

2色パルス ESR によるスピンのコヒーレンス時間測定

岡山大・院自然 松田 康弘*、井上 真邦

東北大・金研 野尻 浩之

1. はじめに

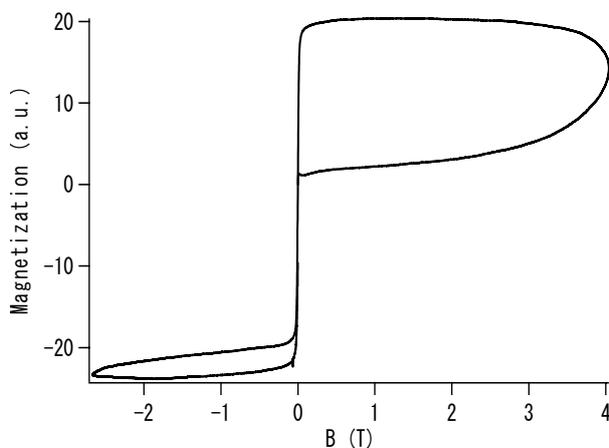
ナノ分子クラスターにおけるスピンのコヒーレントな制御は、分子メモリや量子演算への応用から興味を集めている。量子演算等のコヒーレントなスピン操作の実現には、スピン系のエネルギーの格子系への緩和およびスピン間の位相緩和・コヒーレンスの緩和を調べる必要がある。本研究では、緩和時間が比較的遅いと期待されるナノクラスター磁性体や孤立磁性イオンを取り上げ、2つの異なる周波数の電磁波を組み合わせたポンププローブ型 ESR や高速掃引磁場による時分解磁化測定により、これらの緩和時間や量子力学的なスピントネル現象を調べる。核スピン系ではこれらの緩和時間の評価は NMR 等でなされているが、応用上重要な電子スピン系では実験が難しいためこれまでコヒーレンス緩和の評価はなされておらず、これが実現すれば画期的である。

2. 研究経過

Mn分子磁性クラスターとリン酸ガラス中のCuイオンについて研究を行った。カルシノトロンとガンダイオードによるサブミリ波、ミリ波の2色光源とパルス磁場を用いた ESR 測定技術を開発し、 $\text{RbMg}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{F}_3$ 中のMnイオンの ESR 予備実験をサブミリ秒程度の時間分解で行った。また、リン酸ガラス中Cuイオンについて精密に時間制御した磁場波形を用いた磁化測定も ^3He による極低温で行い、スピンの量子トンネル現象の観測を行った。

3. 研究成果

2色 ESR 実験より、Mn クラスターの緩和時間はマイクロ秒以下程度であることが示唆される結果が得られた。しかしながら現段階では励起光源の強度が十分ではない可能性もあり、今後さらに検討と追試が必要である。また、ガラス中のCuイオン($S=1/2$)の極低温実験からは、ゼロ磁場でのスピンの高速反転が観測でき、時間に依存する現象としてスピンの量子トンネルが孤立イオン系で起きていることを初めて示した。図は濃度1%の Cu^{2+} 不純物を混入した $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ガラス試料の0.4 Kにおけるパルス磁場での典型的な磁化測定の結果を示した。今後、量子トンネルとスピンコヒーレンスのダイナミクスの研究に発展すると期待される。



4. まとめ

本研究におけるパルス磁場と組み合わせたミリ波、サブミリ波領域での2色磁気分光測定技術の開発により、励起状態のスピン緩和、コヒーレンスの測定が可能になった。この技術は、磁性クラスターだけではなく、スピン格子結合の強い系などにおける、時間スケールがマイクロ秒以上のスピン緩和現象の研究に威力を発揮すると期待できる。また、意図的に格子との結合を弱くしたガラス中の $S=1/2$ スピンの高速磁場掃引によるスピンダイナミクスの測定からは量子スピントネルによるゼロ磁場での明瞭なスピン反転を観測できた。トンネル特徴付けるトンネルギャップの大きさやその起源の決定についても現在検討中である。

*現所属 東北大学金属材料研究所

有機低次元化合物におけるスピンプラストラーションの効果

大阪府立大学・理 細越 裕子、神澤 恒毅 東北大・金研 野尻 浩之

1. はじめに

我々は、軽元素から構成される有機ラジカルが量子スピン系の研究に適した素材であることに注目し、様々なスピン空間構造を持つ磁性体の構築及び磁性研究を行っている。ここでは、分子内に $S=1$ と $S=1/2$ の反強磁性スピン対を含むトリラジカル BIPNNBNO を取り上げる。分子内および分子間反強磁性相互作用により $S=1$ と $S=1/2$ が交互に配列したフェリ磁性鎖が b 軸方向に形成され、 a 軸方向に鎖間相互作用を持つ二次元磁性体である。 c 軸方向は分子長軸の方向であり磁気相互作用は無視できる。最近接鎖間には $S=1/2$ ユニットの間に反強磁性相互作用が、次近接鎖間には $S=1$ ユニットの間に反強磁性相互作用が働き、これらを全て考慮しようとするスピンプラストラーションが誘起される。磁化率の温度依存性は 20 K になだらかなピークを示し、 4.5 K 付近で鋭いピークを示した後、急激にゼロに向かって減少する。

2. 研究経過

単結晶試料について、パルスマグネットとヘリウム冷凍機あるいは ^3He 冷凍機を組み合わせ $0.5\sim 50\text{ K}$ の温度範囲、 $95\sim 761.6\text{ GHz}$ の周波数範囲(磁場範囲 28.6 T)で電子スピン共鳴の実験を行った。磁場の校正には DPPH あるいはルビーを用いた。

なお、 0.5 K の磁化過程の測定において、 4.5 T のスピンギャップ、 $6\sim 23\text{ T}$ で $1/3$ 磁化プラトー、 26 T 近傍に $2/3$ 磁化プラトーが存在することが明らかになっている。

