

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
基盤科学研究系 物質系専攻

平成28年度

修士論文

FeRh(Pd)合金における反強磁性－強磁性転移
ダイナミクス of 電気的検出

2017年1月24日提出
指導教員：大谷 義近 教授

47-156048: 松本 健太

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	本論文の構成	2
第 2 章	研究背景	4
2.1	FeRh 合金における反強磁性－強磁性転移	4
2.1.1	FeRh 合金の物性	4
2.1.2	反強磁性－強磁性転移温度の制御	6
2.1.3	微小化した系における反強磁性－強磁性転移	7
2.2	本論文の目的	8
第 3 章	実験方法	9
3.1	薄膜試料作製	9
3.1.1	DC マグネトロンスパッタ法	9
3.2	細線試料作製	10
3.2.1	リフトオフ法	10
3.2.2	抵抗加熱蒸着法	12
3.2.3	Ar イオンミリングによる細線構造の形成	13
3.3	測定手法	15
3.3.1	X 線測定	15
3.3.2	磁化測定	17
3.3.3	電気抵抗測定	17
第 4 章	FeRh(Pd) 合金薄膜の作製および物性評価	19
4.1	薄膜試料作製および結晶性評価	19
4.2	磁気特性および伝導特性	22
4.2.1	磁化および電気抵抗率の温度依存性	23
4.2.2	磁化および電気抵抗率の磁場依存性	23
4.2.3	ホール効果	25

第 5 章	細線試料における反強磁性－強磁性転移	27
5.1	細線試料作製	27
5.2	細線試料の電気抵抗測定	28
5.2.1	温度・磁場掃引測定	28
5.2.2	抵抗の不連続変化に関する考察	30
5.2.3	降温過程でのマイナーループ測定	32
第 6 章	総括	34
付録 A	細線試料の電気抵抗測定に関する補足	36
A.1	ホール抵抗測定	36
A.2	相境界移動速度の見積もり	38
参考文献		41
謝辞		44

第 1 章

序論

1.1 はじめに

スピントロニクスは、物質中の電子の電荷およびスピンの輸送現象に関する研究分野であり、A. Fert [1] および P. Grünberg [2] らが発見した磁性多層膜における巨大磁気抵抗 (GMR) 効果に端を発するものである。GMR とは、非磁性層を挟む形で作製された 2 つの強磁性金属層の磁化が平行であるか反平行であるかによって、多層膜の抵抗が大きく変調される現象であり、外部磁場に対する感度の高さから、磁気情報の高密度化とその読み取り技術向上に大きく貢献してきた。その後の研究で物質の磁気状態とスピン依存伝導物性が広く調べられる中で、電荷の流れである電流に対し、電子スピンの流れとしてスピン流という概念が提案された [3]。電荷および電子スピンの輸送現象を統一的に理解し、利用しようとするスピントロニクス分野は、既存のエレクトロニクス素子が抱える消費電力や処理速度、記録密度の問題を克服しうるとして、現在まで盛んに研究されている。

GMR は物質の磁気状態によって伝導特性を制御することを可能にしたが、これとは逆に、電流あるいはスピン流の印加によって、物質の磁気状態を変調できることが知られている。伝導電子スピンと局在電子スピンの平行でない場合、これらの中で角運動量の受け渡しが生じ [4]、物質の磁化を担う局在電子スピンが変調される。この現象は、異なる物質間の界面 [5] あるいは強磁性体の磁壁 [6, 7] に電流を印加した際に起こることが報告されており、結果として強磁性体の磁化反転や強磁性磁壁の駆動が生じる。また、純スピン流の注入によっても強磁性薄膜の磁化反転が生じることが報告されている [8]。

本研究では、低温側で反強磁性、高温側で強磁性となる磁気相転移を示す FeRh 合金を対象とした。FeRh 合金はいずれの相においても金属的な電気伝導特性を示すが、転移に伴って電気抵抗率が大きく変化する [9] ことが知られており、その特異な磁気特性および伝導特性が注目されてきた。これらの相では、第 2 章で詳述するようにスピン構造および伝導特性が異なることから、スピン依存伝導特性にも大きな差異があることが期待される。この転移は一次相転移であるため、転移点の近傍では強磁性相と反強磁性相とが共存することが期待され、実際に薄膜では面内に共存していることが確かめられた [10]。このため、両相の共存状態では、反強

磁性相と強磁性相との相境界が薄膜中に存在する。この相境界に電流あるいはスピン流を印加することを考えると、相境界中の局在電子スピンの変調され、相境界の移動が生じる可能性がある。

スピン流は、典型的な金属においては数ナノメートルから数百ナノメートルで散逸する非保存流である。また、現在までスピン流を直接観測することは実現できていない。このため、スピン流の検出および生成手法の確立はスピントロニクス分野の研究において極めて重要である。電流とスピン流の変換現象であるスピンホール効果およびその逆効果は、スピン流を電氣的に生成、検出する手段として利用できる。強磁性体 [11] や反強磁性体 [12] をはじめ、多様な物質においてスピン流の注入やスピンホール効果、あるいはその逆効果の観測が行われてきた。興味深い結果として、強磁性体のキュリー点近傍におけるスピンホール効果が報告されており、スピンホール信号に高次の磁化率が影響していることが明らかになった [13, 14]。この結果はスピンホール効果が磁気測定のためのプローブとしても使用しうることを示唆している。FeRh 合金では、温度掃引あるいは磁場の印加によって反強磁性-強磁性転移を誘起することができる。このため、転移温度の近くでは、異なる磁気状態間の転移に起因する非線形な磁化率を有するはずである。FeRh 合金の反強磁性-強磁性転移は一次相転移であるため、二次相転移であるキュリー転移と同様に議論することはできないが、FeRh 合金においても、転移点近傍でスピンホール効果を測定することで、非自明なスピン伝導現象が生じうると期待される。

以上に述べたことをまとめると、FeRh 合金の反強磁性磁区、強磁性磁区間の相境界では、各相での輸送特性が異なるために、強磁性相からのスピン注入を行なうことで、磁気状態を局所的に変調しうる。また、転移点近傍で非線形な磁化率を示すため、FeRh 合金のスピンホール効果を測定すれば、非線形な応答を示す可能性がある。このように FeRh 合金は、反強磁性-強磁性転移における特異な伝導特性および磁気特性のために、スピントロニクス分野にて注目される物質である。

スピンホール効果や相境界でのスピン輸送の測定を行なうには、FeRh 合金をナノメートルスケールの構造体に加工することが必要になる。先行研究により、細線状に加工した FeRh 合金では、転移温度の周りで特異な伝導物性を示すことが報告されている [15]。細線構造での磁気状態は直接観測されておらず、未だに不明瞭な点が多い。これを明らかにすることで、FeRh 合金を用いた微小素子の作製とその評価が可能になる。本研究では、ナノスケール構造体における FeRh(Pd) 合金の反強磁性-強磁性転移の振る舞いを電気測定によって調べ、その磁気状態について考察した。

1.2 本論文の構成

本研究では微細加工を施した FeRh(Pd) 合金薄膜について、反強磁性-強磁性転移の振る舞いを調べた。第二章では研究の背景として、FeRh 合金についての先行研究および微小な領域での転移について概説する。また、本研究の目的を詳細に述べる。第三章では本研究にて用い

た実験手法について、試料作製と物性評価測定とに分けて述べる。第四章では DC マグネトロンスパッタ法による FeRh(Pd) 薄膜試料作製過程とその結晶性、磁気特性および伝導特性の評価について述べる。第五章では前章で得た薄膜に微細加工を施し細線試料を作製した過程を述べる。さらに、細線試料の電気抵抗測定結果から、磁気相転移点近傍での磁気状態について考察する。続く第六章で本論文の総括を述べるとともに、今後の展望を示す。

第 2 章

研究背景

2.1 FeRh 合金における反強磁性－強磁性転移

本研究では、360 K 付近で反強磁性－強磁性転移を示す FeRh 合金を対象とし、その相転移点近傍での振る舞いを調べた。本節ではこの物質の物性およびその相転移について、先行研究で明らかにされてきたことを記しつつ、特に注目すべき性質について述べる。

2.1.1 FeRh 合金の物性

結晶構造

反強磁性相および強磁性相の単位格子を図 2.1 に示す。これらの結晶構造は B2 構造とよばれるもので、いずれの相でも Fe サイトが単純立方格子を構成しており、その体心に Rh サイトが配置されている。バルクの FeRh 合金については磁気相転移の前後で結晶の対称性は変わらないが、格子定数は変化することが知られており、反強磁性相で $a = 2.99\text{\AA}$ 、強磁性相で $a = 3.00\text{\AA}$ である。一方で、エピタキシャル薄膜での結晶構造は基板物質によって異なることが調べられており [16]、本研究で用いた MgO(001) 上に成長させた FeRh(001)/MgO(001) では、格子のミスマッチにより c 軸方向にわずかに延伸される。

磁気特性

図 2.2 に示した磁化の温度依存性から明らかなように、B2 型規則 FeRh 合金は固相で 2 つの磁気相転移を示す。一つはキュリー温度 675 K での強磁性－常磁性相転移、もう一つは 360 K で生じる反強磁性－強磁性転移である [9]。後者は一次相転移であり、降温過程と昇温過程とで転移温度が異なることによる 10 K 程度の温度ヒステリシスを生じる。反強磁性相でのスピン構造は中性子散乱実験から明らかになっており [17]、図 2.1 に示したように Fe サイトのみが磁気モーメントを持つ G 型のスピン構造をとっている。強磁性相における Fe サイトおよび Rh サイトの磁気モーメントの大きさは、磁化測定および Mössbauer 分光測定 [18] によってそれぞれ $3.2\mu_B$ および $0.9\mu_B$ であるとされている。このように、Rh サイトの磁気モーメン

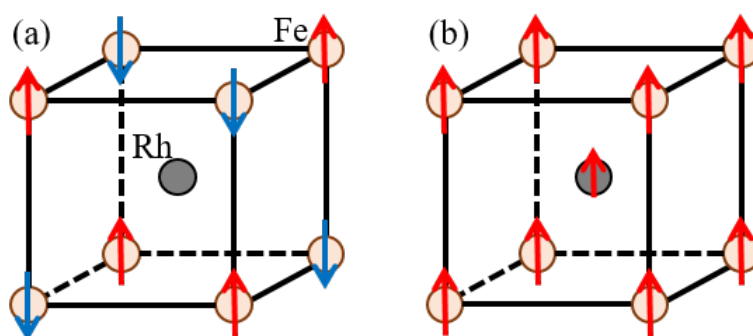


図 2.1: (a) 反強磁性相、(b) 強磁性相における B2 型規則 FeRh 合金の結晶構造およびスピン構造. Fe サイトが構成する単純立方格子の体心に Rh サイトが存在する. 反強磁性相では G 型のスピン構造を有する.

トは強磁性相においてのみ有限の値をとる。

また、薄膜においては磁気相転移点近傍での磁区観察が行なわれており [10, 19]、強磁性相および反強磁性相の磁区の成長過程が詳細に調べられた。これにより、転移点付近では反強磁性相および強磁性相が面内に共存していることが確認された。この転移には、欠陥や歪みがある点から生じる新規相の磁区の核形成過程と、核形成された磁区の拡大成長過程とが寄与していると考えられている。

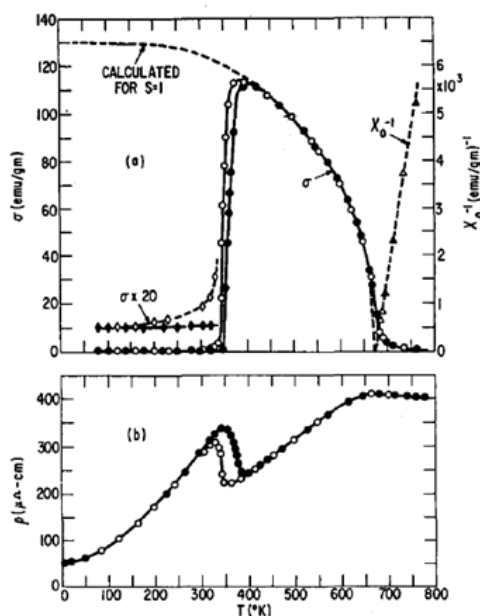


図 2.2: FeRh 合金の磁化、逆磁化率および電気抵抗率の温度依存性 [9]. 360 K で温度ヒステリシスを伴う反強磁性－強磁性転移を示す。

電気伝導特性

反強磁性－強磁性転移に伴い、FeRh合金の電気抵抗は60%程度変化することがバルク [9]、薄膜 [16] の両方において確認されている。バルクの電気抵抗率の温度依存性を図 2.2 に示した。いずれの相も金属的な抵抗の温度依存性を示しており、その抵抗率の大きさは $100 \mu\Omega \text{ cm}$ のオーダーである。このため、電気抵抗を測定することによって磁気相転移を検出することが可能である。両相での伝導特性の違いは、縦抵抗率のほかにホール抵抗においてもみられる。正常ホール係数の符号は強磁性相で正であるのに対し、反強磁性相では負である [20]。このことは相転移に伴ってフェルミ面での電子状態が大きく変調されていることを示唆しており、理論計算においても状態密度の顕著な変化が示されている [21]。

2.1.2 反強磁性－強磁性転移温度の制御

既に述べたように、FeRh合金の反強磁性－強磁性転移は360 Kで生じる。ここでは、外部磁場や圧力、化学組成による転移温度の変調について述べる。

一般に、磁性体の内部エネルギーは外部磁場に依存する。FeRh合金でも、反強磁性相、強磁性相ともにその内部エネルギーは磁場によって変調されるが、反強磁性相と比較して磁化の大きい強磁性相は、外部磁場を印加することでより大きく内部エネルギーが減少する。すなわち、外部磁場を印加することで強磁性相が相対的に安定化されるため、より低い反強磁性－強磁性転移温度を示す。FeRh合金薄膜においては、1 Tの面内磁場印加によって転移温度が約8 K低下することが報告されている [16]。

反強磁性－強磁性転移に伴う体積変化が生じることから、圧力あるいは歪みによっても転移を制御しうることが期待される。実際、バルクのFeRh合金における転移温度の圧力 [22] および張力歪 [23] 依存性が調べられており、高圧下では強磁性相が抑制され転移温度が上昇し、引張力を加えると逆に転移温度は低下する。エピタキシャル成長した薄膜試料では、基板との界面で生じる格子歪が転移温度に影響する。基板単結晶の対応する格子長がFeRh合金より長い場合には強磁性相が安定化され転移温度が低下し、逆の場合には転移温度は上昇する [16]。

