

スピンゼーベック効果を用いた熱電変換技術の開発

東北大学 金属材料研究所 准教授 内田 健一

1. はじめに

電子が有する電荷の自由度に加えて、スピンの自由度を積極的に利用するスピントロニクスが飛躍的な進展を遂げている。この分野ではスピン角運動量の流れである「スピン流」の生成・検出・制御原理の開拓が重要な研究課題となっている。2008年に発見されたスピンゼーベック効果は、強磁性体と常磁性体の接合系に温度勾配を付けることで、接合界面近傍にスピン流が誘起される現象である。伝導電子によって駆動される従来のゼーベック効果(図1(a))は導電体でのみ生じる現象であるため、同様にスピンゼーベック効果(図1(b))も金属や半導体でのみ生じる現象であると信じられていたが、2010年に我々はこの現象が磁性絶縁体においても発現することを明らかにした。スピンゼーベック効果によって生成されたスピン流は、磁性体に金属薄膜を取り付けるだけで電圧に変換できるため、この効果を利用することによって従来は不可能だった「絶縁体を用いた熱電発電」を実現できる。スピンゼーベック効果を用いた熱電変換はゼーベック効果や既存のスピントロニクス現象とは全く異なる物理原理によって駆動されるものであり、従来の熱電変換素子にはない様々な特性を示すことから、次世代熱電変換技術の候補原理としてにわかに注目を集めている。本研究は、スピンゼーベック効果に基づく新原理の熱電変換技術を応用に結実させるための基盤技術の構築を目的としたものである。

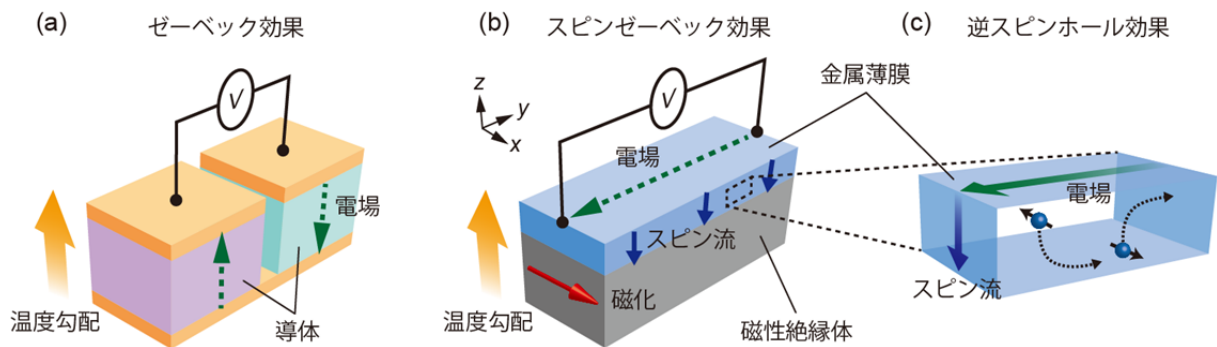


図1 (a) ゼーベック効果の模式図. (b) スピンゼーベック効果の模式図. (c) 逆スピンホール効果の模式図.

2. スピンゼーベック素子の試料構造と熱電変換メカニズム

図1(b)のように、磁性絶縁体/金属薄膜接合に温度勾配を付けた状況を考える。温度勾配によって磁性絶縁体層の局在スピン系(マグノン)が熱的に非平衡状態になると、接合界面を介して金属薄膜層の伝導電子スピンにスピン角運動量が受け渡される。その結果として、金属薄膜層に接合界面の法線方向に沿ってスピン流が誘起される。これがスピンゼーベック効果である。スピンゼーベ

ック効果によるスピン流の生成機構は、これまで有効温度と呼ばれる現象論的パラメータを用いて議論されてきたが、系統的な磁場依存性測定・膜厚依存性測定等の最近の実験の進展によって、より微視的なメカニズムにも手が届きつつある。

