

Fe_{0.6}Al_{0.4} 単結晶薄膜の長・短範囲秩序と自発磁化

豊木研太郎^{1,2,3}、北口大悟¹、白土 優^{1,2,3}、中谷亮一^{1,2,3}

(1 大阪大学大学院工学研究科, 2 大阪大学先導的学際研究機構, 3 大阪大学 CSRN)

Spontaneous magnetization and short- and long-range order in single crystalline Fe_{0.6}Al_{0.4} film

Kentaro Toyoki^{1,2,3}, Daigo Kitaguchi¹, Yu Shiratsuchi^{1,2,3}, and Ryoichi Nakatani^{1,2,3}

(1 Grad. Sch. Eng., Osaka Univ. 2 OTRI, Osaka Univ., 3 CSRN, Osaka Univ.)

はじめに

化学規則と磁性の関係は切り離せない関係にあり、その相関に着目した研究が多くなされている。その中でも Fe-Al 系は、卑近な系であること、比較的高い磁歪を示すこともあり、古くから近年まで多くの報告がなされている。特に規則化の影響が大きくなるのは Fe-Al 系は Al 組成が 28at.% 程度以上の領域である。この領域では B2 規則相が安定となる。Fe-Al は B2 規則化に伴い、Curie 温度・自発磁化が急激に低下、さらに格子体積も収縮することが知られている。さらにボールミルや高エネルギーイオン照射と言った手段によって、逆に B2 規則度を低下させることで、自発磁化が増大することも多く報告例がある。この際の格子体積と自発磁化との相関は磁気体積効果として言及される。しかし、ここで一つの疑念点が挙げられる。すなわち、明らかに規則度と自発磁化・格子体積に相関があり、かつ自発磁化と格子体積との関係に関しては文献間に大きな差が無いにも関わらず、規則度と自発磁化との間の関係は文献によって一定しないことである^{1,2)}。したがって、その原因について結晶学的見地から考察することが求められている。そこで、本研究では Fe-Al 合金における化学秩序と磁性の相関を議論することを目的とした。このため、長範囲規則度の異なる単結晶薄膜を作製し、X 線回折を用いて短範囲規則(SRO)に関して評価した。その結果と自発磁化・格子体積との相関に関して評価を行った。

実験方法

薄膜の積層構造は Au (5 nm)/Fe_{0.6}Al_{0.4} (10 nm)/MgO (001)基板とした。規則度を変化させるため異なる製膜温度 T_d の試料作製した。格子定数および B2 長範囲規則度は X 線回折(XRD)法によって決定した。また、SRO の状態を考察するために回折ピークの半値幅、および 111 回折位置のずれを評価した。自発磁化の決定には振動試料型磁力計を用いた。測定はすべて室温で行った。

実験結果

Fig. 1 に SRO の指標の一つである、 hkl 回折ピークの逆格子空間での半値幅 w_{hkl} と T_d の関係を示す。同時に自発磁化より見積もった Fe 原子当たりの磁気モーメント μ_{Fe} を示す。基本反射に対応する w_{002} は製膜温度に対してほぼ一定であった。一方で、超格子反射に対応する w_{001} および μ_{Fe} は $T_d = 300$ から 200 °C に低下させると顕著に増大した。したがって、 μ_{Fe} は w_{001} と高い相関があると言える。 w_{001} , w_{002} の大小関係および、もう一つの SRO の指標である 111 回折位置のずれから、この高 μ_{Fe} となる $T_d \leq 200$ °C の領域は低規則度 B2 相と言うよりも B2 様 SRO を伴う A2 相と言える。したがって、B2 秩序が SRO 様となることが Fe-Al における自発磁化の増大に重要な役割を果たすことがわかった。

参考文献

- 1) A. Hernando *et al.*, Phys. Rev. B, **58**, R11864 (1998).
- 2) E. Menéndez *et al.*, New J. Phys., **10**, 103030 (2008).

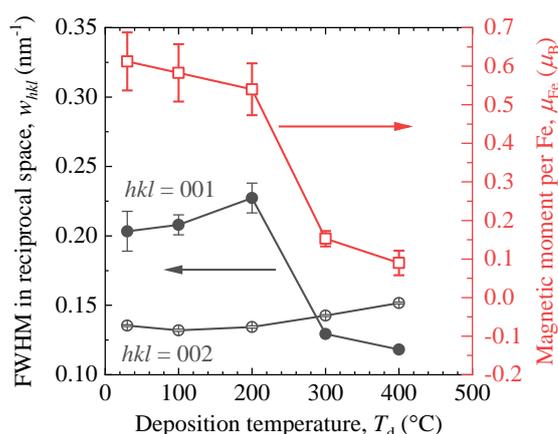


Fig. 1. Deposition temperature dependence of full width half maximum (FWHM) of 001 (closed circle) and 002 (open circle) diffraction peaks (left axis), and magnetic moment per Fe (red open square, right axis).

人工スピナイスにおける磁気結合

久保田均¹、常木澄人¹、薬師寺啓¹、谷口知大¹、田丸慎吾¹、山本竜也¹、杉原敦¹、
松浦稜²、野村光^{2,3,4}、鈴木義茂^{1,2,3}

(¹産総研、²阪大院基礎工、³阪大 CSRN、⁴東北大 SRIS)

Magnetic coupling in artificial spin ice

H. Kubota¹, S. Tsunegi¹, K. Yakushiji¹, T. Taniguchi¹, S. Tamaru¹, T. Yamamoto¹, A.
Sugihara¹, R. Matsuura², H. Nomura^{2,3,4}, Y. Suzuki^{1,2,3}

(AIST¹, Osaka Univ.², CSRN-Osaka³, Tohoku Univ. SRIS⁴)

はじめに

人工スピナイス(ASI)では、一軸磁気異方性を有する強磁性体セルが正方格子やハニカム格子などの2次元配列を作り、セル間隔が小さいため磁氣的相互作用が働く。そのためモノポール励起、相転移など集団的な磁氣的性質を示す^{1,2)}。近年このような性質がマグノニクスや物理レザバー計算の分野で注目され、デバイス応用が検討されている³⁻⁵⁾。デバイス応用のためには、セルの磁気特性、磁気結合について定量的に理解することが重要である。従来、ASIは主に軟磁性パーマロイ薄膜を微細加工によりサブミクロンサイズのパターンに形成して作製され、MFM¹⁾、PEEM⁶⁾などの顕微鏡的手法を用いてその磁化過程が調べられてきた。しかし、このような手法では、セル間の磁気結合の大きさを定量的に評価することは難しい。また、強磁性共鳴スペクトルは結合磁界を含む有効磁界の変化に敏感であるが、磁気結合の定量的評価は十分検討されていない⁷⁾。本研究では、強磁性トンネル接合を用いてASIを作製し、トンネル磁気抵抗効果を用いて各セルの磁化状態を検出しセル間に働く磁気結合を定量的に評価した。

実験方法

下地層/Pt-Mn/Co-Fe/Ru/Co-Fe-B 基合金/MgO/FeB(15 nm)/保護層からなる積層膜をスパッタ成膜し、真空中熱処理(350°C, 1 T)を行った。微細加工プロセスを用いてFeB層までエッチングし、Fig. 1(a-c)に示すようなハニカム格子状のAISを作製し、72セルのうち62セルに上部電極を個別に取り付けた。熱処理中磁界およびトンネル磁気抵抗効果曲線測定磁界は図中水色線で囲むセルの長軸方向に平行に印加した。

実験結果

Fig. 1(a, b)中の水色線で囲んだセルのトンネル磁気抵抗効果をFig. 1(d)に示す。青線(赤線)は周囲の4つのセルの磁化をFig. 1(b)の青矢印(赤矢印)の様に配列させた後に測定した結果である。それぞれ10回掃引した。青線と赤線のスイッチング磁界は平均で27 Oeシフトしている。これは周囲のセルが測定セルに及ぼす漏れ磁界に起因すると考えられる。この結果から隣接する2つのセル間の結合磁界の大きさは、約3.5 Oeと見積られ、セル間に働く磁気結合を定量的に評価することができた。

謝辞 本研究は科研費JP20H05655, 文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業JPMXP1222AT0119, JPMXP1223AT0091の支援を受けた。

参考文献

1) R. F. Wang, et al., Nature 439, 303 (2006). 2) S. H. Skjærvø, et al., Nat. Rev. Phys. 2, 13 (2020). 3) Y.-L. Wang, et al., Science 352, 962 (2016). 4) J. H. Jensen, et al., Proc. The 2018 Conf. Artificial Life, 15 (2018). 5) K. Hon, et al., APEX 14, 033001 (2021). 6) J. C. Gartside, et al., Nat Nanotechnol 17, 460 (2022). 7) A. Farhan, et al., Nat. Phys. 9, 375 (2013). 8) S. Gliga, et al., PRL 110, 11725 (2013).

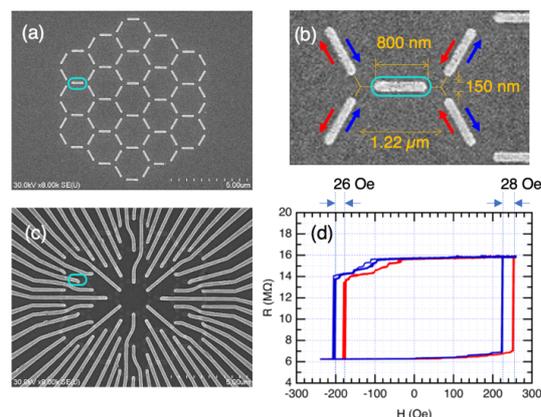


Fig. 1 試料構造およびトンネル磁気抵抗効果曲線. (a)セルのSEM像(ハニカム格子全体)、(b)SEM拡大図および磁化配置模式図、(c)上部電極形状SEM像、(d)水色セルの磁気抵抗効果曲線。

Investigation of structural and magnetic properties of electrodeposited CoPt alloy nanowires for 3D magnetic memory application

Md. Mahmudul Hasan,¹ Tongshuang Huang,² Mikiko Saito,¹ Yota Takamura,² Takayuki Homma^{1,3}

¹Research Organization for Nano and Life Innovation, Waseda University, Shinjuku, Tokyo 162-0041, Japan

²Dept. of Electrical and Electronic Eng., Tokyo Institute of Technology 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan

³Dept. of Applied Chemistry, Waseda University 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555 Japan

Introduction

Three-dimensional (3D) high-density storage memory, like racetrack memory, stores digital bits in a domain wall (DW) series and transfers them through nanowires via current-induced DW motion [1]. High anisotropy material like CoPt alloy is suitable for application in recording media. In this study high aspect ratio, CoPt alloy nanowires were synthesized by the electrodeposition process. Single-layered Co-rich alloy (Co₈₀Pt₂₀) nanowires and multilayered CoPt alloy [(Co₈₀Pt₂₀/Co₃₀Pt₇₀)_n] nanowires had prepared to investigate for the 3D magnetic memory application.

Experimental Procedure

CoPt nanowires were synthesized by potential controlled electrodeposition process using the polycarbonate membrane template (PT). The PT had an average of 100 nm diameter pores with 1% porosity. Using spurring process, one side of the PT was covered with Cu thin layer (400 nm) for the electric connection. The electrodeposition solution contained 0.5 M H₃BO₃, 0.1 M CoSO₄·7H₂O, and 0.0001 M Pt (NH₃)₂(NO₂)₂. The solution pH was adjusted to 5.2 with a rotation of 200 rpm at 40 °C. Three electrode deposition technique was applied using Hokuto Denko electrochemical measurement equipment. Single-layered Co-rich alloy (Co₈₀Pt₂₀) nanowires were prepared by applying -1000 mV vs Ag/AgCl (sat. KCl) as reference electrode with Pt mesh counter electrode. Multilayered nanowires with alternative Co-rich (Co₈₀Pt₂₀) and Pt-rich (Co₃₀Pt₇₀) alloys were prepared by applying -1000 mV and -100 mV vs Ag/AgCl (sat. KCl), respectively.

Result and Discussion

The single-layered Co₈₀Pt₂₀ nanowires with approximately 27 μm in length and 100 nm in diameter are shown in the field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) image (Fig. 1a). The multilayered nanowires with dark (Co₈₀Pt₂₀) and bright layers (Co₃₀Pt₇₀) proved the successful formation of the alternative composition of CoPt alloy (Fig. 2b). Each layer's thickness is approximately 100 nm. Both types of nanowires were formed without any void which is essential for the storage application. The magnetization (M) versus field (H) curves measured with a vibrating sample magnetometer (VSM) was used to check the magnetic anisotropy. The easy axis for both samples was perpendicular to the nanowires, which was opposite to the shape anisotropy, implying that large magnetocrystalline anisotropy exists. However, in CoPt multilayered nanowires (Fig. 2d), the easy axis nearly becomes parallel to the nanowires and coercivity is higher than the single-layered nanowires (Fig. 2c). CoPt multilayered nanowires had magnetic saturation of 1320 emu cm⁻³. Magnetic properties improvement in multilayered CoPt alloy nanowires creates new prospects for memory applications.

Acknowledgement: This work was supported by JST, CREST (Grant Number JPMJCR21C1), Japan.

Reference

(1) Y. M. Hung, T. Li, R. Hisatomi, Y. Shiota, T. Moriyama, and T. Ono, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **45**, 6-11 (2021).

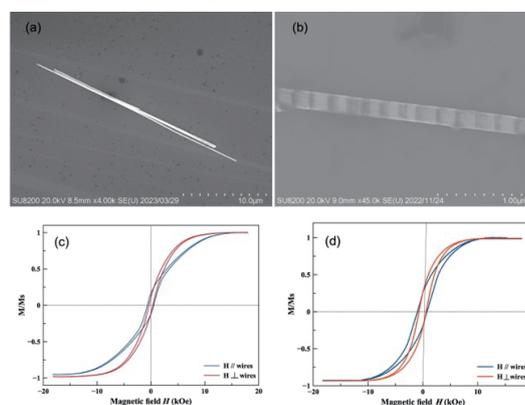


Fig. 1. FE-SEM of (a) Co-rich alloy and (b) CoPt multilayered alloy nanowires. M-H curves for (c) Co-rich alloy and (d) CoPt multilayered alloy nanowires.

電着によって細孔テンプレート中に作製された $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ 合金 ナノ細線の構造と磁気特性の相関説明

大口奈都子¹, 斎藤美紀子², 本間敬之^{2,3}, 小野輝男⁴, 嶋睦宏¹, 山田啓介¹

(¹岐阜大院自,²早大 ナノ・ライフ,³早大 先進理工,⁴京大化研)

Elucidation of correlation between structure and magnetic properties in $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ alloy nanowires
in nanoporous template fabricated by electrodeposition

Natsuko Oguchi¹, Mikiko Saito³, Takayuki Homma^{3,4},
Teruo Ono⁵, Mutsuhiro Shima¹, and Keisuke Yamada¹

(¹Gifu Univ., ²Res. Org. for Nano and Life Innovation, Waseda Univ., ³Dept. of Applied Chemistry,
Waseda Univ., ⁴ICR Kyoto Univ.)

【緒言】 現在、高速動作・高密度・低価格を実現する新しい三次元磁気メモリデバイスの開発が期待されている^[1]。提案されている素子構造は、磁性ナノ細線型で磁壁ピン層と磁区層から形成されており、細線中の磁壁を電流に駆動させることで記録を行う構想である。磁性ナノ細線の材料として適している物質に Co-Pt 合金が挙げられている。Co-Pt 合金は、組成に依存して結晶構造が異なり、それに伴い磁気特性が変化する物質である^[2]。組成を変えた Co-Pt 合金の磁気特性の一つとして、磁気異方性(K_u)が変化する^[3,4]。三次元磁気メモリの磁壁ピン層と磁区層には、Co-Pt 合金の組成に依存した層(小さいまたは大きい K_u 層)を組み合わせることでメモリデバイスが実現できることが計算よりわかっている^[1]。本研究では、三次元磁気メモリを構成する磁性ナノ細線の作製を目指して、初めに、単層構造の Co-Pt 合金ナノ細線を作製し、そのナノ細線の結晶構造、磁気特性、組成比、伝導特性の相関を説明することを目的とした。

【実験方法】 Co-Pt 合金ナノ細線試料は、ポリカーボネート製のテンプレートの細孔に電着法を用いて作製した。各試料の作製条件として電着溶液濃度比と電着電位を変化させた。ナノ細線の結晶構造及び磁気特性を XRD 及び VSM を用いて測定した。単線のナノ細線は、テンプレートをジクロロメタンによって溶解させ、Si 基板上に分散させることで取り出した。試料の微細構造及び組成比は SEM 及び EDX を用いて測定した。

【結果と考察】 Fig. 1(a)には、作製した $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ ナノ細線の SEM 画像を示す。長さが $10.2 \mu\text{m}$ の細線が作製できた。Fig. 1(b)に示す各電着電位による結晶構造の解析結果から、電着電位が -1000 と -900 mV [vs. Ag/AgCl] で作製した細線において、fcc (111) CoPt が高配向した結晶構造が得られた。電着溶液濃度比(Co:Pt=25:2, 25:4 [mM])と電着電位(-1000 mV~ -700 mV [vs. Ag/AgCl])を変化させることで、Fig. 1(c)に示すように組成比の異なる Co-Pt ナノ細線を作製することができた。VSM の結果から高配向結晶が形成されたナノ細線は細線長手方向に容易軸をもつ結果が得られ、結晶構造と磁気特性に相関があることが示された。

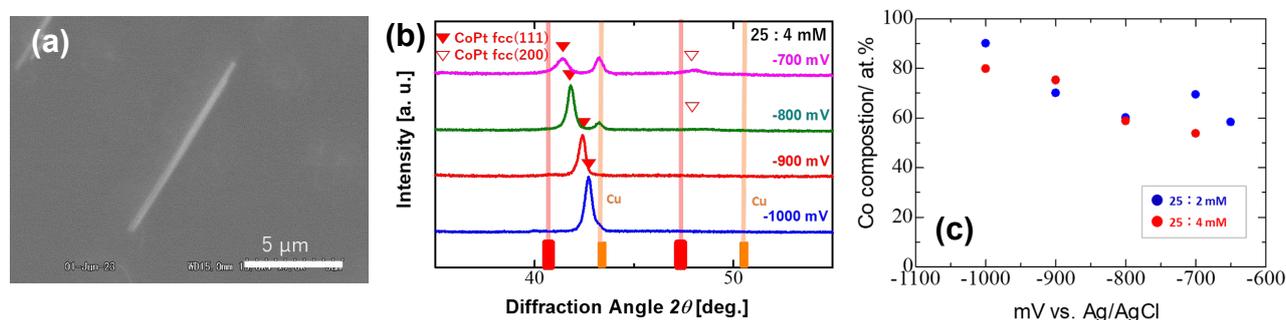


Fig.1 (a) SEM image of $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ nanowire. (b) XRD patterns of Co-Pt alloy nanowires at various the deposition potential. (c) Variation of Co composition as a function of the deposition potential.

参考文献 [1] Y. M. Hung, et. al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **45**, 6–11 (2021). [2] C. Leroux, et. al., *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 2033–2051 (1998). [3] J. Mallet, et. al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 909–914 (2005). [4] L. Liu, et. al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 205002 (2009).

