

# 六方晶 $c$ 面の強磁性共鳴 (1) : 異方性磁場 $H_a$ の角度変化

河本 修, 松島 康\*  
(レゾナ技研, \*岡山大学)

Ferromagnetic Resonance in Hexagonal-Crystal  $c$ -Plane (1): Angular Change in Anisotropy Field  $H_a$

O. Kohmoto, Y. Matsushima\*  
(Resona Lab. \*Okayama Univ.)

## はじめに

異方性磁場  $H_a$  は磁化容易軸または磁化困難軸から磁化がわずかにずれた時に働く見かけの磁場を表し、強磁性共鳴の式に用いられる。ここでは六方晶の結晶磁気異方性エネルギー  $G_k$  の第3項  $K_{u3}$  まで扱い  $H_a$  を求める。

## 異方性磁場の導出

磁化容易軸方向に異方性磁場  $H_a$  がありその軸を  $z$  軸とした時、磁化  $M_s$  がずれる角度を  $\theta$  とすると、

$$M_s H_a \sin \theta = \partial G_k / \partial \theta \quad (1)$$

と表すことができる[1]。  $c$  面に磁化がある場合の異方性磁場を求めるには、Fig.1 のように  $c$  軸を  $x$  軸方向とし、  $c$  面の軸を  $z$  軸に揃える。この場合、結晶磁気異方性エネルギーとその微分は、

$$G_k = -K_{u1} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K_{u2} (\sin^4 \theta \cos^4 \phi - 2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi) + K_{u3} (-3 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + 3 \sin^4 \theta \cos^4 \phi - \sin^6 \theta \cos^6 \phi) \quad (2)$$

$$\partial G_k / \partial \theta = K_{u1} (-2 \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi) + K_{u2} (-4 \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi + 4 \sin^3 \theta \cos \theta \cos^4 \phi) + K_{u3} (-6 \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi + 12 \sin^3 \theta \cos \theta \cos^4 \phi - 6 \sin^5 \theta \cos \phi) \quad (3)$$

となる。よって、異方性磁場は、(1)と(3)から、  $\theta \approx 0$  として

$$H_a = -[(2K_{u1}/M_s) + (4K_{u2}/M_s) + (6K_{u3}/M_s)] \cos^2 \phi \quad (4)$$

である。よって、  $H_a$  は磁化の傾く方向の角度  $\phi$  によって変化する。強磁性共鳴式に用いるには、  $\phi = 0$  と  $\pi/2$  の時の値が必要であり、それらを求めると、

$$H_a^{zx} = H_a^{\phi=0} = H_a^{\perp c\text{-plane}} = -2K_{u1}/M_s - 4K_{u2}/M_s - 6K_{u3}/M_s, \quad (5)$$

$$H_a^{zy} = H_a^{\phi=\pi/2} = H_a^{\parallel c\text{-plane}} = 0 \quad (6)$$

となる。

得られた式を文献と比較検討する。太田は、文献[2]の表 5.2-1 で、  $c$  面内では  $H_a^{\phi} = 36|K_3|/I_s$  としている。  $c$  面内には異方性はないので、式(6)のように  $H_a^{\phi} = 0$  である。松井は、異方性磁場の式を  $H_a = (1/M_s) \times (\partial^2 E_k / \partial \theta^2)_{\theta=0}$  とし、  $c$  面での  $c$  軸方向の  $H_a$  を  $K_{u2}$  まで扱い  $-2K_{u1}/M_s - 4K_{u2}/M_s$  と求めている[3]。式(5)に相当するが、  $c$  面内の任意方向の  $H_a$  の値はこの式では求まらない。式(4)でなければならない。三俣は一軸異方性物質の異方性磁場として  $H_a = (2K_u/M_s^2) \mathbf{n} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{n})$  としている[4]。  $M_s$  と異方性軸方向の単位ベクトル  $\mathbf{n}$  のなす角度として  $\pi/2$  を代入すると、垂直面で  $H_a = 0$  となり、式(4)とは大きく異なる。この式は内部磁場とすべきである。また、能勢と佐藤は、  $N_x^e$  と  $N_y^e$  を Kittel による Effective demagnetizing factor として、  $H_a = (N_x^e M_x, N_y^e M_y, 0)$  としている[5]。  $H_a$  の方向は、  $z$  軸に揃えた容易軸 (または困難軸) に印加する外部磁場方向なので、  $z$  軸成分のみである。  $H_a$  が  $z$  軸に垂直な面にあるとするのは誤りである。これは、Equivalent field の誤った解釈である。  $H_a$  の角度変化を表す式(4)は、文献で知られていない。

- 1) F. Brailsford: Physical Principles of Magnetism (D. Van Nostrand, 1966) p.126.
- 2) 太田恵造: 磁気工学の基礎 II (共立出版, 1973) p.227.
- 3) 松井正顕: 日本応用磁気学会誌 **24** (2000) 1147.
- 4) 三俣千春: 磁気工学の解析方法 (共立出版, 2013) p.66.
- 5) 能勢宏, 佐藤徹哉: 磁気物性の基礎 (裳華房, 1997) p.125.

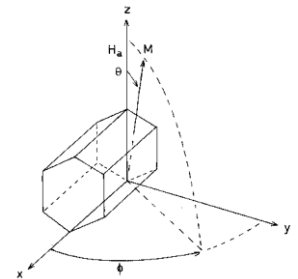


Fig.1  $c$  axis// $x$  axis arrangement.

## 六方晶 $c$ 面の強磁性共鳴 (2) : 異方性磁場 $H_a$ を用いた共鳴式

河本 修, 松島 康\*  
(レゾナ技研, \*岡山大学)

Ferromagnetic Resonance in Hexagonal-Crystal  $c$ -Plane (2): Resonance Expression using  $H_a$

O. Kohmoto, Y. Matsushima\*  
(Resona Lab. \*Okayama Univ.)

### はじめに

強磁性共鳴の Kittel 理論は実効的反磁場係数  $N_x^e$  と  $N_y^e$  の導出法が未完成であったが, Kohmoto によって補完された[1,2]. ここでは六方晶  $c$  面について Kittel 法の  $N_x^e$  と  $N_y^e$  による共鳴式を異方性磁場  $H_a$  を用いて表す.

### 共鳴式

Kittel 法による共鳴式と  $z$  軸方向の  $N_x^e$  と  $N_y^e$  は次の 3 式である[3].

$$(\omega/\gamma)^2 = (H + N_x^e M_s)(H + N_y^e M_s), \quad N_x^e = (1/M_s^2 \sin^2 \epsilon) [(\partial G / \partial \theta)_{\theta=\epsilon} - (\partial G / \partial \theta)_{\theta=0}]_{\phi=0}$$

$$N_y^e = (1/M_s^2 \sin^2 \epsilon) [(\partial G / \partial \theta)_{\theta=\epsilon} - (\partial G / \partial \theta)_{\theta=0}]_{\phi=\pi/2}$$

$c$  軸を  $x$  軸に揃えた時の結晶磁気異方性エネルギーは  $K_{u2}$  まででは次式である.

$$G_k = -K_{u1} \sin^2 \theta \cos^2 \phi + K_{u2} (\sin^4 \theta \cos^4 \phi - 2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi)$$

そこで,  $N_x^e = -2K_{u1}/M_s^2 - 4K_{u2}/M_s^2$ ,  $N_y^e = 0$  となり, 次の共鳴式が得られる.

$$(\omega/\gamma)^2 = H(H - 2K_{u1}/M_s - 4K_{u2}/M_s) \quad (1)$$

一般的に, Kittel 共鳴式を  $z$  軸の 2 つの  $H_a$  で置き換えると次式となる.

$$(\omega/\gamma)^2 = (H + H_a^{zx})(H + H_a^{zy}) \quad (2)$$

Fig. 1 の  $z$  軸方向の異方性磁場  $H_a$  の角度変化は

$$H_a = -[(2K_{u1}/M_s) + (4K_{u2}/M_s) + (6K_{u3}/M_s)] \cos^2 \phi \quad (3)$$

である. Kittel 法は等価磁場を結晶主軸方向に  $x$  軸と  $y$  軸方向にとってるので, 磁化を  $z$  軸からそれらの 2 つの軸方向に傾斜させた時の  $H_a$  をとると  $(\phi = \pi/2, 0)$ , 次式となり(1)に一致する.

$$(\omega/\gamma)^2 = (H + H_a^{\parallel c\text{-plane}})(H + H_a^{\perp c\text{-plane}}) \quad (4)$$

$$H_a^{\parallel c\text{-plane}} = 0, \quad H_a^{\perp c\text{-plane}} = -2K_{u1}/M_s - 4K_{u2}/M_s, \quad (5)$$

そこで, 式(4)を文献に見られる式と比較検討する.

まず, Smit-Wijn は(4)と(5)を次式としている[4].

$$(\omega/\gamma)^2 = H(H - H_a^{c\text{-axis}}) \quad (\text{SW18.15})$$

$$H_a^{c\text{-axis}} = 2K_{u1}/M_s \quad (\text{SW11.7})$$

$K_{u1}$  のみを扱うなら  $H_a^{c\text{-axis}} = -H_a^{\perp c\text{-plane}}$  なので形式的に同じである. しかし  $K_{u2}$  まで扱うと,  $H_a^{c\text{-axis}} (= 2K_{u1}/M_s) \neq -H_a^{\perp c\text{-plane}} (= 2K_{u1}/M_s + 4K_{u2}/M_s)$  であり, (SW18-15) は誤りである. 太田も同じ式を記述している[5]. 更に, Fig. 9.3-3 の  $x$  軸方向の  $H_a$  の向きは誤りである. また, 近角と山田は“一般に  $\omega/\gamma = H + H_a$  で与えられる”としたが[6], 式(2)でなければならない. 高梨は  $H_a = 2|K_{u1}|/M_s$  としているが[7],  $H_a$  は見かけの磁場なので, 負の値であっても良い.  $K_u < 0$  の場合, 式(2)で分かるように  $H_a$  は負でなければならない.

