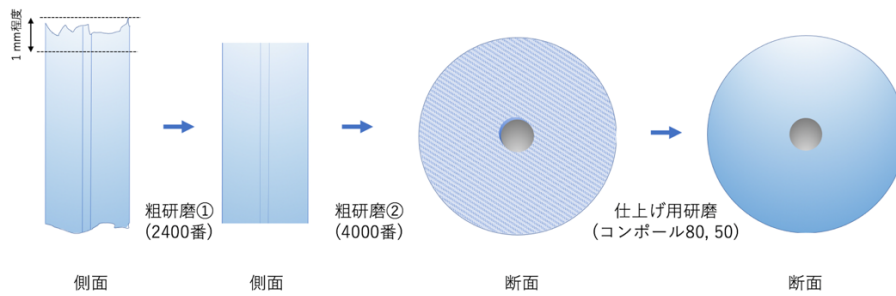


図 5-9 研磨手順概念図

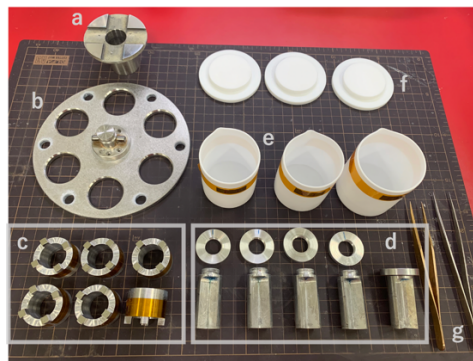


図 5-10 研磨用に作製した治具とテフロン製ビーカー (bの6つ穴治具は既製品)

表 5-1 図 5-10 中の治具等の名称および説明

a	手動研磨用治具ホルダー	dと合体して手動研磨時に手を添えるために使用する。aを固定してdのみを回転させることで、サンプルの端面を垂直に研磨できる。
b	自動研磨用試料ホルダー	自動研磨機にて同時に複数のサンプルを研磨できる。
c	自動研磨用治部ホルダー	カプトンテープを巻いて使用することでホルダーが6つ穴治具と擦れるのを防止している。
d	研磨用治具	手動研磨用治具ホルダーと使用する際には上のリングを治具の上部に取り付ける。ホットプレート上で加熱するときにはリングを外して設置面を大きくし、熱伝導効率を高めている。
e	テフロン製ビーカー	ガラスのビーカーよりも汚れにくく、洗浄課程でのワックスやコンボールの残留物が付着しにくいテフロン製を用意した。
f	テフロン製ビーカー用蓋	超音波洗浄の際にビーカー中に不純物が混じることを防ぐため、また、アセトンの揮発を抑制するために作製した。
g	ピンセット (2本)	サンプルの洗浄前の作業に使用するピンセット (左) と、洗浄過程以降で使用するピンセット (右) を使い分ける。洗浄前に使用するものには、サンプル紛失を防ぐため、また、熱した治具を安全に操作するため、しっかりとホールドできるものを選んだ。洗浄過程で用いるものはピンセットの先に凹凸がなく、ワックス等がなるべく付着しにくい細長いものを選んだ。

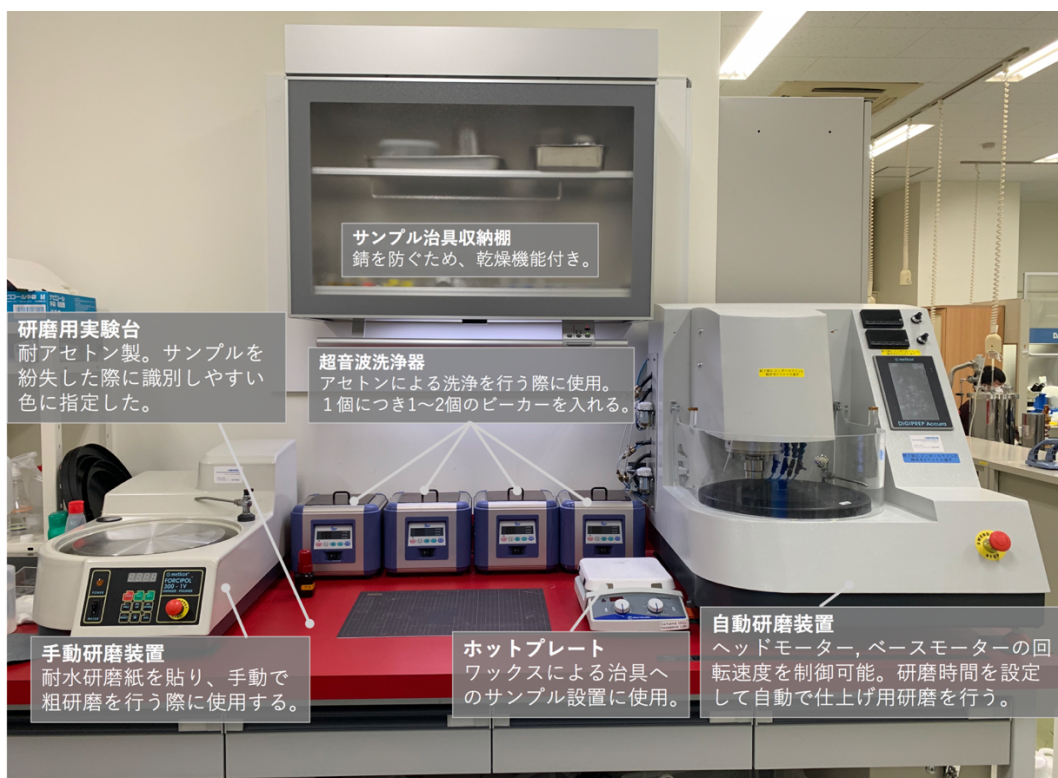


図 5-11 研磨に使用した装置等

### ① サンプル準備

Bi 圧入後のサンプルを 5 個用意する。サンプル端面の損傷や凹凸が大きく、研磨範囲が 1 mm 以上ある場合は、400 番の目の粗い研磨紙でサンプル端面を丁寧に削り落とす。サンプル設置用の治具 d に番号をつけ (A~E)、研磨するサンプルの番号と対応させておく。治具をホットプレートで 120℃ に加熱する。サンプル設置用のワックスをホットプレートの上部 10 cm 程度の位置で温めて直径 1 mm 程度になるまで引き延ばす。引き伸ばしたワックスは、カッターナイフで長さ 3 mm 程度に切断しておき、少量ずつ使用できるように用意しておく。

### ② サンプル固定

図 5-10 d に示した研磨用治具にワックスを置き、完全に溶けたら、その上からサンプルを置き、固定する。このとき、サンプルの研磨を行う範囲を治具の研磨面表面よりも 1 mm 程度はみ出して設置させる。研磨範囲はサンプルによる個体差があるため、石英ガラステンプレート端面の凹凸の大きさによって、適宜設置する。サンプルを治具研磨面表面よりも過剰に突出させると、研磨作業時にサンプルが折れたり、研磨紙に穴を空けたり、紛失したりすることがあるため、注意する。また、使用するワックスの量が少なすぎると研磨中にサンプルが外れてしまう可能性があるため、サンプル上部にもワックスを塗布するようにピンセットで調整する。

### ③ 粗研磨①

手動研磨装置に 2400 番の耐水研磨紙を貼って 100 rpm 程度の回転速度で純水を加えながら粗研磨を行い、石英ガラステンプレートの大きな凹凸を取り除く。ここでは、目視で断面を見たときに石英テンプレートの外径が大きく欠けることなく真円になるまで研磨を行う。しかし、過剰な研磨を行うと後の研磨工程のための十分なサンプル長さが得られなくなるため、削りすぎないように注意する。サンプルの端面は図 5-12 左図のように、光学顕微鏡では研磨による傷跡がはっきりと見える。

### ④ 粗研磨②

手動研磨装置の研磨紙をより目の細かい 4000 番の耐水研磨紙に貼り替えて 200 rpm 程度の回転速度で粗研磨を行う。ここでは光学顕微鏡で断面の観察を行いながら、図 5-12 のように粗研磨①での研磨跡が消えるまで研磨を行う。最後に、深い溝や目立った凹凸が残っていないかを確認する。ここで研磨紙に細かなガラスの破片等の不純物が混じったり、研磨紙に穴が空いていたりすると、サンプル断面に傷がついてしまうため、純水で研磨紙を流しながら研磨を行うようにする。また、研磨紙に穴が空いた場合にはすぐに取り替えるようにする。

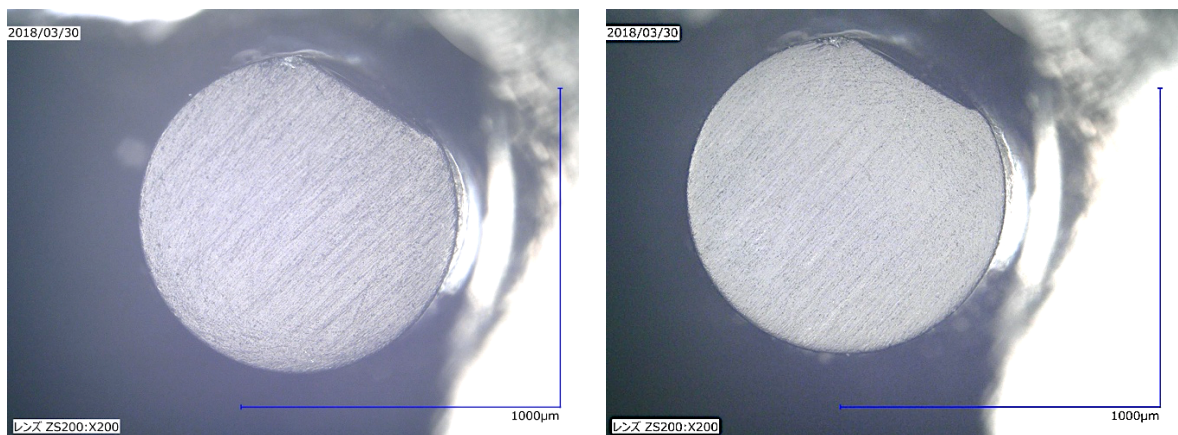


図 5-12 粗研磨後のサンプル研磨面例（左：粗研磨①#2400、右：粗研磨②#4000）

### ⑤ 自動研磨準備

自動研磨機の研磨紙表面に純水をかけながら 100 rpm 程度の速さで回転させ、ダイヤモンドプレッサーを 30 秒程度当てて、表面を平滑化する。図 5-13 に示した自動研磨機に接続する純水用タンクやコンポール用タンクに十分な量の純水およびコンポールが入っているかを確認する。自動研磨機には 4 つの液体供給ノズルがついているが、3 つを純水供給用に、1 つコンポール液供給用に使用する。30 分程度の運転で一つのノズルあたり、3~5 L 程度の液体を使用する。研磨中に純水タンクが空になると、研磨面への純水供給がなくなるため、研磨時の摩擦熱によって図 5-14 のようにサンプル端面が焦げてしまうので注意する。



図 5-13 自動研磨装置への純水およびコンポール液供給タンク

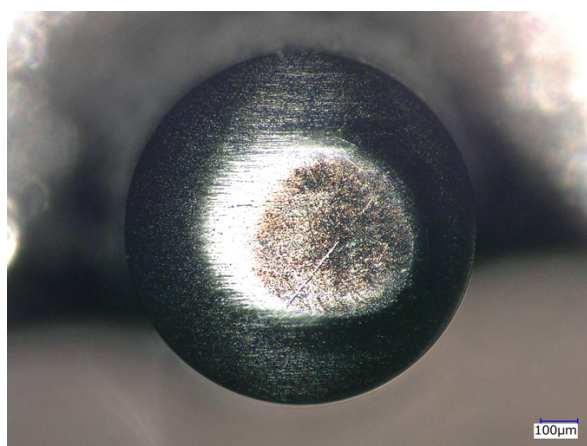


図 5-14 自動研磨時の純水およびコンポール液の供給不足によりサンプル端面が焦げた様子

- ⑥ 仕上げ用研磨
- ⑤ までの工程を終えたサンプルを純水で洗い流し、治具についている細かな不純物を取り除き、自動研磨機に設置する。自動研磨機には6つの治具が設置可能であるが、5つはサンプルの設置用に使用し、残りの一つは研磨中にも研磨紙表面を平滑化するために作製した、サンプル治具と同形状のミニダイヤモンドプレッサーを設置する。表 5-4, 表 5-5, 表 5-6 に示したような条件でベース回転速度、ヘッド回転速度、研磨時間、コンポールサイズを設定して、自動研磨をスタートさせる。



### ⑦ 洗浄準備

1つのサンプルに対して3回洗浄を行うため、A～Eのそれぞれの治具に対して3つずつ、合計15個のテフロン製ビーカーを用意する。ここでは、1回目、2回目、3回目の洗浄に使用するビーカーに、それぞれA-1, A-2, A-3のように番号を振っておく。なお、1回目および2回目の洗浄には50 mLサイズ、3回目の洗浄には100 mLサイズのテフロン製ビーカーを使用する。それぞれのビーカーの1/3程度までアセトンを注ぎ、テフロン製のビーカー用蓋をかぶせて揮発を抑制しておく。

### ⑧ 研磨液拭き取り

自動研磨機から治具を取り出し、浄水をかけてコンポール液を洗い流し、ベンコットで端面を強めに拭き取る。研磨終了後のサンプルは治具に設置したまま図 5-15 に示した光学顕微鏡で研磨面を観察する。ここでは、サンプルステージと対物レンズとの距離が大きく、操作性のよい KEYENCE の VHX-5000 を使用した。このとき、大きな傷がついていないことを確認する。

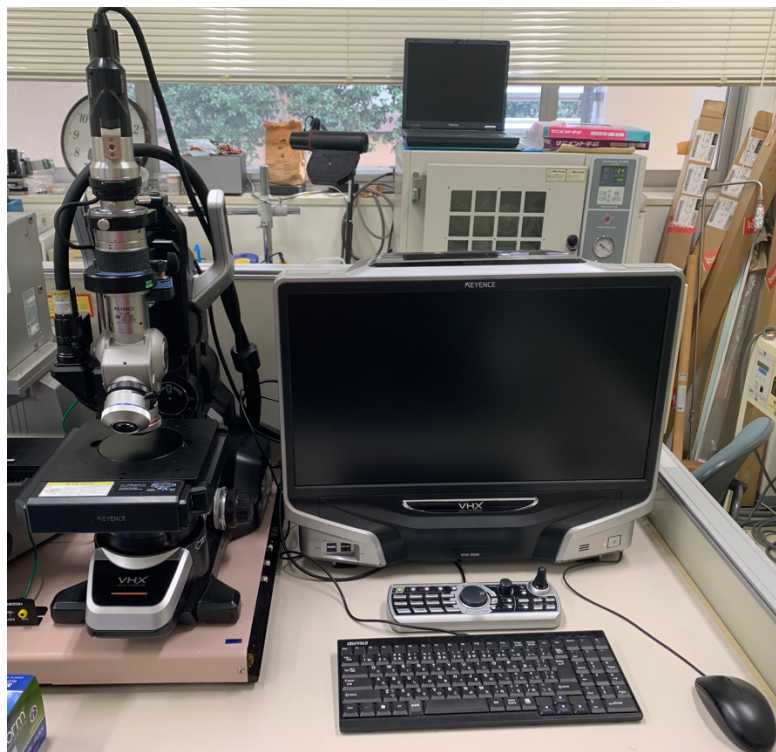


図 5-15 光学顕微鏡 (VHX-5000, KEYENCE)

次に、サンプル端面を消しゴムでこすり、サンプル端面に残留するコンポール粒子を取り除く。その後サンプル端面に純水をかけ、ベンコットで強めに拭き取る。石英ガラステンプレートの断面中心部を光学顕微鏡で 2000 倍の倍率で観察し、研磨に使用したコンポール粒子が残っていないか確認する。コンポール粒子が目立つ場合は下線部の作業を繰り返し、付着しているコンポール粒子を取り除く。図 5-16 に、仕上げ用研磨が終了したサンプルの様子を示した。粗研磨で見られたような傷跡は一切無く、研磨面で光が反射するようになっている。光学顕微鏡の光の照射を調節すると、図 5-16 右図に示したように、石英ガラステンプレートの中央部に Bi ナノワイヤーの端面が確認できる。

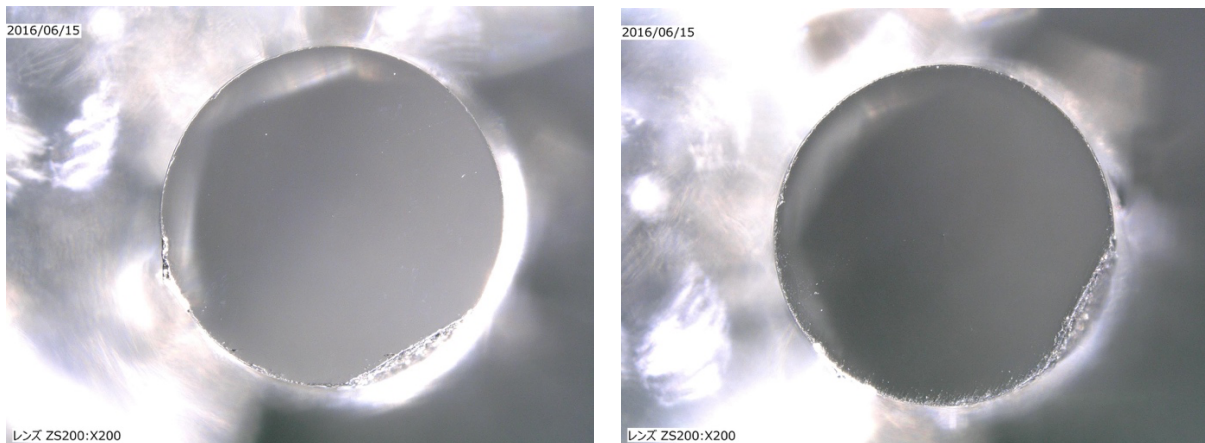


図 5-16 仕上げ用研磨後のサンプル研磨面例

⑨ 洗浄①

研磨後のサンプルを治具ごとホットプレート上に並べて 120℃で加熱し、ワックスを溶かす。ワックスが完全に溶けたことを確認したらピンセットを用いてサンプルを取り出し、1 回目洗浄用のビーカーの中に入れる。ビーカーに蓋をしたら超音波洗浄器にセットし、20 分間洗浄を行って、サンプルに付着しているワックスを取り除く。なお、使用したピンセットにはワックスが付着しているため、アセトンで拭き取っておく。

⑩ 洗浄②

1 回目の洗浄が終了したら、ベンコット上にサンプルを取り出し、アセトンを拭き取る。このとき、ビーカーの下部にはワックスが多く含まれていることから、ピンセットで引き上げたサンプルをアセトンの上澄み部分で数回回してから取り出すとよい。2 回目洗浄用のビーカーにサンプルを移して 20 分間超音波洗浄を行う。ここでは、ピンセットをアセトン液中につけないように注意する。

⑪ 洗浄③

⑩と同様にしてサンプルを取り出して 3 回目洗浄用のビーカーに移して 20 分間超音波洗浄を行う。

⑫ サンプル保管

⑩と同様にしてサンプルを取り出し、新しいチャック付きのビニール袋にサンプルを入れ、保管する。ここでは、ビニール袋へのコンポール付着を防ぐため、研磨台での作業は避ける。サンプルを入れたビニール袋はすぐに保管用のケースへ収納しておく。

以上、①～⑫の作業を各端面に対して行う。一度の作業で 2～3 セット同時並行で研磨作業を行うと効率がよい。使用後のアセトンは廃液として廃棄し、テフロン製ビーカーは繰り返し使用するため、少量のアセトンとキムワイプで拭き取り洗浄を行い、再度純水とキムワイプで拭き取り洗浄を行う。

## ii) 研磨最適条件の探索

前述した研磨手順⑥において、自動研磨装置を用いて仕上げ用研磨を行うが、自動研磨機の設定にはヘッドモータ、ベースモータ、研磨時間、コンポールサイズ、水分量等、調整できるパラメーターが多く存在する。自動研磨機を導入する前までの仕上げ用研磨は粗研磨と同様に手動研磨装置を用いていたが、実験者の経験値と感覚に頼るところが大きく、サンプル準備には特定の実験者の技術が必要不可欠であった。本節では、研磨技術を自動研磨機に数値化して設定し、仕上げ用研磨の質を向上させるための最適条件の探索について記載した。

### ◆研磨条件の設定と仕上がり確認方法

まず、自動研磨機の特徴として、サンプルの固定および回転も自動で制御できるため、手動では困難であったベースモータ200 rpm以上の回転速度にも耐えることができる。また、手動研磨では指先で調整を行っていた研磨治具の回転を、ヘッドモータの回転速度を設定することで一定の回転速度で長時間の研磨を行うことが可能である。さらに、給水ノズルの純水を追加する頻度を調整することで研磨面への給水量を調整可能である。これらのことから、自動研磨装置特有のパラメータとして、主に以下の3つの設定値を探索した。

- ① ヘッドモーターとベースモータの回転速度の組み合わせ
- ② 研磨時間
- ③ 給水量

研磨後の仕上がりについては電子顕微鏡で研磨面を観察し、石英テンプレート中のBi端面が平滑化されているかつ、Bi端面がガラステンプレート中に深く削り取られていないことを確認する。図5-16に電子顕微鏡でのBiナノワイヤー端面観察の例を示した。図5-17に示したように、Biナノワイヤーの端面を電子顕微鏡で観察すると、研磨状況によって図に示した成功例および失敗例のような観察画像が得られる。ここで、aのように電子顕微鏡で真円のBiが観察できることが成功例の特徴である。また、bのようにBiの周囲に石英ガラステンプレートの縁が観察できる場合もあるが、大きく影ができて凹んでいない限り電極設置が可能のため成功例とする。

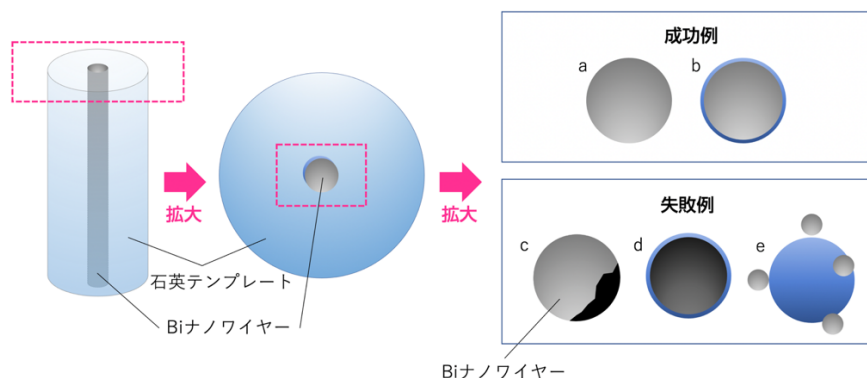


図 5-17 電子顕微鏡での Bi ナノワイヤー端面観察例

しかし、cのように明らかにBiワイヤー端面の一部が欠けていたり、dのようにBiが確認できずにワイヤー端面が大きく凹んでいたりする場合には研磨失敗とする。また、eのように石英ガラステンプレートの空孔周りにBiが飛び散っている場合も希に観察される。これは、石英ガラス中のBiが研磨時の摩擦熱によって溶けるなどして石英ガラステンプレートの空孔から飛び出した可能性があり、中身のBiナノワイヤーが破損していることが懸念されるため、研磨失敗とする。図5-17に示した研磨失敗例c, d, eのSEM画像を表5-2に示した。ここではカーボン被膜を形成後、Biナノワイヤー端部の横断面を観察し、その後FIBを用いて、Biナノワイヤー端部の側断面の様子が見えるように加工を施してから観察を行った。

表 5-2 研磨失敗例の Bi ナノワイヤー端部の様子

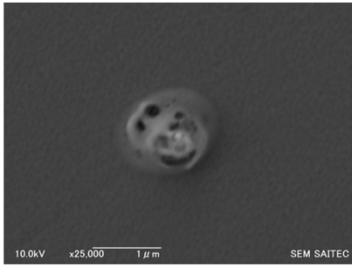
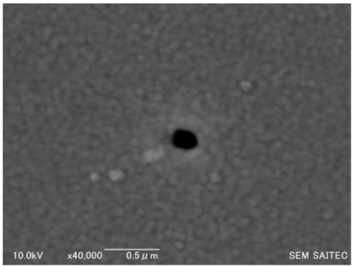
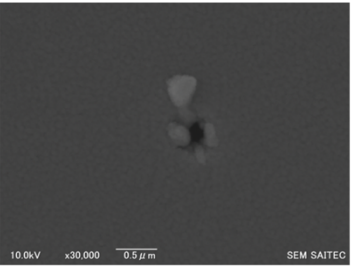
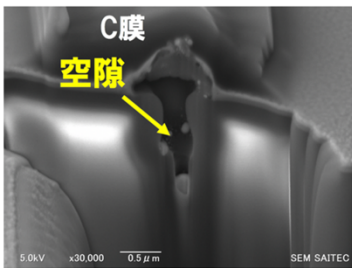
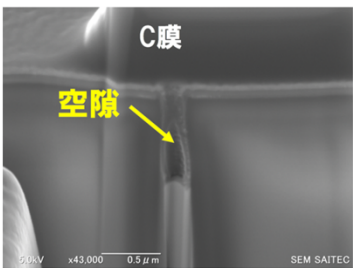
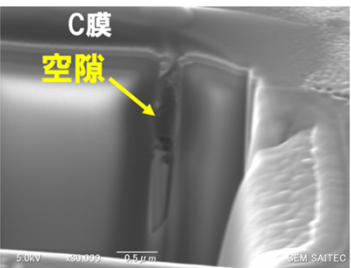
	c	d	e
横断面			
側断面			

表 5-2 の側断面図に示した通り、研磨失敗例 c, d, e ではいずれも Bi ナノワイヤー端部が石英ガラステンプレートの表面から 1 μm 程度凹んでいることが分かった。このように凹みが大きい場合、後の電極膜形成過程で、電極膜の厚さが足りずに Bi と電極膜とを電氣的に接続することが困難となる。また、失敗例 c に代表されるように、凹んだ Bi ナノワイヤーの上に蓋をするように Bi が残っている場合も、蒸着した電極膜が Bi ワイヤー端面と接続することは困難である。したがって、研磨条件を整える際には成功例 a, b のように Bi が欠けること無く、石英ガラステンプレートの表面と同等の位置にワイヤー端部が存在することが条件となる。

#### ◆電子顕微鏡による観察準備

図 5-17 にも示した通り、電子顕微鏡による Bi ナノワイヤー端面観察では観察範囲が狭くなるため、電子顕微鏡の操作に工夫が必要である。石英ガラステンプレートの母材は回転させながら作製されているため、外径および内径ともに真円であり、中の空孔についても中心点に位置している。そのため、高倍率モードと低倍率モードの2段階で観察する電子顕微鏡では、中心軸の調整が重要となってくる。Bi 端面の観察には HITACHI S-4800 電子顕微鏡を使用した。サンプルの観察前には必ずエリアマーカを表示させて低倍率用レンズおよび高倍率用レンズで同倍率の画像をそれぞれ表示させ、対象物が同じ位置に表示されているかを確認してから観察を行った。レンズを切り替えたときに中心軸がずれて対象物が異なる位置に見えてしまうと、高倍率で観察した際に Bi ナノワイヤーの端面を探すのに時間を要する。特に高倍率での観察時には局所に電子ビームが照射され、サンプルがダメージを受けやすいため、観察時間はできるだけ短いのが理想である。

以上のような電子顕微鏡の調整に加え、後述するような基本的な電子顕微鏡の微調整にはある程度時間を要する。そのため、Bi 端面を観察する前に、石英ガラステンプレート上に付着している異物を対象に電子ビームの照射電圧、フォーカスや光軸の調整および低/高倍率レンズの中心軸の調整等を行う。このとき、異物はなるべく中心付近に近い物でワイヤーと同等か少し大きいサイズのものを選ぶとよい。ナノワイヤーを観察するのに適した設定値を表 5-3 にまとめた。

表 5-3 Bi ナノワイヤー観察時の電子顕微鏡の設定値

加速電圧	10.0 kV
ワーキングディスタンス	8.0 mm
対物レンズ可動絞り	3 番
試料台	32 mm
2 次電子検出器	混合 SE (SE(M))

加速電圧は大きいほど分解能が高くなるが、その分チャージアップも大きくなる。Bi ナノワイヤーの観察では Bi を観察画像の中心にとらえるまで長時間を要するため、チャージアップが起りやすい。しかし、加速電圧が小さすぎるとチャージアップは抑えられるが、分解能も小さくなる上、像質がソフトになり Bi ナノワイヤーの外径をとらえる際にワイヤー境界を明確に判断することが困難となる。そのため、結果的には 10.0 kV で観察した際に明確な画像が得られやすかった。過剰な加速電圧の例として、加速電圧 15.0 kV で 100 nm 程度の空孔を有する石英ガラステンプレートを観察した際の画像を図 5-18 に示した。ここでは同じサンプルを倍率を変えて観察した物だが、先に観察した左の画像の方が、22 秒後に観察した右の画像よりも空孔のサイズが大きく見える。また、先に撮影した左側の画像も空孔の周囲に円上に影ができてしまい、空孔の境界が判断できない。このように、過剰な加速電圧を設定すると、観察時間が長くなるに連れてワイヤー径が小さくなるように見えたり、境界がぼやけてきたりすることが原因で、正しい観察画像が得られないことがあるので注意する。石英ガラス中に Bi が封入されている場合には加速電圧が 15 kV 程度でも操作性に大きな問題はないが、研磨失敗時に Bi が空孔から飛び出していたり、欠けていたりする場合には鮮明な画像が得られにくい。

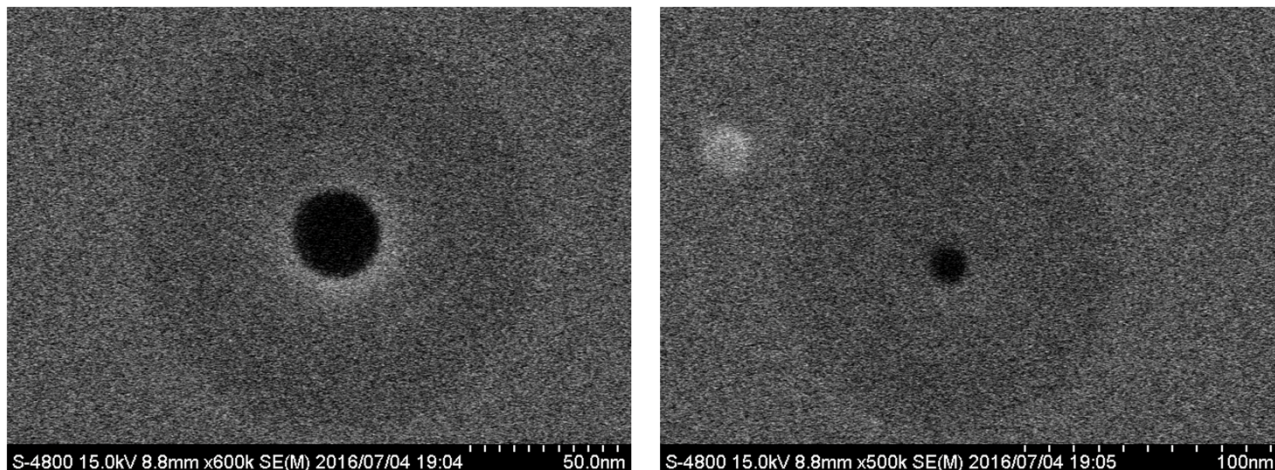


図 5-18 過剰な加速電圧で観察した際の SEM 画像

ワーキングディスタンスは小さいほど分解能が高くなるが、対物レンズと試料表面の間が小さくなることで検出される 2 次電子も少なくなり、観察画像が全体的に暗くなり、Bi ナノワイヤーの探索が難しくなる。本観察では後述するように低倍率モードでの設定値をそのまま高倍率モードで変更せずに使用するため、広範な倍率での観察に適する設定値を選択する必要がある。小さいワーキングディスタンスはナノワイヤーの位置が確定してれば 200 k 倍程度での観察に適しているが、低倍率でワイヤー位置を探す時には適していない。そのため、結果的には 8.0 mm 程度が扱いが容易な設定値であった。

対物レンズ可動絞りは 1~4 番で設定可能で番号が大きいほど絞り孔径が小さくなり、分解能が高くなるが、試料電流も少なくなる。上述したワーキングディスタンスと同等の理由から、様々試した結果、一般的に用いられている 3 番に設定した際が最も操作性が良かった。

試料台については、1 度の試料交換で複数個のナノワイヤーを効率よく観察するため、図 5-19 のようなサンプル試料台を作製した。本試料台は直径 32 mm の円に収まるサイズで作製している。実際に観察を行う際には最も端に設置したサンプルを低倍率モードで中心にとらえた観察画像を得る必要があるため、中央からサンプルを設置して 1 度に 4~5 本程度の観察が可能である。観察するサンプルはほとんどが石英ガラスでできており、絶縁体と見なせるため、そのまま試料台に設置しても導電性がないため電子顕微鏡での観察画像が得られない。そのため、不織布カーボンテープをサンプル側面に巻き付けた上からオスミウムのコーティングを施してサンプル全体に導電性を持たせた。ここでは、オスミウムコーター (Neoc-STB, メイワフォーシス株式会社) を用いて 5 nm 程度の厚さでオスミウムをコーティングした。サンプル全体をオスミウムガスで充填してプラズマ CVD 方式でアモルファスコーティングすることで、導電性のあるコーティング膜が試料上面だけでなく、側面にも回り込むため、安定した膜が形成される。オスミウムをコーティング剤として使用することで、Bi ナノワイヤー端面観察時にチャージアップにより画像が乱れることをある程度抑制することができ、鮮明な観察画像を得ることができた。また、Bi ナノワイヤー観察時にはサンプルのコーティング膜によって石英ガラスの上からワイヤー端面同士が導通しないように、カーボンテープを巻く前にカプトンテープでサンプル側面をマスキングしておくとい。

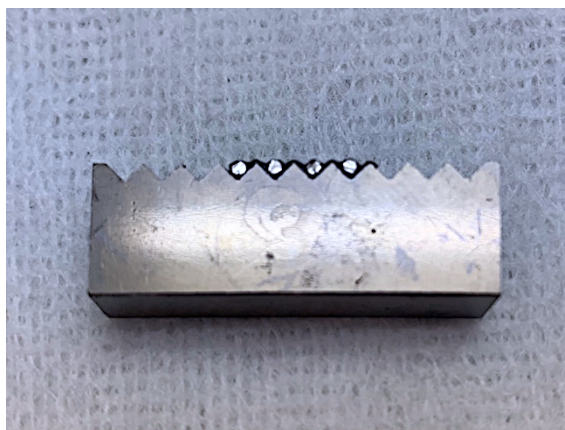


図 5-19 電子顕微鏡用サンプル試料台

#### ◆電子顕微鏡による Bi ナノワイヤー観察手順

電子顕微鏡を使用して Bi ワイヤーを観察するには、図 5-20 に示したような順で調整および観察を行う。

まず、石英ガラステンプレートの外径が見えるように低倍率モードで観察する。この際に、図 5-20①に示したように、視界の外枠が外径に接するように観察画像の倍率を上げ、上下左右のちょうど中心位置でサンプルを観察できていることを確認する。このときの観察画像は「TV1」スキャンモードで明確に外径が観察できる。①での位置調整終了後は視界から石英ガラスの外径が消え、中心位置を調整するのが困難なため、①で注意深く調整を行う。