金属薄膜に注入されたスピン流は、逆スピンホール効果と呼ばれる量子相対論効果によって起電力に変換される。逆スピンホール効果は、注入されたスピン流が物質中のスピン軌道相互作用によって電流に変換される現象であり、典型的には Pt 等の貴金属、または強いスピン軌道相互作用を有する元素を不純物としてドーブした金属において効率良く発現する (図 1 (c))。スピン軌道相互作用の性質により、電子スピンの偏極方向を σ 、スピン流が流れる方向を \mathbf{J}_s とすると、逆スピンホール効果によって起電力 \mathbf{E}_{ISHE} が

$$\mathbf{E}_{\text{ISHE}} \propto \mathbf{J}_s \times \sigma \quad (1)$$

を満たす方向に生成される。

このような特徴を有する逆スピンホール効果をスピンゼーベック効果と組み合わせることで、シンプルな磁性絶縁体/金属二層構造を用いた熱電変換を実現できる。この素子に接合界面の法線方向に温度勾配を付けると、式(1)において \mathbf{J}_s は温度勾配に沿った方向、 σ は磁性絶縁体の磁化と平行になるため、逆スピンホール効果によって磁化と温度勾配の両方に直交した方向に起電力が生成される (図 1 (b))。

3. 研究成果の概要

3. 1. スピンゼーベック効果の界面状態依存性の検証

高効率スピン流生成を実現するためには、磁性絶縁体/金属薄膜接合界面におけるスピン混成コンダクタンス (界面 s-d 交換相互作用) を最適化する必要がある。従来の熱スピントロニクスの研究においてこのパラメータの向上を意図した研究は殆ど行われておらず、系統的な材料探索による最適な物質の組み合わせの決定、及び試料の作製プロセスや熱処理、表面・界面処理条件の最適化により、熱流-スピン流変換効率の劇的な向上が期待できる。本研究では、スピンゼーベック効果の実験研究においてプロトタイプデバイスとなっている常磁性金属 Pt/フェリ磁性絶縁体 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) 接合を用いてスピンゼーベック効果の界面状態依存性を検証した。

本研究の第一段階として、Pt/YIG 界面の作製条件の最適化を行った。これまでのデバイス作製手法では、鏡面研磨した YIG を有機溶剤中で超音波洗浄した後、特別な処理をせずに Pt 薄膜を成膜していた。この条件で作製した Pt/YIG 界面でも明瞭なスピン流信号を観測できるものの、YIG 表面近傍 1 nm 程度の領域がアモルファス化してしまい、これによりスピン流生成効率が制限されていた。一方で本研究では、Pt 成膜前に酸素雰囲気下でアニール処理を施すことによって、このアモルファス層を除去し、最表面まで結晶構造が保たれた高品質な Pt/YIG 界面を作製することに成功した。この素子を用いてスピンゼーベック効果の測定を行ったところ、従来素子の 130% 程度の高い熱スピン変換効率が得られることが明らかになった (図 2)。

次に、Pt と YIG の間に強磁性金属超薄膜を中間層として導入することにより、スピン混成コンダクタンスの向上を図った。この研究のベースとなったのは、中国の Jia らによって 2011 年に報告された第一原理計算であり、スピン混成コンダクタンスは磁性絶縁体/金属薄膜接合界面におけ

る磁気モーメント密度に対して正の相関を持つことが示されている。そこで本研究では、強磁性金属である $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ の超薄膜を Pt/YIG 界面に挿入した三層素子を作製し、 $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ 中間層の膜厚に対するスピンゼーベック熱電能の依存性を系統的に検証した。図 3 が測定結果であり、膜厚 0.3 nm の $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ 超薄膜を用いた時にスピン流誘起熱起電力が従来素子における信号の 170% 程度まで向上していることがわかる。

