

令和元年6月12日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05120

研究課題名（和文）ディラック電子系に対する量子ドット導入による熱電性能の増強

研究課題名（英文）Enhancement of thermoelectric performance through quantum dots in Dirac electron systems

研究代表者

青野 友祐（Aono, Tomosuke）

茨城大学・理工学研究科（工学野）・准教授

研究者番号：20322662

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：良好な熱電材料として知られるビスマス系化合物の表面においては、ディラック電子系が実現している。このディラック電子系に対して、熱電効率を向上させると期待されている量子閉じ込め構造における電子状態と熱電特性の解析を行った。ディラック電子系中の量子ドット構造においては、ドット内に鋭い状態密度が現れ、優れた熱電特性が得られることがわかった。ビスマス薄膜の表面状態を記述する数値モデルを提案し、実験結果をよく説明できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ディラック電子系の電子状態については、さまざまな研究が進められているが、量子閉じ込め効果に焦点を当てた研究となっている。近年の行われてきた表面電子状態の実験を説明できるモデルを提案できた。熱を電気に変える熱電効果は、さまざまな工業製品からの排熱の再利用の観点から、多くの研究が進められている。本研究は、良好な熱電材料としているビスマス系材料の量子閉じ込め効果による熱電効果向上に関する研究となっている。

研究成果の概要（英文）：Dirac electron systems are realized in the surface states of bismuth compound materials, which are also known as excellent thermoelectric materials. Quantum confinement systems have been shown to improve thermoelectric properties. In this project, we investigate electronic and thermoelectric properties of Dirac electrons systems in various quantum confinement systems. In quantum dot systems with Dirac electrons, sharp density of states in the quantum dots appear and excellent thermoelectric characteristics are obtained. A numerical model is proposed to explain various experimental results on the surface state of bismuth thin films.

研究分野：メソスコピック系

キーワード：熱電効果 量子微細構造 界面効果

1. 研究開始当初の背景

グラフェン中では、質量ゼロの相対論的な粒子であるディラック電子系が実現している。古くから熱電材料の代表物質として知られている Bi_2Te_3 や Bi_2Se_3 や Sb_2Te_3 は、近年になりトポロジカル絶縁体であることが明らかになり、その表面状態はディラック電子系になることが明らかになっている。量子微細構造の典型例である量子ドット構造は、グラフェンを用いて数多く作成されており、そこでは半導体量子ドットと同様にクーロン振動が観測されている。

超格子やナノワイヤなど材料に量子効果を導入し、低次元物質特有の状態密度を利用することによって飛躍的なゼーベック係数の向上を目指した研究が近年行われてきている。理論研究の予測によれば、熱電特性の良さをあらゆる無次元性能指数 ZT が飛躍的に改善することが見いだされており、量子閉じ込め効果により発現する急峻な状態密度がゼーベック係数増大の鍵となっている。我々は、以前より Bi 系合金熱電材料を用いたナノワイヤの作製、及び表面効果によるさらなる性能向上について議論をしてきた。室温近傍で性能の高い熱電材料である BiSb は、Sb 組成が約 6at.% でディラック電子になることが知られている。 BiSb では、磁場を印加する事で熱電性能が向上する事が示唆されており、ディラック電子となる Sb 組成で性能が著しく向上する事を見いだしていた。これは、磁場印加によってエネルギーの高い粒子だけがエネルギー輸送に寄与することによって生じている。結果として、高エネルギー電子による電子輸送がゼーベック効果を増強する。したがって、磁場による性能向上は、エネルギーフィルタリング効果によるものである。

ディラック電子中における量子ドット系を考え、次の特徴的な電子構造に着目した:

- (1) 1次元量子細線をさらに閉じ込めた 0次元量子ドット構造においては、状態密度の先鋭化が期待され、ゼーベック効果の著しい増大が期待できる。
- (2) ディラック電子中の量子ドットにおいては、通常の電子中の量子ドットの場合と比べても、さらなる状態密度の先鋭化が起こる。
- (3) 量子ドットの状態密度は外部ゲート電圧によって制御可能であり、大きなエネルギー流を生成するエネルギーフィルタリング効果が期待できる。

