

# 半導体/強磁性体積層構造における界面導入と周期長制御による

## 横ゼーベック係数の増大

北浦 怜旺奈<sup>1</sup>, 石部 貴史<sup>1</sup>, 水口 将輝<sup>2</sup>, 中村 芳明<sup>1</sup>  
(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 名大未来研<sup>2</sup>)

Enhancement of transverse Seebeck coefficient in semiconductor/ ferromagnetic metal multilayer by introducing interface and controlling periodic thickness

Reona Kitaura, Takafumi Ishibe, Masaki Mizuguchi, Yoshiaki Nakamura  
(Osaka Univ.<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>)

### はじめに

熱から直接発電可能な熱電発電における一つの効果である異常ネルンスト効果は、同じ無次元性能指数  $ZT$  が得られた際、ゼーベック効果を用いる場合と比較して、デバイスの熱電変換効率が高いと予測されるため、多大な注目を集めている[1]。異常ネルンスト効果の  $ZT$  向上には熱伝導率の低減と横ゼーベック係数の増大が必要である。近年、薄膜化に伴う電子状態変化[2]、積層化に伴う界面効果[3]などの様々な横ゼーベック係数増大法が報告されてきた。従来研究では、金属材料を用いているため、熱伝導率が高く、 $ZT$  は低い値に留まる。一方、ゼーベック効果を用いた熱電変換では、アモルファス半導体や半導体ナノ構造の導入によって、劇的な熱伝導率の低減が達成されている[4-6]。そこで我々は、低熱伝導率なアモルファス半導体層と強磁性金属層からなる積層構造に着目し、熱伝導率の低減と横ゼーベック係数の増大の同時実現に成功してきた[7]。本研究では、積層周期長の減少に伴う電子状態変化及び界面効果を同時に取り入れることで横ゼーベック係数のさらなる増大を狙う。具体的には、各層の層厚を制御した半導体 Si/強磁性金属 Co 積層構造を作製し、横ゼーベック係数増大の観測を目的とした。

### 実験方法

電子線蒸着装置を用いて、Si (001)基板上に室温で Co, Si をそれぞれ同じ膜厚で交互に積層し Si/Co 積層構造を作製した。比較用試料として、室温で Co 単層膜を作製した。構造評価には、ラマン分光法、X線回析法、走査型電子顕微鏡法(SEM)を用いた。横ゼーベック係数評価には、物理特性測定装置を用いた。

### 実験結果

Si/Co 積層構造を SEM で観察したところ、各層で均一に積層されていることが分かった。横ゼーベック係数を測定したところ、周期長 20 nm の Si/Co 積層構造は、参照用の Co 単層膜よりも 2.4 倍程度高い横ゼーベック係数を示した。さらに周期長を 10 nm まで減少させると、Si/Co 積層構造の横ゼーベック係数は、周期長 20 nm のものと比較して 1.6 倍増大し、0.34  $\mu\text{V}/\text{K}$  を達成した。本講演で詳細を報告する。

### 参考文献

- [1] M. Mizuguchi, et al, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **20**, 262 (2019). [2] T. C. Chuang, et al, *Phys. Rev. B* **96**, 174406 (2017). [3] K. Uchida, et al., *Appl. Phys. Lett.* **114**, 113902 (2019). [4] Y. Nakamura, et al, *Nano Energy* **12**, 845 (2015). [5] T. Taniguchi, et al, *ACS Appl. Mater. Interface* **12**, 25428 (2020). [6] Y. Nakamura *Sci. Technol. Adv. Mater. Interface* **19**, 31 (2018). [7] R. Kitaura, et al., *Appl. Phys. Express* **14**, 075002 (2021).

# 強磁性共鳴発熱効果により誘引される動的熱スピン注入の定量的評価

大日方初良、飯森陸、大西紘平、木村崇  
(九大院理)

Quantitative analysis of dynamical thermal spin injection induced by FMR heating effect  
S. Obinata, R. Iimori, K. Ohnishi, T. Kimura  
(Dept. of Physics, Kyushu Univ.)

