

強磁性体における熱電性能の顕著な増大を発見

～室温近傍の熱電性能向上のための新指針～

配布日時：2019年3月5日14時

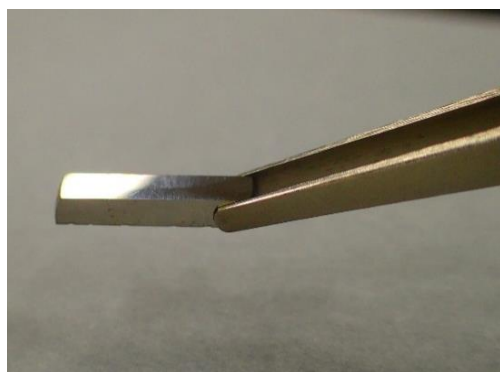
国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS)

概要

1. NIMS は、株式会社日立製作所（以下、日立）と、弱い強磁性を示す金属合金において、磁性が失われる温度（強磁性転移温度： T_c ^{*1}）周辺の幅広い温度域で、熱電性能が著しく上昇することを発見しました。強磁性体^{*2}における磁性の変化が熱電性能を大きく上昇させることを示した初めての成果であり、高効率な熱電材料設計の新たな指針となることが期待されます。

2. 熱を電力に変換する熱電変換技術は、工場などの廃熱利用や、IoT デバイスへの電力供給などへの応用が期待されており、高い変換効率をもつ熱電材料を求めて世界中で研究が進められています。しかし材料の熱電性能は多くの物理的性質が関係しあっているため、特性向上は容易ではありません。そのため既存の枠組みを超えた新しい開発指針が求められています。これまでNIMSでは、磁性を持たない熱電材料に磁性元素を添加することで、熱電材料の発電量の指標となる出力因子が上昇するなどの観測結果を得ており、磁性と熱電性能の相関関係に注目して熱電性能の高性能化を目指した研究を行ってきました。

3. 今回、研究チームは、研究対象を材料自身が磁性を持つ金属材料にも広げて熱電性能の検討を行ったところ、強磁性体の合金において熱電性能の顕著な上昇がみられることを発見しました。この強磁性体は、Fe, V, Al, Si を含んだ弱い強磁性合金で、強磁性転移温度 (T_c) 周辺の非常に幅広い温度域で熱電性能の向上がみられ、特に T_c が室温に近い場合、 T_c 近辺では変換効率を最大で2倍程度も向上させることがわかりました。これは金属強磁性体に特有の「スピン揺らぎ」が、熱を効率よく吸収して電子のエネルギーに変換する性質を持っているためと考えられます。



写真：作製された強磁性合金のサンプル

4. 今回の発見は、室温付近で強磁性を示す物質から高効率の熱電材料が作製できる可能性があることを示しています。今後、この効果を、電子状態計算やデータ駆動形材料探索にも取り入れることで、高性能熱電材料の開発が加速し、生活の身近なところで利用できる熱電発電デバイスの実用化につながると期待されます。

5. 本研究は、物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点および機能性材料研究拠点の辻井直人主幹研究員、森孝雄グループリーダーが、日立の西出聡悟研究員、早川純主管研究員とともに行いました。また本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」(研究総括：谷口研二、研究副総括：秋永広幸) における研究課題「新規な磁性半導体熱電材料を用いた熱電発電デバイスの研究開発」の一環として行われました。

6. 本研究成果は、Science Advances 誌にて2019年2月22日(米国時間)に掲載されました。

研究の背景

熱電変換技術は、固体素子を用いて熱から電力を得ることができるため注目されています。工場や自動車で発生する廃熱による発電のほか、IoT デバイスのワイヤレス給電などの応用に有効と考えられており、非常に多くの研究が行われています。実用化に向けては、素子の材料および製作に関するコスト、材料の環境適合性、耐久性などの問題に加え、熱を電力に変換する変換効率をより一層向上させることが求められています。

熱電変換効率には、物質のもつ3つの特性、ゼーベック係数 (S)^{*3}、電気抵抗 (ρ)、熱伝導率 (κ) が関係します。 S^2/ρ を出力因子と呼び、出力因子が大きく、熱伝導率 κ が小さいほど、熱電変換効率が大きくなります。このうち出力因子は、電子的性質で決まるため制御が難しく、大きな出力因子を持つ物質の作成が課題となっていました。そのため、既存の理論の枠組みを超えた新しい開発指針が求められていました。現在は、従来の物質探索手法に加えて、電子状態計算やデータ科学といった様々なアプローチがとられています。

