

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630289

研究課題名(和文) 擬二次元系Mn基層状化合物の高磁気異方性の起源解明と薄膜試料における格子定数制御

研究課題名(英文) Clarification of origin of high magnetic anisotropy and controlling lattice parameters in films for Mn-based layered compounds

研究代表者

梅津 理恵 (Umetsu, Rie)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60422086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：擬二次元系層状化合物、MnAlGe、およびMnGaGeは異方的な結晶構造に由来し、非常に高い結晶磁気異方性を示すことが知られている。本研究では、このMnAlGeやMnGaGe等のMn基層状化合物の結晶磁気異方性の起源を探るとともに、薄膜試料作製において、配向や格子定数を制御して更に高い磁気異方性やキュリー温度を有する磁性材料を開発することを目的としている。MnAlGe化合物にSiやSnといった非磁性元素を置換し、格子定数と磁気特性との関連性を調べた。キュリー温度に関しては、c軸の長さが長くなり、Mnより構成される層間距離が長いほど値が高くなる傾向を示すことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Mn-based layered compounds have been known to indicate large magnetic anisotropy. Such ferromagnetic materials are promising candidates to high-density memory and spintronics devices. In the case of the layered compounds, where the magnetic moment is governed by the constituent Mn atoms, in-plane and/or inter-planer distances between the Mn atoms will play important role in the magnetism. In the present study, magnetic measurements and structural identifications were carried out in order to investigate the correlation between the magnetic properties and tetragonality of the structure. Specimens of MnAlGe that were partially substituted by Si or Sn instead of Al were fabricated. It was found that the lattice parameters shrink with increasing the Si content. In addition, magnetization and the Curie temperature were also degraded. There is a tendency that the Curie temperature correlates to the length of the c-axis, that is, the inter-planer distance between the Mn atoms.

研究分野：磁性材料

キーワード：結晶磁気異方性 磁気モーメント キュリー温度 交換相互作用

1. 研究開始当初の背景

MnAlGe, MnGaGe などの化合物は Cu_2Sb 型結晶構造を有し, c 面内に Mn だけが配列する層と Al, Ga, Ge 等の半金属元素だけから成る層が c 軸方向に積み重なった結晶構造であることから (図 1), これら一群の物質は層状化合物と呼ばれている. 過去の文献において, MnAlGe の結晶磁気異方性定数は $\sim 1.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ (at 4.2 K) と報告されており [1], 現行の磁気記録媒体材料である Co-Cr-Pt 系合金 ($\sim 1.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$, at R.T.) [2], 次世代の記録媒体材料と期待されている FePt ($6.9 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$, at 5 K) [3] や CoPt ($4.7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$, at 298 K) [4] に匹敵する値である. これらの物質の磁気異方性の起源は Pt のスピン - 軌道相互作用に由来していることから, 高い磁気異方性を有するためには Pt 元素を欠かすことができない. しかしながら, Mn 基層状化合物は Pt を含有しなくとも高い結晶磁気異方性を有し, 元素戦略の観点においても非常に有望な物質であると考えられる. 研究代表者は, Mn 基合金・化合物の磁気物性に関する研究にながら携わってきており, これらの磁性体の諸物性は, Mn-Mn 原子間距離に非常に敏感であることを十分に把握している. そこで, この Mn の大きな磁気モーメントが強磁性的配列をし, 格子定数等の制御が自在となれば, 実用材料と成り得る程の高い機能を発現するであろう, という着想に至った.

- [1] 河田泰之, 及川忠昭, 富士時報 77 (2004) 270-274.
 [2] K. Inoue, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 102503.
 [3] H. Shima, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 112515.
 [4] K. Shibata, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 35 (1973) 448.

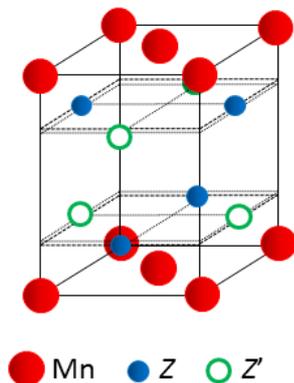


図 1. Cu_2Sb 型結晶構造

2. 研究の目的

Cu_2Sb 型結晶構造を有する擬二次元系層状化合物, MnAlGe, および MnGaGe は, その

異方的な結晶構造に由来し, $\sim 1.0 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ (at 4.2 K) もの非常に高い結晶磁気異方性定数を示すことが知られている. 現行の高磁気異方性材料は希土類元素や Pt 元素を含むのに対し, Mn 基層状化合物はこれらのレアメタルを含有することなく大きな磁気異方性を発現することから, 元素戦略の観点においても非常に有望な物質であると考えられる. 本研究では, この MnAlGe や MnGaGe 等の Mn 基層状化合物の結晶磁気異方性の起源を探るとともに, 薄膜試料作製にも取り組み, 成膜時において配向や格子定数を制御し, 更に高い磁気異方性やキュリー温度を有する磁気記録媒体向け, およびスピントロニクス向け磁性材料の開発を目的としている.

