GaAs に格子整合する強磁性半導体 ZnGeAs2: Mn 薄膜の蛍光 X 線ホログラフィーによる研究

研究代表者名 長岡技術科学大学・工学部・内富直隆

研究分担者名 長岡技術科学大学·工学部 吉沢勇人

1. はじめに

III-V 族希薄磁性半導体や磁性酸化物を中心に半導体スピントロニクスを実現するための材料探査 が行われている。このような磁性半導体の応用面から、(1)室温で強磁性を示す磁性半導体の実現 と(2)従来の半導体プロセス技術との整合性が要求される。そのような候補として、平成26年度 は多元化合物半導体 ZnGeAs2に着目し、その半導体薄膜結晶成長と蛍光X線ホログラフィーについ て研究課題としていた。ZnGeAs2は、格子定数が0.567nmとGaAs基板(0.5653nm)とほぼ格子 整合するのが特徴で、バンドギャップは1.15eVである。従って、GaAs基板上にエピタキシャル成長 させることができると予想され、従来のGaAsプロセス技術とも整合性があると考えられる。あわせ てII-IV-V族半導体に磁性原子 Mnを添加した半導体薄膜では室温で強磁性を示すと期待される。結 晶成長が成功した後にはZnGeAs2薄膜の蛍光X線ホログラフィー法(XFH)を用いた Mn周辺の3 次元局所的中距離構造を測定しその解析を開始することを計画していた。次の研究経過でも記述する が、Ge 原料について分子線エピタキシー装置(MBE)トラブルのため本研究について遂行を断念した。

一方、ZnSnAs2 薄膜の蛍光X線ホログラフィー(XFH)の解析については、継続して進めている。 あわせて Ge 基板上に作製した GaAs 薄膜についても比較検討の参照データとするために XFH の解 析を行った。

2. 研究経過

磁性半導体薄膜に対する原子レベルでの構造解析は、X線回折や電子線顕微鏡によるものが主体で あったが、高感度のXFHは、半径約2nmの局所的中距離構造という観点で、物質の3次元構造情報を 提供できる有力な方法である。II-IV-As多元化合物で磁性半導体と期待されるMnドープZnGeAs2単 結晶薄膜の結晶成長を予定していたが、結晶成長の準備段階で分子線エピタキシー装置に充填したGe 原料のクヌーセンセル(Kセル)において、高温の出ガス過程でるつぼの破損が生じKセルも破損す ることになった。このような事情から本年度においてはGaAsに格子整合するZnSnAs2:Mn強磁性 半導体薄膜の結晶成長の研究を断念することになった。

一方、ZnSnAs2 は半絶縁性(SI)InP 基板上に MBE 法によって 500nm 成長させた試料を用いた XFH 実験は、高エネルギー加速器研究機構にある放射光科学研究施設フォトンファクトリー (PF) のビームライン BL6C を用いてインバース XFH 法で行った。ホログラムは、0.25keV おきに 9.8 ~ 13.80keV の範囲で 17 の入射 X 線エネルギーで測定した。更に、c 軸配向と a 軸配向のカル コパイラ イト構造およびスファレライト構造のホログラムを作成するシミュレーションも行い、そ れぞれ半球 にし、実験結果との比較を行った。その後、ホログラムを全球に拡張し実験結果とシミ ュレーション結果との比較を行った。データの比較検討を行うために、Ge 基板上に GaAs 単結晶薄 膜を分子線エピタキシーにより結晶成長し、XFH 解析することで ZnSnAs2 薄膜の XFH 解析の精度 を向上させることにした。

3. 研究成果

結晶の構造解析では、ZnSnAs2 薄膜のインバース XFH 測定から得られた原子像(z=0 Å,1.470 Å)を 用いた。原子像は、原子番号が大きくなるほど明確に確認できるため、カチオン面では Zn<Sn とい う強度の違いがみえる。しかし、これらの測定結果を半球に再生させた結果、強度が一様となりカル コパイライト構造よりもスファレライト構造の可能性が有力となった。これらの結果は、別に進めて いる X-ray Crystal Truncation rod Scattering (CTR)測定の結果らも XFH の結果を裏付ける実験デ ータとなっている。 それを更に明確にするためにホログラムを全球に拡張し、シミュレーションと 比較した。Fig.1は、スファレライト構造と GaAs 参照試料のシミュレーション結果である。全球再 生は、スファレライト構造について行った。このような全球再生をおこなうと、原子像が明確化しア ーティファクトも減少することが分かった。カチオン面 (z=0.000 Å) を比較すると、どちらも原子 像が一様であることがわかる。GaAs 試料と比較すると、アニオン面 (z=1.470 Å) の実験データでは As 原子が揺らいでいることが確認できた。以前にも確認したように、実験データとシミュレーション結果から、アニオン原子によるサイト揺らぎを As アニオン面が吸収している傾向が見られ、興味 深い結果となっている。Fig.2 は、今回の解析から明らかになって解析結果である。第2近接の As の 揺らぎが最近接の As と異なることが見られ、これまでの報告例ではない興味深い結果となっている。 このよう結果は、スファレライト構造に特有な現象と予想される。



Fig 1. Atomic images around Zn or Ga obtained from the 4π holograms. (a), (b), (c): Images of the ZnSnAs₂ film. (d), (e), (f): Images of GaAs film. (a), (d): z = 0 A. (b), (e): z = 1.4 A. (c), (f): z = 2.8 A. The intensity of the As images in (e) is doubled.



Fig 2. Strong correlations between Zn and As. (a) and (b) show the images of As layer at z = 1.46 A and 2.92 A, respectively. (c) model of spharelite type ZnSnAs₂.

4. まとめ

本年度においてはMBE装置トラブルから GaAs に格子整合する ZnSnAs2:Mn 強磁性半導体薄膜の 結晶成長の研究を断念することになった。III-V 族半導体を成長させることを想定した分子線エピタ キシー装置において Ge のような比較的高温なKセルを必要とした実験で、Ge を充填したるつぼ材の 割れとそれに伴うKセルの破損により、実験の継続ができなくなったためである。一方、ZnSnAs2 薄 膜と GaAs 薄膜に関する XHF の実験データの解析についてはほぼ終了することができた。現在、論文 化のための作業を進めている。ただ、今回、新しく明らかになったこととして、ZnSnAs2 薄膜の As の 揺らぎについて完全にランダムではなく、幾分かの周期性が見られることである。GaAs については、 As の揺らぎはないが、MBEで成長した ZnSnAs2 薄膜がカルコパイライト構造ではなくスファレライ ト構造をとることから、第2次近接Asの環境が影響しているものと推定しているが、現在考察中で ある。このような、ZnSnAs2 薄膜について XFH の実験データの整理が終了するので、来年度は Mn 添加 ZnSnAs2 薄膜について、XFHの解析を行う。強磁性の起源に関連する Mn 原子周辺の XFH の 解析を中心に進める予定である。

シアン化物イオン架橋[FeCo]1次元錯体の物性解析:実験とDFT計算との共同研究

研究代表者名 大阪大学·大学院基礎工学研究科·北河康隆

1. はじめに

2012 年、筑波大学の大塩グループにより新規シアン化物イオン架橋鉄-コバルトー次元鎖状錯体に関する 論文が報告された(Nature Chem. 2012, 4, 921)。この錯体は熱や光によってコバルトイオンと鉄イオン 間の電荷移動を伴うスピン転移現象を起こし、磁性と電気伝導性が大きく変化する。このような多重双安 定性は、理学的に興味深いのみならず、化合物物性の外場によるスイッチングという応用的視点からも注 目されている。これまでに磁化率や XMCD など、いくつかの実験結果が報告されているが、より詳細な解 析には、第一原理計算を用いた電子状態解析が有効である。申請者は、これまでに野尻教授との共同研究 により、当該錯体の部分構造モデルを用いて、XMCD スペクトルの量子化学計算に基づく帰属に成功してい た(Inorg. Chem. 2013, 52, 13956–13962)。しかし、本錯体は1次元鎖構造を有し、部分構造を用いた議 論では限界があった。そこで、本研究では類似構造を有する Co-Fe4核錯体(Chem. Lett., 2010, 39, 978–979、図1)に注目し、その電子状態を量子化学計算により詳細に解析することをこころみた。本錯体 は低温領域では(Fe(III)^{LS}Co(III)^{LS})₂(開殻:LS)状態をとるが、高温領域では(Fe(III)^{LS}Co(III)^{LS})₂(開殻:HS) 状態に変化する。また、LS 状態で 800nm 付近の光を吸収することにより IVCT を通じて HS 状態に変化する

ことも明らかになっている。本研究では、X 線構造解析で得られた座標 を元に、非磁性(LS)相と磁性(HS)相の電子状態およびスピン状態を 求め、特に磁性相では鉄ーコバルト間に作用する磁気的相互作用を定量的 に算出する。得られた結果を実験結果と比較考察することにより、実験 結果の解析を進め、最終的にはスピン転移の原因を明らかにすることを 目的とした。また、実験研究と計算科学との共同研究を進める中で、さ らなる未知なる現象を発見・解明できる可能性も高く、相乗効果が期待 できる。また良く知られている通り、多核遷移金属錯体は d 軌道同士や 架橋配位子を介した密な相互作用から、電子状態の自由度が高くなり、 磁性・電気伝導性など様々な興味深い物性が報告されている。従って、 物性実験と量子化学計算との相補的な研究に基づき、分子構造、電子(ス ピン)状態と諸物性との関係を明らかにしてゆくことは、機能性分子設 計という視点からも、大変有意な事であると考え、その観点からも研究 を進めることとした。



