

整理番号	H26-J-056	報告者氏名	柳原 英人
------	-----------	-------	-------

研究課題名

電界誘起磁化反転を目指した複合フェライト界面の作製

<代表研究者> 機関名：筑波大学 職名：准教授 氏名：柳原英人

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

2つの磁気異方性主軸の異なる高品位なスピネルフェライト薄膜からなる複合膜構造を作製することで、界面にねじれたスピン構造（人工磁壁）を導入する。そしてこのスピン構造に起因した非線形電気磁気効果を発現させることを目的として、まず局所的な磁化過程を検討するためのシミュレーション手法を開発し、さらにその結果に基づいて $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4/\text{MgO}(100)$ 薄膜を成膜しその磁気特性を調べた。

近年確立した非線形電気磁気効果の理論では、隣り合う i 位置と j 位置に存在する局在スピン \vec{S}_i と \vec{S}_j の間で $\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ の電気分極が発現しうること (\vec{e}_{ij} は i と j を結ぶベクトル)、逆に電界を印加することでスピン配置が変化することが示されている。この機構に基づいて非線形電気磁気効果を示す磁性体では、第一近接と第二近接間の交換結合の競合等によってねじれたスピン構造が実現していることが多く、このため電気磁気効果が発現する温度範囲が低いあるいは狭いことから、この効果を用いた実用デバイスの実現には大きな課題がある。

そこでこの研究では、異なる磁気異方性主軸を持つ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 界面を構成しその界面近傍にスピンのねじれ構造を導入することで、非線形電気磁気効果を通じて印加磁場の大きさ、方向に依存して現れる電気分極を検出することを目指した。 CoFe_2O_4 (100) 薄膜は、 $\text{MgO}(100)$ 上に成長させることで、エピタキシャル歪に起因した磁気弾性効果が生じ、強い垂直磁気異方性を有する垂直磁化膜になることが知られている。そのためまず、任意の印加磁場に対して $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 界面付近でのスピンのねじれ構造を決定可能なシミュレータを開発した。そしてシミュレーションを用いて最適な膜厚や印加磁場を設計・検討した。この結果を受けて反応性マグネトロンスパッタリング法を用いて、単結晶 $\text{MgO}(001)$ 基板上に設計した膜厚の $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ の成膜を行った。作成した試料の磁化曲線を測定したところ、磁化の容易軸が面内に向くものと期待された NiFe_2O_4 薄膜において、エピタキシャル歪のため磁気弾性効果が働き垂直磁化膜となっていることを確認した。

この結果 CoFe_2O_4 に比べて磁気弾性効果が小さい NiFe_2O_4 のような物質においても、エピタキシャル歪ともなって磁化の容易軸が膜面垂直方向となってしまうことがあることが明らかになった。そこで $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ (100) 上に成長させた時にも面内磁化膜となるようなスピネルフェライトを選択する必要が有ることがわかった。材料を改めて検討した結果、候補材料として $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が有望であると思われる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

1. 20th International Conference on Magnetism

開催場所：Barcelona (Spain)

開催期間：July 5th - 10th 2015

公演番号：1109.00

講演題目：Negative perpendicular anisotropy in NiFe₂O₄ (001) epitaxial film grown on MgAl₂O₄(001)

著者：M. Matsumoto, H. Yanagihara, S. Sharmin, J. Inoue and E. Kita

2. 第 39 回日本磁気学会学術講演会

開催場所：名古屋大学

開催期間：2015 年 9 月 8-11 日

公演番号：08pB-12

講演題目：MgAl₂O₄(001)基板上にエピタキシャル成長した NiFe₂O₄ 薄膜の負の垂直磁気異方性

著者リスト：松本光玄、田結荘健、久松裕季、井上順一郎、Sonia Sharmin、柳原英人、喜多英治

3. 日本物理学会 第 71 回年次大会 (2016 年)

開催場所：東北学院大学

開催期間：2016 年 3 月 19-22 日

公演番号：19pPSB-10

講演題目：MgAl₂O₄(001)基板上にエピタキシャル成長した NiFe₂O₄ 薄膜の負の垂直磁気異方性

著者リスト：松本光玄、田結荘健、久松裕季、井上順一郎、Sonia Sharmin、柳原英人、喜多英治

4. 受賞：平成 28 年度学生講演賞（桜井講演賞）松本光玄

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

研究の目的

今日情報化社会が進歩した結果、電子情報機器のより一層の省エネルギー化は社会の大きな要請である。次世代電子技術として注目されているスピントロニクスが我々の生活様式を一変させる革新的な技術として広く利用されるためには、効率よく微小な体積をもつ磁化を制御する技術の確立とその向上が大きな課題であると言われている。高効率な磁化反転技術については、これまでもスピン注入磁化反転、電界誘起磁気異方性制御、そして本提案でも取り上げた電気磁気効果等様々な手法に基づいた提案が行われ基礎研究が進められている。

