

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15173

研究課題名（和文）室温ワイル反強磁性体を示す新規マンガン窒化物の物性解明

研究課題名（英文）Study on magnetic properties of novel Manganese nitride exhibiting Weyl antiferromagnetism at room temperature

研究代表者

川口 昂彦（Kawaguchi, Takahiko）

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：30776480

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、漏れ磁場が小さく、高速応答が可能な「ワイル反強磁性体」の候補材料であるマンガン系窒化物に注目し、パルスレーザー堆積法を用いて $Mn_3(Sn,Bi)N$ 薄膜作製に取り組んだ。その結果、それぞれの組成について、室温近傍にて明瞭な磁性転移を有する単相エピタキシャル薄膜を作製することに成功した。得られた薄膜における異常ホール効果は非常に小さく、基板との熱膨張係数差によって薄膜に生じた格子歪みが磁気特性に大きな影響を与えることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

$Mn_3(Sn,Bi)N$ 単相試料は、粉末などのバルク材料では合成が困難であったため、薄膜化による新規組成の単相試料合成は今後の材料探索において大きな意義を持つ。また、パルスレーザー堆積法を用いたマンガン系窒化物薄膜の研究報告も限られており、その作製条件によって得られる薄膜の傾向を示したという意味でも意義深い。さらにマンガン系窒化物薄膜は、本研究開始当初と比べて、この研究期間中急速に研究報告が増加したことから、本研究は社会的にも大きな波及効果をもたらすことが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on Manganese nitride Mn_3AN ($A=$ metal element), which is a candidate material of Weyl antiferromagnet with tiny leakage magnetic field and very rapid magnetic response. $Mn_3(Sn,Bi)N$ thin films were grown on $MgO(001)$ substrates by pulsed laser deposition. As a result, we successfully obtained epitaxial thin films for $Mn_3(Sn,Bi)N$. Clear magnetic transitions exhibit near room temperature for their thin films. Anomalous Hall effect of obtained $Mn_3(Sn,Bi)N$ thin film is quite small in spite of lower temperature than magnetic transition. This result is probably because the lattice distortion in the thin film originated from the thermal expansion coefficient difference between thin film and substrate.

研究分野：セラミックス薄膜

キーワード：エピタキシャル薄膜 窒化物 ワイル磁性

1. 研究開始当初の背景

近年、磁気メモリをはじめとする磁気デバイスの高集積・高速化への期待から、漏れ磁場を作らず、高速応答を示す反強磁性体デバイス実現の期待が高まっている。このような中、「ワイル反強磁性」がその有力候補として大きな注目を集めている。この材料は、非常に小さな残留磁化($10^{-3} \sim 10^{-2} \mu_B/\text{単位胞}$)にも関わらず、大きな異常ホール効果や異常ネルンスト効果を示す(図 1-1)。近年、六方晶 Mn_3Sn 合金において室温・ゼロ磁場下でも巨大な応答を示すことが報告されたため、実用的な反強磁性デバイスの実現に向けて高い関心が集まっている[1]。しかし、ワイル反強磁性を示す材料の報告は限られており、材料選択性の観点から更なる材料探索が求められている。

そこで、本研究では逆ペロブスカイト構造を持つマンガン窒化物 Mn_3AN (A=金属元素)に注目した。この材料は図 1-2 に示すようにマンガンの磁気モーメントが(111)面内で三角格子を組みながら、全体としてマンガンサイトはカゴメ格子を組んでいる[2]。これは、六方晶 Mn_3Sn 合金の(0001)面と同じである[1]。近年、 Mn_3NiN 薄膜の反強磁性状態で比較的大きな異常ホール効果が観測され[3]、理論的にも Mn_3AN の多くの A 元素でワイル反強磁性を示すことが主張されている[4]。このような中、研究代表者は $\text{Mn}_3(\text{Sn},\text{Bi})\text{N}$ 単相の多結晶試料において、図 1-3 に示すように室温での磁化曲線を測定したところ、通常の強磁性体とは異なる特徴的な形状を持つヒステリシス曲線を得た。Bi 置換していない Mn_3SnN の反強磁性な磁化曲線とも明らかに異なるため、これは Bi 置換の効果であるといえる。この特徴的な磁化曲線は二次元トロポジカル磁性絶縁体や Mn_3Sn 合金で観測された磁化曲線と類似している。

