

研究終了報告書

「異常ネルンスト効果を用いた新規スパイラル型熱電発電の創成」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：桜庭 裕弥

1. 研究のねらい

本研究は、磁性材料において発現する熱電効果“異常ネルンスト効果”を利用した新規な熱電発電を実現するための基礎的基盤を構築することを目指す。さらに研究終了までに磁性体を利用した熱電発電で、環境発電として実用レベルの電気出力 100mW を観測することを目指した。

一般的な熱電効果であるゼーベック効果は熱流と平行方向に電界生じる1次元的な現象であるのに対し、磁性体における異常ネルンスト効果は熱流と磁化の外積方向に電界が発生する3次元的な熱電現象である。この3次元性を活用することにより、ゼーベック熱電発電で必須であった熱電対の面直方向での複雑接続構造ではなく、磁性線の面内方向の直列接続やらせん状に巻きつけるスパイラル構造の極めて簡便な構造で、熱から電気エネルギーを得ることが期待できる。しかしながら、一般的な磁性体(Fe,Co など)が持つ異常ネルンスト効果の熱電能は0.3mV/K に満たず、このようなアイデアを実用化へ導くためには、高い熱電能の実現が必須であり、まずはそのための材料探索の指針を確立していく必要がある。

本研究では、以下2つの目標に向かい研究を遂行した。

(1) ホイスラー合金薄膜試料ベースの材料探索と材料探索指針の確立

ホイスラー合金系材料は、高いゼーベック効果、スピングャップレス半導体特性、巨大な内因性異常ホール効果など、異常ネルンスト効果の増大に有望な様々な特性を持つとともに、リジッドバンド的な電子構造制御可能な系であることから、電子構造と異常ネルンスト効果の相関を解明するために打ってつけの材料系である。本研究では、種々の機能性を持つホイスラー合金の高品位な単結晶薄膜やコンビナトリアル薄膜試料を作製し、基礎物性の系統的かつ厳密評価により、異常ネルンスト効果の大きな材料開拓指針の確立とともに、これまでの報告を一桁上回る 20mV/K を超える熱電能を示す新規材料の実現を目指した。

(2) 大きな異常ネルンストを示すバルク材料による発電モジュールの作製と評価

熱電発電によって生じる電気エネルギーは、熱電体の体積に比例するため、実用熱電を目指す上でバルク試料の作製は必須課題である。(1)の薄膜試料の実験より高い熱電能を見出した材料をバルク材料へと展開させる。スパイラル形状の発電モジュールを視野に、帯状試料の作製も進める。実際に、発電モジュールを試作し評価することにより、100mW 級の出力を観測することを目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

異常ネルンスト効果によって生じる横熱電能には、横熱電係数 α_{xy} の寄与と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寄与の2つが存在する。中でも α_{xy} の寄与

は、大きな異常ネルンスト効果を得るための鍵となるパラメータであり、異常ホール伝導度 σ_{xy} のフェルミ準位近傍でのエネルギー微分値 $d\sigma_{xy}/d\varepsilon$ の大きさと相関している。本研究では、 Co_2MnAl や Co_2MnGa が、本質的な電子構造に由来する巨大な異常ホール効果を示す物質であるため、 $d\sigma_{xy}/d\varepsilon$ を最大化するためには、フェルミ準位制御や原子規則度が重要であることにいち早く注目した。 Co_2MnAl が L_{21} 規則化しにくい物質であることから、Al を Si で置換することで、フェルミ準位の制御と L_{21} 規則化の双方を促すことにより、 $\text{Co}_2\text{MnAl}_{0.63}\text{Si}_{0.37}$ において過去最高クラス $5.7 \mu\text{V/K}$ の熱電能を観測することに成功した。この成果により、B2 不規則構造と L_{21} 構造で内因性効果に急激な変化が生じることを実験・理論双方で初めて実証することができた。一方、 Co_2MnGa においては、高い L_{21} 構造を持つ異なる組成比の試料を作製し、スピン分解光電子分光(SARPES)による電子構造評価を含む系統的实验を行なった。その結果、 α_{xy} がわずかな価電子数変化で劇的に(最大 1 桁)変化し、異常ネルンスト熱電能に影響を与えることを示した。SARPES による電子構造評価を行なった結果、スピン分極したワイルコーンの観測に初めて成功するとともに、組成比によりワイルコーンのエネルギー位置が明確に変動し、これが異常ホール・ネルンスト効果に影響を与えていることを実証した。

