

MgAl₂O₄(001)基板上にエピタキシャル成長した NiFe₂O₄ 薄膜のカチオン分布

松本光玄, 久松裕季, 井上順一郎, Sonia Sharmin, 喜多英治, 柳原英人
(筑波大物工)

Cation distribution in NiFe₂O₄ epitaxial thin films grown on MgAl₂O₄(001)
M. Matsumoto, Y. Hisamatsu, J. Inoue, S. Sharmin, E. Kita, and H. Yanagihara
(Institute of Applied Physics, University of Tsukuba)

はじめに

正方歪を導入した CoFe₂O₄ 薄膜に現れる一軸磁気異方性は, Co²⁺イオンの t_{2g} 軌道を考慮した 1 イオンモデルにより理解することが出来る. 基板との格子不整合に伴い正方歪が導入された後も t_{2g} 軌道の縮退が残るために軌道角運動量が活性となって, その結果スピン軌道相互作用を通じて磁気異方性が現れる. [1] カチオンの電子状態がもたらす磁気異方性への影響を明らかにするために, 電子数が一つ多い Ni²⁺を有する NiFe₂O₄(NFO) について調べたところ, 大きな負の一軸磁気異方性やバルクよりも大きな飽和磁化を示すという特異な現象が生じることを報告した. [2] そこで今回, これらの現象を理解するために, MgAl₂O₄(MAO)(001) 基板上にエピタキシャル成長した NFO 薄膜のカチオンの電子状態および, 逆サイト欠陥 (ASD) の有無について調べた.

実験方法

基板には, 1200℃で 6 時間の熱処理を行なうことで, 表面にステップ-テラス構造を持たせた単結晶 MAO(001)を用いた. 試料作製プロセスとしては, ターゲットに NiFe 合金(1:2 atm 比)を, 反応性ガスとして O₂を用いた反応性スパッタリングを用いて成膜を行った. 膜厚の異なる試料を作製し, X 線回折法を用いた結晶構造評価, 磁化測定, 磁気トルク測定による磁気特性評価を行った. さらに KEK 放射光科学研究施設 PF の BL-4C において X 線異常分散法を用いた X 線回折評価を行うことで, カチオン分布の評価を行なった.

実験結果

Fig. 1 に $t = 4$ nm における試料の X 線異常分散法における結果を示す. NFO (202) 面並びに NFO (2-22) 面における回折強度は, Fe の K 吸収端近傍で強度信号の低下が見られた. (202) 面は, A サイト原子と酸素, 一方 (2-22) 面は B サイト原子と酸素がそれぞれ結晶構造因子に寄与することから, 結果として A サイト, B サイトに共に Fe イオンが含まれていることが分かる. 続いて, NFO(2-22) 面における回折強度は, Ni の K 吸収端近傍において, 大きく変化していることから, B サイトには Ni イオンが含まれていることが分かる. 一方で, NFO(202) 面の回折強度でも, 僅かな変化が見られた. そこで Ni による吸収の影響を評価するために, 下地基板である MAO(202) 付近において回折線のエネルギー依存性を測定したところ, NFO(202) 面のスペクトルと同様に Ni の K 吸収端付近で, 僅かに強度信号の低減が確認された. このことから, この強度の減衰は, 回折時の異常分散に伴うものではなく, 吸収によるものであると理解できる. したがって A サイトには殆ど Ni イオンが含まれておらず, ASD は生じていないと考えられる.

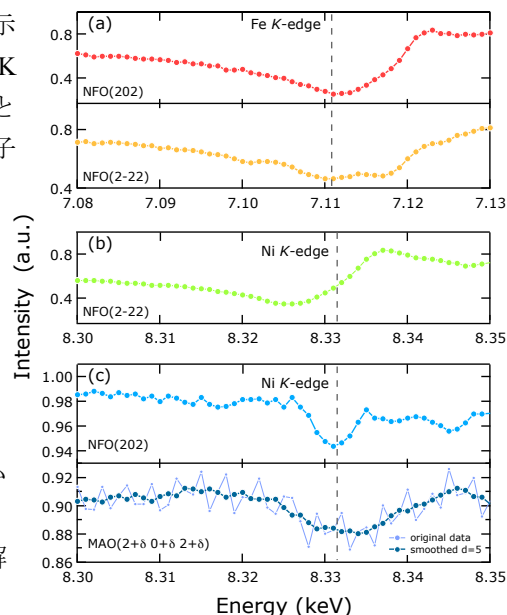


Fig. 1 $t = 4$ nm における X 線異常分散スペクトル

参考文献

[1] J. Inoue et al., Mater. Res. Express 1, 046106 (2014) [2] M. Matsumoto et al, 第 39 回日本磁気学会講演

