

# First-principles Study of Magnetic Thermoelectric Properties in Ferromagnetic Heusler Alloys

|       |   |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者:<br>公開日: 2020-10-30<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者:<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/2297/00059713">http://hdl.handle.net/2297/00059713</a>       |

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



学位論文 要旨

磁性ホイスラー合金における磁気熱電効果の第一原理的  
研究

*First-principles Study of Magnetic Thermoelectric Properties in Ferromagnetic Heusler  
Alloys*

金沢大学大学院自然科学研究科 数物科学専攻  
見波将

## 概要

Anomalous Nernst effect (ANE), which is a thermoelectric (TE) effect induced by the anomalous Hall effect has attracted attention as a new mechanism for TE generation systems. To realize widespread use of ANE-based TE generation devices, a large anomalous Nernst coefficient is needed. However, the reported anomalous Nernst coefficient ( $N \sim 1 \mu\text{V}/\text{K}$ ) is two orders of magnitude smaller than the Seebeck coefficient ( $S \sim 10^2 \mu\text{V}/\text{K}$ ) in typical TE materials. In this study, using first-principles fully-relativistic density functional calculations, we systematically investigated TE properties of half-Heusler alloys  $\text{Co}M\text{Sb}$  ( $M=\text{Sc, Ti, V, Cr, Mn}$ ). We also calculate TE properties of  $\text{D0}_3$ -type ferromagnetic Heusler compounds  $\text{Fe}_3\text{Ga}$ . We found that the ferromagnetic half-Heusler alloy  $\text{CoMnSb}$  shows a large ANE ( $N \sim 1 \mu\text{V}/\text{K}$  at 300K) originating from large Berry curvature near the Brillouin zone boundary, which this behavior can be detected as a peak of partial density of states. Moreover, we investigated that the origin of peculiarity behavior for ANE (i.e., logarithmic violation of Mott relation for ANE) is based on Berry curvatures associated with peculiar topological electronic structures.

## 1 はじめに

省エネルギー社会の実現は、現在社会に強く要請されている課題である。石油・石炭といった一次エネルギーから、産業機器や身の回りにある電子機器を動作させる動力や電力を得るに至るまで、そのエネルギー損失はおよそ6割にも及ぶ。1次エネルギーからの変換の過程でその多くは熱として環境へ散逸している。その中で、エネルギー損失が大きい熱を電気へ変換する熱電効果は広く応用される可能性がある物理現象である。また、IoT社会の実現に向け、IoTデバイスの電源確保に必要な発電機構として熱電効果の活用が期待されている。このような身の回りにあるエネルギーを回収し電力を得る発電機構をエネルギーハーベスティング (環境発電) 技術と呼ぶが、熱電効果は工場などの排熱を活用した大規模なものから、IoTデバイスを対象とした小規模なものまでそれぞれの用途に合わせる事が可能であり、その応用可能性は広い。

温度勾配  $\Delta T$  に対して平行に電圧 ( $V_S \parallel \Delta T$ ) が生じる熱電効果を“ゼーベック効果”と呼ぶ。一方で、温度勾配  $\Delta T$  に対して垂直に電圧 ( $V_N \perp \Delta T$ ) が生じる熱電効果を“ネルンスト効果”と呼ぶ。ネルンスト効果の発現には外部ないし内部的な磁場が必要となるが、物質の持つ内部磁場により生ずるネルンスト効果を“異常ネルンスト効果”(ANE)と呼び、本研究での主たる研究対象となる物理現象である。それぞれの熱電効果における熱電係数をゼーベック係数 ( $S$ )、異常ネルンスト係数 ( $N$ ) と呼び、熱電係数の大きさはそのままデバイスの発電効率に繋がるため、より大きな熱電係数を有する熱電材料の探索が必要となる。

異常ネルンスト効果はゼーベック効果と比較し発電効率やデバイス化などにおいて様々なメリット [1,2] があることが知られている。ANEを活用した熱電変換デバイスの実現に向けて、その熱電係数  $N$  の改善が課題となっている。ゼーベック効果において典型的な熱電材料として知られている物質のゼーベック係数のオーダーはおよそ、 $S \sim 10^2 \mu\text{V}/\text{K}$  [3,4] 程度である。一方で、ANEで調べられている磁性材料の異常ネルンスト係数のオーダーはおよそ、 $N \sim 1 \mu\text{V}/\text{K}$  [5-10] であ