以上のことから、 $\text{Mn}_3(\text{Sn},\text{Bi})\text{N}$ はワイル反強磁性体である可能性が極めて高い。しかし、その詳細な解析には至っていない。マンガン窒化物へのピスマス置換は研究代表者が世界に先駆けて合成した物質であるため、全く先行研究がなく、より詳細な調査が必要である。

2. 研究の目的

- ・ $\text{Mn}_3(\text{Sn},\text{Bi})\text{N}$ は真にワイル反強磁性体なのか？
- ・ そうならば、どれほどの性能を有するのか？

という問いが以上の背景から生まれる。これが本研究の核心をなす学術的「問い」である。

この問いに答えるためには、単結晶を作製し評価するのが一般的である。実際に、 Mn_3Sn 合金では単結晶育成が容易であるため、磁化・ホール抵抗の異方性が盛んに調査されており、明瞭な異方性が報告されている。一方で、本物質のような窒化物の単結晶作製は一般的に困難である。これに対し、高結晶性を有するエピタキシャル薄膜であれば窒化物でも比較的容易に作製が可能であり、特性の異方性評価などを明らかにすることもできる。そこで本研究では、「ピスマス置換マンガンスズ窒化物 $\text{Mn}_3(\text{Sn},\text{Bi})\text{N}$ の高結晶性エピタキシャル薄膜の作製と磁化特性および異常ホール効果の評価」を研究目的とした。

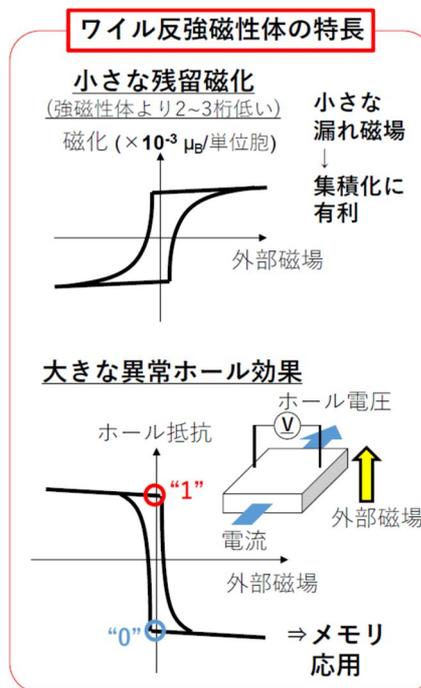


図 1-1: ワイル反強磁性体の特長

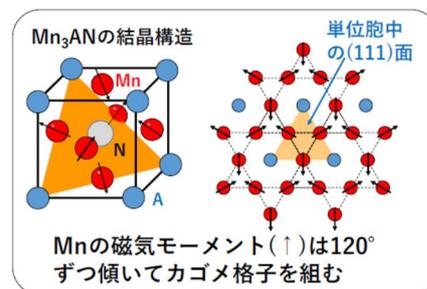


図 1-2: Mn_3AN の結晶構造と Mn を通る(111)面の模式図

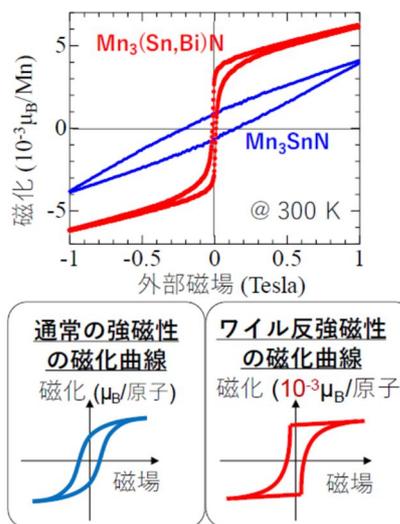


図 1-3: $\text{Mn}_3(\text{Sn},\text{Bi})\text{N}$ 粉末の磁化曲線、および通常の強磁性とワイル反強磁性の磁化曲線の比較