3. 研究成果

いずれの周波数においても $H//a$ で負の g -shift が、 $H//b$ で正の g -shift が観測された。この傾向は X バンド ESR の結果と同様である。また、 4 K 以下で g -shift の顕著な変化が見られた。 $H//a$ の実験では、周波数が高くなるにつれシフトが大きくなるものの、線形な変化ではない。ギャップ相やプラトー相で g 因子の周波数依存性が変化しており、今後より詳しく検討してゆく必要がある。また、 $H//a$ および b では、 20 K 以下でピークの分裂が観測された。ピークの分裂幅は温度低下に伴い増大した。X バンドの実験においてはピークの分裂は観測されていないものの、 20 K 以下で線幅の増大が観測されている。 $H//c$ では、ピーク分裂は観測されなかった。 20 K 以下では線幅の増大がみられた。

4. まとめ

$S=1$ と $S=1/2$ の混合スピン系物質 BIPNNBNO 単結晶について、磁場を各結晶軸方向に加え、電子スピン共鳴実験を行った。X バンドと同様の g -shift が観測され、さらに $H//a,b$ では 20 K 以下でピークが分裂すること、磁化過程の各領域で g 因子の値が変化することが明らかになった。今後、 $H//b,c$ についても g 因子の正確な決定を行い、また、周波数変化など詳しい実験・解析を進め、この物質の特異な磁気構造を明らかにしてゆきたいと考えている。

5. 発表(投稿)論文

「二次元スピンプラストラーション系 BIPNNBNO の強磁場 ESR」、
神澤恒毅、細越裕子、西原禎文、野尻浩之、日本物理学会第 61 回年次大会、27pPSB-38 (2005)。

単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの研究

筑波大・数理物質 大塩 寛紀

1. はじめに

高い基底スピン多重度と負のゼロ磁場分裂定数をもつ錯体分子は、比較的低い磁場で分子内のスピンの揃う超常磁性を示し、単分子磁石（ナノ磁性分子）と呼ばれ、量子スピントンネル効果、量子スイッチなどメゾスコピック系特有の量子物性を示す。このような量子力学的な効果に関する研究では、クラスター分子のもつ離散エネルギー準位を利用した物性制御が重要である。しかし、これまでの研究成果は偶発的に発見された系によっているのが現状であり、量子スピン現象の機構解明やコヒーレントな量子スピン系の開発など問題点も多い。すなわち、無機化合物では実現不可能なサイズ制御に基づく新しい系の創出とその系統的基礎研究が重要である。本研究では、金属イオンと有機配位子からなる金属錯体を自在に設計・合成することにより、ナノ磁性分子の磁気構造を系統的に評価・制御することを目的とした。

2. 研究経過

我々はこれまで、金属錯体の長所を活用することにより、配位子のサイズやタイプを系統的に変えながら新しいナノサイズのスピクラスタを合成してきた。本研究では、その結果得られた混合原子価多核錯体や異核金属多核錯体の磁気構造について、野尻浩之担当教授との共同研究により明らかにした。具体的には、次の研究を行った。(1)異核金属錯体の合成法の確立、(2)混合原子価単分子磁石の合成、(3)単分子磁石の磁気構造の評価および量子スピントンネリングの制御

3. 研究成果

1) 異核金属錯体の合成法の確立

シッフ塩基と金属イオンの僅かな錯形成定数の違いを利用し、一つの配位環境で異なった金属イオンを含む錯体合成法を確立した。この方法により、異核金属二核錯体 $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}]^1$ や四核錯体 $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_2]^2$ を合成し、それらが単分子磁石であることを明らかにした。

2) 混合原子価単分子磁石の合成

フェノキソ基およびアルコキシ基をもつ四座配位子をもちい、マンガンイオンとの反応により $[\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_4]$ 混合原子価七核錯体を合成した。この七核錯体は分子内の強磁性的相互作用により $S = 19/2$ を基底状態にもつ基底高スピン分子であり、 $\text{Mn}(\text{III})$ イオンの磁気異方性により負の一軸性磁気異方性をもつことをパルス磁場をもちいた High-Field ESR 測定により明らかにした。さらに、極低温での磁気ヒステリシス測定により、本錯体が単分子磁石であることを明らかにした。

3) 単分子磁石の磁気構造の評価および量子スピントンネリングの制御

量子スピクラスタにおける量子スピントンネリングは、準位交差におけるトンネルギャップの大きさと磁場の掃引速度に依存することが理論的に知られている。そこで、高速磁場掃引によるトンネル確立の制御の可能性を検討する為、混合原子価七核錯体について、パルス磁場をもちいた磁気ヒステリシス測定を行った。その結果、静磁場測定では明確に観測された量子スピントンネリングによる磁気ヒステリシスのステップが、パルス磁場を用いることで消滅することが明らかとなった。

4. まとめ

単一分子磁石の磁気構造と量子ダイナミクスの解明を目的とし、多様な単一分子磁石を合成する方法論を確立した。さらに、混合原子価マンガン七核錯体について静磁場およびパルス磁場をもちいた磁気ヒステリシス測定を行うことにより、磁場の掃引速度に依存した量子スピントンネル現象の観測に成功した。本研究成果は、量子スピンドイナミクスの制御に関する研究を今後行う上で、非常に重要な知見を与えるものである。

5. 発表（投稿）論文

- 1) A Dinuclear Single Molecule Magnet, H. Oshio, Masayuki Nihei, Ayano Yoshida, Hiroyuki Nojiri, Motohiro Nakano, Akira Yamaguchi, Yoshitomo Karaki, Hidehiko Ishimoto, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 843-849.
- 2) A Heterometal Single-Molecule Magnet of $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Cl}_2(\text{salpa})_2]$, Hiroki Oshio, Masayuki Nihei, Satoshi Koizumi, Takuya Shiga, Hiroyuki Nojiri, Motohiro Nakano, Naoki Shirakawa, and Mitsuhiro Akatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4568-4569.

