

藤森科学技術振興財団
研究実施概要報告書

(西暦) 2023年 05月 30日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 東京大学大学院工学系研究科

職 名 准教授

氏 名 ヒルシュベルガー
マクシミリアン



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書（本紙）

添付書類（A4版3枚以内）：研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類：助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合：支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1) テーマ
枠を追加いただいて構いません。

※スペースが足りない場合は、

高効率エネルギーハーベスティングに向けた酸化物磁性体の開発
(Development of energy efficient oxide magnets for energy harvesting)

(2) 本研究の期間

(西暦) 2022年4月 ~ 2023年3月

(3) 本研究の目的

固体中の熱電効果は、熱流を有用な電気に変換するため、将来の「グリーンエネルギー」アプリケーションに有効であると考えられています。材料科学者は、熱電材料の性能向上を目指しており、熱電効果を2つのタイプに分類しています：電圧が熱の流れに平行であるゼーベック効果と、電圧が熱の流れに垂直であるネルンスト効果です。

近年、ゼーベック効果を利用した熱電変換が開発され、従来の地熱発電施設に必要な可動部やタービンなどの大型設備がなく、火山の近くなどの地熱から安定した電力を得ることができるようになりました。実際、このような地熱ゼーベック装置は、地下から熱水や蒸気を取り出す必要がないため、日本国内の温泉産業との親和性が高いです [P. Alegria *et al.*, *Geothermics* 110, 102677 (2023)]。また、モーターやエンジンなど、熱から電気を再生する際にもゼーベック効果が提案されています。研究者は、自動車部品や産業機器の部品のエネルギーバランスを改善することを目指しています。最後に、このゼーベック効果を生体の皮膚に応用すれば、太陽電池が稼働できない夜間でも、基本的な電子機能を支えるのに十分な電力を作り出すことができると推測されています [M. Kim *et al.*, *Nano Energy* 87, 106156 (2021)]。

もう一つの熱電効果はネルンスト効果で、印加された熱流に対して垂直に電圧が発生する。この効果は、多くの重要な機能的利点があると考えられているが、研究はあまり行われていません [M. Mizuguchi & S. Nakatsuji, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 20, 262 (2019)]：ゼーベック効果の場合、達成可能な電圧はデバイスの長さに比例するが、ネルンスト効果の場合は幅に比例します。したがって、ネルンスト効果は、熱電応用において広い表面積を薄いシートで覆うのに適しており、デバイス設計を簡略化できます。第二に、熱電デバイスのデバイス効率 η (熱流量と電力出力の比) は、材料ごとに決定できる功労指数 zT と関係しています。熱電材料は $zT \sim 1$ が実際に応用できる閾値とされているが、 $zT = 1$ の固定値では、ゼーベック効果に比べてネルンスト効果の方が変換効率 η ははるかに大きくなります。また、電流や微小磁場の印加により、ネルンスト効果の符号を正から負に切り替えることができるため、この種のデバイスはエネルギー変換に役立つだけでなく、熱勾配や微小磁場を敏感に検出することができます。

現時点では、ネルンスト材料の zT は 0.001 と小さいため、ネルンストデバイスの応用はまだ進んでいません。私たちの研究グループでは、ネルンスト効果に関する2つの研究を行っています。(A) 応用材料研究：さまざまな材料の zT 値を調べ、熱電変換効率を報告し、将来の工学的応用への基礎を築きます。(B) ネルンスト効果の基礎研究：この現象の基本的な原理を研究します。特に、磁性体や非磁性体に現れる、磁場中を移動する伝導電子の「通常のネルンスト効果」と、強磁性体などの磁性体の「異常なネルンスト効果」の2種類に注目した文献が確立されています。私たちの研究では、(A)と(B)に分類されない新しい現象の解明を目指しています。ネルンスト効果を根本的に理解することで、基礎的な物理原理に基づいて材料特性を設計するような、将来の応用研究が可能になります。

