

## 蛋白質 PfV 結晶への超常磁性 Co-Pt ナノ粒子の合成

谷口 誠<sup>1</sup>、白土 優<sup>1</sup>、東浦彰史<sup>2,3</sup>、福西亮太<sup>1</sup>、岸田憲明<sup>1</sup>、  
田口英次<sup>4</sup>、保田英洋<sup>4</sup>、中谷亮一<sup>1</sup>、中川敦史<sup>2</sup>

(1 阪大工、2 阪大蛋白研、3 広島大医系科学、4 阪大学超高压電子顕微鏡センター)

Synthesis of superparamagnetic Co-Pt nano-particles in protein cage structure, PfV crystal

M. Taniguchi,<sup>1</sup> Y. Shiratsuchi,<sup>1</sup> A. Higashiura,<sup>2,3</sup> R. Fukunishi,<sup>1</sup>

E. Taguchi,<sup>4</sup> H. Yasuda,<sup>4</sup> R. Nakatani<sup>1</sup> and A. Nalagawa<sup>2</sup>

(1 Grad. Sch. Eng., Osaka Univ., 2 Inst. Protein Research, Osaka Univ., 3 Hiroshima Univ., 4 Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscope, Osaka Univ.)

**【研究目的】** 磁性ナノ粒子の集合体は、粒子サイズや配列によって様々な磁気状態を示す。これらの磁気状態を制御するためには磁性ナノ粒子間の磁氣的相互作用（双極子相互作用など）を制御することが不可欠であり、これにはナノ粒子サイズと配列の両方を正確に制御する必要がある。蛋白質の中には自発的に球殻構造を生成する蛋白質があり、この球殻構造にはサイズ分散がなく、また、蛋白質の結晶化によって球殻構造を3次元に規則的に配列させることができる。すなわち、球殻構造を有する蛋白質を結晶化させた蛋白質結晶をテンプレートとして用い、蛋白質内部に磁性ナノ粒子を合成することによりサイズ分散の小さい規則配列した磁性ナノ粒子の合成が期待できる。我々は *Pyrococcus furiosus* virus-like Particle (PfV)<sup>1,2)</sup> をテンプレートとして、結晶化させた PfV（以下、PfV 結晶）中を利用した磁性ナノ粒子の3次元規則配列を目指している。本研究では、PfV 結晶中への Co-Pt ナノ粒子合成、およびその磁気特性について報告する。

**【実験方法】** PfV の作製は、PfV サブユニットの大腸菌内での培養、大腸菌破碎、精製、球殻構造の再構築により行った。作製した PfV をハンギングドロップ蒸気拡散法により結晶化した。作製した PfV 結晶を組成制御した Co, Pt イオン溶液に浸し、還元剤 (NaBH<sub>4</sub>) を加えることで Co-Pt ナノ粒子を合成した。PfV の分子量分析には SDS-PAGE、PfV 結晶の結晶構造・結晶性の評価には放射光 X 線回折法、PfV 結晶の形状観察には光学顕微鏡、合成した Co-Pt ナノ粒子の構造評価透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。放射光 X 線回折は、SPring-8 BL44XU において行った。SPring-8 BL44XU における構造評価に際して、Co L<sub>III</sub> および Pt L<sub>III</sub> 吸収端における EELS 測定も同時に行った。磁気特性評価には振動試料型磁力計 (VSM) を用いた。

**【実験結果】** Co および Pt イオンをソーキングした PfV 結晶に対する EELS 測定により、PfV 結晶中に Co, Pt イオンが取り込まれていることを確認した。本結晶に対して還元処理を行うことにより、結晶色の変化が観察され、磁気特性においても非線形な磁化曲線が観察された。(Fig. 1) 観察された磁化曲線において保磁力と残留磁化は、室温において零である。一方、5 K にける磁化曲線においては約 1 kOe の保磁力が観察され、250 Oe 以下で測定した磁化の温度依存性においては、ゼロ磁場冷却 (ZFC) 後の磁化の温度依存性において明確なピークが観察される。さらに、Co-Pt ナノ粒子の TEM 像には、約 2-4 nm 径のナノ粒子が観察されることから、合成された Co-Pt ナノ粒子は室温において超常磁性状態にあることが示唆される。ZFC 後の磁化のピーク温度は、測定磁場に対して単調に減少することから、Neel 緩和が ZFC 後の磁化の支配的な要因であるものと考えられる。

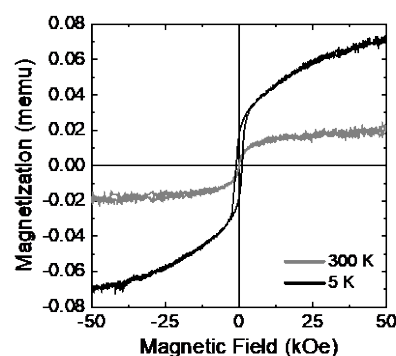


Fig. 1 Co-Pt ナノ粒子を合成した PfV 結晶の磁化曲線. 灰色は 300 K、黒は 5 K における測定結果を示す。

### 参考文献

1) K. Namba *et al.*, J. Biochem. 138,193 (2005). 2) F. Akita *et al.*, J. Mol. Biol. 368,1469 (2007).

## 液相合成した鉄-酸化鉄ナノ粒子共凝集体における動的磁気特性の評価

小川智之,<sup>○</sup>五月女容之, 斉藤伸

(東北大院工)

Synthesis of Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle assembly and its dynamic magnetic propertiesT. Ogawa, <sup>○</sup>Y. Sotome, S. Saito

(Eng. Tohoku Univ.)

## はじめに

単磁区強磁性ナノ粒子の集合体では、粒子間に働く磁気双極子相互作用が顕著になり、スーパースピングラスや超強磁性などのバルク体とは大きく異なる磁気秩序が発現することが知られている。これまで、Fe ナノ粒子と非磁性である金ナノ粒子との共凝集体において、Fe ナノ粒子の濃度を制御した場合における静的・動的磁気特性を詳細に調べ、磁気相図を得てきた[1,2]。本研究では、Fe ナノ粒子間に働く相互作用の変調を促進することを念頭に、Fe ナノ粒子と飽和磁化の異なる Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子との異種粒子の共凝集体における動的磁気特性の評価を行った。

## 実験方法

作製時の酸化を可能な限り抑えるため、酸素濃度が 1ppm 未満に制御されたグローブボックス内で液相合成によって Fe ナノ粒子を作製した。ドデカン溶媒中に Fe(CO)<sub>5</sub> とオレイルアミンを前駆体として投入し加熱攪拌、その後アセトンで洗浄し真空乾燥によって粉末を得た。また、オレイルアミン溶媒中で Fe(CO)<sub>5</sub> とオレイン酸を前駆体として Fe ナノ粒子と同様の実験を行い、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子を得た。得られたナノ粒子を任意の重量割合でそれぞれトルエンに再分散させ、混合した後にエタノールを用いて凝集させることで重量混合比が異なる Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子の共凝集体を作製した。構造評価として、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。物理特性測定装置 PPMS-ACMS(日本カンタム・デザイン社製)を用いて複素磁化率の評価を行った。

## 実験結果

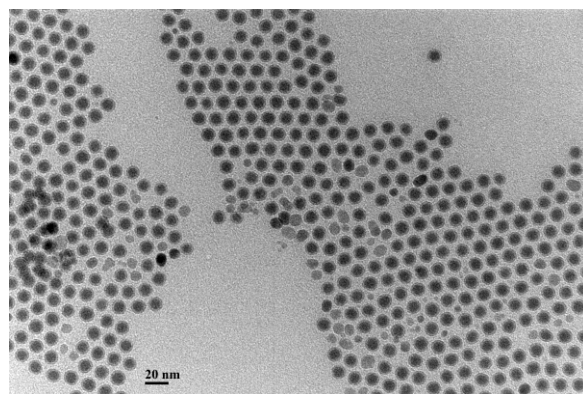
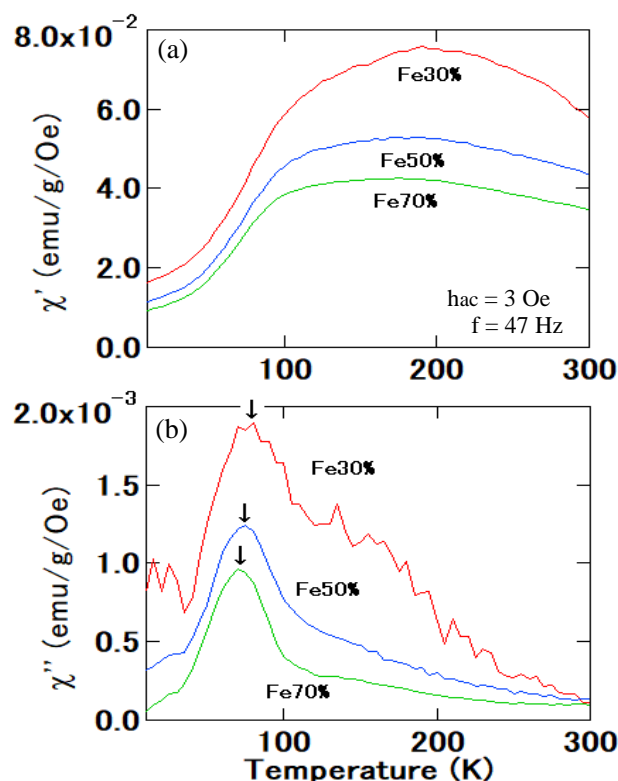
重量混合比 Fe:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>=1:1 の共凝集体の TEM 像を Fig.1 に示す。Fe ナノ粒子(高コントラスト粒子)及び Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子(低コントラスト粒子)が分散している様子が観測された。共凝集体に用いた Fe 及び Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の平均粒径はそれぞれ 9.3nm, 8.0nm であった。また、複素磁化率の実部( $\chi'$ )と虚部( $\chi''$ )の結果を、それぞれ、Fig.2(a)及び(b)に示す。Fe の重量混合比が低くなるに従って  $\chi'$  は大きくなり、また、 $\chi''$  はわずかではあるが極大温度が高温側にシフトした(図中矢印)。この極大温度は超常磁性から強磁性、あるいは、スーパースピングラスへの磁気秩序の変化を示唆していると考えられる。当日は、極大温度の測定周波数依存性や、エイジング現象など、より詳細な温度特性の評価、ならびに、磁気秩序に関する議論を行う。

## 参考文献

- [1] K.Hiroi, H.Kura, T.Ogawa, M.Takahashi and T.Sato, *J. Phys.: Cond. Mat.* **26**, 176001 (2014).  
 [2] 蔵裕彰, 館龍, 高橋研, 小川智之, 日本磁気学会誌 **35**, 203 (2011).