本研究項目で明らかにした 2 つの知見は、スピンゼーベック効果による熱電変換効率を更に向上させるための重要な指針になるものである。

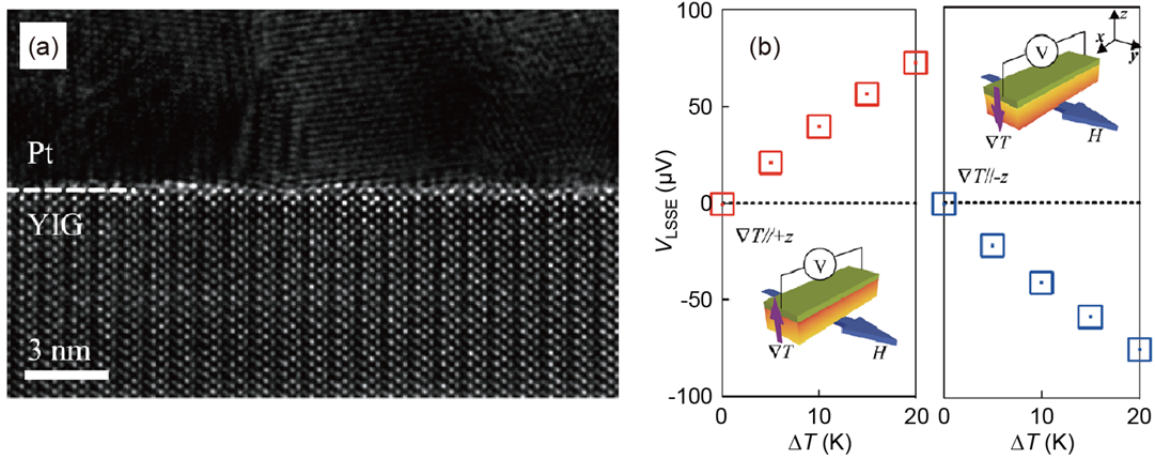


図 2 (a) 高品質 Pt/YIG 界面の断面 TEM 像. (b) アニール処理を行った Pt/YIG 素子におけるスピンゼーベック効果の測定結果.

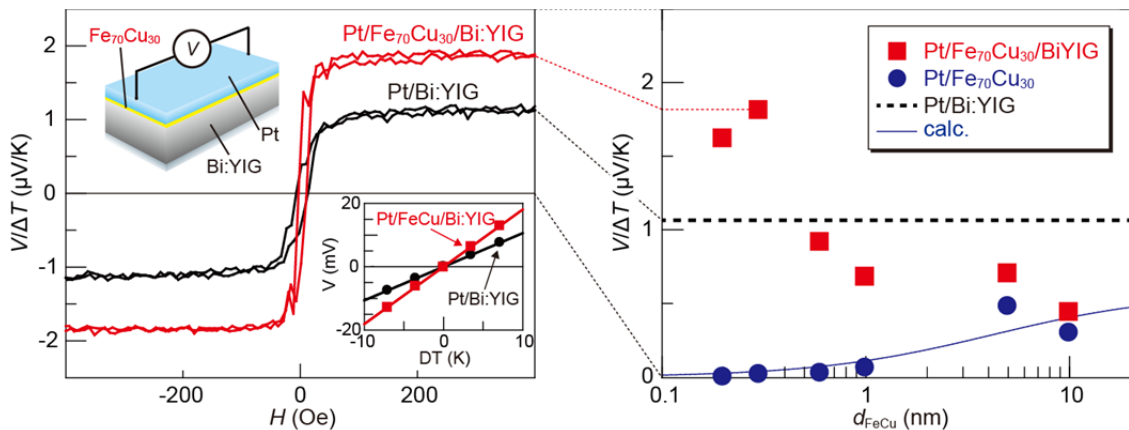


図 3 強磁性 $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ 中間層の膜厚に対するスピンゼーベック熱電能の依存性.

3. 2. 外部磁場フリーでのスピンゼーベック素子の動作実証

これまでのスピンゼーベック効果に関する実験には主に軟磁性材料が用いられていたため、常に外部磁場を印加または掃引している状況において測定が行われていた。しかし実際にスピンゼーベック素子を利用する際には、外部磁場フリーの環境下においても動作することが望ましい。そこで本研究項目では、高保磁力・高磁気異方性を有する硬磁性の絶縁体薄膜を利用することにより、外

部磁場を印加しなくてもスピントリック効果により熱起電力を生成できることを確認した。

硬磁性の磁性絶縁体材料として、本研究ではコバルトフェライト (CFO) に着目した。CFO 薄膜にスピネル基板からのエピタキシャル歪みを加えると一軸結晶磁気異方性を付加でき、全く同じ材料を用いても基板の切断方向を変更するだけで磁化容易軸/困難軸の方向を変更できることが筑波大学の新聞 (現・東北大学) らによって実験的に示されている。本研究では、この特性を用いて、スピントリック効果の磁場依存性に対する磁気異方性の効果を調べた。

図 4 は CFO 薄膜に Pt 薄膜を接合した試料を用いてスピントリック効果の外部磁場依存性、温度差依存性を測定した結果である。Pt/CFO 素子における熱起電力は、磁化困難軸方向に磁場を印加した場合は磁場強度の増加に伴い徐々に増加しているのに対して、磁化容易軸方向に磁場を印加した場合は角型のヒステリシスを示していることがわかる。後者の結果は、外部磁場を取り除いても CFO 薄膜は磁化したままであることを示しており、実際に外部磁場をオフした状況においても強磁場印加時の 80 % 以上の出力が観測された。以上の実験によって、磁気異方性を適切に設計することにより、スピントリック素子は外部磁場を印加することなく熱起電力を生成可能であることが実証された。