り、100 倍程度小さい。ANE を活用した熱電変換デバイスの応用として、 $N \sim 20\mu\text{V}/\text{K}$  程度が実現できれば応用が可能であると報告 [2] されている。

巨大な異常ネルンスト係数を得るためには、(I)  $\alpha_{xy}$  ( $\sigma_{xy}$  のエネルギーに対する非対称性) からの寄与、(II) ゼーベック係数とホール角の積の寄与の 2 つが要因となり得る。(I) については、純粋な ANE からの寄与であり、大きな異常ホール伝導度 ( $\sigma_{xy}$ ) とそのエネルギーに対する非対称性が重要となる。 $\sigma_{xy}$  は Berry 曲率の  $k$  空間の積分として表されるため、いかに巨大な Berry 曲率を生むかという点が重要となる。(II) については、ゼーベック係数  $S$  と異常ネルンスト係数  $N$  の組み合わせにより異常ネルンスト係数が増大する可能性 [11–13] が示唆された。しかしながら、(I) のような条件を有する物質の具体的な設計指針は確立されていない。一方で、(II) については、比較的大きなゼーベック係数を有する磁性体はその候補物質となり得る。

巨大な ANE を示す材料の候補としてホイスラー合金があげられる。ホイスラー合金は *F.* Heusler により発見 [14] された三元系の強磁性体であり、磁性材料、熱電材料、スピントロニクス材料など様々な機能性材料として研究 [15] されている。その原子種の組み合わせは数千通り以上 [16] あり多様な物性を示す。室温程度で観測されている最大の ANE を示す物質はフルホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{MnGa}$  において 300K で  $N \sim 6\mu\text{V}/\text{K}$  [17] である。

## 2 本研究の目的

巨大な ANE(異常ネルンスト係数  $N$ ) を有する物質の探索は、ANE を活用した熱電変換デバイスの実用化に向け重要な課題である。また、効率的な材料探索をおこなうためには具体的な設計指針を構築することが重要である。本研究では熱電材料・磁性材料として知られている、ホイスラー合金において巨大な熱電性を示す物質の探索をおこなうことである。磁気構造としてはまずは強磁性体だけに焦点を当てた。また、ANE の起源を理解することで巨大な ANE を示す物質の設計指針を得ることを目的とする。以下の 2 点の観点から巨大 ANE を持つ物質の探索を行なった：

- I. ゼーベック効果からの寄与を加味した巨大 ANE をもつ磁性体の探索。
- II. 巨大な Berry 曲率の変化を生む機構を理論的に解析する。

## 3 計算手法

本研究は、密度汎関数理論 (DFT: density functional theory) に基づいた第一原理計算を *OpenMX* (<http://www.openmx-square.org/>) を用いて実行し研究を遂行した。電子の輸送特性を計算するために電子状態計算で得られたブロッホ状態に関して、再現するブロッホ状態のエネルギーの範囲と初期の原子軌道を元に最局在 Wannier 関数 [18, 19] を作成する。その後、得られた最局在 Wannier 基底を用いて電気伝導度  $\sigma_{ij}$  を求め、ゼーベック係数、異常ネルンスト係数の評価をおこなった。最局在 Wannier 関数と輸送特性に関しては Wannier90 [20] を用いた。

