

Temperature Dependence of Specific Heat of EuSn_2As_2 , a 2D Antiferromagnetic Compound

W. Lee¹, R. Sakagami¹, K. Hirata¹, M. Matoba¹, Y. Kamihara¹

¹Dep. Applied Physics and Physico-Informatics, Keio University, Japan

After the discovery of graphene in 2004, 2D magnetic materials have earned a great interest among condensed matter physicists and material engineers due to their fascinating magnetic properties. The 2D magnetic materials have proven that they are worth of investigating as they gave birth to van der Waals materials or topological insulators. They are the type of materials that will introduce the new era for information and semiconductor technology.

The previous paper by R. Sakagami et al.^{1,2} demonstrated that EuSn_2As_2 samples were prepared from Eu ingots and Sn-As pallets through a liquid phase reaction in carbon crucibles within vacuum silica tubes.¹⁾ The resulting crystal structure of EuSn_2As_2 has a sandwich shape where top and bottom layers are Eu, and SnAs bilayer is positioned in between Eu layers.

After successful synthesis, heat capacity measurement was performed through physical property measurement system (PPMS) from Quantum Design Inc. As shown in Figure 1, we observed that there was a sudden increase of heat capacity around 24 K which implies that antiferromagnetic transition occurred. It is noted that the heat capacity of EuSn_2As_2 tends to follow Dulong-Petit limit at high temperature which means ultimately it would reach $C = 3nR$ where n is the number of atoms per formula and R is the molar-gas constant. Nevertheless, at sufficiently low temperature, Dulong-Petit law does not hold anymore. It is necessary to take account for lattice vibration which is involving Debye model into our formula to obtain a value of electronic heat capacity⁴⁾, Sommerfeld constant. In the conference, we will demonstrate a Sommerfeld constant for polycrystalline EuSn_2As_2 .

Acknowledgement

This work was performed using facilities of the Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo.

References

- 1) R. Sakagami, Y. Goto, Y. Mizuguchi, M. Matoba, and Y. Kamihara, Master. Sci. Tech. Jpn. 55, 72-76 (2018).
- 2) R. Sakagami, Y. Goto, H. Karimata, N. Azuma, M. Yamaguchi, S. Iwasaki, M. Nakanishi, I. Kitawaki, Y. Mizuguchi, M. Matoba, and Yoichi Kamihara, J. J. Appl. Phys. 60, 035511 (2021).
- 3) K. Hirata, Master thesis (Keio University, 2021).
- 4) S. Pakhira, M. A. Tanatar, T. Heitmann, D. Vaknin, and D. C. Johnston, arXiv:2106.10519 (2021).

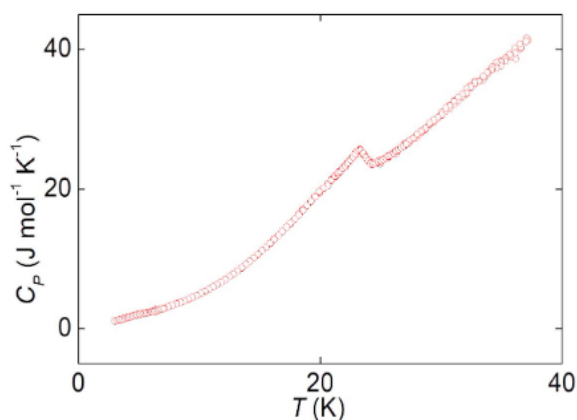


Fig.1 Specific heat (C_p) as a function of temperature for polycrystalline EuSn_2As_2 .³

層状秩序型 NiAs 型ニクタイトの磁気特性

○ 村上 泰斗, 齊藤 伸 (東北大学), 陰山 洋 (京都大学)

Structure and magnetic properties of metal-ordered NiAs-type pnictides

Taito Murakami, Shin Saito (Tohoku University), Hiroshi Kageyama (Kyoto University)

はじめに ヒ化ニッケル(NiAs)型構造は As が六方最密充填し、その八面体間隙を Ni が占めた構造をとっており、岩塩(NaCl)型構造と並んで三次元的な結晶構造の代表例として知られている。NiAs 型構造には NaCl 型とは異なり隣接する層間に金属結合が存在するため、これに起因した様々な物性を示す物質が知られている^[1]。NiAs 型構造において金属が層状に秩序化した場合、隣接した金属結合が切断され異方的な物性が得られることが期待されるが、こうした例はこれまでカルコゲナイド^[2-5]および少数のスズ化物^[6]に限られており、ニクタイトにおいて金属元素が秩序化した例は殆ど知られていなかった。我々は Hf と Mn が層状に秩序化したニクタイト HfMnSb₂ と HfMnAs₂ の合成に成功したため、その結晶構造および磁気物性について報告する。

実験方法 HfMnSb₂ および HfMnAs₂ は固相法により合成した。原料元素の粉末を窒素雰囲気下のグローブボックス内において化学量論比に従い混合、ペレット化したのち、石英管内に真空封入し 800 °C で 24-48 時間焼成した。得られた多結晶粉末試料は X 線回折(XRD)測定により同定した。さらに、シンクロトロン XRD 測定を行い、Rietveld 解析により結晶構造解析を行った。磁化測定、電気抵抗測定により物性を評価した。HfMnSb₂ については中性子回折測定を行い、磁気構造を決定した。また、WIEN 2k コードを用いた第一原理計算を行った。

実験結果 X 線回折測定より、得られた粉末試料は MnSb (NiAs 型構造)と同じ六方晶の対称性を持つことが分かったが、NiAs 型構造(空間群 *P6₃/mmc*)に見られる消滅則が見られなかった。このことは、金属元素が *c* 軸方向に層状に秩序化していることを示唆する。金属秩序 NiAs 型構造(空間群 *P3-m1*)を仮定した Rietveld 解析の結果から同構造を持つニクタイト化合物 HfMnSb₂ および HfMnAs₂ が得られたと結論付けた(図 1)。

磁化率測定および Arrott プロットの結果から、HfMnSb₂ は $T_c = 270$ K において強磁性転移を起こすことが分かった。この転移温度は NiAs 型構造を持つ MnSb ($T_c = 587$ K)や MnBi ($T_c = 628$ K)のものよりも低く、HfMnSb₂ の二次元的な構造を反映していると考えられる。一方で、低温での磁化の磁場依存性の測定結果からは $H_c \sim 2$ T 以下において磁化プラトーが観測され、基底状態がフェリ磁性的であることが分かった。低温での磁気構造を明らかにするために中性子回折測定を行った結果、 $k = [0, 0, \delta]$ ($\delta \sim 0.14$) で表される磁気反射が観測された。これらの結果より

HfMnSb₂ は図2に示すようにコニカルな磁気構造をとっていると結論付けた。他の Mn 系ニクタイトが三次元的な構造及び強磁性転移を示すことから、HfMnSb₂ のコニカル磁気構造は金属元素が層状に秩序化することにより引き起こされたと考えられる^[7]。一方、HfMnAs₂ は 350 K 程度で強磁性転移を起こすことが分かり、層間の Mn-Mn 距離に応じて磁気物性が顕著に変化することを明らかにした。

参考文献 1) K. Motizuki et al. *Springer Ser. Mater. Sci.* 2009, **131**, 1. 2) G. D. Guseinov et al. *Mater. Res. Bull.* 1969, **4**, 807. 3) H. Bolleret et al. *Mater. Res. Bull.* 1995, **30**, 365. 4) L.D. Gulay et al. *J. Alloys. Compd.* 2007, **431**, L1. 5) V. Y. Shemet et al. *J. Alloys Compd.* 2006, **426**, 186. 6) S. Lange et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006, **632**, 1163. 7) Taito Murakami et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 9877-9880.

