

## GdFeCo/TbFe 二層膜の垂直磁気異方性とダンピング定数の TbFe 層厚依存性

東出智寛, 代兵, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋\*  
(名古屋大学, \*名古屋産業科学研究所)

TbFe layer thickness dependences of perpendicular anisotropy and damping constant for amorphous GdFeCo/TbFe bilayer

T. Higashide, B. Dai, T. Kato, S. Iwata, S. Tsunashima\*  
(Nagoya Univ., \*Nagoya Industrial Science Research Institute)

## はじめに

Gbit 級 MRAM を実現するための技術として, スピン注入磁化反転が注目されている. このスピン注入磁化反転はセルサイズの微少化に伴い反転電流が減少するため大容量化に有効な手段である. これまでに我々は希土類-遷移金属である GdFeCo や GdFeCo/TbFe 二層膜をメモリー層とする垂直磁化型のスピン注入磁化反転素子を作成し, 磁化反転臨界電流密度  $J_c$  と磁気異方性  $K_{\text{eff}}$  について報告してきた<sup>1,2)</sup>. しかしながら  $J_c$  と密接な関係のある二層膜のダンピング定数は調べられていない. 本研究では GdFeCo/TbFe 二層膜のダンピング定数  $\alpha$  を超短パルスレーザーを用いた pump-probe 法により評価し, ダンピング定数  $\alpha$  と反転電流密度  $J_c$  との関係調べた.

## 実験方法

超高真空マグネトロンスパッタリング装置により, 熱酸化膜付き Si 基板上に substrate / Ta (5 nm) / CuAl (30 nm) / Ta (3 nm) / Tb<sub>16</sub>Fe<sub>84</sub> (x nm) / Gd<sub>21</sub>(FeCo)<sub>79</sub>(10-x nm) / Ta (2 nm) を成膜した. x = 0 ~ 5 nm の範囲で層厚を変化させた. さらに pump-probe 測定で S/N を向上させるため, この膜上に RF マグネトロンスパッタにより SiN (140 nm) を成膜した. 試料の磁化ダイナミクスは, 中心波長 1560 nm, パルス幅 1 ps, 繰り返し周波数 200 kHz のファイバーレーザーを用いた pump-probe 法により測定した. 測定時には膜面法線方向から 45 度傾けた方向に外部磁界を最大 7.8 kOe 印加した.

## 結果と考察

Fig. 1 は外部磁界 4.8 kOe を加えて, pump-probe 法により測定した GdFeCo(10-x nm) / TbFe(x nm) 二層膜 (x = 0, 1, 2) の歳差運動を示している (黒丸). 磁化の歳差運動を減衰振動関数  $e^{-t/\tau} \sin \omega t$  によりフィッティング (実線) し,  $\omega$  と  $\tau$  の外部磁界依存性を Chappert の式<sup>3)</sup>によりフィッティングすることでダンピング定数  $\alpha$  を求めた. GdFeCo 単層膜の  $\alpha$  は 0.049 であったが TbFe 層を 1 nm 挿入することで  $\alpha = 0.295$  に大幅に増加した. Fig. 2 は過去に報告した GdFeCo / TbFe 二層膜をメモリー層とするスピン注入素子の,  $J_c$  と  $K_{\text{eff}}$  の TbFe 層の膜厚依存性を示している<sup>2)</sup>.  $J_c$  は TbFe 層を 1 nm 挿入することで 2 倍程度になっているが, 今回求めたダンピング定数の増加は約 6 倍となったため, 二層膜の  $J_c$  は膜平均のダンピング定数では十分説明できないという結果を得た.

## 参考文献

- 1) B. Dai et al., IEEE Transactions Magnetics, **49**, issue7, pp.4359-4362(2013)
- 2) B. Dai et al., The 37th Annual Conference on MAGNETICS in Japan(2013)
- 3) C. Chappert et al., Phys. Rev. B, **34**, 3192 (1986).