次に、②のように高倍率モードに切り替えるが、この時点では Bi ナノワイヤーは小さすぎて観察画像では明確に観察することが難しい。しかし、「Slow3」スキャンモードに切り替えることで、マイクロサイズの大きめのワイヤーであれば観察可能なこともある。この時点でワイヤーの位置が特定できた場合は試料台の位置を操作して視界の中央に Bi ナノワイヤー端面を移動させる。しかし、この時点でワイヤーの位置が特定できなかった場合は、試料台の位置は動かさずにそのまま倍率を上げて③のような画像を得る。

直径 500 nm 程度のワイヤー径を有する Bi ナノワイヤーを観察するには、基本的に「TV1」スキャンモードを用いて電子顕微鏡の操作を行い、③2 k 倍→④5 k 倍→⑤10 k 倍と倍率を上げていくが、倍率を上げる度に「Slow3」スキャンモードに切り替えることで Bi ナノワイヤーの端面位置が見えるか確認を行う。③～⑤の3段階での観察でワイヤー端面が見つからない場合は①の手順に戻り、石英ガラスの外径を目安に観察画面の中央にサンプルを移動させ、再調整を行う。場合によっては前述した低/高倍率レンズ間の中心軸の調整を再度行う必要がある。

⑤までの過程でワイヤー位置が見つかった場合は位置を調整して視界の中央に Bi ナノワイヤー端面を移動させる。200 k 倍などの高倍率で観察画像を取得するには、撮影時間を短く設定することで歪みの少ない画像を取得することができる。特に、加速電圧を高く設定した場合には、「Slow3」スキャンモードを用いて撮影を行うと、撮影時間が長く、スキャン途中で SEM 画像が移動してしまい、歪みの大きい画像を得ることとなるため注意する。

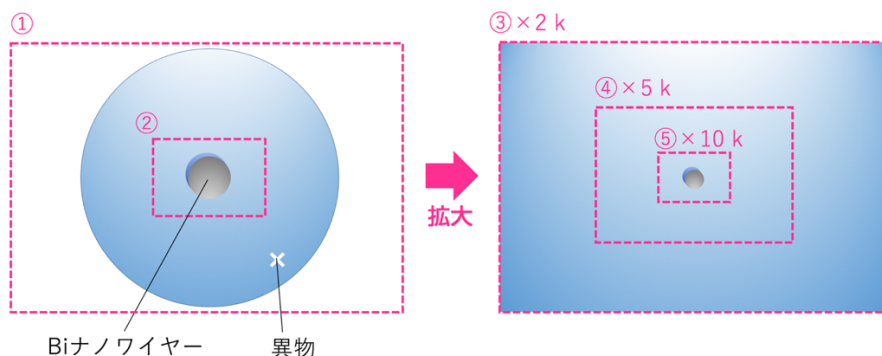


図 5-20 電子顕微鏡を用いた石英ガラステンプレート中の Bi ナノワイヤー観察手順

#### ◆最適条件の検討

以上のような研磨方法および観察方法を用いて、表 5-4, 5-5, 5-6 に示したような研磨条件を試した。研磨時間は 3 分または 30 分を設定した。ベースモータの回転速度は 500 rpm~100 rpm から選択し、ヘッドモーターは 200 rpm~30 rpm の間で調整を行った。さらに、使用する研磨材についてもコンポール粒径 80 nm および 50nm の 2 種類を用意した。また、研磨条件を検討している最中でダイヤモンドプレッサー用治具を導入したため、ミニダイヤモンドプレッサーを使用した場合は表中に\*の印をつけた。5 本のサンプルを対象に同じ条件で研磨を行い、半分以上の確率（5 本中 4~5 本以上）で研磨が成功したものを橙色で、半分程度の確率（5 本 2~3 本）で研磨が成功したものを黄色で色をつけた。なお、研磨の仕上がりに関しては、同じ条件で同時に研磨した際には同程度の研磨結果が得られることを SEM による横断面観察と FIB によるワイヤー端面縦断面観察によって図 5-21 の通り確認している。

表 5-4 直径 500 nm 程度の Bi ナノワイヤーの研磨条件

base \ head [rpm]	150	100	70	50	40	30	20
500	(180,80)						
470	(180,80)						
450	(180,80)			(1800,50)* (1800,80)*			
400	(1800,50)*		(1800,50)*				(1800,50)*
350	(1800,80)				(1800,50)*		
300	(1800,80)	(1800,80)*		(1800,80)* (1800,50)*		(1800,50)*	
250	(1800,80)						(1800,50)*
200	(1800,80)			(1800,50)*			
100							(1800,50)*

※(研磨時間 [s], コンポール粒径 [nm]), \*はダイヤモンドプレッサー用治具あり



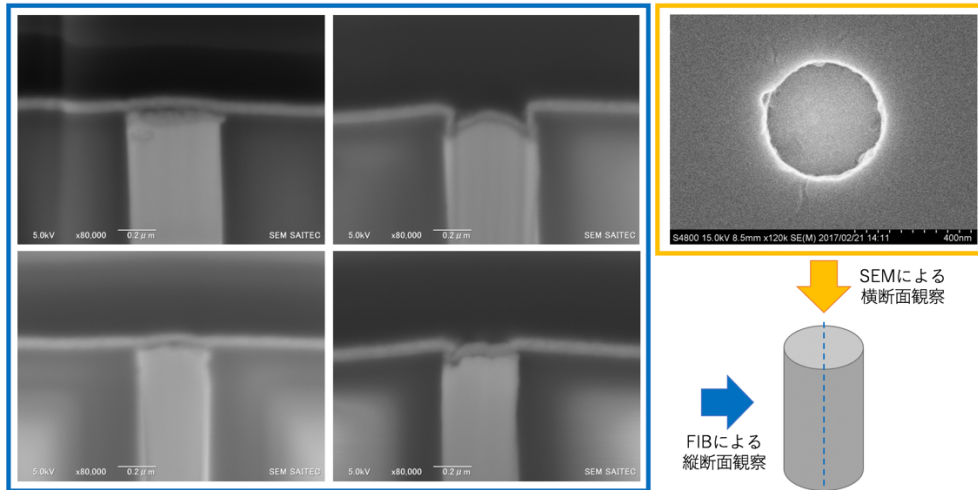


図 5-21 同条件で研磨したサンプル端面の縦断面の様子（電子顕微鏡観察画像）  
 [研磨条件：Base= 450 rpm, Head= 150 rpm, 180 s, コンポールサイズ 80 nm]

表 5-4 では、直径 500 nm 程度の Bi ナノワイヤーを対象にした研磨条件について記載した。自動研磨機では、手動では困難であった 500 rpm もの速い回転速度が設定可能である。そのため、研磨紙の回転速度を速くし、さらに研磨時間を短く設定することを試みた。結果、base= 450 rpm, head= 150 rpm, 180 s で図 5-21 のように研磨が成功したが、作業中にサンプルを紛失することが多く操作性が良くなかった。そのため、回転速度を下げ、研磨時間を 1800 s に設定した。結果、表に橙色で示した様々な条件で研磨が成功した。

base モーターが高速で回転することによって、研磨面の水分が飛散する。そのため、研磨面が乾燥しないように常に水分を供給しなければならない。自動研磨装置には 4 つのノズル (①～④) がついているが、コンポール供給用のノズル④以外の全てで最大量の水が出るように設定を行う。自動研磨装置では、給水頻度を調整できるようになっているが、4 秒間で 3.9 秒というように純水が出続けるような設定を行う。また、コンポール液の滴下量の調整は 4 秒間で 2 秒といったように設定してしまうと研磨時のコンポール濃度が一定にならず、十分な量のコンポールを均一に加えることが難しい。図 5-22 にコンポール液供給用ノズルから 2 秒/4 秒の間隔でコンポール液を滴下した際の研磨面観察画像を示した。



図 5-22 研磨後のサンプル端面（光学顕微鏡観察画像）  
 [研磨条件：Base= 400 rpm, Head: 150 rpm, 1800 s, コンポールサイズ 50 滴下量少なめ]

図 5-22 では、石英ガラスの中央部分がまばらに研磨されており、サンプル端面の外側付近は十分に研磨されていない。また、コンポールを原液のまま流し続けると消費量が多くなるため、30 分の研磨時間で適度に研磨できて、なおかつ、コンポール消費量を抑えるために、コンポール液を 2 倍に薄めて使用した。研磨の成功確率や操作性を考慮すると、石英ガラス中の直径 500 nm スケールの Bi ナノワイヤーを研磨するのに最適な条件は次の通りである。なお、図 5-23 に最適条件で研磨した際の光学顕微鏡画像を示した。

直径 500 nm スケール Bi ナノワイヤー研磨条件設定値  
 Base= 450 rpm, Head: 50 rpm, 1800 s, コンポールサイズ 80  
 給水ノズル ①水 3.9 s/4.0 s, ②水 3.9 s/4.0 s, ③水 3.9 s/4.0 s, ④ 2 倍希釈コンポール液 3.9 s/4.0 s

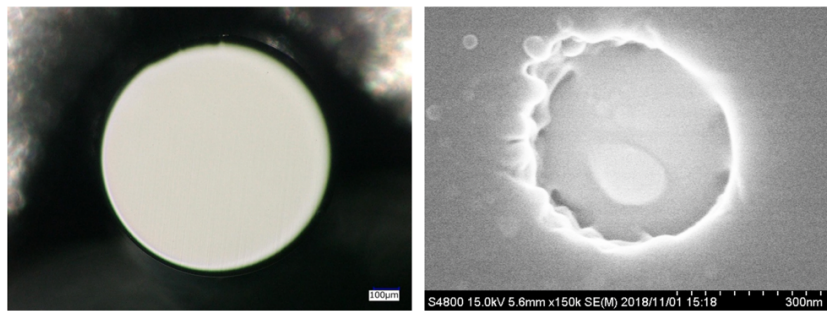


図 5-23 最適条件での研磨後のサンプル端面（左：光学顕微鏡観察画像、右：電子顕微鏡観察画像）

表 5-5 では、直径 200 nm 程度の Bi ナノワイヤーを対象にした研磨条件について記載した。前述した直径 500 nm スケールの Bi ナノワイヤー研磨と比較すると、成功する確率が全体的に少なく、最適な研磨条件の選択がより重要となってくる。

表 5-5 直径 200 nm 程度の Bi ナノワイヤーの研磨条件

base \ head [rpm]	150	100	50	40	30	20
500	(180,80)			(1800,50)*		
470	(180,80)					
450	(180,80)		(1800,50)*			
400	(1800,50)*					(1800,50)*
350	(1800,80)			(1800,50)*		
300	(1800,80)	(1800,50)*		(1800,50)*	(1800,50)*	
250	(1800,80)		(1800,50)*			(1800,50)*
200	(1800,80)		(1800,50)*			
150	(1800,80)					
100	(1800,80)		(1800,50)*			

※(研磨時間 [s], コンポール粒径 [nm]), \*はダイヤモンドプレッサー用治具あり

直径 500 nm スケールでの最適研磨条件を参考に使用するコンポールサイズを小さくした結果、図 5-24 左図のように研磨が成功した。ここでは、コンポール液を希釈せずに、原液のまま使用した。しかし、研磨成功の確率が小さいため、図 5-24 右図のように、研磨が失敗する例も多く見られた。直径 500 nm での最適条件探索の際と同様に、様々な研磨条件を比較したが、直径 200 nm スケールの Bi ナノワイヤーでは Base モーターの回転速度が速すぎると石英ガラステンプレートの空孔から Bi が飛び出してしまう、研磨が失敗する傾向にある。また、head モーターの回転速度は遅く設定すると研磨失敗となることが多かった。

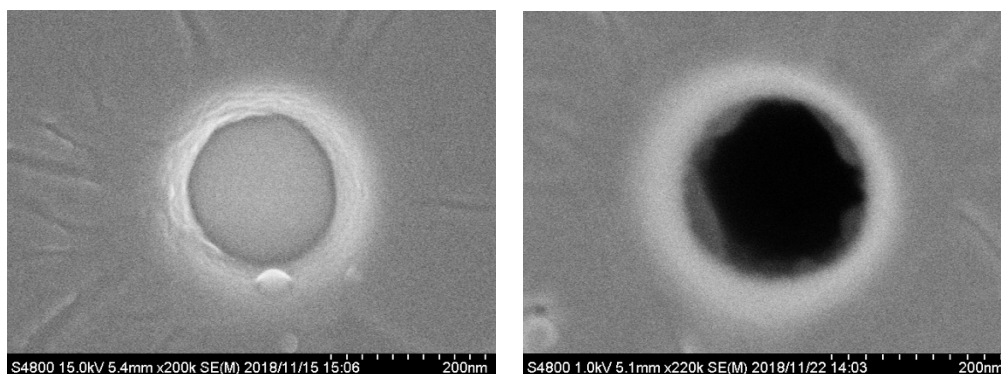


図 5-24 研磨後のサンプル端面（光学顕微鏡観察画像）

[研磨条件：Base= 450 rpm, Head= 50 rpm, 1800 s, コンポールサイズ 50 nm]

そこで、Head モーターの回転速度は直径 500 nm スケールでの最適条件から変えずに 50 rpm に設定し、Base モーターの回転速度を遅くすることを試みた。結果、図 5-25 のように、研磨が成功した。

直径 200 nm スケール Bi ナノワイヤー研磨条件設定値  
 Base= 100 rpm, Head: 50 rpm, 1800 s, コンポールサイズ 50  
 給水ノズル ①水 3.9 s/4.0 s, ②水 3.9 s/4.0 s, ③水 3.9 s/4.0 s, ④コンポール原液 3.9 s/4.0 s

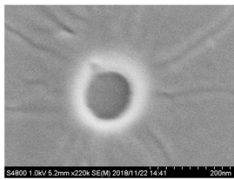
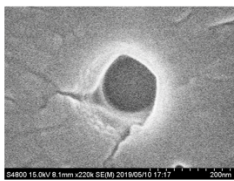
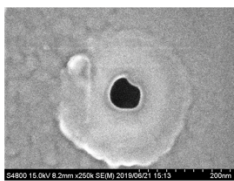
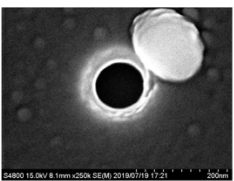


図 5-25 研磨後のサンプル端面（光学顕微鏡観察画像）

[研磨条件：Base= 100 rpm, Head= 50 rpm, 1800 s, コンポールサイズ 50 nm]

表 5-6 では、直径 100 nm 程度の Bi ナノワイヤーを対象にした研磨条件について記載した。しかし、直径 100 nm 以下の直径を有するサンプル数が少ない上、サンプル長さが短い物が多く、前述のように様々な研磨条件を試すことができなかった。直径 500 nm スケールおよび直径 200 nm スケールでの最適条件を参考にして研磨を行った結果、表に示したように、Base モーターの回転速度が小さいと Bi が石英ガラステンプレートの空孔から飛び出している事が多かった。また、Base モーターの回転速度が速いときは表に示したように研磨が成功する事もあったが、成功確率が小さく、研磨結果が安定しなかった。今後、サンプル数が十分にあれば、研磨に使用するコンポールサイズを一段階小さくし、粒径 20 nm のコンポール液を試すとよいだろう。

表 5-6 直径 100 nm 程度の Bi ナノワイヤーの研磨条件と研磨結果電子顕微鏡画像

base\head [rpm]	50	30
450		-
250		-
100		

※全て 1800 s, コンポールサイズ 50, ダイヤモンドプレッサー用治具あり

以上のように石英ガラステンプレート中に封入された Bi ナノワイヤーの端面研磨を行う際には、Bi ナノワイヤーの直径サイズによって最適研磨条件が異なることに注意したい。全体を通して、Bi のワイヤーの直径が小さくなるに連れて、使用するコンポール粒径を小さくすることが有効である傾向がつかめた。また、Base モーターの回転速度を高速に設定すると、サンプル紛失等の操作面でのトラブルが増えるが、研磨時の十分な給水を行えば、短時間で研磨を成功させることができる。しかし、Base モーターの回転速度を下げて長時間の研磨を行う方が、安定した研磨結果が得られる事が多かった。Head モーターの回転速度は、自動研磨装置の改良を行うことで、20 rpm 程の低速回転を実現したが、研磨結果の検討から、結果的には 50 rpm 程度の回転速度を選ぶことが多かった。

なお、各ワイヤー直径に合わせた最適研磨条件で自動研磨機を用い、研磨作業①～⑫を行うことで、実験者が変わっても同程度の研磨結果が得られることを確認している。以上のように自動研磨機による研磨方法を探索したことによって、安定かつ効率的なサンプル作製に貢献することができた。

### iii) 電極作製による導通試験

前節では石英ガラステンプレート中に封入された Bi ナノワイヤーの端部を露出させるための研磨最適条件を探索したが、結果的に得られた最適条件で研磨を行っても 100 %の確率で研磨が成功するとは限らない。自動研磨機による研磨によって、Bi ナノワイヤーの両端部を研磨するが、最適条件を適用させて両端面とも研磨が成功する確率は半分程度である。さらに、電極作製過程において蒸着する金属薄膜にむらができる等の理由から、金属薄膜蒸着後の導通試験でワイヤー両端面間の導通がとれるのは、10 本中 2 本程度となった。金属薄膜蒸着後のサンプルについて図 5-26 に示した。

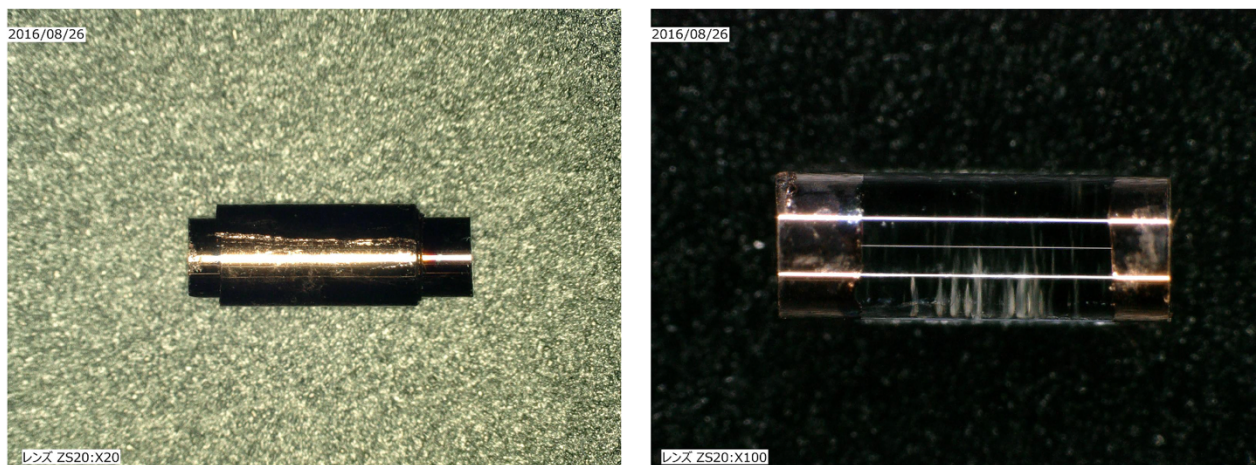


図 5-26 蒸着後のサンプル (左：カプトンテープによるマスクの様子、右：マスク除去後の様子)

ここでは、石英ガラスとの密着性がよいクロムまたはチタンを 25  $\mu\text{m}$  蒸着した後、銅を 50  $\mu\text{m}$  蒸着した。実際に導通が確認されたサンプルと導通が確認できなかったサンプルのワイヤー端面縦断面を FIB にて観察すると、図 5-27 のような画像が得られた。導通が確認されたサンプルでは Bi ワイヤーの端面が石英ガラス端面とほぼ同じ位置にあり、ワイヤー境界における金属薄膜にも連続性があった。一方、導通が確認されなかったサンプルでは、Bi ワイヤー端部が石英ガラス端面よりも極端に凹んでおり、金属薄膜の連続性が得られていない。これらのことから、2 端子測定用のサンプルを作製する際には、前節に示した研磨過程が重要であることが伺える。

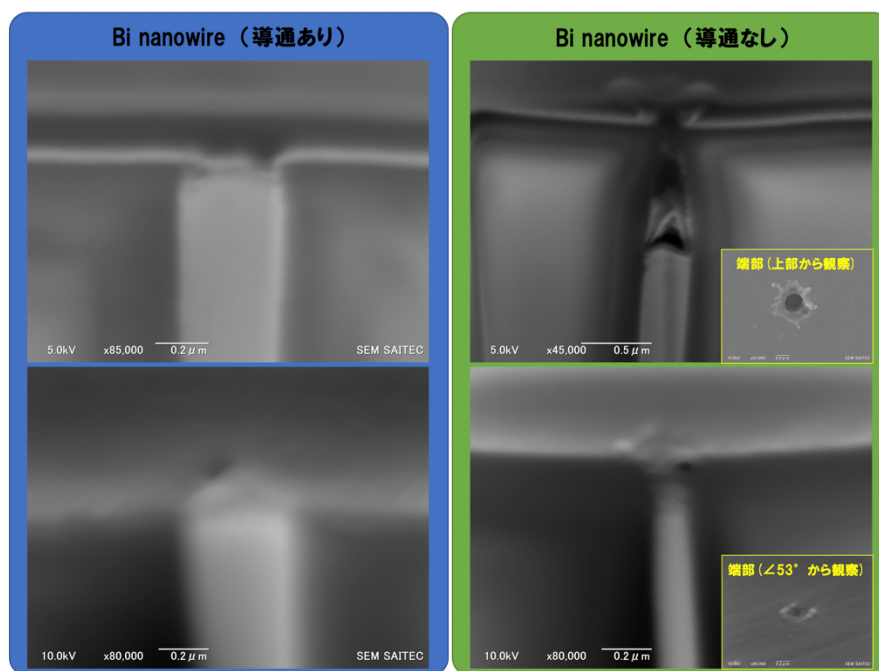


図 5-27 金属薄膜蒸着後のワイヤー端面観察画像

(2017.02.21 Base= 450 rpm, head= 150 rpm, 180 s, コンポールサイズ 80, Cr: 25 nm, Cu: 50 nm)

### III. BiNW の 2 端子法による熱電物性温度依存性測定

#### i) 実験

図 5-26 のサンプル両端に、リード線設置用の銅板を取り付けるが、第 2 章でのバルク Bi のサンプルと異なり、断面積が小さく、サンプルが軽いため、静置した状態での銀ペーストによる接着が困難である。そのため、半田ペーストを用いて 2 枚の銅板間にワイヤーを接着させた状態を作り、銅板の両方から小型スパナで挟み、半田ごてを直接半田ペーストに接触させることで半田を融解・固定した。配線の際には低融点半田を用いることで、サンプルに与える熱を低く設定した。サンプル形状および使用した測定システムは第 4 章にて取り扱った Bi マイクロワイヤーと同様のため、省略した。ここでは、2 本の Bi ナノワイヤーを対象に抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を 10-300 K で測定した。

図 5-28 に直径 369 nm および 470 nm の BiNW に加え、比較として Bi バルクの測定結果を示した。2 つの Bi ナノワイヤーは抵抗率およびゼーベック係数のどちらにおいても同様の温度依存性を示した。

直径 369 nm および 470 nm の BiNW の抵抗率は 300 K において  $1.06 \mu\Omega\text{m}$  および  $1.27 \mu\Omega\text{m}$  をそれぞれ示した。その後、温度減少に伴って上昇傾向にあり、10 K において、 $1.38 \mu\Omega\text{m}$  および  $1.48 \mu\Omega\text{m}$  をそれぞれ示した。また、ゼーベック係数については、300 K において直径 369 nm および 470 nm の BiNW でそれぞれ、 $-76 \mu\text{V/K}$  および  $-62 \mu\text{V/K}$  を示した。その後温度減少に伴って絶対値が減少し、100 K 程度でゼーベック係数の正負が逆転した。その後、40 K まで値が上昇し、直径 369 nm および 470 nm の BiNW のゼーベック係数は  $70 \mu\text{V/K}$  および  $75 \mu\text{V/K}$  をそれぞれ示したが、10 K にかけて値が減少した。

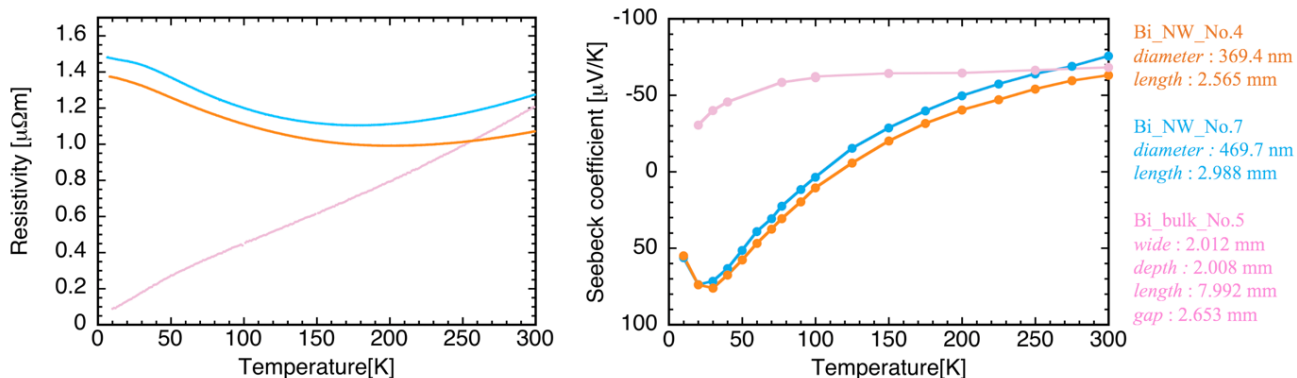


図 5-28 BiNW の抵抗率およびゼーベック係数の測定結果

## ii) 計算

第4章でとりあげたワイヤー径での平均自由行程制限のモデルにより、抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を計算した。なお、ここでは、電子とホール平均自由行程をワイヤー径と等しく仮定して、ワイヤー直径を 500 nm、散乱係数を  $r = -1/2$  (音響フォノン散乱) とし、代表的な結晶方向 ([100], [010], [001]) を設定して計算した。抵抗率の実験結果および計算結果を図 5-29 に示した。計算結果と実験結果を比較すると、実験結果は[010]方向の計算結果とよく一致する。

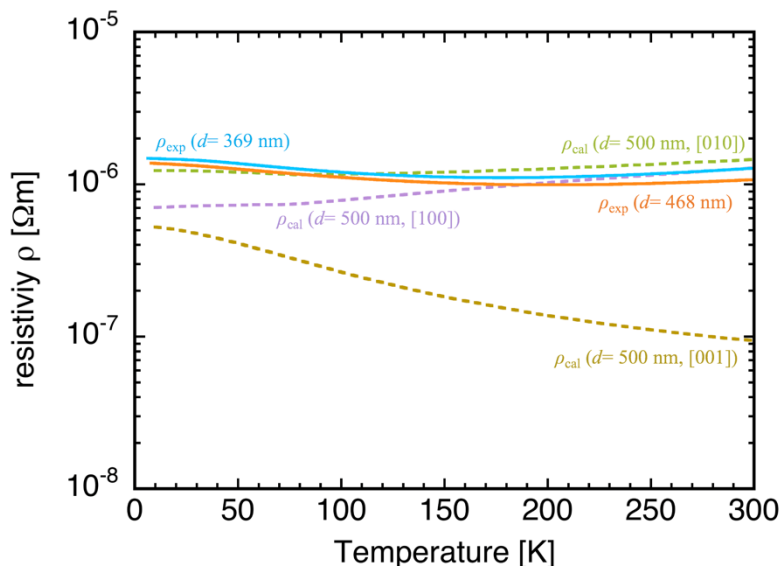


図 5-29 BiNW の抵抗率の実験値と計算値の比較

また、ゼーベック係数の実験結果および計算結果を図 5-30 に示した。実験結果の温度依存性は、図 5-30 に示した[010]方向の計算結果の傾向と類似しているが、100 K 以下の低温において実験値の絶対値の方が大きかった。100 K 以下の測定値については、測定した2つの BiNW で最大値が+70  $\mu\text{V}/\text{K}$  を超えているが、本傾向は A. Nikolaeva らによる直径 240 nm および 150 nm の Bi ナノワイヤーの単一測定でも報告されている[60]。しかし、モデル計算による再現が難しく、現時点では実験結果の説明が明確にはなされていない。

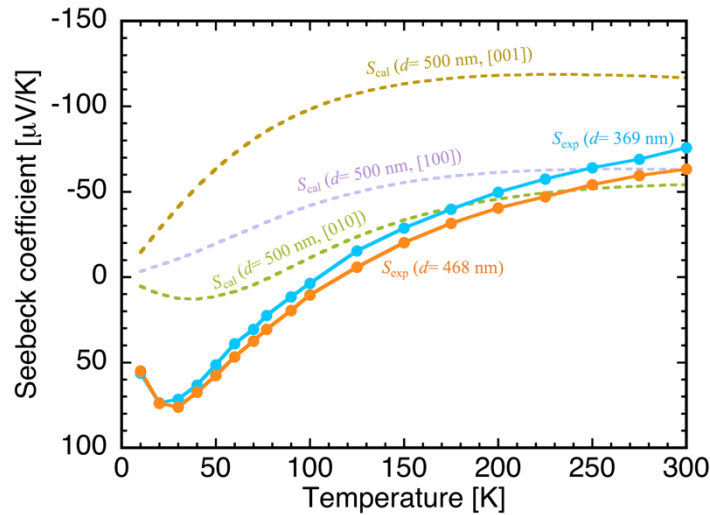


図 5-30 BiNW の抵抗率のゼーベック係数と計算値の比較

以上のように、BiNW を対象に、2 端子法による抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性の測定を行ったが、接触抵抗の影響や低温におけるゼーベック係数の値などを明確に説明することができなかった。そのため、次の段階として、4 端子測定による接触抵抗の除去および、正確なゼーベック係数の測定が求められる。それと同時に、ホール係数や磁気抵抗率などを測定して、熱電物性の温度依存性を実験的に求めた上で、解析が行われることが望ましい。



## 第6章 今後の課題

### I. IS法を用いた熱電変換材料の性能評価

以上のように、バルク熱電変換素子を用いた $zT$ 評価方法の研究に加え、ワイヤー形状の熱電変換素子のBiワイヤーの輸送特性評価を行ってきた。これまで熱電変換材料の評価手法を検討する際にはバルク材料を用いてきたが、最終的には、様々な形状を有した熱電変換材料に $zT$ 評価を適応させられるような熱電変換材料の標準化が大きな目標となる。その中でも特に、本研究対象でもあったBiワイヤーに、今回改良を重ねたIS法を適応させることが次の課題としてあげられる。ここではナノ加工等を必要としない簡易的な $zT$ 評価を行えることが期待される。

また、IS法は $zT$ 評価に周波数特性の概念を導入していることから、熱電変換材料の実用化を見据えた場合において、特に重要な評価方法であるといえる。しかしながら、熱電変換材料の周波数特性の評価は熱電分野には馴染みがなく、材料開発を行う研究者にとっても評価に要する手間が大きいことが懸念される。そのため、IS法の研究で得られた理論的・実験的な知見を、これまで定常法を前提として簡易的に $zT$ 評価を行ってきたハーマン法に応用させることが次の課題としてあげられる。

#### i) ハーマン法との比較・融合

一般的に熱電変換材料の $zT$ 評価はDC測定で行われることが多く、電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率の3物性を特定することで $zT$ を見積もっていた。しかし、図6-1にも示した通り、再現性の高い電気測定で抵抗率が特定できるのに対して、ゼーベック係数や熱伝導率は制御が困難である熱測定を介して特定が行われる。特に熱伝導率は正確に測定することが難しく、熱伝導率に含まれるエラーの大きさに算出される $zT$ 値の正確性も大きく左右される。そこで、制御が困難な熱測定を回避し、電気測定のみで $zT$ 値を特定する手法として、Harman法が利用されることもある[15]。Harman法では熱電材料に電流を印加した際のペルチェ熱と熱伝導に着目し、DC抵抗およびAC抵抗の比によって $zT$ を見積もる。しかし、AC抵抗に代表されるように、定常状態で定義されるHarman法において非定常状態の議論が行われており、評価者によってAC抵抗の定義が異なることが問題点として指摘される。Harman法では具体的な周波数値や電流値等の測定条件の議論はなされておらず、これまで慣習的な $zT$ 評価方法として用いられてきた[61]。しかしながら、DC測定を用いて数分という短い測定時間で $zT$ 評価が行えるため、非常に手軽で簡単な評価方法であり、実用性は高いといえる。一方、本研究対象で扱ったIS法はACで電気測定を行い、インピーダンスの周波数特性を測定するが、熱電分野においてIS法は未だに研究段階にあり、実用性は高いとはいえない。IS法は定常法やHarman法と比較しても正確に $zT$ 評価を行える点で有用性のある評価手法であるといえる。そこで、本節では、Harman法とIS法とを比較し、IS法のように正確性が高く、かつ、Harman法のような実用性の高さを有した $zT$ 評価手法について考える。

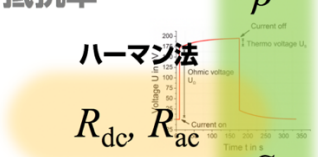


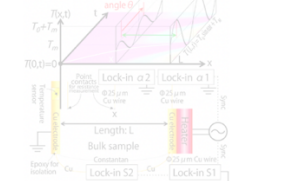
	手軽 DC	面倒 AC
正確 電気	<b>抵抗 抵抗率</b> $\rho$ ハーマン法 $R_{dc}, R_{ac}$ 	<b>インピーダンス</b> $Z(\omega \rightarrow 0), Z(\omega \rightarrow \infty)$ IS法 
熱 制御難	<b>ゼーベック係数 熱伝導率</b> $S$ 定常法 $K$ 	<b>熱拡散率</b> 

図 6-1 熱電物性測定の種類

インピーダンス値を広範な周波数領域で複数点測定してフィッティングによって  $zT$  を求めてきた従来の IS 法に基づいて、本研究で扱った 2 点 IS 法では、測定点を低周波数および高周波数の 2 点に限定した。これによって、2 点 IS 法による  $zT$  算出方法は、ハーマン法の定義式と類似していることが明らかとなった。図 6-2 に示した通り、IS 法における  $\text{Re}[Z_m(0)]$  および  $\text{Re}[Z_m(\infty)]$  はハーマン法の  $R_{dc}$  および  $R_{ac}$  にそれぞれ対応しているとみなせる。ここで、2 点 IS 法での設定周波数決定方法を適応させれば、 $R_{dc}$  および  $R_{ac}$  の具体的な測定時の周波数について、一つの解を示すことができる。

