

令和3年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

スピン熱電発電素子による

同位体発電システム開発に向けた基盤構築

成果報告書

令和4年3月

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構が実施した令和 2 年度ー令和 3 年度「スピン熱電発電素子による同位体発電システム開発に向けた基盤構築」の成果を取りまとめたものです。

## 目次

概略 .....	iv
1. はじめに .....	1
2. 業務計画	
2.1 全体計画 .....	3
2.2 各年度計画 .....	4
3. 業務の実施内容及び成果	
3.1 スピン熱電素子の耐放射線特性の研究 .....	5
3.1.1 スピン熱電素子作製システムの整備 【R2-R3】 .....	5
3.1.2 スピン熱電素子に対するガンマ線照射効果の実験 【R2-R3】 .....	13
3.1.2 スピン熱電素子に対する中性子線照射効果の実験 【R2-R3】 .....	18
3.1.2 スピン熱電素子に対するベータ線照射効果の実験 【R3】 .....	23
3.2 研究推進 【R2-R3】 .....	26
4. 結言 .....	29

## 図一覧

図 1-1	スピン同位体発電システム概念図	1
図 1-2	スピン熱電素子の高エネルギー重イオン照射に対する耐性のまとめ	2
図 2-1	令和 2 年度の全体計画図	3
図 3-1	スピン熱電素子の基本構成	5
図 3-2	異なる成膜装置で作製したスピン熱電素子	6
図 3-3	成膜装置（左）で作製した YIG/Pt 系スピン熱電素子のテスト試料（右）	7
図 3-4	作製した YIG/Pt 系スピン熱電素子の出力電圧外部磁場依存性	8
図 3-5	PPMS 用のスピン熱電測定試料ホルダー	8
図 3-6	完成したクリーンブース外観（上）と移設直後の成膜装置（下）	10
図 3-7	作製した YIG/Pt 系スピン熱電素子の TEM 像	11
図 3-8	室温環境下でのガンマ線照射効果	13
図 3-9	高温（150°C）乾燥環境下でのガンマ線照射効果	14
図 3-10	高温（150°C）乾燥環境下でのガンマ線照射効果（温度依存性）	14
図 3-11	高温（150°C）多湿環境下でのガンマ線照射効果	15
図 3-12	高温（150°C）乾燥環境下でのガンマ線照射効果（温度依存性）	15
図 3-13	高温（150°C）乾燥環境下でのガンマ線照射効果（照射量依存性）	16
図 3-14	高温（150°C）乾燥環境下でのガンマ線照射効果（Pt 膜厚の効果）	17
図 3-15	JRR-3 の中性子ビーム実験装置配置図	18
図 3-16	JRR-3 において使用される試料封入キャプセル	19
図 3-17	照射量 $5.5 \times 10^{15}$ n/cm <sup>2</sup> の中性子線照射効果	20
図 3-18	照射量 $1.0 \times 10^{17}$ n/cm <sup>2</sup> の中性子線照射効果	20
図 3-19	照射量 $1.0 \times 10^{18}$ n/cm <sup>2</sup> の中性子線照射効果	20
図 3-20	熱電効率及び磁化に対する中性子線照射効果（照射量依存性）	21
図 3-21	ベータ線照射効果（Pt 膜厚 5 nm）	24
図 3-22	ベータ線照射効果（Pt 膜厚 10 nm）	24
図 3-23	熱電効率に対するベータ線照射効果（照射量依存性）	25
図 3-24	国際会議での口頭発表（オンライン）の様子	27

## 略語一覧

CEA: Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (原子力・代替エネルギー庁)

ECR: Electron Cyclotron Resonance (電子サイクロトロン共鳴)

GGG: Gadolinium Gallium Garnet (ガドリニウムガリウムガーネット)

HEPA: High Efficiency Particulate Air Filter (高性能粒子捕獲エアフィルター)

JRR-3: Japan Research Reactor No.3 (研究用原子炉)

LED: Light Emitting Diode (発光ダイオード)

PPMS: Physical Property Measurement System (物理特性測定システム)

RTG: Radioisotope Thermoelectric Generator (放射性同位体熱電気転換器)

SSE: Spin Seebeck Effect (スピンゼーベック効果)

TEM: Transmission Electron Microscope (透過電子顕微鏡)

YIG: Yttrium Iron Garnet (イットリウム鉄ガーネット)

## 概略

高放射線環境下で動作する熱電素子の開発には大きな可能性が秘められており、宇宙探査や海底調査等の極地探査用電源として将来的に大きな潜在需要が見込まれる。熱を電気に変換する熱電素子は、通常異種半導体を接合した構造（熱電対）が用いられている。しかし、この構造は高エネルギーの放射線に弱く、性能劣化を起す要因となる。このため、同位体電池を構成する放射性同位体は、遮蔽の容易なアルファ粒子（He 原子核）のみを放出する特殊な核種（ $^{238}\text{Pu}$  の一択）に限定されることから、大きな制約が生じていた。

この困難を克服するためには、新しい発想の熱電変換技術の導入が必要となる。その一つの試みとして、固体中の電子がもつ磁気の性質「スピン」を制御する研究分野「スピントロニクス」に着目する。スピントロニクスは、情報通信技術分野における省エネルギー技術として大きな期待が寄せられ、世界中で研究開発が進められている。この優れた省エネ特性に加え、スピントロニクス素子には半導体素子が苦手な放射線に対する耐性があるとされ、高放射線にさらされる小型人工衛星や高度飛行をする旅客機のフライトコンピュータなどのメモリに応用されるようになった。

近年研究代表者らは、通常の熱電素子を電子スピンによる仕組みに置き換えた「スピン熱電素子」の利用により、放射線に対する弱点を原理的に回避する方法を提案した。この「スピン同位体発電システム」の基本コンセプトは、放射性同位体が生み出す有害な放射線を適切に遮蔽しつつ、そこから生まれる熱を電力に変換することで有益なエネルギー源となすものである。これまでに、実際に作製した素子に高エネルギーの放射線である重イオン線やガンマ線等の放射線を照射し、その放射線耐性の検証に取り組んできた。熱源として使用済み核燃料を想定し、重イオン線を含む高エネルギーの核分裂片に直接さらされる環境下を想定しても、数百年にわたって素子の熱電性能が劣化しない見積もりとなることを明らかにしている。この研究成果を、将来的に使用済み核燃料等から生じる熱を安全に有効活用する技術の開発につなげるため、本研究にてその研究基盤構築を加速する。

研究初年度に当たる令和 2 年度は、スピン熱電素子による同位体発電システム開発の基礎研究を行うための基盤整備を目的とした。特に、金属薄膜の成膜装置を導入し、良質のスピン熱電素子作製システムを整備した。また、スピン熱電素子に対するガンマ線照射効果を調査する実験及び解析を進め、令和 3 年度以降実施が可能となる中性子線照射効果に関する事前準備を行った。

令和 3 年度は、スピン熱電素子作製に最適なクリーンブースを導入し、研究開発基盤を完成させた。素子作製に関わる既存機器をクリーンブース内に移設し、YIG/Pt 系スピン熱電素子の作製を行った。各種放射線照射実験の結果を反映させて、熱源として放射性同位体を用いた場合の最適な核種の選定を行うための YIG/Pt 系スピン熱電素子に関する基礎データを取得した。高温多湿環境下でのガンマ線照射素子のスピン熱電発電性能が劣化したため、原因要素を突き止めるための対照実験としてガンマ線非照射素子に対する高温多湿の影響を調べた。対策として、Pt の膜厚を調整することで、熱電発電性能の劣化を抑制できることを確認した。国立研究開発法人日本原子力開発機構の研究用原子炉 JRR-3 等を利用して、スピン熱電素子の中性子線照射実験を実施した。国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所のベータ線照射施設等を利用して、スピン熱電素子のベータ線照射実験を実施した。以上の、各種照射実験データに基づき、スピン熱電素子の耐放射線特性を検討した。

成膜装置とクリーンブースの導入により、オンサイトで試料作製から照射実験までをシームレ

スに行う環境が整った。この他、関連研究会や学会等での外部発表や、本研究に参加する博士研究員も確保でき、研究推進も成果を上げた。

本研究の遂行により、YIG/Pt 系スピン熱電素子は高温環境下でもガンマ線に対して強い放射線耐性を有することが判明した。このことから、熱源として利用できる放射性同位体としては、これまで実際に用いられてきたアルファ崩壊核種  $^{238}\text{Pu}$  に加え、ガンマ線も同時に放出する核種が新たな候補核種となりえる。その中でも、 $^{241}\text{Am}$  に着目をした。

$^{241}\text{Am}$  は、原子番号 95、半減期 432.2 年のアルファ放射体で、超ウラン元素の一つである。 $^{241}\text{Am}$  がアルファ崩壊して  $^{237}\text{Np}$  となる際に、アルファ線のエネルギー 5.4 MeV をほぼ熱として遮蔽体に放出し、同時にガンマ線も放出する。ガンマ線のエネルギーは非常に低く、僅か 0.06 MeV のため、優れたアルファ線源として活用されており、厚さ計、煙感知器、Am-Be 中性子線源、水分計などに用いられる。また、低エネルギーガンマ線源としても、蛍光 x 線分析装置、硫黄計、骨成分分析装置に用いられている。さらに、宇宙利用で重要となる放射性同位体熱電転換器の熱源としては、半導体ベースの従来型熱電素子の組み合わせが可能な半減期が 87.7 年の  $^{238}\text{Pu}$  と比較して、ガンマ線耐性を有するスピン熱電素子と  $^{241}\text{Am}$  を組み合わせた場合、より長期間の電力源として利用することが可能となる。

また、 $^{241}\text{Am}$  は  $^{241}\text{Pu}$  のベータ崩壊（半減期は 14.4 年）によっても生成するので、使用済燃料の再処理で取り出した Pu（回収プルトニウムという。）の保管期間が長くなると  $^{241}\text{Pu}$  の割合が減り、 $^{241}\text{Am}$  の割合が増加する。 $^{241}\text{Am}$  が増加すると、核分裂物質が減少するとともに、中性子吸収が増えるため、原子炉燃料としての性能が悪くなる。100 万キロワット級の原子力発電所からは、毎年約 20 トンの使用済み核燃料が発生し、国内で保管している総量は約 17,000 トンに及ぶ。現在、これらの廃棄物処理の負担軽減を目指し、分離変換技術の研究開発が進められているが、この過程で  $^{241}\text{Am}$  を含む長寿命のマイナーアクチノイドが分離される。この分離されたマイナーアクチノイドのさらなる減容化のために、加速器を用いた核変換技術の実用化に向けた研究が進められている。本研究で整備された研究基盤を活用して研究を進め、スピン熱電素子との組み合わせによる熱源としての利用の道が開かれれば、将来的にマイナーアクチノイドを「廃棄物」ではなく「有用な資源」と見なす時代が訪れるようになると期待される。

これまで、原子力研究分野とスピントロニクス研究分野は、国内外を見渡してもほとんど接点を持たない状況であった。本研究の推進により、我が国に原子力利用の新しい発想に基づく研究開発の基盤が整備され、原子力とスピントロニクスという二つの研究分野間で技術・知識・人材の交流が生み出される起点が誕生した。この取り組みが、今後ますます活性化することで、これまでに無い発想に基づく原子力利用の展開が導かれることが期待される。今後、我が国が先端を走るスピントロニクス研究分野に、原子力分野固有の研究ツールを取り込むことで他国に類を見ない研究拠点形成を進める。

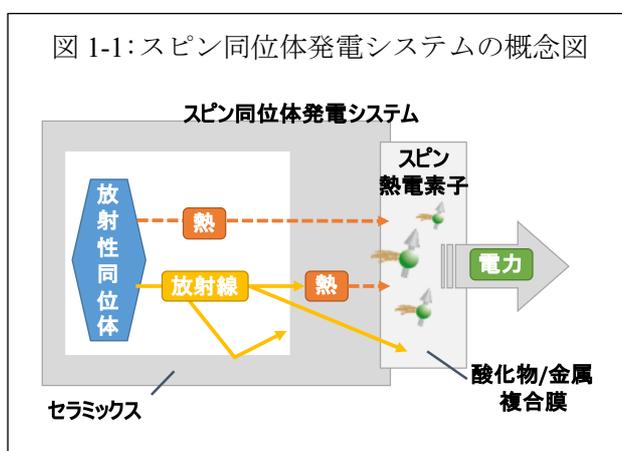
## 1. はじめに

あらゆるエネルギーの中で、最も身近な「熱」と最も便利な「電気」。その二つを結びつけるのが熱電素子である。熱はいたるところで発生するが、その多くは廃熱として環境に捨てられる。とりわけ、原子力発電の燃料には使用後も放射性同位体が含まれ、原子核崩壊熱を恒常的に放出することからその長期管理が極めて重要な課題となる。しかし、ここでその熱エネルギーを上手に転換し電気として利用する手立てがあれば、長期間動作する極めて安定な電源と見なすことができる。実際に、太陽光発電が使えない深宇宙探査機には、放射性同位体と熱電素子を組み合わせた放射性同位体熱電転換器（RTG）が搭載されており、数十年にわたる長期ミッションを支え今なお深宇宙の姿を地球に送信し続けている。また、令和元年7月に打ち上げられた米国火星探査機パーセベランスにも RTG が主電源として使用されている。こうしたことから、高放射線環境下で動作する熱電素子の開発には大きな可能性が秘められており、今後の極地探査用電源として潜在的需要が見込まれる。