3. 研究の方法

擬二次元系 Mn 基層状化合物において, 結晶磁気異方性やキュリー温度と Mn-Mn 原子間距離および Mn 層間距離との相関を明らかにする. そして, その結果をもとに薄膜試料作製において格子定数制御を試み, バルク試料よりもさらに磁気異方性の高い, つまりは現行の磁性記録媒体の特性を凌駕するデバイスの開発に向けた研究を行う. 具体的には以下のように実験を進める.

1. MnAlGe, MnGaGe 多結晶試料において Fe, Cr, Si, Sn 元素等の部分置換を行い, 格子定数の変化に伴う磁気特性の変化を調べる.
2. MnAlGe, MnGaGe 単結晶試料について圧力・強磁場中磁化測定を行い, 磁気異方性・キュリー温度と Mn-Mn 原子間距離等の相関を明らかにする.
3. 薄膜作製において格子定数を積極的に制御し, バルク試料よりも高い磁気異方性を示すデバイス材料の開発を行う.

初年度は, 多結晶試料による基礎物性調査と MnAlGe, および (Mn,Cr)AlGe 化合物の単結晶育成に取り組みを予定している. また, 単結晶育成と同時に MnAlGe 薄膜試料作製の条件出しを行い, 配向膜の作成に取り組みことも予定している. レート出し等の基本的な条件は既に決定しており, いくつかの一般的な基板上での薄膜作製から試み, 試料の配向状況等を確認しながら, 研究を進めていくことを予定している. 配向制御を特に行っていない薄膜試料に関する報告例は既にあることから, 基板加熱に関する条件は適宜文献の内容を参照する. なお, 薄膜試料の作製と構造評価等は, 連携研究者等の協力により行う. また, 薄膜試料の基本的な磁気特性評価は研究代表者が行う.

次年度は, 単結晶試料を用いてより詳細

な磁気特性評価を行う。特異な結晶構造に由来する磁気異方性や磁気的交換相互作用の起源を明らかにするために、圧力・強磁場下での磁化測定を行う。なお、強磁場中磁化測定は共同利用施設を利用し、専門知識を有する連携研究者の協力を得て行う。この単結晶試料を用いた圧力・強磁場中磁化測定を行うことで、磁気異方性やキュリー温度等の磁気特性を向上させるためのパラメーターが明らかになる。Mn が磁性を担う合金・化合物では、一般的にその磁気特性は Mn-Mn 原子間距離や Mn 層間距離に非常に敏感である。以上の研究を遂行することで磁気異方性の起源が明らかになり、格子定数をどのように制御すればより特性の高い物質が得られるかの指針が明確になるはずである。したがって、これらの結果を薄膜作製時の条件に反映させることで、バルク試料の磁気特性を凌駕するような結果が薄膜試料で得られるものと期待される。

4. 研究成果

(1) MnAlGe 化合物における Si, Sn 元素置換と磁気特性変化

MnAlGe 化合物の格子定数を制御する目的で、Si や Sn 元素の置換を試み、相状態、格子定数変化、および磁気特性を調べた。図 2 に (a) Cu_2Sb 型 MnAlGe の計算による回折パターン ($a = 0.3913$, $c = 0.5947$ nm) と (b) $\text{MnAl}(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) について室温で測定を行った粉末 X 線回折パターンを示す。 $x = 0.05, 0.1, 0.2$ において Cu_2Sb 型のほぼ単相が得られていることが分かる。 $x = 0.3, 0.4, 0.5$ では図中の印で示されるように、異相のピークが確認される。 $\text{MnAl}(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)$ においては、 $x = 0.05$ で既に純 Sn のピークが観測され、Sn はほとんど置換されていないものと見なされる。なお、(b) について、 Cu_2Sb 型結晶構造の格子定数 a , c は Si 置換濃度の増加に伴い、共に減少していることが分かった。