## はじめに

近年、強磁性体 / 非磁性体 2 層構造において、FMR を励起することで、強磁性体から非磁性体にスピン流を注入する動的スピン注入法が注目されている。この動的スピン注入法は、素子作製が容易で、ワイヤレスにスピン流を生成可能であるという点から、スピン流関連の物理現象の評価・検証に頻繁に活用されている。動的スピン注入の主な機構としては、スピンポンピングがよく知られているが、近年、新たな機構として、FMR 時に生じる強磁性共鳴発熱効果に起因した熱スピン注入の寄与も指摘されている<sup>1</sup>。しかしながら、これら 2 つの機構を実験的に区別することは単純ではなく、更に、熱スピン注入において生成されるスピン流には、スピン偏極伝導電子とマグノンの 2 つの寄与が混在する。したがって、これらの機構の詳細解明及び、素子構造の最適化により、動的スピン注入効率の飛躍的増大が期待される。本発表では、熱スピン注入の寄与を意識した素子を作製し、様々な条件下における動的スピン注入測定結果について議論する。

## 実験方法

試料は、図 1 に示すような、強磁性体である CoFeB(10 nm) と非磁性体とである Pt(5 nm) からなる 3 層構造及び、電極である Cu(100 nm) から構成される。測定では、外部磁場を試料面内方向に印加しながら、Cu 電極に振幅変調を施した高周波電流を印加し、動的スピン注入時に非磁性体内で生成される逆スピンホール電圧を Cu 電極において、間接的かつ、高精度に検出した。ここで、この 3 層構造においては、その対称的な構造から CoFeB / Pt 界面のスピンポンピングの寄与は相殺されることが期待される。素子構造内の温度勾配を変化させ、熱スピン注入を抽出するために、室温 298 K および、液体窒素下 77 K での測定を行った。

## 実験結果

図 2 に、(a) 室温および、(b) 液体窒素下で動的スピン注入測定を行った結果を示す。室温では正の対称的なスペクトルが得られたのに対し、液体窒素下では、負の対称的なスペクトルが観測された。このスペクトルの符号反転は、3 層構造内の温度勾配が変化することで、スピン注入方向が変化したことを表しており、動的スピン注入における熱スピン注入の存在を示している<sup>2</sup>。本発表では、この結果に加え、熱スピン注入におけるスピン偏極伝導電子とマグノンの寄与を明らかにするために、動的スピン注入における強磁性体の膜厚依存性を調査した結果についても議論する。

## 参考文献

- 1) K. Yamanoi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **107**(18), 182410 (2015)
- 2) S. Obinata *et al.*, Scientific Reports. **12**, 3467 (2022).

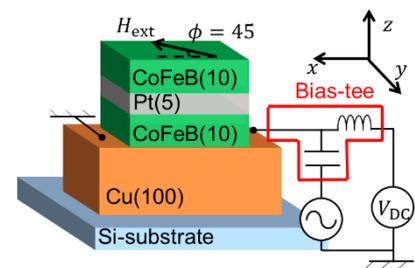


図 1 素子構造

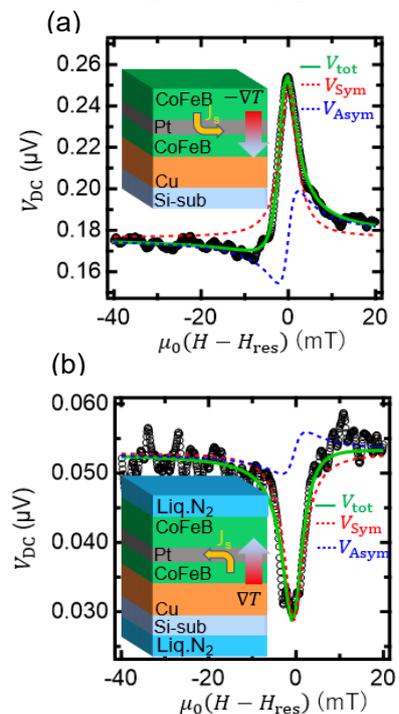


図 2 動的スピン注入スペクトル

# アモルファス GdFe フェリ磁性薄膜における異常ネルンスト係数への異常ホール抵抗率の寄与

小林祐希<sup>1</sup>, 笠谷雄一<sup>2</sup>, 吉川大貴<sup>2</sup>, 塚本新<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>日本大学大学院理工学研究科, <sup>2</sup>日本大学理工学部)

The effect of Anomalous Hall resistivity on Anomalous Nernst coefficient in amorphous GdFe ferrimagnetic thin film

Yuki Kobayashi<sup>1</sup>, Yuichi Kasatani<sup>2</sup>, Hiroki Yoshikawa<sup>2</sup>, Arata Tsukamoto<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Graduate school of Science and Technology, Nihon Univ.,

<sup>2</sup>College of Science and Technology, Nihon Univ.)

