

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：21K04859
研究課題名（和文）強磁性窒化鉄薄膜への第三元素添加と多層構造化による異常ネルンスト効果の増大

研究課題名（英文）Enhancement of the anomalous Nernst effect by third elements addition to a ferromagnetic iron nitride film and fabricating multilayer structure

研究代表者
伊藤 啓太（Ito, Keita）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70791763
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、強磁性窒化物のFe₄Nに第三元素を添加した単結晶薄膜を作製し、フェルミ準位制御、多層構造化を通じて、異常ネルンスト効果を利用した熱電変換素子の実用化への指標である、室温で 10 μV/Kを超える異常ネルンスト係数の達成を目的とした。
分子線エピタキシー法により、Fe_{4-x}MnxN、Fe_{4-y}CoyN、Fe_{4-z}RuzN、Fe_{4-w}PtwN、[Fe₄N/MgO]多層膜を作製した。結果、Pt置換およびMgOとの多層構造化による異常ネルンスト係数の増大に成功した。今後は本研究で得られた知見を活用することで、更なる異常ネルンスト係数の増大を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年のIoT社会の実現と発展途上国における人口爆発によるエネルギー需要の増大により、身の回りにある様々なエネルギー源から電力を取り出す新たな環境発電技術や、電子機器の消費電力を抑える省エネルギー技術の開発が求められている。異常ネルンスト効果を用いた磁気熱電変換素子は、単層の金属強磁性体薄膜のみの簡便な構造でも発電が可能であり、IoT社会における様々なセンサー用独立電源との親和性が非常に高い環境発電技術である。

本研究では、比較的大きな異常ネルンスト効果を示すFe₄Nの薄膜に少量のPtを添加することや、MgO薄膜と多層構造化することで、異常ネルンスト効果が増強することを発見した。

研究成果の概要（英文）：In this study, single-crystal films of ferromagnetic nitride Fe₄N doped with third elements were prepared. Through the Fermi level position modulation and multilayer structuring, we tried to achieve an anomalous Nernst coefficient exceeding 10 μV/K at room temperature, which is required for practical thermoelectric conversion devices based on the anomalous Nernst effect.

Fe_{4-x}MnxN, Fe_{4-y}CoyN, Fe_{4-z}RuzN, Fe_{4-w}PtwN films, and [Fe₄N/MgO] multilayers were prepared by molecular beam epitaxy. As a result, the anomalous Nernst coefficient was successfully increased by Pt substitution and multilayering with MgO. In the future, we aim to further increase the anomalous Nernst coefficient by utilizing the knowledge obtained in this study.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：窒化物 異常ネルンスト効果

1. 研究開始当初の背景

近年、新たな環境発電技術として金属強磁性体材料における異常ネルンスト効果を利用した熱電変換が注目されている。ゼーベック効果を用いた半導体熱電変換素子では Bi や Te 等の希少元素を使用した、複雑な構造の *pn* 接合アレーが必要である。一方で、異常ネルンスト効果を用いた磁気熱電変換素子では、簡便な単層の金属強磁性体薄膜のみで発電が可能であり、大面積、低価格、熱勾配と直交方向への電圧出力等の利点がある。用途や設置場所の自由度が高く、例えば IoT 社会における光・温度・湿度・電流・磁場・圧力センサー用独立電源との親和性が非常に高い環境発電技術である。しかし、現状では半導体材料におけるゼーベック効果を利用した熱電変換に対して、熱電能が大幅に及ばない点が課題となっている。したがって、異常ネルンスト効果による発電出力の向上には、大きな異常ネルンスト係数(S_{ANE})を示す、新規強磁性体材料の開発が必須の状況である。

本研究では新たな高 S_{ANE} 強磁性材料として、逆ペロブスカイト型強磁性金属窒化物に注目した。資源が豊富な Fe と N から構成される Fe_4N について、 $MgO(001)$ 基板上にエピタキシャル成長した薄膜において、比較的大きな S_{ANE} が報告されている [Appl. Phys. Express **10**, 073005 (2017).]。これは、Fe 等の単体強磁性金属の S_{ANE} の 5 倍程度と大きく、窒化物における大きな比抵抗 ρ_{xx} と、 Fe_4N のバンド構造由来の大きな横熱電係数 α_{xy} に起因すると考えられる [Nature **581**, 53 (2020).]。 α_{xy} は Mott の関係式とフェルミ準位(E_F)における横電気伝導率 σ_{xy} のエネルギー微分から算出される。したがって、 Fe_4N の E_F の位置を適切に変調することができれば α_{xy} が更に増大し、 S_{ANE} を増大させることも可能であると考えられる。

