

## Fe<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub>(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<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub>(x = 0 ~ 0.5) alloys.

Y. Miura, T. Shima, M. Doi

(Tohoku Gakuin Univ.)

### はじめに

D0<sub>22</sub>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<sup>[1]</sup>。本研究では Fe<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub> (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<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub> (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<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub>(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  $2.3 \times 10^{-2}$  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  $2.3 \times 10^{-2}$  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)、<sup>57</sup>Co 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<sub>2-x</sub>MnGa<sub>1+x</sub> (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<sub>1.5</sub>MnGa<sub>1.5</sub>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、Fe<sub>2</sub>MnGa の室温での磁化は  $M_{80kOe} = 27.7$  emu/g に対し Fe<sub>1.5</sub>MnGa<sub>1.5</sub>では磁化が  $M_{80kOe} = 81.0$  emu/g であり、Fe<sub>2</sub>MnGa 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 Fe<sub>2</sub>MnGa のフェリ磁性から Fe<sub>1.5</sub>MnGa<sub>1.5</sub>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 Fe<sub>2</sub>MnGa では室温で常磁性の単相を示し、Fe<sub>1.5</sub>MnGa<sub>1.5</sub>では室温で Fe<sub>2</sub>MnGa 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<sub>1.5</sub>MnGa<sub>1.5</sub>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<sub>1.7</sub>MnGa<sub>1.3</sub>と Fe<sub>1.6</sub>MnGa<sub>1.4</sub>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<sup>1</sup>・榊 裕太<sup>2</sup>・三浦 大介<sup>3</sup>・佐久間 昭正<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>福島高専・<sup>2</sup>東大・<sup>3</sup>東北大)

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

Y. Kota<sup>1</sup>, Y. Toga<sup>2</sup>, D. Miura<sup>3</sup>, and A. Sakuma<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Fukushima KOSEN, <sup>2</sup>The Univ. of Tokyo, <sup>3</sup>Tohoku Univ.)

## 1 はじめに

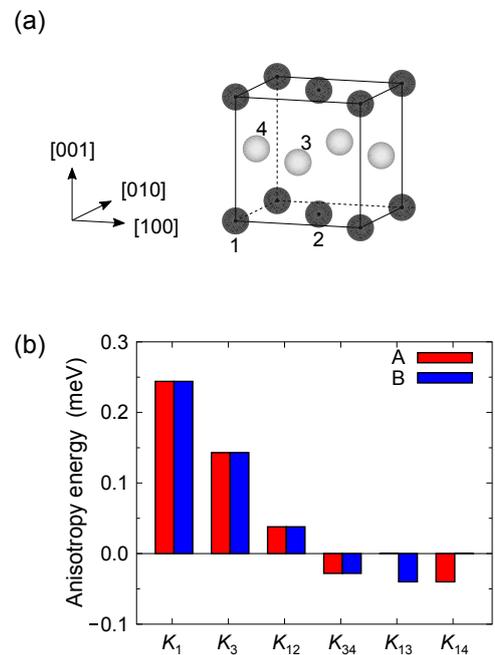
原子スピン模型を用いた磁化ダイナミクスや有限温度磁性のシミュレーションは磁性材料の性能を理論的に解析するための有力な手段となっている。古典ハイゼンベルグ模型のハミルトニアンは通常  $\mathcal{H}_0 = \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i K_i (S_i^z)^2$  と記述され、第1項は交換相互作用、第2項は1イオン異方性をそれぞれ表す。ここで  $i, j$  はサイトインデックス、 $\vec{S}$  はローカルスピンであり、物質パラメータである交換相互作用定数  $J$  と磁気異方性定数  $K$  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<sup>1)</sup>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 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 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  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  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  $\text{Co}^{3+}$ 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<sup>2)</sup>。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( $\alpha$ )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).

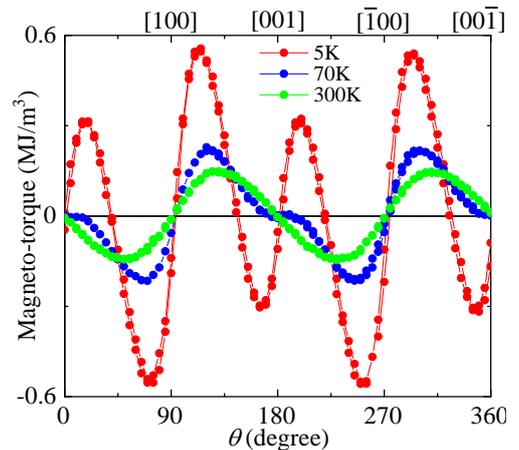


図1 磁気トルク曲線の温度依存性

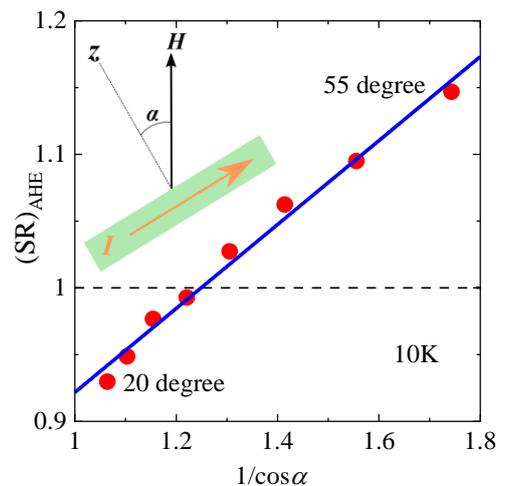


図2 異常ホール効果の角度依存性

## 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  $K_u^{\text{eff}}$  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  $K_u^{\text{grain}}$  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  $K_u^{\text{eff}}$ 、および、磁性結晶粒の磁気異方性エネルギー  $K_u^{\text{grain}}$  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、 $\theta$ 、 $\varphi$ 、および  $\alpha$  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、

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

となる。 $K_u^{\text{eff}}$  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、 $\beta$  は実効的な容易軸の角度である。また、 $K_{u1}$  は、

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

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  $K_u^{\text{eff}}$  と  $K_u^{\text{grain}}$  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  $H_{\text{sw}}$  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  $H_{\text{sw}}$  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).

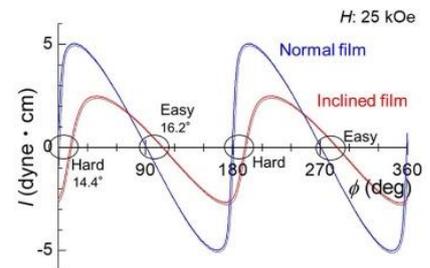


Fig. 1 Torque curves of a normal perpendicular and an inclined anisotropy Co/Pt films.

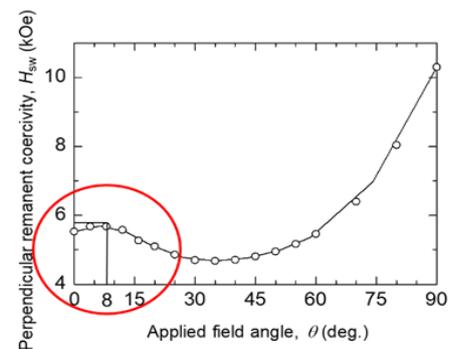


Fig. 2 Angle dependence of  $H_{\text{sw}}$  of an inclined anisotropy Co/Pt film obtained with polar Kerr measurement.