

博士論文

ワイル強磁性体 Co_2MnGa 薄膜における
巨大異常ネルンスト効果

(Giant anomalous Nernst effect
in Weyl ferromagnet Co_2MnGa films)

上杉 良太

目次

第 1 章 研究の背景と目的	3
1.1 緒言	3
1.2 熱電変換とその応用	4
1.2.1 熱の発生と排熱の利用	4
1.2.2 熱流センサ	5
1.2.3 ゼーベック効果と異常ネルンスト効果	6
1.2.4 μ -TEG	8
1.3 ベリー曲率と輸送特性	9
1.3.1 ワイルコーンとベリー曲率	9
1.3.2 ワイル磁性体の開拓	11
1.3.3 ワイルコーンの傾きとリフシツの量子臨界相転移	13
1.4 本研究の目的	16
第 2 章 実験方法	18
2.1 試料作製方法	18
2.1.1 Co_2MnGa 薄膜試料の作製方法	18
2.1.2 Cu-Ni 薄膜試料の作製方法	20
2.1.3 Co_2MnGa 薄膜を用いたサーモパイルの作製方法	20
2.2 構造評価	23
2.2.1 膜厚測定	23
2.2.2 組成比	24
2.2.3 結晶構造	25
2.2.4 磁化測定	26
2.3 輸送特性評価	27
2.3.1 電気抵抗測定	27
2.3.2 熱電輸送特性	28
2.3.3 面直熱流下の異常ネルンスト効果の測定	29
2.3.4 熱流センサの感度測定	30
第 3 章 横磁気輸送特性の規則度依存性	33
3.1 本章の目的	33
3.2 先行研究	33
3.3 結果と考察	35
3.3.1 Co_2MnGa 薄膜の結晶構造の評価	35
3.3.2 Co_2MnGa 薄膜の磁化の評価	38
3.3.3 Co_2MnGa 薄膜の輸送特性の評価	40

3.4 議論	44
3.4.1 $L2_1$ 規則化した Co_2MnGa 薄膜における輸送特性	44
3.3.4 原子配置を変えた際の Co_2MnGa のバンド構造の計算	47
3.5 本章のまとめ	51
第4章 サーモパイルを用いた熱電変換素子	53
4.1 本章の目的	53
4.2 先行研究	53
4.3 結果と考察	54
4.3.1 面直方向に熱流を印加した場合の異常ネルンスト効果の評価	54
4.3.2 Co_2MnGa 薄膜を用いた熱流センサの評価	57
4.3.3 発電デバイスとしてのサーモパイルの評価	60
4.3.4 Cu-Ni 電極を用いたゼーベック効果の打ち消し	62
4.4 議論	67
4.4.1 Co_2MnGa 薄膜を用いた熱流センサの性能比較	67
4.5 本章のまとめ	69
第5章 多結晶 Co_2MnGa 薄膜	71
5.1 本章の目的	71
5.2 先行研究	71
5.3 結果と考察	72
5.3.1 多結晶 Co_2MnGa 薄膜の結晶構造及び磁化の評価	72
5.3.2 多結晶 Co_2MnGa 薄膜の輸送特性の評価	76
5.3.3 多結晶 Co_2MnGa 薄膜を用いた熱流センサの評価	79
5.4 議論	82
5.4.1 多結晶 Co_2MnGa 薄膜における抵抗率の温度依存性	82
5.4.2 異常ネルンスト効果における内因性機構の検討	83
5.5 本章のまとめ	84
第6章 総括	85
謝辞	87
参考文献	89

第 1 章 研究の背景と目的

1.1 緒言

我々の生活や経済活動において大小様々な熱が発生しているが、その熱は再利用が難しいため世界の最終エネルギー消費の約半分は排熱として捨てられている[1]。また、発展の勢いが衰えない CPU や GPU などの電子部品においても、パフォーマンスを維持するために発熱の管理は重要な課題であるが、この排熱を測定できるゼーベック効果を用いた従来型の熱流センサは製造コストが高いことや、冷却したい箇所に挟むことで熱の妨げになってしまうなどの理由で普及しておらず、現状は反応速度の遅い温度センサが使われている。これらの問題は、温度勾配と同じ方向に起電力が発生するゼーベック効果を用いた熱流センサでは立体的なデバイス構造が必要であり、厚みが必要であることに由来している。一方で、温度勾配と磁性体の持つ磁化の両方に垂直な方向に起電力が発生する異常ネルンスト効果を用いることで、平面的なデバイス構造で効率的な信号増強ができるため薄型化でき、素早い応答速度と小さな熱抵抗が期待されている。さらに、フォトリソグラフィなどの一般的な微細加工装置を用いて作製することができるため、製造コストを大きく下げることができる可能性がある。

また異常ネルンスト効果について、その変換効率の小ささが課題であったが、トポロジカルなバンド構造に着目した材料研究が進むことで、 Co_2MnGa を始めとする巨大な異常ネルンスト効果を示す物質が発見された[2-10]。それによって、異常ネルンスト効果を用いた熱電変換素子の実用化が進められている[11-13]。

熱流センサを始めとする、異常ネルンスト効果を用いた効率的な熱電変換素子を微細加工によって作製するためには高品質な薄膜化が必要である。さらに、Si もしくは SiO_2 上に高品質な熱流センサが作製できると、製造コストを大きく下げることができるだけでなく、半導体素子などに組み込む事ができる。また、熱力学的に安定な構造を超えて原子配置の規則度などのパラメータを操作するためには、非平衡な状態で結晶成長が行える薄膜試料が適している。さら

に、トポロジカルバンド構造に由来した特性を示す高品質な薄膜材料を作製することで、熱電変換のみならずスピントロニクス分野においても活躍の幅を広げることができる。

そこで、室温において最大の異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa [4]と、 Co_2MnGa がもつフェルミ準位付近に水平なバンド分散を持つワイルコーン[3]に着目し、薄膜における輸送特性の研究と、実用化に向けたデバイスの作製、評価を行った。

本論文の構成について、第 1 章においては研究背景に関連する熱電変換とトポロジカルなバンド構造に由来する物理現象について、第 2 章においては本研究で用いた実験方法について説明する。第 3 章では規則度を変えて作製した Co_2MnGa 薄膜試料における輸送特性、第 4 章では大きな異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa 薄膜を用いた熱電変換素子の作製と評価、第 5 章では応用・汎用化に向けて熱酸化 SiO_2 付き Si 基板上に作製した多結晶 Co_2MnGa 薄膜についての評価について述べる。第 6 章はこれらの総括とする。

1.2 熱電変換とその応用

1.2.1 熱の発生と排熱の利用

火力や原子力発電で発生する熱から、コンピュータ部品で発生する熱、人間を含む生物の代謝などによって発生する熱など、我々の生活や経済活動において非常に多くの場面で大小様々な熱が発生している。火力や原子力などのタービン回転型の発電機構において活用されるのは水の沸点(圧力下で概ね 150°C)以上の温度であり、それ以下の熱は廃棄されるか、温水としての利用に留まっており、消費した化学エネルギーに対して約半分が排熱として捨てられている。近年はバイナリー発電と呼ばれる低沸点(150°C 未満)の溶媒を用いたタービン回転型の発電機の活用も検討されているが、発電機構の規模が大きくなるのに対して得られるエネルギーが小さいことや、特殊な溶媒で機械部品を回すことが必要なため、メンテナンスコストが高いといったデメリットがある。

そこで水の沸点以下の温度を簡便に利用可能でかつ機械部品がなくメンテナンスフリーな熱電変換の活用が検討されている。しかし、ゼーベック効果を用いた熱電変換素子は材料自体が高価で体積が必要なことに加え、p型とn型のバルク材料を切り出して交互に並べて配線する必要があるため製造コストが高く、費用対効果が見込めないなどの難点があった。一方で、充電が不要なウェアラブルデバイスや、電池が使えず電源供給が難しい微小空間などでは、小型でその場発電できる熱電変換が自立型電源として有望視されている。

1.2.2 熱流センサ

また、発展の勢いが衰えない CPU や GPU などの電子部品においても、半導体デバイスの性能を維持するための排熱は重要な要素であり、デスクトップ PC やスーパーコンピュータなどにおいてはいかに空気や冷媒へ、スマートデバイスやノートパソコンといった伝熱型冷却機構においてはいかに筐体へ効率よく熱を渡せるかは、各パーツのスペックに並んで重要なパラメータである。

熱はその大きさや発生箇所、タイミングなど、熱設計や異常検知においては意味のある情報である。特に高集積化が進む電子部品においては、熱の流れを高速に可視化し対処することで、オーバーヒートなどの熱的な異常を抑制する熱マネジメントが重要である。高性能な半導体素子には温度計が組み込まれており、温度をモニタリングしながら冷却速度をコントロールしているデバイスは少なくない。一方で、熱的なトラブルの発生時、温度が上がったことを検知した時点ではすでに手遅れになっている可能性があるなど、適切な排熱管理や高速制御のためには温度計測のみでは不十分である。そこで、温度よりも早く熱の流れを直接モニタリングできる熱流センサの活用が検討されている。

1.2.3 ゼーベック効果と異常ネルンスト効果

従来から実用的な熱電変換素子として用いられてきたのは、温度勾配と同じ方向に発電をするゼーベック効果である。物質内に温度差が存在する時、半導体ではキャリア密度の差、金属では電子の平均速度の差が生まれ、それを平衡状態に戻そうとして電流、及び起電力が生じることでゼーベック効果が発生する。ゼーベック効果を大きくする要因の一つとして、フェルミ面に対してバンド構造がフェルミ準位の上下で非対称なプリン型バンド分散などのフラットバンドが挙げられる[14,15]。これはフラットバンドが存在することで、熱電効果に寄与する状態密度を大きくすることと、フェルミ準位に対して上下非対称であることで高温部と低温部でキャリアに影響するフェルミ分布関数の染み出し方が変わることが寄与している。出力電圧は、図 1.2.1 に示すように温度差の方向と平行に発生し、ゼーベック効果の変換効率(ゼーベック係数 S_{ii} もしくは電気抵抗率 ρ_{ii} と熱電伝導度 α_{ii})を用いて $V_i = S_{ii}\Delta T_i = \rho_{ii}\alpha_{ii}\Delta T_i$ と表せる(ΔT_i は*i*方向の温度差)。また、熱流に対しての応答はフーリエの法則($q = \kappa \nabla T$: q 、 κ はそれぞれ熱流、熱伝導度)により $V_i = (S_{ii}/\kappa_{ii})d_i q_i$ となる(d_i は*i*方向の端子間距離)。したがって、大きな出力信号を得るためには温度差、端子間の距離(厚み)を大きくすることや、熱伝導度を小さくすることが必要になり、デバイスの熱抵抗とトレードオフの関係になってしまう。さらに、温度差と同じ方向に何度も折り返す構造を作る必要があるため、デバイス構造が必然的に複雑な立体になってしまい、製造コストが大きくなるだけでなく、デバイスを半導体素子の中などに組み込みづらいなどの問題がある。

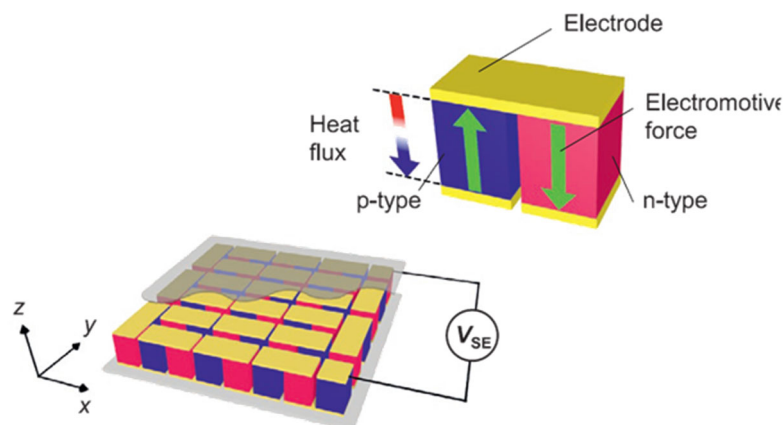


図 1.2.1 ゼーベック効果を用いた π 型の熱電変換素子の模式図[16]

対照的に(異常)ネルンスト効果は温度勾配と磁場(もしくは磁化)に垂直方向に起電力が発生するため、図 1.2.2 に示すように温度勾配の方向と出力電圧の方向を切り離すことができる。したがって、異常ネルンスト効果はその変換係数 S_{ji} を用いて、 $V_j = S_{ji} d_j \nabla T_i = (S_{ji}/\kappa_{ii}) d_j q_i$ と表すことができ、特に薄膜の面直方向に温度勾配(もしくは熱流)を印加したときに注目すると、薄膜上下の温度差自体は小さくても、温度勾配(もしくは熱流)から面内方向に信号積算することで大きな起電力を生み出すことが可能である。したがって、フォトリソグラフィなどの簡便な微細加工技術を用いて効率的かつ非常に薄いデバイスを作製することができる。熱流を阻害することのなく放熱が可能なデバイスを作製することで、製造コストを抑えながら、大きな出力信号と低熱抵抗を両立することができるなどの利点がある。

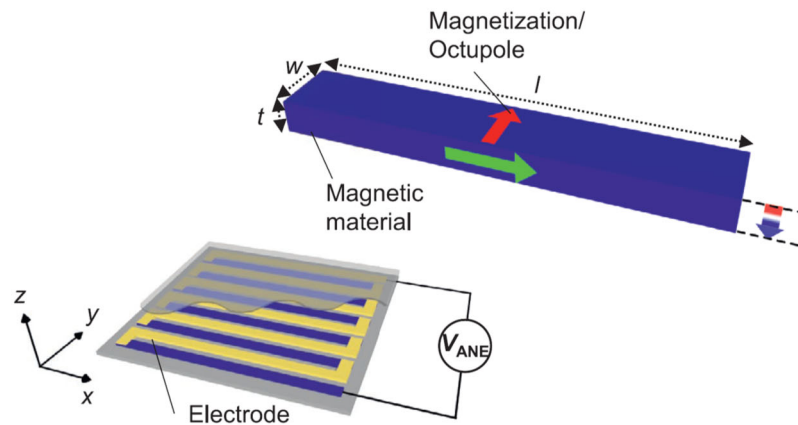


図 1.2.2 異常ネルンスト効果を用いたサーモパイルの模式図[16]

1.2.4 μ -TEG

また、異常ネルンスト効果は熱流センサのみならず、小型熱電変換素子(μ -TEG)としても優れた特性を示すことが示唆されている。IoT が進み、無数のセンサデバイスが敷設される際に電源の確保がボトルネックとなる。電線を各デバイスに設置する際にはその規模に応じた配線の長さが必要でありコストが高く、電池を用いる場合にはそれを交換するための人件費や使用不可能時間が生じてしまうだけでなく、電池を格納するスペースが必要となる。近年無線給電技術が進歩しているが、大電力の電磁波を全方位に対して常に放電し続ける必要があることや、長距離の給電のためには無線通信と近い波長帯(GHz 帯)が必要で従来機器との混線が懸念される。その点からも、メンテナンスフリーの小型自立型発電装置の開発が重要である。特に、排熱は様々な部分で発生することが期待され、熱電発電の活用が見込まれている。

熱電変換の発電応用においては、デバイスを稼働させるのに十分な電圧を出力できることに併せて、小さな温度差でも十分な発電を行うために特性発電容量 $\Gamma_p = P_{MAX}/A\Delta T^2$ を大きくする必要がある[17]。ここで、 P_{MAX} は最大発電量、 A はデバイス面積、 ΔT はデバイス上下における温度差である。ゼーベック効果においては $\Gamma_{p,SE} = (S_{ii}^2/4\rho)(p/t)$ で表すことができ(ρ : 抵抗率、 t : 厚さ、 p : 敷設面積効率)、面直方向に点で敷設される面積効率(1/10 以下)と、ゼーベック効果を示す発電部の厚さ(サブ mm スケール)に強く依存する。一方で、異常ネルンス

ト効果では $\Gamma_{p,ANE} = (S_{ji}^2/4\rho)(p/t)$ となり、描画面積効率は 1/2 程度に納めることができるうえで、出力信号の大きさと独立して熱流方向の厚さを薄く(μm – nm スケール)することができるなど、形状によって特性発電容量が大きくなるメリットがある。実際に、ゼーベック効果を用いたデバイスにおいて数十 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}^2$ 程度が観測されている[18-23]が、異常ネルンスト効果を用いた簡易的なサーモパイル構造で試算すると 400 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}^2$ 程度[6]と、単位温度差あたりの熱電変換効率は 1 桁小さいにも関わらず、 $\mu\text{-TEG}$ としての性能は大きく上回ることが期待されている。更に、三次元的な立体構造で、加工コストが高いゼーベック効果に比べ、薄膜試料を用いた二次元的な構造で構成ができるため、低コストでデバイスサイズを拡大することができる。したがって、スケーラブルに設計できることから、微小空間における微小熱から熱電変換を行う $\mu\text{-TEG}$ への応用が期待されている。

1.3 ベリー曲率と輸送特性

上記より、異常ネルンスト効果は熱電変換現象として非常に魅力的な特性を持っているが、単純な変換効率が 2 桁ほど小さく、実用化は未だにされていない。一方で、トポロジカルバンド構造に着目した物質開発が行われ、従来より 1 桁大きな異常ネルンスト効果を示す物質が発見されている。本節では異常ネルンスト効果の増強の起源である、トポロジカルバンド構造について説明する。

1.3.1 ワイルコーンとベリー曲率

近年、グラフェンやトポロジカル絶縁体の表面に生じる、4 重縮退した線形交差を作るディラックコーンなどのバンド構造などの固有のトポロジカルな性質が注目されている。特に、量子ホール効果の要因であるベリー位相やベリー曲率といった、横方向の輸送特性を増強する電子構造のトポロジーに着目した研究が活発になっている。中でも、運動量空間においてベリー曲

率を作る系として、ディラックコーンが空間、もしくは時間反転対称性を破ることで縮退が解けた線形バンド交差であるワイルコーンが挙げられる(図 1.3.1)。この時、ベリー曲率 $\Omega_l(\mathbf{k})$ はワイルコーンの交差する点の周囲に湧き出し、式(1.3.1)で示すように、式(1.3.2)で示した速度が有限で、バンド構造が接近するところで大きな値となる。[10,24]

$$\Omega_l(k) = -2\text{Im} \sum_{m \neq n} \frac{v_{nm,i}(\mathbf{k})v_{mn,j}(\mathbf{k})}{\{\varepsilon_m(\mathbf{k}) - \varepsilon_n(\mathbf{k})\}^2} \quad (1.3.1)$$

$$v_{nm,i}(k) = \frac{1}{\hbar} \left\langle u_n(\mathbf{k}) \left| \frac{\partial \hat{H}(\mathbf{k})}{\partial k_j} \right| u_m(\mathbf{k}) \right\rangle \quad (1.3.2)$$

ここで、 $|u_n(\mathbf{k})\rangle$ はブロッホ波動関数の周期成分、 $\hat{H}(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{H}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ となるハミルトニアン、 $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ は波数 $\mathbf{k}$ 空間における第 n バンドのエネルギーである。

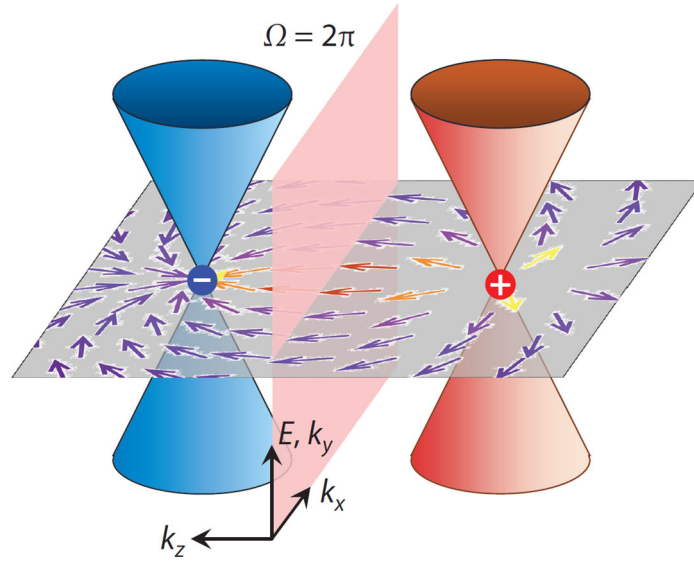


図 1.3.1 ワイルコーンの模式図。極性を持つワイルコーンの交差点からベリー曲率(矢印)が湧き出す[10]。

このベリー曲率によって、波数空間における電子の運動に位相が与えられ、内因性機構によるホール伝導度 σ_{ji} と横熱電伝導度 α_{ji} がそれぞれ式(1.3.3)、式(1.3.4)で与えられる[25-28]。

$$\sigma_{ji} = \epsilon_{ijl} \frac{e^2}{\hbar} \int_{\mathbf{k}} (2\pi)^{-3} \sum_n [\Omega_{n,l}(\mathbf{k}) f(\varepsilon_{n,k})] d\mathbf{k} \quad (1.3.3)$$

$$\alpha_{ji} = \frac{k_B}{e} \int_{\varepsilon} \epsilon_{ijl} \sum_{n,k} [\Omega_{n,l}(\mathbf{k}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k})] s(\varepsilon, T) d\varepsilon \quad (1.3.4)$$

ここで、 ϵ_{ijl} はエディントンのイプシロン、 e は素電荷量、 $\hbar$ はディラック定数、 f はフェルミ分布関数、 k_B はボルツマン定数、 δ はディラックのデルタ、 s は $-f \log f - (1-f) \log(1-f)$ によって与えられるエントロピー密度である。したがって、ホール伝導度の大きさは価電子バンドにおけるベリー曲率によって増強され、横熱電伝導度の大きさはフェルミ準位付近のベリー曲率によって増強される。異常ネルンスト効果 S_{ji} はこのホール伝導度と横熱電伝導度に加え、電気抵抗率 ρ_{jj} とゼーベック係数 S_{ii} を用いて $S_{ji} = \rho_{jj}(\alpha_{ji} - \sigma_{ji}S_{ii})$ として得られる。

1.3.2 ワイル磁性体の開拓

実際に、この内因性機構に由来する横磁気輸送特性を示す物質の開拓が広く行われている。特に、反強磁性体であるにも関わらず強磁性体並みの異常ホール効果を示す Mn_3Sn の発見[29]を皮切りに、時間反転対称性を破るワイルコーンを持つ磁性体材料の研究が活発になっている。 Mn_3Sn においては、 Mn 原子が磁気フラストレーションをもつカゴメ格子を形成することで、クラスター八極子と呼ばれる時間反転対称性を破る反強磁性秩序を取ることがわかっている[30,31]。これにより時間反転対称性を破るワイルコーンが発現し[32]、異常ホール効果のみならず、異常ネルンスト効果[2]や磁気光学カー効果[33]などのベリー曲率に由来した現象が多数報告されている。さらに、この Mn_3Sn の薄膜化も行われており[34]、この八極子の電氣的制御[35-37]を始めとしてスピントロニクス分野においても注目されている[10,38,39]。

一方で、強磁性体における異常ネルンスト効果の研究も進められており、ベリー曲率のみならず、それに影響される電子の状態密度を増大させるため、線形交差バンドの分布に着目した材料開発も行われている。図 1.3.2 に示すような、フェルミ準位付近の線形交差バンドが線状に分布するノーダルラインを持つ $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ [5]や Co_2MnGa [3,40]、網状に分布するノーダルウェブを持つ Fe_3X ($X = \text{Al}, \text{Ga}$)[6]、そして面状に分布するノーダルプレーンを持つ Fe_3Sn [8]な

どの物質が発見されている。

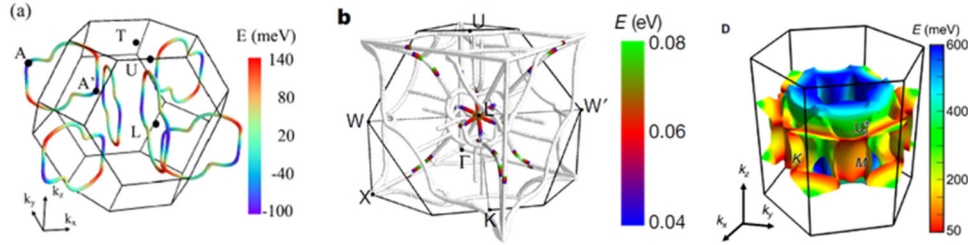


図 1.3.2 三次元波数空間における線形交差バンドの分布。左から $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ [41]、 Fe_3Al [6]、 Fe_3Sn [8]。

これによって、図 1.3.3 に示すように従来 1 T 程度で頭打ちになる磁化の大きさにスケールすると考えられていた横磁気輸送特性がその限界を超え、特に Co_2MnGa の異常ネルンスト効果においては室温下で最大 $-8 \mu\text{V/K}$ [4]と、1 桁の信号増強を達成することができている。

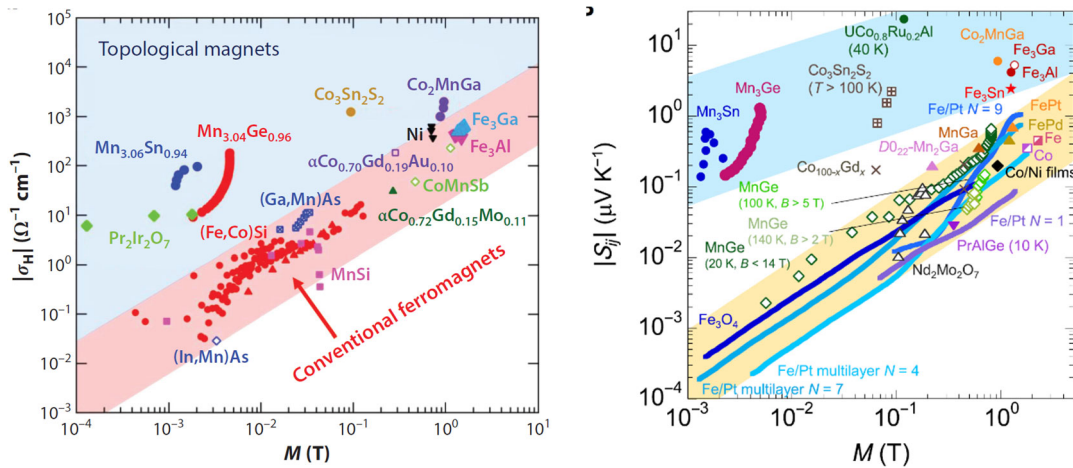


図 1.3.3 飽和磁化 M に対するホール伝導度 $|\sigma_H|$ (左)[10]及び異常ネルンスト効果 $|S_{ji}|$ (右)[8]の両対数プロット。

1.3.3 ワイルコーンの傾きとリフシツツの量子臨界相転移

Co_2MnGa において室温下で最大の異常ネルンスト効果を示す起源として、水平なバンド分散を持つワイルコーンが注目されている。一般にワイルコーンは、傾きが小さく価電子バンドもしくは伝導バンドの一方のみがフェルミポケットを形成する type-I(図 1.3.4 左)と、傾きが大きく価電子バンドと伝導バンドの両方がフェルミポケットを形成する type-II(図 1.3.4 右)があることが知られている。一方で、ワイルコーンの位置における状態密度が最大となるのがその中間状態である、水平なバンド分散を持つ場合である。更に、この type-I から type-II の中間状態であるバンド構造がフェルミ準位に位置する時、リフシツツの量子臨界相転移と呼ばれる。このとき、式(1.3.4)に示した横熱電伝導度を作るベリー曲率と状態密度だけでなく、低温においてもエントロピー密度が減少しないため、Mott 則の $\alpha_{ji} \sim T$ を破る、 $\alpha_{ji} \sim -T \log T$ の量子臨界スケーリングと呼ばれる、温度に対する対数発散が現れることがモデル計算によって示されている[3]。

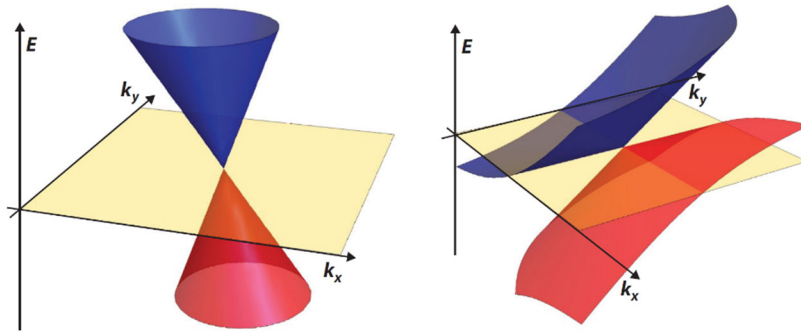


図 1.3.4 Type-I(左)及び type-II(右)のワイルコーンの模式図[10]。

以下にその導出を示す。式(1.3.3)より、式(1.3.4)はベリー曲率とデルタ関数の積をホール伝導度のエネルギー微分に置き換え、式(1.3.5)と変形できる。

$$\alpha_{ji} = \frac{k_B}{e} \int_{\epsilon} \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial \epsilon} s(\epsilon, T) d\epsilon \quad (1.3.5)$$

