

## 熱電×磁性の複合構造で横型熱電効果を飛躍的に向上

～簡便な積層構造で実現、新規熱電デバイスへの応用に期待～

2024年3月7日

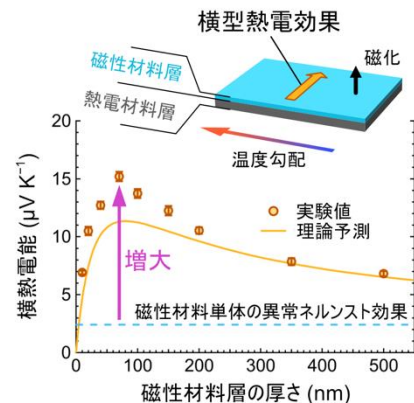
NIMS（国立研究開発法人物質・材料研究機構）  
国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

### 概要

1. NIMS は、熱電材料と磁性材料を積層したシンプルな構造を用いて、熱流と直交方向に電界を生む「横型」熱電効果を飛躍的に増大できることを世界で初めて実証しました。本成果は、横型熱電効果を利用した新規な環境発電技術や熱流センサといったデバイス実現に貢献するものです。

2. 廃熱などを活用し電気エネルギーを得る熱電変換技術として、ゼーベック効果を用いた研究が盛んに行われています。しかし、ゼーベック効果は、熱流と電流が平行した方向に現れる「縦型」熱電効果であり、複雑な素子構造とそれに起因した耐久性やコスト面の問題が指摘されています。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は、熱流と電流が直交方向に現れる「横型」熱電効果であるため、素子構造がシンプルになり、新規な環境発電技術や熱流センサとしての活用が期待されています。しかし、異常ネルンスト効果で生じる室温での熱電変換性能は1 Kの温度差当たり10  $\mu\text{V}$ に満たず、変換効率が低いという大きな問題があります。

3. 今回、研究チームは、熱電材料と磁性材料を積層し電氣的に接触させた極めて単純な構造において現れる「ゼーベック駆動横型磁気熱電効果」により、異常ネルンスト効果をはるかに超える横型の熱電能を得られることを世界で初めて実験的に実証しました。理論モデルにより横熱電能を増幅する熱電材料と磁性材料の膜厚比率を予測し、大きなゼーベック効果を示すシリコン（Si）上に、膜厚を制御した磁性材料鉄ガリウム（Fe-Ga）薄膜を積層することで、最大で15.2  $\mu\text{V}/\text{K}$ の出力を観測しました。これはFe-Ga単体の異常ネルンスト効果（2.4  $\mu\text{V}/\text{K}$ ）のおよそ6倍もの性能向上に相当します。



4. 本成果は、熱電材料と磁性材料を接触させただけの極めて単純な二層構造で、横型熱電効果を増大できることを実証したものであり、熱電発電技術などの実用デバイスへの汎用性の高さが大きな特徴です。今後は、社会の省エネルギー化に資する熱電発電デバイス応用に向け、実用上求められる体積の大きなバルク材料を含めて研究を展開させていきます。

5. 本研究は、NIMS 若手国際研究センターの周偉男 ICYS リサーチフェロー、磁性・スピントロニクス材料研究センター磁気機能デバイスグループの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上席グループリーダー、ナノ組織解析グループの佐々木泰祐グループリーダーによって、JST 戦略的創造研究推進事業 ERATO「内田磁性熱動体プロジェクト」（研究総括：内田健一、課題番号：JPMJER2201）の一環として行われました。

6. 本研究成果は、2024年3月6日付で学術誌「Advanced Science」誌にオンライン掲載されました。

\* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

## 研究の背景

社会の持続可能な開発目標 (SDGs) の一つとして、クリーンエネルギーの開発やエネルギーの効率的活用を目指した取り組みが世界的に進められています。熱エネルギーを直接的に電気エネルギーに変換できる熱電変換技術は、無駄な廃熱を再利用できる重要技術として期待され、熱電材料や熱電モジュールの研究開発が長年にわたり行われています。また、熱電変換現象は、熱の流れを直接的に測る熱流センサ<sup>(1)</sup>としても利用されています。熱流センサは、一般的な温度計とは異なり、熱エネルギーの流れを高速に直接検知できることから、エネルギーの高効率活用などに幅広く用いられることが期待されています。現在、これらの熱電変換応用においては、ゼーベック効果<sup>(2)</sup>を利用する熱電材料が用いられています。ゼーベック効果は、材料に温度勾配が生じたときに温度勾配と平行な方向に電界が生じる「縦型」熱電現象です。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、ゼーベック効果の熱電能<sup>(3)</sup>の符号が異なる二種の材料を繰り返して直列接続する複雑なモジュール構造を作製する必要があります (図 1(a))。この構造では、大きな電気出力が得られるものの、構造の複雑さが原因となり、モジュールのコストが下げにくい、モジュールの面積化がしにくく広い熱源が活用できない、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の原理的に避けがたい問題が生じてしまいます。

