

# 博士論文

微細素子化したワイル磁性体における熱電効果  
(Thermoelectric effect in a device made of Weyl magnet)

成田 秀樹

# 博士論文

微細素子化したワイル磁性体における熱電効果  
(Thermoelectric effect in a device made of Weyl magnet)

成田 秀樹

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

基盤科学研究系 物質系専攻

博士 (科学)

2019 年 2 月



# 要旨

本研究は、単結晶バルク試料を集束イオンビーム(FIB)を用いて微細素子化したワイル磁性体において、磁気輸送特性、熱電効果の測定を行い、トポロジカルな電子状態に起因する輸送現象を評価することにより、FIBの加工手法をマイクロスケールの物性測定へ応用することを目指したものである。

FIBは加工精度が高く、加工面も清浄に保ちやすいことから、材料科学の分野において透過型電子顕微鏡用の試料作製に用いられてきた。また、物理的なスパッタリングを利用しており、加工対象の物質の制限も少ないことから、近年、材料の物性を原子レベルで探索する手法としても用いられ始めている。これまではナノ及びマイクロスケールの物性探索には、主に薄膜を用いて作製したデバイスが用いられてきたが、FIBを利用することによって薄膜に限らず薄片化したバルクを用いて探索することが可能である。

代表的な熱電効果であるゼーベック効果は、これまでバルク材料を中心に研究されてきた。しかしながら、ゼーベック係数が電気伝導率に反比例するとともに、熱伝導率が高い材料では温度差が得られにくいため、半金属や半導体が研究対象の中心であった。近年、大きな異常ネルンスト効果を生じる物質が発見されたことにより、磁性体を利用した熱電発電や熱流センサーへの応用の期待が高まり、それによって磁性を持つ金属材料が盛んに研究されている。

非共線的なスピン構造を有する電子系においては、巨大な異常ホール効果が観測されており、温度勾配の下での輸送現象においてもスピンに起因する異常な応答が観測されている。磁性体において熱流を磁場に対して垂直に印加した場合には、熱流と磁化の外積方向に電位差が生じる異常ネルンスト効果が期待される。大きな異常ネルンスト係数を持つ材料を探索する方法としては、異常ホール効果や磁気抵抗効果が大きい材料に注目することが有効であり、これは熱電効果の輸送係数の磁場効果も大きい傾向があるためである。また、異常ネルンスト係数はゼーベック係数と同様に、フェルミ準位近傍の状態密度のエネルギー微分に比例するため、フェルミ準位の制御も重要である。異常ネルンスト効果は温度勾配に対して垂直方向に電場が得られ、電場の方向が磁化方向で制御できるという利点があるため、複雑な素子構造を用いない発電モジュールへの応用が期待されている。

カイラルな磁気構造を持つ反強磁性体  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  では、自発磁化が非常に小さいにも関わらず、室温で強磁性体と同程度の異常ホール効果や異常ネルンスト効果が観測されている。最近の理論、実験の研究によると、この異常な応答は運

動量空間に特異的に存在する縮退点(ワイル点)に起因する仮想磁場の効果であることが指摘されている。このワイル点を持つ磁性体はワイル磁性体と呼ばれており、仮想磁場はディラックコーンが2つの異なる磁気モノポールを持って分離したワイル点により生じると考えられている。また、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  では磁気ドメインが存在し、それらが磁気輸送特性に影響することが指摘されている。

特異な電子状態に起因する輸送現象に関する研究は、非磁性体であるワイル半金属  $\text{TaAs}$  が発見されて以降、ホイスラー合金などの強磁性体や磁化を持たない反強磁性体においても盛んに研究されており、巨大な仮想磁場を時間的、空間的に制御することでデバイスへの応用が期待されている。ホイスラー合金は、その規則構造から大きく2種類に分けられ、 $\text{X}_2\text{YZ}$  で表記されるフルホイスラー合金とハーフホイスラー合金  $\text{XYZ}$  に分類されており、擬ホイスラー合金である反強磁性体  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  や強磁性体フルホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  は、ワイル磁性体であることが指摘されている。

まず、本研究では  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  バルク単結晶の異常ネルンスト効果を測定するために、熱起電力測定プローバの立ち上げ及びサンプルホルダの作製を行った。

$\text{Mn}_3\text{Sn}$  バルク単結晶の異常ネルンスト効果を測定した結果から、異常ネルンスト効果を評価する指標であるゼーベック係数の非対角成分  $S_{\text{ANE}}$  ( $\mu\text{V}/\text{K}$ ) を計算すると、室温において先行研究の値  $0.3 \mu\text{V}/\text{K}$  と同等の  $0.29 \mu\text{V}/\text{K}$  の値が得られた。

次に、バルク単結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  試料を FIB を用いて薄片化し、電子線リソグラフィを用いた繰り返しリフトオフ法や、FIB を用いた W 蒸着により電極を作製し、微細素子における磁場中の電気抵抗測定及び熱電測定を行った。微細素子 ( $\text{Ta}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{Sn}$ ) では、FIB により微細化した単結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の上に絶縁層  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を成膜し、その上にさらにジュール熱を発生させるヒーターとして Ta を成膜した。

$\text{Mn}_3\text{Sn}$  のカゴメ面内方向に磁場を印加した場合には、微小磁化に起因する電圧の磁気ヒステリシスが観測された。ヒーターに流す電流の向きに依存せず、電圧が電流の2乗に比例して増加することから、観測した電圧は異常ネルンスト効果によるものだと考えられる。また、実験により得られた異常ネルンスト電圧と、Ta の抵抗率を用いた温度分布シミュレーションから求めた  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の温度勾配の大きさ ( $1.5 \text{ mA}$  で  $\Delta T = 0.7 \text{ K}$ ) から異常ネルンスト効果を評価したところ、微細素子で  $S_{\text{ANE}} = 0.27 \mu\text{V}/\text{K}$  であり、室温において  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  バルク単結晶 ( $S_{\text{ANE}} = 0.3 \mu\text{V}/\text{K}$ ) と同等の異常ネルンスト効果が観測可能であることを明らかにした。これらの結果は、FIB による試料へのダメージが非常に小さいということも示している。

また  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  では、理論計算や磁気カー効果の実験結果から、ベクトルスピンのカイラリティを反映した磁気ドメインが存在することが報告されており、それらが輸送特性に影響することが指摘されている。バルク単結晶においては、試料サイズに依存して異常ホール効果の磁気ヒステリシスが変化することも報告されており、電気伝導物性のサイズ効果も観測され始めている。

本研究では、FIB で加工した  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  単結晶の薄片の横に Ta のヒーターを成膜した微細素子を作製し、電気抵抗、異常ホール効果、異常ネルンスト効果の測定を行った。磁気抵抗効果の測定では、正負の磁場に非対称な電気抵抗の振る舞いが観測された。また電圧端子位置に依存して電気抵抗の値が反転するため、Co/Pt 多層膜で報告されているように、磁気ドメイン存在下における異常ホール効果由来の非対称成分が電気抵抗に現れていると考えられる。一方で、異常ネルンスト効果の電圧の磁気ヒステリシスにはステップ状の構造が観測された。異常ネルンスト効果の測定では、Ta ヒーターに DC 電流を流すと電圧に磁気ヒステリシスが観測され、この電圧は Ta ヒーターの電流の 2 乗に比例して、電流の方向に依存しないことから、ジュール熱によって生じた異常ネルンスト効果に由来する電圧だと考えられる。また、異常ネルンスト効果のステップ状の構造は温度勾配に依存して変化し、ステップ状の構造が現れ始める磁場は温度勾配に比例していることから、温度勾配によって磁気ドメインが変化していることが示唆される。したがって、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の形状を変化させて作製した熱電対列では、隣り合う列で小さな保磁力差をつけることによって電圧の増強が期待できる。

強磁性体フルホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  に関しても、バルク単結晶試料を FIB で薄片化し、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  薄片の横に Ta のヒーターを成膜した微細素子を作製し、電気抵抗、異常ネルンスト効果の測定を行った。

$\text{Co}_2\text{MnGa}$  の異常ネルンスト効果の磁気ヒステリシスの符号は、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の異常ネルンスト効果の場合と反対であるため、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  と  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  を組み合わせた熱電対列を作製することで電圧の増強を観測した。測定温度が 3 K では、バルク単結晶の異常ネルンスト効果とは異なる振る舞いを観測し、FIB-W を用いた素子では電極の性質も磁気輸送特性に寄与することが明らかになった。また、電気抵抗測定を行ったところ、FIB-Pt を電極として使用した際にはバルク単結晶で報告されている金属的な電気抵抗の挙動を示したが、FIB-W を電極にした場合には 5 K 以下において、バルク単結晶とは異なる振る舞いが観測された。デバイスに用いた電極は FIB で作製した W であるが、この W には炭素やガリウム原子が含まれるため、通常の W よりも高い超伝導転移温度( $T_c \sim 5$  K)を示す。そのため  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  の電気抵抗率の温度依存性を見ると、FIB-W を電極と

した場合に 5 K 付近で電気抵抗が急激に減少しており、超伝導転移しない FIB-Pt を電極として用いた場合にはそのような変化は現れていないと考えられる。

本研究では、FIB の加工手法を用いてバルク単結晶の薄片を用いた素子を作製することで、薄膜と同様の磁気輸送特性の測定が可能であることを明らかにした。また、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  では素子のサイズを小さくすると磁気ドメインの寄与が現れ、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  では電極の性質も電気抵抗や異常ネルンスト効果に寄与することが明らかになった。したがって、FIB はこれまでバルク単結晶の合成はされているが薄膜化が困難な物質においても、単結晶薄片を用いた微細素子の作製を可能にし、単結晶におけるマイクロスケールの物性測定に有用であることを示している。

# 目次

## 概要

### 第1章 序論

1.1 本研究の背景	1
1.1.1 集束イオンビームを用いた物性測定	1
1.1.2 熱電効果とその応用	3
1.1.3 熱磁気効果	7
1.1.4 ワイル半金属とワイル磁性体	13
1.2 カイラル反強磁性体 $Mn_3Sn$ の諸物性	15
1.2.1 結晶構造と磁気構造	15
1.2.2 磁気輸送特性と電子状態	19
1.3 強磁性体 $Co_2MnGa$ の諸物性	25
1.3.1 ホイスラー合金	25
1.3.2 磁気輸送特性と電子状態	26
1.4 本研究の目的	28

### 第2章 基礎理論

2.1 磁気輸送現象	30
2.1.1 異常ホール効果	30
2.1.2 異常ネルンスト効果	38
2.1.3 磁気抵抗効果	44

### 第3章 実験手法

3.1 試料作製	48
3.1.1 集束イオンビーム(FIB)加工	48
3.1.2 繰り返しリフトオフ法	51
3.1.3 堆積法	53

3.2 測定方法 .....	55
3.2.1 クライオスタット付き磁場下輸送特性測定装置 .....	55
3.2.2 熱起電力測定プローバ .....	56
<b>第4章 Mn<sub>3</sub>Sn単結晶における異常ネルンスト効果</b>	
4.1 バルク単結晶Mn <sub>3</sub> Snにおける異常ネルンスト効果 .....	58
4.2 単結晶Mn <sub>3</sub> Sn微細素子における異常ネルンスト効果 .....	60
<b>第5章 Mn<sub>3</sub>Sn微細素子における磁気ドメインと磁気輸送特性</b>	
5.1 微細素子における磁気抵抗効果と異常ホール効果 .....	67
5.2 微細素子における異常ネルンスト効果と熱電対列 .....	72
5.3 異常ネルンスト効果と磁気ドメインの関係 .....	75
<b>第6章 Co<sub>2</sub>MnGa微細素子における異常ネルンスト効果</b>	
6.1 微細素子における異常ネルンスト効果と熱電対列 .....	80
6.2 微細素子における電気抵抗 .....	87
<b>第7章 結論と展望</b>	
7.1 本研究の総括と今後の展望 .....	92
<b>参考文献</b> .....	94
<b>研究業績</b> .....	105
<b>謝辞</b> .....	107



# 第1章

## 序論

### 1.1 本研究の背景

エレクトロニクスの担い手である電子は、電荷とスピンの2つの自由度を持っており、電子スピンを磁気、電気、光、熱などの作用と応答によって物質の性質を制御することが求められている。特に熱から電気エネルギーへは直接変換が可能であるため、エネルギー変換効率を高めることで熱電発電や熱電センサー等への応用が期待されている。また磁性体を利用すると、ゼーベック効果に加え異常ネルンスト効果やスピンゼーベック効果といった熱電効果の発現も期待できるため、磁性体薄膜を用いた研究が盛んに行われている。しかしながら、高い熱電性能を示す磁性体の中にはバルク結晶の報告があるが、薄膜化が困難な材料があり、熱電効果の応用の用途によりバルク材料、薄膜材料を選択する必要もあることから、バルク材料だけでなく薄膜材料としても利用できる高効率熱電材料が必要である。集束イオンビーム(FIB ; Focused Ion Beam)は、バルク材料を薄片形状に加工することが可能であるため、バルク材料を用いて薄膜材料を使用した微細素子と同様の物性測定を行うことが期待できる。

本節では、集束イオンビームを用いて作製した微細素子における物性測定及び、磁性体における熱電効果、ワイル磁性体についての概略を述べ、本研究の背景を示す。

#### 1.1.1 集束イオンビームを用いた物性測定

現代では高精度の材料加工技術が発展し、数マイクロの機械加工が可能となっている。しかしながら、高度情報化社会で必要とされている大容量小型のメモリーデバイスには原子単位で材料を加工する必要がある、そのような場合には加工による試料への応力や振動の生じない加工法が有効だと考えられている。1980年代中頃からは、イオンビーム加工装置に高輝度の液体金属イオン源を用いた集束イオンビームが急速に発展した。この手法は物理的なスパッタリ

ングであるため金属、半導体、絶縁体等の様々な材料の加工が可能で広く利用されるようになった[1-3]。FIB では試料の特定の部分を平坦に加工することが可能であり、これまで、主に透過型電子顕微鏡(TEM ; Transmission Electron Microscope)用の試料作製方法として材料科学の分野で用いられてきた。また、圧力による相制御は系を乱すことなく物質の内部自由度を制御することができるが、従来の高圧装置は大きく複雑でそれを利用した材料の評価が難しいという問題点があった。しかしながら、FIB を用いて作製した素子では、高い静水圧が等方的に加わり、微小電極も同時に作製できるため、高圧地球科学の分野においても地球深部の組成、構造を明らかにするために FIB を用いて加工した試料が用いられるようになった[4]。

近年では FIB は加工精度、適用範囲の広さという点から、電子の持つスピンの自由度を積極的に利用するスピントロニクス分野においても利用され始めている[2]。これは、FIB ではバルクや薄膜材料をマイクロスケールで加工できるだけでなく、立体的に加工することが可能であり、薄膜化が難しい材料をバルク結晶の薄片として取り扱うことができるためである。さらには、図 1.1 (a)に示すように、素子作製の際に基板面内で試料に流れる電流方向を自由に設計でき、また、立体的に加工することで基板面直方向の電流を流すことも可能である[3]。FIB を用いることによる素子設計の自由度が高まったことが、スピン物性の研究において FIB が使用され始めた一因だと考えられる。また、図 1.1 (b) は  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  バルク結晶を FIB によりダイヤ型に加工した試料の X 線磁気円二色性の測定結果であり、加工することで磁気ドメインの変化が観測されている[5]。今では、FIB は材料科学の分野における単なる評価手法としてだけでなく、新規物性の開拓手法としても有効であることが示され[3-10]、FIB を用いた熱電物性の探索も行われている[11]。

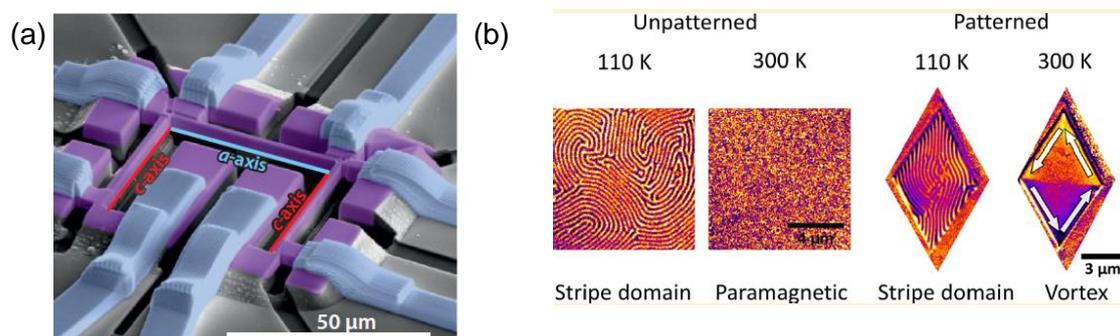


図 1.1 (a)  $\text{CeRhIn}_5$  バルク単結晶を微細化した電気抵抗測定用素子の SEM 像[3]

結晶軸に対して電流方向の異なる 4 端子電気抵抗測定が可能

(b)  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  バルク結晶を微細化した試料の X 線磁気円二色性の測定結果[5]

ダイヤ型の形状に加工することで、磁気ドメインが変化する。

## 1.1.2 熱電効果とその応用

熱電効果の研究は、1820年代に Seebeck によって発見されたゼーベック効果を発端とし発展していった[12, 13]。ゼーベック効果とは、金属や半導体の試料の両端に温度差を加えると、温度差に比例した電圧(熱起電力)が生じる現象である。したがって、大きな熱起電力を生じる物質で、その物質の電気抵抗率が十分小さければ、温度差の下で負荷を結線して熱から電気エネルギーを取り出すことが可能であるため、このような物質は熱電材料と呼ばれている。また、ゼーベック効果の可逆な過程であるペルチェ効果を用いれば、電気を用いて物質を冷却・加熱することも可能である[14]。

通常、ゼーベック効果やペルチェ効果を利用した熱電素子は図 1.2 に示すように、異種金属や半導体セラミックス等の温度差に対して正の熱起電力を示す p 型と、負の熱起電力を示す n 型を直列に結合した熱電対列構造[8]を作製することで、故障を避けるため加熱部分を負荷から遠ざけて利用されている。熱電素子は小型軽量であり、大きな出力電流密度が得られることが利点として挙げられるが、温度差を利用するため変換効率が電池に比べて低いという問題点がある。一般に熱電素子における最大変換効率は次式で与えられる[16-18]。

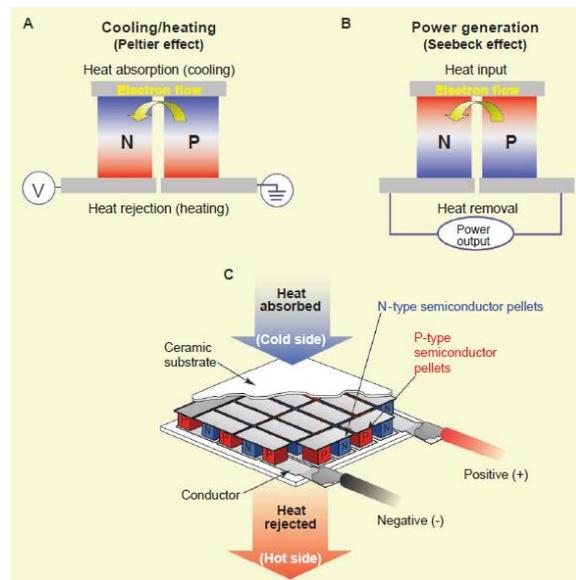


図 1.2 p 型と n 型の熱電材料を組み合わせで作製したゼーベック効果とペルチェ効果を利用した熱電素子[15]

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta T}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_L/T_H} \quad -(1.1)$$

ここで、 $T_L$ と $T_H$ はそれぞれ低温側と高温側の絶対温度、 $T$ は $T_L$ と $T_H$ の平均温度である。また、 $\Delta T/T_H$ は温度差 $\Delta T = T_H - T_L$ のときのカルノー効率であり、続く分数部分は材料効率と呼ばれている。 $ZT$ は熱電変換材料の無次元指数であり、最大効率は以下の式で表されるように  $ZT$  の大きさで決まる[19]。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad -(1.2)$$

ここで、 $S$ はゼーベック係数であり、符号は多数キャリアが正孔の場合には正、電子の場合には負となり、 $\sigma$ は電気伝導率、 $\kappa$ は熱伝導率を表している。

この熱電素子の実用化には、変換効率が 10%は必要だと考えられており、このためには  $ZT \sim 1$  を実現する必要がある[17]。しかしながら、実用化には熱電性能以外にもいくつかハードルがあり、低コストを実現するために原料資源が豊富なクラーク数上位の元素で構成された環境にも優しい熱電素子が必要とされている。

図 1.3 (a)は  $ZT$  の材料別の温度依存性であり、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系化合物[20]は室温(300 K)で  $ZT$  が 0.85 程度であり、室温から 450 K 付近までの比較的低い温度領域で使用できるため、既にペルチェ素子の主要材料として用いられている。

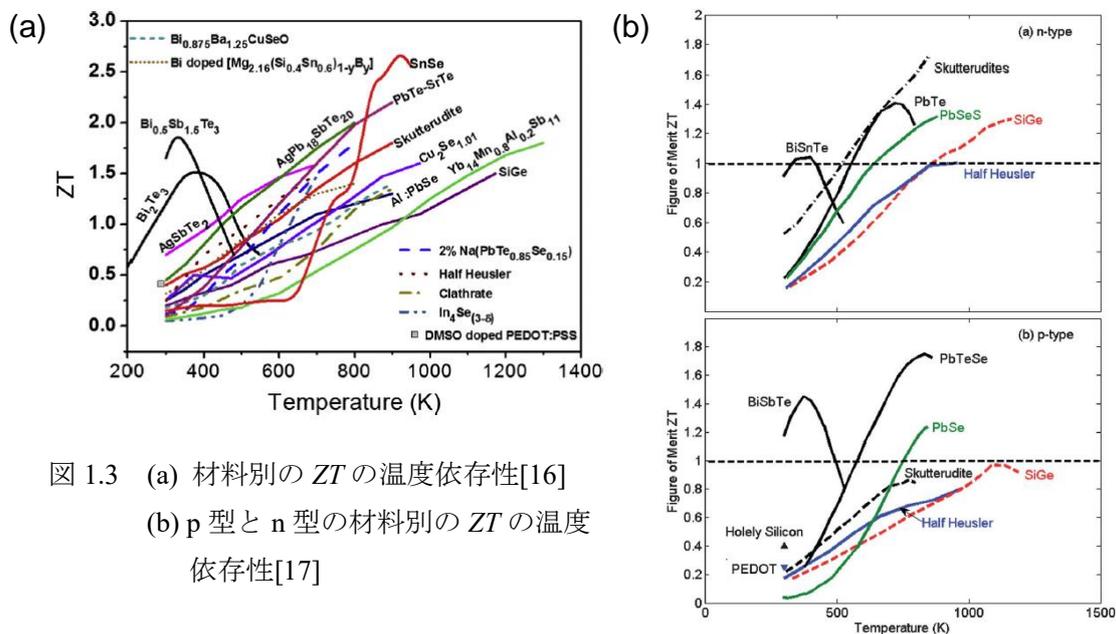


図 1.3 (a) 材料別の  $ZT$  の温度依存性[16]  
(b) p 型と n 型の材料別の  $ZT$  の温度依存性[17]

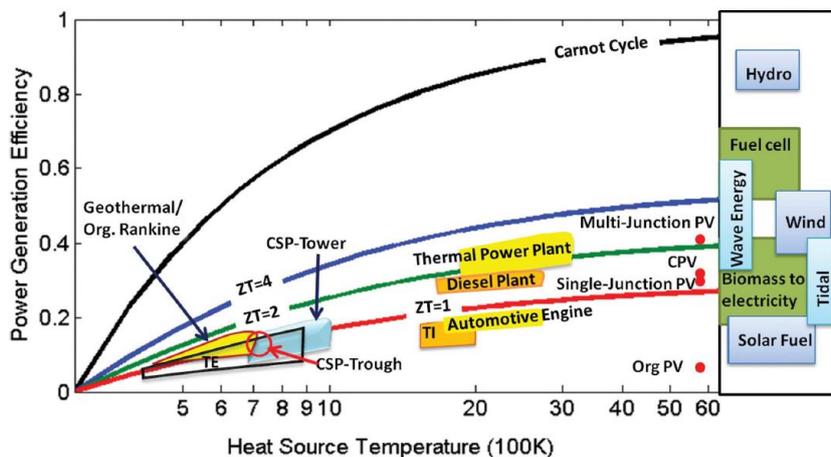


図 1.4 低温側を室温とした場合の高温側の温度に対するエネルギー変換効率と  $ZT$  の依存性、及び熱電素子と各発電技術の変換効率の比較[17]

また、600~800 K の中温度域では PbTe 系[21]が熱発電用に用いられ、1200 K の高温域では SiGe[22]等が熱発電材料として利用可能である。図 1.3(b) に示すように、熱電素子を作製する際には p 型と n 型の材料を利用するため、p 型と n 型の両方で ZT を向上させる必要があり、図 1.4 に示すように熱発電以外の太陽光や水力、風力といった発電方法のエネルギー変換効率を上回るために、これまで様々な取り組みがなされてきた[17]。

図 1.5 は ZT の年代推移である。電気的特性の改善に関しては、ドーピングによるキャリア密度の制御が、また格子熱伝導率の低減に対しては、合金化によるフォノン散乱の促進等が熱電性能の向上に有効だと考えられてきたが、1990 年代以降には基礎物理や測定装置の発展に伴い新しい視点加わった[18]。

電気的特性の改善に関しては、強相関電子系や人工超格子構造に注目した理論研究を設計指針として熱電材料の探索が行われてきた。強相関電子系とは、d 電子や f 電子等の局在した電子状態において、電子間クーロン相互作用による多体効果が顕在化する物質群であり、遷移金属酸化物や、重い電子系と呼ばれる希土類 f 電子を含む金属間化合物、有機  $\pi$  電子系錯体等が強相関電子系に含まれる。特に高い熱電性能を示す物質の候補としては、狭い状態密度が実現している系が指摘されている。重い電子系では局在した電子状態が伝導電子と混成することにより、フェルミ面近傍に幅の狭い有効質量の極めて大きいバンドを形成するため、熱電性能が向上していると考えられている[23, 24]。

また、非平衡状態ではフォノンの流れにより電子が押し流されるフォノン・ドラッグ等の現象も、熱電性能を高める手法として注目されている[25-27]。

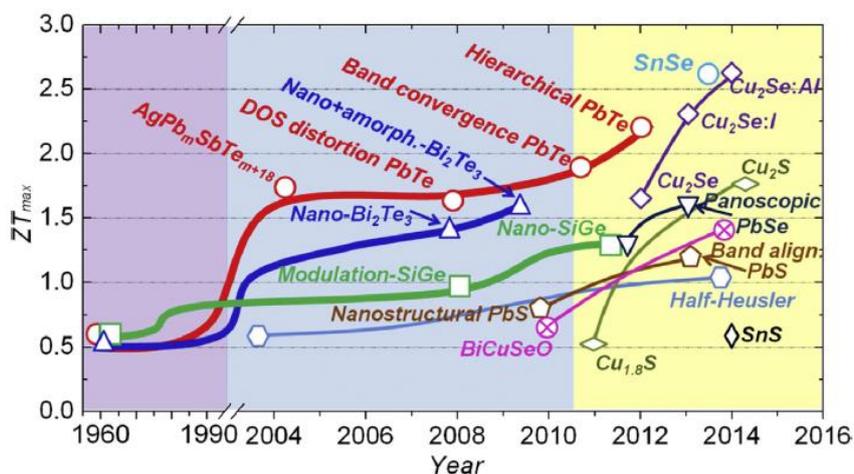


図 1.5 ZT の年代推移[18]

その他にも人為的に原子配列を制御し、超格子構造等で低次元化することによって、状態密度の変化に伴うゼーベック係数の上昇が生じる。また、フェルミ準位やバンド構造の変化による電気抵抗率の低減や、フォノン散乱の促進による熱伝導率の低減によって、熱電性能が上昇することが報告されている[28-30]。さらに、大きく広がった電子を狭い空間に閉じ込めることで大きな熱電性能の増強が起こることも報告されている[31]。

特に微細素子における熱伝導はマクロな系とは異なり、微細素子の熱伝導率は物性値として定義できなくなる。

一般にマクロな系では、室温のフォノンは拡散的に輸送されると考えられ、熱流束  $q$  [ $\text{W}/\text{m}^2$ ] は温度勾配に比例するため、物質における熱伝導率  $\kappa$  [ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ] は、式(1.3)のフーリエの法則における温度勾配の比例係数として表される。

$$q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.3)$$

また、フーリエの法則とエネルギー保存則から式(1.4)の熱伝導方程式が導かれる。ここで、 $\alpha$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] は熱拡散率と呼ばれている。

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

しかしながら、素子の最小サイズがフォノンの平均自由行程と同程度になると、平均自由行程がサイズによって変化するため、フーリエの法則を用いることができない。また、この場合にはバリスティックなフォノン輸送になっており、熱伝導率を求める際にはボルツマン方程式から解析的に求める必要がある[32]。図 1.6 は  $\text{WTe}_2$  薄片のゼーベック効果の温度依存性の結果を示している。フォノンの平均自由行程は 100 nm 程度であるため、サイズ効果により膜厚に依存してゼーベック係数の温度依存性が異なっている[33]。

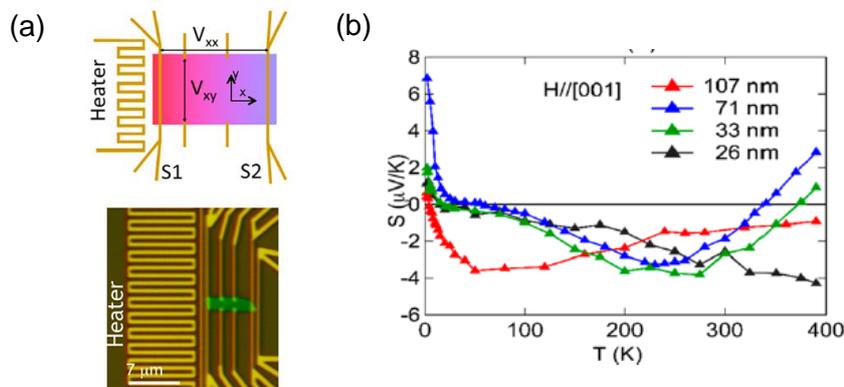


図 1.6  $\text{WTe}_2$  微細素子におけるゼーベック効果の測定結果[33]

(a)  $\text{WTe}_2$  薄片(緑)のゼーベック効果測定用素子

(b)  $\text{WTe}_2$  のゼーベック効果の膜厚別の温度依存性

### 1.1.3 熱磁気効果

磁場を印加した場合の熱電効果に関する研究は古くから行われており、電気抵抗率や熱伝導率といった輸送係数の磁場応答を制御することによる熱電性能の向上が期待されてきた。

1962年には、単結晶  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$  においてゼーベック効果が磁場によって増大することが報告されている。図 1.7 (a)は 160 K において結晶軸の二等分線方向に磁場を印加し、trigonal 方向のゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率を無磁場下の値で規格化した輸送係数の磁場依存性であり、各輸送係数の磁場依存性を反映して、 $ZT$  は 0.4 ~ 0.7 T 付近で最大値を取っている[34]。

また、温度勾配と磁場方向にそれぞれ垂直な方向に電位差が生じるネルンスト効果や、磁場方向に垂直に電流を流すとそれぞれに垂直な方向に熱流が生じるエッチングハウゼン効果に関する研究も行われた[35, 36]。ネルンスト効果とエッチングハウゼン効果は可逆の効果であり、ゼーベック効果とペルチェ効果がそれぞれ無磁場下の発電素子、冷却素子として利用されるように、ネルンスト効果とエッチングハウゼン効果は、それぞれ磁場下の発電素子、冷却素子として利用されることが期待できる。図 1.7 (b)は Bi におけるエッチングハウゼン効果の測定結果であり、10 T 以上磁場を印加すると、100 K の温度差が生じることが報告されている[35]。

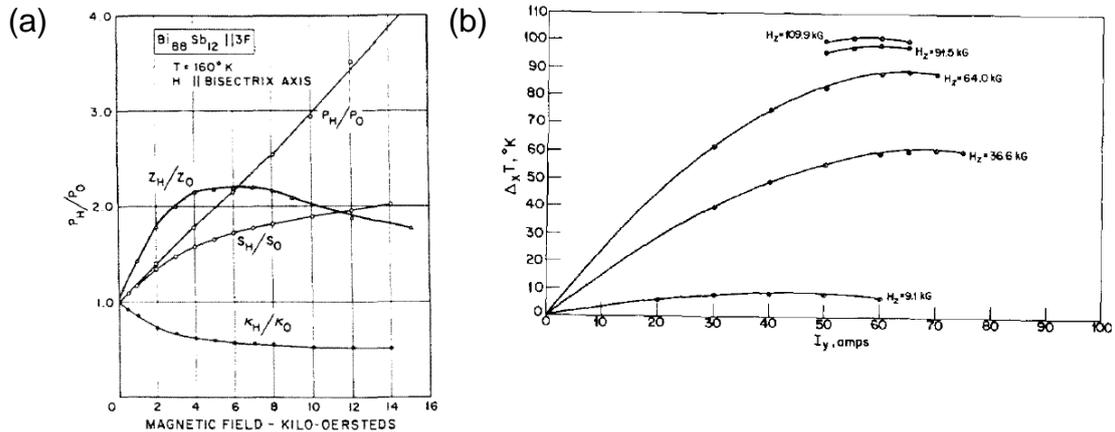


図 1.7 (a) 単結晶  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$  における 160 K のゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率、 $ZT$  の温度依存性[34]

(b) Bi におけるエッチングハウゼン効果の測定結果[35]

図 1.8 はそれぞれの横熱磁気効果の模式図である。

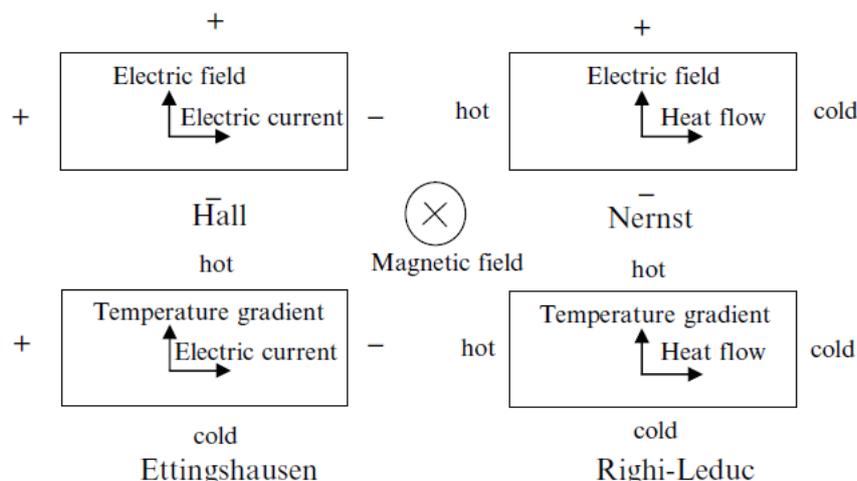


図 1.8 ホール効果と様々な横熱磁気効果[37]

強磁性体に温度勾配を加えた場合には、通常ネルンスト効果に加え、磁化と温度勾配に直交方向に電場を生じる異常ネルンスト効果が生じる(2.1.2 節参照)。この効果は温度勾配、磁化、電場が 3 次元的に相関する効果であるため、電場方向が磁化方向で制御可能であり、温度勾配に対して直交する方向に電場が生じるという特徴がある。

性能指数の改善による変換効率の上昇という観点では、ゼーベック素子では発電に伴う電流によって、ペルチェ効果による熱流が高温側から低温側に流れるのに対し、ネルンスト素子の場合にはエッチングハウゼン効果による熱流は低温側から高温側に流れ、熱伝導による熱流を減少させるため、図 1.9 に示すように全体ではエネルギー変換効率が高くなると考えられる[38, 39]。このとき、性能指数は熱サイクル温度範囲で、一定あるいは平均性能指数を取った時の効率を表している。

ネルンスト効果の無次元性能指数 $Z_N T$ は、ゼーベック効果の $ZT$ に対して、式(1.5)で与えられる[37, 39]。

$$Z_N T = \frac{\sigma_{yy}(Q_0 B_z)^2}{\kappa_{xx}} T \quad -(1.5)$$

ここで、 $\sigma_{yy}$ は電気伝導率、 $Q_0$ は正常ネルンスト係数、 $B_z$ は外部磁場、 $\kappa_{xx}$ は熱伝導率である。異常ネルンスト効果の場合には $Q_0$ と $B_z$ をそれぞれ異常ネルンスト係数 $Q_S$ 、自発磁化 $\mu_0 M_S$ で置き換えればよい。また、 $Q_0$ と $Q_S$ は温度勾配を $\nabla T_x$ とすると、それぞれ式(1.6)と式(1.7)で与えられる。

$$Q_0 = \frac{E_y}{|\nabla T_x| B_z} \quad -(1.6)$$

$$Q_s = \frac{E_y}{|\nabla T_x| \mu_0 M_s} \quad - (1.7)$$

また、ゼーベック効果とネルンスト効果の無次元性能指数と発電効率の関係は、それぞれ $\xi$ と $\xi_N$ で与えられる。

$$\xi = \frac{T_H - T_L}{T_H} \left( \frac{\frac{\delta}{1 + \delta}}{1 + \frac{1 + \delta}{Z T_H} - \frac{1}{2} \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{1}{1 + \delta}} \right) \equiv \xi_C \xi^d \quad - (1.8)$$

$$\xi_N = \frac{T_H - T_L}{T_H} \left( \frac{\frac{\delta_N}{1 + \delta_N}}{\frac{1 + \delta_N}{Z_N T_H} - \frac{T_L}{T_H} - \frac{1}{2} \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{1}{1 + \delta_N}} \right) \equiv \xi_C \xi_N^d \quad - (1.9)$$

ここで、 $T_H$ は高温側の温度、 $T_L$ は低温側の温度、 $\delta$ と $\delta_N$ は外部電気負荷  $R_1$  と素子内の抵抗  $R$  の比  $R_1/R$  である。また、 $\xi_C = (T_H - T_L)/T_H$ はカルノー効率であるため、 $\xi_C$ 以外の因子 $\xi^d$ 、 $\xi_N^d$ は素子の効率を表している。

$T_H$ 、 $T_L$ 、 $Z$ 、 $Z_N$ を固定した場合には、式(1.8)と式(1.9)はそれぞれ $\delta$ 、 $\delta_N$ の関数となり、 $\delta = \sqrt{1 + ZT}$ 、 $\delta_N = \sqrt{1 - Z_N T}$ のとき最大値を取る。したがって、 $\delta = \sqrt{1 + ZT}$ のとき、式(1.8)は式(1.1)と一致する。

図 1.9 は  $Z$  に対する  $\xi^d$  の最大値と、 $Z_N$  に対する  $\xi_N^d$  の最大値をプロットした結果であり、ネルンスト素子の方がゼーベック素子と比較して、同じ性能指数に対して発電効率が高いことを示している。

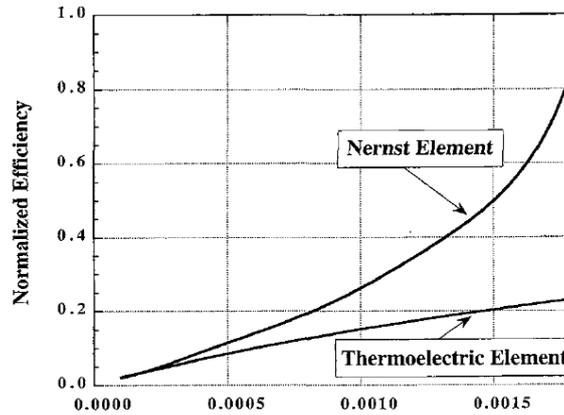


Figure of merit,  $Z/K$  and  $Z_N/K$

図 1.9 ネルンスト素子とゼーベック素子のエネルギー変換効率[39]

縦軸は $T_H = 800 \text{ K}$ 、 $T_L = 300 \text{ K}$ のときの式(1.5)と式(1.6)の最大値をカルノー効率 $\xi_C$ で割った値であり、素子の効率を表している。

また、異常ネルンスト効果では温度勾配、磁化、電場が3次元的に関係するため、ゼーベック効果を用いた熱電素子のような複雑で接触箇所の多い素子構造を用いることなく電圧の増強が期待でき、金属の延性を活かして広い熱源にも対応可能なフレキシブルな熱電素子の作製にも繋がると考えられる

図 1.10 (a), (c)は、サーモパイル構造と呼ばれる熱電対列構造であり、磁性体 1 と 2 が同一物質でも形状を変えることで隣り合う熱電対列の磁化を反平行にし、熱起電力を増大させることができる。図 1.10 (b)は、FePt を用いて作製したサーモパイル構造の異常ネルンスト効果の測定結果であり、異常ネルンスト電圧の増強が報告されている[40]。また、図 1.10 (d)は、磁性体 1 と磁性体 2 を異なる異常ネルンスト効果の符号を持つ物質にすることで、磁化方向を変えずに電圧を増大させる素子構造であり、FePt と MnGa の組み合わせで電圧の増強が報告されている[40]。

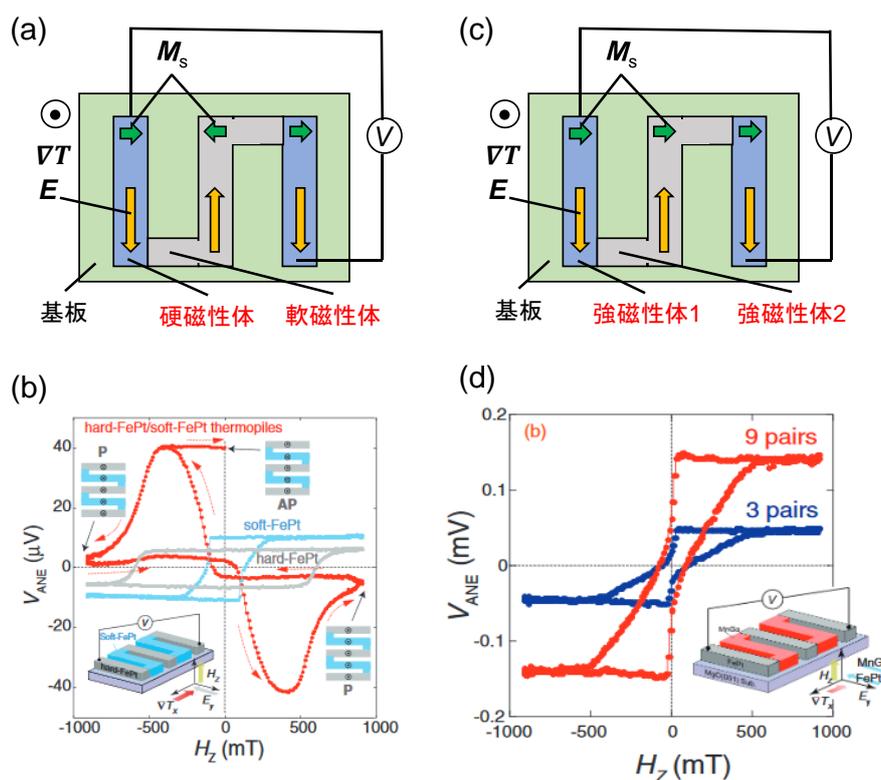


図 1.10 (a) 軟磁性材料と硬磁性材料で構成されたサーモパイル構造の概念図  
 (b) FePt を用いた場合の測定結果[40]  
 (c) 異常ネルンスト効果の符号が異なる 2 種類の強磁性体で構成されたサーモパイル構造の概念図  
 (d) FePt と MnGa を用いた場合の測定結果[40]

