

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-103535

(P2016-103535A)

(43) 公開日 平成28年6月2日(2016.6.2)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
H O 1 L	37/04	(2006.01)	H O 1 L	37/04	5 E O 4 9
H O 2 N	11/00	(2006.01)	H O 2 N	11/00	A
H O 1 F	10/14	(2006.01)	H O 1 F	10/14	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2014-240237 (P2014-240237)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成26年11月27日 (2014.11.27)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(71) 出願人	301023238
			国立研究開発法人物質・材料研究機構
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	木下 洋平
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

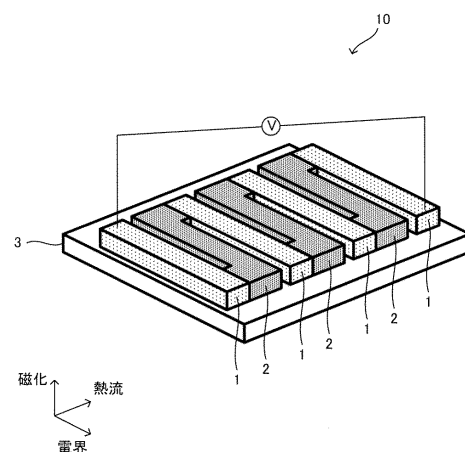
(54) 【発明の名称】 熱電体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】異常ネルンスト角を増大させることが可能な熱電体を提供する。

【解決手段】異常ネルンスト効果を利用した熱電発電素子10に用いられる、磁性体である熱電体1であって、イリジウムをドーブした鉄が含まれる。熱電発電素子10は、基板3と、この基板3の上に配置された熱電体1及び接続体2と、を有している。接続体2は、異常ネルンスト効果を示さない非磁性体、あるいは熱電体1と逆の磁化を持つ強磁性体もしくは熱電体1と逆の異常ネルンスト係数を持つ強磁性体によって構成されている。基板3は、シリコンやマグネシウム等によって構成されている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

異常ネルンスト効果を利用した熱電発電素子に用いられる、磁性体である熱電体であって、
イリジウムをドーブした鉄が含まれることを特徴とする、熱電体。

【請求項 2】

前記イリジウムのドーブ量が、7.9 at % 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の熱電体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、異常ネルンスト効果を利用した熱電発電素子に用いられる熱電体に関する。

【背景技術】

【0002】

強磁性体において発現する異常ネルンスト効果は、熱流及び磁化に垂直な方向に電場が発生する現象である。熱電発電技術として従来から研究がなされてきたゼーベック効果は、熱流及び電場が同軸方向に現れる現象であるため、熱源からの熱エネルギーを電気エネルギーに変換する際には、p 型半導体及び n 型半導体を交互に直列接続してマトリックス状に配列させた複雑な構造を作る必要がある。

【0003】

20

一方、異常ネルンスト効果を熱電発電に利用すれば、面外に流れる熱流に対して電場は面内方向に発生するため、熱源の面内方向へ磁性線を延ばす極めて簡便な構造において、熱電変換が可能である。それゆえ、異常ネルンスト効果を利用した熱電発電によれば、例えば円筒状などの平坦性のない熱源への応用が容易、素子の低コスト化が可能、といった利点が得られる。

【0004】

このような熱電発電素子に関する技術として、例えば特許文献 1 には、基板の上に設けられ、所定の方向に磁化した強磁性体からなる発電体を有し、該発電体は、異常ネルンスト効果により、磁化の方向に対して垂直の方向の温度差で発電するよう構成されている熱電発電デバイスが開示されている。そして、特許文献 1 の明細書の段落 0019 には、発電体が、高磁気異方性を有する $L1_0$ 型規則合金からなることが好ましい旨、記載されている。なお、同段落 0019 には、高磁気異方性を有する $L1_0$ 型規則合金として、FePt、CoPt、FePd、CoPd、FeNi、MnAl、MgGa などが例示されている。また、非特許文献 1 には、様々な温度における、Fe、Co、Ni などの純金属のゼーベック係数及びネルンスト係数が開示されている。また、非特許文献 2 には、熱電材料として $Ga_{1-x}Mn_xAs$ が開示されている。例えば、非特許文献 2 の FIG. 3 から、室温では強磁性が失われ、異常ネルンスト効果が発現しないことが読み取れる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献 1】特開 2014 - 72256 号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】宮里 卓郎 著、「遍歴強磁性体の異常ホール効果と異常ネルンスト効果」、東京大学博士論文、2007 年