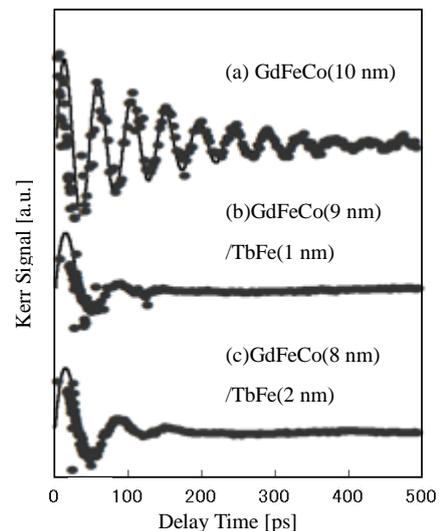


Fig1. TRMOKE waveforms of GdFeCo(10-x) /TbFe(x) multilayer with (a) x = 0 nm (b) x = 1 nm (c) x = 2 nm measured at  $H_{\text{ext}} = 4.8$  kOe.

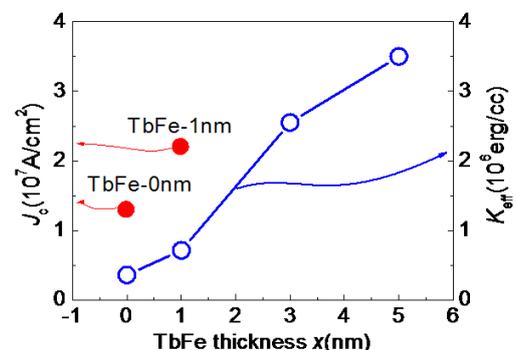


Fig2. Dependences of  $J_c$  and  $K_{\text{eff}}$  on The thickness of TbFe in the memory bilayer<sup>3)</sup>

## CoPt/Ru 垂直磁化膜の VNA-FMR

草薙勇作, 岡本 聡, 菊池伸明, 北上 修, 加藤剛志\*, 岩田 聡\*  
(東北大多元研, \*名古屋大)

VNA-FMR of perpendicular magnetic CoPt/Ru films

Y. Kusanagi, S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Kato\*, and S. Iwata\*  
(IMRAM, Tohoku Univ., \*Nagoya Univ.)

### はじめに

ナノ秒からサブナノ秒領域での磁化挙動は静磁場下でのそれとは大きく異なり、歳差運動に基づく動的挙動が顕著となる。近年、マイクロ波アシスト磁化反転やスピン注入磁化反転など、動的磁化挙動の制御が重要となっている。この動的磁化挙動における主要因子としてダンピング定数  $\alpha$  があるが、その起源や磁気異方性との関係など未だ不明な部分も多く、また実用が期待される材料においても未だ十分に調べられていないのが現状である。メモリ材料への応用が期待される材料の一つに Ru 下地上に成膜した hcp-CoPt 合金(以下 CoPt/Ru)があり、Pt 組成が 10~30 at.% の範囲で最大で  $2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$  程度<sup>1)</sup> の高い垂直磁気異方性を示す。本研究では CoPt/Ru 膜の強磁性共鳴を測定し、ダンピング定数と諸特性、膜構造などとの相関を調べることを目的とする。

### 実験方法

作製した試料の膜構成は、SiO<sub>2</sub> sub. / Ta(5 nm) / Pt(10 nm) / Ru(20 nm) / CoPt(20 nm) / Ta(2 nm) とした。成膜には DC マグネトロンスパッタを用いた。磁化曲線を Kerr 効果を用いて測定し、異常 Hall 効果測定と GST 法<sup>2)</sup>により実効的異方性境界  $H_k^{\text{eff}}$  を求めた。また石英基板上に成膜した CoPt 膜をフォトリソグラフィと Ar イオンエッチングを用いパターン(1500 × 8 μm)を形成し、絶縁層として SiO<sub>2</sub> を成膜し、その上にリフトオフ法を用いて Cu コプレーナ線路(信号線路幅 10 μm, 膜厚 100 nm)を作製した。強磁性共鳴(FMR)の測定では外部磁場  $H_{\text{dc}}$  を試料面に対し垂直に印加し、ベクトルネットワークアナライザ(VNA)を用いて透過特性  $S_{21}$  を測定し、位相成分を取り除くためノルムをとった。ローレンツ関数でフィッティングするためにノルムの 2 乗  $|S_{21}|^2$  を求め、共鳴の起きていない基準スペクトルとの差分  $\Delta|S_{21}|^2$  からダンピング定数を評価した。