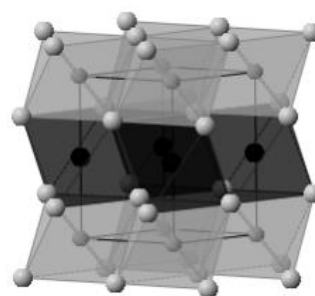


Fig. 1 Crystal structure of metal-ordered NiAs type compound

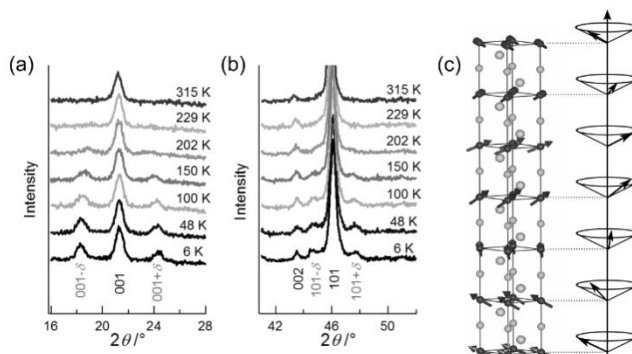


Fig. 2 Temperature dependence of magnetic peaks near (a) 001 and (b) 101 reflections. (c) Conical magnetic structure of HfMnSb₂

不純物をドーピングしたヘマタイト薄膜のモーリン転移の スピンホール磁気抵抗効果による検出

田中 雅章, 横山 幸季, 石井 千森, 藤井 一樹, 古田 旭宏, 壬生 攻
(名古屋工業大学)

Detection of the Morin transition in impurity doped hematite films using spin Hall magnetoresistance
Masaaki Tanaka, Koki Yakoyama, Kazushige Ishii, Kazuki Fujii, Akihiro Furuta, and Ko Mibu
(Nagoya Institute of Technology)

コランダム構造の絶縁体であるヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)では、磁気モーメントがc軸方向に向く反強磁性からc面方向に傾く弱強磁性への転移であるモーリン転移が室温付近で発現する。ヘマタイトのモーリン転移温度 T_M はIrやRuなどの微量の不純物をドーピングすることで上昇し、薄膜化すると低下する¹⁾。ヘマタイト薄膜を垂直磁化型スピントロニクスデバイスの反強磁性材料に用いるには T_M を室温より十分高くする必要があるが、厚さ数十nm以下の薄膜試料の T_M の変化を磁化測定で調べることは難しく、 T_M 向上のためのドーピング材料の探索が難しい。本研究では磁性絶縁体/非磁性金属積層膜において、絶縁体表面の磁気モーメントの向きに依存してその抵抗率が変化するスピンホール磁気抵抗(SMR)効果²⁾を用いて不純物ドーピングのヘマタイト薄膜のモーリン転移温度 T_M の検出を行った。

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板にRuを5%ドーピングした50nmヘマタイト薄膜をYAG2倍波長のレーザーを用いたパルスレーザー堆積法で製膜し、その上部にメタルマスクを用いた電子ビーム蒸着で厚さ2.5nmのPt細線パターンを作製した。Fig.2の挿入図に示すようにxy平面、xz平面、yz平面で試料を α 回転、 β 回転、 γ 回転して、0.25Tの外部磁場方向に対する回転角 α 、 β 、 γ におけるPt電極の抵抗 $R(\alpha)$ 、 $R(\beta)$ 、 $R(\gamma)$ を測定した。

Fig.1に200K~350Kの α 回転の抵抗変化率 $R(\alpha)/R(90^\circ)-1$ の結果を示す。260K以下では α 回転をしても抵抗値に変化は見られないが、280K以上では外部磁場を-y軸方向からx軸方向に変化させると0.15%程度抵抗変化率が減少する。Fig.2に α 、 β 、 γ 回転に対する $R(90^\circ)$ と $R(0^\circ)$ の抵抗変化率 $R(0^\circ)/R(90^\circ)-1$ の値の温度依存性を示す。 α 、 β 、 γ 回転すべてにおいて270K以上では抵抗変化率が変化している。これは T_M 以上の弱強磁性状態では外部磁場に対してほぼ垂直方向に磁気モーメントが向くために、磁場に対する試料の回転に伴い電流に対する磁気モーメントの向きが変わりSMRが変化したためと考えられる。発表ではメスバウアー分光法による磁性評価の結果と合わせて議論する。

参考文献

- 1) N. Shimomura *et al.*, J. Appl. Phys. **117**, 17C736 (2015). 2) R. Lebrun *et al.*, Comm Phys. **2**, 50 (2019).

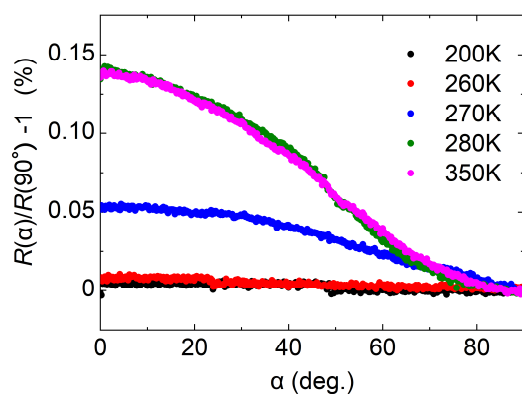


Fig.1 Angle dependence of the resistance change ratio at various temperatures.

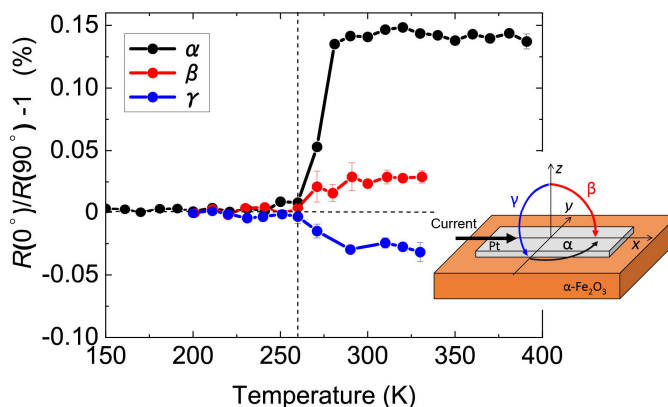


Fig.2 Temperature dependence of “ $R(0^\circ)/R(90^\circ)-1$ ”.

The insert is the schematic illustration of the experimental setup.

CoCrPt 系磁気・電気力顕微鏡探針の作製とそれを用いた 強磁性・強誘電薄膜の磁区・分域構造観察

江川元太, 細谷亮太, 大下直哉, 吉村 哲

秋田大

Fabrication of CoCrPt-based magnetic / electric force microscope tip and
observation of domain structure of ferromagnetic / ferroelectric thin films using the tip

G. Egawa, R. Hosoya N. Oshita and S. Yoshimura

(Akita Univ.)

はじめに 強磁性・強誘電材料薄膜は革新的な電界駆動型の次世代記録デバイス用材料としての可能性を秘めており、電界印加により形成された記録ビットの磁化状態を観察することが必要となっている。その観察には磁気力顕微鏡 (MFM) を用いことで評価を簡便に行うことが可能であるが、MFM に使用する「磁性探針」は種類が極めて少なくかつ磁気特性も不明なものが多く、強磁性・強誘電薄膜の評価に適しているかどうか不明である。本研究では、Si 探針母材に成膜する磁性薄膜として、組成制御や成膜条件により飽和磁化 (M_s) および保磁力 (H_c) を変化させることができる CoCrPt 系金属磁性薄膜に着目して、種々の磁気特性を有する探針を作製し、適する M_s , 高い H_c を併せ持つ探針を選定することで、強磁性・強誘電薄膜の磁区および分域構造の観察を行った。

