

## Co<sub>2</sub>FeSi/BaTiO<sub>3</sub> 界面マルチフェロイクヘテロ構造の磁気特性

寺本侑樹<sup>1</sup>, 山田晋也<sup>2,1</sup>, 村田太一<sup>1</sup>, 松實大志<sup>1</sup>, 工藤康平<sup>1</sup>, 谷山智康<sup>3</sup>, 浜屋宏平<sup>2,1</sup>

(<sup>1</sup>阪大基礎工, <sup>2</sup>阪大基礎工 CSRN, <sup>3</sup>名大理)

### Magnetic properties of a Co<sub>2</sub>FeSi/BaTiO<sub>3</sub> interfacial multiferroic heterostructure

Yuki Teramoto<sup>1</sup>, Shinya Yamada<sup>2,1</sup>, Taichi Murata<sup>1</sup>, Daishi Matsumi<sup>1</sup>, Kohei Kudo<sup>1</sup>,

Tomoyasu Taniyama<sup>3</sup>, Kohei Hamaya<sup>2,1</sup>

(<sup>1</sup>Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ., <sup>2</sup>CSRN, Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ., <sup>3</sup>Dep. Phys., Nagoya Univ.)

強磁性体と強誘電体の界面に形成されるマルチフェロイク状態を利用することで、強磁性体の磁化を電界で制御することができる[1]。これまで、ハーフメタルホイスラー合金/BaTiO<sub>3</sub>ヘテロ構造において大きな電気磁気結合の発現が理論的に予測されているが[2]、実験的な報告例はない。本講演では、分子線エピタキシー(MBE)法を用いて作製したCo<sub>2</sub>FeSi/BaTiO<sub>3</sub>界面マルチフェロイク構造の磁気特性について述べる。

MBE法[3]を用いて、Co<sub>2</sub>FeSi薄膜(膜厚: ~30 nm)をBaTiO<sub>3</sub>(001)基板上に基板温度200°Cで成長したところ、RHEED像(Fig. 1挿入図)はストリークパターンを示したため、二次元エピタキシャル成長に成功したと判断した。XRDの面内φスキャン測定結果(Fig. 1)から、4回対称の(111)ピークが観測され、Co<sub>2</sub>FeSi薄膜中にL<sub>21</sub>規則構造が形成されていることが判った。300 Kで測定した磁化曲線より、この試料の飽和磁化は約5 μ<sub>B</sub>/f.u.となり、これまで我々が報告してきた高スピン偏極率Co<sub>2</sub>FeSi薄膜[3,4]と同等の値を示した。また、膜面内に強い一軸磁気異方性が確認された(Fig. 2挿入図)。これは、正方晶相のBaTiO<sub>3</sub>における長方形格子面(aドメイン)にCo<sub>2</sub>FeSi薄膜が成長したことを示唆している。

Fig. 2にはCo<sub>2</sub>FeSi/BaTiO<sub>3</sub>ヘテロ構造の磁化容易軸(BaTiO<sub>3</sub>[010])および磁化困難軸(BaTiO<sub>3</sub>[100])方向の残留磁化の温度依存性を示す。Fe/BaTiO<sub>3</sub>ヘテロ構造[5]と同様に、BaTiO<sub>3</sub>の構造相転移点(図中矢印)で残留磁化の変化が観測され、特に斜方晶相から菱面体晶相への相転移点(~183K)においては大きな変化が観測された。これは、Co<sub>2</sub>FeSi薄膜の磁化容易軸方向が変化していることを意味しており、Co<sub>2</sub>FeSi/BaTiO<sub>3</sub>界面のスピ軌道相互作用の変化を介した磁気弾性結合を捉えていると考えられる。

本研究の一部は、JST-CREST(JPMJCR18J1)とJSPS科研費(No. 16H02333,18KK0111)の支援を受けた。

[1] T. Taniyama, *J. Phys.: Condens. Matter.* **27**, 504001 (2015).

[2] K. Yamauchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 062506 (2007).

[3] S. Yamada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 082511 (2010).

[4] K. Hamaya *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 100404(R) (2012).

[5] T. Taniyama *et al.*, *J. Appl. Phys.* **105**, 07D901 (2009).

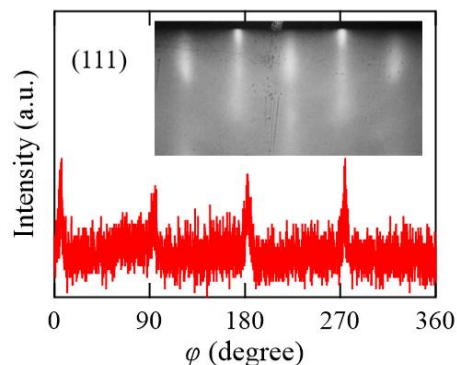


Fig. 1:  $\phi$ -scan measurements of (111) plane for a Co<sub>2</sub>FeSi film. The inset shows RHEED pattern after the growth of the Co<sub>2</sub>FeSi film.

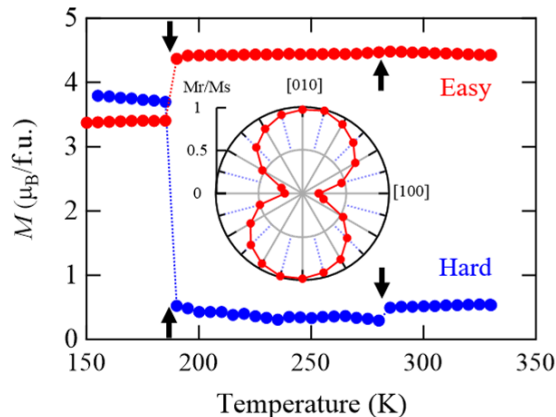


Fig. 2: Temperature dependence of remanent magnetization of the Co<sub>2</sub>FeSi/BaTiO<sub>3</sub> heterostructure. The inset shows polar plots of the normalized remanent magnetization ( $M_r/M_s$ ) at 300 K.

# 強誘電体上に創製した人工強磁性体中の磁気状態に関する電流応答

赤松直哉<sup>1,2</sup>, 中村遼<sup>1,2</sup>, 三枝峻也<sup>1,2</sup>, 中尾愛子<sup>1</sup>, 内海裕一<sup>1</sup>, 山田啓介<sup>3</sup>, 大浦正樹<sup>2</sup>,  
大河内拓雄<sup>4,2</sup>, Taekhyeon Lee<sup>5</sup>, Kab-Jin Kim<sup>5</sup>, 小笠原剛<sup>6</sup>, 山口明啓<sup>1,2</sup>  
(<sup>1</sup> 兵庫県立大学, <sup>2</sup> 理化学研究所, <sup>3</sup> 岐阜大学, <sup>4</sup> 高輝度光科学研究センター,  
<sup>5</sup> 韓国 KAIST, <sup>6</sup> 産業技術総合研究所)

Electric current response of magnetic characteristics induced in artificial ferromagnets fabricated on a ferroelectric substrate

Naoya Akamatsu<sup>1,2</sup>, Ryo Nakamura<sup>1,2</sup>, Shunya Saegusa<sup>1,2</sup>, Aiko Nakao<sup>1</sup>, Yuichi Utsumi<sup>1</sup>, Keisuke Yamada<sup>3</sup>,  
Masaki Oura<sup>2</sup>, Takuo Ohkochi<sup>4,2</sup>, Taekhyeon Lee<sup>5</sup>, Kab-Jin Kim<sup>5</sup>, Takeshi Ogasawara<sup>6</sup>,  
Akinobu Yamaguchi<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> University of Hyogo, <sup>2</sup> RIKEN, <sup>3</sup> Gifu University, <sup>4</sup> JASRI, <sup>5</sup> KAIST, <sup>6</sup> AIST)

## はじめに

ナノ・マイクロシステムは、ナノ・マイクロスケールでの機械工学と電気工学の融合分野である MEMS (Mechanical Electric Machine System) や流路デバイスの組み合わせで化学実験系をチップ上に創製する Lab-on-a-chip に代表されるシステムである。このシステムは、デバイス応用だけではなく、基礎研究を進める上でも非常に重要な理想的な実験系を提供する[1]。本研究では、ナノ・マイクロシステムを用いて、物性研究に展開し、強磁性体/強誘電体ヘテロ界面を介して誘発する強磁性体中の磁気状態に関する基礎的な物性研究を進めた結果について報告を行う。

## 実験方法

電子線リソグラフィとマグネトロンスパッタを用いたリフトオフ法により、強誘電体単結晶ニオブ酸リチウム基板上に厚さ 30 nm の Ni 細線を作製した。Ni 細線は、ニオブ酸リチウム基板の結晶方位 X 軸方向 (Orientation Flat: OF) に対して、平行および垂直で配置した。これまでの研究[2]において、SPring-8 BL25SU ならびに BL17SU の X 線磁気円二色性光電子顕微鏡 (X-ray Magnetic Circular Dichroism Photoemission electron Microscopy: XMCD-PEEM) を用いて、無磁場下でのそれぞれの磁区構造が単磁区構造および縞状磁区構造になることを報告した[2]。今回は、これらの磁区構造の強磁性共鳴ならびに磁気抵抗効果及び直流電流応答特性を測定した。Ni 細線に Ground-Signal-Ground (GSG) 型のコプレーナウエブガイド構造の電極を Fig. 1 のように形成し、その電気応答特性を測定した。ここで、外部磁場は、Ni 細線に対して面内で角度  $\theta$  の方向に印加した。

## 結果と考察

強磁性共鳴周波数の外部磁場依存性を調べると、基本的にはマクロスピンモデルによる強磁性共鳴分散関係が成立していることが分かった。ただし、縞状磁区構造が形成されている場合には、大きな応答特性が得られることが分かった。これは縞状磁区構造による大きな磁気抵抗が発現しているためと考えられる。また、電流応答特性についても興味深い変化が発現することが分かった。ナノ・マイクロシステムを基盤技術として導入することで、ヘテロ構造導入による人工マルチフェロイック材料の創製および物性研究を行うことができ、定量的かつ系統的な測定することが可能であることを示した。

## 参考文献

- 1) A. Yamaguchi, R. Takahashi, T. Fukuoka, R. Hara, Y. Utsumi, *Sensors & Actuators B: Chemical* **230** (2016) 94.
- 2) A. Yamaguchi, T. Ohkochi, A. Yasui, T. Kinoshita, K. Yamada, *J. Magn. Magn. Mater.* **453** (2018) 107.

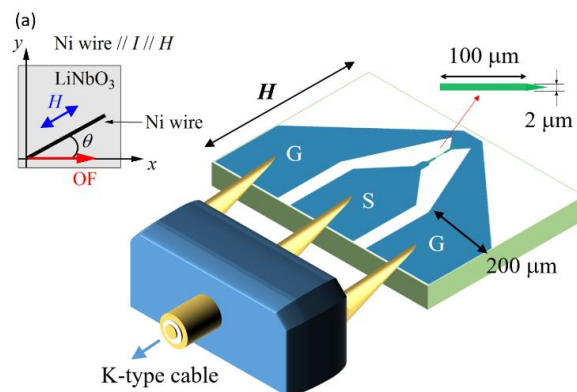


Fig. 1 サンプルおよび測定系の模式図.

## 強磁性・強誘電／強磁性金属積層膜への電界印加による強磁性金属薄膜の磁化反転

吉村 哲, 大下 直哉, M. Kuppan

(秋田大)

Magnetization reversal of metallic magnetic film fabricated onto (Bi,La)(Fe,Co)O<sub>3</sub> multiferroic film by applying electric field to multiferroic / metallic magnetic multilayers

S. Yoshimura, N. Oshita, M. Kupan

(Akita Univ.)

