

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年12月17日(17.12.2009)

PCT

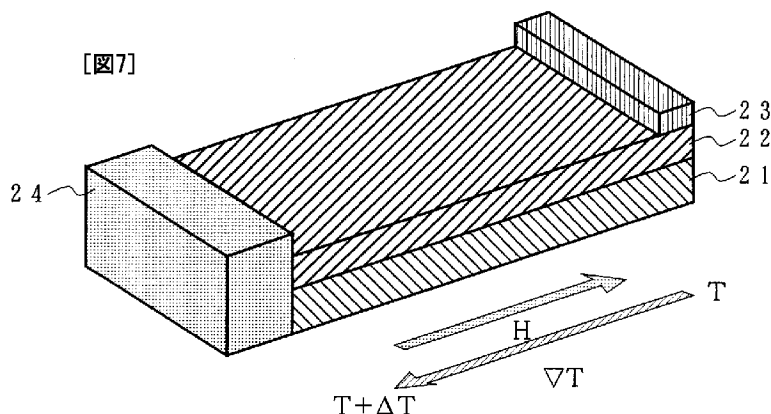
(10) 国際公開番号

WO 2009/151000 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/32 (2006.01) *H01L 35/20* (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)
H01L 29/82 (2006.01) *H01L 37/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060317
- (22) 国際出願日: 2009年6月5日(05.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2008-153781 2008年6月12日(12.06.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 学校法人 慶應義塾(KEIO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1088345 東京都港区三田二丁目15番45号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 内田 健一(UCHIDA Kenichi) [JP/JP]; 〒2238522 神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP). 梶原 瑛祐(KAJIWARA Yosuke) [JP/JP]; 〒2238522 神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP). 中山 裕康(NAKAYAMA Hiroyasu) [JP/JP]; 〒2238522 神奈川県横浜市港北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP). 齊藤 英治(SAITO Eiji) [JP/JP]; 〒2238522 神奈川県横浜市港
- 北区日吉3丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 眞鍋 潔, 外(MANABE Kiyoshi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目9番11号 信和ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 熱電変換素子



(57) Abstract: In a thermoelectric conversion element, it is possible to improve the thermoelectric conversion efficiency by increasing the performance index of the spin-Seebeck effect element. An inverse spin hall effect member is arranged at least one end of a heat spin wave spin flow generation member formed from a magnetic dielectric material. A temperature gradient is arranged in the heat spin wave spin flow generation member, to which a magnetic field is applied by a magnetic field application means, so as to convert the heat spin wave spin flow into voltage in the inverse spin hall effect member for output.

(57) 要約: 熱電変換素子に関し、スピナーゼーベック効果素子の性能指数を高めて熱電変換効率を高める。磁性誘電体からなる熱スピナーゼーベック効果発生部材の少なくとも一端側に逆スピナーゼーベック効果部材を設け、前記熱スピナーゼーベック効果発生部材に温度勾配を設けるとともに磁場印加手段により磁場を印加して前記逆スピナーゼーベック効果部材において熱スピナーゼーベック効果発生部材を電圧に変換して取り出す。



WO 2009/151000 A1

明 細 書

発明の名称：熱電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換素子に関するものであり、特に、スピン流を熱によって発生させる部材に特徴のある熱電変換素子に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化対策としてクリーンエネルギーの必要性が叫ばれており、このようなクリーンエネルギー源として熱電効果の応用が期待されている。その一例として、火力発電所や工場或いは自動車の廃熱・排熱をゼーベック効果素子を利用して電力に変換することが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] しかし、現在のゼーベック効果素子の効率は十分ではなく、クリーンエネルギー源としての実用化に際してはさらなる熱電変換効率の高効率化が必要である。

[0004] 現在のゼーベック係数が互いに異なる2種類の金属による異種金属接合を用いたゼーベック効果素子の熱電変換効率の指標となる性能指数 Z は、ゼーベック係数を S 、電気伝導度を σ 、熱伝導率を κ とすると、
$$Z = S^2 \times (\sigma / \kappa) \quad \dots (1)$$

と表される。また、起電力 V の発生方向は温度勾配 ∇T と平行方向になる。

[0005] この場合、ゼーベック係数 S 、電気伝導度 σ 及び熱伝導率 κ は全て物質固有の値であるので、性能指数 Z も物質固有の値となり、高効率の熱電発電を実現するためには性能指数 Z の高い熱電変換素子が必要になる。そして、性能指数 Z を高めるためには新規な物質の開発が必要であった。

[0006] 一方、現在の半導体装置等のエレクトロニクス分野において利用されている電子の電荷の自由度に代わるものとして、電子が電荷以外に有するスピンという自由度、即ち、スピン角運動量の自由度を利用したスピントロニクスが次世代のエレクトロニクス技術の担い手として注目を集めている。

- [0007] このスピントロニクスでは電子の電荷とスピンの自由度を同時に利用することによって、従来にはない機能や特性を得ることを目指しているが、スピントロニクス機能の多くはスピン流によって駆動される。
- [0008] スピン流はスピン角運動量の散逸が少ないため、効率の良いエネルギー伝達に利用できる可能性が期待されており、スピン流の生成方法や検出方法の確立が急務になっている。
- [0009] なお、スピン流の生成方法としては、スピンプンピングによるスピン流が提案されており（例えば、非特許文献1参照）、スピン流の検出方法についても、本発明者等により逆スピンホール効果によるスピン流の検出方法が提案されている。
- [0010] この場合、試料中に純スピン流を注入すると、純スピン流の方向と垂直方向に電流が流れることを見いだしており、この逆スピンホール効果を利用することによって、試料端に電位差が発生するので、この電位差を検出することによって、純スピン流の流れの有無の検出が可能になる（例えば、非特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2007-165463号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：Phys. Rev., B19, p. 4382, 1979
非特許文献2：Applied Physics Letters Vol. 88, p. 182509, 2006

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] しかし、上述のゼーベック効果を利用した熱電変換においては、式(1)からわかるように、電気伝導度 σ が高い物質を用いると性能指数 Z が大きくなる。しかし、金属の場合には、電気伝導度 σ が高い物質は熱伝導率 κ も高

いため、電気伝導度 σ 向上による性能指数 Z 向上の効果は熱伝導率 κ により相殺されてしまうという問題がある。

[0014] 一方、本発明者は、NiFe等の磁性体とPt等のスピン軌道相互作用の大きな金属との接合を利用したスピンゼーベック効果素子を提案している（必要ならば、特願2007-302470参照）。このスピンゼーベック効果素子においてはNiFe等の磁性体において温度勾配により発生した熱スピン流をPtとの界面でスピン交換を行い、交換により発生した純スピン流により純スピン流の方向と垂直方向に流れる電流を磁性体の両端において電圧として出力するものである。

[0015] これは、磁性体、特に、強磁性体の場合には、外部磁場を印加した状態で温度勾配を与えると、アップスピン流とダウンスピン流に差ができて熱的にスピン流が発生することを見いだした結果を利用したものである。

[0016] この場合の性能指数 Z も、スピンゼーベック効果素子のゼーベック係数を S_s 、スピン伝導度を σ_s 、熱伝導率を κ とすると、
$$Z = S_s^2 \times (\sigma_s / \kappa) \quad \dots (2)$$
と表される。

[0017] 但し、この場合には、起電力 V の発生方向は、逆スピンホール効果を利用しているため温度勾配 ∇T と垂直方向になる。スピンゼーベック効果素子のゼーベック係数 S_s は温度勾配 ∇T に垂直な方向の長さに比例するので、従来のゼーベック効果素子に比べて、試料サイズにより性能指数 Z を変調することができるという特徴がある。即ち、試料のサイズを温度勾配 ∇T に垂直な方向の長さが長くなるように構成することによって、長さに比例した起電力 V を得ることができる。

