

## 2.5.4 フォノンエンジニアリング

### (1) 研究開発領域の定義

ナノスケールの微小空間、微小時間で熱の振る舞いを理解し制御することにより、熱の高効率な利用や、デバイスのさらなる高性能化・高機能化を実現する。熱計測、フォノン輸送の理論・シミュレーション、材料・構造作製によるフォノン輸送制御、フォノン/電子/フォトン/スピンなどの量子系の統一的理解と制御、高度な熱伝導制御による蓄熱/放熱/断熱材料や高性能熱電変換素子などの革新的な材料・デバイス技術、などの研究開発課題がある。

### (2) キーワード

フォノン、電子、フォトン、スピン、マグノン、フォノン輸送、フォノンクス、フォノンニック結晶、ナノ材料、ナノスケール熱伝導、ナノスケール熱計測、時間分解サーモリフレクタンス法、TDTR、ナノ構造制御、熱電変換、熱スピン効果、スピнкаロリトロニクス、スピンゼーベック効果、スピンペルチェ効果、トポロジカルフォノンクス、熱環境発電、エネルギーハーベスティング

### (3) 研究開発領域の概要

#### [本領域の意義]

Society 5.0の実現に向けて、大規模情報処理・データストレージやハイパフォーマンスコンピューティングの需要が伸び続け、デバイスやシステムに対するミクロスケール・ナノスケールでの熱マネジメントの重要性が増してきている。デバイスレベルでは、バルク材料中の熱拡散を記述するフーリエ則が成立しない寸法の構造で構成されることが多いため、熱伝導を担う熱フォノンの弾道的輸送特性や異種材料間の界面熱抵抗を考慮して熱伝導を議論することが必須となる。また、熱電変換材料開発においても、フォノンエンジニアリングは90年代に始まった構造設計論的アプローチの中核技術となっており、熱フォノンスペクトルを考慮したマルチスケールデザインによって高性能化を実現している。フォノンエンジニアリングは、このようなメソスケールにおける特殊な熱伝導を理解し、ナノ構造化によって制御を可能にする。そのため、放熱問題の緩和に留まらず固体中のより高度な熱流制御技術や熱マネジメント技術、熱電変換応用などを実現することにより、現代および将来のスマート社会を支えると期待できる。その期待に応えるためにも、理論・計測技術・実験・インフォマティクスの連携により、新たな物理・機能探索、材料開発、制御手法開発を進めていくことが重要になっている。このように、フォノンエンジニアリングはナノスケールの熱伝導理解・熱制御にかかわる様々な技術領域にまたがるが、ここでは、フォノン伝導の制御技術、ゼーベック効果やスピンゼーベック効果などを用いた熱電変換材料・デバイス技術、熱伝導計測技術を中心に紹介する。

#### [研究開発の動向]

熱電材料の高性能化を実現するためには、電気を流すが熱をできるだけ遮蔽することと、高い出力因子の実現（高電気伝導かつ高ゼーベック係数）が必要である。前者については、ナノスケールでの熱伝導の理解と制御が大きな鍵となることが、1990年代後半以降広く理解されるようになった。電気伝導を損なわずに熱伝導を低減するためには、フォノンの選択的な散乱が必要である。例えば、電荷キャリアとフォノンの平均自由行程の差を利用して、フォノンの長さスケールに対応する種々のナノ・マイクロ構造を材料に作り込むことでフォノンエンジニアリングを実現し、2000年代の中盤以降、熱電性能の高性能化が図られてきた。また、ナ

ノ・ミクロ構造制御のほかにも、カゴ状結晶構造を有するスクッテルダイトやクラスレートなどにおいて、内包する原子のラトリング現象により、音響フォノンが効果的に散乱され、2000年代から新規な高性能熱電材料が見出されてきた。一方、後者の高い出力因子の実現に向けては、フォノンエンジニアリングほど広範囲に有効な出力因子の高性能化原理は最近まで見出されておらず、重要な課題として残されている。熱電材料の研究開発に関しては、指標として論文数などの推移を見ても、高性能材料開発、新原理提案などで、1990年代から2000年代中盤まで、米国と日本が筆頭で世界の熱電研究を先導し、日本も独自の低環境負荷の酸化物熱電材料開発などでリードしていたが、2000年代中盤以降、米国を先頭に欧中韓も追って国家プロジェクトレベルの大型予算が投入され、それらの国での研究人口が大幅に増大し、研究活動のレベルアップが達成されている。

フォノン結晶は、フォノンに対する人工的な周期構造であり、この構造を用いたフォノン輸送制御を行う場合、波動的な性質を利用する手法と弾道性を利用する手法がある。多くの場合、前者は比較的狭い周波数スペクトルを持つ音響波や弾性波にバンドエンジニアリングを用い、後者は熱フォノンのような広いスペクトルを持ち、周波数が高いフォノンに対して微細構造による散乱で輸送特性の制御が行われてきた。フォノン結晶の本来の特性を生かしたフォノンクス分野では、歴史的には比較的大きな寸法でフォノン結晶が作製可能な前者に関する研究が多かったが、近年では、量子情報キャリアとしてのフォノンの活用が検討されている。また、熱を扱うような熱フォノンクスでは、厚さ数nmの超格子構造であれば室温でも熱伝導の低減が可能であることが示されており、フォノンクスは熱制御にも活躍の場を広げつつある。弾道性を用いる場合は、コヒーレンスを必要としないため、活用できる温度帯域や構造寸法が広く低コストで作製できることから、実用的な熱マネジメント技術への期待に応える研究が増加している。欧米中にシミュレーションを中心とした研究グループが多く存在し、国内では北海道大学と東京大学などが研究を進めている。フォノン結晶によるバンドエンジニアリングは、室温における効果の発現に超微細周期構造が要求されるが、現在主流であるフォノンの弾道性を用いた手法では成しえない新機能や性能を実現する可能性を秘めており、酸化物半導体や二次元層状物質を用いた超格子構造や、トポロジカルフォノンクスを用いたフォノン輸送制御も研究が進展している。

