

審査の結果の要旨

氏名 三浦 飛鳥

本論文は「熱電性能向上に向けたナノ構造化による異種キャリア輸送の独立制御」と題し、ゼーベック熱電変換やスピンゼーベック熱電変換の性能指数をナノ構造化により向上すること念頭に、各現象に関わるキャリアの特性長を同定し、その独立制御の可能性を示したものである。熱電変換は温度差を直接電圧に変換できることから、未利用熱を活用する方法の一つとして期待されている。高性能の材料の開発が急がれる中で、電気伝導率およびゼーベック/スピンゼーベック係数を維持しながら熱伝導率を低減させる制御技術が重要となる。これを踏まえて本論文では、材料内部にナノスケール構造を設けるナノ構造化により、ゼーベック系材料の性能を向上させるとともに、フォノンドラッグ効果や熱スピン変換に寄与するキャリアの輸送特性長を同定した。論文は全 5 章よりなっている。

第 1 章は、「序論」であり、熱電変換の基礎やナノ構造化を施したバルク材料の従来研究や課題について記述した上で、シリコン(Si)系熱電材料の必要性、異種キャリアの独立制御の重要性、フォノンドラッグ効果、スピンゼーベック効果などの多様な効果を考えることの意義を議論し、論文全体の流れを述べている。

第 2 章は、「高性能ナノ構造化バルクシリコン熱電材料の開発」であり、プラズマ CVD と放電プラズマ焼結を用いて Si ナノ結晶相と酸化シリコン (SiO_x) 相の割合が異なる試料を作製し、熱電性能を評価している。作製した試料の熱伝導率は、先行研究のナノ構造化バルクシリコン材料の値と比較して半分程度となった。 SiO_x ナノ構造により電気伝導率も低下したが、酸化の程度を調整することで、キャリア移動度は不純物を少量含む先行研究の値と同程度の値に保つことができた。その結果、熱伝導率の大幅な低減によって無次元性能指数 (ZT) は 850°C において $ZT = 0.58$ を示し、プラズマ CVD を用いた先行研究に比べ 25% 程度向上した。また、 600°C での ZT については、それまでのナノ構造化バルクシリコン熱電材料の報告の中で最大の値を得た。

第3章は、「熱伝導率およびフォノンドラッグ効果の粒径依存性」であり、ナノ構造による熱伝導およびフォノンドラッグ効果に寄与するフォノンの独立制御を通じて、ゼーベック係数を増大させることを念頭に、各現象に寄与するキャリア特性長を同定する実験を行った。ボールミルを用いて得られたナノ粒子の焼結により平均粒径 $50\ \mu\text{m}$ のナノ構造化バルク Si を作製し、熱伝導率およびゼーベック係数の温度依存性を測定した。これをボルツマン輸送方程式にもとづく理論モデルを用いた計算と比較することで、それぞれの効果に寄与するフォノンの特性長の違い、延いてはナノ構造界面の影響の違いを示し、ナノ構造化によって熱伝導率およびフォノンドラッグ効果を独立に制御できる可能性を示した。

第4章は、「熱伝導率およびスピンゼーベック係数の粒径依存性」であり、熱流をスピン流(マグノン流)に変換するスピンゼーベック系熱電材料の性能をナノ構造化によって向上させることを念頭に、熱伝導およびスピンゼーベック効果に寄与するキャリアの特性長を同定する実験を行った。ボールミルを用いて作製したバルクイットリウム鉄ガーネット (YIG) のナノ粒子を焼結し、平均粒径の異なるナノ構造化バルク YIG を作製した。また、作製した試料の熱伝導率および縦型スピンゼーベック係数の温度依存性を測定し、ナノ構造化による熱伝導率とスピンゼーベック係数の低減率の違いや、その平均粒径への依存性から、熱伝導に寄与するフォノンに比べてスピンゼーベック効果に寄与するマグノンおよびフォノンの輸送特性長が長いことを示した。加えて、熱伝導率および縦型スピンゼーベック係数の高磁場印加での変化やピーク温度のシフトからも同様の結論を得た。これらの結果にもとづき、ナノ構造化を用いて熱伝導率および縦型スピンゼーベック係数を独立に制御できる可能性を示した。

第5章は「結言」であり、上記の研究結果をまとめたものである。

以上を要するに、本論文では、まず、シリコン(Si)ナノ粒子を放電プラズマ焼結し、Si ナノ多結晶相に加えて酸化 (SiO_x) 相からなる熱電変換材料を開発した。Si ナノ粒子の表面酸化膜の厚さを通じて SiO_x 相の割合を制御することで、電気伝導率よりも熱伝導率を優位に低減し、性能指数を向上することに成功している。次に、粒径の異なるナノ多結晶 Si 試料の熱伝導率およびゼーベック係数の温度依存性を測定し、熱伝導およびフォノンドラッグ効果に寄与するフォノンの特性長の違いを評価した。さらに、同様のコンセプトをスピンゼーベック系に適用し、熱伝導率とスピンゼーベック起電力に寄与するキャリアの特性

長を評価している。具体的には、平均粒径の異なるイットリウム鉄ガーネット (YIG) 多結晶体を作製し、熱伝導率および縦型スピントリック係数の温度依存性を測定することで、熱伝導に寄与するフォノンよりもスピントリック効果に寄与するマグノンおよびフォノンの特性長の方が長いことを明らかにした。以上のように、フォノンモードに依存した異なる役割を評価して理解を深め、それらの制御可能性を示すことに成功した。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。