また、化学組成による転移温度の変調についても多くの報告がある。FeとRhの組成比を変えた試料では転移温度が異なる、あるいは反強磁性相が発現しない [24]。組成 $\text{Fe}_x\text{Rh}_{1-x}$ の合金について、 $0.47 < x < 0.52$ でのみ反強磁性相が発現し、その転移温度は x が大きいほど低い。Fe原子が過剰に存在する系では最近接距離でのFe－Fe交換結合が生じやすくなり、強磁性相を安定化させるためであると考えられる。Fe、Rhのほかに第三元素を添加した試料についても調べられており、図 2.3 に示したように、合金の平均価電子数と転移温度との間に相関があることが示されている [25]。FeおよびRhの価電子数はそれぞれ8および9であるので、等原子比FeRh合金の平均価電子数は8.5である。第三元素として3dあるいは4d元素を少量添加した場合には、平均価電子数が8.50のとき転移温度が最大であり、この値から外れるにしたがって転移温度は線形に降下した。5d原子を添加した合金では、転移温度が最大に

なる平均価電子数は 8.52 であった。この結果は、FeRh 合金の反強磁性－強磁性転移が電子状態に強く影響されていることを示唆するものである。これに加えて、原子半径の異なる原子で置換したことによる局所的な磁気体積効果も影響していると考えられている。

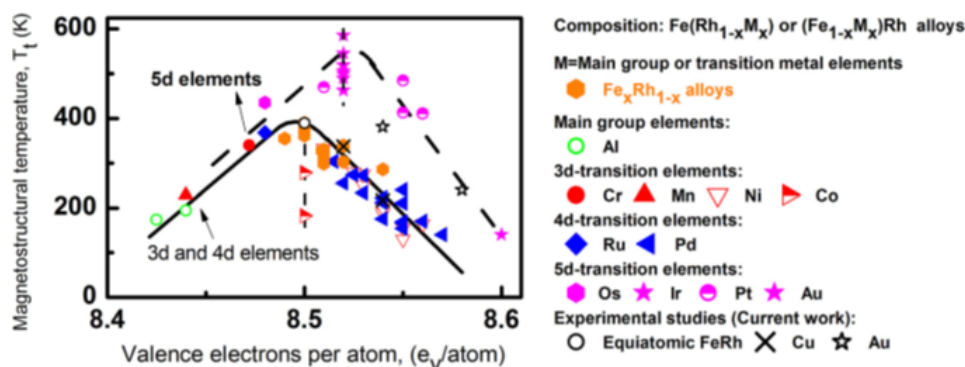


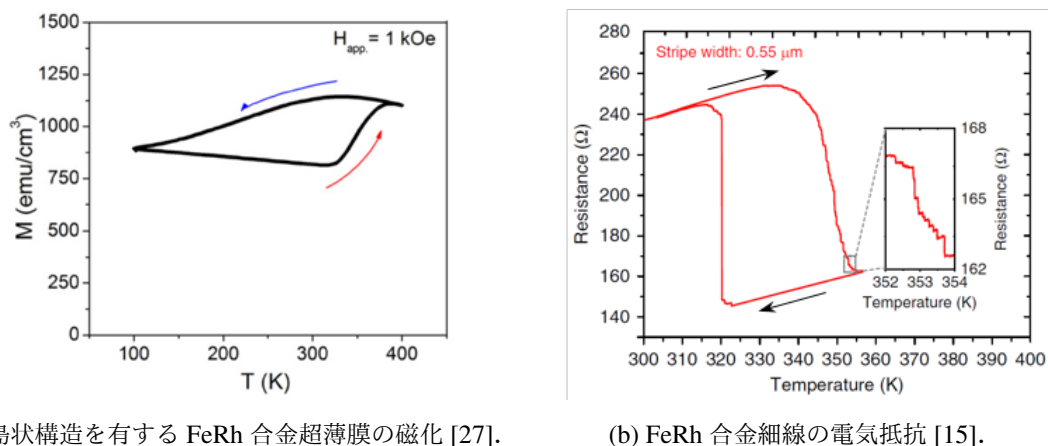
図 2.3: FeRh 合金に遷移金属元素を添加した系での反強磁性－強磁性転移温度と平均価電子数の相関 [25].

2.1.3 微小化した系における反強磁性－強磁性転移

FeRh 合金の反強磁性－強磁性転移は、バルクや膜厚が数十ナノメートルの薄膜のみならず、ナノ粒子 [26] や、膜厚が 10 nm 以下であり、島状構造を形成している超薄膜 [27] についても調べられている。超薄膜の磁化の温度掃引測定の結果を図 2.4 (a) に示す [27]。反強磁性相から強磁性相への転移が生じる昇温過程と比べて、強磁性相から反強磁性相への転移が生じる降温過程では、極端になだらかな磁化の変化が見られ、より低温側まで強磁性状態が存続していた。また、低温領域でも残留磁化が見られた。これは、昇温過程、降温過程共に狭い温度範囲で転移を完了する、バルクや薄膜とは大きく異なる振る舞いである。こうした振る舞いが生じるのは、FeRh 合金粒子の表面ではたらく張力が、強磁性相を安定化しているためであると考えられている。粒子の表面では内部と比べ格子長が長くなっており、この表面領域での強磁性状態がより低温まで存在するために、昇温過程と降温過程とで非対称な振る舞いが生じたと考えられている。

また、FeRh 合金薄膜を細線状に加工した系でも、反強磁性－強磁性転移に伴って、昇温過程と降温過程とで非対称な振る舞いが生じることが最近報告された [15]。細線形状にある FeRh 合金の電気抵抗測定結果を図 2.4 (b) に示す [15]。反強磁性相から強磁性相への転移が生じる昇温過程では、小さい不連続な抵抗変化が見られた。一方で、強磁性相から反強磁性相への転移が生じる降温過程では、薄膜での転移温度より低い点まで強磁性状態を維持したまま冷却されていき、ある温度まで降下するときわめて急峻な抵抗変化が生じた。

島状構造を有する超薄膜および細線の両方で、薄膜やバルクと比較してより低温まで強磁性相が存在する点は共通しているが、その温度ヒステリシス形状は大きく異なっている。降温過



(a) 島状構造を有する FeRh 合金超薄膜の磁化 [27].

(b) FeRh 合金細線の電気抵抗 [15].

図 2.4: 微小化された FeRh 合金の反強磁性-強磁性転移。降温過程に注目すると、超薄膜ではなだらかな磁化変化が生じているのに対し、細線では反強磁性相への急峻な転移がみられた。

程において、超薄膜では反強磁性相への転移がなだらかに生じていた一方で、細線では非常に狭い温度幅で反強磁性相への転移が生じた。これらの振る舞いの差異は、それぞれの構造で異なる機構によって強磁性相が安定化されていることを示唆している。細線構造では、島状構造と比べて表面の占める領域が小さいため、先述したような表面領域での強磁性相の安定化が支配的になっているとは考えにくい。細線構造での振る舞いの説明として、測定に寄与する試料体積が小さいために、欠陥や格子歪を起点として生じる反強磁性磁区の核形成過程が抑制されていると考えられている [15]。しかしながら現時点では、細線構造の評価は電気抵抗測定以外の手法では行われていないため、その転移点近傍での磁気状態は明確ではない。

2.2 本論文の目的

以上に述べた通り、本研究で対象とする FeRh 合金は、反強磁性-強磁性転移にともなって特異な磁気特性および伝導特性を示す。この物質を用いて微小素子を作製し、その反強磁性-強磁性相境界でのスピン流の挙動を評価し、スピホール効果の測定を行なうことが本研究の目標である。これを目指す上で課題となるのが、FeRh 合金の転移温度と細線構造における磁気状態である。等原子比 FeRh 合金の転移温度は 360 K であるが、デバイスを作製し、転移点近傍での測定を行なうことを考えると、室温での転移を生じる試料を用いることが望ましい。これを実現するため、本研究では第三元素として Pd を添加することで転移温度を室温まで下げた薄膜を作製した。また、反強磁性相と強磁性相の相境界での伝導現象を調べるには、磁区の大きさ程度に制限された試料構造を作製することで、相境界の位置を制御する必要がある。2.1.3 節で述べたように、細線化した FeRh 合金では、薄膜とは異なる磁気状態が実現されていると考えられている。本研究では FeRh(Pd) 合金の細線試料を作製し、電気抵抗測定を行なうことで、転移点近傍での磁気状態を考察した。

第 3 章

実験方法

3.1 薄膜試料作製

本節では、FeRh(Pd) 合金の薄膜試料の作製について述べる。

3.1.1 DC マグネトロンスパッタ法

スパッタ法とは、加速させプラズマ化したイオンをターゲット表面に照射することでターゲット中の原子を放出させ、それを基板表面上に堆積することで薄膜を作成する手法である。使用した装置の概要図を図 3.1 に示す。ターゲット側が負となるように直流電圧をかけることで、正に帯電した Ar イオンビームがターゲットに照射される。また、ターゲットの直近に磁石を配置し、印加電場に垂直な方向に磁場を生じさせることでイオンビームを加速し、スパッタ効率を高めることができる。以上に述べた DC マグネトロンスパッタ法によって、FeRh(Pd) 合金薄膜試料を作製した。膜厚はイオンビームの放電電力および堆積時間によって制御した。合金試料をスパッタ法で作製する場合、組成の異なる複数個のターゲットにイオンビームを当てて堆積させるか、単一の合金ターゲットから作製するのが一般的である。本研究においては単一の合金ターゲットを用いた。

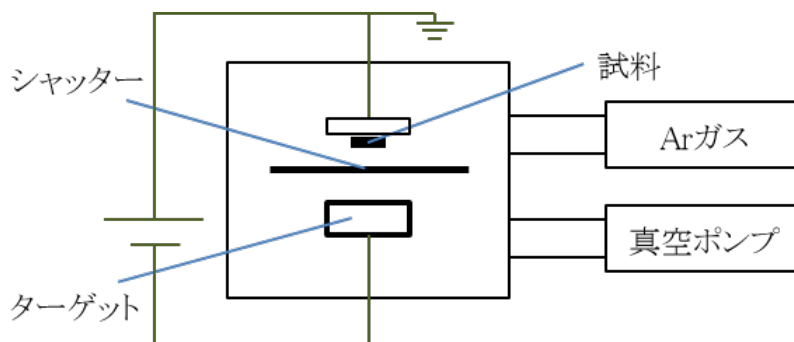


図 3.1: FeRh(Pd) 合金薄膜作製に用いたスパッタ装置の模式図。

3.2 細線試料作製

前節に述べたスパッタ法で作製した FeRh(Pd) 合金薄膜から、線幅が数百ナノメートルである細線試料を作製した。電気抵抗測定のため、図 3.2 に示したように、細線上に Cu 電極を蒸着した構造とした。この試料を作製するため、電子線描画時の位置合わせ用マークの蒸着、イオンミリングによる FeRh(Pd) 合金細線構造の形成、および Cu 電極の蒸着を行なった。はじめに、電子線描画時の位置合わせ用マークおよび Cu 電極の作製に用いた、リフトオフ法と抵抗加熱蒸着法の説明を行ない、続いてイオンミリングによる細線構造の形成プロセスを述べる。

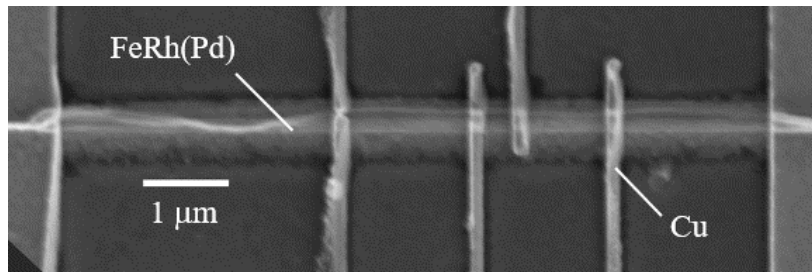


図 3.2: FeRh(Pd) 合金細線試料の SEM 像。電気抵抗測定のため、細線上に Cu 電極を蒸着している。

3.2.1 リフトオフ法

試料作製工程のうち、電子線描画時の位置合わせ用マーク、および Cu 電極は、リフトオフ法および抵抗加熱蒸着法によって作製した。リフトオフ法の概要を図 3.3 に示した。まず、光あるいは電子線照射によって物性が変化するレジストを試料表面に塗布し、その上から紫外光あるいは電子線によってパターンを描画する。本研究では電子線による露光処理を行なった。露光した部分としていない部分とで溶媒に対する溶解度が異なることを利用すれば、特定の現像液で処理することで、露光した部分のみを溶解させ除くことができる。この現像処理後に蒸着を行ない、残留したレジストを溶解させる溶媒で処理することで、レジスト上に堆積した蒸着物は除かれる。これによって露光部分にのみ蒸着物が堆積した試料が得られる。

使用したレジストによって、描画処理、現像、リフトオフ等の条件は異なる。以下に各工程について具体的に述べる。

(1) レジストの塗布およびプリベイク処理

電子線による描画に先立って、試料表面にレジストを塗布し、適切な熱処理を行なうことで定着させた。

(a) PMMA

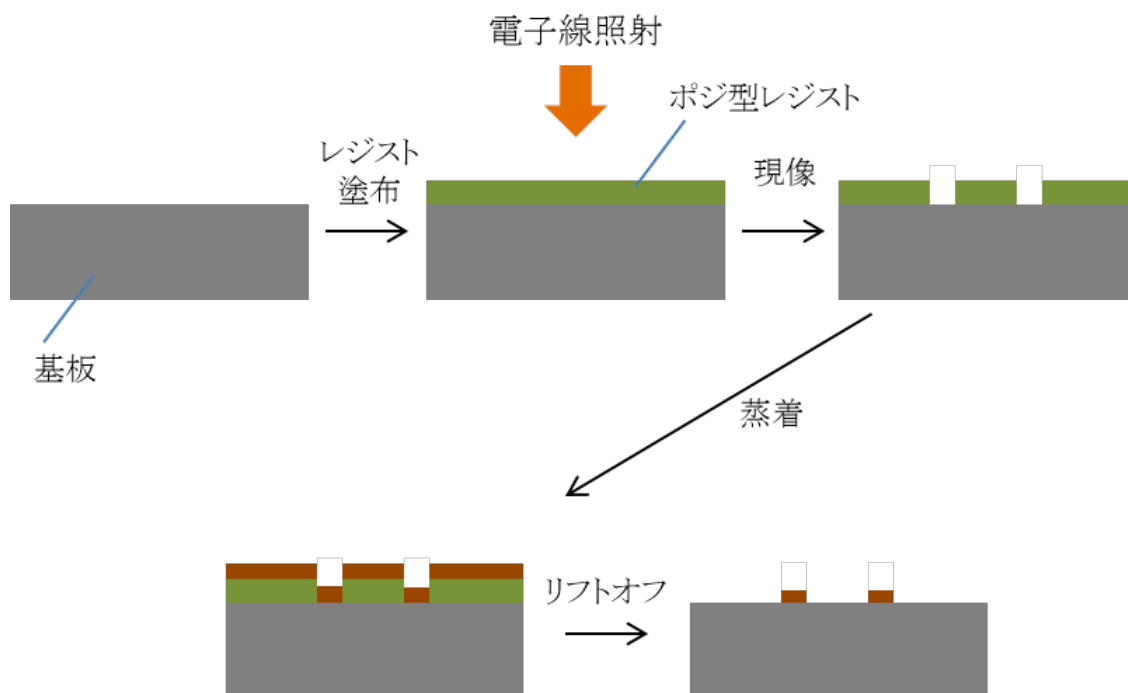


図 3.3: リフトオフ法の概要図.

