

## MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (001) 基板上にエピタキシャル成長した NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の負の垂直磁気異方性

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  
(筑波大学 物理工学域)

Negative perpendicular anisotropy in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (001) epitaxial film grown on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001)  
M. Matsumoto, T. Tainosho, Y. Hisamatsu, J. Inoue, S. Sharmin, H. Yanagihara, and E. Kita  
(Inst. of Appl. Phy. Univ. of Tsukuba)

### はじめに

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の強い磁気異方性は、Co<sup>2+</sup> の 3d<sup>7</sup> の電子状態がその起源であると考えられている。我々は *t*<sub>2g</sub> 軌道のみを考慮した 1 イオンモデルを用いて、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> エピタキシャル薄膜の異方性の発現機構を調べたところ、正方歪を導入した後も *t*<sub>2g</sub> 軌道の縮退が残る事で大きな軌道角運動量が生じるために、スピン軌道相互作用を通じて大きな一軸性の異方性が現れる事が分かった[1]。そこで今回、電子数が一つ多い電子状態を持つ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> エピタキシャル薄膜の異方性について調べた。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001) を下地基板として面内圧縮歪を導入した NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は、Ni<sup>2+</sup> の 3d<sup>8</sup> が *t*<sub>2g</sub> 軌道を全て占有しているにもかかわらず、大きな負の垂直磁気異方性が発現することが実験的に明らかになったので報告する。

### 実験方法

ターゲットには NiFe 合金 (1:2 atm 比) を用いた反応性 RF マグネトロンスパッタリングにより成膜を行った。試料膜厚が 9 nm から 79 nm の計 5 試料を成膜した。成膜した試料は X 線回折法による格子定数評価、磁化測定、磁気トルク測定を行った。

### 実験結果

Fig. 1 に膜厚 41 nm の試料の磁化曲線を示す。2つの磁化曲線を面内磁化膜であることが分かる。磁界印加方向が面直に垂直の場合においては大きな異方性磁界が現れ、磁気異方性定数は -6.0 Merg/cm<sup>3</sup> と見積もられた。Fig. 2 に同試料の磁気トルク曲線を示す。宮島の方法[2]を用いて飽和磁化、磁気異方性定数をそれぞれ求めると、230 ± 1 emu/cm<sup>3</sup>、-7.6 ± 0.1 Merg/cm<sup>3</sup> となり、磁化曲線から得られた値と良く一致した。また磁気異方性の起源がエピタキシャル歪に伴う磁気弾性効果によるもの、並びに NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が等積変形をしていると仮定して、X 線回折法により得られた面直方向格子定数 *a*<sub>⊥</sub> = 0.856 nm を用いて計算を行うと、*K*<sub>me</sub> = -4.5 Merg/cm<sup>3</sup> が得られた。これらの結果は、エピタキシャル歪のように導入された歪みが大きい場合には、逆磁歪効果による磁気異方性の現象論的な取扱いが不十分であることを示唆している。

### 参考文献

- [1] J. Inoue et al., 2014 Mater. Res. Express 1 046106  
[2] H. Miyajima et al., J. Appl. Phys.1974,47, 4669-4671

