

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.

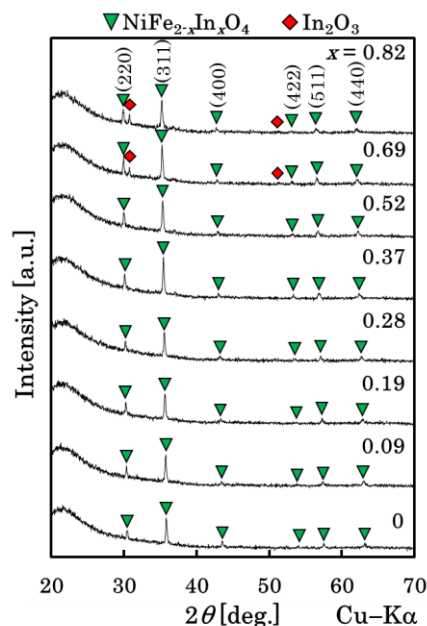


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the NiFe₂O₄ films with different amounts of In substitution.

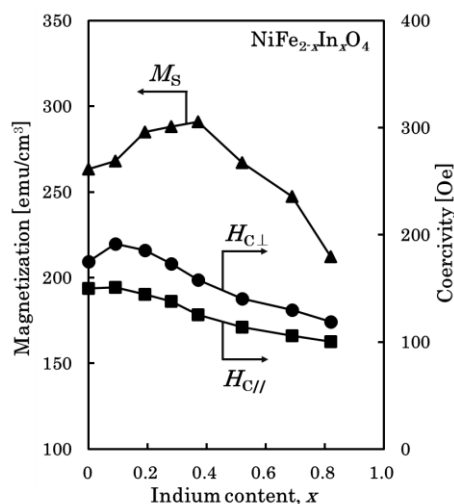


Fig. 2 Magnetic properties of the NiFe₂O₄ films with different amounts of In substitution.

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。

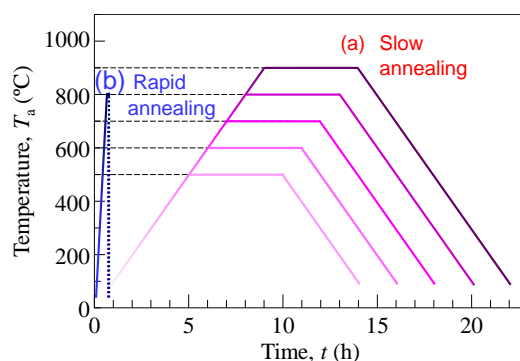


Fig. 1 Time-temperature relationships of (a) slow and (b) rapid annealings.

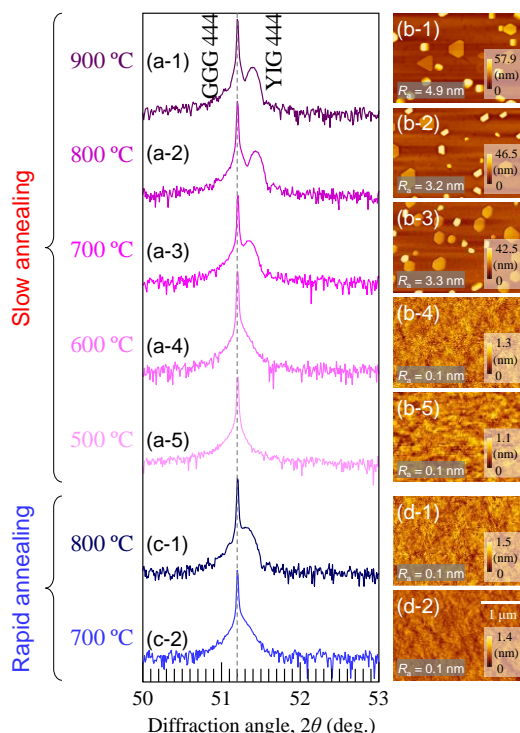


Fig. 2 (a, c) Out-of plane XRD patterns and (b, d) AFM images observed for Y-Fe-O films (a, b) slowly annealed at (a-1, b-1) 900, (a-2, b-2) 800, (a-3, b-3) 700, (a-4, b-4) 600, and (a-5, b-5) 500 °C and (c, d) rapidly annealed at (c-1, d-1) 800 and (c-2, d-2) 700 °C.

