

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550168

研究課題名(和文)鉄を含む化合物半導体における高い熱電特性の機構解明

研究課題名(英文) Study of the origin of high thermoelectric performance in compound semiconductors with Fe

研究代表者

辻井 直人 (Tsujii, Naohito)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主幹研究員

研究者番号：90354365

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、磁性半導体におけるキャリアと磁気モーメントの相互作用により、高い出力因子を持った熱電材料を創出できるのではないかとアイデアに基づいて、カルコパイライト(CuFeS₂)にキャリアドーピングを行った試料を作成し、様々な物性測定を行った。その結果、室温付近で1 mW/K²mを超える良好な出力因子を観測し、n型の熱電材料の候補であることを明らかにした。また、キャリアの有効質量が自由電子の4～6倍にも増大していることがわかり、磁性半導体における強い相互作用がゼーベック係数を増強していることが示唆される。また、放電プラズマ焼結法により、電気伝導性と高温安定性が同時に向上することがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we propose that magnetic semiconductors can make good thermoelectric materials because of the strong interaction between carriers and magnetic moments. We focus on chalcopyrite (CuFeS₂), and synthesize the carrier-doped samples and measure the thermoelectric properties. We observe a high power factor exceeding 1 mW/K²m around room temperature. The carrier effective mass is found to be enhanced to 4 to 6 times that of free electrons, suggesting the interaction between carriers and magnetic moments play an important role to enhance the Seebeck coefficient. Spark plasma sintering method is found to improve both electrical conductivity and high-temperature stability.

研究分野：無機固体化学

キーワード：熱電材料 カルコパイライト 出力因子 磁性半導体

1. 研究開始当初の背景

エネルギー効率向上への要求が世界的に高まっている状況を受けて、熱を電気として回収する熱電変換技術が大きな注目を集めている。熱電変換は、n型とp型の半導体を電極を介して接合し、温度差を与えることによって発生する熱起電力を利用する技術である。変換効率を決める最大の要因は、用いられている半導体の熱電特性（電気抵抗 ρ 、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ ）である。よく用いられる指標として、無次元性能指数 $ZT = S^2T/\rho\kappa$ や出力因子 S^2/ρ がある。これらが大きな値をとるとエネルギー変換効率が向上する。従って、電気抵抗と熱伝導率をできるだけ減少させ、同時にゼーベック係数を増大させることが求められる。しかし電気抵抗とゼーベック係数、熱伝導率は互いに相関しあっている物理量であるため、 ZT や出力因子を大きくすることは簡単ではない。

近年、ナノ構造化や特異な結晶構造の物質を用いることによって、電気抵抗の増大を抑えつつ熱伝導率を大幅に低減させることが可能となった。その結果、 ZT が1を超える材料も見出されている。これによって自動車エンジンや製鉄所の廃熱などの高温用途では実用に向けた研究が加速している。

一方、廃熱の大部分を占める低温（室温～200）の熱を利用するためには、熱伝導率の低減では不十分であり、出力因子を向上させる指針が求められる。このためには電子状態の制御が必要となり、構造制御よりも複雑である。現在、この温度域で実用的な性能を有する材料は、 $\text{Bi}_2(\text{Te,Sb})_3$ 系だけである。この材料は資源的に希少で毒性のある元素を含むため、広汎な利用には困難があることが懸念される。そこで資源的に豊富で、環境リスクが低く、なおかつ室温付近で高い出力因子を示す熱電材料が求められている。

2. 研究の目的

申請者は、これまで研究を行ってきた磁性半導体に着目した。磁性半導体におけるキャリアと磁性イオンの相互作用により、キャリアの有効質量が増大すれば、大きなゼーベック係数が得られる。さらに磁性イオンが格子状に整列した材料であれば電気伝導性も良好に保たれると考えた。しかし磁性半導体に着目した熱電特性の研究はほとんど行われていなかった。そこで、磁性半導体を用いた熱電効果における出力因子向上の可能性を調べるため、本研究を開始した。特に、カルコパイライト（ CuFeS_2 ）は資源的に豊富で毒性がない材料であり、 Fe^{3+} イオンが反強磁性的に配列した天然の磁性半導体である。この物質の磁性はこれまで調べられているが、キャリアドーピングした試料における熱電特性は調べられていなかった。そこで、 CuFeS_2 をベースに、系統的にキャリアドーピングを行った試料を作成し、熱電材料としての特性評価を行い、実用化に適した物質であるかどうか

