

# IoT 時代における熱電材料の深化と先鋭化

熱磁気効果をベースとした熱電材料の新展開

水 口 将 輝\*

### 1. はじめに

電子の電荷とスピンの二つの自由度を融合して新しいエレ クトロニクスを開拓することを目的としたスピントロニクス とよばれる研究分野は、ハードディスクドライブ(HDD)の センサーヘッドや磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)な ど,いくつかの実用的なアプリケーションを生み出しながら 現在でも進展を続けている.特にこの10年で,スピントロ ニクスと熱の相関を取り扱う「スピンカロリトロニクス」の 研究が注目され、スピントロニクスの中でも重要な分野の一 つとして認識されるようになってきた<sup>(1)-(3)</sup>.磁場中におい て金属や半導体に熱流があるとき、電位差あるいは温度差が 生じる熱磁気効果は古くから知られている. これらの熱磁気 効果の一つであるネルンスト(Nernst)効果は,温度勾配お よび磁場が印加されたときに、双方の外積方向に電圧が誘導 される現象であり、荷電粒子にローレンツ力が作用すること で生じる効果である<sup>(4)</sup>.特に対象となる物質が強磁性体のよ うな自発磁化を有する場合に付加的に生じる現象は異常ネル ンスト効果とよばれており、通常は自発磁化の大きさに比例 して生じる現象であるとされている(図1に模式図). 観測さ れるネルンスト電界(E)は、ネルンスト係数(Q<sub>0</sub>)、異常ネル ンスト係数( $Q_s$ ),外部磁場(H),温度勾配( $\nabla T$ )および磁化 ベクトル(M<sub>s</sub>)を用いて,以下のように表される.

 $\mathbf{E} = Q_0 (\mathbf{H} \times \nabla \mathbf{T}) + Q_s(\mu_0 \mathbf{M}_s \times \nabla \mathbf{T})$  (1) 右辺第一項は外部磁場に比例する正常ネルンスト項であり, 第二項は磁化の大きさに比例する異常ネルンスト項である. 異常ネルンスト効果には,熱電素子として広範に用いられて いるゼーベック(Seebeck)素子には無い,いくつかの特長が あるため,その素子設計を戦略的に行うことにより,高性能



図1 異常ネルンスト効果の模式図.

な熱電素子への応用が可能になると期待される<sup>(5)</sup>.熱電素子 への応用のために不可避な要素技術として,大きな異常ネル ンスト効果を示す材料の開発や異常ネルンスト効果の制御方 法の確立などが想定される.筆者らは,このような背景から 異常ネルンスト効果を活用した熱電応用を目的とし,材料探 索やナノ構造の導入による制御などを試みてきた<sup>(6)-(10)</sup>.本 稿では,特にグラニュラー構造や<sup>(11)</sup>,金属と半導体の多層 構造<sup>(12)</sup>などのナノ構造における異常ネルンスト効果の増大 現象について紹介し,熱磁気効果をベースとした熱電材料創 成の新しい展開について議論する.

## グラニュラー構造における異常ネルンスト効果の 増大現象

磁性材料を含むグラニュラー構造では,スピン依存トンネ ル伝導や異常ホール効果の変調効果など,特異な電気伝導現 象が生じることが報告されており,異常ネルンスト効果の増 大効果も期待される.そこで,グラニュラー構造を有する薄 膜を作製し,ナノ粒子の形態を変化させた試料で異常ネルン

New Developments in Thermoelectric Materials Based on the Thermomagnetic Effects; Masaki Mizuguchi(Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya)

<sup>\*</sup> 名古屋大学未来材料・システム研究所;教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)

Keywords: thermoelectric materials, thermomagnetic effects, ferromagnetic materials, anomalous Nernst effect, spin caloritronics 2021年7月27日受理[doi:10.2320/materia.60.558]

