

研究報告書

「ナノ自己組織化を用いたスピン注入型超高効率熱電素子の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年4月～平成26年3月

研究者: 水口 将輝

1. 研究のねらい

近年、電子のスピンと熱との相関が注目されている。特に、スピンゼーベック効果と呼ばれる新しい現象が発見されたのを契機として、“スピнкаロリトロニクス”の分野に関する研究が精力的になされている。スピン流と熱流の関係も次第に明らかになってきており、物理的にも興味深い報告がなされている。一方、応用面では、コンピュータ等に内在する各種デバイスの内部構造が微細化するのに伴い、その発熱の問題が深刻化している。例えば、CPUの配線幅は数十ナノメートル程度まで狭小化しており、すでにデバイスへの熱の影響が無視できない程度の致命的な問題が生じている。これらは、主に用いられているペルティエ素子の発熱部と冷却部の距離が素子の大きさ自体と比較して離れているという点に加え、局所的に素子を冷却する場合の熱電変換効率が十分でないという問題に起因する。また、逆に熱から電気への変換素子として普及しているゼーベック素子では、性能指数の大きさが十分でないことに加え、素子を構成する材料が希少元素や毒性元素を含んでいるという問題がある。これらの背景から、本研究では、電子スピンの自由度を取り入れることによって、高効率で多機能性を有する新しいタイプの熱電変換素子の開発を目指した。特に、元素戦略的な観点から、ナノサイズでありふれた磁性材料を組み合わせ、これまでになかった機能を創出し、オリジナルな熱電素子を生み出すことを目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

電子スピンの自由度を取り入れることによって、高効率で多機能性を有する新しいタイプの熱電変換素子の開発を目指した。特に、元素戦略的な観点から、ナノサイズでありふれた磁性材料を組み合わせ、これまでになかった機能を創出し、オリジナルな熱電素子を生み出すことを目的とした。スピン流と関連づけて異常ネルンスト効果の微視的メカニズムを明らかにするため、大きな磁気異方性定数を有する FePt エピタキシャル薄膜を作製し、異常ネルンスト効果の測定を行った。その結果、磁気異方性定数の異なる FePt 薄膜について、異常ネルンスト効果の大きさを比較したところ、全ての測定温度領域について、磁気異方性が小さい試料の方がその大きさは大きいことが明らかになった。特に高温領域ではスピン波が励起され、スピン波スピン流が異常ネルンスト効果に寄与していることが示唆された。続いて、FePt 規則合金薄膜をナノサイズに加工した素子における同効果の大きさと、有限要素法による熱分布シミュレーションから予想される同効果の大きさととの定量的な比較を行った結果、両者に良い一致が見られ、異常ネルンスト効果を用いたナノサイズ熱電素子の開発が可能であることが明らかになった。実際に、ナノサイズの幅を持つ FePt ワイヤを折り返して直列に接続したサーモパイル素子を作製し、熱勾配によりどの程度の電圧が生じるのかを確かめた結果、FePt ワイ

ヤの折り返し数に比例して、発生する異常ネルンスト電圧は単調に増加することが分かった。この結果から、同効果を用いた高い効率をもつ熱電変換素子の実現性が示された。また、磁性体から非磁性体に擬一次的にスピン注入を行うことにより、スピントロピーの増大を伴う高い冷却効果が期待されることから、Fe あるいは Co の強磁性体ナドットを基板膜厚方向に積層することによりナノサイズの強磁性細線を作製し、その冷却効果を調査することを試みた。その結果、MgO 下地層の厚さや、Fe 緩衝層(8 nm)の熱処理温度を適切に選択することにより、歪みを制御し、ナドット分散度や整列条件を制御することが可能であることを明らかにすることができた。また、これらのナドットと MgO 層の交互積層膜を作製することにより、膜厚方向に複数の細線が形成されたナノ強磁性細線集合体を創製することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A. 「強磁性金属薄膜における熱磁気効果と熱電素子への応用」