方法 探針に成膜する CoCrPt 系薄膜の磁気特性の測定のため、平板基板を用い、基板加熱 (300-600 °C) しながら、Ar ガス圧: 10 mTorr, 成膜電源: DC (50 W), 膜厚: 30 nm の条件で、CoCrPt 系薄膜の成膜を行った。CoCrPt 系薄膜の組成は、Co₈₀Cr₂₀ ターゲットに Cr, Pt シートを配置し、その数により組成を変化させた。薄膜の磁気特性の評価は振動試料型磁束計 (VSM) を用いた。そして、得られた結果から M_s が約 500, 700, 900 emu/cm³ の薄膜を選定して、同一条件にて CoCrPt 薄膜を Si 探針に成膜し、磁気・静電気力顕微鏡探針を作製した。強磁性・強誘電薄膜の磁区・分域構造の観察には (Bi,La)(Fe,Co)O₃ (BLFCO) 薄膜¹⁾ ($M_s \perp$: 70 emu/cm³, $H_c \perp$: 1.8 kOe, 膜厚: 260 nm) を試料として用いた。測定は、まず BLFCO 薄膜に走査型プローブ顕微鏡 (SPM) のコンタクトモードで 3 μm×3 μm の走査範囲で電界を印加して書き込みを行い、その後、MFM, 静電気力顕微鏡 (EFM) で、電界書き込みを行った部分を中心に 6 μm×6 μm の走査範囲の磁区構造および分域構造の観察を行った。電界書き込み時には -10 V, EFM 測定時には -1 V の電圧を印加して行った。

結果 Fig. 1 に、 M_s が約 500, 700, 900 emu/cm³ の探針で測定した MFM の位相像と EFM の位相像の結果を示す。像 (a)・(b) が M_s 約 500 emu/cm³, 像 (c)・(d) が M_s 約 700 emu/cm³, 像 (e)・(f) が M_s 約 900 emu/cm³ の探針で測定した MFM・EFM の位相像となる。MFM の位相像においては、いずれの探針を用いた場合でも、電界書き込みを行った部分の位相は他の部分の位相に対して明るくなっており、想定通りの「正」であった。また、図には示していないが、探針の磁化が大きくなるに従い、位相差も大きくなった。一方、EFM の位相像においては、500, 700 emu/cm³ の探針の場合と 900 emu/cm³ の探針とは明暗が逆転しており、位相差の符号に違いが生じた。今回の電界書き込みは -10 V で行ったため、BLFCO 薄膜の表面付近に + の電荷が帯電する。そして、EFM 測定時には探針に -1 V の電圧を印加したため、書き込みを行った部分と探針には引力が生じ、全ての探針で同じ極性「負」となることを想定していた。だが、900 emu/cm³ の探針で測定した EFM 像では位相の極性が想定から反転している。よって、今回の (Bi,La)(Fe,Co)O₃ 薄膜の磁区・分域構造の観察では、明瞭な MFM 像および EFM 像を得るためには、測定に用いた3つの探針の中で約 700 emu/cm³ 程度の M_s を有する探針が最も適していることがわかった。講演では、900 emu/cm³ の探針を用いて測定した EFM 像の位相において、想定された極性と異なった原因について検討した結果も述べる予定である。

参考文献 1) M. Kuppan et al., Scientific Reports, Vol.11, p.11118 (2021)

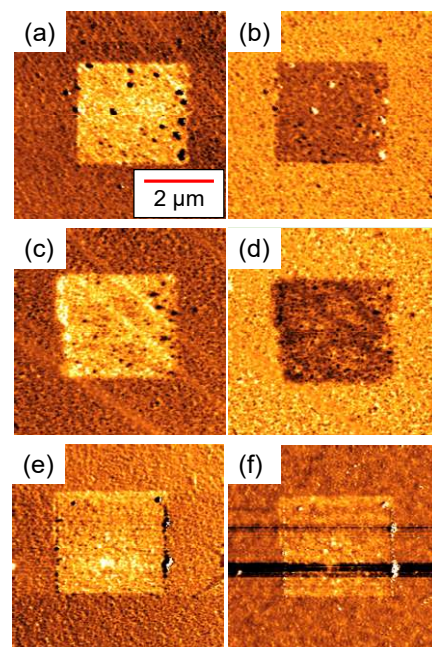


Fig. 1 (a), (c), and (e) are MFM images, (b), (d), and (f) are EFM images of (Bi,La)(Fe,Co)O₃ film. (a) and (b) are observed by tip with 500 emu/cm³, (c) and (d) are observed by tip with 700 emu/cm³, (e) and (f) are observed by tip with 900 emu/cm³.

有機無機層状桂皮酸コバルト水酸化物の構造と磁性

齋藤桂、市村奏絵、安田有智、木田孝則*、萩原政幸*、本多善太郎

(埼玉大院理工、*阪大先端強磁場)

Magnetic properties and crystal structures of organic-inorganic layered cinnamo cobalt hydroxides

K. Saito, K. Ichimura, A. Yasuta, T. Kida*, M. Hagiwara*, and Z. Honda

(Saitama Univ., *AHMF, Osaka Univ.)

はじめに

有機無機層状水酸化物は有機アニオン層と金属水酸化物層が交互に無限積層した化合物であり、多様な磁性を示すことから興味もたれる。我々はこれまでに有機層に桂皮酸(略称 cin)を有する層状遷移水酸化物の合成に成功し、その磁性を調べたところ、層状コバルト水酸化物は巨大保磁力を有するフェリ磁性、層状銅水酸化物は強磁性を示すことを明らかにした。今回我々は巨大保磁力を示す層状コバルト水酸化物の構造の詳細を電子顕微鏡等で調べるとともに各種桂皮酸誘導体を用いて層状コバルト水酸化物を合成し、その磁性を比較した。また、双性イオン(正電荷と負電荷の両方を持つ分子)であるアミノ桂皮酸を有機層にした層状コバルト水酸化物を合成し、pH 調整により層の剥離を試みた。

実験方法

硝酸コバルトと cin 及びその誘導体 Xcin ($X=4\text{-Cl}$, 4-CH_3 , 4-NH_2) のエタノール溶液を各種条件下で加熱することにより有機無機層状水酸化物の合成を試みた。反応生成物の結晶構造の同定に粉末 X 線回折(XRD)法、透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、組成の同定に示差熱・熱重量測定と化学組成分析を行った。また、超伝導量子干渉素子磁束計を用いて各種錯体の磁気測定を行った。さらに、アミノ桂皮酸層状コバルト水酸化物を蒸留水中で攪拌することで層剥離を試みた。

実験結果

硝酸コバルトと各種 cin 誘導体をエタノール中 100 °C で加熱したところ、XRD 高次反射を示すページュ色粉末を得た(図 1)。TEM 像には XRD 回折線と一致する層間隔約 20 Å に相当する縞模様がみられた。これは cin 分子の長さ(8.4 Å)の約 2 倍となっており、有機層に桂皮酸 2 分子が含まれる構造が同定された。さらに、粉末 XRD 等により無機層内構造の同定を行った。その結果、 CoO_6 八面体が点、辺共有した構造であることが判明した。これらの錯体の磁気測定を行ったところ、いずれも温度 47 K 以下で温度の減少と共に磁化率が急激に増加し、温度 2 K の磁化曲線には非常に大きな保磁力の磁気履歴が見られた(図 2)。さらに、アミノ桂皮酸層状コバルト水酸化物を蒸留水中で攪拌したところ、チンダル現象を示したことから層剥離が示唆される。当日詳細を報告する。

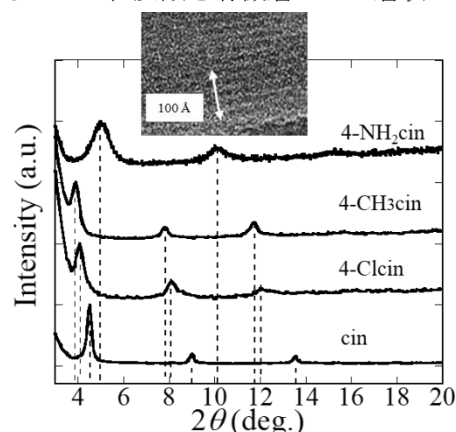


Fig. 1. XRD and TEM image of the layered cinnamo cobalt hydroxides

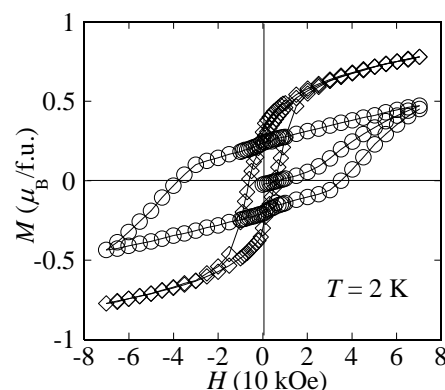


Fig. 2. Magnetization M vs. magnetic field H curves of the layered cinnamo cobalt hydroxides (○: $\text{Co(OH)}_{1.2}(\text{cin})_{0.8}$, ◇: $\text{Co(OH)}_{1.5}(4\text{-NH}_2\text{cin})_{0.5}$)

