

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03966

研究課題名(和文)人工磁壁における非線形電気磁気効果の観測

研究課題名(英文)Nonlinear magneto-electric effect in artificial magnetic domain wall

研究代表者

柳原 英人 (YANAGIHARA, Hideto)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：50302386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000 円

研究成果の概要(和文)：電気磁気効果は、電圧印加による磁化反転を実現する方法の一つとして期待されている。本研究では磁気モーメントのらせん配列によって、 $P = e_{ij} \times (S_i \times S_j)$  という電気分極が発現するねじれた磁気構造に注目した。異方性主軸の異なる強磁性絶縁膜を接合するとその界面では、交換結合によって界面付近に人工的な90°磁壁が生じ、それによって電気分極の発現が期待される。また、この電気分極の方向は磁化のねじれの向きに依存するため、外部電界によって電気分極を変化させることで磁化方向の変化が期待できる。磁化容易軸の異なる強磁性絶縁体二層薄膜構造の作製およびこの構造における電気磁気効果の有無について検証した。

研究成果の概要(英文)：Magneto-electric effect (ME) is phenomena coupling between the magnetic and electric properties in materials. The ME effect is one of the promising candidate to reverse the magnetization by electric field. In this research, we focus on a ME mechanism for a spiral spin structure which generates electric polarization of  $P = e_{ij} \times (S_i \times S_j)$ . By combining the two insulating ferromagnetic thin films with different magnetic preferential directions, an artificial 90-degree magnetic domain wall emerges at the interface of the two films, which can be expected to generate electric polarization. Since the induced electric polarity is simply dependent on the chirality of magnetic domain wall, the magnetization can be controlled by external electric field. We fabricated a bilayer system composed of two ferromagnetic insulators with different magnetic preferential directions and verified the ME effect in the bilayer system.

研究分野：磁性薄膜

キーワード：非線形電気磁気効果 スピネルフェライト スピントロニクス

## 1. 研究開始当初の背景

マルチフェロイックス現象の1つである電気磁気 (ME) 効果は、外部磁場 ( $H$ ) によって電気分極 ( $P$ ) が生じ、そして反対に電場 ( $E$ ) によって磁化 ( $M$ ) が変化する現象であり、特定の対称性を有する磁性誘電体に見られる一般的な物質の応答現象である。  $\Delta P \propto H$  やその逆効果である  $\Delta M \propto E$  のような線形 ME 効果は、1959 年にジャロシンスキーが  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  について予言して以来盛んに研究が行われてきたが、室温以上で ME 効果を発現する物質は見つかっていない。2005 年に桂らによって示された非線形 ME 効果に関する基礎理論 [PRL 2005] では、 $i, j$  に位置するスピンを  $\vec{S}_i, \vec{S}_j$ 、とし  $i, j$  間の方向ベクトルを  $\vec{e}_{ij}$  とすると、一般的に  $\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$  (式 1) なる電気分極が現れる (図 1 参照)。この非線形 ME 効果に関する論文は、現在 1200 を越える被引用数があり、intrinsic にこの関係を満たすスピン配列を持つ磁性体について活発な研究が行われている。ただし上記条件を満たす複雑なスピン配列は本質的に複数の交換結合の競合が必要条件となることから、非線形 ME 効果も低温での観測にとどまっている。

本研究では、申請者が培ってきた高品位かつ精密な磁性酸化物薄膜の成膜技術を駆使することで extrinsic に  $\vec{P} \propto \vec{e}_{ij} \times (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$  を満たすねじれたスピン構造を実現し、非線形 ME 効果理論が単相の磁性体だけでなく複合構造膜においても有効であることを示し、さらに室温での非線形 ME 効果による磁化反転が実用的なレベルであるかどうか確認しようとするものである。非線形 ME 効果の発現に不可欠な要素である「ねじれたスピン構造」は、異方性主軸の異なる 2 種類の強磁性体の接合構造を用いることで実現させる。具体的には、垂直磁化膜と面内磁化膜を組み合わせ、界面で交換結合させることで生まれる一種の人工的な  $90^\circ$  磁壁を導入することとなる。この構造を実現するために用いられる磁性薄膜材料には、(1) 高いキュリー温度、(2) 絶縁性、(3) 強い磁気異方性、そして (4) 界面での強い交換結合という 4 条件が求められる。これらの 4 つの条件を満たす絶縁性の強磁性薄膜の組み合わせはこれまで殆ど知られておらず (あるいは、スピントロニクスにおいて注目されてこなかったことから)、extrinsic に「ねじれたスピン構造」を実現し非線形 ME 効果を検証する研究はほぼ未着手の状態であると考えられる。そこで本研究代表者は、多様な磁性を示すスピネルフェライト群の薄膜に注目した。これらの多くは良好な絶縁膜であるとともに高いキュリー温度を有する (上記条件 (1), (2))。垂直磁化膜となる  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  と、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  あるいは  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (マグヘマイト) を組み合わせることで、extrinsic に「ねじれたスピン構造」を作り出すことが可能となる。

