

# 研究報告書

## 「多層ディラック磁性体における新奇熱磁気発電現象の開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研究者: 酒井 英明

### 1. 研究のねらい

熱磁気効果は、磁場または自らの磁化により、熱勾配と垂直方向に熱起電力が発生する現象であり、ネルンスト効果やスピントラッキング効果が挙げられる。通常の金属の熱磁気効果は、熱勾配と平行に発生するゼーベック効果に比べると1-2桁以上小さい起電力のため、ほとんど注目されてこなかった。しかし、熱勾配と直交する熱起電力は、大面積化が容易であり、環境発電における微小な熱流でも効率的に電気へ変換できるため、発電モジュール実装において大きなメリットがある。そこで本研究では、巨大ネルンスト起電力に不可欠な高移動度と、ゼロ磁場駆動に不可欠な磁気秩序の両者を併せ持つ、多層ディラック電子系磁性体  $AMnX_2$  (A: アルカリ土類、希土類金属、X: Bi, Sb) の新規開拓を目的とする。申請者らは、本物質系の基本物質である  $EuMnBi_2$  の合成に近年成功し(図1参照)、Bi 正方格子上のディラック電子と、 $Eu^{2+}$  (スピン=7/2) と  $Mn^{2+}$  (スピン=5/2) からなる絶縁層の磁気秩序が、強相関状態を形成していることを見出した。さらに、高移動度のキャリアを反映して、9テスラの磁場で  $10 \mu V/K$  (50 K) 以上のゼーベック効果に匹敵するネルンスト効果を観測しており、優れた熱磁気発電も期待できる系である。

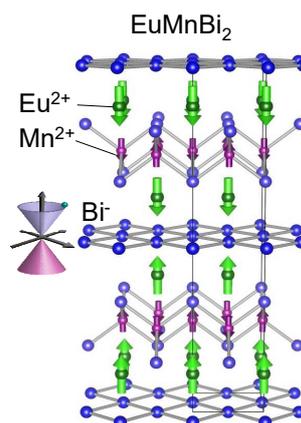


図1:  $EuMnBi_2$  の結晶・磁気構造。中央の Bi 正方格子がディラック電子状態を担う。

本研究では、まず  $EuMnBi_2$  を出発点にブロック層を化学修飾することで、物性パラメータを系統的に制御したディラック電子系を創製し、巨大ネルンスト効果のキャリア濃度やバンド構造、磁気構造に対する依存性を明らかにすることを目指した。得られた基礎データから、ネルンスト起電力の巨大化や性能向上に向けた設計指針を提示することを目指した。

さらに、ゼロ磁場での異常ネルンスト起電力の観測を目指し、自発磁化を有するディラック電子系(弱)強磁性体の開拓を進めた。絶縁層内の磁性元素の部分置換により、(弱)強磁性を安定化させ、巨大な異常ネルンスト効果による熱磁気発電を実証することを目指した。

またディラック電子層が積層した特異な結晶構造を利用し、層間方向に熱勾配を印加した際に、面内方向に発生する新しい熱磁気効果についても探索した。このような配置では、ディラック電子とスピン流が結合した新奇物理現象も期待できるため、革新的な熱磁気発電技術を提案することも目指した。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

本研究では多層ディラック電子系磁性体  $\text{AMnX}_2$  を新規開拓し、巨大な熱磁気効果や熱電効果による発電現象の学理構築と性能実証を目的とした。この結果、以下のような主要な成果が得られた。

(A) 多層ディラック電子系において、幅広いキャリア濃度制御法を確立し、熱磁気・熱電発電性能が最適化できることを実証した(図 2)。また磁気秩序がディラック電子と結合する微視的メカニズムを解明した(図 3)。

(B) 自発磁化を有する多層ディラック電子系磁性体を新規開拓し、特異なスピン・バレー状態と巨大な異常熱磁気効果を発見した(図 4)。

以上の成果では、多層ディラック電子系の優れた熱磁気効果を実証するだけでなく、それを可能とする微視的な電子・格子構造も解明することに成功している。これより得られた知見や学理は、本物質系に限らず様々なトポジカル磁性体の物質設計に資すると期待できる。

