

## 世界初の核の自転を利用した熱発電 —熱エネルギー利用技術・スピントロニクスに新たな可能性—

### 1. 発表のポイント：

- ◆原子核の自転運動である「核スピン（注1）」を利用した熱発電を世界で初めて実証した
- ◆200年もの長い間、電子技術に限られていた熱発電に原子核スピンの概念が加わり、これにより絶対零度（ $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、注2）に迫る超低温まで応用可能な新しい熱電変換分野の扉が開かれた
- ◆磁気共鳴イメージング（MRI）の根幹要素として利用されてきた核スピンの概念が、単なる分析のためのツールではなく、“電気や電流の生成源としての機能をもつ”という新しいパラダイムが生まれた

### 2. 発表概要：

東京大学大学院工学系研究科の吉川貴史 助教、東京大学大学院工学系研究科／東北大学材料科学高等研究所の齊藤英治 教授らを中心とする研究グループは、東京大学大学院総合文化研究科の塩見雄毅 准教授、東北大学材料科学高等研究所の高橋三郎 学術研究員、岩手大学理工学部物理・材料理工学科の大柳洗一 助教らと共同で、原子核の自転運動である「核スピン（注1）」を利用した新しい熱発電を実証しました。

環境の温度差が電気を作り出す現象のことを熱電変換現象と呼びます。熱電変換現象の歴史は古く、1821年のゼーベック効果（図1）の発見以降、200年にわたって世界中で盛んに研究が行われてきました。熱電変換現象を利用すれば、排熱から電気エネルギーを創出する熱発電が可能であり、次世代のクリーンエネルギー技術の基盤要素として注目されています。これまで本現象はパワーデバイス、熱センサー、冷却技術等へ応用されてきましたが、その発現原理は全て物質中の電子が担ってきました。しかしながら、電子に基づく熱電変換は、低温域で電子の動きが凍結することによって、その効率が劇的に抑制されてしまいます（図1）。この問題ゆえに、熱電変換デバイスの適用範囲は高温域（典型的には室温以上）に制限されてきました。

今回、吉川助教らは、物質中の原子核がもつ自転の性質である「核スピン」を利用した新しい熱電変換現象を実証しました。核スピンは、電子の動きが完全に凍結する絶対零度（ $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、注2）付近の超低温域でも、電子に比べて極めて小さなエネルギーで熱揺らぎをしています（図1）。この熱揺らぎをスピントロニクス（注3）技術を利用することで電力に変換することに成功しました（図3）。この発見により、200年間、電子制御に限られていた熱電変換に原子核スピンの概念が加わり、絶対零度に迫る超低温まで応用可能な新しい熱電変換分野の扉が開かれました。

本研究成果は、英国科学雑誌「Nature Communications」に2021年7月16日（英国時間）に掲載されました。

### 3. 発表内容：

#### 【背景と経緯】

金属や半導体に温度差を与えると、温度の勾配に沿って電圧が発生します（図1）。この現象はゼーベック効果と呼ばれ、今からちょうど200年前の1821年にドイツの物理学者であるトーマス・ゼーベックによって発見されました。ゼーベック効果に代表されるような環境の温度差により電気が生み出される現象は、一般に熱電変換現象と呼ばれています。この原理に基づけば、排熱から電気を生成する熱発電素子を構築可能であるため、クリーンで信頼性の高いエネルギー技術として期待されています。最近では、次世代電子技術の有力候補であるスピントロニクス分野（注3）において、電子のスピン（磁気、注1）の性質を利用した熱電変換であるスピンゼーベック効果（注4、図1）が発見され、大面積化や薄膜化の容易さ、高い素子設計自由度の観点から、新しいタイプの熱電変換素子として期待が寄せられています。

しかしながら、これまでの熱電変換現象の研究・応用は、全て物質中の電子を利用したものに限られていました。電子や電子スピンに基づく従来の熱電変換は、絶対零度（摂氏  $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、注2）に向かって温度を下げていくと、劇的にその効率が落ちていき、最終的には消失してしまいます。これは熱電変換現象の効率を決める電子系の“エントロピー”（熱的な揺らぎ・乱雑さの度合い）が、熱力学第三法則（注5）に従って、最終的には低温でゼロになってしまうためです（図1）。この問題ゆえ、これまで熱電現象の応用は高温域（典型的には室温以上）に限られていました。

