

H₂O を架橋配位子とする 1次元構造金属錯体の磁性

野本尚之、藤原隆司、澤田祐也*、木田孝則*、萩原政幸*、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 H₂O bridged one-dimensional metal complexes

N. Nomoto, T. Fujihara, Y. Sawada*, T. Kida*, M. Hagiwara*, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

はじめに

複数の金属に配位結合する分子やイオン (架橋配位子) を含む金属錯体は金属上に磁気モーメントが局在し、架橋配位子を介して超交換相互作用が働いたため、スピン系の良い候補物質となることが知られている。架橋配位子の中でも H₂O は 90° に近い結合角をとることが知られており、架橋配位型 H₂O を含む金属錯体は強磁性体となることが期待される。しかしながら架橋配位型 H₂O を含む金属錯体の報告例は少なく、その探索と磁性の調査が求められる。これまでの研究によりカルボン酸の存在が H₂O を架橋配位子として安定化させることが分かっており、各種カルボン酸と金属イオンの組み合わせにおいて物質探索を行った。その結果、カルボン酸の一種である *p*-スルホ安息香酸 (sba) と Co の組み合わせにおいて強磁性を示す H₂O 架橋型錯体を得た。本研究では各種 H₂O 架橋金属錯体の単結晶育成を行い、得られた結晶の構造と磁性の関係を明らかにすることを目的とした。

実験方法

各種遷移金属塩と KHsba の水溶液に、アンモニア水を水酸化剤として加え、水熱法、溶媒蒸発法の 2 方法で金属錯体を合成した。水熱法では水 - エタノール混合溶媒を用いて加熱温度と加熱時間を検討した。溶媒蒸発法では水を溶媒に用いてアンモニア濃度を調整し、恒温槽で一定温度に保つことにより結晶を育成した。各種結晶の構造解析には単結晶及び粉末 X 線構造解析法を用い、磁気測定を SQUID 磁束計、比熱測定を熱緩和法により行った。

実験結果

水熱反応の結果、1次元金属錯体 Co₃(sba)₂(OH)₂(H₂O)₂ ①の単結晶が得られた。一方、溶媒蒸発法では別構造の 1次元金属錯体 [M(sba)(H₂O)₂] · H₂O (M = Co, Ni, Cu) ②の単結晶、及び粉末が得られた。①、②どちらも H₂O や OH が M を架橋して 1次元鎖を形成し、それらが sba により保持された構造であった (Fig. 1)。磁気測定の結果、②M = Cu 以外の錯体はすべて強磁性 (②M = Cu は反強磁性) を示した (Fig. 2)。①、②とも 1次元鎖に沿った M-O-M 結合角が 90° に近く、強磁性的な超交換相互作用が一方方向に強く働き擬 1次元強磁性体となったと思われる。一般に低次元磁性体のキュリー温度は低いことが知られており、比熱測定により磁気相転移を調べたところ①のキュリー点は T_c = 1.54 K であった。また、②M = Cu の帯磁率はスピン 1/2 1次元反強磁性体モデルの計算値とよく一致した。M = Cu のみ反強磁性を示すのは Cu²⁺イオンのヤーン・テラー効果により、強磁性的な超交換相互作用を示す Cu-O-Cu 結合角が歪んだためであると考えられる。当日詳細を報告する。

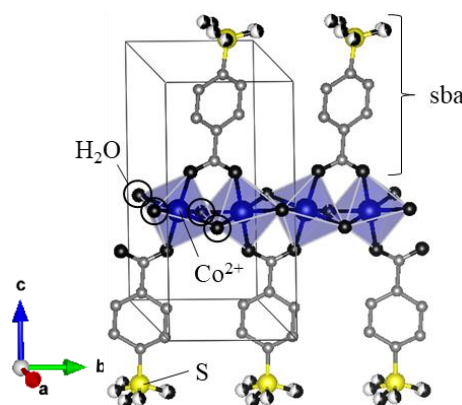


Fig. 1 Crystal structure of [Co(sba)(H₂O)₂] · H₂O.

