

《様式B》

研究テーマ	「マグノントネル効果によるスピン熱電発電の高効率化」		
研究責任者	所属機関名	豊田工業大学	
	官職又は役職	准教授	
	氏名	田辺賢士	メールアドレス tanabe@toyota-ti.ac.jp
共同研究者	所属機関名		
	官職又は役職		
	氏名		

(令和元年度募集) 第32回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000字程度)

近年、IoT 技術を支えるセンサー技術開発とそれらを支える独立電源の技術開発が活発に行われている。独立電源には光や振動、あるいは熱といった環境発電に期待が高まっており、本研究ではその中でも熱電発電に注目して研究を行った。本研究でテーマとなるのは、磁性体を用いた熱電発電効果の一つであるスピンゼーベック効果 (SSE) である。SSEは強磁性薄膜と重金属薄膜 (Pt など) の2層膜で構成され、膜面直方向に温度差が発生した際に、膜面内方向に電圧が発生する現象である。発電量は実用化の観点から見るとまだまだ小さいものの、薄膜であるためのフレキシブルな素材の表面にも作ることができ、またこれまでのシリコンデバイス開発技術などとの相性も非常に良く、簡便に作製できるというメリットがある。本研究では、素子の構造と素子の材料といった2つの側面から SSE の高効率化を目指して研究を行った。

まず、素子の構造を重金属層/強磁性層/ポリマー層/強磁性層という多層構造を準備した。この構造に対し、膜面直方向に温度差を加えると面内方向に起電力が発生した。この起電力の大きさを、ポリマー膜が存在しない素子と比較したところ、同程度の強度を獲得できていることが明らかになった。この原因はマグノンのトンネル効果が効いているためだと考えられる。熱電発電効果は発電量と同時に、熱伝導率も重要になる。そこで各素子における熱伝導率を見積もったところ、おおよそ 1000 倍程度の差が現れた。これはポリマーの膜の熱伝導率が極端に低いためだと考えられる。結果的に、熱電発電効率を 1000 倍増強させることに成功した。

次に重金属層にフェリ磁性体である TbCo 材料に変えた実験を行った。Tb は大きなスピン軌道相互作用があるため、Co 膜に比べると大きな起電力が期待される。また TbCo 自身の異常ネルンスト効果による熱電発電効果も期待できるため、重畳して起電力が大きくなることが期待される。TbCo/Cu/Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の多層膜素子を準備して実験を行ったところ、Tb の濃度に応じて発電量の増加が観測された。Tb の濃度を調整すると約 30% で最大となり、スピンホール角と呼ばれる重要なパラメータが Co 薄膜に比べて 3 倍大きくなることが明らかになった。この成果は学術誌 Phys. Rev. Applied に発表されている。

本研究はまだ原理の検証段階にとどまっているために、実用化の可能性は議論できない。また今のところ特許出願の予定はない。

## 2. 実施内容および成果の説明

### 研究背景

近年、IoT 技術を支えるセンサー技術開発とそれらを支える独立電源の技術開発が活発に行われている。独立電源には光や振動、あるいは熱といった環境発電に期待が高まっており、本研究ではその中でも熱電発電に注目して研究を行った。本研究でテーマとなるのは、磁性体を用いた熱電発電効果の一つであるスピンゼーベック効果 (SSE) である。SSE は 2008 年に初めて報告された新しい熱電発電機構である[1]。その素子構造は強磁性薄膜と重金属薄膜 (Pt など) の 2 層膜で構成される。膜面直方向に温度勾配を加えると、強磁性体の磁気モーメントが熱的に揺らぎ、スピン角運動量の流れ (スピン流) が重金属層に注入される。このとき、スピンの向きは強磁性層の磁化の向きに平行方向を向いている。重金属層ではこのスピン流を電流に変換する役割があり、スピンの向きとスピン流の流れの向きに垂直な方向、すなわち、面内方向に起電力が発生する (図 1 参照)。この効果の重要な点は強磁性体内部のマグノンの有効温度