ところが興味深いことに、物質中には超低温域まで高いエントロピーを保持できる担い手があります。それは原子核のもつ自転の性質である「核スピン（注1）」です。核スピンは電子スピンに比べて、圧倒的に低いエネルギーをもっており、絶対零度に迫る低温域でも揺らぎ続けることが可能なのです（図1）。それでは、“核スピン”を使って熱電変換を引き起こせないのでしょうか？本研究では、核スピンを動力源とした新しい熱電変換現象「核スピンゼーベック効果」の実証を目的としました。

#### 【研究内容】

核スピンによる熱電変換を実証するためには、どのような物質を用いればよいのでしょうか？核スピンのエントロピーが大きいという点は、熱電変換の観点から大変興味深いのですが、従来の電子スピンとは異なり、スピンの偏極率（注1）が極めて小さく、外部磁場でそのスピン方向（S極とN極の方向）を制御することが困難です。つまり、一般に核スピンをこれまでの電子スピンのように取り扱うことはできません。そこで本研究では炭酸マンガン（ $\text{MnCO}_3$ ）という物質に着目しました。 $\text{MnCO}_3$ は大きな核スピン（ $I = 5/2$ ）をもつ $^{55}\text{Mn}$ 原子核から構成される磁石材料であり、非常に強い核スピンと電子スピンの相互作用があることが知られています。この相互作用により、核スピン偏極率が増大するだけでなく、そのスピン方向も外部磁場により制御可能となります。

実験では、 $\text{MnCO}_3$ に白金（Pt）を成膜した試料を用いました（図2（b））。この接合構造に温度差を与えると、 $\text{MnCO}_3$ の $^{55}\text{Mn}$ 核のスピンの熱揺らぎが、 $\text{MnCO}_3/\text{Pt}$ 界面にスピンの性質の流れ（磁気の流れ）である「スピン流」を生み出します（図2（b））。こうして作られたスピン流をPt中の「逆スピンホール効果（注6）」と呼ばれる相対論的效果によって電圧として検出することに成功しました。驚くべきことに、電圧信号の強度が超低温0.1ケルビン（ $-273.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）まで増大し（図3（a））、且つ信号が強磁場域（14テスラ）においても抑制されないことを見出しました（図3（b））。これは、このような極限環境下でも高いエントロピーをもつ核スピンならではの性質が現れた結果といえます。さらに、観測された信号が $\text{MnCO}_3/\text{Pt}$ 界面における核

スピンの緩和機構（コリンハ機構）を取り入れたスピン流理論によって定量的に再現されることを示しました（図2(a)）。コリンハ緩和（注7）は金属中の核スピンの最も基本的な緩和機構として古くから知られてきましたが、それが本研究によりスピン流の生成源になることが見出されたのです。

#### 【研究の学術的・工学的意義と今後の展望】

本研究は、核スピン科学と熱電分野を橋渡しする初めての研究といえます。物質中の原子核がもつ核スピンは、その安全性、低エネルギー性、長いコヒーレンス特性（注8）に基づいて、核磁気共鳴（NMR）や核磁気共鳴画像（MRI）法の根幹要素となり、物理学・化学・医学・薬学などの幅広い分野の研究者によって分析ツールとして利用されてきました。また最近では量子コンピュータ技術において量子情報を担う担体としても注目されています。一方で、熱電分野は次世代のクリーンエネルギー技術の根幹を担う分野として世界規模で研究が行われていますが、これまで核スピンを組み込むことはできていませんでした。本研究により、これらの独立した研究領域を融合させる道が拓かれ、新しい学問分野“核スピン熱電科学”の端緒が開かれたといえます。さらに本発見により、核スピンが単なる分析のツールではなく、それ自身が電気や電流の生成源になるという、新しいパラダイムが生まれました。また、本研究で見出された核スピンゼーベック効果は絶対零度付近の超低温域で増大する熱電変換現象であり、これは電子に基づく従来の熱電変換とは異なる特性です。本現象は量子情報技術や宇宙利用技術に不可欠な、絶対温度4ケルビン（-269.15℃）以下の低温域で機能するパワーデバイス、熱センサー、冷却技術へと展開が可能です。本研究を通じて、低温域の熱利用技術の新しい視座が得られたといえます。