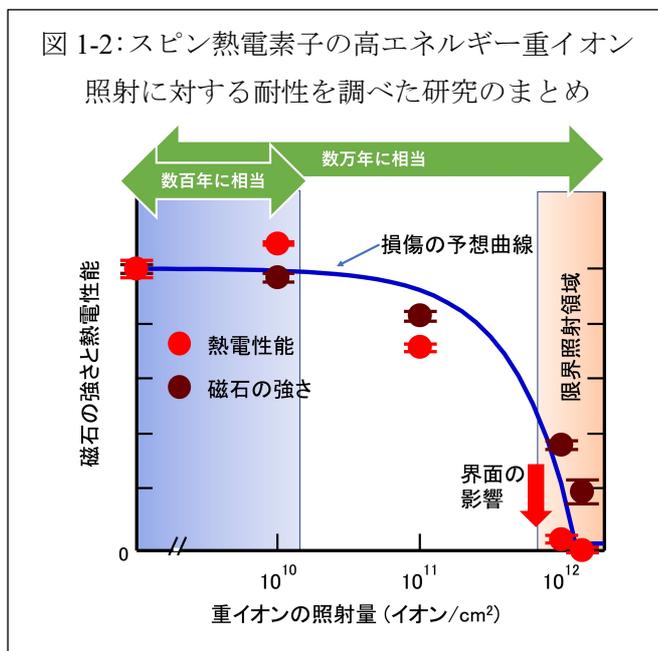
熱を電気に変換する熱電素子は、通常異種半導体を接合した構造（熱電対）が用いられている。しかし、この構造は高エネルギーの放射線に弱く、性能劣化を起こす要因となる。このため、同位体電池を構成する放射性同位体は、遮蔽の容易なアルファ粒子（He 原子核）のみを放出する特殊な核種（ $^{238}\text{Pu}$  の一択）に限定されることから、大きな制約が生じていた。

この困難を克服するため、本研究では、固体中の電子がもつ磁気の性質「スピン」を制御することで従来のエレクトロニクスを凌駕する機能を開発する研究分野「スピントロニクス」に着目する。スピントロニクスは、情報通信技術分野における省エネルギー技術として大きな期待が寄せられ、世界中で研究開発が進められている。この優れた省エネ特性に加えて、スピントロニクス素子には半導体素子が苦手な放射線に対する耐性があるとされ、高放射線にさらされる小型人工衛星や高度飛行をする旅客機のフライトコンピュータなどのメモリに応用されるようになった。

以上の知見を踏まえ、熱電素子における半導体接合を電子スピンによる仕組みに置き換えた「スピン熱電素子」を利用することで、放射線に対する弱点を原理的に回避する方法を提案した。この「スピン同位体発電システム」の基本コンセプトは、放射性同位体が生み出す有害な放射線をセラミックス等の材料で適切に遮蔽しつつ、そこから生まれる熱を電力に変換することで有益なエネルギー源となすものである（図 1-1）。



これまでに、実際に作製した素子に高エネルギーの放射線である重イオン線やガンマ線等の放射線を照射し、その放射線耐性の検証に取り組んでいる。熱源として使用済み核燃料を想定し、重イオン線を含む高エネルギーの核分裂片に直接さらされる環境下を想定しても、数百年にわたって素子の熱電性能が劣化しない見積もりとなることが明らかになっている[1] (図 1-2)。



本研究で開発するスピン熱電素子による同位体発電システムは、次の特性を持つと期待される。

- 1) 半導体を使わない構造のため素子自体の遮蔽防護が不要で、熱源の放射性元素に近接でき、
- 2) 放射線による素子の損傷が磁性体/金属界面の一部に発生した場合も、影響は局所的に留まることから熱電性能の急速な劣化が抑制されるなどの望ましい特性を示す。

半導体素子に対する社会的要請として、耐放射線特性の付与が求められている。従来は、シリコンカーバイド SiC などワイドギャップ半導体の利用による耐放射線素子の開発が進められてきた。しかし、電荷を情報キャリアに利用する以上、その耐放射線特性は量的な向上にとどまる。電荷の代わりにスピンをキャリアに用いれば、原理的な放射線耐性が付与され、耐放射線素子開発に質的な変革をもたらされる。この技術イノベーションに向けた基盤構築を本研究で目指す。

文献調査や個人ネットワークに基づく情報収集によれば、本研究のようにスピントロニクスと原子力分野を結びつける研究の試みは過去検討すらされた形跡がなく独創性が高い。このため、速やかに研究環境を整備しスピン熱電素子の同位体発電への応用展開を図ることができれば、国際的に大きな優位性を確保することができる。

将来的には、我が国が先端を走るスピントロニクス研究分野に、原子力分野固有の研究ツールを取り込むことで他国に類を見ない研究拠点形成を目指す。本研究が起点となることで、両研究分野の交流が活性化し、20世紀に量子科学として勃興した原子力が今またその輝きを強くする。同時に、スピントロニクスも全く新しい研究フェーズへと前進する。今後 10 年程度で、我が国が特に強みを持つスピントロニクスと原子力工学分野に加え、耐放射線素子を必要とする宇宙開発分野や IoT 分野の基礎科学研究を取り込んだ、より大規模な新興・融合領域へと集約する。

## 2. 業務計画

### 2.1 全体計画

本業務の全体計画図を図 2-1 に示す。

図 2-1: 令和 2 年度及び令和 3 年度の全体計画図

	令和2年度	令和3年度
(1) スピン熱電素子の耐放射線特性の研究		
①スピン熱電素子作製システムの整備	成膜装置構築	素子作製
②スピン熱電発電に対するガンマ線照射効果の実験	実験	実験・解析 まとめ・評価
③スピン熱電発電に対する中性子線照射効果の実験	実験	実験・解析 まとめ・評価
④スピン熱電発電に対するベータ線照射効果の実験		実験・解析 まとめ・評価
(2) 研究推進	推進会議	推進会議

## 2.2 各年度計画

各年度の計画の概要を記す。

### 2.2.1 令和2年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和2年度は、スピン熱電素子による同位体発電システム開発の基礎研究を行うための基盤整備を行う。特に、良質のスピン熱電素子作製システムを整備し、作製した素子に対するガンマ線照射効果を調査する実験及び解析を進めるとともに、令和3年度以降実施が可能となる、中性子線照射効果に関する事前準備を行う。

### 2.2.2 令和3年度の成果の目標及び業務の実施方法

令和3年度は、スピン熱電素子作製に最適なクリーンブースを導入し、研究開発基盤を完成させる。素子作製に関わる既存機器をクリーンブース内に移設し、YIG/Pt系スピン熱電素子の作製を行う。各種放射線照射実験の結果を反映させて、熱源として放射性同位体を用いた場合の最適な核種の選定を行うためのYIG/Pt系スピン熱電素子に関する基礎データを取得する。高温多湿環境下でのガンマ線照射素子のスピン熱電発電性能が劣化したため、原因要素を突き止めるための対照実験としてガンマ線非照射素子に対する高温多湿の影響を調べる。また、光電子分光を用いた界面電子状態の解析も検討する。実験データに基づき、スピン熱電素子の耐放射線特性を実証する。国立研究開発法人日本原子力研究開発機構（以下、「原子力機構」と略す。）の研究用原子炉JRR-3等を利用して、スピン熱電素子の中性子線照射実験を実施する。実験データに基づき、スピン熱電素子の耐放射線特性を実証する。国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所（以下「量研機構(高崎)」と略す。）のベータ線照射施設等を利用して、スピン熱電素子のベータ線照射実験を実施する。実験データに基づき、スピン熱電素子の耐放射線特性を実証する。

### 3. 業務の実施内容及び成果

以下に、2 カ年計画全体の実施内容及び成果を述べる。

#### 3.1 スピン熱電素子の耐放射線特性の研究【R2~R3】

##### 3.1.1 スピン熱電素子作製システムの整備

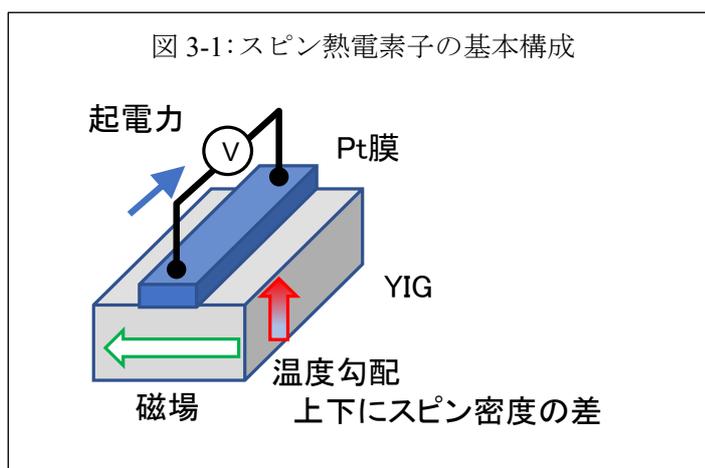
スピン熱電素子作製に最適な成膜装置を導入し、研究開発基盤を整備した。機器の導入、成膜条件の調整を行い、YIG/Pt系スピン熱電素子の一般的な性能値 $0.1 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度[2]を確認した。【R2】

スピン熱電素子の YIG/Pt 界面の水蒸気による劣化を避けるため適切な皮膜処置、及び出力を取り出すための配線加工等が必要となったため、そのために必要な清浄度を実現するクリーンブースを導入した。【R3】

##### (1) スピン熱電素子の概要

近年、電子のスピン自由度を活用するスピントロニクスは、エネルギー問題を解決する手段として注目を集めている。熱をスピンの流れ（スピン流）に変換する、「スピンゼーベック効果」[3]を用いれば、効率よく廃熱を回収できる可能性が指摘されている。電荷自由度に起因するゼーベック効果に類似し、強磁性金属におけるスピンゼーベック効果では、温度勾配により高温側と低温側から互いに逆向きにスピン偏極した電子の流れが発生する。同現象は電気を全く通さない絶縁体でも生じるため[4]、素子全体に生じるジュール熱損失が大幅に軽減される。

生成されたスピン流は、逆スピンホール効果[5]と呼ばれる量子相対論効果によって電気エネルギー（起電力）に変換可能である。この現象を示す系として良く調べられているのが、磁性体上に成膜した常磁性重金属薄膜系である。代表的には図 3-1 の通り、絶縁体のフェリ磁性体イットリウム鉄ガーネット（ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ; YIG）上に堆積させた 5 nm 厚程度の白金（Pt）薄膜が挙げられる。この系は Pt をスパッタ法で比較的簡便に作製できる。薄膜の積層方向に温度勾配をつけることにより薄膜の厚み方向にスピンゼーベック効果を発現させ、さらに、重元素である Pt の大きなスピン軌道相互作用を用いた逆スピンホール効果により、スピン流を電流に変換し起電力として取り出すことができる。すなわち、スピンゼーベック効果と逆スピンホール効果を組み合わせることで、スピンを介した熱電素子「スピン熱電素子」を構成することができる。

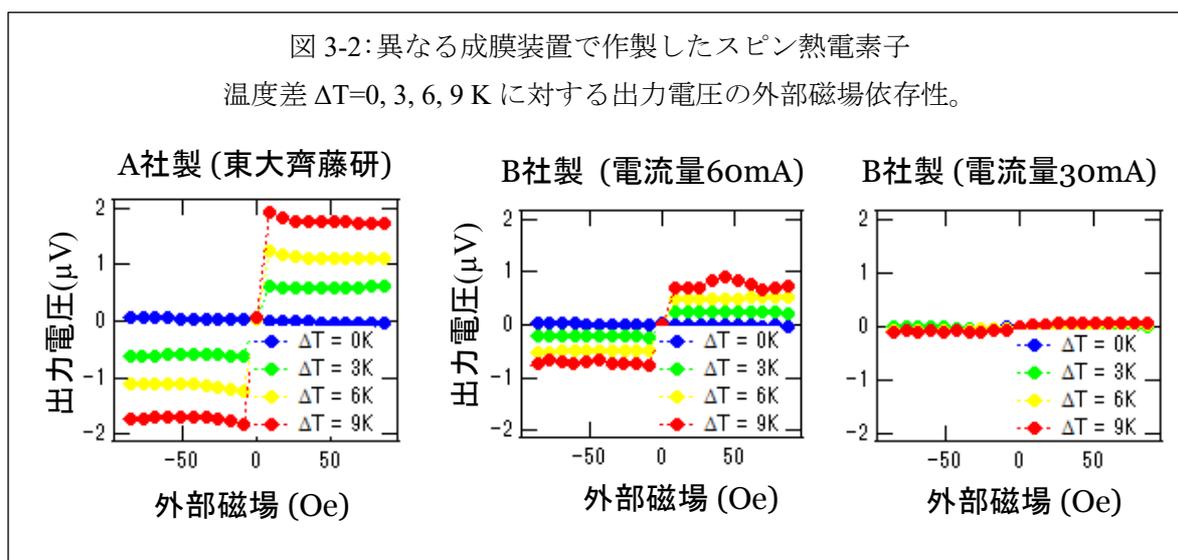


このような、熱とスピンを交互に変換し活用するような研究分野はスピントロニクス（Spin Caloritronics）とも呼ばれ当該分野で盛んに研究されている[6]。

本研究では、スピン熱電素子の耐放射線特性の研究を実施するにあたり、これまで共同研究先の国立大学法人東京大学大学院工学系研究科齊藤研究室（以下、「齊藤研究室」と略す。）で行っていた素子作製を、耐放射線実験を主に行う原子力機構にて完了できるように、スピン熱電素子作製システムの整備を行った。

