

「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」  
平成27年度採択研究代表者

H27年度  
実績報告書

森 孝雄

国立研究開発法人物質・材料研究機構  
グループリーダー

新規な磁性半導体熱電材料を用いた熱電発電デバイスの研究開発

## § 1. 研究実施体制

### (1) 代表者グループ(研究機関別)

研究代表者: 森 孝雄 (国立研究開発法人物質・材料研究機構 ナノアーキテクトニクス研究拠点 ネットワーク構造物質グループリーダー)

研究項目

- ・磁性半導体の創製と熱電特性の開発
- ・ナノ構造制御による熱電高性能化
- ・磁性半導体熱電薄膜創製

### (2) 理論解析グループ

主たる共同研究者: 小林伸彦 (筑波大学物理工学域、准教授)

研究項目

- ・第一原理計算に基づく電荷・スピン輸送のシミュレーション

### (3) ナノ評価グループ

主たる共同研究者: ゴルバークデミトリ (物質・材料研究機構 MANA ナノチューブグループ、主任研究者)

研究項目

- ・集束イオンビーム(FIB)による透過電子顕微鏡(TEM 内)熱伝導計測用試料の作製
- ・低温熱・電気計測用新型 TEM ホルダーの開発
- ・TEM 内熱計測手法の電気回路の最適化

## § 2 . 研究実施の概要

本プロジェクトは、広範囲実用化に資する高性能な磁性半導体を用いた熱電材料を開発し、常温での微小な熱エネルギーを電気エネルギーに変換してナノ半導体素子へ供給する道筋を開くことが目標である。磁性半導体とは、Mn, Fe, Coなどの磁性イオンを含む半導体であり、以前キャリア(電子)ドーピングをしたカルコパイライト系において、常温での高い熱電パワーファクターを見出した。その起源として、キャリアと磁性イオン間の相互作用が関与していることを提唱し、本研究で高性能材料を開発する。すなわち、学理として磁性による熱電の高性能化メカニズムを解明・発展させるとともに、ナノ構造制御、ナノスケール理論解析、透過電子顕微鏡(TEM)内ナノ熱計測・電気計測を組み合わせて活用して熱電高性能化を進め、mW級熱電発電を与える磁性半導体材料・素子の開発を行う。

具体的に、はじめにカルコパイライトの熱電特性をさらに向上させるため、元素置換や異なる化学組成での作成や、ナノ構造の導入により、結晶構造やバルク組織構造を複雑化させ、更なる高性能を阻んでいる熱伝導率の大きな低減を狙う。例えば、高圧ねじり処理を加えた試料において、熱伝導率を大きく低減することに成功した。また、本年度は、電気伝導率を損なわないで大幅な熱電高性能化につながるようなフォノンの選択散乱を与える独自のナノ構造制御をモデル物質系で達成して、今後カルコパイライト系にも活用する。一方で、カルコパイライト系と違い、磁性元素が主成分でないような希薄磁性半導体系においても、基礎物性によりターゲットした磁性半導体を複数創製して、大きなゼーベック効果も観測した。これらの研究を通じて、磁性半導体系における磁性イオンと熱電物性の相関を、理論解析グループと密接に協力しながら解明を進めて行く。

磁性半導体材料を用いた高効率熱電変換素子開発のためには、電子・スピン状態を量子論に基づき解析制御し、電荷・スピン伝導と熱輸送の精密計算を共に行うことが必要である。本年度は、理論解析グループは、研究期間中に行うナノ構造、薄膜等の解析を行う準備として、カルコパイライト磁性半導体  $\text{CuFeS}_2$  のバルク構造に対して第一原理計算に基づいた電子・スピン状態計算よりその物性解析を行った。原子配置と安定構造の決定を行い、エネルギーバンド構造、常磁性、強磁性、反強磁性状態に対するエネルギー論を議論した。さらに、非平衡グリーン関数法を用いた量子輸送計算手法を用いて熱電性能として重要なゼーベック係数を求めた。これらは数値計算プログラム群をコンピューターで実行するもので、並列化効率の向上など効率良く計算を行うためのプログラムの整備を実施し、東京大学物性研究所および物質材料研究機構のスーパーコンピューターで数値解析を行った。

ナノ評価グループにおいては、ナノ構造磁性半導体材料の高性能化のための、TEM 内での熱輸送評価および熱電的性質評価にむけて、集束イオンビーム(FIB)および TEM などの既存の装置を活用した計測用試料の作製や温度検出用の微弱な電気信号を検知するための周辺基盤技術の開発および最適化を行った。具体的には、FIBによる熱電材料カルコパイライトの薄片化試料の作製、温度検出用熱起電力の増幅回路の増設、低温熱電気計測用 TEM ホルダーの開発に向けた仕様の検討、が進められた。薄膜、ナノ構造材料の熱電高性能化に向けては、ナノレベルでの、熱と電気の測定は重要であり、TEMを活かした独自のオンリーワンの in situ 評価からのフィードバックにより、プロジェクトの研究を加速させる。