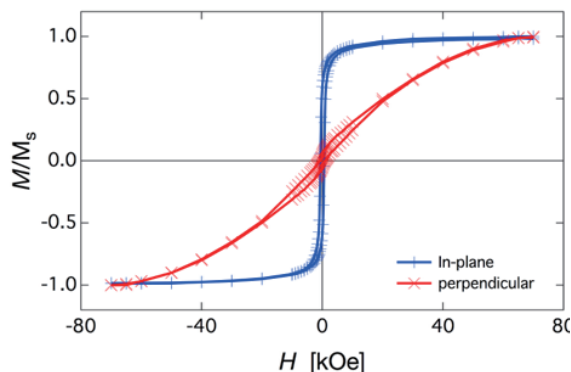


Fig. 1 膜厚 40.8[nm] の試料の磁化曲線

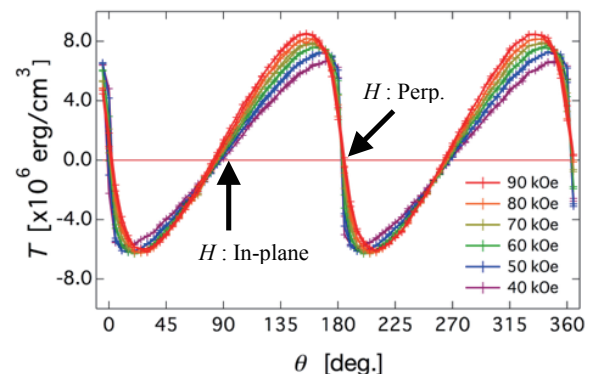


Fig. 2 膜厚 40.8[nm] の試料の磁気トルク曲線

## 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  
(筑波大)

Magnetic properties of 4d-element-replaced spinel ferrite(001) thin films.

Y. Hisamatsu, M. Oka, D. Sekiba, Sonia Sharmin, H. Yanagihara, and Eiji Kita  
(Univ. of Tsukuba)

### はじめに

MgO(001)上にエピタキシャル成長させた Co フェライト ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ : CFO) 薄膜は、基板との格子不整合 (-0.52%) による磁気弾性効果を通じて高い垂直磁気異方性を示すことがわかっている<sup>1)</sup>. この高い垂直磁気異方性は、スピン軌道相互作用 (SOI) に起因すると考えられるが、SOI の大きさはスピン軌道相互作用結合定数  $\lambda$  と軌道磁気モーメント  $L$  に比例するため、大きな  $\lambda$  を持つ、すなわち原子番号の大きな元素を導入することでより大きな垂直磁気異方性が実現できるものと考えられる<sup>2)</sup>. そこで本研究では、3d 元素に比して大きな  $\lambda$  を持つ Rh を導入した  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  を作成し、その磁気特性を評価した.

### 実験方法

二元同時反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  を作製した. 基板温度は 300°C とし、Fe, および Rh の純金属ターゲットを使用して Ar + O<sub>2</sub> 雰囲気中で成膜を行った. このとき、使用する基板を MgO(001) と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$  とで使い分けることで  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  に導入する正方歪みの制御を試みた. 作製した試料に対して反射高速電子線回折 (RHEED) を用いた表面結晶構造の評価, X 線逆格子マップ測定 (RSM) を用いた歪み評価, ラザフォード後方散乱法 (RBS) を用いた組成比評価, および磁気測定を行った.

### 実験結果

Fig. 1 に (a) MgO(001), (b)  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ , (c)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ , および (d)  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$  の RHEED 像を示す. どちらの基板においてもその上部に作製した  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の RHEED 像は (b), (d) に示す通り明瞭なストリークとなった. いずれの  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  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現れている. これはスピネル型結晶構造の形成を示唆している. さらに 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が、これは表面再

構成によるものと考えられる. (b) では菊池線が現れていることから、平滑で結晶性が高い事が示唆される.

Fig. 2 に 300K において測定を行った  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgO}(001)$  ( $x = 0.14$ ) の磁化曲線を示す. 飽和磁化は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $x = 0$ ) の 500  $\text{emu}/\text{cm}^3$  よりも小さい値を示した. 他の組成についても磁気特性の評価を行った結果、飽和磁化は Rh の組成比  $x$  の増加に応じて減少することが分かった. この飽和磁化の減少は Rh のスピン状態が関わっているとみられる.

講演当日は上記に加え、格子歪みの評価と磁気測定の結果に基づき、 $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の磁気特性について議論する.

### 参考文献

- 1) T. Niizeki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103**, 162407 (2013).
- 2) J. Inoue *et al.*, AIP Advances **4**, 027111 (2014).

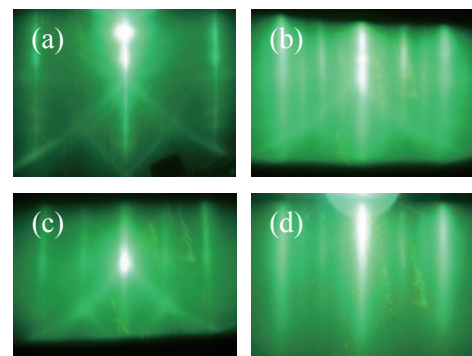


Fig. 1 RHEED images of (a) MgO(001), (b)  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ , (c)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ , and (d)  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ .

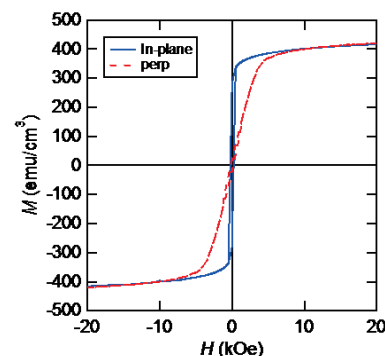


Fig. 2 MH-loops of  $\text{Rh}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.14$ )/MgO(001).

## エピタキシャルコバルトフェライト薄膜の大きな負の一軸磁気異方性

田結荘健、松本光玄 久松裕季、井上順一郎、Sonia Sharmin、柳原英人、喜多英治  
(筑波大学 物理工学域)

Large negative uniaxial magnetic anisotropy of epitaxial cobalt ferrite thin films

T. Tainosho, Y. Hisamatsu, J. Inoue, S. Sharmin, H. Yanagihara, and E. Kita

(Inst. of Appl. Phys., Univ. of Tsukuba)

## はじめに

我々は大きな磁気弾性効果を示すスピネルコバルトフェライト  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) について、 $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) イオンに対し、 $t_{2g}$  軌道を用いた電子模型から理論的に磁気異方性と結晶歪みの関係を示した[1]。実際に、 $\text{MgO}$  (001) 基板上にエピタキシャル成長させた CFO (001) 薄膜は面内に引張歪みが導入され ( $c/a < 1$ )、大きな垂直磁気異方性を発現することが実験的に示されている[2]。文献[1]では、逆に面内の圧縮歪みを導入する ( $c/a > 1$ ) ことにより負の垂直磁気異方性を示すことが予測されているが、実験的には示されていない。今回、我々は格子定数  $8.039 \text{ \AA}$  の  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (MAO) (001) を基板として CFO 薄膜を成膜することで、面内の圧縮歪みを導入し、大きな負の垂直磁気異方性を有する CFO 薄膜を得ることができたので報告する。

## 実験方法

アセトン、エタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄した MAO 基板に、反応性 rf マグネトロンスパッタリング法により  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$  薄膜を成膜した。ターゲットには FeCo (3:1 atm 比) 合金を用いた。酸素流量は 6 sccm、基板温度は  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  とし、膜厚が約 10, 20, 40, 80, 160 nm のサンプルを成膜した。得られた CFO 薄膜について X 線回折により格子歪を評価し、X 線反射率測定により膜厚を求めた。磁気測定については、SQUID-VSM により磁化曲線を測定 ( $300 \text{ K}$ ,  $-70000 \text{ Oe} \sim 70000 \text{ Oe}$ ) し、磁気トルク測定 ( $300 \text{ K}$ ,  $0 \text{ Oe} \sim 90000 \text{ Oe}$ ) により磁気異方性定数を算出した。

## 実験結果

Fig. 1 に膜厚 38.4 nm の試料のトルク測定の結果を示す。磁場を  $90000 \text{ Oe}$  印加してもトルクの最大値が飽和していないことから異方性磁界はさらに大きいことがわかる。宮島の方法 [3] に基づき解析したところ、 $K_u = -51.9 \text{ Merg/cm}^3$ ,  $M_s = 433 \text{ emu/cm}^3$  であると算出された。この  $K_u$  の絶対値はネオジウム磁石のそれに匹敵する。バルクの CFO では  $K_u = 2 \text{ Merg/cm}^3$ ,  $M_s = 425 \text{ emu/cm}^3$  なので、歪みによる磁気特性の変化が著しいことがわかる。また、 $M_s$  の値は磁化曲線から得られた値に一致した。講演では  $K_u$  および歪み量に対する CFO 薄膜の膜厚依存性を示し、磁気特性が歪みに影響されている様子を定量的に議論する。

## 参考文献

- 1) J. Inoue *et al.*, Materials Research Express **1** (2014) 046106.
- 2) T. Niizeki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103** (2013) 162407.
- 3) H. Miyajima *et al.*, Jour. of Appl. Phys. **47** (1976) 10.