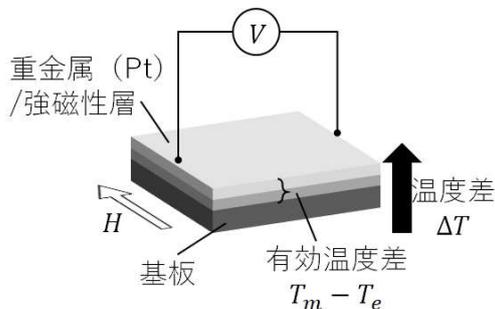


図 1. スピンゼーベック発電素子の概念図。基板上に重金属層と強磁性層が積層した構造をしている。面直方向に加えた温度差に対して、面内方向に電圧が発生する。発電に寄与するのは、 $\Delta T$ ではなく、マグノンと伝導電子の有効温度の差である $T_m - T_e$ である。

と重金属層内部の伝導電子の有効温度の差であるとされる。発電量は実用化の観点から見るとまだまだ小さいものの、薄膜であるためのフレキシブルな素材の表明にも作ることができ、またこれまでのシリコンデバイス開発技術などとの相性も非常によく、簡便に作製できるというメリットがある。本研究では、素子の構造と素子の材料といった 2 つの側面から SSE の高効率化を目指して研究を行った。

### 研究方法及び結果

熱酸化シリコン膜が 300 nm 堆積した Si 基板上に、マグネトロンスパッタ装置を利用して、NiFe 合金膜(10 nm)と Pt 膜(10 nm)を成膜した。またポリマー膜 (ZEP) をスピコート法によって作製し、2 層の NiFe 合金膜で挟んだ構造、下部に NiFe 層がない構造の 3 種類を作製した。これらの構造に対し、膜面直方向に温度差を加えると面内方向に起電力が発生した (図 2 参照)。この起電力の大きさを、ポリマー膜が存在しない素

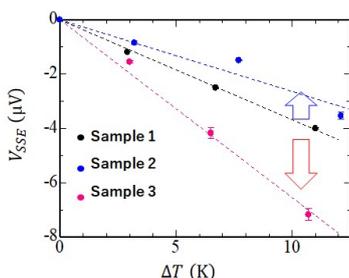


図 2. SSE 電圧の温度差依存性。温度差に対して線形に変化していることがわかる。また Sample1 が Pt/NiFe のみの素子、Sample2 が Pt/NiFe/ZEP の素子、Sample3 が Pt/NiFe/ZEP/NiFe の素子であり、Sample3 の方が Sample1 より大きくなっているのがわかる。

子と NiFe 層に挟まれた素子を比較したところ、少し起電力が大きくなった。一方でサンドイッチ構造がない場合、起電力は低下した。これら原因は NiFe 層の間でマグノンのトンネル効果が効いているためだと考えられる。熱電発電効果は発電量と同時に、

熱伝導率も重要になる。そこでサーモリフレクタンズ法を用いて各素子における熱伝導率を測定した。サーモリフレクタンズ法は、表面をレーザーによって熱した際に、

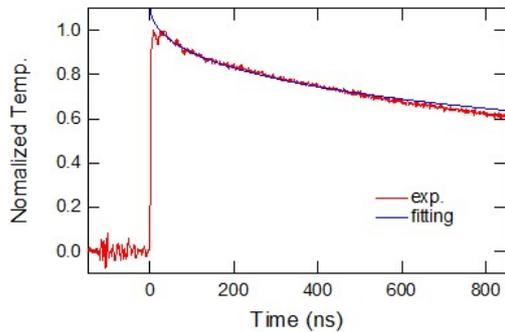


図 3. サーモリフレクタンズ法による表面温度の時間変化.