電子線描画時の位置合わせ用マーク作製には、レジストとして PMMA を用いた。スピナーを用いて試料上に均一に塗布し、 180°C で 5 分間ベイク処理を行なった。

(b) ZEP

描画面積の大きい Cu 電極作製には、レジストとして ZEP を用いた。ZEP は短時間の電子線照射で感光するため、大面積のパターンを描くのに適している。スピナーを用いて試料上に均一に塗布し、室温から加熱して 180°C に至るまでの昇温時間を含め、6 分間ベイク処理を行なった。

(2) 電子線描画

10 nm 程度の系に絞った電子ビームを用いて、描画パターンによって定められた領域のみを露光させた。電子線描画にはエリオニクス社の ELS-7700 を用いた。また、描画パターンは CAD を使って作成した。Cu 電極用のパターンを描画する際には、細線構造と位置を合わせるため、マークを用いて描画位置を補正した。

(a) PMMA

ドーズ量が 8.6 C/m^2 となるよう描画を行なった。

(b) ZEP

ドーズ量が 2.2 C/m^2 となるように描画を行なった。

(3) 現像処理

露光した部分のみを溶解する現像液を用いることで、特定のパターンをもつレジストを形成した。

(a) PMMA

イソプロピルアルコール (IPA) とメチルイソブチルケトン (MIBK) を 3 : 1 で混合した現像液に 30 秒間浸した後、IPA ですすぎ、急速に風乾した。

(b) ZEP

現像液である酢酸ベンチルに 30 秒間浸した後、IPA と MIBK を 9 : 1 で混合したリンス液に 30 秒間浸し、続けて IPA ですすぎ、急速に風乾した。

(4) リフトオフ

現像処理後のレジストの上から抵抗加熱蒸着法による試料堆積を行なった後、残留していたレジストを溶解させて除去した。

(a) PMMA

アセトンに浸し、残留レジストを溶解した後、続けて IPA ですすぎ、急速に風乾した。

(b) ZEP

1-メチル-2-ピロリドンに浸し、残留レジストを溶解した後、続けて IPA ですすぎ、急速に風乾した。

3.2.2 抵抗加熱蒸着法

抵抗加熱蒸着法は、真空容器中で高融点金属のポートに乗せたターゲットをジュール熱を利用して加熱し、ターゲット原子を蒸発させることで基板上に堆積させる方法である。露光および現像処理によって、堆積領域のみレジストが除去されたパターンを形成したのち、金属を蒸着するのに用いた。

図 3.4 に、電極端子用の Cu の蒸着に用いた装置の概要図を示す。試料を Load Lock(LL) チャンバーに導入後、600 V、12 mA で 30 秒間 Ar イオンミリング処理を行ない、表面を清浄化した。その後 Main チャンバーに導入し、堆積速度が 4 \AA/s 程度になるように印加電流を調整しながら蒸着した。チャンバー内に設置された膜厚計によって堆積膜厚を制御した。

また、図 3.5 は、電子線描画での位置合わせ用のマークとして Au/Cr を蒸着するのに用いた装置の概要図である。複数のターゲットを連続して蒸着するため、同一チャンバー内で Cr、Au のそれぞれのポートに電流を印加できるように設計されている。基板との接着をよくするために Cr を少量蒸着した後、電流経路を Au 側に切り替えて、蒸着速度が 2 \AA/s 程度になるよう電流量を調節しつつ Au を蒸着した。チャンバー内に設置された膜厚計によって堆積膜厚を制御した。

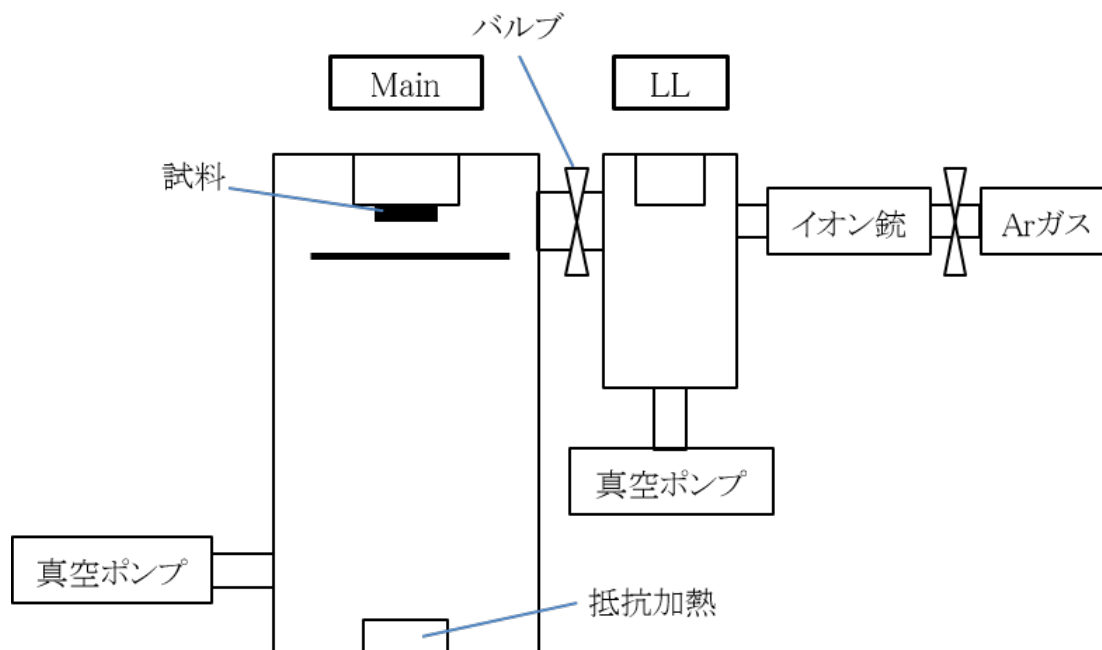


図 3.4: Cu 抵抗加熱蒸着に用いた装置の概要図.

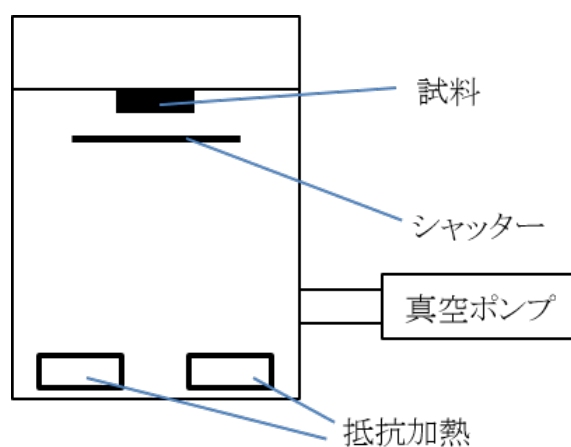


図 3.5: Au および Cr の抵抗加熱蒸着に用いた装置の概要図.

3.2.3 Ar イオンミリングによる細線構造の形成

Ar イオンを用いたミリング処理によって FeRh(Pd) 合金薄膜を削ることで、FeRh(Pd) 合金の細線構造を形成した。図 3.6 にそのプロセスを示した。

(1) レジストの塗布およびプリベイク処理

ミリングプロセスのためには、小面積である細線構造の部分のみレジストが残留したパ

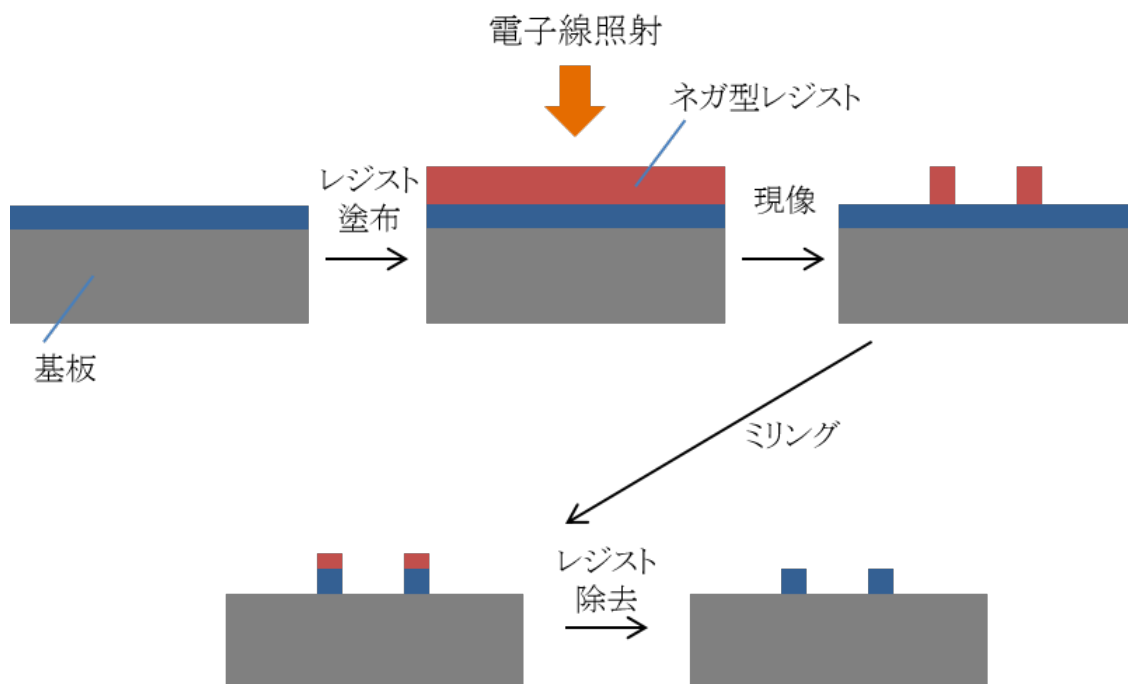


図 3.6: Ar イオンミリング処理による FeRh(Pd) 合金の細線構造の形成.

ターンを作る必要がある。このため、露光した部分以外を現像液で除去するネガ型レジストである ma-N 2405 を利用した。スピンドーターを用いて ma-N 2405 を試料上に均一に塗布し、90°C で 1 分間ベイク処理を行なった。

(2) 電子線描画

電子線描画にはエリオニクス社の ELS-7700 を用い、ドーズ量が 2.2 C/m^2 となるように描画を行なった。また、描画パターンは CAD を使って作成した。Cu 電極作製時と位置を合わせるため、マークを用いて描画位置を定めた。

(3) 現像処理

露光していない部分のみを溶解する現像液を用いることで、細線構造のパターンをもつレジストを形成した。現像液である ma-D 525 に 2 分間浸した後、純水ですすぎ、急速に風乾した。

(4) ミリング処理

イオンミリングとは、気体分子に高電圧をかけプラズマ化したイオンビームを試料表面に照射し、試料中の原子をたたき出すことで試料表面を削る手法である。図は割愛するが、Ar イオンプラズマを生成するためのイオン銃と、試料台直近に設置されたシャッターから構成されている。

ネガ型レジストでパターンを形成した後にイオンミリングを行なうことで、レジストに

被覆されていない領域の FeRh(Pd) 合金薄膜を除去した。面直方向からイオンビームの照射を行なうと、試料からたたき出された原子がレジストに付着するため、残留レジストを除去した後にバリが発生しやすい。試料面から 30 度立てた方向からイオンビームを照射することでバリの発生を防ぎながら、試料台を試料面内方向に回転することで、均一に試料を削った。加速電圧、加速電流はそれぞれ 200 V、60 mA であった。イオンビーム照射による過度の加熱を防ぐため、シャッターによる遮蔽を適宜行ない、2 分間以上連続してビーム照射を行なわないようにした。ミリング処理の完了は、光学顕微鏡で観察して確認した。

(5) 残留レジストの除去

ミリング処理後、細線構造上に残留しているレジストを、アセトンに溶解させ除去した。

3.3 測定手法

本節では、薄膜および細線試料の物性評価のため行なった、X 線測定、磁化測定および電気抵抗測定について述べる。

3.3.1 X 線測定

ここでは、膜厚の評価に用いた X 線反射率 (X-Ray Reflectivity, XRR) 測定と、結晶配向および規則化度の評価に用いた X 線回折 (X-Ray Diffraction, XRD) 測定について概説する。

XRR

本論文で議論する薄膜試料はいずれも単層試料であるため、ここでは単層での XRR 測定について述べる。

基板上的の単層試料に入射する X 線の模式図を図 3.7 に示す。大気中、試料中での屈折率をそれぞれ 1、 $n = 1 - \delta$ とすると、Snell 則から次の式が成り立つ。

$$\cos \theta = n \cos \theta' \quad (3.1)$$

このとき、薄膜表面で反射された X 線と基板界面で反射されたものとの光路差 Δl は

$$\Delta l = 2d \times n \sin \theta' \quad (3.2)$$

である。 d は単層試料の膜厚である。これが波長の整数倍に等しくなると、反射率強度が極大となる。XRR パターンにおける極大点を、低角側から順に $l = 1, 2, \dots$ とすれば、

$$l\lambda = 2d \times n \sin \theta' \quad (3.3)$$

が成り立つ。 λ は照射 X 線の波長である。本研究では $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ である $\text{CuK}\alpha$ 線を用

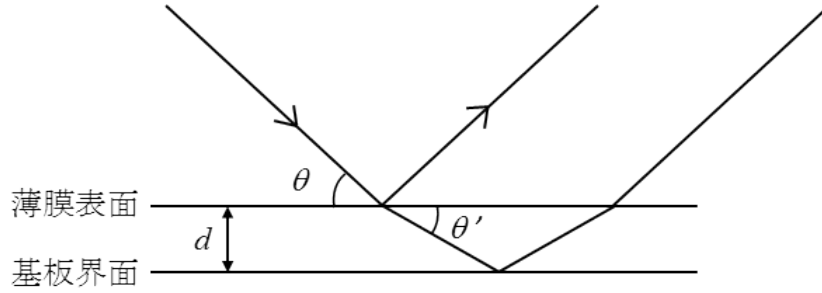


図 3.7: 単層薄膜試料に入射する X 線の模式図.

