

# Co ナノ粒子を含有するメソポーラスシリカ薄膜の構造と磁気特性

加藤大雄, 榮岩哲二  
(信州大)

Structure and magnetic properties of meso-porous silica thin films with Co nano particles

H.Kato, T.Haeiwa  
(Sinshu Univ.)

## はじめに

界面活性剤の自己会合を利用し、それを鋳型として得られるメソポーラスシリカ材料は、その細孔内に磁性金属を充填することで絶縁体に区切られた磁性金属の孤立粒子(磁性ナノ細線アレイ)を形成することができ、TMR 効果を利用したスピントロニクスデバイスなどへの活用が期待されている。本研究ではEASA(Electro-Assisted Self-Assembly)法を用いて、細孔が基板に対して垂直配向したメソポーラスシリカ薄膜を生成し、細孔内に Co 充填を試み薄膜の構造及び磁気特性について検討したので報告する。

## 実験方法

エタノール 20mL、トリメチルステアリルアンモニウムクロリド 0.766g、硝酸ナトリウム 0.17g、蒸留水 20mL、オルトケイ酸テトラエチル 0.71mL、塩酸 80 $\mu$ L からなる混合液を常温で 2.5 時間攪拌し、前駆体溶液とする。ポテンショスタットの作用極に基板(Ti をスパッタコートしたスライドガラス)、対極に SUS 板を配置し、参照電極(Ag-AgCl)に対して-2.0v の電位を 30s 印加しメソポーラスシリカ薄膜を成膜する。基板は蒸留水で洗浄した後、電気炉中で 130 $^{\circ}$ C 6 時間エイジングし、続けて 250 $^{\circ}$ C 4 時間焼成した。

細孔内へのCo充填には、電解パルスメッキ法を用いた。硫酸コバルト5.0g、ホウ酸1.5g、蒸留水50mLからなる混合液をメッキ溶液とした。めっき条件は電圧6.0v、パルス幅20ms、100パルスとした。

## 実験結果

Fig.1(a),(b)に成膜したメソポーラスシリカ薄膜の SEM 像を示す。薄膜のほぼ全範囲(2.6cm $\times$ 1.5cm)で周期的な細孔が観察された。また、表面に規則的な細孔が観察されることから、細孔が基板に対して垂直に配向していると考えられる。細孔径は 3.5nm、周期は 4.7nm であった。Fig.2 に電解パルスメッキを行った後の薄膜の面内方向への磁化曲線を示す。面内・垂直ともにヒステリシスがなかったため、超常磁性的な性質を持つことが観察された。また、面内・垂直ともに磁化がほぼ同じであったため、Co の粒子形状は球状に近いことが考えられる。

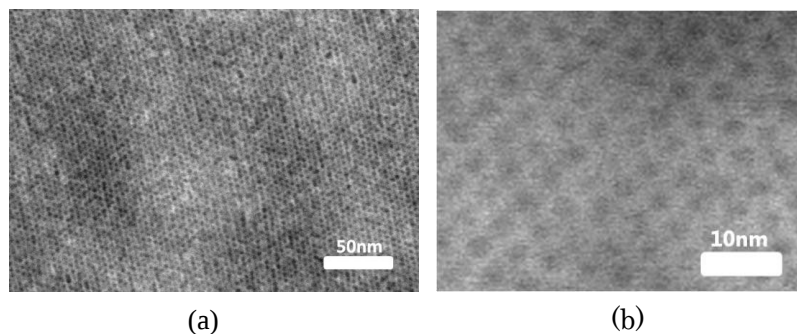


Fig.1 SEM photograph meso-porous silica thin film

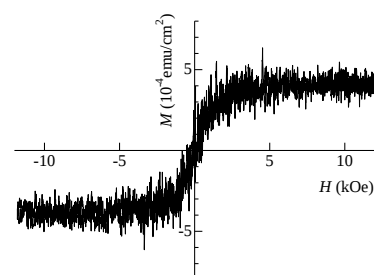


Fig.2 Magnetic hysteresis curves of meso-porous silica thin film with Co

**参考文献** M.Etienne, S.Sallard, M.Schroder, Y.Guillemain, S.Mascotto, B.M.Smarsly, A.Walcarius, Chem. Mater. 22, 3426-3432, 2010.

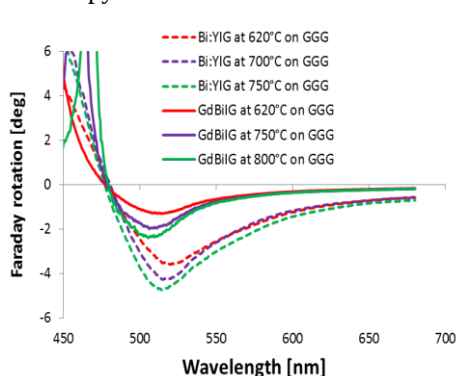
# Preparation of $\text{Bi}_2\text{YFe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{BiGd}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ magnetic garnet thin films by Metal Organic Decomposition method on GGG and glass substrate

D. A. Wahid, T. Hattori, J. Sato, and H. Shimizu

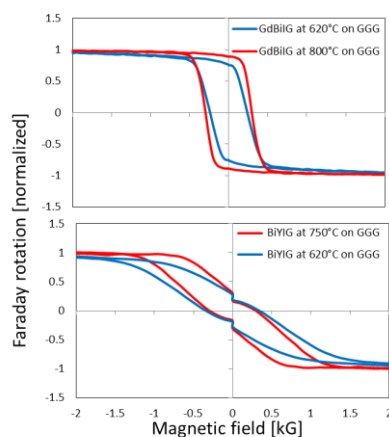
Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

Spatial light modulator (SLM) is a real-time programmable device for modifying amplitude, phase or polarization of optical wavefront by electrically controlled signals. Application of magneto-optic SLM (MOSLM) is highly expected because of their extremely fast pixel switching speed and non-volatile property. A single crystal garnet with perpendicular magnetic anisotropy and two polarizers have been used as a pixel element to switch the optical output depending on the up and down magnetization owing to Faraday Effect<sup>[1]</sup>. Magnetic garnet films with high Faraday rotation and efficient magnetization reversal are required for various applications in the visible and near infrared spectral regions.

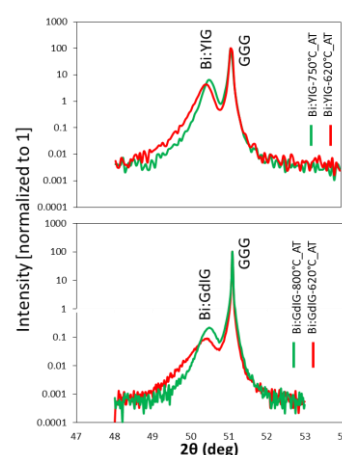
We prepared and characterized the Bi:YIG ( $\text{Bi}_2\text{YFe}_5\text{O}_{12}$ ) and Bi:GdIG ( $\text{BiGd}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) films by metal organic decomposition (MOD) method on (111) gadolinium gallium garnet (GGG) and glass substrate in different annealing temperature of 620 – 800 °C under dry air, in order to investigate the relationship among the Faraday effect, magnetic anisotropy, and fabrication condition, because fabrication condition determines the film composition, crystal structure and magnetic anisotropy. The thin films prepared in this study were investigated by Faraday effect and X-ray diffraction (XRD). Fig. 1 shows the Faraday rotation spectra of the Bi:YIG and Bi:GdIG thin films. Fig. 2 shows the magnetic field dependence of the Faraday rotation (normalized) for these samples. Fig. 3 shows XRD patterns of these films showing no other peaks associated with polycrystalline or impurity phases. With increasing the annealing temperature, XRD intensity from the thin films increased, and Faraday rotation increased, showing that the amount of  $\text{Fe}^{3+}$  associated to the magnetic garnet crystal increased. Furthermore, the magnetic anisotropy of samples is changed from in plane to perpendicular direction by increasing the annealing temperature. A possible reason for the change of magnetic anisotropy are the difference of chemical composition ( $\text{O}_2$  deficiency) of Bi:YIG and Bi:GdIG thin films by increase of annealing temperature. The other reason is that the strain from the GGG substrate is decreased as shown in Fig. 3, leading to perpendicular magnetic anisotropy<sup>[2-3]</sup>.



**Figure.1.** Faraday rotation spectra of Bi:YIG and Bi:GdIG films on GGG substrates



**Figure.2** magnetic field dependence of normalized Faraday rotation at the wavelength of 600 nm



**Figure.3** XRD pattern of Bi:YIG and Bi:GdIG on GGG substrate

## Reference

- 1) K. H. Chung, et al., Magn. Soc., Jpn., 32, (2008) 114-116
- 2) X.R.Zhao et al., Appl. Surface Science, 255, (2006). 2628-2633
- 3) K. Matsumoto et al., IEEE. Tran. Mag, 28, (1992) 2985-2987

# FeRh 系合金/BaTiO<sub>3</sub> ヘテロ構造における磁気相転移に与える 格子歪の影響

鈴木一平、伊藤満、谷山智康  
(東工大)

Strain effect on magnetic phase transition of FeRh alloy system/BaTiO<sub>3</sub> heterostructures

I. Suzuki, M. Itoh, T. Taniyama  
(Tokyo Tech.)

## はじめに

CsCl 型 FeRh 規則合金は、室温では反強磁性であるが 380 K 付近で強磁性へと磁気転移する特異な物質として知られ、エピタキシャル薄膜においては、格子歪によって磁気転移温度が変調されることが報告されている[1, 2]。本研究では、Ga を添加することで磁気転移温度を調整した FeRh 合金(Ga-FeRh)を典型的な強誘電体である BaTiO<sub>3</sub>(001) (BTO)基板上に成膜し、BaTiO<sub>3</sub> の構造相転移に伴う格子歪変化が FeRh の磁気特性に与える影響を調べた。

## 実験方法

試料は、MgO(001)及び BTO(001)単結晶基板上に MBE 法を用いて Fe, Rh 及び Ga を同時蒸着することで作製した。XRD を用いて構造評価を行い、磁化の温度依存性、磁場依存性及び磁気抵抗を VSM、PPMS を用いてそれぞれ測定した。

## 実験結果

XRD の結果より、超格子反射である(001)ピークが見られ、規則化した Ga-FeRh が MgO(001)及び BTO(001)基板上にエピタキシャル成長していることを確認した。次に、磁化の温度依存性を測定した結果を Fig.1 に示す。MgO 基板上に比べ BTO 基板上では Ga-FeRh と基板との大きな格子不整合に起因して転移が散漫となっているが、反強磁性－強磁性転移が観察された。冷却過程において 285 K 及び 190 K 付近に磁化の変化が見られ、特に 190 K 付近では磁化が大きく減少した。これらの温度は BTO の正方晶から斜方晶、斜方晶から菱面体晶への構造相転移温度にそれぞれ一致する。この相転移温度の近傍で磁化の磁場依存性を測定したところ、相転移の低温側で飽和磁化の減少が確認された。本結果は、BTO の斜方晶から菱面体晶への相転移に伴う格子歪変化によって Ga-FeRh において強磁性から反強磁性への磁気転移が誘起されたことを示唆している。この時、BTO (100)の c ドメイン上では(1-10)方向の圧縮応力が増大し(110)方向では応力が緩和する。一方 a ドメイン上では圧縮応力が増大していると考えられる。今回使用した BTO 基板は a ドメインの割合が多かったため、圧縮応力増大によって反強磁性状態が安定化したと考えられる。一方で、290 K 付近では磁化が増大したが、磁化の磁場依存性においては飽和磁化の値は変化していないことから、BTO の正方晶から斜方晶への相転移に伴う FeRh の磁気異方性の変化を反映したものと考えられる。

## 参考文献

- 1) S. Maat, *et al.*, Phys. Rev. B. 72, 214432 (2005).
- 2) C. Bordel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 117201 (2012).

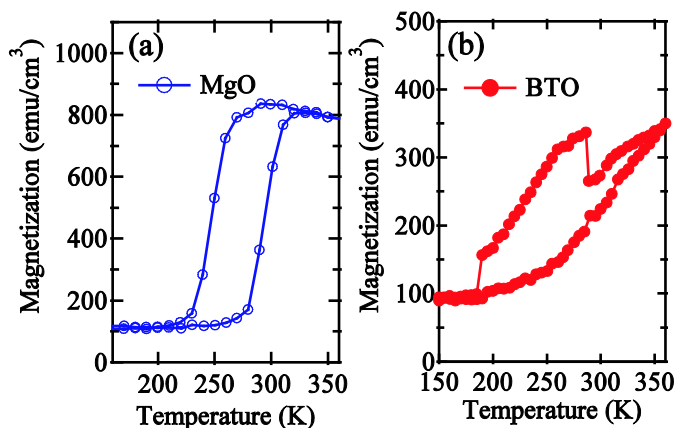


Fig.1 Temperature dependence of magnetization of (a)Ga-FeRh/MgO and (b)Ga-FeRh/BTO.

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr/Fe 多層膜における Fe 層の磁化過程

長浜太郎 川井智博 高橋望 柳瀬隆 島田敏宏

北海道大学大学院 工学研究院

Magnetization process of Fe layer in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr/Fe multilayers

Taro Nagahama, Tomohiro Kawai, Nozomi Takahashi, Takashi Yanase, Toshihiro Shimada

Graduate School of Engineering, Hokkaido University

多くの磁性薄膜は多層膜化により、磁気異方性や保磁力などの磁気特性が大きく影響される。また、その様な影響をうまく利用することにより、磁気特性を制御し、デバイスなどに活用している。磁性金属多層膜系で見られる層間交換相互作用はその典型的な例といえよう。一方で酸化物系材料でのそのような研究はまだあまり多くない。しかし、酸化物を用いたスピントロニクス素子への応用の可能性を広げるには、磁気特性の積極的な制御は欠かすことはできない。今回我々は、典型的な磁性酸化物である Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を含む Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr/Fe 多層膜を作製し、その磁気特性の評価を行った。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を含む多層膜の磁気特性については、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe の直接交換相互作用<sup>1</sup>および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO/Fe での層間交換相互作用に関する報告<sup>2</sup>があるが、非磁性金属を挟んだ構造での磁気特性の評価は報告がない。本研究では高品質なエピタキシャル多層膜を作製し、その磁気特性を詳細に調べた。

作製した試料の構造は MgO(100), (110)/NiO(5 nm)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(60 nm)/Cr(*t*<sub>Cr</sub>=0-10 nm)/Fe(5 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2 nm)である。試料の作成は反応性 MBE 法で行った。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 製膜時の酸素分圧は  $4 \times 10^{-4}$  Pa、製膜温度は 300°Cで行った。Cr は 130°Cで製膜、その後は室温で製膜した。エピタキシャル成長を RHEED により確認した。磁化過程は磁気カー効果を用いて室温で測定した。

図 1 に MgO(100)/NiO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多層膜の、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr, Fe それぞれの RHEED 像を示す。それぞれきれいなストリークが観測され、エピタキシャル成長をしていることが分かる。次に図 2 に MgO(110)/NiO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 多層膜の場合の磁気ヒステリシス曲線を示す。Cr 層の厚さは上から 0.2, 5.0, 9.5 nm である。金属層が比較的薄いため、最表面の Fe 層の磁化曲線と、下層の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 層の磁化曲線が共に観察されている。単層膜の磁化曲線などから、保磁力の小さい方が Fe 層の磁化反転で大きいほうが Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 層の磁化反転に対応している事がわかる。Cr 層が厚くなるほど Fe 層の保磁力が大きく増大することが分かった。

### 参考文献

- 1) H. Yanagihara *et al* 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 111303
- 2) H. Yanagihara *et al* *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011 **44** 064011

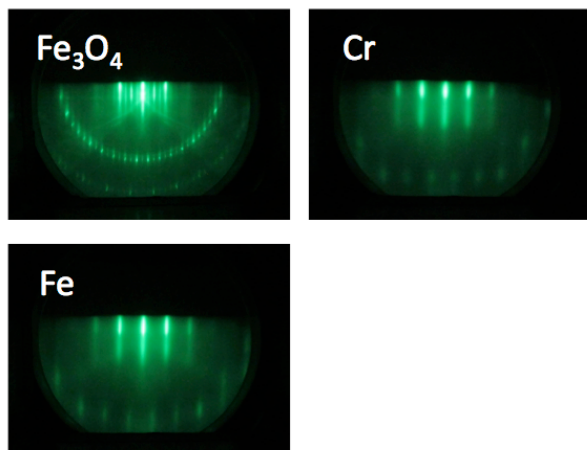


図 1 MgO(100)/NiO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の RHEED 像

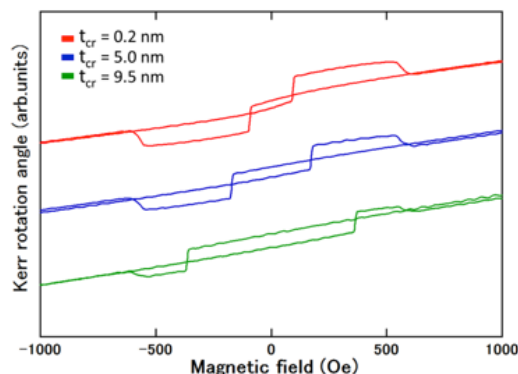


図 2 MgO(110)/NiO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の磁化過程

# 基板相転移に伴う強磁性 Pd(100)超薄膜の磁性の変化

櫻木俊輔、田尻寛男<sup>\*</sup>、佐藤徹哉  
(慶大理工、<sup>\*</sup>JASRI/SPRING-8)

Change in magnetism of ferromagnetic Pd(100) ultra thin film by phase transition of the substrate

S. Sakuragi, H. Tajiri<sup>\*</sup>, and T. Sato  
(Keio Univ., <sup>\*</sup>JASRI/SPRING-8)

## はじめに

Pd はバルクでは非磁性ながらも、ナノスケール下では強磁性を発現する。電子構造計算によれば、Pd(100)超薄膜は量子井戸状態に起因して強磁性を発現するようになり、加えてその磁性は巨大電場を印加することで強磁性-非磁性間でのスイッチングが可能であると予想されている<sup>1)</sup>。講演者らはこれまでに、SrTiO<sub>3</sub>(100)上にエピタキシー成長した Pd(100)超薄膜を作製し、その磁性について議論を行ってきた。結果、Pd(100)超薄膜が強磁性を発現し、その磁性が電子構造計算による予想と矛盾しない事実から、量子井戸状態に基づく新しい磁性発現機構の存在を実験的に明らかにしている<sup>2)</sup>。しかしながら、Pd/SrTiO<sub>3</sub> 界面に生じ得る歪みや電子状態の変化がこの新しい磁性発現機構にどのような効果を与えるかについては、まだ十分に議論が行われていない。そこで本研究では、SrTiO<sub>3</sub> が約 105 K 以下で構造相転移を生じることを利用し、相転移点前後で生じる Pd/SrTiO<sub>3</sub> 界面の状態変化に起因した Pd(100)超薄膜の磁性変化について調査を行った。

