

高品位スピネルフェライト薄膜の
格子・サイトエンジニアリング

久松 裕季

2021年8月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

高品位スピネルフェライト薄膜の
格子・サイトエンジニアリング

久松裕季

（電子・物理工学専攻）

目次

第1章	序論	3
1.1	スピントロニクス	3
1.2	スピネルフェライト	4
1.3	スピネルフェライト薄膜の先行研究	8
1.3.1	逆位相境界	9
1.3.2	元素の拡散	10
1.3.3	緩衝層	11
1.4	元素導入	12
1.4.1	先行研究	12
1.4.2	Rh フェライト	12
1.4.3	Mo フェライト	13
1.5	本研究の目的	13
1.6	本論文の構成	13
第2章	実験方法	14
2.1	試料作製	14
2.1.1	スパッタリング法	14
2.1.2	試料作製装置	16
2.1.3	試料作製手順	18
2.2	試料評価	20
2.2.1	反射高速電子線回折による表面結晶構造評価	20
2.2.2	X線反射率法による膜厚評価	20
2.2.3	原子間力顕微鏡による表面形状像の測定	21
2.2.4	振動試料型磁力計による磁化測定	22
2.2.5	X線逆格子マップ測定による歪み評価	23
2.2.6	二次イオン質量分析法による組成分析	23
2.2.7	ラザフォード後方散乱分光法による深さ方向元素分布の評価	24
2.2.8	ホール効果測定による電気特性の評価	24
第3章	MgTi ₂ O ₄ 緩衝層を用いた逆位相境界密度の低減によるスピネルフェライトの特性改善	26
3.1	序論	26
3.2	実験方法	26
3.2.1	MTO 緩衝層の作製	26
3.2.2	MTO/CFO 二層膜の作製	26
3.3	実験結果	27
3.3.1	MTO 緩衝層の作製	27
3.3.2	MTO/CFO 二層膜の作製	32
3.4	考察	39

3.5	まとめ	40
第4章	NiO 緩衝層を用いた元素拡散の抑制によるスピネルフェライトの特性改善	41
4.1	序論	41
4.2	実験方法	41
4.2.1	NiO 緩衝層の作製	41
4.2.2	NiO/CFO 二層膜の作製	41
4.3	実験結果	41
4.3.1	NiO 緩衝層の作製	41
4.3.2	NiO/CFO 二層膜の作製	45
4.4	考察	50
4.5	まとめ	50
第5章	4d 元素導入による新奇スピネルフェライト薄膜の作製	52
5.1	序論	52
5.2	Rh フェライトの磁気特性	52
5.2.1	実験方法	52
5.2.2	実験結果	52
5.3	Mo フェライトの磁気特性	56
5.3.1	実験方法	56
5.3.2	実験結果	56
5.4	まとめ	60
第6章	まとめ	62
	参考文献	63
	業績リスト	65
	謝辞	66
	付録	67
A)	PPMS を用いたホール効果測定システムの作製	67
B)	切断法による APBs ドメインサイズの定量評価	68

第1章 序論

1.1 スピントロニクス

スピントロニクスとは、電子の持つ電荷の性質とスピンの性質の両方を利用する工学分野である。金属磁性体を用いた金属スピントロニクスは、TMR 素子や MRAM といった応用例がある。一方で導電性を有する酸化物磁性体を用いた酸化物スピントロニクスは新材料の探索が盛んであり、成長が著しい分野である。

スピントロニクスの歴史は1988年にBaibichらによって報告された巨大磁気抵抗効果 (GMR) に始まる[1]。MR ヘッドよりも高い感度を持つ GMR ヘッドは1997年に実用化され、ハードディスク (HDD) の記録密度の向上に貢献した。1995年にMiyazakiらやMooderaらによってトンネル磁気抵抗効果 (TMR) が発見された[2], [3]。当時は高い MR 比に低温が必要であったためあまり注目されなかったが、2004年にYuasaらやParkinらによって室温における大きな TMR が報告されると大きく注目を集めた[4], [5]。TMR は GMR よりも遥かに大きな MR 比を持つため、磁気ヘッドや MRAM 等のスピントロニクスデバイスに応用されている。

酸化物は高温超伝導をはじめ金属にはない様々な物性が発現することが期待される。しかし、酸化物スピントロニクス材料の探索はまだ不十分であるため、スピントロニクスへの利用は TMR のバリア等限定的である。酸化物スピントロニクスはペロブスカイト系材料がよく調べられている。これは、ペロブスカイト系はあらゆる物性を示す物質が存在しており、異なる物性を示す物質の界面を同一の結晶構造で作りやすいためである。しかし、一般にネール温度が室温よりも低いため、応用には不向きとされている。一方、スピネル系は室温よりも高いネール温度を持ち、化学安定性も高い実用材料である。しかし、薄膜化に際し物理特性が変化する傾向が強いことから材料の探索はまだ十分でない。

1.2 スピネルフェライト

本論文で取り扱うスピネルフェライトについて説明する。Fig. 1-1 にスピネルフェライトの構造を示す。スピネルフェライト MeFe_2O_4 の構造は 2 つの副格子に存在する Me^{2+} と Fe^{3+} を伴う酸素イオンの立方最密充填構造で表せる。ここで Me は金属を表している。これらの副格子はそれぞれ酸素イオンからなる四面体および八面体配位を有しており、局所対称性が異なる。スピネル構造は金属イオンが占有する 2 つのカチオン副格子を有する。酸素イオンが四面体的に配位している A-site は 8 個存在する。一方、酸素イオンが八面体的に配位している B-site は 16 個存在する。A-site が Me^{2+} に占有され、B-site が Fe^{3+} に占有されるとき、この構造は正スピネルと呼ばれる。反対に、A-site が Fe^{3+} に占有され、B-site が Me^{2+} に占有されるとき、この構造は逆スピネルと呼ばれる。多くのスピネルは両方の副格子に両方のカチオンが存在する中間的な状態を有する。

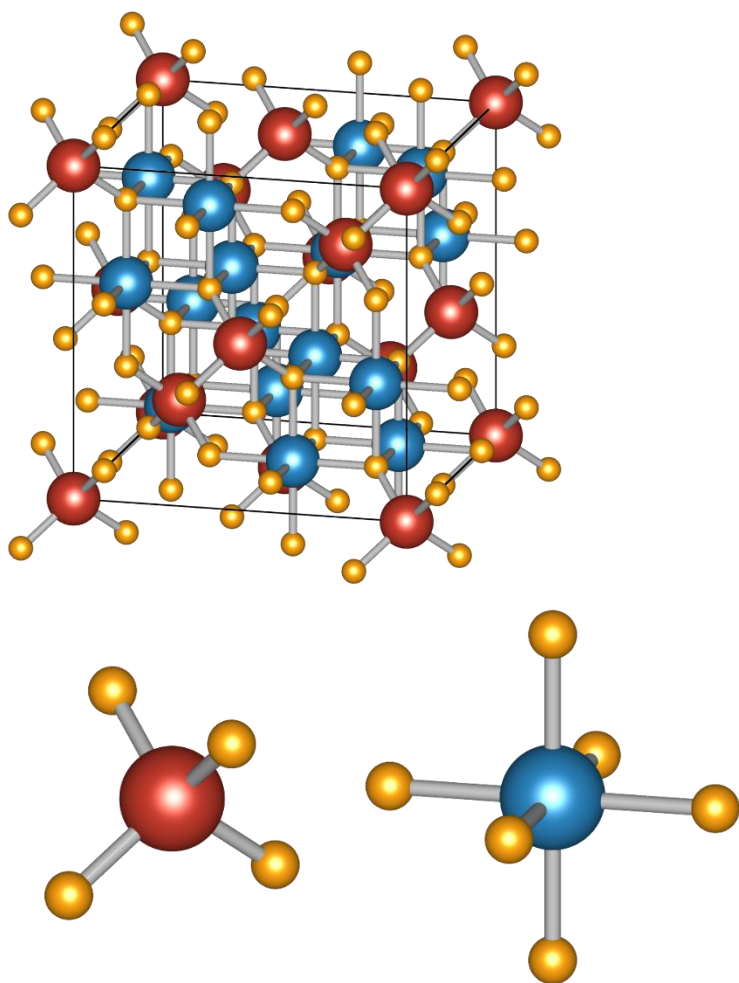


Fig. 1-1 スピネル型結晶構造

磁氣的に、スピネルフェライトはフェリ磁性の秩序を有する。A-site 同士、および B-site 同士のカチオンは互いに平行に整列する。A-site と B-site 間ではカチオンが反平行に整列し、また B-site の数が A-site 数の 2 倍であるため、結晶のフェリ磁性秩序を生み出す正味のスピンのモーメントが存在する。したがって、金属カチオンの選択と A-site と B-site のイオンの分布を制御することで磁気特性の制御が可能である。

フェライトの磁気特性は、Neel によってそれぞれの副格子の磁気モーメントの合計で表せると仮定して説明された。強磁性スピネルでは、四面体配位のカチオンを有する A-site と八面体配位のカチオンを有する B-site が存在する。これらの副格子のイオンの電子間の交換相互作用は異なる値を持つ。通常、A-B 間の相互作用が最も強い。A-A 間の相互作用はこの十分の一の強さであり、B-B 間の相互作用は最も弱い。支配的な A-B 間の相互作用が完全、もしくは部分的な反強磁性(フェリ磁性)を引き起こしている。逆スピネルでは Fe^{3+} の半分が A-site に、もう半分が B-site に存在する。これらの磁気モーメントは互いに打ち消し合い、結果としてこのフェライトの磁気モーメントは B-site に存在する Me^{2+} カチオンの磁気モーメントのみに依存する。

超交換相互作用について説明する。 O^{2-} イオンを挟むように 2 つの磁性イオン M_1 , M_2 が配置されている場合を考える。 Fig. 1-2 にこのときの超交換相互作用の模式図を示す。 O^{2-} イオンの電子軌道は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ であり、この内の 2p 軌道の一つは磁性イオンのある方向へ伸びている。この p 軌道の電子の一つが磁性イオンの一つ M_1 に移動し、3d 軌道に入り込むことがある。このとき、移動先の電子と移動する電子とでフント則を満たす必要がある。 M_1 の 3d 電子数が 5 個以上である場合、 M_1 の全スピンの向きと、移動する電子のスピンの向きは反平行となる。一方、 O^{2-} イオンの 2p 軌道に残された電子は、移動した電子と反対のスピンの持つ。この電子ともう一方の磁性イオン M_2 との間で負の交換相互作用が働き、 M_2 のスピンは O^{2-} イオンのスピンに対して反対になる。結果として M_1 と M_2 のスピンの向きが反平行になる。

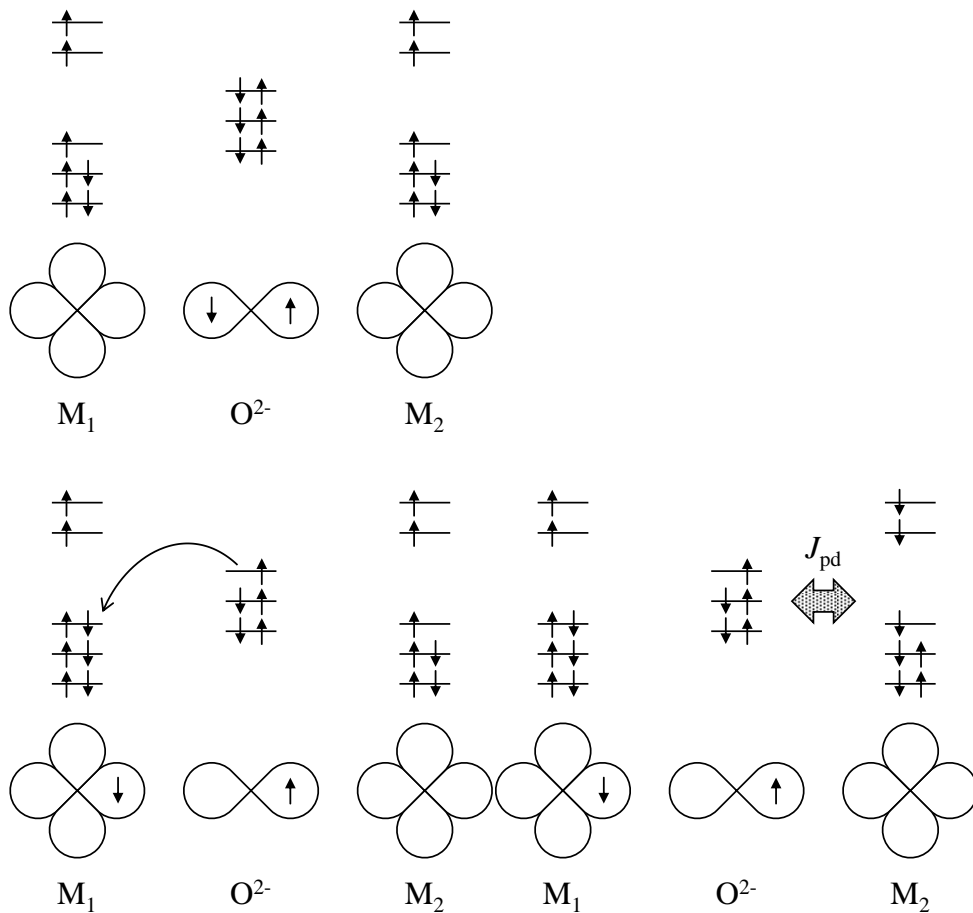


Fig. 1-2 超交換相互作用の模式図

2つの原子のスピンの向きによる状態のエネルギー差は直接交換相互作用と呼ばれ、

$$E_{ex} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

で表される。ここでJは交換エネルギーであり、 $J>0$ のとき \mathbf{S}_1 と \mathbf{S}_2 が平行に、 $J<0$ のとき \mathbf{S}_1 と \mathbf{S}_2 が反平行になる状態が安定となる。化合物磁性体では磁性原子の間に非金属原子が存在するため直接交換相互作用は小さく、代わりに非金属原子を介して磁性原子間にはたらく超交換相互作用が支配的である。電子の移行に必要なエネルギーは移行積分

$$t_{pd} = \int \psi_d^* V_{pd} \psi_p dr$$

で表せる。電子の移動が生じるとき、移動先のd電子数が5個以上の場合、移動するスピンの向きは移動先の全スピンと反対向きに限られる。一方、移動先のd電子数が4個以下の場合、移動するスピンの向きは移動先の全スピンと同じ向きになる。これをボンド性と呼び、 $n \geq 5$ で正、 $n < 5$ で負となる。電子の移動が生じなかった方の原子との間では直接交換相互作用 $-2J_{pd}$ が生じる。この J_{pd} の符号は2つの波動関数の直交性によって決まる。

d		p _x	p _y	p _z	s
3z ² -r ²	X	-	+	+	-
	Y	+	-	+	-
	Z	+	+	-	-
x ² -y ²	X	-	+	+	-
	Y	+	-	+	-
	Z	+	+	+	+
xy	X	+	-	+	+
	Y	-	+	+	+
	Z	+	+	+	+
yz	X	+	+	+	+
	Y	+	+	-	+
	Z	+	-	+	+
zx	X	+	+	-	+
	Y	+	+	+	+
	Z	-	+	+	+

Table 1-1 波動関数の直交性

Table 1-1 に波動関数の直交性を示す。例えば、y 軸方向に p_x を置いた場合の d_{xy} との直交性は非直交なので、 J_{pd} の符号は-である。これらのボンド性と直交性により交換エネルギーの符号が決定される。ちなみに、電子が移動した先のイオンとアニオンとの直接交換相互作用は高次の摂動で表せるため、無視できる。

先に述べたように、スピネルフェライトにおいては A-site と B-site のカチオンが O²⁻を介して超交換

相互作用を生じる。このとき、A-site 同士、B-site 同士、A-B-site 間でそれぞれ2つのカチオンとアニオンのなすボンド角とボンド長が異なる。Fig. 1-3 にスピネルフェライトにおける超交換相互作用の模式図を、Table 1-2 にCo フェライトにおけるボンド角とボンド長を示す。b, d, e については一方のボンド長が他方の約2倍の長さであるため、相互作用の大きさは小さいと予想される。a, c についてはどちらもボンド長が短い、ボンド角に注目すると、aの122度に対してcは96度とより直角に近い。直角に近づくほどp軌道の重なりが弱くなるため、aの180度配置に近いA-B間の反強磁性的な超交換相互作用が支配的である。

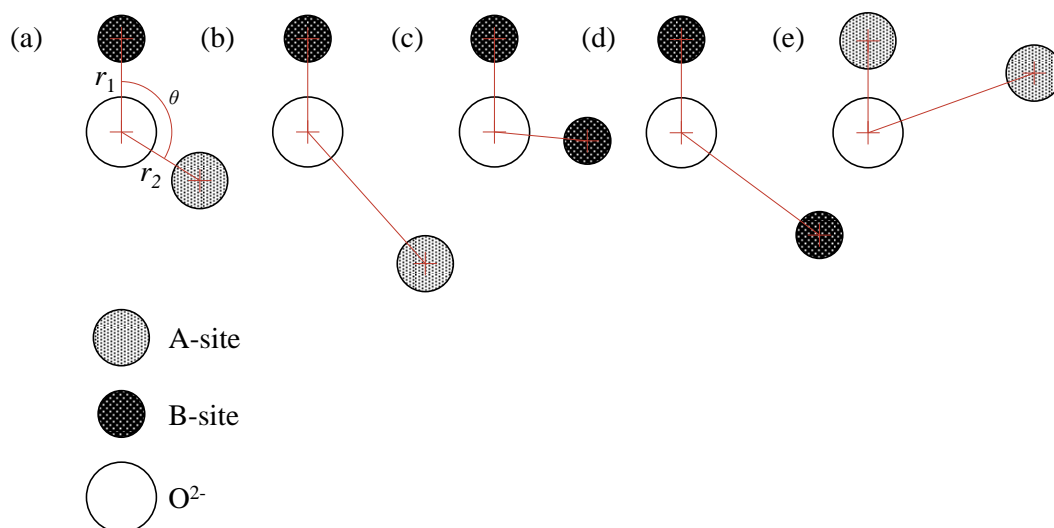


Fig. 1-3 スピネルフェライトにおける超交換相互作用の模式図

	θ	r_1	r_2
a	121.6925	0.1998	0.1974
b	138.1694	0.1998	0.3781
c	95.5157	0.1998	0.1998
d	126.4955	0.1998	0.3678
e	70.1866	0.1974	0.3781

Table 1-2 CoFe₂O₄ のボンド角とボンド長[6]

Slonczewski は、Co フェライトの高い磁気異方性について One-ion (Single-ion) モデルを用いて説明した[7]。Co²⁺の軌道角運動量 α は三回対称軸と平行な方向に寝るように結晶場によって拘束されている。スピンはスピン軌道相互作用 $\lambda L \cdot S$ によりこの軸と結合しており、これが異方性に寄与する。

1.3 スピネルフェライト薄膜の先行研究

Table 1-3 にマグネタイト薄膜の先行研究を示す。マグネタイトはバルクで 514 emu/cc の磁化を示すとされている[8]。Heijden らは MgO(001)単結晶基板上に MBE を用いて Wedge 形に膜厚に 0 から 50 nm の勾配をもたせたマグネタイト薄膜を作製した[9]。厚い Fe₃O₄ 薄膜に対して垂直磁化に有利な界面磁気異方性の寄与が観察された。しかし、薄い Fe₃O₄ 薄膜では垂直磁気異方性は実現されなかった。また、磁気特性は界面で磁気モーメントの減少を示すことを報告している。

Kleint らは小さいミスフィットの MgO 基板と大きいミスフィットのサファイア基板上に PLD を用いてエピタキシャルなマグネタイト薄膜を作製した。作製した 350 nm のマグネタイト薄膜はどちらの基板でもほぼバルクに近い飽和磁化を示した[10]。また、MgO 基板上に作製したマグネタイトは歪みの影響による Verwey 転移の低温へのシフトを示した。

Li らは MgO(001)単結晶基板、SrTiO₃ 単結晶基板、SrTiO₃ 多結晶基板上に PLD を用いてマグネタイト薄膜をエピタキシャル成長させ、電気伝導特性と磁気特性を評価した[11]。膜厚とモルフォロジーの関数としての伝導特性と磁気特性の研究は、エピタキシャル歪みと成長欠陥が Verwey 転移の温度と幅に影響を与えることを示唆することを示した。さらに、これらの要素は薄膜の保磁力に大きな影響を与えている。単結晶薄膜と多結晶薄膜の低磁場磁気抵抗を比較すると両者はよく一致しており、結晶粒界の磁気抵抗への寄与は極めて小さいことが示唆される。

Margulies らは Si, MgO, MgAl₂O₄, Al₂O₃ 基板上に反応性スパッタリング法によりマグネタイト薄膜を作製した[12]。

Method	t (nm)	M_s (emu/cc)	ref
Bulk	-	514	[8]
MBE	30-50	497	[9]
PLD	350	490	[10]
PLD	85	300	[11]
Sputter	428	465	[12]

Table 1-3 バルクおよび各種成膜方法で MgO 上に作製したマグネタイトの磁気特性

Table 1-4 に Co フェライト薄膜の先行研究を示す。Co フェライトはバルクで 514 emu/cc の磁化を示すフェリ磁性体である[8]。また、薄膜にすることで大きな垂直磁気異方性を示すことが知られている。Lisfi らは MgO(001)基板上に作製した CoFe₂O₄ 単結晶薄膜における膜厚に応じたスピンの再配向が観察されたことを報告している[13]。スピンの再配向の遷移が起こる膜厚は 300 nm と推定しており、正方晶から立方晶へと対称性が変化することにより引き起こされるという。薄い膜厚では格子歪みによって導入される面内方向の引張歪みが形状磁気異方性を超える垂直磁気異方性を生み出すことで磁化容易軸が面直方向に安定になるのに対し、厚い膜厚では結晶構造が立方晶へと緩和するため形状磁気異方性により磁化は面内方向へと向くとしている。

Yanagihara らは MgO(001)基板と α -Al₂O₃(0001)基板上に純オゾンを用いた MBE によって CoFe₂O₄ を作製し、その磁気特性について報告している[14]。MgO 基板上に作製した CoFe₂O₄(001)は高い保磁力を持つ垂直磁気異方性を示す一方で、 α -Al₂O₃ 基板上に作製した CoFe₂O₄(111)は常磁性を示した。

CoFe₂O₄(001)の一軸磁気異方性エネルギーは常温での磁化と保磁力から最大で $3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ と見積もっている。Niizeki らは MgO(001)基板上に反応性スパッタリング法により作製した Fe リッチな Co フェライト (Co_xFe_{3-x}O₄)の垂直磁気異方性について報告している[15]。トルク測定では $x = 0.75$ で $K_u^{eff} = 9.0 \text{ Merg/cm}^3$, $x = 1.0$ で $K_u^{eff} = 9.7 \text{ Merg/cm}^3$ の垂直磁気異方性定数が得られたとしている。

Method	t (nm)	M_s (emu/cc)	ref
Bulk	-	497	[8]
MBE	13	250	[14]
Sputter		400	[15]

Table 1-4 バルクの Co フェライトと各種成膜方法で MgO 上に作製した Co フェライトの磁気特性

1.3.1 逆位相境界

基板の上に薄膜を作製する際、基板と薄膜の格子定数の比によって逆位相境界 (Anti-phase boundaries: APBs) と呼ばれる欠陥が生じる。薄膜の成長に伴い APBs の密度は低下する。APBs ではバルクとは異なる超交換相互作用が働くため、磁気特性等が変化する。

1996年に Margulies らは、基板や成膜方法を変えて Fe₃O₄ 薄膜を作製し、CEMS, 磁化曲線, 磁気トルク等の評価を行うことで、薄膜における変則的な磁気特性がこれらに依存しないことを示した[12]。CEMS スペクトルがバルクと同程度の hyperfine field, isomer shifts, A-site と B-site の相対的な占有率を示したのに対し、磁化とトルク曲線は大きな磁場を印加しても飽和しないことを報告している。この挙動の原因となるような構造的な欠陥は観察されていないが、APBs の存在によりこれらの境界でスピンの傾いている可能性を挙げている。1年後の1997年に TEM によるスパッタリング法により作製した Fe₃O₄ 薄膜の APBs を観察し、報告している[16]。

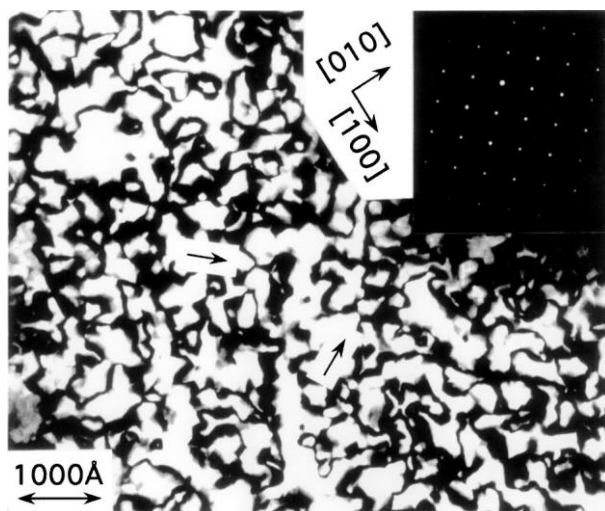


Fig. 1-4 Fe₃O₄(2 2 0)の回折を利用した TEM の暗視野像[16]

1998年 Voogt らは、膜厚の異なる Fe₃O₄ 薄膜についてメスバウアー効果および残留磁化の温度依存性の評価を行った[17]。作製した Fe₃O₄ 薄膜はほとんど完全に層状成長しているにもかかわらず、メスバウアー効果の結果からは膜全体が超常磁性になっていることを示す結果が得られた。仮にすべての超交

換相互作用が強磁性的である場合はこのような超常磁性を示すことはない。APBs のドメイン間では 180 度の Fe-O-Fe の超交換相互作用が存在しており、これは反強磁性的な結合である。したがって、Fe₃O₄ の APBs ではバルクには存在しない 180 度の Fe-O-Fe の超交換相互作用が存在しており、これがドメイン間でフラストレーションを引き起こし、変則的な磁気特性を示していると報告している。1999 年 Hibma らは、MBE 法で作製した Fe₃O₄ 薄膜においても APBs が生じることを TEM 像の観察より示した[18]。成膜方法の違いにより、APBs の密度はスパッタリング法で作製した試料と比較して少ない。磁化の飽和が遅い挙動や極薄膜における超常磁性的な挙動は、APBs において磁氣的な結合が阻害されていると仮定することで説明できるとしている。

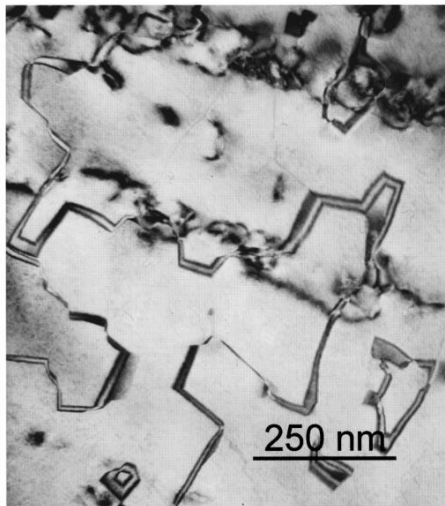


Fig. 1-5 MBE 法で作製した Fe₃O₄ (200 nm) の TEM の暗視野像[18]

2000 年 Ziese らは、Fe₃O₄ 単結晶と様々な膜厚の Fe₃O₄ 薄膜の磁気抵抗を評価・比較し、APBs との関係について報告した[19]。薄膜の磁気抵抗は単結晶の結果とは異なり、高い磁場で大きな磁気抵抗を示す線形の関係が得られており、これは APBs を横切るような電子の輸送に起因すると結論付けられている。2002 年 Eerenstein らは、3-100 nm の膜厚の Fe₃O₄ 薄膜の電気抵抗の評価を行った[20]。電気抵抗値と APBs のドメインサイズを関連付けて議論しており、APBs のドメインサイズが膜厚の平方根に比例することを見出した。さらに 2003 年に同グループは、APBs のドメインサイズの緩和がアニール温度によってどのように変化するのか報告した[21]。