これらの性質により、ディラック電子中における量子ドット系は、熱電物性について優れた性能を実現する可能性があると考えた。

2. 研究の目的

ディラック電子系における 0次元構造(量子ドット)と 1次元構造(量子細線)、2次元構造(薄膜)における電子状態や熱電特性の特徴を明らかにする:

- (1) ディラック電子中の量子ドット構造においては、エネルギーフィルタリング効果による熱電特性の増大機構を明らかにする。
- (2) ディラック電子ナノワイヤにおける熱電特性解析を行い、Bi 化合物細線の実験との比較を行う。
- (3) 表面効果をはっきりと観測できるビスマス薄膜構造を形成して、薄膜表面における電子状態を解析し、実験との比較を行う。

3. 研究の方法

ディラック電子系の量子ドット構造を、図 1 に示したような、半導体量子ドットで用いられてきたアンダーソン模型で扱う。ディラック電子系の特異性は、量子ドットと電極の間のトンネル結合 $\Gamma(\omega)$ のエネルギー依存性によって表現されることがわかっている。量子ドットのエネルギー準位を決めるゲート電圧 E_g 、ディラック点のエネルギー μ_0 依存性を計算する。温度を系統的に変えたときのゼーベック係数や電子による性能指数が増大する領域を定量的に特定して、量子ドットの状態密度との関係を明らかにしていく。

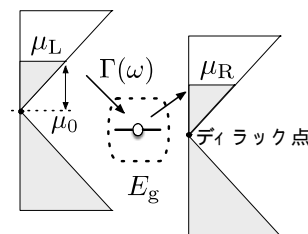


図 1 量子ドット構造

表面効果を考える上で、実験が多く行われている薄膜構造に着目する。ビスマス薄膜は図 2 のように、Bi 原子 2 層 (Bilayer; BL) が積層した構造である。薄膜表面にはラシュバスピンスピン分極した表面状態が出現し、薄膜内部には量子閉じ込め状態が形成される。薄膜表面における電子状態をタイト・バインディング法により解析を行う。

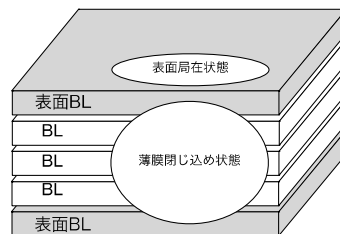


図 2 ビスマス薄膜構造

Bi 系合金を用いた一次元ナノワイヤでは、状態密度の急峻化がその小さな有効質量によって増強されているが、これまで発展させてきた有効質量方程式に基づく方法論を適用していく。実験で作製を試みているナノワイヤは石英テンプレートに埋め込まれており、その表面効果の輸送現象への影響を明らかにしていく。

4. 研究成果

(1) ビスマス薄膜の表面電子状態のタイトバインディング模型による解析

ディラック電子型の分散を持つビスマスの界面効果を見積もるために、界面の効果をより直接的に取り扱うことのできる薄膜構造における電子状態について議論した。薄膜構造においては、角度分解光電子分光法 (ARPES) によって、表面電子状態について、これまでに多くの実験がなされており、比較検討を詳細に行うことができる。バルクビスマスのバンド構造を再現するタイト・バインディング模型を薄膜構造に適用して、さらに表面におけるポテンシャル勾配を考慮した効果を取り入れた模型を提唱した。この模型により、スピン分解された状態密度、ラシュバ分裂した表面エネルギーバンド構造、スピン分極の向きについて計算を行い、ARPES の実験結果との比較を行ったところ、良い一致が見られることがわかった。

