

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「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」(～2019年3月)  
研究課題「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と応用」  
(2019年4月～2020年3月)

## 研究終了報告書

研究期間 2015年 11月～2019年 3月  
2019年 4月～2020年 3月(ステップアップ)

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 主任研究者)  
(物質・材料研究機構機能性  
材料研究拠点 グループリーダー)

※2019年度の報告は、前年度までの報告書に赤字追記した。

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

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、ナノ構造制御による高性能化、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・素子の開発を行うのが当初からの目標であった。

応用先の最終的なイメージは、無数の IoT センサーの動作電源となり得る熱電発電デバイス(薄膜状またはフレキシブル配線)および、現在発電や冷却応用などで使用されている  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系材料を代替できるオリジナル材料の開発。そのためには、資源豊富な元素で構成されている材料の高性能化手法の開発が急務であり、または、Te 系でも従来材料に比べて有利な側面のある材料の開発が求められる。

我々は独自の熱電高性能化原理として、上記のように磁性の活用および新規なナノ構造制御による高性能化の開発に着手した。

ここにはチーム内共同研究や最も顕著な成果のみ記述するが、前者の磁性の効果に関しては、希薄磁性半導体  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$  において、磁性イオンのドーピングにより熱電特性の大幅な向上を観測した。Mn ドープ系では磁性イオンとキャリアの強い相互作用が実験的に確認され、これによって出力因子の大きな増大が起こっていることがわかった。磁性イオンの効果を明確に示した初めての成果である(J. Mater. Chem. A 2017)。この手法は幅広い熱電材料の特性向上に有効であると考えられ、実際既に複数の追随例があり、本チームも開発を進めた( $\text{BiCuSeO}$  系投稿済み、 $\text{SnSe}$  系(J. Mater. Chem. C 2018)、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系再投稿準備中、など)。また、理論解析グループは、本プロの発端となった  $\text{CuFeS}_2$  系材料に関してスピンを導入した理論計算を進め、高いパワーファクターの起源となる反強磁性状態、及び高性能を与える希薄ドーピングなどの研究指針を出し(Materials Today Phys. 2017, APL 2017)、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系の磁性ドーピングにも理論的な設計指針を出し、高性能化につながった。

一方で、もう一つの磁性増強として、金属強磁性体  $\text{Fe}_2\text{M}(\text{Al}, \text{Si})$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$  etc.) におけるスピン揺らぎの効果によってゼーベック係数が増大し、出力因子や  $ZT$  が2倍以上にも向上することを実験的に初めて見出した。スピン揺らぎによって熱電特性が大幅に増大することを初めて示した画期的な成果である(submitted to Science Advances, under revision)。この効果は磁気秩序に依存しておらず、室温近傍の幅広い温度域で観測され、応用上のインパクトも高い。

新規なナノ構造制御法の開発による熱電特性増強に関しては、スクッテルダイトにおいて、従来の希土類原子のラトリングに頼ることなく、創り込んだナノ・マイクロ多孔により、フォノンの選択散乱を実現して、既に高性能のさらに 100%の向上を実現した( $ZT \sim 1.6$ )。本成果は、nano tech 大賞 2016 プロジェクト賞(グリーンナノテクノロジー部門)を受賞した。ナノ評価 G によって、散乱に有効な多孔のサイズや分布は解明され、論文発表した(Nano Energy 2017, Small 2017)。本成果は、多孔材料は低性能という従来の常識を破り、かつ従来のナノ構造制御法より実施が容易であり、強力な高性能化であり、他の材料にも適用でき、波及効果が大きい。一方で他のナノ構造制御手法に関して、ナノコンポジット化の手法開発によっても  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$  において、 $ZT \sim 1$  の高性能が得られた(J. Materiom. 2018)。一方で、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  系の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ナノコンポジットにおいて、異種界面での energy filtering 効果によると示唆されるゼーベック係数の大きな増大と、界面でのホール散乱による熱伝導率の低減によって、 $ZT \sim 1.5$  の高性能を得て、室温から 450 K 以下の広い温度域で  $ZT > 1$  を達成した。特筆すべき点として、本ナノ材料は極めて優れた安定性を示した(J. Mater. Chem. A submitted)。