調べることも重要な目的の一つとした。

3. 研究の方法

研究は、(i)磁性半導体におけるゼーベック効果増大の検証と機構解明、および(ii)カルコパイライトを基にした熱電材料としての特性向上、の2点を重視して行った。

(i)に関しては、 CuFeS_2 へキャリアドーピングを行った試料を作成し、様々な物性測定によって電子状態を明らかにする。試料は、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ 、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeS}_2$ 、 CuFeS_{2-y} 等のように、化学組成を変化させたものを作成した。所定の比の金属粉末および硫黄粉末を石英管に真空封入し、700℃まで数日かけて昇温させた。反応済みの試薬を、窒素グローブボックス中で粉碎混合し、ペレットに成形し、真空封入した石英管中で、再び反応させた。これを再度繰り返し、固相反応試料を得た。試料評価は粉末X線回折、EPMAによる化学組成分析を行った。物性測定は、PPMS（カンタムデザイン製）による電気抵抗、ゼーベック係数、熱伝導率、ホール係数測定を行った。

さらに電子状態のミクロスコピックな情報を得るために、メスバウアー分光法におけるFeスペクトル測定、さらに粉末中性子回折実験を行った。メスバウアー分光実験は、筑波大学喜多研究室において行われた。中性子回折実験は、オークリッジ国立研究所のPulsed Neutron Source SNSにおいて、ビームライン POWGEN で、飛行時間法により行われた。

(ii)に関しては、試料の電気抵抗のさらなる低減、高温耐久性の向上、熱伝導率の低減を主な目的として、実用化を目指した研究を行った。上記の固相反応によって作成した試料は、密度が理論値の80%程度にとどまっていた。そこで放電プラズマ焼結法（SPS）により、高密度で焼結性の高い試料作成を行うことにより、電気伝導性の向上を目指した。固相反応によって作成した粉末試料をグラファイトダイに充填し、アルゴンガス雰囲気中でSPS法で焼結させた。試料の密度は理論値の97～98%と高いものが得られた。SPS後アニールを行った試料も作成した。高温の特性について、リガク製熱重量分析装置（TG-DTA）を用いて、アルゴンガス気流中で評価した。熱伝導率低減の可能性を調べるため、試料をナノメーターオーダーまで微細化した粉末を作成した。固相反応によって作成した粉末試料をボールミルにより、粉碎・混合した。ミリングはフリッチュ製遊星ボールミル P6 を使用した。粉末試料をアルゴン雰囲気下でボールミルポット中に入れ、オーバーポット（密閉容器）中に入れた。これを遊星ボールミルで400 rpmで2時間～5時間の粉碎を行った。粉碎後の試料の評価を粉末X線回折で行った。また、この粉末試料を用いて、SPSにより焼結体を作成し、熱電特性をPPMSによって評価した。

4. 研究成果

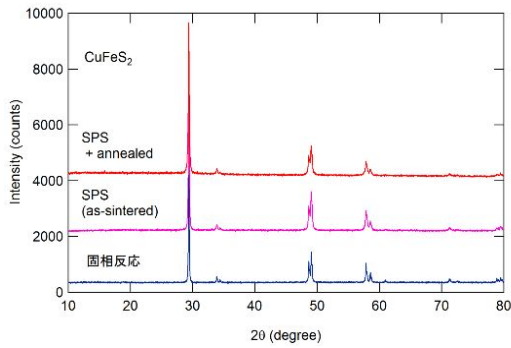


図1.カルコパイライト試料の粉末X線回折パターン

図1に作成した試料の粉末X線回折パターンのうち、 CuFeS_2 に関するものを示す。固相反応、SPS、SPSとアニールの3種類の試料のいずれも、カルコパイライト型構造のパターンを示した。

