

機関番号：11301

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 Dimension-Controlled Narrow-gap Semiconductor Devices

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

研究成果の概要（和文）：熱流を直接電流に変換可能な熱電半導体の高性能化に向けた研究である。熱電半導体を 2 次元化することにより、Seebeck 係数が向上することが理論的に予想され、先行研究によると、最適条件では、3 次元状態のデバイスよりも性能が 2.5 倍まで向上する。本研究では、蒸着薄膜、結晶方位制御バルク材、および人工層状化合物半導体について、次元性と熱電特性について調査した。

研究成果の概要（英文）：This project was aimed to develop high performance thermoelectric devices which can directly convert the heat flux to the electrical current. Theoretically, it has been expected that the dimensional controlling, namely developing the two-dimensional device, i.e. thin layered devices as well as two-dimensional layered synthetic crystals might exhibit enhanced thermoelectric performance. Recently, one paper showed that high-performance 2D-device; i.e., being 2.5 times high relative to the 3D one, was developed. In this project, thin pulsed laser deposition films, vacuum evaporation films and synthetic layered semiconductors were studied.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	27,300,000	8,190,000	35,490,000
2008 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2009 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2010 年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
総計	38,400,000	11,520,000	49,920,000

研究分野：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. 研究開始当初の背景

本研究は 2001 年の Venkatasaburamanian 等が Nature**413**(2001)567. に公表した、全く新しい原理を用いた多層膜熱電デバイス作製方法の研究に触発されたものである。彼等

の発表によれば、熱効率を 30%程度熱電変換が 0.05 から 0.1eV 程度の低い Schottky Barrier height の 2 重ヘテロ結合多層膜によって実現できるとのことだった。原理的には古くから知られていた熱電子放出

(Thermionic Emission) 現象を利用したもののだが、それを人工多層膜で実現した点が画期的だった。このデバイスの画期的な点は多層膜の1周期をフォノンの自由行程と同程度にして、面直方向の格子振動による熱伝導をバルクの半分以下にした点である。30%近い変換効率も半分以上が熱伝導率の低減効果によった。その後、世界中でこの高効率熱電デバイスの研究が行われ、熱伝導率を低減させる目的から量子ドットを入れる研究も盛んに行われていた。一方、梶谷等はバルクの酸化物熱電半導体の研究を続けて、幾つかの新しい材料を発見していた。宮崎、梶谷等が JJP71(2002)491 に研究結果を発表した Co-121 (Ca349) はコバルト系酸化物熱電半導体としては一番有望なものである。この材料は熱的安定性に優れ、Seebeck 係数も高く、しかも無毒である。この材料は層状化合物であるため、熱伝導率が比較的低いと言うメリットもあった。共同研究者の藤原等は、従来より光学デバイス研究を行っているので、光学測定が可能であり、梶谷グループと有機的な協力ができた。藤原等の研究は Nd-YAG レーザの作る赤外光の領域で利用する光導波路などに主な研究の焦点だが、この赤外光のエネルギーは約 1.2eV であり、梶谷等の研究するナローギャップ半導体のギャップエネルギーと同程度である。従って、ナローギャップ半導体は Nd-YAG レーザ光の吸収率が高く、光伝導性が高いことが予想できた。また、量子ドットを入れてギャップエネルギーを狭くした InAs のように半導体レーザーを構成できる可能性や赤外 LED を構成できる可能性もあった。藤原等のグループは梶谷等の創成したナローギャップ半導体の光デバイス化を目指すことになった。

2. 研究の目的

(1) 二重ヘテロ結合多層膜の構成物質として実用上有望な、0.1eV 以下の Schottky barrier height の組合せを組織的に探索する。

特に、利用温度領域が100Kから400Kの間で高度利用が可能な物質系を探索する。

(2) 多層膜作成装置を用いて、量子ドットを層中にも作ることも可能であり、量子ドットによる熱伝導率の低下効果による熱電デバイスの効率化に関する研究も同時に行う。

(3) 層状酸化物半導体のバンドギャップを光吸収スペクトル測定で決定し、計算値と比較する。

(4) 従来のナローギャップ半導体はキャリア密度が高いため、キャリア密度調製法を確立し発光/受光デバイスとして適正な密度を決定する。

(5) 平成15年来利用しているパルスレーザー積層法に加えて、より効率的で均一な多層膜試料が作製できるスパッタ法を利用して膜の各層の厚さを10Åから1000Åまで変化させて、各層間の接合性を最も改善できる条件を割り出し、Schottky barrier height を測定すると同時に膜面に垂直方向の熱伝導率測定を行い、利用温度毎に格子伝熱係数が1W/cmK程度以下になる膜厚を決める。

