



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117999868 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 07

(21) 申请号 202280064066.X

(22) 申请日 2022.09.29

(30) 优先权数据

2021-160834 2021.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/036432 2022.09.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/054583 JA 2023.04.06

(71) 申请人 国立研究开发法人物质·材料研究
机构

地址 日本茨城

(72) 发明人 内田健一 拉吉库马尔·莫达克
樱庭裕弥 周伟男 世伯理那仁

(74) 专利代理机构 成都超凡明远知识产权代理
有限公司 51258

专利代理师 董雅会

(51) Int.Cl.

H10N 15/20 (2006.01)

H02N 11/00 (2006.01)

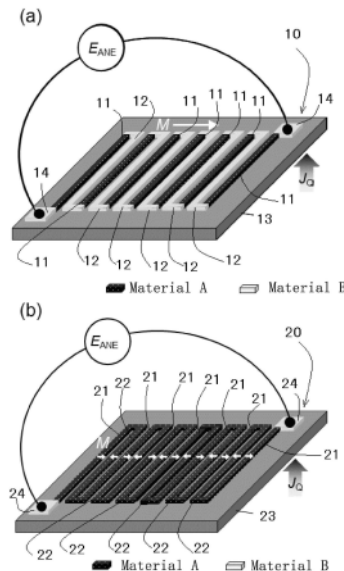
权利要求书1页 说明书11页 附图10页

(54) 发明名称

热电体、热电发电元件、多层热电体、多层热
电发电元件、热电发电机以及热流传感器

(57) 摘要

提供一种热电体,该热电体不限于块状单晶
材料或外延生长的薄膜,能在任何基板上成膜,
能够对面内磁化表现出高的矫顽力和残留磁化。
一种热电体,为在利用反常能斯特效应的热电发
电元件中使用的磁性体膜,其特征在于,在面内
方向具有易磁化轴,具有非晶结构。优选地含有
 Sm_pCo_{100-p} 且 $0 < p \leq 50$,或 $Sm_p(Fe_qCo_{100-q})_{100-p}$ 且 $0 < p \leq 50, 0 \leq q \leq 100$ 。



1. 一种热电器, 为在利用反常能斯特效应的热电发电元件中使用的磁性体膜, 其特征在于,

在面内方向具有易磁化轴, 具有非晶结构。

2. 根据权利要求1所述的热电器, 其特征在于, 含有 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$, 且 $0 < p \leq 50$ 。

3. 根据权利要求2所述的热电器, 其特征在于, 在 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ 中, 优选地 $15 \leq p \leq 35$, 进一步优选 $20 \leq p \leq 30$ 。

4. 根据权利要求1所述的热电器, 其特征在于, 含有 $\text{Sm}_p(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{100-p}$, 且 $0 < p \leq 50, 0 \leq q \leq 100$ 。

5. 根据权利要求3所述的热电器, 其特征在于, 在 $\text{Sm}_p(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{100-p}$ 中, 优选 $15 \leq p \leq 35, 5 \leq q \leq 45$, 进一步优选 $20 \leq p \leq 30, 10 \leq q \leq 35$ 。

6. 一种热电发电元件, 其特征在于,

具有:

权利要求1~5所述的热电器; 以及

承载所述热电器的基板。

7. 一种多层热电器, 其特征在于,

具有第一磁性材料层和第二磁性材料层的层叠构造,

所述第一磁性材料层由在面内方向具有表现出较大的矫顽力和相对于饱和磁化的较大的残留磁化比率的易磁化轴并表现出较大的反常能斯特效应的稀土类金属间非晶态磁性合金构成,

所述第二磁性材料层由表现出巨大的反常能斯特效应且与所述稀土类金属间非晶态磁性合金材料不同的磁性材料构成。

8. 根据权利要求7所述的多层热电器, 其特征在于,

所述较大的矫顽力为矫顽力10mT以上,

所述相对于饱和磁化的较大的残留磁化比率为0.3以上,

所述较大的反常能斯特效应为热电能 $1\mu\text{V}/\text{K}$ 以上,

所述巨大的反常能斯特效应为热电能 $5\mu\text{V}/\text{K}$ 以上。

9. 一种多层热电发电元件, 其特征在于,

具有:

权利要求7或8所述的多层热电器; 以及

承载所述热电器的基板。

10. 一种使用权利要求1~6所述的热电发电元件或权利要求7~9所述的多层热电发电元件的可弯曲的热电发电机。

11. 一种使用权利要求1~6所述的热电发电元件或权利要求7~9所述的多层热电发电元件的可弯曲的热流传感器。

热电体、热电发电元件、多层热电体、多层热电发电元件、热电发电机以及热流传感器

技术领域

[0001] 本发明涉及作为利用反常能斯特效应的热电发电元件中使用的磁性体的热电体以及多层热电体。

背景技术

[0002] 强磁性体中表现的反常能斯特效应是在垂直于热流以及磁化的方向上产生电场的现象。从以前便作为热电发电技术研究的赛贝克效应是热流以及电场出现在同一方向的现象,因此在将来自热源的热能转换为电能时,需要制作将p型半导体以及n型半导体交替串联连接来排列成矩阵状的复杂结构。

[0003] 另一方面,若将反常能斯特效应应用于热电发电,则由于相对于向面外流动的热流,在面内方向产生电场,因此可以在将磁线向热源的面内方向延伸的极其简便的构造中进行热电转换。因此,根据利用反常能斯特效应的热电发电,可得到例如容易应用于圆筒状等非平坦性的热源,可使元件低成本化这样的优点。

[0004] 作为与这样的热电发电元件有关的技术,在非专利文献1中,记载了使用反常能斯特效应的热流传感器的技术性发展。另外,一部分本发明人在专利文献1~3中提出了新的热电转换材料。

[0005] 在非专利文献2中,关于作为稀土类磁铁的SmCo合金,关于各种组成比率说明了详细的晶体结构和磁性能。但是,关于反常能斯特效应没有提及。在一部分本发明人所撰写的非专利文献3、4中,报告了与SmCo₅系磁铁中的反常能斯特效应有关的研究,但不包括与非晶态有关的报告。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2016-103535号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2018-190780号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2021-040066号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:樱庭裕弥著,《使用反常能斯特效应的热流传感器研究的进展与展望》,金属第91卷第7号573页-580页(2021)

[0013] 非专利文献2:大桥健著,Sm₂Co₁₇系磁铁的现状与将来展望,日本金属学会杂志第76卷第1号96页-106页(2012)

[0014] 非专利文献3:A.Miura, et al.: "Observation of an anomalous Ettingshausen effect and large transversal thermoelectric conductivity in permanent magnets": Applied Physics Letters 115, 222403 (2019).

[0015] 非专利文献4:A.Miura, et al.: "High-temperature dependence of an anomalous Ettingshausen effect in SmCo₅-type permanent magnets": Applied Physics Letters 117, 082408

(2020)。

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 但是,在以往的使用反常能斯特效应的热电转换材料中,因为高反常能斯特系数只在块状单晶材料或外延生长的薄膜、需要高温热处理的结晶性材料中可得到,所以存在通用性差的课题。

[0018] 另外,在以往的使用反常能斯特效应的热电转换材料中,除了块状永久磁铁外,由于矫顽力或残留磁化相对于饱和磁化的比率较小,因此存在反常能斯特效应的动作需要施加外部磁场的课题。

[0019] 因此,为了实现使用反常能斯特效应的热电应用,需要一种薄膜,不限于块状单晶材料或外延生长的薄膜,且能在任何基板上成膜,并具有高反常能斯特系数、高矫顽力以及较高的相对于饱和磁化的残留磁化的比率。

[0020] 因此,在本发明的热电体中,其目的在于提供一种热电体,该热电体能在任何基板上成膜,并且能够对于面内磁化表现出高矫顽力和相对于饱和磁化的高残留磁化的比率。

[0021] 另外,在本发明的多层热电体中,其目的在于提供一种多层热电体,该多层热电体通过使用拥有具有较大的矫顽力及残留磁化的面内容易磁化方向的稀土类金属间非晶态磁性合金材料与具有巨大的反常能斯特效应的其他强磁性材料的层叠构造,从而能够在不向以往的强磁性材料施加外部磁场的情况下实现基于大的反常能斯特效应的电压产生。

[0022] 用于解决问题的手段

[0023] (1)本发明的热电体,为在利用反常能斯特效应的热电发电元件中使用的磁性体膜,其特征在于,

[0024] 在面内方向具有易磁化轴,具有非晶结构。

[0025] (2)本发明的热电体(1)中,其特征在于,优选地,含有 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 < p \leq 50$)。

[0026] (3)本发明的热电体(2)中,优选地, $15 \leq p \leq 35$,进一步优选 $20 \leq p \leq 30$ 。

[0027] (4)本发明的热电体(1)中,其特征在于,优选地,含有 $\text{Sm}_p(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{100-p}$ ($0 < p \leq 50, 0 \leq q \leq 100$)。

[0028] (5)本发明的热电体(4)中,其特征在于,优选地, $15 \leq p \leq 35, 5 \leq q \leq 45$,进一步优选 $20 \leq p \leq 30, 10 \leq q \leq 35$ 。

[0029] (6)本发明的热电发电元件可以具有本发明的热电体(1)~(5)以及担载所述热电体的基板。

[0030] (7)本发明的多层热电体具有第一磁性材料层和第二磁性材料层的层叠构造,所述第一磁性材料层由在面内方向具有表现出较大的矫顽力和相对于饱和磁化的较的残留磁化比率的易磁化轴并表现出较大的反常能斯特效应的稀土类金属间非晶态磁性合金构成,所述第二磁性材料层由表现出巨大的反常能斯特效应且与所述稀土类金属间非晶态磁性合金材料不同的磁性材料构成。

