

# 機械学習による遷移金属二元合金の磁化予測

金村卓郎<sup>1</sup>, 白井正文<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 東北大学 電気通信研究所, <sup>2</sup> 東北大学 スピントロニクス学術連携研究教育センター)

Prediction of the magnetization in transition-metal binary alloys by means of machine learning

T. Kanemura<sup>1</sup>, M. Shirai<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> RIEC, Tohoku Univ., <sup>2</sup> CSRN, Tohoku Univ.)

## はじめに

材料科学と情報工学の融合領域であるマテリアルズ・インフォマティクスは、複雑化・多様化する現在の材料探索に大きな貢献をすると期待されている。マテリアルズ・インフォマティクスは、材料の構造や物特性に関するデータを整理し、情報科学に基づいて解析することで、新たな知見を得ようという試みである。

本研究では、機械学習による磁性材料の効率的な探索が可能であることを検証するため、遷移金属二元合金の磁化を予測する機械学習のモデルを構築した。機械学習により予測された磁化の値をデータベースに収録された値と比較することで機械学習の実効性を定量的に評価した。

## 解析方法

本研究では、データベース Materials Project<sup>2)</sup> に収録された 1,106 種の遷移金属二元合金の物性値を利用して、ニューラルネットワークに基づいた機械学習手法を用いた。データ解析のための言語として Python2.7 を、モジュールには tensorflow<sup>3)</sup> を使用した。

## 解析結果

データベースから抽出した 995 種の二元合金の物性値を学習データとして機械学習により予測された 111 種の二元合金の磁化の値をデータベースに収録された磁化の値と比較した (Fig. 1 参照)。予測値は実際の値とよい相関 (相関係数: 0.879) を示しており、機械学習の実効性を確認できた。また、学習データの増加と共に機械学習の予測精度が良くなる傾向がある。次に、3d 遷移金属二元合金について磁化の組成比依存性を予測したところ、Fig. 2 に示すように Slater-Pauling 曲線<sup>4)</sup> を正しく再現した。

## 参考文献

- 1) Krishna Rajan, Mater. Today 8 (10), 38 (2005).
- 2) A. Jain, *et al.*, APL Mater. 1, 011002 (2013)
- 3) Mart'ın Abadi, *et al.*, TensorFlow™: Software available from tensorflow.org. (2015)
- 4) J. C. Slater, J. Appl. Phys. 8, 385 (1937).

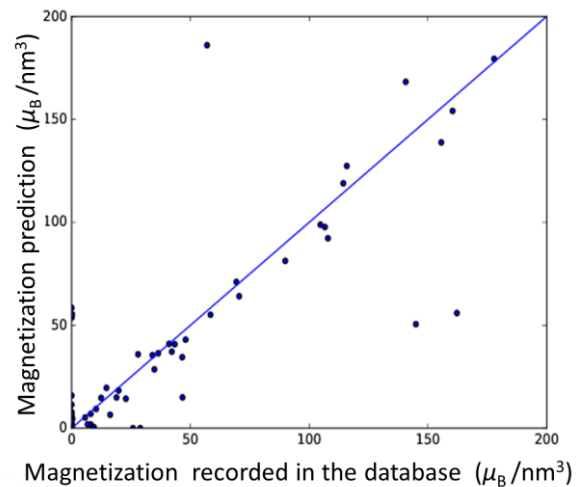


Fig. 1 The correlation between the magnetization predicted by machine learning and that recorded in the database for transition-metal binary alloys.

