

修士学位論文要約（令和4年3月）

強磁性遷移金属窒化物における異常ネルンスト効果に関する理論研究

坪和 優佑

指導教員：白井正文， 研究指導教員：辻川雅人

Theoretical Study on Anomalous Nernst Effect in Ferromagnetic Transition-Metal Nitrides

Yusuke TSUBOWA

Supervisor: Masafumi SHIRAI, Research Advisor: Masahito TSUJIKAWA

Recently, the anomalous Nernst effect (ANE), in which electromotive force is generated in the direction perpendicular to the spontaneous magnetization and temperature gradient, has attracted much attention. In this study, we performed first-principles calculations for Fe₃CoN and Fe₃NiN with substituting Co or Ni for Fe in γ'-Fe₄N to explore the materials exhibiting a larger ANE. As a result, an anomalous Nernst coefficient (ANC) of -3.12 A/(m·K) was observed for Fe₃CoN. In addition, by changing the composition of Fe_{3+x}Co_{1-x}N alloys, -3.27 A/(m·K) was observed for Fe_{3.1}Co_{0.9}N. These results suggest that transition-metal nitrides Fe_{3+x}Co_{1-x}N are promising thermoelectric materials with large ANE.

1. はじめに

近年、自発磁化と温度勾配に垂直な方向に起電力が生じる異常ネルンスト効果(ANE)が注目されている。なぜなら従来の熱電効果であるゼーベック効果に比べて高効率で発電できるからである。しかし、ANEには発電量が小さいという課題があるため、未だ実用化には至っていない^[1]。そこで、本研究では大きなANEの報告例があるγ'-Fe₄N^[2]を対象にして第一原理計算を行い、より大きなANEを示す材料の探索を目的とした。

2. 理論的枠組み

ANEの線形応答方程式は次式で表される。

$$S_{xy} = \alpha_{xx}\rho_{xy} + \alpha_{xy}\rho_{xx} \quad (1)$$

遷移金属合金では第二項(α_{xy}ρ_{xx})の寄与が大きいため、本研究では異常ネルンスト係数α_{xy}を比較することでANEの大きさの比較を行った。α_{xy}は次のMottの関係式から導出した。

$$\alpha_{xy} = -\frac{1}{e} \int d\epsilon \frac{\partial f}{\partial \mu} \sigma_{xy} \frac{\epsilon - \mu}{T} \quad (2)$$

ここでe、ε、f、T、σ_{xy}はそれぞれ電気素量、単一電子エネルギー、フェルミ分布関数、絶対温度、異常ホール伝導率を表す。この式から、化学ポテンシャルμ付近での異常ホール伝導率σ_{xy}がエネルギーの関数として著しく変化している材料において大きなANEが現れることが分かる。

式(2)で用いているσ_{xy}は式(3)、(4)から計算した。

$$\sigma_{xy}(\epsilon) = -\frac{e^2}{\hbar} \int_{BZ} \frac{dk}{(2\pi)^3} \Omega_{xy}(\mathbf{k}, \epsilon) \quad (3)$$

$$\Omega_{xy}(\mathbf{k}) = -2\text{Im} \sum_n f_n(\mathbf{k}) \sum_{m \neq n} \frac{v_{nm,x}(\mathbf{k})v_{mn,y}(\mathbf{k})}{(\omega_m(\mathbf{k}) - \omega_n(\mathbf{k}))^2} \quad (4)$$

式中のΩ_{xy}、v_{nm,x}(k)、ω_m(k)、ħはそれぞれベリール曲率、電子の群速度演算子の行列要素、エネルギー固有値、ディラック係数である。式(3)よりσ_{xy}はブリルアンゾーン内におけるE_F以下でのベリール曲率を積分することで求められる。

電子状態計算にはQUANTUM ESPRESSO^[3]を、伝導特性の計算にはwannier90^[4]とwannier tools^[5]を用いた。

3. Fe₄Nにおける異常ネルンスト効果

これまでに報告されているFe₄Nのα_{xy}の計算値の最大値は2.4 A/(m·K)^[6]である(T ≤ 500K)。一方、300KにおけるFe₄Nのσ_{xy}のエネルギー依存性からα_{xy}を求めたところ、その値は0.62 A/(m·K)であった。

Fe₄Nの縦伝導率ρ_{xx}の実験値はおおよそ100 μΩcm^[2]であるため、この値からS_{xy}を算出すると0.62 μV/Kとなる。S_{xy}の実験値は1.1 μV/Kであるため、実験値と計算値には差が生じていた。考えられる要因としては実験値と計算値でのE_Fのズレや内因性のσ_{xy}のみを考慮して計算を行ったためだと考えられる。

4. 原子置換が異常ネルンスト効果に及ぼす影響

γ'-Fe₄NのコナーサイトのFe原子をCo、Ni原子に置換したFe₃CoN、Fe₃NiNについてのα_{xy}を計算した結果、それぞれの値は-3.12 A/(m·K)、-0.97 A/(m·K)と得られた。300Kにおいて、これまでに報告されている大きなα_{xy}の室温における

