

[GeTe/Sb₂Te₃] 超格子の磁気容量効果

鷲見 聰、平野友市郎、Do Bang、栗野博之（豊田工業大学）

齊藤雄太、富永淳二（産業技術総合研究所）

Magneto-capacitance of [GeTe/Sb₂Te₃] film

S. Sumi, Y. Hirano, Do Bang and H. Awano (Toyota Technological Institute)

Y. Saito and J. Tominaga (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

はじめに

[GeTe/Sb₂Te₃] 超格子はトポロジカル絶縁体として知られ、非磁性元素で構成されながら大きな磁気光学効果や磁気抵抗効果を示す [1][2]。一方、強磁性トンネル接合素子では大きな磁気抵抗に加えキャリアの緩和時間の周波数応答から大きな磁気容量効果が報告されている [3]。今回、われわれは、[GeTe/Sb₂Te₃] 超格子の磁気容量効果について調べたので報告する。

実験方法

試料は GeTe と Sb₂Te₃ の 2 元スパッタ法により Si 基板上に作製した。Figure1 に膜の構成を示す。膜の配向性を上げるため Si 基板上に下地層としてアモルファス Si (20 nm)/ Sb₂Te₃ (3 nm) を製膜した後、GeTe (0.75 nm)/ Sb₂Te₃ (1.0 nm) を 3 層積層し、保護膜として AlTi を 20nm 製膜した。試料の大きさは 7x6.5mm である。測定は Si 基板を下部電極、AlTi を上部電極として 2 端子法で行った。容量測定は、インピーダンスアナライザ(HP 4192)を用いた。

結果

Figure 2 に測定温度 420K における磁気抵抗効果と磁気容量効果の測定結果を示す。最大磁場は 20KOe、磁気容量測定周波数は 10KHz である。SET 状態と考えられる温度 420K で磁気抵抗/容量変化が見られることが分かった。磁気光学効果と同様[1]、室温では磁気抵抗/容量に変化は見られなかった。このことから磁気応答は SET 状態に起因することがわかった。

本研究は、文部科学省 JST-CREST (No. JPMJCR14F1)の支援を受けて行われた。



Figure 1. Sample structure of [GeTe/Sb₂Te₃] super lattice.

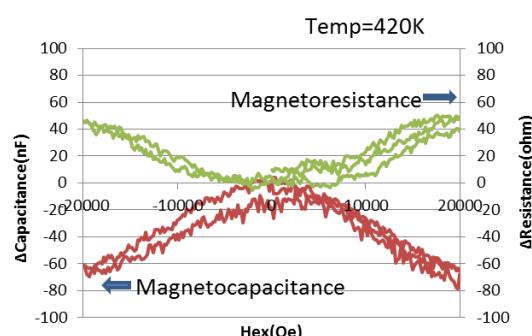


Figure 2. Magnetoresistance and capacitance($f=10\text{KHz}$) of the film with a temperature of 420K.

参考文献

- [1] D. Bang, et al.: Sci. Rep., 4, 5727 (2014).
- [2] J. Tominaga, et al.: Adv. Mater. Interfaces, 1, 1300027 (2014).
- [3] H. Kaiju et al.: Appl. Phys. Lett., 107, 132405 (2015).

応力誘起磁化反転型 MTJ 用の SmFe₂ 薄膜の磁歪特性向上

富田誠人, 石谷優剛, 高村陽太, 中川茂樹
(東工大)

Improvement of magnetostriiction of SmFe₂ thin film for strain assisted magnetization reversal for MTJ
M. Tomita, Y. Ishitani, Y. Takamura, and S. Nakagawa
(Tokyo Inst. Tech.)

