

ワイル磁性体の巨大磁気熱電効果を用いた 熱電モジュール・熱流センサー開発

東京大学理学系研究科/物性研究所
トランススケール量子科学国際連携研究機構
Johns Hopkins University
教授 中辻 知

国立大学法人東京大学



国立研究開発法人産業技術総合研究所



DOWAホールディングス株式会社



アウトライン

1. 従来型熱電変換と磁気熱電変換
2. 磁気熱電効果を利用したデバイス開発
 - 異常ネルンスト熱電モジュール
 - 異常ネルンスト熱流センサー
3. 巨大磁気熱電効果を実現する物質

アウトライン

1. 従来型熱電変換と磁気熱電変換

2. 磁気熱電効果を利用したデバイス開発

- 異常ネルンスト熱電モジュール
- 異常ネルンスト熱流センサー

3. 巨大磁気熱電効果を実現する物質

熱電変換技術

家電Watch HPより



着る冷温デバイス

N-TECHPより

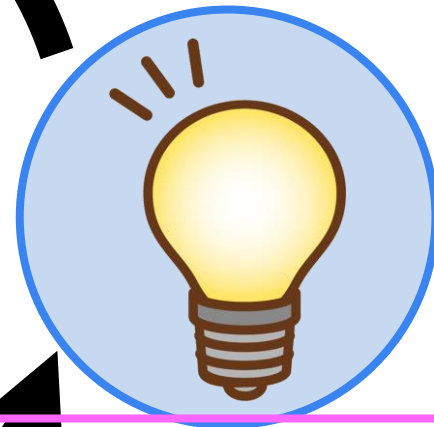


電子クーラー

電気をういた冷却



熱と電気の
直接変換



熱発電

セイコー (1998)



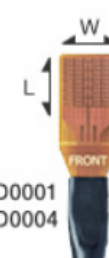
腕時計

NASA HPより



宇宙開発

Denso HPより

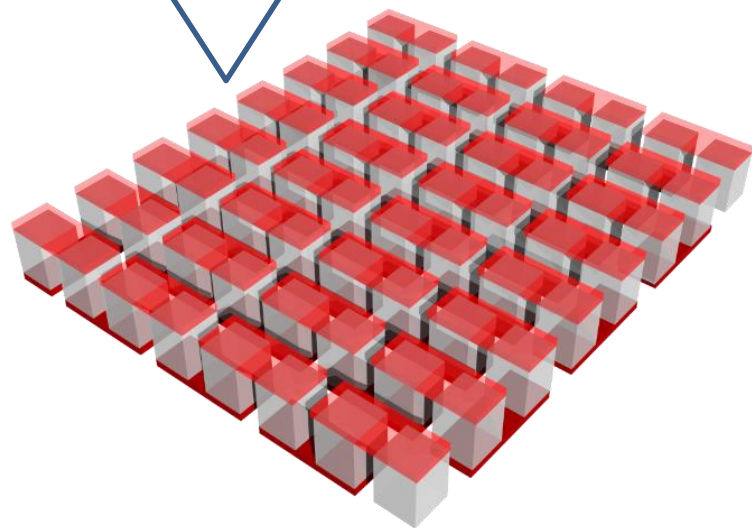
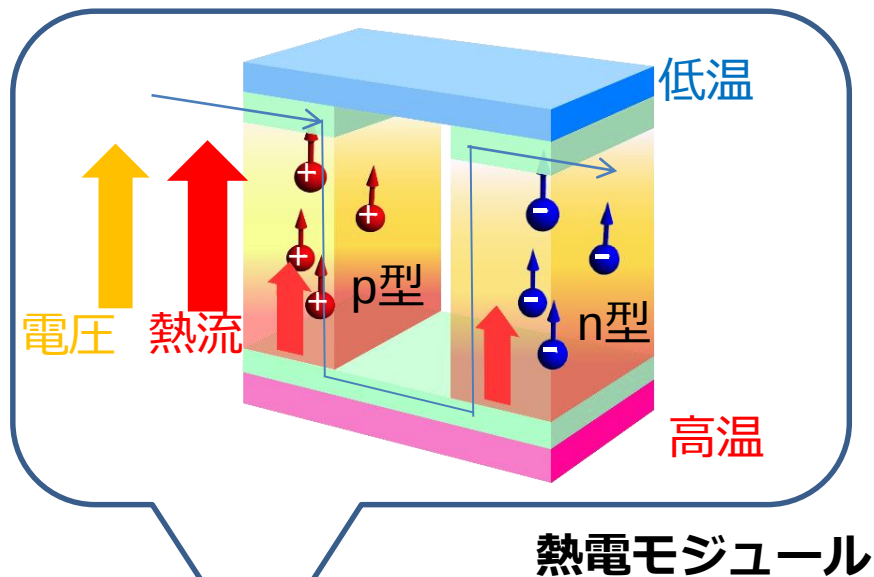


熱流センサー



IoT機器の電源

従来技術（ゼーベック効果）の課題



電圧と熱流が平行

➔ モジュールは
複雑な三次元構造

- 作成素子数 $\propto (\text{長さ})^2$
- 接触抵抗 $\propto (\text{長さ})^2$
- 大面積化、フィルム化が困難
- 高い製造コスト

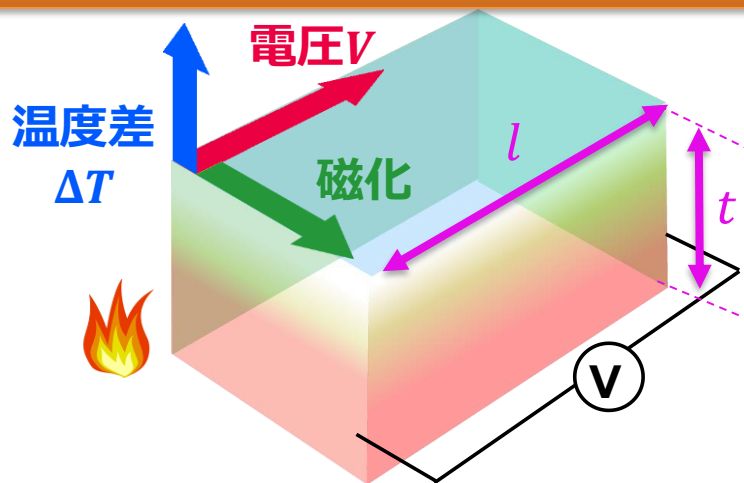
材料としての特性

- 毒性(Pb)、希少性(Te)
- 脆弱性 = 振動に弱い
- 高価

➔ 上記問題を克服する革新的熱電変換技術が必要

異常ネルンスト効果

磁気熱電効果（異常ネルンスト効果）

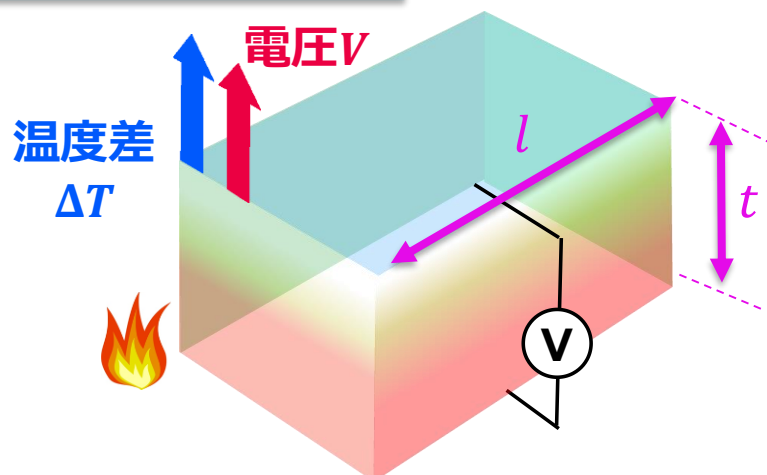


- 自発磁化により**ゼロ磁場**で発電可能
- 温度勾配と垂直方向に発電

$$V = S_N \Delta T \frac{l}{t} \propto \text{温度勾配} \times \text{長さ}$$

S_N : ネルンスト係数

ゼーベック効果



$$V = S \Delta T \propto \text{温度差}$$

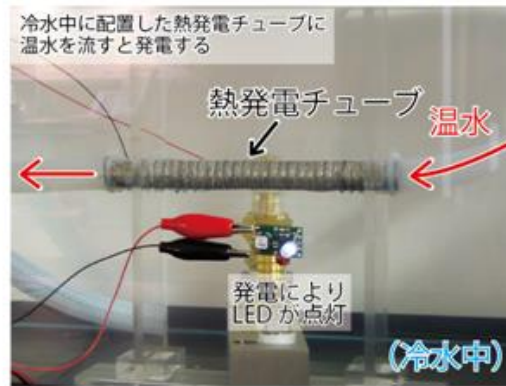
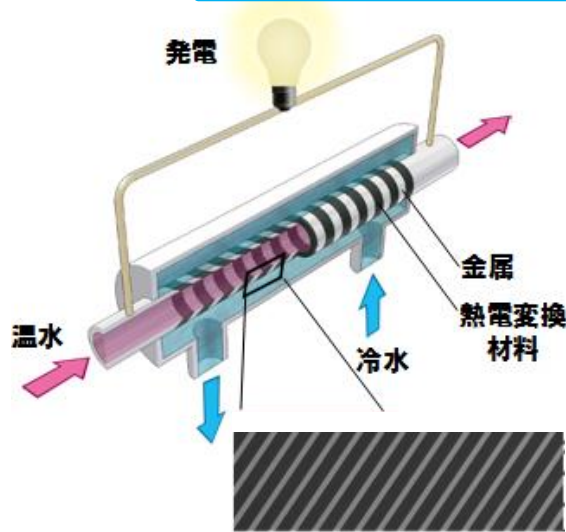
S : ゼーベック係数

