

磁気コンプトン散乱法によるリチウム電池正極材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ のフェリ磁性発現メカニズムの解明

鈴木宏輔¹、H. Hafiz^{2,3}、B. Barbiellini^{4,3}、折笠有基⁵、S. Kaprzyk^{6,3}、辻成希⁷、山本健太郎⁸、
星和志¹、内本喜晴⁸、櫻井吉晴⁷、A. Bansil³、櫻井浩¹

(¹群馬大、²Carnegie Mellon Univ.、³Northeastern Univ.、⁴LUT Univ.、⁵立命館大、
⁶AGH Univ. of Sci. and Tech.、⁷JASRI、⁸京都大)

Ferrimagnetism of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode material studied by magnetic Compton scattering

K. Suzuki¹, H. Hafiz^{2,3}, B. Barbiellini^{4,3}, Y. Orikasa⁵, S. Kaprzyk^{6,3}, N. Tsuji⁷, K. Yamamoto⁸, K. Hoshi¹,
Y. Uchimoto⁸, Y. Sakurai⁷, A. Bansil³ and H. Sakurai¹

(¹Gunma Univ.、²Carnegie Mellon Univ.、³Northeastern Univ.、⁴LUT Univ.、⁵Ritsumeikan Univ.、
⁶AGH Univ. of Sci. and Tech.、⁷JASRI、⁸Kyoto University)

はじめに

スピネル型 LiMn_2O_4 は、高い動作電圧や構造の熱安定性などからリチウムイオン電池の正極材料として利用されているが、充放電を繰り返した際の容量低下が問題となっている。その原因として、リチウム挿入・脱離に伴う Mn 原子の価数変化による構造歪みが指摘されているが、その原因は完全には理解されていない。我々は、これまでコンプトン散乱法により LiMn_2O_4 のリチウム挿入に伴う酸化還元軌道として O 2p 軌道の重要性を指摘してきた¹⁾。本研究では、磁気コンプトン散乱法により Mn 原子の電子状態を明らかにするとともに、電極材料特性との関係についても明らかにすることを目的とした²⁾。

実験方法

試料は、化学的にリチウム組成を調製した $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.41, 0.5, 0.92, 1.08$) 粉末を用いた。試料のリチウム組成は、ICP 分析により確認し、全磁化は SQUID (MPMS5-SW) 磁力計を用いて測定した。磁気コンプトン散乱実験は SPring-8 の BL08W で行った。測定は、10 K で行った。

実験結果

図 1 に SQUID より得られた全磁化、磁気コンプトン散乱法により得られたスピン磁気モーメント、ならびに第一原理計算により得られた Mn 原子あたりの磁気モーメントを示す。4V 級リチウムイオン電池の動作領域であるリチウム組成 $0 < x < 1$ において、リチウム組成の増加と共に磁気モーメントが増加し、磁気コンプトン散乱法により得られたスピン磁気モーメントは、SQUID より得られた全磁化と良い一致を示すことがわかった。このスピン磁気モーメントの増加の原因を明らかにするため、第一原理計算により $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.5, 0.75, 1$) の電子状態を調べた。その結果、 $x = 0$ と 1 では電荷秩序状態を示し反強磁性となるのに対し、 $x = 0.5$ と 0.75 では一部の Mn^{4+} がスピン転移し、フェリ磁性状態が発現することを見出した(図 2)。さらに、Mn 3d 電子は t_{2g} 軌道の対称性を持つことから、このフェリ磁性相によりリチウム挿入・脱離において結晶構造の歪みが抑制され、スピネル構造を安定化させることが示唆される。

参考文献

- 1) K. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. Lett., 114, 087401 (2015).
- 2) H. Hafiz, K. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. B 100, 205104 (2019).

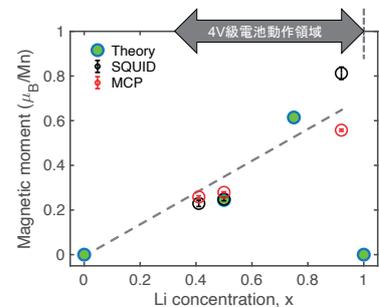


Fig. 1. Magnetic moment of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

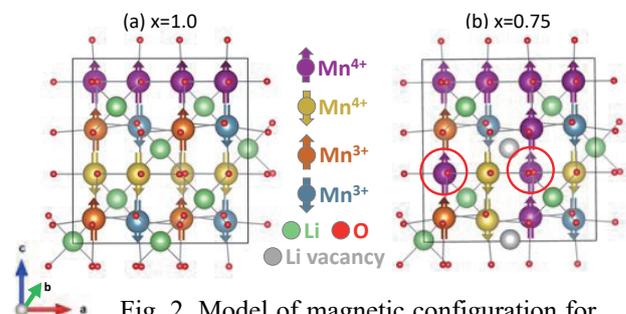


Fig. 2. Model of magnetic configuration for $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.75$ and 1.0).

CoFeB/MgO 多層膜における XMCD の磁場依存性

伊藤遥¹, 鈴木真粧子¹, 高橋学¹, 鈴木宏輔¹, 星和志¹, 雨宮健太², 櫻井浩¹

(群馬大学¹, KEK 物構研²)

Magnetic field dependence of XMCD in CoFeB / MgO multilayer films

H. Ito¹, M. Suzuki¹, M. Takahashi¹, K. Suzuki¹, K. Hoshi¹, K. Amemiya², H. Sakurai¹

(Gunma University¹, KEK-IMSS²)

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において垂直磁気異方性を有する Ta/CoFeB/MgO/CoFeB/Ta 磁気トンネル接合膜のスイッチング磁場の低減が求められている。

これまで我々は磁気コンプトン散乱を利用したスピン・軌道選択磁化曲線を測定し、スピンと軌道では磁化反転挙動が異なると報告してきた[1]。本研究では CoFeB/MgO 多層膜の X 線磁気円二色性(XMCD)の磁場依存性を測定し、磁気コンプトン散乱実験によるスピン磁化曲線 ($M_s(H)$) と比較した。

実験方法

RF スパッタリング装置を用いて Si(111)基板上に [CoFeB(4 nm)/MgO(1 nm)]₂₀₀ 多層膜を作製した。

CoFeB 膜はアモルファス構造であった。

KEK-PF・BL-16A にて XMCD の磁場依存性を測定し、有効スピン磁化 ($M_{\text{seff}}(H)$) および軌道磁化 ($M_l(H)$) を求めた。入射 X 線および磁場は膜に対し垂直であった。測定温度は室温であった。

実験結果

Fig.1 に CoFeB/MgO 多層膜における $M_s(H)$ [1],

Fe および Co 吸収端から求めた $M_l(H)$ を示す。

Fig.2 に $M_s(H)$ および Fe 吸収端および Co 吸収端から求めた $M_{\text{seff}}(H)$ を示す。飽和磁化は印加磁場

1.5~2.5T の平均をとり規格化を行った。Fig.1 から $M_s(H)$ と Fe 吸収端および Co 吸収端から求めた

$M_l(H)$ の磁場依存性はおおむね一致している。Fig.2 から $M_s(H)$ と Fe 吸収端および Co 吸収端から求めた

$M_{\text{seff}}(H)$ の磁場依存性もおおむね一致していることが確認できる。

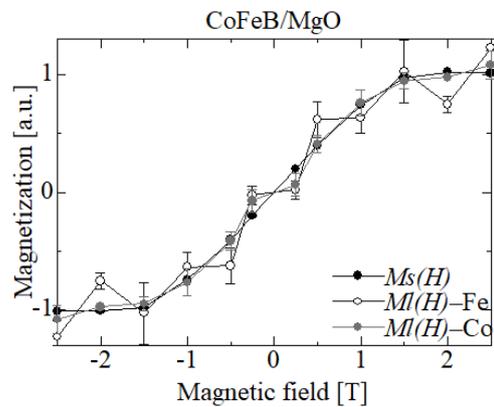


Fig.1 Spin magnetization curve ($M_s(H)$) and Orbital magnetization curve ($M_l(H)$)

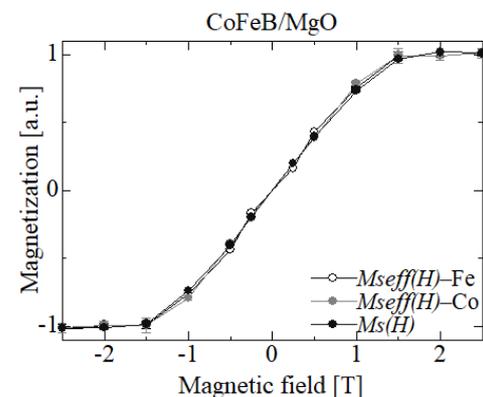


Fig.2 Effective spin magnetization curve ($M_{\text{seff}}(H)$) and Spin magnetization curve ($M_s(H)$)

[1] M. Yamazoe et al. J.Phys.Condens.Matter**28**(2016) 436001

Fe/Co 多層膜の磁気コンプトンプロファイルの磁場依存性

塩田 棕平、伊藤 遥、鈴木宏輔、星和志、石井翔也、辻成希*、櫻井 浩
(群馬大、*JASRI、)

Magnetic field dependence of magnetic Compton profile of Fe / Co multilayer films

R. Shioda, H. Ito, K. Suzuki, K. Hoshi, S. Ishii, N. Tsuji*, and H. Sakurai
(Gunma Univ, *JASRI)

はじめに

近年、エネルギーハーベスティングあるいは環境発電と呼ばれる技術が注目されており、中でも磁歪を利用した振動発電が注目されている。ナノ構造を有する FeCo 合金では大きな磁歪があると報告されている。そこで、多層膜でナノ構造を付与した Fe/Co 系薄膜の磁気コンプトンプロファイル測定の結果を報告し、電子状態の変化を調べた。

実験方法

RF スパッタリング装置を用いて Al フォイル基板に Fe(xnm)/Co(ynm)(x,y=1,2,4,8)多層膜を作製した。全厚は 2 μ m であった。X 線回折測定で構造を調べた。Fe(1nm)/Co(1nm)と Fe(8nm)/Co(8nm)の試料について SPring-8 の BL08W にて磁気コンプトンプロファイル測定を行った。印加磁場は膜面に垂直で、測定は室温であった。

実験結果

X 線回折測定の結果から Fe(8nm)/Co(8nm)多層膜では bcc(110)と hcp(002)の配向、Fe(1nm)/Co(1nm)多層膜では bcc(110)と bcc(200)の配向が確認できた。

Fig.1 は Fe(8nm)/Co(8nm)多層膜と Fe(1nm)/Co(1nm)多層膜の磁気コンプトンプロファイルの磁場依存性を示す。2.5T において Fe(8nm)/Co(8nm)多層膜と Fe(1nm)/Co(1nm)多層膜では $P_z = 0$ 付近の MCP の形が異なる。これは結晶構造の違いを反映していることと考えられる。さらに、Fe(1nm)/Co(1nm)多層膜では $P_z(\text{au}) = 0$ 付近で、磁場依存性がある。一方、Fe(8nm)/Co(8nm)多層膜では磁場依存性がなかった。

参考文献

- 1) Hunter et al., Nat. Commun 2,518(2011).
- 2) Hiroshi Sakurai et al., Mater. Res. Express 6 96114(2019).

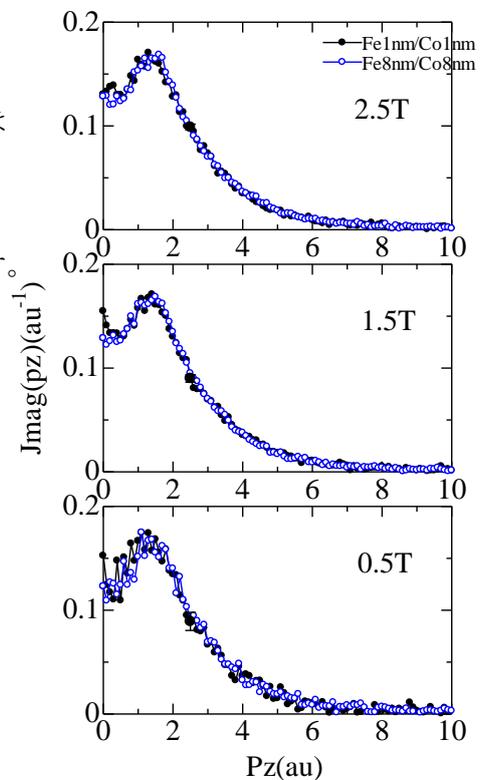


Fig.1 Magnetic Compton Profiles

ノンコリニア磁性体 $Mn_3Ni_{1-x}Cu_xN$ 薄膜の作製と磁気・電気的特性

三木竜太^A, 羽尻哲也^A, Kan Zhao^B, Hua Chen^C, Philipp Gegenwart^B, 浅野秀文^A
(名大院工^A, アウクスブルク大^B, コロラド州立大^C)

Growth and magnetic properties of non-collinear magnetic $Mn_3Ni_{1-x}Cu_xN$ films

R. Miki^A, T. Hajiri^A, K. Zhao^B, H. Chen^C, P. Gegenwart^B, H. Asano^A
(^ANagoya Univ., ^BAugsburg Univ., ^CColorado State Univ.)

