

新材料「熱電永久磁石」が熱マネジメント技術の新たな可能性を切り拓く

～磁気によって横型熱電変換を高性能化～

配布日時：2023年11月30日14時

国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）

国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

概要

1. NIMS は、電流と熱流がそれぞれ直交する方向に変換される“横型”熱電変換の性能を、磁場や磁性によって大幅に向上できることを実証しました。さらに、永久磁石材料と熱電材料を複合化することにより、電流を流すことで冷却したり、熱から発電したりできる「熱電永久磁石」という新しい機能性材料を開発しました。本成果は、磁石という身近な材料で熱制御や環境発電を行う指針を提供するものです。

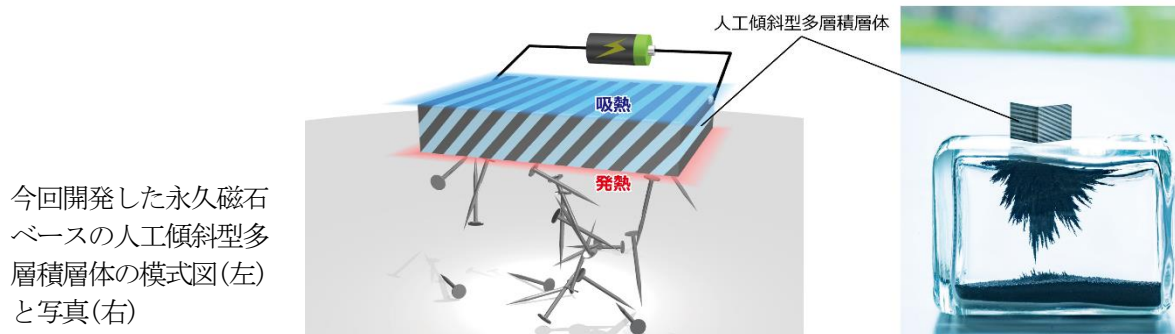
2. 熱電変換技術の応用に向けて研究が進められているゼーベック効果やペルチェ効果は、熱流と電流が同じ方向に変換される“縦型”熱電効果です。縦型の場合、熱電変換効率が高い一方で、素子構造が複雑になるという短所が指摘されています。一方で、横型熱電効果を用いれば素子構造が簡略化されるため、熱電変換素子の高効率化・低コスト化・耐久性向上につながると期待されていますが、熱電変換効率が実用レベルに達していないなどの問題があります。さまざまな物理現象により駆動される横型熱電変換は、磁場や磁性によって生じる現象（磁気熱電効果）と素子構造や電子構造の異方性によって生じる現象に分類され、これまで各現象の研究は独立に進められてきました。

3. 今回、NIMS の研究チームは、磁気熱電効果を含む3種の異なる現象を同時に発現させる複合材料を作製し、横型熱電変換による冷却の高性能化を実現しました。大きな磁気熱電効果を示す $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 合金と大きなペルチェ効果を示す $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 合金を交互に積層・接合して斜めに切断した複合材料（人工傾斜型多層積層体）を用いて、磁場をかけることで横型熱電変換性能が向上し、この増大が3種の現象によるハイブリッド熱電変換に由来することを示しました。さらに、複合材料中の一部を永久磁石に置き換え（下図）、磁場がなくても磁気熱電効果で横型熱電変換性能を向上できることを実証しました。

4. 本研究により、磁石に高性能の熱電冷却・発電機能を付与するための材料設計指針を確立しました。今後、社会の省エネルギー化に資する熱マネジメント技術やIoT技術に必要な環境発電への応用展開を目指し、材料・デバイス技術開発に取り組んでいきます。

5. 本研究は、NIMS 磁性・スピントロニクス材料研究センターの内田健一上席グループリーダー、平井孝昌研究員、安藤冬希特別研究員、世伯理那仁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、2023年11月29日に「Advanced Energy Materials」誌にオンライン掲載されました。



今回開発した永久磁石ベースの人工傾斜型多層積層体の模式図(左)と写真(右)