3. 研究の方法

まず $\text{Mn}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{N}$ 粉末を固相反応法によって作製した。具体的には、 $\text{Mn}_2\text{N}_{0.66}$, Bi, Sn 粉末を簡易的な窒素雰囲気中で乾式混合し、真空封入した石英管中で 800 °C, 60 h の焼成により合成した。薄膜作製にはパルスレーザー堆積(PLD)法を用いた。ターゲットとして、前述のように合成した $\text{Mn}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{N}$ 粉末を用いて、放電プラズマ焼結法により 300 °C, 40 MPa, 2 min の条件で作成した焼結体を使用した。その後、 10^{-6} Pa 程度の到達真空度において Nd:YAG レーザー(266 nm, 10 Hz, 3.0 J/cm²)をターゲットに集光照射し、 $\text{Mn}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{N}$ 薄膜を様々な基板温度にて MgO (001)基板上に作製した。得られた試料は X 線回折(XRD)、蛍光 X 線分析(XRF)、超伝導量子干渉磁束計(SQUID)を用いて評価した。なお、磁化の温度依存性測定(M - T)の際に、磁場を印加しながら冷却する磁場中冷却(Field Cooling:FC)と、磁場印加無しで極低温まで冷却した後、磁場を印加しながら昇温するゼロ磁場冷却(Zero Field Cooled:ZFC)の 2 種類の測定を行った。

4. 研究成果

4-1. 粉末試料の結果

$\text{Mn}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{N}$ は薄膜のみならず粉末試料も研究代表者が初めて作製を試みたものである。そこで、薄膜試料の結果を示す前に、基本となるべき粉末試料の結果を示す。また、以下の x はすべて仕込み組成を表すものとする。

$\text{Mn}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{N}$ の様々な仕込み組成で作製した試料を XRD の結果を図 4-1 に示す。 $x = 0$ のとき逆ペロプスカイト相のみを持つ単相の Mn_3SnN 粉末が得られた。一方、Bi を加えて作製した試料ではどの仕込み組成にも $\text{Mn}_3(\text{Sn},\text{Bi})\text{N}$ 相に加えて金属 Bi 相のピークが確認された。ここで、Rietveld 解析により、逆ペロプスカイト相の Sn サイトへの Bi 置換を仮定し、そのサイト占有率を推定した。その結果を図 4-2 に示す。 $x = 0.15$ までは Bi の占有率の上昇が見られ、Sn サイトへの Bi 置換に成功していることが示唆された。さらに、 $x = 0.15 \sim 0.20$ の間の占有率の挙動から、約 7% が固溶限界であることも示唆された。実際に、図 4-1 では $x = 0.20$ 以上で Bi のピーク強度が明らかに増大している。これは、固溶限界以上の仕込み組成となり Bi の析出が顕著になったことにあると考えられる。以上のことから、金属 Bi の析出が見られたものの、 $\text{Mn}_3(\text{Sn},\text{Bi})\text{N}$ の粉末試料の作製に成功したと考えられる。

次に、得られた粉末の中で、Bi の析出が比較的少ない $x = 0.20$ 以下のものについて、磁化の温度依存性(M - T)を評価した。その結果を図 4-3 に示す。 $x = 0$ では FC が立ち上がる磁気転移温度 T_C は 48 K であり、先行研究の Mn_3SnN の結果とよく一致している[5]。

Bi を部分置換させることによって磁気転移温度の大きな上昇が確認された。Bi 仕込み量

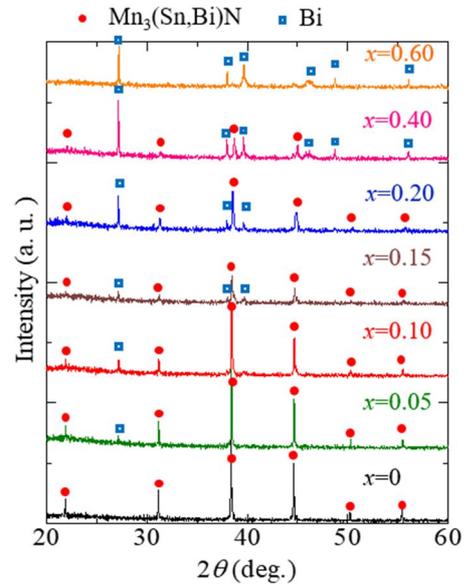


図 4-1: $\text{Mn}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{N}$ の様々な Bi 仕込み組成における XRD パターン