1 はじめに

磁気トンネル接合(MTJ)素子は、磁化の相対方向によって抵抗値が変わるトンネル磁気抵抗(TMR)効果を示し、不揮発性メモリの情報記憶素子として期待される。しかし、情報書き換え時におけるスピントランスマートルク(STT)による磁化反転は、消費電力が大きい。そこで、負の超磁歪材料をMTJフリー層に使用し、圧電体素子と組み合わせることにより、逆磁歪効果を利用して消費電力を低減するMTJが提案されている¹⁾。本研究では、MTJフリー層に使用する負の超磁歪材料として、バルクで-2060 ppm程度の磁歪定数を持つSmFe₂を選択している。Ref.1)におけるシミュレーションにおいて、フリー層の磁歪定数は-1300 ppm程度が必要とされており、昨年までの本研究の報告では未達成であった。したがって今回、必要とされる約-1300 ppmを目指した、SmFe₂薄膜のさらなる磁歪定数の向上について検討したので報告する。

2 実験方法

薄膜は、対向ターゲット式スパッタ法により、厚さ30 μmのガラス基板上に室温～400°Cで成膜した。試料構造はGlass sub./W(20)/Sm_xFe₂(100)/W(10)とした。但し、括弧内は膜厚で単位はnmとする。ICP-OESにより組成比を評価し、Sm_xFe₂薄膜のxを同定した。結晶構造はXRDにより評価した。磁歪定数は、3Dプリンタで作製した専用の治具を用いて応力印加前後の磁化特性をVSMで測定することで評価した。

3 実験結果と考察

本概要では、Sm-rich組成にすることによる磁歪特性の変化について述べる。SmFe₂合金ターゲットをスパッタする際にターゲット上に置くSmチップの有無により、 $x \approx 0.95, 1.05$ の2種類のSm_xFe₂薄膜を作製した。なお、XRDの結果より、いずれの組成であっても成膜温度400°C以下では結晶化を確認できなかった。

Fig.1に、400°C成膜したSm_xFe₂薄膜の応力なしのとき(破線)と10 MPaの引張応力を印加したとき(実線)の磁化特性を示す。応力印加前は容易軸特性であったループが、引っ張り応力により困難軸特性に近づいているため、磁歪は負であり、 $x \approx 0.95$ のときと $x \approx 1.05$ のときでそれぞれ磁歪定数 λ は-890 ppmと-1200 ppmであった。成膜温度400°Cにおいて、Smの添加が応力印加によるエネルギー変化を大きくし、磁歪定数が負に向かっていることがわかる。また、飽和磁化 M_s もSmの添加によって減少している。Fig.2(a)は飽和磁化 M_s 、(b)は磁歪定数 λ の成膜温度依存性をそれぞれの x に対してプロットしたグラフである。 M_s は200°Cまでは x に対して変化が小さいが、400°Cにおいて差が開き、Sm組成が多い方が M_s が小さい。また、 M_s が低減された400°Cにおいて、 λ が負に大きく向上している。加えて、希土類元素であるSmは非常に酸化されやすいため、高温成膜においてはSmの一部はOと結合している可能性が高い。これらのことから、Smを添加することによって、Oと結合したSmを補い、 M_s の低減と λ の絶対値の向上が示されたと考えられる。

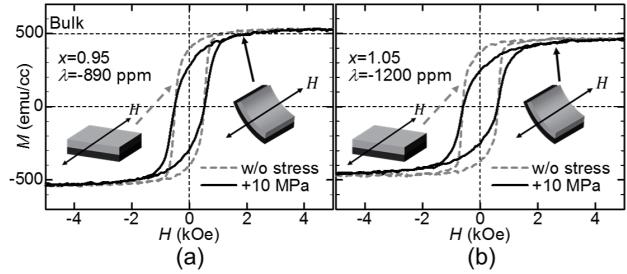


Fig. 1 M - H loops of the films with and without 10 MPa tensile stress for (a) $x \approx 0.95$ and (b) $x \approx 1.05$.

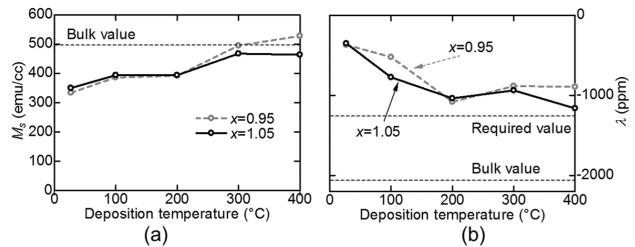


Fig. 2 Deposition temperature dependence of (a) saturation magnetization M_s and (b) magnetostriction constant λ .