TEM の暗視野像による観察では、回折面によって観察できる APBs の Shift vector が異なる[22]が、全種類の APBs をこの手法で確認できるわけではないことから、スピネルフェライト薄膜中に生成する APBs を成膜条件や基板との組み合わせで実験的に分類することは難しい。

1.3.2 元素の拡散

スピネルフェライトの一つである Fe₃O₄ は MgO 上に成膜するとその界面において元素の相互拡散が生じることが報告されている[23]。この拡散により薄膜中に異なる組成のスピネルフェライトが生じ、磁気特性が変化する。MgO(001)基板上に作製した Fe₃O₄ の磁化曲線はアニールを行うと MgO 基板中の Mg が拡散して飽和磁場が大きくなる。これは高い温度でより多くの元素拡散が生じることを示している。Fe₃O₄ の磁気モーメントの温度依存性は 121 K 前後で不連続に変化する Verwey 転移を示すが、アニ

ールを行うと Verwey 転移は見られなくなる。これはアニールによって元素拡散が生じ、 Fe_3O_4 の構造変化したことを示している。また、拡散に伴いスピンをもたない Mg^{2+} がスピネルサイトに入ることから、Neel 温度の低下や、室温での磁化の減少が生じることになる。このように基板を構成する物質との相互拡散はスピネルフェライト薄膜の磁気特性に大きな影響を及ぼすことがある。

1.3.3 緩衝層

APBs は 2 つの物質の結晶構造の違いによって界面で生じる欠陥である。したがって、スピネル型結晶構造を持つ物質を緩衝層として用いることで、APBs の密度の低減が期待される。スピネル構造の緩衝層を用いてスピネルフェライト薄膜を作製した先行研究を紹介する。 CoCr_2O_4 を緩衝層として用いることで、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 上に作製した $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 薄膜の飽和磁化が向上することが報告されている[24]。

1.3.3.1 MgTi_2O_4

MgTi_2O_4 の格子定数は MgO 基板よりも大きい 8.5 \AA であり、上部に作製するスピネルフェライト薄膜に導入される歪みの程度が変化することが期待される[25]。Hultman らは MgO 上の TiN の成膜において、 Mg と Ti からなるスピネル化合物の形成を引き起こす界面反応が生じることを報告している[26]。類似の物質としては、基本特性を調べるために固相反応法によって作製されたペロブスカイト構造の MgTi_2O_5 や、 $\text{L1}_0\text{-FePt}$ 薄膜の下地層としてスパッタリング法によって作製された岩塩構造の $(\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}$ が報告されている[27], [28]。また、 MgTi_2O_4 は非磁性であることから、上部に作製した磁性薄膜への干渉が少なく、緩衝層に適した物質として挙げられる。

1.3.3.2 NiO

NiO を緩衝層として用いることで MgO 基板から膜への Mg の拡散が低減されることが報告されている[23]。この報告では、 MgO 基板上に成膜した 10, 600, 1000 nm の厚さの NiO を 600°C で 20-24 時間アニールした後、XPS を評価しており、いずれの試料でも 1315-1295 eV の $\text{Mg } 1s$ のシグナルは検出されなかったことが報告されている。これは、 NiO 薄膜の最表面に検出可能な Mg が存在しないことを示している。 NiO とスピネルフェライトの界面における元素拡散については他にも報告されている[29]。また、 NiO は反強磁性であることから、上部に作製した磁性薄膜への干渉が少なく、緩衝層に適した物質として挙げられる。

1.4 元素導入

1.4.1 先行研究

3d 遷移金属 (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) を導入したスピネルフェライト薄膜はこれまでに多くの報告がある。一方, 3d 遷移金属よりも重い 4d 遷移金属を含むスピネルフェライトについてはあまり調べられていない。Zr, Mo, Ag 等の元素を導入した報告があるが, 多くが微粒子形態の報告であり, 単結晶薄膜の報告はほとんどされていない[30]–[32]。最近の性能が向上したスパッタリング技術を用いて 4d 遷移金属を導入したスピネルフェライトの単結晶薄膜を作製・評価することで, 新しい特性の発見が期待できる。

1.4.2 Rh フェライト

スピネル構造ではないが, Rh を導入した ϵ - Fe_2O_3 は高い保磁力を示すことが報告されている[33]。 ϵ - Fe_2O_3 は Fe_2O_3 が取りうる 5 つの相の一つである。しかし, 安定相ではないため磁性の評価が遅れていた。Namai らは Fe_2O_3 を微粒子として作製することで安定な ϵ - $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ を作製した。微粒子における各相の自由エネルギー ($G_i, i = \gamma, \epsilon, \text{or } \alpha$) は化学ポテンシャル (μ_i) と表面エネルギー ($A_i\sigma_i$) の総和で表せる。ここで, 表面エネルギーはモル表面積と表面自由エネルギーの積で表せる。モル表面積は微粒子の粒径に反比例するため, 粒径が小さくなるに従って自由エネルギーに対する表面エネルギーの寄与が大きくなる。

$$\mu_\gamma > \mu_\epsilon > \mu_\alpha, \sigma_\gamma < \sigma_\epsilon < \sigma_\alpha$$

微粒子の状態では Fe_2O_3 の各相の自由エネルギーにおける表面エネルギーの寄与が増大する。つまり, 微粒子の粒径によって自由エネルギーが大きく変化する。Fig. 1-6 に $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 微粒子の粒径と α γ ϵ 相における自由エネルギーを示す。微粒子の粒径が大きいときは α 相の, 小さいときは γ 相の, その中間では ϵ の自由エネルギーが最も小さくなっている。したがって, 微粒子の粒径を調整することで ϵ 相を安定させることができる。

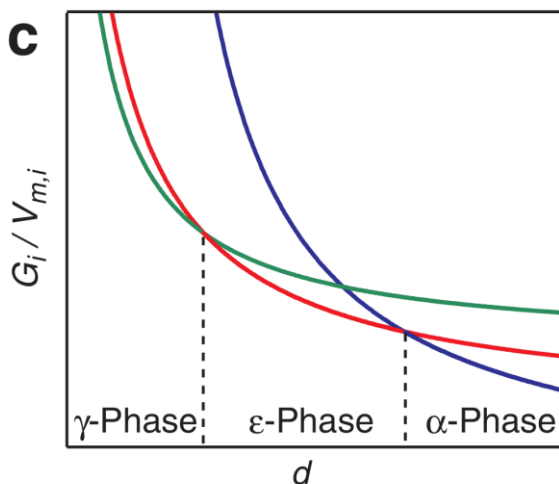


Fig. 1-6 $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ 微粒子の粒径と α γ ϵ 相における自由エネルギー[33]

Fig. 1-7 に ϵ - $\text{Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の磁化曲線を示す。保磁力は 27 kOe を示し, 配向させた試料は 31 kOe を示す。Rh を導入したことで保磁力が大きく向上しており, スピネル構造の Fe_3O_4 に導入した場合も特性が

大きく変化することが期待できる。

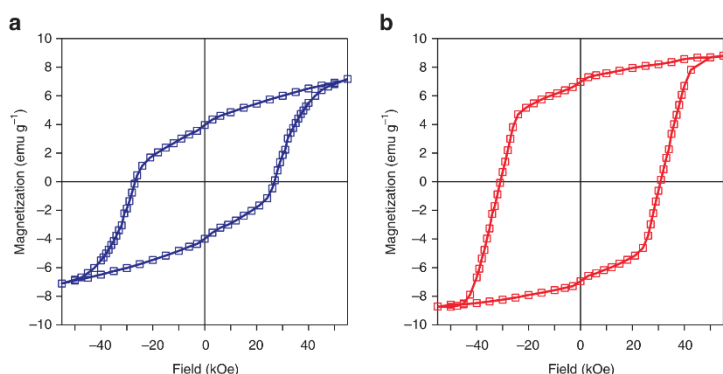


Fig. 1-7 (a)非配向の ϵ - $\text{Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$ 微粒子, (b)配向した ϵ - $\text{Rh}_{0.14}\text{Fe}_{1.86}\text{O}_3$ 微粒子の磁化曲線[33]

1.4.3 Mo フェライト

Mo フェライト (MoFe_2O_4 : MFO) はネール温度が 348 K のスピネルフェライトである。また、160 K 付近に磁化の補償点を持つ Compensated ferrimagnetism の物質であることが報告されている[34]。これはつまり、補償点で自発磁化が消失することを意味している。いくつかの実験では Mo イオンは B-site を占めていると決定されている[31], [34], [35]。一方でこれと競合する結果も報告されており、Mo イオンの価数ははっきりしていない[35]–[37]。導電性を示すことからスピントロニクス材料への応用が期待される。

1.5 本研究の目的

Co フェライトはスピントロニクスにおける実用材料として魅力的な特性を有する一方で、薄膜化に際し期待される磁気特性が得られないなどの課題が存在する。薄膜化に伴う磁気特性の劣化の原因として、逆位相境界や基板と薄膜における元素拡散などが挙げられる。そこで、本研究ではスピネルフェライト薄膜の磁気特性を改善することを目指し、緩衝層を用いたスピネルフェライト膜内への欠陥や元素拡散の低減を図ることとした。さらに、より機能的なスピントロニクス材料を探索することを目指し、重元素による Fe イオンの置換を試みた。

1.6 本論文の構成

2 章では実験装置や試料作製手順といった試料作製方法、および試料評価方法について述べる。3 章と 4 章では MgTi_2O_4 と NiO 緩衝層の導入について、5 章では 4d 元素の導入について述べる。付録では本研究で作製した PPMS を用いたホール効果測定システムおよび APBs ドメインサイズの切断法による定量評価について述べる。

第2章 実験方法

2.1 試料作製

最初に試料の作製方法および作製手順について説明する。

2.1.1 スパッタリング法

本研究では試料の作製を多元マグネトロンスパッタリング装置 (ULVAC 製 MPS-6000-HC4/6) を用いた反応性スパッタリングにより行った。スパッタリングとは、高速粒子がターゲットに入射した際に、運動量の交換によってターゲットの原子が外へと弾き出される現象である。スパッタリングによって弾き出された原子を堆積させ、薄膜を得る技術をスパッタリング法という。スパッタリング法では、真空チャンバーに不活性ガスを導入し、ターゲット側をカソード、チャンバー側をアノードとして電圧を印加することでグロー放電を発生させる。電離した不活性ガスのイオンは電界によって加速され、ターゲットに衝突する。このときに弾き出されたターゲットの原子を堆積させることで成膜を行う。スパッタリングに使われる不活性ガスは、スパッタリング率、反跳電子による試料へのダメージ、大気中存在量、コスト等の要因から一般に Ar が用いられており、本研究においても Ar を使用した。

スパッタリング法は他の成膜方法と比較して、

- 高融点材料の薄膜を容易に作製できる。
- 広い面積にわたって均一・均質な膜を堆積できる。
- 堆積膜と下地基板との付着力が強い。
- 長時間の連続成膜に適用できる。
- 制御性・応答性・再現性が良い。

という利点があり、磁性薄膜の作製に最適な方法であると言える[38]。広範囲に長時間の成膜が可能なため、工業的な大量生産に適した成膜方法でもある。

続いて、本研究で用いた種々のスパッタリング法について説明する。

2.1.1.1 RF スパッタリング法

RF スパッタリング法は電圧源として直流電源ではなく高周波電源を使用する方法である。金属ターゲットだけではなく絶縁体ターゲットも使用することができるという利点がある。スパッタリングガスとして Ar を導入し、チャンバーとターゲットの間に高周波電圧を印加する。Ar イオンは電界中で Ar イオンと電子に電離するため、高周波電圧によって加速される。このとき、Ar イオンよりも電子のほうが軽いので、より移動しやすく、ターゲットやチャンバーに到達する粒子は Ar イオンよりも電子のほうが多い。よって、絶縁されているターゲットは負に帯電する。一方、チャンバーは接地しているため帯電せず、結果的にターゲットが負にバイアスされることになる。したがって、Ar イオンがターゲットに引き寄せられてスパッタリングされる。問題点としては、高電圧で加速された電子がターゲットを加熱するため、大電力の投入が困難であるという点が挙げられる。また、絶縁性の基板を使用している場合は基板が負に帯電し、Ar イオンを引きつけて損傷してしまう可能性がある。

2.1.1.2 マグネトロンスパッタリング法

マグネトロンスパッタリング法は磁界を利用して電子をターゲット近傍に閉じ込め、スパッタリング

の効率を向上させる手法である。ターゲットの裏面に永久磁石を配置することで電界と直交する方向に磁場を発生させる。ターゲットに Ar イオンが衝突した際に生じる二次電子は電界と磁界によりローレンツ力を受けて螺旋運動をし、ターゲット近傍の Ar の電離を促進する。したがって、同じ投入電圧でより多くの Ar を電離することができるため、成膜速度が向上する。また、プラズマの密度が高くなるため、インピーダンスが低下し、電力効率が向上するという利点もある。

2.1.1.3 反応性スパッタリング法

通常のスパッタリング法で化合物薄膜を作製する場合、目的の化合物で作製したターゲットを使用する必要がある。しかし、化合物ターゲットを使用する方法にはいくつかの問題がある。一つは薄膜の組成がターゲットと異なる場合があることである。化合物はスパッタリングされた際に原子や分子に分解されやすい。揮発性の分子や蒸気圧の高い分子はポンプによって排気されやすいため、組成の不一致を引き起こす。また、化合物ターゲットの場合はターゲットの表面の分子選択的なスパッタリングが起こりやすいことも要因である。もう一つはターゲットの加工にコストがかかりやすいことである。化合物は一般に融点と脆性が高く、その加工性の低さからコストがかかる傾向がある。これらの問題を解決するために考案されたのが反応性スパッタリング法である。この方法では、スパッタリングガスとして不活性ガスとは別に反応性ガスを導入し、これと金属原子との反応生成物として化合物薄膜を得る。反応性ガスの導入量を変えることで得られる化合物薄膜の組成の制御が可能である。また、ターゲットの材料に金属を使用できるため、成膜速度の向上も期待できる。

反応物の生成は化合物を構成する分子同士の衝突によって引き起こされる。これは基板だけでなく、ターゲットの表面でも起こるため、ターゲットの表面では反応物の生成とスパッタリングが同時に進行することとなる。金属と化合物とではスパッタ率が大きく異なるため、ターゲット表面における反応物の生成の程度で成膜速度は大きく変化する。Fig.2-1 に成膜速度と反応性ガス導入量の関係を示す。導入量が小さい領域でのスパッタリングはメタルモードと呼ばれ、金属ターゲットに近い成膜速度を示す。より多くの反応性ガスを導入すると、ある値を超えたところで成膜速度が大きく減少する。この成膜速度が減少する領域でのスパッタリングは化合物モードと呼ばれる。また、この曲線は反応性ガスの導入量を増やしていった場合と減らしていった場合とで異なることが知られている。同じガス導入量でも成膜速度が異なる場合があり、この領域でのスパッタリングは遷移モードと呼ばれる。反応性スパッタリング法によって得られる薄膜の組成はターゲットのスパッタリングモードに強く依存するため、反応性ガスの導入時は目的の導入量を超過しないように注意する必要がある。

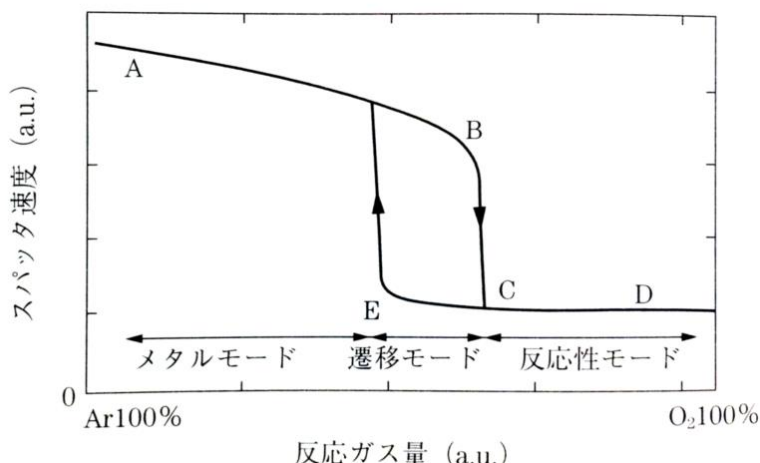


Fig. 2-1 反応性スパッタリング法における反応性ガス流量と成膜速度の関係[39]

2.1.1.4 2元同時スパッタリング法

反応性スパッタリング法では目的の化合物に応じた金属ターゲットを使用する．そのため，複数の金属原子を含む化合物を成膜する場合はターゲットに合金を用いる必要がある．しかし，組み合わせる金属によっては非固溶であるためにターゲットの作製が不可能な場合がある．この問題は2元同時スパッタリング法によって解決できる．これは，合金を構成する金属元素のターゲットを複数のカソードに取り付け，同時にスパッタリングを行うことで目的の合金の薄膜を得る方法である．また，それぞれのカソードの投入電力の比を変えることで薄膜の組成を制御できるという利点もある．2元同時スパッタリング法においても反応性ガスの導入は可能であり，化合物薄膜を得ることができる．ただし，スパッタリングモードがそれぞれのカソードにおいて独立に変化するため，組成比の制御は困難になる．

2.1.2 試料作製装置

本研究で使用した反応性 RF マグネトロンスパッタリング装置の外観写真と概略図を，それぞれ Fig. 2-2, Fig. 2-3 に示す．装置は成膜室，および準備室で構成されている．成膜室と準備室にはターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump: TMP) とロータリーポンプ (Rotary Pump: RP) がそれぞれ準備されており，バルブ操作でそれぞれ独立に排気することが可能である．ベーキングを行うことで両室の真空度は 2×10^{-6} Pa に達する．準備室は成膜室とゲートバルブで仕切られており，成膜室の圧力を維持しながら基板を導入するために用いられる．準備室内中央にはトランスファーロッドの先端部があり，これに基板ホルダーを乗せることで成膜室へ搬送する．

成膜室には基板ステージ，基板加熱機構，メインシャッター，6つのカソード，バラトロン真空計，電離真空計，ピラニ真空計，四重極形質量分析計，RHEED 電子銃および投影スクリーンなどが備えられている．基板ステージは無断階での昇降，および回転が可能となっている．基板ステージの上下位置は三通りのプリセットが用意されており，それぞれ，成膜位置の Deposition，基板ホルダーとトランスファーロッドの受け渡し位置の Receive，基板搬送位置の Delivery となっている．ステージの回転角は基板搬送位置である Trans1，Trans1 から 90° 回転した位置である Trans2 が設定されている．基板ステージには温度センサと基板加熱機構が備え付けられており，温度をモニタリングしながらの 630°C ま

での昇温が可能となっている。プロセスガスは不活性ガスである Ar と反応性ガスである O₂, N₂ を導入でき、反応性スパッタリングを行うことが可能である。また、プロセスガスの流量は質量流量計 (Mass Flow Controller: MFC) により制御している。

カソード毎にヘリコン波励起プラズマ (Helicon Wave Plasma: HWP) 発生用のコイルを備えており、成膜速度の向上に寄与している。基板ステージを挟んで対向する位置に RHEED 用の電子銃、および蛍光スクリーンが備えられており、成膜の前後において試料の表面構造を観察することができる。

成膜室へのガスの導入や各種バルブの操作、基板位置操作、投入電力の調整、導入ガス流量の調整などといった各種操作はすべて制御装置を通して行う。



Fig. 2-2 スパッタリング装置の外観

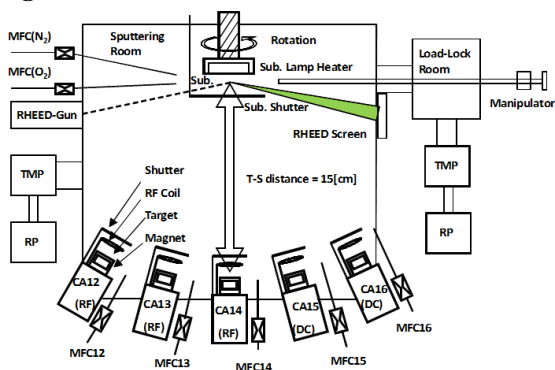


Fig. 2-3 スパッタリング装置の概略図

2.1.3 試料作製手順

基板温度 $T_s = 600^\circ\text{C}$ 以上の高温で作製する試料の一部は、裏面に Ti、もしくは Pt を成膜した基板を使用した。MgO 基板は赤外線に対して透明であるため、輻射熱の吸収が十分に行われず、温度センサと実際の成膜時基板温度に差が生じる可能性がある。輻射熱を効率的に吸収できる金属を輻射吸収層として基板裏面に成膜することでこの温度差の解消が期待できる。初期の試料は輻射吸収層として Ti (100 nm) を使用したが、長時間の成膜において酸化し、透明なチタン酸化物が生じたため、以降の試料では輻射吸収層として Pt (100 nm) を使用した。具体的な試料作製手順は以下の通りである。

2.1.3.1 基板準備

スクロールポンプで 1 Pa まで排気した真空デシケータ中で保管してある MgO(001)単結晶ブロック (タテホ化学工業製 MIRACRYSTAR) を大気中に取り出し、カッターナイフとハンマーを用いたへき開によって厚さ 0.3-0.5 mm 程度の MgO 基板を作製する。この時、へき開面を判別するために基板の両面にカプトンテープを貼り付けてからへき開を行う。へき開した基板はへき開面を下向きにして基板ホルダーに乗せ、速やかに準備室へと導入する。

2.1.3.2 試料導入および準備室の排気

基板や基板ホルダーが落下しないことを確認し、準備室のドアを確実に閉める。準備室と RP を接続するラフバルブを開き、粗引きを開始する。準備室内の圧力が 2 Pa 以下に達したことをピラニゲージにより確認し、ラフバルブを閉めて粗引きを停止する。その後、TMP と RP を接続するフォアバルブを開き、続いて成膜室と TMP を接続するメインバルブを開いて本引きを開始する。準備室内の圧力が 1×10^{-4} Pa 以下に到達したことをイオンゲージにより確認し、搬送操作に移る。

2.1.3.3 基板搬送

まず、成膜室と準備室を接続しているゲートバルブを開く。基板ステージの角度が Trans1、高さが Delivery になっていることを確認し、トランスファーロードを用いて基板ホルダーを成膜室へ搬送する。完全にトランスファーロードを挿入した後、ステージ高さを Receive へと変更する。基板ホルダーが基板ステージに乗り、トランスファーロードから離れたことを確認し、トランスファーロードを準備室まで戻す。その後、ゲートバルブを閉め、基板ステージの高さを成膜位置である Deposition に設定する。

2.1.3.4 基板加熱機構による基板のアニール

基板のアニールは成膜時の基板温度が 400°C 以上の場合はその温度、 400°C 以下の場合は 400°C で行う。アニールは加熱の開始から 30 分間行う。

2.1.3.5 スパッタリングガスの導入

基板の温度が安定していることを確認する。スパッタリングガスの導入により成膜室内の圧力が上昇するため、イオンゲージのフィラメント電流を切り、TMP の吸込開口部を半分閉める。続いて使用するカソードに対応する Ar の配管の MFC の前後のバルブを開き、MFC を通常制御モードである Control に設定する。Control とはガス流量が設定値と等しくなるように制御するモードであり、ガス流量の設定は

この状態でのみ行える。Ar の流量は通常 30 sccm に設定する。反応性スパッタリングを行う場合は続いて反応性ガスの MFC の前後のバルブを開き、MFC を Control に設定して反応性ガス流量を設定する。これは、プリスパッタ後に反応性ガス流量の設定を行うと、最初の流量にばらつきが生じ、成膜中のスパッタリングモードに影響をあたえるためである。目的の反応性ガス流量に設定した後、MFC をフルクローズに設定する。

2.1.3.6 プラズマの立ち上げ

HWP 発生用のコイルの RF 電源を立ち上げ、投入電力を 30 W に設定する。次にターゲット用の RF 電源を立ち上げ、反射波電力が 20 W 程度になるまで投入電力を上げる。次に、他のカソードに接続した DC 電源を立ち上げ、プラズマを誘起する。覗き窓からプラズマの発生を確認したら、DC 電源を立ち下げ、RF 電源の投入電力を目的の値に設定する。目的の値に設定したら 2 つの RF 電源の反射波電力が共に 0 であることを確認する。反射波電力が 0 でない場合はマッチングボックスの Match と Tune を交互に調整する。反射波電力が 0 になったらそのままターゲット表面の不純物を取り除くためにプリスパッタを 5 分間行う。

2.1.3.7 反応性ガスの導入

反応性スパッタリングを行う場合はプリスパッタ後に反応性ガスの導入を行う。反応性ガスの流量はスパッタリングガスの導入時に設定してあるため、MFC を Control に設定すると即座に目的の流量が流れる。反応性ガスの導入後、使用するカソードのシャッターを開く。これによりターゲットの表面のスパッタリングモードが変化する。スパッタリングモードは膜質に多大な影響をあたえるため、この状態で 5 分間待機し、スパッタ状態を安定させる。

2.1.3.8 成膜の開始と終了操作

成膜の前に成膜時間の設定を行う。反応性ガスを導入して 5 分経過したらメインシャッターを開く。メインシャッターの開放と同時にタイマーのカウントが始まる。指定時間経過後にメインシャッターとカソードのシャッターが閉まる。シャッターが閉まったことを確認したらターゲット電源、コイル電源を共に立ち下げる。全ての MFC をフルクローズに設定し、配管のバルブを閉める。TMP の吸込開口部を完全に開き、イオンゲージのフィラメント電流をつけ、基板加熱機構による加熱を停止する。

2.1.3.9 試料取り出し

基板温度が 50 °C 以下であることを確認する。これは、基板ホルダーの温度が高いと熱膨張の影響で搬送がうまく行えないためである。基板ステージの角度を Trans1、高さを Receive に設定する。成膜室と準備室の圧力が同程度であることを確認し、ゲートバルブを開く。トランスファーロッドを挿入し、先端が基板ホルダーに入ったことを確認する。基板ステージの高さを Delivery に設定し、基板ホルダーがロッドの先端に乗ったことを確認したらトランスファーロッドを準備室まで戻す。ゲートバルブを閉め、準備室のイオンゲージのフィラメント電流を切る。準備室の TMP のメインバルブを閉めたら N₂ を導入し大気開放する。N₂ のリークは 5 分程度で終了する。取り出した試料はプラスチック製の試料ケースに入れ、速やかに真空デシケータへと保管する。

2.2 試料評価

作製した試料に対して行った各種評価手法について述べる。

2.2.1 反射高速電子線回折による表面結晶構造評価

反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) は物質の表面の構造を調べる技術である。高電圧で加速した電子を試料表面にごく浅い角度で入射したとき、電子は試料の表面の数原子層程の深さまで進入する。単結晶試料の場合、入射した電子線はブラッグの条件を満たす方向、すなわち、逆格子点がエワルド球と重なる方向に回折される。電子の加速電圧が 20kV の時、電子線の波長は約 0.0087 nm と非常に小さいため、エワルド球の半径は非常に大きくなる。したがって逆格子点とエワルド球の交点は細長い棒状となり、蛍光スクリーンにはストリーク像が映し出される。ストリークの間隔は電子線の入射方向と試料表面の法線の両方に直交する方向の格子定数に依存するため、結晶の格子定数を大まかに求めることが可能である。

以上では試料の表面が完全に平坦な場合について述べた。試料の表面に数原子層程度の凹凸がある場合は電子線が試料を透過するため、スポット状の回折像が現れる。多結晶の場合は単結晶のスポット状の回折像を電子線の入射方向に回転させたようなリング上の回折像が得られる。アモルファス状の試料は結晶構造を持たないため、回折像は得られない。

本研究で用いたスパッタリング法は成膜中の圧力が高く、in-situ 観察を行えないため、RHEED 像の観察は試料の成膜前後に行う。

2.2.2 X線反射率法による膜厚評価

作製した試料は二軸 X 線回折装置 (リガク製 RINT2100, RINT2200), もしくは四軸 X 線回折装置 (リガク製 SmartLab) を用いた X 線反射率法 (X-Ray Reflectivity: XRR) により膜厚を評価する。