スト効果がどのように変化するのかを調べた.スパッタ法を 用いて  $Co_x(MgO)_{1-x}$  グラニュラー薄膜を作製した.薄膜の 膜厚は 100 nm とし、Co ターゲットと MgO ターゲットのス パッタリング電力比を変化させることにより、x = 0.57, 0.59, 0.63, 0.67, 0.73, 0.77, 0.81, 0.85, 0.90, 0.92, 0.96, 0.98, 0.99, 1.00の14種類の試料を作製した.試料の組成比は、電 子プローブマイクロアナライザ(EPMA)による分析により 同定した.試料の微細組織を透過電子顕微鏡(TEM)で観察 した結果を図2に示す.図中の明るい部位は Co,暗い部位 は MgO に対応している.図2(a)は、x = 0.90の試料の断面 TEM 像であり、膜厚が設計値の 100 nm にほぼ等しいこと と、表面・界面の平坦性が確認できる.図2(b)は、x = 0.98の試料の高倍率断面 TEM 像である.ごく少量の MgO 粒子



図2  $Co_x(MgO)_{1-x}$  グラニュラー薄膜の断面 TEM 像((a) x = 0.90の低倍率像, (b) x = 0.98の高倍率像, (c) x = 0.90の高倍率像, (d) x = 0.63の高倍率像).

が、Co領域に分散していることがわかる. MgO の濃度を増 加させると, x=0.90の試料では, 金属 Co ネットワークの 中に絶縁性の MgO の領域が多く形成された(図2(c)). さ らに MgO の濃度を増加させると、Co 間の距離やスペース が大きくなるとともに、Coの領域が小さくなり、Coグラニ ュールが形成され始めることが分かる.図2(d)に示すよう に、x=0.63のサンプルでは、隣り合うCoグラニュールが わずかにつながっており、パーコレーション閾値付近におけ るグラニュラー構造に典型的にみられる微細組織を有してい ることが分かった.これらの試料について,その異常ネルン スト効果を室温で調べた. 薄膜面内方向に温度勾配を加え, 発生するネルンスト電圧を測定した.同時に温度勾配方向に 生じるゼーベック電圧を測定し, ゼーベック電圧に対する異 常ネルンスト電圧の比を異常ネルンスト角( $\theta_{ANE}$ )と定義し た. 図 3(a)に示すように、 $\theta_{ANE}$ の大きさは、MgOの添加量 の増加に従って増加し、MgOを添加していない Co 薄膜に おける θ<sub>ANE</sub> の3.5倍程度にまで大きく増加することが分かっ た. また,熱勾配の代わりに電流を印加した場合に定義され る異常ホール角( $\theta_{AHE}$ )について同じ試料で調べた結果,図3 (b)に示すように、MgOの添加による $\theta_{AHE}$ の増加はほとん ど確認されず、逆に大きく減少したことから、熱磁気効果の みに見られる増加現象であることが明らかになった.この結 果は、熱電変換効率が大きく増加するグラニュラー構造のよ うなナノ構造を用いて素子設計を行うことにより、熱電変換 効率を高められる可能性を示している.

### 金属と半導体の多層構造における異常ネルンスト 効果の増大現象

薄膜の膜厚をナノメートルのオーダーまで減少させると, 異常ネルンスト効果に特異性が生じる. Chuang らは, 3d 遷 移金属元素の薄膜試料の膜厚を変えた試料について,室温で 異常ネルンスト効果の測定を行った. その結果, Fe, Co, Ni 薄膜では, 膜厚が 20 nm 以下になると $\theta_{ANE}$ の大きさが, 10 倍以上の大きさまで増大することを報告した<sup>(13)</sup>. これは,



図3 Co<sub>x</sub>(MgO)<sub>1-x</sub>グラニュラー薄膜における (a) 異常ネルンスト角の MgO 添加量依存性および (b) 異常ホール角の MgO 添加 量依存性. それぞれの図の点線は, MgO を添加していない Co 薄膜における異常ネルンスト角, 異常ホール角の大きさを 示す.