## 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 基盤研究(B)(一般)(18H01466)の支援を受けて行われたものである。

Fig.1 TEM image of Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.Fig.2 Temperature dependence of (a)  $\chi'$  and (b)  $\chi''$ .

# M 元素置換型ゲーサイトを出発原料とした還元窒化プロセスによる $\alpha''$ -(Fe, M)<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ナノ粒子(M= Al, V, Cr, Mn, Ni)の作製

○ 飛世 正博, 齊藤 伸 (東北大学)

Synthesis of  $\alpha''$ -(Fe, M)<sub>16</sub>N<sub>2</sub> nanoparticles obtained by hydrogen reduction and subsequent nitrogenation starting from  $\alpha$ -(Fe, M)OOH (M= Al, V, Cr, Mn, Ni)

Masahiro Tobise, Shin Saito (Tohoku University)

**はじめに** 窒素侵入型化合物  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> は高い飽和磁化 1680 emu/cm<sup>3</sup> を有し、一軸結晶磁気異方性エネルギー 9.6 × 10<sup>6</sup> erg/cm<sup>3</sup> を示すことからセミハード磁性材料として分類され、ギャップ磁石材料としての可能性を有している<sup>1)</sup>。講演者らは水酸化鉄や酸化鉄を還元して得た Fe 粒子を窒化し  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 粒子を合成するプロセスにおいて、 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 相の生成率を高めるために出発原料やプロセス条件を検討するとともに、 $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 粒子およびその集合体の形態と磁気特性との関係について一連の研究を行っている<sup>2)3)</sup>。今回はより高い結晶磁気異方性の発現を目指して Fe の一部を M 元素 (M= Al, V, Cr, Mn, Ni) で置換した  $\alpha''$ -(Fe, M)<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ナノ粒子の合成を検討した。

**実験方法** 出発原料には  $\alpha$ -(Fe<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>)OOH ナノ粒子を用いた。出発原料を 300~500 °C で 4 h 水素中還元し引き続き 150~180 °C で 5 h アンモニア中窒化を行った。生成相は X 線回折、磁気特性は VSM で評価した。

**実験結果** これまで  $\alpha$ -(Fe<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>)OOH ナノ粒子を還元・窒化処理し  $\alpha''$ -(Fe, M)<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 相の合成を試みた結果、M=Mn, Al の場合に比較的高い保磁力が得られた。Fig. 1 に出発原料の TEM 像を示した。 $\alpha$ -FeOOH の形状はスピンドル状であるのに対して Mn 置換系は棒状、Al 置換系は球状であり、M 元素置換により形状が変化した。Fig. 2 にこれらを還元・窒化処理した後のナノ粒子集合体の保磁力  $H_c$  を還元温度および窒化温度に対してプロットした。また  $\alpha''$ -(Fe, M)<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 相が生成した領域を影で示した。Mn 置換系は 400 °C 以上の温度で Fe(Mn) に還元され、窒化温度が 160 °C のときのみ  $\alpha''$ -(Fe, Mn)<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 相が生成した。窒化時間を 16 h まで延ばしたところ  $H_c$  は 480 Oe から 970 Oe まで高くなった。一方 Al 置換系は 340 °C 以上で Fe(Al) に還元され窒化温度 155~170 °C の広い範囲で  $\alpha''$ -(Fe, Al)<sub>16</sub>N<sub>2</sub> が生成した。さらに窒化温度 160 °C において窒化時間を 16 h まで延ばしたところ  $H_c$  は 1390 Oe から 2180 Oe まで高くなった。窒化温度を変えるよりも窒化時間を長くすることの方が  $H_c$  向上に有効であった。このように M

元素によって  $\alpha''$ 相が生成する還元・窒化温度が大きく変化した。今後回転ヒステリシス損失法を用いて結晶磁気異方性を評価し  $\alpha''$ -(Fe, M)<sub>16</sub>N<sub>2</sub> ナノ粒子集合体の磁気特性との関係について検討した結果を報告する。

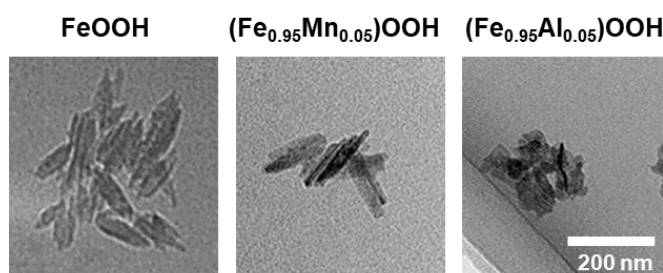


Fig. 1 TEM images of nanoparticles as starting materials.

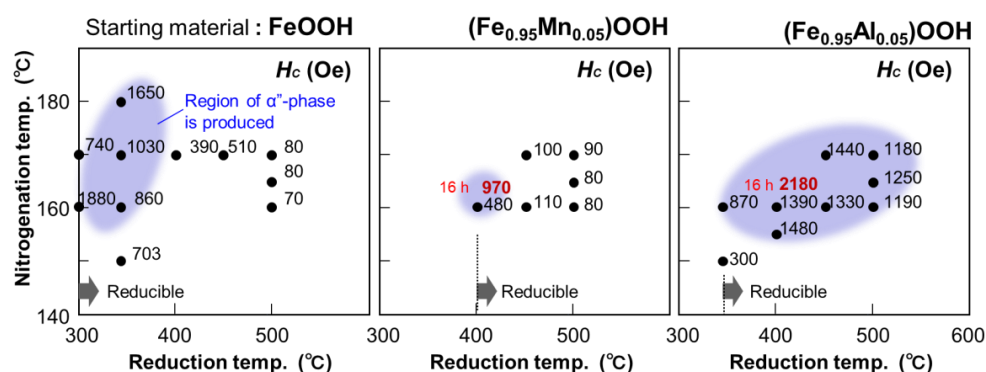


Fig. 2 Plots of  $H_c$  of nanoparticles as a function of reduction temp. and nitrogenation temp. for several starting materials.

**参考文献** 1) R. Skomski et al., *Scripta Mater.*, **112**, 3 (2016). 2) M. Tobise et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **41**, 58 (2017). 3) M. Tobise et al., *AIP Adv.*, **JMI2019**, 035233 (2019).

# 中性子小角散乱による中空 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> サブミクロン粒子の磁化過程解析

千葉桃子, 小林悟, 亘理沢海, 村上武, Jerzy A. Szpunar<sup>1</sup>, Jayappa Manjanna<sup>2</sup>,  
河村幸彦<sup>3</sup>, 鈴木淳市<sup>3</sup>

(岩手大理工, <sup>1</sup>サスカチュワン大学, <sup>2</sup>ラニ・チャンナマ大学, <sup>3</sup>CROSS)

Magnetization process analysis of hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> submicron particles by small angle neutron scattering  
(M. Chiba, S. Kobayashi, T. Watari, T. Murakami, J. A. Szpunar, J. Manjanna, Y. Kawamura, J. Suzuki)

(Iwate Univ., <sup>1</sup>Saskatchewan Univ., <sup>2</sup>Rani Channamma Univ., <sup>3</sup>CROSS)

## はじめに

ナノ・マイクロスケール磁気ディスクや強磁性ドットの磁化反転過程において、スピンの渦構造をとるスピンのボルテックス (以下 SV) が形成されることが広く知られている。最近我々は、中空 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> サブミクロン粒子の 1 次反転曲線 (FORC) 測定から、中空粒子でも SV 状態が  $T=10\text{K}\sim 300\text{K}$  の広温度範囲で実現する一方、Verwey 転移温度 ( $T_v\sim 120\text{K}$ ) 以上で、SV 状態が不安定化することを見出した<sup>1)</sup>。本研究では、中空粒子における SV 状態とその形成過程を明らかにすることを目的に偏極中性子小角散乱実験を行ったので報告する。

## 実験方法

中空 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> サブミクロン粒子 (平均粒径:  $417.4\pm 0.8\text{ nm}$ , 平均孔径:  $211\pm 1\text{ nm}$ ) において、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の大観を用いて偏極中性子小角・広角散乱実験 (磁場範囲  $H=1\sim -1\text{ T}$ , 温度範囲  $T=10\sim 300\text{ K}$ ) を行った。中性子の入射方向に垂直な水平方向に磁場を印加し、磁場垂直方向の磁気散乱強度  $I(Q)_{v, \text{mag}}$  及び磁場平行方向の磁気散乱強度  $I(Q)_{h, \text{mag}}$  を測定した。

## 実験結果

Fig. 1(a), (b) に  $T=10\text{K}$  における  $I(Q)_{v, \text{mag}}$ ,  $I(Q)_{h, \text{mag}}$  の磁場依存性をそれぞれ示す。飽和状態である  $1\text{ T}$  では、 $I(Q)_{v, \text{mag}}$  において  $Q=0.01\text{ \AA}^{-1}$  でブロードなピークが観測された。磁場の減少とともに、 $I(Q)_{v, \text{mag}}$  の全体的な強度は減少し、SV 形成が示唆される  $H=-0.03\text{ T}$  で強度が最小値を示すことが分かった。また、正磁場 (or  $1\text{ T}$ ) で観測された  $Q=0.01\text{ \AA}^{-1}$  のピークは  $H=-0.03\text{ T}$  では消滅し、代わりに  $Q=0.015\text{ \AA}^{-1}$  で新たなピークが観測された。一方、 $I(Q)_{h, \text{mag}}$  では、 $I(Q)_{v, \text{mag}}$  とは逆に、磁場の減少とともに強度は増加し、 $H=-0.03\text{ T}$  で最大を示した。 $H=1\text{ T}$  では、飽和状態を反映して磁場垂直方向の磁気散乱強度が最大となる一方、低磁場 ( $H=-0.03\text{ T}$ ) では磁場垂直方向及び平行方向の磁気散乱強度が同程度になることが分かった。

また、広角散乱から、Bragg ピーク強度が面指数に依存して  $H=-0.03\text{ T}$  近傍で最大あるいは最小を示すことを見出した。以上の結果は、低磁場 ( $H=0\sim -0.03\text{ T}$ ) で SV が形成されているという FORC の実験結果と一致する。