いた。ここで、臨界角 θ_c は式 3.1 から、 $\cos \theta_c = n$ と書ける。このとき、

$$\begin{aligned} n^2 \sin^2 \theta' &= n^2 (1 - \cos^2 \theta') \\ &= \cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta \\ &= \sin^2 \theta - \sin^2 \theta_c \end{aligned} \quad (3.4)$$

が成り立つ。これを式 3.3 に代入すれば次のように表せる。

$$l\lambda = 2d(\sin^2 \theta_l - \sin^2 \theta_c)^{1/2} \quad (3.5)$$

低角から数えて l 番目に極大を示す角を θ_l とした。式 3.5 中の l を $l+1$ に置き換えると、

$$(l+1)\lambda = 2d(\sin^2 \theta_{l+1} - \sin^2 \theta_c)^{1/2} \quad (3.6)$$

となる。これらの式を二乗して差し引くことで、臨界角 θ_c を消去できる。

$$(2l+1)\lambda^2 = 4d^2(\sin^2 \theta_{l+1} - \sin^2 \theta_l) \quad (3.7)$$

以上から、 $(2l+1)\lambda^2/4$ と $\sin^2 \theta_{l+1} - \sin^2 \theta_l$ とをプロットすれば、その勾配が膜厚の二乗となる。

XRD

XRR 測定では数十ナノメートルの膜厚をもつ薄膜の表面および界面で反射された X 線の干渉を利用したのに対し、XRD 測定では、数 Å の格子定数によって特徴づけられる格子面によって生じる回折現象を利用する。格子面間隔が波長の数倍程度であることから、 $2\theta > 10^\circ$ の高角領域での回折を調べることになる。これは臨界角 θ_c に比べ十分大きいため、式 3.5 において θ_c の項を無視し、指数を振りなおすことで、回折の条件式が次のように書ける。

$$\lambda = 2d_{lmn} \sin \theta_{lmn} \quad (3.8)$$

この式を用いることで、回折の生じる角度から格子面間隔を求めることができる。また、入射 X 線と回折 X 線の波数ベクトルの差分は面指数ベクトルに平行であることから、試料を回転しながら測定することで結晶の配向方向についても情報が得られる。

本研究で対象とする FeRh 合金は、理想的には図 2.1 に示すような規則化した B2 型格子を有する。この合金の原子配列の規則性を示すパラメータとして規則化度 S を次のように定義する。

$$S = r(\text{Fe}) + r(\text{Rh}) - 1 \quad (3.9)$$

Fe サイトのうち Fe 原子が占める割合を $r(\text{Fe})$ 、Rh サイトのうち Rh 原子が占める割合を $r(\text{Rh})$ とした。完全に規則化している場合には $r(\text{Fe}) = r(\text{Rh}) = 1$ であるので、 $S = 1$ であり、逆に完全にランダムな原子配置を持つ場合には $r(\text{Fe}) = r(\text{Rh}) = 0.5$ であるから $S = 0$ となる。規則化度は XRD パターンのピーク強度 I_{hmn} から、次のようにして求められる [28]。

$$S = \sqrt{\frac{I_{001}^{exp}}{I_{002}^{exp}}} / \sqrt{\frac{I_{001}^{theory}}{I_{002}^{theory}}} \quad (3.10)$$

I^{exp} 、 I^{theory} はそれぞれピーク強度の実験値、完全規則合金における理論値である。完全にランダムな系では体心立方構造になるため、(001) ピークは現れず $S = 0$ となる。各格子面からのピーク強度は Fe サイトおよび Rh サイトの平均原子散乱係数に依存して決定されるため、上に示したような表式になる。なお、本研究で作製、評価したのは FeRh(Pd) 合金であるため、XRD パターンのピーク強度は FeRh 合金のものとは異なる。しかしながら、Rh と Pd の原子散乱因子が近い値を持つこと [28]、および Pd が Rh サイトに置換されていることを仮定して、この違いを無視した。

3.3.2 磁化測定

薄膜試料における磁気状態を調べるため、磁化測定を行なった。磁化測定には、超伝導量子干渉素子 (SQUID) 磁力計 (Quantum Design 社、MPMS) あるいは SQUID を用いた試料振動型磁力計 (SQUID-VSM、Quantum Design 社、MPMS3) を用いた。温度掃引測定では、磁化をそろえるため、薄膜試料の面内方向に 0.1 T の磁場を印加した上で測定を行なった。磁場掃引測定では、MgO 単結晶基板による反磁性が印加磁場に比例して生じるため、MgO のみを磁化測定した結果を用いて、反磁性成分の差し引きを行なった。

3.3.3 電気抵抗測定

FeRh 合金は反強磁性－強磁性転移の前後で電気抵抗率が大きく異なる。本研究で対象とする細線化された試料は体積が小さいため、上記の手段で磁化を測定することは難しい。そこで本論文では、まず伝導特性が磁気状態に対応した振る舞いを示すことを薄膜試料において確認

し、次に細線試料の伝導特性からその磁気状態について考察する、という手法をとった。薄膜、細線の全試料について四端子法で抵抗を測定した。測定には、数テスラの強磁場下での測定を行なうため、Quantum Design 社の PPMS を用いた。温度掃引は、降温過程、昇温過程ともに 2 K/min で行ない、急冷、急熱の影響はないとみなした。

なお、先行研究において、微小な FeRh 合金に高密度の電流を印加することでジュール熱を生じさせ、反強磁性相から強磁性相への相転移を誘起できることが示されている [29, 30, 31, 32]。相転移の誘起に必要な電流密度は 10^7 A/cm² のオーダーである。本研究で抵抗測定時に印加した電流量は、薄膜試料では 1.00×10^{-4} A、細線試料では 5.00×10^{-7} A であった。試料の断面積は、薄膜では 6×10^{-7} cm²、細線では最小で 1.2×10^{-10} cm² であったので、その電流密度はそれぞれ 1.7×10^3 A/cm²、 4.2×10^3 A/cm² 以下である。これらは先に示した閾値電流より十分に小さい値であるから、ジュール熱による相転移誘起については考慮せずに議論する。

第 4 章

FeRh(Pd) 合金薄膜の作製および物性評価

室温付近で磁気相転移を示す薄膜試料を得ることを目的として、FeRh(Pd) 合金薄膜を作製した。本章ではこの薄膜試料の作製手順と物性評価について論ずる。

4.1 薄膜試料作製および結晶性評価

等原子比 FeRh 合金の磁気相転移温度は 360 K 程度である。これを室温まで下げるため、2.1.2 節に述べた、元素添加による転移温度の制御を試みた。第三元素として Pd を添加した合金 $\text{Fe}_{47}(\text{Rh}_{94.3}\text{Pd}_{5.7})_{53}$ をターゲットとして、3.1.1 節において説明した DC マグネトロンスパッタ法により、FeRh 合金との格子マッチングが良い MgO(001) 単結晶基板上に堆積した。その後、同一チャンバー内で 700°C で一時間熱処理し、試料を得た。以下に、X 線測定による結晶性の評価について述べる。

図 4.1 に、X 線測定における試料配置を図示した。はじめに、面直方向の配向を調べるため、 $\phi = 0^\circ$ 、 $\psi = 0^\circ$ として 2θ を走査し測定した。この結果を図 4.2 に示す。MgO 単結晶基板は c 軸が面直方向にあるため、(002)、(004) 面のみが検出されている。FeRh(Pd) 合金のピークは (001)、(002) および (003) 面のみが現れている。これから、FeRh(Pd) 合金の c 軸は面直方向に配向していることが分かる。

続いて、面内方向の配向を調べるため、MgO(101) 面および FeRh(Pd)(101) 面について、それぞれ $\psi = 45^\circ$ 、 $2\theta = 62.39^\circ$ および $\psi = 45^\circ$ 、 $2\theta = 42.72^\circ$ に固定して ϕ 軸を走査して測定を行なった。この結果を図 4.3 に示す。MgO、FeRh(Pd) の両方で 90° ごとにピークが現れており、これらは (101) 面、 $(0\bar{1}1)$ 面、 $(\bar{1}01)$ 面、(011) 面に対応している。MgO および FeRh(Pd) 合金は立方晶系であるから、この結果は妥当である。さらに、MgO と FeRh(Pd) 合金のピークが 45° ずつずれており、MgO[100] と FeRh(Pd)[110] とが平行になるように配向していることが分かる。MgO の格子定数は 4.212 \AA であり、これは FeRh 合金の格子定数 3.00 \AA のおよそ $\sqrt{2}$ 倍であるために、面内に 45° ずれて配向している。

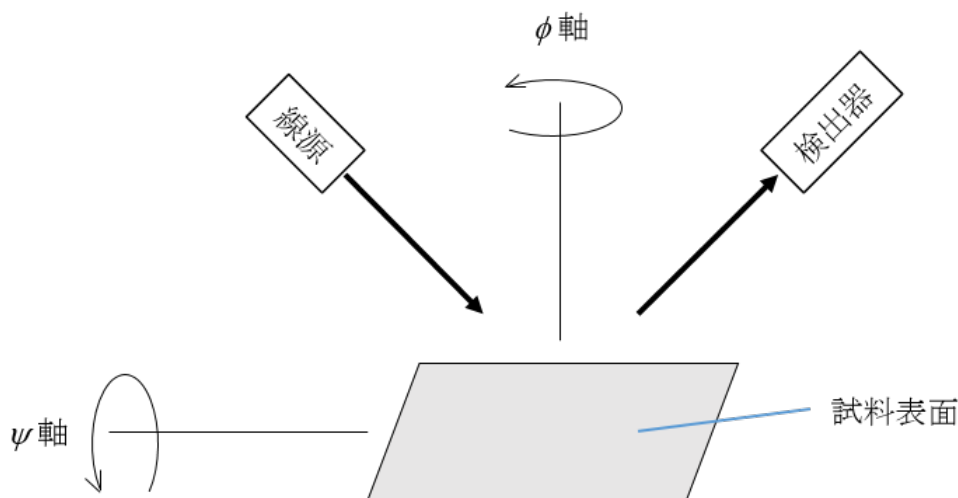


図 4.1: XRD 測定における試料配置. 試料の回転軸 ϕ および ψ を図示した.

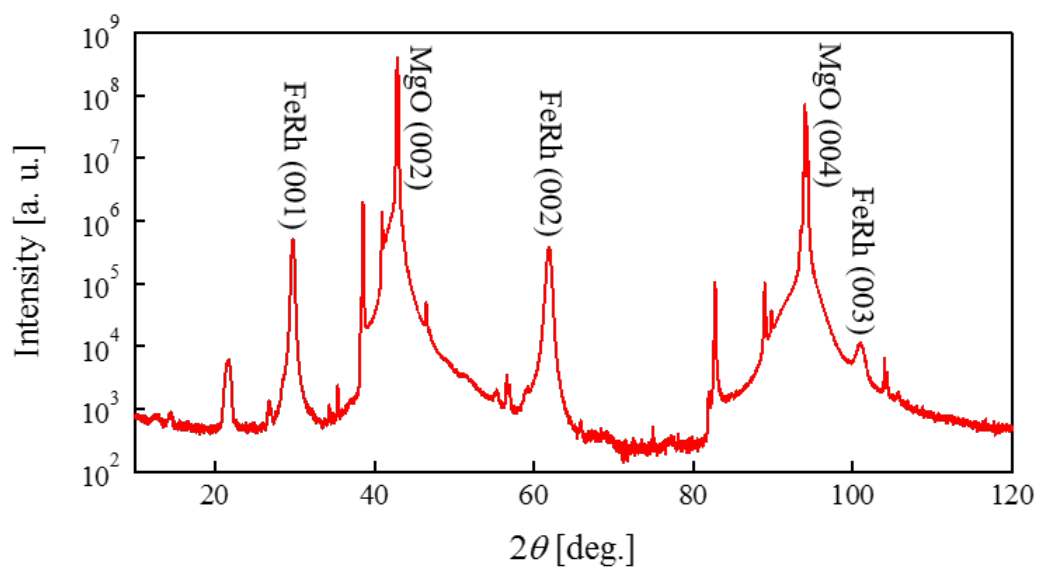


図 4.2: FeRh(Pd)/MgO の 2θ スキャン. FeRh(Pd) 合金のピークは (001) 面、(002) 面および (003) 面のみが見えていることから c 軸が面直方向に配向していることが分かる.

図 4.4 に MgO(001) 上に成長させた FeRh(Pd) 合金の結晶方位を示した。以上の測定から、FeRh 薄膜は MgO 基板上にエピタキシャル成長していることが示された。また、FeRh(Pd) 合金薄膜の膜厚を XRR 測定により評価した結果、56 nm であった (図 4.5)。

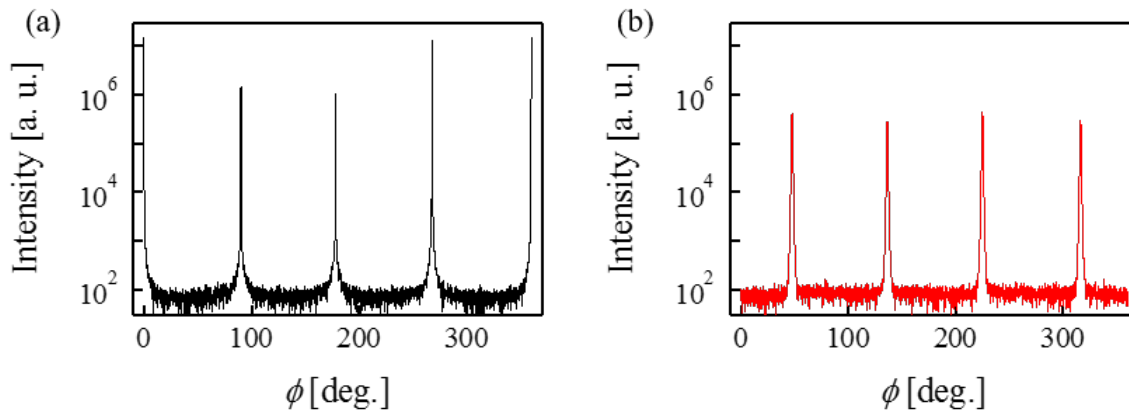


図 4.3: (a) MgO(101) 面の ϕ スキャン. (b) FeRh(Pd)(101) 面の ϕ スキャン. FeRh(Pd)(001) が MgO(001) 単結晶上にエピタキシャル成長していることが分かる.

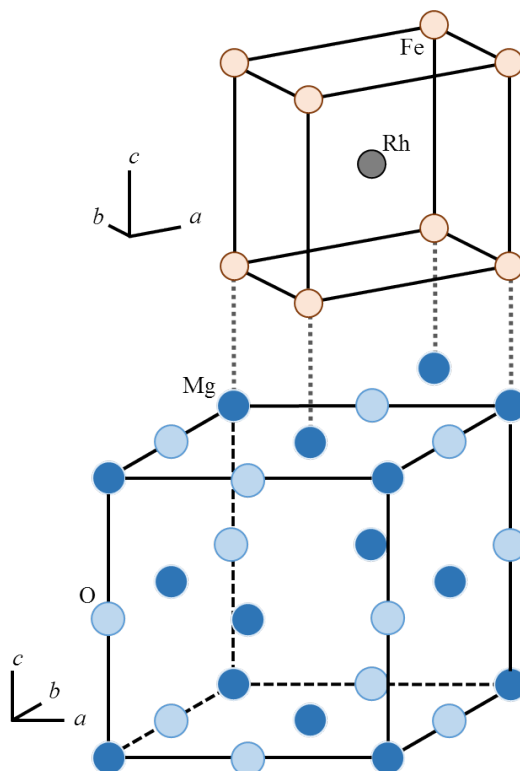


図 4.4: MgO(001) 上に成長させた FeRh(Pd) 合金の模式図. MgO および FeRh の強磁性相の格子定数はそれぞれ 4.212 \AA , 3.00 \AA であるので, 面内に 45° ずれて配向する.