[0031] (8)本发明的多层热电体(7)中,优选地,所述较大的矫顽力为矫顽力10mT以上的情况,所述相对于饱和磁化的较大的残留磁化比率为0.3以上,所述较大的反常能斯特效应为热电能 $1\mu\text{V}/\text{K}$ 以上,所述巨大的反常能斯特效应为热电能 $5\mu\text{V}/\text{K}$ 以上。

[0032] (9)本发明的多层热电发电元件具有本发明的多层热电体(7)或(8),以及担载所述热电体的基板。

[0033] (10)一种使用本发明的热电发电元件(1)~(6)或多层热电发电元件(7)~(9)的可弯曲的热电发电机。

[0034] (11)一种使用本发明的热电发电元件(1)~(6)或多层热电发电元件(7)~(9)的可弯曲的热流传感器。

[0035] 发明的效果

[0036] 本发明的热电发电元件通过将稀土类金属间非晶态磁性合金应用于无外部磁场而工作的横向式热电转换,从而有助于横向式热电效应在实际生活中的应用。

[0037] 本发明的多层热电发电元件通过使用表现出具有较大的矫顽力及残留磁化的面内容易磁化方向和较大的反常能斯特效应的稀土类金属间非晶态磁性合金材料与具有巨大的反常能斯特效应的其他强磁性材料的层叠构造,从而能够在不向以往的强磁性材料施加外部磁场的情况下实现较大的反常能斯特效应。

附图说明

[0038] 图1示出本发明的一实施方式,是示出用于在相对于热流方向的横向上产生电动势的热电转换的典型的反常能斯特·热电堆构造的结构图。

[0039] 图2A示出用于研究示出本发明的一实施方式的稀土类金属间非晶态磁性合金的最佳的组成比率的成膜例,是示意性地示出非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 \leq p \leq 100$) 梯度组成膜的构造的俯视图。

[0040] 图2B示出用于研究示出本发明的一实施方式的稀土类金属间非晶态磁性合金的最佳的组成比率的成膜例,是示意性地示出非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 \leq p \leq 100$) 梯度组成膜的构造的剖面图。

[0041] 图2C是示出非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 \leq p \leq 100$) 梯度组成膜在不同的p值下的XRD图谱的图。

[0042] 图2D示出图2A中(A)所示的右侧的Sm组成比率高的区域的截面明场(BF)-STEM图像和微束电子束衍射图谱。

[0043] 图2E示出图2A中(B)所示的大致中央附近的Co与Sm的组成比率大致相等的区域的截面明场(BF)-STEM图像和微束电子束衍射图谱。

[0044] 图2F示出图2A中(C)所示的左侧的Co组成比率高的区域的截面明场(BF)-STEM图像和微束电子束衍射图谱。

[0045] 图3是示出MgO基板上的非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 \leq p \leq 100$) 梯度组成膜中的反常爱廷豪森效应(反常能斯特效应的相反现象)引起的每单位电流密度的温度变化的组成依赖性的图表。

[0046] 图4中(a)是示出用于制作非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的层叠构造的剖面示意图。(b)示出蒸镀的非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的面内磁化的磁场依赖曲线(涂黑的符号)。(c)示出改变加热器输出的情况下的ANE电场的外部磁场依赖性。(d)示出ANE电场的温度梯度依赖性。

[0047] 图5中(a)是示出使用非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 薄膜的热通量检测用热电堆的概略构造的图。(b)是示出用于热通量传感的示意性的实验装置的图。(c)是示出蒸镀在聚萘二甲酸乙

二醇酯 (PEN) 基板上的非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的基于上述实验构成的ANE电压信号的观测结果的图,横轴表示磁场的强度 H 。(d)与(c)相同,横轴表示贯穿样品面的方向的热流密度 J_q 。

[0048] 图6中(a)是示意性地示出非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ ($0 \leq q \leq 100$) 梯度组成膜的构造的剖面图。(b)是示出图6中的(a)在不同的 q 值下的XRD图谱的图。(c)示出用于确认由XRD得到的结果的截面明场(BF)-STEM图像和微束电子束衍射图谱。

[0049] 图7示出MgO基板上的非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ ($0 \leq q \leq 100$) 梯度组成膜中的反常爱廷豪森效应引起的每单位电流密度的温度变化的组成依赖性。

[0050] 图8中(a)示出非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_{23}\text{Co}_{77})_{80}$ 膜制造工艺的概略图。(b)示出蒸镀的 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_{23}\text{Co}_{77})_{80}$ 膜的面内磁化的磁场依赖曲线,(c)示出改变加热器输出时的ANE电场的外部磁场依赖性,(d)示出ANE电场的温度梯度依赖性。

[0051] 图9示出表示本发明的多层热电堆构造的使用了稀土类金属间非晶态磁性合金和与此不同的具有巨大的反常能斯特效应的磁性材料的多层热电堆构造的概略。

具体实施方式

[0052] 本说明书中使用的技术术语的定义如下。

[0053] “热电转换材料”是能够将热转换为电的物质,例如用于发电用模块或温控元件,有利于环保能源,还有利于进一步提高能源节约的效率。

[0054] “能斯特效应”是指1886年由E.Nernst等所报告的现象,是若向施加了温度梯度 ∇T 的导电性物质施加外部磁场 H ,则在 H 与 ∇T 的外积方向上产生电场的现象(参照非专利文献1)

[0055] “反常能斯特效应”是磁性体特有的现象,是不在外部磁场而在磁性体的磁化 M 和温度梯度 ∇T 的外积方向上产生电场的现象(参照非专利文献1)。以下,反常能斯特效应有时简称为ANE(anomalousNernsteffect)。

[0056] “热电堆”是将多个热电转换材料串联或者并联地连接,为了提高热电动势而使用的构造。

[0057] <第一实施方式>

[0058] 以下,一边参照附图,一边对本发明的实施方式进行说明。

[0059] 图1示出本发明的一实施方式,是对用于输入热流和输出电流正交的横向式热电转换的典型的能斯特·热电堆构造进行说明的图,其中的(a)示出磁化 M 的方向相对于基板均匀的情况,(b)示出磁化 M 的方向在相邻的热电体之间向右和向左交替出现的情况。

[0060] 本发明的热电体为在利用反常能斯特效应的热电发电元件中使用的磁性体膜。本发明的热电体11的特征在于,在面内方向上具有易磁化轴,并具有非晶结构。通过使用该热电体,可得到无外部磁场且在面内方向上可产生电动势的横向式热电转换元件。

[0061] [热电发电元件10]

[0062] 图1中的(a)是对使用本发明的热电转换材料的热电发电元件10进行说明的图。图1中的(a)所示的热电发电元件10具有基板13、在该基板13上配置(担载)的热电体11以及连接体12和连接端子14。图1中的(a)中,将热电体11的材料标记为MaterialA,将连接体12的材料标记为MaterialB。

[0063] 热电体11典型地由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 薄膜等稀土类金属间非晶态磁性合金膜(磁性

体膜)构成。关于稀土类金属间非晶态磁性合金膜,面内方向的磁各向异性较强,在面内方向上具有易磁化轴。因此,稀土类金属间非晶态磁性合金膜表现出较大的矫顽力和对于饱和磁化较大的残留磁化,即使施加外部磁场后返回零磁场,也能维持磁化。稀土类金属间非晶态磁性合金的磁化方向朝向所施加的外部磁场的方向,并可控制在任意的方向上,因此适合于控制反常能斯特效应的输出。作为构成热电器11的材料(MaterialA),稀土类金属间非晶态磁性合金优选含有 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 < p \leq 50$) 或 $\text{Sm}_p(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{100-p}$ ($0 < p \leq 50, 0 \leq q \leq 100$), 更优选含有 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($15 \leq p \leq 35$) 或 $\text{Sm}_p(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{100-p}$ ($15 \leq p \leq 50, 5 \leq q \leq 45$), 进一步优选含有 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($20 \leq p \leq 30$) 或 $\text{Sm}_p(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{100-p}$ ($20 \leq p \leq 30, 10 \leq q \leq 35$)。

[0064] 另外,热电器11可以是相同的合金膜,也可以是例如以纳米级将不同种类的单一金属层交替层叠的多层构造等,不限于此。

[0065] 此外,磁性体膜的厚度例如能够为从10nm到1 μm 左右,但并不特别限定于此。

[0066] 连接体12作为MaterialB,由不表现出反常能斯特效应的非磁性体(例如铜(Cu)、铬(Cr)、金(Au)、银(Ag)、铂(Pt))构成。或者连接体12作为MaterialB,也可以由具有与热电器11相反符号的反常能斯特系数的强磁性体(例如Fe、NdFeB、MnGa)、具有比热电器11低的反常能斯特系数的强磁性体 $\text{Sm}_n\text{Fe}_{1-n}$ ($0 \leq n \leq 100$)构成。

[0067] 基板13由MgO、Si-SiO₂、Al₂O₃、AlN、玻璃、金刚石、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚酰亚胺薄膜(Kapton(DuPont公司的注册商标))、聚合物等构成。

[0068] 连接端子14在此使用与连接体12相同的材料(MaterialB),被设置在热电器11的两端。此外,连接端子14也可以是与热电器11相同的材料(MaterialA),也可以更换图1中热电器11和连接体12的配置。