謝辞

本中性子散乱実験はユーザープログラム (課題番号 2018B260) のもと、J-PARC 物質・生命科学実験施設で実施した。

## 参考文献

- 1) M. Chiba et al., AIP. Adv. 9, 035235 (2019)

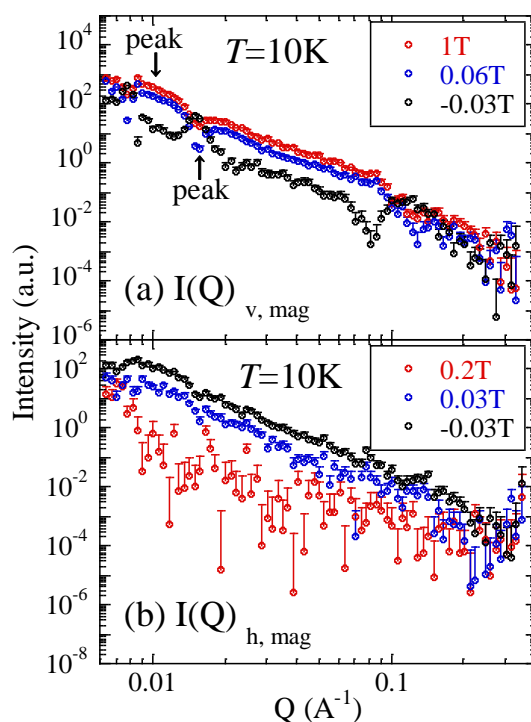


Fig. 1 Magnetic field dependence of magnetic scattering intensity in the (a) vertical and (b) horizontal directions at  $T=10\text{K}$ . For clarity, only upper limit of error bars is shown.

## $L1_0$ -FePd/ $\alpha$ -Fe ナノ粒子に生ずる二種類の交換結合の可視化

松本憲志<sup>1</sup>、佐藤良太<sup>2</sup>、チュイン・タン・トゥイ<sup>2</sup>、佐久間紀次<sup>3</sup>、寺西利治<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>京大院理、<sup>2</sup>京大化研、<sup>3</sup>トヨタ自動車)

Visualized Two Types of Exchange Coupling in  $L1_0$ -FePd/ $\alpha$ -Fe Nanocomposite Magnets

Kenshi Matsumoto, Ryota Sato, Thang Thuy Trinh, Noritsugu Sakuma<sup>†</sup>, Toshiharu Teranishi

(Kyoto Univ., <sup>†</sup>Toyota Motor Corp.)

**【研究背景】** 軟/硬磁性相間に働く交換結合は、ナノレベルで構造設計することにより軟磁性相の磁化反転を抑制することが可能であり、あたかも高磁化・高保磁力を有する単相磁石として振る舞うナノコンポジット磁石 (Nanocomposite magnet: NCM) が形成できると期待されてきた<sup>[1]</sup>。ところが、様々な組み合わせの NCM がこれまで報告されてきたものの、単相磁石に比べて異方性磁場から保磁力を引き出すことが困難であった<sup>[2]</sup>。さらに、NCM の保磁力は磁区間の相互作用、結晶子径、形状だけでなく軟/硬磁性相間の界面応力、体積比、相分離形態などが支配因子になりうるため<sup>[2,3]</sup>、NCM の保磁力が引き出せない要因が不明瞭のままであった。そこで我々は、相図上共存が可能な  $L1_0$ -FePd と  $\alpha$ -Fe からなる NCM の単磁区ナノ粒子をターゲットにして、粒径、体積比、相分離形態を制御することにより NCM の保磁力支配因子の解明を試みた。

**【実験方法】** 単分散なナノ粒子を形成するために、(1) 立方体 Pd ナノ粒子 (平均稜長 14, 19, 23, 26 nm) の合成 (図 1a)、(2) Pd ナノ粒子への  $\text{FeO}_x$  相の均一被覆 ( $\text{Fe}/\text{Pd} = 53/47, 62/38, 66/34, 73/27, 75/25$  at%) (図 1b)、(3) 還元雰囲気下、530 ~ 590 °C、1 ~ 25 h での熱処理 (図 1c) の逐次合成で  $L1_0$ -FePd/ $\alpha$ -Fe NCM を合成した。得られた試料は TEM 観察、粉末 XRD 測定、EDX 元素マッピング、XRF 測定により同定した。また、軟/硬磁性相間の交換結合の有無は 300 K における SQUID による FORC 測定から判断した。

**【実験結果】** Pd/ $\text{FeO}_x$  コア/シェルナノ粒子 (19 nm Pd、 $\text{Fe}/\text{Pd} = 66/34$  at%) を水素雰囲気下で 540 °C、5、10、15、20、25 h で熱処理を施したところ、熱処理時間の増加に伴い保磁力の単調減少が見られた。ところが、粉末 XRD パターンから算出された  $L1_0$ -FePd 相の規則化度は単調に増加し、Fe の結晶子径は変化しなかった。さらに、1 h と 25 h の熱処理で得られた NCM の相分離形態はコアシェル構造からヤヌス構造へ変態することが元素マッピングにより確認されたが、5 ~ 25 h の熱処理で得られた試料の構造変態を視覚的に区別することは困難であった (図 1d,e)。つまり、電子顕微鏡観察で統計的に議論できない極わずかな相分離形態変化が NCM の保磁力減少に強く寄与していることが示された。ここで興味深いことに、FORC 解析を行ったところ 5 ~ 25 h の熱処理で得られた試料はすべて高保磁力の NCM と低保磁力の NCM で構成され、熱処理時間の増加に伴い低保磁力 NCM の割合が増加することが分かった (図 1f)。これは、合成過程から考えられるわずかな相分離形態変化に伴う微小 Fe 厚増加がある臨界厚を境に  $L1_0$ -FePd/ $\alpha$ -Fe 間の交換結合を劇的に弱くすることを示唆している。さらに、異なる Pd 粒径、異なる  $\text{Fe}/\text{Pd}$  組成比から形成された NCM に対しても同様に二種類の交換結合の割合が保磁力を支配することが分かり、NCM の保磁力は極めて敏感に Fe 相の厚みに依存することが明らかになった<sup>[4]</sup>。

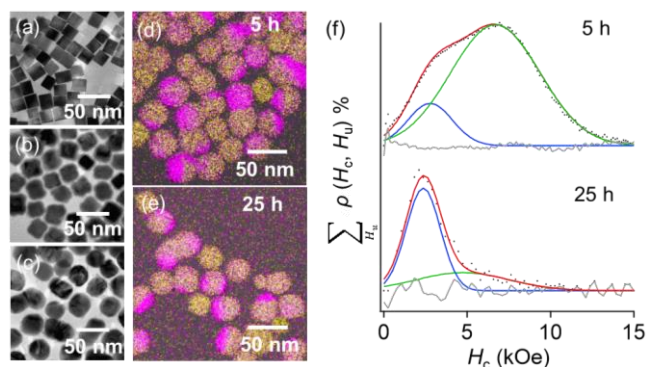


図1. (a) 19 nmのPdナノ粒子、(b)  $\text{Fe}/\text{Pd} = 66/34$  at%のPd/ $\text{FeO}_x$  コア/シェルナノ粒子、(c) b)に対する5 h、540 °Cの熱処理後のTEM像。また、(d) 5 hまたは(e) 25 h、540 °Cで熱処理した場合でのEDX元素マッピング像(黄: Pd、紫: Fe)と(f) それぞれのFORC解析から得られた保磁力分布(黒点: 実測値、赤・青・緑: フィッティング曲線、灰: 実測とフィッティングの残差)。

### 参考文献

- [1] R. Skomski *et al.*, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 15812. [2] N. Sakuma *et al.*, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2806. [3] Q. Song *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6164. [4] K. Matsumoto *et al.*, *Nanoscale Adv.*, in press.

## 層間結合した強磁性多層膜における 非線形スピンドダイナミクスの観測

屋富祖 稔<sup>A</sup>, 宮崎 圭司<sup>A</sup>, 木村 崇<sup>A,B</sup>  
九大理<sup>A</sup>, 九大スピNSE<sup>B</sup>

Observation of nonlinear spin dynamics  
in an interlayer-coupled ferromagnetic multilayer film

<sup>A</sup> Dept. of Phys. Kyushu Univ.,

<sup>B</sup> Research Center for Quantum Nano-Spin Science, Kyushu Univ.

M. Yafuso<sup>A</sup>, K. Miyazaki<sup>A</sup>, and T. Kimura<sup>A,B</sup>

### はじめに

複数の磁性層を持つ磁性多層膜において、マイクロ波を照射すると、各磁性層の共鳴状態に対応した磁化の歳差運動が励起される。この場合、磁性層間の層間相互作用や歳差運動により生じるスピン流注入などにより、各磁性層の共鳴モードは変調される。一方で、強磁性/非磁性重金属の界面において、新奇な相互作用が近年多々報告されており、多層膜の共鳴特性において、より興味深い物性が期待される。特に、2つの磁性層の共鳴条件が近い場合、歳差運動は結合し、同期共鳴による位相ロックモード、あるいは反交差モードなどの特殊状態の観測が期待できる。そのような多層膜の多重共鳴を観測するために、今回、CoFeB/Pt/NiFe 多層膜を作成し、各磁性層の共鳴特性に関して、詳細に評価したので報告する

### 実験方法

CoFeB/Pt/NiFe は超高真空スパッタ装置を用いて連続成膜した。結晶性や静磁場特性は X 線回折や試料振動型磁力計などを用いて評価した。

共鳴特性は磁場掃引の強磁性共鳴法によって評価した。さらに本実験においては、スペクトルの半値幅を正確に測定しダンピング定数を見積もるために、小さな交流電流による変調磁場をかけることでマイクロ波吸収曲線の微分のスペクトルを得ている。

### 実験

図 1 に微分強磁性共鳴法によって実際に得られた各種単層膜と多層膜の共鳴スペクトルの比較図を示している。多層膜化によって CoFeB の共鳴磁場が高磁場側に、NiFe では低磁場側に移動していることが明確に確認されている。さらに、スペクトルのパワー依存性を評価したところ、図 2 に示すように CoFeB 層のダンピング定数が、マイクロ波強度に従って大きくなる傾向がみられた。これらは強磁性共鳴によって発生した熱により熱スピン注入が起源であると我々は考えている。これらの詳細について講演では言及する。

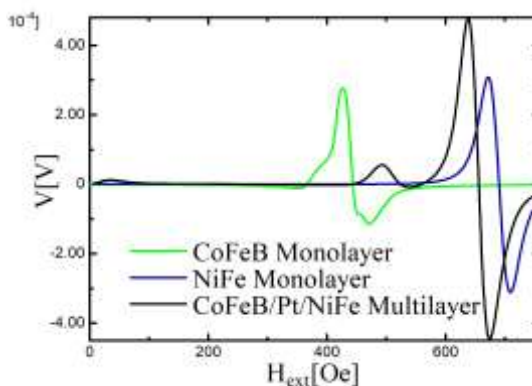


図 1 微分 FMR によって得られたスペクトル(9.2GHz 20dBm)

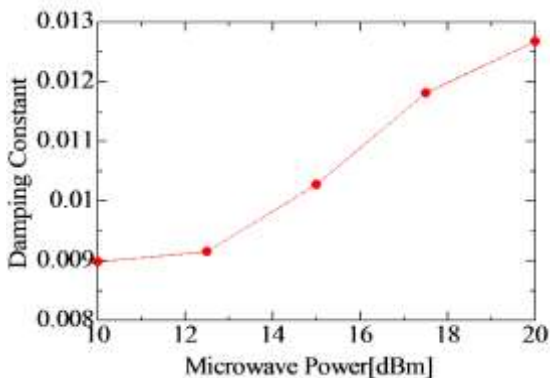


図 2 CoFeB/Pt/NiFe における CoFeB のダンピング定数のマイクロ波強度依存性

## Co-Fe-B 薄膜における磁化ダイナミクスの温度依存性

遠藤 恭, 田中 治憲, Nguyen Thi Van Anh, 佐藤 英夫, 池田 正二, 遠藤 哲郎 (東北大学)

Change in the magnetization dynamics of Co-Fe-B thin films with temperature

Y. Endo, H. Tanaka, T. V. A. Nguyen, H. Sato, S. Ikeda, T. Endoh (Tohoku Univ.)

### はじめに

MRAM, スピントルク発振素子, スピンロジック等のスピントロニクスデバイスを開発していく上で, デバイスを構成する Co-Fe-B 薄膜の磁化ダイナミクスに関する研究が盛んに行なわれている. この磁化ダイナミクスを制御するためには, 磁化ダイナミクスの主要なパラメータの一つである, 磁化の制動トルクを決めるダンピング定数 ( $\alpha$ ) を理解することが必須である. しかしながら,  $\alpha$  の温度に対する挙動に関しては十分に理解されていない. 本研究では, 低温から室温での膜厚の異なる Co-Fe-B 薄膜の  $\alpha$  を, ブロードバンド強磁性共鳴(FMR)測定法を用いて検討し, 得られた結果を Co-Fe-B 薄膜における  $\alpha$  の温度依存性を議論する.

### 実験方法

5-15 nm 厚の Co-Fe-B 薄膜は, ガラス基板上に RF マグネトロンスパッタを用いて製膜した. 作製した Co-Fe-B 薄膜の組成は  $\text{Co}_{37}\text{Fe}_{43}\text{B}_{20}$  である. 結晶構造解析および表面形状評価には XRD, TEM, AFM を用いた. なお, 結晶構造および表面形状に関しては, 膜厚に関係なくアモルファスおよび RMS の低い平坦な薄膜である. また, 高周波磁気特性に関しては, 物理特性評価装置に組み込まれた温度可変型ブロードバンド強磁性共鳴測定法 (PPMS-FMR) を用いた. 測定温度範囲は 50 K~室温である.

### 結果および考察

図 1 に, 15 nm 厚の Co-Fe-B 薄膜における 100 K および室温での FMR スペクトルの外部磁界依存性を示す. 50 K 以上の測定温度領域では, FMR スペクトルの微分波形が観測でき, 測定温度に関係なく周波数の増加にともない微分波形が高磁界側へ移動した. また, それらの微分波形強度 (極大と極小との差分) は測定温度の低下とともに減少した. 一方, 膜厚が 10 nm 以下の場合には, 100 K 以上の測定温度領域において膜厚 15 nm の場合と類似した結果が得られた. これらの観測されたすべての微分波形に対してローレンツ関数 (微分形) でフィッティングを行い, 共鳴磁界 ( $H_r$ ) とその波形の半値幅 ( $\Delta H_r$ ) を決定した. 各測定温度での  $\Delta H_r$  の FMR 周波数 ( $f_r$ ) に対する線形増加量 (傾き) からダンピング定数 ( $\alpha$ ) を評価した. 図 2 に示すように, いずれの膜厚においても,  $\alpha$  は温度の低下とともに増加した. これらの挙動は電気伝導度の挙動に比例しているものと考えられる<sup>1)</sup>. また, 膜厚 5 nm の場合,  $\alpha$  は 200 K 以下になると著しく増加した. この原因は温度の低下にともなう表面磁気異方性の増大もしくは異方性分散等の磁氣的不均一性の増大によるものと考えられる.

### 謝辞

本研究の一部は, 東北大学先端スピントロニクス研究開発センター, 東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター, 東北大学国際集積エレクトロニクス開発センターおよび情報ストレージ研究推進機構 (ASRC) の支援のものと行われた. また, 本研究の一部は, 科研費基盤研究 (B) (No. 17H03226), 科研費特別研究員奨励費 (No. 17F17070) の補助のもとで行われた.

**参考文献** 1) B. Heinrich et al., J. Appl. Phys. 50, 7726 (1979).

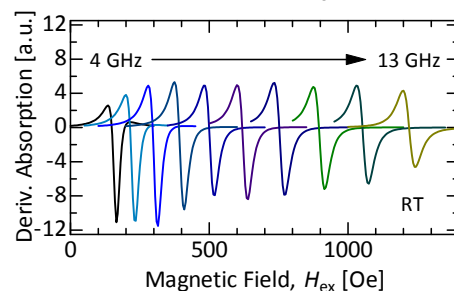
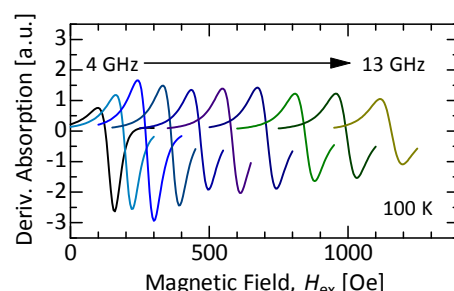


Fig. 1. FMR spectra at 100 K and RT of the 15-nm thick Co-Fe-B thin film.

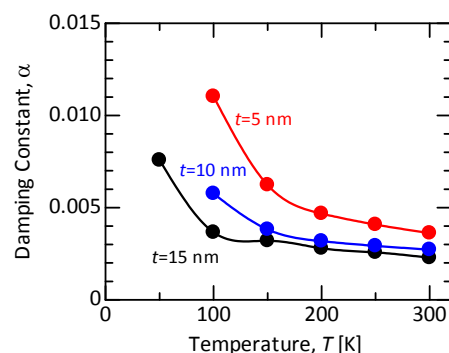


Fig. 2. Change in the damping constant ( $\alpha$ ) of various thick Co-Fe-B thin films with temperature.

# SiN マトリックスナノグラニューラー薄膜の磁気光学効果

池田賢司、小林伸聖、荒井賢一  
(公益財団法人 電磁材料研究所)

Magneto-optical effect in nanogranular films with SiN matrix

K. Ikeda, N. Kobayashi, K. I. Arai

(Research Institute for Electromagnetic Materials, DENJIKEN)

## はじめに

ナノグラニューラー薄膜は、絶縁体のマトリックス中に磁性金属ナノ粒子を分散させた構造を有しており、高周波軟磁気特性、トンネル型磁気抵抗 (TMR) 効果などの物性を示すことで知られている。我々はフッ化物系ナノグラニューラー膜において、磁性金属組成がおよそ 30 at. %以下の領域において光透過性を示すことを確認し<sup>1)</sup>、Bi-YIG に対して 40 倍のファラデー効果を示すことを見出した<sup>2)</sup>。ナノグラニューラー薄膜における大きな磁気光学効果は、マトリックス界面近傍の磁性原子の磁気モーメントがエンハンスされることに起因すると考えられる<sup>2)</sup>。大きい磁気光学効果を示すナノグラニューラー薄膜は磁気光学デバイスへの応用が期待されるが、フッ化物のマトリックスは高い光透過性を示す反面、屈折率が低いため、光導波路のコア材などの高屈折率材料が求められるデバイスへの適用は困難である。本研究では、高屈折率を有するナノグラニューラー薄膜の作製を目的として、半導体プロセスとの親和性が高く、高屈折率材料である SiN をマトリックスとしたナノグラニューラー薄膜の作製を検討した。本報告では、反応性スパッタによって作製した FeCo-SiN ナノグラニューラー膜の、薄膜作製条件とファラデー効果の関係などについて報告する。

## 実験方法

ナノグラニューラー薄膜は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ターゲットに Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> チップを配置した複合ターゲットを用い、Ar と N<sub>2</sub> の複合ガス雰囲気において RF スパッタ装置による反応性スパッタにより作製した。成膜は加熱雰囲気で行い、膜厚が約 700 nm の薄膜を作製した。結晶構造は XRD、微細構造は TEM によって解析した。磁化曲線は VSM で測定し、ファラデー効果は、6 波長光源ファラデー効果測定装置 (NEOARK, BH-600LD2M) を用いて評価した。薄膜の光透過率は、分光光度計 (Shimadzu, UV-3150) を用いて測定した。

## 実験結果

Ar/N<sub>2</sub> ガスの反応性スパッタで作製した FeCo-SiN ナノグラニューラー薄膜の断面 TEM 像を Fig.1 に示す。アモルファスの SiN マトリックスに FeCo ナノ微結晶が分散したナノグラニューラー構造を形成していることが分かる。

Fig.2 に Ar/N<sub>2</sub> ガスの流量比率を変化させて作製した FeCo-SiN ナノグラニューラー薄膜のファラデー回転角の波長依存性を示す。全ての試料が波長の増加に応じてファラデー効果の符号が正から

負へ反転する波長依存性を示し、符号が反転する波長帯域は、窒素ガス比率の増加に応じて高波長側にシフトすることが確認される。フッ化物マトリックスの実験結果において確認されたように、FeCo-SiN 膜においてもマトリックス界面近傍の磁気モーメントのエンハンス<sup>2)</sup>などによって大きなファラデー効果が発現したと推測できる。

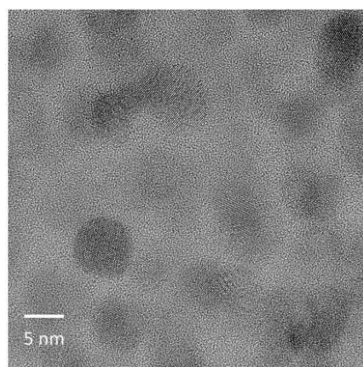


Fig.1 Cross-sectional TEM image of FeCo-SiN nanogranular film.

