(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/041838 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 29/82 (2006.01) *H01L 37/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/061225

(22) 国際出願日: 2013 年 4 月 15 日(15.04.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-200535 2012 年 9 月 12 日(12.09.2012) JP

(71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石田　真彦(ISHIDA Masahiko); 〒1088001 東京都港区芝五丁目７番１号　日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 桐原　明宏(KIRIHARA Akihiro); 〒1088001 東京都港区芝五丁目７番１号　日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 河本　滋(KOUMOTO Shigeru); 〒1088001 東京都港区芝五丁目７番１号　日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 工藤　実(KUDOH Minoru); 〒1400013 東京都品川区南大井六丁目２４番１０号カドヤビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

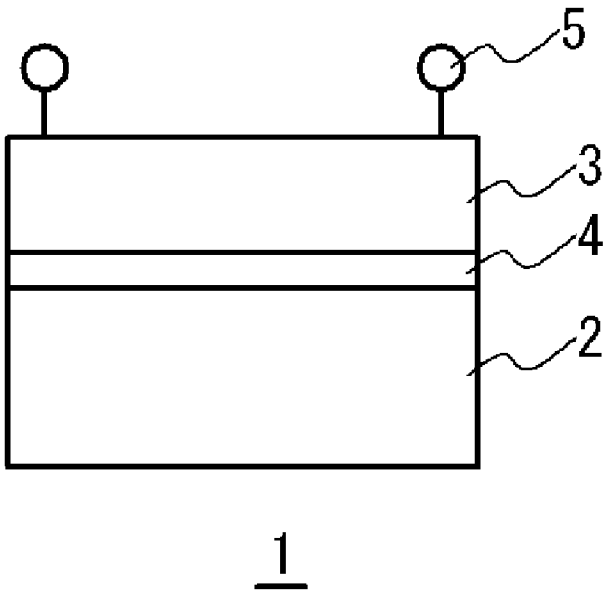
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: THERMOELECTRIC TRANSDUCER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 熱電変換素子及びその製造方法



(57) **Abstract**: In the present invention, a thermoelectric transducer is provided with a magnetic body layer having a component magnetized in the in-plane direction, an electromotive body layer containing a material that has spin-orbit interaction, and a spin injection layer. The spin injection layer is provided between the magnetic body layer and the electromotive body layer, and electromagnetically binds to the magnetic body layer and the electromotive body layer. The magnetic moment per unit volume of the spin injection layer is less than the magnetic moment per unit volume of the magnetic body layer.

(57) 要約:　熱電変換素子は、面内方向の磁化成分を有する磁性体層と、スピン軌道相互作用を有する材料を含む起電体層と、スピン注入層と、を備える。スピン注入層は、磁性体層と起電体層との間に設けられ、磁性体層と起電体層の両方に磁気的に結合する。スピン注入層の単位体積当たりの磁気モーメントは、磁性体層の単位体積当たりの磁気モーメントよりも小さい。

WO 2014/041838 A1

明　細　書

発明の名称 ： 熱電変換素子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、スピンゼーベック効果及び逆スピンホール効果を利用した熱電変換素子、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、「スピントロニクス（spintronics）」と呼ばれる電子技術が脚光を浴びている。従来のエレクトロニクスは、電子の１つの性質である「電荷」だけを利用してきたが、スピントロニクスは、それに加えて、電子の他の性質である「スピン」をも積極的に利用する。特に、電子のスピン角運動量の流れである「スピン流（spin-current）」は重要な概念である。スピン流のエネルギー散逸は少ないため、スピン流を利用することによって高効率な情報伝達を実現できる可能性がある。従って、スピン流の生成、検出、制御は重要なテーマである。

[0003] 例えば、電流が流れるとスピン流が生成される現象が知られている。これは、「スピンホール効果（spin-Hall effect）」と呼ばれている。また、その逆の現象として、スピン流が流れると起電力が発生することも知られている。これは、「逆スピンホール効果（inverse spin-Hall effect）」と呼ばれている。逆スピンホール効果を利用することによって、スピン流を検出することができる。尚、スピンホール効果も逆スピンホール効果も、「スピン軌道相互作用（spin orbit coupling）」が大きな物質（例：Ｐｔ、Ｐｄ）において有意に発現する。

[0004] また、最近の研究により、磁性体における「スピンゼーベック効果（spin-Seebeck effect）」の存在も明らかになっている。スピンゼーベック効果とは、磁性体に温度勾配が印加されると、温度勾配と平行方向にスピン流が誘起される現象である（例えば、特許文献１、非特許文献１、非特許文献２を参照）。すなわち、スピンゼーベック効果により、熱がスピン流に変換され

る（熱スピン流変換）。特許文献１では、強磁性金属であるＮｉＦｅ膜におけるスピンゼーベック効果が報告されている。非特許文献１、２では、イットリウム鉄ガーネット（ＹＩＧ、Ｙ３Ｆｅ５Ｏ１２）といった磁性絶縁体と金属膜とを用いて観測したスピンゼーベック効果が報告されている。