この研究では、磁化反転を実現しうる物理現象として最近発見された非線形電気磁気効果に注目した。最近の非線形電気磁気効果の理論では、隣り合う i 位置と j 位置に存在する局在スピン \vec{S}_i と \vec{S}_j の間で $\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ の電気分極が発現しうること (\vec{e}_{ij} は i と j を結ぶベクトル) が予想され、実際に基礎研究レベルではこの条件を満たす多くのバルク材料で非線形電気磁気効果が報告されている。そこで本研究では、2つの磁気特性の異なる高品位なスピネルフェライト薄膜からなる複合構造を作製することで、界面にねじれたスピン構造（人工磁壁）を導入し、電気磁気効果を発現させることを目的とした。電気磁気効果は磁気と電気との交差項であることから、磁化配列を変えることで電気分極が現れ、逆に電界を加える事で磁化配列が変化することになる。そして動作温度に十分なマージンのある実用材料であるスピネルフェライトを研究材料として選択し、複数のスピネルフェライト薄膜を組み合わせることで界面に人工的な磁壁構造を導入することで非線形電気磁気効果を通じた磁化制御技術の実証を目指した。

異なる磁気異方性主軸を持つ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 界面を構成しその界面近傍にスピンのねじれ構造を導入することで、非線形電気磁気効果を通じて印加磁場の大きさ、方向に依存して現れる電気分極を検出する。そのため、①任意の印加磁場に対して $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 界面付近でのスピンのねじれ構造を決定可能なシミュレータを開発する。②シミュレーションを用いて最適な膜厚、印加磁場を設計する。③反応性マグネトロンスパッタリング法を用いて、単結晶 $\text{MgO}(001)$ 基板上に設計した膜厚の $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ を成膜する。④試料の磁化曲線を測定し、②のシミュレーションの結果と照らし合わせることで、シミュレーションの有効性を確認するとともに $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 界面における交換結合定数を明らかにする。⑤試料は絶縁体であるため、超音波半田付け装置を用いて接点を作製しこれを電極とする。⑥磁場中で電気分極測定を行う。そして⑦電極部分に電圧を印加することで磁化反転の可能性を検討する。以上の7項目を目指して研究を進めた。

研究の経過・結果

① 異なる磁気異方性主軸を持つ2層積層構造膜におけるスピンのねじれ構造に関するシミュレータ開発

シミュレーションを実行するにあたり仮定した2層構造膜の磁化分布を図1に示す。各層内では磁化は一斉回転するものとし、相関には交換スチフネスにより記述できる交換結合が存在し、さらに界面では界面交換結合を仮定した。磁化過程は、垂直磁化膜 (CoFe_2O_4) と面内磁化膜 (NiFe_2O_4) の磁気異方性定数として 10Merg/cm^3 および 2Merg/cm^3 程度を仮定して、Motokawa らにより開発された再帰法 (JPSJ 1991) を利用してシミュレーションを行った。このとき、界面での交換結合は、面内磁化膜、垂直磁化膜それぞれの交換結合定数の平均とした。

図2にシミュレーションにより得られた磁化曲線を示す。磁場は膜面垂直方向に印加した。磁化曲線の形状は、面内磁化膜、垂直磁化膜のそれと異なることから界面での2層間での磁気結合の存在が反映されている。計算過程で得られた各層での磁化の向きを見ていくと、図2のe-gにおいて界面付近を中心に隣り合う層の磁化が角度を持っており、期待通りねじれていることを確認した。とくに面内磁化膜内での磁化のねじれが顕著であり、これは、磁気異方性定数が面内磁化膜のほうが垂直磁化膜と比べて小さいためであると理解でき、この意味で直感と矛盾がない。