- 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。

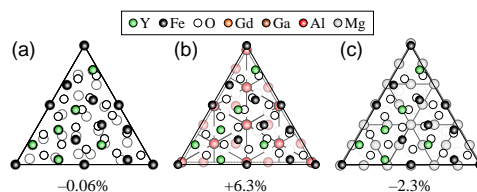


Fig. 1 Lattice mismatches of YIG(111) film with respect to (a) GGG(111), (b) Al₂O₃(0001), and (c) MgO(111) substrates.

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。

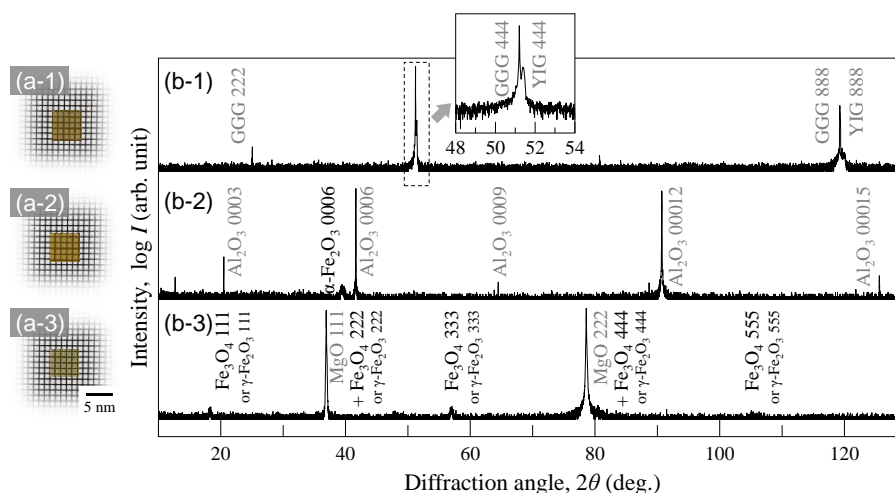


Fig. 2 (a) Photographs and (b) out-of-plane XRD patterns of Y-Fe-O thin films formed on (a-1,b-1) GGG(111), (a-2,b-2) Al₂O₃(0001), and (a-3,b-3) MgO(111) substrates.

- 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. Sepehri-Amin, Y. Tamazawa, M. Kambayashi, G. Saito, and Y. K. Takahashi, *Acta Mater.* **194**, 337 (2022).
- 3) Y. K. Takahashi, H. Sepehri-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).

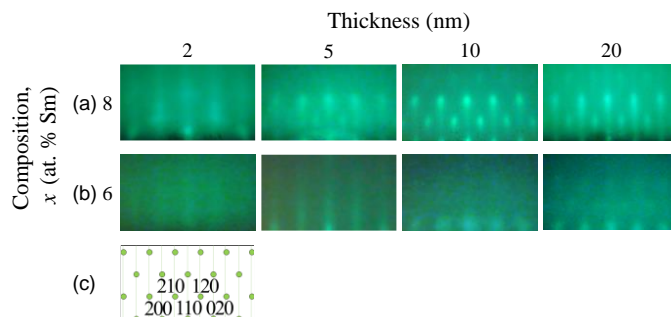


Fig. 1 RHEED patterns observed during formation of $\text{Sm}_x(\text{Fe},\text{Co})_{100-x}$ films with $x =$ (a) 8 and (b) 6 on V(001) underlayers. (c) Schematic diagram of diffraction pattern simulated for $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ (001) single-crystal.