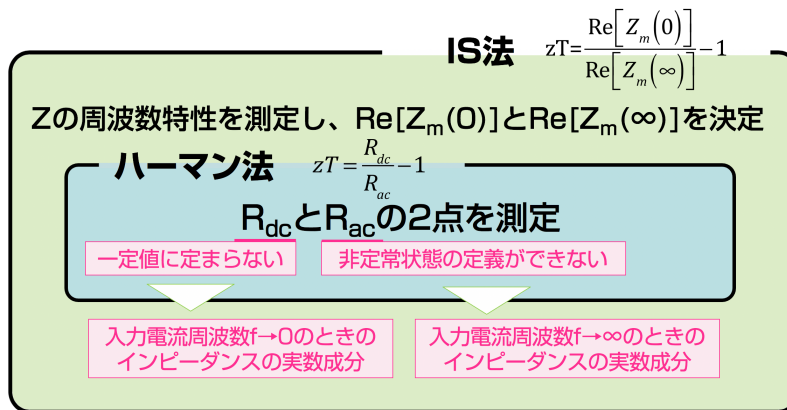


図 6-2 IS 法と Harman 法の関係図

IS 法において低周波数側のインピーダンスを測定する際には長時間を要する上に、測定値が安定しない等、測定上の問題が多かった。ここに、ハーマン法の定義式と対応させることで、低周波数側のインピーダンス特定に DC 測定を用いることを考える。2 点 IS 法では低周波数側のインピーダンス測定に quasi-AC 法を利用し、0.5 mHz の低い周波数の交流電流をデジタルマルチメータで形成した。低周波数側の設定周波数値はなるべく 0 に近い値 ( $\omega \rightarrow 0$ ) を選択するのが理想だが、サンプルの特徴的な周波数よりも 1~2 桁低い周波数で理想値に近いインピーダンス値を測定できることが分かった。

特徴的な周波数は材料の熱拡散率と長さを用いて計算できるが、熱電変換材料の熱拡散率はおおよそ  $10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$  程度であると仮定して特徴的な周波数のサンプル長さ依存性を計算すると図 6-3 のようになる。ここでは、サンプル長さを 1 mm～10 cm で変化させて特徴的な周波数を見積もったが、材料評価時の操作性から 1 cm 程度の試料を仮定すると、そのときの特徴的な周波数は 1 mHz 程度となる。このとき、低周波数側で測定するインピーダンスの設定周波数値の目安は 0.1 mHz 程度である。

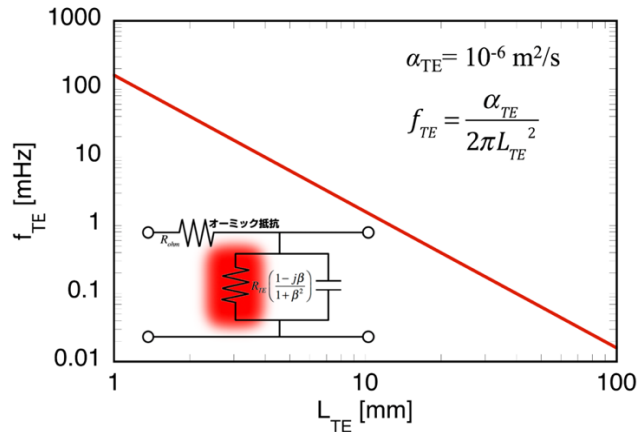


図 6-3 熱電変換材料の特徴的な周波数  $f_{TE}$  のサンプル長さ  $L_{TE}$  依存性

しかしながら、より低周波数側でインピーダンスを測定することが可能であれば、理想値との差をさらに小さくすることが可能となる。つまり、低周波数側の設定周波数を小さく見積もる分には、理想値との差がより小さくなるため、 $zT$  評価の上では問題ないこととなる。ここで、非常に低い周波数をもつ AC 電流を DC 電流とみなすとすると、低周波数側のインピーダンス測定を、DC 電流による抵抗測定に置き換えることが可能となる。これは、図 6-3 中の熱電変換材料の等価回路が、非常に低い周波数帯では AC 電流のほとんどが抵抗成分 ( $R_{TE}$ ) を通り、キャパシタンス成分を無視したような等価回路と見なせることから説明することができる。2 点 IS 法の研究結果からも低周波数側のインピーダンス値では虚数成分は周波数が低いほど 0 に近づくことを確認しており、 $zT$  の算出には実数成分のみしか使用しないことを考慮すると、 $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)] \approx R_{dc}$  のように対応させることができる。DC 抵抗  $R_{dc}$  を測定する際には、ペルチェ熱によるゼーベック電圧も発生するため、オーミック電圧とゼーベック電圧を見極めなければならない。オーミック抵抗のみを測定するためには、ゼーベック電圧の発生をできる限りおさえる必要がある。そのために、印加する電流値の大きさをよく検討する必要がある。

なお、Harman 法の AC 抵抗  $R_{ac}$  に対応する部分については IS 法で測定する際と同様に、ロックインアンプでインピーダンス測定するのが望ましいと考える。高周波数領域でのインピーダンス測定は比較的短時間で行える上、測定系の浮遊容量等、意図しない要素が測定結果に含まれないことを確認するために、位相  $\theta$  の値が十分に小さいことを確かめることが重要となってくる。

以上のように、IS 法に DC 測定を組み込んで  $zT$  評価を行った場合、 $zT$  は次のような式で表されることとなる。

$$zT = \frac{R_{TE}}{R_{ohm}} = \frac{R_{TE} + R_{ohm}}{R_{ohm}} - 1 = \frac{\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]}{\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]} - 1 \approx \frac{R_{dc}}{\text{Re}[Z(\omega_{low})]} - 1 \quad (6-1)$$

また、Harman 法のように DC 電流を一定時間印加し続けたときに生じるゼーバック電圧を測定することによって熱電電圧を特定する場合、電流を流し続ける時間によって、得られる電圧の大きさが変化する。そのため、印加する電流の大きさに加えて、電流を与え続ける時間についても検討の余地がある。適切な電流値および電流印加時間を設定できれば、DC 測定のみで正確に  $zT$  評価を行えるが、得られた結果を IS 法によって検証して、測定結果の正確性について言及されることが望ましい。

最終的には、IS 法に基づき、Harman 法の DC 測定を利用した、Harman-IS 法のような形で熱電材料の  $zT$  評価方法を標準化することが今後の展望として考えられる。これらの手法では電気測定のみで  $zT$  評価を行えるため、再現性が高く、物性測定時のサンプル作製も容易であることから、評価者による測定結果の差異を最小限にできる。このように、測定者によらずに一定の値を評価できることは、新規熱電変換材料の  $zT$  特定時には特に重要な要素である。以降の IS 法の研究では、Harman-IS 法のように、より実用性を高める方向に評価方法を改良することで、熱電変換材料の標準的な評価手法として確立される可能性を高めることとなるだろう。

## ii) IS 法を用いた BiNW の $zT$ 評価

第 5 章で作製を中心に記載した 1 次元量子 Bi ナノワイヤーであるが、今後、4 端子による定常法での測定を行うためには、FIB を用いたナノ加工が必要となってくる。文献[52]に示されているように、既にマイクロサイズの Bi ワイヤーに対して側面への電極設置を実現しているが、直径 100 nm 以下へ適応するとなると、非常に高度な加工技術が必要となってくる。そこで、Bi ナノワイヤーに関する研究と同時並行で進めていた IS 法を用いて 2 端子で Bi ワイヤーの  $zT$  評価を行うことを考える。

図 6-4 のように、Bi ワイヤーの両端に半田で電極設置を行った場合、接触抵抗  $R_c$  は十 mΩ 程度であるのに対して、Bi ワイヤーの抵抗  $R$  は常温で数 kΩ と大きいため、2 端子でも接触抵抗の影響を無視した測定が可能である。

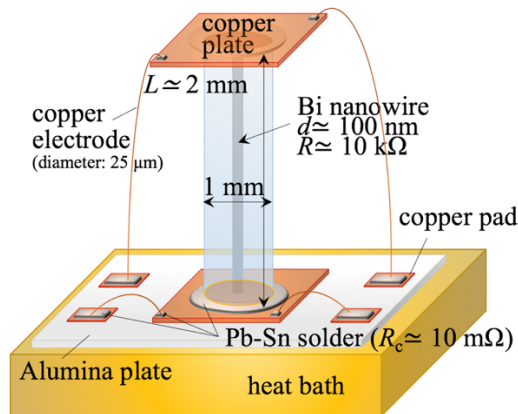


図 6-4 IS 法を用いた Bi ナノワイヤーの 2 端子測定用サンプル概念図

また、本研究で用いている Bi ワイヤのサンプルは直径 1 mm 程度の石英ガラステンプレート中に封入されており、測定試料に密接していることから、石英ガラスも熱浴となることが予想される。Bi の熱拡散率が  $\alpha_{\text{Bi}} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  程度であるのに対して、石英ガラスの熱拡散率を  $\alpha_{\text{q}} = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  程度とすると、サンプルの特徴的な周波数  $f_{\text{TE,Sample}}$  を計算する際の熱拡散率は石英ガラスに大きく依存する。そのため、長さ 3 mm のサンプルの特徴的な周波数を計算すると、 $f_{\text{TE,Sample}} \approx 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} / \{2\pi(3 \text{ mm})^2\} = 17.7 \text{ mHz}$  となる。これは、第 3 章で議論したバルク熱電変換素子と比較して 1 桁程度大きく、より高周波数側でインピーダンス特性を測定することが可能であることを表している。さらに、インピーダンス測定を行う際に設定電流および測定電圧の大きさが重要となるが、第 3 章で扱ったバルク熱電変換素子の抵抗値が 10 m $\Omega$  程度であったのに対して、Bi ワイヤの抵抗値は数 k $\Omega$  と大きく、IS 法の成立条件を満たすような小さな電流値によって、測定するために十分大きな電圧が得られることが分かる。例として、電流値を  $I_{\text{rms}} = 100 \text{ nA}$  に設定した際のペルチェ熱と熱伝導の大きさについて表 6-1 のように計算を行った。なお、Bi ワイヤは石英ガラスに封入されているため、銅線からの熱リークについては無視する。

表 6-1 バルク BiTe および BiNW のペルチェ熱等の見積もり

	ペルチェ熱 $Q_P = STI$	ジュール熱 $Q_J = RI^2$	熱リーク $Q_{\text{leak}} = \kappa \Delta T (a/l)$
バルク Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	$Q_{P,\text{cal}} = 208 \text{ } \mu\text{J}$ ( $S_{\text{BiTe}} = -231 \text{ } \mu\text{V/K}$ ) ( $I = 3 \text{ mA}$ )	$Q_{J,\text{Cu}} = 6.33 \text{ } \mu\text{J}$ ( $\rho_{\text{Cu}} = 1.7 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ )	$Q_{\text{leak}} = 925 \text{ nJ}$ ( $\Delta T_{\text{Cu}} \approx \Delta T_{\text{BiTe}} = R_{\text{TE}}(L/d)I / S_{\text{BiTe}} = 94 \text{ mK}$ ) ( $R_{\text{TE}} = 3.04 \text{ m}\Omega$ , $\kappa_{\text{Cu}} = 401 \text{ W/mK}$ )
		$Q_{J,\text{BiTe}} = 41.7 \text{ nJ}$ ( $R_{\text{ohm}} = 4.63 \text{ m}\Omega$ )	
BiNW	$Q_{P,\text{cal}} = 1.85 \text{ nJ}$ ( $S_{\text{Bi}} = -61.5 \text{ } \mu\text{V/K}$ ) ( $I = 100 \text{ nA}$ )	$Q_{J,\text{BiTe}} = 5.65 \text{ pJ}$ ( $\rho_{\text{Bi}} = 1.13 \text{ } \mu\Omega\text{m}$ )	-

以上のように BiNW の場合、印加電流を  $I = 100 \text{ nA}$  に設定した場合、IS 法の成立条件である、 $Q_{J,\text{BiTe}} \ll Q_P$  を十分に満たす。また、 $I = 100 \text{ nA}$  のとき、サンプルの抵抗を  $R = 1 \text{ k}\Omega$  とすると測定電圧は  $V = 1 \text{ } \mu\text{V}$  となり、測定可能な電位差が得られる。

以上のように、石英ガラス中に封入された Bi ナノワイヤは、IS 法により  $zT$  測定が行いやすいサンプルといえる。従って、今後の課題として、IS 法を用いた  $zT$  評価方法を Bi ナノワイヤのような研究段階の熱電変換素子に適応させることが挙げられる。これは、IS 法が  $zT$  評価のために有用性の高い手法であることを証明していくことにもつながる。

## II. 量子効果発現を見据えた Bi ワイヤの輸送特性評価

1次元量子 Bi ナノワイヤの作製に必要な石英ガラステンプレートの開発方法が安定してきたが、次の課題として、1次元量子 Bi ナノワイヤの作製および物性値の測定が挙げられる。ここでは巨大ゼーベック効果の発現が予想されるが、本研究で扱ったように、各キャリアの独立した平均自由行程を想定して、ワイヤ形状特有の形状効果を見積もった上で、量子効果特有の物性値を特定する。そこで、まずは BiNW においてホール係数を測定して、ホール及び電子のキャリア密度を特定し、それぞれのキャリアを完全に独立させて各キャリアの平均自由行程の解析を行うことが直近の課題としてあげられる。

i) BiMW を用いたホールおよび電子の輸送特性評価

ホール及び電子の平均自由行程を完全に独立させて特定する場合、抵抗率およびゼーベック係数の他にホール測定を行う必要がある。ホール係数および磁気抵抗率を実測することでホール及び電子のキャリア密度をそれぞれ求めることが可能となる。ここでは、直径 1.9  $\mu\text{m}$ 、長さ 1.554 mm の BiMW を対象に、4 端子法によりゼーベック係数、電気抵抗率、磁気抵抗率およびホール係数の温度依存性の測定を行った。図 6-5 に BiMW の 4 端子測定用のサンプル概念図を示した。BiMW に物性測定用の電極を設置するが、ここでは、埼玉県産業技術支援センターの協力の下、集束イオンビーム (FIB) による局所ナノ加工を行い、Bi ワイヤの側面にナノ電極を設置した。抵抗率測定の際は、ワイヤー長手方向 (A-B) に 100 nA の直流電流を印加し、ワイヤー側面に設置した 2 つの電極間 (5-6) における起電力を測定した。なお、同様にしてワイヤー長手方向に対して垂直となるように磁場を与え、磁気抵抗率も測定した。ゼーベック係数測定時には、ワイヤー長手方向 (A-B) に 1~3 K の温度勾配を与え、ワイヤー側面に設置した 2 つの電極間 (2-3) における熱起電力を測定した。また、ホール係数測定時にはワイヤー長手方向に対して垂直となるように磁場を与え、ワイヤー長手方向 (A-B) に 100 nA の交流電流を印加した際の起電力を、ワイヤー両側面に設置した 2 つの電極間 (1-6) からロックインアンプを使用して測定した。以上のように、抵抗率、磁気抵抗率、ゼーベック係数およびホール係数を測定し[52]、20- 300 K の温度領域でそれぞれの物性の温度依存性を特定した。

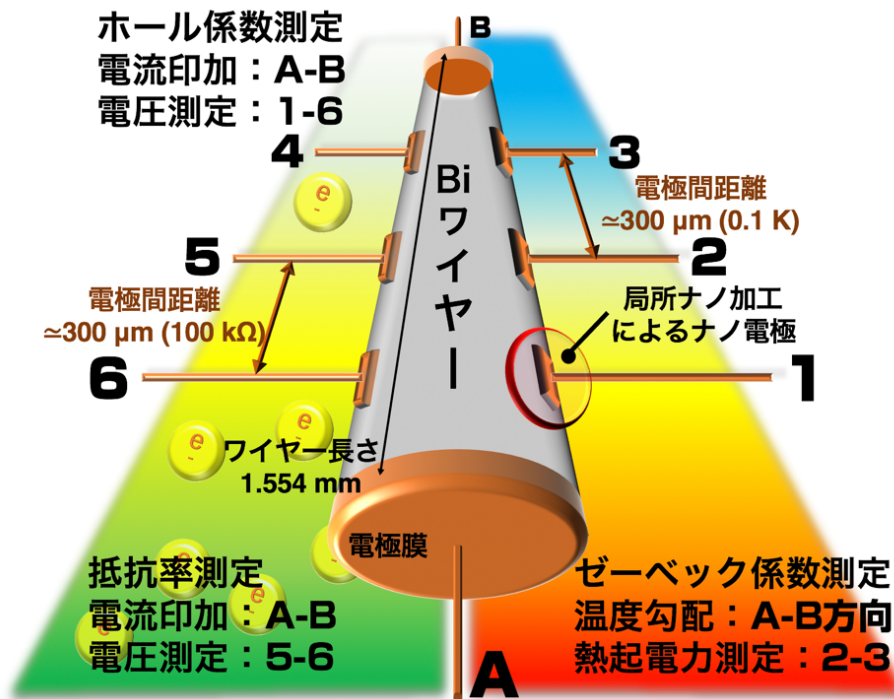


図 6-5 BiMW (直径 1.9  $\mu\text{m}$ ) の 4 端子測定用サンプル概念図

#### ◆電気抵抗率と温度係数

図 6-6 に抵抗率の温度依存性を示した。抵抗率は 300 K において  $1.29 \mu\Omega\text{m}$  を示し、温度減少に伴って減少し、20 K で  $0.57 \mu\Omega\text{m}$  となった。また、図 6-6 挿入図に温度係数の温度依存性について示した。温度係数が温度減少と共に減少しているが、75 K 以下では再び温度係数が上昇していった。これは、第 4 章で扱った 2 端子測定においても見られた傾向であり、4 端子測定を行うことによって明示された。

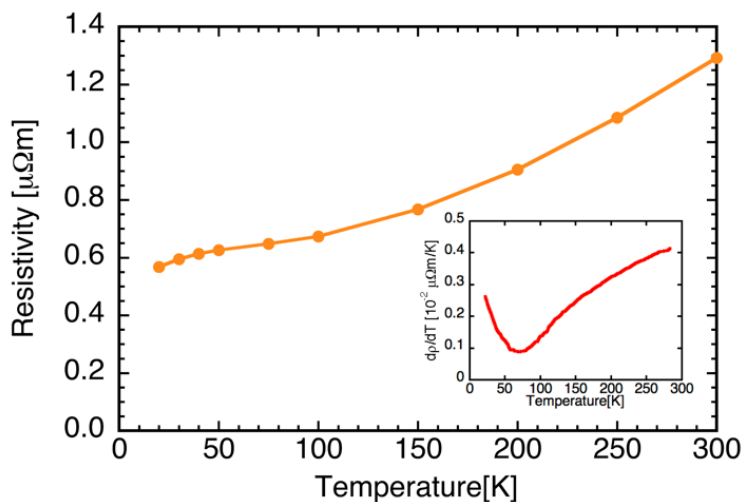


図 6-6 BiMW の抵抗率および温度係数の温度依存性

#### ◆ゼーベック係数

ゼーベック係数の 20- 300 K での温度依存性測定結果について、図 6-7 に示した。300 K で  $-63 \mu\text{V/K}$  を示した後、100 K 程度まで値にほとんど変化がなく、100 K 以下の温度領域では温度減少に伴って原点に向かうようにゼーベック係数が減少していった。

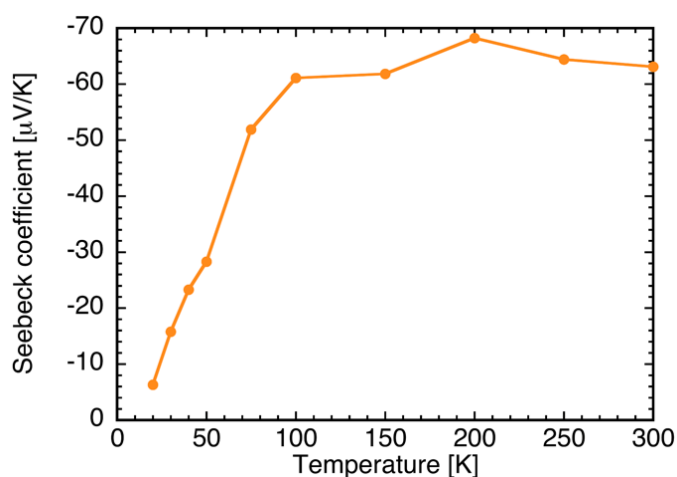


図 6-7 BiMW のゼーベック係数の温度依存性

### ◆ホール係数

図 6-8 にホール係数の温度依存性を示した。同時に、弱磁場近似を仮定した磁場の大きさについても温度依存性を示した。ホール係数は 300 K で  $-0.11 \text{ cm}^3/\text{C}$  を示し、200 K まではほとんど変化がなかったが、200 K 以下の温度領域では絶対値が増加し、20 K で  $-4.5 \text{ cm}^3/\text{C}$  となった。また、弱磁場近似を用いる領域は温度現象と共に小さくなった。これらの値は各キャリア（電子およびホール）についてキャリア密度および移動度を算出する際に重要となる。これまで Bi ワイヤを対象に磁場測定を行った文献はあるが[62]、磁場測定と抵抗率といった、目的を絞った報告が多く見受けられた。しかし、本測定では、既に前項で示した通り、ゼーベック係数および抵抗率の温度依存性も明らかにしており、同一のサンプルで熱電物性値の温度依存性を同時に特定することができた。

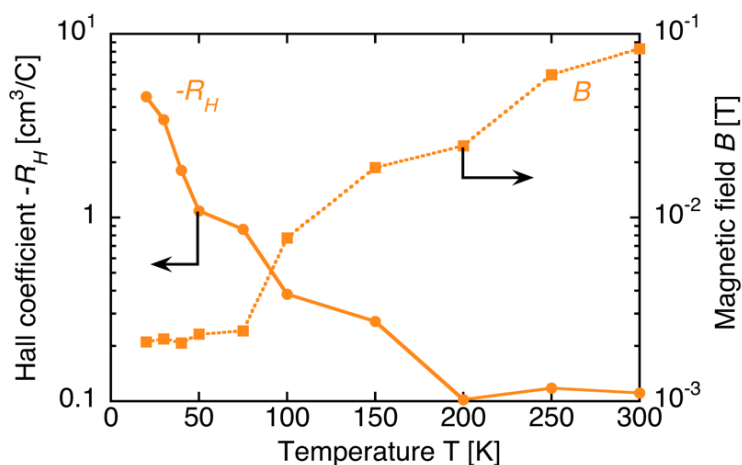


図 6-8 BiMW のホール係数および弱磁場近似を適応した磁場の温度依存性

### ◆磁気抵抗率

図 6-9 に、測定した磁気抵抗率から計算した  $\Delta\rho/(\rho_B B^2)$  の値の温度依存性を示した。ここでは、磁気抵抗率と抵抗率の差を  $\Delta\rho$  とした。上述した抵抗率、ゼーベック係数およびホール係数に加えて  $\Delta\rho/(\rho_B B^2)$  の温度依存性の結果を用いることで、各キャリアのキャリア密度および移動度を見積もる。

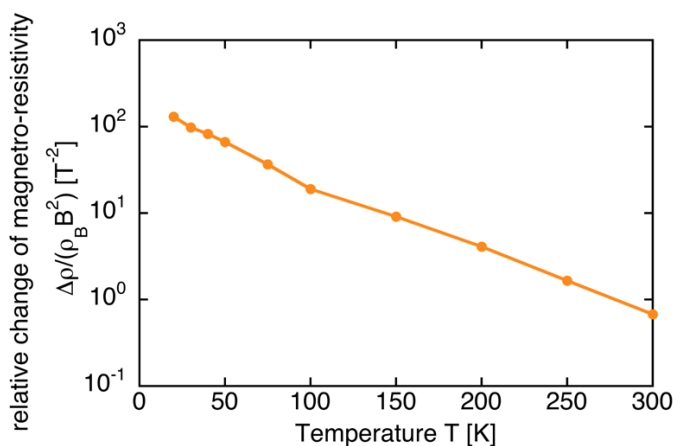


図 6-9 BiMW の磁気抵抗率の温度依存性



### ◆放物バンドを仮定した簡単な解析モデル

ここでは、上で示した抵抗率、ゼーベック係数、ホール係数、磁気抵抗率の4つの物性値の温度依存性の実験データを用いて放物バンドを仮定した簡単な解析を行った結果を示す。なお、ここでの解析は第4章において扱った平均自由行程については着目しておらず、真性条件における各キャリアの移動度を見積もることによってそれぞれのキャリアの輸送特性を見積もっている。将来的には第4章で扱った計算モデルを緩和時間テンソルに着目して改良し、磁場に関する物性値に対応させる必要がある。さらに、一般化された輸送係数から各物性値を見積もるように改良を加えることで、測定した4物性を正しく解析できるように対応させることを想定している。図6-10に今回行った放物バンドを仮定した解析の手順と使用する関係式についてまとめた概念図を示した。

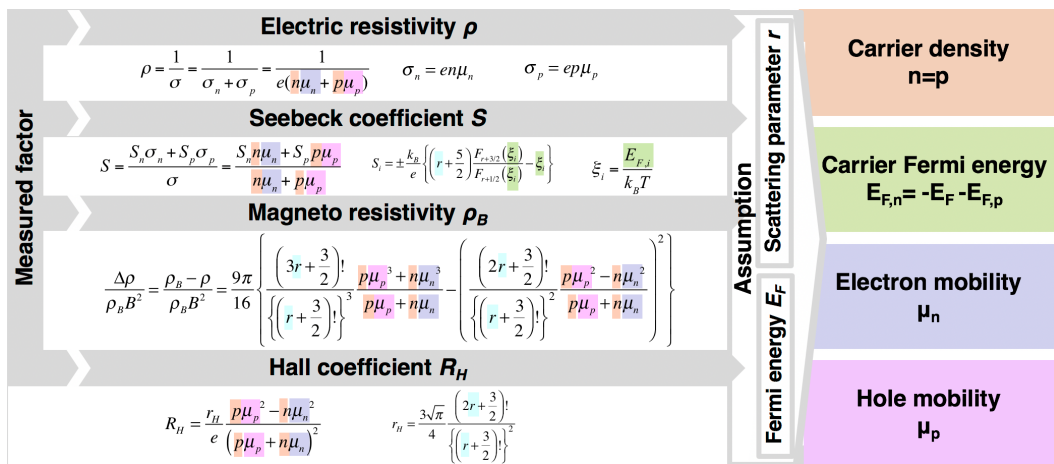


図6-10 解析の概念図

図6-10中に、測定値として得たそれぞれの物性について、キャリア密度および各キャリアでの移動度を用いて表した関係式について示した。さらに、真性条件、フェルミエネルギーの温度依存性、散乱因子についてはそれぞれ仮定した。最後に、キャリア密度、電子およびホールのそれぞれのフェルミエネルギーと移動度について4つの方程式を解くことで解を得た。なお、ここでは、各キャリアのフェルミエネルギーの算出に  $E_{f,n} = -(E_F + E_{f,p})$  のような関係式を用いているため、実質的には、4つの測定値についてそれぞれ4つの変数からなる方程式で表し、連立方程式を解くことで、4つの解析値を算出している。本解析では、可能な限り実測値や今回の実験値を用いて、仮定を減らして現実に即した計算を行うよう努力した。しかし、現実的に文献によっても適切な測定値が得られないものには、以下の通り仮定することとした。

#### ① フェルミエネルギーの温度依存性

バクルBiについての文献値[21]を使用。本文献はBi研究においてよく使用されるものであり、過去の本研究グループの解析にも用いられてきたため採用した。しかし、本文献には75K以下の低温側のデータが欠落しているが、その温度依存性から、低温領域ではフェルミエネルギーが大きく変化しないことから、75Kでのフェルミエネルギーの値をそのまま50-20Kの温度領域にも適応させた。後に正確な物性値の特定を行う際には、結晶方向を測定し、状態密度の見積もりからフェルミエネルギーを計算することでフェルミエネルギーを設定するのが望ましい。

## ② 代表的な散乱パラメータ

音響フォノン散乱 ( $r=-1/2$ )、イオン化不純物散乱 ( $r=+3/2$ )、中性不純物散乱 ( $r=0$ ) の3つを仮定して、解析結果に幅を持たせた。本来であれば、ネルンスト係数を測定して、サンプル固有の散乱パラメータを特定する必要があるが、ワイヤー形状のサンプルでネルンスト測定を成功させた例はなく、今後の課題であるともいえる。

## ③ 真性条件 ( $n=p$ )

本研究で作製したマイクロワイヤーは 6N グレードの高純度な材料を使用しており、故意的な不純物のドーピングは行っていないことから、電子およびホールキャリア密度は等しいことを仮定している。実際の各キャリア密度を特定するためには、上述したように解析を工夫する、または不純物ドーピング量の特定のための測定が必要となるが、今回の解析では、Bi ワイヤーの作製環境から理想的な条件として、真性条件を採用した。

### ◆解析結果

図 6-11 にキャリア密度および各キャリアの移動度の温度依存性について記した。横軸が測定した 20-300 K の設定温度を表しており、左の縦軸が移動度を、右の縦軸がキャリア密度 ( $n=p$ ) を表している。キャリア密度については、温度が低くなるにつれて小さくなっており、30 K から 300 K の間で 1 桁程度の差がある。ホール移動度は低温になるに連れて上昇し、ある温度を境に値が頭打ちになった。これは文献[24]と比較しても同様の結果である。本測定では、具体的には 50 K 程度を境にホール移動度の上昇が止まり、値が頭打ちになっていることが図から読み取れる。

また、散乱パラメータの違いによって多少の幅はあるものの、30 K と 300 K とでは 1 桁程度の違いが見られた。一方、電子の移動度については図の通り、低温になるに連れて上昇するが、ホール移動度とは異なり、50 K 以下の温度領域でも上昇し続けることが分かった。これまでの文献では、測定できた物性に限りがあることから、電子移動度を特定する事ができず、電子とホールの移動度を足し合わせた全体の移動度を見積もっていた。しかし、本測定では 4 端子法を実現できたことにより、電子とホールのそれぞれについて移動度を算出できた。結果、電子の移動度については値が頭打ちになることがなく、低温で平均自由行程の制限がかかるという予想とは異なる結果となった。

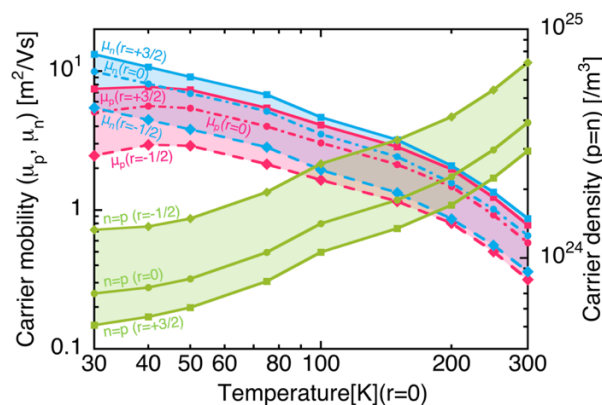


図 6-11 キャリア密度と移動度の温度依存性

図 6-11 の解析結果を用いて、次式に従って各キャリアの平均自由行程を見積もった。

$$\lambda_i = \frac{h_i}{e} \sqrt{2E_{F,i} m_i^*} \quad (6-2)$$

なお、有効質量に関しては、文献[11]のテンソルを用いた。ここで使用する文献値について、電子の有効質量に温度依存性が含まれていることに注意したい。計算結果について、図 6-12 に示した。

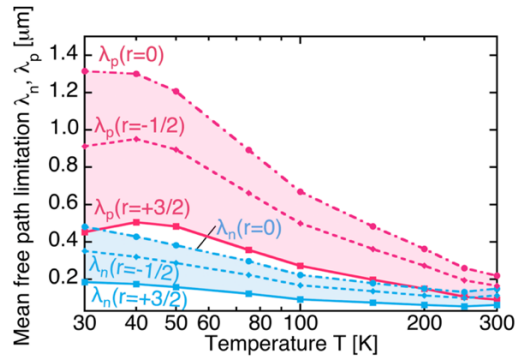


図 6-12 平均自由行程の温度依存性

今回測定した Bi ワイヤの直径は 1.9 μm であったが、図よりホールの平均自由行程は  $r=0$  の場合、低温において 1.3 μm 程度で制限されている。これまで、ワイヤ形状の試料において平均自由行程  $\lambda$  を仮定する際にはそのままワイヤ直径  $d$  を使用し、 $\lambda = d$  とすることが多かった。しかし、解析結果から、平均自由行程のオーダーは  $10^{-6}$  と、ワイヤ直径程度になっているが、実際には散乱パラメータによって大きく変わることがわかった。

さらに、電子の平均自由行程については、30 K 程度の温度領域ではまだワイヤ径による制限は見られず、より低温に向けて上昇する傾向が見られた。これは、電子の有効質量  $m_n^*$  がホールの有効質量と比べて極端に小さいことから、式 6-2 における  $\lambda \propto 1/m_n^*$  の関係から、平均自由行程もホールよりも小さな値をとることが分かる。そのため、今回の試料のワイヤ径は電子の平均自由行程を制限するには大きく、電子は平均自由行程を制限されずに輸送されたことが考えられる。

#### ◆結晶方向の特定

以上のように 4 端子法による BiMW における抵抗率、ゼーベック係数、磁気抵抗率、ホール係数が特定されており、放物バンドを仮定した簡単な解析からもホールと電子とでは平均自由行程の温度依存性が大きく異なることが予想される。

今後の課題として、Lax モデルを用いた、より正確な解析を適応させ、ホールと電子をそれぞれ完全に独立させて計算を行う必要がある。その際に、結晶方向を特定することが重要となるが、本サンプルはナノ加工済みであり、表面に銅薄膜が付着しているため、X 線解析の際には注意が必要である。

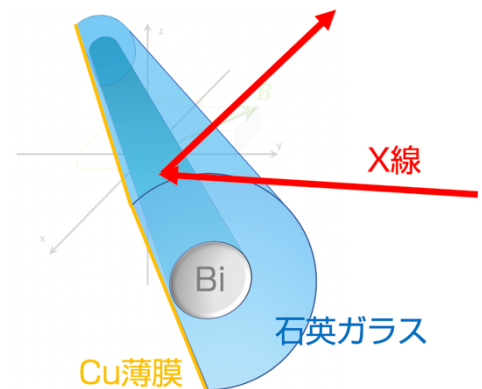


図 6-13 結晶方向測定時の X 線照射方向

図 6-13 のように、ナノ加工済みの研磨面と反対側の方向から X 線を照射することで、X 線が石英ガラスを透過して銅薄膜より先に Bi に当たり、BiMW の結晶方向の特定が可能となる。しかし、取得するデータによっては図 6-14 に示したように、円状に銅の面間隔  $d$  を示す回折パターンが明確に見られる。これらの回折パターンは多結晶を示しており、図 6-15 に示した単結晶 Bi が示す点状の回折結果とは明確に異なるため、結晶方向特定時には Bi のスポットのみを用いる。

