



新機構の“横型”熱電効果を実証

～熱電材料と磁性材料の組み合わせで巨大な熱起電力を生成、熱電技術の応用展開に新たな道～

2021年1月19日

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

国立研究開発法人 科学技術振興機構

概要

1. NIMS は、熱電材料と磁性材料を組み合わせた複合構造において生じる新原理の熱電効果を発表し、与えた温度勾配と直交する方向に起電力を生む「横型」熱電効果として世界最高値となる熱電能¹を観測することに成功しました。本成果は、汎用性の高い環境発電技術²や高感度な熱流センサー³の実現に資する新たな原理・設計指針を提供するものです。
2. 金属や半導体に温度勾配を与えると起電力が生じる「ゼーベック効果」という現象は、排熱から電気エネルギーを創出できるため、IoT 機器の独立電源などへの応用に向けた研究開発が進められています。しかし、ゼーベック効果は温度勾配と平行な方向に起電力が生じる「縦型」の熱電効果であるため、その発電力を高めるためには、材料を温度勾配方向に長くしたり、2 種の異なる熱電材料のペアを多数並べて直列に接続する必要があるなど構造が複雑となり、コストや耐久性、フレキシビリティの観点で応用上の足枷になっています。一方、磁性材料に特有の熱電現象である「異常ネルンスト効果」⁴は、温度勾配と直交する方向に起電力が生じる「横型」熱電効果であるため、材料を熱源に沿う横方向に広げるだけで発電力を高めることができ、モジュール設計上の自由度が飛躍的に高まり、ゼーベック熱電が抱える問題を解決することが期待されています。しかし、異常ネルンスト効果によって得られる熱電能は非常に小さく、室温近傍では $10 \mu\text{V/K}$ にも満たないことが課題でした。
3. 今回、研究チームは、熱電材料のゼーベック効果によって生じる縦方向の電子の流れを、磁性材料の異常ホール効果⁵によって横方向の起電力に変換させる新原理の横型熱電効果を考案・実証しました。この現象を理論モデルで予測した結果、材料と構造の最適化により、温度勾配と直交する方向に $100 \mu\text{V/K}$ を超える巨大な熱電能を生成可能であることを見出しました。この現象を実証するため、大きな異常ホール効果を示す磁性体 Co_2MnGa と、大きなゼーベック効果を示す半導体 Si を組み合わせた複合構造を作製し、横型熱電効果の熱電能として世界最高値となる正負双方の熱電能 ($+82 \mu\text{V/K}$ 、 $-41 \mu\text{V/K}$) を観測することに成功しました。観測された熱電能の値は上記モデルによる予測値と定量的に一致しており、構造最適化によりさらなる向上が見込まれます。
4. 今回観測された熱電能は、これまで得られていた異常ネルンスト効果による熱電能の最高値を一桁上回る値であり、横型熱電効果の実応用に向けた研究開発を大きく進展させるものです。今後は、IoT 技術に資する環境発電や、社会の省エネルギー化に貢献する熱流センサーなどへの応用を目指し、磁性材料・熱電材料双方の探索・開発やそれらの複合構造の最適設計に取り組んでいきます。
5. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 磁性材料グループの周偉男ポスドク研究員と桜庭裕弥グループリーダー、スピンエネルギーグループの内田健一グループリーダー、磁性理論グループの山本薫ポスドク研究員(研究当時)らによって行われました。また本研究は、科学技術振興機構(JST) 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「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(研究者 桜庭裕弥)」(JPMJPR17R5)、CREST「スピントロニック・サーマルマネジメント(研究代表者 内田健一)」(JPMJCR17I1)、NEDO 先導研究プログラム未踏チャレンジ2050(P14004) の一環として行われました。本研究成果は、日本時間2021年1月19日1時(英国時間1月18日16時)に、英国科学誌「Nature Materials」にオンライン掲載されます。