## (2) スピン熱電性能の成膜装置依存性

これまでの試料作成の実績から、スピン熱電素子の性能は Pt を成膜する装置によって異なることがわかっている。図 3-2 は、異なる成膜装置で作製したスピン熱電素子の性能を比較した結果である。高性能な A 社製の成膜装置（齊藤研究室所蔵）で作製した素子に比べ、B 社製の装置（業者に依頼したテスト試料）では、同じ温度差に対する出力電圧の値が 1/3 以下になっている。この原因は、未だ完全に解明されていないが、光電子分光法を用いた界面元素分析の結果 [7]、スパッタリングによる YIG/Pt 界面付近に誘導された化学反応による鉄元素の価数変化が影響を及ぼしていると示唆されている。このため、本研究で用いる成膜装置としては、真空チャンバー内に発生するプラズマが直接接触することによる試料表面の劣化を避けるため、イオン発生源と試料室を分離するような設計が望ましい。



## (3) 成膜装置の仕様

導入した小型 ECR イオンシャワー装置（型番:EIS-200ERP）は、磁場中の電子サイクロトロン共鳴（Electron Cyclotron Resonance: ECR）を利用した ECR イオン銃を搭載する。この ECR イオン銃は、無電極放電型のイオン銃であり各種ガスをイオン化し均一でしかも長時間安定したビームを得ることができる。本装置の ECR イオン銃では、最高 3 kV までの加速と有効ビーム径  $\phi 20$  mm のイオンビームが得られる。また、イオン発生源が試料室から分離しているため、プラズマによる試料表面の劣化が軽減される特徴を有する。一般に、微細加工研究、物性研究、分析装置の試料作製等、巾広い応用分野に使用でき、絶縁材料の試料においてもイオンビーム照射による

チャージアップを緩和するためにニュートライザー機構を備える。また、試料へのダメージを嫌う半導体ウェハのパターンエッチング、生物試料のエッチング、薄膜作製等に最適な中加速電極ユニットの取り付けもオプションとして可能である。ビーム照射時の各条件の設定を PC 上で行い、各種の自動制御を行うことができる。これにより、ビーム条件の選び出しや、加工中のプラズマ環境等をリアルタイムでモニタリングすることが可能である。

以下、本装置の仕様を列挙する。

・イオン銃	電子サイクロトロン共鳴 (ECR) 型
・適用イオン化ガス	Ar
・加速電圧	20~3000 V 連続可変
・イオン流密度	高加速電極ユニット使用 (2000 V、Ar) 1.5 mA/cm <sup>2</sup> 以上
・イオンビーム有効径	φ20 mm (FWHM 35mm)
・イオン流安定度	±5 %/2 h
・最大試料寸法	φ4 inch シリコンウェハ
・動作真空度	6×10 <sup>-3</sup> ~2×10 <sup>-2</sup> Pa
・サイズ	1050 (W)×650 (D)×1260 (H) mm
・重量	150 kg

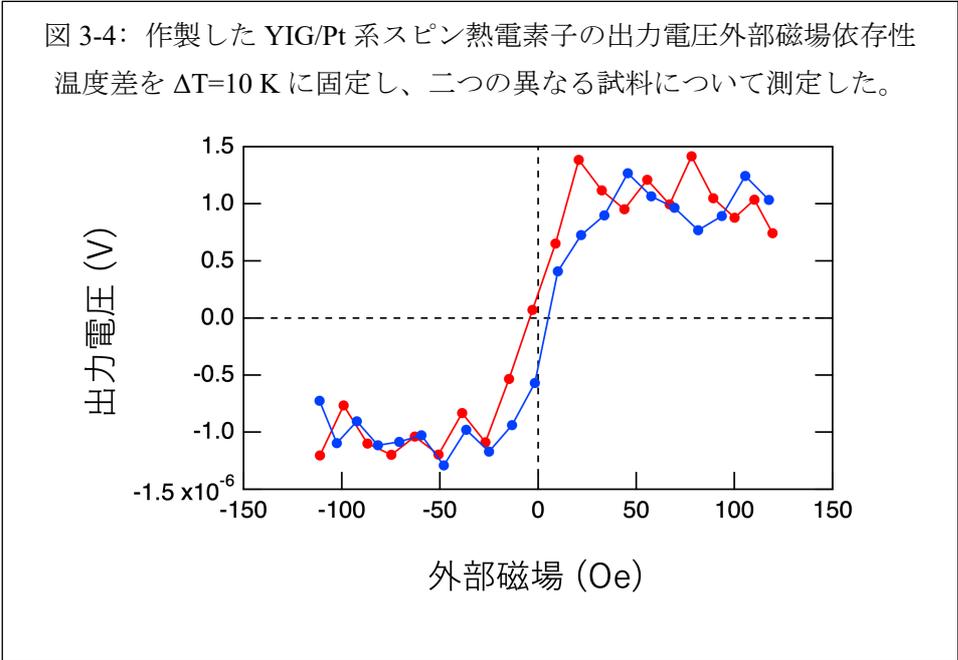
#### (4) 成膜条件

導入した成膜装置で、スピン熱電素子の試作を行った。基板として、購入したガドリウムガリウムガーネット (Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; 以下「GGG」と記す。) の (111) 結晶面基板に液相エピタキシャル成長で成膜した YIG (111) を用いた。基板サイズは、6 mm×2 mm、素子の膜構成は、Pt (12 nm) / YIG (4 μm) / GGG 基板 (0.5 mm) である。ここで、丸括弧内の数値はそれぞれの膜厚を示す。加速電圧は 1000 V、成膜時電流は 1.85 mA/cm<sup>2</sup>、成膜時間は 1550 s、成膜時真空度は 8.1×10<sup>-3</sup> Pa であり、Pt は多結晶となっている。

図 3-3 に成膜装置の外観と実際に成膜した試料の写真を示す。



図 3-4 は、膜厚方向に温度差 10 K をかけたときの SSE 信号の外部磁場依存性を、成膜した二つのテスト試料に対し測定した結果である。測定は、図 3-5 に示すような試料ホルダーを用いて国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究所（以下、「原子力機構（東海）」と略す。）内の物理特性測定システム PPMS（日本カンタム・デザイン株式会社）により実施した。磁化方向の反転に伴い、出力電圧の符号が反転することから SSE 信号が正しく測定できていることがわかる。正の磁場領域で温度差 10 K に対し約  $1 \mu\text{V}$  の出力が得られており、YIG/Pt 系スピン熱電素子の一般的な性能値  $0.1 \mu\text{V/K}$  程度が達成されていることを確認した。これにより、これまで他機関で行っていたスピン熱電素子の作製が、照射実験を実施する原子力機構（東海）のオンサイトで出来るようになり、スピン熱電素子の耐放射線特性研究の基盤が形成された。



### (5) クリーンブースの導入【R3】

後述するように、スピン熱電素子を使用済み燃料の格納プールやドライキャスクの中間貯蔵施設等、多湿になりがちな環境に適用する際、水蒸気の浸食による YIG/Pt 界面の劣化が懸念されることが、本研究の遂行によりわかってきた。そこで、スピン熱電素子の YIG/Pt 界面の水蒸気による劣化を避けるため適切な皮膜処置、及び出力を取り出すための配線加工等が必要となる。導入した成膜装置は、適切なマスクパターン法を実施することで蒸着する金属薄膜の微細加工が可能である。そこで令和 3 年度、このマスクパターンと微細加工を行う上で必要な清浄度を実現するクリーンブースを導入した。

クリーンルーム（ブース）の空気清浄度は、米国で 1963 年に米国連邦規格（FED-STD-209）として制定された。米国連邦規格は 2001 年に ISO に改められ廃止されたものの、国内の研究現場では未だ用いられることが多い。米国連邦規格では、 $0.5\mu\text{m}$  の粒子を基準とした 1 立法フィート ( $1\text{ft}^3 = 0.02832\text{m}^3$ ) 中の粒子数を規定しており、「クラス 100」とは、 $1\text{ft}^3$  中に  $0.5\mu\text{m}$  の粒子が 100 個以内であるという清浄度クラスを意味する。今日では、国際規格 ISO 14644-1 に改訂されており、 $1\text{m}^3$  中の  $0.1\mu\text{m}$  以上の粒子数を規定している。

以下、導入したクリーンブースの仕様を示す。

・清浄度	ISO クラス 6 (クラス 1000) 対象粒径 $0.5\mu\text{m}$
・外寸法	5000 (W) × 5200 (D) × 2400 (有効 H) mm
・フィルター	HEPA フィルター ( $0.3\mu\text{m}$ にて 99.99%以上)
・本体	アルミフレーム ( $75 \times 75\text{mm}^2$ )
・周囲	帯電防止ビニールカーテン (透明 0.2 t)
・出入り口	カーテンレール式ビニールカーテン
・照明	LED 照明 (白色)
・ドラフト排気風量	$13\text{m}^3/\text{min}$
・クリーンブース用電源	AC200 V, 1Φ, 50 Hz・・・20 A
・エアシャワー (L 型)	型式:EAS-8017AMLR
・エアシャワー用電源	AC200 V, 3Φ, 50 Hz・・・10 A
・その他	操作スイッチは前室入口 (FAN、照明、インジケーター) 低速・高速切り替えスイッチをドラフト横に設置

サブ  $\mu\text{m}$  レベル精度のマスクパターン法による微細加工を実施するため、清浄度は ISO クラス 6 (クラス 1000) が必要であり、また、レーザーリソグラフィーを使用できるように紫外線遮蔽分室が必要である。レジストを使用するためドラフトを装備しており、ドラフト使用時に負圧にならないよう正圧を保持するブース内圧力制御も可能となっている。納入時の技術検査の方法として、パーティクルカウンターによる清浄度の検査を実施し、無人の状態で一時間の運転によりクリーン度 ISO クラス 4 (クラス 10) を達成した。有人環境下でも、常時 ISO クラス 5 (クラス 100) での作業環境が整った。クリーンブース設置完了後、素子作製に関わる既存機器をクリーンブース内に移設し、YIG/Pt 系スピン熱電素子の作製システムを構築した。

図 3-6 に、機器移設後のクリーンブースの外観写真を示す。

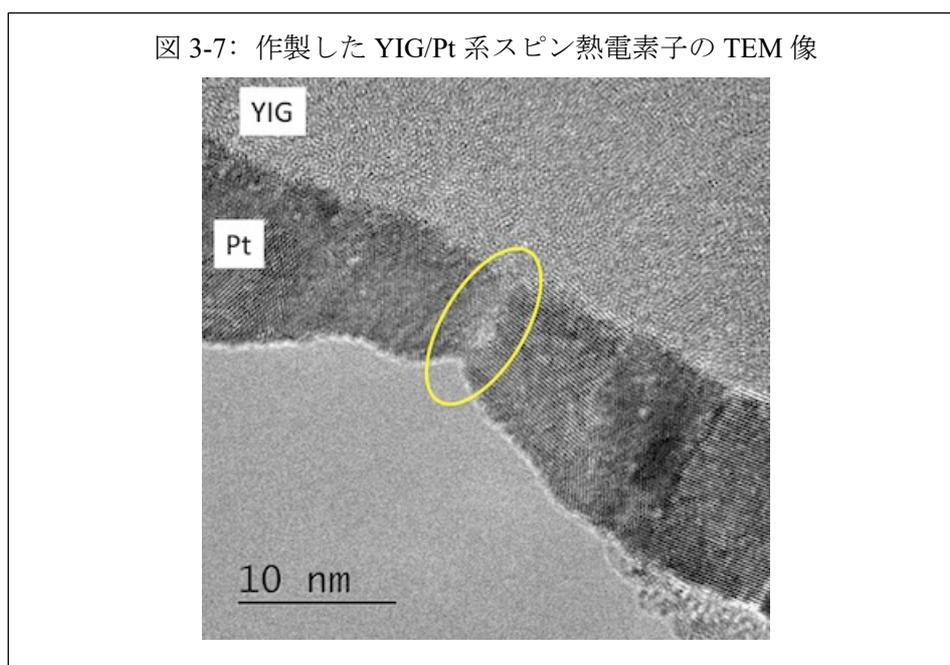
図 3-6: 完成したクリーンブース外観（上）と移設直後の成膜装置（下）



成膜装置を備えたクリーンブースが立ち上がったことで、本研究の主目的である、スピン熱電発電素子による同位体発電システム開発に向けた基盤構築の主幹部分が終了した。これにより、これまで外部機関で実施していたスピン熱電素子の作製を、照射実験や測定を行う原子力機構（東海）のオンサイトで遂行可能となった。

### (6) YIG/Pt 系スピン熱電素子の基礎データ取得【R3】

クリーンブース導入と並行して、様々な成膜条件を変えながら YIG/Pt 系スピン熱電素子の基礎データを取得した。各種放射線照射実験の結果、高温多湿環境では Pt 層に生じた欠陥を通じて蒸気が YIG/Pt 界面を浸食する可能性が見出された（3.1.2 を参照）。そこで、スピン熱電素子作製時、Pt 層に生じうる欠陥の程度を調べるために、Pt 層を 10 nm 成膜したスピン熱電素子の透過電子顕微鏡（TEM）像を取得し、検討を行った。その結果、図 3-7 に示すように Pt の設定膜厚 10 nm から 3-4 nm 程度やせている部分（図の黄色い囲いで示した部分）が生じていることが判明した。このことから、YIG/Pt 界面を高温多湿環境から保護するには、Pt 膜厚を 10 nm 程度まで十分に厚膜化することで対処できると考えられる。



以上の Pt 膜厚に関する基礎データを反映させ、熱源として放射性同位体を用いた場合の最適な核種の選定を行うための実験を実施した。それらの結果については、ガンマ線、中性子線、ベータ線といった放射線照射効果の実験結果として、次項以降に記載する。以下では、それらの結果を踏まえ、YIG/Pt 系スピン熱電素子に適合する放射性同位体について検討を行った結果を記載する。