昨年2022年には、ネルンスト効果の高温応用が期待できる化学的に高安定な材料である酸化物強磁性体 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ir}_y\text{O}_3$ (LSM10) の熱電ネルンスト効果を調べました。また、熱電ネルンスト効果の基礎物理に焦点を当てた多くの研究プロジェクトを通じて、熱電現象の基礎的理解に貢献しました。

(4) 本研究の概要

本報告書では、2種類の研究成果物を紹介します：本報告書では、応用研究の成果と基礎研究の成果の2種類を紹介します。応用研究としては、強磁性体の格子平均磁化に比例する異常ネルンスト効果に着目しました。我々は、高い転移温度を持つ強磁性金属であるマンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ir}_y\text{O}_3$ (LSMIO) の多結晶の合成を行いました：強磁性は室温を超える 20°C 以上で発現します。これらの LSMIO 材料の熱電挙動はまだ未解明であるが、熱電材料の最も有用な応用の中には、 200°C を超えるような高い動作温度を必要とするものがあり、これは材料科学にとって挑戦的な課題となっています。これまで、異常ネルンスト効果は、 Fe_3Ga や Fe_3Al などの強磁性金属間化合物について重点的に研究されてきました [A. Sakai *et al.*, *Nature* 581, 53-57 (2020)]。しかし、これらの強磁性金属間化合物は高温で酸化しやすく、酸化物強磁性体のような化学的に安定な材料がそのような問題を解決するのに役立つと考えられます。また、酸化物磁石の熱電ネルンスト効果は、金属間化合物に比べて比較的未解明であり、多くの新しい発見が待っていることを指摘しています。この材料合成の課題に対して、新しい箱型炉の購入と、藤森財団からのその他の資金援助に感謝いたします。

LSMO または $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ は有名な相関酸化物で、反強磁性絶縁体状態 ($x = 0$) が $x = 0.30$ で強磁性金属に変化します (図 2、添付)。 $x = 0.30$ の強磁性状態は、磁気秩序による可動電子の伝導状態の切り替えに関連して、巨大な磁気抵抗 (GMR) などの機能応答を示します [Y. Tokura, *Reports on Progress in Physics* 69, 797 (2006)]。強磁性体の異常なネルンスト効果は、一般的にスピン軌道相互作用と関係しているため、3d 元素のマンガンの代わりに重い 5d 遷移金属元素イリジウムを少量 (5-10%) 導入することで、この物質のスピン軌道相互作用を高めることを目指します。そこで、スピン軌道相互作用を調整できる $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Mn}_{1-y}\text{Ir}_y)\text{O}_3$ に注目しました。その目的は、スピン軌道相互作用を強化した高温強磁性体を実現することであり、潜在的に強い熱電応答を得ることです。これにより、化学的に安定な酸化物における熱電現象の効率化について、人類に新たな知見をもたらすことが期待されます。

基礎研究としては、ネルンスト効果を利用したエネルギーハーベスティングの動作温度上昇を目指した磁性材料の研究を行いました。このような物質では、電子の量子力学的な「スピン」が微視的な磁気モーメントを生み出し、その膨大な数の磁気モーメントが集合して低温での磁気秩序を形成しています。これまでの「異常ネルンスト効果」(ANE)の研究や、前項の酸化物に関する私たちの応用研究では、強磁性秩序物質の ANE に着目してきました。この ANE は高温で減衰し、多くの物質で 0°C 以下である強磁性転移点 T_m^{mag} 以上に加熱するとほぼゼロになります。しかし、本報告で紹介する基礎研究では、強い熱揺らぎによって磁気モーメントがほぼランダムになるような、かなり高い温度でも強いネルンスト効果が現れることが分かっています。