図 1.11 は、サーモパイル構造を利用した場合の異常ネルンスト効果による熱電性能の概算を示している[41]。  $P_{\text{ex}}$  は素子の出力であり、外部につなぐワーク抵抗  $R_{\text{ex}}$  と動作時に流れる電流  $I$  を用いて計算することができる。また、電流  $I$  は異常ネルンスト効果により発生した電圧  $V_{\text{ANE}}$ 、ワーク抵抗  $R_{\text{ex}}$ 、内部抵抗  $R_{\text{int}}$  を用いて算出できる。ここでは、1 辺が 1 m 四方の平面熱源上に断面が 1 mm 角の磁性細線(電気抵抗率  $\rho = 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ )を用いたサーモパイル構造を想定しており、  $R_{\text{int}} = R_{\text{ex}} = 100 \Omega$  として、合計の細線の長さが  $10^3 \text{ m}$  で線間の距離は無視できるほど小さいと仮定している。また、  $V_{\text{ANE}}$  は異常ネルンスト信号  $S_{\text{ANE}}$ (ゼーベック係数の非対角成分)と温度勾配  $\nabla T$  により決定される。

具体的な計算をすると、  $|\nabla T| = 1 \sim 2 \text{ K/mm}$  の温度勾配で  $S_{\text{ANE}} = 1 \sim 2 \mu\text{V/K}$  の材料を用いた場合には、  $P_{\text{ex}} = 1 \sim 100 \mu\text{W/cm}^2$  となり、  $S_{\text{ANE}} = 20 \sim 30 \mu\text{V/K}$  の材料を用いたとしても、  $P_{\text{ex}} = 0.1 \sim 20 \text{ mW/cm}^2$  であり、熱電素子としては十分な値ではない。

また、実用的な熱電発電に求められる性能は、熱源のサイズや温度に加え、材料の電気伝導率や熱伝導率に関わるため用途に応じて異なってくるので、上記の素子よりも少し小型な素子についても計算を行う。

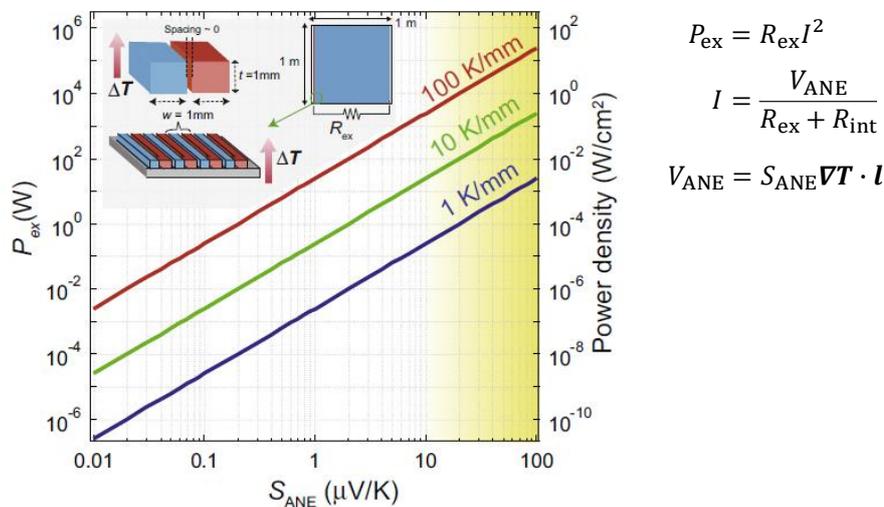


図 1.11 サーモパイル構造における熱電性能の評価[41]

例えば、1 辺が 10 cm 四方の平面熱源上に断面が 1 mm 角の磁性細線を用いた素子の場合を考えると、 $\rho = 500 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、 $R_{\text{int}} = R_{\text{ex}} = 50 \Omega$ という条件で、0.1 K/mm という温度勾配において、 $\mu\text{V}$ オーダーの性能を得るには 10  $\mu\text{V}/\text{K}$ は必要になる。このとき、0.1 K/mm という温度勾配は、ウィーデマン・フランツ則から求めた熱伝導率 1.4 W/mK を用いると、フーリエの式から熱流密度  $J_Q = \kappa \cdot |\nabla T| = 140 \text{ W/m}^2$  を与える。

ここで、太陽光のエネルギーと比較した目安目標を示す。地球大気表面の単位面積に垂直に入射する太陽の仕事率を太陽定数と呼び、人工衛星を用いて約 1366 W/m<sup>2</sup> と計測されている。一般に約 30%の太陽光のエネルギーは大気層、雲、地表面で反射し、特定の波長の光が吸収されているため約 950 W/m<sup>2</sup> となり、0.1 K/mm は身の回りの熱源実現可能な温度勾配であることが分かる。

したがって、太陽光のエネルギーを利用する熱電素子の場合には、10  $\mu\text{V}/\text{K}$  以上の性能が必要である。変換効率という点では、40%を超える太陽電池に比べると現状では改善点が多数あるが、熱電素子には安全、安価、高耐久性、自由な形状で作製が可能という利点もあり今後の発展が期待される。

一方で、角運動量の流れであるスピン流を利用するスピントロニクスと、熱電現象の融合領域であるスピнкаロリトロニクス分野も発展を続けている[42, 43]。遍歴電子系においては、スピンチャンネルごとに異なるゼーベック係数とペルチェ係数を持つ現象が観測されており、それぞれスピン依存ゼーベック効果[44]、スピン依存ペルチェ効果[45]と呼ばれている。これに対して局在スピン系では、スピンゼーベック効果[46, 47]、スピネルチェ効果[48-50]が観測されており、異常ネルンスト効果とスピンゼーベック効果を組み合わせた熱電効果の増強も報告されている[51]。

熱磁気効果は強磁性半導体である GaMnAs[52]、超伝導体である URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>[53] や Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>[54]、非共線的なスピン構造を持つ磁性体 Nd<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>[55] や MnSi[56]、特異な電子状態を持つ物質であるグラフェン[57]、Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>[58, 59]、TaP[60]、TaAs [60]、GdPtBi[61]、Mn<sub>3</sub>Sn[11, 62, 63]、Co<sub>2</sub>MnGa[64, 65]においても観測されており、熱電性能の向上という観点だけでなく、新規な物理現象を観測するための手法としても用いられている。

### 1.1.4 ワイル半金属とワイル磁性体

トポロジカルな性質を持つゼロギャップ半導体は、トポロジカル半金属と呼ばれており、ディラック半金属、ワイル半金属、線ノード半金属と分類されている[66]。

ディラック半金属では、時間反転対称性と空間反転対称性が保存されており、任意の波数  $\mathbf{k}$  において 2 重縮退(クラマース縮退)が生じ、バルクバンドが運動量空間の 1 点(ディラック点)で 4 重縮退している。このディラック点はトポロジカルに保護されていないため、ディラック半金属状態を実現するためには精密な組成制御が必要という問題点があったが、 $\text{Na}_3\text{Bi}$ [67]や  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ [68]等において空間反転対称性と時間反転対称性に加えて、結晶対称性が存在すると安定なディラック点が存在することが示された。ディラック点にある電子は、高移動度を示すことからスピントロニクス分野への応用の関心が高まっている。

一方ワイル半金属では、時間反転対称性あるいは空間反転対称性を破っている必要がある。このときバルクの 3 次元ディラックコーンはず必ずペアで存在しており、これらのバンドの縮退点はワイル点と呼ばれている。ワイル点はトポロジカルな性質によりカイラリティの符号が異なるペアとして存在するため、波数空間におけるベリー曲率のモノポールとアンチモノポールとして働き、ワイル点近傍の電子は仮想磁場を感じると考えられている。このワイル半金属は、2011 年にパイロクロア型イリジウム酸化物  $\text{Y}_2\text{Tr}_2\text{O}_7$  が反強磁性相において時間反転対称性を破ることで実現できることが指摘された[69]。

さらに、 $\text{Y}_2\text{Tr}_2\text{O}_7$  の関連物質である  $\text{Nd}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{O}_7$  では、 $x$  の増加に伴う強相関金属相から反強磁性モット絶縁体相への転移の際に、フェルミ準位における状態密度が徐々に消失することから、ワイル半金属状態が実現しているのではないかと指摘された[70]。また  $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  においては、磁場方向に敏感な金属・絶縁体転移が観測されており、低磁場相はワイル半金属状態だと考えられている[71]。

空間反転対称性の破れたワイル半金属に関する実験の研究は、遷移金属モノプニクタイト  $\text{TaAs}$ 、 $\text{TaP}$ 、 $\text{NbP}$ 、 $\text{NbAs}$  等における ARPES 実験を中心に発展していった[72, 73]。しかしながら、時間反転対称性の破れたワイル半金属に関する研究は理論研究が先行しており、ワイル点に起因した負の磁気抵抗効果、カイラル磁気異常の実証が期待されていた[74-81]。

その後、カゴメ格子を有するカイラル反強磁性体  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  において、運動量空間のフェルミ面近傍に大きなベリー曲率が実現し、それが異常ホール効果に起因することが理論研究により指摘され[83]、実験的にも反強磁性体における異常ホール効果が観測された[83-85]。この発見を契機にワイル磁性

体(ワイル点を有する磁性体)の研究は飛躍的に発展し、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の異常ネルンスト効果[11, 62, 63]、カイラル磁気異常[86]、ワイル点由来の磁気カー効果[87, 88]等が観測され、反強磁性体  $\text{GdPtBi}$ [89]、強磁性体  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ [64]、 $\text{Co}_3\text{Sn}_3\text{S}_3$ [90-92]等においてもワイル点由来の異常ホール効果が観測された。また、キラルな結晶構造を持つ反強磁性体  $\text{CoNb}_3\text{S}_6$ [93]においても、微小磁化から予測される異常ホール効果の値よりも大きな異常ホール効果が観測されており、結晶構造、磁気構造、電子状態のカイラリティの相関が議論されている。

$\text{Mn}_3\text{Sn}$  や  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  のように、特異な電子状態に起因する巨大な応答を時間または空間的に室温で制御することは、従来の強磁性体に基づくスピントロニクスに新たな視点を与え、熱電変換等の応用技術の発展にもつながることが期待される。

## 1.2 カイラル反強磁性体 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ の諸物性

### 1.2.1 結晶構造と磁気構造

この節では、カイラル反強磁性体  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の結晶構造及び、磁気構造と弱強磁性の起源について述べる。

$\text{Mn}_3\text{Sn}$  の結晶構造は、図 1.12 (a)、(b)に示すように  $D0_{19}$  構造と呼ばれる  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  型の六方晶構造であり空間群  $P6_3/mmc$  に属する。磁気構造はネール温度  $T_N = 420 \text{ K}$  において、図 1.12 (c)のように  $120^\circ$  スピン構造の反強磁性秩序化を起こし[94-97]、約  $50 \text{ K}$  以下でスピングラス的になることが報告されている[94, 98, 99]。また、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  は  $\text{Mn}$  と  $\text{Sn}$  の組成比に非常に敏感であり[97]、結晶成長の手法によっても磁気構造の温度依存性が変化し、溶液法であるフラックス法で作製した試料では、 $275 \text{ K}$  以下でらせん磁気構造になる磁気転移が報告されている[99]。一方で、融液法であるブリッジマン法で作製した試料においても、作製条件によっては  $220 \text{ K} \sim 270 \text{ K}$  以下では低温でらせん磁気構造になることも報告されており[100, 101]、らせん磁気相の出現とともにワイル点が消失することも指摘されている[102]。単相の安定化には過剰な  $\text{Mn}$  が不可欠であ

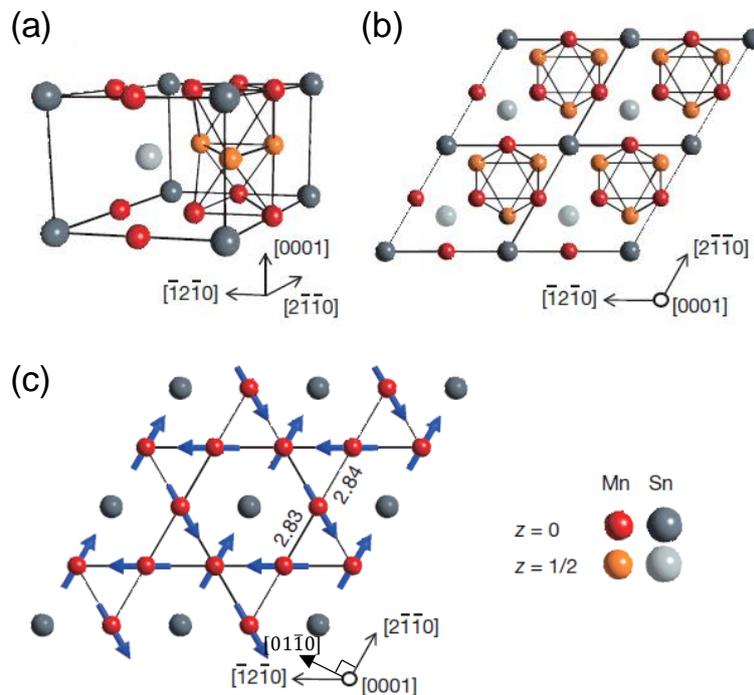


図 1.12  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の結晶構造と磁気構造[83]

(a)  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[01\bar{1}0]$ 、 $[0001]$ がそれぞれ  $a$ 、 $b$ 、 $c$  軸

(b)  $c$  面への投影図

(c)  $ab$  面内における磁気構造、矢印はそれぞれのスピンの容易軸

り、本論文では、室温においてカイラルなスピン構造を持つ  $\text{Mn} : \text{Sn} = 3 : 1$  に近い合金を  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と呼んでいる。

$\text{Mn}_3\text{Sn}$  では、各  $ab$  面には面内に約  $3\mu_B$  の磁気モーメントを持つ  $\text{Mn}$  がやや歪んだカゴメ格子を組むように配置しており、幾何学的なフラストレーションにより、ネール温度以下では非共面スピン構造を持つ反強磁性体であるが、 $2m\mu_B/\text{Mn}$  の微小磁化を持つことが指摘されている[96, 103]。このような微小磁化を持つ反強磁性体は、弱強磁性体や傾角反強磁性とも呼ばれており、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の場合には D-M(Dzyaloshinsky-Moriya)相互作用[104-106]が微小磁化の起源だと考えられている。

D-M 相互作用とは、2つのスピン  $\mathbf{S}_i$  と  $\mathbf{S}_j$  の間の midpoint に、局所的な反転対称性がない場合のスピン軌道相互作用を起源とする、 $\mathbf{S}_i$  と  $\mathbf{S}_j$  の間に働く反対称交換相互作用であり、 $J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  という形式の交換相互作用とは異なり、相互作用係数  $\mathbf{D}_{ij}^{\text{DM}}(\theta)$  を用いて式(1.11)のように  $\mathbf{S}_i$  と  $\mathbf{S}_j$  のベクトル積の形式で与えられる。

$$H = \mathbf{D}_{ij}^{\text{DM}}(\theta) \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad -(1.10)$$

式(1.11)は、通常は酸化物等の配位子を持つ物質において用いられることが多く、3原子系の場合には配位子が midpoint から変位し結合角  $\theta$  が定数であるときに、図 1.13 のように結合が一直線にならずに2つのスピンの傾くことを意味している。 $\mathbf{D}_{ij}^{\text{DM}}(\theta) \equiv \mathbf{D}$  は結晶中のスピン対に対して決まる軸性ベクトルであり、以下の式で与えられる。

$$\mathbf{D} = -2i\lambda J \left[ \sum_{n_1} \frac{\langle g_1 | \mathbf{L}_1 | n_1 \rangle}{E_{n_1} - E_{g_2}} - J \sum_{n_2} \frac{\langle g_2 | \mathbf{L}_2 | n_2 \rangle}{E_{n_2} - E_{g_2}} \right] \quad -(1.11)$$

$\lambda$  はスピン軌道相互作用の係数、 $\langle g_n |$  は磁性イオンの基底状態、 $\langle n_n |$  は励起状態である。対称性の議論から、D-M 相互作用が有限になるか  $\mathbf{0}$  になるかということと、ベクトル  $\mathbf{D}$  の向きが決定し、特に2つの磁性原子の間に空間反転対称性がある場合は  $\mathbf{D} = \mathbf{0}$  である。したがって、D-M 相互作用が出現するのは磁性原子間に空間反転対称性が無い場合のみである。このとき、 $\mathbf{D}$ 、 $\mathbf{S}_i$ 、 $\mathbf{S}_j$  が左手系を作って互いに直交しているときにエネルギーが1番小さくなり安定する。

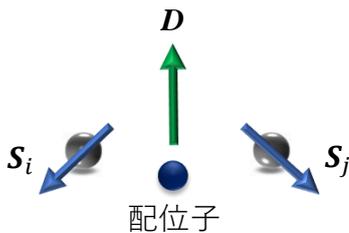


図 1.13 D-M 相互作用の模式図

軸性ベクトル  $\mathbf{D}$  に垂直面内で、スピンは角度を持つことでベクトル積  $(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$  を作り出す。

$\text{Mn}_3\text{Sn}$  の場合には(0001)面が鏡映面になっており、図 1.14 (a)の A、B、C の 3 原子のそれぞれのスピン  $\mathbf{S}_A$ 、 $\mathbf{S}_B$ 、 $\mathbf{S}_C$  に対して、 $c$  軸方向に平行な D-M ベクトル  $\mathbf{d}$  を考えると、式(1.12)の形式のエネルギーが加わる。

$$E_{\text{DM}} = \mathbf{d} \cdot (\mathbf{S}_A \times \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_B \times \mathbf{S}_C + \mathbf{S}_C \times \mathbf{S}_A) \quad -(1.12)$$

このとき、A、B、C において三角形と逆三角形でスピン構造の回転が逆に向くことで、エネルギーが低くなりスピン構造が安定化し、逆三角形の中でスピンが容易軸方向にわずかにキャントすることによって弱強磁性が発現していると考えられる。 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ と $[01\bar{1}0]$ に磁場を印加した場合の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  のスピン構造をそれぞれ図 1.14 (b), (c)に示す。

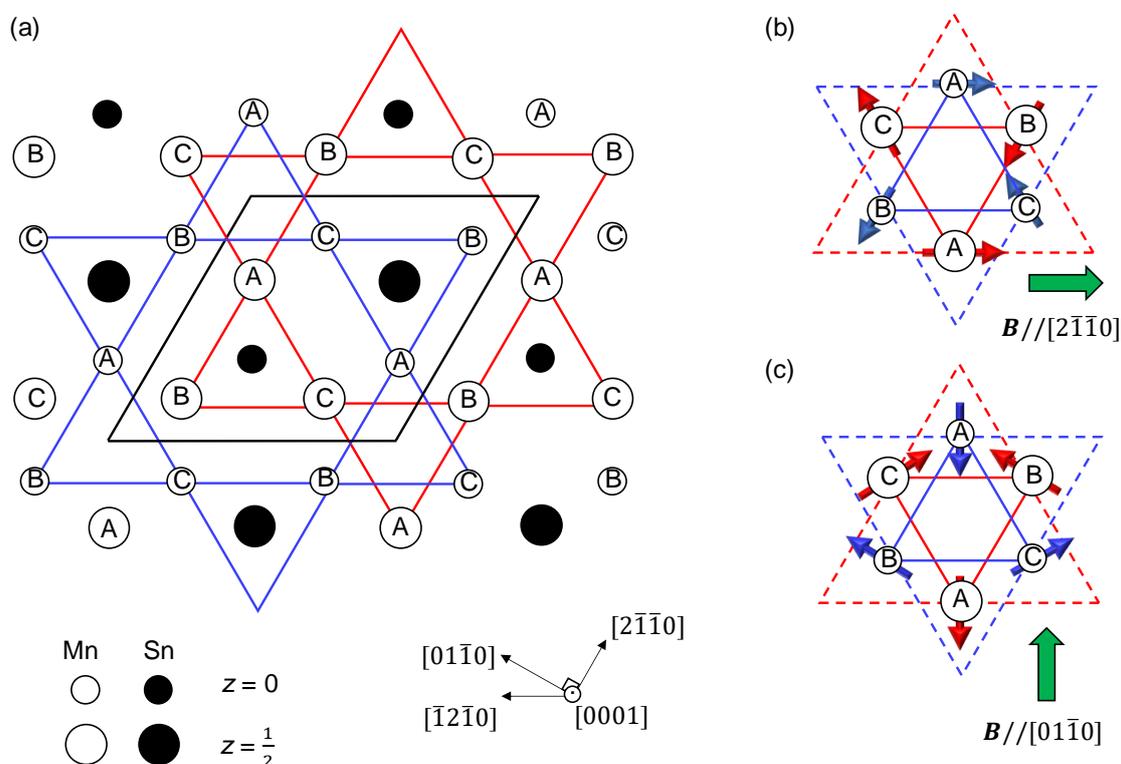


図 1.14  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の単位格子と磁場印加時のスピン構造

(a) 単位格子(黒実線)、 $z=0$  の Mn(青実線)、 $z=\frac{1}{2}$  の Mn(赤実線)

(b), (c) 磁場を $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向に印加した場合のそれぞれのスピン構造

$z=0$  と  $z=\frac{1}{2}$  の Mn スピンをそれぞれ青色、赤色で示しており、点線はそれぞれの容易軸を示している。

また、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ には磁気ドメインが存在することが理論により指摘されており[107]、磁気カー効果の測定[87]によって実験的にも観測されている。

図 1.15 (a)は、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ に存在する 6 種類の磁気ドメインの模式図であり、Mn のスピンは各カゴメ格子の層で逆 120 度構造というスピン構造をとる。2 層のカゴメ格子上的の 6 個のスピンを考えると、六角形で囲まれているようにスピン秩序のユニットを持ち、このユニットはクラスター磁気八極子と呼ばれている[87]。また、図 1.15 (b)のように外部磁場を $[01\bar{1}0]$ 方向に印加すると、ゼロ磁場では 6 種類存在する磁気ドメインが 2 種類の磁気ドメインになると考えられている。

図 1.15 (c)と(d)は、それぞれ室温での磁気カー効果による偏光面の回転(カー回転角)の磁場に対する応答と、室温での磁気カー効果による試料表面の観察像である。図 1.15 (d)の 1-8 は、図 1.15 (c)中での各点における測定結果に対応しており、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向の外部磁場により磁気ドメインの変化(灰色 $\leftrightarrow$ 黒色)が起こり、磁壁(黄色)が移動することを示している。

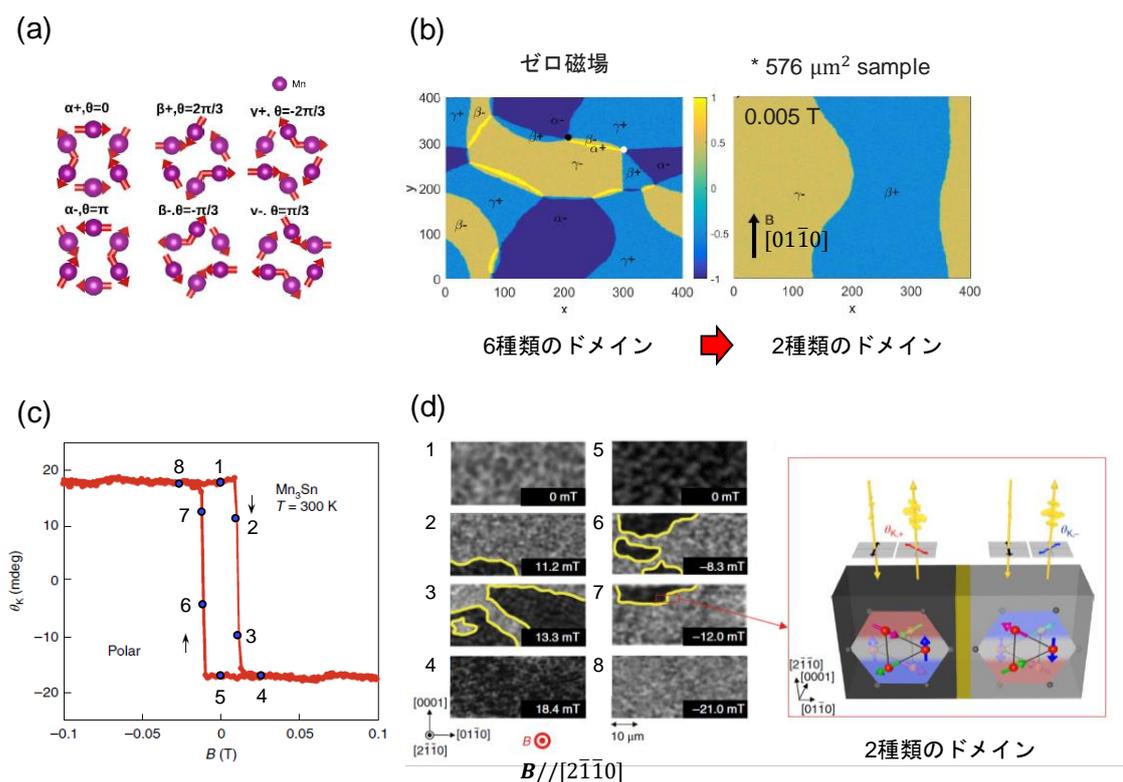


図 1.15  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の磁気ドメインと磁気カー効果

- (a) 6 種類の磁気ドメイン[107]
- (b) 外部磁場印加時の磁気ドメインの構造[107]
- (c) 磁気カー効果の磁気ヒステリシス[87]
- (d) 磁気カー効果による試料表面の観察像[87]

## 1.2.1 磁気輸送特性と電子状態

カイラル反強磁性体 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ が注目されるきっかけとなったのは、2015年に室温において巨大な異常ホール効果が観測されたことであり、図1.16 (a)に示すように、その値はこれまでの強磁性体における経験則で、磁化から予測される $0.01 \mu\Omega \text{ cm}$ という値を100倍以上も上回る $3 \mu\Omega \text{ cm}$ であった。この巨大な異常ホール効果は、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ の運動量空間に存在するワイル点に由来する仮想磁場に起因していると考えられており、反強磁性の副格子モーメントの反転に伴う反転磁場は約10 mTと非常に小さく、漏れ磁場も小さいためデバイスへの応用も期待されている[83]。

$\text{Mn}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Sn}, \text{Ge}$ )の系においては、古くから弱強磁性が外場とカップルすることで、反強磁性の副格子モーメントを反転することが知られていたが、 $\text{Mn}_3\text{X}$ 系では定比化合物が安定でないため、良質な試料を作製することが難しく、安定単相を得るためにMnを過剰にした物質や $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{Ge}$ 等のドーピングした物質で研究が進められていた[108, 109]。

図1.16 (a), (b)は、チョクラルスキー法で作製された $\text{Mn}_3\text{Sn}$ の異常ホール効果と磁気抵抗効果の測定結果であり、ホール抵抗のジャンプの際に電気抵抗には副格子モーメントの反転、すなわち反強磁性ドメインの反転に伴うスパイク状の変化が観測されている。また、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ と $[01\bar{1}0]$ 方向に磁場を印加した場合には、図1.14 (b), (c)のようにそれぞれスピン構造が異なり、反転磁場はほぼ同じであるが、異常ホール伝導度の値はスピン構造を反映して異なった値を取っていると考えられる。 $[0001]$ に磁場を印加した場合には磁気ヒステリシスは観測されず、磁場に比例した値を取っており、この結果は磁化の測定結果と比較すると類似した異方性である[83]。

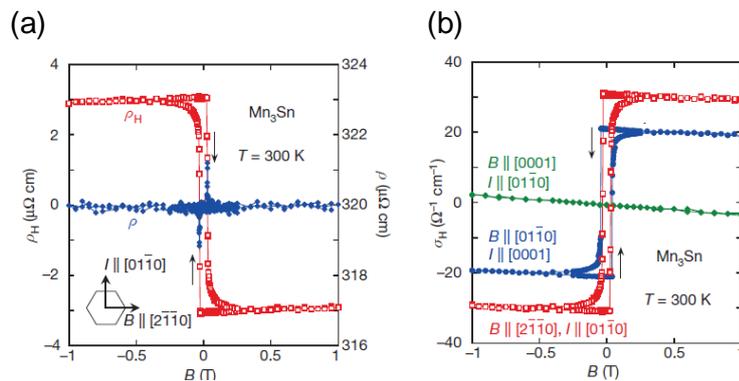


図 1.16 室温における  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の異常ホール抵抗率、電気抵抗率、異常ホール伝導度 (ここでは  $\text{Mn}_{3.02}\text{Sn}_{0.98}$  を  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と定義している。) [83]

- (a)  $B // [2\bar{1}\bar{1}0]$  の場合の異常ホール抵抗率と電気抵抗率  
 (b) 異常ホール伝導度の磁場方向依存性

次に、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ の組成比の異なる試料における電気抵抗率の温度依存性に関する先行研究を図1.17に示す。

図1.17 (a)はフラックス法、(b)はチョクラルスキー法、(c), (d), (e)はブリッジマン法により作製された試料を用いて測定された電気抵抗率である。 $\text{Mn}_{3.2}\text{Sn}$ においては、電気抵抗率の温度依存性は室温付近で一定になった後、 $c$ 軸方向の成分は360 K付近で極大値を取り、ネール温度 $T_N = 420$  Kに向かって減少し、 $T_N$ 以上の温度では線形に減少することが指摘されている[106]。図1.17の試料では合成方法や組成比が異なるが、室温以上の電気抵抗率の振る舞いはこれらの試料に共通しており、強い磁気的な非弾性散乱の存在を示唆している。一方で、合成方法が異なると図1.17 (a)や(e)にあるように室温以下でらせん磁気構造になる磁気転移点が見られることが報告されている[99-101]。

この結果から、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ の電気抵抗率は合成方法や組成比に対して非常に敏感であり、電気抵抗率の変化は他の磁気輸送係数と相関があるため、目的に合わせて合成方法と組成比を精密に変調することで、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ の物性を制御できることが期待できる。

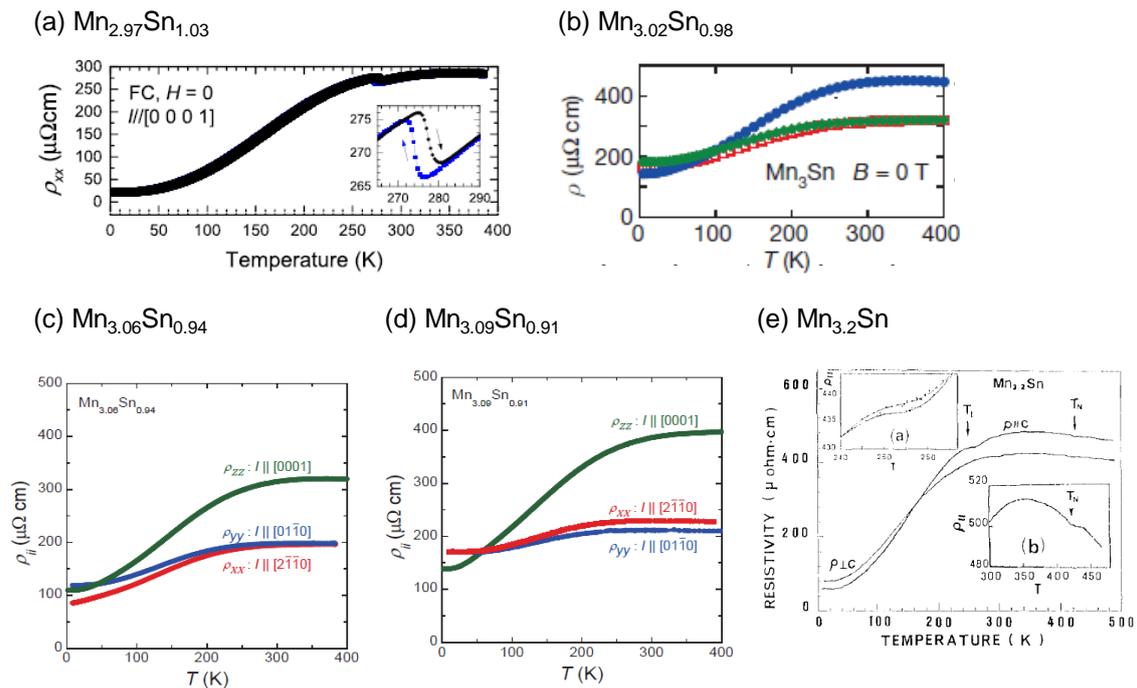


図 1.17  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の電気抵抗率の温度依存性

- (a) フラックス法で作製した  $\text{Mn}_{2.97}\text{Sn}_{1.03}$  の電気抵抗率[99]
- (b) チョクラルスキー法で作製した  $\text{Mn}_{3.02}\text{Sn}_{0.98}$  の電気抵抗率[83]
- (c) ブリッジマン法で作製した  $\text{Mn}_{3.06}\text{Sn}_{0.94}$  の電気抵抗率[62]
- (d) ブリッジマン法で作製した  $\text{Mn}_{3.09}\text{Sn}_{0.91}$  の電気抵抗率[62]
- (e) ブリッジマン法で作製した  $\text{Mn}_{3.2}\text{Sn}$  の電気抵抗率[108]

$\text{Mn}_3\text{Sn}$ の組成比の違いによる輸送特性の変化は、異常ホール効果と異常ネルンスト効果に関して報告がある。異常ネルンスト効果の主成分である熱電テンソルは、モットの式から異常ホール伝導度のエネルギー微分に比例するため、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ において発現が期待され、実験的にも観測されている[11, 62, 63]。ここでは、組成比に対して変化の大きい異常ネルンスト効果について述べる。

図1.18 (a)は、 $\text{Mn}_{3.06}\text{Sn}_{0.94}$ の異常ネルンスト効果の方向依存性の結果であり、微小磁化から予想される値よりも大きな異常ネルンスト効果が観測されている。また、図1.18 (b)は、200 Kにおける $\text{Mn}_{3.06}\text{Sn}_{0.94}$ と $\text{Mn}_{3.09}\text{Sn}_{0.91}$ の異常ネルンスト効果の測定結果であり、 $\text{Mn}_{3.06}\text{Sn}_{0.94}$ の方が $\text{Mn}_{3.09}\text{Sn}_{0.91}$ と比較して異常ネルンスト効果が大きいことが分かる。第一原理計算の結果によると、Mnドーピングによってフェルミ準位のシフトが起こり、フェルミ準位がワイル点に近づくに伴って曲率で特徴づけられる仮想磁場の寄与が大きくなるため、異常ネルンスト効果が大きくなると考えられている[62]。

このようなワイル点とフェルミ準位の距離に依存して、異常ネルンスト効果の増強が起こる現象については磁性体である $\text{Mn}_3\text{Sn}$ に限らず、非磁性体のワイル半金属TaPやTaAsにおいても観測されており、磁場によりワイル点の位置やフェルミ準位が変化することから、異常ネルンスト効果をプローブとしてバンド構造を特徴付けることが可能だと考えられている[60, 110]。

図1.18 (c)は、フェルミ準位に対する異常ネルンスト係数の変化であり、フェルミ準位がワイル点近傍に存在するときに異常ネルンスト効果が増強されていることが分かる[111]。

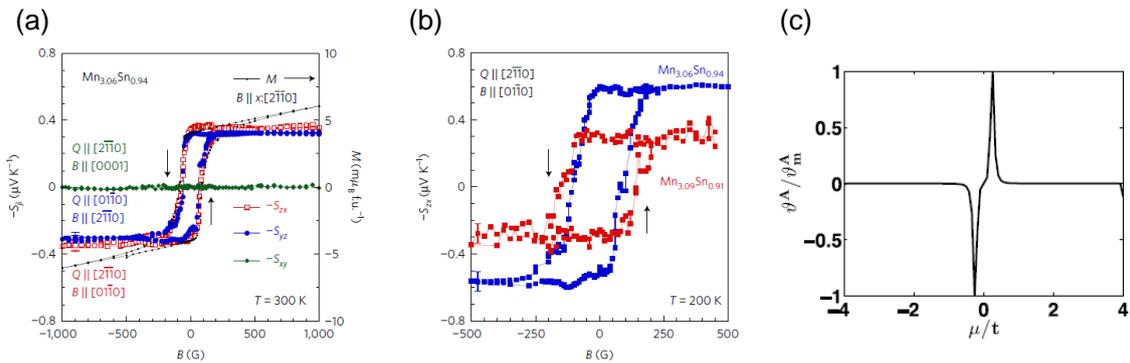


図 1.18  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の異常ネルンスト効果とフェルミ準位に対する依存性

- (a)  $B // [2\bar{1}10]$  の場合の方向依存性[62]
- (b)  $B // [01\bar{1}0]$  の場合の組成比依存性[62]
- (c) フェルミ準位に対する異常ネルンスト係数の変化[111]

フェルミ準位  $\mu$  をエネルギーパラメータ  $t$  で割った値を横軸としており、縦軸は  $\mu = 0.3t$  のときの異常ネルンスト係数  $\vartheta_m^A$  で異常ネルンスト係数  $\vartheta^A$  を規格化した値である。

Mn<sub>3</sub>Snのワイル点は、第一原理計算に加え光電子分光の実験を通して実証されている。

図1.19 (a), (b)は、第一原理計算によるMn<sub>3</sub>Snのバンド構造であり、図1.19(c), (d)に示すようにMn<sub>3.06</sub>Sn<sub>0.94</sub>において、バンドのクロス点（ワイル点）に対応する光電子強度が観測された[86]。

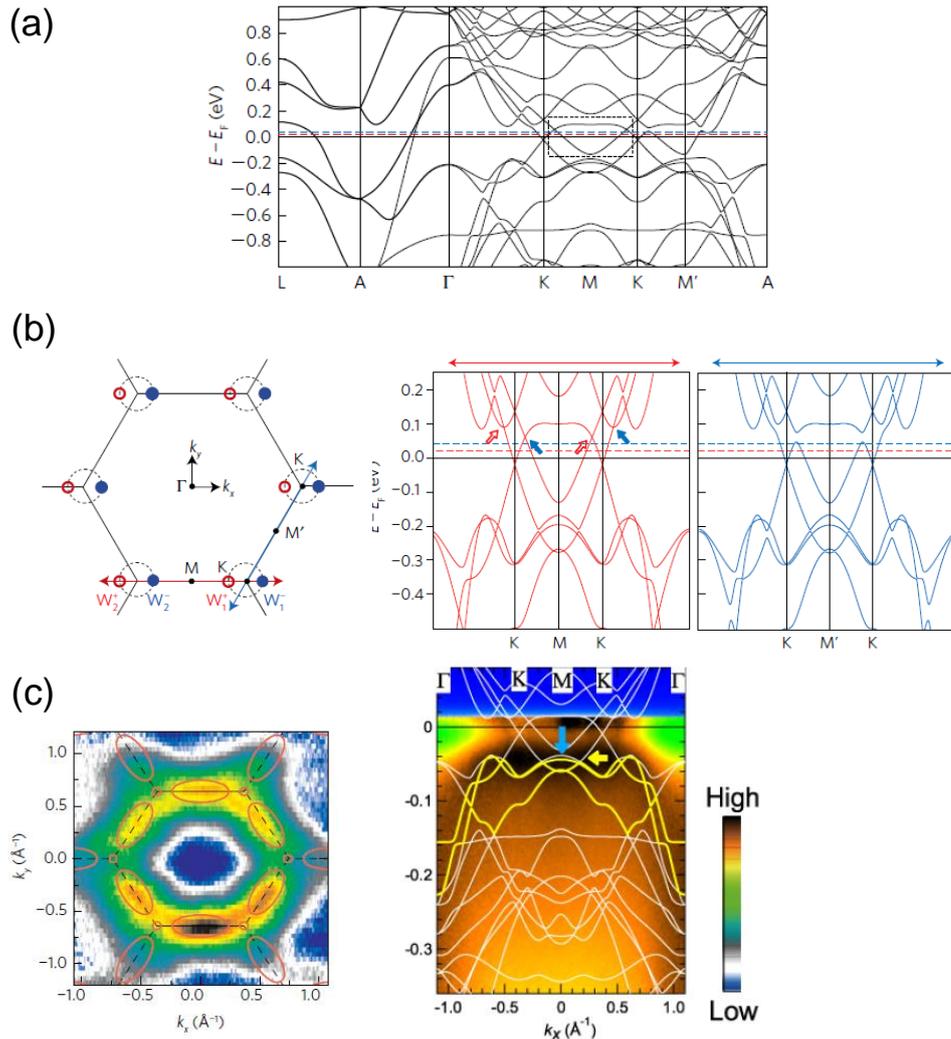


図 1.19 Mn<sub>3</sub>Sn のバンド計算と光電子分光の結果[86]

- (a) Mn<sub>3</sub>Sn のバンド構造、赤点線と青点線はそれぞれ Mn<sub>3.03</sub>Sn<sub>0.97</sub> と Mn<sub>3.06</sub>Sn<sub>0.94</sub> の試料のフェルミ準位に対応
- (b) 運動量空間における異なるカイラリティを持つワイル点の対と M 点、M'点周りのバンド構造、右図の矢印はワイル点の位置
- (c) 光電子分光で得られたエネルギーと運動量の関係と理論計算  
右図は、左図のフェルミ面の中でK-M-K方向で観測したバンド分散

また $\text{Mn}_3\text{Sn}$ に存在するワイル点は、カイラル異常に伴う負の磁気抵抗効果によっても実証されている。カイラル異常とは、ワイル点を持つ物質において電場を印加しないにも関わらず、印加された磁場と平行に電流が流れるという現象である。これは磁場の印加により異なる2つのワイル点間にエネルギー差が生じることで、その大きさに依存した電流が流れていると考えられている。

図1.20 (a)の赤いプロットは、 $\text{Mn}_{3.03}\text{Sn}_{0.97}$ におけるカイラル異常が期待される測定配置での電気伝導度の結果である。また、9 Tにおいて $c$ 軸の周りで磁場を回転させると、60 Kでは図1.20 (b)に示すように、電場と磁場が平行な $\theta=0$ で最も電気伝導率が高く、磁場をかけると抵抗が小さくなっていく負の磁気抵抗効果を示していることが分かる[86]。