**はじめに** 強磁性・強誘電材料は、電場( $E$ )もしくは磁場( $H$ )による磁化( $M$ )および電気分極( $P$ )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デバイス用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デバイスに本材料を使用する場合、磁気特性において、高信号出力化などの観点から高い飽和磁化 ( $M_s$ )、記録情報保持の観点から高い保磁力 ( $H_c$ )、高集積化などの観点から垂直磁気異方性、などの磁気特性が求められる。著者らは、昨年、酸化物や窒化物の薄膜の、高速成膜・高電圧成膜・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、(Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜を作製した結果、La 置換量が 60 %程度において、70 emu/cm<sup>3</sup> を超える  $M_s$ 、4 kOe を超える  $H_c$ 、明瞭な垂直磁気異方性、明瞭な強誘電特性、など、BiFeO<sub>3</sub> 系薄膜としてはこれまで報告されたことがない良好な磁気特性が得られたことを報告した<sup>1)</sup>。また、本薄膜において、走査型プローブ顕微鏡を用いたミクロンスケールでの電界印加磁化反転にも成功した。しかしながら、本材料において磁気デバイス応用に有用な高い  $M_s$  やスピン分極率が得られている訳ではなく、磁気 Kerr 効果においても大きなレーザ波長依存性がある<sup>2)</sup> ことから、本材料単体でデバイス化することは容易でなない。ここで、機能性の高い金属強磁性薄膜を本薄膜に積層し、積層膜への電界印加により反転した強磁性・強誘電薄膜の磁化方向を金属強磁性薄膜に磁気転写することでその磁化方向も反転させることができれば、本材料のデバイス応用の可能性が大いに広がる。本研究では、そのデモンストレーションとして、強磁性・強誘電(Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜に金属強磁性[Co/Pd]<sub>n</sub> 多層膜を積層した系において、積層膜に電界印加を施すことで、(Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)O<sub>3</sub> 薄膜の磁化方向を変化させ、磁気転写を介して、[Co/Pd]<sub>n</sub> 多層膜の磁化方向も反転させることを試みた。

**方法** (Bi<sub>0.4</sub>La<sub>0.6</sub>)(Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>)O<sub>3</sub>(BLFCO)薄膜(膜厚 200 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/Ta(5 nm)/Pt(100 nm)下地層上に成膜した。積層膜は、Ta を室温、Pt を 300°C、BLFCO を 695°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 100 kHz、電力を 150 W、デューティー (ON:OFF) 比を 2:1 とした。BLFCO 薄膜成膜後、リフトオフ法を用いたリソグラフィプロセスにより、完全な垂直磁気異方性を有する [Co(0.7nm)/Pd(2.0nm)]<sub>4</sub> 多層膜の 3 μm 径のドットを積層および形成した。積層膜への局所電界印加および電界印加前後の磁区および分域構造評価には、走査型プローブ顕微鏡を用いた。

**結果** Fig.1 に、作製した積層膜およびそれに電界印加を施した場所に関する模式図、そして、電界印加前の MFM 像、電界印加後の MFM 像、をそれぞれ示す。電界印加前の [Co/Pd]<sub>4</sub> 多層膜ドット (左右いずれも) の MFM 像では、黒と白のコントラストがランダムにみられることから、消磁状態であることが判る。電界印加後の MFM 像では、電界印加されていない方 (右) のドットのコントラストは変化がない一方、電界印加された方のドット (左) についてはコントラスト (黒い部分) がほとんどなくなり、消磁状態から磁化状態に変化した (磁化が上に向いた) と言える。

ラインプロファイルの詳細な解析から、下向きに磁化していた部分の 75 %程度が上向きに反転したことが判った。この結果より、(Bi,La)(Fe,Co)O<sub>3</sub> / [Co/Pd]<sub>4</sub> 積層膜において、電界印加磁化反転 (磁気転写) が観測されたとと言える。

**参考文献** 1) 吉村 第 42 回日本磁気学会学術講演概要集, 13aA-5. , 2) 吉村 第 42 回日本磁気学会学術講演概要集, 13aA-10.

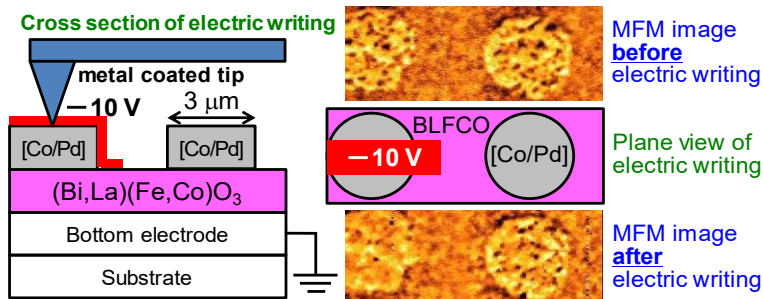


Fig. 1 Schematic images of application of local electric field to BLFCO/[Co/Pd] multilayer and MFM images of [Co/Pd] dots before and after application of local electric field.

# BiFeO<sub>3</sub>/Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 積層薄膜の磁気-電気効果

土田 将太、神島 謙二、柿崎 浩一  
(埼玉大学 大学院 理工学研究科)

Magnetoelectric effect of BiFeO<sub>3</sub>/Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multilayer thin films

S. Tsuchida, K. Kamishima, and K. Kakizaki

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

## はじめに

強磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイック材料は、磁気歪みと圧電効果を介して、磁場が電気分極を、電場が磁気分極を発現させる磁気-電気(ME)効果を示し、多値メモリーや磁気センサーなどへの応用が期待されている<sup>1)</sup>。本研究では強磁性体として CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CFO)を、強誘電体には BiFeO<sub>3</sub>(BFO)を採用した。MOD法で FTO 電極上に BFO/CFO/BFO 積層薄膜を成膜した。その際 CFO の Co<sup>2+</sup>を Cu<sup>2+</sup>で置換することで結晶化温度の低減を図り、CFO 層の結晶性を改善することにより、大きな ME 効果を発現させることを目的とした。

## 実験方法

試料は MOD 法により作製した。出発溶液には Bi、Co、Fe および Cu の有機金属塗布材料(SYMETRIX)を用い、BiFeO<sub>3</sub> および Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CCFO)の組成となるように調製した。これを室温で 24 時間攪拌した後、スピコート法で FTO 電極付きガラス基板上に塗布した。これを大気中 350°C で 30 分間乾燥させた後、大気中 640°C で 1 時間熱処理を行った。この工程を繰り返すことで BFO/CCFO/BFO 積層薄膜を作製した。作製した試料の結晶構造は X 線回折法(XRD)により解析した。ME 効果は分極処理した試料を用い、直流磁場および交流磁場を平行に印加し、誘起される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 BFO/CCFO/BFO 積層薄膜( $x=0\sim0.39$ )の X 線回折図を示す。全ての試料で目的とする BFO および CFO 相が生成するが、Cu 置換量の増加に伴い BFO 相の結晶性が低下する傾向にある。これは、CFO 相の結晶化温度が低下したことで、各層の界面で相互拡散が生じやすくなり BFO 中の Bi が CFO 層側へ拡散したことが原因と考えられる。

Fig. 2 は BFO/CCFO/BFO 積層薄膜に直流磁場として  $H_{dc}=3.85$  kOe を印加したときの ME 係数の Cu 置換量依存性を示す。Cu 置換量が  $x=0.07$  の試料において ME 係数は 104.9 mV/cm·Oe と最も大きな値となる。これは Cu 置換により CFO 相の結晶性が向上し、より大きな磁気歪みが発現したためと考えられる。しかし、Cu 置換量がさらに増加すると ME 係数は減少する。これは、各層の界面における相互拡散により BFO 相の結晶性が低下したことが原因であると考えられる。

## 参考文献

- 1) N. A. Spaldin, M. Fiebig : Science, 309 (2005) 391.

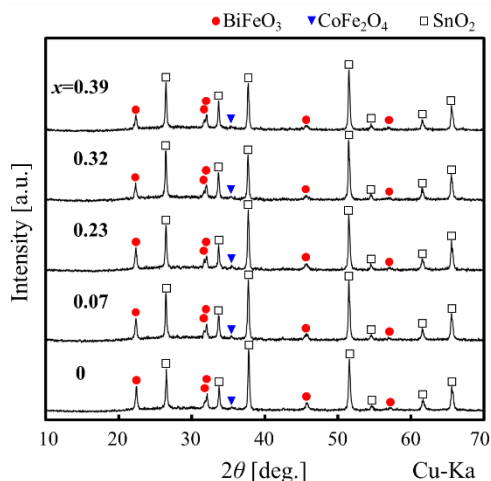


Fig. 1 XRD patterns of BFO/CCFO/BFO multilayered thin films with various Cu contents.

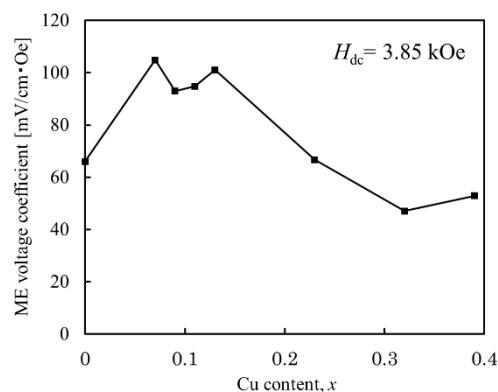


Fig. 2 ME voltage coefficient of BFO/CCFO/BFO multilayer thin films at the maximum magnetic field of 3.85 kOe as a function of Cu content, x.

## Fe-Ga 合金単結晶の振動発電デバイスに搭載した状態での磁区構造

藤枝 俊\*、高橋 巧\*\*、志村玲子\*\*、川又 透\*\*\*、福田承生\*\*\*\*、鈴木 茂\*\*

(\*阪大 工学研究科、\*\*東北大 多元研、\*\*\*東北大 金研、\*\*\*\*福田結晶研)

Magnetic domain structure of Fe-Ga alloy single crystal on vibration power generator

S. Fujieda\*, T. Takahashi\*\*, R. Simura\*\*, T. Kawamata\*\*\*, T. Fukuda\*\*\*\*, and S. Suzuki\*\*

(\*Graduate School of Engineering Osaka University, \*\*IMRAM Tohoku University,

\*\*\*IMR Tohoku University, \*\*\*\*Fukuda Crystal Laboratory)

### 背景

Fe-Ga 合金の逆磁歪効果を利用した振動発電は、身の回りの振動から数ミリワットの電力を高効率に発電できるため、IoT (Internet of Things) デバイスを駆動させるためのメンテナンスフリー小型電源としての活用が期待されている<sup>1,2)</sup>。このデバイスでは、U字型フレームに Fe-Ga 合金を貼り付けた状態でコイルを巻き付け、永久磁石でバイアス磁場を印加する。固定端に振動を加えると、U字部が支点となり、もう一方の自由端が強く振動する。振動により Fe-Ga 合金に引張りおよび圧縮応力が加わると逆磁歪効果によりコイルを貫く磁束が変化するため電磁誘導により誘導起電力が生じる。本研究では、振動発電機構の解明に向けて、U字型デバイスに搭載した状態で Fe-Ga 合金単結晶の磁区観察を行った。

### 実験方法

Czochralski 法により作製した大型 Fe-Ga 合金単結晶インゴットから、板面が(001)面および長手方向が[010]方向の板状試料を切り出した後、機械研磨および電解研磨を施した。振動による応力が[010]方向と平行に加わるように板状試料を U字型フレームに貼り付けた。磁区観察には Faraday 効果を利用した磁気フィールド可視化システムを用いた。

### 実験結果

U字型振動発電デバイスへの(a)搭載前および(b)搭載後における Fe-Ga 合金単結晶の磁区観察結果を図 1 に示す。デバイス搭載前において、Fe-Ga 合金単結晶は試料全面において微細で複雑な磁区構造を示す。デバイス搭載後においても、Fe-Ga 合金単結晶は自由端側では微細で複雑な磁区構造を示す。一方、支点側では[010]方向に平行な縞状構造を示す。Kerr 効果顕微鏡を用いた Fe-Ga 合金単結晶の磁区観察により、 $\langle 100 \rangle$  方向と平行に引張り応力を印加すると、印可応力を緩和するように磁区構造は変化して、引張り方向に平行な磁化方向の磁区および直線的な  $180^\circ$  磁壁で構成された類似の縞状構造が形成することが報告されている<sup>3)</sup>。つまり、デバイス搭載後の支点側での縞状磁区の形成は引張りの残留応力の発生を意味する。Fe-Ga 合金単結晶をデバイスに搭載するために U字型フレームに貼り付けると残留応力が生じて、磁区構造は不均一な状態となることが明らかになった。

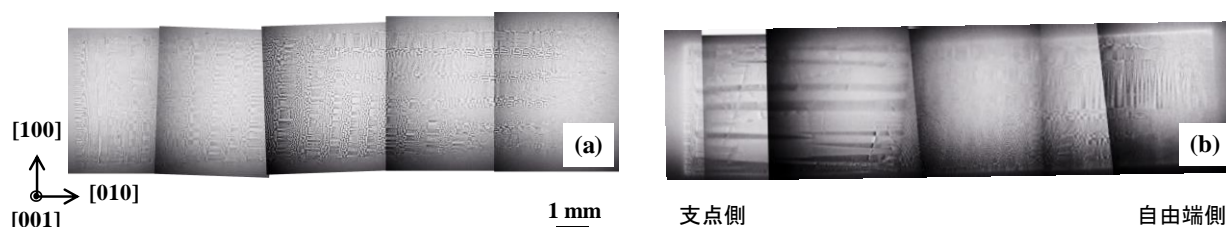


Fig. 1 U字型振動発電デバイスへの(a)搭載前および(b)搭載後の Fe-Ga 合金単結晶の(001)面の磁区構造。

### 参考文献

- 1) T. Ueno and S. Yamada, IEEE Trans. Magn., **47** (2011) 2407.
- 2) 上野敏幸, 日本 AEM 学会誌, 26 (2018) 185.
- 3) S. Fujieda, S. Asano, S. Hashi, K. Ishiyama, T. Fukuda and S. Suzuki, J. Appl. Phys., **124** (2018) 233901.