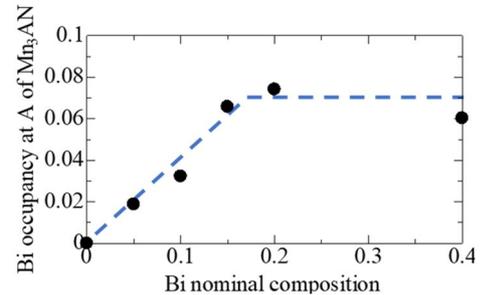


図 4-2: Rietveld 解析により決定された Bi 置換量

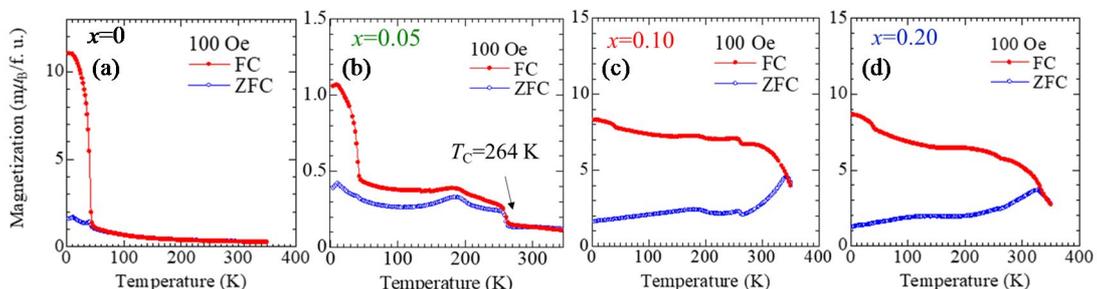


図 4-3: $\text{Mn}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{N}$ 粉末の M - T 曲線。(a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.10$, (d) $x=0.20$ 。

の増加とともに T_C が上昇していることが確認された(350 K 以上を示していないが $x=0.10$, 0.20 ではそれぞれ $T_C = 422, 438$ K であった)。このように、室温以上の温度で弱強磁性的転移を起こすには Bi の仕込み組成が $x=0.10$ 以上であることが必要と考えられる。

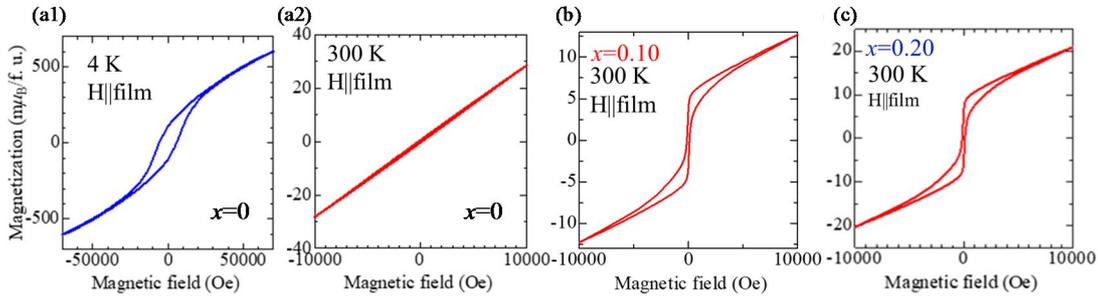


図 4-4 : $\text{Mn}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{N}$ 粉末の $M-H$ 曲線。(a1) $x=0$ (4 K), (a2) $x=0$ (300 K), (c) $x=0.10$ (300 K), (d) $x=0.20$ (300 K).

なお図 4-3 中のいずれの試料でも FC と ZFC が測定誤差では説明できないほど明らかに一致していない温度域が存在することが分かる。この原因は明らかではないが、傾角反強磁性由来の弱強磁性の影響がスピングラス相転移が挙げられる。

図 4-4 に粉末試料の $M-H$ 曲線を示す。 $x=0$ では T_C より低い 4 K では一般的な強磁性的な曲線、 T_C より高い 300 K では常磁性的な挙動をしていることが分かる。これに対し、 $x=0.10, 0.20$ の粉末ではどちらも室温(300 K)で弱強磁性的な振る舞いを示した。特にそのヒステリシスの形状は、 $x=0$ の 4 K の結果とは明らかに異なり、図 1-3 で示したワイル反強磁性体で見られる形状によく似ている。ここで、 $x=0.10, 0.20$ では金属 Bi 相の析出が見られるが、Bi 単相試料の磁化曲線を考慮しても、この特徴的なヒステリシスは得られないことを確認している。また、 Mn_3Sn 合金の残留磁化は約 $8 \text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ であるが[1]、今回得られた試料では同等程度の小さい残留磁化を示していることがわかる。以上のことから、 $\text{Mn}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{N}$ のワイル反強磁体であることが期待される。