(6) 得られた基礎データに基づいて利用温度が100Kから200K、200Kから300Kおよび、300Kか400Kの3種類の領域毎に最適化された2重ヘテロ結合多層膜を作製して、発電効率と温度変換の双方における熱効率を測定して公表する。

(7) ナローギャップ半導体の赤外光放出効率を測定する。効率の高い物質を改良してレーザー発光可能性を確認する。

3. 研究の方法

本研究の一部に Nd-YAG レーザーを光源とし、その4倍波を使ったレーザー蒸着装置と、真空蒸着装置を利用している。試料は最高800°Cに保たれたサブストレート上に蒸着している。作成した薄膜を IV-CV 特性自動測定装置で評価した。膜の結晶性については粉末 X 線回折装置で評価した。

熱電係数の高温熱電特性評価装置を現有

しており、室温領域から 800°C 程度までの各温度で Seebeck 係数と電気抵抗率を測定した。これらは多層薄膜試料の熱電係数の測定にも利用可能だった。蒸着装置のターゲット材料作成には現有のアーク溶解式単結晶育成炉を用いた。この装置を利用して、 Mn_4Si_7 などの半導体試料を作成した。バルク材は固相反応法とスパークプラズマ焼結法の両方で作成している。バルク材は人工層状化合物半導体である。作成された試料について、熱電性能を 1200K 以下の温度範囲で測定している。一部の試料については、冷中性子散乱強度測定を行った。共同研究者の藤原等は独自の研究として、ナローギャップ半導体のキャリア密度を極力低減して効率的な光電効果や EL 発光の可能性を研究しようとした。ナローギャップ半導体は多くの場合、層状化合物のため自然の多層膜量子井戸と見なすこともできるので、人工多層膜の研究で発展している実験方法がそのまま適用できた。ドーパされた化合物半導体の赤外領域での TL 発光は良く知られているので、ナローギャップ半導体の赤外領域の効率的な EL 発光を期待した。

4. 研究成果

本研究で取り扱った物質は次の通りである。(h19) RhO_2 系半導体、 $CuFeO_2$ 系半導体、 Bi_2Te_3 , $[Ca_2CoO_3]_{0.62}CoO_2$, $NbCoSn$, 銅フタロシアニン, $Zn(Al)O$, (h20) $CuCrO_2$, $[(Ca,Bi)Co_2O_4]_{0.63}CoO_2$, (h21) $Zn(Al)O$, $Cu(Fe,Mn)O_2$, Mn_4Si_7 , (h22) TTF-TCNQ, Fe_3O_4 , $Sn \cdot Zn \cdot P_2O_5$ glass.

その結果、次の知見を得た。

- (1) 本資金で購入したスパッタ蒸着装置により、高品位の ZnO 方位制御膜の創製と熱電性能の評価ができた。
- (2) パルスレーザ蒸着装置により、結晶方位を揃えた Mn_4Si_7 等の薄膜試料を作成し、結晶方位に依存した熱電性能評価

を可能にした。

- (3) 真空蒸着法により、有機熱電半導体 ; TTF-TCNQ, Cu -phthalocyanine, Penta-cene 薄膜を作り、熱電性能を測定した。
- (4) マルチフェロイック性のある熱電半導体 $CuFeO_2$ には低温領域にスピン液体相を持つことを冷中性子散乱測定によって発見した。
- (5) $Na_xCoO_2(x=0.3 \sim 0.7)$ はよく知られた熱電性能に優れた半導体だが、 Na 濃度により、室温以下に少なくとも 4 相の状態に分かれることが分かった。そのために、 Co の価数状態は +3.0 から +3.5 まで変化するので、一種の電荷秩序相であることが分かった。
- (6) 薄膜試料の熱電性能は薄膜の枚数や厚さによって変わり、バルク試料より高い性能は得られていない。

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] (計 47 件)