はじめに

ノンコリニア反強磁性体はノンゼロベリー曲率に起因した大きな内因性異常ホール抵抗を示す材料として注目されている(1,2)。逆ペロブスカイト型 Mn_3AN 系 ($A = Sn, Ni, Ga$) は、 Γ^{4g} と Γ^{5g} の2つのノンコリニア反強磁性スピン構造をとり、そのうち Γ^{4g} 構造において異常ホール効果(AHE)を発現することが知られている(2)。我々は、 $Mn_3Ni_{1-x}Cu_xN$ に注目し、これまでに $x = 0.65$ の組成において AHE を示すことを報告してきた(3,4)。この系は、(111)面内にカゴメ格子を形成し、[111]方向にキャント磁化を発現する。バルクでは、 $x = 0.7 \sim 0.8$ を境に、Cu 側でノンコリニア強磁性を、Ni 側ではノンコリニア反強磁性を示す。今回、組成と磁化および AHE の関係の調査を目的に様々な組成 x の薄膜を作製し、評価を行ったので報告する。

実験方法

Ar + N₂ 混合ガス及び合金ターゲット ($Mn_4Ni_{0.5}Cu_{0.5}$, Mn_4Cu) を用いた同時反応性マグネトロンスパッタ法により、MgO(111)基板上に $Mn_3Ni_{1-x}Cu_xN$ 薄膜の作製を行った。構造解析は X 線回折(XRD)、磁化測定は超伝導量子干渉計、異常ホール抵抗測定は物理特性測定装置を用いて行った。

結果

構造解析により、薄膜の歪み緩和とエピタキシャル成長を確認した。MgO(111)基板上に作製した $x = 0, 0.5, 0.65, 0.70, 1$ の薄膜の磁化の温度依存性を Fig. 1 に示す。いずれの組成においても、磁気秩序転移温度を境に磁化の挙動に変化がみられた。バルクの結果と同様に、Cu 量の増大に従って、転移温度の低下と、発現する磁化の最大値の増大がみられており、 $x = 0.70$ 前後にノンコリニア反強磁性とノンコリニア強磁性の境界が存在することが推測される。 $x = 0.5$ および $x = 0.65$ の反強磁性薄膜における異常ホール抵抗測定において、 $x = 1$ のものよりも大きな異常ホール伝導度を観測した。また、磁化と異常ホール伝導度の大きさに相関はみられなかった。これらのことから、反強磁性構造が異常ホール効果に寄与していることが示唆される。一方で、我々が作製した $x = 0$ 薄膜においては、異常ホール効果の発現がなかった。 $x = 0.5, 0.65$ 薄膜においては、Ni を一部 Cu に置換することにより、 Γ^{4g} 構造が安定し、AHE が発現したと考えられる。また、 $x = 0.5, 0.65$ 薄膜において AHC の値が大きく異なり、Cu 量により Γ^{4g} - Γ^{5g} 構造比に変化があることが考えられる。以上の結果から、元素置換による安定磁気構造の変化を、磁気・電気的特性の測定を通して観測できた。また、適切な置換量を選択することにより、より大きな異常ホール伝導度の実現の可能性が示唆された。

参考文献

- 1) V. T. N. Huyen *et al.*, Phys. Rev. B **100** 094426 (2019).
- 2) G. Gurung *et al.*, Phys. Rev. Mater. **3** 044409 (2019).
- 3) K. Zhao *et al.*, Phys. Rev. B **100** 045109 (2019).
- 4) R. Miki *et al.*, J. Appl. Phys. **127**, 113907 (2020).

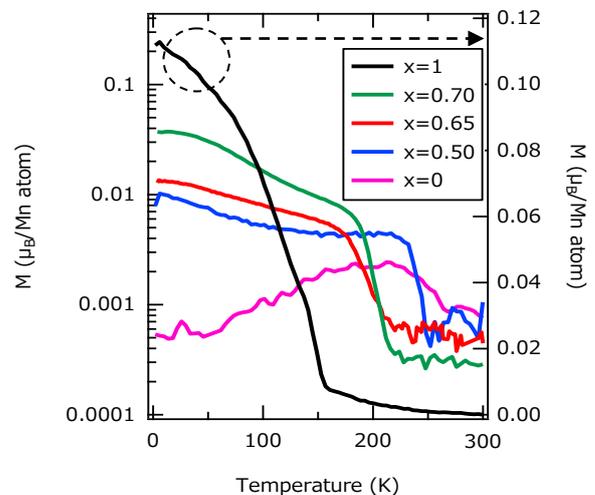


Fig. 1 Temperature dependences of magnetization of $Mn_3Ni_{1-x}Cu_xN$ films on MgO(111) substrates.

層状構造 銅及びコバルト桂皮酸錯体の磁性

市村奏絵、藤原隆司、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 layered copper and cobalt cinnamate complexes
K. Ichimura, T. Fujihara, T. Kida*, M. Hagiwara*, N. Kamata, and Z. Honda
(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

はじめに

遷移金属イオンに分子やイオンが架橋配位することで形成される多核金属錯体は、遷移金属イオン間に架橋配位子を通して超交換相互作用が働くため、秩序磁性を示す可能性がある。しかしながら、一般的に分子やイオンを介した超交換相互作用は反強磁性的であるため、多核金属錯体の多くは自発磁化を持たない。例外として金属間の OH⁻や NO₃⁻イオン中の酸素を介した 90°結合は強磁性相互作用を媒介することが知られており、そのような架橋配位結合を錯体中に形成させることで強磁性体やフェリ磁性体を得ることが出来ると考えられる。前述の OH⁻や NO₃⁻イオンによる 90°結合は錯体内では不安定構造であるため、カルボン酸などの架橋配位子をスペーサーとすることで構造を安定化させる必要がある。そこで本研究では強磁性やフェリ磁性を示す多核金属錯体を探索・合成することを目的として、カルボン酸の一種である桂皮酸(cinna)及びその誘導体をスペーサーに選定し、硝酸銅、硝酸コバルトと各種条件下で反応させた結果、目的の多核金属錯体を得た。錯体合成にはソルボサーマル法を用い、X線回折(XRD)法により結晶構造を推定した。また各種試料の磁性を、超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計を用いて調査した。

実験方法

各種有機溶媒中に硝酸銅または硝酸コバルトと桂皮酸を加え攪拌した後、ステンレス製耐圧容器に入れ電気炉で加熱した。有機溶媒の種類、原料比、溶液濃度、加熱温度・時間を検討し、固形物が析出した場合、粉末及び単結晶 XRD 法により構造推定を行った。また、磁気測定には Quantum Design 社 MPMS-XL SQUID 磁束計を用いた。

実験結果

溶媒にエタノールを用い、金属硝酸塩 : cinna = 1 : 1 で 100 °C加熱を行った場合、層状構造を示唆する XRD パターンを示す多核金属錯体 $M_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}$)を得た(化学式は熱重量分析法により同定)。各錯体の磁気測定を行ったところ、 $\text{Cu}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ はキュリー点 $T_c = 15 \text{ K}$ の強磁性、 $\text{Co}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ は $T_c = 50 \text{ K}$ のフェリ磁性を示した(Fig.1)。また、温度 2 K で磁化曲線を測定したところ、 $\text{Cu}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ はほとんど保磁力を示さないのに対し、 $\text{Co}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ は ±70 kOe の磁場掃引で 24 kOe 以上の大きな保磁力を示した(マイナーループのため正確な保磁力は不明)。これらの錯体の結晶構造は桂皮酸で隔てられた金属-硝酸イオン層を有していると考えられ、層内の NO₃ イオンを介した金属間の強磁性的相互作用により上記の磁性が発現したものと考えられる。

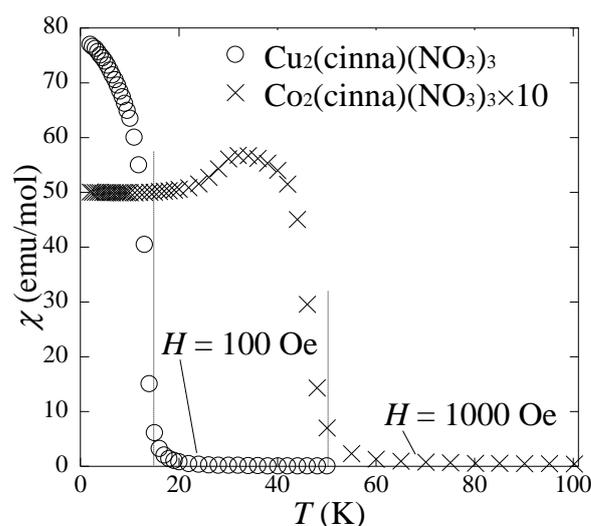


Fig.1 Magnetic susceptibility χ vs. temperature T curves for $\text{Cu}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Co}_2(\text{cinna})(\text{NO}_3)_3$.

YIG ナノ結晶体から形成された薄膜における 微細構造とスピンゼーベック起電力の相関解明

Elucidation of the correlation between microstructure and spin Seebeck voltage in films composed of YIG nanocrystals

°正木信也¹, 山本幹也¹, 近藤慶太¹, 山田啓介¹, 黒川雄一郎²,
塩田陽一³, 森山貴広³, 小野輝男³, 湯浅裕美², 嶋睦宏¹
岐阜大院自¹, 九大シス情², 京大化研³

°S. Masaki¹, M. Yamamoto¹, K. Kondo¹, K. Yamada¹, Y. Kurokawa²,
Y. Shiota³, T. Moriyama³, T. Ono³, H. Yuasa², and M. Shima¹
Gifu Univ.¹, Kyushu Univ.², Kyoto Univ.³

【緒言】 ガーネット構造をもつ磁性絶縁体である $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) は、ギルバートダンピング定数 (損失定数) が小さくスピン波を長距離伝搬できることから、大きいスピンゼーベック (SSE) 起電力^[1]を得ることのできる物質として、近年、スピントロニクス分野において盛んに研究がなされている^[1,2]。本研究では、化学合成法である共沈法とスピコート法およびアニール処理により、多結晶体のナノ粒子から形成された YIG 膜を作製し、アニール温度 (T_a) を変数として YIG 膜の結晶構造、微細構造、磁気特性、SSE 電圧 (V_{SSE}) の変化を調べ、 V_{SSE} と微細構造の相関を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】 Fe^{3+} , Y^{3+} の各硝酸水溶液を $Fe^{3+}:Y^{3+}=5:3$ の割合で混合し、アンモニア水溶液を滴下し pH 9.5 を保持しながら共沈法により YIG 前駆体を合成した^[3]。得られた YIG 前駆体をエタノール中に分散させ、スピコート法により Si 基板上に塗布した。次に大気雰囲気下において、 $T_a=1073\sim 1223$ K の温度で 30 min アニールを行い、YIG 膜試料を作製した。XRD, SEM, SPM を用いて試料の構造を評価し、VSM、強磁性共鳴 (FMR)、SSE 起電力測定により磁気特性を調べた。

【結果と考察】 スピンゼーベック係数 ($S = V_{SSE}^{Sat} / \Delta T$) および熱電性能 ($TP = V_{SSE}^{Sat} \cdot L_z / (L_x \cdot \Delta T)$) のアニール温度 T_a 依存性を図 1 に示す。 T_a の増加に対し S 値の大きさが減少する結果が得られた。 $T_a=1173$ K における YIG 膜の表面および断面の SEM 像を図 2 に示す。SEM 像から YIG ナノ粒子が凝集しており、画像解析から空隙率は 40% 程あることがわかった。また、ナノ粒子の平均粒子径は T_a の増加とともに増大した。 S 値の減少は、 T_a の増加により YIG 膜を形成する表面の空隙が大きくなり、マグノン励起の不均一性^[4]に起因していると考えられる。本研究では、ナノ粒子の表面微細構造をアニール温度により制御することにより、SSE 起電力を変化させることができることを示した。

【参考文献】 [1] K. Uchida, et al., *Nature* **455**, 778 (2008). [2] K. Uchida, et al., *Appl. Phys. Lett.* **97**, 172505 (2010); [3] B. Huang, et al., *J. Alloys Compd.* **558**, 56-61 (2013). [4] K. Yamada, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **513**, 167253 (2020).

【謝辞】 本研究の一部は、京大化研と名大未来研の R2 年度共同利用・共同研究の助成を受けて行われた。

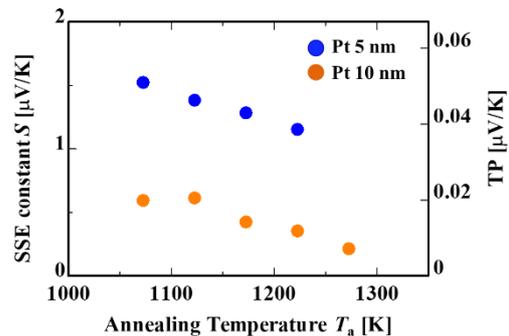


Fig. 1. SSE constant S and TP as a function of T_a .