4-2 薄膜試料の結果

図 4-5 に $x=0.2$ のターゲットを用いて様々な基板温度で成膜した薄膜の XRD パターンを示す。成膜時間は 100 min で固定したが、XRF によって見積もられた膜厚は試料によって異なり 30-80 nm の範囲ではばらつきがあった。300 成膜の薄膜は、逆ペロブスカイト相のピークのみが観測され、単相であることが示唆された。しかし、(111)配向しており、 MgO (001)基板の結晶方位を引き継いでいない、すなわち、エピタキシャル成長はしていないことが分かった。一方、500 成膜の場合は、逆ペロブスカイト単相かつ(001)配向していることが分かる。図 4-6 に示した(111) スキャンから面内配向性も確認された。以上のことから、 $\text{Mn}_3(\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{N}$ 単相のエピタキシャル成長に成功したと言える。

さらに基板温度を上げた 700 では、逆ペロブスカイト相のピークが鋭くなっており、結晶性の向上が見られた。これは (002)の ロッキングカーブ測定からも配向性の向上を確認している。しかし、700 成膜の薄膜は、大気中に薄膜を放置すると、数時間スケールでゆっくりとした変化ではあるが黒色の薄膜が次第に透明化していき、絶縁体化する挙動が見られた。これは高温成膜によって逆ペロブスカイト相の分解が生じ、金属 Mn 相が形成したためであると考えられる。実際、金属 Mn 相が見られない、500 の薄膜などでは大気中の経時変化は

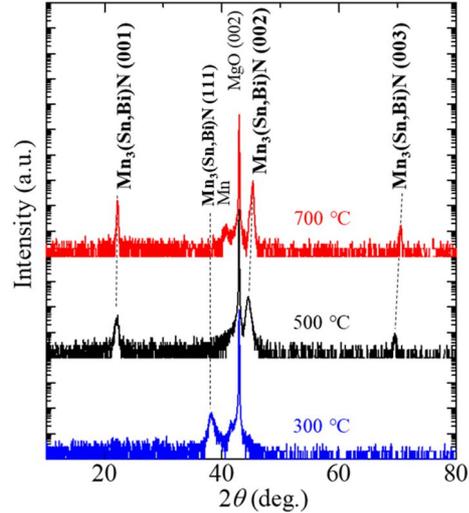


図 4-5 : $\text{Mn}_3(\text{Sn}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})\text{N}$ ターゲットを用いて得られた薄膜の XRD パターン

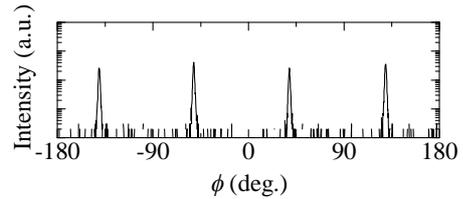


図 4-6 : $\text{Mn}_3(\text{Sn}_{0.8}\text{Bi}_{0.2})\text{N}$ ターゲットを用いて 500 の成膜で得られた薄膜の Mn_3AN (111) スキャン

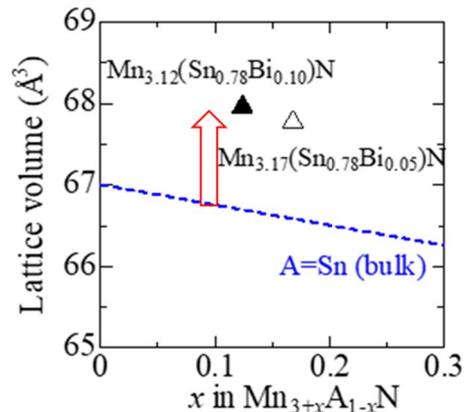


図 4-7 : 得られた粉末の組成と格子体積と、 $\text{Mn}_{3+x}\text{Sn}_{1-x}\text{N}$ 粉末(bulk)の格子体積

表 4-1 XRF によって決定された各薄膜の組成 (Mn+Sn+Bi=4 となるように計算)