- 1) O. Kohmoto: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 6875.
- 2) 河本修: 強磁性共鳴の理論と実験 (ふくろう出版, 2013).
- 3) O. Kohmoto: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 7299.
- 4) J. Smit, H. P. J. Wijn: Ferrites (Philips, 1959) p. 81.
- 5) 太田恵造: 磁気工学の基礎 II (共立出版, 1973) p.354.
- 6) 近角聡信編: 磁気 (共立出版, 1968) p.324.
- 7) 高梨弘毅: 磁気工学入門 (共立出版, 2008) p.66.

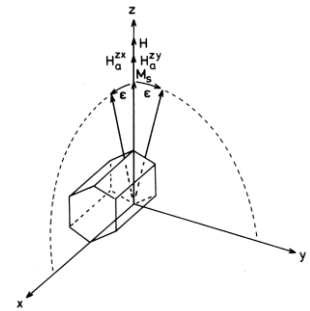


Fig.1  $H_a \parallel H$  arrangement in this study.

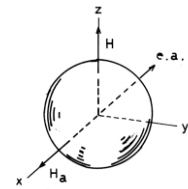


Fig.9.3-3  $H_a \perp H$  arrangement by Ohta [5].

## 永久磁石材料の微視的評価に向けた強磁性無同調 NMR システムの開発

高尾健太, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之  
(京都大学)

Development of a Tuneless NMR System for Microscopic Evaluation of Permanent Magnetic Materials

K. Takao, T. Waki, Y. Tabata, and H. Nakamura  
(Kyoto Univ.)

## 1 はじめに

永久磁石は自動車や電化製品のモーターをはじめとするさまざまな用途に用いられている。近年これらの製品の小型化、高出力化に伴う永久磁石の高性能化に対する社会的要求が高まってきている。永久磁石の高性能化には磁石母材の磁性を原子レベルで評価し、磁気異方性の起源などを微視的に解明する必要がある。磁石材料開発で用いられる微視的磁性評価法では高い分解能やサイト選択性を有しつつ測定に専門家以外でも容易にアクセスできることが重要である。強磁性体 NMR は各磁性サイトの内部磁場の大きさを周波数に変換して測定する手法で、各磁性サイトからの寄与を分離した高分解能なスペクトルを観測できるという点で大変優れている。一方、強磁性体では内部磁場の大きさが広く分布しているため、NMR スペクトルが数 10–数 100 MHz に亘るほど幅広く存在する。NMR は共鳴実験であるため、各測定周波数で共振回路の同調を取る必要があり、強磁性体 NMR は測定が煩雑になる。また、強磁性体 NMR では各磁性サイトで共鳴条件が異なり、周波数以外に核スピンを励起するために必要な電力依存性も調べる必要があるため、測定時間は膨大になる。以上の理由から強磁性体 NMR は現状では汎用的な分析手法として利用されていない。しかし、これらの困難を克服できれば磁石材料開発における有用な分析手法となり得、そのためには測定をいかに簡略化できるかが鍵となる。

強磁性体 NMR 測定を簡略化する方法として、回路全体の無同調化<sup>1)</sup>があげられる。無同調回路導入により、回路の同調を取る時間と手間が不要になる。その一方、回路の Q 値が低下し信号感度が著しく悪化するので、磁性材料の主要元素であり、信号が弱い Fe 核 ( $^{57}\text{Fe}$ :  $\gamma/2\pi = 1.376 \text{ MHz/T}$ ,  $N_A = 2.14\%$ ) の測定手法として適応可能とは考えられてこなかった。この問題は積算手法を従来の周波数を固定して多数回繰り返す方法から脱却し、1 測定ごとに十分離れた周波数へジャンプしていく周波数スイープの積算手法を導入することにより解決できる。周波数スイープの積算では励起した核スピンの熱平衡状態に戻るまでの緩和時間を無視できるように、測定速度が極めて高速になり、積算回数を十分に増やすことができる。そのため、同調 NMR よりも高速かつ高感度になり、それに伴い、励起電力依存性も含めて測定することができる。本研究では永久磁石材料の微視的磁性評価のために、周波数スイープの積算手法を利用した無同調 NMR システムを開発し、その有用性を評価した。

## 2 実験方法

本研究では市販の汎用 NMR スペクトロメーター (Thamway PROT II 2101) に無同調型プローブヘッドおよびパルスチューブ冷凍機 (住友重機械工業) を組み合わせた測定システムを構築した。同調を取らないため機械的な可動部分を省略でき、測定は全自動で行える。測定システム評価のために、永久磁石材料 M 型フェライト  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  を標準試料として、 $^{57}\text{Fe}$ -NMR スペクトルの周波数-励起電力依存性を測定した。

## 3 結果および考察

Figure 1 は  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  の  $^{57}\text{Fe}$ -NMR 周波数-励起電力 2 次元スペクトルである。従来の同調回路による NMR と同様に M 型フェライトの 5 つの Fe サイト由来の信号が観測され、低周波側から  $2b$ ,  $12k$ ,  $4f_1$ ,  $2a$ ,  $4f_2$  と帰属される。一方、最適な励起電力がサイト依存するという新たな知見を得ることができた。これは、各 Fe サイトにおいて局所的な磁気異方性が異なるということを反映していると考えられる。従来、M 型フェライトの磁気異方性の起源は古典的な双極子磁場によるものと考えられてきたが、個別のサイトの単イオン異方性の重要性を想起させる結果である。このように、新たな測定法によりこれまでになかった知見を得ることができるようになり、無同調 NMR は磁性材料の磁気異方性の微視的な評価法としての新たな可能性を切り開くものと期待される。

## Reference

- 1) P. Panissod et al., Appl. Magn. Reson. **19** (2000) 447.

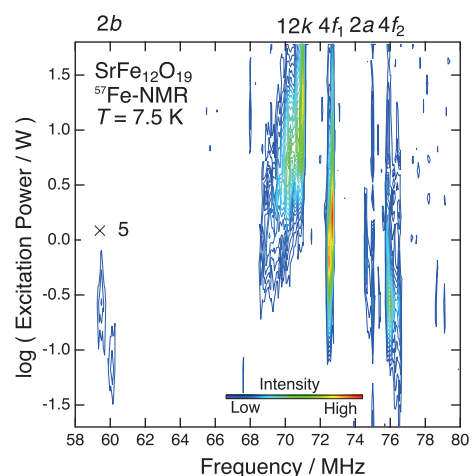


Fig. 1  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  の  $^{57}\text{Fe}$ -NMR スペクトルの周波数、励起電力依存性

# M<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup>高濃度置換 BaM フェライトの作製と磁気特性

野村祐太、柿崎浩一、神島謙二  
(埼玉大学)

Synthesis and magnetic properties of M<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> highly-substituted BaM ferrites

Y. Nomura, K. Kakizaki, K. Kamishima  
(Saitama Univ.)

## 1. 緒言

BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(BaM)は高い飽和磁化と保磁力を持ち、永久磁石材料として広く用いられている。磁気特性を変化させるには、イオンの置換は有効であり、BaMのFe<sup>3+</sup>をM<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>(本研究ではM=Co, Zn)で置換することによって、磁気特性が著しく変化する。

本研究では、M<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>(M=Co, Zn)の置換系を広い組成範囲で作製し、結晶構造の同定、磁気特性の評価を行った。

## 2. 実験方法

BaFe<sub>12-2x</sub>(MTi)<sub>x</sub>O<sub>19</sub>の組成に合うように、BaCO<sub>3</sub>, CoO, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>を秤量し湿式混合した。混合粉末を加圧成型し、大気中で900°Cで5時間仮焼成を行った。仮焼成後1100 rpmで10分間遊星ボールミル粉碎し、加圧成型を行った試料を1200°C, 1300°Cで5時間本焼成を行った。試料の結晶構造を粉末X線回折法で同定し、磁気特性は振動試料型磁力計及びSQUID磁束計を用いて測定を行った。

## 3. 結果と考察

図1はBaFe<sub>12-2x</sub>(MTi)<sub>x</sub>O<sub>19</sub>のX線回折図である。Zn置換系に関してはx=5まで、Co置換系に関しては全てM型の単相が得られた。3価のイオンを2価と4価のイオンで置換したため、Paulingの第2原理から、構造が不安定化するにも関わらず、高濃度の置換系が作製できた。

Zn置換系に関してx=6でM型が得られないのは、主生成物であるスピネルZn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>がCo<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>と比べて化学的に安定であるため、Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>が生成されてしまうためだと考えられる。<sup>1), 2)</sup>

図2はBaFe<sub>12-2x</sub>(MTi)<sub>x</sub>O<sub>19</sub>のキュリー温度のグラフである。置換量が増えるごとにキュリー温度は直線的に減少することが分かった。また、Zn置換系はCo置換系に比べてキュリー温度の下がり方が急であった。それは非磁性イオンであるZn, Tiを置換したため、磁性イオン間の相互作用が低下したためと考えられる。

## 4. 参考文献

- 1) A. Yankin et al.: *J. Phys. Chem. Solids.*, **60**, 139-143 (1999).
- 2) J. Yang et al.: *Mater. Charact.*, **37**, 153-159 (1996).