スピンゼーベック効果の発見以降、日本・米国・欧州を中心に、多くの物性物理・磁性分野の研究者がスピнкаロリトロニクスに関する研究を開始した。特に、ドイツで2010年に大型プロジェクト「SpinCaT」が立ち上がったことを皮切りに、スピнкаロリトロニクス分野の研究者人口が爆発的に増加した。初期の研究の大半はスピンゼーベック効果の発現メカニズムの解明をめざしたものであり、ここ10数年間の基礎研究により、スピン流-熱流変換現象に関する物理的理解は大きく進展した。近年では、微細加工技術や光学・高周波測定技術などを駆使した、熱-スピン変換現象のより微視的な原理解明が進められている。スピンペルチェ効果やスピネルンスト効果（2017年に初観測）などの相次ぐ新現象の発見に伴って研究対象も広がりを見せており、物理としてのスピнкаロリトロニクスは成熟期に入りつつある。スピンゼーベック効果の熱電変換応用をめざした材料探索・開発もさかんに進められてきた。磁性絶縁体材料を用いたスピンゼーベック効果の物質依存性測定により、スピン流-熱流変換はあらゆる磁性材料中に存在しうる普遍的な現象であることが示された。近年では、トポロジカル物質（ワイル磁性体）・ホイスラー合金・永久磁石などさまざまな物質・材料においてスピнкаロリトロニクス現象の開拓が進められており、典型的な強磁性金属材料よりも1桁以上大きな異常ネルンスト効果が相次いで見出されるなど、顕著な成果が得られている。スピン自由度を利用した新原理熱電変換素子のパワーファクター向上に向けた取り組みとしては、材料探索のみならず、ナノ～マイクロメートルスケールで緩和して消失してしまうスピン流の効果をマクロスケールで発現させるためのバルクコン

ポジット材料の試作なども報告されている。日本の企業では、スピン駆動熱電素子の熱流センサ応用をめざして、素子の大面積化・フレキシブル化などが進められている。「熱エネルギー制御」や熱電変換をめざした取り組みとして、日本でJSTのERATO、CREST・さががけ、未来社会創造事業や、NEDOの先導研究プログラム「未踏チャレンジ2050」、「エネルギー・環境新技術先導研究プログラム」などで研究が進められているが、基礎原理実証が始まった段階である。

時間領域サーモフレクタンス法 (Time-Domain-Thermoreflectance: TDTR) は、ナノスケールの材料や界面における熱物性の計測において、デファクトスタンダード的な位置を占め、材料開発や物性研究において欠かすことのできないツールとなっている。米国に比べて国内における普及は遅れていたが、ここ数年来の国内におけるフォノンエンジニアリング分野の活性化と歩調を合わせて大学や研究機関が導入を進めた結果、TDTR法が関係する研究発表は、その数と質の両面において充実してきた。「Thermoreflectance」をトピックに含む全世界の学術論文数の推移をみると、2000年以前は年間10報程度で推移していたものが、以後は直線的な増加に転じ2018年には120報/年まで増加した。これは2000年前後を境に、世界的な潮流としてTDTR法の基礎開発フェーズが完了し、TDTR法を利用した応用研究 (物性値評価等) フェーズへと移行したと推測される。国別の関連論文数 (1990~2020年間) では、TDTR発祥の地である米国が800報近くとトップを走り、日本は2番手 (約180報) として存在感を有するが、中国 (約110報) に追い上げられている状況である。

#### (4) 注目動向

##### [新展開・技術トピックス]

国内のアカデミアの動きとして、2016年に応用物理学会に新設された「フォノンエンジニアリング」セッションが定着し、フォノンエンジニアリング研究グループも3年間の活動を高く評価され研究会に昇格した。毎年、研究会が開催され、優秀な発表を行った学生を表彰するなど、人材育成とネットワークが活発に行われており、本研究領域の研究力強化につながっている。また、2018年に応用物理学会に設立された「エネルギーハーベスティング研究グループ」も、フォノンエンジニアリングを利用した熱電発電をカバーし、産学連携によるスマート社会化を支える環境発電システムの構築に貢献が期待される。日中韓の熱電学会が起点となり、地理的に近いアジアの国々の連携や若手育成の促進のために2016年に発足したアジア熱電連盟 (AAT) は、毎年サマースクールおよびアジア熱電国際会議 (ACT) を開催し、タイ、台湾、マレーシア、インドも熱電学会を形成してメンバーに加わり、熱電研究が特に活発なアジアの研究者の交流や人材育成への貢献が注目される取り組みである。