## 軟 X 線 MCD 顕微分光による熱間加工磁石の磁化過程評価

竹内誠<sup>1</sup>, 蓬田貴裕<sup>1</sup>, 菊池伸明<sup>1</sup>, 岡本聡<sup>1,2</sup>, 北上修<sup>1</sup>,  
豊木研太郎<sup>2,3,\*</sup>, 小林慎太郎<sup>2,3</sup>, 小谷佳範<sup>3</sup>, 中村哲也<sup>2,3</sup>, 服部篤<sup>4</sup>, 日置敬子<sup>5</sup>  
(<sup>1</sup>東北大, <sup>2</sup>ESICMM, NIMS, <sup>3</sup>JASRI, <sup>4</sup>(株)ダイドー電子, <sup>5</sup>大同特殊鋼(株)), \*(現)大阪大

Magnetization reversal process of hot-deformed Nd-Fe-B magnets

using soft X-ray magnetic circular dichroism microscopy

M. Takeuchi<sup>1</sup>, T. Yomogita<sup>1</sup>, N. Kikuchi<sup>1</sup>, S. Okamoto<sup>1,2</sup>, O. Kitakami<sup>1</sup>,

K. Toyoki<sup>2,3,\*</sup>, S. Kobayashi<sup>2,3</sup>, Y. Kotani<sup>3</sup>, T. Nakamura<sup>2,3</sup>, A. Hattori<sup>4</sup>, and K. Hioki<sup>5</sup>

(<sup>1</sup>Tohoku University, <sup>2</sup>ESICMM, NIMS, <sup>3</sup>JASRI, <sup>4</sup>Daido Electronics Co., Ltd., <sup>5</sup>Daido Steel Co., Ltd.),

\*Present : Osaka University

**はじめに** 熱間加工 Nd-Fe-B 磁石 (HD 磁石) は高い  $c$ -軸配向性, 微細な結晶粒 (~300 nm) を有しており, 粒界での磁壁ピンニングが保磁力機構の主要因であることが分かっている [1,2]. 本磁石の磁化過程を評価するためには Kerr 顕微鏡では空間分解能が十分でなく, 磁気力顕微鏡では探針磁気モーメントの反転や磁場中測定が難しいなどの問題がある. また表面研磨によるダメージの影響も無視できない. 一方, SPring-8 BL25SU で開発された軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) 顕微分光装置では, 超真空雰囲気中での試料破断によるダメージフリー表面での観察が可能であり, また空間分解能は 90 nm と HD 磁石の粒径より十分に小さく, かつ超電導磁石で磁場中測定が可能である [3]. したがって, HD 磁石の各粒界でのピンニング磁場のマッピング評価や, その解析による粒界での交換結合評価が可能となることが期待できる. 本研究では, 磁気特性の異なる HD 磁石に対して XMCD イメージングによる磁化過程評価を行った結果を報告する.

**実験方法** 残留磁化 1.3 T, 保磁力 2.0 T を示す HD 磁石は  $0.5 \times 0.5 \times 5 \text{ mm}^3$  に加工したピラー形状 (長軸 //  $c$ -軸) とし, 超高真空雰囲気中で約半分の長さに破断した試料を磁場範囲 3T ~ -3T で XMCD イメージング測定を行った. XMCD イメージング測定後に Ta 10 nm をコートし, FE-SEM による表面構造観察を行い, XMCD 像と重ね合わせるにより, 粒界位置の同定ならびピンニング磁場分布の評価を行った.

**実験結果** Fig. 1 に示す HD 磁石の残留初磁化曲線から, 0~1.0 T および 1.5~2.0 T の範囲で磁化率が高くなっており, 2 段階の磁化過程をとっていることが分かる. 一般的には 1 段階目が熱消磁状態での多磁区粒子, 2 段階目が粒界での磁壁ピンニングによるものと考えられる. Fig. 2 および Fig. 3 は XMCD 像と粒界トレースを重ねたものであり, それぞれ熱消磁状態ならびに 1.5 T 印加の結果である. 粒径は平均で 260 nm 程度あり, 消磁状態の磁区幅は平均で 0.7  $\mu\text{m}$  程度であった. 磁区幅方向に 2~3 個の粒子が含まれており, 熱消磁状態での多磁区粒子は当初の予想ほど多くは見えない. 2 段階目の磁化過程に相当する 1.5 T では, 多くの磁壁が粒界でピンニングしている様子が確認できるが, 一部, 粒内で存在している磁壁も確認できる.

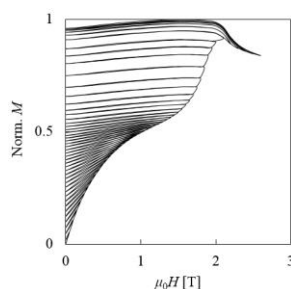


Fig. 1 Remanent initial magnetization curve of the HD magnet.

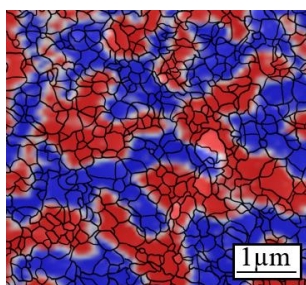


Fig. 2 XMCD image of thermally demagnetized state of the HD magnet.

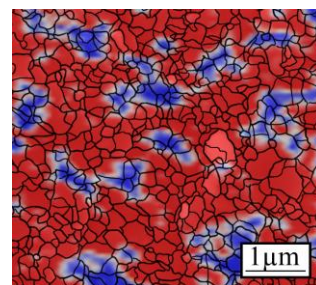


Fig. 3 XMCD image of the HD magnet after applying a magnetic field of 1.5 T.

**謝辞** 文科省「物質・デバイス領域研究アライアンス」及び元素戦略磁性材料研究拠点の支援の下で行われた.

### 参考文献

- [1] J. Liu *et al.* Acta Mater., **82**, 336 (2014). [2] Okamoto *et al.* J. Appl. Phys. **118**, 223903 (2015).  
[3] Y. Kotani *et al.*, J. Synchrotron Radiat. **25**, 1444 (2018).

## 中性子回折による磁気冷凍材料 $R_5Pd_2$ ( $R = Ho, Tb$ ) の短距離秩序

北澤英明<sup>1</sup>、河村幸彦<sup>2</sup>、L. Keller<sup>3</sup>、寺田典樹<sup>1</sup>、鈴木博之<sup>1</sup>、間宮広明<sup>1</sup>、A. Dönni<sup>1</sup>、S. Lee<sup>4</sup>、目時直人<sup>5</sup>、金子耕士<sup>5</sup>、井川直樹<sup>5</sup>

(<sup>1</sup>物材機構<sup>1</sup>、<sup>2</sup>CROSS 東海<sup>2</sup>、<sup>3</sup>PSI<sup>3</sup>、<sup>4</sup>KAERI<sup>4</sup>、<sup>5</sup>原子力機構<sup>5</sup>)

Short-range ordering of magnetic refrigerant materials  $R_5Pd_2$  ( $R = Tb, Ho$ ) by neutron diffraction

H. Kitazawa<sup>1</sup>, Y. Kawamura<sup>2</sup>, L. Keller<sup>3</sup>, N. Terada<sup>1</sup>, H. S. Suzuki<sup>1</sup>, H. Mamiya<sup>1</sup>, A. Dönni<sup>1</sup>, S. Lee<sup>4</sup>, N. Metoki<sup>5</sup>, K. Kaneko<sup>5</sup>, N. Igawa<sup>5</sup>

(<sup>1</sup>NIMS, <sup>2</sup>CROSS-Tokai, <sup>3</sup>PSI, <sup>4</sup>KAERI, <sup>5</sup>JAEA)

### はじめに

水素は新しいエネルギーキャリアとなり得る候補の一つとして注目されている。水素大量消費社会の実現のためには、従来よりも安価かつ安全に供給するための水素液化技術として、磁気冷凍による液化技術が期待されている。そのためには、液化に必要な温度領域 (77K-20K) でより大きな磁気エントロピー変化を示す材料開発が求められている。

立方晶  $Dy_5Pd_2$  型結晶構造を持つ  $Ho_5Pd_2$  は、反強磁性体 ( $T_N = 28K$ ) であるにもかかわらず、水素の沸点 20K に近い 34 K で非常に大きな磁気熱量効果 (MCE) があるとの興味深い報告が Samanta<sup>1)</sup> によってなされた。我々は  $Ho_5Pd_2$  の磁気構造に興味を持ち、以前、JRR-3 に設置された熱中性子を使った粉末中性子回折実験を行った。 $Ho_5Pd_2$  は  $T_g (=T_N)$  以上から  $\mathbf{k} = [0.18, 0.18, 0.18]$  の不整合伝搬ベクトルを持った秩序が発達しつつも、低温 5K まで長距離秩序を持たないグラス秩序を取っている事が示唆された。今回、より長周期の情報を得るため、スイス PSI 中性子実験施設 SINQ に設置された冷中性子回折計 DMC を用いて、参照物質  $Tb_5Pd_2$  ( $T_g = 70K$ ) 多結晶試料の回折パターンの温度変化を測定した。

### 実験方法

中性子回折実験は、SINQ (スイス PSI) の冷中性子回折計 DMC ( $\lambda = 4.507 \text{ \AA}$ ) で行われた。アーク炉で溶解後、800°C で 100 時間程度真空焼鈍された多結晶体を粉末化した試料が実験で用意された。

### 実験結果

図 1 に 1.5 K ~ 70 K の温度範囲における中性子粉末回折パターンを示す。90 deg 以上に観測された鋭いピークは、核散乱からの回折パターンである。 $T_g = 28K$  よりも遙かに高い 70K から温度が下降するに従って、低角の 5deg 付近に  $\mathbf{k} = [\delta, \delta, \delta]$  ( $\delta = 0.18$ ) の幅広いピークが発達して行く様子が観測された。また、 $\mathbf{k} = [1, 1, 1]$  のサイドの  $\mathbf{k} = [1 \pm \delta, 1 \pm \delta, 1 \pm \delta]$  にも幅の広く弱いピークも観測された。 $\mathbf{k} = [\delta, \delta, \delta]$  のピークの積分強度を温度の関数としてプロットすると  $T_g$  から低温に向かって急激に増加する事がわかった。

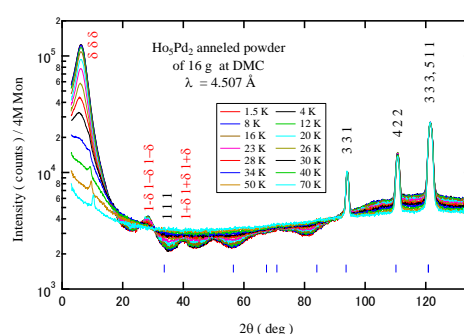


Fig. 1 Temperature dependence of neutron powder patterns of  $Ho_5Pd_2$ .

### 謝辞

本研究は、JST 未来社会創造事業「磁気冷凍技術による革新的水素液化システムの開発」(課題 ID: 18077503) の一環として実施しました。

### 参考文献

- 1) T. Samanta, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 082511 (2007).