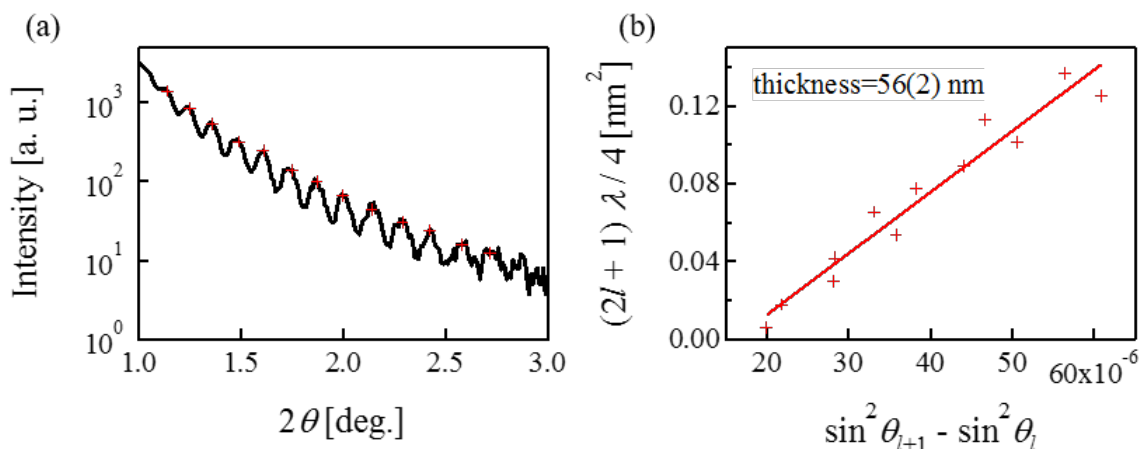


図 4.5: (a) FeRh(Pd)/MgO の低角領域での 2θ スキャン. (b) 式 3.7 に基づく膜厚の算出.

熱処理による規則化度の向上

前節で述べた手順で作製した薄膜試料の磁化の温度依存性を図 4.6 に黒線として示す。360 K で転移する等原子比 FeRh 合金に比べると低い転移温度を示しており、これは Pd を添加したことによる効果と考えられる。温度ヒステリシス形状に注目してみると、およそ 100 K にわたる幅広い温度領域で転移が生じている。これは原子配置の規則化度が十分高くなっていないことに由来するものだと考え、規則化を向上させるために追加の熱処理を施した。

先に述べた試料作製の過程でも、スパッタ法による薄膜成長の直後に、同一チャンバー内で 700°C で一時間熱処理を行なっている。これに加えて、一度チャンバーから取り出して X 線測定および磁化測定による評価を行なった試料について、 1×10^{-6} Torr の真空雰囲気下において、 800°C で二時間熱処理を行なった。この試料の温度掃引磁化測定を図 4.6 に赤線として示した。熱処理後の試料では、昇温過程では 300 K で、降温過程では 275 K で急峻な磁化変化が見られた。3.3.1 節に述べたように、(001) および (002) ピークの強度比から規則化度を算出すると、それぞれ $S = 0.75, 0.79$ であった。以上から、熱処理によって原子配列の規則化が促進され、試料の均一性が向上したために、小さい温度幅での相転移が達成されたと考えられる。

なお、4.2 節で測定した試料および第 5 章で加工、測定を行なった試料は、すべて先述した 800°C での熱処理を施した薄膜試料である。

4.2 磁気特性および伝導特性

第 5 章においては、細線化した FeRh(Pd) 合金薄膜試料の相転移特性を議論する。磁化の大きさは試料体積に比例するため、直接的な磁化測定によって体積が微小な細線試料の磁気状態を把握することは困難である。このため、反強磁性-強磁性転移に伴い電気抵抗率が変調される特性を利用して、電気抵抗測定による転移の検出を行なった。抵抗測定の結果から試料の磁

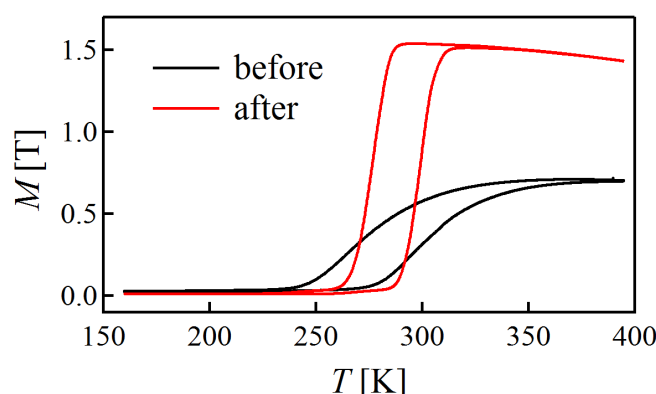


図 4.6: 800°C での熱処理前 (黒線) および熱処理後 (赤線) の磁化の温度依存性. 0.1 T の面内磁場を印加して磁化を測定した.

気状態について論ずるためには、本研究で作製した FeRh(Pd) 合金薄膜の伝導特性が、磁気状態を反映していることを確認しておく必要がある。本節では、反強磁性-強磁性転移点周りの薄膜試料での磁化測定と電気抵抗測定との対応を、温度あるいは外部磁場を掃引しつつ測定することで調べた。また、強磁性相、反強磁性相におけるホール効果を測定し、FeRh 合金薄膜において報告されている結果と比較することで、Pd を添加した系でも無添加合金と同様の電子状態を有しているかを調べた。

4.2.1 磁化および電気抵抗率の温度依存性

FeRh(Pd) 合金薄膜の磁化および電気抵抗率の温度掃引測定結果を図 4.7 に示す。磁化測定は面内に 0.1 T の磁場が印加された状態で行なった。試料が反強磁性状態である 160 K を初期状態とし、電気抵抗測定の際には 350 K まで、磁化測定の際には 390 K まで昇温しつつ測定し、続けて降温しながら測定を行なった。磁化については図 4.6 で既に示した通り、昇温過程では 300 K で、降温過程では 275 K で、反強磁性-強磁性転移に由来する磁化の変化が見られる。電気抵抗測定の結果をしてみると、磁化測定で生じたのと同じ温度領域で温度ヒステリシスが生じている。これは、抵抗率の大きい反強磁性相と、小さい強磁性相との間の相転移に対応したものであるといえる。また、温度ヒステリシスより高温側および低温側では、抵抗率は金属的な温度依存性を示しており、これらは、バルク、薄膜において、FeRh 合金の強磁性相、反強磁性相の双方が金属であるという報告と一致する [9, 16]。

4.2.2 磁化および電気抵抗率の磁場依存性

外部磁場に対する応答を見るため、磁化および電気抵抗率の外部磁場掃引測定を行なった。測定を行なった温度は 240 K であり、磁場を印加しない状態では反強磁性状態にある。外部磁場が存在する場合、反強磁性相では極めて小さい磁化が生じるにとどまるが、強磁性相におい

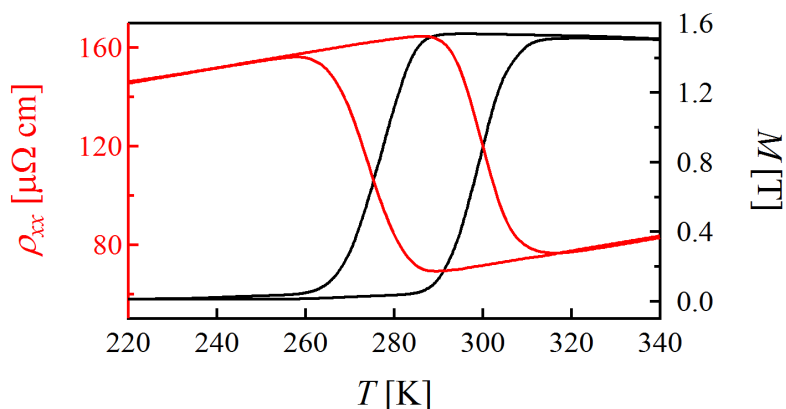


図 4.7: FeRh(Pd) 合金薄膜の電気抵抗率および磁化の温度掃引測定。

では比較的大きな磁化が外部磁場に平行にそろうため、相対的に強磁性状態のエネルギーが低くなり安定化される。

この機構によって、転移温度が磁場により変調されることを確かめるため、それぞれ 0 T、1 T、5 T の面直磁場を印加したまま、電気抵抗率の温度掃引測定を行なった。この結果を図 4.8 に示す。1 T および -1 T を印加した場合に同一の転移温度を示したことから、転移温度は磁場の符号には依存していないことが言える。印加磁場と転移温度を示した表 4.1 から、外部磁場の印加によって、強磁性相の安定化に由来する転移温度の低下が確かに生じていることがいえる。

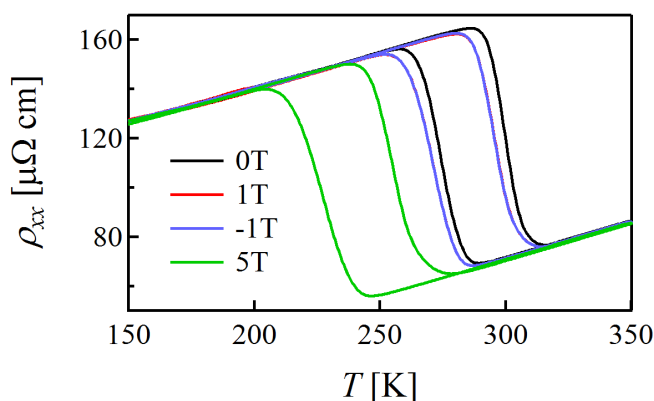


図 4.8: 面直磁場を印加して行なった FeRh(Pd) 合金薄膜の電気抵抗率の温度掃引測定。

また、温度を一定にして磁場を印加した場合、磁場を強めるほどに強磁性相が安定化されるので、反強磁性相から強磁性相への転移が生じることになる。磁場掃引測定の結果を図 4.9 に示した。なお、磁場は試料に対し面直方向に印加してある。試料が反強磁性状態にある 160 K を初期状態としてから 240 K まで昇温し、抵抗測定では磁場を 0 T から 9 T まで、磁化測定では 7 T まで掃引しつつ測定し、その後 0 T まで掃引しながら測定した。磁化測定では、外部磁

表 4.1: 面直印加磁場の大きさと反強磁性－強磁性転移温度。転移温度は降温過程－昇温過程での値を用いている。

印加磁場	相転移温度
0 T	275 - 298 K
±1 T	271 - 296 K
5 T	228 - 255 K

場に比例して生じる MgO 基板の反磁性による磁化への寄与を、ブランク測定の結果を用いて補正している。

この測定では、 $B > 2$ T の磁場領域で、反強磁性－強磁性転移に伴うヒステリシスが磁化、電気抵抗率の双方で見られた。磁場ヒステリシスの生じる領域は磁化測定、電気抵抗測定で一致していることから、電気抵抗測定の結果は磁場掃引時にも試料の磁気状態をよく反映していると言ってよい。

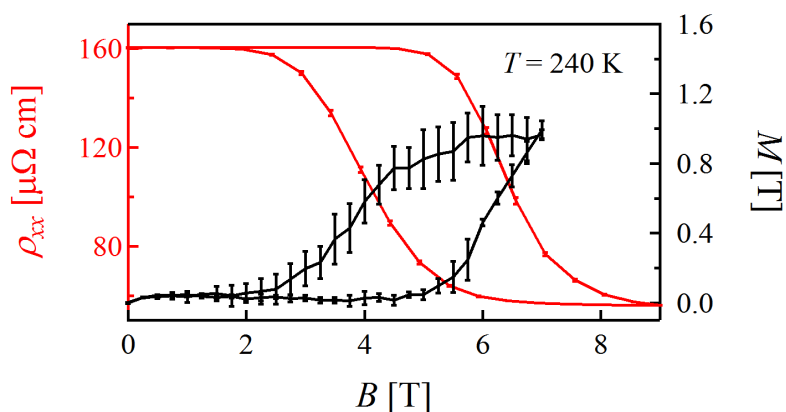


図 4.9: 240 K での面直磁場掃引時の電気抵抗率および磁化。

以上の結果から、FeRh(Pd) 薄膜において、温度掃引や外部磁場印加によって反強磁性－強磁性転移が生じること、およびその磁気状態を反映した電気抵抗率の変化が見られることが確かめられた。この性質を利用し、第 5 章では抵抗測定の結果から相転移点近傍での磁気状態について議論する。

4.2.3 ホール効果

反強磁性相および強磁性相において、Hall 抵抗の測定を行なった。この結果を図 4.10 に示す。反強磁性相においては負の線形なホール抵抗が見られた一方で、強磁性相では磁化に比例した項を含む異常ホール効果が生じた。各相の正常ホール係数 $R_0 = d\rho_{Hall}/dB$ から、キャ

リア密度を計算することができる。強磁性相については $B > 2$ T での線形部分から正常ホール係数を求めた。この結果、強磁性相、反強磁性相での単位格子当たりのキャリア数はそれぞれ +1.7、-0.20 であった。FeRh 薄膜についてホール抵抗を測定した先行研究があり [20]、そこで得られていた単位格子当たりのキャリア数は強磁性相で +1.25、反強磁性相で -0.07 から -0.11 であった。本研究で FeRh(Pd) 薄膜において得た値も、符号および強磁性相、反強磁性相間の相対的な大きさはこれに一致する。このことから、FeRh(Pd) 合金においても反強磁性-強磁性転移に伴って、FeRh 合金と同様の電子構造の変化が生じたと考えられる。

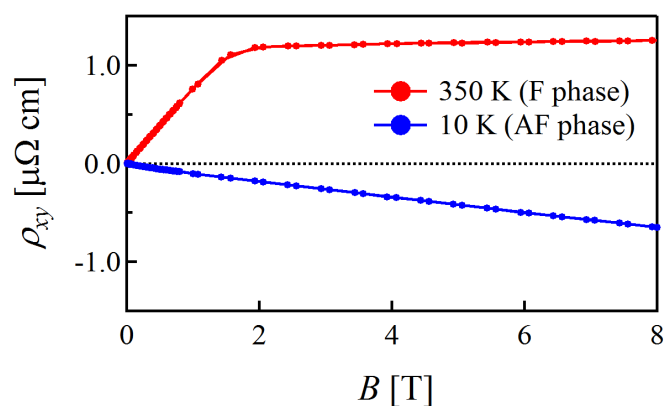


図 4.10: 10 K および 350 K でのホール抵抗率.

