

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560376

研究課題名(和文) スピン・ゼーベック素子の開発研究

研究課題名(英文) Development of Spin Seebeck Devices

研究代表者

小柳 剛 (Koyanagi, Tsuyoshi)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：90178385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する新しいエネルギー変換機構の解明、及びそれを活かした発電素子等の開発を目的として、磁性ガーネット薄膜のスピン・ゼーベック効果や磁性半導体薄膜の異常ネルンスト効果について研究を行った。これらの効果を低温から測定できる測定装置を開発した。磁性ガーネット薄膜は有機金属塗布熱分解(MOD)法により作製し、その組成とスピン・ゼーベック効果の関連を探った。磁性半導体薄膜は分子線エピタキシー(MBE)法により成長させ、異常ネルンスト効果の観測とその温度依存性の考察を行った。

研究成果の概要(英文)：We studied on the spin Seebeck effects for garnet ferrite films and the anomalous Nernst effects for magnetic semiconductor films for the purpose of clarifying the energy conversion mechanism using spin currents and developing the new energy conversion devices. The measurement equipment for both effects at low temperatures was developed to carry out our study. The garnet ferrite films were deposited by the metal organic decomposition (MOD) method, and the relation between their compositions and spin Seebeck effects was made clear. For the magnetic semiconductor films prepared by the molecular beam epitaxy (MBE) method, the anomalous Nernst effects was observed, and was investigated based on the Mott relation and the Boltzmann equation.

研究分野：固体電子工学

キーワード：スピン流 スピン・ゼーベック効果 異常ネルンスト効果 磁性ガーネット 磁性半導体 薄膜 MOD法 MBE法

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始時には、斎藤氏らによりスピン・ゼーベック効果の研究が始まっており<sup>1)</sup>、パーマロイ金属や磁性ガーネット絶縁体に関して、その効果が観測されていた。しかし、深い材料研究はまだであり、スピン・ゼーベック効果の機構解明とともに、高い熱・電気エネルギー変換効率をもつ材料探査はこれからの状態であった。

また、研究開始当初において、異常ネルンスト効果についてはあまり注目されておらず、その後の研究において磁性金属薄膜において、新たな熱エネルギーと電気エネルギーの変換手段として報告がなされた<sup>2)</sup>。しかし、磁性半導体に関してはまだ研究が進んでいない状態であった。

本研究申請者らは、多年にわたって、各種熱電材料や希薄磁性半導体、磁性半導体の研究も行い、磁性イオンと伝導電子の相互作用など、伝導電子のスピンが絡む現象の研究を行ってきた。特に、磁性半導体に関しては、MBE法でエピタキシャル成長させた  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  薄膜の磁気輸送特性について研究を行ってきた。

以上の背景をもとに、新たな熱・電気エネルギー変換素子の開発を念頭に、スピン・ゼーベック効果に加え、磁性半導体の異常ネルンスト効果の研究を付け加えた。

## 2. 研究の目的

本研究は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する新しいエネルギー変換機構の解明、及びそれを活かした発電素子等の開発を目的として、これまで、深い材料探査が行われなかった背景に、組成の異なる磁性ガーネット薄膜のスピン・ゼーベック効果や磁性半導体薄膜の異常ネルンスト効果について研究を行う。

特に、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  はキュリー温度  $\sim 120\text{K}$  以下であり、また、あまり研究が進んでいない低温でのスピン・ゼーベック効果、異常ネルンスト効果を明らかにするために、 $\sim 5\text{K}$  から測定可能な測定装置の開発も行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料の作製

#### $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 磁性半導体薄膜

$\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  磁性半導体薄膜の製膜は分子線エピタキシー (MBE) 法により GaAs(100) や (111) 基板に行った。主な作製条件は、GeTe を K-Cell で、Mn と Te を E-Gun で蒸発させ、基板温度  $300^\circ\text{C}$ 、蒸着中の真空度は  $2 \times 10^{-9}\text{Torr}$  以下である。GaAs 基板と  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  の格子不整合は  $\sim 5\%$  あるため、GaAs より  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  に格子定数が近い ZnTe をバッファ層に用いた薄膜も作製した。

#### $\text{Nd}_2\text{BiFe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 磁性ガーネット薄膜

$\text{Nd}_2\text{BiFe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  磁性ガーネット薄膜の作製は有機金属塗布熱分解 (MOD) 法により、