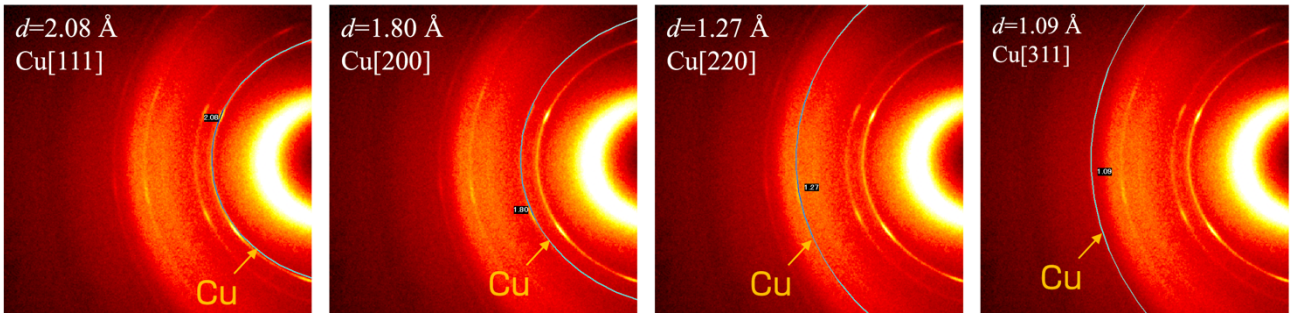


図 6-14 サンプルに付着している銅薄膜の回折パターン

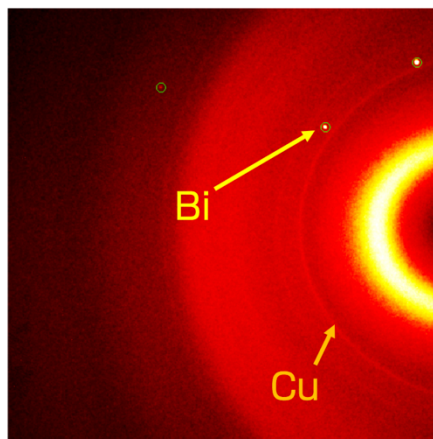


図 6-15 Bi 単結晶 (BiMW) および銅 (薄膜) の回折パターン

また、図 6-15 のような Bi 単結晶のスポットを 20~30 個程度取得することで、本 BiMW の結晶方向は  $k = (-0.836, -0.529, -0.139)$  と特定された。また、研磨面に垂直な方向を特定し、磁場方向についても  $B = (-0.540, 0.755, 0.371)$  と決定した。これらの測定結果を用いることで、より正確な解析を行うことが今後の課題となる。なお、X 線回折による結晶方向特定のための計算方法を付録 e に記載した。また、測定した結晶方向を用いて抵抗率およびゼーベック係数を解析した例を付録 f に記載した。

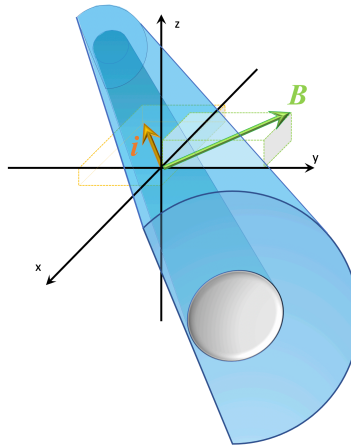


図 6-16 結晶方向および磁場方向とサンプルの位置関係イメージ図

## ii) 一次元量子 BiNW の 4 端子同時測定と巨大ゼーベック効果の実証

本論文で取り扱った項目は全て、一次元量子 Bi ナノワイヤーの物性測定時に応用されることを前提としている。第 5 章において記載した内径 100 nm 以下の石英ガラステンプレートは、現在、Bi を封入している最中である。本サンプル作製が完了すれば、一次元量子 Bi ナノワイヤーのまとまった数のサンプルが得られ、その後の研磨過程に安定したサンプル数を供給することが可能となる。

一次元量子ビスマスナノワイヤーの正確な物性値の測定のためには 4 端子測定が重要であるが、まずは 2 端子測定において第 2 章に示したような定常法で抵抗率およびゼーベック係数の値を測定することを考える。ここでは、粒径 20 nm のコンポール原液を用いて、以下のような研磨条件を検討することにより、Bi および石英ガラスの端面の平滑化が期待される。

Base モーター：450 rpm, Head モーター：50 rpm, 1800 s, コンポールサイズ 20

また、第 5 章に記載した直径 500 nm スケールおよび 200 nm スケールにおける研磨条件の検討結果も参考に、各モーターの回転数等を変更して最適な研磨条件を検討されるのが望ましい。

次に第 3 章に示した 2 点 IS 法で一次元量子 Bi ナノワイヤーの  $zT$  評価を行う。IS 法を用いた BiNW の  $zT$  評価の構想は前述した通りである。ここでは、ゼーベック係数の測定結果と Bi の熱拡散率の文献値を用いることで、熱伝導率と比熱まで算出することが可能となる。最後に、第 2 章に記載した D.S.H.法によってキャリア熱伝導率を評価することで、 $zT$  の向上が見られた場合の解析を行うことができる。

また、前項に記載した Bi マイクロワイヤーの 4 端子測定技術を一次元量子ビスマスナノワイヤーにも適応させることで、抵抗率、ゼーベック係数、ホール係数および磁気抵抗率の温度依存性の特定ができるが、ここには量子効果に加え、ワイヤー形状特有のサイズ効果が含まれる。そこで、第 4 章に記載したように、各キャリアにおいて平均自由行程を見積もることで量子効果と区別した解析が可能となる。

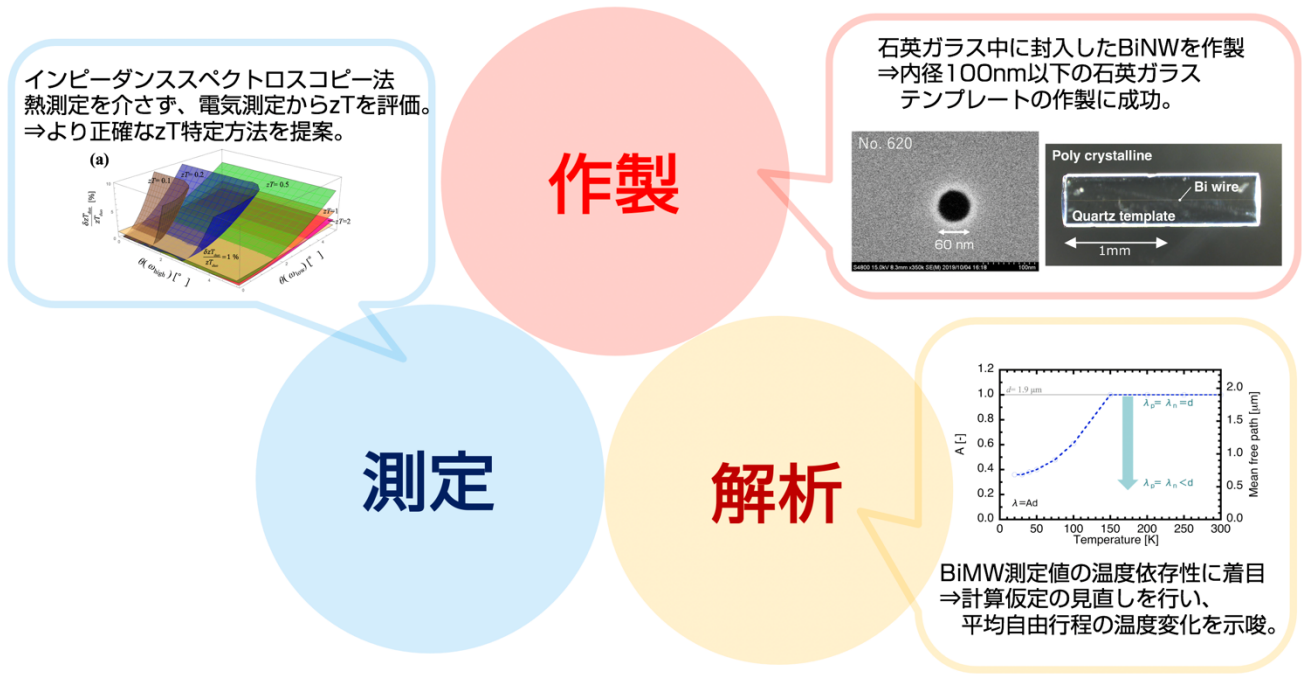
## 第7章 総括

温度差から直接電気を発生する熱電変換材料は、無次元性能指数  $zT$  によりその性能が評価されるが、現状  $zT=1$  (エネルギー変換効率にして 10%以下) を飛躍的に超える材料の報告はない。 $zT$  向上の一手法として、本研究では代表的な熱電変換材料であるビスマスをワイヤー状に加工し、直径が 100 nm 以下、長さが 1 mm 程度の 1 次元ビスマスナノワイヤーの作製を目指しており、1 次元状態密度の導入による巨大ゼーベック効果の発現を目標としている。本研究では、BiNW 作製時に鋳型として用いる石英ガラステンプレートの作製時にリアルタイム圧力制御を行うことで、段階的に石英ナノファイバーの内径を小さくすることに成功した。結果、内径 60 nm のナノファイバーを 70 m 程安定して作製することができた (第5章)。本石英ガラステンプレートを用いることで、量子効果の発現が期待される 1 次元量子ビスマスナノワイヤーの作製準備を整えた。

一方、1 次元量子ビスマスナノワイヤーの測定には側面へのナノ電極作製に伴う超微細加工が必要な上、量子効果を考慮した詳細な解析モデルの構築が必要である。そのため、1 次元量子ビスマスナノワイヤーにおける作製・測定・解析はどれも困難を極め、1 次元状態密度の導入によるゼーベック係数の向上が示唆されてから四半世紀以上、現在も研究が続けられている。そこで、量子効果の発現を除く実験的・解析的な共通点から、直径が数  $\mu\text{m}$ 、長さが 1 mm 程度のビスマスマイクロワイヤーに着目し、ワイヤー形状のビスマスの基本的な物性理解を行った。ビスマスナノワイヤーの 2 端子測定により抵抗率とゼーベック係数の温度依存性を測定し、結晶方向を特定した上で電子とホールの平均自由行程を解析的に見積もった。結果、各キャリアが独立した平均自由行程を持つことによって、抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性が大きく変化することが示された (第4章)。また、局所ナノ電極を設置したビスマスマイクロワイヤーの 4 端子測定により、抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を特定し、散乱因子と平均自由行程の温度依存性に着目した解析を行った。結果、温度減少に伴って散乱機構が音響フォノン散乱からイオン化不純物散乱へと遷移していく傾向が見られ、さらに平均自由行程が温度減少に伴って小さくなることを見積もられた (付録 f)。以上のように、ビスマスワイヤーは大きな形状効果を有しており、量子効果以外にも考慮すべき物理的現象が存在することが実験結果の解析によって示唆された。

ビスマスナノワイヤーは直径サイズや結晶方向など、個々のサンプルによって物性値が大きく異なるため、同一サンプルから抵抗率、ゼーベック係数および熱伝導率を測定した上で  $zT$  評価が行われることが望ましい。そこで、バルク熱電変換材料を用いて、同一サンプルから複数の熱電物性を同時に測定する環境を整えた。また、熱拡散率と熱伝導率の測定結果からキャリア熱伝導率の評価を行った (第2章)。 $zT$  を評価するためにはゼーベック係数や熱伝導率の測定時に温度制御が重要となるが、測定用端子からの熱リークや輻射熱等を完全に遮断することは難しく、高精度な測定技術が必要となることが分かった。そこで、熱測定を除いた電気測定のみで  $zT$  を評価可能なインピーダンススペクトロスコピー法に着目した。ここでは、測定をより簡単にするために低周波数および高周波数における 2 点のインピーダンス値の測定により、 $zT$  を算出可能であることを示した 2 点 IS 法について提案した (第3章)。これは DC 抵抗および AC 抵抗から  $zT$  特定を試みるハーマン法に、具体的な周波数の設定値を与えることが期待される。

以上のように、本研究全体を通して、1次元量子ビスマスナノワイヤーの作製・測定・解析の実現に向けた一通りの準備が整ったといえる。なお、本研究で扱った主な事項について図 7-1 の通り、概念図にまとめた。



熱電分野の研究課題に沿った研究テーマを広く扱えた

1次元量子BiNWの作製・測定・解析に向けた準備を整えられた

図 7-1 本研究における各テーマの関係性

## 付録 a 熱電変換素子のインピーダンス式 3-10 の導出

### ◆温度領域から位相領域への変換

図 a-1 に、熱電変換素子の片側を温度制御（片側温度固定）したときの位置  $x$  における熱電変換素子の温度分布  $T(x, t)$  について表す。

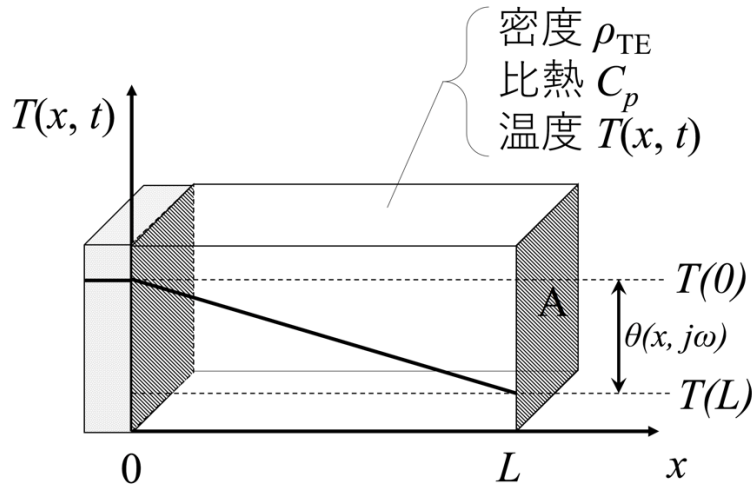


図 a-1 インピーダンス測定におけるサンプル設置と温度の関係

熱電変換素子の密度を  $\rho_{TE}$ 、比熱を  $C_p$  としたとき、熱電変換素子全体の総熱量  $Q$  は、次式の通り求められる。

$$Q(t) = \int_0^L \rho_{TE} C_p T(x, t) dx \quad (\text{a-1})$$

ここで、フーリエの法則を用いると、熱流は温度勾配  $\partial T / \partial x$  に比例するが、このときの比例定数  $\kappa_{TE}$  を熱伝導率とすると  $x=0$  および  $x=L$  における熱流入および熱流出はそれぞれ次のように表される。

$$\kappa_{TE} \frac{\partial T}{\partial x}(0, t), \quad \kappa_{TE} \frac{\partial T}{\partial x}(L, t) \quad (\text{a-2})$$

これらを用いて熱電変換素子の総熱量の時間変化を表すと次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= \kappa_{TE} \frac{\partial T}{\partial x}(L, t) - \kappa_{TE} \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) \\ &= \int_0^L \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_{TE} \frac{\partial T}{\partial x}(x, t) \right) dx \end{aligned} \quad (\text{a-3})$$

式 a-1 および式 a-3 より、次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \rho_{TE} C_p \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_{TE} \frac{\partial T}{\partial x}(x, t) \right) \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= \frac{\rho_{TE} C_p}{\kappa_{TE}} \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) \end{aligned} \quad (\text{a-4})$$



なお、ここでは $\Delta T$ が十分に小さい事を想定し熱伝導率の位置に関するここで、熱電変換素子の熱拡散率 $\alpha_{TE}$ は、次のように表される。

$$\alpha_{TE} = \frac{\kappa_{TE}}{\rho_{TE} C_p} \quad (\text{a-5})$$

従って、式 a-4 は式 a-5 を用いて次のように表される。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_{TE}} \frac{\partial T}{\partial t}(x, t) \quad (0 < x < L) \quad (\text{a-6})$$

実際に測定を行う際は印加電流  $I(\omega, t) = I_0 \sin \omega t$  の周波数を変化させてインピーダンス測定を行うため、式 a-7 のようなラプラス変換を用いて式 a-6 の温度  $T$  について時間  $t$  の定義域を周波数  $j\omega$  の定義域へと変換して考える。

$$L[\Delta T] = \int_0^\infty \Delta T \exp(-j\omega t) dt = \theta \quad (\text{a-7})$$

今、式 a-6 について、 $T$  を  $\theta$  を用いて書き直すと次のような関係が得られる。

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_{TE}} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (\text{a-8})$$

交流電流により温度変化も  $\sin$  波で  $T(\omega, t) = T_0 \sin \omega t + T_M$  のように表される。ここで  $T_M$  は交流電流  $I$  によらずに一定に保たれる直流成分であり、計算上は微分して消える値である。今、 $T_M$  を省略して  $T(\omega, t) = T_0 \sin \omega t$  とおき、位相  $\theta$  に対応させると、 $\theta \propto \exp(j\omega t)$  のような関係が得られる。 $\theta = \exp(j\omega t)$  として、 $\theta$  を  $t$  で偏微分すると、

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = j\omega \exp(j\omega t) \quad (\text{a-9})$$

となり、これを式 a-8 に代入して  $\theta = \exp(j\omega t)$  と対応させると次のように書き直せる。

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_{TE}} j\omega \theta \quad (\text{a-10})$$

以上のように、式 a-6 は位相  $\theta$  を用いて次のように表され、インピーダンス測定から得られる位相  $\theta$  の値と対応させることが可能となった。[18]

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{j\omega}{\alpha_{TE}} \theta = 0 \quad (0 < x < L) \quad (\text{a-11})$$

◆特徴的な周波数  $\omega_{TE}$  の導出

図 a-1 に示したサンプルに電流  $I$  を印加したときの位置  $x=L$  における熱流  $Q_{x=L}$  について、熱電効果を考えると、ペルチェ熱から熱伝導とジュール熱が差し引かれたような次のような関係が得られる。

$$Q_{x=L} = \pi I - \frac{\kappa A}{L} \Delta T - \frac{1}{2} I^2 R \quad (\text{a-12})$$

今、図 a-1 全体が真空中にあることを想定すると、位置  $L$  における熱流は  $Q_{x=L}=0$  とみなせる。したがって、式 a-12 は温度差  $\Delta T$  について次のように書き直せる[41]。

$$\Delta T = \frac{LI}{\kappa A} \left( \pi - \frac{1}{2} IR \right) \quad (\text{a-13})$$

ここで、熱電抵抗  $R_{TE}$  をゼーベック係数  $S$  を用いて  $R_{TE} = V_S/I = S\Delta T/I$  のように定義すると、熱電抵抗は次のように表される。（ $V_S$ ：ゼーベック電圧）

$$R_{TE} = \frac{SL}{\kappa A} \left( \pi - \frac{1}{2} IR \right) \quad (\text{a-14})$$

また、熱電材料のキャパシタンス成分  $C_{TE}$  をゼーベック係数  $S$  を用いて次のように定義する。

$$C_{TE} = I \frac{dt}{dV_S} = \frac{I}{S} \left( \frac{dT}{dt} \right)^{-1} \quad (\text{a-15})$$

フーリエの法則と比熱の定義から、 $dt$  を求めると、次のようになる。

$$dt = -\frac{L}{\alpha} dx \quad (\text{a-16})$$

$$\begin{cases} \frac{dQ}{A} \frac{1}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dx} & (\text{Fourier's law}) \\ C_p = \frac{1}{\rho_{TE} AL} \frac{dQ}{dT} & (\text{definition of the specific heat}) \end{cases} \quad (\text{a-17})$$

今、熱電変換材料における熱流について、ジュール熱および熱伝導がペルチェ熱と比較して十分に小さいときを考えると、式 a-15 および式 a-16 から熱電変換材料のキャパシタンス成分  $C_{TE}$  を次のように表せる。

$$C_{TE} = -\frac{IL}{S\alpha} \left( \frac{dT}{dx} \right)^{-1} \quad (\text{a-18})$$

ここで、 $x=L$  における  $dT/dx$  の値を熱伝導率およびペルチェ係数を用いて表すと次のようになる。

$$\left( \frac{dT}{dx} \right)^{-1} = -\frac{\kappa A}{I\pi} \quad (\text{a-19})$$

式 a-5 および式 a-19 を用いて式 a-18 を書き直すと次のようになる。

$$C_{TE} = \frac{\rho_{TE} C_p LA}{S\pi} \quad (\text{a-20})$$

ここで、式 a-14 および式 a-20 を用いて特徴的な時間  $\tau$  を次の通りに定義する。

$$\tau = R_{TE} C_{TE} = \frac{L^2}{\alpha} \quad (\text{a-21})$$

特徴的な時間  $\tau$  は熱拡散率と長さで表され、熱が長さ  $L$  の熱電変換材料の容積に吸収されている間にどれだけ速く熱が輸送されるかを定義する。この特徴的な長さの逆数をとることで、次式のように特徴的な角周波数が定義される。[41]

$$\omega_{TE} = \frac{1}{\tau} = \frac{\alpha}{L^2} \quad (\text{a-22})$$

#### ◆インピーダンス定義式

$\theta$  および  $\partial\theta/\partial x$  は式 a-22 を用いて次のように計算できる。

$$\theta(x, j\omega) = C_1 \sinh \left[ \frac{x}{L} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right] + C_2 \cosh \left[ \frac{x}{L} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right] \quad (\text{a-23})$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial x}(x, j\omega) = \frac{1}{L} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \left\{ C_1 \cosh \left[ \frac{x}{L} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right] + C_2 \sinh \left[ \frac{x}{L} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right] \right\} \quad (\text{a-24})$$

ここで、定数  $C_1$  および  $C_2$  について求めるため、サンプルの両端 ( $x=0, x=L$ ) における境界条件を考える。まず、 $x=0$  において、ペルチェ熱の発生と同時に材料が熱を吸収することを考えると、次のような関係が得られる。

$$\pi I - \kappa \left( \frac{\partial\theta}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (\text{a-25})$$

また、 $x=L$  のときに  $\theta=0$  となることを仮定する。

$$\theta(x=L, j\omega) = 0 \quad (\text{a-26})$$

$x=0$  を式 a-24 に代入して計算すると、次のようになる。

$$\left( \frac{\partial\theta}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_1}{L} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \quad (\text{a-27})$$

ここで、式 a-25 を用いると、定数  $C_1$  は次のように求まる。

$$C_1 = \frac{\pi I L}{\kappa A} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-0.5} \quad (\text{a-28})$$

$x=L$  を式 a-23 に代入して計算すると、次のようになる。

$$C_1 \sinh \left[ \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right] + C_2 \cosh \left[ \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right] = 0 \quad (\text{a-29})$$

式 a-28 および式 a-29 から、定数  $C_2$  は次のようになる。

$$C_2 = -\frac{\pi IL}{\kappa A} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-0.5} \tanh \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \quad (\text{a-30})$$

式 a-29 および式 a-30 から求めた定数の値を用いると、式 a-23 から、 $x=0$  における  $\theta$  は次のように定義される。

$$\theta(x=0, j\omega) = -\frac{\pi IL}{\kappa A} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-0.5} \tanh \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \quad (\text{a-31})$$

今、インピーダンス  $Z_{con}(\omega)$  がオーミック抵抗  $R_{ohm}$  とゼーベック係数を用いて次のように表されることを考える。

$$Z_{con}(\omega) = R_{ohm} + \frac{|S| \Delta T(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{a-32})$$

ここで、 $\Delta T$  を  $\theta$  を用いて表すと、次のように変換できる。

$$\Delta T(x, j\omega) = T(L, j\omega) - T(0, j\omega) \rightarrow \theta(L, j\omega) - \theta(0, j\omega) = -\theta(x=0, j\omega) \quad (\text{a-33})$$

故に、 $Z_{con}(\omega)$  は式 a-32 および式 a-33 を用いて次のように定義できる。なお、ここで  $\pi = ST(0)$  とした。

$$Z_{con}(\omega) = R_{ohm} + \frac{S^2 LT(0)}{\kappa A} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-0.5} \tanh \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \quad (\text{a-34})$$

ここで、式 a-34 第 2 項の係数を次のように熱電抵抗  $R_{TE}$  と置く。

$$R_{TE} = \frac{S^2 LT(0)}{\kappa A} \quad (\text{a-35})$$

以上のように計算することで、インピーダンスの定義式 a-36 を導出できた。

$$Z_{con}(\omega) = R_{ohm} + R_{TE} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-0.5} \tanh \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \quad (\text{a-36})$$

## 付録 b 式(3-3)の導出

インピーダンス  $Z$  は電位差  $V$  と電流  $I$  を用いて、 $Z=V/I$  と表されるが、熱電素子においては、オーミック抵抗  $R_{ohm}$  に加えてペルチェ効果が生じることから、ゼーベック電圧によるインピーダンスが生じる。

$$Z = R_{ohm} + \frac{S[T(L) - T(0)]}{I} \quad (b-1)$$

今、式 b-1 の第 2 項を式 a-11 に基づいて展開したものに書き換えると、インピーダンス  $Z$  は次のように書き直せる。(式 a-34 参照)

$$Z(j\omega) = R_{ohm} + \frac{S^2 TL}{\kappa A} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-0.5} \tanh \left[ \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{0.5} \right] \quad (b-2)$$

ここで、式(b-2)の第二項の係数を熱電抵抗  $R_{TE}$  とおく。

$$R_{TE} = \frac{S^2 TL}{\kappa A} \quad (b-3)$$

これを用いて  $zT$  定義式を書きなおすと、

$$\begin{aligned} zT &= \frac{1}{\rho(L/A)} \frac{S^2 TL}{\kappa A} \\ &= \frac{R_{TE}}{R_{ohm}} \\ &= \frac{R_{TE} + R_{ohm}}{R_{ohm}} - 1 \end{aligned} \quad (b-4)$$

より、式 3-2 の定義式が得られた。ここで、インピーダンス測定の際に測定周波数が極限に近いときのインピーダンスの実数成分  $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)] = R_{ohm} + R_{TE}$  および  $\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)] = R_{ohm}$  の値を用いて  $zT$  を表すと、次のようになる。[19]

$$\begin{aligned} zT &= \frac{R_{TE} + R_{ohm}}{R_{ohm}} - 1 \\ &= \frac{\text{Re}[Z(\omega \rightarrow 0)]}{\text{Re}[Z(\omega \rightarrow \infty)]} - 1 \end{aligned} \quad (b-5)$$

## 付録 c 2点 IS 法によるインピーダンスの位相 $\theta$ と $zT$ の誤差関係

まず、ここでは表記の簡略化のため、 $\beta = \omega / \omega_{TE}$  とする。

$j^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1-j)$ ,  $j^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+j)$  より、定義式 a-36 を書き直すと次のようになる。

$$Z_{con}(\omega) = R_{ohm} + (1-j) \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} \frac{\sinh(\sqrt{2\beta}) + j \sin(\sqrt{2\beta})}{\cosh(\sqrt{2\beta}) + \cos(\sqrt{2\beta})} \quad (c-1)$$

ここで、式 c-1 より、インピーダンスの実部と虚部はそれぞれ以下の通りに表される。

$$\begin{cases} \operatorname{Re}[Z_{con}(\omega)] = R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} \frac{\sinh(\sqrt{2\beta}) + \sin(\sqrt{2\beta})}{\cosh(\sqrt{2\beta}) + \cos(\sqrt{2\beta})} \\ \operatorname{Im}[Z_{con}(\omega)] = \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} \frac{\sin(\sqrt{2\beta}) - \sinh(\sqrt{2\beta})}{\cos(\sqrt{2\beta}) + \cosh(\sqrt{2\beta})} \end{cases} \quad (c-2)$$

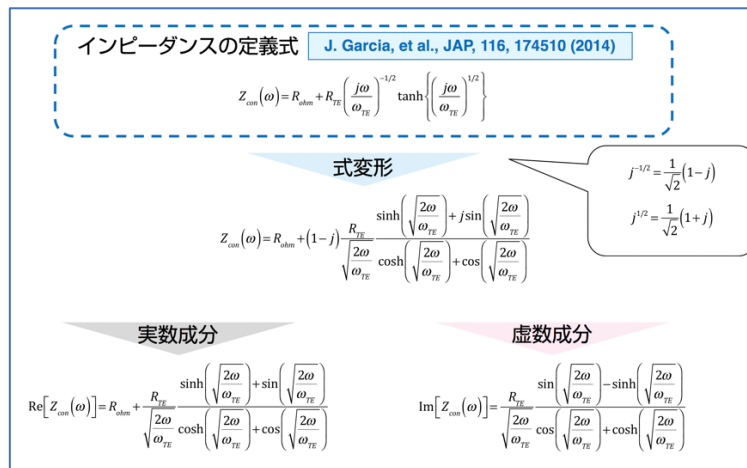


図 c-1 インピーダンス定義式の変形

### ◆低周波数帯におけるインピーダンス誤差

今、式 a-36 の定義式から、低周波数において  $\beta \ll 1$  を仮定すると、 $\tanh(x)$  の級数展開

$\tanh(x) \approx x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 - \frac{17}{315}x^5 + \dots$  を用いて定義式を書き直すことができる。

下図に  $\tanh(x)$  と、近似に用いる項数を変化させたときのグラフとを比較した。

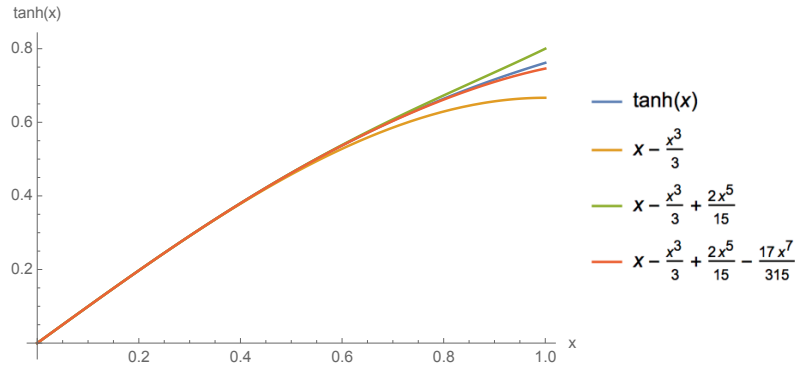


図 c-2 tanh(x)の級数展開

いま、 $\beta \ll 1$  を仮定しているため、 $0 < x < 0.5$  程度の範囲内で近似が成立すればよいため、第2項までを用いると、インピーダンスは次のように近似される。

$$Z_{con}(\omega \rightarrow 0) = R_{ohm} + R_{TE} (j\beta)^{-1/2} \left( (j\beta)^{1/2} - \frac{1}{3} \left\{ (j\beta)^{1/2} \right\}^3 \right) = R_{ohm} + R_{TE} \left( 1 - \frac{j\beta}{3} \right) = Z_{duo}(\omega \rightarrow 0) \quad (c-3)$$

$\beta \ll 1$  のときのインピーダンスの実部と虚部はそれぞれつぎのように表される。

$$\begin{cases} \text{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)] = R_{ohm} + R_{TE} \\ \text{Im}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)] = -\frac{R_{TE}\beta}{3} \end{cases} \quad (c-4)$$

$(\omega < \omega_{TE})$  のとき、設定周波数  $\omega_{low}$  を選ぶ際の理想的なインピーダンス値との誤差は、式 c-4 と定義式 c-2 との差をとって、定義式で除すことによって次のように定義する。

$$\begin{aligned} \frac{\delta \text{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]}{\text{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]} &= \frac{\text{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)] - \text{Re}[Z_{con}(\omega)]}{\text{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]} = \frac{(R_{ohm} + R_{TE}) - \left( R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} \frac{\sinh(\sqrt{2\beta}) + \sin(\sqrt{2\beta})}{\cosh(\sqrt{2\beta}) + \cos(\sqrt{2\beta})} \right)}{R_{ohm} + R_{TE}} \\ &= \frac{R_{TE} - \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} \frac{\sinh(\sqrt{2\beta}) + \sin(\sqrt{2\beta})}{\cosh(\sqrt{2\beta}) + \cos(\sqrt{2\beta})}}{R_{ohm} + R_{TE}} = \frac{zT}{1+zT} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \frac{\sinh(\sqrt{2\beta}) + \sin(\sqrt{2\beta})}{\cosh(\sqrt{2\beta}) + \cos(\sqrt{2\beta})} \right) \end{aligned} \quad (c-5)$$

ここで  $\beta$  を位相  $\theta$  を用いて表すと、次のように表され、

$$\tan \theta = \frac{|\text{Im}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]|}{\text{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]} = \frac{R_{TE}\beta}{3(R_{ohm} + R_{TE})} = \frac{zT\beta}{3(1+zT)} \quad (c-6)$$

$\beta$ について解くと式 c-7 のようになる。

$$\beta = 3 \tan \theta \left( 1 + \frac{1}{zT} \right) \quad (\omega < \omega_{TE}, \beta < 1) \quad (c-7)$$

以上のように、誤差 (式 c-5) を  $zT$  と  $\theta$  を用いて表せた。ただし、現実的には図に示した  $\tanh(x)$  のグラフより、 $\beta \leq 0.5$  の条件を満たす  $\theta \leq 3^\circ$  程度で評価を行う必要がある。

**インピーダンスの定義式**  $Z_{con}(\omega) = R_{ohm} + R_{TE} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-1/2} \tanh \left\{ \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{1/2} \right\}$

tanh(x) の級数展開  $\tanh(x) = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 - \frac{17}{315}x^7 + \dots$

$Z_{con}(\omega \rightarrow 0) = R_{ohm} + R_{TE} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-1/2} \left\{ \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{1/2} - \frac{1}{3} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{3/2} \right\} = R_{ohm} + R_{TE} \left( 1 - \frac{j\omega}{3\omega_{TE}} \right)$

**実数成分**

 $\text{Re}[Z_{con}(\omega \rightarrow 0)] = R_{ohm} + R_{TE}$

**虚数成分**

 $\text{Im}[Z_{con}(\omega \rightarrow 0)] = -R_{TE} \frac{\omega}{3\omega_{TE}}$

$\tan \theta = \frac{|\text{Im}[Z_{con}(\omega \rightarrow 0)]|}{\text{Re}[Z_{con}(\omega \rightarrow 0)]} = \frac{\omega}{3\omega_{TE}} \frac{R_{TE}}{R_{ohm} + R_{TE}} = \frac{\omega}{3\omega_{TE}} \frac{zT}{1 + zT}$  より、周波数  $\omega$  と  $\theta$  の関係を計算

$\frac{\omega}{\omega_{TE}} = 3 \tan \theta \left( 1 + \frac{1}{zT} \right)$

図 c-3 低周波数帯における周波数  $\omega$ , 位相  $\theta$ ,  $zT$  の関係

◆高周波数におけるインピーダンス誤差

今、式 a-36 の定義式から、高周波数において  $\beta \gg 1$  を仮定すると、 $\tanh \left\{ (j\beta)^{1/2} \right\} = 1$  より、インピーダンスの定義式は次のように書き直せる。

$$Z_{con}(\omega \rightarrow \infty) = R_{ohm} + R_{TE} (j\beta)^{-1/2} = R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} (1 - j) = Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty) \quad (c-8)$$

インピーダンスの実部、虚部はそれぞれつぎのように表される。

$$\begin{cases} \text{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)] = R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} \\ \text{Im}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)] = -\frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} \end{cases} \quad (c-9)$$

$(\omega > \omega_{TE})$  のとき、設定周波数  $\omega_{high}$  を選ぶ際の  $\text{Re}[Z_{con}(\omega \rightarrow \infty)]$  との理想的なインピーダンス値との誤差は、式 c-9 と定義式 c-2 との差をとって、定義式で除すことによって次のように定義する。



$$\frac{\delta \operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]}{\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]} = \frac{\operatorname{Re}[Z_{con}(\omega)] - \operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]}{\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]} = \frac{\left( R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} \frac{\sinh(\sqrt{2\beta}) + \sin(\sqrt{2\beta})}{\cosh(\sqrt{2\beta}) + \cos(\sqrt{2\beta})} \right) - \left( R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} \right)}{R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}}}$$

$$= \frac{\frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}} \left\{ \frac{\sinh(\sqrt{2\beta}) + \sin(\sqrt{2\beta})}{\cosh(\sqrt{2\beta}) + \cos(\sqrt{2\beta})} - 1 \right\}}{R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}}} = \frac{zT}{\sqrt{2\beta} + zT} \left\{ \frac{\sinh(\sqrt{2\beta}) + \sin(\sqrt{2\beta})}{\cosh(\sqrt{2\beta}) + \cos(\sqrt{2\beta})} - 1 \right\}$$