[0018] この場合、スピン流は物理的な保存量ではないため、このような熱スピン流変換を利用することによって、温度勾配を与えるだけでスピン流を連続して取り出すことができ、したがって、熱起電力も連続して取り出すことができる。しかし、このスピンゼーベック効果素子においては、熱スピン流発生部材に熱伝導率 κ の大きい金属を用いており、したがって、起電力 V を増

大させるために試料のサイズを大きくすると均一な温度勾配 ∇T を設けることが困難になってしまう。よって、現状では、全金属系スピンゼーベック効果素子を用いて工業的に利用可能な熱電変換素子を実現することは困難である。

[0019] したがって、本発明は、スピンゼーベック効果素子の性能指数を高めて熱電変換効率を高めることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0020] 上記課題を解決するために、本発明は、熱電変換素子であって、磁性誘電体からなる熱スピン波スピン流発生部材の少なくとも一端側に逆スピンホール効果部材を設け、前記熱スピン波スピン流発生部材に温度勾配を設けるとともに磁場印加手段により磁場を印加して前記逆スピンホール効果部材において熱スピン波スピン流を電圧に変換して取り出す。

[0021] このように、熱スピン流発生部材として、伝導電子の存在しない磁性誘電体を用いることによって、熱伝導率 κ を従来の金属材料に比べて最大5桁程度小さくすることができ、試料サイズを大きくしても均一な温度勾配 ∇T を設けることが容易になるため、性能指数の大幅な向上が期待できる。この場合、熱スピン流は熱スピン波スピン流として温度勾配方向に発生する。

[0022] また、磁性誘電体としては、フェリ磁性誘電体、強磁性誘電体でも或いは反強磁性誘電体でも良い。磁性誘電体をフェリ磁性誘電体或いは強磁性誘電体とする場合には、磁場印加手段として磁性誘電体に接してその磁化方向を固定する反強磁性層を設けても良い。

[0023] また、磁性誘電体としては、FeやCoを含むものであれば何でも良いが、実用的には、入手が容易で且つスピン角運動量の散逸の小さいYIG（イットリウム鉄ガーネット）やイットリウムガリウム鉄ガーネット、即ち、一般式で表記すると $Y_3 Fe_{5-x} Ga_x O_{12}$ （但し、 $x < 5$ ）を用いることが望ましい。これは、 $Y_3 Fe_{5-x} Ga_x O_{12}$ はバンドギャップが大きいので伝導電子が非常に少なく、したがって、伝導電子によるスピン角運動量の散逸が小さいためである。

なお、反強磁性誘電体は、典型的には酸化ニッケルやFeOが挙げられるが、磁性誘電体の大半は反強磁性誘電体である。

また、磁性誘電体層の厚さとしては、強磁性体或いはフェリ磁性体としての特性を発現するための厚さであれば良く、そのためには、5nm以上の厚さにすれば良い。

[0024] また、逆スピホール効果部材としては、Pt、Au、Pd、Ag、Bi、或いは、f軌道を有する元素のいずれかを用いることが望ましい。これらの元素はスピン軌道相互作用が大きいので、磁性誘電体との界面において、熱スピン波スピン流と純スピン流の交換を高効率で行うことができる。

なお、逆スピホール効果部材の膜厚は任意であるが、厚くしすぎるとバックフロー電流により効率が悪くなるので、20nm以下にすることが望ましい。一方、あまり薄すぎると高抵抗になり、逆スピホール効果部材におけるジュール熱の発生量が増大するので、5nm以上の厚さにすることが望ましい。

[0025] また、逆スピホール効果部材を、熱スピン波スピン流発生部材の長手方向に沿った異なった位置に複数箇所設けても良く、可変電圧電池として使用することができる。また、熱電変換素子を直列接続して巻回することによって、コンパクトな構成で大電力を出力することが可能になる。

発明の効果

[0026] 本発明は、試料のサイズで性能指数を増幅できるスピナーゼーベック効果素子の特性を有し、さらに熱伝導率 κ の小さな磁性誘電体を用いることで均一な温度勾配 ∇T の実現を容易にすることによって、性能指数 Z_s を大幅に高めることができ、それによって、高効率の熱電変換素子の実現が可能になる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]スピン波スピン流の模式的説明図である。

[図2]YIG(Y₃Fe₅O₁₂)の結晶構造図である。

[図3]本発明の実施の形態に用いる試料の製造工程の説明図である。

[図4]起電力の温度勾配依存性の説明図である。

[図5]起電力の位置依存性の説明図である。

[図6]本発明の実施例1の熱電変換素子の概略的斜視図である。

[図7]本発明の実施例1の熱電変換素子の使用状態の説明図である。

[図8]本発明の実施例2の熱電変換素子の概略的斜視図である。

[図9]本発明の実施例2の熱電変換素子の使用状態の説明図である。

[図10]本発明の実施例3の熱電変換素子の概略的斜視図である。

[図11]本発明の実施例4の熱電変換素子の概念的構成説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0028] ここで、図1乃至図5を参照して、本発明の実施の形態を説明する。本発明は、磁性誘電体からなる熱スピン波スピン流発生部材の少なくとも一端側に、Pt、Au、Pd、Ag、Bi、或いは、f軌道を有する元素等のスピン軌道相互作用が大きな元素からなる金属電極、即ち、逆スピンホール効果部材を設けて、熱スピン波スピン流発生部材に温度勾配を与えるとともに、温度勾配方向に磁場を印加することによって、逆スピンホール効果部材の両端から熱起電力Vを取り出すものである。

[0029] この熱スピン波スピン流—純スピン流交換においては、磁性誘電体中において温度勾配により発生した熱スピン波スピン流が金属電極中のスピンと交換されて金属電極中にスピン流が生起され、このスピン流により電流が生じ、この電流により金属電極の両端に熱起電力Vが発生する。

[0030] なお、スピン波スピン流とは、図1に模式的に示すように、スピンが平衡位置の周りで歳差運動し、その位相の変化が波としてスピン系を伝わっていくものであり、熱スピン波スピン流とは位相変化が熱により生起されたものである。

[0031] また、磁性誘電体層は、フェリ磁性誘電体、強磁性誘電体或いは反強磁性誘電体のいずれでも良い。磁性誘電体としては、FeやCoを含むものであれば何でも良いが、実用的には、入手が容易で且つスピン角運動量の散逸の小さいYIG（イットリウム鉄ガーネット）やイットリウムガリウム鉄ガー

ネット、即ち、一般式で表記すると $Y_3 Fe_{5-x} Ga_x O_{12}$ （但し、 $x < 5$ ）を用いる。

[0032] 図2は、YIG ($Y_3 Fe_5 O_{12}$) の結晶構造図であり、結晶構造としては立方晶であり、磁気構造としてはフェリ磁性である。また、YIGにおける磁気イオンは Fe^{3+} のみであり、単位格子当たり $Fe \uparrow$ （アップスピン）は24個、 $Fe \downarrow$ （ダウンスピン）は16個存在する。したがって、YIGは単位格子値 Fe 8個分の磁気モーメントを持つことになる。なお、他の Fe イオンは反強磁性的に結合している。

[0033] なお、 $Y_3 Fe_{5-x} Ga_x O_{12}$ の場合には、 $Y_3 Fe_5 O_{12}$ における Fe 原子の占めるサイトを Ga 原子でランダムに置換した構造となり、 Ga 組成比 x に応じて磁気モーメントを持つ Fe 原子の数は減少する。

[0034] また、反強磁性誘電体を用いる場合には、典型的には酸化ニッケルや FeO が挙げられるが、磁性誘電体の大半は反強磁性誘電体である。また、磁性誘電体層を強磁性誘電体で構成する場合には、磁性誘電体層の磁化方向を固定するために反強磁性層を設けることが望ましい。