### (2) 詳細

以下、上記項目ごとに成果を具体的に説明する。

#### (A-1) 基本物質 $\text{EuMnBi}_2$ におけるキャリア濃度制御を利用したネルンスト・ゼーベック起電力の最適化

ネルンスト・ゼーベック起電力はキャリア濃度に敏感であるため、まずは基本物質である  $\text{EuMnBi}_2$  においてその制御法を確立し、起電力の最適化を目指した。図 2 に  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnBi}_2$  のネルンスト・ゼーベック起電力の温度依存性のキャリア濃度に対する変化を示す。Gd ドープ量 ( $x$ ) が増加すると、電子ドープによりフェルミエネルギーがディラック点に近づく(図 2 上部の挿入図)。最も特徴的な振る舞いは、ゼーベック起電力とネルンスト起電力のキャリア濃度依存性

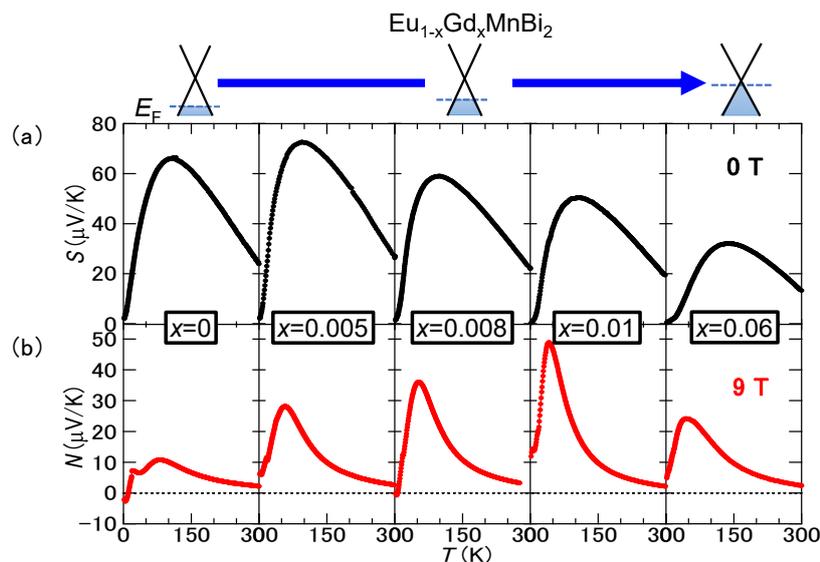


図 2:  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{MnBi}_2$  単結晶の(a) ゼーベック起電力  $S$  (0 T)、(b)ネルンスト起電力  $N$  (9 T) の温度依存性のキャリア濃度に対する変化。 $x$  の増加に従い、フェルミエネルギーはディラック点に近づく(上部の挿入図)。

が大きく異なる点である。ゼーベック起電力は、母物質に Gd を 0.5% 置換し p 型キャリアを減らすことで増加するが、さらに多くの Gd で置換すると減少に転じる。このような振る舞いは、第一原理計算の結果と定性的によく一致する。

一方、ネルンスト起電力は、Gd 置換に対し単調に増加し続け、 $x=0.01$  の最高値は母物質の約 5 倍に達する。半古典理論(モットの式)では、ネルンスト起電力のピーク値は  $\mu/E_F$  ( $\mu$ : 移動度、 $E_F$ : フェルミエネルギー)で表されるが、通常の放物線バンドの系では、 $E_F$  が小さくなりバンド端に近づくとも移動度  $\mu$  が落ちるため、ネルンスト起電力の大きな増大は見込めない。しかし、本研究対象のディラック電子系ではバンド端でも  $\mu$  が落ちず、 $x=0.01$  まで上昇し続けるため、図 2(b) のような大幅な増大に至ったと考えられる。このようにネルンスト起電力には、ディラック的バンド特有の増大効果があることを実験的に初めて明らかにした[論文準備中]。ただし、最もディラック点に近づいたと予想される  $x=0.06$  では、ネルンスト起電力は減少する。この原因としては、Bi の強いスピン軌道相互作用により生じたディラック点での小さなギャップにより、 $\mu$  が落ちてしまった可能性が高い。Sb の部分置換などによりスピン軌道相互作用を弱体化させることで、ディラック点近傍でさらに大きなネルンスト起電力も期待できる。