これらのスピネルフェライトについては、世界中で様々な手法を用いて薄膜化が試みられてきたが、バルクに比べて著しく磁化が小

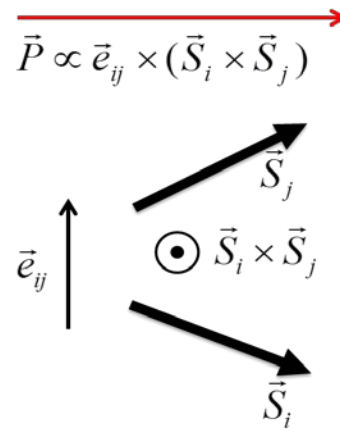


図 1 非線形電気磁気効果の発現条件 (式 1)

さかったり、本来絶縁体であるはずが電気伝導を示したりとこれまで高品位なものが得られていなかった。申請者らは、反応性マグネトロンスパッタリング法を用いることで、バルクに匹敵する磁化を示す  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  薄膜を成長させることが可能であること、そして  $\text{MgO}(001)$  上に成膜すると正方歪の導入に伴い  $K_u \sim 15 \text{ Merg/cm}^3$  にも達する結晶磁気異方性を有する垂直磁化膜となることを見出した (条件 (3))。また、良好な絶縁特性を室温において確認している。一方、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  や  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜についてはバルク並みの磁化を有し、さらには結晶磁気異方性が小さいことから面内磁化膜になることを確認している。また反応性スパッタリング法により成長させたスピネルフェライト薄膜は原子層単位で平滑な表面を示すことと、複合構造を構成する 2 つの強磁性層は同じスピネルフェライトという物質群に属することから  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$  あるいは  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  界面における交換結合は、バルク並みに大きなものであることが容易に予想される (条件 (4))。

## 2. 研究の目的

この研究では、以下に示す 2 点の検証を目標とした。(1) 人工磁壁構造の確認とねじれ構造の最適化：ねじれ効果を取り込んだ磁化過程のシミュレーションを行い、界面付近でのねじれの度合いを調べる。そしてシミュレーションの結果に基づいて、試料設計を行い  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$  および  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  複合膜を作製する。(2) 電界誘起磁化反転の検証：磁気光学効果を用いて電界印加に伴うスピン構造の変化の観測。(1) で開発したシミュレーションを利用して磁化反転が生じうる最適な膜厚を決めることで、複合膜の磁化を直接的に反転させることを目指した。項目 (2) を確認することで、式 1 に基づく非線形 ME 効果の存在が実験的に示すことができる。

### 3. 研究の方法

試料は、反応性 RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。アニール処理を行った MgO (001) 基板上に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、垂直磁化膜である  $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  (001) (CF(1:23)-O) を約 10 nm、その後、面内磁化膜となる  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (GFO) を約 30 nm を成膜し、強磁性二層薄膜を作製した。そして、作製した試料に Cr + Au の電極を設け、試料に電場を約 10 - 20 kV/cm 印加した状態で、MOKE によって磁化過程の計測をした。

### 4. 研究成果

はじめに、強磁性絶縁体二層薄膜の材料となる  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  の作製と磁気特性評価を行った。RHEED 像の結果から、ストリーク状の回折線かつ菊池ラインが観測された。このことから、各薄膜試料は単結晶状態であり、平坦性の高い表面を持っていることが分かる。また、成膜後の RHEED 像は、スピネル構造に由来した基本的な回折線の間にストリーク状の回折線が確認でき、試料の最表面では長周期的な再構成が生じていることが確認された。

作製した  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  の面直 XRD 測定の結果を示す。この二試料の XRD 測定結果から、MgO (004) 回折線付近に  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  の回折線を確認した。これは  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  の (008) 回折線に対応している。この回折線の位置から膜面垂直方向の平均的な格子定数が求められ、それぞれの格子定数は、 $a_{\text{GFO}\perp} = 8.25 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{CFO}\perp} = 8.28 \text{ \AA}$  であった。それぞれの回折線の位置から得られた膜面垂直方向の格子定数は、各試料の基本格子定数に比べて小さい。したがって、作製した各試料の膜面内の結晶格子が MgO 基板の格子定数 ( $4.21 \times 2 = 8.42 \text{ \AA}$ ) によって拡張され、それに伴って膜面垂直方向の格子定数が減少したと考えられる。この結果はこれまでの先行研究と同様の傾向を示している。