ゼーベック効果と異常ネルンスト効果を考慮した際の熱電係数 [11, 12] は以下のように計算さ

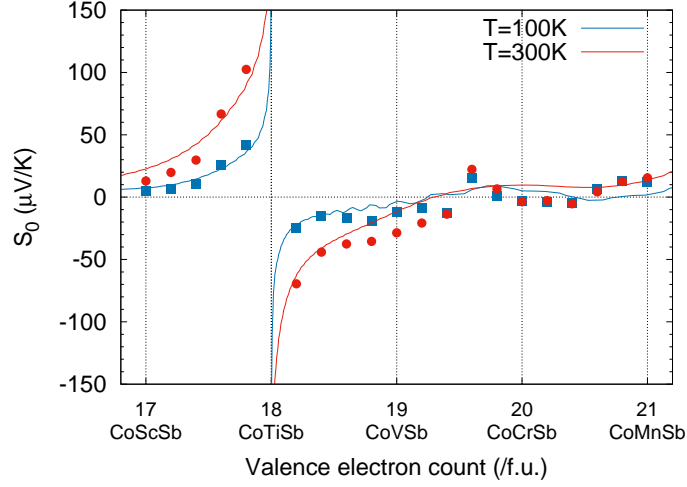


図 1:  $\text{CoMSb}$  における 100K と 300K での Seebeck 係数の価電子数依存性。実線は  $\text{CoTiSb}$  の電子状態を元に RBA により計算された Seebeck 係数。四角で描かれた点はそれぞれの点で SCF 計算を実行し得られた電子状態から計算された Seebeck 係数。点の色はどの物質において計算をしたかを表している。

れる。

$$S \equiv \frac{S_0 + \theta_H N_0}{1 + \theta_H^2}, \quad (1)$$

$$N \equiv \frac{N_0 - \theta_H S_0}{1 + \theta_H^2} \quad (2)$$

ここで、 $S_0 \equiv \alpha_{xx}/\sigma_{xx}$ ,  $N_0 \equiv \alpha_{xy}/\sigma_{xx}$ ,  $\theta_H \equiv \sigma_{xy}/\sigma_{xx}$  はそれぞれ、純粋ゼーベック係数、純粋ネルンスト係数、ホール角である。

## 4 結果と考察

### 4.1 ハーフホイスラー合金 $\text{CoMSb}$ ( $M=\text{Sc, Ti, V, Cr, Mn}$ ) の磁気熱電効果

先の研究において、巨大な ANE を実現するために Seebeck 効果が活用できる可能性が示された。[11, 12] ホイスラー合金は磁性材料だけではなく半導体の材料としても知られ、高い熱電性の指数  $ZT$  を持つものが報告されている。本章ではハーフホイスラー合金  $\text{CoMSb}$  ( $M=\text{Sc, V, Cr, Mn}$ ) においてゼーベック係数を系統的に見積もった。また、強磁性材料として知られている  $\text{CoMnSb}$  において、ANE の解析を行い、ANE へのゼーベック係数への寄与、ANE の起源を明らかにした。

表 1: CoMnSb における  $E_F$  での異常ネルンスト効果のそれぞれの成分。

| Temperature(K) | $S_0$  | $N_0$ | $\theta_H[\times 10^{-2}]$ | $S$    | $N$   | $\tau$ |
|----------------|--------|-------|----------------------------|--------|-------|--------|
| 300            | -16.00 | -0.85 | -1.02                      | -15.99 | -1.02 | 2.9    |

#### 4.1.1 非磁性状態における CoMSb の熱電性能

図 1 に、RBA と SCF 計算の 2 つのアプローチから計算された Seebeck 係数を示す。CoTiSb の価電子数である 18 ではキャリアがないため数値が発散しているが、その前後の価電子数で正 (負) の大きな Seebeck 係数が出現していることがわかる。これらの振る舞いは半導体である CoTiSb にそれぞれ電子・ホールをドーピングしたことに対応している。電子・ホールを  $0.05e/f.u.$  ほどドーピングした領域での Seebeck 係数  $S_0$  はホール・電子ドーピングでそれぞれ  $138\mu V/K$ 、 $-125\mu V/K$  となっている。この値は実験で観測された CoTi<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>Sb の  $178\mu V/K$  と CoTi<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>Sb の  $-163\mu V/K$  と良い一致を示している。[21] 一方で、CoVSb での  $S_0$  を見ると、SCF で計算された  $S_0$  の方が RBA から計算された  $S_0$  と比べ約  $-40\mu V/K$  程度と 3 倍ほど大きな値をとっている。この値は実験で観測された、 $-45\mu V/K$  [22] に近い値であり、SCF 計算の方が良い結果を与えていることがわかる。結果として半導体から電子・ホールが 1 個分程度であれば Seebeck 係数の傾向と値は良い一致を示すことがわかった。一方で、多くの電子をドーピングした金属状態では RBA は良い近似となり得ないことが明らかとなった。