研究内容と成果

これまで NIMS を中心としたグループでは、高い熱電変換効率を持つ材料の開発を目的として、出力因子が磁性と強い相関を示す場合があることに注目して研究を続けてきました。そこで、強磁性を示す金属合金にも研究対象を広げて、熱電特性の研究を行いました。今回、NIMS は日立と、Fe, V, Al, Si を含んだ金属合金において、作製した試料が $T_c = 160$ ケルビン (マイナス 113°C) で弱い強磁性を示し、同時に T_c 付近で熱電変換効率が 20%以上上昇することを実験的に確認しました。この効果は、 T_c より高い温度域でも観測されました (下記図 1)。さらに、合金組成を調整して強磁性転移温度 T_c を室温付近 (285 ケルビン, 12°C) まで上昇させた試料を作製し、熱電性能の測定を行ったところ、同様の効果を観測しました。しかもこの場合は、磁性の影響によってゼーベック係数が約 50%も増加しており、熱電変換効率に換算すると 2倍 (100%) 程度もの向上をもたらしていることを見出しました。この効果は室温以上でも持続し、その結果 110°C で 12 マイクロワット・毎ケルビン平方センチメートルという良好な出力因子を観測しました。

強磁性体で熱電特性が向上した原因を実験的に調べた結果、「スピン揺らぎ」^{*4} という現象が関わっていることがわかりました。「スピン揺らぎ」は、電子の集団がもつ磁気モーメント (ミクロな磁石) の大きさが熱などによって変動する現象で、金属磁性体に特徴的な現象です。スピン揺らぎは熱を効率よく吸収して、電子系のエネルギーに伝達する性質があるため、これが熱電性能向上をもたらしたと考えられます。スピン揺らぎが電気的特性に影響を与えることは知られていましたが、今回のように室温以上の熱電性能を2倍程度にも向上させることが可能であることが示されたのは初めてです。

今回の発見には高効率熱電材料開発のための新たな指針につながると考えられます。また、このような磁氣的性質との強い相関が示されたことにより、この効果を計算的予測や、データ科学的材料開発プロセスに組み込むことで、今まで見出されなかった優れた熱電材料の開発が加速することが期待されます。

今後の展開

熱電材料開発の指針として新たな原理が得られたことにより、高性能の新材料開発に応用されます。特に、計算科学やデータ駆動型材料探索にこの効果を取り入れることで、高性能熱電材料開発の研究が加速すると期待されます。

