

# 熱励起マグノンを用いた熱電発電素子の開発

九州工業大学 情報工学部電子情報工学科 福岡康裕

## Effect of Thermal Magnon Transport on Spin Seebeck Effect

Yasuhiro Fukuma

Department of Computer Science and Electronics, Kyushu Institute of Technology

スピンプンピング・逆スピンホール効果の定量的評価手法を確立した。NiFe/Pt および YIG/Pt 試料にて測定を行い、歳差運動の歳差角が YIG ではより大きく、これにより効率的にスピン流を生成できることを明らかにした。また、YIG と同様のガーネット材料である NIG や NIGG を利用して熱励起マグノン(温度勾配によるスピン流生成)による起電力を計測した。そのスピン流の生成効率と磁化の大きさとの相関に関する明確な依存性はみられなかった。このために本熱電発電素子においては様々な磁性体材料が利用できる。その設計指針としては、磁性体内のスピン流生成効率よりも電極界面とのミキシングコンダクタンスが重要であることがわかった。

In order to quantitative analysis of spin pumping and inverse spin Hall effect (ISHE), broadband measurement technique is used. The detected ISHE signal is strong enhanced for YIG/Pt as compared with NiFe/Pt because of higher precession angle in the ferromagnetic resonance state, which causes a large amount of spin current. Spin Seebeck effect is a new energy harvesting technology which enables the conversion of temperature gradient across magnetic materials into spin current. we fabricated the thermoelectric films of NIG and NIGG multilayer structures on (111) oriented gallium gadolinium garnet substrate by metal organic decomposition method. Thickness of NIG and NIGG layers were varied to control magnetic properties. Observed spin Seebeck signal is found to be highly dependent on the garnet/Pt interface, implying that mixing conductance is a important factor to design the thermoelectric devices.

### 1. はじめに

近年、スピントロニクス技術を利用した新しい熱電変換技術がエネルギーハーベスティングや熱流センサー等へのデバイス応用へと期待されている<sup>1-3)</sup>。その構造はシンプルで、絶縁性磁性体上に電極膜を堆積したものである。絶縁性磁性体に温度差が付与されるとマグノン(磁化の励起状態)を媒体としたスピン流が生成され、スピン流が電極膜へと流れ込むと逆スピンホール効果により電流が生じる。しかしながら、その温度差により生成される熱励起マグノンとスピン流伝搬の相関、絶縁性磁性体と電極界面でのスピン流の透過率(スピンプンピング)等の詳細な機構は解明されたとはいえない状況である。そこで本研究では熱電発電素子への応用を目指して、絶縁性磁性体におけるマグノン 界面におけるスピン流生成とその変換機構であるスピンホール効果に関する知見を得ることを目的に研究を実施した。

## 2. 実験方法

### 2.1 強磁性共鳴を利用したスピンプンピング・逆スピホール効果の評価

角運動量の流れであるスピン流は、電荷の流れである電流とは本質的に異なるものである。磁性体を励起することでマグノンが生成され、マグノンを媒体としてスピン流が伝搬する。熱励起マグノンは定量的評価が困難であるために、試料へとマイクロ波を照射して励起した強磁性共鳴を利用してスピンプンピングおよび逆スピホール効果の定量的評価を行った。図1に作製した試料構造の一例を示す。高周波印加用電極にマイクロ波を印加し、測定用試料であるYIG/Pt細線へとマイクロ波磁界を印加する。同時に外部磁界を細線の短軸方向へと印加し、その大きさを変化させる。その外部磁界の大きさと印加したマイクロ波の周波数がYIGの共鳴周波数と一致した場合、電圧計測用電極から逆スピホール効果により生成された電気的信号が検出できる。電流印加測定は強磁性共鳴時における歳差運動の歳差角を計測するために利用した。

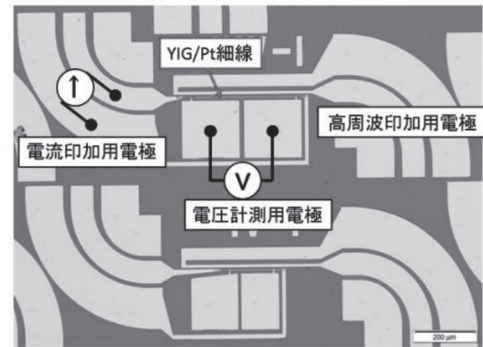


Fig. 1 Optical microscope image of fabricated device for measuring spin pumping and inverse spin Hall effect.

