

[研究助成 (C)]

ウェアラブルデバイス応用に向けたフレキシブル体温発電素子の開発

Development of a flexible thermoelectric power generating device

2207007



研究代表者	京都大学大学院 工学研究科	博士後期課程	山下 尚人
共同研究者	京都大学 工学研究科	教授	白石 誠司

[研究の目的]

近年、電子デバイスの小型化によりウェアラブルデバイスの普及が進んでいる。そのような小型デバイスにおいて電源の供給は最重要課題の一つである。体温と外気温の温度差を用いた熱電発電は課題解決に貢献できる可能性がある。本研究ではウェアラブルデバイス応用に向け、フレキシブル基板上に実装できる発電素子を開発することである。従来、熱電発電素子として用いられるゼーベック効果は図 1a に示す通り、温度差 ∇T と起電力 E の方向が同一方向のため、デバイス構造が複雑となり、人体に沿ったフレキシブルな実装が困難だった。図 1b に模式的に示すように、 ∇T と E が垂直方向となる異常ネルンスト効果 (ANE) を用いることによりこの問題を解決することができると考えられており、注目されている¹⁾。

ANE は強磁性体における熱電効果であり材料の磁化と正の相関があることが知られている。近年、磁化の小さい反強磁性体においても大き

な ANE が報告されており、結晶の周期構造に起因する効果を積極的に活用する等、大きな起電力を得る材料探索の研究が活発化している。

本研究では、強磁性体と反強磁性体の間の性質を有するフェリ磁性体である鉄-ガドリニウム (FeGd) 合金を用い、フレキシブル基板上に実装可能な ANE 発電素子へ展開可能な異常ネルンスト効果の検出を試みた。

[研究の内容, 成果]

