

高熱電材料スピネルフェライト $MnFe_2O_4$ 薄膜の作製

日大生産工¹, 芝浦工大²

○高橋 勇人¹ Giovanna Latronico² Paolo Mele² 飯田 和昌¹

1. 諸言

昨今のエネルギー価格の上昇, カーボンニュートラルの高い目標設定により, 革新的なエネルギーハーベスティング技術の開発が望まれている. その中でも, 我々の身の回りに溢れており, 捨てられてしまう熱を電気に変換する熱電材料が大きな注目を集めている. 熱電材料は, 今から約200年前に発見されたゼーベック効果で, 材料に温度差が生じると, 材料中の電荷キャリア (電子やホール) が高温側から低温側に拡散し, 温度差に比例した電圧が発生する. 熱を電気に変換する変換効率は, 性能指数 $ZT(=S^2\sigma T/\kappa)$ に比例する. ここで S はゼーベック係数, σ は電気伝導率, κ は熱伝導率, T は温度である. Bi-Te系¹やPb-Te-Se系²は ZT の大きな材料として知られているが, 希少元素であるTeや毒性の高いPbを主成分にもつ. そのため, これら元素を含まない高性能な熱電材料の開発が期待されている. そのような中, MFe_2O_4 ($M=Mo, Mn$) に代表されるスピネルフェライトは, 理論的に $600\sim 700 \mu V/K$ と非常に大きなゼーベック係数を示すことが報告された³. また希少元素を含まないことに加え, 有害な物質も含まないことから, 新たな氧化物熱電材料として大きな注目を浴びている. そこで, 本研究ではIoT (Internet of Things) の自立電源として組み込まれることを想定し, $MnFe_2O_4$ 薄膜の作製に取り組んだ.

2. 熱電の動作原理

Fig. 1に熱電変換モジュールの模式図を示す. モジュールの基本構成は, 伝導キャリアがホール(p型)と電子(n型)の半導体素子からなる. これら材料に温度差が加わると, 固体内の伝導キャリアが高温側から低温側に拡散し, 温度差に比例した電圧が発生する. したがって, 低温側から電池のように電力を取り出すことができる. このように小さなモジュールで熱から電気を生み出すことができるので, 大きな注目を集めている.

熱電変換効率を高めるためには, 前述したように性能指数 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ を高める必要がある. 単純に考えれば, 金属のように大きな電気

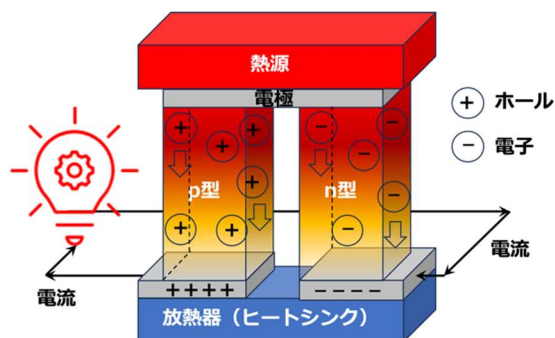


Fig. 1 The schematic illustration of a thermoelectric module.

伝導率 σ を有し, 絶縁体のようにゼーベック係数 S が大きく, さらに σ は大きい, 熱伝導率 κ が小さい材料が望ましい. このように相容れない物性を有する材料を開発する必要がある.

3. 実験方法

3.1 $MnFe_2O_4$ 薄膜の作製手法

$MnFe_2O_4$ 薄膜はパルスレーザー堆積 (PLD) 法により行なった. PLD用ターゲットとして, スパークプラズマ焼結 (SPS) 法により作製された高密度な $MnFe_2O_4$ 多結晶を用いた. 基板には, $MgAl_2O_4(001)$, 石英 (SiO_2) 基板を用いた. これら基板を $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ の大きさにクリスタルカッターで劈開した. 劈開後, 基板の洗浄は以下の手順で行なった. まず, アセトンに浸し, 5分間超音波洗浄した後, イソプロパノールに浸し, ブロワーで乾燥させた. その後, 基板ホルダーに銀ペーストで接着した. 成膜は $pN_2=1\text{ Pa}$, $pO_2=1\text{ Pa}$ の雰囲気下で, 成膜温度を $550^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ まで 50°C 刻みに変化させて行なった.

3.2 X線回折 (XRD) による結晶性の評価

薄膜の異相及び格子定数を調べるため, 芝浦工業大学と名古屋大学にあるX線回折装置を用いた. X線源は $Cu-K\alpha$ (波長 1.542 \AA) を用い, 測定範囲は $10^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ とした. 各面指数から算出された格子定数を $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}$ でプロットし, ゼロ外挿することで, 誤差の少ない格子定数を求めた.

Fabrication of $MnFe_2O_4$ spinel ferrite thin films for thermoelectric applications

Hayato TAKAHASHI, Giovanna Latronico, Paolo MELE and Kazumasa IIDA

4. 結果および考察

Figure 2 に $pO_2=1$ Pa の酸素圧下で, $MgAl_2O_4(001)$ 基板上に作製した $MnFe_2O_4$ 薄膜の X 線回折測定の結果を示す. 図から, 単相かつ面直に配向した $MnFe_2O_4$ 薄膜が成長したことがわかる. 成膜温度が高温になるにつれて 004, 008 ピークが高角側にシフトしているのが分かる. 面直方向の格子定数を成膜温度に対してプロットした結果を Fig. 3 に示す. 成膜温度の上昇に伴い, 格子定数は直線的に減少している. しかし, $MnFe_2O_4$ バルク結晶の格子定数 $a=8.51$ Å に比べて, 大きいことが分かる. $MgAl_2O_4$ 基板の格子定数は 8.08 Å であること

から, 薄膜には $\varepsilon = \frac{8.08-8.51}{8.08} \times 100 \approx -5.3\%$ の歪みが印加される. すなわち, $MnFe_2O_4$ 薄膜には約 5%ほどの圧縮歪みが印加され, ポアソン効果により面直方向に格子が伸長したと結論できる.