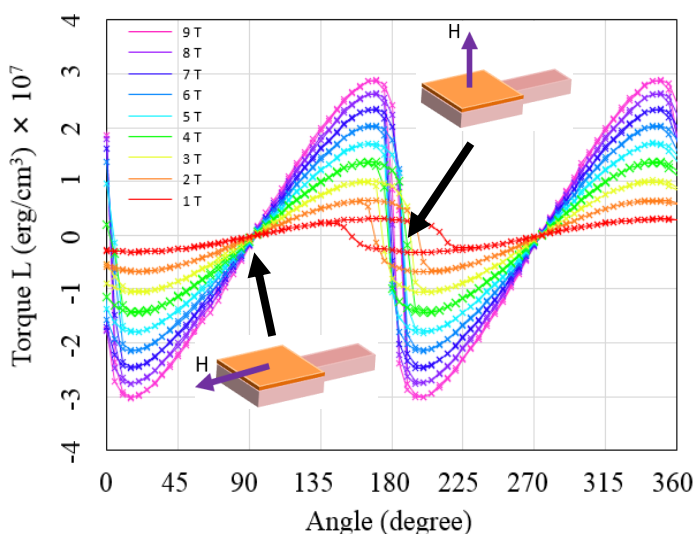


Fig. 1 Out-of-plane torque curves at different fields.

# Fe 欠損 Ca 系 M 型フェライトの最適作製条件の研究

茂村将尚、渡邊剛\*、柿崎浩一、神島謙二  
(埼玉大学、\*理研)

Study of optimum preparation conditions of Fe-deficient Ca-based M-type ferrite

M. Shigemura, K. Watanabe\*, K. Kakizaki, K. Kamishima

(Saitama Univ., \*RIKEN)

## 1. 諸言

六方晶フェライトの一種である M 型フェライトは主に永久磁石に用いられる材料である。 $M^{2+}Fe_{12}O_{19}$  という化学式をとり、代表例として  $M^{2+}$  の位置にアルカリ土類元素である Ba, Sr などが入る。同じアルカリ土類元素である Ca は地球上に存在する元素の割合が Ba, Sr よりも多い。Ca を用いて新規の M 型フェライトを作製することによって、資源面で有用な材料を生み出すことができる。本研究は、Ca, La で置換した M 型フェライトを作製し、結晶構造、磁気特性を調べ、最適作製条件を探索した。

## 2. 実験方法

試料は粉末冶金法を用いて作製した。出発原料は、 $CaCO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$  を用いて、 $Ca_xLa_{1-x}Fe_yO_{19-\sigma}$  ( $x=0.7\sim 0.9$ ,  $y=2.0\sim 10$ ) の化学量論組成になるように秤量した。これらの粉末は湿式ボールミルで混合、乾燥、加圧成型した後、 $900^\circ C$  で 5 時間仮焼成した。焼成した試料は遊星ボールミルを用いて 1100 rpm で 10 分間粉碎し、加圧成型した後、 $1200^\circ C\sim 1300^\circ C$  で本焼成した。試料の結晶構造は粉末 X 線回折法を用いて解析し、磁気特性は振動試料型磁力計を用いて測定した。組成分析は、電子線マイクロアナライザー (EPMA) で測定した。

## 3. 結果および考察

図 1 は室温での  $Ca_{0.8}La_{0.2}Fe_yO_{19-\sigma}$  ( $y=2.0\sim 9.1$ ) の飽和磁化値を示す。 $y\geq 3.0$ , 焼成温度  $1250^\circ C$  以上で大きな飽和磁化値を示す。飽和磁化の大きい試料について EPMA 組成分析を行ったところ、 $Fe/(Ca+La)$  の比率が約 8~9 であることを見出した。したがって、高い焼成温度で Ca 過剰相が溶出した可能性がある。図 2 は  $Ca_xLa_{1-x}Fe_{8.0}O_{19-\sigma}$  ( $x=0.7\sim 0.9$ ) の試料を  $1250^\circ C$  で焼成した時の X 線回折図である。 $x=0.7, 0.8$  では、目標の M 型フェライトの構造がほぼ単相で生成した。 $x=0.9$  ではヘマタイトと M 型フェライトの混相となった。

図 3 は  $Ca_xLa_{1-x}Fe_{8.0}O_{19-\sigma}$  ( $x=0.7\sim 0.9$ ) の熱磁気曲線を示す。作製した試料のキュリー温度は  $400^\circ C$  付近である。Ba, Sr の M 型フェライトのキュリー温度はそれぞれ  $450^\circ C$ ,  $460^\circ C$  であり、本研究の結果は M 型構造固有のキュリー温度であると考えられる。