#### 4.1.2 強磁性ハーフホイスラー合金 CoMnSb の熱電性能

表 1 に CoMnSb の  $E_F$  での 300K での熱電性能の各成分をまとめた。異常ネルンスト係数は  $-1.02\mu V/K$  であり非常に大きな異常ネルンスト係数が得られた。この数値は多くの強磁性体の ANE が  $1\mu V/K$  未満であることを鑑みると、比較的大きな値であることがわかる。ANE を構成する成分の解析を行うと、その主たる成分は純粋な Nernst 係数 ( $N_0$ ) からきていることがわかった。また、純粋な Nernst 効果の成分 ( $N_0$ ) と Seebeck 効果からの寄与の成分 ( $S_0\theta_H$ ) はそれぞれ  $\sim 80\%$ 、 $\sim 20\%$  程度であることがわかった。Seebeck 効果からの成分は 20% 程度であり主たる成分ではないものの、決して無視できる量であるとは言えない。

図 2 に  $k_z = \frac{2\pi}{a}$  面上の  $\mu_P$  までの Berry 曲率の和  $\bar{\Omega}_z(\mu_P)$  を示した。Berry 曲率の最大値はおおよそ  $\bar{\Omega}_z(\mu_P) \sim -10^4 \text{ \AA}^2$  程度と大きな値を出す領域が等方的に  $Z(0, 0, \frac{2\pi}{a}) - U_z(\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, \frac{2\pi}{a})$  線上の  $K(U_z)$  点近傍に出現していることがわかる。この大きな Berry 曲率が  $\sigma_{xy}$  のピークを作っていると考えられる。またこの大きな Berry 曲率は 2 本のバンドの  $k$  空間上の部分的な状態密度のピークとして理解できる (3)。

強磁性ハーフホイスラー合金 CoMnSb の ANE に関し詳細な解析をおこない、 $E_F$  において  $N \sim -1\mu V/K$  程度の ANE を示すことを明らかにした。また、ANE の起源について Berry 曲率と電子状態の観点から詳細に解析をおこなった。この解析から、CoMnSb は Brillouin ゾーン境界

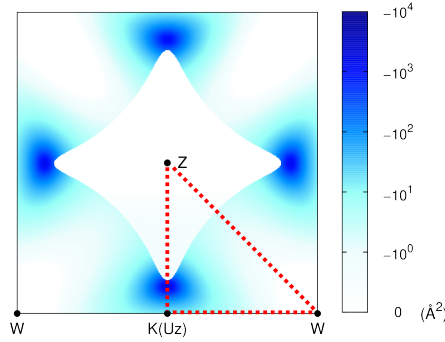


図 2: CoMnSb の Brillouin ゾーン境界面上 ( $k_z = 2\pi/a$ ) での Berry 曲率の  $\varepsilon = -85$  meV までの和:  $\bar{\Omega}_z(\varepsilon) \equiv \sum_n -\Omega_z^n(\mathbf{k}) f_{n\mathbf{k}}(\varepsilon)$ 。赤色の点線は図 3 で描かれているものと対応している。

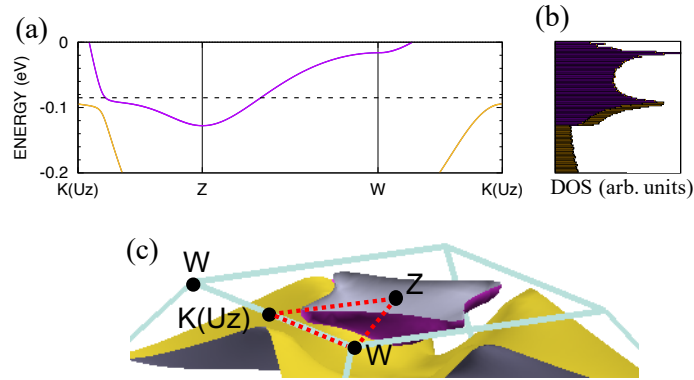


図 3: CoMnSb における (a)SOC を考慮したバンド構造、(b) Brillouin ゾーンの境界面上 ( $k_z = 2\pi/a$ ) でのバンド分解した状態密度、(c)  $\varepsilon = -85$  meV での等エネルギー面。赤点線はバンド構造 (a) と同じ経路を示す。上側の紫と下側の黄色の 2 本のバンドはこれらの図の中で全て同じ色で描かれている。