実用化に向けては、オリジナルの磁性硫化物半導体の薄膜化の研究も進め、他の手法では現

在測れない基盤付きの試料の面内熱伝導率に関して、ナノ評価 G が開発した TEM 内熱プローブ (Nano Energy 2018) を活用して、熱電薄膜開発に必要な知見を与えている。その他にも、フラッシュ法を活用した薄膜面内熱伝導率評価法や集光したピコ秒 TD-TR による微小試料の評価法を開発して (APL Mater. 2017)、領域内に提供している。一方で、熱電発電モジュールで、n 型カルコパイトの対となる新規な p 型磁性半導体硫化物も開発した。従来の常識では低性能とされていたスピネル化合物群において、 $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  が磁性半導体硫化物で有効質量の重い系であることに着目して、キャリアの制御に成功して、資源豊富な硫化物で安定な化合物の初期値として極めて高い  $ZT \sim 0.43$  を見出した (Chem. Mater. 2017)。 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  と、n 型の  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  と合わせて、CREST プロジェクトのオールオリジナル磁性半導体硫化物のモジュール試作に成功し、発電性能の評価を行った。資源的に豊富で安価な材料を主成分とした CREST プロジェクトのオールオリジナル磁性半導体硫化物のモジュールは、例えば、温度差約 90 K で 110 mW の実際の発電を達成した。

応用上の問題点の洗い出しも出来、今後は、より高性能化へ向けて、理論解析グループからの磁性との相関による調整やドーピングなどの理論的な指針や、ナノ評価グループのナノ構造制御や薄膜化における構造の有効性の知見を活用して、研究の更なる加速が期待される。

[2019 年 4 月～2020 年 3 月]

スピン揺らぎにより熱電特性が向上したホイスラー  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系化合物 (Science Advances 2019) において、さらなる性能向上およびゼーベック係数向上の機構解明を目的として、Cr、Mn、Fe、Co 等のドーピングを行っている。その結果、強磁性を示す試料でも n 型と p 型で増強の現れ方が大きくことなることがわかった。スピン揺らぎによる増強のメカニズムを明らかにするためにはより詳細な研究が必要と思われる。現在もこの研究を精力的に進めているところである (P. Sauerschnig, 筑波大学大学院物質・材料工学専攻博士論文、2020 年 3 月)。

一方で、ホイスラー  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  型合金における薄膜化において、非平衡相を作製することによって  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系薄膜において極めて巨大な熱電出力が発生することも示された (Nature 2019)。超高性能における詳細な役割はまだ不明であるが、薄膜において磁性が誘起されており、今後のより詳細な解明と活用や磁性との相関の解明に興味を持たれる。磁性半導体熱電材料および、薄膜化という一種のナノ構造的な側面を融合した、本ステップアップ期間における顕著な成果と言える。

磁性半導体における熱電性能増強についても、以前成果が得られた  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$  ではドーピングされた Mn イオンは  $\text{Mn}^{2+}$  となっており、磁性イオンと同時にキャリアがドーピングされている状況であり、解析により磁性の増強の効果を簡単に切り分けて示したが、今回はプロトタイプ的な熱電化合物である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  化合物において、いずれもキャリア濃度固定にあたる非磁性 Ga ドープ体および強い磁気相互作用が誘起された磁性 Cr ドープ体との比較により、明確に純粋な磁性による熱電増強の効果を明らかにした (Materials Today Physics 2019)。

また、詳細な増強機構に関しても解明が進んだ。磁性増強が得られた  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$  では価数が  $\text{Mn}^{3+}$  となっており、前述の  $\text{Mn}^{2+}$  置換の場合との振る舞いの差により、磁性増強のメカニズムとして、磁性イオンとキャリアがオンサイトで相互作用する近藤効果的な描像が働いていることを示唆する結果も得られた (Journal of Electronic Materials 2019)。