2.2.2.1 X 線反射率法の原理

物質に X 線を入射させると可視光と同様に反射や屈折などの現象が起こる。可視光を含めた電磁波における吸光効果を含めた屈折率は複素数を使って定義することができる。これを複素屈折率 n^* と呼び、Eq. 2-1 で定義される。

$$n^* = n - i\kappa$$

ここで、 n は屈折率、 κ は消衰係数である。X 線の領域では n は 1 に近い値のため、通常は次のように表される。

$$n^* = 1 - \delta - i\beta$$

δ と β は真空の屈折率からのずれであり、X 線の波長、物質の組成や密度によって決まる。 n^* は 1 よりもわずかに小さいため、物質に入射した X 線は入射角が臨界角 θ_c 以下のとき全反射を起こす。このとき、入射 X 線と反射 X 線の強度は等しい。しかし、入射角が臨界角を超えると物質内部に進入する屈折 X 線が生じ、反射率は入射角の 4 乗に比例して急激に減衰する。この減衰の程度から表面の粗さを見積もることができる。X 線を入射させる物質が薄膜である場合、減衰する曲線に加えて膜厚に対応する振動が現れる。この振動の周期を $\Delta 2\theta$ 、使用した X 線の波長を λ とすると、次に示す Bragg の式 (Eq. 2-1) から近似的に薄膜の膜厚 d を計算することができる。

$$2d \sin\left(\frac{\Delta 2\theta}{2}\right) = \lambda \quad \text{Eq. 2-1}$$

2.2.2.2 多層膜の X 線反射率法

Eq. 2-1 で求めることができる膜厚は単層膜のものに限られる。多層膜の場合は複数の界面における反射が複雑な振動構造をとるため、モデルフィッティングが必要である。モデルフィッティングは解析ソフトウェア (リガク製 GlobalFit 1.3) を用いて行う。

Fig. 2-2 に多層膜における X 線の反射のモデルを示す。X 線反射率は次の Eq. 2-2 で定義される[40]。

$$\frac{I}{I_0} = |R_{n,n+1}|^2 \quad \text{Eq. 2-2}$$

$R_{n,n+1}$ は次の漸化式によって計算される。

$$R_{j,j+1} = \frac{R_{j-1,j} + F_{j,j+1}}{R_{j-1,j} F_{j,j+1} + 1} a_{j+1}^4$$

$$F_{j,j+1} = \frac{g_{j+1} - g_j}{g_{j+1} + g_j} \exp\left(-\frac{8\pi^2 g_j g_{j+1} \sigma_j^2}{\lambda^2}\right)$$

$$a_{j+1} = \exp\left(-\frac{i\pi g_{j+1} d_{j+1}}{\lambda}\right)$$

$$g_j = \sqrt{n_j^{*2} - \cos^2 \theta}$$

基板裏面の反射率 $R_{-1,0} = 0$ を初期条件としてこの漸化式を計算することで、最終的な反射率 $|R_{n,n+1}|^2$ が求まる。入射角 θ を変化させて反射率を計算することで XRR のプロファイルを得ることができる。

計算によって得られたプロファイルについて測定プロファイルとの残差が最小になるように非線形最小二乗法によりパラメータの最適化を行う。最適化の際には各層の厚さ、界面粗さ、密度、基板の界面粗さ、バックグラウンド、入射 X 線強度をパラメータとする。

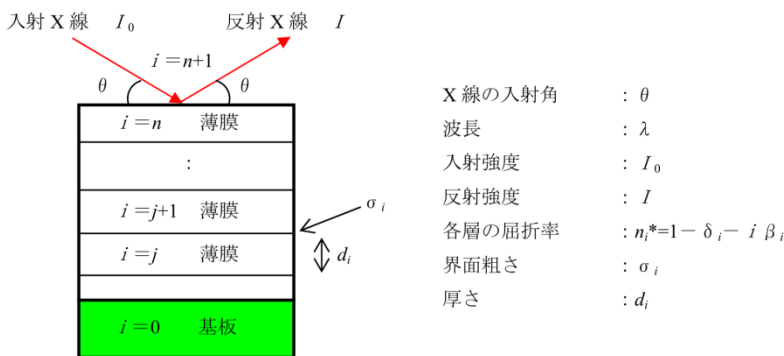


Fig. 2-4 多層膜における X 線の反射[41]

2.2.3 原子間力顕微鏡による表面形状像の測定

作製した試料は原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM, エスアイアイ・ナノテクノロジー製 S-image) を用いた形状像の測定を行った。AFM は探針と試料との間に働く原子間力を利用して試料表

面の形状像を得る走査プローブ顕微鏡の一種である。AFM は試料ステージ、カンチレバー、レーザー、4分割フォトディテクタから構成される。試料ステージは上下左右高さの三方向にピエゾ素子を用いた精密な移動が可能である。カンチレバーの先端にある探針を試料表面に近づけると原子間力を受けてカンチレバーが変形する。カンチレバーの背面にはレーザーが照射されており、反射したレーザーを4分割のフォトディテクタで感知することでカンチレバーの変形を検出することができる。装置の制御は外付けの制御装置 (エスアイアイ・ナノテクノロジー製 NanoNavi) を用いて行う。代表的な走査プローブ顕微鏡である走査トンネル顕微鏡はトンネル電流を用いて測定を行うため絶縁性の試料は測定できないが、AFM では測定が可能である。また、大気中での測定が可能であることも特徴の一つである。

AFM にはいくつかの測定モードがあるが、本研究では共振させたカンチレバーを使用する Dynamic Force Mode (DFM) を使用した。共振させたカンチレバーを試料表面に近づけると原子間力を受けて振動の状態が変化する。振動の状態を一定に保つためにフォトディテクタの電位差を利用してステージ高さのフィードバック制御を行い、形状像を得る。測定の感度はカンチレバーの共振特性を表す Q 値に大きく影響される。Q 値は共振周波数をその半値幅で割ったものであり、Q 値が大きいほど感度が向上する。

実際の測定は $5000 \times 5000 \text{ nm}^2$ スキャンと $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ スキャンを行い、それぞれに対して傾き補正、ラインアレンジを行った後、JIS 規格に準拠した表面粗さ解析を行い、二乗平均平方根面粗さ R_{rms} を評価する。

2.2.4 振動試料型磁力計による磁化測定

作製した試料の磁化曲線の測定には、国立研究開発法人物質・材料研究機構に設置されている振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer: VSM, カンタム・デザイン製 MPMS3) を用いる。VSM は試料を振動させながら磁場を印加し、検出コイルを貫く磁束の変化を起電力として検出することで試料の磁気モーメントを測定する装置である。MPMS3 が一般の VSM と異なるのは磁気センサとして超伝導量子干渉素子 (Superconducting Quantum Interference Device: SQUID) を使用している点である。SQUID はジョセフソン接合の電気抵抗が磁場に非常に敏感であることを利用した素子である。ジョセフソン接合を持った超伝導体のリングに磁束が侵入するとその磁束の大きさに依存した電流が流れ、リングの超伝導の状態が変化し、ジョセフソン接合の電気抵抗が変化する。この抵抗による電流の変化を計測することで磁束を検知する。

実際に得られる磁化曲線は、薄膜に起因する強磁性成分以外にも基板や試料ホルダーに起因する反磁性成分を含む。そのため、薄膜のみに由来する磁化曲線を得るには反磁性成分を差し引く必要がある。反磁性成分の大きさは、最大印加磁場において強磁性成分の磁化が飽和していると仮定し、最大印加磁場における曲線の傾きを反磁性成分の磁化率とすることで推定する。

試料の振動中心が検出コイルからずれると検出コイルを貫く磁束の変化は小さくなる。したがって、振動方向に幅を持つ試料では、検出コイルの中心から外れた位置にある成分の寄与が小さくなり、全体として磁化が小さく見積られる。実際の測定では、本測定前にセンタリングと呼ばれる試料の振動中心を決定するための試料位置スキャンを行う。ここで得られる試料位置に対する磁気モーメントの大きさを規格化し、検出コイルの試料位置に対する感度曲線と仮定することで磁化の大きさの補正を行う。

2.2.5 X線逆格子マップ測定による歪み評価

作製した試料は四軸 X 線回折装置 (リガク製 SmartLab) を用いた X 線回折法 (X-Ray Diffraction: XRD) により結晶構造を評価する。線源は Cu を使用し、X 線の波長は約 1.5418 Å である。

2.2.5.1 X線回折の原理

規則的な構造を持つ結晶に X 線が入射した時、格子面の原子によって散乱された X 線は干渉を起こし、特定の方向に強く散乱される。X 線が強め合う方向は格子面の間隔に依存する。格子面の間隔を d 、入射角を θ とおくと、隣り合う格子面で散乱された X 線の光路差は $2d \sin \theta$ と表せる。この光路差が X 線の波長 λ の整数倍であるときに強め合う。これは Bragg の法則と呼ばれ、次の式で表せる。

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

2.2.5.2 X線逆格子マップ測定

対称面の測定 (いわゆる $2\theta/\theta$ 測定) は面直方向の格子定数の情報のみを含んでいる。すなわち、面直方向の格子定数の変化は回折角 2θ の変化として現れるが、面内方向の格子定数が変化しても測定結果には現れない。したがって、面内方向の格子定数の情報を得るためには非対称面での測定を行う必要がある。非対称面の測定は格子定数によってピークの変位が $2\theta/\omega$ と ω の 2 方向に分解されるため、格子定数を面内方向と面直方向に分けて評価できる。しかし、逆格子空間において膜の反射位置が基板位置と原点を結ぶ直線上からずれてしまうため、1 回の $2\theta/\omega$ 測定で両方のピークを見つけることはできない。したがって、 ω を変化させた $2\theta/\omega$ 測定を複数回を行い、膜の反射位置を見つける必要がある。このような 2 次元的な $2\theta/\omega$ 測定を逆格子マップ測定と呼ぶ。

本研究では 4 軸 X 線回折装置を用いたディフラクトメーター法により、MgO(024)近傍での逆格子マップ測定を行う。

2.2.6 二次イオン質量分析法による組成分析

材料科学技術振興財団 (MST) に二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) の分析を依頼し、試料の Mg, O, Co, Fe, Ti の 5 種類の元素についての深さ方向元素分布を評価する。SIMS とは一次イオンを試料に照射し、スパッタリング現象によって放出される二次イオンを質量分析によって同定する分析法である。SIMS は高いエネルギーを持った一次イオンが試料中を攪乱し、試料中の原子を真空中へと跳ね飛ばすため、一般に破壊分析である。これをダイナミック SIMS という[42]。しかし、一次イオンのエネルギーによって表面の破壊の程度が異なり、エネルギーが十分に小さければ表面の破壊の程度は小さく、固体の表面状態のみを検出することができる。これをスタティック SIMS と呼ぶ。深さ方向の分析は試料を破壊することで行うため、ダイナミック SIMS が用いられる。

二次イオンの分析に使用される質量分離系にはいくつかの方式がある。二重収束型質量分析器は扇型磁場中で働くローレンツ力を利用して質量の同定を行う分析器であり、多くは静電場を用いたエネルギーアナライザーと併用されるためこのような名称が付いた。四重極型質量分析器は 4 本のロッドに高周波を印加し、Mathieu 方程式により質量を求める方式である。飛行時間型質量分析器は一次イオンにパルスビームを用い、二次イオンが検出器に到達するまでの時間を測定することで質量分析を行う。深さ方向元素分布の評価には感度の高い二重収束型が用いられる。

2.2.7 ラザフォード後方散乱分光法による深さ方向元素分布の評価

ラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS) は He^+ のような軽いイオンを試料に入射し、ラザフォード散乱によって後方に反射されたイオンのエネルギーと強度を測定することで試料表面近傍の元素分析を行う方法である。Fig. 2-5 に RBS の概要図を示す。イオンのエネルギーに注目すると、散乱イオンのエネルギー E_1 は入射イオンのエネルギー E_0 、標的要素に到達するまでのエネルギー損失 E_{in} 、標的要素で後方散乱する際のエネルギー損失 E_{bs} 、表面から脱出するまでのエネルギー損失 E_{out} を用いて

$$E_1 = E_0 - E_{in} - E_{bs} - E_{out}$$

と表せる。試料中を通過する際のエネルギー損失は距離に比例するため標的要素の深さの情報が、後方散乱のエネルギー損失は標的要素の質量に比例するため元素番号の情報がわかる。

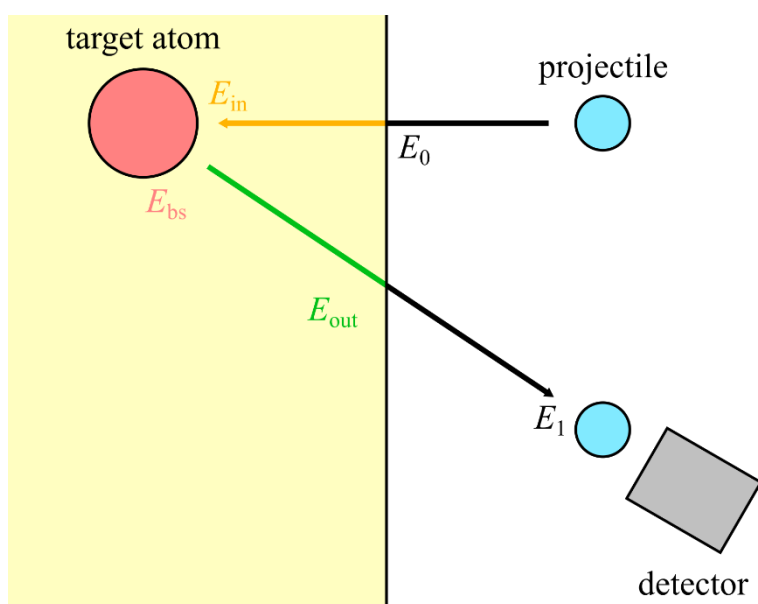


Fig. 2-5 RBS の概要図 入射時に E_0 のエネルギーを持つイオンは試料中を通過する際に $E_{in} + E_{out}$ 、標的要素で後方散乱する際に E_{bs} のエネルギーを失い、 E_1 のエネルギーで脱出する。

元素の同定と深さの決定はエネルギーを測定することによって可能であるが、元素の濃度の決定はイオンの終了を測定する必要がある。後方散乱されるイオンの数は散乱断面積 σ を用いて表される。

2.2.8 ホール効果測定による電気特性の評価

ホール効果とは導体に電流を流し、それに直交する方向に磁場をかけると、キャリアはその両者に直交する方向にローレンツ力を受け、電場が生じる効果である。導体が強磁性体である場合はこれに磁化の寄与が加わり異常ホール効果と呼ばれる。

Fig. 2-6 にホール効果の概要図を示す。電流密度 \mathbf{j} と磁場 \mathbf{B} が図のように直交しているとき、導体中の電荷 q 、速度 \mathbf{v} のキャリアが受けるローレンツ力 \mathbf{F}_L は

$$\mathbf{F}_L = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

と表せる。 x 方向のキャリアの平均速度を用いると y 方向の平均のローレンツ力は

$$\langle F_L \rangle = -q\langle v_x \rangle B_z$$

と表せる。このローレンツ力によって y 方向にキャリアの勾配が生じ、ホール電場 E_H が生じる。平衡状態のとき、キャリアがホール電場から受ける力とローレンツ力と釣り合うため、

$$qE_H = q\langle v_x \rangle B_z$$

と表せる。ここで x 方向の電流密度 J_x はキャリア密度 n を用いて、

$$j_x = qn\langle v_x \rangle$$

と表せることから、 $\langle v_x \rangle$ を消去してホール係数 R_H が次のように得られる。

$$R_H = \frac{E_H}{j_x B_z} = \frac{1}{qn}$$

R_H を測定することでキャリアの種類と密度を決定することができる。また、電流 I_x は試料の幅 b と厚さ t を用いて、

$$I_x = j_x b t$$

と表せるので、ホール電圧 V_H は、

$$V_H = E_H b = \frac{1}{qn} \frac{I_x B_z}{t} = R_H \frac{I_x B_z}{t}$$

と表せる。つまり、ホール電圧、電流、磁場、膜厚を求めることでホール係数を決定できる。

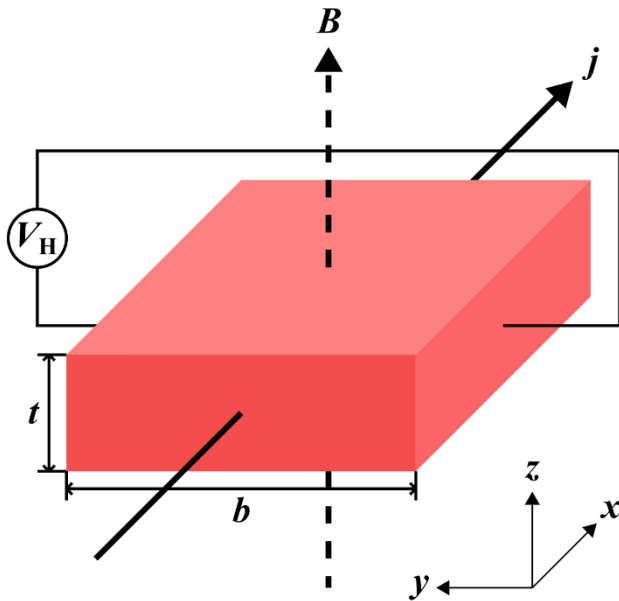


Fig. 2-6 ホール効果の概要図 j が電流密度、 B が磁場、 V_H がホール電圧を表す。

強磁性体におけるホール効果ではホール電圧を表す式に磁場に比例する項とは別に磁化に比例する項が現れることが知られており、このようなホール効果を異常ホール効果と呼ぶ。

本研究ではホール効果の測定のために物理特性測定システム (カンタム・デザイン製 PPMS) を用いた計測システムを作製した。システムの詳細については付録 A で述べる。

第3章 MgTi₂O₄ 緩衝層を用いた逆位相境界密度の低減によるスピネルフェライトの特性改善

3.1 序論

Co フェライトはネール温度が高く ($T_N = 793\text{K}$) , 化学安定性も高いことから次世代スピントロニクス材料として高いポテンシャルを持つが, 薄膜化すると期待される特性が得られていない. この原因のひとつとして逆位相境界の生成が挙げられる. これは主に格子定数が整数倍異なる物質同士の界面で生じる構造欠陥であり, 近い格子定数・同種の結晶構造を持つ物質同士の界面では生じない. また, 逆位相境界の密度は薄膜の成長に伴い減少することが報告されている. Co フェライトに引っ張り歪みを導入する際には MgO 基板がよく用いられるが, MgO の格子定数が約 4.2 \AA と Co フェライトの約半分であるため逆位相境界が生じると考えられる[16]. ここで Co フェライト薄膜に生じる逆位相境界を抑制するために Co フェライトと同様のスピネル型結晶構造を持つ物質を緩衝層として導入することを考える. まず, MgO と緩衝層の界面では Co フェライトと同様に逆位相境界が生じる. 緩衝層は擬似格子整合成長により面内方向の格子定数が MgO の格子定数を引き継いで成長する一方で, 緩衝層の成長に伴い表面に現れる逆位相境界の密度は低減する. 緩衝層と Co フェライトの界面では逆位相境界は生じないため, 非磁性のスピネルフェライトを緩衝層として導入することで, 格子歪みを保ったままその上部に成膜する Co フェライトに含まれる逆位相境界の密度の低減が望める.

本章では非磁性のスピネルフェライトである MgTi₂O₄ を緩衝層に用いることで, Co フェライトに引っ張り歪みを導入したまま, 薄膜中に生じる APBs の密度の低減を試みた結果について述べる.

3.2 実験方法

3.2.1 MTO 緩衝層の作製

MTO 緩衝層はターゲットに Mg と Ti の 2 つの純金属ターゲットを用いた二元同時反応性スパッタリング法で作製した. これは Mg と Ti は互いに固溶しないため, 合金ターゲットを作製することができないためである. 最適な成膜条件を決定するため, 酸素流量, 成膜時基板温度, Mg ターゲットと Ti ターゲットへの投入電力の比 (以降ターゲット電力比と表記する) の 3 つのパラメータについて変化させて試料を作製した. パラメータの変化量はそれぞれ, 酸素流量を 1-10 sccm, 成膜時基板温度を $300\text{-}630^\circ\text{C}$, ターゲット電力比 (Mg:Ti) を 1:1 から 1:6 である. 基板は MgO(001)へキカイ基板を使用した. 630°C で作製する試料については, 裏面に輻射吸収層として Pt を 100 nm 成膜した MgO(001)へキカイ基板を用いた. これは透明な MgO 基板を効率的に加熱するためである. 作製した試料は RHEED による結晶構造の評価, および AFM による表面平坦性の評価を行い, スピネル型結晶構造を示し, かつ表面の平坦性が最も良くなる条件を決定した.

3.2.2 MTO/CFO 二層膜の作製

3.2.1 で決定した条件で作製した MTO 緩衝層上に CFO 薄膜を作製した. CFO の作製には CoFe(1:3)合金ターゲットを使用した. 作製した試料は, RHEED による結晶構造の評価, X 線回折による格子歪み評価, VSM による磁気特性の評価, SIMS による深さ方向元素分布の評価, TEM による APBs 密度の評価を行った.

3.3 実験結果

3.3.1 MTO 緩衝層の作製

はじめに MTO 緩衝層の作製についての実験結果について述べる。

3.3.1.1 ターゲット投入電力の決定

基板には裏面に Ti を成膜した MgO(001)へき開基板を使用した。成膜条件は成膜時基板温度を 630 °C, 酸素流量を $\phi_{O_2} = 10$ sccm とし, 膜厚が 20 nm となるように成膜時間を設定した。ターゲット電力比は Mg:Ti=1:6 から Mg:Ti=4:6 の間で変化させた。Fig. 3-1, Fig. 3-2 に MgO 基板と作製した MTO の RHEED 像を示す。ターゲット電力比 Mg:Ti=1:6 で作製した(a)の試料では MgO 基板の RHEED 像で現れていたストリークの間位置に新たなストリークが現れていることがわかる。RHEED 像は結晶構造の逆格子を反映するため, ストリークの間隔は格子定数の逆数に比例する。すなわち, MgO の半分のストリーク間隔を示すこの試料は, MgO の約 2 倍を格子定数を持つことを示している。したがって, 格子定数が MgO の約 2 倍であるスピネル型結晶構造の成長を示唆している。一方, ターゲット電力比 Mg:Ti=2:6 以上で作製した(b), (c), (d)の試料ではこのようなストリークは見られない。したがって, この条件で作製した薄膜はスピネル型結晶構造を取っていないことがわかる。



Fig. 3-1 MgO(001)基板の RHEED 像 MgO 基板に由来する 3 本の明瞭なストリークが現れている。菊池線も現れており, 基板表面の平坦性が高いことがわかる。

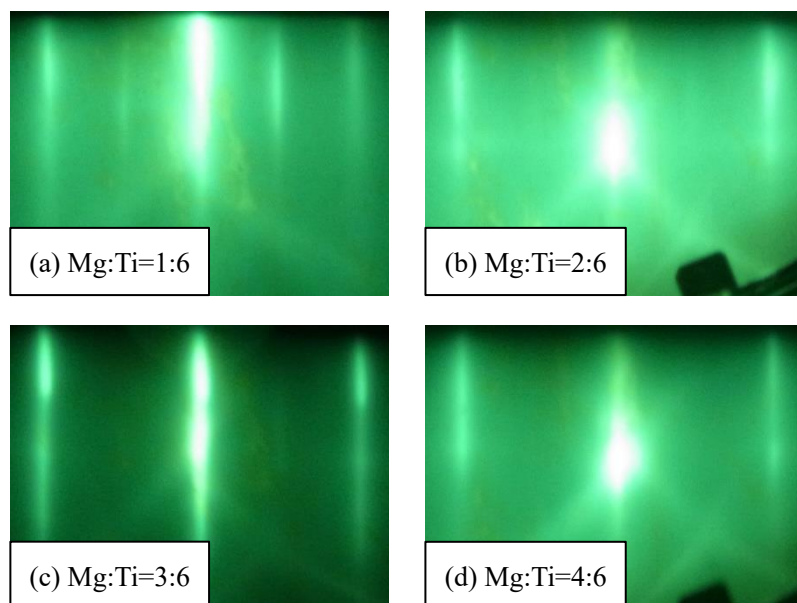


Fig. 3-2 ターゲット電力比 Mg:Ti=(a)1:6, (b)2:6, (c)3:6, (d)4:6 で作製した $MgTi_2O_4$ の RHEED 像 いずれ

の試料でも明瞭なストリークが観察できる。また、 $\text{Mg}:\text{Ti}=1:6$ の試料では MgO のストリークの間にはスピネル構造の成長を示唆する新たなストリークが現れている。

Fig. 3-3 に AFM で評価した形状像を、Fig. 3-4 に R_{rms} を示す。ターゲット電力比 $\text{Mg}:\text{Ti}=3:6$ 以上で作製した(c), (d)の試料は薄膜が島状に成長しており、表面の粗さが大きくなっていることがわかる。ターゲット電力比 $\text{Mg}:\text{Ti}=2:6$ 以下の(a), (b)は島は確認できず、層状に成長していることが示唆される。

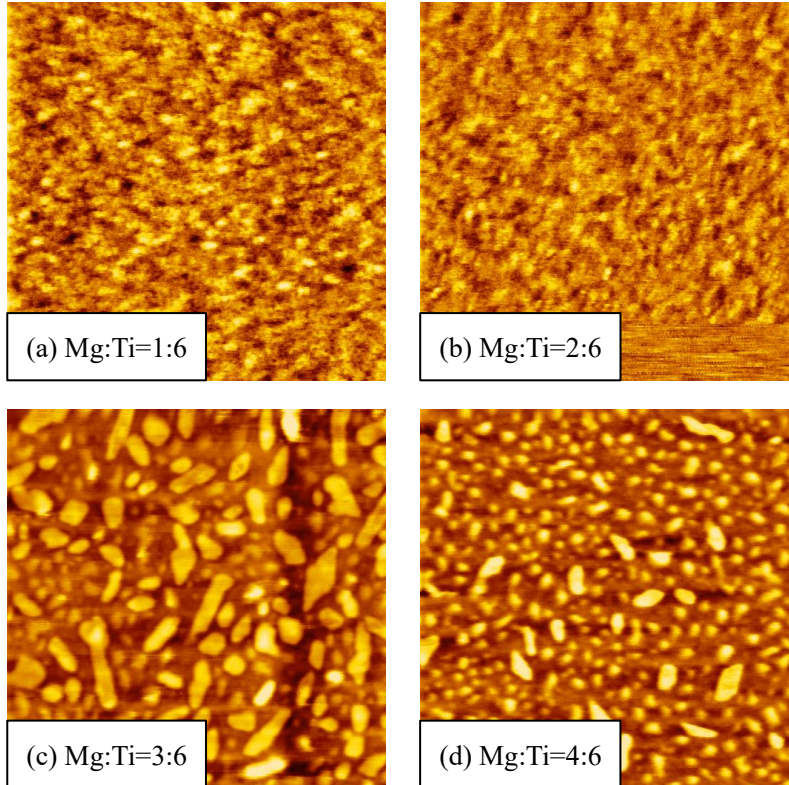


Fig. 3-3 ターゲット電力比 $\text{Mg}:\text{Ti}=(\text{a})1:6, (\text{b})2:6, (\text{c})3:6, (\text{d})4:6$ で作製した MgTi_2O_4 の形状像 $\text{Mg}:\text{Ti}=1:6, \text{Mg}:\text{Ti}=2:6$ の試料では層状成長により平滑な表面が現れているのに対し、 $\text{Mg}:\text{Ti}=3:6, \text{Mg}:\text{Ti}=4:6$ の試料では島状の成長をしていることが確認できる。

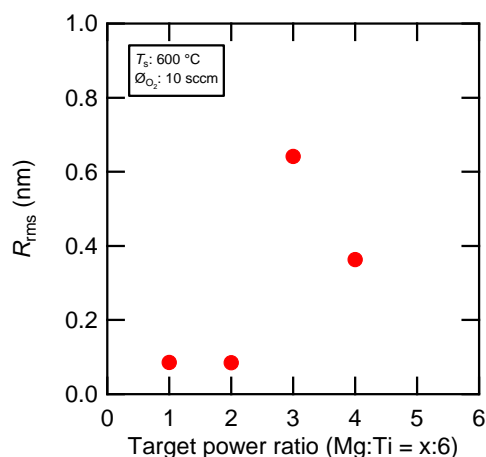


Fig. 3-4 ターゲット電力比 Mg:Ti=(a)1:6, (b)2:6, (c)3:6, (d)4:6 で作製した $MgTi_2O_4$ の形状像 平滑な表面が得られた Mg:Ti=3:6, Mg:Ti=4:6 の試料では R_{rms} が小さく, 島状の成長が見られた Mg:Ti=3:6, Mg:Ti=4:6 の試料では R_{rms} が大きくなっている.

