

「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

H28 年度
実績報告書

森 孝雄

物質・材料研究機構
MANA 主任研究者

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

① 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）

② 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

① 主たる共同研究者：小林伸彦（筑波大学理工学域、准教授）

② 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
- ・熱輸送のシミュレーションと熱電性能評価および構造設計指針

(3) ナノ評価グループ

① 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）

② 研究項目

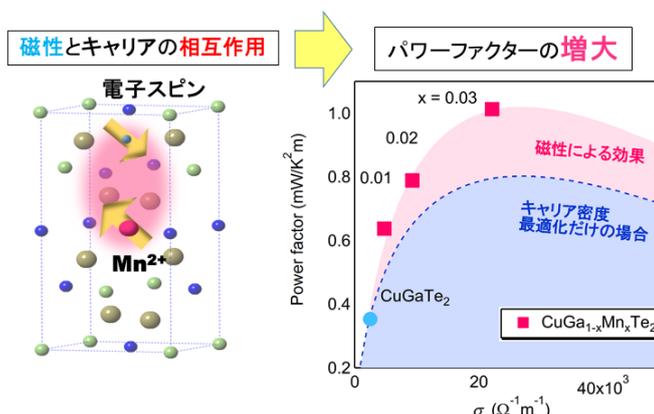
- ・モデル試料を用いたナノスケール 2 次元熱伝導解析手法の開発
- ・カルコパイライト CuFeS₂ 系試料における熱伝導解析
- ・低温熱・電気計測用新型 TEM ホルダーの開発

§ 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など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の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。

磁性半導体における磁性イオンとキャリアの相互作用によって熱電特性を増大させるという戦略を実証するため、本年度は希薄磁性半導体 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$ を創製して熱電物性評価を行った。その結果、 $x = 0.01 \sim 0.03$ という低濃度の Mn ドーピングで

熱電出力因子を CuGaTe_2 と比べて2~3倍にも増大させることに成功し、値は $1 \text{ mW/K}^2\text{m}$ を超えた。詳しい解析の結果、この増大はキャリア密度最適化の効果よりも大きいことがわかり、磁性とキャリアの相互作用という新しいメカニズムであることが示唆された。さら



図：磁性イオン注入による熱電性能増強

に異常ホール効果の測定により、磁性イオンとキャリアが非常に強い相互作用をしていることもわかり、磁性半導体が熱電材料として有効であることが示された (Journal of Materials Chemistry A, 5, 7545-7554 (2017))。

同じく磁性の効果が強く働いていると予想される「弱い強磁性」半金属であるホイスラー型化合物においても熱電特性と磁性の評価を行った。その結果、ゼーベック係数が強磁性転移温度周辺で特異な増大を示すことがわかり、その結果、性能指数 Z は20%も増大していることがわかった。

一方で、ナノ構造制御による熱電高性能化に関する新潮流として、モデル物質系において多孔を活用した新規なナノ構造制御方法の有効性を実証して、高性能のさらに100%の向上を実現したが、28年度にナノ・マイクロ多孔の生成メカニズム、分布、物質の理論的な解析が進み、論文発表した (Nano Energy, 31, 152-159 (2017))。今後、磁性半導体熱電材料の高性能化に活用できる。

理論的な解明に関しては、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、非平衡グリーン関数法および密度汎関数法に基づ

いた第一原理電子輸送計算によって、カルコパイライト磁性半導体の電子状態および熱電性能として重要なゼーベック係数の解析を行った。これらは数値計算プログラム群をコンピュータで実行するもので、さまざまな磁性半導体材料およびナノ構造の解析が行えるように高速化等のソフトウェアの整備を行い、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で数値解析を行った。その結果、反強磁性によるゼーベック係数の増強メカニズムおよびドーピングによる性能向上のメカニズムを解明した。

ナノ構造などを含む熱電材料の最も有効な開発には、高度なナノスケール評価技術を要する。本研究では、ナノスケール熱投入用に走査透過電子顕微鏡法 (STEM) を用い、さらに、世界最小のナノ熱電対を開発することで、前例にないナノスケール熱伝導計測法 STEM-based Thermal Analytical Microscopy (STAM) を開発した。その結果、材料中の熱分布像の可視化を試み、本 STAM 像を基に複合材料内で生じている熱伝導経路の解析に成功し

(Nature Nanotechnology 投稿中)、熱電高性能化のためのパワフルなオンリーワンのツールを見出した。

最後に、将来の実用化へつなげるために n 型であるカルコパイライトに対して、良好な p 型対となり得る遷移金属硫化物を探索開発した。CuCr₂S₄ は金属的で熱電低性能な系であるという既報があったが、Cr を Sb で置換する一見珍しいドーピングで、CuCr_{2-x}Sb_xS₄ という、大きい有効質量を有する磁性半導体で比較的高い熱電高性能 (ナノ構造制御などを施さないで ZT~0.43) を示す p 型の系を見出した (Chemistry of Materials, 29, 2988-2996 (2017))。