鉄系超伝導体 $\text{SmFeAsO}_{0.77}\text{H}_{0.14}$ の磁氣的性質

川松拓也, 堀地竜成, 的場正憲, 神原陽一

慶應義塾大学 理工学部 物理情報工学科

Magnetic Characteristics of Iron-based Superconductor $\text{SmFeAsO}_{0.77}\text{H}_{0.14}$

Takuya Kawamatsu, Ryusei Hotchi, Masanori Matoba, Yoichi Kamihara

Department of Applied Physics and Physico-Informatics, Faculty of Science and Technology, Keio University

1. はじめに

超伝導は転移温度以下で電気抵抗が 0 になる現象で, 超伝導磁石や送電線に応用されている. 今回扱う鉄系超伝導体 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ は, SmO 層と FeAs 層が積み重なった構造を取る. 水素負イオンをドーピングすると生じた電子が鉄の反強磁性相を消し, 55 K 以下で超伝導相になる. 水素負イオンドーピングは多量の電子を供給でき, 超伝導転移温度を上げることが可能となる利点がある. LaFeAsO 由来の超伝導体は転移温度が約 7 K 上昇して 35 K になる^[1]. 我々は試料 $\text{SmFeAsO}_{0.77}\text{H}_{0.14}$ の磁気測定により, この試料の臨界電流密度を明らかにした.

2. 実験方法

試料の合成は Sakai の報告による^[2]. 試料について超伝導量子干渉計で磁気測定を行い, 5 K から 300 K における磁気履歴曲線(M-H Loop)を測定した. 得られた M-H loop から, 拡張 Bean モデルを用いて臨界電流密度(J_c)を算出する^[3].

$$\Delta M = \frac{tJ_{c1}}{20} \left(1 - \frac{tJ_{c1}}{3lJ_{c2}} \right) \quad (1)$$

ここで l, t は試料の短辺と長辺の長さ(mm), ΔM は M-H Loop の幅, J_{c1} と J_{c2} はそれぞれ l, t 方向の臨界電流密度である. また磁束密度 B を用いて磁束のピン止め力 F_p を算出する^[4].

$$F_p = J_c \times B \quad (2)$$

3. 実験結果

Fig1 は 10 K における M-H Loop を示す. 下部臨界磁場は 159 kA/m と求めた. また, 70 K のとき常伝導相であると考えられるが, 実際の M-H Loop の測定結果は 100 K を超えても自発磁化を示す成分が観測された (Fig2). この要因が主相と異相のどちらに起因するかを学会で報告する.

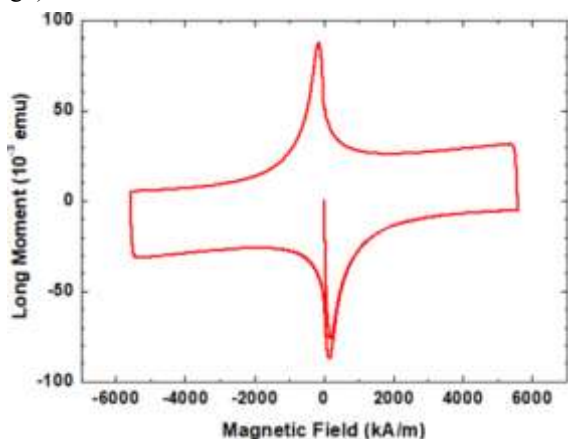


Fig1. M-H Loop of $\text{SmFeAsO}_{0.77}\text{H}_{0.14}$ at 10 K.

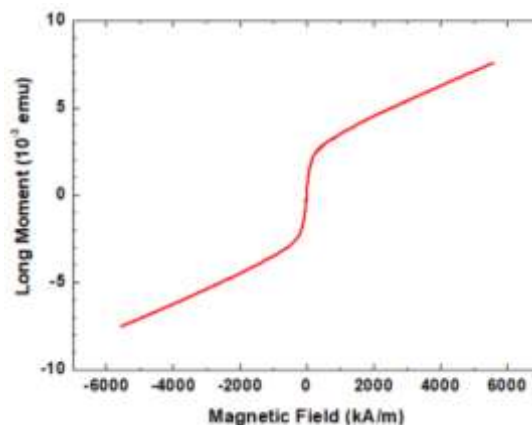


Fig2. M-H Loop of $\text{SmFeAsO}_{0.77}\text{H}_{0.14}$ at 100 K.

参考文献

- 1) M. Miyazawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, 072514_1-3(2010).
- 2) Y. Sakai, Doctor thesis (Keio Univ., 2015).
- 3) E. M. Gyorgy *et al.*, Appl. Phys. Lett. **55**, 283-285(1989).
- 4) H. Basma *et al.*, J. Supercond. Novel Mag. **32**, 3065(2019).

EuSn₂P₂ の多結晶合成

劉子豪, 坂上良介, 神原陽一
慶應義塾大学理工学部 物理情報工学科

Synthesis of polycrystalline EuSn₂P₂

by

Zihao LIU, Ryosuke SAKAGAMI, Yoichi KAMIHARA

Dep. Applied Physics and Physico-Informatics, Keio university, Japan

緒言

Goldsmid と Douglas による Bi₂Te₃ 系材料の開発¹以来, 60 年以上, 実用を目指した熱電変換の研究は, 材料の素子化やモジュール化に重点が置かれた. 近年は新たな結晶構造の材料候補が提案されつつけている. 磁性トポロジカル絶縁体としての物性の有無についての議論^{2,3}のある 2 次元磁性体 EuSn₂Pn₂ は, 熱電変換性について Sakagami らにより報告された.^{4,5} EuSn₂Pn₂ は, 層状構造をとる点, 空間群が R3m である点, vdW 結合を有する点, および, 孤立電子対を有する点で, Bi₂Te₃ の結晶と共通する特徴を示す. この層状化合物においては, 孤立電子対に起因する熱伝導率低減が着目されている.

実験方法

Eu は購入時, 油漬されているため, 短時間, アセトンで超音波洗浄し, その表面をキムワイプで拭き取り, アルゴン雰囲気の中へ移動して使用した. Eu は金属ヤスリを用いて, 粉末化した. P 粒を, めのう乳鉢・乳棒で摩砕し得られた P 粉末と, Sn 粉末を, 化学量比で Sn : P = 1 : 1 になるように, かつ, Sn 及び P の合計の質量が 0.6623 g になるように秤量し, めのう乳鉢・乳棒で混合・摩砕した. その油圧 20MPa の一軸加圧でペレット状に成型し, Sn-P ペレットを得た. 化学量論比で Eu:Sn:P=1:2:2 となるように, Sn-P ペレットと Eu 片を, カーボンるつぼ内に入れた. これらの作業は GB 内で行った. 得られた出発物入りカーボンるつぼを石英ガラス管内に真空封入し, 熱処理した. 熱処理後, 石英ガラス管を割り, 試料入りカーボンるつぼを取り出した. これをアルミ箔で包みハンマで叩き割り, 試料を回収した. 切り出された試料片を, めのう乳鉢・乳棒で粉砕し, XRD 測定し相同定した.

結果

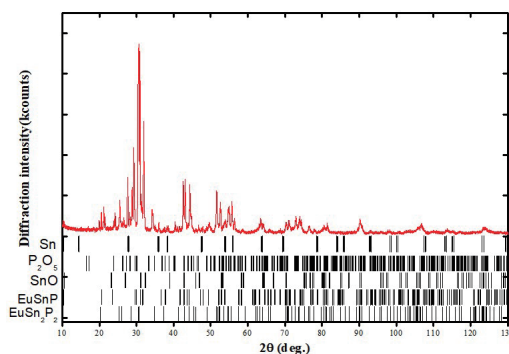


Fig.1 XRD patterns of EuSn₂P₂ samples. The vertical bars at the bottom represent calculated positions of Bragg diffractions of EuSn₂P₂

Fig.1 は得られた試料の粉末 XRD パターン.

