

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」  
研究課題「ナノ超空間を利用した熱・スピン・電界交差相関による高効率エネルギー変換材料の創製」

## 研究終了報告書

研究期間 2015年 10月～2021年 3月  
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究代表者:水口 将輝  
(名古屋大学未来材料・システム研究所、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

水口グループは、高効率熱電変換デバイスの創出を目的とし、熱磁気効果を利用した新規熱電材料の創製とその特性評価を行った。ベースとなる異常ネルンスト効果の物理・化学的特性の解明が飛躍的に進捗した。異常ネルンスト効果を大きく増幅する手法として、ナノドット構造やグラニューラー構造、多層薄膜構造などを用いることにより、電子散乱に関与する界面密度を上げる方法や、スピン波が励起する材料を用いることにより、熱電効率を高める方法などの詳細が明らかになった。また、異方性を有する異常ネルンスト効果や、大きなネルンスト効果を有する新規材料の開拓などにも成功した。このように高効率熱電変換に向けた多くの知見を得た。さらに、電気抵抗(あるいはホール抵抗)にはほとんど異方性が無いにもかかわらず、熱磁気効果だけに異方性が現れる材料を見いだした。これらの成果は、異常ネルンスト効果を用いた熱電発電素子設計に複雑な技術が不要であり、より効率的な熱電素子の開発、環境発電技術への幅広い応用が期待できることを示した。中村グループは、ナノドット含有 Si 薄膜において、ナノドット材料を半導体相、金属相とした時、出力因子がどのような振る舞いを示すかを調べた。熱伝導率をバルク Si と比較して 1/100 程度まで大幅に低減させることに成功した。この結果は、出力因子をバルク Si 並みの値に増大できれば、高性能な Si 系熱電材料が得られることを意味する。また、半導体ベースの高効率熱電素子の実現を目指して、Fe シリサイドナノドットを含有した Si 薄膜における出力因子増大を調べた。ゼーベック係数が高くなるように適切なドーパント種によるドーピングを行う、という新しいパワーファクター増大のアプローチを行った結果、3 倍増大という明らかな性能向上の指針が得られた。これは、Fe シリサイド材料における全く新しいパワーファクターの増大手法であり、基礎的にも独創的な成果であるだけでなく、本研究の目標であるパワーファクター 1 桁増大が達成された。藤田グループは、磁気異方性を持ち、高い異常ネルンスト効果が期待できる FePt 系のナノポーラス埋め込み構造の創製を新規に作製に成功した。また、Au 粒子が分散されている Si-Ge-Au 系に S や P をドーピングしたバルク材料を作製した結果、実用材料よりも高い出力因子を有している熱電特性が得られたことが分かった。大江グループは、水口グループより報告のあった、スピン波励起中の異常ネルンスト効果の増大について、その物理的起源を調べ、ナノ磁性体特有の異常ネルンスト効果が起こる可能性について全く新しい提案がなされた。また、ナノポーラス磁性体における熱電効果の理論的研究を行った結果、ナノポーラス形状の数学的なモデルを複数得ることに成功した。さらに、トポロジカルな 2 次元渦構造をもつ、“磁気スカーミオン”と呼ばれるナノスケールの磁気構造の熱電効果を理解するために、磁気スカーミオンの電流誘起ダイナミクスについて理論的研究を行った。系に異方性がある場合に非対称なスカーミオン構造が表れることを明らかにした。このような内部自由度が付加されることにより、スカーミオンに多彩な物性が表れることが示された。また、電流により誘起される非対称磁気スカーミオン構造の磁化ダイナミクスにおいて、回転運動が表れることが明らかになった。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け 6 ヶ月間研究期間を延長し、残されていた課題を実施した。水口グループは、中村グループと協力して、低い熱伝導率を有するアモルファス半導体層と強磁性金属層からなる多層構造に着目し、熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増大を同時に達成することを狙った。Si(001)基板上に Co および Si を室温でそれぞれ同じ 20 nm ずつ交互に 2 層ずつ積層し、これを Si/Co 多層膜とし異常ネルンスト効果を調べた結果、多層膜の異常ネルンスト係数は、Co 単層膜のそれと比較して、2.6 倍程度大きい値となった。この結果は、金属・半導体のハイブリッドナノ構造を用いて素子設計を行うことにより、熱電変換効率を高められる可能性を示している。また、中村グループは藤田グループおよび大江グループと協力して、SiGe の高いゼーベック係数を維持しつつ金属導入により電気伝導率を高めるサーマルマネジメント出力因子増大法を提案した。導入金属として様々な元素(Au, Al, Co, Ag)を選択し、金属導入 SiGe 材料を作製したところ、Au 導入 SiGe バルク材料(SiGeAu)において、サーマルマネジメントによる出力因子増大が確認された。また、SiGeAu に Bi を導入することで、高出力因子を維持しつつ熱伝導率を低減することによる ZT の向上に成功した。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1.