加熱によって磁気秩序状態が破壊されても、揺らぐ磁気モーメントが電子の運動に影響を与えるため、ネルンスト効果が発現するのです。(1)スピンのキラリティによるネルンスト効果、すなわちスピン構造の左手または右手の「ねじれ」によるネルンスト効果は、中心対称および非中心対称の物質で現れます。我々の発表した論文 [K. Kolincio, M. Hirschberger, *et al.*, *Physical Review Letters* 130, 136701 (2023)] では、熱揺らぎが短距離のキラルなねじれを持ち、固体中で動く電子の量子力学的な波のような性質によってネルンスト効果を誘発することを示しました。(2)揺らぐ磁気モーメントによる伝導電子の散乱からのネルンスト効果。強磁性体とは、低温ですべての磁気モーメントが平行に並ぶ物質です。その次に、反強磁性体や非整合磁性体では、磁気モーメントが交互に並んでいます。私たちの研究 [R. Yamada *et al.*, *under review* (2023)] では、このような非整合磁気秩序の揺らぎが、高温では伝導電子と結合し、電子相関によるネルンスト効果を増幅することを示しました。

前項で紹介した両効果は、以下、特に「議論」の項で詳しく整理する。

(5) 本研究の内容及び成果

本節では、主に酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ir}_y\text{O}_3$ (LSMIO)に関する実験結果を中心に、(6)節ではネルンスト効果の基本原理に関する研究の具体例を紹介しします。

ネルンスト効果を利用した酸化物磁性材料の熱電性能を向上させるために、金属伝導と大きな磁気抵抗を持つ相関酸化物強磁性体である LSMIO をターゲットとしています。まず、 Mn_3O_4 、 La_2O_3 、 SrCO_3 をメノウ乳鉢で十分に粉碎・混合し、通常の箱型炉で空气中 1200°C 、24 時間反応させました。その後、熱電測定用のペレットを通常の油圧プレス機でプレスすることを試みしました。しかし、得られた多結晶体の密度が低く、空気孔が多いことが判明しました。そこで、理化学研究所創発物性科学研究センター（和光市）に粉末を運び、同センターの研究者と共同で高圧合成装置（装置仕様を挿入）を用いて粉末を圧縮し、白金 (Pt) カプセル内で 3GPa 、 1250°C 、30 分の固体反応を行いました。高圧合成の装置の中心部を図 3 に示します。この手順により、熱電測定に適した高密度でコンパクト、かつ堅牢な多結晶が得られました。

その後、粉末 X 線回折、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、および輸送実験により、多結晶の特性を評価した。斜方晶系ペロブスカイトの結晶構造とその特徴的な回折ピークは、イリジウムドーパントを導入してもほとんど変化していないことがわかります。ペロブスカイト構造から予想されるピーク以外の鋭い追加ピークはなく、多結晶サンプルの相純度を示しています。また、回折ピークの位置が連続的に変化することから、化学的な置換とそれに伴う格子定数の進化が確認されました。図 3 では、この挙動を格子定数 a に対して選択的に示しています。

次に、磁化・輸送実験により、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ir}_y\text{O}_3$ (LSMIO) の磁気・電子相図を決定しました。その結果を図 3(e) に示します。ここでは、2 つの特徴的な温度を示しています：強磁性への磁気転移温度 T_c^{mag} と、それよりも低い温度でのモット絶縁体転移温度 TMI です。イリジウムとマンガンの電子的性質の違いから予想されるように、この 2 つの温度はイリジウムの含有量に応じて上昇します。特に、マンガン酸化物で活性な強磁性二重交換相互作用は、3d 軌道状態の分裂に大きく依存しており、Ir-5d の場合とは異なっています。イリジウムを 10% 置換した結晶でも T_c^{mag} が高い値を維持していることは、高温強磁性状態の頑強さと熱電現象の探索に適していることを示しており、心強い結果です。

図 4 (左列) は、LSMIO のモット絶縁体の閾値を決定するために用いた抵抗率データです。磁気揺らぎによる散乱に関する曲線に極大があり、高温領域と低温領域が分かれています。モット絶縁体の閾値が低温側に変化していることは、LSMIO 結晶の金属性が向上していることを示すさらなる証拠です。図 4(c) の熱電ゼーベック効果では、 T_c^{mag} 付近での符号の変化は、この温度での LSMIO の電子構造の再構成を示唆しており、この物質におけるスピンと電荷の自由度の間の強い相関を支持しています。

