

## 【学位論文審査の要旨】

### 1 研究の目的

排熱を電気エネルギーへと変換する物質機能の理解と性能向上の指針を与える熱電物性物理学の学理の深耕は、省エネルギー社会実現の観点から、重要な課題の一つである。特に、様々な形状の物体から放出される中低温領域の排熱の有効利用、無数のセンサーを駆動する為の電源の観点からは、フレキシビリティ性と高性能な熱電変換性能を両立させた熱電物質の物質開発と物性解明が必要な状況にある。その有力な候補として、導電性ポリマーとカーボンナノチューブの二つが挙げられている。熱電変換性能の高性能化の物質設計の指針としては、1990年代に低次元ナノ構造化が有効であることが理論的に提案されてきた。特に、一次元電子構造形成が最大の熱電変換性能が可能と予想されていた。熱電性能指数は $ZT$ 値( $ZT \equiv S^2 \sigma \kappa^{-1}$ )で与えられ、ゼーベック係数 $S$ 、電気伝導率 $\sigma$ 、熱伝導率 $\kappa$ で表されるものであり、その指数向上の理論的背景は、低次元化による量子化された電子構造形成による電力因子( $PF \equiv S^2 \sigma$ )の増大と、低次元構造による $\kappa$ の減少とされる。この指針に基づいて、現在、性能指数は実験的に日々向上しつつある。しかし、その性能向上の起源の多くは $\kappa$ の減少にあり、量子化された電子構造と熱電変換性能向上との相関に関する実験的理解は重要な課題となっていた。これまで、二次元電子構造形成による $PF$ の増大は検証されているものの、最大の熱電変換性能をもつと期待される一次元物質が示す電子構造形成による $PF$ 増大機構の実験的検証は皆無の状況であった。特に、低次元化により電子構造が量子化された場合、化学ポテンシャルの位置が熱電特性に大きく影響することは容易に理解されるが、電子構造と化学ポテンシャルの両者を精密に制御して議論した実験例は殆どなく、実験結果の解釈において不十分な議論が数多くみられた。

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、グラフェンシートを巻いた直径 1nm の円筒状の物質であり、その巻き方(カイラリティと呼ぶ)に依存して様々な電子構造を形成する。SWCNTには、一次元性を反映したファンホーブ特異点構造が電子構造に見られ、一次元電子構造を示すモデル物質と言える。これまで SWCNT に対する熱電物性研究は、数多くなされているが、電子構造や化学ポテンシャルの位置が精密に制御されておらず、一次元電子構造と熱電物性との相関の理解は殆どなされていなかった。

そこで本研究は、SWCNT の特徴を生かし、系統的に SWCNT の構造・電子構造および化学ポテンシャルの位置を精密に制御し、電子構造の一次元性がどのように熱電特性に表れ、そして性能向上に繋がるのかを解き明かすことを目的に論文著者は研究を行った。

### 2 研究の方法と結果

本研究では、SWCNT 一本でなく、それが無数のネットワークを形成した薄膜に現れる熱電特性を研究対象としている為、試料純度がその結果に大きな影響を及ぼすことは容易に予想されていた。例えば、1%程度の異なるカイラリティが不純物として存在してしまうと、対象とするカイラリティの SWCNT の薄膜熱電特性を大きく変調させてしまうことが計算

によって示されていた。既存の分離精製技術では、まだ純度が不十分であった為、論文著者は、新たな分離精製のアプローチを開拓し、99%以上の純度で単一のカイラリティの SWCNT を単離可能な手法を確立した。また、化学ポテンシャルの位置が熱電特性に大きく影響を及ぼすことが予想された為、電気化学ドーピングの手法と熱電特性評価を組み合わせた測定手法を用いて、電子構造・化学ポテンシャルの位置との相関解明を進めた。これら手法を駆使して、はじめに系統的に半導体・金属型の SWCNT を混合した実験を行うことで、試料純度が薄膜熱電特性に及ぼす影響を実験的に検証し、一次元金属電子構造・半導体電子構造といった一次元電子構造の違いが熱電特性におよぼす本質的な影響を議論した。