第 5 章

細線試料における反強磁性－強磁性転移

微小な系における FeRh 合金の反強磁性－強磁性転移は、島状構造を有する超薄膜 [27]、ナノ粒子 [26] および細線構造 [15] において報告されており、いずれの場合もバルク、薄膜と比較してより低温側まで強磁性相が安定化されていた。特に細線構造においては、降温過程において強磁性相から反強磁性相への非常に急峻な転移がみられた。本研究では、5.1 節で述べた手法によって線幅が数百ナノメートル程度である細線試料を作製し、電気抵抗測定によって反強磁性－強磁性転移の検出を行なった。本章では、細線試料の作製手順について述べたのち、電気抵抗測定の結果について詳述する。

5.1 細線試料作製

第 3 章で述べたように、イオンミリング処理によって、薄膜試料から電気抵抗測定用の細線試料への加工を行なった。まず、ポジ型レジストである PMMA を用いて、FeRh(Pd) 合金薄膜上に電子線描画時の位置合わせ用マークのパターンを作製した。抵抗加熱蒸着により Au(150 nm)/Cr(5 nm) を堆積させ、残留レジストを除去することで、薄膜上にマークを形成した。続いて、ネガ型レジストである ma-N 2504 を用いて、細線構造のパターンを作製した。細線部分にのみレジストが残留した状態で Ar イオンミリング処理を行なうことで、露出した領域の FeRh(Pd) 合金薄膜を除去し、残留レジストを溶解させて細線を形成した。電気測定用の電極パターンは描画面積が大きいため、短時間の電子線描画で感光するポジ型レジストである ZEP を用いて作製された。抵抗加熱蒸着により Cu を 100 nm 堆積させ、残留レジストを除去した。細線上での電圧測定端子の幅は 100 nm である。

電極は、縦抵抗測定用のものとホール抵抗測定用のものを同一細線上に作製した。転移温度の異なる二つの薄膜試料を加工し、細線試料を作製した。細線の長手方向は FeRh[110] に平行である。抵抗測定を行なった細線試料について、転移温度および細線幅を表 5.1 にまとめた。

表 5.1: 測定試料の表. 転移温度は降温過程－昇温過程での値を用いている.

試料名	相転移温度	細線幅
Sample 1	275 - 298 K	480 nm
Sample 2	327 - 340 K	360 nm
		560 nm

5.2 細線試料の電気抵抗測定

4.2 節で、温度および磁場掃引測定では、薄膜試料の電気伝導特性は磁気状態を反映していることを確かめた。本節では、磁化測定が困難な細線試料について、電気抵抗測定の結果からその磁気状態の考察を行なった。特に、反強磁性－強磁性転移における薄膜試料と細線試料との差異について詳しく述べる。なお、ホール抵抗測定の結果については付録 A. 1 にて報告する。

5.2.1 温度・磁場掃引測定

細線加工前の薄膜試料の転移点近傍での電気抵抗測定の結果は前章で報告した。ここでは、細線加工後の試料についても同様の測定を行ない、その伝導特性を細線加工の前後で比較する。温度掃引時の薄膜および線幅 200 nm の試料の抵抗測定結果を、Sample 1 については図 5.1 に、Sample 2 については図 5.2 に示した。

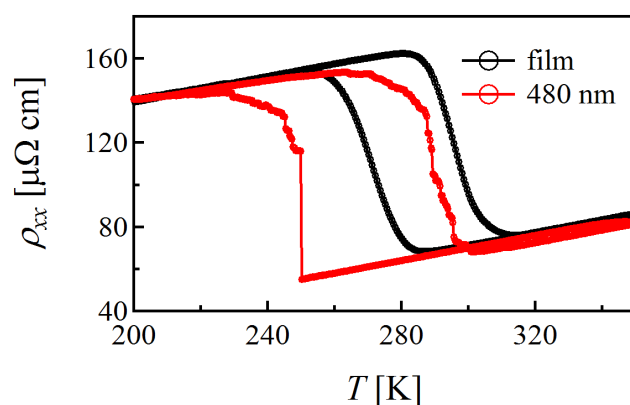


図 5.1: 薄膜および細線試料の温度掃引時の電気抵抗率 (Sample 1).

反強磁性－強磁性転移に由来する温度ヒステリシスより高温側、あるいは低温側に注目すると、薄膜試料、細線試料ともに金属的な抵抗の温度依存性を示し、電気抵抗率の値も近い。これから、細線試料においても反強磁性相、強磁性相は薄膜試料での各相と同様の伝導特性を有

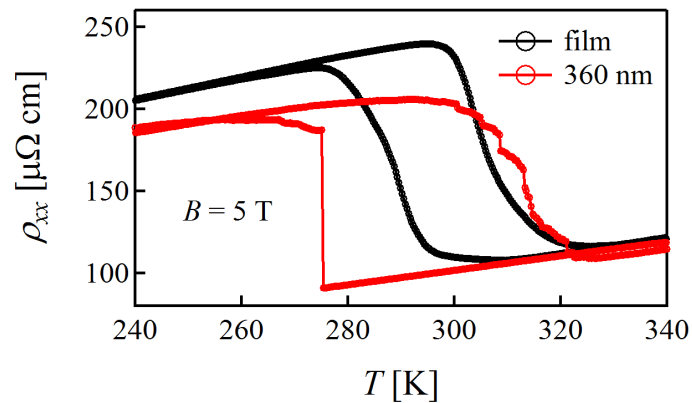


図 5.2: 薄膜および細線試料の温度掃引時の電気抵抗率 (Sample 2). 面直磁場 5 T を印加し測定した。

することがいえる。

一方で、温度ヒステリシスの形状には細線試料と薄膜試料とで顕著な違いが見られた。薄膜試料においては反強磁性-強磁性間の相転移が起こる間、連続的に抵抗が変化した。一方、細線化した試料では、昇温過程、すなわち反強磁性相から強磁性相へと転移する過程では、抵抗値は小さな不連続変化を伴いつつ減少した。また、強磁性相から反強磁性相へ転移する降温過程では、Sample 1 では 250 K で、Sample 2 では 275 K で、大きな抵抗の増大が見られた。昇温、降温のいずれの過程でも測定間隔は 0.3 K であり、極めて小さい温度幅で大部分の領域の転移が起こったと考えられる。Sample 2 の温度掃引測定は、転移温度を下げるために面直磁場を印加した状態で行っており、強磁性磁区は面直方向に磁化していることが期待される。一方、磁場を印加せずに測定した Sample 1 では、形状磁気異方性から、磁化は面内を向いていると考えられる。このため、上に述べた細線構造に特徴的な振る舞いは、強磁性磁区の磁化方向に依存せずに発現していると考えられる。

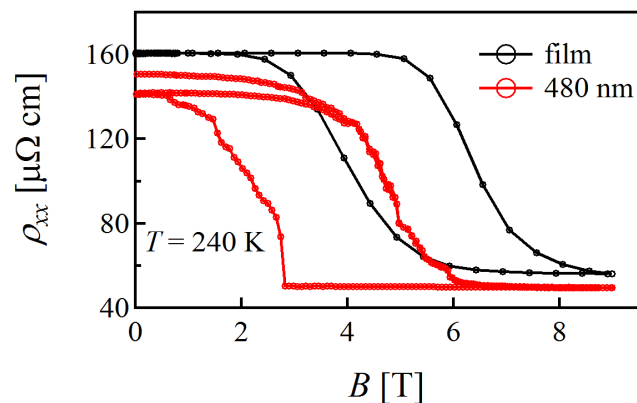


図 5.3: 薄膜および細線試料の 240 K での面直磁場掃引時の電気抵抗率 (Sample 1).

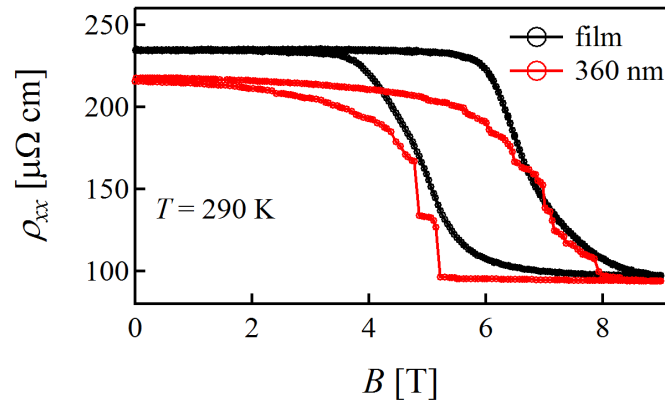


図 5.4: 薄膜および細線試料の 290 K での面直磁場掃引時の電気抵抗率 (Sample 2).

さらに、磁場誘起相転移についても薄膜試料と細線試料とで比較を行なった。磁場掃引時の抵抗測定結果を図 5.3 および図 5.4 に示した。いずれの試料についても、ゼロ磁場で反強磁性相を示す温度で面直磁場を印加し、強磁性相との相転移が起こる過程を見た。高磁場領域では負の線形な磁気抵抗が生じており、これは FeRh 合金薄膜の強磁性相でみられた磁気抵抗と一致する [33]。また、細線試料では温度掃引時と同様、強磁性相への転移に伴って小さな不連続抵抗変化が、反強磁性相への転移に伴って大きな不連続変化が生じた。

5.2.2 抵抗の不連続変化に関する考察

この不連続な抵抗変化の原因として、細線試料中で、反強磁性相および強磁性相が形成する相分離構造が影響していることが考えられる。薄膜試料では、転移点近傍で反強磁性相および強磁性相の双方が島状の磁区を形成し、面内に共存している [10, 19]。電流経路上に抵抗率の異なる多数の磁区が存在し、抵抗測定に寄与するため、局所的な磁区構造の変化は測定結果に反映されにくい。結果として、薄膜試料では反強磁性－強磁性転移に伴って連続的に抵抗が変化する。一方で、細線幅が磁区程度まで微小化された試料では、反強磁性領域と強磁性領域とが共存する転移点近傍において、磁壁あるいは相境界が試料のエッジにトラップされると考えられる。このような相分離構造が実現していれば、幅方向に一律な磁性相が形成されるので、電気抵抗測定時の電流経路が長手方向に制限される。このため相境界の移動を伴う反強磁性領域、強磁性領域のサイズ変化が直接的に抵抗測定に反映され、不連続な抵抗変化がみられるようになると考えることができる。

幅方向に制限された相分離構造が細線試料で実現していると仮定すると、それぞれの相を直列に配列した抵抗器とみなすことで、抵抗率の測定値から強磁性相の体積比を見積もることができる。試料がすべて反強磁性状態、強磁性状態であるときの抵抗率をそれぞれ ρ_{AF} 、 ρ_F と書けば、試料のうち強磁性相が占める部分の体積比を x として、全体の抵抗率 ρ は次の式で書ける。

$$\rho = x \times \rho_F + (1 - x) \times \rho_{AF} \quad (5.1)$$

これを用いることで、抵抗測定から相転移点近傍での強磁性相と反強磁性相の体積比を算出することができる。温度掃引測定においては、図 5.5 に示したように、 $\rho_{AF}(T)$ および $\rho_F(T)$ はそれぞれ、転移温度より低温および高温での測定値を直線近似して得た値を用いた。

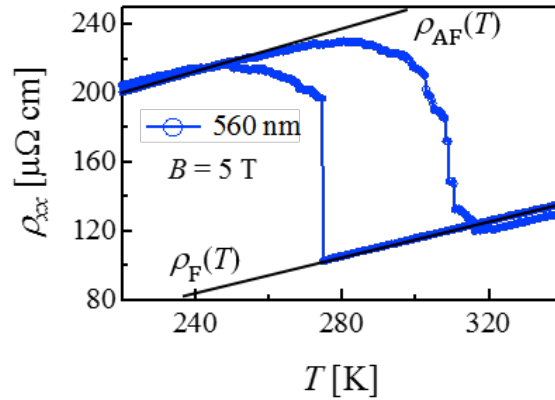


図 5.5: Sample 2 の細線試料の温度掃引時の電気伝導率。面直磁場 5 T を印加し測定した。 $\rho_{AF}(T)$ および $\rho_F(T)$ はそれぞれ、転移温度より低温および高温での測定値から求めている。

Sample 2 の 360 nm および 560 nm 試料の温度掃引抵抗測定の結果から求めた強磁性相体積比を図 5.6 に示した。昇温過程での体積比の変化を詳細にみると、強磁性相体積比が 0.3 より小さい領域では抵抗値はほぼ連続に変化しており、それより高温側では抵抗の不連続変化が生じている。降温過程においても、275 K で生じた抵抗変化の後には抵抗値が連続的に変化していた。

不連続な抵抗変化が、細線構造に特有の相分離構造に由来するものであるとすれば、連続に変化する領域では強磁性領域が十分に小さく、図 5.6 の右下に示したような、島状の相分離構造が形成されていると考えることができる。このような状態では電流経路が長手方向に制限されないため、局所的な相分離構造の変化が抵抗測定に寄与しにくくなり、抵抗値は非常に小さいステップを示すようになると考えられる。昇温過程では続く温度上昇に伴って強磁性領域が拡大し、先に述べたように相境界が試料のエッジにトラップされた構造になると考えられる。一方、降温過程では、275 K でほぼ全域が強磁性相である状態から大部分が反強磁性相へと転移し、その後すぐに島状の相分離構造へと遷移している。降温過程での転移については、次節で改めて考察する。

また、強磁性相体積比の変化量と測定領域の体積から、抵抗の不連続変化に相当する転移体積を見積もることができる。ここで得られた転移体積から、相境界の移動速度の見積もりを試みた。その導出過程および結果についての考察は付録 A. 2 に記す。

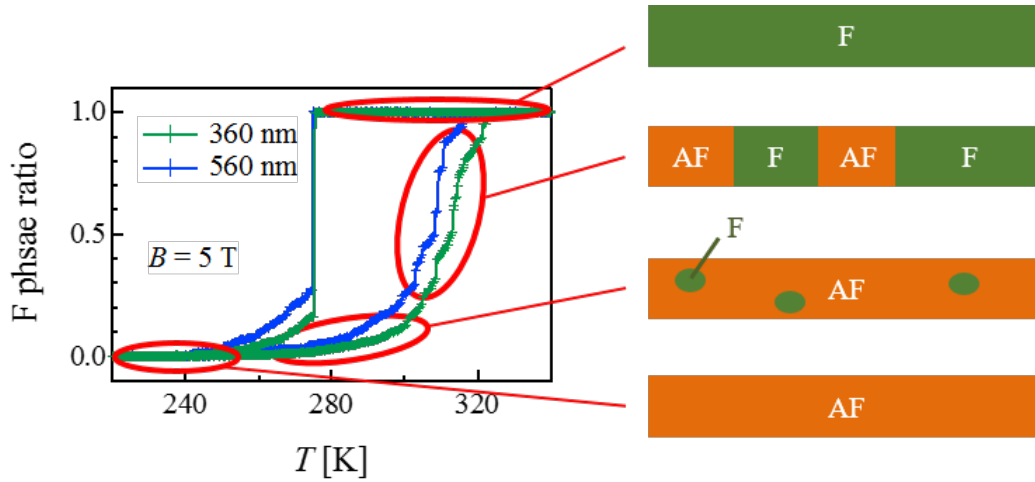


図 5.6: Sample 2 の電気抵抗測定の結果から式 5.1 によって見積もった温度掃引時の強磁性相体積比と、転移点近傍で想定しうる細線試料中の相分離構造。試料が強磁性状態，反強磁性状態であるときには，強磁性体積比の値はそれぞれ 1, 0 である。