図1 計算したモデル構造

2. 研究経過

本研究では、(A)実在錯体の量子化学計算による電子状態の詳細な解明、(B)スピン転移現象発現機構の 原理解明、という2つのステップで研究を進め、最終的にはそれらをまとめることにより、当該錯体の物 性を詳細に理解するという流れで研究を推進した。まず、X線構造解析による座標から、原子数で500 程度の実在構造に基づいたモデル錯体を作成した(図1)。そして、Gauss基底を用いたDFT計算を実行す ることにより、上記、低温相構造と高温相構造での電子状態を明らかにした。また、本モデルは、hydrotris (3,5- dimethylpyrazol-1-yl) borate (tp*) ならびに4,4'-di-*tert*-butyl-2,2-bipyridine (dtbbpy) のtert-butyl基を略したモデルであるが、その妥当性はLSモデルで検証を行った。尚、高温相は金属イ オン上に局在スピンを有する開設系であるため、スピン非制限(spin-unrestricted あるいは broken-symmetry)計算を適用することにより、擬縮退した電子状態に伴う静的電子相関効果 (non-dynamical correlation effect)を近似した。その際、スピン混入誤差(spin-contamination error) が起こるが、それは当グループで開発した、近似スピン射影(approximate spin-projection)法にて補正 し、スピン多重度の違いによるエネルギー差から、有効交換積分(J)値を算出し、Fe-Co間の磁気的相互 作用を定量的に算出した。その後、低温相において、TDDFT 法による励起状態解析をすることにより、光 によるスイッチングのシミュレーションを実行し、IVCT がどの軌道遷移から起こるのかを明らかにした。 以上の計算は、大阪大学において、Gaussian09プログラムパッケージを用いて行われた。

3. 研究成果

まず、低温相と高温相での錯体の構造モデルを用いて、DFT 計算を実行し、フロンティア軌道を明らかにした(図2)。この結果、HOMOはFeサイトに、そして低温構造ではLUMOにCoサイトの軌道があることが

わかった。H0MO-LUMO gap は低温構造では高温構造の半分程度である。低温構造では鉄、コバルトイオン 共にスピンを持たない閉殻スピン構造であるが、高温構造では各イオンがスピンを有する開殻スピン構造 であるため、金属イオン間には磁気的な相互作用が生じる。そのエネルギー差を近似スピン射影法にて補 正し、スピン多重度の違いによるエネルギー差から、有効交換積分(J)値を算出したところ、Fe-Co間に は弱い強磁性的相互作用があり、その大きさは 11cm⁻¹であることが明らかとなった。その後、低温構造に おいて、TDDFT 法による励起状態解析をすることにより、光によるスイッチングのシミュレーションを実 行した。その結果を図3に示す。実験的に示唆されたいた 800nm 付近(810nm と 819nm)に Fe イオンから Co イオンに遷移する 2 つの IVCT バンドがあることが明らかとなった(図3)。



図3 TDDFT 計算による吸収波長のシミュレーション結果

4. まとめ

以上のように、本研究では鉄-コバルト4核錯体のモデル構造において DFT 計算ならびに TDDFT 計算を 実行し、この錯体の電子状態、磁気的相互作用、そして IVCT に関与する軌道を明らかにすることに成功 した。この成果は、一連の鉄-コバルト錯体における多重双安定性の理解へ大きな寄与をするものと思われ、 論文投稿に向けて現在準備中である。他方、低温構造、高温構造の直接的な安定性の変化の理解にはまだ 至っておらず、さらなる理論的、計算化学的研究が望まれる。本共同研究は 2015 年度も継続する予定であ り。今後さらに、共同研究者である野尻教授と密接な連携をとりながら、実験・計算と相補的に進めて行 きたいと考えている。

研究課題名 強磁性超伝導体の単結晶育成

研究代表者名 名古屋大学·大学院理学研究科·佐藤 憲昭

研究分担者名

名古屋大学・大学院理学研究科・井村 敬一郎、出口 和彦、國方 翔太、山口 剛志 東北大学・金属材料研究所・山村 朝雄

1. はじめに

磁性と超伝導の共存・競合の問題は、半世紀以上もの長い間、我々の興味を惹き続けてきた。特に、超 伝導を示す不思議な遍歴電子強磁性体(UGe2、URhGe、UCoGe)の発見以来、磁束を内部に引き込もう とする強磁性と磁束を排除する(Meissner 効果)超伝導の相関の解明をめぐって、世界的な研究競争が展 開されている。上記3種の物質のうち、我々は、試料の作り易さや実験の容易さ(常圧で超伝導が発現す るなど)の理由から、UCoGeに焦点を絞り、単結晶育成および種々の物性計測を行ってきた。その結果、 「自己誘導ボルテックス」の存在を指摘するとともに[1]、縦の磁気揺らぎが超伝導を誘起していることを 実験的に解明してきた[2,3]。

2. 研究経過

非5fの遍歴強磁性と超伝導の共存を示す化合物として唯一知られているのがYとCoの化合物である。 しかし、その試料育成の難しさから、Y-Co系の本性は未だよく理解されていない。本研究課題では、UCoGe における強磁性と超伝導の相関に関する理解を深めるため、Y-Co強磁性超伝導体を育成し、その物性計測 を行った。さらに、反強磁性でありながら、強磁性と同じようにスピン3重項超伝導を示すUNi₂Al₃の単 結晶育成(これもY-Co系と同様に結晶育成が困難である)とその物性計測を行った。

3. 研究成果

Y-Co 系の磁性について詳しく測定を行った。特に、これまで測定の報告 がない非線形磁化率の温度依存性や、磁化の時間依存性の測定を行った。そ の結果、Y-Co 系の強磁性は、静的な長距離秩序ではなく、スピングラスの ような空間的に不均一で、緩和現象を伴うものであることが明らかとなっ た。これらは、UCoGe の強磁性とは本質的に異なるものであり、ウラン系、 即ち 5f 電子系の特殊性を露わにするものである。

UNi₂Al₃についても、反強磁性(スピン密度波)と超伝導の双方を示す単結晶の育成に成功を収めた。その常圧および圧力下における磁化率等の実験を行った結果、反強磁性転移温度と超伝導転移温度の両方が圧力と共に減少することを見出した(図1参照)。



4. まとめ

遍歴電子強磁性を示す超伝導体 Y₉Co₇は、UCoGe とは質的に異なり、空間 的に非一様であり、緩和を示す。これは、UCoGe における強磁性と超伝導の 共存がウラン系の5f電子の特性を反映したものであることを示唆する。また、 図 1. UNi₂Al₃の交流磁化 率 (実部)の温度依存性.

UNi₂Al₃の良質単結晶育成に成功し、反強磁性秩序と超伝導が圧力下でどのように変化するかの研究を行 えるようになった。これらの成果は、ウラン系物質の単結晶育成を可能とする金研の共同利用ならではの 成果ともいえよう。今後の研究により、磁性と超伝導の相関について、より深い理解が得られるようにな るものと期待される。

 K. Deguchi, E. Osaki, S. Ban, N. Tamura, Y. Simura, T. Sakakibara, I. Satoh, N. K. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 083708.

[2] Y. Ihara, T. Hattori, K. Ishida, Y. Nakai, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 206403.

[3] T. Hattori, Y. Ihara, Y. Nakai, K. Ishida, Y. Tada, S. Fujimoto, N. Kawakami, E. Osaki, K. Deguchi, N. K. Sato, and I. Satoh, Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 066403.

L1₀FePt-FeCo および L2₀FeCo に着目した高エネルギー積をもつ革新的磁石に関する 基礎研究

> 研究代表者名 秋田大学・工学資源学研究科・石尾俊二

研究分担者名 秋田大学・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー・Zhang Luran

1. はじめに

エネルギー削減、希少元素戦略の観点から、種々のエネルギー変換素子の再開発が重要である。特に機械一電気エネルギー変換素子である永久磁石は、希土類元素 Nd や Dy の外国依存度が特に高く、希土類フ リーでしかも FeNdB 磁石を超える高性能永久磁石開発が国家的急務である。代表的な高 Ku 高 Ms を有す る永久磁石材料としては、SmCo5、Nd2Fe14B、Sm2Fe17N3等の希土類元素を含む合金が挙げられる。大き なエネルギー積(BH) max と保磁力をもつ永久磁石材料の開発には、高い飽和磁化 Ms と大きな高結晶磁 気異方性 Ku をもつ材料が不可欠である。遷移金属合金の中で最大の飽和磁化を有する合金は FeCo 合金 である。第1原理計算によれば、10~20%の一軸歪を導入すれば大きな結晶磁気異方性が誘導でき、究極 的な永久磁石材料となる可能性がある。本研究では、MgO 単結晶を基板とし、種々のバッファー層を用い てエピタキシャル FeCo 膜を作製し、正方歪と一軸磁気異方性の関係を検討した。