図2には、この試料をSEMによって観察した結果（反射電子像、BEI-COMPO）を示す。これによると、固相反応によって作成した試料は、空孔が多く含まれていることがわかる。試料の密度は、理論値の80%程度しかないこともわかった。この点を改善するために、SPSによって高密度試料作成を行った。この試料の電子顕微鏡像を図2(B)に示す。試料の空孔がほとんど消失しており、高密度試料が得ら

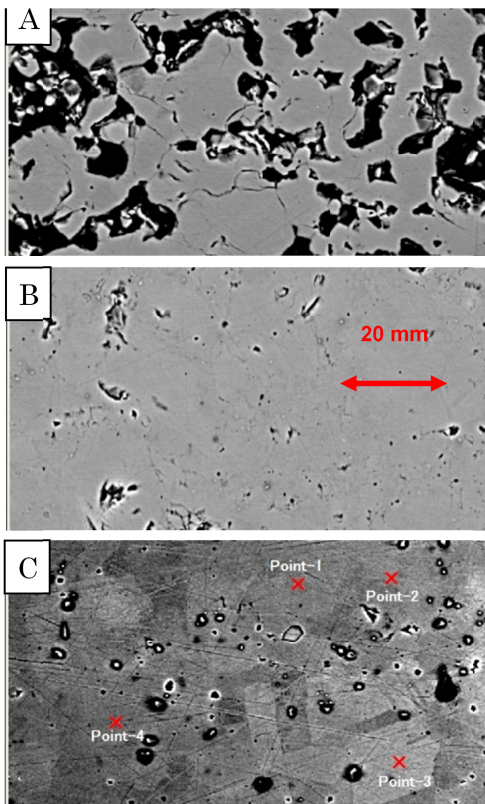


図2. $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{S}_2$ (仕込み組成) の反射電子像 (BEI-COMPO)。 (A) は固相反応試料、 (B) はSPSにより作成した試料、 (C) はSPS後、アニールを行った試料を示す。

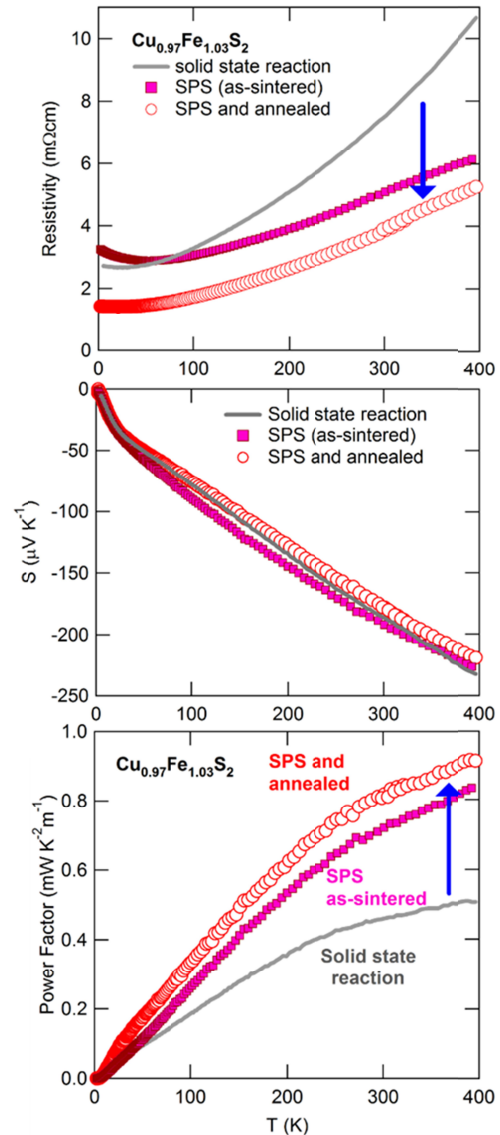


図3. 固相反応、SPS、およびSPS後アニールを行った試料の熱電特性。(A) 電気抵抗の温度変化、(B) ゼーベック係数の温度変化、(C) 出力因子の温度変化を示す。