【謝辞】 本研究は、CREST「3次元磁気メモリの開発」の助成を受けて行われた。

Bi₃Fe₅O₁₂ 下地層の導入による Nd_{0.5}Bi_{2.5}Fe₅O₁₂ 薄膜の磁気光学特性の向上

張 健¹, Fatima Zahra Chafi¹, 西川 雅美¹, 河原 正美², 石橋 隆幸¹
(長岡技術科学大学¹, 高純度化学研究所²)

Improvement of magneto-optical properties of Nd_{0.5}Bi_{2.5}Fe₅O₁₂ thin films by adding Bi₃Fe₅O₁₂ underlayer

J. Zhang¹, F. Z. Chafi¹, M. Nishikawa¹, M. Kawahara², T. Ishibashi¹
(Nagaoka Univ. Tech.¹, Kojundo chem. lab.²)

はじめに

Bi 置換希土類鉄ガーネット (RE_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂, RE:希土類元素) は、可視光領域で優れた磁気光学特性を示す材料であるため、光アイソレーターや磁気光学イメージングの磁気転写材料などに用いられている。Bi の組成比が高い試料では磁気光学効果が増大する一方で、Bi の置換量の増加と共に結晶性が低下することが問題となっている。本研究では、希土類サイトを Bi で全置換した Bi₃Fe₅O₁₂ (BIG) 薄膜を下地層として用いる方法を提案し、Nd_{0.5}Bi_{2.5}Fe₅O₁₂ (Bi2.5:NIG) 薄膜の高品質化を試みた。

実験方法

BIG/Bi2.5:NIG 薄膜は有機金属分解(MOD)法を用いて作製した。実験には高純度化学研究所製の MOD 溶液を使用した。MOD 法のプロセスと薄膜の構造を Fig.1 に示す。

高濃度 Bi 置換磁性ガーネット薄膜のエピタキシャル成長のため、MOD 法を用いてガラス基板に Nd₂Bi₁Fe₄Ga₁O₁₂ (buffer)層を作製した。次に、塗布、乾燥、仮焼成までのプロセスを繰り返し、BIG 層と Bi2.5:NIG 層を続けて積層した。そして、最後に結晶化のための熱処理を行った。比較のために、同じ条件で Bi2.5:NIG のみの薄膜も作製した。溶液の塗布 1 回によって得られる薄膜の厚さは約 25 nm である。試料の評価には XRD 測定、Faraday スペクトル測定および分析透過電子顕微鏡(TEM-EDS)観察を行った。さらに、反射膜として約 120 nm 厚の銀膜を表面に蒸着した BIG/Bi2.5:NIG 薄膜の Kerr 回転角スペクトルについて、測定結果と仮想光学定数法による計算結果を比較した。

実験結果

Fig.2 に BIG/Bi2.5:NIG と Bi2.5:NIG の試料の XRD パターンを示す。いずれの場合も、多結晶のガーネット構造を有する事が確認された。これら二つの試料を比較すると、BIG/Bi2.5:NIG の方は半値幅が狭く、結晶性が良いことがわかる。Fig.3 に、これらの試料の Faraday 回転角スペクトルを示す。いずれも Bi 置換磁性ガーネット特有のスペクトル形状を示し、520 nm 付近において、それぞれ、-5.6 度と -3.6 度の Faraday 回転角が得られた。以上の結果から、下地層として BIG を挿入することにより、磁気光学効果が大幅に改善されることがわかった。仮想光学定数法による Kerr スペクトルの解析から、この磁気光学効果の増大現象は、Bi2.5:NIG 薄膜の複素屈折率の増大が原因であると考えられる。

謝辞

TEM-EDS の測定は、山口大学総合科学実験センター常盤分室の協力により行った。

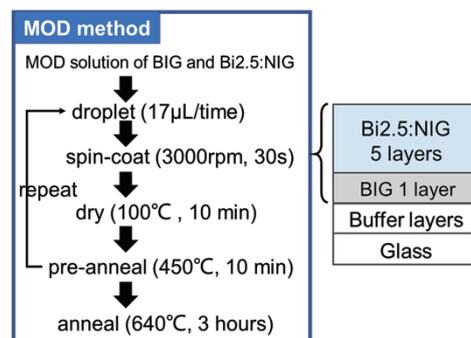


Fig.1 Schematic of MOD method and BIG/Bi2.5:NIG structure on a glass substrate.

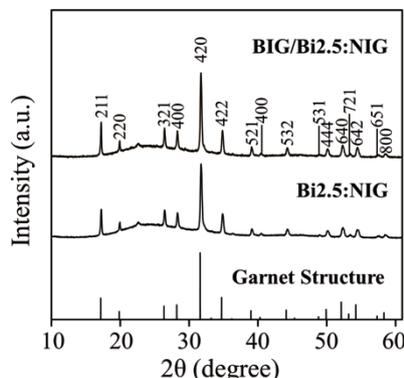


Fig.2 XRD patterns of BIG/Bi2.5:NIG and Bi2.5:NIG films.

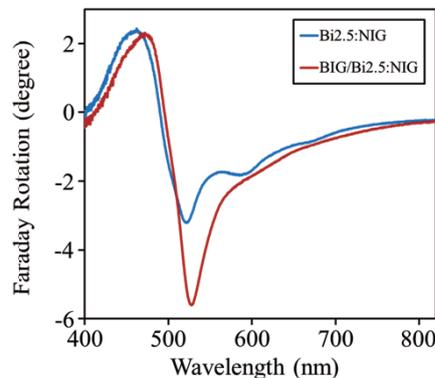


Fig.3 Faraday spectra of BIG/Bi2.5:NIG and Bi2.5:NIG films.

MgO 薄膜の RF 高速スパッタリングのための ヒータ援用加熱カソードの開発

○山田 航太^{a)}, 宮崎 大輝^{a)}, 加藤 絢^{b)}, 廣川 祐生^{a)}, Seong-Jae Jeon^{a)}, 清水 章弘^{a)},
鈴木 浩明^{c)}, 大泉 武司^{c)}, 田河 育也^{b)}, 日向 慎太郎^{a)}, 小川 智之^{a)}, 斉藤 伸^{a)}
(^{a)}東北大学, ^{b)}東北工業大学, ^{c)}アリオス)

Development of heater-assisted hot cathode for RF high-speed sputtering of MgO thin films
○Kota Yamada^{a)}, Daiki Miyazaki^{a)}, Aya Kato^{b)}, Yuki Hirokawa^{a)}, Seong-Jae Jeon^{a)},
Akihiro Shimizu^{a)}, Hiroaki Suzuki^{c)}, Takeshi Ohizumi^{c)}, Ikuya Tagawa^{b)}, Shintaro Hinata^{a)},
Tomoyuki Ogawa^{a)}, and Shin Saito^{a)}
(^{a)}Tohoku Univ. , ^{b)}Tohoku Institute of Technology Univ. , ^{c)}Arios Inc.)

はじめに 酸化物や窒化物絶縁体薄膜の形成は、半導体メモリ、磁気記録・スピントロニクスデバイス等の先端電子デバイスを実現する上で必須な基盤技術である。特に高い耐熱性、熱伝導特性、電気絶縁性、2次電子放出能を有する MgO はその特長を活かして様々なデバイスで重要な機能を担っている。MgO の成膜技術としては、高密度・高密着性の観点から RF マグネトロンスパッタリング法が好適であり、成膜速度を一般の金属材料程度まで高速化することが実用上期待されている。MgO 薄膜の高速成膜方法としては、カソード水冷による冷却を抑制してターゲット素材を高温化するホットカソード法¹⁾が知られている。この手法は RF 電源からの投入電力の増加による Ar⁺イオン衝撃の増加によりターゲット素材を昇温させるものであるが、投入電力の増加には機構上の限界がある。そこで今回我々は、従来冷却する仕様となっているターゲット素材を RF 放電に依らずに高温化できる新たなカソードを開発したので報告する。

実験結果 まず従来のホットカソードスパッタ法の概要を説明する。Fig. 1 に MgO ターゲットを RF 放電させた際の投入電力のタイムチャートを示す。タイムチャートの上側にはプラズマの発光状態、下側にはその投入電力でプラズマ放電を停止した直後のターゲット表面の赤熱状態を付した。ターゲットの赤熱強度は投入電力増大にともなって強くなっている。プラズマ発光は、投入電力増大にともない Ar に起因する薄い赤紫色から Mg に起因する緑色へと変化している。すなわち MgO ターゲット素材の高温化により成膜速度が著しく向上していることが伺える。高温化効果をさらに向上させるために、我々はカソード内にヒータを導入しターゲット素材を加熱することを考案した。技術的な課題はカソード部材の高温耐性向上ならびに RF 放電とヒータ加熱との両立である。Fig. 2 に実際に設計したヒータ援用加熱カソードの模式図を示す。耐熱性の向上には低熱膨張材を使用することが有効であり、導電性の要否を勘案してカーボンや石英、窒化ホウ素製の部材を採用した。RF 放電とヒータ加熱との両立のためにはヒータ回路への RF 重畳の抑制が肝要であり、ヒータ給電線に 13.56 MHz の電圧入力を 29 dB 減衰させる低域通過型フィルタを設置した。その他セルフバイアスによりもたらされる電極極性を安定化させるためカソード金属表面の絶縁被覆や dc 負バイアス印加等を実施し、最終的に開発したカソードにて 130 mm^φMgO ターゲットの平均表面温度 550 °C (ヒータ電流: 20 A)を実現した。さらにそのターゲットに RF 電力を 1000 W 投入し基板ターゲット間距離を 35 mm とした際に、中心部 80 mm^φの平均成膜速度 1.54 nm/s を達成した。

参考文献 1) M. Terauchi et al., *J. SID*, 16/12, 1995, (2008).

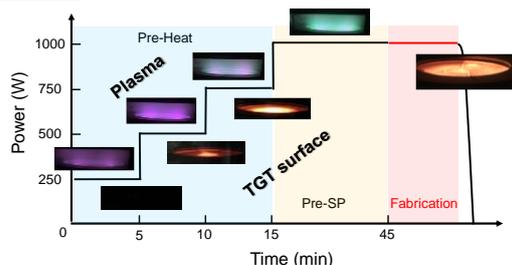


Fig. 1 Process flow of hot cathode RF sputtering. Photos are plasma discharge and red heat on the target surface.

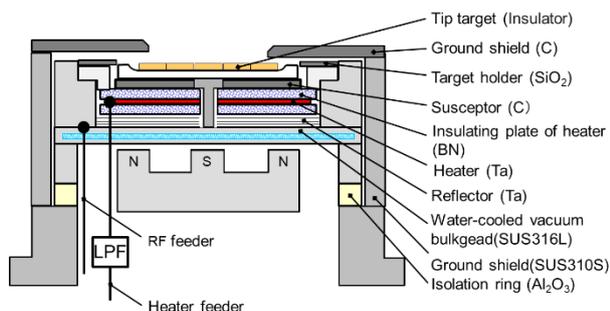


Fig. 2 Schematic of heater-assisted hot cathode.

高飽和磁化・垂直磁化 BiFeO₃ 系強磁性・強誘電薄膜材料の探索 — 磁気特性に及ぼす Fe サイトの Co, Ni 置換効果 —

鈴木悠太, 尾関拓海, 江川元太, 吉村哲

(秋田大)

Development of BiFeO₃ based multiferroic thin film materials with large saturation magnetization and perpendicular magnetic anisotropy – Effect of Co and/or Ni substitution against Fe on magnetic properties –

Y. Suzuki, T. Ozeki, G. Egawa, S. Yoshimura

(Akita Univ.)

はじめに 室温で反強磁性・強誘電性を有する BiFeO₃ の Bi³⁺や Fe³⁺を、適切な価数を有する元素で置換することで、強磁性が発現することが既に報告されている。我々は、反応性パルス DC スパッタリング法を用いて作製した(Bi,La)(Fe_{1-y}Co_y)O₃ 薄膜において y=0.28 で最大 78 emu/cm³ の比較的高い飽和磁化、垂直磁気異方性の大きさを示す指標の 1 つである、薄膜面垂直方向の保磁力(H_c(⊥))の値を薄膜面内方向の保磁力(H_c(//))の値で割った(H_c(⊥)/H_c(//))値が 1.6 を報告した¹⁾。更なる磁気特性の改善を求めて本研究では、(Bi,La)(Fe,M)O₃(M=Co and/or Ni)薄膜における、Fe に対する置換元素および置換量が磁気・誘電特性に及ぼす影響を検討した。

方法 (Bi,La)(Fe,M)O₃ (M=Co, Ni, (Co, Ni)) (BLFCO) (BLFNO) (BLFCNO) 薄膜(膜厚 200 nm)を反応性パルス DC スパッタリング法によって成膜した。熱酸化膜付き Si 基板上に Ta(5 nm)/Pt(100 nm)を下地層として成膜した。このとき Ta 層は DC 電源を用いて室温で、Pt 層は RF 電源を用いて 400°Cで、BLFCO, BLFNO もしくは BLFCNO 層はパルス DC 電源を用いて 695°Cで、それぞれ成膜を行った。Pt および BLFCO, BLFNO もしくは BLFCNO 薄膜を成膜する際、結晶性の向上を図るため、VHF プラズマを照射した。スパッタリングターゲットには、La-Fe-(Co and/or Ni)-O 粉末, Fe 粉末, (Co and/or Ni)粉末を焼結させて作製した導電性ターゲットに Bi シートと(Co and/or Ni)シートを配置したものを用いた。反応性パルス DC スパッタリング法におけるパルス条件として、周波数 100 kHz, 電力 150 W, ON : OFF 比を 3 : 2 の一定値とした。組成評価はエネルギー分散型 X 線分光器(EDS)により、磁気測定は振動試料型磁力計(VSM)により、結晶構造については X 線回折装置(XRD)により、誘電特性は強誘電テスターにより、それぞれ評価を行った。

結果 Fig.1 に、BLFCO, BLFNO 薄膜の(H_c(⊥)/H_c(//))における Fe に対する Co もしくは Ni 置換量依存性を示す。ここでは、いずれの薄膜においても Bi に対する La 置換量を 40~60 at%程度のもを掲載した。BLFCO 薄膜では、前述の通り(H_c(⊥)/H_c(//))は Co 置換量の増加に伴い増大し、Co 置換量 28 at%において最大値 1.6 が得られている。BLFNO 薄膜では、(H_c(⊥)/H_c(//))も Ni 置換量の増加に伴い増大するが、その変化は大きく Ni 置換量 30 at%において最大値 4.1 が得られた。いずれの薄膜においても、Co, Ni 置換量を増大させることで垂直磁気異方性が発現することが示唆され、特に BLFNO 薄膜についてはその傾向が顕著であった。また、XRD の結果から BLFCO(111), BLFNO(111)のピークしか観測されないため、配向や結晶構造が変化した事による磁気特性の変化ではなく、それぞれの元素(La, Co, Ni)を置換した事により磁気特性に変化が起きていると言える。Fig.2 に BLFC28O, BLFN30O 薄膜の磁化温度曲線(M-T 曲線)を示す。10 kOe の磁界を薄膜面垂直方向に印加し、温度は室温(20°C)から 500°Cまで変化させた。BLFNO, BLFCO それぞれの薄膜の M-T 曲線から dM/dT の温度依存性のグラフを作成し、そのマイナスの値が最も大きい時の温度をキュリー温度(T_c)とした。T_cは、BLFCO 薄膜は 420°Cであるのに対し、BLFNO 薄膜は 470°C以上であった。これより、Ni 置換の方が T_cの増大に効果が大きいことが判った。当日の学術講演会では、BLFCO, BLFNO 薄膜の他の磁気・誘電特性、Co と Ni を共置換した BLFCNO 薄膜の磁気特性についても述べる予定である。

参考文献 1) T. Ozeki, D. Yamamoto, G. Egawa, and S. Yoshimura, *Journal of the Magnetism Society of Japan*, **46**, 64-69 (2022)

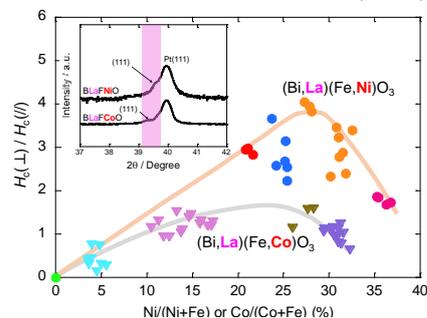


Fig.1 Dependence of $H_c(\perp)/H_c(\parallel)$ on Co or Ni concentration of BLFCO or BLFNO films and XRD patterns of BLFCO and BLFNO thin films.

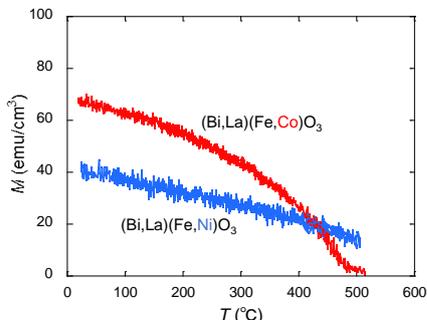


Fig.2 Temperature dependence of saturation magnetization of BLFCO and BLFNO thin films.

BiFeO₃系強磁性・強誘電薄膜の磁気デバイス応用に向けた低ダメージなリアクティブイオンエッチング条件の検討

Soumyaranjan Ratha, 江川元太, [○]吉村 哲

(秋田大)

Optimizing the Reactive Ion Etching Conditions with Minimal Damage for High Functional Magnetic Nano Device Application in BiFeO₃-based Multiferroic Thin Films

Soumyaranjan Ratha, Genta Egawa, [○]Satoru Yoshimura

(Akita Univ.)