### (A-2) 基本物質 $\text{EuMnBi}_2$ における磁気秩序と強く結合したディラック電子の微視的状態の解明

上記のようなキャリア濃度制御に加え、本物質系では磁気秩序を利用したバンド制御も可能である。実際、本物質の電気抵抗率やネルンスト・ゼーベック効果は、Eu 層の反強磁性状態に強く依存する実験結果が得られている。しかし、磁気秩序の変化がディラック電子バンドにどのような影響を与えるかについては未解明であった。特に、異常ネルンスト効果にはディラック電子バンドのスピン分裂度合いが重要となるため、各反強磁性相においてランダウ準位の微細構造を解析し、スピン分裂を定量的に評価した。この結果、ディラック電子の有効質量は反強磁性相に大きく依存しないが、 $g$  因子は大きく変化している(50%以上)ことを発見した。この起源を明らかにするために、第一原理計算を行った結果、Eu スピンがフロップした状態では、 $c$  軸方向に正味の磁化が発現するため、ゼーマンエネルギーに加え、Eu 局在スピンとの交換エネルギーが付加され、実効的に  $g$  因子がくりこみを受けることがわかった(図 3)。このように、実験と理論の両面からディラック電子バンドが Eu 局在スピンと強相関状態にあることを実証した(論文 [1],[3])。特に、強相関効果によりスピン分裂幅が増大していることがわかり、強磁性を実現できた暁には大きな異常ネルンスト効果が期待できる。

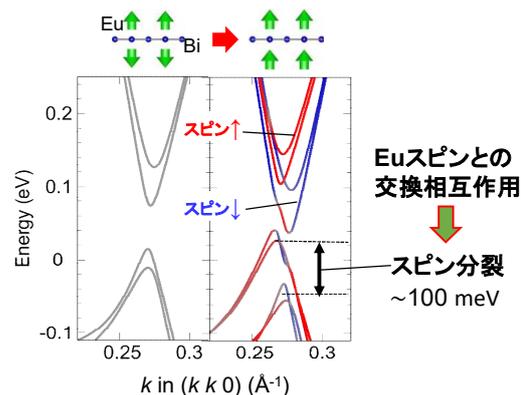


図 3:  $\text{EuMnBi}_2$  における磁気秩序とディラック電子バンドの結合メカニズム。[論文 1]

### (B) 自発磁化を有する極性ディラック磁性体 $\text{BaMnX}_2$ におけるスピン・バレー結合状態の解明と巨大異常熱磁気効果の観測

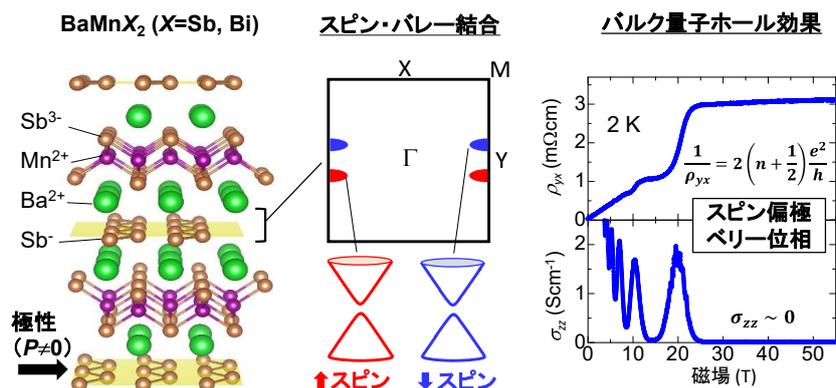


図 4: 自発磁化を有する極性ディラック磁性体 BaMnX<sub>2</sub>。正方晶がわずかに歪み直方晶となり、面内方向に極性をもつ (左)。Sb や Bi の強いスピン軌道相互作用の結果、正方格子のスピン縮退したディラック電子とは大きく異なる、スピン・バレー結合したディラック電子が実現する (中央)。この特異な電子状態は輸送現象に顕著に現れ、スピン偏極したバルク半整数量子ホール効果を示す (右)。

自発磁化によるゼロ磁場での熱磁気発電を実証することを目的に、(弱)強磁性体の新規開拓を進めた。まずは、反強磁性秩序した Mn スピンが面内にわずかに傾くことにより自発磁化を有することが知られていた BaMnX<sub>2</sub> に着目した。しかし、BaMnX<sub>2</sub> の自発磁化は 10<sup>-4</sup> ~ 10<sup>-3</sup> μ<sub>B</sub>/Mn と非常に小さく、その起源も不明であった。そこで、詳細な結晶構造解析を行った結果、正方晶がわずかに直方晶に歪み、面内方向に極性を持つ従来にない結晶構造を有することを見出した(図 4 左)。さらに光電子分光測定と第一原理計算の結果、空間反転対称性の破れとスピン軌道相互作用の協奏により、バレーごとに異なるスピン偏極を示すディラック電子バンドがゼロ磁場で実現していることがわかった(図 4 中央)。さらにバルク量子ホール効果においても、このようなスピン・バレー結合を反映した量子化が観測された(論文[4])。