1. Y.Miyazaki, Y.Saito, K.Hayashi, K.Yubuta and T.Kajitani; "Preparation and Thermoelectric Properties of a Chimney-Ladder $(Mn_{1-x}Fe_x)Si_y$ ($y \sim 1.7$) Solid Solution" *Jpn.J.Appl.Phys.* **50** (2011) 035804. 査読有り
2. D.H.Kim, J.H.Hwang, K.H.Lee, J.-S.Kang, T.Nozaki, K.Hayashi, T.Kajitani, B.-G.Park, J.-Y.Kim, B.I.Min; "Soft x-ray synchrotron radiation spectroscopy study of $CuFe_{1-x}Ni_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.03$) delafossite oxides" *J.Appl.Phys.* **109** (2011) 07D727. 査読有り
3. J.-S.Kang, D.H.Kim, Jihoon Hwang, Eunsook Lee, T.Nozaki, K.Hayashi, T.Kajitani, B.-G.Park, J.-Y.Kim, B.I.Min; "Phase separation in thermoelectric delafossite $CuFe_{1-x}Ni_xO_2$ observed by soft x-ray magnetic circular dichroism" *Appl. Phys. Letters* **99** (2011) 012108. 査読有り

り

4. S. Murao, M. Sato, T. Hosokawa, and T. Kajitani; "Temperature increase at the interface between ultrasonically joined poly(ethylene terephthalate) films" *Applied Physics Express* **4**, 111602 (2011). 査読有り

5. Saravanan, T. K. Thirumalaisamy, and T. Kajitani; "Local structure determination of the nonlinear optical material LiNbO_3 using XRD" *R. Physica Status Solidi (A)* **208**, 2643 (2011). 査読有り

6. T. Yamada, Y. Miyazaki, and H. Yamane; "Preparation of Higher Manganese Silicide (HMS) bulk and Fe-containing HMS bulk using a Na-Si Melt and their thermoelectrical properties" *Thin Solid Films* **519** 8524 (2011). 査読有り

7. A. Demont, D. Pelloquin, S. Hebert, Y. Breard, J. Howing, Y. Miyazaki, and A. Maignan; "The ability of RP-type cobaltites to accommodate carbonate groups: A new layered oxide $\text{Sr}_4\text{Co}_2(\text{CO}_3)\text{O}_{5.86}$ " *Journal of Solid State Chemistry* **184**, 1655 (2011). 査読有り

8. K. Hayashi, T. Shinano, Y. Miyazaki, and 31. Kajitani; "Thermoelectric properties of iodine doped pentacene thin films" *Physica Status Solidi (c)* **8**, 592-594 (2011). 査読有り

9. K. Hayashi, T. Shinano, Y. Miyazaki and T. Kajitani; "Fabrication of iodine-doped pentacene thin films for organic thermoelectric devices" *Journal of Applied Physics* **109** (2011) 023712/1-4. 査読有り

10. E. Tamayo, K. Hayashi, T. Shinano, Y. Miyazaki, T. Kajitani; "Rubbing effect on surface morphology and thermoelectric properties of TTF-TCNQ thin films" *Applied Surface Science* **256** (2010) 4554-4558. 査読有り

11. T. Kajitani, T. Nozaki and K. Hayashi; "Thermoelectric Iron Oxides" *Advances in Science and Technology* **74** (2010) 66-71. 査読有り

12. Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani; "Effect of cobalt-substitution on the structure and thermoelectric properties of

chimney-ladder solid solution ($\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x$) Si_γ ($\gamma \sim 1.7$)" *Advances in Science and Technology* **74**, 22-25 (2010). 査読有り

13. S. Shibusaki, T. Nakano, I. Terasaki, K. Yubuta and T. Kajitani; "Transport properties of the layered Rh oxide $\text{K}_{0.49}\text{RhO}_2$ " *Journal of Physics: Condensed Matter* **22** (2010) 115603(5pp). 査読有り

14. T. Kajitani, K. Yubuta, T. Shishido and S. Okada; "Electron Density Distribution in Mn_4Si_7 " *Journal of Electronic Materials* **39** (2010) 1482-1487. 査読有り

15. Y. Takahashi, M. Ando, K. Iwasaki, H. Masai, and T. Fujiwara; "Defect activation in Willemite-type Zn_2GeO_4 by nanocrystallization" *Appl. Phys. Letters* **97**(2010) 071906/1-3. 査読有り

