

スピン熱電素子が重イオン線に高耐性を持つことを実証

Tolerance of spin-Seebeck thermoelectricity against swift heavy ion irradiation

岡安 悟 スピン・エネルギー変換材料科学研究グループ
OKAYASU Satoru Research Group for Spin-energy Transformation Science



概要

加速器と放射光を用いた解析により、スピン熱電素子の放射線（高エネルギー重イオン線）に対する耐性を初めて明らかにしました。スピン熱電素子は、放射線同位体の崩壊熱を熱源とした場合にも数百年にわたり発電性能が劣化しないことが判明しました。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がると期待できます。

1. 研究の背景・経緯

熱を電気に変換する熱電素子は、自動車や工場等で発生する廃熱を回収し再利用するグリーン技術や、モノのインターネット（IoT）の電源となる環境発電技術の一環として重要視されています。また、熱電素子に放射性同位体を組み合わせた同位体電池は、宇宙探査機用電源として利用されており、放射線環境下でも負けずに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います。この熱電素子は、通常異種半導体を接合した構造（熱電対）が用いられます。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ります。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（ヘリウム原子核）のみを放出する特殊な核種に限定されることから、その使用に大きな制約が生じています。近年、電子スピンを利用したスピントロニクス技術に基づく「スピン熱電素子」が新たに開発され、設計自由度、低環境負荷、経済性の観点で既存技術を凌駕すると期待されています [1][2]。さらに、スピントロニクス素子には、優れた省エネ特性に加えて、半導体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素子に応用されるようになってきました。このスピン熱電素子を同位体電池に組みあわせることができれば、次世代の発電方法の開発につながる大きな展望が開けますが、放射性同位体と共存する環境下でスピン熱電素子が性能をどの程度保つことができるか未確認でした。本研究では、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

Abstract

Tolerance of thermoelectric devices based on spin-Seebeck effect (SSE) against swift heavy ion irradiation has been investigated using the Tandem accelerator in Tokai and the SPring-8 in Harima. It becomes clear that the spin thermoelectricity devices may work more than hundreds of years with radioactive thermal sources. The present study demonstrates that SSE-based devices are applicable to thermoelectric generation even in harsh environments for a long time period.

1. Background

Thermoelectric (TE) elements, which transduce heat to electricity, attract growing attention since it exhibits a promising pathway to address demands for energy harvesting technologies that would reutilize waste heat energy at factories and cars, or power trillion sensors in the forthcoming “Internet of Things (IoT)” society. The potential of the TE devices in combination with radioisotope elements may be beyond such commoditized uses to more harsh environments in deep space as the isotope batteries for spacecraft. The elemental structure of the TE device is a junction consisting of two different semiconducting materials, a thermocouple. The TE device is a series of junctions and these junctions can be affected by high energy radiation. The options of the radioactive isotopes for a nuclear battery are limited to some special nuclear species which emit an alpha ray only due to the shielding problem. After recent discovery of the spin-

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考案しました。そして、実際に作成した素子に高エネルギーの放射線である重イオン線を照射し、その放射線耐性を検証しました。

