



国立大学法人東北大学
国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

トポロジカル磁性体の磁気熱電効果で起電力生成に成功 ゼロ磁場下でも熱電変換動作が可能で創エネや省エネに期待

【発表のポイント】

- トポロジカル物質^(注1)の一種であるトポロジカル磁性体を代表するコバルト系強磁性化合物の薄膜を用いて元素置換により電子状態を制御することで、磁気熱電効果（異常ネルンスト効果^(注2)）による熱起電力の符号を制御することに初めて成功しました。
- 符号の異なる薄膜を組み合わせたサーモパイル素子を作製し、異常ネルンスト効果を用いる熱電変換素子の起電力生成を達成。ゼロ磁場下での熱電変換動作を実証しました。
- 電子状態に着目した材料開発により、磁気熱電変換素子の高性能化を通して創エネ化や省エネ化の取り組みに貢献するものと期待されます。

【概要】

電子産業におけるエネルギーの効率的な利用への要請が強まる中、熱を電気に変換する熱電変換材料に注目が集まっています。トポロジカル物質科学の分野では、巨大な磁気熱電効果を示す磁性体が報告されており、磁気熱電変換素子や熱流センサへの応用が期待されています。異常ネルンスト効果から大きな熱起電力^(注3)を取り出すために、熱起電力の符号の異なる層を接続して電圧を増強する素子、サーモパイル^(注4)が提案されています。これまでの報告は、熱起電力の符号の異なる二種の物質を組み合わせたもので、作製には異なる構成原料や合成プロセスを用いる必要があります。同一の物質系で磁気熱電変換特性（異常ネルンスト係数）の符号そのものを簡便に制御できれば、素子化への道が大きく拓けることが期待されますが、そのような例はありませんでした。

東北大学金属材料研究所の野口駿大学院生（研究当時）、藤原宏平准教授と塚崎敦教授、富山県立大学の柳有起准教授、物質・材料研究機構（NIMS）の平井孝昌研究員らの研究グループは、代表的な強磁性^(注5)トポロジカル半金属^(注6)であるコバルトスズ硫黄化合物の電子状態に着目し、元素置換した薄膜試料を作製することで、異常ネルンスト係数の符号を正・負の双方に制

御できることを明らかにしました。さらに、元素置換で作分けした二つの強磁性層を接続してサーモパイル素子を作製し、ゼロ磁場下での熱電変換動作を実証しました。

この成果はトポロジカル物質に基づく磁気熱電変換材料の開発やエネルギーハーベストの実現に向けた関連技術の高度化に寄与すると期待されます。本研究成果は2024年1月8日（英国時間）に、科学誌 Nature Physics オンライン版に掲載されます。

【詳細な説明】

研究の背景

磁性体試料に温度勾配をつけると、磁性体中の磁化と熱流の両方に直交する方向に熱起電力が生じます。この効果は異常ネルンスト効果と呼ばれ、新たな熱電変換素子を構成する原理として注目されています。特に近年、強磁性トポロジカル半金属において特殊な電子状態に由来する大きな異常ネルンスト効果が報告されたことで、素子応用に向けた研究が活発になっています。

異常ネルンスト効果を磁気熱電変換素子や熱流センサに応用するには、起電力の大きさだけでなく、その符号も重要になります。図 1 に示すように、異常ネルンスト効果による熱起電力の符号が異なる二つの層（図 1(a) の黄色と青色の状態）を基板面内で交互に接続すると、出力電圧を接続数に比例して増強することができます。この方法は従来の熱電変換素子でも活用されている方式です。このような面内のサーモパイル（例：図 1(c)）は、異常ネルンスト係数の異なる別々の物質を接続して作製した例がありましたが、その作製には異なる構成原料や合成プロセスを用いる必要がありました。不純物添加や元素置換で特性を制御できる半導体のように、同一の物質系で異常ネルンスト係数の符号を簡便に制御できれば、素子化への道が大きく拓けることが期待されますが、そのような例はこれまで報告されていませんでした。

研究グループでは、代表的な強磁性トポロジカル半金属である $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ （Co：コバルト、Sn：スズ、S：硫黄）において、薄膜試料を用いた様々な物性評価実験を世界に先駆けて報告してきました。電子状態計算を用いた理論予測にも取り組み、電子状態（フェルミ準位^(注7)）を変調することで異常ネルンスト係数の符号を制御できる可能性を指摘していました（参考文献 1）。本研究で、Co を Ni（ニッケル）、Sn を In（インジウム）に元素置換した薄膜試料において、電子状態が変調されて、元素置換による異常ネルンスト係数の制御が可能であることを初めて実験的に検証しました。

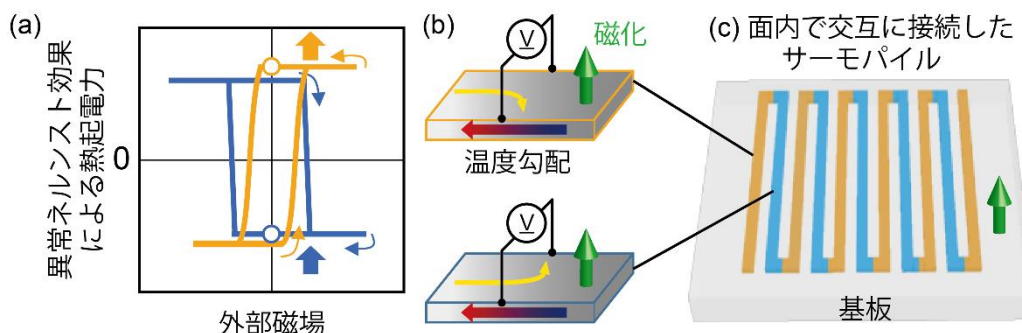


図 1. (a) 異常ネルンスト効果による熱起電力の符号の異なる物質の磁場応答（垂直磁気異方性の物質の場合）と (b) その模式図。(a)中の太矢印と白抜き丸

は、試料面直上向き方向に磁化を配向させた状態を示す。(c) 符号の異なる二つの層を交互に接続したサーモパイル。接続数に比例して、熱起電力が増加する。

今回の取り組み

スパッタリング法^(注8)を用いて Ni 置換した $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2\text{S}_2$ と In 置換した $\text{Co}_3\text{In}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_2$ 薄膜を作製し、異常ネルンスト効果の組成依存性を系統的に評価しました。図 2 に示すように、温度 100 ケルビン (約 $-173\text{ }^\circ\text{C}$) で、元素置換していない $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 薄膜の上向き磁化状態における異常ネルンスト係数の符号は正でしたが (図 2 の中央)、Ni および In を微量置換した薄膜においては符号が負に反転することを見出しました。価電子数を減少させる In 置換の効果は電子状態の理論計算と合致する結果でしたが、価電子数を増加させる Ni 置換での符号反転は実験で初めて観測された結果であり、理論と実験の両側面から検証したことが重要な発見につながりました。

これらの薄膜試料は、強い垂直磁気異方性^(注9)の強磁性を示すことから、適当な着磁処理^(注10)を行うことで、磁化の配向をゼロ磁場下で揃えて維持することができます。これらの性質を組み合わせることで、図 3 に示すように、ゼロ磁場下で、正負の異常ネルンスト係数をもつ二つの強磁性層の接続数に比例して熱起電力が増加することを実証しました。これは、元素置換による異常ネルンスト効果の符号制御で実現したサーモパイルの初めての報告です。