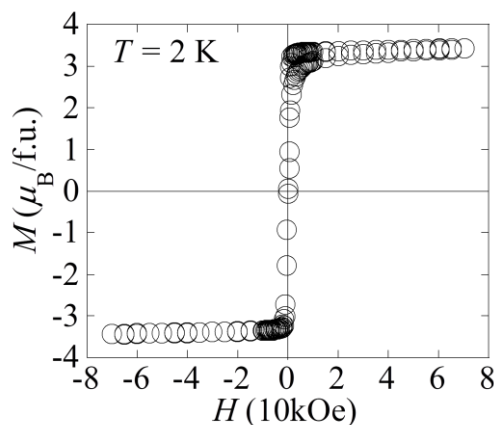


Fig. 2 Magnetization M vs. magnetic field H curve for [Co(sba)(H₂O)₂] · H₂O.

層状化合物超伝導体 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の非経験的な磁気構造

藤乗優治郎, 中西愛, 神原陽一
(慶應大学)

Magnetic Quantum phase transition of a superconducting layered compound, $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$

Y. Tojo, M. Nakanishi, Y. Kamihara
(Keio Univ.)

緒言

ペロブスカイト型構造を示す酸化物は、酸素欠損の量や構成元素により、その電氣的/磁氣的性質が大きく変わることが知られている。一方、混合(複合)アニオン化合物と呼ばれる化合物は、透明酸化物伝導体¹、光触媒材料²、および高温超伝導³のような多様な機能性を示すことが近年知られている。2009年に鉄系高温超伝導体の一つとして報告された $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ ^{4,5} は、ペロブスカイト関連 $\text{Sr}_2\text{VO}_{3-\delta}$ 層と PbO 型 FeAs 層が互いに積層した混合アニオン層状化合物(Mixed anion layered compounds: MALC)である。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の磁性は、単位格子中に磁気イオンを2種類含むため、複雑である。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ のような MALC の磁性等の機能性解釈には、計算機科学によるサポートが必須である。本報告は非経験的な電子状態と、実験で得られた電子磁気状態相図を比較検討し、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ における酸素欠損由来の磁気量子相転移の詳細を明らかにする。

方法

Projected Augmented Wave (PAW)法^{6,7}による電子状態計算コード Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)を用いて非経験的な計算を行った。基本単位包の a, b 軸を 45° 回転してそれぞれ $\sqrt{2}$ 倍に拡張した a', b' 軸を基本並進ベクトルとした拡張単位包(Super cell)を仮想結晶とした。欠損の生じる酸素サイトは、内部構造緩和後に内部エネルギーが最小値($\Delta E = 0$)となる構造として定義した。

結果と考察

$\delta = 0, 0.25, 0.5$ の磁性相を非経験的に求めた。 $\delta = 0.25$ の場合、酸素欠損の導入された Supercell は12種類存在する。 $\delta = 0.25$ の場合、Fe の磁気秩序はストライプ型の反強磁性相(s-AF)を仮定し、V の磁気秩序は反強磁性相(酸素欠損のある場合は、フェリ磁性相)を初期値として使用し、最安定な酸素欠損位置を得た。酸素欠損位置による内部エネルギーの変化を Fig. 1 に示す。酸素欠損の導入とともに、V と Fe の磁気モーメントはいずれも増加することが非経験的に示された。この計算結果は、実験で得られた相図と定性的には矛盾しない。

参考文献

- 1) 平松秀典, 神原陽一, 透明酸化物機能材料の開発と応用 監修 細野秀雄, 平野正浩 (CMC 出版, 東京, 2006) p. 71-93
- 2) A. Ishikawa, et al, J. Am. Chem. Soc. 124, 13547 (2002).
- 3) 神原陽一, 低温工学 52, 383-388 (2017).
- 4) X. Zhu, et al, Phys. Rev. B 79, 220512 (2009).
- 5) Y. Tojo, et al, arXiv:1802.03907 (2018).
- 6) P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953-17979 (1994).
- 7) G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).