れたことがわかる。図2(C)は、SPS後、アニールを行った試料である。試料に結晶粒界とみられる組織が現れており、粒成長が起こったことがわかる。また、同時にEPMAによる化学組成分析(WDS法)を行ったところ、試料の組成は $\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{1.03}\text{S}_2$ と表されることがわかった。

図3に、これらの試料の熱電特性を示す。図3(A)は電気抵抗の温度変化を表す。実線で示されたデータは、固相反応によって作成した試料のものである。電気抵抗は室温で約 $8 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 程度の値を示している。SPSによって作成した試料では、室温の電気抵抗が $5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ まで低減している。さらにSPS後アニールを行った試料では、 $4 \text{ m}\Omega\text{cm}$ まで低減した。従って、SPSとアニールによって、電気抵抗が約半分に低減することがわかった。なお、SPS

試料の電気抵抗において、低温で抵抗の増大が起こっている。これは、カチオンサイトのディスオーダーに起因している可能性が考えられる。

SPS では焼結温度から急激に冷却されるため、Cu と Fe のサイトのディスオーダーが起こるためである。アニールを行うことにより、サイトのディスオーダーが解消され、低温における抵抗の増大は見られなくなっている。

図 3(B) に、これらの試料のゼーベック係数の温度変化を示す。いずれの試料も負の値を示し、n 型の半導体であることがわかる。しかも 300 K におけるゼーベック係数は -200 $\mu\text{V}/\text{K}$ と非常に大きな値を示している。固相反応、SPS、アニールのいずれの試料でも、ゼーベック係数の温度変化はほぼ一致している。図 3(C) に、出力因子の温度変化を示す。SPS とアニールを行うことによって出力因子は大きく向上し、室温で 0.8 $\text{mW}/\text{K}^2\text{m}$ が得られた。

そこで、SPS とアニールによって作成された試料の出力因子を図 4 に示す。キャリアドープによって、 CuFeS_2 の熱電特性が大きく改善されていることがわかる。300 K での値を見ると、5 倍程度に増大している。特に、Zn をドープした $\text{Zn}_{0.03}\text{Cu}_{0.97}\text{FeS}_2$ においては、1 $\text{mW}/\text{K}^2\text{m}$ を超える大きなパワーファクターが得られている。

	n (cm^{-3})	m^*/m_0	μ (cm^2/Vs)
CuFeS_2	6×10^{18}	---	7.0
$\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{1.03}\text{S}_2$	3.2×10^{20}	4.4	5.0
$\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{S}_2$	7.4×10^{20}	5.6	3.7
$\text{Zn}_{0.03}\text{Cu}_{0.97}\text{FeS}_2$	1.5×10^{20}	3.5	7.2

表 1. カルコパイライト試料の 300 K におけるキャリア密度、有効質量、キャリア移動度。

表 1 には、ホール係数測定から見積もったカルコパイライト試料の 300 K におけるキャ

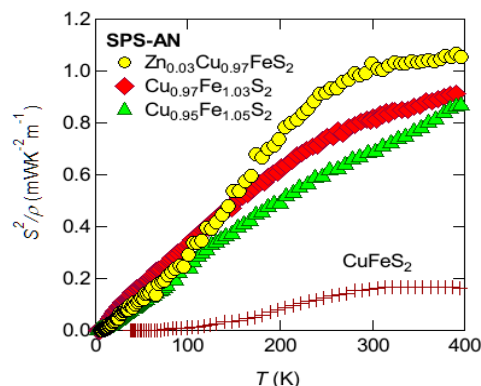


図 4. SPS とアニールによって作成した試料の出力因子の温度変化

リア密度を示す。縮退半導体におけるキャリア密度とゼーベック係数の関係式：

$$S = (8\pi^2 k_B^2 / 3eh^2) m^* T (\pi / 3n)^{2/3}$$

によってキャリアの有効質量 m^* を算出した。ここで k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数、 T は絶対温度、 n はキャリア密度である。 m^*/m_0 (ただし m_0 は電子の質量) を表 1 に示す。キャリアドープしたカルコパイライト試料において、キャリアの有効質量は電子の 4 倍から 6 倍近くまで増大していることが示唆される。実験開始にあたって、我々は磁性半導体におけるキャリアと磁気モーメントの相互作用によりキャリアの有効質量増大とそれによる大きなゼーベック係数の出現を期待した。まさに予想を裏付ける結果が得られたことがわかる。

