



平成 29 年 7 月 10 日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所

鉄と窒素からなる磁性材料 熱を加える方向によって熱電変換効率が変化 特殊な結晶構造 γ 型 Fe_4N による熱電変換デバイスの高効率化実現へ道筋

【発表のポイント】

- 鉄と窒素という身近な元素から作製した磁性材料で、熱を加える方向によって熱電気変換効率が大きく変化することを新発見した。
- 鉄と窒素の組み合わせに限らず、身のまわりにあふれた元素の組み合わせで同様の特性を持つ材料が作れることを示唆。
- 磁石を用いた熱電変換デバイスの開発に応用することで、熱電変換効率を自在にかつ効率よく制御することが可能になる。

【概要】

東北大学金属材料研究所水口将輝准教授、高梨弘毅教授は、福島工業高等専門学校磯上慎二准教授(当時。現所属:国立研究開発法人物質・材料研究機構主任研究員)らグループとの共同研究によって、 γ 型 Fe_4N という特殊な結晶構造をもつ磁性金属の薄膜において、磁場中の熱電変換効果の一つ「異常ネルンスト効果」^(注 1)と呼ばれる熱磁気効果^(注 2)の大きさが、加える熱の方向に応じて大きく変化すること発見しました。

風力や太陽光など身の回りのエネルギーを利用する環境発電^(注 3)の促進には、熱を電気に効率的に変換できる材料の開発が不可欠です。熱磁気効果をもつ磁性体は、縦方向の温度差を横方向の電圧に変換できるため、環境発電に適した材料として注目されていますが、効率的に発電に利用するためには、熱の方向と電力を取り出す方向をそれぞれ独立に設計・制御する技術が必要となり、開発が進んでいませんでした。そこで研究グループは、鉄と窒素という身の回りにはあふれる元素の組み合わせから作製できる γ 型 Fe_4N という特殊な結晶に着目しました。研究グループが作製した高品位な γ 型 Fe_4N 薄膜結晶は、熱から電圧への変換効率が結晶に与える熱の勾配方向に強く影響されることを示しました。

今回作製した結晶を用いれば、材料の方向を適切に選択するだけで、熱電効率を変化させることができます。そのため、発電素子設計に複雑な技術が不要となり、より効率的な熱電素子の開発、環境発電技術への幅広い応用が想定されます。また、これまであまり熱電変換素子^(注 4)などに活用されてこなかった窒化物薄膜ですが、高い耐食性・機械的強度をもつことから、酸化物薄膜に替わる新しい研究対象の材料としても期待されます。

【詳細な説明】

○研究背景

私たちの身の回りに存在する熱、光、振動、電磁波、などのエネルギーを利用して電力に変換する環境発電技術が注目を集めています。特に、これまであまり利用されていなかった熱などの微小エネルギーを活用する研究が盛んに行われています。また、熱と電子のスピンの相関を用いる熱磁気効果を利用したエネルギー変換材料の創出についても様々な取り組みがなされていますが、熱磁気効果を熱電発電に応用する場合、発電効率を高めるためには、熱勾配の方向と電力を取り出す端子の方向をそれぞれ独立に設計・制御することが必要な技術となり、あまり効率的ではありません。そのため、これらのエネルギー変換材料の熱磁気効果自体に、方向によって物理的性質が異なる性質(異方性)があれば、複雑な設計技術は不要となります。

しかしながら、このような熱磁気効果の異方性についてこれまで報告がある材料は、一部の超伝導体や希薄磁性半導体などの材料に限られており、ユビキタス元素^(注 5)のみから構成される強磁性金属のような、取り扱いやすい材料についての報告はありませんでした。

○成果の内容

今回、水口准教授らのグループは、 γ' 型 Fe_4N という特殊な結晶構造(図 1 に結晶の模式図)をもつ磁性金属の薄膜において、「異常ネルンスト効果」と呼ばれる熱磁気効果の大きさが、加える熱の方向に応じて大きく変化することを発見しました。