2. 研究の内容

本研究で用いた試料はスピンゼーベック効果 (spin Seebeck effect, SSE) を基にした基板上に形成された金属 / 磁性体の二層膜です。SSE は金属 / 磁性体の二層膜に温度勾配をつけると、磁性体中での磁気励起に差が生じ、この差が磁気励起の流れ (スピン流) となり、スピン流が金属層に流れ込み電圧を発生する現象です。二層膜の作製ではスピンコーティング技術を利用した塗布法 (Metal-Organic-Decomposition, MOD 法) を用いて、成膜した酸化物の磁石であるイットリウム鉄ガーネット ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, YIG) に白金 (Pt) を蒸着しスピン熱電素子を形成しました [3]。MOD 法で用いた溶液にはイットリウム Y と鉄 Fe のカルボン酸塩が Y:Fe=3:5 で溶解しており、それを (111) 面に配向したガドリニウム - ガリウム - ガーネット ($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, GGG) 単結晶基板上に塗布します。スピンコーティングは 500 rpm で 5 秒、1000 rpm で 30 秒処理した後 150°C で 3 分乾燥させます。その後 550°C、5 分の予備乾燥を経て、空气中で 720°C、14 時間の熱処理で YIG を結晶化させます。YIG 層の厚さは TEM 観察から 100 ~ 200 nm です。基板の熱処理後に YIG 表面に Pt 層を 5 ~ 10 nm 蒸着します。基板は小さく切り出され、実験用試料素子とします。その素子に、JAEA が保有する東海タンデム型重イオン加速器を用いて高エネルギー重イオン照射を、照射量を変化させて行いました (図 1-a)。タンデム加速器では水素 H からビスマス Bi までの様々なイオン種を高エネルギーで (タンデム単体では ~ 400 MeV、超伝導ブースターを併用すれば ~ 1000 MeV)、高電流な (水素イオンでは ~ 3000 nA、金イオンでは ~ 10 nA) エネルギーの揃った平行ビームを用いて照射実験を行うことが可能です。SRIM2013 というイオン照射を模擬する計算コードを基に [4]、320 メガ電子ボルトの高エネルギー金イオン (Au^{24+}) を室温で照射しました。半導体や絶縁体中を高エネルギーの重イオンが通過すると物質中では高密度の電子励起が引き起こされることが知られています。YIG のような酸化物を重イオン線が貫く時、電子的阻止能 Se (入射イオンからターゲット物質の電子系に渡されるエネルギー) と呼ばれる量が 10 keV/nm を超えると、イオンの通過部分の結晶構造が破壊されナノスケールの「穴」が形成されます。GGG 基板側に金イオンを照射してできた円柱状欠陥の典型例を図 1-b) と -c) に示します。この円柱状の「穴」は入射イオンが通過した直径が ~ 20 nm 程度のアモルファス状態になっています。入射イオンの物質中への侵入深さはイオンのエネルギーに

driven thermoelectric (STE) generation, the notable advantage of the STE generation stems from the orthogonal separation of conventionally coupled heat and charge conduction paths allowing simple and flexible device structures, low-cost fabrication processes, and the unique scaling characteristics of output signals to device dimensions [1][2]. Furthermore, the STE devices are expected to be tolerant against radiations, and their application fields expand to aerospace usage as magnetic memories. If we combine the STE devices to the nuclear batteries, it is possible to develop the next-generation nuclear battery. The long-term performance of the STE device, however, under radioactive conditions is unconfirmed. We contrived a new method to avoid the weakness in the TE junctions via the radiations by replacement to STE devices. In this study, we investigated the performance of STE devices under heavy-ion beam irradiation with varying the dose level.

2. Contents of research

The STE sample for this study consists of metallic and magnetic insulator films formed on a substrate based on spin Seebeck effect (SSE). SSE is a phenomenon that temperature gradient on the film causes a flow of the magnetic excitations (a spin current), and the spin current is converted to voltage when the current penetrates into the metal. We used Pt and yttrium iron garnet ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, YIG) as the metallic and magnetic insulator layers, respectively. Samples were made by the metal-organic-decomposition (MOD) method based on spin-coating technique [3]. The MOD solution containing the constituent elements (Y and Fe carboxylate dissolved in organic solvents with the chemical composition, Y:Fe = 3:5), which was coated on a (111)-oriented single crystal gadolinium gallium garnet ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, GGG) substrate (1mm thickness). The spin-coating was set at 500 rpm for 5 s and 1,000 rpm for 30 s, followed by a drying step at 150°C for 3 min. Then, after 550°C pre-annealing for 5 min, it was annealed at 720°C for 14 h in the air to form a crystallized YIG film. Its thickness was estimated to be 100 ~ 200 nm from cross-sectional TEM measurements. After annealing the substrate, the Pt layer was deposited with 5-10 nm thicknesses on the surface of YIG. For the thermoelectric voltage measurements, the sample was cut into small chips for experiments.

Next, we performed ion irradiation on the samples

依存しますが、320 MeVの金イオンをSSE素子に照射した場合は、先ほどのSRIMコードを用いて $\sim 15 \mu\text{m}$ と計算できます。従ってPt側から金イオン照射を行うと、イオンはPt/YIG層を突き抜けて基板のGGG内で止まります。試料表面をアモルファスな「穴」がどの程度覆うかは照射量に依存しますが、重なり合いを無視した単純な線形モデルで計算できます[5]。本実験では $\sim 1 \times 10^{12}$ ions/cm²を超える照射量で試料表面が全面に渡り円柱状欠陥で覆われることになると概算できます。照射によってアモルファス化したYIGは磁性を失い常磁性となってしまうため、その部分はSSE素子の熱電変換には寄与しないと考えられます。