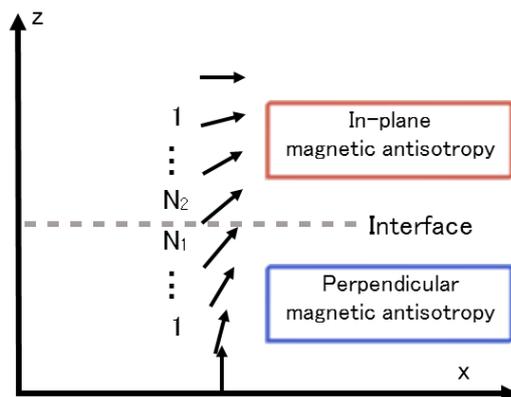


Figure 1 ねじれたスピン構造のモデル

② シミュレーションを用いた試料構造の最適化

計算の結果、垂直磁化膜として $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$ (CFO) を 10 nm 程度、面内磁化膜として NiFe_2O_4 (NFO) を 40 nm とすると、その界面付近に顕著にねじれたスピン構造が現れることを確認した。このとき各層の飽和磁化(M_s)、磁気異方性定数(K_u)はそれぞれ、CFO: $M_s = 400 \text{ emu/cm}^3$, $K_u = 10 \text{ Merg/cm}^3$, NFO: $M_s = 280 \text{ emu/cm}^3$, $K_u = -2 \text{ Merg/cm}^3$ とした。

③ 2層構造膜の作製

本研究で用いた試料は、ターゲットに合金を用い反応ガスとして酸素を導入した、反応性スパッタリング法により作製した。強い垂直磁気異方性を示す CFO 薄膜の成膜条件については、我々のグループの先行研究 (Niizeki et al. APL2013) を参考にした。CoFe 合金ターゲットの組成は、1:23 とすることで、 $\text{MgO}(001)$ 上に成膜した際に生じるエピタキシャル歪に起因した磁気弾性効果を適度に抑制し、コバルトフェライト薄膜の垂直磁気異方性エネルギー小さくすることをねらった。成膜時の基板温度は 400°C とし、成膜時のプロセスガスは、アルゴン : 20sccm 、酸素 : 3.0sccm とした。一方、面内磁気異方性を示す (と期待される) NFO 薄膜については、飽和磁化が最大されるように成膜条件の最適化を行った。その結果、酸素流量は CFO と同じ 3.0sccm 、成膜時の基板温度は 300°C が最適条件であることを見出した。ただし、基板として $\text{MgO}(001)$ 単結晶基板を用いた場合には、磁化の著しい消失が見られた。そこで薄膜と同じ結晶系である MgAl_2O_4 (スピネル) を基板とし、その (001) 面上に成膜した場合には、バルクと同程度の飽和磁化を示す NFO 薄膜が得られた。スピネルと NFO との格子不整合は、 MgO とのそれに比べて格段に大きく、大きなエピタキシャル歪が導入される。しかし NFO 薄膜の磁気特性の観点からは、NFO/ $\text{MgO}(001)$ よりも NFO/ MgAl_2O_4 (001) のほうが優れている。この理由については現時点でわかっていることは少ないが、薄膜と基板の結晶構造が同型 (この場合スピネル型) であることが、格子不整合の大きさよりも重要であることを意味している。

④ 2層構造膜の磁化曲線

Fig. 3 に CFO/ $\text{MgO}(001)$, NFO/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$ および二層構造を有する NFO/CFO/ $\text{MgO}(100)$ の面内、および膜面垂直方向の室温における磁化曲線を示す。 $\text{MgO}(100)$ 上に成膜した CFO 薄膜は、高い角形を持つ MH 曲線となり、垂直磁化膜であることがわかる。一方

$\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$ 基板上に成膜した NFO 薄膜は、膜面垂直方向が困難軸となった。さらに膜面垂直方向に磁場を印加した際の飽和磁場は、 50kOe 以上であることから形状磁気異方性に加えて大きな負の垂直磁気異方性が生じていることがわかる。2層構造として $\text{MgO}(100)$ 上に CFO(100) を成膜し続けて NFO (100) を成膜した試料の磁化曲線を Fig. 3 の緑色の曲線としてしめす。ここで縦軸は単位面積あたりの磁化である。膜面に磁場を印加して得られた磁化曲線と、膜面垂直方向に磁場を印加して得られた磁化曲線を比較すると、この2層複合膜は垂直磁化膜になっていることがわかる。