2. 研究経過

- (1) Rh をバッファーとして、基板垂直に[001]配向した FeCo 膜を製膜し、XRD 並びに TEM を用いて結 晶構造を調べ、正方晶歪を評価した。
- (2) 磁気異方性を VSM、SQUID、トルクメータ等により測定し、正方歪と一軸磁気異方性の相関を明ら かにした。
- 3. 研究成果
- (1) MgO/Rh/ FeCo 膜の合成と構造・磁気特性の評価

正方歪を有する FeCo 合金の一軸磁気異方性の発現を確認するために、MgO 単結晶(001)面に Rh バッファー層(20nm)を製膜し、その後、種々の膜厚を有する FeCo 膜を形成した。その時の bccFeCo 膜の格子定数 a、c、軸比 c/a を Fig.1 に示した。格子定数 c は、極薄膜でほぼ Rh の格子定数に一致するが、その後 FeCo 膜厚の増加とともに bccFeCo バルク合金の値に漸近してゆく。膜厚 2-3nm の間に、大きな磁気異方性が期待される軸比 c/a~1.2 が実現されている。トルクメータで測定した実効的磁気異方性 Kuleff と本質的な磁気異方性定数である Kulの FeCo 膜厚依存性を Fig.2 に示した。図のように c/a~1.2 が実現される膜厚 2-3nm で最大の磁気異方性が観察され、その値は約 Kul=1.2x10⁷erg/cm³であった。この値は、正方歪 c/a=1.2 で L20 規則性がない場合について、第1 原理計算によって求められた値と良く一致しており(Fig.3 参照)、正方歪を有する FeCo 合金が大きな一軸磁気異方性を発現することが確認された。

前項で記載したように正方歪を有する FeCo は大きな一軸磁気異方性を発現するが、しかし、大きな磁気異方性は 2-3nm と極薄膜でのみで観察される。したがって、永久磁石開発のためには厚膜化が必要である。厚膜化の手法としては、侵入型元素の添加が有効であり、これは同時に多元化合物探索の第 1 歩である。このような観点から C 添加を試みた。結果を Fig.4 に示した。C 添加によって軸比 c/a~1.2 は実現されたが、磁気異方性は、FeCo と比較して低下した。これは、C 添加に伴う飽和磁化の低下に起因している。即ち、FeCo はその軸比が c/a~1.2 を越えると弱い強磁性の性質が顕在化するが、特に C 添加を行うと、弱強磁性化の傾向がより顕著になったものと考えられる。

4. まとめ

- (1) MgO/Rh/FeCo エピタキシャル膜を作製し、正方晶歪を持つ FeCo 薄膜が、室温で大きな磁気異方性 が発現することを実験的に明らかにした。またその大きさと、組成依存性が第1原理計算の予測結果と ほぼ一致することを明らかにした。FeCo が一軸磁気異方性と高飽和磁化が両立できれば、最強の磁石材 料が得られる。
- (2) FeCo 膜に誘導された正方歪を安定化するために、侵入型元素である C を添加した FeCoC エピタキシャル膜を合成した。FeCoC では c/a=1.2 が実現されるが、弱い強磁性となり、磁気異方性は低下した。 正方歪の安定化の手法を最適化することが必要である。



Fig.1 格子定数 c、a 並びに軸比 c/a の FeCo 膜厚依存性



Fig.2 実効的磁気異方性定数 *K*uleff および 磁気異方性定数 *K*ulの FeCo 膜厚依存性



Fig.3 磁気異方性定数 *K*_{u1}と正方歪 c/a の 相関



Fig.4 C添加した FeCoC 膜の磁気異方性 *K*ul と正方歪 c/a の FeCo 膜厚依存性

磁性体の熱揺らぎを利用した非磁性体中へのスピン注入技術の開発

研究代表者名

秋田県産業技術センター機能素子開発部 神田哲典

1. はじめに

強磁性体と非磁性体(金属あるいは半導体)を組み合わせた系において、強磁性共鳴により強磁性体から非磁性体中の伝導電子へのスピン角運動量移行により非磁性体中へスピン注入を行うスピンポンピングと呼ばれる手法が注目されている。この方法ではスピン注入の際に電流を流す必要が無い為、強磁性体と非磁性体の電気抵抗の差が顕著な系でスピン注入が困難な問題を回避して、半導体などの高抵抗材料にも金属磁性体からスピン注入を実現できる等の特徴がある。このような利点を持つ手法であるが、これまでの研究では強磁性共鳴を引き起こす為に外部からマイクロ波を強磁性体に印加しており、実用デバイスの創製には不向きとなっている。

そこで、本研究では、上記問題を解決する方法として、室温において顕在化する微小強磁性体の磁化の 熱揺らぎに着目した。この熱揺らぎを活用して強磁性共鳴を誘起し、これを利用してスピンポンピングに より非磁性体へのスピン注入を検討する。

2. 研究経過及び成果

多層膜及びそれを用いた測定素子の作製を所属機関で実施した。Si 基板上にスパッタ法でPt、パーマロ イ多層膜は作製された。この試料と比較試料としてCuとパーマロイの多層膜を用いてFMR 測定を行った結 果、Ptとパーマロイの積層膜がCuとパーマロイの積層膜よりものFMR 吸収スペクトルの半値幅が広がる ことが確認された。即ち、パーマロイからPtへのスピンポンピングが今回作製した多層膜において生じて いることが示唆された。この薄膜から、EB リソグラフィー及びAr ミリングを用いた微細加工プロセスに より微小強磁性体及び電極パッドからなる測定素子が作製された。素子特性の評価を磁性材料研究部門(高 梨研究室)の静磁場印加プローバーを用いて実施した。

図1に測定素子作製時のレジストパターンを示す。100nm 直径、中心間距離が180nm のレジストパター ンを多数個並べ、これをマスクに用いてAr ミリングにより微小磁性体をPt 下地膜上に作製した。スピン 流の検出には図2に示す測定配置で逆スピンホール効果を利用することを試みた。評価結果の一例を図3 に示す。磁場を掃引しなが素子両端の起電力を測定した結果、出力が磁場の大きさによって変化した。し かしながら、信号の再現性に問題があり、得られた出力が微小強磁性体からPt 層に注入されたスピン注入 に起因する逆スピンホール効果による信号か現段階では不明である。来年度は評価系を検討し、SN 比を上 げた測定方法に取り組む。

3. まとめ

微小強磁性体の熱揺らぎに着目し、静磁場を印加することで誘起される強磁性共鳴を利用した微小強磁 性体から非磁性体へのスピンポンピングを検討した。素子作製方法は確立されたが評価方法については検 討する必要があることが明らかにされた。今後、評価方法をさらに検討し、再現性のある特性評価を行う。



図1 微小磁性体集合体作製用 レジストパターン



図2素子評価方法の模式図



強相関アクチノイド化合物の熱物性

研究代表者名

日本原子力研究開発機構·芳賀芳範¹⁾

研究分担者名

日本原子力研究開発機構・山本悦嗣¹⁾、立岩尚之¹⁾ 東北大学・金属材料研究所・山村朝雄²⁾

1. はじめに

ウラン化合物 URu₂Si₂は、重い電子系超伝導体($T_c = 1.4$ K)として知られている。その超伝導を担う電子は、有 効質量が増大した重い伝導電子であり、このことはウランの 5f 電子が伝導に関与していることを示している。さら に、この超伝導は、17.5 K 以下で実現する 5f 電子のある種の秩序状態と共存していることが知られている。その 秩序状態を特徴付ける秩序変数は、1985 年の発見以来いまだに解決しておらず、そのため、「隠れた秩序」と呼 ばれている。隠れた秩序の形成に伴うエントロピー変化は、この相転移が 5f 電子の自由度と関係していることを 示している。そこで、本研究では、URu₂Si₂の 5f 電子状態を、非磁性マトリックス ThRu₂Si₂に固溶した希薄合金 (U,Th)Ru₂Si₂について調べた。

2. 実験方法

測定に用いる単結晶試料は、原子力機構東海においてチョクラルスキー法により作製した。EPMA及び単結晶 X線回折により、試料の均一性及び結晶構造を確認した上で、試料をアルファ放射体実験室に輸送し、PPMS による比熱測定を用いて評価した。

3. 結果および議論

図1に、(U_{0.03}Th_{0.97})Ru₂Si₂、及び参照物質である ThRu₂Si₂の比熱の測定結果を示す。20 K 以上の 高温では両者はよく一致しており、比熱は主として 格子振動の寄与で説明できる。一方、低温では U による比熱の寄与が明瞭に観測された。一方、純 粋な URu₂Si₂ で見られる隠れた秩序に伴う相転移 (17.5 K)は、本試料では観測されず、ウランは非 磁性マトリックスに希薄に分散していることを示して いる。本試料を用いたドハース・ファンアルフェン 効果実験では、明瞭な量子振動が観測された[1]。 一方、その結果からは伝導電子の有効質量の増 大が示唆され、今回の比熱測定とコンシステントで ある。今後、ウラン濃度を変えた試料作成を含め、 さらに詳細な電子状態の解明に取り組む。



図1 (U_{0.03}Th_{0.97})Ru₂Si₂の磁場中比熱。

4. 本共同利用に関連する発表論文等

[1] Y. Haga, Y. Matsumoto, N. Tateiwa, E. Yamamoto, N. Kimura, T. Yamamura, Z. Fisk, J. Phys.: Conf. Ser., 592 (2015) 012036.