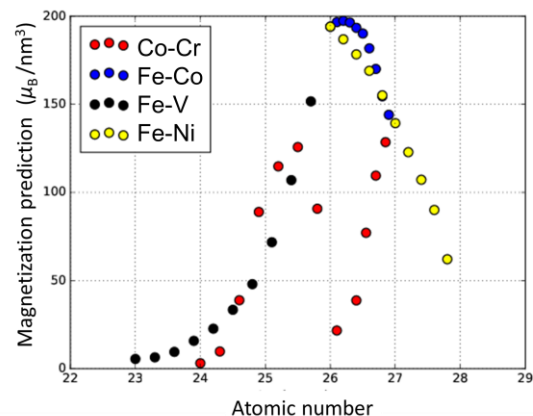


Fig. 2 The magnetization predicted by machine learning for 3d transition-metal binary alloys as a function of averaged atomic number.

# 格子拡張による高磁化 Mn 基規則合金の理論設計

三橋唯澄<sup>1</sup>, 辻川雅人<sup>1,2</sup>, 白井正文<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 東北大学 電気通信研究所, <sup>2</sup> 東北大学 スピントロニクス学術連携研究教育センター)

Theoretical design of Mn-based ordered alloys with high magnetization by lattice expansion

Y. Mitsuhashi<sup>1</sup>, M. Tsujikawa<sup>1,2</sup>, M. Shirai<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> RIEC, Tohoku Univ., <sup>2</sup> CSRN, Tohoku Univ.)

## はじめに

現在、自動車用モータや風力発電機には高価なネオジム磁石が使われているが、希少元素を使わない高性能磁石材料の開発が求められている。そこで、高結晶磁気異方性と 600 K を超えるキュリー温度を有する正方晶  $D0_{22}$  型  $Mn_3Ga$  合金に注目した<sup>1)</sup>。しかし、 $Mn_3Ga$  はフェリ磁性を示し、磁化が小さいことが問題である。そこで本研究では、 $Mn_3Ga$  の Mn 原子を Fe 原子への置換ならびに格子拡張による強磁性状態発現の可能性を理論的に検証した。

## 計算方法

正方晶  $D0_{22}$  型  $Mn_3Ga$ ,  $Mn_2FeGa$ ,  $Fe_2MnGa$  を対象として、フェリ磁性と強磁性の生成エネルギーと体積の関係を第一原理計算に基づいて調べた。計算には平面波基底と Projector Augmented Wave 法を用いた第一原理計算コード VASP<sup>2)</sup> を用いた。また、交換関連エネルギーには一般化勾配近似(GGA)を用いた。

## 計算結果

正方晶  $D0_{22}$  型  $Mn_3Ga$ ,  $Mn_2FeGa$ ,  $Fe_2MnGa$  のフェリ協性と強磁性のエネルギー差を、常圧からの体積膨張率の関数として Fig. 1 に示す。この図から Fe 組成の増加に伴い強磁性状態が安定化することがわかる。これは最隣接 Mn(2b)-Mn(4d)原子間に比べて、Mn(2b)-Fe(4d)原子間にはたらく反強磁性相互作用が弱いためである。さらに Mn(2b)-Fe(4d)原子間距離を 8% 程度広げると、強磁性相互作用に変化する。いずれの合金も体積膨張に伴いフェリ磁性が安定化していくが、ある体積を超えると逆にフェリ磁性と強磁性のエネルギー差が小さくなっていく。この体積において低磁化強磁性相から高磁化強磁性相への転移が生じるためである。特に  $Fe_2MnGa$  では体積を約 23% 膨張させると強磁性状態が安定になる。このときの  $Fe_2MnGa$  の磁化は 1.7 T と  $Nd_2Fe_{14}B$  磁石に匹敵する値が得られる。一方、強磁性状態における一軸結晶磁気異方性エネルギー  $K_u$  は  $0.92 MJ/m^3$  であり、フェリ磁性相 ( $K_u=1.30 MJ/m^3$ ) と比較して小さくなり、こちらも改善する必要がある。

実際に体積を膨張させるため、これら合金の Ga 原子を原子半径の大きい典型元素で置換した合金に対する計算結果についても報告する。

## 謝辞

本研究は科学技術振興機構(JST)産学共創基礎基盤研究プログラムの助成により行われた。

## 参考文献

- 1) H. Niida *et al.*, J. Appl. Phys. 79, 5946 (1996).
- 2) G. Kresse and J. Furthmuller, Vienna *Ab-initio* Simulation Package, University of Wien, 2001

