

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05987

研究課題名(和文)テルライド系磁性半導体におけるスピン機能による熱電効果の研究

研究課題名(英文)Study on spin thermoelectric effect in Telluride base magnetic semiconductor

研究代表者

浅田 裕法 (Asada, Hironori)

山口大学・大学院創成科学研究科・教授

研究者番号：70201887

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：強磁性半導体である(Ge,Mn)Teの異常ネルンスト効果について調べた。熱起電力の温度依存性の結果から、(Ge,Mn)Teにおいても結晶性が良好な試料において起電力の符号の反転がみられた。異常ホール効果により散乱機構を調べたところ (Ga,Mn)As同様、サイドジャンプ散乱が支配的であることがわかった。(Ge,Mn)Teは縮退半導体であることから金属を仮定した場合の異常ネルンスト電圧の式を導出し実験結果と比較したところ、熱起電力の温度依存性において定性的によい一致を得た。

研究成果の概要(英文)：The Anomalous Nernst effect have been investigated in ferromagnetic semiconductor (Ge,Mn)Te. From the experimental result of temperature dependence of the thermoelectric voltage caused by the Anomalous Nernst effect, the sign of the thermoelectric voltage was observed in the (Ge,Mn)Te film having good crystallinity. The scattering mechanism was examined by the Anomalous Hall effect and it was found that the side-jump mechanism is dominant as well as (Ga,Mn)As. The Anomalous Nernst effect voltage equation was derived assuming metal because (Ge,Mn)Te is degenerate semiconductor. As a result of comparison with the experimental data, the qualitatively good agreement was obtained in the temperature dependence of the thermoelectric voltage.

研究分野：磁気工学

キーワード：異常ネルンスト効果 強磁性半導体

### 1. 研究開始当初の背景

近年、熱流、スピン流ならびに電流を組み合わせた“Spin-caloritronics”と呼ばれる新しい分野が開拓され始めている。中でも新規な熱電変換技術として、スピンゼーベック効果や異常ネルンスト効果といったスピンを利用した熱 - 電気変換技術効果が注目されている。これらのスピン機能を用いた熱電発電は薄膜でも得られることから、従来のゼーベック効果による熱電素子に比べ素子構造が簡単であり、大面積・低コスト化に有利である。磁場に対する熱電効果であるネルンスト効果は古くから知られているが、外部磁場の代わりに強磁性体を用いるのが異常ネルンスト効果 (Anomalous Nernst Effect : ANE) である。近年、従来の熱電半導体素子では p 型と n 型の材料を組み合わせる必要があるのに対して、ANE を用いた熱電素子では磁化の向きを変えた磁性体パターン (例えば、磁化が右向きと左向きのパターン) を組み合わせることで電圧を増強できることが示された [1]。ネルンスト効果の特筆すべき点は、図 1 に示すようにゼーベック効果に比べ、性能指数 Z の増加に伴い変換効率が大きく上昇する点である。したがって、Z の大きな材料開発がより一層重要となる。このため実用化には大きな変換効率を有する材料の開発やデバイス構成の最適化が不可欠である。

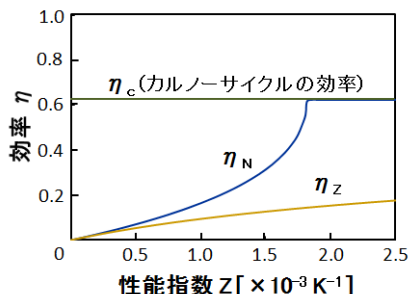


図 1 ネルンスト素子およびゼーベック素子によるエネルギー最大変換効率(各々  $\eta_N$  と  $\eta_Z$ ) の性能指数依存性(高温側 : 800 K, 低温側 : 300 K の場合)

