

## 熱磁気効果をベースとした熱電材料の新展開

水口 将輝\*

## 1. はじめに

電子の電荷とスピンの二つの自由度を融合して新しいエレクトロニクスを開拓することを目的としたスピントロニクスとよばれる研究分野は、ハードディスクドライブ(HDD)のセンサーヘッドや磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)など、いくつかの実用的なアプリケーションを生み出しながら現在でも進展を続けている。特にこの10年で、スピントロニクスと熱の相関を取り扱う「スピントロニクス」の研究が注目され、スピントロニクスの中でも重要な分野の一つとして認識されるようになってきた<sup>(1)-(3)</sup>。磁場中において金属や半導体に熱流があるとき、電位差あるいは温度差が生じる熱磁気効果は古くから知られている。これらの熱磁気効果の一つであるネルンスト(Nernst)効果は、温度勾配および磁場が印加されたときに、双方の外積方向に電圧が誘導される現象であり、荷電粒子にローレンツ力が作用することで生じる効果である<sup>(4)</sup>。特に対象となる物質が強磁性体のような自発磁化を有する場合に付加的に生じる現象は異常ネルンスト効果とよばれており、通常は自発磁化の大きさに比例して生じる現象であるとされている(図1に模式図)。観測されるネルンスト電界( $E$ )は、ネルンスト係数( $Q_0$ )、異常ネルンスト係数( $Q_s$ )、外部磁場( $H$ )、温度勾配( $\nabla T$ )および磁化ベクトル( $M_s$ )を用いて、以下のように表される。

$$\mathbf{E} = Q_0(\mathbf{H} \times \nabla T) + Q_s(\mu_0 \mathbf{M}_s \times \nabla T) \quad (1)$$

右辺第一項は外部磁場に比例する正常ネルンスト項であり、第二項は磁化の大きさに比例する異常ネルンスト項である。異常ネルンスト効果には、熱電素子として広範に用いられているゼーベック(Seebeck)素子には無い、いくつかの特長があるため、その素子設計を戦略的に行うことにより、高性能

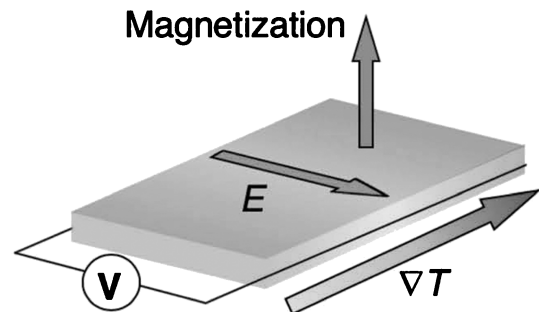


図1 異常ネルンスト効果の模式図。

な熱電素子への応用が可能になると期待される<sup>(5)</sup>。熱電素子への応用のために不可欠な要素技術として、大きな異常ネルンスト効果を示す材料の開発や異常ネルンスト効果の制御方法の確立などが想定される。筆者らは、このような背景から異常ネルンスト効果を活用した熱電応用を目的とし、材料探索やナノ構造の導入による制御などを試みてきた<sup>(6)-(10)</sup>。本稿では、特にグラニューラー構造や<sup>(11)</sup>、金属と半導体の多層構造<sup>(12)</sup>などのナノ構造における異常ネルンスト効果の増大現象について紹介し、熱磁気効果をベースとした熱電材料創成の新しい展開について議論する。

## 2. グラニューラー構造における異常ネルンスト効果の増大現象

磁性材料を含むグラニューラー構造では、スピン依存トンネル伝導や異常ホール効果の変調効果など、特異な電気伝導現象が生じることが報告されており、異常ネルンスト効果の増大効果も期待される。そこで、グラニューラー構造を有する薄膜を作製し、ナノ粒子の形態を変化させた試料で異常ネルン

\* 名古屋大学未来材料・システム研究所；教授(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)  
New Developments in Thermoelectric Materials Based on the Thermomagnetic Effects; Masaki Mizuguchi(Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya)  
Keywords: thermoelectric materials, thermomagnetic effects, ferromagnetic materials, anomalous Nernst effect, spin caloritronics  
2021年7月27日受理[doi:10.2320/materia.60.558]

