

「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

H29 年度
実績報告書

森 孝雄

物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
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 (物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 MANA 主任研究者)
- 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 (筑波大学物理工学域 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: ゴルバーグデミトリ (物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点ナノチューブグループ 主任研究者)
- ② 研究項目
 - ・放熱用複合材料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 CuFeS_2 系試料における熱伝導解析
 - ・低温熱・電気計測用新型 TEM ホルダーの開発と応用

§ 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の実証に関しては、希薄磁性半導体 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$ を創製して、低濃度の Mn ドープで熱電出力因子を CuGaTe_2 と比べて 2~3 倍にも増大させることに成功した。詳しい解析の結果、出力因子の増大は、キャリア密度最適化の効果よりも大きく、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、磁性とキャリアの相互作用という新しいメカニズムが示唆された。また、こうした磁性増強効果が、限られた固有の発見ではなく、いくつか良く知られている他の高性能な非磁性系(SnTe や BiCuSeO など)においても、熱電的性質の磁性による増強を見出した。ナノ構造制御による性能増強を含めて、性能増強の新規機構を解析してまとめた (Small, 13, 1702013 (2017))。

一方で、磁性に起因した異なる熱電増強効果として、強磁性ホイスラー合金においても、磁場中でのゼーベック係数測定と異常ホール効果観測により、強磁性相互作用によるスピン揺らぎが 20%以上の熱電特性増大をもたらしていることを見出した。

一方で、ナノ構造制御による熱電高性能化に関して、複合材料化による熱電性能増強を得た。磁性半導体 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ の作成と熱電測定を行った。Fe ドープ系では FeTe_2 などの第二相を形成することがわかった。このとき、 $x \leq 0.02$ において、第二相は数ミクロン程度の非常に小さな析出物として結晶粒界に存在し、熱伝導率を大幅に低減させることがわかった。その結果、 $T = 870 \text{ K}$ における

ZT は、ノドープのものに比べて 60%も増大し、 $ZT = 0.92$ に達した (J. Materiomics (2018) doi: 10.1016/j.jmat.2018.02.002)。

このような複合材料としての効果は、磁性半導体の増大メカニズムとはまた異なった機構であるため、両者を同時に発現させると一層の熱電特性向上が期待できる。

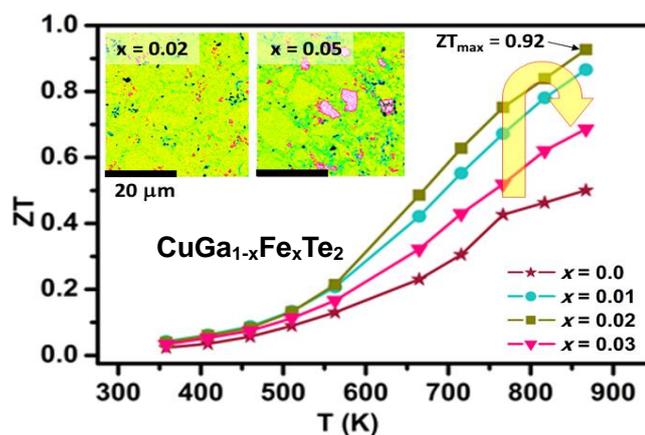


図1 コンポジット効果による熱電性能増

理論的な解明に関しては、非平衡グリーン関数法および密度汎関数法による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熱電性能特性解析を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にて行った。電子・スピン状態、ゼーベック係数、パワーファクターおよびそれらのドーピング効果を明らかにした。また、熱伝導解析と組み合わせ、熱電性能指数が最大となるドーピングの最適化量を明らかにした。低濃度ドーピングによって、室温で高い出力因子を有し有望なカルコパイライト CuFeS_2 系の熱電性能が現存性能に比べて数倍増強することが示唆された(*Materials Today Physics* 3, 072107 (2017))。これらにより原子レベルから電子・熱輸送特性解析を行い、熱電性能を解析予測できることを実証し、さまざまな材料系の解析が可能なることを示した。

ナノ構造などを含む熱電材料の最有効な開発には、高度なナノスケール評価技術を要する。本研究では、ナノスケール熱電対用に走査透過電子顕微鏡法(STEM)を用い、さらに、世界最小のナノスケール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 法)を開発した。本年度は、STAM 法による熱制御材料の熱輸送評価の例として、放熱用複合材料でのナノスケール熱輸送評価を行った研究の論文投稿を進めている。近年、実用的な熱電材料を開発するために、ナノ構造化による熱電特性向上が積極的に取り組まれているが、より高機能な熱電材料の開発には、熱電特性に繋がる物性と微細構造の同時評価が重要であり、特に狙ったナノスケール領域の熱伝導性やゼーベック係数を評価できる新手法が求められている。そこで本研究では、TEM による微細構造評価および STAM による熱伝導性評価により、カルコパイライト(CuFeS_2)熱電材料における特徴的な微細構造が熱輸送に与える影響を評価した。また、ナノスケール領域のゼーベック係数評価法の開発に先駆けて、昨年度導入した測温探針 TEM ホルダーの改良や新たな計測回路の敷設を通して、STAM 法で用いるナノ熱電対自身が示すゼーベック係数の評価を行った。

また、小さい試料も測定できる集光したピコ秒サーモリフレクタンス測定によって、層状化合物における強力なフォノンの散乱機構を明らかにした。

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結果、スピネル型のカルコゲナイド系化合物は一般的に低性能という既報があったが、去年度に $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ 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ずに $ZT \sim 0.43$)を示す p 型の系を見出した。本年度は、さらにスピネル系の磁性化合物の探索開発を進めて、 $\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Te}_4$ の物性制御による、 $ZT \sim 0.65$ というスピネル系化合物では最高の性能の p 型材料を得た。

まとめると、磁性による熱電性能増強を複数の実験例で示し、機構の解明も進み、磁性半導体系の熱電材料で高性能なものが得られている。ナノ構造制御による熱電性能増強に関しても、ミクロ多孔化に加え、本年度は複合材料化で顕著な成果が得られた。

[1] Fahim Ahmed, Naohito Tsujii, and Takao Mori, "Thermoelectric properties of $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$: Power factor enhancement by incorporation of magnetic ion", *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 7545-7554 (2017).

[2] T. Mori, "Novel principles and nanostructuring methods for enhanced

thermoelectrics”, *Small*, 13, 1702013-1 1702013-10 (2017).