このように、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ においてワイル点に起因した異常ホール効果やカイラル異常が観測されたことにより、これまで巨視的な応答がないと考えられていた反強磁性体においても、強磁性体に匹敵する応答を示す可能性が示され、強磁性体、反強磁性体、スピン液体等で観測されていた異常ホール効果を始めとする磁気輸送特性を新しい視点で理解する必要性が高まった。

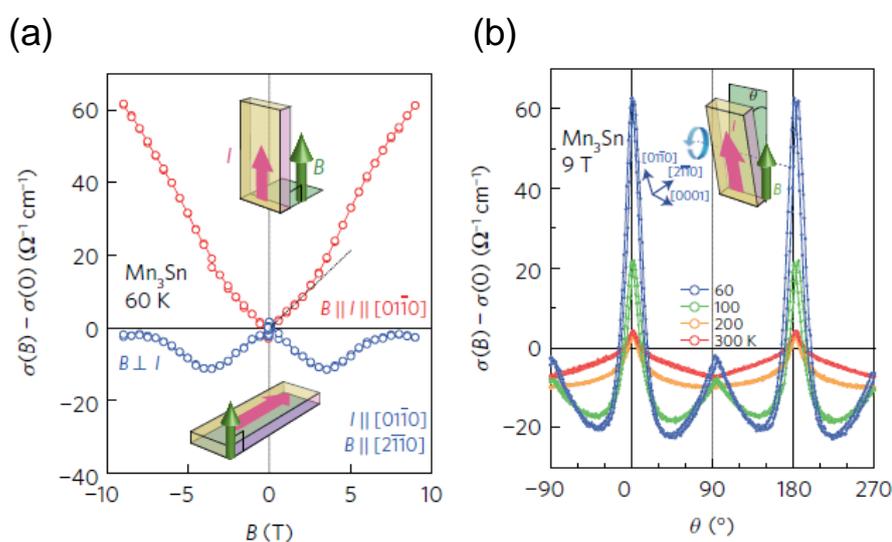


図 1.20  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の磁気抵抗効果[86]

(a) カイラル異常の測定配置( $\mathbf{B} // \mathbf{I}$ )と $\mathbf{B} \perp \mathbf{I}$ の配置での電気伝導率の磁場依存性

(b)  $c$  軸周りの回転磁場に対する電気伝導率の変化

理論研究においては、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ の異常ホール効果の実験結果ではマクロな双極子磁化に依存しないため、結晶の磁気点群対称性の破れをクラスター多極子という概念を用いて分類することで、高次のクラスター多極子による磁化と相関があることが明らかになった。

異常ホール効果の発現と磁気対称性の関係については、異常ホール伝導度の線形応答関数の変換性を計算することで、磁気点群と有限になるホール伝導度が対応付けされている[112]。特に物質に固有な内因性の異常ホール効果では、異常ホール伝導度の線形応答関数は、バンド構造のトポロジーと密接な関係を持つベリー曲率によって特徴づけられており、マクロな双極子磁化が有限になる対称性と異常ホール伝導度が有限になる対称性は、対称性の面で同じであることが知られている。したがって、高次クラスター多極子の導入は、双極子磁化では異常ホール効果を引き起こす対称性の破れを特徴づけられない $\text{Mn}_3\text{Sn}$ 等の非線形磁気構造を持つ物質に有効な概念であることが分かる。

このような実験と理論の進展により、これまで強磁性体を中心に発展してきたエレクトロニクス、スピントロニクスにおいても、 $\text{Mn}_3\text{X}$ 系の反強磁性体がデバイス応用に有効であることが示されている。良質な薄膜の作製に向けて研究が進んでおり[113]、特定の基板において組成制御を行うことで、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ 薄膜においてもスピン構造に由来する異常ホール効果が観測されている[114, 115]。

また、異常ホール効果は物質における他の物理量とも結びついているため、電子スピンを磁気、電気、光、熱を用いて制御することで、反強磁性体においても磁気光学効果、熱磁気効果、スピン流変換現象の観測が期待できる。

実際、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ では異常ホール効果に加え、特異な電子状態を特徴づける負の磁気抵抗効果[86]、異常ネルンスト効果[11, 62, 63]、磁気カー効果[87, 116]、磁気スピンホール効果[117]といった新規の現象が観測されており、第一原理計算によるバンド構造と、ワイル点に起因した負の磁気抵抗効果、異常ホール効果、カイラル磁気異常、光電子分光の実験結果から、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ はワイル磁性体だと考えられている[86]。

## 1.3 強磁性体 $\text{Co}_2\text{MnGa}$ の諸物性

### 1.3.1 ホイスラー合金

ホイスラー合金とは、Heuslerによって発見された $\text{Co}_2\text{MnAl}$ を始めとする $\text{X}_2\text{YZ}$ という組成式で表される物質群のことであり、 $L2_1$ 構造と呼ばれる規則格子を形成する合金である[118]。また、 $L2_1$ 構造においてX原子を交互に取り除くと組成式は $\text{XYZ}$ と表記され、単純立方と面心立方の2つの構造で構成された $C1_b$ 構造を取る合金を形成する。したがって、両者を区別するため $\text{X}_2\text{YZ}$ はフルホイスラー合金、 $\text{XYZ}$ はハーフホイスラー合金と呼ばれており、Xは希土類元素やIV族、V族の遷移金属元素、YはVI族以降の遷移金属元素、Zは4族や15族の元素となっている。また、ホイスラー合金には逆フルホイスラー合金、擬フルホイスラー合金、擬ハーフホイスラー合金も存在し、1.2節で述べたカイラル反強磁性体 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ は、XとYが同一元素の場合である擬フルホイスラー合金に属している。図1.21は、本節で扱う $\text{Co}_2\text{MnGa}$ と $\text{Mn}_3\text{Sn}$ の結晶構造とホイスラー合金及び、類似合金の関係をまとめたものである。

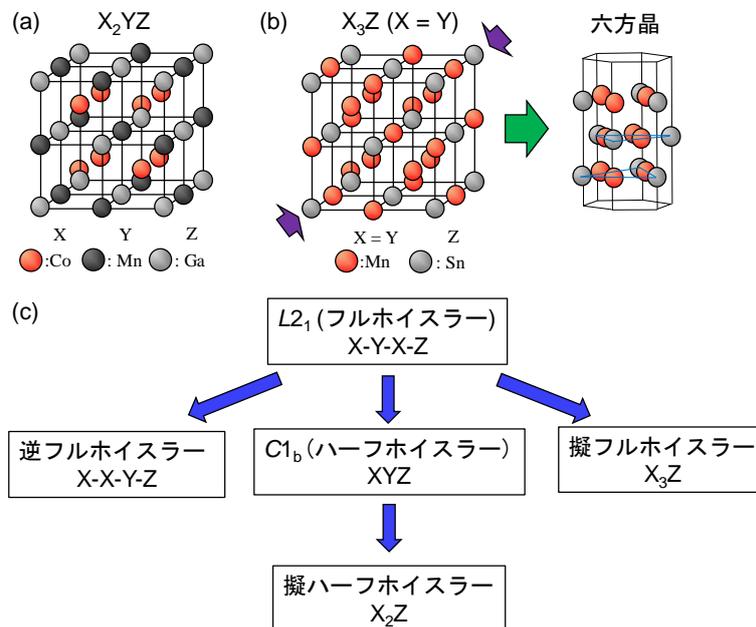


図 1.21  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  と  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の結晶構造とホイスラー合金の分類

(a) 強磁性フルホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  の結晶構造

(b) カイラル反強磁性体  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の結晶構造

擬ホイスラー合金は空間群によりさらに  $D0_3$ 、 $D0_{19}$ 、 $D0_{22}$  構造等に分類され、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  は  $[111]$ 方向(紫の矢印)の歪みにより六方晶系の  $D0_{19}$  に属している。

(c) ホイスラー合金の分類の模式図

これまでホイスラー合金は、主にハーフメタル材料[119-122]や熱電材料[123, 124]として研究されてきた。ハーフメタルとは、片方の電子スピンの金属的なバンド構造で、もう片方の電子スピンの絶縁体的なバンド構造を有する電子状態である。したがって、フェルミ面における状態密度のスピンの分極率が100となり、伝導に寄与する電子のスピンの向きが完全に揃うことになるため、高スピン偏極材料への応用が期待されている。

またホイスラー合金は、フェルミ準位における状態密度が極めて小さい擬ギャップを持つ場合があり、フェルミ準位が擬ギャップからシフトすると熱電係数が大きく変化するため、熱電変換材料としても研究されてきた。

ホイスラー合金は様々な物性を発現し、その組み合わせが多彩であるだけでなく、薄膜の場合には立方晶構造であるため半導体材料との整合性もよく、スピントロニクス分野において応用的な研究も数多く行われてきた。近年では理論研究の発展に伴い、スキルミオンやワイル磁性体といったトポロジーに起因したスピン物性が現れることが指摘され、基礎物性の解明が進んでいる[125]。

### 1.3.2 磁気輸送特性と電子状態

Co系フルホイスラー合金に関する研究は、当初第一原理計算により $\text{Co}_2\text{MnGe}$ と $\text{Co}_2\text{MnSi}$ がハーフメタル材料の候補物質として指摘されたため[126]、これら2つの材料を中心に研究が進んでいった。一方で、強磁性体 $\text{Co}_2\text{MnGa}$ は理論的にはハーフメタルの候補ではないが、フェルミ準位付近にアップスピンの状態密度の大きなピークがあるため、GaとGeの価電子数が1つ違うことを利用して $\text{Co}_2\text{MnSn}$ や $\text{Co}_2\text{MnGe}$ にGaドーピングすることによる高スピン偏極材料の研究等が行われた[127, 128]。

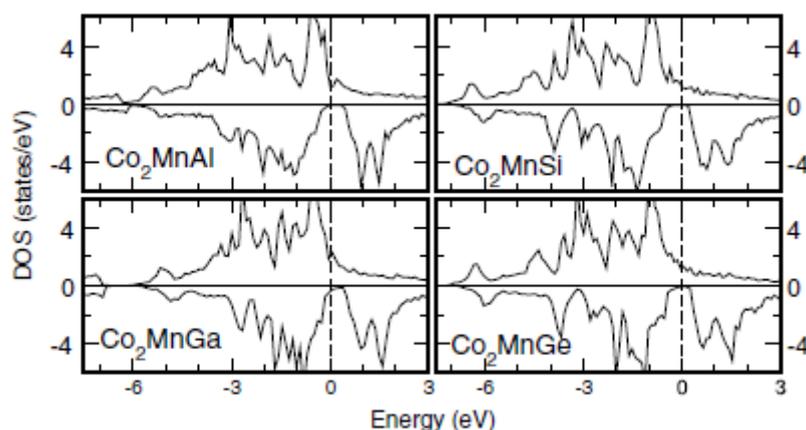


図 1.22  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}$ )の DOS [127]

その後、2016年に理論計算によりホイスラー合金 $X\text{Co}_2\text{Z}$  ( $X = \text{IVB or VB}$ ;  $Z = \text{IVA or IIIA}$ )の系において、ワイル点を持つ強磁性体が提案され[129]、2018年には実験的にも $\text{Co}_2\text{MnGa}$ 等のホイスラー合金[64, 130]や $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ [90-92]において、ワイル点が存在することによる巨大な異常ホール効果や異常ネルンスト効果が観測された。

図1.23は、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$ のワイル点がU-Z-Uに沿って存在することを示しており、フェルミ面の赤と青の星はワイル点に対応している。また、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$ の異常ネルンスト効果は室温以上の温度においても増加しているため、室温以上の温度でも使用可能な熱電素子材料として有効である。一方で、温度が低下すると熱電テンソルの横成分は対数的に増大しており、この増大はワイル点の性質が変化することに対応した量子臨界現象であるということが、ワイル点を仮定したモデル計算を行うことによって明らかになっている。また、磁気抵抗効果の測定からもカイラル異常による負の磁気抵抗効果が観測されており、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$ はワイル磁性体だと考えられている[64]。

これまでホイスラー合金の熱電特性の向上には、擬ギャップの存在に基づく物質設計が有効であると考えられていたが、ワイル磁性体 $\text{Co}_2\text{MnGa}$ の発見によって電子状態におけるトポロジーに注目した物質設計も熱電性能の向上に有効であることが示された。

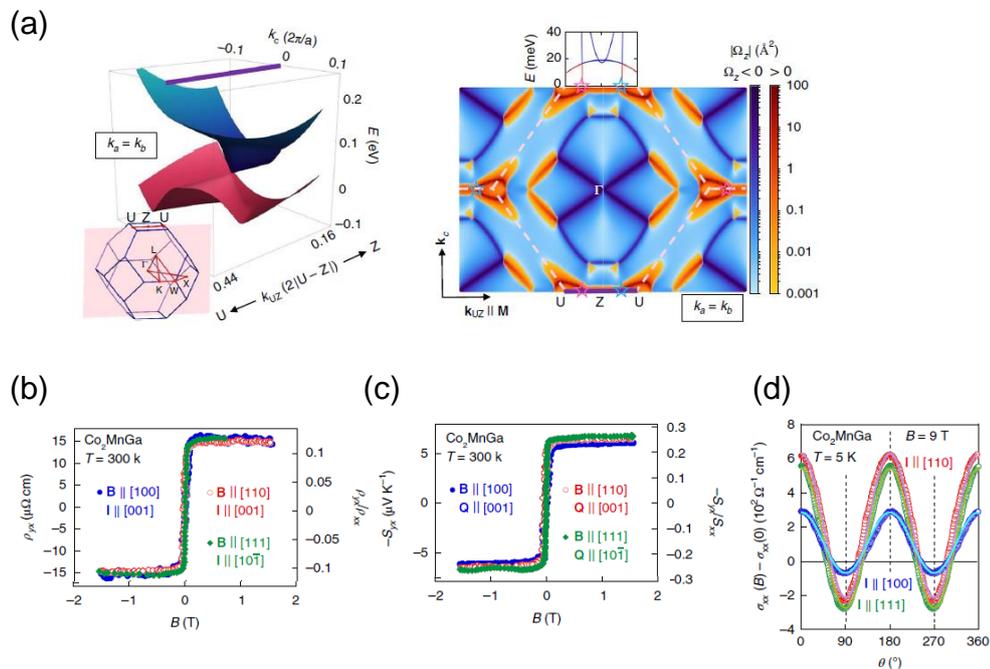


図 1.23 (a)  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  のフェルミ面とワイル点の位置 [64]

(b) 異常ホール効果の方向依存性

(c) 異常ネルンスト効果の方向依存性

(d) カイラル異常に伴う負の磁気抵抗効果

## 1.4 本研究の目的

これまでの磁性体を用いた熱電効果に関する研究では、熱電効果が大きいことに加え、耐久性が高く安価で毒性のない物質を用いた材料が探索されてきた。しかしながら、異常ネルンスト効果のように温度勾配と電場が直交している性質を利用すれば、熱電発電という用途ではエネルギー変換効率がゼーベック効果より低い場合でも、低コストで大面積化できればコスト当たりの発電量では十分に利点があると考えられる。

本論文で研究対象としたカイラル反強磁性体  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と、強磁性体  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  はワイル磁性体であり、特に  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  はカゴメ格子の結晶構造と非共面磁気構造を持ち、磁化が非常に小さいにも関わらず強磁性体に匹敵する異常ホール効果や異常ネルンスト効果を発現するため、反強磁性体を用いた漏れ磁場の小さい集積化したメモリや素子への応用が期待できる。

以下に第4、5、6章の目的を述べる。また、本研究で得られた結果を理解する上で重要な基礎理論と実験手法についてはそれぞれ第2章と第3章にまとめた。

### 第4章 単結晶 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ における異常ネルンスト効果

$\text{Mn}_3\text{Sn}$ は、カゴメ面内において容易軸方向に磁場を印加すると、微小な自発磁化の発生とともに異常ネルンスト効果が現れ、反強磁性ドメインの反転に伴い異常ネルンスト効果に由来する電圧の磁気ヒステリシスの観測が可能である。熱電素子への応用を考える際、素子サイズを自由に変えることで素子の適用範囲が広がる。試料サイズに対して、バルク単結晶 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ の異常ネルンスト信号の大きさが一定であるかについては自明ではないため、単結晶バルク $\text{Mn}_3\text{Sn}$ とFIBを用いて作製した $\text{Mn}_3\text{Sn}$ 微細素子における異常ネルンスト効果の評価を試みた。

### 第5章 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ 微細素子における磁気ドメインと磁気輸送特性

$\text{Mn}_3\text{Sn}$ は反強磁性ドメインを持つことが指摘されており、そのドメインが磁気輸送特性に現れることが期待される。強磁性体は外部磁場がない場合には単結晶、多結晶を問わず磁区構造を持っており、試料サイズを小さくすると磁気異方性、磁壁エネルギー、漏れ磁束を最小化する磁気構造に安定化する。したがって、単結晶バルク $\text{Mn}_3\text{Sn}$ を微細素子化することによって、磁気ドメインが磁気輸送特性に与える寄与を磁気抵抗効果、異常ホール効果、異常ネルンスト効果を通して明らかにすることを目指した。

## 第6章 Co<sub>2</sub>MnGa微細素子における異常ネルンスト効果

強磁性体Co<sub>2</sub>MnGaは、運動量空間に存在するワイル点によって巨大な異常ホール効果や異常ネルンスト効果が発現すると考えられている。Co<sub>2</sub>MnGaに関してもFIBで微細素子化することにより、異常ネルンスト効果の試料サイズ依存性について明らかにすることを目指した。

また、低温では室温と比較してCo<sub>2</sub>MnGaの熱電テンソルの横成分が対数的に増大することが指摘されているため、電極にFIBで作製したW電極とPt電極を用いたCo<sub>2</sub>MnGa微細素子を作製し、室温だけでなく、微細素子の低温における磁気抵抗効果や異常ネルンスト効果の評価を目指した。

# 第2章

## 基礎理論

### 2.1 磁気輸送現象

金属や半導体の基本的な電気伝導と熱伝導現象は、Drude モデルにおいて電荷キャリアとイオン衝突を用いてよく説明できることが知られている。しかしながら、このモデルでは磁性体において特殊な形状を持つ試料を除いては、磁気抵抗効果等の磁気輸送現象を正しく説明することができない。これは、キャリアの速度分布が考慮されていないためであり、磁性体において電流密度を求める際には、ボルツマン方程式によって与えられる非平衡状態の分布関数を用いてキャリアの平均速度を求める必要がある。この章では、各輸送現象とその起源を現象論的に説明するとともに、必要に応じてボルツマン方程式により、微視的な観点から記述することで本研究とのつながりを明らかにする。

#### 2.1.1 異常ホール効果

通常のホール効果は、図 2.1 に示すように  $xy$  平面上に置かれた平板上の試料の  $x$  方向に電流  $I$  を流し、 $z$  方向に磁場  $B$  を印加した場合に  $y$  方向に電場(ホール電場)が生じる現象である。ここでは、Drude モデルを用いてこの現象を説明する。速度  $v$  で運動する質量  $m$ 、電荷  $q$  のキャリアに働くローレンツ力を考えると、キャリアについての運動方程式は以下ようになる。

$$m \frac{dv}{dt} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad -(2.1)$$

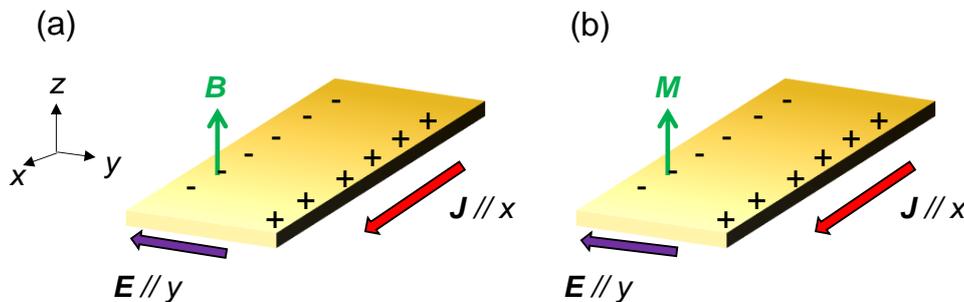


図 2.1 (a) ホール効果 (b)異常ホール効果の模式図

ここで、 $v_y = \dot{v}_y = 0$ により、

$$E_y = v_x B_z = \frac{J_x}{nq} B_z \quad -(2.2)$$

$n$  はキャリア密度、 $J_x$  は電流密度であり、 $J_x = qn v_x$  の関係式を用いた。

式(2.2)より、ホール電場と磁場は比例関係にあることが分かり、単一バンドの系では、比例係数としてホール係数  $R_0$  は以下の式で定義される。

$$R_0 \equiv \frac{E_y}{J_x B_z} = \frac{1}{nq} \quad -(2.3)$$

ホール効果の議論では、式(2.4)で表されるホール抵抗率  $\rho_{yx}$  がよく用いられる。これは  $x$  方向に電流を流した場合の横電圧を測定することで直接求めることができるためである。

$$\rho_{yx} \equiv \frac{E_y}{J_x} = R_0 B_z = \frac{B_z}{nq} \quad -(2.4)$$

一方、ホール伝導度と呼ばれる横伝導度  $\sigma_{xy}$  も用いられ、以下のように計算できる。

$$\sigma_{xy} = \frac{\rho_{yx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2} \quad -(2.5)$$

また、ホール抵抗率は  $q$  に比例するため、キャリアの符号とキャリア密度を求めることができる。

一方で、強磁性金属ではこのホール効果以外に磁化  $M$  に比例した寄与が存在することが観測されており、経験的に次の関係式を満たすことが知られている。このような強磁性体の磁化に起因するホール効果は、特に異常ホール効果と呼ぶ。図 2.2 は Ni における異常ホール効果の測定結果である。

$$\rho_{yx} = R_0 B_z + R_S M_z \quad -(2.6)$$

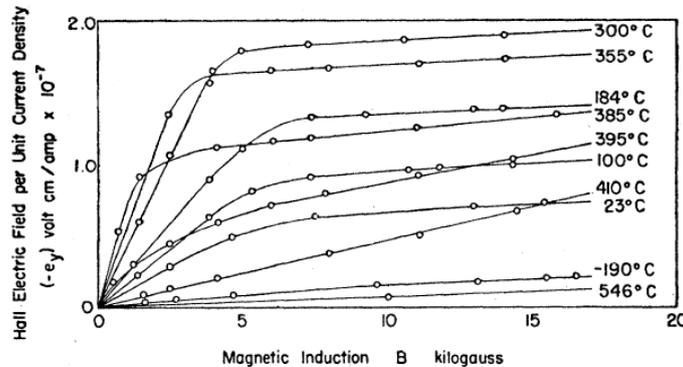


図 2.2 Ni における異常ホール効果[131]より引用、データは[132]

式(2.6)の第一項を正常項、第二項を異常項と呼び、それぞれ与える効果を正常ホール効果、異常ホール効果と呼ぶ。また、 $R_0$ は正常ホール係数、 $R_S$ は異常ホール係数と呼ばれている。異常ホール効果の起源は、磁化に起因した内部磁場によるローレンツ力では説明することができないため、その起源をめぐる論争が続いている[133-135]。

その理論的説明は、大きく分けて外因性と内因性の2つの起源がある。

### 外因性機構

外因性機構によるモデルでは、不純物によって散乱される際に、電子がスピン軌道相互作用により曲げられることによって生じるとする **skew** 散乱機構 [133]と、電子が散乱される際に、スピン軌道相互作用によって電子の持つ運動量が横にずれることで横応答を生じるとする **side-jump** 機構[134]が知られている。

これらの理論では、通常スピン軌道相互作用と不純物散乱とを摂動で取り扱う必要がある。**skew** 散乱では、不純物ポテンシャルとスピン軌道相互作用を、3次の項まで正しく取り扱わなければならないことが知られている。

また **side-jump** 機構では、スピン軌道相互作用が群速度の垂直成分を与える異常速度を計算に含める必要がある。**skew** 散乱からの寄与は、緩和時間 $\tau$ の1次に比例し( $\rho_{yx} \propto \rho_{xx}$ )、サイドジャンプ機構からの寄与は、 $\tau$ に依存しない( $\rho_{yx} \propto \rho_{xx}^2$ )であることが知られている[136]。

### 内因性機構

内因性機構では、伝導電子自身のスピン軌道相互作用によって異常ホール効果が生じると考えられている[135]。この理論では、スピン軌道相互作用項を加えた周期ポテンシャル中を運動する電子のハミルトニアンで、周期ポテンシャルを摂動と扱うことで横方向に異常な速度が現れ、異常ホール効果が生じるとしている。近年になってこの内因性機構はヒルベルト空間における位相幾何学的な概念であるベリー位相によって理解できることが明らかになった[136-138]。

ベリー位相 $\Omega(\mathbf{k})$ は、外部パラメータ(例えば磁場)の変化に対する電子状態の断熱変化に伴う位相因子であり、パラメータ空間における磁場とみなすことができる。ベリー位相の定義については[139]を参照されたい。

ここで電場 $\mathbf{E}$ が印加された電子系を考えると、電磁場によるベクトルポテンシャル $\mathbf{A}(t)$ を用いてゲージ不変な結晶運動量は式(2.7)で与えられ、それに対応する群速度 $\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$ は以下の式で与えられる。 $n$ はバンド指標であり、 $E$ はエネルギー、 $|u\rangle$ はエネルギー固有状態を表している。

$$\mathbf{k} = \mathbf{q} + \frac{e}{\hbar} \mathbf{A}(t) \quad (2.7)$$

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \times \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) \quad (2.8)$$

$$\boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times (-i \langle u_n(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} | u_n(\mathbf{k}) \rangle) \quad (2.9)$$

バンド構造のみを反映した半古典的運動方程式は、ベリー曲率 $\boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k})$ を考慮に入れると次のように変更される。ベリー曲率は、波数空間で無限小のループを描いて波数が変化した場合に、波動関数が得る位相に対応している。

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} - \dot{\mathbf{k}} \times \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}) \quad (2.10)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \quad (2.11)$$

したがって、外部磁場 $\mathbf{B}$ が0の場合においても電場と直交方向に電子の運動が生じることが分かる。ここで2次元系を考え、 $\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k})$ の $z$ 成分のみ有限であるとすると、フェルミ分布関数 $f(E_{\mathbf{k}})$ を用いて異常ホール伝導度は以下の式で導出される。

$$\sigma_{xy} = -\frac{e^2}{\hbar} \int \frac{d^2k}{2\pi} f(E_{\mathbf{k}}) \Omega^z(\mathbf{k}) \quad (2.12)$$

したがって、内因性機構ではホール伝導度はベリー曲率によって決定され、不純物散乱に影響されない。また、 $\rho_{yx} \propto \rho^2$ の関係が導かれている。

図 2.3 に内因性機構と外因性機構の概念図を示す。

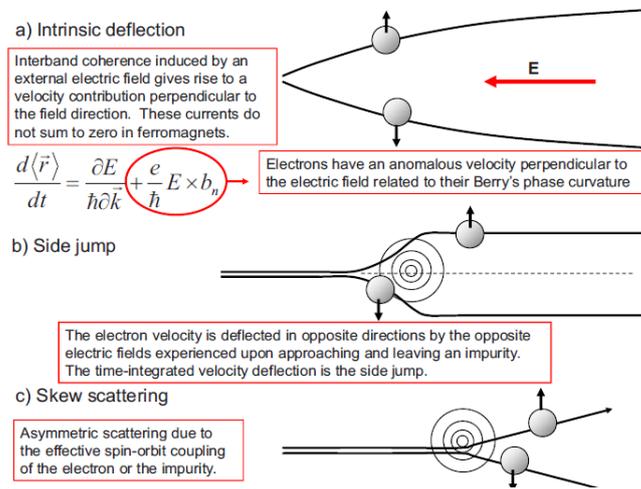


図 2.3 内因性機構と外因性機構の概念図[136]

- (a) 内因性機構の概念図: ベリー曲率 $b_n$ に比例した異常速度を得る。
- (b) スキュー散乱機構の概念図: スピン軌道相互作用による散乱方向のスピンの依存性により生じる。
- (c) サイドジャンプ機構: スピン軌道相互作用によって電子の持つ運動量が横にずれることによって横応答を生じる。

一般に、各機構によるホール効果への寄与は同時に生じる。そこで、実際の系でどの機構によって異常ホール効果が起源になっているのかを明らかにすることが試みられてきた。区別する方法としては、ホール抵抗率と縦の抵抗率の間の関係を利用することが考えられるが、これでは **side-jump** 機構と内因的効果は区別することができない。そのような中で近年、異常ホール効果の起源は縦抵抗率によって分けられる3つの領域で異なるという理論的研究が行われた。

図2.4はホール伝導率と電気伝導率の関係を示している[140]。この図では、抵抗率の小さい極限では **skew** 散乱機構が支配的で  $\rho_{yx} \propto \rho$  が成り立ち、抵抗が大きくなるにつれ内因的効果も大きくなり徐々に  $\rho_{yx} \propto \rho^2$  へと近づくという。

このような縦抵抗率に応じて機構が入れ替わっていく現象は、異常ホール効果のクロスオーバー現象と呼ばれ、実験値の一部を除きよく説明することに成功している。また、個々の物質における異常ホール効果に関する研究は、理論・実験の両面で現在も急速に進展している。

これまで説明してきた異常ホール効果は、いずれも磁化  $M$  に比例した現象であったが、近年では必ずしも磁化  $M$  に比例しない非従来型の異常ホール効果が観測されている。ここでは、非共面磁気構造によって生じるベリー曲率に由来するトポロジカルホール効果と、運動量空間のワイル点によって生じるベリー曲率に由来する異常ホール効果について述べる。

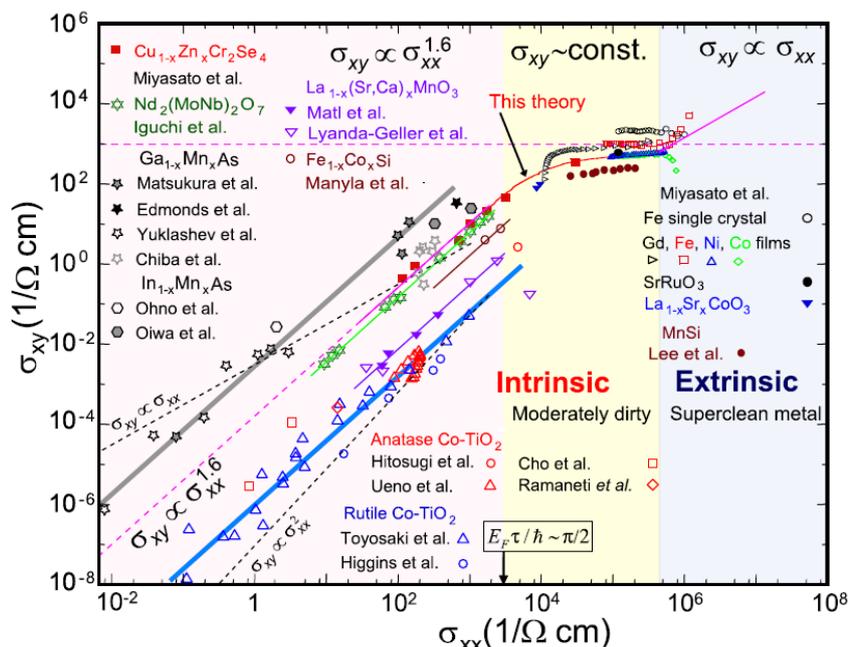


図2.4 異常ホール効果に対する理論的なスケーリング則と実験結果[140]

## トポロジカルホール効果

これまでの、運動量空間においてスピン軌道相互作用が存在するために、電子がベリー曲率を獲得し異常ホール効果が生じることを説明した。しかしながら、非共面的な磁気構造上を運動する伝導電子を考えた場合には、強い s-d 相互作用によって伝導電子がそのスピンを磁気構造のスピンの向きに揃えながら運動するため、実空間におけるベリー位相を得る。ベリー位相は、ベリー曲率  $\sin\theta(\nabla\theta \times \nabla\phi)/2$  を面積分したものである。ここで、 $\theta$ 、 $\phi$  はそれぞれ磁気構造の緯度角と経度角である。このベリー位相由来のホール効果は、トポロジカルホール効果と呼ばれており、スピン軌道相互作用が存在しない場合にも生じると考えられている。また、非共面的な磁気構造はスカラースピンカイラリティと呼ばれる量で特徴付けられ、電子が獲得する位相はスカラースピンカイラリティに比例する。図 2.5 (a) のように、非共面的な磁気構造にそのスピンの向きを束縛された伝導電子が  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  と飛び移る場合には、伝導電子は次の様なベリー位相を獲得する[136, 141]。

$$\phi_{\text{eff}} = \frac{\Omega}{2} \propto \mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3) \quad -(2.13)$$

ここで、 $\mathbf{S}$  は伝導電子のスピン、 $\mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{S}_2 \times \mathbf{S}_3)$  はスカラースピンカイラリティであり、 $\Omega$  は 3 つのスピンが張る立体角である。このベリー位相は実空間における仮想磁束の様に働き、ホール効果を誘起する。

図 2.5 (b) は B20 型化合物 MnSi におけるホール測定の結果であり、磁化に依存しない  $\Delta\rho_{xy}$  の成分が現れていることが分かる[142]。トポロジカルホール効果は、MnSi 以外にもパイロクロア結晶構造を持つ遍歴強磁性金属  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [143] や  $\text{P}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [144] 等でも観測されている。

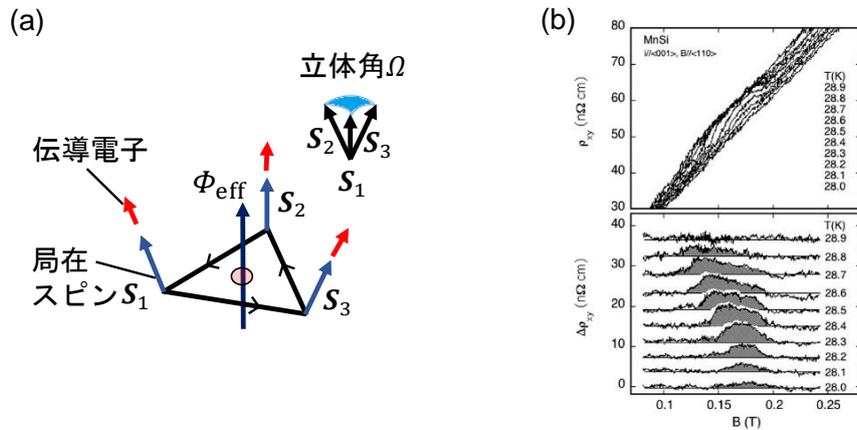


図 2.5 (a) スカラースピンカイラリティと立体角 (b) MnSi におけるトポロジカルホール効果であり、下図の  $\Delta\rho_{xy}$  は磁化に依存しない成分[142]

ワイル半金属におけるホール効果 (式の導出には[145, 146]を参照した。)

1章 1.14 節では、ワイル半金属はワイル点と呼ばれる特殊なバンド構造を持ち、ワイル点はトポロジカルな性質によりカイラリティの符号が異なるペアとして存在するため、波数空間におけるベリー曲率のモノポールとアンチモノポールとして働き、ワイル点近傍の電子は仮想磁場を感じることを述べた。

ここでは、ワイル半金属の電子状態を記述する有効ハミルトニアンを考えることで、ワイル点とホール効果の関係を明らかにする。

また乱れの効果は無視し、 $z$  方向にスピン分裂した状態を表す以下の有効ハミルトニアンを考える。

$$\mathcal{H}(k_x, k_y, k_z) = \sum_{\mu=1}^4 R_{\mu}(k_x, k_y, k_z) \alpha_{\mu} + b \sum_3 \quad - (2.14)$$

ここで、

$$\alpha_{\mu} = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{bmatrix} (i = 1, 2, 3), \quad \alpha_4 = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix} \quad - (2.15)$$

はディラックのアルファ行列と呼ばれている。また、 $z$  方向にスピン分裂した状態を考えているので、

$$b \sum_3 = b \begin{bmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{bmatrix} \quad - (2.16)$$

としている。固有方程式を

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}) |u_{n\mathbf{k}}\rangle = E_{n,\mathbf{k}} |u_{n\mathbf{k}}\rangle \quad - (2.17)$$

と書くと、ホール伝導率は以下のベリー接続 $\mathbf{a}(\mathbf{k})$ 及び、ベリー曲率 $\mathbf{b}(\mathbf{k})$

$$\mathbf{a}(\mathbf{k}) = -i \sum_{E_{n,\mathbf{k}} \leq E_F} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad - (2.18)$$

$$\mathbf{b}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{a}(\mathbf{k}) \quad - (2.19)$$

とフェルミ分布関数 $f(E_{n,\mathbf{k}})$ を用いて、

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{\hbar} \int_{\text{BZ}} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} b_z(\mathbf{k}) f(E_{n,\mathbf{k}}) \quad - (2.20)$$

で与えられ、式(2.19)はフェルミ準位 $E_F$ の値によらず成立する。ここで、フェルミ準位がワイル点に位置する $E_F = 0$ の場合を考える。ワイル半金属は3次元系であるが、ここでは $(k_x, k_y, k_z)$ のうち、 $k_z$ を固定し2次元の問題として考えることにする。この場合には、式(2.14)を $(k_x, k_y)$ 空間で定義される2次元ハミルトニアンだと思ふことにすると、ホール伝導率は、

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{(2\pi)^2 \hbar} \int_{-\pi}^{\pi} dk_z v(k_z) \quad - (2.21)$$

と書ける。ここで、

$$v(k_z) = \frac{1}{2\pi} \int dk_x dk_y b_z(k_x, k_y, k_z) \quad -(2.22)$$

であり、 $(k_x, k_y)$ 平面がワイル点を含むとき、 $k_z$ の値がワイル点のそれと一致し、2次元ハミルトニアンはギャップレスとなる。これは、異なる整数量子ホール相の間のトポロジカル相転移であることを意味しており、運動量空間で $(0, 0, \pm K_0)$ の2点にワイル点がある場合には、 $k_z < -K_0$ 及び、 $k_z > K_0$ で $v(k_z) = 0$ であり、 $-K_0 < k_z < K_0$ で $v(k_z) = 1$ となるため、ホール伝導度は2つのワイル点を結ぶ距離 $2K_0$ だけに依存する式(2.22)で与えられる。

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{(2\pi)^2 \hbar} 2K_0 \quad -(2.23)$$

したがって、ワイル半金属ではワイル点の位置が重要である。

一方で、ワイル磁性体  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  ではバンド構造は半金属ではないが、ワイル点近傍にフェルミ準位が位置していることによって、非従来型のホール効果が発現していると考えられる。その他にも、図 2.6 に示すように様々な物質で非従来型の異常ホール効果が観測されている。

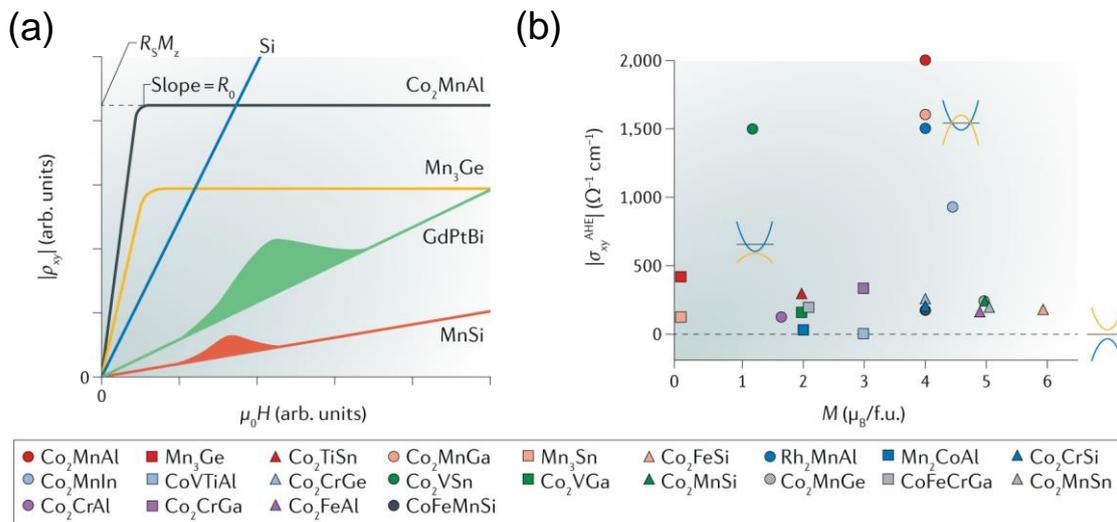


図 2.6 (a) 様々な物質における外部磁場に対するホール抵抗率[125]

(b) ホイスラー合金における磁化に対する異常ホール伝導度[125]

## 2.1.2 異常ネルンスト効果 (式の導出には[147, 148]を参照した。)

金属中においては電流も熱流も電子を運ぶと考えられているため、両者には相関があり、異常ネルンスト効果は、図 2.7 に示すように異常ホール効果の電流が熱流に置き換わった現象と考えることができる[149, 150]。異常ホール効果と異常ネルンスト効果の間には、線形応答におけるモットの関係式[52, 151]があり、ボルツマン方程式を用いて半古典的に導出できる。

以下に導出過程を示す。

まず熱電係数の一般的な式を求める。電場  $\mathbf{E}$  と温度勾配  $\nabla T$  がある場合には、電流密度  $\mathbf{J}$  と熱流  $\mathbf{Q}$  は次式で表される。

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} - \alpha \nabla T \quad (2.24)$$

$$\mathbf{Q} = \Pi \mathbf{E} - \lambda \nabla T \quad (2.25)$$

ここで、 $\sigma$  は電気伝導率テンソル、 $\alpha$  は熱電テンソル、 $\Pi$  はペルチェテンソル、 $\lambda$  は熱伝導率テンソルである。試料が  $xy$  平面において等方的な場合に  $z$  軸方向に磁場をかけると、 $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx}$ 、 $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ 、 $\alpha_{xy} = -\alpha_{yx}$ 、 $\lambda_{xx} = \lambda_{yy}$ 、 $\lambda_{xy} = -\lambda_{yx}$  となる。また、ホール伝導度と熱伝導度はキャリアの符号によって符号が変わるが、ペルチェ伝導度の符号はキャリアによらないという特徴がある。電流密度  $\mathbf{J} = \mathbf{0}$  のとき、

$$\mathbf{E} = S \nabla T \quad (2.26)$$

$$S = \rho \alpha \quad (2.27)$$

である。ここで、 $y$  方向の熱流及び、温度勾配を無視すると、

$$\alpha_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx} \quad (2.28)$$

$$\alpha_{xy} = \sigma_{xx} S_{xy} + \sigma_{xy} S_{xx} \quad (2.29)$$

となる。

次にボルツマン方程式から熱電係数を求める。電気伝導で取り扱う状態は、電場下で電子が平均として一定の方向に流れているという非定常状態である。非平衡状態の分布関数を  $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$  とするとボルツマン方程式は、

$$\left( \frac{\partial f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right)_c = \frac{\partial f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \frac{d\mathbf{k}}{dt} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \quad (2.30)$$

