

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06788

研究課題名(和文) サブナノシート磁石に着目した機能性材料と機能強化法の探索

研究課題名(英文) Study on functional materials and ways of their functional enhancement from viewpoint of sub-nanosheet magnets

研究代表者

太田 寛人(Ohta, Hiroto)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：60546985

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、層状構造を有する遍歴電子磁性体中の厚さ数原子分の磁性層に着目し、この「サブナノシート磁石」に関してその性質と層間部分との相互作用による物質全体の物性の変化を調べることを目的として研究を行った。その結果、層状反強磁性体  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$  において、Ni置換により新たに強磁性相の誘起に成功し、また低温領域においてEuの磁気モーメントとの結合に由来する反強磁性相も確認できた。この物質はEuの価数、構造、磁性の3つの状態の境界付近に対応するため、圧力などで相制御の可能性のある一方で、新規な状態の可能性も期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では層状遍歴電子磁性体における厚さが数原子分の磁性層に着目し、その性質やこの磁石層に関係した物質の機能の付加と既存の機能性物質に対する機能向上を目標として実施した。これは、これまで個別論として実施されてきた層状化合物の研究を統一的・系統的にまとめる意義があり、この方向で今後も研究分野として発展していくと期待できる。また、機能性材料の探索の指針につながる研究であり、実用的な観点から社会的な意義があると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this project, I have focused on the magnetic layers with a thickness as large as a few atoms in the layered itinerant magnets, and for this "sub-nano sheet magnet" I have investigated its common nature and physical properties caused by interaction between this sheet and intermediate layer blocks. As results, in a layered antiferromagnetic compound  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$ , partial Ni-substitution for Co is found to induce ferromagnetic ordering instead of the antiferromagnetic one, and also in this ferromagnetic phase new antiferromagnetic ordering was found, which is similar antiferromagnetic phase seen in  $\text{LnCoPnO}$ . Thus, Ni-substituted  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$  is locating near the three phase boundaries of Eu valences, tetragonal structural, and magnetic phases, so this system can be controlled by several factors such as magnetic field and pressure. Also, this system is expected to show novel phases because of such triple degrees of freedom.

研究分野：固体物理

キーワード：層状化合物 遍歴強磁性 サブナノシート磁石 磁性材料

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

遍歴電子強磁性は鉄やネオジム磁石などの身近な磁石が示す磁性であるが、近年定量的な議論が可能になるなど[JPSJ 54,1592, JPSJ 55,3553], 現在でも基礎研究の重要なテーマである。また、磁性を担う電子が物質中を伝導するため、巨大磁気抵抗効果(GMR)などの応用上重要な現象とも密接に関係している。GMRのように磁気モーメントを操り間接的に他の物性を制御する技術はスピントロニクスに含まれ、磁性材料の最先端研究分野の一つである。GMRの典型物質として磁石層と非磁性層を積層した人工多層膜が有名であり[PRL 61,2472, PRB 39,4828 etc.], 磁場の有無で抵抗値が増減するため、磁気記憶媒体のデータ検知などに利用されている。GMR高性能材料の開発・探索が行われているが、今までのところ人工多層膜を超える素子の実現には至っていない。

近年、数原子分の厚さの磁石層を有する遍歴電子強磁性体が次々に発見され[PRB 77, 224431, EPL 86, 57007, JPSJ 85,064706 etc.], 層状磁石の研究が活発化している。これらはGMR人工多層膜と同様な積層構造を有する(図1)。磁石層の厚さが人工多層膜に比べて非常に薄く均一であり、多層膜を超える高性能デバイスとして期待できるが、この観点での体系的な研究は乏しい。GMRの発現には図1のように、磁石層の磁気モーメントが互いに逆向きになる必要がある。人工多層膜では、膜厚を調節することで向きを制御するが、高度な成膜技術が必要である。層状磁石では様々な層間距離の物質の存在が期待でき、最適な物質の選択により精密に層間距離を制御できる。また、結晶格子のサイト単位で原子置換ができるため、層状磁石の探索・研究を通して新たな磁石層の制御方法の発見・応用が期待できる。