また今回の研究を通じて、核スピンを利用した新しいスピン流生成メカニズム—界面コリンハ機構—が見出されました。スピントロニクス分野（注3）の根幹をなすスピン流の生成・制御法の開拓は当該分野の普遍的なテーマであり、世界的な関心も高いトピックです。界面コリンハ機構に基づけば、核スピンのもつ巨大なエントロピーを直接、スピン流を介して取り出すことができ、最終的には電力へと変換することが可能です。本研究成果により、従来不可能であった、核スピンのもつ角運動量を外部へと自在に取り出したり、エネルギーに変換する新しい科学技術の可能性が拓かれました。

#### 研究支援

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 ERATO 齊藤スピン量子整流プロジェクト（No. JPMJER1402）、科学研究費補助金（No. 19H05600, No. 19K21031, No. 20H02599, No. 20K22476, No. 20K15160, No. JP26103005）、東京大学卓越研究員制度などによる支援を受けて行われました。

#### 4. 発表雑誌：

雑誌名：「Nature Communications」

論文タイトル：Observation of nuclear-spin Seebeck effect

著者：T. Kikkawa\*, D. Reitz, H. Ito, T. Makiuchi, T. Sugimoto, K. Tsunekawa, S.

Daimon, K. Oyanagi, R. Ramos, S. Takahashi, Y. Shiomi, Y. Tserkovnyak, and  
E. Saitoh

DOI 番号：10.1038/s41467-021-24623-6

アブストラクト URL：<https://www.nature.com/articles/s41467-021-24623-6>

## 5. 発表者：

吉川 貴史（東京大学 大学院工学系研究科 物理工学専攻 助教／東北大学 材料科学高等研究所・同 金属材料研究所 助教 [研究開始時]）

齊藤 英治（東京大学 大学院工学系研究科 物理工学専攻 教授／東北大学 材料科学高等研究所 教授）

## 6. 問い合わせ先：

### 【研究に関すること】

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻

助教 吉川 貴史（きっかわ たかし）

TEL: 03-5841-6853 E-mail: [t.kikkawa@ap.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:t.kikkawa@ap.t.u-tokyo.ac.jp)

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻

教授 齊藤 英治（さいとう えいじ）

TEL: 03-5841-6505 E-mail: [eizi@ap.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:eizi@ap.t.u-tokyo.ac.jp)

### 【広報に関すること】

東京大学大学院工学系研究科 広報室

Tel: 070-3121-5626 E-mail: [kouhou@pr.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:kouhou@pr.t.u-tokyo.ac.jp)

東北大学材料科学高等研究所（WPI-AIMR） 広報戦略室

Tel: 022-217-6146 E-mail: [aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp](mailto:aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp)

## 7. 用語解説：

（注1）スピン（核スピン、電子スピン）

原子を構成している電子や原子核が有する自転のような性質。スピンの状態には上向きと下向きという2つの状態がある。電子スピンの向きが全て同じ方向に揃う（＝スピンの偏極する）と、物質は磁石の性質を示す。原子核のもつスピンである核スピンは、エントロピー（揺らぎ）が大きく、スピンの偏極率（偏極の度合い）が小さいため、物質の磁石としての性質には寄与しない。一方で、その低エネルギー性、長いコヒーレンス特性（注8）に基づいて、医療現場などで使われる核磁気共鳴画像（MRI）法の根幹要素になっている。

（注2）絶対温度、絶対零度、摂氏

分子や原子の運動が理論上完全に凍結する温度を絶対零度（0 K、ゼロケルビン）と呼び、摂氏（セルシウス温度）に換算すると $-273.15$  °Cである。絶対温度  $T$  (K) と摂氏  $t$  (°C) の関係は、 $T$  (K) =  $t$  (°C) + 273.15 で与えられる。

（注3）スピントロニクス

電子の磁氣的性質であるスピンを利用して動作する全く新しい電子素子（磁気メモリ、トランジスタ、ダイオードなど）を研究開発する分野のこと。

(注4) (電子) スピンゼーベック効果

磁石につけた温度勾配に平行にスピン流が生じる現象。このスピン流が生じている場所に、金属を取り付けると、金属中にスピン流が流れ込み、逆スピンホール効果(注6)によって、電圧に変換される。スピン流を利用した新たな熱電変換現象として期待されている。

(注5) 熱力学第三法則

物質の熱や輸送現象それに伴う力学を取り扱う「熱力学」という物理学基礎理論の基本法則の一つであり、絶対零度(注2)ではエントロピーが消失するという定理である。

(注6) 逆スピンホール効果

スピン流が流れる方向と垂直な方向に電圧が発生する現象。電子のスピンと軌道の相互作用により、上向きスピンの電子と下向きスピンの電子が互いに逆方向に散乱されることによって生じる。スピンの情報と電気の情報をつなぐ現象として、スピントロニクス分野で重要である。