[0005] 尚、温度勾配によって誘起されたスピン流は、上述の逆スピンホール効果を利用して電界（電流、電圧）に変換することが可能である。つまり、スピンゼーベック効果と逆スピンホール効果を併せて利用することによって、温度勾配を電気に変換する「熱電変換」が可能となる。

[0006] 図１は、特許文献１に開示されている熱電変換素子の構成を示している。サファイア基板１０１の上に熱スピン流変換部１０２が形成されている。熱スピン流変換部１０２は、Ｔａ膜１０３、ＰｄＰｔＭｎ膜１０４及びＮｉＦｅ膜１０５の積層構造を有している。ＮｉＦｅ膜１０５は、面内方向の磁化を有している。更に、ＮｉＦｅ膜１０５上にはＰｔ膜１０６が形成されており、そのＰｔ膜１０６の両端は端子１０７－１、１０７－２にそれぞれ接続されている。

[0007] このように構成された熱電変換素子において、ＮｉＦｅ膜１０５が、スピンゼーベック効果によって温度勾配からスピン流を生成する役割を果たし、Ｐｔ膜１０６が、逆スピンホール効果によってスピン流から起電力を生成する役割を果たす。具体的には、ＮｉＦｅ膜１０５の面内方向に温度勾配が印加されると、スピンゼーベック効果により、その温度勾配と平行な方向にスピン流が発生する。すると、ＮｉＦｅ膜１０５からＰｔ膜１０６にスピン流が流れ込む、あるいは、Ｐｔ膜１０６からＮｉＦｅ膜１０５にスピン流が流れ出す。Ｐｔ膜１０６では、逆スピンホール効果により、スピン流方向とＮｉＦｅ磁化方向とに直交する方向に起電力が生成される。その起電力は、Ｐｔ膜１０６の両端に設けられた端子１０７－１、１０７－２から取り出すことができる。

[0008] 上記のような熱電変換素子において得られる起電力の大きさは、次の３つのパラメータに依存する：（１）磁性体膜で発生するスピン流の大きさ、（

２）スピン注入効率、すなわち、磁性体膜と金属膜との界面におけるスピン流の注入効率、及び（３）起電力変換効率、すなわち、金属膜における逆スピンホール効果によるスピン流から起電力への変換効率。従って、より出力の大きいスピン流熱電変換素子を得るためには、これら３つのパラメータを同時に向上させることが重要である。

[0009] これら３つのパラメータのうちスピン注入効率の向上に関連する技術として、次のものが知られている。

[0010] 非特許文献３には、磁性体膜であるＹＩＧ膜と金属膜であるＡｕ膜との界面で生じるスピン流について強磁性共鳴（ＦＭＲ）法を用いて調べた結果が示されている。それによれば、スピン拡散長（３５ｎｍ）よりも薄いＡｕ膜をＹＩＧ膜とＦｅ薄膜で挟んだＹＩＧ／Ａｕ／Ｆｅ／Ａｕ構造の場合に、大きなスピン流が得られる。

[0011] 非特許文献４にも、ＹＩＧ／Ａｕ／Ｆｅ／Ａｕ多層構造が示されている。この多層構造を作製する際に、Ａｒイオンスパッタによって界面の清浄化が行われる。それにより、多層構造を持たない単なるＹＩＧ／Ａｕの界面の場合と比較して、最大５倍のスピン流を得ることが可能となる。

[0012] 非特許文献５は、ＹＩＧ／Ｆｅ／Ａｇ構造の場合に、ＹＩＧとＡｇの界面の単位面積当たりの磁気モーメント密度に依存してスピンミキシングコンダクタンス（スピン注入効率に寄与するパラメータ）が最大６５％増大するという第一原理計算の結果を開示している。この結果は、界面の鉄原子密度がスピンミキシングコンダクタンスの増減に関与することを示唆する結果である。その一方で、非特許文献４は、同じＹＩＧ／Ｆｅ／Ａｕ構造において、Ｆｅ膜の厚さが１原子層程度に薄い場合にはスピン注入効率に変化はないが、１原子層よりも厚くなる場合には逆にスピン流の障壁になる実験結果を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開２００９－１３００７０号公報

非特許文献

[0014] 非特許文献1：Uchida et al., “Spin Seebeck insulator”, Nature Materials, 2010, vol. 9, p.894.

非特許文献2：Uchida et al., “Observation of longitudinal spin-Seebeck effect in magnetic insulators”, Applied Physics Letters, 2010, vol.97, p172505.

非特許文献3：Heinrich et al., “Spin Pumping at the Magnetic insulator (YIG)/NormalMetal(Au) Interfaces”, Physical Review Letters, 2011, vol. 107, p066604.

非特許文献4：Burrowes et al., “Enhancement spin pumping at yttrium iron garnet/Au interfaces”, Applied Physics Letters, 2012, vol. 100, p092403.

非特許文献5：Jia et al., “Spin transfer torque on magnetic insulators”, Europhysics Letters, 2011, vol. 96, p17005.