Mo_xFe_{3-x}O₄(001)薄膜の作製と磁気特性

久松裕季, Sonia Sharmin, 柳原英人
(筑波大)

Growth and magnetic properties of Mo_xFe_{3-x}O₄(001) thin films

Y. Hisamatsu, S. Sharmin, H. Yanagihara
(Univ. of Tsukuba)

目的

MoFe₂O₄は高い電気伝導性を示すことからスピントロニクスへの応用が期待される物質である¹⁾。しかし、その飽和磁化 M_s は A-site と B-site の磁気モーメントから求めた概算値よりも非常に小さい値を示すことが報告されている²⁾。これは Mo イオンのスピン状態やスピン配列の分散、組成比のズレ等が関係していると言われているが詳細はわかっていない。本研究ではこの磁化の減少は磁気弾性効果によって復活した軌道角運動量がスピンと打ち消し合うために生じていると考え、歪みを導入した Mo_xFe_{3-x}O₄ (MFO)の単結晶薄膜を作製することでこれを明らかにすることを試みた。

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 MgO(001)基板上に MFO を作製した。基板温度は 300°C とし、Fe、及び Mo の純金属ターゲットを使用して Ar + O₂ 雰囲気中で成膜を行った。このとき、Fe ターゲットの投入電力 P_{Fe} を 100 W に固定し、Mo ターゲットの投入電力 P_{Mo} を変化させることで組成比の制御を試みた。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) を用いた歪み評価および振動試料型磁束計 (VSM) を用いた室温および 100 K での磁化曲線の測定を行った。

実験結果

Fig. 1 に(a) MgO(001)および(b) $P_{Mo}=30$ W で作製した Mo_xFe_{3-x}O₄/MgO(001)の RHEED 像を示す。成膜後の RHEED 像は P_{Mo} の値によらず(b)に示すような明瞭なストリークパターンを示した。さらに、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。また、新たに MgO の 2 倍の格子定数に対応するストリークが現れており、これからスピネル型結晶構造の形成が示唆される。

Fig. 2 に M_s と P_{Mo} の関係を示す。Mo の含有量は P_{Mo} に依存すると考えられることから、組成が Fe₃O₄ から MoFe₂O₄ へと近づくに連れて M_s が小さくなっていると言える。 M_s の値は室温と 100 K でほとんど変化していないため、ネール温度は室温よりも十分に高いと考えられる。

講演当日は上記に加え、格子歪みの評価とより詳細な組成比の評価に基づき、MFO の磁気特性について議論する。

参考文献

- 1) M. P. Gupta *et al.*, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2401–2409 (1979).
- 2) M. Abe *et al.*, J. Phys. Soc. Japan **31**, 940–940 (1971).

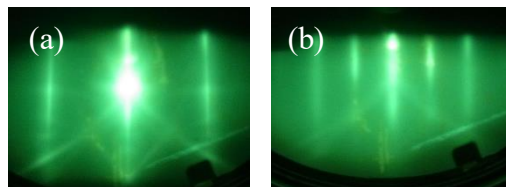


Fig. 1 RHEED images of (a) MgO(001), and (b) Mo_xFe_{3-x}O₄/MgO(001) ($P_{Mo}=30$ W).

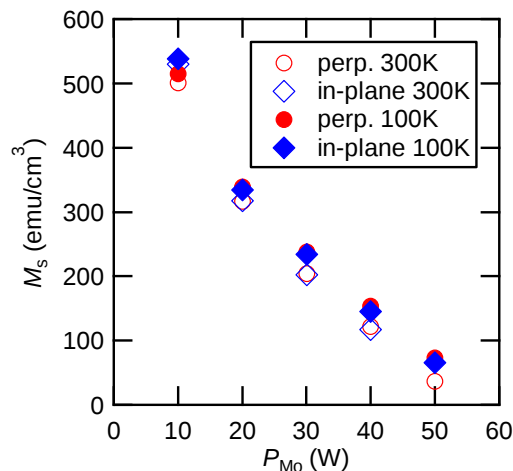


Fig. 2 RF-power of Mo target dependence of saturation magnetization of Mo_xFe_{3-x}O₄.