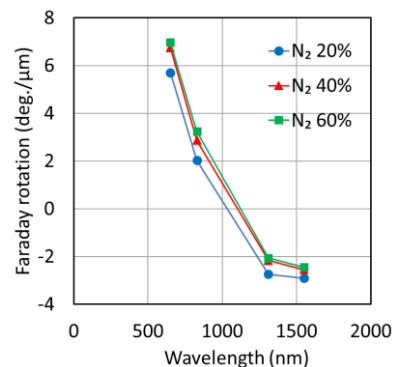


Fig.2 Wavelength dependence of Faraday rotation of FeCo-SiN nanogranular films.

## 参考文献

- 1) N. Kobayashi, H. Masumoto, S. Takahashi and S. Maekawa, Sci. Rep., 6, 34227 (2016).
- 2) N. Kobayashi, K. Ikeda, B. Gu, S. Takahashi, H. Masumoto and S. Maekawa, Sci. Rep., 8, 4978 (2018).



# FeCo-BaF ナノグラニューラー膜の構造と巨大ファラデー効果

小林伸聖, 池田賢司, 岩佐忠義, 荒井賢一  
(公益財団法人 電磁材料研究所)

Structure and giant Faraday effect in FeCo-BaF nanogranular films

N. Kobayashi, K. Ikeda, T. Iwasa, and K. I. Arai

(Research Institute for Electromagnetic Materials, DENJIKEN)

## はじめに

ファラデー効果を有する材料は、光アイソレーター等の光通信用デバイスに用いられており、高度情報化社会に欠かせないものである。我々は、強磁性金属とフッ化物から成るナノグラニューラー膜に関し、そのファラデー効果を検討した結果、光通信の波長帯(1550 nm)においてビスマスガーネット(Bi-YIG)の約 40 倍もの大きなファラデー効果を示すことを明らかにした<sup>1)</sup>。このナノグラニューラー膜を光アイソレーター等の光磁気デバイスに用いることを考えた場合、大きなファラデー効果と同時に高い光透過率を示すこと、すなわち性能指数が高いことが必要である。ナノグラニューラー膜では、光透過特性はマトリックスを形成するフッ化物の光学特性に依存すると考えられる。本報告では、BaF<sub>2</sub>をマトリックス材料としてナノグラニューラー膜を作製し、基板温度や熱処理による BaF<sub>2</sub>の結晶性の向上と、性能指数の関係について検討した結果を報告する。

## 実験方法

薄膜試料は、RF スパッタ装置を用いタンデム法<sup>2)</sup>によって作製した。2つのターゲットホルダーの一方に、Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub>合金ターゲット(76 mm φ)を、他方に BaF<sub>2</sub>(76 mm φ)粉末焼結ターゲットを配置し、Ar ガス雰囲気中にて同時にスパッタした。基板には、50×50×0.5 mm のコーニング社製イーグル XG ガラスおよび石英ガラスを用いた。成膜中の基板温度は 400~700 °C に設定した。膜組成は、波長分散型分光分析法(WDS)を用いて分析し、磁化曲線は、振動試料磁力計(VSM)を用いて測定した。光透過率の測定は分光光度計を用いた。ファラデー回転角は、6つの波長のレーザー光源(405, 515, 650, 830, 1310 および 1550nm)を供えたネオアーク社製 BH-600LD2M を用いて測定した。尚、これらの測定は全て室温にて行った。膜の構造解析には、X線回折法および高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)を用いた。

## 結果

Fig.1 には、Fe+Co 量と光路長 1 μm での波長 1550 nm における光透過率を示した。それぞれ、FeCo-BaF 膜は 600 °C、FeCo-AIF は 660 °C、そして FeCo-YF 膜は 500 °C に加熱した基板上に成膜した結果である。光透過率は Fe+Co 量の増加によって減少する。FeCo-BaF 膜は FeCo-AIF および FeCo-YF 膜に比較してより高い Fe+Co 量においても光透過性を維持し、FeCo-BaF 膜において磁気光学材料としての性能指数が向上することが明らかとなった。この結果は、マトリックスを形成する BaF<sub>2</sub>の結晶性に由来すると考えられる。

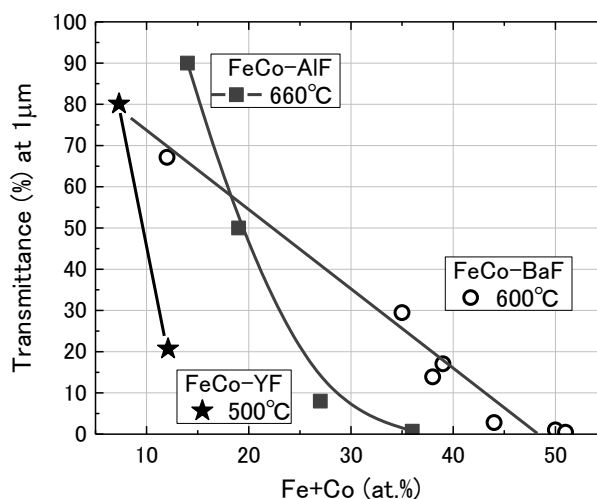


Fig.1 Relationship between Fe + Co content and transmittance of FeCo-BaF, FeCo-AIF and FeCo-YF films at 1550nm.

## 参考文献

- 1) N. Kobayashi, K. Ikeda, Bo Gu, S. Takahashi, H. Masumoto, and S. Maekawa, Scientific Reports, 8, 4978 (2018)
- 2) N. Kobayashi, S. Ohnuma, T. Masumoto, and H. Fujimori, J. Magn. Soc. Jpn. 23, 76-78 (1999).

# 磁気カイラルメタ表面による近赤外光の非相反マジックミラー

富田知志、大西庸嵩\*、柳久雄\*、黒澤裕之\*\*  
(東北大、\*奈良先端大、\*\*情報通信機構)

Non-reciprocal one-way mirrors with magneto-chiral metasurfaces in near-infrared region  
Satoshi Tomita, Nobutaka Onishi\*, Hisao Yanagi\*, Hiroyuki Kurosawa\*\*  
(Tohoku Univ., \*NAIST, \*\*NICT)

## はじめに

磁性体とカイラル構造を組み合わせた人工構造においては、磁気光学効果と光学活性の協奏によって、偏光無依存・方向依存複屈折（磁気カイラル効果）が発現することが知られている。我々はこれまで各種共鳴を組み合わせることで、磁気カイラル効果が増強できることをマイクロ波領域の実験と理論で報告してきた[1]。今回は数値計算を用いて、近赤外光領域で強い光学活性を示す金・シリカ・金三層膜の卍型構造[2]の下に、ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット（Bi:YIG）を挿入したメタ表面で、磁気カイラル効果が発現することを明らかにする。これはランダム偏光の太陽光などに対する、非相反マジックミラーへの道を拓く。

## 計算方法

計算には有限要素法（COMSOL Multiphysics）を用いる。計算する磁気カイラルメタ表面を Fig.1 に示す。ガラス基板の上に Bi:YIG 膜を置き、その上に金・シリカ・金三層膜を卍型に加工したナノ構造を置く。金とシリカの膜厚はそれぞれ 25nm とする。x および y 方向には周期的境界条件を適用する。z 軸方向の直流磁場によって生じる Bi:YIG の磁気光学（ファラデー）効果は、誘電率の対角項（5.58）と非対角項（0.002）で表現する。ポートから  $yz$  方向に入射した直線偏光の透過係数に対応する S パラメータ（ $S_{21}$  と  $S_{12}$ ）を、波長 1000~1500nm の範囲で掃引しながら計算する。そしてその差分である  $S_{21} - S_{12}$  を求める。また Bi:YIG の膜厚を変化させ、 $S_{21} - S_{12}$  差分スペクトルを調べる。

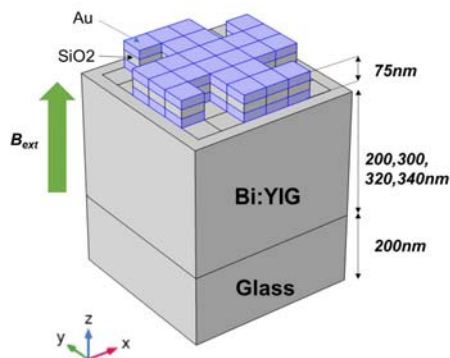


Fig. 1 Numerical calculation setup

## 結果と考察

Fig.2 に Bi:YIG の膜厚を 200、300、320、340nm とした場合の  $S_{21} - S_{12}$  差分強度スペクトルを示す。全てのスペクトルで、波長 1030nm 付近にディップが見える。また波長 1300nm 付近には、YIG200nm ではピークが、それ以外のスペクトルではディップが見える。これらの信号は磁気カイラル効果に起因すると思われる。1030nm 付近の差分ディップ強度は、磁性体の膜厚と共に増加している。これは Bi:YIG 膜中での光の多重反射に起因していると考えられる。よって構造の最適化を行うことで、更なる非相反性の増大が期待される。近赤外光の偏光無依存・非相反マジックミラーとしての可能性も議論する。

## 参考文献

- 1) S. Tomita et al., Phys. Rev. Lett. 113, 235501 (2014); S. Tomita et al., Phys. Rev. B 95, 085402 (2017); S. Tomita et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 51, 083001 (2018).
- 2) M. Decker et al., Opt. Lett. 32, 856–858 (2007).