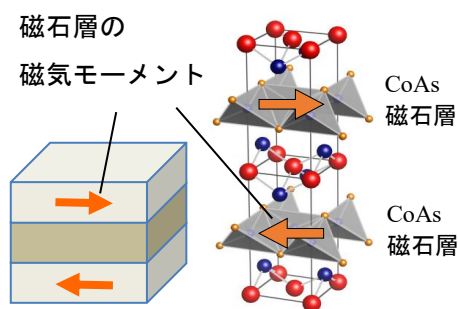


図1：多層膜と LnCoAsO の構造

### 2. 研究の目的

層状構造を有する電気伝導性化合物はこれまでに複数知られているが、それらの中で数原子程度の厚さ(0.3nm程度)の磁石層(サブナノシート磁石)を有する化合物が多数発見され注目を集めている。サブナノシート磁石はGMRを示す人工多層膜における磁石層に対応しており、スピントロニクスなどで基盤となる機能性構造であると言える。物質中のサブナノシート磁石の磁化の向きを層単位で制御することができれば、GMRのように電気抵抗の増減を引き起こすことが可能であり、スイッチとしての応用に繋がると期待される。磁場以外での磁化の制御が可能になればデバイスとしての利用範囲が広がる。本研究課題では、磁場以外に光や超音波、圧力などによるサブナノシート磁石の磁化の制御を目指して、新規にサブナノシート磁石を有する層状化合物を探索し、また磁場以外での磁化の制御に繋がる新規現象の探索・解明を行う。

### 3. 研究の方法

次のI-IIIの研究計画を通じ、サブナノシート磁石を含む層状磁石の探索および機能強化を目指す。I. 層状磁石の系統的な大規模探索：新規層状磁石を(I-i)固相反応法、(I-ii)ソフト化学的手法を用いて探索する。II. 層状磁石への機能付加・高機能化：(II-i)磁石層層間への局在磁気モーメントの挿入、(II-ii)圧力誘起構造・磁気相転移を示す層状磁石の探索、により磁石層の磁気モーメントの向きの制御を行う。また得られた層状磁石に対して(II-iii)磁化、抵抗測定により機能の評価を行う。III. サブナノシート磁石の新規制御法の探索：光、超音波、圧力などによる直接・間接的な磁石層の磁気モーメントの向きの制御法を探索する。全体としてI., II.を中心に研究を実施する。III.は挑戦的な課題として研究内容の実現方法を模索する。

### 4. 研究成果

#### 【初年度】

初度は第I段階「サブナノシート磁石を有する化合物の系統的な大規模探索」を実施した。このテーマは(i)固相反応法による探索、(ii)ソフト化学による探索から成っており、それぞれに関して以下のように結果が得られた：

(i)  $\text{CoPn}$ 層( $\text{Pn}=\text{P,As}$ )を含む層状化合物を固相反応法を用いて探索した。一連のホモログス相に族する物質としては、 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{CoAs}$ のSrをBaに置き換えると、粉末X線回折のパターンが異なる結果が得られ、積層方法が異なる新たな構造が得られたと考えられる。これはCoAs層間距離がさらに大きい物質と予想され、構造解析が重要となる。また、 $\text{ACoPn}$ に関しては、これまでにLiCoAsが得られており、その構造が過去の文献で説明できることを明らかにした。ただ収率が低く、(ii)の溶液反応を実施するには、合成方法の最適が必要である。NaCoAsの合成に関しては、Naの昇華による反応空間からの離脱を抑制することが重要であることが明らかになってきた。

(ii)  $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{CoAs}$  に関して、室温における溶液反応を試みた。 $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{CoAs}$  に関しては、純水に浸し数日保持することで構造の変化が確認できた。粉末 X 線回折測定の結果、 $\text{CoAs}$  と思われるパターンが得られており、一部は分解したと考えられる。ただし、いずれのピークも幅が広く、構造にかなり乱れがあるか粒径が著しく小さいと考えられる。これとは別に  $\text{CoAs}$  伝導層が単離させている可能性も考えられ、今後分析が必要である。