E_F 制御の他に Fe_4N の S_{ANE} を増大させる有望な方法として、非磁性体材料との多層構造化が考えられる。例えば、Fe については、Pt、Au、Cu との組み合わせで多層構造化することで、界面効果により S_{ANE} の値が数倍に増強されている [Phys. Rev. B **92**, 094414 (2015).]。したがって、 Fe_4N についても適切な非磁性体材料との多層構造化により S_{ANE} の増大が見込める。

2. 研究の目的

本研究では、 Fe_4N に第三元素を添加した単結晶薄膜を作製し、 E_F 制御、多層構造化を通じて、異常ネルンスト効果を利用した熱電変換素子の実用化への指標である、室温での $S_{ANE} > 10 \mu V/K$ の達成を目的とした。

3. 研究の方法

分子線エピタキシー法により、 $Fe_{4-x}Mn_xN$ ($x=0, 0.4, 0.9, 1.3, 1.9, 2.4, 2.9, 3.6, 4.0$) および $Fe_{4-y}Co_yN$ ($y=0.5, 0.9, 1.5, 2.2, 2.4, 2.9, 3.5$) 薄膜を作製した。過去の報告例を参考に前者は $MgO(001)$ 基板、後者は $(LaAlO_3)_{0.3}(Sr_2TaAlO_6)_{0.7}(LSAT)(001)$ 基板上に成膜した。また、 $MgO(001)$ 基板上に $Fe_{4-\alpha}Ru_{\alpha}N$ ($\alpha=0.02, 0.10$) および $Fe_{4-\beta}Pt_{\beta}N$ ($\beta=0.04, 0.13$) 薄膜を作製した。多層構造化の実験として、 $MgO(001)$ 基板上に $[Fe_4N(t \text{ nm})/MgO(2 \text{ nm})]_{25/t}$ ($t=2.5, 3.57, 4.17, 5, 6.25, 12.5, 25$) 多層膜を作製した。いずれの試料も、酸化防止用のキャップ層(厚さ 2 nm の Ti もしくは Al)を表面に成膜した。作製した薄膜試料をホールバー形状に微細加工し、異常ホール効果、ゼーベック効果、異常ネルンスト効果を測定することで、 S_{ANE} と α_{xy} を評価した。

4. 研究成果

X 線回折測定の結果、いずれの試料も各基板上にエピタキシャル成長していることを確認できた。しかし、 $y > 2.2$ の $Fe_{4-y}Co_yN$ 薄膜においては、格子定数の減少と飽和磁化の上昇が見られたことから、一部の窒素原子の脱離が起きていると考えられる。

図 1 に $Fe_{4-x}Mn_xN$ および $Fe_{4-y}Co_yN$ 薄膜の(a) S_{ANE} および(b) α_{xy} の組成依存性を示す。 S_{ANE} は Fe_4N で最大となり、Fe の Mn または Co 置換により減少した。 S_{ANE} の組成依存性は α_{xy} の組成依存性でおおよそ説明できることから、 $Fe_{4-x}Mn_xN$ および $Fe_{4-y}Co_yN$ における S_{ANE} の大きさには α_{xy} の寄与が大きいと言える。 α_{xy} は $x=2.9$ で最小値をとり、 $x=0$ および $y=2.2$ で極大値および極小値を示した。飽和磁化、格子定数、 ρ_{xx} の組成依存性にも $x=2.9$ において極大値または極小値が得られ、 σ_{xy} の符号も変化したことから、 $x=2.9$ 付近における磁気構造の転位が示唆された。詳細については理論および実験による更なる検討が必要である。 $Fe_{4-x}Mn_xN$ はフェリ磁性、 $Fe_{4-y}Co_yN$ は強磁性を示すことから、 $x=0$ の極大点についても磁気構造の変化が原因と考えられる。 $y > 2.2$ における α_{xy} の増大は窒素の脱離が起源と思われる。 $y=3.5$ では Fe_4N の値を上回る α_{xy} が得られたことから、 $Fe_{4-y}Co_yN$ 中の窒素量を変えて E_F の位置を適切に変調できれば、更なる α_{xy} の増強も期待できると考えられる。