* 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

熱電変換は、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換できるため、持続可能な社会を実現するための有望な技術の一つです。最も広く活用されている熱電発電技術¹⁾の原理はゼーベック効果であり、この現象を用いれば導電体中で熱流に平行な方向に電流を発生させることができます。ゼーベック効果の逆過程、すなわち導電体に電流を流すと電流と平行な方向に熱流が生成される現象はペルチェ効果と呼ばれており、電子冷却技術²⁾の駆動原理となります。ゼーベック効果やペルチェ効果を利用した素子は、電流と熱流が平行に流れることから“縦型”熱電変換素子と呼ばれ、実用に値する起電力または冷却能力を得るために、p型導体とn型導体のペアを多数直列接続した構造を有しています(図1(a))。近年、高い熱電変換性能を有するさまざまな材料が見つっていますが、熱電変換技術の応用対象は未だ限定的です。その理由は主に縦型熱電変換素子の複雑な3次元構造にあり、多数の接合構造に起因する熱電変換効率および機械的耐久性の低下や、高い製造コストなどが課題となっています。

これらの問題を解決し得る一つの手段が、“横型”熱電変換です。横型熱電効果を用いれば、熱流と電流をそれぞれ垂直な方向に変換することができます。横型熱電効果の出力は材料の面積を増やすだけで増強でき、複雑な3次元構造を形成する必要がないため、縦型熱電変換素子が抱えていた効率・耐久性低下の問題が存在しません(図1(b))。このように横型熱電変換は大きな利点を有し、熱電発電および電子冷却技術の高効率化・耐久性向上・低コスト化に繋がると期待されています。その一方で、熱流と電流の変換効率が実用レベルに達していないなどの問題が残されており、未だ基礎研究に留まっています。横型熱電変換はさまざまな物理現象により駆動され、磁場や磁性によって生じる現象(磁気熱電効果³⁾)と素子構造や電子構造の異方性によって生じる現象に分類されます。近年、各現象に関する研究が活発化していますが、それぞれ独立に進められてきました。

素子構造の異方性によって横型熱電変換を行うためには、2種類の導体を交互に積層・接合し、斜めに切断した複合材料(人工傾斜型多層積層体; 図1(b))が利用されます。人工傾斜型多層積層体においては、構成材料の傾斜角度に依存して電気伝導・熱伝導が異方的になり、縦型熱電効果であるペルチェ効果起源としつつも横型熱電変換が生じることが知られています(非対角ペルチェ効果)。しかし、斜めに切断した積層構造に電流を流した際、どのように垂直方向の熱流に変換されるかは、これまで数値計算や解析計算によって検証されてきましたが、実験的に直接評価された例はありませんでした。また、非対角ペルチェ効果は磁場や磁性が無くても生じるため、人工傾斜型多層積層体における磁気熱電効果の寄与はこれまで調べられていませんでした。