with varying the dose level. One sample was set aside as a reference. High energy ion beams were produced at the Tandem accelerator in JAEA Tokai Lab (Fig.1-a) where highly collimated and monochromatic ion beams of a variety of ion species from hydrogen (H) to bismuth (Bi) with high energies (~ 400 MeV by the tandem accelerator alone and ~ 1000 MeV with the aid of a superconducting booster) and high currents (~ 3000 nA for H ions and ~ 10 nA for Au ions) are available. Based on the calculation on the simulated ion-irradiation code SRIM2013 [4], we selected gold ions (Au^{+24}) accelerated to the energy 320 MeV that were irradiated on the samples at room temperature.

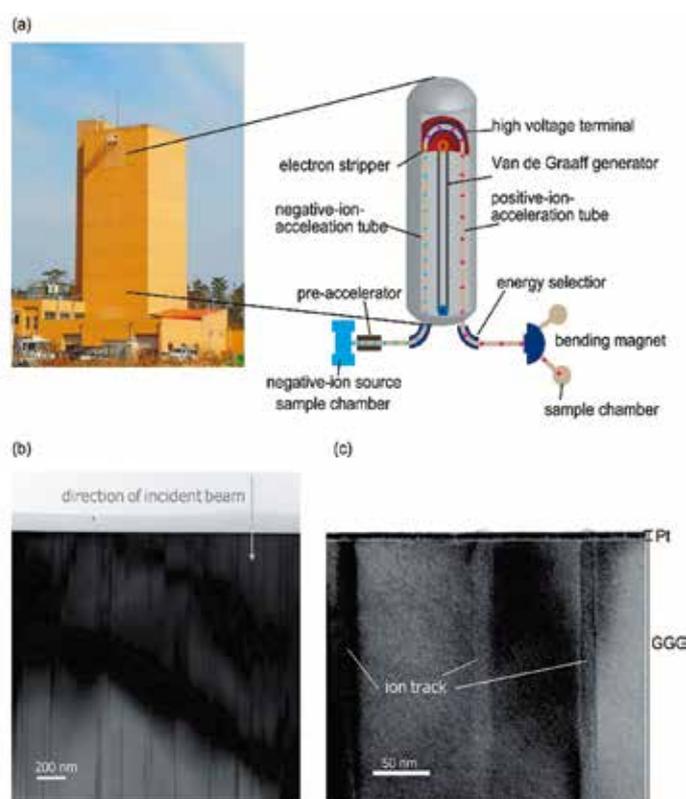


図 1 (a) 原子力機構東海にあるタンデム加速器。イオンは高電圧の加速管で2段階に加速される。初段は負イオンで加速され、その後炭素フォイルストリッパを通過する際に電子がはぎ取られ正イオンとしてもう一段加速される。
 (b) 320MeV、+24 価の金イオンで照射された GGG の電顕写真。照射は試料面に対し垂直方向に行われた。矢印でイオンの方向を示す。
 (c) 照射試料中に形成されたイオンの通過跡の拡大図。

Fig. 1 (a) Schematic view of the tandem accelerator in JAEA-Tokai. The system consists of two-step accelerations of ions with a high voltage terminal. Between the two accelerations, the charge state of ions is transformed from negative to positive ones by passing through an electron stripper (a carbon foil) at the voltage terminal.
 (b) Bright field image of GGG substrate irradiated with 320 MeV Au^{24+} from the substrate side surface at perpendicular incidence. The direction of the irradiation is indicated by the arrow.
 (c) Magnified view of the ion tracks created in the irradiated sample.

図2-a)に金イオンの照射量 Φ を0から 1.4×10^{12} ions/cm²まで変化させた時のスピン熱電素子の性能 (SSE 電圧)を示します。Pt層と基板との間につけた温度差 ΔT は2つの熱電対温度計でモニターしながら8 Kに保って測定しました。測定時の電極間の長さも3 mmに固定しています。こうしてスピン熱電素子の性能を評価したところ、低照射量 (10^{10} イオン/cm²)では影響が生じませんが、照射量を増やしていくとSSE信号は減少していき、照射量が $\Phi = 1 \times 10^{12}$ ions/cm²を超えるとSSE信号は完全に消えてしまいます。図2-b)は各照射量試料でのSSE信号の温度差 ΔT の依存性を示しています。全ての試料でSSE信号が ΔT に対して線形性を保っていることから、こうしたSSE信号の減少は照射量によって試料のダメージ領域が増加するためであることを示唆しています。