[0069] 热电器11通过将基板13上成膜的非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 薄膜等稀土类金属间非晶态磁性合金膜细线化而形成,在图1中的(a)所示的方向M上磁化。热电器11构成为通过反常能斯特效应,相对于与磁化的方向M垂直的方向(图1中的(a)所示的热流的方向 J_Q)的温度差,在图1中的(a)所示的电场的方向(热电器11和连接体12的长度方向)上发电。

[0070] 连接体12与各热电器11、11、……平行地配置在基板13的表面。在相邻的一对热电器11、11之间配置有一个连接体12,连接体12将一方的热电器11的一端侧与另一方的热电器11的另一端侧电连接。由此,热电器11被连接体12串联地电连接。

[0071] 如上所述,热电发电元件10具有由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 薄膜等稀土类金属间非晶态磁性合金膜构成的热电器11。根据由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 薄膜等稀土类金属间非晶态磁性合金膜构成的热电器11,可以延长电场方向的有效长度,提高热电动势。因此,根据本实施方式,通过使用这样的热电器11,可提供容易实用化的形态的热电发电元件10。

[0072] [热电发电元件20]

[0073] 图1中的(b)是对本发明的使用热电转换材料的热电发电元件20进行说明的图。图1中的(b)所示的热电发电元件20具有基板23、在该基板23上配置(负载)的热电器21以及反向磁化连接体22和连接端子24。图1中的(b)中,将热电器21和反向磁化连接体22的材料都标记为MaterialA,将连接端子24的材料标记为MaterialB。

[0074] 热电器21以及反向磁化连接体22与上述热电器11同样地,由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 薄膜等稀土类金属间非晶态磁性合金膜构成。

[0075] 即使热电器21和反向磁化连接体22为同一材料,通过交替配置具有反向的磁化方

向M的热电体21和反向磁化连接体22,ANE电场也不会相互抵消并被增强。

[0076] 基板23与上述的基板13同样地,由硅或氧化镁等构成。

[0077] 连接端子24作为MaterialB,在此使用与连接体12相同的材料即可,例如由不表现出反常能斯特效应的非磁性体(例如铜(Cu)、铬(Cr)、金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)构成。连接端子24设置在热电体21的两端。此外,连接端子24也可以是与热电体21以及反向磁化连接体22相同的材料(MaterialA)。

[0078] 反向磁化连接体22与各热电体21、21、……平行地配置在基板23的表面。在相邻的一对热电体21、21之间配置有一个反向磁化连接体22,反向磁化连接体22将一方的热电体1的一端侧与另一方的热电体1的另一端侧电连接。由此,热电体21被反向磁化连接体22串联地电连接。

[0079] 如上所述,热电发电元件20具有由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 薄膜等稀土类金属间非晶态磁性合金膜构成的热电体21、反向磁化连接体22。根据由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 薄膜构成的热电体21、反向磁化连接体22,可以延长电场方向的有效长度,提高热电动势。因此,根据本实施方式,通过使用这样的热电体21和反向磁化连接体22,可提供容易实用化的形态的热电发电元件20。

[0080] 在热电体11、21、连接体12、反向磁化连接体22使用的由稀土类金属间非晶态磁性合金等材料构成的磁性体膜在面内方向上具有强的易磁化轴,即使在厚膜化或细线化的形状中也表现出高的矫顽力和相对饱和磁化的高残留磁化比率,因此即使在零磁场下也能表现出较大的基于反常能斯特效应的电压,并且能够单独控制各线(热电体11、21、连接体12、反向磁化连接体22)的磁化方向,能够由单一材料构筑热电堆元件。由于可以维持相对于饱和磁化的较大残留磁化比率,实现厚膜化和细线化,因此通过厚膜化抑制热电堆构造整体的内部电阻上升,并且使细线宽度变窄,从而能够提高每单位面积的热电输出。也能够追加局部磁场、Cr等钉扎层,利用交换偏置效应来控制各层的磁化。

[0081] 在此,作为稀土类金属间非晶态磁性合金,为了研究 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ 的最佳的组成比率,制作了含有使 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ 的p变化为0~100的非晶态梯度组成材料的膜(以下,也简称为“非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 \leq p \leq 100$)梯度组成膜”),并对其物性(构造以及热电性能)进行了评价。

[0082] (非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 \leq p \leq 100$)梯度组成膜及其构造评价)

[0083] 图2A示意性地示出非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 \leq p \leq 100$)梯度组成膜的构造,示出了俯视图。图2B示出了其剖面图。在MgO基板上层叠有100层的层叠体,该层叠体由Sm与Co的梯度组成材料构成,每1层的Sm与Co的合计厚度为1nm,在其最上层蒸镀有防止氧化用的铝薄膜。厚度1nm的层叠体是Sm的组成比率朝向图2A、图2B中的x轴方向从0at%增加到100at%的梯度组成层,图2A中(A)所示的右侧为Sm组成比率高的区域,图2A中(B)所示的大致中央附近为Co与Sm的组成比率大致相等的区域,图2A中(C)所示的左侧为Co组成比率高的区域。

[0084] 图2C示出非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 \leq p \leq 100$)梯度组成膜在不同的p值下的XRD图谱。根据XRD图谱确认了,除纯Sm与Co丰富的区域外的Sm-Co二元合金相几乎都为非晶相。

[0085] 图2D示出图2A中(A)所示的右侧的Sm组成比率高的区域的截面明场(BF)-STEM图像和微束电子束衍射图谱。TEM图像证实了在XRD中得到的结果。在Sm丰富的区域,可得到示出晶体结构的衍射图像。

[0086] 图2E示出图2A中(B)所示的大致中央附近的Co与Sm的组成比率大致相等的区域的

截面明场 (BF) - STEM图像和微束电子束衍射图谱。确认了Sm-Co二元合金相几乎都为非晶相。

[0087] 图2F示出图2A中 (C) 所示的左侧的Co组成比率高的区域的截面明场 (BF) - STEM图像和微束电子束衍射图谱。在Co丰富的区域,可得到示出晶体结构的衍射图像。

[0088] (非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 \leq p \leq 100$) 梯度组成膜及其热电效应)

[0089] 图3是示出MgO基板上的非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 \leq p \leq 100$) 梯度组成膜中的反常爱廷豪森效应引起的每单位电荷电流密度的温度变化的组成依赖性的图。在 $0 \text{at} \% < \text{Sm} \leq 40 \text{at} \%$ 的区域中,当流过电流时,在与电流和磁化两者垂直的方向上产生热流,并观察到温度变化,特别地,在 $\text{Sm} = 15 \sim 35 \text{at} \%$ 的区域观察到较大的温度变化,在 $20 \sim 30 \text{at} \%$ 温度变化达到最大。作为适合热电应用的合金组成范围,若为至少表现出较大的反常能斯特效应的 $0 < p \leq 50$ 即可,但根据上述结果,从反常爱廷豪森效应与反常能斯特效应的相反关系出发,优选启示存在足够大的反常能斯特效应的 $0 < p \leq 40$ 的范围,更优选 $15 \leq p \leq 35$ 的范围,进一步优选 $20 \leq p \leq 30$ 的范围。

[0090] 接着,作为优选组成范围的非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 < p \leq 50$) 膜,制作了由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜构成的热电体,并评价了其热电性能。

[0091] (非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的热电性能评价)

[0092] 图4中的 (a) 是示出非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的层叠状态的剖面示意图。在MgO基板上层叠有100层层叠体,每1层层叠体的Sm层与Co层的合计厚度为1nm,在最上层蒸镀有铝作为盖层。

[0093] 图4中的 (b) 是示出蒸镀的非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的面内磁化的磁场依赖曲线 (涂黑的数据点) 的图。根据图4中的 (b) 可知,非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜在面内施加磁场时,表现出较大的矫顽力和相对于饱和磁化的较大残留磁化比率。另外,还示出了将同一膜在大气压下1个小时加热至 100°C 后的面内磁化的磁场依赖曲线 (涂白的数据点)。几乎重合的磁化过程证实了这些合金的稳定性。

[0094] 图4中的 (c) 是示出改变加热器输出的情况下的ANE电场的外部磁场依赖性的图。像实际的使用形态一样,在与面垂直的方向上施加热流来在面内方向上磁化的情况下,由于在膜的厚度方向上带有温度梯度,因此其定量是困难的。在图4中的 (c)、(d) 中,为了定量地测定温度梯度,通过在与膜面垂直的方向上施加磁场从而使非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜磁化,在面内方向上带有温度梯度。面内温度梯度的定量容易,由于为非晶态因此 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的电子传输特性表现出各向同性的特性,所以通过该配置能够预估反常能斯特系数。根据图4中的 (c) 可知,ANE电场相对于磁场表现出奇特的依赖性,若非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的磁化饱和则电场也饱和。另外,若提高加热器输出则电场增加 (图4中的 (c) 中,最浅颜色的线表示加热器输出高时的结果,最深颜色的线表示加热器输出低时的结果。)。这些举动与ANE一致。不过,由于在与膜面垂直的方向上施加磁场,因此没有表现出矫顽力和残留磁化。

[0095] 图4中的 (d) 是示出ANE电场的温度梯度依赖性的图。非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜在 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 组成下示出 $1.07 \mu\text{V}/\text{K}$ 的反常能斯特系数。这样,由本发明的非晶态 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 < p \leq 50$) 膜构成的热电体中,可得到较高的基于反常能斯特效应的热电能。

[0096] 接着,对将由上述制作的非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜构成的热电体用于热通量检测用热电堆 (热电发电元件10) 时的热电性能进行了评价。

[0097] (热通量检测用热电堆的热电性能评价)

[0098] 图5中的 (a) 是示出使用非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 薄膜的热通量检测用热电堆的概略构造的图,与图1中的 (a) 所示相同。