References

- 1) Y. Takamura, Y. Shuto, S. Yamamoto, H. Funakubo, M. K. Kurosawa, S. Nakagawa, and S. Sugahara: *Solid-State Electronics*, **128**, 194-199 (2017).

鉄系超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の電子磁気特性と Nb ドープ試行

山口道太郎, 岩崎秀, 的場正憲, 神原陽一
(慶應大)

Electronic and magnetic properties of Iron-based superconductor Nb-doped $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$

M. Yamaguchi, S. Iwasaki, M. Matoba, and Y. Kamihara
(Keio Univ.)

1 はじめに

鉄系超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ は、 $\delta = 0$ の仕込み組成で、超伝導転移温度 (T_c^{onset}) が 37.2 K であり、0 K での上部臨界磁束密度 ($\mu_0 H_{c2}$) が 200 T を超えると報告されている^{1,2)}. $\mu_0 H_{c2} > 200$ T は Nb-Ti/Nb₃Sn 系超伝導体などに比べて高く、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ は MRI の超伝導線材などへの応用が期待されている。超伝導線材では、高い $\mu_0 H_{c2}$ を示すだけでなく、高磁場下で高い超伝導臨界電流密度 (J_c) を示すことも重要である。一方、 $T_c^{\text{onset}} = 37.2$ K は鉄系超伝導体 SmFeAsO などに比べ低い。 T_c に対して、V 原子由来のフェリ磁性と T_c の相関が不明である³⁾。本研究では、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の V サイトに Nb をドープした $\text{Sr}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{FeAsO}_{3-\delta}$ の合成と結晶相、電気抵抗率、磁化の評価を報告する。

2 実験方法

石英管を用いた固相反応により、仕込み量 $d = 0$ の $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ 、仕込み量 $d = 0, x = 0.2, 1$ の $\text{Sr}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{FeAsO}_{3-\delta}$ の多結晶試料を合成した。合成された全試料において、X 線回折装置 (Rigaku Co., Ltd., RINT2500Ultra18, Cu K α radiation) により、X-ray diffraction (XRD) パターンを測定し、相同定を行った。さらに、最小二乗法を利用して格子定数を求めた。

nominal $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ において、ヘリウム循環式 GM 冷凍機 (Sumitomo Heavy Industries Ltd., SRDK-101D) を用いた電気抵抗率測定装置により、四端子法で電気抵抗率 (ρ) の温度 (T) 依存性を測定した。また、超伝導量子干渉磁束計を用いた磁気特性測定装置 (Quantum Design Inc., MPMS) により、2 K, 4.2 K, 10 K, 20 K で磁化 (M) の磁束密度 ($\mu_0 H$) 依存性を測定した。M-H カーブに対して、拡張 Bean-Model⁴⁾ を仮定した磁気超伝導臨界電流密度 (Magnetic J_c) を求めた。

3 結果および考察

全試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。nominal $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ では、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の回折ピークがあり、主相であった。nominal $\text{Sr}_2\text{NbFeAsO}_3$ では、 $\text{Sr}_2\text{NbFeAsO}_3$ と思われる回折ピークはなく、主相は $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ であった。nominal $\text{Sr}_2\text{V}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{FeAsO}_3$ では、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の回折ピークがあり、主相であったが、異相として $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ が確認された。これより、V サイトへの Nb の固溶限界は 20 % より小さい。

nominal $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ の電気抵抗率測定では、電気抵抗ゼロを確認でき、 $T_c^{\text{onset}} = 35.1$ K であった。磁化測定では、全温度で完全反磁性を確認でき、ヒステリシス曲線を示した。このヒステリシス曲線のループの高さから求めた磁気超伝導臨界電流密度 (Magnetic J_c) の磁束密度 ($\mu_0 H$) 依存性を Fig. 2 に示す。2 K において、Magnetic $J_c \cong 3000 \text{ A cm}^{-2}$ であり、実用上必要な 10^5 A cm^{-2} の 100 分の 1 であった。