磁性半導体材料のコンビナトリアル物性評価

東大院・理 長谷川 哲也、一杉 太郎
東北大・金研 福村知昭、川崎雅司

1. はじめに

スピントロニクスは次世代を担う基盤技術として脚光を浴びているは周知の通りであり、磁性半導体はその中心に位置する材料である。また今日では、電荷とスピンの相互作用だけでなく、スピンと光や格子など様々な相互作用を積極的に活用しようとする試みも盛んであり、機能面でのバリエーションも急速に広がりつつある。

我々は、鉄を添加した二酸化チタン薄膜が室温で強磁性を示すことを見出したが、その発現機構、とりわけ、磁性とキャリア量との関係は不明である。本共同研究では、コンビナトリアル手法に注目し、磁性がキャリア量に応じてどのように変化するかを系統的に調べた。

2. 研究経過

二酸化チタンのキャリア密度は、通常、酸素欠損の量で制御する。すなわち、高いキャリア密度を得るためには、より還元雰囲気下（高温、低酸素分圧）で薄膜を合成する必要がある。しかし、雰囲気を変えると鉄の酸化状態が変化してしまう可能性が高い。そこで本研究では、ニオブを共添加することによりキャリア制御を試みた。

鉄およびニオブを共添加した二酸化チタン薄膜は、パルスレーザー蒸着法により合成した。合成した薄膜の物性は、走査型 SQUID 顕微鏡、マイクロ波顕微鏡などを用い、高速に評価した。また、鉄の電子状態は、X線光電子分光（XPS）やX線磁気円二色性（XMCD）により評価した。

3. 研究成果

種々の合成条件（基板温度、酸素分圧など）を系統的に変化させ、磁性が発現する条件を調べたところ、基板温度 > 550 °C、酸素分圧 $\sim 10^{-8}$ Torrの強い還元雰囲気下で合成した試料のみが室温強磁性を示すことがわかった。この結果は、キャリア誘起による強磁性発現を強く示唆する。

次に、合成条件を基板温度 550 °C、酸素分圧 10^{-8} Torrに固定し、ニオブ量を変化させることで、キャリア量を制御した。その結果、キャリア量 $> 10^{20}$ cm $^{-3}$ の試料で強磁性を確認した。すなわち、本系は、キャリア量の増加に従い、常磁性 \rightarrow 強磁性の転移を示す。

XPS 測定より、鉄の価数は3価であることが判明した。この結果は、鉄や四三酸化鉄のクラスター析出を明確に排除する。また XMCD スペクトルは、ニオブ添加に従いエネルギーの低い鉄の準位が占有されていく様子を示しており、キャリア誘起強磁性に矛盾しない。

ホール測定からは、異常ホールが観測された。これは、伝導電子がスピン分極していることを強く示唆する。

4. まとめ

鉄とニオブを共添加した二酸化チタン系で、強磁性と伝導キャリアとの関係を系統的に調べた。その結果、強磁性発現には 10^{20} cm $^{-3}$ 以上のキャリアが必要であることがわかった。また、XPSやXMCDなどの分光測定、異常ホール効果などの結果も、キャリア誘起強磁性を強く支持する。

5. 発表（投稿）論文

“Carrier Induced Ferromagnetism in $Ti_{1-x}Nb_xM_yO_2$ ($M = Co, Fe$) Epitaxial Thin Films”,
T. Hitosugi et al., J. Appl. Phys., in press.

FePt 細線における電流駆動による磁壁移動

京大・化研 谷川博信、矢野邦明、山口明啓、小野輝男
東北大・金研 関 剛斎、三谷誠司、高梨弘毅

1. はじめに

Magnetoresistive Random Access Memory (MRAM) 等のスピントロニクスデバイスでは、磁化状態を制御することがキーテクノロジーとなる。1996年にSlonczewskiによって理論的に示唆されたスピン注入磁化反転¹⁾は、微細加工技術で作製された多層膜ピラー構造の試料を用いた実験的に確認された²⁾。高集積度のMRAM等の微小デバイスではスピン注入による磁化反転が通常の外部磁場による磁化反転より有利になるとされている。

外部磁場ではなくスピン偏極電流によって磁化状態を制御するもう一つの方法として、強磁性体の磁区の間が存在する磁気モーメントの遷移領域である磁壁を電流による移動させる(磁壁の電流駆動)ことが可能であることが報告されている³⁾。磁壁の電流駆動のメカニズムとして、以下に説明するスピントランスファーとモーメントトランスファーが理論的に提案されている⁴⁾。強磁性体中のスピン偏極した伝導電子が磁壁に入射すると、伝導電子は磁壁を透過するか、あるいは磁壁によって散乱される。伝導電子が磁壁を通過する場合、透過の前後で伝導電子のスピン方向が変化する。この際、系の角運動量保存則を考慮すれば、伝導電子のスピン角運動量は磁壁に与えられことになり、伝導電子から磁壁にスピントランスファーが起き磁壁が移動する。伝導電子が磁壁に散乱される場合には、伝導電子の運動量が変化する。この場合は運動量保存則より、磁壁に運動量が移り(モーメントトランスファー)磁壁移動が起こる。

2. 研究経過

我々は、磁区構造が制御された強磁性細線における磁壁の電流駆動について磁気力顕微鏡を用いて研究している⁵⁾。磁気力顕微鏡を用いることで、パルス電流による磁壁移動の直接観察が可能となり、この現象の定量的議論が可能となった。Ni₈₁Fe₁₉細線中の磁壁は伝導電子のフェルミ波長と比較して十分に大きいため、伝導電子の磁壁による散乱は小さく、スピントランスファー効果によって磁壁が移動すると考えられる。しかし、これまでの実験から、Ni₈₁Fe₁₉細線中の磁壁を電流で動かすために必要な電流密度は非常に高い(10¹² A/m²)ことがわかってきた。応用の観点からは、磁壁の電流駆動に必要な電流密度を低減することが必須である。