本研究では、 γ' 型 Fe_4N 磁性体結晶をマグネトロンスパッタ法を用いて、単結晶薄膜として酸化マグネシウム(MgO)基板上に作製し、その異常ネルンスト効果を室温で詳細に調べました。図 1 に示すように、この材料の薄膜面内方向に熱の勾配をつけ、発生するネルンスト電圧を測定しました。その結果、図 2 に示すように、熱を加える方向によって、発生する電圧が大きく変化し、単一材料として強い異常ネルンスト効果の異方性を示す材料であることが分かりました。

本研究で熱電変換素子への応用に用いた異常ネルンスト効果は、古くから知られた現象ですが、発電への応用などにはあまり活用されてきませんでした。異常ネルンスト効果は、熱流の方向と電力を取り出すための電極の方向が垂直関係にあります。これは電力の取り出しが熱勾配に影響されないことを意味し、理想的な熱電変換技術といえます。そのため、これまでは素子の内部で熱を加える方向と電力を取り出す方向をそれぞれ独立に設計・制御することが重要であり、材料自体に熱電変換の効率に方向依存性を持つ方が望ましいと考えられていました。

本研究で見いだした、異常ネルンスト効果に強い異方性を示す材料を用いて素子設計を施すことにより、熱電発電効率を飛躍的に高める可能性が示されました。

○意義・課題・展望

本研究成果は、1) 新材料開発という応用的な成果と、2) 特異な現象の発見という学術的な成果の両方の意義があります。

1) 新材料開発という応用的な成果

例えばマイクロメートルサイズの素子設計を行う際に、本成果を用いれば、材料の方向を変えることにより、最適な熱勾配を選択して付与することが可能になるため、極めて高効率な熱電変換素子への開発につながる可能性を秘めています。また、材料自体の方向を変化させるだけで熱電効率を変化させることができるため、例えば熱勾配に対して回転体を作製して接触させることにより、出力可変な熱電素子の開発にもつながります。

さらに、鉄は人類に最も親しい磁性元素であり、窒素は大気の 80% を占めていることから、本成果で開発した鉄と窒素からなる結晶は元素戦略的観点からも価値の高い材料です。窒化物材料は今日広く使われている酸化物材料に比べ、様々な結晶の形(結晶配位)を作ることが期待できるため、未知の機能性材料創製の可能性が期待できます。また、酸化物と比較して一般的に高い電気伝導性、耐食性、機械的強度が得られるため、今後は酸化物に次ぐ窒化物スピントロニクス研究分野の開拓が期待されます。課題としては、原理的に窒素は高温では熔融せずに分解してしまうため、作製が容易ではない点ですが、近年の結晶成長技術の革新により作製できる材料の幅は広がっています。

2) 特異な現象の発見という学術的な成果

本研究で開発した材料は、電気抵抗(あるいはホール抵抗)にはほとんど異方性が無いにもかかわらず、熱磁気効果だけに異方性が現れます。この現象は、材料が金属であること、さらに室温で観測されることを考えても極めて特異な現象です。この結果は、異常ネルンスト効果が、熱勾配で生じた伝導キャリアの流れがローレンツ力で横方向に曲げられるという単純な描像だけでは説明できないことを示しており、学術的にも興味深い成果です。同じような結晶構造をもつ Fe-Al 不規則合金薄膜で同様の実験を行いました。図 3 に示すようにこのような異方性は確認されませんでした。そのため、本研究の特異な現象の要因として、鉄原子および窒素原子に特有の強い軌道混成から生じる電子相関が関係していると考えられます。この詳細は解明されておらず、未知の物理が潜んでいる可能性もあるため、今後のさらなる研究課題として進展が期待されます。

○今後の展開

今後は、さらに熱電特性の異方性を大きくするための材料開発と、磁性体のナノ構造を制御する研究を進めていきます。また、本研究成果を利用した熱電素子を試作し、実際に熱電効率の向上に資することを実証していきます。本成果を有効的に活用することにより、我々の身近なところで高効率な熱電発電が普及する可能性があるため、IOT 社会におけるエネルギー源への利用や、宇宙探査機用の電源等、極限環境で用いられる熱電材料の高性能化に向けた展開も期待されます。