[0099] 图5中的 (b) 是示出用于热通量传感的示意性的实验装置的图。在热源和散热器之间,层叠有非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 薄膜和热流传感器。

[0100] 图5中的 (c) 是示出在PEN基板上蒸镀的非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的基于上述实验构成的ANE电压信号的观测结果的图,横轴表示在面内方向上施加的磁场的强度 H 。如图5中的 (c) 所示,得到了ANE电场的特征即对于磁场表现出奇特的依赖性的信号,得到了因为在面内方向上施加磁场所以反映非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的较大的矫顽力和残留磁化的结果。即,即使在零磁场中也观测到了有限的ANE电场。

[0101] 图5中的 (d) 是示出在PEN基板上蒸镀的非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 膜的基于上述实验构成的ANE电压信号的观测结果的图,横轴表示贯穿样品面的方向的热流密度 J_Q 。通过使各热电体的导线的宽度和相邻的导线的间隔变窄,能够使输出电压增加。图5中的 (d) 示出输出电压 V_{ANE} 与热流密度 J_Q 成正比地变大, V_{ANE}/J_Q 表示作为热流传感器的灵敏度。由此可知,可以得到具有良好的灵敏度、在零磁场下工作的热流传感器。

[0102] 进一步地,作为稀土类金属间非晶态磁性合金,为了研究 $\text{Sm}_p(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{100-p}$ 的最佳的组成比率,制作了含有将 $\text{Sm}_p(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{100-p}$ 的 p 设为20,使 q 变化为0~100的非晶态梯度组成材料的膜(以下,也简称为“非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ 梯度组成膜”),并对其物性(构造以及热电性能)进行了评价。

[0103] (非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ ($0 \leq q \leq 100$) 梯度组成膜及其构造)

[0104] 图6中的 (a) 示出本发明的一实施例,是示出非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ ($0 \leq q \leq 100$) 梯度组成膜的层叠状态的剖面示意图。在MgO基板上层叠有100层层叠体,该层叠体的每1层,厚度0.37nm的Sm层和由Fe与Co的梯度组成材料构成的厚度0.63nm的梯度组成层层叠而成的合计厚度为1nm,在该层叠体的最上层蒸镀有防止氧化用的铝薄膜。此外,实际上由于制造误差,非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ ($0 \leq q \leq 100$) 梯度组成膜的组成比率从 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 变化为 $\text{Sm}_{17}\text{Fe}_{83}$ 。

[0105] 图6中的 (b) 示出非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ ($0 \leq q \leq 100$) 梯度组成膜在不同的 q 值下的XRD图谱。根据该在不同的 q 值下的XRD图谱,确认了在全部分组成中均为非晶相。

[0106] 图6中的 (c) 示出用于确认由图6中的 (b) 所示的XRD得到的结果的截面明场(BF)-STEM画像。

[0107] 图6中的 (d) 示出用于确认由图6中的 (b) 所示的XRD得到的结果的微束电子束衍射图谱。

[0108] 从图6中的 (c) 以及图6中的 (d) 也确认了非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ ($0 \leq q \leq 100$) 梯度组成膜全部为非晶相。

[0109] (非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ ($0 \leq q \leq 100$) 梯度组成膜及其热电效应)

[0110] 图7示出MgO基板上的非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ ($0 \leq q \leq 100$) 梯度组成膜中的反常爱廷豪森效应引起的每单位电荷电流密度的温度变化的组成依赖性。在 $0 \text{ at} \% \leq \text{Fe} \leq 90 \text{ at} \%$ 的区域中,当流过电流时,在与电流和磁化两者垂直的方向上产生热流,并观察到温度变化,特别地,在 $\text{Fe} = 5 \sim 45 \text{ at} \%$ 的区域中观察到较大的温度变化,在 $10 \sim 35 \text{ at} \%$ 达到最

大。作为适合热电应用的合金组成范围,只要为至少表现出较大的反常能斯特效应的 $0 \leq q \leq 100$ 的范围即可,但根据上述结果,从反常爱廷豪森效应与反常能斯特效应的相反关系出发,优选启示存在足够大的反常能斯特效应的 $0 \leq q \leq 90$ 的范围,更优选 $5 \leq q \leq 45$ 的范围,进一步优选 $10 \leq q \leq 35$ 的范围。

[0111] 接着,作为优选的组成范围所包括的非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{80}$ ($0 \leq q \leq 100$)膜,制作了非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_{23}\text{Co}_{77})_{80}$ 膜(热电体),并对使用该膜的热电发电元件的热电性能进行了评价。

[0112] (非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_{23}\text{Co}_{77})_{80}$ 膜的热电性能评价)

[0113] 图8中的(a)示出非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_{23}\text{Co}_{77})_{80}$ 膜制造工艺的概略图。

[0114] 图8中的(b)示出蒸镀的 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_{23}\text{Co}_{77})_{80}$ 膜的面内磁化的磁场依赖曲线。根据图8中的(b)可知, $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_{23}\text{Co}_{77})_{80}$ 膜在面内施加磁场时,也表现出较大的矫顽力和相对于饱和磁化的较大残留磁化比率。

[0115] 图8中的(c)示出改变加热器输出时的ANE电压的外部磁场依赖性。在图8中的(c)、(d)的实验中,在膜面的垂直方向上施加磁场,在面内方向上带有温度梯度。其理由与图4中的(c)、(d)相同。根据图5中的(c)可知,ANE电场相对于磁场表现出奇特的依赖性,若非晶态 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_{23}\text{Co}_{77})_{80}$ 膜的磁化饱和则电场也饱和。另外,若提高加热器输出,则电场增强(图5中的(c)中,最深颜色的线表示加热器输出高时的结果,最浅颜色的线表示加热器输出低时的结果。)这些举动与ANE一致。不过,由于在与膜面垂直的方向上施加磁场,因此没有出现矫顽力和残留磁化。

[0116] 图8中的(d)示出ANE电压的温度梯度依赖性。 $\text{Sm}_{20}(\text{Fe}_{23}\text{Co}_{77})_{80}$ 组成的薄膜的反常能斯特系数为 $1.55 \mu\text{V}/\text{K}$ 。由以上可知,在由本发明的非晶态 $\text{Sm}_p(\text{Fe}_q\text{Co}_{100-q})_{100-p}$ ($0 < p \leq 50, 0 \leq q \leq 100$)膜构成的热电体中,可得到较高的热电能。

[0117] <第二实施方式>

[0118] 图9示出本发明的第二实施方式,示出了使用了本材料和具有巨大的反常能斯特效应的其他磁性材料的多层热电堆构造的概略。

[0119] 图9中的(a)是对本发明的使用热电转换材料的多层热电发电元件30进行说明的图。图9中的(a)所示的多层热电发电元件30具有基板33、在该基板33上配置的多层热电体31以及连接体32和连接端子34。

[0120] 多层热电体31具有包括第一磁性材料层311和第二磁性材料层312的层叠构造,第一磁性材料层311由与热电体11相同的材料的稀土类金属间非晶态磁性合金构成,第二磁性材料层312由与构成热电体11的稀土类金属间非晶态磁性合金不同且具有反常能斯特效应的磁性材料构成。

[0121] 第一磁性材料层311表现出较大的反常能斯特效应。第一磁性材料层311的反常能斯特系数(热电能)优选 $1 \mu\text{V}/\text{K}$ 以上,反常能斯特系数未必一定很大。第一磁性材料层311由于在薄膜的面内方向上具有较强的磁各向异性,因此具有对面内磁场表现出较大的矫顽力和残留磁化比率的易磁化轴。因此,第一磁性材料层311能够在零磁场产生热电动势。在这样的第一磁性材料层311中,矫顽力可以为 10mT 以上,残留磁化比率可以为 0.3 以上。

[0122] 第二磁性材料层312表现出巨大的反常能斯特效应,由反常能斯特系数巨大的磁性材料构成。第二磁性材料层312的反常能斯特系数(热电能)比第一磁性材料层311的反常

能斯特系数(热电能)大,例如,优选 $5\mu\text{V}/\text{K}$ 以上。第二磁性材料层312由于面内方向的磁各向异性较弱,因此通过单独的厚膜化或细线化,残留磁化显著降低。因此,第二磁性材料层312在零磁场不工作。

[0123] 因此,若将由稀土类金属间非晶态磁性合金构成的第一磁性材料层311与第二磁性材料层312两者接合,则通过交换耦合能够使表现出巨大的反常能斯特系数的第二磁性材料层312即使在零磁场也能向一个方向磁化,因此能够同时实现零磁场工作和较大的反常能斯特系数。作为第二磁性材料层312的磁性材料,有Fe-Ga合金、Fe-Al合金、 Co_2MnGa 等霍伊斯勒合金、 YbMnBi_2 等反强磁性体。

[0124] 另外,连接体32使用与连接体12相同的材料,但也可以使用 $\text{Sm}_p\text{Co}_{100-p}$ ($0 < p \leq 50$)等稀土类金属间非晶态磁性合金。如果能够使连接体32的磁化方向与多层热电器31的磁化方向相反,则连接体32也可以由与多层热电器31相同的层叠体构成。此外,也可以更换多层热电器31和连接体32的配置。

[0125] 另一方面,基板33使用与基板13相同的材料。

[0126] 连接端子34在此使用与连接体32相同的材料,被设置在多层热电器31的两端。连接端子34可以由与多层热电器31相同的层叠体构成。

[0127] 此外,图9中的(a)中,将第一磁性材料层311的材料标记为MaterialA,将第二磁性材料层312的材料标记为MaterialC,将连接体32的材料标记为MaterialB。