(c-10)

ここで  $\beta$  を位相  $\theta$  を用いて表すと、次のようになる。

$$\tan \theta = \frac{\left| \frac{\operatorname{Im}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]}{\operatorname{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]} \right|}{R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}}} = \frac{\frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}}}{R_{ohm} + \frac{R_{TE}}{\sqrt{2\beta}}} = \frac{zT}{\sqrt{2\beta} + zT}$$

(c-11)

式 c-11 を  $\beta$  について解くと、式 c-12 のようになる。

$$\beta = \frac{zT^2(1 - \tan^2 \theta)^2}{2 \tan^2 \theta} \quad (\omega > \omega_{TE}, \beta > 1)$$

(c-12)

以上のように、誤差 (式 c-10) を  $zT$  と  $\theta$  を用いて表せた。

インピーダンスの定義式  $Z_{con}(\omega) = R_{ohm} + R_{TE} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-1/2} \tanh \left( \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{1/2} \right)$

$\tanh \left( \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{1/2} \right) \rightarrow 1$

$Z_{con}(\omega \rightarrow \infty) = R_{ohm} + R_{TE} \left( \frac{j\omega}{\omega_{TE}} \right)^{-1/2} = R_{ohm} + R_{TE} (1-j) \sqrt{\frac{2\omega_{TE}}{\omega}}$

<p><b>実数成分</b></p> $\operatorname{Re}[Z_{con}(\omega \rightarrow \infty)] = R_{ohm} + R_{TE} \sqrt{\frac{2\omega_{TE}}{\omega}}$	<p><b>虚数成分</b></p> $\operatorname{Im}[Z_{con}(\omega \rightarrow \infty)] = -R_{TE} \sqrt{\frac{2\omega_{TE}}{\omega}}$
--	---

$\tan \theta = \frac{\left| \frac{\operatorname{Im}[Z_{con}(\omega \rightarrow \infty)]}{\operatorname{Re}[Z_{con}(\omega \rightarrow \infty)]} \right|}{R_{ohm} + R_{TE} \sqrt{\frac{2\omega_{TE}}{\omega}}} = \frac{R_{TE} \sqrt{\frac{2\omega_{TE}}{\omega}}}{R_{ohm} + R_{TE} \sqrt{\frac{2\omega_{TE}}{\omega}}} = \frac{zT}{\sqrt{2\omega_{TE}} + zT}$

より、周波数  $\omega$  と  $\theta$  の関係を計算

$\frac{\omega}{\omega_{TE}} = \frac{zT^2(1 - \tan^2 \theta)^2}{2 \tan^2 \theta}$

図 c-4 高周波数帯における周波数  $\omega$ , 位相  $\theta$ ,  $zT$  の関係

◆ $zT$  誤差

ここで、 $x = \text{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow \infty)]$ ,  $y = \text{Re}[Z_{duo}(\omega \rightarrow 0)]$ とおき、それぞれの誤差を  $\frac{\delta x}{x}$ ,  $\frac{\delta y}{y}$  (式 c-5, 式 c-10) として、 $x, y$  の標準不確かさ  $u(x), u(y)$  を、次のように定義する。

$$u(x) = \frac{\delta x}{x} \times x, \quad u(y) = \frac{\delta y}{y} \times y \quad (\text{c-13})$$

これらを用いて  $zT$  の合成標準不確かさを次の様に定義する。

$$u_c^2(zT_{duo}) = \left( \frac{\partial zT_{duo}}{\partial x} \right)^2 u^2(x) + \left( \frac{\partial zT_{duo}}{\partial y} \right)^2 u^2(y) \quad (\text{c-14})$$

ここで、 $u_c(zT_{duo}) = \frac{\delta zT_{duo}}{zT_{duo}} \times zT_{duo}$  とし、想定される  $zT$  の誤差を  $\frac{\delta zT_{duo}}{zT_{duo}}$  とおく。

$\frac{\partial zT_{duo}}{\partial x} = -\frac{y}{x^2}$ ,  $\frac{\partial zT_{duo}}{\partial y} = \frac{1}{x}$  より、式 c-14 を整理すると次のようになる。

$$\begin{aligned} u_c^2(zT_{duo}) &= \left( -\frac{y}{x^2} \right)^2 \left( \frac{\delta x}{x} \times x \right)^2 + \left( \frac{1}{x} \right)^2 \left( \frac{\delta y}{y} \times y \right)^2 \\ zT_{duo}^2 \left( \frac{\delta zT_{duo}}{zT_{duo}} \right)^2 &= \frac{y^2}{x^2} \left( \frac{\delta x}{x} \right)^2 + \frac{y^2}{x^2} \left( \frac{\delta y}{y} \right)^2 \\ \frac{\delta zT_{duo}}{zT_{duo}} &= \frac{zT_{duo} + 1}{zT_{duo}} \sqrt{\left( \frac{\delta x}{x} \right)^2 + \left( \frac{\delta y}{y} \right)^2} \end{aligned} \quad (\text{c-15})$$

式 c-15 のように、 $zT$  の誤差  $\frac{\delta zT_{duo}}{zT_{duo}}$  を  $zT$  と  $x, y$  のそれぞれの誤差を用いて表す事ができた。

## 付録 d 3次元状態密度を仮定した

### ビスマスの抵抗率およびゼーベック係数の計算

#### d-1 ビスマスの物性値の定義と計算に用いる値

##### ◆結晶方向

ビスマスは異方性を持つ物質であり、結晶方向  $k$  によって物性値が変化するため、結晶方向の特定は実験・計測の際にも、計算・解析の際にも重要な仮定となる。ビスマスワイヤーはワイヤーの長手方向に電流を印加し、物性測定を行うが、長手方向に対してビスマス単結晶の結晶方向がどのような向きで存在しているかを決定することは、Bi ワイヤーの熱電特性を知る上で重要となる。ここでは、代表的な結晶方向である binary  $k=(100)$ 、bisectrix  $k=(010)$ 、trigonal  $k=(001)$ 方向を仮定して計算例を示す。

##### ◆有効質量テンソル

BiNW の解析にあたって、ビスマスの質量を定義する際には有効質量  $m^*$ を用いる。有効質量は、「周期ポテンシャル中の電子が印加された電場や磁場の中で、その質量が有効質量に等しいかのように、格子に相対的に加速される」ことを基にしており、結晶中の伝導電子のエネルギーを自由電子モデルのエネルギーと同様な形式で表すことができるため、解析を進める上で便利である。以降、ここでは有効質量  $m^*$ を用いた結晶中の伝導電子のエネルギー式の導出を行う。[30]

群速度は、量子論によるエネルギー  $\varepsilon$  の波動関数に付随する周波数  $\omega=\varepsilon/h$  を用いて、次のように定義される。

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \hbar^{-1} \frac{d\varepsilon}{dk} \quad (\text{d-1})$$

式 d-1 を微分して、距離を求めると、次のようになる。

$$\frac{dv_g}{dt} = \hbar^{-1} \frac{d^2\varepsilon}{dkdt} = \hbar^{-1} \left( \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \right) \quad (\text{d-2})$$

ここで、式 d-3 の関係を用いて式 d-2 を変形すると、式 d-4 が導かれる。

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar} \quad (\text{d-3})$$

$$F = \hbar^2 \left( \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \right)^{-1} \frac{dv_g}{dt} \quad (\text{d-4})$$

ここで、式 d-4 の形に注目すると、ニュートンの第二法則 ( $F=ma$ ) と等しくなり、ここで、質量にあたる項について逆数をとったものを用いて、式(5)の通り有効質量  $m^*$ が定義される。

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \quad (\text{d-5})$$

なお、式 d-5 をもとに非等方的な電子エネルギー面について考え、逆有効質量テンソルに拡張すると、逆有効質量テンソルの成分は直交座標成分  $i, j$  を用いて次のように定義される。

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon_k}{dk_i dk_j} \quad (\text{d-6})$$

式 d-6 を用いると、結晶中の伝導電子のエネルギー  $\epsilon(\mathbf{k})$  は、次のように表される。

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{1}{m^*} \right)_{ij} k_i k_j \quad (\text{d-7})$$

式 d-7 は結晶の周期性の効果（結晶のポテンシャルの周期性）を有効質量として質量の中に取り込んだ表現になっている。なお、式 d-7 は、式 d-8 に示した自由電子モデルのエネルギーの形と等しく、解析に便利である。（ $\epsilon_0(\mathbf{k})$ ：エネルギー固有値、 $m_0$ ：真空中の電子の質量）

$$\epsilon_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_0} k^2 \quad (\text{d-8})$$

本解析では、電子およびホールの有効質量テンソル成分をそれぞれ次のように定義する。

$$\underline{M}_h = \begin{pmatrix} m_{h1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{h1} & 0 \\ 0 & 0 & m_{h3} \end{pmatrix} \quad (\text{d-9})$$

$$\underline{M}_{e,A} = \begin{pmatrix} m_{e1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{e2} & m_{e4} \\ 0 & m_{e4} & m_{e3} \end{pmatrix} \quad (\text{d-10})$$

表 d-1  $T=0\text{K}$  における Bi バンド構造のパラメータ ( $m_0=9.10956 \times 10^{-31}$  [kg]) [11]

パラメータ	表記	値
T 点ホールのバンド単における有効質量テンソル成分	$m_{h1}$	$0.059 m_0$
	$m_{h3}$	$0.634 m_0$
L 点電子の有効質量テンソル成分 (ポケット A におけるバンド端)	$m_{e1}$	$0.00119 m_0$
	$m_{e2}$	$0.263 m_0$
	$m_{e3}$	$0.00516 m_0$
	$m_{e4}$	$0.0274 m_0$

ここで、 $\underline{M}_h$  はホールの有効質量テンソルを、 $\underline{M}_{e,A}$  は電子の有効質量テンソル（フェルミポケット A）を示している。フェルミ面の形に注目すると、ホールに関しては trigonal 軸上に楕円状のフェルミ面が一つ、電子に関しては図 d-1 のように楕円球状のフェルミ面が3つ存在する。

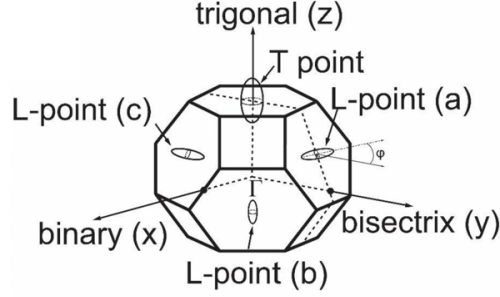


図 d-1 Bi のブリュリアンゾーンにおけるフェルミ面の様子[63]

式 d-9 では、この形状を考慮し、ホールの有効質量テンソルは  $x, y$  方向に等方であり、 $z$  軸方向に長軸を有する回転楕円体を表している ( $m_{h1} < m_{h3}$ )。また、電子の有効質量テンソルはホールと同様に回転楕円体のフェルミ面を有するが、trigonal 軸上には存在せず、 $m_{e4}$  のような要素を含むことで表される。電子の有効質量テンソルについては 3 つ存在するため、式 d-10 に示したフェルミポケット A を基準にして、フェルミポケット B および C について、次のように回転操作を加えて求める。

$$\underline{M}_{eB} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \underline{R}_z \left( -\frac{\pi}{3} \right) \cdot \underline{M}_{eA} \cdot \underline{R}_z^{-1} \left( -\frac{\pi}{3} \right) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}^{-1} \quad (\text{d-11})$$

$$\underline{M}_{eC} = \underline{R}_z \left( -\frac{2}{3}\pi \right) \cdot \underline{M}_{eA} \cdot \underline{R}_z^{-1} \left( -\frac{2}{3}\pi \right) \quad (\text{d-12})$$

なお、次のように  $xy$  平面上から  $z$  軸方向への回転操作に関する回転行列を定義した。

$$\underline{R}_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{d-13})$$

フェルミポケット B に関しては、フェルミポケット A についての有効質量テンソルを  $xy$  平面に対して  $z$  軸方向に  $-60^\circ$  回転し、さらに  $xy$  平面について面対称に異動した点に位置する。また、フェルミポケット C に関しては、フェルミポケット A についての有効質量テンソルを  $xy$  平面に対して  $z$  軸方向に  $-120^\circ$  回転した点に位置する。式 d-11 および式 d-12 のように、行列に回転操作を加える場合は、左から回転行列を作用 (内積) した上で右から同じ回転行列の逆行列を作用 (内積) する。また、回転行列に関して、式 d-13 の他に、 $zy$  平面に対して  $x$  軸方向に角度  $\theta$  (ラジアン) だけ回転させる場合、および  $xz$  平面に対して  $y$  軸方向に角度  $\theta$  (ラジアン) だけ回転させる場合での回転行列をそれぞれ式 d-14 および式 d-15 に示しておく。

$$\underline{R}_x(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (\text{d-14})$$

$$\underline{R}_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (\text{d-15})$$

#### ◆逆有効質量テンソル

図 d-1 では、結晶方向が trigonal 方向であるとき、つまり、ワイヤーの長手方向(紙面上方向)と trigonal 方向が同じ方向を向いているときの Bi のブリュリアンゾーンを示しているが、実際は様々な結晶方向に対して解析を行っていく。ここでは、結晶方向別の場合分けを行い、新しい  $x'y'z'$ 座標軸をフェルミ面の  $xyz$  座標と合わせるように設定することで、電気伝導方向(ワイヤーの長手方向)に対しての解析を単純化する。まず、前提として、図 d-1 は Bi のブリュリアンゾーンについて示しており、逆格子空間について考えたものであるため、図 d-1 中のフェルミポケットの位置を考える際には、式 d-16 に示したような有効質量テンソルの逆行列である逆有効質量テンソルを用い、これに回転操作等を加えて議論していく。

$$\underline{\alpha} = \underline{M}^{-1} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{d-16})$$

ここで、式 d-16 中の行列要素  $\alpha_{12} \approx 0, \alpha_{21} \approx 0$  となるように、結晶方向によって逆有効質量テンソルに操作を加え、座標軸変換を行うことで、以降の解析を簡単に進めることができる。表 d-2 に、逆行列が  $\alpha_{12} \approx 0, \alpha_{21} \approx 0$  の条件を満たすような逆有効質量テンソル  $\underline{\alpha}_k$  を定義するために行った場合分けを示す。これらを用いて、次のように行列操作を行い、座標軸変換を完了させる。

$$\underline{\alpha}_k = \left( \underline{R}_2 \cdot \underline{R}_1 \cdot \underline{M} \cdot \underline{R}_1^{-1} \cdot \underline{R}_2^{-1} \right)^{-1} \quad (\text{d-17})$$

表 d-2 結晶方向別の座標軸変換

$D_x$	$D_y$	$D_z$	$\theta_{r1}$ [rad]	回転行列 $R_1$	$\theta_{r2}$ [rad]	回転行列 $R_2$
=0	=0	≠0	0	$R_y(\theta)$	-	-
=0	≠0	=0	$-\pi/2$	$R_x(\theta)$	-	-
≠0	=0	=0	$\pi/2$	$R_y(\theta)$	-	-
=0	≠0	≠0	$\tan^{-1}(D_y / D_z)$	$R_x(\theta)$	-	-
≠0	=0	≠0	$\tan^{-1}(D_x / D_z)$	$R_y(\theta)$	-	-
≠0	≠0	=0	$-\tan^{-1}(D_y / D_x)$	$R_z(\theta)$	$\pi/2$	$R_y(\theta)$
≠0	≠0	≠0	$\tan^{-1}(D_y / D_x)$	$R_z(\theta)$	$-\tan^{-1}(D_y / D_z)$	$R_x(\theta)$

※結晶方向  $D = (D_x D_y D_z)$

式 d-17 のように結晶方向別に座標軸変換を行った後、新しい x'y'z'座標軸上において、図 d-1 にも示したとおり、L-point(a)のフェルミ面に着目すると、回転楕円体の長軸が軸上には存在せず、x'y'平面に対して式 d-18 に示したような角度だけ z'軸側に傾いている。

$$\varphi = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{2\alpha_{k12}}{\alpha_{k11} - \alpha_{k22}} \right) \quad (\text{d-18})$$

式(18)に示した角度分は回転操作により x'y'平面に対して z'軸方向に戻す必要があるため、 $\alpha_{k12} \neq \alpha_{k21}$  の場合については、次のような行列操作を行い、k 空間における逆有効質量テンソルを  $\underline{\alpha}_k'$  と定義する。

$$\underline{\alpha}_k' = R_z(-\varphi) \underline{\alpha}_k R_z^{-1}(-\varphi) \quad (\text{d-19})$$

#### ◆特定の結晶方向における有効質量成分

有効質量の定義から、電子の非線形波動関数  $\Psi(r)$  は、シュレーディンガー方程式によって次のように書ける。

$$-\frac{\hbar}{2} \nabla \cdot \underline{\alpha}_k' \nabla \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (\text{d-20})$$

今回想定している Bi ワイヤーは、石英ガラス中に封入されており、Bi ワイヤー中の電子は絶縁体である石英ガラスの内壁によって Bi 中に確実に閉じ込められている。ここで、円筒形の対称性を利用した式 d-20 の変形を行っていく。本研究で扱っている Bi ワイヤーは円筒対称であり、全物質量は z'軸回転方向について一定であるとする。なお、先にも述べたように、ここでは、逆有効質量テンソル  $\underline{\alpha}_k$  の行列において、 $\alpha_{k12} = \alpha_{k21} = 0$  であることを仮定している。ただし、この回転効果は適切な(x', y')の組を選んだときに相当する。これは、x'y'平面上のエネルギーは一定であるという予測によって得られる楕円面について x'または y'軸に平行な長軸または短軸を持つ事を表している。ゆえに、式 d-20 のシュレーディンガー方程式は次のように書ける。

$$\alpha_{k11}' \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x'^2} + \alpha_{k22}' \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y'^2} + 2\alpha_{k13}' \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z' \partial x'} + 2\alpha_{k23}' \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y' \partial z'} + \alpha_{k33}' \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z'^2} = \left( -\frac{2E}{\hbar^2} \right) \Psi \quad (\text{d-21})$$

さらに、電子は、z'軸方向に制限されないので、波動関数は z'軸方向の移動波の積で表される。

ここでは、x'y'平面についてのみ制限される波動関数によって、 $\Psi(r)$  は次のように表される。

$$\Psi(r) = u(x', y') \exp(i\xi x') \exp(i\eta y') \exp(ik_z z') \quad (\text{d-22})$$

ここで、 $\xi = -(\alpha_{k13}/\alpha_{k11})k_z'$ 、 $\eta = -(\alpha_{k23}/\alpha_{k22})k_z'$  は定数を、 $k_z'$  は z'軸方向に移動した波の波数を表している。

次に、式 d-22 を式 d-21 に代入して変形していくと、式 d-23 が得られる。

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left( \alpha_{k11}' \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \alpha_{k22}' \frac{\partial^2}{\partial y'^2} \right) u = \left\{ E - \frac{\hbar^2}{2} \left( \alpha_{k33}' - \frac{\alpha_{k23}'^2}{\alpha_{k22}'} - \frac{\alpha_{k13}'^2}{\alpha_{k11}'} \right) k_z'^2 \right\} u \quad (\text{d-23})$$

ここで、式 d-23 右辺第二項に注目する。エネルギーは一般的に  $E = (\hbar^2 k^2)/(2m)$  で表されるため、右辺第2項の括弧 ( ) 中の成分を逆有効質量成分と考えると、z軸方向の逆有効質量成分  $m_z'$  は次のように置くことができる。

$$m_z' = \left\{ \alpha_{k33}' - \frac{(\alpha_{k23}')^2}{\alpha_{k22}'} - \frac{(\alpha_{k13}')^2}{\alpha_{k11}'} \right\}^{-1} \quad (\text{d-24})$$

また、同様に考えて、x'および y'軸方向の逆有効質量成分については、便宜的にそれぞれ次のように表す。

$$m_{x'} = \frac{1}{\alpha_{k11}'}, \quad m_{y'} = \frac{1}{\alpha_{k22}'} \quad (\text{d-25})$$

ここで、主要な結晶方向についての有効質量成分の計算結果を次の表に示しておく。

表 d-3 有効質量成分の計算結果 (T= 300 K)

有効質量成分		Binary ( 1 0 0 )	Bisectrix ( 0 1 0 )	Trigonal ( 0 0 1 )
hole pocket	$m_{x'}$	0.634	0.059	0.059
	$m_{y'}$	0.059	0.634	0.059
	$m_{z'}$	0.059	0.059	0.634
e <sup>-</sup> pocket A	$m_{x'}$	0.00228	0.00119	0.00119
	$m_{y'}$	0.266	0.00231	0.118
	$m_{z'}$	0.00119	0.263	0.00516
e <sup>-</sup> pocket B	$m_{x'}$	0.00232	0.00477	0.118
	$m_{y'}$	0.00158	0.00227	0.00119
	$m_{z'}$	0.198	0.0666	0.00516
e <sup>-</sup> pocket C	$m_{x'}$	0.00232	0.00477	0.118
	$m_{y'}$	0.00158	0.00227	0.00119
	$m_{z'}$	0.198	0.0666	0.00516

#### ◆移動度テンソル

Bi におけるそれぞれのキャリアポケットの移動度テンソルは高い異方性を有する。式 d-26 に示した L 点の電子ポケット A の移動度テンソルを基準にして、電子ポケット B および C は trigonal 方向にそってそれぞれ±120°だけ回転させた式 d-27 および式 d-28 と等しくなる。

$$\underline{\mu}_{e,A} = \begin{pmatrix} \mu_{e1} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{e2} & \mu_{e4} \\ 0 & \mu_{e4} & \mu_{e3} \end{pmatrix} \quad (\text{d-26})$$



$$\underline{\mu}_{e,B} = R_z \left( \frac{2}{3}\pi \right) \cdot \underline{\mu}_{e,A} \cdot R_z^{-1} \left( \frac{2}{3}\pi \right) \quad (d-27)$$

$$\underline{\mu}_{e,C} = R_z \left( -\frac{2}{3}\pi \right) \cdot \underline{\mu}_{e,A} \cdot R_z^{-1} \left( -\frac{2}{3}\pi \right) \quad (d-28)$$

なお、ここでは、移動度テンソルの要素に、次に示した文献値を用い、バルク Bi の移動度に温度依存性を含めた[55, 56]。

$$(T < 77K) \quad \begin{cases} \mu_{e1} = 13.5 \times 10^4 T^{-1.75}, \\ \mu_{e2} = 0.397 \times 10^4 T^{-1.80}, \\ \mu_{e3} = 8.60 \times 10^4 T^{-1.78}, \\ \mu_{e4} = -0.882 \times 10^4 T^{-1.76}, \\ \mu_{h1} = 2.88 \times 10^4 T^{-1.79}, \\ \mu_{h3} = 0.437 \times 10^4 T^{-1.76} \end{cases} \quad (77K \leq T < 293K) \quad \begin{cases} \mu_{e1} = 104 \times 10^4 T^{-2.22}, \\ \mu_{e2} = 6.91 \times 10^4 T^{-2.46}, \\ \mu_{e3} = 76.7 \times 10^4 T^{-2.28}, \\ \mu_{e4} = -10.9 \times 10^4 T^{-2.33}, \\ \mu_{h1} = 22.7 \times 10^4 T^{-2.27}, \\ \mu_{h3} = 4.17 \times 10^4 T^{-2.28} \end{cases}$$

また、T 点ホールに関するバルク Bi の移動度テンソルについても、上に記した行列要素を用いて次のように表される。

$$\underline{\mu}_h = \begin{pmatrix} \mu_{h1} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{h1} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{h3} \end{pmatrix} \quad (d-29)$$

ゼーベック係数や電気伝導度を求める際に用いるバルク移動度の値は、解析する Bi ワイヤの結晶方向によって異なり、次のように定義することができる。

$$\mu_i = \begin{pmatrix} k_x & k_y & k_z \end{pmatrix} \cdot \underline{\mu}_i \cdot \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} \quad (d-30)$$

ここで、主な結晶方向について計算したバルク移動度の値を次の表 d-4 に記す。

表 d-4 主な結晶方向についての移動度の値 [m<sup>2</sup>/Vs] (T= 300K)

結晶方向	$\mu_{h,bulk}$	$\mu_{eA,bulk}$	$\mu_{eB,bulk}$	$\mu_{eC,bulk}$
(1 0 0)	0.540705	3.29476	0.865457	0.865457
(0 1 0)	0.540705	0.0556878	2.48499	2.48499
(0 0 1)	0.0938209	1.72567	1.72567	1.72567

## d-2 電子およびホールのフェルミエネルギー算出

次に、Bi フェルミエネルギーを算出するために、Bi の状態密度を計算し、フェルミエネルギーと掛け合わせた積分値を得ることでキャリア密度を計算し、文献値と比較することで各キャリアのフェルミエネルギーを算出する。ここでは、円柱状の 3 次元状態（バルク）での物性を解析的に求め、量子効果が導入されていないことを前提として計算を行う。

3 次元状態密度は、波数ベクトル  $\mathbf{k}=(k_x, k_y, k_z)$  を用いて、次のように表される。

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \frac{d\bar{k}}{d\varepsilon} \quad (\text{d-31})$$

しかし、式 d-31 の形ではベクトルが含まれており、プログラムで値を指定して具体的な状態密度を計算する際に複雑な形をとるため、スカラー量によってのみ状態密度  $D(\varepsilon)$  を表すように、式変形を行っていく。 $\varepsilon$  は  $k$  空間でのエネルギーを表しているが、Bi のバンド構造から T 点および L 点についてそれぞれ次のように定義される。

$$\varepsilon_T = \frac{\hbar^2 \bar{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k} \cdot \underline{\alpha} \cdot \bar{\mathbf{k}} \quad (\text{d-32})$$

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_L \left( 1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} \right) = \frac{\hbar^2 \bar{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2} \mathbf{k} \cdot \underline{\alpha} \cdot \bar{\mathbf{k}} \quad (\text{d-33})$$

ここで、T 点については自由電子モデルを採用し、エネルギー  $\varepsilon$  を波動ベクトル  $\mathbf{k}$  の 2 乗に比例する放物線関係で表されるのに対して、L 点については電子とホールのエネルギー準位が近く、2 つのキャリア間の強い結合によって、エネルギー  $\varepsilon$  は波数ベクトル  $\mathbf{k}$  について非放物線の形をとる。そのため、L 点における非放物線バンド構造はサブバンドエネルギー準位と L 点キャリアの 1 次分散関係とを考慮し、式 d-33 のような Lax モデルで表される[57]。なお、行列  $\underline{\alpha}$  は有効質量行列  $\underline{m}$  の逆行列であり、ここでは一般的な表記で逆有効質量テンソルを  $\underline{\alpha}$  と表記し、次のように定義した。

$$\underline{\alpha} = \begin{pmatrix} 1/m_x & 0 & 0 \\ 0 & 1/m_y & 0 \\ 0 & 0 & 1/m_z \end{pmatrix} \quad (\text{d-34})$$

今、式 d-32 および式 d-33 中の  $\mathbf{k} \cdot \underline{\alpha} \cdot \bar{\mathbf{k}}$  は、式 d-34 を用いて次のように計算される。

$$\mathbf{k} \cdot \underline{\alpha} \cdot \bar{\mathbf{k}} = \frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \quad (\text{d-35})$$

これは楕円球の式と一致するが、この形のまま計算を進めると複雑な表記となるため、 $\mathbf{k}'=(k_x', k_y', k_z')$  を導入し、式 d-35 を次式のような球の式に書き直す。

$$\bar{\mathbf{k}} \cdot \underline{\alpha} \cdot \bar{\mathbf{k}} = k_x'^2 + k_y'^2 + k_z'^2 = \bar{k}'^2 \quad (\text{d-36})$$

なお、ここでは式 d-35 の形から、球の式へと変形するために  $k_x', k_y', k_z'$  をそれぞれ次のように仮定した。

$$k_x' = \frac{k_x}{\sqrt{m_x}}, \quad k_y' = \frac{k_y}{\sqrt{m_y}}, \quad k_z' = \frac{k_z}{\sqrt{m_z}} \quad (\text{d-37})$$

今、式 d-31 中の  $dk$  について考えると、これは 3 次元の  $k$  空間での微小変化を表しているため、それぞれ  $x, y, z$  方向に微小変化 ( $dx, dy, dz$ ) していると見なせる。

$$\vec{dk} = dk_x dk_y dk_z \quad (\text{d-38})$$

ここで、式 d-37 より、 $dk_x, dk_y, dk_z$  は、 $k_x', k_y', k_z'$  を用いて次のように表される。

$$dk_x = \sqrt{m_x} dk_x', \quad dk_y = \sqrt{m_y} dk_y', \quad dk_z = \sqrt{m_z} dk_z' \quad (\text{d-39})$$

式 d-39 の関係から、式 d-38 を  $k'$  を用いて表すと次のようになる。

$$\begin{aligned} \vec{dk} &= dk_x' dk_y' dk_z' \sqrt{m_x m_y m_z} \\ &= 4\pi \bar{k}'^2 d\bar{k}' \sqrt{m_x m_y m_z} \end{aligned} \quad (\text{d-40})$$

今、想定しているエネルギー  $\varepsilon$  の式が球を表しているため (式 d-36)、3 次元空間での球の体積変化を想定すると、半径  $k$  をもつ球の表面積が微小変化することと同様に見なすことができるため、式 d-40 中の体積  $dk_x' dk_y' dk_z'$  は球の表面積 ( $S=4\pi r^2$ ) と厚さ (微小変化  $dk$ ) の積で表された。

次に、式 d-40 中の  $k', dk'$  について着目し、これらをスカラー量のエネルギー  $\varepsilon$  を用いて表していく。まず、T 点および L 点のエネルギーの式を  $k'$  を用いて表すと、それぞれ次のようになる。

$$(\text{T 点}) \quad \varepsilon_T = \frac{\hbar^2}{2} \bar{k}'^2 \quad (\text{d-41})$$

$$(\text{L 点}) \quad \varepsilon_L \left( 1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} \right) = \frac{\hbar^2}{2} \bar{k}'^2 \quad (\text{d-42})$$

式 d-41 および式 d-42 をそれぞれ  $k', dk'$  について解くと次のようになる。

$$(\text{T 点}) \quad \bar{k}' = \varepsilon_T^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{2}{\hbar^2}}, \quad d\bar{k}' = \frac{1}{\hbar^2 k'} d\varepsilon_T \quad (\text{d-43})$$

$$(\text{L 点}) \quad \bar{k}' = \sqrt{\frac{2}{\hbar^2} \left( \varepsilon_L + \frac{\varepsilon_L^2}{\varepsilon_{gl}} \right)^{\frac{1}{2}}}, \quad d\bar{k}' = \frac{1}{\hbar^2 k'} \left( 1 + \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} \right) d\varepsilon_L \quad (\text{d-44})$$

### ◆状態密度

まず、T点について、式 d-40 および式 d-43 を式 d-31 に代入すると、状態密度は次のように表される。

$$\begin{aligned}
 (T \text{ 点ホール}) \quad g_T(\varepsilon_T) &= \frac{\sqrt{2\varepsilon_T}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{m_x m_y m_z} \\
 &= \frac{\sqrt{2(-\varepsilon_T)}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{m_{h1} m_{h2} m_{h3}}
 \end{aligned}
 \tag{d-45}$$

Bi のバンド構造では図 d-2 のように、L 点電子の頂点を基準 (0) と仮定しているが、本来、T 点ホールの頂点は図 d-2 のように L 点電子の頂点よりも  $\Delta_0$  だけ高い位置にある。ここで、 $\Delta_0$  は、バンド構造から考えた際の T 点の頂点のエネルギーの値を表すが、本計算では、電子とホールのそれぞれのフェルミエネルギーの値を足し合わせることで  $\Delta_0$  を求めていくため、式 d-15 中には  $\Delta_0$  の情報は入れず、初期状態では T 点ホールの頂点と L 点電子の頂点と同じ  $\varepsilon=0$  に位置する、金属の性質を表すバンド構造を仮定することとする。T 点ホールのバンド構造が上に凸の形をしていることから、エネルギーを下向きに正とみなし負の符号をつける。ここでは、式(15)のように  $\varepsilon \rightarrow -\varepsilon$  とおくことで、プログラム計算において、エネルギー  $\varepsilon$  の値が増加した際に、 $\varepsilon=0$  を基準に下向きにエネルギーが増加していくこととなる。なお、ホールにおける L 点については影響が小さいため、本計算では省略した。

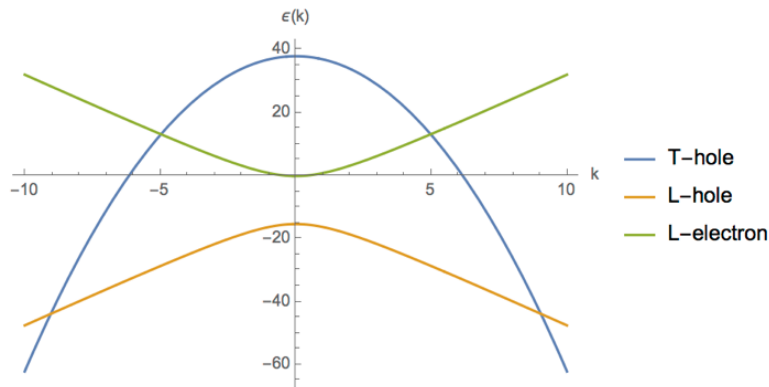


図 d-2 バンド構造

次に、L 点電子について、式 d-40 および式 d-44 を式 d-31 に代入すると、状態密度は次のようになる。

$$(L \text{ 点電子}) \quad g_L(\varepsilon_L, T) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3} \left( 1 + \frac{2\varepsilon_L}{E_{gl}(T)} \right) \left( \varepsilon_L + \frac{\varepsilon_L^2}{E_{gl}(T)} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{m_{Lx} m_{Ly} m_{Lz}}
 \tag{d-46}$$

ここで、L 点電子においては図 d-2 に示した通り、バンド構造が下に凸の形をしており、頂点が基点となっているため、式 d-46 のようにエネルギー  $\varepsilon$  を導入した。なおエネルギーギャップ  $\varepsilon_{gl}$  は文献値[64]において実験値から最小二乗法を用いて求められた温度依存性を含む算出式を用いる。

◆キャリア密度  $n, p$

キャリア密度は、状態密度  $g(\varepsilon)$  と電子やホールが存在する確率を表すのに使用されるフェルミディラック分布関数  $f(\varepsilon)$  の積をエネルギー  $\varepsilon$  について積分したときの値と等しくなる。電子の分布関数は、一つの伝導電子準位が電子によって占められている確率で、フェルミディラック分布関数  $f(\varepsilon)$  を用いて次のように表される。

$$\text{(電子)} \quad f_L(\varepsilon_L, E_{f,L}, T) = \left\{ \exp\left(\frac{\varepsilon_L - E_{f,L}}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (\text{d-47})$$