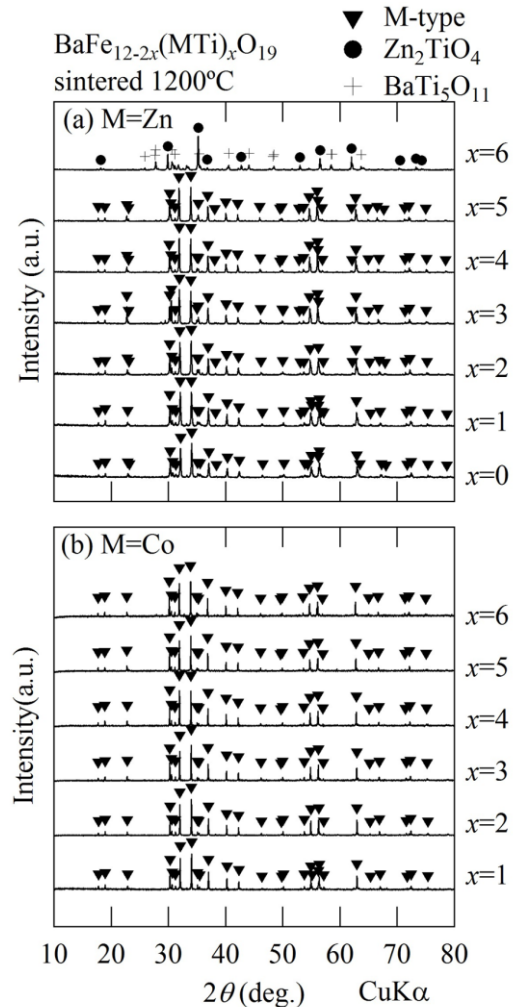


図1 BaFe<sub>12-2x</sub>(MTi)<sub>x</sub>O<sub>19</sub>のX線回折図  
(a) M=Zn, (b) M=Co)

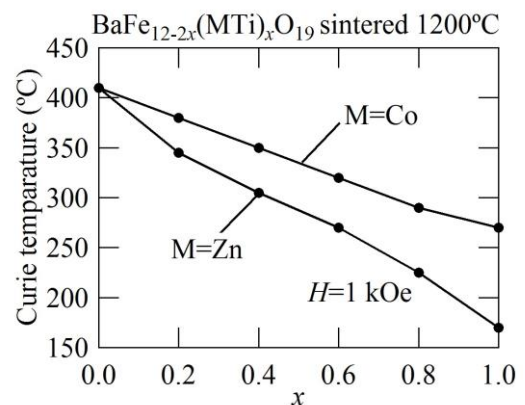


図2 BaFe<sub>12-2x</sub>(MTi)<sub>x</sub>O<sub>19</sub>のキュリー温度

## Ca-Sr系 W型六方晶フェライトの作製及び磁気特性

関川雄大、柿崎浩一、神島謙二  
(埼玉大学)

Synthesis and Magnetic Properties of Ca-Sr based W-type hexaferrite

T. Sekigawa, K. Kakizaki, K. Kamishima  
(Saitama Univ.)

### 1. 緒言

CaはBaやSrに比べて、地殻に豊富に存在し、毒性も少ない為、資源面と環境面で有用な物質である。だがCa単体の六方晶フェライトは存在せず、Ca-La系<sup>1)</sup>や鉄置換型ヒボナイト(CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)<sup>2)</sup>などのM型フェライトについて報告されてきている。但し、その他の六方晶構造のフェライトについて、Ca系はあまり報告されていない。本研究ではW型フェライトであるSrMg<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>にCaを置換した物質の作製を試み、作製した試料について、結晶構造と磁気的性質を調べた。

### 2. 実験方法

本研究の試料は粉末冶金法で試料を作製した。化学量論組成通りに秤量した原料粉を湿式ボールミルで24時間混合し、900°C、5時間仮焼成した。仮焼成粉を1100 rpmで10分間、遊星ボールミルで粉砕し、1200°C~1300°Cで5時間本焼成した。得られた試料は粉末X線回折法(XRD)を用いて結晶の構造を解析し、振動試料型磁力計(VSM)を用いて磁気特性を測定した。

### 3. 結果と考察

図1は置換量 $x=0\sim0.5$ における1250°Cの粉末X線回折図である。Caの添加量が $x=0.5$ まではW型の単相になった。なお $x=0.6$ ではW型のほかに $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とスピネルの混相になり、 $x=0.7\sim1.0$ ではスピネルと他の物質の混相になった。

図2は1250°Cの置換量 $x=0\sim0.5$ における飽和磁化値と保磁力の置換量依存性である。保磁力についてはCaの添加量によって変化は見られないが、飽和磁化値については $x=0.2$ まではCaの添加量が増加するにつれて増加し、 $x=0.2$ 以上では減少する。

図3は1250°Cの置換量 $x=0\sim0.5$ における1250°Cの熱磁気曲線である。この曲線を見るとキュリー一点が1つだけ確認できる。そのため作成した試料は磁気的に単相であると考えられる。またCaを $x=0.4$ まではCaを置換してもキュリー温度は430°C~440°C付近で大きく変化せず、 $x=0.5$ ではキュリー温度が下降した。

以上の研究の結果より、W型フェライトにCaを置換することに成功した。 $x=0.5$ が単相になる最大の置換量である。

### 4. 参考文献

- 1) M. Shigemura *et al.* J. Magn. Soc. Jpn. 41 (2017) 10-13.
- 2) H. Nagumo *et al.* J. Magn. Soc. Jpn. 41 (2017) 20-24.

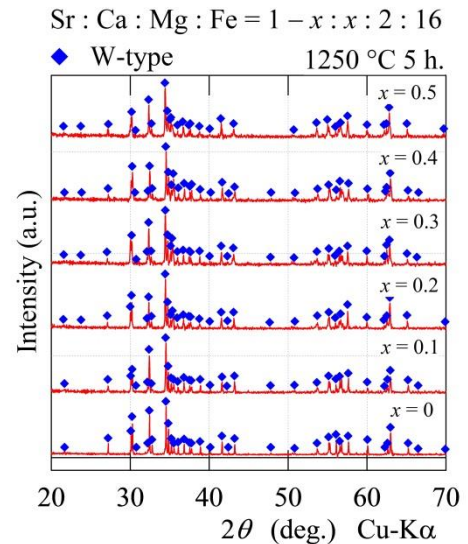


図1: Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Mg<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>の粉末X線回折図

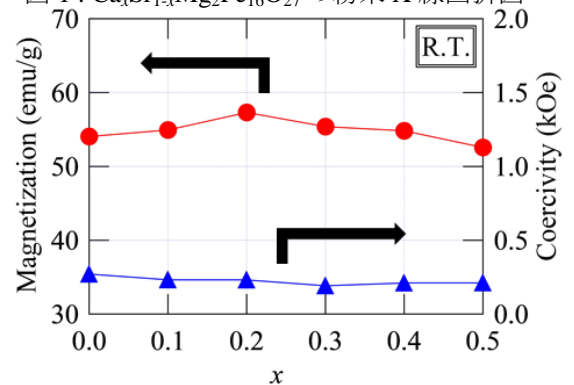


図2: Ca置換W型フェライトの飽和磁化値と保磁力

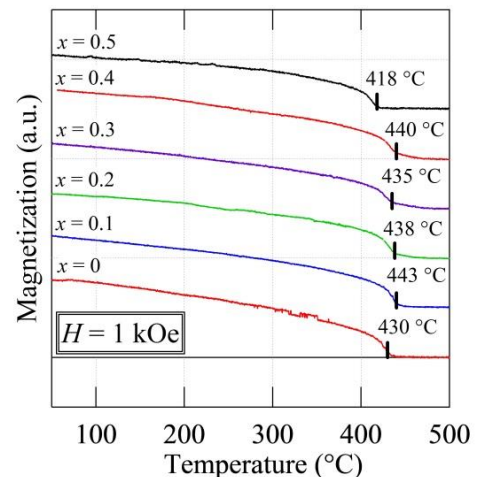


図3: Ca置換W型フェライトの熱磁気曲線

## Mg-Zn-Ti スピネルフェライトの作製と磁気特性

袁 燦、柿崎浩一、神島謙二

(埼玉大学)

## Preparation and Magnetic Properties of Mg-Zn-Ti Spinel Ferrites

S. Yuan, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Saitama Univ.)

## 1. 緒言

$Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ <sup>1)</sup>、 $Mg_{1+y}Fe_{2-2y}Ti_yO_4$ <sup>2)</sup>などの三元系スピネルフェライトはすでに探索されていた。しかし、四元系のスピネルフェライトはまだ系統的に探索されていない。本研究では四元系スピネルフェライト( $Mg_{1-x}Zn_x$ )<sub>1+y</sub>Fe<sub>2-2y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>4</sub> ( $x=0.00\sim 1.00$ ,  $y=0.00\sim 1.00$ )の作製、結晶構造の同定および磁気特性について調査した。

## 2. 実験方法

MgO, ZnO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> を原料として用いて、目的の化学量論組成になるように秤量した。これらを湿式混合した原料粉を加圧成型し、900~1500°C で5時間焼成した。試料の結晶構造をX線回折(XRD)により同定し、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて調査した。

## 3. 結果と考察

図1に( $Mg_{1-x}Zn_x$ )<sub>1+y</sub>Fe<sub>2-2y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>4</sub>の相図を示す。1300°Cまでの焼成でMg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>以外のほとんどのスピネルが単相で作製できた。なお、Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>は1600~1700°Cの高温焼成で単相のスピネルが得られるという報告があり<sup>2)</sup>、本実験での焼成温度では低温だった可能性がある。

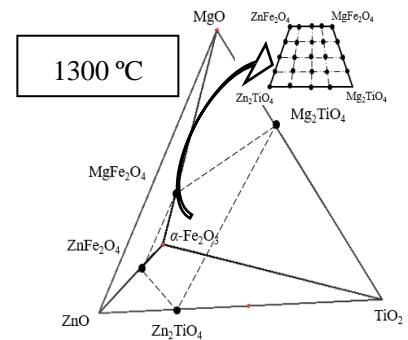
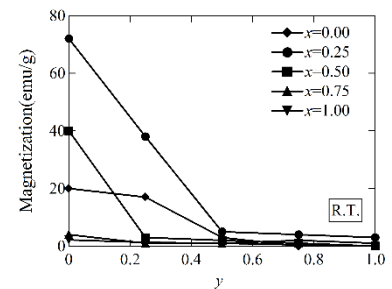
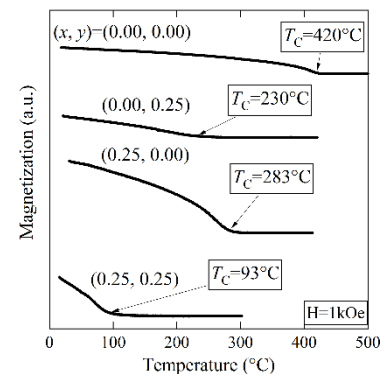
図2は室温での飽和磁化を示す。非磁性のTiイオンの割合が多いほど磁化が低くなった。磁気モーメントのないTiイオンが八面体(B)サイト指向だということが予測できる。一方、非磁性のZnイオンを $x=0.00$ から $x=0.25$ まで増やしたときに磁化が増大した。これは、Znイオンが四面体(A)サイトに入って下向きスピンを打ち消したからだと考えられる。 $x=0.50$ 以上では、Znを増やすにつれて磁化が減少した。これは磁性イオンであるFeイオン間の超交換相互作用のパスを断ち切っていくためだと考えられる。また、 $y=0.50$ 以上はほとんど磁化が現れなかった。

図3では室温で自発磁化のある組成の試料の熱磁気曲線を示す。ZnとTiが多いほど、キュリー温度が低温にシフトする。これもZnイオンとTiイオンが入ることで、Feイオン間の超交換相互作用が妨げられたからだと考えられる。

以上より、Mg-Zn-Tiスピネルフェライトを作製し、磁気特性の制御に成功した。

## 参考文献

- 1) H. H. Joshi and R. G. Kulkarni, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 2138-2142.
- 2) E. Woermann, B. Brezny, and A. Muan, *Am. J. Sci.*, 267A, (1969) 463-479.

図1 ( $Mg_{1-x}Zn_x$ )<sub>1+y</sub>Fe<sub>2-2y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>4</sub>の相図図2 ( $Mg_{1-x}Zn_x$ )<sub>1+y</sub>Fe<sub>2-2y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>4</sub>の室温での飽和磁化図3 ( $Mg_{1-x}Zn_x$ )<sub>1+y</sub>Fe<sub>2-2y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>4</sub>の熱磁気曲線

# 反射型配置における Co/Ru 多層膜の近赤外磁気カー効果と マグネトリフラクティブ効果

○齊藤 伸, 佐藤 春彦, 大木 敬介, 赤羽 浩一, 内田 裕久\* (東北大学, \*豊橋技術科学大学)

Kerr and magneto-refractive effects in near-infrared for Co/Ru multilayer films  
in reflection configuration

S. Saito, H. Sato, K. Ooki, K. Akahane, and H. Uchida\* (Tohoku Univ., \*Toyohashi Univ. Tech.)

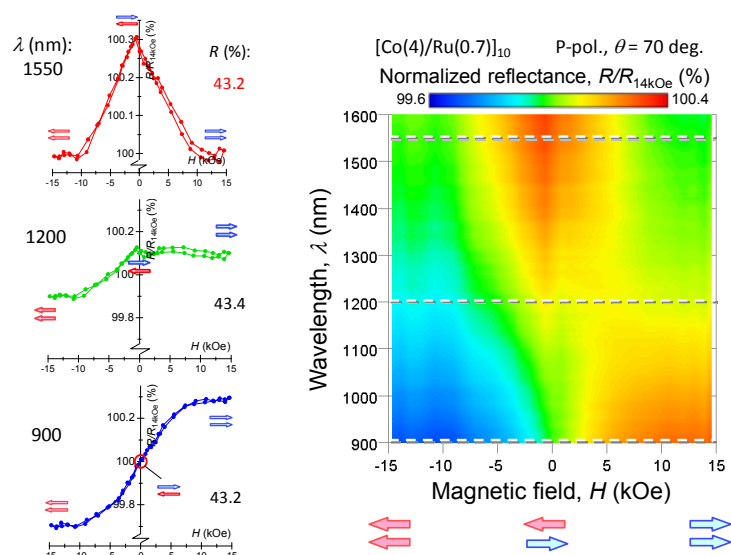
## 1. はじめに

強磁性/非磁性多層膜 (GMR 多層膜) で観測されるマグネトリフラクティブ効果 (MRE) は、強磁性層の磁化配列に対応して反射光に強度変化が現れるため注目されている。しかしながら報告されている光量変化は数%程度と小さく、実際にアプリケーションに展開するためには MRE の材料検討をさらに深める必要がある。著者らは、Co/Ru からなる GMR 多層膜の透過型配置における MRE (T-MRE) を測定し、磁化の平行/反平行状態に対応させたドルーデ項により測定範囲外の波長依存性についても見積もった。一方で金属膜の場合、反射型配置の方が透過型より光量が多いことが多く、また透過型配置に比して偏光や入射角等の自由度が増える。特に P 偏光を入射する場合、膜厚方向に振動電界を印加できるため、GMR 多層膜中のスピン依存散乱に伴う輸送特性が有効に MRE の増強に寄与する可能性がある。そこで本講演では、近赤外域での P 偏光反射型配置における MRE (R-MRE) について評価・解析した結果を報告する。

## 2. 実験結果

Fig. 1 (左) に [Co(4 nm)/ Ru(0.7 nm)]<sub>10</sub> 多層膜の入射角 70 度における波長 1550 nm, 1200 nm, 900 nm での P 偏光反射率の磁気履歴曲線を示す。磁界は試料面内で光の進行方向と垂直方向に印加した。1550 nm では磁気履歴曲線の形状が磁気抵抗曲線と類似しており、磁化の相対角に対応して光量変化していることが示唆される。1200 nm では反射率は正の磁界を印加した際にはほぼ一定、負の磁界を印加した場合には減少して飽和しており、光量変化が磁界に対し非対称となる。900 nm の磁気履歴曲線は磁化曲線と類似しており、磁化の向きに対応して光量に変化していると考えられる。Fig. 1 (右) に 900 から 1600 nm までの P 偏光反射率の磁気履歴曲線をまとめてマップ状に示す (カラー)。縦軸は波長、横軸は磁界、色の寒暖は反射率を表している。グラフ中の破線は、前述した 3 波長の磁気履歴曲線に対応する。グラフ下側の短波長側では反射率は正の高磁界側で高く、負の高磁界側では低い。グラフ上側、すなわち長波長化に伴い高磁界側での反射率は平均化され、代わって零磁界付近での反射率が高くなる。この形状変化の境界が 1200 nm 付近にあることが明瞭に見てとれる。この光学特性の波長依存性は、短波長側では局在電子のバンド間遷移に起因する横カー効果、長波長側では伝導電子のスピン依存散乱が強く反映された結果であると示唆される。

講演では、磁界に対する偶関数成分 (T-MRE) と奇関数成分 (横カー効果) を分離して定量解析した結果を説明する。



**Fig. 1** Experimental reflectance with the incident angle  $\phi$  of 70 deg. plotted against wavelength and magnetic field for a [Co(4)/Ru(0.7)]<sub>10</sub> film. The cross section in the broken lines correspond to the normalized loops of reflectance (bottom) in 900 nm, (middle) 1200 and (bottom) in 1550 nm, respectively.

# 透過型配置における Co/Ru 多層膜のマグネトリフラクティブ効果の 近赤外波長依存性

○大木 敬介, 佐藤 春彦, 赤羽 浩一, 内田 裕久\*, 斉藤 伸 (東北大学, \*豊橋技術科学大学)

Near-infrared wavelength dependence of magneto-refractive effect of Co/Ru multilayer film  
in transmission configuration

K. Ooki, H. Sato, K. Akahane, H. Uchida\* and S. Saito (Tohoku Univ. \*Toyohashi Univ. Tech.)

## 1. はじめに

磁気センサは空間の磁界の大きさや方向を検出するデバイスである。所望の周波数帯において高い検出感度や必要なダイナミックレンジを達成するために、様々な磁界効果を測定原理とするデバイスが提案され、実用化されている。中でも光をプローブとしたセンサは検出部を小型にでき、真空中、液中、狭空間中での磁界のセンシングが可能となるため注目されている。簡素な光学系によりセンサを構成するためには、偏光変化ではなく光の強度変化を用いることが有効であり、我々は強磁性/非磁性多層膜 (GMR 多層膜) やグラニューラー膜等に現れるマグネトリフラクティブ効果 (MRE) に注目している。MRE の先行研究は、理論報告は 1995 年以降<sup>1)</sup>、実験報告は 2002 年以降<sup>2)</sup> から散見される。しかしながら、実験者の主な興味が磁気抵抗素子の MR 曲線の非接触計測にあったため、センサ応用を念頭においた MRE の材料研究は十分とはいえない。そこで著者らは、零磁場での反平行配列を確実に実現することを意図して、強磁性層に Co、非磁性層に Ru を選択した GMR 多層膜の透過型配置における MRE (T-MRE) を測定し、伝導電子の輸送特性と光学遷移が MRE に及ぼす影響について、赤外域波長依存性を誘電率解析して評価した。