【非特許文献 2】Pu et al., Physical Review Letters, 2008, vol.101, 117208

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

これまでの報告では、異常ネルンスト効果によって発生する電圧の大きさを示す熱電能

50

S_{ANE} (1 Kの温度差で発生する電圧)は1~2 μV 程度に過ぎない。そのため、異常ネルンスト効果を利用した熱電発電を実用化するためには、熱電能を改善することが必須である。熱電能を改善するためには、物質中で生じたゼーベック電流から異常ネルンスト電流への変換率を示す異常ネルンスト角 θ_{ANE} (異常ネルンスト角 θ_{ANE} = ネルンスト係数/ゼーベック係数)を大きくする必要がある。非特許文献1の開示内容に基づいて、Fe、Co、Niの異常ネルンスト角をそれぞれ算出すると、Feは約2%、Coは約1%、Niは約0.4%になる。また、非特許文献2の開示内容に基づいて異常ネルンスト角を算出すると、 $Ga_{1-x}Mn_xAs$ の異常ネルンスト角は、110 K程度の温度のときに、最大で6~7%になる。このように、従来技術では、異常ネルンスト角が小さいため、異常ネルンスト効果を利用した熱電発電を実用化することが困難であった。

10

【0008】

そこで本発明は、異常ネルンスト角を増大させることが可能な熱電体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、鋭意検討の結果、鉄にイリジウムをドーブすることにより、異常ネルンスト角を増大させることが可能であることを知見した。本発明者らによる実験によれば、イリジウムのドーブ量を調整することにより、異常ネルンスト角を最大で38%にまで増大させることが可能であった。本発明は、当該知見に基づいて完成させた。

20

【0010】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明は、異常ネルンスト効果を利用した熱電発電素子に用いられる、磁性体である熱電体であって、イリジウムをドーブした鉄が含まれることを特徴とする、熱電体である。

【0011】

鉄にイリジウムをドーブすることにより、異常ネルンスト角を増大させることが可能である。したがって、このような形態にすることにより、異常ネルンスト角を増大させることが可能な熱電体を提供することができる。本発明の熱電体を、異常ネルンスト効果を利用した熱電発電素子に用いることにより、物質中で生じたゼーベック電流から異常ネルンスト電流への変換率を高めることが可能なので、異常ネルンスト効果を利用した熱電発電を実用化しやすくなると考えられる。

30

【0012】

また、上記本発明において、イリジウムのドーブ量が、7.9 at%以上であることが好ましい。イリジウムのドーブ量を7.9 at%以上にするにより、異常ネルンスト角を増大させやすくなる。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、異常ネルンスト角を増大させることが可能な、熱電体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

40

【図1】本発明の熱電体1を用いた熱電発電素子10を説明する図である。

【図2】実施例の熱電発電素子の形態を説明する図である。

【図3A】実施例の熱電発電素子における、ゼーベック係数とIrのドーブ量との関係を説明する図である。

【図3B】実施例の熱電発電素子における、ネルンスト係数とIrのドーブ量との関係を説明する図である。

【図3C】実施例の熱電発電素子における、異常ネルンスト角とIrのドーブ量との関係を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

50

以下、図面を参照しつつ、本発明について説明する。なお、以下に示す形態は本発明の例示であり、本発明は以下に示す形態に限定されない。

【0016】

図1は、本発明の熱電材料を用いた熱電発電素子10を説明する図である。図1に示した熱電発電素子10は、基板3と、この基板3の上に配置された熱電体1及び接続体2と、を有している。

【0017】

熱電体1は、イリジウム(Ir)をドーブした鉄(Fe)によって構成されている。また、接続体2は、異常ネルンスト効果を示さない非磁性体(例えば銅(Cu)、クロム(Cr))、あるいは熱電体1と逆の磁化を持つ強磁性体もしくは熱電体1と逆の異常ネルンスト係数を持つ強磁性体(例えばMnGa)によって構成されている。一方、基板3は、シリコンやマグネシウム等によって構成されている。