6. 研究の背景

近年、フィジカル空間に存在するあらゆる“モノ”をサイバー空間へとつなげ、膨大なデータを効率的に活用する超スマート社会へ向かう動きが加速しています。このようなIoT(モノのインターネット)で張り巡らされる無数のセンサー群を駆動するための自立電源として、ゼーベック効果を利用した熱電発電技術が大きな期待を集めています。ゼーベック効果は、金属や半導体に対して温度勾配が加わった際に、温度勾配と平行な方向に起電力が生じる、「縦型」の熱電現象です(図1(a))。そのため、熱源からの熱エネルギーを効率よく回収し、大きな電気エネルギーを得るためには、ゼーベック係数の符号が異なる2種の材料を交互に並べ、上下を直列的に接続する複雑なモジュール構造を作る必要があります(図1(c))。この複雑な構造が原因となり、モジュールのコストが下げにくい、モジュールの大面积化がしにくく広い熱源が活用できないこと、さらにモジュールの耐久性やフレキシビリティを上げにくいなど、原理的に避けがたい問題が生じてしまいます。

このような課題を打破する新しいアプローチとして、近年、磁性材料において生じる「異常ネルンスト効果」という熱電変換現象に注目が集まっています。異常ネルンスト効果は、与えられた温度勾配と直交する方向に起電力が発生する「横型」の熱電現象であるため(図1(b))、熱源面に沿った方向に電流や電圧を生成することができます。この特徴を利用すれば、熱源面に沿って磁性材料を直列接続する極めて単純な構造によって、出力電圧・電力を増強できるため(図1(d))、大きな熱源の活用や、モジュールの低コスト化、耐久性・フレキシビリティの向上の観点で、従来型ゼーベック熱電発電の課題を一気に解決できる可能性を秘めています。しかしながら、異常ネルンスト効果にも重大な課題があります。これまで報告されている熱電能の大きさが $10\mu\text{V/K}$ にも満たず、熱電材料のゼーベック効果で得られる熱電能よりも1-2桁小さいのです。そのため、新しい熱電応用へのブレークスルーを目指し、大きな異常ネルンスト効果を示す材料の探索や現象の起源解明を目指した研究が世界的に進められています。