計算値は Co_2MnGa の $2.0 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[7]であり、この値と比較すると Fe_3CoN の $-3.12 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ は非常に大きな値である。図1は Fe_3CoN の σ_{xy} のエネルギー依存性のグラフである。図のように E_F 近傍に σ_{xy} のピークが存在している材料においては E_F での σ_{xy} の傾きは大きくなり、結果として α_{xy} は大きくなる。

次に Fe_3CoN が E_F 近傍に σ_{xy} のピークをもつ要因について検討を行った。その結果、 σ_{xy} のピークに対応する位置にバンドギャップのないトポジカルな特異点が存在していることが分かった。このような特異点はワイル点と呼ばれ、交差しているバンド同士がトポロジーに守られているためバンドギャップが生じない。ワイル点はベリー曲率の吸い込みや湧き出しのような振る舞いをしており、巨大なベリー曲率を生じさせる。よってこのワイル点の存在が σ_{xy} のピークを生じさせ、結果として大きな α_{xy} を生じさせたと考えられる。

次に最も大きな α_{xy} を示した Fe_3CoN における遷移金属原子配列の不規則化の影響について仮想結晶近似の範囲で検討を行った。その結果、 α_{xy} の値は $2.23 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ を示すことが分かった。規則構造の値と比較すると減少していたが、これまでに大きな異常ネルンスト効果が報告されている Co_2MnGa の α_{xy} の室温における計算値は $2.0 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[7] であることから、不規則構造の場合でも比較的大きな ANE を示すことが分かった。

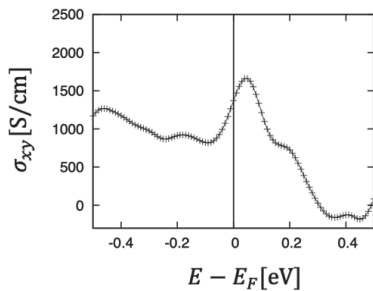


図1: Fe_3CoN の σ_{xy} のエネルギー依存性

5. 格子歪みが異常ネルンスト効果に及ぼす影響

結晶格子に歪みを与えることで電子状態を変化させ、 α_{xy} の増大を試みた。その結果、 c/a 比を +1% 変化させた時に Fe_4N において最大値 $-1.72 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ を確認することができた。一方、 Fe_3CoN 、 Fe_3NiN においてはこのような α_{xy} の大きな増大は確認できなかった。 Fe_4N の σ_{xy} は格子歪みにより大きな変化が見られたが、他の材料には σ_{xy} の外形の変化は見られず、 σ_{xy} のピークが E_F 上に位置してしまっただと考慮される。

6. 異常ネルンスト効果の組成依存性

最も大きな α_{xy} を示した Fe_3CoN の組成依存性についての検討を行った。 $\text{Fe}_3(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})\text{N}$ の組成比 x を $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ と変化させた時の α_{xy} を計算し、比較を行った。その結果、 $x=0.1$ の時に最大値 $-3.27 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ を取る事が分かった。 $x=0.1$ の時の σ_{xy} のエネルギー依存性のグラフを図2に示す。図1と比較するとグラフは右にシフトし、 $E = E_F$ での σ_{xy} の傾きは大きくなっていることが分かる。よって、遷移金属元素の組成比を変え電子数を調整することで σ_{xy} のエネルギー依存性を変化させ、 α_{xy} の増大をもたらすことができた。

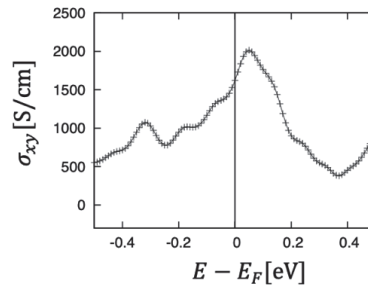


図2: $\text{Fe}_{3.1}\text{Co}_{0.9}\text{N}$ の σ_{xy} のエネルギー依存性

7. まとめ

$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ に原子置換を行った Fe_3CoN において α_{xy} が $-3.12 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ を示すことを初めて理論的に見出した。300K においてこれまでに報告されている大きな α_{xy} の室温における計算値は Co_2MnGa の $2.0 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[7] であり、この値と比較すると非常に大きな値である。加えて、 $\text{Fe}_{3.1}\text{Co}_{0.9}\text{N}$ の α_{xy} の値は $-3.27 \text{ A}/(\text{m} \cdot \text{K})$ を示す。これらの理論計算の結果から、遷移金属窒化物 $\text{Fe}_{3+x}\text{Co}_{1-x}\text{N}$ は大きな ANE を示す有望な熱電変換材料と言える。

文献

- [1] Y. Sakuraba, *et al.*, *Scr. Mater.* **111**, 29-32 (2016).
- [2] S. Isogami, *et al.*, *Appl. Phys. Expr.* **10**, 073005(2017).
- [3] P. Giannozzi, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [4] A. A. Mostofi, *et al.*, *Compt. Phys. Commun.* **178**, 685 (2008).
- [5] Q.-S. Wu, *et al.*, *Compt. Phys. Commun.* **224**, 405 (2017).
- [6] A. Sakai, *et al.*, *Nature* **581**, 53-57(2020).
- [7] S. N. Guin, *et al.*, *NPG Asia Mater.* **11**, 16(2019).