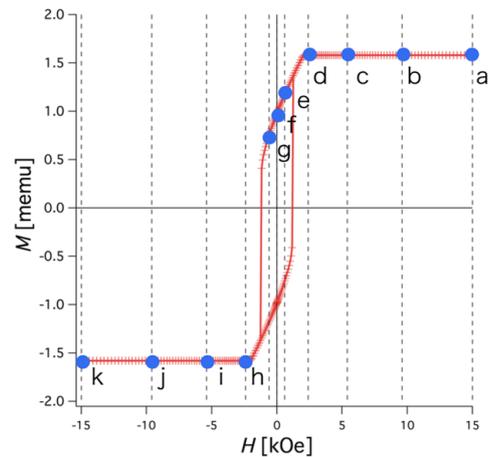


Figure 2 シミュレーションの結果得られた磁化曲線

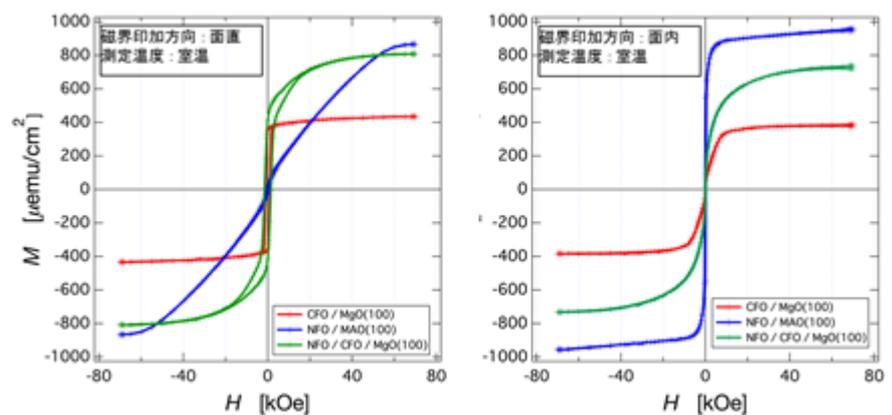


Figure 3 CFO, NFO および NFO/CFO の磁化曲線

これは CFO のみならず、NFO も垂直磁化膜になっていることを示唆している。前述のとおり MgO 上に直接 NFO を成膜した場合には、NFO の磁化は λ シルクに比べて著しく低下するが、結晶構造が同型のスピネルフェライトである CFO 上では λ シルク並みになっている。一方、磁気異方性については、MgO(100) 上の CFO 薄膜は、エピタキシャル歪のため面内に引っ張り応力を受け $K_u = -B_1 \chi$ の誘導磁気異方性が生じる。ここで $\chi = c/a - 1$ であり今の場合 $\chi < 0$ である。この結果、CFO/MgO(100) では膜面垂直方向が容易軸となるが、NFO の場合も同様に MgO(100) 上に成長した場合は $\chi < 0$ となり、垂直磁気異方性が誘起される。このため我々の NFO/CFO/MgO(100) 2 層構造膜においても CFO の膜厚が薄い領域では、MgO の面内の格子定数を引き継いでエピタキシャル成長し、その結果、NFO にも $\chi < 0$ の歪が導入され、垂直磁化膜になっているものと考えられる。

⑤ 電圧印加用電極の作成

MgO あるいは MgAl_2O_4 単結晶基板上に成膜した CFO や NFO に電圧印加用の電極を付与するために超音波はんだを用いて結線を試みた。その結果、試料面に比較的簡便にハンダをのせることができた。ただし、コテを強く押し付けすぎると基板が割れてしまうことから、実験に際してはある程度の習熟が必要である。

まとめ

以上のように CFO や NFO の組み合わせでは、基板の格子定数を引きずってしまい、どちらのスピネルフェライト膜も同じ磁気異方性となってしまうことがわかった。NFO は MgO(100) 上に成長させても良好な磁性を示さないことから、現時点で垂直磁化膜になるのは MgO 上の CFO しかない。そこで、当初の目標である垂直磁化膜と面内磁化膜とによる 2 層構造を実現するためには、CFO/MgO (100) 上に、より磁気弾性効果の小さい (歪みによる磁気異方性が生じにくい) 絶縁性磁性体をのせる必要がある。この条件を満たしうるものとして Fe^{3+} のみにより構成された $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ を検討している。現有の電磁石で印加可能な磁場の上限と、2 層膜を構成する磁性体の異方性磁界および薄膜化後の保磁力を考慮して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CFO}/\text{MgO}(100)$ を準備している。作製後すみやかに検討項目の⑥ および⑦ について実施したい。