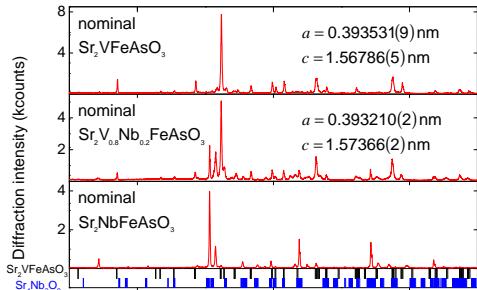


Fig. 1 Powder XRD patterns of nominal $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$, nominal $\text{Sr}_2\text{V}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{FeAsO}_3$ and nominal $\text{Sr}_2\text{NbFeAsO}_3$ samples. The vertical bars represent calculated positions of Bragg diffractions of $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ (black) and $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (blue).

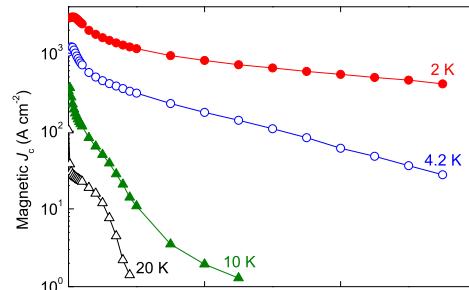


Fig. 2 Magnetic field ($\mu_0 H$) dependence of magnetic critical current density (J_c) of nominal $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$ sample at 2 K (closed red circles), 4.2 K (closed blue circles), 10 K (closed green triangles) and 20 K (open black triangles).

参考文献

- 1) X. Zhu, *et al.*, Phys. Rev. **B** **79**, 220512 (2009).
- 2) G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **83**, 1589 (2011).
- 3) Y. Tojo unpublished (2016).
- 4) E. M. Gyorgy, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **55**, 283 (1989).

遍歴電子メタ磁性転移体 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 化合物の 低温・磁場中 X 線回折

藤枝 俊*、三井好古**、小山佳一**、深道和明***、鈴木 茂*

(*東北大 多元研、**鹿児島大 理工、***東北大 名誉教授)

X-ray diffraction measurements at low temperatures under magnetic fields

for itinerant-electron metamagnet $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ compound

S. Fujieda*, Y. Mitsui**, K. Koyama**, K. Fukamichi*** and S. Suzuki*

(*IMRAM Tohoku University, **Graduate school of science and engineering Kagoshima University,

***Professor Emeritus Tohoku University)

背景

$\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ 型構造の $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 化合物の単相作製は容易でなく、もっぱら強磁性不純物相を含む試料で研究されていたが、最近、我々は強磁性不純物相を含まない試料の作製に成功した[1]。その磁気的性質を調べ、ネール温度 $T_N = 35$ K 近傍では反強磁性状態および常磁性状態から強磁性状態への遍歴電子メタ磁性転移が生じることを明らかにした。さらに、メタ磁性転移に伴い大きな磁気熱量効果が生じることも報告した。従って、水素や天然ガスなどのエネルギー関連ガスの液化冷凍のための磁気冷凍材料として応用が期待される。本研究では、磁気熱量効果の制御および応用において重要な知見となる相転移に伴う結晶構造変態の有無を明らかにするために、強磁性不純物相を含まない良質の $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 化合物試料を用いて低温・磁場中 X 線回折測定を行った。

実験方法

各元素を Ar 雰囲気下でアーカ溶解して得られた凝固試料を石英管に真空封入した後、1173 K で 10 日間の均質化熱処理を施して $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 化合物を作製した。メノウ乳鉢で調製した粉末試料について、室温での X 線回折測定により強磁性不純物相を含まないことを確認し、低温・磁場中 X 線回折装置を用いて測定した。