概要：熱磁気効果を熱電素子に応用する場合、効率的に熱を電気に変換できる材料の設計が不可欠である。そのため、その変換効率に異方性がある材料は極めて有用である。逆ペロブスカイト型の結晶構造をもつ $\gamma'$ 型  $\text{Fe}_4\text{N}$  強磁性薄膜において、熱磁気効果の一つである異常ネルンスト効果に大きな異方性があることを発見した。この材料では、電気抵抗(あるいはホール抵抗)にはほとんど異方性が無いにもかかわらず、熱磁気効果だけに異方性が現れることを明らかにした。本材料にみられる特殊な現象はこれまでに報告がなく、その要因として、鉄原子と酸素原子の強い軌道混成から生じる電子相関が関係していると考えられる。この成果は、その特性および物理的メカニズムが興味深いのに加え、発電素子設計に複雑な技術が不要となり、より効率的な熱電素子の開発、環境発電技術への幅広い応用が期待される。本研究成果を Applied Physics Express 誌に発表し、プレス発表を行った。

#### 2.

概要：半導体ベースの高効率熱電素子の実現を目指して、Fe シリサイドナノドットを含有した Si 薄膜における出力因子増大を調べた。エネルギーフィルタリングに相乗して鉄シリサイドの高ゼーベック係数がさらなるパワーファクター増大を起こすという仮説を実証するため、Fe シリサイド薄膜/Si 基板の熱電物性を詳細に調べた。良質な Fe シリサイドエピタキシャル薄膜の形成技術を開発し、その熱電性能を調べた。ゼーベック係数が高くなるように適切なドーパント種によるドーピングを行う、という新しいパワーファクター増大のアプローチを行った結果、3 倍増大という明らかな性能向上の指針が得られた。これは、Fe シリサイド材料における全く新しいパワーファクターの増大手法であり、基礎的にも独創的な成果であるだけでなく、本研究の目標であるパワーファクター1 桁増大への道筋をつけた結果である。本研究成果を Scientific Reports 誌に発表した。

#### 3.

概要：トポロジカルな 2 次元渦構造をもつ“磁気スカーミオン”と呼ばれるナノスケールの磁気構造が注目を集めているが、その熱電効果はほとんど解明されていない。そこで、熱電効果を理解するために、まず、磁気スカーミオンの電流誘起ダイナミクスについて理論的研究を行った。図に示すように、系に異方性がある場合に非対称なスカーミオン構造が表れることを明らかにした。この非対称磁気スカーミオン構造は、円形のコア部分とその周りに広がる三日月形部分で構成される。このような内部自由度が付加されることにより、スカーミオンに多彩な物性が表れることが示された。また、電流により誘起される非対称磁気スカーミオン構造の磁化ダイナミクスにおいて、回転運動が表れることが明らかになった。本研究成果を Scientific Reports 誌に発表し、プレス発表を行った。

#### 4.

概要：低い熱伝導率を有するアモルファス半導体層と強磁性金属層からなる多層構造に着目し、熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増大を同時に達成することを狙った。Si(001)基板上に Co および Si を室温でそれぞれ同じ 20 nm ずつ交互に 2 層ずつ積層し、これを Si/Co 多層膜とし異常ネルンスト効果を調べた。多層膜の異常ネルンスト係数は、Co 単層膜のそれと比較して、2.6 倍程度大きい値となった。一方、試料の熱伝導率を測定したところ Si/Co 多層膜は、Co 単層膜よりも 30 倍程度低い熱伝導率を示した。本構造を用いることにより熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増大を同時に達成することができることが明らかになった。この結果は、金属・半導体のハイブリッドナノ構造を用いて素子設計を行うことにより、熱電変換効率を高められる可能性を示している。本研究成果を Applied Physics Express 誌に発表した。※コロナ延長時の成果

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1.