熱電材料の高性能化のためにフォノンの選択的な散乱を実現するための理解がかなり深まってきており、実験的に欠陥・ナノ構造をより精緻に効果的に制御する技術の進展がある。欠陥・ナノ構造に関して理論的な計算を実験に活用する例も増えている。例えば、自己補償効果による空孔の形成の制御、置換ドーピングによる欠陥の形成エネルギーの制御、原子間サイトへのドーピングによる動的なフォノン散乱機構の創出などにより、効果的なフォノン散乱が実現し、熱電材料の高性能化が図られている。電荷キャリアの散乱機構をより詳細に解明して制御しようとする試みも増えている。温度域により、不純物イオン散乱、極性光学フォノン散乱、粒界散乱、音響フォノン散乱、の諸機構を分析し、当該材料の高性能化を実現するために、ドーピングや粒径制御などによる散乱機構の最適化などが行われている。また、多孔材料は熱電性能が低いと思われてきたが、複数の異なる材料系において、多孔生成による高性能化が得られるようになってきている。融点の低い析出物や構成元素によって、比較的容易に多孔を生成させることが可能なために、今後さらに幅広く活用

されることが期待される。ナノコンポジット化による高性能化に関しても、以前より変調ドーピングやenergy filteringなどが提唱されていたが、特に後者の高性能化の例が最近数多く見受けられる。

出力因子の増強（電気伝導率とゼーベック係数のトレードオフの凌駕）に関しては、バンド構造の制御に進展があった。有効質量が軽く移動度が高いキャリアのバンドの縮重度が大きくなればゼーベック係数が増強され、高い出力因子が得られることが提唱されていたが、最近ではドーピングなどによりバンドの縮重度の増大を促し、高性能化が実現した例（GeTe、 $Mg_3Sb_2$ など）が増えてきており、「バンドエンジニアリング」によって熱電材料の高性能化を進められるようになってきた。

より斬新な高性能化の新原理を発掘しようとする研究においても最近顕著な成果があらわれた。1つには、磁性を活用して熱電材料を高性能化する試みである。以前からマグノンドラッグなどが知られているが、磁気秩序に依存し低温でのみ有効であったりした。そこで、新規な試みとして、磁気秩序に直接依存しない、室温など比較的高温でも有効な電荷と磁性イオン間の磁気相互作用を活用して熱電性能を向上させた、新規な高性能磁性半導体熱電材料が得られている。非常に顕著な展開として、 $Fe_2VAl$ 系ホイスラー合金において、ある条件下での薄膜化によって、室温近傍で従来のチャンピオン材料である $Bi_2Te_3$ 系材料の10倍という極めて巨大な熱電出力因子が発生することが示された。超高性能の詳細な起源は解明中であるが、バルクで存在しえない準安定状態の電子状態によると考えられている。磁性も誘起されており、その役割の解明も急がれているが、準安定状態を活用する潜在能力の高さが示され、今後の研究開発が期待される。本質的に低熱伝導率を有する系や機構の発掘が進んでおり、不対電子や共鳴ボンディングによる非調和性の強い系のほか、液的（liquid-like）で低熱伝導率を発現する $Cu_2Se$ などの超イオン伝導体の研究が活発に行われている。応用には致命的と思われていたエレクトロマイグレーションについても、モジュールの設計やイオンを遮蔽する界面の活用などの対策が提案されている。

理論的な取り組みに関しては、現象論的なボルツマン方程式を超えるべく、久保の線形応答理論からの熱電現象の微視的な理解が進み、電子フォノン相互作用、電子相関などのゼーベック係数への影響をモデル的に解析できる理論的体系の構築が進んでいる。一方で、マテリアルズ・インフォマティクスの活用も増えて、有効な記述子（descriptor）の発掘や高性能な熱電材料の予測だけでなく、キャリア濃度の最適化に重要なドーピングの許容具合などの予測を取り入れている例もある。

全体的な熱電材料の研究動向として、以前に比べて応用をより意識した動きが目立つ。例えば、材料開発の論文において平均ZT（使用すると想定される温度域の温度差にわたってZTの平均を取ったものであり、実効的なZT）の値や1対でも試作の熱電素子の性能評価の報告を含める論文が数多くなった。熱電物性だけでなく、実用化への道筋を示すことの重要性が浸透してきている。ウェアラブルなどIoT動作電源をめざしたフレキシブルな熱電材料・デバイスの研究開発が非常に増えてきた。無機材料で $Ag_2S$ など材料自体がフレキシブルなものも見つかっているが、ポリマー系熱電材料、無機・有機ハイブリッド熱電材料の研究開発に拍車がかかっている。また、冷却を含めて、室温近傍の応用をめざして、無機熱電材料のピーク性能温度を中高温からより低温にバンド構造制御でシフトさせようとする研究も増えている。

マグノンとフォノンの相互作用（磁気弾性相互作用）を介した熱流-スピン流変換の実現や、マグノンの熱ホール効果に関する実験・理論研究の進展など、スピントロニクスとフォノンエンジニアリングの融合の種となりうる研究は多数報告されている。また、トポロジカル物質を用いた熱電変換・熱スピン変換研究は、日本のみならず世界的に研究されており、物性物理学における1つのトレンドとなっている。これらの研究により異常ネルンスト効果の発現機構や材料設計指針が明らかになり、基礎物性開拓から応用研究に今後数年間かけてシフトしていくことが予想される。2018年に報告された量子熱ホール効果によるマヨラナ準粒子の観測を