最後に、LSMIO の熱電ネルンスト効果に目を向けます (図 4 中央列)。 T_c^{mag} の上方から下方にかけて、信号の明確な変化が観察されました。強磁性秩序状態では、スピン軌道相互作用に由来する異常ネルンスト効果 (ANE) に伴うステップ状の異常がデータ上に現れています。一方、高温側の曲線は磁場に対して直線的であるため、磁場中での伝導電子の軌道運動、いわゆる通常のネルンスト効果に関連しています。LSMIO では ANE が正符号であることがわかり、これは他の多くの強磁性材料と同様であることがわかりました。LSMIO の ANE は、 Fe_3Ga や Fe_3Al の 10 倍から 50 倍程度小さいが、化学的に安定なホスト化合物、さらには多結晶の試料で生じます。今後 1 年間、試料の品質向上を図り、近い将来、フローティングゾーン法による LSMIO の単結晶合成を目指します。また、LSMIO のような強磁性酸化物の熱電性能をさらに向上させ、ネルンスト効果による大きな熱電電圧の発生を可能にするサーモパイルデバイスや熱電スタックの設計を目指します [M. Mizuguchi & S. Nakatsuji, Science and Technology of Advanced Materials 20, 262 (2019)].

(6) 本研究の考察

前述のように、熱電ネルンスト効果は従来、外部磁場がない場合に相対論的なスピン軌道相互作用によって現れる磁性体における異常ネルンスト効果 (ANE) に分類されています。また、磁場中を移動する荷電粒子に働くローレンツ力によって現れる通常のネルンスト効果 [K. Behnia, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21, 113101 (2009)] があります。

さらに、本研究の代表研究者は、相対論的なスピン軌道相互作用がない場合でも、磁気秩序のスピンキラリティ (またはねじれ) に起因して生じる新しいタイプのネルンスト効果を最近明らかにしました: M. Hirschberger *et al.*, *Physical Review Letters* 125, 076602 (2020). この効果は「トポロジカル・ネルンスト効果」(TNE) と呼ばれ、昨年度は藤森財団の支援を受けて、共同研究者とともに TNE の探索を継続しました [H. Oike *et al.*, *Physical Review B* 106, 214425 (2022)]. ANE と比較して、TNE を用いた新物質の設計は、与えられた物質におけるスピン軌道相互作用とは無関係に大きな輸送効果を設計できる、新しい可能性を開くものです。磁気構造のキラリティは、有効なスピン軌道相互作用の役割を果たすことができ、固体の電子特性に劇的な影響を与えます。実際、スピンのキラリティがもたらすこの「創発電磁気学」は、相対論的なスピン軌道相互作用よりも強い効果を生み出すことができると考えられており、スピントロニクスや熱電工学、その他の固体の機能応答にも関連すると考えられています [Y. Tokura, M. Kawasaki, N. Nagaosa, *Nature Physics* 13, 1056-1068 (2017)].

次に、磁性モーメントの急激な熱攪拌により、固体中に長距離磁気秩序が存在しない高温の領域について調べてきました。この熱無秩序領域でもスピンキラリティが持続し、大きな熱電ネルンスト効果を引き起こすことを明らかにしました [K. Kolincio, M. Hirschberger, *et al.*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 118, e2023588118 (2021)]. 昨年度もこの研究を継続し、物質の格子構造が、急激に揺らぐ領域での熱電ネルンスト効果に強く影響することを明らかにしました。特に、三角形と六角形の「カゴメ格子」のように、磁気モーメントの小さなクラスターが次のクラスターと大きな距離で離れているような物質では、TNE の実現が期待されます。人類は高温での効率的な熱電変換を必要としており、ゆらぎ効果の利用と制御はこの点で重要な課題であると考えられているため、この高温ゆらぎの研究は工学的課題として重要です [K. Kolincio, M. Hirschberger, *et al.*, *Physical Review Letters* 130, 136701 (2023)].