同様の条件で石英基板上に作製した $MnFe_2O_4$ 薄膜の X 線回折測定の結果を Fig. 4 に示す. 成膜温度が 750°C までは, 311 など複数の回折ピークが観測されたことから, 多結晶薄膜であることが分かる. 一方, 成膜温度が 800°C の場合, hhh ピークのみが観測された. すなわち, 下地の基板がアモルファスでも, 成膜温度をあげることで 111 配向することがわかった. 格子定数の成膜温度依存性(Fig. 3)から, SiO_2 基板上に成膜した薄膜の格子定数はバルク試料とほぼ同じ値であった. したがって, 薄膜に歪みは導入されていないと考えられる.

熱電材料の観点から考えると, 配向膜は,

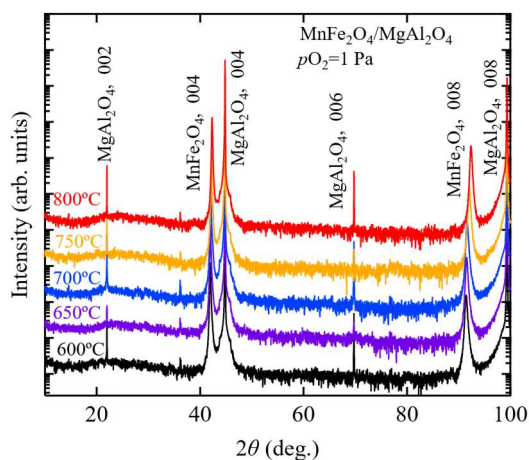


Fig. 2 The X-ray $2\theta/\omega$ scans of $MnFe_2O_4$ thin films grown on $MgAl_2O_4(001)$ substrates under $pO_2=1$ Pa at various temperatures.

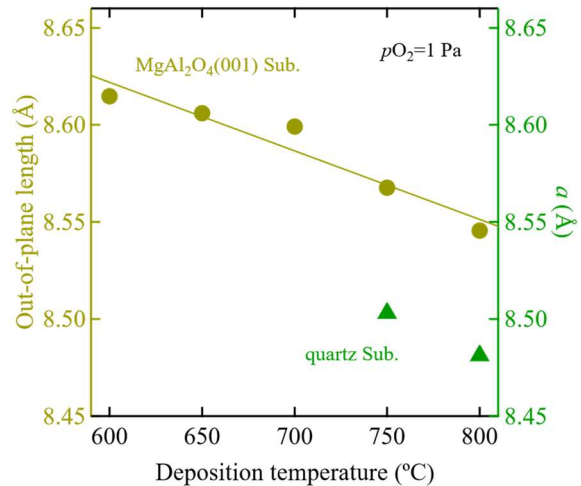


Fig. 3 The out-of-plane and a -axis lattice parameters of $MnFe_2O_4$ thin films as a function of deposition temperature. The films were grown on $MgAl_2O_4$ and SiO_2 substrates under $pO_2=1$ Pa.

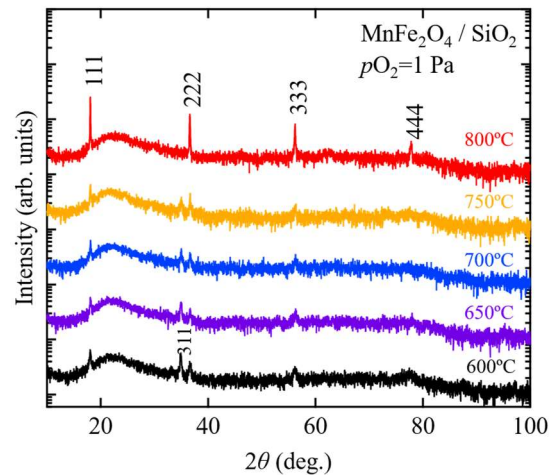


Fig. 4 The X-ray $2\theta/\omega$ scans of $MnFe_2O_4$ thin films grown on SiO_2 substrates under $pO_2=1$ Pa at various temperatures.

粒界における電子散乱が抑制され, 電気伝導が向上する. これは Fig. 2 に示した単結晶基板上に成長した薄膜も同様である. 今後は, これら薄膜の電気伝導率, 熱伝導率, ホール効果測定によるキャリア濃度など調べる予定である.

参考文献

- 1) H. Scherrer and S. Scherrer, CRC Handbook of Thermoelectrics, D.M. Rowe, (CRC Press LLC, Boca Raton, 1995) pp. 211-238.
- 2) R. Amatya, R. J. Ram, *J. Electron. Mater.* **41**, 1011 (2012).
- 3) M. Hussein, N. Assadi, J. Julio Gutierrez Moreno, M. Fronzi, *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 5666 (2020).