### (7) YIG/Pt 系スピンの熱電素子に適合する放射線同位体の検討【R3】

後に述べるように、本研究の遂行により、YIG/Pt 系スピン熱電素子は高温環境下でもガンマ線に対して強い放射線耐性を有することが判明した。このことから、熱源として利用できる放射性同位体としては、これまで実際に用いられてきたアルファ崩壊核種  $^{238}\text{Pu}$  に加え、ガンマ線も同時に放出する核種が新たな候補核種となりえる。その中でも、 $^{241}\text{Am}$  に着目をした。

$^{241}\text{Am}$  は、原子番号 95、半減期 432.2 年のアルファ放射体で、超ウラン元素の一つである。 $^{241}\text{Am}$  がアルファ崩壊して  $^{237}\text{Np}$  となる際に、アルファ線のエネルギー 5.4 MeV をほぼ熱として遮蔽体に放出し、同時にガンマ線も放出する。ガンマ線のエネルギーは非常に低く、僅か 0.06 MeV のため、優れたアルファ線源として活用されており、厚さ計、煙感知器、Am-Be 中性子線源、水分計などに用いられる。また、低エネルギーガンマ線源としても、蛍光 X 線分析装置、硫黄計、骨成分分析装置に用いられている。さらに、宇宙利用で重要となる放射性同位体熱電変換器の熱源としては、半導体ベースの従来型熱電素子の組み合わせが可能な半減期が 87.7 年の  $^{238}\text{Pu}$  と比較して、ガンマ線耐性を有するスピン熱電素子と  $^{241}\text{Am}$  を組み合わせの場合、より長期間の電力源として利用することが可能となる。

また、 $^{241}\text{Am}$  は  $^{241}\text{Pu}$  のベータ崩壊（半減期は 14.4 年）によっても生成するので、使用済燃料の再処理で取り出した Pu（回収プルトニウムという。）の保管期間が長くなると  $^{241}\text{Pu}$  の割合が減り、 $^{241}\text{Am}$  の割合が増加する。 $^{241}\text{Am}$  が増加すると、核分裂物質が減少するとともに、中性子吸収が増えるため、原子炉燃料としての性能が悪くなる。100 万キロワット級の原子力発電所からは、毎年約 20 トンの使用済み核燃料が発生し、国内で保管している総量は約 17,000 トンに及ぶ。現在、これらの廃棄物処理の負担軽減を目指し、分離変換技術の研究開発が進められているが、この過程で  $^{241}\text{Am}$  を含む長寿命のマイナーアクチノイドが分離される。この分離されたマイナーアクチノイドのさらなる減容化のために、加速器を用いた核変換技術の実用化に向けた研究が進められている。本課題で整備された研究基盤を活用して研究を進め、スピン熱電素子との組み合わせによる熱源としての利用の道が開かれれば、将来的にマイナーアクチノイドを「廃棄物」ではなく「有用な資源」と見なす時代が訪れるようになると期待される。

### 3.1.2 スピン熱電発電に対するガンマ線照射効果の実験【R2~R3】

ガンマ線照射済みスピン熱電素子のスピン熱電発電性能を計測した。先行研究[8]では、0.3 MGy までのガンマ線照射耐性が確認されている。そこで、それを上回る約 1 MGy 相当のガンマ線照射、及び高温多湿等の複合環境で、スピン熱電素子の劣化がどの程度進むかを検証した。

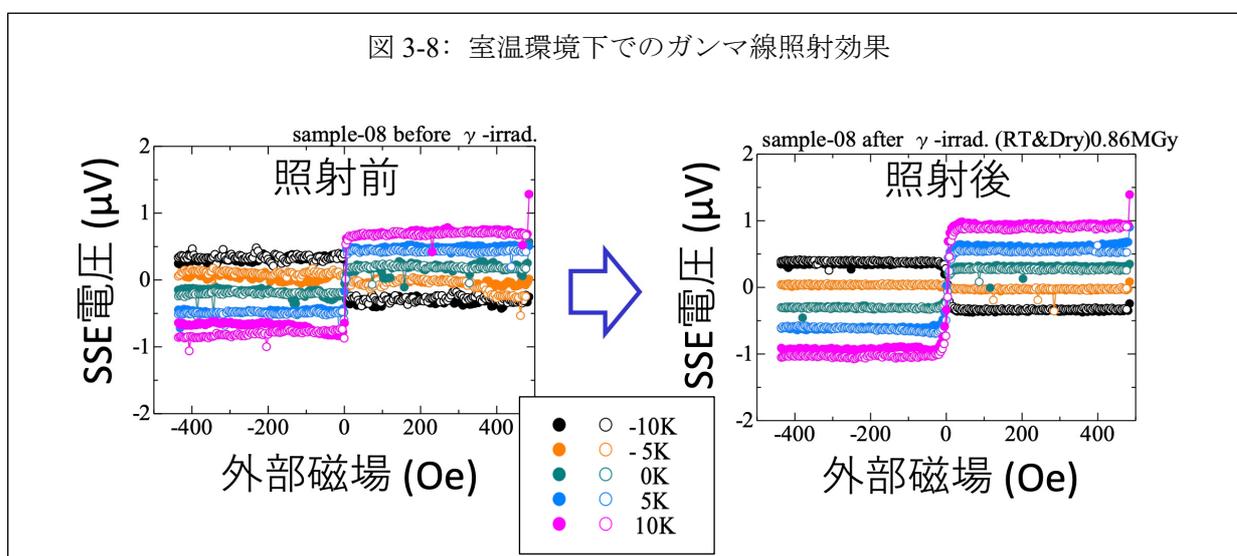
先行研究により、室温乾燥環境にあるスピン熱電素子のガンマ線照射に対する耐性は、積算照射量 0.3 MGy まで確認されていた[8]。しかし、スピン熱電素子を使用済み燃料プールや、ガラス固化体の中間貯蔵施設等で直接利用するためには、高温多湿環境下でガンマ線照射効果を調べる必要がある。そこで、量研機構（高崎）のガンマ線照射施設（コバルト第 1 照射棟）にて、 $^{60}\text{Co}$  を線源に用いて、室温乾燥環境、高温乾燥環境、さらにスチームボイラーを用いて模擬的に発生させた高温多湿環境でのガンマ線照射実験を実施した。

実験に用いたスピン熱電素子は、標準的な YIG/Pt の膜構成で、GGG 基板上に成膜した膜厚 200 nm の YIG に、Pt を膜厚 5 nm でスパッタ蒸着したものをを用いた。また、後に述べるように一部 Pt 膜厚として 10 nm に厚く成膜したものも使用した。

#### (1) 室温照射実験【R2】

まず室温乾燥環境下で、0.86 MGy（先行研究[8]の 3 倍程度）のガンマ線を照射した。線量の比較のため、使用済み核燃料乾式容器（ドライキャスク）のガンマ線規制値である「表面線量 2 mSv/h 以下」を用いて概算を行うと、今回のガンマ線照射量はスピン熱電素子をドライキャスク表面に設置した際に、最低でも 200 年以上の積算値に相当することになる。

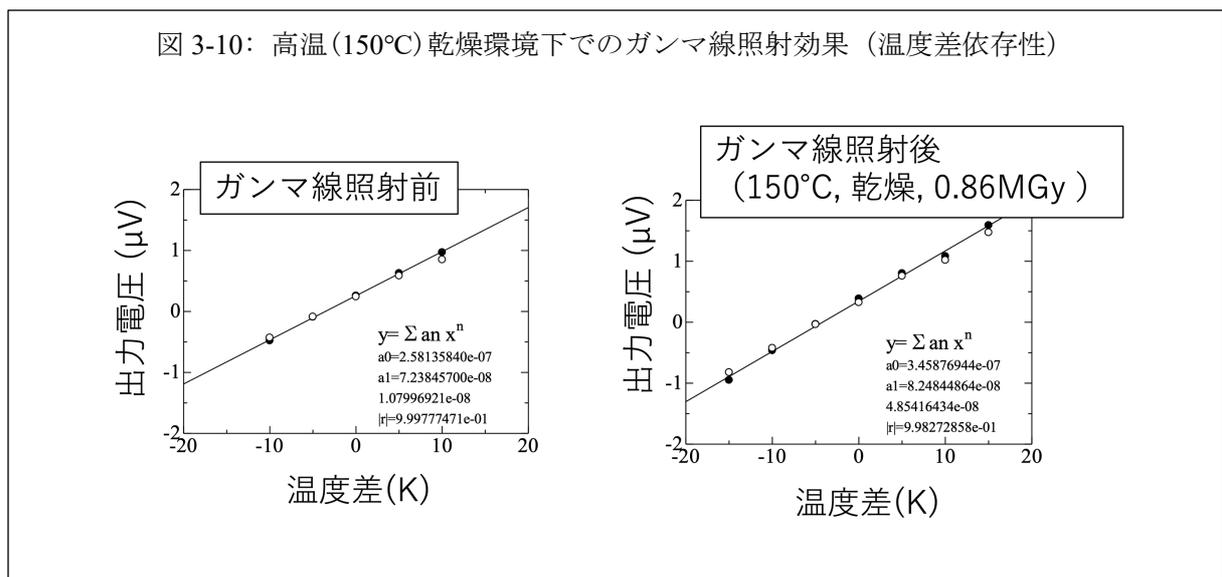
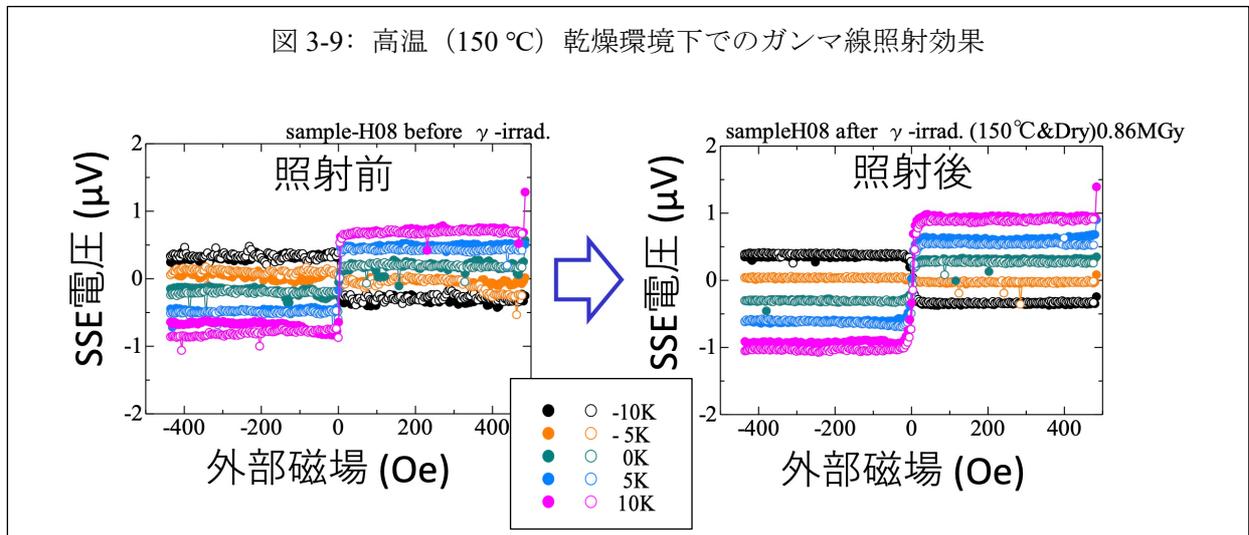
照射前後のスピン熱電素子に、外部磁場中でヒーターによりスピン熱電素子に +10 K、+5 K、0 K、-5 K、-10 K の温度差を加えた際の出力電圧（SSE 電圧）の測定結果を図 3-8 に示す。外部からかけた温度差の符号に対する非対称性があるが、実際のスピントラッキング効果が発現している YIG/Pt 界面にかかる温度差には、有限のオフセットが生じていることに起因する。照射前後において、同程度の SSE 電圧が観測された。この結果から、室温照射に対して YIG/Pt 系のスピン熱電素子は性能劣化を示さないことが確認された。



## (2) 高温照射実験【R2】

次に 150 °Cの高温乾燥環境下で、同じく 0.86 MGy のガンマ線を照射した。照射前後のスピ  
ン熱電素子に、外部磁場中でヒーターによりスピ  
ン熱電素子に+10 K、+5 K、0 K、-5 K、-10 K の温  
度差を加えた際  
の出力電圧（SSE 電圧）の測定結果を図 3-9 に示す。照射前後において、同程度  
の SSE 電圧が観測された。同じ結果を、温度差の関数として整理したものを図 3-10 に示す。○  
と●はそれぞれ印加磁場の掃印方向（磁場増加と減少）に対応している。線形フィットの傾きが  
スピ  
ン熱電素子の熱電変換性能を表しており、照射前の 0.07  $\mu\text{V}/\text{K}$  から照射後の 0.08  $\mu\text{V}/\text{K}$  と同  
程度の性能指数が得られた。照射後にやや値が増大したが、これは測定系の誤差の範囲である。