4f-2pや4f-3d ヘテロスピン単分子磁石の構造化と磁性材料への展開

研究代表者名

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・石田尚行

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・野尻浩之、吉居俊輔 東京大学・大学院総合文化研究科・岡澤 厚 電気通信大学・大学院情報理工学研究科・井田由美、金友拓哉、餅田直剛、中村健志

1. はじめに

我々はこれまでに希土類 Ln (4f) イオンと遷移金属 M (3d) イオンを含む物質を合成し、単分子磁石 (SMM) としての性能評価を進め、その交換相互作用とエネルギー準位を高周波 (HF-)EPR と磁化測 定により評価してきた。SMM は磁気的に孤立した系であるため、分子に内在する交換相互作用を調査 するのにうってつけの題材である。この交換相互作用の定量に HF-EPR が有効であることを示してきた ことは、我々の研究の独創的な点である。

スピン源として重要なものの一つに 2p スピンを持つ有機フリーラジカルと呼ばれる化学種がある。 ラジカルは本来反応中間体として不安定であり単離できないと考えられがちであるが、立体保護効果な どの条件が整えば安定化され、磁性材料としての応用も可能となる。酸素原子上にスピン中心を持つニ トロキシド (>N-O・; アミノキシルとも呼ばれる) ラジカル類は、その酸素原子が金属イオンへの配 位能力も同時に有する。したがって、そのような錯化合物は、4f-2p あるいは 3d-2p ヘテロスピン系の 研究題材となる。特に、4f-2p 系は研究例が少なく、物質系自体の新規性が高い。単分子磁石の開発に おいては核数や構造を制御して合成するのは後手にまわっている。我々の研究方針は、(1) 構造と物性 の関連を明らかにし、(2) 適切な分子設計と結晶設計を策定し、(3) 合理的合成手法により希望する構 造を選択的に合成開発することである。今年度の研究推進により、4f-3d 系においては (1),(2) の、4f-2p 系においては (2),(3) の段階で成果が得られた。

2. 研究経過と研究成果

(1) 4f-3d ヘテロスピン系

 $Dy^{3+}(S = 5/2, L = 5)$ と $Cu^{2+}(S = 1/2)$ イオンを有する数種の新規錯体が得られ、それらの単分子磁石性能を評価した。本化合物群では、両イオンの間を酸素原子が二重架橋している。架橋構造がやや異なることを利用して、系統的な比較のできる系であり、本研究の目的に向いている。従来、4f-3dイオン間の構造と交換相互作用の関連は、スピンオンリーとして取り扱える $Gd^{3+}(S = 7/2)$ を用いたものにおいてのみ調査されてきた。酸素原子が二重架橋した構造においては、架橋構造中の GdO_2 と CuO_2 のなす角の関数として交換パラメータ J_{Gd-Cu} が定式化されている。我々は、本 Dy^{3+} 化合物群において EPRによる交換相互作用の定量法を適用した。図1にスペクトルの一例を示す。ここには Cu^{2+} のシグナルに帰属される EPR シグナルが認められ、 Dy^{3+} からの交換磁場によるシフトを受けたと解釈される。このシフトから J_{Dy-Cu} をプロットすると、 J_{Dy-Cu} が DyO_2 と CuO_2 のなす角と関連づけられることがわかった(図2)。 Gd^{3+} 以外の4f-3d 錯体でこのような相関図を得たのは初めてである。興味深いことに、同じパラメータを用いた相関図において J_{Gd-Cu} と J_{Dy-Cu} では逆の傾斜を見せる。このような相関の知見は、今後の単分子磁石の設計指針の策定に役立てることができるだろう。

(2) 4f-2p ヘテロスピン系

ニトロキシドラジカルを用いたこれまでの研究で、配位構造を規定する一つの構造パラメータ、捻れ角 $\phi \angle Gd$ -O-N-C。 $\angle J_{Gd-rad}$ に相関があることを提案した(図3)。これに基づき、平面配位構造の導入によ り捻れを最小にとどめることによって、最大の反強磁性的カップリング $J_{Gd-rad}/k_B = -15.9(2)$ K を得るこ とに成功した(図3中、Gd-6bpyNO と記載;構造式を図4に示す)。さらに、配位した場合に非平面 構造を与えると予想されるフェニル t-ブチル ニトロキシドを使って Gd-phNO を合成した。構造解析 の結果、この錯体は Gd³⁺ イオンとラジカル間に大きな捻れを持ち、磁化率測定の結果(図4)、Gd-phNO はこれまで報告された 4f-ニトロキシド錯体の中で最大の強磁性的相互作用 $J_{Gd-rad}/k_B = +19.8(3)$ K を 示すことがわかった。すなわち、この相関図は有用であり、4f-2p 系において強い J を得るための設 計指針が確立した。今後、Gd³⁺ 以外のイオンを用いて単分子磁石の開発が加速するであろう。 実際に、Tb³⁺ イオンを用いた研究において進展がみられた。Tb-2pyNO は結晶学的に独立な2分子が結晶格子内に存在する。交流磁化率などの測定から、それぞれの分子がSMM として振る舞うことがわかった。続いて交換相互作用の定量を進めたところ、かなり強い磁気カップリングを有することがわかり、761 GHz まで用いた高周波 EPR と非弾性中性子散乱の併用によって、カップリングパラメータとして、 $f_{\text{Tb-rad}} = -9.89$ および -7.39 meV と求めることができた。交換相互作用の各分子への帰属においては Gd-2pyNO の研究成果が参照された。



図 1 : [{Cu(salpn)}₂Dy(NO₃)₃bpy](図 2 の **1**)の 高周波 EPR。



図3:Gd-ニトロキシド化合物の $J_{\text{Gd-rad}} - \phi$ 相関。



図 2: Dy-Cu 化合物の J_{Dy-Cu}-φ 相関。





4. まとめ

高周波 EPR は、交換相互作用の精密な計測のために極めて有効であることが示された。4f-3d、4f-2p どちらにおいても比較的判りやすい J の構造パラメーター依存性が現れたことは今後の単分子磁石開発にとって好材料である。また、これまでに 4f イオンを置換する実験によってJ の化学的傾向(Z 依存性)も明らかにしてきたことから、本相関図は $J-\phi-Z$ 三次元へ展開できる可能性がある。

論文と学会発表

- "The Relationship Between Torsion and Anisotropic Exchange Coupling in a Tb(III)-Radical Complex," M. L. Baker, T. Tanaka, R. Murakami, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, T. Ishida, and H. Nojiri, *Inorg. Chem.*, submitted.
- "Synthesis, Structure, Luminescence, and Magnetic Properties of a Single Ion Magnet, 'mer'-[Tris(N-[(imidazol-4-yl)-methylidene]-DL-phenylalaninato)terbium(III) and Related DL-Alaninato Derivative," S. Yamauchi, T. Fujinami, N. Matsumoto, N. Mochida, T. Ishida, Y. Sunatsuki, M. Watanabe, M. Tsuchimoto, C. Coletti, and N. Re, *Inorg. Chem.*, 53, 5961-5971 (2014). (共同利用)
- "Single-Molecule Magnets Involving Strong Exchange in Lanthanoid Complexes with 2,2'-Bipyridin-6-yl tert-Butyl Nitroxide," T. Kanetomo, S. Yoshii, H. Nojiri, and T. Ishida, The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2014), July, 4-9, 2014, Saint Petersburg, Russia.
- 4) "Evaluation of Dysprosium(III)-Copper(II) Exchange Coupling Parameters and Relation with the Bridging Geometry," Y. Ida, T. Ishida, S. Ghosh, A. Ghosh, and H. Nojiri, APES2014-IES-SEST2014, Nov. 12-16, 2014, Nara, Japan.
- 5) "Study on Magnetic Anisotropy and Slow Magnetization Relaxation of a Gadolinium(III)-Radical Complex," T. Kanetomo, H. Nojiri, and T. Ishida, APES2014-IES-SEST2014, Nov. 12-16, 2014, Nara, Japan.

大きな異常ネルンスト効果を示すナノコンポジット材料の創製

研究代表者名 物質・材料研究機構・三谷誠司

研究分担者名

物質・材料研究機構・桜庭裕弥、東北大学金属材料研究所・水口将輝、高梨弘毅

1. はじめに

近年の世界的なエネルギー問題の深刻化を背景として、Energy harvesting 技術とその実現のための材料開 発が注目を集めている。熱電素子は廃熱エネルギーの回収に有効であるが、常に効率やコストの問題に晒 されており、大規模な実用化においては安価かつユビキタスな元素の利用が重要な鍵となっている。異常 ネルンスト効果は、強磁性体において、そのスピン軌道相互作用を通じて熱流が電流に変換される効果で あり、本研究では安価な材料を用いた異常ネルンスト効果材料の創製とその評価を行う。研究代表者らは、 これまでに磁性金属と絶縁体からなるナノコンポジット材料の輸送現象に関する研究を行ってきており、 既に Fe-MgO 系などのナノコンポジット薄膜において大きな異常ホール効果が得られることを確認してい る。異常ホール効果と異常ネルンスト効果の起源は同じではないが、それらの間の相関は非常に強いと考 えられているため、強磁性金属と酸化物からなるナノコンポジット材料において、大きな異常ネルンスト 効果が実現される可能性が高い。物質系の探索とともに、詳細な評価を行い、その結果を物質探索にフィ ードバックさせることによって効果的な研究展開をはかる。