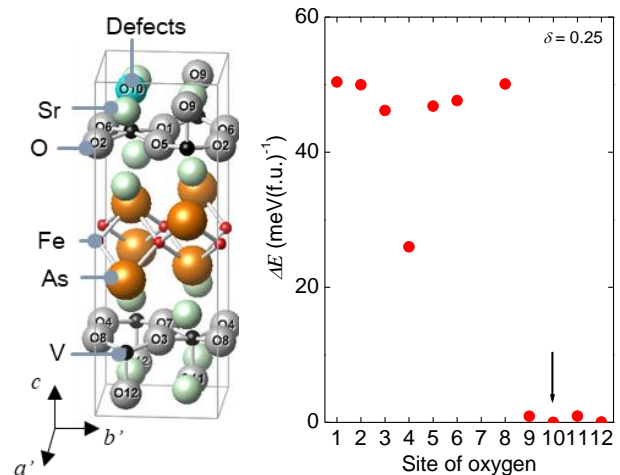


Fig. 1 The left shows a supercell structure of $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$. The right shows ΔE versus several site of oxygen deficiency.

Me²⁺Ti⁴⁺置換 Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の作製と磁性

安田直生、柿崎浩一、神島謙二
(埼玉大学)

Synthesis and magnetic properties of Me²⁺Ti⁴⁺ substituted Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄
N. Yasuda, K. Kakizaki, K. Kamishima
(Saitama Univ.)

1. 緒言

Ba-Fe-Ti 三元系酸化物は磁性と誘電性を併せ持つ材料として期待され、盛んに研究がなされている。

その中で Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ は 1991 年に Grey らによって発見されたペロブスカイト様構造とスピネル構造の積層によって記述できる単斜晶系の化合物である。¹⁾ この磁性と誘電性は Curecheriu らによって測定された。²⁾ しかし置換系についての報告はない。

そこで本研究では母物質である Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ と、Ti と Zn ないしは Co で置換した Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の作製を試みた。

2. 実験方法

原料として BaCO₃, α-Fe₂O₃, TiO₂, ZnO もしくは CoO を用いて粉末冶金法により試料を作製した。これらの粉末を化学量論通りに Ba:Fe:Ti:(Zn or Co)=12:28-2x:15+x:x となるよう秤量し、1100 rpm で 10 分間、遊星ボールミルを用いて混合・粉砕した。得られた粉末をディスク状に成型し、1100~1400°C で 5 時間焼成した。作製した試料について粉末 X 線回折法(XRD)を用いて結晶構造を解析し、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 に異なる焼成温度(T_S)で作製した Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の X 線回折図を示す。T_S=1100~1300°C では目的物が単相で得られた。しかし、T_S=1400°C では試料が融解し、BaFe₁₂O₁₉(BaM)が生成した。図 2 に作製した試料の飽和磁化と保磁力の焼成温度依存性を示す。単相試料は 12.5 emu/g の飽和磁化および 30~50 Oe の保磁力を示した。この値は文献値²⁾と一致する。焼成温度 1400°C で飽和磁化が大きく増加した。これは異相として飽和磁化の大きい BaM が生成したためだと考えられる。

図 3 に T_S=1300°C で作製した置換量 x の異なる Zn 置換系 Ba₁₂Fe_{28-2x}Ti_{15+x}Zn_xO₈₄ の X 線回折図を示す。Zn 置換系では x=2.5 まで単相で目的物を得ることができた。置換限界以上において異相として BaM, Ba₂Fe₂Ti₄O₁₃, 立方晶 BaTiO₃ が生成した。異相として生成した物質には 2 価金属が含まれないが、BaM 中において 2Fe³⁺→Me²⁺+Ti⁴⁺の置換により、2 価金属が含まれていることが考えられる。また、Co 置換系では x=3 まで単相で目的物を得ることができた。

4. 参考文献

- 1) I. E. Grey *et al.*, J. Solid State Chem., 91 (1991) 131.
- 2) L. P. Curecheriu *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2011) 435002.

