

令和2年4月27日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所  
高知工科大学

コバルトと酸化マグネシウムからなる  
グラニュー材料で熱電変換効率が変化  
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】

- コバルト薄膜に酸化マグネシウムの粒子を分散させただけで、熱電変換効率の大幅な増加が可能になることを新発見した。
- 本研究により身のまわりにあふれた元素の組み合わせを用いた同じグラニュー構造で同様の特性を持つ材料が作れることが示唆された。
- 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研究グループは、高知工科大学藤田武志教授らグループとの共同研究によって、 $\text{Co}_x(\text{MgO})_{1-x}$ グラニュー薄膜<sup>(注1)</sup>において、磁場中の熱電変換効果の一つである「異常ネルンスト効果」<sup>(注2)</sup>と呼ばれる熱磁気効果<sup>(注3)</sup>の大きさが、MgOの組成量に応じて大きく変化することを発見しました。

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、変換効率が低いことから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。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る異常ネルンスト効果は電力の取り出しが熱勾配に影響されないことから、理想的な熱電変換技術といえるため、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<sup>(注4)</sup>の分野などで注目を集めています。熱磁気効果をもつ磁性体を効率的に発電に利用するためには、材料に内在するナノ構造を制御することにより、その変換効率を向上する技術が必要であることが提案されていますが、その開発はあまり進んでいませんでした。そこで研究グループは、コバルト (Co) 薄膜に絶縁体である酸化マグネシウム (MgO) のナノメートルサイズの微粒子を分散させたグラニュー薄膜材料に着目しました。研究グループでは、MgOの添加量を様々に変えて高品位なグラニュー薄膜を作製し、熱から電圧への変換効率がMgOの添加量に依存して大きく増加することを発見しました。

今回作製したグラニュー薄膜材料を用いれば、例えば絶縁体の添加量を適切に選択するだけで、熱電効率を自由に制御することができます。これにより、発電素子を設計する際、材

料選択による自由度が生まれ、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<sup>(注 5)</sup>などに活用されてこなかったグラニューカー薄膜ですが、その材料選択性の大きさや、材料作製の容易さから、新しい研究対象の材料としても期待されます。

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

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

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

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

高知工科大学 広報課

TEL:0887-53-1080

FAX:0887-57-2000

Email:kouhou@ml.kochi-tech.ac.jp

## 【詳細な説明】

### ○研究背景

身の回りの環境で排出される熱などの微小エネルギーを回収して電力にする環境発電が注目されています。その中でも、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、その変換効率が高い材料が有用です。そのため、通常の金属磁石などにナノ構造を付与することによりエネルギー変換効率を制御することができれば、熱電変換デバイスへの応用に望ましいと考えられます。

しかしながら、ナノ構造による熱磁気効果の制御については、例えば膜厚が数ナノメートル程度に超薄膜化した構造や、超薄膜の多層膜構造などの構造の報告に限られており、より大きな薄膜やバルク体にも応用できるグラニューラー構造などのナノ構造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、Co 薄膜に絶縁体である酸化マグネシウム MgO のナノメートルサイズの微粒子を分散させた膜厚 100 ナノメートルの  $\text{Co}_x(\text{MgO})_{1-x}$  グラニューラー薄膜において、「異常ネルンスト効果」と呼ばれる熱磁気効果の大きさが、MgO の添加量に依存して大きく増加することを発見しました。

本研究では、マグネトロンスパッタ法を用いて  $\text{Co}_x(\text{MgO})_{1-x}$  グラニューラー薄膜を酸化マグネシウム (MgO) 基板上に作製しました。この際、薄膜の膜厚は 100 ナノメートルとし、Co に対する MgO の添加量を様々に変化させた試料を作製しました。作製した試料について、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加え、発生するネルンスト電圧を測定しました。

まず、試料のナノ構造を透過電子顕微鏡で観察した結果、図 2 に示すように、平均粒径数ナノメートルの 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りました。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も明らかになりました。次に、異常ネルンスト効果の測定の結果、図 3 に示すように、ネルンスト効果の効率を表す指標の一つであるネルンスト角の大きさが、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 薄膜におけるネルンスト角の大きさの 3 倍以上にまで大きく増加することが分かりました。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について同じ試料で調べた結果、MgO の添加による異常ホール角の増加はほとんど確認されず、大きく減少したことから、本研究におけるグラニューラー構造では熱磁気効果のみが増加することが分かりました。