発明の概要

[0015] 本発明の１つの目的は、スピン流を利用した熱電変換素子においてスピン注入効率を向上させることができる技術を提供することにある。

[0016] 本発明の１つの観点において、熱電変換素子が提供される。その熱電変換素子は、面内方向の磁化成分を有する磁性体層と、スピン軌道相互作用を有する材料を含む起電体層と、スピン注入層と、を備える。スピン注入層は、磁性体層と起電体層との間に設けられ、磁性体層と起電体層の両方に磁気的に結合する。スピン注入層の単位体積当たりの磁気モーメントは、磁性体層の単位体積当たりの磁気モーメントよりも小さい。

[0017] 本発明の他の観点において、熱電変換素子の製造方法が提供される。その製造方法は、面内方向の磁化成分を有する磁性体層を形成するステップと、スピン軌道相互作用を有する材料を含む起電体層を形成するステップと、スピン注入層を形成するステップと、を含む。スピン注入層は、磁性体層と起電体層との間に形成され、磁性体層と起電体層の両方に磁気的に結合する。

スピン注入層の単位体積当たりの磁気モーメントは、磁性体層の単位体積当たりの磁気モーメントよりも小さい。

[0018] 本発明によれば、スピン流を利用した熱電変換素子においてスピン注入効率を向上させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図１は、特許文献１に記載されている熱電変換素子を概略的に示す斜視図である。

[図2]図２は、本発明の実施の形態に係る熱電変換素子の構成を概略的に示している。

[図3]図３は、本発明の実施の形態に係る熱電変換素子の原理を説明する概念図である。

[図4]図４は、本発明の実施の形態に係る熱電変換素子の一例の特性の測定結果である。

発明を実施するための形態

[0020] 添付図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。

[0021] １．熱電変換素子の構成

１－１．基本構成

図２は、本発明の実施の形態に係るスピン流熱電変換素子１を概略的に示している。スピン流熱電変換素子１は、基本構成として、磁性体層２、起電体層３、及び電力取り出し端子５を備えている。

[0022] 磁性体層２は、面内方向の磁化成分を有している。また、磁性体層２は、スピンゼーベック効果を発現する材料により形成され、温度勾配の印加によりスピン流を生成する。磁性体層２の材料は、強磁性金属であってもよいし、磁性絶縁体であってもよい。強磁性金属としては、ＮｉＦｅ、ＣｏＦｅ、ＣｏＦｅＢなどが挙げられる。磁性絶縁体としては、イットリウム鉄ガーネット（ＹＩＧ，Ｙ３Ｆｅ５Ｏ１２）、ビスマス（Ｂｉ）をドープしたＹＩＧ（Ｂｉ：ＹＩＧ）、ランタン（Ｌａ）を添加したＹＩＧ（ＬａＹ２Ｆｅ５Ｏ１２）、イットリウムガリウム鉄ガーネット（Ｙ３Ｆｅ５－ｘＧａｘＯ１２

）などが挙げられる。尚、電子による熱伝導を抑えるという観点から言えば、磁性絶縁体を用いることが望ましい。

[0023] 起電体層３は、生成されたスピン流を起電力に変換する。この起電体層３は、逆スピンホール効果（スピン軌道相互作用）を発現する材料で形成される。より詳細には、起電体層３の材料は、スピン軌道相互作用の大きな金属材料を含有する。例えば、スピン軌道相互作用の比較的大きなＡｕやＰｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、その他ｄ軌道やｆ軌道を有する遷移金属、またはそれらを含有する合金材料を用いる。また、Ｃｕなどの一般的な金属膜材料に、Ａｕ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒなどの材料を０．５～１０％程度ドープするだけでも、同様の効果を得ることができる。また、遷移金属の中でもW、Ｔａ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｃｒ、Ｖ、Ｔｉを用いると、Ａｕ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒや、それらを含有する合金の場合とは逆符号の電圧を得ることが出来る。中でも、WやＴａは、Ｐｔ、Ｐｄよりも安価で、耐久性にも優れている上、Ｐｔに次ぐスピン流-電流変換効率を発生する材料であるため効果的である。あるいは、起電体層３は、ＩＴＯなどの酸化物や、半導体であってもよい。尚、効率の観点から言えば、起電体層３の厚さを、材料に依存する「スピン拡散長（スピン緩和長）」程度に設定することが望ましい。例えば、起電体層３がＰｔ膜である場合、その厚さを１０～３０ｎｍ程度に設定することが好ましい。

[0024] 電力取り出し端子５は、起電体層３で生成された起電力を取り出すために設けられている。

[0025] 図３は、上記のような基本構成を有するスピン流熱電変換素子１における熱スピン流ー起電力変換を説明する概略図である。磁性体層２は、ｘ方向の磁化Mを有している。起電体層３は、磁性体層２上に形成されている。これら磁性体層２と起電体層３の積層構造に対して面直方向（ｚ方向）の温度勾配が印加された場合を考える。この場合、磁性体層２のスピン同士の相互作用を介してスピン流が生じ、磁性体層２と起電体層３との界面において、起電体層３の伝導電子にスピン角運動量を受け渡す形でスピン注入が生じる。その結果、起電体層３には、電流を伴わない「純スピン流」が生じる。更に