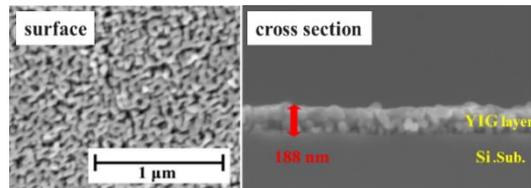


Fig. 2. Surface and cross section images of YIG films measured by SEM.

Bi:YIG/Pt におけるスピンゼーベック効果の保持力の温度差依存性

高橋優太、高瀬つぎ子、山口克彦
(福島大)

Temperature difference dependence of coercive force of spin Seebeck effect in Bi:YIG/Pt

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

はじめに

強磁性体と常磁性金属の接合系に温度差があるとき、その接合界面近傍にスピンの流が誘起される現象として「スピンゼーベック効果(以下 SSE)」がある。誘起されたスピンの流は常磁性金属を介し、温度差に比例した電圧に変換される。この機構により生成された電圧(以下 SSE 電圧)の温度差依存性は、様々な材料において報告がなされている。しかし、SSE 電圧の保持力に着目した報告は少なく、その温度依存性について系統的に調査された報告はない。本研究では、Bi:YIG/Pt 試料における SSE 電圧の保持力の温度差依存性について、系統的に調査した結果を報告する。

実験・結果

有機金属分解法を用いて、厚さ 0.45mm の石英ガラス基板上に多結晶 Bi:YIG 膜を製膜した後、簡易スパッタ装置(Ar・10Pa)により Pt 膜を 10nm 積層した。さらに、試料全体を大気圧下で 600°C・1hour の熱処理を施した Bi:YIG/Pt 試料²⁾を用いる。

Fig.1 に各温度差における SSE 電圧と磁場のヒステリシス曲線の測定結果を示す。Fig.1 の測定に用いた試料の面積は 7mm×13mm、Bi:YIG 膜の膜厚は約 400nm である。Fig.1 より SSE 電圧がゼロとなる時の外部磁場(以下 SSE 電圧の保持力)が温度差によって変化していることが確認された。さらに、同じ面積、Bi:YIG 膜の膜厚が約 200nm の試料においても同様の現象が確認された。また、Fig.2 に SSE 電圧の保持力の温度差依存性を示す。加えて、外部磁場がゼロとなる時の SSE 電圧(以下残留 SSE 電圧)も示す。それぞれ、Fig.1 以外の温度差も含め、外部磁場を+から-、-から+に印加したときの絶対値を平均した値で示す。Fig.2 より残留 SSE 電圧は既知の通り温度差に比例したが、SSE 電圧の保持力は従来とは異なり、 $\Delta T=15\text{K}$ 付近を境に急激に変化していることが確認された。この SSE 電圧の保持力の変化の要因について、試料の面積や Bi:YIG 膜の膜厚を変化させ、系統的に SSE 電圧の保持力の温度依存性を示し、その関連性を検討する。

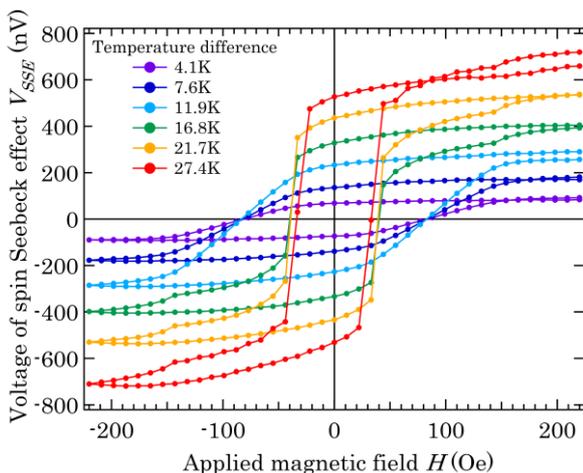


Fig.1 Hysteresis curve of voltage of spin Seebeck effect and magnetic field at each temperature difference

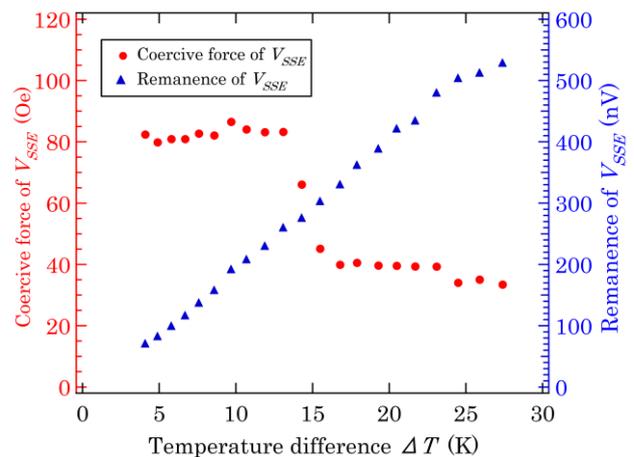


Fig.2 Temperature difference dependence of coercive force of V_{SSE} and remanence of V_{SSE}

参考文献

- 1) K. Uchida, H. Adachi, T. Ota, H. Nakayama, S. Maekawa, and E. Saitoh: *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 172505 (2010).
- 2) Y. Takahashi, T. Takase, and K. Yamaguchi: *T. Magn. Soc. Jpn. (Special Issues)*, **4**, 14-17(2020).

酸化鉄ナノ粒子分散膜を用いたスピン熱電変換の観測

黒川雄一郎、濱田勇樹、湯浅裕美
(九大)

Observation of spin-thermoelectric conversion using Fe-oxide nanoparticle assembled film

Y. Kurokawa, Y. Hamada, H. Yuasa
(Kyushu Univ.)

序論

電子スピンを用いた熱電変換技術は、熱流と直交する方向へ電圧を発生させることから発電素子の小型化が可能であり、環境発電やセンサーなどへの応用が期待されている。電子スピンを用いた熱電変換は、主に磁性金属薄膜を用いた異常ネルンスト効果や、¹⁾ 磁性絶縁体とスピン軌道相互作用の大きな重金属の二層膜を用いたスピnzeerバック効果などに基づいている。²⁾ これらの効果を用いた発電では大面積の薄膜を用いることで発電量を増大させていくことが可能となるが、従来法では薄膜の作製に真空装置を用いた成膜が用いられており、また、材料によっては高温での熱処理が必要となり、素子作製は簡単ではない。そこで、この研究では酸化鉄ナノ粒子を用い、スピコート法による簡便な成膜法で熱電発電が可能な磁性薄膜を得ることが可能かどうかを検討した。

実験方法

トルエン中に分散させた酸化鉄(Fe_3O_4)ナノ粒子(IO-O20-50, Cytodiagnosics Inc.)を熱酸化 Si 基板上に滴下し、その後スピコートによりナノ粒子分散膜にした。作製したナノ粒子分散膜は真空中で熱処理を行い、溶媒を揮発させた。最後に、重金属層として Pt を 5nm 酸化鉄ナノ粒子分散膜上に堆積し、試料とした。

スピン熱電変換の観測は以下のように行った。まず、2つのペルチェ素子で試料を挟み、Si基板の上部と下部に高温部と低温部を設けることで試料に対して垂直に熱勾配を印可した。その後、試料に対して水平方向に磁場を掃引しながら、磁場に対して直交する方向の電位差を測定し、熱勾配から得られる起電力を測定した。

実験結果

真空中で熱処理を行った試料に対し、Ptを積層する前に電気抵抗を測定したところ、有限の電気抵抗が観察されず、絶縁体であることが分かった。試料である Fe_3O_4 は金属的な導電性を有することから、ナノ粒子分散膜中では十分にナノ粒子同士が近づいておらず、粒子が個々に存在することが予想された。その後、Ptを積層した試料の電気抵抗を測定したところ金属的な導電性が得られ、ナノ粒子同士がPt膜を通して金属的につながったことが予想された。図1に熱勾配を印可した元で磁場を掃引し、電圧を測定した結果を示す。結果から、外部磁場に対し明瞭なヒステリシスが得られ、ナノ粒子を分散させた膜でスピン熱電変換が観察可能であることが分かった。

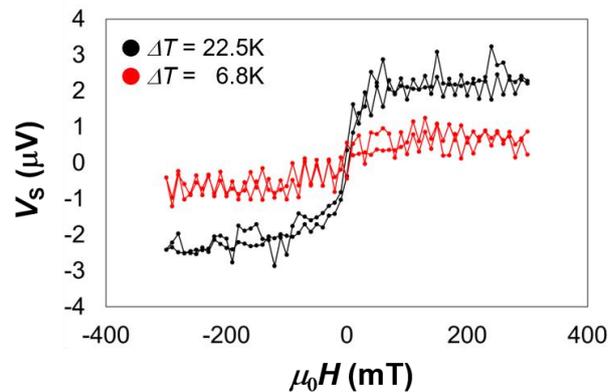


Fig. 1 Spin thermoelectromotive force (V_s) in Fe-oxide nanoparticle assembled film as a function of magnetic field (H) for two temperature difference (ΔT)

参考文献

- 1) M. Mizuguchi, et al., Appl. Phys. Express **5**, 093002 (2012).
- 2) K. Uchida, et al., Appl. Phys. Lett. **97**, 172505 (2010).

謝辞

本研究は、パロマ財団の助成を受けて行われた。

Cu 基非平衡合金における巨大スピホール効果

増田啓人¹、モダックラージクマール²、関剛斎^{1,2,3}、内田健一^{1,2,3}、ラウヨンチャン^{1,3}、
桜庭裕弥^{2,4}、井口亮²、高梨弘毅^{1,3,5}

(¹ 東北大金研、² 物材機構、³ 東北大 CSRN、⁴ JST PRESTO、⁵ 東北大 CSIS)

Large spin Hall effect in non-equilibrium Cu-based alloys

H. Masuda¹, R. Modak², T. Seki^{1,2,3}, K. Uchida^{1,2,3}, Y. Lau^{1,3}, Y. Sakuraba^{2,4}, R. Iguchi², and K. Takanashi^{1,3,5}
(IMR, Tohoku Univ.¹, NIMS², CSRN, Tohoku Univ.³, JST PRESTO⁴, and CSIS, Tohoku Univ.⁵)

はじめに 非磁性物質におけるスピホール効果および逆スピホール効果は、電流-スピン流間の相互変換を可能にするため、スピントロニクス研究において必要不可欠な現象となっている。スピホール角 (α_{SH}) はその変換効率を意味し、大きな α_{SH} を示す材料の探索がデバイスの高性能化に向けた重要課題である。一般的にはスピン軌道相互作用の大きい Pt や Ta、W など大きな α_{SH} が得られ、これらの単一非磁性金属が代表的なスピホール材料として広く利用されている。一方で、スピン軌道相互作用の小さい物質を母相として、元素添加や合金化によって大きな α_{SH} を実現する研究も報告されている。中でも、現在用いられている配線技術と親和性が良い Cu に対し、Ir^{1,4)} や Bi⁵⁾ を添加することによって数%以上の α_{SH} が得られることは、応用上の大きな利点として注目されている。しかしながら、Cu-Ir 及び Cu-Bi の平衡状態図において固溶限は 10 at.%以下と狭く、熱非平衡状態図にない非平衡合金がどの程度のスピホール効果を示すかは明らかになっていない。そこで本研究では、非平衡 Cu 二元系合金に着目し、組成傾斜膜におけるスピネルチェ効果を熱イメージングすることでスピホール効果を一括評価できるコンビナトリアル手法⁶⁾により、広範な組成領域において Cu-Ir 合金及び Cu-Bi 合金のスピホール効果を調べた。さらに、コンビナトリアル手法により判明した最大の α_{SH} が得られる Cu-Ir に対して高調波ホール電圧測定を行い、 α_{SH} を定量評価した。

実験結果 コンビナトリアルスパッタ装置を用いて、Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) 基板上に 0 nm から 0.5 nm まで層厚を傾斜させたウェッジ形状の Cu 層および Ir 層または Bi 層を交互積層させることによって、総膜厚 10, 20, 及び 30 nm の組成傾斜膜を成膜した。Cu-Ir 組成傾斜膜に対して電子線マイクロアナライザーによる組成分析及び X線回折法を用いた構造解析を行ったところ、合金組成に対して格子定数が直線的に変化していることが分かった。また、試料断面の透過型電子顕微鏡像には異相が観測されず、これらの構造解析の結果は、広い合金組成範囲において非平衡 Cu-Ir 合金薄膜を実現できていることを意味している。

ロックインサーモグラフィによる熱イメージング用試料には、ワイヤー形状の組成傾斜膜を用いた。スピネルチェ効果による温度変調の空間分布を調べることで、Cu-Ir (Cu-Bi) 合金におけるスピホール効果の Ir (Bi) 濃度依存性を一括評価したところ、Cu-Ir 合金では電流密度あたりの温度変調振幅が $x_{Ir} = 25$ at.%近傍で極大を示し、この組成領域にてスピホール効果の増大が示唆された。一方、非平衡 Cu-Bi 合金薄膜ではスピネルチェ効果による温度変調が小さく、大きなスピホール効果は観測されなかった。

上記の温度変調が増大した非平衡 Cu-Ir 合金におけるスピホール角を定量評価するため、Al₂O₃ (0001) 基板上に成膜した Cu₇₆Ir₂₄/CoFeB 二層膜からなるホールバー素子を作製し、ホール電圧の高調波測定を行ったところ、 $\alpha_{SH} = 6.29 \pm 0.19$ % という値が得られた。この α_{SH} の値は Pt の α_{SH} ⁷⁾ と匹敵する大きさであり、非平衡 Cu-Ir 合金がスピホール材料の候補になることが示された⁸⁾。

参考文献

- 1) Y. Niimi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 126601 (2011).
- 2) M. Yamanouchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 212408 (2013).
- 3) J. Cramer *et al.*, *Nano Lett.* **18**, 1064 (2018).
- 4) H. Masuda *et al.*, *Phys. Rev. B* **101**, 224413 (2020).
- 5) Y. Niimi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 156602 (2012).
- 6) K. Uchida *et al.*, *Sci. Rep.* **8**, 16067 (2018).
- 7) L. Liu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 036601 (2011).
- 8) H. Masuda *et al.*, *Comms. Mater.* (accepted).