表 1 には、300 K における電気抵抗とキャリア密度から算出したキャリア移動度 μ も示した。 μ は、 $\rho = ne\mu$ (ρ : 電気抵抗、 n : キャリア密度、 e : 電子の電荷) によって見積もった。キャリアドープしていない CuFeS_2 においては $\mu = 7.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、Fe 組成を増加させてキャリアドープを行っていくと、移動度は顕著に低下している。これは熱電特性の低下をもたらす。一方、Zn ドープによってキャリアドープした試料 $\text{Zn}_{0.03}\text{Cu}_{0.97}\text{FeS}_2$ においては、移動度が低下しておらず、非常に望ましい特性を示すことがわかった。Zn ドープの場合、Fe サイトの秩序度が保たれることにより、高い移動度が保たれたと考えられる。

キャリア有効質量の増大のメカニズムは、反強磁性磁気構造と強い相関があると考えられる。中性子磁気構造解析の結果から、 CuFeS_2 における Fe の反強磁性磁気モーメントは、10 K において $3.35 \mu_B$ であることがわかった。 Fe^{3+} に期待される磁気モーメントは $5 \mu_B$ であるから、磁気モーメントが著しく縮んでいることがわかる。これは Fe 3d 電子と価電子および伝導電子の混成により、磁気モーメントのスクリーニングが起こっていることを示唆している。さらに、 $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.05}\text{S}_2$ のように Fe リッチにしてキャリアドープを行った試料では、過剰の Fe イオンの磁気モーメントが $0.18 \mu_B$ 程度と極めて小さくなっていることがわかった。これはメスbauer分光の結果ともコンシステントであった。このため、Fe の d 電子がキャリアドープとともに非局在化し、磁気モーメントを遮蔽しながら大きな有効質量を獲得し、結晶内を伝導しているのではないかと考えられる。

図 5 に、固相反応によって作成した試料と SPS によって作成した試料の熱重量分析結果を示す。 $\text{Zn}_{0.03}\text{Cu}_{0.97}\text{FeS}_2$ と $\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{1.03}\text{S}_2$ のいずれについても、固相反応によって作成した試料では 590 K 付近から重量の減少が起こっている。これは硫黄が蒸気となって失われていることを示唆している。一方、SPS によって作成した試料では、重量減少の始まる温度が 700 K まで上昇しており、高温安定性が改善されていることがわかる。従って、SPS によ

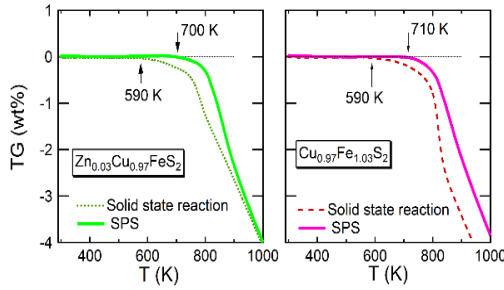


図5. 固相反応 (Solid state reaction) および SPS 法によって作成したカルコパイライト試料の熱重量分析結果。矢印は、重量が減少し始める温度を示す。

って、電気抵抗の低減だけでなく、高温安定性も向上していることがわかった。

一方、実用化のためには熱伝導率の低減が大きな課題である。図6に、SPSとアニールによって作成したカルコパイライト試料の熱伝導率の温度変化を示す。キャリアドーピングしていないCuFeS₂においては、温度上昇とともに熱伝導率が低下していくが、室温付近でも10 W/Km程度を示している。キャリアドーピングを行った試料では、熱伝導率がキャリアドーピングしていない試料より低減しているが、それでも5~6 W/Km程度の大きな値を示していることがわかる。従って、パワーファクターが高い値を示すにもかかわらず、無次元性能指数は400 KでZT = 0.08程度にとどまっている。