スト効果がどのように変化するかを調べた。スパッタ法を用いて  $\text{Co}_x(\text{MgO})_{1-x}$  グラニューラー薄膜を作製した。薄膜の膜厚は 100 nm とし、Co ターゲットと MgO ターゲットのスパッタリング電力比を変化させることにより、 $x = 0.57, 0.59, 0.63, 0.67, 0.73, 0.77, 0.81, 0.85, 0.90, 0.92, 0.96, 0.98, 0.99, 1.00$  の 14 種類の試料を作製した。試料の組成比は、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) による分析により同定した。試料の微細組織を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果を図 2 に示す。図中の明るい部位は Co, 暗い部位は MgO に対応している。図 2(a) は、 $x = 0.90$  の試料の断面 TEM 像であり、膜厚が設計値の 100 nm にほぼ等しいことと、表面・界面の平坦性が確認できる。図 2(b) は、 $x = 0.98$  の試料の高倍率断面 TEM 像である。ごく少量の MgO 粒子

が、Co 領域に分散していることがわかる。MgO の濃度を増加させると、 $x = 0.90$  の試料では、金属 Co ネットワークの中に絶縁性の MgO の領域が多く形成された (図 2(c))。さらに MgO の濃度を増加させると、Co 間の距離やスペースが大きくなるとともに、Co の領域が小さくなり、Co グラニューラーが形成され始めることが分かる。図 2(d) に示すように、 $x = 0.63$  のサンプルでは、隣り合う Co グラニューラーがわずかにつながっており、パーコレーション閾値付近におけるグラニューラー構造に典型的にみられる微細組織を有していることが分かった。これらの試料について、その異常ネルンスト効果を室温で調べた。薄膜面内方向に温度勾配を加え、発生するネルンスト電圧を測定した。同時に温度勾配方向に生じるゼーベック電圧を測定し、ゼーベック電圧に対する異常ネルンスト電圧の比を異常ネルンスト角 ( $\theta_{\text{ANE}}$ ) と定義した。図 3(a) に示すように、 $\theta_{\text{ANE}}$  の大きさは、MgO の添加量の増加に従って増加し、MgO を添加していない Co 薄膜における  $\theta_{\text{ANE}}$  の 3.5 倍程度にまで大きく増加することが分かった。また、熱勾配の代わりに電流を印加した場合に定義される異常ホール角 ( $\theta_{\text{AHE}}$ ) について同じ試料で調べた結果、図 3(b) に示すように、MgO の添加による  $\theta_{\text{AHE}}$  の増加はほとんど確認されず、逆に大きく減少したことから、熱磁気効果のみに見られる増加現象であることが明らかになった。この結果は、熱電変換効率が大きく増加するグラニューラー構造のようなナノ構造を用いて素子設計を行うことにより、熱電変換効率を高められる可能性を示している。

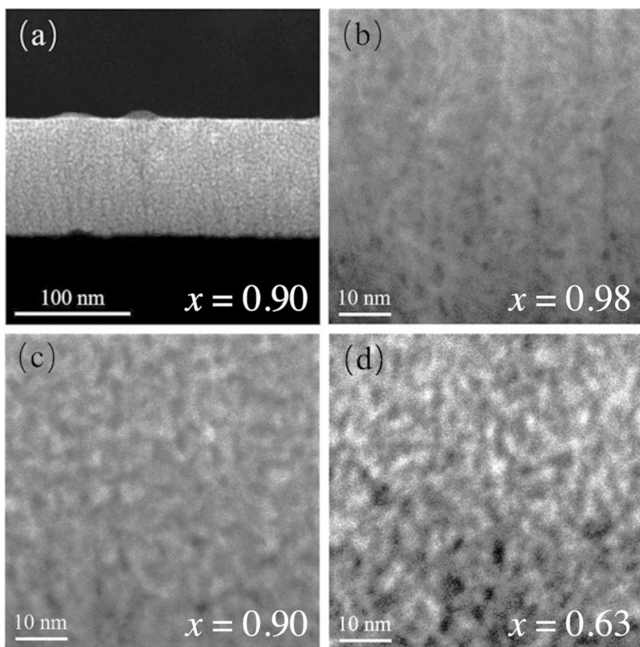


図 2  $\text{Co}_x(\text{MgO})_{1-x}$  グラニューラー薄膜の断面 TEM 像 ((a)  $x = 0.90$  の低倍率像, (b)  $x = 0.98$  の高倍率像, (c)  $x = 0.90$  の高倍率像, (d)  $x = 0.63$  の高倍率像)。