Co₂MnGa 薄膜におけるスピン偏極ワイル分散と 巨大異常ネルンスト効果の観測

角田一樹¹、桜庭裕弥²、増田啓介²、河野嵩³、鹿子木将明³、後藤一希²、
Weinan Zhou²、宮本幸治⁴、三浦良雄²、奥田太一⁴、木村昭夫³
(¹原子力機構、²物材機構、³広大院理、⁴広大放射光)

Observation of spin-polarized Weyl cones and giant anomalous Nernst effect in Co₂MnGa films
K. Sumida¹, Y. Sakuraba², K. Masuda², T. Kono³, M. Kakoki³, K. Goto²,
W. Zhou², K. Miyamoto⁴, Y. Miura², T. Okuda⁴, and A. Kimura³
(¹JAEA, ²NIMS, ³Hiroshima Univ., ⁴HiSOR)

背景

異常ネルンスト効果は強磁性体に熱流を流した際に、温度勾配と磁化の外積方向に電場が生じる現象である。これまで、異常ネルンスト効果による熱電能は磁化の大きさに比例すると考えられてきたが、近年、反強磁性体を含むいくつかの磁性材料でこの経験則が破綻していることが明らかになってきた[1]。特に強磁性ホイスラー合金 Co₂MnGa の室温における熱電能は約 6.0 μV/K に達しており、Fe などの典型的な強磁性体の約 10 倍の大きさに匹敵する[2]。このような巨大異常ネルンスト効果には、フェルミ準位近傍のトポロジカルに非自明な電子構造が重要な役割を果たしていると考えられている。しかし、異常ネルンスト効果と電子構造の正確な対応関係は未だ明らかになっていない。また、Co₂MnGa の熱電能は薄膜では 3.0 μV/K 程度しか実現されていない点も大きな問題である[3]。本研究では、組成比を緻密に制御した Co₂MnGa 薄膜に着目し、異常ネルンスト効果による熱電能と電子構造の対応関係の解明を目的とした。

実験条件

組成比を制御した Co₂MnGa 薄膜は Co, Mn, Co₂MnGa ターゲットを利用したコスパッタ法で MgO 基板に作成した。試料表面の汚染を防ぐため、薄膜試料をポータブルチャンバーによって光電子分光装置に大気に晒すことなく輸送し、[100]方向に磁化した状態でスピン・角度分解光電子分光を行った。また、実験結果との比較のため、L2₁規則相における Co₂MnGa の第一原理計算も行った。

実験結果

Co₂MnGa 薄膜の異常ホール、ネルンスト伝導度を測定したところ、価電子数を増やすに従って系統的に増加することが明らかとなった (図 1(a,b))。観測された熱電能は最大で 6.2 μV/K に達し、強磁性体薄膜としての最高値を記録した。また、残留磁化を利用したゼロ磁場での異常ネルンスト効果の観測にも成功した。最も高い異常ホール、ネルンスト伝導度を観測した試料に対してスピン・角度分解光電子分光を行ったところ、フェルミ準位近傍にスピン偏極した複数のワイルコーンが存在していることが明らかとなった (図 1(c))。第一原理計算 (図 1(d)) との比較により、これらのワイルコーンが波数空間上で巨大な仮想磁場 (ベリー曲率) を生み出す源となっていることを突き止め、電子構造と熱電能の対応関係を明らかにした[4]。

参考文献

- [1] M. Ikhlas *et al.*, Nat. Phys. **13**, 1085 (2017). [2] A. Sakai *et al.*, Nat. Phys. **14**, 1119 (2018).
[3] G.-H. Park *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 060406(R) (2020). [4] K. Sumida *et al.*, Comms. Mater., in press.

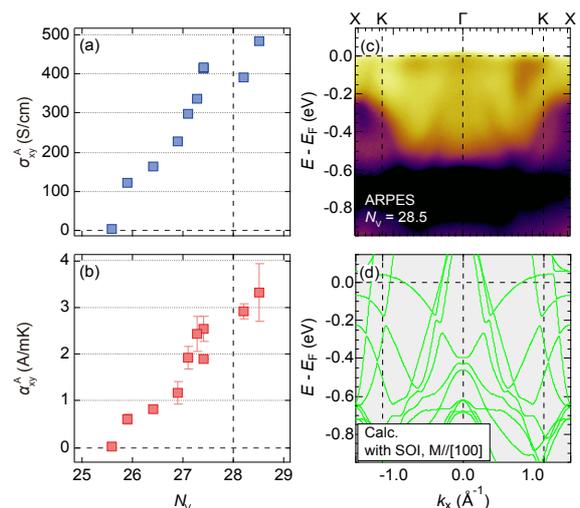


図 1 (a,b) Co₂MnGa 薄膜の異常ホール、ネルンスト伝導度の価電子数依存性。(c,d) 光電子分光および第一原理計算によって求めたフェルミ準位近傍のバンド分散。

Fe_{2-x}MnGa_{1+x}(x = 0 ~ 0.5)合金の磁気特性とメスbauer効果

三浦悠太、嶋敏之、土井正晶

(東北学院大工)

Magnetic characteristics and Mössbauer effect of Fe_{2-x}MnGa_{1+x}(x = 0 ~ 0.5) alloys.

Y. Miura, T. Shima, M. Doi

(Tohoku Gakuin Univ.)

はじめに

D0₂₂型 Mn-Ga 系材料では高い磁気異方性や高い保磁力が確認されているが、フェリ磁性に起因する低飽和磁化が報告されている。本研究では Fe を含めた Fe-Mn-Ga 合金において 400 °C 以上の高温熱処理した試料の結晶構造と磁気特性はすでに報告した^[1]。本研究では Fe_{2-x}MnGa_{1+x} (x = 0 ~ 0.5)合金の組成を変化させることで結晶構造および磁気特性の変化を調べた。その結果、Ga リッチな組成にすると磁化が大幅に増加する結果が得られた。Fe_{2-x}MnGa_{1+x} (x = 0, 0.5)において磁化の増加の原因をメスbauer効果による超微細磁気構造の解析について行っている。今回 Fe_{2-x}MnGa_{1+x}(x = 0.3, 0.4)におけるメスbauer効果について超微細磁気構造の解析について報告する。また、磁気特性の熱処理手法依存性についても検討し、磁気相転移の観点から考察した。

実験方法

試料の作製はアーク溶解炉を用いて、Ar ガス雰囲気中で真空度が 2.3×10^{-2} Pa 以下で合金が均一になるように表裏 2 回ずつアーク溶解を行った。また、原材料は Fe (4N)、Mn(5N)、Ga(6N)を使用した。合金を作製した後、ダイヤモンドやすりで粉末化し、真空度が 2.3×10^{-2} Pa 以下で真空封入した。マッフル炉を用いて熱処理を行い、取り出した後に水で急冷した。また熱処理温度 800°C で均質化処理した試料においても検討を行った。各種評価は、組成分析をエネルギー分散型 X 線装置 (EDX)、結晶構造を X 線回折装置 (XRD) 磁気特性は物理特性測定装置 (PPMS - VSM)、⁵⁷Co 線源のメスbauer効果で測定評価を行った。また作製した試料において組成分析の結果から組成による誤差が 3%以下の合金を用いて行った。

実験結果

Fe_{2-x}MnGa_{1+x} (x = 0 ~ 0.5)合金は熱処理温度 350 °C で bcc 相が確認され、Ga がリッチとなる Fe_{1.5}MnGa_{1.5}合金でも同様に bcc 相が確認された。格子定数の変化は最大で 0.21 %増大した。また Ga の組成を増やすことで磁化は単調に増加していき、Fe₂MnGa の室温での磁化は $M_{80kOe} = 27.7$ emu/g に対し Fe_{1.5}MnGa_{1.5}では磁化が $M_{80kOe} = 81.0$ emu/g であり、Fe₂MnGa の飽和磁化に対して約 3 倍以上の磁化の増加が確認された。この結果は Fe₂MnGa のフェリ磁性から Fe_{1.5}MnGa_{1.5}の強磁性へ磁気相転移に起因すると考えられる。またメスbauer効果の結果から Fe₂MnGa では室温で常磁性の単相を示し、Fe_{1.5}MnGa_{1.5}では室温で Fe₂MnGa と超微細パラメータが等しい常磁性の相と、内部磁場が 184.9 kOe である強磁性の相の二相を示した。このとき Fe_{1.5}MnGa_{1.5}の体積分率は常磁性相が 20%で、強磁性相が 80%となり、部分的にフェリ磁性から強磁性へと磁気相転移したと考えられる。また Fe_{1.7}MnGa_{1.3}と Fe_{1.6}MnGa_{1.4}のメスbauer効果の結果から Ga の組成増加に伴い、常磁性相の割合が低下し、強磁性相の割合が増加する結果が得られた。講演では、均質化処理し作製した合金についても比較検討した結果を報告する。

参考文献

- 1) A. Koeba and T. Shima and M. Doi, Jpn. Appl. Phys., 55, 07MC04 (2016).

金属磁性体における2サイト型磁気異方性の第一原理的評価

小田 洋平¹・榊 裕太²・三浦 大介³・佐久間 昭正³

(¹福島高専・²東大・³東北大)

First-principles evaluation of 2-site-type magnetic anisotropy in metal magnetic materials

Y. Kota¹, Y. Toga², D. Miura³, and A. Sakuma³

(¹Fukushima KOSEN, ²The Univ. of Tokyo, ³Tohoku Univ.)

1 はじめに

原子スピン模型を用いた磁化ダイナミクスや有限温度磁性のシミュレーションは磁性材料の性能を理論的に解析するための有力な手段となっている。古典ハイゼンベルグ模型のハミルトニアンは通常 $\mathcal{H}_0 = \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i K_i (S_i^z)^2$ と記述され、第1項は交換相互作用、第2項は1イオン異方性をそれぞれ表す。ここで i, j はサイトインデックス、 \vec{S} はローカルスピンであり、物質パラメータである交換相互作用定数 J と磁気異方性定数 K は第一原理計算によってその物質固有の値を得ることが可能である。しかしながら磁気異方性を記述する際に、酸化物のような電子の局在性が強い磁性体の場合は1イオン異方性の形でも問題ないと思われるが、金属のような遍歴性の強い磁性体の場合は（仮に古典ハイゼンベルグモデルへのマッピングが認められるとしても）1イオン異方性のみでは不十分な可能性がある。現に種々の $L1_0$ 型合金について副格子間の磁気異方性エネルギーの第一原理計算の報告例¹⁾があり、これは例えば $\mathcal{H}_2 = \sum_{i \neq j} K_{ij} S_i^z S_j^z$ のような形で記述される2サイト型の磁気異方性を導入する必要性があることを示唆している。そこで本研究では電子のスピン軌道相互作用に由来する金属磁性体の2サイト型の磁気異方性エネルギー K_{ij} を第一原理計算によって評価したので、その結果を報告する。

2 結果および考察

Fig. 1(a) は $L1_0$ 型規則構造の FeNi 合金の結晶構造の模式図である。ここで 1, 2 を Fe サイト、3, 4 を Ni サイトとして、Fe と Ni の1サイト型の磁気異方性エネルギーをそれぞれ K_1, K_3 、最隣接 Fe-Fe 間、Ni-Ni 間の2サイト型の磁気異方性エネルギーをそれぞれ K_{12}, K_{34} 、最隣接 Fe-Ni 間の異方性エネルギーをボンドの方向で区別して K_{13}, K_{14} とおく。Fig. 1(b) は磁化方向を変化させたときのエネルギー変化から求めた $K_1, K_3, K_{12}, K_{34}, K_{13}, K_{14}$ の計算結果である。磁化を (A) [001] 方向と [100] 方向に向けた場合のエネルギー差から求めた場合、および、(B) [001] 方向と [010] 方向に向けた場合のエネルギー差から求めた場合の結果が示されている。この結果から全体の磁気異方性に大きく寄与するのは Fe と Ni それぞれの1サイト型の磁気異方性であることが分かる。しかしながら2サイト型の磁気異方性も定量的には無視できず、実際のボンドの本数を考慮すれば1サイト型の磁気異方性に匹敵する寄与をもたらす。また K_{13}, K_{14} に着目すると、等価なボンドでも磁化の回転面によってエネルギー変化の挙動が異なることに加えて、 $K_{13}^A = K_{14}^B, K_{13}^B = K_{14}^A$ となっていることが確認される。講演では2サイトのボンドの方向と磁化回転によるエネルギー変化の関係を考察した結果について議論する予定である。

References

- 1) L. Ke, Phys. Rev. B **99**, 054418 (2019).