ここで、ワイルコーンのモデルとなる有効ハミルトニアン(式(1.3.6))を用いて、 $\partial \sigma_{ji} / \partial \epsilon$ を計算す

ると式(1.3.7)となる。

$$H = \begin{pmatrix} (v_1 + v_2)(k_z - k_0) & 0 \\ 0 & (-v_1 + v_2)(k_z - k_0) \end{pmatrix} \quad (1.3.6)$$

$$\frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial \varepsilon} = \frac{e^2}{4\pi^2 \hbar^2 v_1} \log \frac{|\varepsilon - E_F|}{C(k_0) \hbar v_1 k_0} \dots C(k_0) = \frac{8 \sin(k_0 a/2)}{k_0 a} \exp[-4 \tan(k_0 a/4)] \quad (1.3.7)$$

v_1 , v_2 は独立した速度のパラメータで、ティルティングパラメータ v_2/v_1 が得られる。また、発散する相関長 $\xi \sim 1/k_0 |\delta| = 1/k_0 |1 - v_2/v_1|$ から、特徴量として換算距離 $\delta = 1 - v_2/v_1$ が得られる。Type-I ワイルコーンの場合は $v_2/v_1 < 1$ 、Type-II ワイルコーンの場合は $v_2/v_1 > 1$ であり、その中間である $v_2/v_1 = 1$ の時に臨界状態となる。Type-I においてはワイルコーンの線形バンド交差があるエネルギー準位 E_0 における状態密度はゼロで、Type-II においては有限、臨界状態のときには発散する。

以下では(1)臨界状態から離れた時、(2)臨界状態で且つ低温状態の時、(3)臨界状態で且つ高温状態の時に場合分けして議論する。(1)臨界状態から離れ、 δ が大きく $\varepsilon \ll \delta \hbar v_1 k_0$ が成り立つとき、式(1.3.7)の対数関数は $\log(|\delta|)$ にスケールし、温度に対して定数となる(横熱電伝導度 α_{ji} は温度に対して線形にスケールする)。(2)臨界状態に近く $\delta \hbar v_1 k_0 < \varepsilon < \hbar v_1 k_0$ が成り立ち、温度とボルツマン定数の積がフェルミ準位とワイル点のあるエネルギー準位の差よりも小さいとき($|E_F - E_0| > k_B T$)、式(1.3.5)で示した横熱電伝導度は $T \log[|E_F - E_0|/(\hbar v_1 k_0)]$ にスケールし、横熱電伝導度 α_{ji} は温度に対して線形に増加する。(3)臨界状態に近く、 $|E_F - E_0| < k_B T$ が成り立つ時、式(1.3.5)で示した横熱電伝導度 α_{ji} は $T \log[k_B T/(\hbar v_1 k_0)]$ 、すなわち $T \log T$ にスケールする。一般的な物質で見られる $\alpha_{ji} \sim T$ となる Mott の関係式は(1)、及び(2)の場合に成り立ち、水平なバンド分散を持つワイルコーンがフェルミ準位近傍に存在するリフシッツの量子相転移の状態においては(3)の $\alpha_{ji} \sim T \log T$ が広い温度域で実現する。

実際に Co_2MnGa においてバンド計算が行われ、図 1.3.5 左に示すようなフェルミ準位付近 ($|E_F - E_0| \sim 20 \text{ meV}$) に水平なバンド分散を持つワイルコーン ($v_2/v_1 = 0.99$ 、 $\hbar v_1 k_0 \sim 100 \text{ meV}$) が存在しており、 $\delta \hbar v_1 k_0 < |E_F - E_0| < \hbar v_1 k_0$ が成り立つことが確認されて

いる。異常ネルンスト効果の成分の一つである横熱電伝導度は 20–400 K の温度域で対数発散を示しており、数値計算ともよく一致することがわかっている[3]。また、この対数発散は Co_2MnGa のみならず、図 1.3.6 に示すように超格子構造を持つハーフヘイスラー合金 CoMnSb においてもより幅広い温度域(15–400 K)で観測されている[42]。

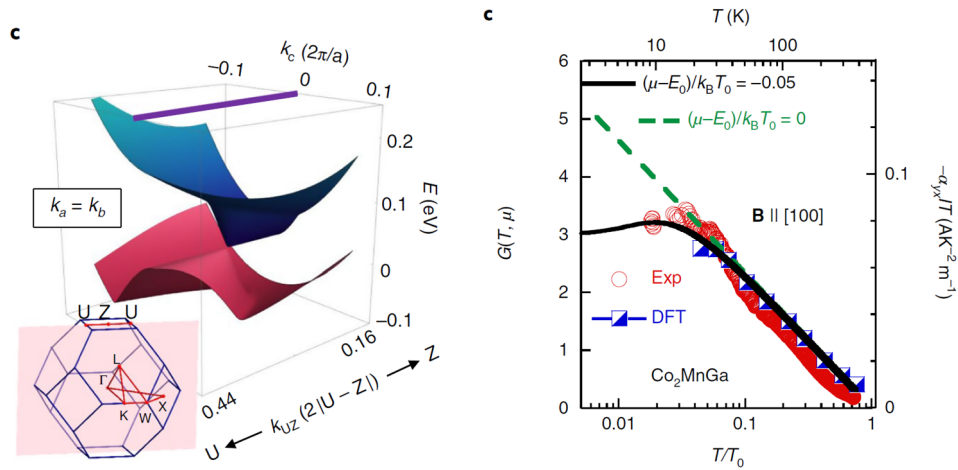


図 1.3.5 Co_2MnGa のもつ水平なバンド分散を持つワイルコーンの三次元バンド構造(左)と、バルク単結晶における横熱電伝導度の量子臨界スケーリング(右)[3]。

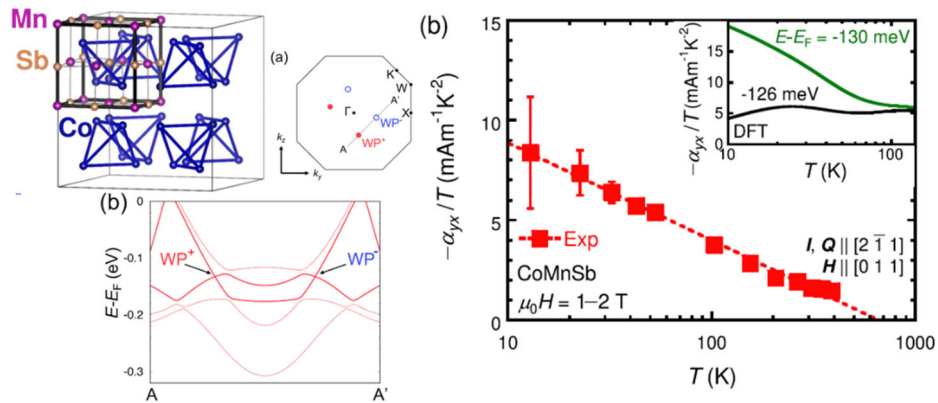


図 1.3.6 超格子構造を持つ CoMnSb の結晶構造(左上)、バンド構造(左下)、及び、横熱電伝導度の温度依存性(右)[42]。

1.4 本研究の目的

近年、トポロジカルなバンド構造によって発生するベリー曲率に着目した研究が行われ、巨大な異常ホール効果や異常ネルンスト効果などの横磁気輸送特性を示す物質が多数見つっている。その中でも、室温において最大の異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa は、フェルミ準位付近に水平なバンド分散を持つワイルコーンを持つことで、横熱電伝導度が $\alpha_{ji} \sim -T \log T$ を示す量子臨界スケーリングを示すことが知られており、フェルミ準位付近のトポロジカルなバンド構造を調査するのに適した物質である。また異常ネルンスト効果は、応用の面においても熱流センサを始めとする熱電変換素子への適応が期待されており、実用化に向けても最大の異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa の活躍が期待されている。さらに、半導体素子への熱流センサの組み込み実装や、トポロジカルバンド構造に由来した界面での輸送特性を調査するためには、高品質な Co_2MnGa 薄膜を様々な基板、もしくはテンプレート上に作製できることも重要である。

したがって、巨大な異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa 薄膜試料を用いた、実用レベルの熱電変換素子を作製することを目的として実験を行った。本研究におけるトピックとして、主に以下の3点について対象とした。

- (1) Co_2MnGa 薄膜における横磁気輸送特性の規則度依存性
- (2) Co_2MnGa 薄膜を用いた熱電変換素子の作製と評価
- (3) SiO_2/Si 基板上への多結晶 Co_2MnGa 薄膜の作製

(1)については Co_2MnGa 薄膜を MgO 基板上にエピタキシャル成長させる際の基板温度によって変化する原子配置の規則度がトポロジカルバンド構造を通じて異常ホール効果と異常ネルンスト効果に与える影響に着目し実験を行った。(2)については(1)で得られたトポロジカルバンド構造の効果を存分に発揮する巨大な異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa を用いたサーモパイルの作製を行い、主に熱流センサとしての性能評価を行った。(3)については、組み込み型熱電変換素子への足がかりとするために Co_2MnGa 薄膜を汎用化させるため、熱酸化

SiO₂ 付き Si 基板上に高品質な多結晶 Co₂MnGa 薄膜を作製し、異常ネルンスト効果を始めとする輸送特性の評価、及びそれを用いたサーモパイルの作製と評価を行った。その結果をそれぞれ第 3 章から第 5 章にかけて報告する。

第 2 章 実験方法

2.1 試料作製方法

2.1.1 Co₂MnGa 薄膜試料の作製方法

Co₂MnGa 薄膜試料の作製には図 2.1.1 に概略図を示したように DC マグネトロンスパッタリング法を用いた。不活性ガス等で満たされた中真空(0.1~1.0 Pa)中でターゲット材料に直流高電圧を印加することプラズマを発生させる。プラズマ化したガスを磁石で凝集させ、ターゲット材料に衝突させ、弾き出された材料を基板材料に堆積させることで薄膜試料を作製する。また、印加する電圧を交流にした RF マグネトロンスパッタリング法を用いることで絶縁体のスパッタリングを行うことができる。

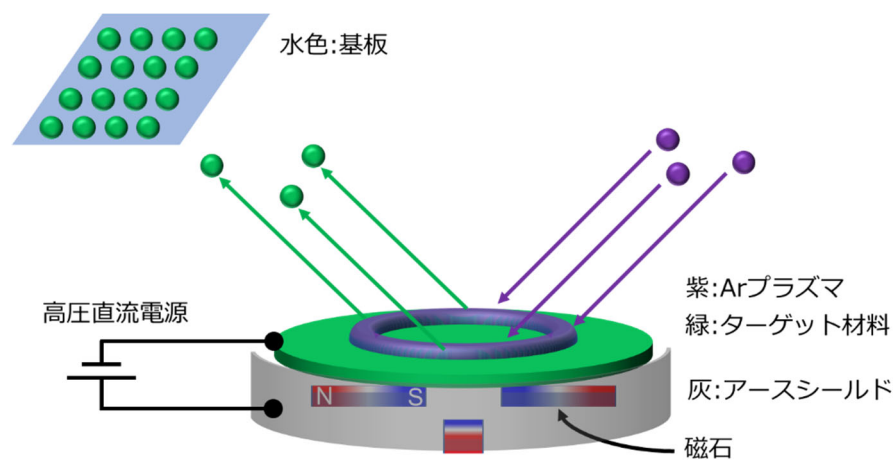


図 2.1.1 DC マグネトロンスパッタリングの概念図。

また、組成比の調整を行うため、図 2.1.2 に示すようにターゲット材料の上にドーピング材料のチップを載せ、同時にスパッタリングを行うモザイクターゲット法を用いた。

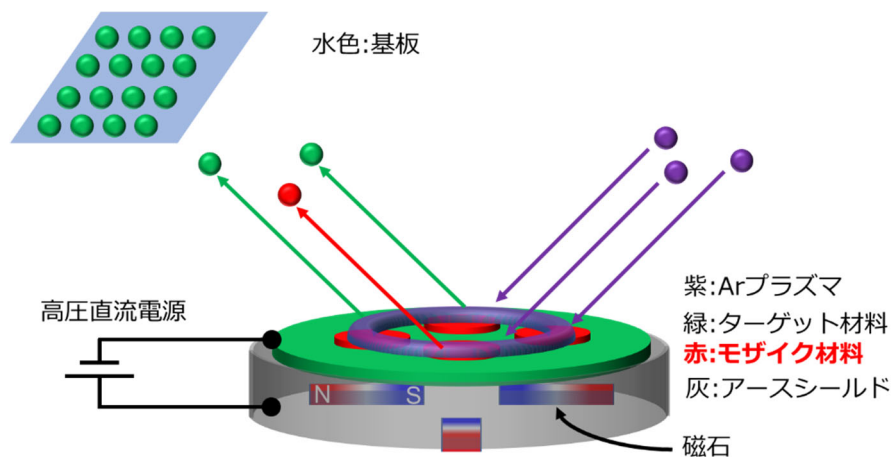


図 2.1.2 モザイクターゲット法を用いた DC マグネトロンスパッタリングの概念図。

第 3 章にて用いた Co_2MnGa 薄膜は、セレクトィブスパッタリング装置(ESC-333L、エイコー)を使用し、到達真空度 1.0×10^{-6} Pa 以下の超高真空チャンバを用いて作製した。ターゲット材料には厚さ 3 mm、直径 68 mm の $\text{Mn}_{37}\text{Co}_{34}\text{Ga}_{29}$ 合金上に $\text{Co}_{78}\text{Ga}_{22}$ 合金で作製したチップを載せ、化学量論組成になるように調整を行った。基板材料には厚さ 0.5 mm の単結晶 $\text{MgO}(001)$ 基板を用いて、 Co_2MnGa 層の成膜の前に、表面の清浄化を促すため、 $\text{MgO}(001)$ 基板を 800°C に 10 分間加熱した。その後、基板温度を T_s (= 室温、 200°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C) まで温度を下げた後、ターゲット-基板距離を 10 cm にして 0.5 Pa の Ar 雰囲気下で 60 W の直流を印加し DC マグネトロンスパッタリング法を用いて 50 nm の Co_2MnGa 層を成膜した。その後、同じ T_s で 30 分間アニールをした後、自然冷却を行った。冷却後、作製した薄膜試料の酸化を防ぐため、5 nm の AlO_x 層を RF マグネトロンスパッタ法を用いて、ターゲット-基板距離 10 cm、Ar 雰囲気 0.2 Pa、印加電力 100 W の交流電圧を印加し成膜を行った。また、第 4 章にて用いた Co_2MnGa 薄膜は上記と同様に作製し、成膜時間を 4 倍にすることで 200 nm 成膜したものを用いた。

また、第 5 章にて用いた多結晶 Co_2MnGa 薄膜試料については、同様にセレクトィブスパッタリング装置(ESC-333L、エイコー)を使用し、到達真空度 1.0×10^{-6} Pa 以下の超高真空チャン

バを用いて作製した。ターゲット材料には厚さ 3 mm、直径 68 mm の $\text{Co}_{39}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{33}$ 合金上に $\text{Co}_{63}\text{Mn}_{37}$ 合金で作製したチップと Co 単体のチップを載せ、化学量論組成になるように調整を行った。基板材料には厚さ 0.38 mm の熱酸化 SiO_2 (500 nm)付き Si 基板を用いた。成膜時には基板温度を 600 °C まで加熱し、ターゲット-基板距離を 10 cm にして 0.9 Pa の Ar 雰囲気下で 60 W の直流を印加し DC マグネトロンスパッタリング法を用いて 50 nm の Co_2MnGa 層を成膜した。その後、600 °C で 30 分間アニールをした後、自然冷却を行った。冷却後、作製した薄膜試料の酸化を防ぐため、5 nm の AlO_x 層を RF マグネトロンスパッタ法を用いて、ターゲット-基板距離 10 cm、Ar 雰囲気 0.2 Pa、印加電力 100 W の交流電圧を印加し成膜を行った。

2.1.2 Cu-Ni 薄膜試料の作製方法

第 4 章にて用いた Cu-Ni には、到達真空度 1.0×10^{-3} Pa 以下の高真空チャンバを用いて作製した。ターゲット材料は直径 3 インチの純 Cu 及び純 Ni ターゲットを用いて、同時にスパッタリングを行うコスパッタリング法を用いた。基板材料には厚さ 0.5 mm の単結晶 $\text{MgO}(001)$ 基板を用いた。作製した薄膜試料の剥がれ落ちを防ぐため、Cu-Ni 薄膜の成膜直前に 5 nm の AlO_x 層を RF マグネトロンスパッタ法を用いて、Ar 雰囲気 0.4 Pa、印加電力 100 W の交流電圧を印加し成膜を行った。Cu-Ni 薄膜の成膜時には基板温度を 100 °C まで加熱し、ターゲット-基板距離を 10 cm にして 0.4 Pa の Ar 雰囲気下で Cu に対しては 100 W、Ni に対しては 30-90 W の交流を印加し RF マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜を行った。また、作製した薄膜試料の酸化を防ぐため、RF マグネトロンスパッタ法を用いて、Ar 雰囲気 0.4 Pa、印加電力 100 W の交流電圧を印加し 5 nm の AlO_x 層の成膜を行った。

2.1.3 Co_2MnGa 薄膜を用いたサーモパイルの作製方法

$20 \times 20 \text{ mm}^2$ の MgO 基板、及び SiO_2/Si 基板上に 200 nm 成膜した Co_2MnGa 薄膜試料を

用いてサーモパイルの作製を行った。

以下に 4.3.2 項で用いたサーモパイルの作製方法を示す。また、作製方法の概略図を図 2.1.3 に示す。(1) MgO 基板の上に成膜した Co_2MnGa 薄膜試料にアッシングを行い、ZPN1150 レジストを 3000 rpm で 30 秒間スピコートを用いて塗布した。レジストを塗布した試料にレーザー直接描画装置(DWL66+、Heidenberg)と Write head 5mm を用いて 57 mW のレーザーで 350 本の長さ 16 mm、幅 20 μm の細線の描画を行った。その後、NMD-W 現像液に 1 分間浸し現像を行った。(2) 現像を行った試料に対して、Ar イオンミリング装置を用いて Co_2MnGa 薄膜を削り出し、細線パターンの作製を行った。(3) また、同様にレジストを塗布し、これらの細線パターンを直列接続する電極パターンのアライメント露光、及び現像を行った。(4) 現像を行った試料の上から、スパッタリング装置(CFS-4EP-LL、芝浦)を用いて Ti(4 nm)と Au(300 nm) の成膜を行った。(5) 最後に、アセトンと超音波洗浄機を用いてリフトオフを行い、電極パターンを形成した。この試料の通電を確認したところ、2 箇所の断線箇所が確認されたので、銀ペーストを用いて 2 箇所の電極を短絡させ、最終的に 330 本の細線(総長 5.28 m)が直列接続されたサーモパイルが作製できた。

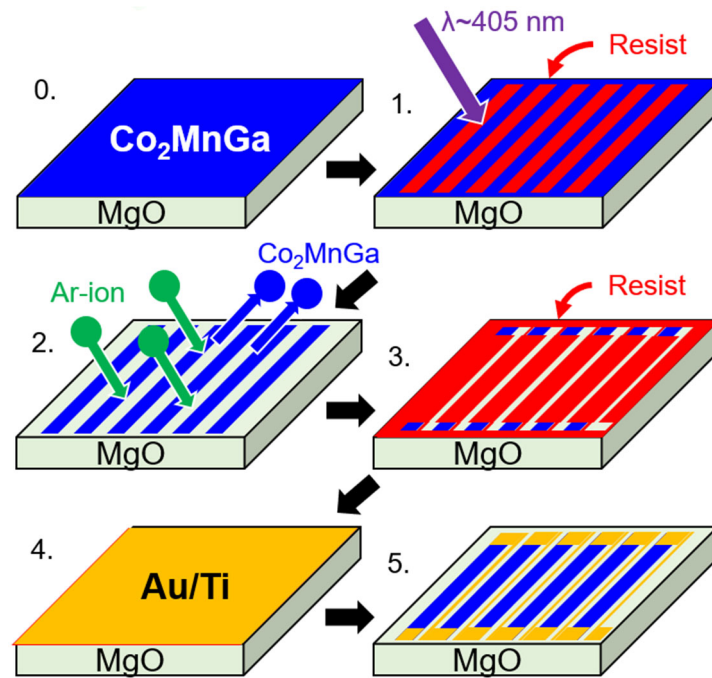


図 2.1.3 サーモパイルの作製方法の概略図

次に 4.3.4 項で用いた Cu-Ni 電極を用いたサーモパイルの作製方法を示す。MgO 基板の上に成膜した Co_2MnGa 薄膜試料に TLOR-N001 レジストを 3000 rpm で 30 秒間スピコートを用いて塗布した。レジストを塗布した試料にマスクレス露光装置(DL-1000、Nano System Solutions)を用いて $60 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で 50 本の長さ 16 mm、幅 $100 \mu\text{m}$ の細線の描画を行った。その後、NMD-3 現像液に 45 秒浸し現像を行った。現像を行った試料に対して、Ar イオンミリング装置を用いて Co_2MnGa 薄膜を削り出し、細線パターンの作製を行った。さらに、この試料の上から、Cu-Ni 薄膜を 200 nm 成膜した。この試料に対して同様にレジストを塗布し、これらの細線パターンと直列接続する電極パターンのアライメント露光、及び現像を行い、Ar イオンミリング装置を用いて Cu-Ni 薄膜を削り出し、電極パターンの作製を行った。最終的に 50 本の Co_2MnGa 細線(総長 0.8 m)と Cu-Ni 細線が交互に直列接続されたサーモパイルが作製できた。

最後に 5.3.3 項で用いた SiO_2/Si 基板上に作製した多結晶 Co_2MnGa 薄膜を用いたサーモ

パイルの作製方法を示す。熱酸化 SiO_2 付き Si 基板上に成膜した Co_2MnGa 薄膜試料に TLOR-N001 レジストを 3000 rpm で 30 秒間スピコートを用いて塗布した。レジストを塗布した試料にマスクレス露光装置(DL-1000、Nano System Solutions)を用いて 60 mJ/cm^2 の露光量で 50 本の長さ 16 mm、幅 $100 \mu\text{m}$ の細線の描画を行った。その後、NMD-3 現像液に 45 秒浸し現像を行った。現像を行った試料に対して、Ar イオンミリング装置を用いて Co_2MnGa 薄膜を削り出し、細線パターンの作製を行った。また、TLOR-P003 レジストを同様に塗布し、これらの細線パターンを直列接続する電極パターンのアライメント露光(240 mJ/cm^2)し、NMD-3 現像液に 60 秒間浸し現像を行った。現像を行った試料の上に、電子ビーム蒸着装置を用いて Ti(5 nm)と Au(300 nm)の成膜を行ったのち、リフトオフによって電極パターンを形成した。最終的に 50 本の Co_2MnGa 細線(総長 0.8 m) が直列接続されたサーモパイルが作製できた。

2.2 構造評価

2.2.1 膜厚測定

作製した薄膜試料の膜厚を測定するために X 線反射法(XRR)を用いた。図 2.2.1 に示すように、薄膜試料に対して小さな入射角($0.5 \sim 10^\circ$)で X 線を入射した場合、薄膜上面と底面でそれぞれ反射した X 線が互いに干渉し、反射 X 線の強度が入射角に対して振動する振る舞いが観測される。この振動周期から膜厚を推定することができ、Cu-K α 線を用いたときには数 nm から 100 nm 程度の膜厚を計測することができる。また、この反射 X 線の強度は全反射の角度や振動の振幅、強度の減衰の速度などから薄膜材料の密度や界面における密度のコントラスト、そして表面粗さに依存する。

本研究においては、粉末・薄膜 X 線回折装置(SmartLab、Rigaku)を用いて XRR の測定を行った。また、得られた XRR パターンに対し、解析ソフトウェア(SmartLab Studio II、Rigaku)を用いて薄膜試料のモデルを当てはめてシミュレーションを行い、それらの差分が最小となるよう

にフィッティングを行って、膜厚、密度、及び二乗平均平方根(RMS)粗さを計算した。

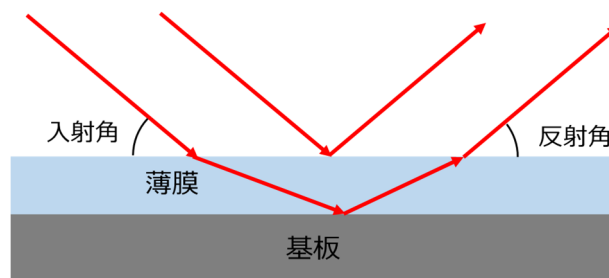


図 2.2.1 X 線反射法の概念図

2.2.2 組成比

作製した薄膜試料の組成比の評価を行うために、本研究においてはエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)、及び蛍光 X 線分析法(XRF)を用いた。

まず EDX について説明を行う。試料に高エネルギーの電子線を入射した時、内殻電子が放出され、外殻電子が内殻の軌道に遷移する際に特性 X 線を放出する。この特性 X 線は元素固有のものであり、その強度のエネルギー依存性から、ファンダメンタルパラメータ法を用いて解析することで、各元素の組成分析を行うことができる。

次に、XRF について説明を行う。試料に高エネルギーの X 線を入射した際、光子のエネルギーを受け取り内殻電子が放出される。それによって空いた内殻の軌道に外殻電子が遷移する際に特性 X 線を放出する。この特性 X 線は元素固有のものであり、その強度の波長依存性から、ファンダメンタルパラメータ法を用いて解析することで、組成分析を行うことができる。

本研究の第 3 章においては、物性研究所電子顕微鏡室の浜根技術職員に測定を委託し、EDX 付き電子線顕微鏡(JEM IT-100、JEOL)を用いて組成比の分析を行った。また本研究の第 5 章においては、第 3 章で得られた薄膜試料とその組成比を参照試料として、蛍光 X 線分析装置(ZSX Primus IV、Rigaku)を用いて組成比の分析を行った。

2.2.3 結晶構造

作製した薄膜試料の結晶構造の評価を行うために、X 線回折法(XRD)を用いた。図 2.2.2 に示すように、試料に対してX線(Cu-K α : $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)を入射した時、ブラッグの反射条件 $n\lambda = 2d \sin \theta$ から格子面間隔 d に対応した角度 θ において回折した X 線の強度が大きくなる。粉末試料においては結晶構造から XRD パターンをシミュレーションすることができ、結晶相の同定や不純物構造の検出が行える。

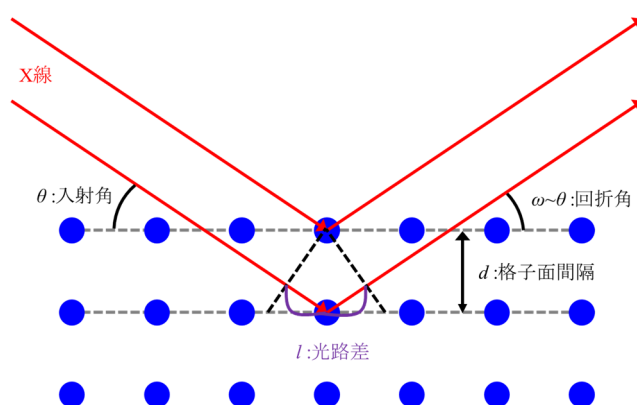


図 2.2.2 X 線回折法の概念図。

多結晶薄膜においては粉末試料と同様のパターンが測定できる。ピークの大さは結晶の配向などによって変化し、入射面と配向面が一致する際に回折強度が大きくなることを利用して、配向性の評価を行うことができる。また、エピタキシャル薄膜においては煽り角度(χ 軸)や面内回転角度(ϕ 軸)をつけることで、それぞれの結晶配向に対応したピークを得ることができる。さらに、 ϕ 軸を 360 度回転させた際のピークの数や角度から、面内方向の回転対称性や結晶成長の方位を判別することが可能である。