## (2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

### 1. 磁性イオンドーピングによる熱電特性増強の実現

概要: 希薄磁性半導体  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$  において、磁性イオンのドーピングにより熱電特性の大幅な向上を観測した。Mn ドープ系では磁性イオンとキャリアの強い相互作用が実験的に確認され、これによって出力因子の大きな増大が起こっていることがわかった。磁性イオンの効果を明確

に示した初めての成果である(J. Mater. Chem. A 2017)。この手法は幅広い熱電材料の特性向上に有効であると考えられ、実際既に複数の追随例があり、特許を出願・公開した。

## 2. 新規なナノ構造制御法による熱電特性増強の実現

概要: 新規なナノ構造制御の手法を開発した。本方法により、スクッテルダイトにおいて、従来の希土類原子のラトリングに頼ることなく、創り込んだナノマイクロ多孔により、フォノンの選択散乱を実現して、既に高性能のさらに 100%の向上を実現した( $ZT \sim 1.6$ )。本成果は、nano tech 大賞 2016 プロジェクト賞(グリーンナノテクノロジー部門)を受賞した。本成果は、多孔材料は低性能という従来の常識を破る新しい paradigm で、従来のナノ構造制御法より実施が容易であり、強力な高性能化であり、他の材料にも適用でき、波及効果大きい。

## 3. スピン揺らぎによる熱電増強の観測

概要: 金属強磁性体  $Fe_2M(Al, Si)$  ( $M = V, Cr, Fe$  etc.) におけるスピン揺らぎの効果によってゼーベック係数が増大し、出力因子や  $ZT$  が2倍以上にも向上することを実験的に初めて見出した。スピン揺らぎによって熱電特性が大幅に増大することを初めて示した画期的な成果である(submitted to Science Advances, under revision)。この効果は室温近傍の幅広い温度域で観測され、応用上のインパクトも高い。日立製作所との共同研究による成果。

[2019年4月～2020年3月]

### 1. 希薄磁性半導体 $Bi_2Te_3:Cr$ における等価数置換による磁性増強効果

以前の  $CuGa_{1-x}Mn_xTe_2$  では磁性イオンと同時にキャリアがドーピングされている状況であったが、 $Bi_2Te_3$  化合物において、いずれもキャリア濃度固定にあたる非磁性 Ga ドープ体および強い磁気相互作用が誘起された磁性 Cr ドープ体との比較により、明確に純粋な磁性による熱電増強の効果を明らかにした。

### 2. ホイスラー $Fe_2VAl$ 型合薄膜における巨大な熱電出力

上記のスピン揺らぎによる熱電増強が得られた系と類似のホイスラー  $Fe_2VAl$  型合金のドーピングの薄膜化において、主たる共同研究者により、非平衡相を作製することによって  $Fe_2VAl$  系薄膜において極めて巨大な熱電出力が発生することが示された。今後のより詳細な解明と活用や磁性との相関の解明に興味を持たれる。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

### 1. 磁性半導体熱電発電デバイスの試作

概要: 企業も実用化に興味を持っているオールオリジナルの磁性半導体開発材料の p 型と n 型材料を用いて、熱電発電モジュールを実際に試作した。発電試験も実施して、約  $90^\circ C$  の温度差で 100 mW 以上の熱電発電を達成した。n 型材料の熱伝導率の低減の必要性など、実用化へ向けての課題の洗い出しができ、今後の熱電発電の初めての広範囲実用化という大きな科学技術イノベーションへ向けた加速ができた。

### 2. 微小領域の熱輸送評価法の開発

概要: 透過電子顕微鏡(TEM)内にナノスケール熱電対を導入することで TEM 試料内の温度を直接計測できる独自開発したナノ評価技術を、走査透過電子顕微鏡法(STEM)による走査熱投入技術と組み合わせることで、STEM-based thermal analytical microscopy(STAM 法)を開発し、TEM 試料内の 2 次元的な熱輸送情報の解析に成功した。本手法は、実用的な放熱用複合材料試料における熱輸送経路の評価に世界に先駆けて適用し、STAM による 2 次元的な温度情報の可視化により、熱抵抗の高いエポキシ中に硬化した熱伝導性ファイラー内部および複数のファイラー間で生じる複雑な熱経路を特定することに成功した(Nano Energy 2018)。本成果