### 実験結果

得られた共鳴スペクトルを Fig.1 に示す。ピーク強度は小さいものの外部磁場  $H_{\text{dc}}$  を大きくするにつれ共鳴周波数は高周波側にシフトしている。またこの共鳴ピークをローレンツ関数でフィッティングし共鳴周波数  $f_r$  を求め、 $H_{\text{dc}}$  に対しプロットした結果を Fig.2 に示す。これより求めた  $H_k^{\text{eff}}$  の値は GST 法により求めた  $H_k^{\text{eff}}$  の値とほぼ同じだった。また共鳴ピークの半値幅より求めた  $\alpha$  の値は 0.2 程度となり、extrinsic な成分が含まれているものの Co/Pt 多層膜の場合(0.02~0.1)に比べはるかに大きな値となった。この原因としては合金化による影響、下地による影響が考えられる。今後はダンピング定数の CoPt 膜厚、Ru、Pt 膜厚依存性および Pt 組成依存性を調べ磁気異方性との関係を議論する予定である。

### 参考文献

- 1) T. Shimatsu *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **43**, 2995 (2007)
- 2) S. Okamoto *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **90**, 4085 (2001)

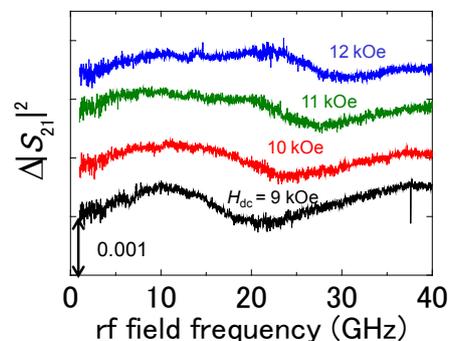


Fig. 1 FMR spectra for CoPt / Ru film.

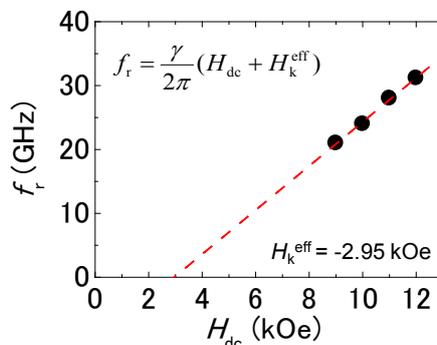


Fig. 2  $f_r$  vs  $H_{\text{dc}}$ . Dashed line is fitting result.

## MBE 成長した Ag 添加 CoPt, CoPd 膜の構造と磁気特性

永田 太洋, 徳岡 良浩, 瀬戸 陽介, 加藤 剛志, 岩田 聡  
(名古屋大学)

Structure and magnetic properties of MBE grown CoPt-Ag and CoPd-Ag films

T. Nagata, Y. Tokuoka, Y. Seto, T. Kato, S. Iwata  
(Nagoya University)

### はじめに

$L1_0$ -FePt 膜の規則化温度の低減及び微粒子化には, Fe と非固溶な Ag 添加が有効であることが報告されている. 一方,  $L1_0$ -FePd への Ag 添加は規則化温度低減には有効であるが, 微粒子化には有効ではないことが報告されている<sup>1)2)</sup>. そこで, 本研究では  $L1_0$  型合金への Ag 添加効果を系統的に調査するため, 同じ  $L1_0$  構造を持つ CoPt 薄膜への Ag 添加を試みた. また, バルクでの規則相の存在しない CoPd についても, 薄膜の研究報告が少ないため,  $Co_{50}Pd_{50}$  薄膜を作成し, Ag 添加による構造と磁気特性の変化を調べた.