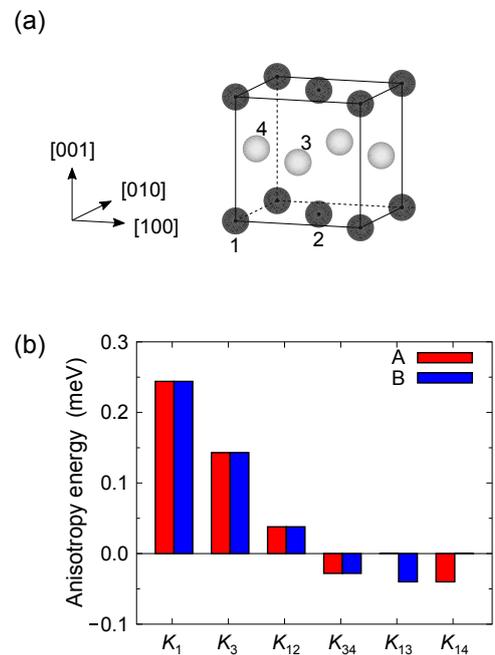


Fig. 1 (a) Crystal structure of $L1_0$ -type ordered alloy and (b) calculation result of 1-site- and 2-site-type magnetic anisotropy energy.

正方晶 NiCo_2O_4 薄膜における円錐型異方性

小泉 洸生、 柳原 英人
(筑波大学)

Easy-cone anisotropy in tetragonal spinel NiCo_2O_4 film

Hiroki Koizumi, and Hideto Yanagihara

(University of Tsukuba)

【背景】

$\text{NiCo}_2\text{O}_4(\text{NCO})$ は、AサイトにCo、BサイトにCoとNiが配列する逆スピネル構造を有しており、室温より高いキュリー温度や、酸化物の中では比較的高い電気伝導率を示すなどの特性を有しているため、スピントロニクス材料としても魅力的な物質である。また $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ (MAO)基板上に作製することで、NCOが垂直磁気異方性(PMA)を示すことが薄膜試料において確認されている。このPMAの起源については、Aサイトにある Co^{3+} に圧縮歪が導入されることで生じることがシングルイオンモデルを用いた計算により示された²⁾。そのため、NCOは全温度範囲でPMAを有すると信じられているが、実験的に温度依存性などの詳細な磁気異方性を測定したものはない。そこで本研究では、PMAを有するNCO薄膜の磁気異方性を詳細に測定した。

【実験】

試料は、 $\text{Ar}+\text{O}_2(4:1)$ 雰囲気中でターゲットに $\text{NiCo}(1:2)$ 合金を用いて反応性RFマグネトロンスパッタリング法により $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ (MAO)基板上に作製した。作製した試料は、反射高速電子回折(RHEED)、X線回折法(XRD)による結晶構造の評価、VSMによる磁気特性、磁気トルク計による磁気異方性の評価、異常ホール効果による電気特性の評価を行った。

【結果】

RHEED観察並びにXRD測定により、MAO基板上にNCOがエピタキシャル成長しており、膜には圧縮歪が導入されていることが確認された。作製したNCO薄膜について磁気トルク測定を行うと、室温付近では、先行研究と同様にPMAを有することが確認された。しかし、温度を下げるにつれて低温ではcone異方性へと変化していくことが確認された(図1)。また、図2に示すように、試料を傾けた状態で異常ホール効果測定を行うと、傾ける角度(α)に依存して、異常ホール効果における角型比($(\text{SR})_{\text{AHE}}$)が、変化しており、ある角度以上で角型比が1.0を超えていることが確認された。これは低温においては磁化容易方向が膜面垂直方向から傾いていることを意味し、磁化容易面が円錐面となる磁気異方性の存在を示唆している。講演では、より詳細な実験結果について議論する。

参考文献

- 1) X. Chen, *et al.*, *Advanced Materials* **31**, 1805260 (2019).
- 2) C. Mellinger, *et al.*, *Physical Review B* **101**, 014413 (2020).

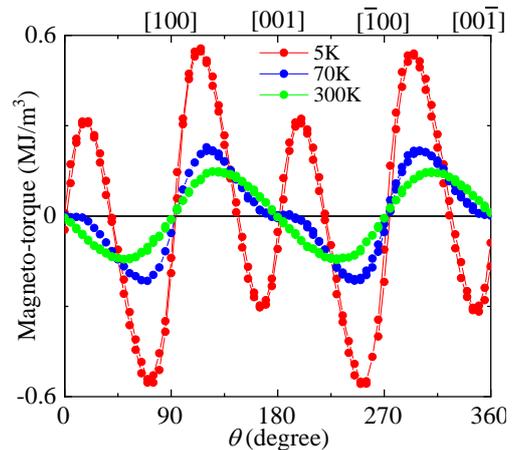


図1 磁気トルク曲線の温度依存性

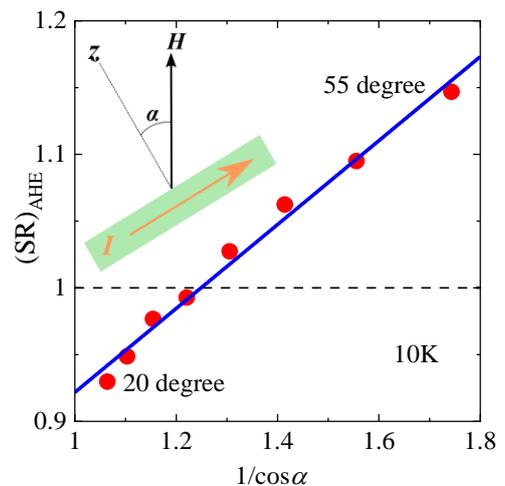


図2 異常ホール効果の角度依存性

傾斜配向磁性膜の本質的な一軸異方性の定量解析

°宮崎 大輝, 田河 育也, 本多 直樹 (東北工大) 齊藤 伸 (東北大)

Quantitative analysis of intrinsic uniaxial anisotropy of tilt-oriented magnetic film

°Daiki Miyazaki, Ikuya Tagawa, Naoki Honda (Tohoku Inst. of Tech.) and Shin Saito (Tohoku Univ.)

はじめに 磁気記録のトリレンマにおける高熱擾乱耐性と書き込み容易性の両立の解決方法として、磁気エネルギーを高く保ったまま反転磁界を低減できる ECC (Exchange-Continuous Coupled) 構造が提案されている[1]。さらに、ECC の磁気異方性軸に 10°程度の傾斜を与えることで、より大きな反転磁界低減効果が得られることが報告されている[2]。また、磁気異方性軸(容易軸)を傾斜させるため、スパッタ粒子入射角度が斜めになるよう基板を配置することにより結晶配向軸が傾斜した磁性膜の作製が試みられている[3]。

傾斜配向膜では、異方性軸も容易軸が傾斜した分だけ傾くが、反磁界は膜面に対して法線方向に働くので、異方性磁界と反磁界に角度差が生じる。従来は、この角度差を考慮しないまま、磁気異方性エネルギーが導出されていた。これに対して我々は、反磁界成分を含む実効的な結晶磁気異方性エネルギー K_u^{eff} と、反磁界を補正した磁性結晶粒の本質的な異方性エネルギー K_u^{grain} を分離する方法を提案した[4]。本論文では、3次元極座標 X 線回折(XRD)によるロッキングカーブ測定、および、極 Kerr による反転磁界の角度依存性測定[5]なども含め、斜め配向膜と垂直配向膜との定量的な比較を行う。

実験結果 斜め配向膜は、基板を傾斜させてスパッタ粒子の入射角を 30°とする特殊なコリメータを用いて Pt(10 nm)/Ta(5 nm)傾斜下地層を形成した後、通常のコリメータを用いて Co/Pt 多層磁性膜を形成した。単原子 3 層の Co と単原子 2 層の Pt の組成で (Co/Pt=3L/2L)、総厚 20nm である。3次元 XRD による構造解析の結果、Co/Pt 磁性層が、Pt 下地層の結晶配向軸の傾斜角を保ったままヘテロエピタキシャル成長していること、そして、結晶配向軸は垂直からスパッタ入射方向へ約 8°傾いていることがわかった。

Fig.1 は、斜め配向 Co/Pt 多層膜と通常の垂直 Co/Pt 多層膜のトルク曲線である。斜め配向膜では、位相が容易軸から 14.4°、困難軸から 16.2°シフトしていることがわかる。結晶軸傾きが約 8°であるにもかかわらず、垂直反磁界の影響により、実効的な異方性軸は約 15°傾いていることを示す。このような斜め配向磁性膜において、実効的な結晶磁気異方性エネルギー K_u^{eff} 、および、磁性結晶粒の磁気異方性エネルギー K_u^{grain} を導出するため、以下の方法を考案した。まず、結晶軸傾斜配向膜のエネルギーは、

$$E = K_{u1} \sin^2(\theta - \alpha) + K_{u2} \sin^4(\theta - \alpha) - M_s H \cos(\varphi - \theta) + 2\pi M_s^2 \cos^2 \theta$$

で与えられる。ここで、 θ , φ , および α は、それぞれ膜面垂直方向からの磁化、磁場、および結晶軸の傾斜角度である。これより、トルク L は、

$$L = K_u^{\text{eff}} \sin 2(\theta - \beta) + 1/2 K_{u2} \sin 4(\theta - \alpha)$$

となる。 K_u^{eff} と K_{u2} は、測定されたトルク曲線のフーリエ解析によって得られる。ここで、 β は実効的な容易軸の角度である。また、 K_{u1} は、

$$K_{u1} = \frac{[-(2K_{u2} - 4\pi M_s^2 \cos 2\alpha) + \sqrt{\{16\pi^2 M_s^4 (\cos^2 2\alpha - 1) + 4K_u^{\text{eff}2}\}}]{2}}{2}$$

となり、 $K_u^{\text{grain}} = K_{u1} + K_{u2}$ である。したがって、磁気異方性軸の傾斜を考慮した K_u^{eff} と K_u^{grain} の両方が導出される。

Fig.2 に、極 Kerr 装置によって測定した垂直方向の残留保持力、すなわちスイッチング磁界 H_{sw} の印加磁場角度依存性を示す。グラフの形状より、磁壁移動型ではなく微粒子型に近い磁化反転であることがわかる。また、結晶軸が 8°傾いていることに対応して、磁場角度 8°において H_{sw} が極大となっていることから、垂直方向のスイッチング磁界が低減できていることがわかる。ただし、低減率は 2.6%であり、さらなるスイッチング磁界の低減のため、ECC 構造と組合せるなどの工夫が必要である。

参考文献 [1] R. Victora, et al., *IEEE Trans. Magn.*, 41(2), pp.537-542 (2005). [2] N. Honda, et al., *IEEE Trans. Magn.*, 53(2), 3200207 (2017). [3] N. Honda, et al., *IEICE Technical Report*, 116, 348, MR2016-38, pp.51-56 (2016). [4] D. Miyazaki, et al., *IEEE Intermag 2020 Digests*, CS-02 (2020). [5] D. Hasegawa, et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, 320, pp.3027-3031 (2008).

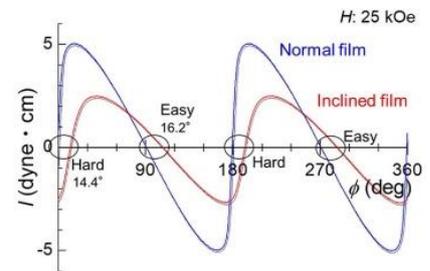


Fig. 1 Torque curves of a normal perpendicular and an inclined anisotropy Co/Pt films.

