

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560050

研究課題名（和文）新規熱電材料のための磁性一半導体微粒子ハイブリッドの開発

研究課題名（英文）Development of hybrid materials consisting of magnetic and semiconductor particles for new thermoelectric devices

## 研究代表者

小矢野 幹夫 (KOYANO MIKIO)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・准教授

研究者番号：60195873

## 研究成果の概要（和文）：

大きな熱電能と低い熱伝導率が要求される次世代の熱電変換材料に供するため、熱電半導体微粒子と磁性微粒子の新規ハイブリッド材料を開発した。低温熱電材料のBi-Sbと高い保持力を有するFe-Nd-Bからなるハイブリッド材料では、微粒子が磁化することにより熱電能 $\alpha$ が最大5%増加することを実験的に確かめた。この増強効果により、 $ZT = (\alpha^2 T) / (\rho \kappa)$ で定義される熱電性能指数が4%の増大を示すことを世界に先駆けて見いだした。

## 研究成果の概要（英文）：

We have developed new hybrid materials consisting of thermoelectric materials and ferromagnetic particles, for the next generation's thermoelectric devices. Thermopower of the hybrid with low-temperature thermoelectric alloy Bi-Sb and hard magnet Fe-Nd-B particles was enhanced by the magnetization of the magnetic particles. Thermoelectric figure of merit  $ZT = (\alpha^2 T) / (\rho \kappa)$  of the hybrid went up 4% by the novel enhancement effect.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：固体物性、熱電変換

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 応用物理学一般

キーワード：熱電変換、磁性微粒子、ハイブリッド、熱電計測、ビスマス-アンチモン合金、バリウムフェライト、Fe-Nd-B

## 1. 研究開始当初の背景

熱電変換技術は、ペルチェ効果やゼーベック効果を利用することにより、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換する技術である。熱電変換モジュールに直流電流を流す

と、素子の片端は冷却され他端の温度が上昇する。これはペルチェ効果（熱電冷却）と呼ばれ、レーザーダイオードの精密温度制御や電子式温冷庫などに応用されている。

一方、熱電変換材料に温度差を与えると、ゼーベック効果により両端に起電力が誘起

される。これを利用したものが熱電発電技術であり、近い将来のエネルギー源として注目を浴びている。

熱電変換に用いられる熱電材料は、無次元性能指数  $ZT$  ( $ZT = (\alpha^2 T) / (\rho \kappa)$ ,  $\alpha$ : 熱電能,  $\rho$ : 電気抵抗率,  $\kappa$ : 熱伝導率,  $T$ : 絶対温度) で評価される。無次元性能指数  $ZT$  が大きいものほど良い材料であり、大きな熱電能  $\alpha$ , 低い電気抵抗率  $\rho$ , そして低い熱伝導率  $\kappa$  という相反する性質を合わせ持つ材料が求められている。実用化されている代表的な熱電材料としては  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (室温に近い温度領域) や  $\text{PbTe}$  (高温域) などがあるが、より性能の良い熱電材料が模索されている。

最近の熱電研究の動向として、試料サイズをナノメートルオーダーまで小さくしたときに起こるフォノンの閉じ込め効果を利用して、熱電材料の格子熱伝導を抑制し、熱電性能を上げる試みが活発に行われている。[1] ところがこのようなボトムアップ的手法は、実用素子の大きさにまで集積することが難しいため、実際の産業応用への見込みが立たず実質的に行き詰まりを見せているのが現状である。

そこで我々を含む国内外のいくつかのグループでは、熱電材料の性能をバルクのまま向上させる試みを続けている。例えば Hsu らのグループは、 $\text{PbTe}$  中に  $\text{Ag-Sb}$  リッチなナノドットを多数析出させることにより、格子熱伝導率を抑制し、高い熱電性能を得ることに成功した。[2]

我々のグループでも、ビスマス-アンチモン合金に磁性元素  $\text{Mn}$  を添加することによって、熱伝導率  $\kappa$  が低減されることを見出し、応用物理学会等で発表した。[3] しかしこの予備的な研究では  $\text{Mn}$  の偏析が起こってしまうため、熱伝導率の低減も数%にとどまっている。これらの困難を解決する一手法として、原材料に磁性体の微粒子を用いることが有効であると考えた。

以上のような研究背景および研究経緯を経て、我々は本研究の『磁性-半導体微粒子ハイブリッドの開発』の着想に至った。

[1] 例えば Proc. of Int. Conf. on Thermoelectrics, (2005, Crimson).