はじめに 強磁性・強誘電材料は、電場(E)もしくは磁場(H)による磁化(M)および電気分極(P)の方向制御が可能とされていることから、電界駆動型の低消費電力な次世代電子デバイス用材料の1つとして期待されている。強磁性・強誘電薄膜を高性能磁気デバイスに応用するためには、大きな飽和磁化(M_s)、大きな垂直磁気異方性(K_u) (もしくは1より十分に大きな、垂直保磁力($H_{c\perp}$)/面内保磁力($H_{c\parallel}$)), 大きな磁気 Kerr 回転角(θ_k), 小さな反転磁界もしくは保磁力, などの高い機能性が求められる。著者らは近年, (Bi,Nd)(Fe,Co)O₃ 薄膜や (Bi,Eu)(Fe,Co)O₃ 薄膜において 140 emu/cm³ の高い M_s , (Bi,La)(Fe,Ni)O₃ 薄膜において 4.1 の高い $H_{c\perp} / H_{c\parallel}$, (Bi,La)(Fe,Co)O₃ 薄膜において 0.67° の高い θ_k , (Bi,Eu)(Fe,Co)O₃ 薄膜において 0.8 kOe の低い $H_{c\perp}$ および $H_{c\parallel}$, などを報告している¹。また (Bi,La)(Fe,Co)O₃ 薄膜を用いて, 局所電界印加によりその部分の磁化反転にも成功し, デバイス駆動の検証も行っている²。しかしながら, これらの薄膜のデバイス実装を実現するためには, 薄膜を微細素子加工する必要があるものの, BiFeO₃系薄膜のエッチングによるダメージの有無およびそれによる特性変化の有無, などの検討が全く行われていない。BiFeO₃系材料は, 結晶構造や組成や薄膜内酸素含有量の変化により特性が簡単に劣化するため, エッチングにより薄膜にダメージが入らないようにする検討が必要不可欠である。本研究では, Ar イオンミリングなどの物理的な手法よりもイオン衝撃が一般に小さいリアクティブイオンエッチング (RIE) に着目し, それに用いるガス種, ガス圧, 電力などを変化させ, それらがエッチングレートや薄膜の特性の変化に及ぼす影響について検討した。

方法 (Bi_{0.5}Eu_{0.5})(Fe_{0.75}Co_{0.25})O₃ (BEFCO) 薄膜 (膜厚 200 nm) を, 反応性パルス DC スパッタリング法 (周波数: 100 kHz, 電力: 150 W, デューティー比: 3:2) を用いて, 熱酸化膜付き Si 基板/Ta(5 nm)/Pt(100 nm)下地層上に成膜した。積層膜は Table.1 に示す条件で RIE を施した。磁気測定はマイクロ磁気 Kerr 効果測定装置により, 表面微細構造評価は原子間力顕微鏡(AFM)および磁気力顕微鏡(MFM)を用いた。

結果 Table 1 に, RIE の各条件およびその時のエッチングレートを示す。SF₆ ガスを使用した場合のエッチングレートは極めて低く, CHF₃ ガスを使用した場合はガス圧を低く電力を高くした場合に比較的高いエッチングレートが得られた。そこで, 1.0 nm/min 以上の値が得られた条件 2 と 5 において, 薄膜の磁気特性に及ぼす影響を調べた。Figure 1 に, 磁気 Kerr 効果測定装置により測定した, エッチングされていないドットを中心からエッチングされた領域に偏光レーザー位置を移動した時の局所保磁力の変化を示す。酸素を混合しない条件 5 でエッチングされた領域の保磁力が大きくなっており, 別途評価した表面凹凸・磁区サイズは平坦化・粗大化していることも確認された。薄膜から酸素が抜けたことによるピン止めサイトの形成や結晶構造の変化が起こったと思われる。

参考文献 1) S. Ratha et al., J. Soc. Mat. Eng. Res., 57, 0902B7 (2018) 2) M. Kuppan et al., Scientific Reports, 11, 11118 (2021)

Table 1 Etching conditions and etching rates in (Bi,Eu)(Fe,Co)O₃ thin films with various etching gases and process parameters.

Cond. No.	Etching gas	Flow rate (SCCM)	Pressure (Pa)	Power (W)	Etching rate (nm/min)
1	SF ₆ /O ₂	50 / 5	4	100	~ 0.0003
2	CHF ₃ /O ₂	50 / 5	4	100	~ 1.0
3	CHF ₃ /O ₂	50 / 5	10	100	~ 0.30
4	CHF ₃	20	1	50	~ 0.62
5	CHF ₃	20	1	100	~ 1.5

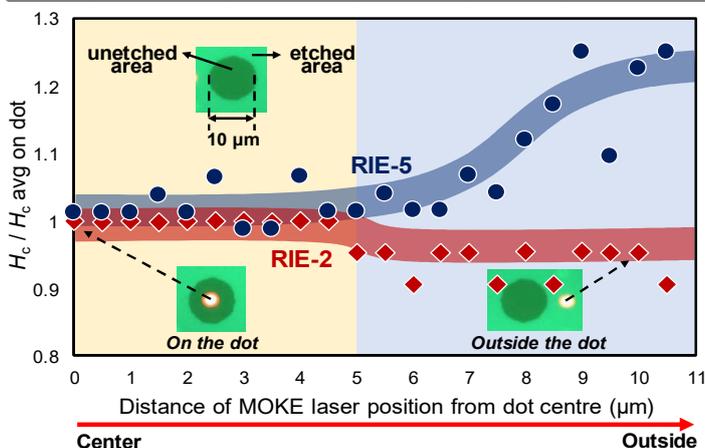


Figure 1 Comparison of coercivity change between etched area and unetched area of (Bi,Eu)(Fe,Co)O₃ thin films in RIE cond 2 and 5.

反応性 MBE と固相エピタキシーによる $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 薄膜の作製および物性評価

大石舜士¹、横倉聖也¹、島田敏宏¹、長浜太郎²
(¹北海道大学、²山口大学)

Fabrication and characterization of $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ thin film by reactive MBE and solid phase epitaxy

S.Oishi¹, S.Yokokura¹, T.Shimada¹, T.Nagahama²
(¹Hokkaido Univ., ²Yamaguchi Univ.)

緒言

パイロクロア構造をとるイリジウム酸化物 $R_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (R は希土類イオンまたは Y イオン) は、スピン軌道相互作用とクーロン相互作用が同程度の大きさであることから、ワイル半金属状態や強相関トポロジカル絶縁体状態などの出現が予測されている。 $R = \text{Pr}$ では、比較的低温まで金属的な挙動を示し、ワイル半金属状態の出現が報告^{1,2}され、デバイス応用が期待される。これまで、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (PIO) の高品質な薄膜の作製は難しく bulk 試料の報告例が多かった。薄膜の作製には高温でのアニールが必要であるが、Ir は高温で揮発しやすいため in-situ での成長が難しい。そこで、Ir の揮発を防ぐためにアモルファスの PIO 薄膜を作製し、その後大気圧アニールをすることで、エピタキシャル成長した PIO 薄膜を得る先行研究^{1,2}がいくつか報告されている。本研究では、反応性分子線エピタキシー(MBE)を用いることで高品質な PIO 薄膜を作製し、その物性を評価することを目的としている。

実験方法

本実験では反応性 MBE により PIO 薄膜の作製を行った。まず、PIO をアモルファスで蒸着し、いくつかの方法で大気圧アニールを行った。膜構成は YSZ (111)/PIO である。構造解析には X 線回折法 (XRD)、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線光電子分光法 (XPS)、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。物性評価には磁気伝導特性の測定を行った。

結果・考察

構造解析結果から PIO がエピタキシャル成長していることを確認した。作製した薄膜は、抵抗の温度依存性が金属的なふるまいから半導体的なものに変化した。これは PIO でよくみられるものである。

Fig.1 には PIO の異常ホール効果 (AHE) の測定結果を示す。Fig.1 からわかるように非線形のホール効果を示した。PIO は低温まで磁化曲線にヒステリシスループの兆候が見られないことが知られている¹。本実験で作製した薄膜はゼロ磁場で有限の値を持ち、自発的ホール効果と呼ばれる特性を示した可能性がある。これは PIO がワイル半金属であることを示唆している。

Fig.2 には磁場と電流が平行の時の磁気抵抗効果 (MR) の測定結果を示す。作製した薄膜は低温でヒステリシスのない負の MR を観測した。この負の MR はワイル半金属由来のカイラル異常によるものだと考えられ、磁気伝導特性の測定結果から MBE での PIO 薄膜の作製に成功したといえる。

参考文献

¹T. Ohtsuki, *et al.*, *Appl. Phys.* 127, (2020)., ²Y. Li, *et al.*, *Adv. Mater.* 33, (2021).

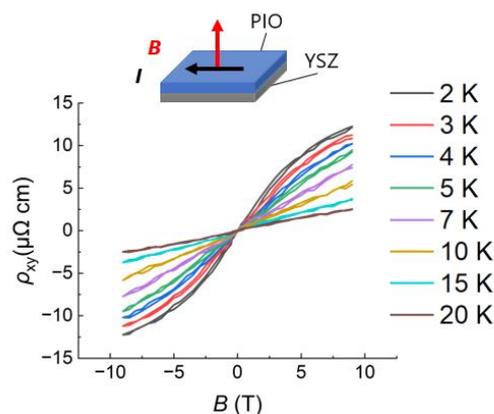


Fig.1 Temperature dependent AHE measured from PIO thin film

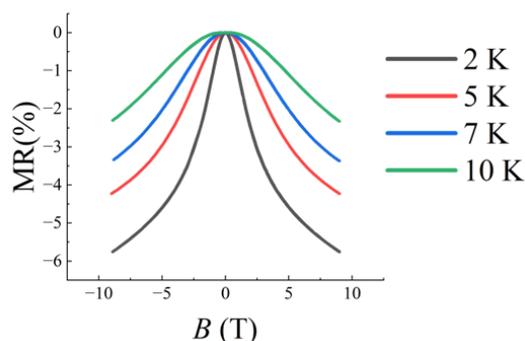


Fig. 2 Temperature dependence of the MR at $B // I$

反強磁性 Cr₂O₃ 薄膜の有限サイズ効果と次元クロスオーバー

鮫島 寛生¹, 氏本 翔¹, 堤 朗¹, 豊木 研太郎^{1,2,3}, 中谷 亮一^{1,2,3}, 白土 優^{1,2,3}
(1 大阪大学大学院工学研究科, 2 大阪大学先導的学際研究機構, 3 大阪大学 CSRN)

Finite size effect and dimensional crossover in antiferromagnetic epitaxial Cr₂O₃ thin films

Hiroki Sameshima¹, Kakeru Ujimoto¹, Rou Tsutsumi¹, Kentaro Toyoki^{1,2,3},
Ryoichi Nakatani^{1,2,3}, and Yu Shiratsuchi^{1,2,3}

(1 Grad. Sch. Eng., Osaka Univ. 2 OTRI, Osaka Univ., 3 CSRN, Osaka Univ.)

はじめに 磁性薄膜においては、有限サイズ効果による磁気相転移温度の変化[1]や次元クロスオーバー[2]が報告されている。従来、これらの現象は強磁性超薄膜で多く報告されており、反強磁性薄膜においてはほとんど報告されていない。これは、反強磁性薄膜が正味の磁化を持たないため、磁気相転移温度の検出が困難であることが一因である。我々は、異常ホール効果を用いて反強磁性材料 Cr₂O₃ のネール温度を検出できることを示し、膜厚 10 nm でのネール温度と臨界指数などを報告してきた[3]。本研究では、Cr₂O₃ 超薄膜におけるネール温度と臨界指数の Cr₂O₃ 膜厚依存性について報告する。

実験方法 DC マグネトロンスパッタリング法を用いて、Pt(2 nm)/Cr₂O₃/α-Al₂O₃(0001)薄膜、及び、Pt(2 nm)/Cr₂O₃/Pt(20 nm)/α-Al₂O₃(0001)薄膜を製膜した。Cr₂O₃ 膜厚は、4.0~190 nm とした。構造評価には、反射高速電子回折法と X 線回折法を用いた。作製した薄膜をフォトリソグラフィ法及び Ar イオンミリング法を用いて、幅 5 μm 長さ 25 μm のホール素子に微細加工した。ネール温度と臨界指数を決定するために、残留ホール伝導度の温度依存性を測定した。測定方法の詳細は我々の既報[3]を参照されたい。

実験結果 図 1(a)に臨界指数の Cr₂O₃ 膜厚依存性を示す。40 nm 以上で臨界指数は約 0.325 となり、これは 3 次元 Ising モデルに対する値とほぼ一致する。一方、15 nm 以下では、臨界指数は 0.25~0.125 に減少しており、これは 2 次元 Ising モデル、あるいは 2 次元 XY モデルに相当する値である。すなわち、約 15 nm で次元クロスオーバーが生じる。この膜厚は、強磁性薄膜[2]と比較すると約 10 倍厚い。図 1(b)に、ネール温度の Cr₂O₃ 膜厚依存性を示す。膜厚の低下に伴い、ネール温度が低下しており、有限サイズ効果が生じていることが分かる。図中の実線は、以下に示す有限サイズ効果のスケールリング式である。

$$[T_N(\infty) - T_N(t_{\text{Cr}_2\text{O}_3})]/T_N(t_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = (t_{\text{Cr}_2\text{O}_3}/t_0)^{-\lambda}$$

λ 及び t_0 はシフト指数及びスピン相関長を表す。上式で実験値をフィッティングすることで、 $\lambda = 1.5$ 及び $t_0 = 3.0$ nm と見積もられた。これらの値を強磁性薄膜 [1]と比較すると、 λ の値はほぼ同等であるが、 t_0 の値は数倍大きいことが分かった。これは、Cr³⁺ スピン同士の長距離相互作用に起因すると考えられる。当日はネール温度と臨界指数の詳細な決定方法や歪みとネール温度の関係についても議論する。

参考文献

- [1]. F. Huang *et al.*, “Finite-size scaling behavior of ferromagnetic thin films”, *J. Appl. Phys.* 73, 6760 (1993). [2]. Y. Li and K. Baberschke, “Dimensional crossover in ultrathin Ni(111) films on W(110)”, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1208 (1992). [3]. X. Wang, Y. Shiratsuchi *et al.*, “Increase of Néel temperature of magnetoelectric Cr₂O₃ thin film by epitaxial lattice matching”, *Appl. Phys. Lett.* 121, 182404 (2022).

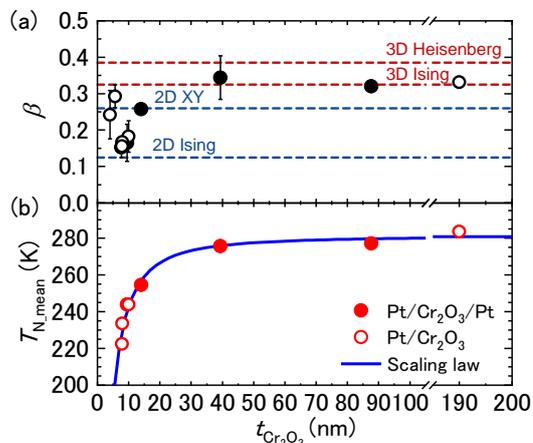


図 1 (a) 臨界指数の膜厚依存性, (b) ネール温度の膜厚依存性

Pt/Cr₂O₃/Ir 3層膜における反強磁性スピン反転の電界変調

氏本 翔¹, 鮫島寛生¹, 豊木研太郎^{1,2,3}, 中谷亮一^{1,2,3}, 白土 優^{1,2,3}

(1 大阪大学大学院工学研究科, 2 大阪大学先導的学際研究機構, 3 大阪大学 CSRN)

Electric-field modulation of antiferromagnetic spin reversal field in Pt/Cr₂O₃/Ir trilayer

Kakeru Ujimoto¹, H. Sameshima¹, K. Toyoki^{1,2,3}, R. Nakatani^{1,2,3}, and Y. Shiratsuchi^{1,2,3}

(1 Grad. Sch. Eng., Osaka Univ. 2 OTRI, Osaka Univ., 3 CSRN, Osaka Univ.)

はじめに 反強磁性材料は、超高密度磁気記録やテラヘルツ素子等の新規スピントロニクスデバイスの基盤材料として期待されている。一方、反強磁性体は自発磁化を示さないことから、磁気モーメントの検出・制御方法が課題である。我々は、反強磁性材料として、電気磁気効果を示す Cr₂O₃ を用いて、界面反強磁性スピンの検出・制御を進めており、これまでに、Pt/Cr₂O₃/Pt 積層膜においてゲート電圧を印加することで界面スピンの反転磁場の変調することを示してきた [1]。この効果は、Cr₂O₃ 層と非磁性重金属層の界面格子整合・界面電場の影響を強く受けるため、層構造の対称性、非磁性材料の選択が重要となることが予測される。本研究では、バッファ層として Ir を用いた Pt/Cr₂O₃/Ir 積層膜に対して、ゲート電圧による界面スピン反転磁場の変調について検討し、Pt/Cr₂O₃/Pt 積層膜と比較することで、非磁性重金属材料の影響について検討した。

実験方法 試料として、Pt(2 nm)/Cr₂O₃(10, 15 nm)/Ir(20 nm)/α-Al₂O₃(0001)subs.を用いた。試料作製には、DC マグネトロンスパッタリング法を用いた。X線回折法、反射高速電子線回折法を用いて、作製した薄膜の結晶構造・界面平坦性を評価した。ゲート電圧を印加可能なホール素子を作製し、異常ホール効果測定を行った。ホール効果測定時の印加磁場は、面直方向、最高印加磁場を±9 T とした。

実験結果 Fig. 1 に、Pt/Cr₂O₃(10 nm)/Ir 薄膜のホール効果曲線を示す。磁場に対して明確なヒステリシスを示す。また、残留磁化比が 1 であることから、試料が垂直磁気異方性を持つことが分かる。この結果は、Pt/Cr₂O₃/Pt 積層膜と同様に、Pt/Cr₂O₃/Ir 積層膜においても、等温での界面スピン反転が可能であることを示す。また、挿入図に示すように、Cr₂O₃ 層に対する I - V 曲線は非線形となり、電気伝導率が $\sigma < 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ となることから、Ir 上の Cr₂O₃ 薄膜も 10 nm まで薄くしても高い絶縁性を保つことが分かった。

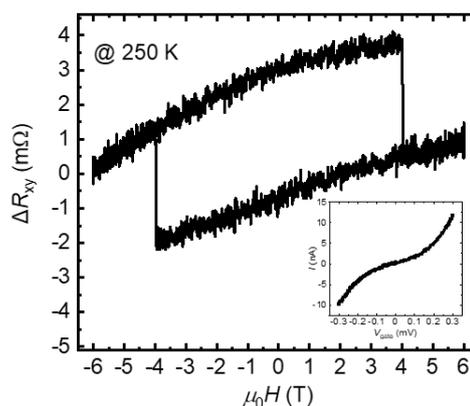


Fig.1 Pt/Cr₂O₃(10 nm)/Ir 3層膜に対するホール効果曲線、および、 I - V 曲線

参考文献 [1] K. Ujimoto, Y. Shiratsuchi *et al.*, INTERMAG2023, BOB-08.

単結晶 Co/Ru/Co 人工反強磁性体/PMN-PT の電界効果

久田優一*, 小森祥央*, 井村敬一郎**, 谷山智康*

(* 名大理, ** 名大教養)

Electric field effects on single crystal Co/Ru/Co synthetic antiferromagnets/PMN-PT

*Y. Hisada, *S. Komori, **K. Imura, *T. Taniyama

(* Dept. Phys., Nagoya Univ., ** ILAS, Nagoya Univ.)