[0128] 多层热电器31通过将在基板33上成膜的由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 等稀土类金属间非晶态磁性合金和与此不同的磁性材料构成的膜细线化而形成。因此,图9中的(a)所示的装置在与图1中的(a)所示的方向同样的方向上磁化。因此,多层热电器31构成为通过反常能斯特效应,相对于与磁化的方向垂直的方向(图1中的(a)所示的热流的方向)的温度差,在图1中的(a)所示的电场的方向(多层热电器31和连接体32的长度方向)上发电。

[0129] 连接体32与各多层热电器31、31、……平行地配置在基板33的表面。在相邻的一对多层热电器31、31之间配置有一个连接体32,连接体32将一方的多层热电器31的一端侧与另一方的多层热电器31的另一端侧电连接。由此,多层热电器31被连接体32串联地电连接。

[0130] 如上所述,多层热电器发电元件30具有由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 等稀土类金属间非晶态磁性合金和与此不同的磁性材料构成的多层热电器31。根据由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 等稀土类金属间非晶态磁性合金和与此不同的磁性材料构成的多层热电器31,可以延长电场方向的有效长度,增强热电动势。因此,根据本实施方式,通过使用这样的多层热电器31,可提供容易实用化的形态的多层热电器发电元件30。

[0131] 图9中的(b)是对使用本发明的热电转换材料的多层热电器发电元件40进行说明的图。图9中的(b)所示的多层热电器发电元件40具有基板43、在该基板43上配置的多层热电器41以及连接体42、和连接端子44。

[0132] 多层热电器41由使用与热电器11相同的材料的第一磁性材料层412和使用与热电器11不同的具有巨大的反常能斯特效应的磁性材料的第二磁性材料层411构成。在图9中的(b)所示的实施例中,若与图9中的(a)所示的实施例相比,则第一磁性材料层412和第二磁性材料层411的层叠顺序相反。

[0133] 连接体42使用与连接体32相同的材料。基板43使用与基板13相同的材料。连接端子44在此使用与连接体42相同的材料,被设置在多层热电器41的两端。连接端子44可以由

与多层热电器41相同的层叠体构成。

[0134] 连接体42与各多层热电器41、41、……平行地配置在基板43的表面。在相邻的一对多层热电器41、41之间配置有一个连接体42,连接体42将一方的热电器1的一端侧与另一方的热电器1的另一端侧电连接。由此,多层热电器41被连接体42串联地电连接。

[0135] 如上所述,多层热电发电元件40具有由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 等稀土类金属间非晶态磁性合金和与此不同的磁性材料构成的多层热电器42。根据由非晶态 $\text{Sm}_{20}\text{Co}_{80}$ 和与此不同的磁性材料构成的多层热电器41,可以延长电场方向的有效长度,增强热电动势。因此,根据本实施方式,通过使用这样的多层热电器41,可提供容易实用化的形态的多层热电发电元件40。

[0136] 多层热电器31、41、连接体32、42所用的稀土类金属间非晶态磁性合金和与此不同的磁性材料等材料由于表现出有限的矫顽力和残留磁化,因此能够单独控制各线的磁化方向,并能够实现利用单一材料的热电堆元件。能够追加局部磁场、Cr等钉扎层,利用交换偏置效应来控制各层的磁化。

[0137] 工业实用性

[0138] 根据本发明的热电器,通过将表现出反常能斯特效应的磁性材料与连接体锯齿状地连接,从而可以延长电场方向的有效长度,增强热电动势,适合用于利用反常能斯特效应的热电发电元件。

[0139] 根据本发明的热电器,在包括柔性基板在内的所有种类的基板上,使用能够在室温下用磁控溅射法或蒸镀法等制造的稀土类金属间非晶态磁性合金。因此,能够通用地用于各种种类的热电堆构造。本发明的热电器也能够用于实现可弯曲的热电发电机和可弯曲的热流传感器。

[0140] 本发明的多层热电器通过将表现出反常能斯特效应的磁性材料与第二磁性材料层锯齿状地连接,从而可以延长电场方向的有效长度,增强热电动势,适合用于利用反常能斯特效应的热电发电元件和热流传感器。

