

未来社会創造事業 大規模プロジェクト型
年次報告書

令和3年度
研究開発年次報告書

令和元年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：森 孝雄]

[国立研究開発法人物質・材料研究機構国際ナノアーキテクニクス研究拠点・グループリーダー]

[研究開発課題名：磁性を活用した革新的熱電材料・デバイスの開発]

実施期間：令和3年4月1日～令和4年3月31日

§1. 研究開発実施体制

(1)「森」グループ(物質・材料研究機構)

- ① 研究開発代表者: 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、グループリーダー)
- ② 研究項目
 - ・超高性能薄膜の磁性との相関解明
 - ・超高性能熱電薄膜の開発(n型制御、p型開発、作製条件制御)
 - ・磁性半導体熱電薄膜の開発
 - ・高性能磁性半導体バルク熱電材料の開発
 - ・高性能ナノ構造バルク熱電材料の開発
 - ・TD-TRによる薄膜熱評価技術の開発
 - ・モジュールの作製に向けた基礎プロセス開発

(2)「パウアー」グループ(ウィーン工科大学)

- ① 主たる共同研究者: エルンスト パウアー (ウィーン工科大学固体物理研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・超高性能熱電薄膜の開発(n型制御、p型開発、作製条件制御)

(3)「小林」グループ(筑波大学)

- ① 主たる共同研究者: 小林 伸彦 (筑波大学数理物質系、教授)
- ② 研究項目
 - ・磁性イオンドーピングおよびナノ構造・薄膜増強効果による理論設計

(4)「小形」グループ(東京大学)

- ① 主たる共同研究者: 小形 正男 (東京大学大学院・理学系研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・磁性による熱電特性の増強に関する理論的な機構解明、マテリアルデザイン

(5)「野村」グループ(東京大学生産技術研究所)

- ① 主たる共同研究者: 野村 政宏 (東京大学生産技術研究所、准教授)
- ② 研究項目
 - ・フォノンの平均自由行程スペクトル測定および解析法の検討
 - ・平面型熱電変換デバイスの構造最適化シミュレーションの作成

(6)「ゴルバーク」グループ(物質・材料研究機構)

- ① 研究開発代表者: ゴルバーク ドミトリ (物質・材料研究機構、グループリーダー)
- ② 研究項目

・熱電薄膜や熱電薄膜実デバイスに活用できる TEM 内熱評価技術の開発

(7)「飯田」グループ(東京理科大学)

① 主たる共同研究者:飯田 努 (東京理科大学基礎工学部、教授)

② 研究項目

- ・熱源からの熱流量と導引最高温度を制御して熱発電モジュールに接合する熱交換・熱伝達機構技術
- ・IoT 用途 GaN スwitchング DC-DC コンバータを内装する熱発電モジュール基板構造開発

(8)「塩見」グループ(東京大学)

① 研究開発代表者:塩見 淳一郎 (東京大学大学院工学系研究科、教授)

② 研究項目

- ・モジュールの冷却側の伝熱制御技術の開発

(9)「宮崎」グループ(九州工業大学)

① 研究開発代表者:宮崎 康次 (九州工業大学工学研究院、教授)

② 研究項目

- ・印刷技術の開発
- ・混合材料の評価

(10)「竹内」グループ(豊田工業大学)

① 研究開発代表者:竹内 恒博 (豊田工業大学大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・熱電モジュールの新規デザイン

(11)「李」グループ(産業技術総合研究所)

① 主たる共同研究者:李 哲虎 (産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門、首席研究員)

② 研究項目

- ・バルク熱電モジュールの試作
- ・熱電モジュールの評価

(12)「麻原」グループ(岡山理科大学)

① 主たる共同研究者:麻原 寛之 (岡山理科大学工学部、准教授)

② 研究項目

- ・熱電デバイス用電力変換回路の設計

(13)「櫻井」グループ(筑波大学)

① 主たる共同研究者:櫻井 岳暁 (筑波大学数理物質系、教授)

② 研究項目

- ・半導体薄膜型熱電材料の欠陥評価とプロセスフィードバック

§ 2. 研究開発成果の概要

本課題では、パラマグノンドラグなどの磁性を活用した熱電増強新原理やナノ構造制御および薄膜効果を活用することにより、IoT 動作電源実用化に資する熱電材料の原理実証・材料開発、および、産業プロセスに適したモジュール化やモジュールの要素技術の開発に取り組んでいる。

2021 年度に関しては、下記のような研究進展が得られた。ホイスラー Fe_2VAl 系の超高性能薄膜に関しては、ドーピングや成膜条件制御により、熱電的性質の急峻な温度依存性の改善に成功してより幅広い温度域で巨大なパワーファクターを実現できた。また、大きな進展として、n型の対となる、p型の超高性能薄膜の作製に成功した。こうしたホイスラー Fe_2VAl 系および Mg_2Sn 系薄膜に関して、薄膜型の熱電発電デバイスの作製快活も進んだ。