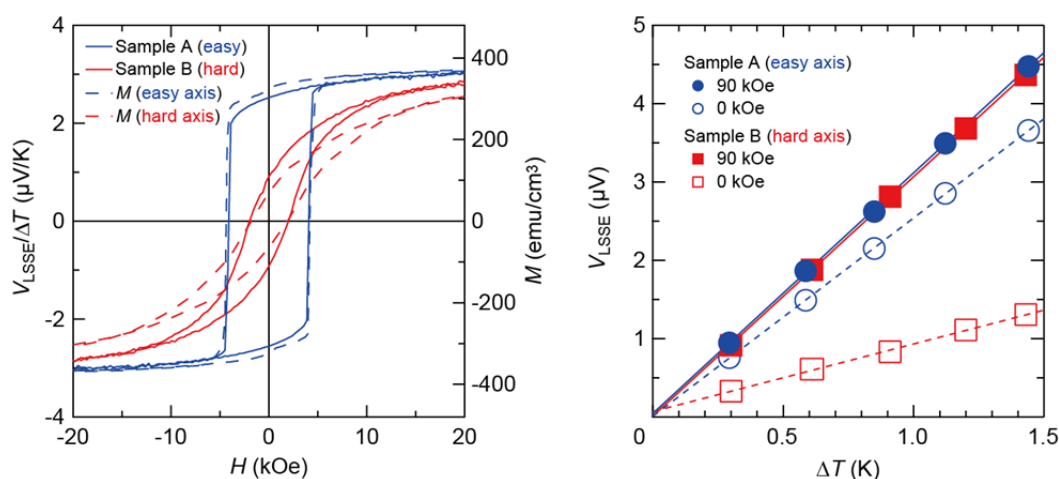


図 4 Pt/CFO 接合におけるスピントリック熱電能の磁場依存性と温度差依存性。

3. 3. 表面プラズモンを用いた光-スピントリック変換

スピントリックを介したエネルギー変換は、逆スピントリック効果とスピントリックポンピングという普遍的な物理現象に支えられており、熱のみならず様々な入力エネルギーに適用可能である。本研究では、表面プラズモン共鳴を磁性絶縁体中で励起することにより発現する、新しい光-スピントリック変換効果の観測に成功した。この現象はスピントリック素子に光アンテナを取り付けた構造において発現するため、単一素子において光と熱を同時利用可能な分散型発電・省エネルギー技術やスピントリックデバイスの駆動源として利用できる可能性がある。

今回用いた素子は、非磁性絶縁体基板上に Au 微粒子を作製し、その上に Bi ドープ YIG (Bi:YIG) と Pt の二層薄膜を積層させたものである (図 5 (a))。この素子に対して、二層膜面内に静磁場を印加し、可視光領域の単色光を照射しながら、Pt 層の両端に生じる起電力を測定した。起電力の入射光波長依存性を示したのが図 5 (c)であり、波長 690 nm でピークを持つ振る舞いが観測された。

同時に素子からの透過光を観測すると、波長 690 nm の照射光が素子に吸収されていることがわかった (図 5 (b))。同様の測定を Au 微粒子が無い素子で行うと、発熱に由来する信号以外は生じず、光の吸収も観測されなかった。ゆえに、この起電力生成と光吸収は Au 微粒子の表面プラズモン共鳴吸収に由来するものと考えられる。また、観測された信号の磁場依存性は逆スピンホール効果の対称性と整合しており、スピン流に由来する効果であることが示された。

この光照射によるスピン流の生成メカニズムは次の様に説明できる。まず Au 微粒子の表面プラズモンによって生じる近接場光が Bi:YIG 中のスピンダイナミクスを励起する。このスピンの非平衡性によって隣接する Pt 層中にスピン流が誘起され、Pt 中の逆スピンホール効果によって起電力に変換されていると考えることができる (図 5 (a))。

この様に、光によるスピン流励起を介して、電圧や電流を取り出す新しい手法が実証された。今後微視的なメカニズムの探求と、変換効率の向上に向けた素子開発を進める予定である。