FePt 規則合金は磁壁の電流駆動の観点から以下に記す特徴を持つ強磁性体である。単結晶試料であるために磁壁移動を阻害する欠陥が少ない。強い垂直磁気異方性を持つために磁壁が薄く伝導電子の磁壁による散乱確率が大きいため、モーメントトランスファー効果による磁壁移動が期待できる。本研究では、これら特徴を持つ高品質 FePt 規則合金を用いることで、磁壁の電流駆動に必要な電流密度の低減を目指して研究を行った。

3. 研究成果

本年度は伝導電子と FePt 細線中の磁壁の相互作用の大きさを検討するために、単一磁壁の電気抵抗測定を行った。図1に試料概念図を示す。FePt 細線は、MgO (001) 基板上にエピタキシャル成長させた厚み 18 nm の FePt 薄膜 (001) を電子線描画とイオンリング法を用いて微細加工することで作製した。電極部分は銅で作製した。中央2つの端子間の FePt 細線は、くびれが入った構造になっている。くびれ部分の幅は 0.4 μm である。

FePt 細線中の磁化を単磁区状態にするために、基板面直方向に 4 T の磁場をかけた。その直後の MFM 観察像を図2 (a) に示す。FePt 細線の磁区構造は単磁区状態になっていることがわかる。磁化の方向は、

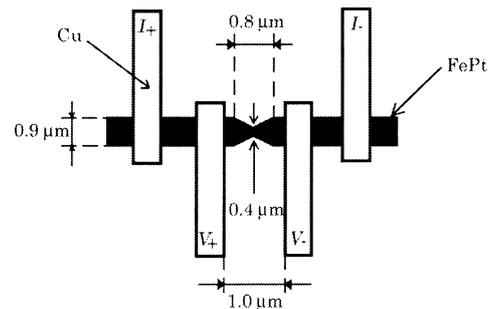


図1. 試料概念図

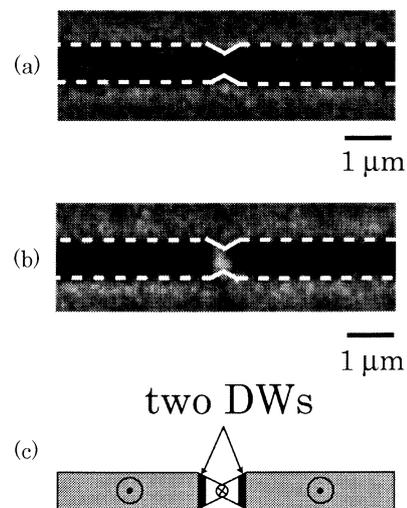


図2. パルス電流による磁壁導入

基板面垂直方向に下から上である。MFM 観察はすべて無磁場・室温下で行われた。図 2 (a) の状態から、図 1 に示す電圧端子間に電流 $I=80$ mA、パルス幅 $5 \mu\text{s}$ の方形パルス電流を印加した後の MFM 観察像を図 2 (b) に示す。細線くびれ部分に他の細線領域とは逆向きの磁区が現れ、磁壁が 2 つ生成していることがわかる。図 2 (b) 磁区構造の概略図を図 2 (c) に示す。パルス電流により発生したジュール熱で線幅の細い部分がキュリー温度を超え、細線の側面部分から漏れている細線中の磁化とは逆向きの磁極の影響を受けて、くびれ部分に逆向きの磁区が生成されたと考えられる。

磁壁の有無による電気抵抗変化から磁壁抵抗を求めた結果を図 3 に示す。4 T の磁場をかけて FePt 細線を単磁区化した後、電圧端子間に電流 $I=80$ mA、パルス幅 $5 \mu\text{s}$ の方形パルス電流を印加して磁壁を図 2 (b) のように導入した。このときの抵抗を R_1 とする。0.4 T 付近で電気抵抗が急激に減少しているのは、くびれ付近に生成していた逆向きの磁区が磁化反転して単磁区状態になったことに対応している。したがって、無磁場に戻った細線の磁化は単磁区状態であり、この場合の試料抵抗を R_2 とすると、磁壁一つあたりの抵抗は、 $R_{\text{M}} = (R_1 - R_2) / 2$ で表される。実験から、 $R_{\text{M}} = 0.016 \Omega = 2.6 \times 10^{-16} \Omega\text{m}^2$ と求まった⁵⁾。この値は金属強磁性体中の磁壁としては大きい方であり、FePt 規則合金中の磁壁は伝導電子との相互作用が大きいことを示唆している。

4. まとめ

電子線描画法とイオンミリングを使った微細加工によって FePt 規則合金薄膜を細線形状に加工し、パルス電流で局所加熱を行うことで、所望の位置に磁壁を導入することが可能であることがわかった。この手法によって、FePt 規則合金中の単一磁壁の電気抵抗を測定することに成功した。

引用文献

- 1) J. Slonczewski: *J. Magn. Magn. Mater.*, **159**, (1996) L1.
- 2) J. A. Katine *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 3149.
- 3) A. Yamaguchi *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 77205.
- 4) G. Tatara and H. Kohno: *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) 086601.
- 5) H. Tanigawa, A. Yamaguchi, S. Kasai, T. Ono, T. Seki, T. Shima, and K. Takanashi: *J. Magn. Magn. Mater.*, in press.

5. 発表論文

“Domain wall resistance in FePt wire with perpendicular magnetic anisotropy”, H. Tanigawa, A. Yamaguchi, S. Kasai, T. Ono, T. Seki, T. Shima, and K. Takanashi: *J. Magn. Magn. Mater.*, in press.