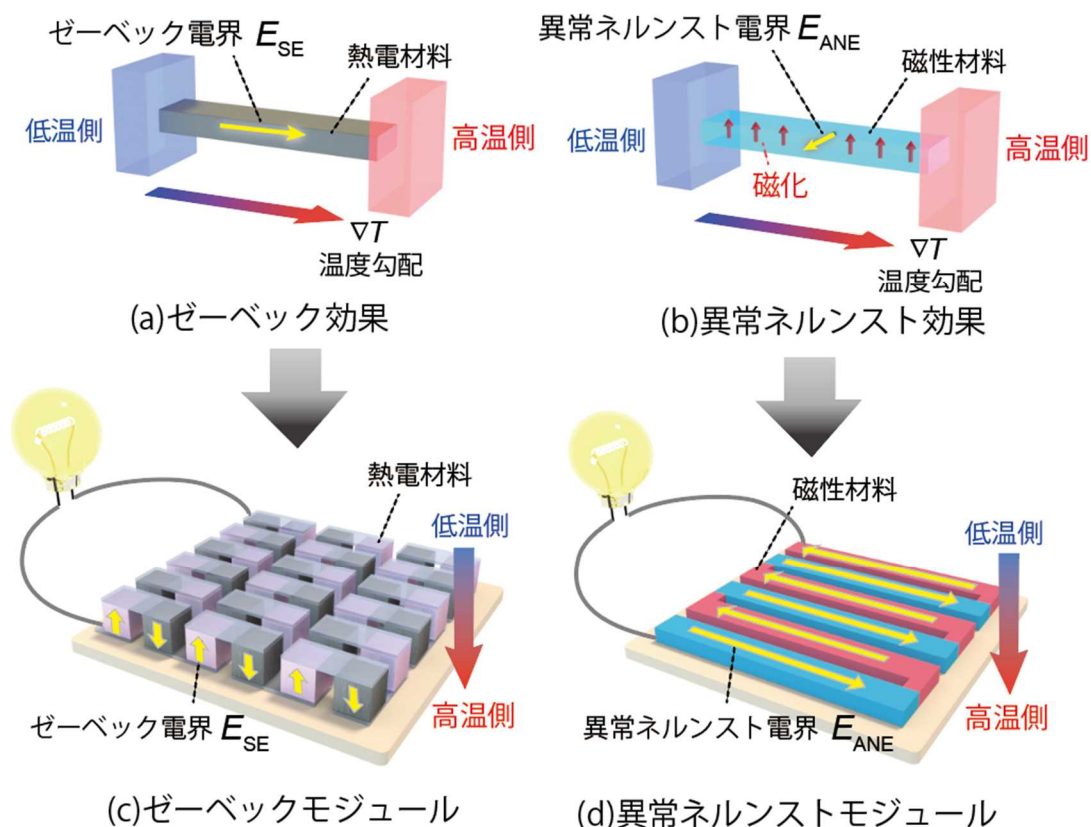


図1 (a) ゼーベック効果と (b) 異常ネルンスト効果の模式図。ゼーベック効果は温度勾配と平行方向に電界が生じる縦型熱電効果、異常ネルンスト効果は垂直方向に電界が生じる横型熱電効果です。(c) ゼーベック効果を用いたモジュール構造は、熱電材料を上下で交互に直列接続する必要があります。一方、(d) 異常ネルンスト効果は、面内方向に延ばした磁性線を両端で直列接続する簡便な構造となります。

研究内容と成果

今回、NIMSの研究チームは、「大きな異常ネルンスト効果を示す材料を探索する」という現在の主流研究から発想を転換し、人工的な複合構造や複合材料により横型熱電効果を増大できないかと考えました。そこで注目したのが、異常ネルンスト効果において生じる横方向への熱起電力の一部が、磁性材料自体で生じるゼーベック効果による縦方向へのキャリアの流れが、磁性材料特有のホール効果「異常ホール効果」によって横方向へ変換されることで生じているという点です。一般的に金属におけるゼーベック効果は小さいため、多くが金属的特性を持っている磁性材料では、ゼーベック効果と異常ホール効果のかけ合わせによる横方向への熱起電力は小さいことが知られていました。そこで研究チームは、「磁性材料に、半導体や半金属などの大きなゼーベック効果を示す熱電材料を接合した複合構造を構築し、熱電材料の大きなゼーベック効果を駆動力としてキャリアを磁性材料に流し込めば、大きな横熱電効果が出現するのではないか？」というアイデアを着想し、この効果を「ゼーベック駆動横型熱電効果 (Seebeck-driven transverse thermoelectric generation)」と名付けました (図 2(a))。この原理に基づく横熱電能を算出す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とサイズの比率を最適化することによって、異常ネルンスト効果よりもはるかに大きな熱電能が得られ、 $100 \mu\text{V/K}$ を超える熱電能を示す横熱電効果が生じることを見出しました (図 2(b))。さらに、この予測を実験的に検証するため、大きな異常ホール効果を示すことで知られる磁性材料 Co_2MnGa と、大きなゼーベック熱電能をもつ Si を組み合わせた複合構造を作製し (図 2(c))、 Co_2MnGa 単独での異常ネルンスト効果と、 Si と複合させた際に生じるゼーベック駆動横型熱電効果との比較を行いました。 Si のゼーベック係数の符号の影響を調べるため、負のゼーベック係数 ϵ を持つ n 型 Si 、正のゼーベック係数を持つ p 型 Si を用いた測定を行いました。その結果、 Co_2MnGa 単独の異常ネルンスト効果では、わずか $+6 \mu\text{V/K}$ 程度であった熱電能が、 Si と複合させることにより著しく増大し、 n 型 Si と p 型 Si の組み合わせのそれぞれで、 $+82 \mu\text{V/K}$ 、 $-41 \mu\text{V/K}$ という極めて大きな横型熱電能を観測すること成功しました (図 2(d))。これらの観測値は、構築した理論モデルによる予測値とよく整合しており、モデルの妥当性を裏付けることもできました。