磁気熱電効果の潜在的優位性（１）

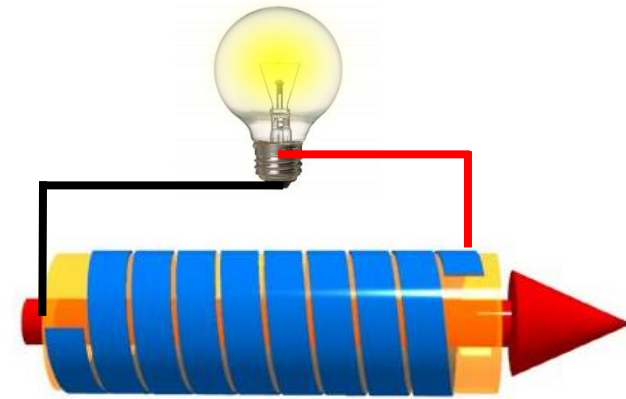
→ 熱源に沿うように展開可能

発電方向が熱流に垂直であれば、熱源に巻きつけるだけで発電できる

従来技術での垂直発電



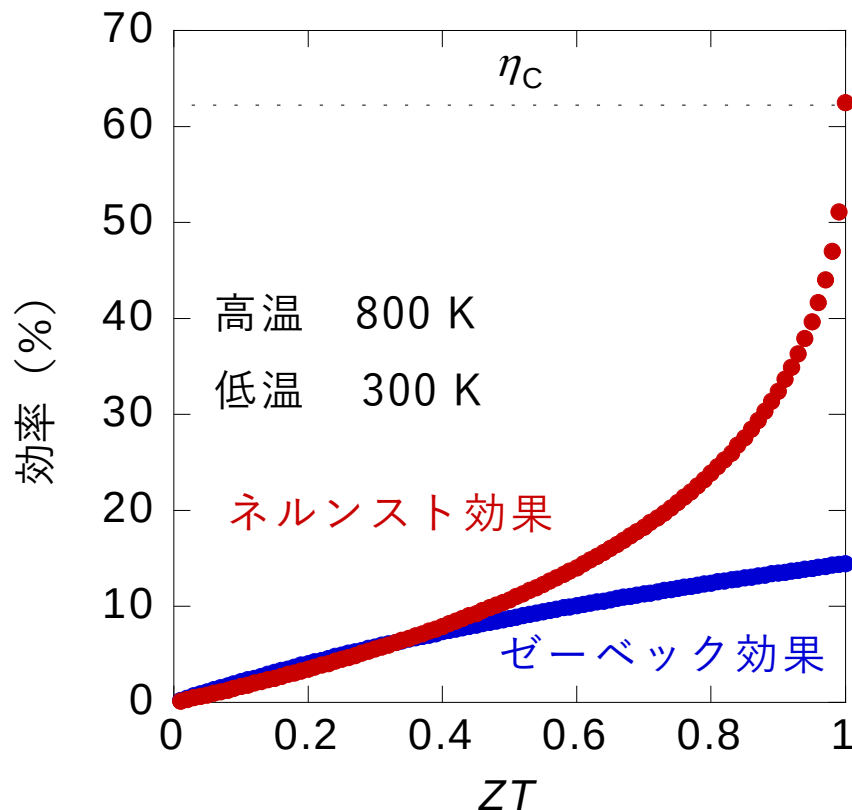
傾斜積層構造を作ることによって発電方向を垂直に
(出典)Panasonicプレスリリース



新技術では原理的に垂直。
特別な構造が不要

磁気熱電効果の潜在的優位性（2）

→ 従来技術より高効率になる可能性



効率は性能指数 ZT を使って記述できる

$$\eta_{ANE} = \eta_c \frac{(1 - \sqrt{1 - ZT})}{1 + \sqrt{1 - ZT}}$$

$$\eta_{SE} = \eta_c \frac{(\sqrt{1 + ZT} - 1)}{T_c/T_h + \sqrt{1 + ZT}}$$

$$ZT \equiv \frac{S^2}{\kappa\rho} T$$

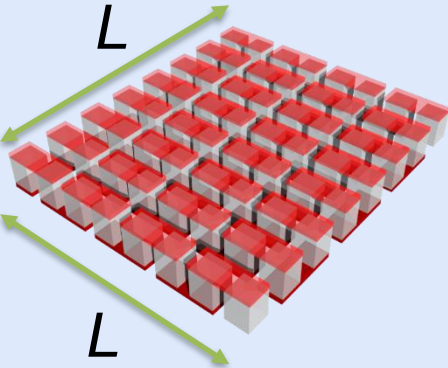
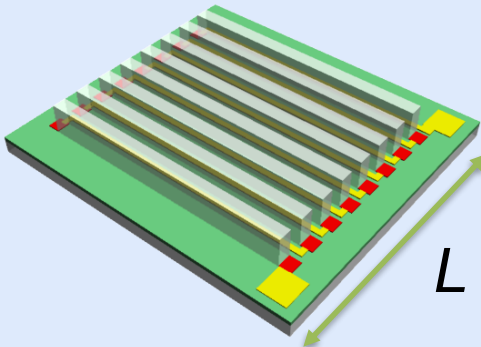
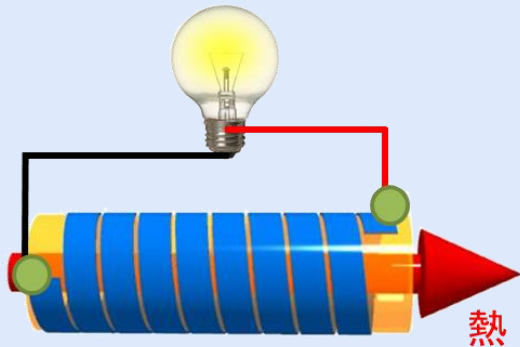
$$\eta_c \equiv \frac{T_h - T_c}{T_h} : \text{カルノー効率 (効率の上限)}$$

従来技術 : $ZT = 1$ で効率は20%未満。

新技術 : $ZT = 1$ で効率はカルノー効率~60%

磁気熱電効果の潜在的優位性（3）

- 立体構造不要。大面積化、フィルム化が容易。
- 接触抵抗、プロセス数の低減に有利

モジュール	ゼーベック	ネルンスト（板状）	ネルンスト（帯状）
			
素子数 プロセス数 接触抵抗	$\propto L^2$	$\propto L$	$\propto L^0 \sim 1$

アウトライン

1. 従来型熱電変換と磁気熱電変換

2. 磁気熱電効果を利用したデバイス開発

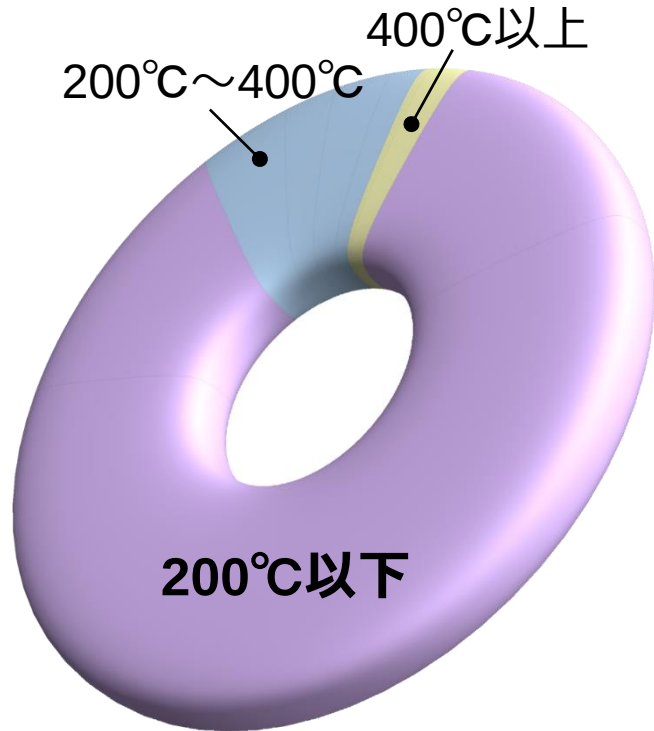
□異常ネルンスト熱電モジュール

□異常ネルンスト熱流センサー

3. 巨大磁気熱電効果を実現する物質

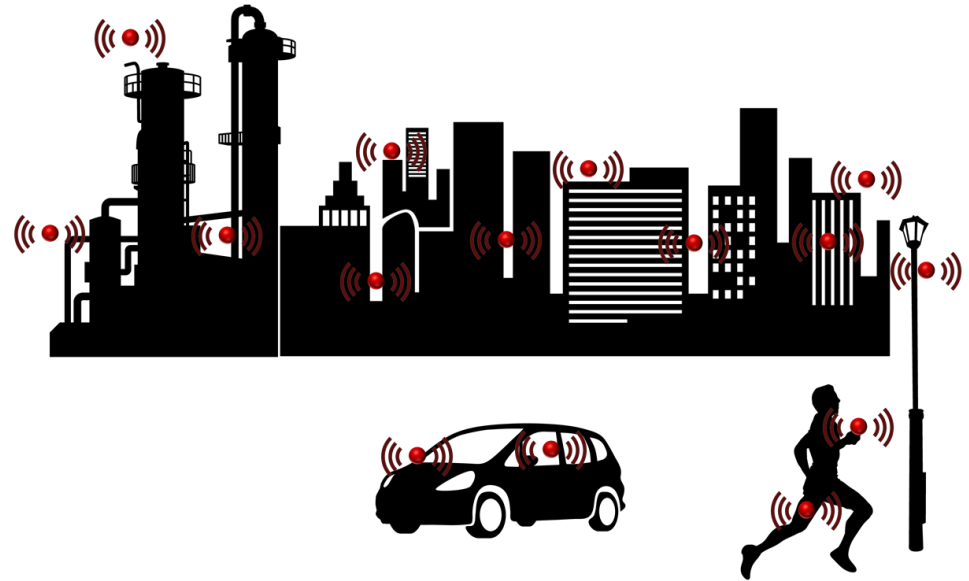
未利用産業排熱回収&環境発電

温度帯別排ガス熱量



(出典) 排熱実態調査報告書
(2019年3月、TherMAT)

