

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「トポロジカルな電子構造を利用した
革新的エネルギーハーヴェスティングの
基盤技術創製」

研究終了報告書

研究期間 2015年12月～2019年 3月

研究代表者：中辻 知
(東京大学物性研究所、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

これまでの排熱利用及び、エネルギーハーヴェスティングにおける熱電技術はほぼ100%がゼーベック効果による。しかし、その実用化には依然としてさまざまな問題が存在する。本研究においては、これらの問題を一挙に解決する新しい熱電技術の基盤創成を目指して、スピンゼーベック効果の発見以来、世界的に注目を集めている磁性体を用いた熱電効果、その中でも異常ネルンスト効果を用いた技術開発を行ってきた。磁性へのトポロジーの概念の導入によって我々が世界に先駆けて実現したワイル磁性体の研究を推進し、そこから得られる学理に基づく非従来型の異常ネルンスト効果を利用した、新しい熱電用磁性材料とその熱電素子の開発に取り組んだ。

以下に熱電技術・学理において達成した成果について概要を述べる。

1. 熱電技術としての成果

ゼーベック効果を用いる現在の熱電技術は、多くの物質において研究されてきた。しかし、室温以上で使える材料はビスマス、テルルや鉛を主原料とするものであり、毒性が高いため実用には向かない。また、機械的に脆弱であり振動に弱く耐久性がない。そのうえ、熱源表面から垂直方向に p 型、n 型のモジュールを交互に使った立体的に複雑な構造を作製する必要があるなど、製造コストも高い。また、このような立体的な素子を大面積に展開することは難しい。これらの問題を解決し、排熱の有効利用を強力に推進し、また、IoT 社会の基盤を構築するには、革新的熱電技術とそれに基づく新しい材料の開発が必要である。

強磁性体に対して熱勾配を加えると、磁化と熱勾配の方向とは垂直方向に起電力が発生する。この異常ネルンスト効果は、起電力がゼロ磁場で自発的に発生する。近年になって電子構造のトポロジーを利用することにより、この異常ネルンスト効果がこれまで知られている値よりはるかに増大することがあることがわかってきた。実際我々は、この原理を利用して世界で初めて反強磁性体 Mn_3Sn において異常ネルンスト効果を実現した (Nature Physics 13, 1085-1090 (2017))。これまで、異常ネルンスト効果は磁化に比例して現れるため、磁化を持つ強磁性体でのみ現れると考えられてきた。それゆえに、我々の発見はこれまでの常識を覆すものとして世界的に注目されている。さらに、我々はフェルミ面近傍のバンドの線形交差現象(ワイル点)の存在が、観測された大きな異常ネルンスト効果の発現に重要であることを明らかにした(Nature Materials 16, 1090-1095 (2017))。さらに、この理解を強磁性体に応用することで、室温で $6 \mu V/K$ の係数を持つワイル強磁性体 Co_2MnGa の開発にも成功している (Nature Physics (2018).)。この物質開発により発電量の実験に基づく理想値は大きく増強した。さらに Co_2MnGa を用いた発電量の実測値(10 cc にスケールした値)は本研究の目標値 $100 \mu W/10 cc$ を既に凌駕している。

2. 学理としての成果

21世紀以降、量子力学における波動関数の(ベリー)位相に起因する「仮想磁場」が、物質内部の電子状態に作用することが認識されるようになり、その大きな利点と可能性から、仮想磁場の設計及び制御が次世代の応用技術を育てるための非常に重要な課題となっている。この仮想磁場は電子構造のトポロジカルな性質の顕著な効果である。特に21世紀の物質科学は、主に欧米と中国におけるグラフェン、トポロジカル絶縁体、ワイル金属の発見を経て、電子構造の有するトポロジカルな性質の発見によりパラダイムシフトが起こったといえる。しかし、これまでの発見は電子相関が弱い系に限られており、強相関電子系における電子構造のトポロジカルな性質の解明が次の必然的なステップであることは世界的に認識されている。ヨーロッパ、日本における実空間のスピンの構造におけるトポロジーを利用するものについては発展があるものの、本来トポロジカルな電子構造から期待される数 100 T に及ぶ大きな仮想磁場が現れる現象については、これまで未確認であった。

そのなか、我々は世界に先駆けてトポロジカルな電子構造を有する様々なワイル磁性体を発見し、数 100 T の仮想磁場を有すること、それが 100 ガウス程度の弱い外部磁場で制御できること