直近では、トポロジカル・ネルンスト効果 (TNE) としては表現できない高温ゆらぎ領域でのネルンスト効果の探索が行われています。研究代表者の研究室所属の山田林介博士は、反強磁性体である NdAlSi の揺らぎ領域におけるネルンスト効果を研究してきました。この物質では、周期入の周期的な磁気構造が高温で急激に揺らぎ、スピンと電荷の自由度の結合により、動く電子の散乱が起こります。この散乱がネルンスト効果を増強し、秩序化温度直上で信号が急増することを明らかにしました (c.f. R. Yamada, M. Hirschberger, *et al.*, 本書第 8 項)。実際、NdAlSi のネルンスト効果は、これまで誤解されていた銅酸化物 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ などの強相関酸化物における熱電現象の報告と類似していることが示されたのです。今回の研究成果により、関連物質に対する新たな理解が深まったことで、さらなる研究やデバイス開発の可能性が広がっています。特に、量子輸送理論によって定量的にモデル化されたこの種の高温ネルンスト効果は、将来のアプリケーション設計に影響を与える可能性があります。

以上のように、本研究プロジェクトは、高温耐食熱電変換の実現に向け、磁性材料のネルンスト効果について、根本的な新現象の発見から酸化物材料の特性評価まで、総合的に研究するものです。藤森財団の昨年度の研究支援に感謝します。

(7) 共同研究者（所属機関名、役職、氏名）

賀川 史敬（かがわ ふみたか）
東京大学・大学院工学系研究科・物理工学専攻・准教授
理化学研究所・創発物性科学研究センター・ユニットリーダー

山田 林介（やまだ りんすけ）
東京大学・大学院工学系研究科・物理工学専攻・助教

大池広志（おおいけ ひろし）
科学技術振興機構・戦略研究推進部・さきがけ専任研究者

赤塚 駿（あかつか しゅん）
東京大学・大学院工学系研究科・物理工学専攻・M2

ESSER Sebastian（エサー セバスチアン）
東京大学・大学院工学系研究科・物理工学専攻・東京大学特別研究員（JSPS 外国人特別研究員）

KOLINCIO Kamil（コリンチオ カミル）
理化学研究所・創発物性科学研究センター・研究者
Faculty of Applied Physics, Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland

(8) 本研究の成果の公表先

Kamil Kolincio, Max Hirschberger, Jan Masell, Taka-hisa Arima, Naoto Nagaosa, and Yoshinori Tokura, “Kagome Lattice Promotes Chiral Spin Fluctuations”, *Physical Review Letters* **130**, 136701 (2023)

Hiroshi Oike, Tetsuro Ebino, Takashi Koretsune, Akiko Kikkawa, Max Hirschberger, Yasujiro Taguchi, Yoshinori Tokura, and Fumitaka Kagawa, “Topological Nernst effect emerging from real-space gauge field and thermal fluctuations in a magnetic skyrmion lattice”, *Physical Review B* **106**, 214425 (2022)

Rinsuke Yamada, Takuya Nomoto, Atsushi Miyake, Akiko Kikkawa, Ryotaro Arita, Masashi Tokunaga, Yasujiro Taguchi, Yoshinori Tokura, and Max Hirschberger, “Nernst effect of high-mobility Weyl electrons enhanced by a Fermi surface nesting instability”, under review (2023)

Shun Akatsuka, Sebastian Esser, Shang Gao, Seno Aji, Yoshichika Onuki, Taka-hisa Arima, Taro Nakajima, and Max Hirschberger, “Non-coplanar helimagnetism in the layered van-der-Waals metal DyTe₃”, submitted (2023)