この化合物では、熱伝導率のうちキャリアによる寄与はごくわずかであることがわかっていて、そこで熱伝導率低減のためには、格子熱伝導率を低下させることが必要である。そのために、ボールミリングによって粒径を小さくした粉末を作成し、これをもとに短時間のSPSによってナノ構造を維持した焼結体の作成を試みた。図7にZn_{0.03}Cu_{0.97}FeS₂のバルク試料、ボールミルによって2時間お

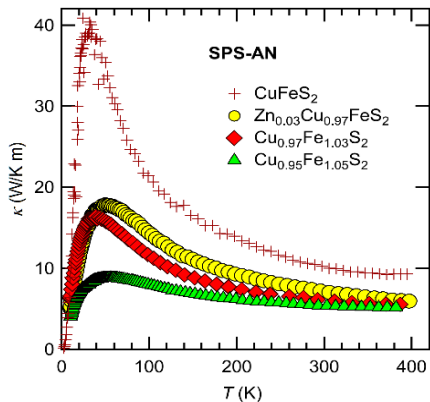


図6. SPSとアニールによって作成されたカルコパイライト試料の熱伝導率の温度変化。

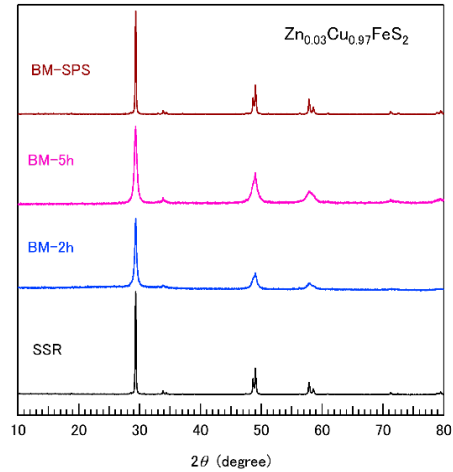


図7. 固相反応(SSR)、ボールミリング処理2時間 (BM-2h)、5時間 (BM-5h) およびボールミリング後 SPS で作成した試料 (BM-SPS) の粉末 X 線回折パターン。

よび5時間の粉碎を行った試料、およびその後 SPS 処理を行った試料の粉末 X 線回折パターンを示す。ミリング処理を2時間 (BM-2h) および5時間 (BM-5h) 行った試料では、X 線回折パターンが著しくブロードになっている。Scherrer の式から見積もった粒径サイズは、BM-2hで24 nm、BM-5hで17 nmである。しかしSPS後はピークがシャープに戻っており、ナノ構造が保たれていないことを示唆している。

カルコパイライトは良好な電気伝導性と大きなゼーベック係数を示し、室温付近で高い出力因子が得られることがわかった。しかも環境負荷が低く資源的に豊富で、魅力的な熱電材料である。高い出力因子の起源はキャリアの大きな有効質量であり、磁気モーメントとキャリアの相互作用が主な原因となっていると考えられる。SPS法とアニールを組み合わせることで、電気抵抗の低減と高温安定性の向上の両方が達成された。さらに特性を向上させるためには熱伝導率の低減が必要である。このためにナノ構造を維持したバルク試料作成を行っているが、様々な条件の最適化が必要であり、さらなる研究が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](全て査読有り、計7件)

1 Naohito Tsujii, 'Low lattice-thermal conductivity in a cage-structured compound YbCu₉Sn₄ with divalent Yb ions', Journal of Alloys and Compounds, Vol. 612, 2014, 170-175

2 Naohito Tsujii and Takao Mori, 'Stability and Thermoelectric Property

of $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$: Sulfide Mineral as a Promising Thermoelectric Material'

Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1680, 2014, p06-08.