石英ガラス、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) (100)、(001) 基板上に作製した。主な作製条件は、望みの組成に調合された溶液を基板上にスピコートし、乾燥 ( $100^\circ\text{C}$ )、仮焼成 ( $450^\circ\text{C}$ ) を 5 回繰り返したのち、本焼成 ( $700^\circ\text{C}$ ) を行った。

スピン・ゼーベック効果を測定するための Pt 電極はスパッタリング法により  $10\text{nm}$  堆積させた。

### (2) 測定方法

スピン・ゼーベック効果、異常ネルンスト効果の測定

磁場中で試料に温度差を付けて測定するスピン・ゼーベック効果、異常ネルンスト効果の測定については、室温、または極低温から室温まで測定可能な測定装置を新たに開発した。

本実験では、スピン・ゼーベック効果、異常ネルンスト効果、共に、薄膜試料の膜厚方向に温度勾配を設け、それと垂直方向の膜面に磁場を印加した。スピン・ゼーベック効果に関しては、温度勾配、磁場方向と互いに垂直方向に膜面上部に設けた白金細線の両端で起電圧を測定した。また、異常ネルンスト効果は、温度勾配、磁場方向と互いに垂直方向での膜端部間の電圧を測定した。

#### 磁気特性の測定

磁気特性については、磁性ガーネットはキュリー温度が室温以上にあるので、振動試料型磁力計 (VSM) で測定し、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  薄膜は超電導量子干渉型 (SQUID) 磁力計により測定した。

#### その他の諸性質の測定

作製した薄膜の結晶学的性質や構造は X 線回折測定、走査型電子顕微鏡 (SEM)、走査型原子間力顕微鏡 (AFM) などで調べた。また、磁性半導体である  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  薄膜については、ホール効果の測定も行い、キャリア密度、移動度、抵抗率、ホール抵抗率なども測定した。

## 4. 研究成果

### (1) スピン・ゼーベック効果、異常ネルンスト効果の測定装置の開発

図 1 は開発したスピン・ゼーベック効果、異常ネルンスト効果の測定装置である。この測定台は He 冷凍機に設置され、 $\sim 5\text{K}$  から室温までの温度範囲で測定が可能である。この装置は薄膜試料のそれぞれ膜面方向、膜厚方向に温度差を付けることができ、膜面に垂直、平行方向に磁場を印可して、温度差、磁場にそれぞれ垂直方向の起電力を測定することができる。また、温度差を付けない場合は磁気抵抗、磁場を印可しない場合はゼーベック効果、抵抗率などの測定も可能である。このように、あらゆる測定が可能である測定装置は、世界的に見ても多くはなく、今後の研究において、大きな力を発揮できるものと期待



図1 測定装置の外観と試料台

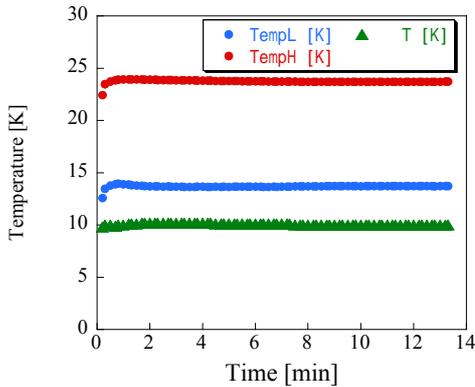


図2 低温、高温各部と温度差の時間変化

できる。

測定装置の温度制御はLabVIEWを用いて、パソコンで制御している。図2は低温における高温部、低温部、温度差の時間変化である。図に示すように、低温においても、各部の温度や温度差が一定に保たれており、スピン・ゼーベック効果や異常ネルンスト効果の測定の信頼性が保証されている。

## (2) $\text{Nd}_{3-y}\text{Bi}_y\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 磁性ガーネット薄膜の スピン・ゼーベック効果

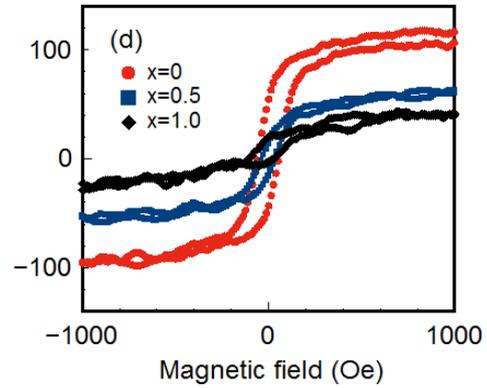
### GGG 基板上への成長

いずれの Ga 組成  $x$ 、Bi 組成  $y$  の磁性ガーネット薄膜についても、GGG(100)、(111)基板上には、共に、基板の面方位に沿った良好な結晶が成長した。

