

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 7 日現在

機関番号：11301  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23760657  
 研究課題名（和文） スピンゼーベック効果を利用した次世代熱電発電デバイスの基礎検討  
 研究課題名（英文） Basic research on future thermoelectric device using spin Seebeck effect  
 研究代表者  
 林 慶 (HAYASHI KEI)  
 東北大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：70360625

研究成果の概要（和文）：本研究では、スピンゼーベック効果を利用した熱電発電デバイスの実現に向けて、大きなスピンゼーベック効果を示す物質の探索指針の解明を試みた。注目した物質はハーフメタル  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  とその部分置換試料  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ 、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$  である。スピンゼーベック効果によって得られる電圧は置換量に依存して変化した。この結果は飽和磁化と得られる電圧の関係を示唆している。

研究成果の概要（英文）：We have studied spin Seebeck effect of half metal compounds,  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ , and  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ . The spin Seebeck voltage changed with substitution amount  $x$ , indicating the relation between the voltage and saturation magnetization.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：熱エネルギー材料・スピンゼーベック効果

## 1. 研究開始当初の背景

近年問題となっている化石燃料の枯渇化や  $\text{CO}_2$  排出量の増大を解決するためには、クリーンな発電技術の開発が欠かせない。その中で排熱から電気エネルギーを再生できる熱電発電デバイスが期待されている。熱電発電は、固体内のキャリアの拡散現象(ゼーベック効果)を利用したもので、温度差さえあればどこでも発電することができる。しかしながら、熱電発電デバイスに用いられる材料が毒性をもち、高価なため、現状では熱電発電の広範な普及に至っていない。

本申請者は、新しい発電技術のひとつとして、2008年に発見(Uchida et al., Nature 455, 778 (2008).)された「スピンゼーベック効果」を熱電発電に応用することを考えた。スピンゼーベック効果とは、強磁性体の両端に温度差をつけると、スピン圧が生じる現象のこと

をいう。強磁性体に常磁性金属を接合すると、常磁性金属にスピン流が注入され、逆スピンホール効果によって起電力に変換される。研究開始当初は、スピンゼーベック効果の起源として、伝導電子スピン流が考えられていた(内田健一ら、特開 2009-130070)。

スピンゼーベック効果による起電力は  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  薄膜で  $2.6 \times 10^{-7} \text{ V/K}$  (室温)に過ぎず、デバイス化には大幅に上げる必要がある。最も簡単な方法は常磁性金属のアスペクト比(長さ/厚さ)を上げることだが、これを 100 倍にするのは現実的ではない。取り組むべき課題は、スピン流の増大・スピン注入効率の向上・逆スピンホール効果の改善である。特に、スピンゼーベック効果が確認された強磁性体の数が少なく、どうすれば大きいスピン流を得られるのかという基礎的知見が欠落していた。

## 2. 研究の目的

本研究では、大きいスピンの流をもつ材料設計の指針を電子状態から考察することを試みた。ボルツマンの輸送方程式を緩和時間近似のもとで解くことで、スピンの流の式が求められている。その式に基づくと、大きいスピンの流を得るための条件は、

1.  $E_F$ においてアップスピンとダウンスピンの状態密度の差が大きい
2.  $E_F$ においてアップスピンとダウンスピンの状態密度のエネルギー微分の差が大きい

となる。本研究ではスピンゼーベック効果測定装置を構築して、 $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ でスピンゼーベック効果を観測するとともに、ハーフメタルのスピンゼーベック効果を調査し、電子状態と比較・検討した。ハーフメタルとして、フルホイスラー化合物の $\text{Co}_2\text{CrAl}$ に注目した。Crサイトを部分置換した $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ と $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Al}$ の薄膜を作製し、それらのスピンゼーベック効果を調査する。 $\text{Co}_2\text{CrAl}$ のキュリー点は334Kで、部分置換によりキュリー点は上昇するため、部分置換試料の薄膜は室温でのスピンゼーベック効果を観測するのに適している。