### 実験方法

CoPt-Ag (20nm)及び CoPd-Ag (20nm)は, MBE 法による三元同時蒸着によって作製した. 蒸着中の真空度は  $5 \times 10^{-9}$  Torr 以下であり, Co, Pt, Pd, Ag の蒸着速度はそれぞれ水晶膜厚モニターにより制御した. 基板には MgO (001)を用い, 基板温度  $300^\circ\text{C}$ において成膜した. CoPt-Ag 膜は MgO 基板上に直接成膜したが, CoPd-Ag 膜は CoPd と MgO の格子定数差を緩和させるため, バッファ層 Pd(10nm)を挿入した. 結晶構造は成膜中の RHEED 観察及び成長後の XRD, 表面構造は AFM, 磁気特性は AGM 及びトルク磁力計, 磁気光学 Kerr 効果は偏光面変調法でそれぞれ測定した.

### 実験結果と考察

Fig. 1 は  $300^\circ\text{C}$ で成長した  $(CoPt)_{100-x}Ag_x$  膜の X 線回折プロファイルと  $M-H$  ループを示している. X 線プロファイルより CoPt 膜が 001 配向していることが分かる. また, 規則相からの 001 回折線が明瞭に観察されてる. 更に, Ag の添加により, CoPt001 ピーク強度が増大しており, 規則化が促進されていることが分かる. なお, Ag 添加による CoPt のピーク位置はほとんど変化していない.  $M-H$  ループにおいては, Ag5%添加膜で膜法線方向の保磁力が最も大きくなった. これは, 規則化の促進と共に, 結晶粒が微粒子化したことが影響していると考えられる.

Fig. 2 は  $300^\circ\text{C}$ で成長した  $(CoPd)_{100-x}Ag_x$  膜の X 線回折プロファイルを示している. CoPd 膜は 001 配向となっているが  $L1_0$  規則相に対応する 001 ピークは観測されなかった. また, CoPt とは異なり Ag を添加することで CoPd 002 のピークが高角側にシフトしている.

以上から, CoPt-Ag では Ag は CoPt に固溶せず分離しているが, CoPd-Ag では Ag と合金化していると考えられる. 先行研究の FePt と FePd に対する Ag の添加効果と比較すると, FePt-Ag と CoPt-Ag で類似性が見られ, また, FePd-Ag と CoPd-Ag に類似性が見られることが分かった<sup>2)</sup>.

### 参考文献

- 徳岡ら, 第 37 回日本磁気学会学術講演概要集, p198, (2013).
- Y. Tokuoka, et. al, J.Appl. Phys., 115(2014) 17B716.

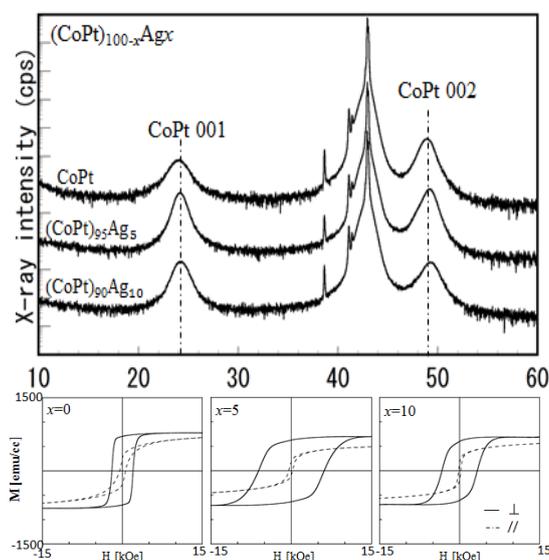


Fig. 1 XRD profiles and  $M-H$  loops of  $(CoPt)_{100-x}Ag_x$  grown at  $300^\circ\text{C}$

