

# 研究報告書

## 「スピン流を用いた革新的エネルギーデバイス技術の創出」

研究タイプ： 大挑戦型

研究期間： 平成24年10月～平成30年3月

研究者： 内田 健一

### 1. 研究のねらい

本研究は、スピン角運動量の流れ「スピン流」を媒介として光や熱などのエネルギーを回収利用する、新原理の発電・省エネデバイス技術を創出することを目的としたものである。この目的の達成のために、

- A. 表面プラズモン-素励起間相互作用に基づく光-スピン流変換原理の開拓
- B. 表面・界面処理や材料開発による高効率スピン流生成の実現
- C. スピンゼーベック熱電素子の応用に向けた界面デバイス構造開発
- D. フォノドラッグを用いた熱電変換効率の向上

の4つの研究課題に取り組み、絶縁体を含むあらゆる物質中の未利用エネルギーを有効活用するための基盤技術の構築に挑戦した。

本研究は、これまでは磁気メモリや情報伝送・演算に限定されていたスピントロニクス応用の舞台を、エネルギーデバイス技術に拡張する全く新しい試みである。スピン流をエネルギー変換に応用することで、既存技術では実現不可能だった (i) 絶縁体を用いたスピン流・電流生成、及び (ii) シンプルな単一デバイス構造における複数の環境エネルギーからのハイブリッド発電が実現される。本研究が目指すアプリケーションは、スピン流による再生可能エネルギーからの分散型発電やスピンドバイス駆動である。本研究で用いる磁性体/金属接合デバイスはシンプルな素子構造と高い設計自由度を有しており、複雑な半導体集積構造に基づく従来技術では困難だったフレキシブル・大面積エネルギー回収装置の実現が格段に容易になる。これにより、家屋やビルの壁面、自動車の車体表面、電子デバイスの基板や筐体への素子の直接実装による熱電・光電変換が可能になり、様々な設置場所や利用形態に応用できる可能性がある。

スピン流物性に関する基礎研究は世界中で行われており、様々な実験や理論が報告されてきた。その中で、本研究者らはスピン流のエネルギー変換技術としての可能性に着目し、スピンゼーベック効果(熱流によるスピン流生成現象)を基軸に、応用を視野に入れた研究を世界に先駆けて開始した。上記課題 A-D はいずれもスピン流に基づくエネルギー変換原理を応用に結び付ける上で不可欠な要素であり、全項目を大挑戦課題として遂行した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究の重要課題の一つは新しい光-スピン流変換機能を開拓することであり、スピン流を媒介として光エネルギーを電気エネルギーに変換する新しい原理を探求してきた。本研究では、金属微細構造を組み込んだスピン流素子において表面プラズモン共鳴を励起すること

で、可視光照射によってスピン流を生成することに成功した。今回実証した光-スピン流変換は、これまでに確立されてきた熱・音波・電磁波によるスピン流生成現象と同様の材料において発現するため、電流やスピン流の駆動力として同時に利用可能なエネルギー源の選択肢をさらに拡張することができた。本成果は、表面プラズモンをスピン流素子に導入した初めての例であり、これまで独立して研究されてきたスピントロニクスとプラズモニクスを融合した新しい研究分野の形成に繋がることが期待される。

本研究では、熱流によるスピン流生成現象「スピンゼーベック効果」によって駆動される熱電変換技術の開拓も重点的に進めた。本研究では、スピンゼーベック効果をエネルギーデバイス技術へと結実させるために、物理原理・材料・作製プロセス・素子構造について多角的に研究を行った。研究期間の前半では、主にスピンゼーベック効果の純粋測定技術・評価手法の確立に注力し、スピン流による熱電変換能を系統的かつ定量的に評価するための土台を整えた。その後、様々な物質群におけるスピンゼーベック効果の測定や系統的な温度・磁場依存性測定などによって、温度勾配によるスピン流生成メカニズムの本質や高効率化に向けた指針を得た。重要な成果の一つは、磁性多層膜においてスピンゼーベック熱電能が飛躍的に増大することを見出したことであり、多層化によってパワーファクターの2桁向上を実現した。多層膜においてはスピンゼーベック効果のみならず、強磁性体において発現する熱電効果の一つである異常ネルンスト効果も増大することを明らかにしており、これらの現象を組み合わせたハイブリッド熱電変換に関する研究も進めた。研究期間の後半では、新たに動的サーモグラフィ法に基づくスピン物性計測技術を導入し、熱スピン変換物質の材料探索スループットを飛躍的に向上させた。この計測手法により、従来素子よりも桁違いに優れた熱電特性を示す磁性材料も見つかっており、スピンを用いた熱電変換技術は基礎・応用研究の双方において新たなステージに入っている。