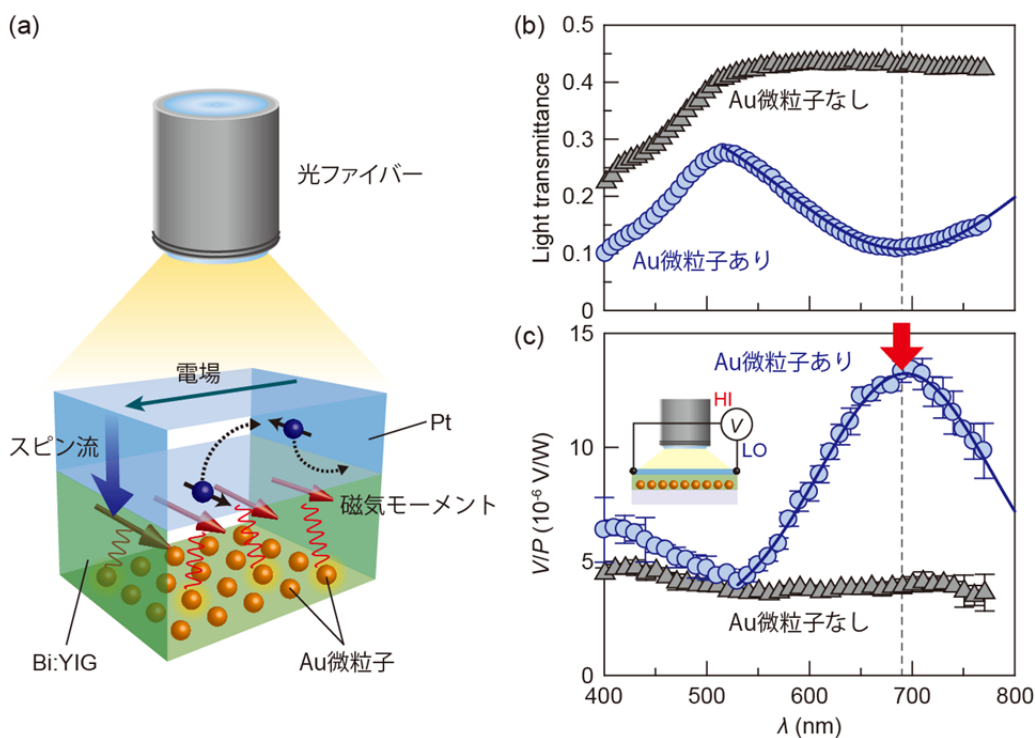


図 5 (a) 表面プラズモンを用いた光-スピン変換実験のセットアップと試料構造. (b) 光透過率の波長依存性. (c) 起電力の波長依存性.

4. まとめ

本成果により、スピンゼーベック効果によるスピン流生成効率を向上させるための磁性絶縁体/金属界面の作製法が確立され、高効率なスピン流熱電変換を実現するための指針が得られた。さらに論文審査中の成果として、磁性多層膜においてスピンゼーベック効果や熱電効果（異常ネルンスト効果）が飛躍的に増大する現象を見出した。安価なガラス基板やフレキシブル基板上にスピンゼーベック素子を作製するための薄膜技術も確立しており、熱流センサー・小型電源としてのデモン

ストレーションを進めている。現状のスピンゼーベック効果の出力は応用の水準には達していないが、上述の成果により確立された原理・指針をベースに、今後も最適な素子構造（レイヤー数・膜厚等）や材料の組み合わせを探索していく。これまでスピンゼーベック効果の研究に用いられてこなかった物質の作製・探索も継続して行い、スピン流生成効率の更なる向上を実現させることで、ありふれた熱エネルギーによって駆動される革新的なセンサー・小型電源等としての応用を目指したい。

謝辞

本研究を遂行するにあたりご協力頂いた共同研究者の皆様、及び本研究助成を賜りました公益財団法人インテリジェント・コスモス学術振興財団に厚く御礼申し上げます。

出版論文（平成26年12月～平成27年4月）

- [1] M. Schreier, G. E. W. Bauer, V. Vasyuchka, J. Flipse, K. Uchida *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 025001 (2015).
- [2] K. Uchida *et al.*, *Nature Commun.* **6**, 5910 (2015).
- [3] K. Uchida *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 052405 (2015).
- [4] D. Kikuchi, M. Ishida, K. Uchida *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 082401 (2015).
- [5] T. Niizeki, T. Kikkawa, K. Uchida *et al.*, *AIP Advances* **5**, 053603 (2015).
- [6] A. Sola, M. Kuepferling, V. Basso, M. Pasquale, T. Kikkawa, K. Uchida, E. Saitoh, *J. Appl. Phys.* **117**, 17C510 (2015).
- [7] Z. Qiu, D. Hou, K. Uchida, E. Saitoh, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 164013 (2015).
- [8] S. Daimon, R. Iguchi, K. Uchida, E. Saitoh, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 164014 (2015).