古くから知られる熱流磁気効果の一つに、ネルンスト効果がある[1]。この効果は、物質に温度勾配を付けて熱流を流し、熱流と垂直方向に磁場を印加した場合に、磁場と熱流の双方に垂直な方向に電圧が生じる現象である。物質が強磁性体のように自発磁化を有する場合には、磁場が無くても電圧が生じる。これを特に異常ネルンスト効果と呼んでいる[2,3]。ネルンスト効果はゼーベック効果と並んで代表的な熱電効果の一つであるが、ゼーベック効果と比較して、磁場あるいは磁化という自由度を含んでいるので、より高効率で多機能な熱電変換素子あるいは発電システムに応用される可能性があると考えられる。そこで、異常ネルンスト効果の諸特性を様々な金属磁性材料について調べ、本効果の熱電素子への応用の可能性を追求した。試料の作製は、主にスパッタ法を用いて行った。磁性材料として、3d 遷移金属や、高い垂直磁気異方性を有する規則合金などを用いた。異常ネルンスト効果の測定温度は 4~300 K とした。試料を適当な大きさに切り出し、ヒーターを用いて両端に一定の温度勾配をつけた。薄膜の面直方向に対象とする磁性体の保磁力以上の外部磁場を印加し、試料面内の外部磁場に直交する方向に発生する起電力を測定した。まず、スピン流と関連づけて異常ネルンスト効果の微視的メカニズムを明らかにするため、大きな磁気異方性定数を有する FePt エピタキシャル薄膜を作製し、異常ネルンスト効果の測定温度依存性を調べた結果を図 1 に示す。異常ネルンスト係数の大きさは温度の増加に伴い、単調に増加することが分かった。また、磁気異方性定数の異なる FePt 薄膜についてその大きさを比較したところ、全ての温度領域において、磁気異方性が小さい試料の方が異常ネルンスト効果の大きさは大きいことが明らかになった。さらに、Mott の式を用いて実験結果のフィッティングを行ったところ、50 K 以下の低温域では理論値によく整合するのに対し、50 K 以上の高温域では異常ネルンスト効果の大幅な増大が見られることが分かった。これらの結果は、高温領域ではスピン波が励起され、スピン波スピン流が異常ネルンスト効果に寄与していることを示唆する結果である。

続いて、FePt 規則合金薄膜をナノサイズに加工した素子における熱磁気効果の測定から、異常ネルンスト効果の大

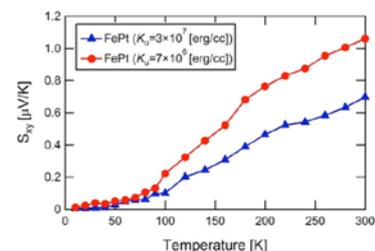


図1. 異なる磁気異方性定数を有するエピタキシャル FePt 薄膜における異常ネルンスト効果の温度依存性。

きさを見積もり、有限要素法による熱分布シミュレーションから予想される同効果の大きさとの定量的な比較を行った。図 2 に Au の縦細線部分に 0.75 mA の電流を流した場合の、素子の温度分布をシミュレーションした結果を示す。FePt の細線が Au の横細線と交差する部分の左右両端間に約 1.3 K の温度差が生じることが分かった。実験から算出された異常ネルンスト係数を用いて、この温度差により FePt 細線の上下端間に生じる異常ネルンスト電圧を求めると 0.7 μV となり、実験値 (1.0 μV) と良く一致することが分かった。この結果は、ナノサイズの素子においても異常ネルンスト効果について定量的な議論が可能であることを示すものであり、異常ネルンスト効果を用いたナノサイズ熱電素子の開発が可能であることが強く示唆された。この結果に基づき、実際にナノサイズの幅を持つ FePt ワイヤを折り返して直列に接続したサーモパイル素子を作製し、熱勾配による程度の電圧が生じるのかを確かめた。その結果、図 3 に示すように、FePt ワイヤの折り返し数に比例して、発生する異常ネルンスト電圧は増加することが分かった。この結果は、同効果を用いた高い効率をもつ熱電変換素子の実現を示唆するものである。さらに、保磁力の異なる 2 種類の FePt ワイヤを交互に直列接続することにより、発生電圧をより高めることにも成功した。