皮切りとして、熱エネルギー輸送から量子力学的な物性を探る研究も進められている。これに伴って、量子物質・二次元物質などを中心に、ナノスケールでの熱・フォノン輸送やスピンとフォノンの相互作用に関する研究が加速していくと期待される。

ナノスケール熱物性の評価のためのTDTR法の基礎技術は洗練が進み、単純に薄膜の熱物性値（熱伝導率、熱拡散率）を計測することに対しては高い信頼性を有するようになってきている。さらに利用範囲を拡大していくための最近の新たな試みを以下に示す。磁気光学特性の熱応答性をKerr効果として利用したTR-MOKE (Time-Resolved Magneto-Optic Kerr Effect) 法は、TDTR法のトランスデューサ膜（レーザによる加熱と計測を行うために試料膜上に施される金属膜）の代わりに、極薄の磁性膜を用いて過渡的な熱応答を測定する。レーザ等の構成はTDTRとほぼ同一であるが、測定は磁性膜での反射後のプローブレザの偏光回転（Kerr効果）により行う。厚さ20 nm以下の磁性膜を用いることができ、トランスデューサ膜（～70 nm）を用いるTDTRに比べて感度を向上させることができる。TDTR法による熱伝導率と比熱の同時決定の試みも一定の成功を見ている。TDTR法では、加熱パルス列に周期変調が加えられており、周期加熱による温度応答も信号に内包している。この変調周波数を変えることで、TDTR計測時の熱浸透率、熱拡散率、比熱容量の各感度を調整することが可能であり、これを積極的に用いることで熱伝導率と比熱容量を同時決定することができる。無機有機多層構造体やポリマー膜など比熱の予測が困難な物質に対して高い効果を示した。TDTR法を用いた熱伝導の異方性計測について、複数の提案がなされた。大別すると、①ポンプに可変の照射スポット径を用いるもの（深さ方向と面内方向との異方性）、②ポンプとプローブのビーム照射位置をオフセットするもの（面内の方位に対する異方性）、③ポンプのスポットを高比率の楕円形状とするもの（面内の方位と深さ方向の双方の異方性）がある。ただし、いずれも解析が複雑化することや、極小のレーザスポットのサイズと位置、形状の制御が必要となるため、これら装置要因に起因する不確かさには十分注意する必要がある。

### 【注目すべき国内外のプロジェクト】

米国では、エネルギー材料研究に関する政策的な変遷も関連している可能性があるが、2000年中盤から走っていたDOEのEnergy Frontier Research Center (EFRC) の3つのプロジェクトは、第2期まで更新されたMITのプロジェクトS3TECも含めて全て終了する。このため、大規模な拠点的な新規プログラムは無いと思われるが、Northwestern大、Houston大など多くのアクティビティーの高い研究室があることから、今後も多くの成果が出されると考えられる。最近の傾向として、中高温のターゲットから（自動車応用の大型のDOEプログラムも終わっており）、冷却応用を含めて、室温近傍のIoT用の熱電材料研究開発に研究がシフトしており、本分野での激しい競争が続くと考えられる。フレキシブルなどのIoT用の熱電材料・デバイス開発に関して、特に、Georgia TechやVirginia Techなどで、実用化をめざした大型の取り組みが行われている。NASA JPLは、次世代のRTGに使用する材料としてスクッテルダイトの長時間の耐久性テストなどを完了しており、スクッテルダイト熱電モジュールを探査機に搭載する準備を進めている。

欧州では、各国政府や自治体の大きな予算に加え、THERMOMAG、NANOHIGHTECHなどEUの複数の大型熱電プロジェクトが2000年代後半から走り、熱電研究人口と活動の大幅増をもたらした。2019年にCNRSのNAME (Nanomaterials for Energy Applications) という5年プロジェクトが始動し、ERC (European Research Council) のファンディングも継続している。大型で包括的な材料開発などのプロジェクトがいくつか終了したが、現在でも、ERCから数億円規模の熱電予算のプロジェクトが複数ある（ドイツのトポロジカル熱電材料プロジェクトなど）。Horizon 2020では、熱電変換に関する多数のプロジェクトがあり、数年前は材料開発など基礎的なプロジェクトが多かったが、応用志向のプロジェクトが増加してきた。

HarvestALLやFAST-SMARTなどの環境発電プロジェクト、HYTECやHYPERTHERMなどの有機材料を用いた熱電プロジェクト、モデリングからデバイスまでをめざすHYTECプロジェクトがある。目新しいプロジェクトとしては、二次元材料を用いた量子熱電プロジェクトQTherm-2Dが始動した。

ドイツにおいては、EU関連の大型熱電プロジェクトのほかに、独自に2011～2015年の約30億円規模のプロジェクト「Industrieorientierte Fördermaßnahme ThermoPower」を筆頭に、現在でもそれより小規模であるが、German Science foundation (DFG)やGerman Ministry of Science Education (BMBF)から熱電研究にかなり潤沢な予算が配分されている。フランス固有の大型のプロジェクトとしては、高温熱電材料のHIGHTHERMなどがあり、複数のFrench National Research Agency (ANR)の大型熱電プロジェクトが走っている。英国では、The Engineering and Physical Sciences Research Councilにおいて、熱電関連の個別のプロジェクトが現在約50走っている。