ターゲット電力比 Mg:Ti=1:6, 及び Mg:Ti=4:6 の条件について XRF による組成分析を行った. 分析したい元素と同じ元素が基板に含まれている場合は正しく計測できないため, 分析用の試料として熱酸化膜 Si 基板上に MTO を 100 nm 作製した. Table 3-1 に XRF の測定結果を示す. ターゲット電力比 Mg:Ti=4:6 の条件で作製した試料は Mg と Ti の組成比が約 3:1 となっており, MTO の組成から大きくずれている. 一方, Mg:Ti=1:6 の条件で作製した試料は Mg と Ti の組成比が約 1:2 と化学量論比に近い組成であることが確認できた. これらの結果から最適な Mg と Ti のターゲット電力比を 1:6 とし, 以降の試料はこのターゲット電力比を用いて作製した.

ターゲット電力比(Mg:Ti)	Mg の組成比 (%)	Ti の組成比(%)
1:6	31.5	68.5
4:6	73.4	26.6

Table 3-1 $MgTi_2O_4$ の XRF の測定結果

3.3.1.2 成膜時基板温度の決定

成膜条件について, ターゲット電力比を Mg:Ti=1:6, 酸素流量を ϕ_{O_2} =10 sccm とし, 膜厚が 20 nm となるように成膜時間を設定した. 成膜時基板温度は $T_s=300^\circ\text{C}$ から $T_s=630^\circ\text{C}$ の間で変化させた. Fig. 3-5 に作製した MTO の RHEED 像を示す. $T_s=300, 400^\circ\text{C}$ で作製した試料はチャージアップしてしまったため, RHEED の観察は行えなかった. $T_s=500^\circ\text{C}$ 以上で作製した試料は(a), (b), (c)に示すように MgO の 2 倍の格子定数に対応するストリークが見られた. これはスピネル型結晶構造の成長を示唆している.

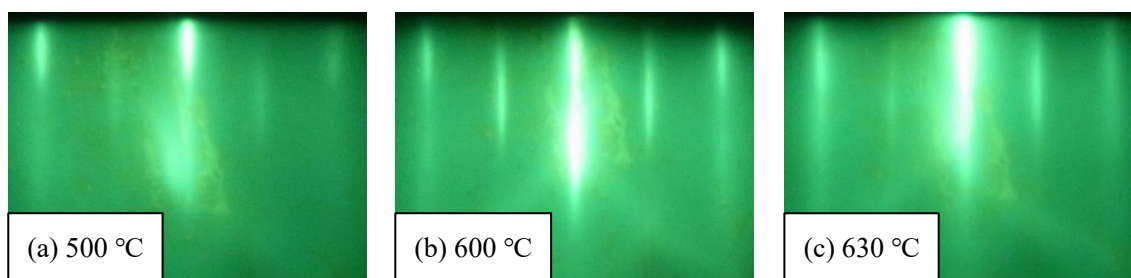


Fig. 3-5 $T_s =$ (a)500, (b)600, (c)630°C で作製した MgTi_2O_4 の RHEED 像 いずれの成膜時基板温度でも明瞭なストリークが観察できる. また, MgO のストリークの間スピネル構造の成長を示唆する新たなストリークが現れている.

Fig. 3-6 に AFM で評価した形状像を示す. (b)に示す $T_s = 400^\circ\text{C}$ の試料は測定に使用したカンチレバーが劣化していたため, やや不明瞭な像になっている点に注意が必要である. (a), (b)に示す $T_s = 300, 400^\circ\text{C}$ の試料は島状に成長していることが確認できる. (c), (d), (e)に示す $T_s = 500^\circ\text{C}$ 以上で作製した試料は島が確認されず, 層状に成長していることが推測される. Fig. 3-7 に示した R_{rms} から成膜時基板温度が高くなるほど R_{rms} が小さくなることがわかる. 以上から装置の上限値である $T_s = 630^\circ\text{C}$ を MTO における最適な成膜時基板温度とした.

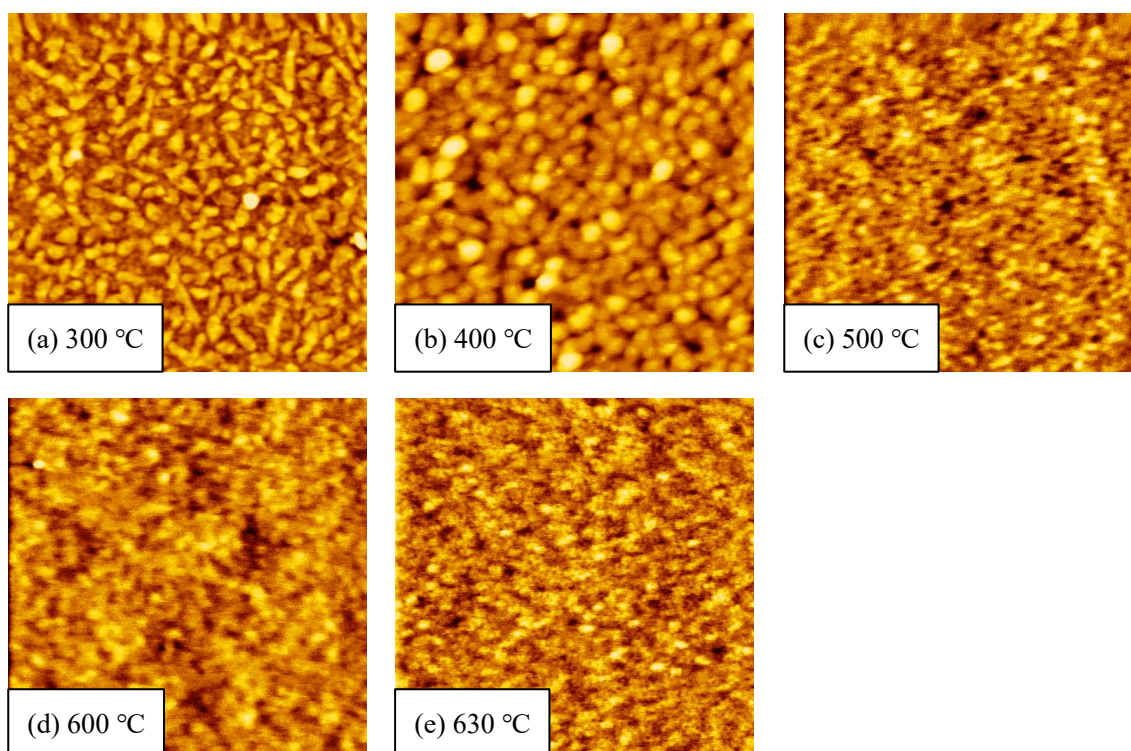


Fig. 3-6 $T_s =$ (a)300, (b)400, (c)500, (d)600, (e)630°C で作製した MgTi_2O_4 の形状像 成膜時基板温度が 500°C 以上のときに層状成長していることが確認できる. 400°C 以下で作製した試料では島状の成長をしている.

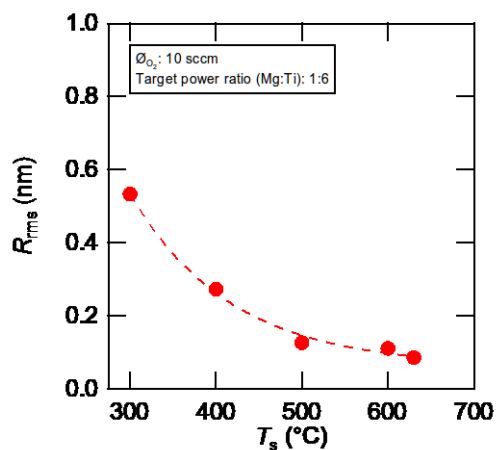


Fig. 3-7 $MgTi_2O_4$ の R_{rms} の成膜時基板温度依存性 成膜時の温度が高いほど、より平滑な表面が得られた。

3.3.1.3 酸素流量の決定

成膜条件はターゲット電力比を $Mg:Ti=1:6$, $T_s=600^\circ C$ とし、成膜時間は3時間に設定した。酸素流量は $\phi_{O_2}=6$ sccm から $\phi_{O_2}=10$ sccm の間で変化させた。Fig. 3-8 に作製した MTO の RHEED 像を示す。(a), (b), (c) いずれの試料においても MgO の2倍の格子定数に対応するストリークが見られた。これはスピネル型結晶構造の成長を示唆している。Fig. 3-9 に AFM の形状像を示す。いずれの試料においても島等の突起は確認されなかった。Fig. 3-10 に示した R_{rms} は酸素流量が多くなるほど小さくなる傾向を示した。使用した質量流量計の上限によりこれ以上の酸素流量を設定できないため、以降の MTO の作製は $\phi_{O_2}=10$ sccm の条件で行った。

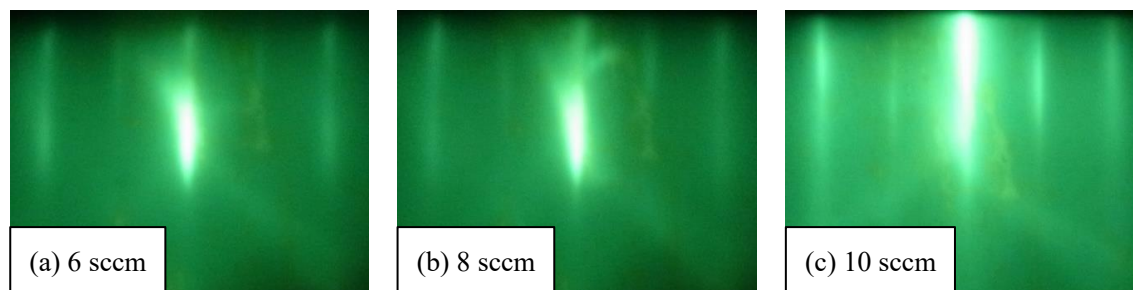


Fig. 3-8 $\phi_{O_2} =$ (a) 6, (b) 7, (c) 8 sccm で作製した $MgTi_2O_4$ の RHEED 像 いずれの酸素流量でも明瞭なストリークが観察できる。また、 MgO のストリークの中にスピネル構造の成長を示唆する新たなストリークが現れている。

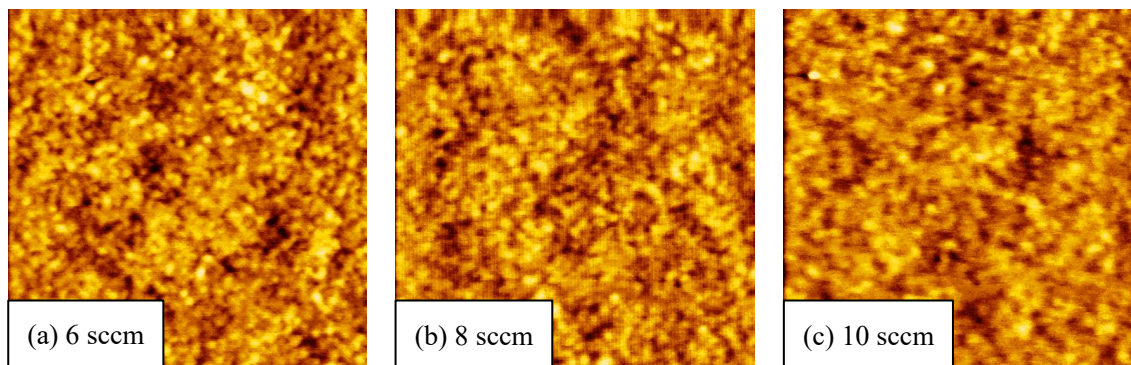


Fig. 3-9 ϕ_{O_2} = (a) 6, (b) 7, (c) 8 sccm で作製した $MgTi_2O_4$ の形状像 いずれの酸素流量でも平滑な表面が得られた。

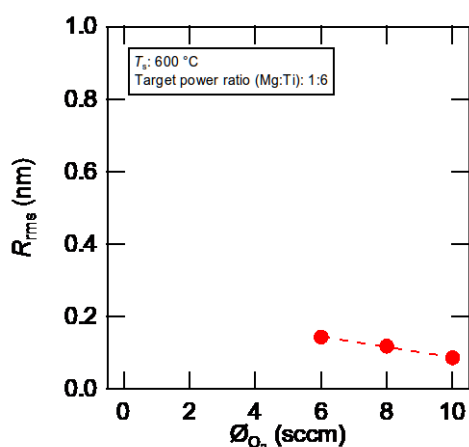


Fig. 3-10 $MgTi_2O_4$ の R_{rms} の酸素流量依存性 いずれの酸素流量でも平滑な表面が得られたが、酸素流量が多くなるほどより平滑な表面が得られた。

3.3.2 MTO/CFO 二層膜の作製

続いて MTO 緩衝層上に CFO 薄膜を作製した結果について述べる。

3.3.2.1 逆格子マップ測定による歪み評価

4 軸 X 線回折装置を用いた逆格子マップ測定を行い、MTO 緩衝層上に作製した CFO 薄膜の格子歪みを評価した。CFO 薄膜は $MgO(001)$ 基板上に MTO 緩衝層 100 nm の有無を変えて作製した。逆格子マップの測定は $MgO(024)$ 近傍で行った。Fig. 3-11 に $MgO(001)$ 基板上に直接作製した CFO 薄膜 70 nm の逆格子マップを示す。縦軸と横軸はそれぞれ MgO の逆格子空間に対応している。 $K^* = 2$, $L^* = 4$ の位置にある最も強度の大きいピークが $MgO(024)$ である。その上部にある次に強度の大きいピークが $CFO(048)$ である。この 2 つのピークの K^* が一致している。したがって、CFO 薄膜の面内方向の格子定数は MgO 基板の格子定数と一致しており、擬似格子整合成長している。Fig. 3-12 に $MgO(001)$ 基板上に MTO 緩衝層 100 nm を作製し、その上部に作製した CFO 薄膜 70 nm の逆格子マップを示す。 $MgO(024)$ のピークの下に新たに MTO 緩衝層のピークが現れていることがわかる。MTO 緩衝層の K^* は MgO 基板の K^* と一致

しており、擬似格子整合成長している。この上部に作製した CFO 薄膜においても同様の K^* を示していることから、MTO 緩衝層の有無によらず、MgO の格子定数による正方歪みが導入されていることがわかる。

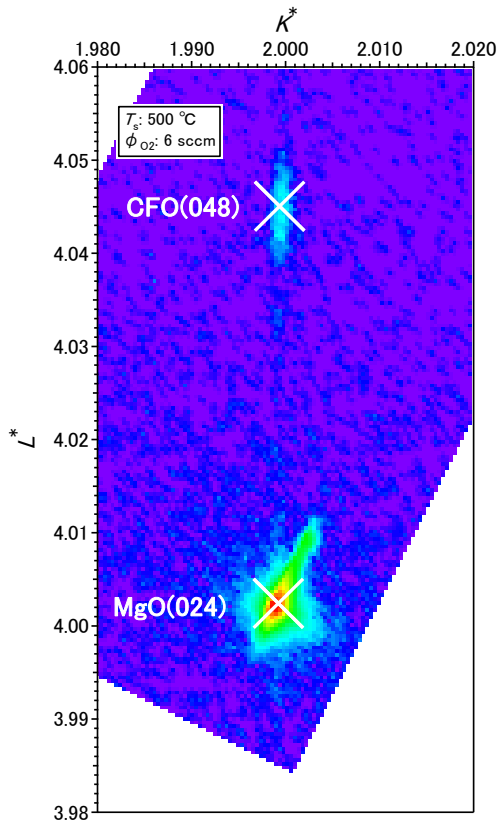


Fig. 3-11 MgO(001)/C_{0.75}Fe_{2.25}O₄ の MgO(024) 近傍の逆格子マップ 最も強度の大きなピークが MgO(024) の反射である。次に強度の大きいピークが CFO(048) の反射である。2 つの反射の横軸が揃っていることから面内方向の格子定数が一致している事がわかる。

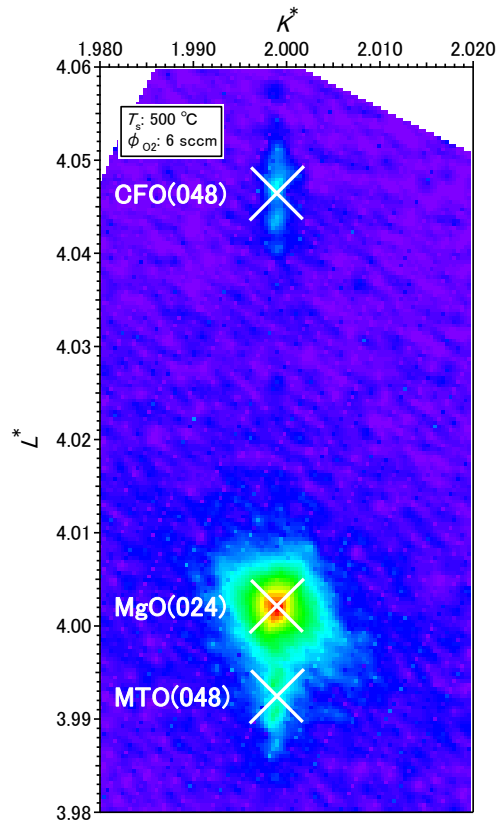


Fig. 3-12 MgO(001)/MgTi₂O₄/C_{0.75}Fe_{2.25}O₄ の MgO(024) 近傍の逆格子マップ MgO(024) の反射の下側に新たに現れたピークが MTO(048) の反射である。3 つの反射の横軸が揃っており、面内方向の格子定数が一致している事がわかる。

3.3.2.2 成膜時基板温度依存性

CFO や Fe₃O₄ は MgO 上に作製するとき、成膜時の基板温度によっては基板の Mg が膜中に拡散し、磁気特性が劣化するという報告がある。MgO 上に作製した CFO の場合は成膜時基板温度が 300°C から 630°C の間では磁気特性の劣化は生じていない。MTO 緩衝層を使用したことで Mg の拡散の程度に変化が生じるかを評価した。MgO(001) 基板上に作製した MTO 緩衝層 20 nm 上に成膜時基板温度を変化させて CFO 薄膜を作製した。このとき、CFO 作製時の酸素流量は 6 sccm に設定し、膜厚は 70 nm とした。

はじめに、RHEED 像の観察による表面結晶構造の評価を行った結果を述べる。Fig. 3-13 にこれらの試料の成膜後の RHEED 像を示す。いずれの試料においても MgO の 2 倍の格子定数に対応するストリークが見られた。これはスピネル型結晶構造の成長を示唆している。450°C 以上で作製した試料はさら

に MgO の 4 倍の格子定数に対応するストリークが現れている。これは、表面再構成が生じた Fe_3O_4 における RHEED 像と類似している。表面再構成が生じることで CFO の単位格子の 2 倍の周期構造が現れるため、このようなストリークが現れると説明できる。

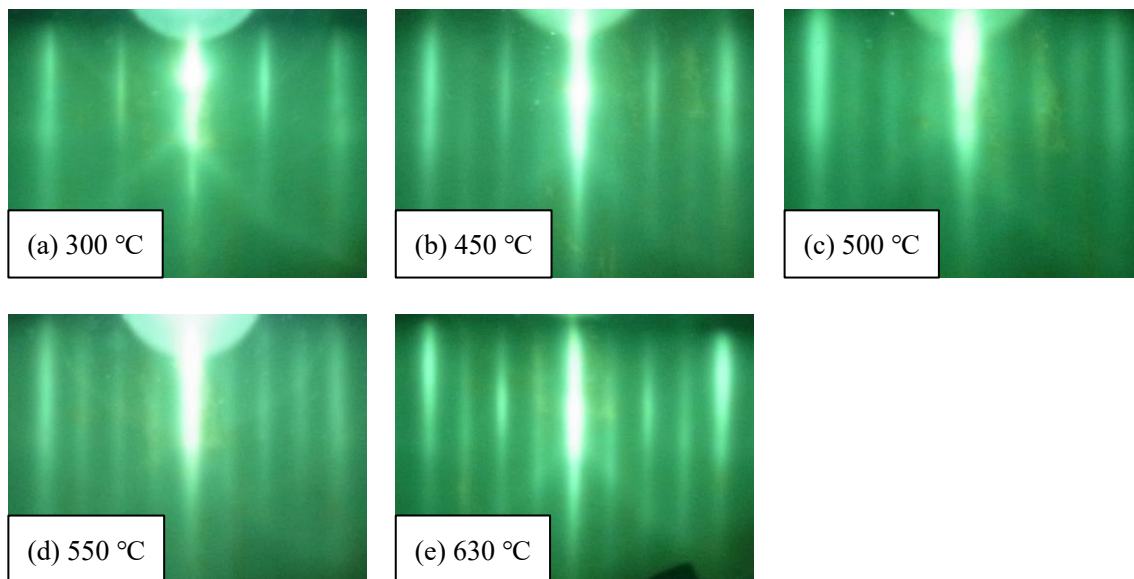


Fig. 3-13 MgTi_2O_4 緩衝層上に $T_s =$ (a) 300, (b) 450, (c) 500, (b) 550, (c) 630°C で作製した $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ の RHEED 像 いずれの成膜時基板温度でも明瞭なストリークが観察できる。また、MgO のストリークの間スピネル構造の成長を示唆する新たなストリークが現れている。450°C 以上で作製した試料ではさらに表面再構成に由来する MgO の 4 倍の格子定数に対応するストリークが現れている。

続いて、VSM による磁気特性の評価を行った結果について述べる。これらの試料について印加磁場を ± 70 kOe とし、300 K における磁化曲線の測定を行った。Fig. 3-14 に面直方向に磁場を印加したときの磁化曲線を示す。磁化曲線から得られた飽和磁化、残留磁化、および角型比を Fig. 3-15 に示す。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ で作製した試料は飽和磁化がバルク値に近い値を示しているのに対し、角型比は小さい値を示している。成膜時基板温度を上げると角型比が向上し、 $T_s = 500^\circ\text{C}$ で最大値を取り、更に上げると $T_s = 630^\circ\text{C}$ で角型比、飽和磁化がともに減少する。CFO 薄膜のロッキングカーブ、および ϕ スキャンの半値幅は成膜時基板温度が高くなるにつれて小さくなることが報告されている。すなわち、成膜時の基板温度が高いほど、試料の結晶性が高くなる。したがって、成膜時基板温度が 300°C から 500°C の範囲において、成膜時基板温度の上昇に伴い角型比が向上したのは、結晶性の向上による異方性分散の緩和が原因であることが示唆される。一方、 $T_s = 500^\circ\text{C}$ よりも高い成膜時基板温度における磁気特性の劣化は、拡散係数の増大による元素の拡散が原因であることが予想される。

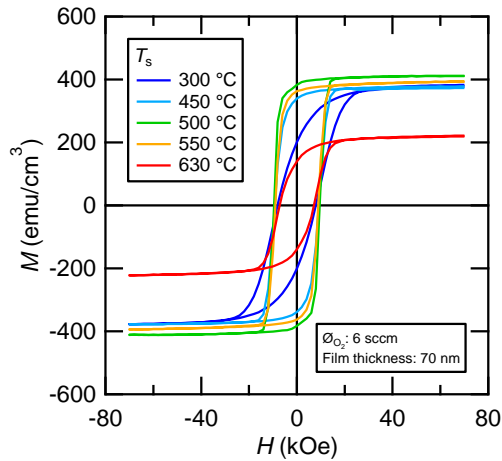


Fig. 3-14 MgO(001)/MgTi₂O₄/Co_{0.75}Fe_{2.25}O₄ の磁化曲線の成膜時基板温度依存性 典型的な強磁性体の磁化曲線が得られた. 500°C で最も大きな飽和磁化, 残留磁化を示した.

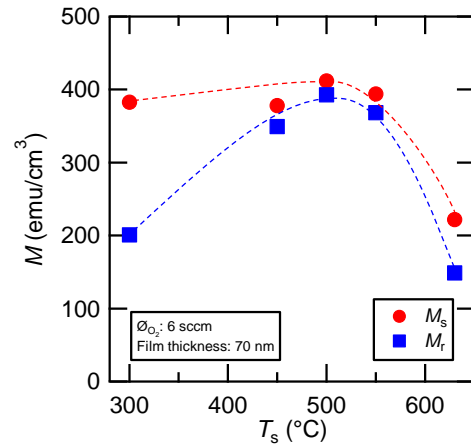


Fig. 3-15 MgO(001)/MgTi₂O₄/Co_{0.75}Fe_{2.25}O₄ の飽和磁化と残留磁化の成膜時基板温度依存性 飽和磁化と残留磁化は成膜時基板温度の上昇に伴い向上するが, 500°C を超えると一転して減少する.

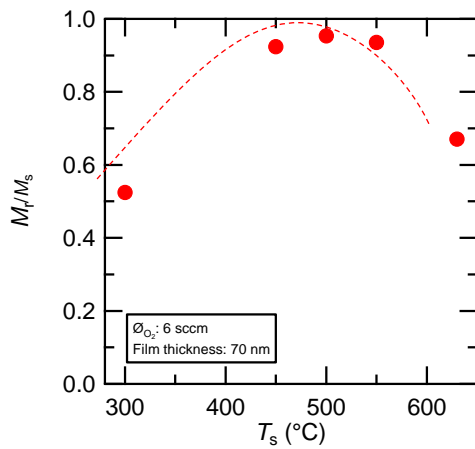


Fig. 3-16 MgO(001)/MgTi₂O₄/Co_{0.75}Fe_{2.25}O₄ の角型比の成膜時基板温度依存性 飽和磁化と同様に, 角型比は成膜時基板温度の上昇に伴い向上するが, 500°C を超えると一転して減少する.