これらの問題を解決し得る一つの手段として、近年、「横型」熱電効果に注目が集まっています。一つの例として、磁性材料において生じる異常ネルンスト効果<sup>(4)</sup>が挙げられます。横型熱電効果による電界は温度勾配と垂直な方向に現れるため、熱源の表面に沿う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・電力を増強できます。そのため、モジュールの低コスト化、面積化による大きな熱源の活用、耐久性・フレキシビリティの向上の観点で、ゼーベック効果を利用する従来のモジュール構造の課題を解決できる可能性を秘めています (図 1(b))。しかしながら、これまで報告されている異常ネルンスト効果の熱電能の大きさは  $10\mu\text{V/K}$  にも満たず、熱電材料のゼーベック効果の熱電能と比べてまだまだ小さいのが大きな問題となっています。これを打破するため、2021年に、NIMSの研究チームは磁性材料と熱電材料を組み合わせる新しいアプローチを考案し、ゼーベック駆動横型磁気熱電効果 (STTG) という新原理で最大で  $82\mu\text{V/K}$  もの巨大な横熱電能を報告しました (参考文献 1)。この熱電能は、異常ネルンスト効果による横熱電能より約 1桁大きな値であるとともに、一般的な熱電材料のゼーベック効果による縦熱電能に匹敵する性能となります。STTG は磁性材料と熱電材料の間に電気的な絶縁体を挟んだ上で、両端部のみを電気的に接合して閉回路構造を構築することにより、熱電材料の大きなゼーベック効果を駆動力としたキャリアが磁性材料の中でその異常ホール効果<sup>(5)</sup>によって横熱電能に変換する仕組みです。しかし、この複雑な閉回路構造を、実用的な熱電発電モジュールや熱流センサに応用するのは困難であるため、実用に向けたシンプルな構造で熱電能を高めることが求められます。