## Mn 基ホイスラー合金 $Mn_2CoGa$ の磁氣的性質と原子配列

梅津理恵<sup>1,2,3</sup>、斉藤耕太郎<sup>4</sup>、小野寛太<sup>5</sup>、石垣徹<sup>6</sup>、辻川雅人<sup>2,3,7</sup> 白井正文<sup>2,3,7</sup>  
 (<sup>1</sup>東北大金研、<sup>2</sup>東北大 CSRN、<sup>3</sup>東北大 CSIS、<sup>4</sup>ポール・シェラー研、  
<sup>5</sup>高エネ研、<sup>6</sup>茨城大、<sup>7</sup>東北大通研)

Magnetic properties and atomic configuration of  $Mn_2CoGa$  in Mn-based Heusler alloy  
 R.Y. Umetsu<sup>1,2,3</sup>, K. Saito<sup>4</sup>, K. Ono<sup>5</sup>, T. Ishigaki<sup>6</sup>, M. Tsujikawa<sup>2,3,7</sup>, M. Shirai<sup>2,3,7</sup>  
 (<sup>1</sup>IMR, Tohoku Univ., <sup>2</sup>CSRN, Tohoku Univ., <sup>3</sup>CSIS, Tohoku Univ.,  
<sup>4</sup>Paul Scherrer Institut, <sup>5</sup>KEK, <sup>6</sup>Ibaraki Univ., <sup>7</sup>RIEC, Tohoku Univ.)

### はじめに

$Mn_2CoAl$  ホイスラー合金が  $Hg_2CuTi$  型構造の原子配列をしている場合に、スピンギャップ半導体型 (SGS-type) の特異な電子状態を有することが第一原理計算より示唆され<sup>1,2</sup>、注目されている。しかしながら、Mn-Co-Al 三元系状態図によると、1273 K 以下では  $Mn_2CoAl$  は 2 相領域にあり<sup>3</sup>、相分離のため単相を得にくいことが想定される。そこで、本研究では関連物質として  $Mn_2CoGa$  ホイスラー合金の試料を作製して相状態を確認し、中性子粉末回折測定より原子配列を決定し、それをもとに電子状態の計算を行った。

### 実験方法

$Mn_2CoGa$  の多結晶試料は高周波溶解にて作製し、1173 K にて 1 日間の溶体化熱処理を施した後水中に焼入れし、773 K にて規則化のための熱処理を行った。規則-不規則相変態温度を調べるために示差走査熱量 (DSC) 測定を行い、磁化測定は試料振動型磁力計 (VSM) 及び SQUID 磁力計を用いて行った。粉碎した粉末試料は歪除去の熱処理を施し、J-PARC に設置してある茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) を用いて飛行時間法 (TOF) により行い、解析には FullProf を用いた<sup>4</sup>。

### 実験結果

VSM より得た熱磁化曲線より  $Mn_2CoGa$  合金のキュリー温度は約 740 K であることが分かり、DSC 曲線において規則-不規則変態に伴うとみられる反応が約 1050 K において観測された。5 K における磁化曲線のアロットプロットから算出した自発磁化の値は  $2.0 \mu_B/f.u.$  である。

図に、 $Mn_2CoGa$  の室温で測定を行った粉末中性子回折パターンを示す<sup>5</sup>。  $I_{cal.}$  は FullProf を用いて得た回折パターンを示し<sup>3</sup>、  $I_{cal.} - I_{exp.}$  は実験で得たパターンとの差を示す。  $Hg_2CuTi$  型原子配列を仮定した場合より、Mn と Co 原子がランダムに配列した  $L2_{1b}$  型構造とした場合のほうが R-値は低く、解析より得られた磁気モーメントの値も、理論計算値や磁化測定で得られた自発磁化の値に近いことが判明した。この原子配列は、HAADF-STEM 像観察による結果と対応している<sup>6</sup>。  $L2_{1b}$  型原子配列の  $Mn_2CoGa$  に対してコヒーレントポテンシャル近似を用いて第一原理計算を行ったところ、SGS-type 電子状態は有しないものの、ダウンスピンサイドのフェルミ面近傍に擬ギャップが形成され、比較的スピン分極率の高い電子状態であることが分かった。

### 参考文献

- 1) G. D. Liu *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 014424 (2008).
- 2) S. Ouardi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 100401 (2013).
- 3) R. Kainuma *et al.*, J. Alloys Compd. **269**, 173 (1998).
- 4) R. Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
- 5) R.Y. Umetsu *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **31**, 065801 (2019).
- 6) K. Minakuchi *et al.*, J. Alloys Compd. **645**, 577 (2015).

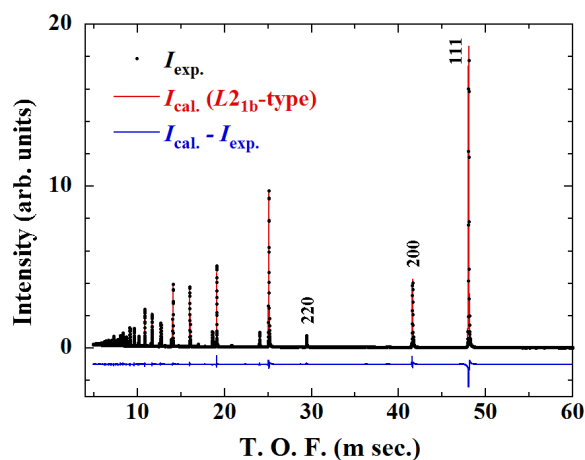


Figure Powder neutron diffraction pattern of  $Mn_2CoGa$  Heusler alloy obtained at room temperature, together with the calculated pattern as the  $L2_{1b}$ -type structure.



## 垂直磁化膜の X 線磁気線二色性と四極子モーメントの導出

岡林潤<sup>1</sup>、飯田裕希<sup>2,3</sup>、Qingyi Xiang<sup>2</sup>、介川裕章<sup>2</sup>、三谷誠司<sup>2,3</sup> (<sup>1</sup>東大理, <sup>2</sup>NIMS, <sup>3</sup>筑波大)

X-ray magnetic linear dichroism in perpendicular magnetized films and estimation of quadrupole moments

Jun Okabayashi<sup>1</sup>, Yuki Iida<sup>2,3</sup>, Qingyi Xiang<sup>2</sup>, Hiroaki Sukegawa<sup>2</sup>, and Seiji Mitani<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>The University of Tokyo, <sup>2</sup>NIMS, <sup>3</sup>University of Tsukuba

### Introduction

X 線磁気円二色性(XMCD)は、放射光の左右円偏光の差分として定義され、総和則を用いた解析からスピンと軌道磁気モーメントを導出できる有力な手法である。入射角度 $\theta$ 依存性から軌道磁気モーメントの異方性を議論できる。また、スピン磁気モーメントを正確に求めることは難しく、磁気双極子項  $m_T$  (四極子成分) が消失する  $3\cos^2\theta - 1 = 0$  となる  $54.7^\circ$  傾けた配置にてスピン磁気モーメントのみが求められる。一方、放射光の水平・垂直の直線偏光を用いた X 線磁気線二色性(XMLD)は、スペクトル解析から磁気異方性定数  $K$  及び四極子モーメント  $Q_{zz}$  を算出できる手法である。具体的には、以下の総和則により算出される[1,2]。

$$K = \frac{\xi n_h \Delta I_{L3} - 2\Delta I_{L2}}{2A \frac{I_{L3} + I_{L2}}{I_{L3} + I_{L2}}}$$

$$\langle Q_{zz} \rangle = \frac{l(2l-1)n_h \Delta I_{L3} + \Delta I_{L2}}{2 \frac{I_{L3} + I_{L2}}{I_{L3} + I_{L2}}}$$

ここで、 $I$  と  $\Delta I$  はそれぞれ XAS, XMLD 強度を表す。 $\xi$  はスピン軌道結合定数、 $n_h$  は 3d 空準位数、 $l$  は軌道角運動量を表す。 $A$  は幾何学的配置による係数である。面内磁気異方性を有する試料であれば、面内磁化と縦横直線偏光の電場ベクトルとの相互作用の有無により、XMLD シグナルが得られる。一方、垂直磁気異方性を有する場合の XMLD は今までに行われていない。そこで今回、残留磁化状態での垂直磁化試料の XMLD の計測手法を開発した。これにより、XMLD から算出した垂直磁気異方性エネルギーを評価し、四極子モーメントについて XMCD から算出される値と比較検討することを目的とする。

### Results

垂直磁気異方性を示す試料にて、ゼロ磁場にて残留磁化がおおよそ飽和磁化と同じ場合には、残留磁化状態にて  $60^\circ$  の斜入射配置にて放射光の水平方向、垂直方向の電場ベクトルでのスペクトルを測定することで XMLD シグナルが得られることが判った。これは試料と放射光の入射角を変えずに異方性エネルギーを算出できることになる。一例として、 $1.2 \text{ MJ/m}^3$  の垂直磁気異方性エネルギーを有する Fe/MgO 界面において XMLD スペクトルを計測し、総和則を用いることで異方性エネルギーを評価した。上式を用いた解析では、異方性エネルギーは  $500 \text{ } \mu\text{eV}$  となり、これは Fe/MgO 界面の垂直磁気異方性に相当する。光と磁気が結合する正確な配置にはならないが、 $\sqrt{3}/2$  倍により補正される。これは角度依存 XMCD から求めた値とおおよそ一致し[3]、XMLD の有用性が示された。

磁気双極子モーメント  $m_T$  は、 $m_T = -Q_{zz} S$  の関係により四極子成分  $Q_{zz}$  と関連する。XMCD の角度依存性からも  $m_T$  を導出し、 $Q_{zz}$  について議論できる。一方、XMLD と総和則から  $Q_{zz}$  を算出し比較した。Fe/MgO 界面では、 $Q_{zz}$  は有限ではあるが値は極めて小さく、磁気異方性の起源に  $m_T$  の寄与は極めて小さく、軌道磁気モーメントの異方性から説明できることも判った。

### References

- [1] P. Carra et al., Physica B **192**, 182 (1993).
- [2] S.S. Dhesi et al, Appl. Phys. Lett. **80**, 1613 (2002).
- [3] J. Okabayashi et al., Appl. Phys. Lett. **105**, 122408 (2014).

## TbCo アモルファス垂直磁化膜の磁化反転挙動の温度変化

原子秋乃、櫻井浩、劉小晰\*、馬闌\*、鈴木宏輔、星和志、辻成希\*\*、櫻井吉晴\*\*、  
安居院あかね\*\*\*

(群馬大、\*信州大、\*\*JASRI、\*\*\*QST)

Temperature dependence of the magnetization switching behavior for a TbCo amorphous perpendicular  
magnetic anisotropy film

A. Harako, H. Sakurai, X. Liu\*, C. Ma\*, K. Suzuki, K. Hoshi, N. Tsuji\*\*, Y. Sakurai\*\*,  
and A. Agui\*\*\*

(Gunma Univ, \*Shinshu Univ., \*\*JASRI, \*\*\*QST)

### はじめに

磁気抵抗メモリ(MRAM)等のスピントロニクスデバイスあるいは磁気ストレージメディアにおいて、希土類遷移金属アモルファス合金の垂直磁気異方性の利用の研究が進められており、反転磁場の制御を目的とした磁化反転挙動解明の研究が求められている。

これまで我々は磁気コンプトン散乱を利用したスピン・軌道選択磁化曲線、あるいは元素選択磁化曲線の測定法を開発し<sup>1-3)</sup>、 $Tb_xCo_{100-x}$  アモルファス垂直磁化膜の磁化反転挙動の組成依存性を報告してきた<sup>4)</sup>。その結果、スピン・軌道磁気モーメントあるいは Tb・Co 磁気モーメントの磁化反転挙動は同一であることをみいだした。そこで磁化反転挙動の温度依存性について調べることにした。

### 実験方法<sup>1-4)</sup>

$Tb_xCo_{100-x}$  ( $x=12, 14, 16, 18, 20, 22$ ) 膜を Al 基板上に DC スパッタリング法で作製した。EPMA で組成を確認した。XRD によりアモルファス構造を確認した。SQUID 磁力計を用いて全磁化曲線を求めた。Spring-8 BL08W にて磁気コンプトン散乱実験を行い、スピン選択磁化曲線 (SSMH) を求め、全磁化曲線と SSMH の差より軌道選択磁化曲線 (OSMH) を求めた。また磁気コンプトンプロファイルを解析して Tb、Co 磁気モーメントの元素選択磁化曲線を求めた。

### 実験結果

Fig.1 は全磁気モーメントの飽和磁化の組成・温度依存性を示す。全磁気モーメントでは室温で  $x=17$  近傍に磁化がゼロとなる磁気補償が観測され、磁気補償組成は温度の低下とともに Co リッチ側に移動した。元素選択磁化曲線の解析から、磁気補償組成より Co リッチ側では Co 磁気モーメントが磁場の方向を向き、Tb リッチ側では Tb 磁気モーメントが磁場の方向を向いていた。軌道磁気モーメントは Tb 磁気モーメントの挙動に対応していた。

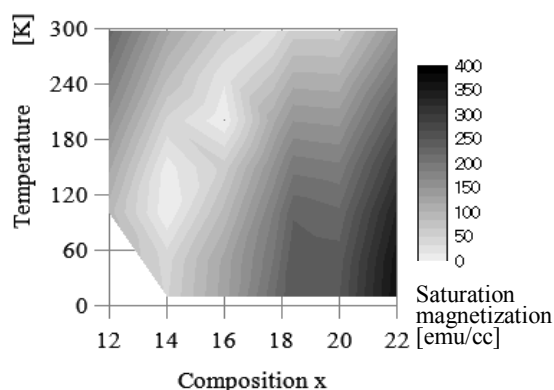


Fig.1 Temperature and composition dependence of saturation magnetization

### 参考文献

- 1) A. Agui et al., J. Synchrotron Rad. 17 (2010) 321,
- 2) A. Agui et al., APEX 4 (2011) 083002.
- 3) A. Agui et al., J. Appl. Phys., 114 (2013) 183904.
- 4) A. Agui et al., Mater. Res. Express, 4 (2017) 106108.