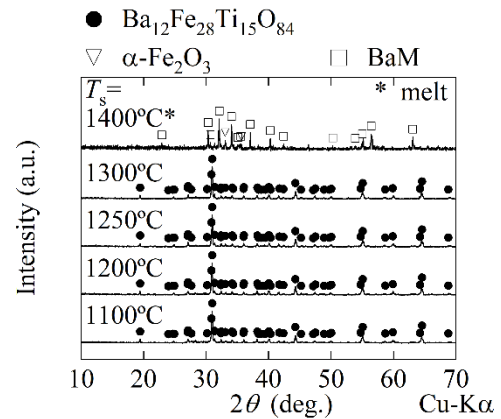


図 1 異なる焼成温度で作製した Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の X 線回折図

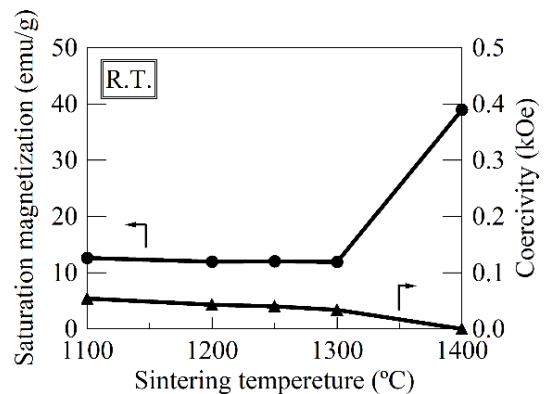


図 2 Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の飽和磁化と保磁力の焼成温度依存性

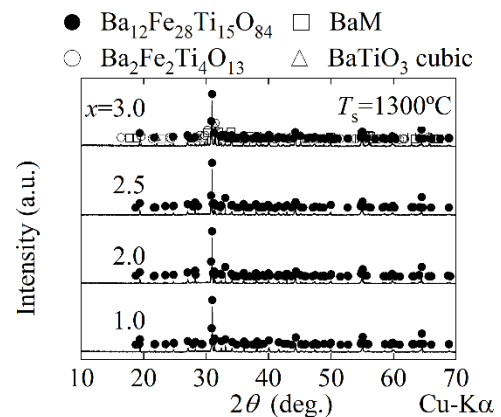


図 3 Ba₁₂Fe_{28-2x}Ti_{15+x}Zn_xO₈₄ の X 線回折図

CoFe₂O₄/Pb[Zr,Ti]O₃ 積層膜の磁気-電気効果

中尾 翔陽, 神島 謙二, 柿崎 浩一
(埼玉大学 大学院 理工学研究科)

Magnetoelectric effect on CoFe₂O₄ / Pb[Zr,Ti]O₃ multi-layered thin films

S. Nakao, K. Kamishima, K. Kakizaki

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

はじめに

マルチフェロイック材料の中には磁気-電気(ME)効果を発現するものがあり、盛んに研究されている¹⁾。この現象を応用したデバイスとして多値メモリー、磁気センサーなどが考案されている²⁾。本研究では、磁気歪みを生じる強磁性体としてCoFe₂O₄(CFO)を、圧電体としてPb[Zr,Ti]O₃(PZT)を選択し、これらをrfスパッタ法により積層膜とすることで、そのME効果について調べたので報告する。

実験方法

試料はrfスパッタ法によって作製した。ターゲットにはTi, Pt, CFOおよびPZT円板(各76mm^φ)を使用した。チャンバー内を8.0×10⁻⁷Torr以下に排気後、Arガスを導入して10mTorrとし、基板加熱は行わず、合成石英ガラス基板上に、Ti層20nmおよびPt層100nmを連続で成膜した。その後、Pt電極にマスクを取り付け、再度、チャンバー内を8.0×10⁻⁷Torr以下に排気後、Arガス圧を10mTorrとし、CFO層を50nm堆積した後、大気中800°Cで5時間熱処理を行った。このCFO層上に前述の条件でPZT層を200nm、CFO層を50nm連続で成膜し、最終的な熱処理を大気中600および700°Cで5時間行った。