中国においては、総額で極めて大きな熱電予算が投入されており、研究者数では世界トップになったと考えられる。例えば、基礎熱電材料開発には2千人以上の国研・大学の研究者がおり、中国材料学会 (Chinese Materials Research Society) の中で、中国熱電学会 (Chinese thermoelectric society) がもっとも大きな組織になっている。大きい研究拠点としては、Wuhan工科大、SICCAS、精華大、Beihang大、SUSTEC、上海大、Zhejiang大などがあり、熱電研究がさかんに行われている。予算に関しては、材料開発の基礎研究はMinistry of Science and Technology (MOST) やNational Natural Science Foundation of China (NSFC)、実用化研究は、National Key Research and Development Program of China で毎年大型の予算が熱電に充てられている。公表されているMOSTの最近の比較的大きなプロジェクトは3億円～5億円の規模で、例えば、マテリアルズ・インフォマティクスを活用して新規構造、新規材料を探索する非常に基礎的なプロジェクト (Thermoelectrics based on materials genome [2017-2021])、室温近傍の高性能材料の探索研究 (Room-temperature TE (targeting ZT=2.0) [2019-2023])、磁性熱電材料の開発研究 (Research on high-efficient, all-solid-energy-conversion, thermoelectromagnetic novel materials and devices [2020-2024]) などがある。NSFCにおいても、「Thermoelectrics and energy materials」の領域で、さらに大型のプロジェクトが走っている。この他に、フレキシブル熱電材料やマイクロ冷却デバイスなどについても重点的な開発が行われている。また、National Key Research and Development Program of Chinaは、～8億円 (5年以内) の大型の熱電実用化プロジェクトを複数走らせている。

韓国においては、基礎の材料開発に比べて、実用化研究に比重がある。研究機関としては、Yonsei大、Kyung Hee大、Seoul大など数多くの大学、KICET、KERI、KAISTなどの国研で熱電研究がさかんに行われている。アカデミア向けの公的な競争的資金では、大小約80件の熱電プロジェクトがある。直近の1年間の集計で総額約24億円/年、2年半の集計で総額約70億円の予算となっており、国の人口を考えると熱電予算規模が非常に大きい。約7割がモジュール関連の研究で材料開発が約3割である。室温近傍の熱電材料・デバイス開発が主流であり、ナノ構造材料を含めて約3分の2のプロジェクトがそこにフォーカスされている (全体の約3分の1のプロジェクトはBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系材料・デバイスに関連)。また、企業が関係した予算プロジェクトはこの数倍の予算であり、産学官の連携が活発である。

日本においては、スピンと電気・熱・電磁波・光などさまざまなエネルギーとの関わりを調べる基礎研究が、2014年度から2019年度まで科学研究費補助金・新学術領域研究「ナノスピン変換科学」において精力的に進められた。2015年からJSTのCREST・さきがけ複合領域「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」において、複数の熱電関連の課題があり、熱電のエネルギーハーベスティングの実用化に向けた高性能材料・デバイスで有望な成果が得られている。また、複数のCREST SU (ステップアップ) 課題が、

2019年から選定されて並行して進められている。2017年からのCREST「ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出」、さきがけ「熱輸送のスペクトル学的理解と機能的制御」においては、フォノンエンジニアリングに関する課題が多数進められている。また、2019年の年末から、センサ用独立電源として活用可能な革新的熱電変換技術の課題が、未来社会創造事業の大型プロジェクトで動き出している。高性能熱電材料開発の先端的な技術だけでなく、産業・大量生産に合致したプロセスによる発電モジュールの開発、モジュール関連の要素技術や熱管理技術の開発を進めて、熱電発電の広範囲実用化をめざしている。経産省では未利用熱を削減する大型プロジェクトが産総研と企業中心に走っており、モジュール関連技術などの開発を進めている。

### (5) 科学技術的課題

ナノスケールにおけるフォノン輸送と熱伝導の物理探求および制御技術は、さまざまな材料、ナノ構造での系統的な実験結果の蓄積とシミュレーション技術の進展に加え、インフォマティクスの活用によって、着実に進展している。しかし、解釈やシミュレーションによる再現が困難な実験データが得られる場合は少なくない。ナノ構造では、構造パラメータに加えて界面や表面の性質、形状、欠陥などに依存する散乱がフォノン輸送特性に大きな影響を与えることが知られており、フォノンエンジニアリングにおいて表面状態や欠陥の制御技術が重要な技術的課題の1つである。

熱電材料の材料開発側面に関しては、ホイスラー系薄膜の準安定状態やCu<sub>2</sub>Se系などの超イオン伝導体やイオン化ゲルなど、広くとらえると非平衡的な状態を活用して、熱電の超高性能、高性能を発現させる新規な試みで最近顕著な成果が出ており、こうした準安定や非平衡的な系を系統的に開発する研究開発の仕組みや理論的なツール・方法論などの構築が望まれる。ナノコンポジット材料も、単一の材料の熱電物性を凌駕する方法として、変調ドーピング、energy filtering、粒界に金属相を入れ込んだナノコンポジット化などで熱電性能の高性能化が示されているが、このような熱電ナノコンポジット材料の開発をマテリアルデザインへ昇格させることが重要である。すなわち、より高い制御性で精緻なナノコンポジット構造の作製手法の開発、マルチスケールな第2相が存在する場合の計算手法の開発などが必要である。また、熱電高性能化の簡易なフォノンエンジニアリング手法としてナノ多孔を導入する方法がある。例えば、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系材料の代替材料として研究が進んでいるMg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>系においてMgに起因すると思われる多孔が散見され、これが高性能の要因の1つと考えられているが、十分な理解や制御ができていない。上記のナノコンポジット同様、ナノ多孔のより精緻な作製手法、およびシミュレーション方法の開発が待たれる。