## フレキシブル基板上 Co 薄膜の面内二軸引張歪みによる垂直磁気異方性制御

松本啓岐<sup>1,2</sup>、太田進也<sup>1,2</sup>、小山知弘<sup>2,3</sup>、千葉大地<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup>東大物工、<sup>2</sup>阪大産研、<sup>3</sup>阪大 CSRN)

Control of perpendicular magnetic anisotropy of Co thin films formed on a flexible substrate using an in-plane biaxial tensile strain technique

H. Matsumoto<sup>1,2</sup>, S. Ota<sup>1,2</sup>, T. Koyama<sup>2,3</sup>, D. Chiba<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup>The Univ. of Tokyo, <sup>2</sup>ISIR, Osaka Univ., <sup>3</sup>CSRN, Osaka Univ.)

### はじめに

柔らかい有機フィルム上へ製膜した強磁性体薄膜の磁化方向は%オーダーの巨大な一軸引っ張り歪みにより制御可能なことが知られている<sup>1,2</sup>。一方で、一軸引っ張り歪みを加えると、それと垂直な向きに圧縮歪みも生じる(ポアソン効果)。fcc(111)配向した Co 薄膜では、面直方向へ圧縮歪みを加えることにより垂直磁気異方性の誘起が期待される<sup>3</sup>。しかし、一軸引っ張り歪みでは面内方向へ誘起される磁気異方性の方が大きく、この効果が十分に確かめられてこなかった<sup>1,4</sup>。本研究では、面内に二軸引っ張り歪みを印加する手法を用いて面直方向にのみ圧縮歪みを加え、Co 薄膜の磁化容易軸を面内から面直方向へスイッチすることに成功した。

### 実験方法

Ta/Pd(2.0nm)/Co(0.9nm)/Pd(2.0nm)という構造をフレキシブルなポリエチレンナフタレート基板上へ直接スパッタ製膜した。フォトリソグラフィとアルゴンイオンミリングによってホールバー形状へ加工し、ホールバーが中心に来るようにして基板を十字型に切り出した。十字基板の四方をつかみ治具で押さえ、治具の間隔を自動制御することで二軸方向へ加える引っ張り歪みの量 $\varepsilon$ を調節した。こうして加えた異なる歪み量に対して、面直方向へ磁場を掃引しながら異常ホール抵抗値ループの測定を行った。

### 実験結果

Figure に、加えた二軸歪み量を $\varepsilon = 0.0\%$ ,  $0.5\%$ ,  $1.0\%$ としたそれぞれの場合についての異常ホール抵抗値ループの測定結果を示した。歪みを加えていない場合( $\varepsilon = 0.0\%$ )、ループ形状は印加磁場に対して直線的であり、試料が面内容易であることを示している。 $\varepsilon = 0.5\%$ へ歪み量を増加させると面直方向への飽和磁界が減少しているのがわかる。これは、二軸引っ張り歪みが Co 薄膜へ垂直磁気異方性を誘起していることを示している。 $\varepsilon = 1.0\%$ とした場合には角型のヒステリシス曲線が得られており、二軸引っ張り歪みによって磁化容易軸が面直方向へ変化したことを表している。この面内方向から面直方向への磁化容易軸の歪みによる変化は、Co に接する二つの Pd 層の片方または両方を Pt 層へ置換した試料においても同様に観測された。

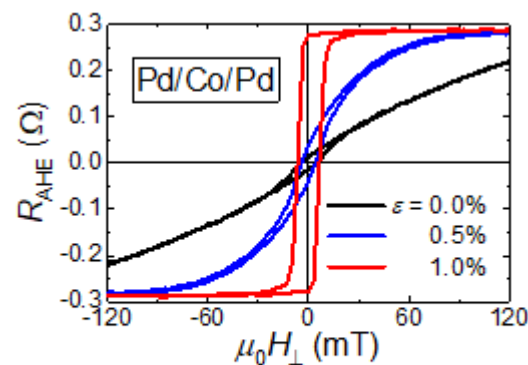


Figure: The result of anomalous Hall measurements under 0.0%, 0.5%, 1.0% biaxial tensile strain.

### 参考文献

- 1) S. Ota *et al.*, Appl. Phys. Express. **9** (2016) 043004.
- 2) R. Asai *et al.*, J. Appl. Phys. **120** (2016) 083906.
- 3) H. Takahashi *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **126** (1993) 282.
- 4) S. Ota *et al.*, Nat. Electron. **1** (2018) 124.

## ピエゾエレクトロニック磁気トンネル接合の圧力印加構造の評価

浦下 宗輝, 北川 涼太, 小野澤 隼, スタットラー 嘉也, 春本 高志\*, 史 蹟\*,  
中村 吉男\*, 高村 陽太, 中川 茂樹

(東京工業大学 工学院 電気電子系, \*東京工業大学 物質理工学院 材料系)

Characterization of the pressurized structure of piezo-electric magnetic tunnel junctions

S. Urashita, R. Kitagawa, H. Onozawa, Y. Stutler, T. Harumoto\*, J. Shi\*,

Y. Nakamura\*, Y. Takamura, S. Nakagawa

(Dept. of Electrical and Electronic Eng., Sch. of Eng., Tokyo Inst. of Tech., \*Dept. of Materials Science and Eng., Sch. of Materials and Chemical Tech., Tokyo Inst. of Tech.)

### はじめに

我々の研究グループが提案するピエゾエレクトロニック磁気トンネル接合(PE-MTJ)<sup>1,2)</sup>は、超磁歪材料でフリー層を構成した MTJ とその周囲に形成された圧電体及びリング上の電極による圧力印加構造から成る不揮発性メモリ素子である。この PE-MTJ の磁化反転時には、圧電体により MTJ に圧力を印加し磁化反転のためのエネルギーバリアを下げる応力アシストが可能であり、従来の MTJ より劇的に小さな電流密度で磁化反転が行える。この PE-MTJ を実現するためには、圧力印加構造の動作検証を行う必要があり、これまでに我々のグループでは PE-MTJ の MTJ 部分を W/SmFe<sub>2</sub>/W の単純な 3 層構造で置き換えた試料において、圧電体に電圧印加することで磁化特性の変化を確認した<sup>3)</sup>。本研究では圧電体への印加電圧と磁化特性の関係をより詳細に調べ、評価を行ったので報告する。

### 実験方法

Fig. 1 に作製した圧力印加構造を示す。試料は W/SmFe<sub>2</sub>/W の 3 層構造から成る直径 10 μm の円柱とその周りに形成した圧電体 AlN 及び AlN の上下に作製したリング上の電極から構成される。3 層構造は対向ターゲット式スパッタ法を用いて熱酸化 Si 基板上に成膜した。AlN<sup>4)</sup>は室温で反応性スパッタ法で成膜した。試料の微細加工にはフォトリソグラフィ技術やイオンミリング装置などを用いた。圧力印加時の磁化特性は振動試料型磁力計(VSM)を用いて評価した。また、この VSM の測定において十分なシグナル強度を得るために、1 試料につき円柱を約 10 万個集積した。

### 実験結果

Fig. 2 に圧力印加構造中の SmFe<sub>2</sub> 円柱の磁化特性を示す。圧電体に電圧を印加することで、僅かに磁化特性が変化した。これは、圧力印加構造から発生した圧力により逆磁歪効果を通じて SmFe<sub>2</sub> の磁気異方性が変化したことを示している。また、電圧に比例した圧力が印加されていることを確認した。以上より、PE-MTJ の実現に向けた圧力印加構造において磁化特性の変化を確認した。

### 謝辞

本研究の一部は東芝メモリ株式会社の資金援助を受けた。本研究の一部は、文部科学省のナノテクノロジープラットフォームの支援を受けて実施された。本学菅原聡准教授に感謝します。

### 参考文献

- 1) S. Sugahara, *et al.*: 2017 IEEE S3S, 1 (2017).
- 2) Y. Takamura, *et al.*: *Solid-State Electronics*, **128**, 194 (2017).
- 3) 北川 涼太他: 粉体粉末冶金協会第 123 回講演大会, 1-32A (2018).
- 4) T. Harumoto, *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **113**, 084306 (2013).

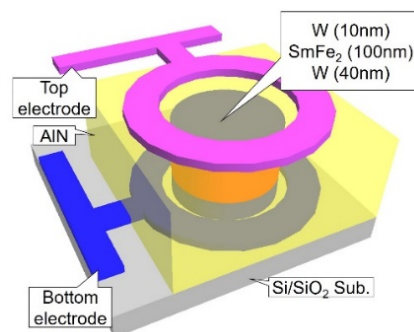


Fig. 1. Schematic of a sample structure

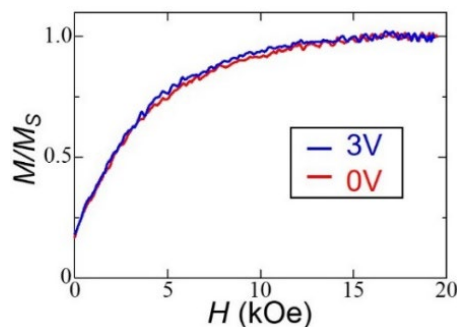


Fig. 2. Demagnetization curves for the SmFe<sub>2</sub> pillars

# Fe系二元合金薄膜における面内および面直ダンピングの比較

遠藤恭, Nguyen Thi Van Anh, 川邊泰之, 島田寛 (東北大学)

Comparison Between In-plane Damping and Out-of-plane Damping in Fe Binary Alloy Thin Films

Y. Endo, T. V. A. Nguyen, Y. Kawabe, Y. Shimada (Tohoku Univ.)

## はじめに

強磁性共鳴 (Ferromagnetic Resonance: FMR) 測定は, バルクや薄膜からなる強磁性材料のダンピング定数 ( $\alpha$ ) を評価できる計測法の1つである<sup>1)</sup>. 近年, ベクトルネットワークアナライザ (VNA) と高周波伝送線路を組み合わせたブロードバンド強磁性共鳴 (Broadband FMR: B-FMR) 測定法が広く利用されている<sup>2-4)</sup>. FMR測定法では, 試料面に対する外部磁界の印加方向によって磁化の不均一モードの発生の有無が指摘されているものの, B-FMR測定法に限ってはその詳細について幅広い材料を用いて比較検討した例はほとんどない. 本研究では, Fe系二元合金 (Fe-M) を磁性薄膜材料として選択し, Fe-M薄膜における面内および面直ダンピングをB-FMR測定法により評価し, 比較検討を行った.

## 実験方法

10 nm厚のFe-M (M=Ni, Si, Co, Ga) 薄膜を, ガラス基板上にDCマグネトロンスパッタを用いて作製した. これらの薄膜の組成分析はEDXを用いて行った. 作製した薄膜の動的磁気特性に関しては, 試料の膜面平行に外部磁界を印加する場合には電磁石 (最大3 kOe) を, また試料の膜面垂直に外部磁界を印加する場合には超伝導マグネット (最大90 kOe) を, それぞれ用いてVNAと伝送線路を組み合わせたB-FMR測定法を用いて評価した. なお, 測定はすべて室温で行った. また, これらの薄膜の他の特性の詳細は他の文献に記載済みである<sup>4,5)</sup>.