表面をパルスレーザーで熱した際の温度の時間変化の結果である。この結果を理論式によってフィットすることによって熱浸透率や熱拡散率が評価でき、それらの結果から熱伝導率を評価できる。

温度変化の時間変化をピコ秒からナノ秒オーダーで観測することで、熱拡散率と熱浸透率を計測し、それらの値から熱伝導率を評価することが可能になる。各素子における熱伝導率を見積もったところ、ポリマー膜の熱伝導率はおおよそ 0.6 W/mK 程度になることが明らかになった。これまでの Si 基板に比べれば、おおよそ 300 分の 1 程度の値であり、熱流の抑制に成功している。さらに熱電発電効率 (ZT 因子) を評価すると、効率は伝導率に反比例し、起電力の 2 乗に比例するために、結果的に熱電発電効率を 1000 倍程度増強させることに成功した。

次に重金属層をフェリ磁性体である TbCo 材料に変えた実験を行った。Tb は 4f 電子による大きなスピン軌道相互作用があるため、Co 膜に比べると大きな起電力が期待される。TbCo 合金はアモルファス合金であり、Tb のドーブ量を自由に変調することが可能であり、様々な磁気特性が変化することで知られている。例えば Tb の磁気モーメントは Co の磁気モーメントに対して必ず反平行に結合するため、飽和磁化の大きさは Tb ドープに対して減少し、飽和磁化がゼロになる点を磁化補償点という。さらに Tb を加えると、Tb の磁気モーメントの方が Co の磁気モーメントよりも大きくなり、RE リッチと呼ばれる。一方、Co の磁気モーメントの方が大きい組成領域は TM リッチと呼ば

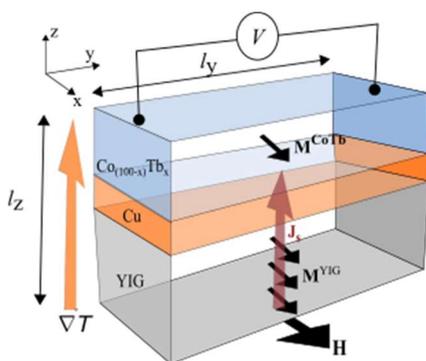


図 4. TbCo を用いたスピンゼーベック発電素子の概念図.

YIG 層からスピン流が流れ込み、TbCo 層で電流に変換され、起電力が発生する。さらに TbCo の層自身に温度勾配があるため、異常ネルンスト効果が発生する。各起電力の大きさや方向は YIG と TbCo の符号のそれぞれに依存する。

れる磁気異方性に着目すれば、飽和磁化が小さな領域で、容易軸が膜面直方向になる一方で、飽和磁化が大きな領域では膜面内方向に変化する。また TbCo 自身の異常ネルンスト効果による熱電発電効果も期待できるため、SSE と異常ネルンスト効果が重畳して起電力が大きくなることが期待される。そこでまず  $Y_3Fe_5O_{12}$  (28.7  $\mu\text{m}$ ) が成膜された  $Gd_3Ga_5O_{12}$  基板の上に TbCo(15 nm)/Cu(4 nm) の多層膜をマグネトロンスパッタ装置によって成膜した。このとき Cu 膜はフェリ磁性体である  $Y_3Fe_5O_{12}$  と、TbCo の間の磁気結合を取り除くために導入された膜である。TbCo の組成は 0%、8%、13%、25%、32%、38%、46% の 7 つを試した。図 5 は SSE 測定を行った時の典型的な結果である。2 種類の信号変化が観測されており、それぞれ SSE と異常ネルンスト効果の成分であると考えられる。それぞれの成分の組成依存性を調べたところ、TM リッチ領域では、SSE と異常ネルンスト効果の符号が逆になり、起電力が弱め合う。一方で、RE リッチの組成