得られた薄膜の結晶構造はX線回折法(XRD)により解析した。また、ME効果の測定は、分極処理を行った試料を用い、直流磁場および交流磁場を膜面に対し垂直に印加し、誘起電圧をロックインアンプにより測定した。

結果および検討

Fig. 1は、600および700°Cで熱処理したCFO/PZT/CFO積層膜のX線回折図を示す。両試料においてCoFe₂O₄相およびPb[Zr,Ti]O₃相からの回折線が現れており、目的とするPZTとCFOの積層膜が得られた。また、いずれの試料も、CoFe₂O₄相の{111}面が膜面内に配向した膜となる。これは、下部電極のPt層に対してCFO層がエピタキシャル的に成長したためである。一方、Pb[Zr,Ti]O₃相の(111)面の回折線は、Pt相(111)面の回折線と重なっており確認できないが、(101)および(110)面の回折線がわずかに認められることからPb[Zr,Ti]O₃相は結晶化しており、その(111)面が膜面内に配向していると推察される。

Fig. 2は、これらの試料のME係数の直流磁場依存性を示す。最大ME係数は、600および700°Cで熱処理した試料においてそれぞれ328および697mV/cm・Oeであった。また、700°Cで熱処理した試料では、600°Cで熱処理した試料に比べ低磁場からME係数が増大し始める。これは、界面の結合がより強固となり小さい歪みが伝わりやすくなったためである。

参考文献

- 1) N. A. Spaldin, M. Fiebing : Mater. Sci., 309 (2005) 391.
- 2) J. Zhou, H. He, Z. Shi, C. Nan : Appl. Phys. Lett., 88 (2006) 013111.

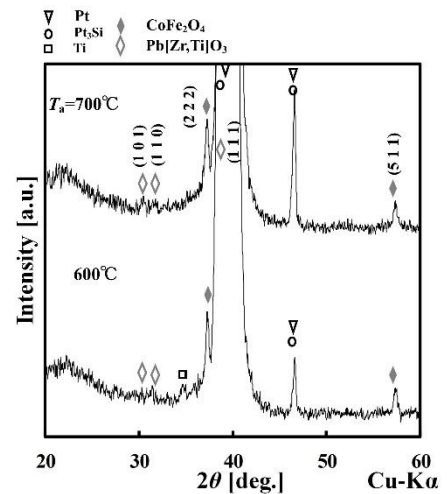


Fig. 1 XRD patterns of the CFO/PZT/CFO multi-layered films annealed at 600 and 700°C in air.

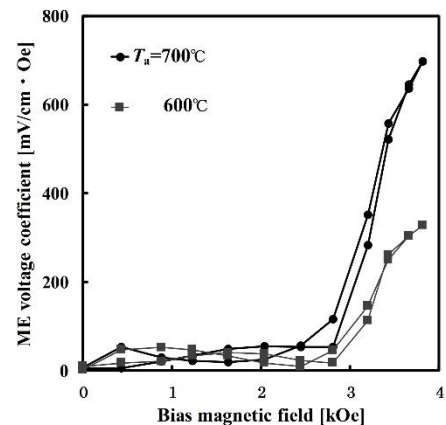


Fig. 2 DC magnetic field dependence of ME coefficients for the CFO/PZT/CFO multi-layered films annealed at 600 and 700°C in air.

反応性パルス DC スパッタリング法による $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ 強磁性・強誘電薄膜の高品位作製とその磁気および誘電特性

M. Kuppan¹, 山本 大地¹, 吉村 哲^{1,2}

(¹秋田大, ²JST さきがけ)

Fabrication of highly qualified $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ multiferroic thin films by using a pulsed DC reactive sputtering method and its magnetic and dielectric properties

