

令和元年6月10日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14231

研究課題名(和文)トポロジカル絶縁体を用いた新規熱電素子の創成

研究課題名(英文)Thermal generation of charge and spin currents in topological surface states

研究代表者

安藤 裕一郎(Ando, Yuichiro)

京都大学・工学研究科・特定准教授

研究者番号：50618361

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：トポロジカル絶縁体は材料の内部は電気を通さない絶縁体であるのに対し、表面だけ電気を通す金属状態が現れる特殊な材料です。この表面状態では電子の磁氣的性質(スピン)の向きに依存して電子の運動方向が決定するスピン運動量ロッキングという性質があります。本研究はこのトポロジカル絶縁体を用いて新しい熱回収システムを創成しようという研究です。具体的には表面状態における極めて大きな電気・スピン変換効率を発見しました。また、熱・スピン変換において大きな問題であった、電流の非線形成分を考慮した評価手法を確立しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的な熱電素子の性能はその材料の電子の密度に比例して性能向上する成分と反比例する成分とがあり、電子密度による性能向上は困難でした。本問題を解決しようというのが本研究の目的です。トポロジカル絶縁体のバルク部分は絶縁体的であり、熱伝導率が小さく、ゼーベック係数が大きいという熱電材料に適した性質を有しています。一方、表面状態は電気抵抗率が低くこちらも熱電材料に適した性質を持っています。これらを組み合わせればこれまでの熱電素子には実現しえなかった新しい性能を得ることができるのではと期待しています。

研究成果の概要(英文)：Topological insulators have a two dimensional metallic surface states whereas the bulk states exhibit insulating behaviors. Here, we investigated interconversion between spin currents and thermal gradient, and that between charge current and thermal gradient. Firstly, highly efficient spin-charge conversion was demonstrated by using copper based lateral spin valves, indicating highly efficient conversion between thermal gradient and spin current, because the bulk states of topological insulators has a large Seebeck coefficient and low electrical conductivity. We also established an accurate way to estimate of interconversion efficiency between thermal gradient and spin current. Generally, it is investigated by means of lock-in technique, however it includes non-negligible error if the current-voltage properties have nonlinear properties. By using combination of DC and Lock-in techniques, we successfully distinguished the thermal induced spin signals and the spurious signals.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：トポロジカル絶縁体 スピントロニクス 熱電素子

1. 研究開始当初の背景

大規模集積回路（LSI）の発熱問題の根本的解決には100℃程度の低温熱源を高効率に再利用するエネルギー循環システムの確立が必須である。熱を再利用する素子としては熱電素子がある。熱電変換効率を表す無次元性能指数は（ゼーベック係数）²×（電気伝導率）÷（熱伝導率）×Tと表される。しかし、各パラメータは電子密度に依存し、独立制御が困難であるという課題がある。本研究では“トポロジカル絶縁体（TI）”の特異な性質を利用し、熱から電流・スピンを生成する熱電・熱スピン変換素子を創成する。当該素子は①各パラメータの独立制御、②低温熱源での高効率変換、③素子の高集積化（LSIへの搭載）などが可能であるという利点を有する。TIはバルク内部は絶縁体であるのに対し、表面が金属になる物質である。（波動関数が特異なトポロジーを有することが名称の由来。）以下にTIの表面状態の特長を記す。①有効質量ゼロのディラック電子系であり、電子・正孔の移動度が極めて高い。②スピンの向きと電子の運動方向に一对一の対応がある（“スピン運動量ロック、SML”）。SMLにより、スピンの表面状態に注入された場合、一方向に整流され、電流が生成される。驚くべきことにTI表面状態を介した電流⇄スピン流の変換効率は200%を超えるという報告がある。本研究では熱活性キャリアが表面状態に流入し、整流されることにより、熱電・熱スピン変換を実現することを目指す。TIを用いた熱電・熱スピン変換素子の基本原理の実証、要素技術の構築、変換効率の評価およびその支配因子の解明を行う。