本研究においては、粉末・薄膜 X 線回折装置(SmartLab、Rigaku)を用いて XRD の測定を行った。

2.2.4 磁化測定

作製した薄膜試料の磁気特性を評価するためを行うため、超伝導量子干渉計(SQUID)及び振動試料式磁力計(VSM)を用いて磁化測定を行った。

SQUID は絶縁体によって分割された超伝導体のリングによって構成され、その内部を通る磁束は量子磁束 $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ によって量子化されている。ここで、 h はプランク定数、 e は素電荷量である。このリングを磁性体が通過する際に内部を通る磁束が変化し、量子数を飛び越えるごとにリング両端の電圧が周期的に振動する。この電圧の振動の回数を計測することで、通過した磁性体の磁化の大きさを精密に測定することができる。

また、VSM においては、磁化した試料を直線方向に振動させ、発生する交流の磁場によって発生する誘導起電力を測定することで、振動させた磁性体の磁化の大きさを測ることができる。この測定方法においては、振動と誘導起電力の周波数を同期させることで、高い信号雑音比を高速で得ることができる。

本研究においては、磁気特性測定システム(MPMS3、Quantum Design)を用いて、5 K から 350 K までの低温領域はストローを組み合わせたインサートと SQUID を用いて測定を行い、300 K から 800 K までの高温領域はオープンオプションと VSM を用いて測定を行った。また、低温領域においては 0.1 T の磁場を印加して 5 K まで冷却したのち、温度を上げながら温度依存性の測定を行った。高温領域においては室温から試料の成膜温度を超えない範囲で温度を上げながら温度依存性の測定を行った。

さらに、薄膜試料に使われる基板材料の寄与を取り除くため、 Co_2MnGa 薄膜試料で用いたストローを組み合わせたインサートに、同様の大きさにカットした同じ基板材料をセットし、同じシーケンスを用いて測定を行った。得られた基板の磁化の大きさを重量で規格化し、 Co_2MnGa 薄膜試料で得られたデータから差し引いた。得られた磁化の大きさ(単位: emu)から規格化された磁化(単位: emu/cc)を計算する際には、測定した薄膜試料を方眼紙の上に載せて写真を取り、画像解析ソフトを用いて得られた面積と XRR を用いて得られた膜厚を掛けた

体積で除算して求めた。また、ボーア磁子単位の磁化(単位: $\mu_B/\text{f.u.}$)は、ボーア磁子 $9.27 \times 10^{-21} \text{ emu}/\mu_B$ 、及び格子定数 $5.77 \text{ \AA}$ [3]($48.0 \text{ \AA}^3/\text{f.u.}$)を用いて計算した。

2.3 輸送特性評価

2.3.1 電気抵抗測定

作製した薄膜試料の電気輸送特性の評価を行うため、図 2.3.1 に示す測定系を用いて縦抵抗及びホール抵抗の測定を行った。短冊状の薄膜試料(青: Co_2MnGa 薄膜、緑: 基板)に対し、2 液混合エポキシ銀ペーストを用いて金線を電氣的に接続した。面内 x 方向に電流 I_x を印加し、 x 方向に生じる電圧 V_x 、及び y 方向に生じる電圧 V_y から、 x 方向の端子間距離 d 、試料幅 w 、膜厚 t を用いて、電気抵抗率 $\rho_{xx} = V_x w t / I_x d$ 及びホール抵抗率 $\rho_{yx} = V_y t / I_x$ を求めた。また、電気伝導テンソル σ と電気抵抗テンソル ρ の関係式(2.3.1)より、電気伝導度 $\sigma_{xx} = 1/\rho_{xx}$ 及びホール伝導度 $\sigma_{yx} = -\rho_{yx}/\rho_{xx}^2$ の計算を行った。

$$\sigma = \rho^{-1} = \frac{1}{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2} \begin{pmatrix} \rho_{xx} & -\rho_{xy} \\ -\rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \sim \frac{1}{\rho_{xx}^2} \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{yx} \\ -\rho_{yx} & \rho_{xx} \end{pmatrix} \quad (2.3.1)$$

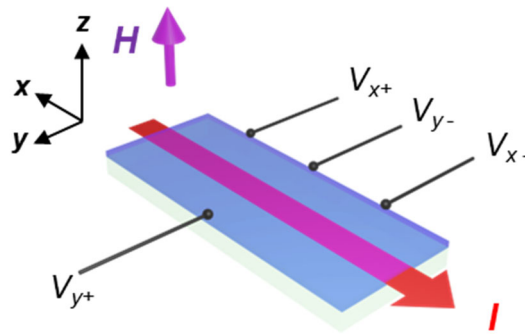


図 2.3.1 電気輸送特性の測定系。

本研究においては、物理特性評価システム(PPMS、Quantum Design)を用いて面直 z 方向の磁場を印加して測定を行った。試料サイズとして、 $d \sim 2 \text{ mm}$ 、 $w \sim 2 \text{ mm}$ 程度の試料を用いた。

また、ミスアライメントによってホール抵抗に重畳する縦抵抗の成分は、2 T 以上、及び-2T 以下の磁場を印加した領域の平均値を全体から差し引くことで取り除いた。

2.3.2 熱電輸送特性

作製した薄膜試料の熱電輸送特性の評価を行うため、図 2.3.2 に示す測定系を用いてゼーベック効果、及び異常ネルンスト効果の測定を行った。短冊状の薄膜試料(赤: Co₂MnGa 薄膜、水色:基板)に対し、3 本の金メッキ銅リード及び銅線を、2 液混合エポキシ銀ペーストを用いて電氣的に接続した。金メッキ銅リードのうち 1 本は薄膜試料の側面に取り付けられ、抵抗ヒータと接続されている。残りの 2 本は V_x を測定する電極と兼ねられており、底面に取り付けられ、それぞれ温度計と接続されている。銅線は長辺の側面に取り付けられ、 V_y を測定するのに用いられる。抵抗ヒータの取り付けられた側面と反対側はネジと板によって測定台に固定されている。

測定においては、面内 x 方向に熱流 Q を印加し、 x 方向に生じる温度差 $\Delta T_x = T_{\text{hot}} - T_{\text{cold}}$ および電圧 V_x 、 y 方向に生じる電圧 V_y から、 x 方向の端子間距離 d 、試料幅 w を用いて、ゼーベック係数 $S_{xx} = V_x/\Delta T_x$ 及び異常ネルンスト効果 $S_{yx} = V_y d/\Delta T_x w$ を求めた。また、熱電伝導テンソル α と電気抵抗テンソル ρ 、及び熱電テンソル S の関係式(2.3.1)より、熱電伝導度 $\alpha_{yx} = \sigma_{yx}S_{xx} + \sigma_{xx}S_{yx}$ の計算を行った。

$$\alpha = \rho^{-1}S = \frac{1}{\rho_{xx}^2 + \rho_{yx}^2} \begin{pmatrix} \rho_{xx} & -\rho_{xy} \\ -\rho_{yx} & \rho_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} \\ S_{yx} & S_{yy} \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} \sigma_{xx}S_{xx} - \sigma_{yx}S_{yx} & -\sigma_{yx}S_{xx} - \sigma_{xx}S_{yx} \\ \sigma_{yx}S_{xx} + \sigma_{xx}S_{yx} & \sigma_{xx}S_{xx} - \sigma_{yx}S_{yx} \end{pmatrix} \quad (2.3.1)$$

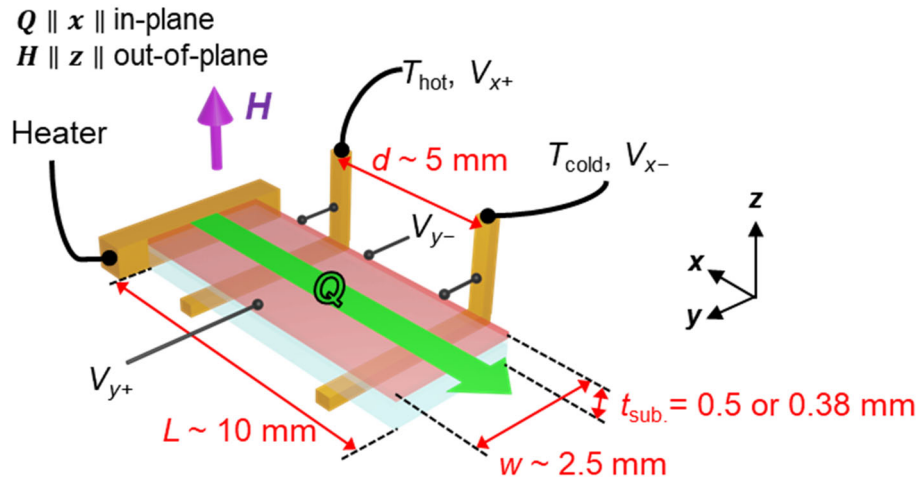


図 2.3.2 熱電輸送特性の測定系。

本研究においては、熱輸送オプションをもちいた物理特性評価システム(PPMS-TTO、Quantum Design)を用いて面直 z 方向の磁場を印加して測定を行った。試料サイズとして、試料全長 10 mm、 $d \sim 5$ mm、 $w \sim 2.5$ mm 程度の試料を用いた。また、ミスアライメントによって異常ネルンスト効果に重畳するゼーベック効果の成分は、2 T 以上、及び -2 T 以下の磁場を印加した領域の平均値を全体から差し引くことで取り除いた。

2.3.3 面直熱流下の異常ネルンスト効果の測定

熱電変換素子で主に用いられる、面直方向の熱流に対する異常ネルンスト効果を評価するため、図 2.3.2 に示す測定系を用いた。面直 z 方向に熱流 Q を印加し、薄膜試料(青: Co_2MnGa 薄膜、緑: 基板)の上下配置した熱電対の温度差を配置し、温度勾配を 3 K/mm となるようにヒータ電力の調整を行った。 x 方向に生じる電圧 V_x の測定を行った。

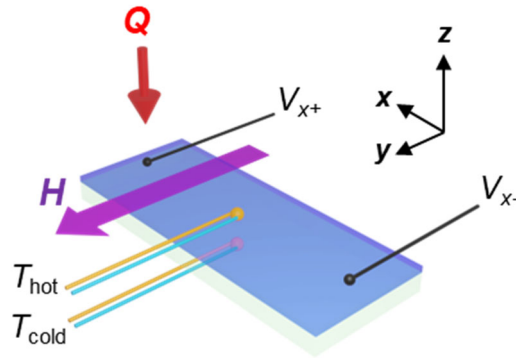


図 2.3.3 面直方向に熱流を印加した際の異常ネルンスト効果の測定系。

また、あらかじめ 4.2 節で測定した 5.28 m のサーモパイルの熱流センサ感度 $2.4 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ から、横熱電起電力 $S_{xz}/\kappa_{zz} = E_x/q_z = V_x/q_z d$ が $0.45 \mu\text{Vm}/\text{W}$ と求めた。さらに、サーモパイルの信号が飽和した 100 mT における値が微細加工する前の厚さ 200 nm の Co_2MnGa 薄膜で同じものだと仮定して、熱電対の温度差が 1.5 K の際のこの測定系における z 方向に印加している面直方向の熱流 q_z が $10.8 \text{ kW}/\text{m}^2$ と求められた。4.1 節においては、すべての試料において熱電対の温度差を 1.5 K に調整し、熱流 $q_z = 10.8 \text{ kW}/\text{m}^2$ および x 方向の端子間距離 d を用いて、横熱電起電力 $S_{xz}/\kappa_{zz} = E_x/q_z = V_x/q_z d$ を計算した。

上記の測定は超伝導磁石(TeslatronPT、Oxford Instruments)に温度可変インサート(VTI)を組み合わせた測定装置にて行った。試料サイズとして、端子間距離 6 mm、幅 2.5 mm 程度の試料を用いた。

2.3.4 熱流センサの感度測定

作製したサーモパイルの出力特性を評価するため、図 2.3.4 に示す測定系を用いた。測定装置には超伝導磁石(TeslatronPT、Oxford Instruments)及び温度可変インサート(VTI)を用いた。サーモパイルの上下の両面には厚さ 0.5 mm の熱伝導シリコンパッド(TC-50HSV-1.4、信越シリコン)が取り付けられ、銅のヒートシンクとヒータユニットに挟まれている。ヒータユニッ

トは下から、銅のヒートスプレッダ、下部のメインヒータ、熱絶縁シート、上部のサブヒータ、そして銅のヒートスプレッダによって構成されている。熱絶縁シートを挟む差動熱電対の電圧がゼロになるようにサブヒータの電力を調整し、サブヒータは上面などに逃げる熱を担うバックアップヒータとして用いることで、メインヒータで発生した熱流がすべてサーモパイルに印加されるようにした。印加された最大の熱流は、メインヒータを流れる電流 $I_{\text{heater}} = 91 \text{ mA}$ とヒータの抵抗値 $R_{\text{heater}} = 87 \Omega$ 、及びサーモパイルの面積 $A = 400 \text{ mm}^2$ から $q_z = I_{\text{heater}}^2 R_{\text{heater}} / A = 1.78 \text{ kW/m}^2$ となる。

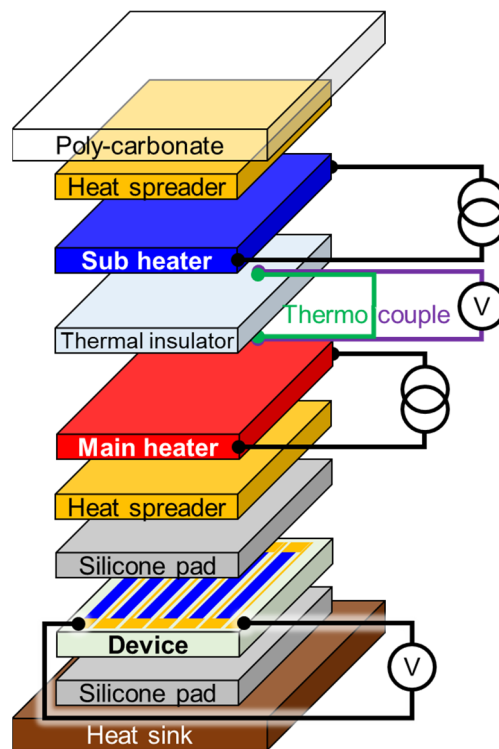


図 2.3.4 サーマパイルの特性評価に用いた測定系の概念図。

また、サーモパイルと電氣的に並列接続した抵抗器の抵抗値を変えながら、その抵抗器の両端の電圧を測定することで発電電力量の測定を行った。印加する熱流は 1.78 kW/m^2 で固定し、図 2.3.5 に示すように並列で接続された抵抗 R を $10 \text{ k}\Omega$ から $30 \text{ M}\Omega$ まで変えながら磁場

依存性を測定し、ゼロ磁場、及び 100 mT での電圧 V を測定し、出力電流 $I = V/R$ 、及び発電電力量 $P = V^2/R$ を計算した。

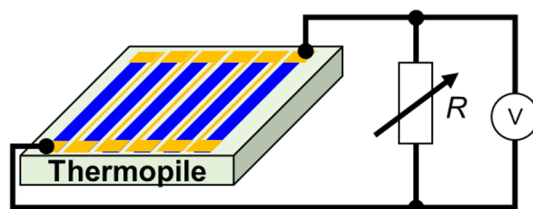


図 2.3.5 発電電力量の測定に用いた回路の概念図。

第 3 章 横磁気輸送特性の規則度依存性

3.1 本章の目的

室温下で最大の異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa はリフシッツの量子臨界相転移と呼ばれる、フェルミ準位付近に持つワイルコーンが水平なバンド分散を持っている。その存在によって、ベリー曲率と状態密度の積がフェルミ準位付近で大きくなり、異常ネルンスト効果を増強させるだけではなく、横熱電伝導度を温度で割った値が低温に向けて対数的に発散する $\alpha_{yx} \sim -T \log T$ の振る舞いが見られることが知られている[3]。また、フルホイスラー合金である Co_2MnGa は Co、Mn、そして Ga の原子配置によって、対称性が変わる様々な規則度を取るものが考えられる。そこで、(1) 原子配置の規則度の異なる Co_2MnGa 薄膜を作製し、(2) 異常ネルンスト効果を始めとする横磁気輸送特性を測定することで、対称性の観点からトポロジカルバンド構造の起源を明らかにすることを目的として、以下の実験を行った。

3.2 先行研究

Co_2MnGa は単結晶試料において巨大な異常ネルンスト効果が発見され[3]、室温下において最大の異常ネルンスト効果 $-8 \mu\text{V/K}$ を示す物質である[4]。 Co_2MnGa は薄膜においても大きな異常ネルンスト効果を示す材料としても作製され[43]、膜厚依存性[44]や組成比依存性[45]の研究が行われ、最大で $-6 \mu\text{V/K}$ の異常ネルンスト効果を示す薄膜材料が得られている。

また Co_2MnGa は図 3.2.1 に示すように、Mn と Ga が交互に並ぶ完全秩序の $L2_1$ 相の他に、Mn と Ga の位置が乱れた $B2$ 相、すべての原子位置が乱れた $A2$ 相など、原子配置によって様々な規則度を取るものが考えられる。実際に MgO 基板上にエピタキシャル成長した Co_2MnGa 薄膜は、成膜する際の基板温度を変えることで 400°C 以下では $B2$ 構造となり、 500°C 以上では $L2_1$ 構造ができること明らかになっており、 $L2_1$ 構造の Co_2MnGa において大きな異常ホール効果が現れることがわかっている[46,47]。

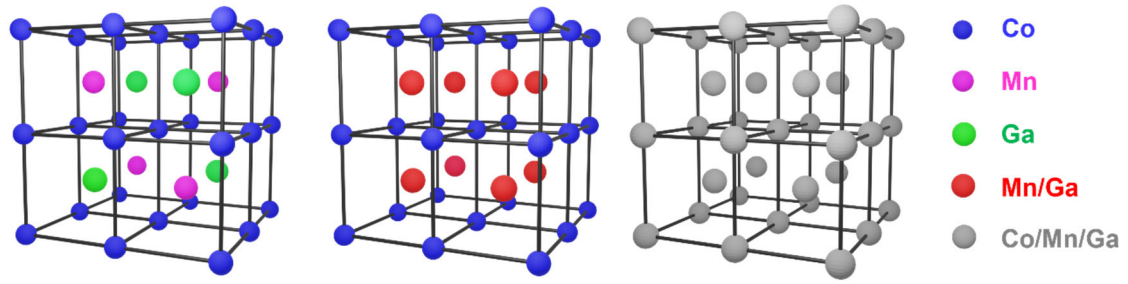


図 3.2.1 Co_2MnGa の結晶構造。左から順に、 $L2_1$ 相、 $B2$ 相、 $A2$ 相。

さらに、この大きな異常ネルンスト効果を引き出す要因として、図 3.3.2 左に示すリフシツの量子臨界相転移と呼ばれる、水平なバンド分散を持つワイルコーンが挙げられている[3]。このときにはベリー曲率と状態密度の積がフェルミ準位付近で大きくなることで、図 3.2.2 右に示すように、 Co_2MnGa の単結晶試料においては広い温度域で低温に向かって横熱電伝導度が対数発散する $\alpha_{yx} \sim -T \log T$ の振る舞いを示すことがわかっている。この量子臨界スケーリングと呼ばれる特徴的な温度依存性は水平なバンド分散を持つワイルコーンに特有のものであり、これによってトポロジカルバンド構造の存在を示すことができる。

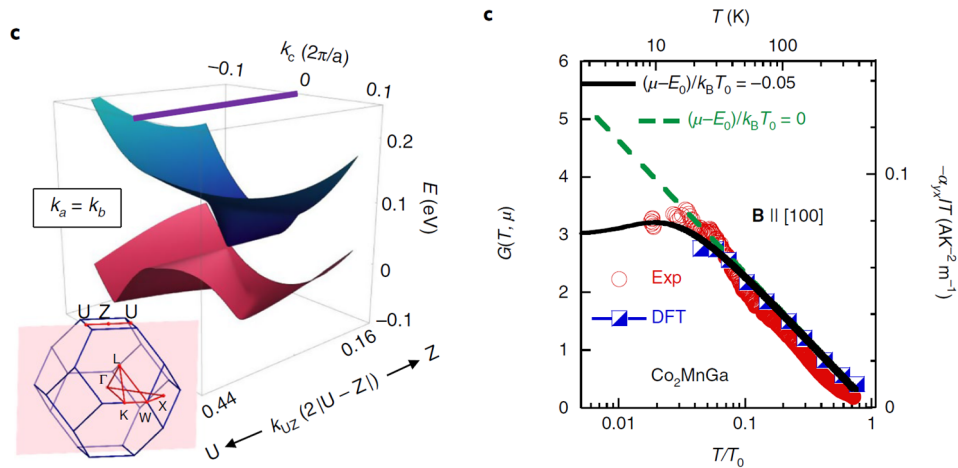


図 3.2.2 Co_2MnGa のもつ水平なバンド分散を持つワイルコーンの三次元バンド構造(左)

と、バルク単結晶における横熱電伝導度の量子臨界スケーリング(右)[3]。

3.3 結果と考察

MgO(001)基板上に、成膜温度を変えて Co_2MnGa を成膜することで、高温では結晶が規則化した $L2_1$ 構造、低温では Mn と Ga の配置がランダムになった $B2$ 構造となること、及び、 $L2_1$ 規則化した試料において、バルク単結晶と同等のホール抵抗率 ρ_{yx} が得られることが先行研究によりわかっている[46,47]。そこで我々は、成膜温度を室温から 600°C まで変えた Co_2MnGa 薄膜試料を MgO(001)基板上に 50 nm 作製し、フェルミ準位付近のトポロジカルなバンド構造をより強く反映する、異常ネルンスト効果を測定することで、規則度によるバンド構造の変化を検証した。

3.3.1 Co_2MnGa 薄膜の結晶構造の評価

MgO(001)基板上に作製した Co_2MnGa 薄膜の結晶構造を評価するため、XRD を用いて $\chi \sim 0^\circ$ 、及び 55° に傾けて 2θ - θ スキャンを行った。図 3.3.1 に示すように、 $\chi \sim 0^\circ$ の際にはすべての試料において $\text{Co}_2\text{MnGa}(002)$ 、及び (004) ピークが現れ、これらの試料は $B2$ 以上の規則度を持っていることがわかる。さらに $\chi \sim 55^\circ$ の際には、 500°C 以上で成膜した試料において $L2_1$ 規則化を示す超格子ピーク $\text{Co}_2\text{MnGa}(111)$ が確認された。

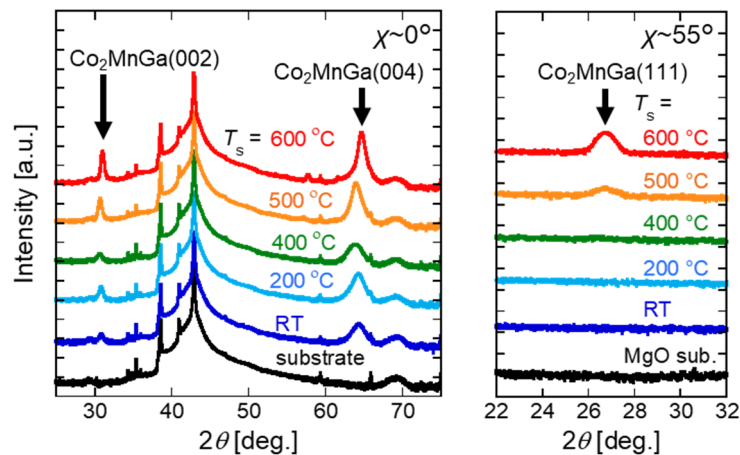


図 3.3.1 50 nm の Co_2MnGa 薄膜の 2θ - θ スキャンを行った場合の XRD パターン。左が

$\chi \sim 0^\circ$ 、右が $\chi \sim 55^\circ$ の場合。

さらに、図 3.3.2 に示すように、この試料に対して面内回転の ϕ スキャンを行ったところ、すべての試料において $\text{Co}_2\text{MnGa}\{202\}$ ピークが得られ、 500°C 以上で成膜した試料において $\text{Co}_2\text{MnGa}\{111\}$ ピークが得られた。また、これらのピークは 4 回回転対称性を持っていることから、 Co_2MnGa 薄膜はエピタキシャル成長していることがわかる。更に、 MgO 基板の $\text{MgO}\{202\}$ 及び $\text{MgO}\{111\}$ ピークの測定を行い図 3.3.2 に黒でプロットしたところ、 Co_2MnGa のピークに対して 45° ずれた位置にピークが確認された。

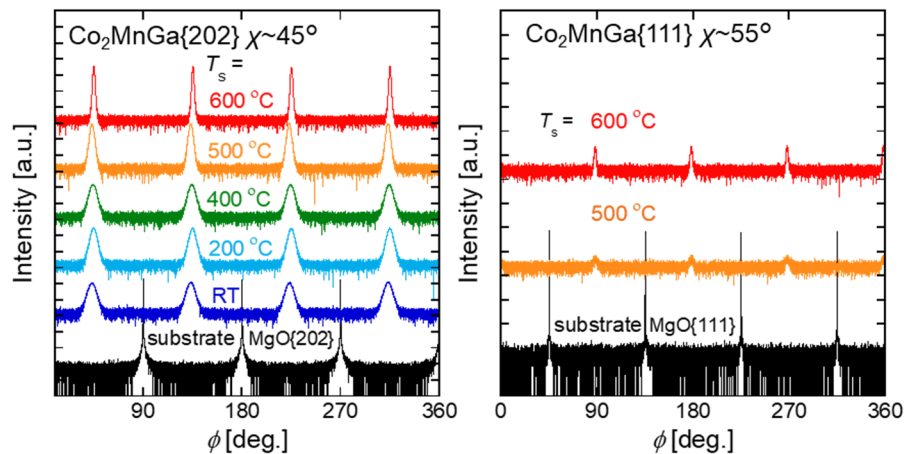


図 3.3.2 50 nm の Co_2MnGa 薄膜の ϕ スキャンを行った場合の XRD パターン。左が $\text{Co}_2\text{MnGa}\{202\}$ 、右が $\text{Co}_2\text{MnGa}\{111\}$ の場合。

以上のことから、 MgO 基板と Co_2MnGa 薄膜の結晶の方位関係は、図 3.3.3 に示すように、 $\text{Co}_2\text{MnGa}(001)[110] \parallel \text{MgO}(001)[100]$ となっていることがわかった。本研究においては、 $\text{MgO}[010] \parallel \text{Co}_2\text{MnGa}[110]$ 方向を x 軸、 $\text{MgO}[100] \parallel \text{Co}_2\text{MnGa}[\bar{1}10]$ 方向を y 軸、 $\text{MgO}[001] \parallel \text{Co}_2\text{MnGa}[001]$ 方向を z 軸として実験を行った。

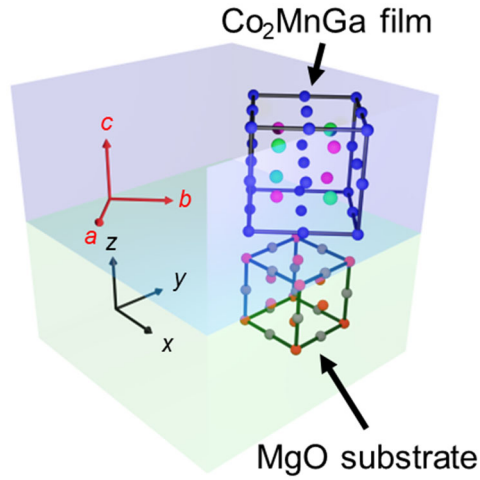


図 3.3.3 MgO 基板とエピタキシャル Co₂MnGa 薄膜の結晶方位。

さらに、図 3.3.1 に示したデータを用いて、Co₂MnGa 薄膜の規則度(S_{B2} および S_{L2_1})を式 (3.3.1)および(3.3.2)で示した Webster モデルの式[46,48,49]を用いて計算した。

$$S_{B2} = \sqrt{\frac{(I_{002}/I_{004})_{\text{experiment}}}{(I_{002}/I_{004})_{\text{simulation}}}} \quad (3.3.1)$$

$$S_{L2_1} = \frac{2}{3 - S_{B2}} \sqrt{\frac{(I_{111}/I_{004})_{\text{experiment}}}{(I_{111}/I_{004})_{\text{simulation}}}} \quad (3.3.2)$$

ここで、 I_{hkl} は得られた XRD ピークの積分強度である。計算結果を図 3.3.4 に示す。 S_{B2} についてはすべての試料において概ね 100 % 程度が得られた一方で、 S_{L2_1} については 500 °C で成膜した試料においては 70 %、600 °C で成膜した試料においては 90 %と、成膜温度を上昇させることで規則度が大きくなった。したがって、B2 構造から L2₁ 構造への規則化は 500 °C 付近から始まり、600 °C において十分に規則化することがわかった。