[0141] 附图标记说明

[0142] 10、20:热电发电元件、

[0143] 11、21:热电器、

[0144] 12:连接体、

[0145] 13、23:基板、

[0146] 14、24:端子、

[0147] 22:反向磁化连接体、

[0148] 30、40:多层热电发电元件、

[0149] 31、41、51:多层热电器、

[0150] 311、412:第一磁性材料层、

[0151] 312、411:第二磁性材料层、

[0152] 32、42:连接体、

[0153] 33、43:基板、

[0154] 34、44:端子。

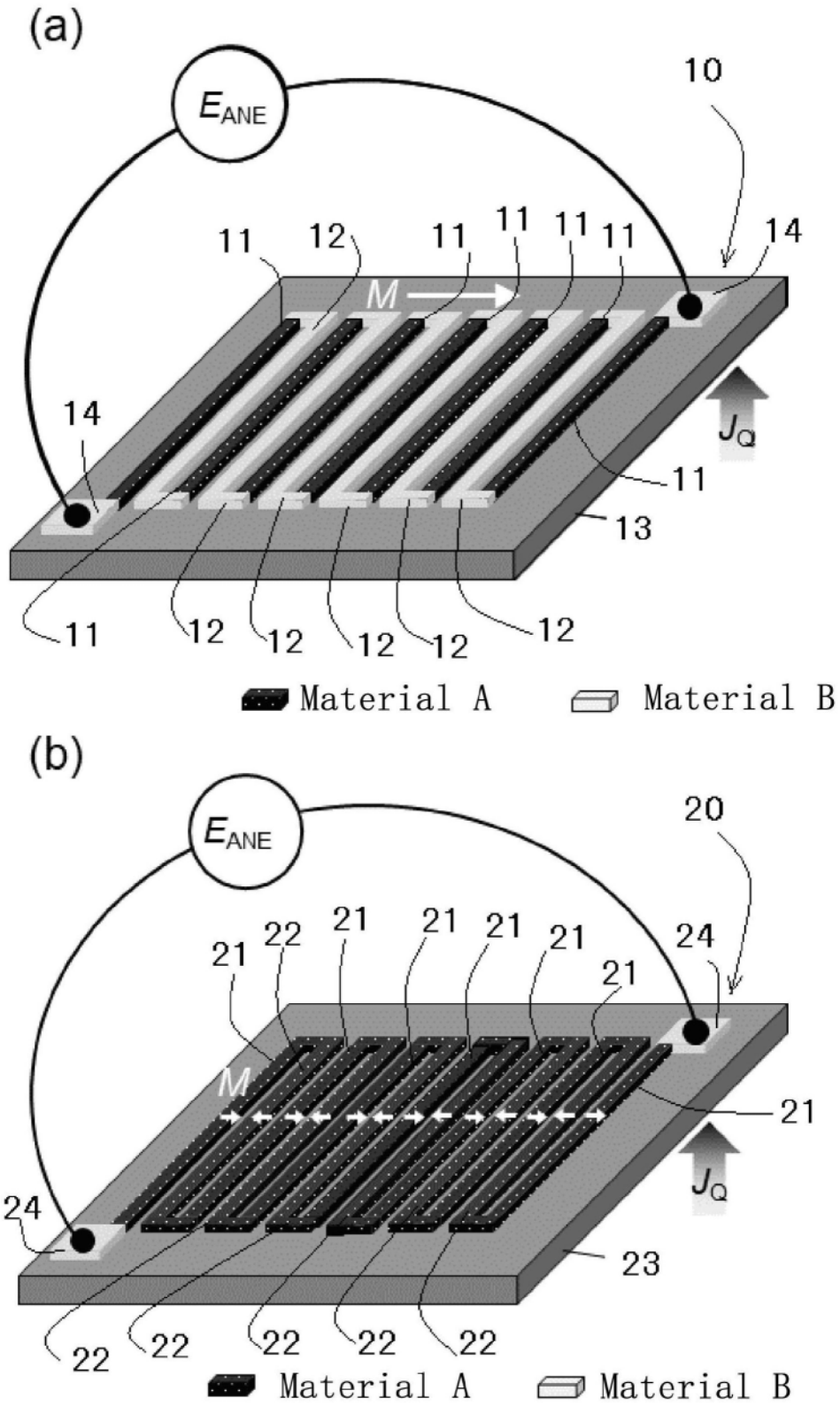