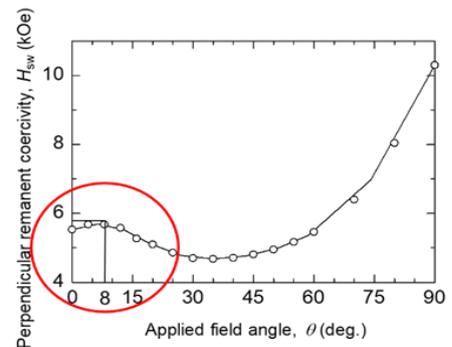


Fig. 2 Angle dependence of H_{sw} of an inclined anisotropy Co/Pt film obtained with polar Kerr measurement.

強磁性・強誘電／強磁性金属積層膜での電界印加磁気転写に向けた高飽和磁化・垂直磁化 BiFeO₃ 系強磁性・強誘電薄膜材料の探索

吉村 哲, 山本 大地, 武田 航太郎, 尾関 拓海, 江川 元太
(秋田大)

Development of BiFeO₃ based thin film materials with perpendicular anisotropy and large saturation magnetization for application to magnetization reversal of multiferroic / metallic magnetic laminated film by applying electric field

S. Yoshimura, D. Yamamoto, K. Takeda, T Ozeki, G. Egawa
(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、電圧駆動型の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。磁気デバイスに本材料を使用する場合、磁気特性において、垂直磁気異方性 (K_u) (大きな垂直保磁力 ($H_{c\perp}$)), 高いスピン分極率 (P), 大きな磁気 Kerr 回転角 (θ_k) などが求められる。著者らは近年、酸化物薄膜の、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_{0.4}La_{0.6})(Fe_{0.72}Co_{0.28})O₃ 薄膜を作製した結果、70 emu/cm³ を超える M_s , 4 kOe を超える $H_{c\perp}$, など、BiFeO₃ 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、本薄膜において、走査型プローブ顕微鏡を用いたサブミクロンスケールでの電界印加磁化反転にも成功したり。しかしながら、本材料において高い K_u や P や θ_k が得られている訳ではないことから、本材料単体でデバイス化することは容易でない。本問題に対して、昨年、金属強磁性薄膜を強磁性・強誘電薄膜に積層し、積層膜への電界印加により反転した強磁性・強誘電薄膜の磁化でもって金属強磁性薄膜の磁化を反転させる「磁気転写」を提案し、強磁性・強誘電(Bi_{0.4}La_{0.6})(Fe_{0.72}Co_{0.28})O₃ 薄膜 / 金属強磁性[Co/Pd]_n - 積層膜において、そのデモンストレーションに成功した²⁾。本研究では、強磁性・強誘電薄膜のデバイス応用の可能性を大いに広げる「磁気転写」をより容易に実現することが可能な、飽和磁化が大きく垂直磁気異方性を有する材料薄膜の探索を行った。

方法 (Bi_{0.4-0.5A0.6-0.5})(Fe_{1-x}M_x)O₃ ($A = \text{Ca, Sr, Ba, La, Nd, Gd, } M = \text{無し, Co}$) (BAFMO) 薄膜 (膜厚 200 nm) を、反応性パルス DC スパッタリング法 (周波数: 100 kHz, 電力: 150 W, デューティー比: 2:1) 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, BAFMO を 695°C, の基板温度で成膜した。Bi に対する置換元素 A の置換量は約 50 at% とし, Fe に対する置換元素 M (Co) の置換量は 4, 12, 28 at% と変化させた。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, 誘電測定は強誘電体特性評価システムにより, それぞれ評価を行った。

結果 Fig.1 に、作製した BAFMO 薄膜の M_s および $H_{c\perp}$ の置換元素材料および置換量に対する変化を示す。置換元素 A にアルカリ土類金属を用いた場合、原子番号が大きくなると M_s が増大した。ただし、Ca や Sr を用いた薄膜の結晶性が良くなく、多くの酸素欠損の存在により本来の M_s が得られないかった可能性もある。酸素欠損を抑制可能な作製方法での再検討が必要である。 H_c に関しては、置換元素に関わらず、膜面垂直方向よりも面内方向の方が大きく、 K_u は負であると考えられる。置換元素 A にランタノイドを用いた場合、 A の置換のみでは大きな M_s と $H_{c\perp}$ は得られないが、 M の Co 置換量の増大に従い、 M_s も $H_{c\perp}$ も増大し、(Bi_{0.5}Nd_{0.5})(Fe_{0.72}Co_{0.28})O₃ 薄膜においては、高飽和磁化 (M_s : 120 emu/cm³), 明瞭な垂直磁気異方性 ($H_{c\perp}$: 3 kOe, $H_{c\perp}/H_{c\parallel}$: 3), が得られた。本結果と、 M のみを Co で置換した Bi(Fe,Co)O₃ 薄膜においては垂直磁気異方性が見られなかった他研究の報告結果から、BiFeO₃ 系薄膜において大きな飽和磁化および垂直磁気異方性を得る指針として、まだ定かではないが、 A を 50 at% 程度のランタノイドで置換して M を 25 at% 以上の Co で置換することが効果的と思われる。

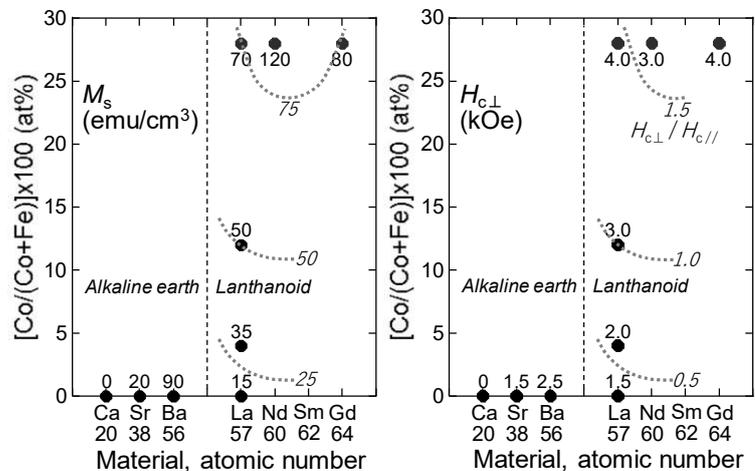


Fig. 1 M_s and $H_{c\perp}$ of (Bi, A)(Fe, M)O₃ films with various film composition.

参考文献 1) 吉村 第42回日本磁気学会学術講演会, 13aA-5., 2) 吉村 第43回日本磁気学会学術講演会, 25aB-3.

Co₂FeSi/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 界面マルチフェロイク構造 における異方性磁気抵抗効果の電界変調

宇佐見喬政¹, 藤井竣平¹, 山田晋也^{2,1}, 白土優^{3,2}, 中谷亮一^{3,2}, 浜屋宏平^{2,1}
(¹阪大基礎工, ²阪大基礎工 CSRN, ³阪大工)

Electric-field modulation of anisotropic magnetoresistance effect
in Co₂FeSi/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-PbTiO₃ heterostructures

T. Usami¹, S. Fujii¹, S. Yamada^{2,1}, Y. Shiratsuchi^{3,2}, R. Nakatani^{3,2} and K. Hamaya^{2,1}

(¹Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ., ²CSRN, Osaka Univ., ³Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.)

強磁性体/強誘電体ヘテロ構造からなる界面マルチフェロイクの応用が期待されている [1]. 界面マルチフェロイクでは、強誘電体への電界印加で生じた結晶歪みが、強磁性体/強誘電体ヘテロ界面における磁気弾性結合を介して強磁性体の磁化や磁気異方性を変調する [1,2]. 強誘電体 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT)は、大きな圧電定数を有することから、界面マルチフェロイクにおいて大きな磁性の変調効果が期待されている [3]. 今回、PMN-PT 上への強磁性ホイスラー合金 Co₂FeSi 薄膜の作製と異方性磁気抵抗効果(AMR)の電界変調について報告する.

分子線エピタキシーを用いて Co₂FeSi 薄膜 (膜厚~30 nm) を PMN-PT(001)基板上に基板温度 350°C で成長したところ、成長中の RHEED 像は 2 次元エピタキシャル成長を示唆するストリークパターンであった. Fig. 1 の面内 XRD 測定において、Co₂FeSi 薄膜の{111}面回折が観測されていることから、Co₂FeSi 薄膜が L₂₁ 規則構造を有していることが判る. この薄膜の磁化測定の結果、飽和磁化は約 5 μ_B/f.u.となり、これまで我々が報告した高スピンの偏極率 Co₂FeSi 薄膜と同等の値を示した [4]. 以上より、高品質な Co₂FeSi 薄膜を PMN-PT(001)基板上に成長することに成功したと判断した.

この Co₂FeSi/PMN-PT 構造をホールバー素子に加工し、試料の[001]方向に電界 E を印加しながら AMR を測定した. Fig. 2 に Co₂FeSi/PMN-PT 構造における AMR 比, $\{[R_{\parallel}-R_{\perp}]/R_{\perp}\} \times 100$ (%), の電界依存性(-8 kV/cm → +8 kV/cm → -8 kV/cm)を示す. 電界印加に伴う AMR 比の変化に加え、電界ゼロ付近にヒステリシスの挙動が観測されている. PMN-PT(001)における分極反転電界 (抗電界) は約 1.2 kV/cm と報告されており [5], 今回得られた AMR 比のヒステリシス挙動も抗電界付近で急峻な変化を示していることから、Fig. 2 に示した AMR 比の電界依存性は PMN-PT の分極反転過程を反映していると考えている. 講演会では、多結晶 Co₂FeSi/PMN-PT 構造との比較をふまえて上記の現象を議論する.

本研究は、JST-CREST(JPMJCR18J1)の支援を受けた.

- [1] T. Taniyama, J. Phys. Condens. Matter **27**, 504001 (2015).
- [2] S. Zhang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 137203 (2012).
- [3] G. Dunzhu *et al.*, Mater. Res. Express **6**, 066114 (2019).
- [4] S. Yamada *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 082511 (2010).
- [5] L. Yang *et al.*, Sci. Rep. **4**, 4591 (2015).

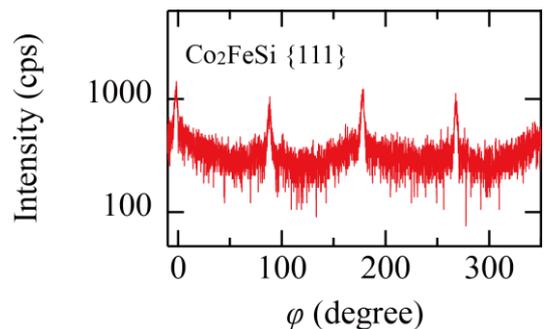


Fig. 1. XRD phi scan profile for the {111} planes of the Co₂FeSi film on PMN-PT(001).

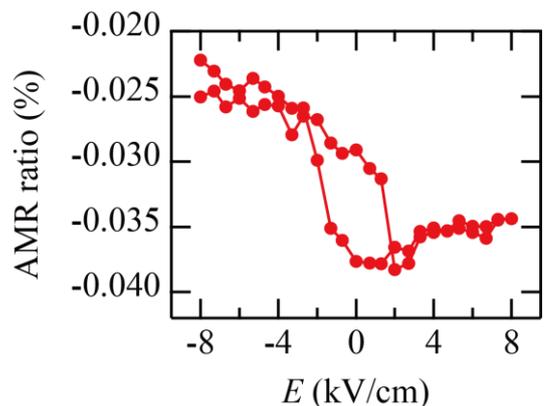


Fig. 2. Electric field dependence of the AMR ratio for an epitaxial Co₂FeSi/PMN-PT(001).

Voltage-controlled, strain-mediated magnetic domains in a multiferroic heterostructure having interfacial perpendicular magnetic anisotropy

S. P. Pati¹, I. Suzuki², S. Sugimoto² and T. Taniyama¹

¹Department of Physics, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8602, Japan

²National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047, Japan

Significant research activities on voltage control of magnetism are progressing because of its profound physics and enormous potential for application. Recently demonstrated memory and logic devices use an interfacial multiferroic (iMF) heterostructure in order to achieve ultra-low power dissipation in the device [1,2]. To achieve high magnetoelectric coefficient (α) for higher efficiency of the device, artificial iMF heterostructures are favorable rather than single phase multiferroics. There are several ways to demonstrate iMF materials i.e. mediated by strain, exchange bias, charge, and redox etc. Strain mediated iMF comprising a ferromagnet (FM) and a ferroelectric (FE) material are proved to be promising candidates. In this work, we demonstrate the effect of voltage induced polarization switching of a FE PMN-PT substrate on the magnetic domain switching of coupled perpendicularly magnetized Ni/Cu multilayers.