## 結果および考察

表1に, Fe-M (M=Ni, Si, Co, Ga) 薄膜における有効飽和磁化, 面内および面直ダンピングを示す. 有効飽和磁化に関しては, 面内方向の場合, VSMを用いて評価した飽和磁化値 ( $4\pi M_s$ ) に比べて高くもしくは低くなった. この原因は表面磁気異方性の大きさによるものと考えられる. また, 面直方向の場合, VSMによる  $4\pi M_s$  とほぼ一致している. 一方, ダンピングに関しては, M=Niの場合には, 試料の膜面に対する外部磁界の印加方向によらずほぼ面内ダンピングと面直ダンピングの値はほぼ同程度であり, 材料固有のダンピングが観測できることを示している. 一方で, M=Si, Co, Gaの場合には, 膜面に対する外部磁界の印加方向に依存し, 面内ダンピングが面直ダンピングに比べて2~5倍高くなった. この原因は, 膜面平行に外部磁界を印加する場合2-マグノン散乱もしくは異方性分散などの磁氣的な不均一性による不均一モードが発生することによるものと考えられる. 以上のように, 材料によって外部磁界の印加方向を慎重に選択する必要があることを示唆している.

## 謝辞

本研究の一部は, 東北大学先端スピントロニクス研究開発センター, 東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター, 東北大学国際集積エレクトロニクス開発センターおよび情報ストレージ推進機構 (ASRC) の支援のもとで行われた. また, 本研究の一部は, 科研費基盤研究 (B) (No. 17H03226) の補助のもとで行われた.

**参考文献** 1) J. H. E. Griffiths, Nature 148, 670 (1946)., 2) G. Counil et al., JAP 95, 5646 (2004)., 3) M. Toda et al., JMSJ 31, 435 (2007)., 4) Y. Endo et al., JAP 109, 07D336 (2011)., 5) Y. Kawabe et al., TMSJ 3, 34 (2019) 他.

Table 1 Comparison between in-plane and out-of-plane dynamics for Fe-M binary alloy films.

Materials (Fe-M)	Fe-Ni (Fe <sub>22</sub> Ni <sub>78</sub> ) (M=Ni)	Fe-Si (Fe <sub>87</sub> Si <sub>13</sub> ) (M=Si)	Fe-Co (Fe <sub>88</sub> Co <sub>12</sub> ) (M=Co)	Fe-Ga (Fe <sub>76</sub> Ga <sub>24</sub> ) (M=Ga)
$4\pi M_{s, //}$ [kG] in case of external magnetic field // film plane	12.64	13.40	17.36	11.18
$4\pi M_{s, \perp}$ [kG] in case of external magnetic field $\perp$ film plane	10.04	15.04	23.24	13.93
$4\pi M_s$ [kG] by VSM	10.38	15.05	19.86	14.61
In-plane damping ( $\alpha_{//}$ ) in case of external magnetic field // film plane	0.00626	0.01082	0.03321	0.02600
Out-of-plane damping ( $\alpha_{\perp}$ ) in case of external magnetic field $\perp$ film plane	0.00641	0.00545	0.00722	0.00741

# MOD法により作製したBi:YIG/Pt熱電変換デバイスの スピンゼーベック電圧と表面構造に及ぼす熱処理の効果

高橋優太、高瀬つぎ子、山口克彦  
(福島大)

Annealing effect of spin Seebeck voltage and surface structure of  
Bi:YIG/Pt thermoelectric conversion device made by MOD method

Y. Takahashi, T. Takase, K. Yamaguchi  
(Fukushima Univ.)

## はじめに

磁性絶縁体に生じる温度勾配によってスピンの流が生成するスピンゼーベック効果(SSE)は、金属膜を介して電流に変換することができ、熱電変換として注目されている。SSEを用いた熱電変換デバイスは、面積を拡大することにより、出力が容易に増大するという特徴を有する<sup>1)</sup>。本研究では、安価かつ大面積化に応用可能な金属有機化合物分解(MOD)法を用いて、多結晶ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット(Bi:YIG)膜を作製し、白金(Pt)膜積層後の熱処理がスピンゼーベック電圧と表面構造に対して及ぼす効果を報告する。

## 実験・結果

MOD法を用いて、厚さ0.45mmの石英ガラス基板上に多結晶Bi:YIG膜を300~400nm製膜した後、簡易スパッタ装置(Ar・10Pa)を用いてPt膜を10nm積層した。さらに、試料全体を大気圧下で300℃から700℃の範囲を50℃刻みでそれぞれ1hourの熱処理を行い、Pt膜の膜質の改善を行った。Fig.1に試料の上部と下部間の温度勾配を3K程度とし、各熱処理温度で作製した試料のスピンゼーベック電圧の測定結果を示す。今回測定に用いるBi:YIG/Pt試料のサイズは7mm×13mmとした。また、Fig.2に400, 500, 600, 700℃の熱処理温度で作製した試料の表面構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した結果を示す。

Fig.1より熱処理温度600℃においてスピンゼーベック電圧が最大となり、熱処理温度が低くなるにつれスピンゼーベック電圧が小さくなっていることが確認できる。また、熱処理温度700℃においてはスピンゼーベック電圧を確認することができなかった。Fig.2より試料表面のPt膜の島状構造の凝縮度合いが熱処理温度によって異なり、スピンゼーベック電圧の出力強度に影響を及ぼしているものと考えられる。

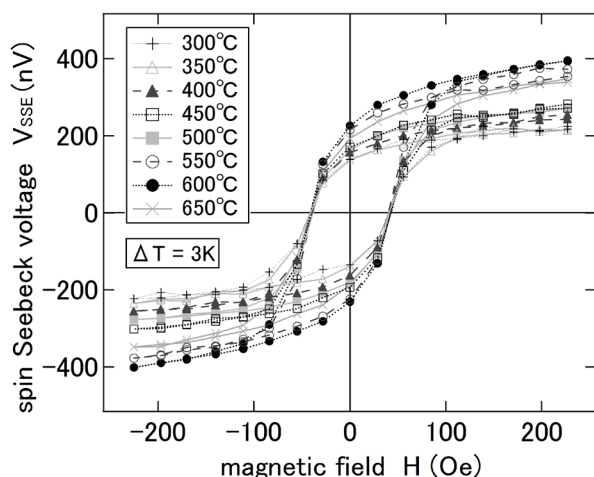


Fig.1 Spin Seebeck voltage at each annealing temperature

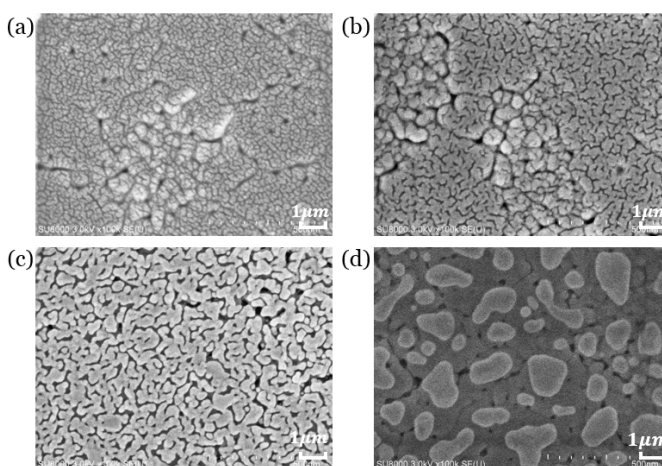


Fig.2 Surface structure of samples annealed at (a)400℃ and (b)500℃ and (c)600℃ and (d)700℃ by SEM

## 参考文献

- 1) A. Kirihaara, K. Uchida et al., Nature Materials Vol. 11, No. 8, (2012), 686-689.

## 周波数掃引強磁性共鳴における共鳴吸収半値幅

川井哲郎・武田 茂\*・大竹 充  
(横浜国大, \*Magnontech)

Resonance absorption peak-width on frequency-sweep ferromagnetic resonance

Tetsuroh Kawai, Shigeru Takeda\*, and Mitsuru Ohtake  
(Yokohama National University, \*Magnontech, Ltd.)

**はじめに** スピントロニクス進展に伴い磁性薄膜の強磁性共鳴(FMR)の挙動が注目されている<sup>1)</sup>。従来のFMRは空洞共振を利用した磁場掃引が主流であったが、GHz帯まで測定可能なベクトルネットワークアナライザ(BNA)の普及に伴い周波数掃引FMR測定が数多く行なわれるようになった。しかし、その共鳴吸収半値幅の共鳴周波数依存性は複雑な挙動を示すことが知られている<sup>2)</sup>。本報告ではパーマロイ薄膜の周波数掃引FMR測定を行い、共鳴吸収半値幅と印加した静磁場( $H$ )および共鳴周波数( $f_r$ )依存性について解析した。

**実験方法** 厚さ200 nm (4×4 mm 角)のパーマロイ薄膜を全シールド型マイクロストリップライン治具に配置し、1 kOeまでの静磁場を膜面内に印加して周波数掃引FMR測定を行なった<sup>3)</sup>。上限の周波数は10 GHzである。共鳴吸収半値幅( $\Delta f$ )を実測し、その $H$ および $f_r$ 依存性を解析した。

**実験結果と考察** 共鳴吸収ピークの測定例をFig. 1に示す。明瞭なローレンツ型の吸収が観測された。 $\mu''$ のピーク周波数を $f_r$ 、その半値幅を $\Delta f$ とした。 $H$ を変化させて測定した $\Delta f$ をFig. 2に示す。 $H$ が小さい時 $\Delta f$ は大きく、 $H$ が大きくなると共に $\Delta f$ は低下するが、その後測定した磁場の範囲では $\Delta f$ はほとんど変化しない。一般に $H$ が小さい時に $\Delta f$ が大きいのは磁氣的不飽和のためと考えられるが、本実験では50 Oeでパーマロイ膜は充分飽和している。そこで、 $\Delta f$ を $\Delta H$ に換算し、その $f_r$ 依存性から $\Delta H_0(f_r)$ に依存しない項とGilbertダンピング定数( $\alpha$ )を求めた。求めた $\Delta H_0$ (6.2 Oe)と $\alpha$ (0.00758)を使って $\Delta f$ の $H$ 依存性を計算するとFig. 2の実線に示すように実測と良く一致した。したがって、周波数掃引FMRでは $\Delta f$ の挙動に $\Delta H_0$ が大きく影響することがわかる。すわち、磁場掃引では $\Delta H_0$ は $f_r$ に依存しない項であるが、周波数掃引では $\Delta H_0$ が $f_r$ に依存する項としても現れることが明らかになった。

**謝辞** 軟磁気特性に優れたパーマロイ薄膜をご提供頂いた東北大学名誉教授 宮崎照宣 先生、東北大学教授 水上成美 先生に厚くお礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) J. C. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Matter.*, **159**, L1 (1996).
- 2) B. K. Kuanr, R. E. Camley, and Z. Celinski, *J. Magn. Magn. Matter.*, **286**, 276 (2005).
- 3) S. Takeda and H. Suzuki, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **33**, 171 (2009).

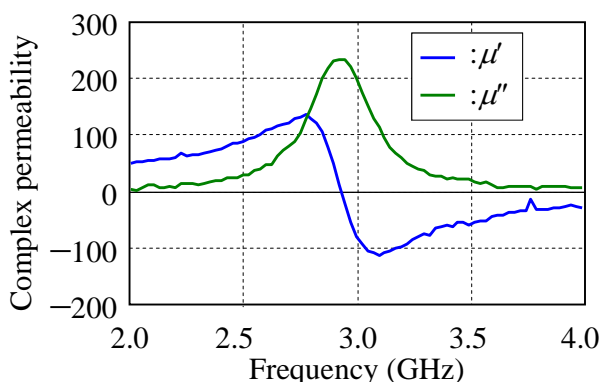


Fig. 1 Measured complex permeability for the permalloy film under  $H=103$  Oe.

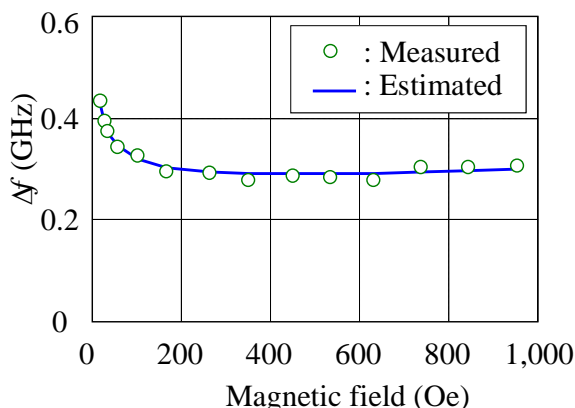


Fig. 2 Measured (circles) and estimated  $\Delta f$  for the permalloy film as a function of  $H$ .