、起電体層３における逆スピンホール効果によって、純スピン流の一部がーｙ方向の電流（起電力）に変換される。

[0026] 起電体層３に注入される純スピン流では、アップスピンによる流れとダウンスピンによる流れは、逆方向であるが、その絶対量は同じである。その一方で、スピン注入を担う磁性体層２はある程度の大きさの磁気モーメントを有しており、界面近傍の局在スピンは大きく偏極している。従って、実質的なスピン注入効率は、界面において量が少ない向きのスピンの量によって制限されてしまう。そのようなスピン注入効率の低下を抑制するために、本実施の形態に係るスピン流熱電変換素子１には、「スピン注入層４」が更に設けられている（図２参照）。

[0027] １－２．スピン注入層４

図２に示されるように、スピン注入層４は、磁性体層２から起電体層３へのスピン注入効率を向上させるためのインターフェースとして設けられている。そのために、スピン注入層４は、磁性体層２と起電体層３との間に形成されている。スピン注入層４は、典型的には、磁性体層２と起電体層３の両方に接触するように形成されるが、それに限られない。

[0028] また、スピン注入層４は、磁性体層２と起電体層３の両方に磁気的に結合するように形成されている。ここで、磁気的に結合する状態とは、スピン角運動量の伝搬が生じる状態を意味する。スピン角運動量の伝搬は、次のような要因により生じる：（１）スピン偏極した伝導電子やホールの移動による伝搬、（２）純スピン流（スピンを持った伝導電子やホールの移動が介在するが、電流は伴わず、スピン流だけが流れる状態）による伝搬、（３）スピン同士の相互作用によって生じるスピン波やマグノンの伝搬、スピン密度波の伝搬等。よって、磁気的に結合している状態を実現するためには、スピン注入層４と磁性体層２、起電体層３とは必ずしも接触している必要はない。障壁を超えたスピンキャリアのトンネリングや、スピンースピン相互作用が実現されさえすれば、スピン注入層４と磁性体層２、起電体層３とは多少離れていてもよい。

[0029] スピン注入層４の特性は、次の通りである。上述の通り、起電体層３に注入される純スピン流では、アップスピンによる流れとダウンスピンによる流れは、逆方向であるが、その絶対量は同じである。スピン注入を担う側において局在スピンが大きく偏極していると、実質的なスピン注入効率は、量が少ない向きのスピンの量によって制限されてしまう。そこで、例えば、アップスピンとダウンスピンが同量存在する「反強磁性体」をスピン注入層４として用いることが考えられる。これにより、起電体層３に対する純スピン流の注入効率の低下を抑制することが可能となる。

[0030] また、この原理によれば、スピン注入層４においてアップスピンとダウンスピンは必ずしも同量存在する必要はない。アップスピンとダウンスピンの量が非対称であり、正味の磁気モーメント（磁化）を有する「フェリ磁性体」を、スピン注入層４として用いることも可能である。但し、単純な磁性体層２／起電体層３の積層構造の場合と比較してスピン注入効率を向上させるためには、単位体積（単位胞）当たりの磁気モーメントは、スピン注入層４の方が磁性体層２よりも小さいことが望ましい。

[0031] 但し、スピン注入層４に、ほとんどスピンを持たない非磁性体を用いることは好ましくない。磁性体層と同様にスピンを持った電子や原子核が存在する磁性体でありながらも、超交換相互作用などによって反平行にスピンが配向した結果、マクロな磁気モーメントだけが小さくなったフェリ磁性体や反強磁性体などの材料が好ましい。

[0032] さらに、非特許文献５などに開示されているスピン注入の原理を考慮すると、スピン流熱電変換素子の磁性体／起電体界面に接するスピンの絶対量、つまり向き（符号）を考慮しないスピンの量は、より多い方が好ましいと言える。従って、スピン注入層４についても同様に、スピンの絶対量が多い方が好ましいと言える。

[0033] よって、スピン注入層４のアップスピン密度とダウンスピン密度の少なくとも一方が、磁性体層２の対応するスピン密度よりも大きいことが好ましい。

[0034] スピン注入層４の材料の具体例としては、次のものが挙げられる：外殻にｄ軌道やｆ軌道を有する遷移金属や希土類元素、またはそれらを含有する合金材料、遷移金属や希土類元素を少なくとも一種類含む酸化物、炭化物、窒化物など。具体的には、マンガンやクロム、マンガンとイリジウムの合金（Ｍｎ８０Ｉｒ２０など）、フェライトと呼ばれるマンガン、鉄、コバルト、ニッケルを含む酸化物などを用いることが出来る。

[0035] 尚、磁性体層２が強磁性金属である場合、スピン注入層４は絶縁性材料で形成されてもよい。この場合、起電体層３で発生した電流が磁性体層２に流れ込んで取り出し電力が低下してしまうことが防止される。すなわち、実質的な起電力変換効率の低下が防止され、好適である。