この結果から、高温乾燥環境下でのガンマ線照射に対しても、YIG/Pt 系のスピ  
ン熱電素子は性  
能劣化を示さないことが確認された。



### (3) 高温多湿照射実験【R2~R3】

次に 150 °C の高温環境に加え、スチームボイラーを用いて模擬的に発生させた多湿環境で、0.8 MGy のガンマ線を照射した。照射前後のスピント熱電素子に、外部磁場中でヒーターによりスピント熱電素子に +10 K、+5 K、0 K、-5 K、-10 K の温度差を加えた際の出力電圧 (SSE 電圧) の測定結果を図 3-11 に示す。この結果を温度差で整理したものを、図 3-12 に示す。ここでは、SSE 電圧の減少、すなわちスピント熱電性能の劣化が認められた。この性能劣化を確認するために、同じ高温多湿の条件下で、中程度の線量 0.3 MGy (先行研究[8]と同等の線量) のガンマ線照射も実施した。線形フィットの傾きからスピント熱電素子の熱電変換性能を求め、そのガンマ線照射量に対する相対変化としてまとめたものを図 3-13 に示す。この結果から、高温多湿環境下でのガンマ線照射では、YIG/Pt 系のスピント熱電素子に性能劣化が生じることが判明した。

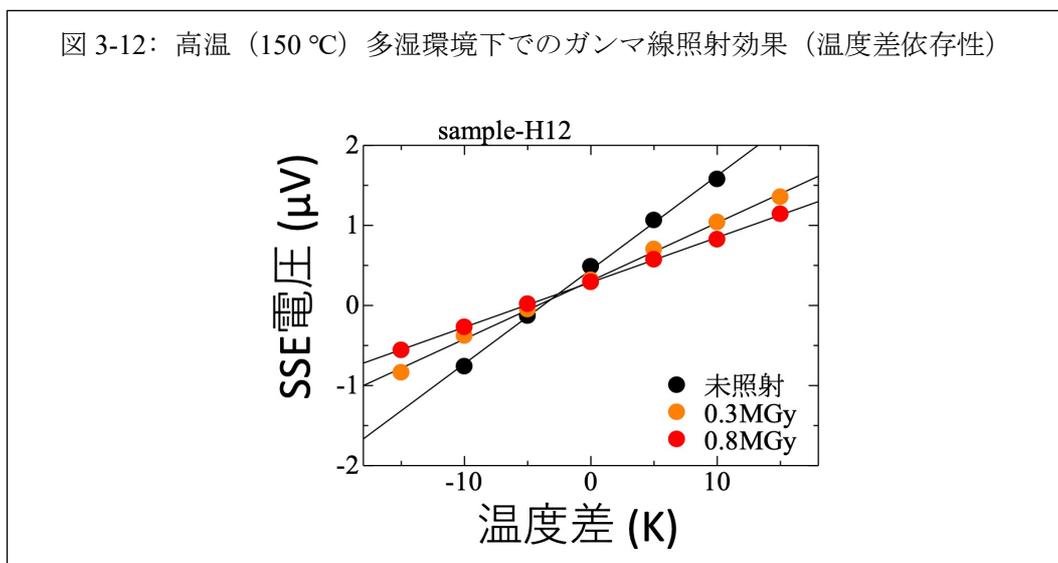
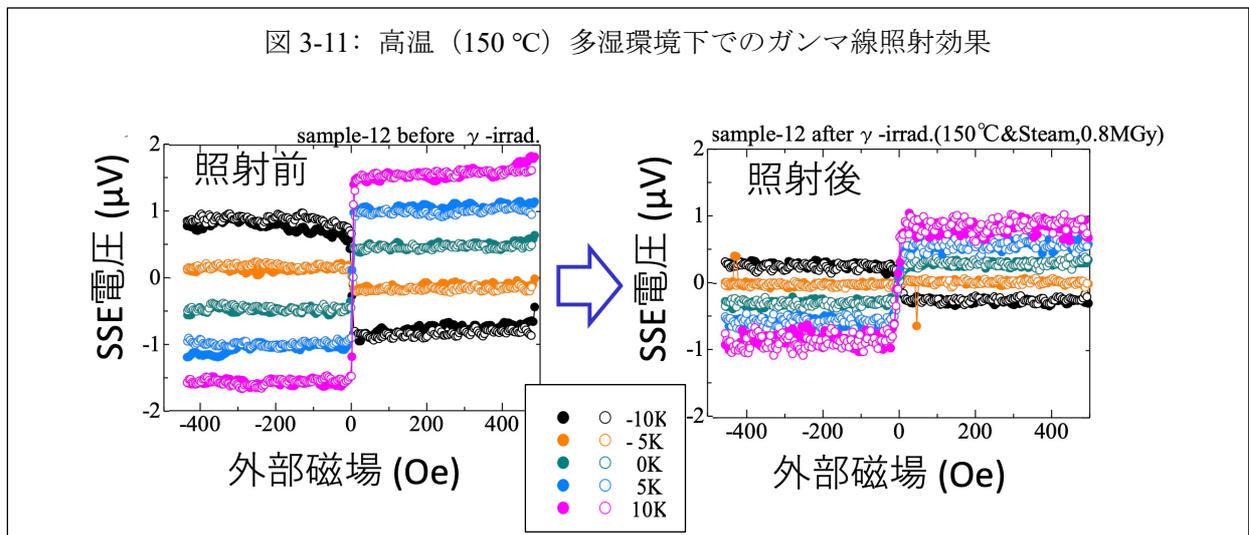
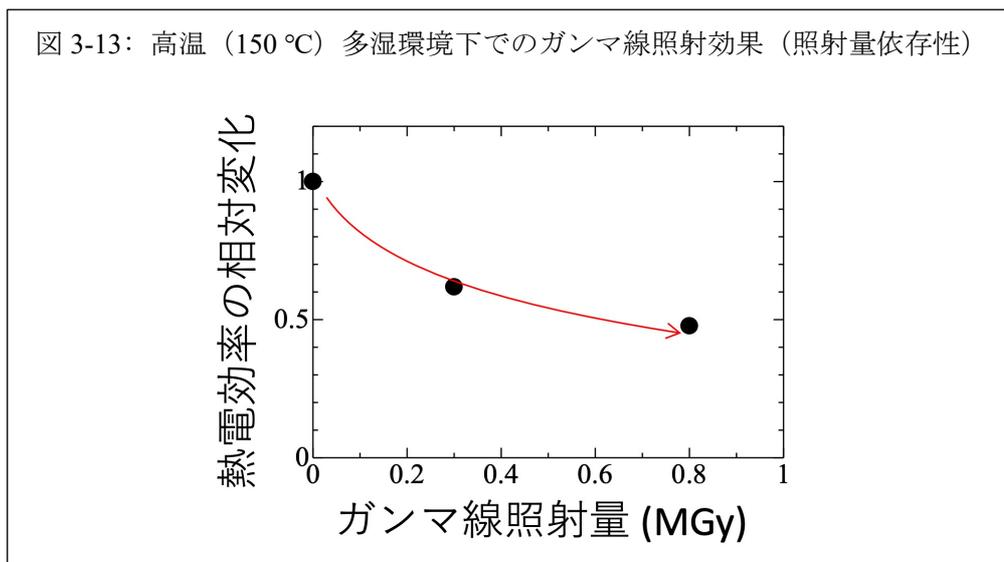


図 3-13: 高温 (150 °C) 多湿環境下でのガンマ線照射効果 (照射量依存性)



#### (4) 高温多湿のみの対照実験【R2~R3】

この性能劣化の原因が、多湿とガンマ線照射の複合的な効果であるか、多湿環境単独での効果であるかを探るため、ガンマ線照射無しの高温多湿環境で同様の性能劣化試験を行った。原子力機構（東海）の実験室ドラフト内にスチームボイラーを設置し、150 °Cの蒸気をスピン熱電素子に約 55 時間当て続け、その前後でスピン熱電素子の性能を比較した。その結果、高温多湿環境単独でもスピン熱電素子の性能が 6 割ほど劣化することが確認された。この蒸気のみを当てた 55 時間は、高温多湿環境でガンマ線照射実験を行ったときの 0.2 MGy 程度の総経過時間に相当する。

この対照実験との比較により、本実験によって認められた性能劣化は、高温の蒸気単独の効果であると推察された。

3.1.1(2) の項目で触れたように、スピン熱電素子の性能は YIG/Pt 界面付近に誘導された化学反応による鉄元素の価数変化の影響をうけることが示唆されている。高温蒸気が YIG/Pt 界面に侵入し、化学反応を促進している可能性がある。このことを確認するため、蒸気をあてた YIG/Pt 試料を兵庫県播磨科学公園都市の SPring-8 に持ち込み、ビームライン BL22XU における硬 x 線光電子分光法を用いた YIG/Pt 界面状態の分析を試みた（7 月 15~18 日）。しかし、蒸気に含まれる硫黄などの不純物が試料を汚染してしまっていたため、有益な情報を得ることはできなかった。今後、光電子分光実験を行う上では、不純物のない蒸留水で蒸気を発生させる実験を行えばよいが、長時間蒸気をあて続けるために、蒸留水の循環システムの構築が必要となる。

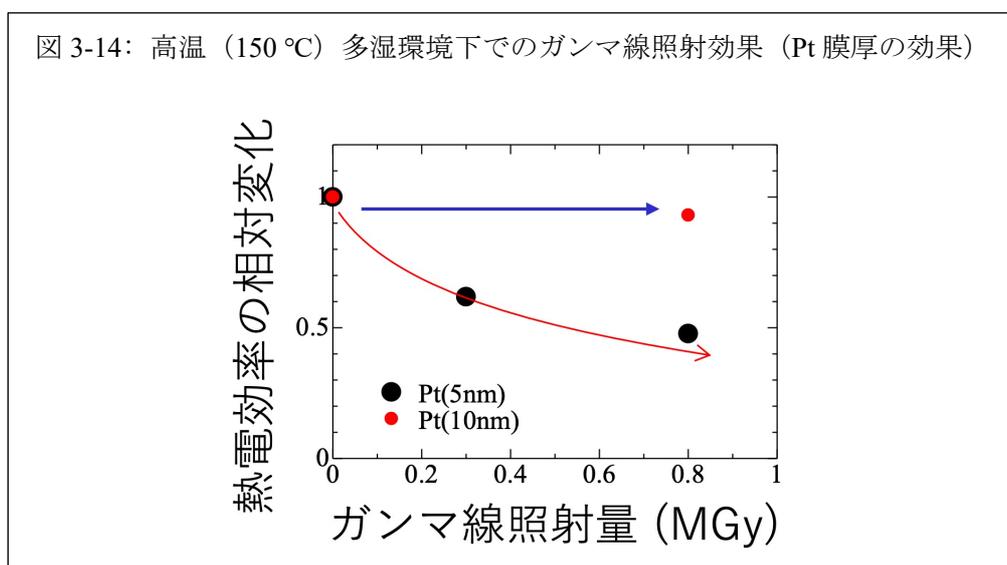
#### (5) 多湿環境対策【R2~R3】

スピン熱電素子の多湿環境での性能劣化という当初計画では想定していなかった課題が明らかになった。ここでは、本研究で整備された研究基盤に基づいて実施した対策を述べる。

ここまでの実験に用いたスピン熱電素子は、標準的な YIG/Pt の膜構成で、とくに Pt を膜厚 5 nm でスパッタ蒸着したものを用いていた。一般に、スピン熱電素子における Pt の最適な膜厚は、理論的に Pt 中のスピン拡散長と同程度となり、その値は先行研究[9]によると 1-2 nm とされている。

る。これは、スピン拡散長を越えた Pt 層は熱電変換に寄与せず、分流回路として働くため出力電圧を弱めてしまうことに起因している。一方、スパッタによる 5 nm 程度の Pt 成膜では、局所的に Pt による被覆に欠陥が生じ、多湿環境では蒸気による界面化学反応の促進をまねく恐れがある。そこで、Pt 膜厚として 10 nm に厚く成膜したものを新たに作製し、高温多湿下でのガンマ線照射実験を実施した。その結果を、図 3-14 に示す。ここでは、比較のため図 3-13 の Pt 膜厚 5 nm のデータを再掲している。この結果から、10 nm 程度の Pt 層を YIG/Pt 界面の保護膜として積層させることで、蒸気による劣化を抑制することができることがわかった。

今回の実験では、スピン熱電素子の構成要素であり耐食性に優れる Pt 層を厚膜化することで YIG/Pt 界面の保護膜として用いたが、Pt 層の上部に酸化皮膜を形成することで多湿環境への耐久性を高めることができると期待される。



#### (6) ガンマ線照射実験のまとめ

スピン熱電素子に対する、ガンマ線照射効果実験によって、以下の知見が得られた。

- YIG/Pt 系のスピン熱電素子は、0.8 MGy 程度までガンマ線照射に対する耐性を持つ。これは、使用済み核燃料乾式容器（ドライキャスク）のガンマ線規制値である「表面線量 2 mSv/h 以下」を用いた換算で、200 年以上の積算値に相当する。
- ガンマ線照射の有無に寄らず、スピン熱電素子は高温多湿環境において性能劣化を示す。
- 高温多湿環境によるスピン熱電素子の性能劣化は、金属層である Pt の膜厚を 10 nm 程度にすることで抑制することができる。Pt を含む貴金属は高い耐食性を有するため、保護膜としての耐久性に優れている。また、Pt 層の上に酸化皮膜を施すことでよりいっそうの耐久性が得られると期待される。

### 3.1.3 スピン熱電発電に対する中性子線照射効果の実験【R2～R3】

原子力機構の研究用原子炉 JRR-3 が、令和 3 年 2 月 26 日、10 年 3 ヶ月ぶりに運転再開を迎えた。令和 3 年 6 月末より供用が開始されることを念頭に、令和 2 年度は、同施設を利用したスピン熱電素子の中性子線照射実験に向け準備を進めた。令和 2 年 12 月 1 日、JRR-3 利用施設管理課にて、照射担当職員と照射条件、準備試料の要件、試料封入キャプセルの選定などを実施した。