2. 研究の目的

トポロジカル絶縁体の表面状態を活用した熱電・熱スピン変換素子の創成を目指し、その基本原理の実証、要素技術の構築、変換効率の評価およびその支配因子の解明を行う。

3. 研究の方法

本研究の最終目標である TI デバイスで想定される動作原理を以下に示す。本件では (A)～(C)の三種類の熱電・熱スピン変換素子を想定している。

(A) TI 試料の面直方向に熱勾配（TI 底面が高温側）が発生した場合、熱活性キャリアが試料下面から上面に向かって拡散し、TI 表面状態に到達する。表面状態では SML の整流作用により、↑スピンは左側、↓スピンは右側に流れ、面内方向にスピン流が生成される。本手法の利点は次世代 LSI デバイスであるスピントロニクスへの整合性が非常に高い点である。本技術によりスピンドバイスに高効率なエネルギー回収システムを提供することができる。

(B) 強磁性体/TI ヘテロ構造において、強磁性体に面直方向の熱勾配を加える。強磁性体のゼーベック係数はスピン依存性を有するため、スピン流が面直方向に流れる。TI 表面状態に到達したスピン流は、SML の整流作用により電流に変換される。

(C) TI に少量のクロム（Cr）等の不純物をドーピングすると強磁性体になる。希薄磁性半導体の結果等と照らし合わせると、熱活性した伝導電子がスピン偏極している可能性が高い。このような熱活性キャリアがスピン偏極している強磁性 TI を用いると単層の TI だけで熱電変換が実現する。（熱活性スピンの表面状態に到達し、電流を生成）人工的なヘテロ接合を用いないため、熱電変換プロセスのエネルギーロスを最小限に抑制することが期待できるほか、Bi 系材料の高いゼーベック係数を利用可能である。(B)の素子と比較して更なる発電効率の向上が期待できる。

これらのデバイスの性能指標は熱電流・熱スピン流変換効率や表面状態における電流スピン流変換効率を評価する必要がある。

4. 研究成果

本研究で得られた研究成果を以下に纏める。

（トポロジカル絶縁体の電流スピン流変換の基礎学理解明）

本年度は熱スピン変換素子に関する基礎学理の理解を中心に行った。トポロジカル絶縁体材料として、BiSbTeSe、BiSe などのビスマスセレン系材料、Bi_xSb_{1-x}などのビスマスアンチモン系材料を対象とし、表面状態におけるスピン流電流変換機能を検討した。本機能の良し悪しが熱スピン変換素子の特性を決めることが予想される。特に BiSb 系については、Sb 組成を 0%（純ビスマス、非トポロジカル相、半金属）から 30%程度まで変調し、スピン流電流変換効率を検討した。半導体のトポロジカル相は Sb 組成 7%から 22%で出現する。Sb 組成の増加とともにスピン流電流変換効率は向上したが、非トポロジカル相からトポロジカル相へと変化する領域においても変換効率の顕著な変化は得られなかった。2 キャリアモデルを用いてキャリアの移

動度を評価したところ、Sb 組成の増加と共に移動度は減少していることが確認された。従って Sb 組成の上昇に伴うスピンの電流変換効率の緩やかな向上はトポロジカル表面状態の寄与より、キャリアの運動量緩和時間の減少に起因することが示唆された。Bi では強いスピン軌道相互作用に起因し、D'yakonov-Perel' 機構によるスピン散乱が支配的であることが分かっている。この場合、キャリアが運動量緩和の前にスピンのコヒーレンスが失われてしまい、スピン電流変換の大きな向上は望めない。Sb がランダムに配置されることにより、キャリアの散乱機会が増え、その結果としてスピン電流変換が増えたものと解釈される。即ちトポロジカル表面状態でのスピン電流変換よりはバルクの逆スピンホール効果が支配的と言える。バルクの変換の極性は表面とは反対であることが知られている。より効率的な熱スピン電流変換では、バルクの寄与の抑制が重要であることが明らかとなった。

(局所的熱勾配生成手法の検討)

微小領域に局所的な発熱・吸熱を印加するための機構を確立した。当初、銅とニッケルの合金であるコンスタンタンと銅を組み合わせた熱電対を作製し、発熱、吸熱機構を形成する予定であった。電子線蒸着装置を用いて銅の薄膜を成膜した後、コンスタンタンを成膜し、微小熱電対を作製した。しかし、電子線蒸着で作製した薄膜では均質なコンスタンタン膜が形成できず、一部ニッケルの微結晶が存在していることが、マイクロ波吸収を用いた発熱実験から明らかとなった。これはニッケルと銅の蒸気圧の違いに起因するものと考えられる。そこでコンスタンタンの成膜をスパッタ膜に変えて実験を行った。この場合にも同様に一部ニッケルの微結晶が存在していることが判明した。そこで強磁性体元素を含まない熱電対を作製することを目的として、銅アンチモン熱電対を作製してその動作性能を調査した。当該熱電素子も十分な熱電性能を示すことが明らかとなった。トポロジカル絶縁体の場合、強磁性原子は時間反転対称性を破る可能性があり、正確な物性が評価できない可能性があったが、本研究で作製した熱電対ではその心配がなく、より正確な評価が可能であると期待できる。