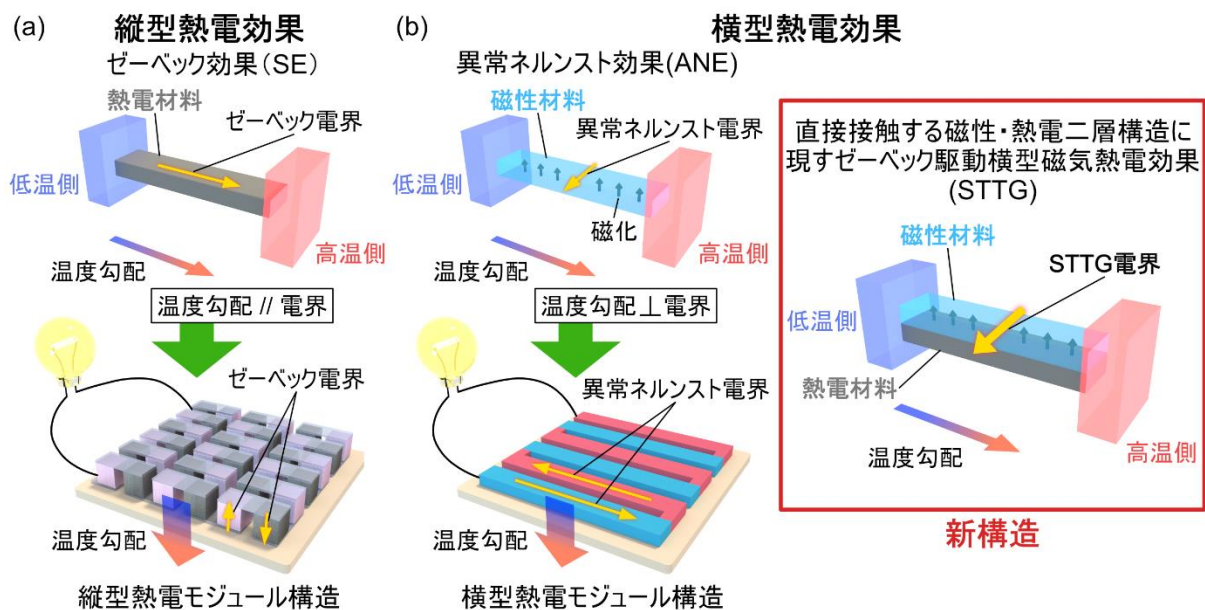


図 1(a) 縦型熱電効果であるゼーベック効果とそれを用いる縦型熱電モジュール構造の模式図。(b) 左は横型熱電効果である異常ネルンスト効果とそれを用いる横型熱電モジュール構造の模式図。右は今回提案・実証した直接接触した磁性材料・熱電材料二層構造における STTG の模式図。

## 研究内容と成果

今回、NIMS の研究チームは、磁性材料と熱電材料とを絶縁体を介さず直接接触させた極めてシンプルな二層構造で、STTGによって横熱電能が飛躍的に増大可能であることを実験的に実証しました(図1(b))。磁性材料の異常ネルンスト効果より生じる横熱電能の一部は、材料自体のゼーベック電界が磁性材料の磁化に由来するホール効果「異常ホール効果」によって横方向へ変換されることから生じることが知られています。一般的に磁性金属材料のゼーベック効果は小さいため、大きなゼーベック効果を持つ熱電材料を磁性材料に電氣的に積層すれば、二層構造の複合材料におけるゼーベック効果は磁性材料単体よりも増大することは容易に想像できます。一方、熱電材料自身は磁化に由来した横熱電能を示さないため、複合化によって横熱電能を小さくしてしまう逆の効果も生じさせます。このせめぎ合いの中で横熱電能を増幅させるためには、熱電材料と磁性材料の各物性値を考慮した理論モデル上で横熱電能を算出し、最適な膜厚比率に基づいた設計を行う必要があります。

研究チームは、この理論モデルでのシミュレーションにより、二層構造の横熱電能がある厚さの比でピークを取り、磁性材料単体よりも遥かに大きい横熱電能を実現できることを予測しました。この予測を実験的に検証するために、ゼーベック係数の大きなn型Si(厚さ20 $\mu\text{m}$ )を熱電材料として、その直上に大きな異常ホール効果を示すことで知られる磁性材料Fe-Ga合金の薄膜を厚さ20から500nmで異なる膜厚で成膜した一連の二層構造を作りました(図2(a))。試料を透過電子顕微鏡により観察した結果、設計した通りの膜厚と平坦性の高い膜が確認されました(図2(b))。これらの試料の横熱電能を系統的に評価したところ、予測した膜厚に対する傾向がよく再現され、最適な厚さの比を持つ試料においては、15.2 $\mu\text{V/K}$ もの横熱電能が観測されました(図2(c))。これはFe-Ga合金薄膜単体の異常ネルンスト効果の横熱電能(2.4 $\mu\text{V/K}$ )の6倍となる大きな値であり、また、現在まで室温で最大の異常ネルンスト効果が報告されているワイル半金属 $\text{Co}_2\text{MnGa}$ (8 $\mu\text{V/K}$ )と比べてもおよそ2倍となる高い性能です。