**はじめに** 磁性が介在する熱電デバイスへの礎となる結晶系強磁性体における異常ネルンスト係数  $S_{ANE}$  の体系的な検討がされており<sup>[1]</sup>, 温度勾配(y 方向)が勾配に直交(x)方向の電界に直接変換される寄与とゼーベック効果により生じた電流と異常ホール効果による横電圧への寄与との和  $S_{ANE} = \rho_{yy}\alpha_{yx} - \rho_{AHE}\alpha_{yy}$  として表されることが報告されている<sup>[2]</sup>. 本報告ではこの表式を用い, アモルファスフェリ磁性体における各項の寄与を検討するため, GdFe 薄膜にて合金組成比を変えた際の  $S_{ANE}$  と異常ホール抵抗率  $\rho_{AHE}$  の相関につき検討・報告する.

**実験方法** 異なる合金組成比の試料群 SiN(60 nm)/Gd<sub>x</sub>Fe<sub>100-x</sub>(20 nm)/SiN(5 nm)/glass sub. ( $x = 16.7, 20, 25, 30, 40, 50, 60$  at.%) をマグネトロンスパッタリング法により作製(以下試料 A, B, C, D, E, F, G)した. 室温における磁化補償組成は  $20 < x < 25$  にあることを試料振動型磁力計による磁化曲線測定で確認した. 低温側試料温度  $T_1$  を 310 K として膜面垂直(z)方向に外部磁界  $H$  を印加し, 膜面内(y)方向に温度勾配  $\nabla T$  を与え, それらに直交する膜面内(x)方向の電極間電圧  $V_x$  を測定した. また, 温度勾配を 0 K/cm として, y 方向に直流電流 0.1 mA を印加した際の x 方向の異常ホール電圧  $V_{AHE}$  を測定した.

**実験結果と考察**  $\nabla T = 20$  K/cm の際の  $V_x$  の外部磁界依存性を Fig. 1 に示す. いずれの試料においても温度勾配と磁化方向に応じた  $V_x$  が測定された. 外部磁界  $H$  における異常ネルンスト電圧  $V_{ANE}(H)$  を  $2V_{ANE}(H) = V_x(+H) - V_x(-H)$  と定義し, 電極間距離を  $W$  として,  $V_{ANE}(H) = S_{ANE}\nabla T \cdot W$  より求めた異常ネルンスト係数  $S_{ANE}$  と, 異常ホール抵抗率  $\rho_{AHE}$  の組成依存性を Fig. 2 に示す. Gd 含有量が増大すると  $|S_{ANE}|, |\rho_{AHE}|$  は試料 B, C で極大値を示し, それ以降  $|S_{ANE}|, |\rho_{AHE}|$  は単調に減少する傾向を示した.  $\rho_{AHE}$  と  $S_{ANE}$  の GdFe 組成比依存性が極めて類似し,  $\alpha_{yy}$  は組成比に対し符号は変わらず単調変化すると考えられることからアモルファス GdFe フェリ磁性薄膜では  $S_{ANE} = \rho_{yy}\alpha_{yx} - \rho_{AHE}\alpha_{yy}$  に対し右辺第二項の寄与が支配的であると考えられる. 当日は, ゼーベック係数  $S_{SE}$  の GdFe 組成比に対する変化傾向も併せ, 各項の寄与につき検討を行う.

**謝辞** 本研究の一部は, JSPS 科研費(21K04184)の支援を受けたものである.

## 参考文献

- [1] K. Hasegawa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 252405 (2015).  
 [2] W. Zhou *et al.*, *Nat. Mater. Lett.* **20**, 463-467(2021).