はじめに

Co と Ru からなる人工反強磁性体 (SAF) は、Co 層間に働く反強磁性的層間磁気結合に起因する興味深い磁気特性のために広く研究されている構造系の一つである。最近、我々は、この Co/Ru/Co SAF と強誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) とのヘテロ構造系において、電界印加による SAF の磁気異方性の変化の振る舞いが Co 層間に働く層間磁気結合の強さに大きく依存することを見出した¹⁾。その物理的起源の解明には、Co/Ru 多層膜の結晶性を向上させることがカギとなるが、Co と Ru の格子ミスマッチ度は 8% 程度と大きく、単結晶で成長させた報告例は少ない²⁾。今回、我々は、SAF への電界効果のより詳細な起源を明らかにするため、強誘電体 PMN-PT 上に成長させた単結晶 Co/Ru/Co SAF の磁気電界効果について報告する。

実験結果

強誘電体 PMN-PT と同じペロブスカイト構造を有し、同程度の格子定数を持つ SrTiO_3 (011) (STO) 基板上に、Ru (3 nm)/Co (4 nm)/Ru (0.8 nm)/Co (3 nm)/Ru (5 nm) を、分子線エピタキシー法を用いて作製した。成膜温度は、第 1 層 Ru では 600 °C、残りの Ru/Co/Ru/Co 層では T_s °C (RT, 120 °C, 300 °C) とした。また、作製した試料の磁気特性を振動試料型磁力計により評価した。図 1(a)に、作製した SAF の膜構成の模式図を、(b)-(d)に、温度 T_s で成膜した第 4 層目の Co (4 nm) を成長した直後の RHEED 像を、(e)-(f)に対応する磁化の面内磁場依存性 (M - H 曲線) をそれぞれ示す。RHEED 像から、Co と Ru の格子ミスマッチ度が 8% にも関わらず、各 T_s に対して Co/Ru がエピタキシャル成長していることが確認できる。一方、 M - H 曲線から、 T_s の上昇に伴い、残留磁化及び保磁力が増大することがわかる。これは、 T_s の上昇に伴う Co/Ru 界面での原子拡散等により、Co 層間に働く反強磁性的層間磁気結合が弱くなることを示唆している。以上の結果から、 $T_s = \text{RT}$ の条件下で、STO(011) 上に良質な単結晶 Co/Ru/Co SAF の作製が可能であることが確認できた。講演では、上記の最適化条件を基に、PMN-PT 上にエピタキシャル成長させた Co/Ru/Co SAF における電界効果についての結果について詳細に議論する。本研究の一部は、JST CREST JPMJCR18J1, JST FOREST JPMJFR212V, JSPS 科研費 JP21H04614 の支援を受けたものです。

参考文献

1) Y. Hisada, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **122**, 222402 (2023). 2) K. Ounadjela, *et al.*, *Phys. Rev. B* **45**, 7768 (1992).

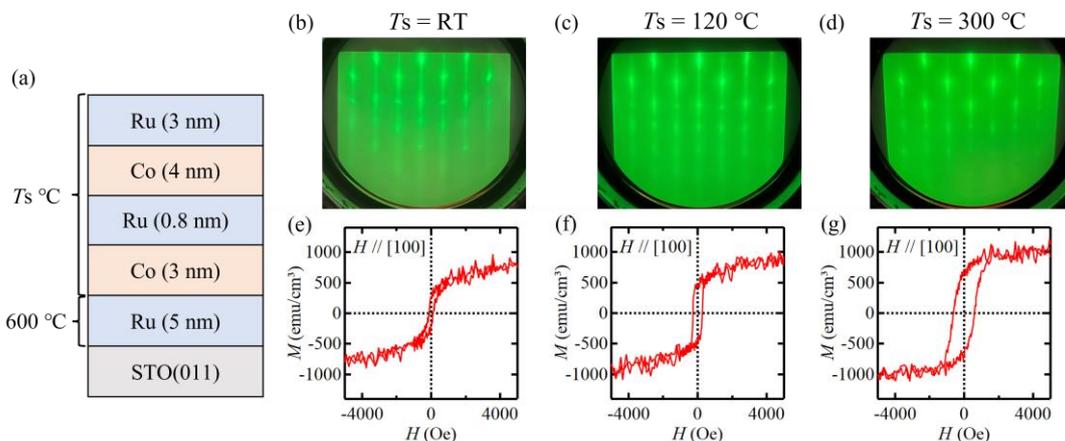


Fig. 1 (a) Schematic illustration of a Ru (3 nm)/Co (4 nm)/Ru (0.8 nm)/Co (3 nm)/Ru (5 nm)/STO(011). RHEED patterns [(b)-(d)] and M - H curves [(e)-(g)] at $T_s = \text{RT}$, 120 °C, and 300 °C, respectively. A magnetic field is applied along the STO[100] direction.

SrTiO₃(100)単結晶基板上における Mn-N および Cr-N 薄膜のエピタキシャル成長桑山亮太¹・今村光佑¹・大竹充¹・二本正昭¹・磯上慎二²⁽¹⁾横浜国大, ⁽²⁾物材機構Epitaxial Growth of Mn-N and Cr-N Thin Films on SrTiO₃(100) Single-Crystal SubstratesRyota Kuwayama¹, Kosuke Imamura¹, Mitsuru Ohtake¹, Masaaki Futamoto¹, and Shinji Isogami²⁽¹⁾Yokohama Nat. Univ., ⁽²⁾NIMS

はじめに Mn および Cr の窒化物には反強磁性を示す塩化ナトリウム型構造 (ピアソン記号: *cF8*, 空間群: *Fm $\bar{3}m$*) の CrN および MnN 相が存在し, ネール温度が CrN 相では -13 °C¹⁾ であるが MnN 相では 387 °C²⁾ と室温より高く, 貴金属を含む MnIr や MnPt などの代替材料として期待されている³⁾. また, Mn-N 系にはフェリ磁性を示す逆ペロブスカイト型構造 (ピアソン記号: *cP5*, 空間群: *Pm $\bar{3}m$*) の Mn₄N 相があり, エピタキシャル Mn₄N 薄膜は格子歪により比較的強い垂直磁気異方性を示すことから, MRAM などへの応用に向けて研究されている⁴⁻⁷⁾. 一方, Cr₄N 相は理論計算⁸⁾により存在が示唆されているものの, 実験的に形成した報告はない. これまで, Mn₄N 薄膜を得ることを目的とした多くの研究が存在するが, MnN や CrN 相を含む領域まで系統的に N 組成を変化させた報告は殆どない. また, 多くの研究では, MgO(001)基板が用いられているが, MgO 基板は MnN や CrN 相と同じ結晶構造で同程度の格子定数を持つため, 構造評価の観点からは結晶構造や格子定数が若干異なる基板を用いた方が MnN や CrN 相の形成を明確化できる. そこで, 本研究では, SrTiO₃(100)基板上に反応性スパッタリング法により Mn-N および Cr-N 薄膜を形成し, N₂分圧比が相形成に及ぼす影響を系統的に調べた.

実験方法 膜形成には, N を効率的に膜中に固溶させられる RF のマグネトロンスパッタリング装置を用いた. 全圧が 0.67 Pa となるように調整した Ar と N₂ の混合ガス雰囲気下で Mn もしくは Cr をスパッタすることにより SrTiO₃(100)基板上に Mn-N または Cr-N 薄膜を形成した. このとき, 基板温度は 400 °C で一定とし, N₂分圧比は 0~100%の間で変化させた. 構造評価には RHEED および XRD, N 組成評価には XPS, 磁気特性評価には AHE 測定装置等を用いた.

実験結果 Mn-N 薄膜では, N₂分圧比の増加に伴い, Mn \Rightarrow Mn₄N \Rightarrow Mn₃N₂ \Rightarrow MnN 相が形成された. N₂分圧比が 0% では α -Mn(100)単相となった. 0~2%の間では α -Mn 相に Mn₄N 相が混在し, 2%で Mn₄N 単相となった. 3~6%の間では Mn₄N 相に Mn₃N₂相が混在し, 6%で Mn₃N₂単相となった. そして, 6~20%の間では Mn₃N₂相に MnN 相が混在し, 20~100%で MnN 単相となった. 単相膜に対して得られた RHEED および XRD パターンの例を Fig. 1 に示す. Mn₄N および Mn₃N₂ 相は共に *c* 軸が膜面内において直交した(110)双結晶膜として形成されている (Fig. 1(a), (b)). 一方, MnN 相は, (100)面を基板表面と平行とする単結晶膜としてエピタキシャル成長している (Fig. 1(c)). Cr-N 薄膜では, N₂分圧比 1%の段階で CrN 相が単相で形成され, Cr₄N 相の存在は認められなかった. Fig. 2 に CrN 単相膜に対して観察された RHEED および XRD パターンを示す. MnN 相の場合と同様な回折パターンを確認することができ, Cr-N 系ではこの相が安定であることが分かった. 当日は, 磁気特性についても報告する.

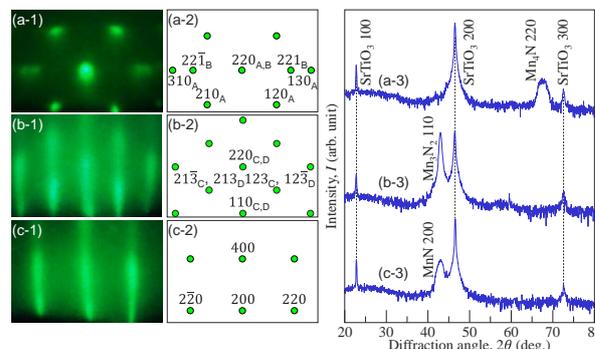


Fig. 1 (a-1)–(c-1) RHEED and (a-3)–(c-3) out-of-plane XRD patterns of Mn-N films formed on SrTiO₃(100) substrates at 400 °C in the N₂ partial pressure ratios of (a-1, a-3) 3%, (b-1, b-3) 6%, and (c-1, c-3) 40%. (a-2) Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for (a-2) Mn₄N(110) bi-crystal and (b-2) Mn₃N₂(110) bi-crystal and (c-2) MnN(100) single-crystal.

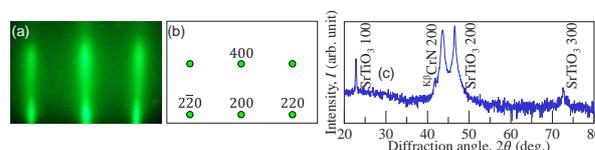


Fig. 2 (a) RHEED and (c) out-of-plane XRD patterns of Cr-N film formed on SrTiO₃(100) substrate at 400 °C in the N₂ partial pressure ratio of 5%. (b) Schematic diagram of RHEED pattern simulated for CrN(100) single-crystal.

- 1) K. Inumaru, K. Koyama, N. Imo-oka, and S. Yamanaka: *Phys. Rev. B.*, **75**, 054416 (2007).
- 2) A. Leineweber, R. Niewa, H. Jacobs, and W. Kockelmann: *J. Mater. Chem.*, **10**, 2827 (2000).
- 3) M. Meinert, B. Büker, D. Graulich, and M. Dunz: *Phys. Rev. B.*, **92**, 144408 (2015).
- 4) K. Kabara and M. Tsunoda: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17B512 (2015).
- 5) S. Isogami, K. Masuda, and Y. Miura: *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 014406 (2020).
- 6) Y. Yasutomi, K. Ito, T. Sanai, K. Toko, and T. Suemasu: *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A935 (2014).
- 7) W. Li, R. Tanaka, T. Usami, T. Gao, T. Harumoto, Y. Nakamura, and J. Shi: *Mater. Lett.*, **311**, 131615 (2022).
- 8) A. Azouaoui, N. Benzakour, A. Hourmatallah, and K. Bouslykhane: *Solid State Sci.*, **105**, 106260 (2020).

MgO(001)基板上に形成したエピタキシャル Fe-N 薄膜における相形成と変態

今村光佑¹・前田悠良¹・大竹充¹・二本正昭¹・磯上慎二²
(¹横浜国大, ²物材機構)

Phase Formation and Transformation in Fe-N Epitaxial Thin Films Formed on MgO(001) Substrates

Kosuke Imamura¹, Yura Maeda¹, Mitsuru Ohtake¹, Masaaki Futamoto¹, Shinji Isogami²

(¹Yokohama Nat. Univ., ²NIMS)

はじめに 窒素 (N) は、3d 遷移金属の結晶格子中に侵入し、格子歪を誘起させ、または、化学結合状態を変化させるため、磁性材料の特性を制御する上で重要な役割を果たしている¹⁾。また、近年、N の吸脱反応を利用することで、準安定な $L1_0$ 構造の Fe-Ni 相²⁾や bct 構造の FeCo 相³⁾の薄膜形成が試みられている。一方、著者らは、これまで、Fe-N 薄膜における N の振舞いを理解することを目的に、結晶成長温度や N_2 分圧比といった反応性スパッタリングの基本条件を系統的に変化させ、N の脱離温度や γ' -Fe₄N 相のエピタキシャル成長条件を報告してきた⁴⁾。しかしながら、N が高濃度に固溶した膜における相形成については明らかになっていない。そこで本研究では、N を効率的に固溶させることが可能な RF のマグネトロンスパッタリング法により、広範な N_2 分圧比の条件のもとで Fe-N 膜を作製し、構造を詳細に調べた。

実験方法 製膜には超高真空 RF マグネトロン・スパッタリング装置を用いた。全圧を 0.67 Pa に調整した Ar と N_2 の混合ガスの下で N_2 分圧比を 0~100%の間で変化させ、Fe ターゲットをスパッタすることにより、400 °C に加熱した MgO(001)基板上に、Fe-N 膜を形成した。このとき、投入電力を 62 W、スパッタ時間を 2000 s で一定とした。構造解析には RHEED, XRD, XPS, AFM, 磁気特性測定には VSM を用いた。

実験結果 XRD 解析の結果、 N_2 分圧比 0~10%までの条件で作製した膜では α -Fe 単相から γ' -Fe₄N 単相までが混相領域を経て現れ、20%以上では α' 相が形成されていることが分かった。一方、20%以上で形成した膜の RHEED パターンを成長過程ごとに観察すると、1 nm の厚さまで成長した段階では Fig. 1(b)に示すように、Fig. 1(f)の γ'' -FeN 相からの反射が現れていた。そして、5 nm から 26 nm の厚さまで成長すると、Fig. 1(c)および(d)に示すように複雑な回折パターンが現れている。これは Fig. 1(h)のように膜の成長過程で相変態が起きていることを示唆しており、ここでは Fig. 1(i)に示すように NaCl 型構造 (fcc) をもつ γ'' -FeN 相の 4 種類の $\{111\}$ 面が、bct 構造をもつ α' -(Fe,N)相の(011)面と平行な方位関係となっていることが考えられる。簡単のため Nishiyama-Wassermann の関係のみを考えると 24 の組合せが存在し、そのうち、① $\gamma''(111)[\bar{1}10] \parallel \alpha'(011)[100]$, ② $\gamma''(1\bar{1}1)[\bar{1}10] \parallel \alpha'(011)[100]$, ③ $\gamma''(\bar{1}\bar{1}1)[\bar{1}10] \parallel \alpha'(011)[100]$, ④ $\gamma''(\bar{1}11)[110] \parallel \alpha'(011)[100]$ の 4 つの方位関係を持つ α' 相からの回折パターンが強く観察されていることが分かる。 N_2 分圧比 20%以上で形成した膜の α' -(Fe,N) 002 反射に対して極点図形を測定した結果を Fig. 2(a)に示す。強度の大きい①~④の結晶からの反射に加えて、複数のスポットが現れている。これは、Fig. 2(b)に示す 24 組の結晶面に対して予測されるパターンに一致する。

- 1) J. M. D. Coey and P. A. I. Smith: *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 405 (1999).
- 2) K. Ito, T. Ichimura, M. Hayashida, T. Nishio, S. Goto, H. Kura, R. Sasaki, M. Tsujikawa, M. Shirai, T. Koganezawa, M. Mizuguchi, Y. Shimada, T. J. Konno, H. Yanagihara, and K. Takanashi: *J. Alloys Compd.*, **946**, 169450 (2023).
- 3) C. Murakami and T. Hasegawa: *T. Magn. Soc. Jpn.*, **7**, 16 (2023).
- 4) K. Imamura, Y. Maeda, M. Ohtake, S. Isogami, M. Futamoto, T. Kawai, F. Kirino, and N. Inaba: *T. Magn. Soc. Jpn.*, **6**, 105 (2022).

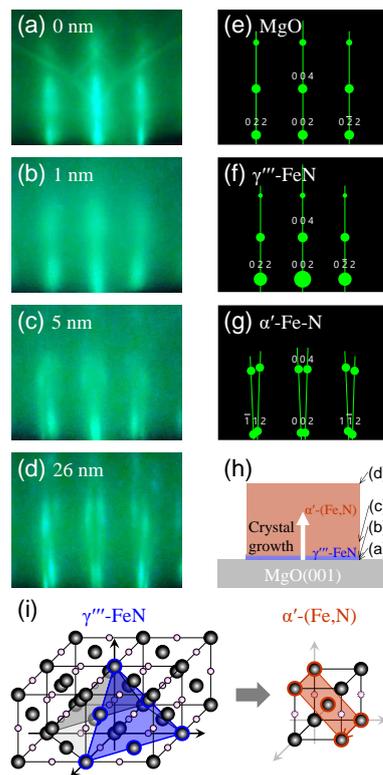


Fig. 1 (a)-(d) RHEED patterns observed for (a) MgO(001) substrate and Fe-N films with thicknesses of (b) 1, (c) 5, and (d) 26 nm formed in the N_2 partial pressure ratio of 20 %. (e)-(g) Diffraction patterns simulated for (e) MgO(001) substrate, (f) γ'' -FeN(001) crystal, and (g) α' -(Fe,N) crystals transformed from γ'' -FeN crystal in the Nishiyama-Wassermann relationship. (h,i) Schematic diagrams of (h) crystal growth and (i) transformation from γ'' -FeN to α' -(Fe,N) phase.

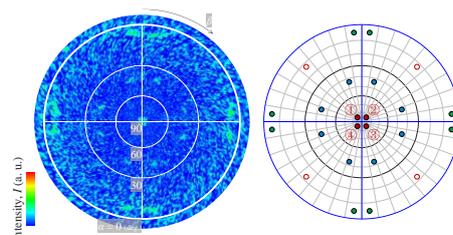


Fig.2 (a) Pole figure XRD pattern measured for a 26-nm-thick Fe-N film.(b) Simulated pole figure XRD pattern of the α' -(Fe,N) crystals.

MgO(001)単結晶基板上における Co-N 薄膜のエピタキシャル成長

阿部航大¹・今村光佑¹・大竹充¹・二本正昭¹・磯上慎二²

(1横浜国大, 2物材機構)

Epitaxial Growth of Co-N Thin Films on MgO(001) Single-Crystal Substrates

Kota Abe¹, Kosuke Imamura¹, Mitsuru Ohtake¹, Masaaki Futamoto¹, and Shinji Isogami²

(1Yokohama Nat. Univ., 2NIMS)

はじめに 近年, FeやMnといった3d遷移金属の窒化物はスピントロニクス応用に向けて注目されている¹⁾. これらの二元系材料では, N組成に応じて, いくつかの特徴的な金属間化合物が形成されることが知られており, エピタキシャル薄膜を形成するための基板温度や反応させるN₂量などの製膜条件に関する多くの報告が存在する²⁻⁵⁾. 一方で, 同じ3d遷移金属であるCoの窒化物に関しては, 理論計算によりCoのfcc格子の体心位置にNが侵入したCo₄N(ピアソン記号: *cP5*, 空間群: *Pm3m*)が大きなスピン偏極率($P_D = -0.875$ ⁶⁾)を持つことが示唆されているものの, Co₄Nを含む他の相の窒化コバルトに対してもエピタキシャル薄膜の形成報告例は殆どない⁷⁾. 本研究では反応性スパッタリングにより, MgO(001)単結晶基板上にCo-N膜を形成し, 基板温度やN₂分圧比, 膜厚が相形成に及ぼす影響を調べた.