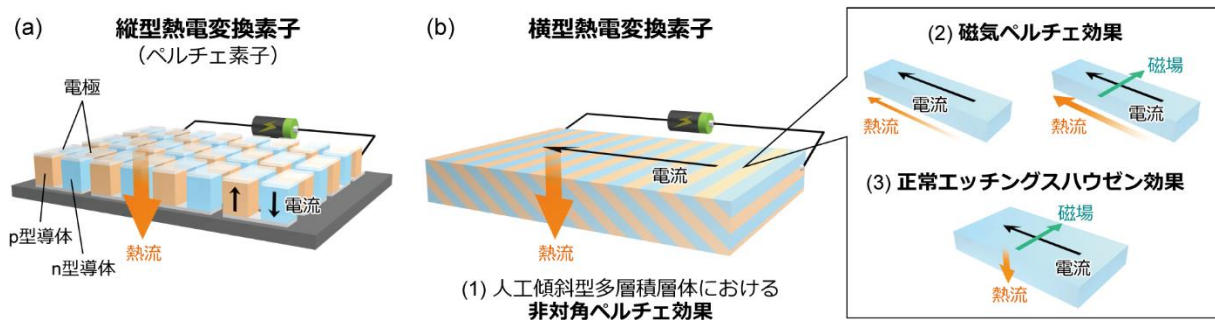


図1 縦型・横型熱電変換素子の比較と、今回開発した横型熱電変換素子の駆動原理の模式図

研究内容と成果

今回、NIMSの研究チームは、磁気熱電効果を含む3種の異なる現象を同時に発現させる複合材料を作製し、横型熱電変換による電子冷却の高性能化を実現しました。本研究では、大きな磁気熱電効果を示す $\text{Bi}_{18}\text{Sb}_{12}$ 合金と大きなペルチェ効果を示す $\text{Bi}_{10.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 合金を用いて人工傾斜型多層積層体を焼結法により作製しました。まず、横型熱電変換の詳細な振る舞いを明らかにするために、ロックインサーモグラフィ法⁴⁾と呼ばれる熱計測技術によって人工傾斜型多層積層体における熱電変換過程を可視化しました。ロックインサーモグラフィ法では、試料に周期的に変化する電流を流しながら赤外線カメラで表面の温度分布を測定し、電流と同じ周波数で時間変化する温度変化だけをフーリエ解析⁵⁾によって選択的に抽出することで、熱電効果に由来する信号のみを可視化できます。入力電流の周波数が高い ($f=10.0\text{Hz}$) 場合には熱拡散による温度変化の広がりが追従できないことから、熱拡散の影響が抑制された過渡状態の温度変化分

布が得られ、周波数が低い ($f=0.1$ Hz) 場合には定常状態の温度変化分布が得られます。過渡状態の熱画像から吸熱・発熱源の位置を特定でき、定常状態の熱画像から実際に熱電変換を利用する状況に対応した温度分布が得られます。図2に示したように、過渡状態の熱画像より吸熱・発熱源は $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 界面近傍に局在しており、それが熱拡散により広がり、定常状態では切断角度である 45° に対応した三角形の温度変化分布が生じることがわかりました。定常状態における熱画像から、誌面横方向に流した電流によって試料の上半分が吸熱、下半分が発熱していることがわかり、横型熱電変換として機能している直接的な証拠が得られました。

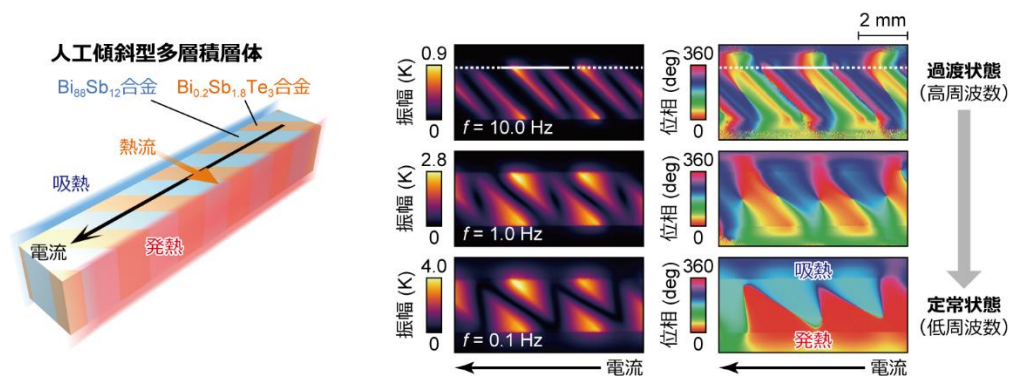


図2 人工傾斜型多層積層体における横型熱電変換過程の可視化

次に、電磁石で試料に外部磁場をかけながら同様のロックインサーモグラフィ測定を行い、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 接合からなる人工傾斜型多層積層体における熱電変換過程の磁場依存性を検証しました。磁気熱電効果のうち、磁場の反転に対して熱流の方向が変わらない成分（磁気ペルチェ効果⁽⁶⁾）と磁場の反転に伴い熱流の方向も反転する成分（正常エッチングスハウゼン効果⁽⁷⁾）とを分離し、各成分の寄与を詳細に評価した結果、これらの磁気熱電効果によって人工傾斜型多層積層体における横型熱電変換特性を向上できることを明らかにしました。つまり、単一の複合材料において、非対角ペルチェ効果、磁気ペルチェ効果、正常エッチングスハウゼン効果という3種の現象が相加的に同時に発現していることとなります（図1(b)の(1)-(3)）。3種の現象によるハイブリッド熱電変換により、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体に定常的に電流を流した際に得られる冷却能力が、外部磁場の方向を適切に選ぶことで大幅に向上することを実証しました（図3）。