[0035] また、磁性誘電体層の成膜方法としては、スパッタ法、MOD法（Metal-organic decomposition Method：有機金属塗布熱分解法）、或いは、ゾルーゲル法のいずれを用いても良い。また、磁性誘電体層の結晶性としては単結晶でも良いし或いは多結晶でも良い。

[0036] ここで、まず、磁性誘電体から金属電極への逆スピンホール効果による熱スピン波スピン流—純スピン流交換を説明する。図3は、本発明の実施の形態に用いる試料の製造工程の説明図であり、ここでは、MOD法により磁性誘電体として $Y_3 Fe_4 Ga O_{12}$ を成膜した試料として説明する。

[0037] まず、図3（a）に示すように、 $\{100\}$ 面を主面とするGGG ($Gd_3 Ga_5 O_{12}$) 単結晶基板11上に $Y_3 Fe_4 Ga O_{12}$ 組成のMOD溶液12をスピコート法で塗布する。この場合のスピコート条件としては、まず、500rpmで5秒間回転させたのち、3000~4000rpmで30秒間回転させてMOD溶液12を焼成後の膜厚が100nmになるように均一に

塗布する。なお、MOD溶液12としては(株)高純度化学研究所製のMOD溶液を用いた。

[0038] 次いで、図3(b)に示すように、例えば、150°Cに加熱したホットプレート上で5分間乾燥させて、MOD溶液12に含まれる余分な有機溶媒を蒸発させる。

次いで、図3(c)に示すように、電気炉中において、例えば、550°Cで5分間加熱する仮焼成によって酸化物層13とする。

[0039] 次いで、図3(d)に示すように、電気炉中において、750°Cで1~2時間加熱する本焼成において酸化物層13の結晶化を進めてYIG層14とする。なお、この場合のYIG層14の組成は $Y_3Fe_4GaO_{12}$ であり、多結晶膜となる。

[0040] 次いで、図3(e)に示すように、YIG層14を所定のサイズ、例えば、4mm×10mmに切り出したのち、マスクパッタ法を用いてYIG層14上に、厚さが、例えば、10nmで、幅が0.1mmのPt電極15を所定間隔で複数箇所に設ける。この場合には、8本のPt電極15を0.6mmの間隔で設けている。

[0041] ここで、YIG層14の長手方向に100[Oe]の外部磁場Hを印加した状態で、熱起電力Vの温度勾配 ∇T 依存性を検証した。図4は起電力の温度勾配依存性の説明図であり、図4(a)は試料系の概念的構成図であり、図4(b)は起電力の温度勾配依存性の説明図であり、図4(c)は各温度勾配における起電力の極性の磁場方向依存性の説明図である。

[0042] 図4(b)に示すように、温度差 ΔT を0~30Kまで変化させた場合、熱起電力Vは温度勾配 ∇T 、即ち、両端の温度差 ΔT にほぼ比例して得られ、例えば、温度差 ΔT が30Kの場合に約2.5 μV の電位差が検出された。この結果から磁性誘電体であるYIG膜14中に温度勾配 ∇T により熱スピนวピン流が生起していることが推測される。

[0043] この熱スピนวピン流はYIG膜14/Pt電極15界面においてスピนว交換され、発生した純スピนวピン流がPt電極15内において電流を生起して

P t 電極 1 5 の両端から熱起電力 V として出力される。

[0044] この時発生する電位差 V の向きは、印加した固定磁場 H の方向によって逆向きになるので、ある固定磁場 H における電位差 V と方向を反転させた固定磁場 H における電位差 V を測定することによって、熱スピン波スピン流の存在を検証することができる。なお、磁場を反転させても電位差 V の向きが反転しない場合には、熱スピン波スピン流ではなく、ノイズということになる。そこで、図 4 (b) で得られた結果がノイズではなく熱スピン波スピン流であることを証明するために、起電力の極性の磁場方向依存性を検証した。

[0045] 図 4 (c) は、温度差 ΔT を 0 ~ 3 0 K まで変化させた場合の起電力の極性の磁場方向依存性の説明図であり、磁場 H を反転させることによって、起電力 V の極性も反転している。この結果から、得られた起電力 V はノイズではなく、熱スピン波スピン流による熱起電力であることが検証された。なお、この場合、印加磁場 H としては、各温度差において - 1 5 0 [O e] から + 1 5 0 [O e] まで変化させた場合の出力と + 1 5 0 [O e] から - 1 5 0 [O e] まで変化させた場合の出力を重ねて表示して、矢印で変化の方向性を示している。

[0046] なお、出力電極として C u 電極等を設けた場合には、明白な電位差は検出されないが、これは、C u はスピン軌道相互作用が小さいため、逆スピンホール効果の原理によりスピン流の発生を検出できなかつただけであり、熱スピン波スピン流が発生しなかったことを意味しない。

[0047] また、図 4 (b) に示した熱起電力 V は温度勾配 ∇T 依存性を逆の観点から見ると、P t 電極 1 5 の電位差 V により Y I G 膜 1 4 の両端の温度差 ΔT K を知ることができる。例えば、熱浴で一定温度 T_0 K になっている他端に対して温度差が ΔT K の一端側の温度は $(T_0 + \Delta T)$ K ということになり、所定の部位の温度を測定するための熱電変換素子、即ち、熱電対として使用することができる。

[0048] 次に、熱起電力 V の位置依存性を検証する。図 5 は起電力の位置依存性の説明図であり、図 5 (a) は試料系の概念的構成図と、各位置における起電

力の極性の磁場方向依存性の説明図である。このとき、試料両端につけた温度差は20Kで固定した。なお、この場合、印加磁場Hとしては、各温度差において-150 [Oe] から+150 [Oe] まで変化させた場合の出力と+150 [Oe] から-150 [Oe] まで変化させた場合の出力を重ねて表示して、矢印で変化の方向性を示している。図5 (b) は起電力の位置依存性の説明図であり、外部磁場を100 [Oe]、試料両端につけた温度差を20Kで固定した場合において生じた起電力Vを、Pt電極15を接合した位置に対する関数としてプロットしたものである。

[0049] 図5 (a)、(b) から、Pt電極15に生じる逆スピンホール起電力は、Pt電極15を温度勾配下のYIG膜14の高温側に接合した場合と低温側に接合した場合とで、符合が異なっていることがわかる。また、この結果はPt電極15を接合する位置を変化させることによって起電力の大きさを変調できるということを示している。

実施例 1

[0050] ここで、図6を参照して、本発明の実施例1の熱電変換素子を説明する。図6は本発明の実施例1の熱電変換素子の概略的斜視図であり、GGG単結晶基板21上にスパッタ法を用いて厚さが、例えば、100nmの $Y_3Fe_4GaO_{12}$ 組成のYIG層22を形成し、その上に厚さが、例えば、10nmで、幅が、0.6mmのPt膜をマスクスパッタ法で堆積してPt電極23を形成することによって、本発明の実施例1の熱電変換素子が完成する。

[0051] 図7は、本発明の実施例1の熱電変換素子の使用状態の説明図であり、図に示すように、Pt電極23の長手方向に直交する方向に外部磁場Hを印加するとともに、YIG層22のPt電極23を設けなかった側の端部を熱源24に当接させ、或いは、熱源24中に挿入することによって、YIG層22中に外部磁場Hに沿った温度勾配 ∇T を形成する。この温度勾配 ∇T によりPt電極23の両端に起電力Vが発生する。

[0052] この場合のYIG層22の熱伝導率 κ は $7W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ であり、例えば、NiFeの $90W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ に比べて1桁以上小さいので、スピンゼーベ

ック効果素子としての性能指数 Z を飛躍的に大きくすることができる。また、YIGより熱伝導率の低い磁性誘電体を用いれば性能指数 Z_s をさらに高めることができる。なお、この熱電変換素子を熱電対として用いる場合には、測定精度を高めるためにPt電極23を設けた低温側を恒温媒体に当接させて測定することが望ましい。