[2] K. F. Hsu et al., Science, **303**, 818 (2004).

[3] 高安寛宗, 小矢野幹夫, 応用物理学関係連合講演会 (日本大学, 2008) 30a-P15-20.

## 2. 研究の目的

本研究課題では、大きな熱電能  $\alpha$  と低い熱伝導率  $\kappa$  が要求される次世代の熱電変換材料に供するため、熱電半導体微粒子と磁性微粒子のハイブリッド材料を開発すること

を目的とした。具体的には、

- (1) 熱電物性評価用装置システムの開発
- (2) ハイブリッド材料に適した母体熱電材料の探索

(3) ハイブリッド材料の合成と物性評価を遂行し、新しい熱電材料の設計指針を確立する。同時に、熱電材料における伝導電子系・格子系と磁気モーメントとの相互作用に関する情報を得ることも目的とする。

## 3. 研究の方法

- (1) 熱電物性評価用装置システムの開発

### ① 高温域熱電測定システムの開発

室温から 673 K (400 °C) までの温度領域で、電気抵抗率  $\rho$  および熱電能  $\alpha$  を測定できる「高温域熱電測定システム」を設計製作した。真空断熱容器中に独立に温度制御できる銅ブロックを設置し、その上に試料を取り付ける。銅ブロックの加熱にはセラミックヒーターを用い、PID 温度制御を行った。試料に温度勾配  $\Delta T$  を付け、誘起された熱電能  $\Delta V$  から熱電能  $\alpha = \Delta V / \Delta T$  を算出する。電気抵抗率は四端子法で測定する。

### ② $3\omega$ 法を用いた熱伝導率測定装置の開発

微粒子系ハイブリッド材料の熱伝導率をより精密に測定するため、 $3\omega$ 法を用いた熱伝導率測定装置を開発した。電氣的に絶縁した試料表面に、真空蒸着により  $\text{Al}$  の細線を形成しセンサーとする。このセンサーに角振動数  $\omega$  の交流電流を流すと、ジュール発熱による非線形効果により 3 倍高調波の  $3\omega$  成分が現れる。 $3\omega$  の振幅は熱伝導率の情報を含むので、この成分を精密測定することにより、材料の熱伝導率を測定することができる。

- (2) ハイブリッド材料に適した母体熱電材料の探索

ハイブリッド材料に適した母体熱電材料として、以下の 3 種類の熱電材料を検討した。

### ① 低温熱電材料ビスマス-アンチモン合金 (Bi-Sb)

原料の  $\text{Bi}$  と  $\text{Sb}$  を 88:12 の割合で混合し、真空封入したアンプル内で熔融・固化させた後、炉内で 1 週間アニーリングを行って試料インゴットを得た。

### ② 実用熱電材料 $\text{Bi-Sb-Te}$ 化合物単結晶

両論比の原料粉末を輸送材とともに石英アンプル内に真空封入し、温度差を付けた電気炉内で 1 週間育成を行い、単結晶試料を得た。設定温度や化学輸送剤を最適化することにより、熱電能  $\alpha$  が大きな良質の単結晶を得

ることができたが、結晶が要求されるサイズまで大きくならずハイブリッドの母体としては不適當であった。

### ③ 強相関熱電材料 FeSb<sub>2</sub> 多結晶

原料の Fe と Sb を両論比で混合し、真空封入したアンプル内で熔融・固化させた後、炉内で1週間アニーリングを行って多結晶試料を得た。FeSb<sub>2</sub> 多結晶は基礎科学的には興味深い性質を示すが、本研究の母体としては不適當であった。

### (3) 新規ハイブリッド材料の合成と物性評価

上記の結果を踏まえ、ハイブリッドの母体として Bi-Sb を選択した。Bi-Sb (Bi<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.12</sub>) を粉砕した原材料末に、磁性体微粒子を添加し、現有のマッフル炉で加熱し、Bi-Sb 合金を母相とするハイブリッド熱電材料を合成した。磁性体微粒子としては

① バリウムフェライト

② Fe-Nd-B

の2種類の系について合成と物性評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 熱電物性評価用装置システムの開発