参考文献

- 1) H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, Brit. J. Appl. Phys. 5, 386 (1954).
- 2) L. Hang et al, Phys. Rev. X 9, 041039 (2019).
- 3) H.-C. Chen, et al, Chin. Phys. Lett. 37, 047201 (2020).
- 4) 坂上良介 et al, 材料の科学と工学 55,72(2018).
- 5) R. Sakagami, et al, J. J. Appl. Phys. 60, 035511,1 (2021)
- 6) Xin Gui, et al, ACS Cent.Sci 5,900(2019)

拡張型自由エネルギーモデルに基づく

強磁性形状記憶合金の磁氣的・力学的機構の解析

○佐藤 駿丞¹、仙井 遼平¹、Alexandre Lira Foggiatto¹、増澤 賢¹、三俣 千春²、小嗣 真人¹

¹東理大先進工、²物質・材料研究機構

Analysis of magnetic and mechanical mechanisms of ferromagnetic shape memory alloys based on extended free energy model

(M1)Shunsuke Sato¹, (M2)Ryohei Sen¹, (P)Alexandre Lira Foggiatto¹, Ken Masuzawa¹, Chiharu Mitsumata², Masato Kotsugi¹

¹Tokyo Univ. of Science, ²NIMS

強磁性形状記憶合金(FSMA)は磁歪効果を利用したエネルギー変換材料であり、IoT 機器のセンサーやアクチュエーターを支える磁性材料として注目されている^[1]。FSMA の磁歪効果は、応力・磁場によりマルテンサイト組織内で結晶学的再配向が促進される現象として知られている^[1,2]。その一方で、磁歪効果の理解には、巨視的な歪みと磁化の関係性だけでなく、マルテンサイト双晶と磁区構造の微細組織の関係性が重要となるが、微細組織の解析は極めて定性的で、定量的な解析が十分でない。

そこで本研究では、拡張型自由エネルギーモデルを用いて微視的な磁区構造と巨視的な磁氣的エネルギーの双方向接続を試みた^[3]。本モデルは情報空間上に自由エネルギーを描画するのが特徴であり、パーシステントホモロジー (PH) やフーリエ変換 (FFT) で抽出した形の特徴量を説明変数として用いる。研究では、特徴量と磁気弾性エネルギーの関係性を解析し、FSMA のメカニズム解析を試みた。

研究では代表的な FSMA の一つである Fe-31.2at%Pd を対象に、Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG)方程式と時間依存の Ginzburg-Landau (TDGL)方程式を組み合わせ、磁気弾性エネルギーを共有しながら、磁区構造とマルテンサイト組織を計算した。条件として段階的に一軸応力を印加し、一連のデータセットを得た。機械学習では PH、FFT を用いた特徴量抽出の後、主成分分析で次元削減を行った。

Fig.1 に FSMA の磁区構造と磁気弾性エネルギーの関係を示す。磁区構造の磁壁が磁気弾性エネルギーの高い領域と対応しており、既往の磁歪現象を正しくシミュレートできていることがわかる^[4]。

また主成分分析による次元削減結果を Fig.2 に示す。各点は双晶境界の数で 3 領域に分類され、双晶境界の数とよく対応することが確認できる。また応力の増加に伴い、PH の PC1 が減少し、FFT の PC1 が増大するように変化している。この結果は、PH で短距離秩序に相当する双晶境界の減少を、FFT で長距離のストライプ状の磁区相の変化を上手く捉えられていることを意味する。さらに磁気弾性エネルギーの変化ともよく対応している。

本研究では、PH、FFT 及び PCA を組み合わせた解析によって、FSMA の磁氣的・力学的機構における磁区構造と磁氣的エネルギーを対応付けたエネルギーモデルによる議論が可能となり、今後は、外部磁場印加や実材料を対象とした解析が期待される。

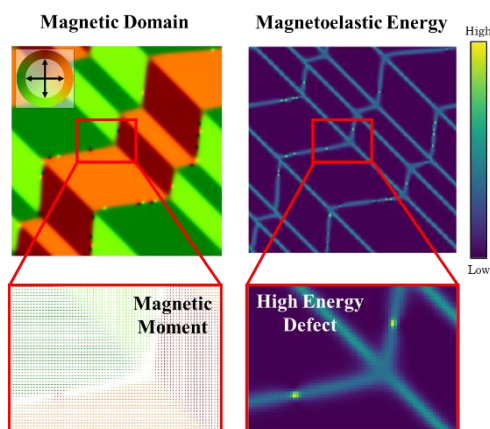


Fig.1 Relationship between Magnetic domain and Magnetoelastic energy

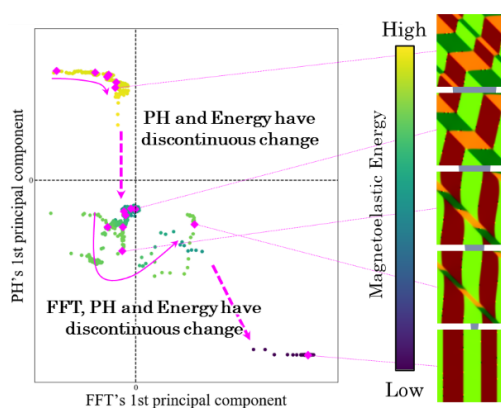


Fig.2 Dimensional reduction results by principal component analysis
(Each axis of the plot is 1st principal components of PH and FFT, colormap is magnetoelastic energy)

- [1] A. Sozinov et al, Appl. Phys. Lett, 102(2013), 021902
- [2] Medha Veligatla et al, Acta Materialia, 193(2020), 221-228
- [3] T.Yamada et al., Vac. Surf. Sci. 62, (2019) 15
- [4] Y. Ge et al, Journal of Applied Physics, 2159(2004), 96

拡張型ランダウ自由エネルギーモデルを用いた

YIG の保磁力メカニズム解析

増澤 賢, 國井創太郎, 佐藤駿丞 Alexandre Lira Foggiatto, 三俣 千春, 小嗣真人
(東理大基礎工、物質・材料研究機構)

Analysis of the coercivity mechanism of YIG based on the extended Landau free energy model
Masuzawa Ken, Sotaro Kunii, Syunsuke Sato, Alexandre Lira Foggiatto, Chiharu Mitsumata, Masato Kotsugi
(Tokyo Univ. of Science, NIMS)

はじめに

電気自動車の急速な普及を背景に、モーターのエネルギー変換効率を決定付ける保磁力メカニズムの理解が求められている。保磁力は磁化反転におけるエネルギー地形の鞍点と関係づけられるが、従来のランダウ理論は平均場を前提としているため、実材料の保磁力を説明することが困難だった。特に、微視的な磁区構造と巨視的な磁気ヒステリシスの関係性が未構築であることが原因で、保磁力メカニズムは未だ完全に理解されていない。そこで本研究では、磁区構造の不均一性を取り扱いながらも磁化反転現象を説明可能な、「拡張型ランダウ自由エネルギーモデル」の設計を試みた。開発では実材料への応用を踏まえ、磁区構造からの磁気自由エネルギー推定、さらにパーシステントホモロジー (PH) による特徴抽出と主成分分析 (PCA) による大規模データの次元削減を行い^[1]、エネルギー地形を描画した。

実験方法

実験は、異なる膜厚を持つ単結晶 Bi 置換鉄ガーネット (YIG) を対象に、Kerr 顕微鏡を用いて磁区構造の垂直磁場依存性のデータを取得した。各々の磁区構造画像から、交換エネルギーに加え静磁エネルギーの 2 種類を算出した。また PH 解析と PCA を用いて特徴量を 2 次元に削減することで、磁区構造と磁化反転過程と各種エネルギーの対応関係を可視化した。