また、ホールの分布関数は、電子が存在していない分の確率と等しくなるため、次のように表される。

$$\text{(ホール)} \quad f_T(\varepsilon_T, E_{f,T}, T) = 1 - \left\{ \exp\left(\frac{\varepsilon_T - E_{f,T}}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (\text{d-48})$$

なお、これらの関係は  $f(\varepsilon) \ll 1$  のときに近似的に正しいとされる。

キャリア密度  $n, p$  は、式 d-49 および式 d-50 のように、状態密度と分布関数を掛け合わせた値をエネルギー  $\varepsilon$  について、それぞれ  $0 \rightarrow \infty, -\infty \rightarrow 0$  の範囲で積分した値と等しくなる。

$$\text{(電子)} \quad n(E_{f,L}, T) = 3 \int_0^{\infty} g_L(\varepsilon_L, T) f_L(\varepsilon_L, E_{f,L}, T) d\varepsilon_L \quad (\text{d-49})$$

$$\text{(ホール)} \quad p(E_{f,T}, T) = \int_{-\infty}^0 g_T(\varepsilon_T, T) f_T(\varepsilon_T, E_{f,T}, T) d\varepsilon_T \quad (\text{d-50})$$

ここで、Bi のフェルミ面を考えると、電子のフェルミ面は A, B, C の 3 つが存在し、これらは有効質量の大きさのみに着目すると全て等しい値となるため、式 d-49 に示したように、3 倍の値で計算を行う。ここで、図 d-3 にホールおよび電子のキャリア密度の計算に用いたフェルミディラック分布関数および状態密度を示した。また、キャリア密度算出時に積分したフェルミディラック分布関数と状態密度の積を示した。

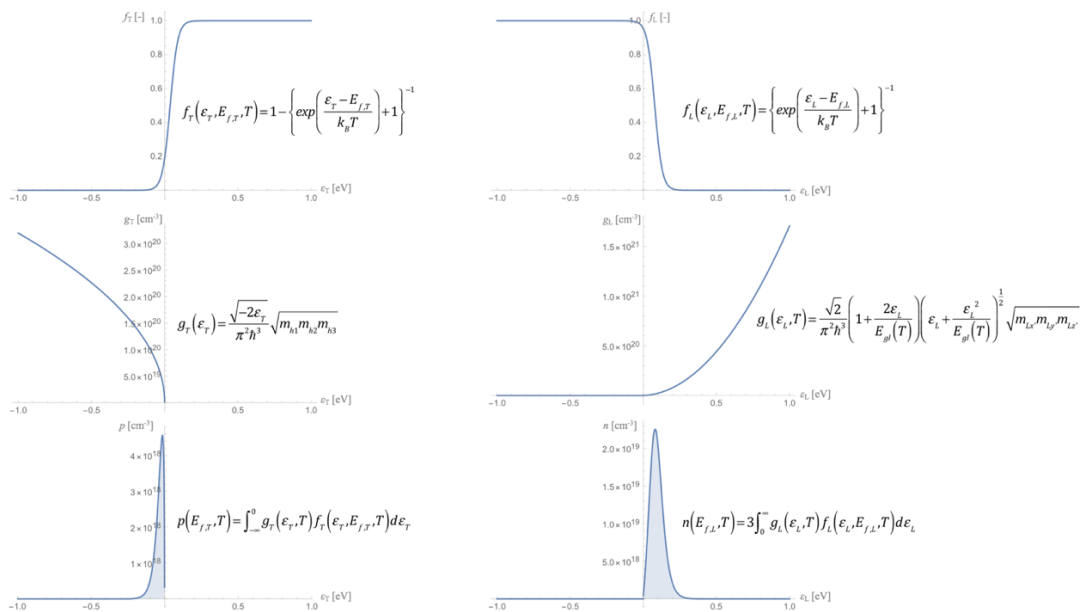


図 d-3 ホール (左) および電子 (右) のキャリア密度計算過程

◆フェルミエネルギー $E_{f,n}, E_{f,h}$ を求める

キャリア密度を求める際に、フェルミディラック分布を用いたが、式 d-47 および式 d-48 にも示した通り、フェルミエネルギーが計算に関与している。フェルミエネルギーの具体的な値を見積もるためには、キャリア密度の実験値や文献値を用いて、フェルミエネルギー $E_{f,e}, E_{f,h}$  についての方程式を解くか、真性条件 ( $n=p$ ) やドーパ量を仮定してフェルミエネルギー $E_f$  についての方程式を解く必要がある。ここでは、電子およびホールそれぞれのフェルミエネルギー $E_{f,e}, E_{f,h}$  を算出するため、真性条件を仮定し、キャリア密度の文献値を用いて次式に従って計算を行った。

$$\begin{cases} p(E_{f,T}, T) = n_{it}(T) \\ n(E_{f,L}, T) = n_{it}(T) \end{cases} \quad (d-51)$$

キャリア密度の文献値[54]は、実験に基づく結果を示しているが、本文献値を温度  $T$  の関数として、次のように定義し、300 K 以下の温度領域でのキャリア密度の特定に使用した。

$$n_{it}(T) = (2.50234 \times 10^{-1} + 2.62198 \times 10^{-4} T + 3.29040 \times 10^{-5} T^2 - 3.11016 \times 10^{-8} T^3) \times 10^{18} \text{ [cm}^{-3}] \quad (d-52)$$

式d-51および式d-52を用いて、フェルミエネルギー $E_{f,e}, E_{f,h}$ の温度依存性を求めた。なお、結果として得られる $E_{f,h}$ の値は、式d-45において $\varepsilon \rightarrow -\varepsilon$ としたため、絶対値によって評価した。計算結果を図d-4に示した。本計算結果は0 Kにおける文献値とも一致した[65]。また、電子およびホールのフェルミエネルギーを足し合わせることで、オーバーラップエネルギー $\Delta_0$ についても図d-5に示した。

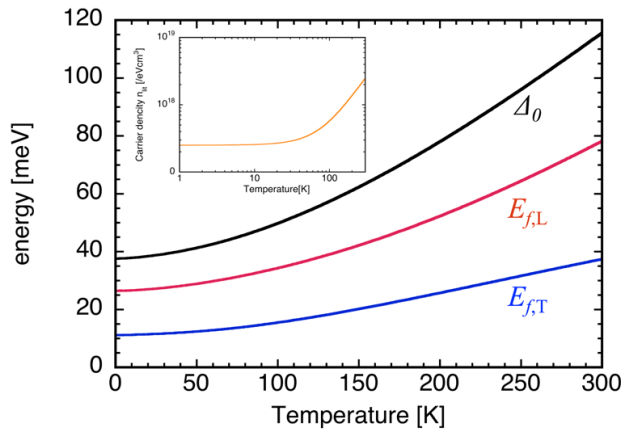


図 d-4 フェルミエネルギー $E_{f,e}, E_{f,h}$ の温度依存性

## 付録 e 結晶方向特定プログラム

次のように、2つの角度  $\theta_a, \theta_c$  から原点を頂点にして円錐状に広がる4つの面が計算される。これらの面が図 e-1 のように交わる8つの交線のうち、 $\theta_a, \theta_c$  がそれぞれ示す  $x, y, z$  の象限に当てはまる1つを結晶方向  $k$  と特定する。

(\*X線解析時の撮影画像から  $\theta_a, \theta_c$  を測定し、結晶方向  $k$  を特定する\*)

```

 $\theta_a = 203;$ 
 $\theta_c = 213;$ 
result = NSolve[{{Z^2 + X^2 == Y^2 (Tan[ $\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_c}{180} \pi$ ])^2, X^2 + Y^2 == Z^2 (Tan[ $\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_a}{180} \pi$ ])^2, X^2 + Y^2 + Z^2 == 1}, {X, Y, Z}];

```

For[i = 1, i ≤ 8, i = i + 1,

繰返し評価

```

x = result[[i]][[1, 2]];
y = result[[i]][[2, 2]];
z = result[[i]][[3, 2]];
If[
If文
Which[
最初の真
0 <  $\theta_a$  &&  $\theta_a$  < 90, 0 < x && 0 < z,
90 <  $\theta_a$  &&  $\theta_a$  < 180, x < 0 && 0 < z,
180 <  $\theta_a$  &&  $\theta_a$  < 270, x < 0 && z < 0,
270 <  $\theta_a$  &&  $\theta_a$  < 360, 0 < x && z < 0
]
^ Which[
最初の真
0 <  $\theta_c$  &&  $\theta_c$  < 90, y < 0 && 0 < z,
90 <  $\theta_c$  &&  $\theta_c$  < 180, y < 0 && z < 0,
180 <  $\theta_c$  &&  $\theta_c$  < 270, 0 < y && z < 0,
270 <  $\theta_c$  &&  $\theta_c$  < 360, 0 < y && 0 < z
],
Print["k=( ", x, " ", y, " ", z, " ")"]
出力表示
]
];
ContourPlot3D[{{Z^2 + X^2 == Y^2 (Tan[ $\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_c}{180} \pi$ ])^2, X^2 + Y^2 == Z^2 (Tan[ $\frac{\pi}{2} - \frac{\theta_a}{180} \pi$ ])^2}, {x, -1, 1}, {y, -1, 1}, {z, -1, 1}]
3D等高線プロット
k = (-0.74209 0.544639 -0.390731)

```

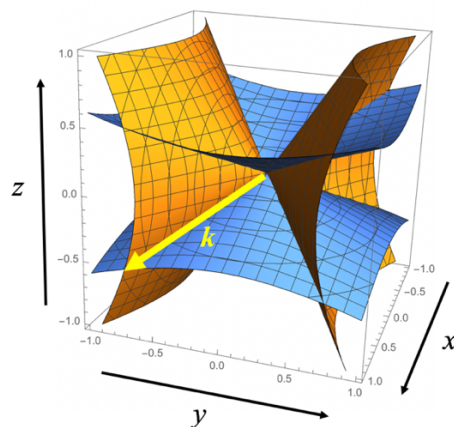


図 e-1 結晶方向の特定方法

## 付録 f 平均自由行程に着目した BiMW の解析

### f-1 輸送係数を用いた電気伝導度とゼーベック係数の導出

#### ◆電場中のフェルミ球（電場≠0、磁場=0）

3次元の自由電子気体に電流を印加することによって、 $k$ 空間におけるフェルミ球は外場（電場） $E$ の作用を受けて一定の速さで動く。このとき、電流印加前のフェルミディラック分布を  $f_0$  とすると、フェルミディラック分布  $f$  は外場による変化分  $\Delta f$  を用いて、次のように表される。

$$f = f_0 + \Delta f \quad (\text{f-1})$$

ここで、 $\Delta f$  は電流印加から  $t$  [s] 後の  $f$  の変化分を示しており、位置  $r$ 、波数  $k$  および時間  $t$  を用いて、フェルミディラック分布の時間変化  $df/dt$  は、次のように表される。

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{d\bar{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k} \frac{d\bar{k}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (\text{f-2})$$

今、位置  $r$  の時間微分は速度  $v(k)$  を表す。また、軌道状態  $k$  にある粒子の速度は  $v = \hbar k/m$  によって与えられるため、 $k$  の時間微分は力  $F = m dv/dt$  を用いて式 4 のとおり表される。なお、 $F$  は時間  $t$  の間に作用する一定の力を表し、 $F$  の効果によって全ての状態の  $k$  ベクトルが  $\delta k = Ft/\hbar$  だけ増加することを意味する。フェルミディラック分布は時間によらない関数のため、式 5 のとおり、時間で偏微分すると 0 となる。なお、 $k$  空間におけるフェルミ球の変化の様子について図 1 に示した。[30]

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = \bar{v}(\bar{k}) \quad (\text{f-3})$$

$$\frac{d\bar{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \bar{F} \quad (\text{f-4})$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (\text{f-5})$$

式 f-3~5 を用いると、式 f-2 は次式のとおり書き直せる。

$$\frac{df}{dt} = \nabla f \bar{v}(\bar{k}) + \nabla_k f \frac{1}{\hbar} \bar{F} \quad (\text{f-6})$$

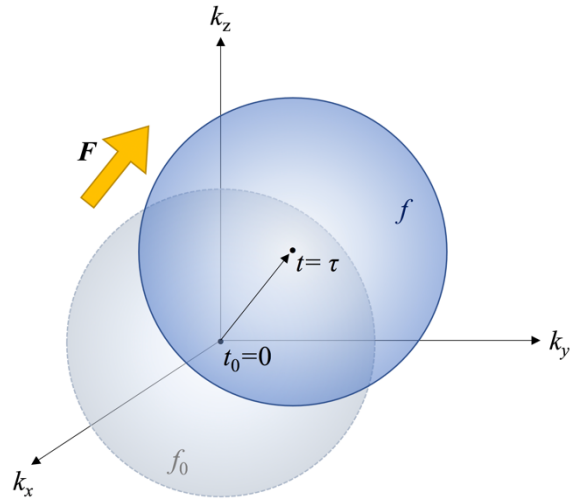


図 f-1  $k$  空間におけるフェルミ球

ここで、フェルミディラック分布の時間変化について、緩和時間  $\tau$  を用いて次のように近似する。

$$\frac{df}{dt} \approx -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (\text{緩和時間近似}) \quad (\text{f-7})$$



さらに、緩和時間について、外場によって電子の状態が変化するための時間が極微小であることを考えると、 $t_0 \approx \tau$ のように近似することで、散乱原因となるポテンシャルによらずにエネルギーを見積もる事が可能になる。ここで、 $\tau$ 秒後のフェルミ球は初期状態のフェルミ球と限りなく近い場所に存在しているとすると、 $f_0 \approx f$ のように仮定され、式 f-6 および式 f-7 から、緩和時間におけるフェルミディラック分布の時間変化は次のように表される。

$$-\frac{f-f_0}{\tau} \approx \bar{v}(\bar{k}) \nabla f_0 + \frac{1}{\hbar} \bar{F} \nabla_k f_0 \quad (\text{f-8})$$

なお、初期状態のフェルミディラック分布は式 f-9 のように表される。

$$f_0 = \frac{1}{1 + \exp\left\{\left(\varepsilon - \varepsilon_f\right) / k_B T\right\}} \quad (\text{f-9})$$

#### ◆エネルギーに着目して電気伝導度を導出する

エネルギーに着目して考えると、エネルギー  $\varepsilon$  は方向によらずに一様であるため、 $\nabla f_0 = 0$  と見なせる。従って、このときのフェルミディラック分布の時間変化は式 f-8 より、次のように表される。

$$-\frac{f-f_0}{\tau} \approx \frac{1}{\hbar} \bar{F} \nabla_k f_0 \quad (\text{f-10})$$

これを、初期状態からの変化分に着目して整理すると、次式の通り外場の影響を表せる。

$$f - f_0 \approx -\frac{\tau}{\hbar} \nabla_k f_0 \bar{F} \quad (\text{f-11})$$

また、群速度  $v = \hbar^{-1} \partial \varepsilon / \partial k$  を用いて、 $\nabla_k f_0$  について書き直すと、次式のようになる。

$$\nabla_k f_0 = \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \hbar v(\bar{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad (\text{f-12})$$

今、 $f$  を用いて電流  $i$  を表すと、3次元状態では電気伝導度  $\sigma$  を用いて式 13 の通り表される。[30]

$$i = \sigma E = -\frac{e}{4\pi^3} \int \bar{v}(\bar{k}) f d\bar{k} \quad (\text{f-13})$$

ここで、 $f \rightarrow f - f_0$  を代入すると、式 11~13 より電流  $i$  は次のように書き表せる。なお、力については、ニュートンの運動の第2法則より、磁場の影響を受けないとき ( $\mathbf{B} = 0$ ) を考えて  $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$  とした。

$$i = \left\{ \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \bar{v}(\bar{k}) \bar{v}(\bar{k}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\bar{k} \right\} \bar{E} \quad (\text{f-14})$$

これを式 13 に示した電流の定義式と対応させると、式 f-15 のような電気伝導度定義式が得られる。

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \bar{v}(\bar{k}) \bar{v}(\bar{k}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\bar{k} \quad (\text{f-15})$$

◆温度に着目してゼーベック係数を導出する

エネルギー  $\varepsilon$  は状態によって一様であるのに対して、温度  $T$  は各方向によって異なる要素と考えられるため、式 f-9 を温度  $T$  で微分すると、

$$\nabla f_0 = \nabla T \frac{\partial f_0}{\partial T} = \nabla T \frac{\exp\left\{\left(\varepsilon - \varepsilon_f\right)/k_B T\right\}}{\left[1 + \exp\left\{\left(\varepsilon - \varepsilon_f\right)/k_B T\right\}\right]^2} \frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T^2} \quad (\text{f-16})$$

ここで、フェルミディラック分布のエネルギーについての偏微分の式と比較する。

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \frac{-\exp\left\{\left(\varepsilon - \varepsilon_f\right)/k_B T\right\}}{\left[1 + \exp\left\{\left(\varepsilon - \varepsilon_f\right)/k_B T\right\}\right]^2} \frac{1}{k_B T} \quad (\text{f-17})$$

式 f-17 を用いて式 f-16 を書き直すと、 $\nabla f_0$  は次のように、フェルミディラック分布のエネルギーについての偏微分に熱電場を掛け合わせた形で表せる。

$$\nabla f_0 = \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{(\varepsilon - \varepsilon_f) \nabla T}{T} \quad (\text{f-18})$$

式 f-12 および式 f-18 を用いて式 8 を書き直すと、次のようになる。

$$-\frac{f - f_0}{\tau} \approx \bar{v}(\bar{k}) \frac{(\varepsilon - \varepsilon_f)}{T} \nabla T \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) + \bar{F} \bar{v}(\bar{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad (\text{f-19})$$

これを、初期状態からの変化分に着目して整理すると、次式の通り表される。

なお、力については  $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$  とした。

$$f - f_0 = -\tau \bar{v}(\bar{k}) \left\{ -\frac{(\varepsilon - \varepsilon_f)}{T} \nabla T - e\bar{E} \right\} \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \quad (\text{f-20})$$

ここで、電流の定義式 f-13 に  $f \rightarrow f - f_0$  のように対応させて式 f-20 を代入すると電流  $i$  は次のようになる。

$$i = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \bar{v}(\bar{k}) \bar{v}(\bar{k}) (\varepsilon - \varepsilon_f) \left( \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\bar{k} \left\{ -\frac{\nabla T}{eT} - \bar{E} \right\} \quad (\text{f-21})$$

今、電気伝導度  $\sigma$  は式 f-15 のように表されることから、電流  $i$  は次の通り書き表される。

$$i = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \bar{v}(\bar{k}) \tau \bar{v}(\bar{k}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left\{ (\varepsilon - \varepsilon_f) \frac{\nabla T}{eT} + \bar{E} \right\} d\bar{k} \quad (\text{f-22})$$

ここで、ゼーベック効果を考えると、電流  $i$  は次式の通り、0 とみなせる。

$$i = \sigma [E + S \nabla T] = 0 \quad (\text{f-23})$$

ここでは、 $S$  をゼーベック係数と定義した。式 f-22 はゼーベック効果を考えたとき、式 f-23 より、次のような関係を有する。

$$\frac{e^2}{4\pi^3} \int \bar{v}(\bar{k}) \tau \bar{v}(\bar{k}) (\varepsilon - \varepsilon_f) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \frac{\nabla T}{eT} d\bar{k} + \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \bar{v}(\bar{k}) \bar{v}(\bar{k}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\bar{k} \bar{E} = 0 \quad (\text{f-24})$$

表記の簡単のため、次のような輸送係数  $L^{(\alpha)}$  を導入する。

$$L^{(\alpha)} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \bar{v}(\bar{k}) \bar{v}(\bar{k}) (\varepsilon - \varepsilon_f)^\alpha \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\bar{k} \quad (\text{f-25})$$

式 24 左辺第 2 項の  $\bar{E}$  の係数は式 f-15 と等しく、電気伝導度を示しているが、これは、式 f-25 に示した輸送係数を用いて表すと、次のように定義される。

$$\sigma = L^{(0)} \quad (\text{f-26})$$

また、輸送係数を用いることで、式 f-24 は次のように整理される。

$$L^{(1)} \frac{\nabla T}{eT} + L^{(0)} \bar{E} = 0 \quad (\text{f-27})$$

式 f-27 を電場について書き表すと、次のようになる。

$$\bar{E} = \left( -\frac{1}{eT} \frac{L^{(1)}}{L^{(0)}} \right) \nabla T \quad (\text{f-28})$$

ここで、式 f-23 と対応させると、ゼーベック係数は輸送係数を用いて次のように定義される。

$$S = -\frac{1}{eT} \frac{L^{(1)}}{L^{(0)}} \quad (\text{f-29})$$

以上のように、電気伝導度およびゼーベック係数は輸送係数を用いて表す事ができる。式 f-25 から、ホールおよび電子のそれぞれの緩和時間  $\tau$ 、速度  $v$ 、エネルギー  $\varepsilon$ 、フェルミディラック分布のエネルギー微分を計算することで、電気伝導度およびゼーベック係数を特定することができる。

## f-2 速度 $v$ についてエネルギーを用いて表す

3次元の自由電子粒子に対するシュレーディンガー方程式は有効質量テンソル  $\underline{M}$  を用いて次のように表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2}\nabla\cdot\underline{M}^{-1}\cdot\nabla\psi_K(\vec{r})=\varepsilon_K\psi_K(\vec{r}) \quad (\text{f-30})$$

ここで波動関数  $\Psi$  が式 f-31 のように進行平面波となり、式 f-30 と周期条件とを満たすとする。

$$\psi_K(\vec{r})=\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \quad (\text{f-31})$$

式 f-31 を式 f-30 に代入すると、波動ベクトル  $\vec{k}$  をもつ軌道のエネルギー固有値  $\varepsilon_K$  は次のように求められる。

$$\varepsilon_K=\frac{\hbar^2}{2}\vec{k}\cdot\underline{M}^{-1}\cdot\vec{k} \quad (\text{f-32})$$

### ◆T点における計算

T点ホールにおけるエネルギーの分散関係  $\varepsilon_T$  は式 f-32 に従うと、式 f-33 の通り表される。

$$\varepsilon_T=\frac{\hbar^2}{2}\vec{k}\cdot\underline{M}_T^{-1}\cdot\vec{k} \quad (\text{f-33})$$

ここで、計算を簡単にするために、回転楕円体で表されていたフェルミ面を座標変換( $k_j' \rightarrow k_j m^{-1/2}; j=x, y, z$ )により球として考えると、 $\varepsilon_T$  は次のように書き直せる。

$$\varepsilon_T=\frac{\hbar^2}{2}k'^2 \quad (\text{f-34})$$

これを  $k$  について解くと、式 f-35 のような関係が得られる。なお、ここでは行列操作を伴わないため、スカラー量に直して考えた。このとき、 $k$  空間においてフェルミ面が等方的とすると、エネルギー等分配則より、 $k_j^2=k^2/3$  となる。

$$k=\frac{1}{\hbar}\sqrt{3(2m_T^*\varepsilon_T)} \quad (\text{f-35})$$

両辺を微分して  $dk$  を計算すると次のようになる。

$$dk=\frac{1}{2\hbar}\sqrt{\frac{3m_T^*}{2\varepsilon_T}}d\varepsilon_T \quad (\text{f-36})$$

ここで、式 f-36 を用いて群速度  $v=\hbar^{-1}\partial\varepsilon/\partial k$  の関係から、 $v$  について計算すると次のようになる。

$$v^2=\frac{2\varepsilon_T}{3m_T^*} \quad (\text{f-37})$$

### ◆L点における計算

L点とはT点とは異なり、フェルミ面が必ずしも  $k_x, k_y, k_z$  軸上に存在しないため、回転行列  $T$  を導入して対角化を行い、新しい軸  $k''_x, k''_y, k''_z$  を設定する。

$$\bar{k}^t \cdot \underline{M}^{-1} \cdot \bar{k} = \bar{k}''^t \cdot \underline{T}^{-1} \cdot \underline{M}^{-1} \cdot \underline{T} \cdot \bar{k}'' \quad (\text{f-38})$$

対角化を行った後のエネルギー  $\tilde{\varepsilon}_L$  について、式 f-32 を参考に分散関係を表すと、次のようになる。

$$\tilde{\varepsilon}_L = \frac{\hbar^2}{2} \bar{k}^t \cdot \underline{M}^{-1} \cdot \bar{k} \quad (\text{f-39})$$

ここで、L点のバンド構造は、式 f-40 のような Lax モデルを用いることで表すことができる。

$$\varepsilon_L = -\frac{\varepsilon_{gl}}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2 \bar{k} \cdot \underline{M}^{-1} \cdot \bar{k}}{\varepsilon_{gl}}} \right) \quad (\text{f-40})$$

なお、式 f-40 に式 f-39 を代入することによって、 $\tilde{\varepsilon}_L$  が  $\varepsilon_L$  を用いて、次のように表される。

$$\tilde{\varepsilon}_L = \varepsilon_L \left( 1 + \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} \right) \quad (\text{f-41})$$

ここで、計算を簡単にするために、回転楕円体で表されていたフェルミ面を座標変換 ( $k_j' \rightarrow k_j m^{-1/2}; j=x, y, z$ ) により球として考えると、式 f-40 は次のように書き換えられる。

$$\varepsilon_L = -\frac{\varepsilon_{gl}}{2} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{\varepsilon_{gl}} k'^2} \right) \quad (\text{f-42})$$

これを  $k$  について解くと、次のようになる。なお、ここでは行列操作を伴わないため、スカラー量に直して考えた。このとき、 $k$  空間においてフェルミ面が等方的とすると、エネルギー等分配則より、 $k_j'^2 = k^2/3$  となる。

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{3 \left\{ 2m_L^* \left( \frac{\varepsilon_L^2}{\varepsilon_{gl}} + \varepsilon_L \right) \right\}} \quad (\text{f-43})$$

さらに、両辺を微分して  $dk$  を計算すると次のようになる。

$$dk = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{3m_L^*}{2}} \left\{ \varepsilon_L \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \right\}^{-1/2} \left( \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) d\varepsilon_L \quad (\text{f-44})$$

ここで、群速度  $v = \hbar^{-1} \partial \varepsilon / \partial k$  の関係から、 $v$  について計算すると次のようになる。

$$v^2 = \frac{2}{3m_L^*} \left\{ \varepsilon_L \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \right\} \left( \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right)^{-2} \quad (\text{f-45})$$

### f-3 輸送係数をエネルギーで表記する

以上のように、T点ホールおよびL点電子の速度をエネルギーによって表すことができた。なお、有効質量テンソルを用いて計算を行う場合、式 f-37 および式 f-45 は、それぞれ次のように定義される。

$$\bar{v}_T(\bar{k})\bar{v}_T(\bar{k}) = 2\varepsilon_T \underline{M}_T^{-1} \quad (\text{f-46})$$

$$\bar{v}_L(\bar{k})\bar{v}_L(\bar{k}) = 2\varepsilon_L \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \left( \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right)^{-2} \underline{M}_L^{-1} \quad (\text{f-47})$$

式 f-25 で表された輸送係数をエネルギーに着目して計算するために、式 f-46 および式 f-47 において速度をエネルギー表記に書き換えた。ここでは、式 f-25 中のフェルミディラック分布のエネルギー微分と  $dk$  についてエネルギー表記に書き直す。

#### ◆T点ホールの輸送係数

まず、フェルミディラック分布のエネルギー微分は、次のように計算できる。

$$-\frac{df_0}{d\varepsilon} = \frac{1}{k_B T} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \right\}^{-2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \quad (\text{f-48})$$

次に、T点ホールの  $dk$  について求める。式 f-34 の両辺を微分すると、次のようになる。

$$dk' = \frac{1}{\hbar \sqrt{2\varepsilon_T}} d\varepsilon_T \quad (\text{f-49})$$

ここで、回転楕円体から球への座標変換について考えると、 $dk = dk_x dk_y dk_z = (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2} dk'_x dk'_y dk'_z$  のように置き換えられる。ここで、 $dk'_x dk'_y dk'_z$  は半径  $k'$  のフェルミ球の表面積が厚さ  $dk'$  だけ変化していることを意味するため、球の表面積の公式を用いて、 $dk$  は次のように書き表される。

$$dk = \sqrt{m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z}} dk'_x dk'_y dk'_z = \sqrt{m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z}} 4\pi k'^2 dk' \quad (\text{f-50})$$

式 f-34 より、 $k'$  は次のようにエネルギーで表される。

$$k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\varepsilon_T} \quad (\text{f-51})$$

式 f-49 および式 f-51 を用いて式 f-50 を書き直すと、 $dk$  は次のようになる。

$$dk = \frac{4\pi}{\hbar^3} \sqrt{2\varepsilon_T (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})} d\varepsilon_T \quad (\text{f-52})$$

従って、T点ホールの輸送係数は式 f-25 に式 f-46、式 f-48 および式 f-52 を代入して次のようにエネルギーを用いて表すことができた。

$$L_T^{(\alpha)} = \frac{2\sqrt{2}e^2}{\hbar^3 \pi^2 k_B T} \sqrt{m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z}} \int \varepsilon_T^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_T - \varepsilon_f)^\alpha \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \right\}^{-2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) d\varepsilon_T \underline{\tau} \underline{M}_T^{-1} \quad (\text{f-53})$$

#### ◆L 点電子の輸送係数

まず、L 点電子の  $dk$  について求める。式 f-42 を  $k'$  について解くと次のようになる。

$$k' = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\varepsilon_L \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right)} \quad (\text{f-54})$$

両辺を微分すると、 $dk'$  は次のように表せる。

$$dk' = \frac{1}{\hbar^2} \left\{ \frac{2\varepsilon_L}{\hbar^2} \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \right\}^{-1/2} \left( \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) d\varepsilon_L \quad (\text{f-55})$$

ここで、回転楕円体から球への座標変換について考えると、 $dk = dk_x dk_y dk_z = (m_{T,x} m_{T,y} m_{T,z})^{1/2} dk'_x dk'_y dk'_z$  のように置き換えられる。式 f-50 に式 f-54 および式 f-55 を代入すると、 $dk$  は次のようになる。

$$dk = \frac{4\pi}{\hbar^3} \sqrt{2\varepsilon_L (m_{L,x} m_{L,y} m_{L,z})} \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right)^{1/2} \left( \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) d\varepsilon_L \quad (\text{f-56})$$

従って、L 点電子の輸送係数について、式 f-25 に式 f-47、式 f-48 および式 f-56 を代入して次のようにエネルギーを用いて表すことができた。

$$L_L^{(\alpha)} = \frac{2\sqrt{2}e^2}{\hbar^3 \pi^2 k_B T} \sqrt{m_{L,x} m_{L,y} m_{L,z}} \int \varepsilon_L^{\frac{3}{2}} (\varepsilon_L - \varepsilon_f)^\alpha \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right)^{3/2} \left( \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right)^{-1} \left\{ 1 + \exp\left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T} \right) \right\}^{-2} \exp\left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T} \right) d\varepsilon_L \tau \underline{M}_L^{-1} \quad (\text{f-57})$$

#### f-4 平均自由行程を考慮した緩和時間の定義

マイクロワイヤーの緩和時間  $\tau_i$  ( $i = T, L$ ) は、バルクの緩和時間  $\tau_{\text{bulk},i}$  とワイヤー境界におけるキャリアの平均自由行程制限の影響を受けた緩和時間  $\tau_{\text{wire},i}$  を用いて次のようなマティーンセン則で表される。[30]

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_{\text{bulk},i}} + \frac{1}{\tau_{\text{wire},i}} \quad (\text{f-58})$$

#### ◆バルクの緩和時間 $\tau_{\text{bulk},i}$

ここで、バルクの緩和時間  $\tau_{\text{bulk},i}$  については、文献値のバルクの移動度テンソル  $\underline{\mu}_{\text{bulk},i}$  を用いて表すが、これらに関連づける物性として、ワイヤー長手方向に対する電気伝導度に着目する。式 f-25 および式 f-26 より、バルクの電気伝導度は次のように表される。

$$\underline{\sigma}_{\text{bulk},i} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau_{\text{bulk},i} \cdot \bar{\mathbf{v}}(\bar{\mathbf{k}}) \cdot \bar{\mathbf{v}}(\bar{\mathbf{k}}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\bar{\mathbf{k}} \quad (\text{f-59})$$

なお、 $\tau_{0,\text{bulk},i}$  は緩和時間テンソル  $\tau_{\text{bulk},i}$  において、エネルギーや温度に依存せずに一定の値を示す係数であり、式 f-60 により求められるテンソルで表される。なお、式 f-58 中の  $\tau_{\text{bulk},i}$  は特定の結晶方向について式 f-61 の通り計算される値である。ここで、 $r$  は散乱因子を示す。

$$\begin{cases} \underline{\tau}_{bulk,T} = \underline{\tau}_{0,bulk,T} \left( \frac{\varepsilon_T}{k_B T} \right)^r \\ \underline{\tau}_{bulk,L} = \underline{\tau}_{0,bulk,L} \left( \frac{2\varepsilon_L + 1}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \left( \frac{\varepsilon_L}{k_B T} \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \right)^r \end{cases} \quad (\text{f-60})$$

$$\underline{\tau}_{bulk,i} = \bar{h} \cdot \underline{\tau}_{-bulk,i} \cdot \bar{h} \quad (\text{f-61})$$

式 f-59 の両辺に緩和時間テンソルの係数行列  $\underline{\tau}_{0,bulk,i}$  の逆行列を作用すると、次のような緩和時間テンソルの係数行列を含まない電気伝導度  $\underline{\sigma}'$  が表される。[66]

$$\begin{cases} \underline{\sigma}'_{bulk,T} = \underline{\sigma}_{bulk,i} \cdot \underline{\tau}_{0,bulk,i}^{-1} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left( \frac{\varepsilon_T}{k_B T} \right)^r \bar{v}(\bar{k}) \bar{v}(\bar{k}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\bar{k} \\ \underline{\sigma}'_{bulk,L} = \underline{\sigma}_{bulk,i} \cdot \underline{\tau}_{0,bulk,i}^{-1} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left( \frac{2\varepsilon_L + 1}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \left( \frac{\varepsilon_L}{k_B T} \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \right)^r \bar{v}(\bar{k}) \bar{v}(\bar{k}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\bar{k} \end{cases} \quad (\text{f-62})$$

一方、電気伝導度は移動度を用いて次のように定義される。

$$\underline{\sigma}_{bulk,i} = ne \underline{\mu}_{bulk,i} \quad (\text{f-63})$$

今、式 f-62 の両辺に式 f-63 の逆行列を作用させると、次のように緩和時間テンソルが移動度テンソルを用いて求められる。

$$\underline{\tau}_{0,bulk,i} = ne \underline{\mu} \underline{\sigma}'_{bulk,i}^{-1} \quad (\text{f-64})$$

これらを用いてバルクの緩和時間テンソルについて書き直すと、式 f-65 のようになる。[66]

$$\begin{cases} \underline{\tau}_{bulk,T} = ne \underline{\mu} \underline{\sigma}'_{bulk,T}^{-1} \left( \frac{\varepsilon_T}{k_B T} \right)^r \\ \underline{\tau}_{bulk,L} = ne \underline{\mu} \underline{\sigma}'_{bulk,L}^{-1} \left( \frac{2\varepsilon_L + 1}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \left( \frac{\varepsilon_L}{k_B T} \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \right)^r \end{cases} \quad (\text{f-65})$$