M. Kuppan¹, D. Yamamoto¹, and S. Yoshimura^{1,2}

(¹Akita Univ., ²JST 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)、高集積化などの観点から垂直磁気異方性 ($H_{k\perp}$)、などの磁気特性が求められる。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、また良好な強誘電特性を維持する観点からそのドーピング量を抑制してきた結果、大きな M_s および明確な $H_{k\perp}$ を有する材料はほとんど報告されていない。著者がこれまで注目してきた $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_3$ 強磁性・強誘電材料について、酸化物や窒化物の薄膜の、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 スパッタリング法を用いて薄膜成膜した結果、RF マグネトロンスパッタリング法で成膜していたこれまでの薄膜よりも高品位な薄膜が得られ、これまで得られていた値の 1.5 倍程度の大きな M_s (90 emu/cm^3) が得られた²⁾。しかし、その薄膜の磁化容易方向は薄膜面内であり、その保磁力は 2–3 kOe 程度と、磁気デバイス応用には適していなかった。本研究では、 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{FeO}_3$ 以外にも強磁性・強誘電性が確認されている材料、 $(\text{Bi}_x\text{A})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{La}^3, \text{Nd}^4, \text{Gd}^3$) の中から $(\text{Bi},\text{La})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ に着目し、反応性パルス DC スパッタリング法を用いて、その高品位薄膜の作製を行い、磁気および誘電特性を調べた。

方法 $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})\text{O}_3$ ($x=0.44\sim 0.69$) (BLFCO) 薄膜(膜厚 300 nm)を、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、Ta を室温、Pt を 300°C、BLFCO を 600°C、の基板温度で成膜した。スパッタリングターゲットには、La-Fe-O 粉末、Fe 粉末、Co 粉末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を用いた。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 50~250 kHz の範囲で変化させ、電力は 150 W、デューティー (ON:OFF) 比は 2:1 の一定値とした。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、BLFCO 積層膜の最表面に Pt ドット状電極($\phi 100 \mu\text{m}$)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、反応性パルス DC スパッタリング法を用いて作製した BLFCO 薄膜の飽和磁化および保磁力の、Bi に対する La 置換量依存性を示す。保磁力に関しては、薄膜面内方向と垂直方向の両方の値を示している。最大の M_s が得られる時の La 置換量(60%程度)において、薄膜面内方向および垂直方向の両方で大きな保磁力が得られ、かつ垂直方向において明瞭に大きな保磁力が得られた。VSM 測定において印加磁界方向を薄膜面内方向から垂直方向まで変化させて磁化曲線を測定した結果、BLFCO 薄膜の磁化容易方向は完全に垂直方向であった。また、図中に示すように、本 BLFCO 薄膜において、原点对称性が良く明瞭なヒステリシスを有する P - E 曲線が得られており、良好な強誘電特性も得られている。これまで報告されている La ドープ BiFeO_3 薄膜では実現されなかった優れた磁気特性が得られた要因は、高いエネルギーを有するスパッタ粒子が離散(パルス)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) D. Pelleymounter et al., 2014 Soc. Vac. Coat., 57th Annual Technical Conference Proceedings, Chicago, USA. 2) 吉村 第 41 回日本磁気学会学術講演概要集, 19pA-15. 3) K. G. Yang et al., J. Appl. Phys., 107, 124109 (2010). 4) F. Huang et al., Appl. Phys. Lett., 89, 242914 (2006). 5) P. Suresh et. Al., Mater. Sci. Eng., 73, 012082 (2015).

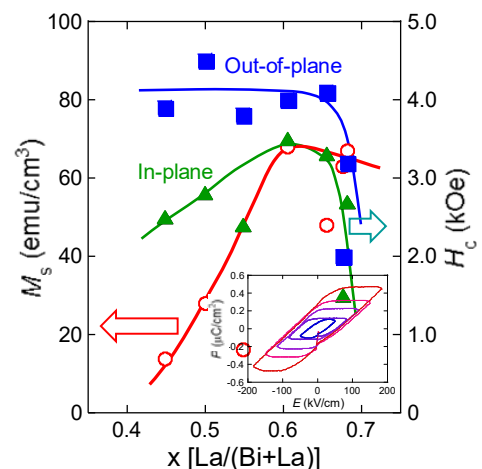


Fig. 1 Dependence of M_s and H_c on La concentration of $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ thin films fabricated by pulsed DC reactive sputtering method. P - E curves of $(\text{Bi}_{0.41}\text{La}_{0.59})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ thin film is also shown in this figure.