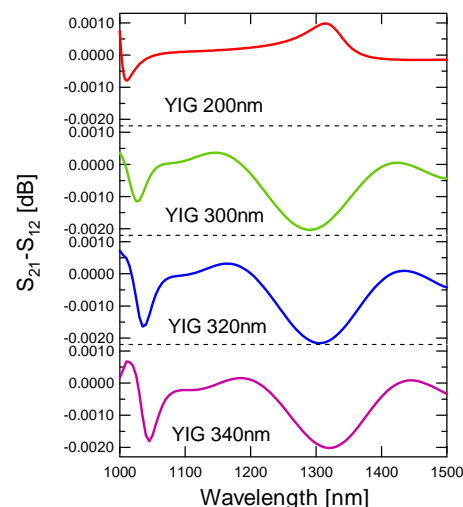


Fig. 2 Calculated spectra for metasurfaces with various Bi:YIG thickness

## PdSb 添加 FeNi 合金薄膜の結晶構造と磁気特性

西野 昂史・神島 謙二・柿崎 浩一  
(埼玉大学 大学院 理工学研究科)

Crystal structure and magnetic properties of FeNi alloy thin films doped with PdSb

T. Nishino, K. Kamishima, and K. Kakizaki

(Graduate School of Science and Engineering, Saitama University)

### 緒言

当研究グループではこれまでに Pd および Sb を複合添加した CoPt および FePt 合金薄膜において、磁化容易軸である  $\langle 001 \rangle$  方向が膜面垂直方向に配向した  $L1_0$  規則相が得られることを報告した<sup>1),2)</sup>。そこで本研究では、CoPt および FePt 合金と同様に、 $L1_0$  規則構造を形成するとされる FeNi 合金<sup>3)</sup>に添加物として Pd-Sb を加えることで、CoPt および FePt 合金薄膜と同様のメカニズムにより  $L1_0$  規則相を生成できないか検討したので報告する。

### 実験方法

成膜には rf マグネトロンスパッタ装置を用いた。ターゲットには 76 mm $\phi$  の Fe<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub> 円板上に Pd チップおよび粒状の Sb を貼り付けたものを用いた。チャンバー内を  $7.0 \times 10^{-7}$  Torr 以下に排気後、スパッタガスとして Ar を導入し、Ar ガス圧は 10 mTorr とした。スパッタ時の投入電力は 2.2 W/cm<sup>2</sup> とし、合成石英ガラス基板上に膜厚が約 80 nm となるよう室温で成膜した。成膜後、減圧下水素気流中 700°C で 1 時間の急加熱急冷処理を行い、試料を得た。

### 結果および考察

Fig. 1 は成膜後 700°C で 1 時間熱処理した Sb/Pd 比の異なる (PdSb)<sub>9</sub>(Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>)<sub>91</sub> 薄膜の X 線回折図を示す。すべての膜において、(Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>)Sb<sub>2</sub> が生成しており、CoPt および FePt 合金薄膜では優先的に生じた Sb と Pd の反応が起きていない。これに伴い、すべての膜において fcc-FeNi 相が生成し、わずかに生成する  $L1_0$  規則相は fct-FePd 相由来であると考えられる。すなわち、Sb が FeNi 格子中から Pd を引き抜けないことが原因で、FePd 規則相が生成したと推察できる。このように、熱処理時の各相の生成過程が CoPt および FePt 薄膜と異なる可能性が示唆されたが、生成エンタルピーを計算したところ、Sb との反応は FeNi-Sb > Ni-Sb > Pd-Sb > Fe-Sb の順で反応しやすい。そのため FeNi 薄膜で Sb は Pd と反応するのではなく、FeNi と反応して (Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>)Sb<sub>2</sub> を形成すると考える。

Fig. 2 は成膜後 700°C で 1 時間熱処理した Sb/Pd = 1.46 の (PdSb)<sub>9</sub>(Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>)<sub>91</sub> 薄膜の磁化曲線を示す。膜面垂直方向に測定した保磁力は、約 1.5 kOe であり、膜面内方向と比較して大きい値を示すことから、垂直磁化膜となっている。これは、 $L1_0$ -FePd の (001) 面が膜面直方向に配向したことに加えて、基板と膜との熱膨張係数の差が原因で生じた膜面内方向への引っ張り応力が原因であると考えられる。

### 参考文献

- 1) 狩野智弘, 柿崎浩一, 神島謙二; 第 39 回日本磁気学会学術講演概要集(2015) 34.
- 2) K. Kakizaki, S. Takakuwa, K. Kamishima; J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 64 (2017) 355.
- 3) L. Néel, J. Paulevé, R. Pauthenet, J. Laugier, and D. Dautreppe; J. Appl. Phys. 35 (1964) 873.

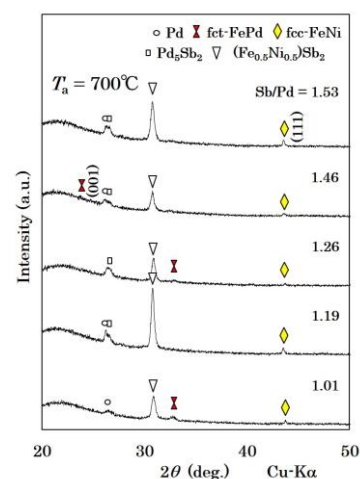


Fig. 1 XRD patterns of PdSb-FeNi thin films with different Sb/Pd ratios.

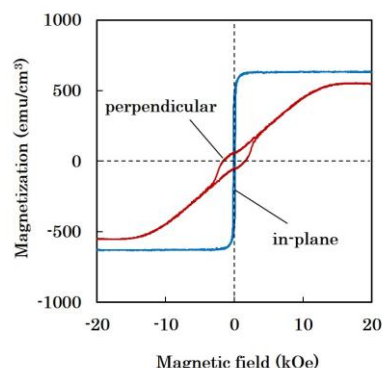


Fig. 2 In-plane and out-of-plane hysteresis loops of a PdSb-FeNi thin film with an Sb/Pd ratio of 1.46.

## H<sub>2</sub>プラズマを用いた *in-situ* 脱窒素法による L1<sub>0</sub>-FeNi 薄膜の作製

林田誠弘<sup>1</sup>、伊藤啓太<sup>1,2</sup>、水口将輝<sup>1,2</sup>、柳原英人<sup>3</sup>、高梨弘毅<sup>1,2</sup>  
 (1東北大金研、2東北大 CSRN、3筑波大物工)

Fabrication of L1<sub>0</sub>-FeNi films by *in-situ* denitridding method using radio frequency H<sub>2</sub> plasma  
 M. Hayashida<sup>1</sup>, K. Ito<sup>1,2</sup>, M. Mizuguchi<sup>1,2</sup>, H. Yanagihara<sup>3</sup>, K. Takanashi<sup>1,2</sup>  
 (1IMR, Tohoku Univ., 2CSRN, Tohoku Univ., 3Inst. of Appl. Phys., Univ. of Tsukuba)

### はじめに

一軸磁気異方性エネルギー( $K_u$ )が大きな強磁性体材料には希土類または貴金属元素が含まれているものが多く、元素戦略上これらの元素を含まない新しい材料が必要とされている。我々は L1<sub>0</sub>-FeNi 規則合金に注目して単結晶薄膜の作製と、規則度および  $K_u$  の向上に取り組んできた<sup>1)</sup>。本研究では、FeNiN 薄膜に対する脱窒素法<sup>2)</sup>による高規則度単結晶 L1<sub>0</sub>-FeNi 薄膜の作製と高  $K_u$  の実現を目的とし、分子線エピタキシー(MBE)法により作製した FeNiN 薄膜に高周波(RF)H<sub>2</sub>を用いた *in-situ* 脱窒素処理を行い L1<sub>0</sub>-FeNi 薄膜を作製した。

### 実験方法

Fe、Ni および RF-N<sub>2</sub> の同時供給による MBE 法により<sup>3)</sup>、SrTiO<sub>3</sub>(STO)(001)基板に FeNiN 薄膜(20 nm)のエピタキシャル成長を行った。N<sub>2</sub> 流量を 1.0 sccm、RF 入力を 250 W、蒸着レートは 0.042 Å/s (Fe)と 0.039 Å/s (Ni)、成膜温度を 350 °C とした。成長後、MBE 装置内で RF-H<sub>2</sub>を用いた *in-situ* 脱窒素処理を行った。H<sub>2</sub> 流量を 1.0 sccm、RF 入力を 300 W とし、RF-H<sub>2</sub> を供給しながら 350 °C の熱処理を最長で 16 時間行った。脱窒素処理後、面外( $\omega$ -2 $\theta$ )および面内( $\phi$ -2 $\theta$ )X 線回折(XRD)で試料の構造評価を、振動試料型磁力計(VSM)で磁化曲線を測定し  $K_u$  の評価を行った。

### 実験結果

XRD パターンから、処理時間が長くなると FeNiN→Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N→FeNi の過程で脱窒素が進み、16 時間の脱窒素処理では窒素がほとんど抜け、大部分が FeNi となっていた。 $\omega$ -2 $\theta$  XRD では FeNi 200、 $\phi$ -2 $\theta$  XRD では FeNi 200 および 002 が重なったピークが見られ、 $a$  軸配向した L1<sub>0</sub>-FeNi の形成と、膜面内に倒れた  $c$  軸の方向が互いに 90°異なるバリエーションの形成が示唆された

{L1<sub>0</sub>-FeNi[001](100) || STO[100](001)および L1<sub>0</sub>-FeNi[010](100) || STO[100](001)}。図 1 に VSM で評価した飽和磁化( $M_s$ )および  $K_u$  を示す。 $M_s$  および  $K_u$  はそれぞれ脱窒素処理時間が長くなるにつれて大きくなり、16 時間では  $1141 \pm 9$  emu/cm<sup>3</sup> および  $(2.3 \pm 0.1) \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> の値が得られた。Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N および FeNi の  $M_s$  はそれぞれ 730 emu/cm<sup>3</sup> 程度<sup>4)</sup> および 1280 emu/cm<sup>3</sup> 程度<sup>5)</sup> であり、脱窒素は Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N で止まることなく FeNi まで進んでいることが XRD の結果と同様に示唆された。

### 参考文献

- 1) K. Takanashi *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 483002 (2017).
- 2) S. Goto *et al.*, Scientific Reports **7**, 13216 (2017).
- 3) F. Takata *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 058004 (2018).
- 4) X. G. Diao *et al.*, J. Appl. Phys. **85**, 4485 (1999).
- 5) J. Pauleve *et al.*, J. Appl. Phys. **39**, 989 (1968).

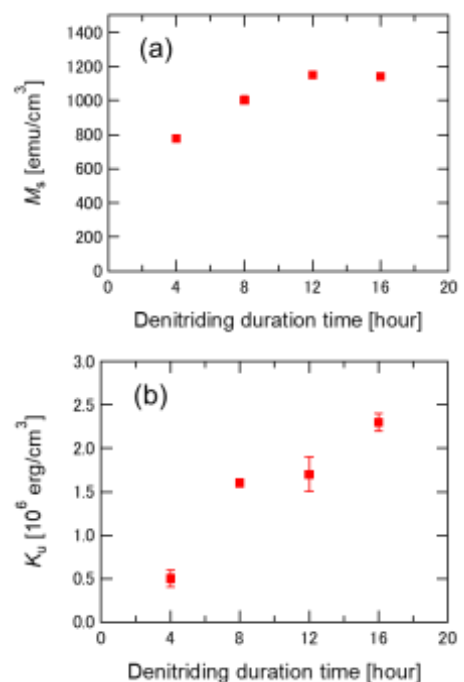


図 1 各試料の(a) $M_s$ および(b) $K_u$

## 窒素サーファクタント効果を用いた高品質 FeCo 合金超薄膜の作製

高橋 優樹<sup>1,2</sup>、宮町 俊生<sup>2</sup>、飯盛 拓嗣<sup>2</sup>、服部 卓磨<sup>2</sup>、山本 航平<sup>3</sup>、小板谷 貴典<sup>3</sup>、横山 利彦<sup>3</sup>、  
小森 文夫<sup>2</sup>、小嗣 真人<sup>1</sup>  
(東京理科大<sup>1</sup>、東大物性研<sup>2</sup>、分子研<sup>3</sup>)

Fabrication of high quality FeCo alloy thin films using the nitrogen surfactant effect  
Yuki Takahashi<sup>1</sup>, Toshio Miyamachi<sup>2</sup>, Takushi Iimori<sup>2</sup>, Takuma Hattori<sup>2</sup>, Kohei Yamamoto<sup>3</sup>, Takanori  
Koitaya<sup>3</sup>, Toshihiko Yokoyama<sup>3</sup>, Fumio Komori<sup>2</sup>, Masato Kotsugi<sup>1</sup>  
(Tokyo Univ. of Sci.<sup>1</sup>, ISSP, The University of Tokyo<sup>2</sup>, IMS<sup>3</sup>)

### はじめに

$L1_0$  型 FeCo 規則合金( $L1_0$ -FeCo)は遷移金属合金の中で極めて高い垂直磁気異方性を有することが理論的に予測されており[1]、レアアースフリーの高機能新規磁性材料として注目を集めている。 $L1_0$ -FeCo 薄膜の作製のために、パルスレーザー蒸着 (PLD) 法を用いた単原子交互積層がこれまでに用いられてきた。しかし、 $L1_0$ -FeCo は非平衡構造なため[2]、接合界面における原子スケールでの構造と磁気特性の乱れに起因して規則度が低く、面直磁化はこれまでに実現されていない。そこで我々は  $Fe_2N$  単原子層の窒素サーファクタント効果を利用し、Cu (001)基板上に高品質な FeCo 合金薄膜の作製を試みている。 $Fe_2N$  単原子層の高い表面格子安定性[3]および Fe/Co 界面における相互拡散を効果的に抑制する窒素サーファクタントにより原子レベルで平坦で均一な界面をもつ FeCo 合金薄膜の作製が期待できる。これまでに  $L1_0$ -FeNi の作製を目的に窒素サーファクタント効果を用いた FeNi 原子層の形成が行われ、本手法の有効を確認している[4]。本研究では窒素サーファクタント効果を用いた高品質 FeCo 合金薄膜作製の初期段階として、Co 1 原子層 (ML) を積層した  $Fe_2N/Cu$  (001)の原子スケールでの構造と磁気特性を走査トンネル顕微鏡 (STM)、低速エネルギー電子線回折 (LEED) および X 線吸収分光法/X 線磁気円二色性 (XAS/XMCD) を用いて調べた。

### 実験方法

$Fe_2N$  単原子層は窒素イオンボンバードメント処理をした Cu (001)基板上に Fe 2 ML を室温蒸着後、約 300 °C でアニール処理することにより作製した。その後、Co 1 ML を約 -100 °C での低温蒸着により積層した。Cu (001)上の  $Fe_2N$  単原子層の成長様式や表面構造の詳細は STM および LEED によって XAS/XMCD 測定前に確認している。[3,5]

### 実験結果

まず、 $Fe_2N$  単原子層の XAS/XMCD 測定を行い、先行研究同様、強い面内磁気異方性が観測された[5]。しかし、Co 1 ML 積層後、Fe 面直磁化の相対的な増大が確認された。事前に行った STM 観察により、Co 1 ML を積層した  $Fe_2N$  単原子層は、窒素サーファクタント効果により構造が変化し、 $Co_2N/Fe/Cu$  (001) が形成されることがわかっている。Fe の面直磁化は Fe と Co の交互積層 ( $Co_2N/Fe/Co/Fe$ ) によってさらに増大することが明らかになった。得られた結果より、窒素サーファクタント効果が Fe/Co 界面における相互拡散を効率的に抑制して FeCo 合金超薄膜の表面/界面が原子レベルで平坦に維持され、 $L1_0$ -FeCo の特有の面直磁化が反映されていると考えられる。

### 参考文献

- [1] T. Burkert et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 027203, (2004).
- [2] H. Ito et al., AIP Advances **9**, 045307 (2019)
- [3] Y. Takahashi et al., Phys. Rev. Lett. **116**, 056802 (2016).
- [4] K. Kawaguchi et al., *submitted*.
- [5] Y. Takahashi et al., Phys. Rev. B **95**, 224417(2017).

## 熱アニールによる Si/SiO<sub>2</sub> 基板上高保磁力 CoPt 薄膜

遠山諒<sup>1</sup>、河智史朗<sup>1,2</sup>、飯村壮史<sup>1</sup>、山浦淳一<sup>1,2</sup>、村上洋一<sup>1,2</sup>、細野秀雄<sup>1</sup>、真島豊<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>東工大、<sup>2</sup>KEK)

High coercivity in CoPt thin films on Si/SiO<sub>2</sub> substrates by thermal annealing

R. Toyama<sup>1</sup>, S. Kawachi<sup>1,2</sup>, S. Iimura<sup>1</sup>, J. Yamaura<sup>1,2</sup>, Y. Murakami<sup>1,2</sup>, H. Hosono<sup>1</sup>, Y. Majima<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>2</sup>KEK)

### はじめに

CoPt 合金は、熱処理によって  $A1$  不規則相から  $L1_0$  規則相に構造変態すると、高い一軸結晶磁気異方性や高い保磁力を持つことが知られており、次世代強磁性材料として注目を集めている [1]。室温においてもナノ構造における磁化の熱擾乱を避けることが可能であるため、ナノスケールの磁気トンネル接合素子などへの応用が期待されている。CoPt 規則合金の発現のためには、MgO や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> といった単結晶基板が用いられることが多い。しかしながら、将来的なデバイス応用を見据えた際、現在主流であるシリコンテクノロジーとの親和性から、CoPt 規則合金を Si 基板上に作製することが望ましい。そこで本研究では、Si 基板上に CoPt 薄膜を作製し、アニール処理を行い、その磁気特性の評価を行ったので報告する。

### 実験方法

電子線蒸着により、熱酸化膜付き Si 基板上に、Co と Pt を交互積層させた Co/Pt 多層膜を作製した。その後、強磁性 CoPt 合金化を促進するためにプレアニールを行った。最後に、急速加熱装置 (RTA) を用いて、高い昇温レートで、900 °C で試料の熱処理を行い、 $L1_0$ -CoPt 規則合金への構造変態を試みた。作製した試料の磁気特性は、SQUID VSM を用いて、室温にて、-70 kOe から 70 kOe の範囲で測定した。

### 実験結果

アニール処理前後の試料の面内磁化特性を Fig. 1 に示す。as depo. の試料においては、成膜した Co に由来する磁化特性が得られた。一方、熱処理を行った試料では、飽和磁化は 600 emu/cm<sup>3</sup> 程度まで増加し、およそ 2.6 kOe という高い保磁力を示した。これらの結果から、RTA を用いた熱処理によって、高い保磁力を持った CoPt 薄膜の Si 基板上への作製が確認された。

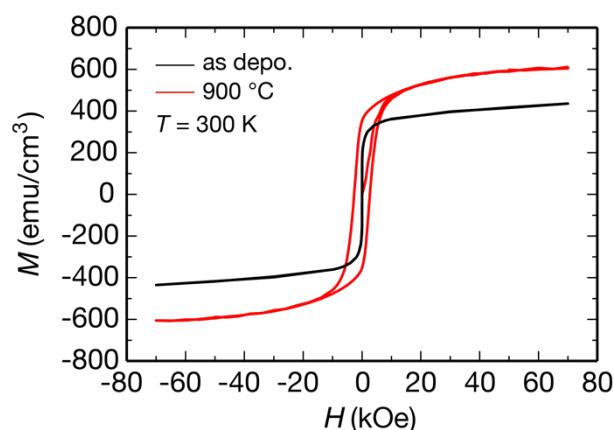


Fig. 1. In-plane  $M$ - $H$  curves for the CoPt thin films on Si/SiO<sub>2</sub> substrates.

### 謝辞

本研究の一部は、文部科学省「元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>」、東京大学物性研究所共同利用の支援により行われた。

### 参考文献

[1] D. Weller and A. Moser, *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 4423, 1999.

# TbFe フェリ磁性合金薄膜静磁気特性の膜厚依存性とその抑制

長谷川任<sup>1</sup>, 吉川大貴<sup>2</sup>, 塚本新<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 日本大学大学院理工学部研究科, <sup>2</sup> 日本大学理工学部)

Film thickness dependence of static magnetic properties on TbFe ferrimagnetic alloy thin film and its suppression

Tsutomu Hasegawa<sup>1</sup>, Hiroki Yoshikawa<sup>2</sup>, Arata Tsukamoto<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ., <sup>2</sup> College of Science and Technology, Nihon Univ.)