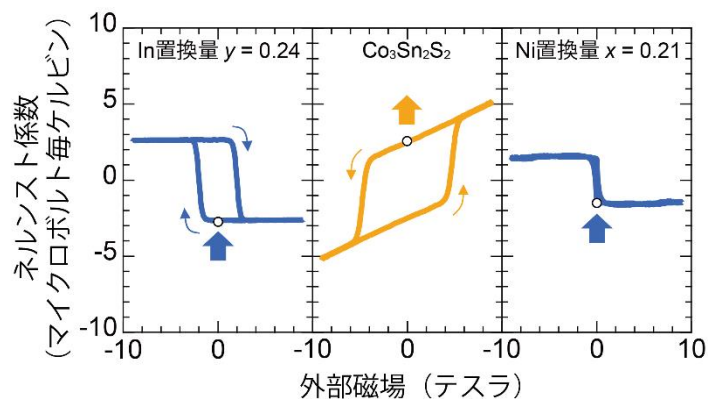


図 2. 元素置換による異常ネルンスト効果の符号反転。

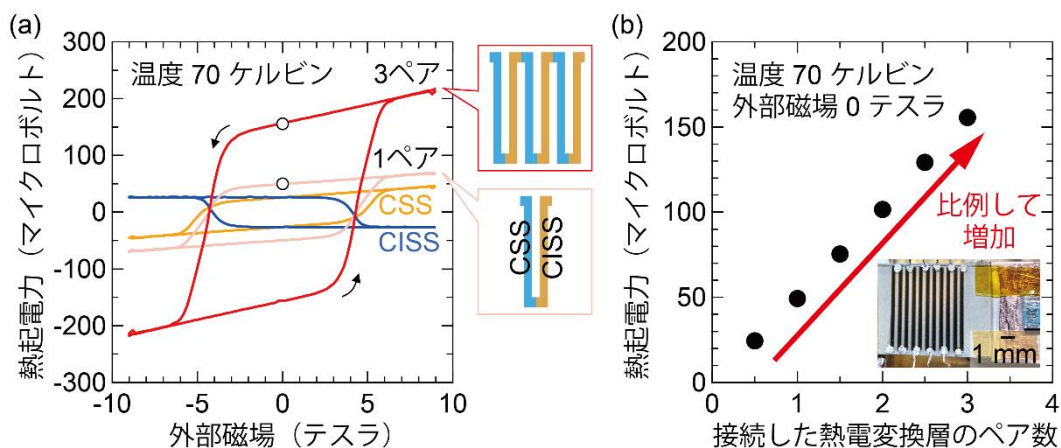


図 3. サーモパイル構造における (a) 熱起電力の磁場依存性と (b) ゼロ磁場下での熱起電力の接続ペア数依存性。接続数に比例して、熱起電力が増加する。

今後の展開

汎用的な元素置換の手法で強磁性トポジカル半金属の異常ネルンスト係数を制御し、サーモパイルを作製できたことで、磁性体、特に、トポジカル物質の異常ネルンスト効果を用いた素子化研究に向けた取り組みが一層加速するものと期待できます。元素置換による特性制御は、共通母物質を用いることによる省資源化や製造プロセスの簡略化に向けたアプローチとしても有望です。素子応用に向けた当面の課題は、今回の知見を室温で強磁性を示す物質に適用することです。マテリアルデータベースに基づく電子状態計算による理論予測なども合わせて、新規磁気熱電候補材料の研究が今後ますます活発になるものと期待されます。

【参考文献】

1. Y. Yanagi, J. Ikeda, K. Fujiwara, K. Nomura, A. Tsukazaki, and M.-T. Suzuki, *Physical Review B* 103, 205112 (2021).

【謝辞】

本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST「トポジカル機能界面の創出」(研究代表者: 塚崎 敦、課題番号: JPMJCR18T2)、同 戦略的創造研究推進事業 ERATO「内田磁性熱動体プロジェクト」(研究代表者: 内田 健一、課題番号: JPMJER2201)、科学研究費補助金 (課題番号: JP22H00288, JP21H01789, JP21H04437, JP19H01842, JP20K05299, JP21H01031) の支援を受けました。