### 2.2 熱電発電素子の作製と評価

Fig. 2に試料の作製方法を示す。はじめに、ガーネット(GGG)基板上に溶液を塗布する。均一な薄膜を得るためにスピンドーターにて回転数3000rpm、時間30sの基板処理を行った。その後、溶媒を蒸発させるための熱処理を行い、約40nmのNd<sub>2</sub>BiFe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(NIG)あるいはNd<sub>2</sub>BiFe<sub>4</sub>GaO<sub>12</sub>(NIGG)薄膜を得た。今回の実験では薄膜の厚さを200nmと設定し、塗布と熱処理を5回繰り返して行った。その後、ガーネット多層膜の結晶性を向上することを目的に大気中にて600℃、3時間の熱処理を行った。その後、電極として10nm厚のPt薄膜を作製した。

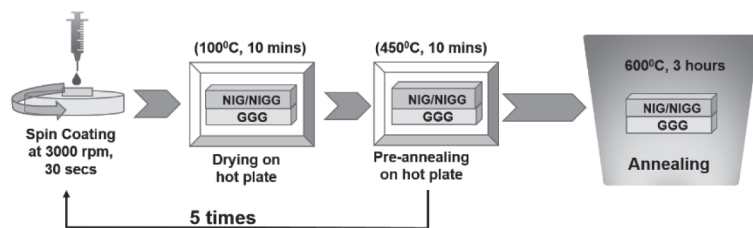


Fig. 2 Fabrication process of thermoelectric multilayers using spin-coating technology.

熱起電力測定装置の概要図をFig. 3に示す。ヒーターを利用して基板の背面から温度を上昇する。基板上部(薄膜上)からペルチェ素子を利用して温度を安定させる。これにより基板に対して垂直方向に温度差を生成し、基板に対して平行方向に起電力を得ることができる。

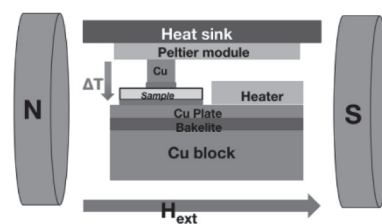


Fig. 3 Measurement setup of thermoelectric properties.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 NiFe/Pt試料によるスピンプンピング・逆スピホール効果の定量的評価

NiFeは軟磁性体、Ptはスピン軌道相互作用が大きいことからスピホール効果をもつ材料としてよく知られている。このためにNiFe/Ptを標準試料とし、スピンプンピング・逆スピホール効果の定量的評価技術を確認した。Fig. 4に測定結果を示す。マイクロ波周波数(4~14GHz(1GHzきざみ))は固定し、外部磁界を変化させながら測定を行った。強磁性共鳴周波数は、キッテルの式( $f = \mu_0 \gamma / 2\pi \sqrt{H(H + M_s)}$ 、ここで、 $\gamma$ はジャイロ磁気定数、 $H$ は外部磁界、 $M_s$ は飽和磁化)にて予測でき、外部磁界に依存することがわかる<sup>4)</sup>。強磁性共鳴が励起された際、スピンプンピングによりPtへとスピン流が流れ込み、逆スピホール効果により電流へと変換される。このために、共鳴磁界にて整流された直流電圧信号を検出できる。その得られた共鳴磁界はNiFeの $M_s$ にて予測できる値とよい一

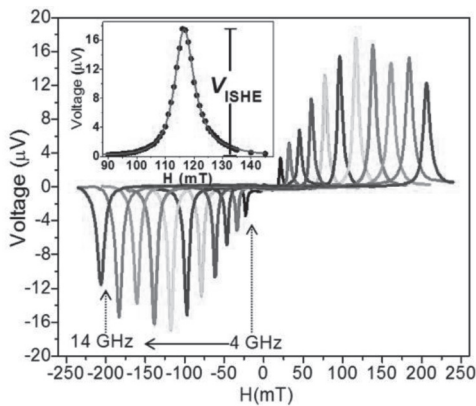


Fig. 4 Frequency dependent spectrum of inverse spin Hall voltage as a function of magnetic field. Inset shows signal at  $f = 10$  GHz, solid circles are experimental data and line is Lorentz fit.

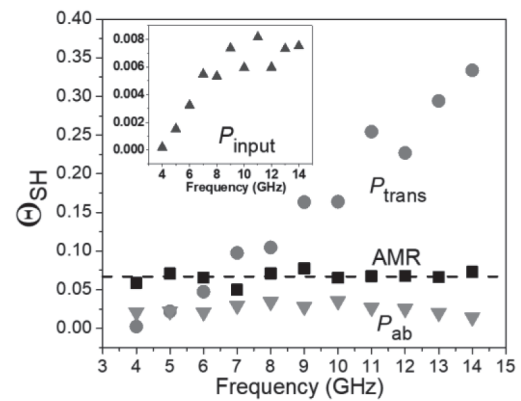


Fig. 5 Frequency dependent spin Hall angle of Pt obtained by AMR measurement and microwave field evaluation from power measurements ( $P_{trans}$ ,  $P_{input}$ ,  $P_{ab}$ ).