と表される。また、 $\hbar \dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{B})$  である。ここで、平衡状態の分布関数を  $f_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}, t)$  とすると、系が何らかの原因で平衡状態からずれた場合に平衡状

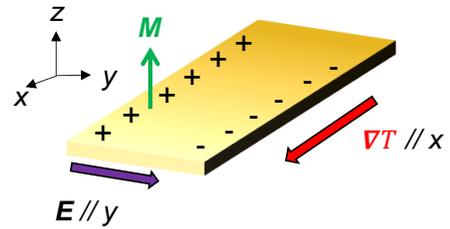


図 2.7 異常ネルンスト効果の模式図  
 $M$ 、 $\nabla T$ 、 $\mathbf{E}$  はそれぞれ磁化、温度勾配、電場を表しており、互いに直交する。

態に戻ろうとすると考えられる。緩和時間近似では、このときの速度は非平衡状態と平衡状態の分布の差 $f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0$ に比例すると仮定し、衝突項を

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}\right)_c \approx -\frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0}{\tau_{\mathbf{k}}} = -\frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau_{\mathbf{k}}} \quad -(2.31)$$

と表せる。 $g_{\mathbf{k}}$ は緩和時間近似を用いると定常状態である時間に依存しない解として、

$$g_{\mathbf{k}} = \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) \tau_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \left[-e\mathbf{E} + (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_F) \frac{-\nabla T}{T}\right] \quad -(2.32)$$

と求まる。電流密度は

$$J = -\frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \quad -(2.33)$$

であるから、式(2.24)と比較すると、

$$\sigma = \frac{e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) \quad -(2.34)$$

$$\alpha = -\frac{e}{TV} \sum_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_F) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) \quad -(2.35)$$

を得る。次に熱流 $\mathbf{Q}$ について考える。熱力学第一法則から体積が一定の場合、

$$dE = dQ + \mu dN \quad -(2.36)$$

であり、この式を時間微分すると熱流 $J_Q$ はエネルギー流 $J_E$ を用いて

$$J_Q = J_E - \frac{\mu J}{e} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_F) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \quad -(2.37)$$

と表され、式(2.25)と比較すると

$$\Pi = -\frac{e}{V} \sum_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_F) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) \quad -(2.38)$$

$$\lambda = \frac{1}{TV} \sum_{\mathbf{k}} \tau_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{\mathbf{k}}) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_F)^2 \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) \quad -(2.39)$$

と求められる。また、 $\alpha$ は $\sigma$ を用いると、

$$\alpha = \frac{1}{eT} \int_0^{\infty} d\varepsilon \sigma(\varepsilon_{\mathbf{k}}) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_F) \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) \quad -(2.40)$$

と書くことができ、 $\left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right)$ が $\mu \approx E_F$ 近くの幅 $O(k_B T)$ の範囲以外では無視できることを利用し、ゾンマーフェルト展開の温度について1次までの補正を残しておくこと、

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{eT} \int_0^\infty d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) (\varepsilon - E_F) \left[ \sigma(\varepsilon_F) + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} (\varepsilon - E_F) \right] \\ &= \frac{1}{eT} \left[ \sigma(\varepsilon_F) \int_0^\infty d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) (\varepsilon - E_F) + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} \int_0^\infty d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) (\varepsilon - E_F)^2 \right]\end{aligned}\quad -(2.41)$$

となる。また、 $(-\partial f_{\mathbf{k}}^0/\partial \varepsilon_{\mathbf{k}})$ は $\varepsilon_F$ のまわりで偶関数となることから、第1項はゼロとなるので、

$$\alpha = \frac{1}{eT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} \int_0^\infty d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) (\varepsilon - E_F)^2 \quad -(2.42)$$

と表される。ここで、 $(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F/k_B T) = x$ とおくと、

$$\alpha = \frac{1}{eT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} k_B^2 T^2 \int_{-\varepsilon_F/k_B T}^\infty dx \left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}\right) x^2 \quad -(2.43)$$

となる。低温を仮定すると、 $k_B T \ll \varepsilon_F$ であるため、 $\varepsilon_F/k_B T \rightarrow \infty$ となり、

$$\alpha = \frac{1}{eT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} k_B^2 T^2 \frac{\pi^2}{3} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} \quad -(2.44)$$

となる。式(2.44)がモットの関係式であり、ゼーベック係数 $S_{xx}$ と異常横ペルチエ伝導度 $\alpha_{xy}$ はそれぞれ

$$S_{xx} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 \sigma_{xx} e} \left(\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} \quad -(2.45)$$

$$\alpha_{xy} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \left(\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon_F} \quad -(2.46)$$

と表すことができる。式(2.46)では、 $\alpha_{xy}$ は $\sigma$ のエネルギー微分で表されていることが特徴であり、モットの関係式を用いた定量的な解析は難しいが、バンド交差点等の異常によって、 $\sigma$ 自身の変化よりもはるかに大きな変化が起こる可能性があることを示している。ここで注意したいのは、ここまでの結果は緩和時間近似の条件下で得られた結果であるということである。この仮定が成り立つには散乱が弾性的である必要があり、現実には絶対零度でしか成立しない。したがって、有限温度ではフォノン等と非弾性散乱をすることによってこの仮定は成り立たなくなるが、通常の金属では $k_B T \ll \varepsilon_F$ であるために、比較的モットの関係式に従うことが知られている。

また、ワイル半金属やワイル磁性体における異常ネルンスト効果にも、異常ホール効果の場合と同様にベリー曲率の寄与が現れる[64]。ベリー曲率 $\Omega_{n,z}$ に対して、ホール伝導度 $\sigma_{yx}(T, \mu)$ 、ペルチェ伝導度 $\alpha_{yx}(T, \mu)$ はそれぞれ

$$\sigma_{yx}(T, \mu) = -\frac{e^2}{\hbar} \int_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \Omega_{n,z}(\mathbf{k}) f_{n,\mathbf{k}} \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{yx}(T, \mu) &= -\frac{e}{T\hbar} \int_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \Omega_{n,z}(\mathbf{k}) \{(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) f_{n,\mathbf{k}} \\ &\quad + k_B T \log[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \mu)}]\} \end{aligned} \quad (2.48)$$

となり、以下の関係式が成り立つ。

$$\alpha_{yx}(T, \mu) = \frac{1}{e} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial f}\right) \sigma_{yx}(0, \varepsilon) \frac{\varepsilon - \mu}{T} \quad (2.49)$$

また低温においては、式(2.49)は

$$\alpha_{yx}(T, \mu \approx \varepsilon) = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \frac{\partial \sigma_{yx}(0, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \quad (2.50)$$

と近似できる。

これまでにモットの関係式が成立することを確かめる実験も行われてきた。図 2.8 (a)に示すように、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  や  $\text{SrRuO}_3$  における異常ネルンスト効果の温度依存性の測定では、異常横ペルチェ伝導度が磁化にほとんど比例して大きく上昇し、磁化の飽和後は温度が低下するにつれ消失することがわかる[151]。

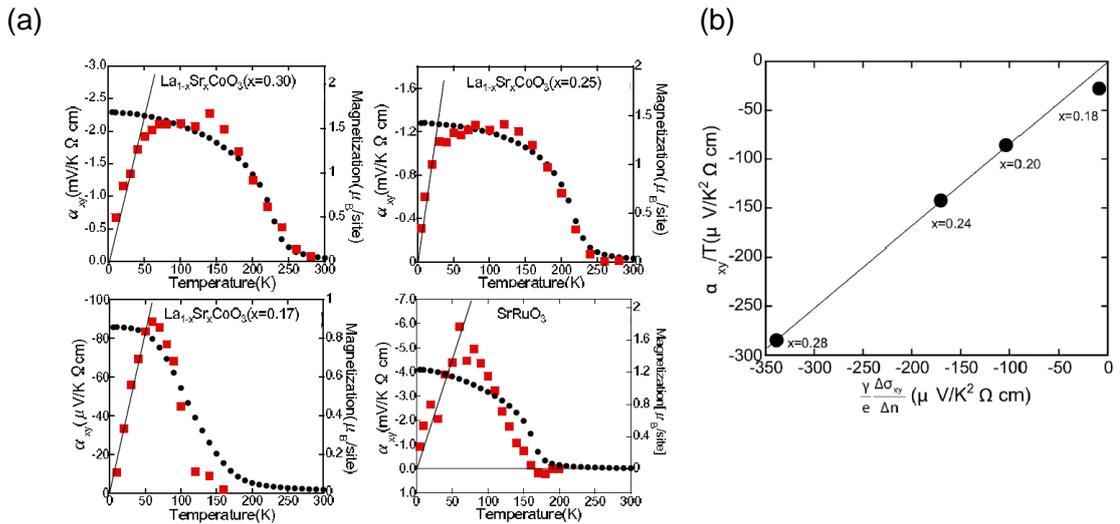


図 2.8 (a)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  と  $\text{SrRuO}_3$  における異常横ペルチェ伝導度(赤四角)と磁化(黒丸)の温度依存性[151]

(b)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  における式(2.4.1)の左辺と右辺の実測値であり、直線は傾き 0.85 で原点を通過している[151]。

また、 $\gamma$ を電子比熱係数、 $n$ を電子密度として以下の関係式が成り立つことが実験的に確かめられている。

$$\frac{\alpha_{xy}}{T} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \left( \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon_F} = \frac{\gamma}{e} \frac{d}{dn} \sigma_{xy} \quad -(2.51)$$

この式の利点は、左辺と右辺を実験的に独立に求めることができる点であり、図 2.8 (b)にその結果を示す。この結果から、dirty 領域[136, 140]においてモットの関係式が定量的に成り立つことが示された。

また、異常ネルンスト効果が異常ホール効果の熱流版であることから、散乱機構についても異常ホール効果と同様に議論がなされている。

ここでは、強磁性半導体  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  の結果について述べる[52]。

図 2.9 は  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  の異常横ペルチェ伝導度の温度依存性であり、ホール抵抗と縦抵抗の間に  $\rho_{xy} = \lambda M_s \rho_{xx}^n$  の関係を仮定し、ネルンスト係数と異常横ペルチェ伝導度を計算すると

$$S_{xy} = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}} \left( T \frac{\pi^2 k_B^2 \lambda}{3e \lambda} - (n-1) S_{xx} \right) \quad -(2.52)$$

$$\alpha_{xy} = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2} \left( T \frac{\pi^2 k_B^2 \lambda}{3e \lambda} - (n-2) S_{xx} \right) \quad -(2.53)$$

となる。ここでは  $\lambda = (\partial \lambda / \partial \varepsilon)_\mu$  であり、実際に  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  の実験結果に対してフィッティングを行うと、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  の場合と同様に異常横ペルチェ伝導度が磁化にほとんど比例して大きく上昇し、磁化の飽和後は温度が低下するにつれ消失していくことがわかる。また、フィッティング曲線は  $n=2$  でよく一致していることから、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  の異常ネルンスト効果の散乱過程は、内因性機構が支配的であると考えられる。

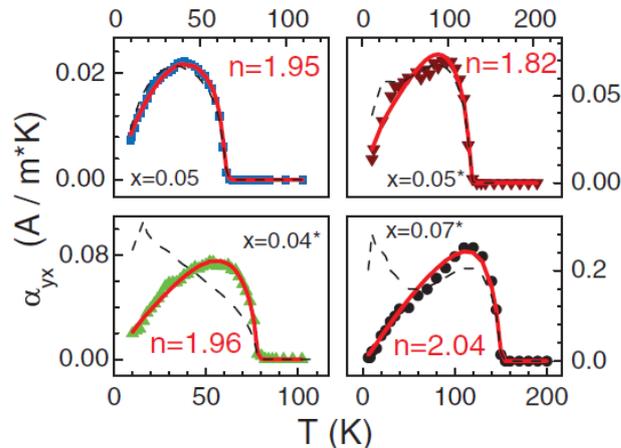


図 2.9  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  における異常横ペルチェ伝導度の温度依存性、実線は式(2.53)によるフィッティングであり、点線は  $n=1$  としたときのフィッティングである[52]。

異常ネルンスト効果は、強磁性金属、強相関酸化物、強磁性半導体等[152-157]を中心に研究され、グラフェンの発見後には、ディラック電子系を始めとする特異な電子状態を持つ物質においても研究が行われた[158]。また、スカラースピнкаイラリティを持つ  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [55]では、仮想磁場により異常横ペルチェ伝導度の符号反転が観測され、 $\text{MnGe}$ [159, 160]においても、スキルミオン相において異常横ペルチェ伝導度の変化が観測されている。特にスカラースピнкаイラリティ由来の異常ネルンスト効果は、トポロジカルホール効果との対比からトポロジカルネルンスト効果と呼ばれている。その後の研究も、図 2.10 に示すワイル磁性体  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ [62]等の物質に加え、ディラック半金属  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ [161, 162]、ワイル半金属  $\text{TaAs}$  や  $\text{TaP}$ [60]、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$ [63]といった測定対象となる物質も広がりを見せている。また、 $\gamma'$ 型  $\text{Fe}_4\text{N}$  では電気抵抗やホール抵抗には異方性がないが、異常ネルンスト効果には異方性が現れることが報告されており、これは鉄原子および窒素原子に特有の強い軌道混成から生じる電子相関が関係していると考えられている[163]。  $\text{Fe}_4\text{N}$  に現れる異方性の微視的な起源についてはまだ明らかになっていないが、これらの研究を通して、異常ネルンスト効果が物質の電子状態に対して異常ホール効果とは異なるプローブとして有効であることが明らかになってきている。微細素子においては、異常ネルンスト効果を用いた磁気ドメインの検出も可能であることが指摘されている[164-166]。

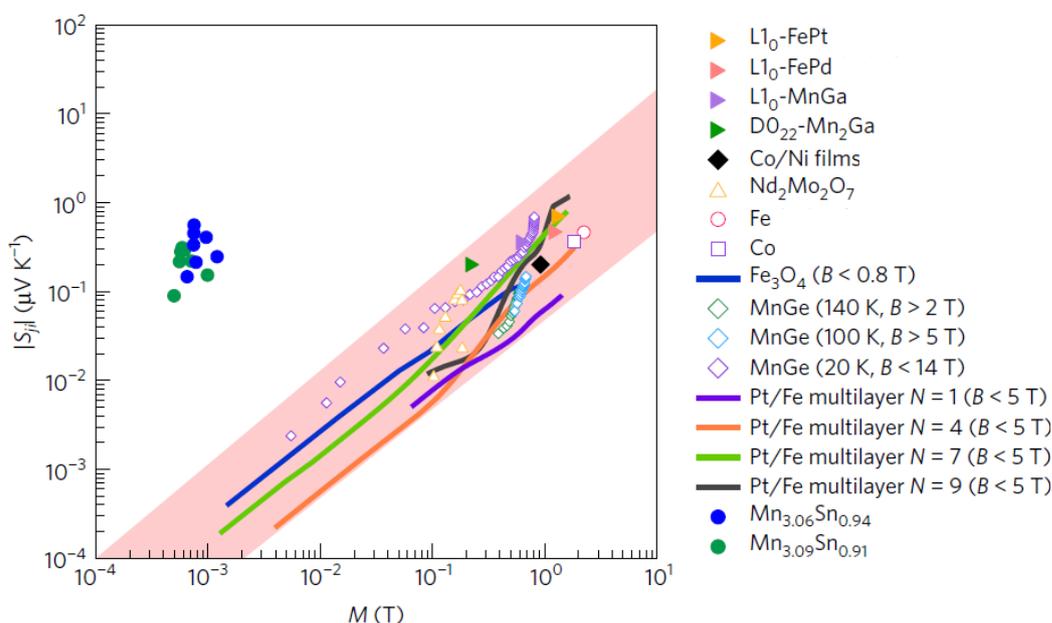


図 2.10 様々な物質における異常ネルンスト効果[62]

## 2.1.3 磁気抵抗効果

磁気抵抗効果には、磁場と電流の方向が直交する場合の横磁気抵抗効果と、磁場と電流が平行な縦磁気抵抗効果がある。通常、横磁気抵抗効果のみが現れ、縦磁気効果は特殊な場合にしか発現しない。磁場中で抵抗が大きくなる場合は正の磁気抵抗効果、逆に小さくなる場合を負の磁気抵抗効果と呼ぶ。磁気抵抗効果は、電子が速度分布を持つだけでも正の磁気抵抗効果が生じ、多体量子効果により巨大磁気抵抗効果、弱局在効果、超伝導、近藤効果、バンド構造の異方性に由来する効果等の様々な形で現れる。特に強磁性体においては、電気抵抗が電流と磁化のなす角度に依存する異方性磁気抵抗効果が存在し、電流に平行方向の電圧の大きさが変化する縦効果と、電流と垂直方向に電圧を発生する横効果があり、横効果は慣用的にプレナー・ホール効果と呼ばれている。

ここでは、本研究と関わりが深い磁気ドメイン由来の非対称磁気抵抗効果と、ワイル半金属・磁性体におけるカイラル磁気効果について述べることにする。

### 磁気ドメイン由来の非対称磁気抵抗効果

磁性体において磁気ドメインが存在する場合には、磁気ドメインの存在によって横磁気抵抗効果に非対称性が現れることが報告されている[167]。

図 2.11 (a)は Co/Pt 多層膜において、 $z$  軸方向に磁場  $H$  を印加した場合の非対称磁気抵抗効果の模式図であり、2 種類の磁気ドメインの間の磁壁の周りに生じる非散逸な電流によって、磁壁の左右で異なる電荷蓄積が起ることを示している。

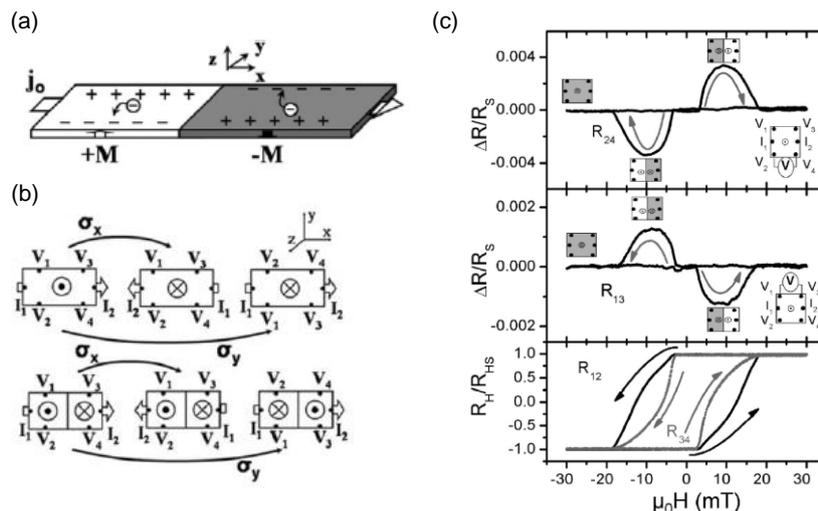


図 2.11 Co/Pt 多層膜における非対称磁気抵抗効果[167]

- (a) 非対称磁気抵抗効果の模式図
- (b) 2 種類の磁気ドメインが存在する場合の等価な配置
- (c) 端子別の電気抵抗と異常ホール効果

また、図 2.11 (b)は電気抵抗測定における等価な配置を示しており、対称性により次式の関係を満たす。ここで図 2.11 (b)の $\sigma_x$ と $\sigma_y$ は、それぞれ式(2.54)と式(2.55)から求められる電気伝導率を表す。

$$R_{13}[H, M(x, y)] \equiv \frac{V_{13}}{I} = R_{13}[-H, -M(-x, y)] \quad -(2.54)$$

$$R_{24}[H, M(x, y)] \equiv \frac{V_{24}}{I} = R_{13}[-H, -M(x, -y)] \quad -(2.55)$$

したがって、2種類の磁気ドメインが存在する場合には、図 2.11 (c)のように電気抵抗に現れる磁気ドメインの反転に伴うジャンプが、電極位置等に依存することになる。このような非対称磁気抵抗効果は、5章で述べるように反強磁性体  $Mn_3Sn$  においても生じる。

磁気抵抗効果は、図 2.12 (a)~(d)に示すように反強磁性体における磁気ドメインの検出に有効である[168]。近年では図 2.12 (e)~(g)のようにコリニアな磁気構造を持つ  $CuMnAs$ [169, 170]や  $Mn_2Au$ [171, 172]等の物質において、トルクを用いて磁気ドメインを制御することも有効であることが分かっている。

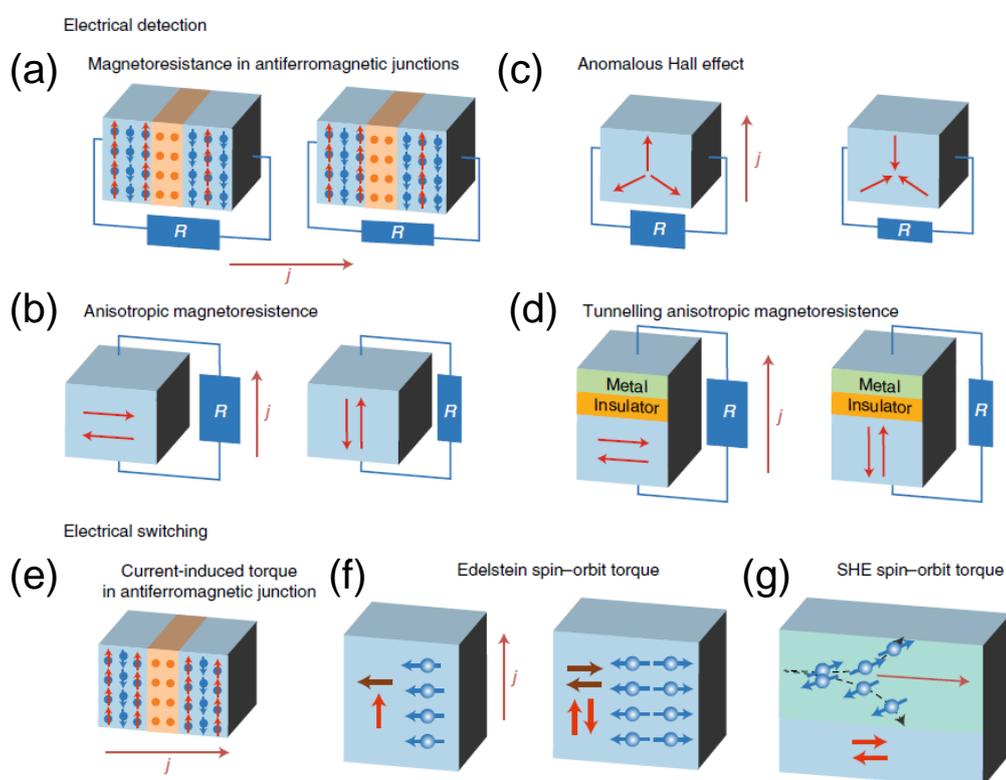


図 2.12 反強磁性体における磁気ドメインの検出方法[168]

ワイル半金属・磁性体におけるカイラル磁気効果 (式の導出には[145, 146]を参照した。)

カイラル磁気効果はワイル半金属やワイル磁性体において、カイラル異常に伴う負の磁気抵抗効果として観測されることが期待される。実験的にはカイラル異常の測定配置において、**current jetting** 効果[173]や弱局在効果によっても負の磁気抵抗効果の発現が許されるため、カイラル異常の証拠として負の磁気抵抗効果を用いる場合には、各効果を分離して検証することが必要とされている[174-176]。

ここでは、以下のワイルハミルトニアンを考えることにより、カイラル異常について説明を行う。

$$\mathcal{H}_{\pm}^{\text{Weyl}} = \pm v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \left( -i\hbar \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A} \pm \frac{J}{v_F} \mathbf{M} \right) \quad (2.56)$$

また、ワイル半金属のハミルトニアンを次式のように表す。

$$\mathcal{H} = \int d^3 \mathbf{x} \left[ \psi_{\text{R}}^{\dagger}(\mathbf{x}) \mathcal{H}_{+}^{\text{Weyl}} \psi_{\text{R}}(\mathbf{x}) + \psi_{\text{L}}^{\dagger}(\mathbf{x}) \mathcal{H}_{-}^{\text{Weyl}} \psi_{\text{R}}(\mathbf{x}) \right] \quad (2.57)$$

磁化  $\mathbf{M}$  が一様な場合にはワイル点が存在し、ワイル点間の距離は

$$\frac{2J|\mathbf{M}|}{\hbar v_F} \quad (2.58)$$

となる。ここで、 $\mathbf{B} // \mathbf{M} // z$  とし、昇降演算子  $a$  を

$$a \equiv \sqrt{\frac{c}{2\hbar e B_z}} (\pi_x - i\pi_y) \quad (2.59)$$

$$\boldsymbol{\pi} = -i\hbar \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (2.60)$$

と定義する。

このとき、エネルギー分散はヘリシティを  $\tau_z = \pm 1$  として、

$$\mathcal{H}_{\tau_z}^{\text{Weyl}} = \tau_z \hbar v_F \begin{pmatrix} k_z + \tau_z \frac{J}{\hbar v_F} M_z & \sqrt{\frac{2eB_z}{\hbar c}} a \\ \sqrt{\frac{2eB_z}{\hbar c}} a^{\dagger} & -k_z - \tau_z \frac{J}{\hbar v_F} M_z \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

となる。 $x$  方向、 $y$  方向の系の長さを  $L_x$ 、 $L_y$  とすると、Landau 準位は各  $k_z$  に対して  $N_{\text{LL}} = B_z L_x L_y e / \hbar c$  重に縮退している。

Landau 準位は、 $n \neq 0$ のとき、

$$E_n(k_z) = \pm \hbar v_F \sqrt{\left(k_z + \frac{J}{\hbar v_F} M_z\right)^2 + \frac{2eB_z}{\hbar c} |n|} \quad -(2.62)$$

で与えられる。ドープしていない半金属状態では、 $E_n(k_z) < 0$ の Landau 準位は全て占有され、 $E_n(k_z) > 0$ の Landau 準位は全て非占有となっており、

$$E_0(k_z) = -\tau_z \hbar v_F k_z - JM_z \quad -(2.63)$$

で与えられるゼロ Landau 準位のみが部分的に占有されており、強磁場極限では、低エネルギー励起がゼロ Landau 準位に限られる。

磁場に加え  $z$  方向に  $\mathbf{E}$  が印加された場合、 $\tau_z = +1$ の R フェルミオンの数  $N_R$  と  $\tau_z = -1$ の L フェルミオンの数  $N_L$ の間には、以下の式が成り立つことが示唆される。

$$\frac{d}{dt}(N_R - N_L) = \int d^3x \frac{-e^2}{\pi \hbar c} \mathbf{E} \cdot \mathbf{B} \quad -(2.64)$$

2つのワイルノード間の散乱があるときは  $N_R - N_L$  は一定値に緩和するため、緩和時間を  $\tau$  とすると、運動方程式  $k_z = -e\dot{E}_z - \Delta k_z / \tau$  から波数の変化は  $\Delta k_z = -\tau e E_z$  が得られる。この強磁場条件で発生する電流は

$$\begin{aligned} j_z &= \frac{N_{LL}}{L_x L_y} \frac{2\Delta k_z}{2\pi} (-ev_F) \\ &= \frac{v_F e^3 \tau}{2\pi^2 \hbar c} B_z E_z \end{aligned} \quad -(2.65)$$

で与えられる。

このカイラル異常により、ワイル半金属やワイル磁性体では負の磁気抵抗効果が期待される。

# 第3章

## 実験手法

### 3.1 試料作製

本研究では、主にバルク単結晶試料及び、そのバルク単結晶を集束イオンビーム(FIB ; Focused Ion Beam)で薄片化することによって電気抵抗測定用、熱起電力測定用の素子を作製した。

第3章では、素子加工のプロセス及び、測定系と解析方法について述べる。

#### 3.1.1 集束イオンビーム(FIB) 加工

FIB 加工とは、高輝度の液体金属イオン源を用いたイオンビーム加工であり、走査型電子顕微鏡(SEM)等を内蔵している FIB 装置も多く普及している。一般に、FIB のイオン源には低融点合金エミッタが用いられており、直進型質量分離器等が組み込まれている。

図 3.1 は針状エミッタの模式図であり、タングステンの針状エミッタを液体金属(Ga 液体金属等)で濡らすことにより針の先端にイオン化合物( $\text{Ga}^+$ イオン等)を供給し、その先端に高電界( $\sim 10^{10} \text{ V/m}$ )を印加して電界電離で金属イオンを放出させる。その後、カソードで所定の電界で加速させ、イオンビームを2組の静電レンズ(コンデンサーレンズと対物レンズ)によって縮小し、試料表面に集束する。特徴は、電圧を数 kV から数十 kV で設定することで、針の先端径数 nm 程の部分から数 pA から数十 nA もの電流が得られ、試料上でスポット径 10~100 nm を実現することができる点である。また、SEM と同様に  $\text{Ga}^+$ イオンビームは偏向板により試料上を X, Y 方向に走査可能であり、 $\text{Ga}^+$ イオンが試料に照射されると二次電子が発生する。この二次電子を検出することにより、SEM と同じような表面形状の観察を行うことができ、これを SIM(Scanning Ion Microscopy)像と呼

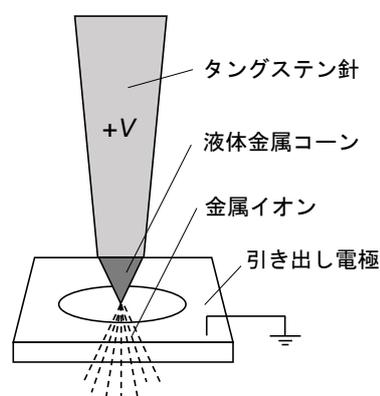


図 3.1 針状エミッタ

んでいる。ただし、SIM 像観察時には二次電子と同時にスパッタリング粒子も発生するため、試料表面のダメージを避け、試料加工時以外は極力使用を控える必要がある。したがって、TEM 等の表面観察試料作製の FIB には SEM が内蔵されていることが多い。

また、FIB の主な使用用途は試料の加工であるが、有機金属ガスに  $\text{Ga}^+$  イオンビームを照射することによって、ナノワイヤーや微小電極を作製することも可能である。有機金属ガスとしては、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_p\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_6$  が用いられており、ガスインジェクション装置により導入しながら、 $\text{Ga}^+$  イオンビームを照射することにより、それぞれのガスに対して W、Pt、C を成膜することが可能である。特に W を成膜する際には、図 3.2 (a), (b) に示すように同時に C も内包するため、炭化タングステン(W-C)が成膜される。また、図 3.2 (c) は W-C ナノワイヤーの素子の SEM 像であり、図 3.2 (d) は素子の電気抵抗の測定結果である。FIB で成膜した W-C は超伝導転移を示し、FIB で作製した Pt は超伝導転移を示さないことが知られている。W-C の超伝導転移温度は成膜条件に依存するが、約 5 K [177-179] であり、他の W 薄膜で報告されている超伝導転移温度よりも比較的高いことから、W-C の超伝導特性を利用した素子の研究も報告されている [180, 181]。

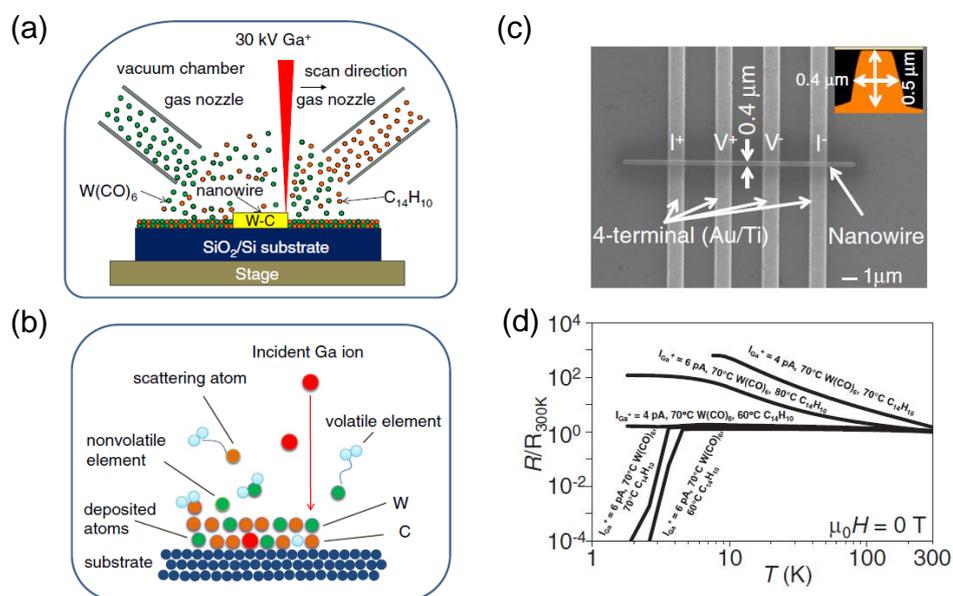


図 3.2 FIB を用いた W-C ナノワイヤーの作製プロセスと電気抵抗 [177]

(a) FIB を用いて有機金属ガス  $\text{W}(\text{CO})_6$  から W-C ナノワイヤーを作製する模式図

(b) W-C が成長するメカニズムの模式図

(c) W-C ナノワイヤーの SEM 像

(d) 4 端子測定による W-C ナノワイヤーの試料別の電気抵抗と超伝導転移

次に、FIB-SEM装置の操作方法とバルク単結晶の加工手順を示す。

図3.3 (a), (b)は、装置の外観とFIB-SEM装置の外観図と備わっている機能をまとめた模式図である。図3.3 (c)に示すようにステージ上のホルダは、CCDカメラで確認することができ、真空下でホルダに固定された試料をSEMとSIMで観察できる。また、ステージはXYZの3方向の直線移動と角度 $\theta$ の傾斜、角度 $\phi$ の回転が可能であり、衝突を避けるためガスノズルやW針を導入する際には試料ステージとガスノズル、W針(マニピュレータ)の距離をリンクさせておく必要がある。本研究で用いたバルク単結晶試料は、 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 200\text{ }\mu\text{ m}$ 程度の大きさで両面研磨したものであり、その試料から $200\text{ nm}$ 程度の薄さの薄片を切り出すことが可能である。試料のピックアップは、最初にマニピュレータを切り出した試料に接触させ、ガスノズルから有機金属ガスを出した状態で、接触部分に $\text{Ga}^+$ イオンビームを照射して作製した金属膜で固定する。次に切り出した試料とバルク単結晶の間を切断し、試料を別の箇所や基板等に固定することで試料を移動させることが可能である。

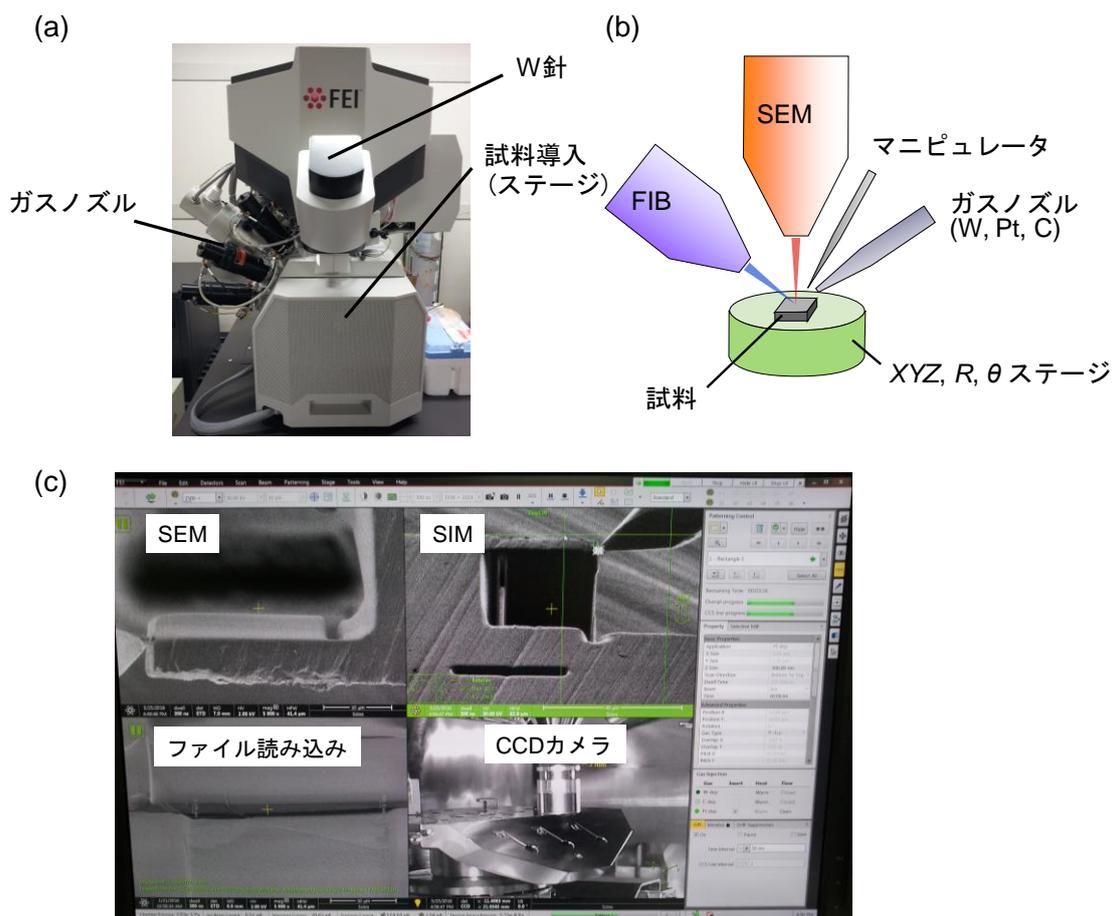


図 3.3 (a) FIB 装置の外観 (b) 装置の機能の模式図 (c) 装置の操作画面

図3.4 (a)は、FIB加工前のバルク単結晶 $Mn_3Sn$ の試料である。始めに、この試料の緑色の四角で囲った部分から微小結晶を切り出し、次に図3.4 (b)に示すように、傾斜可能な半月板ステージに試料を移動させ、目的の形状に加工する。

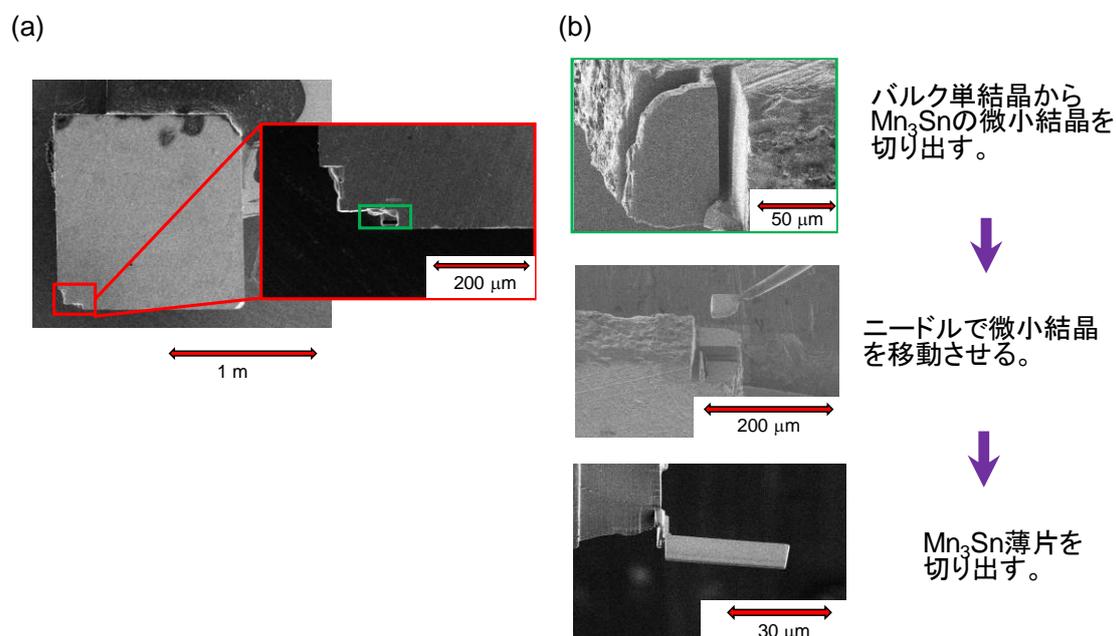


図 3.4 バルク単結晶  $Mn_3Sn$  の薄片化の手順

(a) 1 mm × 1 mm × 200 μm 程度の大きさのバルク単結晶  $Mn_3Sn$  の試料と拡大図(赤枠)

(b) (a)の緑枠の拡大図と薄片化までのプロセス

### 3.1.2 繰り返しリフトオフ法

#### 電子線リソグラフィーと繰り返しリフト法の概略

電子線リソグラフィーとは、10 nm スケールまで絞った電子線を走査することによって、レジスト上にパターンを描く手法である。本研究では、エリオニクス社のELS-7700 を用いて描画を行った。また描画パターンはCAD を用いて用意した。薄片化したバルク単結晶の電極等の金属パターンの作製には、図3.5 に示すリフトオフ法を用いた。始めに位置合わせマークの付いた基板の上に、電子線に感度を持ったレジストを塗布する。次に電子線リソグラフィーを行い、パターンを描画し、これを現像液に浸すことによって、描画した部分のみレジストを除去することが可能である。その後薄膜を堆積させ、溶媒を用いてレジストを除去することにより、目的とする薄膜パターンが得られる。この工程を繰り返すことにより、電極等の薄膜パターンを得ることができる。

薄片化したバルク単結晶は、金属膜で基板に固定しているので、レジスト塗布後においても剥がれることは少ない。また、絶縁体基板(MgO基板やサファイア基板)を用いた場合には、チャージアップにより描画パターンがずれてしまうため、エスペーサも用いて対策を行った。