[注] この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。

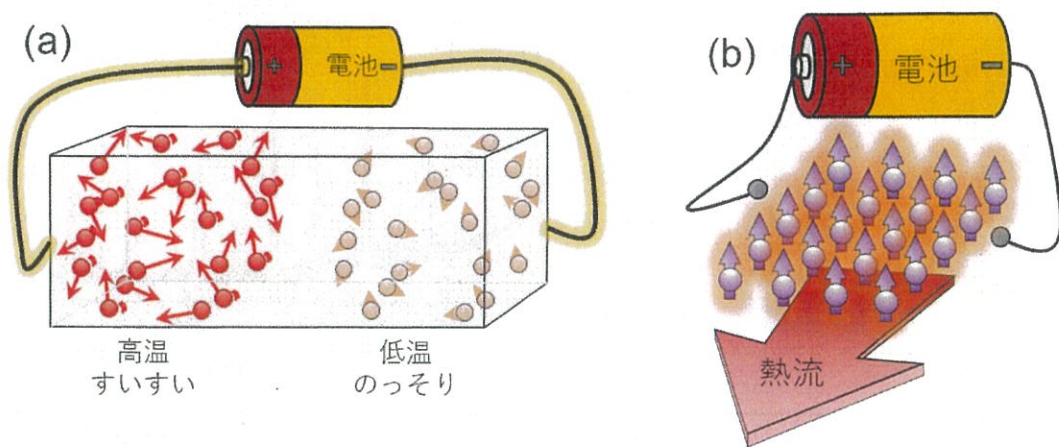


図1：熱電効果の基本的な動作原理。(a) 熱電ゼーベック効果。物質の高温端と低温端の間に電圧が発生する。(b) 磁性体における熱電ネルンスト効果。熱勾配と直交する方向に電圧が発生する。(b)の場合、強磁性体であること、あるいは外部からの磁場によって有限のスピンの偏極が誘導されることが必要である。

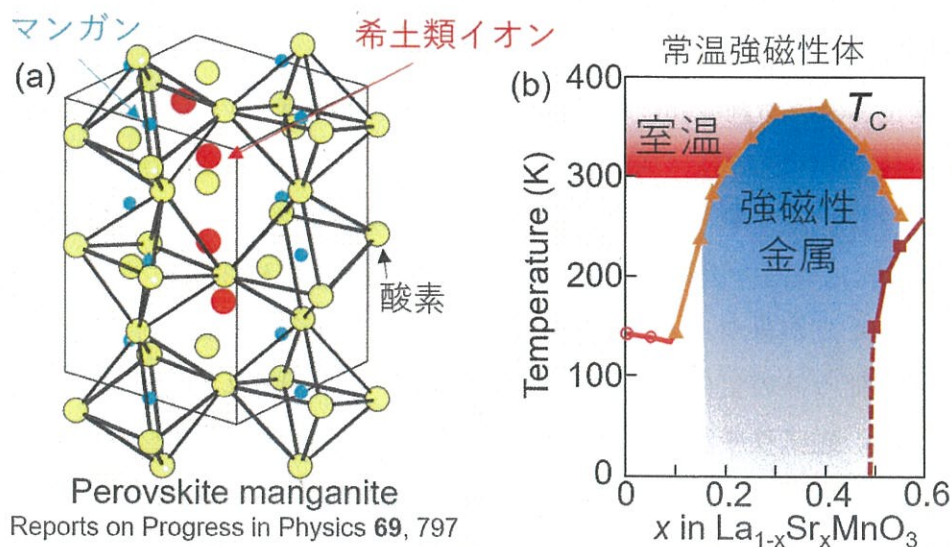


図2：本研究の対象となるペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)。(a) ペロブスカイト構造では、酸素イオンの八面体ケージがマンガンイオンを取り囲み、磁気秩序の形成に不可欠である。(b) LSMOの磁気相図。ストロンチウムの有限濃度で強磁性金属相が現れ、転移温度 T_c は室温より著しく大きくなる。 $x = 0.30$ 結晶、およびそのイリジウムドーピング誘導体の熱電機能性を探る。