また、これまでの異常ネルンスト効果の研究では、あまり注目されてこなかったゼーベック効果×異常ホール効果の掛け合わせの寄与にも注目した。これを高める新しいアプローチとして、熱電材料と磁性材料の組み合わせにより、熱電材料の大きなゼーベック効果に誘起されるキャリアの流れを磁性材料に流しこみ、異常ホール効果によって横電場へと変換させる新原理「ゼーベック駆動横型熱電効果」を考案し、原理実証実験を進めた。大きな異常ホール効果を示す Co_2MnGa と、ドーパ Si を組み合わせた試料において、横熱電効果としては過去最高となる $+82 \mu\text{V/K}$ もの熱電能を観測することに成功した。

薄膜試料で培った知見をもとに Co_2MnGa バルク粉末焼結試料を作製し、面内接続型のモジュールを作製・評価を行なった。体積 500mm^3 の小型のモジュールに 150K の温度差を印加した結果、最大出力として $2 \mu\text{W}$ を得た。異常ネルンスト発電の強みである大面積化の利点を生かすことにより、 μW 級の発電が容易であることを実証することができた。

(2) 詳細

研究テーマ「大きな内因性異常ホール効果を有するホイスラー合金薄膜におけるフェルミ準位および規則度制御」

研究代表者は、 Co_2MnAl や Co_2MnGa などのホイスラー合金は、第一原理計算による内因性異常ホール効果が予測されていること [1] に興味を持ち、フェルミ準位の僅かな変動や、ホイスラー合金の規則状態により、横熱電係数 α_{xy} が影響を受け、大きな異常ネルンスト効果が生じるのではないかと考えた。このアイデアを検証するため、 Co_2MnAl の Al を Si を置換した $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 単結晶薄膜試料を作製し、原子規則度、異常ホール・ネルンスト効果等を系統的に測定した。その結果、 Co_2MnAl 薄膜は B2 構造(Mn と Al が不規則化した構造)しか持たず、異常ネルンスト効果も $1 \mu\text{V/K}$ 程度と小さいが、Si を加えるに従って、 L_{21} 規則化が進行するとともに(図 1(a))フェルミ準位がシフトし横熱電係数が増大(図 1(c))、 $\text{Co}_2\text{MnAl}_{0.63}\text{Si}_{0.37}$ において最大 $5.7 \mu\text{V/K}$ の出力を得ることに成功した(図 1(b))。(代表論文[1])

この横熱電能は、2020 年現在、 Co_2MnGa と並ぶ最高クラスの熱電能であるとともに、原子不規則化が異常ネルンスト効果に与える影響を示した初めての成果である [2,3]。

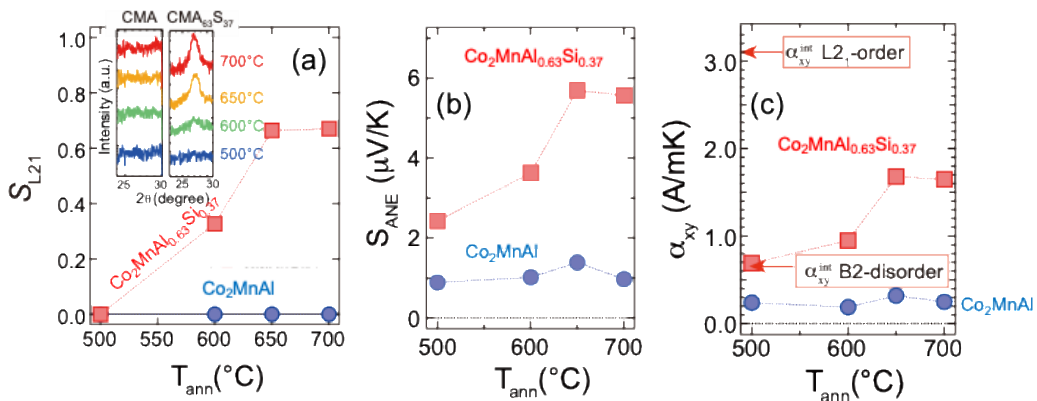


図 1 Co_2MnAl 薄膜と $\text{Co}_2\text{MnAl}_{0.63}\text{Si}_{0.37}$ 薄膜における(a)L2₁ 規則度 S_{L21} 、(b)異常ネルンスト効果の熱電能 S_{ANE} 、(c)横熱電係数のアニール温度依存性 α_{xy} 。