[0036] 以上に説明されたように、本実施の形態に係るスピン流熱電変換素子１には、スピン注入層４が設けられている。スピン注入層４の単位体積当たりの磁気モーメントは、磁性体層２の単位体積当たりの磁気モーメントよりも小さい。そのようなスピン注入層４として、反強磁性体を用いることもできるし、正味の磁気モーメントを有するフェリ磁性体を用いることもできる。このようにスピン注入層４を設けることによって、スピン注入効率が向上する。結果として、高出力、高効率のスピン流熱電変換素子１を実現することが可能となる。

[0037] ２．製造方法

次に、本実施の形態に係るスピン流熱電変換素子１の製造方法を説明する。

[0038] 磁性体層２の形成方法としては、スパッタ法、有機金属分解法（ＭＯＤ法）、ゾルゲル法、エアロゾルデポジション法（ＡＤ法）、フェライトめっき法、液相エピタキシー法、固相エピタキシー法、気相エピタキシー法、ディップ法、スプレー法、スピンコート法、印刷法などが挙げられる。これらの場合、磁性体層２は何らかの支持体上に成膜される。その他、磁性体層２の形成方法としては、結晶引き上げ法、線引き炉を用いた磁性絶縁体ファイバ作製法、焼結法、溶融法等も可能である。これらの場合、バルク体の磁性体

層２が形成される。

[0039] スピン注入層４の形成方法としては、スパッタ法、有機金属分解法（ＭＯＤ法）、ゾルゲル法、エアロゾルデポジション法（ＡＤ法）、フェライトめっき法、液相エピタキシー法、固相エピタキシー法、気相エピタキシー法、ディップ法、スプレー法、スピンコート法、印刷法などが挙げられる。尚、磁気モーメントを磁性体層２よりも小さくすることができさえすれば、スピン注入層４の膜厚に関して特に制限はない。

[0040] 起電体層３の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、メッキ法、スクリーン印刷法、インクジェット法、スプレー法、スピンコート法などが挙げられる。また、ナノコロイド溶液の塗布・焼結を用いることもできる。起電体層３の膜厚は、少なくともスピン拡散長（スピン流が起電体層３内に侵入する深さ）以上に設定することが好ましい。例えば、Ａｕであれば５０ｎｍ以上、Ｐｔであれば１０ｎｍ以上に設定することが好ましい。但し、コストの観点から、起電体層３を無駄に厚くする必要はない。

[0041] 電力取り出し端子５は、適宜既存の実装技術を用いて形成することが出来る。電力取り出し端子５は少なくとも二つ存在する。それら電力取り出し端子５は、起電体層３において発生する起電力を最大限に取り出せるように配置することが好ましい。

[0042] 磁性体層２、スピン注入層４、起電体層３、電力取り出し端子５を作製する順番は任意である。例えば、磁性体層２、スピン注入層４、起電体層３、電力取り出し端子５の順で作製することもできるし、その逆の順番で作製することが出来る。後述するように、場合によっては磁性体層２と起電体層３を続けて作製した後に、スピン注入層４を作製することも可能である。

[0043] ３．具体例

次に、本実施の形態の具体例を、説明する。

[0044] ３－１．第１の例

第１の例では、厚さ７００μｍのガドリニウムガリウムガーネット（ＧＧＧ）の結晶性基板上に、スピン流熱電変換素子１を作製した。

[0045] 磁性体層２として、ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット（Ｂｉ：ＹＩＧ、組成は$BiY_2Fe_5O_{12}$）膜を形成した。そのＢｉ：ＹＩＧ膜は、有機金属分解法（ＭＯＤ法）により成膜した。溶液は高純度化学研究所（株）製のＭＯＤ溶液を用いた。この溶液中では、適切なモル比率（Ｂｉ：Ｙ：Ｆｅ＝１：２：５）からなる金属原材料が、カルボキシル化された状態で酢酸エステル中に３％の濃度で溶解されている。この溶液をスピンコート（回転数１０００ｒｐｍ、３０ｓ回転）でＧＧＧ基板上に塗布した。そして、１５０℃のホットプレートで５分間乾燥させた後、５００℃で５分間の仮アニールを行った。最後に、電気炉中で７００℃の高温かつ大気雰囲気下で１４時間かけて本アニールを行った。これにより、石英ガラス基板上に膜厚約６５ｎｍの結晶性Ｂｉ：ＹＩＧ膜が形成された。

[0046] スピン注入層４として、酸化ニッケル（ＮｉＯ）膜を形成した。具体的には、アニソール溶媒の１％ＰＭＭＡ（Ｍｗ＝４９５ｋＤａ）１０ｍｌに対し、０．１ｇのニケロセンを添加した溶液を、ＹＩＧ膜上に３０００ｒｐｍで１分間スピンコートした。その後、４００度大気中で６０分焼成処理を施した。これにより、厚さ約０．３～０．５ｎｍの酸化ニッケル薄膜が形成された。