(トポロジカル絶縁体表面状態における電流—スピン電流変換に関する研究)

トポロジカル絶縁体の熱電特性では熱により生成した電流をトポロジカル絶縁体の表面状態においてスピンの電流に変換する。即ち、表面状態に注入される電流からスピン電流へ変換する効率が極めて重要なパラメータとなる。本年度はスピンのバルブ素子を用いて、トポロジカル絶縁体におけるスピン流—電流相互変換効率を定量的に評価した。Py と Cu で作製したスピンのバルブの Cu チャネル内にトポロジカル絶縁体を配置し、Py をスピン注入源として表面状態へスピンを注入し、スピン流—電流の変換現象の定量評価を行った。表面状態では 2 次元電流が 3 次元スピンの電流に変換されるか、又はその逆過程となるため、変換効率は長さの単位または長さの単位の逆比となる。トポロジカル絶縁体の表面状態ではその長さが 10nm 以上と他の二次元材料と比較して極めて長いことが判明した。熱から電流を生成しスピン電流へと変換する際にも極めて高いゼーベック係数と極めて高いスピン流—電流変換効率が期待されることから極めて高い熱—スピン電流変換効率が期待できる。

(熱・スピン電流、熱・電流変換に関する取り組み)

実際に熱からスピン電流への変換を実証する際、一般的にはロックイン法が用いられる。その場合、電流を印加しジュール熱を発生させ、その熱勾配により生成された電流を表面状態に注入し変換実験を行う。一般的な電流によるスピン注入では電流の 1 次の項に比例する為、ロックイン法で 1 次の成分を測定すればよい。一方、ジュール熱による熱勾配成分による熱—スピン電流変換では電流の 2 次成分に比例する。従って、電流の 2 次高調波成分を抽出すればよい。本手法は幅広く用いられているが、トポロジカル絶縁体に適用した場合、大きな欠点があることが判明した。それは電流—電圧特性に非線形性がある場合には印加した電流の影響が 2 次成分にも重畳し、熱による信号と電流による信号の切り分けが困難にある点である。実際、トポロジカル絶縁体では電流—電圧特性が非線形性を示しており、本問題が顕在化していることが判明した。そこで直流測定とロックイン法を組み合わせ、フーリエ変換を駆使した手法を開発し、これにより電流の非線形性の影響を排除できることを示した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- (1) S. Dushenko, H. Ago, K. Kawahara, T. Tsuda, S. Kuwabata, T. Takenobu, T. Shinjo, Y. Ando, and M. Shiraishi, “Gate-tunable spin-charge conversion and a role of spin-orbit interaction in graphene”, *Physical Review Letters* **116**, 166102 (2016)
- (2) Hiroyuki Emoto, Yuichiro Ando, Gaku Eguchi, Ryo Ohshima, Eiji Shikoh, Yuki Fuseya, Teruya Shinjo, Masashi Shiraishi, “Transport and spin conversion of multi-carriers in semi-metal Bismuth”, *Physical Review B* **93**, 174428 (2016).
- (3) Takayuki Tahara, Yuichiro Ando(共同筆頭), Makoto Kamenno, Hayato Koike, Kazuhito Tanaka, Shinji Miwa, Yoshishige Suzuki, Tomoyuki Sasaki, Tohru Oikawa, Masashi Shiraishi, “Observation of large spin accumulation voltages in non-degenerate Si spin devices due to spin drift effect : Experiments and theory”, *Physical Review B* **93**, 214406 (2016).
- (4) Y Fan Yang, Subhamoy Ghatak, A. A. Taskin, Kouji Segawa, Yuichiro Ando, Masashi Shiraishi, Yasushi Kanai, Kazuhiko Matsumoto, Achim Rosch, and Yoichi Ando
“Switching of Charge-Current-Induced Spin Polarization in the Topological Insulator BiSbTeSe₂”
Physical Review B **94**, 075304 (2016)
- (5) Yuichiro Ando and Masashi Shiraishi, “Spin to Charge Interconversion Phenomena in the Interface and Surface States”, *Journal of the Physical Society of Japan* **86** (1), 011001(2017)
- (6) Ryo Ohshima, Yuichiro Ando, Kosuke Matsuzaki, Tomofumi Susaki, Mathias Weiler, Stefan Klingler, Hans Huebl , Eiji Shikoh, Teruya Shinjo, Sebastian T. B. Goennenwein, and Masashi Shiraishi, “Strong evidence for d-electron spin transport at room temperature at a LaAlO₃/SrTiO₃ interface”, *Nature Materials* **16**, 609(2017).
- (7) Masasyuki Matsushima, Yuichiro Ando, Sergey Dushenko, Ryo Ohshima, Ryohei Kumamoto, Teruya Shinjo and Masashi Shiraishi, “Quantitative investigation of the inverse Rashba-Edelstein effect in Bi/Ag and Ag/Bi on YIG”, *Applied Physics Letters* **110**, 072402(2017).
- (8) Soobeom Lee, Naoto Yamashita, Yuichiro Ando, Shinji Miwa, Yoshishige Suzuki, Hayato Koike, and Masashi Shiraishi, “Investigation of spin scattering mechanism in silicon channels of Fe/MgO/Si lateral spin valves”, *Applied Physics Letters* **110**, 192401(2017).
- (9) Naoto Yamashita, Yuichiro Ando, Hayato Koike, Shinji Miwa, Yoshishige Suzuki, and Masashi Shiraishi, “Thermally Generated Spin Signals in a Nondegenerate Silicon Spin Valve”, *Physical Review Applied* **9**, 054002(2018).
- (10) Ei Shigematsu, Yuichiro Ando, Sergey Dushenko, Teruya Shinjo, and Masashi Shiraishi, “Spin-wave-induced lateral temperature gradient in a YIG thin film/GGG system excited in an ESR cavity”, *Applied Physics Letters* **112**, 212401(2018). (Selected as Editor’s Pick)
- (11) S. Dushenko, M. Hokazono, K. Nakamura, Y. Ando, T. Shinjo and M. Shiraishi, “Tunable inverse spin Hall effect in nanometer-thick platinum films by ionic gating”, *Nature Communications* **9**, 3118(2018).