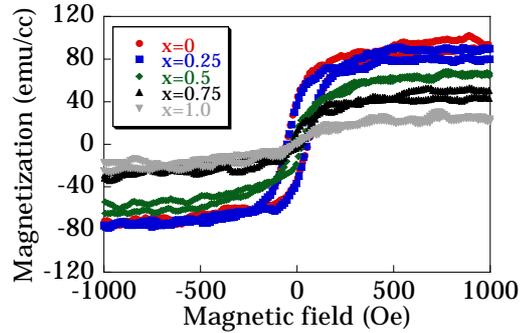
### 磁気特性

図3(a)、(b)はそれぞれ GGG(100)、(111)基板上に成長した  $\text{Nd}_2\text{BiFe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  薄膜の室温における磁化曲線である。磁場の印可方向は、スピン・ゼーベック効果の測定における印可磁場方向と同じ面内である。いずれの基板の試料においても、結晶の磁化を担う Fe を非磁性原子の Ga で置換することにより、試料の飽和時価が減少している。

試料の磁化容易軸は、いずれの基板の試料についても面内である。磁性ガーネットの磁化容易軸は<111>方向であるので、いずれの試料についても面内にある<111>方向へ磁化



(a) <100>成長



(b) <111>成長

図3  $\text{Nd}_2\text{BiFe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  薄膜の磁化曲線

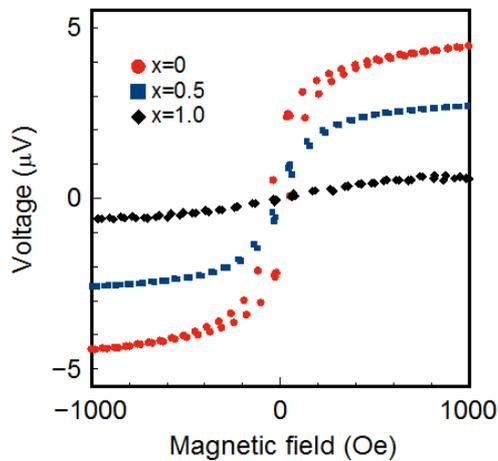
が向いているものと思われる。しかし、Ga 組成  $x$  が増加に伴う飽和磁化の減少に伴って、反磁界が減少して<111>方位へ成長した試料は膜面に垂直の<111>方向への磁気異方性が強まったものと考えられる。<100>方位へ成長している試料については、反磁界の減少に伴って、磁化の垂直成分が誘起されているが、これは薄膜と基板との格子不整合のために薄膜の格子が歪んだことによる成長磁気異方性によるものと考えられる。

### スピン・ゼーベック効果

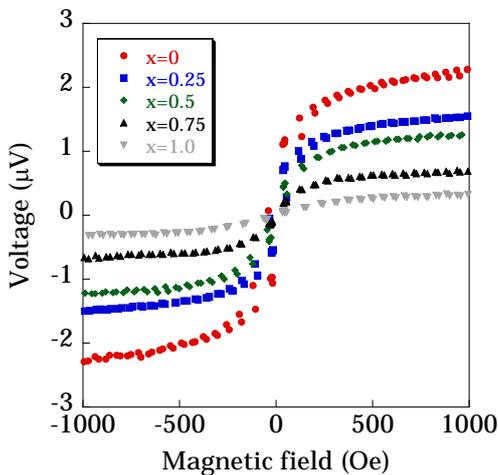
GGG(100)、(111)基板上に作製した  $\text{Nd}_2\text{BiFe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  薄膜の縦型スピン・ゼーベック効果による起電力の磁場依存性を図4(a)、(b)にそれぞれ示す。スピン・ゼーベックの起電力のヒステリシスの形状は磁化曲線の形状と同じで、磁化に関係した  $\text{Nd}_2\text{BiFe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  薄膜から流入するスピン流に依存した起電力を観測していることが考えられ、スピン・ゼーベック効果による起電力の測定がおこなわれていることが確かめられた。