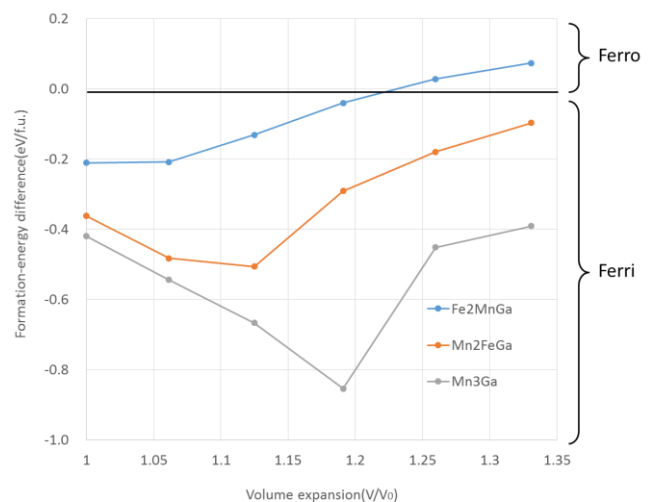


Fig. 1 The formation-energy difference between ferri- and ferromagnetic states as a function of the unit-cell volume relative to that under ambient pressure calculated for  $Mn_3Ga$ ,  $Mn_2FeGa$  and  $MnFe_2Ga$ .

## エアギャップ透過スピンの時空間分解

松本慧大、吉峯功\*、姫野滉盛、佐藤琢哉  
(九大院理、\*理研)

## Time-resolved imaging of spin wave transmission through an air gap

K. Matsumoto, I. Yoshimine\*, K. Himeno, T. Satoh  
(Kyushu Univ., \*RIKEN)

## 1 はじめに

スピン波は、局在電子のスピン歳差運動が波として伝わってき、実電流を伴わずに情報の伝播が可能にすることが知られている。近年では、マイクロ波で励起されたスピン波の不均一領域やエアギャップを超える伝播が確認され、その透過率が報告された<sup>1)</sup>。そこで我々は、スピン波の励起と検出を超短パルス光で行い、エアギャップを透過するスピン波の時空間分解イメージングを行った。講演では、実験で得られた波形と、グリーン関数を用いた数値計算結果とマイクロマグネティックシミュレーションでの結果を比較し、透過率と位相シフトを求めて、量子力学的なトンネル効果の類似性について議論する。

## 2 実験とシミュレーション

実験では、パルス幅 150 fs の Ti サファイアレーザーを使い、ポンププローブ測定を行った。ポンプ光は波長 1300 nm の円偏光であり、逆ファラデー効果によって、光進行方向に有効磁場を発生させることでスピン波を誘起した。プローブ光は波長 800 nm の直線偏光であり、光進行方向の磁化成分に比例して偏光面が回転するファラデー効果を用いて磁化を検出した。サンプルはフェリ磁性絶縁体で、エアギャップを実現するために二枚のサンプルを面内方向に離して配置した。グリーン関数を用いた数値計算では、単一波長スピン波に適用できる式を、それぞれ重ねあわせと重み付けを行うことで、光で励起した波束スピン波にも適用することができるようにした。マイクロマグネティックシミュレーションでは、mumax3 を用いて、波束スピン波の再現を行うために初期条件として磁化をガウシアンに分布させた。時間発展は LLG 方程式を解くことで自動的に実現できる。