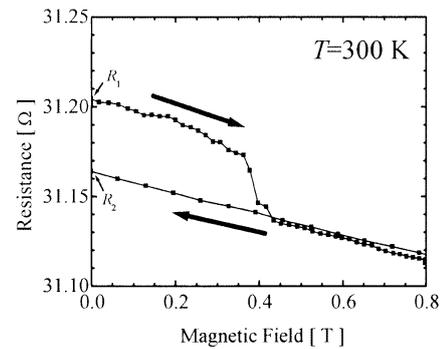


図 3. $I=80\text{mA}$, $5\mu\text{s}$ のパルス電流を印加した後の抵抗 (R_1) と 4 T の磁場をかけて細線を単磁区化した後の抵抗 (R_2)。0.4 T でくびれ部分の逆向きの磁区が磁化反転して細線が単磁区状態になった。磁壁の抵抗は、 $(R_1 - R_2) / 2$ で表される。

三元磁性半導体MnGeP₂の磁気的評価

農工大・工 佐藤勝昭、石橋隆幸、Alexei Bouravleuv
東北大・金研 高梨弘毅、三谷誠司

1. はじめに

本研究は、2003年に代表者らが創成した新しい三元磁性半導体MnGeP₂についてSQUIDを用いて精密な磁化の温度変化について測定を行い、磁性の起源に迫ることを目的としている。

2. 研究経過

MBE装置を用い、MnGeP₂薄膜の作製を行った。Mn, GeのソースとしてはKセルを、Pソースとしては、TBPガスを使った。基板はGaAsおよびInPを用いた。作製条件を制御することにより、ほぼ単相のMnGeP₂薄膜のエピタキシャル成長に成功した。しかし、低基板温度では、第2相としてMnPが、高基板温度ではGePが析出する傾向にあった。基板としてGaAsを用い435°C付近でGeバッファ層の上に作製した薄膜は非常に平坦であったが、TEMの観察よりMnPの第2相が存在した。基板温度580°Cで作製した膜のX線回折にはMnPの析出は見られなかった。SEMによる詳細な表面観察の結果、低温製膜の薄膜には、ナノサイズの直径をもつウィスカーが多数観測された。高温製膜の場合には、このようなウィスカー結晶は見られなかった。得られた薄膜及びウィスカーについてSQUIDによる磁気測定を行った。

3. 研究成果

SQUID測定の結果、基板温度435°Cで作製した膜は、キュリー温度T_c=320Kの強磁性を示したが、基板温度580°Cで作製した膜には低温まで磁気ヒステリシスは見られなかった。低温製膜の場合、MnPの第2相が見られたが、バルクMnP単結晶に見られる49Kの反強磁性・強磁性転移が観測されなかった。また、この膜のT_cはバルクMnPのT_c=290Kに比べかなり高かった。一方、MnP相が見られない高温製膜の薄膜においては、磁化 vs 磁界の関係は低温までほぼ直線で常磁性と考えられた。

ナノウィスカーの成長した膜について、TEM付属のEDX測定による結果、ウィスカーにはGe:Mnの組成のものとMnPの組成をもつものがあることがわかった。また、Ge:Mnウィスカーの先端にはMnPのナノ粒子が存在することも明らかになった。Ge:Mnウィスカーを表面から引きはがした試料のSQUID測定の結果、キュリー温度T_c=300Kの強磁性を示すことが明らかになった。

4. まとめ

MnGeP₂薄膜の磁気特性は成長時の基板温度によって異なり、435°Cで作製したものではT_c=320Kの強磁性、580°Cで作製したものは常磁性であった。また、Ge:MnウィスカーがT_c=300Kの強磁性を示すことがわかった。

5. 発表（投稿）論文

“Self-assembled magnetic semiconductor nanowiskers on InP(001) surface”, Bouravleuv, A.D., Minami, K., Ishibashi, T., Sato, K., Spintech III International Conference, Awaji Island, Japan, August 2005.

“MBE growth and TEM analyses in Mn-Ge-P compounds”, K. Minami, A. D. Bouravleuv, Y. Sato, T. Ishibashi and N. Kuwano, 15th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Kyoto, Japan March 2006.

“Self-assembled nanowiskers growm by MBE on InP(001) surface” A. D. Bouravleuv, K. Minami, T. Ishibashi and K. Sato, 15th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Kyoto, Japan March 2006.

層状構造をもつ R-Ni-Ge 三元化合物の単結晶育成

九大・理 大橋 政司、巨海 玄道

東北大・金研 佐藤 伊佐務、塩川 佳伸

1. はじめに

層状構造をもつ希土類化合物は電子スピンの起因する巨大磁気抵抗や巨大磁歪をもつことで知られ、その大きさは圧力で容易に制御できる。特に磁気転移温度が低い物質ではRKKY相互作用や近藤効果、および結晶電場効果等の競合がみられる。このような強相関電子系物質について、圧力を制御することによる新しい電子相や、圧力誘起量子相転移の探索が現在国内外で活発に行われている。我々はその中でCeNiGe₂に注目し、高圧下で巨大磁気抵抗や巨大磁歪測定をおこなうために大型単結晶の育成に取り組んでいる。

2. 研究経過

単結晶育成は3NのCe、5NのGe、及び5NのNiを使い東北大学金属材料研究所のテトラアーク炉にておこなった。化学量論的に秤量されたものをはじめアーク溶解した。その後チョクラスキー法を用いて単結晶を育成した。引き上げ速度は約0.2mm/minであった。できあがった単結晶はサイズが約3.5~4.0mmφの円柱形をしていた。高圧物性測定はピストンシリンダー法にて行なった。