Ga 組成  $x$  の増加に伴って、飽和したスピン・ゼーベック効果による起電力が減少しているが、これは、非磁性原子 Ga の増加(磁性原子 Fe の減少)に伴う Pt 界面でのスピン・ミキシング・コンダクタンスの低下によるものと考えられる<sup>3)</sup>。

また、<111>成長した試料に比べて、<100>成長した試料の起電力が大きいのは、<100>



(a) <100>成長



(b) <111>成長

図4  $\text{Nd}_2\text{BiFe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  薄膜のスピンのゼーベック起電力の磁場依存性

成長した試料の方が結晶性が良好であったか、面方位によって、Pt界面でのスピン・ミキシング・コンダクタンスの違いによるものかは、今のところ明らかになっていない。

Nd と Bi の比を変化させた GGG(100)基板上に<100>方位に成長した  $\text{Nd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜については、Bi 組成  $x$  が増加するにつれて、スピン・ゼーベック効果による起電力が増加した。これは、Bi 組成  $x$  が増加するにつれて結晶性が向上したことによるものと考えられる。

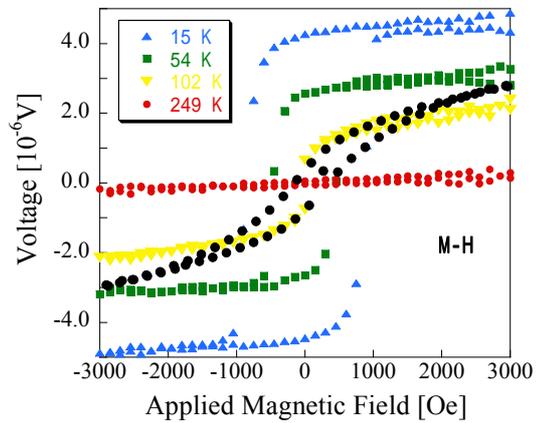
(2)  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  磁性半導体薄膜の異常ネルスト効果

GaAs 基板上への成長

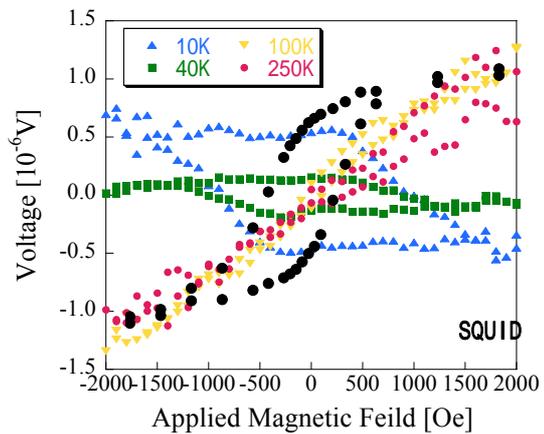
GaAs(100)基板上には、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  薄膜の(100)面が成長し、GaAs(111)基板上のZnTe(111)バッファ層上には(111)面が成長した。それぞれの薄膜の格子定数から求めた組成は共に  $x \sim 0.4$  であった。

磁気特性、磁性輸送特性

SQUID 磁力計、異常ホール効果により測定



(a) <100>成長



(b) <111>成長

図5  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  薄膜のネルスト電圧の磁場依存性

した<100>、<111>方位に成長した  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  薄膜のキュリー温度は、共に 110 ~ 120K とほぼ同じ値を示した。これらの値は、キュリー温度の組成依存性から求めたキュリー温度とほぼ一致している。

なお、抵抗の温度特性は、<100>、<111>方位に成長した試料について、共に、温度が上昇するにつれてわずかに抵抗が上昇する、金属的なふるまいを示すが、<100>方位に成長した試料は低温で抵抗がわずかに上昇している。また、<100>方位に成長した試料の抵抗率の値は  $1.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  (キャリア密度:  $2.2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 、移動度:  $1.75 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ) であるのに対して、<111>方位に成長した試料は  $3.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  (キャリア密度:  $5.4 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 、移動度:  $3.83 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ) で、約 1 桁程度抵抗が低くなっている。これらの試料の磁気特性はほぼ同じと思われるが、輸送特性は異なっているものと考えられる。