実験方法 製膜には超高真空RFマグネトロン・スパッタリング装置を用いた. ArとN₂の混合ガス雰囲気(全圧: 0.67 Pa, N₂分圧比: 0~40%)の下, Coターゲットをスパッタすることにより, Co-N膜を形成した. 膜成長観察にはRHEED, 構造評価にはXRD(面外, 面内, 極点図形測定), N組成評価にはXPSを用いた.

実験結果 基板温度300℃以上で, 純Ar雰囲気下でスパッタした膜ではhcp相が形成されたのに対して, N₂分圧比が5%の条件の下で形成した膜はfcc相から構成され, N添加によりfcc相が安定化させられることが分かった. 一方, 基板温度200℃以下で, 5%のN₂分圧比で膜形成を行うと, Fig. 1に示すように膜厚によってRHEEDパターンが異なっており, 膜成長とともに相変態が生じていることが示唆される. この回折パターンの変化は, MgO(001)基板上に形成されたγ'-FeN相がNishiyama-Wassermannの結晶方位関係でα'-(Fe,N)相に変態する場合⁸⁾と酷似しており, fcc系の窒化コバルトがbct系の窒化コバルトに変態していることが考えられる. また, Fig. 2に示すXRDにより測定した極点図形においてもNishiyama-Wassermannの方位関係での相変態の痕跡を見てとることができる. 当日は基板温度とN₂分圧比が相形成に及ぼす影響について系統的に纏める.

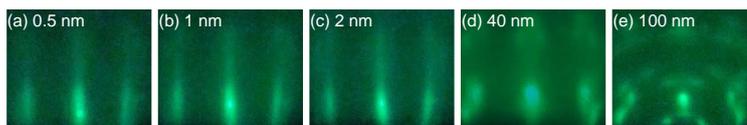


Fig. 1 RHEED patterns observed for Co-N films with thicknesses of (a) 0.5 nm, (b) 1 nm, (c) 2 nm, (d) 40 nm, and (e) 100 nm formed on MgO(001) substrates at 200 °C in the N₂ partial pressure of 5%. The incident electron beam is parallel to MgO[100].

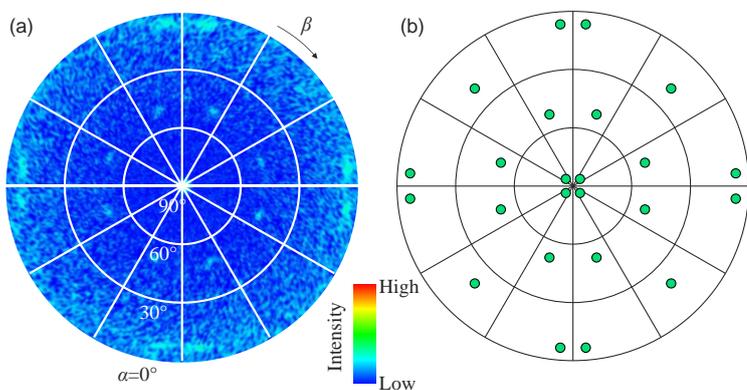


Fig. 2 (a) Pole-figure XRD pattern measured for a 100-nm-thick Co-N film formed on MgO(001) single-crystal substrate and (b) schematic diagram of diffraction pattern simulated for bct crystals transformed from a fcc(001) single-crystal.

- 1) S. Isogami and Y. K. Takahashi: *Adv. Electron. Mater.*, **9**, 2200515 (2022).
- 2) K. Imamura, Y. Maeda, M. Ohtake, S. Isogami, M. Futamoto, T. Kawai, F. Kirino, and N. Inaba: *T. Magn. Soc. Jpn.*, **6**, 105 (2022).
- 3) K. Ito, G. H. Lee, H. Akinaga, and T. Suemasu: *J. Cryst. Growth.*, **322**, 63 (2011).
- 4) K. Kabara and M. Tsunoda: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17B512 (2015).
- 5) H. Yang, H. A. Brithen, E. Trifan, D. C. Ingram, and A. R. Smith: *J. Appl. Phys.*, **91**, 1053 (2002).
- 6) Y. Imai, Y. Takahashi, and T. Kumagai: *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 2665 (2010).
- 7) K. Ito, K. Harada, K. Toko, H. Akinaga, and T. Suemasu: *J. Cryst. Growth.*, **336**, 40 (2011).
- 8) 今村光佑, 前田悠良, 大竹充, 二本正昭, 磯上慎二「MgO(001)基板上に形成したエピタキシャルFe-N薄膜における相形成と変態」第47回日本磁気学会学術講演会 (2023).

N 添加による Fe-Al(001)単結晶薄膜の低磁歪化

佐藤公泰¹・今村光佑¹・大竹充¹・川井哲郎¹・二本正昭¹・稲葉信幸²
(¹横浜国大, ²山形大)

Reduction in Magnetostriction of Fe-Al(001) Single-Crystal Thin Film by N Atom Addition

Takayasu Sato¹, Kosuke Imamura¹, Mitsuru Ohtake¹, Tetsuroh Kawai¹, Masaaki Futamoto¹, Nobuyuki Inaba²
(¹Yokohama Nat. Univ., ²Yamagata Univ.)

はじめに Fe-Al 合金は、Feリッチ組成において bcc 格子を基本とする結晶構造を持ち、高い透磁率を示す軟磁性材料であることが知られている。しかしながら、磁歪が大きいことがコア材料へ適用する際の障害となっている。Fe-Al を含む Fe と 13 族元素の合金では、13 族元素の価電子が Fe の電子状態に影響を及ぼし、磁歪を増大させていることが考えられる。そこで、Fe よりも Al と親和性が高い N¹⁾ を添加すれば、磁歪を低減できる可能性が考えられる。しかしながら、Fe-Al 合金を窒化させる試みは行われている²⁻⁴⁾ものの、N を均質固溶させ、磁歪特性を調べた報告はない。本研究では、N を固溶させやすい薄膜材料として、Fe-Al-N 合金試料を作製し、N 組成 (x) および Al 組成 (y) が構造、磁気、磁歪特性に及ぼす影響を系統的に調べた。

実験方法 製膜には超高真空 RF マグネトロン・スパッタリング装置を用いた。Ar と N₂ の混合ガス雰囲気下で Fe_{100-y}Al_y 合金ターゲット (y=10, 20, 30 at.%) をスパッタすることにより、40 nm 厚の Fe-Al-N 膜を 400 °C の MgO(001)単結晶基板上に形成した。構造解析には RHEED, XRD, XPS, 磁気特性評価には VSM, 磁歪測定には片持ち梁法を用いた。

実験結果 (Fe_{0.9}Al_{0.1})_{100-x}N_x 膜 (x = 0 ~ 6.0 at. %) および (Fe_{0.8}Al_{0.2})_{100-x}N_x 膜 (x = 0 ~ 8.2 at. %) は Fe-Al-N(001)[110]_{bcc} || MgO(001)[100]の結晶方位関係でエピタキシャル成長し、N が均質固溶した bcc(001)単結晶膜として得られた。これらの膜に対して、bcc[100]および bcc[110]方向に磁界を印加することにより得られた最大微分透磁率の N 組成依存性を Fig. 1 に示す。N を添加した場合においても、最大微分透磁率の大きな変化は認められず、良好な軟磁気特性が維持されていることが分かる。Fig. 2 に磁歪定数 λ₁₀₀ および λ₁₁₁ を示す。N 組成の増加に伴い、λ₁₀₀ が減少しており、一方、λ₁₁₁ はほぼ一定値となっている。λ₁₀₀ と λ₁₁₁ は正負で符号が逆であり、材料全体としては磁歪が小さくなっていることが分かる。当日は、(Fe_{0.7}Al_{0.3})_{100-x}N_x 膜の結果についても報告する。

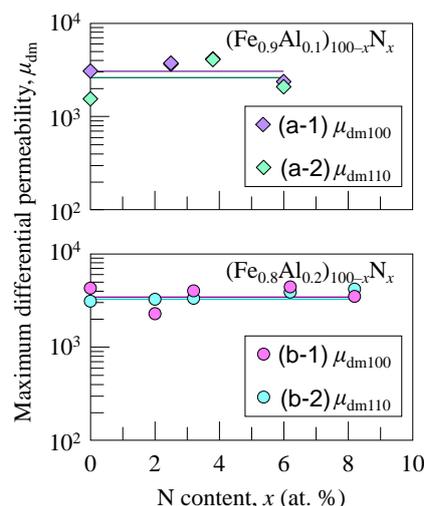


Fig. 1 N content dependences of (a-1,b-1) μ_{dm100} and (a-2,b-2) μ_{dm110} measured for (a) (Fe_{0.9}Al_{0.1})_{100-x}N_x and (b) (Fe_{0.8}Al_{0.2})_{100-x}N_x films.

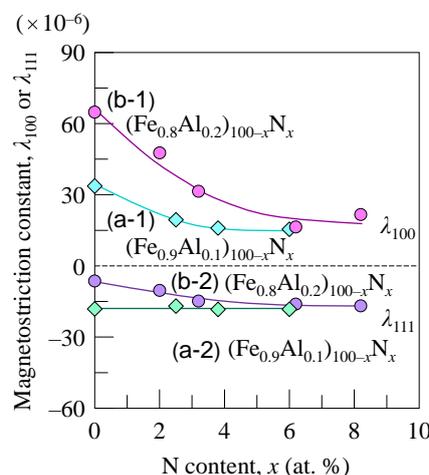


Fig. 2 N content dependences of (a-1,b-1) λ_{100} and (a-2,b-2) λ_{111} measured for (a) (Fe_{0.9}Al_{0.1})_{100-x}N_x and (b) (Fe_{0.8}Al_{0.2})_{100-x}N_x films.

- 1) J. F. Elliott and M. Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, vol. 1, p. 160 (Addison-Wesley, 1960).
- 2) W. D. Li, O. Kitakami, Y. Shimada, and Y. Takeno: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **19**, 429 (1995).
- 3) S. Kikkawa, M. Fujiki, M. Takahashi, and F. Kanamaru: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **44**, 674 (1997).
- 4) A. S. Kamzin, S. A. Kamzin, F. Wei, and Z. Yang: *Tech. Phys.*, **50**, 129 (2005).

B および N 組成が Fe-B-N 合金膜の構造と磁気特性に及ぼす影響

磯貝直希¹・佐藤公泰¹・今村光佑¹・大竹充¹・川井哲郎¹・二本正昭¹・稲葉信幸²
(¹横浜国大, ²山形大)

Influences of B and N Compositions on the Structure and Magnetic Properties of Fe-B-N Alloy Film

Naoki Isogai¹, Takayasu Sato¹, Kosuke Imamura¹, Mitsuru Ohtake¹,
Tetsuroh Kawai¹, Masaaki Futamoto¹, and Nobuyuki Inaba²
(¹Yokohama Nat. Univ., ²Yamagata Univ.)

はじめに アモルファス Fe-B 合金は高い透磁率を示す代表的な軟磁性材料であるが、コア材料として活用する場合、磁歪が大きいことが問題となっている。そのため、微結晶化させることにより、磁歪を低減させた材料^{1,2)}も開発されたが、Nb などの高価な元素の添加を要したり、作製可能な薄帯幅が減少したりといった実用上の別の課題も生じさせている。最近、筆者らは、Fe-Al 合金薄膜に N を添加し、Fe を Al とではなく N と優先的に化学結合させることにより、磁歪を低減出来る可能性があることを見出した³⁾。同様な手法を Fe-B 合金に対しても適用できれば、微結晶化とは異なる手法で磁歪を低減させることが出来る。そこで、本研究では、まず、物性評価に適する N が均質に固溶した Fe-B-N 合金薄膜を作製することを目的に、N および B 組成を系統的に変化させて膜形成を行い、組成が構造と磁気特性に及ぼす影響を調べた。

実験方法 膜形成には、超高真空 RF マグネトロン・スパッタリング装置を用いた。Ar と N₂ ガスの全圧を 0.67 Pa として、N₂ 分圧比を 0~1% の間で変化させた混合ガスの雰囲気中で、Fe_{100-x}B_x (x = 8~25 at. %) ターゲットをスパッタすることにより、40 nm 厚の Fe-B-N 膜を 400 °C の MgO(001) 単結晶基板上に形成した。構造評価には RHEED, XRD, XPS, AFM, 磁化曲線測定には VSM, 磁歪測定には片持ち梁法を用いた。

実験結果 Fig. 1(a) に N₂ 分圧比を変化させることにより形成した (Fe_{0.92}B_{0.08})-N 膜の RHEED パターンを示す。0.25% の分圧比までは bcc(001) 表面に対応する RHEED パターンが現れており、単結晶膜が得られている。一方、0.5% 以上の分圧比では、リング状の回折パターンとなってしまっており、N 添加により配向性が損なわれていく様子を見てとれる。これらの膜の XRD パターンを Fig. 1(b) に示す。0.5% 以上の分圧比で形成した膜においても、鮮明な bcc 002 反射が現れており、完全なランダム配向ではなく、ある程度の優先配向が存在していることが分かる。Fig. 2 に磁化曲線を示す。いずれの試料に対しても、配向性を反映して面内磁気異相性が観察されている。当日は B 組成を系統的に変化させた場合に結果についても報告する。

- 1) A. Makino, H. Men, T. Kubota, K. Yubuta, and A. Inoue: *IEEE Trans. Magn.*, **45**, 4302 (2009).
- 2) Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988).
- 3) 今村光佑, 大竹充, 佐藤公泰, 前田悠良, 川井哲郎, 二本正昭, 稲葉信幸: 電子情報通信学会 技術研究報告, **122**, 1 (2023).

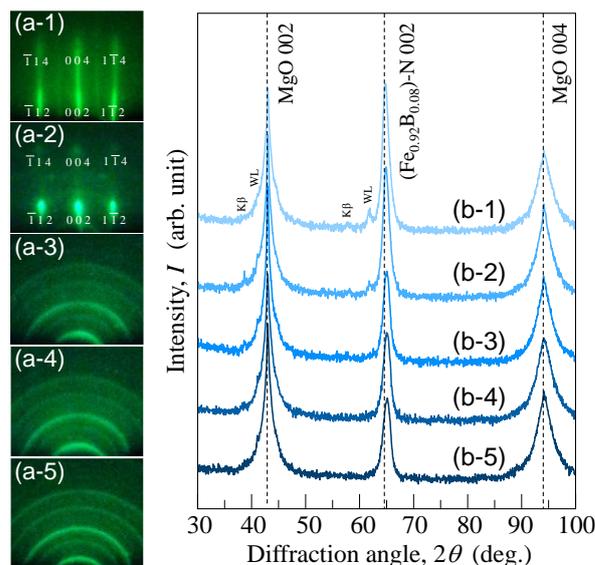


Fig. 1 (a) RHEED and (b) out-of-plane XRD patterns observed of (Fe_{0.92}B_{0.08})-N films formed on MgO(001) substrates at 400 °C in the N₂ pressure ratios of (a-1,b-1) 0%, (a-2,b-2) 0.25%, (a-3,b-3) 0.5%, (a-4,b-4) 0.75%, and (a-5,b-5) 1%.

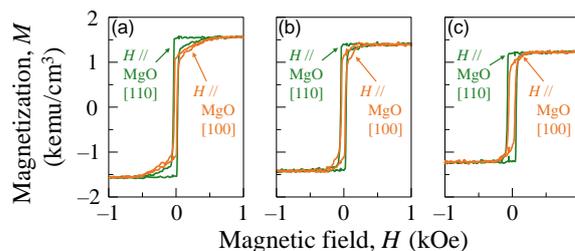


Fig. 2 Magnetization curves measured for (Fe_{0.92}B_{0.08})-N films formed on MgO(001) substrates at 400 °C in the N₂ pressure ratios of (a) 0%, (b) 0.5%, and (c) 1%.

La 添加した Fe-Ga 薄膜における構造と磁気特性

西名竜哉, 室賀翔, 宮崎孝道, 遠藤恭 (東北大)

Study on structure and magnetic properties of Fe-Ga-La thin films with various La contents

Ryuya Nishina, Sho Muroga, Takamichi Miyazaki, Yasushi Endo (Tohoku Univ.)

はじめに

Fe-Ga 合金は比較的高い飽和磁歪を有しながら加工性に優れ, 低コストであることが知られている. したがって, この合金薄膜は新たな磁歪材料の一つとして基礎物性からデバイス応用まで幅広く研究が行われている. なかでも, デバイス応用に関しては Fe-Ga 薄膜における磁歪や軟磁気特性の更なる向上が求められている. その要求を満足するための方法の一つとして Fe-Ga 薄膜への軽元素や希土類元素といった第三元素添加があげられる.

軽元素添加に関しては, これまでにいくつかの研究グループにより研究が進められ, 我々のグループでは B や C といった軽元素添加によって Fe-Ga 薄膜の軟磁気特性を大幅に改善できることを報告した⁽¹⁾. その一方で, 希土類元素添加に関しては, 微量の添加による Fe-Ga 合金の磁歪特性向上が報告されているものの⁽²⁾⁽³⁾, 薄膜では磁歪や軟磁気特性に関する知見は報告された例がない. 本研究では, 第三元素として La を選択し, La 添加した Fe-Ga 多結晶薄膜における構造と磁気特性の検討を行い, それらの La 添加効果について議論する.

実験方法

薄膜試料作製には DC マグネトロンスパッタを用いた. 薄膜試料の構成はガラス基板上に製膜した 50 nm 厚の $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ga}_{0.25})_{100-x}\text{La}_x$ (Fe-Ga-La) 薄膜である. なお, La 組成(x)に関しては 0 から 10.3 at.% とした.

Fe-Ga-La 薄膜の結晶構造に関しては XRD および TEM を用いて評価した. また, 磁気特性に関しては VSM, 光てこ法による高感度薄膜磁歪測定装置およびブロードバンド FMR(B-FMR) 測定法を用いて評価した.

実験結果

Fig. 1(a)からわかるように, 有効飽和磁化($4\pi M_{s,\text{eff}}$)は La 組成の増加とともに減少した. この挙動は VSM から得られた飽和磁化($4\pi M_s$)の挙動と類似している. また, $4\pi M_{s,\text{eff}}$ 値はいずれの La 組成においても $4\pi M_s$ 値より低くなった. この原因は反磁界もしくは表面異方性の影響によるものと考えられる. 一方, Fig. 1(b)より, 面内有効ダンピング定数($\alpha_{//,\text{eff}}$)は La 組成の増加とともに減少し, La 組成が 6.1 at.% において 0.0047 と最小となり, さらに La 組成を増加させると増加傾向となった. また, 磁気不均一線幅($\Delta H(0)$)は La 組成の増加とともに減少し, 4.6 at.% 以上の La 組成において 50 Oe 程度で一定となった. これらの結果は Fe-Ga 薄膜への La 添加により高周波磁気特性を改善できることを示唆している.

謝辞 本研究の一部は, 文部科学省次世代 X-nics 半導体創成拠点形成事業 JPJ011438 の助成を受けた. また, 本研究の一部は, 東北大学 CSIS, 東北大学 CSRN, 東北大学 CIES および ASRC の支援のもと行われた.