10

【0018】

熱電体1は、基板3の上に成膜した、IrをドーブしたFeの薄膜を細線化することによって形成されており、図1に示した方向に磁化している。熱電体1は、異常ネルンスト効果により、磁化の方向に対して垂直の方向(図1に示した熱流の方向)の温度差に対し、図1に示した電界の方向に発電するように構成されている。

【0019】

接続体2は、基板3の表面に、各熱電体1、1、...に平行に配置されている。隣接する一对の熱電体1、1の間に1つの接続体2が配置されており、接続体2は、一方の熱電体1の一端側と他方の熱電体1の他端側とを電氣的に接続している。これにより、熱電体1は、接続体2によって電氣的に直列に接続されている。

20

【0020】

以上説明したように、熱電発電素子10は、IrをドーブしたFeによって構成される熱電体1を有している。IrをドーブしたFeによって構成される熱電体1は、異常ネルンスト角を従来の磁性材料よりも増大することが可能である。したがって、本発明によれば、異常ネルンスト角を増大させることが可能な熱電体1を提供することができる。そして、このような熱電体1を用いることにより、実用化しやすい形態の熱電発電素子10を提供することが可能になる。

【0021】

本発明において、熱電体1におけるIrのドーブ量は、必要な異常ネルンスト角の大きさに応じて適宜決定することが可能である。後述するように、Irをドーブすることによって、Irをドーブしない場合よりも異常ネルンスト角の大きさを大きくすることが可能なので、本発明におけるIrのドーブ量は、0at%よりも大きくする。一方、本発明者らは、(1)Irのドーブ量を増大させることによって異常ネルンスト角を増大させることが可能であり、例えばIrのドーブ量を7.9at%以上にするにより、非特許文献2に記載の材料よりも異常ネルンスト角を増大できること、及び、(2)Irのドーブ量を過度に増大させると異常ネルンスト角が低減する傾向がみられること、を知見している。本発明者らの研究によれば、異常ネルンスト角が低減し始めるIrのドーブ量は、18at%と22at%の間であると考えられるので、Irのドーブ量の上限值は、18at%と22at%の間にするのが好ましい。

30

40

【実施例】

【0022】

異常ネルンスト効果の起源の1つとして、詳細は不明であるが、スピン軌道相互作用の大きな不純物による、電子のスピン方向に対する異方的な散乱が効いている可能性が、これまでに示唆されている。そこで、磁性材料であるFeに、Ir、Ta、Biといった重元素をドーブすることにより電子スピンの散乱を発生させ、異常ネルンスト効果が増大するか否かを確認した。

【0023】

1. 試料の作製

50

< 実施例 >

マグネトロンスパッタ装置（BC6155、アルバック社製）で、FeターゲットとIrターゲットとを同時に放電させる過程を経て、FeにIrをドーブした薄膜を、酸化マグネシウムとシリコン単結晶基板の上に作製した。その後、フォトリソグラフィーにより、IrドーブFe細線と測定用のAu電極を取り付けた熱電体を形成した。なお、Irのドーブ量は、FeターゲットとIrターゲットの同時成膜法により調整し、Irのドーブ量がゼロの熱電体を作製する際には、薄膜作製時にFeターゲットのみを放電させた。このようにして作製した、実施例の熱電発電素子の形態を、図2に示す。