[0047] 起電体層３として、１０ｎｍのＰｔ膜をスパッタ蒸着した。

[0048] その後、２ｘ８ｍｍの短冊状に基板を切断することにより、評価用素子を作製した。そして、その評価用素子を用いることによって、熱電変換性能の測定を行った。図４は、その測定結果を示している。ここでは、基板も含めた全体の厚み方向に７．９Ｋの温度差が印加された。また、スピンゼーベック信号を確認するために、外部磁場を印可し、素子の磁化反転に応じて出力電圧が反転する様子を測定した。そして、出力電圧が飽和したときの値を用いて、この素子のスピンゼーベック係数を算出した。その結果、スピン注入層４（ＮｉＯ）がある場合のスピンゼーベック係数は、１２．０μＶ／７．９Ｋ＝１．５２［μＶ／Ｋ］と算出された。比較例として、スピン注入層４（ＮｉＯ）がない場合、スピンゼーベック係数は、６．０μＶ／７．９Ｋ＝

０．７６［μＶ／Ｋ］と算出された。このように、本例によれば、ほぼ倍のスピンゼーベック係数を得ることが出来た。

[0049] ３－２．第２の例

第２の例では、厚さ４５０μｍのシリコン基板上に２０ｎｍの熱酸化シリコンを形成した基板を用いた。磁性体層２及び起電体層３は、上記第１の例の場合と同様である。

[0050] スピン注入層４は、次の通りである。すなわち、塩化鉄あるいは塩化ニッケルの溶液を、ＹＩＧ膜上に３０００ｒｐｍで１分間スピンコートした。このときの塩化鉄あるいは塩化ニッケルの濃度は、表１に示される通りである。その後、酸素分圧５０Ｐａ、ＲＦ出力３００Wで発生させた酸素プラズマ下で、５分間処理を施した。酸素プラズマ処理後の塩化鉄膜あるいは塩化ニッケル膜は、ほぼ酸化鉄あるいは酸化ニッケルに変わり、少量の塩素が不純物として表面に存在している状況であると予想される。酸化鉄あるいは酸化ニッケルの詳細な膜厚は不明であるが、恐らく１ｎｍ以下の非常に薄い膜であると思われる。

[0051] 第１の例の場合と同様に、評価用素子を作製し、熱電変換性能の測定を行った。表１は、その測定結果を示している。本例のスピン注入層４を導入することによって、スピンゼーベック係数が増加することが確認された。その増加率は最大５１％であった。

[0052]

[表1]

溶液	濃度 μmol/ml	スピンゼーベック係数 μV/K	増加率 %
(未処理)	-	0.17	-
塩化鉄	34	0.22	+29
塩化ニッケル	32	0.26	+51

[0053] ３－３．第３の例

第３の例では、上記第１の例と同様に、厚さ７００μｍのガドリニウムガリウムガーネット（ＧＧＧ）の結晶性基板上に、厚さ６５ｎｍのＢｉ：ＹＩＧ膜が磁性体層２として形成された。

[0054] 次に、電子線加熱蒸着装置を用いることにより、スピン注入層４の前駆体として０．５ｎｍのＮｉ膜を蒸着し、続いて、起電体層３として１０ｎｍのＰｔ膜を蒸着した。その後、６００度に加熱した大気中で５分、焼成処理を行った。焼成処理を行ったあとのＮｉ膜は、薄いＰｔ膜を透過した酸素や、磁性体層２中にもともと存在する酸素と反応して、密な酸化ニッケル膜となったと考えられる。

[0055] その結果、スピン注入層４がない場合と比較して、１．５倍から２．５倍の出力電圧が得られることが確認された。

[0056] 以上、本発明の実施の形態が添付の図面を参照することにより説明された。但し、本発明は、上述の実施の形態に限定されず、要旨を逸脱しない範囲で当業者により適宜変更され得る。

[0057] 上記の実施形態の一部又は全部は、以下の付記のようにも記載されうるが、以下には限られない。

[0058] （付記１）

面内方向の磁化成分を有する磁性体層と、

スピン軌道相互作用を有する材料を含む起電体層と、

前記磁性体層と前記起電体層との間に設けられ、前記磁性体層と前記起電体層の両方に磁気的に結合するスピン注入層と

を備え、

前記スピン注入層の単位体積当たりの磁気モーメントは、前記磁性体層の単位体積当たりの磁気モーメントよりも小さい

熱電変換素子。

[0059] （付記２）

付記１に記載の熱電変換素子であって、

前記スピン注入層は、反強磁性体である

熱電変換素子。

[0060] （付記３）

付記１に記載の熱電変換素子であって、

前記スピン注入層は、フェリ磁性体であり、

熱電変換素子。

[0061] （付記４）

付記１乃至３のいずれか一項に記載の熱電変換素子であって、

前記スピン注入層のアップスピン密度とダウンスピン密度の少なくとも一方が、前記磁性体層の対応するスピン密度よりも大きい

熱電変換素子。

[0062] （付記５）

付記１乃至４のいずれか一項に記載の熱電変換素子であって、

前記磁性体層は、強磁性金属であり、

前記スピン注入層は、絶縁体である

熱電変換素子。

[0063] （付記６）

面内方向の磁化成分を有する磁性体層を形成するステップと、

スピン軌道相互作用を有する材料を含む起電体層を形成するステップと、

スピン注入層を形成するステップと

を含み、

前記スピン注入層は、前記磁性体層と前記起電体層との間に形成され、前記磁性体層と前記起電体層の両方に磁気的に結合し、

前記スピン注入層の単位体積当たりの磁気モーメントは、前記磁性体層の単位体積当たりの磁気モーメントよりも小さい

熱電変換素子の製造方法。

[0064] 本出願は、２０１２年９月１２日に出願された日本国特許出願２０１２－２００５３５を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 面内方向の磁化成分を有する磁性体層と、

