

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656402

研究課題名(和文) 高効率熱磁発電へ向けた異常ネルンスト効果の萌芽研究

研究課題名(英文) Exploratory study for anomalous Nernst effect for the usage of efficient thermo-magnetic electricity generation

研究代表者

桜庭 裕弥 (Sakuraba, Yuya)

独立行政法人物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料部門 磁性材料ユニット・主任研究員

研究者番号：10451618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、強磁性体において発現する異常ネルンスト効果を利用することによる新しい環境発電技術を実現するために、高い熱電効率を示す材料探索や、異常ネルンスト電圧を増幅させるための発電体構造の試作を行った。膜面の垂直方向に磁化容易軸を有することで知られるFePtとMnGaでは、同じ熱流の方向で電場の出る方向が逆になることを利用し、FePt線とMnGa線が交互に並んだ熱電対列構造を試作することで薄膜の面内方向に発生する異常ネルンスト電圧を細線数に比例して増大させることに成功した。またFePtのみを利用した場合においてもFePtに保磁力差を付加することで熱電対列を構成できることを示した。

研究成果の概要(英文)：In this subject, new ferromagnetic materials showing high anomalous Nernst effect (ANE) and electricity generation structure were investigated for the novel ecological electricity generation using ANE. L10-FePt and L10-MnGa have been chosen as the materials because they show large ANEs with opposite signs. The combination of perpendicularly magnetized FePt and MnGa wires enhances the ANE voltage effectively. Since the direction of anomalous Nernst voltage depends on not only the anomalous Nernst coefficient of each material but also the magnetization, the thermocouple structure made from two FePt wires having different coercivity also worked well to enhance anomalous Nernst voltage.

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：熱電変換 異常ネルンスト効果

1. 研究開始当初の背景

近年、省エネルギー・低環境負荷の社会的要求が大きくなり、次世代の発電技術の1つとしてゼーベック効果を利用した熱電発電が注目を集めている。熱電発電は、自然界における様々な熱エネルギーに加え、産業で生じる膨大な排熱エネルギーを活用できるため、エコロジックな発電手法として期待されている。しかしながら、未だエネルギー変換効率が高いことが重大な課題とされ、現在までその用途は宇宙開発用など極めて一部に限られている。一方、熱流から電流・電圧を得るもう1つの手法として、熱流と磁化・磁場との相互作用による「熱磁効果」が知られている。特に、磁性体においては自発磁化と熱流の外積方向に電流が生じる「異常ネルンスト効果」が生じ、外部磁場印加しない状態でも電流を得ることができる。電場が熱流と磁化の外積方向に出現する特徴を利用すれば、従来の熱電ではなし得ない面内連結型の熱電対列で電圧増幅が可能であるなど、新規な発電技術となり得る可能性がある。しかし、異常ネルンスト効果の研究は、熱電現象に比べると極めて乏しく、その起源すら未だ明確にはされていない状況であり、種々の材料系や熱電対列における特性評価を行う必要性がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、巨大な熱磁変換を示す磁性材料や、熱磁変換を増大させるマイクロ・マクロ構造、積層構造を探索し、新規な熱電発電技術としての可能性を模索することである。種々の磁性体の異常ネルンスト効果の大きさを系統的に評価し、熱電対列に応用することにより異常ネルンスト発電モジュールを試作し、電圧増大を得ることを目指す。

3. 研究の方法

L1<sub>0</sub>型 MnGa, FePt, L2<sub>1</sub>型ホイスラー合金などの強磁性体薄膜を超高真空スパッタ装置によって酸化マグネシウム単結晶基板上に成膜した。作製した試料の構造解析及び磁化測定をX線回折装置及び試料振動型磁力計によって行った。薄膜試料のゼーベック効果は、薄膜面内方向に熱流を印加することにより、2端子測定によって評価した。異常ネルンスト効果を測定する装置として、熱流面内・磁場面直印加型と熱流面直・磁場面内型の2種類の装置を利用した(図1)。熱流面内型では、薄膜に印加される温度勾配を正確に評価することが可能であるため、各磁性材料の異常ネルンスト係数の評価を行った。一方、熱流垂直型は、薄膜の厚さ方向へ熱流が加わるために薄膜に実際に生じている温度勾配を評価することは困難であるが、基板下面全体を熱浴と接触させる形となるため、より熱電モジュール構造に近い状況下での評価が可能である。本研究では異常ネルンスト効果を利用した熱電対列の構造を試作するために、電