## 遍歴電子磁性の最近の展開と二次元遍歴電子強磁性体

### $A\text{Co}_2\text{X}_2$ 系 ( $A$ =アルカリ金属, アルカリ土類; $X$ =P, As, Se)

吉村一良<sup>1</sup>、森山広大<sup>1</sup>、奈良建佑<sup>1</sup>、村川譲一<sup>1</sup>、今井正樹<sup>1,2</sup>、太田寛人<sup>1,3</sup>、楊 金虎<sup>1,4</sup>、道岡千城<sup>1</sup>、植田浩明<sup>1</sup>、松尾 晶<sup>5</sup>、金道浩一<sup>5</sup>、高橋慶紀<sup>6</sup>

(<sup>1</sup>京大、<sup>2</sup>原研・先端基礎研、<sup>3</sup>東京農工大、<sup>4</sup>杭州師範大、<sup>5</sup>東大・物性研、<sup>6</sup>兵庫県立大)

Recent Development of Itinerant-Electron Magnetism and 2D Itinerant Ferromagnetic System,  $A\text{Co}_2\text{X}_2$  System ( $A$ = Alkaline and Alkaline Earth Elements;  $X$ =P, As, Se)

K. Yoshimura<sup>1</sup>, K. Moriyama<sup>1</sup>, K. Nara<sup>1</sup>, J. Murakawa<sup>1</sup>, M. Imai<sup>1,2</sup>, H. Ohta<sup>1,3</sup>, J. Yang<sup>1,4</sup>, C. Michioka<sup>1</sup>, H. Ueda<sup>1</sup>, A. Matsuo<sup>5</sup>, K. Kindo<sup>5</sup> and Y. Takahashi<sup>6</sup>

(<sup>1</sup>Kyoto Univ., <sup>2</sup>JAEA, <sup>3</sup>Tokyo Univ. of A&T, <sup>4</sup>Hangzhou Normal Univ., <sup>5</sup>Univ. of Tokyo, <sup>6</sup>Hyogo Univ.)

### 緒言

鉄砒素 (Fe-As) の二次元面を基調とした高温超伝導体[1]の関連物質として、同構造のコバルト化合物である  $\text{LaOCos}$  において、新たな二次元遍歴電子強磁性の振る舞いが見出された[2]。その強磁性の振る舞いは、スピンゆらぎ理論の新しい展開[3]によって、理論構築された新たな臨界現象である「強磁性臨界点では磁化のアロット・プロット ( $M^2$  vs  $H/M$ ) ではなく、磁化の4乗プロット ( $M^4$  vs  $H/M$ ) に従う」ことが明らかになり、遍歴電子強磁性の新たな発展へと結びついている。また、122 構造の Co 化合物  $B\text{Co}_2\text{P}_2$  ( $B$ =Ca, Sr, Ba, R) 系において遍歴電子磁性が見出されている[4-6]。

### 実験方法

本二次元 Co 化合物系の合成を固相反応法およびフランク法により行った。また、合成された試料の X 線回折による構造の解析、電気抵抗・磁気・比熱といったマクロ物性評価、パルス強磁場を用いた強磁場磁化過程の測定、核磁気共鳴・緩和(NMR)によるミクロ物性評価測定を行い、その実験結果と遍歴電子系についてのスピンゆらぎ理論との定量的な比較検討を行った。

### 実験結果

$\text{LaCoAsO}$  系や  $\text{LaCo}_2\text{P}_2$  系、 $\text{ACo}_2\text{Se}_2$  系は、Co を基調とした二次元遍歴電子強磁性を示すことが明らかになっているが[2, 4, 5]、その際、強磁性臨界点近傍では磁化のアロット・プロット ( $M^2$  vs  $H/M$ ) が上に凸で直線とならず、磁化の四乗プロット ( $M^4$  vs  $H/M$ ) が直線的となることが明らかになっている[3]。この振舞いは、磁化が臨界点で連続であり、また、スピンゆらぎのゼロ点ゆらぎの項と熱ゆらぎの項の総和が一定であると言うことを仮定した、スピンゆらぎの新しい理論展開によって明らかになった振舞いとよく一致する。また、 $\text{SrCo}_2\text{P}_2$  は二次元の交換増強された Pauli 常磁性体であって、50T 程度の強磁場を印加することによって常磁性から強磁性へと転移する、いわゆる遍歴電子メタ磁性転移が見出され注目されているが、パルス強磁場による  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  ( $x<0.5$ ) についての強磁場磁化測定の結果、 $x=0, 0.2$  では遍歴電子系のメタ磁性転移が二段に観測されることが明らかになった[5]。この二段の遍歴電子メタ磁性転移はスピン揺らぎを繰り込んだ理論でないと説明できないことが明らかとなった。さらに  $\text{LaCo}_2\text{P}_2$  の単結晶を用いて NMR 測定を行い[6]、スピンゆらぎの理論によって定量的に解析し、二次元遍歴電子強磁性の振る舞いを微視的に明らかにすることができた。講演では、最近単結晶合成に成功した  $\text{A}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$  ( $A$ =Mg, Ca) についても報告する予定である。

### 参考文献

- [1] Y. Kamihara, H. Hosono *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008),
- [2] H. Ohta and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **79**, 184407 (2009).
- [3] 高橋・吉村、“遍歴磁性とスピンゆらぎ”(内田老鶴圃, 2012).
- [4] J. Yang, K. Yoshimura and M. Fang *et al.*, *Phys. Rev. B* **88**, 064406 (2013).
- [5] M. Imai, C. Michioka, K. Yoshimura *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 014407 (2014).
- [6] M. Imai, C. Michioka, H. Ueda, and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **95**, 054417 (2017).



## 二次元近藤格子系 $\text{EuSn}_2\text{As}_2$ の熱電変換性能

坂上良介<sup>1</sup>, 狩俣春成<sup>1</sup>, 後藤陽介<sup>2</sup>, 東伸彦<sup>1</sup>, 平田昂輝<sup>1</sup>, 中西愛<sup>1</sup>, 岩崎秀<sup>1</sup>, 山口道太郎<sup>1</sup>,  
北脇樹<sup>1</sup>, 水口佳一<sup>2</sup>, 的場正憲<sup>1</sup>, 神原陽一<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>慶大,<sup>2</sup>首都大)

Thermoelectric Properties of Two-Dimensional Kondo Lattice,  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$

R. Sakagami<sup>1</sup>, H. Karimata<sup>2</sup>, Y. Goto<sup>2</sup>, N. Azuma<sup>1</sup>, K. Hirata<sup>1</sup>, M. Nakanishi<sup>1</sup>, S. Iwasaki<sup>1</sup>, M. Yamaguchi<sup>1</sup>,  
I. Kitawaki, Y. Mizuguchi, M. Matoba<sup>1</sup>, Y. Kamihara<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>Keio Univ., <sup>2</sup>Tokyo Metropolitan Univ.)

### 1. 緒言

熱電変換材料候補として強相関電子系が注目されている<sup>1)</sup>.  $\text{Eu}$  の  $4f$  電子を含む六方晶層状化合物  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  は、強相関電子系の一つ、二次元近藤格子系である.  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  の結晶は, Fig. 1 (a) に示すように,  $\text{Eu}^{2+}$  の孤立カチオン (#) と, van der Waals 力 (‡) で弱く結合した 2 枚の  $[\text{Sn}_2\text{As}_2]^{2-}$  アニオン層 (§) とが交互に積層した構造である<sup>2)</sup>. Arguilla らにより,  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  の配向結晶の磁化率の温度依存性が測定され,  $\text{Eu}^{2+}$  層間での反強磁性的または傾角反強磁性的な磁気秩序および  $\text{Eu}^{2+}$  層内での強磁性的な磁気秩序が示唆された. 室温での  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  単結晶の  $c$  軸に垂直な方向の電気抵抗率 ( $\rho$ ) は  $0.73 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  であった<sup>2)</sup>. 電子状態計算で得られたバンド分散では,  $\text{Eu}$  の  $4f$  電子由来の平坦なバンドが得られた<sup>2)</sup>. この平坦バンドは, 特異的な磁性のみならず, 高い Seebeck 係数 ( $S$ ) を導くと期待される. 本研究では,  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  の電力因子 ( $P \equiv S^2\rho^{-1}$ ) の温度依存性を調べる.

### 2. 方法

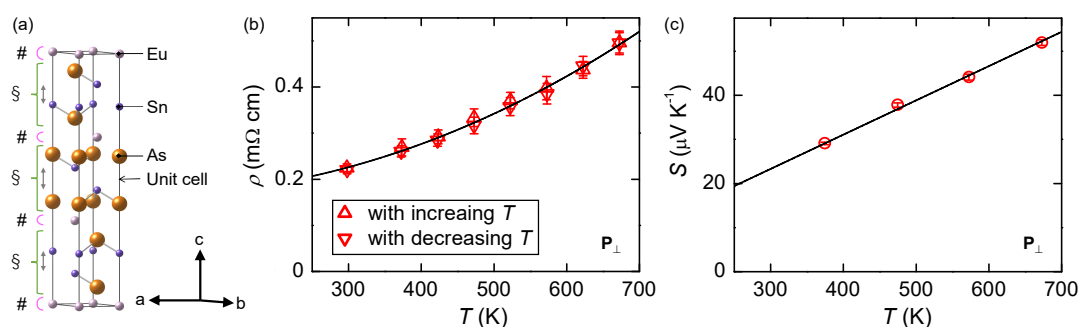
Sakagami らの方法<sup>3)</sup> で合成した  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  試料を, 粉末化し, 一軸加圧によりホットプレス (HP) した. 一軸加圧方向に垂直な方向 ( $\mathbf{P}_\perp$ ) における HP 試料の  $\rho$  および  $S$  の温度依存性を測定した.

### 3. 結果

$\text{EuSn}_2\text{As}_2$  を主相とする HP 試料の  $\mathbf{P}_\perp$  方向の  $\rho$  の温度依存性を Fig. 1 (b) に,  $S$  の温度依存性を Fig. 1 (c) に示す.  $673(2) \text{ K}$  での HP 試料の  $\mathbf{P}_\perp$  方向での  $\rho$  は  $0.50(3) \text{ m}\Omega \text{ cm}$  であり,  $S$  は  $52(1) \mu\text{V K}^{-1}$  であった.

### 4. まとめと今後の展望

$673(2) \text{ K}$  において,  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  を主相とする HP 試料の  $\mathbf{P}_\perp$  方向での  $P$  は  $0.54(4) \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  であった. 今後は,  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  の電子状態を計算し, 輸送特性を解釈する.



**Fig. 1** (a) A crystallographic structure of  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  in hexagonal axes. The music sharp sign, section sign, and up down arrow denotes  $\text{Eu}^{2+}$  cations,  $[\text{Sn}_2\text{As}_2]^{2-}$  anions bilayer, and van der Waals bonding, respectively. The structure is reproduced from Sakagami *et al.*<sup>3)</sup> (b) Electrical resistivity ( $\rho$ ) and (c) Seebeck coefficient ( $S$ ) as a function of temperature ( $T$ ) for a hot-pressed (HP) sample of  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  measured perpendicular ( $\mathbf{P}_\perp$ ) to the pressing direction in a hot pressing process.