【0024】

< 比較例1 >

薄膜を作製する際に、Irターゲットに代えてTaターゲットを使用したほかは、実施例の熱電発電素子と同様の方法で、比較例1の熱電発電素子を作製した。

【0025】

< 比較例2 >

薄膜を作製する際に、Irターゲットに代えてBiターゲットを使用したほかは、実施例の熱電発電素子と同様の方法で、比較例2の熱電発電素子を作製した。

【0026】

2. ゼーベック係数の測定

作製した実施例の熱電発電素子、比較例1の熱電発電素子、及び、比較例2の熱電発電素子のそれぞれを、2端子プローバ装置に設置し、図2の電極21側に配置したヒーターによって、薄膜面内方向に熱勾配 T を加えた。端子プローブを電極22及び電極24に設置し、ナノボルトメーターによってゼーベック起電力 V_{SE} を測定した。ヒーター出力を変化させ、 V_{SE} の T 依存性の熱勾配依存性を測定することにより、ゼーベック係数を測定した。実施例の熱電発電素子のゼーベック係数の結果を表1に、比較例1の熱電発電素子のゼーベック係数の結果を表2に、比較例2の熱電発電素子のゼーベック係数の結果を表3に、それぞれ示す。また、実施例の熱電発電素子における、ゼーベック係数とIrのドーブ量との関係を、図3Aに示す。

【0027】

3. ネルンスト係数の測定

作製した実施例の熱電発電素子、比較例1の熱電発電素子、及び、比較例2の熱電発電素子のそれぞれを、2端子プローバ装置に設置し、図2の電極21側に配置したヒーターによって、薄膜面内方向に熱勾配 T を加えた。端子プローブを電極23及び電極27に設置し、電磁石によって薄膜の面直方向に磁場を印加し、Feを面直方向に磁化させた際に生じる異常ネルンスト電圧 V_{ANE} をナノボルトメーターによって測定した。ヒーター出力を変化させ、 V_{ANE} の T 依存性の熱勾配依存性を測定することにより、異常ネルンスト係数（ネルンスト係数）を測定した。実施例の熱電発電素子のネルンスト係数の結果を表1に、比較例1の熱電発電素子のネルンスト係数の結果を表2に、比較例2の熱電発電素子のネルンスト係数の結果を表3に、それぞれ示す。また、実施例の熱電発電素子における、ネルンスト係数とIrのドーブ量との関係を、図3Bに示す。なお、表3において、「-」は、ゼーベック係数の値が小さいために、ネルンスト係数の値を特定できなかったこと、又は、ネルンスト係数の値を特定できなかったために異常ネルンスト角の値を特定できなかったことを意味する。

【0028】

4. 異常ネルンスト角の特定

上記2. で測定したゼーベック係数、及び、上記3. で測定したネルンスト係数を、「異常ネルンスト角（%）= $100 \times \text{ネルンスト係数} / \text{ゼーベック係数}$ 」へと代入することにより、異常ネルンスト角（%）を導出した。実施例の熱電発電素子の異常ネルンスト角の結果を表1に、比較例1の熱電発電素子の異常ネルンスト角の結果を表2に、比較例2の熱電発電素子の異常ネルンスト角の結果を表3に、それぞれ示す。また、実施例の熱電発電素子における、異常ネルンスト角とIrのドーブ量との関係を、図3Cに示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

【 表 1 】

Irドーブ量 [at%]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V/K}$]	ネルンスト係数 [$\mu\text{V/K}$]	異常ネルンスト角 [%]
0	3.1	0.055	1.8
1.0	2.7	0.12	4.3
2.3	3.2	0.14	4.5
3.9	3.0	0.21	6.1
7.9	3.3	0.28	8.5
15	1.9	0.29	15
18	0.84	0.32	38

10

【 0 0 3 0 】

【 表 2 】

Taドーブ量 [at%]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V/K}$]	ネルンスト係数 [$\mu\text{V/K}$]	異常ネルンスト角 [%]
0	3.1	0.055	1.8
0.74	3.3	0.070	2.1
2.5	3.6	0.052	1.4
3.6	3.6	0.051	1.4
6.3	6.3	0.077	1.2
11	6.4	0.070	1.1

20

【 0 0 3 1 】

【 表 3 】

Biドーブ量 [at%]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V/K}$]	ネルンスト係数 [$\mu\text{V/K}$]	異常ネルンスト角 [%]
0	3.1	0.055	1.8
1.7	1.6	—	—
2.6	0.96	—	—
4.3	0.18	—	—