5.2.3 降温過程でのマイナーループ測定

前節では細線試料の温度掃引抵抗測定から、細線での相分離構造に関する考察を行なった。細線試料での温度ヒステリシスに注目すると、降温過程でのみ、強磁性相から反強磁性相へのきわめて急峻な転移が見られた。本節では、この降温過程での相転移についてより詳しく調べるため、マイナーループの測定を行なった。

図 5.1 では、試料温度を 160 K まで冷却した後で 350 K まで昇温しつつ抵抗を測定し、続けて降温しつつ抵抗測定を行なった。これをメジャーloopとする。ここでは、昇温時の最高温度をそれぞれ 310 K、300 K および 290 K に変えて、同様の測定を行ない、マイナーループ測定とした。この結果を図 5.7 に示す。

表 5.2: メジャーloopおよびマイナーループ測定において、各loopで最大の抵抗率変化が生じた温度およびその抵抗率の変化量。

	major	minor 1	minor 2	minor 3
降温開始点	350 K	310 K	300 K	290 K
抵抗率変化量	108 $\mu\Omega$ cm	101 $\mu\Omega$ cm	68 $\mu\Omega$ cm	15 $\mu\Omega$ cm
温度	251 K	251 K	253 K	251 K

それぞれのマイナーループ測定について、最大の抵抗変化が生じた温度と抵抗率変化の大きさを表 5.2 に示した。350 K および 310 K から降温した測定では 251 K で急峻な相転移が生

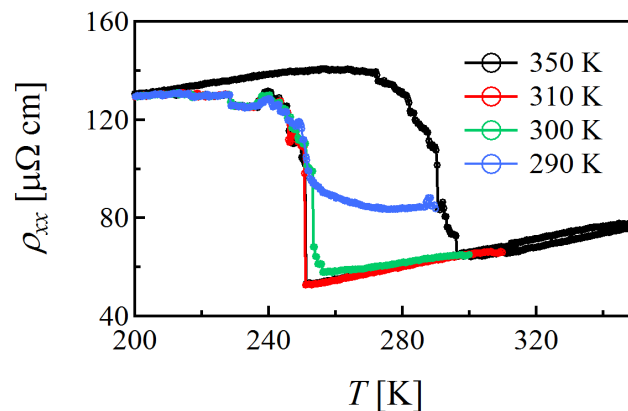


図 5.7: 細線試料 (Sample 1) の温度掃引時の電気抵抗率. 試料温度を 350 K, 310 K, 300 K, 290 K まで昇温後、降温しつつ測定した.

じている。300 K から降温した場合には、完全なループと比較して抵抗値の変化量は小さいものの、253 K で急峻な転移が見られた。一方、290 K から降温した場合には大きな抵抗の不連続変化は見られず、250 K までなだらかに転移が生じた。この相違の原因の一つとして、降温を開始する 290 K での磁気状態が完全に強磁性でないことが影響していると考えられる。始状態が完全な強磁性状態でない場合には、小さい反強磁性領域が残存していることが考えられる。こうした状態から反強磁性相への転移を誘起するよう外場を操作すると、残存した磁区を核として、反強磁性領域が拡大成長するために、メジャーループと比較して高い温度から反強磁性相への転移が生じているのだと考えられる。

以上の結果は、細線試料での降温過程で生じる急峻な転移が、反強磁性相の核形成の抑制に由来するものであることを示唆している。2.1.1 節で述べたように、FeRh 合金の反強磁性-強磁性転移には、欠陥や歪みがある点から生じる新規相の磁区の核形成過程と、核形成された磁区の拡大成長過程とが寄与していると考えられている。細線試料における伝導特性を調べた先行文献 [15] では、反強磁性磁区の形成が抑制される原因として、試料の微小化によって核化の起点となる欠陥が表れにくくなったためであるとしている。一方で、強磁性相への転移が生じる昇温過程では、降温過程と比較してゆるやかな転移が生じた。薄膜試料では、FeRh/MgO 界面や FeRh 表面で強磁性相が安定化されることが知られている [34]。細線化された試料でも、MgO との界面や FeRh 表面が起点となるため、強磁性磁区の核形成が抑制されず、降温過程で見られたような極端な転移が昇温過程では生じなかったと考えることができる。

第 6 章

総括

本研究では、FeRh 合金の反強磁性-強磁性転移に着目し、薄膜および細線化した試料について電気抵抗測定を行ない、それらの転移点近傍での振る舞いを調べた。

第 4 章では薄膜試料の作製とその物性評価に関する実験の報告を行なった。室温付近で反強磁性-強磁性転移を生じさせることを狙い、第三元素として Pd を添加した薄膜試料を作製した。スパッタ法により作製された FeRh(Pd) 合金薄膜は、MgO(001) 単結晶基板上にエピタキシャル成長しており、等原子比 FeRh 合金の転移温度である 360 K より低い温度で転移することが確認された。また、作製した薄膜試料について電気抵抗測定および磁化測定を行なった。いずれの測定においても同じ温度領域、あるいは磁場領域で、反強磁性-強磁性転移に起因するヒステリシスを生じたことから、薄膜試料の伝導特性は、その磁気状態をよく反映したものであることが確かめられた。

第 5 章では細線試料についての実験結果を報告した。第 3 章で説明した手法を用いて薄膜試料から線幅が数百ナノメートル程度である細線試料を作製し、その電気抵抗測定を行なった。薄膜試料では反強磁性-強磁性転移に伴って抵抗値が連続に変化したのに対し、細線試料では不連続な抵抗値の変化が生じた。この不連続な抵抗変化は、試料に占める強磁性相の割合が小さい領域では生じなかったことから、両相の共存状態における相分離構造に由来するものと考えられる。相境界が試料のエッジにトラップされた状況が実現していたならば、細線の長手方向での相分離の変化が直接的に電気抵抗測定に影響する。

さらに、強磁性相から反強磁性相への転移が生じる降温過程では、薄膜試料での転移温度に比べて低い温度で、非常に急峻な転移がみられた。このような、細線試料での降温過程と昇温過程でみられた非対称性は、薄膜試料においては生じなかったものである。降温過程におけるマイナーループの測定結果から、強磁性相から反強磁性相への転移で見られた大きな不連続抵抗変化は、初期状態が完全な強磁性であるかどうかに関係していることが分かった。初期状態において反強磁性領域が残留していた場合には、反強磁性相の成長が容易に起こるようになり、より高い温度で反強磁性相が形成されるのだと考えられる。

以上の通り、細線化した FeRh(Pd) 合金は、薄膜試料では見られなかった反強磁性-強磁性転移での特異な伝導特性を有することが分かった。現時点では、細線構造における特異性は、

主に磁区構造あるいは相分離構造に由来して生じていると考えているが、FeRh 合金の細線中の磁区を直接観測した報告はない。今後の展望として、細線上での強磁性磁区、反強磁性磁区を直接観察することで、転移点近傍での振る舞いを明確にすることを目指す。反強磁性、強磁性領域間の相境界の位置を確定できたならば、相境界における電気伝導、スピン伝導の評価を行なう。また、FeRh(Pd) 合金細線と強磁性細線とを非磁性細線で架橋したナノスケール素子を作製することで、FeRh(Pd) 合金へのスピン流注入を行なうことができる。特異な磁気状態を示す相転移点近傍での FeRh(Pd) 合金へのスピン流の吸収、およびスピン流-電流変換現象であるスピホール効果の観測を行なうことで、反強磁性-強磁性転移がスピン流の伝搬にどのように影響するかを明らかにする。

付録 A

細線試料の電気抵抗測定に関する補足

A.1 ホール抵抗測定

第 5 章では細線試料の縦抵抗測定の結果を用いて議論した。ここでは、細線試料にて測定されたホール抵抗について議論する。図 A.1 に、細線試料の SEM 像と、測定時の電極端子の配置を示した。

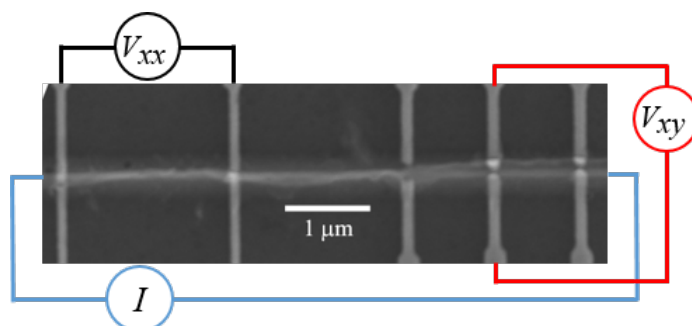


図 A.1: Sample 2, 線幅 360 nm の細線試料の SEM 像。縦抵抗およびホール抵抗測定時の端子の配置を合わせて示した。

図 A.2 に、縦抵抗およびホール抵抗の面直磁場掃引測定の結果を示す。測定を行なった温度は 290 K であり、外部磁場が 0 T のときは反強磁性状態にある。薄膜試料の反強磁性相では、4.2.3 にて示したように、磁場に対して線形な負の正常ホール効果が生じる。図 A.2 のホール抵抗の低磁場領域を見てみると、負の線形な応答に、下に凸な非線形の成分が重ね合わさっている。ホール抵抗の値全体がマイナスにシフトしていることから、この非線形成分は縦抵抗成分によるものと考えられる。また、強磁性相への転移が生じた後の高磁場領域では、磁場が正の場合と負の場合とで、異常ホール成分に由来すると考えられる抵抗値の差が生じている。薄膜での異常ホール成分の大きさは、図 4.10 に示したように $1 \mu\Omega \text{ cm}$ 程度であったため、それ

と比較すると小さい。この原因として、ホール電極端子間距離が小さい上に電極先端が丸まっております、かつ SEM 像が不鮮明であるために、距離の算出に誤差が生じてしまった可能性があります。以上に述べた低磁場、強磁場領域でのホール抵抗の応答は、それぞれ薄膜における反強磁性相、強磁性相の応答と定性的には一致するものである。

反強磁性-強磁性転移が生じた磁場に注目すると、磁場が正の場合も負の場合も、ホール抵抗に負のピーク状の応答が生じている。同様の振る舞いは、図 A.3 に示した温度掃引測定においてもみられた。さらに別の細線試料では、磁場を印加しなで行なった温度掃引測定においても、ピークの形状は異なるが、転移温度にてホール抵抗に異常な振る舞いが生じることが確認されている。

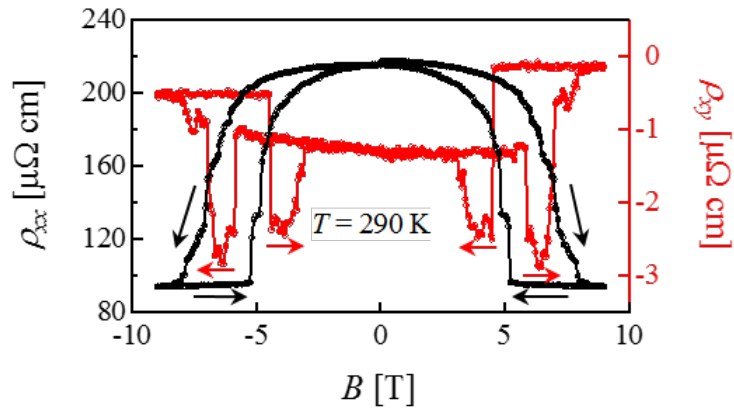


図 A.2: Sample 2, 線幅 360 nm の細線試料の縦抵抗およびホール抵抗の面直磁場掃引測定。掃引方向を矢印で図示した。反強磁性-強磁性転移に伴って、磁場に対して対称なピークがホール抵抗に生じている。

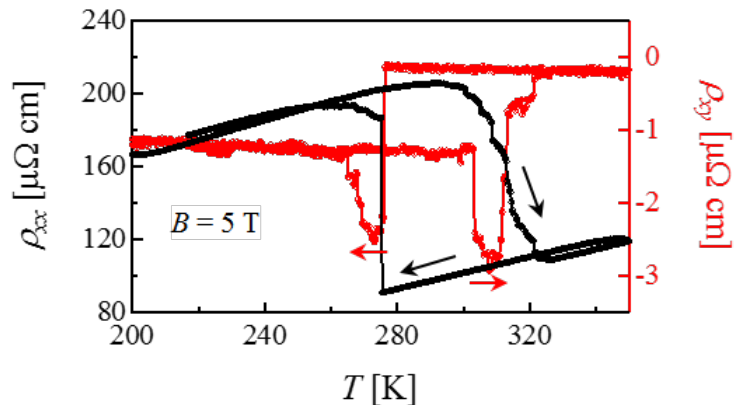


図 A.3: Sample 2, 線幅 360 nm の細線試料の縦抵抗およびホール抵抗の温度掃引測定。掃引方向を矢印で図示した。磁場掃引測定時と同様、反強磁性-強磁性転移に伴って、ホール抵抗にピークが生じている。

現在までの測定から得られている知見として、ホール抵抗値のピークは、面直磁場の方向および有無に依存せず発現している。さらに、反強磁性から強磁性への転移、およびその逆の転移で、同じ符号のピークが生じる。正常ホール効果および強磁性体における異常ホール効果は、面直磁場に対して反対称に生じるため、これらは原因としては考えにくい。磁場に対して対称に現れるものとしては、外部磁場の面内方向へのミスアライメントおよび異方性磁気抵抗に起因するプラナーホール効果があるが、反強磁性相および強磁性相でみられる異方性磁気抵抗は、転移に伴う抵抗変化と比較すると極めて小さいため、今回得られたような大きな異常を説明できない。また、転移点においてのみプラナーホール効果が大きくなる理由がない。

ほかに考えられる原因として、反強磁性領域と強磁性領域との相境界が影響している可能性が挙げられる。相境界は反強磁性-強磁性転移の近傍でのみ存在すると考えられる。ただし、縦抵抗測定においても相境界の寄与が生じるはずであるので、ホール抵抗に現れている縦抵抗成分の大きさを考慮すると、影響しているのは相境界の縦抵抗ではない。相境界がホール抵抗のピークに寄与していると仮定した場合、磁場に対して対称に応答が現れたことから、相境界におけるホール効果は、隣接する強磁性磁区と反強磁性磁区の相対的な磁気モーメントの向きによって決定されると考えることができる。強磁性状態である方向に磁場を印加した場合、磁化は磁場にそろうように配向する。この状態で磁場をかけたまま冷却し、反強磁性相に転移すると、反強磁性磁区内の磁気モーメントは磁場に垂直な方向に配向することが知られている [35]。このため、相境界に隣接する反強磁性磁区と強磁性磁区では、磁気モーメントが直交していることが期待される。ただし、相境界の内部での磁気モーメントの構造は、現時点では明らかにされていない。もし相境界内部の磁気構造が、隣接する磁区の磁気モーメントによって決定されるのであれば、隣接磁区の両方が磁気モーメントを反転された場合にも、相境界内部の磁気構造は同符号を有する可能性がある。このような状況下では、相境界によって面直磁場に対して対称なホール抵抗が生じると考えることができる。