スピнкаロリトロニクスは毎年のように新現象が発見されている稀有な分野であり、領域誕生以来10数年でその学理形成は大きく進展した。しかし、熱-スピン変換現象のメカニズムの本質は解明されてきたものの、実験結果と定量的に比較・検証できる理論モデルが未だ構築されていない点が課題である。ゼーベック効果にもとづく熱電変換能を高めるための原理として、長らく量子効果や低次元化が主要な研究トピックとなり成功を収めているが、スピнкаロリトロニクスにおいてはこのような実験報告は見当たらない。各種スピнкаロリトロニクス現象の量子効果・低次元化の影響を明らかにすることは、基礎物理・工学応用の両面において重要であろう。実験技術が成熟しているスピンゼーベック効果、異常ネルンスト効果に関しては、性能指数・熱電発電効率の評価基盤が確立されてきたものの、モジュールに対する適用や、実際の利用形態における性能評価にはいたっていない。熱エネルギー制御技術としての応用をめざすためには、熱エネルギー輸送効率の評価基盤や熱設計指針も必要となる。

TDTR法に関しては、コロラド大のJianらが2018年に著したTDTR法のチュートリアルで、以下の5項

目の課題があげられている。1) 粗面の測定 (TDTR法ではサンプル表面が光学的に平滑である必要があり、表面RMSとして15nm以下であることが基準)、2) 高周波TDTR法 (深さ分解能の大幅な向上、非常に薄い薄膜の熱伝導率測定、さらに高い値の界面熱伝導率の測定、およびより広い範囲にわたるフォノンダイナミクスの計測に利点)、3) トランスデューサ膜の問題 (金属トランスデューサを使用しない直接TDTR測定について大幅な進歩が必要)、4) フォノン熱輸送による解析 (より厳密な方法として、フォノンボルツマン輸送方程式にもとづいてTDTRデータを解析)、5) 温度範囲の拡大 (およそ30~600 Kに制限されているTDTR法の適応温度範囲を拡大)。

### (6) その他の課題

これまでの国内のさまざまな研究開発施策により、熱電材料・デバイスやフォノンエンジニアリングの研究側面における取り組みが充実しており、2000年代中盤以降一時期バブル的な資金投与された米欧中韓と対抗、リードできる競争力を日本が有するようになってきた。フォノンエンジニアリングや熱電環境発電が普及し産業や社会に貢献するためには、キラーアプリの探索に一層の努力が必要である。研究者のボトムアップ的視点に加え、企業だけでなく自治体や起業家などを巻き込んだ異業種、異分野の幅広い人材を交えたオープンイノベーションの仕組みや機会が望まれる。スピнкаロリトロニクス研究を例にとると、磁性・スピントロニクス分野だけでなく、エレクトロニクス・材料・伝熱工学などさまざまな分野の専門家、および産業界が結集・連携して、その応用対象やデバイス・システムの設計指針から検討を進めていく必要がある。一方、熱電発電の広範囲な実用化のためには、初期フェーズでコスト側面の圧力を緩和することで、企業の積極的な参画を促したり、新興マーケットの創出を促したりするような適切な政策の支援も重要と考えらえる。

### (7) 国際比較

国・地域	フェーズ	現状	トレンド	各国の状況、評価の際に参考にした根拠など
日本	基礎研究	◎	↗	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Society 5.0の実現へ向けたIoT熱環境発電開発の必要性により、異分野からの研究者の新規参入で熱電の研究者は増えている。</li> <li>• ファンディングにおいても、2015年後半からJSTやNEDOでさまざまなプロジェクトが推進されている。</li> <li>• 元素戦略的な材料に関する基礎研究や、磁性 (磁気相互作用、スピンゆらぎ、スピンゼーベック、異常ネルンスト等) などを活用する日本発の新原理、顕著な成果・発展がみられる。</li> <li>• 応用物理学会などで、フォノンエンジニアリングやエネルギーハーベスティングの活動が活発化し、ネットワーキング、人材育成が加速している。</li> </ul>
	応用研究・開発	○	↗	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 経産省の未利用熱を削減する大型プロジェクトが産総研と企業中心に走っており、モジュール作製や評価などに関する実用化技術の開発が進んでいる。</li> <li>• 薄膜の熱電性能評価の標準化の取り組みも始まっている。</li> <li>• NEDO先導研究プログラム「未踏チャレンジ2050」、「エネルギー・環境新技術先導研究プログラム」でスピンを利用した熱電変換に関する研究が開始された。</li> <li>• JSTにおいて、IoTセンサ用の自立電源を開発する未来社会創造事業大型熱電プロジェクトがスタートしている。</li> <li>• エネルギーハーベスティングをキーワードに販売開始する動きもあり、コンソーシアム活動なども活発である。</li> </ul>