成膜温度()	Mn ₃ (Sn _{0.9} Bi _{0.1})N ターゲット薄膜	Mn ₃ (Sn _{0.8} Bi _{0.2})N ターゲット薄膜
300	Mn _{3.24} (Sn _{0.71} Bi _{0.05})N	(未測定)
500	Mn _{3.17} (Sn _{0.78} Bi _{0.05})N	Mn _{3.12} (Sn _{0.78} Bi _{0.10})N
700	Mn _{3.16} (Sn _{0.83} Bi _{0.01})N	Mn _{3.14} (Sn _{0.84} Bi _{0.02})N

見られなかった。また、表 4-1 に XRF によって決定された薄膜組成を示すが、同じターゲットを使っているにも関わらず、700 成膜の場合、500 成膜に比べて明らかに Bi の含有量が減少しており、それに伴い、Mn の含有量が相対的に増加している。このことから、700 成膜は Mn₃(Sn_{1-x}Bi_x)N 薄膜にとって高温すぎる事が分かる。

表 4-1 の 500 成膜した薄膜に注目すると、ターゲットの Bi 仕込み量が倍になれば薄膜中の Bi 含有量が 2 倍となっており、薄膜中への Bi 含有は信頼性が高いと考えられる。また、 $x = 0.2$ ターゲットを用いた場合は粉末の固溶限界であった 7% を超えている。これら Bi が実際に Sn サイトへ置換したのかを検証するために、500 成膜で得られた薄膜の格子体積を調べた。その結果を図 4-7 に示す(ここで格子定数ではなく格子体積を示しているのは、後述するように薄膜に格子歪みが導入されているためである)。図中の△が $x = 0.1$ のターゲットを用いた薄膜、▲が $x = 0.2$ のターゲットを用いた薄膜の値である。横軸は Mn 過剰組成であることを考慮している。この結果から、500 成膜のいずれの薄膜もバルクの Bi なしの薄膜より格子体積が大きいことが分かる。原子半径の観点から、Sn サイトにより大きな Bi が置換されれば、格子体積は大きくなる事が予想される。ゆえに、図 4-7 の結果から、500 成膜で得られた Mn₃(Sn_{1-x}Bi_x)N 単相エピタキシャル薄膜では、狙い通り Bi が Sn サイトへ置換していることが示唆される。

図 4-8, 4-9, 4-10 に $x = 0.2$ のターゲットを用いて 500 成膜で得られた薄膜の結果を示す。M-T 曲線から明瞭な磁気転移および粉末試料と同様な FC, ZFC の不一致が確認された。200 K の M-H でも明瞭なヒステリシスが観測された。結晶性が悪い薄膜では磁気転移が見られないことがあるため、得られた薄膜は十分良好な結晶性を有していることが示唆された。ただし、 T_C は粉末試料より低く、飽和磁化および残留磁化も粉末試料より 1 桁以上高いことが分かった。さらに、 T_C より低温である 100 K で測定された Hall 効果測定では、直線的な振る舞い、いわゆる通常 Hall 効果しか観測されず、異常 Hall 効果は観測できないほど小さいことが分かった。

これらの原因は明確ではないが、薄膜に導入された格子歪みが一因であると考えられる。XRD の結果から、面外格子定数は 4.056、面内格子定数は 4.093 であると見積もられた。すなわち、面内伸張歪みが導入されている。熱膨張係数に注目すると MgO 基板は約 13 ppm/K であり、Mn₃SnN は約 18 ppm/K であることが報告されている[5]。このことから、この面内伸張歪みは薄膜と基板の熱膨張係数差によって生じたものと推察される。Mn₃AN の系では、異方的な格子歪みにより、図 1-2 に示した磁気三角格子のバランスが崩れ、磁気特性が大きく変化することが示唆されている[6]。これにより、異常 Hall 効果が想定より小さくなってしまったと考えられる。

参考文献

- [1] J. Yan *et al.*, Appl. Phys. Lett. **115**, 102404 (2019)
- [2] D. Fruchart *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **44**, 781 (1978).
- [3] D. Boldrin *et al.*, Phys. Rev. Materials **3**, 094409 (2019).
- [4] V. T. N. Juyen *et al.*, Phys. Rev. B **100**, 094426 (2019).
- [5] K. Takenaka *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mater. **15**, 015009 (2014).
- [6] P. Lukashev and R. F. Sabirianov J. Appl. Phys. **107**, 09E115 (2010)