(注7) コリンハ緩和

金属中の核スピンの緩和(核スピン状態の変化)の機構であり、核スピンが伝導電子スピンと相互作用することに由来している。コリンハ緩和では、核スピンによって散乱された伝導電子のスピン方向が反転する。1950年に物理学者コリンハによって理論提唱された。

(注8) 長いコヒーレンス特性

スピンの歳差運動のもつ位相の情報は一般に散乱などを通じて失われていくが、核スピンの場合、位相情報の保持時間が長いことが知られている。

8. 添付資料：

環境の温度 熱電現象	室温などの高温域	絶対零度付近の超低温
ゼーベック効果 (1821年)	<p>熱揺らぎにより電荷キャリアと電流が発生</p>	<p>電荷キャリアが凍結電流は消失</p>
電子スピンゼーベック効果 (2008年)	<p>スピンの揺らぎによりスピン流が発生</p>	<p>スピンの揺らぎが凍結スピン流は消失</p>
核スピンゼーベック効果 (2021年)	<p><b>核スピン：</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・原子核が示す自転の性質</li> <li>・絶対零度（摂氏-273.15℃）に迫る超低温まで揺らぎ続ける</li> </ul> <p><b>核スピンゼーベック効果：</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・核スピンによる初めての熱電変換現象</li> <li>・超低温まで信号が増大</li> </ul>	

図1 熱電変換現象とその高温域・超低温域での振る舞いの模式図

最も代表的な熱電変換現象であるゼーベック効果は、金属や半導体に温度差を与えると、温度の勾配に沿って電流（電圧）が発生する現象である。一方でスピンゼーベック効果は、磁石に温度勾配を付けると、磁石内部の電子スピンの揺らぎが隣り合うスピンの伝わることで、スピン流（磁気の流れ）が生じる現象である。このスピン流が生じている場所に、金属を取り付けると、金属中にスピン流が流れ込み、最終的には、逆スピンホール効果（注6）によって電圧に変換されるため、スピン流を利用した熱電変換を実現する。しかしながら、絶対零度（注2）に迫る低温域では、ゼーベック効果の場合は電流を駆動するキャリアが凍結することで信号が消失し、電子スピンゼーベック効果の場合はスピン流を駆動するスピンの揺らぎが凍結することで信号が消失してしまう。一方、本研究で着目した核スピンIは、物質の原子を構成する原子核がもつスピンであり、電子系に比べて極めて低いエネルギーで揺らぐことが可能である。今回の研究により、この核スピンの熱揺らぎ（エントロピー）をスピン流として取り出し、最終的には電圧へ変換する現象—核スピンゼーベック効果—が見出された。