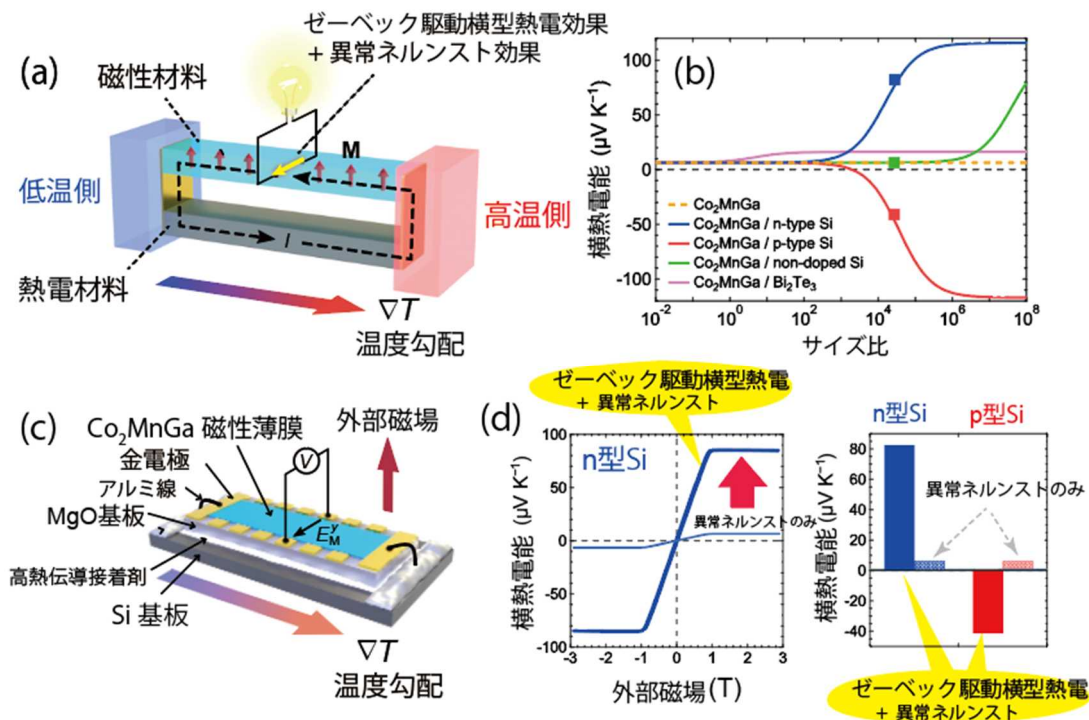


図 2 (a) ゼーベック駆動横型熱電効果の概念図。熱電材料のゼーベック効果によるキャリアの流れを磁性材料に流し込むことで、大きな横熱電効果が実現されます。(b) ゼーベック駆動横型熱電効果の理論モデルによって計算した横熱電能と熱電材料と磁性材料のサイズ比依存性。実線は計算値、データ点は実験値を示しています。(c) 作製した試料構造と、(d) 実験の結果得られた Co_2MnGa 単体の異常ネルンスト効果による熱電能と Co_2MnGa - Si 複合構造におけるゼーベック駆動横型熱電効果による横熱電能の比較。

今回実証した原理による横熱効果を実用展開させるための一つの課題として、外部磁場を一切与えない状態でも大きな熱起電力を得ることが挙げられます。そこで研究チームは、高い磁気異方性をもつ FePt と Si の組み合わせで同様の実験を行い、外部磁場を印加しなくても異常ネルンストよりもはるかに大きい +34 $\mu\text{V}/\text{K}$ の熱電能が得られることを示しました (図3)。