図 2 に $Fe_{4-\alpha}Ru_{\alpha}N$ および $Fe_{4-\beta}Pt_{\beta}N$ 薄膜の(a) S_{ANE} および(b) α_{xy} の組成依存性を示す。 S_{ANE} は Ru 置換により減少した一方で、Pt 置換ではわずかに増加する傾向が得られた。 α_{xy} の組成依存性でも同様の傾向が得られたことから、Pt 置換が有効であることが明らかとなった。これは、Pt 置換による E_F 位置の変調や、Pt における大きなスピン軌道相互作用が寄与していると予想される。今後は周期律表において Pt と隣合う Pd や Au による Fe の置換を行い、第一原理計算による電子構造の解明も実施することで、 Fe_4N において S_{ANE} の増大させるための指導原理の構築が期待される。

図 3 に $[Fe_4N(t \text{ nm})/MgO(2 \text{ nm})]_{25/t}$ 多層膜における(a) S_{ANE} および(b) α_{xy} の t 依存性を示す。 $t=5 \text{ nm}$ の試料において、 $S_{ANE}(1.93 \mu V/K)$ および $\alpha_{xy}(1.50 \text{ A/K}\cdot\text{m})$ が最大となり、 Fe_4N 薄膜の多層構造化に

よる S_{ANE} の増大を実現できた。しかし、 $t = 5 \text{ nm}$ よりも薄い試料では S_{ANE} および α_{xy} は減少した。 t の違いによる $\text{Fe}_4\text{N}/\text{MgO}$ 界面におけるスピン軌道相互作用や格子歪みの寄与の違いが、 S_{ANE} および α_{xy} の t 依存性をもたらしていると考えられる。現状では $t = 5 \text{ nm}$ において最大値をとる原因は不明であり、詳細なメカニズムの解明が今後の課題である。

本研究では、 Fe_4N 薄膜における第三元素の添加および多層構造化を実施したが、目的としていた $S_{ANE} > 10 \mu\text{V/K}$ の達成には至らなかった。しかし、Pt 置換および MgO との多層構造化による S_{ANE} の増大には成功したことから、今後は本研究で得られた知見を活用して、更なる S_{ANE} の増大を目指す。

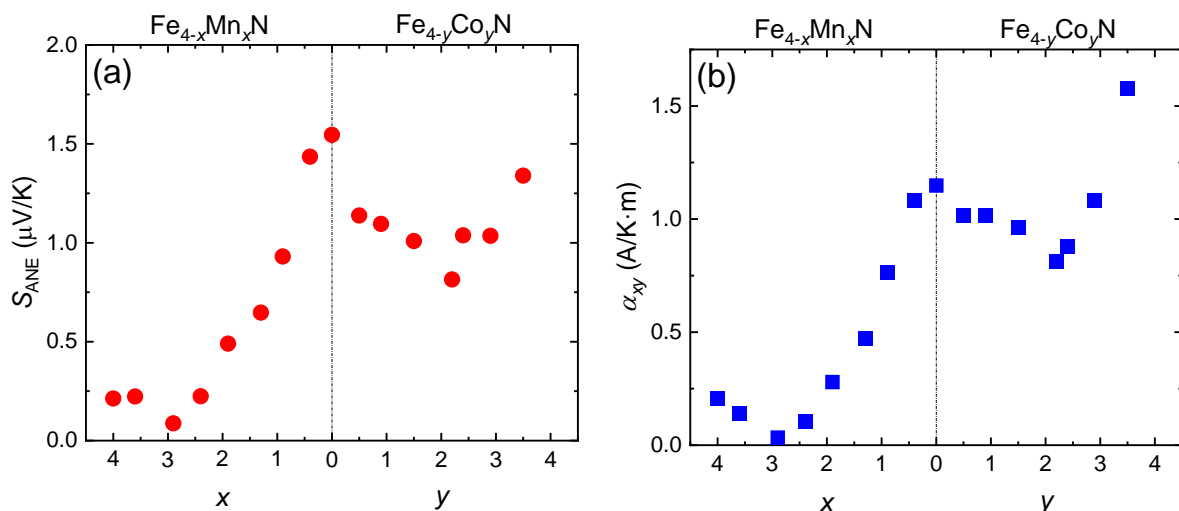


図1 $\text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{N}$ および $\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{N}$ 薄膜の(a) S_{ANE} および(b) α_{xy} の組成依存性