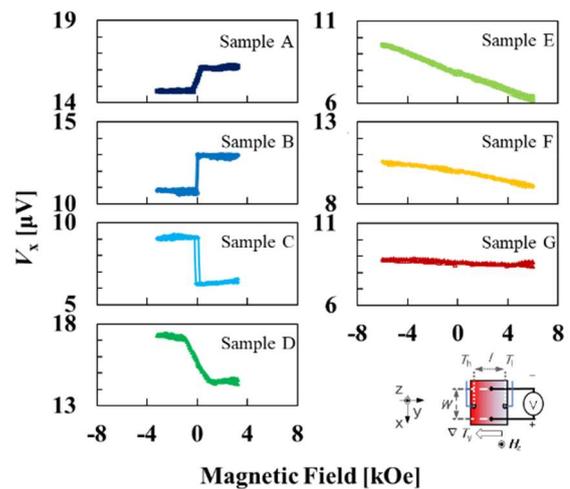


Fig. 1 External magnetic field dependence of transverse voltage  $V_x$  of GdFe thin films

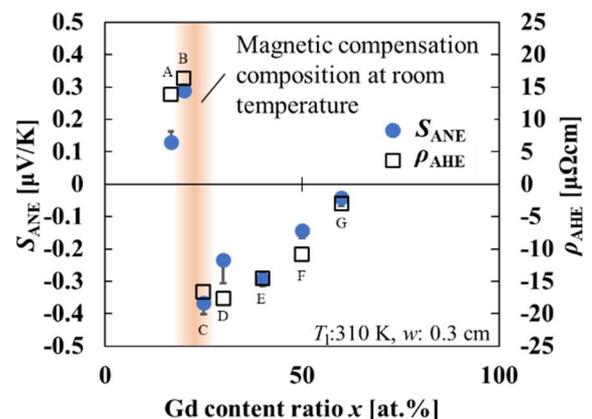


Fig. 2 Composition dependence of Nernst coefficient of GdFe thin films

## SrTiO<sub>3</sub> 基板上の窒化物薄膜における異常ネルンスト効果の変調

伊藤啓太<sup>1</sup>、Himanshu Sharma<sup>1,2</sup>、水口将輝<sup>1,2,3</sup>、高梨弘毅<sup>1,4</sup>  
(東北大金研<sup>1</sup>、名古屋大<sup>2</sup>、阪大 CSRN<sup>3</sup>、原子力機構先端研<sup>4</sup>)

Modulation of the anomalous Nernst effect in nitride films on SrTiO<sub>3</sub> substrates

Keita Ito<sup>1</sup>, Himanshu Sharma<sup>1,2</sup>, Masaki Mizuguchi<sup>1,2,3</sup>, Koki Takanashi<sup>1,4</sup>

(IMR, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, CSRN, Osaka Univ.<sup>3</sup>, ASRC, JAEA<sup>4</sup>)

**【背景】**近年、新たなエネルギーハーベスト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(ANE)を利用した熱電変換が注目されている。しかし、現状では半導体材料におけるゼーベック効果(SE)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、ANE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、新奇強磁性体材料の開発が必須の状況である。強磁性金属窒化物の Fe<sub>4</sub>N および Mn<sub>4</sub>N 薄膜では、それぞれ 2.2  $\mu\text{V}/\text{K}$ <sup>1</sup> および 0.50  $\mu\text{V}/\text{K}$ <sup>2</sup> の Fe 等の 3d 遷移金属よりも大きな  $S_{ANE}$  が報告されている。本研究では、異なる酸化物基板上に Fe<sub>4</sub>N および Mn<sub>4</sub>N 薄膜をエピタキシャル成長することで、窒化物薄膜における  $S_{ANE}$  の成長基板依存性を評価した。

**【実験方法】**Fe または Mn および高周波ラジカル N の同時供給による分子線エピタキシー法により、MgO(001) および SrTiO<sub>3</sub>(STO)(001)基板上に、基板温度 450 °C で Fe<sub>4</sub>N および Mn<sub>4</sub>N 薄膜(27 nm)のエピタキシャル成長を試みた。構造は X 線回折(XRD)で評価した。作製した薄膜をホールバー形状の素子に加工し、ANE、SE、異常ホール効果(AHE)を評価した。熱電効果の測定時には、温度勾配( $\nabla T$ )を膜面内のホールバー長手方向(Fe<sub>4</sub>N, Mn<sub>4</sub>N[110])に、外部磁場を膜面外方向に印加した。 $\nabla T$  の測定には素子上に作製したオンチップ温度計を用いた<sup>3)</sup>。