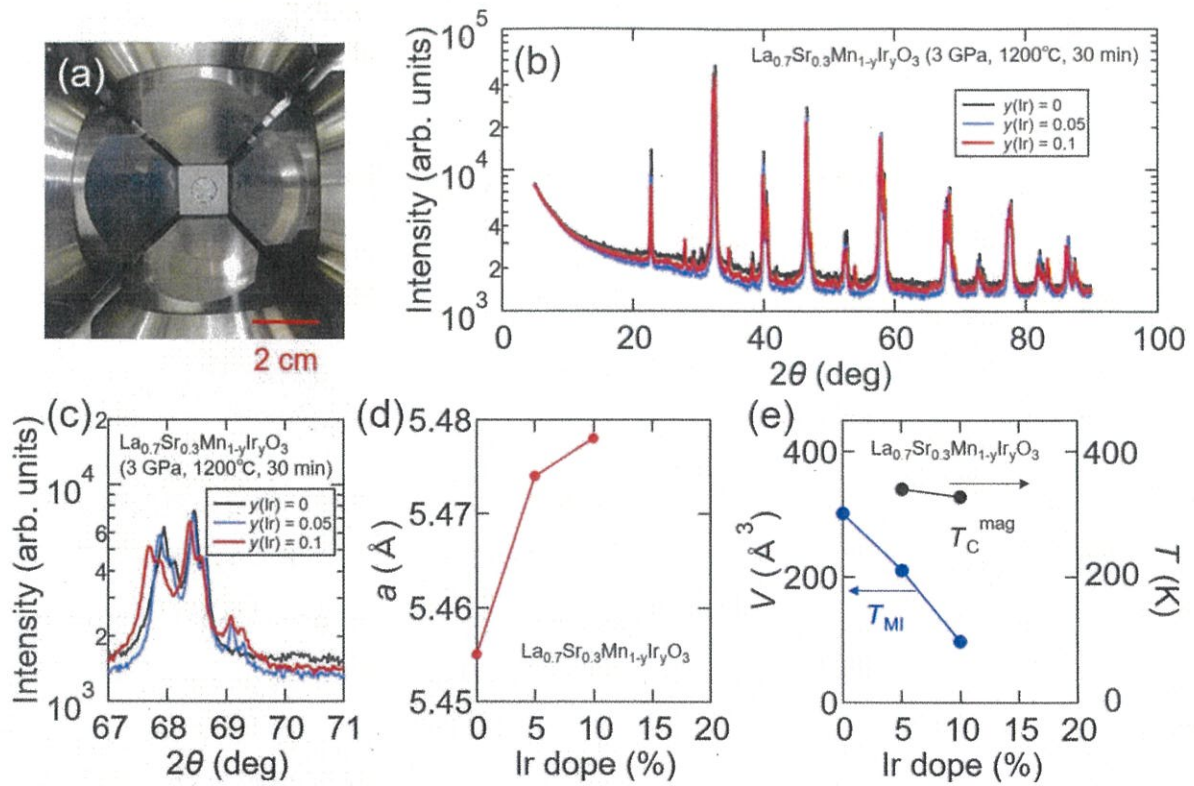


図 3：理化学研究所創発物性科学研究センター（和光市）の高圧合成法による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ir}_y\text{O}_3$ (LSMIO) の結晶成長および特性評価。(a) 高圧合成装置。(b) 粉末 X 線回折データ。調査対象のすべての試料で、ペロブスカイト構造が支配的であることを示す。(c) 粉末 X 線回折データの拡大図。化学組成の変化に伴い、パターンが連続的に変化していることが分かる。(d) 斜方晶系ペロブスカイト構造の格子定数 a と、イリジウム含有量に伴うその変化。(e) 本研究プロジェクトで研究した多結晶体に対する LSMIO の磁気相図。磁気秩序温度 $T_{\text{C}}^{\text{mag}}$ とモット絶縁体転移 T_{MI} は、様々な y について示されている。過去の研究では、 $y = 0$ のとき $T_{\text{C}}^{\text{mag}} = 380 \text{ K}$ (100°C) であり、今回のデータの傾向と一致する。