以上より、Ca 含有率  $x$  を高め、La 含有率  $1-x$  を抑えた上で、高い飽和磁化をもつ M 型フェライト構造を維持できる組成は、 $Ca_{0.8}La_{0.2}Fe_{8.0}O_{19-\sigma}$  である。

## 4. 参考文献

平賀貞太郎, 奥谷克伸, 尾島輝彦, フェライト, 丸善株式会社 (1986) 17, 129

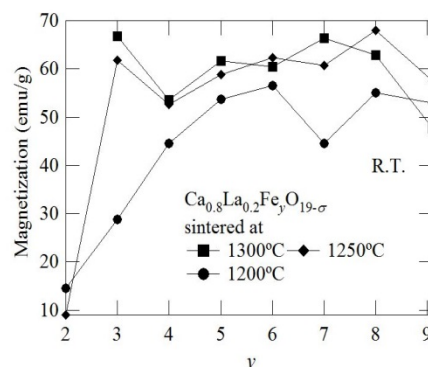


図 1  $Ca_{0.8}La_{0.2}Fe_yO_{19-\sigma}$  ( $y=2.0\sim 9.1$ ) の飽和磁化値

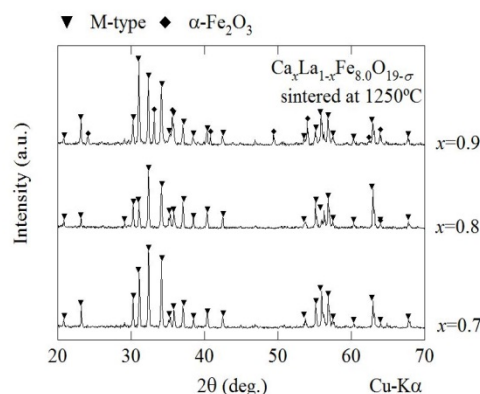


図 2  $Ca_xLa_{1-x}Fe_{8.0}O_{19-\sigma}$  の X 線回折図

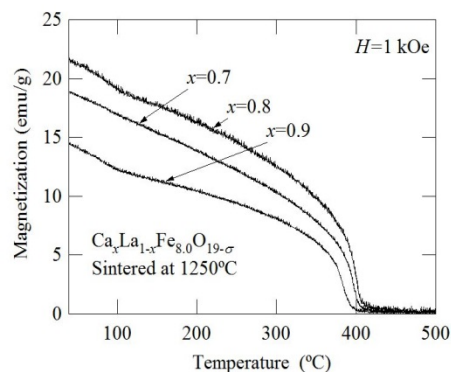


図 3  $Ca_xLa_{1-x}Fe_{8.0}O_{19-\sigma}$  の熱磁気曲線

# 新規積層構造をもつ六方晶フェライトの作製と磁性

渡邊一哉、渡邊剛\*、柿崎浩一、神島謙二  
(埼玉大、\*理研)

Synthesis and magnetic properties of hexaferrite having new stacking structure

K. Watanabe, K. Watanabe\*, K. Kakizaki, K. Kamishima  
(Saitama Univ., \*RIKEN)

## 1. 緒言

六方晶フェライトの結晶構造は、 $S=(2MeFe_2O_4)^{0\pm}$ または $(2Fe_3O_4)^{2+}$ 、 $R=(BaFe_6O_{11})^{2-}$ 、 $T=(Ba_2Fe_8O_{14})^{0\pm}$ といったブロックの積層で記述できる(Meは二価金属陽イオン)。SブロックとRブロックが積み重なった結晶では、M(=RS)型、X(=RSRSS)型、W(=RSS)型作製の報告がある<sup>1)</sup>。しかしRSSSの積層構造(化学式 $BaMe_4Fe_{20}O_{35}$ )という報告はまだない。本研究ではこの化合物を $Me_4-RS_3$ とし、この作製と磁気特性の調査を行った。

## 2. 実験方法

原料粉 $BaCO_3$ 、 $ZnO$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$ を $Ba:Zn:Fe=1:4:20$ となるように秤量した。これらを湿式ボールミルで24時間混合し、乾燥した。混合粉を $1\text{ t/cm}^2$ のプレス機でペレット状に成型し、 $900^\circ\text{C}$ で5時間仮焼成した。焼結体を遊星ボールミルで10分間、 $1100\text{ rpm}$ で微粉碎し、再度加圧成型した。そして $1275\sim 1325^\circ\text{C}$ で5時間本焼成した。