IoTデバイスの普及&環境発電



トリリオンセンサー時代を支える革新的熱電技術の創生

マイクロ熱電変換 (μ -TEG)

→ 薄膜などを利用した微小な熱電変換デバイス

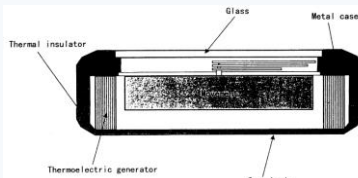
ウェアラブルデバイス

セイコー (1998)



腕時計

シチズン (1998)



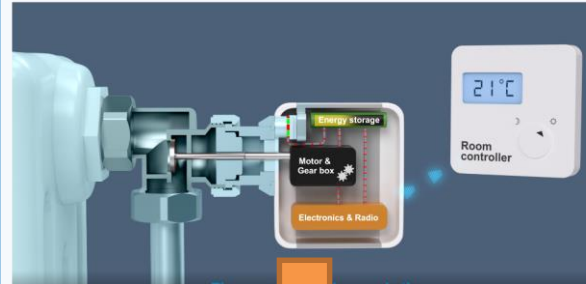
出典「エコドライブサ
ーモの開発」



フレキシブル薄膜

S. J. Kim *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **7**, 1959–1965 (2014).

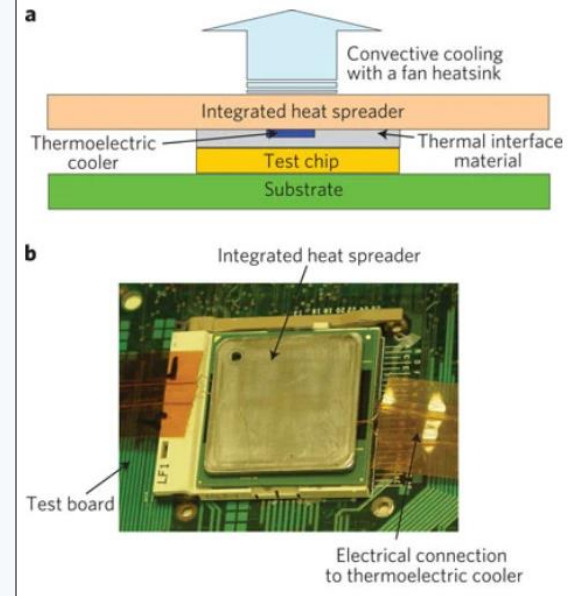
環境発電



室温管理

<http://www.micropelt.com/en/products.html> **micropelt**
A brand of EH4 GmbH

CPU冷却



オンチップ冷却

I. Chowdhury *et al.* *Nat. Nanotechnol.* **4**, 235–238 (2009).

様々な潜在用途。従来熱電技術でも多くの研究開発が実施

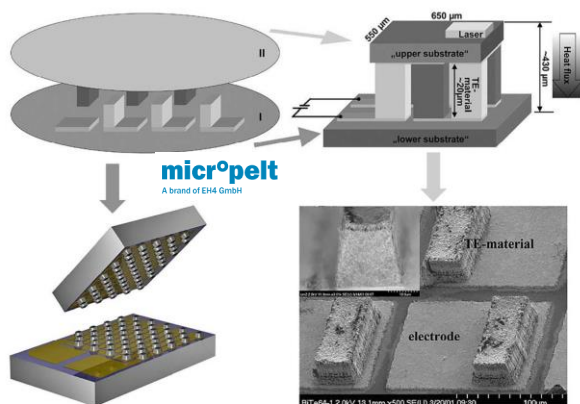
μ-TEG開発の歴史

比電力生成容量

μ-TEGでは材料の ZT が直接重要でなく、むしろ、
薄膜素子に与えられる温度差に対する発電電力が重要→

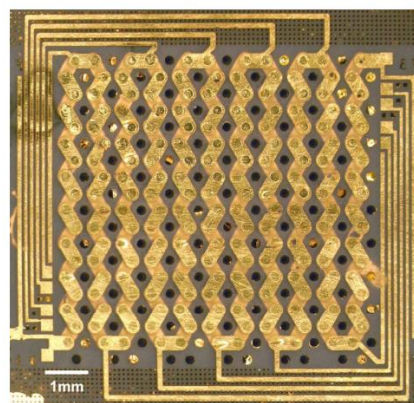
$$\Gamma_P = \frac{P_{\max}}{A\Delta T^2}$$

材料	素子数/ cm^2	$\frac{P_{\max}}{A(\Delta T)^2} \left(\frac{\mu\text{W}}{\text{K}^2\text{cm}^2} \right)$	$R (\Omega)$	文献
NiCu	181	2.6×10^{-3}	0.2	W. Glatz, et al., J. Microelectromech. Syst. 18 , 763–772 (2009).
Bi_2Te_3	1070	2.4	450	H. Bottner et al., J. Microelectromech. Syst., 13 pp. 414–420, Jun. (2004).
Si nanoblade	925,000	29	13M	Gangyi Hu, Hal Edwards & Mark Lee Nature electronics (2019).



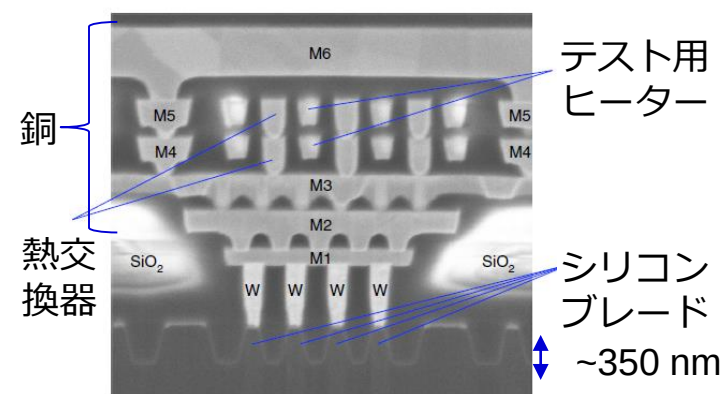
Bi_2Te_3 を使ったμ-TEG

J. Microelectro-mech. Syst. (2004).



フレキシブルμ-TEG

J. Microelectro-mech. Syst. (2009).



シリコンベースのμ-TEG

Nat. Electron (2019).

磁気熱電効果を利用したμ-TEG

比電力生成容量

μ-TEGでは材料の ZT が直接重要でなく、むしろ、
薄膜素子に与えられる温度差に対する発電電力が重要→

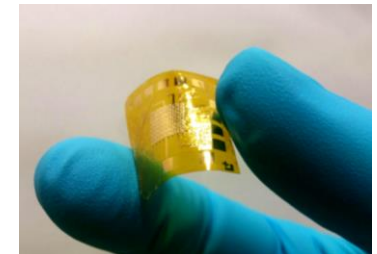
$$\Gamma_P = \frac{P_{\max}}{A\Delta T^2}$$

	素子数/ cm^2	$\frac{P_{\max}}{A(\Delta T)^2} \left(\frac{\mu\text{W}}{\text{K}^2\text{cm}^2} \right)$	$R (\Omega)$	文献
NiCu	181	2.6×10^{-3}	0.2	W. Glatz, et al., J. Microelectromech. Syst. 18 , 763–772 (2009).
Bi_2Te_3	1070	2.4	450	H. Bottner et al., J. Microelectromech. Syst., 13 pp. 414–420, Jun. (2004).
Si nanoblade	925,000	29	13M	Gangyi Hu, Hal Edwards & Mark Lee Nature electronics (2019).
Fe_3Ga (磁気熱電)	200	324	90k	本研究（計算値）：実験でも確認

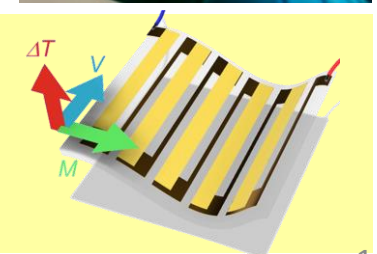
□ 起電力は長さに比例するため素子数を減らせる。磁区制御により「一筆書き」が可能。

□ 磁気熱電効果では $P_{\max} = \frac{Lw}{4t\rho} S_{yx}^2 \Delta T^2 = Ltw \frac{S^2}{4\rho} (\nabla T)^2$