### 3. 金属と半導体の多層構造における異常ネルンスト効果の増大現象

薄膜の膜厚をナノメートルのオーダーまで減少させると、異常ネルンスト効果に特異性が生じる。Chuang らは、3d 遷移金属元素の薄膜試料の膜厚を変えた試料について、室温で異常ネルンスト効果の測定を行った。その結果、Fe, Co, Ni 薄膜では、膜厚が 20 nm 以下になると  $\theta_{\text{ANE}}$  の大きさが、10 倍以上の大きさまで増大することを報告した<sup>(13)</sup>。これは、

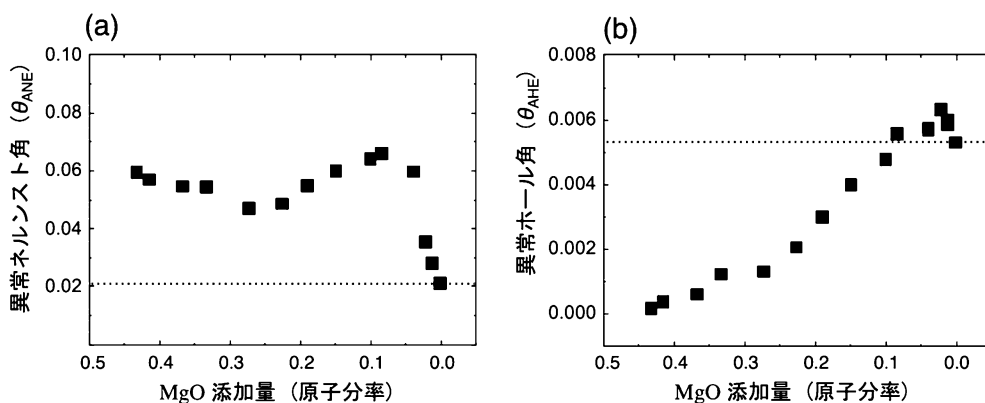


図 3  $\text{Co}_x(\text{MgO})_{1-x}$  グラニューラー薄膜における (a) 異常ネルンスト角の MgO 添加量依存性および (b) 異常ホール角の MgO 添加量依存性。それぞれの図の点線は、MgO を添加していない Co 薄膜における異常ネルンスト角, 異常ホール角の大きさを示す。

超薄膜において電子構造がバルクのそれと比べて変調を受ける効果などに起因していると説明されている。同様に、膜厚が数ナノメートルである異種の超薄膜を積層した多層膜においても、異常ネルンスト効果の増大現象が報告されている。Uchidaらは、膜厚が数ナノメートルのPtおよびFeを交互に積層した多層薄膜を作製し、温度勾配を薄膜面直および薄膜面内方向の異なった方向に印加した場合のそれぞれの異常ネルンスト効果を室温で測定した<sup>(14)</sup>。PtおよびFe層の膜厚や積層数を変化させた試料で横ゼーベック係数の大きさの比較を行ったところ、いずれの温度勾配方向で測定した場合でも、積層数を増加した場合、横ゼーベック係数が増加する結果が得られた。これは、界面数が増加することにより異常ネルンスト効果が増大することを示唆している。一方、熱電材料への応用の観点からは、 $Q_s$ や電気伝導率の増加に加えて、熱伝導率( $\kappa$ )の低減も重要である。一般に金属は高い $\kappa$ を有するため、低い $\kappa$ を示す半導体などとのハイブリッドナノ構造を設計することは有効な手段である。そこで、低い熱伝導率を有するアモルファス半導体層と強磁性金属層からなる多層構造に着目し、熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増大を同時に達成することを狙った。電子線蒸着装置を用いて、Si(001)基板上にCoおよびSiを室温でそれぞれ20 nmずつ交互に2層ずつ積層し、これをSi/Co多層膜とした。参照試料として、20 nmのCo単層膜も作製した。構造評価には、走査型電子顕微鏡法(SEM)、ラマン分光を用いた。熱伝導率測定には $2\omega$ 法を用いた。Co単層膜およびSi/Co多層膜のSEM像を確認したところ、図4(a)および(b)に示すように、各層の膜厚が設計値通りに20 nmで均一に積層されていることが分かった。また、試料の熱伝導率を測定したところ、Si/Co多層膜は、参照用のCo単層膜よりも30倍程度低い熱伝導率を示した。これは、熱伝導率の低いSiを挿入した効果であると考えられる。これらの試料について、その異常ネルンスト効果を室温で調べた。薄膜面内方向に温度勾配を加え、発生するネルンスト電圧を測定した。その結果、図5に示すように、多層膜の $Q_s$ はCo単層膜のそれと比較して、2.6倍程度大きい値となった。このように多層膜における異常ネルンスト効果が増大する要因として、磁性/非磁性界面において、近接効果により僅かな磁性拡散