#### ① 高温域熱電測定システム

図1に開発した装置の写真を示す。2台の温度コントローラーと奥の断熱真空容器（丸窓付き）から構成されている。



図1 開発した高温域熱電測定システム

標準試料としてコンスタンタンを用いた結果、適用温度範囲で、系統誤差 2  $\mu$ V/K，相対誤差 7%で熱電能の絶対値が測定できることが確かめられた。

#### ② 3 $\omega$ 法を用いた熱伝導率測定装置

作製した測定システムを用いて、ナノ粒子と同等の熱伝導率を持つ Corning1737 ガラスの測定を行った結果を図2に示す。絶対値は10%以内で一致し、温度とともに熱伝導率が

増加する振る舞いも再現できた。この装置を用いることにより、微粒子系での熱伝導メカニズムの解明につながることを期待できる。

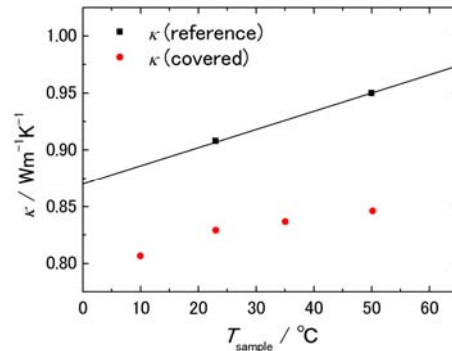


図2 Corning1737の熱伝導率の温度依存性

### (2) ハイブリッド材料の合成と物性評価

#### ① Bi-Sb・バリウムフェライト系

図3に Bi-Sb・バリウムフェライト系ハイブリッド材料の顕微鏡像を示す。Bi-Sb（白いコントラスト部分）とバリウムフェライト（黒いコントラスト部分）が均一に混ざり合っていることがわかる。

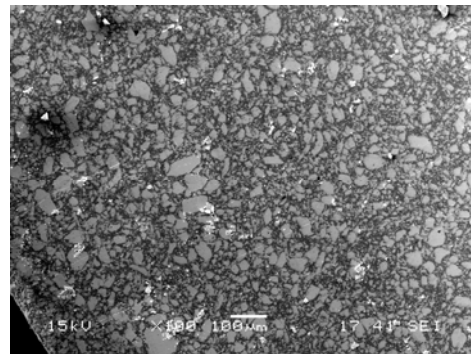


図3 Bi-Sb・バリウムフェライト系ハイブリッド材料の顕微鏡像

このハイブリッドの熱電能  $\alpha$  は母体と比較してほとんど変化しないのに対して、電気抵抗率  $\rho$  はバリウムフェライト微粒子による散乱の増加により、大きく増大した(図4)。一方、熱伝導率  $\kappa$  は大きく低下した。熱伝導率の低下は  $ZT$  の改善に効果的であるが、電気抵抗率の増大が桁違いに大きいため、トータルの熱電性能は低下してしまった。これらの熱電特性の変化は、電気伝導度が高い Bi-Sb と電氣的絶縁体のバリウムフェライトからなるサイトパーコレーションモデルにより理解できることを明らかにした。

磁性微粒子の添加による熱電性能の変化は観測できなかった。これはバリウムフェライトの磁気モーメントが小さいことに起因している。

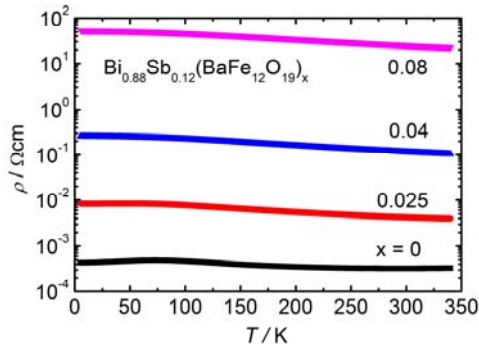


図4 Bi-Sb・バリウムフェライト系ハイブリッド材料の電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性

## ② Bi-Sb・Fe-Nd-B系

以上の結果を踏まえ、Bi-Sbハイブリッド熱電材料の原料となる強磁性体ナノ粒子として、より高い保持力を有する強磁性体Fe-Nd-Bを用いた。母体 $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ インゴットを粉砕した原材料末にFe-Nd-B微粒子を添加し、現有のマッフル炉で加熱して試料を作製した。Bi-Sbに対するFe-Nd-B微粒子のモル比は、0から9%とした。得られた試料の構造や組成はXRDやEDSによって評価した。