子線リソグラフィと Ar イオンミリング装置を利用することによって、ネルンスト電場が逆向きに発生する2種類の磁性線を交互に直列接続させた構造を作製することにより、異常ネルンスト電圧の増大を試みた。

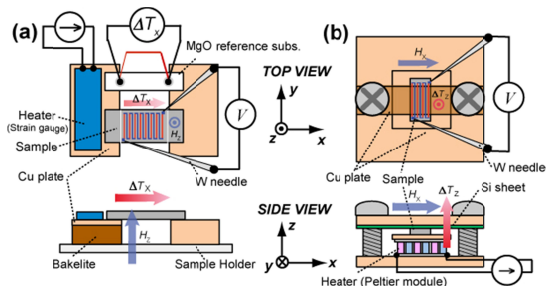


図1 異常ネルンスト効果評価装置の概略図

4. 研究成果

L1<sub>0</sub>型 FePt と MnGa 薄膜の異常ネルンスト効果を評価した結果、それぞれのネルンスト係数の大きさは 0.58μV/TK, -0.76μV/TK と逆符号になることが分かった。これはそれぞれのゼーベック係数の符号が逆になることに起因すると考えられる。このことを利用し、FePt と MnGa 細線を交互に直列接続した熱電対列を作製し、細線と直交する面内方向に熱流を加えることによって、期待した通りの電圧増大を確認した(図2)。磁性線を面内で連結させる極めて簡便な構造によって電圧増大ができることは異常ネルンスト効果を利用することを有用な特徴であり、平坦性のない熱源に対し応用することや、3次元的な熱源に対する応用など新たなニーズに応用できることを示すことができた。また、本研究では熱処理温度を変化させた FePt 線を交互に連結させた熱電対列の作製も試みた(図3)。FePt 自身の異常ネルンスト係数は熱処理温度によって変化しないが、磁化が反転する磁場の大きさ(保磁力)が変化する。従って、磁場を掃引し、保磁力が小さい FePt 線の磁化が反転した後に磁場をゼロとすることによって、磁化残留状態で2種の FePt 線の磁化が交互に逆向きを実現することができる。こ

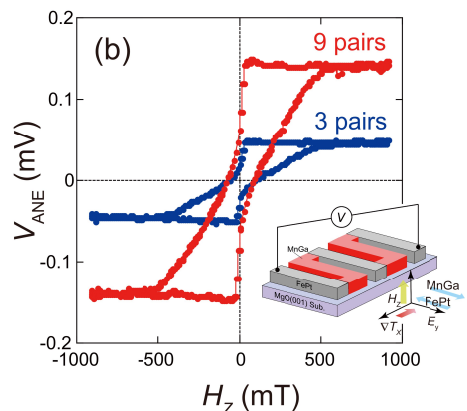


図2 FePt-MnGa 熱電対列の異常ネルンスト効果

の状態では、異常ネルンスト電圧が出る方向が各々で逆になるために、同じ FePt を使っているにも関わらず異常ネルンスト電圧を増大させることができる。ゼーベック電場の方向は物質自体のゼーベック係数の符号にしか依存しないために、熱電対列はゼーベック係数の異なる2種材料を利用することが必須であったが、異常ネルンスト電場の方向は磁化方向によって制御することが可能であるために、1種類の材料を利用するだけで熱電対列が構成できることは、有用な特徴である。