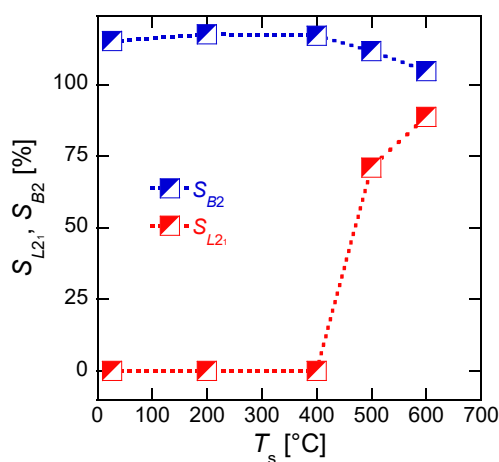


図 3.3.4 Co_2MnGa 薄膜の規則度の成膜温度依存性。

3.3.2 Co_2MnGa 薄膜の磁化の評価

作製した Co_2MnGa 薄膜の磁気特性を評価するため、SQUID、及び VSM を用いた磁化測定を行った。図 3.3.5 に示すのは室温で測定した Co_2MnGa 磁化の磁場依存性で、左が面直方向、右が面内方向に磁場を掃引したものである。面直 z 方向に磁場を印加した際に磁化を飽和させるには 1T 程度の磁場が必要であり、面内 x 方向に磁場を印加した際には垂直に磁化が反転した。したがって、今回作製した Co_2MnGa 薄膜は一般的な強磁性体で期待される形状磁気異方性と同様の、面内方向に磁化容易方向を持つことがわかった。また、600 °C で成膜した試料において $\sim 4 \mu_B/\text{f.u}$ の磁化が得られており、 Co_2MnGa 単結晶試料における先行研究[3]、及び価電子数 28 における Slater–Pauling 則[50]で見積もられる値とも一致する。

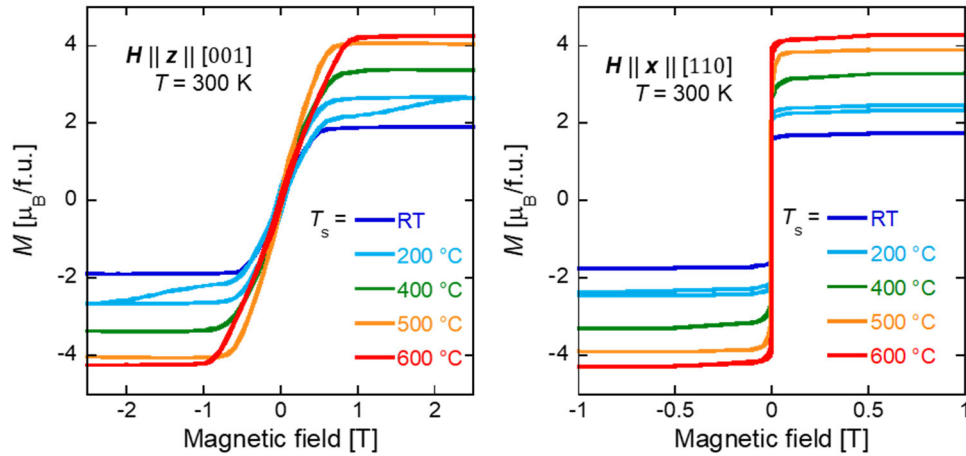


図 3.3.5 室温における 50 nm の Co_2MnGa 薄膜の磁化 M の磁場依存性。

これらの試料に対して、 x 方向に 100 mT の磁場を印加し、温度依存性の測定を行った。すべての試料に対して 350 K 以下の磁化を測定し、400 °C 以上の成膜温度の試料に対しては、成膜温度を超えない範囲でオープンオプションを用いて高温まで磁化の測定を行った。図 3.3.6 の左に測定した磁化の温度依存性を示す。また、低温(10 K)で飽和した磁化の大きさと、 $M(T) \propto (T_c - T)^\beta$ を用いてフィッティングした漸近キュリー温度 T_c を右の図に示す。ここで、 β は磁化の臨界指数であり、400、500、600 °C で成膜した試料は三次元 Ising モデル(~ 0.33)[51]や三次元 Heisenberg モデル(~ 0.37)[52]と同等の $\beta = 0.32(2)$ が得られた。磁化の大きさは成膜温度が上がるに連れて大きくなる傾向を示した。一方で、漸近キュリー温度は成膜温度 500 °C 以下で成膜した試料においては $T_c \sim 610$ K であり、600 °C で成膜した試料の $T_c = 660$ K にかけて明らかに変化するふるまいが見られた。600 °C で成膜した試料で見られた漸近キュリー温度は Co_2MnGa 単結晶(694 K[48])と近い値であり、同族元素で構成されるホイスラー合金である Co_2MnAl においても規則度が $L2_1$ から $B2$ に下がる際に漸近キュリー温度が下がる振る舞いが見られている[53]。したがって、漸近キュリー温度の成膜依存性は、XRD から得られた $B2$ から $L2_1$ への規則度の変化を支持するものである。

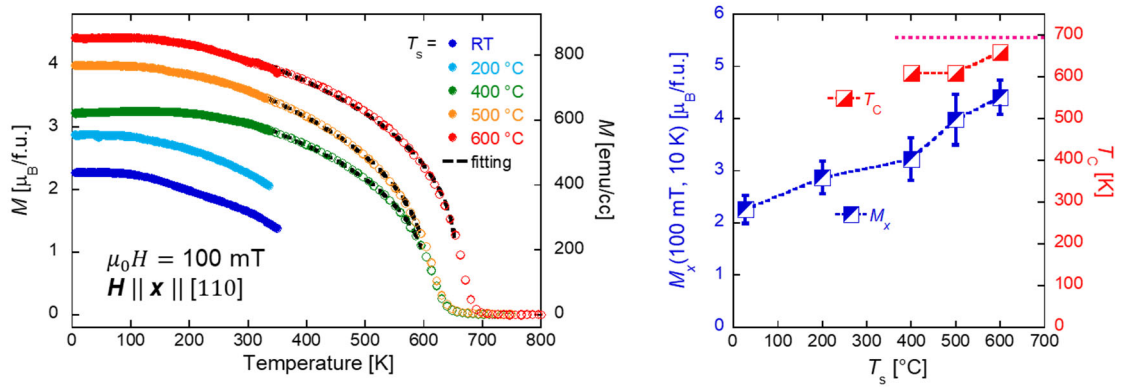


図 3.3.6 50 nm の Co_2MnGa 薄膜の磁化 M の温度依存性(左)、及び、低温における磁化 M と漸近キュリー温度 T_c の成膜温度 T_s 依存性。

3.3.3 Co_2MnGa 薄膜の輸送特性の評価

作製した Co_2MnGa 薄膜試料の電気輸送特性を評価するため、電気抵抗率 ρ_{xx} 、及びホール抵抗率 ρ_{yx} の温度依存性と磁場依存性を 4 端子法で測定した。

図 3.3.7 左に電気抵抗率の温度依存性を示す。600 °C で成膜した試料においては、室温において約 $140 \mu\Omega\text{cm}$ と他の試料に比べ半分程度の小さい電気抵抗率と、低温に向けて抵抗が低下する金属的な振る舞いが見られた。一方で、500 °C で成膜した試料の電気抵抗率は温度に対して横ばいで、400 °C 以下で成膜した試料においては低温で電気抵抗率が上昇する振る舞いが見られた。先行研究においても $B2$ 構造の Co_2MnGa が低温で抵抗率が上がる振る舞いは見られており[46,47]、 Co_2MnGa 薄膜の規則度の変化を裏付けるものだと考えられる。

また、図 3.3.7 右に示したホール抵抗率の磁場依存性より、磁化と同様に飽和磁場が 1 T 程度であることがわかる。その値については、400 °C 以上で成膜した試料においては、バルク単結晶と同程度の $\sim 15 \mu\Omega\text{cm}$ を示した。

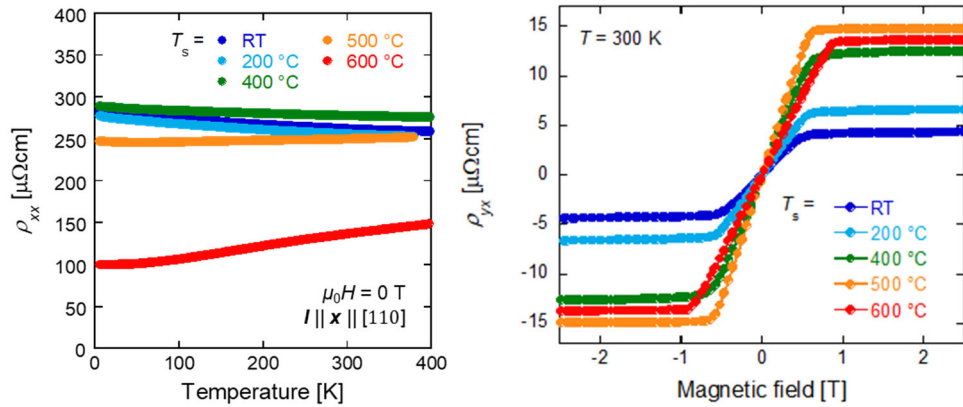


図 3.3.7 ゼロ磁場下における電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性(左)と、室温におけるホール抵抗率 ρ_{yx} の磁場依存性(右)。

一方で、図 3.3.8 左上に示すように、500 °C 以下で成膜した試料においては低温に向かってホール抵抗率が増加しているのに対して、600 °C で成膜した試料においては単調な変化ではなく、250 K 以下では低温で低下する振る舞いが見られた。そこで、この温度依存性の詳細と $B2$ 構造と $L2_1$ 構造における輸送特性の変化を議論するため、ホール伝導率 $\sigma_{yx} = -\rho_{yx}/\rho_{xx}^2$ を計算した。ホール伝導度で比較すると、図 3.3.8 左下と右下に示すように 600 °C で成膜した試料において他の試料の 3 倍以上の値を示しており、室温において -700 S/cm 、5 K において -1000 S/cm を超える大きな異常ホール効果が現れることがわかった。

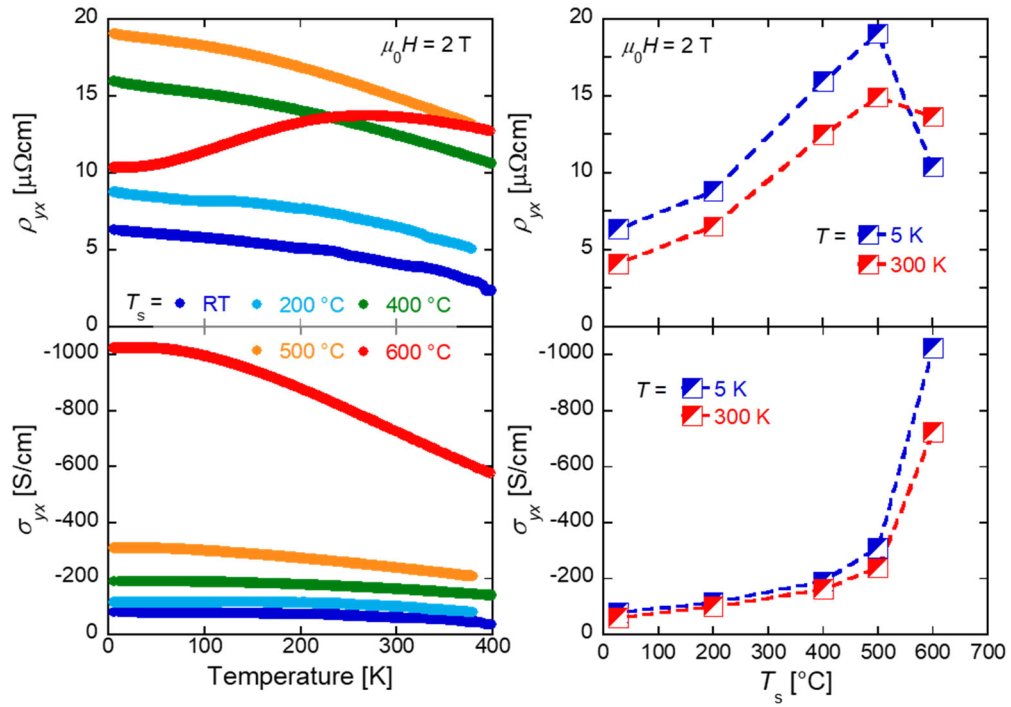


図 3.3.8 ホール抵抗率 ρ_{yx} とホール伝導度 σ_{yx} のそれぞれ温度、及び成膜温度 T_s 依存性。

さらに、作製した薄膜試料に対して熱電効果の測定を行った。図 3.3.9 左に示したのは 400 °C 以上で成膜した試料におけるゼロ磁場下でのゼーベック効果 S_{xx} の温度依存性で、Mott 則[54]に準じる、温度に対して線形でゼーベック効果が現れている。図 3.3.9 右に示したのは室温で測定した異常ネルンスト効果 S_{yx} の磁場依存性で、600 °C で成膜した試料において、巨大な $-5.5 \mu\text{V/K}$ の異常ネルンスト効果を示すことがわかった。

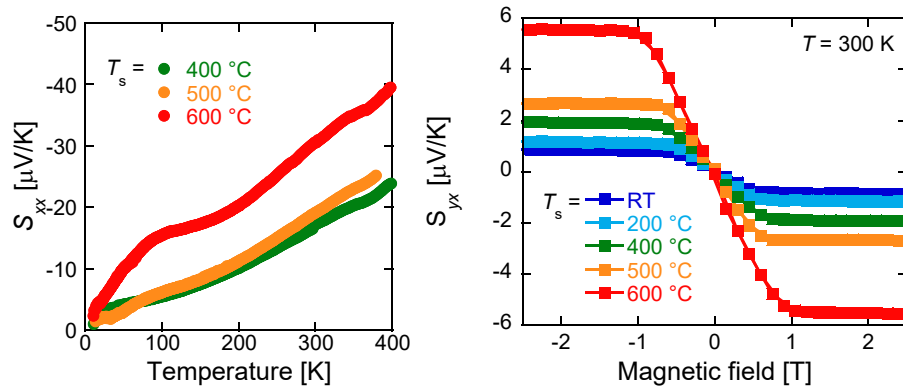


図 3.3.9 ゼロ磁場下におけるゼーベック係数 S_{xx} の温度依存性(左)と、室温における異常ネルンスト効果 S_{yx} の磁場依存性(右)。

また、この巨大な異常ネルンスト効果の寄与をより詳しく調査するため、印加磁場 2 T における異常ネルンスト効果の温度依存性を測定し、横熱電伝導度 $\alpha_{yx} = \sigma_{yy}S_{yx} + \sigma_{yx}S_{xx}$ を計算した。図 3.3.10 左上に示すように、低温から 300 K にかけて、異常ネルンスト効果は温度が高くなるときに増大することがわかる。図 3.3.10 右上と右下に示した異常ネルンスト効果と横熱電伝導度の成膜依存性に関しては、ホール伝導度と同様に成膜温度を高くすることで上昇し、特に 500 °C から 600 °C にかけて急激に増大するふるまいが見られた。さらに、図 3.3.10 左下に示すように、600 °C で成膜した試料においてのみ横熱電伝導度が 150 K 付近で -2.4 A/mK と大きなピークを示す振る舞いが見られており、 $L2_1$ 規則化によって巨大な異常ネルンスト効果が現れることを示唆している。

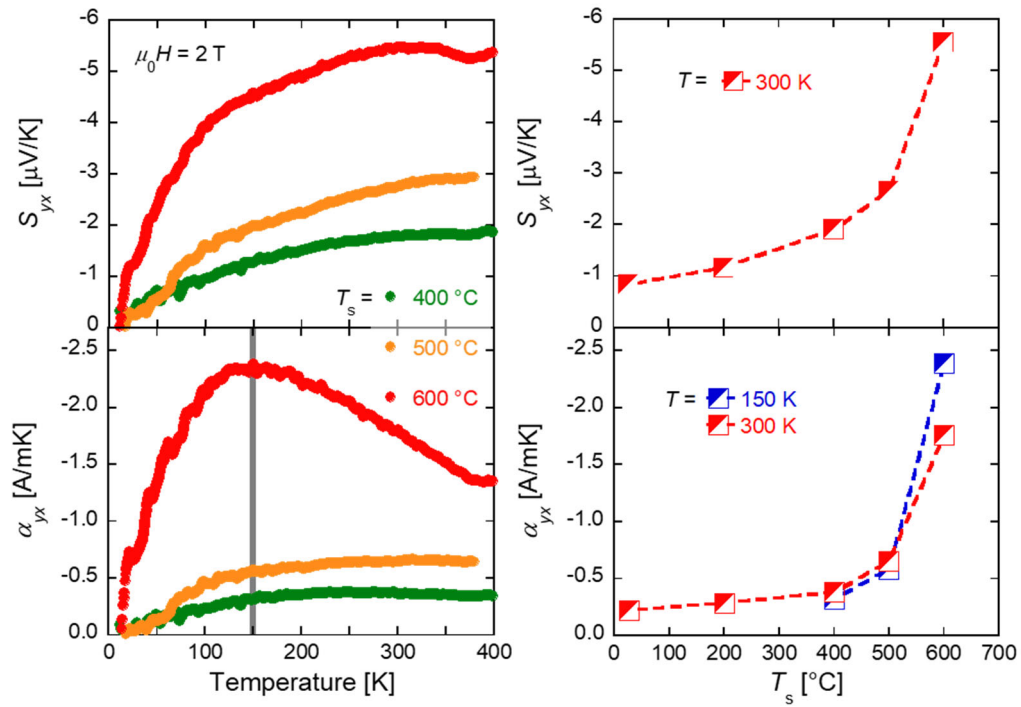


図 3.3.10 異常ネルンスト効果 S_{yx} と横熱電伝導度 α_{yx} のそれぞれ温度、及び成膜温度 T_s 依存性。

3.4 議論

3.4.1 $L2_1$ 規則化した Co_2MnGa 薄膜における輸送特性

磁性体に関する広い先行研究において、異常ホール効果の発生要因を議論するため、ホール伝導度と電気伝導度 $\sigma_{xx} = 1/\rho_{xx}$ のスケーリングが注目されている[55]。そこで、作製した Co_2MnGa 薄膜における異常ホール効果に与える内因性機構の寄与を調査するため、5 K で測定した電気伝導度とホール伝導度を、 Co_2MnGa 薄膜における先行研究(5 K: [44,46,56], 300 K: [45])、 Co_2MnGa のバルク単結晶[3]、 Co_2MnGa の DFT によって得られた理論値[3]、及び、Onoda らの計算[55]によって得られたモデル計算を図 3.4.1 の両対数グラフにプロットした。図 3.4.1 に示すように、成膜温度を変えて作製した試料群は、室温から 600 °C にかけて "bad-metal" 領域から "scattering-independent" 領域にまたがる位置にあるのと同時に、先行研究

の分布とも一致する。特に、600 °C で成膜した試料においては、 Co_2MnGa 薄膜の先行研究の中でも大きなホール伝導度を示し、バルク単結晶と DFT 計算による理論値に漸近する、内因性機構が支配的な領域に位置している。

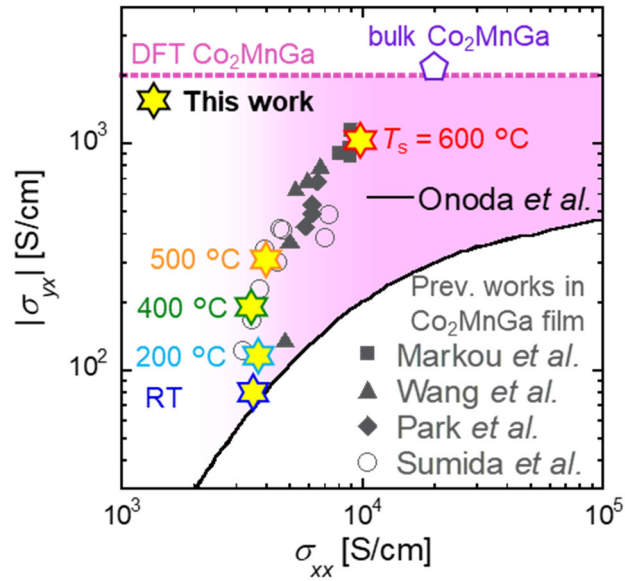


図 3.4.1 ホール伝導度 σ_{yx} と電気伝導度 σ_{xx} の両対数プロット。カラーの六芒星で示したのは本研究で作製した Co_2MnGa 薄膜の 5 K における値。灰色で示したのは Co_2MnGa 薄膜における先行研究[44-46,56]。五角形で示したのは Co_2MnGa バルク単結晶[3]。点線で示したのは DFT 計算によって求めた内因性ホール伝導度の理論値[3]。黒の実線で示したのは Onoda らによるモデル計算[55]。

また、ホール抵抗率 ρ_{yx} と電気抵抗率 ρ_{xx} の温度依存性において、外因性機構(α : スキュー散乱由来、 β : サイドジャンプ由来)と内因性機構($\gamma = -\sigma_{yx}^{\text{int}}$: ベリー曲率由来)が $\rho_{yx} = (\alpha\rho_{xx0} + \beta\rho_{xx0}^2) + \gamma\rho_{xx}^2(T)$ で分けられることが知られている(ρ_{xx0} は絶対零度における残留抵抗)[57,58]。そこで、 Co_2MnGa 薄膜試料において測定した値を用いて、ホール抵抗率対電気抵抗率の 2 乗にプロットを行い、低温側のデータに漸近するように線形フィッティングを行った。

図 3.4.2 左に示すように、高温領域においては逸脱するものの、低温領域においては同様の温度依存性を示し、成膜温度を高くすることで大きな傾き、すなわち内因性機構に由来する成分が大きくなっていることがわかる。さらに、図 3.4.2 右に示すようにこの傾き $-\gamma$ と 5 K において測定されたホール伝導度を重ねてプロットすると、その値はほとんど一致しており、 Co_2MnGa 薄膜において得られた異常ホール効果は内因性機構が支配的であることが示された。

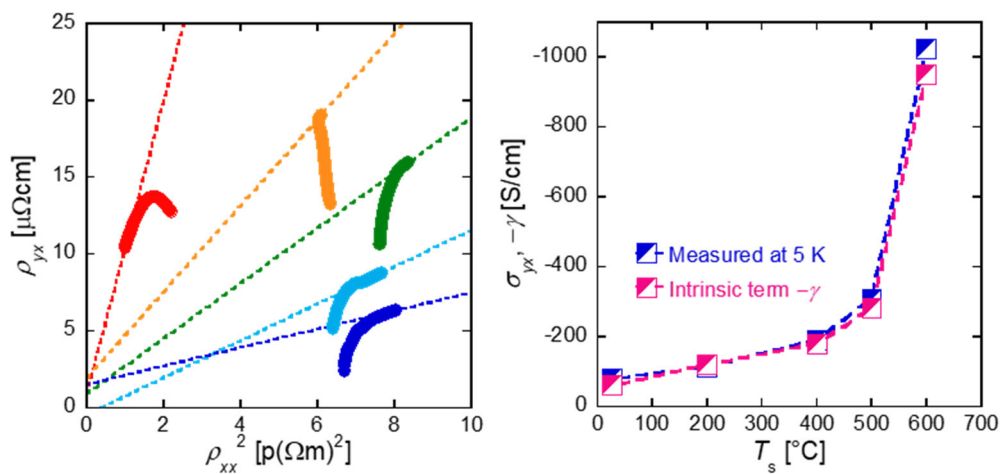


図 3.4.2 ホール抵抗率 ρ_{yx} 対電気抵抗率(の 2 乗) ρ_{xx}^2 プロット(左)。点線は低温で得られたデータを用いたフィッティングの結果。ホール伝導度と内因性機構に由来する成分との比較(右)。

したがって、高温で成膜した試料における異常ホール効果の増大は、 $L2_1$ 規則化に伴うトポロジカルバンド構造に由来するものだと考えられる。

先述の通り、ホール伝導度と横熱電伝導度は、内因性機構に寄与するベリー曲率 Ω_l を用いて、式(1.3.3)、及び式(1.3.4)で表される。また、リフシツの量子臨界相転移と呼ばれるワイルコーンが水平なバンド分散をフェルミ準位近傍で持つとき、大きなベリー曲率が発生するだけでなく、大きな状態密度と低温まで残るエントロピー密度によって、横熱電伝導度の温度依存性が $\alpha_{yx} \sim -T \log T$ となる特異的なスケーリングが現れることが予測されており、実際にバルク単結晶の

Co₂MnGa[3]や CoMnSb[42]において実際に観測されている。そこで、作製した Co₂MnGa 薄膜で得られた横熱電伝導度の温度依存性を縦軸 $-\alpha_{yx}/T$ 、横軸を温度 T の対数として図 3.4.3 にプロットしたところ、600 °C で成膜した試料においてのみ、40–400 K において大きな値を示す $-T \log T$ 依存性が現れた。したがって、高度に $L2_1$ 規則化した Co₂MnGa 薄膜試料でのみ内因性機構の輸送特性が見られていることから、Co₂MnGa が持つトポロジカルなバンド構造は $L2_1$ 規則化構造に由来するものであることが示された。

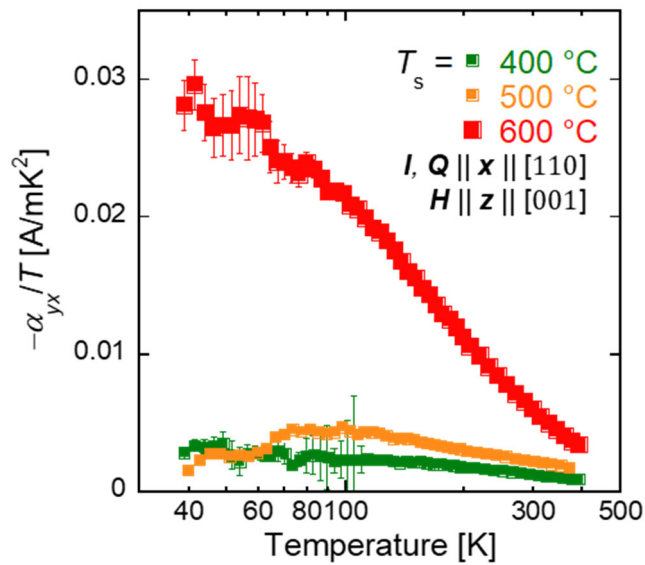


図 3.4.3 成膜温度 400 °C 以上で作製した Co₂MnGa 薄膜における温度 T で割った横熱電伝導度 α_{yx} の温度依存性。

3.3.4 原子配置を変えた際の Co₂MnGa のバンド構造の計算

ここで、水平なバンド分散を持つワイルコーンに由来する内因性機構による輸送特性と、Co₂MnGa の結晶における原子配置がバンド構造に与える影響に注目する。ここまでの議論において $L2_1$ 規則化構造が支配的な Co₂MnGa 薄膜試料において、横熱電伝導度の増大と $-T \log T$ スケールリングすることが確認されている。

第一原理計算を用いて、これらをより深く調査するため、原子配置による対称性の変化の導入を行う。 $L2_1$ 規則 Co_2MnGa の基本単位胞(面心立方格子: fcc)である菱面体を取り出し(図 3.4.4 左)、Mn と Ga の区別なく 2 つ接続した系を考えると、図 3.4.4 右のように、Mn もしくは Ga の入るサイトが 4 つ共面上にできる。

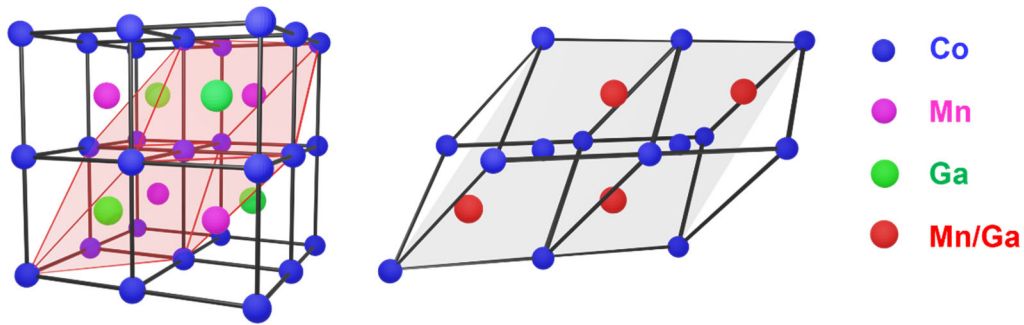


図 3.4.4 Co_2MnGa の単位胞(赤枠)を含む結晶構造(左)と Mn と Ga を区別せずに単位胞を 2 つ繋げた構造(右)。

次に、この 4 つのサイトのうち、Mn と Ga が 2 つずつ占有する際には、図 3.4.5 左に示した 6 パターンが考えられる。そのうち、赤、青、黄で示した 2 つずつのパターンについて、VESTA[59]を用いて粉末 X 線のシミュレーションを行ったところ、図 3.4.5 右に示すように赤は $L2_1$ 構造と同じパターンを示し、空間群は $Fm\bar{3}m$ である。また、青と黄は同じパターンで $L2_1$ 構造に由来する $\text{Co}_2\text{MnGa}(111)$ を含まず、 $B2$ 構造以下の対称性の構造に由来する(200)、(220)、(400)を示し、空間群は $R\bar{3}m$ である。そこで我々は第一原理計算を行う対象として、 $L2_1$ 相として $Fm\bar{3}m$ の構造を 1 つ(図 3.4.6 左)、quasi- $B2$ 相として $R\bar{3}m$ の構造から 1 つ選び(図 3.4.6 右)、OpenMX[60]を用いてスピン軌道相互作用を含むバンド構造と状態密度の計算を行った[61-63]。