参考文献 (1)Y. Endo et al., JMMM 487, 165323 (2019), (2)Tingdong Zhou et al., Journal of Rare Earths 36, 721-724 (2018), (3)Y. He et al., Acta Materialia 109, 177-186 (2016)

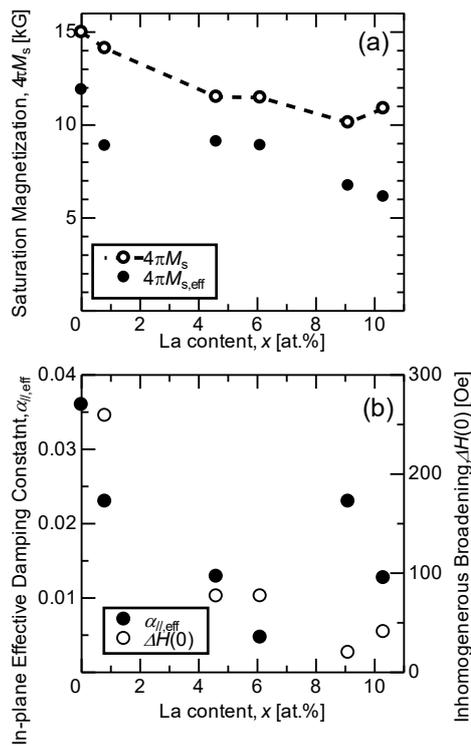


Fig. 1 Dependence of (a) saturation magnetization and (b) in-plane effective damping constant and inhomogeneous broadening on the La content for Fe-Ga-La thin films

MOD 法により作製した In 置換 Ni フェライト薄膜の軟磁気特性

鹿島 光平、神島 謙二、柿崎 浩一
(埼玉大学)

Soft magnetic properties of In-substituted Ni ferrite thin films prepared by metal organic decomposition

K. Kashima, K. Kamishima, K. Kakizaki
(Saitama Univ.)

はじめに

近年、各種電気機器の小型化や高効率化、動作速度の高速化が進み、より高い周波数で使用できる磁性材料が求められている。Ni 系フェライトは抵抗率が高く、高周波領域での使用に適している。本研究では、Ni フェライト中の Fe を In で置換することにより磁気モーメントを増大させ、透磁率を増大させることを目的とした。

実験方法

試料は MOD 法により作製した。出発溶液には Ni、Fe、In の有機金属塗布材料(SYMETRIX)を用い、Ni : Fe : In = 1 : (2 - x) : x となるように調製した。これを室温で 24 時間攪拌し、スピコート法を用いて石英ガラス基板上に塗布した。その後大気中 400°C で 30 分乾燥させた。塗布および乾燥の工程を 3 回繰り返した後、1000°C で 30 時間熱処理を行い、NiFe_{2-x}In_xO₄ 薄膜を作製した。得られた膜の結晶構造は Cu-K α 線を用いた X 線回折(XRD)装置により測定し、磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)により測定した。透磁率は発振回路とヘテロダイン方式を組み合わせ、コイルの中に磁心がある場合と無い場合のインダクタンスの変化から算出した¹⁾。

結果および考察

Fig. 1 は In 置換量の異なる NiFe_{2-x}In_xO₄ 薄膜の X 線回折図を示す。すべての試料でスピネル相が生成し、 $x \leq 0.52$ の試料では単一相であった。 $x \geq 0.69$ の試料ではスピネル相に加えて固溶しきれなかった In³⁺によって In₂O₃ 相が生成した。

Fig. 2 は NiFe_{2-x}In_xO₄ 薄膜の磁化値および保磁力の In 置換量 x 依存性を示す。磁化値は $x = 0.37$ までは増加する傾向を示した。これは In³⁺がスピネル構造の A サイトに優先的に固溶したことによる²⁾。一方、 $x \geq 0.52$ では In 置換量の増加に伴い減少する傾向を示した。これは A サイトに磁気モーメントを持たない In³⁺が多く固溶したことで A-B 間の超交換相互作用が弱まったこと、 $x \geq 0.69$ では非磁性の In₂O₃ 相が生成したことも原因と考えられる。また、保磁力は 100~200 Oe の範囲であった。これは結晶粒子が十分に成長しなかったことが原因として考えられる。 $x = 0$ (NiFe₂O₄)と最大の磁化値を示した $x = 0.37$ (NiFe_{1.63}In_{0.37}O₄)の試料を用いて 1.08 MHz における透磁率をそれぞれ測定した結果、 $x = 0$ で $\mu_r = 8.0$ 、 $x = 0.37$ で $\mu_r = 10.0$ となり、In 置換による透磁率の向上が確認できた。

参考文献

- 1) T. Kobayashi, H. Nakajima : Rev. Sci. Instrum., 79 (2008) 024702.
- 2) E. W. Gorter : Philips Res. Rep. 9, (1954) 18-20.

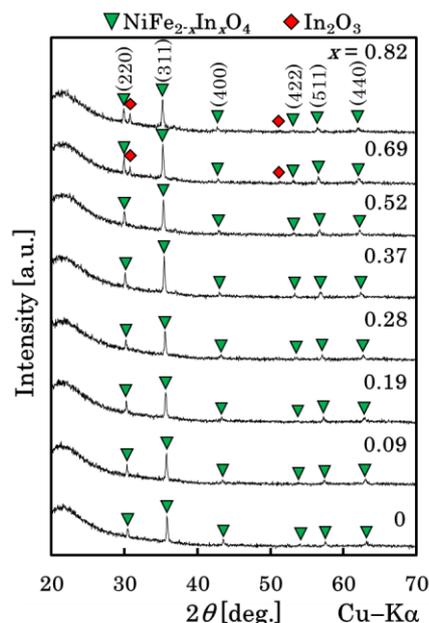


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the NiFe₂O₄ films with different amounts of In substitution.

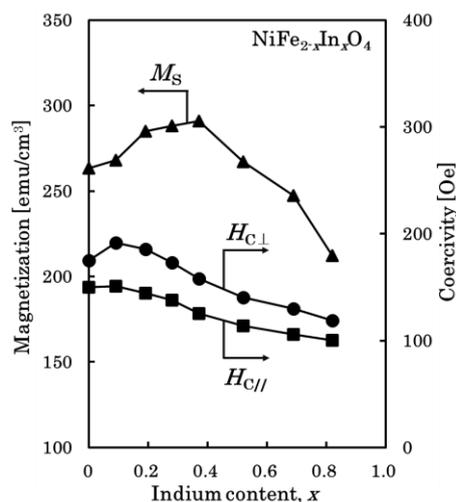


Fig. 2 Magnetic properties of the NiFe₂O₄ films with different amounts of In substitution.

Gd₃Ga₅O₁₂(111)単結晶基板上に形成した Y₃Fe₅O₁₂ 薄膜の結晶化および表面起伏に及ぼす熱処理の影響

横山琳咲・今村光佑・林龍之介・松井拓磨・関口康爾・大竹充
(横浜国大)

Influences of Annealing on the Crystallization and the Surface Morphology
of Y₃Fe₅O₁₂ Thin Film Formed on Gd₃Ga₅O₁₂(111) Single-Crystal Substrate

Risa Yokoyama, Kosuke Imamura, Ryunosuke Hayashi, Takuma Matsui, Koji Sekiguchi, and Mitsuru Ohtake
(Yokohama Nat. Univ.)

はじめに イットリウム・鉄・ガーネット (Y₃Fe₅O₁₂, YIG) は、大きなファラデー回転角¹⁾や小さなダンピング定数²⁾を示すことから、磁気光学やスピントロニクス分野において重要な磁性材料となっている。薄膜として形成する場合、しばしば、室温の基板上に非晶質 Y-Fe-O 膜を形成し、その後、酸素雰囲気中で熱処理を施すことにより結晶化させる手法が用いられている。しかし、熱処理条件により、結晶化や表面起伏の様子は変化しており³⁾、これらを制御しなければ良好な磁気特性は得られない。本研究では、系統的に熱処理温度およびその過程を変化させることにより、平坦な表面を持ち、かつ、結晶化した YIG 膜を得るための熱処理条件を明らかにすることを目的とした。

実験方法 膜形成には超高真空スパッタリング装置を用いた。0.67 Pa の Ar 雰囲気中で、Y₃Fe₅O₁₂ の焼結ターゲットをスパッタすることにより、室温の Gd₃Ga₅O₁₂(111)単結晶基板上に膜形成を行った。その後、試料を大気中に取り出し、500~900 °C の温度で熱処理を施した。構造評価には Cu-Kα₁ のみに単色化した X 線による XRD、表面形態観察には AFM、磁化特性評価には VSM を用いた。

実験結果 Fig. 1(a)の低速熱処理を施した膜の XRD パターンを Fig. 2(a), AFM 像を Fig. 2(b)に示す。600 °C の熱処理温度までは、基板のみからの反射しか観察されておらず、結晶化していないことが分かる。一方、熱処理温度を 700 °C 以上に上昇させると、GGG(444)反射より僅かに高角側に YIG(444)反射が得られており、結晶化が起きていることが分かる。また、600 °C 以下では平坦な膜表面であるが、700 °C 以上では、(11 $\bar{1}$)等のファセットが発達した特異な島状起伏が発達してしまっている。そこで、起伏を制御するために、熱処理温度はそのままとし、昇温・保持・降温時間を短くした。Fig. 1(b)の急速熱処理で形成した膜の XRD パターンを Fig. 2(c), AFM 像を Fig. 2(d)に示す。熱処理時間を短くしても結晶化が起きており、更には、起伏も抑制できていることが分かる。当日は、格子歪や磁化特性についても報告する。

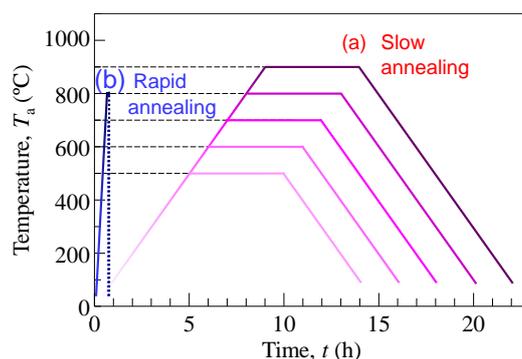


Fig. 1 Time-temperature relationships of (a) slow and (b) rapid annealings.

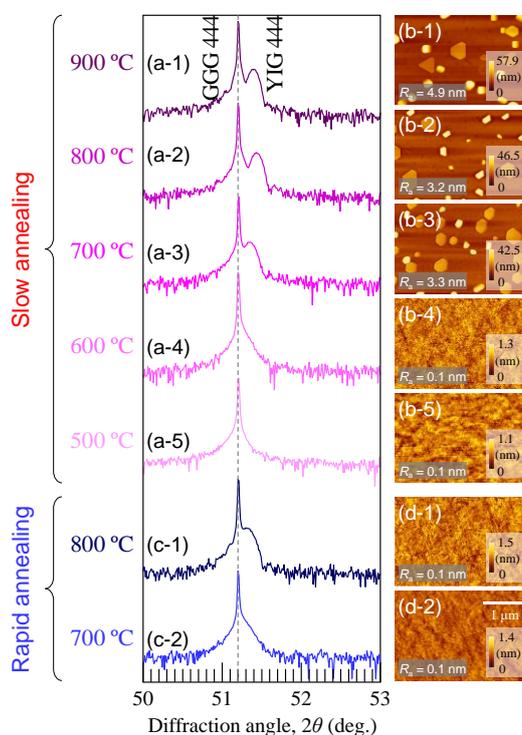


Fig. 2 (a, c) Out-of plane XRD patterns and (b, d) AFM images observed for Y-Fe-O films (a, b) slowly annealed at (a-1, b-1) 900, (a-2, b-2) 800, (a-3, b-3) 700, (a-4, b-4) 600, and (a-5, b-5) 500 °C and (c, d) rapidly annealed at (c-1, d-1) 800 and (c-2, d-2) 700 °C.

- 1) R. W. Cooper, W. A. Crossley, J. L. Page, and R. F. Pearson: *J. Appl. Phys.*, **39**, 566 (1968).
- 2) J. Ding, T. Liu, H. Chang, and M. Wu: *IEEE Magn. Lett.*, **11**, 5502305 (2020).
- 3) P. C. Van, S. Surabhi, V. Dongquoc, R. Kuchi, S. G. Yoon, and J. R. Jeong: *Appl. Surf. Sci.*, **435**, 377 (2018).

Y₃Fe₅O₁₂(111)単結晶薄膜の形成に及ぼす基板材料の効果

今村光佑・林龍之介・横山琳咲・松井拓磨・関口康爾・大竹充
(横浜国大)

Effect of Substrate Material on the Formation of Y₃Fe₅O₁₂(111) Single-Crystal Thin Film

Kosuke Imamura, Ryunosuke Hayashi, Risa Yokoyama, Takuma Matsui, Koji Sekiguchi, and Mitsuru Ohtake
(Yokohama Nat. Univ.)

はじめに イットリウム・鉄・ガーネット (Y₃Fe₅O₁₂, YIG) は、近赤外領域で透明で大きなファラデー回転角を有し、また、ダンピング定数が小さいことなどから、長年、磁気光学、近年ではスピントロニクス分野で注目されている。これまで、単結晶の YIG 薄膜を形成するために、同一の結晶構造を持ち、格子ミスマッチがほぼ 0%となるガドリニウム・ガリウム・ガーネット (Gd₃Ga₅O₁₂, GGG) の(111)単結晶基板 (Fig. 1(a)) が用いられている¹⁻⁴⁾。一方で、多少のミスマッチはあるものの Al₂O₃(0001)や MgO(111)などの酸化物単結晶基板 (Fig. 1(b),(c)) も候補となり得るが、これらの基板を用いた形成報告は殆どない。一連の酸化物基板上に同様な条件で膜形成を行い、膜成長や構造を比較することで、YIG 結晶の形成メカニズムに関する知見が得られることが期待できる。本研究では、GGG(111)に加え、Al₂O₃(0001)および MgO(111)基板上に膜形成を行い、構造を詳細に調べた。

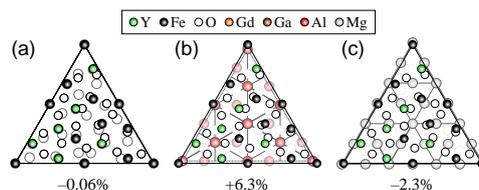


Fig. 1 Lattice mismatches of YIG(111) film with respect to (a) GGG(111), (b) Al₂O₃(0001), and (c) MgO(111) substrates.

実験方法 膜形成には超高真空 RF マグネトロン・スパッタリング装置を使用し、YIG ターゲットを純 Ar 雰囲気下でスパッタすることにより、70 nm 厚の非晶質 Y-Fe-O 膜を形成した。その後、電気炉を用いて、大気中で 900 °C の熱処理を施すことにより結晶化させた。構造評価には Cu-Kα₁ の単色 X 線を用いた XRD、組成分析には EDS および XPS、表面形態観察には AFM、磁化特性測定には VSM を用いた。

実験結果 試料を撮影した写真を Fig. 2(a)に示す。形成する基板材料により、膜の色に違いが生じていることが分かる。この理由として形成された結晶相の違いを反映して吸収波長が異なっていることが考えられる。Fig. 2(b)に面外 XRD パターンを示す。GGG 基板上に形成した膜に対しては、GGG 基板からの反射に加え、YIG 結晶からの反射が得られている。一方、Al₂O₃ 基板上に形成した膜に対しては、Al₂O₃ と同じコランダム型構造を持つ α-Fe₂O₃ 結晶 (ヘマタイト) からの反射が、MgO 基板上に形成した膜に対しては、スピネル型構造を持つ Fe₃O₄ 結晶 (マグネタイト) または γ-Fe₂O₃ 結晶 (マグヘマイト) からの反射が現れている。これらの結果から、基板の結晶構造との類似性が膜の結晶構造に影響を及ぼしていることが分かる。当日は、基板と膜の結晶方位関係や界面近傍における組成分布などの詳細構造についても議論する。

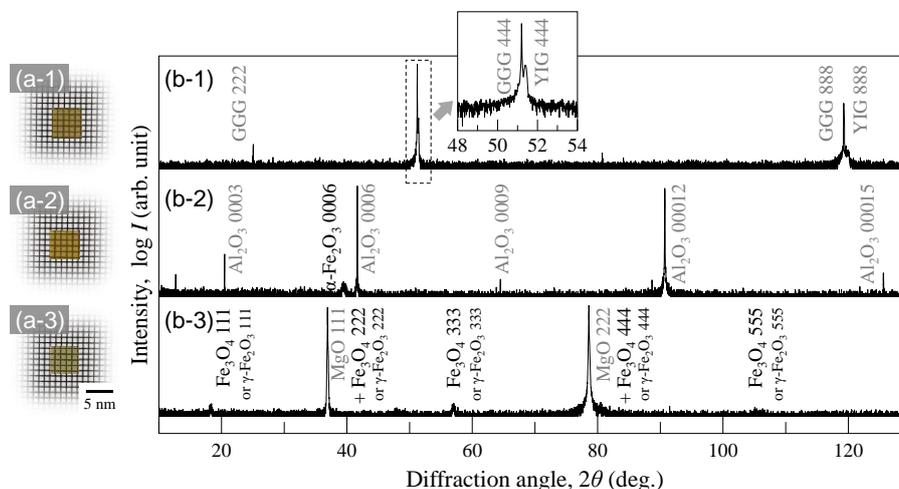


Fig. 2 (a) Photographs and (b) out-of-plane XRD patterns of Y-Fe-O thin films formed on (a-1,b-1) GGG(111), (a-2,b-2) Al₂O₃(0001), and (a-3,b-3) MgO(111) substrates.

- 1) S. Yamamoto, H. Kuniki, H. Kurisu, M. Matsuura, P. Jang: *Phys. Stat. Sol.*, **201**, 1810 (2004).
- 2) Y. Krockenberger, K. S. Yun, T. Hatano, S. Arisawa, M. Kawasaki, and Y. Tokura: *J. Appl. Phys.*, **106**, 123911 (2009).
- 3) T. Yoshimoto, T. Goto, K. Shimada, B. Iwamoto, Y. Nakamura, H. Uchida, C. A. Ross, and M. Inou: *Adv. Electron. Mater.*, **4**, 1800106 (2018).
- 4) B. B. Krichevstov, S. V. Gastev, S. M. Sutorin, V. I. Fedorov, A. M. Korovin, V. E. Bursian, A. G. Banskchikov, M. P. Volkov, M. Tabuchi, and N. S. Sokolov: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **18**, 351 (2017).

分子線エピタキシー法による $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 合金薄膜の形成¹吉田朋史・¹中村優太・¹今村光佑・¹大竹充・¹二本正昭・²稲葉信幸⁽¹⁾横浜国大・⁽²⁾山形大)Formation of $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ Alloy Thin Film by Molecular Beam Epitaxy¹Tomofumi Yoshida, ¹Yuta Nakamura, ¹Kosuke Imamura, ¹Mitsuru Ohtake, ¹Masaaki Futamoto, and ²Nobuyuki Inaba⁽¹⁾Yokohama Nat. Univ., ⁽²⁾Yamagata Univ.)