→一定温度差条件であれば、幾何学因子で電力増大可能



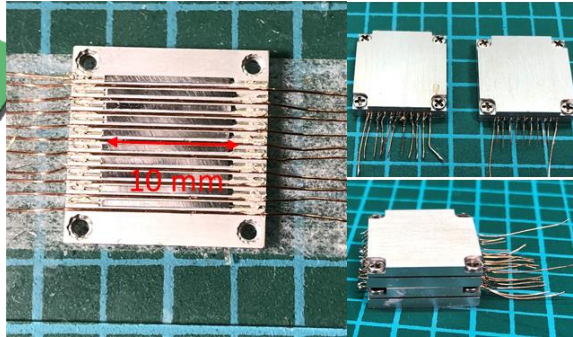
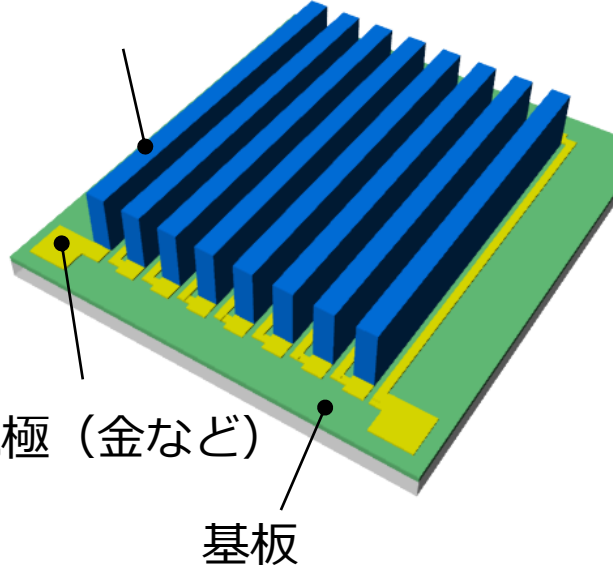
磁気熱電効果はフレキシブルで低コストなマイクロ熱電デバイスを実現できる可能性を持つ。



熱電モジュールの開発



磁気熱電材料



- 磁気熱電材料を20連結した熱電モジュールの作成に成功、十分な発電が行えることを確認。
- (今後の予定) 電子回路に組み込みIoT機器の電源として利用可能であることを実証する。

アウトライン

1. 従来型熱電変換と磁気熱電変換

2. 磁気熱電効果を利用したデバイス開発

□異常ネルンスト熱電モジュール

□異常ネルンスト熱流センサー

3. 巨大磁気熱電効果を実現する物質

熱流センサー

温度センサー



サーミスタ式温度計



熱電対式温度計



赤外放射温度計

➔体調管理や空調管理を始め、様々な所で広く利用される

熱流センサー

温度センサー



サーミスタ式温度計



熱電対式温度計



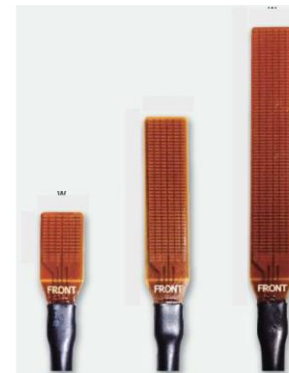
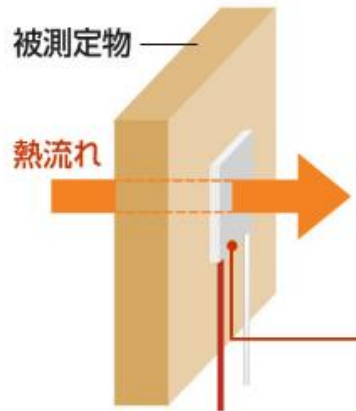
赤外放射温度計

→体調管理や空調管理を始め、様々な所で広く利用される

熱流センサー

熱流を電圧に変換

→熱の流れを可視化



出典:デンソー社HP

→温度センサーには無い様々なメリットがあるものの、未だ広く普及するには至っていない

熱流センサーの利点と潜在用途

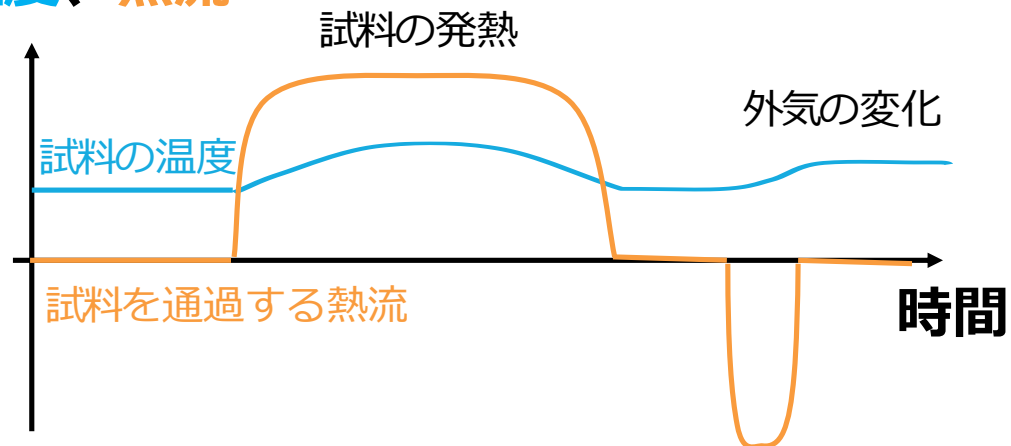
- 温度変化の先行指標となる
- 符号により方向もわかる



温度が変化するより先に
変化・異常を高精度に感知

感度 $10 \mu\text{V}/(\text{Wm}^{-2})$ 、 $1/1000^\circ\text{C}$

温度、熱流



熱流センサーの利点と潜在用途

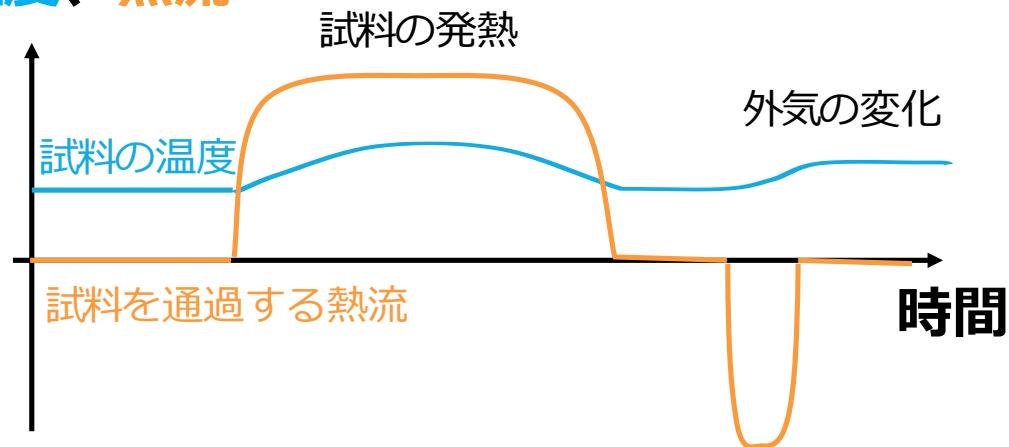
- 温度変化の先行指標となる
- 符号により方向もわかる



温度が変化するより先に
変化・異常を高精度に感知

感度 $10 \mu\text{V}/(\text{Wm}^{-2})$ 、 $1/1000^\circ\text{C}$

温度、熱流



車・スマホバッテリーの異常発熱検知



高性能温度管理



ヘルスケア

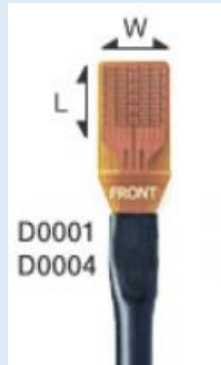
...

国内だけで 1 兆円規模の潜在市場
現在市販のものは非常に高価 ($5 \text{ 万円}/\text{cm}^2$)