Co_2MnAl よりも L2₁ 規則状態が得やすい Co_2MnGa に関しては世界的に急速に研究が進み、バルク単結晶試料で $6 \mu\text{V/K}$ の大きな熱電能が観測され、上記内因性異常ホール効果の起源として、フェルミ準位上に存在するノーダルラインにワイル点が生じることが起源となることが研究期間中に報告された[1,2]。本研究代表者は、残留磁化が得やすく、組成変調がしやすいという薄膜試料ならではの特徴を活かし、高い L2₁ 規則度を持つ組成の異なる複数の Co_2MnGa 薄膜を作製し、異常ネルンスト効果を系統的に解析するとともに、残留磁化状態におけるスピン分解光電子分光実験によって、ワイル点の直接観察とその膜組成に対する変化を調べた。その結果、 $\text{Co}_{53.0}\text{Mn}_{23.8}\text{Ga}_{23.2}$ (総価電子数 28.5) の試料において最も高い S_{ANE} ($6.2 \mu\text{V/K}$) と α_{xy} とを観測

した。(図 2(a,b))(代表論文 [2])、さらに SARPES での実験の結果、 Γ -K 方向のフェルミ準位直下においてスピン分極したワイルコーンを捉えることに初めて成功した(図 2(c))。さらに第一原理計算との比較から、本試料では、非化学量論組成に起因して電子ドーピングが進み、+70meV 程度のフェルミ準位シフトが起きていることが確認された。第一原理計算による α_{xy} のエネルギー依存性から +70meV 近傍でピークを持つことが示されている(図 2(d)) ことから、大きな異常ネルンスト効果がフェルミ準位シフトで

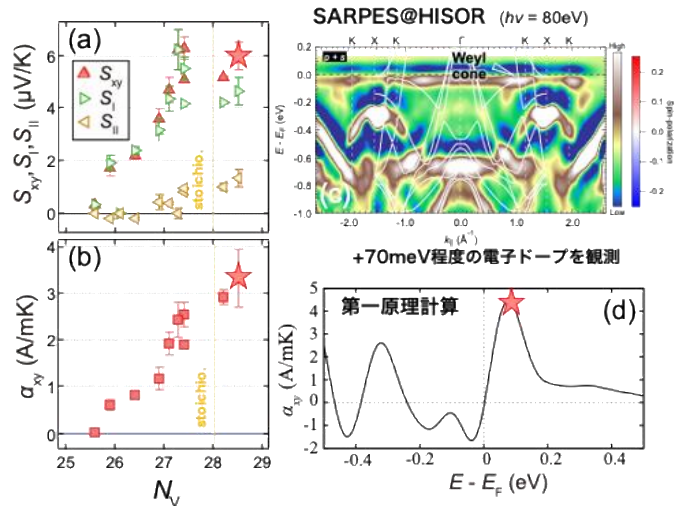


図 2 組成の異なる Co_2MnGa 薄膜における(a)異常ネルンスト熱電能と(b)横熱電係数の価電子数依存性。(c)SARPES による価電子帯バンドの観測、(d)第一原理計算による横熱電係数のエネルギー依存性

得られたことを明確に示すことができた。以上の結果は、今後、内因性効果によって生じる異常ネルンスト効果を最大化するための有用な知見となることが期待される。

研究テーマ「ゼーベック駆動力を活かした大きな異常ネルンスト効果の開拓」

異常ネルンスト効果として出力される電圧のうち、「ゼーベック効果×異常ホール効果」によって現れる出力も、横電場を生むものであり、これを高めるアプローチにも取り組んだ。ホイスラー合金材料として取り組んだものが、 Mn_2CoAl 、 $CoFeCrAl$ などスピングャップレス半導体(SGS)として期待される材料系である。SGSは磁性体でありながら、フェルミ準位近傍に疑ギャップを持つ半導体であるため、ゼーベック効果の増大 × 異常ホール効果による大きな横電場観測を目指した。バルク-薄膜試料の双方に取り組んだ結果、SGS的電子構造をとるために必須となるXAやY構造といった高い原子規則配置の実現が難しいことを、TEMによる微細組織観察や、放射光を利用したXRDなどの詳細な構造解析によって示すことができた(Xu et al, Acta Materialia (2019))。SGSは、熱電分野のみならず、spin-MOSFETなどスピントロニクスデバイスにおいても有用であることから今後の指針を示せたことは有用な成果である。