## 3 結果

ギャップ幅  $60 \mu\text{m}$  におけるスピン波の透過時空間波形は、Fig.1 のようになった。ここで、ギャップを  $200 \mu\text{m}$  の場所とし、 $0 \mu\text{m}$  で励起を行った。(a) は実験結果、(b) はグリーン関数を用いた計算結果、(c) は mumax3 を用いた結果である。この結果からいずれの場合も、ギャップ透過後の波形は等位相がギャップへ集まるような波形をしており、入射側では定在波が見えていることが分かる。また Fig.2 のように数値計算からは、(a) 透過率と (b) 位相シフトを得ることができ、特にギャップが大きい領域においてトンネル効果のような振る舞いを見せることがわかった。

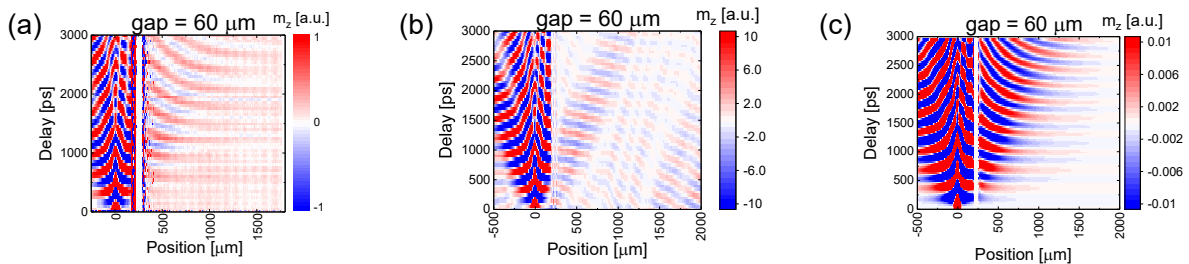


Fig. 1 (a) 実験での透過波の時空間波形、(b) 数値計算での透過波の時空間波形、(c) mumax3 での透過波の時空間波形

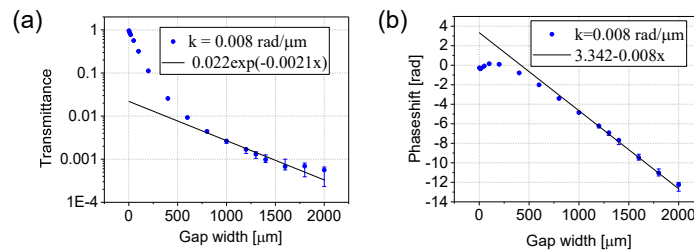


Fig. 2 単一波長スピン波のギャップに対する (a) 透過率と (b) 位相シフト

## References

- 1) T. Schneider et. al., *EPL (Europhysics Letters)* **90**, 27003 (2010).

# 反応性パルス DC スパッタリング法による高品位(Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub> 強磁性・強誘電薄膜の作製とその磁気および誘電特性

吉村 哲

(秋田大、JST さきがけ)

Fabrication of highly qualified (Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub> multiferroic thin films by using a pulsed DC reactive sputtering method and its magnetic and dielectric properties

S. Yoshimura

(Akita Univ., JST PRESTO)

**はじめに** 強磁性・強誘電材料は、電場  $E$  による磁化  $M$  の方向制御、磁場  $H$  による電気分極  $P$  の方向制御が可能とされていることから、革新的な次世代電子材料として研究が活発化してきている。電圧駆動型の磁気デバイスに本材料を使用する場合、高信号出力化などの観点から高い飽和磁化 ( $M_s$ ) が求められる。しかしながら、これまで検討されてきた強磁性・強誘電材料の多くは、強誘電材料に微量の磁性元素をドーピングすることで強磁性を発現させてきた場合が多く、大きな  $M_s$  を有する材料はほとんど報告されていない。著者がこれまでに作製に成功した(Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub> 強磁性・強誘電薄膜において、Bi に対する Ba 置換量を 40% まで増大させることにより、比較的大きな  $M_s$  (60 emu/cm<sup>3</sup>) が得られたり、絶縁性が不十分であり、良好な強誘電特性は得られていなかった。この問題を解決するためには、ピンホールや欠陥の少ない、より高品位な薄膜を作製することが必要となるが、これまで著者が用いてきた RF マグネトロンスパッタリング法では、成膜温度や成膜中の薄膜への VHF プラズマ照射<sup>2)</sup> の条件も最適化しており、更なる高品位化は困難であった。ここで、酸化物や窒化物の薄膜の作製において、高速成膜化・高成膜電圧化・アーク放電の抑制、に効果的な反応性パルス DC スパッタリング法が報告されている<sup>3)</sup>。本研究では、(Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub> 強磁性・強誘電薄膜の作製において、反応性パルス DC スパッタリング法を用い、高品位な薄膜を作製することを目的とした。