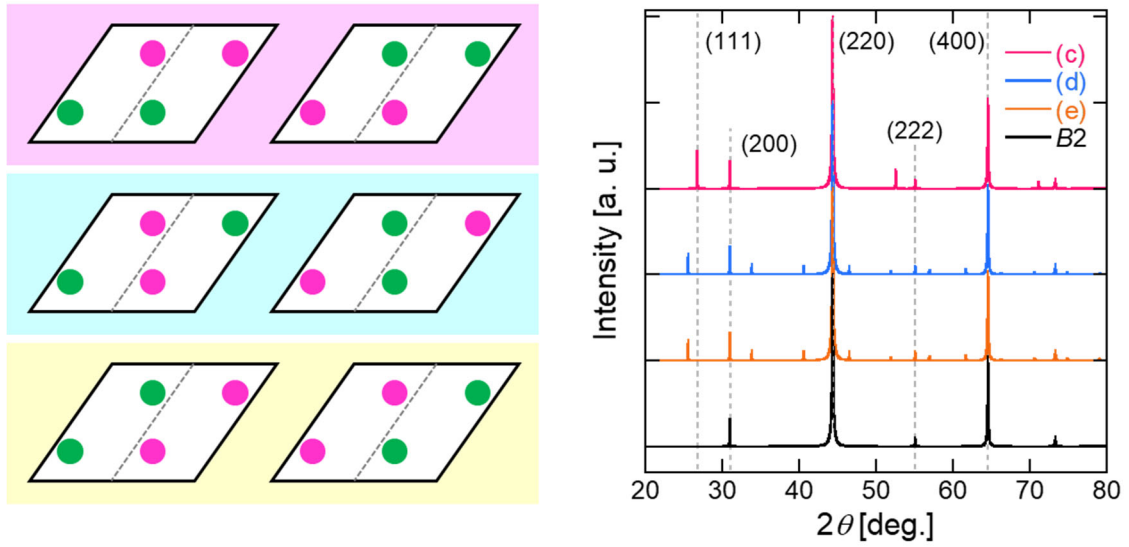


図 3.4.5 図 3.4.3 右に示した 4 つのサイトを Mn と Ga を 1 つずつ配置した場合の 6 パターン (左)と各色における粉末 X 線のシミュレーションパターン(右)。

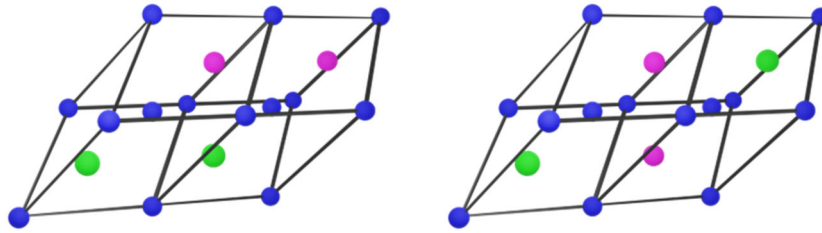


図 3.4.6 第一原理計算で用いた $L2_1$ 相(左)と quasi-B2 相(右)の結晶構造。

$L2_1$ 相と quasi-B2 相における、U-Z-U 線上のバンド構造を図 3.4.7 に示す。ここでは、quasi-B2 相のブリルアンゾーンの対称性が異なるので、比較を行うためにブリルアンゾーンの展開[64,65]を行い、fcc のブリルアンゾーンの U-Z-U 線に対応するバンド構造のプロットを行った。左に示した $L2_1$ 相のバンド構造においては、先行研究[3]と同様にフェルミ準位から $\sim +30$ meV の位置に水平なバンド分散を持つ線形交差が確認された。また、この線形交差の周りで三次元バンド構造を計算したところ、図 3.4.8 に示すように水平なバンド分散を持つワイルコーンが成立していることがわかった。一方で、quasi-B2 相においては水平なバンド分散を持つ線形交差バンドはなくなっていた。

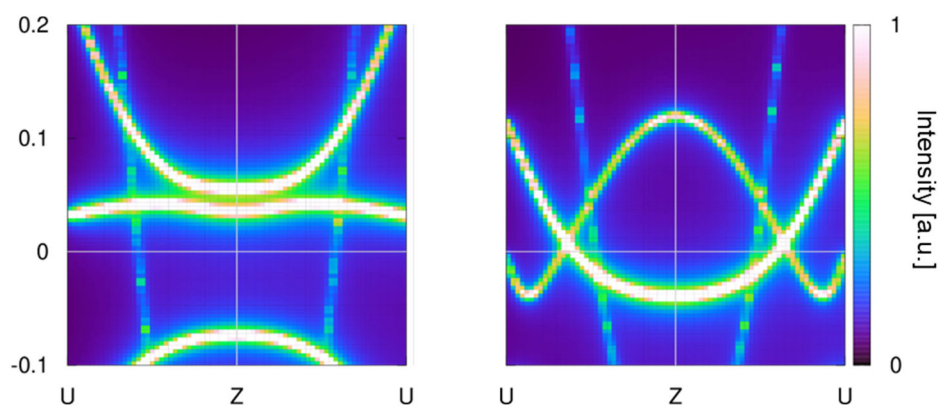


図 3.4.7 $L2_1$ 相(左)と quasi- $B2$ 相(右)における U-Z-U 線上のバンド構造。

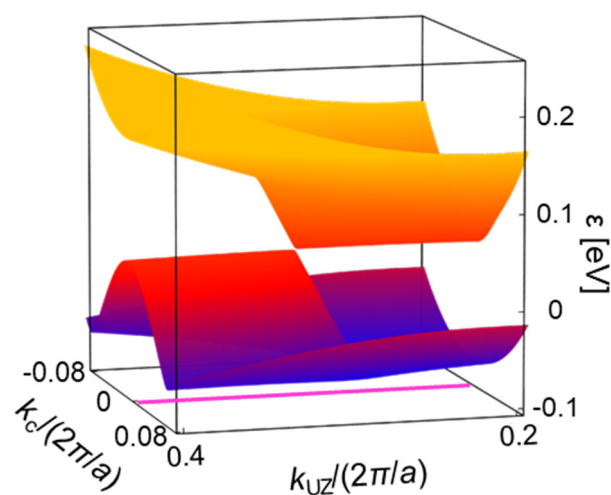


図 3.4.8 $L2_1$ 相における水平なバンド分散を持つワイルコーンの三次元バンド構造。

さらに、これらの 2 つの相に対してブリルアンゾーンの開の影響を受けない状態密度の計算も行ったところ、図 3.4.9 に示すように $L2_1$ 相においてはフェルミ準位近傍にスピン偏極した状態密度のピークがあるのに対して、quasi- $B2$ 相においてはスピン偏極も小さく、ピークが見られなかった。したがって、 Co_2MnGa の持つ水平なバンド分散を持つワイルコーンは $L2_1$ 規則化に由来していることが明らかになった。

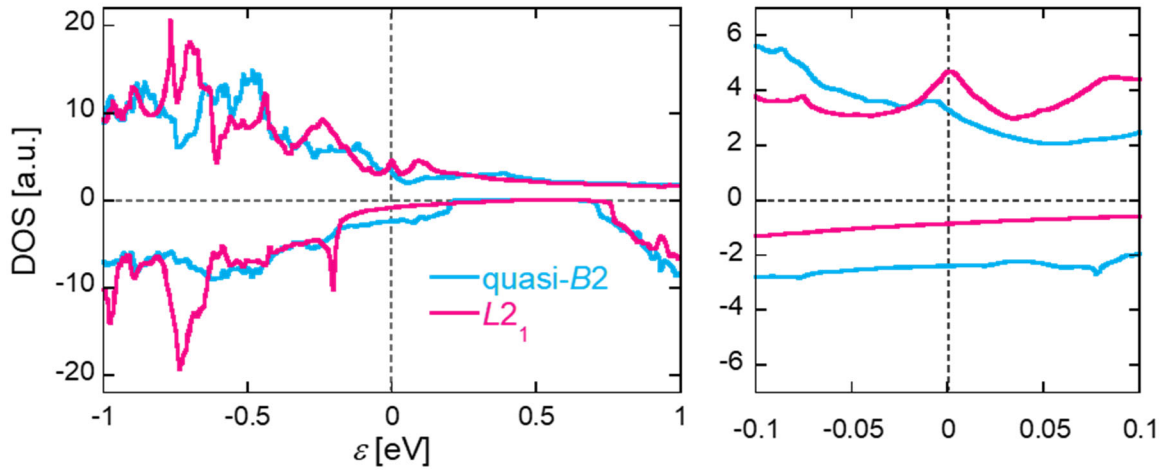


図 3.4.9 $L2_1$ 相、及び quasi-B2 相におけるスピン偏極状態密度。右はフェルミ準位付近における拡大図。

以上のことから、フェルミ準位近傍に type-I と type-II の中間状態であるワイルコーンが存在するリフシツの量子臨界相転移によって特徴的な $-T \log T$ の温度依存性を示す横熱電伝導度は、フェルミ準位近傍のトポロジカルバンド構造を検出するための効果的なプローブであることがわかった。そして我々の研究結果により、600 °C で成膜した $L2_1$ 相が支配的な Co_2MnGa 薄膜においてこの横熱電伝導度の特徴的な温度依存性が現れたことにより、ベリー曲率とフェルミ準位付近の状態密度を生み出すトポロジカルバンド構造には原子配置の影響が大きいことが確かめられた。

3.5 本章のまとめ

MgO 基板上にエピタキシャル成長させた、規則度の異なる Co_2MnGa 薄膜における輸送特性の研究から、以下の知見が得られた。

Co_2MnGa 薄膜を MgO(001)基板上にエピタキシャル成長させる際の基板温度(成膜温度)を変えることで、400 °C 以下では B2 構造、500 °C 以上では $L2_1$ 構造と、規則度の異なる薄膜試

料が得られた。作製した薄膜試料の磁化測定を行ったところ、600 °C で成膜した試料においてはバルク単結晶と同等のキュリー温度が得られ、500 °C 以下で成膜した試料においてはより低いキュリー温度が得られた。

異常ネルンスト効果の測定の結果、600 °C で成膜した試料において $-5.5 \mu\text{V/K}$ の巨大な異常ネルンスト効果が室温で観測された。また、異常ホール効果の測定を行った結果、ホール伝導度は成膜温度が高くなるごとに上昇し、600 °C で成膜した試料では低温において -1000 S/cm を超える大きな値が観測されただけでなく、バルク単結晶試料に準じる内因性機構に由来する電気輸送特性の振る舞いが観測された。さらに、横熱電伝導度に関しては 600 °C で成膜した試料でのみ $\alpha_{yx} \sim -T \log T$ の量子臨界スケーリングを示す特徴的な温度依存性が現れた。

輸送特性と規則度の関係をより明らかにするため、 $L2_1$ 相、及び Mn と Ga の位置を入れ替えた quasi-B2 相におけるバンド構造の計算を行ったところ、600 °C で成膜した Co_2MnGa 薄膜試料において見られた量子臨界スケーリングの起源となるフェルミ準位付近の水平なバンド分散を持つ線形バンド交差は $L2_1$ 相においてのみ観測された。

したがって、 Co_2MnGa における大きな異常ネルンスト効果と量子臨界スケーリングの起源となるトポロジカルバンド構造の存在には原子配置の規則度が重要であることを実験的かつ理論的に明らかにした。

第 4 章 サーモパイルを用いた熱電変換素子

4.1 本章の目的

第 3 章において 600°C で高温成膜を行うことで $L2_1$ 規則化し、フェルミ準位付近の水平なバンド分散を持つワイルコーンに由来する大きな異常ネルンスト効果を室温で示す Co_2MnGa 薄膜が得られた。

本章では、異常ネルンスト効果を用いた熱電変換素子の実用化を目的として、得られた Co_2MnGa 薄膜を用いて微細加工を施し、サーモパイルの作製を行った。さらに、熱流センサ、及び $\mu\text{-TEG}$ としての性能の評価を行い、先行研究やゼーベック効果を用いた熱電変換素子と比較を行った結果を以下で報告する。

4.2 先行研究

現在実用化されている熱電変換素子はゼーベック効果を用いたものであり、変換効率が小さかった異常ネルンスト効果を用いたものは製品化されていなかった。一方で、近年のトポロジカルバンド構造に着目した材料研究が行われる中で、 Co_2MnGa を始めとする大きな異常ネルンスト効果を示す物質が多数見つかった[2-10]。それによって、異常ネルンスト効果を用いた熱流センサの開発も進められている[16,66-70]。しかし、これらの先行研究においては研究段階の開発であり、異常ネルンスト効果が十分に大きくない、もしくは冗長性をもたせたデバイス設計によって、いずれも同程度の大きさのゼーベック効果を用いた熱流センサに比べ 1 桁ほど小さいセンサ感度を示している。また、デバイス評価においてもセンサ感度の測定にとどまっており、実用化に向けた分解能などのデバイス性能について詳細に調べられた先行研究はまだない。

さらに、異常ネルンスト効果は微小領域で発電する $\mu\text{-TEG}$ [17]としての活用も期待されている。現在広く使われている熱電変換材料である Bi-Te 系を用いたものや、MEMS(微小電気機

械システム)技術を用いて立体的な微細加工を施した Si 系材料を用いたものにおいて、特性発電容量は最大 $\sim 100 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}^2$ 程度が得られている[18-23]。一方で、異常ネルンスト効果を用いた $\mu\text{-TEG}$ 素子においては薄い薄膜試料を用いることで、より大きな特性発電容量が得られることが期待されており、 Fe_3Ga の物性値を用いて $\Gamma_{\text{p,ANE}} = l_{\text{total}} w S_{yx}^2 / 4 t \rho A$ より算出すると、 $324 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}^2$ とゼーベック効果に比べて非常に大きな値が示されている[6]。さらに、第 3 章にて得られた異常ネルンスト効果の大きさ($S_{yx} = -5.5 \mu\text{V}/\text{K}$)、電気抵抗率($\rho = 140 \mu\Omega\text{cm}$)を当てはめて同様に計算すると約 $400 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}^2$ が期待され、最大の特性発電容量を示すと考えられる。

4.3 結果と考察

4.3.1 面直方向に熱流を印加した場合の異常ネルンスト効果の評価

3.3.3 項において異常ネルンスト効果を測定した、面内方向に熱流を印加($\mathbf{Q} \parallel \mathbf{x} \parallel [110]$)し面直方向に磁場を印加($\mathbf{H} \parallel \mathbf{z} \parallel [001]$)する測定方法の他に、実際に熱流センサなどで使われている面直方向に熱流を印加 ($\mathbf{Q} \parallel \mathbf{z} \parallel [001]$)し面内方向に磁場を印加($\mathbf{H} \parallel \mathbf{y} \parallel [\bar{1}10]$)する測定方法が考えられる。前者の測定においては、出力される電圧 V と面内方向の温度差 ΔT を測定し、試料の形状(温度計間の距離 l 、横方向電極間の距離 w)を用いることで、定量的な物性値 $S_{yx} = (V_y l) / (\Delta T_x w)$ を評価することができるが、後者の測定においては数十 nm しかない膜厚 t の薄膜上下の温度差を測定するのは難しく、 $S_{xz} = (V_x t) / (\Delta T_z l)$ を定量的に評価することはできなかった。

一方で、異常ネルンスト効果を用いた熱流センサの出力電圧 V_x は印加熱流 q_z 、面直方向の熱伝導度 κ_{zz} 、及びサーモパイルの総長 l_{total} を用いて $V_x = (S_{xz} / \kappa_{zz}) l_{\text{total}} q_z$ と表すことができ、単位熱流あたりの出力電圧を試料総長で割った値 $V_x / (l_{\text{total}} q_z) = E_x / q_z = S_{xz} / \kappa_{zz}$ は印加さ

れる熱流を定量的に評価することで測定可能である。そこで、本研究においては、横熱電起電力 $E_x/q_z = S_{xz}/\kappa_{zz}$ [(V/m)/(W/m²) = Vm/W] を用いて異常ネルンスト効果の比較・評価を行った。

図 4.3.1 に作製した Co₂MnGa 薄膜に対して面直方向に室温下で熱流を印加した場合の横熱電起電力の磁場依存性を示す。また参考として、同じく MgO(001) 基板上に作製した α -Fe 薄膜を測定した結果を併記した。600 °C で成膜した試料においてはゼロ磁場で α -Fe 薄膜 (0.01 μ Vm/W) の 40 倍である 0.40 μ Vm/W の横熱電起電力と、6 mT の保磁力を持つヒステリシスが観測された。また、この値は先行研究[6]における Fe₃Ga 薄膜(0.23 μ Vm/W)の約 2 倍と薄膜試料の中で最大である。

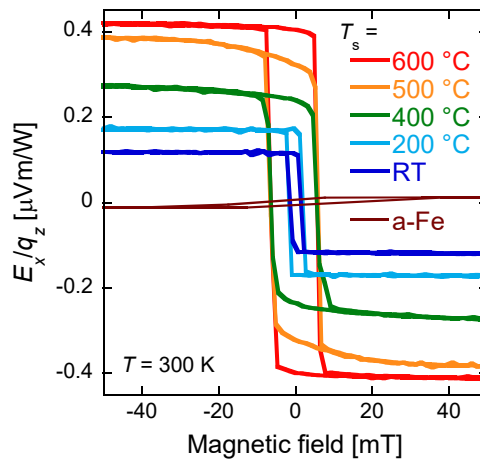


図 4.3.1 室温における Co₂MnGa 薄膜、及び α -Fe 薄膜の横熱電起電力 E_x/q_z の磁場依存性。

このとき、熱伝導度がバルク単結晶と同じ $\kappa_{zz} = 20$ W/mK と仮定すると、 $S_{xz} = \kappa_{zz}(E_x/q_z)$ より 600 °C 及び 500 °C で成膜した試料の異常ネルンスト効果はそれぞれ -8.4 μ V/K、 -7.7 μ V/K と見積もられるが、面内方向に熱流を印加した際に得られた異常ネルンスト効果 $S_{yx} = -5.5$ μ V/K、 -2.5 μ V/K と比べると大きく見積もられてしまった。また、図 4.3.2 の赤で示

した横熱電起電力の成膜温度依存性は、図 3.3.10 右上で示した S_{yx} の成膜温度依存性の振る舞いと大きく異なっているが、 Co_2MnGa のバルク単結晶における異常ネルンスト効果の結晶方位依存性は小さく等方的である[3]ことから、面直方向に熱流を印加した場合において S_{xz} が特に 500°C で成膜した試料において増加したとは考えづらい。一方で、 Co_2MnGa 単結晶で測定された熱伝導度 20 W/mK は電気伝導度の高い金属において見られる Wiedemann–Flanz 則($\kappa_{\text{WF}} = \sigma L_{\text{WF}} T$; $L_{\text{WF}} = \pi^2 k_B^2 / 3e^2 \sim 2.44 \times 10^{-8}\text{ W}\Omega/\text{K}^2$ 、 Co_2MnGa バルク単結晶において $\sigma = 8,333\text{ S/cm}$)で期待される電子の寄与 $\kappa_{\text{WF}} \sim 6\text{ W/mK}$ よりも 3 倍以上大きいことから、フォノンによる寄与が大きいことが予想される。そこで、 Co_2MnGa 薄膜における異常ネルンスト効果が等方的である($S_{xz} = S_{yx}$)と仮定して、熱伝導度 $\kappa_{zz} = S_{yx} / (E_x / q_z)$ の見積もりを行った。図 4.3.2 の青に示すように、見積もられた伝導度は 600°C で成膜した試料においては 13 W/mK 、 500°C 以下で成膜した試料においては 7 W/mK と、明確な差が見られた。これは、 Co_2MnGa 薄膜の原子配置の規則度がフォノン伝導にも大きな影響を与えていると考えられ、輸送特性の結果とも整合する振る舞いである。

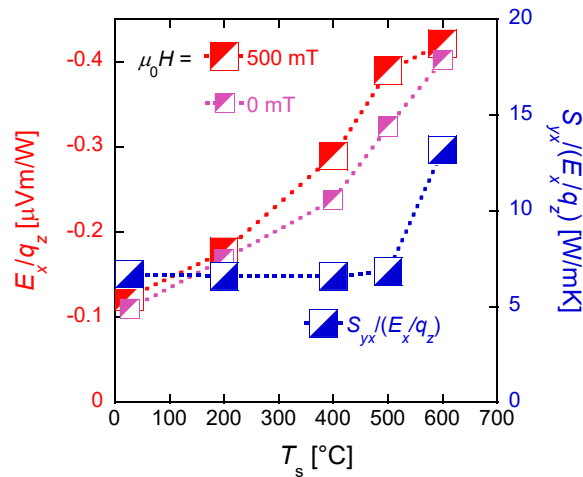


図 4.3.2 横熱電起電力 E_x/q_z と見積もられた熱伝導度 κ_{zz} の成膜温度 T_s 依存性。

4.3.2 Co₂MnGa 薄膜を用いた熱流センサの評価

上記の実験により得られた、巨大な異常ネルンスト効果を示す薄膜試料を用いた熱電変換素子を実現するため、サーモパイル構造の作製を行った。また、サーモパイルを作製するに当たって、素子の抵抗値を小さくするため、膜厚を4倍にした200 nmのCo₂MnGa薄膜試料を600 °Cの成膜温度で作製した。図4.3.3に作製した50 nm、及び200 nmのCo₂MnGa薄膜における異常ネルンスト効果(左)と横熱電起電力(右)を示す。異常ネルンスト効果においては、50 nm から200 nm にかけて、膜厚による変化はなく、同じ値(−5.5 μV/K)を示した。また、横熱電起電力には、200 nm 成膜した試料において磁場下で 0.45 μVm/W、ゼロ磁場で 0.44 μVm/W と大きな値が得られた。これは結晶成長する際、結晶成長方向に結晶粒ができるなど、面直方向の熱伝導度が50 nmの試料に比べてやや小さく(〜12 W/mK)なっていることが考えられる。保磁力については4 mT と小さくなっており、膜厚を大きくしたことによって、形状磁気異方性に由来する面内方向の磁化の向き易さが弱くなっていることが考えられる。

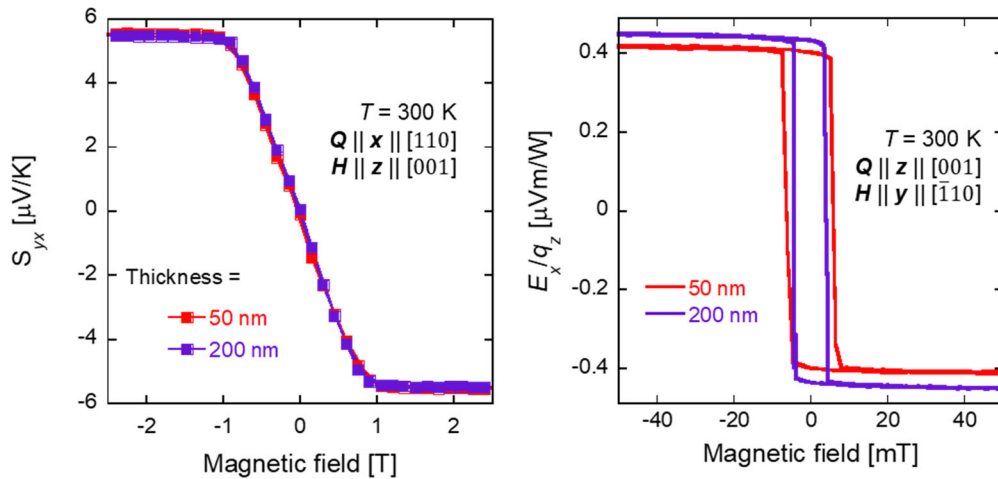


図 4.3.3 室温で測定した 50 nm、及び 200 nm の Co₂MnGa 薄膜における異常ネルンスト効果 S_{yx} (左)と横熱電起電力 E_x/q_z (右)の磁場依存性。

以上により、膜厚を大きくしても異常ネルンスト効果の特性が変化しないことが確認できたので、この 200 nm の Co_2MnGa 薄膜試料を用いてサーモパイルの作製を行った。マスクレスフォトリソグラフィーと Ar イオンミリングを用いて、幅 20 μm 、長さ 16 mm の Co_2MnGa 細線を 350 本作製し、それを直列接合するような $\text{Au}(300\text{ nm})/\text{Ti}(4\text{ nm})$ のパターンをフォトリソグラフィーとリフトオフで作製した。うち 2 箇所の断線箇所の修復を行い、330 本分の総長 5.28 m のサーモパイルを $20\times 20\text{ mm}^2$ の基板上に作製することに成功した。図 4.3.4 に Co_2MnGa 薄膜を用いて作製したサーモパイルの写真を示す。

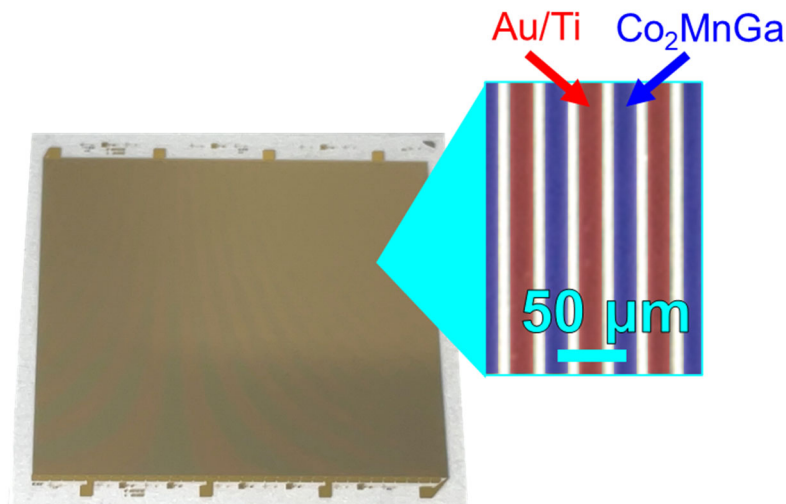


図 4.3.4 Co_2MnGa 薄膜を用いたサーモパイルの写真。右はその拡大図。

作製したサーモパイルの熱流に対する出力電圧を測定し、熱流センサ感度の測定を行った。図 4.3.5 左に示すように、 1.78 kW/m^2 の熱流を印加した時、100 mT の磁場下で 4.3 mV、ゼロ磁場においても 2.3 mV と大きな信号が得られることがわかった。また、印加する熱流を変えて測定を行ったところ、図 4.3.5 右に示すように線形性のいい電圧–熱流特性が得られ、フィッティングを行った結果、100 mT においては $2.4\text{ }\mu\text{V}/(\text{W/m}^2)$ 、ゼロ磁場においては $1.3\text{ }\mu\text{V}/(\text{W/m}^2)$ の感度が得られた。図 4.3.3 に比べ、飽和値に対してゼロ磁場における信号の大きさが小さくなっている理由としては、微細加工を行って細線に加工することで、膜厚に対する最線幅の比

率が小さくなったことで、面内方向に反磁場がかかりにくい薄膜の形状磁気異方性から、棒状試料で見られる短手方向に反磁場がかかる影響が現れていることが考えられる。実際、強磁性体を用いたサーモパイルの先行研究においても同様の振る舞いが観測されている[67,68]。