30

【 0 0 3 2 】

5. 結果

表 1 及び図 3 A に示したように、Ir のドーブ量が増えるとゼーベック係数は減少した。これに対し、表 1 及び図 3 B に示したように、Ir のドーブ量が増えるとネルンスト係数が増大した。その結果、表 1 及び図 3 C に示したように、Ir のドーブ量が増えると異常ネルンスト角が増大する傾向が現れた。以上の結果から、Fe に Ir をドーブすることにより、異常ネルンスト角を大幅に増大させることが可能であり、18 at % の Ir を含む Fe 試料においては、最大で 38 % の異常ネルンスト角を得ることができた。

40

【 0 0 3 3 】

表 1 及び図 3 C に示したように、Ir のドーブ量がゼロである場合（純 Fe）の異常ネルンスト角は 2 % 弱であるので、Ir をドーブすることにより、ゼーベック電流から異常ネルンスト電流への変換効率を、およそ一桁、改善することができた。Ir をドーブすることによって、ゼーベック電流の 3 割以上を異常ネルンスト電流に変換できる知見は、異

50

常ネルンスト効果を利用した熱電発電を実用化するうえで、有用且つ新規な知見である。

【 0 0 3 4 】

これに対し、表 2 に示したように、T a のドーブ量が増えるとゼーベック係数は増大したが、異常ネルンスト角は最大で 2 . 1 % であった。また、表 3 に示したように、B i のドーブ量が増えるとゼーベック係数が減少し、ほぼ観測されなくなった。その結果として、ネルンスト係数の観測が困難になり、異常ネルンスト角を算出することができなかった。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 5 】

1 ... 熱電体

2 ... 接続体

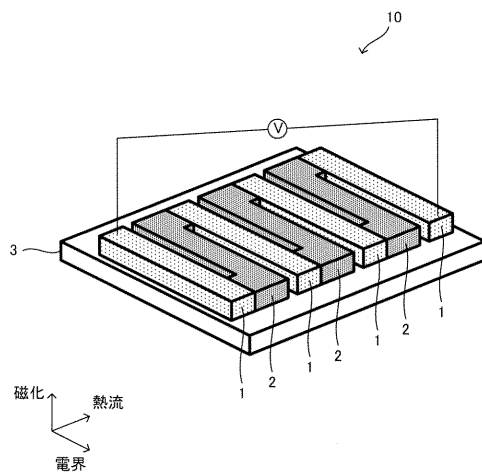
3 ... 基板

1 0 ... 熱電発電素子

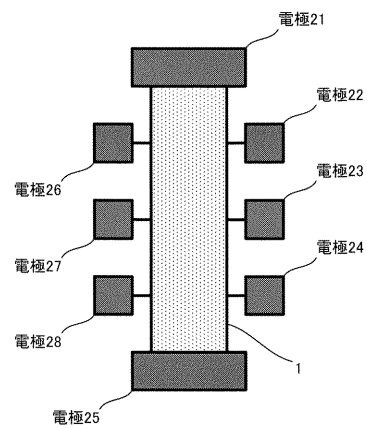
2 1、2 2、2 3、2 4、2 5、2 6、2 7、2 8 ... 電極

10

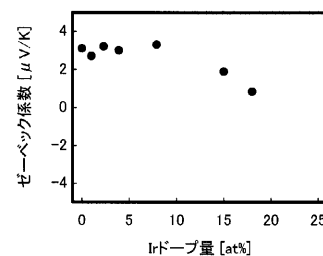
【 図 1 】



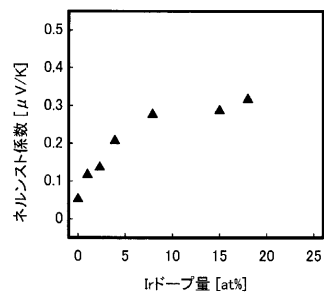
【 図 2 】



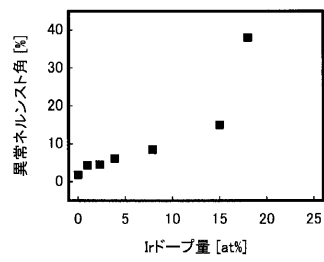
【 図 3 A 】



【図 3 B】



【図 3 C】



フロントページの続き

- (72)発明者 桜庭 裕弥
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 佐々木 泰祐
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 宝野 和博
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
- Fターム(参考) 5E049 AA01 AA09 BA30