3 Naohito Tsujii, Takao Mori, and Yukihiro Isoda, 'Phase stability and thermoelectric properties of CuFeS_2 -based magnetic semiconductor', Journal of Electronic Materials, Vol. 43, 2014, p2371-2375

4 辻井直人, 森孝雄, 'キャリアドープした CuFeS_2 焼結体の作成と熱電特性' 粉体および粉末冶金, Vol. 61, 2014, p18-27

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjspm/61/1/61_18/article/-char/ja/

5 Naohito Tsujii and Hideaki Kitazawa, 'Ferromagnetic ordering with heavy fermion behavior in YbPdSi ' Solid State Communications, Vol. 159, 2013, p65-69.

6 Naohito Tsujii and Takao Mori, 'High thermoelectric power factor in a carrier-doped magnetic semiconductor CuFeS_2 ', Applied Physics Express, Vol.6, 2013, p043001(1)-(4)

7 Naohito Tsujii, 'Possible enhancement of thermoelectric properties by use of a magnetic semiconductor: carrier-doped chalcopyrite $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ ' Journal of Electronic Materials Vol. 42, 2013, p1974-1977

〔学会発表〕(計 1 1 件)

1 Naohito Tsujii, 'Mineral-based magnetic semiconductors: a new possible guideline for earth-abundant and environmentally-friendly thermoelectric materials' Materials Research Society 2014 Fall Meeting, 招待講演, 2014 年 12 月 3 日、Boston

2 辻井直人, 森孝雄 '鉱物カルコパイライトおよび関連化合物の熱電物性' 粉体粉末冶金協会平成 26 年度秋季大会, 2014 年 10 月 29 日、吹田

3 Naohito Tsujii, Takao Mori, Yukihiro Isoda, 'Thermoelectric properties of CuFeS_2 and $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ based alloys' Int. Conf. Thermoelectrics, 2014 年 7 月 9 日, Nashville

4 Naohito Tsujii, Takao Mori, 'Thermoelectric properties of an environmentally-friendly mineral Mooihoekite $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ ' IU-MRS: Int. Conf.

Elect. Mater. 2014 年 6 月 13 日, 台北市

5 Naohito Tsujii, Takao Mori, 'Stability and thermoelectric property of $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$: Sulfide mineral as a promising thermoelectric material'

Materials Research Society 2014 Spring Meeting, 2014 年 4 月 23 日, San Francisco

6 Naohito Tsujii, Takao Mori, Yukihiro Isoda, 'Phase stability and thermoelectric properties of CuFeS_2 -based magnetic semiconductors' Int. Conf. Thermoelectrics, 2013 年 7 月 1 日, 神戸

7 辻井直人, 森孝雄、磯田幸宏、'キャリアドープした CuFeS_2 焼結体の熱電特性' 粉体粉末冶金協会 平成 25 年度春季大会、2013 年 5 月 28 日, 東京

8 Naohito Tsujii, Hideaki Kitazawa, 'カゴ状構造をもつ Yb 化合物の合成と物性' 日本物理学会第 68 会年会、2013 年 3 月 27 日, 広島

9 Naohito Tsujii, Takao Mori, Hiroaki Mamiya, Hideaki Kitazawa, Yukihiro Isoda, 'Thermoelectric properties of iron-based magnetic semiconductors' IU-MRS, 2012 年 9 月 26 日, 横浜

10 Naohito Tsujii, Hideaki Kitazawa, Hiroya Sakurai, 'Thermoelectric properties of a narrow gap semiconductor $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ near ferromagnetic instability' IU-MRS, 2012 年 9 月 25 日, 横浜

11 辻井直人, 森孝雄、北澤英明, 'Thermoelectric properties of carrier-doped chalcopyrite $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ ' Int. Conf. Thermoelectrics, 2012 年 7 月 10 日, Aalborg, Denmark

〔その他〕

ホームページ等

鉱物をベースにした安全・安価な熱電材料

http://samurai.nims.go.jp/pdf/TSUJII_Naohito-j.pdf

NIMS 主要研究成果 2013 年度版

<http://www.nims.go.jp/publicity/publication/nims-accomplishments/accomplishments2013.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻井 直人 (TSUJII, Naohito)

独立行政法人物質・材料研究機構量子ビームユニット・主幹研究員

研究者番号: 9 0 3 5 4 3 6 5