### 参考文献

- 1) I. Terasaki, J. Mag. Soc. Jpn. **27**, 172 (2003). in Japanese
- 2) M. Q. Arguilla *et al.*, Inorg. Chem. Front. **4**, 378 (2017).
- 3) R. Sakagami *et al.*, Mater. Sci. Tech. Jpn. **55**, 72 (2018). in Japanese

## 二層系層状ペロフスカイト構造を有する $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の磁気熱量効果

菊川直樹, Chanchal Sow\*, 前野悦輝\*, 辻井直人, 櫻井裕也  
(物質・材料研究機構, \*京都大学)

Magneto-caloric effect of a bi-layered perovskite ruthenate  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$   
N. Kikugawa, C. Sow, Y. Maeno, N. Tsujii, and H. Sakurai  
(National Institute for Materials Science, Kyoto University)

### はじめに

二層系層状ペロフスカイト構造を有するルテニウム酸化物  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ (空間群:  $Bb2_1m$ )は  $\text{RuO}_2$  面が物性を担い、ゼロ磁場下では温度 56 K で  $a$  軸方向に磁化容易軸となる反強磁性秩序、さらに 48 K で 1 次の構造相転移とそれに伴う磁化容易軸が  $b$  軸方向へ変化した反強磁性秩序状態を示す<sup>2)</sup>。浮遊帯域法で得られた単結晶により、低温まで金属伝導を示すこと、また量子振動測定<sup>3)</sup>や角度分解光電子分光測定<sup>4)</sup>により、この物質が基底状態では擬 2 次元性の少数キャリア系であることが報告されている。また、 $\text{RuO}_2$  面方向への磁場印加によりメタ磁性を示し、それに伴う結晶格子・電気伝導の変化が観測され<sup>5)</sup>、さらには最近、反強磁性状態からのメタ磁性への転移近傍で変調した磁気構造を有することが明らかになった<sup>6)</sup>。このような多様な物性を示す  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  において、熱力学的性質を明らかにすることを目的に  $b$  軸方向への磁場印加による磁化測定について報告する。

### 実験方法

本研究で用いた  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  単結晶は浮遊帯域法で育成した。X 線背面ラウエ法により結晶軸方向を確認し、さらには同じバッチの試料において、低温まで金属的伝導を示すことを確認している。磁化測定は、Quantum Design 社の SQUID 磁束計(MPMS)を用い、80 K までの温度( $T$ )でおこなった。

### 実験結果

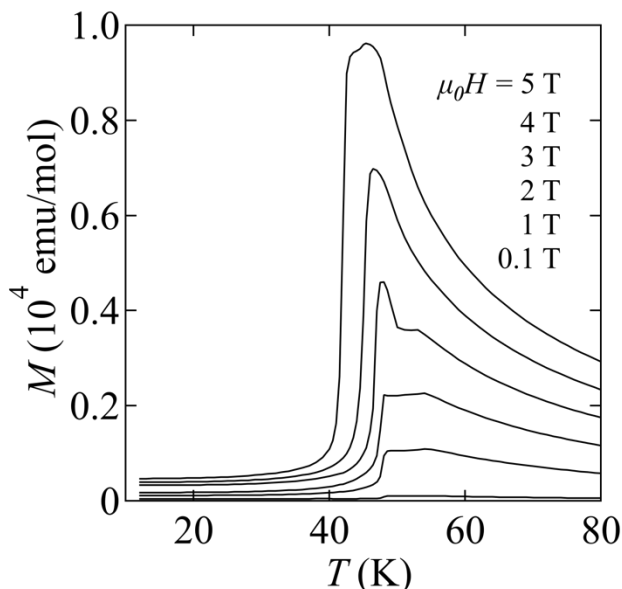
右図に、5 T までの磁場下での磁化( $M$ )の温度依存性を示す。これらの測定は磁場中冷却下にておこなったものである。反強磁性転移点である 56 K 以上での磁化は Curie-Weiss 則によく従い、 $\text{Ru}^{4+}(4d^4)$  の低スピン状態におけるスピン  $S=1$  の描像でよく説明できる。また、低磁場での 56 K, 48 K での転移が、それぞれ磁場の増大とともに変化していることがわかる。本講演では、7 T までの磁化測定の結果を加えた上で、Maxwell 関

係式  $\Delta S = \int \frac{\partial M}{\partial T} dH$  を用いたエントロピー変化  $\Delta S$  を評

価し、 $b$  軸方向への磁場印加における磁場-温度相図との対応について報告する。

### 参考文献

- 1) G. Cao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1751 (1997).
- 2) B. Bohnenbuck *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 224412 (2008).
- 3) N. Kikugawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 024704 (2010).
- 4) F. Baumberger *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 107601 (2006).
- 5) E Ohmich *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 104414 (2004).
- 6) D.A. Sokolov *et al.*, Nat. Phys. **15**, (2019).  
(DOI: 10.1038/s41567-019-0501-0)



## 細孔構造スクアリン酸金属錯体の磁性

宮古雅大、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 porous squarate metal complexes

M. Miyako, 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）を含む多核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くため、スピン系の良い候補物質となることが知られている。一般に超交換相互作用は反強磁性的であるが、OH配位子が金属間を約90°で架橋することで、強磁性的になることが知られている。一般にOH分子は架橋配位子になりにくい、カルボン酸をスペーサーに用いることで架橋配位子となることが知られている。そこで、スペーサー配位子にスクアリン酸(sqa)を選定し、各遷移金属水酸化物との水熱反応によりOH架橋多角金属錯体の物質探索を行った。その結果、sqaとCu, Coの組み合わせにおいてM<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>鎖がsqaにより架橋され、細孔構造を形成した多核金属錯体の微小結晶を得た(Fig. 1)。M<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>鎖が強磁性、又はフェリ磁性を示す場合、単一鎖磁石となる可能性がある。そこでこれらの金属錯体の結晶構造を単結晶X線構造解析法により調査し、磁気測定の結果から鎖内のスピン配列を考察した。

#### 実験方法

各種遷移金属塩水溶液にNaOH水溶液を加え、十分に攪拌を行った。その後、テフロン容器にsqaとともに移送し、電気炉を用い水熱反応により結晶を育成した。その際、加熱温度と加熱時間を検討した。各試料の構造解析には粉末X線回折及び単結晶X線解析法を用い、各種試料の磁気測定を超伝導量子干渉素子磁束計及びパルス磁化測定システムにより行った。

#### 実験結果

Co(OH)<sub>2</sub>とsqaの200°Cにおける水熱反応の結果、細孔構造多核錯体 [Co<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]・3H<sub>2</sub>O ①の赤紫色微結晶、Cu(OH)<sub>2</sub>とsqaの140°Cにおける水熱反応の結果、類似構造の [Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]・2H<sub>2</sub>O ②の緑色微結晶が得られた。磁気測定の結果、①は温度2Kでかぎ型の磁化曲線を示し、磁化率が8K以下で急激に増加した。一方、②は磁化曲線の傾きが緩やかであり、反強磁性的であった(Fig. 2)。①はM<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>鎖に沿ったM-O-M結合角が90°に近く、予想通り強磁性的な超交換相互作用が働いていると思われる。一方、②はCu<sup>2+</sup>イオンのヤーン・テラー効果により、一部のCu-O距離が増加したことにより、M<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>鎖内の超交換相互作用が反強磁性的になったと考えられる。当日詳細を報告する。

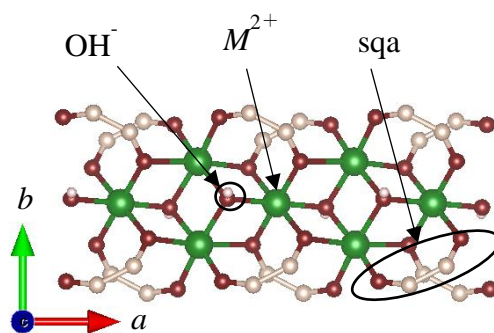


Fig. 1. M<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> chain of [M<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·nH<sub>2</sub>O.

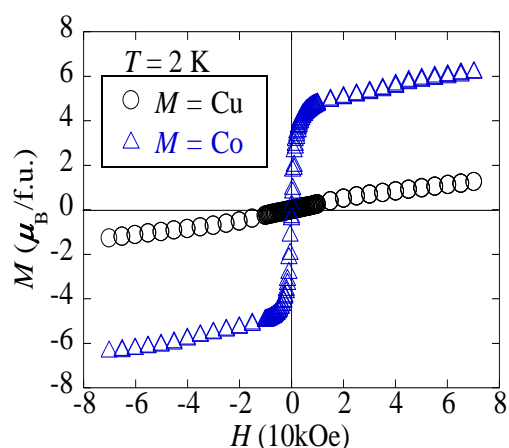


Fig. 2. Magnetization  $M$  vs. magnetic field  $H$  curves for [M<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·nH<sub>2</sub>O.

# 一次元金属錯体 $M(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $M = \text{Co}, \text{Cu}$ ) の磁気異方性

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 anisotropy of one-dimensional metal complexes  $M(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co}, \text{Cu}$ )  
N. Nomoto, T. Fujihara, Y. Sawada\*, T. Kida\*, M. Hagiwara\*, N. Kamata, and Z. Honda  
(Saitama Univ., \*AHMF, Osaka Univ.)

## はじめに

複数の金属に分子やイオンが架橋配位して形成される多核金属錯体は、金属イオン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くため、一次元や二次元磁性体の良い候補物質となる。このうち、一次元強磁性体は一軸磁気異方性が強い場合、単一鎖磁石の性質を示すことから、高密度磁気記録デバイス等への発展応用が期待される。一般に架橋配位を介した超交換相互作用は反強磁性的であるが、 $90^\circ$  結合した  $\text{H}_2\text{O}$  を架橋配位子とする金属錯体は強磁性を示すことが知られている。そこで磁性源に磁気異方性の強いコバルトイオンを選定し、 $\text{H}_2\text{O}$  架橋配位子を安定化させるカルボン酸を含む錯体を物質探索した結果、強磁性を示す  $\text{H}_2\text{O}$  架橋型の一次元金属錯体

$\text{Co}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (sba : *p*-スルホ安息香酸)を得た。本研究では溶媒蒸発法により  $M(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co}, \text{Cu}$ ) の単結晶育成を進め、その結晶構造と磁性、特にその磁気異方性を明らかにすることを目的とした。

## 実験方法

硝酸コバルト、硝酸銅と sba の水溶液に、アンモニア水を水酸化剤として加え、恒温槽で一定温度を保ち溶媒を蒸発させることで、過飽和溶液から結晶を育成した。錯体結晶の構造解析には単結晶 X 線構造解析法を用いた。また、磁気測定は SQUID 磁束計を用い、単結晶の各結晶軸に磁場を印加して磁化を測定した。

## 実験結果

結晶成長条件を精査した結果、 $M(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co}, \text{Cu}$ ) の単結晶(長さ約 1 mm)を得ることに成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、金属錯体  $\text{Co}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は 2 つの  $\text{H}_2\text{O}$  が Co イオン間を約  $90^\circ$  で架橋配位して *b* 軸方向に伸長した一次元鎖を形成し、鎖間が sba により保持された構造であった(Fig. 1)。単結晶の長手方向に対して垂直に外部磁場を加えると、飽和磁化値が  $3.8\mu_B$  の強磁性的な磁化曲線を示したが保磁力は小さく、約 100 Oe であった。一方、磁場を結晶長手方向に印加した場合、磁化値はほとんど増加せず、磁場 70 kOe まで  $1\mu_B$  以下の値をとることが分かった(Fig. 2)。一方、 $\text{Cu}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の磁化値は磁場印加方向にほとんど依存しなかった。金属錯体単結晶を用いた磁気測定により  $\text{Co}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が極めて強い磁気異方性を示すことを明らかにした。当日詳細を報告する。

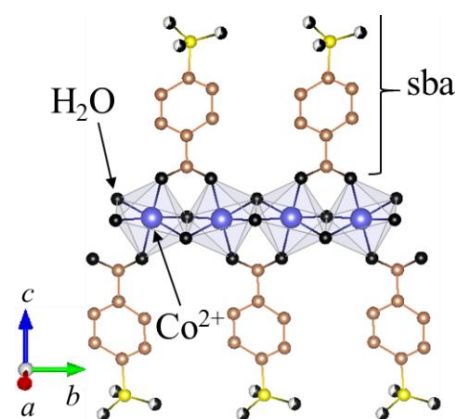


Fig. 1 . Crystal structure of  $\text{Co}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

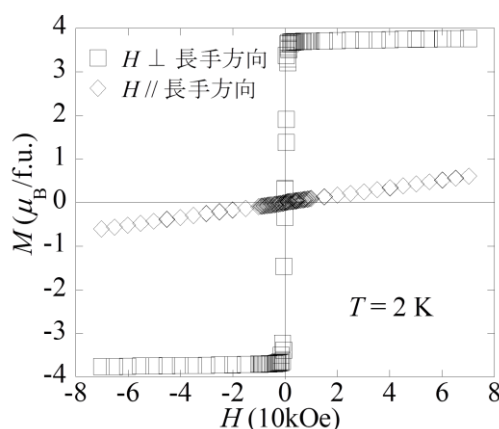


Fig. 2 . Magnetization  $M$  vs. magnetic field  $H$  curves for  $\text{Co}(\text{sba})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .