

高垂直磁気異方性コバルトフェライト (001) 薄膜におけるカチオン価数・サイト分布

新聞智彦, 内海優史, 柳原英人, 井上順一郎, 芝田悟朗,* 門野利治,* 酒巻真粧子,** 雨宮健太,** 小出常晴,** 喜多英治
(筑波大,* 東大,**KEK)

Determination of cation site occupancies in cobalt-ferrite (001) thin films with high perpendicular magnetic anisotropy

T. Niizeki, Y. Utsumi, H. Yanagihara, J. Inoue, G. Shibata,* T. Kadono,* M. Sakamaki,**

K. Amemiya**, T. Koide**, and Eiji Kita

(Univ. of Tsukuba,* Univ. of Tokyo,**KEK)

はじめに

コバルトフェライト $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (CFO) は、数あるスピネルフェライトの中でも特異的に高い結晶磁気異方性ならびに大きな磁歪効果を示すことが知られている。これらの特性を利用して、エピタキシャル格子歪みにより CFO 薄膜に高い垂直磁気異方性を付与する試みが主にパルスレーザー堆積法や反応性分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて行われている¹⁾。最近、我々は反応性マグネトンスパッタ法を用いて大きなエピタキシャル格子歪みを有する CFO 薄膜を作製し、初めて 10 Merg/cm^3 を超える高い垂直磁気異方性定数 K_u を得ることに成功した。格子歪みのないバルク CFO における高い結晶磁気異方性は八面体配位 B サイト (Oh) に位置する Co^{2+} の電子状態がその鍵を握ることが知られているが³⁾、大きな格子歪みを導入することで高い K_u を獲得したスパッタ CFO 薄膜についても同様の議論が成り立つかは自明ではない。そこで本研究では、高い K_u を示すスパッタ CFO 薄膜について軟 X 線内殻磁気円二色性 (XMCD) 分光を行い、主構成要素である Co, Fe の元素選択的磁気モーメントを求め、さらに実験結果と Ligand Field Multiplet (LFM) モデルとの比較を行うことで、カチオン価数およびサイト分布を調べた。

実験方法

劈開した MgO(001) 基板の上に、反応性 rf マグネトンスパッタリングにより $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜 ($x = 0.75, 1.0$) を 50-100 nm エピタキシャル成長させた。ターゲットには CoFe 合金を用い、 O_2 流量は 6.0 sccm、基板温度は 300°C とした。また、参照試料として Fe_3O_4 薄膜も作製した。XMCD の測定は KEK-PF/BL-16A にて行い、磁場 5 T を印加しながら 660-820 eV のエネルギー範囲で行った。測定には全電子収量法を用い、その検出深さが数 nm と小さい点を考慮して、表面保護層は用いなかった。

実験結果および考察

Fig. 1(a) に $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜 ($x = 0.75, 1.0$) の Co 2p XMCD スペクトルを示す。 $x = 1.0$ は 5 T でも磁化が未飽和だったため、スペクトルにそれを補償するための係数 1.27 を乗じた。その結果、両スペクトルの形状はほぼ一致した。そこで、 $x = 0.75$ に絞って、様々なサイト分布を仮定した LFM スペクトルとの比較を行った結果、 Co^{2+} (100 % Oh) において実験結果との残差が最小となった。このことから、 $x = 0.75, 1.0$ ともに Co カチオンは Co^{2+} として八面体配位 B サイトに位置することが分かった。

比較的単純なサイト分布を持つ Co カチオンに対し、Fe カチオンは少なくとも 3 通りの価数・サイト分布を持つことが予想されるので、参照試料である Fe_3O_4 と比較しつつ解析を行った。Fig. 1(b) に $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜 ($x = 0.75, 1.0$) と Fe_3O_4 の Fe 2p XMCD スペクトルについて、それぞれ単位格子あたりの振幅におおして差し引きを行い、 Fe^{3+} (Td) と Fe^{3+} (Oh) の成分を可能な限り相殺した結果を示す。LFM スペクトルとの比較から、 Fe_3O_4 と CFO の差は予想通り Fe^{2+} (Oh) であることが分かった。一方、 $x = 0.75$ と $x = 1.0$ の差、すなわち $x = 0.75$ における余剰な Fe は、Moyer ら⁴⁾ が得た結果 Fe^{2+} (Oh) とは対照的に Fe^{3+} (Oh) であり、電荷補償を考えると必然的に空格子点を伴うことが分かった。これは CFO 作製時の酸素流量 (最適値) が、 Fe_3O_4 の場合に比べて圧倒的に大きいことが原因と考えられる。

本研究は、文部科学省元素戦略プロジェクトの助成を受けて行われた。

References

- 1) W. Huang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 262506 (2006).
- 2) T. Niizeki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 162407 (2013).
- 3) R. Bozorth *et al.*, *Phys. Rev.*, **99**, 1788-1798 (1955).
- 4) J. Moyer *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 1 (2011).

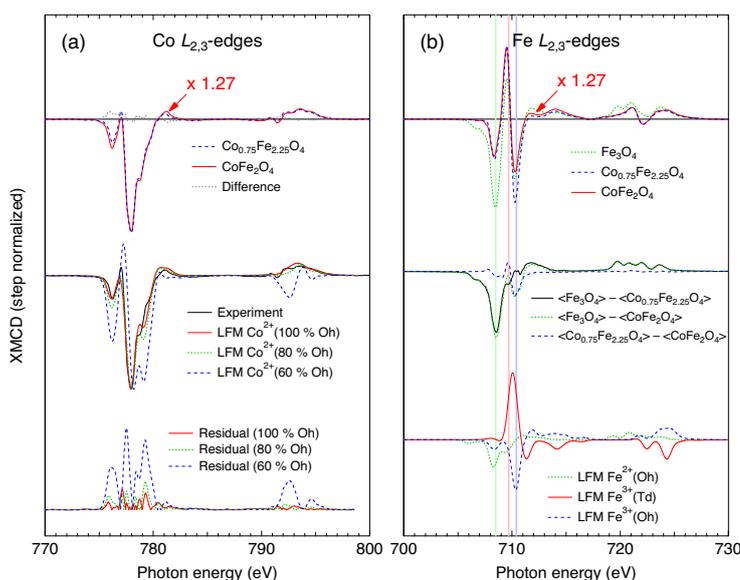


Fig. 1 (a) $x = 0.75, 1.0$ の Co 2p XMCD スペクトルと様々なサイト分布を仮定した Co^{2+} の LFM スペクトル. (b) $x = 0.75, 1.0$ および Fe_3O_4 の Fe 2p XMCD スペクトルと Fe^{2+} (Oh), Fe^{3+} (Td), Fe^{3+} (Oh) LFM スペクトル.