実施例 2

[0053] 次に、図8を参照して、本発明の実施例2の熱電変換素子を説明する。図8は本発明の実施例2の熱電変換素子の概略的斜視図であり、GGG単結晶基板21上にスパッタ法を用いて厚さが、例えば、100nmの $Y_3Fe_4GaO_{12}$ 組成のYIG層22を形成し、その上に厚さが、例えば、10nmで、幅が0.1mmのPt膜をマスクスパッタ法で0.6mmの間隔で堆積して多数段、例えば、ここでは5段のPt電極23を形成することによって、本発明の実施例2の熱電変換素子が完成する。なお、図は概念的構成図であるのでPt電極23の幅と間隔の関係等の実際の間隔を反映していない。

[0054] 図9は、本発明の実施例2の熱電変換素子の使用状態の説明図であり、図に示すように、Pt電極23の長手方向に直交する方向に外部磁場 H を印加するとともに、YIG層22の一端を熱源24に当接させ、或いは、熱源24中に挿入することによって、YIG層22中に外部磁場 H に沿った温度勾配 ∇T を形成する。この温度勾配 ∇T によりPt電極23の両端に、温度勾配 ∇T に比例した起電力 V が発生する。

[0055] 図5(b)の結果が示すように、温度勾配 ∇T に比例した起電力 V は熱源24からの距離に依存してその符号、大きさが変化するので、Pt電極23の位置を任意に選択することによって、可変電圧電池として用いることができる。

実施例 3

[0056] 次に、図10を参照して、本発明の実施例3の熱電変換素子を説明する。図10は本発明の実施例3の熱電変換素子の概略的斜視図であり、GGG単結晶基板31上にスパッタ法を用いて厚さが、例えば、50nmのInMn

反強磁性層 32 を堆積させる。次いで、厚さが、例えば、100 nm の $Y_3Fe_4GaO_{12}$ 組成の YIG 層 33 を形成する。ついで、その上に厚さが、例えば、10 nm で、幅が 0.1 mm の Pt 膜をマスクパッタ法で堆積して Pt 電極 34 を形成することによって、本発明の実施例 3 の熱電変換素子が完成する。なお、InMn 反強磁性層 32 の堆積に際して、後に設ける Pt 電極 34 の長手方向と直交する方向に磁場を印加しておく。

[0057] この場合、YIG 層 33 を構成する多結晶の各グレインの磁化方向は InMn 反強磁性層 32 により固定されて方向が揃うので、外部磁界により磁化方向を揃えることなく固定磁化方向に沿って熱スピン波スピン流を発生させることができる。

[0058] この本発明の実施例 3 において発生する起電力は、Pt 電極 15 の長さに比例するため、YIG 層 33 の熱スピン波スピン流方向に垂直な方向の長さをより長くすることによって高熱起電力を発生させることができる。つまり、試料のサイズを調整することで性能指数 Z_S の変調が可能になり、原理的には性能指数無限大の熱電素子を構築することが可能である。

実施例 4

[0059] 次に、図 11 を参照して、本発明の実施例 4 の熱電変換素子を説明する。図 11 (a) は本発明の実施例 4 の熱電変換素子の層厚方向に沿った概念的断面図であり、図 11 (b) は要部断面拡大図である。この本発明の実施例 4 の熱電変換素子は、上述の実施例 1 と同様の構造の複数個の熱電変換素子を出力電圧が直列接続になるように接続して巻回したものである。

[0060] 各個別熱電変換要素は、図 11 (b) に示すように、例えば、MOD 法を用いて作成することとし、上記の実施の形態と同様の工程に、{100} 面を主面とする GGG 単結晶基板 11 上に $Y_3Fe_4GaO_{12}$ 組成の MOD 溶液をスピコート法で塗布し、仮焼成、本焼成を順次行うことにより $Y_3Fe_4GaO_{12}$ 組成の YIG 膜 14 を形成する。

[0061] 次いで、YIG 層 14 を所定のサイズに切り出したのち、マスクパッタ法を用いて YIG 層 14 上に、厚さが、例えば、10 nm で、幅が 0.1 m

mのPt電極15を設けることによって熱電変換要素41を形成する。但し、切出しに際しては、巻回が容易になるように順次幅が大きくなるように切り出す。

[0062] 次いで、耐熱性ガラス繊維布等の耐熱性フレキシブル基板42上に順次幅が大きくなるように熱電変換要素41を所定微小間隔でメタライズ接合したのち、隣接するPt電極15同士をAuワイヤ43でワイヤボンディングする。なお、最内側の熱電変換要素のPt電極と、最外側の熱電変換要素のPt電極に出力端子44を接続する。

[0063] 次いで、幅が狭い熱電変換要素41が内側になるように巻回することによって、本発明の実施例4の熱電変換素子が完成する。なお、図においては四角形状に巻回しているが、三角形形状でも、五角形状でも、或いは、六角形状でも良い。

[0064] この本発明の実施例4においては、複数の熱電変換要素41をワイヤボンディングで直列接続しているため、熱スピン波スピン流方向に直交する方向の長さを実効的に長くするとともに、巻回によって丸めているのでコンパクトな構成によって大電力を出力することが可能になる。

[0065] また、このようなコンパクトな構成にすることによって、熱源或いは熱浴のサイズが小さな場合にも、効果的に大電力を出力することができる。さらに、巻回数を増やすことによって、巻回数にほぼ比例した電圧を出力することが可能になる。

[0066] 以上、本発明の実施の形態及び各実施例を説明したが、本発明は実施の形態及び各実施例に記載された構成・条件に限られるものではなく、各種の変更が可能である。

例えば、上記の各実施例においては、逆スピンホール効果部材としてPtを用いているが、Ptに限られるものではなく、Ptと同様にスピン軌道相互作用の大きなPdや、Au、Ag、Biや、その他のf軌道を有する元素を用いても良い。

[0067] また、上記の実施の形態及び各実施例においては磁性誘電体としてYIG

等を用いているが、YIG等に限られるものではなく、強磁性誘電体やFeO等の反強磁性誘電体を用いても良い。

[0068] また、上記の実施例3においては、YIG層に磁化方向のバイアスをするためにInMn等の反強磁性層を設けているが、必須ではなく、外部磁場によりバイアスを与えても良い。逆に、実施例1及び実施例2においては外部磁場によりバイアスを与えているが、実施例3と同様に、InMnやPdPtMn等の反強磁性層を設けてバイアスしても良い。

[0069] また、上記の実施例4においては、フレキシブル基板として耐熱性基板を用いているが、熱源が比較的低温、例えば、200℃以下の場合にはPETフィルム等の樹脂を用いても良く、その場合には、接着剤を用いて熱電変換要素を樹脂基板に固着しても良い。

産業上の利用可能性

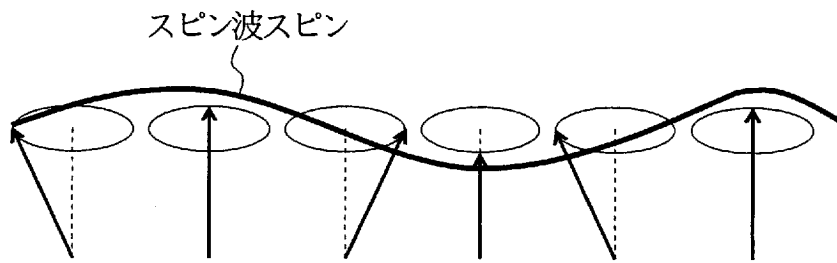
[0070] 本発明の活用例としては、熱電発電素子が典型的なものであるが、熱電発電素子に限られるものではなく、温度測定用の熱電対としても使用されるものである。