の  $k_z = 2\pi/a$  面上において巨大な Berry 曲率が現れていることが明らかとなった。本研究から得られた知見としては、 $\sigma_{xy}$  は Berry 曲率の  $k$  空間上での積分で得られるが、大きな ANE の起源となる  $\sigma_{xy}$  のピーク構造に関しては  $k$  空間の局所的な電子状態に起因していることがわかった。さらに、その局所的な構造は複数のバンドから構成される  $k$  空間上の限定的な領域での状態密度のピークとして現れることが示唆された。

## 4.2 強磁性体におけるノーダルラインの ANE への寄与

巨大な Berry 曲率の起源として微小な 2 本のバンドがつくる微小なバンドギャップがその起源となりうる。強磁性体において、SOC がない状態で縮退した状態 (ノーダルライン) は SOC を考慮することで微小なバンドギャップを生ずる。このことから、ノーダルラインという特殊な電子状

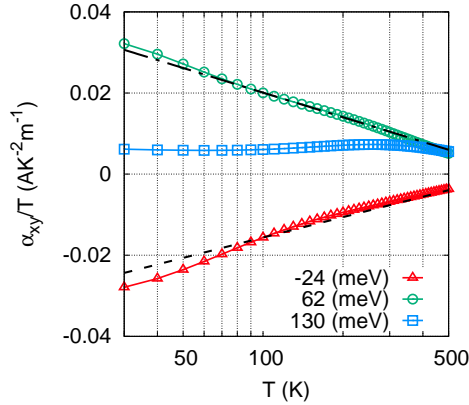


図 4:  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  における  $\alpha_{xy}/T$  の温度依存性。赤、青、緑の線はそれぞれ  $E = E_F - 24, +62, +130$  meV での値である。

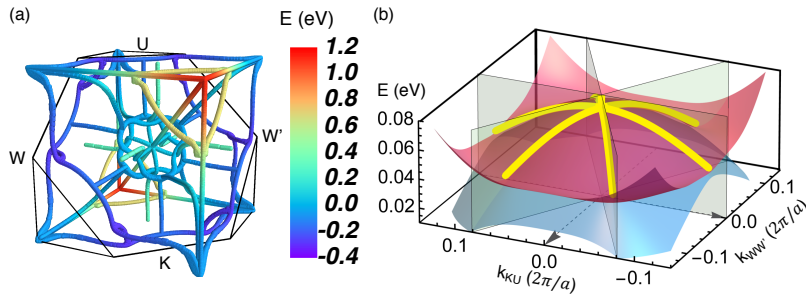


図 5:  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  におけるノーダルラインの  $k$  空間上の分布と (b) L 点近傍における  $k_{KU} - k_{WW'}$  平面における 3 次元バンド分散。(a) の黒の実線は fcc の Brillouin ゾーンを表しており、カラーバーはノーダルラインの固有値を表している。(b) において黄色で書かれている実線は赤と青のバンドが作るノーダルライン。薄緑の平面は  $\Gamma - L$  方向に存在する回転対称性を有するミラー面。いずれも、SOC を考慮しないで計算された。

態に着目し ANE への寄与を  $\text{D0}_3$  構造を持つホイスラー合金  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  [23] について解析した。

電子状態計算から得られた  $\alpha_{xy}/T$  の温度依存性を図 4 に  $\alpha_{xy}/T$  に示した。  $E \sim E_F + 60$  meV 付近では大きな ANE の値が得られており、先行研究 [17] で得られた  $\alpha_{xy}/T$  の  $\log(T)$  依存性が出現していることがわかる。一方で、Mott 関係式がよく成り立っていると考えられる  $E \sim E_F + 130$  meV 付近では確かに  $\alpha_{xy}/T$  が温度依存性を示さないことがわかる。

ノーダルラインと ANE の関係を明らかにするために図 4 に  $E_F$  近傍に存在する (a) ノーダルラインの  $k$  空間上の分布と (b) L 点近傍のバンド分散を示した。  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  は  $E_F$  近傍にダウンスピンの t2g バンドが存在することが理論的に解析 [24] されており、このノーダルラインはそれらのバンドにより構成される。カラーバーはノーダルラインの固有値を表しており、今焦点を当てている  $E \sim E_F + 60$  meV 付近のノーダルラインは L 点近傍に空間・エネルギー的に局在していることがわかる。