**方法** (Bi<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>)FeO<sub>3</sub>(BBFO)薄膜(膜厚 300 nm)を、RF マグネトロンスパッタリング法および反応性パルス DC スパッタリング法を用いて、熱酸化膜付き Si 基板上に Ta(5 nm)/Pt(100 nm)の下地層を成膜した後、積層膜として作製した。積層膜は基板温度として、Ta を室温、Pt を 300°C、BBFO を 600°C で成膜した。さらに、BBFO 薄膜のペロブスカイト構造の形成を促進させるために、スパッタリング成膜時の薄膜に VHF プラズマ照射を施した。RF マグネトロンスパッタリングでは、Bi-Ba-Fe-O 酸化物ターゲットを用い、反応性パルス DC スパッタリングでは、Fe 粉末と Ba-Fe-O 粉末とを焼結させて作製した導電性ターゲットに Bi シートを配置したものを、それぞれ用いた。反応性パルス DC スパッタリング法におけるパルス条件として、周波数を 20~100 kHz、デューティー比を 10~40%、電力を 100~200 W、の範囲で変化させた。作製した積層膜の構造解析は、X線回折装置(XRD)により、磁気測定は、振動試料型磁力計(VSM)により、誘電測定は、BBFO 積層膜の最表面に Pt ドット状電極(φ100 μm)を成膜した後に、強誘電体特性評価システムにより行った。

**結果** Fig.1 に、RF マグネトロンスパッタリング法および反応性パルス DC スパッタリング法を用いて作製した BBFO 薄膜の磁化 ( $M$ - $H$ ) 曲線および強誘電ヒステリシス ( $P$ - $E$ ) 曲線を示す。 $M$ - $H$  曲線において、RF マグネトロンスパッタリング法を用いた場合は、前述の通り  $M_s$  は 60 emu/cm<sup>3</sup> であるが、反応性パルス DC スパッタリング法を用いた場合は、周波数を 50 kHz、デューティー比を 25%、電力を 200 W、としたとき、 $M_s$  は 90 emu/cm<sup>3</sup> まで増加した。また、 $P$ - $E$  曲線においては、反応性パルス DC スパッタリング法を用いることにより、電流リークが少ないことを示唆する、原点对称性の良い形状が得られ、かつ抵抗が 1 桁程度高い値を示した。このように反応性パルス DC スパッタリング法により BBFO 薄膜が高品位化した要因は、高いエネルギーを有するスパッタ粒子が離散的に基板に到達することで、粒子の基板表面での拡散が促進し、結晶性の良い薄膜が得られたことによると考えられる。

**参考文献** 1) 吉村, 他 第37回日本磁気学会学術講演概要集, 3aC-6. 2) 吉村, 他 第34回日本磁気学会学術講演概要集, 6aB-1. 3) D. Pelley et al., 2014 Soc. Vac. Coat., 57th Annual Technical Conference Proceedings, Chicago, USA