実験結果

Fig.1 は、3 種類の YIG の磁区構造データから得られた交換エネルギー地形である。PC1 と PC2 は互いに直交する基底であり磁区構造の微細組織の特徴を表している。いずれの試料でも飽和、核生成、保磁力の磁化反転に伴い連続的なデータ分布となり、保磁力は主に PC1 の関数として表現される。また静磁エネルギー地形および交換エネルギー地形を詳細解析した結果、保磁力近傍において微細なエネルギー障壁を確認することができた。さらに各エネルギー項は相互に関係しており、磁区形状変化に応じてエネルギーの授受が行われていることが明らかとなった。本手法は保磁力メカニズムの理解に貢献できると期待される。

参考文献

1) T. Yamada and M. Kotsugi et al., Vac. Surf. Sci. 62, (2019) 15

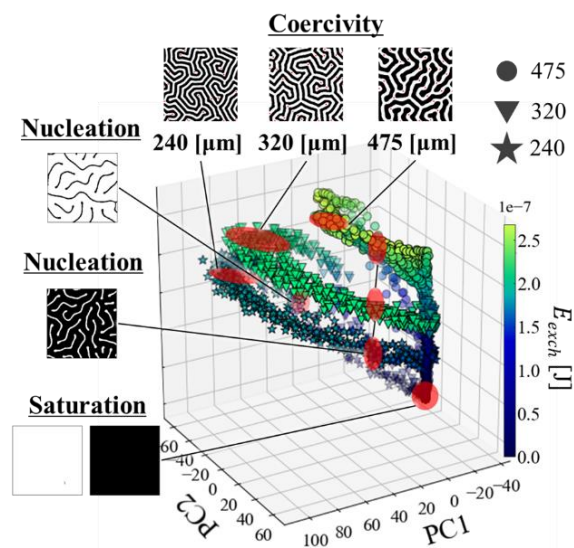


Fig1. Expanded Landau Free Energy model

位相的データ解析を用いた

磁化反転過程の分類と hidden parameter の抽出

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

Classification of magnetization reversal process

and extraction of hidden parameter using persistent homology

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

はじめに

持続可能社会の実現に向けて、スピントロニクスを利用した高速高密度デバイスや、電気自動車のモータの高効率化が社会的に求められている。磁化反転現象は、情報読み書き精度や鉄損の抑制において重要であり、ミクロな磁区構造とマクロな磁化反転現象の関係性の理解は、これらの機能の設計上で必要不可欠である。しかし、磁区構造の複雑な微細組織や、急峻な外部磁場応答の定量化が困難なため、現在まで磁化反転メカニズムは完全に解明されていなかった。

そこで本研究では「位相的データ解析(TDA)」に着目し、説明可能な磁化反転解析手法の開発を試みた。TDAは位相幾何学における新規概念「パーシステントホモロジー(PH)」に基づいてミクロ構造を定量化し、得られた記述子を用いてマクロな物性との関係性を機械学習によって構築する、データ解析手法である。開発では複雑な磁区構造変化に対してPHを用いて定量化し、教師なし機械学習を用いて磁化反転過程の分類を試みた。

実験

実験のワークフローを Figure.1 に示す。まず、代表的な軟磁性材料であるパーマロイ(Py)を対象に、LLG 方程式を用いて2種類の磁化反転過程のシミュレーションを行い、磁区画像を出力した。得られた画像は前処理後にPHによる解析を行い、Persistence Diagram(PD)を出力し磁壁形状の特徴抽出を行った。得られたPDに対して教師なし機械学習の一種である主成分分析(PCA)を行い、2次元に次元削減を行った。

実験結果

Figure.2 に、PCA で得られた第一主成分と第二主成分の固有値で表される散布図を示す。本手法より、磁化反転過程が保磁力領域で分離することを可視化できた。さらに、Branch(赤丸)における僅かな磁区構造の差異が、保磁力条件で形成される磁区構造の形状を決定づける分岐であることが判明した。当日はPHから抽出されたhidden parameterの物理的な解釈に関する議論を行う。

参考文献

- 1) T. Yamada, *et al.*, Vac. Surf. Sci. **62**, (2019) 153.
- 2) I. Obayashi, *et al.*, J. Appl. Comp. Topo. **1**, 421 (2018).

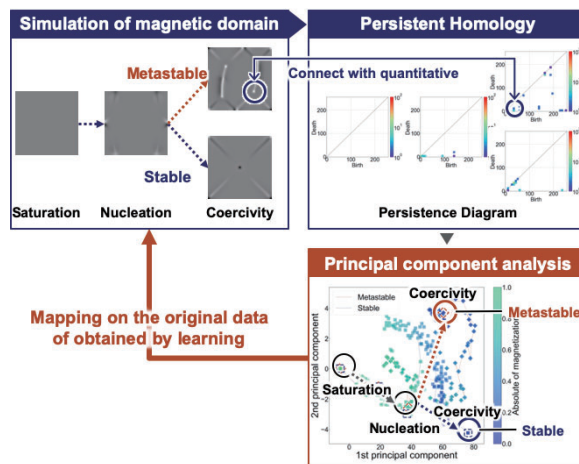


Figure.1 Workflow of this research

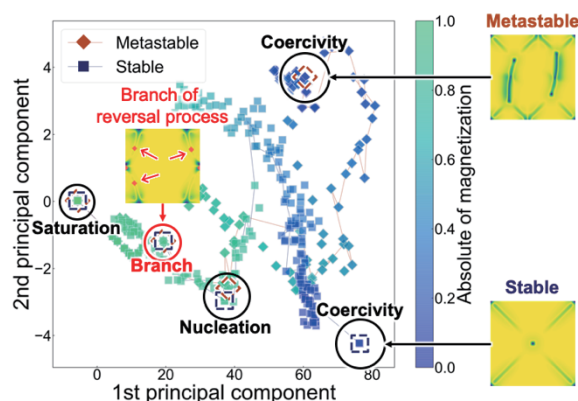


Figure.2 Dimensionally reduction result of domain structure change. Magnetization reversal process branches due to slight difference in domain structure in pre-nucleation.

磁気光学測定によるコバルトフェライト薄膜の評価

王 世浩、西川 雅美、柳原 英人*、石橋 隆幸
(長岡技科大、*筑波大)

Characterization of cobalt ferrite thin films by magneto-optical spectroscopy
Shihao Wang, Masami Nishikawa, *Hideto Yanagihara, Takayuki Ishibashi
(Nagaoka Univ. of Tech., *Tsukuba Univ.)

背景

コバルトフェライト薄膜は、基板との格子不整合により生じる正方歪みにより、大きな垂直磁気異方性を示す¹⁾。このような歪による磁気異方性増大のメカニズムは、これまで理論的に予想されている²⁾が、実験的に検証する必要がある。そこで今回、MgO(001)基板上に作製された異なる膜厚の2つ Co_{0.75}Fe_{2.25}O₄ (CFO) 薄膜について、誘電率テンソルの導出を行い、四面体サイトにある Co²⁺(Td)と八面体サイトにある Co²⁺(Oh)に関する光学遷移について評価した。

実験方法

CFO 薄膜は、反応性 RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、MgO (001)基板上に作製した。CFO 薄膜の結晶構造と磁気特性は、X 線回折測定装置 (Rigaku, SmartLab)と SQUID-VSM (Quantum Design, MPMS)を用いて評価した。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³⁾を使用した。測定波長範囲は 0.59~3.5 eV とした。誘電率テンソルの対角成分は、分光型エリプソメータ (M-2000DI-YK, J.A.Woollam)による測定と、Complete-EASE を用いた解析によって得た。さらに、誘電率テンソルの非対角成分は、得られた対角成分とファラデー回転角スペクトルおよび楕円率スペクトルから求めた。得られたスペクトルをガウス関数でフィッティングを行なった。

実験結果と考察

Fig.1 に 1.0~3.5 eV の範囲における CFO 薄膜の誘電率テンソル非対角項の実部 ϵ'_{xy} スペクトルの実験値とフィッティング曲線を示す。フィッティング曲線では、3つの光学遷移を考えることで、実験値とよく一致した値が得られた。フィッティングに用いたパラメータ及びピークの帰属を、Table.1 にまとめた。1.77 eV と 1.86 eV のピークは結晶場(d-d)遷移 (Co²⁺(Td) ⁴A₂-⁴T₁(P))、2.02 eV のピークは電荷移動(CT)遷移 (Co²⁺(Oh) - Fe³⁺(Oh)) によるものと考えられる。詳細については当日報告する予定である。

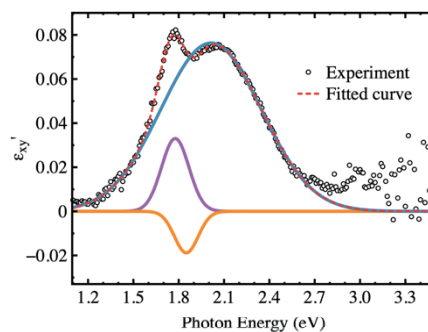


Fig.1 ϵ'_{xy} of CFO film and fitting curves

Table.1 The fitted results for ϵ'_{xy} of CFO film.