### 2. 研究の目的

GeTe は熱伝導の低さから熱電半導体として研究された材料である。我々はこれまで母体半導体である GeTe の陽イオンの一部を磁性イオンで置換した強磁性半導体の合成を行ってきた。GeTe においては磁性イオンが 2 価としてドーピングされるため磁性イオン濃度とキャリア濃度の個別制御が可能である。特に、(Ge,Mn)Te はバルクにおいても極めて高い Mn の固溶限界 ( $x=0.5$ ) を持つといった特徴がある。ANE は電子の移動が伴うことから、従来の熱電材料で行われてきたキャリア濃度の最適化が特性向上の一つの要因と成り得る。キャリア濃度依存性や磁性イオン濃度依存性を評価することは金属材料では難しく、磁性半導体を評価対象とすることによって得られる知見である。これらのパラメータ

を大きくかつ個別に制御・変調できる (Ge,Mn)Te は、母体半導体 GeTe が熱電半導体であることから、極めて適した材料といえる。また、半導体系におけるスピン - 熱電特性を評価することは大きな熱電効果を得る観点からも興味深い。そこで本課題では、GeTe をベースとした強磁性半導体について、キャリア濃度および磁性イオン濃度を変調することで ANE について評価し、材料設計ならびに物性に関する知見を得ることを目的とする。さらに、MnTe においては、ネルン温度近傍でマグノンの励起と電子系との強い相互作用 (マグノンドラッグ効果) があることが知られていることから、MnTe との積層構造を作製する。

### 3. 研究の方法

GeTe ベース強磁性半導体の成長は分子線エピタキシー (MBE) 法により行った。このとき、成長温度、Te/Mn 供給比ならびに基板を変えた成長を行うことで、Mn 濃度やキャリア濃度の変調を試みた。結晶性については、RHEED、X 線回折、走査型電子顕微鏡ならびに原子間力顕微鏡により、Mn 濃度については電子線マイクロアナライザーにより評価した。キャリア濃度は室温でのホール測定結果から算出した。磁気特性は SQUID 磁力計ならびに異常ホール効果の温度依存性 (アロットプロット) から求めた。異常ネルンスト効果による起電力測定は、チップヒーターや熱電対などを配した自作の治具をクライオスタット中に組み込むことで行った。このとき磁場の印加には電磁石を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 薄膜成長

図 2 に GaAs 基板上に成長温度 300 で成長した (Ge,Mn)Te の RHEED 像を示す。それぞれ Te/Mn 供給比が (a)1 と (b)2 の場合である。成長温度 250 に比べると 300 の方の結晶性が高かった。図より、Te/Mn 比=1 に比べ、2 の試料の方が明瞭なストリークパターンを示しており、結晶性が高いことがわかる。また、Te/Mn 比を増やすにつれて、キャリア濃度が低下する傾向がみられた。これは BaF<sub>2</sub> 基板上の試料においても同傾向であった。しかしながら、今回は  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下のキャリア濃度を有する試料を得ることはできなかった。

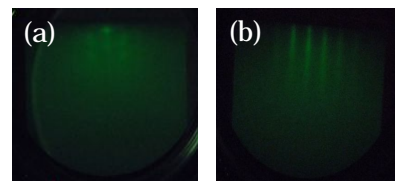


図 2 (Ge,Mn)Te の RHEED パターン . (a)Te/Mn 供給比=1 および (b)Te/Mn 供給比=2 の場合 .

次に MBE 法による (Ge,Cr)Te 成長について述べる。BaF<sub>2</sub> 基板の場合、磁性イオンの濃度

が高くなるにつれて格子不整合が大きくなる。そこで基板として磁性イオン濃度が高くなるにつれて格子定数が近くなる SrF<sub>2</sub> を用いた。図 3 に置換量が異なる試料の X 線回折パターンを示す。図より Cr 濃度 x=0.5 に比べ x=0.1 の試料では Ge<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te のピークが基板のピークに近づいているのがわかる。しかしながら、Cr 濃度 x=0.16 においては Ge<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te のピークは得られなかった。図 4 のホール電圧測定から求めた x=0.1 の試料のキュリー温度は 200 K であり、BaF<sub>2</sub> 基板に比べ、高濃度かつ高いキュリー温度を持つエピタキシャル膜を得ることに成功した。