これにより、熱電気変換効率が大きく増加するグラニューラー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。

本研究成果は、米国物理学協会が刊行する「Applied Physics Letters」に 2020 年 4 月 7 日に掲載されました。

## ○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

本成果で得られた知見を生かし、異常ネルンスト効果の増加効果とナノ構造の形態の相関が明らかになれば、増加効果が最大になるようなナノ構造の最適化を行うことにより、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、薄膜のみならず同様なナノ構造の形態を有するバルク体を用いることにより、より適した磁石を用いた熱電変換デバイスの実現が期待されます。

### 2) 特異な現象の発見という学術的な成果

本研究で発見した効果は、電気抵抗(ホール抵抗)では観測されないにもかかわらず、熱磁気効果だけに顕著に現れます。この現象には、試料内部の  $\text{MgO}$  微粒子が構成するナノ構造の形態が関係すると考えられますが、その詳細な原理は解明されていません。材料の汎用性やナノ構造の電子状態などを含めた知見の収集が必要と考えられ、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、さらに熱磁気効果を大きくするための材料開発と、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実証実験を行っていきます。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 Letters (米国物理学協会)

英文タイトル: Anomalous Nernst Effect in  $\text{Co}_x(\text{MgO})_{1-x}$  Granular Thin Films

全著者: P. Sheng, T. Fujita and M. Mizuguchi

DOI: 10.1063/1.5140461

本成果は4月7日に公開されました。

## ○専門用語解説

注 1 グラニューラー薄膜

母相(マトリックス)材料の中にナノメートルサイズの微小な粒子が多数分散した構造を有する薄膜についての総称。特異な電気伝導現象が生じることが多い薄膜です。

#### 注 2 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 3 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 4 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 5 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。

#### ○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 三菱化学株式会社 フェロー・執行役員) 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」 (グラント 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~令和 2 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 (A) における研究課題「ナノ超構造体を基盤とした革新的ナノスピнкаロリトロンクス機能の創出」 (課題番号 17H01052、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 29~31 年度) の一環として行われました。

○参考図

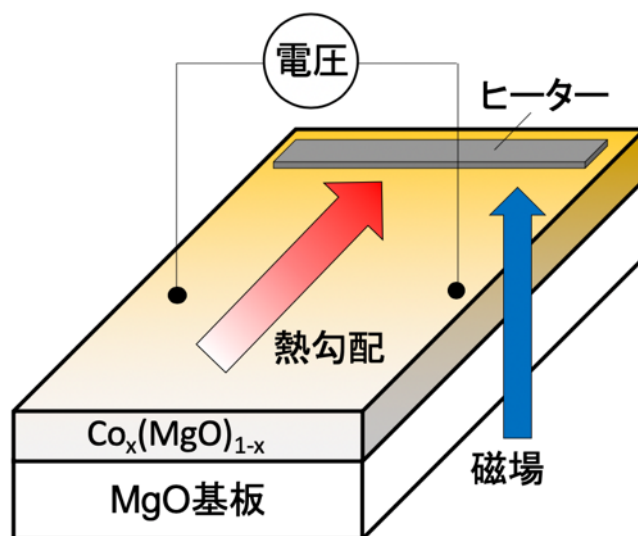


図 1 Co<sub>x</sub>(MgO)<sub>1-x</sub> グラニューラー薄膜の異常ネルンスト効果の測定方法

Co<sub>x</sub>(MgO)<sub>1-x</sub> グラニューラー薄膜を作製しました。この薄膜面内方向に熱勾配を加えて、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。