	ω (eV)	σ ($\times 10^{-2}$ eV)	Amp. ($\times 10^{-2}$)	Transition assignment
1	1.77	10.70	2.82	Co ²⁺ (Td) ⁴ A ₂ - ⁴ T ₁ (P)
2	1.86	8.20	1.34	
3	2.02	39.38	7.54	Co ²⁺ (Oh)-Fe ³⁺ (Oh)

謝辞

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。また、エリプソメータによる光学測定は、山口大学微細加工プラットフォームにより実施した。

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) S. Wang et al., Jpn. J. Appl. Phys., 59(SE), 2019, SEEA02.

イプシロンニアゼロ材料をマトリックスとした ナノグラニューラー薄膜の磁気光学効果

池田 賢司¹, 刘 天際², 太田 泰友³, 岩本 敏^{2,4}, 小林 伸聖¹
(電磁研¹, 東大先端研², 慶応大学³, 東大生研⁴)

Magneto-optical effect in nanogranular films with epsilon near zero matrix
Kenji Ikeda¹, Tianji Liu², Yasutomo Ota³, Satoshi Iwamoto^{2,4}, Nobukiyo Kobayashi¹
(Denjiken¹, RCAST, Univ. of Tokyo², Keio Univ.³, IIS, Univ. of Tokyo⁴)

はじめに

ナノグラニューラー薄膜は、絶縁体のマトリックス中に磁性金属ナノ粒子を分散させた構造を有しており、多様な物性を示すことで知られている。我々のグループはフッ化物系ナノグラニューラー膜が光透過性を示し¹⁾、巨大なファラデー効果を示すことを見出した²⁾。ナノグラニューラー薄膜における大きな磁気光学効果は、マトリックス界面近傍の磁性原子の磁気モーメントがエンハンスされることに起因すると考えられる²⁾。ナノグラニューラー構造では、マトリックスおよびナノ粒子に任意の材料を用いることができるため、マトリックス材料に誘電率が実効的にほぼゼロになるイプシロンニアゼロ (Epsilon-Near-Zero : ENZ) 材料を適用し、誘電率の対角成分の値を実質的にゼロとすることで磁気光学効果が増強される可能性がある^{と推測できる}。本研究では、赤外通信波長帯に ENZ 特性を有するナノグラニューラー薄膜の作製を目的として、ENZ 材料である ITO をマトリックスとしたナノグラニューラー薄膜の作製を検討した。本報告では、Co-ITO ナノグラニューラー膜の、誘電率とファラデー効果の関係などについて報告する。

実験方法

ナノグラニューラー薄膜は、ITO ターゲットに Co チップを配置した複合ターゲットを用い、Ar 雰囲気において作製した。成膜は 400°C の加熱雰囲気で行い、膜厚が約 700 nm の薄膜を作製した。結晶構造は XRD で解析し、磁化曲線は VSM で測定した。ファラデー効果は、分光式ファラデー効果測定装置 (NEOARK, BH-501F-SVI) を用いて評価した。薄膜の光透過率は、分光光度計 (Shimadzu, UV-3150) を用いて測定した。光学定数はエリプソメータ (Horiba, UVISEL-Plus) による解析により求めた。

実験結果

Co-ITO ナノグラニューラー薄膜の誘電率の波長依存性を Fig.1 に示す。誘電率の対角成分(実数)が 1300nm 付近でゼロとなっており、赤外通信波長帯に ENZ 特性を有するナノグラニューラー膜が作製されたことが確認できる。Fig.2 に Co-ITO ナノグラニューラー薄膜のファラデー回転角の波長依存性を示す。ENZ 波長近傍において微弱なピークを示す結果が得られたが、ENZ 波長における Faraday 効果の顕著な増強は確認されなかった。今回の結果は、ENZ 波長における誘電損失が大きいこと (Fig.1 参照)、誘電率の非対角成分が小さいこと、の 2 要因が影響していると推測できる。

謝辞

本研究は JST-CREST、JPMJCR19T1 および JSPS 科研費 20K03843、20H02468、19K21959 の助成を受けたものです。

Reference

- 1) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi and S. Maekawa, Sci. Rep., 6, 34227 (2016).
- 2) N. Kobayashi, K. Ikeda, B. Gu, S. Takahashi, H. Masumoto and S. Maekawa, Sci. Rep., 8, 4978 (2018).

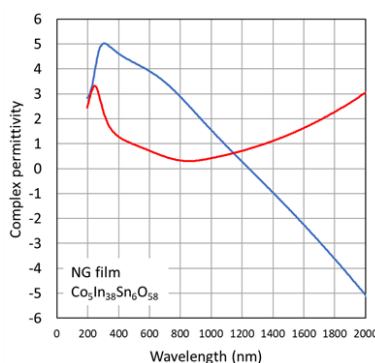


Fig.1 Wavelength dependence of permittivity of Co-ITO films.

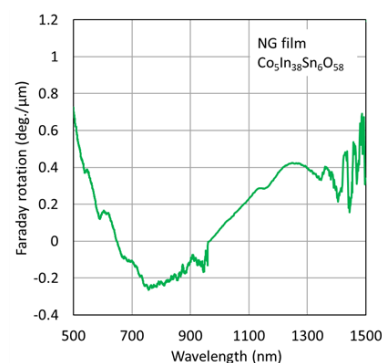


Fig.2 Wavelength dependence of Faraday rotation of Co-ITO films.

CoPt 垂直磁化膜における表面プラズモン共鳴と極 Kerr 効果

山根治起、梁瀬智、小林政信*、安川雪子*
(秋田県産業技術センター、*千葉工業大学)

Polar Kerr activities on surface plasmon system consisting of CoPt perpendicular magnetic films

H. Yamane, S. Yanase, M. Kobayashi*, Y. Yasukawa*

(Akita Industrial Technology Center, *Chiba Institute of Technology)

はじめに

表面プラズモン共鳴による磁気光学効果の増強が注目されている。大きな磁気光学応答は、光情報通信やプラズモンセンサなど光機能デバイスの高性能化に繋がると期待されている。我々は、プラズモン共鳴による磁気光学効果の増強/変調を利用することで、水素ガスセンサなどバイオ化学センサの高性能化について検討を進めている[1], [2]。本研究では、hcp(001)-Co₈₀Pt₂₀垂直磁化膜において、表面プラズモン共鳴が磁気光学特性(極 Kerr 効果)に与える影響について検討を行った。

実験方法

試料の膜構造は、[Al₂O₃(5 nm)/CoPt(5-15 nm)/Al-ZnO(30 nm)]/ガラス基板とし、マグネトロンスパッタ法によって作製した。垂直磁気特性の向上を図るため Al-ZnO 下地層、および、Al₂O₃ 表面保護層を形成した。イメージングオイルを用いて直角プリズムと光学結合し、p 偏光(半導体レーザ: $\lambda = 658 \text{ nm}$)を基板裏面から照射して表面プラズモンを励起した。磁気光学特性は、膜面垂直方向に磁場を印加する極 Kerr 配置にて測定した。分光エリプソメータ(日本セミラボ社)および分光式磁気特性評価装置(ネオアーク社)を用いて各層の誘電率を導出し、マトリックス法による磁気光学シミュレーションを行った。