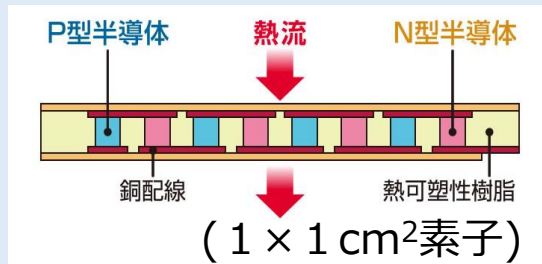


磁気熱電効果を利用した熱流センサー

従来技術（ゼーベック効果）



3次元的構造

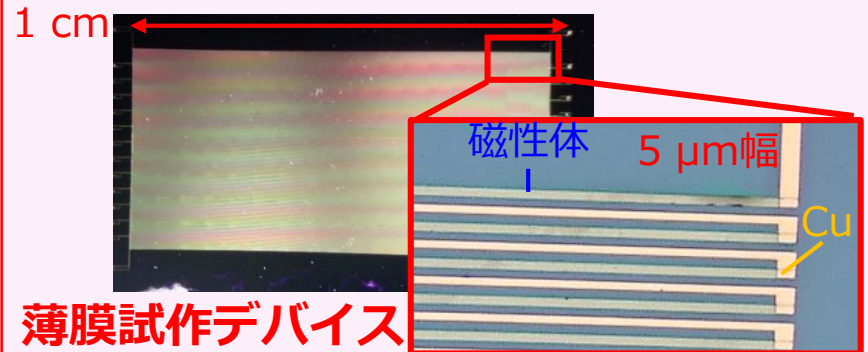


出典:デンソー社HP

感度 $10 \mu\text{V}/(\text{Wm}^{-2})$

～ 0.001°C の温度差で動作

新技術（異常ネルンスト効果）



薄膜試作デバイス

作製容易、フレキシブル化容易

現状の感度 $1-10 \mu\text{V}/(\text{Wm}^{-2})$

* 感度 k ：熱流束 Q (Wm^{-2})がセンサーに流入したときの出力電圧 $V = kQ$

磁気熱電効果を用いた次世代の
安価でフレキシブルな熱流センサーを作製する

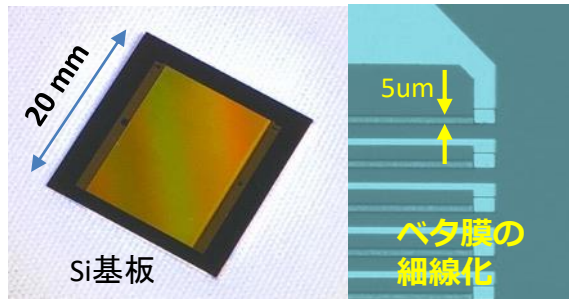
目標：数万円 → **10-100円**

熱流センサーの開発

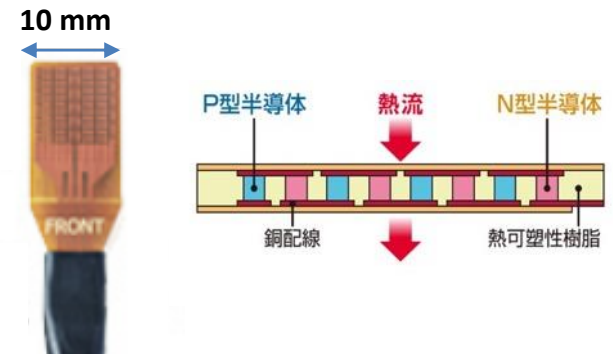


Fe₃X薄膜を用いた熱流センサー開発 巨大異常ネルンスト効果を利用した熱電変換デバイス

Fe₃Ga熱流センサー



既存市販品（デンソー製）



10 uV/Wm ²	センサー感度	10 uV/Wm ²
大量生産により数百円以下	価格	5万円
Fe, Alなど軽元素メインで安全・安価	材料	Bi系など取扱注意材料が多い
ミクロンサイズの低廉フォトリソ →大量生産向き	製造方法	Π型素子組立 →少量生産向き
安価・大面積・高耐久性 →ハイエンドからIoTまで広範囲用途	用途	高価なため主に研究開発用途に限定 (住宅設備開発・電池開発など)

これまでにない広範囲な用途展開が期待される高感度熱流センサーを開発

異常発熱の検知



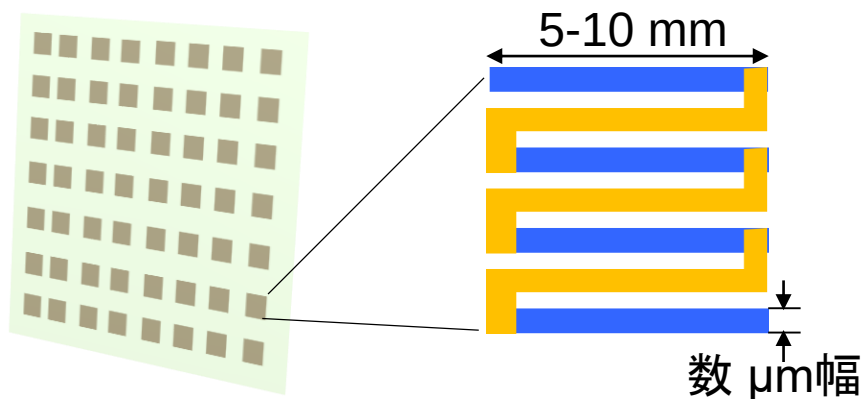
- バッテリー（自動車、スマホ、PC等）やCPU表面に熱流センサーを設置
→劣化や異常を非破壊でモニターできる
- モノ自体が発熱しているか、外から熱をもらっているのか区別できる
→車のエンジン周りの放熱・受熱測定など

**市場規模
(国内)**

**[(バッテリー年間販売個数*) 500億] × (シェア) 0.2 ×
(個数) 1 × (単価) 100 = 1.0 兆円**

* (出典)電池工業会

大面積シート型センサーによる断熱評価



大面積フレキシブル基盤上に、
無数の熱流センサーを格子状に配置

高感度($10 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$)・

大面積(数~数 10 cm^2)・低価格



窓などに取り付けることで
断熱性能を定量評価

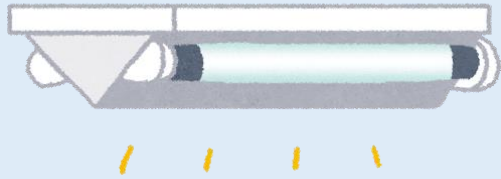
住宅、商業施設など



温水・冷風等が流れるパイプの
断熱材の予兆保全

化学工場プラント、発電プラント、飲料貯蔵タンク、
空調ダクト（オフィス、商業施設、地下鉄等）

超高感度エネルギーセンサー



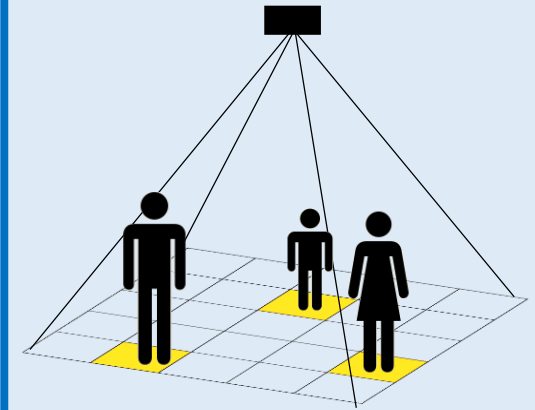
LEDからの熱

~1000 W/m²



気流からの熱

~100 W/m²



人体からの熱

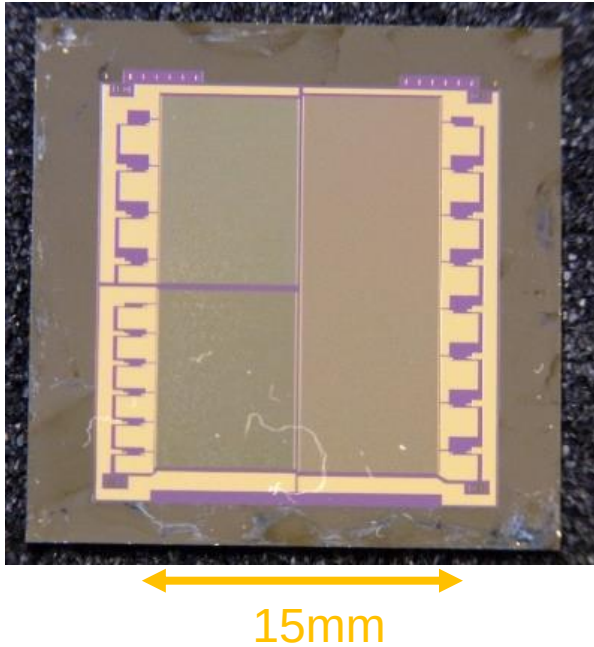
~10 W/m²

超高感度(100 μ V/(W/m²))

➔ 1/10000 °C以下の温度差しかつかないような状況でも
熱流センサーで全て検知可能

➔ アルゴリズムの工夫により安価な人感センサーなどに応用可能

熱流センサー開発

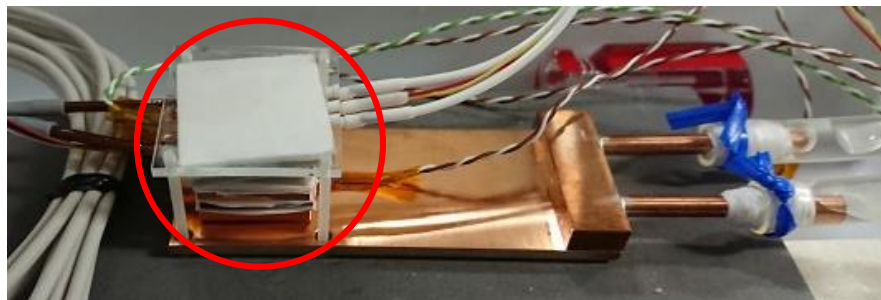


- 薄膜に細線を微細加工で作成→磁気熱電効果を動作原理とした熱流センサーの開発に性能
- センサー感度 $\sim 1\mu\text{V}/\text{Wm}^{-2}$ を達成。微細加工をさらに進めることで最高感度 $\sim 10\mu\text{V}/\text{Wm}^{-2}$ を目指す