16. H. Masai, T. Ueno, T. Toda, Y. Takahashi, T. Fujiwara; "Fabrication of surface crystallized glasses with $\alpha\text{-Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ and their optical property" *J. Non-Crys. Solids* **356**(2010) 2689-2692. 査読有り

17. H. Masai, T. Ueno, Y. Takahashi, T. Fujiwara; "Processing and photoluminescence properties of surface crystallized ZnO glass-ceramics" *J. Non-Crys. Solids* **356**(2010) 3080-3084. 査読有り

18. T. Kajitani, K. Yubuta, X. Y. Huang, Y. Miyazaki; "Discommensuration of doped Co-121", *Journal of Electronic Materials* **38**(7)(2009),1462-1467. 査読有り

19. T. Nozaki, H. Hayashi, T. Kajitani; "Electric structure and transport property of delafossite-type oxide CuFeO_2 system" *Journal of Electronic Materials* **38**(7)(2009),1282-1286. 査読有り

20. K. Yubuta, Y. Miyazaki, I. Terasaki, T. Kajitani; "Excess oxygen in rock-salt-type layers of misfit-layered Bi-based oxides" *Journal of Electronic Materials* **38**(7)(2009),1116-1120. 査読有り

21. F. Kawashima, X. Y. Huang, K. Hayashi, Y. Miyazaki, T. Kajitani; "High temperature thermoelectric properties of layered oxide $\text{Ca}_{2-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_4$ " *Journal of Electronic Materials* **38**(7)(2009),1159-1162. 査読有り

22. K.Hayashi, T.Nozaki, R.Fukatsu, Y.Miyazaki, T.Kajitani: “Spin dynamics of triangular lattice antiferromagnet CuFeO₂: Crossover from spin-liquid to paramagnetic phase” Physical Review **B 80**(2009), 144413. 査読有り
23. K.Hayashi, K.Sato, T.Nozaki and T.Kajitani: “Effect of Doping on Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide CuCrO₂”, Jpn.J.Appl.Phys.**47**(2008) 59-63. 査読有り
24. K.Yubuta, Xiangyang Huang, Y.Miyazaki, T.Kajitani: “High-Resolution Electron Microscopy Study of [(Ca,Bi)₂CoO₃]_{0.62}CoO₂”, J. Phys. Soc. Jpn. **77**,No.9, (2008), 094603-1-6. 査読有り
25. X.Y.Huang, Y.Miyazaki, T.Kajitani, “High temperature thermoelectric properties of Ca_{1-x}Bi_xMn_{1-y}V_yO_{3-δ}(0 ≤ x=y ≤ 0.08)”, Solid State Comm. **145**(2008) 132-136. 査読有り
26. D.Igarashi, Y.Miyazaki, T.Kajitani: “Disorder-Order Transitions in Na_xCoO₂ (x ≈ 0.58)”, 査読有り Phys. Rev. **B 78** (2008) 184112-1-6.
27. Y.Miyazaki, D.Igarashi, K.Hayashi, T.Kajitani, K.Yubuta: “Modulated Crystal Structure of Chimney-Ladder Type Higher Manganese Silicide MnSi₇ (γ ≈ 1.74)” Phys. Rev.**B 78** (2008) 214104-1-8. 査読有り
28. K.Yubuta, Xiangyan Huang, Y.Miyazaki, T.Kajitani: “Discommensurate Structure in [(Ca_{0.90}Sr_{0.10})₂CoO₃]_{0.61}CoO₂”, J.Phys.Soc.Jpn. **77**, No.6,(2008), 064604-1-5. 査読有り
29. Kunio Yubuta, Satoshi Okada, Yuzuru Miyazaki, Ichiro Terasaki and Tsuyoshi Kajitani: “Modulated Structure of Bi_{1.8}Sr_{2.0}Rh_{1.6}O_x”, Key Eng. Mater. **336-338** (2007) 818-821. 査読有り
30. Tsuyoshi Kajitani, Yuzuru Miyazaki, Yasuhiro Ono, Shahnaz Begum and Kunio Yubuta: “Static and Dynamic Characteristics of Thermoelectric Ceramics”, Key Eng. Mater. **336-338** (2007) 826-830. 査読有り
31. Dai Igarashi, Yuzuru Miyazaki, Kunio Yubuta and Tsuyoshi Kajitani: “Superspace Group Approach to the Crystal Structure of Na_{0.5}CoO₂”, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 304-310. 査読有り
32. Kunio Yubuta, Yuh-ki Hasegawa, Yuzuru Miyazaki and Tsuyoshi Kajitani: “Crystal Structure of Sr_{0.35}CoO₂ Compound Studied by High-Resolution Electron Microscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 712-715. 査読有り
33. Yasuhiro Ono, Ken-ichi Satoh, Tomohiro Nozaki and Tsuyoshi Kajitani: “Structural, Magnetic and Thermoelectric Properties of Delafossite-type Oxide, CuCr_{1-x}Mg_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.05)”, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 1071-1075. 査読有り
34. K.Hayashi, T.Nozaki, T.Kajitani: “Structure and high temperature properties of Delafossite-type oxide CuFe_{1-x}Ni_xO₂(0 ≤ x ≤ 0.05)” Jpn. J.Appl.Phys. **46** (2007) 5226-5229. 査読有り
35. K.Yubuta, S.Begum, Y.Ono, Y.Miyazaki and T.Kajitani: “High-resolution electron microscopy study of misfit-layered Bi-based cobaltites”, Phil.Mag. **87**(2007) 2663-2669. 査読有り
36. K.Yubuta, S.Okada, Y.Miyazaki, I.Terasaki and T.Kajitani: “Modulated structure of the misfit-layered compound Bi_{2.12}Ba_{2.00}Rh_{1.95}O_x”, Phil.Mag **87**(2007) 2641-2646. 査読有り
37. S.Fujimoto, S.Sano and T.Kajitani: “Analysis of Diffusion Mechanism of Cu in Polycrystalline Bi₂Te₃-Based Alloy with the Aging of Electrical Conductivity”, Jpn.J.Appl.Phys. **46**(2007) 5033-5039. 査読有り
38. S.Fujimoto, S.Sano and T.Kajitani: “Protections of the aging of n-type Bi-Te thermoelectric materials doped with Cu or Cu-halide”, J.Alloys Comp.**443**(2007) 182-190. 査読有り
39. T.Nozaki, K.Hayashi and T.Kajitani: “Thermoelectric Properties of Delafossite-Type Oxide CuFe_{1-x}Ni_xO₂”, J.Chem.Engn.Jpn. **40**(2007) 1205-1209. 査読有り
- 他 8 件 (全て査読有り)
- [学会発表] (計 97 件)
国際会議 52 件
1. K.Hayashi, R.Fukatsu, T.Nozaki, Y.Miyazaki, T.Kajitani: “Structural, magnetic and ferroelectric properties of CuFe_{1-x}Mn_xO₂” The International Workshop on Neutron Applications on Strongly Correlated Electron Systems 2011, Feb.24,