概要: 異常ネルンスト効果を増加させる要素として注目しているスピン波スピン流 (純スピン流) による熱磁気効果を詳細に調べ、その増幅効果を実験的に実証することを試みた。その結果、強磁性体に熱勾配が付与されると、純スピン流が発生することが分かった。この純スピン流が電圧に変換され、熱電効果の増加として観測されていることが示唆された。また、純スピン流が大きく発生する材料を用いて実用的なナノ構造素子を作製した。その熱磁気特性を測定したところ、素子化への応用を十分に見据えることができる 100%を超える効率上昇であることが明らかになった。また、スピン波スピン流の理論的シミュレーションを行い、定量的に本効果を説明することができた。この結果は、さらに高効率化を進めることにより、本研究の最終目標である熱電効率の 2 桁上昇達成というイノベーションを十分に狙える成果としてアピールできる。

2.

概要: ポーラス超空間構造体を用いた熱電変換素子の開発を目的とし、金属溶湯脱成分法を用いて作製したバルクのポーラス体の熱磁気特性を調べた。FeCrNi を前駆体とし、ポーラス処理を施すことにより様々な空孔率を有する FeCr バルク合金を作製した。これらの試料について気孔率の変化に対する電気伝導率、熱伝導率およびゼーベック係数の変化を調べた。これらのパラメータから算出した性能指数 ( $ZT$ ) の気孔率依存性を調べた結果、 $ZT$  の値が急激に増加する気孔率の領域があることが分かった。全く同じ材料であるにもかかわらず、ポーラス超空間構造の気孔率を変化させるだけで、 $ZT$  の値が 4.5 倍程度増加することが明らかになった。ここでは、ゼーベック係数が大きく増加していることが重要であると考えられる。また、ネルンスト効果についても測定を行った結果、その大きさや符号も様々に変化することが明らかになった。今回の結果は、ポーラス超空間構造体を舞台とする高効率熱電変換素子の設計に対する極めて有効な指針である。

3.

概要: 制御された ZnO ナノワイヤ/ZnO 薄膜のホモエピタキシャル界面におけるエネルギー障壁を利用して、電気伝導率の低減抑制とゼーベック係数の増大効果を同時に達成することを狙った。その結果、界面におけるドーピング密度の変調が生じ、エネルギー障壁が形成されていることが分かった。また、目的どおりにナノワイヤと膜の界面近傍には、エネルギー障壁を有するエピタキシャル界面 (コア/シェル界面) が形成されていることが確認された。

< 代表的な論文 >

1. M. Mizuguchi and S. Nakatsuji, “Energy harvesting materials based on the anomalous Nernst effect”, *Science and Technology of Advanced Materials*, **20**, 262-275 (2019).

概要: 異常ネルンスト効果のエネルギーハーベスティング応用への可能性を示した。ゼーベック素子およびネルンスト素子の双方について、熱電変換効率の最大値 ( $\xi_{\max}$ ) の無次元性能指数 ( $ZT$ ) 依存性を計算して、両素子の性能評価を行った。図は、素子に与える温度差として、高温側を 600 K、低温側を 300 K とし、電流により生じるジュール熱を無視した場合の計算結果である。両素子とも、 $\xi_{\max}$  は  $ZT$  の増加に対して増加する振る舞いが見られたが、ネルンスト素子の  $\xi_{\max}$  は、いずれの  $ZT$  においてもゼーベック素子の  $\xi_{\max}$  より大きくなることが分かった。これは、熱勾配の方向と電圧が発生する方向の関係が両素子において異なることに起因している。以上の結果は、ANE をエネルギーハーベスティング発電へ応用する上で、大きなメリットであり、 $ZT$  の大きな材料ほど、この優位性は大きくなることが明らかになった。

2. P. Sheng, T. Fujita, and M. Mizuguchi, “Anomalous Nernst effect in Cox(MgO)1-x granular

thin films”, *Applied Physics Letters*, **116**, 142403 (2020).

