

博士論文（要約）

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

37157031 三浦 飛鳥

## 1. 序論

熱電変換とはゼーベック効果を利用して温度差を電圧に直接変換することで、排熱の再利用方法の一つとして注目されている。熱電変換の効率を表す指標として無次元性能指数  $ZT$  があり、 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ で表される。ここで  $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$ は電気伝導率、 $\kappa$ は熱伝導率、 $T$ は温度を表す。 $ZT$ を増加させるために近年ではナノ粒子を焼結することでナノ構造を有するバルク材料が盛んに合成されている。その主な目的は高い電気伝導率およびゼーベック係数を維持しながら熱伝導率のみを低減させることである。本研究では、従来のナノ構造化のコンセプトによるゼーベック系の性能向上に加え、従来にない、熱電効果(フォノンドラッグ効果)・熱スピン変換(スピンゼーベック効果)および熱伝導に寄与するキャリアの独立制御による更なる性能向上に向けた、各現象に寄与するキャリア特性長の同定および設計方針の提案・材料開発を行った。

## 2. 高性能ナノ構造化バルクシリコン熱電材料の開発

従来のナノ構造化に加え酸化物との複合化による熱伝導率の更なる低減を利用した高効率および費用対効果の高い熱電材料開発に向けて、PECVD と放電プラズマ焼結を用いて Si ナノ結晶相と  $\text{SiO}_x$  相の割合が異なる試料を作製した。熱伝導率は全ての試料においてナノ構造化と  $\text{SiO}_x$  相の混入により室温で先行研究の 50%程度の値にまで低減した。一方、電気伝導率もバルク材料に比べ低下したが、酸化を適度に行った試料のキャリア移動度は不純物を少量含む先行研究と同程度の高い値を示した。これはナノ結晶相が幾何学的につながっていることが要因であると推測される。熱伝導率の大幅な低減によって  $ZT$  は最大で  $850^\circ\text{C}$  において  $ZT=0.58$  を示し、これまでの PECVD を用いた先行研究に比べ 25%程度向上した。また、 $600^\circ\text{C}$  での  $ZT$  は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であった。加えて、熱伝導率の低減により材料コストを 50%程度低減可能とした。

## 3. 熱伝導率およびフォノンドラッグ効果の粒径依存性

また、従来のナノ構造化に加え、更なる性能向上に向けたナノ構造化と相補的かつ新たなコンセプトとして、フォノンドラッグ効果によるゼーベック係数の増大効果を利用する。ナノ構造化およびフォノンドラッグ効果を利用した性能向上を実現するためには、熱伝導およびフォノンドラッグ効果に寄与するキャリアの独立制御が必要であると考えられる。そこで、各現象に寄与するキャリア特性長の同定に向けて、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。ナノ構造化により全温度域において単結晶よりナノ構造化バルク Si の熱伝導率およびゼーベック係数は低下した。熱伝導率の低下に関しては、ナノ構造化により熱伝導に寄与する平均自由行程の長いフォノンの界面散乱頻度が増加したことによるものである。一方、ゼーベック係数の低下に関しては、ボルツマン輸送方程式を用いた理論モデル計算を用いて、ゼーベック係数の温度拡散項に比べフォノンドラッグ項が大きく低下していることが分かった。これは、

熱伝導率の低下と同様に、フォノンドラッグ効果に寄与する平均自由行程の長いフォノンが粒界で散乱する頻度が増加したためである。また、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を累積熱伝導率および累積フォノンドラッグ効果として示し、それぞれの現象に寄与するフォノンの特性長の違いからナノ構造化による熱伝導率およびフォノンドラッグ効果の独立制御による性能向上の可能性を示した。

#### 4. 熱伝導率およびスピンゼーベック係数の粒径依存性

熱流を電流に変換する従来のゼーベック系とは異なり、熱流をスピン流(マグノン)に変換するスピンゼーベック系が近年盛んに研究されており、その性能向上が望まれている。その手法として、スピンゼーベック系における磁性体に対して従来のゼーベック系で行われてきたナノ構造化を適用することが考えられる。しかし、ナノ構造化を用いてスピンゼーベック系の性能向上を実現するためには、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を独立に制御する必要がある。そこで、各現象に寄与するキャリアの特性長の同定に向けて、ボールミルを用いて得られたナノ粒子の焼結により異なる粒径を持つナノ構造化バルク YIG を作製し、各試料の熱伝導率およびナノ構造化バルク YIG/Pt2 層系における縦型スピンゼーベック係数の温度依存性を測定した。測定した全温度域において単結晶に比べナノ構造化バルク YIG の熱伝導率および縦型スピンゼーベック係数はともに低下した。なお、熱伝導率に比べ縦型スピンゼーベック係数の方が低下率は大きかった。これは熱伝導に寄与するフォノンに比べ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唆している。加えて、この結果は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高温化と一貫性があった。また、YIG 単結晶には熱伝導率と縦型スピンゼーベック係数の間に強い正の相関があったが、ナノ構造化により相関が著しく弱まることが分かった。これは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ことを示唆している。

#### 5. 結言

以上のように、本研究では従来のナノ構造化のコンセプトによるゼーベック系の性能向上に加え、従来にない、熱電効果(フォノンドラッグ効果)・熱スピン変換(スピンゼーベック効果)および熱伝導に寄与するキャリアの独立制御による更なる性能向上に向けた、各現象に寄与するキャリア特性長の同定および設計方針の提案・材料開発を行った。