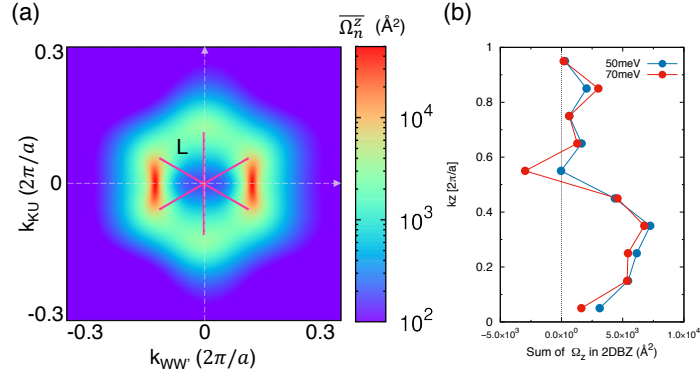


図 6:  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  における (a)L 点近傍の Berry 曲率  $\bar{\Omega}_z^n(k_{WW'}, k_{KU})$  と (b) $k_z$  分解した  $\varepsilon = 50, 70\text{meV}$  での Berry 曲率  $\Omega_z(\varepsilon)$ 。  $\bar{\Omega}_z^n(k_{WW'}, k_{KU})$  は図 5(a) における低エネルギー側のバンドが作る Berry 曲率であり、  $\bar{\Omega}_z^n(k_{WW'}, k_{KU}) = \int_{-\Delta k_{\Gamma L}}^{\Delta k_{\Gamma L}} dk_{\Gamma L} \Omega_z^n(k_{WW'}, k_{KU}, k_{\Gamma L})$  として計算した。ピンクの実線は図 5(b) における黄色で示されたノーダルラインと一致する。

図 6 に L 点近傍に現れる Berry 曲率  $\bar{\Omega}_z^n(k_{WW'}, k_{KU})$  と  $k_z$  分解した Berry 曲率  $\Omega_z(\varepsilon)$  を示した。図 6(a) は図 5(b) の低エネルギー側のバンドが作る Berry 曲率である。図 5(b) で示された密集したノーダルラインの周囲に強い Berry 曲率が出現していることがわかる。このノーダルラインにより誘起される Berry 曲率の AHC への寄与を解析するため、Brillouin ゾーンないの  $k_x - k_y$  面内で積分した Berry 曲率  $\Omega_z(\varepsilon, k_z)$  を図 6(b) に示した。この Berry 曲率  $\Omega_z(\varepsilon, k_z)$  を  $k_z$  方向へ積分すれば、各化学ポテンシャルに対応した異常ホール伝導度  $\sigma_{xy}$  を得ることができる。つまり、 $\sigma_{xy}(\varepsilon)$  の  $k_z$  分解したものであると理解できる。 $\text{Fe}_3\text{Ga}$  において ANE の  $\log(T)$  の振る舞いが出現している  $E \sim E_F + 60 \text{ meV}$  を境界に  $\sigma_{xy}$  が大きく変化している。なので、 $\varepsilon \sim E_F + 50, 70$  での  $\Omega_z(\varepsilon, k_z)$  を解析することで、どの成分が ANE に寄与しているか解析することができる。図 6(b) をみると、もっとも顕著に変化している領域は、 $k_z = 0.5$  付近である。 $k_z = 0.5$  付近には L 点が存在し、図 6(a) の Berry 曲率の変化が重要になっていると理解できる。つまり、 $\text{Fe}_3\text{Ga}$  において  $E \sim E_F + 60 \text{ meV}$  付近の ANE の  $\log(T)$  の振る舞いおよび巨大な ANE は、この L 点近傍に密集したノーダルラインが重要な役割を果たしていることが Berry 曲率の解析から理解できた。

## 5 まとめと今後の展望

本研究の目的は物質に生じた熱勾配により起電力が生じる熱電効果、特に磁性体に発現する異常ネルンスト効果 (ANE: Anomalous Nernst Effect) に焦点を当て、より巨大な ANE を有する磁性体を理論的に提案し、その起源を理解することである。ANE へのゼーベック係数からの寄与を明らかにするため、熱電材料やスピントロニクス材料として知られているハーフホイスラー合金  $\text{CoMSb}$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ) についてゼーベック係数と異常ネルンスト係数を系統的に計算しその熱電性能を評価 [25] した。強磁性ホイスラー合金  $\text{CoMnSb}$  において  $E_F$  付近において大きな