#### 【次年度】

初年度に引き続き、I. 「サブナノシート磁石を有する化合物の系統的大規模探索」を実施した。特に、初年度に合成を試みた  $\text{NaCoPn}$  ( $Pn = \text{P, As}$ ) の合成を行った。単体の  $\text{Na}$  は化学的に不安定であり、また揮発し易い特徴のため、大気中で安定な  $\text{NaN}_3$  を原料として合成を試みた。その結果、 $400^\circ\text{C}$  での仮焼成ではナトリウムは揮発しておらず、 $\text{NaCoAs}$  に関しては原料の 1 つの  $\text{CoAs}$  と明らかな質の変化が見られた。しかし、 $700^\circ\text{C}$  程度で本焼成を行うと、 $\text{Na}$  が揮発し、 $\text{NaCoPn}$  が得られないことが分かった。本焼成の温度を最適化することで、 $\text{NaCoPn}$  が得られると考えられる。また、この  $\text{NaCoPn}$  を原料に、イオン交換を施すことで、固相反応とは異なる組成の  $\text{LiCoPn}$  も得られると期待できる。

また、実施計画の II. 「新規層状磁石への機能付加・高機能化」に関して、以下の研究結果が得られた：

これまでの研究において、 $\text{SrCo}_2\text{Pn}_2$  ( $Pn = \text{P, As}$ ) に  $\text{Ni}$  部分置換を行うと  $\text{CoPn}$  伝導層に強磁性秩序を誘起できることが分かってきた。これを参考に、2 価の  $\text{Eu}$  が  $50 \text{ K}$  にて反強磁性秩序を示す  $\text{EuCo}_2\text{P}_2$  に  $\text{Ni}$  部分置換を施した。その結果、置換量が 20% 程度の物質では、約  $150 \text{ K}$  にて  $\text{CoP}$  伝導層に強磁性秩序が生じ、さらに約  $50 \text{ K}$  で反強磁性に逐次相転移することがわかった。また、 $\text{Ni}$  置換量が 30% 程度では構造が潰れた正方晶となり、強磁性状態での自発磁化が増大した。この強磁性-反強磁性転移は申請書にも書いた  $\text{LnCoPnO}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm}, Pn = \text{P, As}$ ) に見られた現象であり、同様に大きな磁気抵抗効果や磁気熱量効果が期待できる。

#### 【最終年度】

前年度に引き続き I. 「サブナノシート磁石を有する化合物の系統的大規模探索」および II. 「新規層状磁石への機能付加・高機能化」を実施した。I に関して、前年度に実施した  $\text{NaCoP}$  および  $\text{NaCoAs}$  の合成は、その後合成条件の最適化を試みたものの目的物質が得られる条件を見出すことができず、物質合成を断念し、下記のとおりより確実に結果が得られる物質に焦点を絞った。II に関して、前年度に引き続き  $\text{Eu}(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{P}_2$  の合成と物性測定を続行した。この固溶系では  $x = 0.3$  の前後で構造が通常の正方晶から潰れた正方晶に変化する。 $x < 0.3$  では  $\text{Co}$  は強磁性秩序を示さず、 $\text{Eu}^{2+}$  由来の反強磁性のみが現れる。一方で、 $x \sim 0.3$  では  $\text{Co}$  の磁気モーメントが  $150 \text{ K}$  で強磁性秩序を示し、 $50 \text{ K}$  付近で反強磁性状態に転移することがわかった(図 2)。また、この強磁性-反強磁性転移温度の磁場依存性を調べたところ、圧力-温度平面において反比例的な相境界となることがわかった。これらから、この強磁性-反強磁性転移は前年度の結果から指摘したように、 $\text{LnCoAsO}$  などでみられた強磁性-反強磁性転移と同じ性質であることがわかった。焼結試料を用いた磁気抵抗の測定を試みたが、焼結の度合いが低くうまく測定できなかった。このためスズフラックス法による単結晶試料の育成を試みたが、これまでにいくつかの組成で電気抵抗測定が可能なサイズの結晶を得ることに成功している。研究期間終了後になるが、これらを用いた磁気抵抗効果の観測を行う予定である。この潰れた正方晶構造は通常の正方晶構造の高圧相であることが知られている。今回は常圧でのみの実験であったが、より  $\text{Ni}$  濃度の低い領域において圧力を印加することでも、同じように潰れた正方晶構造に転移可能であると予想される。その場合、より高温においてよりエントロピー変化の大きい強磁性-反強磁性転移を示すと期待できる。