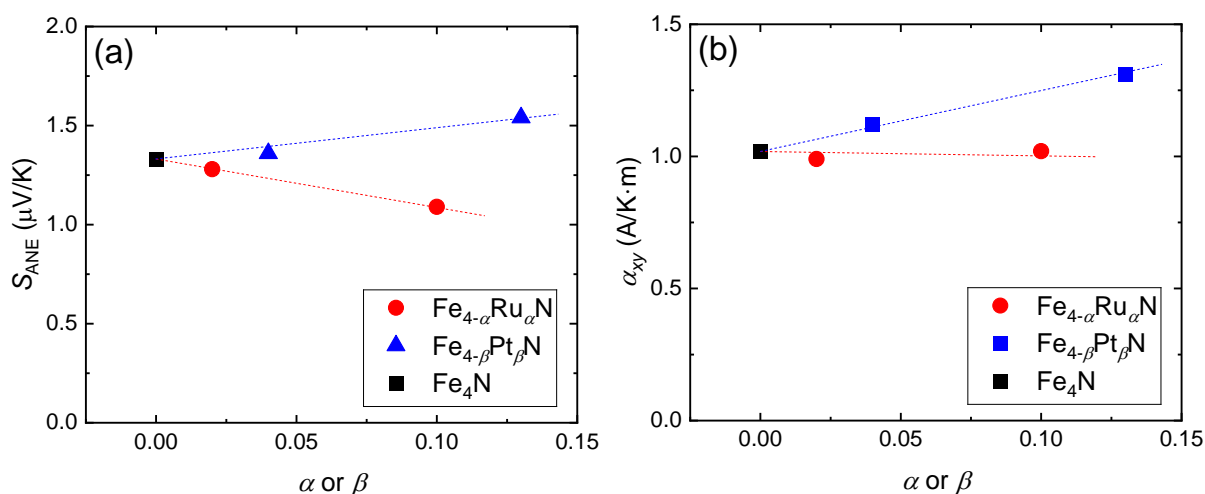


図2 $\text{Fe}_{4-\alpha}\text{Ru}_\alpha\text{N}$ および $\text{Fe}_{4-\beta}\text{Pt}_\beta\text{N}$ 薄膜の(a) S_{ANE} および(b) α_{xy} の組成依存性