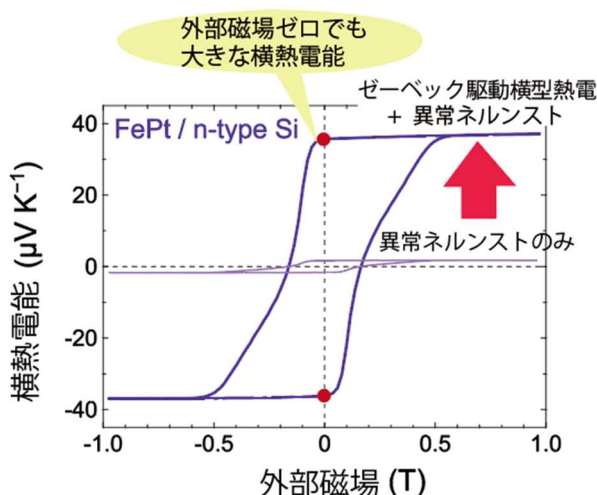


図3 大きな磁気異方性を持つ FePt と Si の組み合わせによるゼーベック駆動横型熱電効果の実験結果。

今後の展開

本成果によって考案・実証されたゼーベック駆動横型熱電効果は、温度勾配と直交する方向に起電力を生み出すという異常ネルンスト効果同様の利点を維持しているとともに、異常ネルンスト効果よりも一桁以上大きな熱電能を生み出すことができるため、今後、新しい環境発電技術や高感度な熱流センサーなどへの展開が期待されます。この新原理による横型熱電効果を定量的に記述できる理論モデルを構築したことにより、本効果をさらに増大させるための材料の選択・組み合わせや構造最適化への道筋も示すことができました。ゼーベック駆動横型熱電効果は熱電材料・磁性材料の複合構造によって実現されるため、単一材料の特性が性能を決定するゼーベック効果や異常ネルンスト効果に基づくこれまでの熱電変換よりも、性能改善への設計自由度が高いことも特徴です。今後は、この理論モデルを駆使して材料開発のみならず素子構造の最適化も進め、発電素子や熱流センサーなどへの実応用に向けた研究を加速していきます。

掲載論文

題目：Seebeck-driven transverse thermoelectric generation

著者：W. Zhou, K. Yamamoto, A. Miura, R. Iguchi, Y. Miura, K. Uchida, and Y. Sakuraba

雑誌：Nature Materials

掲載日時：日本時間 2021 年 1 月 19 日 1 時 (英国時間 18 日 16 時)

DOI: <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00884-2>

用語解説

¹熱電能

ゼーベック効果や異常ネルンスト効果など熱電変換現象全般において、単位温度勾配当たりで生じる電界の大きさを示す材料パラメータ。

²環境発電技術

廃熱、体温、太陽光、室内光、振動、電磁波など、身の回りにあるわずかなエネルギーを電力に変換する技術の総称。エネルギーハーベスティング技術とも呼ばれる。IoT や小型 IT 機器の自立型電源としての応用が期待されている。特に、熱電効果を利用した発電素子は、スマートウォッチ用の電源や暖房用の無電源ファンとして実用化されている。

³熱流センサー

伝導熱として伝わる熱流束を、熱電現象などを通じた電圧信号として定量的に計測できるセンサー。熱の流出と流入をそれぞれ正負の信号として高速に検知できるため、温度計よりも高効率な熱制御や高速高感度な熱検知が可能になることが期待される。

⁴異常ネルンスト効果

磁性体特有の熱電現象。温度勾配と磁性体の磁化の両方に直交する方向に熱起電力が生じる。

⁵異常ホール効果

磁性体特有のホール効果。磁性体に電流を印加した際、印加電流と磁性体の磁化の両方に直交する方向に電流が曲げられる現象である。材料の電子構造に起因する内因性機構と、不純物散乱などを起源とする外因性機構を起源とすることが知られている。

⁶ゼーベック係数

ゼーベック効果によって生じる熱電能。材料固有のパラメータであり、一般的に、電気伝導を担うキャリアが電子の場合は負、正孔の場合は正となる。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

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

磁性材料グループ グループリーダー 桜庭 裕弥 (さくらば ゆうや)

E-mail: SAKURABA.Yuya[at]nims.go.jp

TEL: 029-859-2708, FAX: 029-859-2701

URL: https://www.nims.go.jp/mmu/mmg/index_j.html

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

スピンエネルギーグループ グループリーダー 内田 健一 (うちだ けんいち)

E-mail: UCHIDA.Kenichi[at]nims.go.jp

TEL: 029-859-2062, FAX: 029-859-2701

URL: <https://www.nims.go.jp/mmu/scg/index.html>

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: [pressrelease\[at\]ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease[at]ml.nims.go.jp)

国立研究開発法人 科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

E-mail: [jstkoho\[at\]jst.go.jp](mailto:jstkoho[at]jst.go.jp)

(JST 事業に関すること)

国立研究開発法人 科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K' s 五番町

嶋林 ゆう子 (しまばやし ゆうこ)

TEL: 03-3512-3525, FAX: 03-3222-2067

E-mail : [presto\[at\]jst.go.jp](mailto:presto[at]jst.go.jp)