はじめに SmFe_{12} 合金の Fe サイトの一部を Co で置換することにより ThMn_{12} 型構造を安定化させた $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 合金は大きな磁気エネルギー積を示すことから、永久磁石材料の候補の一つとして注目されている¹⁾。この材料の物性の基礎検討ではしばしばスパッタリング法で形成した薄膜試料¹⁻⁴⁾が用いられ、V(001)下地層上に形成すると下地層との界面近傍に bcc 相が混在してしまうことが報告されている。このような現象の評価法のひとつとして、MBE 法で膜形成を行い、RHEED による膜成長過程のその場観察を行うことが有効であると考えられる。本研究では、MBE 法で V(001)下地層上に $\text{Sm}\text{-Fe}\text{-Co}$ 合金膜を形成し、Sm 組成が構造特性に及ぼす影響を調べた。

実験方法 試料の作製には MBE 法を用いた。MgO(001)基板に V(001)単結晶下地層をヘテロエピタキシャル成長させ、その上に Sm と $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ の原料を同時蒸着させることにより、20nm 厚の $\text{Sm}_x(\text{Fe},\text{Co})_{100-x}$ (at. %) を形成した。膜成長観察には RHEED、構造解析には XRD、磁化曲線測定には VSM 等を用いた。

実験結果 Fig. 1(a)および(b)に膜形成中に観察した RHEED パターンを示す。 $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ の化学量論組成に近い $x = 8$ の膜においても (Fig. 1(a))、成長初期段階の 2 nm の時点では不鮮明な回折パターンになっており、界面に $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 相以外の相が形成されている可能性が示唆される。膜厚を 5 nm まで増加させると、Fig. 1(c)に示す $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 相の(001)単結晶表面からの回折パターンが現れており、目的の $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 相が得られていることが分かる。その後、20 nm の膜厚まで、回折パターンの大きな変化は見られなかった。一方、Sm 組成が不足する $x = 6$ の膜で (Fig. 1(b))、20 nm の膜厚まで回折パターンが不鮮明となっており、結晶化が起こりづらくなっていることが分かる。Fig. 2 および 3 に面外および面内 XRD パターンをそれぞれ示す。RHEED 結果と同様に、化学量論組成に違い膜で鮮明な回折パターンが観察されているが、いずれの膜に対しても bcc 002 反射が認められ、界面に bcc 相が混在していることが考えられる。当日は、系統的に組成を変化させたときの結果について報告する。

- 1) Y. Hirayama, Y. K. Takahashi, S. Hirose, and K. Hono: *Scr. Mater.*, **138**, 62 (2017).
- 2) H. Sepelri-Amin, Y. Tamazawa, M. Kambayashi, G. Saito, and Y. K. Takahashi, *Acta Mater.* **194**, 337 (2022).
- 3) Y. K. Takahashi, H. Sepelri-Amin and T. Ohkubo *Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **69**, S74 (2022).
- 4) A. Makurenkova, D. Ogawa, P. Tozman, S. Okamoto, S. Nikitin, S. Hirose, K. Hono, and Y. K. Takahashi: *J. Alloys Compd.*, **861**, 158477 (2021).

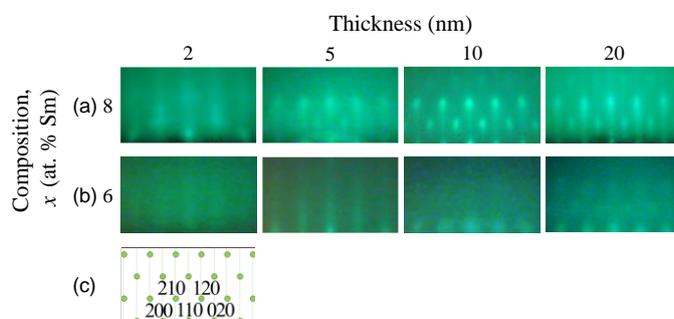


Fig. 1 RHEED patterns observed during formation of $\text{Sm}_x(\text{Fe},\text{Co})_{100-x}$ films with $x =$ (a) 8 and (b) 6 on V(001) underlayers. (c) Schematic diagram of diffraction pattern simulated for $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ (001) single-crystal.

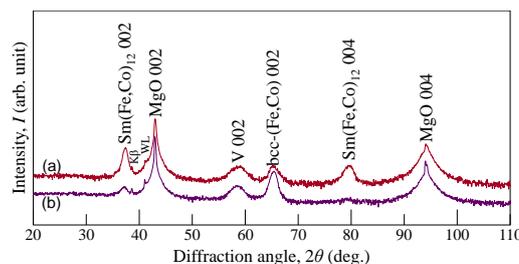


Fig. 2 Out-of-plane XRD patterns measured for $\text{Sm}_x(\text{Fe},\text{Co})_{100-x}$ films with $x =$ (a) 8 and (b) 6.

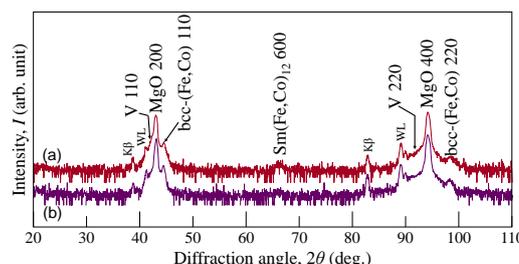


Fig. 3 In-plane XRD patterns measured for $\text{Sm}_x(\text{Fe},\text{Co})_{100-x}$ films with $x =$ (a) 8 and (b) 6.

分子線エピタキシー法による 磁性ワイル半金属 Co_2MnGa 薄膜の極低温成長

長田聖海¹, 山田晋也^{2,1,3}, 宇佐見喬政², 山内邦彦², 小口多美夫^{2,3}, 浜屋宏平^{2,1,3}

(¹阪大基礎工システム創成, ²阪大基礎工 CSRN, ³阪大 OTRI)

Low-temperature growth ($\sim 100^\circ\text{C}$) of magnetic Weyl semimetal Co_2MnGa thin films
by molecular beam epitaxy

Sekai Nagata¹, Shinya Yamada^{2,1,3}, Takamasa Usami², Kunihiko Yamauchi²,
Tamio Oguchi^{2,3}, Kohei Hamaya^{2,1,3}

(¹Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ., ²CSRN, Osaka Univ., ³OTRI, Osaka Univ.)

ホイスラー合金 Co_2MnGa は磁性ワイル半金属として近年注目されており, 巨大な異常ホール効果, 異常ネルンスト効果, スピン流-電流変換効率などが報告されている[1,2]. しかし, これまでの薄膜の物性研究は 400°C 以上の高温で作製されたものに限られており[2,3], 低温作製が要求される半導体スピントロニクスや異種積層構造への応用は未開拓である. 本研究では, $\sim 100^\circ\text{C}$ という極低温で分子線エピタキシー(MBE)法を用いた Co_2MnGa 薄膜の実証に挑戦した.

MBE 法を用いて, $\text{MgO}(001)$ 基板上に基板温度 $\sim 100^\circ\text{C}$ で Fe 層を 0.7 nm 成長した後[4,5], Co_2MnGa 薄膜(膜厚: $\sim 30\text{ nm}$)を成長した. RHEED 図形においてストリークパターンが観測され, 二次元エピタキシャル成長が示唆された. XRD の面内 ϕ スキャン測定(Fig. 1)から, 回折強度は弱いものの 4 回対称の 111 回折ピークが観測され, Co_2MnGa 薄膜中に $L2_1$ 規則構造が形成されていることがわかった($L2_1$ 規則度 ~ 0.26). 一方, Fe 層を挿入しなかった場合, Co_2MnGa 薄膜中に $L2_1$ 規則構造は形成されなかった(Fig. 1 黒). 以上より, MgO 基板上に極薄 Fe 層を挿入することが $L2_1$ - Co_2MnGa 薄膜の極低温成長に有効であることがわかった. Fig. 2 には, $L2_1$ - Co_2MnGa 薄膜のホール抵抗率(ρ_{yx})の磁場依存性(300 K)を示す. 得られた異常ホール抵抗率($\sim 13.8\ \mu\Omega\text{cm}$)は, バルクの報告値($\sim 15.0\ \mu\Omega\text{cm}$)[1]に近く, これは磁性ワイル半金属 Co_2MnGa 薄膜が極低温($\sim 100^\circ\text{C}$)で得られつつあることを示唆している.

本研究の一部は, JSPS 科研費(19H05616)および「スピントロニクス学術研究基盤と連携ネットワーク拠点 (Spin-RNJ)」の支援を受けて行われた.

参考文献

- 1) A. Sakai *et al.*, Nat. Phys. **14**, 1119-1124 (2018)
- 2) L. Leiva *et al.*, Phys. Rev. B **103**, L041114 (2021)
- 3) Z. Zhu *et al.*, AIP Adv. **10**, 085020 (2020)
- 4) M. Yamada *et al.*, NPG Asia Mater. **12**, 47 (2020)
- 5) K. Kudo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **118**, 162404 (2021)

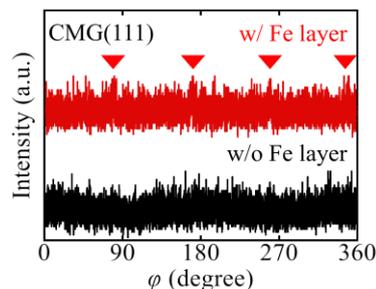


Fig. 1: ϕ -scan measurements of (111) planes for MBE-grown Co_2MnGa thin films.

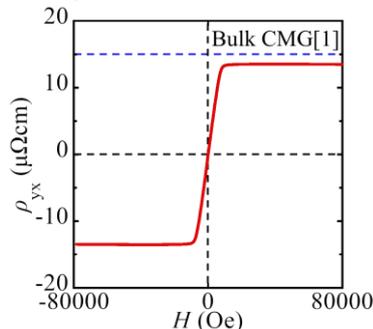


Fig. 2: Hall resistivity (ρ_{yx}) as a function of the magnetic field at 300 K.

NiCo₂O₄ 薄膜における磁気トロイダル四極子と異常ホール効果

小泉 洸生^{1,2}、山崎 裕一³、柳原 英人²

(1 東北大学, 2 筑波大学, 3 NIMS)

Magnetic toroidal quadrupole and anomalous Hall effect in NiCo₂O₄ thin film

Hiroki Koizumi, Yuichi Yamasaki, and Hideto Yanagihara

(1 Tohoku Univ., 2 Univ. of Tsukuba, 3 NIMS)

【背景】

NiCo₂O₄(NCO)は、逆スピネル構造を有したフェリ磁性体であり、MgAl₂O₄(001) (MAO)基板上に作製することで正方歪が導入され、室温において垂直磁気異方性を示すことが報告されている[1]。一方で低温においては、高次の磁気異方性の寄与が活性になり円錐型磁気異方性へ転移することが最近報告されている[2]。この場合、斜め方向が磁化容易軸となるため、非共線的なスピン構造となっている可能性がある。そこで本研究では、低温においてNCOの磁気輸送特性を調べ、非自明なスピン構造が実現しているかを調べた。

【実験】

NCO 薄膜は、MAO(001) 基板上にNiCo(1:2)合金をターゲットとした反応性RFマグネトロンスパッタリング法により作製した。作製した試料は、微細加工を施しホールバー形状に加工した後に伝導特性の評価を行った。この時、電流方向の依存性について調べるため、 $J//NCO<100>$ と $J//NCO<110>$ の2種類のホールバーを作製した。

【結果】

最初に、作製した試料について、円錐型磁気異方性を示す温度領域において磁化測定(VSM)並びにホール効果測定を行った。これらの結果を図1に示す。測定結果より、低磁場において磁化過程に比例しない応答が異常ホール効果(AHE)に現れていることが確認された。この結果はNCOにおいて円錐型磁気異方性により、非共線的なスピン構造が実現しており、何らかの反強磁性的な秩序が現れていることを示唆している。

次に、磁場の印加方向は変えずに、電流方向のみを変えることで、この磁化過程に比例しない異常ホール効果の電流方向依存性について詳細に調べた。その結果、電流方向を膜面内に45度回転させ $J//NCO[110]$ とした場合には、この磁化過程に比例しない応答は消失した。一方で電流方向を90度回転させ

$J//NCO[010]$ とした場合には、この応答の符号が反転していることが確認された。一般的に、磁気双極子や磁気八極子、スキルミオンなどに由来するホール効果は電流方向に依存せず等方的である。したがってNCOで観測されたホール効果は、これらとは異なる磁気秩序に基づいていると考えられる。そこでクラスタ多極子理論に基づいて現象論的な考察を行うと、この異方的なホール効果は図2に示す磁気トロイダル四極子に基づいた現象であることが明らかになった[3]。講演では、より詳細な実験結果について議論する。

参考文献

- [1] X. Chen, *et al.*, *Adv. Mater.* **31**, 1805260 (2019).
- [2] H. Koizumi, *et al.*, *Phys. Rev. B* **104**, 014422 (2021).
- [3] M.-T. Suzuki, *et al.*, *Phys. Rev. B* **99**, 174407 (2019).

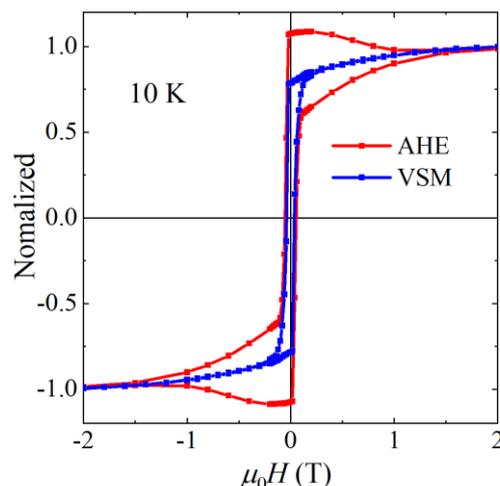


図1: 異常ホール効果(AHE)と磁化測定(VSM)の比較

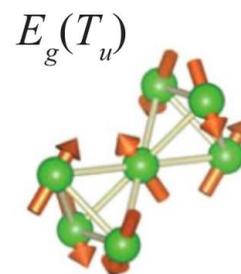


図2: NCOに含まれている磁気トロイダル四極子[3]

MgO(001)基板上の W-Cr/Fe/MgO 積層膜の垂直磁気異方性

吉田優成¹, 大島大輝¹, 吉川大貴², 塚本新², 加藤剛志¹

(¹名古屋大学, ²日本大学)

Perpendicular magnetic anisotropy of W-Cr/Fe/MgO trilayer films grown on MgO(001)

Y. Yoshida¹, D. Oshima¹, H. Yoshikawa², A. Tsukamoto², T. Kato²

(¹Nagoya Univ., ²Nihon Univ.)

はじめに

スピン軌道トルク(SOT)磁化反転は、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)において、高速かつ高効率な磁化反転技術として注目されている¹。SOT 磁化反転応用に向けた課題は反転電流密度の低減であるが、その手法の一つとして、重金属層にスピンホール角の大きい材料を用いることが挙げられる。近年、Ta や Pt などの重金属に 3d 遷移金属を混ぜることでスピンホール角が増大するという報告がなされている²。そこで我々はスピンホール角の大きい W に Cr を混ぜた W-Cr に注目し、W-Cr/Fe/MgO 積層膜を作製している。これまで、Cr/Fe/MgO 積層膜において大きな垂直磁気異方性³、大きな異方性の電界効果⁴が報告されている。しかし、W-Cr/Fe/MgO 積層膜の磁気異方性に関する報告はない。そこで、本研究では MgO(001)基板上に(001)配向の W-Cr/Fe/MgO 積層膜を作製し、真空中で熱処理を行い、その磁気特性を調べた。

実験方法

RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて、MgO(001) sub/W_xCr_{100-x}(10 nm)/Fe(t_{Fe} nm)/MgO(10 nm)を成膜した。W-Cr 薄膜は Cr チップをのせた W 複合ターゲットを用いて成膜し、 $x = 18, 44, 100$ の 3 種類のサンプルを作製した。 t_{Fe} は 0.4 ~ 1.2 nm の範囲で変化させた。成膜後、真空中で 300°C ~ 500°C で 1 時間熱処理を行った。W-Cr の組成推定及び結晶構造の解析には X 線回折法(XRD)を用いた。磁化曲線の測定には、交番磁界勾配型磁力計(AGM)を用い、一部試料は超伝導量子干渉振動試料型磁力計(SQUID-VSM)を用いて測定した。また、積層膜の実効垂直磁気異方性定数 K_{eff} は、磁化曲線より算出した実効異方性磁界 H_{keff} と飽和磁化 M_s を用いて算出した。

実験結果

図 1 は $t_{Fe} = 0.6$ nm の W-Cr/Fe/MgO 積層膜における K_{eff} の熱処理温度依存性を示したものである。W/Fe/MgO 積層膜では $K_{eff} \sim -1$ MJ/m³ 程度の負の値を示しているが、W-Cr/Fe/MgO 積層膜では 300 ~ 450°C の熱処理によって垂直磁化膜が得られた。 K_{eff} の最大値は 1.53 MJ/m³ であり、Cr/Fe/MgO 積層膜と同程度となった³。図 2 は W₄₄Cr₅₆/Fe/MgO 積層膜の K_{eff} t_{Fe} の Fe 層厚依存性を示したものである。図 2 から求めた界面垂直磁気異方性定数 K_i は 2.35 mJ/m² であり、こちらも Cr/Fe/MgO 積層膜と同程度となった³。講演では、W-Cr のスピンホール角についても報告する。

参考文献

- 1) Liu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 096602 (2012).
- 2) B. Coester *et al.*, J. Magn. Magn. Mat. **523**, 167545 (2021).
- 3) J. W. Koo *et al.*, Phys. Lett. **103**, 192401 (2013).
- 4) T. Nozaki *et al.*, Phys. Rev. Appl. **5**, 044006 (2016).

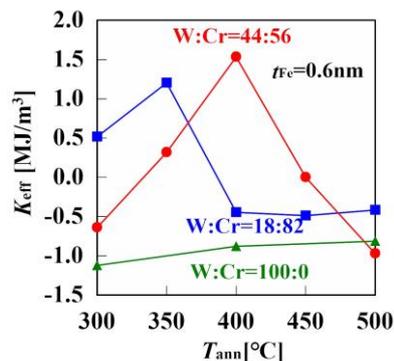


Fig. 1 Annealing temperature dependence of effective perpendicular anisotropy constant of W_xCr_{100-x}Fe(0.6nm)/MgO trilayer films with $x = 18, 44, 100$.

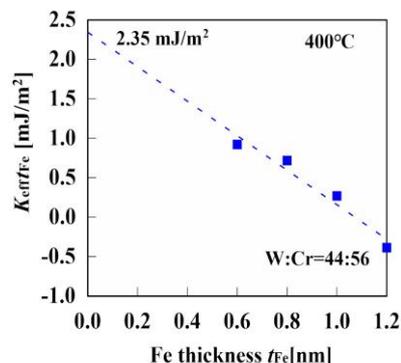


Fig. 2 Fe thickness dependence of $K_{eff} t_{Fe}$ of W₄₄Cr₅₆/Fe/MgO trilayer films annealed at 400°C.

