

報告番号	甲 第 13614 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 熱電・熱スピン効果計測法の開発とスピン流誘起熱流生成現象の解明に基づく変換能向上に関する研究
(Study on developing measurement methods for thermoelectric and thermospin effects and improving the energy conversion efficiency based on the elucidation of spin-heat current conversion phenomenon)

氏 名 山崎 匠

論 文 内 容 の 要 旨

未利用熱の有効活用や次世代の電子機器の熱制御は、超低消費電力社会の実現に向けた重要課題の一つである。熱と電気の直接変換が可能な熱電効果（ゼーベック効果、ペルチエ効果）は熱の有効活用・制御を実現する要素技術として着目されており、熱を利用した発電手法・電気による冷却手法として広く研究されている。熱電分野の研究の主眼は高いエネルギー変換効率を有する材料の探索であり、変換効率を決定する熱電 3 物性 [ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導（拡散）率] を性能評価の指標として、結晶構造の複雑化や粒界制御、有機材料の導入といった多様な材料開発が行われている。しかしながら、これらの材料では複雑な結晶構造や結晶粒界、有機材料の分子配向に起因する異方性が報告されており、3 物性値の個別測定による従来の評価手法では、性能評価に多大な時間と労力を要するのみならず、性能評価の信頼性が低下するという課題がある。熱電 3 物性同時計測が有効な解決策であるが、実用上有用な熱電 3 物性同時計測法は未だ確立されていない。

熱電材料開発のトレンドの一つとして、磁性体特有の熱電効果（磁気熱電効果）や熱流とスピン流（電子のスピン角運動量の流れ）の変換効果（熱スピン効果）に注目が集まり、磁性体を用いた熱電材料研究が急速に進展している。特に、熱スピン効果は近年になって

発見された新現象であり、従来の熱電効果にはない様々な特性を示すことから、新たな発電・熱制御技術の実現が期待されている。2014年に発見された、金属/磁性体接合におけるスピンの流による熱流生成現象「スピンペルチェ効果」は、磁場や磁化による制御性・温度分布の局在性・高速応答性を有しており、これらの特異な性質を活用することで、新奇熱制御手法の創出に繋がる可能性がある。スピンペルチェ効果を応用技術へと結実させるには物理的起源の理解が必須である。ここで、スピンペルチェ効果にはスピン波励起（マグノン）やフォノンといった複数の熱キャリアの輸送特性が深く関わっており、これらの輸送特性と相関がある熱スピン変換の特性長がスピンペルチェ効果の発現機構解明に繋がる重要な手がかりとなる。また、熱スピン変換の特性長は、スピンペルチェ効果の起源として考えられている、(i)金属/磁性体接合界面における熱スピン変換、および(ii)磁性体バルクにおける熱スピン変換、のどちらが支配的であるかを判断する指標にもなる。したがってスピンペルチェ効果の熱スピン変換特性長の実験的同定が望まれている。さらに、スピンペルチェ効果による温度変化は微小であるため、熱制御手法としてのポテンシャルを最大限引き出すためには、出力向上が必須となる。

本研究では、熱電材料開発のさらなる促進に向け、実用上有用かつ確度の高い熱電3物性計測の実現を目的とした。また、スピンペルチェ効果に着目し、その現象解明を目的とした熱スピン効果計測法の開発を行った。さらにはスピンペルチェ効果を用いた熱制御の実現に向け、出力向上が可能な素子構造を提案し、材料・構造依存性を評価した。

第1章では本研究の背景として、熱電効果を用いたサーマルマネジメントについて概説し、熱電分野における材料研究の変遷について述べた。さらに、本研究のターゲットである熱電、磁気熱電、熱スピン効果の原理および測定法について略述した上で、研究課題および本研究の目的について述べた。

第2章では周期加熱法に基づく独自の熱電3物性同時計測法について記した。測定原理について詳細を述べ、特に、試料の熱的条件が測定に影響する熱拡散率測定については、2次元熱伝導解析に基づく計測条件の同定、および対流・輻射による熱損失の影響評価を行った。本研究で構築した計測装置のセンサー部分はフィルム式およびプローブ式の2種類であり、前者は簡便な計測、後者は試料形状の制約が少ない計測が実現可能である。フィルム式計測装置を用いた参照試料、典型熱電材料 $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ の熱電3物性温度依存性計測により提案手法の原理実証を行い、従来の個別測定法と同等の測定精度・確度の熱電3物性同時計測を実証した。また、プローブ式計測装置において熱電3物性測定におけるプローブ間隔依存性を評価し、試料形状自由度に関わる最小プローブ間隔を決定した。さらに、提案手法では温度測定プローブ-試料間の接触熱抵抗がゼーベック係数・熱拡散率計測に影響することが考えられたため、有限要素解析により、接触熱抵抗の変化に対する各物性計測値の変動について検証した。ゼーベック係数測定においては接触熱抵抗の増大と共に真値からのずれが大きくなる一方、熱拡散率測定においては接触熱抵抗にほぼ依存しないことが明らかとなった。