磁場下小型熱流センサー評価装置の開発



【問題点】 異常ネルンスト熱流センサーを評価する装置が存在しない
→ 従来型熱流センサー評価装置の小型化 + マグネットとの一体化



熱流発生領域($\sim 3 \text{ cm}$)³の
定常熱流法の装置の開発

異常ネルンスト熱流センサーを定常法により評価することに成功

アウトライン

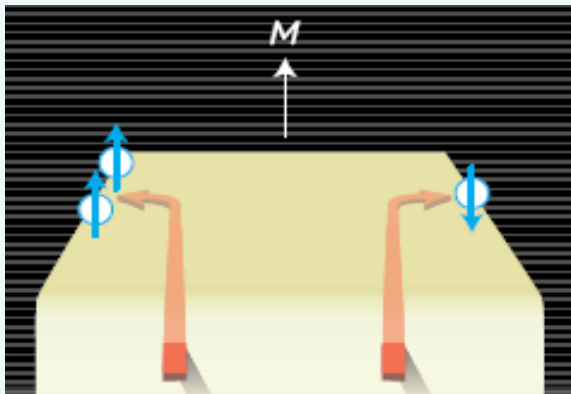
1. 従来型熱電変換と磁気熱電変換
2. 磁気熱電効果を利用したデバイス開発
 - 異常ネルンスト熱電モジュール
 - 異常ネルンスト熱流センサー
3. **巨大磁気熱電効果を実現する物質**

巨大磁気熱電効果の探索

これまでの熱電変換材料の研究はほぼ全て「ゼーベック効果」

→ 「磁気熱電効果」の材料開発はこれまで未開拓だった。

19世紀後半からの経験則

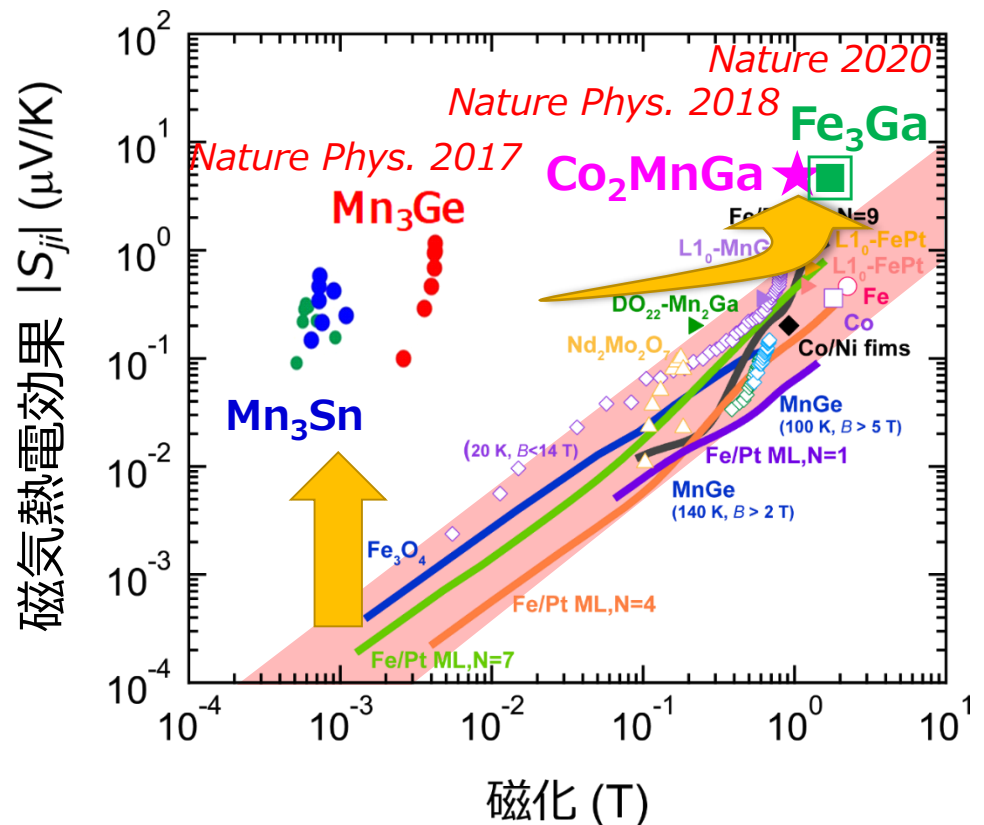


$$S_{ji} = \frac{E_j}{\Delta T} = 4\pi Q_S M$$

Q_S : 異常ネルンスト係数

磁性体の磁化 M で電子が曲げられて電場 E_j を生じる現象

→ 磁化の大きな磁性体が○

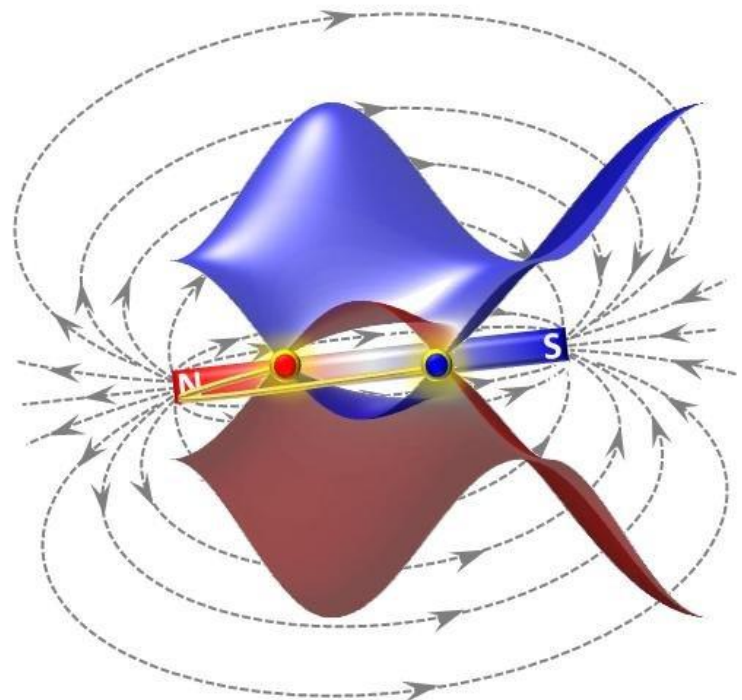
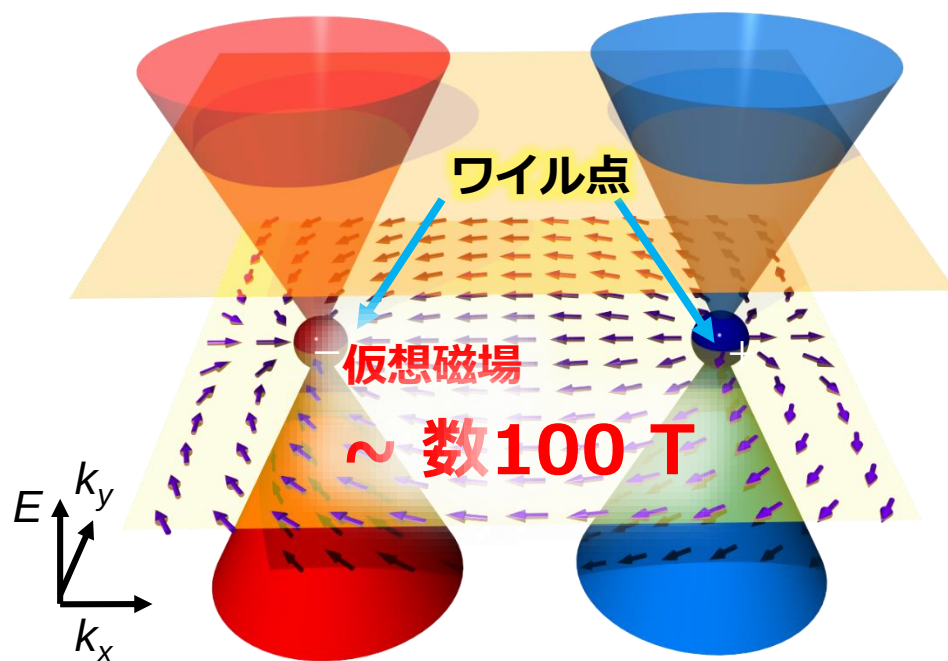