請求の範囲

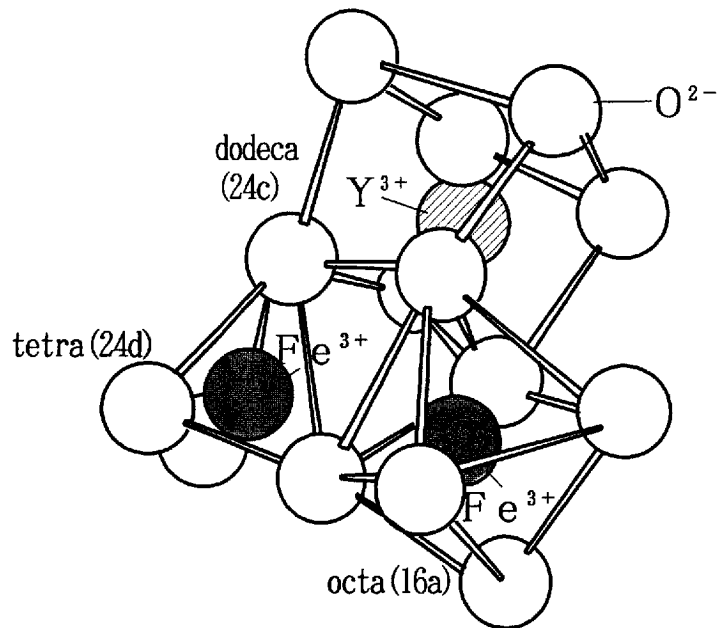
- [請求項1] 磁性誘電体からなる熱スピนวスピ流発生部材の少なくとも一端側に逆スピホール効果部材を設け、前記熱スピนวスピ流発生部材に温度勾配を設けるとともに磁場印加手段により磁場を印加して前記逆スピホール効果部材において熱スピนวスピ流を電圧に変換して取り出す熱電変換素子。
- [請求項2] 前記磁性誘電体が、フェリ磁性誘電体、強磁性誘電体或いは反強磁性誘電体のいずれかからなる請求項1記載の熱電変換素子。
- [請求項3] 前記磁性誘電体がフェリ磁性誘電体或いは強磁性誘電体からなるとともに、前記磁場印加手段が前記磁性誘電体に接してその磁化方向を固定する反強磁性層である請求項1または2に記載の熱電変換素子。
- [請求項4] 前記磁性誘電体が、 $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ （但し、 $x < 5$ ）からなる請求項1乃至3のいずれか1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項5] 前記逆スピホール効果部材が、Pt、Au、Pd、Ag、Bi、或いは、f軌道を有する元素のいずれかからなる請求項1乃至4のいずれか1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項6] 前記磁性誘電体の膜厚が5nm以上であるとともに、前記逆スピホール効果部材の膜厚が5nm～20nmである請求項5に記載の熱電変換素子。
- [請求項7] 前記逆スピホール効果部材を、前記熱スピนวスピ流発生部材の長手方向に沿った異なった位置に複数箇所設けた請求項1乃至6のいずれか1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項8] 磁性誘電体からなる熱スピนวスピ流発生部材の少なくとも一端側に逆スピホール効果部材を設け、前記熱スピนวスピ流発生部材に温度勾配を設けるとともに磁場印加手段により磁場を印加して前記逆スピホール効果部材において熱スピนวスピ流を電圧に変換して取り出す複数の熱電変換要素を、前記逆スピホール効果部材の延在方向の長さの順にフレキシブル基板上に固着するとともに、互いに

隣接する前記逆スピホール効果部材を順次直列接続し、前記フレキシブル基板を巻回した熱電変換素子。

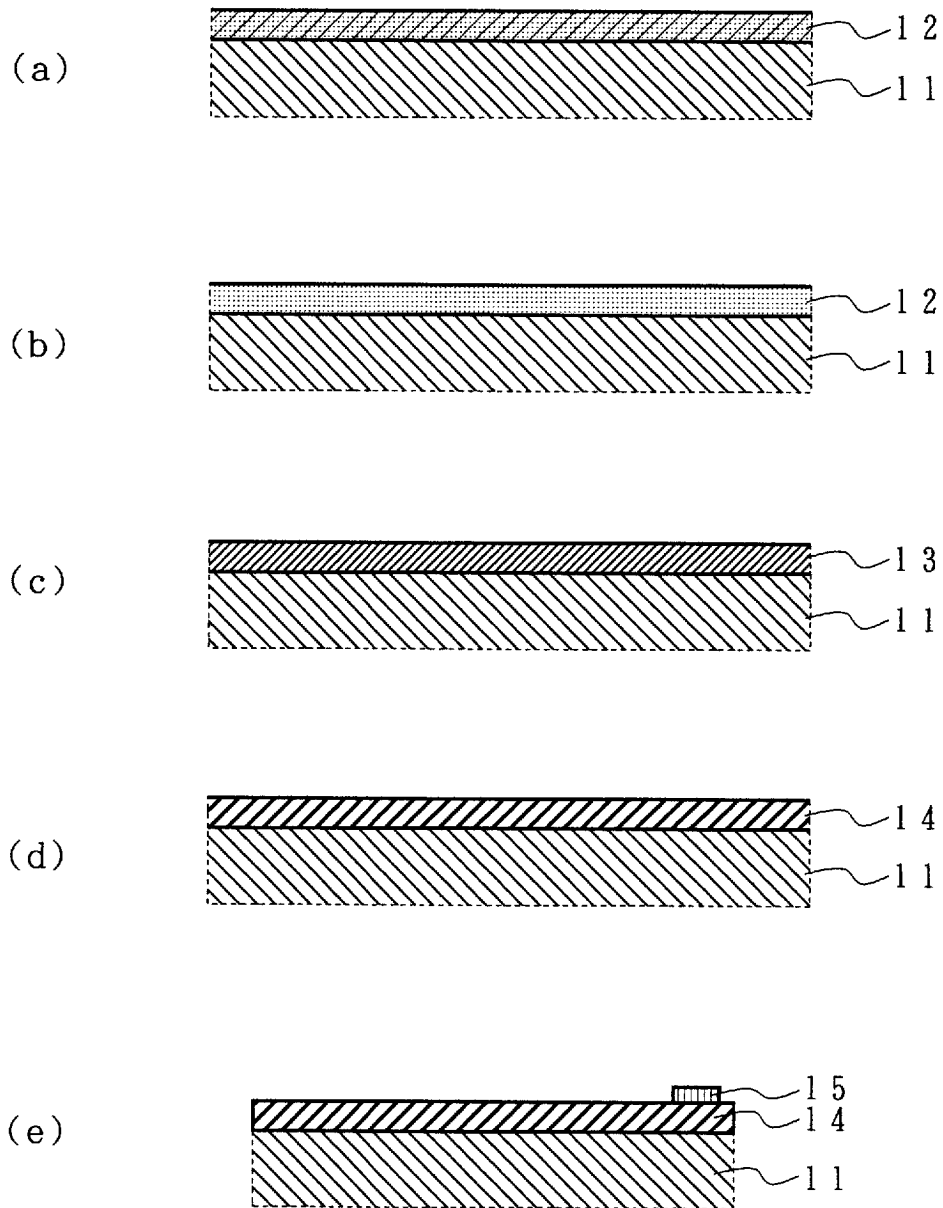
[図1]