本研究課題を実施している過程で、ビスマスがトポロジカル物質であるかどうかについての議論が進み、この議論に関連して、大阪大学のグループにより、新たなタイト・バインディング模型が提唱され、エネルギーバンド構造について議論が行われた。われわれはこの模型について、薄膜の表面状態密度およびスピン状態の解析を行った。ビスマス薄膜の膜厚を変化させて、スピン分解された状態密度、ラシュバ分裂した表面エネルギーバンド構造、表面スピン分極の向きなどについて計算を行い、ARPES の実験結果との比較を行った。さらに、表面ポテンシャル勾配を考慮したタイトバインディング模型を提唱してきたので、新規に提案されたタイト・バインディング模型への適用も試み、膜厚を変化させたときのスピン分解状態密度などを計算して、実験との比較を行った。

(2) ビスマス細線における表面ポテンシャル効果

ビスマス細線のゼーベック係数の増大を目指した表面ポテンシャル効果について議論した。ビスマス細線の T 点と L 点近傍における有効質量方程式に対して、細線表面の外部電極によるポテンシャルを加えた方程式を数値的に解析して、外部ポテンシャルの大きさとゼーベック係数の間の関係を求めた。

(3) ビスマスアンチモン合金における熱電特性の磁場依存性

焼結型のビスマス・アンチモン合金における熱電特性の磁場依存性について実験と理論的な議論を行った。磁場中で電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度の測定を行った。300K における磁場中のゼーベック係数については、ボルツマン方程式による解析と良い一致をみた。また、磁場中で無次元性能指数は 37% 増大することがわかった。

(1) ディラック電子系の中核の量子ドット構造による熱電特性

質量のないディラック電子系中の量子ドット構造における熱電特性について議論を行った。質量のないディラック電子系を電極とする量子ドット系においては、量子ドットと電極のトンネル結合が、ディラック電子の状態密度を反映した擬ギャップ構造を持つ。このため、量子ドットの局所状態密度に鋭いピーク構造が生じ、熱電特性が通常半導体中の量子ドットと比べて大きく異なることを示した。まず、熱電性能指数とゼーベック係数の最大値は、温度によらずに一定値となることがわかった。性能指数の最大値は 1 よりもずっと大きく、ゼーベック係数も 500 マイクロボルト/K 程度の大きな値をとり、優れた熱電特性を示すことがわかった。これらの結果は、通常の量子ドット系においては、低温になるにつれて熱電特性が悪くなることと対照的である。ディラック電子のフェルミエネルギーがディラック点から離れた場合についても、フェルミエネルギーとディラック点のエネルギー差よりも大きな温度領域では、上記の熱電特性が保たれることがわかった。

(2) ビスマスナノワイヤにおけるホール効果

石英テンプレート内に封入されたビスマスナノワイヤでのホール効果について議論を行った。封入されたビスマスナノワイヤ表面の側面に電極を取り付けることによりホール測定を行うことがはじめて可能となった。その結果、ワイヤ中の電子およびホールのホール移動度は、バルク結晶のときよりも低くなり、低温ではその違いが顕著になることがわかった。

(3) ビスマスアンチモン合金薄膜の表面電子状態のタイトバインディング模型による解析

ビスマス薄膜からの拡張として、ビスマスとアンチモンの合金薄膜構造を扱い、アンチモン含有量が小さい領域を中心として議論を行った。このために、バルク結晶のビスマスおよびアンチモンのバンド構造を再現するタイト・バインディング模型を薄膜構造に適用した。われわれのグループでは、さらに表面におけるポテンシャル勾配を考慮した効果を取り入れた模型を提唱してきたので、このモデルに従って取り扱いを行った。この模型により、スピン分解された状態密度、ラシュバ分裂した表面エネルギーバンド構造、スピン分極の向きについて計算を行い、ARPES の実験結果との比較を行った。