2. 研究経過

Fe, Ni, NiFe 等の強磁性金属と MgO, SiO₂, FeO_x などの酸化物を用いて、種々の物質系のナノコンポジ ット薄膜をスパッタ法によって作製し、磁気特性、伝導特性を調べた。スパッタ法による成膜方法に関し ては、複合ターゲット法と酸素反応スパッタ法を用い、組成制御性の良否とともに得られた試料の特性を 検討した。なお、複合ターゲット法では、カソード上のチップ配置に工夫を施し、仕込み組成を系統的に 変化させる方法を考案することで、試料作製(組成制御)を効率的に行った。

また、実用化を考えた場合には、外部磁場の印加無しに異常ネルンスト効果を得ることが必要であるため、試料の残留磁化の大きさ(角型比)も主要な評価項目とした。試料作製はすべて物質・材料研究機構 で行ったが、以上ネルンスト効果の測定については、東北大金研の装置を主に利用した。

3. 研究成果

Fe-MgO 系を中心として、系統的に組成を変化させた試料が多く得られた。仕込み組成に応じて、飽和 磁化や電気抵抗率が系統的に変化する様子も確認された。まず、磁化過程に関しては、注目される結果と して、Fe 系のナノコンポジット試料の保磁力が 500 Oe 程度の大きな値を示した。Fe は基本的に磁気異方 性が小さい軟磁性材料であるため、結晶磁気異方性からはあまり大きな保磁力は期待されない。したがっ て、大きな保磁力の起源としては、Fe/MgO 界面の界面磁気異方性などが考えられる。保磁力の増加とと もに角型比も良くなる傾向があるため、有益な成果であると考えられる。

次に異常ネルンスト効果については、現在のところ大きな値は得られていない。異常ネルンスト効果に よる非対称性散乱が大きいとしても、キャリアの移動度が小さいことがネックになっている可能性がある。 異常ネルンスト効果と異常ホール効果は直接一対一に対応するものではないので、理論的側面からナノコ ンポジット構造での熱及び電子輸送を再検討する必要が考えられる。また、異常ネルンスト効果は小さく ても、安価な材料によるバルク化は検討の余地があり、得られた結果の定量的な解析を今後進めていく。

4. まとめ

構造と磁気伝導特性の相関を明確にし、有用な新規材料を見出すには至っていないが、ナノコンポ ジット材料の異常ネルンスト効果の概要はつかめてきた感がある。継続して材料系の探索を行うこ と、理論的な側面からの検討が重要であると考えられる。 磁性材料の強磁場中熱分析と形態その場同時観測

鹿児島大学大学院・理工学研究科・小山佳一

鹿児島大学大学院・理工学研究科・宮崎泰樹・三井好古 東北大学・金属材料研究所・高橋弘紀・渡辺和雄・宇田聡

1. はじめに

近年、強磁場を発生することのできる超伝導磁石の開発、普及によって磁場を利用した材料開発が進め られている。磁場を利用した材料開発の一つとして純良結晶の育成や組織制御がある。磁場を利用した材 料開発において、材料に対して磁場がどのように影響しているか観測するための手段として熱分析やその 場観測などがある。我々は昨年、磁場中において磁性体の分解溶融過程を熱分析とその場観測を同時に測 定することのできる装置を開発し、強磁性体 MnBi の分解過程の観測結果を報告した。

磁場中における材料開発では、合成過程に対する磁場効果を確認することが重要である。磁場中における材料の合成過程を観測することができれば、磁場を利用した材料合成の研究に貢献することができる。 我々は本年度、永久磁石材料として注目されている Bi-Mn 合金をモデル物質として、磁場中の焼結過程観 測を行ったので報告する。

2. 研究経過

本研究では、昨年度我々が報告した「強磁性体 MnBiの合成と分解過程のその場観測」において 示した強磁場中熱分析・溶解真空炉を用いた。試 料の昇温には BLAST 社製の透明ガラスヒーター を用いた。透明ガラスヒーターの放熱がマグネッ トに影響を与えないように、非磁性のフランジを 用いて透明ガラスヒーターの周囲に固定してい る。試料空間のその場観測は CCD カメラとプリ ズムを使用し、試料空間の照明は EL 発光体を装 置の周囲に設置することで可能とした。

測定には Mn(3N, 75 μm)、Bi(3N,100 mesh)の 粉末試料を、Bi-50at.%Mn と Bi-20at.%Mn にそ れぞれ秤量し、2 t/cm²の圧力をかけて成型し、ダ イヤモンドカッターで加工した板状試料を使用し た。

測定は、ゼロ磁場中及び10T磁場中において行った。熱処理時間は、室温から523Kまでを1時間で昇温し6時間保持した。この熱処理温度は、Biの融点以下であり固相焼結である。

3. 研究成果

図1-2にBi-20at.%Mnの焼結過程における熱分 析結果と形態その場観測の結果をそれぞれ示す。 各測定の焼結過程において、試料温度は1~2Kの 範囲で保持し測定を行った。





図2 形態その場観測結果(Bi-20at.%Mn, 10 T)

合成過程において、ゼロ磁場中と10T磁場中の焼結過程において、各組成の試料表面に液相の出現を確認した。また、Bi-20at.%Mnは磁場中焼結において試料表面に形状変化を確認した(図1赤枠内)。

4.まとめ

Bi-20at.%Mn とBi-50at.%Mn の試料を用いて、ゼロ磁場中と10T 磁場中の焼結過程における熱分析と 形態その場同時観測に成功した。今回はBiの融点以下の固相焼結を行ったが、試料表面に液相の出現を確 認した。これは試料の温度勾配が原因であると考えるため、試料温度の均一性を上げるために試料の大き さを小さくして測定を行う予定である。今後はさらに焼結過程に対する磁場効果についての解明を行う。

磁気相互作用の競合する量子スピン系の強磁場物性

研究代表者名 大阪府立大学·理学系研究科·細越裕子

研究分担者名 大阪府立大学・理学系研究科・菊地健太郎 大阪府立大学・理学部・奥田恭平 東北大学・金属材料研究所・野尻浩之

1. はじめに

磁気異方性の小さな量子スピン系は、朝永-Luttinger スピン液体やマグノンのボーズアインシュタイン 凝縮などの特異な磁場中量子現象を示すことから、近年興味が持たれている。特に、隣接スピン間で磁気 相互作用が競合するフラストレート磁性体においては量子効果が顕著になり、スピン液体やスピンネマテ ィック状態などの新しい磁気状態が発現するとして興味が持たれている。申請者は、軽元素から構成され る有機ラジカル磁性体の分子内および分子間磁気相互作用を高度に制御することで、様々なスピン空間構 造を実現し、そこに現れる量子磁気状態に関する研究を行ってきた。最近、分子内に3つのラジカルスピ ン源を配した三角スピン系物質を開発し、これらを二次元あるいは一次元的に配列させた磁性体の合成に 成功した。本研究では、これら三角スピン系物質におけるフラストレーションとこれによって誘起される 量子磁気状態の解明を目指し、強磁場中の物性測定を行う。

2. 研究経過

野尻研究室所有のパルス強磁場磁石と³He 冷凍機を組み合わせたシステムで、磁化測定を行った。また、 20 T 超伝導磁石を用いた比熱測定を緩和法で行った。

測定に用いる試料は、大阪府立大学において合成したフレッシュな単結晶を用いた。対象とする三角ス ピン分子は、3つのニトロキシドラジカル (S=1/2)を平面性分子 TOT で連結した TNOTOT であり、分 子平面を積層させた一次元鎖構造が特徴的であり、磁気モデルとしては、S=1/2の三角スピンチューブを 形成する。静磁化率 χ と温度の積 χ T の温度依存性は、温度低下に伴い減少し、分子内および分子間相互作 用が反強磁性的であることが分かる。この物質は空間群 Pbca に属し、結晶中で分子は 3 回対称性を持た ず、分子内の 3 つの S=1/2は結晶学的に非等価である。静磁化率の温度依存性を正三角形の均一スピ ンチューブとして解析し、スピンチューブの桁に相当する分子内相互作用の平均値を 440 K,足に相 当する分子間相互作用の平均値を 65 K と見積もった。S=1/2三角スピンチューブの磁化曲線は、飽 和磁化の 1/3 で磁化が一定値を取る 1/3 磁化プラトーが理論的に予想されている。この物質の 1.3 K における磁化曲線は、60 T で 1/3 磁化プラトーに達するが、飽和磁化の 1/9 程度の値に達する 20 T 近傍で停留的な挙動が観測されている。

3. 研究成果

基底状態の低エネルギー励起の観測に比熱測定は有効であり、微結晶試料を圧縮したペレット 1.06 mg を用い 0.5 K の低温まで、緩和法による比熱測定を行った。ゼロ磁場において、相転移は 0.5 K まで観測されなかった。また、比熱 Cを温度で除した C/T の温度依存性は、有限の値に収束することから、ギャップレスな基底状態が結論された。さらに、6 T および 12 T の磁場中比熱測定を行ったところ、相転移は観測されなかった。6 T の磁場中では、2 K 付近にショルダーが観測された。12 T の磁場中で、1 K 以下で比熱の上昇が認められたが、核比熱の寄与によるものと考えられる。