を実験的に明らかにした。この仮想磁場の存在を特徴づける物性として異常ホール効果がある。我々は異常ホール効果がこれまでの常識を破り、 Mn_3Sn , Mn_3Ge という反強磁性体において量子ホール効果の50%にも上る大きな効果として現れること、その発現の背後には仮想磁場の存在があることを突き止めた(Nature (2015), Phys. Rev. Applied (2016))。この効果は乱れに非常に強靱で、温度揺らぎにも強い量子効果である。室温以上で現れる量子効果であるこの発見のインパクト及び波及効果は大きく、以下の新しい研究の起点となった。

1) ワイル磁性体によるエネルギーハーヴェスティング

フェルミ面近傍のワイル点を作り出す仮想磁場を利用すれば反強磁性体においても強磁性体と同程度の大きなネルンスト効果を発現すること、さらにその増強によりワイル磁性体が熱電素子として利用できることを明らかにした(Phys. Rev. Applied (2016), Nature Phys. (2017), Nature Mat.(2017), APL(2017), Nature Phys. (2018))。

2) クラスタ多極子を用いた磁性体の量子機能設計

有田グループは、反強磁性体 Mn_3Sn の異常ホール効果は磁化ではなく、最近接の6つの Mn の磁気モーメントがつくるクラスタ上に定義される磁気八極子の大きさに比例することを示した(是常・有田他 Phys. Rev. B (2017).)。さらに、この磁気八極子の存在が反強磁性体で初めて磁気光学効果の検出を可能とした(Nature Photonics (2018))。磁性体の磁気構造は一般にクラスタ多極子で記述できるため、多極子展開の手法を使えば、磁気構造から異常ホール効果や異常ネルンスト効果に限らず、様々な量子機能の有無を予言できる。これにより、巨大な仮想磁場を持つ磁性体の設計への道が開けた。

3) トポロジカルスピントロニクス

大谷グループと連携した研究から、ワイル磁性体 Mn_3Sn が従来とは全く異なるスピンホール効果を示すことを発見した。磁気スピンホール効果(MSHE)と名付けたこの効果によると、スピン蓄積のスピン偏極方向が電流と Mn_3Sn の微小磁化方向に依存して変化する。ワイル磁性体を用いたトポロジカルスピントロニクスの潮流を作る研究となった。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. ワイル磁性体の発見 (中辻 Gr, 有田 Gr)

フェルミ面近傍のバンドの線形交差現象(ワイル点)で特徴づけられるトポロジカルな磁性体を世界に先駆けて発見した。角度分解光電子分光(ARPES)の実験から運動量空間のフェルミ面近傍でワイル点周辺の電子状態を確認し、第一原理計算の結果と良く一致していることを示すのみならず、電場と磁場が平行なった時のみワイル点間で電荷の移動が起こることで、電気抵抗が磁場とともに下がるワイル金属特有の現象であるカイラル異常を検出し、世界で初めて質量ゼロの磁気ワイル粒子を反強磁性体 Mn_3Sn の内部で実験的に観測した。これにより外部磁場による制御で、室温でも磁気ワイル粒子を自在に操作できる新しい機能性磁性体「ワイル磁性体」の存在を実証し、トポロジカルな電子状態を利用したスピントロニクスなどへの応用の基礎を築いた。

2. 反強磁性体における異常ネルンスト効果の発見とその起源の解明 (中辻, 大谷, 有田 Gr)

異常ネルンスト効果は磁化に比例して現れるため、これまで、強磁性体でのみ現れると考えられてきた。我々はこの常識を覆し、世界で初めて磁化を持たない反強磁性体 Mn_3Sn において異常ネルンスト効果を実現した。さらに、その急峻な組成依存性が、第一原理計算の予言するフェルミ面近傍のバンドの線形交差現象(ワイル点)の存在の効果と定量的に一致することを解明した。即ち、質量ゼロの磁気ワイル粒子の存在が、観測された大きな異常ネルンスト効果の発現に重要であることを明らかにした。

3. ワイル磁性体を用いて異常ネルンスト効果の最高値を10倍以上に増強 (中辻, 有田 Gr)