We fabricated a multilayer heterostructure of PMN-PT (001) (sub.)/Fe(1)/Cu(9)/[Ni(2)/Cu(9)]_s/Au(5) by using ultra-high vacuum molecular beam epitaxy (MBE). X-ray diffraction measurement confirmed the epitaxial growth of the multilayers. Room temperature magnetic hysteresis measurements in the in-plane and out-of-plane magnetic fields by a vibrating sample magnetometer (VSM) reveals the interfacial perpendicular magnetic anisotropy (iPMA) due to tensile strain in the Ni layers sandwiched between the Cu layers. One of the main challenges in realizing multiferroic based magnetoelectric memories is to switch perpendicular magnetic anisotropy with a control voltage. Electric field dependent magnetic domain structure was captured by magneto-optical Kerr effect (MOKE), where voltage was applied across the thickness of the heterostructure. Fig. 1 (a) and (b) demonstrates the Kerr microscopy results measured at 0 V and +50V respectively with a magnetic field of -45 Oe. A clear change of contrast was demonstrated attributing the voltage induced domain switching. A gradual evolution of magnetic domains was realized by varying the applied voltage. This result was supported by voltage dependent Kerr spectroscopic signal, which exhibits mostly a hysteresis like curve due to non-volatile switching of PMN-PT polarization (109° switching). In general, when FE domains of PMN-PT undergo 109° switching, it leads to a change in the elongated diagonal direction from the [110] axis to the [-110] axis due to the rhombic distortion. Strain mediated magnetization switching occurs with the application of electric field $\approx \pm 60$ V (≈ 1.2 kV/cm). Moreover, gradual increase in the initial value of Kerr signal was also detected while measuring minor loops of different cyclic electric fields (Fig.2). Distinct voltage induced lattice strain in the PMN-PT substrate should play an important role in the switching process of the perpendicular magnetization of the Ni layers, giving rise to the ME effect in the heterostructure.

This work was supported in part by JST CREST Grant No. JPMJCR18J1, JSPS Bilateral Joint Research Projects Grant No. JPJSBP120197716, and the Asahi Glass Foundation.

Reference

- 1) N.A. Spaldin *et al.* Nat. Mater. **18**, 203 (2019)
- 2) J.-M Hu *et al.* Nat. Commun. **2**, 553 (2011)

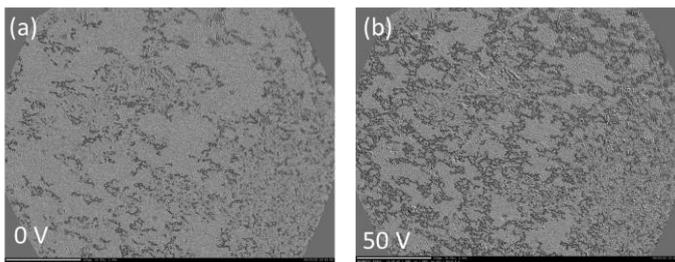


Fig. 1 Voltage dependent magnetic domain structure in FE/FM heterostructure with application of a gate voltage of (a) 0 V and (b) 50 V

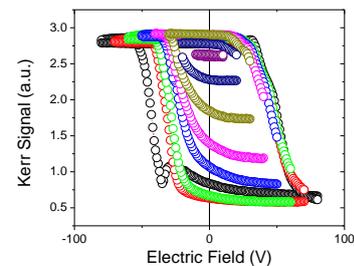


Fig. 2. Electric field dependent Kerr signal demonstrating the multilevel switching of magnetization.

Fe₃Si/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-PbTiO₃ 構造の磁気伝導特性

藤井竣平¹, 宇佐見喬政¹, 山田晋也^{2,1}, 白土優^{3,2}, 中谷亮一^{3,2}, 浜屋宏平^{2,1}
(¹阪大基礎工, ²阪大基礎工 CSRN, ³阪大工)

Magnetotransport properties of a Fe₃Si/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-PbTiO₃ interfacial multiferroic heterostructure

S. Fujii¹, T. Usami¹, S. Yamada^{2,1}, Y. Shiratsuchi^{3,2}, R. Nakatani^{3,2}, K. Hamaya^{2,1}

(¹Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ., ²CSRN, Osaka Univ., ³Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.)

強磁性体/強誘電体ヘテロ界面を用いたマルチフェロイクの応用が期待されている[1]. これまで, 様々な強磁性薄膜/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-PbTiO₃ (PMN-PT)ヘテロ構造において磁化や磁気異方性等の電界制御が報告されているが[2], ホイスラー合金 Fe₃Si/PMN-PT 系の報告例はない. 本講演では, 分子線エピタキシー(MBE)を用いて作製した Fe₃Si/PMN-PT 界面マルチフェロイク構造の作製とその磁気伝導特性について述べる.

MBE[3]を用いて Fe₃Si 薄膜(膜厚: ~30 nm)を PMN-PT(001)基板上に基板温度 350°Cで成長したところ, RHEED 像は明瞭なストリークパターンを示したことから, 2次元エピタキシャル成長に成功したと考えられる. 面内 XRD 測定から Fe₃Si 薄膜は PMN-PT(001)基板に対して面内に 45° 回転して成長していることが判明した. また, 4 回対称の{111}ピークの観測から, Fe₃Si 薄膜中には DO₃ 規則構造が形成されていることが確認された.

Fe₃Si 薄膜の面内結晶方位[100]または[110]方向に電流 I を印加することのできる 2 種類のホールバーを作製し (Fig.1 挿入図), 静磁場を約 2 kOe 印加した状態で面内に回転しながら抵抗値 R の変化を測定した. 抵抗値の変化から $AMR(\%) = \{ [R(\phi) - R_{\perp}] / R_{\perp} \times 100 \}$ の角度 (ϕ) 依存性を算出した結果を Fig. 1 に示す. ここで, ϕ は電流 I と印加磁場方位のなす角である. 電流 I を [110] 方向に印加した場合は AMR 比が負で比較的大きな値を示す一方で, [100] 方向に対しては正を示し, その大きさは 4 分の 1 程度であった. このような AMR 比の正負混在の挙動は, Fe₃Si/GaAs(001) エピタキシャル薄膜の先行研究と一致しているが[4], 詳細なメカニズムは未だ不明である.

これらのホールバー試料に対して, PMN-PT の [001] 方向に電界 E を -8 kV/cm から +8 kV/cm の範囲で印加し, 各電界において, $EMR(\%) = [AMR(E) - AMR(0)] / AMR(0) \times 100$ としてプロットした結果が Fig. 2 である. EMR 比の変化は Fe₃Si[100] 方向のホールバー試料の方が顕著であることがわかる. この挙動は, 電界印加時に PMN-PT 中に生じる分極方向 (Fig. 2 挿入図)[5] と関連しており, Fe₃Si/PMN-PT 界面の磁気弾性結合を捉えている結果であると考えられる.

本研究は, JST-CREST(JPMJCR18J1)の支援を受けた.

- [1] T. Taniyama, *J. Phys: Condens. Matter*. **27**, 504001 (2015).
- [2] T. Wu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 012504 (2011).
- [3] K. Hamaya *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 132117 (2008).
- [4] H. Y. Hung *et al.*, *J. Cryst. Growth* **323**, 372 (2011).
- [5] S. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 137203 (2012).

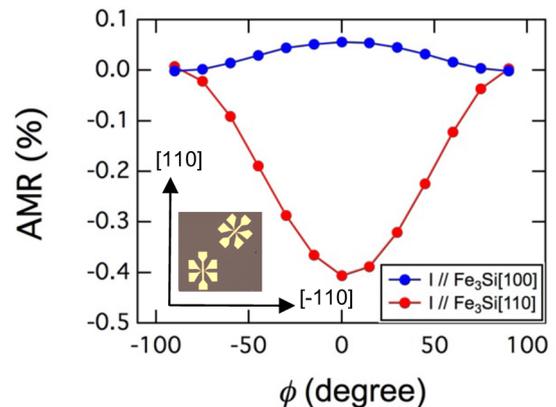


Fig. 1. AMR ratio for Fe₃Si[100] and [110] Hall-bar devices. $\phi = 0$ means that the current direction is parallel to the external magnetic field of 2 kOe.

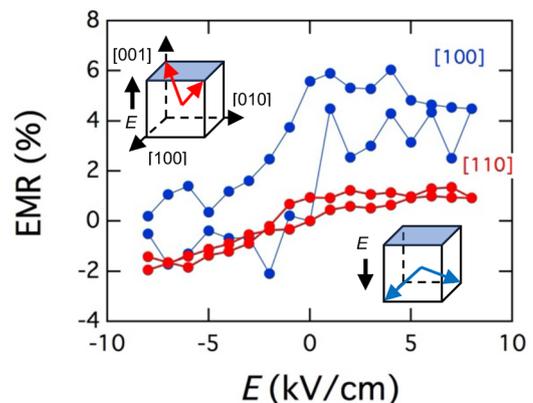


Fig. 2. EMR ratio for Fe₃Si[100] and [110] Hall-bar devices. The inset shows the polarization vector under different voltages. The red and blue arrows in the cubic crystal indicate the direction of the polarization in PMN-PT.

位相的データ解析を用いた強磁性形状記憶合金 における自由エネルギー推定

仙井 遼平¹, Alexandre Lira Foggiatto¹, 小嗣 真人¹

(東京理科大学¹)

Prediction of free energy in ferromagnetic shape memory alloy by using topological data analysis

Ryohei Seni¹, Alexandre Lira Foggiatto¹, Masato Kotsugi¹

(Tokyo Univ. of Sci. ¹)

はじめに

近年、IoTの急速な普及に伴い、デバイスの電源を安定的に確保する方法として注目されているのが、強磁性体形状記憶合金(FSMA)の磁歪を用いた環境発電である^[1]。FSMAはマルテンサイト変態によるマルチバリエーション組織を有しており金属組織と磁区構造の間には複雑な自由エネルギーのやりとりがあるため、微視的な組織構造と巨視的な機械的特性の対応関係は未だ完全に明らかにされていない。

そこで我々は位相的データ解析を用いて微視的な磁区構造と巨視的な弾性ひずみの対応関係を構築することを試みた。パーシステントホモロジー(PH)は上記の微細組織の特徴抽出をする上で有用な手法である^[2]。また本研究では弾性ひずみの背後にある弾性エネルギーに対し、教師なし学習による推定を試みた。

実験方法

研究ではFePdの磁区構造をLandau-Lifshitz-Gilbert(LLG)方程式で、マルテンサイト組織を時間依存のGinzburg-Landau(TDGL)方程式によって計算し、内部応力を共有することで、FSMAのマルチバリエーションと磁区構造を計算した(Fig. 1)^[3]。得られた磁区構造は実際に観察されたFe-31.2at%Pdの磁区と近い構造を有しており^[4]、妥当な計算結果と考えられる。得られた磁区構造に対してPHを適用し、パーシステンス図の主成分分析(PCA)を行った。

実験結果

第一主成分と磁気弾性エネルギーの間には相関があることが分かった(Fig. 2)。また他のエネルギー項についても、同様に正の相関があることが分かった。これによって磁区構造の幾何学的情報のみから内在する全エネルギー項の推定が可能であることが示唆された。

参考文献

- [1] T.Ueno, *Journal of Applied Physics* **117** (2015), 17A740.
- [2] T. Yamada, et al. *J. Vac. Surf. Sci.* **62**, (2019), 153.
- [3] Li, L. J., et al. *Acta Materialia* **59** (2011), 2648-2655.
- [4] Y.Murakami, et al. *Acta Materialia* **54** (2006), 1233-1239.

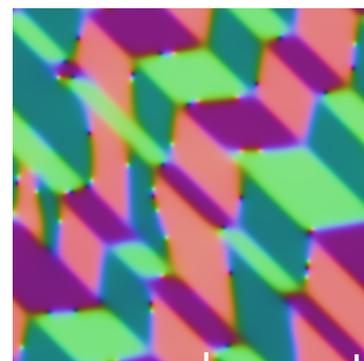


Fig.1 The magnetic domain structure simulated by LLG equation.