4. まとめ

有機トリラジカル TNOTOT の、S=1/2 三角スピンチューブとしての性質を調べた。比熱測定から、この物質がギャップレスな基底状態を取ることを明らかにした。磁化曲線に見られたショルダー構造が 1/9 磁化プラトーに対応するのか、この磁場領域での比熱測定や電子スピン共鳴などにより、今後引き続き検討してゆく必要がある。分子の不等辺性について、分子軌道計算による検討を行っているが、実験的に検証する必要があり、異方的な物性測定を行うための大型単結晶育成にむけた結晶化方法の検討も行ってゆく

フラストレートした低次元量子スピン系の磁気励起に関する理論研究

研究代表者名

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・森 道康

研究分担者名 東京理科大学・理学部応用物理学科・遠山 貴己、杉本 貴則

1. はじめに

本課題では、フラストレート量子スピン梯子系 BiCu₂PO₆ (BCPO)の低エネルギー磁気励起に関す る理論研究を推進している。このフラストレート量子スピン梯子系は、最近接交換相互作用(J)と 次近接交換相互作用(J)がともに反強磁性的であるスピン 1/2の J-J₂ 鎖を 2本並べ、反強磁性鎖 間相互作用(J)を入れた模型で記述される。金属材料研究所では、この物質に対して超高輝度中性 子散乱実験が進んでおり、従来の実験精度を質的にも量的にも遥かに上回るデータが得られ始めてい る。そして、その磁気励起スペクトルと我々の数値計算結果とを比較することによって、BCPOの基 底状態が、主に J₁上のスピンー重項の重ね合わせによって構成されていることが分かってきた。その ため、低エネルギー磁気励起にはギャップが現れる。ただ、フラストレーションの効果のため、波数 とエネルギーとの分散関係が、非整合な波数のところで極小値を取ることも、実験結果より明らかと なっている。それでは、ここに不純物が入って、例えばスピン欠損が出来た場合、磁性および低エネ ルギー磁気励起はどうなるのであろうか。本年度は、この BCPO における不純物効果に取り組んだ。

2. 研究経過

低次元スピン系においても、波動関数を解析的に求めることは、一般には困難である。それに加え て、不純物など乱れの効果を取扱うことはさらに困難であるため、数値的手法が不可欠となる。本研 究で用いる密度行列繰り込み群法(DMRG法)は、低次元強相関系の基底状態や相関関数を、極めて高い 精度で求めることが出来る強力な手法である。また、DMRG法は、他の数値計算手法に比べ、格段に大 きなサイズの系を解くことが出来る。乱れのあるフラストレート量子スピン梯子系に対して DMRG 法 を用い、スピン相関関数を計算し、不純物誘起の長距離磁気秩序発現の可能性を調べた。ここでは、 図1に示したような、非磁性元素の置換によるスピンの欠損による効果を調べた。これらの乱れの効 果も、磁気励起に現れることが期待されるため、中性子散乱実験から得られる詳細な磁気励起スペク トルを解析する上で、この数値計算結果は不可欠である。



図1 乱れのあるフラストレート量子ス ピン梯子系。白丸にスピン1/2があり、黒 丸はスピンの欠損を現す[1]。

3. 研究成果

スピン相関関数を計算した。図1では、imp1とimp2に欠陥がある。これらの欠陥と対を成しているサイト($j_{imp1,l}$ と $j_{imp2,l}$)上のスピン相関関数 $D(r_{imp})$ の、 $j_{imp1,l}$ と $j_{imp2,l}$ との距離(r_{imp})依存性を計算した。 $J_{\perp}/J_{l}=1$ に固定して、フラストレーションの強さ(J_{2}/J_{l})依存性を調べた。これらの結果を図2に示す。スピン相関関数は、次の関数に良く従っていることが分かった。

 $D(r_{\rm imp}) = A \exp(-r_{\rm imp} / \xi) \cos(Qr_{\rm imp})$

ここで、 $J_2/J_1 = 0.4$ に対しては、 $Q = 0.72\pi$ で、 $J_2/J_1 = 0.6$ に対しては、 $Q = 0.66\pi$ が得られる。この結果は、分散関係の極小値を与える波数に対応した相関が発達していることを示している。



図2 スピン相関関数 *D*(*r*_{imp})。スピン相 関の不純物間距離(*r*_{imp})依存性およびフラ ストレーションの強さ(*J*₂/*J*₁)依存性を示し た[1]。

4. まとめ

乱れのある BiCu₂PO₆のスピン相関関数を、密度行列繰り込み群法を用いて数値的に求めた。この 結果は、乱れが入ると非整合波数を持ったスピン密度波の長距離秩序が発達する可能性を示してい る。CuGeO₃において、極僅かな乱れが反強磁性秩序を誘起して、スピンパイエルス相との共存相が 現れることを考慮すると、BiCu₂PO₆においては、スピンギャップ相の中に、非整合波数をもったス ピン密度波が共存する可能性がある。これらは今後、非弾性中性子散乱実験で得られる磁気励起スペ クトルと比較することで明らかになると期待される。

参考文献

[1] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, JPS Conf. Proc. 3, 014016 (2014)

- [2] T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa, arXiv:1409.4280
- [3] 日本物理学会 2014 年秋季大会,中部大学春日井キャンパス,2014 年 9 月 7 日~10 日 "フラストレートスピン梯子系における磁場相転移と磁化プラトー" 杉本貴則,森道康,遠山貴己,前川禎通
- [4] APS March Meeting 2015, San Antonio (USA), Mar. 2-6, 2015 "Magnetization Plateaux in a frustrated spin ladder" T. Sugimoto, M. Mori, T. Tohyama, and S. Maekawa

ハーフメタル型ホイスラー合金/超伝導体接合の作製と評価

研究代表者名 鹿児島大学・大学院理工学研究科・重田 出

研究分担者名

鹿児島大学・大学院理工学研究科・廣井政彦 東北大学・金属材料研究所・窪田崇秀,高梨弘毅

1. はじめに

従来の研究では、点接触型アンドレーエフ反射(PCAR)法によるスピン分極率の研究や、Coなどの単体金属の強磁性体の多結晶薄膜を用いた素子のジョセフソン効果やスピン三重項超伝導状態の研究が主流であった。そこで、ハーフメタル型ホイスラー合金 Co₂Fe_xMn_{1.x}Si (CFMS)と超伝導体 NbN を用いたフルエピタキシャル多層膜に注目して、スピン分極率を決定するためのアンドレーエフ反射法用素子やジョセフソン素子を作製する。エピタキシャル成長させた素子界面を形成することによって、接合界面でのスピンフリップ散乱などに起因したスピン伝導におけるスピン分極率の低下を避けることができる。本研究では、ハーフメタル型ホイスラー合金と超伝導体のフルエピタキシャル多層膜を用いて、ホイスラー合金のスピン分極率測定やハーフメタル強磁性・ジョセフソン効果を検証するという点に特徴があり、スピントロニクス分野への超伝導体の素子応用を見据えた研究に取り組むことを目的とする。

2. 研究経過

超伝導体 NbN はホイスラー合金 CFMS との格子整合性が良く, MgO 単結晶基板上に CFMS 薄膜と NbN 薄膜をエピタキシャル成長させることが可能である。そこで昨年度までの研究において,金属系超伝導体 の中で高い超伝導転移温度と大きい超伝導上部臨界磁場を有する NbN 薄膜の成膜条件の最適化に取り組ん だ。NbN 薄膜は,基板過熱を行わずに N₂と Ar の混合ガス中における反応性スパッタリングにより成膜し, 超伝導転移温度 T_c=16.0 K のエピタキシャル薄膜を成膜することに成功した。次いで,MgO 単結晶基板上 にハーフメタル型ホイスラー合金 CFMS と超伝導体 NbN をエピタキシャル成長させた二層膜を成膜し,電 子ビームリソグラフィ技術を利用したアンドレーエフ反射法用の素子化にも取り組んだ。そして,このフ ルエピタキシャル二層膜の磁場中輸送特性や素子の微分コンダクタンスの測定を行なった。さらに現在, ハーフメタル型ホイスラー合金を挿入したジョセフソン素子の作製にも取りかかっており,今後はこれら のハーフメタル強磁性・ジョセフソン素子の特性評価を行うことも計画している。

3. 研究成果

これまでのトンネル磁気抵抗(TMR)素子や巨大磁気抵抗(GMR)素子の報告において、ホイスラー合金 CFMS はハーフメタル特性が確認されている材料である。そこで、このホイスラー合金 CFMS と超伝導体 NbN のフルエピタキシャル二層膜を用いてアンドレーエフ反射用素子を作製した。そして、フルエピタキ シャル NbN/CFMS 素子を用いたアンドレーエフ反射法により、CFMS のスピン分極率を決定した。今回は 組成 x=1 であるホイスラー合金 Co₂FeSi (CFS)と超伝導体 NbN の実験結果に焦点を当てて報告する。