緩衝層膜によるコバルトフェライト薄膜の歪制御

小野田 浩成, 久松 裕季, 井上 順一郎, Sonia Sharmin, 喜多 英治, 柳原 英人
(筑波大学)

Control of epitaxial strain in cobalt-ferrite thin films by various buffer layers

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

(Univ. of Tsukuba)

はじめに

MgO(001)上に成膜したコバルトフェライト ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$: CFO) 膜はバルクとは異なる一軸性の磁気異方性を示し, その大きさは 14.7 Merg/cm^3 にも達する¹⁾. CFO/MgO 薄膜における垂直磁気異方性は, 基板との格子不整合 (+0.47%) による磁気弾性効果によって生じると理解されている²⁾. その発現機構の理解を深めるため, 現象論の範囲を超えて微視的な(電子論的な)観点から理解を進めているところである³⁾. 電子論的な解釈に定量性を与えるためにも, 広い範囲で格子歪を変化させその結果誘起される磁気異方性を評価することが不可欠である. そこで本研究では, MgO と比して格子定数の大きい NbN および $\text{Mg}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{O}$ (MCO)を緩衝層として導入し, その上に成膜した CFO 薄膜の特性を調べ, 歪をパラメータとして磁気異方性の変化を実験的に調べることを試みた.

方法

MgO 単結晶基板上に反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により NbN 薄膜と MCO 薄膜を作製した. 成膜温度は 600°C とし, それぞれ Nb 純金属ターゲットと $\text{MgO-CaO}(7:3)$ 焼結体ターゲットを使用して成膜を行った. CFO 薄膜は CoFe 合金ターゲットを使用して反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により作製した. 成膜温度は 500°C とし, $\text{Ar} + \text{O}_2$ 雰囲気中で成膜を行った. 作製した試料は, 反射高速電子線回折法 (RHEED) による表面構造の観察, X 線回折法 (XRD) による格子定数と結晶構造の評価, および磁気特性の評価を行った.

実験結果

Fig.1 に(a)NbN(001)と(b) MCO(001) の RHEED 像を示す. NbN では, (a)のように明瞭なストリークパターンが現れていることから平坦性の良い膜が得られたと言える. MCO においても, (b)のようにストリークパターンであることから平坦性の良い膜であることが言える. しかし, MCO のストリークの線幅は広く, 結晶面は配向しているものの格子歪も大きいものと考えられる. これは, MgO と MCO の格子不整合が大きく, 格子緩和が起こる過程で格子面間隔が連続的に変化していることが原因だと考えられる. 格子不整合の緩和が起こると, それ以降は格子に歪みが生じなくなるため, 緩衝層の膜厚を厚くすることで RHEED 像は改善されると考えられる. Fig.2 に(a)NbN と(b)MCO 上に成膜した CFO(001)の RHEED 像を示す. NbN 上に成膜した CFO 薄膜は, (a)のようにハローパターンとなっていることから, 試料表面はアモルファス状で, 原子配列が揃っていないことが分かる. MCO 上に成膜した CFO 薄膜は, (b)のように MCO の 2 倍の格子定数に対応するストリークが現れており, これはスピネル型結晶構造を示唆しており, CFO 薄膜のエピタキシャル成長に成功したと言える. しかし, MCO 上に成膜した CFO 薄膜の in-plane 測定を行った結果から, CFO 薄膜の面内の格子定数がバルクの値より小さく面内圧縮歪みが導入されていることが示唆され, 磁化曲線の結果から, 面内磁化膜であることが分かった. 組成の異なる MCO 薄膜を作製して結晶構造の評価を行うなど MCO 薄膜についてさらなる解析が必要である.

参考文献

- 1) T. Niizeki *et al.*, J. Appl. Phys. 103, 162407 (2013).
- 2) J. Inoue *et al.*, IEEE Trans. Mag. 49, 3269 (2013).
- 3) J. Inoue *et al.*, Mater. Res. Express 1, 046106 (2014).