2.5 俯瞰区分と研究開発領域  
物質と機能の設計・制御

米国	基礎研究	◎	↘	<ul style="list-style-type: none"> <li>研究者人口が多く、材料開発、計測技術、理論・数値解析など幅広くカバーしており、二次元材料の作製・熱計測で新展開がみられる。</li> <li>新規な原理（低次元量子効果、フォノンの選択散乱、共鳴準位、変調ドーピング、バンドの縮重度増強など）などを提唱してリードしてきた側面があるが、エネルギー政策的な変遷もあり、熱電関連EFRCなどの大型プロジェクトが終了する。</li> <li>複数の拠点形成型事業により、スピнкаロリトロニクスの研究が大学を中心に精力的に進められてきた。</li> </ul>
	応用研究・開発	◎	→	<ul style="list-style-type: none"> <li>探査機のRTGで長年の実装研究開発実績を誇るNASA JPLは、次世代機へ向けたスクッテルダイトやYb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub>系などの新規材料のモジュール作製技術、長時間の性能試験、信頼性試験と総合的な応用研究の開発能力を持っている。</li> <li>Georgia TechやVirginia TechなどでフレキシブルなどIoT用の熱電発電デバイス開発の比較的大きな取り組みがある。</li> <li>Marlow、Gentherm (元Amerigon) など、主に熱電冷却用で歴史的に市場を確保した企業があり、熱電ベンチャー企業も建ちやすい土壌がある。</li> </ul>
欧州	基礎研究	◎	→	<ul style="list-style-type: none"> <li>EUからのERC、Horizon 2020の大型予算プロジェクトのほかに各国の個別の熱電プロジェクト予算（ドイツDFG、BMBFやフランスANRなど）がある。例えばスピнкаロリトロニクス関係では、ERC Synergy Grants（研究費 約10Mユーロ）でのスピン流-電流変換とスピнкаロリトロニクスを主軸とした大型プロジェクト（2014～2020年）や、SPINBEYOND（2017～2022年）などがある。</li> <li>ナノスケール熱伝導においては、SThM、IR SNOM、ラマンなどの計測技術が高度化し、理論研究も発展がみられる。</li> <li>eMRS内のセッションとEurothermおよびワークショップ、スクールが高頻度で開催されており、活発である。</li> <li>フランスでは大きな国研のラボ3つ、CRISMAT、Grenoble (CEA)、Montpellierを筆頭にかなり機関数が多く、材料開発研究が特に活発である。</li> <li>ドイツでは、材料開発研究では複数のMax Planck研究所やLeibniz研究所などが先導している。</li> <li>英国では、Manchester大やQueen Mary U. London、Reading大を中心に数多くの大学で研究を進めており、熱電関連予算プロジェクトが約50個走っている。</li> <li>イタリアでも熱電学会を立ち上げ、熱電研究に従事する大学・国研が活発に増えている。</li> </ul>
	応用研究・開発	○	↗	<ul style="list-style-type: none"> <li>Horizon 2020で応用研究に関するプロジェクトが多数採択されている。</li> <li>ETCやTHERMINICといった応用をカバーする国際会議やCNRSの熱電ネットワークが活動を継続している。</li> <li>熱電環境発電では、ERC 予算配分があり、スタートアップ企業も存在する。</li> <li>モジュール開発に関しては、例えば、フラウンホーファー研究所やGerman Aerospace Center (DLR) で国研ならではの基盤的な研究開発が引き続き行われている。</li> <li>中高温の自動車応用メインから、実用化ターゲットがIoT用発電など多岐に渡りはじめ、さまざまな業態の大企業（例えばフランスTotalやSolvayなど）における熱電研究が始まっている。</li> <li>英国では InnovateUK の大規模なプロジェクトで、大型の工場廃熱発電と小型のウェアラブル熱電発電の両極端にフォーカスしている。</li> </ul>

中国	基礎研究	◎	↗	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MOST、NSFCなどから大きな熱電予算投下がされており、研究者数も世界トップとなっている。</li> <li>• Wuhan工科大、SICCAS、上海大、精華大、Beihang大、SUSTEC、Zhejiang大などで大型プロジェクトの下で熱電研究がさかんに行われている。</li> <li>• フォノンエンジニアリング、バンドエンジニアリング、などを活用して材料最適化して高性能化するスピードが随一であり、Ag<sub>2</sub>Sなどのフレキシブル無機材料や超イオン伝導体熱電材料など新規な話題も多く出されている。</li> </ul>
	応用研究・開発	○	↗	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 実用化研究に関しては、National Key Research and Development Program of Chinaが、～8億円（5年以内）の大型熱電プロジェクトを複数走らせている。</li> <li>• 国研・大学での機械的性質や電極コンタクト、モジュール作製・評価などのモジュール開発の研究も増えており、応用に必要な最適化研究も迅速に行える大きなマンパワーも備えている。</li> <li>• 中国の熱電専門企業は、FerroTecを筆頭にペルチェの熱電冷却の企業数は非常に多いが、最近、Thermonamicなどのように熱電発電のモジュールやシステムも提供する企業が増えている。</li> </ul>
韓国	基礎研究	○	→	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 大学・国研向けの熱電関係の予算は直近で約80件で総額約24億円/年（直近2.5年で総額約70億円）と潤沢にある。</li> <li>• 室温近傍の用途で、熱電冷却やIoT用熱電発電材料・デバイスの研究開発に大きな重点がある。</li> <li>• Yonsei大、Kyung Hee大、Seoul大など数多くの大学、KICET、KERI、KAISTなどの国研などで研究がさかんに行われている。</li> </ul>
	応用研究・開発	○	↗	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 基礎の材料開発に比べて、応用研究に比重がある。企業が関係した研究プロジェクトの資金も潤沢にある。</li> <li>• 大学のみならず、KERIやKRISSなどで研究が継続している。</li> <li>• LG Innotek などから熱電変換モジュールが販売され、ThermorealがVRエンタテインメント分野にフレキシブル熱電変換デバイスを採用するなど、新しい市場を開拓する動きがみられる。</li> <li>• 大学発ではフレキシブルでウェアラブルな発電デバイスの研究開発が活発に発表されており、KERIなどの国研では、材料開発からモジュール作製、発電評価の一環とした研究開発をできる体制を有している。</li> <li>• 産学官の連携研究が活発。</li> </ul>