## 2. 実験結果

Fig. 1 に [Co(4 nm)/Ru(0.7 nm)]<sub>10</sub> 多層膜の (a) 波長 1550 nm 及び (b) 900 nm での T-MRE の印加磁界に対する変化を示す。900 nm の MRE 曲線は磁気抵抗曲線と類似しており、別途計測した磁化曲線と対応させると、磁化の相対角に応じて光量変化していることがわかる。一方、1550 nm での MRE 曲線は 900 nm とは変化分の符号が異なった。T-MRE の波長依存性をまとめた結果 (c)、前述した符号反転は 1100 nm 程度で生じており、長波長程負の T-MRE 値が増強されていることが見てとれる。

この T-MRE の波長依存性を理解するために、磁化の平行/反平行配列それぞれの場合についてドルーデモデルを仮定し、誘電率解析を行った。GMR 多層膜全体の誘電率を  $\epsilon_{\text{SAL}}$  とすると

$$\epsilon_{\text{SAL}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{-i\omega\tau_{\text{SAL}}}{1 - i\omega\tau_{\text{SAL}}} \left( 1 - \frac{\beta_{\text{SAL}}^2 (M/M_s)^2}{(1 - i\omega\tau_{\text{SAL}})^2 - \beta_{\text{SAL}}^2 (M/M_s)^2} \right)$$

とかける<sup>1)</sup>。ただし、 $\tau_{\text{SAL}}$  と  $\beta_{\text{SAL}}$  はそれぞれ多層膜全体での伝導電子の平均散乱時間、平均スピン依存散乱係数である。 $M/M_s$  は強磁性層の磁化の配列が平行の場合 1、反平行の場合 0 で与えられる。Fig. 2 に多層膜の磁化の配列が平行あるいは反平行の場合について、ガラス基板での多重反射を考慮した透過率スペクトル ( $T_{\text{AP}}$ ,  $T_{\text{P}}$ ) を算出し、差分である T-MRE の波長依存性を計算した結果を示す。ここで  $\omega_p$ ,  $\tau_{\text{SAL}}$ ,  $\beta_{\text{SAL}}$  は楕円偏光解析法と MRE の計測結果からフィッティングにより算出した。計算結果によると、長波長化に伴う負の T-MRE の増強は、3  $\mu\text{m}$  以上にて飽和傾向を示し、その値は -1.3 % 程度と見積もられた。

講演では T-MRE 増強のための材料設計指針も説明する。

参考文献 1) J. C. Jacquet et al., *MRS*, 384, 477 (1995).  
2) V. G. Kravets et al., *PRB*, 65, 054415 (2002).

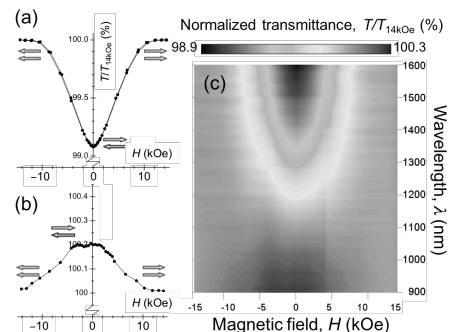


Fig. 1 Normalized loops of T-MRE for a [Co/Ru]<sub>10</sub> film at (a) 1550 nm and (b) 900 nm, and (c) 900 - 1600 nm.

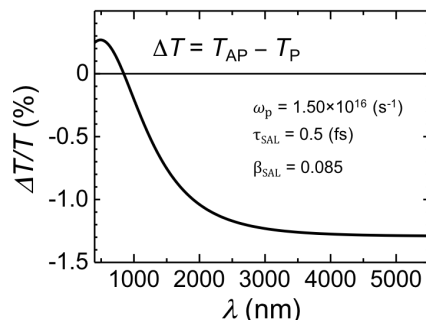


Fig. 2 Normalized T-MRE spectrum calculated with extended Drude model.



# キロワット出力を有する磁気光学 Q スイッチレーザーの開発

森本凌平\*, 後藤太一\*\*\*, John Pritchard\*\*\*, 高木宏幸\*, 中村雄一\*,  
Pang Boey Lim\*, Mani Mina\*\*\*, 平等拓範\*\*\*\*, 内田裕久\*, 井上光輝\*  
(\*豊橋技術科学大学, \*\*JST さきがけ, \*\*\*アイオワ州立大学, \*\*\*\*分子科学研究所)

## Development of Magneto-optical Q-switch Laser with Kilowatts Power Output

R. Morimoto\*, T. Goto\*\*\*, J. Pritchard\*\*\*, H. Takagi\*, Y. Nakamura\*,  
P. B. Lim\*, M. Mina\*\*\*, T. Taira\*\*\*\*, H. Uchida\*, M. Inoue\*

(\*Toyohashi University of Technology, \*\*JST PRESTO, \*\*\*Iowa State University,  
\*\*\*\*Institute for Molecular Science)

### はじめに

マイクロチップ固体レーザーとは、従来の共振器長が 1 m 級の固体レーザーを、薄片の媒質を用いることで超小型化したものを指す。電気光学効果および音響光学効果を利用した能動 Q スイッチは外部制御によりジッターを抑制しながら高出力パルスを発生可能であるが、原理的に素子サイズの小型化に限界があるため、マイクロチップレーザーの構築が困難であった。我々は、原理的に薄膜化が可能で、応答速度が極めて高速な磁気光学効果を利用し、能動制御可能でありながら全長が 1 mm に満たない非常に小型な Q スイッチを提案している<sup>2,3)</sup>。これまでの報告では出力尖頭値が小さいという課題があったが、本報告では、尖頭値がキロワットオーダーの高出力パルスの発生について述べる。

### 実験方法

Fig. 1 に示すようにレーザー共振器を構築した。磁気光学能動 Q スイッチ素子として、膜厚 190  $\mu\text{m}$  の単結晶磁性ガーネット膜を直径 5.3 mm のコイルで挟み、厚み 4 mm の Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 結晶と外部鏡の間に、共振器長が 10 mm となるように配置した。励起には波長 808 nm のダイオードを使用し、高エネルギー励起を行うためにパルス発振とした (Quasi-CW 励起)。励起光の尖頭値は 32 W、パルス幅は 200  $\mu\text{s}$ 、繰り返し周波数は 1 kHz とした。また、コイルに印加したパルス信号は半値幅 2.3  $\mu\text{s}$ 、振幅 56 A である。磁性ガーネット膜面に存在する迷路状の磁区の消失・発現をパルス磁界によって変化し、共振器内の光回折を制御することで Q スイッチ発振が生じた。

### 実験結果

パルス幅 27 ns、尖頭値 1.1 kW、ビーム品質  $M^2$  は 3.7 の高出力パルスが長さ 10 mm の共振器構造で得られた。この尖頭値はこれまで得られていた出力 0.2 kW に比べ 1 桁程度大きなものである。この結果により、小型で高出力が得られる磁気光学能動 Q スイッチの動作を実験的に示すことができたといえる。またこれまでの報告で使用されていた Nd:GdVO<sub>4</sub> と異なり、等方性材料であるため出力パルスはランダム偏光であることが確認できた。今後はマイクロチップレーザーの形成による、更なる出力と安定性の向上が期待される。

### 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 No. 26220902, 17J05958, JST さきがけ No. JPMJPR1524, 矢崎科学技術振興記念財団の助成を受けて行われた。

### 参考文献

- 1) T. Taira, et al., Opt. Lett., **16**, 1955 (1991).
- 2) T. Goto, et al., Opt. Express, **24**, 17635 (2016).
- 3) R. Morimoto, et al., Sci. Rep., **6**, 38679 (2016).

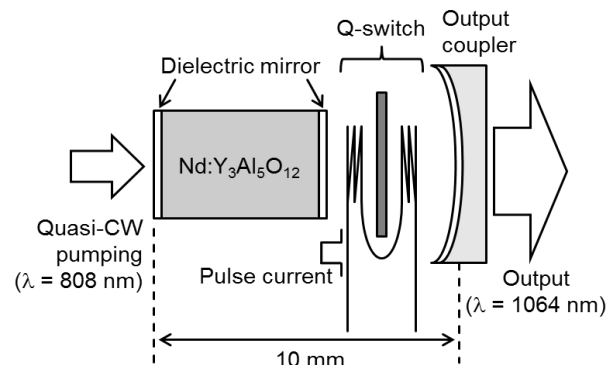


Fig. 1 Sketch of the components of the magneto-optical Q-switched laser system. The cavity length was 10 mm.