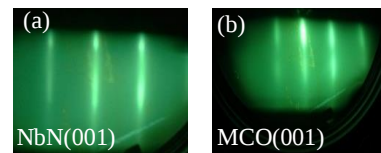


Fig. 1 RHEED images of various buffer layer (a) NbN (001)/MgO (b) MCO (001)/MgO

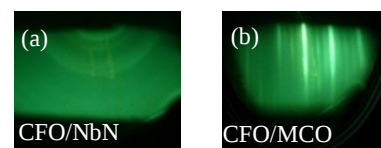


Fig. 2 RHEED images of Co ferrite (001) grown on (a) NbN (001), (b) MCO (001)

反応性スパッタリング法による

$\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (001)成膜時の RHEED 振動の観察

小島泰介 田結荘健 Sonia Sharmin 柳原英人
(筑波大学 物理工学域)

Observation of RHEED oscillation of $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (001) thin films deposited by reactive sputtering technique
T. Ojima, T. Tainosho, S. Sharmin and H. Yanagihara
(Inst. of Appl. Phys., Univ. of Tsukuba)

はじめに

磁気材料の薄膜に広く用いられている物理蒸着法 (PVD) として、分子線エピタキシー(MBE)法やパルスレーザーデポジション(PLD)法、スパッタリング法などが挙げられる。薄膜材料、基板、成膜条件が整うことで、MBE 法や PLD 法では、膜が一原子層ずつ成長する層状成長をすることが知られており、これに対応して反射高速電子線回折(RHEED)の鏡面反射成分の強度変化が観察される。一般にスパッタリング法では、膜の形成初期段階は島状であり、この島が大きくなることで膜厚が増加するため、薄膜の平坦性は低く層状成長は難しいと考えられてきた[1]。我々の研究グループでは、反応性スパッタリング法により平坦性の高く、バルクの磁気特性に近い Fe_3O_4 (マグネタイト)や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (マグヘマイト)の成膜に成功している[2]。そこで、成膜中の反射高速電子線回折(RHEED)の強度変化を測定することで、反応性スパッタリング法における薄膜成長の過程を調べた。

実験方法

反応性スパッタリング法により MgO (001)基板上に酸素流量を変えることで Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をそれぞれ成膜した。基板温度は 300°C 、ターゲットには Fe を用いて $\text{Ar}+\text{O}_2$ 雰囲気中で成膜を行った。成膜中、膜の $\langle 100 \rangle$ 方向から電子線を入射しながら、RHEED の強度変化を測定した。また、作成した試料に対して、X 線反射率測定法(XRR)により膜厚を測定した。

実験結果

Fig. 1 に(a) MgO (001)、(b) Fe_3O_4 (001)の RHEED 像を示す。明瞭なストリークと菊池線が表れていることから、平坦性の高いエピタキシャル膜であることが示唆される。Fig. 2 に Fe_3O_4 成膜中の RHEED 強度の推移を示す。真空蒸着法による原子レベルでの層状成長に特徴的な強度振動が本実験でも観測された。周期は 7.6 秒で、これが Fe_3O_4 の一分子層($\approx 2.10 \text{ \AA}$)の積層に相当すると仮定すると、成膜レートは $0.276 \text{ \AA/s}$ となり、XRR 測定より求めた成膜レート $0.282 \text{ \AA/s}$ とよく一致する。また、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の成膜中、周期 43.9 秒の RHEED 振動が観測された。これより求められた成膜レートは $0.0476 \text{ \AA/s}$ であり、XRR 測定より求めた $0.0486 \text{ \AA/s}$ とよく一致する。以上の結果より、反応性スパッタリング法による $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (001)膜の成長過程は、層状成長であることが確認された。講演当日は上記に加え、より詳細な振動の傾向について議論する。

参考文献

- [1]金原稔：スパッタリング現象(1984) 東京大学出版
- [2] H. Yanagihara et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 129501

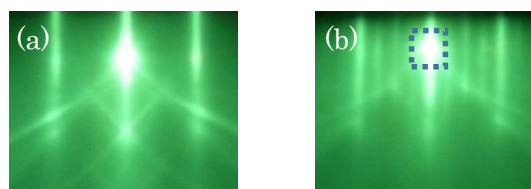


Fig. 1 RHEED images of (a) MgO (001) and (b) Fe_3O_4 (001)

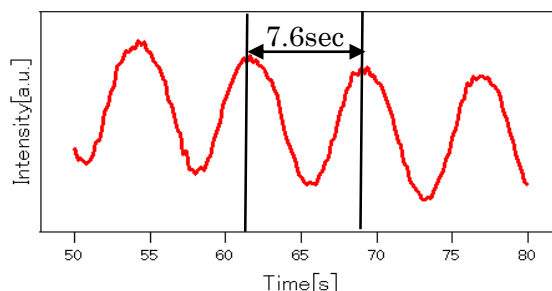


Fig. 2 Time dependent RHEED intensity corresponding to the square area of Fig. 1 (b) .