続いて, MTO 緩衝層を導入した試料において, 磁気特性が成膜時基板温度によって大きく変化したことから, 元素拡散の影響が疑われたため, SIMS による深さ方向の元素分布の評価を行った. Co, Fe, Mg, O, Ti の 5 元素について測定を行い, 元素ごとの深さ方向元素分布を得た. Fig. 3-17, Fig. 3-18 に得られた結果を示す. 基板と薄膜の全てに含まれる O はどちらの試料においても深さによらず検出されている. Ti は MTO 緩衝層中にとどまっておらず, 上下層に拡散していない. Mg に注目すると, どちらの試料においても上層の CFO に拡散していることがわかる. CFO 中の二次イオン強度の傾きを比較すると,

$T_s = 630^\circ\text{C}$ の試料において傾きが小さくなっていることから、成膜時基板温度が高いほうが Mg の拡散の程度が大きいことがわかる。 $T_s = 500^\circ\text{C}$ で作製した試料に注目すると、CFO 中の Co と Fe が下層の緩衝層中に拡散していることがわかる。 これら 2 つの元素について緩衝層中での二次イオン強度の傾きを比較すると、Fe の方が Co よりも傾きが大きいため、CFO から緩衝層への拡散は Co が支配的であると考えられる。 一方、 $T_s = 630^\circ\text{C}$ で作製した試料に注目すると、Fe の緩衝層中での二次イオン強度の傾きが水平に近いため、Fe の拡散が増大し、飽和していることがわかる。 これから、 $T_s = 630^\circ\text{C}$ で作製した試料において磁気特性が劣化した原因は、Fe の拡散が増大し、CFO を構成する Fe が不足したためと考えられる。

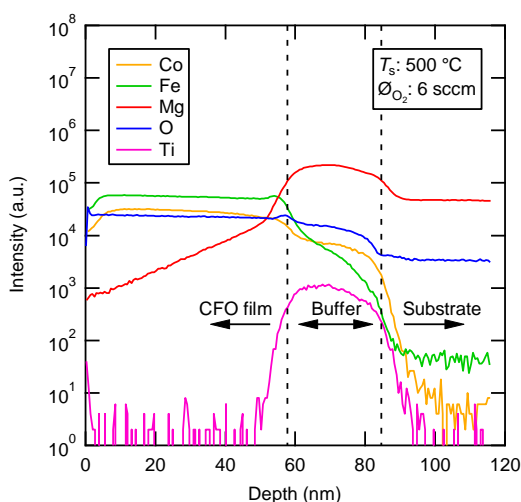


Fig. 3-17 $T_s = 500^\circ\text{C}$ で作製した試料の深さ方向元素分布 Mg が CFO 薄膜中に、Co と Fe が緩衝層中に拡散していることがわかる。

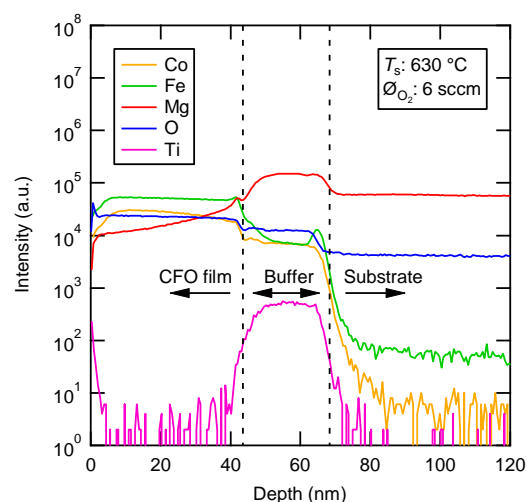


Fig. 3-18 $T_s = 630^\circ\text{C}$ で作製した試料の深さ方向元素分布 500 で作製した試料と比較すると Mg と Fe の拡散が増大していることがわかる。

3.3.2.3 緩衝層膜厚依存性

CFO に導入される APBs の密度を変化させるため、緩衝層の膜厚を 0 nm から 100 nm の間で変化させて CFO を作製した。このとき、CFO の成膜時基板温度を 500°C に設定し、酸素流量は 6 sccm とした。

はじめに、VSM による磁気特性の評価を行った結果について述べる。作製した試料について、印加磁場を $\pm 70 \text{ kOe}$ とし、300 K における磁化曲線の測定を行った。Fig. 3-19 に面直方向に磁場を印加したときの磁化曲線を示す。Fig. 3-20, Fig. 3-21 に磁化曲線から得られた飽和磁化、残留磁化、および角型比を示す。緩衝層の膜厚が大きくなるにつれて飽和磁化が低減し、角型比が向上する傾向が見られた。これは、Fig. 3-22, Fig. 3-23 に示した SIMS の結果から、緩衝層の膜厚が小さいときに飽和していた Co の拡散が緩衝層の膜厚の増加に伴って増大したためと考えられる。

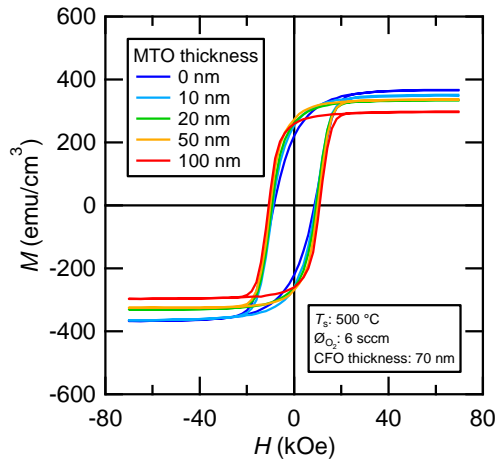


Fig. 3-19 MgO(001)/MgTi₂O₄/Co_{0.75}Fe_{2.25}O₄ の磁化曲線の成膜時基板温度依存性 典型的な強磁性体の磁化曲線が得られた。MTO 緩衝層の膜厚の増大に伴い、飽和磁化が減少している。

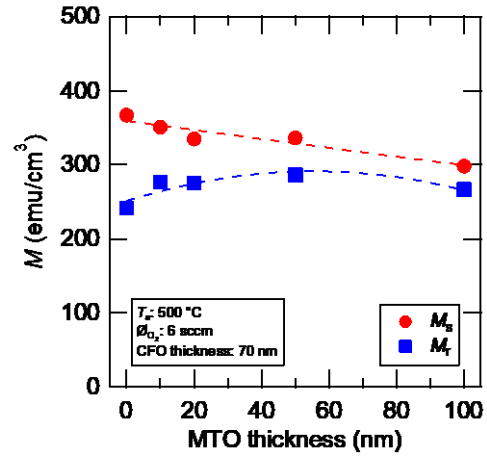


Fig. 3-20 MgO(001)/MgTi₂O₄/Co_{0.75}Fe_{2.25}O₄ の飽和磁化と残留磁化の成膜時基板温度依存性 MTO 緩衝層の膜厚の増大に伴い、飽和磁化が減少する一方で、残留磁化は一定値を取る傾向を示した。

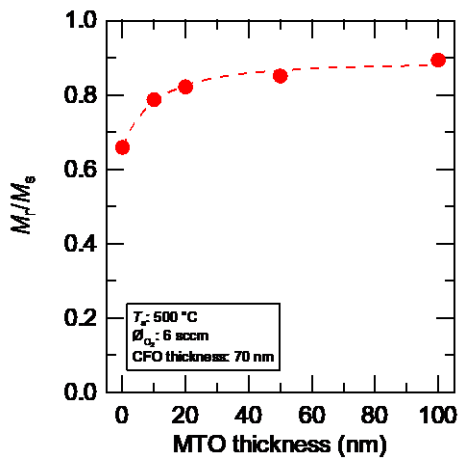


Fig. 3-21 MgO(001)/MgTi₂O₄/Co_{0.75}Fe_{2.25}O₄ の角型比の成膜時基板温度依存性 MTO 緩衝層の膜厚の増大に伴い、磁化曲線の角型比が向上している。

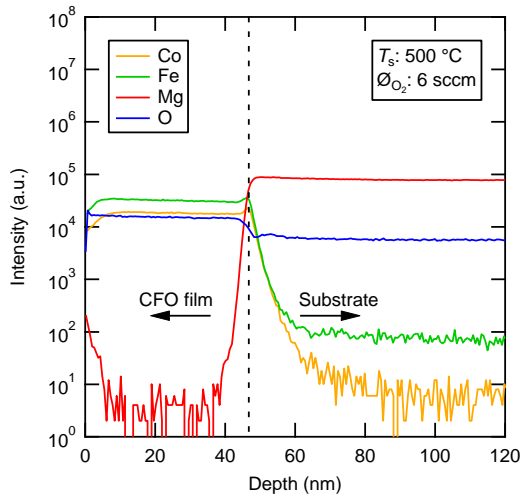


Fig. 3-22 MgO(001) 基板上に直接作製した $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ の試料の深さ方向元素分布 Mg の拡散が少ないことがわかる。

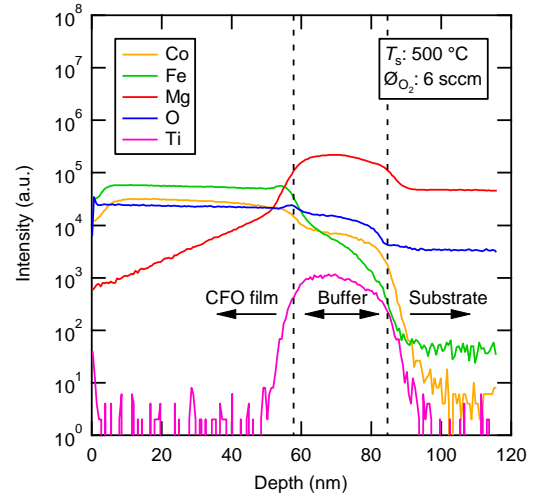


Fig. 3-23 MgO(001)基板上の緩衝層 20 nm 上に作製した $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ の試料の深さ方向元素分布 緩衝層がない試料と比較して Mg の拡散が増大していることがわかる。

続いて、TEM 像観察による APBs 密度の評価を行った結果について述べる。緩衝層の導入による APBs の密度の低減を確認するため、緩衝層の有無を変えた CFO について平面 TEM 像を観察した。MTO 緩衝層の膜厚は 0 nm と 100 nm とし、CFO の(220), (3-1-1), (1-3-1)の回折点を用いた暗視野像の測定をした。平面 TEM 像を観察し、APBs 密度の定量的な評価を行った。に得られた TEM 像を示す。いずれの TEM 像においても APBs によるドメイン構造が生じていることが観察できる。これらの TEM 像について切断法によるドメインサイズの評価を行った。その結果を Table 3-2 切断法で見積もった CFO の APBs のドメインサイズ Table 3-2 に示す。緩衝層を導入することで APBs のドメインサイズが増大していることがわかる。APBs は NaCl 構造とスピネル構造の境界で生じ、APBs の密度はスピネル構造の成長に伴い減少する。結晶構造が同じである緩衝層と CFO の境界では新しい APBs は生じず、すでに導入されている APBs を引き継ぐ。これらの要因によって、緩衝層を用いて作製した CFO では MgO 上に直接作製した CFO と比較して APBs の密度が低減し、ドメインサイズが増大しているものと理解できる。

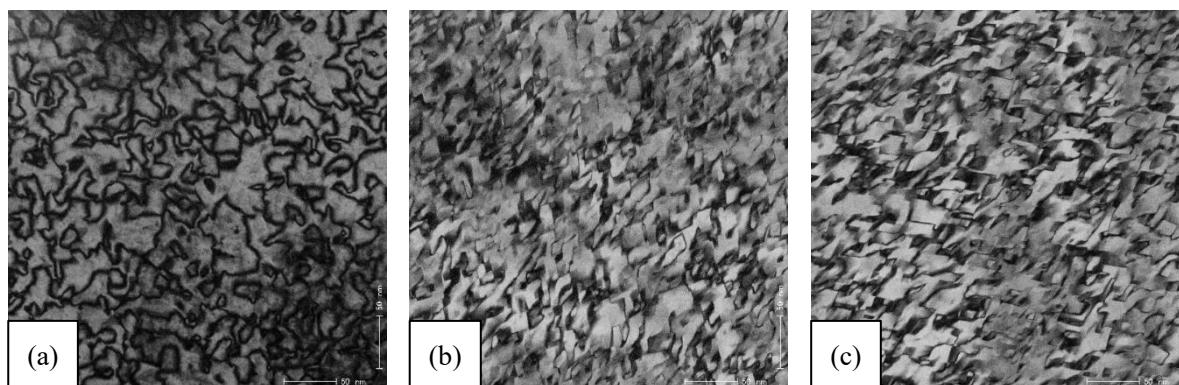


Fig. 3-24 (a) CFO(2 2 0), (b) CFO(3 -1 -1), (c) CFO(1 -3 -1)の反射の暗視野像 APBs では周期構造の乱れから回折が起こらないため、APBs が黒い線として現れている。

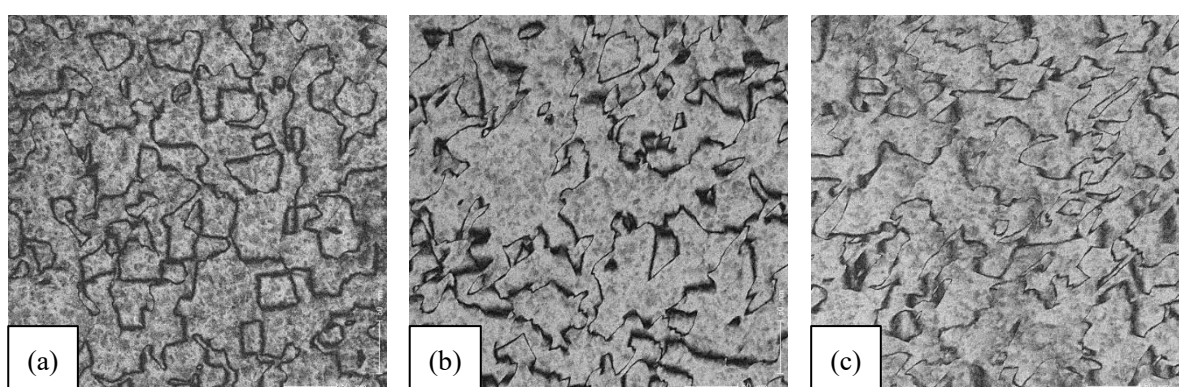


Fig. 3-25 (a) MTO/CFO(2 2 0), (b) MTO/CFO(3 -1 -1), (c) MTO/CFO(1 -3 -1)の反射の暗視野像 MgO 上に直接作製した CFO よりも黒い線の密度が小さく、APBs の密度が減っていることがわかる。

緩衝層の有無	(2 2 0)	(3 -1 -1)	(1 -3 -1)
無	20.7±0.33	19.6±0.39	19.5±0.40
有	31.1±0.77	33.5±1.05	25.8±0.61

Table 3-2 切断法で見積もった CFO の APBs のドメインサイズ(nm)

3.4 考察

Co フェライトと同様の結晶構造を持つ MgTi_2O_4 を緩衝層として導入することで、CFO 薄膜中に導入される APBs の密度の低減を試みた。Mg と Ti の 2 つのターゲットを用いた 2 元同時スパッタリングを行うことで平滑な MTO 薄膜が得られた。また、得られた MTO 薄膜を緩衝層に使用して作製した CFO についても平滑な薄膜が得られた。磁化曲線の測定からは、MTO 緩衝層の膜厚の増大に伴って角型比が向上する一方で、飽和磁化が減少する結果が得られた。これについて、TEM 像観察と SIMS の結果から考察する。TEM 像観察による APBs のドメインサイズの評価を行った結果からは、緩衝層を導入することで APBs の密度が低減されていることが確認できた。このことから、磁化曲線の角型比の向上は APBs の密度が低減し、磁気的なフラストレーションが抑制されたことによるものと考えられる。一方で、SIMS による深さ方向の元素分布を評価した結果からは、CFO 薄膜を作製する際の高温による影響

で MTO と CFO の間で Mg の拡散が増大していることがわかった。このことから、磁気モーメントを持たない Mg^{2+} が CFO 中の Co^{2+} イオンを置換することで、A-site と B-site 間の超交換相互作用が働かなくなり、飽和磁化が減少していると考えられる。

3.5 まとめ

Co フェライトは次世代スピントロニクス材料として高いポテンシャルを持つが、薄膜化すると期待される特性が得られないという課題がある。この原因のひとつとして逆位相境界 (APBs) の生成が挙げられる。APBs の生成は界面における 2 つの物質の格子定数や結晶構造の違いに起因することから、本章では Co フェライトと同様の結晶構造を持つ $MgTi_2O_4$ (MTO) を緩衝層として導入することで、 $Co_xFe_{3-x}O_4$ (CFO) 薄膜中に導入される APBs の密度の低減を試みた。

MTO 緩衝層は Mg と Ti の 2 つのターゲットを用いた 2 元同時スパッタリングを行うことで作製した。酸素流量、成膜時基板温度、Mg と Ti の 2 つのターゲットの投入電力の比をそれぞれ変化させ、最適な条件を探ることで平滑な MTO 薄膜を得た。また、得られた MTO 薄膜を緩衝層に使用して作製した CFO についても平滑な薄膜が得られた。これらの試料について、X 線逆格子マップ測定による格子歪み評価、VSM による磁気特性の評価、TEM 像観察による APBs 密度の評価、SIMS による深さ方向元素分布の評価を行った。

X 線逆格子マップの結果では、MTO 緩衝層とその上部に作製した CFO 薄膜がともに擬似格子整合成長していることが確認できた。したがって、CFO 薄膜に導入される正方歪みは MTO 緩衝層の有無によらず等しく、磁気特性への影響は無いと言える。磁化曲線の測定では、MTO 緩衝層の膜厚の増大に伴って角型比が向上する一方で、飽和磁化が減少する結果が得られた。また、TEM 像観察による APBs のドメインサイズの評価を行った結果からは、緩衝層を導入することで APBs の密度が低減されていることが確認できた。このことから、磁化曲線の角型比の向上は APBs の密度が低減し、磁気的なフラストレーションが抑制されたことによるものと考えられる。一方で、SIMS による深さ方向の元素分布を評価した結果からは、CFO 薄膜を作製する際の高温による影響で MTO と CFO の間で Mg の拡散が増大していることがわかった。このことから、飽和磁化の減少は、磁気モーメントを持たない Mg^{2+} が CFO 中の Co^{2+} イオンを置換することで A-site と B-site 間の超交換相互作用が働かなくなるためと考えられる。

結論として、MTO 緩衝層を導入することで CFO 薄膜における APBs の密度を低減することができた。一方で、緩衝層中の Mg の拡散による CFO 薄膜の磁気特性への影響も確認できた。この結果を受けて次の章では Mg の拡散が生じないような材料を検討した。

第4章 NiO 緩衝層を用いた元素拡散の抑制によるスピネルフェライトの特性改善

4.1 序論

Co フェライトを薄膜化する際に生じる磁気特性の劣化のもう一つの原因として、基板に用いた MgO からの Mg の拡散が挙げられる。Mg は磁気モーメントが $0\mu_B$ である Mg^{2+} として A-site に導入される。A-site に磁気モーメントを持たないイオンが導入された場合、A-B 間の超交換相互作用が働かないため、磁気特性に大きな影響が生じる。したがって、Co フェライトの成膜温度を高くすると、Mg の拡散が増大し、磁気特性に影響を与えられと考えられる。したがって、Mg の拡散を抑制するような緩衝層を用いることで、その上部に成膜する Co フェライトの磁気特性の改善が見込める。また、Co フェライトのみならず、他のフェライト薄膜においても効果が期待できる。Mg の拡散を防ぐ緩衝層として NiO を検討した。NiO は NaCl 型結晶構造を持つ反強磁性体である。格子定数が 4.177\AA であり、MgO と近いため、MgO 基板の上にエピタキシャル成長することが期待される。MgO 基板の上に NiO を緩衝層として用いて作製した Fe_3O_4 の先行研究では、Mg の拡散が NiO 緩衝層で止まることが報告されている[23]。この NiO を緩衝層に用いて CFO を作製し、Mg の拡散が CFO の磁気特性に与える影響を評価した。本章では反強磁性体である NiO を緩衝層に用いることで、Co フェライトに引っ張り歪みを導入したまま、薄膜中に拡散する Mg の抑制を試みた結果について述べる。

4.2 実験方法

はじめに NiO 緩衝層の作製についての実験結果について述べる。

4.2.1 NiO 緩衝層の作製

NiO 緩衝層は Ni の純金属ターゲットと酸素を用いた反応性スパッタリング法で作製した。最適な成膜条件を決定するため、酸素流量、成膜時基板温度の 2 つのパラメータについて変化させて試料を作製した。パラメータの変化量はそれぞれ、酸素流量を 4-10 sccm、成膜時基板温度を 400-600°C である。基板は MgO(001)へキカイ基板を使用した。作製した試料は RHEED による結晶構造の評価、および AFM による表面平坦性の評価を行い、スピネル型結晶構造を示し、かつ表面の平坦性が最も良くなる条件を決定した。

4.2.2 NiO/CFO 二層膜の作製

4.2.1 で決定した条件で作製した NiO 緩衝層上に CFO 薄膜を作製した。CFO の作製には CoFe(1:3)合金ターゲットを使用した。作製した試料は、RHEED による結晶構造の評価、X 線回折による格子歪み評価、VSM による磁気特性の評価、SIMS による深さ方向元素分布の評価を行った。

4.3 実験結果

4.3.1 NiO 緩衝層の作製

4.3.1.1 成膜時基板温度の決定

MgO(001)基板を使用し、酸素流量が 10 sccm の条件で 30 分の成膜時間で作製した。成膜時基板温度は $T_s=400^\circ\text{C}$ から 600°C の間で変化させた。基板は MgO(001)へき開基板を使用した。Fig. 4-1 に作製した NiO の RHEED 像を示す。いずれの試料においても MgO と同様のストリークが現れており、表面が

平坦で結晶性が高いことがわかる。ストリークの間隔が MgO のものと同じであることから、MgO と同じ NaCl 型結晶構造であることが推測される。Fig. 4-2 に作製した NiO の AFM の形状像を示す。(b)の $T_s = 500^\circ\text{C}$ の試料において突起等のない平滑な像を得られた。Fig. 4-3 に示すとおり、 $T_s = 500^\circ\text{C}$ で最も小さい R_{rms} を示した。以上から、NiO の最適な成膜時基板温度は 500°C とした。

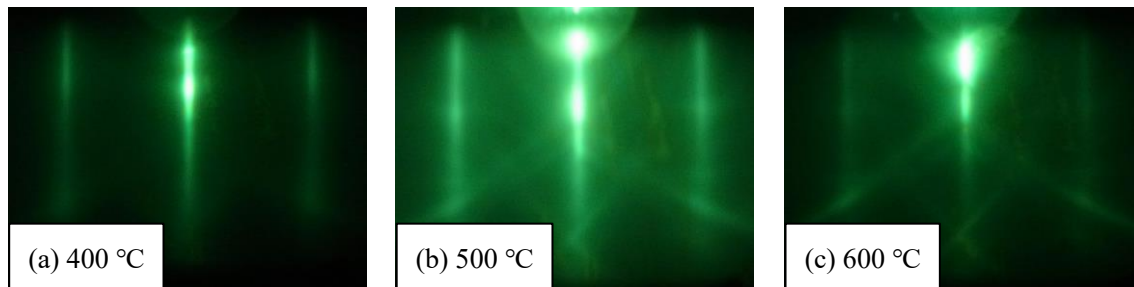


Fig. 4-1 $T_s =$ (a) 400, (b) 500, (c) 600 °C で作製した NiO の RHEED 像 いずれの試料でも明瞭なストリークが観察できる。

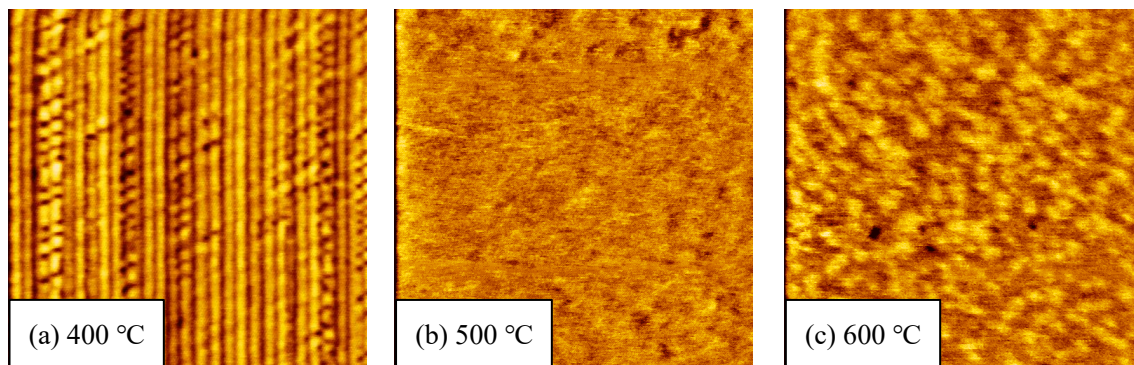


Fig. 4-2 $T_s =$ (a) 400, (b) 500, (c) 600 °C で作製した NiO の形状像 500°C で作製した試料が最も良好な平坦性を示すことがわかる。

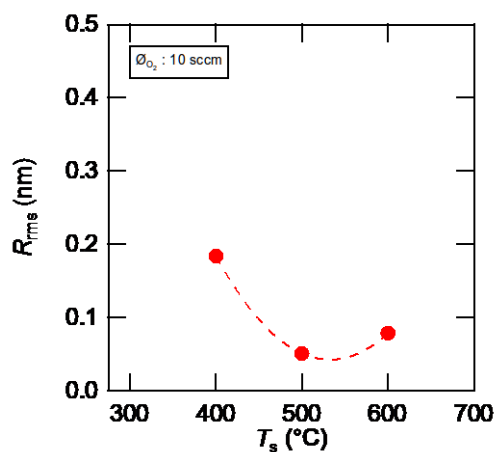


Fig. 4-3 NiO の R_{rms} の成膜時基板温度依存性 500°C で作製した試料が最も良好な平坦性を示すことがわかる。

4.3.1.2 酸素流量の決定

$T_s = 500^\circ\text{C}$, 成膜時間 30 分の条件で NiO を作製した. 酸素流量は $\phi_{\text{O}_2} = 4 \text{ sccm}$ から $\phi_{\text{O}_2} = 10 \text{ sccm}$ の間で変化させた. Fig. 4-4 に作製した NiO の RHEED 像を示す. いずれの試料においても MgO と同様のストリークが現れており, 表面が平坦で結晶性が高いことがわかる. ストリークの間隔が MgO のものと同じであることから, MgO と同じ NaCl 型結晶構造であることが推測される. Fig. 4-5 に作製した NiO の AFM の形状像を示す. (c), (d), (e)の ϕ_{O_2} が 6 sccm から 10 sccm の試料において突起等のない平滑な像を得られた. 一方, (a), (b)の ϕ_{O_2} が 5 sccm 以下の試料は突起が形成されている. Fig. 4-6 に形状像から求めた R_{rms} と試料作製時の成膜速度を示す. 突起が形成された ϕ_{O_2} が 5 sccm 以下の領域では R_{rms} が増大している. 成膜速度に注目すると, ϕ_{O_2} が 4 sccm から 6 sccm の間で成膜速度が大きく変化している. これは, スパッタリングモードが金属モードと酸化物モードの間で遷移していることを示している. したがって, ϕ_{O_2} が 5 sccm 以下の試料で生じている突起はターゲットがメタルモードに近い状態でスパッタリングされ, 形成される薄膜に酸素空孔が生じているためと考えられる. 以上から, 成膜時基板温度は 500°C に, 酸素流量は 6 sccm に設定した.

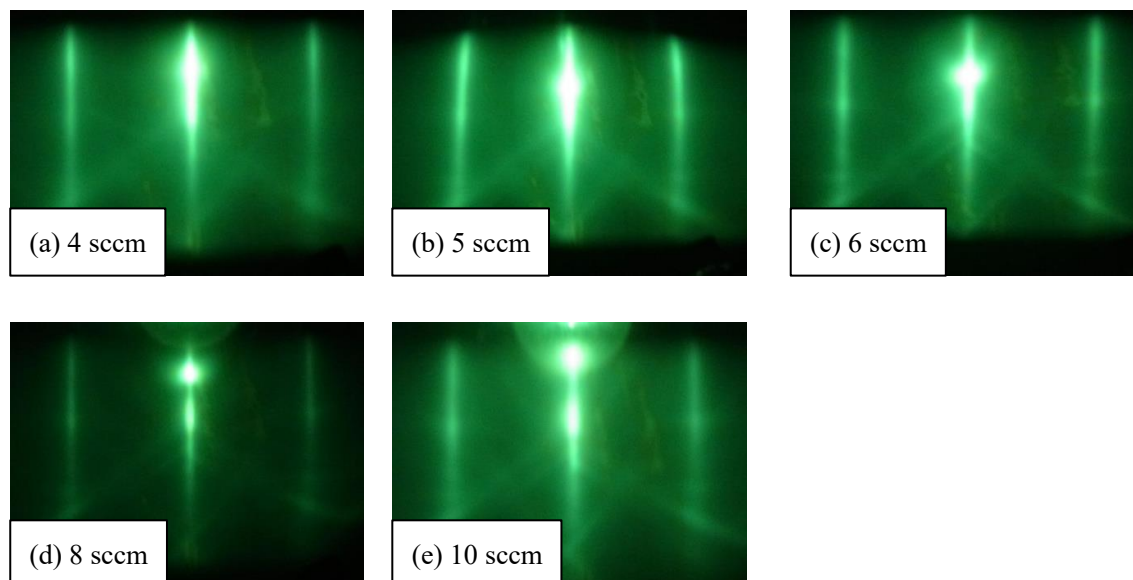


Fig. 4-4 $\phi_{\text{O}_2} =$ (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 8, (e) 10 sccm で作製した NiO の RHEED 像 いずれの試料でも明瞭なストリークが観察できる.