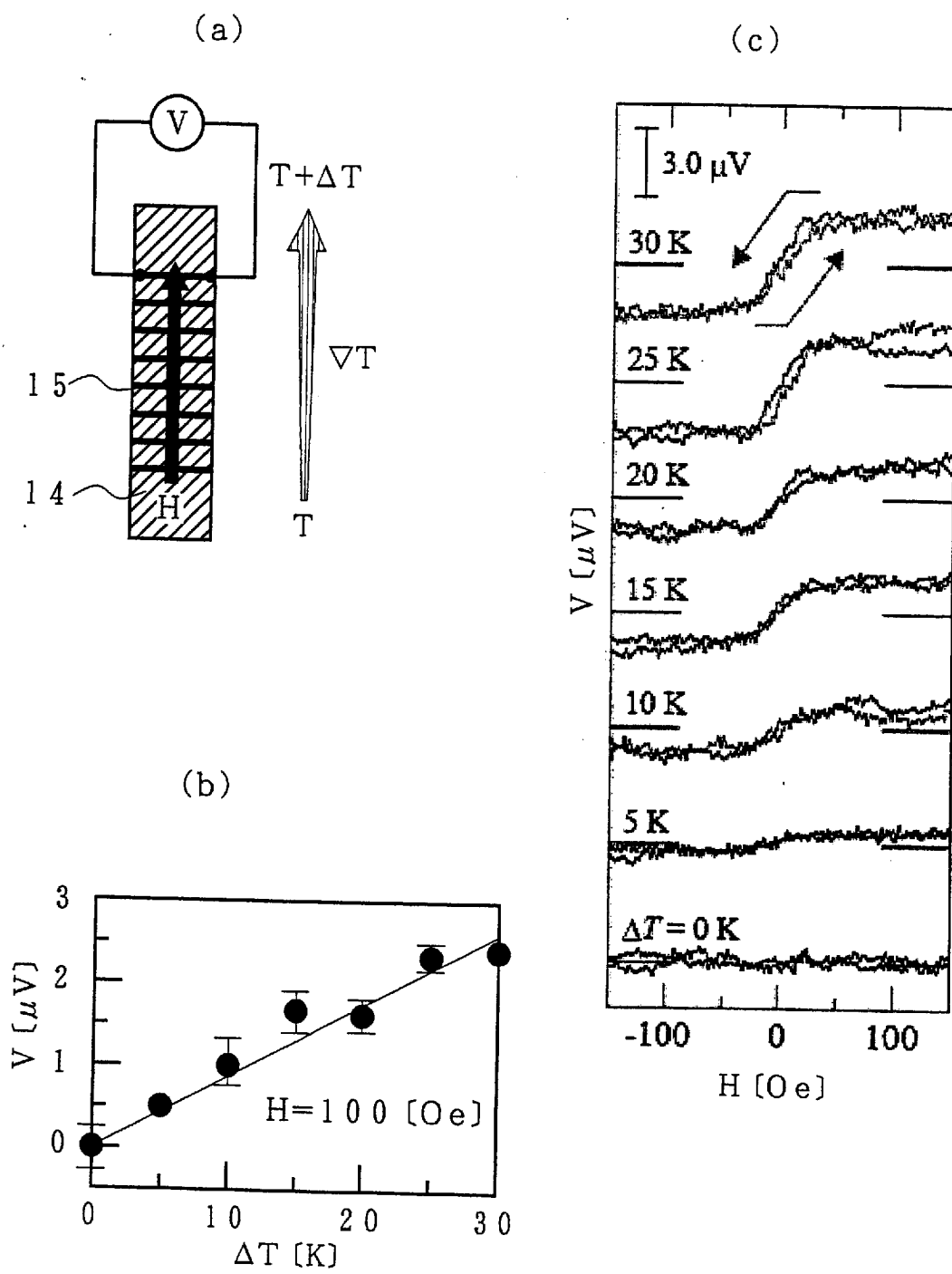
[図2]



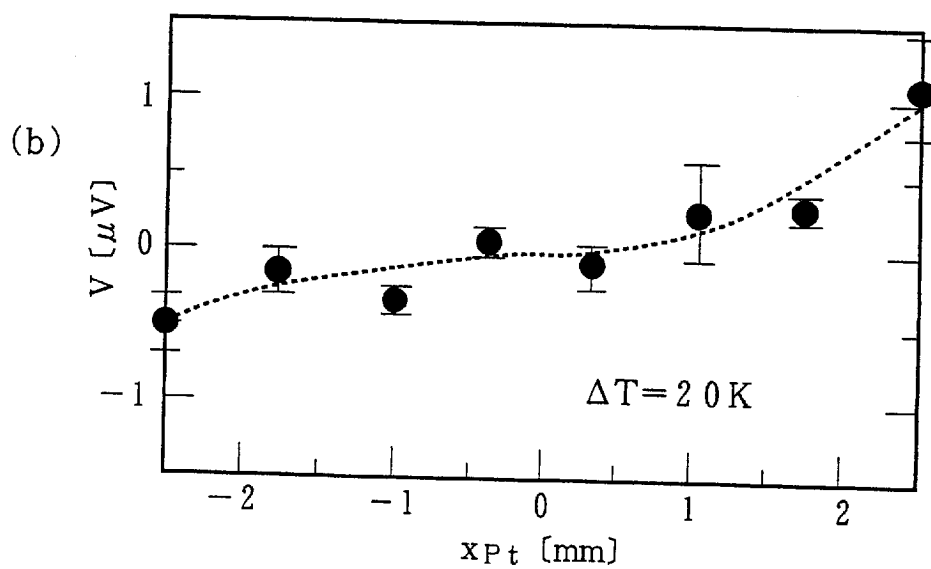
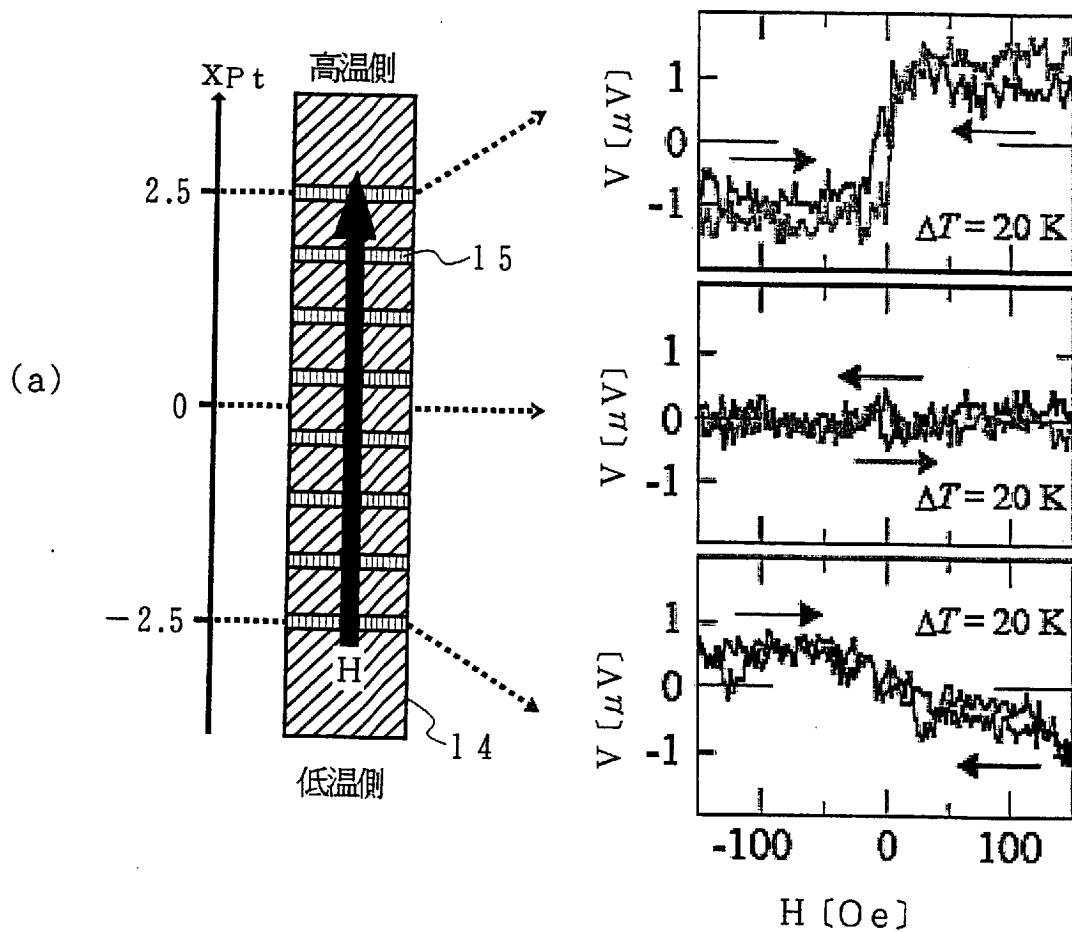
[図3]