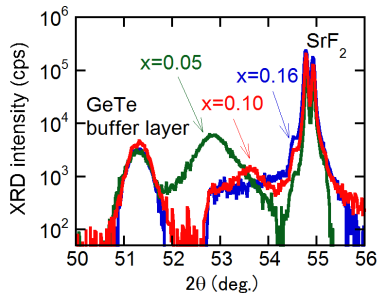


図 3 X 線回折パターン

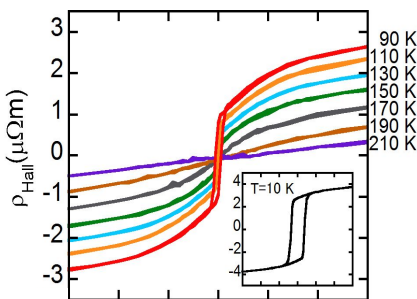


図 4 ホール電圧測定

MnTe の安定相は NiAs 型であるが、そのネール温度は 307 K と室温近傍であるのに対し、閃亜鉛鉱型 MnTe は 65 K 付近であることが報告されている。そこで閃亜鉛鉱型 MnTe の優先成長条件の探索を行った。BaF<sub>2</sub> 基板上に Te/Mn 供給比を変えて成長した試料を作製したところ、Te/Mn 比=3~4 において閃亜鉛鉱型 MnTe の成長が支配的であり、Te/Mn 比=4 において閃亜鉛鉱型 MnTe のエピタキシャル成長膜を得た。

## (2) 異常ネルンスト効果による起電力測定

図 5~7 に異常ネルンスト効果(ANE)による起電力の測定結果の例を示す。表 1 に示した試料 A(図 5, 6)と試料 C(図 7, 8)であり、それぞれ成長温度 250 と 300 の場合である。図 5 と図 7 はそれぞれ測定温度(周囲温度)10 K と 6 K における起電力の磁場依存性である。温度差はともに 10 K とした。図からわかるように両者において(Ge, Mn)Te の磁化を反映してヒステリシス曲線が得られている。このとき、起電力の符号が図 5 と図 7 において反対になっている。また、図 6 および図 8 は各測定温度(周囲温度)における磁場

100 mT における起電力をプロットしたものである。250 で成長した図 6 においては起電力の符号は 60 K 近傍で最大値を示しているが常に正の起電力が観察されている。一方、図 8 においては温度が上昇するにつれて符号が反転している。図 9 は成長温度ならびにキャリア濃度の異なる試料における ANE による起電力の温度依存性である。成長温度 250 の場合は正の符号を持つのに対し、300 では負の符号となっている。RHEED の結果から、250 で成長した試料の結晶性は 300 で成長させた試料に比べ低いことがわかっていて、また、先ほど述べたように試料 C では符号の逆転がみられている。このような低温における異常ネルンスト電圧の試料による符号の違いや測定温度による符号反転は Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As において報告されており[2]、Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As で報告されている試料の結晶性と異常ネルンスト電圧特性の関係と同傾向であった。また、文献 2 において温度依存性における符号反転が生じる条件として次に示す Mott の式による ANE 電圧の式から異常ホール抵抗率( $\rho_{xy}$ )と電気抵抗率( $\rho_{xx}$ )の関係( $\rho_{xy} \propto \rho_{xx}^n$ )における指数係数 n が 1 以上であることが示されている。

$$S_{yx} = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}} \left( T \frac{\pi^2 k_B^2 \lambda'}{3e \lambda} - (n-1) S_{xx} \right)$$

ここで、 $S_{yx}$ : ネルンスト電圧,  $S_{xx}$ : ゼーベック係数, T: 温度,  $k_B$ : ボルツマン係数, e: 電荷であり、 $\rho_{xy} = M_z / M_x^n$  ( $M_z$ : 磁化の z 方向成分)である。(Ge, Mn)Te における抵抗率に対する異常ホール係数の関係から係数 n を求めた結果を図 10 に示す。n=1.96 であり、サイドジャンプ散乱が支配的であることから、ANE 電圧の符号反転が生じたものと考えられる。また、今回作製した試料においては、異常ネルンスト効果による最大起電力のキャリア濃度依存性はみられなかった。