# 長方配列 Au 粒子を用いた磁気光学プラズモニック構造体の光学および磁気光学応答

川口佑磨, 水谷佑介, 板橋悠人, 後藤太一\*, 高木宏幸,  
中村雄一, P. B. Lim, 内田裕久, 井上光輝  
(豊橋技科大, \*JST さきがけ)

## Optical and magneto-optical responses of magneto-optical plasmonic structure with rectangularly arranged Au particles

Y. Kawaguchi, Y. Mizutani, Y. Itabashi, T. Goto\*, H. Takagi, Y. Nakamura, P. B. Lim, H. Uchida, M. Inoue  
(Toyohashi University of Technology, \*JST PRESTO)

### はじめに

透明な磁性体である磁性ガーネットは、磁化の方向によって透過する光の偏光面を回転させるファラデー効果を利用して光通信部品などに用いられているが、今後、光デバイスやセンサへ応用するためには、より大きな回転角を持つ材料の開発が望まれる。そのための候補となるのが、Au 粒子による局在型表面プラズモン共鳴を利用するファラデー効果の増大である。本研究では、長方配列の Au 粒子と磁性ガーネット (Bi:YIG) との複合構造体の光学および磁気光学応答を実験およびシミュレーションを用いて考察をする。

### 実験および計算方法

電子線描画装置によって作製した Au 粒子の上に Bi:YIG を成膜した構造体を作製し、透過率およびファラデー回転スペクトルを測定した。また時間領域差分法によるシミュレーションソフト FDTD Solutions (Lumerical Solutions Inc.) を用いて透過率スペクトルを求めた。

### 結果

Fig.1 に x 方向の周期 200 nm, y 方向の周期 250 nm の長方格子状に配列にした Au 粒子を示す。偏光の角度を 0, 30, 45, 60, 90 deg. にしたときの透過率とファラデー回転スペクトルをその下に示す。プラズモン共鳴による光吸収が大きくなるのは、Au 粒子が直線状に並んだ 0 と 90deg. のときである。しかし最も大きなファラデー回転角は、偏光の角度が 45deg. のときに得られた。

FDTD 法によって求めた透過率スペクトルを Fig. 2 に示す。周期が小さな x 方向に電界ベクトルの向きを合わせた場合は長波長側に大きなプラズモン共鳴の光吸収が現れ、周期が大きな y 方向の場合は短波長側に光吸収が現れた。角度を変化させると透過率スペクトルが変化するが、45deg. では平均化されたようなスペクトルになった。このようにシミュレーションで得られた角度依存性の定性的な振舞いは、実験結果と一致する。今後、実験結果との違い、さらに Fig.1 に示した特徴的なファラデー回転角の偏角依存性について検討を進める。

### 謝辞

本研究の一部は、科研費 17K06349, 26220902 の助成を受けて行われた。

### 参考文献

- 1) H. Uchida, Y. Mizutani, Y. Nakai, A. A. Fedyanin and M. Inoue, J. Phys. D: Appl. Phys. vol. 44, 064014-1-7 (2011).

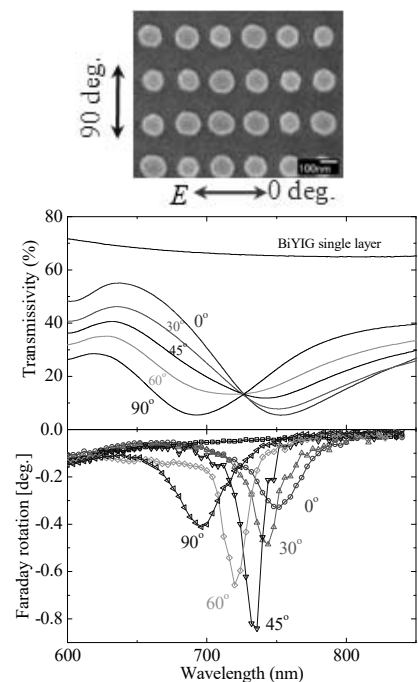


Fig.1 A SEM image, transmissivity and Faraday rotation spectra of Bi:YIG composite structure with rectangularly arranged Au particles. X and Y period are 200 and 250 nm. Polarization angles are indicated.

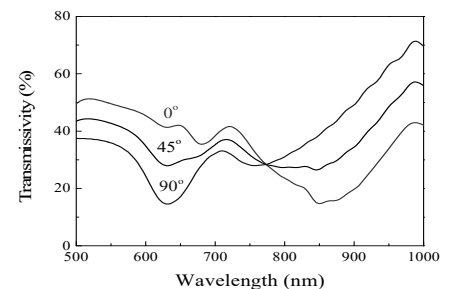


Fig. 2 Transmissivity spectra obtained by FDTD simulation for the composite structure as shown in Fig. 1.

# MOD 法で作製した Bi 置換 YIG 膜の光磁気特性評価

大内康宏、寺島顕一、高瀬つぎ子、山口克彦  
(福島大)

Magneto-Optical Property of Bi-YIG Thin Film by The MOD Method

Y. Ouchi, K. Terashima, T. Takase, K. Yamaguchi  
(Fukushima Univ.)

## はじめに

近年、スピン流が発見され、スピンホール効果と逆スピンホール効果の発見によりスピン流を電気的に生成、検出が可能となり、センサや発電モジュール、情報伝達手段への応用が行われている。絶縁体のフェリ磁性である希土類鉄ガーネットであるイットリウム鉄ガーネット(YIG)は優れたスピン波スピン流伝導を持つものとして知られている。本研究では Bi 置換 YIG(Bi:YIG)膜を作製し、その物性を評価、特に磁気光学的特性を検討する。

## 実験・結果

Bi:YIG 膜を石英基板上に有機金属分解法(MOD)法で作製した。作製手順は tab.1 の通りである。作成した試料の磁気モーメントを試料振動型磁力計(VSM)で測定した結果が fig.1 である。また、Bi:YIG 膜の磁化と Pt 膜の伝導電子との磁氣的結合を確認するためにスピitzerバック効果の確認をした。Tab.1 の手順で作製した Bi:YIG 膜に Pt 膜をスパッタ法で製膜し、さらに白金膜の膜質を改善するために複合膜全体を大気中で 600°C1 時間のアニール処理を行った。作製した試料でスピitzerバック効果を試したところ fig.2 のような結果が得られ、スピitzerバック電圧が検出されたと考えられる。

Tab.1 method of prefucturing Bi:YIG

procedure	1.Spin coat	2.heating	3.pre-bake	4.bake
condition	500rpm5s → 3000rpm30s	150°C 5m	550°C 5m	700°C 14h

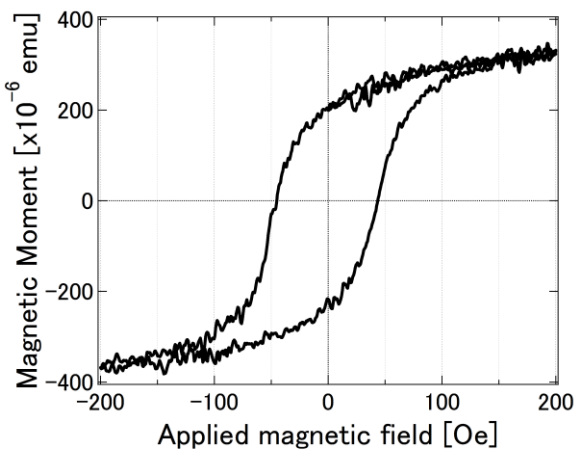


Fig1.magnetic moment loop for Bi:YIG thin film

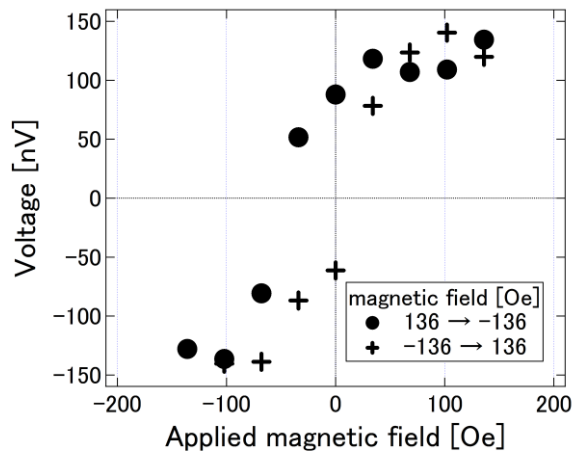


Fig2.magnetic moment loop for Bi:YIG thin film

## 参考文献

- 1) K.Uchida and Hiroto.A et all, Proceedings of the IEEE,Vol.104,10(2016),1946-1972.

## [GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>] 超格子の磁気容量効果

鷲見 聡、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/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>] 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/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>] 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/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>] 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 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 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)/ Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (3 nm) を製膜した後、GeTe (0.75 nm)/ Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(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。

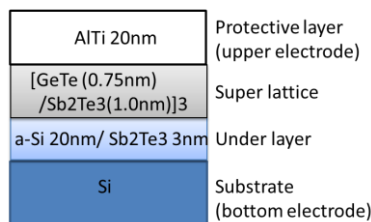


Figure 1. Sample structure of [GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>] super lattice.

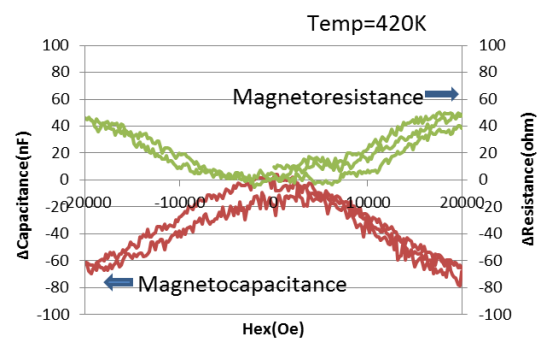


Figure 2. Magneto-resistance and capacitance( $f=10\text{KHz}$ ) of the film with a temperature of 420K.