## (2) 詳細

### **研究テーマ A 「表面プラズモン-素励起間相互作用に基づく光-スピン流変換原理の開拓」**

表面プラズモン共鳴に伴う近接場光を利用することで、絶縁体に可視光を照射することで発現する光-スピン流変換効果の観測に初めて成功した(Nature Commun. 6, 5910 (2015))。本研究で用いた試料はスピンゼーベック効果の研究でも用いられている Pt/BiY<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 二層薄膜を基本構造としており、BiY<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 層にナノメートルサイズの Au 微粒子が多数埋め込まれている(図1(a))。この素子に光を照射すると、入射光波長が表面プラズモン共鳴条件を満たした際に Au 微粒子近傍の Pt/BiY<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 界面にスピンの非平衡性が生じ、上部の Pt 薄膜中にスピン流が誘起される。Pt 層に注入されたスピン流は、逆スピンホール効果と呼ばれる量子相対論的效果によって起電力に変換される。今回の実験では、この逆スピンホール効果によって生成された起電力を測定し、検出された信号が BiY<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 層から生成されたスピン流に由来することを明らかにした(図1(b))。光とスピンの相互作用については、これまで主に半導体を対象として研究されてきたが、本成果によって初めて磁性絶縁体中のスピン流を用いた光電変換が可能になった。その後、表面プラズモン共鳴波長の制御性が高く、大面積素子にも適用可能な赤外プラズモニック結晶をスピン流素子上に作り込み、波長選択性の光-スピン流変換素子の動作実証にも成功した(CREST 長尾チームとの共同研究; APL

Photonics 2, 106103 (2017))。

以上の成果は、表面プラズモンをスピン流素子に導入した初めての例であり、これまで独立して研究されてきたスピントロニクスとプラズモニクスを融合した新しい研究領域の形成に繋がるものである。表面プラズモンとスピン流の相互作用に関する物理はこれまで全く研究されておらず、今後の研究によって更なる新原理の解明や新機能の発現が期待される。応用面における本成果の重要な点は、光・熱・音波・電磁波といった様々なエネルギー源を単一デバイスにおいてスピン流や電流に変換可能であることを示したことにある。実際のデバイスにおいて利用するためには大幅な効率向上が必要であるものの、今回実証したスピン流変換原理が有する高い汎用性は、次世代の分散型発電・省エネルギー技術やセンサー、スピンデバイスの駆動源などへの将来展開を期待させるものである。

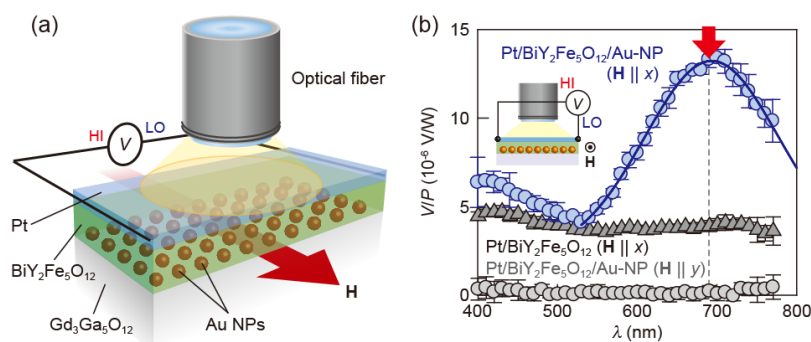


図1. 表面プラズモンによる光-スピン流変換原理の実証実験.