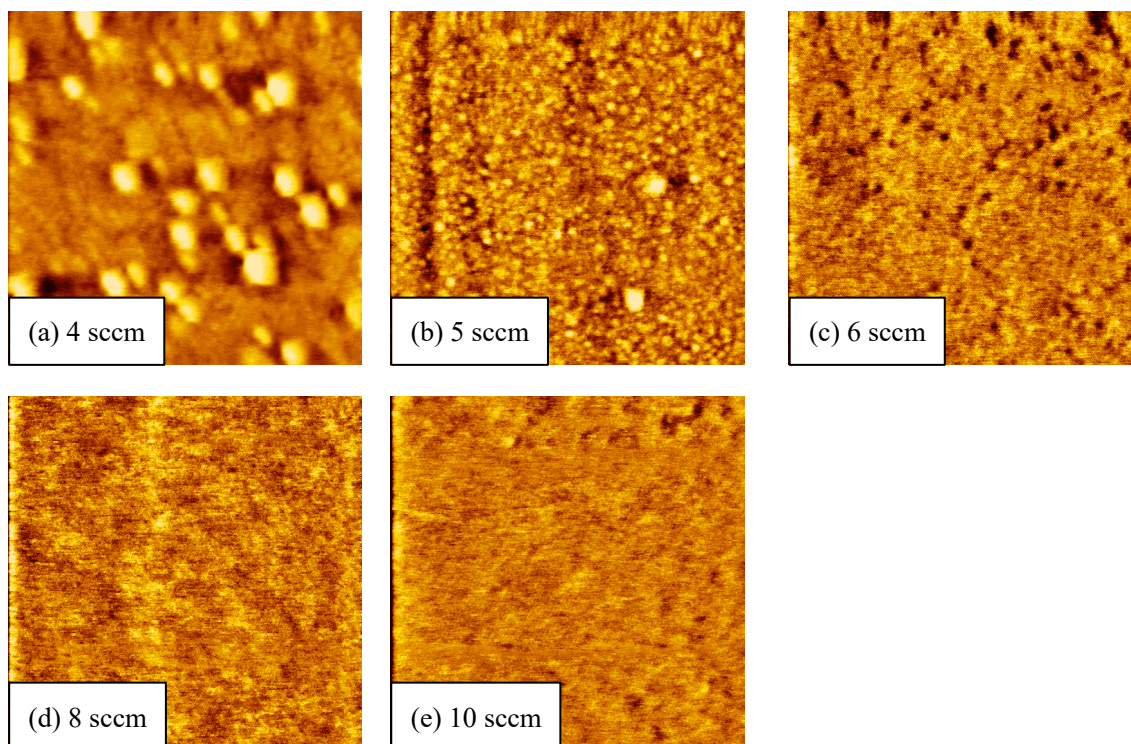


Fig. 4-5 ϕ_{O_2} = (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 8, (e) 10 sccm で作製した NiO の形状像 ϕ_{O_2} が 5 sccm のときに島状の突起が形成されている． 6 sccm の試料では空孔のような欠陥が現れている． 8 sccm 以上のときは平滑な像が得られた．

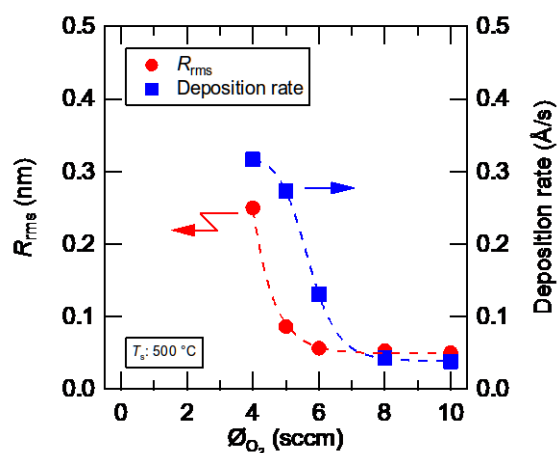


Fig. 4-6 ϕ_{O_2} = (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 8, (e) 10 sccm で作製した NiO の R_{rms} と成膜速度の酸素流量依存性 ϕ_{O_2} が 4 sccm から 6 sccm の間で成膜速度が大きく変化しており、スパッタリングモードの遷移が示唆される． R_{rms} は ϕ_{O_2} が 6 sccm 以上のときに小さな値を示した．

4.3.1.3 逆格子マップによる歪み評価

4 軸 X 線回折装置を用いた MgO(024)近傍の逆格子マップ測定を行い、NiO 緩衝層の格子歪みを評価した． Fig. 4-7 に MgO(001)基板上に作製した NiO 薄膜の逆格子マップを示す． 基板と膜のピークがそれ

それぞれ分裂しているが、これは基板に双晶のような欠陥が生じているためと考えられる。 $K^*=2$, $L^*=4$ の位置にある最も強度の大きいピークが MgO(024)である。その上部にあるピークが NiO(024)である。NiO 緩衝層と MgO 基板の K^* が一致している。したがって、NiO 緩衝層の面内方向の格子定数は MgO 基板の格子定数と一致しており、擬似格子整合成長している。したがって、NiO 緩衝層には MgO 基板の格子定数に基づいた正方歪みが導入されており、この上部に作製した CFO についても MgO 上と同様の正方歪みが導入されることが期待される。

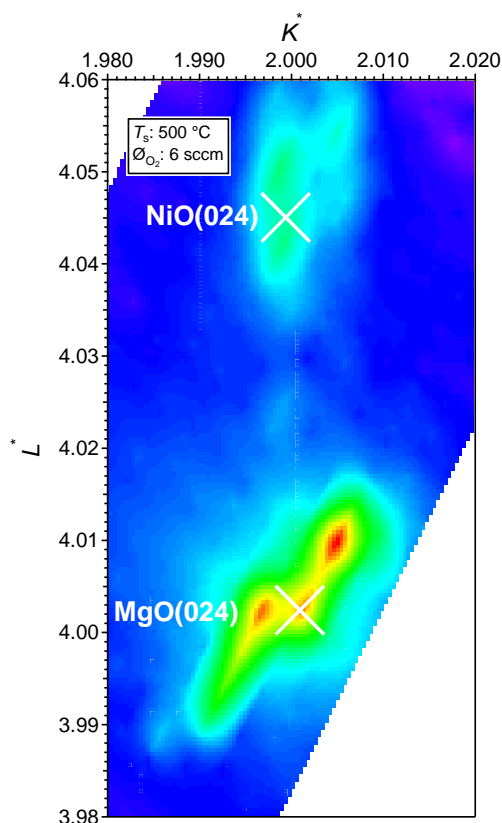


Fig. 4-7 MgO(001)/NiO の MgO(024)近傍の逆格子マップ 最も強度の大きなピークが MgO(024)の反射である。次に強度の大きいピークが NiO(024)の反射である。2つの反射の横軸が揃っていることから面内方向の格子定数が一致している事がわかる。

4.3.2 NiO/CFO 二層膜の作製

続いて NiO 緩衝層上に CFO 薄膜を作製した結果について述べる。

4.3.2.1 逆格子マップ測定による歪み評価

4 軸 X 線回折装置を用いた MgO(024)近傍の逆格子マップ測定を行い、NiO 緩衝層上に作製した CFO 薄膜の格子歪みを評価した。Fig. 4-8 に NiO 緩衝層 5 nm 上に作製した CFO 薄膜の逆格子マップを示す。基板と膜のピークがそれぞれ分裂しているが、これは基板に双晶のような欠陥が生じているためと考えられる。 $K^*=2$, $L^*=4$ の位置にある最も強度の大きいピークが MgO(024)である。その上部にあるピークが CFO(048)である。NiO 緩衝層は膜厚が 5 nm と小さく、反射強度が弱いため、マップ上に現れていないと考えられる。CFO 薄膜と MgO 基板の K^* が一致している。したがって、CFO 薄膜の面内方向の格

子定数は MgO 基板の格子定数と一致しており，擬似格子整合成長している．

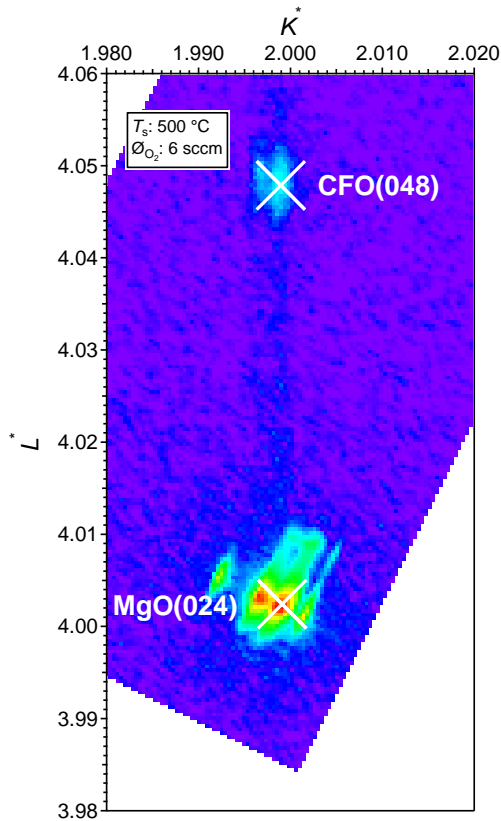


Fig. 4-8 MgO(001)/NiO/Co_{0.75}Fe_{2.25}O₄ の MgO(024)近傍の逆格子マップ 最も強度の大きなピークが MgO(024)の反射である．次に強度の大きいピークが CFO(048)の反射である．NiO(024)は膜厚が 5 nm と小さいため，明瞭なピークは現れていない．また，NiO と CFO の 2 つの反射の横軸が揃っていることから面内方向の格子定数が一致している事がわかる．

4.3.2.2 酸素流量依存性

NiO 緩衝層 5 nm 上に $T_s = 600^\circ\text{C}$ の条件で CFO を作製した．酸素流量は $\phi_{\text{O}_2} = 5$ sccm から $\phi_{\text{O}_2} = 9$ sccm の間に変化させた．Fig. 4-9 に作製した試料の RHEED 像を示す．いずれの試料においても MgO の 2 倍の格子定数に対応するストリークが見られた．これはスピネル型結晶構造の成長を示唆している．4 さらに MgO の 4 倍の格子定数に対応するストリークが現れていることから，表面再構成が生じていることが示唆される．

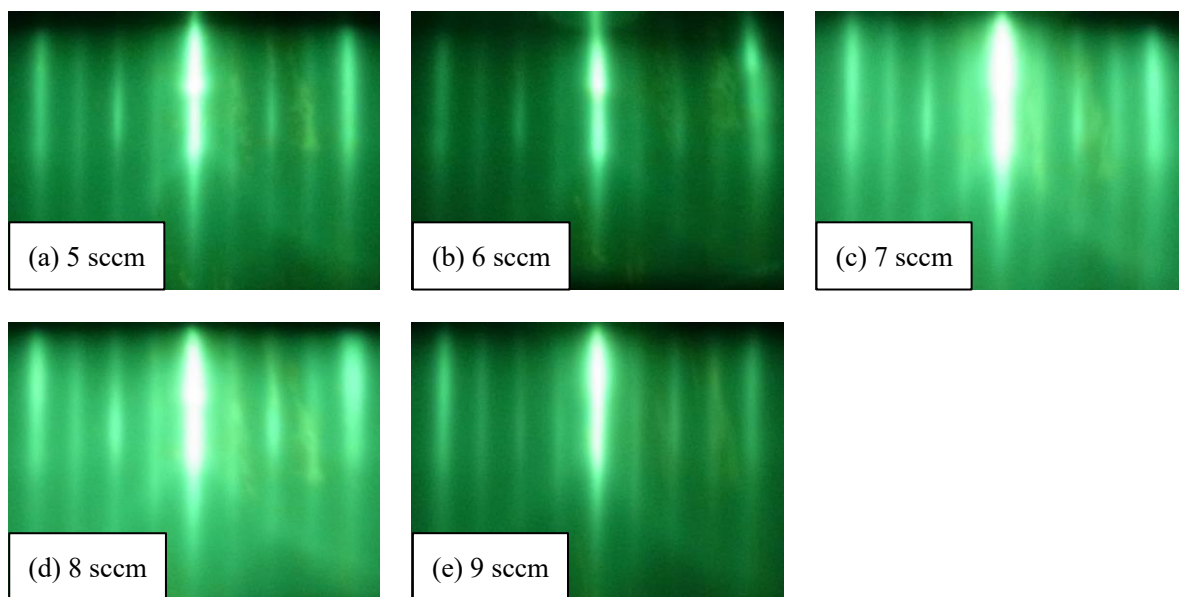


Fig. 4-9 NiO 緩衝層上に $\phi_{O_2} =$ (a) 5, (b) 6, (c) 7, (d) 8, (e) 9 sccm で作製した $Co_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ の RHEED 像 いずれの試料でも明瞭なストリークが観察できる。また、MgO のストリークの間スピネル構造の成長を示唆する新たなストリークが現れている。さらに表面再構成に由来する MgO の 4 倍の格子定数に対応するストリークも現れている。

印加磁場を ± 70 kOe とし、300 K における磁化曲線の測定を行った。Fig. 4-10, Fig. 4-11, Fig. 4-12 に面直方向に磁場を印加したときの磁化曲線の測定結果を示す。飽和磁化は $\phi_{O_2} = 6$ sccm 以上で約 450 emu/cm^3 というバルクより大きな値を示した。角型比は $\phi_{O_2} = 8$ sccm のときに最も良い値を示した。

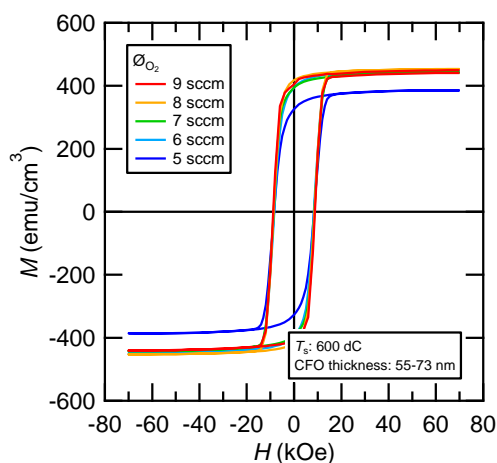


Fig. 4-10 MgO(001)/NiO/ $Co_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ の磁化曲線の酸素流量依存性 典型的な強磁性体の磁化曲線が得られた。酸素流量の増大に伴い、飽和磁化が増大している。

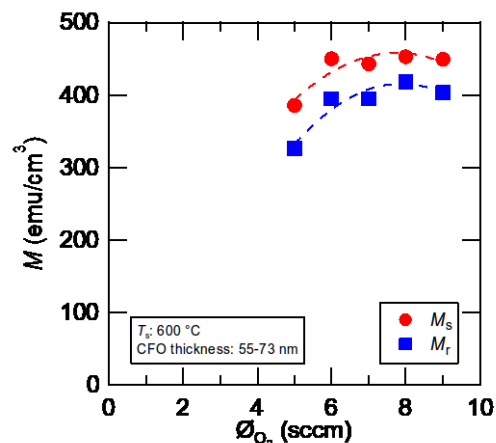


Fig. 4-11 MgO(001)/NiO/ $Co_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ の飽和磁化と残留磁化の酸素流量依存性 酸素流量の増大に伴い、飽和磁化、残留磁化の両方が増大する傾向を示した。

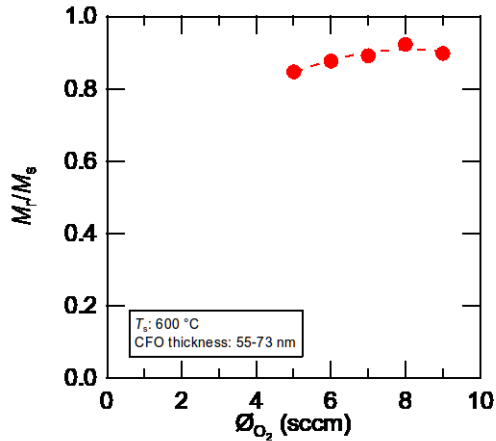


Fig. 4-12 MgO(001)/NiO/ $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ の角型比の酸素流量依存性 いずれの試料も高い角型比を示したが、8 sccm の試料が最も高い角型比を示した。

4.3.2.3 成膜時基板温度依存性

MTO 緩衝層と同様に、NiO 緩衝層を使用することで Mg の拡散の程度に変化が生じるかを評価した。はじめに、VSM による磁気特性の評価を行った結果について述べる。NiO 緩衝層 5 nm 上に $\phi_{\text{O}_2} = 6 \text{ sccm}$ の条件で CFO を作製した。成膜時基板温度を変化させて、 $T_s = 500^\circ\text{C}$, 600°C の 2 つの条件で作製した。Fig. 4-13, Fig. 4-14 に NiO 緩衝層上に作製した CFO 薄膜の磁化曲線を示す。MTO 緩衝層を使用した試料では成膜時基板温度が 500°C を超えると飽和磁化が減少し始めるのに対し、NiO 緩衝層を使用した試料は 600°C でも良好な角型比を示し、飽和磁化もバルクに近い値を示した。したがって、NiO 緩衝層を用いた試料では、MTO を緩衝層に用いた試料とは異なり、元素拡散による磁気特性の変化は顕著ではないと言える。

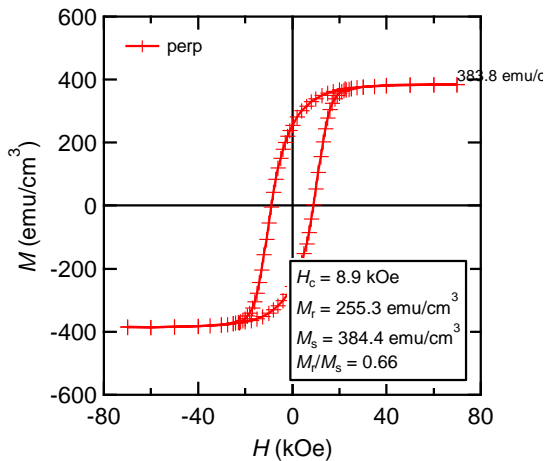


Fig. 4-13 NiO 緩衝層上に $T_s = 500^\circ\text{C}$ で作製した $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ の磁化曲線 典型的な強磁性体の磁化曲線が得られた。角型比は 0.66 とやや小さめである。

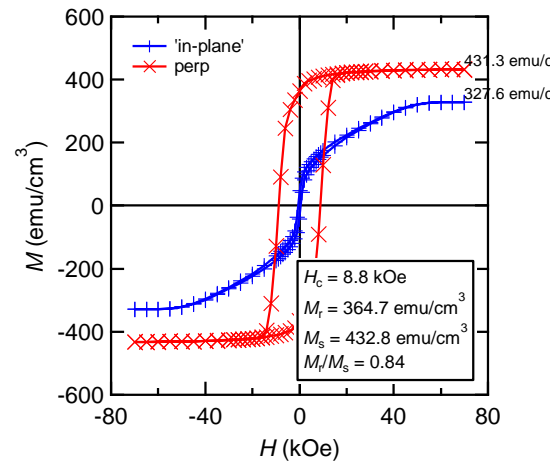


Fig. 4-14 NiO 緩衝層上に $T_s = 600^\circ\text{C}$ で作製した $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ の磁化曲線 $T_s = 500^\circ\text{C}$ で作製した試料よりも良好な角型比を示した。

つづいて、NiO 緩衝層を導入した試料において元素拡散が抑制されていることを確認するため、SIMS による深さ方向の元素分布の評価を行った。Co, Fe, Ni, Mg, O の 5 元素について測定を行い、元素ごとの深さ方向元素分布を得た。Fig. 4-15, Fig. 4-16 に得られた結果を示す。基板と薄膜の全てに含まれる O はどちらの試料においても深さによらず検出されている。Mg に注目すると、緩衝層を使用していない試料では上部の CFO に Mg が拡散している一方で、NiO 緩衝層を使用した試料では Mg の拡散が NiO 緩衝層で止まっていることがわかる。そのかわり、NiO 緩衝層を使用した試料では Ni が上部の CFO に拡散している。したがって、NiO 緩衝層を用いた試料では Mg の代わりに Ni が拡散しており、CFO 中の Co を置換していると考えられる。MgFe₂O₄ の飽和磁化が 1.1-1.3 μ_B であるのに対し、NiFe₂O₄ の飽和磁化は 2 μ_B と大きいため、NiO を緩衝層に用いて作製した CFO 薄膜は高い成膜時基板温度でも飽和磁化が小さくならないと考えられる。

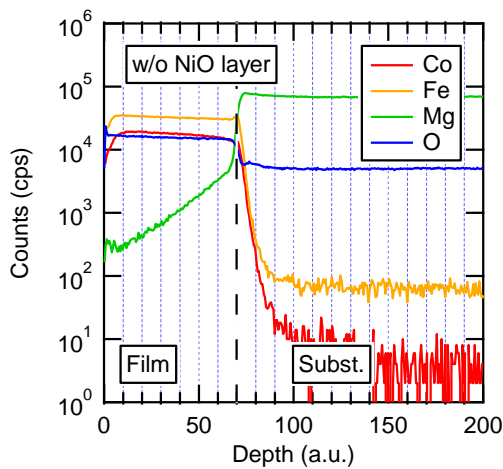


Fig. 4-15 緩衝層を用いずに作製した試料の深さ方向元素分布 黄緑色で表される Mg が薄膜中でも検出されており、元素拡散が生じていることがわかる。

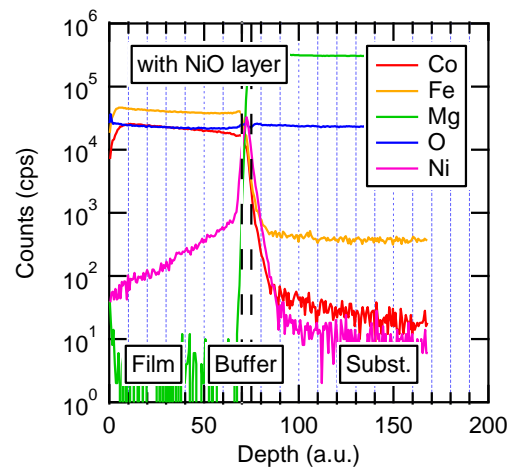


Fig. 4-16 NiO 緩衝層上に作製した試料の深さ方向元素分布 黄緑色で表される Mg は薄膜中ではほとんど検出されていない。一方で、Ni の元素拡散が生じていることがわかる。

4.3.2.4 CFO 膜厚依存性

デッドレイヤーの大きさを評価するために CFO 薄膜の膜厚を変化させて作製した試料の磁気特性を評価した。NiO 緩衝層の膜厚は 5 nm とし、CFO の成膜時基板温度は $T_s = 600^\circ\text{C}$ に設定した。Fig. 4-17 に単位面積当たりの磁気モーメントの膜厚依存性 ($M_s \cdot t$ プロット) を示す。プロットの傾きが正味の飽和磁化に、 x 切片がデッドレイヤーの大きさに対応する。Table 4-1 にグラフから求めた正味の飽和磁化とデッドレイヤーの大きさを示す。NiO 緩衝層の有無によらずデッドレイヤーの大きさが一定であることから、元素拡散はデッドレイヤーを生じる原因ではないと考えられる。正味の飽和磁化は NiO 緩衝層を使用した試料のほうが大きい、その差は僅かである。Fig. 4-18 に角型比の膜厚依存性を示す。NiO 緩衝層を使用した試料のほうが良好な角型比を示している。これは Mg の拡散が減ったことで CFO 中に MgFe₂O₄ が生じなくなり、磁気的なフラストレーションが解消されるためと考えられる。

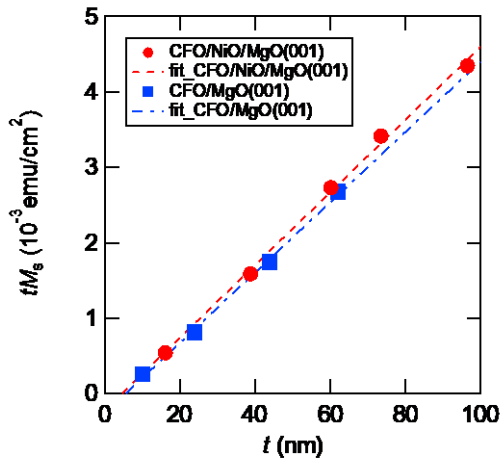


Fig. 4-17 $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 薄膜の単位面積当たりの磁気モーメントの膜厚(t)依存性 デッドレイヤーの大きさを表す x 切片に差は見られない. 飽和磁化を表す傾きは NiO 緩衝層を使用した試料のほうが大きい, その差はわずかである.

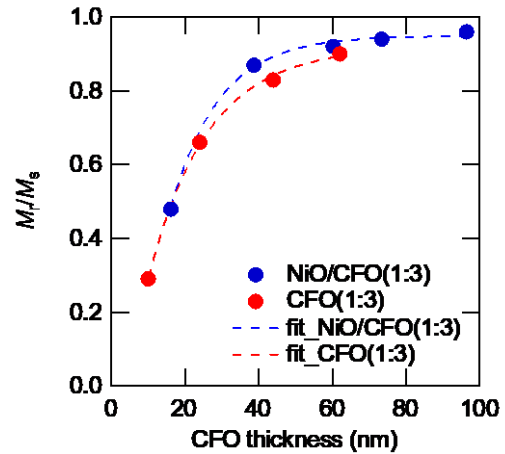


Fig. 4-18 $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ 薄膜の角型比の膜厚(t)依存性 NiO 緩衝層を使用した試料では角型比が向上している.

Material	M_s (emu/cm ³)	Deadlayer (nm)
MgO(001)/NiO/ $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	482 ± 13.5	4.62 ± 1.78
MgO(001)/ $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	466 ± 17.1	5.61 ± 1.47

Table 4-1 $M_s \cdot t$ プロットから求めた正味の飽和磁化とデッドレイヤーの大きさ

4.4 考察

NiO を緩衝層として導入することで, 基板に含まれる Mg の CFO 薄膜中への拡散の抑制を試みた. Ni ターゲットを用いた反応性スパッタリングにより MgO(001)基板上に平滑な NiO 薄膜を作製することができた. また, 得られた NiO 薄膜を緩衝層に使用して作製した CFO についても平滑な薄膜が得られた. 磁化曲線の測定からは, NiO 薄膜を緩衝層に使用することで角型比が向上する一方で, デッドレイヤーの大きさは NiO 緩衝層の有無によらず一定であることがわかった. これについて, SIMS の結果から考察する. SIMS による深さ方向元素分布の結果からは, NiO 緩衝層を使用していない試料では上部の CFO に Mg が拡散している一方で, NiO 緩衝層を使用した試料では緩衝層で Mg の拡散が止まっていることが確認できた. つまり, NiO 緩衝層は Mg の拡散を抑制する層として機能している. 一方で, NiO 中の Ni が上部の CFO に拡散していることがわかった. したがって, 磁気モーメントを持たない Mg^{2+} の代わりに Ni^{2+} が拡散することで磁気的なフラストレーションが改善し, 角型比が向上したと考えられる. 一方で, 元素拡散とデッドレイヤーの大きさの間に関連は見られなかった.