実験結果

Fig. 1 に異なる温度で測定した無磁場中の X 線回折パターンを示す。また、 $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ 型構造のブラック反射の位置を下部に黒棒で示す。65 K において Cu 製試料ホルダーによる回折ピークが観測されるが、その他の全ての回折ピークは $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ 型構造で指数付け出来ることを確認した。同様の回折パターンはネール温度 $T_N = 35$ K 以下においても観察される。従って、常磁性状態から反強磁性状態への相転移において、結晶構造は不变である。同様の結果は、最近、低温中性子回折の実験でも報告されている[2]。15 K における磁場印加の場合の回折パターンを Fig. 2 に示す。3.5 T 以上の磁場印加により、矢印で示すように $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ 型構造では指数付け出来ない新たな回折ピークが観察された。15 K の磁化曲線の変曲点から求めたメタ磁性転移磁場は 3.2 T であった。さらに、同様の磁場印加による回折パターンの変化は T_N 以上でのメタ磁性転移においても観察された。従って、反強磁性状態あるいは常磁性状態から強磁性状態へのメタ磁性転移は結晶構造変態を伴うことが示唆される。

参考文献

- 1) S. Fujieda et al.: J. Magn. Magn. Mater. **421** (2017) 403.
- 2) L. V. B. Diop et al.: Phys. Rev. B **93** (2016) 014440.

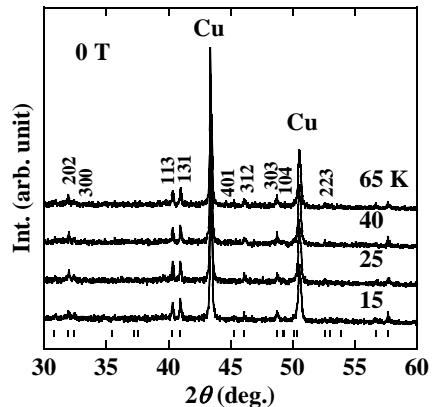


Fig. 1 X-ray diffraction patterns at various temperatures under zero magnetic field. The vertical short bars below the patterns indicate the calculated Bragg diffraction peaks of $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ -type structure.

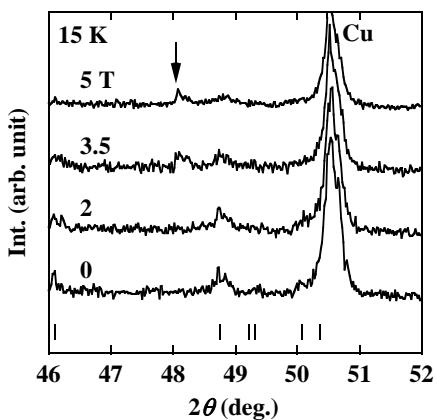


Fig. 2 X-ray diffraction patterns at 15 K under various magnetic fields.

ギ酸ペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3[M(\text{HCOO})_3]$), ($M=\text{Mn, Co, Ni, Cu}$)の磁性と構造

佐藤大輔、木田孝則*、萩原政幸*、福田武司、鎌田憲彦、本多善太郎
(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Magnetic properties and crystal structures of
perovskite type transition metal formates ($\text{CH}_3\text{NH}_3[M(\text{HCOO})_3]$, ($M=\text{Mn,Co,Ni,Cu}$)
D.Sato, T. Kida*, M. Hagiwara*, T. Fukuda, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

[はじめに]

ABX₃型ペロブスカイト構造は酸化物の磁性体、誘電体、超伝導体によく見られる結晶構造である。最近、Aサイトを1価有機アミンが占める有機無機複合型ペロブスカイトの研究が盛んであり、BサイトにPb, XサイトにIを組み合わせた場合、優れた太陽電池特性を示すことから注目されている。さらにBサイトに2価遷移金属イオン、Xサイトにギ酸イオンの組み合わせでは磁性と誘電性の共存が報告されており、興味が持たれる。そこで磁性と誘電性を併せ持つ機能性物質の開発を研究目的とし、各種ギ酸ペロブスカイト($\text{CH}_3\text{NH}_3[M(\text{HCOO})_3]$, ($M=\text{Mn,Co,Ni,Cu}$)を合成し、研究の第1段階としてその構造と磁性の解明を行った。

[実験方法]