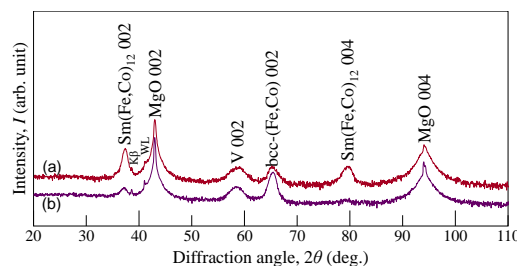


Fig. 2 Out-of-plane XRD patterns measured for $\text{Sm}_x(\text{Fe},\text{Co})_{100-x}$ films with $x =$ (a) 8 and (b) 6.

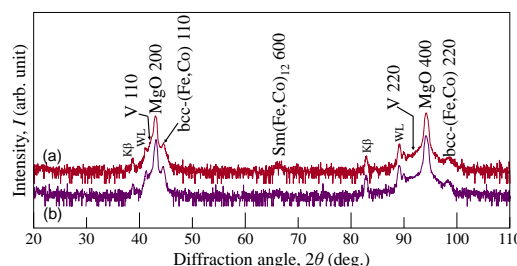


Fig. 3 In-plane XRD patterns measured for $\text{Sm}_x(\text{Fe},\text{Co})_{100-x}$ films with $x =$ (a) 8 and (b) 6.

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 (~100 °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}

(¹ Grad. Sch. Eng. Sci., Osaka Univ., ² CSRN, Osaka Univ., ³ OTRI, 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, ~100 °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~100 °C で Fe 層を 0.7 nm 成長した後[4,5], Co_2MnGa 薄膜(膜厚: ~30 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(~13.8 $\mu\Omega\text{cm}$)は, バルクの報告値(~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(~100 °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)

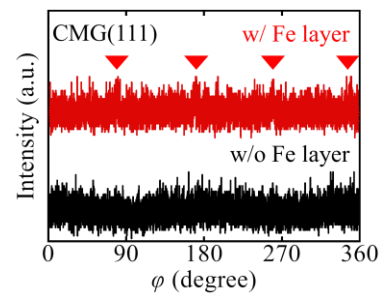


Fig. 1: ϕ -scan measurements of (111) planes for MBE-grown Co_2MnGa thin films.

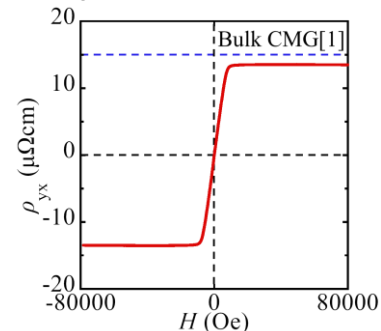


Fig. 2: Hall resistivity (ρ_{yx}) as a function of the magnetic field at 300 K.

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).

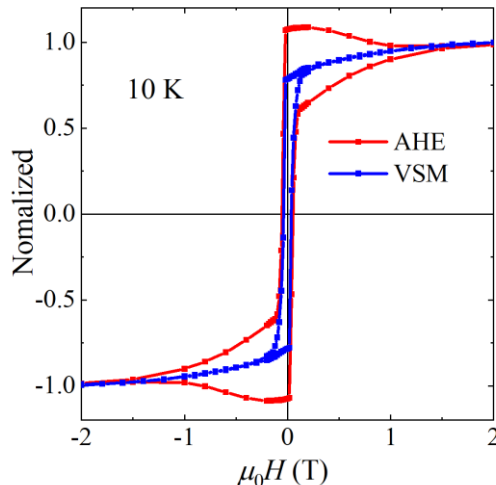


図1: 異常ホール効果(AHE)と磁化測定(VSM)の比較

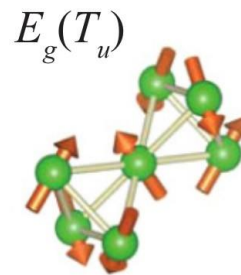


図2: NCO に含まれている磁気トロイダル四極子[3]