

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709045

研究課題名(和文)革新的熱電発電技術応用のための異常ネルンスト効果の研究

研究課題名(英文) Investigation of anomalous Nernst effect for innovative thermoelectric technology

研究代表者

桜庭 裕弥 (Sakuraba, Yuya)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・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) 18,200,000円

研究成果の概要(和文)：異常ネルンスト効果は、磁性体に熱流を流した場合に磁化と温度勾配の外積方向に電界が生じる熱電効果である。異常ネルンスト効果は電界が熱源の平面と平行に現れる特徴があるため、熱電発電に応用することを考えた場合、面内方向のシンプルな熱電対列で直列電圧を増やせるため、実行熱源面積を容易に増やせるなど、従来のゼーベック発電にはない長所が期待できる。本研究では、実用レベルの異常ネルンスト発電の実現に向け、ホイスラー合金系材料に注目し、構造、異常ホール、ゼーベック効果、異常ネルンスト効果を系統的に調べることにより、より大きな異常ネルンスト効果を実現するための暫定的な指針を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Anomalous Nernst effect is the thermoelectric phenomena in which an electric field appears to outer product direction between temperature gradient and magnetization. Anomalous Nernst electric field always appear to parallel direction to the surface of heat source, therefore, it is easy to increase serious voltage by making a laterally connected thermopile structure. This simple structure enable us to increase effective heat source area with low cost, which is essential advantage for thermoelectric applications especially for energy harvesting. In this project, we focused on Heusler compounds to observe higher signal of anomalous Nernst effect. As a result of systematic analysis of crystal structure, Seebeck effect, anomalous Hall and Nernst effects in Heusler, finally we have successfully obtained tentative strategy to explore new materials showing high anomalous Nernst effect, which will be beneficial for further development of anomalous Nernst based novel thermoelectric technology.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：熱電発電 異常ネルンスト効果 スピントロニクス ホイスラー合金

1. 研究開始当初の背景

社会には膨大な未利用・未回収の熱エネルギーが存在する。太陽熱・地熱など大規模な自然熱エネルギー、年間 1 兆 kWh にも昇る化石燃料による一次エネルギー生成に伴う排熱、可燃ゴミ処理に伴う焼却熱、自動車の排熱、身の回りの様々な電化製品・電子機器などからの排熱など、その膨大なエネルギーを有効に利用・再利用することはエネルギー資源に乏しい我が国の重大な課題である。ゼーベック効果を利用した熱発電技術は、直接的に熱エネルギーを電気エネルギーに変換するメンテナンスフリーな環境発電技術として 60 年以上の長きに渡って注目されてきた。しかしながら、長年の多大な研究努力にも関わらず、現在に至るまで熱発電技術はほとんど社会貢献できていない状況が続いている。ゼーベック効果の他に、伝導性磁性体材料において生じる特有の熱電現象として異常ネルンスト効果があることが知られている。異常ネルンスト効果とは磁性金属や磁性半導体に熱流を印加した際に、磁化と熱流の外積方向に電界が生じる現象である(図 1)。すなわち z 方向の磁化 M_z を持つ磁性体の x 方向に熱勾配 ∇T_x を加えた際には y 方向電界 E_y が生じる。その電界の符号と大きさは異常ネルンスト係数 Q_s によって決定し、 $E_y = Q_s(\mu_0 M_z \times \nabla T_x)$ で与えられる。従来型熱発電の原理的な問題は、ゼーベック効果が熱流と電界が同方向に現れる”1 次元的”な現象であることに起因する。熱によって運ばれるキャリアの流れが 1 次元的なため、無次元性能指数(ZT)向上のために熱伝導と電気伝導の各々を制御するのは材料の工夫だけでは限界がある。1 次元性の制約により、ゼーベック発電モジュールは n 型と p 型半導体を交互にマトリクス状に並べた複雑な熱電対列構造を避けられず(図 2 (a)), 2 次元面に应用する場合には熱源・熱浴に平坦性が求められる上、大面積に対して応用するにはコスト面や耐久性の問題が生じる。一方で、異常ネルンスト効果は熱・磁化・電界が異方的に生じる”3 次元的现象”であり、これを利用することによりゼーベック効果を用いた熱発電では不可能な重要な利点が得られる。例えば、ネルンスト発電モジュールは、ネルンスト効果の 3 次元性により電界が面内方向に現れるため図 2(b)に示すようにネルンスト係数 Q_s の符号が異なる 2 種の磁性線熱電対列を面内でつなぎ合わせた極めて簡便な構造で電圧増大が可能である。熱電対列の接触箇所も少ないため接触抵抗も小さく、大面積応用も容易である。また電界が面内に生じる利点があるため、例えば図 2(c)のようなパイプ形状の 3 次元的热電に 1 種類の磁性線を螺旋状に巻き付けるだけで、接線方向に現れる異常ネルンスト電圧を線長に応じた増大が可能である。このように、異常ネルンスト効果を利用した新奇熱電発技術は、従来ゼーベック熱電発電とは全く異なる、新しい環境発電手法のシーズとなる可能性があ