As is well known, when a high energy heavy ion passes through the samples high-density electric excitations occur in semi-conducting or insulating materials. For a group of ceramic materials including YIG, nanoscale columnar defects are formed along the ion tracks if stopping power S_e , defined as the transfer energies from incident ion to the electron system of the target, exceed a threshold level (~ 10 keV/nm). Typical images of the columnar defects created by Au ion irradiation from the GGG substrate side are shown in Figs.1-b) and -c). These columnar defects are amorphous regions along the incident ion paths with ~ 20 nm in diameter. According to the thermal spike model [5], the ion track diameter for amorphizable materials (e.g. YIG) corresponds to the maximum

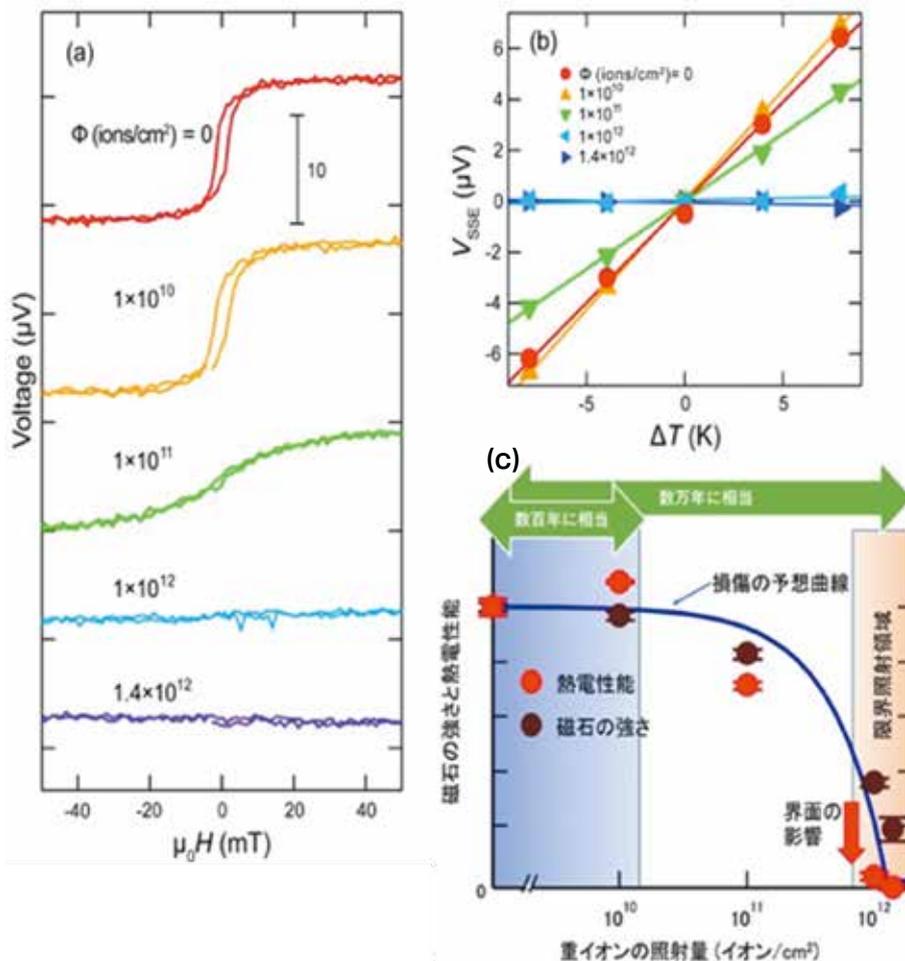


図2 (a) 照射量の異なる (図の上から下へ $\Phi = 0, 1 \times 10^{10}, 1 \times 10^{11}, 1 \times 10^{12}, 1.4 \times 10^{12}$ ions/cm²) 試料のSSE電圧の変化。出力信号は印加磁場を-50mT ~ 50mTで掃引した際の電圧差として表れる。試料のPt層と基板に与える温度差 ΔT は8Kに固定。
 (b) 異なる照射量試料でのSSE信号の温度差 ΔT 依存性。
 (c) SSE信号(●)と磁化(●)の照射量依存性。実線は円柱状欠陥が試料表面を覆う比率を表す計算値。

Fig. 2. (a) Measured SSE voltage for the ion-irradiated samples with the fluence, $\Phi = 0, 1 \times 10^{10}, 1 \times 10^{11}, 1 \times 10^{12}$, and 1.4×10^{12} ions/cm² (from top to bottom). The output voltage signals as a function of applied magnetic fields from -50 to 50 mT. The temperature difference ΔT between Pt and the substrate is fixed as $\Delta T = 8$ K.
 (b) The ΔT dependence of the SSE voltages with the different as-irradiated samples. The solid lines are linear fits to the data (symbols).
 (c) The fluence dependence of the SSE voltages (●), magnetization (●) and the calculated coverage ratio of the sample surface by the ion tracks (solid curve).

