

平成 22 年 4 月 7 日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19206067

研究課題名(和文) 次元性を制御したナローギャップ半導体の機能デバイス化

研究課題名(英文) Development of functional devices made form dimensionally engineered narrow-gap semiconductors

研究代表者

梶谷 剛 (KAJITANI TSUYOSHI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80134039

研究代表者の専門分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 無機材料・物性

キーワード：半導体、熱電物性、ナローギャップ、合成、結晶構造、中性子回折、インターカレーション

1. 研究計画の概要

光・熱・発電と情報伝達のための層状化合物ナローギャップ半導体デバイスと人工多層膜半導体デバイスの開発が本研究の目的である。本研究はバンドギャップが 0.5eV から 1.5eV の層状化合物ナローギャップ半導体を土台に、部分的な元素置換体、単結晶箔の堆積物、および、パルスレーザー蒸発法、ないし、スパッタ蒸発法による多層薄膜試料から、効率の良い熱電発電冷却素子、赤外 LED ガラス素子およびガラス半導体レーザーを創製しようと考えた。本補助金によって、高真空スパッタ蒸着装置を購入して品位の高い多層膜試料を作製しようと計画した。

2. 研究の進捗状況

(1) 平成 19 年度には下記の項目について研究した。

- ①. RhO 系層状化合物半導体の合成と構造解析
- ②. デラフォサイト系化合物熱電半導体、 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ の合成と熱電測定
- ③. Bi_2Te_3 化合物熱電半導体の熱電デバイス

化

④. $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ 単結晶フレークの焼結ブロックの作製と熱電性能評価

⑤. Half Heusler NbCoSn の doping による熱電性能改善

(2) 平成 20 年度には下記の項目について研究した。

①. Delafossite 型構造を持った酸化物半導体の開発

②. ドーピングした Co 系三角格子酸化物半導体の結晶構造の精密解析

③. 酸化物半導体の焼結助剤による焼結密度向上

④. CoO_2 系三角格子化合物へのインターカレーション

⑤. MnSi_x ($x \approx 1.74$) 半導体の鉄ドーピングによる n 型半導体化

(3) 平成 21 年度には下記の項目について研究した。

①. シリカ系ガラスにおけるデラフォサイト型酸化物析出

②. スパッタ蒸着法による ZnO/ZnMgO 多層膜の熱電子放射効果と 2 次元伝導

③. パルスレーザー法による MnSi 系熱電半導体薄膜の作製と熱電評価

- ④. CuFeO₂ のネール温度付近における冷中性子散乱スペクトル測定。
- ⑤. 熱電半導体 MnSi_x (x≒1.74) 単結晶の X 線回折による精密構造解析
- ⑥. 熱電半導体 Ca349 単結晶の(3+1)次元構造に関する X 線構造解析

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由) 当初の研究目的・目標は平成 21 年度までの研究により次のように達成した。

- (1). 0.1eV 以下の Shottky barrier height を示す系の探索：薄膜試料を多数作って探索しているが、実用的観点から決定的な組合せは未だ見付かっている。
- (2). 量子ドットの導入効果：100nm の直径を持った pmma 樹脂球を使ってナノボイドを導入した CuFeO₂ 系試料は格子伝熱係数がほぼ半分になり、熱電性能が 40%向上するなどの目覚ましい研究成果が得られている。
- (3). キャリア密度を調整して受光・発光特性に優れたデバイスを創製：実験を行っているので、本年度結果を纏めて公表する。
- (4). スパッタ蒸着法で素性の良い多層膜試料を作製する：良い装置を購入できたので、多数の試料について研究を続行している。
- (5). 低温領域に使える熱電デバイスの創製：希土類金属間化合物、超伝導関連化合物、強磁性体を使って研究を行っている。
- (6). ナローギャップ半導体の赤外放出効率の測定：平成 22 年度の研究になる。

4. 今後の研究の推進方策

本研究の目的・目標は申請者の属する研究グループの研究努力によって、達成されつつあり、この研究で開発された MnSi 系半導体と CuFeO₂ 系半導体を使った多層熱電モジュールを設計製作して実用化試験を行う計画が練られている。多層熱電モジュールは焼結された n 型と p 型半導体粉末試料を絶縁性粉末の焼結層を挟んで繰り返し重ねる構造であり、従来の π 型モジュールに比較して、堅牢で熱効率が高い。このモジュール作製には梶谷グループの材料開発と藤原グループの封

止ガラス材料と絶縁層の材料開発とが必要なので、平成 22 年度ではこの方面の研究も行う。

5. 代表的な研究成果

(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] (計 25 件)

1. K. Yubuta, Y. Miyazaki, I. Terasaki, T. Kajitani; 査読あり、Journal of Electronic Materials, **38**(2009) 1116-1120.
2. T. Kajitani, K. Yubuta, X. Y. Huang, Y. Miyazaki; 査読あり、Journal of Electronic Materials, **38**(2009) 1462-1467.
3. K. Hayashi, T. Nozaki, R. Fukatsu, Y. Miyazaki, T. Kajitani; 査読あり、Physical Review **B80**(2009) 144413(1-5).
4. D. Igarashi, Y. Miyazaki, T. Kajitani; 査読あり、Physical Review **B78**(2008) 184112-1, 6.
5. Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani; 査読あり、Physical Review **B78**(2008) 214104-1, 8.

[学会発表] (計 59 件)

1. Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta, T. Kajitani, 28th International Conference on Thermoelectrics (ICT2009) July 30, 2009, Freiburg, Germany.
2. T. Kajitani, K. Yubuta, T. Shishido, S. Okada, 28th International Conference on Thermoelectrics (ICT2009) July 30, 2009, Freiburg, Germany.
3. Kunio Yubuta, Xiangyang Huang, Yuzuru Miyazaki, Tsuyoshi Kajitani, 28th International Conference on Thermoelectrics (ICT2009) July 30, 2009, Freiburg, Germany.
4. D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta, T. Kajitani; 27th International Conference on Thermoelectrics (ICT2008), 2008, Aug. 5, Corvallis, U. S. A.
5. T. Kajitani, K. Yubuta, X. Y. Huang, Y. Miyazaki; 27th International Conference on Thermoelectrics (ICT2008), 2008, Aug. 5, Corvallis, U. S. A.

[図書] (計 1 件)

梶谷剛、電気学会誌、「熱電特性に優れた d 電子系酸化物三角 (カゴメ) 格子」、2008、287-289.