実験結果

Fig. 1 に、CoPt 垂直磁化膜の磁化飽和状態における、Kerr 回転角: θ_K および反射光強度: I_R の CoPt 膜厚依存性を示す。表面プラズモン共鳴による反射率の減少にともなって、 θ_K の大幅な増強および極性反転が観測される。特に、CoPt 膜厚: 10.6 nm では、上限に近い偏光角($\theta_K = 88.9^\circ$)が得られている。本試料について、極 Kerr 効果(偏光角: θ_K および楕円率: η_K)の測定光の入射角依存性を Fig. 2 に示す。 θ_K の極性が反転するプラズモン共鳴角の近傍では、約 $\pm 90^\circ$ の偏光角とともに楕円率はゼロであり、p 偏光から s 偏光への変換が行われる。磁気光学効果に関する本現象については、誘電率の非対角項を考慮した理論計算においても定性的に確認された。さらに本試料では、反射光強度: I_R が、印加磁場に依存して大きく変化する様子も観測された。Fig. 3 に示すように、反射光強度は、保磁力: $\pm H_C$ で最小となり、磁化の増加にともなって増加する。DC 消磁状態では、周期長: 約 360 nm の磁区構造が形成されており、反射率の減少は、サブ波長領域での磁気光学的な干渉が原因と推測している。本研究は、科研費(20K05375)の助成を受けて実施した。

参考文献

- [1] H. Yamane *et al.*, J. Appl. Phys. **124**, 083901 (2018)
[2] H. Yamane, Jpn. J. Appl. Phys. **60**, SCCG01 (2021)

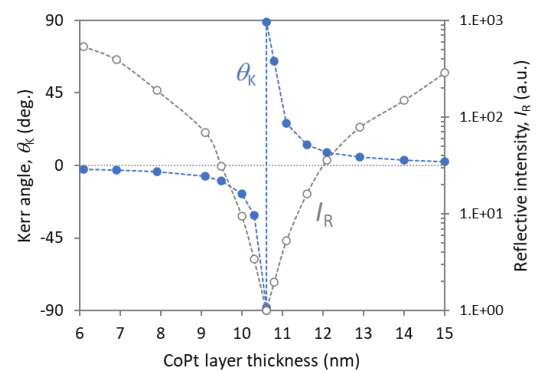


Fig. 1 Dependence of CoPt layer thickness on Kerr rotation angle and reflectivity.

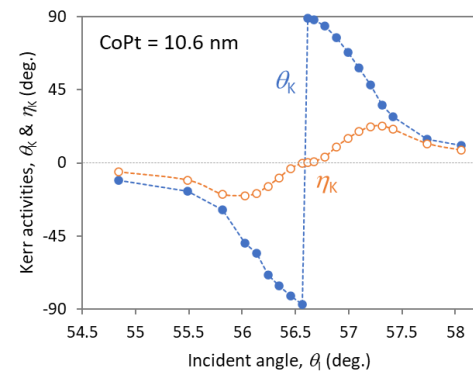


Fig. 2 Influence of SPRs on polar Kerr activities; θ_K and η_K .

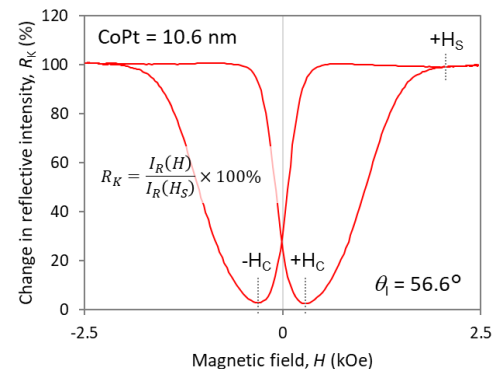


Fig. 3 Change in reflective intensity by magnetic applied field.

ファラデー効果を用いた Bi:YIG 薄膜の動的磁化過程の測定

吉田真悟、高瀬つぎ子、山口克彦
(福島大学)

The dynamic magnetization of Bi:YIG thin film by measurement of Faraday effect

S.Yoshida, T.Takase, K.Yamaguchi
(Fukushima Univ.)

はじめに

非破壊検査の磁気的手法の一つとして強磁性体の動的磁化過程で観測されるバルクハウゼンノイズによる評価方法がある。このバルクハウゼンノイズは通常ピックアップコイルを用いて測定されるが、測定範囲がピックアップコイルの大きさに依存するため微細構造や微小な欠陥を持つサンプルの評価には適さない。この問題に対して磁気光学効果を用いたバルクハウゼンノイズの測定方法¹⁾が提案されているが、従来の測定方法で確認されているバルクハウゼンノイズと結晶粒や欠陥等との関係性についてはまだ報告されていない。そこで、本研究ではファラデー効果を用いて Bi:YIG 薄膜の動的磁化過程を測定し、磁気光学効果を利用したバルクハウゼンノイズの測定法の有用性及びその結晶組織依存性について検討した。

実験方法・結果

試料となる Bi:YIG 薄膜には、有機金属分解法を用いて石英ガラス基板上に成膜した組成 $\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、厚さ約 400nm の多結晶膜を用いた。

Fig.1 に測定系の構成を示す。この測定系において、波長 408nm の半導体レーザー光源から出た光は偏光子により直線偏光になったのち、磁場中の試料を透過する。その後、偏光子とクロスニコル状態にある検光子を通過し光電子増倍管に入射する。電磁石により磁場を掃引することにより、試料のファラデー回転角が変化し、それが光強度変化として測定される。バルクハウゼンノイズが存在する場合、ファラデー回転角に急激な変化をきたし、光強度にノイズとして現れる可能性がある。

Fig.2 に 1.0Hz の三角波 (図中緑) により磁場を掃引したときの光電子増倍管からの出力信号 (図中赤) を示す。光電子増倍管の出力信号からはノイズを確認することが出来なかったが、出力信号のデータをファラデー回転角に変換したところ、その変化率 (図中青) からファラデー回転角が急激に変化していることが確認された。磁場の極性が切り替わる際にノイズが最大となることから、今回測定されたファラデー回転角の急激な変化はバルクハウゼンノイズである可能性が高いと考えられる。

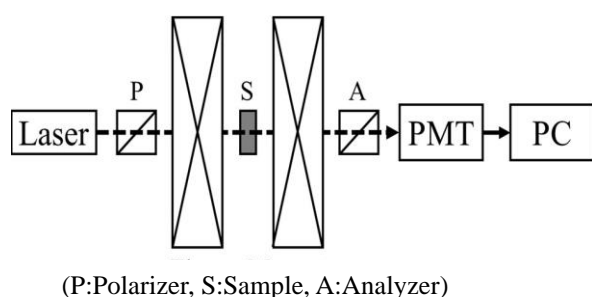


Fig.1 Measurement system

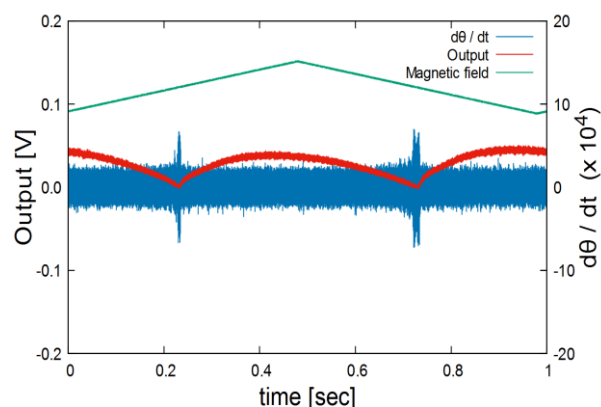


Fig.2 Magnetic field dependence of light power signal

参考文献

- 1) E.Pinotti, M.Zani, and E.Puppin: *Rev.Sci.Instrum.*, **11**, 1-14(2005).