【用語説明】

- 注1. トポロジカル物質 無数の原子・イオンから成る固体では、電子の存在が許されるエネルギー状態がバンド（帯）として出現し、バンド構造の性質が諸物性を決定する。従来の金属や半導体とは異なるバンド構造の幾何学的性質をもつ物質群をトポロジカル物質と呼ぶ。トポロジカル物質に関する科学研究は、近年急速な発展を遂げている。
- 注2. 異常ネルンスト効果 導電体に温度勾配とそれと直交する方向に磁場を印加したときに、それらの両方に直交する方向に電位勾配（熱起電力^(注3)）が生じる現象をネルンスト効果と呼ぶ。磁場を印加する対象が磁性体の場合、異常ネルンスト効果と呼び、温度勾配、磁化、電位勾配がそれぞれ直交関係にある。
- 注3. 熱起電力 物質に温度差や温度勾配を加えたときに、試料に生じる電位差。
- 注4. サーマピイル 複数の熱電変換層を直列あるいは並列に接続した構造の素子。温度差と同じ方向に起電力が生じるゼーベック効果に基づくサーモピイルが一般的に立体的な素子構造であるのに対し、異常ネルンスト効果に基づくサーモピイルは平面的な構造で作製することができる。
- 注5. 強磁性 電子がもつミクロな磁石の性質であるスピンの同じ方向に並ぶことで、マクロな磁化を生み出している磁気的狀態。鉄、ニッケル、コバルトが室温で強磁性を示す代表的な物質。本研究で用いた $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ は、約 180 ケルビン（約 $-93\text{ }^\circ\text{C}$ ）以下で強磁性を示す。
- 注6. トポロジカル半金属 結晶の特別な対称性やスピン軌道相互作用によって保護された線形のエネルギー分散（電子のエネルギーと波数の関係）が試料全体に三次元的に広がった物質。近年の研究を通して、 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ が強磁性のトポロジカル半金属であることが示された。
- 注7. フェルミ準位 フェルミ粒子である電子は、パウリの排他律にしたがって、エネルギーの低い順から電子状態（バンド）を占有していく。電子の存在する最大のエネルギー準位は温度に依存し、絶対零度における最大のエネルギー準位をフェルミ準位と呼ぶ。
- 注8. スパッタリング法 物理的气相蒸着法の一つ。ターゲットと呼ばれる固体原料に、アルゴンプラズマなどのイオン化粒子を照射することでターゲット表面の原子・分子を気化し、基板上に薄膜として形成する手法。容易に大面積形成に展開できることから、産業分野で広く用いられている。本研究では、コバルト、ニッケル、硫化スズ、硫化インジウムの原料を組み合わせたターゲットを用いることで、様々な組成の薄膜試料を作製した。
- 注9. 垂直磁気異方性 一般的に薄膜試料では平たい試料の形状に起因して、薄膜の面内方向に磁化（ミクロにはスピン）が配向しやすい。これに対し、薄膜の面直方向に磁化が配向しやすい性質を垂直磁気異方性と呼ぶ。

注10. 着磁処理 磁化の配向が揃っていないためにマクロな磁気を帯びていない状態の磁性体に外部から磁場を印加して、磁化の配向を揃える処理。

【論文情報】

タイトル : Bipolarity of large anomalous Hall effect in Weyl magnet-based alloy films

著者 : Shun Noguchi, Kohei Fujiwara*, Yuki Yanagi, Michi-To Suzuki, Takamasa Hirai, Takeshi Seki, Ken-ichi Uchida, and Atsushi Tsukazaki

*責任著者 : 東北大学金属材料研究所 准教授 藤原 宏平

掲載誌 : Nature Physics

DOI: 10.1038/s41567-023-02293-z

URL: <https://www.nature.com/articles/s41567-023-02293-z>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学金属材料研究所 低温物理学研究部門

准教授 藤原 宏平

TEL: 022-215-2088

E-mail: kohei.fujiwara[at]tohoku.ac.jp

教授 塚崎 敦

TEL: 022-215-2085

E-mail: tsukazaki[at]tohoku.ac.jp

(JST 事業に関すること)

科学技術振興機構 戦略研究推進部

グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔

TEL: 03-3512-3531, FAX: 03-3222-2066

E-mail: crest[at]jst.go.jp

(報道に関すること)

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL: 022-215-2144, FAX: 022-215-2482

E-mail: pro-adm[at]jmr.tohoku.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho[at]jst.go.jp