試料の結晶相をX線回折(XRD)によって同定した。さらに電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)で試料の組成を分析した。また熱磁気曲線を振動試料型磁力計(VSM)で測定した。

## 3. 結果と考察

本焼成温度 $1275\sim 1325^\circ\text{C}$ で焼成した試料のXRDパターンを図1に示す。試料の主相は $Zn_2W$ と $ZnFe_2O_4$ である。 $1300^\circ\text{C}$ 、 $1310^\circ\text{C}$ 本焼成試料には $RS_3$ 特有のピークがある。

$1300^\circ\text{C}$ 本焼成試料の組成分析では、 $Ba:Zn:Fe=1.00:4.79:29.0$ という組成の粒子を見出した。この粒子のSEM像を図2に示す。形状は六方晶特有の平板状である。ほかにも $Zn_2W$ 、 $ZnFe_2O_4$ 、 $Zn_2Y$ 組成の粒子が存在した。

図3に $1300^\circ\text{C}$ 本焼成試料の熱磁気曲線を示す。グラフから3種類の強磁性体の存在がわかる。 $140^\circ\text{C}$ は $Zn_2Y^{2+}$ 、 $310^\circ\text{C}$ は $Zn_2W^{1)}$ のキュリー温度である。報告されているBa-Zn系の六方晶フェライトには $510^\circ\text{C}$ というキュリー温度はない。すなわちこれは $Zn_4-RS_3$ のキュリー温度と考えられる。

以上より、 $1300^\circ\text{C}$ の本焼成で、六方晶フェライト $Zn_4-RS_3$ の微結晶が生成したと考えられる。そのキュリー温度は $510^\circ\text{C}$ であった。

## 参考文献

- 1) R. O. Savage et al., J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 13.
- 2) J. Smit et al., Ferrites (John Wiley and Sons, 1959) 197.

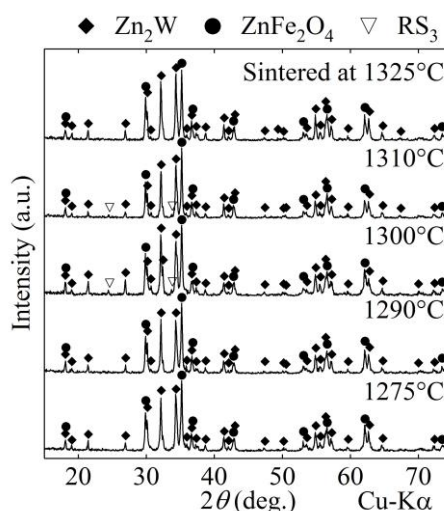


図1 (Ba:Zn:Fe=1:4:20)本焼成試料のXRDパターン

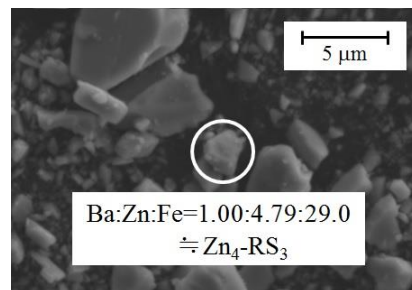


図2  $1300^\circ\text{C}$ 本焼成試料のSEM像

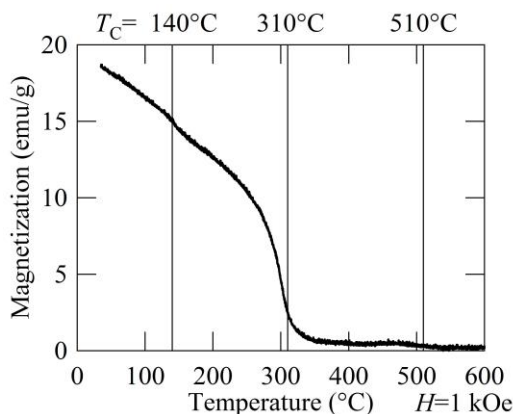


図3  $1300^\circ\text{C}$ 本焼成試料の熱磁気曲線