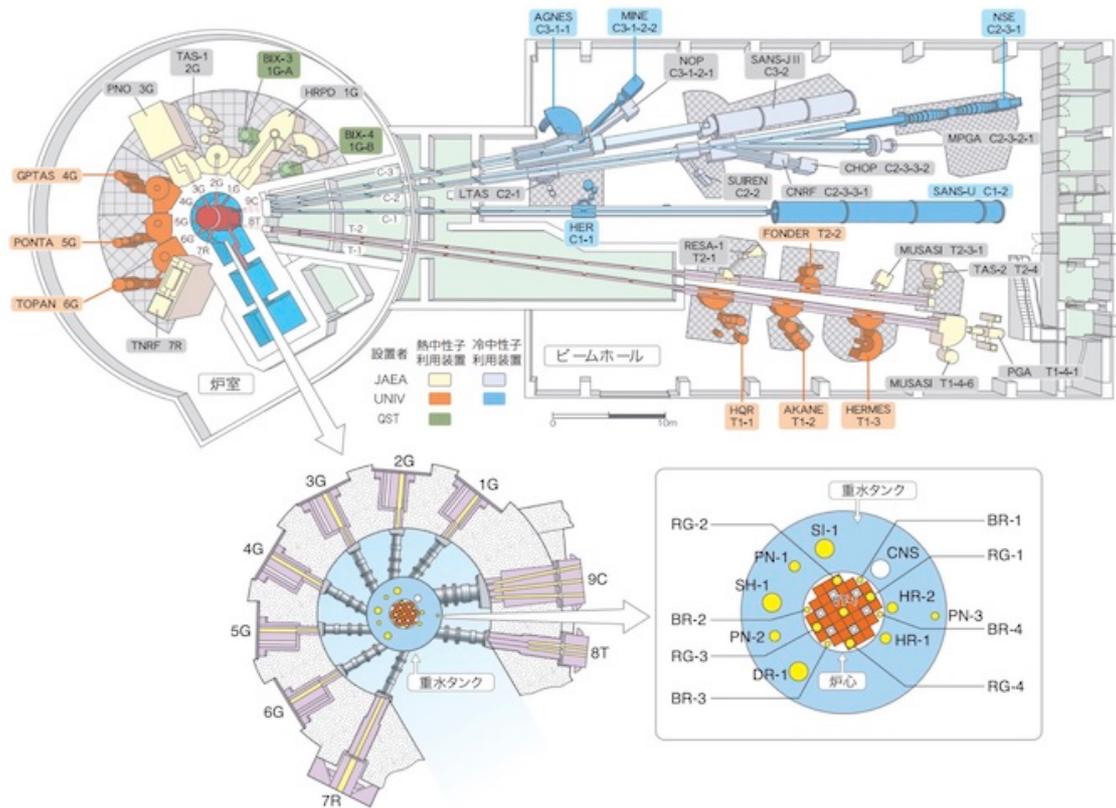
令和 3 年度は、YIG/Pt 系スピン熱電素子に対して、最大  $10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> までの中性子照射を実施し、照射後試料のスピン熱電性能の劣化がどの程度進むかを検証した。

#### (1) 実験の準備【R2】

図 3-15 に、本実験で利用した JRR-3 の中性子ビーム実験装置配置図を示す。JRR-3 には、ビーム実験を行うための水平実験孔が 9 本（1G～6G, 7R, 8T, 9C）設置されており、このうち 7 本（1G～6G, 7R）は、炉室内でビーム実験を行うため、2 本（8T, 9C）は、炉室に隣接する実験利用棟のビームホールに中性子ビームを導くための設備となっている。9C では冷中性子源装置の液体水素の入った減速材容器を通した中性子を導いているため、冷中性子を利用することができる。JRR-3 の水平実験孔は、実験孔の中心軸が燃料領域に対して接線方向に向いているため、ガンマ線、高速中性子束成分の少ない中性子ビームを得られる。これらの中性子線実験装置に加え、JRR-3 には、試料をキャプセルに収納し、それを原子炉内の燃料領域、ベリリウム反射体領域及び重水反射体領域で中性子照射試験等を行う照射設備（図 3-15 下部の囲いの中に表示）

図 3-15: JRR-3 の中性子ビーム実験装置配置図

(出典: <https://jrr3.jaea.go.jp/2/21.htm>)



が設置されている。本実験では、こちらの照射設備のうち水力照射設備 HR-1、2 を利用した。

JRR-3 の水力照射設備 HR-1、2 では、試料をキャプセルに収納し、それを水力等の方法で原子炉内の照射領域に送り込む。図 3-16 に選定したアルミニウム合金製封入キャプセルを示す。本格的な照射実験に先立ち、 $10^{16}$ 、 $10^{17}$ 、 $10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> の照射量を、本研究で導入した成膜装置で作製した YIG/P 系スピンの熱電素子に対して水力照射設備 HR-1、2 において試験照射する計画を立案した。



## (2) 中性子照射実験【R3】

中性子線照射済みスピン熱電素子のスピン熱電発電性能を計測した。最大  $10^{18}$  n/cm<sup>2</sup> の熱中性子線照射でスピン熱電素子の劣化がどの程度進むかを検証した。

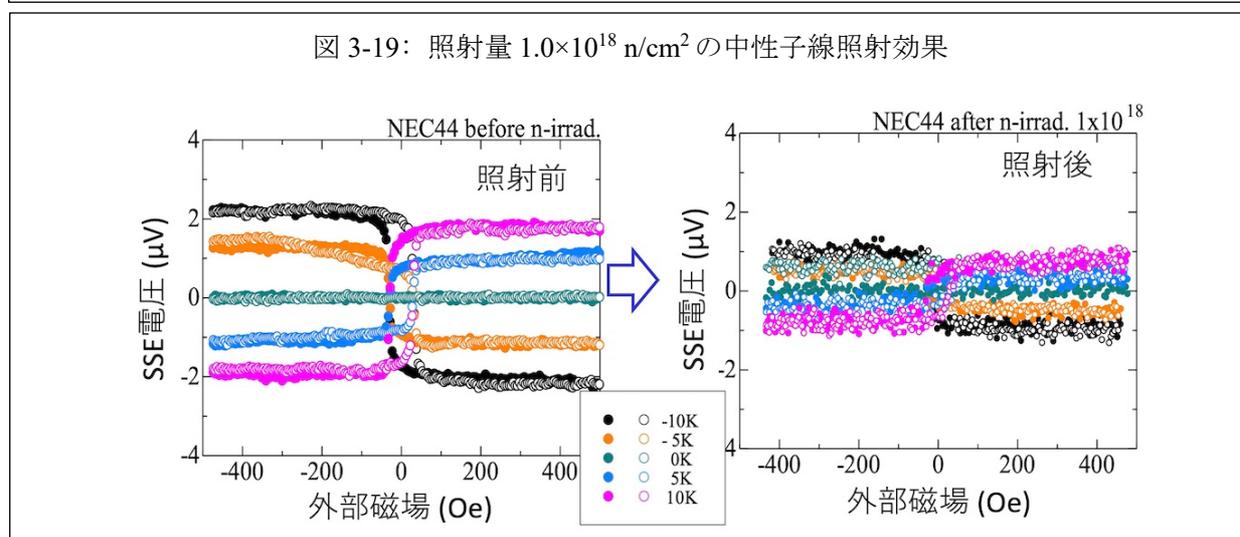
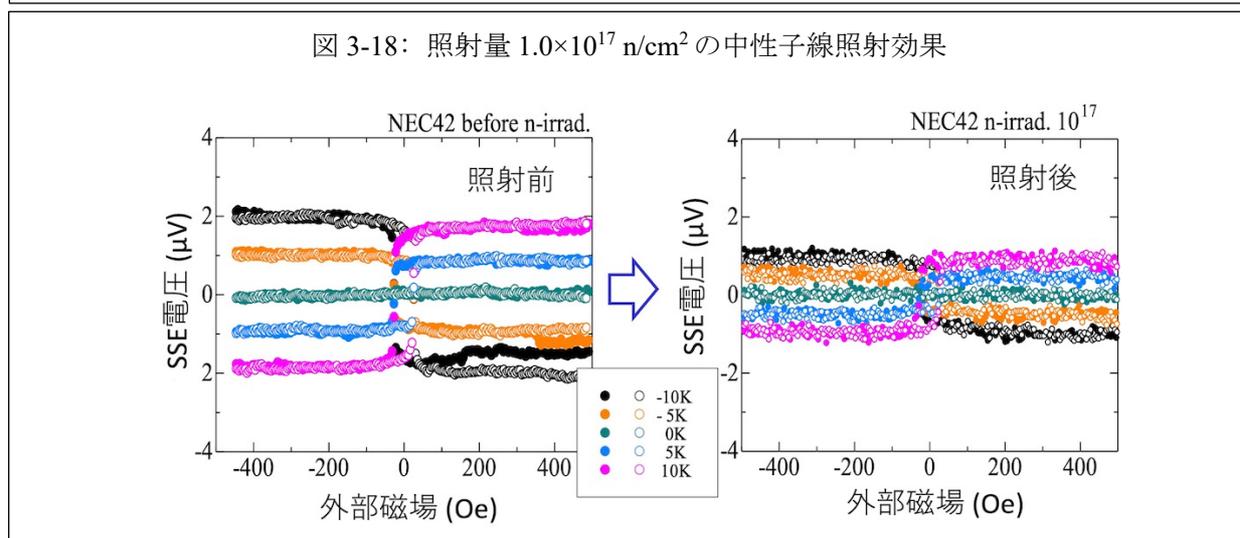
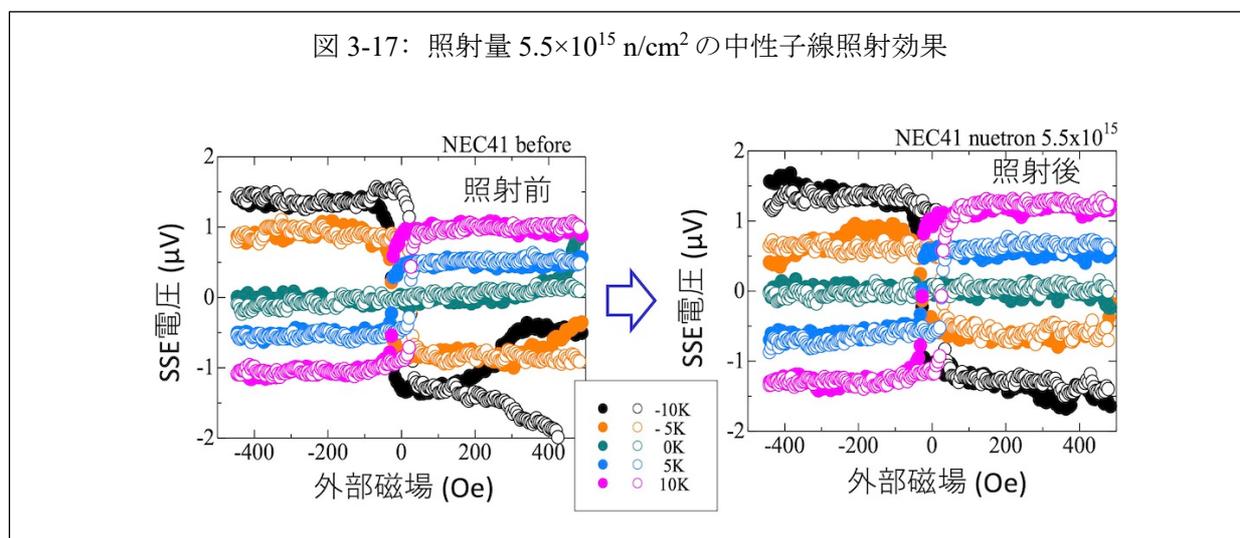
実験に用いたスピン熱電素子は、標準的な YIG/Pt の膜構成で、GGG 基板上に成膜した膜厚 200 nm の YIG に、Pt を膜厚 5 nm でスパッタ蒸着したものをを用いた。

7月19日に JRR-3 の気送照射設備 PN-1 にて、2 分間（照射量  $5.5 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup> 相当）の試験的な照射を行い、磁化と熱電測定を実施した。中性子線照射により試料は放射化する。特に、GGG 基板に含まれる Gd は中性子の捕獲断面積が大きく、Gd(n,γ)反応による <sup>153</sup>Gd や Gd(d,n)反応による <sup>161</sup>Tb 等の放射性同位体を生成する。これらからの放射線量率が十分低下する時間を見積もり、放射線管理課からの放射線量の低下の確認を経て、照射試料を受けとり原子力機構（東海）の放射線管理区域にてスピン熱電効果の測定を実施した。