5 K における磁化曲線より得た自発磁化、ならびにキュリー温度は Si 置換濃度の増加に伴いともに減少することが分かった。以前に得られた、MnAlGe や MnGaGe における Fe, Cr 置換化合物の研究結果と比較するために、 T_C に対して a , c 軸の大きさをプロットしたものを図 3 に示す。図中の \circ と \square は (Mn,Fe,Cr)AlGe と (Mn,Fe,Cr)GaGe の結果であり、今回得られた MnAl(Ge,Si) のデータは \triangle である。(Mn,Fe,Cr)AlGe や (Mn,Fe,Cr)GaGe では、 c 軸の長さが約 1.6 % の変化に対して T_C は約 200 K ほどの大きな変化があったのに対し、今回の MnAl(Ge,Si) については 1.1 % の c 軸長変化に対して T_C はわずか 20 K 程度の変化であり、 T_C と c 軸の変化の対応関係は (Mn,Fe,Cr)AlGe や (Mn,Fe,Cr)GaGe と同様な傾

向を示しているものの、絶対値としてはユニバーサルな関係を有しているとはいえない。単なる c 軸の長さ (Mn 層間距離) だけではなく、 a 軸の変化や Mn の磁気モーメント等も含めて包括的に磁気的交換相互作用を議論する必要がある。

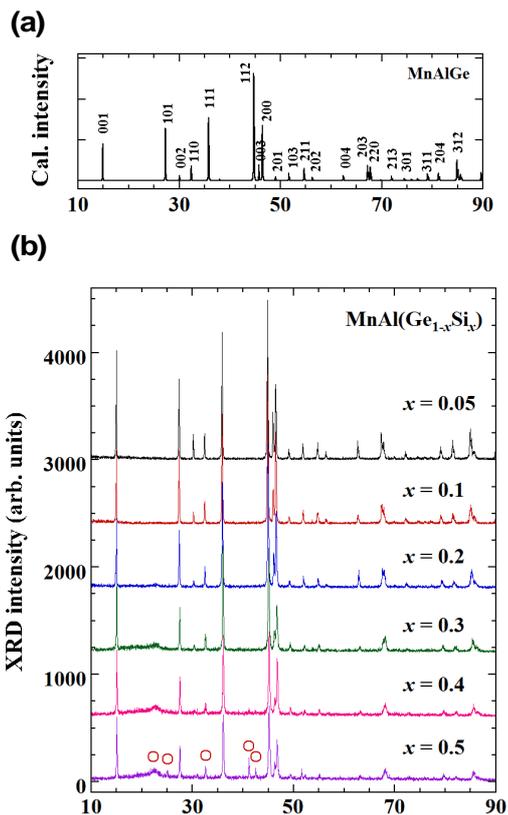


図 2. (a) MnAlGe の計算による回折パターン (b) 室温における $\text{MnAl}(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ および 0.5) の X 線粉末回折パターン

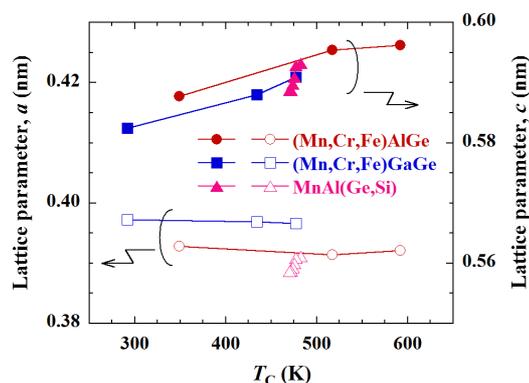


図 3. キュリー温度、 T_C と格子定数、 a , c との関係

(2) MnAlGe, および (Mn,Cr)AlGe 化合物の単結晶育成

結晶磁気異方性等の精密評価を行うには、単結晶試料が必要である。高周波溶解で母合金を作製し、アルミナ坩堝を用いて、ブリッジマン高周波育成炉にて単結晶の育成

を試みた。図4に、1時間5mmの速度で坩堝を引き下げて作製したインゴットを示す。Mo箔に包み、石英管に封入してアルゴンガス置換をし、800℃にて2週間ほど熱処理を施した。部分的に結晶粒が確認できたが、測定に供するには粒径が小さく、また、組織観察の結果、2相に分離している領域も観測できたため、結晶粒粗大化のためには熱処



図4.ブリッジマン法により作製したMnAlGe化合物

理条件を見直す必要がある。引き続き、熱処理の最適化を行っている。

(3) MnAlGe 薄膜試料作製と磁気特性

MnAlGeの複合ターゲットを用い、イオンビームスパッタにより熱酸化Siの基板上に薄膜を成膜し、スパッタ時の基板加熱温度を変えて試料を数種作製し、SEM観察、X線回折測定や磁化測定等を行った。図5に基板加熱温度を200、400、500とした場合のMnAlGe薄膜試料(膜厚100nm)のX線回折パターンを示す。200℃加熱時ではさほど結晶化が進んでいないのに対し、400℃ではCu₂Sb型の構造に結晶化し、しかも良好なc軸配向膜が得られていることが分かる。更に500℃に加熱した場合は配向が乱れている様子が伺える。図6に200、400℃基板加熱試料の室温における磁化曲線を示す。X線回折測定の結果と対応して、400℃加熱試料において垂直磁化膜としての特性が得られた。さらに特性を上げるために、基板加熱温度、および試料組成の最適化を行っている。今回の薄膜試料のように、単結晶薄膜でないにしろ、熱酸化シリコン基板上に容易にc軸配向膜が得られたことは非常に有用な結果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