重イオン照射プロセスによって SSE 信号が減少していく原因を探るため SSE 信号以外の物理量を調べました。試料の電気抵抗は照射によって変化しなかったため金属の Pt 層は照射によって影響を受けていないことがわかります。このことは、重イオンから Pt 層の電子系へのエネルギー付与は金属層の大きな電子密度により素早く拡散してしまうことから納得がいきます。その一方で YIG 層の磁性は照射量に対して大きく影響を受けることがわかりました。SSE 信号と飽和磁化の照射量依存性は図 2-c) にまとめてあり、どちらも照射量（あるいは円柱状欠陥の試料へ面での被覆率）に対してよく似た振る舞いをしていることがわかります。このことから SSE 信号の減少は主に磁化の変化によるものだということが示されます。

しかしながら図 2-c) をよく見ると、磁化の変化と被覆率曲線との間に小さなずれが生じています。SSE 信号の方は照射量が $\Phi = 1 \times 10^{12}$ ions/cm² を超えると完全に消失しているのに対し、磁化の方は有限の値が残っています。SSE 信号の減少は主に、照射で YIG 層の非晶質

diameter of the transiently molten region. Since the length of the track that depends on the ion energy is calculated as approximately 15 μm for 320 MeV Au ions, ions irradiated from the Pt side penetrate the Pt/YIG layers and end within the GGG substrate. The coverage of an irradiated surface can be estimated by a simple linear model without consideration of overlapping the tracks as a function of ion beam fluence. When irradiation dose exceeds over $\sim 1 \times 10^{12}$ ions/cm², the entire sample surface is covered by the columnar defects. Since amorphous YIG becomes paramagnetic and does not contribute to the spin transport at room temperature, the irradiated regions become ineffective for thermoelectric energy conversion via the SSE.

Fig.2-a) shows a change of the SSE voltage with the Au ion fluence, Φ , varying from $\Phi = 0 - 1.4 \times 10^{12}$ ions/cm². The applied temperature difference ΔT between Pt and the substrate that is monitored by two thermocouples is fixed as $\Delta T = 8$ K and the gap between electrodes is 3 mm. The SSE voltage decreases with the ion fluence, and entirely disappears above the dose of $\Phi = 1 \times 10^{12}$ ions/cm² corresponding to the columnar defects expected to cover the entire surface of the sample. In Fig.2-b), the ΔT dependence of the SSE voltages with the different as-irradiated samples is shown. The linearity of the SSE voltages with ΔT is maintained for all as-irradiated samples suggesting that the decrease of the SSE voltage is a result of an increase of the damaged (amorphized) area of the sample. In Fig.2-c), the fluence dependence of the SSE voltages and the calculated coverage ratio of the non-damaged area of the sample. They show the same dependence on the dose.

To understand the origin of the decrease of SSE signals during the ion irradiation process, we evaluate the samples' properties. Resistivity does not change by the irradiation, and thus the metallic Pt layer is not affected by the irradiation. This is reasonable since the transferred energy to the electron system of the metallic Pt layer by swift ion beam defuses quickly due to the large electron density in the metal. On the other hand, the magnetization of the YIG layer is strongly affected by the irradiation dose. The fluence dependence of both of SSE voltage and saturation magnetization is summarized in Fig.2-c) showing similar decay via irradiation dose. This strongly suggests that the decrease of the SSE signal is mainly due to the change of magnetization.