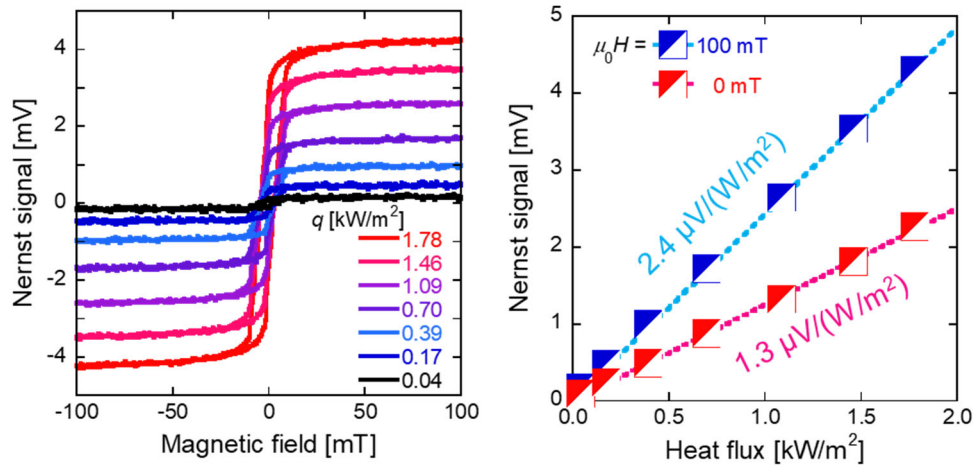


図 4.3.5 室温で測定したサーモパイルのネルンスト電圧の磁場依存性(左)と印加熱流依存性(右)。

今後のサーモパイルの開発においては、面内の磁化が残る最適な細線幅に調整する、結晶磁気異方性などを用いて面内を磁化容易方向にする、反磁場が小さい反強磁性体を用いる[16]等、短手方向を磁氣的に硬くすることで飽和磁場で値に近い熱流センサ感度の実現を目指すことが重要である。

さらに、このサーモパイルのデバイス特性をより細かく評価するため、熱流センサの分解能の算出を行った。熱流センサの分解能 $[(\text{W}/\text{m}^2)/\sqrt{\text{Hz}}]$ は、ノイズ電圧 $[\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}]$ をセンサ感度 $[\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)]$ で割った値として求めることができる。ノイズ電圧の発生要因としては熱雑音、計測ノイズ、環境ノイズ等が考えられる。

今回作製したサーモパイルの抵抗値は $2.7 \text{ M}\Omega$ と大きく、電気抵抗に由来する熱雑音が支配的だと仮定して、ノイズ電圧はボルツマン定数 k_B 、温度 T 、素子の抵抗値 R から熱雑音の

$\sqrt{4k_BTR}$ を用いて計算した。熱雑音の大きさは $211 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ であり、ゼロ磁場におけるセンサ感度 $1.3 \text{ } \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ を用いて熱流分解能は $0.16 (\text{W}/\text{m}^2)/\sqrt{\text{Hz}}$ が得られた。

4.3.3 発電デバイスとしてのサーモパイルの評価

異常ネルンスト効果を用いたサーモパイルは、微小領域で熱から電力を生み出す μ -TEG 素子としての活用も期待されている。 μ -TEG 素子の性能指数として、特性発電容量 $\Gamma_p = P_{\text{MAX}}/A\Delta T^2$ が挙げられている[17]。ここで、 P_{MAX} は最大発電量、 A はデバイス面積、 ΔT はデバイス上下の温度差である。ゼーベック効果を用いた先行研究においては、Bi-Te 合金を用いたデバイス[20]や、MEMS 技術を用いて加工したシリコンベースのデバイス[23]においては最大 $100 \text{ } \mu\text{W}/(\text{K}^2\text{cm}^2)$ 程度が観測されている。

そこで、印加熱流を $1.78 \text{ kW}/\text{m}^2$ に固定し、サーモパイルと電氣的に並列接続した抵抗器の抵抗を変えながら抵抗器の間の電圧を測定することで発電電力量の測定を行った。図 4.3.6 に示した電力-電流-電圧(P - I - V)特性より、最大発電量と開回路電圧はそれぞれゼロ磁場で 0.5 pW と 2.5 mV 、 100 mT で 1.7 pW と 4.3 mV であることがわかった。したがって、特性発電容量は、面直方向の熱伝導度 κ_{zz} と膜厚 t を用いて $\Gamma_{p,\text{ANE}} = P_{\text{MAX}}\kappa_{zz}^2/At^2q_z^2$ よりゼロ磁場で $140 \text{ } \mu\text{W}/(\text{K}^2\text{cm}^2)$ 、 100 mT においては $510 \text{ } \mu\text{W}/(\text{K}^2\text{cm}^2)$ であることがわかった。この大きさは図 4.3.7 に示すように、ゼーベック効果を用いた μ -TEG 素子[18-23]よりも大きく、物性値から異常ネルンスト効果の $\Gamma_{p,\text{ANE}}$ を求めた先行研究[6]の値も上回る、最大の値である。

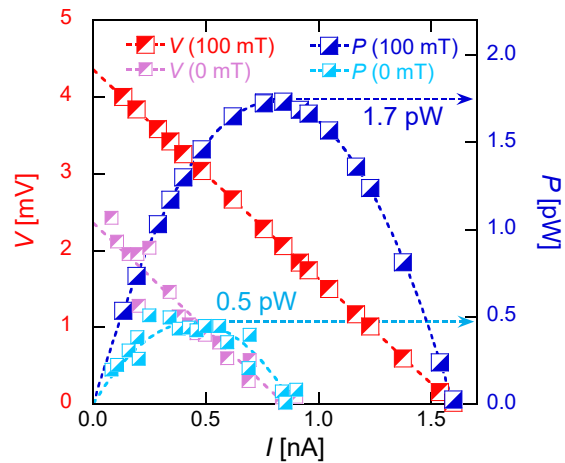


図 4.3.6 Co_2MnGa 薄膜を用いたサーモパイルにおける P - I - V 特性。

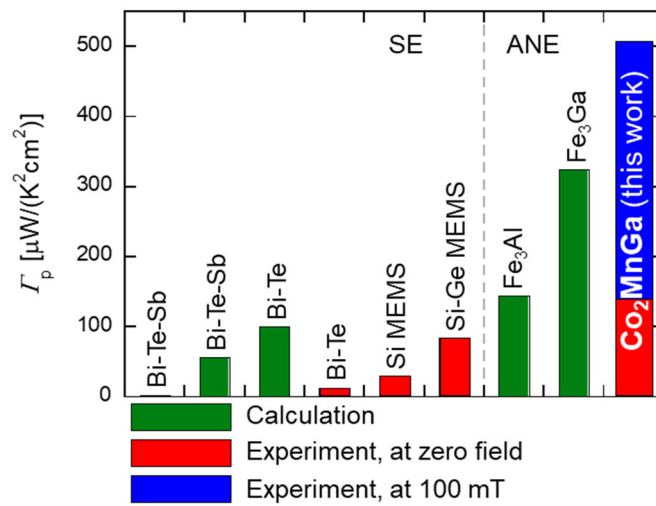


図 4.3.7 μ -TEG デバイスにおける特性発電容量 Γ_p の比較。緑で示したものは物性値を用いて算出したもの、赤で示したものはデバイスにおける Γ_p をゼロ磁場で実験的に測定したものの、青で示したものはデバイスにおける Γ_p を 100 mT の磁場下で実験的に測定したものの。データは左から、Bi-Te-Sb[19]、Bi-Te-Sb[18]、Bi-Te[20]、Bi-Te[21]、Si MEMS[22]、Si-Ge MEMS[23]、 Fe_3Al [6]、 Fe_3Ga [6]、 Co_2MnGa (本研究)。

また、この特性発電容量は異常ネルンスト効果を用いることで大きくするだけでなく、その大きさは出力電圧を変えずに厚さを調整できるという利点がある。ゼーベック効果においては、

出力電圧が厚さに比例し特性発電容量が厚さに反比例することから、同時に大きくすることができない。一方で異常ネルンスト効果においては、出力電圧は面内方向の細線総長に比例し特性発電容量は厚さに反比例するので、図 4.3.8 に示すように長さや厚さを独立に操作することができる。現在 DC-DC 昇圧回路を自己駆動するためには、10 mV 以上の電圧が必要であり、ゼーベック効果においてはゼーベック効果においては厚さを大きくして電圧を稼ぐ必要があり、厚さの自由度が低い。しかし、異常ネルンスト効果においてはデバイスの長さで出力電圧を稼ぐ事ができることに併せて、平面上に効率的な信号積算ができる回路を作ることができるので様々なデバイスの中に組み込むことができる薄膜こそが μ -TEG に適している。

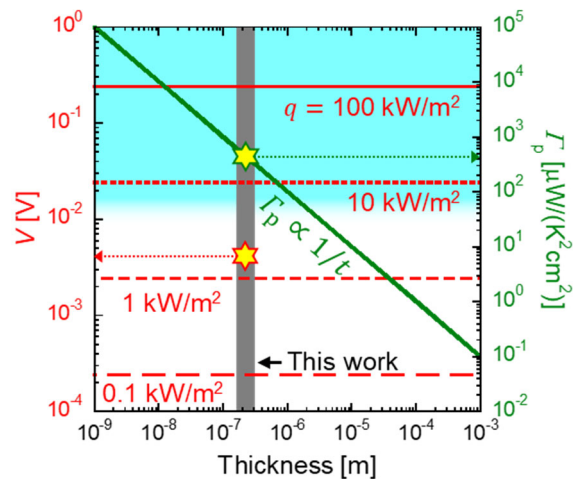


図 4.3.8 μ -TEG 性能(出力電圧 V と特性発電容量 Γ_p)の膜厚スケーリング。六芒星で示したのは今回の測定結果。

4.3.4 Cu-Ni 電極を用いたゼーベック効果の打ち消し

上記の実験においては、異常ネルンスト効果に着目するために磁場掃引を行って磁化反転した信号に由来する反対称成分のみを抜き出して議論していた。一方で、実際の熱流の計測においては、面直方向のみではなく面内方向にも温度分布が存在し、それに伴うゼーベッ

ク効果が発生する。それによって、図 4.3.9 左上に示すように、測定環境においては面内の温度勾配に起因した出力信号が重畳してしまう。したがって、計測面に温度ムラが存在する場合、ゼロ磁場での測定の際には面直方向の熱流のみを取り出すことができないといった問題があった。それを解消するため、先行研究では同程度のゼーベック係数を示す材料を配線材料として用いることでゼーベック効果を打ち消す試みが行われ、面内方向に温度差がある状態においても異常ネルンスト効果に由来する信号を取り出すことに成功している(図 4.3.9 右上)[70]。特に Cu-Ni 合金は比較的電気伝導度が高く、組成によって $-35 \mu\text{V/K}$ から $+2 \mu\text{V/K}$ まで幅広くゼーベック係数を調整することができることから、本研究では、200 nm の Co_2MnGa 薄膜のゼーベック係数と同程度になる Cu-Ni 合金薄膜を作製し、これをサーモパイルの電極材料として用いた。

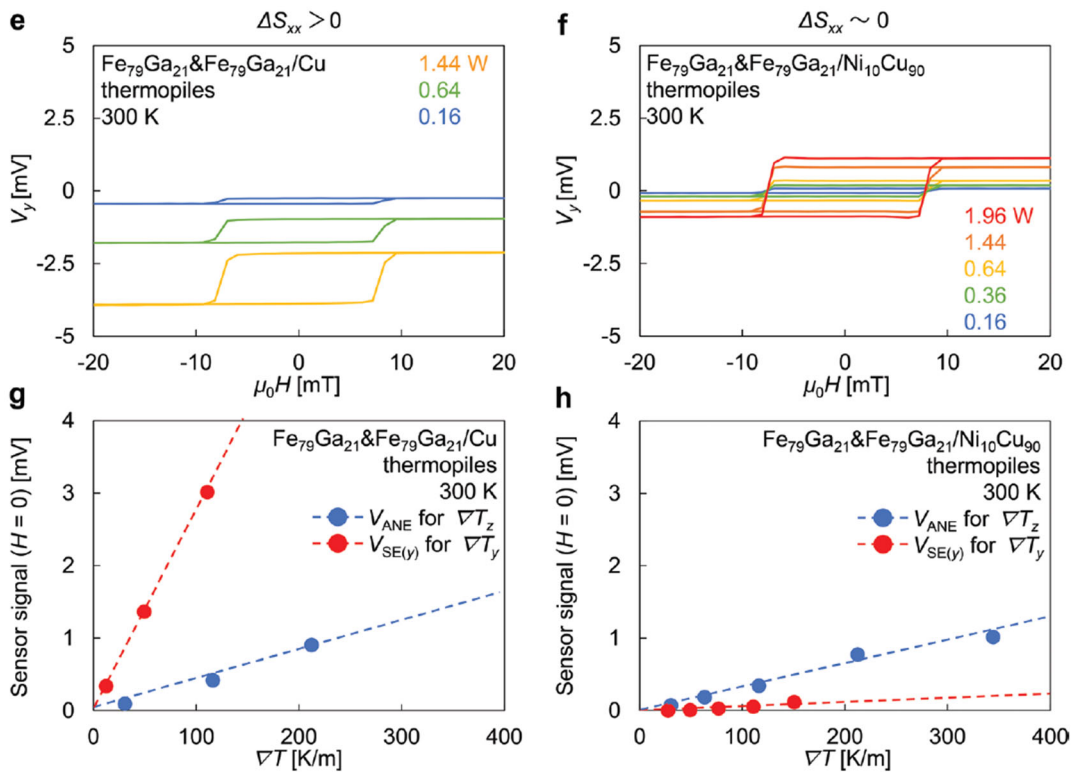


図 4.3.9 面内方向に温度差をつけた状態で測定した熱流センサの出力特性。左上は電極材料に Cu を用いた熱流センサにおける出力信号 V_y の磁場 $\mu_0 H$ 依存性。右上は電極材

料に $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{90}$ 合金を用いた熱流センサにおける出力信号 V_y の磁場 $\mu_0 H$ 依存性。左下、及び右下はそれぞれ Cu、及び $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{90}$ 合金を配線材料に用いた熱流センサにおける異常ネルンスト効果に由来するゼロ磁場の反対称成分の温度勾配 ∇T 依存性(青)とゼーベック効果に由来する対称成分の温度勾配 ∇T 依存性(赤)[70]。

図 4.3.10 に室温で測定した、MgO 基板上に成膜した 200 nm の Co_2MnGa 薄膜におけるゼーベック係数の磁場依存性を示す。この薄膜におけるゼーベック係数は $-26 \mu\text{V/K}$ であり、先行研究で示された Cu-Ni 合金の組成比でカバーできる範囲であることが考えられる。

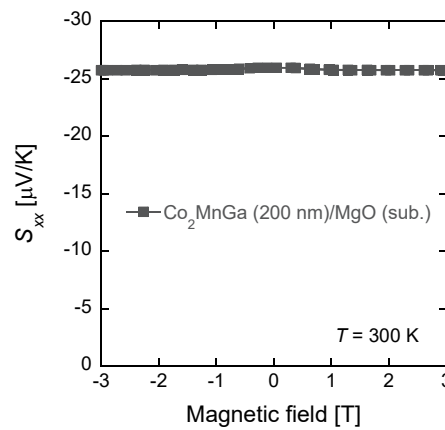


図 4.3.10 MgO 基板上に成膜した 200 nm の Co_2MnGa 薄膜におけるゼーベック係数 S_{xx} の磁場依存性。

次に、組成比を変えて複数作製した Cu-Ni 薄膜のゼーベック効果の測定を行った。図 4.3.11 に示すように、7–32 % の Ni 組成において、 $-16 \mu\text{V/K}$ から $-40 \mu\text{V/K}$ のゼーベック係数が得られた。また、14 % の Ni 組成において Co_2MnGa 薄膜と同等のゼーベック係数を持つことがわかった。

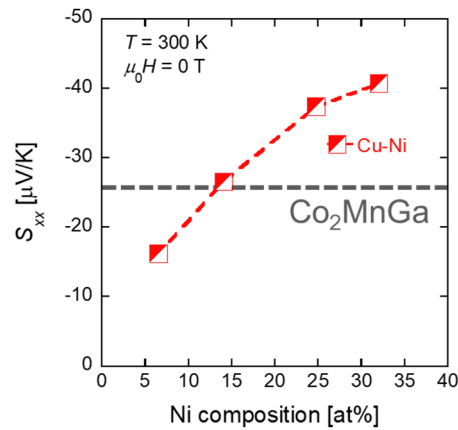


図 4.3.11 Cu-Ni 合金におけるゼーベック係数 S_{xx} の Ni 組成依存性。

以上より、200 nm の Co_2MnGa 薄膜と同等のゼーベック係数を持つ Cu-Ni 薄膜が得られたので、これを用いてサーモパイルの作製を行った。マスクレスフォトリソグラフィーと Ar イオンミリングを用いて、幅 100 μm 、長さ 16 mm の Co_2MnGa 細線を 50 本作製し、それを直列接合するように Cu-Ni(200 nm)の電極パターンをフォトリソグラフィーと Ar イオンミリングを用いて作製した。また、参照用試料として同じパターンのサーモパイルをリフトオフで作製した Au(300 nm)/Ti(4 nm)の電極を用いたものも作製した。

これらのサーモパイルの面内方向の温度ムラがある場合の出力特性を評価するため、先行研究[70]と同じ測定系を用いて、斜め方向の熱流を印加して磁場依存性の測定を行った。図 4.3.12 左に示すように、Au/Ti を電極として用いた場合には大きなゼーベック効果が重畳し、ヒステリシスループが大きくずれてしまった。一方で、図 4.3.12 右に示すようにゼーベック係数を Co_2MnGa と同様に調整した Cu-Ni を電極として用いた場合は、ヒステリシスの中心位置が大きくはずれず、概ね零点を中心にとどまっている。

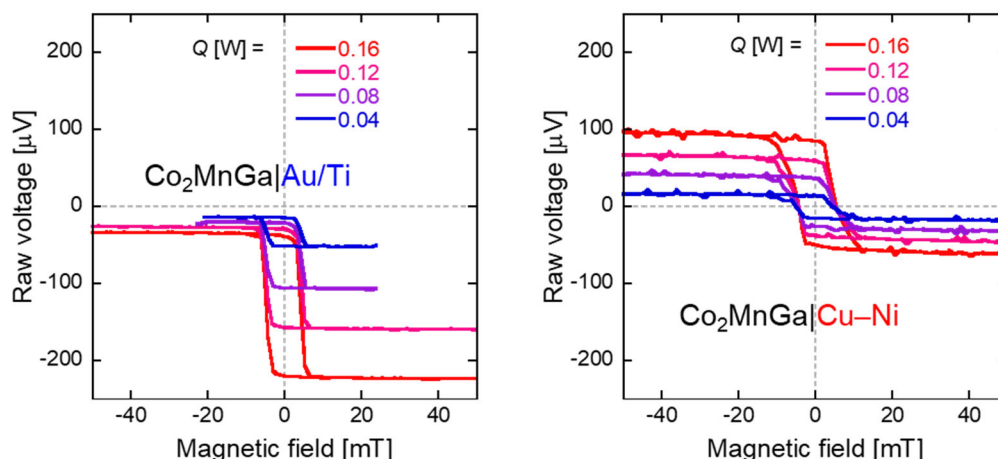


図 4.3.12 室温で測定したサーモパイルの出力電圧の磁場依存性。左は電極に Au(300 nm)/Ti(5 nm)を使用したもの。右は電極に Cu-Ni(200 nm)を使用したもの。

また、得られたヒステリシスから 20 mT 及び 0 mT における、異常ネルンスト効果に由来する反対称成分と、ゼーベック効果に由来する対称成分の比較を行った。図 4.3.13 左に示すように、Au/Ti 電極を用いたサーモパイルにおいてはゼーベック効果に由来する成分が異常ネルンスト効果に由来する成分に対して 145 %の信号が重畳していたが、図 4.3.13 右に示すように電極材料に Cu-Ni を採用することで、23 %まで軽減することができた。したがって、電極材料のゼーベック係数を、異常ネルンスト効果を示す材料である Co_2MnGa 薄膜と合わせることで、面内方向の温度ムラを 84 %軽減できたことがわかった。

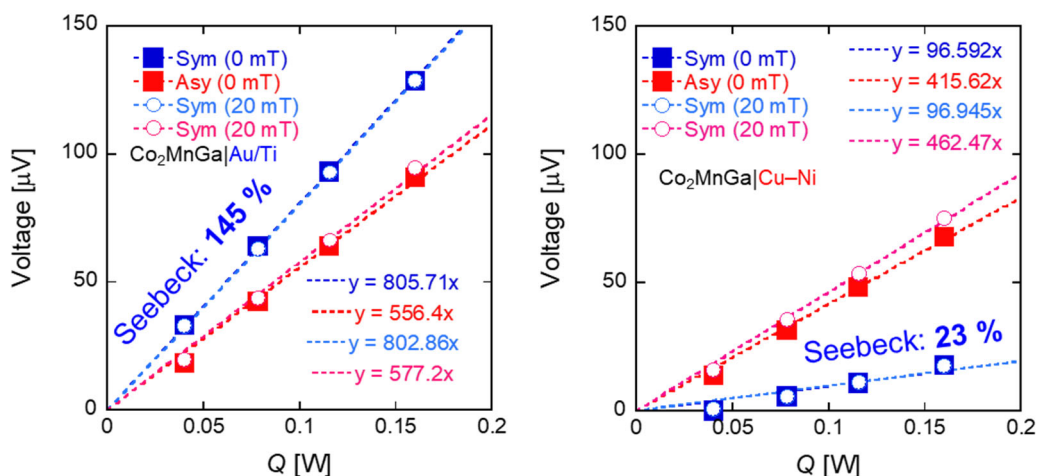


図 4.3.13 Co₂MnGa 薄膜を用いたサーモパイルにおける、対称成分(Sym)と非対称成分(Asy)の印加熱流依存性。左は電極に Au(300 nm)/Ti(5 nm)を使用したもの。右は電極に Cu-Ni(200 nm)を使用したもの。

4.4 議論

4.4.1 Co₂MnGa 薄膜を用いた熱流センサの性能比較

先行研究の異常ネルンスト効果を用いた熱流センサと比較を行うため、熱流センサ感度を実効的なデバイス面積で割った値(単位[V/W])で規格化を行った。表 4.3.1 に示すように Co₂MnGa 薄膜の巨大な異常ネルンスト効果とサーモパイルの高密度化を行うことで、最大の熱流センサ感度を示すことがわかった。さらに、作製したサーモパイルに近い数 cm² 程度の商用の熱流センサとも比較したところ、表 4.3.2 に示すように Co₂MnGa 薄膜を用いて作製したサーモパイルの熱流センサ感度は実用的な値であることがわかった。合わせて、異常ネルンスト効果を用いたデバイスにおいては、ゼーベック効果と異なり、面直方向に温度差をつけることが必要ないため、厚さ t [nm] を小さく、素子全体の熱伝導率 $\kappa_{zz, total}$ [W/mK] を高くすることができるため、熱抵抗率 $t/\kappa_{zz, total}$ [K/(W/m²)] を小さくすることができ、熱流を妨げない正確な測定や素早い応答速度が期待される。そこで、ゼーベック効果を用いた商用の熱流センサと比較を行ったところ、0.5 mm の MgO 基板を用いた本研究で作製したデバイスにおいて 2 桁程度熱抵抗率が小さく、基板材料を薄くするなどして更に熱抵抗を小さくできる可能性を持っている。したがって、今回 Co₂MnGa 薄膜を用いて作製したサーモパイルにおいて、異常ネルンスト効果を活用することで、実用的な熱流センサ感度と小さな熱抵抗率を両立できることがわかった。

表 4.4.1 異常ネルンスト効果を用いた熱流センサにおける先行研究との比較。

材料	熱流センサ感度 [$\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$] (ゼロ磁場 / 磁場下)	熱流センサ感度密度 [mV/W] (ゼロ磁場 / 磁場下)	参考文献
Mn ₃ Sn	0.025 / 0.025	1.3 / 1.3	[16]
Fe–Al	0.014 / 0.040	0.14 / 0.40	[67]
Sm–Co	0.089 / 0.112	0.89 / 1.12	[71]
Fe–Ga	0.23 / 0.23	1.0 / 1.0	[70]
Co ₂ MnGa	2.4 / 1.3	9.1 / 4.9	本研究

表 4.4.2 本研究にて作製した熱流センサと商用熱流センサにおける熱流センサ感度と熱抵抗率の比較。

型番	メーカー	熱流センサ感度 [$\mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$]	熱抵抗率 [$\text{mK}/(\text{W}/\text{m}^2)$]
Z2012	HIOKI	13	1.4
XP	greenTEG	20	0.42
HFS-4	Omega	2.0	3.5
PHFS-01	FluxTeq	0.8	0.58
本研究		2.4 (ゼロ磁場:1.3)	0.0086

また、ゼーベック効果を用いた熱流センサについて、デバイス抵抗値から熱雑音及び分解能の算出を行ったものと併せて分解能を計算したものを表 4.3.3 に示す。本研究で作製したサーモパイルにおいては、抵抗値が 4 桁ほど大きく、熱雑音においても 3 桁ほど大きいいため、抵抗の小さなゼーベック効果を用いた熱流センサよりも分解能は下がるものの、1 Hz における分解能は人体からの放熱の大きさである $\sim 40 \text{ W}/\text{m}^2$ [72]に比べて十分小さな値である。

表 4.4.3 各熱流センサにおける抵抗値と熱雑音、及び分解能の比較。

型番	メーカー	抵抗値 [Ω]	熱雑音 [nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$]	分解能 [W/m ² $\sqrt{\text{Hz}}$]
Z2012	HIOKI	<500	2.9	0.00022
XP	greenTEG	<150	1.6	0.000078
HFS-4	Omega	175	1.7	0.00082
本研究 (ゼロ磁場)		2,730,000	212	0.16

したがって、 Co_2MnGa 薄膜を用いてサーモパイルを作製することで、実用的なセンサ感度と分解能を持ち、かつ熱抵抗が非常に小さな熱流センサを実現することができたことがわかった。

4.5 本章のまとめ

トポロジカルバンド構造に由来した巨大な異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa 薄膜に対して面直方向に熱流を印加し異常ネルンスト効果の測定を行った。また、この薄膜試料を用いてサーモパイルを作製し、熱流センサ及び $\mu\text{-TEG}$ としての性能評価を行ったところ、以下の知見が得られた。

面直方向に熱流を印加し、面内方向に磁場を印加して異常ネルンスト効果の測定を行ったところ、600 °C で成膜した試料において 6 mT の保磁力とゼロ磁場において磁化が飽和した状態と比べ 95 % の自発的な異常ネルンスト効果が得られた。異常ネルンスト効果の変換効率、横熱電起電力は $\alpha\text{-Fe}$ の 40 倍、 Fe_3Ga の 2 倍である 0.40 $\mu\text{Vm/W}$ がゼロ磁場で得られた。

Co_2MnGa 薄膜に対して微細加工を施すことで、総長 5.28 m のサーモパイルを 20×20 mm² 基板上に作製することができた。このサーモパイルに対し、出力電圧の熱流を測定したところ、磁場下において 2.4 $\mu\text{V}/(\text{W/m}^2)$ 、ゼロ磁場において 1.3 $\mu\text{V}/(\text{W/m}^2)$ の熱流センサ感度であることがわかった。この感度は異常ネルンスト効果を用いた熱流センサの中で最大であり、ゼーベ

ック効果を用いた商用の熱流センサと同等の感度である。また、MgO 基板の熱伝導度から熱抵抗を計算し比較したところ、ゼーベック効果を用いた熱流センサに対して 2 桁小さい値であることがわかった。更に、熱流センサの分解能を計算したところ、 $0.16 \text{ W/m}^2\sqrt{\text{Hz}}$ と 1 Hz において人体からの放熱に比べ 250 倍細かく測定できる十分な分解能を持っていることがわかった。

さらに、サーモパイルに負荷抵抗を並列で接続して出力電力を測定し、特性発電容量を求めたところ、磁場下においてはゼーベック効果を用いた $\mu\text{-TEG}$ デバイスにて報告されている値と比較して 5 倍である $510 \mu\text{W/K}^2\text{cm}^2$ が得られた。

併せて、サーモパイルの電極材料に Co_2MnGa 薄膜と同等のゼーベック係数を持つ Cu-Ni 薄膜を採用することで、面直方向の熱流を選択的に検出できる熱流センサを実現できた。

第 5 章 多結晶 Co_2MnGa 薄膜

5.1 本章の目的

特異的なトポロジカルバンド構造によって大きな横磁気輸送特性を示すトポロジカル磁性体は不揮発性メモリなどのスピントロニクス分野においても活用が期待されている[10,35,37,39,73]。特に、近年の異常ネルンスト効果の増大によって、ゼーベック効果に比べても実用的な熱電変換素子の実現することが期待されている[11-13]。ゼーベック効果と異なり、熱流に垂直方向に発電する異常ネルンスト効果を活用することで、大量生産や大面積化が容易になることや、フレキシブル化ができることに加え、製造コストを大きく下げることができる。また、これらの熱電変換素子を作製するためには、大きな異常ネルンスト効果を示す高品質な薄膜材料が必要である。特に、アモルファステンプレート上に高品質な多結晶薄膜を作製することは、組み込みデバイスの作製やフレキシブル化を行うに当たって重要な技術要素である。