Topotactic phase transformation of spinel Fe_3O_4 to FeO with rock salt structure via ion irradiation

Yang Liu¹, Yuki Hisamatsu¹, Sonia Sharmin¹, Daiki Oshima², Takeshi Kato², Satoshi Iwata², Eiji Kita¹ and Hideto Yanagihara¹.

(1. Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, 2. Nagoya University)

Introduction

An interesting topic of recent study is how spinel materials, such as MgAl_2O_4 , MgGa_2O_4 and MgIn_2O_4 ¹, are affected by ion implantation, a technique which can change a material's fundamental properties. However, hardly any investigation has been carried out on irradiated spinel ferrite materials. In a previous study, we investigated the effect of Kr ion implantation on the epitaxial growth CoFe_2O_4 thin films, and found that the magnetization decreased due to ion irradiation causing a structural transformation from spinel to rock salt type. However, the mechanism of topotactic reaction in epitaxial films was not well explained. In this study, we focus on prototype spinel Fe_3O_4 thin films and investigate the structural transformation from spinel to rock salt via Kr ion implantation.

Experiment

Fe_3O_4 thin films were fabricated on MgO (001) single crystal substrates by reactive RF sputtering. The substrate temperature was kept at 300°C . Kr ions were accelerated in a conventional ion implantation system in Nanotechnology Platform. The acceleration was set at 30 keV and the ion dosage was controlled at 5×10^{15} ions/ cm^2 . An annular 25% ^{57}Fe enriched tablet placed on a natural Fe sputtering target was custom-made in order to perform room temperature conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). The structure transformation was measured by X-ray diffraction at beamline BL-4C of the Photon Factory, KEK, while the magnetization was measured by vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature.

Results

Figure 1 and Figure 2 show the result of the (0 0 *l*) scan, which defined with MgO lattice, of sample after 5×10^{15} ions/ cm^2 ion irradiation. In Fig. 1, the intensity of strongest peak (partial shown) indicates the reflection of the substrate, MgO (0 0 2). The protuberant part on the right side of MgO (0 0 2) peak, shown by the arrow represents the thin film. From the lattice constant value, we estimated that the thin film observed is Fe_3O_4 (0 0 4). In Fig. 2, the reflection of the MgO (0 0 2) substrate is also observed as the peak of strongest intensity, the arrow indicating the slight swell on the left side of the MgO (0 0 2) peak (shown by the arrow) indicates the presence of FeO (0 0 2) thin film, as estimated from lattice constant.

From these results we understand that after ion irradiation, the spinel structure of Fe_3O_4 changes to the rock salt structure of FeO . However, some Fe_3O_4 remains. In other words, the structural transformation is partial, both Fe_3O_4 and FeO can be observed in the irradiated sample. We consider that this incomplete change is due to ion irradiation not being enough to affect all parts of the thick Fe_3O_4 thin film. To solve this issue, we will fabricate thinner films of about 15 nm thickness.

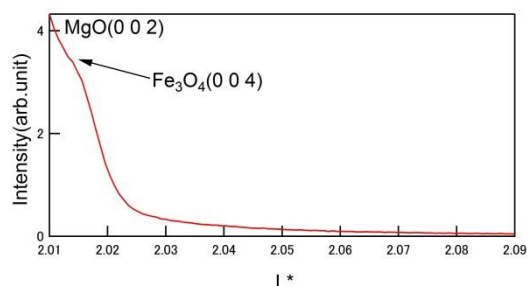


Fig. 1. The result of the (0 0 *l*) defined with MgO lattice, which shows Fe_3O_4 (0 0 4) after 5×10^{15} ions/ cm^2 ion irradiation.

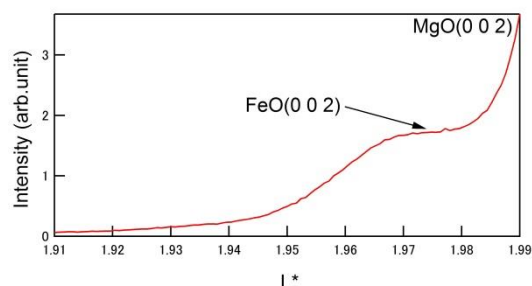


Fig. 2. The result of the reciprocal lattice indexes defined with MgO lattice, which shows FeO (0 0 2) thin film after 5×10^{15} ions/ cm^2 ion irradiation.

1) B.P. Uberuga *et al.*, *Nat. Commun.*, 6 (2015)