3. 研究成果

仕込み量の違う数種の単結晶について粉末X線回折をおこなったところ、全て斜方晶Cmcmの空間群に属し、CeNiGe₂型のb軸方向に長い結晶構造である事がわかった。格子定数には違いは見られなかったが、SEM分析を試みたところ、結晶の組成に違いが見られた。この系は一般にNiが欠損する傾向が強いようである。これらの結果から得られた単結晶はCeNi_xGe₂と決定し、xの値はNiの欠損量から見積もった。一方、このNiの欠損量は、系の磁性に大きく影響を及ぼすようである。CeNiGe₂はT_{N1}=4.0 K, T_{N2}=3.2 Kであることが知られているが、xの減少とともにT_{N1}, T_{N2}ともに減少し、CeNi_{0.55}Ge₂はT_{N1}=2.4 Kとなった。

得られたCeNiGe₂単結晶について、低温高圧下で交流帯磁率および電気抵抗測定をおこなった。T_Nは加圧とともに減少し、3GPaで1.6Kとなった。

4. まとめ

CeNiGe₂は組成のわずかなずれが磁性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。このことは構造と磁性が密接に関与していることを示唆している。今後組成だけでなく圧力や磁場といった外場を制御する事により新奇な電子相や相転移が期待できる。今後より高圧下での測定を試み、T=0 Kとなる圧力誘起量子相転移の探索をおこなう。

5. 発表（投稿）論文

” Single-crystal growth of layered structure Ce-Ni-Ge ternary compounds”

Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Kiyotaka Ishida, Takemi Komatsubara, Isamu Satoh, Tatsuya Kawae, Kazuyoshi Takeda, Journal of alloys and compounds, **408-412** (2006) 84-87

” Pressure-induced quantum critical point in the heavy fermion compound CeAl₂”

Gendo Oomi, Masashi Ohashi, Takemi Komatsubara, Isamu Satoh, Yoshiya Uwatoko, Physica B **359-361** (2006) 65-67

“ Pressure induced topological phase transition in the heavy fermion compound CeAl₂”,

H. Miyagawa, M. Ohashi, G. Oomi, I. Satoh, T. Komatsubara, N. Miyajima, Y. Yagi, to be published in Proc. Topology in ordered phases.

“Single crystal growth of RNiX₂ (R= U and Ce, X= Si and Ge) ternary compounds.”

Masashi Ohashi, Gendo Oomi, Kiyotaka Ishida, Takemi Komatsubara, Isamu Satoh, to be published in Japanese physical society of Japan.

LiFeO₂ とその類縁化合物の化学状態と磁気特性

九工大 古曳 重美, 出口 博之
 物材機構 三留 正則, 板東 義雄
 東北大金研 奥 正興

1. はじめに

LiFeO₂は4つの結晶構造(α型, β型, γ型, 層状)をとる. 立方晶系α-LiFeO₂はNaCl型構造をとり, Li⁺イオンとFe³⁺イオンがO²⁻最密充填構造の八面体位置を確率1/2で不規則に占有すると言われている. このα-LiFeO₂の磁性は単純ではなく, 約90 Kと約40 Kのいずれか一方, または両方で磁気異常が報告されている. 40 Kのそれは長距離反強磁性秩序の発現とも言われている. また, Li⁺イオンとFe³⁺イオンが各々別々の(111)面に集まる傾向があるとも言われているが, まだその物性の起源が詳しく調べられている訳ではない. 我々はこのLiFeO₂とその類縁化合物を合成し, 結晶構造と化学状態, 磁気特性の相関を磁性体のナノ構造の観点から解析することを発想した.

2. 研究経過

先ずα-LiFeO₂を合成し, 主に透過電子顕微鏡を用いて微小な構造解析を行うとともに, これまで報告されていない直流磁化測定における印加磁場依存性, 冷却履歴依存性, 交流磁化測定における周波数依存性, 非線形磁化率等を調べることにした. これはこれまでに報告されているα-LiFeO₂の磁性がナノサイズの強磁性スピクラスタの存在を反映しているものと考えたためである[1-3]. さらに, α-LiFeO₂の磁性がナノ-スピクラスタによるものであれば非磁性元素で磁性元素を置換してやれば磁気的希釈効果を観測できるものと考え, α-Li(Fe_{1-x}In_x)O₂を合成してその微細構造と磁気特性を調べることにした. また, α-LiFeO₂に長時間の熱処理を加えてγ-LiFeO₂相へ構造を転化させ, その磁気特性も併せて調べることにした.

3. 研究成果

α-Li(Fe_{1-x}In_x)O₂ (x=0-0.1)はLi₂CO₃とα-Fe₂O₃の混合粉末の焼成により合成した. α-LiFeO₂に約200時間の熱処理を施し, γ-LiFeO₂相へ構造を転化させた. 我々が合成したα-LiFeO₂はfig.1に示す直流磁化率の温度依存性を示した. 零磁場冷却磁化率の温度依存性はこれまでの報告のいくつかと一致しており, 約90 Kと約40 Kの両方で磁気異常が観測された. 微細構造解析では主に散漫散乱を伴う立方晶に起因する電子線回折図形が得られたが, fig.2に示す散漫散乱を伴う2倍構造の回折図形も観測された. α-Li(Fe_{1-x}In_x)O₂ (x=0-0.1)試料はX線回折で何ら異相を示さず, 各ピークはドーパ量の増大とともに順次低角側へシフトした. x=0試料で観測された約90 Kと約40 Kの磁気異常はドーパ量の増大とともに低温側へシフトした. x=0.1試料の微細構造解析では, 散漫散乱を伴う2倍構造の電子線回折図形を観測できなかった. γ-LiFeO₂相へ構造転化した試料では, 磁気異常は高温側へシフトした. X線光電子分光より, いずれの結晶相でもFeは6配位の酸素に囲まれて3+の化学状態に在ることが分かった.

4. まとめ

α-Li(Fe_{1-x}In_x)O₂ (x=0-0.1)の磁気特性が強磁性ナノ-スピクラスタの存在を反映していることを直流および交流の磁気測定と透過電子顕微鏡による微細構造解析により明らかにした. ナノ-スピクラスタのサイズを制御できれば磁気異常が生じる温度の制御も可能と考えられ, 応用への途が拓けるものと期待される.