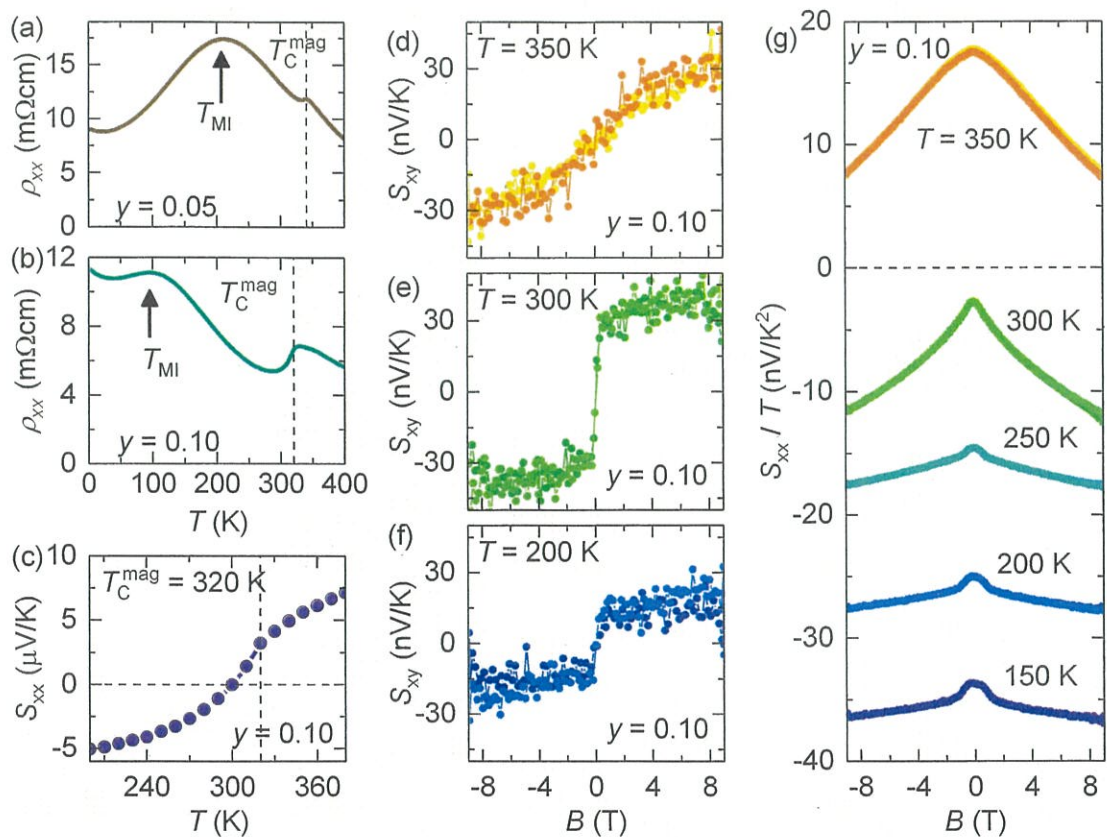


図4：高圧合成技術で成長させた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ir}_y\text{O}_3$ (LSMIO) の導電特性の基本的な特性評価。バンドフィリング制御された多結晶に注目した。(a,b) $y = 0.05$ および 0.10 結晶の温度に対する抵抗値。1-10 $\text{m}\Omega\text{cm}$ の範囲の抵抗値で、「悪い金属」の挙動を示している。(c) 熱電ゼーベック効果の温度依存性。磁気秩序温度付近で顕著な符号変化が見られる。(d-f) 磁気秩序への遷移の上下で $y = 0.10$ のネルンスト効果。ステップ状の異常がネルンスト効果の異常と同定される。(g) $y = 0.10$ の磁場の関数としてのゼーベック係数。揺らぎに伴う磁気秩序温度付近の鋭い異常が示されている。