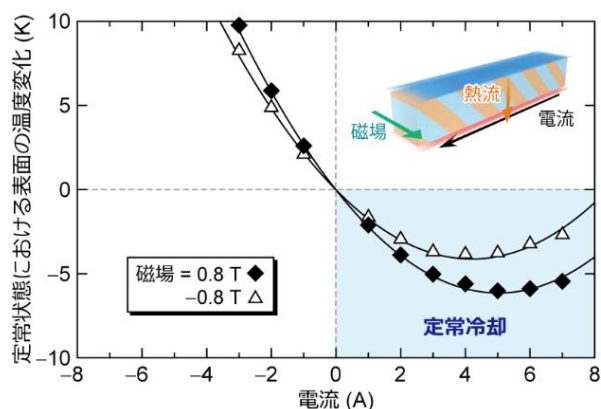


図3 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 人工傾斜型多層積層体における横型熱電変換に及ぼす磁場の効果

本研究で実証したハイブリッド熱電変換を応用展開するためには、電磁石で外部磁場をかけることなく、磁気熱電効果を発現させる必要があります。そこで、人工傾斜型多層積層体中の $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 合金をネオジム磁石に置き換えた複合材料を合成しました。ネオジム磁石層を磁化させると、外部磁場を取り除いても隣接する $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 合金には磁場がかかり続けます（図4(a)）。実際に $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/$ ネオジム磁石接合の人工傾斜型多層積層体における横型熱電変換性能は、ネオジム磁石層を磁化させることで増強されることが確かめられ（図4(c)）、外部磁場が無くてもハイブリッド熱電変換を駆動できることが示されました。さらに、今

回合成した人工傾斜型多層積層体は永久磁石としての性質も有しており、その磁力自体も有効活用できます(図4(b))。本研究により、電子冷却や熱電発電ができる「熱電永久磁石」という新しい機能性材料が生み出されました。

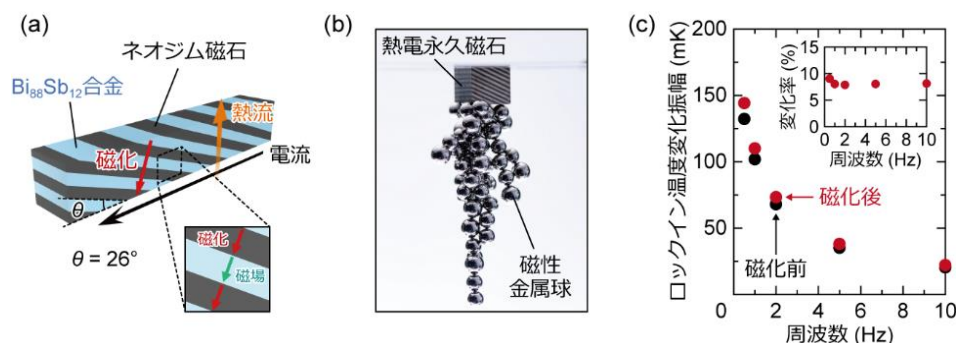


図4 永久磁石を組み込んだ人工傾斜型多層積層体(熱電永久磁石)における横型熱電変換

今後の展開

磁石は、電気自動車用モーターや発電機などに用いられており、人類の生活に必要な不可欠な材料です。身の回りにありふれている磁石を使って、電流を印加することで冷却したり、熱を電気に直接変換したりすることができれば、革新的な省エネ・創エネ技術に繋がるのが期待されます。今回、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}/\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 接合を用いた実験により磁場で人工傾斜型多層積層体における横型熱電変換を増強可能であることを実証し、 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ /ネオジウム磁石接合を用いた実験によりこの増強効果は外部磁場がなくても有効であることを示しました。しかし現状では、人工傾斜型多層積層体における横型熱電変換の最適化と永久磁石の導入を両立できていないため、永久磁石を組み込むと熱電変換性能が劣化してしまうことが課題となっています。本研究により、磁石材料に高性能の電子冷却・熱電発電機能を付与するための手法と設計指針が確立されたため、今後、熱と電気を高効率に変換できる熱電永久磁石を創製するための物質・材料科学と、それを応用展開するためのデバイス技術開発が加速することが期待されます。