一方、「ゼーベック効果を駆動力とした横熱電効果」というアイデアから、熱電材料と磁性材料を組み合わせることにより、熱電材料の大きなゼーベック駆動力によって生じたキャリアの流れを磁性材料に送り込み横電場へと変換させる新しい構造での横型熱電を考案し、その実証実験を進めた。この横熱電能を得るための理論モデルを構築した結果、熱電材料と磁性材料の電気伝導率やサイズ比率の関係を最適化すれば、最大で $100 \mu V/K$ を超える横熱電変化が実現できることが分かった。これを実証するため、Siと Co_2MnGa を組み合わせた試料を作製し評価した結果、最大で $+82 \mu V/K$ という横熱電効果としては最大の熱電能を実測することに成功した。さらにFePtとSiの同様の組み合わせでは、外部磁場ゼロの状態でも $34 \mu V/K$ を得ることができた。(代表論文3)

研究テーマ「異常ネルンスト熱電発電モジュールの評価」

異常ネルンスト効果を利用したモジュールを試作するため、組成調整した Co_2MnGa のバルク焼結体を作製し、直方体形状に切り出した。図3に示すように、これを面内配列で並べ、Cu箔で接続することにより、試作モジュールを作製した。本試料はCMGの全体の体積が $500mm^3$ 程度の小型のものであるが、電流-出力特性を評価した結果、 $150K$ の温度差を加えた状態で $2 \mu W$ の出力が得られることを観測した。本モジュール熱回路の最適化を行っていないのに加え、異常ネルンスト効果は、面積化・大体積化が容易であることが利点であるため、今後の伸びしろは大きい。本研究課題で初めて報告したこの出力情報を指針として、今後のさらにモジュール設計や材料設計を進めていくことが期待される。

その他のテーマとして、本研究課題の補助を得たことにより、Fe系材料での大きな異常ネルンスト効果の観測(Nakayama et al, Phys. Rev. Mater. (2019)、それをを用いたフレキシブルな

Co_2MnGa 焼結体
($15 \times 3 \times 3 mm^2$)

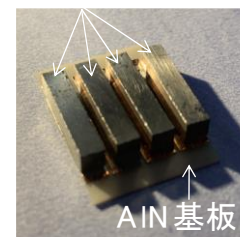


図3 作製した異常ネルンストモジュール

異常ネルンスト熱流センサーの試作と動作実証などの成果を挙げることができた。(Zhou et al., Appl. Phys. Exp. (2020))

引用文献

- [1] J. C. Tung and G. Y. Guo, New J. Phys. **15**, 033014 (2013).
- [2] A. Sakai et al., Nat. Phys. **14**, 1119 (2018).
- [3] S. N. Guin, et al., NPG Asia Mater. **11**, (2019).

3. 今後の展開

本研究課題によって、異常ネルンスト効果を主とする横熱電能を高めるアプローチとして(a)内因性機構による異常ホール伝導度の計算をベースとする手法が定量的にも信頼できる指針となり、実際の試料ではフェルミ準位制御など、微妙な電子構造制御が極めて重要であること、(b)ゼーベック駆動力を有効的に用いるアプローチも有望であり、熱電材料と磁性材料のハイブリッド構造でも巨大な横熱電能が得られうることを示すことができた。この知見をベースとして、今後は、第一原理計算を更に活用したマテリアルズ・インフォマティクスによる効率的な材料探索が求められる。また熱電材料とのハイブリッド構造も極めて興味深いテーマであり、材料の組み合わせのみならず微細組織や2つの材料の接続構造の影響による変化など興味深い特性が得られることが期待される。