## 研究テーマB「表面・界面処理や材料開発による高効率スピン流生成の実現」

本研究項目では、環境エネルギーによるスピン流生成効率を最適化するために、最も実験技術や知見が成熟しているスピンゼーベック効果の高効率化を進めた。これまでに、

- ① スピンゼーベック効果の純粋測定技術及び定量的評価手法の確立
- ② 物質依存性測定によるスピンゼーベック効果の出力増強に向けた指針の確立
- ③ 絶縁体/金属界面制御によるスピン流生成効率の向上
- ④ 貴金属フリーなスピンゼーベック熱電変換の実現
- ⑤ スピンゼーベック効果のマグノン周波数依存性と流さスケールの特定
- ⑥ スピンゼーベック効果と異常ネルンスト効果によるハイブリッド熱電変換の実現
- ⑦ 磁性多層膜の導入によるスピンゼーベック効果及び異常ネルンスト効果の増強
- ⑧ 動的サーモグラフィ法に基づく熱スピン変換能のハイスループット計測手法の確立

などを報告しており、物理原理のみならず材料・作製プロセス・計測技術に関しても着実に成果を挙げてきた。2016年にはスピンゼーベック効果に関する主要な実験成果と熱電変換効率の定式化をまとめた長編のレビュー論文を執筆した(Proc. IEEE 104, 1946 (2016))。本論文はスピントロニクスを用いた熱電変換技術のバイブルとして、広く引用されている。

重要な成果の一つは、⑦に挙げた Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 多層膜を用いたスピンゼーベック効果に関する研究である(東北大学・サラゴサ大学・日本原子力研究開発機構の共同研究; Phys. Rev. B 92, 220407(R) (2015))。2013年に Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 二層薄膜におけるスピンゼーベック効果の観測実験を報告したが、それを多層化することで飛躍的に出力が増大することを見出し、最大で従

来素子よりも2桁大きなパワーファクターが得られた。これは本研究開始時の予想を超えた振る舞いである。本研究では、多層膜におけるスピントラップ効果の膜厚・レイヤー数・素子構造依存性を詳細に調べ、熱起電力増大効果が多層膜界面の境界条件によるスピン流分布の変調に由来することを明らかにした。これにより、更なる高効率化に向けた指針も得られた。さらに本研究では、強磁性体において発現する熱電効果の一つである異常ネルンスト効果も、強磁性金属と常磁性金属から構成される交互積層多層膜において飛躍的に増大することを見出した(Phys. Rev. B **92**, 094414 (2015))。異常ネルンスト効果とスピントラップ効果を組み合わせたハイブリッド熱電変換の動作実証にも成功している(上記⑥)。強磁性体を含む電極材料はスピントラップ素子における Pt 代替材料としても期待されるため、スピン駆動型熱電変換素子の高出力化・低コスト化双方に貢献する成果である(上記④)。

スピントラップ効果に関する実験ノウハウを結集し、2016 年にはスピントラップ素子の熱電特性(熱起電力・電気伝導率・熱伝導率)の正確な温度依存性をすべて同時に測定するための測定手法・装置を開発した(上記①)。この手法を用いれば、実験装置由来の外因的な効果を排除可能であり、スピントラップ素子のパワーファクター・性能指数を定量評価することができる。Pt/YIG 系にこの手法を適用したところ、従来の測定においては予想を超えて熱損失による測定誤差が大きいことがわかった。定量評価した真のスピントラップ熱電能はこれまで信じられていた値よりもはるかに大きいことが明らかになり(Phys. Rev. B **95**, 174401 (2017))、低温におけるパワーファクターはゼーベック素子と同オーダーであった。本成果は、低温領域におけるスピントラップ素子の有用性を示唆するものである。

研究期間の後半では、新たに動的サーモグラフィ法に基づくスピン物性計測技術を導入した(上記⑧; Nature Commun. **7**, 13754 (2016))。スピン流-熱流変換には一般的に相反性が成り立つため、スピントラップ効果の逆効果であるスピンペルチェ効果によって生成された温度変化を熱画像として可視化することで、熱電能の高い材料を探索できるのである。本手法によって多数の試料の熱電能を同時にイメージング計測可能になったため、熱スピン変換物質の材料探索スループットが飛躍的に向上した。この手法を用いて、従来素子よりも桁違いに優れた熱電特性を示す磁性材料を発見しており、今後の更なる発展が期待できる。