(7) ビスマス結晶における格子ひずみの効果

ビスマスナノワイヤについては、これまで石英テンプレートを利用した溶融ビスマスの圧入

によってワイヤを作成してきたが、テンプレートに内包されたナノワイヤは、格子圧縮により歪んでいると考えられる。そこで、バルクピスマスで従来から提唱されてきたタイトバインディング模型をもとにして、原子間隔距離に依存した行列要素を考えることで、テンプレートによる歪みの効果を取り入れた有効モデルを用いた解析を行った。格子定数を変えて、有効質量やL点電子バンド、T点ホールバンドの相対位置を系統的に調べた。さらに、得られたバンドパラメータを元にして有効質量方程式を解くことで、T点とL点のバンド端とナノワイヤ径との関係を求めた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 16 件)

- (1)H. Kaiju, T. Misawa, T. Nagahama, T. Komine, O. Kitakami, M. Fujioka, J. Nishii, and G. Xiao, "Robustness of Voltage-induced Magnetocapacitance", Sci. Rep. Vol. 8, 14709/pp. 1-10, 2018. 査読有 10.1038/s41598-018-33065-y
- (2)P. Stano, T. Aono, and M. Kawamura, "Dipolelike dynamical nuclear spin polarization around a quantum point contact", Phys Rev B Vol. 97, 075440/pp. 1-16 (2018). 査読有 10.1103/PhysRevB.97.075440
- (3)M. Murata, A. Yamamoto, Y. Hasegawa, T. Komine, "Experimental and theoretical evaluations of the galvanomagnetic effect in an individual bismuth nanowire", Nano Lett. Vol. 17 (1), pp. 110-119, 2017. 査読有 10.1021/acs.nanolett.6b03592
- (4)M. Murata, A. Yamamoto, Y. Hasegawa, and T. Komine, "Fabrication of a nanoscale electrical contact on a bismuth nanowire encapsulated in a quartz template by using FIB-SEM", J. Elec. Mater. Vol. 46 (5), pp. 2782 - 2789, 2017. 査読有 10.1007/s11664-016-4968-5
- (5)M. Murata, A. Yamamoto, Y. Hasegawa, T. Komine, A. Endo, "Theoretical modeling of electrical resistivity and Seebeck coefficient of bismuth nanowires by considering carrier mean free path limitation", J. Appl. Phys. Vol. 121, 014303, 2017. 査読有 10.1063/1.4973191
- (6)T. Komine and T. Aono, "Micromagnetic analysis of current-induced domain wall motion in a bilayer nanowire with synthetic antiferromagnetic coupling", AIP Advances Vol. 6, 056409/pp. 1-7, 2016. 査読有 10.1063/1.4944769
- (7)T. Misawa, S. Mori, T. Komine, M. Fujioka, J. Nishii, H. Kaiju, "Structural and magnetic properties of Ni78Fe22 thin films sandwiched between low-softening-point glasses and application in spin devices", Appl. Surf. Sci. Vol. 390, pp. 666-674, 2016. 査読有 10.1016/j.apsusc.2016.08.100
- (8)T. Aono and T. Komine, "Giant thermoelectric figure of merit in a non-interacting quantum dot system with massless Dirac fermions", Phys. Rev. B, Vol. 94, 165311, 2016. 査読有 10.1103/PhysRevB.94.165311
- (9)T. Komine, T. Aono, Y. Nabatame, M. Murata, and Y. Hasegawa, "Enhancement of Seebeck coefficient in Bi nanowires by electric field effect", J. Elec. Mater. Vol. 45, Iss. 3, pp. 1555-1560, 2016. 査読有 10.1007/s11664-015-4113-x
- (10)K. Saito, H. Sawahata, T. Komine, and T. Aono, "Tight-binding theory of surface spin states on bismuth thin films", Phys. Rev. B Vol. 93, 041301(R)/pp.1-6, 2016. 査読有 10.1103/PhysRevB.93.041301
- (11)T. Komine, T. Aono, and R. Ando, "Influence of classical electromagnetic effects on current-induced domain wall motion in a perpendicularly magnetized nanowire", J. Appl. Phys. Vol. 117, 17D512, 2015. 査読有 10.1063/1.4916301