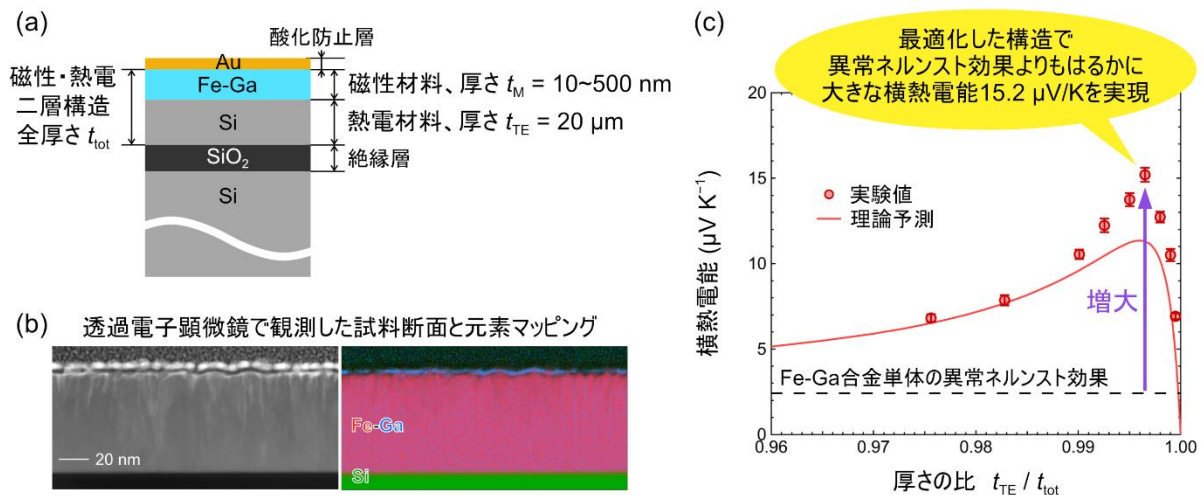


図2(a) 直接接触する磁性・熱電二層構造における横熱電能を評価する試料の断面模式図。(b) 最大の15.2 $\mu\text{V/K}$ の横熱電能が観測された $t_M = 70\text{ nm}$ の試料の透過電子顕微鏡の観測結果と元素マッピング。平坦な積層構造が確認できます。(c) 二層構造の各層の厚さの比に対する横熱電能の依存性(横熱電能のピーク近辺を拡大した図)。赤線は式と磁性・熱電材料の輸送・熱電特性より計算した予測値で、データ点は試料を測定した実験結果。点線は磁性材料(Fe-Ga合金)単体の異常ネルンスト効果の横熱電能(2.4 $\mu\text{V/K}$ )。

## 今後の展開

本成果により、磁性材料と熱電材料を積層しただけのシンプルな構造で大きな横熱電能が得られることを実証しました。本積層構造は、応用上の汎用性が高いため、これを活用した新しい環境発電技術や高感度な熱流センサなどへの展開が期待されます。ゼーベック駆動横型磁気熱電効果は、熱電材料・磁性材料の組み合わせ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を利用した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、様々な材料を用いさらなる性能向上を目指すとともに実応用に向けた研究を加速していきます。

## 掲載論文

題目 : Direct-contact Seebeck-driven transverse magneto-thermoelectric generation in magnetic/thermoelectric bilayers  
著者 : Weinan Zhou, Taisuke Sasaki, Ken-ichi Uchida, Yuya Sakuraba  
雑誌 : Advanced Science (doi: 10.1002/advs.202308543)  
掲載日時 : 2024 年 3 月 6 日

## 用語解説

### (1) 熱流センサ

伝導熱としてセンサに通過する熱エネルギーを、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。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。

### (2) ゼーベック効果

導体の両端が異なる温度になるように温度勾配を与えた時に、温度勾配と平行する方向に熱起電力が生じる効果。この効果が強く表れる材料が熱電材料として用いられている。

### (3) 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。

### (4) 異常ネルンスト効果

磁性材料特有の熱電現象。温度勾配と磁性材料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。

## 参考文献

1. W. Zhou, K. Yamamoto, A. Miura, R. Iguchi, Y. Miura, K. Uchida, and Y. Sakuraba, *Nat. Mater.* **20**, 463 (2021).  
NIMS・JST 共同プレスリリース「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、  
(<https://www.nims.go.jp/news/press/2021/01/202101190.html>)。

## 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

NIMS 若手国際研究センター (ICYS)  
ICYS リサーチフェロー 周 偉男 (じょう うえいなん)  
E-mail: ZHOU.Weinan [at] nims.go.jp  
TEL: 029-851-3354 ex:6447

NIMS 磁性・スピントロニクス材料研究センター  
磁気機能デバイスグループ 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  
URL: <https://www.nims.go.jp/mmu/mmg/>

(報道・広報に関すること)

NIMS 国際・広報部門 広報室  
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1  
E-mail: [pressrelease \[at\] ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease[at]ml.nims.go.jp)  
TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

JST 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3  
E-mail: [jstkoho \[at\] jst.go.jp](mailto:jstkoho[at]jst.go.jp)  
TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

(JST 事業に関すること)

JST 研究プロジェクト推進部 グリーンイノベーショングループ  
古川 雅士 (ふるかわ まさし)  
〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町  
E-mail: [eratowww \[at\] jst.go.jp](mailto:eratowww[at]jst.go.jp)  
TEL: 03-3512-3528, FAX: 03-3222-2068