[1] S.Kohiki et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1232. [2] M.Mitome et al.: *Acta Cryst B* **60** (2004) 698. [3] S.Kohiki et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1620.

5. 発表 (投稿) 論文

M.Mitome et al.: "Simulation study of diffuse scattering arising from short-range order in α-LiFeO₂", *Ultramicroscopy* [submitted].

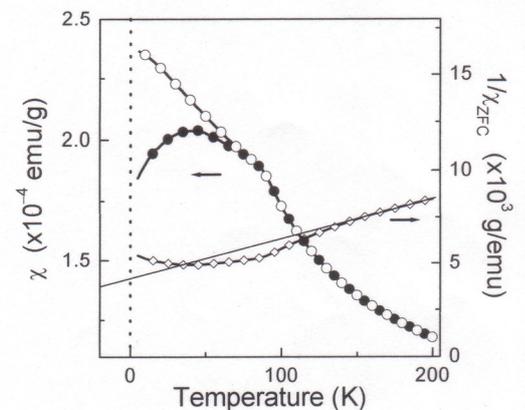


FIG. 1 Temperature dependence of ZFC (●) and FC (○) susceptibilities, and temperature dependent inverse ZFC susceptibility (◇).

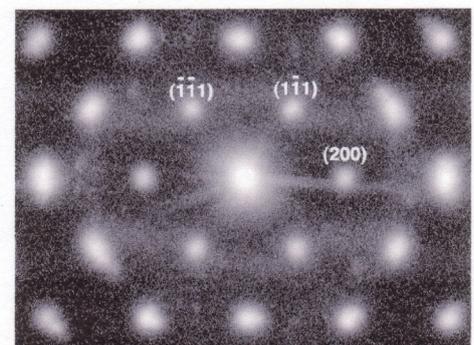


FIG. 2 ED pattern from doubled unit cell structure. Incident direction of the electrons is [110].

強相関 f 電子系化合物における幾何学的スピンプラストラーション現象の研究 Geometrical Spin Frustration Behavior in f Electronic Compounds

東北大・金研 李 徳新、塩川佳伸、山村 朝雄、青木 大
Dexin Li, Yoshinobu Shiokawa, Tomoo Yamamura and Dai Aoki
Institute for Materials Research, Tohoku University

(1) Introduction

Ternary cerium intermetallic CePdAl crystallizing in the hexagonal ZrNiAl-type with space group $P\bar{6}2m$ is a typical geometrically frustrated magnetic system. Strong anisotropy and frustration of the magnetic interactions are expected for this compound due to the distinct layered character and the triangular coordination symmetry of Ce atoms on its lattice. Indeed, CePdAl has been experimentally investigated using different techniques and unusual magnetic properties were found. The temperature dependences of electrical resistivity and specific heat show an antiferromagnetic (AF) order below $T_N=2.7$ K with heavy-fermion behavior. The existence of strong magnetic anisotropy with easy c -axis has been confirmed by susceptibility study. Moreover, neutron diffraction measurements suggest that the AF structure in CePdAl is incommensurate; one third frustrated Ce moments coexist with two third magnetically ordered moments below T_N . We are interested in metastable magnetic behavior in such a geometrically frustrated system. Here, we report the results of ac susceptibility $\chi_{ac}(T)$, field-cooled (FC) and zero-field-cooled (ZFC) dc magnetization $M(T)$ and magnetic relaxation $M(t)$ measurements on a polycrystalline CePdAl sample.

(2) Experimental

The sample was prepared by arc melting stoichiometric amounts of the constituent elements under purified argon atmosphere. X-ray diffraction measurements showed only a single phase with hexagonal ZrNiAl-type structure for the as-cast sample, while several additional lines attributable to impurity phase were observed for the sample annealed at 750 °C for 10 days. Thus the as-cast samples of CePdAl were used in this work. Magnetic properties were measured using a SQUID magnetometer.

(3) Results

The temperature dependencies of FC and ZFC dc magnetization of CePdAl were measured in various magnetic fields. The low-temperature data in a field of $H=0.01$ T is shown in Fig. 1 plotted as $M(T)/H$ vs. T . The ZFC curve exhibits an evident peak at $T_m=2.4$ K. This peak signifies the occurrence of AF ordering in the sample though the T_m value is slightly smaller than the Néel temperature defined as the peak point in specific heat curve. Below T_m , magnetic irreversibility manifesting as a bifurcation between the FC and ZFC curves is observed suggesting the metastable character of the magnetically ordered state, which is further confirmed by the magnetic relaxation measurement. To measure $M(t)$, the sample was first cooled in zero-field from 50 K (far above T_m) to 1.8 K, then a magnetic field of 0.1 T was applied for 5 min and switched off at $t=0$. As illustrated in Fig.2, the decay of $M(t)$ is remarkably slow. After waiting for one hour, $M(t)$ drops from the initial zero-field value by about 50%. Frustrated magnetic moments may be related to

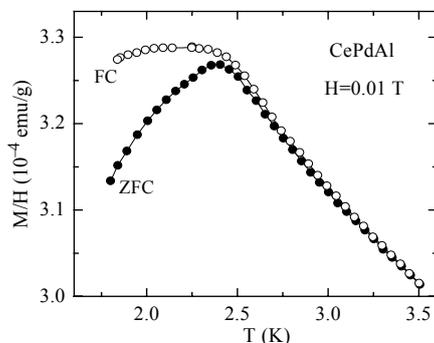


Fig. 1 Comparison of the low-temperature FC (open symbols) and ZFC (filled symbols) susceptibilities (M/H) for CePdAl measured in $H=0.01$ T.