超薄膜において電子構造がバルクのそれと比べて変調を受け る効果などに起因していると説明されている.同様に,膜厚 が数ナノメートルである異種の超薄膜を積層した多層膜にお いても,異常ネルンスト効果の増大現象が報告されている. Uchida らは、膜厚が数ナノメートルの Pt および Fe を交互 に積層した多層薄膜を作製し、温度勾配を薄膜面直および薄 膜面内方向の異なった方向に印加した場合のそれぞれの異常 ネルンスト効果を室温で測定した<sup>(14)</sup>. Pt および Fe 層の膜 厚や積層数を変化した試料で横ゼーベック係数の大きさの比 較を行ったところ、いずれの温度勾配方向で測定した場合で も,積層数を増加した場合,横ゼーベック係数が増加する結 果が得られた.これは,界面数が増加することにより異常ネ ルンスト効果が増大することを示唆している.一方,熱電材 料への応用の観点からは、Q。や電気伝導率の増加に加え て、熱伝導率( $\kappa$ )の低減も重要である、一般に金属は高い $\kappa$ を有するため、低いκを示す半導体などとのハイブリッド ナノ構造を設計することは有効な手段である.そこで、低い 熱伝導率を有するアモルファス半導体層と強磁性金属層から なる多層構造に着目し,熱伝導率の低減と異常ネルンスト効 果の増大を同時に達成することを狙った. 電子線蒸着装置を 用いて, Si(001) 基板上に Co および Si を室温でそれぞれ 20 nm ずつ交互に2層ずつ積層し、これをSi/Co多層膜とし た. 参照試料として, 20 nm の Co 単層膜も作製した. 構造 評価には、走査型電子顕微鏡法(SEM)、ラマン分光を用い た. 熱伝導率測定には 2ω 法を用いた. Co 単層膜および Si/ Co多層膜のSEM像を確認したところ,図4(a)および(b) に示すように、各層の膜厚が設計値通りに 20 nm で均一に 積層されていることが分かった.また,試料の熱伝導率を測 定したところ, Si/Co多層膜は、参照用のCo単層膜よりも 30倍程度低い熱伝導率を示した.これは、熱伝導率の低い Siを挿入した効果であると考えられる. これらの試料につ いて,その異常ネルンスト効果を室温で調べた.薄膜面内方 向に温度勾配を加え,発生するネルンスト電圧を測定した. その結果,図5に示すように、多層膜のQ。はCo単層膜の それと比較して、2.6倍程度大きい値となった. このように 多層膜における異常ネルンスト効果が増大する要因として, 磁性/非磁性界面において,近接効果により僅かな磁性拡散 層が非磁性層内に生じ,異常ネルンスト効果が増大する効果 が提案されているが<sup>(15)</sup>,バンド構造が変調される効果や界 面における散乱の効果も寄与するという報告もあり,議論が 続いている.本研究で観測された増大効果の要因も明らかに はなっていないが,金属/半導体の多層構造における異常ネ ルンスト効果の増大はこれまでに報告が無いため,さらなる 現象の解明が待たれる.いずれにしても,本構造を用いるこ とにより熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増大を同時 に達成することができることが明らかになった.この結果 は,金属・半導体のハイブリッドナノ構造を用いて素子設計 を行うことにより,熱電変換効率を高められる可能性を示し ている.

#### 4. ま と め

熱磁気効果の一つである異常ネルンスト効果を活用した熱 電応用を目的として、グラニュラー構造や金属・半導体多層 構造のようなナノ構造の導入による異常ネルンスト効果の増 大現象を調べた.スパッタ法を用いて Co<sub>x</sub>(MgO)<sub>1-x</sub>グラニ ュラー薄膜を作製し、ナノ粒子の形態を変化させた試料で異 常ネルンスト効果がどのように変化するのかを調べた.試料 のナノ構造を透過電子顕微鏡で観察した結果、平均粒径数ナ



図5 Co単層膜および Si/Co多層膜の異常ネルンスト係数.



図4 (a) Co 単層膜の断面走査型電子顕微鏡像および (b) Si/Co 多層膜の断面走査型電子顕微鏡像.

特

ノメートルサイズの MgO の微粒子が Co 薄膜内にランダム に分散した形態であることが分かった. MgO の微粒子は, その添加量に応じて互いに孤立している構造から連結してい る構造まで、様々な形態をとることが明らかになった.異常 ネルンスト効果を測定した結果、 $\theta_{ANE}$ の大きさが、MgOの 添加量の増加に従って増加し、MgO を添加していない Co 薄膜における θ<sub>ANE</sub> の3.5倍程度にまで大きく増加することが 分かった.また、熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増 大を同時に達成することを目的とし,低い熱伝導率を有する アモルファス半導体層と強磁性金属層からなる多層構造に着 目した.電子線蒸着によりCoおよびアモルファスSiの多 層膜を作製し、熱伝導率および異常ネルンスト効果を調べた. Si/Co多層膜の熱伝導率を測定したところ、参照用のCo単 層膜よりも30倍程度低い熱伝導率を示した.これは、熱伝 導率の低い Si を挿入した効果であると考えられる.異常ネ ルンスト効果を測定した結果,Si/Co多層膜の $Q_s$ はCo単 層膜のそれと比較して、2.6倍程度大きい値となった.この 結果から, Si/Co 多層膜において熱伝導率の低減と異常ネル ンスト効果の増大を同時に達成することができることが明ら かになった.以上から,熱電変換効率が大きく増加するグラ ニュラー薄膜のようなナノ構造や金属・半導体のハイブリッ ドナノ構造を用いて素子設計を行うことにより、熱電変換効 率を高められる可能性が示された.