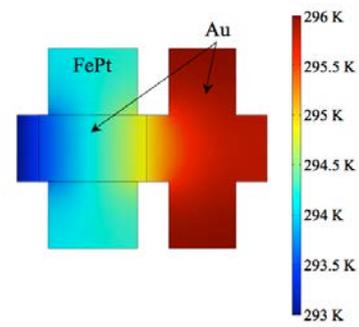


図 2. Au の縦細線に 0.75 mA の電流を流した場合の、素子の温度分布シミュレーション結果。

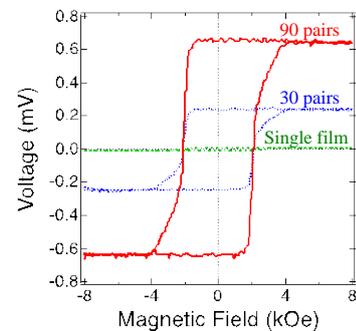


図 3. FePt-Cr サーモパイル素子における異常ネルンスト効果の測定結果。ワイヤの折り返し数を増やすと異常ネルンスト電圧も増加する。

研究テーマ B. 「ナノ自己組織化を用いた新規熱電素子の開発」

磁性体から非磁性体に擬一次元的にスピン注入が行われた場合、通常のペルチェ効果に加えてスピンエントロピーの増大を伴う高い冷却効果が期待される[4]。このとき、Fe などのありふれた元素の細線構造をありふれた非磁性体中に制御性良く作製することができれば、既存のペルチェ素子に用いられている希少元素の代替効果に加え、配線などに能動的な熱電変換機能を付与することができるという点において、その意義は大きい。そこで、Fe あるいは Co の強磁性体ナノドットを基板膜厚方向に積層することにより、ナノサイズの強磁性細線を作製し、その冷却効果を調査することを試みた。MgO 基板上に Fe の自己組織化ドット集合体を作製し、歪み制御による Fe ドットの分散度の制御法および整列条件を明らかにすることを目指した。まず、MgO 下地層の膜厚を変化させることによる Fe ナノ粒子の形態制御の可能性を調べた。成膜後の Fe ナノ粒子の表面構造を AFM により観察したところ、膜厚 0.4 nm および 0.7 nm の MgO 下地層上の Fe ナノ粒子では、比較的粒径の揃った粒子(直径が 2~3 nm 程度)が分散している様子が確認されたが、膜厚 1.5 nm 上の Fe では、粒子の粗大化と粒径のばらつきが確認された。MgO 下地層の膜厚の変化が Fe ナノ粒子に与える歪みの効果の半定量的な評価を試みたところ、MgO 下地層が Fe シード層上に転位を導入しないで成長できる臨界膜厚は、0.83 nm であることが分かった。この臨界膜厚以下の膜厚の MgO 下地層上の Fe ナノ

粒子では転位が導入されなくて分散度の高いナノ粒子形成されている一方、臨界膜厚以上の MgO 上に成長した Fe ナノ粒子では、格子不整合による歪みに起因した転位がナノ粒子に導入され、Fe の粒径の粗大化と粒径分布の広がりがもたらされたことが分かった。次に、MgO 下地層の膜厚を 0.7 nm に固定し、Fe 緩衝層(8 nm)の熱処理温度を変化させることにより、Fe ナノ粒子の整列性を促すことを試みた(図 4(a))。その結果、熱処理温度を 400°Cとした場合、Fe ナノ粒子が一方向に整列しやすい傾向があることが明らかになった(図 4(b))。これらの結果は、半導体のナノ粒子系で行われている格子不整合による粒子の形態制御が、強磁性金属ナノ粒子でも可能であることを示した初めての結果である。また、同様に Co ナノ粒子の作製も行ったところ、Co ドットの平均直径は 5 nm 程度であり、同膜厚で作製した Fe ドットと比較してサイズが大きいことが分かった。これは、Co の方が孤立したナノ粒子を形成する可能性が高いことを示しており、ナノ細線集合体を作製する目的には適していると想定された。