異常ネルンスト効果は薄膜化や大面積化が容易であるという利点があるにもかかわらず、ゼーベック効果の1%にも満たないため、熱電変換の実用化からは非常に遠いと考えられていた。本研究では過去の最大値の10倍以上大きな異常ネルンスト効果を室温で実現した。さらに第一原理計算、モデル計算と実験を比較することで、巨大な異常ネルンスト効果がワイル点を作るバンドの量子相転移に起因するものであることがわかった。熱電変換素子の開発が飛躍的に進展するとともに、物理的にも大変重要な発見である。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. ワイル磁性体 Co_2MnGa を用いたネルンストモジュールの作製 (中辻 Gr)

ネルンスト効果は、従来のゼーベック効果にはない発電特性を備えていることから、モジュールにおける発電検証が重要な課題となる。我々が開発した、これまでの最大値の10倍を更新したネルンスト係数を持つワイル強磁性体 Co_2MnGa において、プロトタイプของモジュール作製と測定装置開発を同時に行い発電量の計測を世界で初めて行うことに成功した。この際、温度勾配 $\Delta T=7$ K/mm にて本研究の目標値であった $100 \mu\text{W}/10 \text{cc}$ を十分に超える発電性能を得ることに成功しており、今後のネルンスト効果の実証実験の指針を与える重要な成果である。

2. 反強磁性体における磁気光学カー効果の初めての観測に成功 (中辻 Gr, 有田 Gr)

磁気光学カー効果(MOKE)は磁気熱電変換モジュールをはじめとする磁気デバイスのドメイン構造を観察する手段として非常に有用である。MOKE は異常ホール効果や異常ネルンスト効果と同様に磁化に比例すると考えられており、強磁性体において研究されていたが、我々は世界で初めて反強磁性体金属においてMOKEを観測するとともに反強磁性ドメインの観察に成功した。この結果は、反強磁性体を用いた磁気デバイスにおいて、非破壊・非接触でMOKEによる評価が可能であることを示しており、デバイス開発への今後の展開が期待される。

3. クラスタ多極子理論を用いたワイル反強磁性体の巨大応答の設計指針の構築(有田 Gr)

Mn_3Sn や Mn_3Ge における異常ホール効果や磁気光学カー効果、異常ネルンスト効果を記述するためにクラスタ多極子という量を導入した。この量を使えば、強磁性体を含む任意の磁気構造の磁性体の輸送特性を同じ枠組みで議論できる。この研究は将来のマテリアルズインフォマティクスに基づく物質探索やスピントロニクスなどの分野に広く応用されることが期待される。

< 代表的な論文 >

1. K. Kuroda, T. Tomita, M.-T. Suzuki, C. Bareille, A. A. Nugroho, P. Goswami, M. Ochi, M. Ikhlal, M. Nakayama, S. Akebi, R. Noguchi, R. Ishii, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, A. Varykhalov, T. Muro, T. Koretsune, R. Arita, S. Shin, T. Kondo and S. Nakatsuji, "Evidence for magnetic Weyl fermions in a correlated metal", *Nature Materials* **16**, 1090-1095 (2017). [DOI: 10.1038/nmat4987]

2. M. Ikhlal, T. Tomita, T. Koretsune, M.-T. Suzuki, D. Nishio-Hamane, R. Arita, Y. Otani and S. Nakatsuji, "Large anomalous Nernst effect at room temperature in a chiral antiferromagnet" *Nature Physics* **13**, 1085–1090 (2017). [DOI: 10.1038/nphys4181]

3. A. Sakai, Y. P. Mizuta, A. A. Nugroho, R. Sihombing, T. Koretsune, M.-T. Suzuki, N. Takemori, R. Ishii, D. Nishio-Hamane, R. Arita, P. Goswami, S. Nakatsuji, "Giant

anomalous Nernst effect and quantum-critical scaling in a ferromagnetic semimetal”,
Nature Physics **14**, 1119-1124 (2018). [DOI:10.1038/s41567-018-0225-6]

<その他の成果>

1. 新奇磁気スピンホール効果の発見と機構解明 (大谷 Gr, 中辻 Gr)

ワイル反強磁性体 Mn_3Sn において、従来のスピンホール効果とは質的に異なる磁気スピンホール効果が発現することを見出し、その発現機構を解明した。従来のスピンホール効果では、電流とスピン流の両者に直交する方向にスピン偏極を示す。しかしながら、磁気スピンホール効果では、ワイル反強磁性体の微小磁化方向を外部磁場により印加電流方向に対して回転させることでスピン偏極ベクトルの符号や向きを制御することができ、スピン変換デバイスに新奇な機能性の付与が期待される。

2. ワイル反強磁性体 Mn_3Sn の熱電素子要素の作製と異常ホール効果および異常ネルンスト効果の同時観測 (大谷 Gr, 中辻 Gr)