4.5 まとめ

Co フェライトを薄膜化する際に生じる磁気特性の劣化のもう一つの原因として, Mg の拡散が挙げら

れる。Mg は磁気モーメントが $0\mu_B$ である Mg^{2+} として A-site に導入される。A-site に磁気モーメントを持たないイオンが導入された場合、A-B 間の超交換相互作用が働かないため、磁気特性に大きな影響が生じる。したがって、Co フェライトの成膜温度を高くすると、Mg の拡散が増大し、磁気特性に影響を与えたと考えられる。本章では NiO を緩衝層として用いることで、 $Co_xFe_{3-x}O_4$ (CFO) 薄膜中に拡散する Mg 元素の抑制を試みた。

NiO 緩衝層は Ni の純金属ターゲットと酸素を用いた反応性スパッタリング法で作製した。酸素流量、成膜時基板温度をそれぞれ変化させ、最適な条件を探ることで平滑な NiO 薄膜を得た。また、得られた NiO 薄膜を緩衝層に使用して作製した CFO についても平滑な薄膜が得られた。これらの試料について、X 線逆格子マップ測定による格子歪み評価、VSM による磁気特性の評価、SIMS による深さ方向元素分布の評価を行った。

X 線逆格子マップの結果では、NiO 緩衝層とその上部に作製した CFO 薄膜がともに擬似格子整合成長していることが確認できた。したがって、CFO 薄膜に導入される正方歪みは NiO 緩衝層の有無によらず等しく、磁気特性への影響は無いと言える。磁化曲線の測定からは、NiO 薄膜を緩衝層に使用することで角型比が向上する一方で、デッドレイヤーの大きさは NiO 緩衝層の有無によらず一定であることがわかった。これについて、SIMS の結果から考察する。SIMS による深さ方向元素分布の結果からは、NiO 緩衝層を使用していない試料では上部の CFO に Mg が拡散している一方で、NiO 緩衝層を使用した試料では緩衝層で Mg の拡散が止まっていることが確認できた。つまり、NiO 緩衝層は Mg の拡散を抑制する層として機能している。一方で、NiO 中の Ni が上部の CFO に拡散していることがわかった。したがって、磁気モーメントを持たない Mg^{2+} の代わりに Ni^{2+} が拡散することで磁気的なフラストレーションが改善し、角型比が向上したと考えられる。一方で、元素拡散とデッドレイヤーの大きさの間に関連は見られなかった。

結論として、NiO 緩衝層を導入することで CFO 薄膜への Mg の拡散を低減することができた。一方で、CFO 薄膜への Ni の拡散も確認された。

第5章 4d 元素導入による新奇スピネルフェライト薄膜の作製

5.1 序論

Rh を導入した ϵ - Fe_2O_3 は 23 kOe もの高い保磁力を示すことが報告されている[33]. これは 4d 電子が 3d 電子と比較して大きなスピン軌道相互作用 (SOI) を持つことに起因すると考えられる. また, 4d 電子は 3d 電子に比べて広がった電子軌道を持っている. このことからスピネルフェライトにおいても広がった軌道や大きな SOI を持つ 4d 電子は特性に大きな影響を与えることが期待できる. Mo フェライトはネール温度が 348 K のフェリ磁性体であり, 160 K 付近に磁化の補償点が存在することが報告されている[34]. また, 他のスピネルフェライトと比較して小さな電気抵抗を持つ. 薄膜での物理特性はこれまで報告されていないため, 薄膜化した Mo フェライトの電気伝導, ホール効果を評価することで, 磁気機能材料としての可能性を評価することとした. 本章では Rh と Mo の 2 つの 4d 元素を導入したスピネルフェライト薄膜を作製し, 磁気特性や電気特性を評価した結果について述べる.

5.2 Rh フェライトの磁気特性

5.2.1 実験方法

Rh フェライト薄膜は, ターゲットに Rh と Fe の 2 つの純金属ターゲットを用いた二元同時反応性スパッタリング法で作製した. 基板は $\text{MgO}(001)$ -ヘキカイ基板を用いた. 酸素流量は 1 sccm に設定した. 成膜時基板温度は 300 °C に設定した. チャンバー内の圧力は 0.5 Pa であった. Fe ターゲットの投入電力 P_{Fe} を 100 W に固定し, Rh ターゲットの投入電力 P_{Rh} を 10, 20, 40 W と変化させることで組成比の制御を試みた. 作製した試料は, RHEED による結晶構造の評価, RBS による組成比の評価, X 線回折による格子歪み評価, VSM による磁気特性の評価を行った.

5.2.2 実験結果

5.2.2.1 RHEED による表面結晶構造の観察

Fig. 5-1 に成膜後の RHEED 像を示す. いずれの試料においてもストリークが現れていることから, RFO のエピタキシャル成長を確認した. また, MgO のストリークの中に新たなストリークが現れていることから, スピネル構造の成長が示唆される. $P_{\text{Rh}} = 10$ W で作製した試料ではさらに表面再構成に由来する MgO の 4 倍の格子定数に対応するストリークが現れている. $P_{\text{Rh}} = 40$ W ではややスポット状のパターンが現れており, 平坦性が低いことが示唆される.

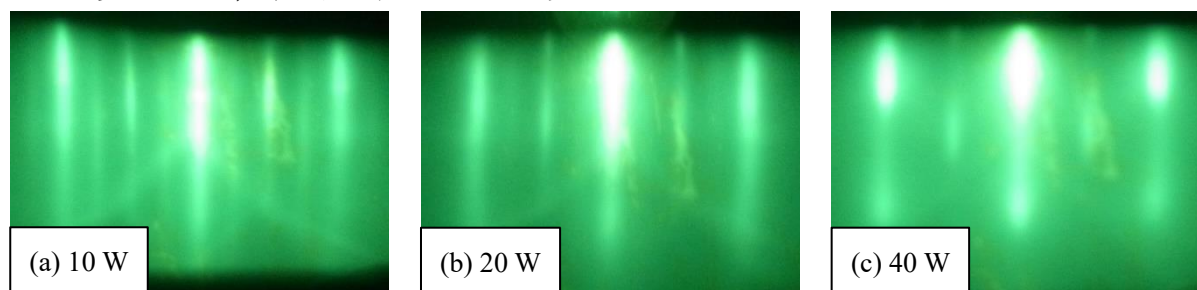


Fig. 5-1 $P_{\text{Rh}} =$ (a) 10, (b) 20, (c) 40 W で作製した RFO の RHEED 像 いずれの成膜時基板温度でも明瞭なストリークが観察できる. また, MgO のストリークの中にスピネル構造の成長を示唆する新たなストリークが現れている. $P_{\text{Rh}} = 10$ W で作製した試料ではさらに表面再構成に由来する MgO の 4 倍の格子定数に対応するストリークが現れている.

5.2.2.2 RBS による Rh と Fe の組成比評価

Rh ターゲットの投入電力を 10, 20, 40 W と変化させて作製した試料について RBS の測定を行い, Rh と Fe の組成比を決定した. 加速イオンおよびエネルギーは ${}^4\text{He}^+$, 1.6 MeV に設定した. 得られたプロファイルから Rh と Fe のピークの面積を取得し, 各元素の散乱断面積で規格化することで組成比を決定した. Table 5-1 と Fig. 5-2 に RBS により求めた Rh と Fe の組成比を示す. Rh ターゲットの投入電力の増大に伴い Rh の割合が増大していることがわかる. x の範囲は概ね 0 から 1 の範囲で変化しており, Rh フェライトの評価に適した組成になっていることが確認できた.

P_{Rh} (W)	x
10	0.14
20	0.31
40	1.06

Table 5-1 Rh ターゲットの投入電力と Rh と Fe の組成比 x

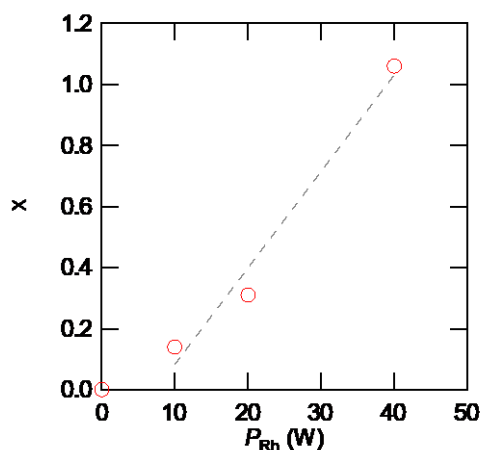


Fig. 5-2 Rh ターゲットの投入電力と Rh と Fe の組成比 x

5.2.2.3 逆格子マップによる歪み評価

4 軸 X 線回折装置を用いた逆格子マップ測定を行い, MTO 緩衝層上に作製した CFO 薄膜の格子歪みを評価した. 逆格子マップの測定は MgO(024)近傍で行った. Fig. 5-3 に MgO(001)基板上に P_{Rh} = (a) 10, (b) 20, (c) 40 W で作製した RFO 薄膜 70-90 nm の逆格子マップを示す. 縦軸と横軸はそれぞれ面直方向, 面内方向の波数に対応している. 最も強度の大きい反射が MgO(024)である. RFO(048)の反射は(a)では基板の反射の上側に, (c)では下側に現れている. (b)では RFO(048)の反射は基板の反射と重なって確認できなかった. 確認できた RFO の反射は MgO の反射の面内方向の波数が一致している. したがって, RFO 薄膜の面内方向の格子定数は MgO 基板の格子定数と一致しており, 擬似格子整合成長している.

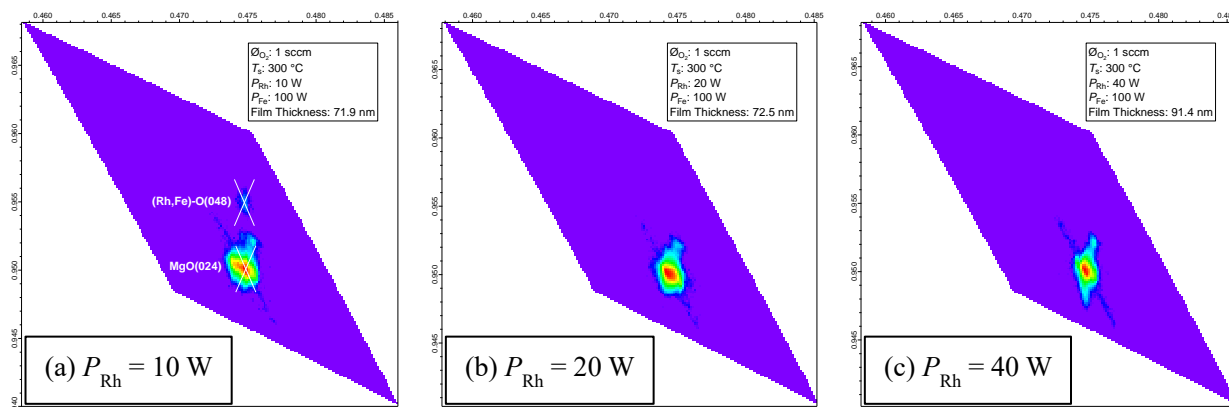


Fig. 5-3 $P_{Rh} =$ (a) 10, (b) 20, (c) 40 W で作製した RFO の逆格子マップ 最も強度の大きい反射が MgO(024) である. RFO(048)の反射は, (a)では基板の反射の上側に, (c)では下側に現れている. 面内方向の波数が一致していることから擬似格子整合成長が示唆される.

5.2.2.4 XRD による格子定数評価

XRD を用いて MgO(004)近傍の $2\theta/\theta$ スキャンを行い, c 軸方向の格子定数の評価を行った. Fig. 5-4, Fig. 5-5 に $2\theta/\theta$ スキャンとこれから求めた格子定数を示す. x の増大に伴い反射の位置が低角側へとシフトしている. これは Rh の導入量に応じて格子定数が大きくなっていることを表す. これは Rh^{3+} のイオン半径 (0.645 Å) が Fe^{3+} のイオン半径 (0.665 Å) よりも大きいため, Fe^{3+} が Rh^{3+} によって置換されることで格子定数が増大していると考えられる.

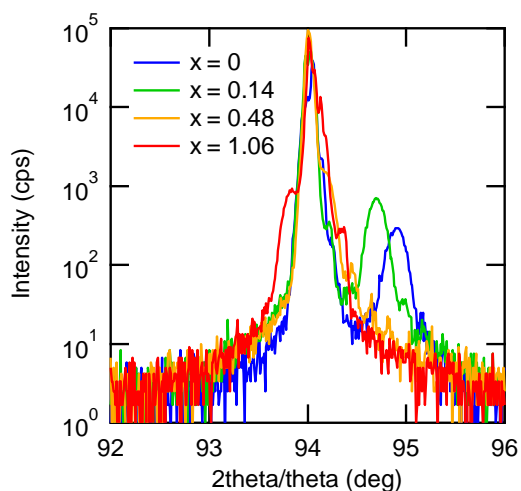


Fig. 5-4 RFO 薄膜の MgO(004)近傍の $2\theta/\theta$ スキャン x の増大に伴って反射の位置が低角側へとシフトしているのがわかる. $x = 0.48$ の試料の反射は MgO 基板の(0 0 4)の反射と被っているため確認できない.

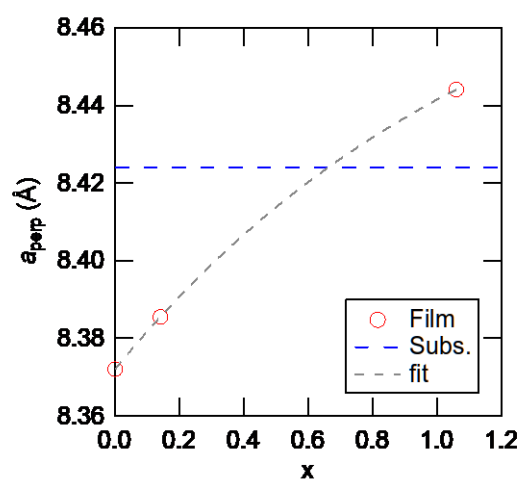


Fig. 5-5 Rh の組成比 x と c 軸方向の格子定数 x の増大に伴って格子定数が増大する傾向を示した. $x = 0.48$ の前後で薄膜に導入される歪みの向きが変わっている.

Fig. 5-6 に B-site のイオン半径と格子定数の関係を示す. Rh フェライト ($x = 1.0$) の格子定数を実験値

の組成依存性から推定した値 (8.429 Å) と他の逆スピネルフェライトの格子定数の文献値のイオン半径依存性から外挿した値 (8.405 Å) を比較すると、実験値は外挿値よりも大きな値を示した。これは、本研究で作製した Rh フェライトの構造が一般的な逆スピネルフェライトとは異なっていることを示唆している。

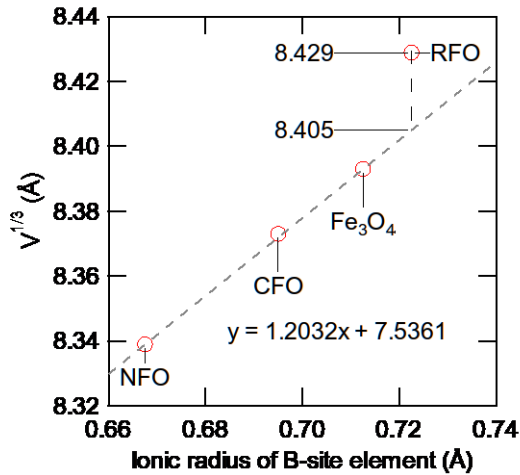


Fig. 5-6 一般的なスピネルフェライトの B-site のイオン半径と格子定数 3つのスピネルフェライトの格子定数と B-site のイオン半径から外挿した直線に対して、得られた RFO 薄膜の格子定数は離れた位置にある。

5.2.2.5 VSM による磁気特性評価

VSM による磁気特性の評価を行った。Fig. 5-7 に RFO の磁化曲線を示す。いずれの試料も面内磁気異方性を示した。異方性磁界の大きさは形状磁気異方性から見積もった値と一致した。また、Rh の導入量の増加に伴い、磁化が小さくなる傾向を示した。飽和磁化が単調に減少したのは Rh が Low-spin で導入されているためと考えられる。

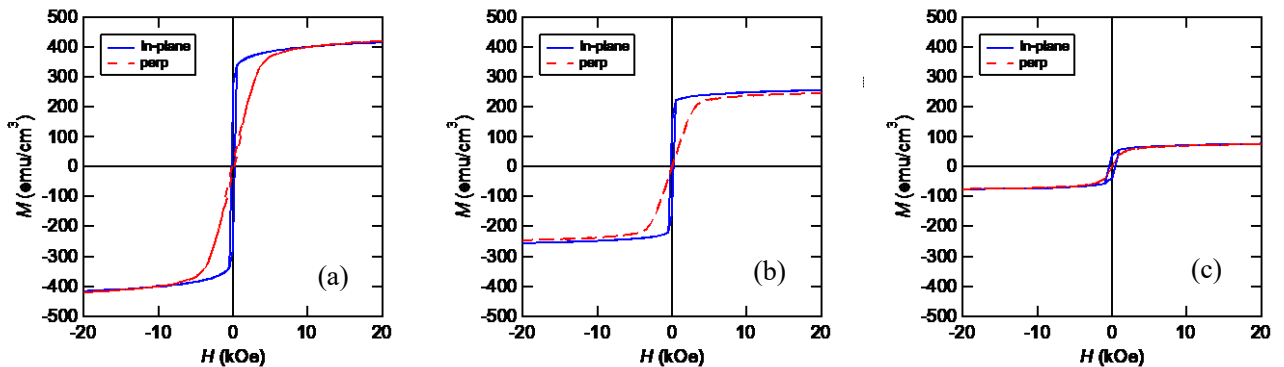


Fig. 5-7 $P_{Rh} =$ (a) 10, (b) 20, (c) 40 W で作製した RFO の磁化曲線 Rh の導入量の増大に伴い飽和磁化が減少している。異方性磁界の大きさは形状磁気異方性から見積もった値と一致した。

5.3 Mo フェライトの磁気特性

5.3.1 実験方法

Mo フェライト薄膜は、ターゲットに Mo と Fe の 2 つの純金属ターゲットを用いた二元同時反応性スパッタリング法で作製した。基板は MgO(001)ヘキカイ基板を用いた。酸素流量は 1 sccm に設定した。成膜時基板温度は 300 °C に設定した。チャンバー内の圧力は 0.5 Pa であった。Fe ターゲットの投入電力を 100 W に固定し、Mo ターゲットの投入電力を 10-70 W の間で変化させることで組成比の制御を試みた。作製した試料は、RHEED による結晶構造の評価、RBS による組成比の評価、X 線回折による格子歪み評価、VSM による磁気特性の評価、PPMS を用いた電気特性評価を行った。

5.3.2 実験結果

5.3.2.1 Mo と Fe の組成比評価

RBS の測定を行い、Mo と Fe の組成比を決定した。Mo ターゲットの投入電力を 10-70 W と変化させて作製した試料について RBS の測定を行い、Mo と Fe の組成比を決定した。加速イオンおよびエネルギーは 4He⁺, 1.6 MeV に設定した。得られたプロファイルから Mo と Fe のピークの面積を取得し、各元素の散乱断面積で規格化することで組成比を決定した。Table 5-2 に RBS により求めた Mo と Fe の組成比 x を示す。Mo ターゲットの投入電力の増大に伴い、概ね線形に Mo の割合が増大している。

P_{Mo} (W)	x
10	0.01
20	0.19
30	0.40
40	0.64
50	0.78
60	0.96
70	1.12

Table 5-2 Mo ターゲットの投入電力と Mo と Fe の組成比 x

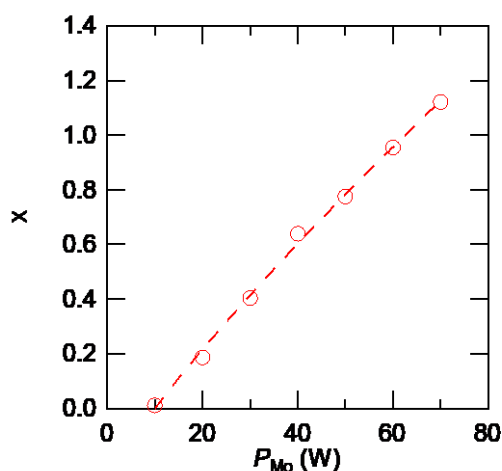


Fig. 5-8 Mo ターゲットの投入電力と Mo と Fe の組成比 x

5.3.2.2 RHEED による表面結晶構造の観察

Fig. 5-9 に作製した MFO 薄膜の RHEED 像を示す. x が小さい試料では MgO 基板の RHEED 像で現れていたストリークの間位置に新たなストリークが現れていることがわかる. RHEED 像は結晶構造の逆格子を反映するため, ストリークの間隔は格子定数の逆数に比例する. すなわち, MgO の半分のストリーク間隔を示すこの試料は, MgO の約 2 倍を格子定数を持つことを示している. したがって, 格子定数が MgO の約 2 倍であるスピネル型結晶構造の成長を示唆している. しかし, この新たに現れたストリークは x の増大に伴い薄くなり, $x > 1$ で消失している. これはスピネル型結晶構造ではない構造の成長を示唆している.

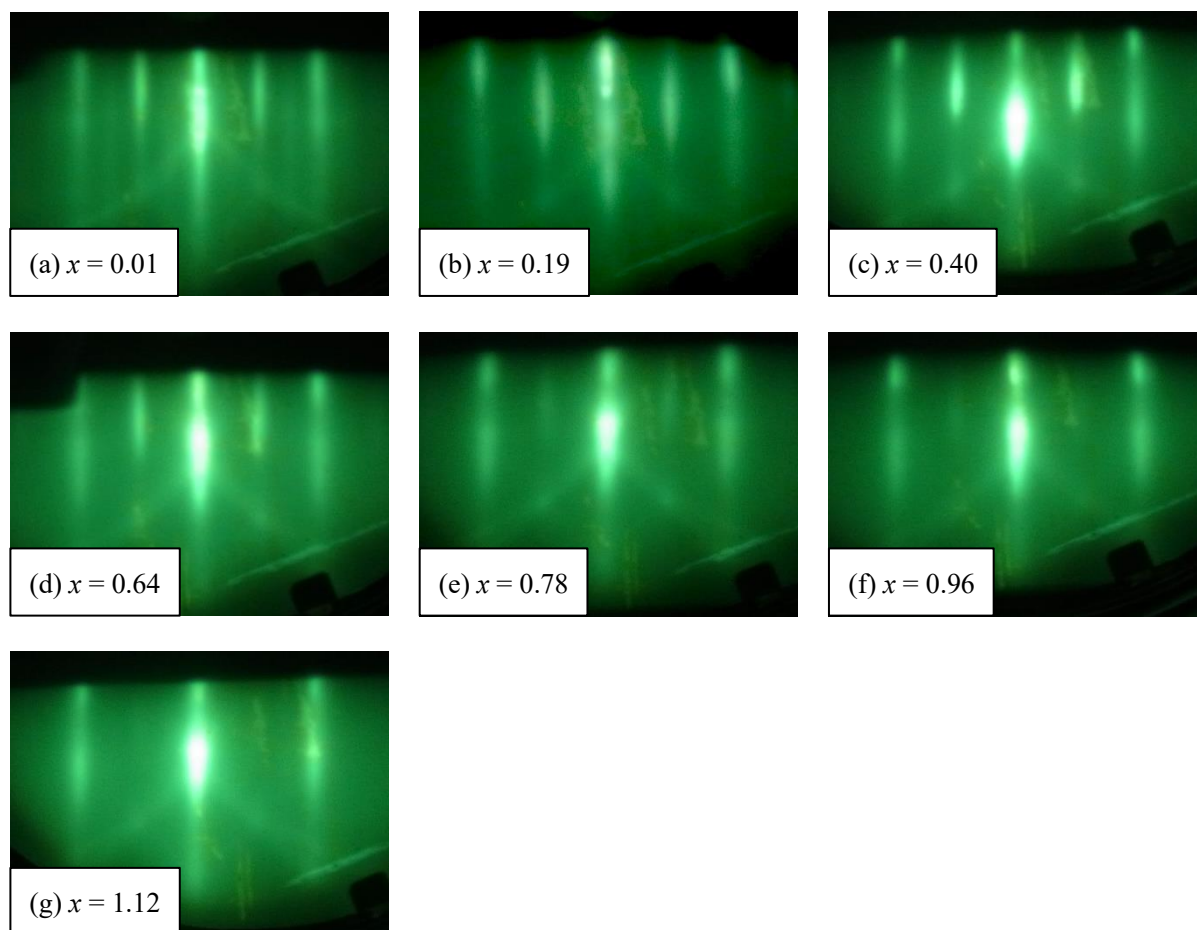


Fig. 5-9 $x =$ (a)0.01, (b)0.19, (c)0.40, (d)0.64, (e)0.78, (f)0.96, (g)1.12 の MFO 薄膜の RHEED 像

5.3.2.3 逆格子マップによる結晶対称性評価

作製した薄膜がスピネル型結晶構造であるかを確認するため, 4 軸回折計を用いた MgO(0.5 0.5 2.5) 近傍の逆格子マップの測定を行った. MgO(0.5 0.5 2.5) に対応する反射は Spinel(1 1 5) である. MgO(0.5 0.5 2.5) は反射が現れないのに対して, Spinel(1 1 5) は反射が現れるため, MgO(001) 基板の反射を含まない, 薄膜だけの反射を測定できる. Fig. 5-10 に MgO(0.5 0.5 2.5) 近傍の逆格子マップを示す. $x = 0.01, 0.64$ の試料では Spinel(1 1 5) の反射が確認できるのに対して, $x > 1$ の試料で Spinel(1 1 5) の反射が消失していることから, $x > 1$ では結晶の対称性が上がっていることが示唆される.

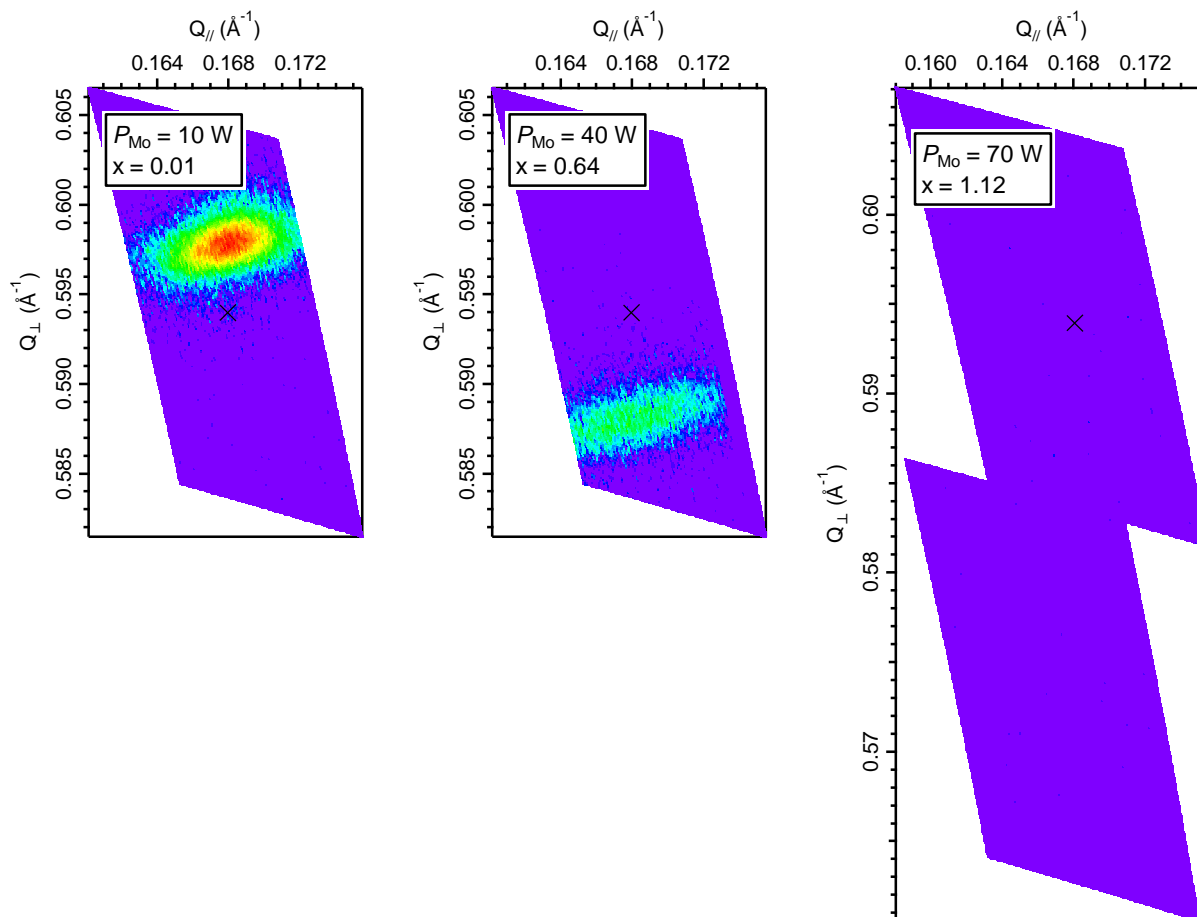


Fig. 5-10 $x =$ (a)0.01, (b)0.64, (c)1.12 の MFO 薄膜の MgO(004)近傍の逆格子マップ

5.3.2.4 XRD による格子定数評価

XRD を用いて MgO(004)近傍の $2\theta/\theta$ スキャンを行い、 c 軸方向の格子定数の評価を行った。 P_{Mo} の増大に伴い反射の位置が低角側へとシフトしている。これは Mo の導入量に応じて格子定数が大きくなっていることを表す。Rh フェライトと同様に、 Mo^{3+} のイオン半径が Fe^{3+} のイオン半径よりも大きいため、 Fe^{3+} が Mo^{3+} によって置換されることで格子定数が増大していると考えられる。

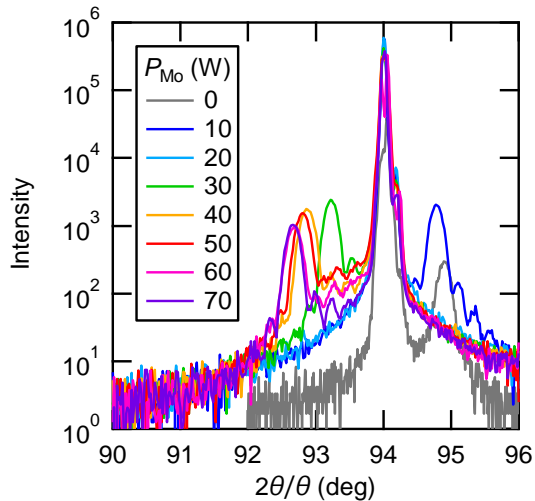


Fig. 5-11 MFO 薄膜の MgO(004)近傍の $2\theta/\theta$ スキャン x の増大に伴って反射の位置が低角側へとシフトしているのがわかる. $P_{Mo}=20$ の試料の反射は MgO 基板の(0 0 4)の反射と被っているため確認できない.