Fe-Al/Cr-Al/Fe-Al 多層膜における垂直磁気異方性の発現

南 雄大¹, 豊木研太郎^{1,2,3}, 白土 優^{1,2,3}, 中谷亮一^{1,2,3}

(1 大阪大学大学院工学研究科, 2 大阪大学先導的学際研究機構, 3 大阪大学 CSRN)

Appearance of perpendicular magnetic anisotropy in Fe-Al/Cr-Al/Fe-Al multilayer

T.Minami, K.Toyoki, Y. Shiratsuchi, R.Nakatani

(1 Grad. Sch. Eng., Osaka Univ. 2OTRI, Osaka Univ., 3CSRN Osaka Univ.)

緒言

磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)の記録層・参照層には、垂直磁気異方性材料が主に用いられている。今後、省電力性や動作速度に優れる MRAM は、その需要が拡大することが予想され、希少金属を撤廃した垂直磁気異方性材料の開発が求められる。そこで、我々は研究例の少ない、合金系を用いた金属人工格子多層膜に関して研究することとした。その中で着目したのは、Crは薄膜化した際に磁気モーメントの向きが垂直方向となるという報告である[1]。ただしFeなどの強磁性体との積層では、反磁場が高く磁化容易方向は面内方向となる。そこで、FeとCrにAlを添加してFe-Al, Cr-Alとした時、磁気モーメントがそれぞれ減少および増加するという報告から[2][3], Fe-Al/Cr-Al 積層膜を作製することで垂直磁気異方性が実現できるのではないかと考えた。本研究では Fe-Al/Cr-Al/Fe-Al 多層膜を作製し、特に Cr-Al 膜厚の垂直磁気異方性への影響について検討した。

実験方法

分子線エピタキシー法(MBE)を用いて、Al(2 nm)/Fe-Al(5 nm)/Cr-Al(0.6, 1.2, 2.0, 2.5, 3.0 nm)/Fe-Al(3 nm)/MgO(001)薄膜を作製した。Fe-Al層の組成はB2規則度低下によってのみ強磁性が発現する $\text{Fe}_{0.6}\text{Al}_{0.4}$ とし、Cr-Al層の組成はAl添加によって上昇する磁気モーメントがおおよそ飽和する $\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ とした[2]。MgO基板は水和物除去のため、製膜前に大気中にて1273 Kで3時間アニールした後に真空槽へ導入した。更に真空槽内で加速電圧0.5 kVのArイオンミリングを10分間、1273 Kのアニールを1時間行い、基板表面を平滑化した。製膜温度は573 Kとし、Alキャップ層のみ373 K以下とした。構造評価と組成評価にはそれぞれX線回折法と波長分散型蛍光X線分析法を用いた。飽和磁化および磁気異方性エネルギーの評価には振動試料型磁力計を用いた。これらの測定はすべて室温で行った。

実験結果

すべての $\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ 膜厚において、面直方向が磁化容易方向であり、垂直磁気異方性を有していることが確認できた。面直方向磁場の磁化曲線と面内方向磁場の磁化曲線から磁気異方性エネルギーを算出した。Fig.1にCr-Al膜厚ごとに磁気異方性エネルギーをプロットした図と、Cr-Al膜厚3 nmにおける磁化曲線を示す。磁気異方性エネルギーには、Cr-Al膜厚に対する依存性は存在しないことが確認できる。このことからこの試料の垂直磁気異方性はCr-Alの体積分率に影響されておらず、界面効果に由来している可能性があると言える。

参考文献

- 1) P. Bödeker, *et al.*, Phys. Rev. B, 59, 9408(1999).
- 2) A. Kallel, and F.D. Bergevin, Solid State Commun., 5, 955(1967)
- 3) E.P. Yelsukov, *et al.*, J. Magn. Magn. Mater., 115, 271(1992)

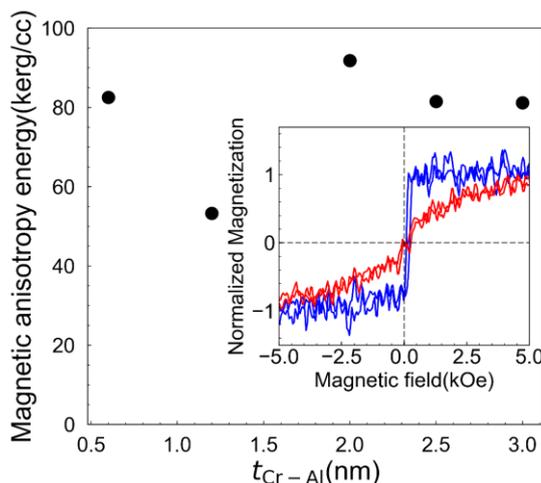


Fig.1 Magnetic anisotropy energy of $\text{Fe}_{0.6}\text{Al}_{0.4}/\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2}/\text{Fe}_{0.6}\text{Al}_{0.4}$ stacking film as function of the thickness of $\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ layer. Inset shows magnetization curve for out-of-plane and in-plane directional magnetic field of stacking film whose thickness of $\text{Cr}_{0.8}\text{Al}_{0.2}$ layer is 3 nm.

高角形比を有する CoPt/Pt 多層垂直磁化膜の電析法による作製

荒木大輝¹、岡林潤²、高橋有紀子^{3,1}、本間敬之^{1,4}、園部義明⁴

(¹早大先進理工、²東大理、³物質・材料研究機構、⁴早大ナノライフ)

Fabrication of CoPt/Pt multilayered films with perpendicular magnetic anisotropy and high squareness ratio by electrodeposition

Daiki Araki¹, Jun Okabayashi², Yukiko Takahashi^{3,1}, Takayuki Homma^{1,4}, and Yoshiaki Sonobe⁴

(¹Waseda Univ., ²Univ. of Tokyo, ³NIMS, ⁴Res. Org. for Nano & Life Innovation of Waseda Univ.)

はじめに

MRAM に応用される高角形比を有する垂直磁化膜は、主にスパッタ法を用いて 1 nm 以下の Co 層と Pt 層を積層して作製されている。電析法による多層垂直磁化膜の作製も報告されているが¹⁾、磁化曲線における磁化容易軸方向の角形比は最大でも 0.7 程度であった¹⁾。本研究では、浴中の金属種濃度を低下させ拡散を制御し、析出サイトにおける沿面成長を促進させることにより、高角形比を有する CoPt/Pt 多層膜の電析法による作製を試みた。

実験方法

Table.1 に本検討で用いた電析条件を示す。基板にはスパッタ法で作製した Pt(111)配向基板を使用した。今回は浴中の金属種濃度を低下させ拡散を制御し沿面成長させる検討を行った。参照電極には Ag/AgCl 電極を用い、室温にて電流制御によるパルス電析を行った。作製した多層膜の磁気特性は振動試料型磁力計を用いて評価した。

実験結果

Fig.1 に [CoPt/Pt]₁₀ 多層膜作製時の電流および電位の経時変化を示す。-0.10 mA で 10 sec 電析した際の電位は、初回を除き -800 mV にまで卑な方向にシフトした。-0.02 mA で 100 sec 電析した際の電位は開始時より貴な方向にシフトし、4 回目以降は -550 mV 程度となった。今回用いた電析浴系では Pt は -500 mV より卑な電位から、Co は -700 mV より卑な電位から析出することがサイクリックボルタメトリーから確認された。よって -0.10 mA 電析時は Co と Pt が共に析出し、-0.02 mA 電析時には Pt が析出したと考えられる。

Fig. 2 に作製した電析積層膜の磁化曲線を示す。同図より膜面に対して垂直方向が容易軸であり、垂直方向の保磁力 H_c は 1.1 kOe、異方性磁界 H_k は約 8 kOe、角形比は 1 であることが示された。また飽和磁化 M_s は膜厚を 20 nm とすると $230 \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ と計算された。浴中の金属種濃度を低下させ拡散を制御し、析出サイトにおける沿面成長を促進させることにより、角形比が 1 である垂直磁気異方性を有する多層膜を電析法で作製可能であることを明らかにした。

謝辞

本研究の一部は CREST(No.JR-MJCR21C1)の支援により実施された。

参考文献

- 1) K. Kudo, K. Kobayashi, and Y. Sato, *Electrochim. Acta*, **47**, 335-357 (2001)

Table.1 Electrodeposition conditions

Working electrode	Pt(15 nm)/Ta(5 nm)/SiO ₂ /Si	
Counter electrode	Pt mesh	
Reference electrode	Ag/AgCl	
Temperature	25°C	
Bath composition	CoSO ₄	1 mM
	H ₂ PtCl ₆	0.1 mM
Current	CoPt layer	-0.10 mA
	Pt layer	-0.02 mA

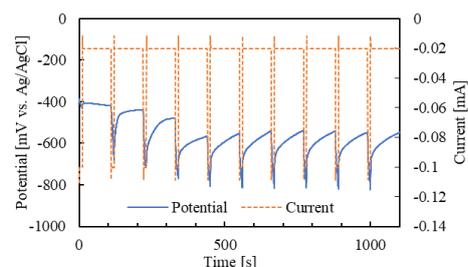


Fig.1 Profiles of potential and applied current during electrodeposition.

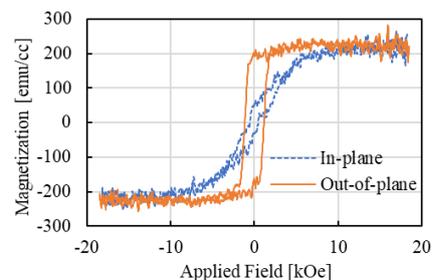


Fig.2 Magnetization curves for the electrodeposited CoPt/Pt film.

128° Y-cut LiNbO₃ 基板にスパッタ成膜した Co 薄膜の 面内一軸磁気異方性の基板加熱温度依存性

鹿野早希¹, 小野頌太², 山口明啓³, 嶋睦宏¹, 山田啓介¹
(岐阜大院自¹, 東北大², 兵庫県大³)

Substrate heating temperature dependence of in-plane uniaxial magnetic anisotropy of Co thin films
deposited on 128° Y-cut LiNbO₃ substrates

S. Shikano¹, S. Ono², A. Yamaguchi³, M. Shima¹, and K. Yamada¹
(Gifu Univ.¹, Tohoku Univ.², Univ. of Hyogo³)

【緒言】近年、機械的ひずみを加えることで二次元材料の特性を変化させることを誘発し、電氣的または光學的な特性の変化をもたらす

「Straintronics (歪み電子工学)」の研究が盛んに行われている^[1]。磁性材料において、このような機械的ひずみによる磁気特性の変化に関する研究の歴史は古く、「磁歪」としてよく知られている。以前の本研究室の報告において 128° Y-cut LiNbO₃ (LNO) 基板上に Ni, Fe 薄膜をスパッタ成膜すると、強磁性薄膜の面内方向に大きな面内一軸磁気異方性(K_u)が誘起されることが確認された^[2,3]。本研究では、結晶構造の異なるコバルトに注目し、LNO 基板上にスパッタ成膜した Co 薄膜の K_u を調べることを目的とした。初めに K_u の Co 膜厚依存性を調べ、次に基板加熱温度依存性を調べた。

【実験方法】マグネトロンスパッタリングを使用して、1 cm×1 cm の LNO 基板、Si 基板上に、ベース真空度 4.5×10^{-4} Pa、成膜速度 2.0×10^{-1} nm/s の条件下で Co 薄膜を成膜した。Co の膜厚(t)は、2.1 nm~23.1 nm の膜厚の試料を作製した。基板加熱温度依存性の研究では、スパッタ時間を 37 秒で固定し、基板加熱温度(T_h)は 100~300 °C の範囲とし、成膜を行った。VSM により磁気特性を調べ、XRD により結晶構造を評価した。

【結果と考察】図 1 に $t=5.9$ nm, As depo.(~30 °C) の試料における磁化曲線の面内磁場の印加方向(χ)依存性を示した。LNO 基板上の(01.2)方向が容易軸となり、Co 薄膜の面内方向に異方性が誘起されていることが確認できた。図 2 は図 1 の磁化曲線の解析結果から求めた K_u の膜厚依存性について示した結果である。膜厚 $t=5.9$ nm のとき K_u が最大になった。その理由は、XRD 解析結果から、hcp-Co (112)面に高配向した Co 薄膜が成膜されたことが原因であることがわかった。第一原理計算結果より、hcp (112)面における Co 原子の並びが K_u の方向と関係していることがわかった。図 3 は、 $t=5.9$ nm における K_u の基板加熱温度依存性について示した結果である。 T_h の増加に伴い K_u は減少した。XRD 解析結果から、 T_h の増加によって LNO 基板上の(2-1.0)方向に配向した hcp (112) が形成されたことにより、 K_u の効果が減少したことが明らかになった。

参考文献

- [1] W. Hou, et al., *Nat. Nano-technol.* **14**, 668-673 (2019).
- [2] M. Ito, et al., *Apply. Phys. Lett.* **119**, 152407 (2021).
- [3] M. Ito, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **564**, 170177 (2022).

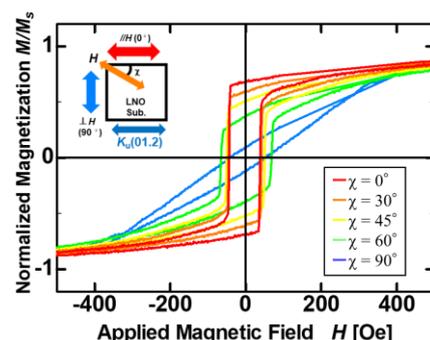


Fig. 1 Magnetic hysteresis loops of Co film on LNO at $t = 5.9$ nm.

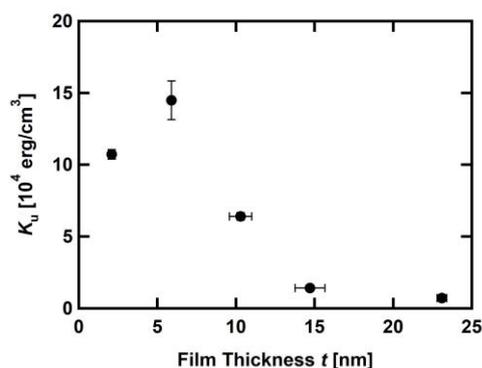


Fig. 2 K_u as a function of t .

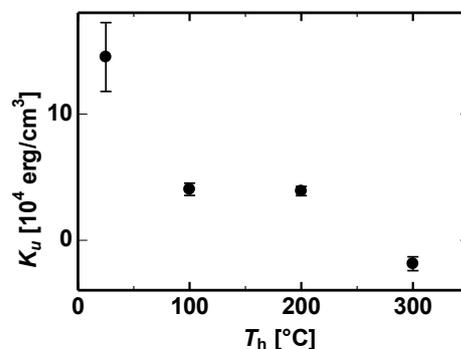


Fig. 3 K_u as a function of T_h .

α'' -Fe₁₆N₂ の結晶磁気異方性における局所歪みの効果に関する検討

小田 洋平¹・佐久間 昭正²
(¹ 福島高専・² 東北大)

Investigation of local distortion effect on magnetocrystalline anisotropy in α'' -Fe₁₆N₂

Y. Kota¹ and A. Sakuma²

(¹NIT Fukushima Col., ²Tohoku Univ.)

1 はじめに

窒化鉄 Fe₁₆N₂ は N 添加による Fe の巨大磁気モーメントが実験的に観測されて以降、盛んに研究が行われてきた物質である。Fe₁₆N₂ の結晶構造については、立方晶の Fe [Fig. 1(a)] 内の Fe-Fe 間に N 原子が侵入すると立方晶が大域的には一軸方向に伸びて軸比 c/a が約 1.1 の正方晶となり [Fig. 1(b)], さらに N の周囲の Fe が Fe-N の距離を保つために局所的に歪んだ構造 [Fig. 1(c)] になるが、これは α'' 構造と呼ばれている。もともと α'' -Fe₁₆N₂ はソフト材料として着目されてきた物質であったが、 α'' 構造自体は正方晶であることに起因して一軸磁気異方性の発現が期待されることから、近年はハード材料としても注目を集めている。実際に第一原理計算によって $K_u = 0.6 \text{ MJ/m}^3$ 程度の結晶磁気異方性が得られることが報告されており¹⁾、加えて希土類や貴金属元素を含んでいないことから、希少元素フリー磁石の候補の一つとして期待されている面もある。実験においては c/a が 1.1 となる正方晶試料を製作できても、期待される K_u が得られない場合もあり、結晶磁気異方性に対して他にも重要な因子があるものと考えられる。そこで本研究では、 α'' -Fe₁₆N₂ に内在する局所的な歪み (Fig. 1(b)→Fig. 1(c) における Fe の位置の変化) の効果に着目して理論的な検証を行った。

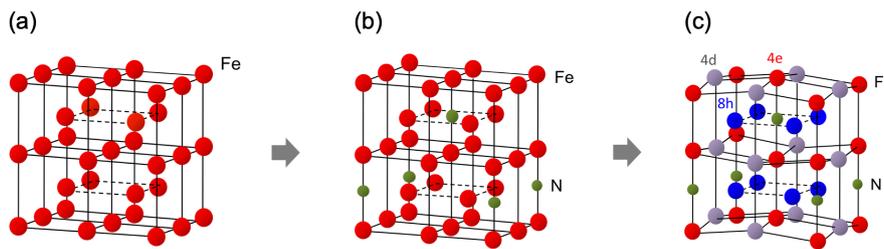


Fig. 1 Crystal structure of (a) cubic Fe, (b) tetragonal Fe + N, and (c) α'' -Fe₁₆N₂.

2 結果および考察

Figure 2 は VASP を用いた第一原理計算によって求めた α'' -Fe₁₆N₂ の K_u と 4e サイトの Fe のワコフ位置 z 依存性である。 c/a の値を 1.1 に固定して z を変化させており、 Fig. 1(b) の局所的な歪みのない構造は $z = 0.25$, Fig. 1(c) の局所的に歪んだ平衡状態はおおよそ $z = 0.29$ に対応する。得られた計算結果は、大域的には c/a が 1.1 であっても局所的な歪みの有無により K_u の大きさが著しく異なることを示唆している。したがって、規則的な α'' 構造から N の位置に乱れを含む α' 構造やマルテンサイトになると、局所的な歪みの効果が限定的となり K_u が小さくなってしまふことが一つの可能性として考えられる²⁾。この可能性を確かめるために、N が入る位置を変化させた Fe₁₆N₂ の K_u についても検討したので、その結果についても報告する予定である。

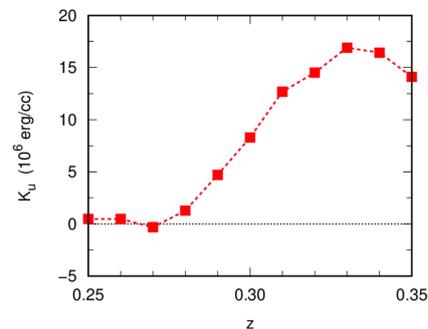


Fig. 2 Calculated K_u as a function of z .

References

- 1) L. Ke *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 024404 (2013).
- 2) A. Sakuma, J. Appl. Phys. **133**, 205102 (2023).