○発表論文

雑誌名: Applied Physics Express (公益社団法人応用物理学会発刊学術雑誌)

英文タイトル: Dependence of anomalous Nernst effect on crystal orientation in highly ordered γ' -Fe₄N films with anti-perovskite structure

全著者: Shinji Isogami, Koki Takanashi and Masaki Mizuguchi

DOI: 10.7567/APEX.10.073005

○専門用語解説

注 1 異常ネルンスト効果

磁化した磁性体に熱流を流した際、磁化の向きと熱流の向きの外積方向に電圧を生じる現象。電圧の向きと大きさは磁性体の材料ごとに異なり、材料が持つ異常ネルンスト係数の符号と大きさによって決まります。

注 2 熱磁気効果

金属や半導体に温度勾配による熱流があるとき、外部から磁場をかけると電位差や温度差が生じる現象。熱流磁気効果と呼ばれることもあります。

注 3 環境発電

照明や振動、廃熱、体温、電磁波等の身の回りのエネルギーを利用して電力に変換する発電方法。エネルギーハーベスティングとも呼ばれ、近年、環境意識の高まりと省電力デバイスの普及により、これまで利用されていなかった環境中のエネルギーを利用することが注目されています。

注 4 熱電変換素子

ゼーベック効果、ペルティエ効果、トムソン効果などの、熱と電気を関係づける現象を利用した素子の総称。例えば、2種類の異なる金属または半導体を接合して、両端に温度差を生じさせると起電力が生じるゼーベック効果は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する現象であり、ゼーベック素子に応用されています。

注 5 ユビキタス元素

ユビキタス(ubiquitous)は、遍在性をあらわす言葉であり、資源面から見て、ありふれた入手しやすい元素のことを指します。例えば、地球上の地表付近に存在する元素の質量割合を示す「クラーク数」が大きい元素ほど、ユビキタス元素ということになります。クラーク数が一番大きい元素は酸素であり、ケイ素、アルミニウム、鉄の順に続きます。

○共同研究機関および助成

本研究成果は、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 チーム型研究

(CREST) 「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」 (研

究総括：瀬戸山 亨 三菱ケミカル株式会社 執行役員 横浜研究所 研究室長) における研究課題「ナノ超空間を利用した熱・スピン・電界交差相関による高効率エネルギー変換材料の創製」(Grant No.JPMJCR1524、研究代表者：水口 将輝 東北大学 金属材料研究所 准教授、研究期間：平成 27～32 年度) および日本学術振興会 科学研究費助成事業(科学研究費補助金) 基盤研究(S)における研究課題「規則合金スピントロニクス材料の新展開」(課題番号 25220910、研究代表者：高梨 弘毅 東北大学 金属材料研究所 教授、研究期間：平成 25～29 年度)の一環として行われました。