そこで、本研究においては安価で汎用的な基板上にエピタキシャル薄膜と同等の異常ネルンスト効果を示す薄膜材料を作製し熱流センサとして実用化することを目的として、 SiO_2/Si 基板上に Co_2MnGa 薄膜を作製した。また、その薄膜を用いてサーモパイルを作製し、熱流センサ感度の評価を行った。

5.2 先行研究

大きな異常ネルンスト効果を示す薄膜材料の研究は、主に単結晶基板を用いてエピタキシャル成長した薄膜において行われてきており、 Co_2MnX ($X = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}$) の組成比[45,74]や膜厚依存性[44]などのパラメータをチューニングして $\sim 6 \mu\text{V/K}$ の大きな値が得られている。また、この大きな異常ネルンスト効果を引き出すトポロジカルバンド構造は、必要な結晶構造を満たしていればディスオーダーや不純物に対しては強靱であると考えられており[24,75]、多結晶試料においても結晶粒内部の結晶性が十分であれば大きな横磁気輸送特性を示すことができ

ると考えられる。この視点において、 Co_2MnGa や Fe_3Ga などのホイスラー合金を始めとする対称性の高い面心立方構造を持つ材料においては、等方的な輸送特性が得られており[3,6]、多結晶試料においても大きな異常ネルンスト効果が発揮されることが期待される。実際に、バルク多結晶試料においても Co_2MnGa において $-6.8 \mu\text{V/K}$ [76]、 Fe-Ga において $-5.4 \mu\text{V/K}$ [77]の大きな異常ネルンスト効果が観測されている。

また多結晶の薄膜試料においては、 AlN との多重積層構造を用いた Co_2MnGa 薄膜において、 Co_2MnGa 層に大きな歪が加わることで、ゼーバック効果が増幅され $-4.9 \mu\text{V/K}$ と大きな異常ネルンスト効果が得られている[78]。また、 SiO_2/Si 基板上に直接成膜した Fe-Al 薄膜においても $\sim 3 \mu\text{V/K}$ と比較的大きな異常ネルンスト効果が得られている[67]。一方で、単結晶基板上にエピタキシャル成長した薄膜で得られていた $5-6 \mu\text{V/K}$ 級の異常ネルンスト効果は、アモルファステンプレート上では得られていなかった。

5.3 結果と考察

3 章において、 MgO 基板上において高温で成膜することで大きな異常ネルンスト効果が得られる Co_2MnGa 薄膜試料が作製できることがわかったので、同様に Co_2MnGa の薄膜試料を熱酸化 SiO_2 付き Si 基板上に作製した。また、高密度な Co_2MnGa 薄膜を作製するため、基板温度を 600°C に加熱し 50 nm 成膜を行った。

5.3.1 多結晶 Co_2MnGa 薄膜の結晶構造及び磁化の評価

図 5.3.1 左に作製した多結晶 Co_2MnGa 薄膜の XRR を測定したものを示す。XRR のパターンについて、 $\text{Al}_2\text{O}_3(5 \text{ nm})/\text{Co}_2\text{MnGa}(50 \text{ nm})/\text{SiO}_2(500 \text{ nm})/\text{Si}$ (基板)のモデルを用いてフィッティングを行った結果、 Co_2MnGa 層に関して膜厚 47.8 nm 、密度 8.33 g/cc 、粗さ 2.9 nm が得られた。さらに XRF を用いて Co_2MnGa 薄膜の組成比と付着量を評価したところ、組成比

$\text{Co}_{52.1}\text{Mn}_{24.6}\text{Ga}_{23.3}$ 、付着量 395 mg/m^2 が得られた。また、XRR で得られた膜厚と XRF で得られた付着量より Co_2MnGa 層の密度を求めたところ、XRR で得られた密度と同等の 8.23 g/cc が得られた。この Co_2MnGa 層の密度($8.23\text{--}8.33 \text{ g/cc}$)はバルク単結晶における密度(8.38 g/cc)と同等であり、高温成膜を行うことで高密度な Co_2MnGa が SiO_2/Si 基板上に成膜できることがわかった。さらに、この薄膜の表面粗さを AFM を用いて測定したところ、表面粗さ $\sim 2.1 \text{ nm}$ が得られた。

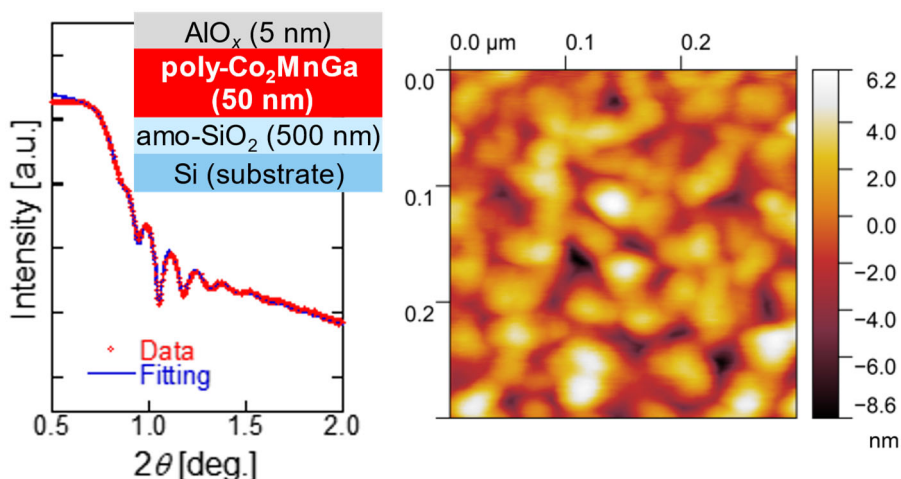


図 5.3.1 左は熱酸化 SiO_2 付き Si 基板上に成膜した多結晶 Co_2MnGa 薄膜(50 nm)において測定した XRR パターン(赤)と挿入図のモデルを用いて得られたフィッティングパターン(青)。右は AFM を用いて作製した多結晶 Co_2MnGa 薄膜の表面構造。

図 5.3.2 に示した多結晶 Co_2MnGa 薄膜における XRD パターンより、 Co_2MnGa に由来する (220)及び(422)のピークが得られた。これらの結晶方位の異なるピークが得られたことより、作製した薄膜試料は $A2$ 以上の規則度を持った多結晶であることが推測される。一方で、得られた Co_2MnGa (220)ピークの情報を元にシミュレーションを行ったパターンと測定データを比較したところ、 $L2_1$ 規則化に由来する Co_2MnGa (111)ピークは測定におけるバックグラウンドノイズに埋もれていることが考えられ、XRD の結果から規則度を判断するのは難しいことがわかった。

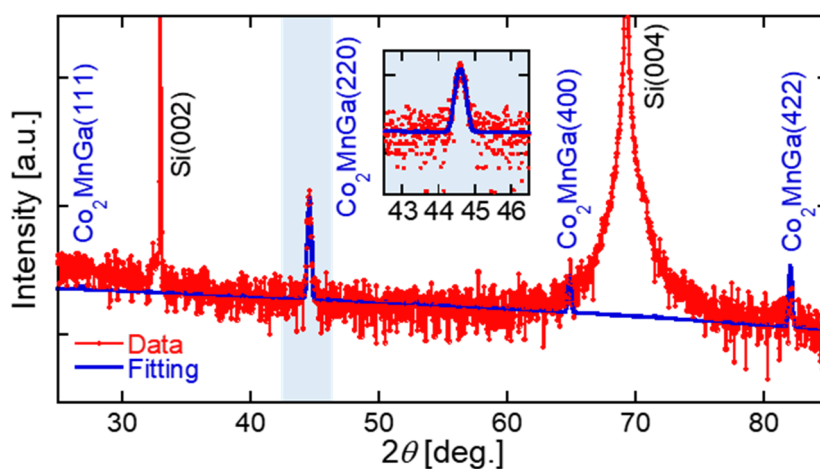


図 5.3.2 多結晶 Co_2MnGa 薄膜(50 nm)における XRD パターン。赤で示したのが測定データで、青で示したのが $\text{Co}_2\text{MnGa}(220)$ のピークの情報を用いてシミュレーションしたパターン。挿入図はフィッティングを行った $\text{Co}_2\text{MnGa}(220)$ ピーク周辺の XRD パターン。

一方で、先行研究により、規則度によって磁化の大きさやキュリー温度が変化することが知られている[47,53,79]。そこで、作製した多結晶 Co_2MnGa 薄膜における磁化の測定を行った。図 5.3.3 に室温で測定した多結晶 Co_2MnGa 薄膜における磁場依存性を示す。面内及び面直方向に磁化が飽和する磁場を印加した際、両者において $3.9 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ (750 emu/cc) が得られた。また面内に磁場を掃引した時、ゼロ磁場において $3.5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ の自発磁化と 5 mT の保磁力を持つヒステリシスが観測された。一方で、面直方向に磁場を掃引した場合においては薄膜形状の反磁場に由来する 1 T 程度の飽和磁場が観測された。

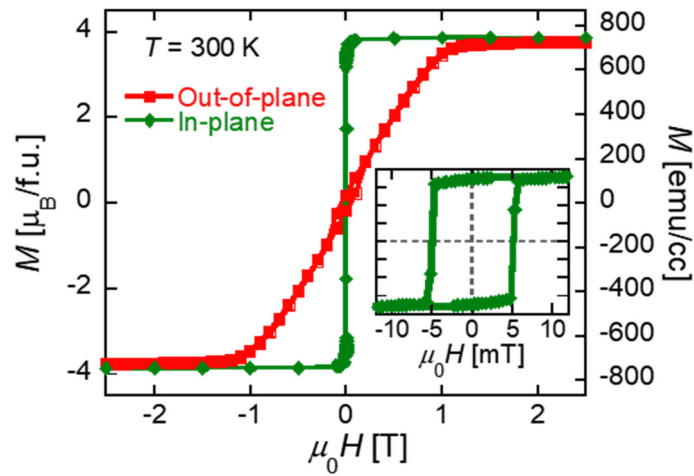


図 5.3.3 室温で測定した多結晶 Co_2MnGa 薄膜における磁化 M の磁場 $\mu_0 H$ 依存性。赤で示したのが面直方向に磁場を印加した場合。緑で示したのは面内方向に磁場を印加した場合。挿入図は面内方向に磁場を印加した時のゼロ磁場付近におけるヒステリシス。

多結晶 Co_2MnGa 薄膜における低温での飽和磁化とキュリー温度を評価するため、面内方向に磁場 0.1 T を印加し磁化の温度依存性の測定を行った。図 5.3.4 に示すように、10 K での磁化の大きさは $4.0 \mu_B/\text{f.u.}$ であり、 $L2_1$ 規則化した Co_2MnGa バルク単結晶[3,40,48]や、かつ Co 基フルホイスラー合金における Slater–Pauling 則[50]で期待される磁化の大きさと同等である。また先行研究において、同族元素で構成されるホイスラー合金である Co_2MnAl においても規則度が $L2_1$ から $B2$ に下がる際にキュリー温度が下がる振る舞いが見られている[53]が、磁化の温度微分した値のピークから求めたキュリー温度は 693 K であり、 Co_2MnGa バルク単結晶(694 K)[48]と同等の値が得られた。したがって、熱酸化 SiO_2 付き Si 基板上に成膜した多結晶 Co_2MnGa 薄膜が $L2_1$ 規則化していることが示された。

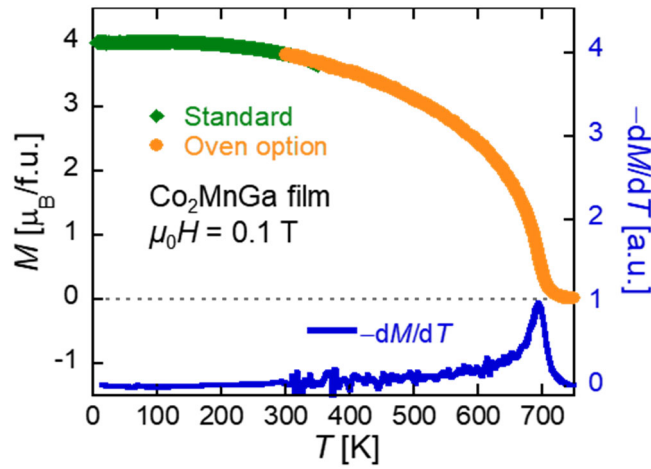


図 5.3.4 熱酸化 SiO₂ 付き Si 基板上に成膜した多結晶 Co₂MnGa 薄膜(50 nm)における磁化 M の温度 T 依存性。青で示したのは磁化を測定温度で微分した値。

5.3.2 多結晶 Co₂MnGa 薄膜の輸送特性の評価

作製した多結晶 Co₂MnGa 薄膜試料の輸送特性を評価するため、電気抵抗率 ρ_{xx} 、ホール抵抗率 ρ_{yx} 、ゼーベック係数 S_{xx} 、及び異常ネルンスト効果 S_{yx} の温度依存性と磁場依存性を測定した。

図 5.3.5 左に示すように、ホール抵抗率と異常ネルンスト効果の磁場依存性を室温で測定した結果、これらの値は MgO 単結晶基板上に作製した Co₂MnGa 試料と同等の 15 $\mu\Omega\text{cm}$ と -5.4 $\mu\text{V/K}$ が得られた。この異常ネルンスト効果の大きさは図 5.3.6 に示すように、アモルファステンプレート上に作製された薄膜試料の中で最大の値である。また、図 5.3.5 右に示すように、室温で測定した縦抵抗率とゼーベック係数を用いてホール伝導度と横熱電伝導度を計算したところ、それぞれ -450 S/cm および -1.5 A/mK と大きな値が得られた。

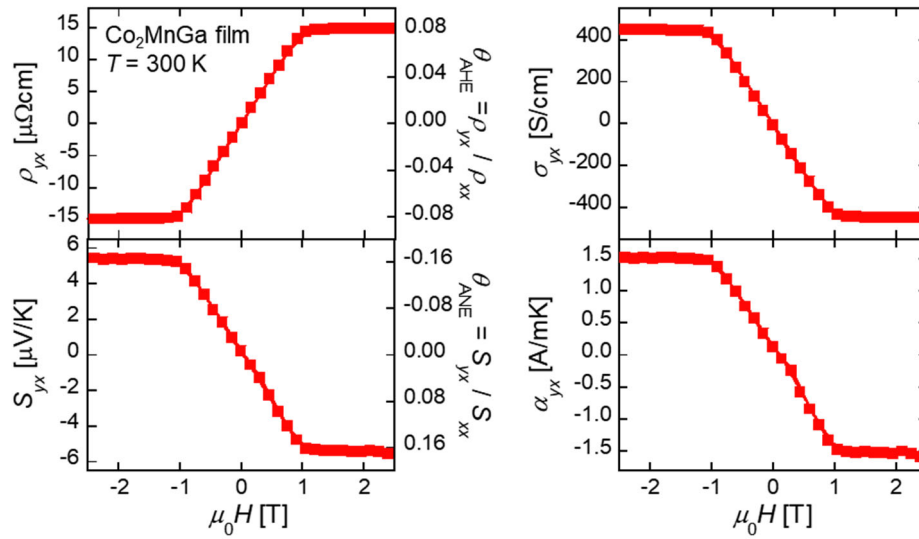


図 5.3.5 室温で測定した多結晶 Co_2MnGa 薄膜におけるホール抵抗率 ρ_{yx} (左上)、異常ネルンスト効果 S_{yx} (左下)、ホール伝導度 σ_{yx} (右上)、及び横熱電伝導度 α_{yx} (右下)の磁場 $\mu_0 H$ 依存性。

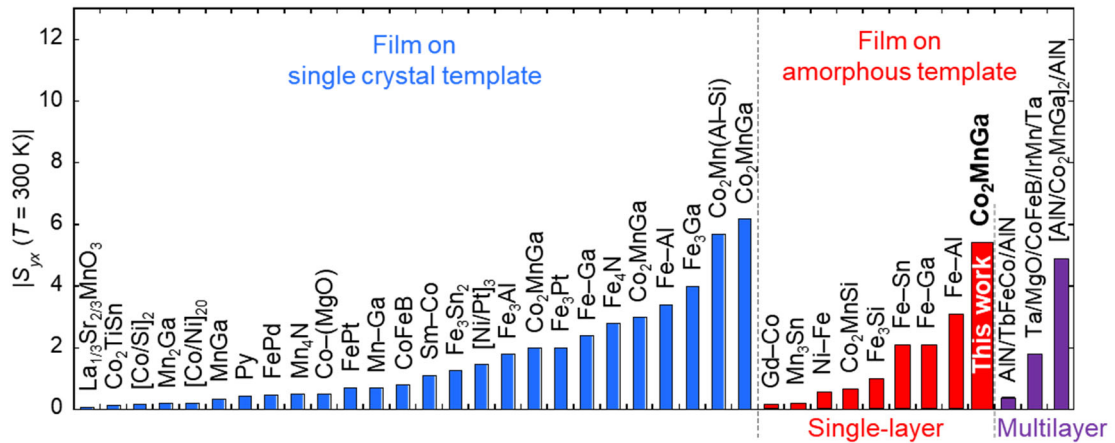


図 5.3.6 室温で測定された薄膜材料における、異常ネルンスト効果 S_{yx} の絶対値の比較。青で示したのは単結晶基板を用いて作製された薄膜試料、赤で示したのはアモルファステンププレート上に直接成膜して作製された薄膜試料、紫で示したのはアモルファステンププレート上に多層構造を用いて作製された薄膜試料。使用したデータは左から、 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{MnO}_3$ (SrTiO_3)[80]、 Co_2TiSn (MgO)[81]、 $[\text{Co}/\text{Si}]_2$ (Si)[82]、 Mn_2Ga (MgO)[83]、 $[\text{Co}/\text{Ni}]_{20}$

(MgO)[83]、MnGa (MgO)[83]、Py (Al_2O_3)[84]、FePd (MgO)[83]、 Mn_4N (MgO)[85]、Co–(MgO) (MgO)[86]、FePt (MgO)[83]、Mn–Ga (MgO)[87]、CoFeB (MgO)[43]、Sm–Co (MgO)[69]、 Fe_3Sn_2 (Al_2O_3)[84]、 $[\text{Ni}/\text{Pt}]_3$ (SrTiO_3)[88]、 Fe_3Al (MgO)[6]、 Co_2MnGa (MgO)[43]、 Fe_3Pt (MgO)[89]、Fe–Ga (MgO)[90]、 Fe_4N (SrTiO_3)[91]、 Co_2MnGa (MgO)[44]、Fe–Al (MgO)[67]、 Fe_3Ga (MgO)[6]、 $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al–Si})$ (MgO)[74]、 Co_2MnGa (MgO)[45]、Gd–Co (SiO_2/Si)[92]、 Mn_3Sn (SiO_2/Si)[35]、Ni–Fe (glass)[93]、 Co_2MnSi (SiO_2/Si)[94]、 Fe_3Si (SiO_2/Si)[95]、Fe–Sn (glass)[96]、Fe–Ga (polyethylene terephthalate (PET))[70]、Fe–Al (glass)[67]、 Co_2MnGa (SiO_2/Si)[97] (本研究)、 $\text{AlN}/\text{TbFeCo}/\text{AlN}$ (glass)[98]、 $\text{Ta}/\text{MgO}/\text{CoFeB}/\text{IrMn}/\text{Ta}$ (SiO_2/Si)[99]、 $[\text{AlN}/\text{Co}_2\text{MnGa}]_2/\text{AlN}$ (SiO_2/Si)[78](括弧内は使用されている基板材料)。

さらに、これらの輸送特性の温度依存性を 5–400 K において測定した。図 5.3.7 左に示すのはゼロ磁場で測定した多結晶 Co_2MnGa 薄膜における電気抵抗率とゼーベック係数の温度依存性である。それぞれ、室温において $182 \mu\Omega\text{cm}$ と $-33 \mu\text{V/K}$ が得られた。電気抵抗率の温度依存性の詳細については後程詳細を示す。ゼーベック係数の温度依存性に関しては、MgO 基板上に成膜した Co_2MnGa 薄膜と同様に、Mott 則に準じる温度に比例した振る舞いが見られた。図 5.3.7 右に示すのは 2 T で測定したホール抵抗率と異常ネルンスト効果を用いて計算したホール伝導度、及び横熱電伝導度の温度依存性である。ホール伝導度については測定温度を下げるごとに増加し、低温(5 K)において -600 S/cm と MgO 単結晶基板上に成膜した Co_2MnGa 薄膜の先行研究[44,46,56,100]と同等の値を示した。また、横熱電伝導度は 200 K において -1.6 mA/K のピークを示す温度依存性が観測された。

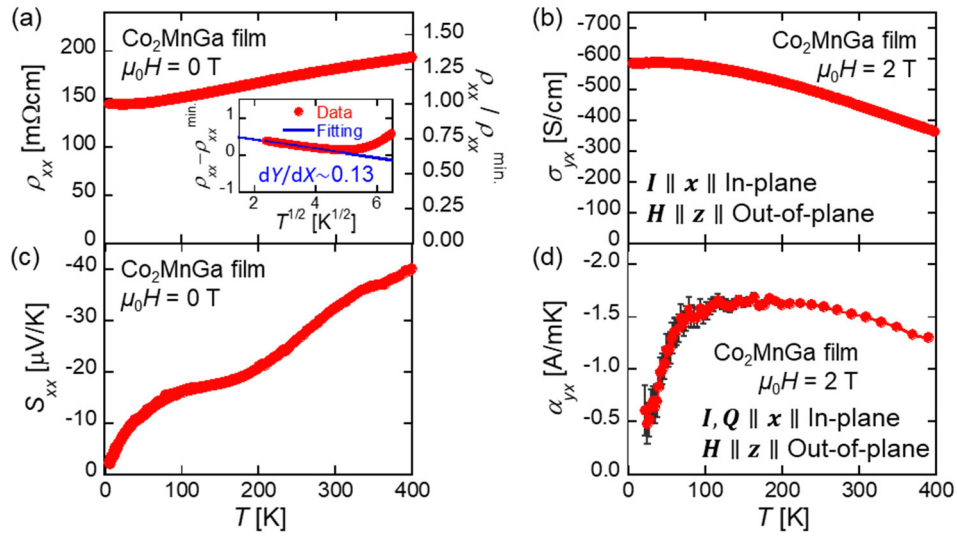


図 5.3.7 多結晶 Co_2MnGa 薄膜における電気抵抗率 ρ_{xx} (左上)、ゼーベック係数 S_{xx} (左下)、ホール伝導度 σ_{yx} (右上)、及び横熱電伝導度 α_{yx} (右下)の温度 T 依存性。左上の挿入図は電気抵抗率から最低値を引いたものを縦軸、温度の平方根を取ったものを横軸として低温(16 K)付近をプロットしたもの。

5.3.3 多結晶 Co_2MnGa 薄膜を用いた熱流センサの評価

さらに、作製した Co_2MnGa 薄膜に対して、熱電変換素子で用いられる面直方向に熱流を印加した場合の異常ネルンスト効果の測定を行った。また、この測定においては電極間 $\sim 5 \text{ mm}$ 、試料幅 $\sim 2.5 \text{ mm}$ の短冊状の試料を使用し、厚さ 0.38 mm の基板を含む薄膜試料の上下の温度差が 1.14 K (3 K/mm) になるようにヒータ電力を調整した。図 5.3.8 に示すように、面内方向に磁化させることでゼロ磁場において飽和値の 91 % の電圧と 5 mT の保磁力を持つ矩形のヒステリシスが観測された。このヒステリシス形状は図 5.3.3 で示した面内方向に磁場を印加した場合の磁化のヒステリシスの振る舞いと一致する。したがって、異常ネルンスト効果が等方的だと仮定した場合、 $\sim 5 \text{ } \mu\text{V/K}$ の巨大な異常ネルンスト効果が室温ゼロ磁場において得られることが期待される。

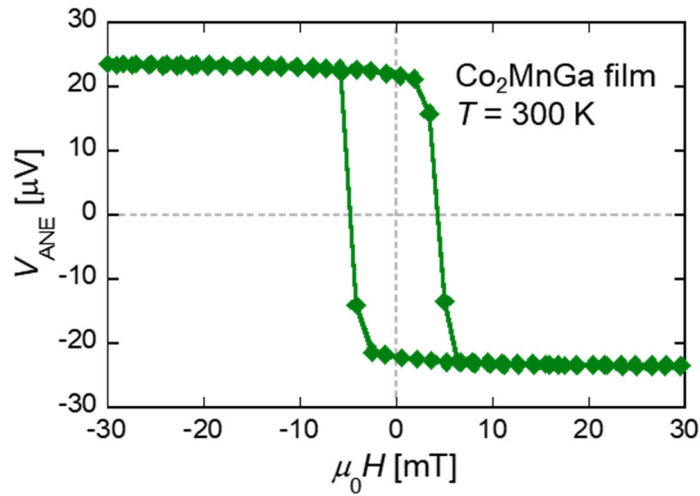


図 5.3.8 室温における異常ネルンスト電圧 V_{ANE} の磁場 $\mu_0 H$ 依存性。

以上により、熱酸化 SiO_2 付き Si 基板上に成膜した多結晶 Co_2MnGa 薄膜において巨大な異常ネルンスト効果を室温ゼロ磁場で発揮することが確認できたので、200 nm の多結晶 Co_2MnGa 薄膜試料を用いてサーモパイルの作製を行った。マスクレスフォトリソグラフィーと Ar イオンミリングを用いて、幅 100 μm 、長さ 16 mm の Co_2MnGa 細線を 50 本作製し、それを直列接合するように $\text{Au}(300 \text{ nm})/\text{Ti}(4 \text{ nm})$ のパターンをフォトリソグラフィーとリフトオフで作製した。また、参照用試料として単結晶 MgO 上に成膜した Co_2MnGa 薄膜を用いて同様のサーモパイルを作製した。

作製したサーモパイルの熱流に対する出力電圧を測定し、熱流センサ感度の測定を行った。図 5.3.9 左上に示すように、単結晶 MgO 上に作製したサーモパイルにおいては 1.78 kW/m^2 の熱流を印加した時、100 mT の磁場下で 0.59 mV、ゼロ磁場においても 0.55 mV の信号が得られた。また、図 5.3.9 左下に示すように、 SiO_2/Si 基板上に作製したサーモパイルにおいては、100 mT の磁場下で 0.54 mV、ゼロ磁場においては 0.41 mV の信号が得られた。図 5.3.8 と違い、ヒステリシスの形状が丸くなりゼロ磁場で信号が減少している理由としては、4.3.2 項で述べたように、細線状に加工することで形状磁気異方性が変化したことが考えられる。一方で、 MgO 基板上に作製したサーモパイルにおいては矩形のヒステリシスが保たれていることが

ら、MgO 基板と Co_2MnGa 薄膜との界面、もしくはヘテロエピタキシャル成長に由来する歪に由来する磁気異方性が存在することが示唆される。さらに、これらの試料における出力電圧の印加熱流依存性を測定した結果、MgO 基板上に作製したサーモパイルにおいては図 5.3.9 右上に示すように 100 mT の磁場下で $0.33 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ 、ゼロ磁場においては $0.31 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ 、 SiO_2/Si 基板上に作製したサーモパイルにおいては図 5.3.9 右下に示すように 100 mT の磁場下で $0.30 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ 、ゼロ磁場においては $0.23 \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ の熱流センサ感度が得られた。