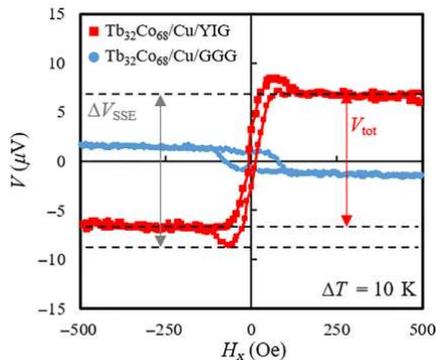


図 5. TbCo を用いた素子のスピンゼーベック効果の典型的な結果。

赤線が YIG 膜を含む結果、青線が YIG 膜を含まない結果を表す。赤線では 2 種類の信号の変化が表れており、それぞれ SSE と異常ネルンスト効果の信号だと考えられる。一方、青線は 1 種類の信号の変化しかなく、異常ネルンスト効果の信号だけである。これらの結果からそれぞれの効果を分離して解析することができる。

では符号が揃いうまく重畳させることができることが明らかになった。さらに Tb 濃度が大きくなりすぎると、異常ネルンスト効果の成分がほとんどなくなることが明らかになった。この現象は異常ネルンスト効果の起源が Co の磁気モーメントに依存すると考えることで説明できる。さらに SSE は Tb の濃度に対して上昇する傾向が現れ、およそ 30% の濃度の時に最大となった。スピンホール角と呼ばれる SSE にとって重要な物質パラメータを評価したところ、Co に比べて 3 倍大きくなることが明らかになった。

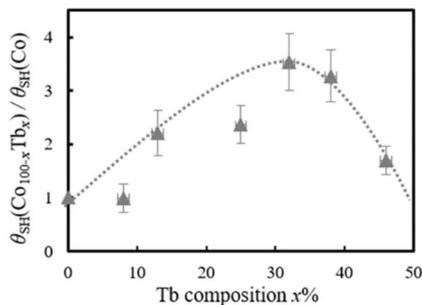


図 6. スピンホール角の組成依存性。

基板上に重金属層と強磁性層が積層した構造をしている。面直方向に加えた温度差に対して、面内方向に電圧が発生する。発電に寄与するのは、 $\Delta T$ ではなく、マグノンと伝導電子の有効温度の差である  $T_m - T_e$  である。

これらの成果は学術誌 Phys. Rev. Applied に発表されている[2]。さらに、 $Y_3Fe_5O_{12}$  の磁化方向に対する起電力の発生方向依存性も評価しており、スピン流のスピン向きが、TbCo の磁気モーメントのために、面直方向を軸としておよそ 12 パーセント回転することが明らかになった。この成果も現在、学術雑誌に投稿し、査読中である[3]。

## まとめ

本研究ではスピン熱電発電の一つであるスピンゼーベック効果の発電効率の高効率化を目指して研究を行った。特に素子の構造と材料を工夫することで発電効率の向上を目指した。まずポリマー膜を強磁性体膜で挟んだ構造を利用して、熱伝導率が極端に低い材料での SSE 素子の作製に挑戦した。その結果、熱電発電効率で見るとポリマー膜を除いた構造に比べておよそ 1000 倍程度大きくなっている。さらに重金属層をフェリ磁性体である TbCo に代えて実験したところ、TbCo の組成依存性から、Tb や Co の磁気モーメントの影響、TM リッチ、RE リッチ領域の違い、TbCo の磁気モーメントの向きに対する依存性などを明らかにした。TbCo は Tb が 30 パーセントのところでは熱電発電効果の起源となるスピンホール角が、Co の 3 倍に増強されることが明らかになった。さらにもう一つのスピン熱電発電効果である異常ネルンスト効果についても Tb のドーピングに対して大きくなることが明らかになった。

## 参考論文

- [1] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, Nature 455, 778 (2008).

[2] A. Yagmur, S. Sumi, H. Awano, and K. Tanabe, Phys. Rev. Applied 14, 064025 (2020).

[3] A. Yagmur, S. Sumi, H. Awano, and K. Tanabe, Phys. Rev. B *submitted*.