集束インビームを用いた微細加工法によりサーモパイル構造を作製することを念頭に置き、その要素となるサブミクロンスケールの微細な熱電素子を作製し、磁気伝導および磁気熱電効果測定を行った。その結果、仮想磁場に起因して生じる異常ホール効果と異常ネルンスト効果の同一素子を用いた観測に成功した。この実験により、微細化素子においてもバルク単結晶の特性を保ったまま異常ネルンスト効果を実現することに実験的に成功した。このような微細素子を面内方向で連結させることによりサーモパイルの出力電圧のさらなる増大が可能となる。

3. クラスタ多極子理論をベースとした磁気構造データベースの構築 (有田 Gr)

巨大な異常ネルンスト効果を示すワイル磁性体など、機能性反強磁性体をマテリアルズインフォマティクスの方法で探索するには信頼性が高くかつ十分な規模の磁気構造データベースが不可欠である。このようなデータベースは基礎科学だけでなく材料科学全体にとっても今後重要な鍵となることが予想される。結晶構造のデータベースに比べて磁気構造のデータベースはその構築が困難であったが、本研究の中で生まれたクラスタ多極子に基づくデータベースの構築法はこの問題を解決する有望なアプローチとなることが期待される。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「起電力機能」グループ

研究代表者: 中辻 知 (東京大学物性研究所、教授)

研究項目

- ・ ワイル反強磁性体 Mn_3Sn とその類縁物質における異常ネルンスト効果のバルクでの評価
- ・ ワイル反強磁性体 Mn_3Sn の薄膜の作製とその評価
- ・ ワイル強磁性体における巨大な異常ネルンスト効果を発現する物質の開発
- ・ ワイル強磁性体における巨大な異常ネルンスト効果を利用した薄膜による熱電モジュールの作製とその高温熱電測定による評価
- ・ 強相関電子系におけるトポロジカル量子物性の解明

② 「スピントロニクス機能」グループ

主たる共同研究者: 大谷義近 (東京大学物性研究所、教授)

研究項目

- ・ スピン流・電流相互変換機能の開拓
- ・ スピンゼーベック機能の開発
- ・ 多結晶・エピタキシャル薄膜の作製と素子作製法の確立
- ・ 環境発電の技術開発
- ・ 熱電対列の作製と熱電特性の評価

③ 「理論」グループ(研究機関別)

主たる共同研究者: 有田亮太郎 (理化学研究所創発物性科学研究センター、グループリーダー)

研究項目

- ・ 第一原理計算による Mn_3Sn 、 Mn_3Ge の異常ホール効果、磁気光学カー効果、異常ネルンスト効果の計算。
- ・ Mn_3Sn 、 Mn_3Ge のスピントロニクス機能の理論研究
- ・ 巨大な異常ネルンスト効果を発現するワイル磁性体の第一原理物質探索の方法論構築

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

研究代表者、主たる共同研究者が参画している新学術領域研究のメンバーとの交流は本プロジェクトの推進に非常に重要な役割を担った。たとえば、本プロジェクトの重要な成果として、「ワイル反強磁性体の巨大電気磁気応答が現れる背景に必要な反強磁性状態を特徴づけるクラスター多極子の発見」がある。この概念とそれに関連した理論の構築は、新学術領域研究「J-Physics: 多極子伝導系の物理」の研究者との議論を経て生まれたものである。また、本プロジェクトの国際研究連携の一部は東京大学物性研究所において行われた「頭脳循環を加速する戦略的国際研究ネットワーク推進プログラム」を利用した交流から生まれている。たとえば、その一つの成果としては、米国のスピントロニクスの研究者との共同による磁気光学効果の発見や磁気スピンホール効果の機構の解明がある。また、100名以上の研究者の参加する国際ワークショップを数回開催し、得られた成果を関連のコミュニティに対して発信するのみならず、積極的な交流を通じて新しい研究の展開をはかってきた。さらに、学術連携・交流に加えて、特許を取得後、企業との交流を行い、本研究において開拓したデバイス技術移転を通じてデバイスの応用展開を目指してきた。特に、産学連携を目指すにあたり、産業技術総合

研究所の研究者とのネットワークが基礎となり、いくつかの企業との連携の構築が始動している。また、本研究成果の一部は米国エネルギー省の今後のエネルギー戦略構築のための重要なテーマのひとつとして取り上げられた。