第 3 章ではロックインサーモリフレクタンス法によるスピネルチェ効果計測および熱スピネル変換特性長の同定について述べた。スピネルチェ効果における熱スピネル変換特性長を同定するには高感度・高速温度計測に基づくスピネルチェ効果の過渡応答の取得が必要となる。本研究では反射率の温度依存性（サーモリフレクタンス）とロックイン検出を組み合わせたロックインサーモリフレクタンス計測装置を新たに構築し、スピネルチェ効果測定に適用した。試料として、スピネルチェ効果を発現する典型材料である Pt/Y₃Fe₅O₁₂ 接合系を用いた。ロックインサーモリフレクタンス信号の電流依存性・磁場依存性を調査し、両者がスピネルチェ効果の対称性と一致したことから、本測定法の妥当性を確認した。また、ロックインサーモリフレクタンス法によるスピネルチェ効果測定において寄生的な信号成分となり得る磁気光学効果の影響を評価し、構築した測定系において磁気光学効果の影響は無視できるほど小さいことを確認した。ロックインサーモリフレクタンス法により、従来のスピネルチェ効果測定手法の測定限界（約 100 Hz）を大幅に超える 1 MHz までの周波数領域測定を実現し、スピネルチェ効果の過渡特性を世界に先駆けて明らかにした。また、スピネルチェ効果と類似した対称性を有する異常エッチングスハウゼン効果（強磁性金属に発現する磁気熱電効果）についても周波数依存性測定を行い、両者が全く異なる過渡応答を示すことから、両効果により生成される熱流分布の長さスケールが大きく異なることを明らかにした。さらに、得られたスピネルチェ効果の過渡応答と多層熱伝導解析より、スピネルチェ効果による熱スピネル変換の特性長を同定した。本研究で得られた熱スピネル変換の特性長は、スピネルチェ効果の相反効果であるスピネルゼバック効果測定や非局所測定から得られた Y₃Fe₅O₁₂ のマグノン拡散長と同程度かやや小さい値を示し、Pt/Y₃Fe₅O₁₂ 接合系においては Y₃Fe₅O₁₂ バルク由来の熱スピネル変換が支配的であることを示唆する結果となった。

第 4 章では、熱スピネル素子における出力向上に向け、強磁性金属を用いた磁気熱電・熱スピネルハイブリッド素子構造の提案、および材料・構造依存性評価について述べた。本章で提案するハイブリッド素子構造は、①強磁性金属/Y₃Fe₅O₁₂ 接合系、および②強磁性金属 (Ni) /非磁性金属 (Pt) /Y₃Fe₅O₁₂ 接合系、の 2 種類である。素子①では、金属/磁性絶縁体接合に生じるスピネルチェ効果に加え、強磁性金属層において異常エッチングスハウゼン効果が重畳して発現することにより、素子全体としての出力向上を期待した。また、素子②では、Ni/Pt 界面で生成されるスピネル流により金属層全体でのスピネル流注入効率が増大することを期待した。素子①について、3 種類の強磁性金属 (Ni, Co, NiFe) を用いて、スピネルチェ効果および異常エッチングスハウゼン効果を評価した結果、Ni/Y₃Fe₅O₁₂ 接合系ではスピネルチェ効果が支配的であるのに対し、他の 2 種類の強磁性金属/Y₃Fe₅O₁₂ 接合系ではスピネルチェ効果の寄与がほとんど消失することから、Ni が素子①において有力な強磁性金属材料であることがわかった。さらに、Ni/Y₃Fe₅O₁₂ 接合において Ni 膜厚依存性を調査し、異常エッチングスハウゼン効果の Ni 膜厚依存性が Ni 熱伝導率や熱流分布などの熱的要因によって決定されるのに対し、スピネルチェ効果の Ni 膜厚依存性はス

ピン拡散長というスピン輸送特性により決定されることを確認した。続いて、素子②について、スピンペルチェ効果をスピン流検出器として用いることで、Ni/Pt/Y₃Fe₅O₁₂ 接合系および Pt/Y₃Fe₅O₁₂ 接合系に生じる温度変化量を比較し、Pt/Y₃Fe₅O₁₂ 接合界面へのスピン流注入量を評価した。Ni/Pt 接合系のスピン流注入源としての性能を評価したところ、変換効率の大きな Pt 単層と比較して電流-スピン流変換効率が増大することを明らかにした。このように金属二層膜の適用により変換効率が増大するという性能向上の指針を獲得した。第5章では本論文の結論を述べ、今後の課題および将来の展望を示した。