致を示しており、期待通りの実験結果である。また、電圧信号の大きさが低周波数領域では印加周波数に対して増加、一方、高周波数領域では印加周波数に対して減少している。これはスピン流の生成量が周波数に対して増加する一方で、静磁場の増加により歳差運動の歳差角が減少することから角運動量も減少することにより理解される。Fig. 5にスピホール角(ここではスピン流から電流への変換効率)の周波数依存性を示す。図中、 $P_{ab}$ (強磁性共鳴時におけるマイクロ波吸収を計測)、AMR(異方性磁気抵抗効果を利用)、 $P_{trans}$ (強磁性共鳴時におけるマイクロ波透過を計測)、 $P_{input}$ (マイクロ波の印加量)とはこれまでに報告されている様々な手法により歳差運動の歳差角を見積もり、スピン流の生成量を計算し、スピホール角を算出した結果である。スピホール効果は材料のもつパラメータであり、本計測周波数領域では変化しないことが予想される。また、これまでに報告されているPtのスピホール角は0.05程度である。このことから、AMR効果を利用して歳差運動の歳差角を算出することで信頼性の高い実験結果を得ることに成功した。

#### 3.2 YIG/Pt試料によるスピンプンピング・逆スピホール効果の定量的評価

ナノスケール金属磁性体薄膜の膜厚方向に温度差をつけることは困難である。このため

に、スピントロニクス技術を利用した熱電発電には絶縁性磁性体が用いられている。その代表的なガーネット材料が  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) である。そこで本研究にて、YIG/Pt 試料を作製してスピンプンピング・逆スピンホール効果の定量的評価を行った。Fig. 6 に測定結果を示す。ここで注目すべき点は、上述の NiFe/Pt 試料と比較して約7倍の大きさの電圧を検出している。Ptは同じ手法で作製しており、スピンホール効果の大きな変化はないと考えられる。そこで上述と同様の解析を行った結果、YIGはNiFeと比較して、MSおよびダンピング(緩和)定数が小さいために歳差運動の歳差角が大きく(NiFeでは $2^\circ$ 、YIGでは $7^\circ$ 程度)、YIG/Ptではスピンプンピングによりより大きなスピンの流を生成していることがわかった。

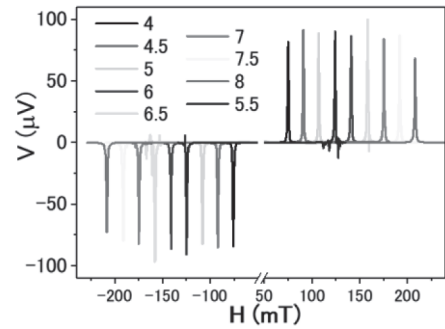


Fig. 6 Frequency dependent spectrum of inverse spin Hall voltage as a function of magnetic field for YIG/Pt.

### 3.3 NIG(NIGG)多層膜/Pt試料の熱電特性評価

続いて、温度差によるスピン流生成効率とガーネット材料の磁気特性の相関を調べることを目的とし、 $Nd_2BiFe_5O_{12}$  (NIG)と  $Nd_2BiFe_4GaO_{12}$  (NIGG)多層膜構造を作製した。ここでYではなくNdやBiを利用している理由はスピン軌道相互作用を大きくし、Ptへのスピン流量を増加することを意図している。また、NIGとNIGGはほぼ同じ結晶構造(格子定数)をもつことから、多層膜構成の変化による結晶性の変化はほとんど無視できる。また、多層膜におけるNIG/NIGG層厚を変化させることで、 $M_S$ を20~120emu/ccにて連続的に変化させることができる。そこで、これら試料を作製し、その熱起電力測定を行った。Fig. 7に、 $10^\circ C$ の温度差を与えたときの熱起電力の磁場依存性を示す。磁気ヒステリシス曲線と同様な起電力曲線がみられる。これは、Fig. 5やFig. 6にみられるように磁界の反転により電圧の符号が反転することに起因する。スピンホール効果において、電流・スピン流・スピンの向きは互いに直交する。本測定において、スピン流の向きは常に磁性