概要:熱流の方向と電力を取り出すための電極の方向が垂直関係にある異常ネルンスト効果は電力の取り出しが熱勾配に影響されないことから、理想的な熱電変換技術といえるため、風力や太陽光など身の回りのエネルギーを利用する環境発電の分野などで注目を集めている。熱磁気効果をもつ磁性体を効率的に発電に利用するためには、材料に内在するナノ構造を制御することにより、その変換効率を向上する技術が必要であることが提案されているが、その開発はあまり進んでいない。コバルト (Co) 薄膜に絶縁体である酸化マグネシウム (MgO) のナノメートルサイズの微粒子を分散させたグラニューラ薄膜材料に着目した。MgO の添加量を様々に変えて高品位なグラニューラ薄膜を作製し、熱から電圧への変換効率が MgO の添加量に依存して大きく増加することを発見した。

3. Takafumi Ishibe, Atsuki Tomeda, Kentaro Watanabe, Yoshinari Kamakura, Nobuya Mori, Nobuyasu Naruse, Yutaka Mera, Yuichiro Yamashita, and Yoshiaki Nakamura, "Methodology of thermoelectric power factor enhancement by controlling nanowire interface", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 37709 (2018).

概要:制御された ZnO ナノワイヤ/ZnO 薄膜のホモエピタキシャル界面におけるエネルギー障壁を利用して、電気伝導率の低減抑制とゼーベック係数の増大効果を同時に達成することを狙った。その結果、界面におけるドーピング密度の変調が生じ、エネルギー障壁が形成されていることが分かった。また、目的どおりにナノワイヤと膜の界面近傍には、エネルギー障壁を有するエピタキシャル界面 (コア/シェル界面) が形成されていることが確認された。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 「水口」グループ

- ・研究代表者:水口 将輝 (名古屋大学未来材料・システム研究所 教授)
- ・研究項目:超空間を利用した新規熱電素子の開発

#### ② 「中村」グループ

- ・主たる共同研究者:中村 芳明 (大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)
- ・研究項目:発電機能を有する半導体ナノドット/ワイヤ微細空間構造の創製

#### ③ 「藤田」グループ

- ・主たる共同研究者:藤田 武志 (高知工科大学環境理工学群 教授)
- ・研究項目:ナノポーラス埋め込み構造の創製と機能評価

#### ④ 「大江」グループ

- ・主たる共同研究者:大江 純一郎 (東邦大学理学部 教授)
- ・研究項目:ナノ磁性体を用いた高効率エネルギー変換理論の構築とデバイス設計

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

本研究の主たるテーマの一つである革新的熱電素子の開発については、基礎的な部分の現象の理解や機能性の評価が大幅に進んだ。まず、CREST チーム内では実験の水口グループと計算シミュレーションの大江グループとで互いに情報共有しつつ連携して研究を進めてきた。しかしながら、熱電特性の理論値の導出や電子状態の解析をチーム内だけで行うことが難しいため、東北大学電気通信研究所の白井教授のグループと連携して、第一原理計算による理論値計算を担当して頂き、実験との比較検討を進めている。また、実験の水口グループは、中村グループが作製した半導体強磁性多層膜構造の熱電特性を測定し、界面磁気異方性が熱電効果を増強する効果を明らかにした。さらに、藤田グループが作製したバルク SiGeAu 構造の熱電特性を中村グループが測定し、出力因子の大幅な上昇を見い出すことに成功した。

チーム外の研究者とのネットワーク形成としては、新しい熱電材料の開拓にむけ、水口グループが北海道大学の長浜グループと共同研究を推進している。また、トポロジカルな熱磁気効果への展開も始めており、酸化物磁性体の開発と評価に関して先駆的な研究を展開している Manuel Bibes 教授グループ(フランス, CNRS)との共同研究を継続している。試料提供や情報共有などを進めている。さらに、異常ネルンスト効果を利用した、全く新しいテラヘルツ波の発生を実証し、その高効率化を図るため、Tobias Kampfrath 教授グループ(ドイツ, ベルリン自由大学)との共同研究を行っている。

特に、他の CREST 領域間の連携として、以下の4人の研究者グループとの共同研究を進めている。

・CREST「トポロジカルな電子構造を利用した革新的エネルギーハーヴェスティングの基盤技術創製」

研究代表者: 中辻 知 (東京大学)

・CREST「エレクトレットMEMS振動・トライボ発電」

研究分担者: 小野 新平 (電力中央研究所)

・CREST「ベイズ推論とスパースモデリングによる計測と情報の融合」

研究分担者: 日野 英逸 (統計数理研究所)

・CREST「計算科学を用いた磁気抵抗スイッチ素子基盤材料の創出」

研究代表者: 水上 成美 (東北大学)

既に、具体的な共同研究結果も出てきており、今後、更なる実用的な応用面への展開が期

待される。

さらに、産業界等の連携として、電力会社関係の研究機関との地中熱発電に関する研究連携を開始した。今後、実用化を念頭においた共同研究を推進していく予定である。