

研究成果報告書

研 究 題 目		スピン流を利用した大面積・低コスト熱電素子用 強磁性膜の開発	実 施 年 度
			27～28 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学大学院創成科学研究科物質工学系専攻	
	氏 名	浅 田 裕 法 印	
1. 研究の目的・背景 近年、強磁性体に温度差をつけることで電気を取り出す新しい熱電発電効果(スピンゼーベック効果)が発見され、注目されている。従来の熱電素子が p 型半導体と n 型半導体からなるブロックを電極でつなぐことで作製されるのに対し、この原理を用いた熱電素子は強磁性薄膜上に常磁性金属などの電極層を積層した簡単な構造をしている。このため大面積化・低コスト化に優れていることから、新たなエネルギーハーベスティング技術として期待されている。スピンゼーベック効果は熱によって励起されたスピンの歳差運動(スピン波)によっても得られることから、熱による温度差がつけやすい強磁性絶縁体を利用することができる。しかしながら、従来素子に比べ、その発電効率が低いため、高い熱電効率を持つ材料の開発とその設計指針を得ることが実用化に向けた鍵となっている。また、作製法として本熱電素子の利点である大面積化の容易さや低コストが活かせるようなプロセス開発が重要となる。金属有機化合物分解法(Metal Organic Decomposition Method : MOD 法)は、回転塗布とそれに続く熱処理という極めて簡便な工程できるため、大面積・低コスト化に向けた製法として優れている。さらに、組成の制御が容易であるという利点を持つことから、スピンゼーベック効果の組成依存性を調べるのに適した手法である。 本研究では、強磁性絶縁体である磁性ガーネット材料について起電力の希土類元素依存性の検討、並びに、良好な強磁性層/電極層間の界面を得るためのプロセス開発を目的とする。磁性ガーネット膜についてはこれまでイットリウム(Y)系磁性ガーネット(YIG)の研究が多くなされており、これまでの研究から強磁性層と電極層の界面がスピンゼーベック効果に大きく影響することがわかっている。ネオジム(Nd)はビスマス(Bi)とイオン半径が近いことから Bi の高濃度置換が可能である。そこで本研究では、主に MOD 法による Nd 系磁性ガーネット(NIG)の作製条件の検討とスピンゼーベック効果の組成依存性の検討を行う。Y が非磁性イオンなのに対し、Nd は磁性ガーネットの強磁性のもととなる四面体位置の鉄イオンと同方向のスピンを持つことからその働きについても興味深い。置換元素については Bi に加え、Bi 同様に磁気光学効果が増強されるセリウム(Ce)について試料の作製を行う。また、作製法としてスパッタ法についても検討する。さらに、フレキシブル基板への作製の観点から低温プロセスとして、レーザーアニールによる結晶化を試みる。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

MOD 法は回転塗布、乾燥および仮焼成の工程を所望の膜厚まで繰り返した後、本焼成を行う。今回は 5 回繰り返し磁性ガーネットの膜厚を約 200 nm とした。GGG(111)基板上に Bi 置換量 $x=0\sim 1$ の $\text{Nd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (以下、 $\text{Bi}_x\text{:NIG}$)を本焼成温度 700°C で作製した。X 線回折測定により全試料において基板面方向に高配向した膜であることを確認した。 Bi1.0:NIG のピーク強度は NIG と比べ若干弱く、また、原子間力顕微鏡で測定した平均面粗さもわずかに大きかった。次に、図 1 に示すような白金電極を形成し、膜面直方向に温度差(10°C)をつけ、スピンゼーベック効果による起電力を測定した。図 2 に結果を示す。縦軸は得られた起電力を白金の抵抗値で割っている。磁化曲線を反映したヒステリシスを描いており、Bi 置換量の増加にともない起電力も増加し、 $x=1.0$ で最大となった。GGG(001)基板においても NIG に比べ Bi1.0:NIG において大きな起電力が得られ、Bi による起電力の増加が確認できた。次に Bi1.0:NIG においてスピンゼーベック効果の本焼成温度依存性を調べた。図 2 に大きな起電力が得られた焼成温度 600°C 近傍での結果を示す。 600°C で起電力が最大となる一方で、焼成温度が高い方が X 線回折におけるピーク強度が強いことから、本焼成を 2 段階で行うといったプロセス工程の検討も行ったが、改善されなかった。以上の結果より、焼成温度 600°C で Bi 置換量をさらに上げた試料の作製を行ったが、起電力の増加は確認できなかった。透過型電子顕微により Bi2.5:NIG の断面観察を行った結果、表面にアモルファス層がみられたことから、界面状態の劣化が原因ではないかと考えている。

Ce 置換については Ce1.0:NIG の作製を本焼成温度を変えて行った。今回、 CeO_2 が析出しやすいことを考慮し、 N_2 雰囲気中での本焼成も試みた。得られた起電力は NIG よりは大きいものの Bi1.0:NIG には及ばなかった。Ce 置換量の確認のため、ファラデー回転角の測定を行ったところ、入っている Ce の量は仕込み量に比べかなり少ないことがわかった。今後、プロセスの改善が必要である。