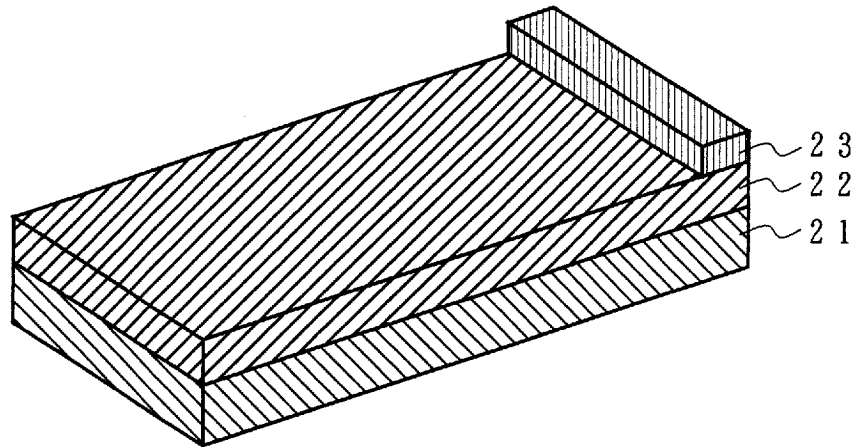
[図4]



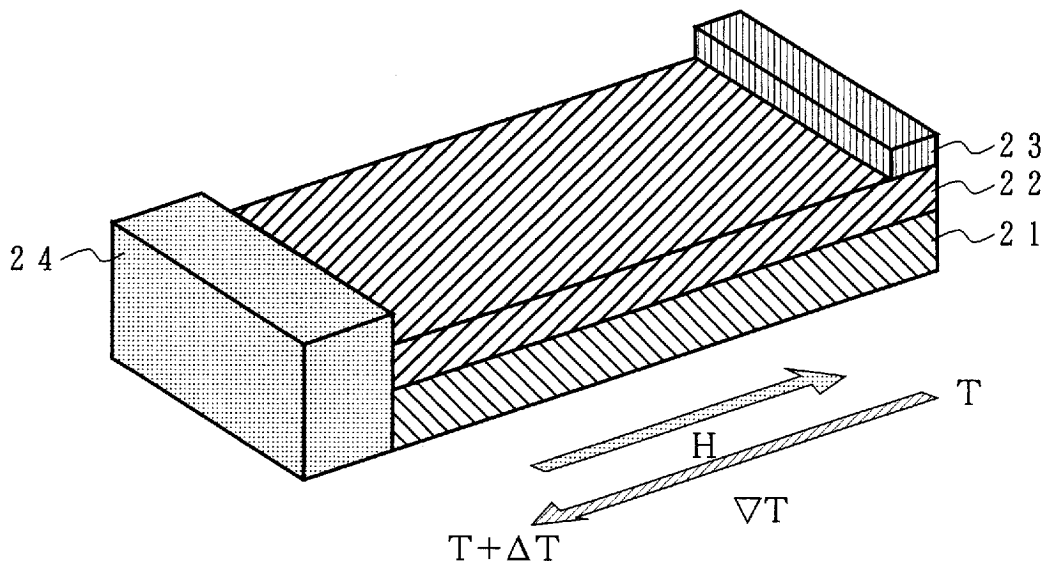
[図5]



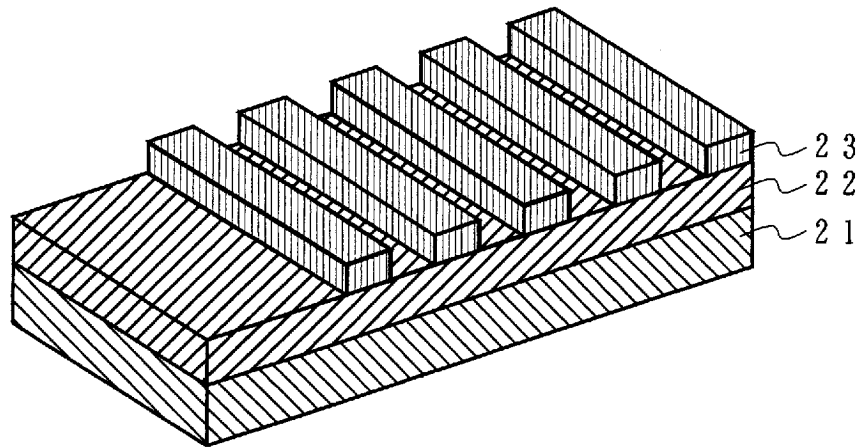
[図6]



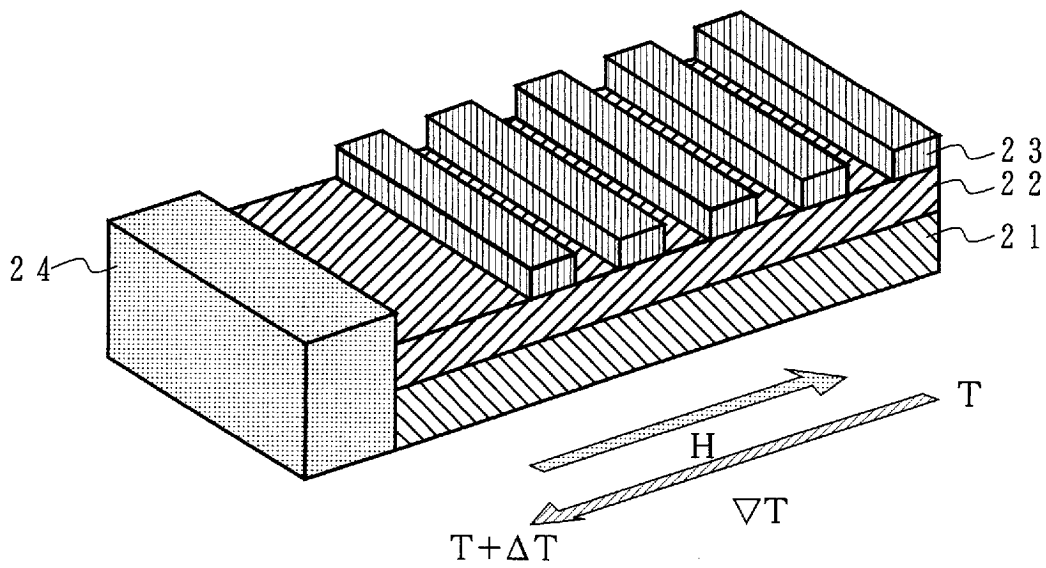
[図7]