图1

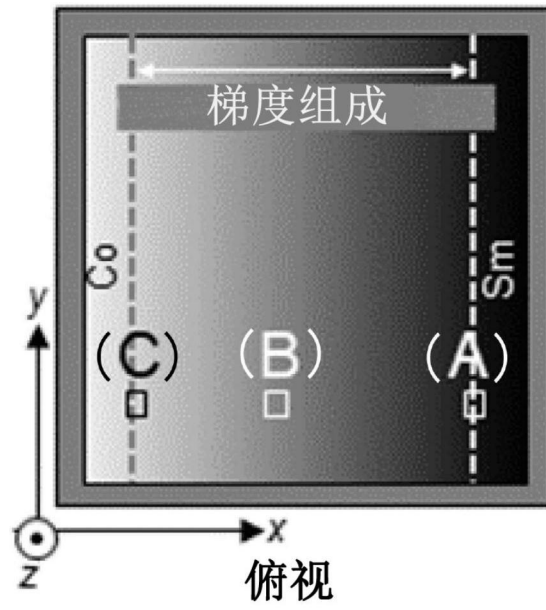


图2A

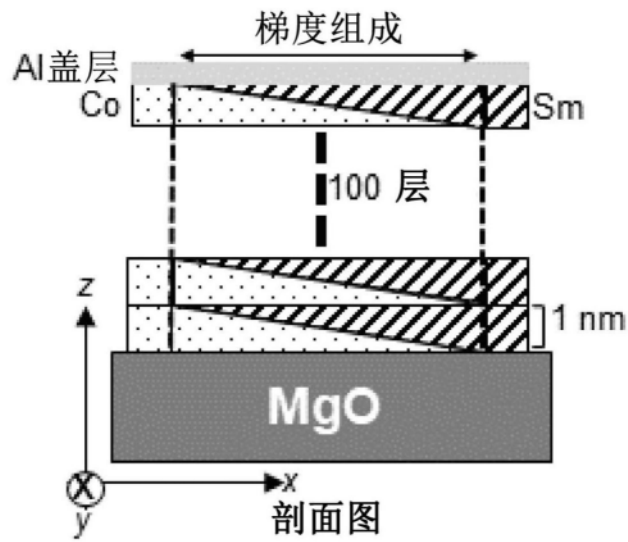


图2B

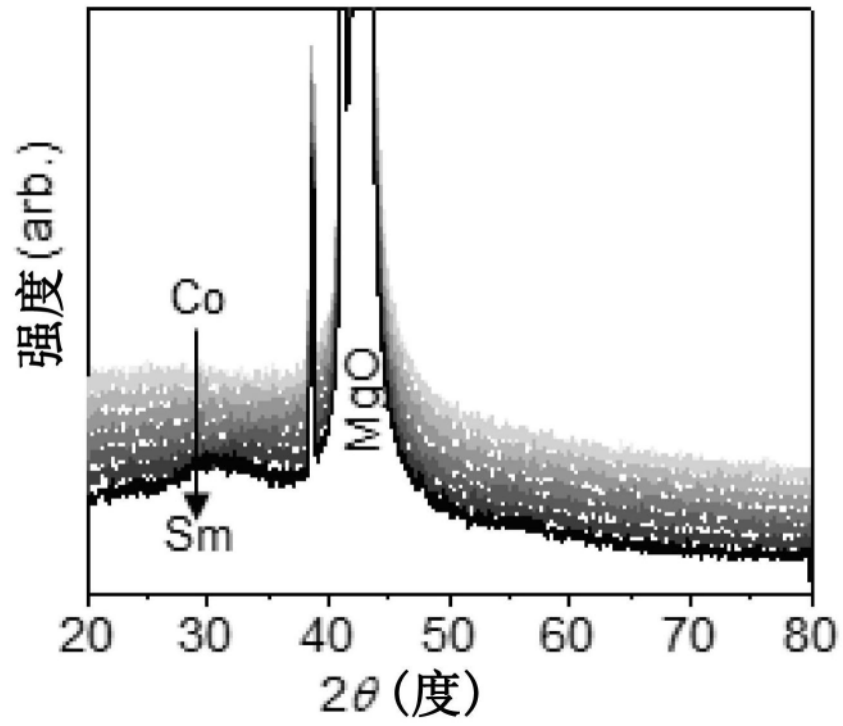


图2C

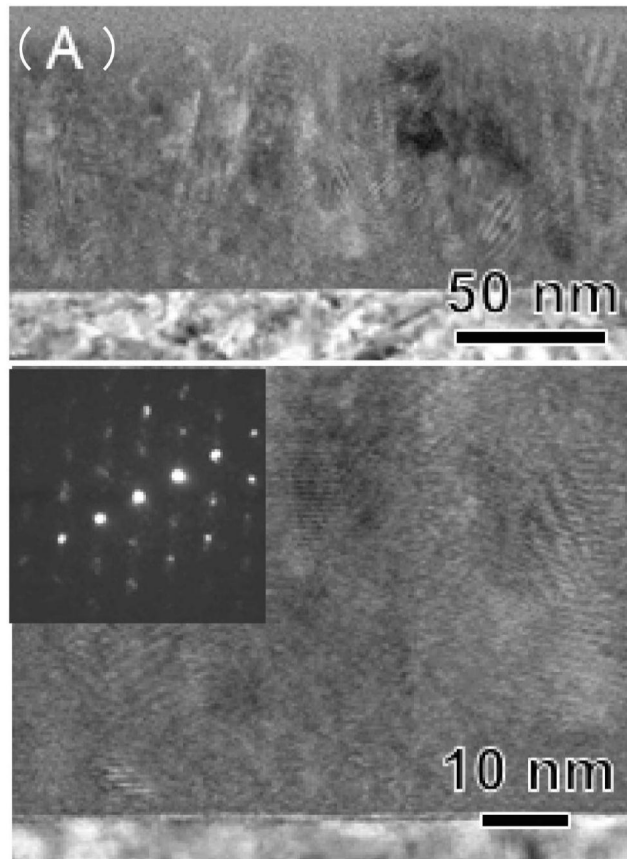


图2D

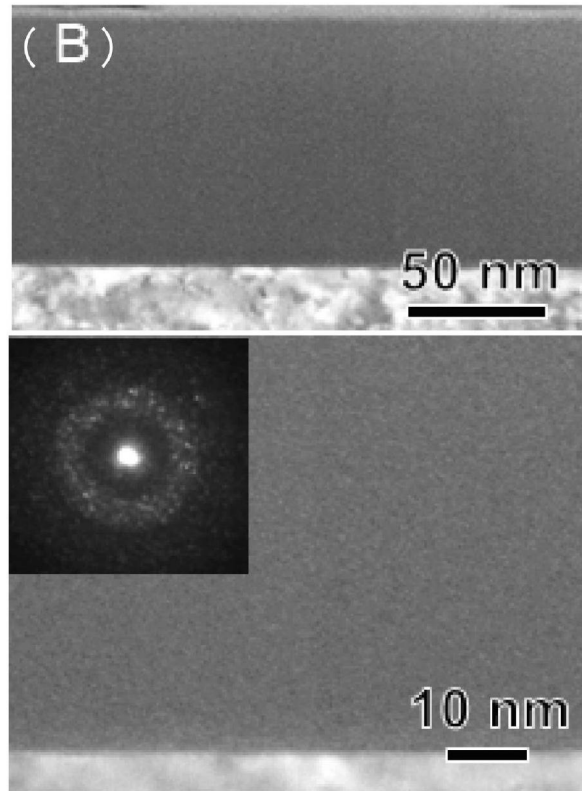


图2E

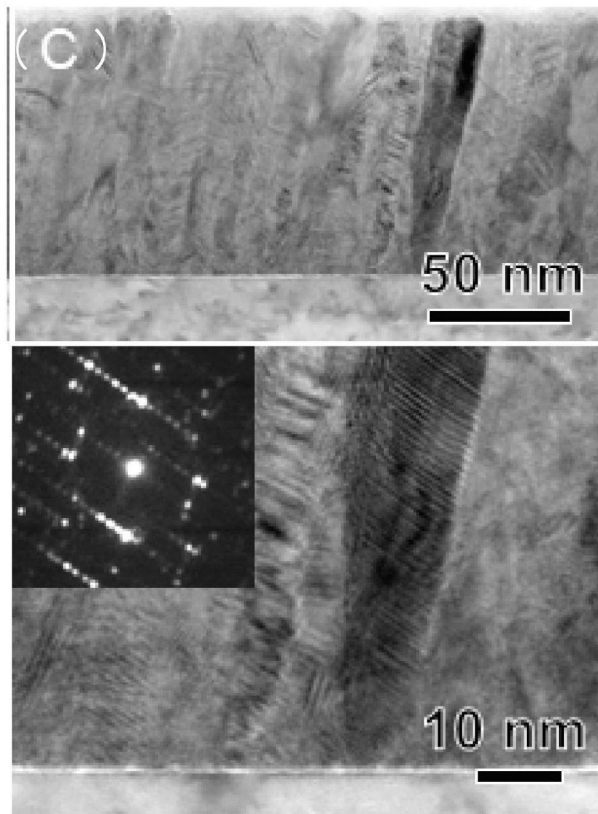


图2F