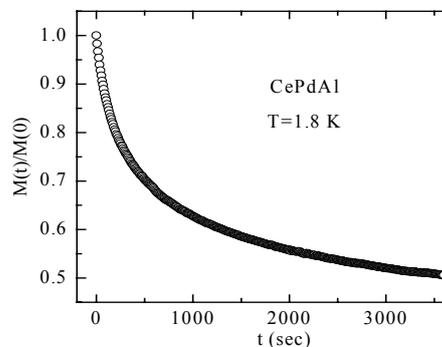


Fig. 2 Magnetic relaxation behavior plotted as $M(t)/M(0)$ vs. t , measured at 1.8 K for CePdAl

the irreversible magnetism and the long-time magnetic relaxation effect. Note that metastable magnetic behavior has also been observed in some other long-range AF ordered systems.

In order to explore the possible spin-glass effect, ac susceptibility measurement on the CePdAl sample was also performed at frequency range $0.1 \text{ Hz} \leq \omega/2\pi \leq 1000 \text{ Hz}$. As shown in Fig. 3, the in-phase component $\chi'_{ac}(T, \omega)$ of the ac susceptibility exhibits a pronounced maximum at T_m , which shifts to high temperature with increasing the frequency like that usually observed for a spin glass. It is well known that the initial frequency shift of the peak position in $\chi'_{ac}(T, \omega)$ calculated as $\delta T_m = \Delta T_m / (T_m \Delta \log \omega)$ is usually used to distinguish a spin glass from a spin-glass-like material [5]. In the present case, $\delta T_m = 0.012$ is estimated for the CePdAl sample comparable to the typical values (from a few thousandths to a few hundredths) for most spin glasses [5]. Assuming the characteristic frequency $\omega_0/2\pi = 10^{13} \text{ Hz}$ as typically taken in the spin glass systems [6], our experimental data for CePdAl could also be fitted well using the empirical Vogel-Fulcher law, $\omega = \omega_0 \exp[-E_a / k_B(T_m - T_0)]$, with two fitting parameters: Vogel-Fulcher temperature $T_0 = 2.1 \text{ K}$ and activation energy $E_a = 4.5 k_B T_m$ (solid line in Fig. 4). Clearly, the CePdAl sample shows the “spin-glass” ac susceptibility behavior.

However, since one of the necessary conditions, random structure, for the formation of spin glass state is impossible in an ideal hexagonal ZrNiAl-type compound, and a long-range AF ordering near T_m has been confirmed by neutron diffraction and both electrical and specific heat measurements, the observed frequency dependent ac susceptibility behavior for CePdAl cannot, at least at present, be ascribed to spin glass effect.

(4) Conclusion

In conclusion, geometrically frustrated compound CePdAl is confirmed to show metastable magnetic properties at low temperatures mainly manifesting as the irreversible magnetism, long-time magnetic relaxation effect and frequency dependent ac susceptibility behavior. Whether some type of randomness exists in the CePdAl sample and whether the frustrated spins can be frozen in the AF ordered state at low temperature are interesting questions and call for further studies.

(5) Publications

- [1] “Spin-glass Behavior in CeCu₂-type Uranium Compound U₂AuGa₃”, **D. X. Li**, T. Yamamura, S. Nimori, K. Yubuta, and Y. Shiokawa, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 142505 1-3.
- [2] “Short-range Magnetic Correlation with Kondo-lattice Behavior in Ce₃Ir₂Ge₂ and Superconductivity in La₃Ir₂Ge₂”, **D. X. Li**, S. Nimori, Y. Homma, Y. Shiokawa, A. Tobo, H. Onodera, Y. Haga, and Y. Onuki, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 073903 1-6.
- [3] “AC Susceptibility and Specific Heat of UAuAl”, **D. X. Li**, S. Nimori, Y. Shiokawa, *Physica B*, 359-361, (2005) 1114-1116.
- [4] “Magnetic Ordering in Ternary Germanide Nd₂CuGe₆”, **D. X. Li**, S. Nimori, Y. X. Li, Y. Shiokawa, *J. Alloys and Compounds*, 408-412 (2006) 122-126.
- [5] “Magnetization Study on Ce₃Rh₂Ge₂ in Low Magnetic fields”, S. Nimori, **D. X. Li**, *Physica B*, 359-361, (2005) 275-277.
- [6] “La-NQR Study of Superconductivity in La₃Ir₂Ge₂”, Yutaka Kishimoto, Yu Kawasaki, Takashi Ohno, **Dexin. Li**, Yoshiya Homma, and Yoshinobu Shiokawa, *Physica B*, 359-361, (2005) 503-505.
- [7] “Crystal Structure and Magnetic State of U₂XSi₃ (X= Fe, Pt)”, T. Yamamura, **D. X. Li**, K. Yubuta, Y. Shiokawa, *J. Alloys and Compounds*, 408-412 (2006) 1324-1328.

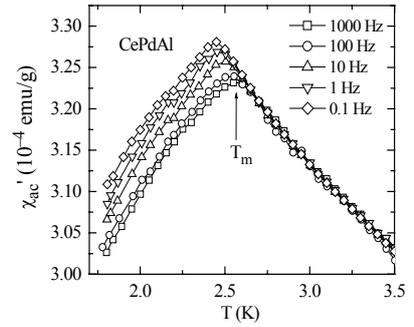


Fig. 3 Temperature dependence of the real component of ac susceptibility for CePdAl at different frequencies.

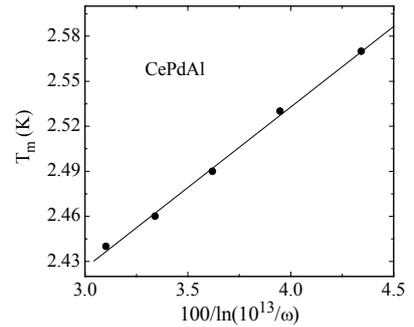


Fig. 4 The frequency dependencies of the peak temperature T_m plotted as T_m vs. $100/\ln(10^{13}/\omega)$.