### **研究テーマ C 「スピントラップ熱電素子の応用に向けた界面デバイス構造開発」**

スピントラップ素子が潜在的に有する「高汎用性」「大面積」「低コスト」という価値を最大限に活かすためのデバイス構造開発を行うのが本テーマである。本研究者はさがけ研究開始以前よりスピントラップ熱電変換に関して NEC 社と共同研究を進めており、主に金属有機化合物分解法(MOD 法)によるスピントラップ素子の作製を行ってきた。MOD 法を用いれば、磁性元素を含む有機溶剤をコーティングして焼結させるだけで、比較的高品質な磁性絶縁体薄膜を作製することができる。

本研究では MOD 法に加えて、フェライトめっき法及び原子層堆積法(ALD 法)による磁性絶縁体薄膜の作製とスピントラップ熱起電力の評価も進めた。フェライトめっき法と ALD 法は大面積素子の作製に好適であり、すでにこれらの手法で作製した磁性絶縁体薄膜が明瞭なスピントラップ信号を示すことを確認した。特にフェライトめっき法は高温プロセスを必要とせず、様々な基板材料上に磁性絶縁体薄膜を成膜できる稀有な薄膜作製技術であり、この



手法を用いてフレキシブルなプラスチック基板上にスピンゼーベック素子を実装することにも成功した(NEC 社主導の成果; Sci. Rep. 6, 23114 (2016))。

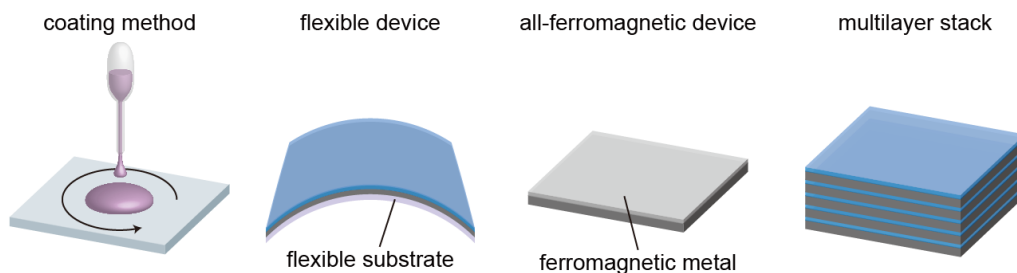


図2. 研究で用いたスピンゼーベック熱電変換素子の例.

#### 研究テーマD「フォノンドラッグを用いた熱電変換効率の向上」

東京大学・塩見研究室と共同で、マグノン・フォノン伝搬の独立制御や、フォノンドラッグ効果を用いた熱電特性の向上を目指した共同研究を行った。ナノ構造化バルク YIG を合成し、これを用いて熱伝導率(フォノン伝搬)とスピンゼーベック効果(マグノン伝搬)の温度依存性を詳細に評価した。ナノ構造化 YIG における熱伝導率とスピンゼーベック効果が YIG 粒径に対して異なる依存性を示すことを明らかにし、物質のナノ構造を制御することによりマグノン伝搬とフォノン伝搬を独立に制御可能であることを実証した(Phys. Rev. Mater. 1, 014601 (2017))。最終目標であるフォノンドラッグ効果による熱電特性の向上は実現できなかったが、本研究によって温度勾配下のマグノン・フォノン伝搬の長さスケールに関する重要な知見が得られた。

### 3. 今後の展開

本研究者らによるスピンゼーベック効果の発見以降、スピントロニクスと熱効果の融合研究は日本、米国、ヨーロッパ(ドイツ、オランダ)を中心に活発に進められてきた。最近では精緻な微細加工技術や材料技術を駆使した熱スピンの原理探求が加速しており、スピンゼーベック効果のメカニズムはかなり詳細なところまで明らかになってきた。スピンゼーベック効果に関する研究には国内外から次々と新規グループが参入しており、研究の競争率が増す一方で、研究者人口の増加によりノウハウ・知見の蓄積がさらに加速していくであろう。

スピンを用いたエネルギーデバイス技術に関する研究開発は未だ黎明期にあり、その応用・実用化を実現するためには更なる物理原理解明やブレークスルーが必須である。一方で、原理的に未解明な点が多いが故に、多層構造におけるスピンゼーベック効果・異常ネルンスト効果の増大や巨大な横型熱電効果を示す材料の発見など、当初の予想を超えた現象が次々と見出されており、今後も飛躍的な進展が期待できる。