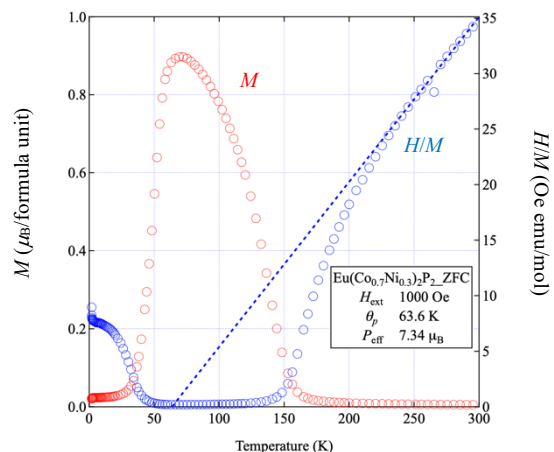


図 2 :  $\text{Eu}(\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})_2\text{P}_2$  の磁化の温度変化。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroto OHTA, Atsushi SUZUKI, Daisuke NOGUCHI, Atsushi ODA, Takuya IINUMA and Hiroko ARUGA KATORI	4. 巻 65
2. 論文標題 Study of Magnetism and Electronic Structures of Compounds with CoAs Layers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 261-264
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yusuke KATO, Hiroto OHTA and Hiroko ARUGA KATORI	4. 巻 65
2. 論文標題 Magnetism and Electronic States of X <sub>2</sub> Co <sub>12</sub> P <sub>7</sub> (X = Ti, Zr and Hf)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 274-278
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroto Ohta, Daisuke Noguchi, and Hiroko Aruga Katori	4. 巻 87
2. 論文標題 Disappearance of the Itinerant Electronic Ferromagnetism in Layered Compound Sr <sub>2</sub> V <sub>0.3</sub> CoAs due to Self-Electron-Doping Effect	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 094711-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.094711">https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.094711</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroto Ohta, Atsushi Suzuki, Hiroko Aruga Katori	4. 巻 88
2. 論文標題 Study on Magnetism and Electronic Structure of New Layered Compound Sr <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Co <sub>2</sub> As <sub>2</sub> with Body-Centered Crystal Structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 054714/1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.054714">https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.054714</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yusuke Kato, Hiroto Ohta, Hiroko Aruga Katori	4. 巻 289
2. 論文標題 Magnetic Study on Y2M3Co9P7 (M: Transition Metals) with Cation-Ordered Zr2Fe12P7-Type Structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solid State Phenomena	6. 最初と最後の頁 164-169
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.289.164	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 太田寛人、中村真一、加藤優典、香取浩子、勝藤拓郎
2. 発表標題 遍歴電子強磁性体 Y2(Fe,Co)12P7 のメスバウアー分光による構造と磁性の研究
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 太田寛人、中村真一、加藤優典、香取浩子、勝藤拓郎
2. 発表標題 遍歴電子強磁性体 Y2(Fe <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> )12P7 の 57Fe メスバウアー分光による磁気秩序状態の研究
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroto Ohta, Atsushi Suzuki, Daisuke Noguchi, Atsushi Oda, Takuya Inuma, Hiroko Aruga Katori
2. 発表標題 Study of magnetism and electronic structures of compounds with CoAs layers
3. 学会等名 International Conference on Powder and Powder Metallurgy ~60th Annibersary~ (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 太田寛人、中村真一、加藤優典、原口祐哉、香取浩子、勝藤拓郎
2. 発表標題 遍歴電子強磁性体 $X_2Co_{12}P_7$ (X-Zr, Hf) のFe置換効果と磁性の研究
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村頼人、太田寛人、原口祐哉、香取浩子、中村仁
2. 発表標題 Eu(Co <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> のucT及びcT構造における磁性
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太田寛人、須賀隆裕、加藤優典、和氣剛、田畑吉計、香取浩子、中村裕之
2. 発表標題 サイト秩序型Zr <sub>2</sub> Fe <sub>12</sub> P <sub>7</sub> 型化合物Y <sub>2</sub> Tmpy <sub>3</sub> Tmtet <sub>9</sub> P <sub>7</sub> (Tmpy, Tmtet: 遷移金属) の合成と磁性
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究成果  <a href="http://web.tuat.ac.jp/~katori/researchoutcome.html">http://web.tuat.ac.jp/~katori/researchoutcome.html</a></p>
--

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
--	---------------------------	-----------------------	----