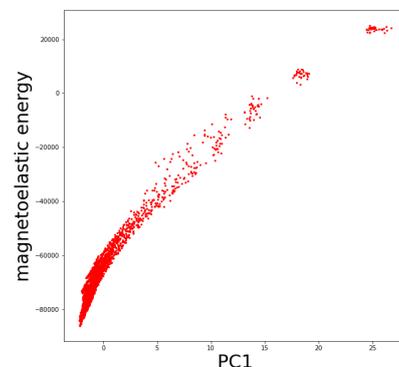


Fig.2 The plot diagram of first principal component (PC1) vs magnetoelastic energy

位相的データ解析を用いた磁化反転過程における

拡張型ランダウ自由エネルギー地形の描画

國井創太郎、Alexandre Lira Fogiatto、三俣千春、小嗣真人
(東理大基礎工、物質・材料研究機構)

Drawing of Extended-Landau free energy in magnetic reversal process using
Topological data analysis

Sotaro Kunii, Alexandre Lira Fogiatto, Chiharu Mitsumata, Masato Kotsugi
(Tokyo Univ. of Science, NIMS)

はじめに

電気自動車の急速な普及 (EV シフト) を背景に、モータのエネルギー変換効率の向上が求められている。モータでは軟磁性材料の保磁力の抑制が求められており、保磁力を決定付ける磁化反転現象の理解は極めて重要である。磁化反転は自由エネルギー地形の鞍点によって特徴づけられ、伝統的には磁化と外部磁場を説明変数とするランダウ理論が広く知られている。その一方、ランダウ理論では平均場を仮定しているため、磁化分布の空間不均一性を取り扱うことが困難であり、実材料の磁化反転現象を説明することは困難であった。そこで本研究では、Persistent homology (PH) を用いて磁区構造の形状を特徴抽出し、得られた特徴量を説明変数とする新たなモデル「拡張型ランダウ自由エネルギー地形」を描画した。特に、磁化分布の不均一性を取り扱え、磁化反転挙動の説明が可能なモデルを教師なし機械学習によって定めた。

実験方法

実験は、LLG 方程式を用いて、異なる位置に点欠陥を持つパーマロイ薄膜の正方形の系に対してシミュレーションを行った。磁区画像は PH 解析を行い、Persistence Diagram (PD) を出力し特徴抽出を行った。教師なし機械学習は多次元尺度構成法 (MDS) を用い、2次元に次元削減を行った。

実験結果

Fig.1 に中央に 10 px の正方形の欠陥を入れた、シミュレーションで生成された前駆現象の z 成分の磁区画像 (左) と対応する 0 次元の PD (右) を示した。PD では、z 成分への漏れ磁場による欠陥周囲の磁化の変化及びブロッホ磁壁、磁化の回転を特徴抽出した。

Fig.2 に MDS で得られた散布図を示す。静磁エネルギーと交換エネルギーを合計した自由エネルギーは、中央から円錐状に連続的に分布することが確認できた。また、飽和磁化領域のデータ点は中心に集中し、磁化反転に伴い中心から外側に移動し、保磁力近傍では中心から大きく離れた領域に円周上に分布することが確認できた。MDS におけるデータ間の距離は形の違いを反映するため、本図では磁区構造変化と自由エネルギーの変化を同時に表現できたと示唆される。

参考文献

- 1) A. Vansteenkiste *et al.*, AIP Advances **4**, 107133 (2014)
- 2) T. Yamada and M. Kotsugi *et al.*, Vac. Surf. Sci. **62**, (2019) 153
- 3) I. Obayashi, Y. Hiraoka, and M. Kimura J. Appl. Comp. Topo. **1** (2018) 421-449

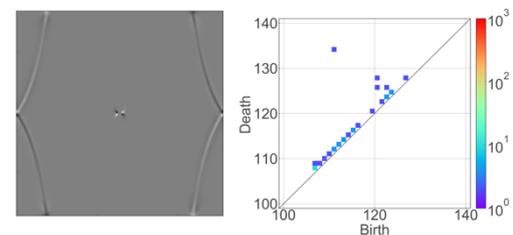


Fig.1 Generated magnetic domain image(left) and PD(right)

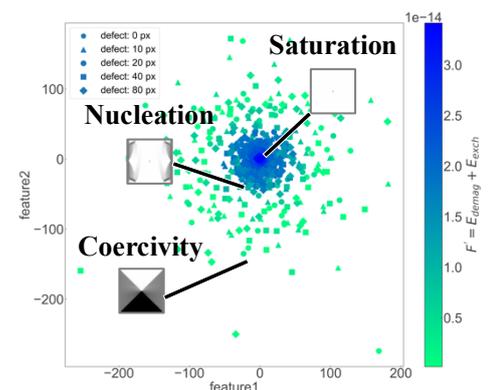


Fig.2 Scatter plot using MDS (dots show magnitude of sum of exchange and demagnetization energy)

磁気光学測定によるコバルトフェライト薄膜の局所歪みの評価

王 世浩、西川 雅美、石橋 隆幸
(長岡技科大)

Characterization of local structure in cobalt ferrite thin films by magneto-optical spectroscopy
Shihao Wang, Masami Nishikawa, Takayuki Ishibashi
(Nagaoka Univ. of Tech.)

コバルトフェライト(CFO)薄膜は正方歪みを導入することにより、大きな垂直磁気異方性を示す。この原因は、 Co^{2+} を含む8面体の歪みが原因と考えられている²⁾。しかし、磁気異方性増大のメカニズムに関して局所的な歪みとの関係は、これまで実験的に明らかになっていない。そこで本研究では、歪みの異なるCFO薄膜³⁾について、可視から近赤外領域の磁気光学スペクトルを測定し、 Co^{2+} に関連した光学遷移について調査を行った。

CFO薄膜は、有機金属分解(MOD)法を用いて作製した。ガラス基板へMOD溶液($\text{CoFe-O4}(1:2)$)、(株)高純度化学研究所)をスピコートにより塗布(3000 rpm, 30 sec)し、乾燥(100°C, 10 min)をホットプレートで行った。その後、管状炉を用いて仮焼成(T_{pre} :310~350°C, 30 min)および本焼成(730°C, 10 h; N_2 流量:400 mL/min)を行った。磁気光学スペクトルの測定は、円偏光変調法を用いたマルチチャンネル磁気光学スペクトロメーター⁴⁾を使用した。測定の本波長範囲は350~2100 nmとした。

Fig.1にCFO薄膜のFaraday楕円率スペクトルを示す。すべての試料について、400~900 nmの波長範囲に $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})\text{-Fe}^{3+}(\text{Oh})$ 電荷移動遷移(CT遷移)と $\text{Co}^{2+}(\text{Td})^4\text{A}_2\text{-}^4\text{T}_1(\text{P})$ 結晶場遷移(d-d遷移)が重畳した信号と1300~1700 nmに $\text{Co}^{2+}(\text{Td})^4\text{A}_2\text{-}^4\text{T}_1(\text{F})$ d-d遷移による信号が観察された。また、仮焼成温度が異なると、400~900 nmのスペクトル構造が大きく変化した。一方、1300~1700 nmの $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ のd-d遷移は、仮焼成温度の変化に対して変化しないため、400~900 nm範囲における変化は $\text{Co}^{2+}(\text{Oh})\text{-Fe}^{3+}(\text{Oh})$ CT遷移による信号強度が変化したものと考えられる。

Fig.2にCFO薄膜の仮焼成温度と面外方向の格子定数および540 nmにおけるファラデー楕円率の関係を示す。このグラフから、格子定数は仮焼成温度が高くなると、格子定数が小さくなり、340°Cの時に最低となり、350°Cでは少し大きくなっている。楕円率の大きさにも同じ傾向が見られたため、CFO薄膜に生じた歪みと楕円率の大きさとの間に相関があることが示唆された。

本研究の一部は、JST委託研究「電子論に基づいたフェライト磁石の高磁気異方性化指針の確立」の助成を受けて行われた。

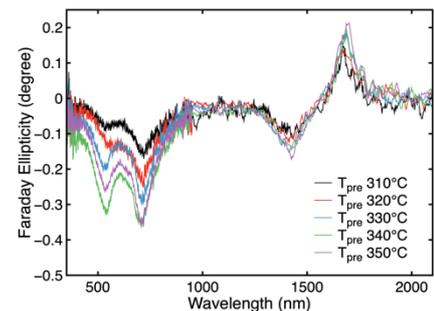


Fig.1 Faraday ellipticity spectra of CFO thin films.

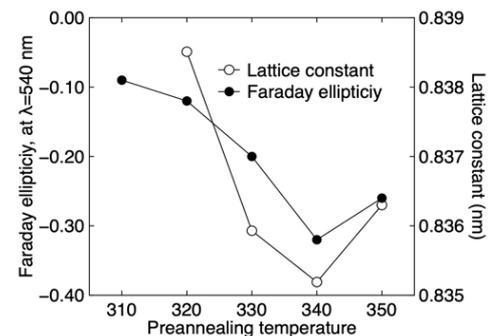


Fig.2 Faraday ellipticity at 540 nm and lattice constant of CFO thin films.

参考文献

- 1) T. Niizeki et al., Appl. Phys. Lett., 103(16), 2013, 162407.
- 2) J. Inoue, H. Yanagihara, E. Kita. Mat. Res. Exp., 1(4), 2014, 046106.
- 3) K. Yasuda, M. Nishikawa, T. Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys., 59(SE), 2019, SEEA01.
- 4) S. Wang et al., Jpn. J. Appl. Phys., 59(SE), 2019, SEEA02.

ナノワイヤーAg/Bi:YIG 複合構造体におけるファラデー効果の FDTD シミュレーション

Ilham Surya Priasmoro, 高田一紀, Nanda Aulia Rahma, 水戸慎一郎*, 後藤太一, 中村雄一, P. B. Lim, 井上光輝**, 内田裕久
(豊橋技科大, *東京高専, **高専機構)

FDTD simulation of the Faraday effect on nanowire Ag / Bi: YIG composite structure
S. P. Ilham, K. Takada, A. R. Nanda, S. Mito*, T. Goto, Y. Nakamura, P. B. Lim, M. Inoue**, H. Uchida
(Toyohashi Univ. of Tech., *NIT, Tokyo College, **National Institute of Technology)

はじめに

ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット(Bi:YIG)は強い磁気光学効果と高い透過率を備えた、磁気光学用途に適した材料である。しかし Bi:YIG はファラデー回転角がそれほど大きくないため、大きな回転角を得るためには厚い材料が必要になる。よって薄膜の磁気光学デバイスでは利用できる角度に制限がある。これを解決する1つの方法は貴金属粒子で発生する局在型表面プラズモン共鳴を利用することである。しかしファラデー回転角の増加が得られるが透過率が低くなってしまいうという欠点があった。したがって、本研究では、この欠点を克服することを目的として、断面が長方形のナノワイヤーAg/Bi:YIG 複合構造体について FDTD シミュレーションを用いて透過率が高く、ファラデー回転角が大きくなる構造について考察する。

磁気光学応答の FDTD シミュレーション

シミュレーションで用いた構造のモデルを Fig. 1 に示す。ナノワイヤーAgの断面は長方形であり、その周りに Bi:YIG がある複合薄膜である。Bi:YIG の膜厚は 110 nm であり、Ag の断面は幅 85 nm、高さ 110 nm、Ag ナノワイヤーの周期は 340 nm である。垂直に入射する偏光の電界面が x 軸方向と同じ向きを 0 deg. とし、90 deg. (y 軸方向) まで変化させた。

Fig. 2 に計算で求めた(a)透過率と(b)ファラデー回転角のスペクトルを示す。Fig. 2(a)より、どの角度でも 620 nm 以上の波長では高い透過率を示している。また偏光の角度が 40 deg、波長 605 nm のとき、波長 600 nm で透過率 47.5% が得られ、ファラデー回転角は -3.17 deg まで増大した。またこの波長では楕円率が 0.05 deg. とたいへん小さかった。このことから、この構造では、高い透過率と大きなファラデー回転角が得られるだけでなく、透過光もほぼ直線偏光になっている結果が得られた。ファラデー回転角の増大のメカニズムを理解するために、この構造の電界強度分布の解析を行なったところ、この構造では Ag ナノワイヤでの光吸収が起き、局在型表面プラズモン共鳴が発生していることがわかった。

参考文献

- 1) H Uchida et al, J. Phys. D: Applied Physics. 44, No. 6, p.064014. (2011).

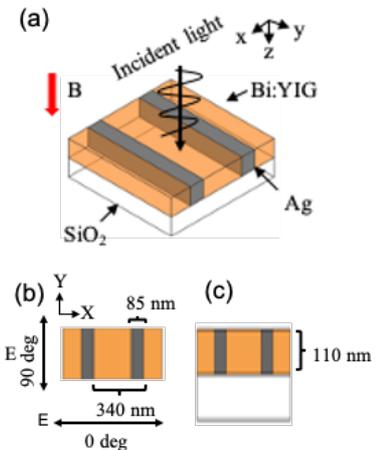


Fig. 1 Model of nanowire Ag / Bi: YIG composite structure (a) 3D view (b) Top view (c) Front view

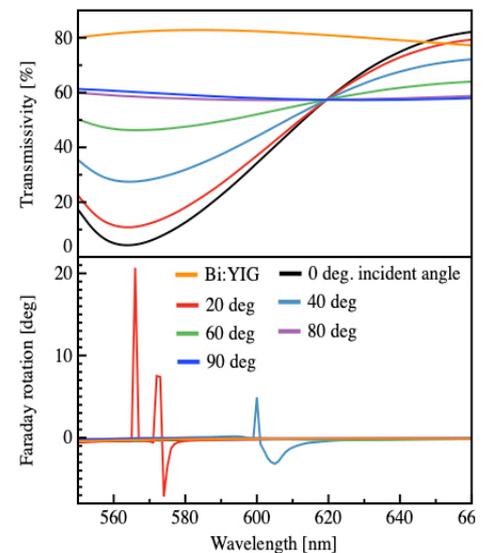


Fig. 2 Calculated transmissivity and Faraday rotation spectra when the angle of the incident polarization plane is changed from 0 to 90 deg.