本研究において初めての実証に成功した光-スピン流変換効果については、微視的な発現メカニズムに未解明な点が多く残されているため、エネルギーデバイス応用に向けた研究よりもまずは学理の構築を進めるべきであろう。2016 年には本研究とは全く異なるアプローチに基づく光-スピン流変換現象の観測が米国のグループから報告されており、光によるスピン流生成の原理探求に向けた気運の高まりも感じられる。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

(研究者)

金属/絶縁体界面を用いて光・熱エネルギーをスピン流や電流に変換する新しい原理を見出し、スピンゼーベック効果や異常ネルンスト効果の大幅な出力増大を実現した。スピンゼーベック素子・異常ネルンスト素子の効率や性能指数を定量評価するための基盤を整え、今後熱電性能をさらに向上させるための指針も確立できた。現状の素子を即座にエネルギー問題への量的な貢献に結び付けることは難しいが、さきがけ研究開始時は桁違いに劣っていたスピン駆動型熱電変換を、従来のゼーベック型熱電変換の水準に向上していくための道筋を立てた意義は大きい。スピンゼーベック効果・異常ネルンスト効果などの横型熱電素子が有する高い汎用性、材料・プロセスコスト面での優位性をもってすれば、従来素子と同等の性能指数を達成できれば、エネルギーハーベスティング技術の普及向上に大きく貢献できる。

研究成果の外部発表状況としては、5年間で原著論文が60編、招待講演が47件(国内20件、国際27件)あり、物理分野としては十分な成果が得られている。

以上より、本領域目標の達成に十分に貢献できたと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

本さきがけ研究は、本研究者らが見出した新しい物理現象である「スピンゼーベック効果」について、その原理を解明しつつ、熱/電変換から光/電変換に拡張し、さらに、その変換効率を上げることで、新たなエネルギー変換技術を構築しようとする先駆的、挑戦的なものである。

その研究過程において、金属微細構造を組み込んだ素子を考案し、表面プラズモンを活用することで光からのスピン流生成に成功した。さらに、スピンゼーベック素子の多層化、特に磁性多層膜を用いることで熱電性能指数が2桁向上することを見出している。本研究自体が、新たな物理現象に関する新しい研究分野であることから、実験手法、測定手法も併せて開発したことで、自身の研究のスピードアップをはかるとともに、本分野における世界の研究者の増加にも貢献している。

これらの研究成果は、先駆的、かつ極めて質の高いものであり、これにより参画する世界の研究者が増え、その先頭に立ってこの分野を牽引していることは素晴らしいことである。原著論文、招待講演の量と質も含めて、5年間のさきがけ研究の成果として極めて高く評価する。

今後、新たな研究プロジェクトを開始し、世界の研究者と競い合うことで、さらにその高みを目指しサイエンスを大きく進展させるとともに、実用に近いエネルギー変換素子の開発にも繋がっていくことを期待する。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1. S. Daimon, R. Iguchi, T. Hioki, E. Saitoh, and K. Uchida\*, "Thermal imaging of spin Peltier effect", Nature Communications, 2016, Vol. 7, No. 13754, pp. 1-7.

2. K. Uchida\*, H. Adachi, T. Kikkawa, A. Kirihaara, M. Ishida, S. Yorozu, S. Maekawa, and E. Saitoh, “Thermoelectric generation based on spin Seebeck effects”, Proceedings of the IEEE, 2016, Vol. 104, No. 10, pp. 1946–1973.  
**トムソン・ロイター社 Web of Science 上位 1 %高被引用文献に選定**

3. K. Uchida\*, T. Kikkawa, T. Seki, T. Oyake, J. Shiomi, Z. Qiu, K. Takanashi, and E. Saitoh, “Enhancement of anomalous Nernst effects in metallic multilayers free from proximity-induced magnetism”, Physical Review B, 2015, Vol. 92, No. 9, pp. 094414\_1–6.