また本研究ではホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$  (CMAS) 薄膜を作製し、異常ネルンスト効果の評価を試みた。第一原理計算によれば、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  はフェルミ準位近傍において下向きスピン電子の状態のみエネルギーギャップがある材料(ハーフメタル)であることが示されているが、 $\text{Co}_2\text{MnAl}$  ではフェルミ準位がギャップの価電子帯にかかることが予測され、ベリ位相による異常速度増大の影響で本質的に異常ホール効果が大きくなることが示されている。本研究では、作製した CMAS 薄膜の異常ホール効果と異常ネルンスト効果を合わせて評価することにより、 $\text{Co}_2\text{MnAl}$  においては異常ホール効果同様に異常ネルンスト効果にも大幅な増大が得られ、異常ネルンスト角は  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  よりも2倍ほど大きくなることが確認した。異常ホール効果と異常ネルンスト効果の定量的な相関性については極低温領域における評価など今後の更なる調査が必要である。

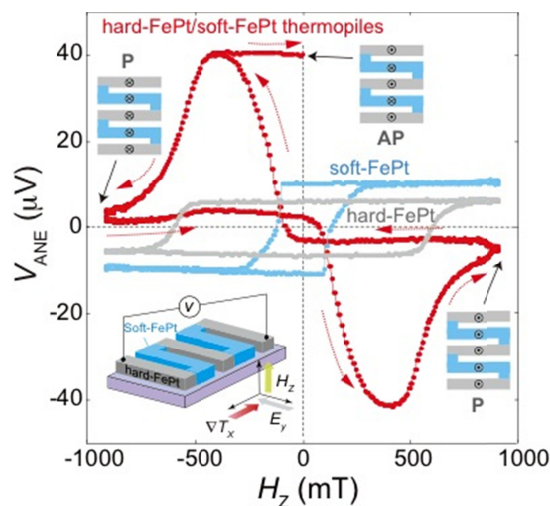


図 3 FePt のみを利用した熱電対列における異常ネルンスト効果

## 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)

Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Hirayama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, S. Li, Y. K. Takahashi, K. Hono, "Quantitative analysis of anisotropic magnetoresistance  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  and  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  epitaxial thin films: A facile way to investigate spin-polarization in half-metallic Heusler compounds" Appl. Phys. Lett. 査読有 104, (2014) 172407.

Y. Sakuraba, M. Ueda, S. Bosu, K. Saito and K. Takanashi, "CPP-GMR study of half-metallic full-Heusler compound  $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}$ " 査読有 J. Magn. Soc. Jpn. 38, (2014)45-49.

Y. Sakuraba, K. Hasegawa, M. Mizuguchi, T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki, K. Takanashi, "Anomalous Nernst Effect in  $\text{L}_{10}\text{-FePt/MnGa}$  Thermopiles for New Thermoelectric Applications" Appl. Phys. Express 査読有 6 (2013) 033003.

〔学会発表〕(計 4 件)

桜庭裕弥、長谷川浩太、水口将輝、高梨弘毅、窪田崇秀、水上茂美、宮崎照宣 "異常ネルンスト効果を利用した新規熱電発電技術" 応用物理学会スピントロニクス研究会・日本磁気学会スピントロニクス専門研究会、2013年11月11日

Y. Sakuraba, K. Hasegawa, M. Mizuguchi, K. Takanashi, T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki, "New thermoelectric power generation based on anomalous Nernst thermopile structure" International Conference on Thermoelectrics, 25<sup>th</sup>, July 2013

Y. Sakuraba, K. Hasegawa, M. Mizuguchi, K. Takanashi, T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki, "New thermoelectric power generation technique using anomalous Nernst effect" International Conference on Thermoelectrics, 1<sup>st</sup> July 2013,

桜庭裕弥、長谷川浩太、水口将輝、高梨弘毅、窪田崇秀、水上茂美、宮崎照宣 "異  $\text{L}_{10}\text{-FePt/MnGa}$  熱電対列の異常ネルンスト効果と熱電発電応用" 第60回応用物理学会春季学術後援会、2013年3月30日

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：熱電発電デバイス  
発明者：桜庭裕弥、長谷川浩太、水口将輝、  
高梨弘毅  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特許願 2014-72256 号  
出願年月日：2012 年 9 月 28 日  
国内外の別： 国内

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

桜庭裕弥 (SAKURABA, Yuya)

独立行政法人 物質・材料研究機構 環境・エ  
ネルギー材料部門 磁性材料ユニット・主任  
研究員 研究者番号：10451618