〔学会発表〕(計 37 件)

- (1)小峰啓史, 青野友祐, 村田正行, 長谷川靖洋, "Bi ナノワイヤーにおける格子圧縮が量子効果に及ぼす影響", 第66回 応用物理学会春季学術講演会 2019
- (2)Y. Hasegawa, H. Morita, M. Otsuka, T. Arisaka, T. Komine, "Transport measurements of bismuth nanowire embedded in quartz template by nano-fabrication", 37th annual international conference on thermoelectrics (ICT) 2019
- (3)青野友祐, 高橋基, 平山祥郎, "量子ポイントコンタクトにおける乱れポテンシャルの効果", 日本物理学会 第74回年次大会 2019
- (4)Tomosuke Aono, Peter Stano, Minoru Kawamura, "Nuclear spin polarization in a quantum point contact", International Symposium on Frontiers of Quantum Transport in Nano Science 2018
- (5)T. Aono, M. Kawamura, P. Stano, K. Ono, and T. Komine, "Electron transport in a quantum point contact with hyperfine interaction under finite magnetic field", International symposium on hybrid quantum systems 2017 (HQS2017) 2017

- (6) Tomosuke Aono, “Electronic states in quantum point contacts with flat potential barriers” International symposium on hybrid quantum systems 2017 (HQS2017) 2017
- (7) T. Ikeda, M. Murata, T. Komine, H. Kiue, and Y. Hasegawa, “Macroscale thermoelectric materials with low dimensional nanoscale features”, 36th annual international conference on thermoelectrics (ICT) 2017
- (8) 小峰啓史, 青野友祐, 村田正行, 長谷川靖洋, “ビスマスの格子変形がバンド構造および輸送特性に及ぼす影響”, 第64回 応用物理学会春季学術講演会 2017
- (9) K. Saito, H. Sawahata, J. Nagai, Y. Sawada, T. Komine, and T. Aono, “Electronic states of bismuth thin films: a tight-binding analysis”, The 22nd International Conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics 2016
- (10) J. Nagai, Y. Sawada, T. Komine, T. Aono, “Tight-binding model analysis on surface spin states of bismuth-antimony alloy thin films”, 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids 2016
- (11) K. Saito, H. Sawahata, J. Nagai, Y. Sawada, T. Komine, T. Aono, “Surface spin states of bismuth thin films: a tight-binding analysis”, 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids 2016
- (12) T. Komine, T. Aono, M. Murata, Y. Hasegawa, “Numerical analysis of surface states in Bi nanostructure”, 35th annual international conference on thermoelectrics & 1st asian conference on thermoelectrics (ICT & ACT 2016) 2016
- (13) 小峰啓史, 青野友祐, 村田正行, 長谷川靖洋, “ビスマスの格子変形が輸送特性に及ぼす影響”, 第77回 応用物理学会秋季学術講演会 2016
- (14) 永井潤也, 澤田雄大, 小峰啓史, 青野友祐, “BiSb 合金薄膜の表面電子状態のタイトバインディング法による数値解析”, 日本物理学会 2016 年秋季大会 2016
- (15) 澤田雄大, 永井潤也, 小峰啓史, 青野友祐, “BiSb 合金薄膜の表面電子状態のタイトバインディング法による数値解析 II”, 日本物理学会 2016 年秋季大会 2016

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年：
 国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年：
 国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：小峰 啓史

ローマ字氏名：Takashi Komine

所属研究機関名：茨城大学

部局名：理工学研究科(工学野)

職名：准教授

研究者番号（8桁）：90361287

(2)研究協力者

研究協力者氏名：長谷川 靖洋

ローマ字氏名：Yasuhiro Hasegawa

研究協力者氏名：村田 正行

ローマ字氏名：Masayuki Murata

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。