## 実験方法

Pd(100)超薄膜の作製は MBE を用いて行った。SrTiO<sub>3</sub>(100)基板上に 3 段階成長法<sup>3)</sup>を用いることで Pd をエピタキシー成長させ、それを超高真空チャンバーとフランジ接続された石英管に一度も大気に曝すことなく封入した。このようにして作製したサンプルについて、SQUID 磁力計を用いることで低温から室温までの磁化の温度依存性を測定した。

## 結果・考察

図 1 に、SQUID 磁力計から得られた強磁性 Pd(100)超薄膜の磁化の温度依存性を示す。強磁性 Pd(100)超薄膜のサンプルの他に、ブランクサンプルとして未蒸着の SrTiO<sub>3</sub> を準備し、測定を行った。図 1 から、強磁性 Pd(100)超薄膜の磁化の温度依存性曲線が、SrTiO<sub>3</sub> の相転移点である 105 K 付近でブランクサンプルとは異なる挙動を示していることがわかる。これは、SrTiO<sub>3</sub> の相転移が、Pd(100)超薄膜の磁性に影響していることを示す。SrTiO<sub>3</sub> は相転移点以下で、結晶の対称性が Cubic から Tetragonal に変化し、加えて c 軸方向の d 電子のエネルギーが、他の 2 つの軸のものとは比べて 25 meV 上昇することが知られている<sup>4)</sup>。今回の実験では、それら基板の状態の変化が Pd(100)の形成する量子井戸状態を変調し、磁性に変化を生じさせた可能性があると考えられる。講演では、磁性変化の原因について考察を深め、議論を行う予定である。

## 参考文献

- 1) S. Aihara *et al.*, J. Appl. Phys. **112** 073910 (2012).
- 2) S. Sakuragi *et al.*, (submitted).
- 3) T. Wagner, G. Richter and M. Rühle, J. Appl. Phys. **89**, 2606 (2001).
- 4) Y. J. Chang *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 235109 (2010).

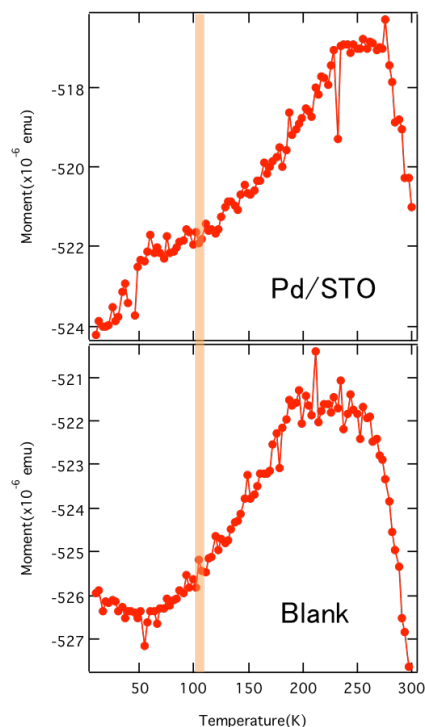


図 1 磁化の温度依存性

Rh 上に積層された bct-Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> 合金の垂直磁気異方性に関する理論的評価

兵頭一茂\*, 小田洋平\*\*, 佐久間昭正\*

(\* 東北大, \*\* 産総研)

Theoretical evaluation with respect to perpendicular magnetic anisotropy of bct-Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> stacked on Rh

K. Hyodo\*, Y. Kota\*\*, and A. Sakuma\*

(\*Tohoku Univ., \*\* AIST)

## 1 はじめに

bct-Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> 合金は c 軸長と a 軸長の比 (c/a) を 1.25 に近づけることで、巨大な結晶磁気異方性定数 ( $K_u \approx 100 \text{ Merg/cm}^3$ ) が得られることが理論的に予測されている<sup>1)</sup>. この系の実現のため、近年下地層との格子ミスマッチによって bcc-FeCo 合金の格子を歪ませる (c/a>1) 試みがなされている<sup>2),3)</sup>.