4. T. Kikkawa, K. Uchida\*, S. Daimon, Z. Qiu, Y. Shiomi, and E. Saitoh, “Critical suppression of spin Seebeck effect by magnetic fields”, Physical Review B, 2015, Vol. 92, No. 6, pp. 064413\_1–9.  
**トムソン・ロイター社 Web of Science 上位 1 %高被引用文献に選定**

5. K. Uchida\*, H. Adachi, D. Kikuchi, S. Ito, Z. Qiu, S. Maekawa, and E. Saitoh, “Generation of spin currents by surface plasmon resonance”, Nature Communications, 2015, Vol. 6, No. 5910, pp. 1–8.  
**2015 年 1 月 Nature Communications「注目の論文」に選定**  
**JST 成果集 2016 (環境エネルギー分野) に掲載**

6. T. Kikkawa, K. Uchida\*, Y. Shiomi, Z. Qiu, D. Hou, D. Tian, H. Nakayama, X.-F. Jin, and E. Saitoh, “Longitudinal spin Seebeck effect free from the proximity Nernst effect”, Physical Review Letters, 2013, Vol. 110, No. 6, pp. 067207\_1–5.  
**トムソン・ロイター社 Web of Science 上位 1 %高被引用文献に選定**

## (2) 特許出願

研究期間累積件数： 1 件

1.

発明者： 内田健一、大門俊介、井口亮、齊藤英治  
 発明の名称： 磁気特性観察装置及び磁気特性観察方法  
 出願人： 東北大学  
 出願日： 2016/4/15  
 出願番号： 特願 2016-081799

## (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### [招待講演]

K. Uchida, “Spin-current phenomena at high magnetic fields and high temperatures”, APS March Meeting 2015 (San Antonio, USA), March 5, 2015.  
K. Uchida, “Thermoelectric generation based on spin Seebeck effect”, 12th Joint MMM/Intermag Conference (Chicago, USA), January 17, 2013.

(他45件)

### [受賞]

2015 年 11 月 科学技術への顕著な貢献 2015 ナイスステップな研究者  
 (科学技術・学術政策研究所)  
 2014 年 9 月 永瀬賞 最優秀賞 (フロンティアサロン)  
 2013 年 4 月 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (文部科学省)

(他11件)



[プレスリリース]

2016年12月12日「スピン流－熱流変換現象の可視化に成功 ～スピントロニクスを用いた新たな熱制御技術の実現に道～」(東北大学金属材料研究所・科学技術振興機構・東北大学原子分子材料科学高等研究機構の共同発表)

2015年1月8日「絶縁体に光を照射してスピン流を創り出す新しい原理を発見 ～新原理・新機能のエネルギー変換技術開発に道～」(科学技術振興機構・東北大学・日本原子力研究開発機構の共同発表)

## 6. その他関連の情報

### (1) 新たに構築した研究ネットワーク

| 相手先分類      | 相手先名称                           | 形態   | 概要  |
|------------|---------------------------------|------|---|
| 領域内(さきがけ)  | 東京大学・塩見淳一郎教授                    | 共同研究 | 磁性薄膜における熱伝導率計測やナノ構造化バルク磁性材料におけるスピンゼーベック効果に関して共同研究を行った。            |
| 領域内(CREST) | 物質・材料研究機構・長尾忠昭グループリーダー、石井智主任研究員 | 共同研究 | プラズモニック結晶を利用したスピン流生成に関する共同研究を行った。                                 |
| 領域内(さきがけ)  | 名古屋大学・長野方星教授                    | 共同研究 | CREST「ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出」において、本さきがけ研究とは異なるテーマに関する共同研究を開始した。 |

### (2) 研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

本研究申請当初は、光や熱に加えて振動(音波)によるスピン流生成効果に関する研究も行う予定であった。しかし、環境に存在している振動エネルギーは非常に希薄であり、現状の音波－スピン流変換効率の低さを鑑みるとエネルギー問題への量的な貢献が見込めないことから、本研究は光エネルギーを用いたスピン流生成原理の開拓と熱エネルギーによるスピン流・電流生成効率の向上に焦点を絞って進めることとした。

### (3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

実験室の最適な環境下において最高性能を目指すことのみならず、実際にデバイスを実装・利用する環境下において如何に性能を発揮させるかを検討することが重要だと学んだ。スピンゼーベック熱電変換に関する具体例を挙げると、安定した電力を生み出すために十分な放熱量を確保することが応用に向けた課題の一つとなっており、今後検討を継続したい。さらに、材料や製造プロセスを低コストに抑えることも実用化に向けた高いハードルとなっており、



本研究においては新規材料探索やこれまでスピントロニクス研究に用いられてこなかった薄膜作製法の利用などを行い、この課題に取り組んだ。