スパッタ法についてはスピン流を用いたデバイスへの展開も考慮に入れ、低ダンピングの観点から、YIG の成膜条件について検討した。結晶性の指標として強磁性共鳴によりダンピング定数を評価した。その結果、成長温度は 750°C が適していることがわかった。

また、低温プロセスを目的として、MOD 法で仮焼成までを行った Bi1.0:NIG 試料に対して、Nd:YAG レーザの 3 倍高調波 (波長: 355 nm)を照射した。しかしながら、今回は結晶膜を得るには至らなかった。

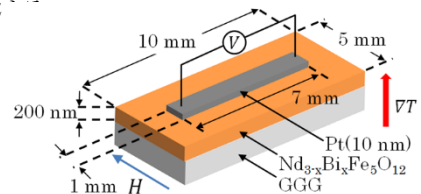


図 1 素子構成

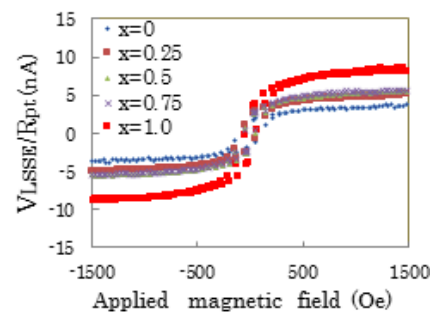


図 2 $\text{Nd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ における起電力の Bi 置換量依存性

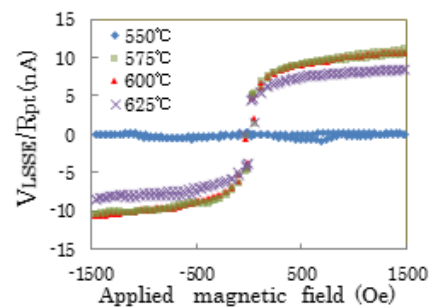


図 3 $\text{Nd}_2\text{BiFe}_5\text{O}_{12}$ における起電力の本焼成温度依存性

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

[消耗品費]

消耗品費として、GGG 基板、ガラス・石英基板、MOD 溶液、プロセス関係を使用した。GGG 基板およびプロセス関係はほぼ予定通りであった。MOD 溶液は研究開始前年度に既に購入していたこともあり、1 年目の購入がなく 2 年目のみ購入と申請額の半分であった。また、測定系が順調に稼働したため計上していた電子部品費はかからなかった。それにより、プロセス検討用の安価な基板としてガラス・石英基板を追加購入した。

[旅費]

情報収集のために仙台と東京(各 1 回)の旅費を申請していたが、研究の進捗状況にともない長岡(延べ 3 回)と福岡(1 回)を行い、予定額より約 8 万円多く使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

今後は磁性ガーネット膜を用いた素子の一層の効率改善を図るため、高濃度 Bi ドープ試料については Pt 電極作製後のラピッド・アニールによる改善を、Ce ドープ試料については仮焼成までのプロセスの見直しやスパッタ法での作製法を行なう。材料開発のみならず、磁性薄膜/電極層の積層化による起電力の増加といった素子構成による効率向上も報告されており、今後も効率改善が期待される。また、スピンゼーベック効果による発電素子においては、強磁性層におけるスピン流の生成に続いて、電極層の逆スピンホール効果によるスピン流から電流への変換が行われる。このため実用化には強磁性層と電極層とのスピンミキシングコンダクタンスの改善やスピンホール角の大きな電極材料の開発による逆スピンホール効果の向上も不可欠であり、現在、電極材の研究に着手したところである。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

- 1) H. Asada, A. Kuwahara, K. Sueyasu, T. Ishibashi, Q. Liu, G. Lou, K. Kishimoto, T. Koyanagi, " Longitudinal spin Seebeck effect in Bi-substituted neodymium iron garnet on GGG substrate prepared by MOD Method", 20th International Conference on Magnetism, July, 2015, Barcelona, Spain.
- 2) 末安, 桑原, 浅田, 石橋, 劉, 婁, 小柳, 岸本, MOD 法により作製した $\text{Nd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜における縦型スピンのゼーベック効果, 2015 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 2015 年 8 月.
- 3) 中井, 末安, 浅田, 石橋, 高野, 柳, 岸本, 小柳, ガラス基板上の Nd 系磁性ガーネット薄膜におけるスピンのゼーベック効果の本焼成温度依存性, 2016 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 2016 年 7 月.
- 4) 中井, 末安, 浅田, 婁, 石橋, 岸本, 小柳, MOD 法により作製した Bi 置換 Nd 系磁性ガーネット膜におけるスピンのゼーベック効果, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年 9 月. (発表予定)

学術誌

- 1) H. Asada, A. Kuwahara, N. Sakata, T. Ono, T. Ishibashi, A. Meguro, T. Hashinaka, K. Kishimoto, T. Koyanagi, "Longitudinal spin Seebeck effect in Bi-substituted neodymium iron garnet on gadolinium gallium garnet substrate prepared by MOD method", Physics Procedia, 75, pp.932-938(2015).