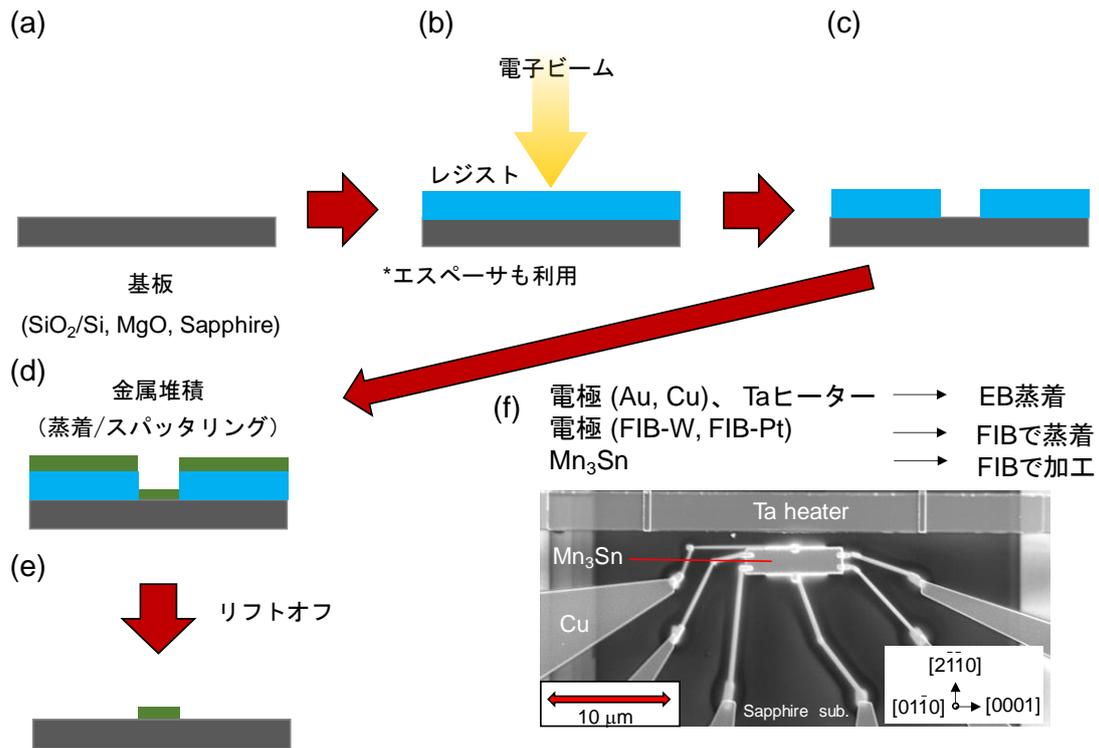


図 3.5 ポジティブ型レジストを用いた繰り返しリフトオフ法による素子作製プロセスの概要図

- (a) 清浄な基板を用意する。
  - (b) レジストを表面に塗布し電子線描画装置を用いてパターンを描画する。
  - (c) 現像後ポジティブ型レジストの場合、描画領域のみレジストが除去される。
  - (d) 抵抗加熱蒸着、スパッタリング等の手法により薄膜を試料に堆積させる。
  - (e) レジストを溶媒に溶かし、描画領域のみに薄膜パターンが残る。
- (a)~(e)のプロセスを複数回繰り返すことにより求める素子構造を得る。
- (f) 異常ネルンスト効果測定用の Mn<sub>3</sub>Sn 微細素子の SEM 像、Ta と Cu をサファイア基板に堆積させた後、Mn<sub>3</sub>Sn 薄片を基板に置き、FIB-W で Mn<sub>3</sub>Sn と Cu を接続している。

## レジストの塗布と現像

レジストには、PMMA950(A4) (以下単に PMMA) と ZEP(A520) (以下単に ZEP) を用いた。各レジストの塗布条件を以下に示す。また、基板が絶縁体の場合にはレジスト塗布後に、エスパーサをスピナーで 4000 rpm で 1 分間回転させ塗布し、描画終了後の現像をする前に純水で溶かし除去する。

### (1) PMMA

抵抗加熱蒸着によって蒸着する場合は、基本的に PMMA を用いた。

PMMA を基板上に滴下し、スピナーで 3000~5000 rpm で 1 分間回転させ塗布し、180 °C で 5 分間ベークした。ただし、基板上に  $Mn_3Sn$  がある場合には、熱による劣化を防ぐためベーク温度を下げ、90 °C で 10 分間ベークした。

### (2) ZEP

スパッタリングによって蒸着する場合は、基本的に ZEP(A520) を用いた。

ZEP を基板上に滴下し、スピナーで 4000 rpm で 1 分間回転させ塗布する。その後、室温から始めて 180 °C に至るまでの昇温時間を含め、計 6 分間ベークした。なお、用いたホットプレートでは、室温から 180 °C に至るまでに約 5 分を要する。

### (3) 電子線リソグラフィ

PMMA の場合には、ドーズ量が  $8.8 C/m^2$  となるよう描画を行い、基本的には 200 pA で  $4.4 \mu s/dot$  で描画を行った。ここで 1 dot は  $10 (nm)^2$  である。

ZEP の場合には、ドーズ量が  $2.2 C/m^2$  となるよう描画を行い、基本的には 200 pA で  $1.1 \mu s/dot$  で描画を行った。

### (4) 現像

PMMA の場合には、MIBK(4-メチル-2-ペンタノン) と IPA を 1:3 で混合した現像液に 30 秒浸し、その後 IPA に 30 秒浸してリンスを行った。

ZEP の場合には、現像液に酢酸ペンチルを用い 30 秒浸し、その後 MIBK と IPA を 9:1 で混合した溶液に 30 秒浸し、最後に IPA に 30 秒浸すことでリンスを行った。最後にブロワーで乾かした。

## 3.1.3 堆積法

電子線リソグラフィの後に、抵抗加熱蒸着またはスパッタリングを行って薄膜を作製した後、レジストによって適した溶媒でリフトオフを行い、目的の薄膜パターンを得た。以下にリフトオフの方法及び、抵抗加熱蒸着またはスパッタリングの方法について述べる。

レジストが PMMA の場合、リフトオフにはアセトンを用いた。試料をアセトンに浸した後、シェイカーに載せて 3 時間放置するが、レジストが完全に剥がれない、あるいは薄膜の一部がパターンの上部に残っている場合には超音波洗浄を 10 秒間行った。最後に IPA で 10 秒ほどリンスし、ブロワーで乾かした。

レジストが ZEP の場合は、1-メチル2-ピロリドン(1M2P) でリフトオフを行い、シェイカーに載せて 3 時間放置した。その後、PMMA と同様に必要に応じて超音波洗浄を 10 秒間行い、最後にアセトン、IPA の順に 10 秒ほどずつ浸してリンスし、ブロワーで乾かした。

### 抵抗加熱蒸着

Cu の蒸着には、図 3.6 の抵抗加熱用の真空蒸着装置 (UHV) を用いて行った。この装置では、L.L. チャンバーにおいて Ar イオンミリングを行うことが可能となっており、Ar イオンミリングによって、Cu 蒸着前に  $Mn_3Sn$  薄片等と Cu との界面を清浄化し、真空を保ったまま Cu を蒸着することが可能である。

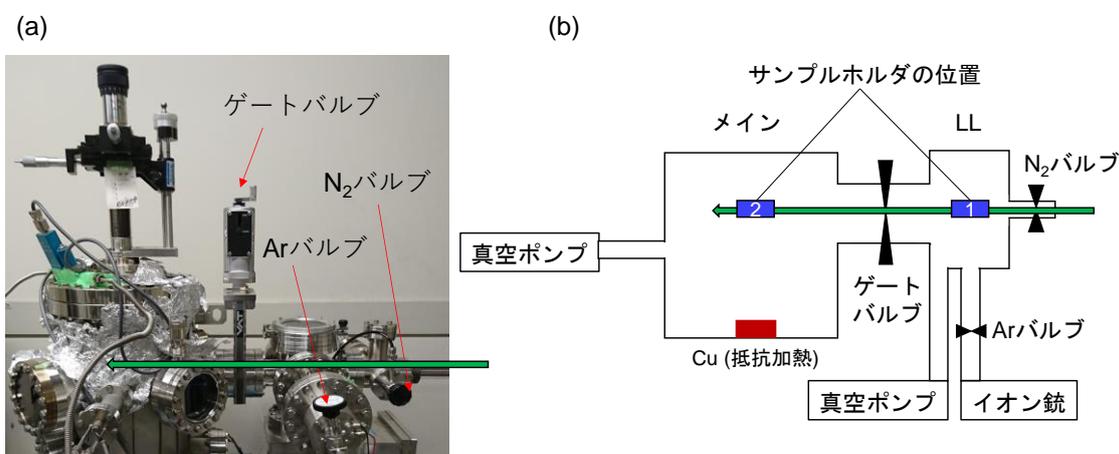


図 3.6 UHV チャンバーの外観と構成

- (a) UHV の主なバルブの位置、緑矢印はサンプルロッド
- (b) UHV の主な構成を(a)の上から見た図、緑矢印はサンプルロッドであり、青四角 1 と青四角 2 はそれぞれ LL とメインでのサンプルホルダの位置である。

## スパッタリング

スパッタリングとは、Ar 等の不活性ガスに高電圧をかけてプラズマ化し、ターゲットに衝突させることで、ターゲットを構成する粒子がはじき出されるスパッタリング効果を用いた堆積方法である。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は RF スパッタリング、Ta は DC スパッタリングによって堆積を行った。

DC スパッタリングは、主に金属のターゲットを用いる場合に適用され、グロー放電を起こす必要があるため、装置中の真空度は比較的 low、残留ガスの影響がある。また、気体がイオンと電子に分かれたプラズマ状態になっており、試料も高温のプラズマにさらされ、温度上昇などで損傷を受ける場合がある。ターゲットが絶縁体の場合には、表面にイオンが堆積し放電が停止するため、絶縁体のターゲットを使用する際には RF スパッタリングを行う。

RF スパッタリングでは、真空チャンバーとターゲットに高周波電圧をかけ、ターゲット側がマイナスにバイアスされるため、イオンがターゲットに引き寄せられスパッタすることができる。

スパッタリングは、ターゲットの融点を選ばない点や、大面積に均一な堆積が可能など有利な点が多いが、堆積の指向性が悪い点や、プラズマによってサンプルが汚染される可能性がある点が欠点として挙げられる。

## 3.2 測定方法

測定は以下の 3 種類の装置を用いて行った。

- (1) クライオスタット付き磁場下輸送特性測定装置
- (2) 熱起電力測定用プローバ
- (3) PPMS (Physical Property Measurement System)

また、PPMS では resistivity option 等を用いて、1 T 以上の電気抵抗、熱起電力測定を行ったが、ここでは(1)と(2)について説明するに留める。

### (1) クライオスタット付き磁場下輸送特性測定装置

この測定系の模式図を図 3.7 に示す。この装置では温度は 4 K から 300 K、磁場は 0 T から 1 T まで変化させることが可能である。この装置での測定は DC 電流を用いており、電圧信号は基本的にナノボルトメータで検出している。ただし、第 4 章の単結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子における異常ネルンスト効果

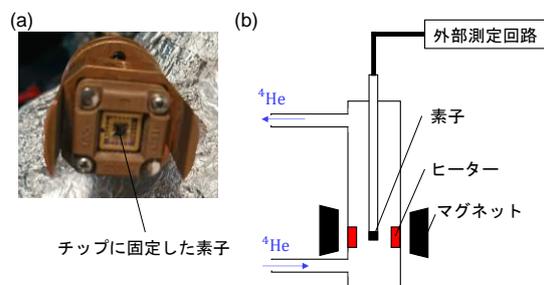


図 3.7 (a) サンプルロッドと素子  
(b) 測定系の模式図

の測定でのみ電圧の検出にマルチメータを用いている。冷却にはクライオスタットを用い、液体  $^4\text{He}$  の連続的な流入と排気によりサンプル室を冷却し、ヒーターによって温度制御を行った。クライオスタットの外部に電磁石が設置しており、磁石が平面内で回転することによって印加磁場方向を制御することが可能である。

## (2) 熱起電力測定用プローバ

単結晶バルクの異常ネルンスト効果測定のために、熱起電力測定プローバの立ち上げを行った。またプローバは、室温以上の電気抵抗測定にも用いた。この装置では温度は最大で 473 K、磁場は磁石間のギャップにもよるが約 1 T まで変化させることが可能である。

図 3.8 (a)~(c)に、異常ネルンスト効果の検出実験を行うために立ち上げた、温度勾配生成装置の写真及び模式図を示した。ホルダは、2つの金メッキを施した無酸素銅のブロックで試料を上下から挟み込む構造となっている。一般的に、熱容量は同じ物質であれば、質量に比例して大きくなる。試料直上の無酸素銅は、約  $140 \text{ W/mK}$  と高い熱伝導率を有するモリブデンねじを介して、熱容量が大きな無酸素銅ブロックに接続している。下側の無酸素銅ブロックとプローバの低温ヘッド間の熱抵抗は小さく、無酸素銅ブロックは熱浴として機能する。したがって、高熱伝導率のモリブデンねじを介して熱浴に接続した試料直上の無酸素銅ブロックの温度は、一定に保たれ熱浴として機能する。

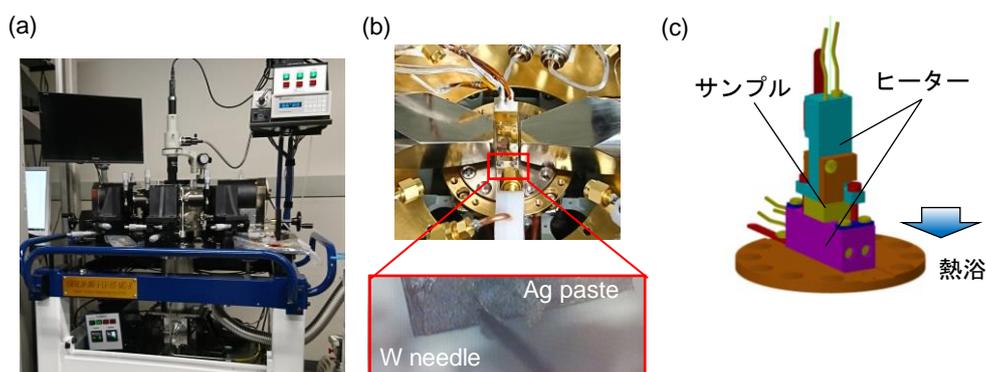


図 3.8 プローバの外観とサンプルホルダ

- (a) バルク単結晶の異常ネルンスト効果測定に用いたプローバの外観
- (b) プローバの真空チャンバー内の写真。チャンバー内部の冷却ヘッド上にサンプルホルダをセットする。
- (c) サンプルホルダの模式図。試料をヒーターと白金抵抗計を内蔵した無酸素銅(金メッキ)で挟み込むことで温度勾配を生成

また、上下の無酸素銅ブロックに内蔵されたヒーターの温度を制御することで、試料に温度勾配を付けることができる。試料直上の無酸素銅ブロックと直下の無酸素銅ブロックの間に生成された温度差は、無酸素銅ブロックに内蔵されている白金測温抵抗体(Pt 100 Ω)を用いて測定した。試料の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  は金属であるため、試料直上の無酸素銅ブロックを電氣的に絶縁するために、試料と無酸素銅ブロックの間に熱伝導の良い絶縁性のグリスを挿入した。

また、図 3.8 (b) に示したように、試料の両端に生じた起電力を測定するために、試料の長さは試料直上の無酸素銅ブロックよりも僅かに長くする必要がある。起電力測定は試料端の銀ペースト部分に W 針を直接接触させることにより行った。

ネルンスト電圧  $V$  を測定する際には、オフセット電圧、及びゼーベック効果の寄与を考慮する必要がある。しかしながら、これらの信号はネルンスト電圧  $V$  と比べて磁場に対する変化が非常に小さいため、

$$V = \frac{V(+B) - V(-B)}{2} \quad -(3.1)$$

とすることで、打ち消してネルンスト電圧  $V$  の磁場依存性を導出した。

# 第4章

## Mn<sub>3</sub>Sn 単結晶における異常ネルンスト効果

### 4.1 バルク単結晶 Mn<sub>3</sub>Sn における異常ネルンスト効果

一般にゼーベック効果や異常ネルンスト効果では、起電力方向の試料の長さを長くすると起電力は長さに比例して変化する。しかしながら、物質中の熱電現象には、電気伝導率や熱伝導率も影響するため、単純に試料のサイズのみで熱電係数は決定されないことが知られている。また、結晶サイズの変化に伴うフォノンの散乱過程の変化や、特に磁性体では磁気構造も熱電係数に関わる。

異常ネルンスト効果を用いた熱電素子では、ゼーベック効果に比べて大面積化した際の利点が大きいため、形状を変化させた場合の熱電係数の変化に関しても明らかにしておく必要がある。

この章では、微細素子化した Mn<sub>3</sub>Sn の熱電測定に向けて、バルク単結晶 Mn<sub>3</sub>Sn における異常ネルンスト効果と、微細素子化した Mn<sub>3</sub>Sn における異常ネルンスト効果の結果について述べる。

図 4.1 (a), (b) は、単結晶バルク Mn<sub>3</sub>Sn の異常ネルンスト効果測定配置の模式図であり、図 4.1 (c) の直方体上の試料を用いて測定を行った。

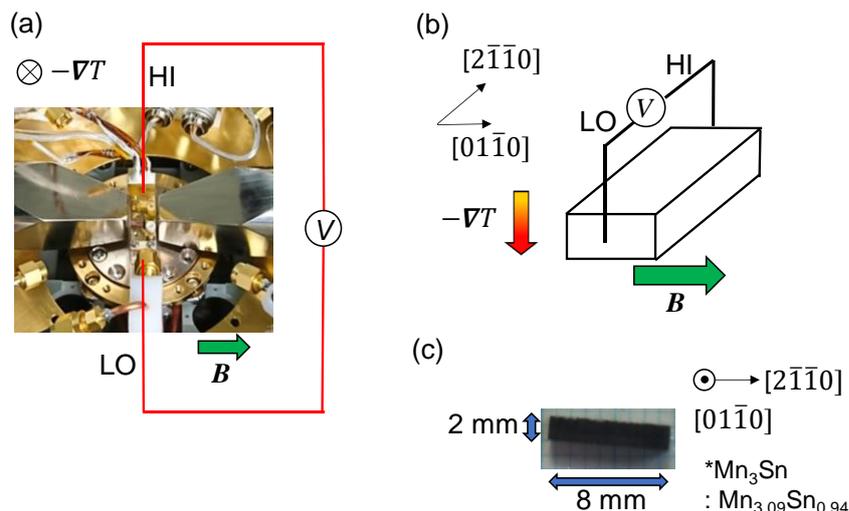


図 4.1 バルク単結晶 Mn<sub>3</sub>Sn における異常ネルンスト効果測定

(a) 異常ネルンスト効果の測定配置

(b) Mn<sub>3</sub>Sn における磁場  $B$ 、温度勾配  $\nabla T$ 、起電力の方向

(c) 測定にした Mn<sub>3</sub>Sn 試料の写真

$\text{Mn}_3\text{Sn}$  の先行研究によると、磁化測定において磁場  $B$  を  $[01\bar{1}0]$  方向に印加すると微小磁化に起因したヒステリシスが観測されていることから[83]、図 4.1 (a)の測定配置では異常ネルンスト効果の観測が期待できる。図 4.2 (a)に、測定した熱起電力の磁場依存性を示す。温度勾配を印加すると磁気ヒステリシスが観測され、温度差  $\Delta T$  を大きくすると起電力も増加している。また、図 4.2 (b)の温度差と起電力の関係をみると線形に増加していることから、この起電力は  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の異常ネルンスト効果に起因する電圧信号であると考えられる。

ここで、異常ネルンスト効果を評価する指標として用いられる係数  $S_{xz}$  を計算する。係数  $S_{xz}$  は、試料の異常ネルンスト電圧  $V_{\text{ANE}}$ 、電圧方向の長さ  $L_x$ 、温度差  $\Delta T$ 、温度差方向の長さ  $L_z$  を用いて以下のように計算される。

$$S_{xz} = \frac{V_{\text{ANE}}}{\Delta T} \cdot \frac{L_z}{L_x} = 0.27 \text{ (}\mu\text{V/K)} \quad \text{---(4.1)}$$

この  $S_{xz}$  の値の大きさは、先行研究の面内に温度勾配を印加した場合の実験結果  $S_{xz} = 0.3 \text{ (}\mu\text{V/K)}$  と同程度の値である。

次に、FIB を用いて単結晶バルクを加工することで作製した  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子を図 4.3 (a)に示す。この素子では、FIB で薄片化した  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  を  $\text{Si/SiO}_2$  基板上の Au 電極パターンの中心に固定し、測定の際にはプローバのサンプルホルダでその基板を挟み込み、ホルダから伸ばしておいた基板上の Au 電極に W 針を着針することによって電圧信号を検出した。

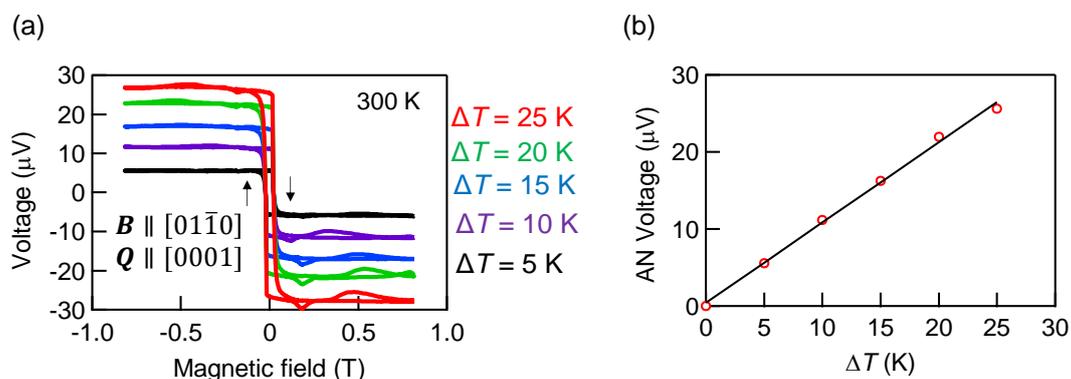


図 4.2 バルク単結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  における室温での異常ネルンスト効果

(a) 温度差ごとの異常ネルンスト効果の測定結果

(b) 起電力の温度差依存性。温度差に対して線形に起電力が増加する。

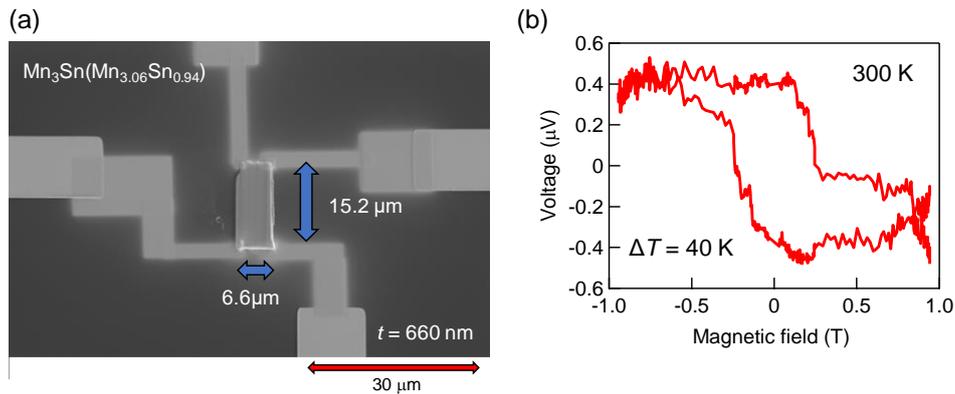


図 4.3 バルク単結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子における室温での異常ネルンスト効果

(a)  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  素子の SEM 像であり、膜厚  $t$  は  $660 \text{ nm}$  である。

(b) 異常ネルンスト効果に起因する電圧の磁気ヒステリシス

図 4.3 (b)の結果は  $\text{Mn}_3\text{Sn}(\text{Mn}_{3.06}\text{Sn}_{0.94})$ の結果であり、電圧の磁気ヒステリシスは観測されているが、完全に磁気ヒステリシスは閉じておらず、磁気ドメインの反転に伴う磁気ヒステリシスも図 4.2 (a)ほどシャープではない。また、先行研究の実験結果からは、室温で  $S_{xz} = 0.35 \text{ } (\mu\text{V}/\text{K})$ の値が期待されるが[62]、図 4.3 (b)で異常ネルンスト電圧  $V_{\text{ANE}} = 0.4 \text{ } \mu\text{V}$ を用いて  $S_{xz}$ を計算すると、 $S_{xz} = 0.43 \text{ } (\mu\text{V}/\text{K})$ 程度となり、バルク単結晶との値に開きが生じてしまう。これは基板として用いた熱酸化 Si 基板は、高熱伝導率の単結晶 Si ( $\kappa \sim 150 \text{ W}/\text{mK}$ )の表面が、低熱伝導率の  $\text{SiO}_2$ 層( $\kappa \sim 1 \text{ W}/\text{mK}$ )で覆われた構造を有しているため、 $\text{SiO}_2$ 層上の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ 薄片は、熱流の大部分が流れている Si 層から遮熱されてしまい、放射熱や対流等の外乱による影響を受けやすくなっていることが原因であると考えられる。

## 4.2 単結晶 $\text{Mn}_3\text{Sn}$ 微細素子における異常ネルンスト効果

4.1 節に述べたように、基板の熱伝導度が低いと熱流の流れに問題が生じ、薄片素子においてバルクと同様に上下を無酸素銅で基板と一緒に挟み込むと、基板の熱伝導もあり、温度差の見積もりに誤差が生じてしまうと考えられる。

したがって、熱伝導率が  $59 \text{ W}/\text{mK}$ と比較的高い絶縁体基板  $\text{MgO}$ を用いた図 4.4 の素子を作製した。この素子では、異常ホール効果と異常ネルンスト効果の測定が可能である。図 4.4 (a), (b)はそれぞれ異常ネルンスト効果の測定配置と異常ホール効果の測定配置を示している。特に、図 4.4 (b)の挿入図にあるように、試料の上下の電圧を測定することは困難であるため、試料の端を  $45^\circ$ の傾斜をつけて加工することで異常ホール効果の測定用の端子とした。

図 4.4 (c)は素子の図に対応する  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の磁気構造であり、表 4.1 は図 4.4 の素子を構成する各層のサイズ等の物理パラメータである。

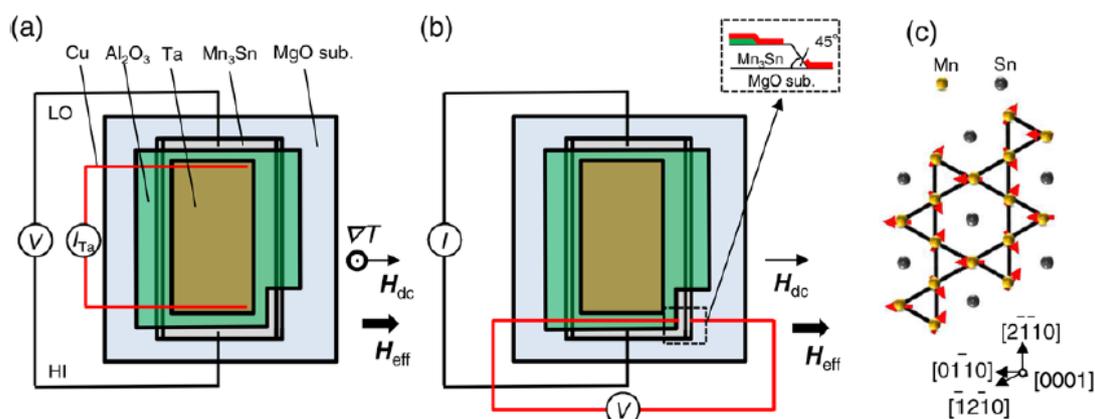


図 4.4 MgO 基板を用いた  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子の模式図

(a) 異常ネルンスト効果の測定配置

Ta/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Mn}_3\text{Sn}$ /MgO の構造を有しており、Ta に DC 電流を流すことによってジュール熱が生じ、絶縁層  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を介して  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  に温度勾配が加わる。

(b) 異常ホール効果の測定配置

試料上下の電圧端子は試料の  $45^\circ$  傾斜させた部分の上側と下側に取り付けた。

(c) 素子に対応する  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の磁気構造

Material	$\text{Mn}_3\text{Sn}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Ta	Cu	MgO	$\text{SiO}_2$
Thickness (nm)	230	70	50	200	500	500
Width ( $\mu\text{m}$ )	3.5	2.9	2.5	2.5	5000	5000
Length ( $\mu\text{m}$ )	14.5	11.5	4.86	0.2	5000	5000
Density ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	7470	3400 [184]	16650	8940 [188]	3580	2650
$C_p$ ( $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ )	420	883 [185]	142	383 [188]	879	719 [189]
$\kappa$ ( $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ )	10	1.6 [186]	57.6 [187]	394 [188]	59	1.37 [189]
Young's modulus (GPa)	100[182]	-	-	-	306	
Poisson's ratio	0.5[183]	-	-	-	0.35	

表 4.1 図 4.4 の素子を構成する各物質のパラメータ

図 4.5 (a), (b)は、それぞれ図 4.4 のデバイス構造における異常ホール効果と異常ネルンスト効果の測定結果である。Mn<sub>3</sub>Sn に DC 電流を流した場合には、異常ホール効果に起因する磁気ヒステリシスの符号が反転するが、Ta ヒーターに DC 電流を流す異常ネルンスト効果の測定では、符号によらず磁気ヒステリシスは同じ形を示し、起電力は電流の大きさの 2 乗(ジュール熱)に依存して大きくなるため、異常ネルンスト効果の電圧を検出していると考えられる。

また、磁気ヒステリシスのジャンプも図 4.3 (b)とは異なりシャープになっており、基板を SiO<sub>2</sub>/Si から熱伝導率の高い絶縁体基板 MgO に変えたことにより、熱流の乱れが小さくなり、バルク単結晶の磁気ヒステリシスに近い磁気ドメインの反転による電圧の反転が観測されたと考えられる。

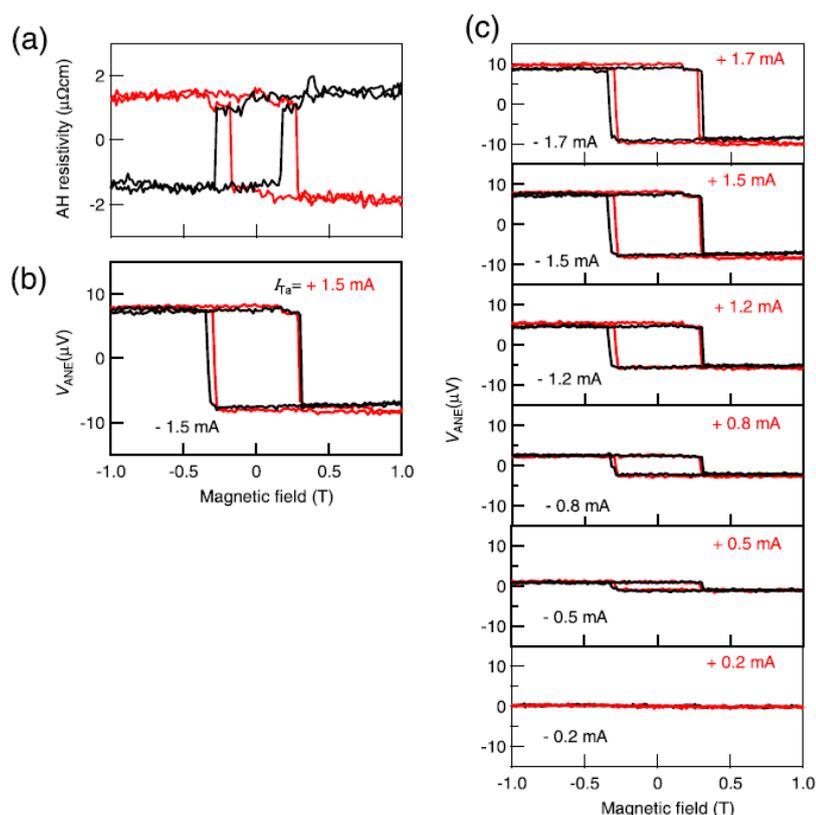


図 4.5 図 4.4 の素子における異常ホール効果と異常ネルンスト効果

(a) Mn<sub>3</sub>Sn に DC 電流を流したときの異常ホール効果

DC 電流の符号を反転すると、磁気ヒステリシスも反転する。

(b) Ta ヒーターに流す DC 電流の符号によらず、電流の 2 乗(ジュール熱)に比例して起電力が線形に増加している。

(a) 異常ネルンスト効果に由来する電圧の磁気ヒステリシス

DC 電流の符号によらず同じ磁気ヒステリシスを示し、Ta ヒーターの電流が 0.2 mA のときには、ジュール熱が小さいため熱起電力は非常に小さい。

また、磁気ヒステリシスの反転磁場に関しては、バルク単結晶と比較すると大きくなっている。この反転磁場の変化は、先行研究のバルク単結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  のサイズ別の異常ホール効果の測定においても観測されているため[190]、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の薄片化及び素子化による試料形状の変化に起因するものだと考えられる。

図 4.6 は、図 4.4 の素子における異常ホール効果と異常ネルンスト効果測定の結果である。磁場をカゴメ面内に回転させると、異常ホール抵抗率と異常ネルンスト電圧は、それぞれ  $\sin\theta$  に従う振る舞いが観測された。このとき、異常ホール効果と異常ネルンスト効果には  $60^\circ$  付近に構造が見られ、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  は  $60^\circ$  ごとに磁気ドメインが存在することが指摘されているため、磁気ドメインが寄与している可能性が示唆される。

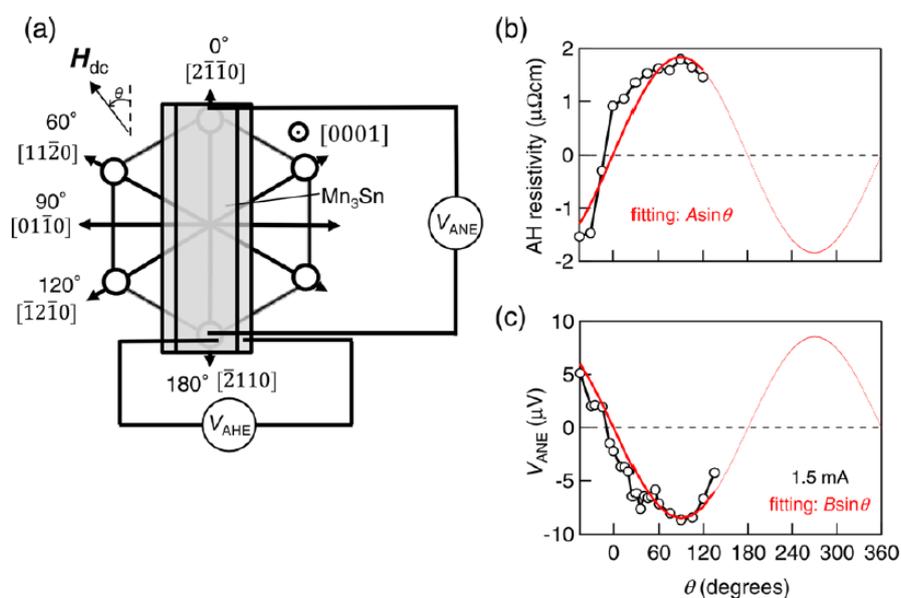


図 4.6 異常ホール効果と異常ネルンスト効果の角度依存性

(a)  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  素子の模式図。カゴメ面内に磁場を回転している。

(b) 異常ホール効果抵抗率の角度依存性

(c) Ta ヒーターに 1.5 mA の DC 電流を流したときの異常ネルンスト電圧  $V_{\text{ANE}}$  の角度依存性

次に、図 4.4 の素子にジュール熱による温度差がついているときに、電流の値に対してどの程度の大きさの温度差がついているのかを明らかにするために、有限要素法を用いたシミュレーションによる解析を行った。図 4.7 がその結果であり、初めに Ta ヒーターの電気抵抗率の温度依存性とジュール熱依存性から Ta ヒーターの温度を決定し、その値と表 4.1 の各種パラメータを用いてシミュレーションを行った。以下に式を用いて解析手順を示す。

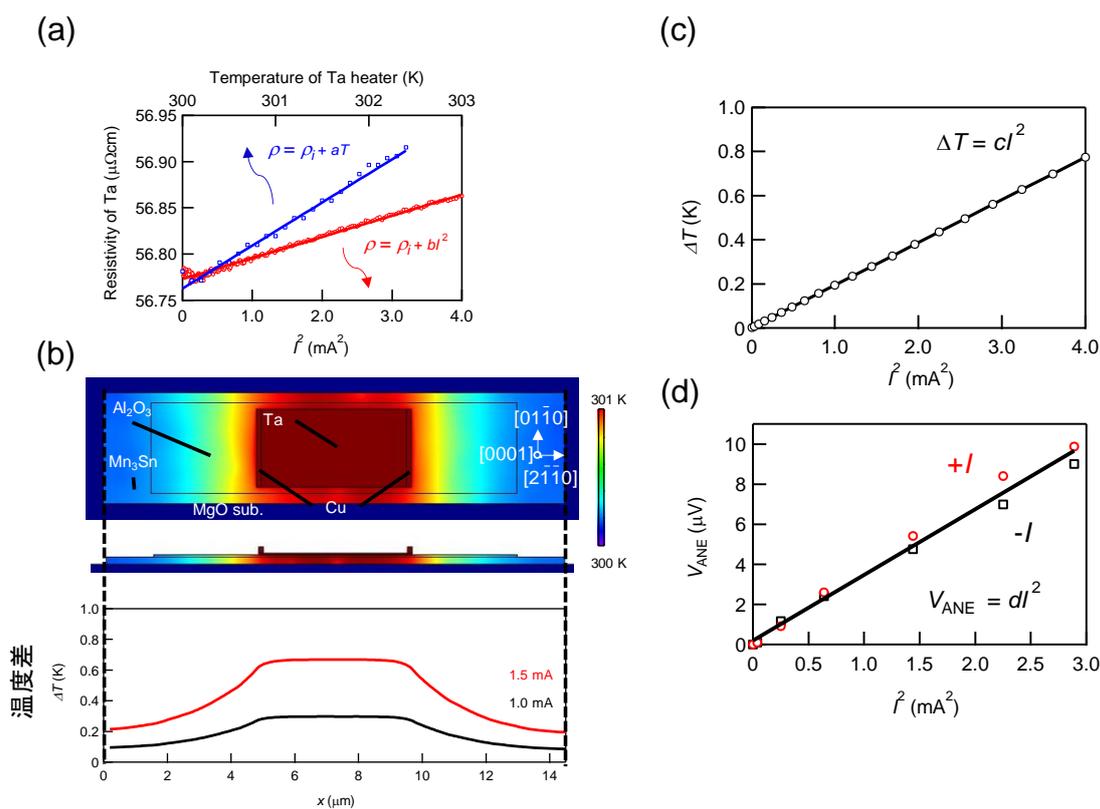


図 4.7 シミュレーションによる  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  における温度差の計算結果

- (a) Ta ヒーターの電気抵抗率の温度依存性とジュール熱依存性
- (b)  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  を上から見た場合の温度分布と側面から見た温度分布及び、素子の位置における温度差
- (c) Ta ヒーターに流す電流の 2 乗(ジュール熱)に対する温度差のシミュレーション結果
- (d) 素子における電流の 2 乗(ジュール熱)に対する異常ネルンスト電圧に起因する起電力の実験値

始めに図 4.7 (a)の Ta の電気抵抗率 $\rho$ の結果において、室温付近では電気抵抗率はマティセンの法則に従うと考えられ、

$$\rho = \rho_i + aT = \rho_i + bT^2 \quad -(4.2)$$

の関係式が成り立つ。ここで $\rho_i$ は残留電気抵抗率であり、温度とジュール熱に対する電気抵抗率の比例係数をそれぞれ  $a$ 、 $b$  とした。

実験結果のフィッティングから  $b/a$  を求めることが可能であり、それによって Ta ヒーター温度を決定する。

次に、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  についての温度差を見積もるためにシミュレーションを行い、その際には COMSOL Multiphysics という有限要素法をベースとしたソフトウェアを用いた。以下に温度分布解析を行う際に使用する基本方程式を示す。

$$DC_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q \quad -(4.3)$$

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T \quad -(4.4)$$

ここで、 $D$ 、 $C_p$ 、 $\mathbf{q}$ 、 $\kappa$ 、 $Q$  はそれぞれ、密度、定圧比熱、温度勾配による熱流、熱伝導率、全体の熱流を表しており、式(4.3)の第一項は時間依存する項であるが、今回の測定では、Ta ヒーターに DC 電流を流してから十分に時間をおいて測定を行っており、熱平衡状態になっていると考えられるため、第一項の寄与は非常に小さいものとした[191]。また、境界条件として  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  薄片の試料がない基板の側面及び底面は室温 300 K とした。

シミュレーションによって得られた  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  素子の温度分布から、図 4.7 (b)に示すように試料のある位置における温度差 $\Delta T$ を得ることができる。このとき、温度差は  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の試料端に向かって減衰していくため、ここでは  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  についての温度差として以下の式で定義される平均値を用いた。

$$\Delta T = \int_0^{L_x} \Delta T(x) dx / L_x \quad -(4.5)$$

ここでは、 $L_x = 14.5$  ( $\mu\text{m}$ )である。この温度差をジュール熱に対してプロットしたものが図 4.7 (c)であり、ジュール熱に対する温度差の比例係数  $c$  を得ることができる。一方で、実験値によって得られたジュール熱に対する異常ネルンスト効果に起因する電圧 $V_{\text{ANE}}$ の比例係数を  $d$  とすると、異常ネルンスト効果を評価する指標である  $S_{xz}$  は以下のように表すことができる。

$$S_{xz} = \frac{V_{\text{ANE}}}{\Delta T} \cdot \frac{L_z}{L_x} = \frac{d}{c} \cdot \frac{L_z}{L_x} = 0.27 \text{ (}\mu\text{V/K)} \quad -(4.6)$$

この値は、バルク単結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の測定で得られている  $S_{xz} = 0.3$  ( $\mu\text{V/K}$ )と同程度であることから、微細素子化した  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  においても熱伝導率の良い基板と微小ヒーターを用いて異常ネルンスト効果を評価できることが明らかになっ

た。また、この結果は FIB 加工による薄片へのダメージが熱電特性に与える影響が非常に小さいことを示している。

# 第5章

## Mn<sub>3</sub>Sn 微細素子における磁気ドメインと磁気輸送特性

### 5.1 微細素子における磁気抵抗効果と異常ホール効果

磁性体のサイズが低下した場合には、反磁界により本来の性質から期待される機能が発揮できない場合があり、強磁性体における反磁界は主に材料の形状によって決まる。また、大きな強磁性体内の磁化構造は多磁区構造となっているが、反磁界の効果により磁区内の磁気異方性、磁区の境界になる磁壁、及び漏れ磁束の磁気エネルギーの総和が最小となるような構造になる。一般にサイズを小さくすると、エネルギー密度の高い磁壁を増やせなくなるため単純な構造を作るようになり、漏れ磁束が増加する。また、ソフト磁性材料においては結晶サイズが大きく多磁区構造を持つ領域では、磁化過程が結晶内の磁壁によって決まる。結晶サイズが大きくなると磁壁の数も増加するため、保磁力が減少する。一方で、結晶サイズが小さくなると単磁区構造に近づくので、磁化過程では磁壁の移動がなくなり、磁気異方性に打つ勝つような強い磁界によって磁化が反転するため保磁力が増加する。