異常ネルンスト係数  $N \sim 1\mu\text{V/K}$  が出現し、その主たる成分が純粋な ANE からの寄与 ( $N_0$ ) であることがわかった。 $k$  空間上の Berry 曲率の解析から、この AHC のピークは Brillouin ゾーン境界上 ( $k_z = 2\pi/2$ ) の巨大な Berry 曲率に起因していることがわかった。この巨大な Berry 曲率はもともと縮退していた 2 本のバンドが SOC により交差を避け生じる微小なバンドギャップに起因している。このような電子状態は複数のバンドによる“ $k$  空間上の局所的な状態密度”のピークとして捉えることが可能であることが示唆された。

巨大な ANE を示す物質の特徴として示されている  $\alpha_{xy}/T \sim -\log(T)$  の振る舞い [17] と強磁性ハーフホイスラー合金 CoMnSb の解析から得られた“ $k$  空間上の局所的な状態密度”との関係性をより理解するため、巨大な Berry 曲率の起源であると考えられる縮退したバンド構造 (ノーダルライン) に着目し ANE の解析した。D0<sub>3</sub> 構造を持つホイスラー合金 Fe<sub>3</sub>Ga の ANE の性能を評価し、ノーダルラインの ANE への寄与を明らかにした。[26] ノーダルラインにより誘起される巨大な Berry 曲率を示す領域が  $\mathbf{k}$  空間上のなかで擬 2 次元的な構造を作ることで大きな ANE を生み出していることが明らかとなった。また、このような巨大な ANE の出現が  $\alpha_{xy}/T \sim -\log(T)$  の振る舞いの起源になっていることが明らかとなった。

ANE を活用した熱電変換デバイスへの応用に向けて、 $N \sim 20\mu\text{V/K}$  程度の性能が必要 [2] になると予測されている。本研究で解析したハーフホイスラー合金 CoMnSb は 300 K において  $N \sim -1\mu\text{V/K}$  [25] であり、実験的に報告されている最大の値でもフルホイスラー合金 Co<sub>2</sub>MnGa の  $N \sim 6\mu\text{V/K}$  [17] であり、現在の数値から 5 倍程度高性能な物質が要求されている。本研究での解析を通して、強磁性体において、SOC を考慮しないノーダルラインが作る状態密度で判別可能な、 $\mathbf{k}$  空間上の局所的な状態が巨大な ANE を誘起する可能性が示唆された。このような特異的な状態をうまく  $E_F$  近傍に調整することができれば巨大な ANE を有する熱電変換材料の設計に繋がると期待される。

## 参考文献

- [1] T. C. Harman and J. M. Honig, Journal of Applied Physics **34**, 1, 189, (1963) .
- [2] Y. Sakuraba, Scripta Mater. **111**, Supplement C, 29, (2016) .
- [3] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial, and T. Caillat, Int. Mater. Rev. **48**, 1, 45, (2003) .
- [4] L. Huang, Q. Zhang, B. Yuan, X. Lai, X. Yan, and Z. Ren, Mater. Res. Bull. **76**, 107, (2016) .
- [5] K. Hasegawa, M. Mizuguchi, Y. Sakuraba, T. Kamada, T. Kojima, T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki, and K. Takanashi, Appl. Phys. Lett. **106**, 25, 252405, (2015) .
- [6] W.-L. Lee, S. Watauchi, V. L. Miller, R. J. Cava, and N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. **93**, 226601, (2004) .
- [7] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **99**, 086602, (2007) .