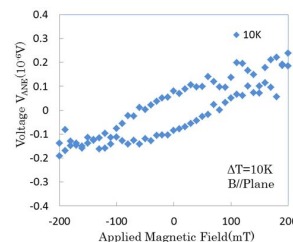


図 5 ANE 起電力の磁場依存性 (試料 A)

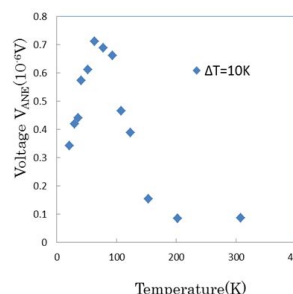


図 6 ANE 起電力の温度依存性 (試料 A)

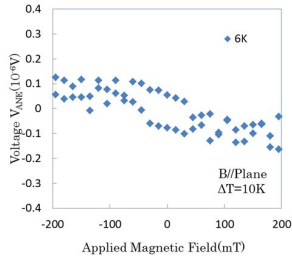


図7 ANE 起電力の磁場依存性 (試料C)

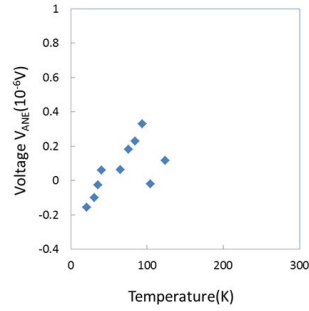


図8 ANE 起電力の温度依存性 (試料C)

表1 各試料の物性値

試料	成長温度 [°C]	キャリア濃度 [ $\times 10^{21}/\text{cm}^3$ ]	移動度 [ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ]	Mn	膜厚 [nm]	キュリー温度 [K]
A	250	21.7	1.16	0.13	849	65-70
B		7.6	0.78	0.15	933	65-70
C	300	6.6	1.24	0.26	898	85-90
D		3.7	2.20	0.22	850	80-85
E		0.84	0.75	0.28	700	70-75

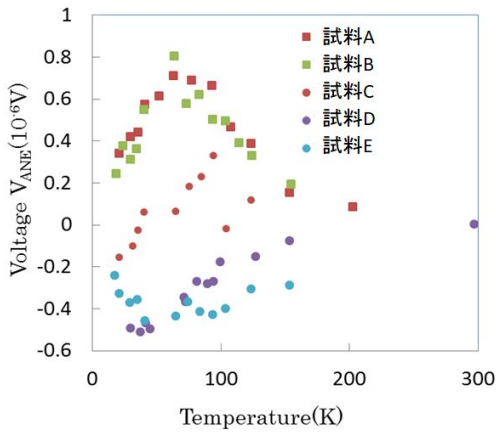


図9 ANE 起電力の温度依存性

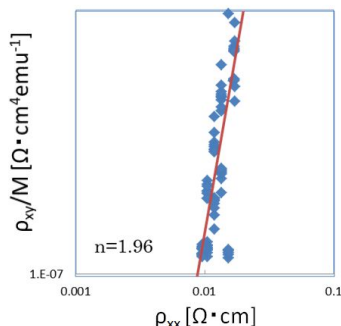


図10 抵抗率と異常ホール係数の関係

次に異常ネルンスト効果による起電力の式を導出し、起電力の温度依存性の実験結果と比較した。(Ge,Mn)Teは縮退半導体であることから金属を仮定すると

$$\xi_F = \frac{E_F}{k_B T} = \frac{\hbar^2}{2m^* k_B T} (3\pi^2 p)^{2/3}$$

$$V_F = \frac{\hbar k_F}{m^*} = \frac{\hbar}{m^*} (3\pi^2 p)^{1/3} = \left( \frac{2 k_B T \xi_F}{m^*} \right)^{1/2}$$

$$g_F = g(\xi_F) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{2/3} (k_B T \xi_F)^{1/2}$$