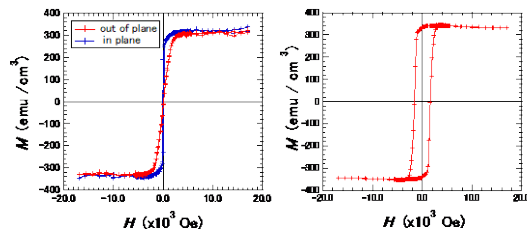


Fig. 2(a)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  / MgO

Fig. 2(b)  $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  / MgO

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜では、膜面垂直・膜面内方向の磁化過程に大きな差はみられなかった。一方、 $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  薄膜では、膜面垂直方向に約  $334 \text{ emu/cm}^3$  の残留磁化を持っていた。また膜面内方向では、 $\pm 17 \text{ kOe}$  の磁場でも磁化曲線が飽和しなかった。これらのことから、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜は、ほぼ等方的な磁気異方性を有するのに対して、 $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  薄膜は膜面垂直方向への磁気異方性を有していることがわかった。

つづいて、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  の磁気トルク測定をおこなった。その結果各試料の磁気異方性エネルギーは、

$$K_u^{\text{eff}}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0.24 \text{ Merg/cm}^3, \quad K_u^{\text{eff}}(\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4) = 1.62 \text{ Merg/cm}^3$$

となり、磁化測定の結果と比べて矛盾はない。また、求めた各試料の磁気異方性エネルギーの大きさは、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の正方晶化に伴った磁気双極子エネルギーと形状磁気異方性エネルギーから生じる実効的な磁気異方性エネルギーの先行研究と同程度であった。 $\text{Co}_3\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の磁気異方性エネルギーについても以前の報告と同程度であった。

つづいて、MOKE を用いた各試料の磁化過程について考察する。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  の MOKE 測定結果を示す。MOKE 測定に使用するプローブ光波長  $\lambda$  は約 450 nm, 637 nm の二種類をもちいた。測定には光学遅延変調法を用いており、各試料について Kerr 回転角および、カー楕円率の測定を行ない、高感度の測定法を選択した。各試料の VSM 測定と MOKE 測定から得られた磁化過程の結果を比較すると、二つの磁化過程は類似している。しかし、Fig. 3 (c), (d) に示すように、波長  $\lambda = 637 \text{ nm}$  のプローブ光を用いて測定した MOKE による磁化過程評価では、全体的に右下がりの成分が確認できた。この現象は、MOKE 装置内における対物レンズ内のファラデー効果に起因するものであると考えられる。今回使用した対物レンズの作動距離 WD は約 13 mm であり、測定試料とレンズとの距離が非常に近い。したがって、測定中に電磁石側から漏れる磁束が対物レンズ内を通ることでレンズ内にファラデー効果を生じさせる。これによって線形的な成分が計測結果に寄与してきたものと考えられる。

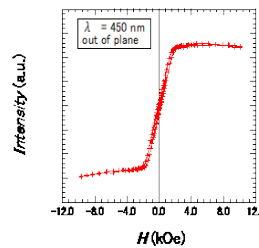


Fig.3(a)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  / MgO (001)

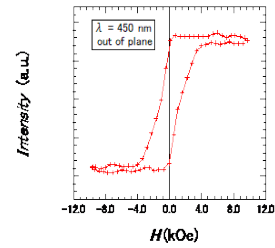


Fig.3(b)  $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  / MgO (001)

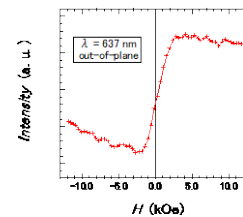


Fig.3 (c)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  / MgO (001)

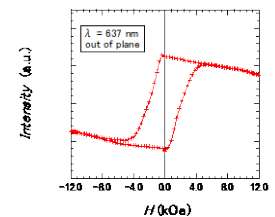


Fig.3(d)  $\text{Co}_{0.125}\text{Fe}_{2.875}\text{O}_4$  / MgO (001)