スピン軌道相互作用を有する材料を含む起電体層と、

前記磁性体層と前記起電体層との間に設けられ、前記磁性体層と前記起電体層の両方に磁気的に結合するスピン注入層と

を備え、

前記スピン注入層の単位体積当たりの磁気モーメントは、前記磁性体層の単位体積当たりの磁気モーメントよりも小さい

熱電変換素子。

[請求項2] 請求項１に記載の熱電変換素子であって、

前記スピン注入層は、反強磁性体である

熱電変換素子。

[請求項3] 請求項１に記載の熱電変換素子であって、

前記スピン注入層は、フェリ磁性体であり、

熱電変換素子。

[請求項4] 請求項１乃至３のいずれか一項に記載の熱電変換素子であって、

前記スピン注入層のアップスピン密度とダウンスピン密度の少なくとも一方が、前記磁性体層の対応するスピン密度よりも大きい

熱電変換素子。

[請求項5] 請求項１乃至４のいずれか一項に記載の熱電変換素子であって、

前記磁性体層は、強磁性金属であり、

前記スピン注入層は、絶縁体である

熱電変換素子。

[請求項6] 面内方向の磁化成分を有する磁性体層を形成するステップと、

スピン軌道相互作用を有する材料を含む起電体層を形成するステップと、

スピン注入層を形成するステップと

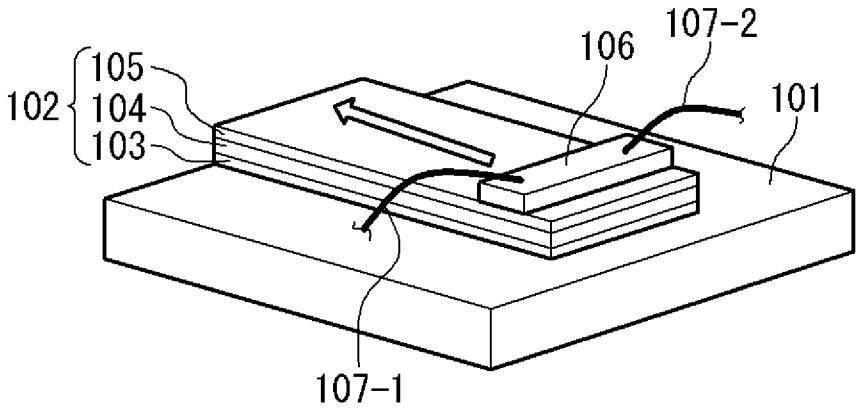
を含み、

前記スピン注入層は、前記磁性体層と前記起電体層との間に形成され、前記磁性体層と前記起電体層の両方に磁気的に結合し、

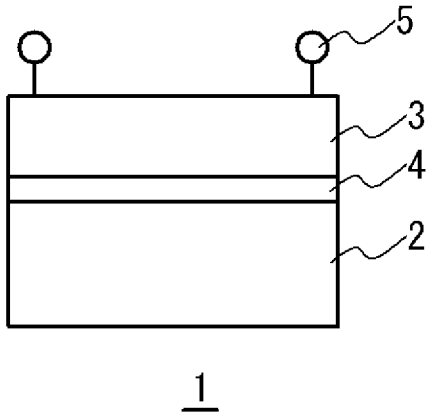
前記スピン注入層の単位体積当たりの磁気モーメントは、前記磁性体層の単位体積当たりの磁気モーメントよりも小さい