その後の研究の進展により、伝導電子スピン流よりも、マグノンやフォノンによるスピンゼーベック効果の方が大きいことが明らかにされた。また、金属では異常ネルンスト効果の影響を避けることが難しく、スピンゼーベック効果との区別には注意が必要である。

## 3. 研究の方法

(1)横型スピンゼーベック効果測定装置と縦型スピンゼーベック効果測定装置を構築する。前者は薄膜試料用、後者はバルク試料用である。

(2)バルク $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ は通電加熱焼結法を用いて合成した。このバルクターゲットを使用して、パルスレーザー堆積法により薄膜を作製した。レーザー光源はNd:TAGパルスレーザーの第4高調波(波長266nm)を用いた。パルスレーザーの周波数と強度は、それぞれ10Hzと $1.5\text{ J/cm}^2$ であった。薄膜作製時の真空度は $8 \times 10^{-9}$ Torrであった。成膜基板はR面サファイア、成膜時の基板温度は298Kとした。

(3)Co、Cr、Fe、Mn、Alの粉末を秤量・混合し、高周波溶解法、アーク溶解法、通電加熱焼結法の3種類の方法で、 $\text{Co}_2\text{CrAl}$ 、 $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ 、 $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Al}$ のバルク体の合成を試みた。薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法を用いた。成膜基板は $\text{MgO}(001)$ である。 $\text{Co}_2\text{CrAl}$ 系の電気伝導率はPtや $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$

と大差ないため、Ptへのスピン注入効率は $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ の場合と同程度であると考えられる。

なお、(2)、(3)で作製したバルクと薄膜の結晶構造解析にはX線回折(XRD)を、表面観察と膜厚計測には原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。 $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ 薄膜の磁化曲線は振動試料型磁力計で測定した。また、薄膜の両端に接合するPt薄膜は簡易スパッタ装置で成膜した。

## 4. 研究成果

### (1)スピンゼーベック効果測定装置の構築

装置は電磁石と試料台で構成されている。磁場の強さはホール素子で計測するようにした。作製した試料台を図1、図2に示す。ヒーターを取り付けることで、薄膜あるいはバルク試料の両端に温度差をつけられるようになっている。

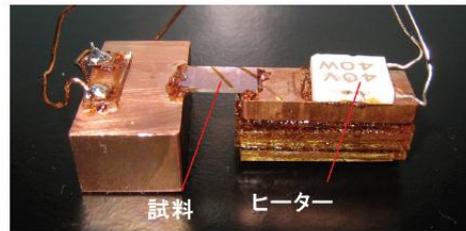
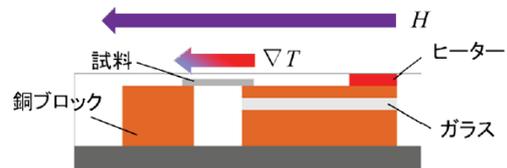


図1 横型スピンゼーベック測定装置

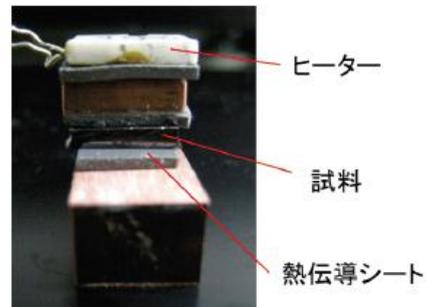
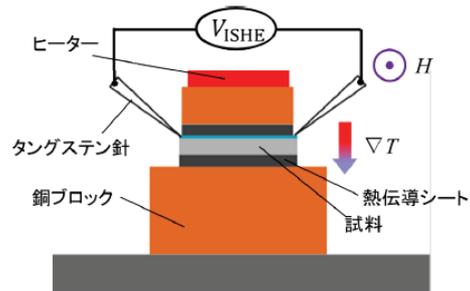


図2 縦型スピンゼーベック測定装置

(2)  $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$  のスピントリック効果の測定

パルスレーザー堆積法により、R面サファイア基板の上に(111)配向した $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ 薄膜を成膜することに成功した。この薄膜の磁化曲線にはヒステリシスが見られ、飽和磁化と保持力はそれぞれ $600 \text{ emu/cm}^3$ 、 $4.2 \text{ Oe}$ であることがわかった。しかしながら、 $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ 薄膜上(厚さ $20 \text{ nm}$ )にPt薄膜(厚さ $15 \text{ nm}$ )を成膜したところ、 $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ 薄膜の表面にドロップレットが存在したため、一部不連続なPt薄膜となった。