反強磁性体の場合には、ゼロ磁場下では自発磁化を持たないため、微小領域の磁気ドメインを観察する実験手法は限られている。特に微小な自発磁化を持つ Mn<sub>3</sub>Sn では、理論[107]、磁気カー効果測定[87]、異常ホール効果測定[191]の結果から、磁気ドメインの存在が指摘されており、第3章で述べたように微細素子化することで、異常ホール効果と異常ネルンスト効果の結果から保磁力の変化も観測されているため、素子への応用に向けて磁気ドメインについて明らかにすることを目指した。

第1章の図 1.16 に示した磁気抵抗効果と異常ホール効果の結果では、Mn<sub>3</sub>Sn の *ab* 面内の容易軸方向に磁場を印加すると、非常に小さな磁場で磁気ドメインが反転し、ゼロ磁場においても微小磁化の反転に伴う磁気抵抗効果や異常ホール効果が観測されていると考えられる。

図 5.1 (b)は、図 5.1 (a)の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子における電気抵抗率の温度依存性である。電流は、オレンジの矢印の方向に流れており、1つの素子において結晶方位に対する電流方向を変化させた電気抵抗の測定が可能である。 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子の電気抵抗率は、バルク単結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の電気抵抗率の温度依存性と同様に金属的な挙動を示しており、微細素子化による  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の電気抵抗の温度依存性の変化は観測されなかった。

図 5.2 (a)は  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子の SEM 像であり、(b)と(c)にそれぞれ異常ホール効果と電気抵抗の測定結果を示す。通常、ホール効果や縦抵抗の測定結果を解析する際には、端子のずれ等による縦抵抗成分の寄与を取り除くために、磁場に対してホール抵抗が奇関数、電気抵抗が偶関数であることを利用して、次式のように磁場の反転により解析を行うことが多い。

$$R_{xx}(H) = \frac{\widetilde{R}_{xx}(H) + \widetilde{R}_{xx}(-H)}{2} \quad -(5.1)$$

$$R_{yx}(H) = \frac{\widetilde{R}_{yx}(H) - \widetilde{R}_{yx}(-H)}{2} \quad -(5.2)$$

ここでは、縦抵抗測定、ホール効果測定により得られた測定値をそれぞれ  $\widetilde{R}_{xx}(H)$ 、 $\widetilde{R}_{yx}(H)$  とし、縦抵抗  $R_{xx}$  とホール抵抗  $R_H \equiv R_{yx}$  と定義している。

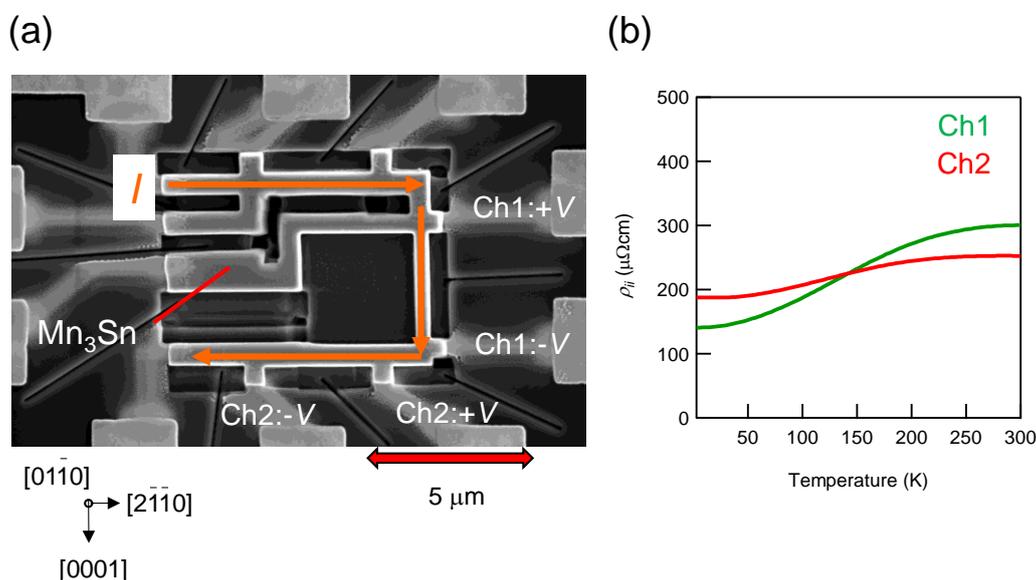


図 5.1  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子における電気抵抗率の温度依存性  
 (a)  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子の SEM 像、膜厚は 250 nm  
 (b)  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の電気抵抗率の温度依存性

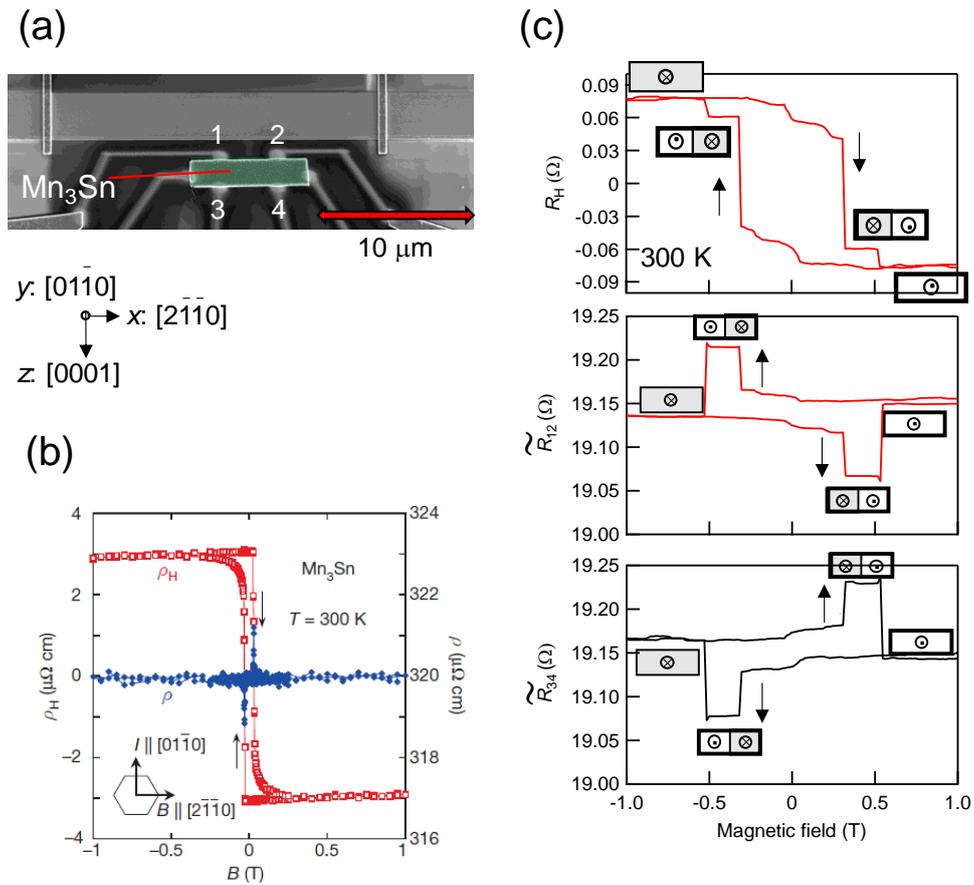


図 5.2  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子における異常ホール効果と磁気抵抗効果

(a)  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子の SEM 像

(b) バルク単結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の異常ホール抵抗率と電気抵抗率

(c) 異常ホール効果と測定端子別の磁気抵抗効果の測定結果

図 5.2 (b) のバルク単結晶の異常ホール効果、磁気抵抗効果の測定結果と図 5.2 (a) の微細素子における結果では異なる点がある。異常ホール効果に関しては、保磁力が大きくなっていることやステップ状の構造が現れている点が異なっており、保磁力の増加にはサイズ効果が現れていると考えられる。

一方、図 5.2 (c) の磁気抵抗効果の結果に関しては、バルク試料と比べて微細素子では磁気抵抗効果のジャンプがシャープではなく、+1 T と -1 T の値が一致していないという特徴がある。この非対称な磁気抵抗効果は、2.1.3 節で述べたモデルと同様に図 5.2 のように、2 種類の磁気ドメインが存在すると考えると、式(5.3)、(5.4)を用いて説明することができる。また、+1 T と -1 T の値が一致していない点については、異常ホール効果の寄与が重畳していることが考えられる。

$$R_{12}[H, M(x, z)] \equiv \frac{V_{12}}{I} = R_{12}[-H, -M(-x, z)] \quad -(5.3)$$

$$R_{34}[H, M(x, z)] \equiv \frac{V_{34}}{I} = R_{12}[-H, -M(x, -z)] \quad -(5.4)$$

このような違いが生じる要因としては、式(5.1)、式(5.2)を用いて計算した図 5.2 (c)のホール抵抗と電気抵抗の測定結果から、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の場合には非対称な磁気抵抗効果が生じるため、電気抵抗が磁場に対して奇関数となり、式(5.1)ではホール抵抗に磁気抵抗効果の成分が残っていること等が考えられる

また、電気抵抗が磁場に対して奇関数となることは、非対称な磁気抵抗効果と異常ホール効果に相関があることを意味している。

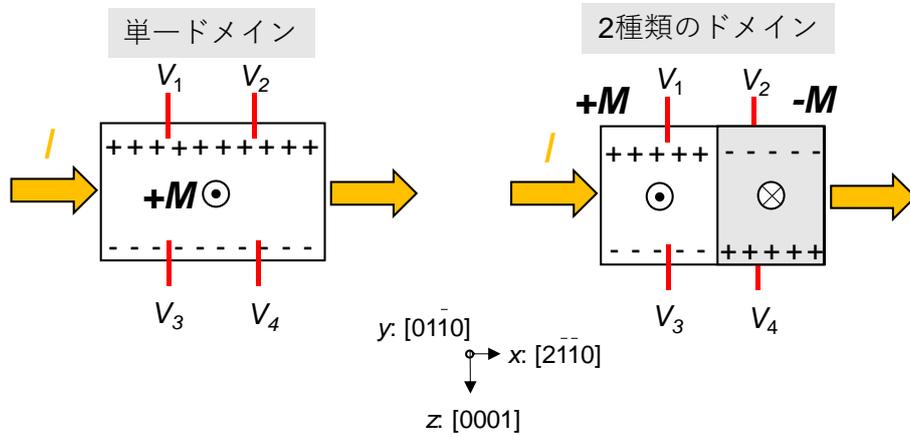


図 5.3  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子における磁気ドメインのモデル

$V_1$ - $V_2$  端子を用いた場合と  $V_3$ - $V_4$  端子を用いた場合では、磁気ドメインにより電気抵抗の符号が反転する。

ここで、ウェッジ構造を作製することで  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  における磁気ドメインの寄与を顕在化することを目指し、図 5.4 (a), (b)のような膜厚に傾斜がついた試料を作製した。試料の面直方向に磁場を印加した場合には、異常ホール効果によって点 A と点 1 の電位は異なる。したがって、磁場を反転した場合には  $V_1 - V_A$  の符号が反転するため、以下の関係式が成り立つ。

$$V_{xx}^{12} = V_1 - V_2 = (V_A - V_B) + (V_{AH}^A - V_{AH}^B)/2 \quad -(5.5)$$

$$V_{xx}^{34} = V_3 - V_4 = (V_A - V_B) - (V_{AH}^A - V_{AH}^B)/2 \quad -(5.6)$$

また、式(5.5)、(5.6)から

$$\Delta V_{xx}^{12} = V_{xx}^{12}(+M_z) - V_{xx}^{12}(-M_z) = V_{AH}^A - V_{AH}^B \quad -(5.7)$$

$$\Delta V_{xx}^{34} = V_{xx}^{34}(+M_z) - V_{xx}^{34}(-M_z) = -(V_{AH}^A - V_{AH}^B) \quad -(5.8)$$

の関係が成り立つことから、電気抵抗の磁場変化は異常ホール効果に起因しているものであることが分かる。

図 5.4 (c), (d)は電気抵抗測定で得られた電圧、(e)は点 A と点 B の異常ホール効果の差分であり、式(5.7)の式を満たしていることが分かる。また、磁気抵抗効果の測定結果に見られる中央の磁気ヒステリシスも異常ホール効果に起因しており、これは端子 1、3 の膜厚と端子 2、4 の膜厚の差が 50 nm 程度あることで生じていると考えられる。

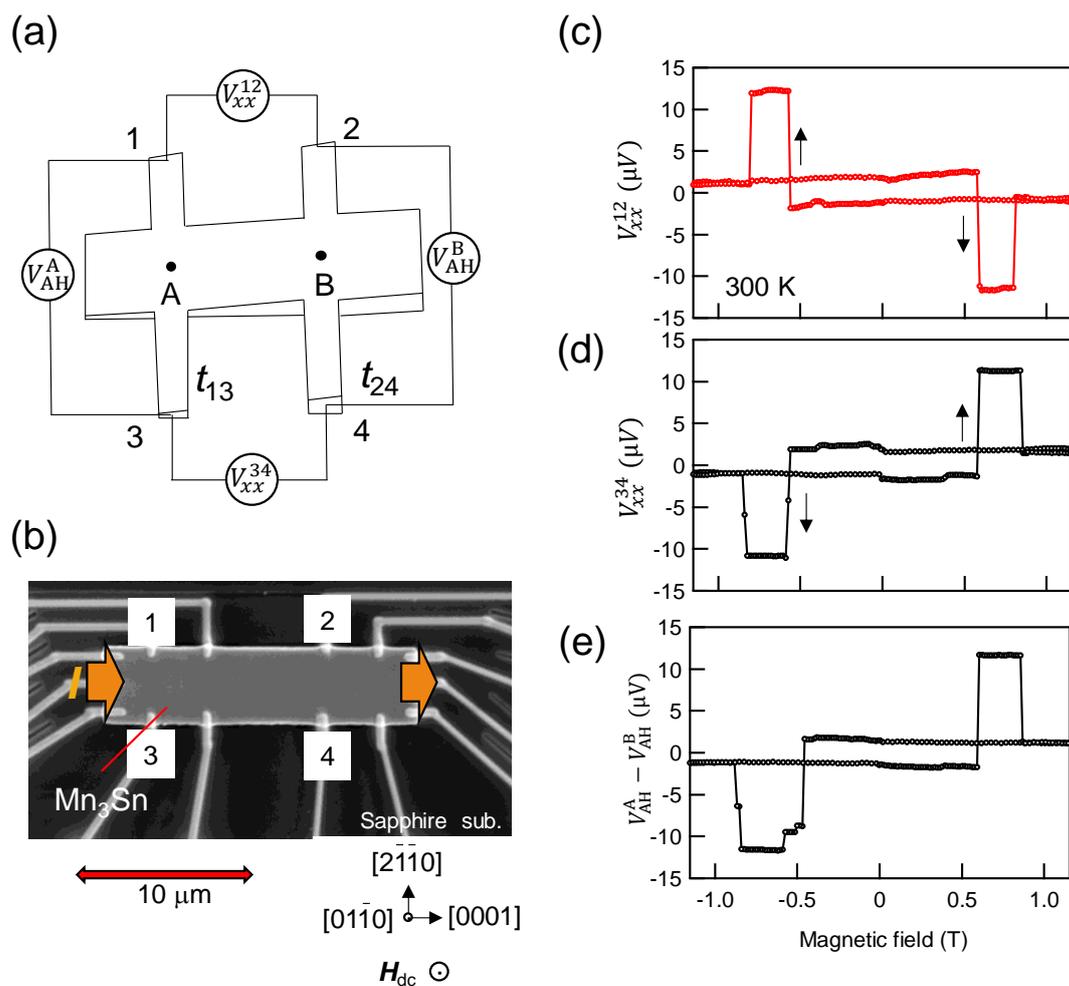


図 5.4 (a) 膜厚に傾斜がついた試料の模式図。 $t_{13}$  と  $t_{24}$  は Mn<sub>3</sub>Sn の膜厚であり、それぞれ  $t_{13} = 250$  (nm)、 $t_{24} = 300$  (nm) である。  
 (b) 素子の SEM 像と測定配置  
 (c) 端子 1-2 を用いた場合の磁気抵抗効果の測定結果  
 (d) 端子 3-4 を用いた場合の磁気抵抗効果の測定結果  
 (e) 式(5.7)から計算した結果であり、磁気抵抗効果と異常ホール効果の関係を示している。

## 5.2 微細素子における異常ネルンスト効果と熱電対列

図 5.5 (a)の微細素子では、FIB 加工して作製した  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  薄片の隣に Ta 薄膜を成膜し、その Ta ヒーターに DC 電流を流すことで発生したジュール熱を利用して、異常ネルンスト効果を測定する素子構造になっている。図 5.5 (b)は異常ネルンスト効果測定の結果であり、Ta ヒーターに流れる電流の符号によらず同じ電圧の磁気ヒステリシスが観測された。また図 5.5 (c)に示すように、Ta ヒーターに流す電流の 2 乗に比例して電圧が増加していることから、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の異常ネルンスト効果を観測していると考えられる。

異常ネルンスト効果の電圧の磁気ヒステリシスには、ステップ状の構造が観測されているが、これは第 3 章の図 4.6 で述べたように、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  には磁気ドメインが存在することで、異常ネルンスト効果に磁気ドメインの寄与が現れ、ステップ構造が生じていることが示唆される。

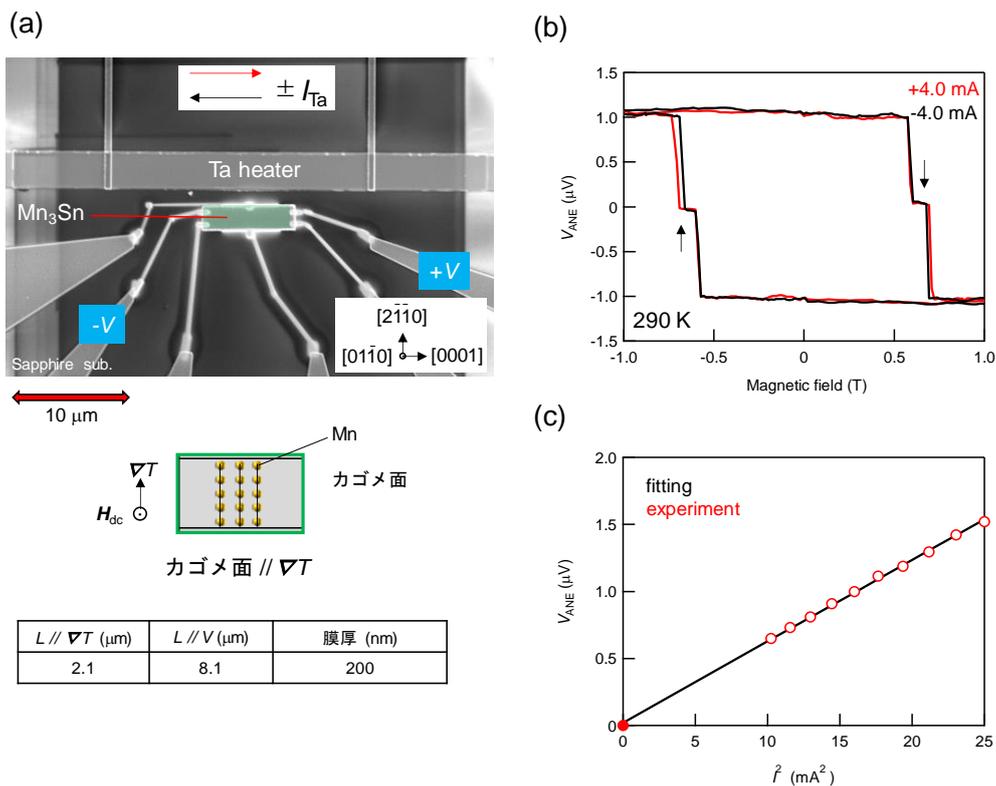


図 5.5 (a) サファイア基板上に作製した異常ネルンスト効果測定用素子の SEM 像  
Ta ヒーターに DC 電流を流すことでカゴメ面内方向に温度勾配を生成している。  
(b) ヒーターに 4.0 mA の電流を流したときの異常ネルンスト効果に起因する電圧の磁気ヒステリシス  
(c) 異常ネルンスト電圧  $V_{\text{ANE}}$  の Ta ヒーター電流値依存性

図 5.6 は、FIB 加工により作製した  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の熱電対列(サーモパイル)構造である。例えば、2 列の強磁性体のサーモパイル構造の場合には、試料の 1 と 2 の間と、3 と 4 の間のように形状を変化させることで保磁力差が生じ、異常ネルンスト効果による電圧  $V_{12}$  と  $V_{34}$  が加算されることによって電圧が増強される。

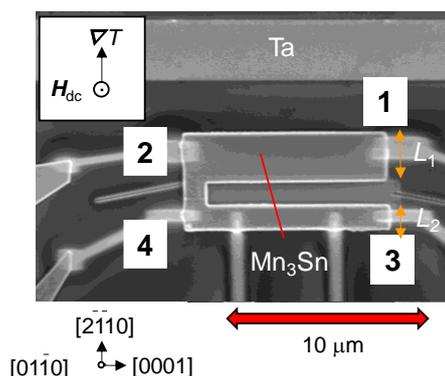


図 5.6 サファイア基板上に作製した  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の 2 列の熱電対列(サーモパイル)構造の SEM 像。  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  薄片の厚さは 300 nm であり、 $L_1$  と  $L_2$  はそれぞれ 2.5、1.2  $\mu\text{m}$  である。

図 5.7 (a), (b) は、端子 1 と 2 で測定した電圧  $V_{12}$  と、端子 3 と 4 で測定した電圧  $V_{34}$  の磁気ヒステリシスであり、試料の隣り合う列で保磁力差がついている場合には、端子 1 と 3 で測定した電圧  $V_{13}$  は  $V_{12} + V_{34}$  のように増強される。

図 5.7 (c), (d) はそれぞれ Ta ヒーターに 5.0 mA、4.0 mA の電流を流した場合の電圧  $V_{13}$  の磁気ヒステリシスである。

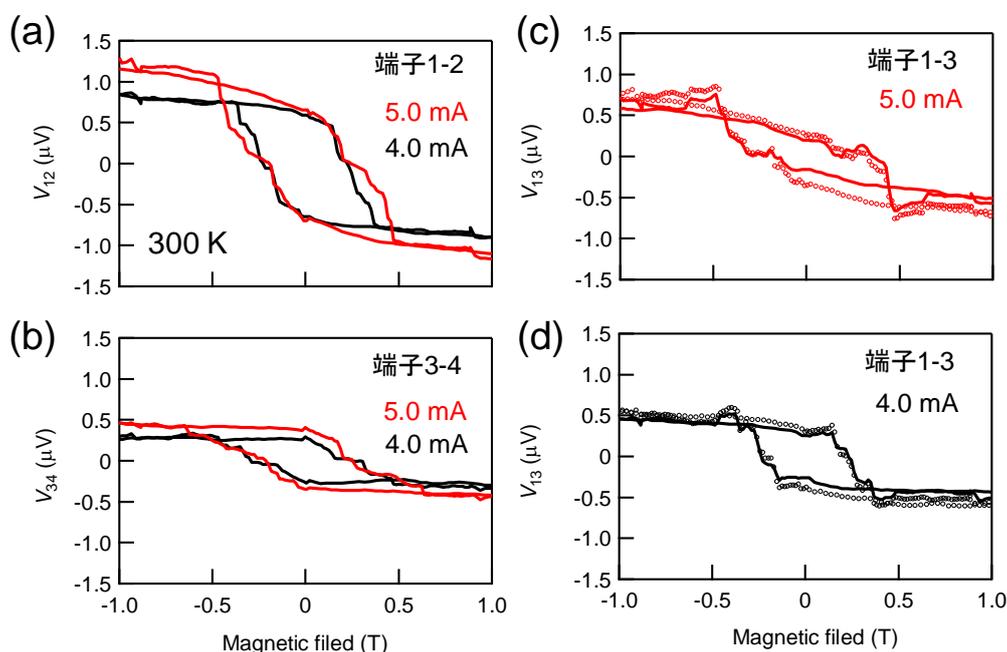


図 5.7 (a), (b) それぞれヒーターに 4.0 mA と 5.0 mA の電流を流したときの、異常ネルンスト効果に起因する電圧  $V_{12}$  と電圧  $V_{34}$  の磁気ヒステリシス。電圧  $V_{12}$  は電圧端子の正を 1、負を 2 にした場合の測定結果を示している。  
(c), (d) ヒーターの電流値が 4.0 mA と 5.0 mA のときの電圧  $V_{13}$  の磁気ヒステリシス。実線が測定値であり、赤丸と黒丸は  $V_{12} - V_{34}$  の計算値である。

図 5.7 (c), (d)の電圧  $V_{13}$  の磁気ヒステリシスでは、 $V_{12}$  よりも電圧は減少しており、これは隣り合う列で大きな保磁力差が生じず、異常ネルンストに起因する電圧が相殺されてしまっているためだと考えられる。端子 1 と 2 側の列と端子 3 と 4 側の列では、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の温度勾配が異なるため、 $V_{12}$ - $V_{34}$  で相殺されなかった電圧の磁気ヒステリシスが観測されていると考えられる。また、2つの列の間で保磁力差が生じたことに起因して、0.5 T 付近に電圧の増強が観測された。

また図 5.8 は、多結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  薄膜[114, 115]を用いて作製した素子及びサーモパイル構造である。図 5.8 (a)の多結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  薄膜素子において測定した異常ホール効果の結果(図 5.8 (b))は、素子加工していない多結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  薄膜の測定結果と同等であり、素子化しても性能を保持することが明らかになった。したがって、図 5.7 の測定結果から  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  では隣り合う列の間で大きな保磁力の差をつけることは難しいが、図 5.8 (c)のようなサーモパイル構造を利用すれば、隣り合う列の間で保磁力差がない場合においても電圧の増強が期待できる。

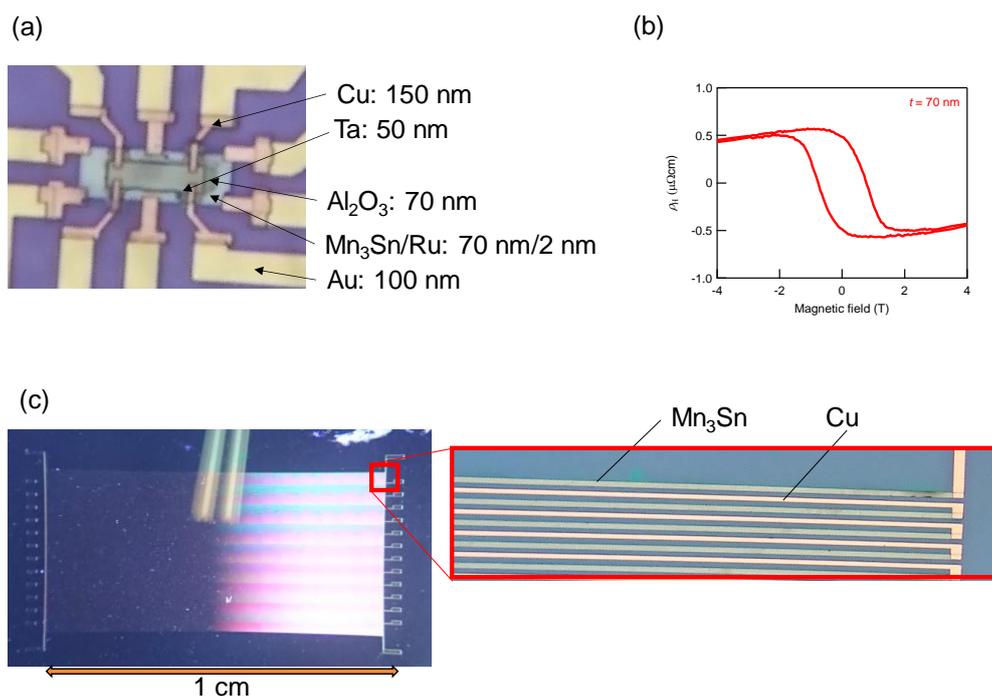


図 5.8 (a) 多結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  素子の顕微鏡像とそれぞれの膜厚  
 (b) (a)における異常ホール効果の測定結果  
 (c)  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  基板上に作製した多結晶  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  薄膜の熱電対列(サーモパイル)構造の顕微鏡像。 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  薄膜は多結晶であり、電圧測定方向に 1 cm の長さを持つ 256 列の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Cu}$  が交互に作製されている。例えば  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の 3 列を考えた場合、1 列目の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の左端と 3 列目の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の右端を  $\text{Cu}$  で接続することにより、電圧の増強が期待できる。

### 5.3 異常ネルンスト効果と磁気ドメインの関係

図 5.9 (a)は、図 5.5 (a)の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子における異常ネルンスト効果の Ta ヒーターに流す DC 電流を変化させたときの電圧の磁気ヒステリシスであり、この磁気ヒステリシスに現れるステップ状の構造は、温度勾配の増加に伴い系統的に変化している。図 5.9 (b)は、図 5.9 (a)における -1 T の異常ネルンスト電圧  $V_{\text{ANE}}^{\text{SD}}$  が  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  において、シングルドメインになっていると考えたとき、その値で図 5.9 (a)の  $V_{\text{ANE}}$  の値を割った比を示している。

図 5.9 (c), (d)では、磁気ヒステリシスのジャンプが生じ始める磁場  $H_{\text{switch}}$  と  $H_{\text{width}}$  は、共に温度勾配に対して線形に変化していることから、温度勾配により磁気ドメインの構造に変化が生じていると考えられる。ここでは、 $\pm 1$  T より低い磁場の領域の  $V_{\text{ANE}}$  は、磁気ドメインが存在しているとして新たに  $V_{\text{ANE}}^{\text{DW}}$  と定義している。理論研究によると  $[01\bar{1}0]$  方向に磁場を印加した場合、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  には 2 種類のドメインが存在すると指摘されているが[107]、微細素子においては温度勾配下でそれらのドメインが複雑に形成され、また温度勾配により変化していると考えられる。

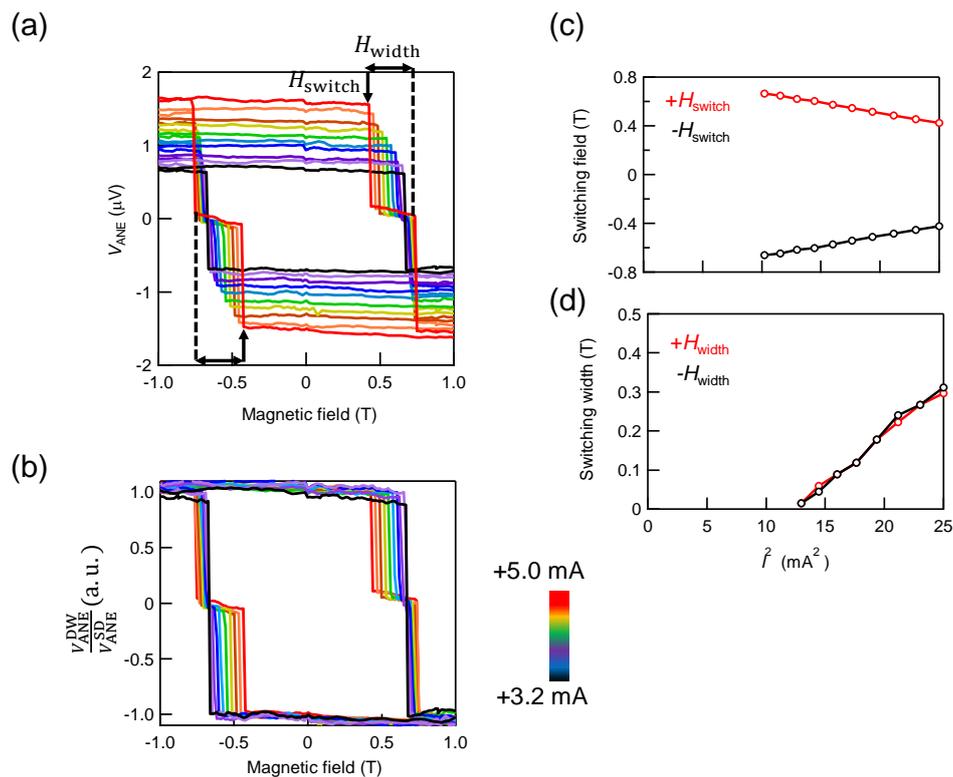


図 5.9 (a) 異常ネルンスト効果の Ta ヒーターの電流値依存性  
 (b) -1 T の異常ネルンスト電圧  $V_{\text{ANE}}^{\text{SD}}$  でそれぞれの  $V_{\text{ANE}}$  を割った値  
 (c) 磁気ヒステリシスのジャンプが起こる磁場  $H_{\text{switch}}$  の温度差依存性  
 (d) 磁気ヒステリシスのステップ構造が起こる磁場の幅  $H_{\text{width}}$  の温度差依存性

異常ネルンスト効果と磁気ドメインの関係を明らかにするため、図 5.10 (a) のカゴメ面直に温度勾配が生成される素子を作製した。この素子では、膜厚や電圧方向の長さは図 5.5 (a) の素子と同程度であり、図 5.10 (b) は異常ネルンスト効果の電圧の磁気ヒステリシスを表しており、この素子においても磁気ヒステリシスにステップ構造が観測された。しかしながら、この素子ではステップ構造が生じ始める磁場や、ジャンプ後のステップ構造が維持される電圧値が図 5.5 (a) の素子の結果とは異なっている。

また、図 5.2 の電気抵抗の測定結果におけるステップ構造は磁場に対して一定であるが、図 5.9 (a)、図 5.10 (b) の異常ネルンスト効果の測定結果ではステップ構造は磁場に対して変化している。したがって、電流下では  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子の磁気抵抗効果や異常ホール効果の測定結果から  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  には 2 種類の磁気ドメインが存在しているが、温度勾配下での磁化過程は電流下での磁化過程とは異なっていると考えられる。

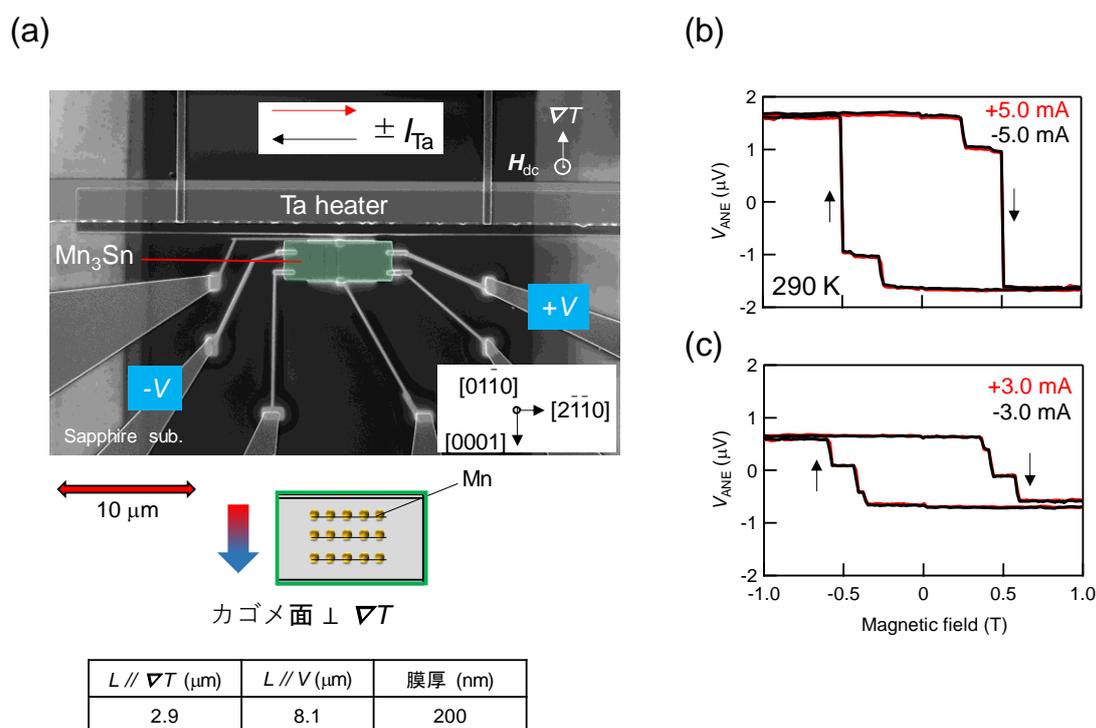


図 5.10 (a) サファイア基板上に作製した異常ネルンスト効果測定用素子の SEM 像。  
Ta ヒーターに DC 電流を流すことでカゴメ面直方向に温度勾配を生成している。  
(b) ヒーターに 5.0 mA と(c) 3.0 mA の電流を流したときの異常ネルンスト効果に起因する電圧の磁気ヒステリシス

$\text{Mn}_3\text{Sn}$  に $[01\bar{1}0]$ 方向の磁場を印加した場合には、p. 18 の図 1.15 (a), (b)に示したように2種類のドメインが存在すると考えられている。しかしながら、温度勾配下では試料サイズによっては、磁壁が2種類の磁気ドメインの間に斜めに入っている場合や、2種類の磁気ドメインが互い違いに並んでいる可能性が考えられる。実験結果では異常ネルンスト効果に起因する電圧の磁気ヒステリシスに現れるステップ構造は磁場に対して変化しているが、ここでは簡単なため2種類の磁気ドメインが存在しているモデルを考えることにする。

図 5.11 は、図 5.5 (a)と同一の素子において、電圧端子が異なる場合の異常ネルンスト効果の測定結果である。図 5.11 (b)に示すように端子 1-2 と端子 4-3 を用いた場合には電圧の磁気ヒステリシスが異なる。例えば、端子 1-2 を用いた場合には、 $-0.4\text{ T}$  付近の最初のジャンプで  $V_{\text{ANE}}$  は負で止まり、 $-0.75\text{ T}$  付近のジャンプで  $V_{\text{ANE}}$  は正になる。一方で、端子 4-3 を用いた場合には、 $-0.4\text{ T}$  付近の最初のジャンプで  $V_{\text{ANE}}$  は正で止まり、 $-0.75\text{ T}$  付近のジャンプ後も  $V_{\text{ANE}}$  は正である。これは図 5.11 (c)に示すように斜めに磁壁が入った場合の磁気ドメインを考えることで理解することができる。例えば、点 a では単一ドメインであり、点 b で斜めの磁壁を持った2種類の磁気ドメインになる。このとき、端子 1-2 では  $V_{\text{ANE}}$  は負であるが、端子 4-3 では  $V_{\text{ANE}}$  は正である。

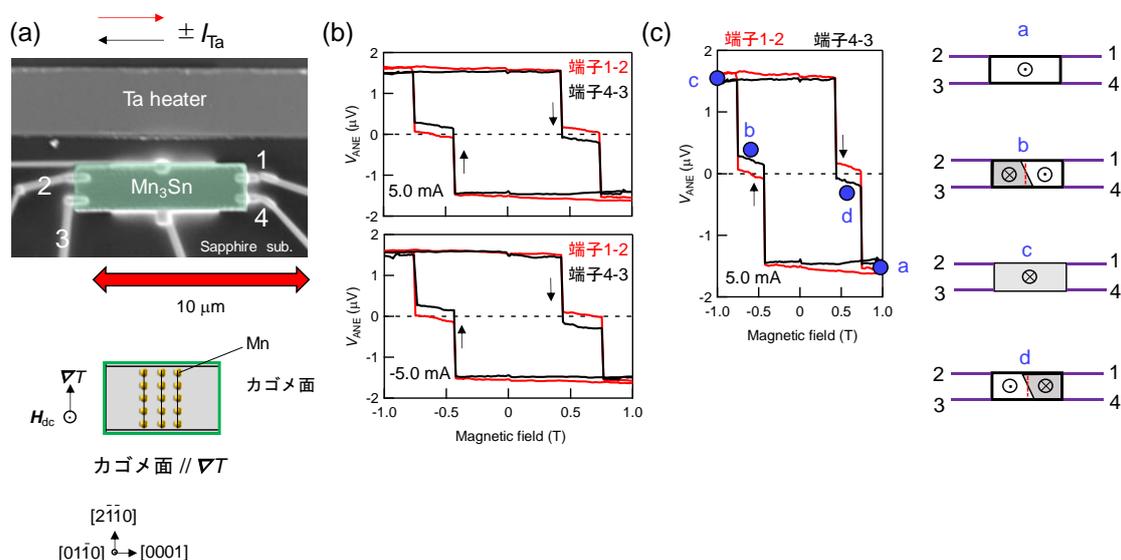


図 5.11 図 5.5 (a)と同一の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子における異常ネルンスト効果

(a)  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  微細素子の SEM 像と結晶方位

(b) 端子 1-2 と端子 4-3 を電圧端子として用いた時の異常ネルンスト効果の測定結果。上側はヒーター電流が  $5.0\text{ mA}$  であり、下側は  $-5.0\text{ mA}$  の場合である。

(c) ヒーター電流が  $5.0\text{ mA}$  の場合の異常ネルンスト効果の電圧の磁気ヒステリシスとヒステリシス中の点 a、b、c、d における磁気ドメインの模式図。

紫色は電圧端子、赤点線は試料の中央を示している。

斜めの磁壁を持つ2種類の磁気ドメインを用いたモデルでは、最初のジャンプでの  $V_{ANE}$  の符号の違いを説明することができた。また、 $Mn_3Sn$  のカゴメ面に対する温度勾配方向が異なる図 5.10 の  $Mn_3Sn$  微細素子においても、図 5.11 と同様の上側と下側の電圧端子で測定した異常ネルンスト効果の結果を比較した。その結果、図 5.10 の素子ではどちらの場合も最初のジャンプで  $V_{ANE}$  の符号は正であった。したがって、図 5.10 の素子では、図 5.11 の場合よりも最初のジャンプで磁気ドメインが反転する割合が大きく、これは温度勾配に対する  $Mn_3Sn$  カゴメ面の方向が起因していると考えられる。しかしながら、実験的に温度勾配下での磁気ドメインの形成過程の詳細を明らかにするためには、試料サイズの異なる素子に対して、磁気カー効果等の他の測定手法を組み合わせる必要があると考えられる。

また、図 5.6 のサーモパイル構造において隣り合う列の間の保磁力差は小さいが、隣り合う列間の温度勾配に大きな差がある場合には図 5.9 (a)に示すように大きな保磁力差がつく。したがって、 $Mn_3Sn$  のサーモパイル構造の作製には素子サイズの最適化に加え、それぞれの熱電対列の温度勾配の大きさを制御する必要がある。一方で、素子を最適化すると、隣り合う列の保磁力に差をつけることができるため、磁場の方向を変えずに磁場の大きさのみで異常ネルンスト効果の起電力の方向を反転させることが期待できる。