以上で明らかとなったゼロ磁場でのスピン偏極状態では、わずかな自発磁化でも異常熱磁気効果が期待できる。実際、層間方向に熱流を印加し面内方向(自発磁化の方向)に磁場を印加する配置でネルンスト効果を測定したところ、ゼロ磁場近傍で急激に立ち上がる異常ネルンスト効果に酷似した振る舞いを観測した。詳細な温度変化を調べたところ、75 K から 200 K 程度の広い温度領域で 5 ~ 8 μV/K の大きな異常ネルンスト起電力の観測に成功した。

また BaMnX<sub>2</sub> 系に加え、EuMnBi<sub>2</sub> の Eu 層の強磁性化にも取り組んだ。その結果、ブロック層の元素置換によりわずかな自発磁化を有する物質を合成し、ゼロ磁場でのネルンスト起電力を実証した。ただし、元素置換した結晶ではフェルミエネルギーがディラック点から離れているため、今後はキャリア制御も併せて行うことで、起電力の巨大化が見込める。

### 3. 今後の展開

本研究の成果から、多層ディラック電子系では、磁性ブロック層の元素置換によるキャリア濃度やバンド構造の制御に加え、格子歪みによる(バレー依存)スピン偏極の実現が可能であることが明らかとなった。特に後者の特異なディラック電子状態は、室温・ゼロ磁場で実現しており、バンドのスピン分裂のエネルギーも十分大きいと、室温かそれ以上の温度領域でも優れた異常熱磁気効果を示す可能性がある。ただし、実用化物質を目指す観点からは、ゼロ磁場での起電力を安定化させる必要があるため、磁性ブロック層の自発磁化またはそのヒステリシスの増大や、磁気転移温度(現在 285 K)の上昇を目指した物質開発が今後重要となる。

これらの設計指針としては、EuMnBi<sub>2</sub>系(弱)強磁性物質の開発で得られた知見が活かせることを期待している。また、スピン・バレー・磁性・量子位相がカップルした特異な電子状態を利用することで、本研究で見出した異常熱磁気効果に加え、様々な非従来型の電気・熱輸送現象の開拓も見込める。

#### 4. 自己評価

ブロック層を利用したディラック電子の状態制御と熱磁気・熱電効果の最適化を実証できた点は目標どおりであった。系統的にパラメータを調整し、ディラック電子系材料の熱電・熱磁気材料としてのポテンシャルを実験的に解明した成果であり、今後の材料開発の基本指針として波及効果が予想される。一方、ディラック電子系強磁性体の創製では、弱強磁性体の合成に留まっており、様々な合成を試みたものの、完全な強磁性体の実現には至らなかった。しかし研究終盤で、ディラック電子の巨大なスピン分裂を強磁性ではなく、スピン軌道相互作用により実現できることを見出した。この結果、弱強磁性体でも巨大な異常熱磁気効果を発見できた点は、予定以上の成果であった。特に本物質では、スピン・バレー自由度を利用した従来にないトポロジカル輸送現象が観測できると予想され、幅広い分野から注目が集まると期待している。