る。しかしながら、これを実現するためには熱電能を決定する異常ネルンスト係数 Q_s が高い材料系を開拓することが必須である。そもそも、異常ネルンスト効果を熱電应用到、という研究自体が過去にほとんど行われておらず、どのような材料系で Q_s が大きくなるか、という材料開拓の指針すら明らかにされていない。本研究の開始段階で報告されていた強磁性金属における室温での異常ネルンスト係数の最大値は FePt で報告されている 1 μ V/K 程度であり、実用レベルを現実的にするためには、最低でも一桁の向上が求められる。

2. 研究の目的

本研究では様々な強磁性材料やナノ粒子・積層複合材料における異常ネルンスト効果を調べるとともに異常ホール効果などの磁気伝導特性、微細組織や組成分布の観察等を系統的に行うことにより、異常ネルンスト効果の微視的なメカニズム解明を試み、大きな異常ネルンスト効果を得るための指針を確立するとともに、現状より 1 桁以上大きな熱電能(10 μ V/K 以上)を実現することを目指した。

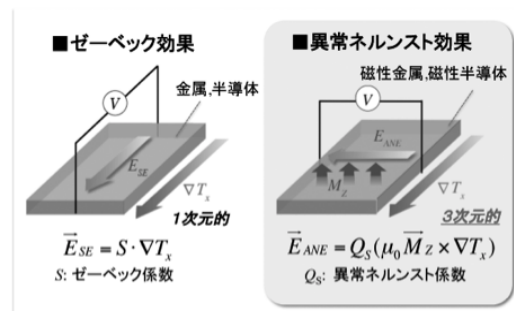


図 1 ゼーベック効果と異常ネルンスト効果

(a) ゼーベック発電モジュール

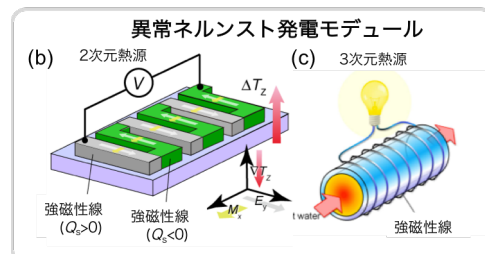
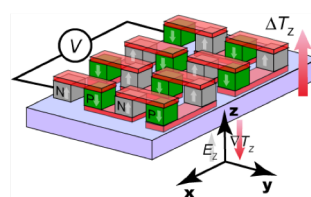


図 2 (a)一般的なゼーベック発電モジュールと(b),(c)本研究課題が提案する異常ネルンスト効果を用いた熱電発電の構想

3. 研究の方法

異常ホール効果やスピホール効果は、磁性体や非磁性体に電流を流した際に、アップスピンとダウンスピン電子が逆方向に曲げられることで生じる現象であり、異常ネルンスト効果と幾何学的な類似性がある。本研究では、大きな異常ネルンスト効果を得るために、過去の異常ホール効果やスピホール効果に関する研究を指針とし、そのなかでも第一原理計算によって、大きな異常ホール伝導率が予測されているホイスラー合金に注目した。中でも、 Co_2MnAl は、ハーフメタル性(上向か下向きどちらかのスピンバンドのみエネルギーギャップを持つ材料)を持つ Co_2MnSi と比べ、一桁大きい異常ホール伝導率($\sim 1200 \text{ S/cm}$)を持つことが第一原理計算で示されており、大きな異常ネルンスト効果も期待される。本研究では、 Co_2MnAl の Al を Si で置換することで、フェルミ準位をリジッドバンド的に制御することで、フェルミ準位位置と異常ホール効果並びに異常ネルンスト効果の関係を系統的に評価し、大きな異常ネルンスト効果の実現を目指すだけでなく、異常ネルンスト効果が大きな材料の探索指針を得ることを目標に実験を行なった。 $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ (CMAS) 薄膜は、 MgO 単結晶基板上に Co_2MnAl と Co_2MnSi ターゲットを用いて同時スパッタ法を用いることで、Al:Si 比を変え、 $x=0$ から 1 まで系統的変化させた試料を作製した。膜厚は 50nm とし、成膜は全て室温で行なった。成膜後、 600°C の熱処理を行い、 B_2 から L_{2_1} の原子規則化を促進させた。作製した膜の構造は XRD, フェルミ準位位置が想定通りリジッドバンド的にシフトしているかを確認するための手法として、異方性磁気抵抗 (AMR) 効果の測定を行なった。AMR 効果は、強磁性体に電流を流した際に磁化と電流の相対角度によって、電気抵抗が変化するという古くから知られた現象であるが、近年の研究代表者らの研究から、Co 基ホイスラー合金系ハーフメタル材料の AMR 効果が、フェルミ準位がギャップ内にあるか、伝導帯や価電子帯を横切っているかを調べる手法として極めて有用であることがわかっている。第一原理計算によれば、 Co_2MnAl の大きな異常ホール効果は、フェルミ準位が価電子帯のエッジにかかることで、大きな内因性異常ホール効果(電子の散乱に依らず、本質的なバンド分散に起因して横方向への異常電場が生じる効果)が生じることに起因するため、AMR 効果と異常ホール効果の相関を調べることは興味深い。異常ネルンスト効果は、作製した薄膜の面内 x 方向にヒーターによって熱流を作り、外部磁場を膜面垂直 z 方向に印加することで、 y 方向に生じる電圧として測定した。試料に印加された温度勾配は、本科研費で購入した赤外線カメラを用いて、精密に評価した。赤外線カメラによる温度勾配測定の際は、ダミーとなる MgO 基板上に、赤外線放射率が既知の黒