○参考図

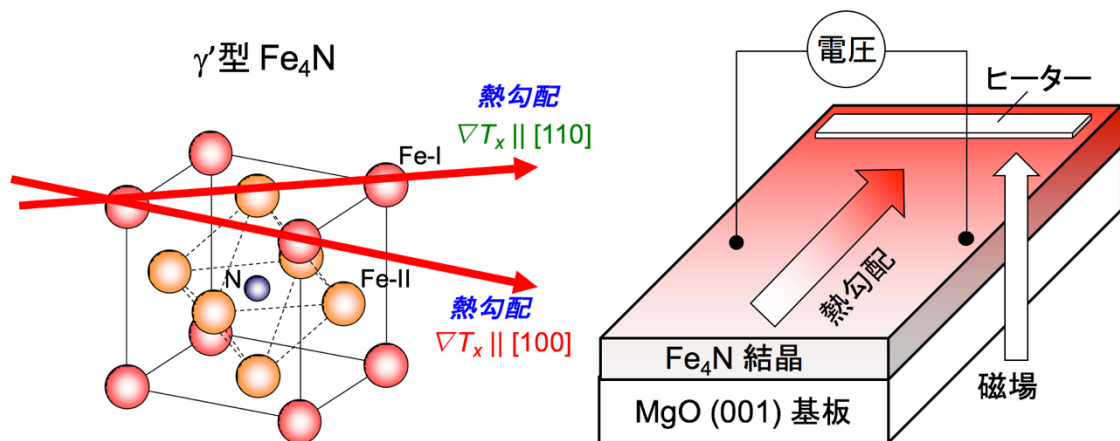


図 1 γ' 型 Fe_4N の結晶構造図と異常ネルンスト効果の測定方法

γ' 型 Fe_4N の単結晶の高品位な薄膜を作製しました。この薄膜に結晶の異なる方向から熱勾配を加えて、熱勾配と磁場の双方に垂直な方向の電圧 (異常ネルンスト電圧) を測定しました。

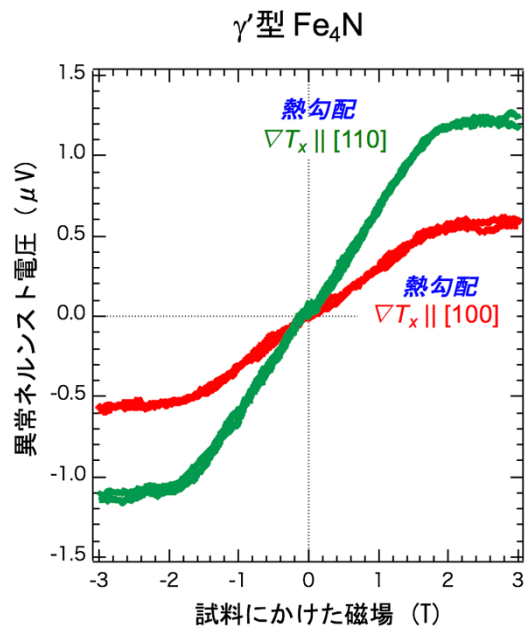


図 2 γ' 型 Fe₄N 薄膜の異常ネルンスト電圧の磁場依存性

γ' 型 Fe₄N 単結晶薄膜の異なる結晶方位から熱勾配を加えると、その方向によって電圧が大きく変化することを見いだしました。

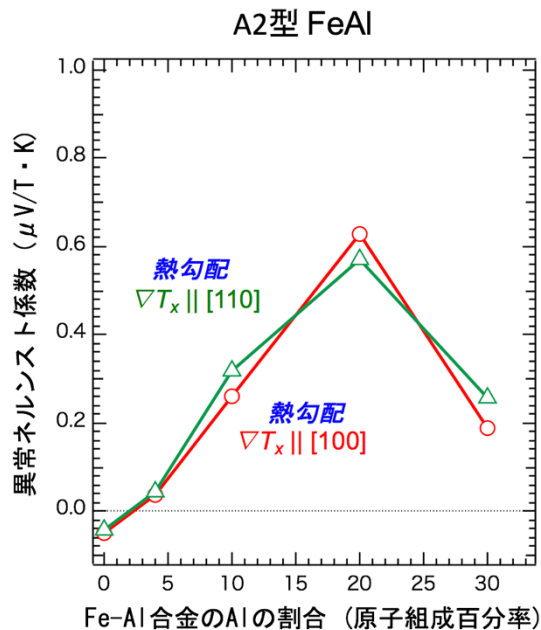


図 3 A2型 Fe-Al 薄膜の異常ネルンスト係数の Al 組成依存性

γ' 型 Fe₄N に似た結晶構造をもつ A2 型 Fe-Al 単結晶薄膜で、Fe と Al の組成を変えて異常ネルンスト効果の測定を行いました。が、 γ' 型 Fe₄N のように熱勾配の方向で電圧の大きさが変わるようなふるまいは見られませんでした。この結果は、本研究結果が γ' 型 Fe₄N に特有の現象であることを表しています。

本件に関するお問い合わせ先

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所
先端エネルギー材料理工共創研究センター

氏名 水口 将輝

TEL:022-215-2377

Email:mizuguchi@imr.tohoku.ac.jp

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

横山 美沙

TEL:022-215-2144 FAX:022-215-2482

Email:pro-adm@imr.tohoku.ac.jp