熱電変換素子の製造方法。

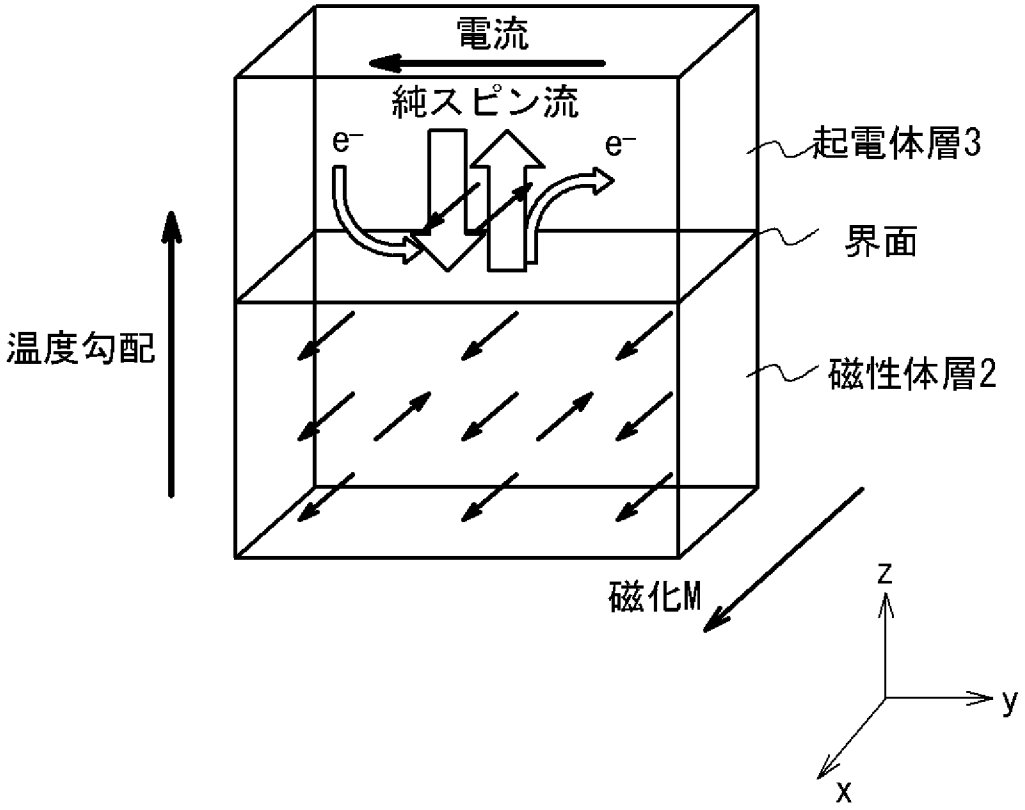
[図1]



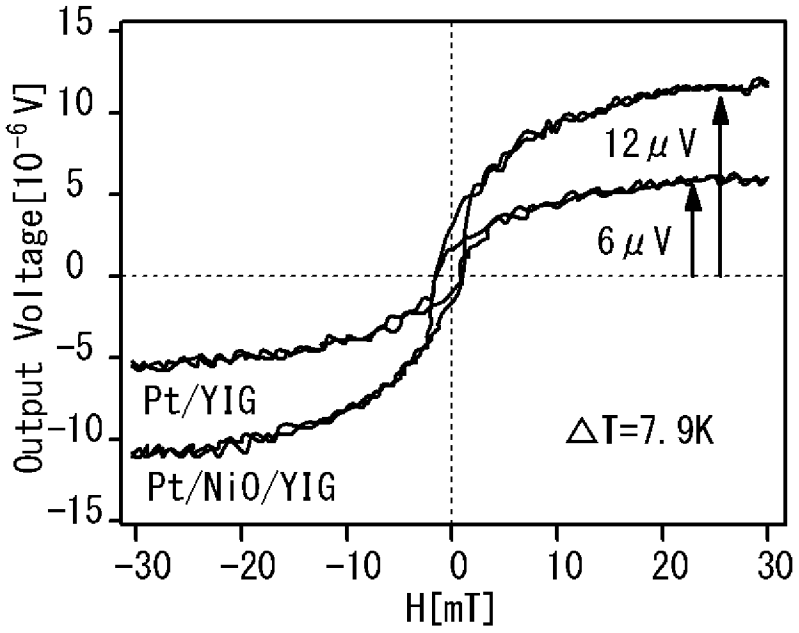
[図2]



[図3]


電流
純スピン流
e⁻
e⁻
起電体層3
界面
温度勾配
磁性体層2
磁化M
z
y
x

[図4]


15
10
5
0
-5
-10
-15
Output Voltage[10⁻⁶V]
12μV
6μV
Pt/YIG
Pt/NiO/YIG
△T=7.9K
-30
-20
-10
0
10
20
30
H[mT]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/061225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L29/82(2006.01)i, *H01L37/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L29/82, H01L37/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	UCHIDA et al., Electric detection of the spin-Seebeck effect in magnetic insulator in the presence of interface barrier, Journal of Physics: Conference Series, 2011.07, Vol.303, Issue 1, 2011, 012096	1,6 2-5
A	JP 2009-130070 A (Keio University), 11 June 2009 (11.06.2009), entire text; all drawings & US 2010/0276770 A1 & WO 2009/066631 A1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 June, 2013 (21.06.13)	09 July, 2013 (09.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６１２２５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L29/82(2006.01)i, H01L37/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L29/82, H01L37/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	UCHIDA et al., Electric detection of the spin-Seebeck effect in magnetic insulator in the presence of interface barrier, Journal of Physics: Conference Series, 2011.07, Vol.303, Issue 1, 2011, 012096	1, 6 2-5
A	JP 2009-130070 A (学校法人慶應義塾) 2009.06.11, 全文, 全図 & US 2010/0276770 A1 & WO 2009/066631 A1	1-6

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２１．０６．２０１３	国際調査報告の発送日 ０９．０７．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｆ　３３５３ 石坂　博明 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１６