なお、緩和時間テンソルを含まない電気伝導度テンソルは式 f-66 のように表される。ここで使用する有効質量成分は、ワイヤー長手方向について対角化を行った逆有効質量テンソル  $\underline{\alpha}_i$  の  $x, y, z$  成分の逆数である。



$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\sigma}'_{bulk,T} = \frac{2\sqrt{2}e^2}{\hbar^3\pi^2(k_B T)^{r+1}} \sqrt{m_{T,x}m_{T,y}m_{T,z}} \int \varepsilon_T^{r+\frac{3}{2}} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \right\}^{-2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) d\varepsilon_T \underline{M}_T^{-1} \\ \underline{\sigma}'_{bulk,L} = \frac{2\sqrt{2}e^2}{\hbar^3\pi^2(k_B T)^{r+1}} \frac{1}{T} \sqrt{m_{L,x}m_{L,y}m_{L,z}} \int \left\{ \varepsilon_L \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \right\}^{r+\frac{3}{2}} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \right\}^{-2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) d\varepsilon_L \underline{M}_L^{-1} \end{array} \right. \quad (f-66)$$

なお、プログラムで計算する際は  $x = \varepsilon / (k_B T)$  の関係から次式のように無次元量となる  $x$  を用いて表す。

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\sigma}'_{bulk,T} = \frac{2\sqrt{2}e^2}{\hbar^3\pi^2} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \sqrt{m_{T,x}m_{T,y}m_{T,z}} \int x_T^{r+\frac{3}{2}} \frac{\exp(x - \zeta)}{\{1 + \exp(x - \zeta)\}^2} dx_T \underline{M}_T^{-1} \\ \underline{\sigma}'_{bulk,L} = \frac{2\sqrt{2}e^2}{\hbar^3\pi^2(k_B T)^{r+1}} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \sqrt{m_{L,x}m_{L,y}m_{L,z}} \int \left\{ x_L \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_{gl}} x_L + 1 \right) \right\}^{r+\frac{3}{2}} \frac{\exp(x - \zeta)}{\{1 + \exp(x - \zeta)\}^2} dx_L \underline{M}_L^{-1} \end{array} \right. \quad (f-66)'$$

#### ◆ワイヤー境界で制限を受ける緩和時間 $\tau_{wire,i}$

緩和時間は、平均自由行程  $\lambda$  を用いて、 $\tau_i = \lambda_i / v_i$  のように定義されるが、式 f-37 および式 f-45 を用いて、ワイヤー境界で制限を受けるワイヤー断面方向の緩和時間は次のように表される。

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{wire,T,j} = \lambda_T \sqrt{\frac{m_{T,j}^*}{2\varepsilon_T}} \\ \tau_{wire,L,j} = \lambda_L \sqrt{\frac{m_{L,j}^*}{2} \left( \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \left\{ \varepsilon_L \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \right\}^{-1/2}} \end{array} \right. \quad (f-67)$$

ここで、ワイヤー断面方向の緩和時間を考えるとき、図の通り、ビスマスの異方性から楕円状のフェルミ面が想定されるが、計算を簡単にするために楕円の平均半径を導入する。図に示したような関係から、角度  $\theta$  に対応する楕円の方程式は式 f-68 のように表される。

$$\frac{\cos^2 \theta}{\tau_{wire,i,x}^2} + \frac{\sin^2 \theta}{\tau_{wire,i,y}^2} = 1 \quad (f-68)$$

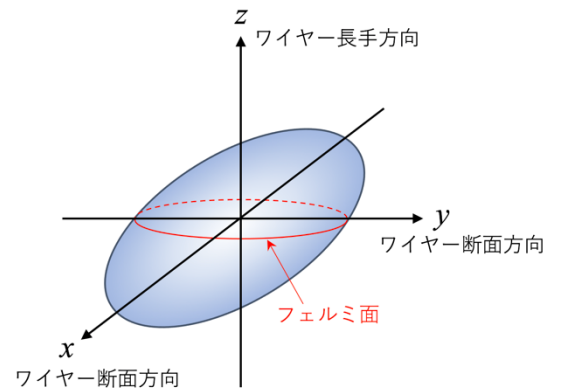


図 f-2 ビスマスの  $k$  空間におけるフェルミ面例

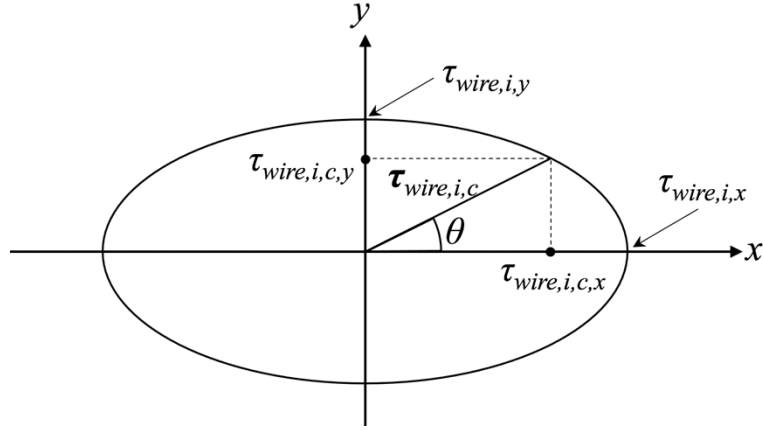


図 f-3 楕円形のフェルミ面と緩和時間の関係

楕円の半径  $\tau_{\text{wire},i,c}$  は式 f-68 を用いて次のように計算される。

$$\tau_{\text{wire},i,c} = \sqrt{\frac{\tau_{\text{wire},i,c,x}^2}{\tau_{\text{wire},i,x}^2} + \frac{\tau_{\text{wire},i,c,y}^2}{\tau_{\text{wire},i,y}^2}} \quad (\text{f-69})$$

従って、式 f-68 の 2 乗根の 1 周分の積分値を求め、 $2\pi$  で除すことで楕円の平均半径を次のように算出でき、これを緩和時間  $\tau_{\text{wire},i}$  の定義とする。[59]

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{\text{wire},T}^{-1} = \frac{\int_0^{2\pi} \tau_{\text{wire},T,c}^{-1} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} = \frac{\int_0^{2\pi} \left( \tau_{\text{wire},T,x}^2 \cos^2 \theta + \tau_{\text{wire},T,y}^2 \sin^2 \theta \right)^{-1/2} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \\ \tau_{\text{wire},L}^{-1} = \frac{\int_0^{2\pi} \tau_{\text{wire},L,c}^{-1} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} = \frac{\int_0^{2\pi} \left( \tau_{\text{wire},L,x}^2 \cos^2 \theta + \tau_{\text{wire},L,y}^2 \sin^2 \theta \right)^{-1/2} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \end{array} \right. \quad (\text{f-70})$$

式 f-70 に式 f-67 をそれぞれ代入して  $\tau_{\text{wire},i}$  を書き直すと、次のようになる。なお、ここで計算に用いる有効質量成分はワイヤー断面方向について対角化した逆有効質量テンソル  $\underline{\alpha}_d$  の  $x, y$  成分の逆数を用いる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{\text{wire},T}^{-1} = \frac{\sqrt{2\varepsilon_T} \int_0^{2\pi} \left( m_{T,x} \cos^2 \theta + m_{T,x} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} d\theta}{2\pi\lambda_T \int_0^{2\pi} d\theta} \\ \tau_{\text{wire},L}^{-1} = \frac{1}{2\pi\lambda_L} \left( \frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right)^{-1} \left\{ 2\varepsilon_L \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1 \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \frac{\int_0^{2\pi} \left( m_{L,x} \cos^2 \theta + m_{L,x} \sin^2 \theta \right)^{-1/2} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} \end{array} \right. \quad (\text{f-71})$$

以上のように、バルクの緩和時間およびワイヤー境界の平均自由行程制限による緩和時間が求めたが、これらを用いて式 f-58 により、緩和時間を計算することが可能となった。

## f-5 電気伝導度テンソルとゼーベック係数テンソル

以上のように輸送係数をエネルギーを用いて表記するための式変形を行ったが、これらを用いて電気伝導度は式 f-72 のようにそれぞれ表される。

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\sigma}_T = \frac{2\sqrt{2}e^2}{\hbar^3\pi^2k_B T} \sqrt{m_{T,x}m_{T,y}m_{T,z}} \int \varepsilon_T^{\frac{3}{2}} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \right\}^{-2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \underline{\tau}_T \cdot \underline{M}_T^{-1} d\varepsilon_T \\ \underline{\sigma}_L = \frac{2\sqrt{2}e^2}{\hbar^3\pi^2k_B T} \sqrt{m_{L,x}m_{L,y}m_{L,z}} \int \varepsilon_L^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1\right)^{3/2} \left(\frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1\right)^{-1} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \right\}^{-2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \underline{\tau}_L \cdot \underline{M}_L^{-1} d\varepsilon_L \end{array} \right. \quad (\text{f-72})$$

なお、プログラムで計算する際は  $x = \varepsilon/(k_B T)$  の関係から次式のように無次元量となる  $x$  を用いて表す。

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\sigma}_T = \frac{2\sqrt{2}e^2}{\hbar^3\pi^2} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \sqrt{m_{T,x}m_{T,y}m_{T,z}} \int x_T^{\frac{3}{2}} \frac{\exp(x - \zeta)}{\left\{ 1 + \exp(x - \zeta) \right\}^2} \underline{\tau}_T \cdot \underline{M}_T^{-1} dx_T \\ \underline{\sigma}_L = \frac{2\sqrt{2}e^2}{\hbar^3\pi^2} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \sqrt{m_{L,x}m_{L,y}m_{L,z}} \int \left\{ x_L \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{gl}} x_L + 1\right) \right\}^{3/2} \left(\frac{2k_B T}{\varepsilon_{gl}} x_L + 1\right)^{-1} \frac{\exp(x - \zeta)}{\left\{ 1 + \exp(x - \zeta) \right\}^2} \underline{\tau}_L \cdot \underline{M}_L^{-1} dx_L \end{array} \right. \quad (\text{f-73})$$

式 f-29 から、式 f-72 を用いてゼーベック係数テンソルを表すと次のようになる。ここでは、電気伝導度テンソルの逆行列が緩和時間テンソルと掛け合わされるため、式 f-73 に示したようなエネルギーに関する項がキャンセルされるため、エネルギー以外の項を含む緩和時間テンソル  $\underline{\tau}_0$  を用いて式 f-74 のように表された。

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{S}_T = \frac{2\sqrt{2}e}{\hbar^3\pi^2k_B T} \sqrt{m_{T,x}m_{T,y}m_{T,z}} \int \varepsilon_T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{T}\right) \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \right\}^{-2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \underline{\sigma}_T^{-1} \cdot \underline{\tau}_{T_0} \cdot \underline{M}_T^{-1} d\varepsilon_T \\ \underline{S}_L = -\frac{2\sqrt{2}e}{\hbar^3\pi^2k_B T} \sqrt{m_{L,x}m_{L,y}m_{L,z}} \int \varepsilon_L^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\varepsilon_L - \varepsilon_f}{T}\right) \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1\right)^{3/2} \left(\frac{2\varepsilon_L}{\varepsilon_{gl}} + 1\right)^{-1} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \right\}^{-2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{k_B T}\right) \underline{\sigma}_L^{-1} \cdot \underline{\tau}_{L_0} \cdot \underline{M}_L^{-1} d\varepsilon_L \end{array} \right. \quad (\text{f-74})$$

なお、プログラムで計算する際は  $x = \varepsilon/(k_B T)$  の関係から次式のように無次元量となる  $x$  を用いて表す。

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{S}_T = \frac{2\sqrt{2}e}{\hbar^3\pi^2T} (k_B T)^{\frac{5}{2}} \sqrt{m_{T,x}m_{T,y}m_{T,z}} \int (x - \zeta) x_T^{\frac{3}{2}} \frac{\exp(x - \zeta)}{\left\{ 1 + \exp(x - \zeta) \right\}^2} \underline{\sigma}_T^{-1} \cdot \underline{\tau}_{T_0} \cdot \underline{M}_T^{-1} dx_T \\ \underline{S}_L = -\frac{2\sqrt{2}e}{\hbar^3\pi^2T} (k_B T)^{\frac{5}{2}} \sqrt{m_{L,x}m_{L,y}m_{L,z}} \int (x - \zeta) \left\{ x_L \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{gl}} x_L + 1\right) \right\}^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2k_B T}{\varepsilon_{gl}} x_L + 1\right)^{-1} \underline{\sigma}_L^{-1} \cdot \underline{\tau}_{L_0} \cdot \underline{M}_L^{-1} dx_L \end{array} \right. \quad (\text{f-75})$$

## f-6 抵抗率およびゼーベック係数の計算

以上のように計算した電気伝導度テンソルおよびゼーベック係数テンソルについて、それぞれ結晶方向を作用させて抵抗率及びゼーベック係数を次式のとおり算出する。

$$\rho = \frac{1}{\sigma_T + \sigma_L} \quad (f-76)$$

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (f-77)$$

なお、抵抗率およびゼーベック係数の一通りの計算手順を図 f-4 にまとめた。

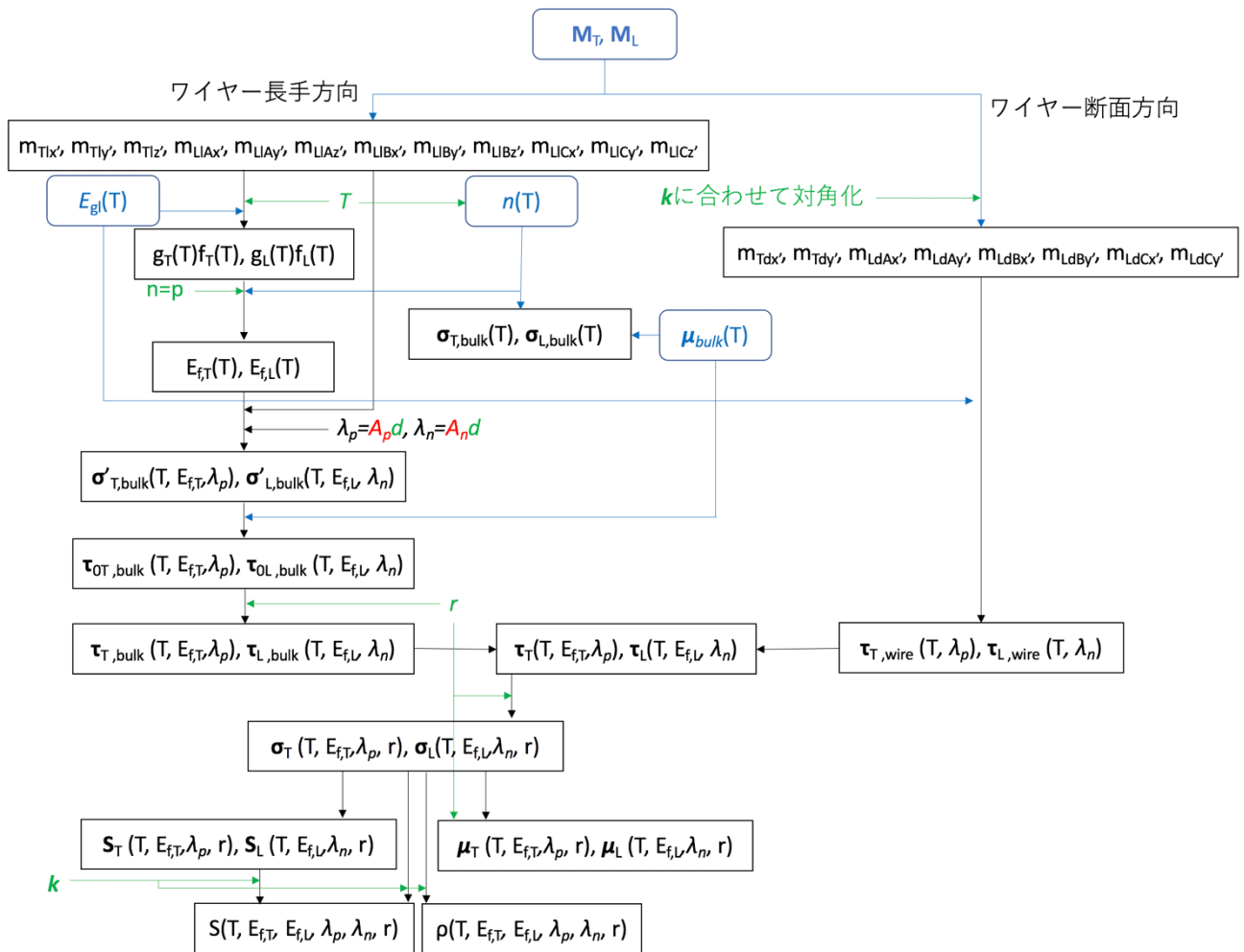


図 f-4 抵抗率およびゼーベック係数の計算手順

本計算では、有効質量テンソル[11]、キャリア密度[54]、バンドギャップエネルギー[64]および移動度テンソル[55,56]については文献値を用い、ワイヤー直径と結晶方向については測定サンプルの値を使用した。また、本計算では電子とホールキャリア密度が等しい真性条件 ( $n=p$ ) を仮定しており、散乱過程を表すパラメータ  $r$  および平均自由行程の大きさを決める定数  $A_p, A_n$  については任意に設定する必要がある。

### ◆従来仮定を用いた計算結果

まず、キャリアの散乱過程が音響フォノン散乱に限定される場合の抵抗率およびゼーベック係数の値を算出した。なお、結晶方向については、第6章に記載したX線回折により特定した $k=(-0.836, -0.529, -0.139)$ を設定し、ワイヤー直径についてもサンプルと等しい $1.9\ \mu\text{m}$ を仮定した。また、平均自由行程は式4-10に示したような任意の定数をそれぞれ $A_p=0.6, A_n=0.4$ と設定し、文献値[59]と計算条件を同一にした。図f-5に抵抗率およびゼーベック係数温度依存性の計算結果を示した。

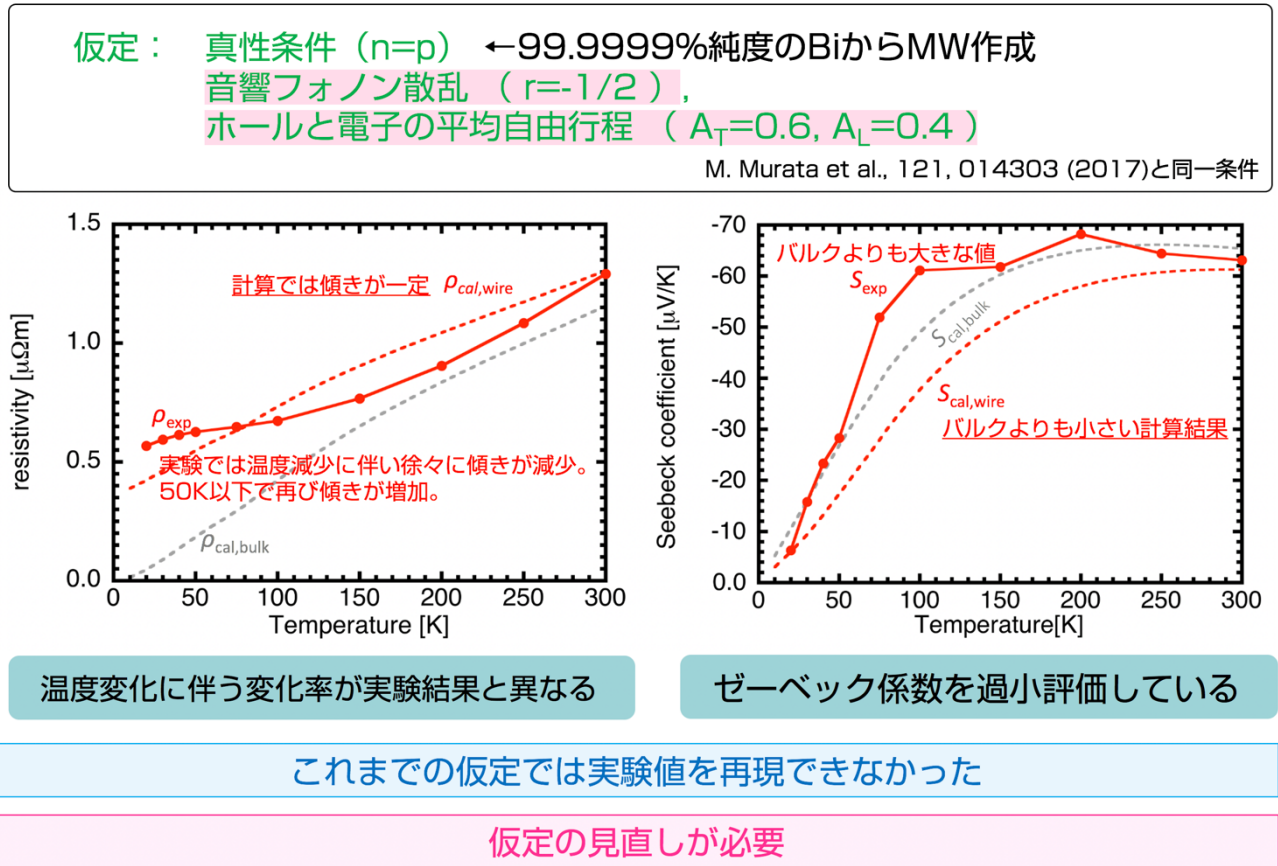


図 f-5 抵抗率およびゼーベック係数温度依存性の計算結果

図中にも示した通り、抵抗率の計算結果 $\rho_{cal,wire}$ は温度減少に伴ってほぼ一定の傾きを示したのに対して、実験結果 $\rho_{exp}$ は温度減少に伴って徐々に傾きが減少し、50 K 以下で再び傾きが増加した。このことから、従来の仮定では、温度変化に伴う傾きの変化について、実験結果を説明することができなかったといえる。一方、ゼーベック係数については、本計算結果 $S_{cal,wire}$ がバルクの計算結果 $S_{ca,bulk}$ よりも小さい値を見積もったのに対して、実験結果 $S_{exp}$ は $S_{ca,bulk}$ よりも大きな値を示していた。このことから、本計算ではゼーベック係数を過小評価していることが分かった。以上のように、従来の仮定では BiMW における実験値の再現ができなかったため、仮定の見直しを行った。なお、真性条件については、BiMW の作製時に6N グレードの材料を用いており、意図的な不純物は混入させていないことから $n=p$ の仮定は崩さずに、それ以外の2つのパラメータ（散乱係数と平均自由行程）について見直しを行った。

### ◆仮定の見直し① 散乱因子の温度依存性

本計算において散乱因子  $r$  は式 f-58 および f-60 に示した通りに、バルクの緩和時間を計算する際に1種類に設定されていた。各種の散乱過程が競合している場合、緩和時間は式 f-58 に示したマティーセン則に従って項を増やしていくのが理想的であるが[68]、抵抗率およびゼーベック係数の実験結果のみから複数の散乱過程の寄与率を特定することが難しいため、今回は、支配的な散乱過程を散乱因子に温度依存性を持たせることで表現することにした。散乱因子  $r$  が示す散乱過程には、表 f-1 に示したような代表的なものが上げられる。一般的には格子散乱によるキャリアの音響フォノン散乱は高温で支配的になり、低温では格子振動が小さくなるに伴ってイオン化不純物散乱が支配的となる。また、不純物が混入していないとき（または不純物濃度が低いとき）には低温においても音響フォノン散乱が想定されるが、不純物濃度が高いときにはイオン化不純物散乱が支配的となる。さらに、不純物がドーピングされていてもドナーまたはアクセプター準位によっては、不純物がイオン化しない場合も考えられ、中性不純物散乱が見られる。

表 f-1 代表的なキャリアの散乱過程と散乱因子  $r$

散乱因子 $r$	散乱過程	不純物濃度	散乱	支配的な温度領域
-1/2	音響フォノン散乱	低い ( $\approx 0$ )	格子散乱	高温
+3/2	イオン化不純物散乱	高い	不純物散乱 (イオン化)	低温
0	中性不純物散乱	-	不純物散乱 (中性)	-

また、図 f-6 左図(a)に示した多結晶 Bi バルクのホール係数の温度依存性を連続測定した結果を参照すると、図 f-6 左図(b)のように実験値のホール係数の温度微分値に2つの変曲点が見られた。これら2つの変曲点の再現には散乱因子に温度依存性を持たせることが有効であることが図 f-6 右図の通り確認されている。

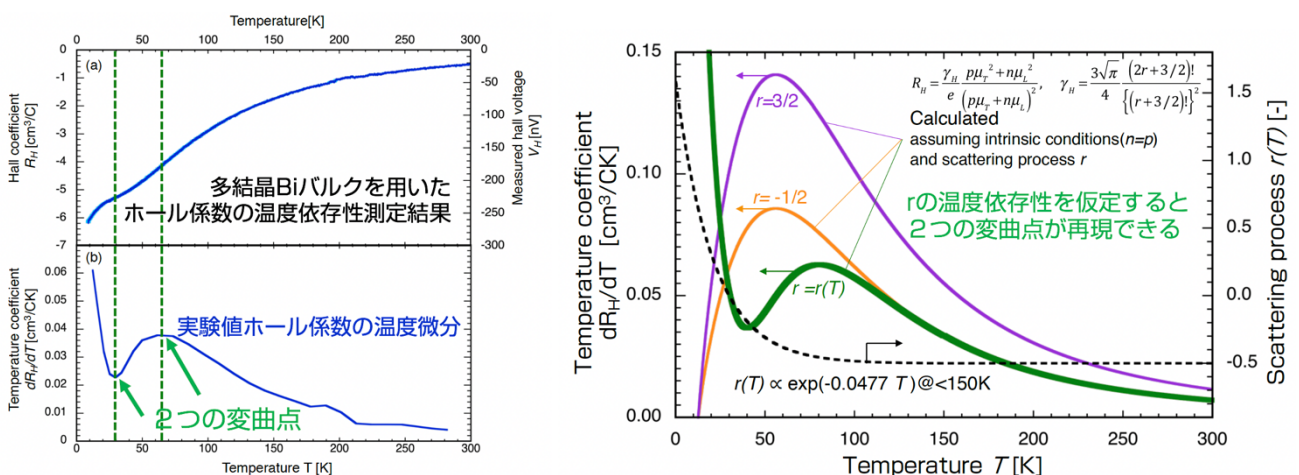


図 f-6 多結晶 Bi バルクのホール係数温度依存性の測定結果と散乱因子

(S. Hirabayashi et al., Unpublished (2021)より引用)

これらのことから、BiMW の解析においても散乱因子を様々に仮定した計算を行い、抵抗率およびゼーベック係数の実験結果と比較を行い、散乱因子の温度依存性を見積もった。また、ここでは散乱因子の違いによる計算結果の変化をみるために、平均自由行程の大きさについてはワイヤー直径  $d$  と等しく設定し、結晶方向については実験から得られた値を用いた。

図 f-7 に散乱因子を様々に変化させたときの抵抗率温度依存性の計算結果を点線で示し、実験結果を実線で重ねて示した。まず、点線の計算結果をみると、散乱因子が音響フォノン散乱( $r=-0.5$ )からイオン化不純物散乱( $r=1.5$ )に向けて大きくなるに連れて、抵抗率が上昇したが、全ての温度領域において変化率の大きさはほぼ一定であり、実験値の温度減少に伴う傾きの変化は再現されなかった。また、計算結果を見ると、散乱因子の大きさによらずに一定の残留抵抗を示していることが分かるが、実験値とは大きな乖離があり、散乱因子の仮定が抵抗率の見積もりに与える影響は小さいといえる。

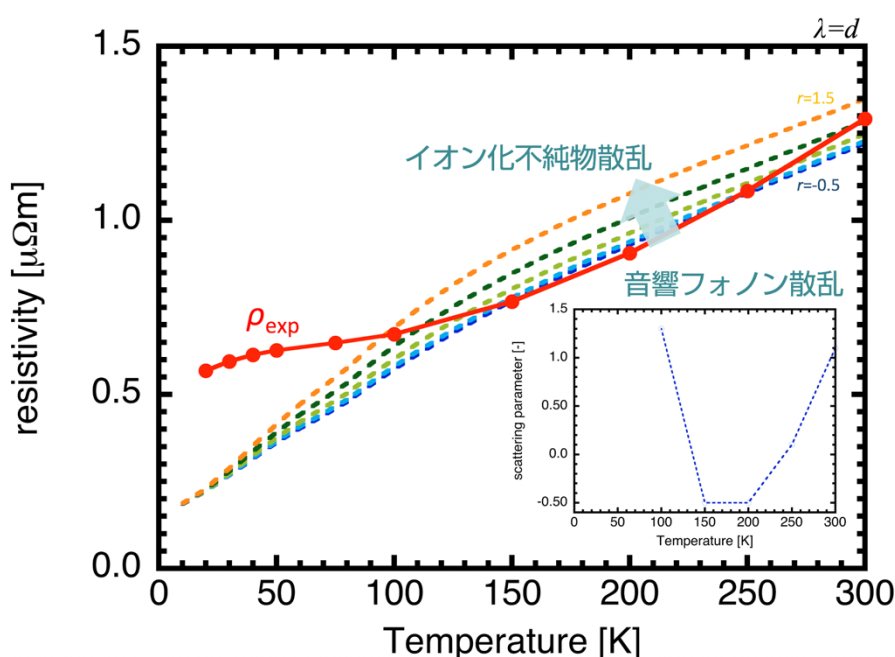


図 f-7 散乱因子を様々に変化させたときの抵抗率温度依存性の計算結果と実験値の比較

一方、散乱因子を様々に変化させたときのゼーベック係数の見積もり結果を見ると (図 f-8)、散乱因子の大きさによって、ゼーベック係数の計算結果が大きく異なっており、散乱因子の仮定がゼーベック係数の見積もりに与える影響が大きいことがわかる。図 f-8 に実線で示したゼーベック係数の実験値と点線で示した計算結果とを比較すると、300 K では実験値が音響フォノン散乱( $r=-0.5$ )を仮定した計算結果と一致し、その後温度減少に伴って中性不純物散乱( $r=0$ )の計算結果に近づいている。50 K 以下の低温領域においては、いずれの散乱因子を仮定した計算結果も原点に集束していくため、実験値との比較が難しいが、総じて 300 K から温度減少に伴って、散乱因子が音響フォノン散乱からイオン化不純物散乱へと遷移していく傾向がみえた。

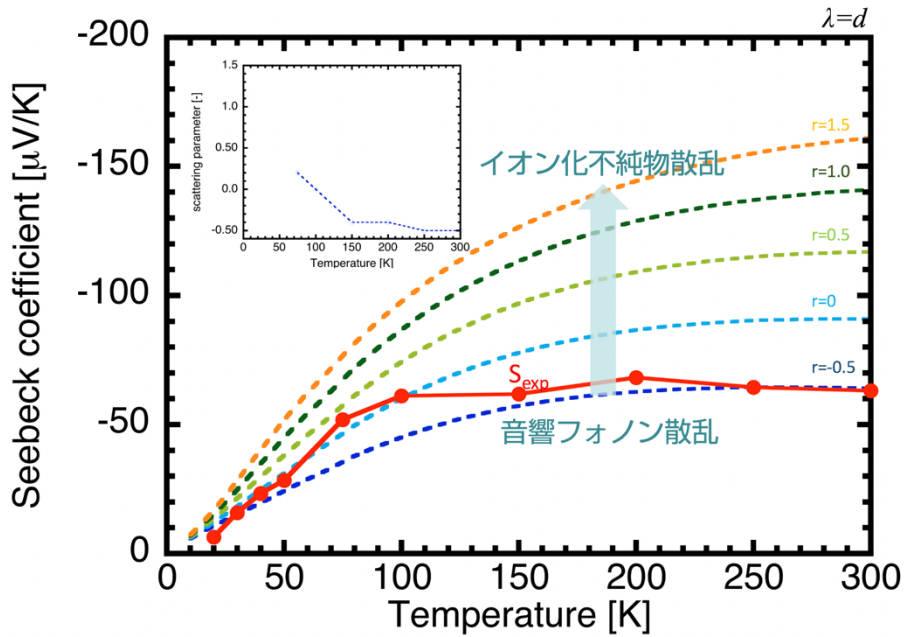


図 f-8 散乱因子を様々に変化させたときのゼーベック係数温度依存性の計算結果と実験値の比較

図 f-7 および図 f-8 の結果から、散乱因子について抵抗率の見積もりに対しての寄与は小さいが、ゼーベック係数の見積もりに大きく影響を与えることから、散乱因子の温度依存性をゼーベック係数の実験値より図 f-9 の通り見積もった。300-100 K までの温度領域においては実験値から解析的に見積もった値を採用し、100 K 以下については、300-100 K における解析結果と連続性を持たせるように設定した。

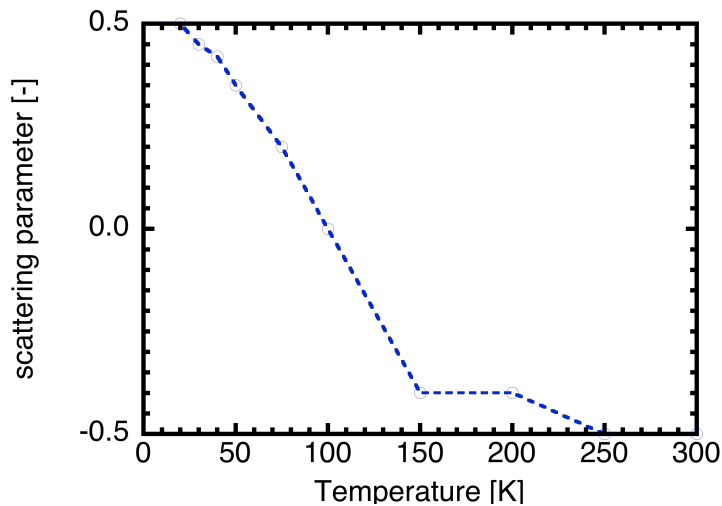


図 f-9 ゼーベック係数の実験値より見積もった散乱因子の温度依存性

#### ◆仮定の見直し② 平均自由行程の温度依存性

本計算モデルでは、f-67 式に示されるように、平均自由行程の大きさがワイヤー境界で制限を受ける緩和時間  $\tau_{\text{wire},i}$  の見積もりに組み込まれている。ここでは、平均自由行程  $\lambda$  の大きさを入力する必要があるが、BiMW の断面方向においてはワイヤー直径により平均自由行程が制限を受けるため、最大値の  $\lambda=d$  が



設定されることが多い[24]。しかし、ワイヤー直径と等しい平均自由行程を仮定して計算を行っても、図 f-7 に示したように、抵抗率の低温における変化率の減少及び増加を説明することができなかった。そこで、表 4-1 に示したように、各キャリアの平均自由行程の大きさをワイヤー径を基準にして様々に仮定して抵抗率の見積もりを行った図 4-6 の計算結果を見てみると、電子とホールの平均自由行程が等しいときかつワイヤー直径よりも平均自由行程が短いときに低温における抵抗率の上昇が見られた。この計算結果をふまえて、様々な平均自由行程の大きさを仮定して抵抗率温度依存性の測定結果と比較を行った。