**【結果】**XRD 測定の結果から、各基板上への Fe<sub>4</sub>N および Mn<sub>4</sub>N 薄膜のエピタキシャル成長を確認できた。MgO(001)基板上の Fe<sub>4</sub>N 薄膜の  $S_{ANE}$  は 1.4  $\mu\text{V}/\text{K}$ 、ゼーベック係数( $S_{SE}$ )は -2.9  $\mu\text{V}/\text{K}$  となった。STO(001)基板上の Fe<sub>4</sub>N 薄膜では、MgO(001)基板上の試料の 2 倍程度の  $S_{ANE} = 2.8 \mu\text{V}/\text{K}$  と、10 倍程度の  $S_{SE} = -27 \mu\text{V}/\text{K}$  が得られた。Fe<sub>4</sub>N 薄膜の成膜温度や膜厚を変えた実験の結果から、STO(001)基板の表面付近に酸素空孔が形成され、酸素欠損領域において大きな負の  $S_{SE}$  が発現し<sup>4)</sup>、それにより生じたゼーベック電流が Fe<sub>4</sub>N 層へと流れ込み、AHE により横方向電流へと変換され、実効的な  $S_{ANE}$  が増強されたと考えられる。 $|S_{SE}|$  が大きな層を基板との界面付近に形成することで、隣接する強磁性体薄膜の実効的な  $S_{ANE}$  が増強できることを示せた。MgO(001)基板上の Mn<sub>4</sub>N 薄膜では  $S_{ANE} = 0.20 \mu\text{V}/\text{K}$ 、 $S_{SE} = -13 \mu\text{V}/\text{K}$  が得られた。一方で、STO(001)基板上の Mn<sub>4</sub>N 薄膜においては  $S_{ANE} = 0.15 \mu\text{V}/\text{K}$ 、 $S_{SE} = -19 \mu\text{V}/\text{K}$  となり、MgO(001)基板上に作製した Mn<sub>4</sub>N 薄膜よりも小さな  $S_{ANE}$  が得られた。縦抵抗率を  $\rho_{xx}$ 、横ペルチェ係数を  $\alpha_{xy}$ 、異常ホール角を  $\tan\theta_{AHE}$  とすると、 $S_{ANE} = \rho_{xx}\alpha_{xy} - S_{SE}\tan\theta_{AHE}$  で示される。Fe<sub>4</sub>N は  $\alpha_{xy}$  と  $\tan\theta_{AHE}$  の双方が正であり、酸素欠損した STO 層の影響で試料全体としての  $S_{SE}$  が負に増強されたことで、実効的な  $S_{ANE}$  が正に増強された。しかし、Mn<sub>4</sub>N は  $\alpha_{xy}$  が正である一方で  $\tan\theta_{AHE}$  が負であり、 $S_{SE}$  が負に増強されたことで実効的な  $S_{ANE}$  が減少したと考えられる。

**【参考文献】** 1) S. Isogami *et al.*, Appl. Phys. Express **10**, 073005 (2017). 2) S. Isogami *et al.*, Appl. Phys. Lett. **118**, 092407 (2021). 3) J. Wang *et al.*, Adv. Electron. Mater. **8**, 2101380 (2022). 4) H. P. R Frederikse *et al.*, Phys. Rev. **134**, A442 (1964).