体スプレーを塗布し、評価を行なった。

4. 研究成果

作製した CMAS 薄膜の構造を XRD で評価した結果、 $x=0$ から 1 の試料が全て単一相の単結晶であり、その格子定数は x の増大に対して線形に低下していく傾向が確認され、良質な CMAS 単結晶薄膜が全ての組成で形成されていることが確認できた。一連の膜の AMR 効果を測定した結果を図 3 に示す。ハーフメタルではフェルミ準位上に片方のスピン電子しか存在しないことため、s-d 散乱が一方のスピン状態にだけ制限されることで AMR 効果の符号が必ず負になることが、過去の実験・理論両面から示されている。図 3 の通り、 Co_2MnAl では明瞭な正の AMR 比が観測されたが、Al を Si で置換することで AMR は減少し、 $x=0.48$ で、正から負へと転じた。この結果は、ハーフメタルギャップ近傍でフェルミ準位がリジッドバンド的に移動し、 $x=0.48$ 近傍で、ギャップ内に入ったことを示唆するものである。次に同試料において、異常ホール効果の測定を行なった。その結果、図 4 に示す通り、 Co_2MnAl において、 $18\mu\Omega\text{cm}$ もの非常に大きな異常ホール抵抗率が観測された。Al を Si で置換すると、異常ホール効果は単調に減少し、 Co_2MnSi では $0.6\Omega\text{cm}$ まで小さくなった。この結果は、第一原理計算と定性的によく一致する結果であり、CMAS において

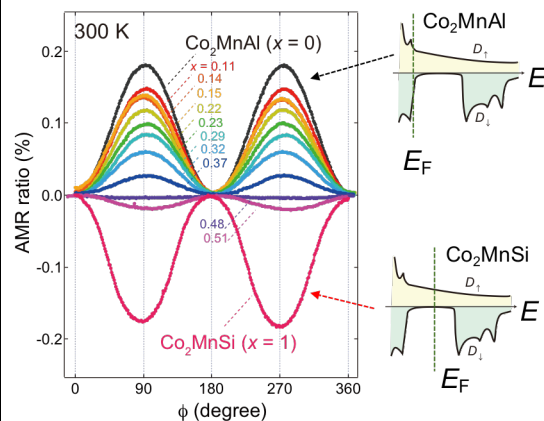


図 3 作製した CMAS 薄膜の AMR 効果

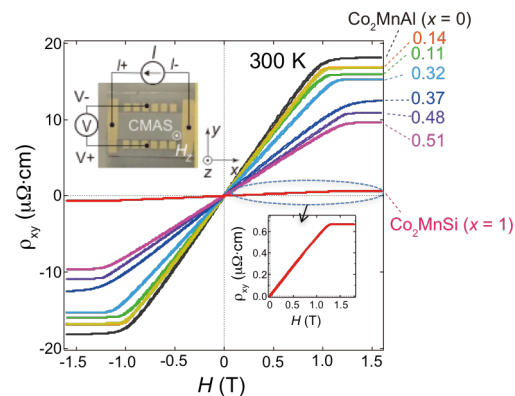


図 4 作製した CMAS 薄膜の異常ホール効果 (異常ホール抵抗率の磁場依存性)