作製した横型スピントリック装置で、 $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$ 薄膜の両端(薄膜面内方向)に $10 \text{ K}$ の温度差を与えて磁場を $\pm 25 \text{ Oe}$ の範囲で掃引したところ、 $12 \text{ K}$ の温度差をつけたときに $3 \mu\text{V}$ 、 $25 \text{ K}$ の温度差をつけたときに $6 \mu\text{V}$ の電圧を得ることに成功した(図3)。

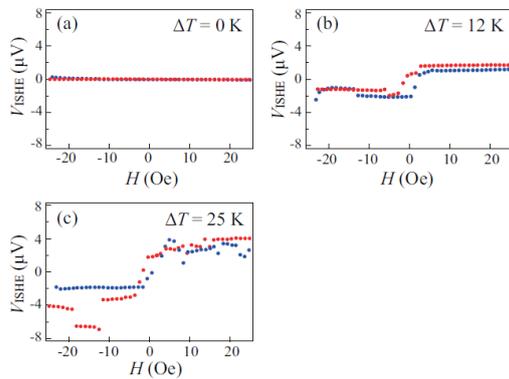


図3  $\text{Ni}_{84}\text{Fe}_{16}$  薄膜の横型スピントリック効果(高温側)

スピントリック効果によってPt薄膜の両端に生じた電圧は、 $12 \text{ K}$ の温度差をつけたとき高温側で $3 \mu\text{V}$ であったのに対し低温側では $-0.02 \mu\text{V}$ に過ぎなかった。これはスピントリック効果に異常ネルンスト効果が重畳されたためと考えられる。この結果から、スピントリック効果を精確に測定するためには、薄膜垂直方向に温度差がつかないようにすることと薄膜表面を平坦にしてPtとの界面を急峻にすることが必要であることが明らかとなった。

(3)  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  系のハーフメタルのバルクおよび薄膜の作製とスピントリック効果の測定

単相の $\text{Co}_2\text{CrAl}$ を得るための最適な方法は、高周波溶解法であることがわかった。合成した $\text{Co}_2\text{CrAl}$ のバルクは $L2_1$ 構造ではなかったが、 $80\%$ の高い規則度をもつ $B2$ 構造であり、飽和磁化は先行研究よりも高くなった。

合成した $\text{Co}_2\text{CrAl}$ バルクにPtを積層して、縦型スピントリック効果測定を行ったところ、Ptを積層しない場合と同様に、ネルンスト効果が観測された。ネルンスト係数の大きさは、 $2 \text{ pV/K}$ であった。

高周波溶解法によって合成した $\text{Co}_2\text{CrAl}$ 、

$\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ 、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ のターゲットを用いて、パルスレーザー堆積法でこれらの薄膜を作製した。 $\text{MgO}(001)$ 基板上に製膜した $\text{Co}_2\text{CrAl}$ 、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ 、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ 薄膜はすべて多結晶薄膜であり、 $B2$ 構造+ $A2$ 構造であることがわかった。

$\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ 、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ 薄膜の磁化曲線を図4に示す。 $\text{Co}_2\text{CrAl}$ 系薄膜の飽和磁化は $144 \text{ emu/cm}^3$ であるのに対し、FeあるいはMn部分置換試料の飽和磁化は置換量の増加にとまない大きくなった。