ギ酸ペロブスカイトの結晶合成には原料2液の界面で結晶を成長させる濃度拡散法を採用した。2つのビーカーを入れ子構造にし、内部ビーカー内に原料のHCOOH、 CH_3NH_3 溶液、外側に各種遷移金属硝酸塩溶液をいれ、2液がわずかにふれるようにエタノールを加え、そのまま結晶が析出するまで数週間静置した。各試料の結晶構造の評価には粉末X線回折装置、磁性評価には超伝導量子干渉素子磁束計を用いた。また、結晶構造がすでに報告されている($\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{Co}(\text{HCOO})_3]$)をモデル構造としてリートベルト解析を行い、各種ギ酸ペロブスカイトの結晶構造の推定を行った。

[結果]

図1にリートベルト法により推定した($\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$)の結晶構造を示す。遷移金属(Ni^{2+})にギ酸の酸素が正八面体的に配位し、ギ酸と遷移金属のネットワークの中心にメチルアミンが配置した構造であった。一方BサイトがCuの結晶のみBO₆八面体が一軸伸びており、 Cu^{2+} イオンのヤーン・テラー歪を示唆した。各種ギ酸ペロブスカイトの磁気測定を行ったところ、帶磁率の温度依存性は100K以上でキュリー・ワイス則に従った。遷移金属の種類によらず、すべてのギ酸ペロブスカイトのワイス温度が負であったことから遷移金属間にはギ酸を介して反強磁性的超交換相互作用が働くと考えられる。一方、磁化M-H曲線には有限の自発磁化及び磁気履歴が見られることから、一連のギ酸ペロブスカイトはすべて弱強磁性を示すことを明らかにした。さらに($\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$)の単結晶の合成にも成功し、磁化測定により磁化容易軸が[101]方向であることも明らかにした(図2)。

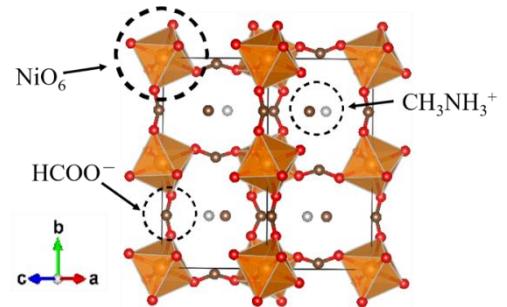


図1. ($\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{Ni}(\text{HCOO})_3]$)の結晶構造

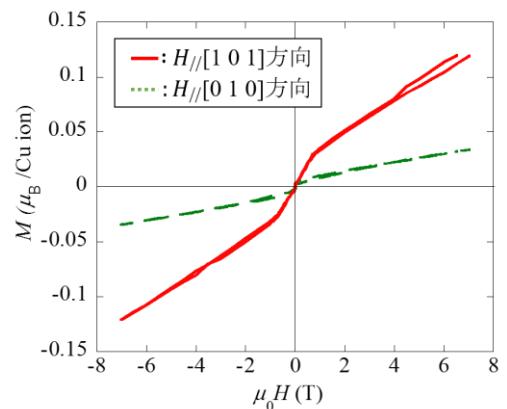


図2. ($\text{CH}_3\text{NH}_3[\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$)単結晶磁化曲線

ピリミジンカルボン酸架橋ハニカム金属錯体の磁性

海津 敏裕、奥谷 順*、木田孝則*、萩原 政幸*、福田 武司、鎌田 憲彦、本多 善太郎
埼玉大院理工、*阪大先端強磁場

Magnetic properties of pymca bridged honeycomb structured metal complexes

(T. Kaizu, A. Okutani*, T. Kida*, M. Hagiwara*, T. Fukuda, N. Kamata, and Z. Honda)
(Saitama Univ., * AHMF, Osaka Univ.)