(註1) フェーズ

基礎研究：大学・国研などでの基礎研究の範囲

応用研究・開発：技術開発（プロトタイプの開発含む）の範囲

(註2) 現状 ※日本の現状を基準にした評価ではなく、CRDSの調査・見解による評価

◎：特に顕著な活動・成果が見えている

○：顕著な活動・成果が見えている

△：顕著な活動・成果が見えていない

×：特筆すべき活動・成果が見えていない

(註3) トレンド ※ここ1～2年の研究開発水準の変化

↗：上昇傾向、→：現状維持、↘：下降傾向

### 関連する他の研究開発領域

・複雑系材料の設計・プロセス (ナノテク・材料分野 2.5.7)

## 参考・引用文献

- 1) T. Mori and S. Priya, “Materials for energy harvesting : At the forefront of a new wave”, *MRS Bulletin* 43, no. 3 (2018) : 176-180. doi : <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.32>
- 2) K. Biswas et al., “High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures”, *Nature* 489, no. 7416 (2012) : 414-418. doi : [10.1038/nature11439](https://doi.org/10.1038/nature11439)
- 3) K. Koumoto and T. Mori, *Thermoelectric Nanomaterials : Material Design and Applications*, Springer Series in Materials Science (Heidelberg : Springer, 2013).
- 4) Z. Liu et al., “Nano-microstructural control of phonon engineering for thermoelectric energy harvesting”, *MRS Bulletin* 43, no. 3 (2018) : 181-186. doi : <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.7>
- 5) J. Qiao et al., “Tailoring Nanoporous Structures in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Films for Improved Thermoelectric Performance”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, no. 41 (2019) : 38075-38083. doi : <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13920>
- 6) T. Mori, “Novel Principles and Nanostructuring Methods for Enhanced Thermoelectrics”, *Small* 13, no. 45 (2017) : 1702013. doi : <https://doi.org/10.1002/small.201702013>
- 7) J. -B. Vaney et al., “Magnetism-mediated thermoelectric performance of the Cr-doped bismuth telluride tetradymite”, *Mater. Today Phys.* 9 (2019) : 100090. doi : <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.03.004>
- 8) 森孝雄, 辻井直人 「磁性元素を用いた新規熱電材料の開発」『応用物理』88巻4号(2019) : 252-256. doi : [https://doi.org/10.11470/oubutsu.88.4\\_252](https://doi.org/10.11470/oubutsu.88.4_252)
- 9) B. Hinterleitner et al., “Thermoelectric performance of a metastable thin-film Heusler alloy”, *Nature* 576 (2019) : 85-90. doi : [10.1038/s41586-019-1751-9](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1751-9)
- 10) M. Ogata and H. Fukuyama, “Range of Validity of Sommerfeld-Bethe Relation Associated with Seebeck Coefficient and Phonon Drag Contribution”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 88, no. 7 (2019) : 074703. doi : <https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.074703>
- 11) X. Song et al., “Grain Boundary Phase Segregation for Dramatic Improvement of the Thermoelectric Performance of Oxide Ceramics”, *ACS Applied Materials & Interfaces* 45 (2018) : 39018-39024. doi; <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12710>
- 12) I. Petsagkourakis et al., “Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation”, *Sci. Tech. Adv. Mater.* 19, no. 1 (2018) : 836-862. doi : <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1530938>
- 13) J. Mao et al., “High thermoelectric cooling performance of n-type Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>-based materials”, *Science* 365, no. 6452 (2019) : 495-498. doi : [10.1126/science.aax7792](https://doi.org/10.1126/science.aax7792)
- 14) Run Hu et al., “Machine-learning-optimized aperiodic superlattice minimizes coherent phonon heat conduction”, *Physical Review X* 10, no. 2 : 021050. doi : [10.1103/PhysRevX.10.021050](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.021050)
- 15) Puqing Jiang, Xin Qian and Ronggui Yang, “Tutorial : Time-domain thermoreflectance (TDTR) for thermal property characterization of bulk and thin film materials”, *J. Appl. Phys.* 124, no. 16 (2018) : 161103. doi : <https://doi.org/10.1063/1.5046944>