以上の議論はあくまで考えられる可能性の一つであり、転移点でホール抵抗に生じた異常の原因を明確にすることは現状では困難である。

A.2 相境界移動速度の見積もり

ここでは、細線試料での反強磁性-強磁性転移に付随して生じると考えられる相境界の移動に関して考察する。まず、反強磁性相から強磁性相への転移について考える。細線構造中のある一点で強磁性相への転移が生じたとき、高温相への転移に伴う吸熱が生じる。吸熱量は、一次相転移に伴う潜熱 $T\Delta S$ に依存する。このとき、吸熱の拡散と相境界の移動が、細線の長手方向に同時に生じる。この描像では、吸熱の拡散が移動する相境界に追いつくときに、転移が止まると考えることができる。転移が止まるまでの間に、相境界は距離 ΔL を移動し、体積 ΔV の領域が転移を完了とする。この体積分の転移に伴う吸熱量 Q は、転移が生じた温度 T 、強磁性相と反強磁性相のエントロピー密度の差分 ΔS 、FeRh 合金の密度 ρ_{FeRh} を用いて次のように書ける。

$$Q = T\Delta S \times \rho_{\text{FeRh}} \times \Delta V$$

また、温度勾配 $\partial T/\partial x$ があるとき、単位時間、単位面積あたり流出する熱量である熱流束 J は、熱伝導率 λ を用いて

$$J = -\lambda \times \partial T/\partial x$$

と書ける。温度変位 ΔT は、薄膜試料の転移温度との差をとることにする。ここで、転移の起点へ流入した熱量が、転移体積分の潜熱に等しくなったときに、吸熱の拡散が相境界に追いついたとみなし、転移が止まるとする。また、簡単のため、温度勾配は相境界の移動距離 ΔL にわたって均一に生じていると考えておく。細線の断面積は $\Delta V/\Delta L$ と書けるから、時間 t のうちに流出する熱量 Q' は

$$Q' = \lambda \times \Delta T \times \frac{\Delta V}{\Delta L^2}$$

となる。 $Q = Q'$ となったときに転移が止まるから、起点にて転移が起こってから転移が完了するまでの時間 t は、

$$t = \frac{\Delta L^2 \rho_{\text{FeRh}} T \Delta S}{\lambda \Delta T}$$

と求まる。この間、相境界が一樣な速度で移動しているとすれば、その移動速度は

$$v = \frac{\Delta T}{\Delta L} \frac{\lambda}{\rho_{\text{FeRh}} T \Delta S}$$

と書けるはずである。しかしながら、先行研究では FeRh 合金の熱伝導度 λ は測定されていない。Fe および Rh の単体については報告があり [36]、300 K ではそれぞれ $80 \text{ Jm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $150 \text{ Jm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。これから、FeRh 合金の熱伝導度を $10^2 \text{ Jm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度であるとして計算した。バルクの FeRh 合金の反強磁性相、強磁性相のエントロピー差 ΔS は、文献から $T = 300 \text{ K}$ で $12 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である [37]。 $\rho = 1.1 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ であるから、

$$\frac{\lambda}{\rho_{\text{FeRh}} T \Delta S} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

と見積もれる。

図 5.6 に示した強磁性体積比から、降温過程、昇温過程のそれぞれで生じた最大の転移体積と、薄膜試料の転移温度からの差を見積もれる。これらの値を用いることで、降温過程、昇温過程のそれぞれで相境界の移動速度を見積もった。この結果を表 A.1 に示す。

得られた相境界の移動速度をみると、昇温過程に比べて降温過程での移動速度は小さい。この値を算出する上で、一続きの不連続な抵抗変化が、一つの相境界の移動に起因するとしていた。複数の相境界の移動が同時に転移に寄与していた場合は、見積もりより速い速度で移動が生じると期待される。

表 A.1: 測定細線試料のサイズ，不連続な転移体積の大きさおよび転移に伴う相境界の移動距離の概算．転移体積は降温過程，昇温過程のそれぞれで最大であった値を記す．

細線幅 端子間距離	360 nm 2000 nm	560 nm 1000 nm
降温過程での転移体積	$3.6 \times 10^7 \text{ nm}^3$	$2.5 \times 10^7 \text{ nm}^3$
相境界の移動距離 (ΔL)	$1.7 \times 10^3 \text{ nm}$	$7.3 \times 10^2 \text{ nm}$
薄膜の転移温度との差 (ΔT)	14 K	14 K
相境界の移動速度 (v)	$2.1 \times 10 \text{ m/s}$	$4.8 \times 10 \text{ m/s}$
昇温過程での転移体積	$3.9 \times 10^6 \text{ nm}^3$	$5.4 \times 10^6 \text{ nm}^3$
相境界の移動距離 (ΔL)	$1.8 \times 10^2 \text{ nm}$	$1.6 \times 10^2 \text{ nm}$
薄膜の転移温度との差 (ΔT)	10 K	6 K
相境界の移動速度 (v)	$1.4 \times 10^2 \text{ m/s}$	$9.4 \times 10 \text{ m/s}$

参考文献

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, “Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices,” *Physical Review Letters*, **61**, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange,” *Physical Review B*, **39**, 4828 (1989).
- [3] S. Maekawa, S. O. Valenzuela, E. Saitoh and T. Kimura, Eds., *Spin Current*. Oxford University Press (2011).
- [4] L. Berger, “Exchange interaction between ferromagnetic domain wall and electric current in very thin metallic films,” *Journal of Applied Physics*, **55**, 1954 (1984).
- [5] E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie and R. A. Buhrman, “Current-Induced Switching of Domains in Magnetic Multilayer Devices,” *Science*, **285**, 867 (1999).
- [6] L. Gan, S. H. Chung, K. H. Aschenbach, M. Dreyer and R. D. Gomez, “Pulsed-current-induced domain wall propagation in Permalloy patterns observed using magnetic force microscope,” *IEEE Transactions on Magnetics*, **36**, 3047 (2000).
- [7] J. Grollier, D. Lacour, V. Cros, A. Hamzic, A. Vaurès, A. Fert, D. Adam, and G. Faini, “Switching the magnetic configuration of a spin valve by current-induced domain wall motion,” *Journal of Applied Physics*, **92**, 4825 (2002).
- [8] T. Kimura, Y. Otani and J. Hamrle, “Switching Magnetization of a Nanoscale Ferromagnetic Particle Using Nonlocal Spin Injection,” *Physical Review Letters*, **96**, 037201 (2006).
- [9] J. S. Kouvel and C. C. Hartelius, “Anomalous magnetic moments and transformations in the ordered alloy FeRh,” *Journal of Applied Physics*, **33**, 1343 (1962).
- [10] C. Baldasseroni, C. Bordel, a. X. Gray, a. M. Kaiser, F. Kronast, J. Herrero-Albillos, C. M. Schneider, C. S. Fadley and F. Hellman, “Temperature-driven nucleation of ferromagnetic domains in FeRh thin films,” *Applied Physics Letters*, **100**, 262401 (2012).
- [11] B. F. Miao, S. Y. Huang, D. Qu and C. L. Chien, “Inverse spin hall effect in a ferromagnetic metal,” *Physical Review Letters*, **111**, 066602 (2013).
- [12] J. B. S. Mendes, R. O. Cunha, O. Alves Santos, P. R. T. Ribeiro, F. L. A. Machado, R. L.

- Rodríguez-Suárez, A. Azevedo and S. M. Rezende, “Large inverse spin Hall effect in the antiferromagnetic metal $Ir_{20}Mn_{80}$,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **89**, 140406(R) (2014).
- [13] D. Wei, Y. Niimi, B. Gu, T. Ziman, S. Maekawa and Y. Otani, “The spin Hall effect as a probe of nonlinear spin fluctuations,” *Nature Communications*, **3**, 1058 (2012).
- [14] B. Gu, T. Ziman and S. Maekawa, “Theory of the spin Hall effect and its inverse, in a ferromagnetic metal near the Curie temperature,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **86**, 1 (2012).
- [15] V. Uhlíř, J. A. Arregi and E. E. Fullerton, “Colossal magnetic phase transition asymmetry in mesoscale FeRh stripes,” *Nature Communications*, **7**, 13113 (2016).
- [16] S. Maat, J. U. Thiele and E. E. Fullerton, “Temperature and field hysteresis of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in epitaxial FeRh films,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **72**, 1 (2005).
- [17] G. Shirane, R. Nathans and C. W. Chen, “Magnetic moments and unpaired spin densities in the Fe-Rh alloys,” *Physical Review*, **134**, A1547 (1964).
- [18] G. Shirane, C. W. Chen, P. A. Flinn and R. Nathans, “Hyperfine fields and magnetic moments in the FeRh system,” *Journal of Applied Physics*, **34**, 1044 (1963).
- [19] C. Baldasseroni, C. Bordel, C. Antonakos, A. Scholl, K. H. Stone, J. B. Kortright and F. Hellman, “Temperature-driven growth of antiferromagnetic domains in thin-film FeRh,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, **27**, 256001 (2015).
- [20] M. A. De Vries, M. Loving, A. P. Mihai, L. H. Lewis, D. Heiman and C. H. Marrows, “Hall-effect characterization of the metamagnetic transition in FeRh,” *New Journal of Physics*, **15**, 013008 (2013).
- [21] C. Koenig, “Self-consistent band structure of paramagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic ordered FeRh,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, **12**, 1123 (1982).
- [22] A. J. Heeger, “Pressure dependence of the ferh first-order phase transition,” *Journal of Applied Physics*, **41**, 4751 (1970).
- [23] M. P. Annaorazov, S. a. Nikitin, a. L. Tyurin, K. a. Asatryan and a. K. Dovletov, “Anomalously high entropy change in FeRh alloy,” *Journal of Applied Physics*, **79**, 1689 (1996).
- [24] L. J. Swartzendruber, “The Fe-Rh System,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **5**, 456 (1984).
- [25] R. Barua, F. Jiménez-Villacorta and L. H. Lewis, “Predicting magnetostructural trends in FeRh-based ternary systems,” *Applied Physics Letters*, **103**, 102407 (2013).
- [26] H. Y. Y. Ko, T. Suzuki, N. N. Phuoc and J. Cao, “Fabrication and characterization of FeRh nanoparticles,” *Journal of Applied Physics*, **103**, 1 (2008).
- [27] M. Loving, F. Jimenez-Villacorta, B. Kaeswurm, D. A. Arena, C. H. Marrows and L. H.

-
- Lewis, "Structural evidence for stabilized ferromagnetism in epitaxial FeRh nanoislands," *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46**, 162002 (2013).
- [28] B. E. Warren, *X-ray diffraction*. Addison-Wesley (1969).
- [29] T. Naito, I. Suzuki, M. Itoh and T. Taniyama, "Effect of spin polarized current on magnetic phase transition of ordered FeRh wires," *Journal of Applied Physics*, **109**, 2013 (2011).
- [30] N. Matsuzaki, T. Moriyama, M. Nagata, K.-J. Kim, I. Suzuki, T. Taniyama and T. Ono, "Current induced antiferro ferromagnetic transition in FeRh nanowires," *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 073002 (2015).
- [31] I. Suzuki, T. Naito, M. Itoh and T. Taniyama, "Barkhausen-like antiferromagnetic to ferromagnetic phase transition driven by spin polarized current," *Applied Physics Letters*, **107**, 082408 (2015).
- [32] T. Moriyama, N. Matsuzaki, K.-J. Kim, I. Suzuki, T. Taniyama and T. Ono, "Sequential write-read operations in FeRh antiferromagnetic memory," *Applied Physics Letters*, **107**, 122403 (2015).
- [33] M. Sharma, H. M. Aarbogh, J. U. Thiele, S. Maat, E. E. Fullerton and C. Leighton, "Magnetotransport properties of epitaxial MgO(001)/FeRh films across the antiferromagnet to ferromagnet transition," *Journal of Applied Physics*, **109**, 083913 (2011).
- [34] R. Fan, C. J. Kinane, T. R. Charlton, R. Dorner, M. Ali, M. A. De Vries, R. M. D. Brydson, C. H. Marrows, B. J. Hickey, D. A. Arena, B. K. Tanner, G. Nisbet and S. Langridge, "Ferromagnetism at the interfaces of antiferromagnetic FeRh epilayers," *Physical Review B*, **82**, 184418 (2010).
- [35] X. Marti, I. Fina, C. Frontera, J. Liu, P. Wadley, Q. He, R. J. Paull, J. D. Clarkson, J. Kudrnovský, I. Turek, J. Kuneš, D. Yi, J.-h. Chu, C. T. Nelson, L. You, E. Arenholz, S. Salahuddin, J. Fontcuberta, T. Jungwirth and R. Ramesh, "Room-temperature antiferromagnetic memory resistor," *Nature materials*, **13**, 367 (2014).
- [36] C. Y. Ho, R. W. Powell and P. E. Liley, "Thermal Conductivity of the Elements," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1**, 279 (1972).
- [37] M. P. Annarazov, S. A. Nikitin, A. L. Tyurin, K. A. Asatryan and A. Kh. Dovletov, "Anomalously high entropy change in FeRh alloy," *Journal of Applied Physics*, **79**, 1689 (1996).

謝辞

研究全般にわたる指導をしていただき、素晴らしい研究環境を提供してくださった指導教員の大谷義近教授に、深く感謝申し上げます。研究をスムーズに進められずにいたときもあらゆる面で指導をしてくださり、進むべき方針を指示していただきました。また、海外出張を含め、多様な研究経験を積む機会を与えていただきました。辛殖教授、谷内敏之博士、両角海里君には、磁区観察について多くの議論と実験協力をしていただきました。今後の方針に大きくかかわる知見を多くいただきました。心より感謝申し上げます。木俣基助教には、実験を行なう上で細やかに指導をしていただき、困難な状況にあったときも豊富な経験に基づく的確なアドバイスをいただきました。一色弘成助教には実験上の指導をしていただき、基礎的な議論にも多く付き合ってくださいました。Leeds 大学の Christopher H. Marrows 教授と Rowan C. Temple 博士には、2 か月間研究室に滞在させていただき、薄膜作製実験について全面的に指導していただきました。肥後友也博士には XRD 測定についてご協力いただき、薄膜試料の作製や物性に関して多く助言をいただきました。Prasanta K. Muduli 博士、杉本聡志博士には実験の指導のほか、研究方針についても多く提言していただきました。大谷研究室理研グループの皆様には、実験等で伺うたびに良くしていただきました。金田洋子さん、太田千絵美さんには、事務関連のあらゆる事柄についてサポートしていただきました。大森康智さん、瀧澤誓さん、成田秀樹さんには装置の使用に関して指導していただき、実験結果の解釈についても度々議論していただきました。同期の内田悠介君には研究に関する話から雑談まで付き合ってください、おかげで楽しい生活を送れました。最後に、本学での研究活動を通じてかかわったすべての皆様に感謝申し上げます。

平成二十八年年度修士論文
47-156048: 松本健太

FeRh(Pd)合金における反強磁性－強磁性転移ダイナミクス
の電氣的検出