本稿で紹介した研究成果の多くは、筆者の研究グループの Himanshu Sharma 博士研究員および Peng Sheng 博士研究 員と,高知工科大学 藤田武志教授,大阪大学 北浦怜旺奈 氏,石部貴史助教,中村芳明教授との共同研究によるもので あり,各氏に感謝申し上げる.本研究の一部は,科学技術振 興機構 CREST 研究(Grant No. JPMJCR1524), 文部科学省 科学研究費補助金基盤研究(A)(Grant No. 17H01052, 19H00853),国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(A)) (Grant No. 18KK0377),村田学術振興財団研究助成および カシオ科学振興財団研究助成の支援を受けて行われた.

#### 文 献

- (1) G. E. Bauer, E. Saitoh and B. J. van Wees: Nature Mater., 11 (2012).391.
- (2) M. Hatami, G. E. W. Bauer, Q. Zhang and P. J. Kelly: Phys. Rev. Lett., 99(2007), 066603.
- (3) K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa and E. Saitoh: Nature, 778(2008), 455.
- (4) W. Nernst: Ann. Phys., 267(1887), 760.
- (5) M. Mizuguchi and S. Nakatsuji: Sci. Tech. Adv. Mater, 20 (2019), 262.
- (6) M. Mizuguchi, S. Ohata, K. Hasegawa, K. Uchida, E. Saitoh and K. Takanashi: Appl. Phys. Express, 5(2012), 093002.
- (7) Y. Sakuraba, K. Hasegawa, M. Mizuguchi, T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki and K. Takanashi: Appl. Phys. Express, 6(2013), 033003.
- (8) K. Hasegawa, M. Mizuguchi, Y. Sakuraba and K. Takanashi: Appl. Phys. Lett., 106 (2015), 252405.
- (9) S. Isogami, K. Takanashi and M. Mizuguchi: Appl. Phys. Express, 10(2017), 073005.
- (10) H. Sharma, Z. Wen, K. Takanashi and M. Mizuguchi: Jpn. J. Appl. Phys., 58(2019), SBBI03.
- (11) P. Sheng, T. Fujita and M. Mizuguchi: Appl. Phys. Lett., 116 (2020), 142403.
- (12) R. Kitaura, T. Ishibe, H. Sharma, M. Mizuguchi and Y. Nakamura: Appl. Phys. Express, 14(2021), 075002.
- (13) T. C. Chuang, P. L. Su, P. H. Wu and S. Y. Huang: Phys. Rev. B, 96(2017), 174406.
- (14) K-i. Uchida, T. Kikkawa, T. Seki, T. Oyake, J. Shiomi, Z. Qiu, K. Takanashi and E. Saitoh: Phys. Rev. B, 92(2015), 094414.
- (15) R. Ramos, T. Kikkawa, A. Anadón, I. Lucas, T. Niizeki, K. Uchida, P. A. Algarabel, L. Morellón, M. H. Aguirre, M. R. Ibarra and E. Saitoh: Appl. Phys. Lett., 114 (2019), 113902.



20

2003年3月	東京大学大学院工学系研究科博士課程修
	了
2003年4月	日本学術振興会特別研究員(DC)
2004年 4 月	大阪大学大学院基礎工学研究科特任助手
2007年3月	東北大学金属材料研究所助手
2007年4月	東北大学金属材料研究所助教
2009年 5 月	東北大学金属材料研究所准教授
2020年5月	名古屋大学大学院工学研究科教授
2021年4月	名古屋大学未来材料・システム研究所教
	授
専門分野:磁	<b>鯥性材料,スピントロニクス</b>
◎新規磁性材料開発やスピントロニクス現象の解明と	
新機能の探究に関する研究に従事。	

\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*