Fe と Gd の超高真空にて共蒸着法により FeGd 薄膜を成膜した。図 2 に成膜に用いた蒸着装置を示す。

Fe と Gd の蒸着にはそれぞれ抵抗加熱蒸着と電子線ビーム蒸着を用いた。Fe と Gd の蒸着レートは水晶振動子によるモニターレートを

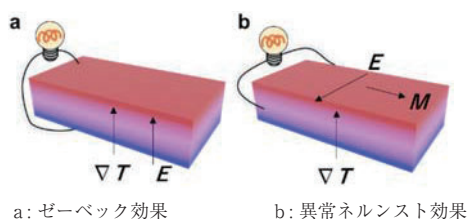


図 1 熱電効果の比較

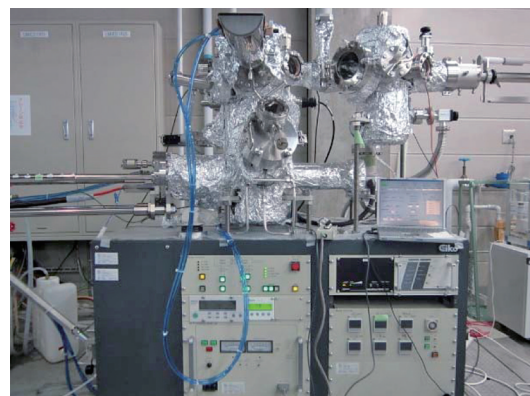


図 2 真空蒸着装置

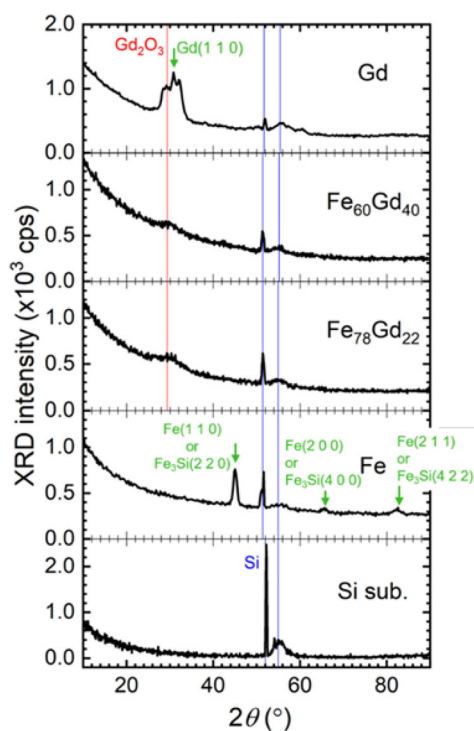


図3 X線回折測定結果

用いた。FeGdの蒸着レートは $0.3\sim 0.4 \text{ \AA/s}$ とした。

Si基板小片(10 mm 角)に30 nm 堆積させた薄膜を用いてX線回折(XRD)測定により結晶構造を確認した。測定は京都大学ナノテクノロジーハブ拠点にて技術代行により実施した。

Gd 単体, $\text{Fe}_{60}\text{Gd}_{40}$ 合金, $\text{Fe}_{78}\text{Gd}_{22}$ 合金, Fe 単体, Si 基板のみの試料で測定したXRDスペクトルを図3に示す。青線で示した通り、すべての試料に共通に見られる 52° , 55° のスペクトルピークはSi基板の結晶に起因するものである。Gd 単体では 31° のGd (110)面のスペクトルピークが観測された。また、Fe 単体の試料からはFe またはSi 基板との界面に形成される可能性がある Fe_3Si の結晶に由来するスペクトルピークが観測された。 $\text{Fe}_{60}\text{Gd}_{40}$ および $\text{Fe}_{78}\text{Gd}_{22}$ 合金ではこれらのスペクトルピークが消失し、Si 基板由来のピークと試料表面に形成される Gd_2O_3 による表面酸化膜のピークのみ現れた。すなわち、本研究で作製したFeGd合金は先行研究と同様に周期的な結晶構造を持たない非晶質合金であるとわかった^{2,3)}。異常ネ

ルンスト効果の発現機構として、内因性と外因性の2種類が知られているが、非晶質ではバンド構造が定義できないためベリー曲率に由来する内因性機構の抑制が示唆される。周期構造を持つFeとは異なる物理的起源による異常ネルンスト効果の増大が期待される。

ANEは異常ホール効果の熱電効果版とみることができる。材料に温度勾配があるとそれによる熱起電力が平行方向に生じ、この電流により駆動される異常ホール起電力がANEの起電力に相当するとみることでもできるためである。したがって、ANEが発現するためには、異常ホール効果を観測できることが必要である。

FeGd合金の共蒸着膜が室温で有限の磁化を持ち異常ホール効果を生じることを確認するため、測定を行った。 $\text{Fe}_{80}\text{Gd}_{20}$ の組成で30 nmの厚さの共蒸着膜を作製した。X線光電子分光により材料の組成が設計通り(Fe:Gd=80:20)となっていることを確認した。また、薄膜の一部を集積イオンビームにより切り出し、断面の元素マッピングを観察することで組成が面内で均一となっていることを確認した。振動試料型磁束計により室温にて磁化の測定を行った結果を図4aに示す。Gdでは磁化が検出限界未満であり、ヒステリシスも観測されなかった。これ

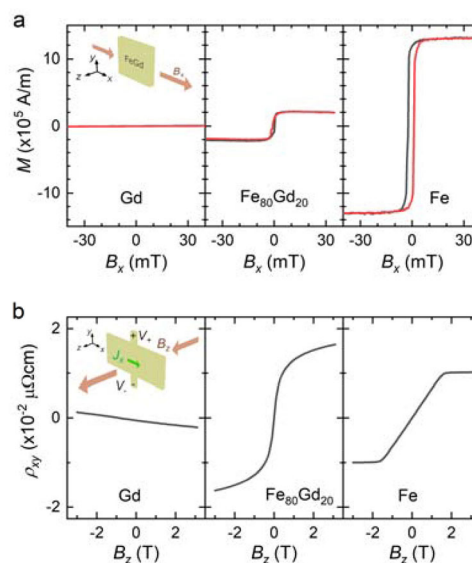


図4 室温における磁化測定および異常ホール効果測定の結果

は Gd のキュリー温度が 292 K のため室温 300 K では常磁性となっているためである。一方, Fe および $\text{Fe}_{80}\text{Gd}_{20}$ の試料では室温で有限の磁化およびヒステリシスを確認した。