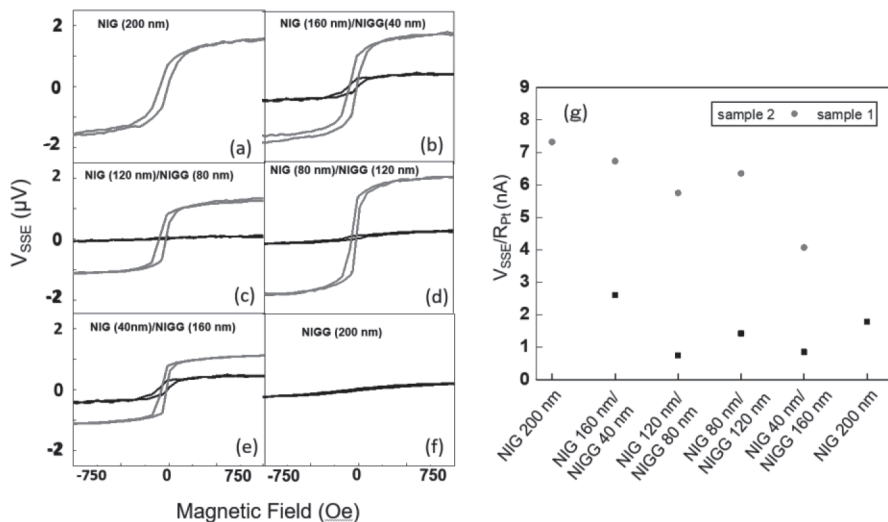


Fig. 7 (a-f) Thermoelectric voltage signal as a function of magnetic field for different multilayers. (g) Spin Hall current generated by thermal magnon in different multilayers.

体から Pt 電極、スピンの向きは磁界方向に依存する。このために磁界方向の符号が反転すれば電流の向きも反転する。そこで正負の起電力差を熱起電力の大きさ  $V_{SSE}$  と定義し、Pt 抵抗の大きさを規格化した電流量を Fig. 7 に示す。NIG が大きな  $M_S$ 、NIGG が小さな  $M_S$  をもつ。これにより、スピンホール効果により生成される電流量は  $M_S$  の減少にとともに減少していることがわかる。また、sample 1 は最上面が NIG (NIG/Pt 界面)、sample 2 は最上面が NIGG (NIGG/Pt 界面) の試料である。この両者にて大きな違いがみられている理由は、NIG/Pt 界面が NIGG/Pt 界面と比較してミキシングコンダクタンスが大きく、大きなスピン流を生成しているためと考えられる。以上より、温度差によるスピン流の生成効率に  $M_S$  は強く影響しないが、界面でのスピン流の透過特性(ミキシングコンダクタンス)には  $M_S$  が影響することがわかった。

#### 4. 結論

スピントロニクス技術を用いた熱電発電素子の高性能化を目指し、スピンホール電極材料の定量的評価手法の確立、ガーネット材料と金属材料とのスピンプンピング性能の比較、ガーネット材料において温度勾配により生成するスピン流の自発磁化の大きさの影響に関する研究を行った。現在、その起電力の大きさは数  $\mu V$  であるが、電極サイズの増加により向上できる。本研究によりガーネット材料の磁化特性は温度勾配により生成するスピン流量に強く影響しないことが明らかになった。これにより多様な材料の活用が期待でき、NEC では機械学習による物質探索が行われている<sup>7)</sup>。電極材料に関しても、Pt 中に S をイオン注入することによりスピンホール角を一桁程度向上できる可能性を見出した<sup>8)</sup>。更なる熱電発電性能の向上は十分に可能であり、継続した研究を実施する予定である。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

#### 6. 参考文献

- 1) G. E. W. Bauer, E. Saitoh and B. J. van Wees Nature Mat. 11, 391-399 (2012).
- 2) K. Uchida, J. Xiao, H. Adachi, J. Ohe, S. Takahashi, J. Ieda, T. Ota, Y. Kajiwara, H. Umezawa, H. Kawai, G. E. W. Bauer, S. Maekawa and E. Saitoh. Nature Mat. 9, 894–897 (2010).
- 3) A. Kirihara, K. Uchida, Y. Kajiwara, M. Ishida, Y. Nakamura, T. Manako, E. Saitoh and S. Yorozu, Nature Mat. 11, 686 (2012).
- 4) C. Kittel, “Introduction of solid state physics” (1976).
- 5) S. Gupta, R. Medwal, D. Kodama, K. Kondou, Y. Otani, Y. Fukuma, Appl. Phys. Lett. 110, 022404 (2017).
- 6) S. Tyagi, T. Maeda, K. Kimura, K. Kishimoto, T. Koyanagi, H. Asada, Y. Fukuma, Sensors and Materials (submitted).
- 7) <https://newswitch.jp/p/16800>
- 8) U. Shashank, R. Medwal, S. Gupta<sup>1</sup>, R. Nongjai, M. Bala, R. S. Rawat, K. Asokan, H. Asada, Y. Fukuma, 6th international symposium on applied engineering and sciences (2018).