(12) F. Rortais, S. Lee, R. Ohshima, S. Dushenko, Y. Ando and M. Shiraishi, “Spin-orbit coupling induced by bismuth doping in silicon thin films”, Applied Physics Letters **113**, 122408(2018).

(13) S. Lee, F. Rortais, R. Ohshima, Y. Ando, S. Miwa, Y. Suzuki, H. Koike and M. Shiraishi, “Quantitative and systematic analysis of bias dependence of spin accumulation voltage in a nondegenerate Si-based spin valve”, Physical Review B **99**, 064408(2019).

[学会発表] (計 25 件)

【 国際会議 】

1. S. Dushenko, M. Hokazono, K. Nakamura, T. Shinjo, Y. Ando and M. Shiraishi, “Control over ISHE in a platinum film by ionic gating”, APS March Meeting (2019/3, Boston, USA)
2. E. Shigematsu, Y. Ando, S. Dushenko, T. Shinjo, and M. Shiraishi, “Lateral thermal gradient on a YIG film/GGG system in a uniform excitation”, 14th Joint MMM-Intermag (2019/1, Washington, USA)
3. Y. Ando and M. Shiraishi, [invited talk] “Spin-charge interconversion in topological surface states detected by copper-based lateral spin valves”, One-Day Symposium on Spintronic Properties of Graphene and Related 2D Materials (2018/11, Chiba, Japan)
4. M. Matsushima, Y. Ando, S. Dushenko, T. Kawabe, T. Shinjo, S. Miwa, M. Shiraishi, “Inverse spin Hall effect in highly oriented bismuth”, 62nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (2017/11, Pittsburgh, USA)
5. A. Yamada, T. Ariki, K. Ohnishi, Y. Ando, T. Kimura and M. Shiraishi, “Investigation of the inverse spin Hall effects in CuxO electrodes by using electrical spin injection and detection”, 62nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials(2017/11, Pittsburgh, USA)
6. Y. Ando, S. Dushenko, E. Shigematsu, and M. Shiraishi [invited talk], “Spin to charge conversion in graphene and carbon nanotube mats”, SPIE (2017/8, San Diego, USA)
7. M. Matsushima, S. Dushenko, R. Ohshima, Y. Ando, T. Shinjo, M. Shiraishi, “Investigation of spin to charge conversion at Bi/Ag interface on yttrium iron garnet” 61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (2016/11, New Orleans, USA)
8. M. Matsushima, S. Dushenko, R. Ohshima, Y. Ando, T. Shinjo, M. Shiraishi, “Investigation of the inverse Rashba-Edelstein effect in Bi/Ag/YIG and Ag/Bi/YIG” 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids (2016/8, Kobe, Japan)