### 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 $\text{SmFe}_2$ 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 magnetostriction of  $\text{SmFe}_2$  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、情報書換え時におけるスピントランスファトルク (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<sup>1)</sup>。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  $\text{SmFe}_2$  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、 $\text{SmFe}_2$  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  $\mu\text{m}$  のガラス基板の上に室温～400°C で成膜した。試料構造は Glass sub./W (20)/ $\text{Sm}_x\text{Fe}_2$  (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、 $\text{Sm}_x\text{Fe}_2$  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。 $\text{SmFe}_2$  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  $\text{Sm}_x\text{Fe}_2$  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  $\text{Sm}_x\text{Fe}_2$  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  $\lambda$  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、磁歪定数が負に向上し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  $\lambda$  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、 $\lambda$  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  $\lambda$  の絶対値の向上が示されたと考えられる。

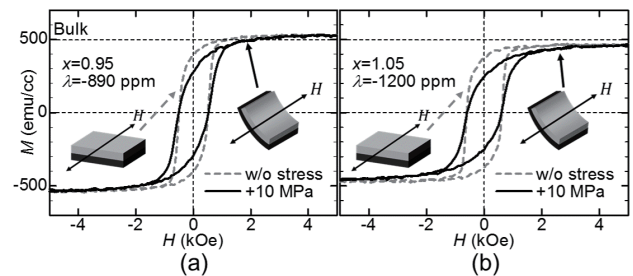


Fig. 1  $M$ - $H$  loops of the films with and without 10 MPa tensile stress for (a)  $x \approx 0.95$  and (b)  $x \approx 1.05$ .

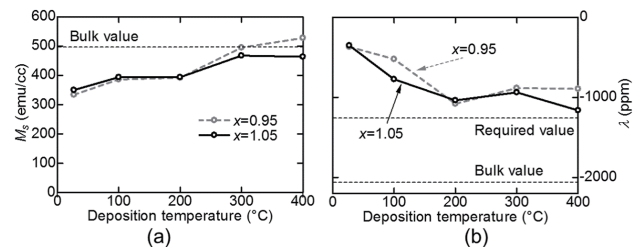


Fig. 2 Deposition temperature dependence of (a) saturation magnetization  $M_s$  and (b) magnetostriction constant  $\lambda$ .

## 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  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-d}$  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  
(慶応大)Electronic and magnetic properties of Iron-based superconductor Nb-doped  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-d}$ 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 ( $T_c^{\text{onset}}$ ) 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<sup>1,2)</sup>.  $\mu_0 H_{c2} > 200$  T は Nb-Ti/Nb<sub>3</sub>Sn 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  $\text{SmFeAsO}$  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<sup>3)</sup>. 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

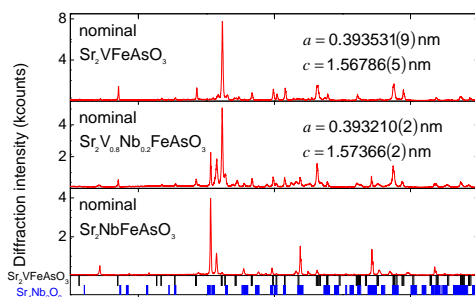
石英管を用いた固相反応により, 仕込み量  $d = 0$  の  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-d}$ , 仕込み量  $d = 0, x = 0.2, 1$  の  $\text{Sr}_2\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{FeAsO}_{3-d}$  の多結晶試料を合成した. 合成された全試料において, X 線回折装置 (Rigaku Co., Ltd., RINT2500Ultra18, Cu K $\alpha$  radiation) により, X-ray diffraction (XRD) パターンを測定し, 相同定を行った. 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 ( $\rho$ ) 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-Model<sup>4)</sup> を仮定した磁気超伝導臨界電流密度 (Magnetic  $J_c$ ) を求めた.

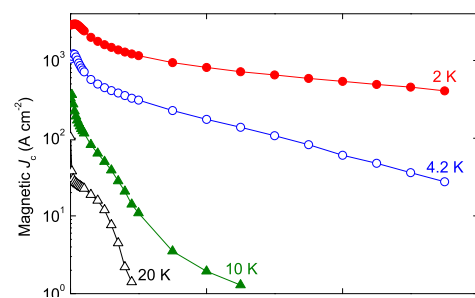
## 3 結果および考察

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  $J_c \cong 3000$  Acm<sup>-2</sup> であり, 実用上必要な  $10^5$  Acm<sup>-2</sup> 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\*

(\*東北大学多元研, \*\*鹿児島大学理工, \*\*\*東北大学名誉教授)

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 雰囲気下でアーク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での 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、結晶構造は不変である。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.

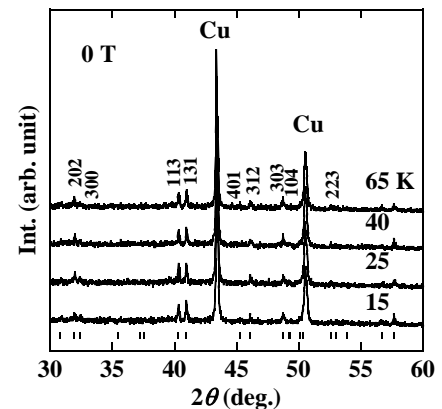


Fig. 1 X-ray diffraction patterns at various temperatures under zero magnetic field. The vertical short bars below the patterns indicate the calculated Bragg diffraction peaks of  $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ -type structure.

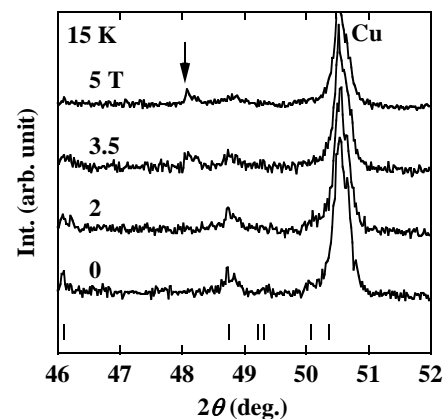


Fig. 2 X-ray diffraction patterns at 15 K under various magnetic fields.

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

D.Sato, T. Kida\*, M. Hagiwara\*, T. Fukuda, N. Kamata, and Z. Honda  
(Saitama Univ., \*AHMF, Osaka Univ.)

### [はじめに]

$\text{ABX}_3$  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、興味を持たれる。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( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ )[ $M(\text{HCOO})_3$ ], ( $M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ )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 $\text{HCOOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3$ 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( $\text{Ni}^{2+}$ )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 $\text{BO}_6$ 八面体が一軸伸びており、 $\text{Cu}^{2+}$ 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、帯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)。

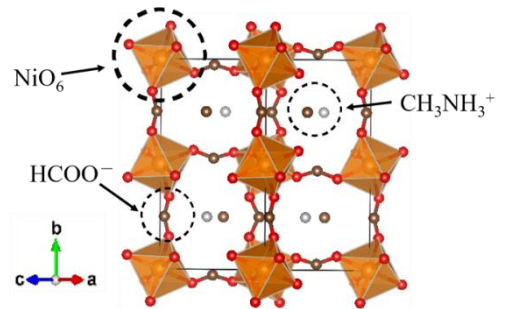


図1. ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ )[ $\text{Ni}(\text{HCOO})_3$ ]の結晶構造

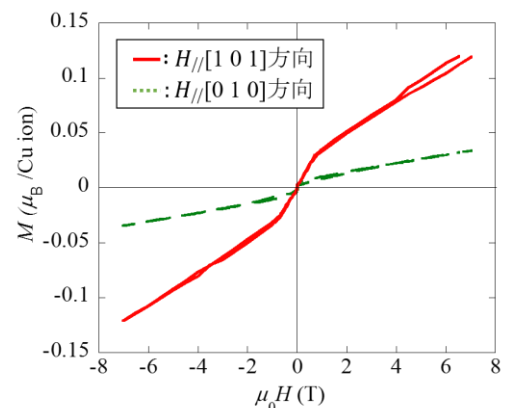


図2. ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ )[ $\text{Cu}(\text{HCOO})_3$ ]単結晶磁化曲線



## 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 顕\*、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架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ン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  $\text{NaClO}_4$  を入れ、 $100^\circ\text{C}$  から  $130^\circ\text{C}$  の温度で水熱反応を行い  $M_{1(2-x)}M_{2(x)}(\text{pymca})_3\text{ClO}_4$  ( $x=0\sim 2$ ) 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 に示す通り帯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、冷却条件による帯磁率の違いがみられることからスピン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さの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ン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).

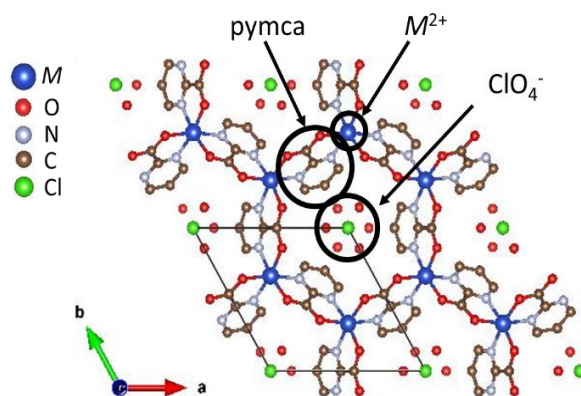


図 1  $M_2(\text{pymca})_3\text{ClO}_4$  の結晶構造図

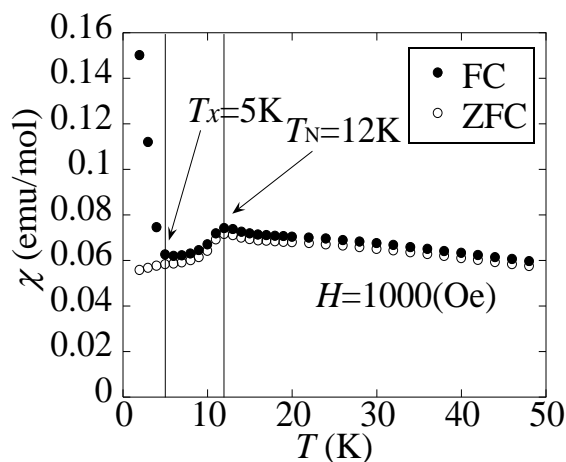


図 2  $\text{FeCo}(\text{pymca})_3\text{ClO}_4$  の帯磁率の温度依存性

# 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).

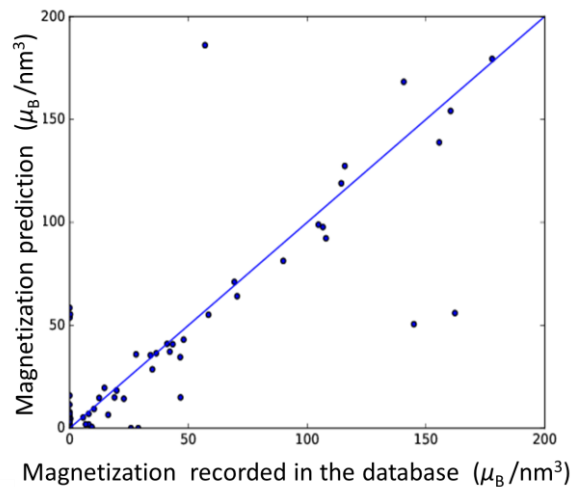


Fig. 1 The correlation between the magnetization predicted by machine learning and that recorded in the database for transition-metal binary alloys.