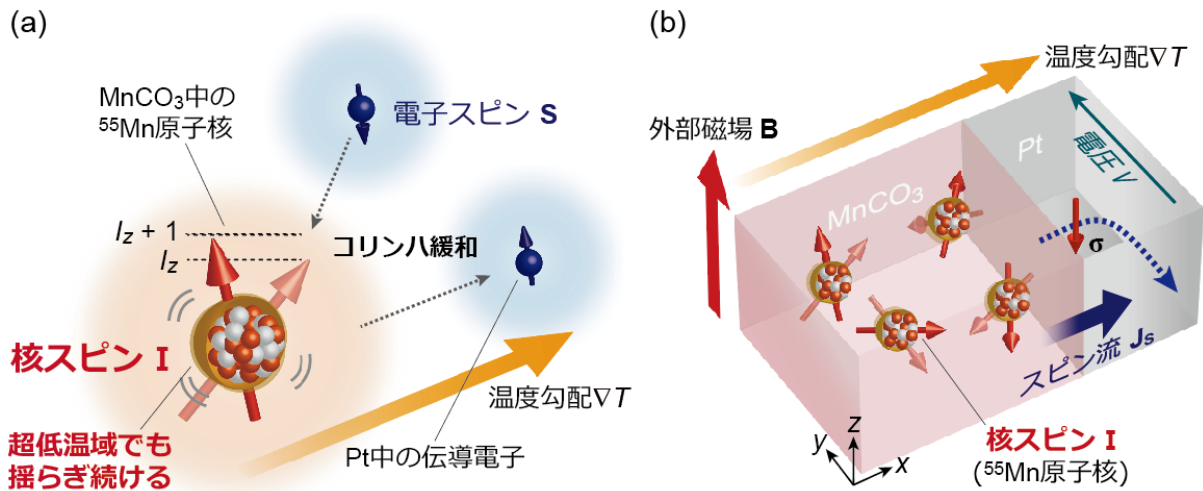


図2 核スピン、コリンハ緩和、核スピンゼーベック効果実験の模式図

(a) 核スピンの状態 ( $I_z$ ) は、伝導電子がもつスピン (電子スピン) との相互作用により変化する (コリンハ緩和、注7)。この時生じた散乱により、伝導電子のスピン方向が反転することでスピンの流れが生成される。これが核スピンゼーベック効果の原理となるのが本研究により明らかとなった。(b) 核スピンゼーベック効果測定の様式図。炭酸マンガ (MnCO<sub>3</sub>) に白金 (Pt) を接合させた試料に温度勾配  $\nabla T$  を与えると、接合界面における <sup>55</sup>Mn 核スピンと Pt の伝導電子スピンの間でコリンハ緩和が生じ、スピン流  $J_s$  が生成される。Pt 層に流れ込んだスピン流は、スピン偏極方向  $\sigma$  とスピン流が流れる方向  $J_s$  の両方に直交する向きの電圧  $V$  に変換され、最終的には電気的に検出される。

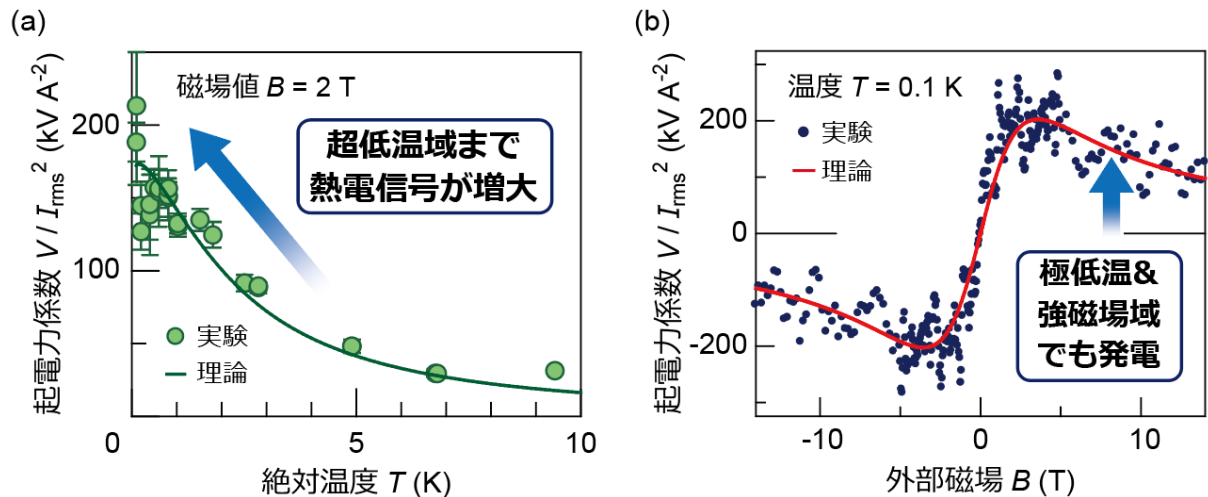


図3 炭酸マンガ MnCO<sub>3</sub>/白金 Pt 接合試料における核スピンゼーベック効果の実証実験

(a) 起電力係数の温度依存性。絶対零度ゼロケルビン (0 K) に向かって起電力係数  $V/I_{rms}^2$  が増大していることがわかる。ここで縦軸は観測された電圧  $V$  を試料に与えた熱流 (電流  $I_{rms}$  の二乗に比例) で規格化した量である。(b) 絶対温度 0.1 ケルビン (-273.05 °C) における起電力係数  $V/I_{rms}^2$  の磁場依存性。信号が強磁場域の 14 テスラ (T) においても抑制されず、有意に残っている。これは従来の電子スピンに基づくスピンゼーベック効果とは完全に異なる結果である。緑色及び青色の●が実験結果を表し、実線がコリンハ緩和に基づく核スピンゼーベック効果の計算値である。実験結果が定量的に再現されていることがわかる。