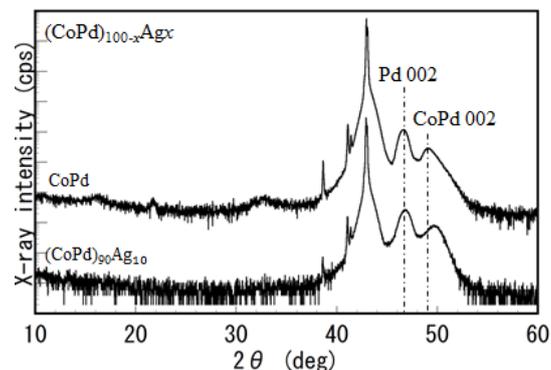


Fig. 2 XRD profiles  $(CoPd)_{100-x}Ag_x$  films grown at  $300^\circ\text{C}$

# 垂直磁気異方性を示す $(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4(001)$ エピタキシャル薄膜における磁気特性の基板温度依存性

内海優史, 新関智彦, 井上順一郎, 柳原英人, 喜多英治  
(筑波大学)

Growth Temperature Dependence of Magnetic Properties on  $(\text{Co,Fe})_3\text{O}_4(001)$  Epitaxial Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy

Y. Utsumi, T. Niizeki, J. Inoue, H. Yanagihara, and Eiji Kita  
(Univ. of Tsukuba)

## はじめに

スピネル構造を持つコバルトフェライト  $(\text{Co, Fe})_2\text{O}_4$  は, B 位置に配位した  $\text{Co}^{2+}$  イオンの軌道角運動量が結晶場中でも消失しないため, 大きな結晶磁気異方性を示すことが知られている<sup>1)</sup>. また薄膜は, 基板との格子不整合の結果, 磁気弾性効果を通じて強い垂直磁気異方性を示す. 我々は,  $\text{CoFe}$  合金ターゲットを用いた反応性スパッタリング法により,  $\text{MgO}$  基板上に大きな垂直磁気異方性を示す  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  薄膜を作製することに成功している<sup>2,3)</sup>. その作製条件に強く依存して垂直磁気異方性定数 ( $K_u$ ) や, 飽和磁化 ( $M_s$ ) が著しく変化するなどの報告がある. さらに成膜時の温度 ( $T_S$ ) に依存して角型比が大きくなることを確認した. そこで,  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4(001)$  薄膜の成膜条件と磁気特性, 特に角型比について焦点を当てて調べることにした.

## 実験方法

$\text{MgO}(001)$  劈開面を基板としてターゲットには  $\text{CoFe}$  合金を用いて  $\text{O}_2$  反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により試料を作製した.  $\text{Ar}+\text{O}_2$  雰囲気中で成膜を行い, 成膜時の  $\text{O}_2$  流量を最大 10 sccm まで変化させた. 基板温度  $T_S$  は 200 °C から 600 °C まで変えて最適な条件を探った. 試料評価は, RHEED 観察, X 線小角反射率法による膜厚測定, XRD を行った. 室温において  $\pm 70$  kOe の範囲で磁化測定, Quantum design 社 PPMS を用いて磁気トルク測定を行った. また, SIMS による測定を行い膜厚方向への  $\text{Mg}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  の拡散の様子を確認した. さらに TEM 測定を行うことで, 成膜温度 ( $T_S$ ) と逆位相領域 (APD), 逆位相境界 (APB) の関係について調べた.

## 実験結果

図 1 に成膜温度の異なる  $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4/\text{MgO}(001)$  薄膜の飽和磁化, 角型比を示す. 飽和磁化は  $T_S \sim 300^\circ\text{C}$  程度でバルク並みの値となるが, 角型比は  $600^\circ\text{C}$  程度で成膜しないと 0.9 を超える値とならない.  $T_S = 300^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  で成膜した試料の SIMS 測定の結果では,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  の分布には大きな差が見られなかった. また  $T_S = 600^\circ\text{C}$  の試料において基板の成分である  $\text{Mg}$  が 30-40 nm 程度薄膜側に拡散している様子が確認された. また  $T_S = 300^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  で成膜した試料の APD に関する TEM 測定の結果では, 両者に関して領域の大きさや境界幅に関する差は見られなかった.

講演では, 基板温度が磁化過程に及ぼす影響についてより詳細に検討して報告したい.

## 謝辞

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.