A slight deviation, however, between the measured

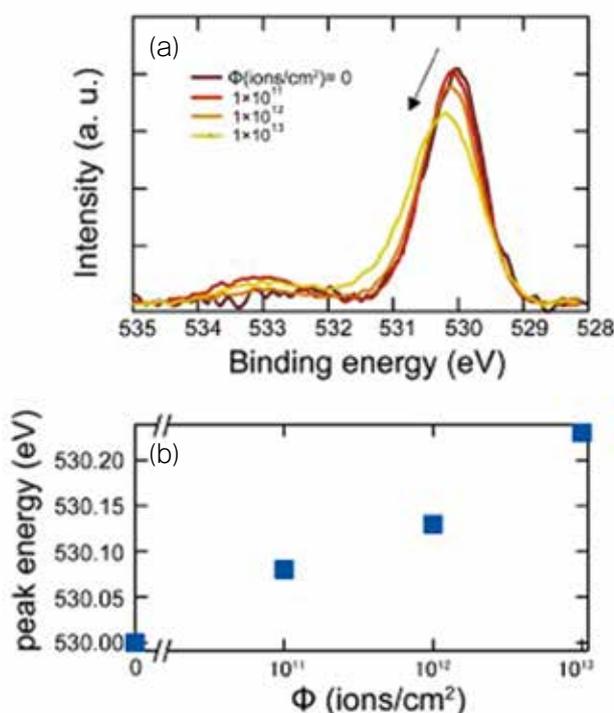


図 3 (a) 異なる照射量試料の酸素 1s の HAXPES スペクトル。(b) HAXPES スペクトルから得られた酸素 1s ピークエネルギーの照射量依存性。

Fig. 3 (a) HAXPES spectra in the O 1s region for various dose levels. (b) The fluence dependence of the peak energies taken from the HAXPES.

化することによる磁化の減少であることは間違いないでしょうが、SSE 信号の磁化よりも早い消失は、照射によって Pt/YIG 界面が影響を受けているためと考えられます。このことを検証するために、硬 X 線光電子分光 (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy, HAXPES) 法を用い、Pt で覆われた YIG と Pt の境界面の性質を分析しました。この HAXPES 法は ~ 5 keV の X 線を用いて数ナノメートルの深さからの光電子を調べることができ、埋もれた界面や真のバルク状態を非破壊で検査できる強力な方法として知られています。

HAXPES 測定は大型放射光施設 SPring-8 の JAEA 専用ビームライン BL22XU を用いて行いました。入射 X 線のエネルギーは 8 keV。この測定用に YIG 層 100 nm 単結晶の Pt/YIG/GGG 照射試料を用意しました。室温で Fe-1s, Fe-2p, O-1s, Pt-4f, Y-3d といった様々な光電子ピークを測定しました。図 3-a) は異なる照射量での O-1s 領域での HAXPES スペクトルを示しています。結合エネルギーは照射量が増えるにつれ、単調に増加していることがわかります (図 3-b))。さらに金の照射量増加に伴い、高エネルギー側 (図では左側) に小さなピークが成長していきます。これは YIG 層での酸素欠陥に起因すると考えられます。Fe-2p_{3/2} の結合エネルギーでも同様の振る舞いをしますが、Pt-4f では変化しません。こうした傾向はスパッタリングのダメージによって Pt/YIG 界面で化学反応が起きている場合に生じることが知られています [6]。すなわち重イオン線の照射の場合も照射量に応じて境界面での化学反応が促され、スピン熱電素子の性能に悪影響が生じていることが推測されます。照射による Pt/YIG 界面の受けるダメージが、限界照射量の重イオン線でスピン熱電素子の性質が磁石の強さよりも早く消失する主な原因となっていると考えられます。

本研究によって、初めてスピン熱電素子の高エネルギー重イオン線に対する耐用限界照射量が確認されました。使用済み核燃料の近傍という過酷な環境で受ける重イオン線の累積照射量の上限を計算で見積もりました。高燃焼度燃料を格納する使用済み燃料キャスク (高さ 5.5 m 直径 2.4 m) には 0.5 wt% のウラン化合物が含まれています。このウラン原子 (そしてウラン 238 から転換したプルトニウム) は中性子を吸収して核分裂を起こします。この核分裂片は ~ 100 MeV のエネルギーを持ち、ガラス固化体中 10 μm の深さから飛び出してきました。燃料キャスク表面の中性子線量 $\sim 1.5 \times 10^{10}$ n/s を用いて実験で得られた耐用限界照射量をスピン熱電素子の動作期間に換算したところ、数百年間にわたり発電性能が劣化せず、長期目的の電源利用に十分な耐用年数が確保できることが分かりました。

magnetization and calculated coverage is found in the high fluence region as shown in Fig.2-c). The SSE voltage in Fig.2-c) completely disappears above the dose of $\Phi = 1 \times 10^{12}$ ions/cm² while the magnetization remains finite. The decrease of the SSE voltage with irradiation is mainly caused by the amorphization of YIG leading to the decrease of the bulk magnetization. In addition, a further reason for the drop for the SSE signal can be attributed to damage to the Pt/YIG interface. To confirm this, we investigate the hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES) analysis. Since this method offers large probing depths of photoelectrons up to several nanometers with the aid of X-ray energies typically above 5 keV it has been known as a powerful tool for non-destructive measurements of true bulk states and buried interfaces.