初めに

ピリミジン-2-カルボン酸(以下 pymca)は 2 つの金属イオンに橋かけ配位結合する架橋型配位子である。金属イオンが架橋配位子で架橋された金属錯体は、架橋配位子と金属イオンの組み合わせにより様々な構造の金属イオン-有機分子ネットワークを形成し、配位高分子と総称される。このような配位高分子は磁性金属間に架橋配位子を介して超交換相互作用が働くため、磁気格子が明確なスピニ系磁性体として広く研究されている。我々は、pymca と金属イオンの反応を試みたところ、ハニカム構造配位高分子を形成することを見出し、その磁性を報告した[1]。一連の pymca ハニカム配位高分子は、ハニカム層内の交換相互作用が反強磁性的であり、低温で反強磁性を示した。そこで 2 種類の磁性イオンをハニカム層内に導入することによりフェリ磁性の発現をめざし、各種遷移金属イオン $M=(\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+})$ と pymca 架橋配位子との水熱反応を様々な条件で行い、反応生成物の結晶構造および磁気特性を調査した。

実験方法

テフロン耐圧容器に各種遷移金属イオン ($M_1, M_2=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 塩と 2 座架橋配位子 pymca、カウンターイオン源として NaClO_4 を入れ、100°Cから 130°C の温度で水熱反応を行い $M_{1(2-x)}M_{2(x)}(\text{pymca})_3\text{ClO}_4$ ($x=0\sim2$) の合成を行った。金属イオンの組み合わせとしては Fe-Co, Co-Ni, Ni-Cu 等を検討した。結晶構造の同定には粉末 X 線回折(XRD)装置及びリートベルト法を用い、SQUID 磁束計により磁気特性を測定・評価した。

実験結果

反応生成物の XRD より、いずれの試料もハニカム配位高分子であることを確認した。また、ハニカム面内の格子定数は x に対してほぼ線形に変化するベガード則に従うことを見明らかにした。これは M_1 と M_2 がハニカム格子上の結晶学的に等価な 1 サイトにランダム配置していることを示唆する。各種試料の磁気測定を行ったところ、図 2 に示す通り帶磁率の温度依存性に 2 つの相転移点がみられた。高温側の折れ曲がり点はネール点に対応すると思われる。一方、低温側の異常は、冷却条件による帶磁率の違いがみられることからスピノのランダム凍結現象を示唆する。これは、2 種類の金属イオンがハニカム層内にランダム配置したことにより、ハニカム層内に大きな異なる交換相互作用がランダムに働き、次近接相互作用によってスピノのフラストレーションが生じたためであると推察される。当日、磁気相図を含め、詳細を報告する。

参考文献

- [1] 林 青 他、第 40 回磁気学会学術講演会 08aE-5(2016).

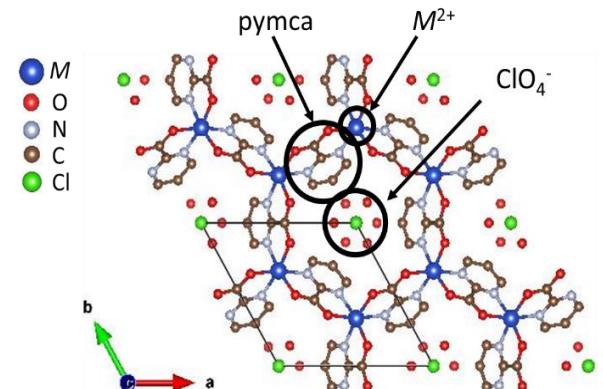


図 1 $M_2(\text{pymca})_3\text{ClO}_4$ の結晶構造図

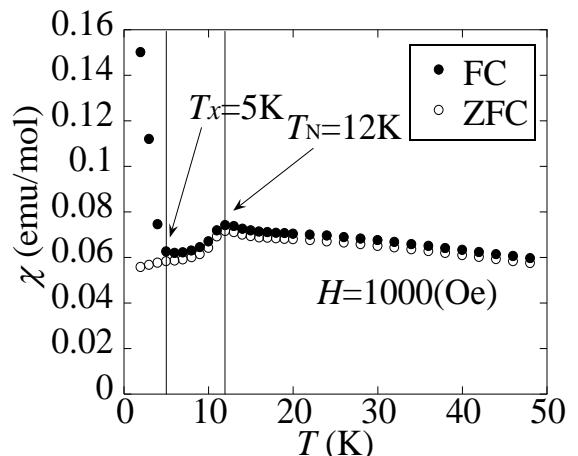


図 2 $\text{FeCo}(\text{pymca})_3\text{ClO}_4$ の帶磁率の温度依存性