は、熱電材料のみならず、熱に関わる全ての最先端実用化材料(断熱、放熱、熱電、指向熱等)やデバイスに寄与できる科学技術イノベーションにとって重要な貢献。

<代表的な論文>

F. Ahmed, N. Tsujii and T. Mori, “Thermoelectric properties of  $\text{CuGa}_{1-x}\text{MnxTe}_2$ : power factor enhancement by incorporation of magnetic ion”, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 7545–7554 (2017).

A. U. Khan, K. Kobayashi, D. Tang, Y. Yamauchi, K. Hasegawa, M. Mitome, Y. Xue, B. Jiang, K. Tsuchiya, D. Golberg, Y. Bando, and T. Mori, “Nano-micro-porous skutterudites with 100% enhancement in ZT for high performance thermoelectricity”, *Nano Energy*, 31, 152–159 (2017).

Hirokazu Takaki, Kazuaki Kobayashi, Masato Shimono, Nobuhiko Kobayashi, Kenji Hirose, Naohito Tsujii, and Takao Mori, “Thermoelectric properties of a magnetic semiconductor  $\text{CuFeS}_2$ ”, *Materials Today Physics* 3, 85–92 (2017).

[2019年4月～2020年3月]

N. Tsujii, A. Nishide, J. Hayakawa, and T. Mori, “Observation of enhanced thermopower due to spin fluctuation in weak itinerant ferromagnet”, *Science Advances* 5, eaat5935 (2019).

J. B. Vaney, S. A. Yamini, H. Takaki, K. Kobayashi, N. Kobayashi, and T. Mori, “Magnetism-mediated thermoelectric performance of the Cr-doped bismuth telluride tetradymite”, *Mater. Today Phys.*, 9, 100090 (2019).

B. Hinterleitner, I. Knapp, M. Poner, Yongpeng Shi, H. Müller, G. Eguchi, C. Eisenmenger-Sittner, M. Stöger-Pollach, Y. Kakefuda, N. Kawamoto, Q. Guo, T. Baba, T. Mori, Sami Ullah, Xing-Qiu Chen, E. Bauer, “Thermoelectric performance of a metastable thin-film Heusler alloy”, *Nature* 576 (7785) 85–90 (2019).

<その他の成果>

1.

概要:「産学官連携推進による開発成果の技術移転」に関して、本 CREST 期間中に、民間企業 5 社と、熱電材料開発・実用化および熱評価技術開発に関する共同研究契約を結び、CREST の成果が活かされるような方向性で積極的に活動している。

2.

概要:「戦略目標達成に向けた貢献」に関して、微小エネルギー領域を中心とした、*Science and Technology of Advanced Materials (STAM)*誌における、エネルギーハーベスティングの特集企画の熱電担当のゲストエディターを務め、優れた論文の声かけ、オリジナル論文および熱電によるエネルギーハーベスティングの包括的なレビューを貢献した。

## § 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 代表者グループ

研究代表者: 森 孝雄 (物質・材料研究機構ナノアーキテクニクス研究拠点 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 (筑波大学数理物質系 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
- ・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

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

- ・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  $\text{CuFeS}_2$  薄膜熱電材料における熱伝導解析
- ・温度変調型熱・電気同時計測用新型 TEM ホルダーの開発
- ・TEM 内ゼーベック係数計測法の開発

[2019 年 4 月～2020 年 3 月]

① 代表者グループ

研究代表者: 森 孝雄 (物質・材料研究機構ナノアーキテクニクス研究拠点 ネットワーク構造物質グループリーダー)

研究項目

- ・高性能ナノ構造熱電材料の開発 (磁性増強)
- ・高性能磁性半導体熱電材料の開発 (ナノ増強)
- ・磁性半導体熱電材料の薄膜開発
- ・薄膜熱電評価技術の開発 (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 理論解析グループ