掲載論文

題目: Hybrid Transverse Magneto-Thermoelectric Cooling in Artificially Tilted Multilayers

著者: Ken-ichi Uchida, Takamasa Hirai, Fuyuki Ando, Hossein Sepehri-Amin

雑誌: Advanced Energy Materials (doi: 10.1002/aenm.202302375)

掲載日時: 2023年11月29日

用語解説

- (1) 熱電発電技術: 熱電効果(主にゼーベック効果)を利用した発電技術の総称であり、IoTや小型IT機器の自立型電源としての応用が期待されています。ゼーベック効果を利用した発電素子は、スマートウォッチや暖房用ファンなどの電源として実用化されています。
- (2) 電子冷却技術: 熱電効果(主にペルチェ効果)を利用した冷却技術の総称であり、身近なものでは小型冷蔵庫やネッククーラー、実験用温度制御素子などに応用されています。
- (3) 磁気熱電効果: 磁場や磁化に依存して発現する熱電効果の総称であり、熱流と電流が平行な方向に変換される縦型磁気熱電効果、熱流と電流が垂直な方向に変換される横型磁気熱電効果に分類されます。後述の磁気ペルチェ効果は縦型磁気熱電効果、正常エッチングスハウゼン効果は横型磁気熱電効果の一種です。
- (4) ロックインサーモグラフィ法: サーモグラフィ法の一つであり、主に集積回路の動作・欠陥解析用途に利用されている技術です。ロックインサーモグラフィ法では、試料に周期的に変化する電流を印加しながら赤外線カメラを用いて表面の温度分布を測定し、電流と同じ周波数で時間変化する温度変

化だけをフーリエ解析によって選択的に抽出することで高感度な熱イメージングを実現しています。ロックインサーモグラフィの測定結果は図2のように、電流に応答して生じる温度変化の大きさを表す振幅像と、温度変化の符号や熱拡散による時間遅れを表す位相像に分割されます。近年では、スピントロニクスや熱電変換の基礎研究にも利用されている手法です。

- (5) フーリエ解析：元の信号からある周波数で振動している成分のみを抽出する解析手法のことを指します。
- (6) 磁気ペルチェ効果：磁場によってペルチェ係数（入力電流と出力熱流の比）が変化する現象であり、磁場を印加した非磁性導電体において生じます。室温では、Bi や BiSb 合金において大きな磁気ペルチェ効果が生じることが知られています。磁気ペルチェ効果は縦型熱電効果の一種ですが、人工傾斜型多層積層体中では異方的な積層構造によって横型熱電変換に寄与します。
- (7) 正常エッチングスハウゼン効果：磁場と電流の両方に直交した方向に熱流が生成される現象であり、磁場を印加した非磁性導電体において生じます。室温では、Bi や BiSb 合金において大きな正常エッチングスハウゼン効果が生じることが知られています。

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

NIMS 磁性・スピントロニクス材料研究センター スピンエネルギーグループ

上席グループリーダー 内田 健一（うちだ けんいち）

TEL: 029-859-2062

E-mail: UCHIDA.Kenichi@nims.go.jp

URL: <https://www.nims.go.jp/mmu/scg/>（スピンエネルギーグループのホームページ）

<https://www.jst.go.jp/erato/uchida/>（JST ERATO 内田磁性熱動体プロジェクトのホームページ）

（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

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

JST 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho@jst.go.jp

（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

TEL: 03-3512-3528, FAX: 03-3222-2068

E-mail: eratowww@jst.go.jp