## 参考文献

- 1) J. C. Slonczewskii, Phys. Rev. 110 (1958) 1341
- 2) T. Niizeki et al. Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 162407
- 3) 内海他, 第 37 回日本磁気学会学術講演会 3aC-1

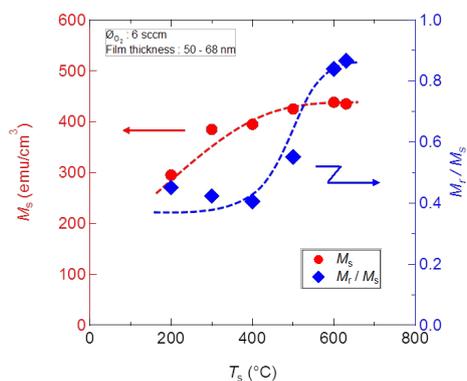


図 1  $M_s$  及び角型比の基板温度依存性

## スパッタリング法で作製した $\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$ 膜の磁気特性

森下純平, Ritesh Patel, 鈴木和也, 新関智彦, 柳原英人, 喜多英治  
(筑波大学)

Magnetic Properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$  epitaxial films grown by reactive magnetron sputtering

J. Morishita, Ritesh Patel, K.Z. Suzuki, T. Niizeki, H. Yanagihara, and E. Kita  
(Univ. of Tsukuba)

### はじめに

鉄と様々な遷移金属によって構成される酸化物であるスピネルフェライトは、高いキュリー温度を持ち構成元素によって絶縁体からハーフメタルまで、軟磁性から硬質磁性まで多様な物性を示すことから、スピントロニクス材料として大きな可能性を秘めた物質群である。スピネルフェライトの薄膜化についてはこれまでに多くの先行研究があるものの、得られる膜の品質や物性は、一般的にスピネルフェライトの種類（構成元素）、成膜方法、条件等に大きく依存することから、スピントロニクスデバイスの要素材料として利用するのは容易ではない。なかでも  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  は、高い絶縁性を有することから、これまでにスピニフィルタの障壁材料として利用する試みがなされているが、期待されるほど大きな MR は得られていない<sup>1)</sup>。このことは、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の持つ潜在的な特性を引き出すためには、その膜成長の機構と構造について詳細に検討する必要があることを示唆している。そこで本研究では  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  に着目し、スピントロニクスデバイスへの応用を念頭にその成膜方法・条件について調べることにした。

### 実験

単結晶  $\text{MgO}(001)$  及び  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$  の 2 種類の基板上に、反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(30 \text{ nm})$  を作製した。ターゲットには Fe Ni 合金を用いて  $\text{Ar}+\text{O}_2$  雰囲気中で成膜した。また、このときの成膜温度は  $300^\circ\text{C}$  とした。成膜時の  $\text{O}_2$  導入量をパラメータとして試料を作製しその構造、物性を評価した。反射高速電子線回折法(RHEED)により薄膜のエピタキシャル成長を確認し、蛍光 X 線分析法(XRF)により Ni と Fe の組成を評価した。磁化測定には、振動式磁力計(VSM) を用いた。

### 結果及び考察

$\text{MgO}(001)$  及び  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$  の 2 種類の基板上に成膜した  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$  薄膜は、どの条件においてもエピタキシャルに成長していることを確認した。しかし磁化過程は強く基板種に依存し  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$  (格子不整合: 3.2%) 上ではバルク並みの飽和磁化を持つ面内磁化膜であったのに対し、 $\text{MgO}(001)$  (格子不整合: -0.3%) 上に成長させた  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$  薄膜では、磁化がほとんど消失していた。図 1 に酸素導入量に対してそれぞれの基板上に成膜した  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$  薄膜の飽和磁化を示す。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$  基板上に成長した  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(001)$  薄膜は、 $\text{O}_2$  導入量が 10 sccm 付近でバルク並みの飽和磁化を示し、電気抵抗は  $10^5 \Omega \text{ cm}$  以上であった。講演では、基板種の違いがどのように膜成長に影響を及ぼし、磁気特性の違いに現れるのか考察する。

### 謝辞

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。

### 参考文献

- 1) U. Lüders et al. APL, 88, 082505 (2006)

