

氏名	村田 正行		
博士の専攻分野の名称	博士（工学）		
学位記号番号	博理工甲第 952 号		
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 24 日		
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
学位論文題目	単結晶ビスマスナノワイヤーの作製とナノ加工を用いた熱電物性測定に関する研究		
論文審査委員	委員長	准教授	長谷川靖洋
	委員	教授	門野 博史
	委員	教授	佐宗 哲郎
	委員	教授	矢口 裕之
	委員	准教授	小峰 啓史（茨城大学）
	委員	准教授	GEORG BASTIAN (Rhine-Waal University of Applied Sciences/ドイツ)
	委員	助教	遠藤 彰（東京大学物性研究所）

論文の内容の要旨

1. エネルギー有効利用のための熱電変換素子

二酸化炭素排出量の増加やエネルギー源の確保が大きな課題になっている昨今、地熱発電や産業廃熱の回収への適用が期待されている熱電変換素子に着目しました。熱電変換素子とは、ゼーベック効果を利用して熱エネルギーを直接電気エネルギーへ変換する材料であり、熱源に設置することで発電が可能になります。しかしながら、現状では発電効率が低いことから宇宙用電源等の特殊な用途に限られ、民生利用には至っておりません。そこで、熱電変換素子のエネルギー変換効率を上昇させることが熱電発電を普及させるための大きな課題となっています。本研究では、大幅なエネルギー変換効率の上昇が期待されている、ビスマス (Bi) ナノワイヤー熱電変換素子の開発と正確な熱電物性の評価を行いました。

2. 高効率化を目指したビスマスナノワイヤー熱電変換素子の開発と評価

熱電変換材料にナノ構造を導入することにより、状態密度の変化に伴うゼーベック係数の大幅な向上とフォノン散乱の促進による熱伝導率の低下が期待されることから、変換効率が従来の3倍以上になると予想されています。様々な研究者により Bi ナノワイヤー熱電変換素子の研究が行われていますが、1次元ナノワイヤー化による変換効率の向上はこれまでに報告されていません。報告されている Bi ナノワイヤーを見ると、直径が数百 nm 以下ではあるものの、長さが 100 μm に至らないものが多数を占めています。しかし、ナノワイヤーの長さが短いと両端に十分な温度差をつけることが困難になるため、ほとんどのナノワイヤーではゼーベック係数の評価が行われていません。さらに、これらのナノワイヤーは断面積を測定することができていないため、抵抗率を求める事も難しくなっています。申請者は直径が 50 μm の領域から段階的に直径を小さくし、これまでに 50 nm までの Bi ナノワイヤー熱電変換素子の作製を行ってまいりました。さらに、長さが 1 mm 以上あるという利点を活かして、これまでされていなかった正確な熱電物性の測定方法

を確立し、ゼーベック係数、抵抗率、熱伝導率の報告をしました。さらに集束イオンビーム (FIB) 加工を利用したホール係数の測定など、詳細な物性値の評価を行いました。

3. ナノ加工を利用したビスマスナノワイヤーのホール係数測定

Bi ナノワイヤーのゼーベック係数と抵抗率の測定結果から、キャリアの平均自由行程が非常に細い直径に制限されることにより、移動度が減少する可能性が示唆されました。そこで、移動度の変化をホール係数測定により実験的に評価するために、集束イオンビーム (FIB) 加工を利用したホール測定用電極の作製を試みました。サンプルの直径が非常に細い点と Bi が大気中で酸化しやすいという点から、ナノワイヤー側面に局所的な電極を取り付ける事は非常に多くの困難を要します。そのため、これまでに Bi ナノワイヤーにおけるホール測定の結果は報告されていませんでした。そこで、本研究では研磨と FIB 加工を利用して、石英ガラス中の Bi ナノワイヤーに対してナノスケールのホール測定用の電極を作製しました。このように作製したサンプルを利用して Bi ナノワイヤーのホール係数の測定に成功し、移動度の評価を行いました。ナノワイヤーにおけるホール係数の測定は世界で 4 例目、Bi ナノワイヤーに関しては初めての結果となりました。

4. 直径 160 nm ビスマスナノワイヤーにおけるゼーベック係数の向上

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

論文の審査結果の要旨

将来的な地球環境を考える上で、二酸化炭素排出量の削減を目指した新しいエネルギー源の確保が大きな課題になっている昨今、廃熱を電力として回収できる熱電変換素子が注目を集めている。熱電変換素子とは、ゼーベック効果を利用して熱エネルギーを直接電気エネルギーへ変換をする素子であり、動作原理が直感的である一方、エネルギー変換効率が現状で最大でも10%程度であることから、さらなる効率向上が求められている。そこで熱電変換素子に量子効果を導入し、低次元化を取り入れることによって変換効率の向上が期待されている。そこで本研究では、低次元、特に1次元ナノワイヤー熱電変換素子に着目し、その研究結果を詳細に取りまとめたものである。