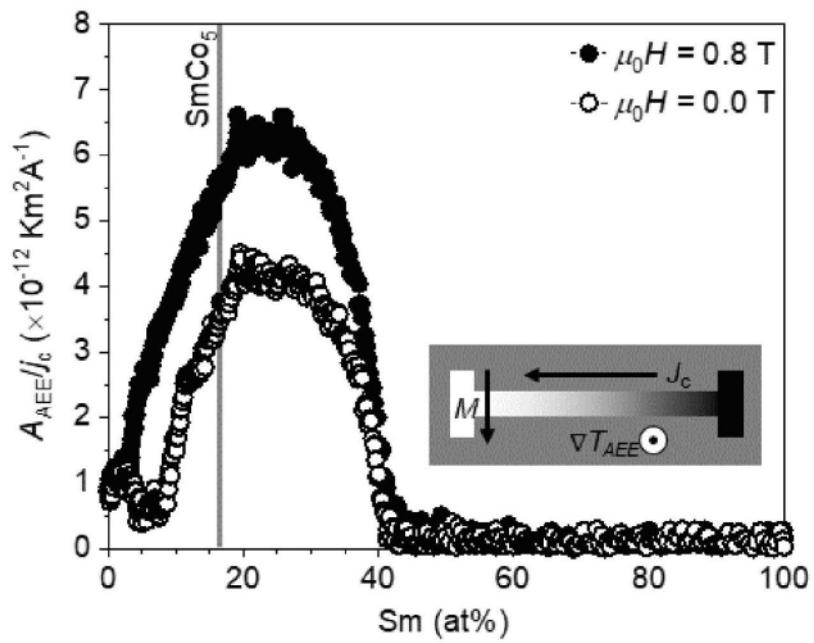


图3

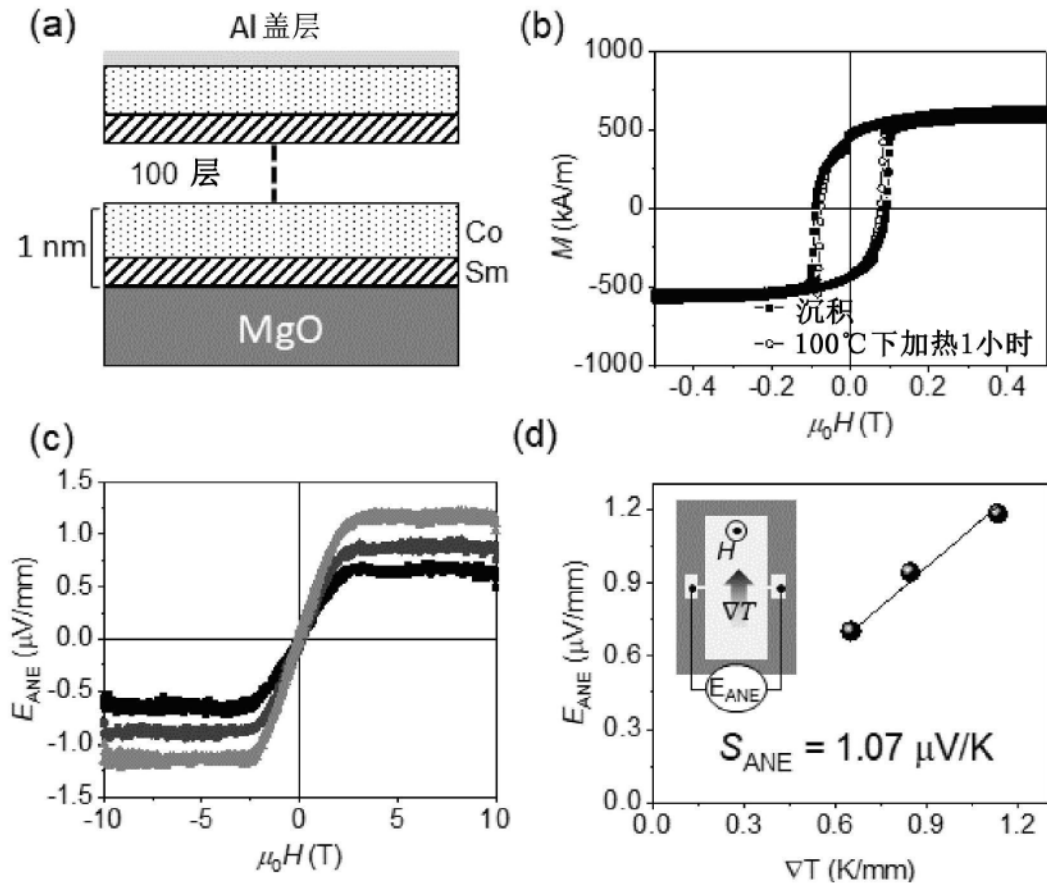


图4

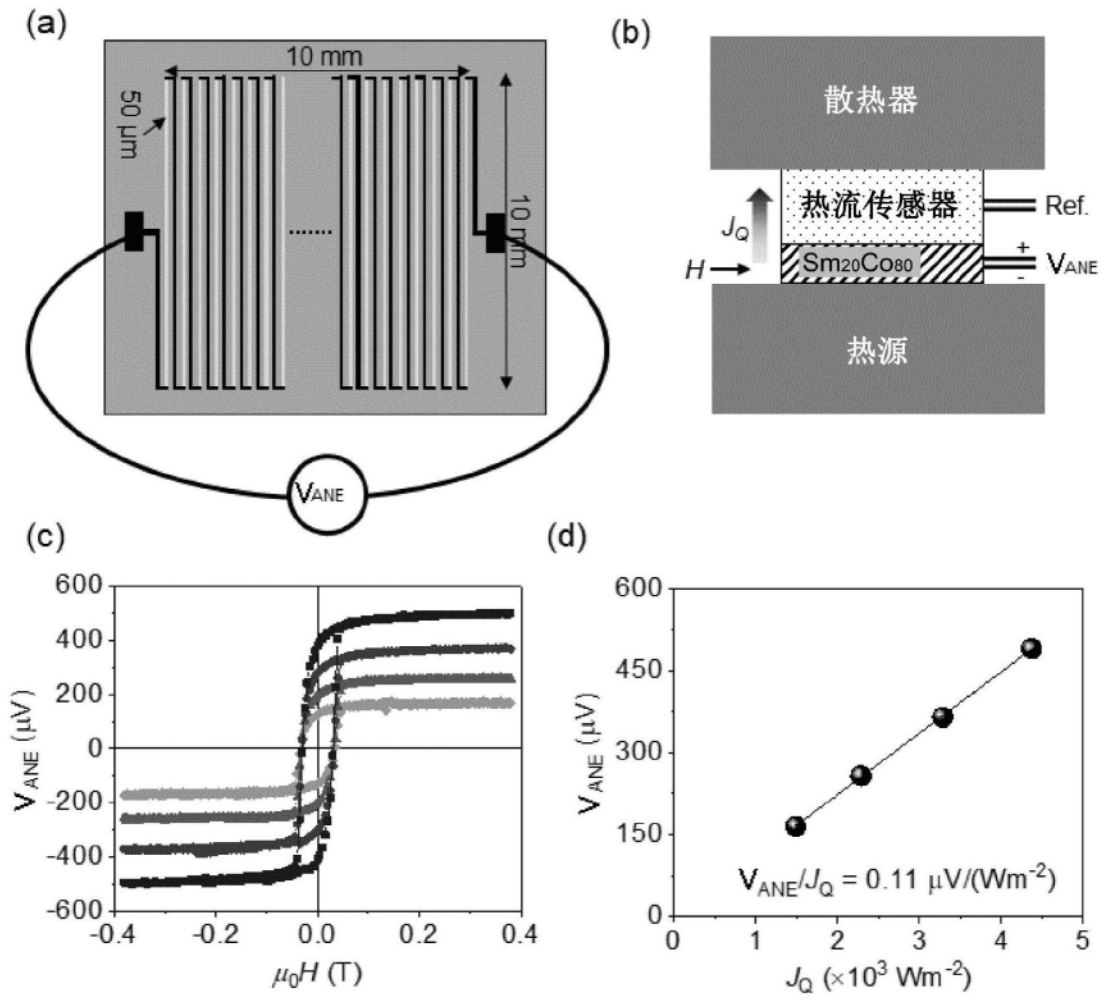


图5

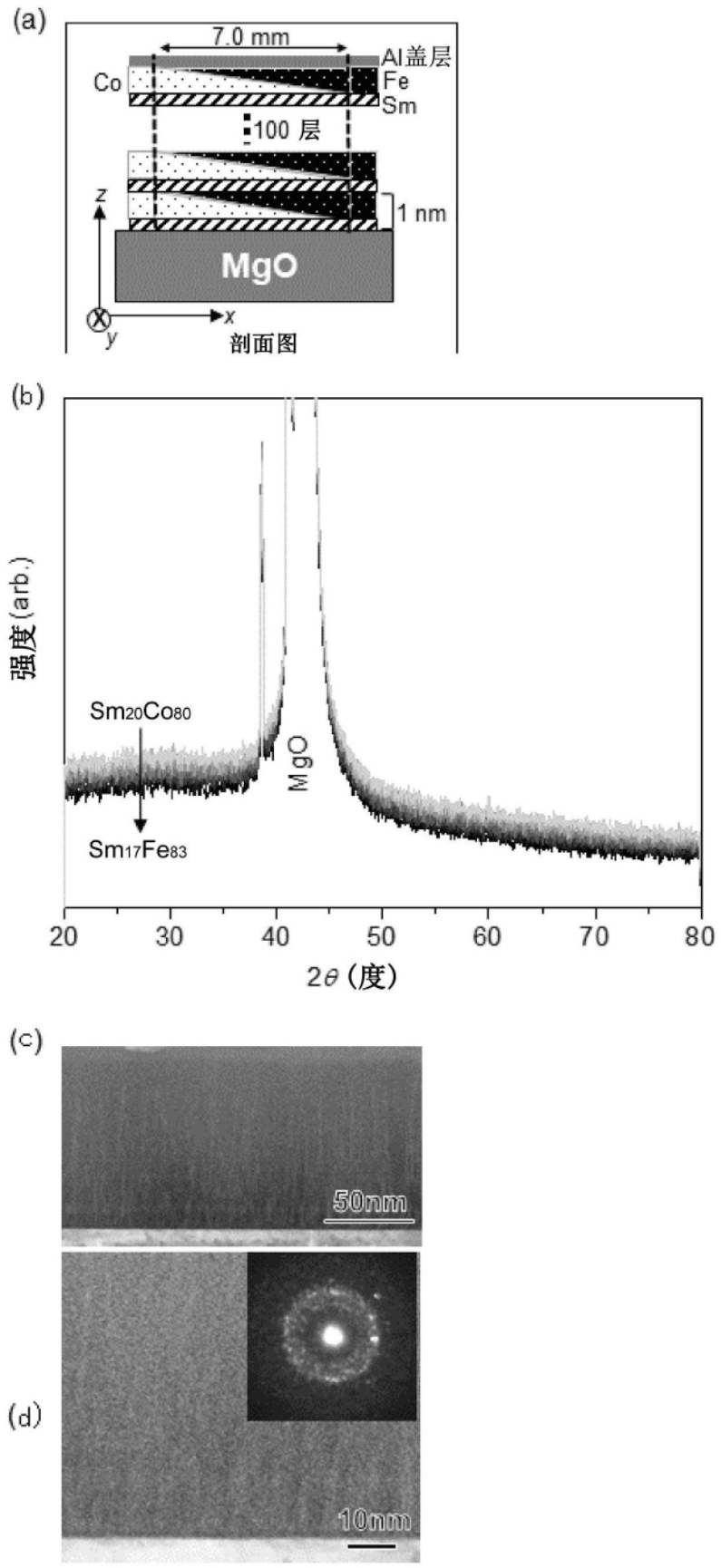


图6

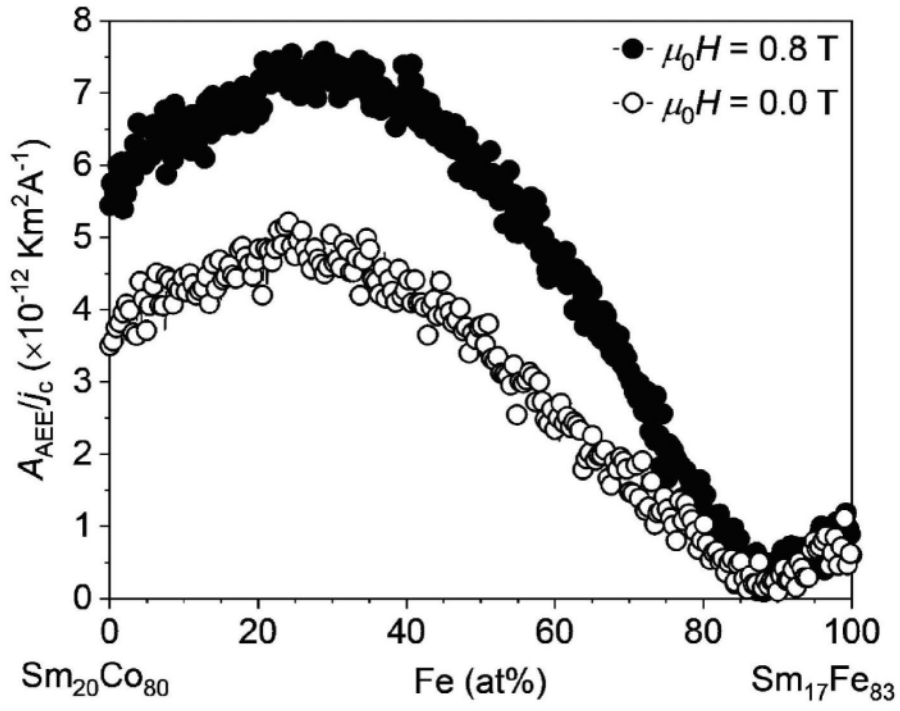


图7

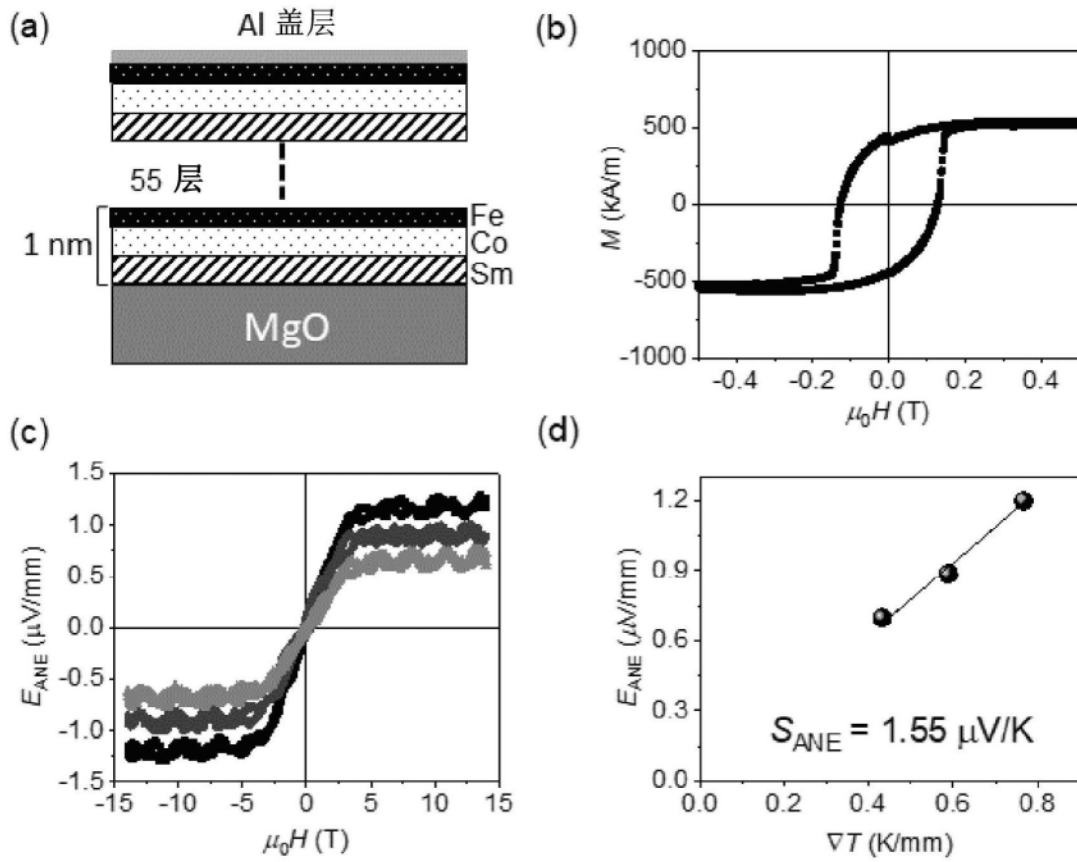


图8

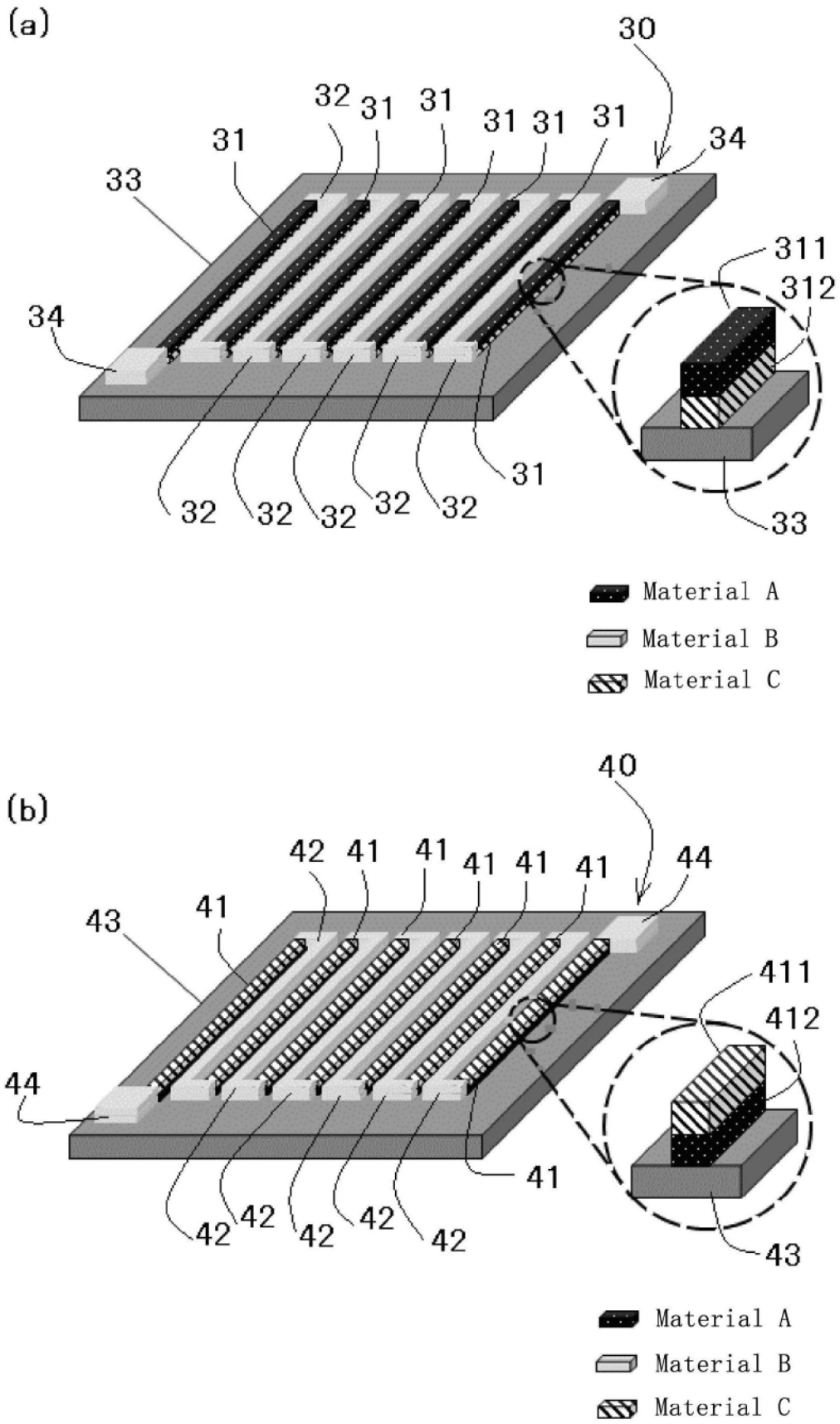


图9