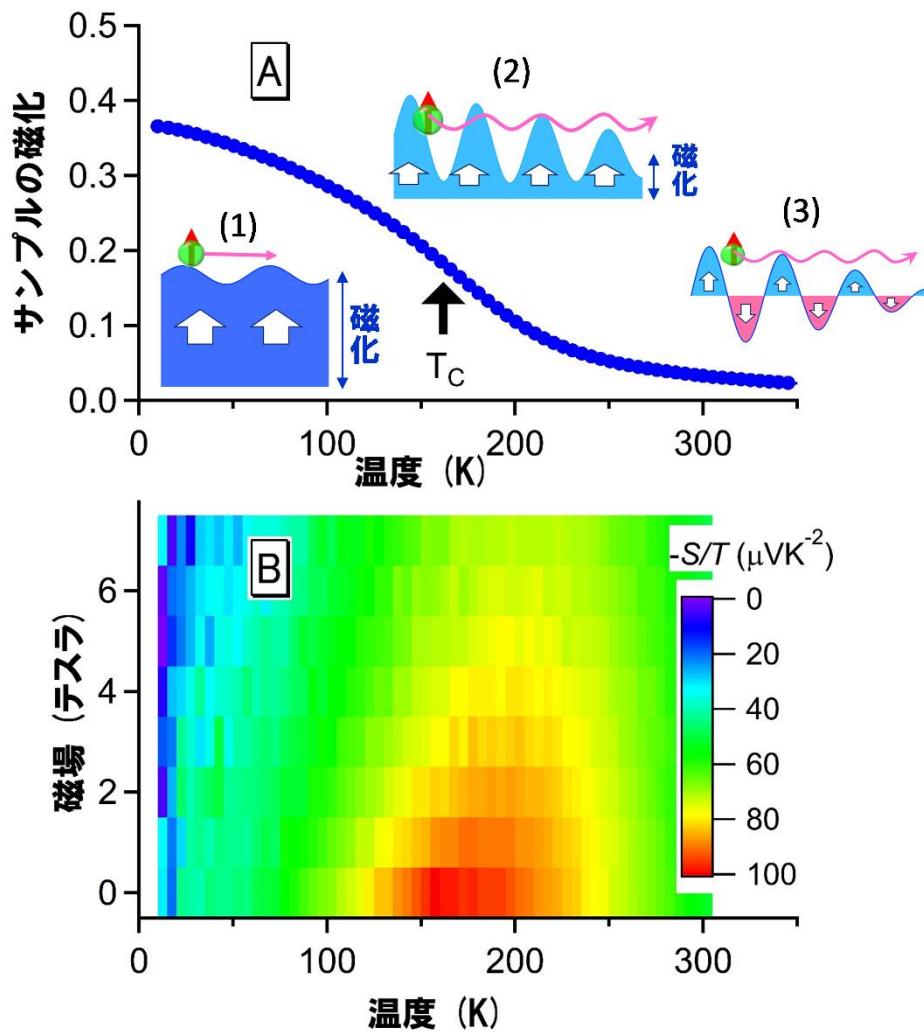


図 1A

作製されたサンプルの磁化の温度変化。T_c = 160 K (マイナス 113℃) で強磁性を示す。

- (1) T_c より十分低温では、磁化が安定化されるが、スピン揺らぎは小さい。
- (2) T_c 付近では、磁化が小さくなるが、スピン揺らぎが強くなる。これにより熱が吸収され、そのエネルギーが電子に受け渡されやすくなる。
- (3) T_c 以上の温度では磁化がゼロになるが、スピン揺らぎは存在するため、熱電特性の向上効果も持続する。

図 1B

ゼーベック係数を温度で割った値 $-S/T$ の、温度・磁場依存性。T_c 付近で $-S/T$ が非常に増大されている。さらに、増大効果は T_c よりも高温まで有効であることがわかる。磁場をかけてスピンの揺らぎを抑えると、 $-S/T$ も小さくなることが観測された。これにより、強磁性体のスピン揺らぎによってゼーベック係数が増加していることがわかった。

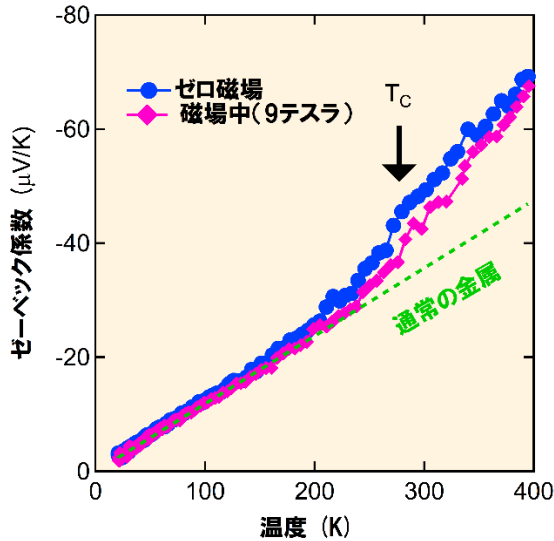


図2
化学組成を変化させて強磁性転移温度 (T_c) が室温付近 (285 K、11°C) となるように作製されたサンプルのゼーベック係数の温度依存性。 T_c 付近から熱電特性の増大が観測され始め、室温以上の温度でも増大が持続する。通常の金属のゼーベック係数の振る舞いと比較すると、スピン揺らぎによる増大は50%程度にもなることが推測される。この場合、出力因子や変換効率の上昇は約2倍にも相当する。

掲載論文

題目： Observation of enhanced thermopower due to spin fluctuation in weak itinerant ferromagnet

著者： Naohito Tsujii, Akinori Nishide, Jun Hayakawa, Takao Mori

雑誌： Science Advances

掲載日時： 2019年2月23日午前4時（日本時間）

用語解説

- (1) 強磁性転移温度 T_c ：強磁性体（磁石）が磁石としての性質を失う温度。キュリー温度。これより高温では、物質は磁石に付かない「常磁性体」となる。
- (2) 強磁性体：物質中の各原子がもつ磁性の向きが一方向に揃い、強い磁性を示すもの。鉄、コバルト、ニッケルなどが例として挙げられる。金属強磁性体では、電流を担っている伝導電子がそれぞれスピンと呼ばれる極微小の磁石を持っており、上向きスピンを持った電子と下向きスピンを持った電子の数に差が生じること（スピン分極）によって、強磁性が発生する。
- (3) ゼーベック係数：物体に温度差をかけたときに発生する電圧 ΔV を、温度差 ΔT で割った値。 $S = \Delta V / \Delta T$ 。一般に半導体では S は大きな値となるが、このとき電気抵抗 ρ も大きくなる。逆に金属では ρ が小さくなるが、同時に S も非常に小さな値となってしまう。このため熱電出力因子 S^2/ρ を大きくすることは困難。
- (4) スピン揺らぎ：局所的なスピン分極の大きさ $|\Delta S|$ が、熱などの影響によって大きく変動することをいう。強磁性体に限らず、磁石に付かない反強磁性体・常磁性体でもスピン揺らぎは存在する。この分野の研究は、日本で大きく進展した。通常、スピン揺らぎは磁化を弱める作用があるため、永久磁石材料の開発などにおいては、スピン揺らぎの小さい材料が望ましい。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 熱エネルギー変換材料グループ、機能性材料研究拠点 熱環境発電グループ 主幹研究員 辻井直人 (つじいなおひと)

E-mail: tsujii.naohito@nims.go.jp

TEL: 029-859-2817

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/tsujii_naohito/publications#article

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 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