【 国内会議 】

1. 松島真之, 安藤裕一郎, 大島諒, Sergey Dushenko, 重松英, 河辺健志, 新庄輝也, 三輪真嗣, 白石誠司, ”Spin-charge conversion via highly oriented bismuth” 平成30年度スピントリニクス変換年次報告会 (2019/3, 東北大)
2. M. Matsushima, Y. Ando, R. Ohshima, S. Dushenko, E. Shigematsu, T. Kawabe, T. Shinjo, S. Miwa, M. Shiraishi, “Spin-charge conversion in highly oriented bismuth using spin-torque ferromagnetic resonance” 第66回応用物理学会春季講演会 (2019/3, 東工大)
3. Y. Ando and M. Shiraishi, “Spin-charge interconversion in topological surface states” 第42回日本磁気学会学術講演会 “Frontiers of spin-orbitronics”(2018/9 日本大学理工学部)
4. 山田暉馨, 有木大晟, 大西紘平, 安藤裕一郎, 木村崇, 白石誠司, “横型スピントリニクスを用いた銅酸化物中におけるスピントリニクス拡散長及びスピントリニクス流-電流変換効果の定量評価”(2018/9 同志

社大学)

5. E. Shigematsu, Y. Ando, S. Dushenko, T. Shinjo, and M. Shiraishi, "Observation of thermal gradient in an YIG/GGG bilayer system in uniform microwave excitation" International Symposium on Photonics and Electronics Science and Engineering(2018/3,京都大学)
6. 重松英, 安藤裕一郎, Sergey Dushenko, 新庄輝也, 白石誠司, "ESRキャビティ中でのYIG薄膜における熱輸送効果" 応用物理学会関西支部第2回講演会 (2017/11,京都大学)
7. 山田暉馨, 有木大晟, 大西紘平, 安藤裕一郎, 木村崇, 白石誠司, "Observation of spin dissipation in oxidized Cu using lateral spin valves" Nano Spin Conversion Workshop (2017/9,大阪)
8. 松島真之, 安藤裕一郎, Sergey Dushenko, 河辺健志, 新庄輝也, 三輪真嗣, 白石誠司 "Detection of spin-charge conversion in highly oriented bismuth grown by molecular beam epitaxy" 平成29年度スピン変換研究会(2017/9,大阪)
9. 山田暉馨, 有木大晟, 大西紘平, 安藤裕一郎, 木村崇, 白石誠司, "Inverse spin Hall effect in surface oxidized Cu layer in Cu-based lateral spin valves"第78回応用物理学会秋季講演会 (2017/9,福岡)
10. Y. Ando, R. Kumamoto, S. Dushenko, T. Shinjo, and M. Shiraishi "Spin-charge conversion in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ layer" 第64回応用物理学会春季学術講演会 (2017/3,横浜)
11. 松島真之, 安藤裕一郎, Sergey Dushenko, 河辺健志, 新庄輝也, 三輪真嗣, 白石誠司 "Spin to charge conversion in single-crystal bismuth" ナノスピン変換年次報告会 (2017/3,東京)
12. 松島真之, 安藤裕一郎, Sergey Dushenko, 河辺健志, 新庄輝也, 三輪真嗣, 白石誠司 "単結晶Biにおける逆スピンホール効果" PASPS 21 (2016/12,北海道)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：スピントロニクス素子、スピントランジスタ及び磁気抵抗メモリ
発明者：ドゥシェンコ セルゲイ, 白石 誠司, 外園 将也, 安藤 裕一郎
権利者：ドゥシェンコ セルゲイ, 白石 誠司, 外園 将也, 安藤 裕一郎
番号：特願 2018-126805
出願年：2018 年
国内外の別： 国内

○取得状況 (計 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者：該当なし

(2)研究協力者：該当なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。