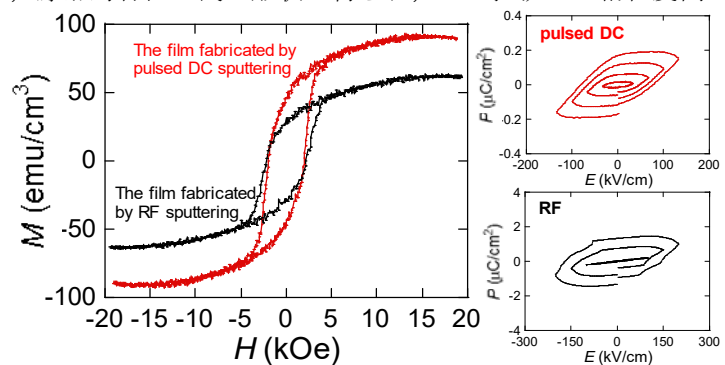


Fig. 1  $M$ - $H$  curves and  $P$ - $E$  curves of (Bi<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>)FeO<sub>3</sub> thin films fabricated by RF magnetron sputtering method or pulsed DC reactive sputtering method.

# イオンビームアシストスパッタリング法による 高保磁力かつ高飽和磁化・ $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 強磁性・強誘電薄膜の作製

吉村 哲

(秋田大, JST さきがけ)

Fabrication of  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  multiferroic thin films with high coercivity and saturation magnetization by using an ion-beam assisted sputtering method

S. Yoshimura

(Akita Univ., JST PRESTO)

**はじめに** 強磁性・強誘電材料は、電場  $E$  による磁化  $M$  の方向制御、磁場  $H$  による電気分極  $P$  の方向制御が可能とされていることから、革新的な次世代電子材料として研究が活発化してきている。電圧駆動型の磁気記録等のデバイスに本材料を使用する場合、記録情報の保持の観点から高い保磁力 ( $H_c$ ) が、情報再生時の高信号出力化の観点から高い飽和磁化 ( $M_s$ ) が、それぞれ求められる。しかしながら、これまで検討されてきた強磁性・強誘電材料の多くは、強誘電材料に磁性元素をドーピングすることで強磁性を発現させてきた場合が多く、大きな  $H_c$  および  $M_s$  を有する材料はほとんど報告されていない。ここで、化学的手法により比較的容易に合成される  $\epsilon$  構造の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ナノ微粒子において、 $H_c: 20 \text{ kOe}$  および  $M_s: 100 \text{ emu/cm}^3$  が得られている。一方で、本材料は準安定相であり、温度上昇により容易に安定相である反強磁性  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に変態するため、本材料の薄膜においては、量産性に難があるパルスレーザーデポジション (PLD) 法による作製のみが唯一報告されている<sup>2)</sup>。本研究では、工業応用および量産に適用可能で、低温成膜での結晶化にも効果的である、イオンビームアシストスパッタリング法<sup>3)</sup>を用い、その薄膜の作製を試みた。

**方法**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜(膜厚 100 nm)は、Fig.1 の模式図に示す、イオンビームアシストガン付きのイオンビームスパッタリング装置を用いて、室温にて、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 単結晶基板上に成膜した。スパッタリングターゲットの原材料には、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト)を用いた。スパッタガンにおいて、プロセスガスを Xe, RF 電力を 100 W, 加速電圧を 1000 V, とした。ターゲット表面のチャージアップを抑制するため、ニュートライザを用い、その電流および Ar ガス流量を最適化した。アシストガンにおいて、プロセスガスを Ar とし、RF 電力を 40 ~ 60 W, 加速電圧を 60 ~ 200 V と変化させた。作製した薄膜の構造解析は、X線回折装置(XRD)により、磁気測定は振動試料型磁力計(VSM)により、それぞれ行った。