- [8] Y. Pu, D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, and J. Shi, Phys. Rev. Lett. **101**, 117208, (2008) .
- [9] S. Y. Huang, W. G. Wang, S. F. Lee, J. Kwo, and C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. **107**, 216604, (2011) .
- [10] M. Ikhlas, T. Tomita, T. Koretsune, M. Suzuki, N. Daisuke, R. Arita, Y. Otani, and S. Nakatsuji, Nat. Phys.
- [11] Y. P. Mizuta and F. Ishii, JPS Conf. Proc. **3**, 017035, (2014) .
- [12] Y. Mizuta and F. Ishii, Sci. Rep. **6**, 28076, (2016) .
- [13] Y. P. Mizuta, H. Sawahata, and F. Ishii, Phys. Rev. B **98**, 205125, (2018) .
- [14] F. Heusler, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **5**, 219, (1903) .
- [15] C. Felser and A. Hirohata: *Heusler alloys* (Springer, 2015).
- [16] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, Prog. Solid State Chem. **39** ,1, 1, (2011) .
- [17] A. Sakai, Y. Mizuta, A. Nugroho, R. Sihombing, T. Koretsune, M. Suzuki, N. Takemori, R. Ishii, D. Nishio-Hamane, R. Arita, P. Goswami, and S. Nakatsuji, Nat. Phys. **14** ,11, 1119, (2018) .
- [18] I. Souza, N. Marzari, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **65**, 035109, (2001) .
- [19] N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847, (1997) .
- [20] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, Comput. Phys. Commun. **185** ,8, 2309, (2014) .
- [21] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, M. Schwall, S. S. Naghavi, A. Gloskovskii, B. Balke, J. Hamrle, K. Postava, J. Pištora, S. Ueda, and K. Kobayashi, Phys. Rev. B **86**, 045116, (2012) .
- [22] Y. Xia, V. Ponnambalam, S. Bhattacharya, A. L. Pope, S. J. Poon, and T. M. Tritt, J. Phys.: Condens. Matter **13** ,1, 77, (2001) .
- [23] Y. Nishino, M. Matsuo, S. Asano, and N. Kawamiya, Scripta Metallurgica et Materialia **25** ,10, 2291, (1991) .
- [24] C. Paduani and C. Bormio-Nunes, J. Appl. Phys. **109** ,3, 033705, (2011) .
- [25] S. Minami, F. Ishii, Y. P. Mizuta, and M. Saito, Appl. Phys. Lett. **113** ,3, 032403, (2018) .
- [26] A. Sakai, S. Minami, T. Koretsune, T. Chen, T. Higo, Y. Wang, T. Nomoto, M. Hirayama, S. Miwa, D. Nishio-Hamane, F. Ishii, R. Arita, and S. Nakatsuji, Nature **581** ,7806, 53, (2020) .

## 学位論文審査報告書（甲）

## 1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

磁性ホイスラー合金における磁気熱電効果の第一原理的研究

## 2. 論文提出者 (1) 所 属 数物科学 専攻

(2) 氏 名 見波 将

## 3. 審査結果の要旨（600～650字）

見波氏の学位論文について、1月15日に主査、副査により予備審査を行い、1月29日に学位論文公聴会を実施した。公聴会の後、審査委員で審議を行った。近年、エネルギー問題解決のための排熱有効利用に向けて熱電変換現象に関する研究の重要性が高まっている。見波氏は磁性体で生ずる熱電効果である異常ネルンスト効果に着目した。異常ネルンスト効果は、熱電効果として多く研究されてきたゼーベック効果に比べて応用上の利点を有する。しかし、報告されている最大の異常ネルンスト係数は典型的な熱電材料のゼーベック係数の1/10以下であり、熱電素子への応用には不十分である。見波氏はこの問題を解決するため、高い磁気転移温度を有する物質系であるホイスラー合金系の電子状態計算を行った。そして、ベリー曲率(波数空間での仮想磁場)を考慮したボルツマンの輸送方程式によって異常ネルンスト係数を見積もった。その結果、ハーフメタル的な電子状態を有するCoMnSbにおいて、これまで報告されている最大値にせまる異常ネルンスト係数を予測した。そして、その起源がスピン軌道相互作用によって生じた巨大なベリー曲率と高い状態密度であることを明らかにした。また、ホールドーピングによって異常ネルンスト係数がさらに増大する可能性を明らかにした。以上の様に、見波氏の研究は高効率な熱電変換材料開発に新たな指針をもたらす重要な基礎研究であると判断し、合格と結論した。

4. 審査結果 (1) 判定 (いずれかに○印) (合格) ・ 不合格

(2) 授与学位 博士(理学)