第1章は本研究論文の導入部であり、熱電変換の概念ならびにそのエネルギー変換効率についての紹介を行い、何故低次元化を導入するとその性能が向上するかについて整理が行われている。さらに、これまで行われたナノワイヤー熱電変換素子研究の動向と問題点を指摘し、今後研究を推し進めるために従来にはない新しいナノワイヤー熱電変換素子の開発が必須であることを述べている。以上を受け、本論文の各章の概略について述べている。

第2章では、本研究で着目された単結晶ビスマスナノワイヤー熱電変換素子の作製方法とその物性測定について述べたものである。本研究ではナノ径の穴が明けられた中空構造の石英ガラス製の鋳型を利用して、その中空内に高温で融解させたビスマスを高圧をかけて詰め込み、その後冷却し再結晶化させることで、直径50 nmから数百 nmで長さ1 mm以上の単結晶ビスマスナノワイヤー熱電変換素子の開発に成功している。さらに、ビスマスナノワイヤーのゼーベック係数、抵抗率を正確に測定するために、ナノワイヤー端部へのナノスケールでの電極付けを行う必要がある。そこでワイヤー端部に金属薄膜を成膜し、銅板をハンダにより固定する2端子法を用いて熱・電氣的接触を得ることに成功し、この電極接合技術をもとに、ビスマスナノワイヤー熱電変換素子のゼーベック係数、抵抗率の測定を可能とした。物性測定を行う上で必要となる低温用測定システム装置ならびに自動測定プログラムの概略を示した上で、バルク形状からナノワイヤー形状に適したまでゼーベック係数・抵抗率の測定法を示している。

第3章において、抵抗率の温度依存性についての詳細な解析がモデル計算と共に行われている。これまで報告されているナノワイヤー熱電変換素子において、抵抗率の温度依存性が研究者間で大きく異なり、その原因が明確でなかった。そこで、ワイヤー直径350nm級ならびに630nm級のサンプルを用い抵抗率測定が行われ、直径がほぼ同じであるにも関わらず、結晶方向が異なることによって低温領域での抵抗率温度依存性が大きく異なることが明らかになった。3次元形状のビスマスのバンド構造を取り入れナノワイヤー境界でキャリアが強く散乱され、平均自由行程が大きく制限されるモデル計算との比較が行われた。このモデル計算の結果を用いてさまざまな抵抗率温度依存性を表現することができ、これまでの実験結果を説明できることが明らかになった。つまり、これまでのナノワイヤー熱電変換素子の抵抗率温度依存性の差異は、ビスマスの結晶方向依存性に起因する移動度の温度依存性がきわめて大きく影響することが示唆された。この結果を明らかにするため、移動度の温度依存性を直接的な測定することが重要であることを指摘した。

第4章においては、抵抗率の温度依存性を明らかにするため、4端子法による抵抗率測定ならびにホール測定による移動度の評価が行われた。第2章で述べたとおり、ナノワイヤー熱電変換素子の物性測定においては抵抗値が数k Ω と大きいことから、2端子法による測定で問題ないとされてきたが、その妥当性を明確にするためには、4端子法による測定が必須であった。そこで石英ガラスに埋め込まれたナノワイヤーに局所的な電極取り付けるため、集束イオンビームによるナノ加工を取り入れた新しい電極形成プロセスが開発さ

れた。結果、ビスマスナノワイヤーを用いて世界で初めて4端子法による適切な抵抗率測定に成功した。さらにこのプロセスを発展させ、ワイヤーの側面に局所的な電極を取り付け、ワイヤー直径 $4\mu\text{m}$, 700nm のナノワイヤー熱電変換素子を用いたホール測定が試みられた。この結果より、各キャリアの移動度の評価が世界で初めて行われ、第3章で得られたモデル計算結果と合致し、測定の正しさのみならず、モデル計算の妥当性など、バルク材料からナノワイヤー化によって不明瞭であった物性値の温度依存性の原因がワイヤー境界散乱による移動度の減少にあることが明らかになった。

第5章においては、ナノワイヤー熱電変換素子への量子効果もしくは一次元状態密度導入について詳細な検討が行われた。特にワイヤー直径 160nm のナノワイヤー熱電変換素子において、低温領域でゼーベック係数が改善することが報告され、その温度依存性が第3章で得られた予想と異なることを受け、量子効果導入の可能性が示唆された。従来 of 1次元モデル計算では、量子効果導入にはワイヤー直径 50nm 程度というのが一つの目安であったが、本研究で得られた結果は予想よりも大きな値であり、その差異が明確となった。量子効果導入の有無を確認するために、高磁場下でのシュブニコフ・ド・ハース振動測定などを行い、今後のナノワイヤー熱電変換素子物性解析の準備を行った。

第6章で、本研究の成果を整理し、今後の研究の方針と展望について述べている。

以上、本研究ではナノワイヤー熱電変換素子の開発だけでなく、相応しい物性測定法を行うための測定システムの構築、実験結果を説明するためのモデル計算など包括的な研究が行われ、3次元形状から1次元形状への遷移領域について大きな見地を得るだけでなく、量子効果による熱電変換素子の効率向上を示唆する結果が得られた。