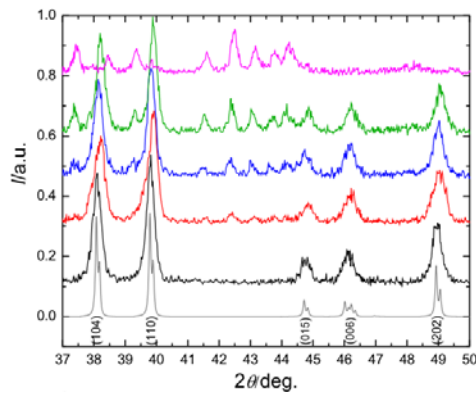


図5 Bi-Sb・Fe-Nd-B系ハイブリッド材料のXRDスペクトル; 下から Bi-Sbのシミュレーション, Bi-Sb, Fe-Nd-B 2%添加, Fe-Nd-B 5%添加, Fe-Nd-B 9%添加, Fe-Nd-B.

図5にFe-Nd-B系ハイブリッド材料のXRDスペクトルを示す。Fe-Nd-Bの添加濃度が増加するとともに、Fe-Nd-Bの回折ピーク強度も増大している。この間、母体Bi-Sbの回折ピークは影響を受けておらず、結晶性が保たれていることが確認できる。

室温でのハイブリッドの磁化曲線を図6に示す。出発物質のFe-Nd-Bが角形の鋭いヒステリシスカーブを示しているのに対して、ハイブリッドの磁化曲線はなだらかになっていることが分かる。しかしながら飽和磁化の減少率は70%程度に留まっており、磁性微粒子とし

て十分な効果を与えるものと考えられる。

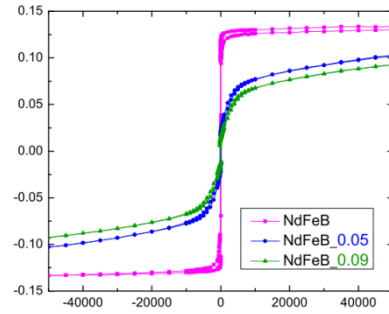


図6 室温におけるBi-Sb・Fe-Nd-B系ハイブリッド材料の磁化曲線

熱電性能は本研究で開発した熱電測定システムおよび現有のPPMS (カンタム・デザイン社) を用いて測定した。ハイブリッド試料を磁化させる前と、外部磁場を加えて試料を磁化させた後の熱電物性を比較し、磁気モーメントの有無の熱電物性への影響を調べた。

Bi-Sb合金・Fe-Nd-B系ハイブリッド材料では、微粒子が磁化することにより熱電能  $\alpha$  が最大 5%増加することを実験的に見いだした (図7)。この増加率は、 $|\alpha|$  が最大となる 125 K で最も高くなる。この効果は外部磁場を取り去っても保持される。試料に対して縦方向 (M1) と横方向 (Mt) に磁場を印加した場合の異方性は大きくない。

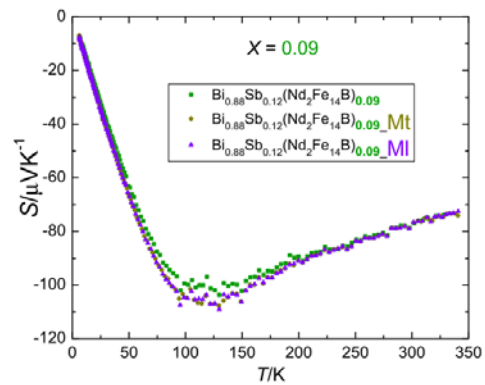


図7 室温におけるBi-Sb・Fe-Nd-B系ハイブリッド材料 (Fe-Nd-B 9%添加試料) の熱電能の温度依存性

電気抵抗率と熱伝導率とあわせると、この増強効果により、 $ZT = (\alpha^2 T) / (\rho \kappa)$  で定義される熱電性能指数は 4% の増大を示すことが明らかとなった。このようなハイブリッド化による熱電性能の改善の報告は今までに無く、世界に先駆けて新しい熱電材料の開発指針を見いだしたと結論づけられる。