異常ネルスト効果

図5 (a)、(b)はそれぞれ<100>、<111>方位に成長した  $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  薄膜のネルスト電圧の地場依存性である。また、図には SQUID 磁力計で測定した 5K の磁化曲線も示してある。<100>に成長した試料では、ネルスト

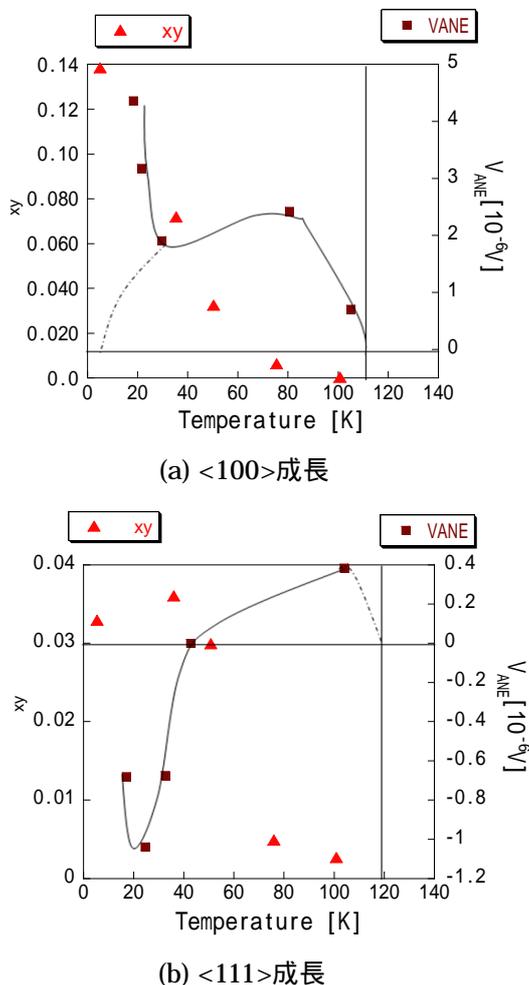


図6 Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 薄膜のネルンスト電圧とホール抵抗率の温度依存性

電圧は磁化曲線と同様の地場依存性を示し、温度が上昇するにつれて、その値が小さくなっている。しかし、<111>方位に成長した試料では、低温では磁化曲線と反対のヒステリシスを示すが、温度が上昇するにつれて、そのヒステリシスが反転し、磁化曲線と同じ極性を示す。図6は飽和したネルンスト電圧の温度依存性を示す。また、図には異常ホール抵抗の温度依存性も合わせて示してある。異常ホール抵抗は温度上昇とともに磁化の温度依存性を反映して小さくなっている。極性は磁化曲線と同で、温度に依らず極性は反転していない。しかし、<111>方位に成長した試料のネルンスト電圧は低温で反転している。

このネルンスト電圧の温度依存性を Mott の関係式と Boltzmann 輸送方程式により解析を行った。Mott の関係式より、異常ネルンスト電圧  $V_{ANE}$  は次式で示される<sup>4)</sup>。

$$V_{ANE} = \frac{\rho_H}{\rho_0} \left( T \frac{\pi^2 k_B^2 \lambda'}{3 e \lambda} - (n-1) S_0 \right) \quad (1)$$

ここで、 $\rho_H$  はホール抵抗、 $\rho_0$ 、 $S_0$  は無磁場中の抵抗率、ゼーベック係数である。この式の中で  $n$  は  $\rho_H$  が依存する  $\rho_0$  のべき乗の指数

あるが、Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te の場合、 $\rho_H$  は  $\rho_0$  の2乗に比例しており、磁場中の散乱は  $n=1$  のスキュー散乱よりも  $n=2$  のサイドジャンプ散乱が支配的であることが示されている<sup>5)</sup>。したがって、この式より、異常ホール電圧が反転する可能性が示唆される。

(1)式の中の無磁場での抵抗率  $\rho_0$  とゼーベック係数  $S_0$  を金属であるとして Boltzmann 輸送方程式より求めて代入すると、異常ネルンスト電圧はホール抵抗率  $\rho_H$  と温度  $T$  の積に比例することが導ける。この関係式より、<100>方位に成長した試料については、高温側では、温度上昇に伴うホール抵抗率の減少によって、ネルンスト電圧は減少するが、低温側では、温度の低下に伴って、ネルンスト電圧が減少する。ただし、低温側でのネルンスト電圧の上昇は、GaAs 基板の熱伝導率の上昇に伴う Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 薄膜の温度差上昇が考えられる。