2011, Tokai, Japan.

他 51 件

国内会議 45 件

2. 菊池将太、林慶、宮崎讓、梶谷剛；“ケイ化物熱電変換モジュールの試作と評価” 第58回応用物理学会関係連合会、2011年3月26日、神奈川工科大学

他 44 件

〔図書〕 (計 4 件)

1. T.Kajitani, Y.Miyazaki, K.Hayashi, K.Yubuta, X.Y.Huang, W.Koshibae; ”Thermoelectric Energy Conversion and Ceramic Thermoelectrics” Materials Science Forum **671**(2011) 1-20.

2. 梶谷剛；“酸化物熱電材料の新展開”

Materials Stage **10**(2010) 27-33.

3. H.Masai, Y.Takahashi, T.Fujiwara; ”Glass-Ceramics Containing Nano-Crystallites of Oxide Semiconductor” Ceramic Materials (Mono-gram) 2010, 29-48.

4. 梶谷剛；“同歩輻射科学基礎 (中国語)”、上海交通大学出版社、2009年12月、上海、編集者：渡辺誠、佐藤繁、第9章 163-166.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：p型熱電変換材料及びその製造方法、並びに、熱電変換素子および熱電変換モジュール

発明者：菊池将太、林慶、宮崎讓、梶谷剛

権利者：国立大学法人東北大学

種類：特許

番号：特願 2010-261266

出願年月日：2010年11月24日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/kajitani-lab>. (現在閉鎖)

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

藤原 巧 (Fujiwara Takumi)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10278393

宮崎 讓 (Miyazaki Yuzuru)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40261606

林 慶 (Hayashi Kei)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70360625

湯蓋 邦夫 (Yubuta Kunio)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：00302208