ワイル磁性体

グラフェンの「3次元」「磁性体」版と等価

➡ ディラックコーンの交点（ワイル点）の間に
仮想磁場が発生 ➡ 巨大異常ネルンスト効果

X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov, 2011

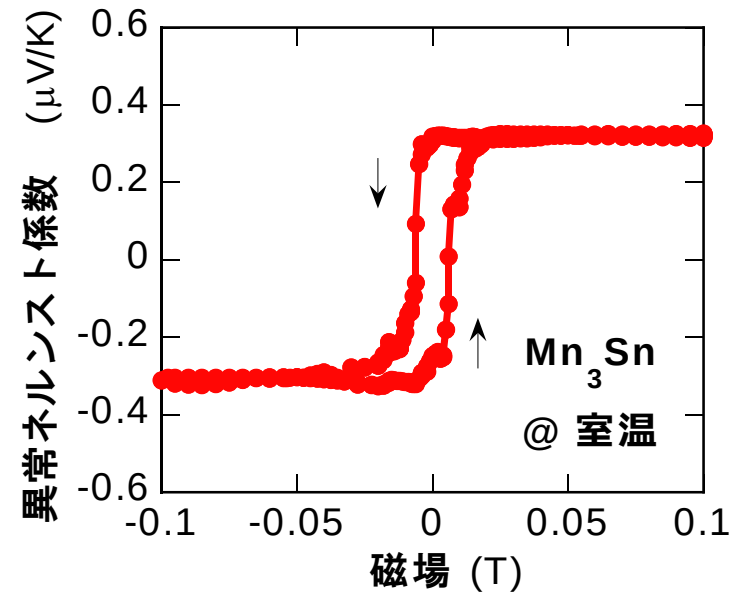
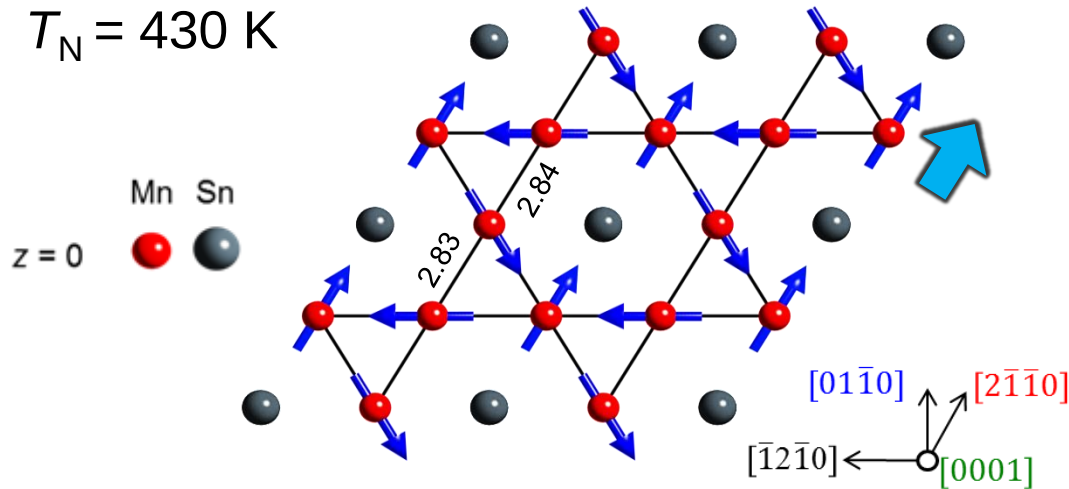


グラフェンと同様に様々な応用

ワイル反強磁性体 Mn_3X ($\text{X}=\text{Sn}, \text{Ge}$)

カイラル反強磁性状態

$T_N = 430 \text{ K}$



S. Nakatsuji *et al.*, *Nature* (2015)., N. Kiyohara *et al.*, *Phys. Rev. Applied* (2016).
M. Ikhlas, T. Tomita, *et al.*, *Nature Physics* (2017).
K. Kuroda, T. Tomita, *et al.*, *Nature Materials* (2017)., T. Higo *et al.* *Nature Photon.* (2018).

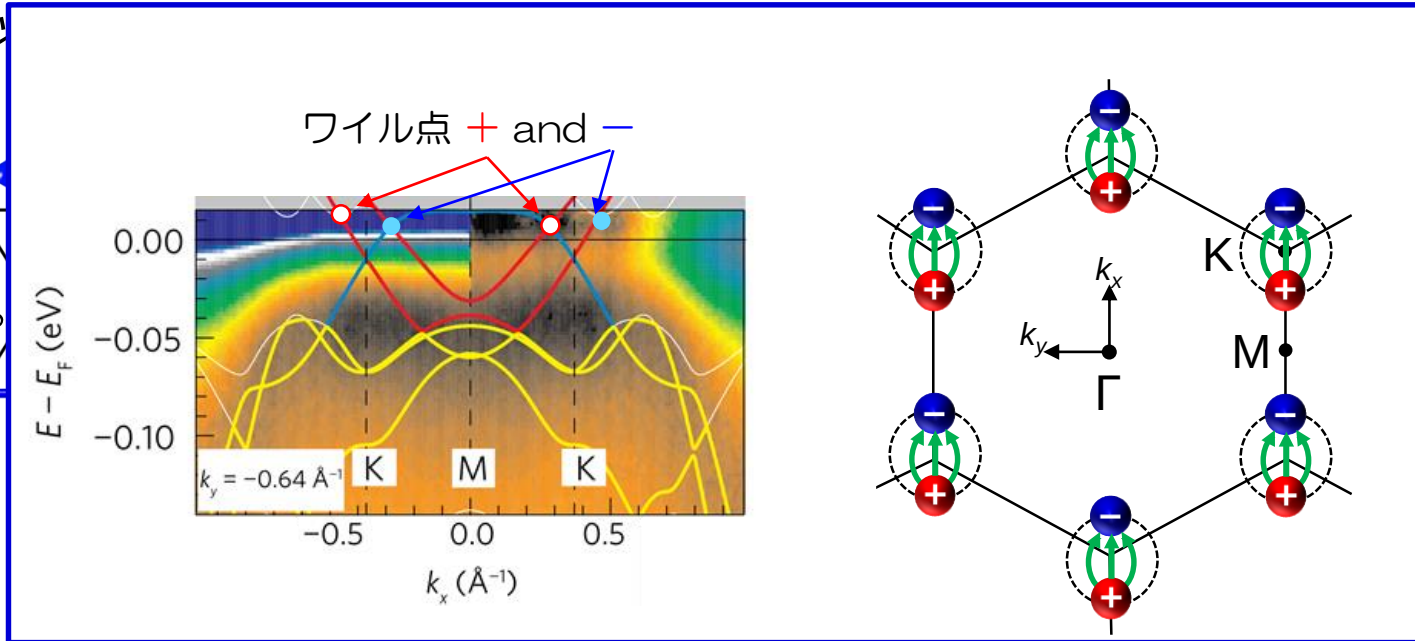
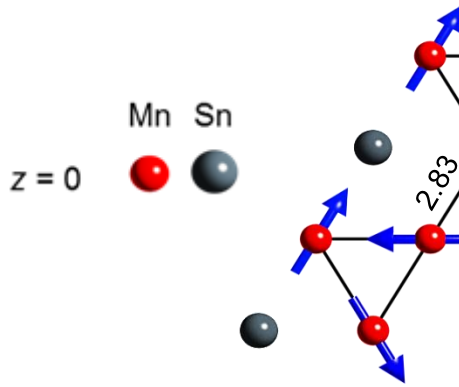
強磁性体の1/1000の自発磁化にもかかわらず、
強磁性体に匹敵する異常ホール効果・異常ネルンスト効果

$\sim 0.3 \mu\text{V/K}$ @室温

ワイル反強磁性体 Mn_3X ($\text{X}=\text{Sn}, \text{Ge}$)

カイラル反強磁性体

$T_N = 430 \text{ K}$



S. Nakatsuji *et al.*, *Nature* (2015)., N. Kiyohara *et al.*, *Phys. Rev. Applied* (2016).

M. Ikhlas, T. Tomita, *et al.*, *Nature Physics* (2017).

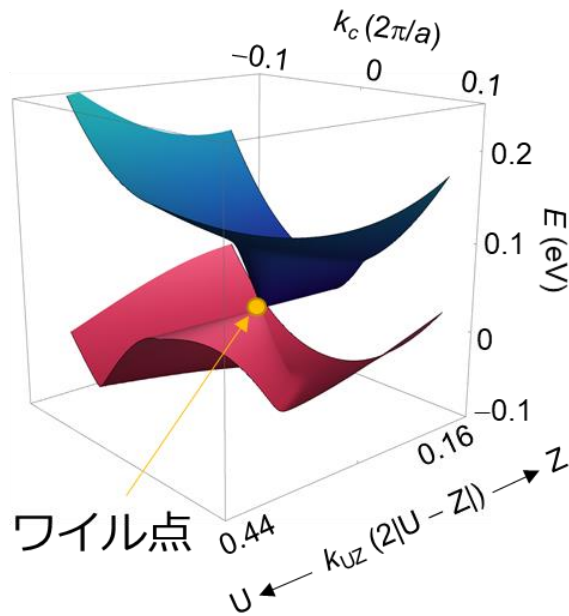
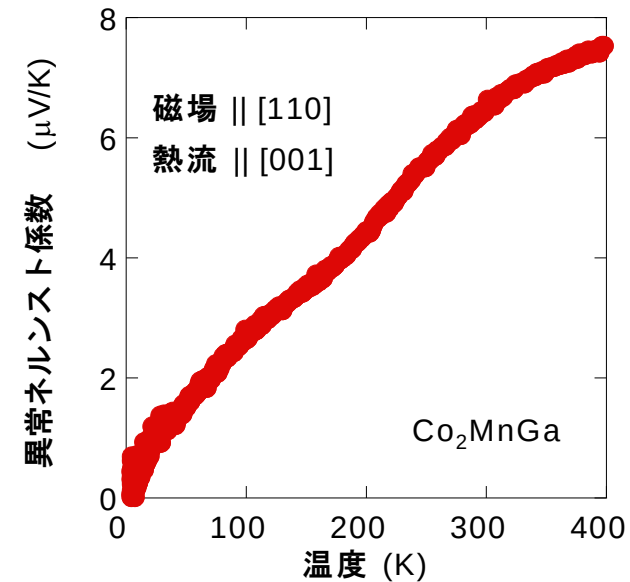
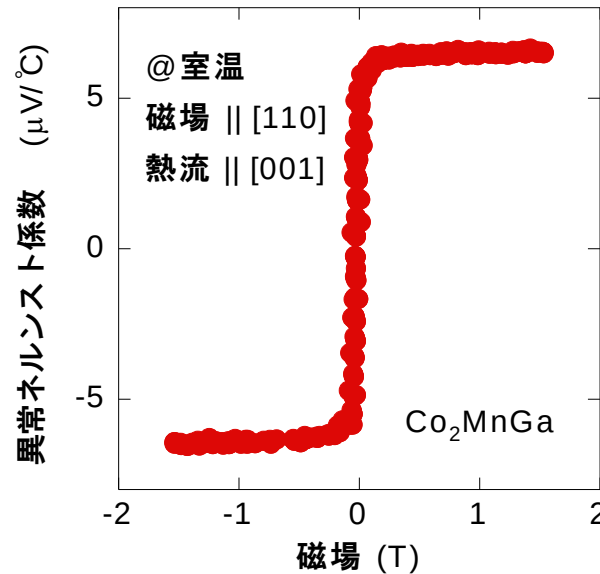
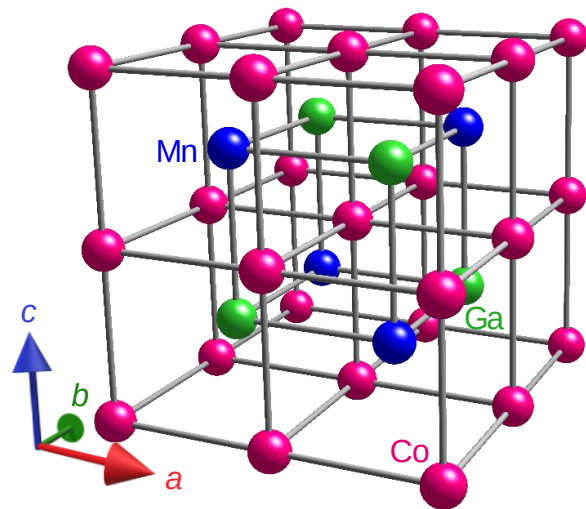
K. Kuroda, T. Tomita, *et al.*, *Nature Materials* (2017)., T. Higo *et al.* *Nature Photon.* (2018).