上記の歪み制御によるナノドット集合体の作製方法に基づいて、磁性金属ナノ粒子の積層構造を作製した。Fe あるいは Co のナノ粒子と MgO の交互積層を行い、RHEED で表面構造の解析を行った結果、エピタキシャル成長していることが分かった。実際に断面構造を確認できてはいないが、金属ナノ粒子が MgO 層に与える周期的な歪みの影響を受け、金属ナノ粒子が膜厚方向に連結した集合体になっていると考えられる。この集合体に微細加工を施して素子化し、縦方向の電流-電圧測定を行うことにより、室温における電気伝導特性を明らかにすることができた。

参考文献:

[1] W. Nernst, Ann. Phys. **267** (1887) 760.
 [2] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 086602.
 [3] Y. Pu, D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, and J. Shi, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 117208.
 [4] H. Katayama-Yoshida, T. Fukushima, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) L777.

3. 今後の展開

FePt 薄膜における異常ネルンスト効果にスピン波スピン流が寄与していることが分かった。今後は、薄膜の材料依存性を詳細に調べ、伝導電子スピン流とスピン波スピン流それぞれの寄与の割合を明らかにしていく。続いて、理論的にスピン波スピン流がもたらす異常ネルンスト電圧を見積もり、実験結果との比較を行うことにより、本現象の総合的な機構解明を目指し

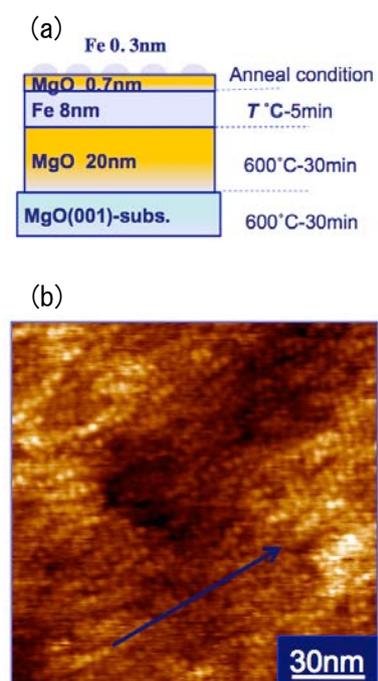


図 4. (a) MgO 基板上に作製した Fe の自己組織化ドット集合体の構造。(b) Fe 緩衝層の成膜温度を 400°C とした場合の Fe ナノ粒子の AFM 像。

ていきたい。また、異常ネルンスト効果の熱電素子応用については、より大きな異常ネルンスト効果を示す材料の探索を行うと同時に、素子構造の最適化を図ることにより実用的な熱電素子の開発を進めていく。さらに、磁性金属ナノ粒子の積層構造からなるナノワイヤの熱電特性についても、構造と冷却効果の相関などに着目し、並行して調べていく。これにより、ありふれた磁性材料のナノサイズな組み合わせにより、オリジナルな熱電素子を生み出すという本研究の最終目標を達成したい。

4. 評価

(1) 自己評価

強磁性金属薄膜における熱磁気効果と熱電素子への応用という観点からは、まず磁性エピタキシャル薄膜の異常ネルンスト効果を詳細に調べ、その特性とスピン流との相関を明らかにすることができた。また、同効果がナノスケールレベルまで応用できることを明らかにし、実際にサーモパイル構造の熱電素子を試作することにより、その有用性を示すことができた。対象物質は、現時点では FePt などが中心であり、元素戦略的な観点から必ずしも好ましいものではないが、Fe などの磁性元素についても異常ネルンスト効果の観測に成功しており、今後、ありふれた磁性材料の組み合わせにより素子を構成するための道筋をつけることができたと考えている。一方、ナノ自己組織化を用いた新規熱電素子の開発に関しては、歪み制御によるナノドット集合体の作製方法とナノドットの分散度の制御法および整列条件を明らかにすることができた。特に、Fe あるいは Co などのナノドットの積層化に成功し、ありふれた磁性材料からなるナノワイヤの集合体の作製に成功し、擬一次的にスピン注入を行う素子の創製につながった。本研究の最終目標として設定した、実際に冷却効果の詳細を明らかにすることまでには至らなかったが、今後、材料依存性などの調査も含めて、加速的に研究を継続して行きたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