ここでは、図 5.9 の測定結果を用いて、次式で定義される  $\Delta V_{ANE}$  を計算した結果を図 5.12 (a)に示す。

$$\Delta V_{ANE} = V_{ANE}(I_{Ta}) - V_{ANE}(I_{Ta} = 3.2 \text{ mA}) \quad (5.9)$$

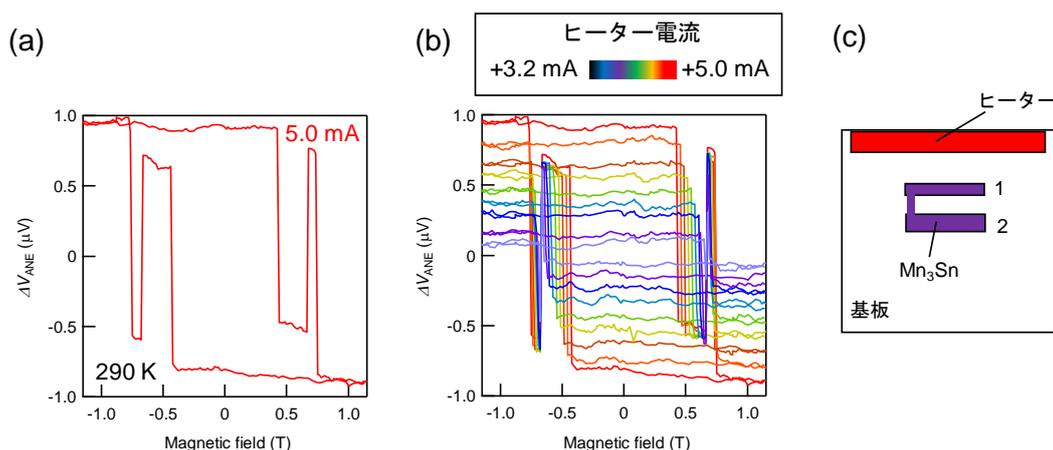


図 5.12 (a) 図 5.9 における 5.0 mA と 3.2 mA の  $V_{ANE}$  を用いて計算した結果  
 (b) 図 5.9 における異常ネルンスト効果の結果から式(5.9)を用いて計算した  $\Delta V_{ANE}$  の磁気ヒステリシス  
 (c) それぞれの列の温度勾配方向の長さを変化させることは、図 5.9 のヒーター電流値を変化させることと等価である。

ここで、図 5.5 の素子を 1 列の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の素子と考えると、熱起電力のヒーター電流値依存性は、図 5.12 (b) のように 2 列の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  においてヒーターの電流値を一定にし、それぞれの列の温度勾配方向の長さを変化させた場合と等価である。したがって、最適化した  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の熱電対列においては、図 5.11 (b) において端子 1-2 間の熱起電力を測定すると、図 5.12 (a) のような電圧の磁気ヒステリシスが得られることが期待される。よって、磁気ドメインを利用すると、磁場の方向を変えずに磁場の大きさのみで異常ネルンスト効果の起電力の方向を反転させることが可能であると考えられる。

# 第6章

## Co<sub>2</sub>MnGa 微細素子における異常ネルンスト効果

### 6.1 微細素子における異常ネルンスト効果と熱電対列

図 6.1 (a)は、Co<sub>2</sub>MnGa を FIB 加工し薄片化して作製した微細素子である。Ta ヒーターに DC 電流を流すと電圧に磁気ヒステリシスが観測され(図 6.1 (c), (d))、この電圧は Ta ヒーターの電流の 2 乗に比例しており(図 6.1 (b))、電流の方向に依存しないことから、ジュール熱による異常ネルンスト効果に由来する電圧の磁気ヒステリシスが現れていると考えられる。

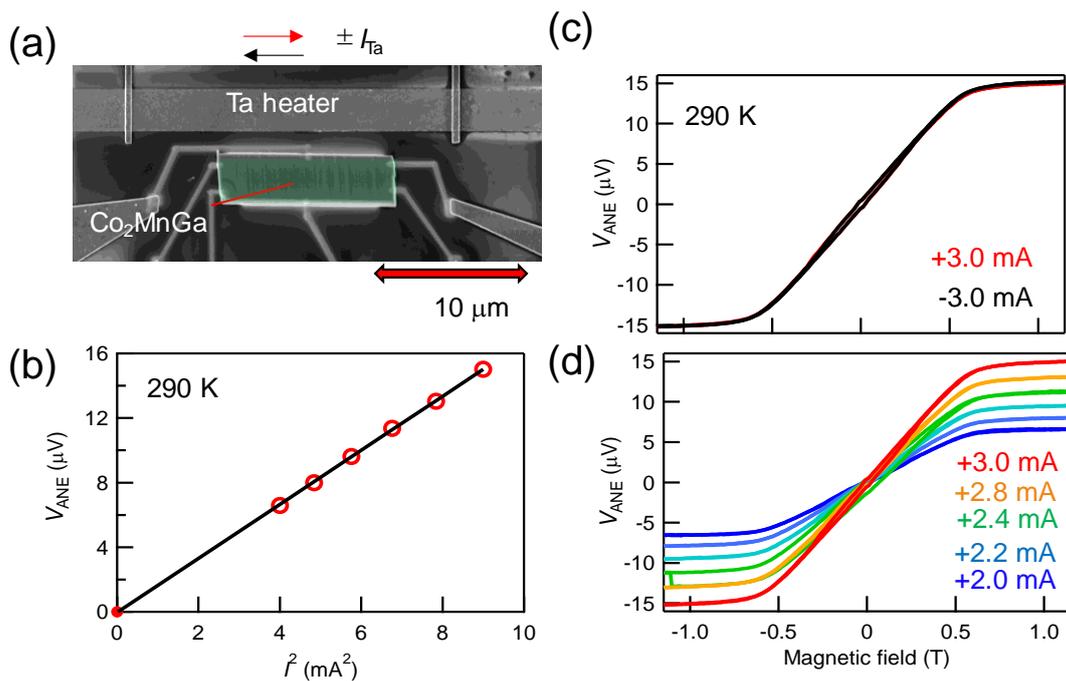


図 6.1 Co<sub>2</sub>MnGa 微細素子における異常ネルンスト効果

- (a) Co<sub>2</sub>MnGa 微細素子の SEM 像。電圧端子は FIB-W で作製している。
- (b) 異常ネルンスト電圧の電流の 2 乗に対する依存性
- (c) Ta ヒーターに DC 電流を ± 3.0 mA 流したときの電圧の磁気ヒステリシス
- (d) 異常ネルンスト効果のヒーター電流値依存性

図 6.2 (a)は、FIB で薄片化した  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  と  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  を用いた熱電対列(サーモパイル)構造の SEM 像である。端子 1-2 は  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ 、端子 4-3 は  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  に接続しており、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  と  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の異常ネルンスト効果の符号が異なるため、端子 1-4 は  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  の電圧の和が検出されることが期待できる。図 6.2 (b)は、それぞれの電圧端子を用いた場合の異常ネルンスト電圧のヒーター電流値の 2 乗に対する振る舞いを示しており、端子 1-4 では  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  の電圧が重畳していると考えられる。

図 6.2 (c)と(d)は、それぞれ  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  における異常ネルンスト効果に起因する電圧の磁気ヒステリシスを示しており、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  では 0.18 T 付近において電圧の反転が起こっている。一方で、図 6.2 (e)に示すように電圧端子 1-4 を用いて測定した電圧の磁気ヒステリシスでは、異常ネルンスト効果に起因する  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  の電圧に加え、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の電圧も加算されている。

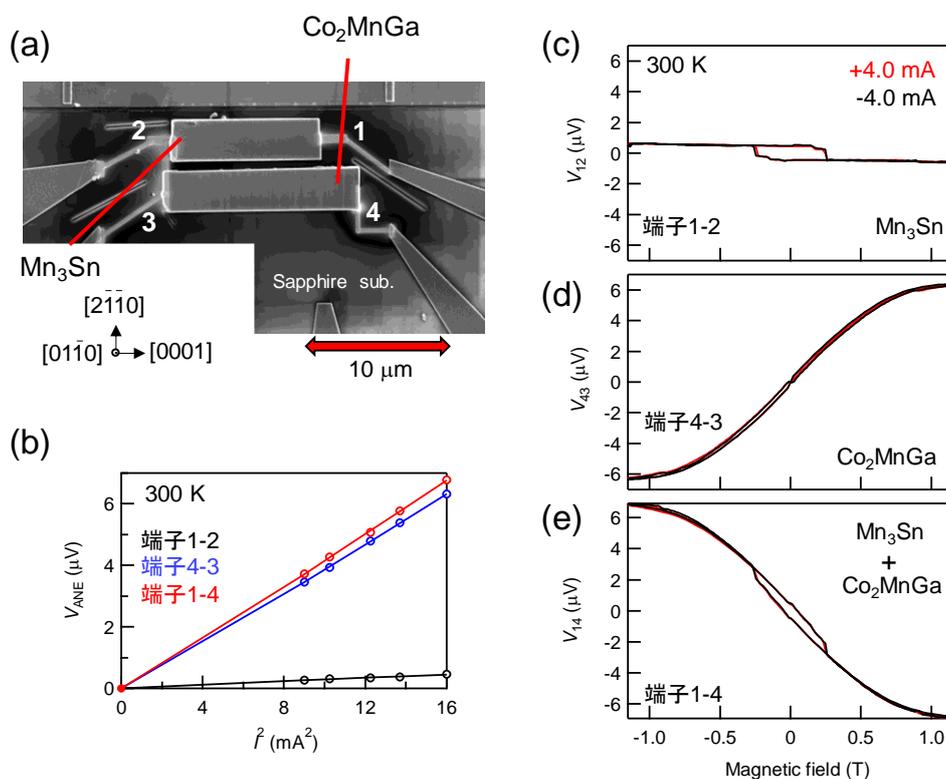


図 6.2 (a) サファイア基板上に作製した  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  の 2 列の熱電対列(サーモパイル)構造の SEM 像。 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  薄片の厚さは 400 nm である。  
 (b) 端子別の異常ネルンスト電圧のヒーター電流値の 2 乗に対するプロット。実線はフィッティングの結果を示している。  
 (c), (d), (e) ヒーターに 4.0 mA の電流を流したときの各端子間で測定した電圧の磁気ヒステリシス。(c)  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ 、(d)  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ 、(e)  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  電圧  $V_{12}$  は電圧端子の正を 1、負を 2 にした場合の測定結果を示している。

図 6.3 (a)は、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  のサーモパイル構造における異常ネルンスト効果の磁気ヒステリシスのヒーター電流依存性である。ヒーター電流を増加させると  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の保磁力が減少するため、サーモパイル構造における異常ネルンスト効果の磁気ヒステリシスにおいても、僅かに  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  由来の磁気ヒステリシス部分の保磁力が減少している。図 6.3 (b)は、端子 1-4 間の熱起電力の温度依存性を示しており、温度を下げると  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の保磁力が増加することが分かった。また、2 種類の物質を組み合わせたサーモパイル構造では、それぞれの物質の異常ネルンスト効果の温度依存性を反映して、特定の温度範囲で熱起電力を増強させることや、広い範囲で熱起電力を一定に保つことも期待できる。

$\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  のサーモパイル構造の場合には、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  だけでは 200 K を最大として室温に近づくにつれて異常ネルンスト効果は小さくなっていく [62]。一方で、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  は 200 K から温度の増加とともに異常ネルンスト効果は大きくなっているため [64]、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  のような異常ネルンスト効果の温度依存性が逆である物質を組み合わせたサーモパイル構造では、異常ネルンスト効果の大きさを維持することも期待できる。

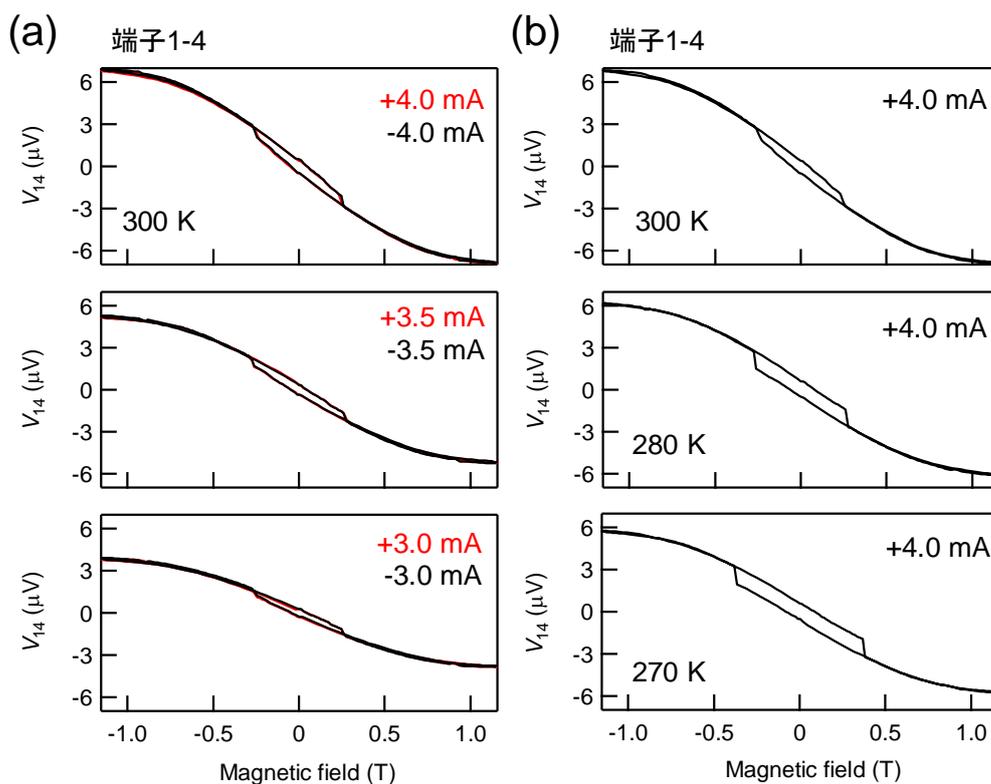


図 6.3 (a) 2 列の熱電対列(サーモパイル)構造における異常ネルンスト効果の電圧の磁気ヒステリシスのヒーター電流依存性  
 (b) ヒーター電流+4.0 mA の場合の端子 1-4 間の熱起電力の温度依存性

次に、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  を用いた熱電素子における発電効率と出力の試算を示す。

図 6.4 (a), (b)は、体積  $10 \text{ cm}^3$  の  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  に温度勾配  $10 \text{ K/mm}$  を加え、低温側を  $300 \text{ K}$ 、高温側を  $500 \text{ K}$  とした場合の、発電効率の最大値  $\xi_N^{\text{max}}$  と最大出力  $P$  の性能指数依存性である。発電効率の最大値  $\xi_N^{\text{max}}$  は、第 1 章の式(1.9)で示したように式(6.1)で与えられる。また、異常ネルンスト効果の性能指数  $Z_{yx}$  はゼーベック係数の非対角成分  $S_{yx}$  を用いて式(6.2)で表される。また、最大出力  $P$  は、温度勾配  $\nabla T$ 、体積  $v$ 、電気抵抗率  $\rho$  を用いて式(6.3)で表される。

$$\xi_N^{\text{max}} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \left( \frac{1 - \sqrt{1 - Z_{yx}T}}{1 + \frac{T_L}{T_H} \sqrt{1 - Z_{yx}T}} \right) \quad (6.1)$$

$$Z_{yx} = \frac{\sigma_{yy} S_{yx}^2}{\kappa_{xx}} \quad (6.2)$$

$$P = \frac{(S_{yx} \times |\nabla T|)^2 v}{4\rho} \quad (6.3)$$

ここでは、平均温度  $400 \text{ K}$  における電気伝導率  $\sigma_{yy} = 71 [10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ 、 $S_{yx} = 7 [\mu\text{V/K}]$ 、熱伝導率  $\kappa_{xx} = 20 [\text{W/mK}]$  [64] を用いて計算を行っている。

$\text{Co}_2\text{MnGa}$  の性能指数  $Z_{yx}$  は、図 6.4 (a) のオレンジ線の  $0.00175 [10^{-3} \text{K}^{-1}]$  であり、この時の発電効率の最大値は  $0.010\%$  以下、出力は  $10 \text{ mW}$  以下である。

例えば、図 6.4 (b) に示すように  $Z_{yx}$  が 3 桁向上したとすると、数ワットの発電、数%の発電効率が期待できる。またこの出力値は、図 6.4 (c) に示すように消費電力が小さいデバイスを動作させることのできる値である。 $Z_{yx}$  の向上が必要ではあるが、温度勾配が小さい場合においてもネルンスト素子では面積を大きくすることで、ゼーベック素子とは異なる利用が期待できる。

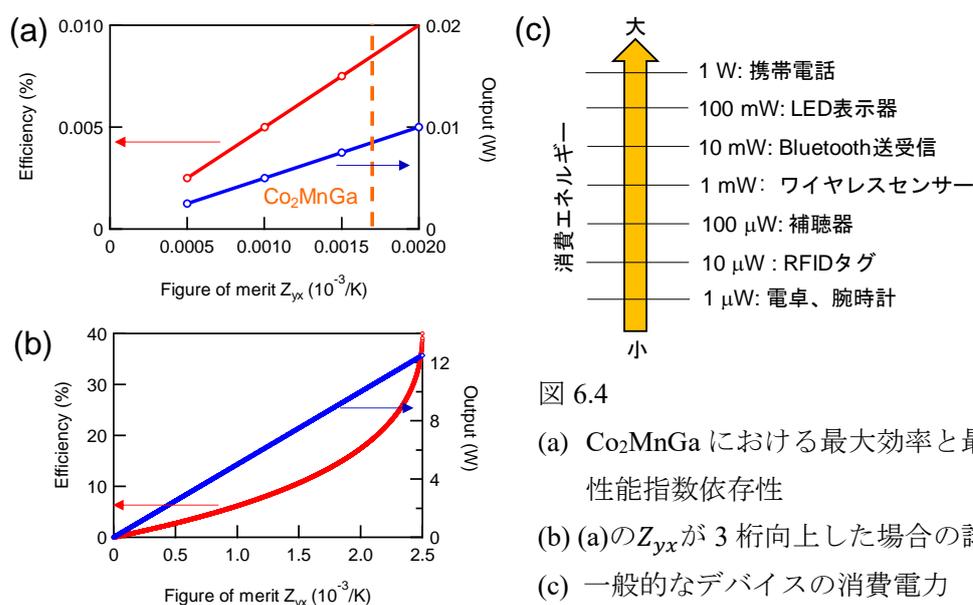


図 6.4 (a)  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  における最大効率と最大出力の性能指数依存性  
 (b) (a)の  $Z_{yx}$  が 3 桁向上した場合の試算  
 (c) 一般的なデバイスの消費電力

図 6.5 (a)は、図 6.1 (a)と同様に  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  を FIB 加工して作製した異常ネルンスト効果測定用の微細素子である。電圧端子は FIB-W で作製しており、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  (膜厚 260 nm) と Ta (膜厚 20 nm) の導通を防ぐために  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (膜厚 50 nm) を成膜している。ここでは、 $L_x = 13.6 \mu\text{m}$ 、 $L_y = 5.6 \mu\text{m}$  である。

この素子では、3 K の低温で異常ネルンスト効果の測定を行った。バルク単結晶の異常ネルンスト効果の測定結果からは、3 K の異常ネルンスト効果では  $S_{yx} < 1$  であり [64]、温度差が 1 K ついている場合を考えると、試料サイズ  $L_x$ 、 $L_y$  から見積もられる異常ネルンスト電圧は  $3 \mu\text{V}$  以下であると考えられる。

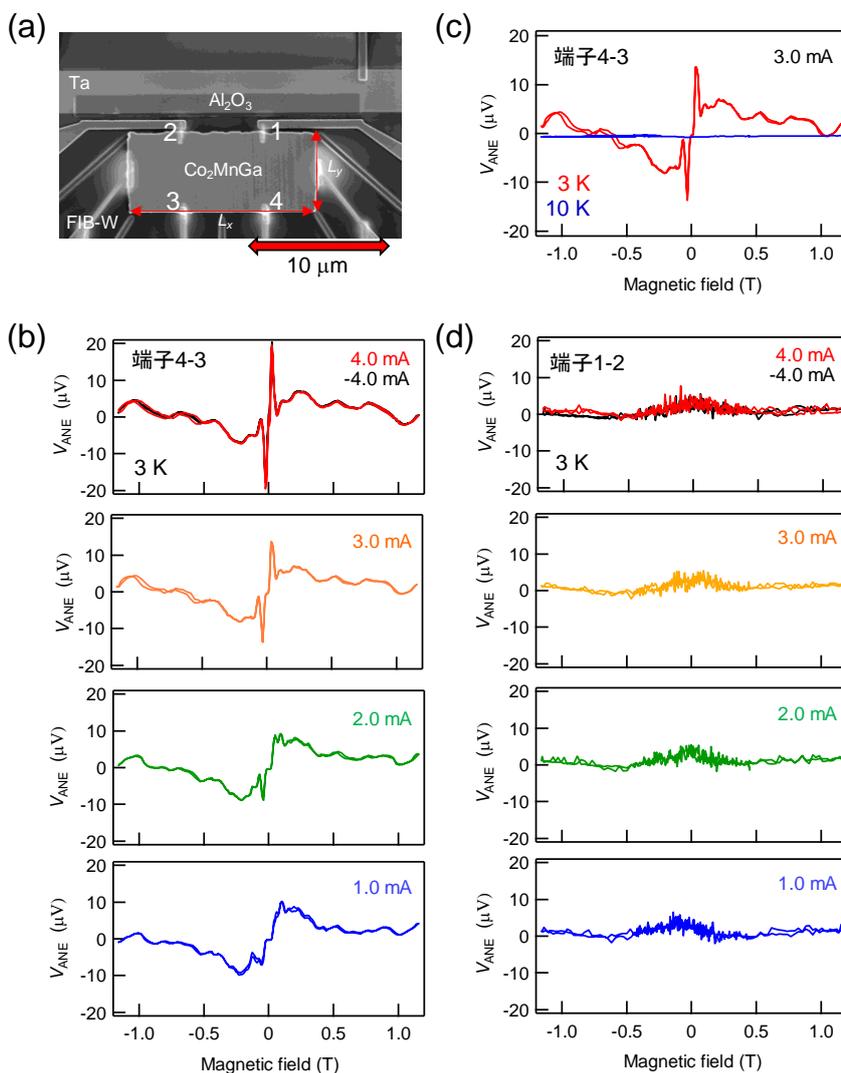


図 6.5 (a)  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子の SEM 像  
 (b) 電圧端子 4-3 を用いた場合の異常ネルンスト効果のヒーター電流値依存性  
 (c) 電圧端子 4-3 を用いた場合の異常ネルンスト効果の温度依存性  
 (d) 電圧端子 1-2 を用いた場合の異常ネルンスト効果のヒーター電流値依存性

図 6.5 (b)は、端子 4-3 を電圧端子として用いた場合の 3 K での微細素子における異常ネルンスト効果の測定結果である。ここで、電圧端子 4-3 は電圧端子の正を 4、負を 3 とした場合を意味している。ヒーターの電流値が 4.0 mA の場合には、ヒーターに流れる電流の向きによらず同じ電圧の磁気ヒステリシスが観測されていることから、異常ネルンスト効果由来の電圧を観測していると考えられる。この電圧の磁気ヒステリシスの構造は、図 6.1 (c)のヒステリシスの構造と異なり、ヒーターの電流値が 3.0 mA を超えると、ヒステリシス中で電圧が振動する振る舞いに加え、ゼロ磁場付近にピーク構造も現れることが分かった。Co<sub>2</sub>MnGa の熱電テンソルの横成分は、温度を下げていくと 10 K 付近の低温まで対数的に増大し、10 K 以下では変化が小さいことが報告されているが、バルク単結晶ではこのようなピーク構造は観測されていない[64]。

図 6.5 (c)は、3 K と 10 K における異常ネルンスト効果の測定結果である。端子 3-4 を用いた場合に 3 K の低温において、バルク値から予測される異常ネルンスト電圧とは異なるピーク構造を伴う電圧信号が観測され、10 K 以上では異常ネルンスト効果の信号が非常に小さい。また、図 6.5 (d)に示すように温度勾配下で高温側の電圧端子 1-2 を用いた場合には、ピーク構造が観測されないことから、3 K 付近で低温側の電圧端子 4-3 において観測されるピーク構造は、Co<sub>2</sub>MnGa のみに由来する電圧信号ではないと考えられる。

一方で、低温で特性が変化するものとしては電極に使用した超伝導転移を起こす FIB-W がある。FIB-W は約 5 K[177-179]で超伝導転移することから、電極の特性が Co<sub>2</sub>MnGa の異常ネルンスト効果に影響する場合には、3 K で検出された信号が 10 K で消失することも考えられる。この FIB-W は I-V 曲線の振る舞いから第 2 種超伝導体であることが指摘されている[192]。また、この第 2 種超伝導体内では、磁束はボルテックスと呼ばれる量子化された渦糸状態となって侵入する。第 2 種超伝導体におけるネルンスト効果測定では、このボルテックスフローによるネルンスト信号の顕著な増大が観測されている[193, 194]。

FIB-W のネルンスト効果に由来した電圧が、図 6.5 (b)のピーク構造に現れていると考えると、端子 1-2 側は端子 4-3 側と比べて温度が高く、端子 1-2 側の FIB-W 電極は超伝導状態になっていないため、電極の位置によって電圧信号が異なっている可能性がある。

したがって、電極として用いた FIB-W のネルンスト効果に由来した電圧の重畳を考慮するため、図 6.6 (a)の素子において FIB-W のネルンスト効果と電気抵抗の測定を行った。

図 6.6 (b)は、電流端子を端子 3-4、電圧端子を端子 1-2 と端子 5-6 として用いた場合の磁気抵抗効果の測定結果である。5 K 以下の超伝導状態では先行研究 [192]と同様に磁気抵抗効果が観測された。一方で、ヒーターに電流を流して温度勾配を加えた場合に、端子 1-2 側は端子 5-6 側と比べて温度が高いため、FIB-W 全体が超伝導状態になっていない可能性がある。図 6.6 (c)は端子 2-1 と端子 6-5 を用いてネルンスト効果の測定を行った結果であり、高温側、低温側のどちらの電圧端子においても、図 6.5 (b)で観測された電圧の振動やピーク構造は観測されなかった。

したがって、図 6.5 (b)で観測された電圧信号に重畳している FIB-W 電極に由来するネルンスト電圧は非常に小さいと考えられる。

また、電極と測定物質との界面の状態によって異常ネルンスト効果の大きさが異なるという報告や[195]、第 2 種超伝導体(YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>)と強磁性体(LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)の接合系では、ボルテックスのピンニングとクリープによってネルンスト電圧に振動現象が生じるという報告がある[196]。強磁性体 Co<sub>2</sub>MnGa と電極として用いた超伝導体 FIB-W の界面には Ga<sup>+</sup>イオンによる加工ダメージがあるため、図 6.5 (b)のピーク構造の詳細な起源を明らかにするためには、強磁性体に他の超伝導電極を用いた場合の異常ネルンスト効果の測定を行い、電極の面積や電極間距離を変化させながら、FIB-W の場合の結果と比較することが必要だと考えられる。

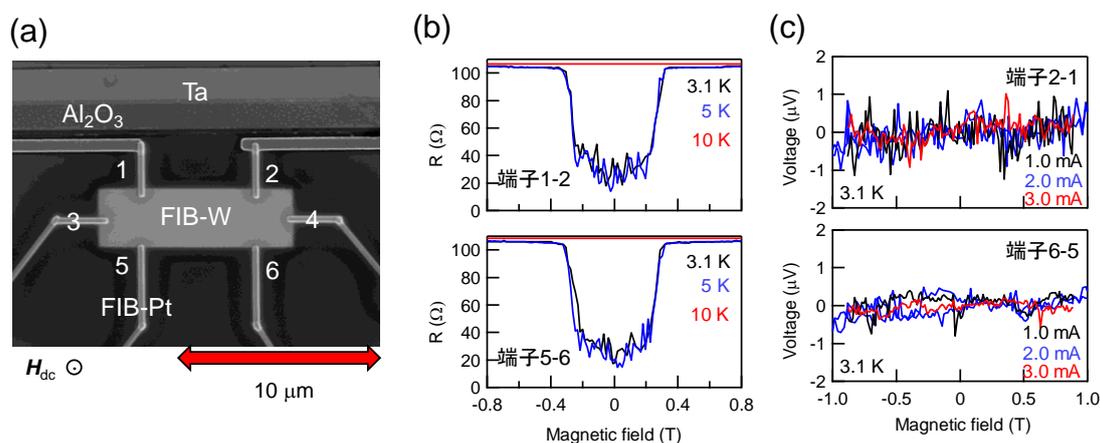


図 6.6 FIB-W 素子におけるネルンスト効果と磁気抵抗効果の測定結果

(a) FIB-W 薄膜素子の SEM 像。FIB-W の膜厚は 100 nm、電極は FIB-Pt を用いている。

(b) 端子 1-2 と端子 5-6 を用いた場合の磁気抵抗効果の温度依存性

(c) 端子 2-1 と端子 6-5 を用いた場合のネルンスト効果の測定配置における、電圧の磁気ヒステリシスの Ta ヒーターの電流値依存性

## 6.2 微細素子における電気抵抗

ここでは、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子における電気抵抗の測定結果を示す。

微細素子に用いた電極は、FIB で作製したタングステン(W)であるが、この W には炭素やガリウム原子が含まれるため、通常の W よりも高い超伝導転移温度( $T_c \sim 5 \text{ K}$ )で超伝導転移することが報告されている[177-179]。図 6.7 は微細素子化した  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  の電気抵抗の温度依存性であり、FIB-W を電極とした場合には 5 K 付近で電気抵抗が急激に減少し、超伝導転移しない FIB-Pt を電極として用いた場合にはそのような変化は観測されなかった。また、図 5.1 (b)の  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  の電気抵抗率の測定においても電極には FIB-W を使用しているが、5 K 以下で電気抵抗率の減少が観測されていないため、強磁性体の電極に FIB-W を使用した場合に電気抵抗の減少が起こっていると考えられる。

強磁性体に超伝導体を電極として用いた先行研究としては、Co 細線に FIB-W を電極として用いた電気抵抗測定があり、FIB-W を用いた場合には電気抵抗が  $T_c \sim 5 \text{ K}$  で急激に減少することが報告されている[180]。一方で、Co 細線に Au 電極を用いた場合には電気抵抗の急激な減少は観測されていない[197]。したがって、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  素子の場合にも電極の性質が寄与していると考えられる。

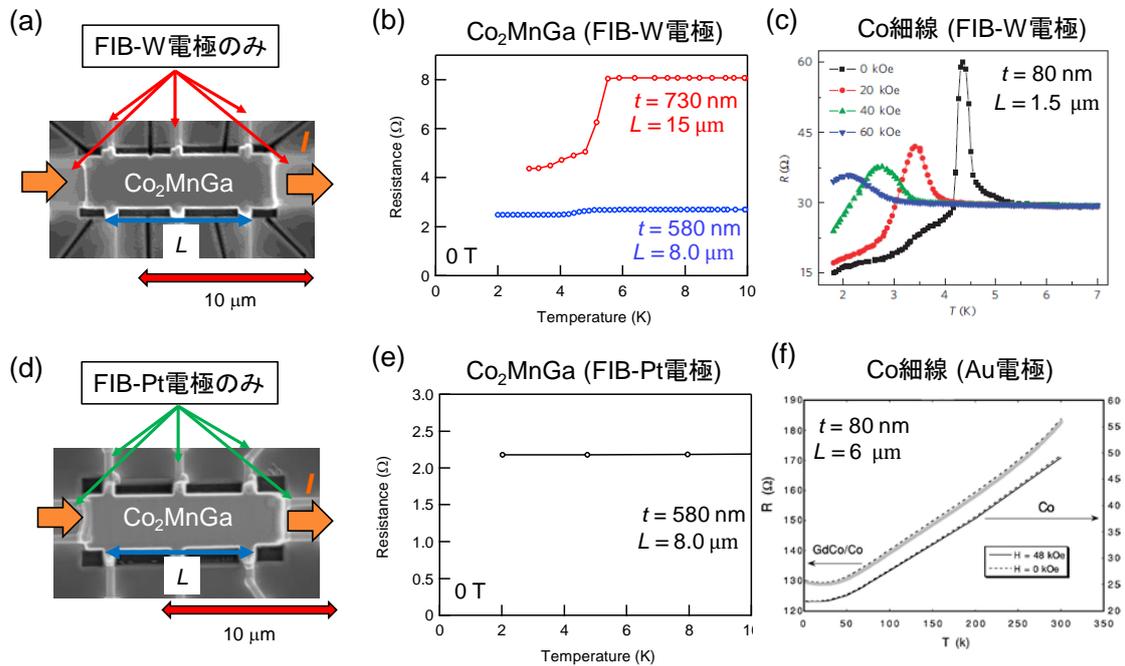


図 6.7 (a)  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子(電極は FIB-W)の SEM 像 (b) (a)の電気抵抗の温度依存性 (c) Co 細線(電極は FIB-W)の電気抵抗の温度依存性[180] (d)  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子(電極は FIB-Pt)の SEM 像 (e) (d)の電気抵抗の温度依存性 (f) Co 細線(電極は FIB-W)の電気抵抗の温度依存性[196]

各図中における  $t$  と  $L$  はそれぞれ膜厚と電圧方向の長さである。

図 6.8 (a)は FIB-W 電極を用いた  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子であり、図 6.8 (b), (c)に電気抵抗率の測定結果を示す。 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  薄片の上側の電極を電圧端子として用いた場合には、5 K 以下で電気抵抗率の増加が観測されたが、下側の電極を用いた場合には電気抵抗の減少が観測された。また、磁場下での電気抵抗率の温度依存性から、5 K 以下の電気抵抗率の増加と減少は、印加する磁場を大きくしていくと変化が小さくなり抑制されている。

常伝導体/超伝導体の界面に電流が流れると、フェルミ面近傍に超伝導ギャップ  $\Delta_k$  が存在し、フェルミ波数の内側と外側において電子励起とホール励起の 2 種類の励起が存在する。超伝導状態では電子励起とホール励起が起こるが、これらの 2 つの準粒子の励起は等確率な過程ではなく、超伝導ギャップに近い入射エネルギー以外では、電子励起による準粒子の過程の方が高い確率で起こる。したがって、準粒子による電荷の蓄積状態が界面で生じ、この状態は電荷不均衡状態と呼ばれている。

界面における電荷不均衡状態の大きさは、準粒子励起の確率に依存しているため、超伝導転移直後の温度領域において界面抵抗が大きく測定され、温度が下がり超伝導ギャップが大きくなるにつれて準粒子の励起は誘起されにくくなり、電荷不均衡状態も抑制される。したがって、界面抵抗の温度依存性を測定すると超伝導転移温度においてピーク構造がみられる。

強磁性/超伝導の界面構造を有する素子の電気抵抗の上昇に関しては、電荷不均衡状態によって生じることが指摘されているため[180, 198-201]、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子における電気抵抗率の急激な変化は電荷不均衡状態の寄与が現れている可能性がある。

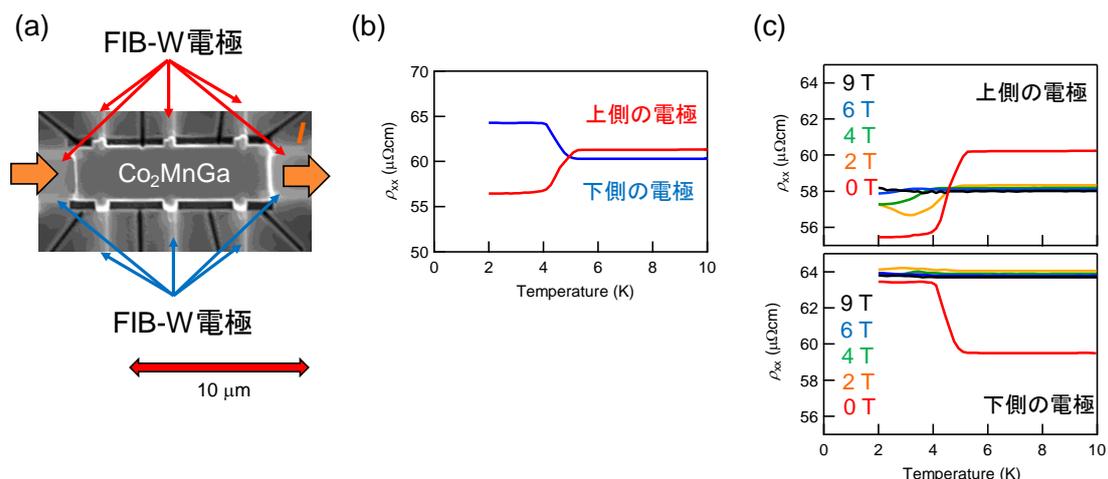


図 6.8 FIB-W を用いた  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子における電気抵抗測定

- (a) 微細素子の SEM 像
- (b) 微細素子の電気抵抗率の電極位置と温度依存性
- (c) 微細素子の電気抵抗率の電極位置、磁場、温度依存性

図 6.9 (a), (b)の磁気抵抗効果の温度依存性においても 5 K 以下で急激に電気抵抗率が変化しており、この傾向は先行研究の FIB-W を電極として用いた強磁性体 Co における電気抵抗の振る舞い[180]と類似した振る舞いである。

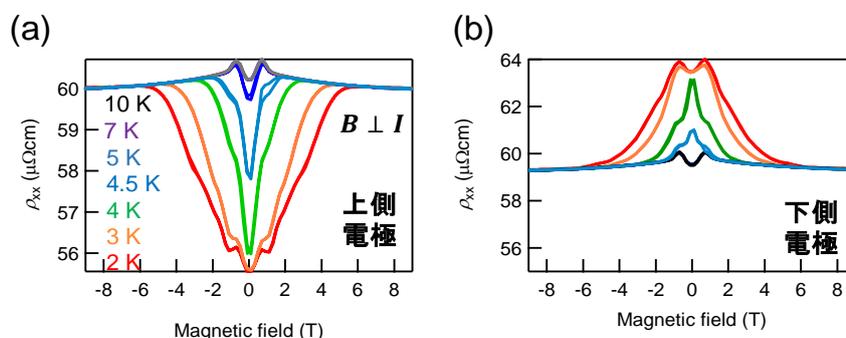


図 6.9 FIB-W を用いた  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子における磁気抵抗効果

- (a)  $B \perp I$ において上側の電圧端子を用いた場合の磁気抵抗効果の温度依存性
- (b)  $B \perp I$ において下側の電圧端子を用いた場合の磁気抵抗効果の温度依存性

図 6.10 は、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  において磁場と電流の方向が平行なカイラル異常の観測が期待される配置での磁気抵抗効果の測定結果である。図 6.10 (a), (b)では、電流の大きさにより磁気抵抗効果の振る舞いが異なり、5 K 以下ではカイラル異常を示唆する負の磁気抵抗効果ではなく、正の磁気抵抗効果が観測されている。

図 6.10 (c)-(e)は、測定温度別の磁気抵抗効果の振る舞いを示しており、10 K では負の磁気抵抗効果が観測されているため、5 K 以下において FIB-W を電極として用いたことで、負の磁気抵抗効果を打ち消す正の磁気抵抗効果が現れていると考えられる。また、図 6.11 は FIB-Pt を電極として用いた場合の磁気抵抗効果の測定結果であるが、5 K 前後においても負の磁気抵抗効果が観測されている。また、ゼロ磁場付近の電気抵抗率のヒステリシスの振る舞いは、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  の磁気ドメインに由来していると考えられる。

6.1 節の  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子の 5 K 以下の低温における異常ネルンスト効果や、6.2 節の磁気抵抗効果の測定結果には、先行研究の Co に FIB-W を電極として用いた場合の電気抵抗測定で指摘されているように、電極の FIB-W の性質が影響していると考えられる[180]。FIB-W の場合には薄膜の成長とは異なり、3.1.1 節で述べたように  $\text{Ga}^+$ イオンビームを照射して金属膜を作製しているため、試料と FIB-W の界面にはダメージがあると考えられる。したがって、5 K 以下の現象を明らかにするためには、強磁性体に他の超伝導電極を用いた場合の異常ネルンスト効果や電気抵抗の系統的な測定を行い、試料のサイズ及び、

超伝導を示す電極の面積や電極間の距離を変化させながら、FIB-W の場合の結果と比較することが必要だと考えられる。

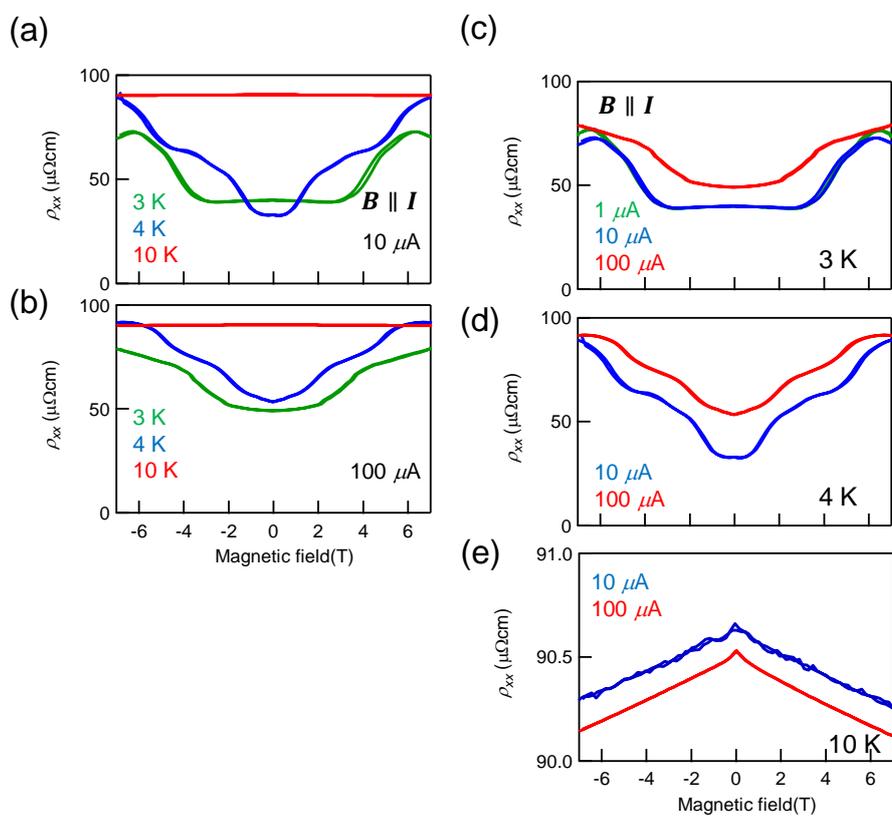


図 6.10 FIB-W を用いた  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子における磁気抵抗効果