Fe の飽和磁化は 13×10^5 A/m に対して, $\text{Fe}_{80}\text{Gd}_{20}$ の飽和磁化が 2.1×10^5 A/m と減少しているのは, フェリ磁性の磁気補償点近傍の組成であることが原因であり, Fe と Gd それぞれの磁気モーメントが減少しているわけではないことが知られている。これより, 本実験でもフェリ磁性の性質を確認した。

SiO_2 300 nm 付き Si 基板上に $500 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ のホールバー構造を電子線ビームリソグラフィを用いて作成し, 異常ホール効果の測定を行った。測定の様子を図 4b 中に模式的に示す。図中 x 方向の印加電流 1.0 mA とした。外部磁場を図中 z 方向に印加し, y 方向に生じる起電力を測定した。

ホール抵抗率 r_{xy} は異常ホール効果を考慮すると次の式で表される⁴⁾。

$$\rho_{xy} = R_0 H_z + R_s M_z$$

但し, R_0 は通常のホール抵抗, H_z は外部磁場, R_s は異常ホール抵抗, M_z は材料の磁化を表す。すなわち, 右辺第一項は外部磁場に比例する通常のホール効果, 第二項は磁化に依存する異常ホール効果の寄与を表す。測定結果より得られたホール抵抗率の磁場依存性を図 4b に示す。ホール抵抗率は Fe では反磁界より大きな磁場でホール抵抗率が飽和する異常ホール効果を観測した。

次に, 温度差と外部磁場を印加して起電力を測定することにより ANE 測定を行った。ANE による起電力 V_{xy} はネルンスト係数 S_{xy} と温度勾配 ∇T_x を用いて次の式で表される。

$$V_{xy} = S_{xy} \nabla T_x$$

これより, 異常ネルンスト効果の起電力は, 外部磁場に対して磁化とともに飽和することの他に, 温度勾配に比例するという特徴があると

わかる。白石研究室で保有する物性測定システム (Quantum Design, PPMS) では外部磁場と電流を印加しながら電圧を測定することができるが, 試料に温度勾配をつける仕組みは無い。

そこで, 本研究では新たにサンプルステージを作製して測定を行った。今回新たに作製した異常ネルンスト効果測定用システムのブロックダイアグラムを図 5, サンプルステージの写真を図 6 にそれぞれ示す。ガラス基板に Fe と FeGd 合金をそれぞれ蒸着した試料を作製した。試料の両端 (x 方向) に温度差 (ΔT_x) を与え, その垂直方向 (y 方向) に生じる電圧 (V_{xy}) をデジタルマルチメーターにより測定した。 ΔT_x を一定に保ったまま外部磁場を試料の面直方向 (z 方向, B_z) に掃引した時の起電力 V_{xy} を図 7a に示す。Fe と FeGd ともに高磁場 ($|B_z| > 1.5$ T) で磁化の飽和により飽和する階段型の V_{xy} 信号を観測し, 異常ネルンスト効果