層が非磁性層内に生じ、異常ネルンスト効果が増大する効果が提案されているが<sup>(15)</sup>、バンド構造が変調される効果や界面における散乱の効果も寄与するという報告もあり、議論が続いている。本研究で観測された増大効果の要因も明らかにはなっていないが、金属/半導体の多層構造における異常ネルンスト効果の増大はこれまでに報告が無いため、さらなる現象の解明が待たれる。いずれにしても、本構造を用いることにより熱伝導率の低減と異常ネルンスト効果の増大を同時に達成することができることが明らかになった。この結果は、金属・半導体のハイブリッドナノ構造を用いて素子設計を行うことにより、熱電変換効率を高められる可能性を示している。

#### 4. ま と め

熱磁気効果の一つである異常ネルンスト効果を活用した熱電応用を目的として、グラニューラー構造や金属・半導体多層構造のようなナノ構造の導入による異常ネルンスト効果の増大現象を調べた。スパッタ法を用いて $\text{Co}_x(\text{MgO})_{1-x}$ グラニューラー薄膜を作製し、ナノ粒子の形態を変化させた試料で異常ネルンスト効果がどのように変化するかを調べた。試料のナノ構造を透過電子顕微鏡で観察した結果、平均粒径数ナ

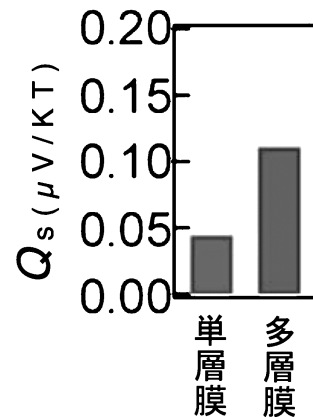


図5 Co単層膜およびSi/Co多層膜の異常ネルンスト係数。

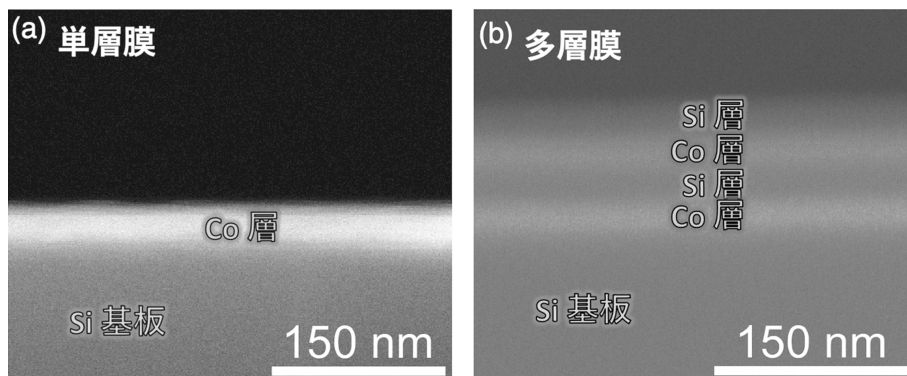


図4 (a) Co単層膜の断面走査型電子顕微鏡像および(b) Si/Co多層膜の断面走査型電子顕微鏡像。