ナノサイズでありふれた磁性材料を組み合わせ、オリジナルな熱電素子を生み出すことが目的。具体的には FePt エピタキシャル薄膜を作製し、異常ネルンスト効果の測定を行った。その結果、磁気異方性が小さい試料の方が異常ネルンスト効果の大きさが大きいことを見出している。特に高温領域ではスピン波が励起され、スピン流が異常ネルンスト効果に寄与していることを示唆する結果となっている。これらの知見は、異常ネルンスト効果に基づく、高効率な熱電素子の可能性に繋がるものと評価される。今後は、デバイス構造の最適化だけでなく、キーとなるより効果の大きな物質の探索に注力することで、性能的にもインパクトのある仕事に仕上げて頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. <u>M. Mizuguchi</u> , S. Ohata, K. Hasegawa, K. Uchida, E. Saitoh, and K. Takanashi, “Anomalous Nernst Effect in an $L1_0$ -Ordered Epitaxial FePt Thin Film”, Applied Physics Express, 5 , 093002-1 – 093002-3 (2012).
2. K. Sato, <u>M. Mizuguchi</u> , R. Tang, J. G. Kang, M. Ishimaru, K. Takanashi, and T. J. Konno, “Direct imaging of atomic clusters in an amorphous matrix: A Co-C granular thin film”, Applied Physics Letters, 101 , 191902-1 – 191902-3 (2012).
3. T. Kaihara, <u>M. Mizuguchi</u> , K. Takanashi, and H. Shimizu, “Magneto-optical properties and size effect of ferromagnetic metal nanoparticles”, Japanese Journal of Applied Physics, 52 , 073003-1 – 073003-6 (2013).
4. Y. Sakuraba, K. Hasegawa, <u>M. Mizuguchi</u> , T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki, and K. Takanashi, “Anomalous Nernst Effect in an $L1_0$ -FePt/MnGa Thermopiles for New Thermoelectric Applications”, Applied Physics Express, 6 , 033003-1 – 033003-4 (2013).
5. D. H. Lee, T. Moriki, M. Takeda, S. Kang, D. S. Bae, <u>M. Mizuguchi</u> , and K. Takanashi, “Relationship between the Microstructure and the Magnetic Properties of Nano-scale Magnetic Particles Formed in a Cu-10 at% Ni-5 at% Co Alloy”, Journal of the Korean Physical Society, 63 , 555 – 558 (2013).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主な学会発表(招待講演)】

1. “Thermomagnetic effects in perpendicularly magnetized epitaxial FePt thin films”, 4th International Workshop on Spin Caloritronics, Sendai, Japan, June 4 (2012).
2. “ $L1_0$ 規則合金を用いた熱磁気効果の実験と新奇 $L1_0$ 規則合金材料の開発”, 第14回九州・山口・沖縄 磁気セミナー, 鹿児島, 2013年5月10日.
3. “強磁性規則合金における異常ネルンスト効果と熱電応用”, 日本熱電学会第17回研究会, 東京, 2013年8月27日.
4. “強磁性金属薄膜における熱磁気効果”, 日本磁気学会 第193回研究会, 東京, 2013年12月17日.
5. “Thermomagnetic effects in ferromagnetic metallic thin films and their application”, Energy Materials Nanotechnology (EMN) Spring Meeting, Las Vegas, USA, March 2 (2014).
6. “タイトル未定”, 2nd International Workshop on Spin Mechanics, Sendai, Japan, June 21-24 (2014) 発表予定.

【受賞】

1. 船井情報科学振興財団, “平成23年度 船井学術賞”, 平成24年4月14日.
2. 日本磁気学会, “平成24年度 論文賞”, 平成24年10月3日.
3. インテリジェント・コスモス学術振興財団, “第12回 インテリジェント・コスモス奨励賞”, 平成25年5月20日.

4. 本多記念会, “第 34 回 本多記念研究奨励賞”, 平成25年5月31日.

【著作物】

1. “強磁性金属薄膜における熱磁気効果”, 日本磁気学会 第 193 回研究会資料, 193, 7 - 11 (2013).