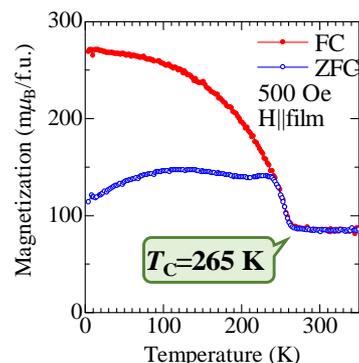


図 4-8: Mn₃(Sn_{0.8}Bi_{0.2})N ターゲットを用いて 500 成膜で得られた薄膜の M-T

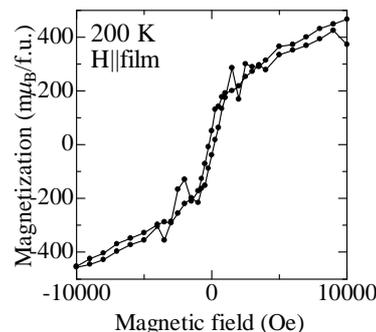


図 4-9: Mn₃(Sn_{0.8}Bi_{0.2})N ターゲットを用いて 500 成膜で得られた薄膜の M-H (200 K で測定)

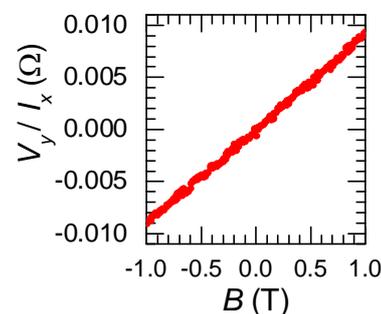


図 4-10: Mn₃(Sn_{0.8}Bi_{0.2})N ターゲットを用いて 500 成膜で得られた薄膜の Hall 測定の結果 (100 K で測定)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 KAWAGUCHI Takahiko, KAWAI Takeshi, HIRAIWA Takuma, SAKAMOTO Naonori, SHINOZAKI Kazuo, SUZUKI Hisao, WAKIYA Naoki	4. 巻 129
2. 論文標題 Spontaneous superlattice formation and electrical properties of Sr-excess SrTiO ₃ thin film deposited on SrTiO ₃ (101) by dynamic aurora pulsed laser deposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 390 ~ 396
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.20232	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 KAWAGUCHI Takahiko, SUZUKI Jumpei, SAKAMOTO Naonori, SUZUKI Hisao, WAKIYA Naoki	4. 巻 129
2. 論文標題 As-grown Mn ₃ CuN thin films with high crystallinity prepared by dynamic aurora pulsed laser deposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 377 ~ 382
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.20216	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 KAWAGUCHI Takahiko, YOSHIDA Mayu, SAKAMOTO Naonori, SHINOZAKI Kazuo, SUZUKI Hisao, WAKIYA Naoki	4. 巻 129
2. 論文標題 Development of dynamic aurora pulsed laser deposition equipped with reflection high-energy electron diffraction and effects of magnetic fields on room-temperature epitaxial growth of NiO thin film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 343 ~ 347
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.20215	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 白井友晴, 川口昂彦, 坂元尚紀, 鈴木久男, 脇谷尚樹
2. 発表標題 PLD法による逆ペロブスカイト型窒化物 Mn ₃ (Mn,Sn)N のエピタキシャル薄膜の作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白井友晴, 川口昂彦, 坂元尚紀, 鈴木久男, 脇谷尚樹
2. 発表標題 PLD 法による逆ペロブスカイト型窒化物 $Mn_3(Sn, Bi)N$ のエピタキシャル薄膜の作製
3. 学会等名 第41回電子材料研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川口昂彦
2. 発表標題 ダイナミックオーロラ PLD 法を用いた逆ペロブスカイト型窒化物薄膜の作製と新規準安定酸化物相の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白井 友晴, 川口 昂彦, 坂元 尚紀, 鈴木 久男, 脇谷 尚樹
2. 発表標題 ピスマス置換マンガンスズ窒化物の磁気特性評価
3. 学会等名 第36回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白井 友晴, 川口 昂彦, 坂元 尚紀, 鈴木 久男, 脇谷 尚樹
2. 発表標題 逆ペロブスカイト窒化物 Mn_3SnN への元素置換による特異な磁気特性の発現
3. 学会等名 第40回電子材料研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白井 友晴, 川口 昂彦, 坂元 尚紀, 鈴木 久男, 脇谷 尚樹
2. 発表標題 逆ペロブスカイト窒化物Mn ₃ SnNへの元素置換によるワイル磁性的な磁気特性の発現
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関