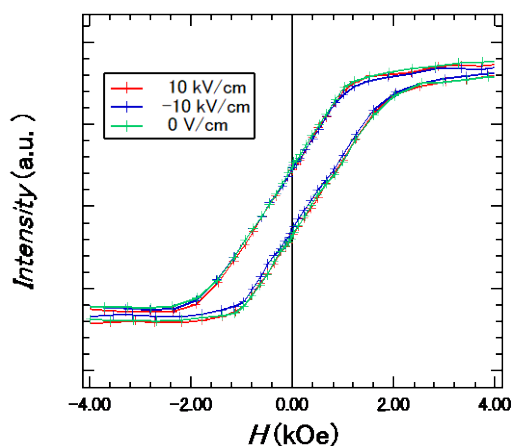


Fig. 4  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30nm) / Co<sub>0.125</sub>Fe<sub>2.875</sub>O<sub>4</sub> (10 nm) / MgO (001) (円二色性).

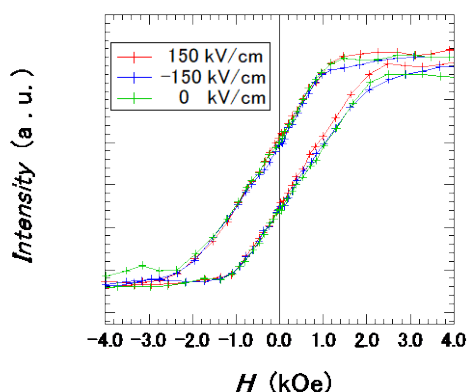


Fig. 5  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30nm) / Co<sub>0.125</sub>Fe<sub>2.875</sub>O<sub>4</sub> (10 nm) / MgO (001) (カー回転).

ME 効果の測定には磁気光学効果を用いて評価した。まず、Figs. 4, 5 に  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30nm) / Co<sub>0.125</sub>Fe<sub>2.875</sub>O<sub>4</sub> (10 nm) / MgO (001) の縦カー効果測定における円二色性、カー回転の結果を示す。

Figs. 4, 5 の計測結果から、電界の有無や極性によって磁化過程に有意な差は生じなかった。また、二つの異なる計測手法によって得られた磁化過程は、どちらも極カー効果測定 (入射角度  $\theta = 0^\circ$ ) 結果と非常に類似する結果が得られた。このことから、得られた磁気カー効果は、垂直磁化膜 (Co<sub>0.125</sub>Fe<sub>2.875</sub>O<sub>4</sub> 薄膜) の膜厚増加にともなった膜面垂直方向の磁気モーメントが支配的であると考えられる。今回もちいた縦カー効果測定の配置では、プローブ光は約  $30^\circ$  の角度をもって斜め入射され、これによって検出される信号は極カー効果成分と縦カー効果成分の和となる。したがって、本実験の試料では、垂直磁化膜 (Co<sub>0.125</sub>Fe<sub>2.875</sub>O<sub>4</sub> 薄膜) の膜厚が十分に厚く、極カー効果成分が測定結果に大きく寄与したと考えられる。今後は薄膜化した試料の計測が必要である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

“Spin Hall magnetoresistance at the interface between platinum and cobalt ferrite thin films with large magnetic anisotropy”, Takeshi Tainosho, Tomohiko Niizeki, Jun-ichiro Inoue, Sonia Sharmin, Eiji Kita, and Hideto Yanagihara, AIP ADVANCES 7, 055936 (2017).

“RHEED oscillations in spinel ferrite epitaxial films grown by conventional planar magnetron sputtering”, T. Ojima, T. Tainosho, S. Sharmin, and H. Yanagihara, AIP Advances 8, 045106 (2018).

[学会発表] (計 3 件)

日本物理学会 2016 年秋季大会 13pPSA-4 「絶縁強磁性二層薄膜における非線形電気磁気効果の観察」, 江口徹, 松本光玄, 田結莊健, 小野田浩成, Sonia sharmin, 喜多英治, 柳原英人, 2016 年 9 月 13 日.

日本物理学会 第 72 回年次大会 17aS-PS-1 「絶縁強磁性二層薄膜における非線形電気磁気効果の観察 II」, 江口徹, 松本光玄, 婁庚健, 石橋隆幸, 柳原英人, 2017 年 3 月 17 日.

日本物理学会 2017 年秋季大会 21aPS-99 「絶縁強磁性二層薄膜における非線形電気磁気効果の観察 III」, 江口徹, 石橋隆幸, 柳原英人, 2017 年 9 月 21 日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳原 英人 (YANAGIHARA HIDETO)  
筑波大学数理物質系・教授  
研究者番号: 50302386

(3) 連携研究者

喜多英治 (KITA EIJI)  
筑波大学数理物質系・特任教授  
研究者番号: 80134203