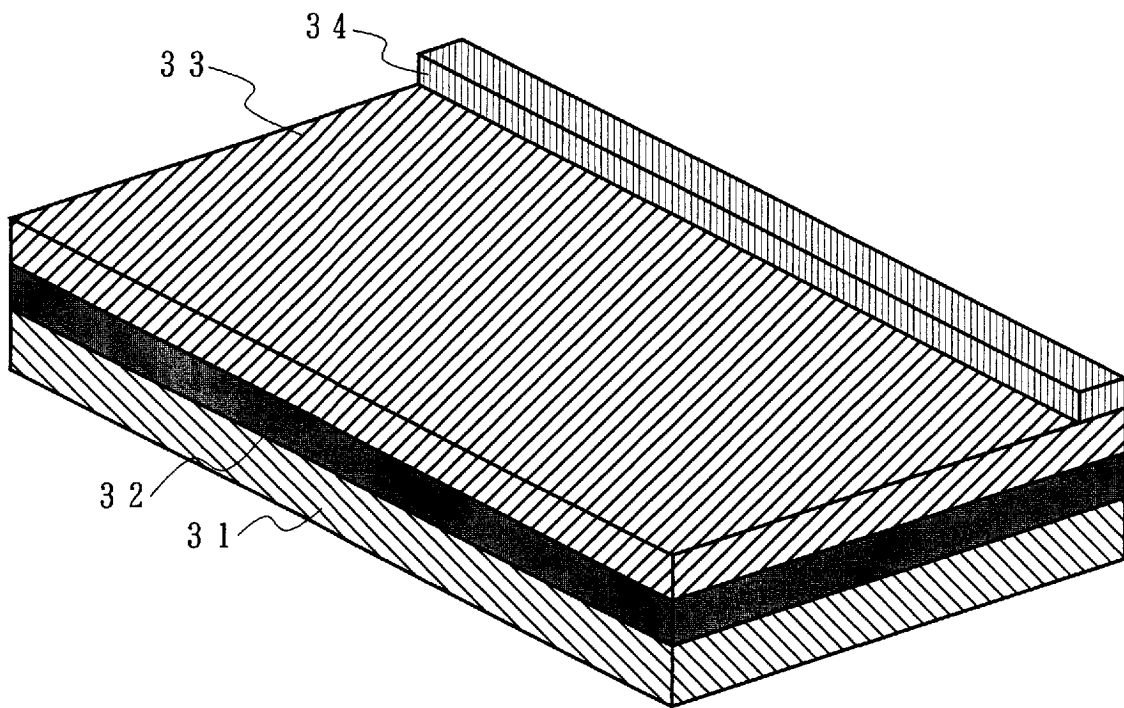
[図8]



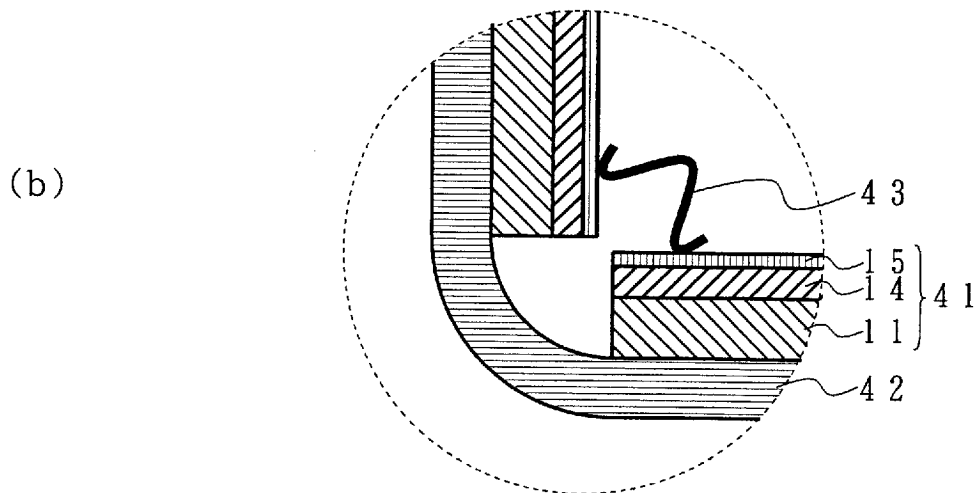
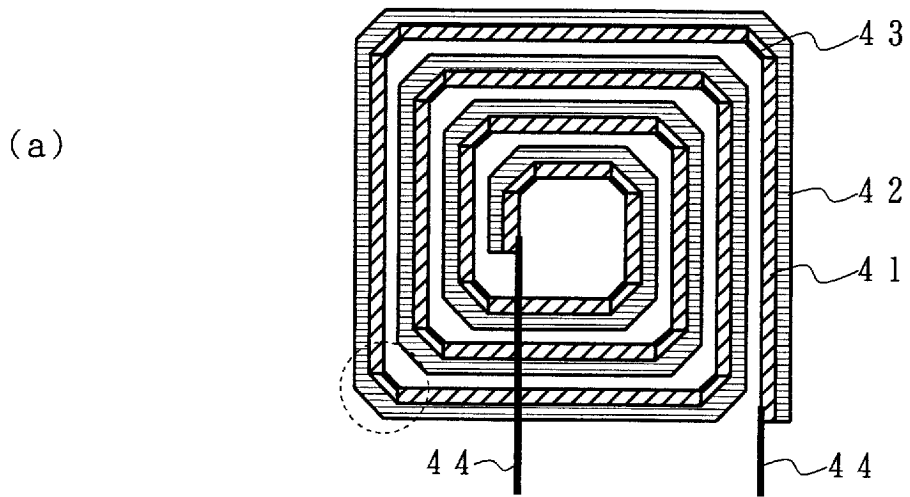
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/060317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L35/32(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, H01L29/82(2006.01)i, H01L35/20(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i, H01L37/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L35/32, C01G49/00, H01L29/82, H01L35/20, H01L35/34, H01L37/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Science Citation Index Expanded(Web of Science),
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	E.SAITOH, M.UEDA, H.MIYAJIMA, "Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect", Applied Physics Letters, 2006.05.05, Vol.88, p.182509	1-8
E, A	WO 2009/066631 A1 (Keio University), 28 May, 2009 (28.05.09), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
T	K.UCHIDA, S.TAKAHASHI, K.HARII, J.IEDA, W.KOSHIBAE, K.ANDO, S.MAEKAWA, E.SAITOH, "Observation of the spin Seebeck effect", Nature, 2008.10.09, Vol.455, p.778-781	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 August, 2009 (21.08.09)	Date of mailing of the international search report 01 September, 2009 (01.09.09)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060317

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	Ken'ih UCHIDA, Eiji SAITO, 'Spin-ryu Seisei · Kenshutsu Gijutsu no Saizensen -Spin-Hall Koka no Oyo to Spin-Seebeck Koka no Kansoku-', Solid state physics, 15 May, 2009 (15.05.09), Vol.519 (Vol.44, No.5), pages 281 to 291	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L35/32(2006.01)i, C01G49/00(2006.01)i, H01L29/82(2006.01)i, H01L35/20(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i, H01L37/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L35/32, C01G49/00, H01L29/82, H01L35/20, H01L35/34, H01L37/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 Science Citation Index Expanded(Web of Science)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	E. SAITOH, M. UEDA, H. MIYAJIMA, "Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect", Applied Physics Letters, 2006.05.05, Vol. 88, p.182509	1-8
E, A	WO 2009/066631 A1 (学校法人慶應義塾) 2009.05.28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
T	K. UCHIDA, S. TAKAHASHI, K. HARI, J. IEDA, W. KOSHIBAE, K. ANDO,	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 21.08.2009	国際調査報告の発送日 01.09.2009
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三浦 尊裕 電話番号 03-3581-1101 内線 3462	4M	3775
---	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
T	<p>S. MAEKAWA, E. SAITOH, "Observation of the spin Seebeck effect", Nature, 2008.10.09, Vol.455, p.778-781</p> <p>内田健一, 齊藤英治, 「スピン流生成・検出技術の最前線ースピホール効果の応用と スピンゼーベック効果の観測ー」, 固体物理, 2009.05.15, Vol.519 (Vol.44, No.5), p.281-291</p>	1 - 8