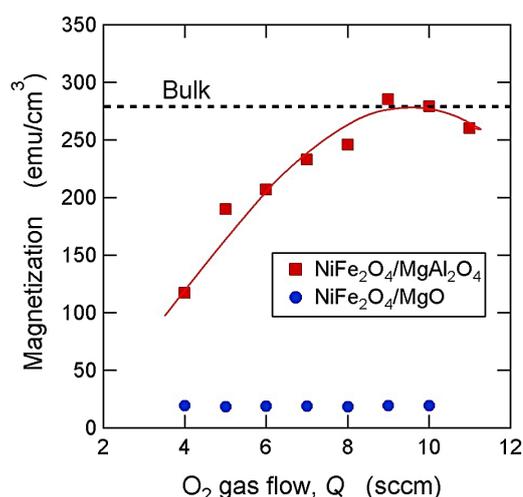


図 1 飽和磁化の酸素流量依存性

## 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<sup>1)</sup>。最近、我々は反応性マグネトロ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  $10 \text{ Merg/cm}^3$  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  $\text{Co}^{2+}$  の電子状態がその鍵を握ることが知られているが<sup>3)</sup>、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 マグネトロ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、 $\text{O}_2$  流量は 6.0 sccm、基板温度は  $300^\circ\text{C}$  とした。また、参照試料として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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

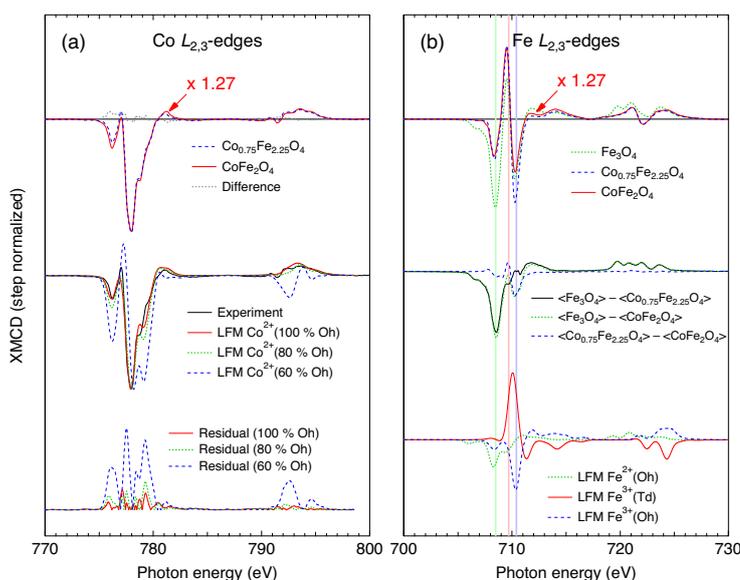
Fig. 1(a) に  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  薄膜 ( $x = 0.75, 1.0$ ) の Co 2p XMCD スペクトルを示す。 $x = 1.0$  は 5 T でも磁化が未飽和だったため、スペクトルにそれを補償するための係数 1.27 を乗じた。その結果、両スペクトルの形状はほぼ一致した。そこで、 $x = 0.75$  に絞って、様々なサイト分布を仮定した LFM スペクトルとの比較を行った結果、 $\text{Co}^{2+}$  (100 % Oh) において実験結果との残差が最小となった。このことから、 $x = 0.75, 1.0$  ともに Co カチオンは  $\text{Co}^{2+}$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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、 $\text{Fe}^{3+}$  (Td) と  $\text{Fe}^{3+}$  (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、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と CFO の差は予想通り  $\text{Fe}^{2+}$  (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<sup>4)</sup> が得た結果  $\text{Fe}^{2+}$  (Oh) とは対照的に  $\text{Fe}^{3+}$  (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、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Co}^{2+}$  の LFM スペクトル. (b)  $x = 0.75, 1.0$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の Fe 2p XMCD スペクトルと  $\text{Fe}^{2+}$  (Oh),  $\text{Fe}^{3+}$  (Td),  $\text{Fe}^{3+}$  (Oh) LFM スペクトル.