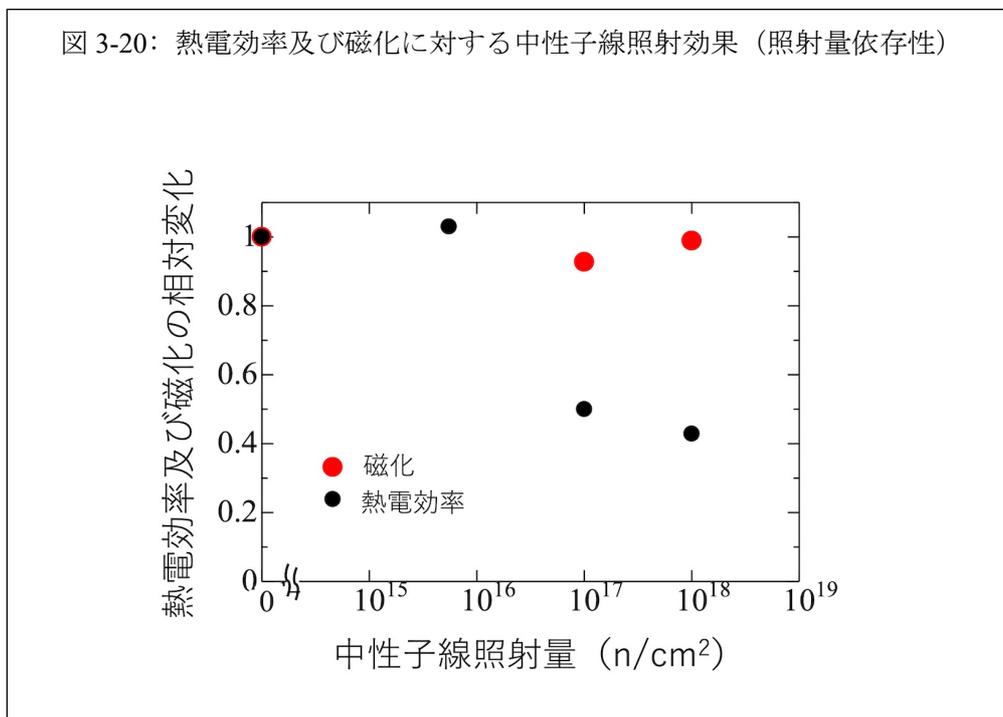
この予備実験結果を踏まえ、JRR-3 の水力照射設備 HR-1 にて照射量  $1 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>（9月21日）、及び  $1 \times 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup> 相当（10月13日）の本照射を行った。本照射実験後の試料は、放射線管理課で 1 ヶ月程度保管し、十分に放射線量が低下したことを確認後、原子力機構（東海）の放射線管理

区域にてスピン熱電効果の測定を行った。

中性子照射前後のスピン熱電素子に、外部磁場中でヒーターによりスピン熱電素子に+10 K、+5 K、0 K、-5 K、-10 K の温度差を加えた際の出力電圧（SSE 電圧）の測定結果を図 3-17 から図 3-19 に示す。



以上の結果を、前項のガンマ線照射実験の時と同様、それぞれ試料にかけた温度差で整理し、線形フィットの傾きからスピン熱電素子の熱電変換性能を求め、その中性子線照射量に対する相対変化としてまとめたものを図 3-20 に示す。中性子照射量が  $5.5 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$  相当の場合は、熱電効率に変化は認められなかったが、中性子照射量が  $1.0 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ 、 $1.0 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$  では、熱電性能の劣化が認められた。



中性子線は、他の放射線と比べて透過度が高く、照射損傷は試料全体に生じる。このとき試料の受ける損傷としては、中性子照射による原子のはじき出し効果があり、その結果スピン熱電素子に占める体積分率が高い磁性体の YIG 層の結晶構造が乱されて、アモルファス化することによって磁性が消失してしまうといったことが疑われる。このような、磁化の大きさと熱電性能の相関関係は、本研究開始前に文献[1]で実施した、スピン熱電素子に対する重イオン照射実験で見出されたものである。そこで、本実験でも熱電性能の劣化の原因を探るため、YIG 層の磁化に対する中性子線の影響を調べた。

熱電性能の劣化が認められた中性子照射量  $1.0 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ 、 $1.0 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$  の試料に対して、YIG の磁化を測定した。その結果を、同じく照射前後の相対変化として図 3-20 に赤い点で示す。これらの結果からは、中性子線照射によって、YIG の磁化そのものはほとんど影響を受けていないことがわかった。そのため、本実験で得られた中性子線によるスピン熱電性能の劣化は、バルクの磁化変化以外の原因を探る必要があり、今後の課題として残された。

以上のことから、現時点で、高放射線環境下でスピン熱電素子を長期間使用するためには、適切な中性子遮蔽体が必要となる。結晶に対する影響の大きい高速中性子に対しては、まず原子量の小さな物質（軽水、重水、ベリリウム、黒鉛、パラフィンなど）内での散乱によりエネルギーを減少させて熱中性子とし、次に熱中性子に対する吸収断面積の大きな物質（ホウ素、カドミウム、ガドリニウム、軽水など）を利用して吸収させる等の手段が考えられる。特にスピン熱電素

子では、GGG 基板に含まれるガドリニウムの熱中性子遮蔽効果が利用できることから、GGG 基板側に放射線源を配置することが望ましい。この中性子捕獲反応の際に、ガンマ線が放出される場合があるが、3.1.2においてスピン熱電素子のガンマ線耐性は確認している。この一方、付加的な遮蔽体を導入しない根本的な解決策としては、熱源として中性子線を放出しない核種を選択することが望ましいと考えられる。

### (3) 中性子照射実験のまとめ

スピン熱電素子に対する、中性子線照射効果実験によって、以下の知見が得られた。

- YIG/Pt 系スピン熱電素子は、 $5.5 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$  程度まで中性子線照射に対する耐性を持つ。一方、 $1.0 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$  以上の中性子照射に対しては、熱電性能の劣化が認められた。
- 照射量  $1.0 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$  に対しても、YIG の磁化は中性子照射の影響を受けておらず、スピン熱電素子の劣化の原因は、重イオン照射効果の場合とは異なる。原因の特定には、引き続き調査を行う必要がある。
- スピン熱電素子を放射線環境下で長期間にわたり使用するためには、中性子線を遮蔽するか、中性子線を放出しない核種を選択することが望ましい。

### 3.1.4 スピン熱電発電に対するベータ線照射効果の実験【R3】

ベータ線照射済みスピン熱電素子のスピン熱電発電性能を計測した。 $0.5 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$  から  $1.0 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$  のベータ線照射を実施し、スピン熱電素子の劣化がどの程度進むかを検証した。

ベータ線照射実験は、量研機構（高崎）のベータ線照射施設（1号加速器）にて実施した（4月15日、4月26日）。計画年度途中、同照射施設の耐震工事による利用停止期間があったため、追試験を株式会社 NHV コーポレーションのベータ線照射サービスを利用して実施した（1月25日）。

実験に用いたスピン熱電素子は、標準的な YIG/Pt の膜構成で、GGG 基板上に成膜した膜厚 200 nm の YIG に、Pt を膜厚 5 nm でスパッタ蒸着したものをを用いた。また、後に述べるように一部 Pt 膜厚として 10 nm に厚く成膜したものも使用した。

#### (1) ベータ線照射実験

本実験で利用した、量研機構（高崎）のベータ線照射施設の概要を以下に示す。同施設は、ベータ線加速器及び垂直・水平方向の 2 つの方向にベータ線を照射できる各照射室で構成され、ベータ線を走査することにより帯状照射が可能となっている。ベータ線の加速方式としては、コッククロフト・ウォルトン型を採用し、加速電圧は 0.5 - 2.0 MV、電流は 0.1 - 30 mA、走査幅は垂直 120 cm、水平 60 cm、走査周波数は 200 Hz（5 ms 間隔）となっている。1981 年の竣工以来、排ガス中の有害物質の分解技術、機能性材料の開発、半導体の照射効果などの研究開発に使われている。

本実験の照射には、エネルギー 2 MeV に加速したベータ線を電流量 20 mA で用いた。保護用のアルミホイルで包んだ YIG/Pt 系スピン熱電素子を試料ステージに固定し、 $5 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$  の照射量をベータ線照射した。

ここで、照射環境における注意点を述べる。ベータ線照射に伴い試料が加熱されるため、照射中は試料ステージ直下の冷却板に常時冷却水を循環させる。このため、照射室内の湿度は 70% を越え、試料付近では高温多湿環境が付加的な照射条件として自動的に加わることになる。

図 3-21 に、ベータ線照射前後のスピン熱電効果の測定結果を示す。ここでは、Pt 層の膜厚を 5 nm としたスピン熱電素子として標準的な試料を用いた。照射後の試料では、スピン熱電素子の性能が劣化している様子が認められる。この原因としては、ベータ線の照射損傷と、冷却水が蒸発した結果生じる高温多湿のいずれかが影響していると考えられる。

そこで、ガンマ線照射実験の時に行った対策として、Pt 膜厚を 10 nm とした試料で同じ実験を実施した。その結果を図 3-22 に示す。

図 3-21: ベータ線照射効果 (Pt 膜厚 5 nm)

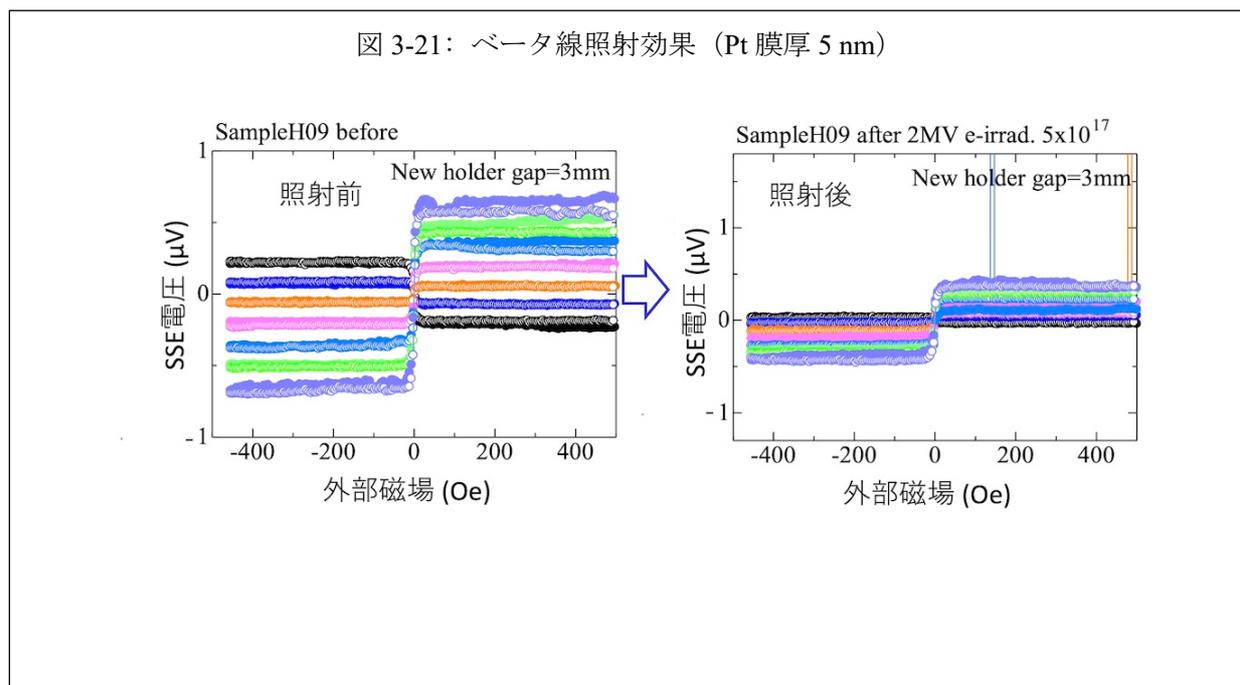
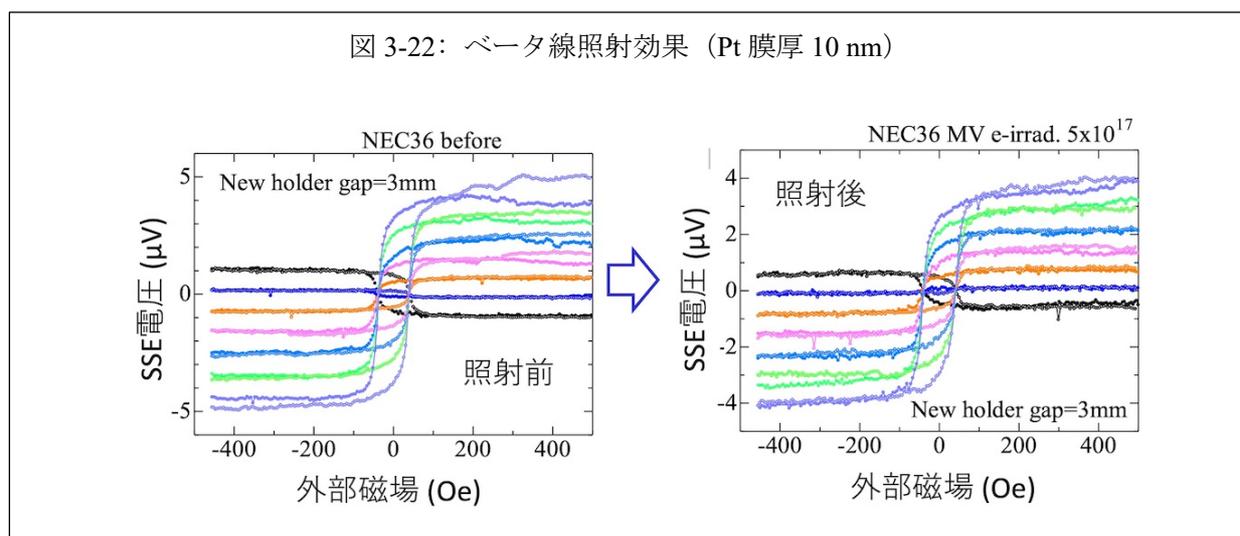
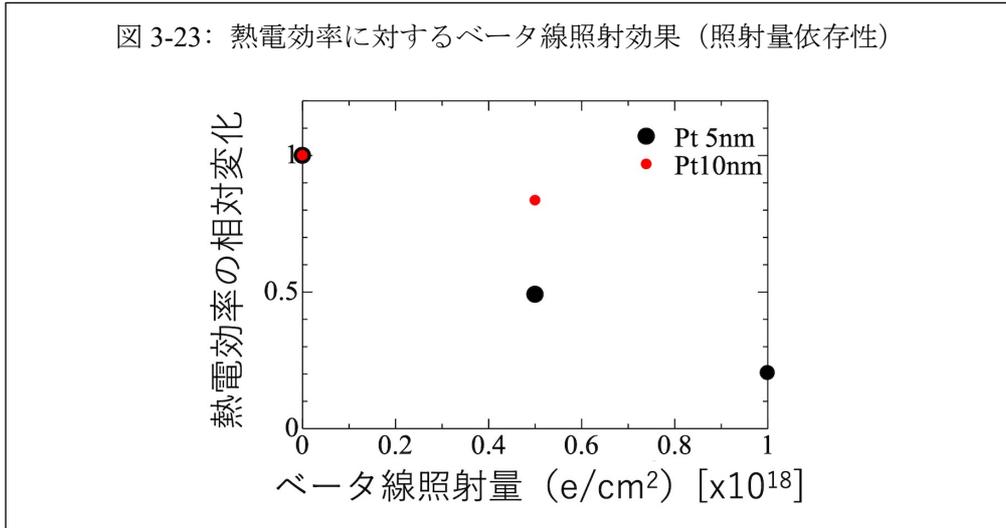