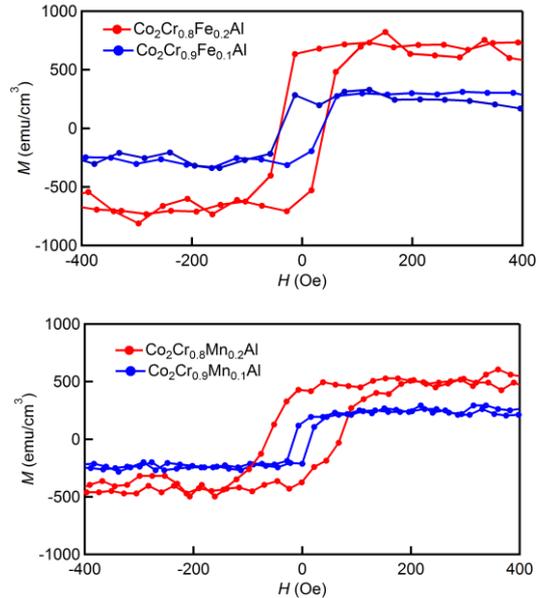


図4  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ 、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$  薄膜の磁化曲線

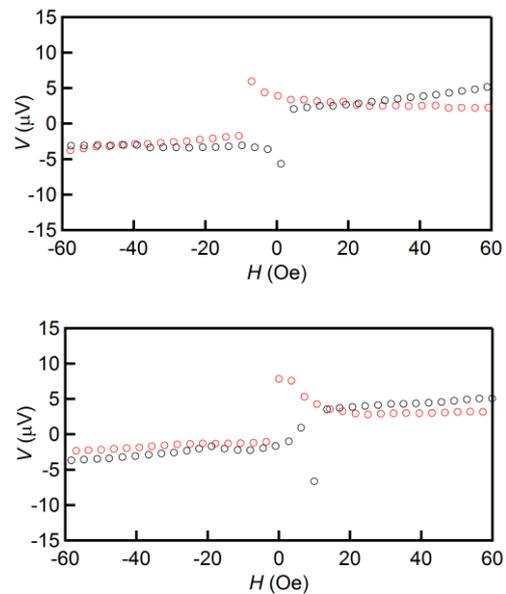


図5  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}$ 、 $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}$  薄膜の横型スピントリック効果(高温側)

Co<sub>2</sub>CrAl系薄膜にPt薄膜を成膜し、横型スピ  
ンゼーベック効果測定を行ったところ、Pt両  
端に生じる電圧には-60 Oe~60 Oeの範囲で明  
確なヒステリシスが現れた(図5)。表1に示す  
ように、観測された電圧はCo<sub>2</sub>CrAlで最も大き  
く、6.1 μV/Kであった。FeあるいはMn部分置  
換によりPt両端の電圧は減少することがわか  
った。

表1 Co<sub>2</sub>Cr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Al (M=Fe, Mn) の ΔV と ΔV/ΔT

	ΔV (μV)	ΔV/ΔT (μV/K)
Co <sub>2</sub> CrAl	12.2	1.0
Co <sub>2</sub> Cr <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> Al	4.6	0.38
Co <sub>2</sub> Cr <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> Al	6.0	0.50
Co <sub>2</sub> Cr <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> Al	6.8	0.56
Co <sub>2</sub> Cr <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> Al	5.4	0.46

以上の結果は、飽和磁化が小さいほどスピ  
ンゼーベック効果が大きくなることを示唆し  
ているが、Co<sub>2</sub>CrAl系薄膜で観測された電圧が  
異常ネルンスト効果による可能性がないとは  
言えず、今後さらに検討する必要がある。

## 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)

[学会発表] (計3件)

- ①田端雅弘, 林慶, 宮崎 譲,  
“Li<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の作製とスピ  
ンゼーベック効果”,  
第67回応用物理学会東北支部学術講演会,  
2012年12月7日, 仙台.
- ②M. Kuroda, K. Hayashi, Y. Miyazaki, and  
T. Kajitani,  
“Observation of spin-Seebeck effect via  
Co<sub>2</sub>CrAl/Pt set-up”,  
Joint seminar CNRS (France)-JSPS  
(Japan),  
2011年11月10日, 名古屋.
- ③M. Tabata, K. Hayashi, Y. Miyazaki, and  
T. Kajitani,  
“Spin Seebeck effect in Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> thin  
films”,  
Joint seminar CNRS (France)-JSPS  
(Japan),  
2011年11月10日, 名古屋.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

林 慶 (HAYASHI KEI)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：70360625