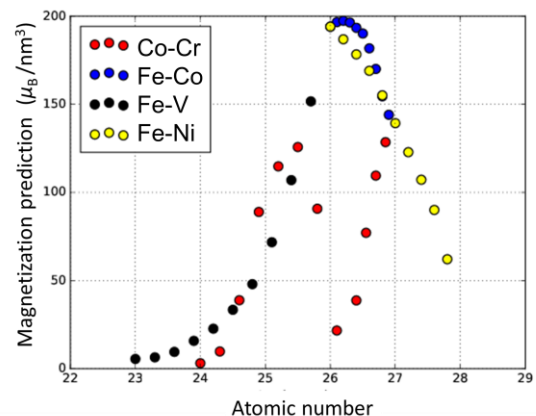


Fig. 2 The magnetization predicted by machine learning for 3d transition-metal binary alloys as a function of averaged atomic number.

# 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

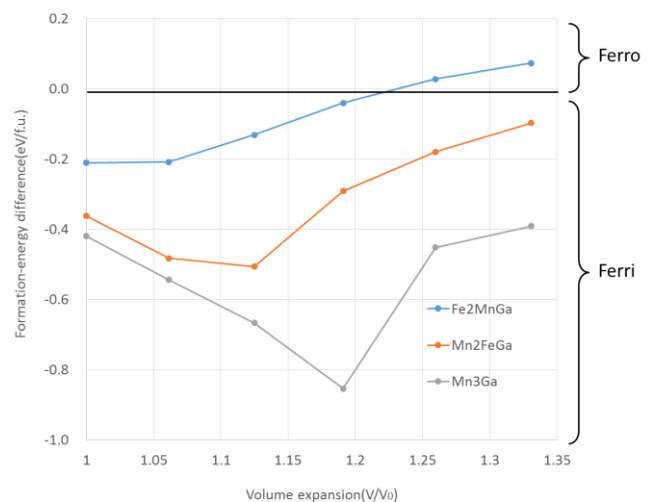


Fig. 1 The formation-energy difference between ferri- and ferromagnetic states as a function of the unit-cell volume relative to that under ambient pressure calculated for  $Mn_3Ga$ ,  $Mn_2FeGa$  and  $MnFe_2Ga$ .

## 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。

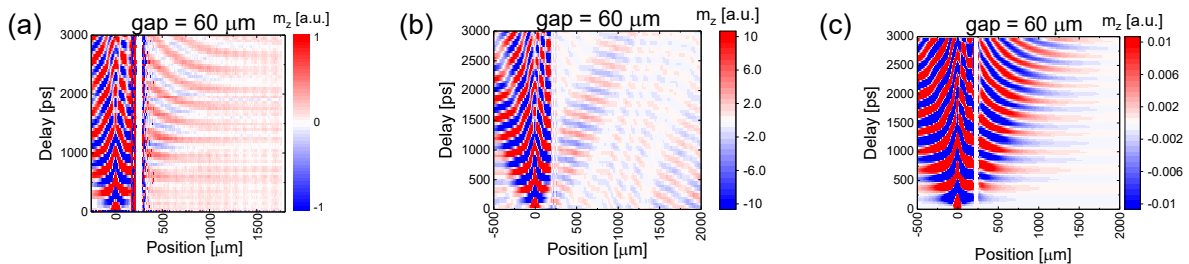


Fig. 1 (a) 実験での透過波の時空間波形、(b) 数値計算での透過波の時空間波形、(c) mumax3 での透過波の時空間波形

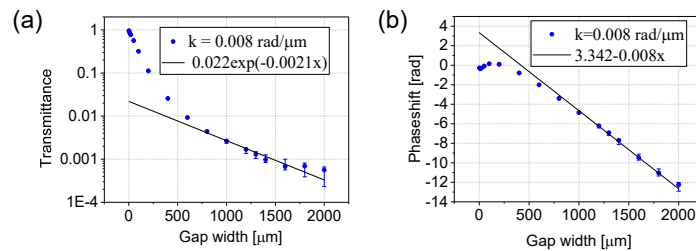


Fig. 2 単一波長スピン波のギャップに対する (a) 透過率と (b) 位相シフト

## 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( $\phi$ 100  $\mu$ m)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

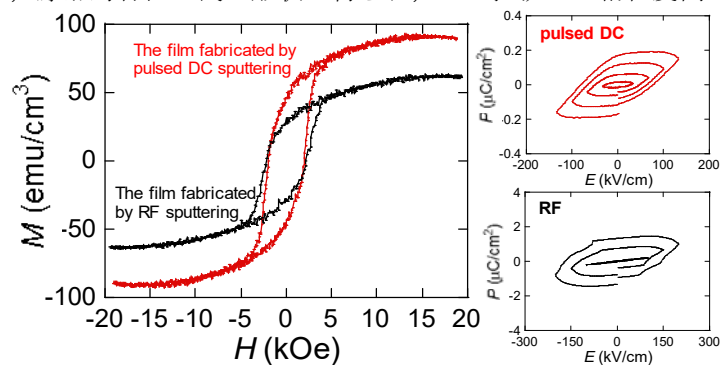


Fig. 1  $M$ - $H$  curves and  $P$ - $E$  curves of (Bi<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>)FeO<sub>3</sub> thin films fabricated by RF magnetron sputtering method or pulsed DC reactive sputtering method.

# 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。

**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。

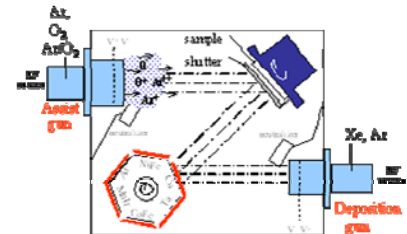


Fig. 1 Schematic diagram of ion-beam assisted sputtering system.

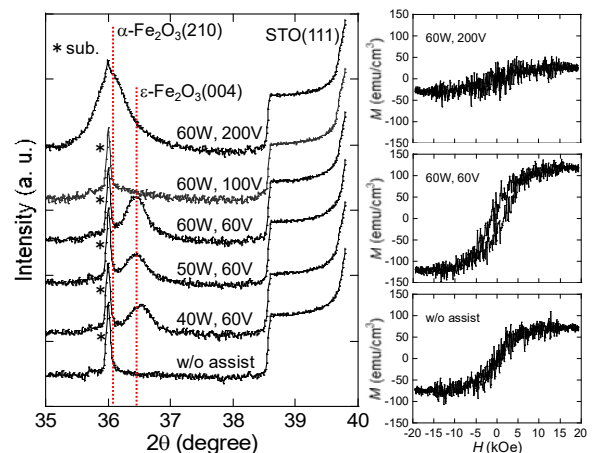


Fig. 2 XRD profiles and magnetization curves of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  films deposited by using the ion-beam sputtering method with an assist ion-beam of various conditions.

## 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は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。

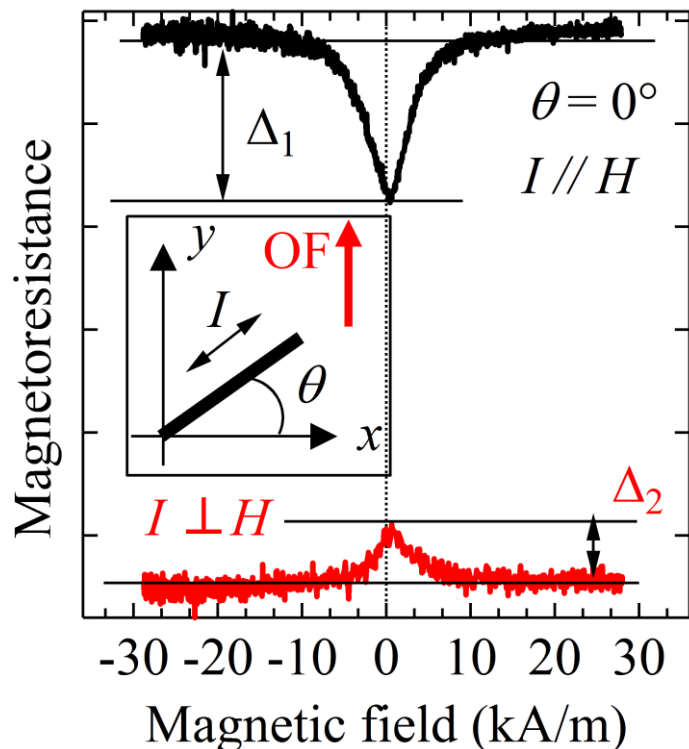


Fig. 1 基板結晶方位と Ni 細線の配置方向を考慮した磁気抵抗効果測定結果.

### 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).