図 3-22: ベータ線照射効果 (Pt 膜厚 10 nm)



これらの結果を、それぞれ試料にかけた温度差で整理し、線形フィットの傾きからスピン熱電素子の熱電変換性能を求め、そのベータ線照射量に対する相対変化としてまとめたものを図 3-23 に示す。ベータ線照射量が同じ  $5 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$  相当であっても、Pt 膜厚が 5 nm の試料では熱電性能の劣化が認められたが、Pt 膜厚を 10 nm とした試料では熱電性能の劣化を抑制することができた。このことから、本実験で認められた熱電性能の劣化は、ベータ線による照射損傷ではなく、冷却水により生じた高温多湿環境によるものであると考えられる。

図 3-23: 熱電効率に対するベータ線照射効果 (照射量依存性)



この振る舞いを追試するために、株式会社 NHV コーポレーションのベータ線照射サービスを利用して、Pt 膜厚が 5 nm の試料に対してベータ照射量として 2 倍となる  $1 \times 10^{18} \text{ e/cm}^2$  までの照射実験を行った。その解析結果のみ、図 3-23 に追加した。

株式会社 NHV コーポレーションのベータ線照射サービスでも、照射室の湿度は実測値で 64 % 程度に抑えられていたものの、ベータ線照射による試料加熱を防ぐための冷却水の循環機構は同等であり、結果として蒸気による熱電性能の劣化がもたらされた。ベータ線の照射条件は、加速エネルギー 2 MeV、電流量 20 mA と量研機構で行った実験と同等にしたため、照射時間が単純に 2 倍となり、熱電性能の劣化度合いも線形に推移している。

ベータ線は、nm スケールの Pt 薄膜では遮蔽することができず、Pt の膜厚が 5 nm から 10 nm に変化したことの影響を受けない。よって、本実験で得られた Pt 膜厚の変化によるスピン熱電素子の性能劣化の差異は、ガンマ線照射実験で見出されたように、利用したベータ線照射施設の装置の構造に由来する高温多湿環境単独によるものであると結論づけられる。

## (2) ベータ線照射実験のまとめ

スピン熱電素子に対する、ベータ線照射効果実験によって、以下の知見が得られた。

- ベータ線に対して、nm スケールの Pt 膜厚変化は影響がなく、Pt 膜厚の変化によるスピン熱電素子の性能劣化の差異は、高温多湿環境単独によるものと考えられる。
- YIG/Pt 系のスピン熱電素子は、ベータ線照射の有無に寄らず、高温多湿環境において性能劣化を示す。
- 高温多湿環境によるスピン熱電素子の性能劣化は、金属層である Pt の膜厚を 10 nm 程度にすることで抑制することができる。

### 3.2 研究推進 【R2～R3】

#### 3.2.1 研究推進体制

本研究を推進するに当たり、以下の研究体制で連携をとりながら研究を進めた。

氏名	所属	役職	役割	業務内容
家田 淳一	原子力機構 (東海)	研究主幹	課題代表	研究総括
岡安 悟	原子力機構 (東海)	研究主幹	実施担当	実験・計測
佐藤 奈々	原子力機構 (東海)	研究員	実施担当	試料作製
中堂 博之	原子力機構 (東海)	研究副主幹	補助者	実験・計測
吉井 賢資	原子力機構 (播磨)	研究主幹	補助者	計測・解析
福田 竜生	原子力機構 (播磨)	研究副主幹	補助者	計測・解析
埋田 真樹	原子力機構 (東海)	博士研究員	実施担当	試料作製
針井 一哉	量研機構 (高崎)	主任研究員	参加者	実験・計測

原子力機構（東海、播磨）、量研機構（高崎）の研究者間でオンライン会議を定期的に開催し、研究成果を共有するとともに全体の進捗状況を確認した。

令和3年度には、本課題の研究推進に参加する博士研究員を原子力機構の人事採用枠内で確保することができた。令和3年4月より、博士研究員1名が原子力機構（東海）に着任し、スピン熱電素子の作製に携わった。

#### 3.2.2 成果発表

本研究の成果に関連した外部発表を、以下列挙する。

##### (1) 学会・研究会での発表

- ①第62回黎明研究会"New excitations for spintronics seen with quantum beams"  
(量子ビームを用いて見るスピントロニクスのための新しい励起)

発表者：家田淳一

発表題目：The damage analysis in  $Y_3Fe_5O_{12}/Pt$  interface for the irradiation tolerant spin-driven thermoelectric device

(耐放射線スピン駆動熱電素子に向けた  $Y_3Fe_5O_{12}/Pt$  界面における損傷解析)

発表概要：中性子線や X 線等の量子ビーム研究者とスピントロニクス技術の新しい応用展開に関して情報共有するために、原子力機構、東北大学、総合科学研究機構 (CROSS) 中性子科学センター共催のもと実施された専門会議。量子ビーム利用とスピントロニクス応用の接点について議論を交換した。

発表日：令和 3 年 2 月 25 日

発表場所：オンライン開催

会議 HP：<https://asrc.jaea.go.jp/soshiki/gr/spinenergy/workshop/reimei2021/index.html>

## ②The 15th Joint MMM-INTERMAG Conference

発表者：J. Ieda, S. Okayasu, K. Harii, M. Kobata, K. Yoshii, T. Fukuda, M. Ishida, and E. Saitoh

発表題目：The damage analysis for irradiation tolerant spin-driven thermoelectric device based on  $Y_3Fe_5O_{12}/Pt$  heterostructures

( $Y_3Fe_5O_{12}/Pt$  ヘテロ構造に基づく放射線耐性を持つスピン駆動熱電素子の損傷解析)

発表概要：世界最大級の磁性国際会議にオンライン参加し、本事業の成果の一部を口頭発表した。従来の半導体ベースの熱電素子と本研究で対象とするスピン熱電素子の放射線耐性の比較に関心が集まった。本事業への謝辞が掲載されているオンライン講演の様子を図 3-24 に示す。

発表日：令和 4 年 1 月 10 日

発表場所：アメリカニューオリンズ州現地開催とオンライン開催のハイブリッド形式

会議 HP：<https://www.underline.io/events/221/reception>

図 3-24：国際会議での口頭発表（オンライン）の様子



③日本物理学会第 77 回年次大会(2022 年)

発表日：令和 4 年 3 月 23 日

発表者：家田淳一、岡安悟、武山昭憲、大島武、針井一哉、石田真彦、齊藤英治

発表題目：スピンゼーベック効果素子の耐ガンマ線照射耐性

発表概要：日本物理学会物性領域 3（磁性）分野磁化ダイナミクス分科において、本事業の成果のうち、ガンマ線照射実験に関わる部分を口頭発表した。

会議 HP：<https://www.jps.or.jp/activities/meetings/annual/annual-index.php>

(2) 学術誌での発表

- ①The damage analysis for irradiation tolerant spin-driven thermoelectric device based on single-crystalline  $Y_3Fe_5O_{12}/Pt$  heterostructures, J. Ieda, S. Okayasu, K. Harii, M. Kobata, K. Yoshii, T. Fukuda, M. Ishida, and E. Saitoh, IEEE Transactions on Magnetics, Early Access (2022).

DOI: [10.1109/TMAG.2022.3145888](https://doi.org/10.1109/TMAG.2022.3145888)

#### 4. 結言

この研究では、スピン熱電素子による同位体発電システム開発の基礎研究を行うための基盤整備を行った。まず、成膜装置及び微細加工用のクリーンブースの導入により、オンサイトで試料作製から照射実験までをシームレスに行う環境が整った。次に、ガンマ線照射効果の実験を行う中で、高温多湿環境がスピン熱電素子に直接与える影響が将来的な応用上重要な課題となることを見出した。その対策として、これまでのところ、スピン熱電素子の金属Pt層を通常より厚く積層することで、湿度による熱電性能の劣化を抑制できることを確認している。また、研究用原子炉 JRR-3 の運転再開も予定通り進み、スピン熱電素子に対する中性子照射効果実験を世界で初めて実施することができた。今後も、継続的に JRR-3 のマシンタイムを獲得することで、より精密なデータの蓄積に努める。さらに、ベータ線照射効果実験でも、ガンマ線照射効果の実験の時同様、高温多湿環境による熱電性能の劣化が、ベータ線による直接の照射損傷より大きな効果であることが判明した。この他、関連研究会や学会等での外部発表や、本研究に参加する博士研究員も確保でき、研究推進も成果を上げた。

本研究の遂行により、YIG/Pt 系スピン熱電素子は高温環境下でもガンマ線に対して強い放射線耐性を有することが判明した。このことから、熱源として利用できる放射性同位体としては、これまで実際に用いられてきたアルファ崩壊核種  $^{238}\text{Pu}$  に加え、ガンマ線も同時に放出する核種が新たな候補核種となりえる。その中でも、 $^{241}\text{Am}$  に着目をした。

$^{241}\text{Am}$  は、原子番号 95、半減期 432.2 年のアルファ放射体で、超ウラン元素の一つである。 $^{241}\text{Am}$  がアルファ崩壊して  $^{237}\text{Np}$  となる際に、アルファ線のエネルギー 5.4 MeV をほぼ熱として遮蔽体に放出し、同時にガンマ線も放出する。そこで、ガンマ線耐性を有するスピン熱電素子と  $^{241}\text{Am}$  を組み合わせた場合、半減期が 87.7 年の  $^{238}\text{Pu}$  より長期間の電力源として利用することが可能となる。

また、 $^{241}\text{Am}$  は  $^{241}\text{Pu}$  のベータ崩壊（半減期は 14.4 年）によっても生成するので、使用済燃料の再処理で取り出した Pu（回収プルトニウムという）の保管期間が長くなると  $^{241}\text{Pu}$  の割合が減り、 $^{241}\text{Am}$  の割合が増加する。100 万キロワット級の原子力発電所からは、毎年約 20 トンの使用済み核燃料が発生し、国内で保管している総量は約 17,000 トンに及ぶ。現在、これらの廃棄物処理の負担軽減を目指し、分離変換技術の研究開発が進められているが、この過程で  $^{241}\text{Am}$  を含む長寿命のマイナーアクチノイドが分離される。この分離されたマイナーアクチノイドのさらなる減容化のために、加速器を用いた核変換技術の実用化に向けた研究が進められている。本事業で整備された研究基盤を活用して研究を進め、スピン熱電素子との組み合わせによる熱源としての利用の道が開かれれば、将来的にマイナーアクチノイドを「廃棄物」ではなく「有用な資源」と見なす時代が訪れるようになると期待される。

これまで、原子力研究分野とスピントロニクス研究分野は、国内外を見渡してもほとんど接点を持たない状況であった。本事業に採択されたことで、我が国に原子力利用の新しい発想に基づく研究開発の基盤が整備され、原子力とスピントロニクスという二つの研究分野間で技術・知識・人材の交流が生み出される起点が誕生した。この取り組みが、今後ますます活性化することで、これまでに無い発想に基づく原子力利用の展開が導かれることが期待される。

最後に、この具体的な取り組みとして、現在着手している 2 つの例を紹介する。第一に、原子力機構のイノベーション創出に向けた取組を強化するため、令和 3 年度発足した「JAEA イノベ

ーションハブ」とともに、本研究成果を外部機関（主に国内の研究機関や企業）と連携させて発展させる準備を進めている。第二に、フランス原子力・代替エネルギー庁（CEA）のスピントロニクス研究グループ（研究代表者：Olivier Klien 博士）と、スピン熱電素子の材料となる YIG を含む磁性材料希土類ガーネットに関する国際共同研究を開始した。いずれも、本事業による研究成果と研究推進がその基礎となっている。

以上、2 カ年計画の 2 年目である令和 3 年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

## 参考文献

- [1] S. Okayasu et al., Journal of Applied Physics **128**, 083902 (2020).
- [2] K. Uchida et al., Journal of Applied Physics **111**, 103903 (2012).
- [3] K. Uchida et al., Nature **455**, 778 (2008).
- [4] K. Uchida et al., Nature Materials **9**, 894 (2010).
- [5] E. Saitoh et al., Applied Physics Letters **88**, 182509 (2006).
- [6] G. E. W. Bauer et al., Nature Materials **11**, 391 (2012).
- [7] M. Kobata et al., JPS Conference Proceedings **30**, 011192 (2020).
- [8] A. Yagmur et al., Applied Physics Letters **109**, 243902 (2016).
- [9] Y. Saiga et al., Applied Physics Express **7**, 093001 (2014).