**結果** Fig.2 に、イオンビームアシストガンの電力および加速電圧を変化させて作製した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜の XRD パターンおよび磁化曲線を示す。イオンビームアシストガンを用いない場合は、図中に示していない角度範囲を含め、明瞭な回折ピークは観測されないが、加速電圧を装置下限値に近い 60 V 一定にして電力を増大させるに従い、 $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(004)$ からの回折強度が増大した。これに伴い、磁化曲線においても、飽和磁化および保磁力が増大し、60 W の電力において、 $120 \text{ emu/cm}^3$  および  $2.5 \text{ kOe}$  が得られた。よって、成膜中の薄膜に適切なエネルギーを与えることが可能なイオンビームアシストスパッタリング法は、 $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の形成に有効であると言える。次に、電力を 60 W 一定にして加速電圧を増大させると、 $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(004)$ からの回折ピークが消滅し、200 V の加速電圧において、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(210)$ からの回折ピークが見られた。これに伴い、磁化曲線において磁化がほとんど消滅した。高電力・高加速電圧のイオンビームの照射により薄膜に過大なエネルギーが付与され、安定相である  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が形成されたと考えられる。

講演では、酸素雰囲気中における反応性 DC マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜との比較についても述べる予定である。

講演では、酸素雰囲気中における反応性 DC マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜との比較についても述べる予定である。

**参考文献** 1) J. Tucek et al., *Chem. Mater.* **22**, 6483-6505 (2010).

2) M. Gich et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 112508 (2010).

3) S. Cardoso et al., *J. Appl. Phys.* **103**, 07A905 (2008).

**謝辞** イオンビームアシストスパッタリング装置を使用させて頂きました, P. Freitas 先生・S. Freitas 先生に感謝申し上げます。

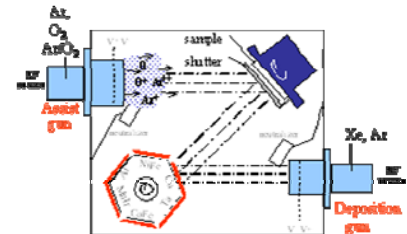


Fig. 1 Schematic diagram of ion-beam assisted sputtering system.

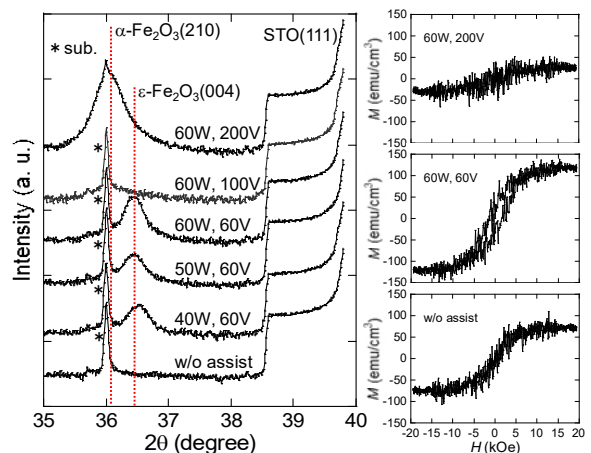


Fig. 2 XRD profiles and magnetization curves of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films deposited by using the ion-beam sputtering method with an assist ion-beam of various conditions.

## 強誘電体基板上に作製した微小磁性体の輸送現象特性

山口明啓<sup>1</sup>, 上田洸右<sup>1</sup>, 中島武憲<sup>1</sup>, 内海裕一<sup>1</sup>, 山田啓介<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>兵庫県立大学, <sup>2</sup>岐阜大学)

Magnetic properties of micro-scale artificial magnets fabricated on ferroelectric substrate LiNbO<sub>3</sub>

Akinobu Yamaguchi<sup>1</sup>, Kosuke Ueda<sup>1</sup>, Takenori Nakashima<sup>1</sup>, Yuichi Utsumi<sup>1</sup>, Keisuke Yamada<sup>2</sup>

(1. Univ. Hyogo, 2. Gifu Univ.)