超高真空マルチスパッタ装置を用いてエピタキシャル成長させた NbN/CFMS 二層膜は,X線回折(XRD) と反射高速電子回折(RHEED)の測定により結晶構造の評価を行った。そして,CFS 薄膜と NbN 薄膜ともに MgO 単結晶基板上にエピタキシャルに成長していることが確認できた。この CFS 薄膜表面の RHEED 像を 図1に示す。図1中の矢印のストリークは、ホイスラー合金 CFS の L2₁規則度の超格子構造に起因してお り、NbN 薄膜上に積層した CFS 薄膜が L2₁構造を保って成長していることを示している。そこで、電子ビ ーム描画装置を用いて、この CFS/NbN 二層膜に 60 nm~5 μ m の直径をもつピラー形状のアンドレーエフ反 射法用素子を作製した。実際に作製した素子の光学顕微鏡像を図2に示す。この素子の電気抵抗の温度依 存性を測定したところ、NbN 単層膜の超伝導転移温度である $T_c = 16.0 \text{ K}$ と同じ温度で素子の接合抵抗が急 激に減少したことから、NbN 薄膜の上に積層した CFS 薄膜のポストアニール処理や微細加工などの行程を 経ても NbN 薄膜の超伝導特性は劣化していないことが確認できた。

フルエピタキシャル CFS/NbN 二層膜の室温における磁化測定の結果を図3に示す。室温ではNbN 薄膜 は常磁性状態であるため、図3の磁化曲線はホイスラー合金 CFS 薄膜の強磁性に起因した特性であり、CFS 薄膜の自発磁化はバルクの値とほぼ同じ1200 emu/cc であることがわかった。さらに、磁化曲線の形状から CFS 薄膜には面内異方性があり、CFS の(100)方向が磁化容易軸であることもわかった。

次いで、電子ビーム描画装置を用いてナノサイズに加工した NbN/CFS 構造のアンドレーエフ反射用素子 に関して、交流変調法を用いて微分コンダクタンス $\sigma(V)$ を測定した。その規格化コンダクタンス $\sigma(V)/\sigma_N$ を拡張 Bolonder-Tinkham-Klapwijk (BTK)モデルを用いて解析を行った結果を図 4 に示す。交流変調法によ り得られた微分コンダクタンスに関しては、2.8 mV にピーク構造があり、NbN の超伝導ギャップ Δ に対応 する。さらに、バイアス電圧が 6.5 mV の位置(~2 Δ) にディップ構造も観測された。このディップ構造は 超伝導体 NbN の強相関電子系の効果、もしくは超伝導臨界電流の効果に起因するものであると考えられる。 図 4 からわかるように、このディップ構造を除くと、測定された微分コンダクタンスは拡張 BTK 理論とよ く一致した。ここで、拡張 BTK モデルの解析から超伝導ギャップ Δ =2.55 meV, ブロードニング因子 ω =0.17 meV、界面ポテンシャル Z=0.52、スピン分極率 P=47.0%という値が得られた。

フルエピタキシャル・アンドレーエフ反射用素子を用いて決定したスピン分極率 47.0%という値は、点 接触型アンドレーエフ反射法で報告されているエピタキシャル CFS 薄膜のスピン分極率49%とほぼ等しい 値であった。一方で、第一原理バンド計算から見積もられた CFS のスピン分極率は計算手法にも依存する が約 75%であり、アンドレーエフ反射法によって決定されたスピン分極率との間に違いが見られた。これ までの研究において、ホイスラー合金 CFS のスピン分極率は L2₁構造の規則度と Co と Fe の組成比に依存 することが報告されている。さらに、CFS 薄膜は熱処理温度を 650℃まで上げないと、ハーフメタル性の 指標である異方性磁気抵抗(AMR)の値が負を示さないことも最近の研究から明らかになっている。これら を考慮すると、本研究で成膜した CFS 薄膜が化学両論組成からずれて Co-poor であったことに起因して、 L2₁規則度がそれほど高くなかったと考えられる。そのために、アンドレーエフ反射法により見積もられた 極低温での CFS のスピン分極率が第一原理バンド計算の予想よりも低い値になってしまったと考えれば、 これらの結果は矛盾しない。したがって、熱処理温度などの成膜条件を最適化し、CFS 薄膜の L2₁規則度 をさらに高めれば、CFS 薄膜のスピン分極率はさらに上昇すると期待される。

以上の結果は、フルエピタキシャル・アンドレーエフ反射用素子を用いることによって、ホイスラー合金 CFS のスピン分極率を 47.0%と決定した初めての研究成果である。



図1 CFS(110)方向の RHEED 像



図2 アンドレーエフ反射用素子の光学顕微鏡像





図4 拡張 BTK 理論による解析結果

4. まとめ

ホイスラー合金 CFS と超伝導体 NbN のフルエピタキシャル CFS/NbN 二層膜とそのアンドレーエフ反射 用素子の磁気的・電気的特性を評価した。アンドレーエフ反射法により決定されたホイスラー合金 CFS の スピン分極率 P は 47.0%であり、フルエピタキシャル・アンドレーエフ反射用素子を用いてホイスラー合 金のスピン分極率を決定した初めての成果である。現在、NbN/Ag/NbN 構造や NbN/CFMS/NbN 構造のジョ セフソン素子の作製にも取り掛かっており、今後はこれらのジョセフソン素子の特性評価も進めていく予 定である。

研 究 課 題 名 フラストレーション磁性体の磁場中磁気相関のモデル構築

研究代表者名 原子力機構 SPring-8 坂井徹

研究分担者名 東北大金研 野尻浩之

1. はじめに

近年注目されている磁気フラストレーションのある量子スピン系は、量子ゆらぎとフラストレーション の相乗効果により、従来の反強磁性長距離秩序が生じずに、低温でも量子スピン液体が実現することが知 られている。この量子スピン液体は、強相関系の高温超伝導体における超伝導発現機構に密接に関連する ことから、精力的に研究が進められ、最近ではスピン液体にもさまざまなバリエーションがあることがわ かってきた。スピンネマティック相・スーパーソリッド相・ボーズアインシュタイン凝縮相・カイラル液 体相などがあげられる。これらの多くは強磁場中で実現されるため、これを検証するためには、強磁場中 でスピン構造を特定する中性子散乱や磁気共鳴測定を実行することが最適である。そこで本研究では、上 述のような新奇量子スピン液体相を理論的に記述するフラストレーション系の有効模型を提唱し、強磁場 中の中性子等の量子ビームや磁気共鳴による測定と合わせて、定量的な磁気構造のモデルを決定し、量子 スピン液体のメカニズムを解明することを目標とする。本年度はとくに、野尻グループで実験が進められ ているスピンフラストレーションのある重い電子系化合物の新奇な磁化過程のメカニズムを解明するため の理論模型構築を目指した。

2. 研究経過

以前から実験が進められている磁化プラトーや磁化ジャンプを示すスピンフラストレーションのある重 い電子系化合物 URu₂Si₂について、実際に観測されている新奇な磁化曲線と磁場中磁気秩序のメカニズム を解明することを目的として、研究代表者・坂井が数回金研・野尻グループを訪問し、試料の詳細を聴取 するとともに、招聘されたフランス CEA(グルノーブル)の M. Zhitomirsky 博士にも加わっていただき、 理論模型の提唱とその有効性についてディスカッションを続けてきた。

3. 研究成果

磁化過程において磁化プラトーや磁化ジャンプを示すことで注目されている重い電子系化合物 URu2Si2に対する磁場中中性子散乱実験により、磁気秩序についての情報がいくつか示されている。 これと結晶構造の情報により、観測された3分の1磁化プラトーにおける磁気秩序とそれを示す理論 模型の特定を試みた。その結果、最近接・次近接・三次近接スピン間の相互作用を仮定する古典スピ ンの理論模型により、定性的に説明が可能であることが判明した。今後は、この理論模型の数値シミ ュレーションにより、定量的な磁気秩序を特定し、中性子散乱スペクトルを再現するとともに、磁化 プラトーのメカニズムを解明する予定である。

4. まとめ

本研究では、3分の1磁化プラトーを示すスピンフラストレーションを持つ重い電子系化合物 URu2Si2 の磁場中中性子散乱のデータを基に、この磁化プラトー上における磁気秩序を示す理論模型を構築し、定 性的なメカニズム解明に成功した。

FeCo 磁歪合金の組織制御による磁気特性と振動発電効果

研究代表者名 東北大学・金属材料研究所・後藤孝

研究分担者名

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・古屋泰文 弘前大学大学院 ・山本貴久、福岡修太、木村奈津子、イジュラル ハシフ

1. はじめに

これまでの研究から FeCo 磁歪合金が比較的優れた磁歪特性、機械的特性を持つことを確認しており、エネルギ ーハーベストとしての利用が期待されている磁歪振動発電への応用を目指して研究を進めてきた。そのため、我々 の研究では機械特性の良い FeCo 磁歪合金を用いた発電デバイスのさらなる発電量の向上をめざし、FeCo 磁歪合金 についての磁歪特性の向上をめざし研究を進めてきた。FeCo 磁歪合金について、配向をもった FeCo 磁歪合金の冷 間圧延材が熱処理過程によって振動発電の出力結果が大きく変化したことがわかった。また、この合金の優れた加 工性により従来磁歪材料ではなかった引張り強加工による線材が開発された。本研究では、FeCo 磁歪合金の加工材 (線材ワイヤー)の組織、磁気特性、熱処理等による特性の向上とそれによる磁歪振動発電の効果について調査する。