The HAXPES measurements were carried out using synchrotron radiation at the beamline BL22XU of SPring-8. The incident X-ray energy was 8 keV. For the HAXPES experiment, we prepared as-irradiated Pt/YIG/GGG samples using single-crystalline 100-nm-thick YIG films. The various photoelectron peaks such as Fe 1s, Fe 2p, O 1s, Pt 4f, and Y 3d were measured at room temperature.

Fig3-a) shows HAXPES spectra in the O 1s region for various dose levels. The binding energies become monotonically larger with the increase of the irradiation dose (Fig.3-b). The small peak that appears in the higher energy for as-irradiated samples (the left side of Fig.3) grows with the Au ion dose suggesting that it originates from the oxygen deficiency in the YIG. The binding energies of Fe-2p_{3/2} show similar behavior, but those of Pt-4f do not change. This tendency was shown previously at Pt/YIG interfaces [6] probing an occurrence of the interfacial chemical reaction due to sputtering damages. The same tendency observed in the present measurements indicates that the interface chemical reaction might be enhanced by the ion beam irradiation.

In this study, we evaluated the high energy ion flux at the surface of a spent nuclear fuel (SNF). Supposing that a SNF with high burnup contains 0.5 tw% uranium compounds stored in a dry cask (5.5 m height and 2.4 m diameter), we calculated a maximum limit of cumulative dose of heavy ion radiation to be received in the harsh environment of the vicinity of SNP. A uranium (and also a plutonium converted from Uranium-238) exhibits nuclear fission when it absorbs a neutron.

The fission fragments with ~ 100 MeV energies can

3. 成果の意義と波及効果

本研究は、エネルギー利用分野におけるスピントロニクス素子の重イオン線耐性を明らかにした初めての研究成果です。今後研究を積み重ねることで、将来的には使用済み核燃料などの放射線環境下での廃熱を回収し、安全かつ有効に活用する新技術への展開に貢献するものと期待されます。

4. 展望

今後は他の放射線（ガンマ線、電子線、中性子線など）の耐放射線特性を調べ、実際の同位体電池への適用について検討していきたいと思っています。

参考文献 References

(related to the present main results and do not include ones related to other topics)

- [1] K.-I. Uchida et al., Nature 455, 778–781 (2008); doi:10.1038/nature07321.
- [2] K.-I. Uchida et al., Nature Mater. 9, 894 (2010); doi:10.1038/NMAT2856.
- [3] A. Kirihara et al., Nature Mater. 11, 686 (2012); doi:10.1038/NMAT3360.
- [4] J. F. Ziegler, "The stopping and range of ions in matter. SRIM-2013," <http://www.srim.org/> (2013).
- [5] K. Izui, J. Phys. Soc. Jpn. 20 915 (1965); doi:10.1143/JPSJ.20.915.
- [6] M. Kobata et al., JPS Conference Proceedings 30, 011192 (2020); doi: 10.7566/JPSCP.30.011192.

penetrate about $10\mu\text{m}$ through a vitrified waste, and only the high energy ion flux escaped from shallow regions within $\sim 10\mu\text{m}$ below the surface can be considered. According to the measured dose of neutrons at the surface of the dry cask $\sim 1.5 \times 10^{10}$ n/s, we estimate the maximum flux of the fission fragments $\sim 10^8$ ions/cm²/y. This crude estimate assures that the STE devices work for more than 100 years around SNFs without degradation.

3. Significance and impact of research results

This study is the first investigation for demonstrating the performance of STE devices under heavy ion beam irradiation. This result represents an important milestone for the future application of STE devices toward a new energy harvesting technology under radiation environment.

4. Perspectives

We will continue the tolerance study of STE devices against other radiations such as γ ray, β ray and neutron to consider an actual application for isotope batteries.