ここで $E_F$ はフェルミ準位、 $p$ はホール濃度、 $m^*$ は有効質量、 $\hbar$ はプランク定数である。これらを用いると、

$$\begin{aligned} S_{yx} &= \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}} \left( T \frac{\pi^2 k_B^2 \lambda'}{3e \lambda} - (n-1) S_{xx} \right) \\ &= \frac{e k_B^2}{9} \left( \frac{2}{\hbar^2} \right)^{3/2} (2m^*)^{1/2} \tau_0 \\ &\quad \times \left[ \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 p)^{2/3} \frac{\lambda}{\lambda'} - (n-1) \left( s + \frac{3}{2} \right) \right] \\ &\quad \times \left( \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 p)^{2/3} \right)^{s+1/2} T \rho_{xy} \\ &\propto T \rho_{xy} \end{aligned}$$

この式からANE電圧は温度とホール抵抗率に比例することがわかる。図11に今回測定した試料Eの $T_{xy}$ とANE電圧をプロットしたものを示す。図より両者はよく一致しており、ANE電圧と $T_{xy}$ の比例関係を確認することができた。また、この式において $p$ や $\lambda'$ は大きな温度依存性を持たないことから符号反転のためにはフォンドラッグなどによるゼーベック係数の増大が必要といえる。

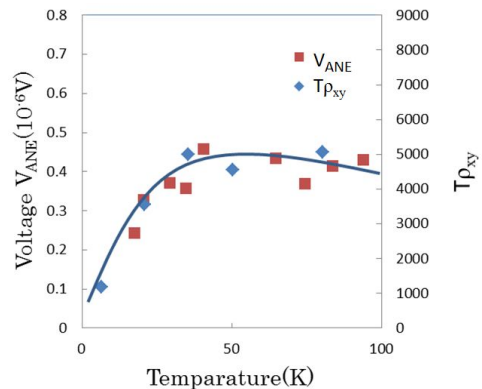


図11 ANE 電圧の温度依存性と $T_{xy}$ の比較

<引用文献>

- [1] Y. Sakuraba, et al., APEX, **6**, 033003 (2013).
- [2] Y. Pu, et al., PRL, **101**, 117208 (2008).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yasuhiro Fukuma, Hironori Asada,  
Shinya Senba, Tsuyoshi Koyanagi,  
Epitaxial growth of diluted magnetic  
semiconductor  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$  with high Cr  
composition, Applied Physics Letters,  
査読有, Vol.108, 2016, pp.22403/1-4,  
DOI:10. 1063/1.4953042

〔学会発表〕(計 2 件)

富田 知大、坂脇 生哉、前川 亮介、馬渡  
恵紀、藤田 善憲、小柳 剛、浅田 裕法、  
岸本 堅剛、仙波 伸也、GeTe/MnTe 積層  
膜の作製と磁気特性、2015 年度応用物  
理・物理系学会中国四国支部合同学術講  
演会、2015

原口 碩也、馬渡 恵紀、藤田 善憲、浅田  
裕法、岸本 堅剛、小柳 剛、仙波 伸也、  
(Ge,Mn)Te 薄膜における異常ネルンスト  
効果の温度依存性、2017 年度応用物理・  
物理系学会中国四国支部合同学術講演会、  
2017

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

浅田 裕法 (ASADA, Hironori)  
山口大学・大学院創成科学研究科・教授  
研究者番号：7 0 2 0 1 8 8 7

(2)研究分担者

仙波 伸也 (SENBA, Shinya)  
宇部工業高等専門学校・電気工学科・教授  
研究者番号：4 0 3 4 2 5 5 5

岸本 堅剛 (KISINOTO, Kengo)  
山口大学・大学院創成科学研究科・助教  
研究者番号：5 0 2 3 4 2 1 6