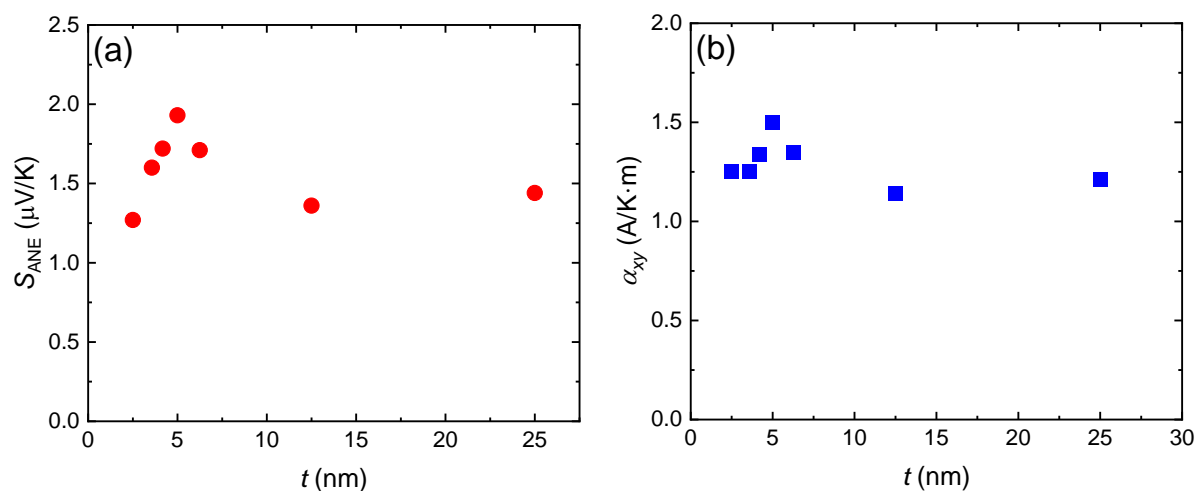


図3 $[\text{Fe}_4\text{N}(t \text{ nm})/\text{MgO}(2 \text{ nm})]_{25/t}$ 多層膜の(a) S_{ANE} および(b) α_{xy} の t 依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Keita Ito, Jian Wang, Yusuke Shimada, Himanshu Sharma, Masaki Mizuguchi, Koki Takanashi	4. 巻 132
2. 論文標題 Enhancement of the anomalous Nernst effect in epitaxial Fe ₄ N films grown on SrTiO ₃ (001) substrates with oxygen deficient layers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 133904-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0102928	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Weida Yin, Keita Ito, Yusuke Tsubowa, Masahito Tsujikawa, Masafumi Shirai, Koki Takanashi	4. 巻 13
2. 論文標題 Anomalous Nernst effect in epitaxially grown Fe ₄ -xNi _x N films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 025243-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/9.0000564	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Keita Ito, Takahide Kubota, Koki Takanashi	4. 巻 21
2. 論文標題 Negative anomalous Nernst coefficient in a MnAlGe film and its enhancement in a (Mn-Cr)AlGe film	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 054012-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 伊藤啓太, Himanshu Sharma, 水口将輝, 高梨弘毅
2. 発表標題 SrTiO ₃ 基板上的窒化物薄膜における異常ネルンスト効果の変調
3. 学会等名 第46回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Weida Yin, Keita Ito, Yusuke Tsubowa, Masahito Tsujikawa, Masafumi Shirai, Koki Takanash
2. 発表標題 Characterization of the anomalous Nernst effect in Fe ₄ -xNi _x N films
3. 学会等名 第46回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Weida Yin, Keita Ito, Yusuke Tsubowa, Masahito Tsujikawa, Masafumi Shirai, Koki Takanashi
2. 発表標題 Anomalous Nernst effect in Fe ₄ -xNi _x N and Fe ₄ -xCoxN films grown by molecular beam epitaxy
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤啓太
2. 発表標題 窒化物を用いた高磁気異方性材料と磁気熱電材料の開発
3. 学会等名 強的秩序とその操作に関わる第15回夏の学校 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keita Ito, Koki Takanashi
2. 発表標題 Modulation of the Anomalous Nernst Effect in Nitride Films on SrTiO ₃
3. 学会等名 The 6th Symposium for the Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, and the 5th Symposium on International Joint Graduate Program in Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Weida Yin, Keita Ito, Yusuke Tsubowa, Masahito Tsujikawa, Masafumi Shirai, Koki Takanashi
2. 発表標題 Anomalous Nernst effect in epitaxially grown Fe ₄ -xNi _x N films
3. 学会等名 67th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Weida Yin, Keita Ito, Masahito Tsujikawa, Masafumi Shirai, Koki Takanashi
2. 発表標題 Anomalous Nernst effect in Fe ₄ -xMn _x N films grown by molecular beam epitaxy
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季(第172回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Keita Ito, Jian Wang, Himanshu Sharma, Masaki Mizuguchi, Koki Takanashi
2. 発表標題 Anomalous Nernst effect of epitaxial Fe ₄ N films grown on SrTiO ₃ (001) substrates
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keita Ito, Koki Takanashi
2. 発表標題 Enhancement of the anomalous Nernst effect in Fe ₄ N films on SrTiO ₃ (001) substrates
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keita Ito, Himanshu Sharma, Masaki Mizuguchi, Koki Takanashi
2. 発表標題 Modulation of anomalous Nernst effects in Fe4N and Mn4N films on SrTiO3 substrates
3. 学会等名 IEEE International Magnetism Conference 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap https://researchmap.jp/7000019113
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------