2. 研究経過

FeCo ワイヤ(東北特殊鋼製、直径 1mm)を用いて相境界付近の温度による熱処理を行い、磁気特性及び磁歪特性 を調査し、それぞれを比較することで熱処理温度の最適化をする.磁気特性は VSM を用いて測定し、磁歪特性はひ ずみゲージ法で測定した。.また応用実験としてワイヤ材の周りにコイルを設置し材料の変形時に発生する漏れ磁束 から発電を行う振動発電についても振動発電デバイスによってその有用性を確認した。さらに FeCo ワイヤ材の新 しい応用方法として引っ張り試験機を用いてワイヤ材を引っ張ることで発生する漏れ磁束を磁気センサにより計測 し、圧力センサとしての応用を検討する。

3. 研究成果

FeCo 磁歪合金のワイヤ材と冷間圧延材の磁歪特性を比較した。 ワイヤ材は従来の冷間圧延材よりも大きな飽和 磁歪量を有し、磁歪感受率も大きな値を示した.磁歪感受率の増加により振動発電の実験で大きな発電量を示した。 この場合の結晶組織には、強加工にともなうワイヤ断面、側面方向でのX線強度のピークの違いが見られた。磁化 過程では磁区ドメインの発生、移動過程で磁歪が発生し、ドメイン易動度により、透磁率、磁歪感受率、残留磁束 密度などのパラメータな大きく影響を受ける。そのために、ワイヤ強加工材では、アーク溶製バルク材 (as-melt) よりも発電特性が上がったものと考察できる。

4. まとめ

FeCo磁歪合金のワイヤ材は従来の冷間圧延材よりも大きな飽和磁歪量を有し、磁歪感受率も大きな値を示した.磁 歪感受率の増加により振動発電の実験で大きな発電量を示すことを明らかにした。

引用文献 (Reference)

1) T. Yamamoto, S. Makino, M. Yokoyama, T.Kubota, S. Koyama and Y. Furuya, GRAND RENEWABLE ENERGY, 2014(Tokyo Big Sight, Tokyo Japanm2014.7.28-8.1)

擬一次元量子スピン磁性体 Cu₂(CO₃)(C1O₄)₂(H₂O)(NH₃)₅における磁気・誘電異常の研究

研究代表者名

上智大学・理工学部・後藤貴行

研究分担者名

上智大学・理工学部・小堀祥平、桑原英樹 広島大学・理学系研究科、張笑、中野佑紀、西原禎文、井上克也 東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

1. はじめに

本系は CO3 分子を内包する非対称な梯子型構造を持つ S=1/2 反強磁性量子スピン磁性体である。これまで 2K までの磁化率の解析から、磁気結合ネットワークとしては一次元交替鎖と見なせることが報告されている。申請者はこれまで NMR によって 3K 程度の低温で鎖間の弱い相互作用を通して、反強磁性的磁気転移を生じること、及び、磁場印加によって磁気転移温度が 3K から顕著な減少が生ずることをを明らかにしている。

この系の第一の興味は、梯子を構成する CO3 分子の非対称的構造によって、ジャロシンスキー守谷相 互作用が存在し、磁気構造がノンコリニアである可能性が高いこととである。最近、この効果によってス ピンカレントが誘起され、電荷異常が現れる可能性が Katsura Nagaosa Balatsky によって理論的に提 唱されている。第二の興味として、本系のような一次元系では、磁気転移温度の直上において、朝永ラッ ティンジャー液体状態 (TLL) の存在が期待されることが挙げられる。TLL においては誘電率の温度依存 性がべきとなり、そのべき指数が特徴的な磁場依存性を示す。

以上の二つの観点について、本研究では、零磁場・磁場下での誘電率を、磁気転移温度近傍の低温において測定を行い、電荷異常の存在、TLL 状態の存在を検証する。

2. 実験

アンモニア水溶液から蒸発法によって得られた半透明青色の単結晶試料を用いて磁化測定及びNMR実験 を行った。

3. 結果

図1はスペクトルの各温度における典型的磁場掃引スペクトル、図2は10%線幅の温度依存性、図3 は磁化の温度依存性を示している。スペクトルは、A,Bラインの2本の共鳴線が観測され、それぞれ H2O とNH3サイトからの信号と考えられる。温度を下げていくと、両サイトの線幅は増加していき、1.8Kで は1kOeに及ぶ広幅のスペクトルとなった。

図3はT₁つ温度依存性を示しており、高温でほぼ一定(但し、わずかなべき依存性がある)で、3.05K で明瞭な臨界発散を示し、低温でT3で急激に減少する様子が観測された。前者の、高温常磁性領域にお けるべき依存性はラッティンジャー液体の可能性を示しており、今後、詳細な磁場依存性の測定を行う予 定である。また、T=2K における磁化測定では、M はゼロ磁場から線形に立ちあがり、H=1.1T でスピン フロップが確認された。以上の結果は、この系において3次元長距離秩序が存在することを示している。 スペクトルの広がりの対称性及びスピンフロップから、この秩序は反強磁性的であると考えられる。低温 における線幅の広がり及び常磁性状態において求めた超微細結合定数 0.3T/ μ B から秩序相におけるモー メントは 0.1 μ B 程度と推定される。

4. まとめ

Cu(II)-CO3 系スピンラダー構造を持つ磁性体の NMR 及び磁化測定より、低温で磁気転移があることが 分かった。Hida らによれば、一次元交替鎖は均一鎖を除いて有限のギャップを呈することが理論的に示 されており、本系の結果は鎖間相互作用によるものと考えられる。今後は、C サイト、N サイト、Cl サ イト等の NMR も測定し磁気構造の決定を試みるとともに、4K 以上の常磁性状態において TL 液体である可能性について、T1 の磁場依存性を測定することによって検証する。

参考文献

[1] 中野佑紀 他 、第6回分子科学討論会 2012 東京 2C18

[2] 小堀祥平他、日本物理学会第69回年次大会(中部大) 27aPS-79







図1¹H-NMR スペクトル

図2線幅の温度依存性

図3 1/T1 の温度依存性

非共面的スピン構造を有する磁性体の薄膜作製とその電気輸送特性

研究代表者名 東京大学・物性研究所・中辻 知

研究分担者名

東京大学・物性研究所・ハリム マリオ 東京大学・物性研究所・肥後 友也

1. はじめに

ホール効果は、電場と磁場の典型的交差物性の一つであるが、近年メモリ素子等のスピントロニクスデ バイスへの応用の可能性から、その機構や現象極大化に関する研究が活発化している。最近では、従来型 ホール効果と異なる、スピンキラリティ(非共面的スピン配置が作り出す仮想磁場)起源のトポロジカルホー ル効果が、パイロクロア化合物等で確認され注目を集めている[1]。我々は金属パイロクロア酸化物 Pr2Ir2O7 で、キラリティのみが秩序化したスピン液体状態が実現し、ゼロ磁場ゼロ磁化下で上記トポロジカルホー ル効果が現れる事を確認した[2]。本機構をメモリ材料に用いる事で、磁化ヒステリシスに伴うエネルギー 損失なく、従来の異常ホール効果を凌ぐ大きな信号が弱磁場で得られる可能性がある。

最近、我々は、上記 Pr₂Ir₂O₇に加え、新たにトポロジカルホール効果を発現する可能性のあるイリジウム酸化物を開発した。通常、ホール抵抗は試料厚さに反比例して増大する為、貴研究所・塚崎研究室において「(1)イリジウム酸化物の薄膜試料を作製し、シグナルを増大することで輸送特性の測定精度を向上させた実験を行う」、更には「(2)上記のイリジウム酸化物に関する実験に加えて、薄膜でのドーピングやその他の新規物質系の開拓に取り組み、トポロジカルホール効果の理解を深化させる」事が本研究の目的である。

2. 研究経過

本共同利用における研究では、課題申請書に記載のように、貴研究所・塚崎研究室の有する薄膜作製技術の一つである Pulsed Laser Deposition (PLD)法 [利点:(1)比較的低い温度で作製が可能、(2)複雑な組成の試料を作製しやすい、(3)様々な雰囲気(超高真空~大気)での成膜が可能]を用いて、イリジウム酸化物の薄膜作製を行うこととした。

PLD 法では、目的物質の多結晶試料からなるターゲットの準備を行う必要がある。その為、塚崎教授の アドバイスの元、多結晶試料の準備とターゲットとして最適な形状や硬さへ成型する方法の確立を試みる こととした。試料成型の際に、「(A)溶融する」ことが困難であったため、「(B)加圧成型のみ」、「(C)加圧成 型後に焼成する」工程をテストした。結果、「(C)加圧成型後に焼成する」ことにより、最適なターゲット が得られることが明らかになった。

また、実際に薄膜とした際の物性との比較のために、バルクでの物性を明らかにしておく必要がある。 その為、過去の合成では不純物が含まれてしまっていた多結晶試料自体の純良化を試みた。

3. 研究成果

・貴研究所・塚崎研究室での複数回の議論の結果、PLD 法に適したターゲットを得る事に成功した。 ・イリジウム酸化物の多結晶試料自体の純良化(単相の多結晶試料の合成)に成功した。

4.まとめ

トポロジカルホール効果の理解を深めるため、イリジウム酸化物の薄膜化を貴研究所・塚﨑教授と共に 試みた。その結果、薄膜合成に最適な目的物質のターゲット試料の作成に成功した。作成したターゲット 試料を用いて、PLD 法を行うことにより、薄膜を作製し、その輸送特性を明らかにすることが、今後の課 題である。

Y. Taguchi et al., Science 291, 2573 (2001).]
Y. Machida, S. Nakatsuji et al., Nature 463, 210 (2010).