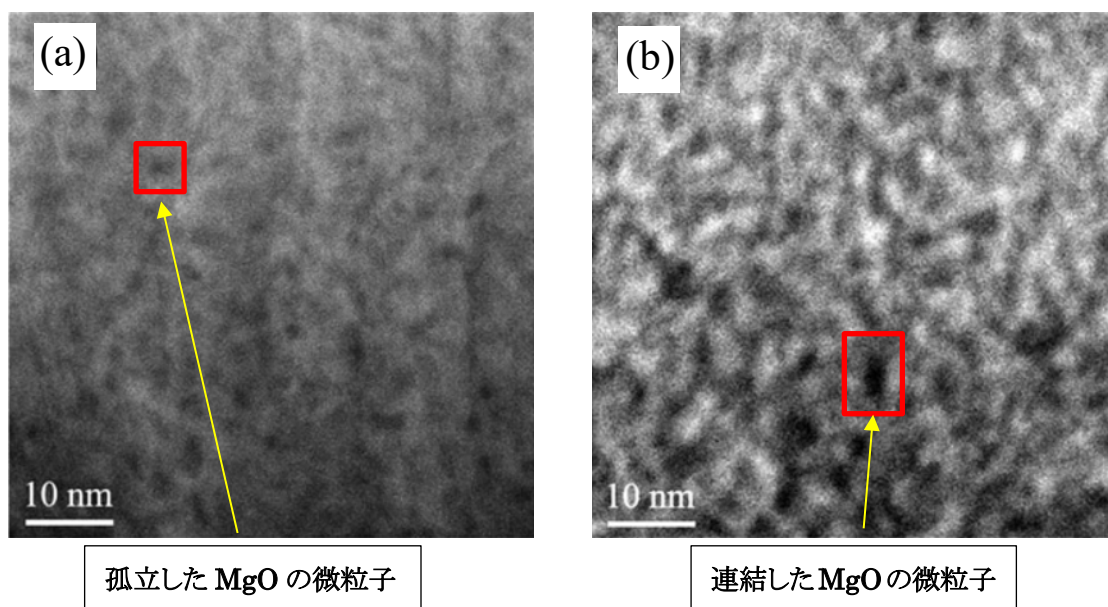


図 2 透過電子顕微鏡による Co<sub>x</sub>(MgO)<sub>1-x</sub> グラニューラー薄膜の構造観察結果

透過電子顕微鏡により(a) Co<sub>0.98</sub>(MgO)<sub>0.02</sub> グラニューラー薄膜および(b) Co<sub>0.63</sub>(MgO)<sub>0.37</sub> グラニューラー薄膜の構造を観察しました。平均粒径数ナノメートルの 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りました。

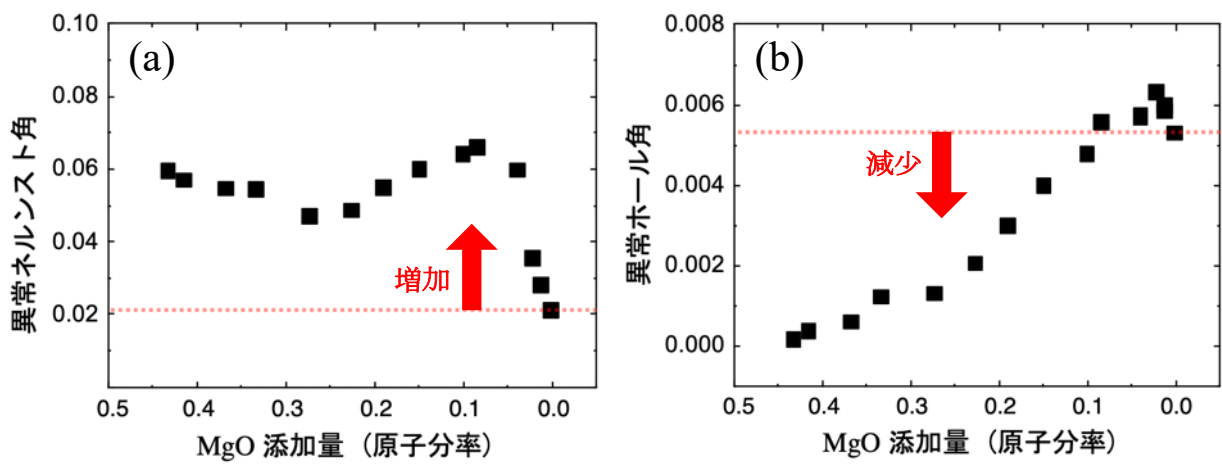


図 3  $\text{Co}_x(\text{MgO})_{1-x}$  グラニューラー薄膜の異常ネルンスト角および異常ホール角の MgO 添加量依存性

$\text{Co}_x(\text{MgO})_{1-x}$  グラニューラー薄膜における(a)異常ネルンスト角および(b)異常ホール角の MgO 添加量依存性を調べました。MgO の添加量の増加に従って、ネルンスト角の大きさは増加するのに対し、異常ホール角ではほとんど増加が見られず、大きく減少することが分かりました。