“Substitution effects of Cr or Fe on the Curie temperature for Mn-based layered compounds MnAlGe and MnGaGe with Cu₂Sb-type structure”, R.Y. Umetsu, Y. Mitsui, I. Yuito, T. Takeuchi and H. Kawarada, IEEE Trans. Magn. 50 (2014) 1001904. 査読有り

[学会発表](計4件)

“Substrate temperature dependence of the magnetic properties for MnAlGe films”, R.Y. Umetsu, Y. Mitsui, I. Yuito, T. Takeuchi and H. Kawarada, The 6th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-6), June 9, 2015, Waseda University, Tokyo, Japan.

“Substitution effects on the Curie temperature for Cu₂Sb-type MnAlGe compound”, R.Y. Umetsu, A. Nagura, Y. Mitsui, I. Yuito, T. Takeuchi, H. Kawarada, The 5th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-5), November 19, 2014, Tokyo, Japan.

「Cu₂Sb型MnAlGe層状化合物のキュリー温度に及ぼす元素置換効果」梅津理恵, 名倉亜耶, 三井好古, 貝沼亮介, 由比藤勇, 竹内輝明, 日本金属学会2014年秋期講演大

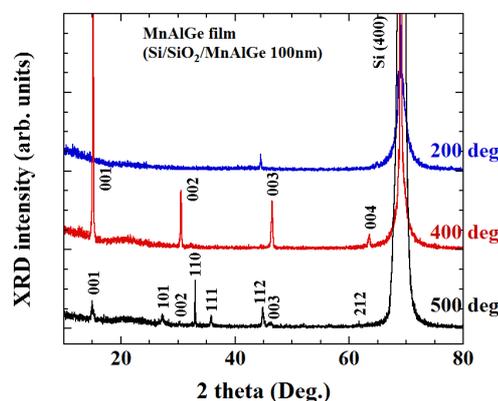


図5. MnAlGe膜のX線回折パターン

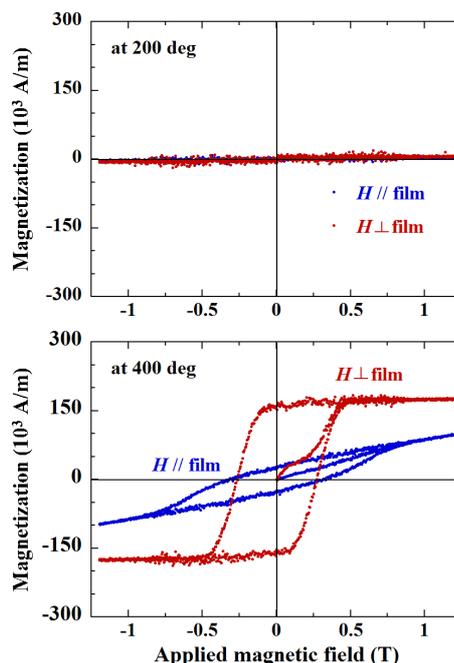


図6. MnAlGe膜の室温における磁化曲線

会(第155回), 名古屋大学東山キャンパス,
名古屋市, 2014年9月

“Substitution effects of Cr or Fe on the Curie temperature for Mn-based layered compound MnAlGe and MnGaGe with Cu₂Sb-type structure”, R.Y. Umetsu, Y. Mitsui, I. Yuito, T. Takeuchi and H. Kawarada, IEEE International Magnetism Conference, May 8, 2014, Dresden, Germany.

〔図書〕(計 1 件)

Y. Mitsui and R.Y. Umetsu, “Chapter 4, Mn-based Ferromagnetic Alloys”, *Novel Structured Metallic and Inorganic Materials*, ed. by Y. Setsuhara, T. Kamiya and S. Yamaura, Springer, 2016 (10 pages).掲載決定

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅津 理恵 (Rie Umetsu)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：60422086

(2) 連携研究者

由比藤勇 (Y. Yuito)
早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・
准教授
研究者番号：50591997

竹内輝明 (T. Takeuchi)
早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・
准教授
研究者番号：60421228

三井好古 (Y. Mitsui)
鹿児島大学大学院・理工学研究科・准教授
研究者番号：90649782