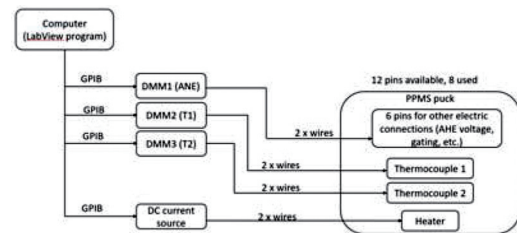


図5 本研究で作製した異常ネルンスト効果測定システムのブロックダイアグラム

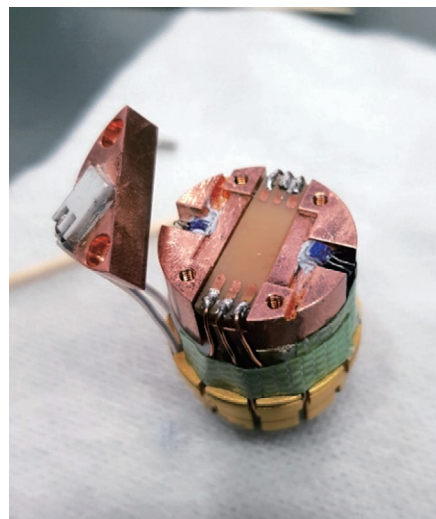


図6 異常ネルンスト効果測定用ステージ

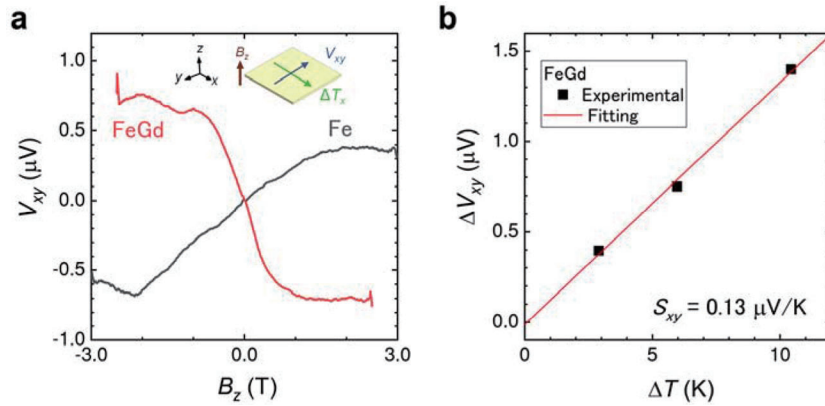


図7 異常ネルンスト効果の測定結果

の観測に成功した。試料に取り付けた温度センサーの抵抗値から ΔT_x を求め、起電力 ΔV_{xy} に対してプロットすると図7bのようになり、線形関係を確認した。この傾きから性能指標を表す異常ネルンスト係数を求めると $0.13 \mu\text{V/K}$ と、他材料を用いた先行研究と同等の値となり¹⁾、測定の妥当性が示された。本研究により、FeとFeGdとを比較すると、異常ネルンスト効果の極性が反転することが新しく発見した。金属の合金化により信号の極性が反転することは報告例がなく、異常ネルンスト効果の発現メカニズムの違いを示唆する結果である。また、Feの膜厚は30 nmに対してFeGdは1/3以下の7 nmで同程度の信号強度を得た。

[今後の研究の方向, 課題]

今後、より大きな起電力を生成する素子の設計指針を得るため、組成比や温度を変えて測定

することによりFeGd合金におけるANEのメカニズム解明に取り組みたい。

また、実際のウェアラブルデバイスへの実装に向け、フレキシブル基板上に試料作製して異常ネルンスト効果の起電力を観測することが課題である。

[成果の発表, 論文等]

- [1] N. Yamashita, Y. Ando and M. Shiraishi, "Ohmic contact on n-type Si with spin polarized metal", International Symposium on Creation of Advanced Photonic and Electronic Devices 2021, A6.

[参考文献]

- 1) M. Ikhlas *et al.*, *Nat. Phys.* **13**, 1085–1090 (2017).
- 2) W. Zhang *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115**, 17A308 (2014).
- 3) S. Jiang *et al.*, *AIP Adv.* **7**, 056029, (2017).
- 4) N. Nagaosa *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **82** 1539 (2010).