- (a)  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{I}$ 、 $10 \mu\text{A}$ における磁気抵抗効果の温度依存性
- (b)  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{I}$ 、 $100 \mu\text{A}$ における磁気抵抗効果の温度依存性
- (c) 3 K、(d) 4 K、(e) 10 K の磁気抵抗効果

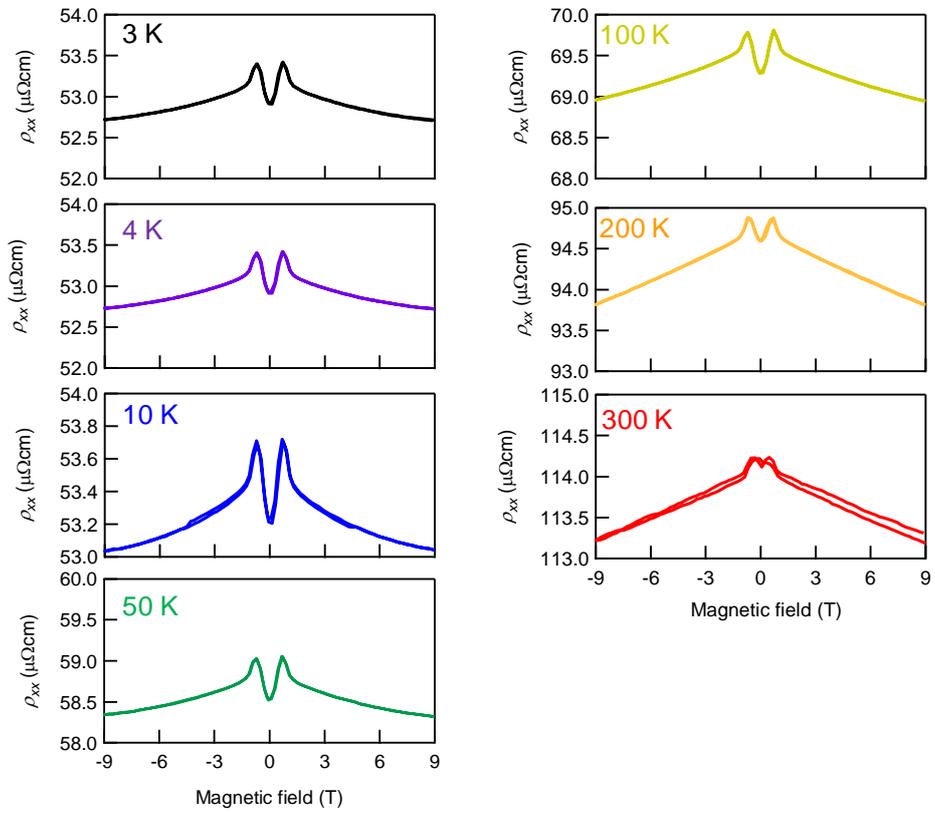


図 6.11 電極に FIB-Pt を用いた  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  微細素子における磁気抵抗効果( $B \perp I$ )の温度依存性

## 結論と展望

本研究では、単結晶バルク試料を集束イオンビーム(FIB)を用いて微細素子化したワイル磁性体において、磁気輸送特性、異常ネルンスト効果の測定を行い、トポロジカルな電子状態に起因する輸送現象を評価した。また、FIBの加工手法を用いてバルク単結晶の薄片を用いた素子を作製することで、薄膜と同様の磁気輸送特性の測定が可能であることを明らかにした。このようにFIBは材料科学の分野における単なる評価手法としてだけでなく、新規物性の開拓手法としても有効であるため、FIBを用いた物性測定は今後もさらに発展していくことが期待される。

また、これまでの磁性体を用いた熱電効果に関する研究では、熱電効果が大きいことに加え、耐久性が高く安価で毒性のない物質を用いた材料が探索されてきたが、異常ネルンスト効果のように温度勾配と電場が直交している性質を利用すれば、熱電発電という用途ではエネルギー変換効率がゼーベック効果より低い場合でも、低コストで大面積化できればコスト当たりの発電量では十分に利点があると考えられる。

本論文で得られたカイラル反強磁性体  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  と、強磁性体  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  の微細素子での磁気輸送特性、異常ネルンスト効果の結果は、単結晶のワイル磁性体がサイズを変化させても熱電性能が下がらないことを示しており、素子への応用が期待できる。特に、 $\text{Mn}_3\text{Sn}$  はカゴメ格子の結晶構造と非共面磁気構造を持ち、磁化が非常に小さいにも関わらず、強磁性体に匹敵する異常ホール効果や異常ネルンスト効果を発現するため、反強磁性体を用いた漏れ磁場の小さい集積化したメモリや素子への応用が期待できる。また微細化した磁性体では、磁気ドメインを制御することで磁場を用いて熱起電力の制御も期待できる。

一般に、2種類の物質を用いた熱電対列(サーモパイル)構造を作製する際には、基板やアニール温度等の成膜条件を一致させることが難しいため、特殊な磁気構造や電子状態を持つ物質では同一基板上に作製することが困難である。しかしながら、FIBを用いて作製した  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  薄片と  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  薄片を用いたサーモパイル構造においては、同一基板を用いて作製できる上にアニール等の処理も必要ない。したがって、FIBは2種類の熱電対列の作製に向けて最適な物質を探索するために有効な手法である。

また、 $\text{Co}_2\text{MnGa}$  における電極の特性の違いによる異常ネルンスト効果と電気抵抗の変化は、試料と電極界面の状態が輸送特性に寄与することを示唆しており、既にゼーベック効果やネルンスト効果が測定されているバルク試料や薄膜

試料についても電極の製法や種類を変化させることで、熱電効果の性能が向上することも期待される。

FIBにより加工したバルク単結晶薄片を用いることで、薄膜を作製することが難しい物質においても、薄膜試料と同様の熱電測定が可能であることを明らかにしたことは、今後の磁性体を用いた熱電変換現象の研究や熱電素子の開発に資するものである。

## 参考文献

- [1] T. Ishitani and T. Yaguchi, *Microsc. Res. Techn.*, **35**, 320 (1996).
- [2] M. G. Blamire, A. Aziz, and J. W. A. Robinson, *Philos. Trans. R. Soc. A* **369**, 3198-3213 (2011).
- [3] P. J. W. Moll, *Focused Ion Beam Microstructuring of Quantum Matter*, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **9**, 147-162 (2018).
- [4] A.-L. Auzende, J. Badro, F. J. Ryerson, P. K. Weber, S. J. Fallon, A. Addad, J. Siebert, and G. Fiquet, *Earth Planet. Sci. Lett.* **269**, 164-174 (2008).
- [5] Q. Li, M. Yang, C. Gong, R. V. Chopdekar, A. T. N'Diaye, J. Turner, G. Chen, A. Scholl, P. Shafer, E. Arenholz, A. K. Schmid, S. Wang, K. Liu, N. Gao, A. S. Admasu, S.-W. Cheong, C. Hwang, J. Li, F. Wang, X. Zhang, and Z. Qiu, *Nano Lett.* **18**, 5974-5980 (2018).
- [6] P. Kushwaha, H. Borrman, S. Khim, H. Rosner, P. J. W. Moll, D. A. Sokolov, V. Sunko, Yu. Grin, and A. P. Mackenzie, *Cryst. Growth Des.*, **17**, 4144-4150 (2017).
- [7] P. J. W. Moll, T. Helm, S.-S. Zhang, C. D. Batista, N. Harrison, R. D. McDonald, L. E. Winter, B. J. Ramshaw, M. K. Chan, F. F. Balakirev, B. Batlogg, E. D. Bauer, and F. Ronning, *npj Quantum Materials*, **2**, 46 (2017).
- [8] P. J. W. Moll, R. Puzniak, F. Balakirev, K. Rogacki, J. Karpinski, N. D. Zhigadlo and B. Batlogg, *Nat. Mater.* **9**, 628 (2010).
- [9] P. J. W. Moll, P. Kushwaha, N. Nandi, B. Schmidt, and A. P. Mackenzie, *Science* **351** (6277), 1061-1064 (2016).
- [10] T. Helm, F. Flicker, R. Kealhofer, P. J. W. Moll, I. M. Hayes, N. P. Breznay, Z. Li, S. G. Louie, Q. R. Zhang, L. Balicas, J. E. Moore, J. G. Analytis, *Phys. Rev. B* **95**, 075121 (2017).
- [11] H. Narita, M. Ikhlas, M. Kimata, A. A. Nugroho, S. Nakatsuji, and Y. Otani *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 202404-1~5 (2017).
- [12] T. J. Seebeck, *Repts. Prussian Acad. Sci.* (1823).
- [13] T. J. Seebeck, *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 265 (1825).
- [14] J. C. Peltier, *Ann. Chem.* **56**, 371 (1834).
- [15] L. E. Bell, *Science*, **321**, 5895, 1457-1461 (2008).
- [16] C. Gayner, K. K. Kar, *Prog. Mater. Sci.* **83**, 330 (2016).

- [17] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, and G. Chen, *Energy Environ. Sci.* **5**, 5147-5162 (2012).
- [18] X. Zhang, L. D. Zhao, *J. Materiomics* **1**, 92-105 (2015).
- [19] G. D. Mahan and J. O. Sofo, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **93**, 7436 (1996).
- [20] H. J. Goldsmid, *proc. Physics. Soc. London*, **71**, 633 (1958).
- [21] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, *Science* **321**, 554 (2008).
- [22] D. M. Powe and V. S. Shukla, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7421 (1981).
- [23] U. Gottwick, R. Held, G. Sparn, F. Steglich, K. Vey, W. Assmus, H. Rietschel, G. R. Stewart, A. L. Giorgi., *J. Mag. Mag. Mater.* **63-64**, 341 (1987).
- [24] R. Bel, K. Behnia, Y. Nakajima, K. Izawa, Y. Matsuda, H. Shishido, R. Settai, and Y. Onuki, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 217002 (2004).
- [25] T. H. Geballe and G. W. Hull, *Phys. Rev.* **94**, 1134 (1954).
- [26] Conyers Herring, *Phys. Rev.* **96**, 1163 (1954).
- [27] L. Weber, and E. Gmelin, *Appl. Phys. A* **53**, 136-140 (1991).
- [28] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 16631(R) (1993).
- [29] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **53**, R10493(R) (1996).
- [30] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn, *Nature* **413**, 597–602 (2001).
- [31] Y. Zhang, B. Feng, H. Hayashi, C.-P. Chang, Y.-M. Sheu, I. Tanaka, Y. Ikuhara and H. Ohta, *Nat. Commun.* **9**, 2224 (2018).
- [32] A. A. Joshi and A. Majumdar, *J. Appl. Phys.* **74**, 31 (1993).
- [33] K. G. Rana, F. K. Dejene, N. Kumar, C. R. Rajamathi, K. Sklarek, C. Felser, and S. S. P. Parkin, *Nano Lett.* **18**, 6591-6596 (2018).
- [34] R. Wolfe and G. E. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 5 (1962).
- [35] T. C. Harman, J. M. Honig, S. Fischler, A. E. Paladino, and M. J. Button, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 77 (1964).
- [36] K. Behnia, M.-A. Méasson, and Y. Kopelevich, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166602 (2007).
- [37] Goldsmid, H. J. *Introduction to thermoelectricity*. Berlin, Germany: Springer-Verlag (2009).
- [38] M. H. Norwood, *J. Appl. Phys.* **34**, 594 (1963).
- [39] H. Nakamura, K. Ikeda and S. Yamaguchi, *J. Japan Inst. Metals*, **61**, 12, 1318-1325 (1997).
- [40] Y. Sakuraba, K. Hasegawa, M. Mizuguchi, T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Express* **6**, 033003 (2013).

- [41] Y. Sakuraba, *Scripta Mater.*, **111**, 29-32 (2016).
- [42] M. Hatami, G. E. W. Bauer, Q. -F. Zhang, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 066603 (2007).
- [43] M. Johnson and R. H. Silsbee, *Phys. Rev. B* **35**, 4959 (1987).
- [44] A. Slachter, F. L. Bakker, J.-P. Adam, and B. J. van Wees, *Nat. Phys.* **6**, 879 (2010).
- [45] J. Flipse, F. L. Bakker, A. Slachter, F. K. Dejene, and B. J. van Wees, *Nat. Nanotech.* **7**, 166 (2012).
- [46] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, *Nature* **455**, 778 (2008).
- [47] T. Kikkawa, K. Uchida, Y. Shiomi, Z. Qiu, D. Hou, D. Tian, H. Nakayama, X.-F. Jin, and E. Saitoh, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 067207 (2013).
- [48] J. Flipse, F. K. Dejene, D. Wagenaar, G. E. W. Bauer, J. Ben Youssef, and B. J. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 027601 (2014).
- [49] J. P. Heremans and S. R. Boona, *Physics* **7**, 71 (2014).
- [50] S. Daimon, R. Iguchi, T. Hioki, E. Saitoh, and K. Uchida, *Nat. Commun.* **7**, 13754 (2016).
- [51] A. Kirihara, K. Kondo, M. Ishida, K. Ihara, Y. Iwasaki, H. Someya, A. Matsuba, K.-I. Uchida, E. Saitoh, N. Yamamoto, S. Kohmoto, and T. Murakami, *Sci. Rep.* **6**, 23114 (2016).
- [52] Y. Pu, D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, and J. Shi, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117208 (2008).
- [53] T. Yamashita, Y. Shimoyama, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Sumiyoshi, S. Fujimoto, A. Levchenko, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Nat. Phys.* **11**, 17-20 (2015).
- [54] M. Matusiak, K. Rogacki, and T. Wolf, *Phys. Rev. B* **97**, 220501(R) (2018).
- [55] N. Hanasaki, K. Sano, Y. Onose, T. Ohtsuka, S. Iguchi, I. Kézsmárki, S. Miyasaka, S. Onoda, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 106601 (2008).
- [56] Y. Hirokane, Y. Tomioka, Y. Imai, A. Maeda, and Y. Onose, *Phys. Rev. B* **93**, 014436 (2016).
- [57] P. Wei, W. Bao, Y. Pu, C. N. Lau, and J. Shi, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166808 (2009).
- [58] T. Liang, J. Lin, Q. Gibson, T. Gao, M. Hirschberger, M. Liu, R. J. Cava, and N. P. Ong *Phys. Rev. Lett.* **118**, 136601 (2007).
- [59] Z. Jia, C. Li, X. Li, J. Shi, Z. Liao, D. Yu and X. Wu, *Nat. Commun.* **7**, 13013 (2016).
- [60] F. Caglieris, C. Wuttke, S. Sykora, V. Süß, C. Shekhar, C. Felser, B. Büchner, and C. Hess, *Phys. Rev. B* **98**, 201107(R) (2018).

- [61] M. Hirschberger, S. Kushwaha, Z. Wang, Q. Gibson, S. Liang, Carina A. Belvin, B. A. Bernevig, R. J. Cava and N. P. Ong, *Nat. Mater.* **15**, 1161-1165 (2016).
- [62] M. Ikhlas, T. Tomita, T. Koretsune, M.-T. Suzuki, D. N.-Hamane, R. Arita, Y. Otani and S. Nakatsuji, *Nat. Phys.* **13**, 1085–1090 (2017).
- [63] X. Li, L. Xu, L. Ding, J. Wang, M. Shen, X. Lu, Z. Zhu, and K. Behnia, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 056601 (2017).
- [64] A. Sakai, Y. P. Mizuta, A. A. Nugroho, R. Sihombing, T. Koretsune, M. -T. Suzuki, N. Takemori, R. Ishii, D. N. -Hamane, R. Arita, P. Goswami and S. Nakatsuji, *Nat. Phys.* **14**, 1119-1124 (2018).
- [65] H. Reichlova, R. Schlitz, S. Beckert, P. Swekis, A. Markou, Y. -C. Chen, D. Kriegner, S. Fabretti, G. Hyeon Park, A. Niemann, S. Sudheendra, A. Thomas, K. Nielsch, C. Felser, and S. T. B. Goennenwein, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 212405 (2018).
- [66] B. -J. Yang and N. Nagaosa, *Nat. Commun.* **5**, 4898 (2015).
- [67] Z. Wang, Y. Sun, X. -Qiu Chen, C. Franchini, G. Xu, H. Weng, X. Dai, and Z. Fang, *Phys. Rev. B* **85**, 195320 (2012).
- [68] Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, and Z. Fang, *Phys. Rev. B* **88**, 125427 (2013).
- [69] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **83**, 205101 (2011).
- [70] K. Ueda, J. Fujioka, Y. Takahashi, T. Suzuki, S. Ishiwata, Y. Taguchi, and Y. Tokura *Phys. Rev. Lett.* **109**, 136402 (2012).
- [71] Z. Tian, Y. Kohama, T. Tomita, H. Ishizuka, T. H. Hsieh, J. J. Ishikawa, K. Kindo, L. Balents and S. Nakatsuji, *Nat. Phys.* **12**, 134-138 (2016).
- [72] S. -Y. Xu, I. Belopolski, N. Alidoust, M. Neupane, G. Bian, C. Zhang, R. Sankar, G. Chang, Z. Yuan, C.-C. Lee, S. -M. Huang, H. Zheng, J. Ma, D. S. Sanchez1, B. Wang, A. Bansil, F. Chou, P. P. Shibayev, H. Lin, S. Jia, M. Z. Hasan, *Science* **349** (6248) 613-617 (2015).
- [73] N. Xu, G. Autès, C. E. Matt, B. Q. Lv, M. Y. Yao, F. Bisti, V. N. Strocov, D. Gawryluk, E. Pomjakushina, K. Conder, N. C. Plumb, M. Radovic, T. Qian, O. V. Yazyev, J. Mesot, H. Ding, and M. Shi, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 106406 (2017).
- [74] S. L. Adler, *Phys. Rev.* **177**, 2426 (1969).
- [75] H. B. Nielsen and M. Ninomiya, *Phys. Lett. B* **130**, 389 (1983).
- [76] A. A. Zyuzin and A. A. Burkov, *Phys. Rev. B* **86**, 115133 (2012).
- [77] Y. Chen, S. Wu, and A. A. Burkov, *Phys. Rev. B* **88**, 125105 (2013).
- [78] M. M. Vazifeh and M. Franz, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 027201 (2013).
- [79] G. Basar, D. E. Kharzeev, and H. -U. Yee, *Phys. Rev. B* **89**, 035142 (2014).

- [80] X. Huang, L. Zhao, Y. Long, P. Wang, D. Chen, Z. Yang, H. Liang, M. Xue, H. Weng, Z. Fang, X. Dai, and G. Chen, *Phys. Rev. X* **5**, 031023 (2015).
- [81] Q. Li, D. E. Kharzeev, C. Zhang, Y. Huang, I. Pletikosić, A. V. Fedorov, R. D. Zhong, J. A. Schneeloch, G. D. Gu and T. Valla, *Nat. Phys.* **12**, 550-554 (2016).
- [82] J. Kübler and C. Felser, *Europhys. Lett.* **108**, 67001 (2014).
- [83] S. Nakatsuji, N. Kiyohara, and T. Higo, *Nature* **527**, 212 (2015).
- [84] A. K. Nayak, J. E. Fischer, Y. Sun, B. Yan, J. Karel, A. C. Komarek, C. Shekhar, N. Kumar, W. Schnelle, J. Kübler, C. Felser, and S. S. P. Parkin, *Sci. Adv.* **2**, e1501870 (2015).
- [85] N. Kiyohara, T. Tomita, and S. Nakatsuji, *Phys. Rev. Applied* **5**, 064009 (2016).
- [86] K. Kuroda, T. Tomita, M.-T. Suzuki, C. Bareille, A. A. Nugroho, P. Goswami, M. Ochi, M. Ikhlas, M. Nakayama, S. Akebi, R. Noguchi, R. Ishii, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, A. Varykhalov, T. Muro, T. Koretsune, R. Arita, S. Shin, Takeshi Kondo and S. Nakatsuji, *Nat. Mater.* **16**, 1090-1095 (2017).
- [87] T. Higo, H. Man, D. B. Gopman, L. Wu, T. Koretsune, O. M. J. van't Erve, Y. P. Kabanov, D. Rees, Y. Li, M.-T. Suzuki, S. Patankar, M. Ikhlas, C. L. Chien, R. Arita, R. D. Shull, J. Orenstein, and S. Nakatsuji, *Nat. Photon.* **12**, 73 (2018).
- [88] W. Feng, G.-Y. Guo, J. Zhou, Y. Yao, and Q. Niu, *Phys. Rev. B* **92**, 144426 (2015).
- [89] T. Suzuki, R. Chisnell, A. Devarakonda, Y.-T. Liu, W. Feng, D. Xiao, J. W. Lynn & J. G. Checkelsky, *Nat. Phys.* **12**, 1119-1123 (2016).
- [90] E. Liu, Y. Sun, N. Kumar, L. Muechler, A. Sun, L. Jiao, S.-Y. Yang, D. Liu, A. Liang, Q. Xu, J. Kroder, V. Süß, H. Borrmann, C. Shekhar, Z. Wang, C. Xi, W. Wang, W. Schnelle, S. Wirth, Y. Chen, S. T. B. Goennenwein and C. Felser, *Nat. Phys.* **14**, 1125-1131 (2018).
- [91] Q. Wang, Y. Xu, R. Lou, Z. Liu, M. Li, Y. Huang, D. Shen, H. Weng, S. Wang and H. Lei, *Nat. Commun.* **9**, 3681 (2018).
- [92] M. A. Kassem, Y. Tabata, T. Waki, and H. Nakamura, *Phys. Rev. B* **96**, 014429 (2017).
- [93] N. J. Ghimire, A. S. Botana, J. S. Jiang, J. Zhang, Y.-S. Chen and J. F. Mitchell, *Nat. Commun.* **9**, 3280 (2018).
- [94] P. J. Brown, V. Nunez, F. Tasset, J. B. Forsyth, and P. Radhakrishna, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 9409 (1990).
- [95] S. Tomiyoshi, and Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2478-2486 (1982).
- [96] T. Nagamiya, S. Tomiyoshi, and Y. Yamaguchi, *Solid State Commun.*, **42**, 385-388 (1982).
- [97] E. Krén, J. Paitz, G. Zimmer, É. Zsoldos, *Physica B+C* **80**, 226–230 (1975).

- [98] W. J. Feng, D. Li, W. J. Ren, Y. B. Li, W. F. Li, J. Li, Y. Q. Zhang, and Z. D. Zhang, *Phys. Rev. B* **73**, 205105 (2006).
- [99] H. Ohmori, S. Tomiyoshi, H. Yamauchi, and H. Yamamoto, *J. Magn. Magn. Mater.* **70**, 249-251 (1987).
- [100] J. W. Cable, N. Wakabayashi, and P. Radhakrishna, *Solid State Commun.* **88**, 161-166 (1993).
- [101] T. F. Duan, W. J. Rena, W. L. Liu, S. J. Li, W. Liu, and Z. D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 082403 (2015).
- [102] P. Park, J. Oh, K. Uhlířová, J. Jackson, A. Deák, L. Szunyogh, K. H. Lee, H. Cho, H-L. Kim, H. C. Walker, D. Adroja, V. Sechovský and J.-G. Park, *npj Quantum Materials* **3**, 63 (2018).
- [103] L. M. Sandratskii and J. Kübler, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4963 (1996).
- [104] I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Solid* **4**; 241 (1958).
- [105] T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [106] M. Kataoka, O. Nakanishi, A. Yanase, and J. Kanamori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 3624 (1984).
- [107] J. Liu and L. Balents, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 087202 (2017).
- [108] S. Tomiyoshi, H. Yoshida, H. Ohmori, T. Kaneko, and H. Yamamoto, *J. Magn. Magn. Mater.*, **70**, 247-248 (1987).
- [109] T. Hori, Y. Yamaguchi, and Y. Nakagawa, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104–107**, 2045, (1992).
- [110] J. Noky, J. Gooth, C. Felser, and Y. Sun, *Phys. Rev. B* **98**, 241106(R) (2018).
- [111] G. Sharma, P. Goswami, and S. Tewari, *Phys. Rev. B* **93**, 035116 (2016).
- [112] M.-T. Suzuki, T. Koretsune, M. Ochi, and R. Arita, *Phys. Rev. B* **95**, 094406 (2017).
- [113] A. Markou, J. M. Taylor, A. Kalache, P. Werner, S. S. P. Parkin, and C. Felser *Phys. Rev. Materials* **2**, 051001(R) (2018).
- [114] T. Higo, D. Qu, Y. Li, C. L. Chien, Y. Otani, and S. Nakatsuji, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 202402 (2018).
- [115] T. Ikeda, M. Tsunoda, M. Oogane, S. Oh, T. Morita, and Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 222405 (2018).
- [116] A. L. Balk, N. H. Sung, S. M. Thomas, P. F. S. Rosa, R. D. McDonald, J. D. Thompson, E. D. Bauer, F. Ronning, and S. A. Crookera, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 032401 (2019).

- [117] M. Kimata, H. Chen, K. Kondou, S. Sugimoto, P. K. Muduli, M. Ikhlas, Y. Omori, T. Tomita, A. H. MacDonald, S. Nakatsuji and Y. Otani, *Nature* **565**, 627-630 (2019).
- [118] F. Heusler, W. S., E. Haupt., *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **5**, 220-223 (1903).
- [119] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, *Prog. Sol. State Chem.* **39**, 1-50 (2011).
- [120] M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, and R. A. de Groot *Rev. Mod. Phys.* **80**, 315 (2008).
- [121] S. Fuji, S. Sugimurat, S. Ishida, and S. Asano, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 8583-8589 (1990).
- [122] H. van Leuken and R. A. de Groot, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1171 (1995).
- [123] J. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8616-8639 (2009).
- [124] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, *Phys. Rev. B* **59**, 8615 (1991).
- [125] K. Manna, Y. Sun, L. Muechler, J. Kübler and C. Felser, *Nat. Rev. Mater.* **3**, 244-256 (2018).
- [126] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 2152-2157 (1995).
- [127] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 765 (2006).
- [128] B. S. D. Ch. S. Varaprasad, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Express* **3**, 023002 (2010).
- [129] Zhijun Wang, M. G. Vergniory, S. Kushwaha, Max Hirschberger, E. V. Chulkov, A. Ernst, N. P. Ong, Robert J. Cava, and B. Andrei Bernevig, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 236401 (2016).
- [130] K. Manna, L. Muechler, T.-H. Kao, R. Stinshoff, Y. Zhang, J. Gooth, N. Kumar, G. Kreiner, K. Koepf, R. Car, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Shekhar, Y. Sun, and C. Felser, *Phys. Rev. X* **8**, 041045 (2018).
- [131] A. W. Smith, *Phys. Rev.* **30** 1 (1910).
- [132] E. M. Pugh and N. Rostoker, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 151 (1953).
- [133] J. Smit and J. Volger, *Phys. Rev.* **92**, 1576 (1953).
- [134] L. Berger, *Phys. Rev. B* **2**, 4559 (1970).
- [135] R. Karplus and J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **95**, 1154 (1954).
- [136] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539 (2010).

- [137] W. Allen, E. G. Gwinn, T. C. Kreutz, and A. C. Gossard, *Phys. Rev. B* **70**, 125320 (2004).
- [138] M. Onoda, and N. Nagaosa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 19-22 (2002).
- [139] D. Xiao, M.-C. Chang, and Q. Niu, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1959 (2010).
- [140] S. Onoda, N. Sugimoto, N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **77**, 165103 (2008).
- [141] K. Ohgushi, S. Murakami, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **62**, R6065 (2000).
- [142] A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz, and P. Böni, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 186602 (2009).
- [143] Y. Taguchi, T. Sasaki, S. Awaji, Y. Iwasa, T. Tayama, T. Sakakibara, S. Iguchi, T. Ito, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257202 (2003).
- [144] Y. Machida, S. Nakatsuji, S. Onoda, T. Tayama, and T. Sakakibara, *Nature* **463**, 210 (2010).
- [145] 野村健太郎, トポロジカル絶縁体・超伝導体(現代理論物理学シリーズ 6), 丸善出版 (2016).
- [146] D. Kurebayashi, and K. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 063709 (2014).
- [147] R. T. Delves, *Rep. Prog. Phys.* **28**, 249 (1965).
- [148] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishers, 243-262 (1976).
- [149] W. Nernst, *Ann. Phys.* **267**, 760 (1887).
- [150] J. Hu, B. Ernst, S. Tu, M. Kuveždić, A. Hamzić, E. Tafra, M. Basletić, Y. Zhang, A. Markou, C. Felser, A. Fert, W. Zhao, J.-P. Ansermet, and H. Yu, *Phys. Rev. Applied* **10**, 044037 (2018).
- [151] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 086602 (2007).
- [152] T. C. Chuang, P. L. Su, P. H. Wu, and S. Y. Huang, *Phys. Rev. B* **96**, 174406 (2017).
- [153] M. Mizuguchi, S. Ohata, K.-I. Uchida, E. Saitoh, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Express* **5**, 093002 (2012).
- [154] R. Ramos, M. H. Aguirre, A. Anadón, J. Blasco, I. Lucas, K. Uchida, P. A. Algarabel, L. Morellón, E. Saitoh, and M. R. Ibarra, *Phys. Rev. B* **90**, 054422 (2014).
- [155] C. Tinh Bui and F. Rivadulla, *Phys. Rev. B* **90**, 100403(R) (2014).
- [156] W. Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 226601 (2004).
- [157] K. Hasegawa, M. Mizuguchi, Y. Sakuraba, T. Kamada, T. Kojima, T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 252405 (2015).
- [158] J. G. Checkelsky and N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **80**, 081413(R) (2009).

- [159] Y. Shiomi, N. Kanazawa, K. Shibata, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **88**, 064409 (2013).
- [160] Y. P. Mizuta and F. Ishii, *Sci. Rep.*, **6**, 28076 (2016).
- [161] Z. Jia, C. Li, X. Li, J. Shi, Z. Liao, D. Yu and X. Wu, *Nat. Commun.* **7**, 13013 (2016).
- [162] T. Liang, J. Lin, Q. Gibson, T. Gao, M. Hirschberger, M. Liu, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 136601 (2017).
- [163] S. Isogami, K. Takanashi, and M. Mizuguchi, *Appl. Phys. Express* **10**, 073005 (2017).
- [164] L. Berger, *Journal of Applied Physics* **50**, 7698 (1979).
- [165] M. Cubukcu, D. Venkateshvaran, A. Wittmann, S.-J. Wang, R. D. Pietro, S. Auffret, L. Vila, J. Wunderlich, and H. Sirringhaus, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 262409 (2018).
- [166] P. Krzysteczko, J. Wells, A. F. Scarioni, Z. Soban, T. Janda, X. Hu, V. Saidl, R. P. Campion, R. Mansell, J.-H. Lee, R. P. Cowburn, P. Nemeč, O. Kazakova, J. Wunderlich, and H. W. Schumacher, *Phys. Rev. B* **95**, 220410 (R) (2017).
- [167] X. M. Cheng, S. Urazhdin, O. Tchernyshyov, C. L. Chien, V. I. Nikitenko, A. J. Shapiro, and R. D. Shull, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 017203 (2005).
- [168] J. Železný, P. Wadley, K. Olejník, A. Hoffmann, and H. Ohno, *Nat. Phys.* **14**, 220-228 (2018).
- [169] P. Wadley, B. Howells, J. Železný, C. Andrews, V. Hills, R. P. Campion, V. Novák, K. Olejník, F. Maccherozzi, S. S. Dhesi, S. Y. Martin, T. Wagner, J. Wunderlich, F. Freimuth, Y. Mokrousov, J. Kuneš, J. S. Chauhan, M. J. Grzybowski, A. W. Rushforth, K.W. Edmonds, B. L. Gallagher, and T. Jungwirth, *Science* **351**, 587-590 (2016).
- [170] J. Godinho, H. Reichlová, D. Kriegner, V. Novák, K. Olejník, Z. Kašpar, Z. Šobáň, P. Wadley, R. P. Campion, R. M. Otxoa, P. E. Roy, J. Železný, T. Jungwirth and J. Wunderlich, *Nat. Commun.* **9**, 4686 (2018).
- [171] S. Yu. Bodnar, L. Šmejkal, I. Turek, T. Jungwirth, O. Gomonay, J. Sinova, A. A. Sapozhnik, H.-J. Elmers, M. Kläui and M. Jourdan, *Nat. Commun.* **9**, 348 (2018).
- [172] M. Meinert, D. Graulich, and T. M.-Wagner, *Phys. Rev. Applied* **9**, 064040 (2018).
- [173] A. B. Pippard, *Magnetoresistance in Metals*, **2** (Cambridge University Press, 1989).
- [174] R. D. d. Reis, M. O. Ajeesh, N. Kumar, F. Arnold, C. Shekhar, M. Naumann, M. Schmidt, M. Nicklas and E. Hassinger, *New J. Phys.* **18**, 085006 (2016).

- [175] Z. Yuan, H. Lu, Y. Liu, J. Wang, and S. Jia, *Phys. Rev. B* **93**, 184405 (2016).
- [176] S. Liang, J. Lin, S. Kushwaha, J. Xing, N. Ni, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Phys. Rev. X* **8**, 031002 (2018).
- [177] J. Dai, K. Onomitsu, R. Kometani, Y. Krockenberger, H. Yamaguchi, S. Ishihara, and S. Warisawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 075001 (2013).
- [178] E. S. Sadki, S. Ooi, and K. Hirata, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6206 (2004).
- [179] W. X. Li, J. C. Fenton, Y. Q. Wang, D. M. McComb, and P. A. Warburton, *J. Appl. Phys.* **104**, 093913 (2008).
- [180] J. Wang, M. Singh, M. Tian, N. Kumar, B. Liu, C. Shi, J. K. Jain, N. Samarth, T. E. Mallouk, and M. H. W. Chan, *Nat. Phys.* **6**, 389 (2010).
- [181] J. Wang, C. Shi, M. Tian, Q. Zhang, N. Kumar, J. K. Jain, T. E. Mallouk, and M. H. W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 247003 (2009).
- [182] H. Masumoto, M. Kikuchi, and T. Nakayama, *J. Jpn. Inst. Met.* **47**, 510-515 (1983).
- [183] J. Zemen, E. Mendive-Tapia, Z. Gercsi, R. Banerjee, J. B. Staunton, and K. G. Sandeman, *Phys. Rev. B* **95**, 184438 (2017).
- [184] S.-M. Lee, D. G. Cahill, and T. H. Allen, *Phys. Rev. B* **52**, 253 (1995).
- [185] B. Fegley, Jr., *Practical Chemical Thermodynamics for Geoscientists*, 1st ed. (Academic Press, 2012).
- [186] I. Stark, M. Stordeur, and F. Syrowatka, *Thin Solid Films* **226**, 185–190 (1993).
- [187] I. V. Savchenko and S. V. Stankus, *Thermophys. Aeromech.* **15** (4), 679-682 (2008).
- [188] K. Bethke, V. Andrei, and K. Rademann, *PLoS One* **11**, e0151708 (2016).
- [189] S. Andersson and L. Dzhavadov, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6209 (1992).
- [190] X. Li, Liangcai Xu, H. Zuo, A. Subedi, Z. Zhu, K. Behnia, *SciPost Phys.* **5**, 063 (2018).
- [191] H. Fangohr, D. S. Chernyshenko, M. Franchin, T. Fischbacher, and G. Meier, *Phys. Rev. B* **84**, 054437 (2011).
- [192] Y. Sun, J. Wang, W. Zhao, M. Tian, M. Singh and M. H. W. Chan, *Sci. Rep.* **3**, 2307 (2013).
- [193] Z. A. Xu, N. P. Ong, Y. Wang, T. Kakeshita, and S. Uchida, *Nature* **406**, 486-488 (2000).
- [194] K. Behnia, and H. Aubin, *Rep. Prog. Phys.* **79**, 046502 (2016).

- [195] H. Kannan, X. Fan, H. Celix, X. Han and J. Q. Xiao, *Sci. Rep.* **7**, 6175 (2017).
- [196] Y. Shiomi, J. Lustikova and E. Saitoh, *Sci. Rep.* **7**, 5358 (2017).
- [197] J.-E. Wegrowe, A. Comment, Y. Jaccard, J.-Ph. Ansermet, N. M. Dempsey, and J.-P. Nozières, *Phys. Rev. B* **61**, 12216 (2000).
- [198] C. J. Pethick and H. Smith, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 6313 (1980).
- [199] P. Cadden-Zimansky, Z. Jiang, and V. Chandrasekhar, *New J. Phys.* **9**, 116 (2007).
- [200] F. Hübler, J. Camirand Lemyre, D. Beckmann, and H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. B* **81**, 184524 (2010).
- [201] C. H. L. Quay, D. Chevallier, C. Bena, and M. Aprili, *Nat. Phys.* **9**, 84 (2013).

# 研究業績

## 投稿論文

"Anomalous Nernst effect in a microfabricated thermoelectric element made of chiral antiferromagnet  $Mn_3Sn$  "

**H. Narita**, M. Ikhlas, M. Kimata, A. A. Nugroho, S. Nakatsuji, and Y. Otani  
Appl. Phys. Lett., **111**, 202404-1~5 (2017).

## 国際学会発表

(1) "Anomalous Nernst effect in a microfabricated Weyl magnet  $Mn_3Sn$  "

**H. Narita**, T. Higo, M. Ikhlas, S. Nakatsuji, Y. Otani  
APS March Meeting 2019 (G70.00178), Boston, March 2019

(2) "Anomalous Nernst effect related to magnetic domains in a microfabricated thermoelectric element made of noncollinear antiferromagnet  $Mn_3Sn$  "

**H. Narita**, M. Ikhlas, M. Kimata, A. A. Nugroho, S. Nakatsuji, Y. Otani  
Intermag 2018 Conference (CD-02), Singapore, April 2018

(3) "Thermoelectrical detection of magnetic domains in a microfabricated device of  $Mn_3Sn$  "

**H. Narita**, T. Higo, M. Ikhlas, A. A. Nugroho, S. Nakatsuji, Y. Otani  
Novel Phenomena in Quantum Materials driven by Multipoles and Topology (P16),  
Chiba, Japan, April 2018

(4) "Anomalous Nernst effect in a microfabricated device made of non-collinear antiferromagnet"

**H. Narita**, M. Ikhlas, M. Kimata, A. A. Nugroho, S. Nakatsuji, Y. Otani  
Spintech IX (B22), Fukuoka, Japan, June 2017

## 国内学会発表

(1) 「カイラル反強磁性体  $Mn_3Sn$  微細素子における磁気ドメインと輸送特性」

成田 秀樹, 肥後 友也, Ikhlas MUHAMMAD, 中辻 知, 大谷 義近  
日本物理学会 2018 年秋季大会 同志社大学 2018 年 9 月

(2) 「ワイル金属薄膜の熱電特性」

西川 尚, 肥後 友也, Danru Qu, 富田 崇弘, 成田 秀樹, 大谷 義近, 中辻 知  
日本物理学会 2018 年春季大会 (22aK304-10) 東京理科大学 2018 年 3 月

(3) 「カイラル反強磁性体  $Mn_3Sn$  における異常ネルンスト効果と磁区構造」

成田 秀樹, 肥後 友也, Ikhlas MUHAMMAD, 中辻 知, 大谷 義近  
日本物理学会 2018 年春季大会 (22aK304-7) 東京理科大学 2018 年 3 月

(4) 「カイラル反強磁性体  $Mn_3Sn$  における異常ネルンスト効果のサイズ効果」

成田 秀樹, M. Ikhlas, 木俣 基, A. A. Nugroho, 中辻 知, 大谷 義近  
第 11 回物性科学領域横断研究会 (P018), 東京大学 2017 年 11 月

(5) 「微細素子化したカイラル反強磁性体における異常ネルンスト効果」

成田 秀樹, M. Ikhlas, 木俣 基, 中辻 知, 大谷 義近  
日本物理学会 2017 年春季大会 (19pC24-11) 大阪大学 2017 年 3 月

(6) 「Anomalous Nernst effect in a microfabricated device made of chiral antiferromagnet」

成田 秀樹, M. Ikhlas, 木俣 基, A. A. Nugroho, 中辻 知, 大谷 義近  
平成 28 年度 「ナノスピンの変換科学」年次報告会 (PS-54), 東京工業大学 2017 年 3 月

(7) 「カイラル反強磁性体における異常ネルンスト効果」

成田 秀樹, 吉川 貴史, Ikhlas MUHAMMAD, 木俣 基, 内田 健一, 齊藤 英治, 中辻 知, 大谷 義近  
日本物理学会 2016 年秋季大会 (13aAA-12) 金沢大学 2016 年 9 月

# 謝辞

本研究は、東京大学物性研究所 大谷研究室において、筆者が博士課程の3年間で行った研究成果をまとめたものです。

本研究に関して、指導教官である大谷義近先生には研究の方針等を含め、研究を進める上で様々なご助言、ご指導をして頂きました。心より感謝致します。誠に有難うございました。

元助教の木俣さん(現東北大学准教授)は、研究設備の使用法や実験の進め方に加え、あらゆることをご指導していただき本研究を価値あるものになるよう導いて頂きました。深く感謝申し上げます。

研究の一環として東北大学 齋藤研究室にインターンシップで数か月滞在した際には、齋藤英治先生(現東京大学教授)、内田健一先生(現NIMSグループリーダー)、吉川さん(現東北大学助教)に大変お世話になりました。新しい研究のコンセプトや、アドバイスなど様々な貴重な経験をさせて頂き、その後の研究生活に大いにプラスにすることができました。

中辻 知先生には、CREST のプロジェクトに関してメンバーの一員としてご指導して頂き、大変お世話になりました。研究者としての姿勢や装置の立ち上げ等有意義な経験ができました。

また、Institut Teknologi Bandung の A. A. Nugroho 先生、中辻研の Ikhlas 君には単結晶試料、肥後さんには薄膜試料の作製等でご協力頂き、大変お世話になりました。

助教の一色さん、Prasanta さん、杉本さん、大森さんには先輩としてアドバイスを頂いたり、相談に乗ってくださったり非常に頼りにさせて頂きました。

秘書の金田さん、石鍋さんには細やかな心遣いをして頂き安心して学生生活を送ることができました。

瀧澤君、Florent 君、蔡君には同期として支え合いながら楽しく過ごしました。松本君は、後輩でありながら非常に頼りになる存在で心強く励まされました。朱君、許君、茂木君、小林さん、中田君、呉君は良き仲間であり時には元気をもらうことができました。

この他にも数えきれない方々のお世話になり、改めて御礼申し上げます。最後に研究生活を支えてくれた家族に感謝します。

2019年2月 成田秀樹