主たる共同研究者: 小林伸彦 (筑波大学数理物質系 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
- ・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 パウアーグループ

主たる共同研究者: エルンストパウアー (ウィーン工科大学 教授)

研究項目

- ・超高性能薄膜の開発

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

本チームは産業界との連携も積極的に進めており、CREST研究期間内に民間企業5社と、

当該熱電材料および熱計測技術の開発に関する共同研究契約を結んだ。今後に関しては、異業種の企業があり、相補的な側面があるので、今後、2者間連携に留まらず、熱電発電の実用化へ向けて、複数連携の可能性も模索したい。(研究代表者は、以前NIMSオープンイノベーションセンターNOICという多企業の連携プラットフォームの熱エネルギー変換材料ラボのラボ長を務めた経験があり、NOIC全体は発展的解散をしたが、ラボを運営した貴重な経験を有している。)

国内外の連携に関しては、国内では、チーム外で、東北大学、東工大、東大、京大、国士館大、山梨大、理研、産総研、など複数の大学と機関と熱電材料に関する共同研究をしており、強いネットワークを有している。

また、開発している薄膜面内熱伝導率に関して、領域内の研究者に宣伝提供しており、微小試料の測定が可能な開発した集光ピコ秒TD-TRシステムなども活用して、領域の野村先生、黒澤先生、湯浅先生、桜庭先生、小菅先生ら、領域のさきがけ研究者との共同研究も積極的に推進している。

国外に関しては、ヨーロッパラウンドの理事(ITS Board Member)選挙で、研究代表者は国際熱電学会(ITS)の理事に3期連続でトップ当選しており、日本コミュニティーの強い存在感と欧米アジアともに強いネットワークを有しているおかげと考えられる。期間内において、外国(アメリカ、ドイツ、フランス、イギリス、カナダ、オーストラリア、イタリア、韓国、中国、台湾など)から多数の著名な研究者の訪問があり、多彩で強いネットワークを有している。2017年、2018年は、熱電研究とファンディングが最近特に盛んなアジアの国々で立ち上げたAsian Association for Thermoelectrics (AAT)のAAT Presidentも務めており、欧米だけでなく、アジアにおいても熱電の連携や振興をより促進できれば熱電研究の加速になると考えられる。

また、9月2日2017年に開催したワークショップにおいては、100名以上の参加者、外国から30名以上を含む著名な国内外の研究者が本チーム代表者のラボに集まって、熱電の最新動向や将来に関する講演や戦略的な議論が執り行われ、こうした取り組みは熱電の発展にとって大事と考えられる。

国外との共同研究は具体的に、アメリカ、ドイツ、フランス、イギリス、カナダ、オーストラリア、イタリアなどに行っているが、特に強調すべき共同研究として、フランスとの資源豊富な磁性硫化物やケイ化合物に関する共同研究と、ウィーン工科大学と高性能薄膜の共同研究が、CREST研究成果と特に相乗効果がありそうで、今後の更なる発展が期待される。

ナノ計測においては、クイーンズランド工科大学(QUT)における動的TEM観察グループと連携を進めており、微細加工によりTEM内熱・電気同時計測用のTEM試料の共同作製を行った。QUTのグループは、従来のGaイオンを用いた集束イオンビーム(FIB)による試料加工と比較して、高速研磨できるプラズマ集束イオンビームシステム(PFIB)を近日導入する予定であり、今後のより精密なTEM内熱輸送計測・ゼーベック係数測定のためには本ネットワークは欠かせない。

#### [2019年4月～2020年3月]

横浜で2019年12月に開催されたMRM2019国際会議においては、本代表者がメインオーガナイザーを務めて、熱電シンポジウムを開催した。100名以上の参加者、外国から30名以上を含む著名な国内外の研究者が、熱電の最新動向に関する講演や戦略的な議論を行って盛況なシンポジウムが開催された。これに関連して、微小エネルギー領域の国際ワークショップも隣接した日程で開催され、熱電技術の将来展望に関する講演や活発な議論が行われ、こうした取り組みは熱電の発展にとって大事と考えられる。