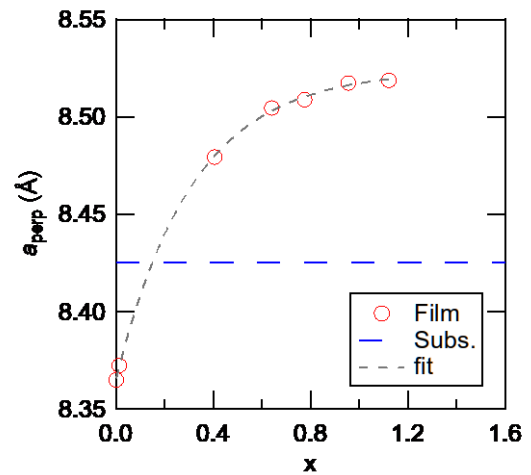


Fig. 5-12 Mo の組成比 x と c 軸方向の格子定数 a_{perp} の増大に伴って格子定数が増大する傾向を示した. $P_{Mo}=20$ の前後で薄膜に導入される歪みの向きが変わっている.

5.3.2.5 VSM による磁気特性評価

SQUID-VSM による磁化曲線の測定を行った. Fig. 5-13 に飽和磁化と組成比の関係を示す. 飽和磁化は $x=0.01$ と $x=0.19$ の間で急峻な変化を示した. Mo の導入量の増加に伴い磁化が小さくなり, $x>1$ でほぼ 0 になった.

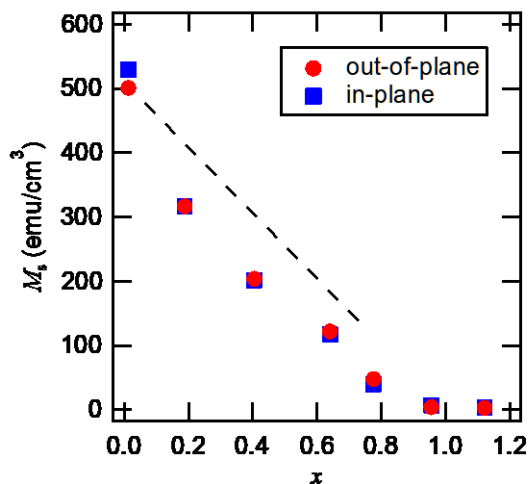


Fig. 5-13 磁化曲線の飽和磁化と Mo と Fe の組成比 x の増大に伴って飽和磁化が減少しているのがわかる. また, $x=0.01$ と $x=0.19$ の間で急峻な変化を示している.

5.3.2.6 電気抵抗

PPMS を用いた電気抵抗の測定を行った。Fig. 5-14 に MFO の組成比ごとの電気抵抗を示す。電気抵抗は $x = 1$ 近傍で Fe_3O_4 の 20-30 倍程度の値を示した。 Fe_3O_4 と比べて大きな値ではあるが、そもそも導電性を示すスピネルフェライトは少ないため、Mo フェライトは導電性のスピネルフェライトとしてスピントロニクス材料への応用が期待できる。

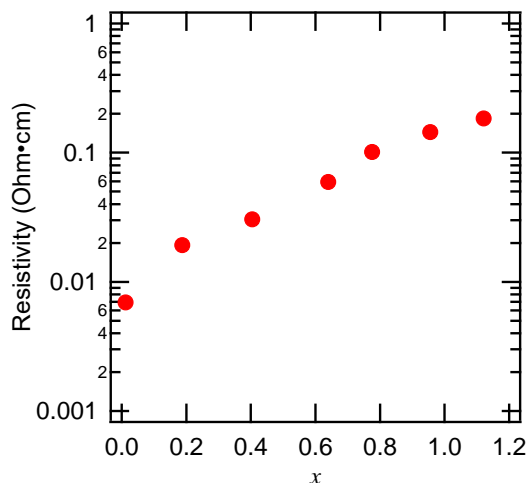


Fig. 5-14 電気抵抗と Mo と Fe の組成比 x の増大に伴って抵抗が増加していることがわかる。

5.3.2.7 ホール効果

MgO(001) 研磨基板上に作製した Fe_3O_4 薄膜、および $x = 0.4, 1.0$ の MFO 薄膜についてホール効果の測定を行った。膜厚は 60 nm とした。微細加工によってホールバーメサを形成し、PPMS を用いて測定を行った。キャリア密度は $x = 0.4$ で $1.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を示した。これは Fe_3O_4 薄膜の値よりもわずかに小さい値であり、電気的特性が Fe_3O_4 に近いことを示唆している。

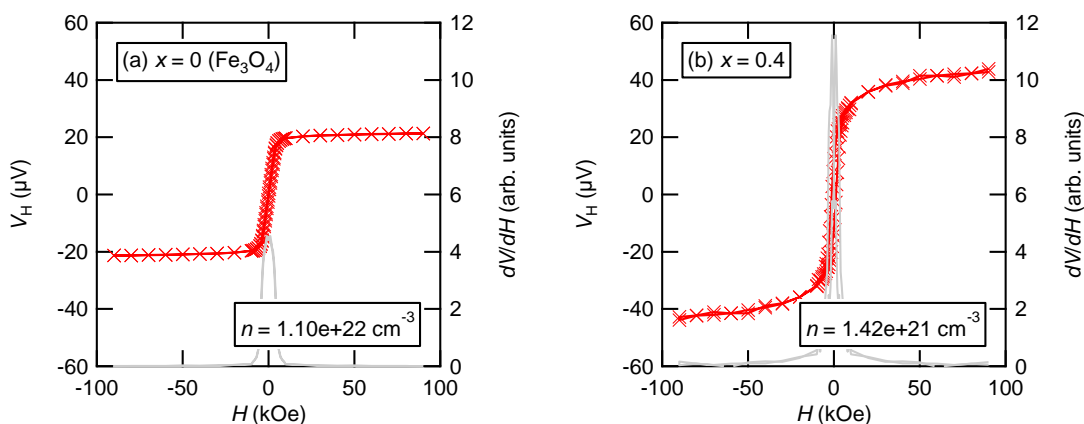


Fig. 5-15 $x = (a)0, (b)0.4$ の MFO のホール電圧

5.4 まとめ

4d 電子が 3d 電子と比較して広がった電子軌道を持っており、スピネルフェライトの特性に大きな影響を与えることが期待できる。Rh を導入した $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は 23 kOe もの高い保磁力を示すことが報告され

ている[33]. Mo フェライトはネール温度が 348 K のフェリ磁性体であり, 160 K 付近に磁化の補償点が存在することが報告されている[34]. また, 他のスピネルフェライトと比較して小さな電気抵抗を持つ. 本章では Rh と Mo の 2 つの 4d 元素を導入したスピネルフェライト薄膜を作製し, 磁気特性や電気特性を評価した.

Rh フェライト薄膜はターゲットに Rh と Fe の 2 つの純金属ターゲットを用いた二元同時反応性スパッタリング法で作製した. Rh ターゲットの投入電力を変化させることで組成を変化させた Rh フェライト薄膜を得た. これらの試料について, RHEED による結晶構造の評価, RBS による組成比の評価, X 線回折による格子歪み評価, VSM による磁気特性の評価を行った. RHEED による結晶構造の評価からは, すべての組成でスピネル型結晶構造の成長を示唆する結果が得られた. VSM による磁化曲線の測定では, Rh の導入量の増大に伴って飽和磁化が減少する結果が得られた. これは Rh が Low-spin で導入されたためと考えられる.

Mo フェライト薄膜はターゲットに Mo と Fe の 2 つの純金属ターゲットを用いた二元同時反応性スパッタリング法で作製した. Mo ターゲットの投入電力を変化させることで組成を変化させた Mo フェライト薄膜を得た. これらの試料について, RHEED による結晶構造の評価, RBS による組成比の評価, X 線回折による格子歪み評価, VSM による磁気特性の評価, PPMS を用いた電気特性評価を行った. RHEED による結晶構造の評価からは x の増大に伴いスピネル型結晶構造を示唆するストリークが薄くなり, $x > 1$ で消失する結果が得られた. スピネル型結晶構造の成長を確認するため, 4 軸回折計を用いた $\text{MgO}(0.5\ 0.5\ 2.5)$ 近傍の逆格子マップの測定を行った. $\text{MgO}(0.5\ 0.5\ 2.5)$ に対応する反射は Spinel(1 1 5) である. $x = 0.01, 0.64$ の試料で確認できる Spinel(1 1 5) の反射が $x > 1$ の試料では消失していることから, $x > 1$ では結晶の対称性が上がっていると考えられる. VSM による磁化曲線の測定では, Rh の導入量の増大に伴って飽和磁化が減少する結果が得られた.

磁気異方性などの磁気特性を増大させることを目的として 4d 元素の導入を試みたが, 実際には Mo や Rh の導入に伴い磁化の減少が顕著になり, 磁気異方性の大きな変化は認められなかった. Mo を導入したスピネルフェライトは導電性を示しており, スピントロニクスにおける有望な材料であると言える.

第6章 まとめ

スピントロニクスの実用材料として有望なスピネルフェライトであるが、薄膜化に際して期待される磁気特性が得られないなどの課題がある。本研究では既存のスピネルフェライト薄膜の特性を向上させるための緩衝層の作製、および元素導入による新しいスピネルフェライト薄膜の作製を試みた。

スピネルフェライト薄膜の磁気特性の劣化の原因の一つとして考えられる逆位相境界の密度の低減を目的として、非磁性かつスピネル型結晶構造を持つ MgTi_2O_4 の緩衝層としての導入を試みた。MTO 緩衝層上に作製した CFO では、APBs の密度が低減したことにより磁化曲線の角型比は向上した一方で、Mg の拡散が増大したことによる飽和磁化の減少が生じた。

MgO 基板中に含まれる Mg の薄膜への拡散の低減を目的として、反強磁性体である NiO の緩衝層としての導入を試みた。NiO 緩衝層を用いることで拡散による Mg をほとんど含まない CFO 薄膜が得られたが、飽和磁化のデッドレイヤーの大きさに差は見られなかった。

4d 電子は 3d 電子と比べて大きなスピン軌道相互作用、広がった軌道を持っており、スピネルフェライトの磁気特性や電気特性に大きな影響を与えることが期待できる。Rh と Mo の 2 つの 4d 元素をそれぞれ導入したスピネルフェライトを作製し、磁気特性や電気特性について評価した。4d 元素を導入したスピネルフェライト薄膜が得られたが、磁気特性についてはいずれも Mo や Rh の導入に伴い磁化の減少が顕著になり、磁気異方性の大きな変化は認められなかった。Mo を導入したスピネルフェライトはスピネルフェライトでありながら導電性を示しており、スピントロニクスにおける有望な材料であると言える。

参考文献

- [1] M. N. Baibich et al., *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472–2475, (1988).
- [2] T. Miyazaki et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **139**, L231–L234, (1995).
- [3] J. S. Moodera et al., *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3273–3276, (1995).
- [4] S. S. P. Parkin et al., *Nat. Mater.*, **3**, 862–867, (2004).
- [5] S. Yuasa et al., *Nat. Mater.*, **3**, 868–871, (2004).
- [6] Z. Karimi et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **361**, 150–156, (2014).
- [7] J. C. Slonczewski, *Phys. Rev.*, **110**, 1341–1348, (1958).
- [8] 太田恵造, 磁気工学の基礎I. 共立出版, (1973).
- [9] P. A. A. van der Heijden et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **159**, L293–L298, (1996).
- [10] C. A. Kleint et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 725–726, (1995).
- [11] X. W. Li et al., *J. Appl. Phys.*, **83**, 7049–7051, (1998).
- [12] D. T. Margulies et al., *Phys. Rev. B*, **53**, 9175–9187, (1996).
- [13] A. Lisfi et al., *Phys. Rev. B*, **76**, (2007).
- [14] H. Yanagihara et al., *J. Appl. Phys.*, **109**, 07C122, (2011).
- [15] T. Niizeki et al., *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 162407, (2013).
- [16] D. T. Margulies et al., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 5162–5165, (1997).
- [17] F. Voogt et al., *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **57**, R8107–R8110, (1998).
- [18] T. Hibma et al., *J. Appl. Phys.*, **85**, 5291, (1999).
- [19] M. Ziese et al., *J. Phys. Condens. Matter*, **12**, 13–28, (2000).
- [20] W. Eerenstein et al., *Phys. Rev. B*, **66**, 3–6, (2002).
- [21] W. Eerenstein et al., *Phys. Rev. B*, **68**, 014428, (2003).
- [22] S. Celotto et al., *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter*, **36**, 271–279, (2003).
- [23] K. a. Shaw et al., *J. Appl. Phys.*, **87**, 1727–1733, (2000).
- [24] Y. Suzuki et al., *J. Appl. Phys.*, **79**, 5923, (1996).
- [25] H. Hohl et al., *J. Solid State Chem.*, **125**, 216–223, (1996).
- [26] L. Hultman et al., *J. Mater. Res.*, **4**, 1266–1271, (1989).
- [27] Y. Suzuki et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**, 034301, (2011).
- [28] B. S. D. C. S. Varaprasad et al., *J. Appl. Phys.*, **113**, 203907, (2013).
- [29] C. Gatel et al., *Eur. Phys. J. B*, **45**, 157–168, (2005).
- [30] R. Rahimi et al., *Proc. 21st Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem.*, 4819, (2017).
- [31] M. Abe et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **33**, 1296–1302, (1972).
- [32] Y. L. N. Murthy et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**, 2071–2074, (2010).
- [33] A. Namai et al., *Nat. Commun.*, **3**, 1035, (2012).
- [34] M. Abe et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, 940–940, (1971).
- [35] M. Abe et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **34**, 565–565, (1973).
- [36] J. Ghose et al., *J. Solid State Chem.*, **11**, 239–244, (1974).
- [37] M. P. Gupta et al., *J. Phys. C Solid State Phys.*, **12**, 2401–2409, (1979).

- [38] 川西健次 et al., 磁気工学ハンドブック. 朝倉書店, (1998).
- [39] 小島啓安, 現場のスパッタリング薄膜 Q&A. 日刊工業新聞社, (2008).
- [40] L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **95**, 359–369, (1954).
- [41] リガク, *GlobalFit 1.3 反射率解析ユーザーズマニュアル*..
- [42] D. Briggs et al., 表面分析:SIMS—二次イオン質量分析法の基礎と応用. アグネ承風社, (2004).

業績リスト

・ 発表論文リスト

1. Epitaxial growth of $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4/\text{NiO}$ bilayer on $\text{MgO}(001)$ substrate. Yuki Hisamatsu, Mineto Oka, Takeshi Tainosho, Hideto Yanagihara and Eiji Kita. *IEEE Trans. Magn.* **51**, 11, 1–3 (2015).
2. Magnetic properties of cobalt ferrite (001) films grown on spinel-type buffer layers. Yuki Hisamatsu, Tomohiko Niizeki, Hideto Yanagihara and Eiji Kita. *IEEE Trans. Magn.* **51**, 11, 1–4 (2015).
3. Spin motive force induced in Fe_3O_4 thin films with negative spin polarization. Masaki Nagata, Takahiro Moriyama, Kenji Tanabe, Kensho Tanaka, Daichi Chiba, Jun-ichiro Ohe, Yuki Hisamatsu, Tomohiko Niizeki, Hideto Yanagihara, Eiji Kita, Teruo Ono. *Appl. Phys. Express* **8**, 123001 (2015).
4. Effect of lattice strain on cobalt ferrite $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ (111) thin films. Ritesh Patel, Takeshi Tainosho, Yuki Hisamatsu, Sonia Sharmin, Eiji Kita and Hideto Yanagihara. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 053001 (2017).
5. Magnetic properties and electronic state of $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ferrites. Yuki Hisamatsu, Syuta Honda, Sonia Sharmin, Junichiro Inoue, Eiji Kita and Hideto Yanagihara. *Mater. Res. Express*, **5**, 086103 (2018).
6. Magnetic Properties of Epitaxial Barium Hexaferrite (0001) Thin Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering. R. Patel, Y. Ikeda, H. Onoda, T. Tainosho, Y. Hisamatsu, S. Sharmin, E. Kita, H. Yanagihara. *IEEE Trans. Magn.* **54**, 1–4 (2018).
7. Topotactic crystal structure transformation from spinel ferrite to wüstite in epitaxial Fe_3O_4 films via Kr ion irradiation. Yang Liu, Yuki Hisamatsu, Sonia Sharmin, Daiki Oshima, Satoshi Iwata, Takeshi Kato, Daiichiro Sekiba, Eiji Kita and Hideto Yanagihara. *J. Vac. Sci. Technol. A* **39**, 033403 (2021).

・ 学会発表

1. 4d 置換スピネルフェライト(001)薄膜の作製と磁気特性
久松裕季, 岡美嶺人, 関場大一郎, Sonia Sharmin, 柳原英人, 喜多英治
第 39 回 日本磁気学会学術講演会(2015 年 9 月, 名古屋大学), 8pB 13.
2. $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (001)薄膜の作製と磁気特性
久松裕季, Sonia Sharmin, 柳原英人
第 40 回 日本磁気学会学術講演会(2016 年 8 月, 金沢大学), 5pE 14.

謝辞

本研究に取り組むにあたって大変興味深いテーマを与えて下さった柳原英人准教授に感謝いたします。日々の御指導，御鞭撻のお陰で研究について理解を深めることが出来ました。素晴らしい研究環境を提供して下さいありがとうございます。

本研究で示した磁化曲線の測定は研究室の一員である岡美嶺人氏，田結荘健氏に協力して頂きました。心より感謝いたします。

本研究で行ったホールバーの微細加工は産業技術総合研究所 TIA 推進センターの郭哲維氏の協力のもと行いました。心より感謝いたします。

苦楽を共にした同期には研究に対する姿勢等，様々なことを学ばせてもらいました。ありがとうございます。

研究室の皆様には様々なことでお世話になりました。皆様のお陰で安心して研究室での生活をおくることが出来ました。

最後に，私の大学生活を支えてくれた両親，妹に感謝いたします。

付録

A) PPMS を用いたホール効果測定システムの作製

PPMS, 電流源, ナノボルトメーターを LabVIEW によって制御し, 温度と磁場を変化させての電気抵抗測定を行うシステムを作製した. 室温および低温でのホール効果の測定, 電気抵抗の温度依存性の測定を目的に, 温度の変更および掃引, 磁場の変更および掃引, ホール抵抗の測定, 電気抵抗の測定を行えるような LabVIEW プログラムを作成した.

Fig. A-1 にシステムの概要図を示す. 赤い破線で囲まれた部分は日本カンタム・デザイン株式会社の標準のシステムを表す. 黄色と青の破線はそれぞれ, PPMS を制御するソフトウェアである MultiVu 用の PC, 外部計測機器および MultiVu を制御する LabVIEW 用の PC を表す. 2 つの PC は LAN によって接続され, 日本カンタム・デザイン株式会社が配布しているブリッジソフトウェアを介して制御を行う. LabVIEW 用 PC と電流源は GPIB によって接続され, そのままナノボルトメーターとデイジーチェーン接続される. 試料と 2 つの外部計測機器は PPMS のユーザーブリッジを介して接続される.

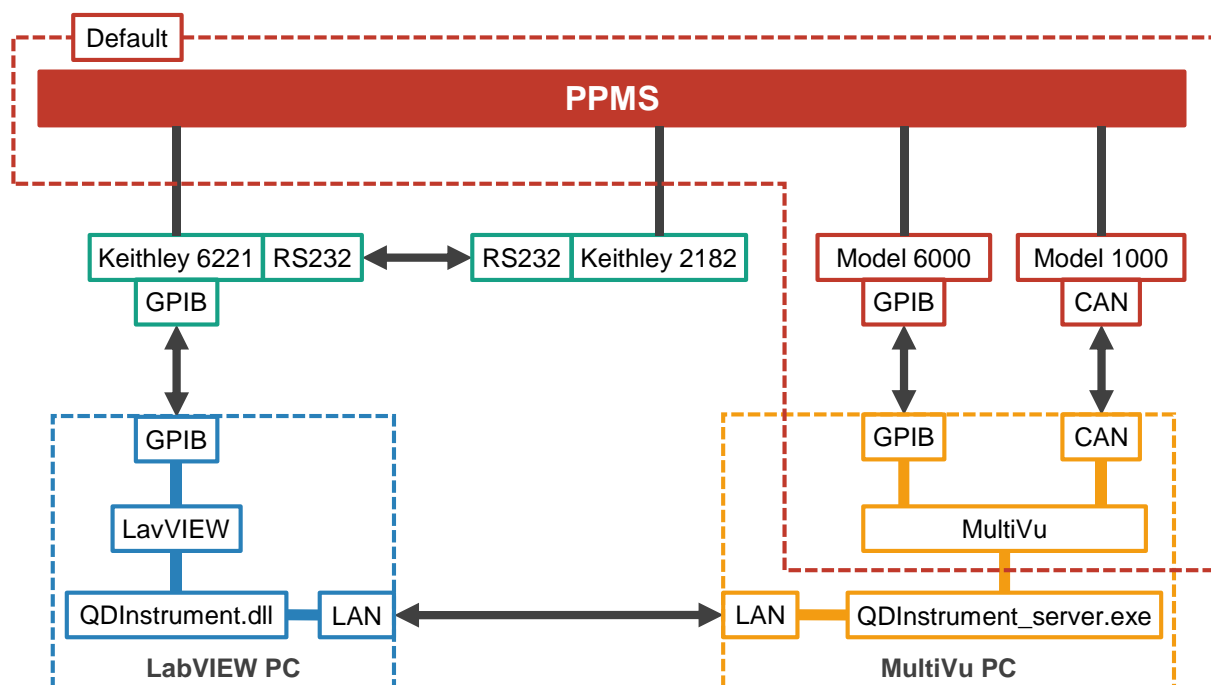


Fig. A-1 システムの概要図

PPMS と 2 台の計測機器および 2 台の PC がどのように接続されているかを表している. 赤い破線で囲まれた部分は日本カンタム・デザイン株式会社の標準のシステムを表す. 黄色と青の破線はそれぞれ, PPMS を制御するソフトウェアである MultiVu を立ち上げる PC, 外部計測機器と MultiVu を制御する LabVIEW を立ち上げる PC を表す.

使用装置

Physical Properties Measurement System

Keithley 6221 AC/DC Current Source

Keithley 2182 Nanovoltmeter

B) 切断法による APBs ドメインサイズの定量評価

撮影した暗視野像から APBs のドメインサイズの評価する方法について述べる。撮影した暗視野像を Fig. B-1 に示すように 2 値化する。2 値化した画像から Fig. B-2 に示すように分割数 n でラインプロファイルを取得する。取得したラインプロファイル中に含まれる APBs の境界数 n_{APBs} を数える。ラインプロファイルの長さを l とすると、APBs のドメインサイズ \bar{l} は

$$\bar{l} = \frac{l}{n_{APBs}} \quad \text{Eq. B-1}$$

で表される。

Fig. B-3 に n を変化させたときのドメインサイズの計算結果の一例を示す。本研究では n を増やしたときに値が概ね収束する $n=50$ の結果を採用した。

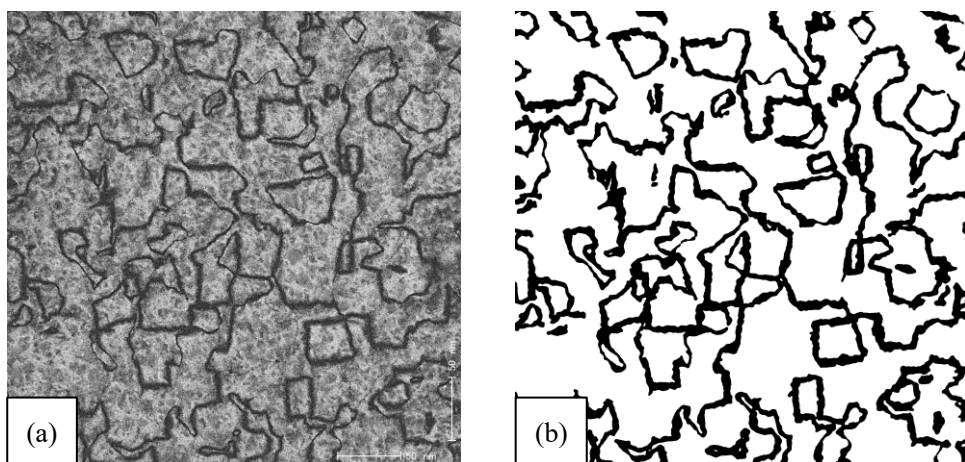


Fig. B-1 (a) 2 値化前の暗視野像と (b) 2 値化後の暗視野像

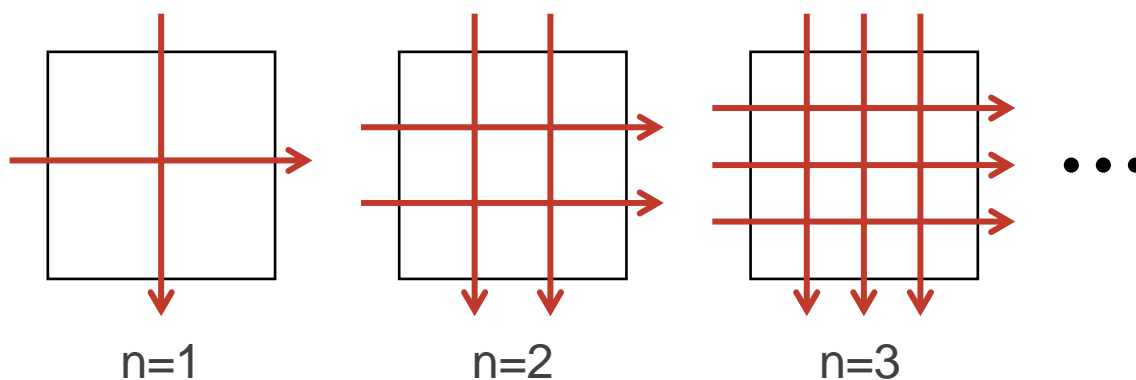


Fig. B-2 ラインプロファイルの取得方法の模式図

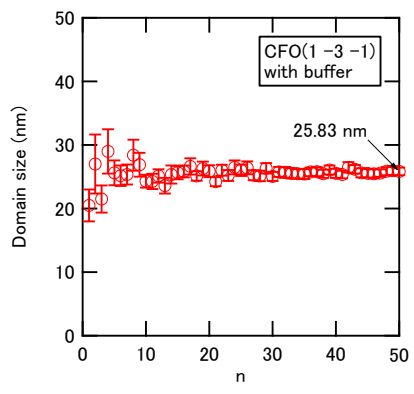


Fig. B-3 分割数 n とドメインサイズの計算結果