4. 自己評価

本研究課題では、ワイル半金属、スピングャップレス半導体といった特性をもつ種々のホイスラー合金薄膜により、組成変調がしやすいことや残留磁化が得られる、といった薄膜ならではの特徴を生かした系統的な研究を行い、大きな異常ネルンスト効果を実現するための材料開拓の指針を構築できた。これは当初目的の一つを達成したことを示すものであり、評価に値すると考えている。さらに、「ゼーベック駆動横型熱電効果」、という熱電材料と磁性材料とを組み合わせた新しい横熱電の手法を提案・実証し、実験的にも $+82 \mu\text{V/K}$ という過去最高の横熱電効果を実証できた。これは当初目標とした $20 \mu\text{V/K}$ を大きく上回る数字であるとともに、熱電材料と磁性材料を組み合わせた構造で、新しいコンセプトの熱電の可能性を世に示した成果である。この成果発表をきっかけにして、熱電・磁性材料分野の垣根を超えた横熱電効果の研究開発に新しい道を示すことができた。

一方、当初提案で狙いとしていたスパイラル型熱電発電の実現とモジュールによる $100 \mu\text{W}$ の観測という目標については、現状では到達できておらず今後の課題である。特に、スパイラル構造の実現には、様々な製造プロセスが考えられる。今後は、圧延・薄帯・鍍金など種々の手法を用いたプロセスの構築が求められる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 9件

1. Y. Sakuraba, K. Hyodo, A. Sakuma, and S. Mitani, Giant anomalous Nernst effect in the $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler alloy induced by Fermi level tuning and atomic ordering, Physical

Review B 101, 134407 (2020).
<p>Co₂MnAl の Al を Si で置換することにより、フェルミ準位のシフトだけではなく、L₂₁ 規則化を促すことができる。これにより、5.7 μV/K という過去最高クラスの異常ネルンスト効果の熱電能を実現するとともに、異常ネルンスト効果増大のためにはフェルミ準位制御のみならず、原子規則化が重要であるという材料探索指針を示すことができた。責任著者として主導的役割を担った。</p>
<p>2. K. Sumida, Y. Sakuraba, K. Masuda, T. Kono, M. Kakoki, K. Goto, W. Zhou, K. Miyamoto, Y. Miura, T. Okuda, and A. Kimura, Spin-polarized Weyl cones and giant anomalous Nernst effect in ferromagnetic Heusler films, Communications Materials (2020) https://doi.org/10.1038/s43246-020-00088-w</p>
<p>高い原子規則度をもつ Co₂MnGa 薄膜を組成変調して作製することにより、過去最高レベルの 6.2 μV/K の熱電能を観測することができた。さらにスピン分解光電子分光によって、組成変調によるフェルミ準位シフトを明確に捉えるとともに、最も大きな熱電能が得られた試料では、フェルミ準位直下にワイルコーンが存在していることを初めて可視化することに成功した。共同責任著者として主導的な役割を担った。</p>
<p>3. W. Zhou, K. Yamamoto, A. Miura, R. Iguchi, Y. Miura, K. Uchida, and Y. Sakuraba, Seebeck-driven transverse thermoelectric generation, Nature Materials (in press)</p>
<p>熱電材料と磁性材料を複合させた構造により、熱電材料のゼーベック効果を駆動力として大きな横型熱電効果が得られることを提案・実証した。観測した横熱電能 82 μV/K は過去最高の性能である。共同責任著者として、主導的な役割を担った。</p>

(2) 特許出願

研究期間累積件数 1 件:(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 2018 年 第 28 回つくば奨励賞(若手研究者部門)受賞
- プレスリリース 2020 年 11 月 24 日 “強磁性体薄膜の熱電能の向上に成功～電子構造と横熱電能の対応関係を解明～”
- プレスリリース 2021 年 1 月(予定) “新原理の“横型”熱電効果を考案し、巨大な熱起電力生成を実証 ～熱電材料と磁性材料の組み合わせで実現、熱電技術の応用展開に新たな道～”
- 著作 “異常ネルンスト効果を用いた熱電発電” 次世代熱電変換材料・モジュール開発と信頼性 —熱電発電の黎明— CMC 出版
- 解説記事 “異常ネルンスト効果を用いた新規エネルギーハーベスト技術” まぐね 2017 年(日本磁気学会誌)