内因性異常ホール効果に寄与が支配的であることを示すものである。

さらに、CMAS 薄膜における異常ネルンスト効果の測定を行なった。図 5 に示す通り異常ネルンスト効果の大小関係は、異常ホール効果の大小と単純には相関していないことが分かる。Co₂MnAl の異常ネルンスト効果は小さく、磁化が垂直方向に完全に飽和した際の変換効率は 1 μV/K と、FePt と同程度であった。しかし、Al を Si と置換することでネルンスト効果は徐々に大きくなり、x = 0.37 において、最大 4.0 μV/K を観測した。これは、過去に強磁性金属で観測された異常ネルンスト効果としては、最も大きな値である x=0.37 よりも Si 量が大きくなると、異常ネルンスト効果は低下し、Co₂MnSi で 0.8 μV/K と最小となった。異常ホール効果と異常ネルンスト効果の x 依存性の違いを調べるために、ゼーベック係数の x 依存性を評価したところ、Co₂MnAl では -17 μV/K だったところ、x 増大とともに増大し、x=0.51 で -45 μV/K もの値が得られた。過去の文献によれば異常ネルンスト効果の一部は、ゼーベック効果と異常ホール効果の掛け合わせによって生じることが分かっている。得られたゼーベックに異常ホール角をかけたところ、最も大きな異常ネルンスト効果が得られた x = 0.37 においてピーク値 2.4 μV/K をとった。この値は観測された異常ネルンスト係数 4.0 μV/K よりも小さいため、さらに重畳した寄与があると考えられるが、大きな異常ネルンスト効果を得るための一つの指針は、ゼーベック効果と異常ホール効果がともに大きい系であることを明確に示すことができた。これらの成果を足がかりとし、さらなる材料探索が進むことが期待される。

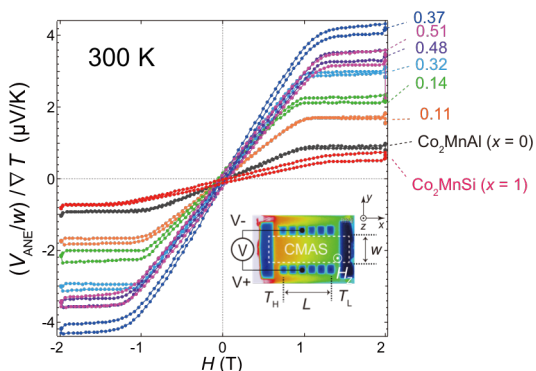


図 5 作製した CMAS 膜の異常ネルンスト効果の測定結果(異常ネルンスト電圧を試料幅と温度勾配で構成した値の磁場依存性)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Y. Sakuraba, “Potential of thermoelectric power generation using anomalous Nernst effect in magnetic materials” Scripta Materialia 111, (2016) 29-32,(査読有) <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.04.034>

[学会発表] (計 5 件)

- ① Y. Sakuraba, S. Mitani, K. Hyodo, A. Sakuma, “Exploration of ferromagnets with large anomalous Nernst effect for novel thermoelectric applications” International Workshop on Computational Science 2017, 2017 年 2 月 17 日、(金沢大学、石川県金沢市)
- ② Y. Sakuraba, T. T. Sasaki, S. Mitani, K. Hyodo, A. Sakuma, K. Hono, Y. Kinoshita, M. Ishikiriya, “Anomalous Nernst effect in heavy element doped Fe films” REIMEI workshop on Correlated Quantum Matters and Spintronics, 2017 年 1 月 16 日 (リコッティ、茨城県東海村)
- ③ 桜庭裕弥、三谷誠司、宝野和博、”異常ネルンスト効果を用いた環境発電素子のための磁性材料開発とその展望” 日本磁気学会第 206 回研究会 2016 年 1 月 29 日 (中央大学、東京都)
- ④ Y. Sakuraba, T. T. Sasaki, S. Mitani, K. Hono, Y. Kinoshita, M. Ishikiriya, “Giant anomalous Nernst effect in heavy elements doped Fe films” 13th Joint MMM-Intermag conference 2016 年 1 月 15 日 (San Diego)
- ⑤ 桜庭裕弥、佐々木泰祐、宝野和博、木下洋平、石切山守、”重元素ドーピング Fe 薄膜における異常ネルンスト効果” 第 62 回応用物理学会春季学術講演大会 2015 年 3 月 12 日 (東海大学、神奈川県平塚市)

6. 研究組織

- (1) 研究代表者 桜庭裕弥 (Yuya Sakuraba)
 国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・主任研究員
 研究者番号: 10451618