### はじめに

誘電特性と磁気特性を同時に有する材料系は、マルチフェロイックと呼ばれ、機能性材料としてだけでなく基礎物性を発現する物理機構に関する研究でも注目を集めている。<sup>1)</sup> 実用化に関していえば、マルチフェロイックを発現する温度が室温よりも低い物質系が多く、合成や創製についても難しい。基礎物性を研究する上でも実用化を目指す上でも新しい試みが必要と考えられる。そこで、本研究では、強誘電体と磁性体を接合することで接合界面を介した物性変化を研究する試みを行った。<sup>2)</sup> ここでは、強誘電体として LiNbO<sub>3</sub> 単結晶基板を用いて、その上面に形状を制御した微小磁性体を配置して、その輸送特性を調べた結果を報告する。

### 実験結果と考察

半導体微細加工技術を用いて、LiNbO<sub>3</sub> 単結晶基板に厚み 30 nm の Ni 細線を形成した。単結晶基板からの格子歪の結晶方位依存性を考慮して Ni 細線を配置して、マイクロプローブを用いて面内磁気抵抗効果測定を行った。Ni 細線と基板 Orientation Flat (OF) 方向が垂直配置の場合の磁気抵抗測定結果の一例を Fig. 1 に示す。測定結果から明らかのように、Ni 細線に流す電流  $I$  と外部磁場  $H$  が平行 ( $I//H$ ) では無磁場状態で磁気抵抗が大きく減少していることがわかる。このことは、無磁場近傍で磁壁が Ni 細線内に導入されていることを示している。 $I \perp H$  配置の場合でも、同様に無磁場近傍で Ni 細線内に磁壁が導入されていることがわかる。

以上の結果は、形状磁気異方性に加えて、OF 方向に誘導磁気異方性が発現していることによって、磁区構造形成が生じるためと考えられる。誘導磁気異方性の発現機構は、強誘電体/磁性体の界面に起因しており、格子歪の効果が大きいと考えられる。

本研究では、人工的な界面やヘテロ接合を導入することで磁性体あるいは誘電体側に物性を発現させることができることを示した。本研究が新しい物質探索方針の一つとなることを期待する。

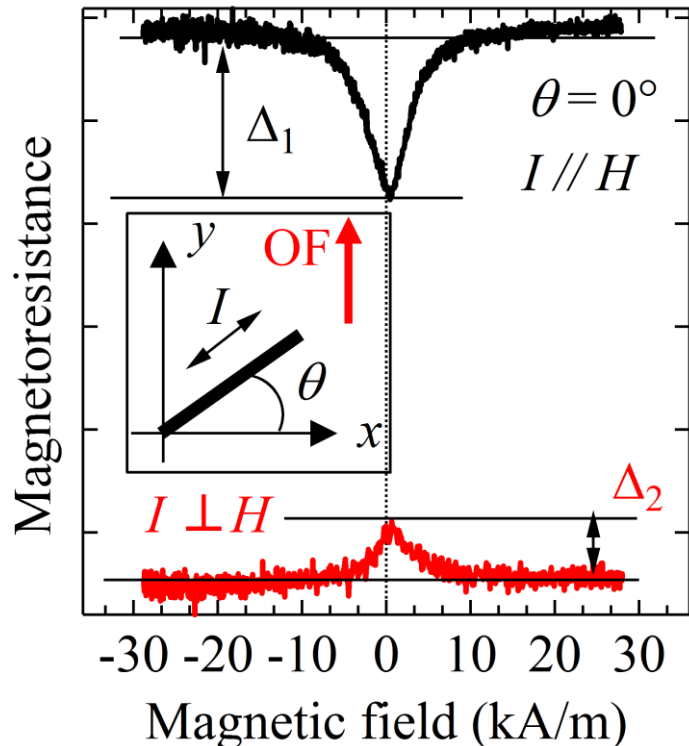


Fig. 1 基板結晶方位と Ni 細線の配置方向を考慮した磁気抵抗効果測定結果.

### 参考文献

- 1) M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin, Nature Review Materials 1, 16046 (2016).
- 2) A. Yamaguchi, T. Ohkochi, A. Yasui, T. Kinoshita, K. Yamada, IEEE Trans. Magn. in printing (2017).