しかし、<111>方位に成長した試料に見られるネルンスト電圧の反転は、式の中のゼーベック係数  $S_0$  が低温で異常に大きくなるフォノン・ドラッグ効果が原因であることが考えられる。Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As においても、フォノン・ドラッグ効果による低温でのゼーベック係数の増大が見られる試料がネルンスト電圧の反転を示しており<sup>4)</sup>、Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te についても同様の機構が働いているものと考えられる。

#### <引用文献>

- K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, E. Saitoh, Observation of the spin Seebeck effect, Nature, Vol.455, 2008, 778-781
- M. Mizuguchi, S. Ohata, K. Uchida, E. Saitoh, K. Takanashi, Anomalous nernst effect in an L1<sub>0</sub>-ordered epitaxial FePt thin film, Applied Physics Express, Vol.5, 2012, 093002-1~3
- K. Uchida, T. Nonaka, T. Kikkawa, Y. Kajiwara, E. Saitoh, Longitudinal spin Seebeck effect in various garnet ferrites, Physical Review B, Vol.87, 2013, 104412-1~6
- Y. Pu, D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, J. Shi, Mott relation for anomalous Hall and Nernst effects in Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As ferromagnetic semiconductors, Physical Review Letters, Vol.101, 2008, 117208-1~4
- 福間康弘, Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te 薄膜の成長とその磁気的特性に関する研究, 博士論文, 2002

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

- H. Asada, A. Kuwahara, N. Sakata, T. Ono, T. Ishibashi, A. Meguro, T. Hashinaka, K. Kishimoto, T. Koyanagi, Longitudinal spin Seebeck effect in Nd<sub>2</sub>BiFe<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> prepared on gadolinium gallium garnet (001) by metal

organic decomposition method、Journal of Applied Physics, 査読有、Vol.117、2015、17C724-1~3、DOI:10.1063/1.4914361

研究者番号：70201887

〔学会発表〕(計5件)

西村 謙佑、河野 有輝、植田 善幸、浅田 裕法、岸本 堅剛、小柳 剛、GaAs 基板上への  $Ga_{1-x}Mn_xTe$  成長におけるバッファ層の効果、第64回電気・情報関連学会中国支部連合大会、2013年10月19日、岡山大学(岡山県岡山市北区)

坂田 直文、桑原 惇、西村 謙佑、岸本 堅剛、浅田 裕法、小柳 剛、 $Ga_{1-x}Mn_xTe$  薄膜の異常ネルンスト効果、第61回応用物理学会春季学術講演会、2014年3月17日、青山学院大学(神奈川県相模原市)

桑原 惇、坂田 直文、小野 達也、浅田 裕法、目黒 燎、箆中 貴大、婁 庚健、石橋 隆幸、岸本 堅剛、小柳 剛、第11回日本熱電学会学術講演会、MOD法により作製した塗布型  $Nd_2BiFe_{5-x}Ga_xO_{12}$  薄膜における縦型スピントラップ効果、2014年9月29日、(独)物質・材料研究機構(茨城県つくば市)

H. Asada, A. Kuwahara, N. Sakata, T. Ishibashi, A. Meguro, T. Hashinaka, K. Kishimoto, T. Koyanagi, 59<sup>th</sup> Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Longitudinal spin Seebeck effect in  $Nd_2BiFe_{5-x}Ga_xO_{12}$  prepared by MOD method, 2014年11月6日、Hilton Hawaiian Village Conference Center (Honolulu, USA)

桑原 惇、浅田 裕法、婁 庚健、石橋 隆幸、岸本 堅剛、小柳 剛、第62回応用物理学会春季学術講演会、MOD法により作製したNd系磁性ガーネット薄膜における縦型スピントラップ効果、2015年3月11日、東海大学(神奈川県平塚市)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

小柳 剛 (KOYANAGI, Tsuyoshi)  
山口大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：90178385

(2)研究分担者

岸本 堅剛 (KISHIMOTO, Kengo)  
山口大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：50234216

浅田 裕法 (ASADA, Hironori)  
山口大学・大学院理工学研究科・准教授