図 f-10 に、電子とホールの平均自由行程が等しいときかつワイヤー直径よりも小さいときの抵抗率の温度依存性計算結果を、点線で示した。結果、平均自由行程がワイヤー直径よりも小さくなるに連れて抵抗率の値が大きく見積もられた。さらに、図 f-10 中に実線で示した実験値と点線で示した計算値とを比較してみると、300-150K 程度の温度領域では実験値が  $\lambda=d$  を仮定した計算結果と同等の値を示しており、150K 以下では低温になるに従って、より短い平均自由行程を仮定した計算結果と同等の値を示すことがわかった。このことから、平均自由行程が温度減少に伴って小さくなっていくことが示唆される。

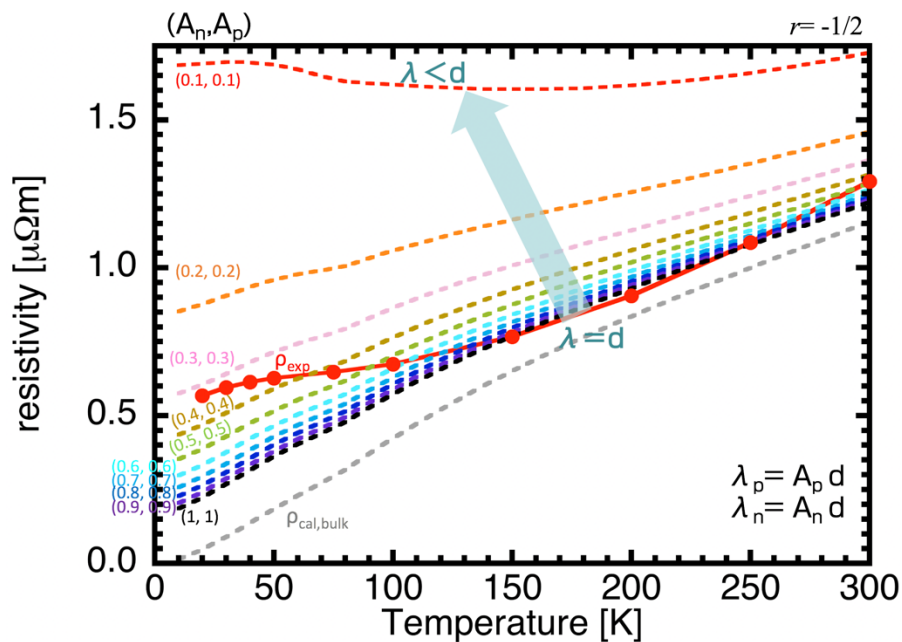


図 f-10 平均自由行程を様々に変化させたときの抵抗率温度依存性の計算結果と実験値の比較

一方、平均自由行程の大きさを様々に仮定した際のゼーベック係数温度依存性見積もり結果は、図 f-11 の通り、全温度領域でほとんど同じ値を示した。また、図中に灰色の点線で示したバルクの計算結果と比較しても本計算結果はいずれも小さい値を示し、平均自由行程の大きさの変更による実験値の再現は困難であることが分かった。

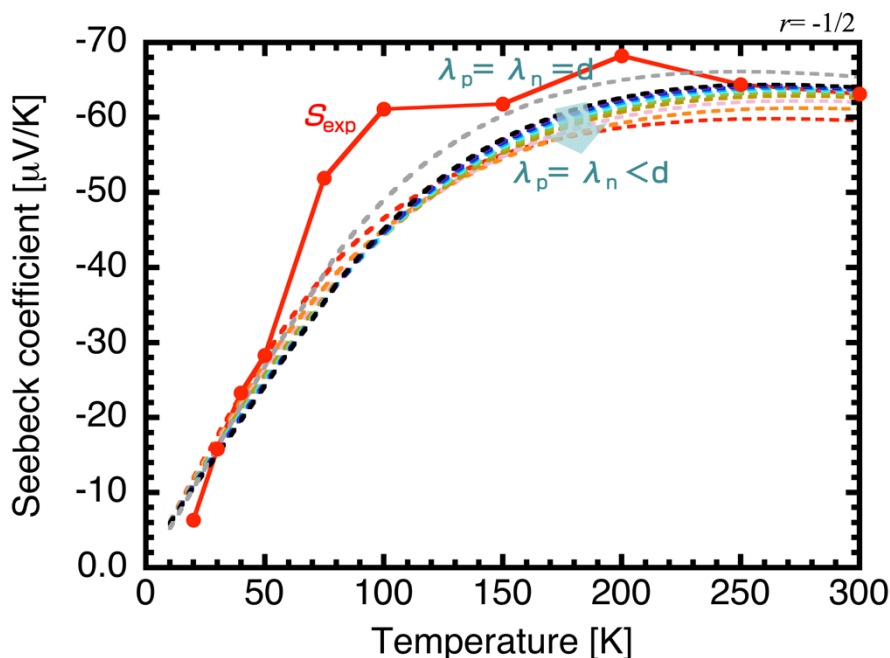


図 f-11 平均自由行程を様々に変化させたときのゼーベック係数温度依存性の計算結果と実験値の比較

以上のように、平均自由行程の大きさは抵抗率の見積りに大きな影響を与えるが、ゼーベック係数の計算への寄与は小さいため、平均自由行程の温度依存性を抵抗率の実験値より図 f-12 の通り見積もった。図 f-12 より、300 -150 K においてはワイヤー直径と等しい長さの平均自由行程が見積もられたが、150 K 以下の温度領域では温度減少に伴って平均自由行程が減少し、75 K で半径程度の大きさとなり、20 K では 700 nm 程度の平均自由行程となった。これは、実験に用いた BiMW の直径が 1.9  $\mu\text{m}$  であるのに対して小さい値であり、平均自由行程がワイヤー直径以外のもので制限されていることを示している。

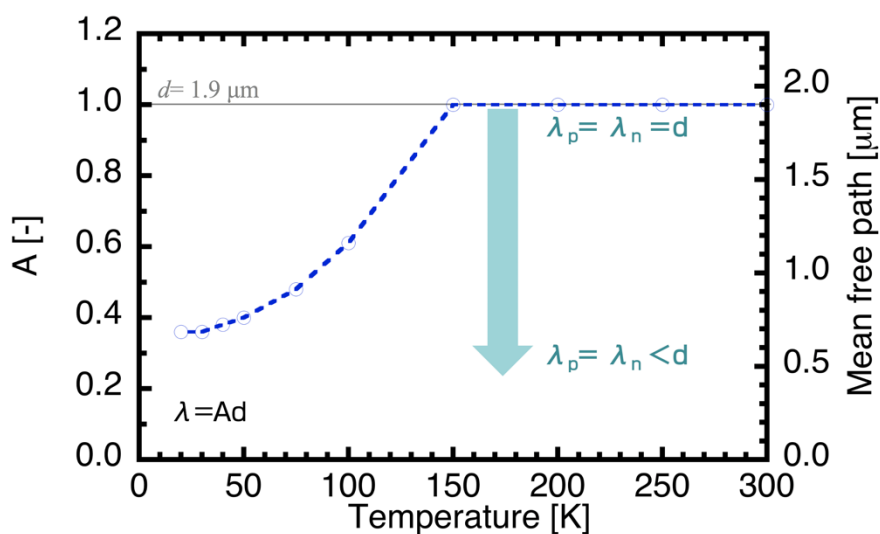


図 f-12 抵抗率の実験値より見積もった平均自由行程の温度依存性

◆散乱因子および平均自由行程の温度依存性を仮定した抵抗率・ゼーベック係数の見積もり

図 f-9 および図 f-12 で実験値から見積もった散乱因子および平均自由行程の温度依存性を同時に用いて、抵抗率およびゼーベック係数を計算した結果を図 f-13 に示した。ここでは、ゼーベック係数の実験値から見積もった散乱係数と抵抗率の実験値から見積もった平均自由行程の両方を計算仮定として設定し、ゼーベック係数と抵抗率の計算を行った。結果、図 f-13 に点線で示した計算値が実線で示した実験値と一致し、散乱因子と平均自由行程の両方の仮定が、抵抗率およびゼーベック係数のどちらにおいても妥当な仮定であったことが示された。図 f-13 ではゼーベック係数においては計算値が実験値と同等の大ききで評価されており、抵抗率については実験値の温度減少に伴う傾きの変化が再現できたことが分かる。本解析結果により示された低温における平均自由行程の減少は、バルク材料等には見られない現象であり、ワイヤー形状に特有の物理現象が起こっていると考えられる。

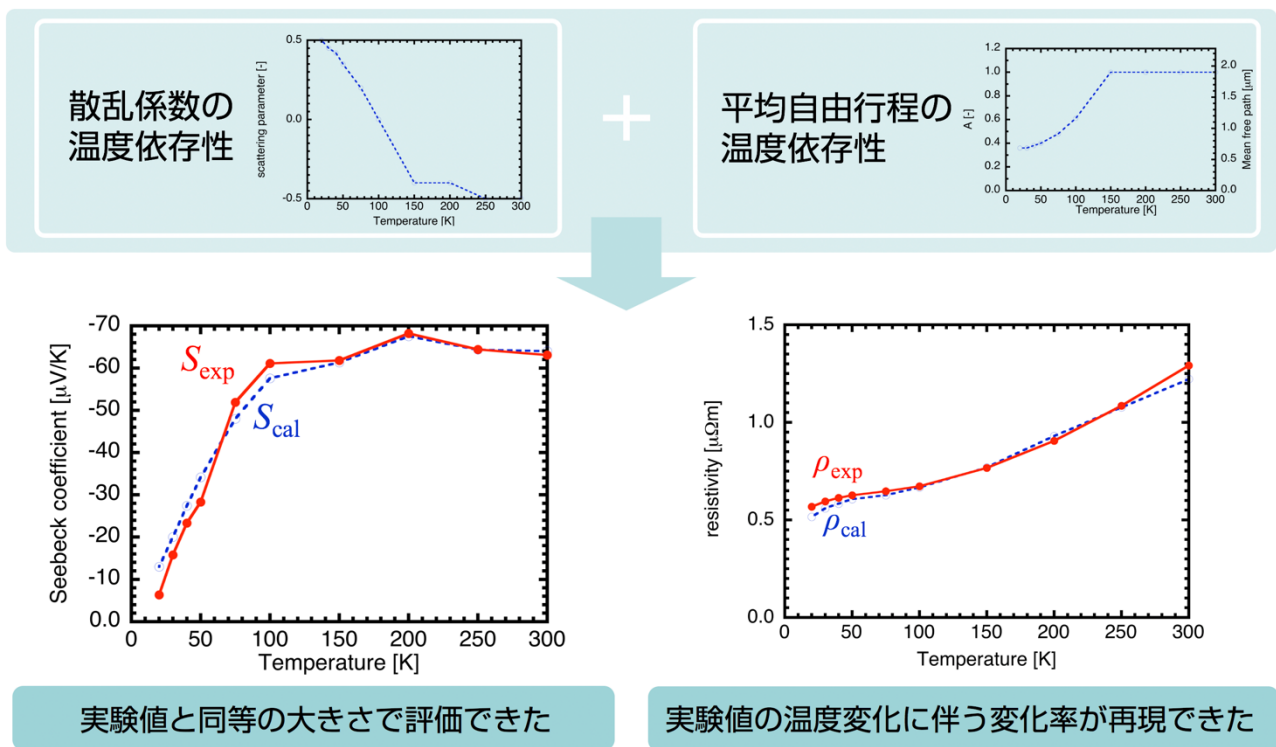


図 f-13 抵抗率の実験値より見積もった平均自由行程の温度依存性

## 参考文献

- [1] 気候変動、外務省ウェブサイト、  
[https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w\\_000119.html](https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000119.html) (掲載日：令和2年4月2日) .
- [2] 世界の二酸化炭素排出量、全国地球温暖化防止活動推進センターウェブサイト、  
[https://www.jccca.org/chart/chart03\\_01.html](https://www.jccca.org/chart/chart03_01.html) (閲覧日：2020年12月1日) .
- [3] 日本の温室効果ガス排出量データ、国立環境研究所ウェブサイト、  
<http://www-gio.nies.go.jp/aboutghg/nir/nir-j.html> (更新日：2020年4月8日) .
- [4] 地球温暖化対策計画、環境省ウェブサイト、  
<https://www.env.go.jp/earth/ondanka/keikaku/taisaku.html> (閣議決定日：2016年5月13日) .
- [5] 令和元年度エネルギー需要実績 (速報)、経済産業省資源エネルギー庁ウェブサイト、  
[https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total\\_energy/results.html](https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/results.html) (公表日：2020年11月18日) .
- [6] 産業分野の廃熱実態調査報告書、未利用エネルギー革新的活用技術研究組合技術開発センター、  
<http://www.thermat.jp/HainetsuChousa/HainetsuReport.pdf> (2019).
- [7] 熱の有効利用について、資源エネルギー庁 省エネルギー対策課、  
[https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene/sho\\_energy/pdf/012\\_03\\_00.pdf](https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene/sho_energy/pdf/012_03_00.pdf) (2015).
- [8] 黒木 高志, 堤 康一, 村井 亮太, 梶原 健, 牧野 一也, 八馬 弘邦, 鷺見 郁宏, 『連続鋳造プロセスの輻射排熱を活用した熱電発電の性能に及ぼす受熱板構造の影響』, 鉄と鋼, 104, 10 78-87 (2018).
- [9] カスケード型熱電変換モジュールで効率12%を達成、産総研、  
[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2018/pr20180522/pr20180522.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2018/pr20180522/pr20180522.html) (2018年5月22日) .
- [10] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, “Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit,” 47, 19, 12727-12713 (1993).
- [11] Yu-Ming Lin, Xiangzhong Sun, M. S. Dresselhaus, “Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires,” Physical Review B, 62, 7, 4610–4623 (2000).
- [12] “PPMS Thermal Transport Option”, Webinar, Quantum Design ウェブサイト,  
<https://www.qd-japan.com/products/ppms/> (閲覧日：2020年12月1日) .
- [13] G. Jeffrey Snyder, Eric S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” Nature Materials, 7, 105114 (2008).
- [14] Mioko Otsuka, Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, “Estimation of Phonon and Carrier Thermal Conductivities for Bulk Thermoelectric Materials Using Transport Properties,” Journal of Electronic Materials, 46, 5, 2752-2764 (2017).
- [15] T. C. Harman, “Special techniques for measurement of thermoelectric properties,” Journal of Applied Physics, 29, 1373-1374, (1958).
- [16] H. Kolb, T. Dasgupta, K. Zabrocki, E. Mueller, J. de Boor, “Simultaneous measurement of all thermoelectric properties of bulk materials in the temperature range 300-600 K,” Review of Scientific Instruments, 86, 073901 (2015).
- [17] Yasuhiro Hasegawa, Mioko Otsuka, “Temperature dependence of dimensionless figure of merit of a thermoelectric module estimated by impedance spectroscopy,” AIP Advance, 8, 075222 (2019).

- [18] Jorge García-Cañadas, Gao Min, “Impedance spectroscopy models for the complete characterization of thermoelectric materials,” *Journal of Applied Physics*, 116, 17, 174510 (2014).
- [19] Yasuhiro Hasegawa, Ryoei Homma, Mioko Otsuka, “Thermoelectric Module Performance Estimation Based on Impedance Spectroscopy,” *Journal of Electronic Materials*, 45, 3, 1886-1893 (2016).
- [20] Mioko Otsuka, Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, “Temperature Dependence of the Resistivity and Seebeck Coefficient of Individual Single-Crystal Bismuth Nanowires of 345-nm and 594-nm Diameters Encased in a Quartz Template,” *Journal of Electronic Materials*, 46, 5, 2976-2985 (2017).
- [21] C. F. Gallo, B.S Chandrasekhar, P. H. Sutter, “Transport properties of bismuth single crystals,” *Journal of Applied Physics*, 34, 1, 144-152 (1963).
- [22] Jeongmin Kim, Wooyoung Shim, Wooyoung Lee, “Bismuth nanowire thermoelectrics,” *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 46, 11999-12013 (2015).
- [23] Taichi Arisaka, Mioko Otsuka, Yasuhiro Hasegawa, “Temperature dependence of carrier scattering in polycrystalline bismuth Temperature dependence of carrier scattering in polycrystalline bismuth,” *Journal of Applied Physics*, 126, 085101 (2019).
- [24] Daiki Nakamura, Masayuki Murata, Hiroyuki Morita, Yasuhiro Hasegawa, “Thermoelectric properties for single crystal bismuth nanowires using a mean free path limitation model,” *Journal of Applied Physics*, 110, 053702 (2011).
- [25] J. Heremans, C. M. Thrush, “Thermoelectric power of bismuth nanowires,” *Physical Review B*, 59, 19, 579-583 (1999).
- [26] Zhibo Zhang, Xiangzhong Sun, M. S. Dresselhaus, Jackie Y. Ying, J. Heremans, “Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays,” *Physical Review B*, 61, 7, 4850-4861 (2000).
- [27] Wooyoung Shim, Jinhee Ham, Kyoung-il Lee, Won Young Jeung, Mark Johnson, Wooyoung Lee, “On-Film Formation of Bi Nanowires with Extraordinary Electron Mobility,” *Nano Letters*, 9, 1, 18-22 (2009).
- [28] Masayuki Murata, Daiki Nakamura, Yasuhiro Hasegawa, Takeshi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, Vladimir Jovovic, Joseph P. Heremans, “Thermoelectric properties of bismuth nanowires in a quartz template,” *Applied Physics Letters*, 94, 192104 (2009).
- [29] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid, and M.G. Kanatzidis, “High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures,” *Nature*, 489, 414-418 (2012).
- [30] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, 7th ed. New York: Wiley (1996).
- [31] L.E. Shelimova, P.P. Konstantinov, O.G. Karpinskii, E.S. Avilov, M.A. Kretova, and V.S. Zemskov, “Thermoelectric properties of  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ -based anion-substituted layered solid solutions,” *Inorganic Materials*, 40, 1146-1152 (2004).
- [32] K. Seeger, “Semiconductor Physics”, 9th ed. Berlin: Springer, (2004).
- [33] N.D. Lowhorn, W. Wong-Ng, Z.Q. Lu, E. Thomas, M. Otani, M. Green, N. Dilley, J. Sharp, and T.N. Tran, “Development of a Seebeck coefficient Standard Reference Material,” *Appl. Phys. A* 96, 511-514 (2009).
- [34] M. Murata, A. Yamamoto, Y. Hasegawa, and T. Komine, “Magnetic-Field Dependence of Thermoelectric Properties of Sintered  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  Alloy,” *Journal of Electronic Materials* 45, 1875 (2016).
- [35] R. Homma, Y. Hasegawa, H. Terakado, H. Morita, and T. Komine, “Simultaneous measurement of the Seebeck

- coefficient and thermal diffusivity for bulk thermoelectric materials,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 54, 026602 (2015).
- [36] D.M. Rowe, “CRC Handbook of Thermoelectrics,” CRC Press (1995).
- [37] P.A. Sharma, A.L.L. Sharma, D.L. Medlin, A.M. Morales, N. Yang, M. Barney, J. He, F. Drymiotis, J. Turner, and T.M. Tritt, “Low phonon thermal conductivity of layered  $(\text{Bi}_2)_m\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_n$  thermoelectric alloys,” *Physical Review B* 83, 235209 (2011).
- [38] B. Poudel, O. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, “High-thermoelectric performance of Nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys,” *Science* 320, 634 (2008).
- [39] Mioko Otsuka, Yasuhiro Hasegawa, Taichi Arisaka, Ryo Shinozaki, and Hiroyuki Morita, “Dimensionless figure of merit and its efficiency estimation for transient response of thermoelectric module based on impedance spectroscopy,” *Applied Physics Express*, 10, 11, 115801 (2017).
- [40] A.D. Downey, T.P. Hogan, B. Cook, “Characterization of thermoelectric elements and devices by impedance spectroscopy,” *Rev. Sci. Instrum.* 78, 093904 (2007).
- [41] J. García-Cañadas, G. Min, “Low frequency impedance spectroscopy analysis of thermoelectric modules,” *Journal of Electronic Material* 43, 2411 (2014) .
- [42] Mioko Otsuka, Hiroki Terakado, Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, Md. Zahidul Islam, Georg Bastian, and Alexander Stuck, “Thermal diffusivity measurement using thermographic method and performance evaluation by impedance spectroscopy for thermoelectric module materials evaluation by impedance spectroscopy for thermoelectric module,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 55, 12, 126601 (2016).
- [43] B. Beltrán-Pitarch, J. Prado-Gonjal, A.V. Powell, P. Ziolkowski, J.J. García-Cañadas, “Thermal conductivity, electrical resistivity, and dimensionless figure of merit (ZT) determination of thermoelectric materials by impedance spectroscopy up to 250 °C,” *J. Appl. Phys.* 124, 025105 (2018).
- [44] T. Arisaka, M. Otsuka, Y. Hasegawa, “Investigation of carrier scattering process in polycrystalline bulk bismuth at 300 K,” *J. Appl. Phys.* 123, 23, 235107 (2018).
- [45] T. Arisaka, M. Otsuka, Y. Hasegawa, “Measurement of thermal conductivity and specific heat by impedance spectroscopy of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thermoelectric element,” *Rev. Sci. Instrum.* 90, 046104 (2019).
- [46] Mioko Otsuka, Taichi Arisaka, Yasuhiro Hasegawa, “Evaluation of a thermoelectric material using dual-frequency impedance spectroscopy method,” *Material Science & Engineering B*, 261, 114620 (2020).
- [47] A. Suzuki, Y. Hasegawa, Y. Ishikawa, T. Komine, H. Morita, H. Shirai, “Investigation of physical and electric properties of silver pastes as a binder for thermoelectric materials,” *Rev. Sci. Instrum.* 76, 023907 (2005) .
- [48] C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley, “*Journal of Physical and Chemical Reference Data*”, Volume 3, published by the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (1974).
- [49] International Organization for Standardization Geneva ISBN, “Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement”, 1st ed. ©JCGM, (2008).
- [50] L. A. Hall, “Technical note 365 Survey of Electrical Resistivity Measurements on 16 Pure Metals In the Temperature Range to 273°K”, National Bureau of Standards (1968).

- [51] Y. Hasegawa, Y. Ishikawa, “Electronic transport properties of a bismuth microwire array in a magnetic field,” JAP 97, 083907 (2005).
- [52] Hiroyuki Morita, Taichi Arisaka, Mioko Otsuka, Yasuhiro Hasegawa, “Simultaneous transport coefficient measurements for an individual bismuth wire embedded in a quartz template applying nano-fabrication,” Applied Physics Express, 12, 011008 (2019).
- [53] R. B. Dingle, “The electrical conductivity of thin wires,” Royal Society, 201, 1067, 545-560 (1950) .
- [54] J-P Michenaud, J-P Issi, “Electron and hole transport in bismuth,” Journal of Phys. C: Solid State Phys. 5, 3061–3072 (1972).
- [55] R. Hartman, “Temperature Dependence of the Low-Field Galvanomagnetic Coefficients of Bismuth,” Physical Review, 181, 1070–1086 (1969).
- [56] G. A. Saunders, Z. Sumengen, “Frozen-in defects in bismuth in relation to its magnetoresistivity and thermoelectric power,” Proceedings of the Royal Society A, 329, 453–466 (1972).
- [57] B. Lax, J. G. Mavroides, “Solid State Physics edited by F. Seitz and D. Turnbull,” 11, 261–400, Academic Press, New York, (1960).
- [58] Yasuhiro Hasegawa, Daiki Nakamura, Masayuki Murata, Hiroya Yamamoto, Takashi Komine, Takashi Taguchi, Shinichiro Nakamura, “Crystal Orientation and Transport Properties of a 633-nm-Diameter Bismuth Nanowire,” Journal of Electronic Materials, 40, 5 (2011).
- [59] Masayuki Murata, Atsushi Yamamoto, Yasuhiro Hasegawa, Takashi Komine, Akira Endo, “Theoretical modeling of electrical resistivity and Seebeck coefficient of bismuth nanowires by considering carrier mean free path limitation,” Journal of Applied Physics, 121, 014303 (2017).
- [60] A. Nikolaeva, T. E. Huber, D. Gitsu, L. Konopko, ” Diameter-dependent thermopower of bismuth nanowires,” Physical Review B, 77, 035422 (2008) .
- [61] Hideo Iwasaki, Mikio Koyano, Hidenobu Hori, “Evaluation of the figure of merit of thermoelectric modules by Harman method,” Japanese Journal of Applied Physics, 41, 6606-6609 (2002).
- [62] Masayuki Murata, Atsushi Yamamoto, Yasuhiro Hasegawa, Takeshi Komine, “Experimental and theoretical evaluations of the galvanomagnetic effect in an individual bismuth nanowire,” 17, 110-119, Nano Letters (2017)
- [63] K. Vandaele, M. Otsuka, Y. Hasegawa, J. P. Heremans, “Confinement effects, surface effects, and transport in Bi and Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> semiconducting and semimetallic nanowires,” Journal of Physics: Condensed Matter, 30, 403001 (2018).
- [64] M. P. Vecchi, M. S. Dresselhaus, ” Magnetic energy levels of bismuth in the low-quantum-number limit\*,” Physical Review, 9, 8, 3257-3265 (1974).
- [65] J-P. Issi. “Low temperature transport properties of the group v semimetals,” Australian, Journal of Physics, 32, 6, 585–628 (1979).
- [66] Takayuki Teramoto, Takashi Komine, Shinji Yamamoto, Masahiro Kuraishi, Ryuji Sugita, Yasuhiro Hasegawa, and Hiroaki Nakamura, “Influence of the band structure of BiSb alloy on the magneto-Seebeck coefficient,” Journal of Applied Physics, 104, 053714 (2008).
- [67] 高感度測定ハンドブック 第6版, KEITHLEY, p.3-19~22.
- [68] 固体の電子輸送現象, 内田慎一, 発行所 株式会社 内田老鶴圃, 2015年12月17日第1版発行, p.64.

# 発表実績等

## ◆論文(全て査読有り)

1. **Mioko Otsuka**, Taichi Arisaka, Yasuhiro Hasegawa, "Evaluation of a thermoelectric material using duo-impedance spectroscopy method," *Material Science & Engineering B*, 261, 114620 (2020).
2. Taichi Arisaka, **Mioko Otsuka**, Masayuki Tokitani and Yasuhiro Hasegawa, "Temperature dependence of carrier scattering in polycrystalline bismuth," *Journal of Applied Physics*, 126, 085101 (2019).
3. Taichi Arisaka, **Mioko Otsuka**, and Yasuhiro Hasegawa, "Measurement of thermal conductivity and specific heat by impedance spectroscopy of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thermoelectric element," *Review of Scientific Instruments*, 90, 046104 (2019).
4. Hiroyuki Morita, Taichi Arisaka, **Mioko Otsuka** and Yasuhiro Hasegawa, "Simultaneous transport coefficient measurements for an individual bismuth wire embedded in a quartz template applying nano-fabrication," *Applied Physics Express*, 12, 011008 1-4 (2019).
5. K. Vandaele, **M. Otsuka**, Y.Hasegawa, and J. P. Heremans, "Confinement effects, surface effects, and transport in Bi and  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  semiconducting and semimetallic nanowires," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30, 1-22 (2018).
6. Yasuhiro Hasegawa, **Mioko Otsuka**, "Temperature dependence of dimensionless figure of merit of a thermoelectric module estimated by impedance spectroscopy," *AIP Advances*, 8, 075222 1-11 (2018).
7. Taichi Arisaka, **Mioko Otsuka**, Yasuhiro Hasegawa, "Investigation of carrier scattering process in polycrystalline bulk bismuth at 300 K," *Journal of Applied Physics*, 123, 235107 1-10 (2018).
8. **Mioko Otsuka**, Yasuhiro Hasegawa, Taichi Arisaka, Ryo Shinozaki, and Hiroyuki Morita, "Dimensionless figure of merit and its efficiency estimation for transient response of thermoelectric module based on impedance spectroscopy," *Applied Physics Express*, 10, 115801 1-4 (2017)
9. **Mioko Otsuka**, Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, "Temperature dependence of the resistivity and Seebeck coefficient of individual single-crystal bismuth nanowires of 345 nm and 594 nm diameters encased in a quartz template," *Journal of Electronic Materials*, 46, 2976-2985 (2017)
10. **Mioko Otsuka**, Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, "Estimation of phonon and carrier thermal conductivities for bulk thermoelectric materials using transport properties," *Journal of Electronic Materials*, 46, 2752-2764 (2017).
11. Yasuhiro Hasegawa, Ryoei Homma, **Mioko Otsuka**, "Thermoelectric module performance estimation based on impedance spectroscopy," *Journal of Electronic Materials*, 45, 1886-1893 (2016).
12. **Mioko Otsuka**, Hiroki Terakado, Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, Md. Zahidul Islam, Georg Bastian, Alexander Stuck, Thermal diffusivity measurement using thermographic method and performance evaluation by impedance spectroscopy for thermoelectric module," *Japanese Journal of Applied Physics*, 55, 126601 1-7(2016).



## ◆国内学会発表

1. 大塚美緒子, 長谷川靖洋, 「2点 IS 法によるバルク  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  熱電変換素子の  $zT$  の温度依存性測定」(ポスター発表), 上智大学, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会(中止), 2020 年 3 月
2. ○大塚美緒子, 山下大輔, 篠崎諒, 有坂太一, 長谷川靖洋, 「Bi 人工結晶作製をテーマにした 4 年間の研究アウトリーチ活動報告」(ポスター発表), 東京工業大学, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月
3. 大塚美緒子, 有坂太一, 篠崎諒, 森田寛之, ○長谷川靖洋, 「単結晶 Bi ワイヤの移動度温度依存性」(口頭発表), 東京工業大学, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月
4. ○大塚美緒子, 長谷川靖洋, 「インピーダンススペクトロスコピー法に基づいた熱電変換モジュールの無次元性能指数  $zT$  の評価」(口頭発表), 名古屋国際会議場, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年 9 月, **講演奨励賞受賞記念講演**
5. ○大塚美緒子, 長谷川靖洋, 「IS 法に基づいた熱電変換モジュールの無次元性能指数決定方法」(口頭発表), 東北大学, 第 15 回日本熱電学会学術講演会, 2018 年 9 月, **優秀講演賞授賞**
6. ○大塚美緒子, 有坂太一, 篠崎諒, 森田寛之, 長谷川靖洋, 「インピーダンススペクトロスコピー法に基づいた熱電変換モジュールの過渡応答に対する  $zT$  と熱電変換効率の評価」(口頭発表), 早稲田大学, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月, **第 44 回 (2018 年春季) 応用物理学会講演奨励賞**
7. ○大塚美緒子, 有坂太一, 長谷川靖洋, 「赤外線カメラを用いた熱拡散率測定とインピーダンススペクトロスコピー法による熱電変換モジュールの評価」(口頭発表), パシフィコ横浜, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 5 月, **注目講演選出**
8. ○大塚美緒子, 本間亮英, 長谷川靖洋, 「熱電物性同時測定を用いた格子とキャリアの熱伝導率評価」(口頭発表), 東京工業大学, 2016 年 3 月, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会

## ◆国際学会発表

1. Mioko Otsuka, Daisuke Yamashita, Yasuhiro Hasegawa, “Temperature dependence of resistivity in bismuth wire by varying scattering process” (ポスター発表), The 39th International Conference on Thermoelectrics, Seattle, Washington, US, 2020年6月(中止)
2. Mioko Otsuka, Taishi Arisaka, Yasuhiro Hasegawa, “Temperature dependence of thermal conductivity and specific heat of bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  material measured by impedance spectroscopy” (ポスター発表), The 38th International Conference on Thermoelectrics, and the 4th Asian Conference on Thermoelectrics, Gyeongju, Korea, 2019年6月(渡航不許可)
3. Mioko Otsuka, Yasuhiro Hasegawa, “Measurement and characterization of transport property for Bi wire” (ポスター発表), European Materials Research Society, Spring meeting 2019, Nice, France, 2019年5月(渡航不許可)
4. ○Mioko Otsuka, "Demonstration of enhanced Seebeck coefficient for one dimensional quantum bismuth nanowire" (口頭発表, ポスター発表), Stockholm International Youth Science Seminar 2017, Stockholm, Sweden, 2017年12月
5. ○Mioko Otsuka, Ryo Homma, Yasuhiro Hasegawa, “Estimation of phonon and carrier thermal conductivities for bulk thermoelectric materials using transport properties” (ポスター発表), The 35th International Conference & The 1st Asian Conference on Thermoelectrics, Wuhan, China, 2016年5月

## ◆獲得外部資金

2020年2月	2020年前期国際交流助成, 公益財団法人 立石科学技術振興財団 内定 - 学会延期により辞退
2019年11月	成績優秀者, 埼玉大学 2019年度後期授業料免除 267,900円
2018年4月～ 2021年3月	科研費 特別研究員奨励費, 日本学術振興会 (上位20%以下/3,375件) 課題番号: 18J20748 - 2018年度: 900,000円 - 2019年度: 800,000円 - 2020年度: 800,000円
2018年4月～ 2021年3月	特別研究員 DC1, 日本学術振興会 (上位20%以下/3,375件) - 研究奨励金 200,000円/月
2018年1月	国内奨学生, 一般社団法人 大学女性協会 (5人/応募者数未公表) - 300,000円
2018年3月	成績優秀者, 埼玉大学 (上位1%以下/1,000+人) - 2017年度後期授業料免除 267,900円
2017年11月	公益財団法人 東電記念財団 2017奨学金 内定 - 学振特別研究員採用内定のため辞退
2016年6月	研究助成金, 公益財団法人 加藤科学振興会 (25人/200+件) - 300,000円
2016年4月	笹川科学研究助成, 公益財団法人 日本科学財団 (上位21%/1,257件) - 800,000円

## ◆受賞・表彰等

- 2019年3月 学生表彰, 埼玉大学 (上位 0.5 %以下/ 8,000+人)  
- 優秀講演賞受賞 (第15回日本熱電学会学術講演会)
- 2018年10月 学生表彰, 埼玉大学 (上位 0.5 %以下/ 8,000+人)  
- 講演奨励賞受賞 (第65回応用物理学会春季学術講演会)
- 2018年9月 応用物理学会講演奨励賞, 公益財団法人 応用物理学会 (上位 1 %以下/ 4,163 件)  
- 『インピーダンススペクトロスコピー法に基づいた熱電変換モジュールの過渡応答に対する  $zT$  と熱電変換効率の評価』
- 2018年9月 優秀講演賞授賞, 一般社団法人 日本熱電学会 (上位 7 %以下/ 69 件)  
- 『IS 法に基づいた熱電変換モジュールの無次元性能指数決定方法』
- 2018年3月 学生表彰, 埼玉大学 (上位 0.5 %以下/ 8,000+人)  
- スtockホルム国際青年科学セミナーへの参加
- 2017年10月 学生表彰, 埼玉大学 (上位 0.5 %以下/ 8,000+人)  
- 注目講演選出 (第64回応用物理学会春季講演会)
- 2014年10月 学生表彰, 埼玉大学 (上位 0.5 %以下/ 8,000+人)  
- 「社会スタディの場」小論文審査 優秀証
- 2014年2月 優秀証, 公益財団法人 私立大学情報教育協会 (上位 5 %以下/ 230 人)  
- 「ICT を活用して未来を切り拓く取り組み」