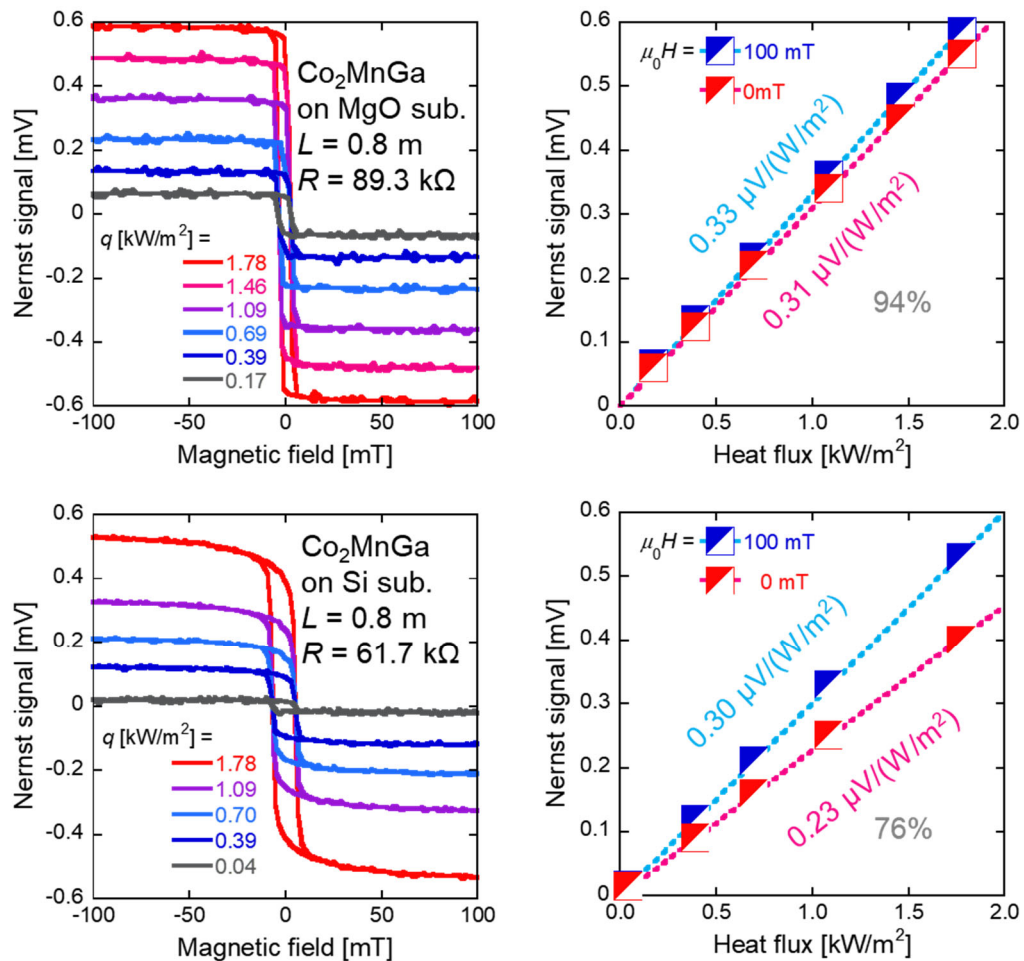


図 5.3.9 MgO 基板上に作製した Co_2MnGa 薄膜を用いたサーモパイルの出力電圧の磁場依存性(左上)と印加熱流依存性(右上)、及び SiO_2/Si 基板上に作製した Co_2MnGa 薄膜を用いたサーモパイルの出力電圧の磁場依存性(左下)と印加熱流依存性(右下)。

したがって、安価で汎用的な熱酸化 SiO₂ 付き Si 基板上に成膜した、多結晶 Co₂MnGa 薄膜を用いて作製した熱流センサにおいても大きな熱流センサ感度が得られることがわかった。一方で、最線幅を 100 μm とした場合においてゼロ磁場での熱流センサ感度が 76 % まで下がっていることから、今後はより細線幅を補足しても面内方向に自発磁化を安定して向けることができる薄膜の開発、もしくは最適な形状の探索が重要である。

5.4 議論

5.4.1 多結晶 Co₂MnGa 薄膜における抵抗率の温度依存性

熱酸化 SiO₂ 付き Si 基板上に成膜した多結晶 Co₂MnGa 薄膜における規則度をより詳細に議論するため、抵抗率の温度依存性について取り上げる。図 5.3.7 左上で示した電気抵抗率の温度依存性は 30 K 以上の領域においては温度が上がることに抵抗率が上昇する金属的な振る舞いが観測された。電気抵抗率の値は室温において 182 μΩcm、30 K において最小値となる 145 μΩcm が得られ、これらの比率から残留抵抗比 $\rho_{xx}(300\text{K})/\rho_{xx}^{\min.}$ を求めると 1.25 となる。この値は MgO 基板上に成膜された L2₁ 規則化が確認された Co₂MnGa 薄膜において得られた 1.05–1.26[44,46,47,56,100]ともよく一致する。

また、30 K 以下で観測された、低温において抵抗率が上昇する振る舞いは遷移金属合金においてもしばしば観測されている。特に、フルホイスラー合金において、抵抗率が温度の平方根にスケールする、ディスオーダーによって増幅される電子間相互作用が議論されている[101,102]。そこで、図 5.3.7 右上の挿入図で示したように、抵抗率の差分($\rho_{xx} - \rho_{xx}^{\min.}$)と温度の対数($T^{1/2}$)でプロットし、 $\lim_{T \rightarrow 0} d(\rho_{xx} - \rho_{xx}^{\min.})/d(T^{1/2})$ を用いてフィッティングを行った結果、傾き $\sim -0.13 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^{1/2}$ が得られた。この傾きの大きさは L2₁ 規則化した Co₂MnGa 薄膜における傾き($\sim -0.3 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^{1/2}$)[47]よりも小さな値であり、ディスオーダーによって増幅される電子間相互作用が十分に小さいことが考えられる。したがって、今回作製した熱酸化 SiO₂ 付き Si 基板

上に成膜した多結晶 Co_2MnGa 薄膜においても、ディスオーダーが少なく $L2_1$ 規則化していることが電気抵抗率の温度依存性から示すことができた。

5.4.2 異常ネルンスト効果における内因性機構の検討

今回作製した熱酸化 SiO_2 付き Si 基板上に成膜した、多結晶 Co_2MnGa 薄膜において得られた異常ネルンスト効果の内因性機構を検討するため、ネルンスト角とホール角の比率、及び横熱電伝導度の温度依存性について議論する。

室温におけるホール抵抗率 ρ_{yx} と異常ネルンスト効果 S_{yx} について、電気抵抗率 ρ_{xx} とゼーベック効果 S_{xx} をそれぞれ用いて、ホール角 $\theta_{\text{AHE}} = \rho_{yx}/\rho_{xx}$ とネルンスト角 $\theta_{\text{ANE}} = S_{yx}/S_{xx}$ を算出し、図 5.3.5 左の図の右軸として示した。ホール角とネルンスト角はそれぞれ 0.08 及び 0.16 であり、その比率は $\theta_{\text{AHE}}:\theta_{\text{ANE}} = 1:2$ と、バルク単結晶と同等(0.12 : 0.24)である[6]。異常ネルンスト効果は $S_{yx} = \rho_{yy}(\alpha_{yx} - \sigma_{yx}S_{xx})$ と表され、横熱電伝導度 α_{yx} に由来する温度勾配から横方向に直接電流を生み出す成分と、ゼーベック効果(S_{xx})が異常ホール効果(σ_{yx})によって曲げられることで横方向に発電する成分に分けることができる。多結晶 Co_2MnGa 薄膜試料においては値が減少しているものの、ホール角とネルンスト角の比率が同じであり、バルク単結晶における内因性機構に由来する横磁気輸送特性が同様に作用していると考えられる。

上記のように、多結晶 Co_2MnGa 薄膜においてもバルク単結晶と同様の輸送特性が得られている一方で、図 5.3.7 右下に示した横熱電伝導度の温度依存性におけるピークが小さくなっている。この理由として、Markouらが言及しているバンド構造のぼやけが導入されていることが考えられる[56]。式(1.3.1)に示したベリー曲率にバンド構造のぼやけに相当するパラメータ γ を導入した場合、式(5.4.1)と表される。

$$\Omega_l(\mathbf{k}) = -2\text{Im} \sum_{m \neq n} \frac{v_{nm,i}(\mathbf{k})v_{mn,j}(\mathbf{k})}{\{\varepsilon_m(\mathbf{k}) - \varepsilon_n(\mathbf{k})\}^2 + \gamma^2} \quad (5.4.1)$$

多結晶 Co_2MnGa 薄膜においては、試料内部に多数存在すると考えられる結晶粒界や、異な

る結晶方位の結晶粒が混在していることで、このバンド構造のぼやけの寄与が大きくなっていると考えられる。

したがって、熱酸化 SiO_2 付き Si 基板上に成膜した多結晶 Co_2MnGa 薄膜において、多結晶であることに由来したバンド構造のぼやけの影響があるものの、ベリ曲率に由来した内因性機構による横磁気輸送特性が得られていることが示された。

5.5 本章のまとめ

熱酸化 SiO_2 付き Si 基板上に成膜した多結晶 Co_2MnGa 薄膜における輸送特性、及びそれを用いた熱電変換素子の研究から、以下の知見が得られた。

600 °C の高温で SiO_2 のアモルファステンププレート上に直接成膜した Co_2MnGa 薄膜において、バルク単結晶と同等の磁化の大きさとキュリー温度が得られ、電気抵抗率の温度依存性からも L_{21} 規則化していることが示された。

異常ネルンスト効果を測定した結果、単結晶 MgO 基板上に成膜した Co_2MnGa 薄膜と同等の $-5.4 \mu\text{V/K}$ の巨大な異常ネルンスト効果が室温で観測された。これにより、アモルファステンププレート上に成膜された薄膜試料の中で最大の値が得られた。また、ネルンスト角とホール角の比較、及び横熱電伝導度の温度依存性の測定から、 Co_2MnGa バルク単結晶と同様の内因性機構に由来した横磁気輸送特性によるものであることを支持する結果が得られた。

さらに、この薄膜試料を用いてサーモパイルを作製し、熱流センサ感度の評価を行ったところ、 MgO 基板上に作製したサーモパイルと同等の特性が観測された。

第 6 章 総括

本研究は巨大な異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa 薄膜試料を用いた、実用レベルの熱電変換素子を作製することを目的として掲げていた。室温で最大の異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa に着目し、(1) Co_2MnGa 薄膜における横磁気輸送特性の規則度依存性の調査、(2) Co_2MnGa 薄膜を用いた熱電変換素子の作製と評価、及び、(3) SiO_2/Si 基板上への多結晶 Co_2MnGa 薄膜の作製と評価を行ったところ、以下の結果が得られた。

Co_2MnGa 薄膜における横磁気輸送特性の規則度依存性

MgO 基板上に 600°C の高温成膜を行うことで高度に $L2_1$ 規則化した Co_2MnGa 薄膜において、 $-5.5\ \mu\text{V/K}$ の巨大な異常ネルンスト効果とバルク単結晶と同等の内因性機構に由来する輸送特性の振る舞いが観測された。また、巨大な異常ネルンスト効果と横熱電伝導度の量子臨界スケーリングの起源であるフェルミ準位付近の水平なバンド分散を持つワイルコーンは $L2_1$ 規則化に由来するものであることが明らかになった。

Co_2MnGa 薄膜を用いた熱電変換素子の作製と評価

トポロジカルバンド構造に由来した大きな異常ネルンスト効果を示す Co_2MnGa 薄膜を用いて微細加工を行うことで、 $20\times 20\ \text{mm}^2$ 基板上に $5.28\ \text{m}$ の Co_2MnGa 細線が直列接続されたサーモパイルの作製に成功した。作製したサーモパイルの熱流センサ感度を測定したところ、磁場下で $2.4\ \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ 、ゼロ磁場で $1.3\ \mu\text{V}/(\text{W}/\text{m}^2)$ と、ゼーベック効果を用いた商用の熱流センサと同等の感度を持っていることを確認できた。また、特性発電容量を実験的に測定したところ、磁場下で最大の $510\ \mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}^2$ が観測された。また、電極材料に Co_2MnGa と同等のゼーベック係数を持つ Cu-Ni 薄膜を採用することで、面直方向の熱流を選択的に検出できる熱流センサが実現できることがわかった。

SiO₂/Si 基板上への多結晶 Co₂MnGa 薄膜

600 °C に加熱した熱酸化 SiO₂ 付き Si 基板上にターゲット-基板距離を 10 cm まで近づけて高密度な Co₂MnGa 薄膜のスパッタリングを行うことで、多結晶薄膜において最大の異常ネルンスト効果 $-5.4 \mu\text{V/K}$ が観測された。汎用のアモルファステンプレート上に成膜した多結晶薄膜においても高品質な結晶粒を作ること、単結晶基板上に成膜された Co₂MnGa 薄膜と同等の異常ネルンスト効果を引き出すことができることが明らかになった。また、この多結晶薄膜を用いて作製したサーモパイルにおいても、単結晶基板上に作製したものと同等のセンサ感度を得ることができた。

一方で、今回得られた異常ネルンスト効果はバルク単結晶の Co₂MnGa で観測された最大値 ($-8 \mu\text{V/K}$) に対してやや小さい値であることや、電気抵抗率が大きく、ホール伝導度や横熱電伝導度が約半分程度になっているなど、試料のクオリティには改善の余地があり、より純良な薄膜試料を作製する必要がある。また、ゼーベック効果を用いた最大の熱流センサ感度を持つ熱流センサに比べて 1 桁ほど感度が小さいといった問題を克服し、異常ネルンスト効果の実用化を進めるため、今後はサーモパイルに加工した際にもより大きな異常ネルンスト効果を室温ゼロ磁場で示す物質の開拓が必要である。

謝辞

本研究を遂行し、博士論文を執筆するに当たり、大変多くの方々からのご指導、ご支援いただきました。

主査であり指導教員の中辻知教授には素晴らしい研究環境の提供から魅力的な研究テーマの提案、そして研究結果の理解の方法など、熱意を持ってご指導していただきましたことに変感謝しております。

大谷義近教授には、副査としてのみならず、共同研究者として幅広い視野での鋭いご指摘をしていただいたこと、研究室を超えたミーティング等においても有意義な議論やアドバイスをいただいたことに深く感謝いたします。

三輪真嗣准教授には副査としてのみならず、共同研究グループとして実験環境の提供をしていただいたこと、研究室を超えたミーティング等においても重要なご指摘や有意義な議論をしていただいたことに深く感謝いたします。

求幸年教授には副査として、そして理論家としての鋭いご指摘を頂いた上で、有意義な議論をしていただきありがとうございました。

橋本顕一郎准教授には副査として有意義な議論をしていただいたことに加え、審査の取りまとめをしていただきありがとうございました。

東大先端研の有田亮太郎教授には副指導教員として、また共同研究者として、トポロジカルバンド構造に関する様々な議論をしていただいたことに深く感謝いたします。産総研の福島章雄副研究センター長と薬師寺啓研究チーム長には、インターンシップにて磁性体薄膜の成膜や微細加工に関する様々な技術やノウハウを教えていただいたことに深く感謝いたします。見波将助教には共同研究者として、 Co_2MnGa の理論計算を行っていただくとともに有意義な議論をしていただきありがとうございました。

また、中辻・酒井研究室の皆様には大変お世話になりました。肥後友也特任准教授には日頃から多岐にわたる研究生活におけるサポートに加え、実験技術のみならず、今後研究者と

して必要になる様々な能力を鍛えていただいたことに大変感謝しております。酒井明人講師には Co_2MnGa についての物性や、熱電効果の測定方法などをご指導いただきました。保原麗博士にはクリーンルームの管理などにおいて大変お世話になりました。松尾拓海氏や朝倉海寛氏、黒沢駿一郎氏には本郷キャンパスにおける実験環境の立ち上げを共に行っていただきました。フジタさま、山口さま、田熊さま、日向さま、阿部さま、伊東さま、佐山さま、清家さま、清水さま、大橋さま、大沼さまには事務的な面でのサポートをしていただきました。さらに、中辻研 OB の中村紘人博士には熱電変換に関する有意義な議論や、研究生生活のサポートをしていただきました。大谷研究室 OB・OG の Zhu Zheng 博士および小林鮎子博士には薄膜作製を始めとして、様々な研究生生活のサポートをしていただきました。

あわせて、統合物質・情報国際卓越大学院(MERIT-WINGS)並びに統合マテリアル科学キャリア接続型フェローシップから、研究専念支援金を支援していただきました。さらに、日本学術振興会からは特別研究員として研究奨励金を支援していただきました。

こちらに書ききれなかった方々含め、研究室内外の皆様のご支援のお陰で、修士課程と博士課程において実りある 5 年間を過ごすことができました。研究活動を通じて関わったすべての方に心より感謝申し上げます。

最後に、ここまで応援していただいた家族と友人たちに感謝の意を表し、謝辞とさせていただきます。本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] Renewables 2019, (IEA) <https://www.iea.org/reports/renewables-2019> (Accessed 11/29 2019).
- [2] M. Ikhlas, T. Tomita, T. Koretsune, M.-T. Suzuki, D. Nishio-Hamane, R. Arita, Y. Otani, and S. Nakatsuji, *Nat. Phys.* **13**, 1085 (2017).
- [3] A. Sakai *et al.*, *Nat. Phys.* **14**, 1119 (2018).
- [4] L. Xu, X. Li, L. Ding, T. Chen, A. Sakai, B. Fauqué, S. Nakatsuji, Z. Zhu, and K. Behnia, *Phys. Rev. B* **101**, 180404 (2020).
- [5] S. N. Guin *et al.*, *Adv. Mater.* **31**, 1806622 (2019).
- [6] A. Sakai *et al.*, *Nature* **581**, 53 (2020).
- [7] T. Asaba, V. Ivanov, S. M. Thomas, S. Y. Savrasov, J. D. Thompson, E. D. Bauer, and F. Ronning, *Sci. Adv.* **7**, eabf1467 (2021).
- [8] T. Chen *et al.*, *Sci. Adv.* **8**, eabk1480 (2022).
- [9] Y. Pan, C. Le, B. He, S. J. Watzman, M. Yao, J. Gooth, J. P. Heremans, Y. Sun, and C. Felser, *Nat. Mater.* **21**, 203 (2022).
- [10] S. Nakatsuji and R. Arita, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **13**, 119 (2022).
- [11] Y. Sakuraba, *Scr. Mater.* **111**, 29 (2016).
- [12] M. Mizuguchi and S. Nakatsuji, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **20**, 262 (2019).
- [13] K. Uchida and J. P. Heremans, *Joule* **6**, 2240 (2022).
- [14] K. Kuroki and R. Arita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007).
- [15] H. Usui, K. Suzuki, K. Kuroki, S. Nakano, K. Kudo, and M. Nohara, *Phys. Rev. B* **88** (2013).
- [16] T. Higo *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2008971 (2021).
- [17] Q. Zhang, K. Deng, L. Wilkens, H. Reith, and K. Nielsch, *Nat. Electron.* **5**, 333 (2022).
- [18] M. Kishi, H. Nemoto, T. Hamao, M. Yamamoto, S. Sudou, M. Mandai, and S. Yamamoto, in *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No.99TH8407)1999*, pp. 301.
- [19] H. Bottner *et al.*, *J. Microelectromech. Syst.* **13**, 414 (2004).
- [20] H. Bottner, J. Nurnus, A. Schubert, and F. Volkert, in *2007 26th International Conference on Thermoelectrics (IEEE, 2007)*, pp. 306.
- [21] W. Glatz, E. Schwyter, L. Durrer, and C. Hierold, *J. Microelectromech. Syst.* **18**, 763 (2009).
- [22] G. Hu, H. Edwards, and M. Lee, *Nat. Electron.* **2**, 300 (2019).
- [23] R. Dhawan, P. Madusanka, G. Hu, J. Debord, T. Tran, K. Maggio, H. Edwards, and M. Lee, *Nat. Commun.* **11**, 4362 (2020).
- [24] M. Z. Hasan, G. Chang, I. Belopolski, G. Bian, S.-Y. Xu, and J.-X. Yin, *Nat. Rev. Mater.* **6**, 784 (2021).

- [25] N. Nagaosa, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 042001 (2006).
- [26] D. Xiao, M.-C. Chang, and Q. Niu, Rev. Mod. Phys. **82**, 1959 (2010).
- [27] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, Rev. Mod. Phys. **82**, 1539 (2010).
- [28] G. Sharma, P. Goswami, and S. Tewari, Phys. Rev. B **93** (2016).
- [29] S. Nakatsuji, N. Kiyohara, and T. Higo, Nature **527**, 212 (2015).
- [30] M. T. Suzuki, T. Koretsune, M. Ochi, and R. Arita, Phys. Rev. B **95** (2017).
- [31] M. Kimata *et al.*, Nat. Commun. **12**, 5582 (2021).
- [32] K. Kuroda *et al.*, Nat. Mater. **16**, 1090 (2017).
- [33] T. Higo *et al.*, Nat. Photon. **12**, 73 (2018).
- [34] T. Higo, D. Qu, Y. Li, C. L. Chien, Y. Otani, and S. Nakatsuji, Appl. Phys. Lett. **113** (2018).
- [35] H. Tsai *et al.*, Nature **580**, 608 (2020).
- [36] Y. Takeuchi, Y. Yamane, J. Y. Yoon, R. Itoh, B. Jinnai, S. Kanai, J. Ieda, S. Fukami, and H. Ohno, Nat. Mater. **20**, 1364 (2021).
- [37] T. Higo *et al.*, Nature **607**, 474 (2022).
- [38] Y. Otani and T. Higo, Appl. Phys. Lett. **118** (2021).
- [39] T. Higo and S. Nakatsuji, J. Magn. Magn. Mater. **564**, 170176 (2022).
- [40] S. N. Guin *et al.*, NPG Asia Mater. **11**, 16 (2019).
- [41] S. Minami, F. Ishii, M. Hirayama, T. Nomoto, T. Koretsune, and R. Arita, Phys. Rev. B **102**, 205128 (2020).
- [42] H. Nakamura, S. Minami, T. Tomita, A. A. Nugroho, and S. Nakatsuji, Phys. Rev. B **104**, L161114 (2021).
- [43] H. Reichlova *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113**, 212405 (2018).
- [44] G.-H. Park *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 060406 (2020).
- [45] K. Sumida *et al.*, Commun. Mater. **1**, 89 (2020).
- [46] Q. Wang, Z. Wen, T. Kubota, T. Seki, and K. Takanashi, Appl. Phys. Lett. **115**, 252401 (2019).
- [47] Z. Zhu, T. Higo, S. Nakatsuji, and Y. Otani, AIP Adv. **10**, 085020 (2020).
- [48] P. J. Webster, J. Phys. Chem. Solids **32**, 1221 (1971).
- [49] R. Modak, K. Goto, S. Ueda, Y. Miura, K. Uchida, and Y. Sakuraba, APL Mater. **9**, 031105 (2021).
- [50] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, and G. Schönhense, J. Appl. Phys. **99**, 08J106 (2006).
- [51] J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, Phys. Rev. B **21**, 3976 (1980).
- [52] M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelissetto, P. Rossi, and E. Vicari, Phys. Rev. B **65**, 144520 (2002).
- [53] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida, J. Appl. Phys. **103**, 07d718 (2008).

- [54] M. Cutler and N. F. Mott, Phys. Rev. **181**, 1336 (1969).
- [55] S. Onoda, N. Sugimoto, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **77**, 165103 (2008).
- [56] A. Markou *et al.*, Phys. Rev. B **100**, 054422 (2019).
- [57] Y. Tian, L. Ye, and X. Jin, Phys. Rev. Lett. **103**, 087206 (2009).
- [58] I. Belopolski *et al.*, Science **365**, 1278 (2019).
- [59] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [60] OpenMX, open source package for material explorer, <http://www.openmx-square.org/>.
- [61] I. I. Morrison, D. M. Bylander, and L. Kleinman, Phys. Rev. B **47**, 6728 (1993).
- [62] G. Theurich and N. A. Hill, Phys. Rev. B **64**, 073106 (2001).
- [63] T. Ozaki, Phys. Rev. B **67**, 155108 (2003).
- [64] W. Ku, T. Berlijn, and C. C. Lee, Phys. Rev. Lett. **104**, 216401 (2010).
- [65] C. C. Lee, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 345501 (2013).
- [66] K. Uchida, M. Ishida, T. Kikkawa, A. Kirihara, T. Murakami, and E. Saitoh, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 343202 (2014).
- [67] W. Zhou and Y. Sakuraba, Appl. Phys. Express **13**, 043001 (2020).
- [68] K. Uchida, W. Zhou, and Y. Sakuraba, Appl. Phys. Lett. **118**, 140504 (2021).
- [69] R. Modak *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mater. **23**, 767 (2022).
- [70] H. Tanaka, T. Higo, R. Uesugi, K. Yamagata, Y. Nakanishi, H. Machinaga, and S. Nakatsuji, Adv. Mater. **35**, 2303416 (2023).
- [71] H. Mizuno, R. Modak, T. Hirai, A. Takahagi, Y. Sakuraba, R. Iguchi, and K. Uchida, Appl. Phys. Lett. **120**, 202401 (2022).
- [72] 熱流センサとは | 熱流センサ「Energy eye」 | デンソー, <https://www.denso.com/jp/ja/products-and-services/industrial-products/energyeye/about/> (Accessed 12/05 2023).
- [73] X. Chen *et al.*, Nature **613**, 490 (2023).
- [74] Y. Sakuraba, K. Hyodo, A. Sakuma, and S. Mitani, Phys. Rev. B **101**, 134407 (2020).
- [75] A. Zunger, Nature **566**, 447 (2019).
- [76] W. Zhou, A. Miura, T. Hirai, Y. Sakuraba, and K. Uchida, Appl. Phys. Lett. **122**, 062402 (2023).
- [77] Z. Feng, S. Minami, S. Akamatsu, A. Sakai, T. Chen, D. Nishio-Hamane, and S. Nakatsuji, Adv. Funct. Mater. **32**, 2206519 (2022).
- [78] J. Wang, Y.-C. Lau, W. Zhou, T. Seki, Y. Sakuraba, T. Kubota, K. Ito, and K. Takanashi, Adv. Electron. Mater. **8**, 2101380 (2022).
- [79] Y. V. Kudryavtsev, V. A. Oksenenko, Y. P. Lee, Y. H. Hyun, J. B. Kim, J. S. Park, S. Y. Park, and J. Dubowik, Phys. Rev. B **76**, 024430 (2007).
- [80] C. T. Bui and F. Rivadulla, Phys. Rev. B **90**, 100403 (2014).
- [81] J. Hu *et al.*, Phys. Rev. Appl. **10**, 044037 (2018).

- [82] R. Kitaura, T. Ishibe, H. Sharma, M. Mizuguchi, and Y. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **14**, 075002 (2021).
- [83] 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).
- [84] D. Khadka, T. R. Thapaliya, S. Hurtado P., J. Wen, R. Need, J. M. Kikkawa, and S. X. Huang, *Phys. Rev. Mater.* **4**, 084203 (2020).
- [85] S. Isogami, K. Masuda, Y. Miura, N. Rajamanickam, and Sakuraba, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 092407 (2021).
- [86] P. Sheng, T. Fujita, and M. Mizuguchi, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 142403 (2020).
- [87] W. Zhou, K. Masuda, and Y. Sakuraba, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 152406 (2021).
- [88] T. Seki *et al.*, *Phys. Rev. B* **103**, L020402 (2021).
- [89] M. Li *et al.*, *Adv. Mater.* **35**, 2301339 (2023).
- [90] H. Nakayama, K. Masuda, J. Wang, A. Miura, K. Uchida, M. Murata, and Y. Sakuraba, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 114412 (2019).
- [91] K. Ito, J. Wang, Y. Shimada, H. Sharma, M. Mizuguchi, and K. Takanashi, *J. Appl. Phys.* **132**, 133904 (2022).
- [92] R. Liu, L. Cai, T. Xu, J. Liu, Y. Cheng, and W. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **122**, 022406 (2023).
- [93] T. Yamazaki, T. Seki, R. Modak, K. Nakagawara, T. Hirai, K. Ito, K. Uchida, and K. Takanashi, *Phys. Rev. B* **105**, 214416 (2022).
- [94] C. D. W. Cox, A. J. Caruana, M. D. Cropper, and K. Morrison, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 035005 (2019).
- [95] Y. Hamada, Y. Kurokawa, T. Yamauchi, H. Hanamoto, and H. Yuasa, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 152404 (2021).
- [96] K. Fujiwara, Y. Kato, H. Abe, S. Noguchi, J. Shiogai, Y. Niwa, H. Kumigashira, Y. Motome, and A. Tsukazaki, *Nat. Commun.* **14**, 3399 (2023).
- [97] R. Uesugi, T. Higo, and S. Nakatsuji, *Appl. Phys. Lett.* **123**, 252401 (2023).
- [98] R. Ando and T. Komine, *AIP Adv.* **8**, 056326 (2018).
- [99] S. Tu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 222401 (2017).
- [100] Y. Zhang, Y. Yin, G. Dubuis, T. Butler, N. V. Medhekar, and S. Granville, *npj Quantum Mater.* **6**, 17 (2021).
- [101] L. J. Zhu and J. H. Zhao, *Sci. Rep.* **7**, 42931 (2017).
- [102] P. Chen, C. Gao, G. Chen, K. Mi, M. Liu, P. Zhang, and D. Xue, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 122402 (2018).