磁性イオンドーピングやナノ構造制御などにより、関連バルク材料において熱電性能の増強も見出された。顕著な成果として、薄膜だけでなく、前年度をさらに超える Bi_2Te_3 系材料の 3 倍以上の超高性能のパワーファクターを発現するバルク Fe_2VAl 系材料や、匹敵する希土類フリーバルク材料を見出した。また、前年度終わりに得られた約 300°C 以下において、半世紀チャンピオンとして君臨した Bi_2Te_3 系材料の最高性能モジュールに匹敵・凌駕する変換効率を達成した材料に関して、組成や合成プロセスの調整によって、室温での熱電性能の向上に成功した。8対のリアルな熱電モジュールの発電性能を評価したところ、低温側を 5°C 、高温側を 100°C としたときの変換効率は 2.8%と極めて高い値が得られた。また、高温側を 50°C に固定した冷却性能の評価では最大温度差が 56.5°C に到達し、高い冷却能力を持つことが示された。これらの結果は資源豊富なプロジェクトのオリジナル材料を用いた初期モジュールが室温近傍においても Bi_2Te_3 系モジュールに匹敵する性能を持つことを示しており、室温近傍においても Bi_2Te_3 を代替するバルクモジュールとして大いに期待される。

理論的な解明に関する大きな進展として、鉄ホイスラー系での特異な状態密度を考慮したマグノンドラグによるゼーベック係数を解析し、実験で観測された巨大なパワーファクターが理解できることを明らかにした。また、鉄ホイスラー系でのマグノンドラグによるゼーベック係数、パワーファクターの増大の理論を応用して、反強磁性マグノンドラグによる磁性増強のメカニズムを明らかにした。磁性が関与したゼーベック係数についてとくにパラマグノンの寄与をモデル計算によって明らかにし、増強の可能性を見出した。一方で、シミュレーション的な手法で、磁性元素ドーピングおよび薄膜構造による電子・スピン状態計算、エネルギーバンド構造、状態密度計算、電子輸送特性、熱輸送計算、熱電性能の解析も行った。

熱発電モジュールの要素技術に関して、DC-DC コンバータを内装する熱発電モジュール基板を実装し、回路性能を評価した。モジュールに接合する熱交換・熱伝達機構、および DC-DC コンバータを内装する熱発電モジュール基板構造の試作を実施するとともに、構造を精密シミュレートするコード開発を実施した。

また、IoT デバイスの自立発電に熱電デバイスを応用する際のボトルネックとなる大気側での熱伝達率の改善については、MOF-Cr-101 を銅多孔体に担持した放熱器を市販の TEG デバイスに搭載することで、熱源温度 32.5°C 、大気温度 22.5°C 、湿度 60-70%の設定において、3 倍程度の出力増大が可能であることを示した。

モジュール開発に関しては、上記のようにオリジナル材料の試作バルクモジュールで顕著な成果が得られた。半導体薄膜型モジュールやフレキシブルな塗布印刷型熱電材料モジュールについてもプロセスの開発が順調

に進み、プロジェクトのオリジナル材料を活用したモジュールの作製も進んだ。

【代表的な原著論文情報】

1. Z. Liu, W. Gao, H. Oshima, K. Nagase, C. H. Lee, and T. Mori, “Maximizing the Performance of n-Type Mg_3Bi_2 Based Materials for Room-Temperature Power Generation and Thermoelectric Cooling”, *Nature Commun.* 13, 1120 (2022).
2. H. Matsuura, M. Ogata, E. Bauer, and T. Mori, “Theory of huge thermoelectric effect based on a magnon drag mechanism: Application to thin-film Heusler alloy”, *Phys. Rev. B* **104**, 214421 (2021).
3. A. R. Muchtar, B. Srinivasan, S. Le Tonquesse, S. Singh, N. Soelami, B. Yulianto, D. Berthebaud, and T. Mori, “Physical insights on the lattice softening driven mid-temperature range thermoelectrics of Ti/Zr-inserted SnTe – an outlook beyond the horizons of conventional phonon scattering and excavation of Heikes' equation for estimating carrier properties”, *Advanced Energy Materials*, 11, 2101122 (2021).

(2021年4月に発表されたが、前年度の成果で詳述したので、今回は計上しない。Z. Liu, N. Sato, W. Gao, K. Yubuta, N. Kawamoto, M. Mitome, K. Kurashima, Y. Owada, K. Nagase, C. H. Lee, J. Yi, K. Tsuchiya, and T. Mori, “Demonstration of Ultrahigh Thermoelectric Efficiency of ~7.3% in $Mg_3Sb_2/MgAgSb$ Module for Low Temperature Energy Harvesting”, *Joule* 5, 1196 (2021))。