**【謝辞】**本研究は JSPS 科研費基盤 C(JP21K04859)および基盤 S(JP18H05246, JP21H05016)、東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター、東北大学金属材料研究所先端エネルギー材料理工共創研究センター、東北大学電気通信研究所共同プロジェクトの支援を受けた。

## Characterization of the anomalous Nernst effect in $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$ films

W. Yin<sup>1</sup>, K. Ito<sup>1</sup>, Y. Tsubowa<sup>2</sup>, M. Tsujikawa<sup>2</sup>, M. Shirai<sup>2</sup>, K. Takanashi<sup>1,3</sup>  
(IMR, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, RIEC, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, ASRC, JAEA<sup>3</sup>)

### 【Introduction】

Thermoelectric power generation devices have a promising prospect because they can directly convert thermal energy to electric energy without pollution and noise. As one of the thermoelectric effects, the anomalous Nernst effect (ANE) generates an electric field ( $E_{\text{ANE}}$ ) orthogonal to both magnetization and temperature gradient ( $\nabla T$ ) in ferromagnetic materials.  $\text{Fe}_4\text{N}$  is a promising ferromagnetic material with relatively large anomalous Nernst coefficient ( $S_{\text{ANE}}$ ) of 2.2  $\mu\text{V}/\text{K}$  [1]. In this study,  $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$  films were fabricated and their ANEs were characterized. The Fermi level of  $\text{Fe}_4\text{N}$  was tuned by adding Ni atoms and  $S_{\text{ANE}}$  was modulated.

### 【Experiments】

The  $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$  films were epitaxially grown on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{MAO})(001)$  substrates at 450 °C by molecular beam epitaxy. Fe and Ni were supplied by electron beam gun and N was simultaneously supplied by radio-frequency plasma gun. The structures of the samples were characterized by x-ray diffraction. The Ni/Fe ratio,  $x$ , in  $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$  films was characterized by electron probe micro analyzer, and  $x$  was changed in the range of  $0 \leq x \leq 2.8$ . The samples were microfabricated into a Hall bar shape, and ANE, the Seebeck effect, and the anomalous Hall effect (AHE) were characterized [2]. The external magnetic field dependence of  $E_{\text{ANE}}$  was measured at different  $\nabla T$  for all the samples and  $S_{\text{ANE}}$  was estimated. The transverse conductivity ( $\sigma_{xy}$ ) and the transverse thermoelectric conductivity of  $\text{Fe}_3\text{NiN}$  was calculated by the first-principles calculation [3].

### 【Results】

The  $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$  films were epitaxially grown on the MAO(001) substrates at 450 °C, but the uniform  $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$  phase was hard to form with the increase of  $x$  and started to decompose into FeNi at about  $x = 2.3$ . As for the result of ANE, the  $S_{\text{ANE}}$  decreased from 1.7 to 0.6  $\mu\text{V}/\text{K}$  with the increase of  $x$  from 0 to 2.8. The addition of Ni did not improve the ANE in  $\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$ . The Seebeck coefficient ( $S_{\text{SE}}$ ) increased from -2.3 to 1.2  $\mu\text{V}/\text{K}$  with the increase of  $x$  from 0 to 2.8. By using the experimental data of  $S_{\text{ANE}}$ ,  $S_{\text{SE}}$ , and the anomalous Hall angle,  $\alpha_{xy}$  was calculated. The result showed that  $\alpha_{xy}$  decreased with the increase of  $x$  and the change of  $\alpha_{xy}$  dominated the change of  $S_{\text{ANE}}$ . In order to enhance ANE in  $\text{Fe}_4\text{N}$ , another third element, which increases  $\alpha_{xy}$  of  $\text{Fe}_4\text{N}$ , needs to be found. In the presentation, the obtained  $\sigma_{xy}$  and  $\alpha_{xy}$  values of the sample with  $x = 1.2$  will be compared with the calculation results.

### 【Acknowledgments】

This work was supported by the Grants-in-Aid for Scientific Research (S) (Grant No. JP18H05246) and (C) (Grant No. JP21K04859) from JSPS KAKENHI, Collaborative Research Center on Energy Materials, Institute for Materials Research, Tohoku University, and the Cooperative Research Project of the Research Institute of Electric Communication, Tohoku University.

### 【References】

- [1] S. Isogami, K. Takanashi, and M. Mizuguchi, Appl. Phys. Express **10**, 073005 (2017).
- [2] J. Wang, Y.-C. Lau, W. Zhou, T. Seki, Y. Sakuraba, T. Kubota, K. Ito, and K. Takanashi, Adv. Electron. Mater. **8**, 2101380 (2022).
- [3] Y. Tsubowa, M. Tsujikawa, and M. Shirai, the 69th JSAP spring meeting 2022, 23a-E205-5 (2022).