**強磁性体の1/1000の自発磁化にもかかわらず、
強磁性体に匹敵する異常ホール効果・異常ネルンスト効果**

~0.3 $\mu\text{V/K}$ @室温

ワイル強磁性体 Co_2MnGa

A. Sakai et al., *Nat. Phys.* **14**, 1119–1124 (2018).

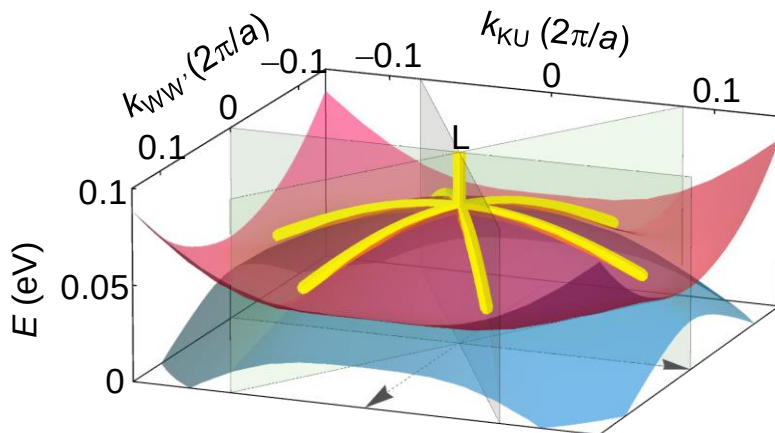
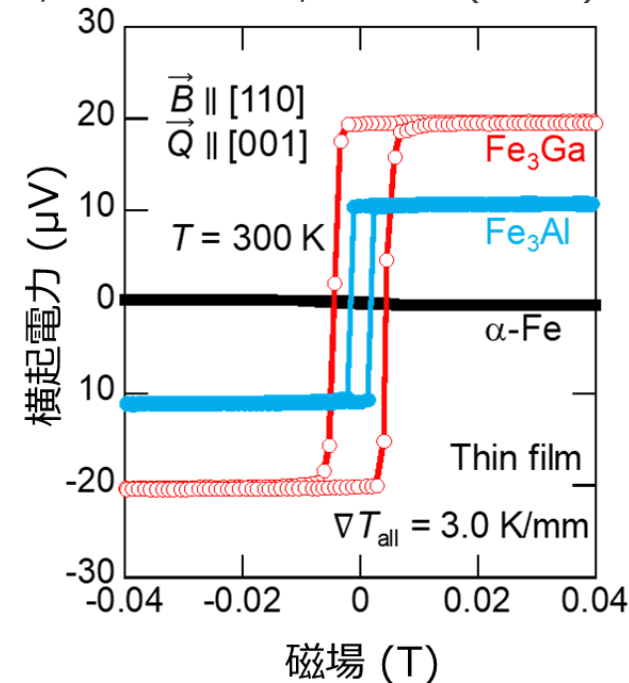
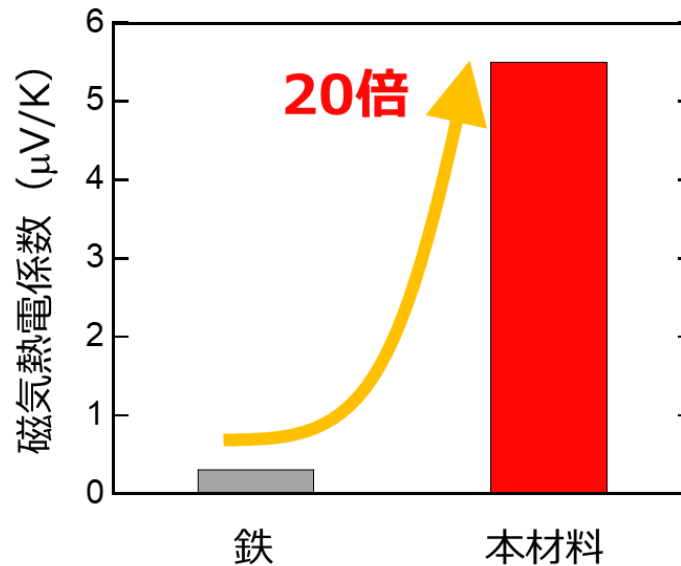
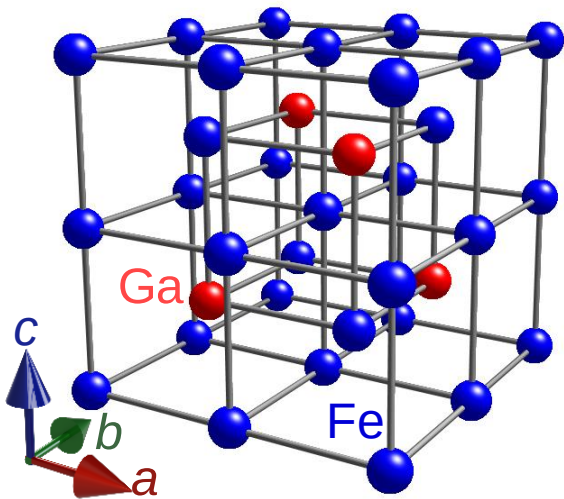


E_F 近傍の傾いたワイル点により、
室温で過去最大の異常ネルンスト係数

$$|S_{yx}| \sim 6 (\mu\text{V}/\text{K})$$

鉄系トポロジカル強磁性体 Fe_3Ga

A. Sakai et al., *Nature* **581**, 53–57 (2020).

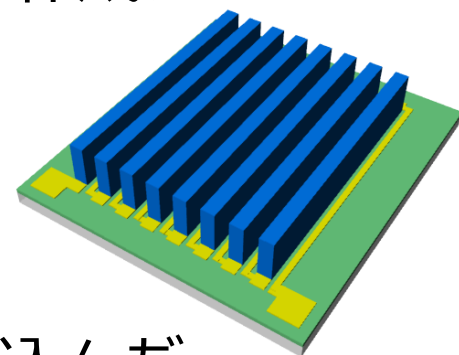


- ノーダルウェブ構造による巨大異常磁気熱電効果。
- 安価で加工性も高い鉄系材料
- 薄膜でも性能を維持

まとめと課題①

① 異常ネルンスト熱電モジュール

- 廉価で耐久性の高い材料(Fe_3Al)による巨大磁気熱電効果
- 磁気熱電材料を20連結した熱電モジュールの作成に成功、十分な発電が行えることを確認。



今後の課題

- 熱電モジュール&熱流センサーの両方を組み込んだIoTデバイスの作製

電子回路作製技術、パッケージ技術などを持つ企業との共同研究を希望しております。

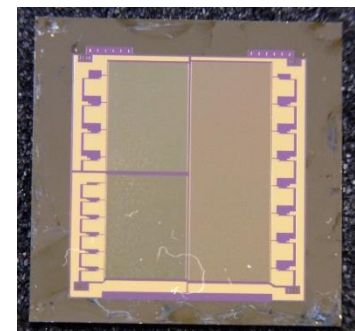
ご興味のある方はブースまで（デモもあります）

まとめと課題②

② 異常ネルンスト熱流センサー

- 量産向け成膜装置を使用し、シリコンウェーハ上に薄膜型熱流センサーを作製。

従来技術と同等の高感度センサー



今後の課題

- 印刷技術の適用によりさらに大幅なコストダウン
- 高集積化によりさらなる高感度化

粉末塗布技術、プリント技術、フォトリソ技術、それらの量産化技術などを持つ企業との共同研究を希望しております。

ご興味のある方はブースまで（デモもあります）

まとめと課題③

③ 異常ネルンスト熱流センサー評価装置

- 手のひらサイズの熱流センサー評価装置の作製に成功
- 定常法による異常ネルンスト熱流センサーの評価に成功



今後の課題

- 開発した小型評価装置をマグネットに導入、磁場中測定

【企業との共同研究】

測定機器メーカーなど

ご興味のある方はブースまで（展示品あります）