さらに、この増強効果の磁気異方性が小さいことから、ハイブリッド材料中の磁気モーメントによる内部磁場は強磁性微粒子のランダム分布を反映していることが明らかと

なった。

#### 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3件)

1. D. V. Lam, T. Ariga, K. Takahashi, K. Suekuni, and M. Koyano, “Percolation Conduction in the Hybrid Thermoelectric Material Consisting of  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  and Barium Ferrite Particles”, Journal of Electronic Materials, 査読あり, (2013), DOI: 10.1007/s11664-012-2436-4.
2. M. Koyano, J. Tanaka, K. Suekuni and T. Ariga, “Single crystal growth of Bi-Sb-Te thermoelectric materials by halide chemical vapor transport technique”, Journal of Electronic Materials, 査読あり, (2011), DOI: 10.1007/s11664-011-1849-9.
3. M. Koyano, D. Kito, K. Sakai, and T. Ariga, “Synthesis and Electronic Properties of Thermoelectric and Magnetic Nanoparticle Composite Materials”, Journal of Electronic Materials, 査読あり, 40 (2011) 1078-1082.

[学会発表] (計10件)

1. 西野俊佑, 末國晃一郎, 小矢野幹夫, 大平圭介, “ $3\omega$ 法を用いたBi-Te系熱電厚膜の熱伝導率測定”, 2013年春季第60回応用物理学関係連合講演会, 2013.3.27, 神奈川県厚木市.
2. N. V. Tang, K. Suekuni, T. Ariga, and M. Koyano, “Synthesis and thermoelectric properties in hybrids of Bi-Sb alloy and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  hard magnet”, 2012年秋季第73回応用物理学学会学術講演会, 2012.9.11, 愛媛県松山市.
3. 西野俊佑, 有賀智紀, 末國晃一郎, 小矢野幹夫, “ナノ熱電材料測定に向けた熱伝導率測定装置の開発”, 第九回日本熱電学会学術講演会, 2012.8.27, 東京都目黒区.
4. 牧田賢枝, 有賀智紀, 末國晃一郎, 小矢野幹夫, “中温度領域における熱電能・電気抵抗率測定用小型装置の開発”, 2012年春季第59回応用物理学関係連合講演会, 2012.3.17, 東京都新宿区.
5. D. V. Lam, K. Suekuni, T. Ariga, and M. Koyano, “Synthesis and thermoelectric properties in hybrid of Bi-Sb alloy and magnetic particles”, 2011年秋季第72

回 応用物理学学会学術講演会, 2011.8.30, 山形県山形市.

6. M. Koyano, J. Tanaka, K. Suekuni and T. Ariga, “Single crystal growth of Bi-Sb-Te thermoelectric materials by halide chemical vapor transport technique”, 30th International Conference on Thermoelectrics, 2011.7.19, Traverse City, Michigan, USA.
7. 田中淳也, 末國晃一郎, 有賀智紀, 小矢野幹夫, “化学気相輸送法を用いたBi-Sb-Te系熱電材料単結晶の育成”, 2011年(平成23年)春季第58回応用物理学関係連合講演会, 講演予稿集発行日:2011.3.9, 東日本大震災のため現地開催は中止.
8. 酒井健悟, 有賀智紀, 末國晃一郎, 小矢野幹夫, “強相関物質 $\text{FeSb}_2$ における熱電物性へのMn元素置換効果”, 2010年秋季第71回応用物理学学会学術講演会, 2010.9.15, 長崎県長崎市.
9. 小矢野幹夫, 鬼頭大地, 酒井健吾, 有賀智紀, 末國晃一郎, “Bi-Sb・FeSb ナノハイブリッドの熱電物性と磁性”, 2010年秋季第71回応用物理学学会学術講演会, 2010.9.15, 長崎県長崎市.
10. M. Koyano, D. Kito, K. Sakai, and T. Ariga, “Synthesis and electronic properties of thermoelectric and magnetic nanoparticle composite materials”, 29th International Conference on Thermoelectrics, 2010.6.1, Shanghai, China.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

小矢野 幹夫 (KOYANO MIKIO)

北陸先端科学技術大学院大学・

マテリアルサイエンス研究科・准教授

研究者番号: 60195873

##### (2) 研究分担者

該当なし

##### (3) 連携研究者

該当なし