研究体制や予算執行について、ほぼ当初の計画通りに進めることができた。これに加え、CRESTとの合同領域会議において、李チームの理論グループと熱電・熱磁気効果について詳しく議論ができた結果、共同研究を遂行できた。これにより、ディラック電子系に関する成果(論文[1],[4])だけでなく、関連物質の熱電性能向上とそのメカニズム解明に関する成果(論文[2]、プレスリリース)を発表できた点は、予定以上の進展であったといえる。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1. H. Masuda, H. Sakai\*(責任著者), M. Tokunaga, M. Ochi, H. Takahashi, K. Akiba, A. Miyake, K. Kuroki, Y. Tokura, and S. Ishiwata, "Impact of antiferromagnetic order on Landau-level splitting of quasi-two-dimensional Dirac fermions in EuMnBi<sub>2</sub>", Phys. Rev. B (Rapid Communication) **98**, 161108(R) (2018).
2. T. Nishimura, H. Sakai\*(責任著者), H. Mori, K. Akiba, H. Usui, M. Ochi, K. Kuroki, A. Miyake, M. Tokunaga, Y. Uwatoko, K. Katayama, H. Murakawa, and N. Hanasaki, "Large Enhancement of Thermoelectric Efficiency Due to a Pressure-Induced Lifshitz Transition in SnSe", Phys. Rev. Lett. **122**, 226601 (2019).
3. M. Kondo, H. Sakai\*(責任著者), M. Komada, H. Murakawa, N. Hanasaki, "Angular dependence of interlayer magnetoresistance for antiferromagnetic Dirac semimetal AMnBi<sub>2</sub> (A=Sr, Eu)", JPS Conf. Proc, **30**, 011016 (2020).
4. H. Sakai\*(責任著者), H. Fujimura, S. Sakuragi, M. Ochi, R. Kurihara, A. Miyake, M. Tokunaga, T. Kojima, D. Hashizume, T. Muro, K. Kuroda, T. Kondo, T. Kida, M. Hagiwara, K. Kuroki, M. Kondo, K. Tsuruda, H. Murakawa, and N. Hanasaki, "Bulk quantum Hall effect of spin-valley-coupled Dirac fermions in a polar antiferromagnet BaMnSb<sub>2</sub>", Phys. Rev. B

(Rapid Communication) **101**, 081104(R) (2020).

5. H. Masuda\*, H. Sakai\*(責任著者), H. Takahashi, Y. Yamasaki, A. Nakao, T. Moyoshi, H. Nakao, Y. Murakami, T. Arima, and S. Ishiwata\*, “Field-induced spin reorientation in an antiferromagnetic Dirac material  $\text{EuMnBi}_2$  revealed by neutron and resonant x-ray diffraction”, *Phys. Rev. B* **101**, 174411 (2020)..

## (2) 特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

## (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### [主要な学会発表]

[1] H. Sakai, “Dirac fermion transport coupled with magnetic order in a layered antiferromagnet  $\text{EuMnBi}_2$ ”, Max-Planck Institute CPfS seminar 2017 (招待講演)

[2] H. Sakai et al., “Spin-split Landau levels of quasi 2D Dirac fermions dependent on antiferromagnetic order in  $\text{EuMnBi}_2$ ”, 9th Joint European Magnetic Symposia (JEMS) Conference 2018(口頭発表)

[3] H. Sakai, “Bulk quantum Hall effect of massless Dirac fermions in  $\text{BaMnSb}_2$ ”, Workshop on Spin-Orbit Interaction and G-factor (SOIG2019) (招待講演)

[4] H. Sakai, “Correlated quantum transport in layered Dirac antiferromagnets”, Cond Mat Seminars (University of St Andrews, 2019) (招待講演)

[5] H. Sakai et al., “Bulk Half-integer Quantum Hall Effect in Dirac Antiferromagnet  $\text{BaMnSb}_2$ ”, International conference on strongly correlated electron systems (SCES2019) (口頭講演)

[6] 酒井英明, “強磁場を用いたディラック電子系磁性体の強相関量子輸送現象の解明”, 第15回強磁場フォーラム総会(受賞講演)

### [受賞]

[1] 大阪大学賞「新奇伝導現象を示すディラック・ワイル電子系強相関物質の研究」(2018年11月)

[2] 第1回強磁場フォーラム フロンティア奨励賞「強磁場を用いたディラック電子系磁性体の強相関量子輸送現象の解明」(2019年11月)

### [著作物]

[1] 酒井英明, “ディラック電子の流れを制御できる新磁性体”, *パリティ*(丸善出版) **31**, No. 11, 30-33 (2016).

[2] 酒井英明, “磁石の中のスピン秩序を利用したディラック電子の制御”, *パリティ*(丸善出版) **32**, No. 01, 30-32 (2017).

[3] 酒井英明, “圧力による電子バレー制御を利用した熱電性能の向上次世代熱電材料セレン化スズの高性能化を例として”, *クリーンエネルギー*(日本工業出版) **28**, No. 11, 20-24 (2019).

[4] 酒井英明, “新奇伝導現象を示すディラック・ワイル電子系強相関物質の開発”, *生産と技*

術(生産技術振興協会) 72, No. 1, 91-93 (2020).

[プレスリリース]

[1]「室温で 2 倍以上に！圧力による電子バレーの制御により熱電性能の向上に成功」  
(2019 年 6 月 7 日)を実施。日経産業新聞(5 面、2019 年 6 月 20 日), 科学新聞(1 面、2019  
年 6 月 21 日)に記事掲載。