Lao らは fcc-Rh 層間に Fe, Co 層を交互積層させることで、 $c/a \approx 1.2$  の bct-Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> 合金を作製した<sup>3)</sup>. そして、測定された  $K_u$  から、現象論的に与えられた式

$$K_u \times t_{\text{FM}} = K_v \times t_{\text{FM}} + K_{\text{int}} \quad (1)$$

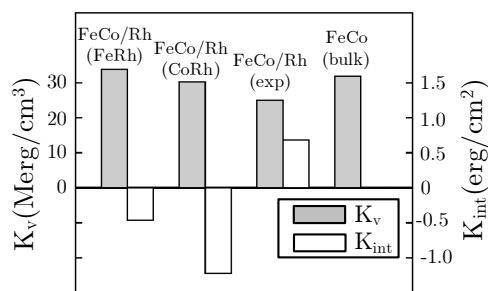
( $t_{\text{FM}}$ : FeCo 合金の膜厚) へのフィティングによって、それぞれバルク磁気異方性定数  $K_v = (2.50 \pm 0.34) \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ , 界面磁気異方性定数  $K_{\text{int}} = (0.68 \pm 0.34) \text{ erg/cm}^2$  と値を見積もっている. このように実験試料は薄膜であるのに対して、本材料に関して行われた既存の理論研究はバルクを想定したものであるため、新たに bct-FeCo 合金の薄膜化、並びに下地層が  $K_u$  に与える影響の理論的評価が必要である.

本研究では実験と同じ FeCo/Rh の  $K_v$ ,  $K_{\text{int}}$  を第一原理計算を用いて評価し、各磁気異方性の起源を解明することを目的として以下の計算を行った. 手法として局所スピン密度近似に基づいた強結合線形マフィンティン軌道法を用い、fcc-Rh 層に挟まれた bct-Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> 規則合金 (c/a=1.2) について、 $t_{\text{FM}}$  を変えて  $K_u$  を計算した. そして、実験と同様に式 (1) へのフィティングから  $K_v$  と  $K_{\text{int}}$  を求めた.

## 2 結果および考察

計算結果から式 (1) へのフィティングで得られた  $K_v$ ,  $K_{\text{int}}$  を fig.1 に示す. FeCo/Rh(FeRh), FeCo/Rh(CoRh) は、それぞれ Fe, Co 原子を Rh 界面に配置した場合の計算結果である. また FeCo/Rh(exp) は実験値のフィティング結果<sup>3)</sup> であり、FeCo(bulk) は bct-FeCo(c/a=1.2) バルクでの計算値である. まず  $K_v$  に関して、各理論値と実験値のよい一致が確かめられた. また、FeCo/Rh(FeRh), FeCo/Rh(CoRh) で  $K_v$  はバルクの計算値とほぼ一致し、式 (1) が界面原子に依らず  $K_v$  を評価できていることが分かった.

一方、 $K_{\text{int}}$  については、計算値は FeCo/Rh(FeRh), FeCo/Rh(CoRh) の両方で  $K_{\text{int}} < 0$  となり、 $K_{\text{int}} > 0$  であった実験値とは符号すら一致しない結果となった. これは実験で作製された薄膜の界面が、計算で想定した理想的な系とは大きく異なる可能性を示唆している. 講演では、 $K_{\text{int}}$  が実験と理論で大きく異なる理由について種々の観点から議論する予定である.



**Fig. 1** Comparison of results between calculation (FeCo/Rh(FeRh), FeCo/Rh(CoRh), FeCo(bulk)) and experiment (FeCo/Rh(exp)) with respect to bulk anisotropy  $K_v$  and interface anisotropy  $K_{\text{int}}$  of bct-Fe<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> stacked on Rh.

## References

- 1) T. Burkert *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 027203 (2004)
- 2) B. Wang *et al.*, *Jour. Appl. Phys.*, **115**, 133908 (2014)
- 3) B. Lao, J. W. Jung and M. Sahashi, *IEEE. Trans. Magn.*, (in press)