はじめに、意図的に異なるカイラリティの SWCNT を混合させた実験を行うことにより、不純物として混入するカイラリティの SWCNT の存在が、どのように主たるカイラリティの SWCNT 薄膜の熱電特性に影響を及ぼすのかを明らかにした。半導体型 SWCNT に 10% の不純物として金属型 SWCNT を含めるだけでも、大きくその熱電特性は変調されることを示し、SWCNT の電子構造と熱電特性の関係を理解する為には、高純度精製を行った試料に対して熱電特性を調べる必要性を実験的に明らかにした。また、高純度精製を行った半導体型・金属型 SWCNT 薄膜において本質的に全く異なる熱電特性の振る舞いを見出し、金属型一次元電子構造、半導体型一次元電子構造の両者において、その次元性が熱電特性にどのように影響を及ぼすかを次のように明らかにした。

金属型 SWCNT においては、一般的な金属材料では見られないユニークな性質を示すことを明らかにした。一般的な金属材料では、ゼーベック係数の増大は電気伝導率の減少を引き起こす性質があり、それは熱電特性のトレードオフとして知られている。しかし、金属型 SWCNT においては、ファンホーブ特異点電子構造を反映して、その熱電特性のトレードオフが破れていることを見出した。金属型 SWCNT では、ゼーベック係数と電気伝導率の同時増大が起こることを実験的に見出した。理論計算を用いることにより、それがファンホーブ特異点電子構造に由来する振る舞いであることを示した。金属一次元電子構造の影響は、熱電特性トレードオフの破れとして熱電特性に現れることを結論づけた。

一方、半導体型 SWCNT においては、通常の熱電特性（ゼーベック係数、電力因子など）には、一次元性由来の性質を定性的に見出すことは困難であることを、次元性を系統的に変えた電子構造を備える半導体型ナノ物質におけるボルツマン輸送方程式を用いた理論計算で示した。また、一次元性を反映した性質が見出す為には、熱電伝導率という新たな物理量に着目する必要があることを見出した。そこで、半導体型 SWCNT や他の二次元系ナノ物質の熱電特性の実験データを再解析し、熱電伝導率と電気伝導率の相関関係を調べ、高純度単一カイラリティの半導体型 SWCNT においては、一次元性を反映した特徴的な構造があることを見出した。つまり、一次元半導体における熱電特性において、その次元性の特徴を見出す為には、一般的に議論される熱電特性ではなく、熱電伝導率という物理量に着目する必要があること示し、実際に高純度半導体 SWCNT において、一次元性に由来する振る舞いが実現することを明らかにした。

以上のように、一次元電子構造がどのように熱電特性に影響を及ぼすかを、SWCNTを対象物質として論文著者は解き明かした。

### 3 審査の結果

一次元電子構造がどのように熱電物性に影響を及ぼすのかについて実験的に検証することは、熱電物性物理学において重要な課題であった。論文著者がSWCNTを用いて示した、一次元電子構造と熱電特性との関係は、その課題に明確な答えを与えるものである。一次元電子構造における熱電特性のトレードオフの破れの事実は、近年報告された、極めて電力因子が高いカーボンナノチューブの実現にもつながっており、応用上大きなインパクトを与えた。また、ゼーベック係数や $PF$ だけでなく熱電伝導率という物性パラメータも、物質の電子構造と熱電特性との関係を理解する上で、極めて重要であるという指針を示したことは、熱電物性物理学の発展に大きく貢献するものである。

上述の幅広い研究の殆どを論文著者自身が行っており、ナノ物質の分離精製技術や物性実験研究で必要となる実験技術を十分に習得していると判断できる。さらに、全ての成果は、論文著者の地道な努力と、習得した高い実験技術を裏付けている。論文著者による研究が示した新たな知見と技術は、高く評価できるものである。以上の結果、本論文は博士（理学）の学位に値するものと判定した。

### 4 最終試験の結果

本学の学位規定にしたがって、最終試験を行った。公開の席上で論文内容の発表を行い、物理学専攻教員による質疑応答を行った。また、論文審査委員による本論文および関連分野の試問を行った。これらの結果を総合的に審査した結果、合格と判定した。