**はじめに** 今後期待される極微細スピントロニクスデバイスでは、従来にも増し、界面の寄与が大きな課題となることが考えられる。よって、用いられる薄膜磁性材料の膜厚依存性やその抑制が重要となる。我々は、各元素由来の副格子磁化が反平行に結合した重希土類-3d 遷移金属からなる、GdFeCo フェリ磁性合金薄膜における静磁気特性の新たな膜厚依存性モデルの提案と、Gd 超薄膜の隣接による膜厚依存性の抑制を報告している<sup>1)</sup>。本報告では、GdFeCo 合金薄膜と同様な重希土類-3d 遷移金属フェリ磁性体であり、高磁気異方性を示す実用記録媒体として知られる TbFe 合金薄膜における、静磁気特性の膜厚依存性や界面の Tb 超薄膜隣接効果につき、実験、検討を行うことで、報告されている GdFeCo の膜厚依存性と同様にその抑制効果の評価、特に祖施肥変化に敏感な磁化補償温度への寄与につき検討する。

**実験方法** 測定試料には、マグネトロンスパッタリング法により作製した試料群 A : SiN (60 nm) / Tb<sub>22</sub>Fe<sub>78</sub> (t nm) / SiN (5 nm) / Si sub. 及び、Tb 超薄膜を隣接させた試料群 B : SiN (60 nm) / Tb (1 nm) / Tb<sub>22</sub>Fe<sub>78</sub> (t nm) / Tb (1 nm) / SiN (5 nm) / Si sub. を用いた(膜厚 t = 5, 10, 20, 30 nm)。各試料群 A, B に対する背景温度(50 ~ 300 K)における膜面垂直方向への外部磁場 (-70 ~ 70 kOe) 依存性を評価した。これには、超伝導量子干渉素子式試料振動型磁力計を用い、飽和磁化 M<sub>s</sub>, 保磁力 H<sub>c</sub> を評価した。また、背景温度 50 K において 70 kOe で着磁後、300 K まで昇温しつつ、残留磁化 M<sub>r</sub> の温度依存性を測定し、組成変化に敏感な磁化補償温度(ぶく光子の磁化が打ち消し合う温度) T<sub>comp</sub> を見積もった。

**実験結果** Fig. 1 に各温度の両試料群における飽和磁化 M<sub>s</sub> の膜厚依存性を示す。全膜厚範囲において膜厚 t の減少ともなう、M<sub>s</sub> の正側への増大傾向が確認できる。さらに試料群 B では t = 10 ~ 30 nm の範囲で膜厚依存性が抑制されていることがよくわかる。試料群 A で生じた M<sub>s</sub> の変化量 ΔM<sub>s</sub> = M<sub>s</sub>(30 nm) - M<sub>s</sub>(10 nm) は、試料群 B の構造とすることで 300 K において {ΔM<sub>s</sub>(B) - ΔM<sub>s</sub>(A)} / ΔM<sub>s</sub>(A) = -67.9 %, 50 K において -108.1 % もの減少が確認された。次に、Fig. 2 に両試料群における磁化補償温度 T<sub>comp</sub> の膜厚依存性を示す。T<sub>comp</sub> が膜厚の減少とともに低下しており、実効的組成比が遷移金属優勢側に移行していることが示され、前述の M<sub>s</sub> 変化とも対応する。試料群 B において膜厚依存性が抑制され、両試料群の t = 10 ~ 30 nm の範囲における T<sub>comp</sub> の変化量 ΔT<sub>comp</sub> = T<sub>comp</sub>(30 nm) - T<sub>comp</sub>(10 nm) を比較すると、試料群 B の構造とすることで {ΔT<sub>comp</sub>(B) - ΔT<sub>comp</sub>(A)} / ΔT<sub>comp</sub>(A) = -82.7 % もの減少が確認された。一方、t = 5 nm においても抑制効果が表れていることは確認されたが、いずれの試料群でも著しい M<sub>s</sub> 変化を生じ、かつ、T<sub>comp</sub> が確認されなかったことから、10 nm 未満の薄膜領域では別の起源の効果が寄与しているものと考えられる。

**謝辞** 本研究の一部は平成 26~30 年度文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究(研究領域提案型)ナノスピ変換科学(Grant No. 26103004)の助成により行った。

**参考文献** 1) Yasuhiro. Futakawa et al., Technical Meeting on "Magnetics", IEE Japan, MAG-17-150 (2017).

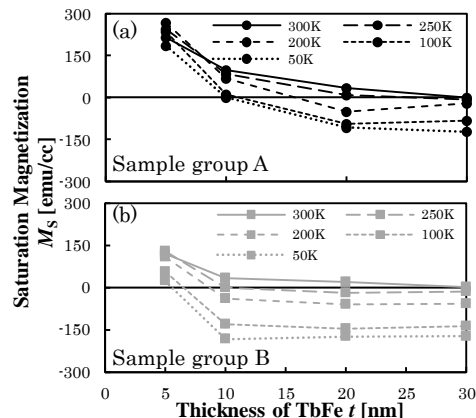


Fig.1 Thickness dependency of M<sub>s</sub> in sample group A, B

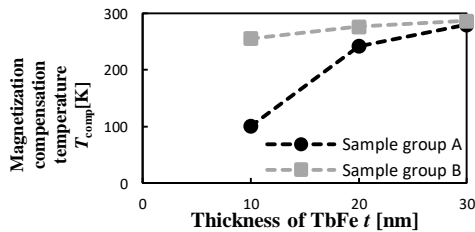


Fig.2 Thickness dependency of T<sub>comp</sub> in sample group A, B

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)/SrTiO<sub>3</sub>(111)スパッタエピタキシャル膜の垂直磁気異方性

渡邊 雅人

((公財)電磁材料研究所)

Perpendicular magnetic anisotropy in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)/SrTiO<sub>3</sub>(111) sputtered epitaxial thin films

Masato Watanabe

(Research Institute for Electromagnetic Materials)

## はじめに

マグネタイトは高キュリー点(850K)を有し、高温相がハーフメタル特性あるいは大きな異常ホール効果( $\rho_H \sim 10 \mu\Omega\text{cm}$ )など興味深い電子物性を示すが、立方晶のため反磁界エネルギー以上の強い一軸磁気異方性は得られない。もし整合歪みなどで異方性を制御し垂直磁化膜が得られれば、垂直磁化型 MRAM など各種デバイス応用への展開も期待できる。本講演では、強い垂直異方性を示す(111)配向 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> エピタキシャル膜が得られたのでこの結果について報告する。

## 実験方法

FeO 焼結ターゲットを用い、Ar+O<sub>2</sub> 混合ガスを導入した反応性 RF マグネトロンスパッタ法により、600°Cまで加熱した SrTiO<sub>3</sub>(111)単結晶基板上に成膜を行った。Ge(220)モノクロメータを用いた高分解能 XRD で構造評価を行い、VSM および CEMS(内部転換電子メスbauer分光)により磁性評価を行った。比較のために MgO(100)および SrTiO<sub>3</sub>(100)基板上への成膜も行った。

## 実験結果

流量比で酸素量 1~2% の Ar+O<sub>2</sub> 混合ガスを導入した場合に、面直に(111)配向した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>膜が生成し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(311)の極点図に相当する XRD  $\phi$  スキャンから面内構造も制御されたエピタキシャル膜であることを確認した。

膜厚依存性を検討した結果、膜厚減少とともに XRD ピークシフトの増大が観測され、整合歪みが印加されていると考えられる。磁化および保磁力が最も大きくなった 87 nm 厚試料の磁化カーブを Fig. 1 に示す。垂直成分の磁化が面内成分よりも大きく強い垂直異方性が誘起されていることが確認できる。一方、比較のため作製した(100)配向試料の磁化カーブからは、大きな垂直異方性の誘起は確認されなかった。

この試料の CEMS スペクトルを A, B サイトの分解成分とともに Fig. 2 に示す。3:x:1:1:x:3 のピーク強度比から得られた磁気モーメントの方向は、面直から 30° 以内で(100)配向の場合と比較し垂直に近く、磁化カーブに対応した結果となった。反磁界エネルギー  $2\pi M^2 = 1.5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  以上の垂直異方性の誘起が予想される。無反跳分率の影響を考慮し、A, B サイト成分の積分強度比から求まる Fe<sub>3.5</sub>O<sub>4</sub> の空孔パラメータ  $\delta$  は  $10^{-3}$  オーダで十分小さく、ストイキオメトリーに近い Fe/O 組成であることが確認された。

本研究は、科研費 17K06806 の交付を受け実施している。

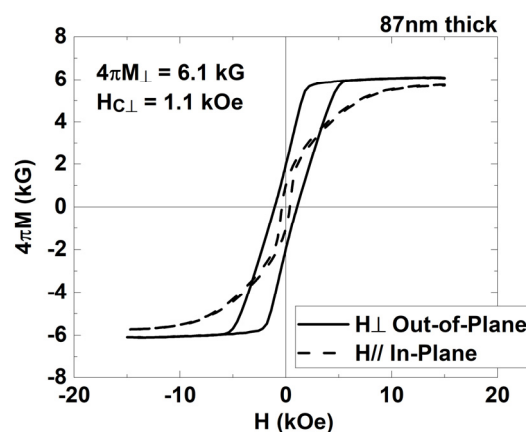


Fig. 1 Magnetic hysteresis curves for 87nm thick Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) / SrTiO<sub>3</sub>(111) thin film.

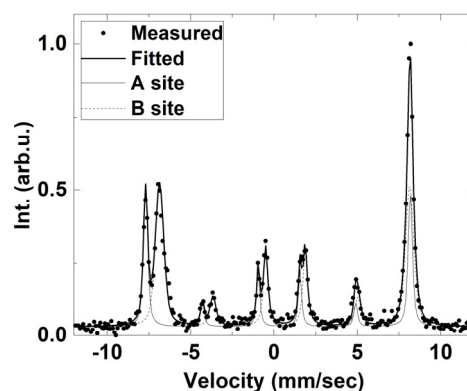


Fig. 2 CEMS spectra for 87nm thick Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) / SrTiO<sub>3</sub>(111) thin film.



# MgO/Fe/Au 系における磁化ダイナミクスの検討

神谷 尚輝, 大島 大輝, 加藤 剛志, 岩田 聡  
(名古屋大学)

Investigation of magnetization dynamics in MgO / Fe / Au system

N.Kamiya, D.Oshima, T.Kato, S.Iwata

(Nagoya University)

## はじめに

磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)は不揮発性、高速動作、無限の書き換え耐性、低消費電力といった特徴を持つ次世代のメモリとして注目されているが、高密度化のためには、メモリ層の磁化ダイナミクスの理解が求められる。スピン軌道相互作用の大きな金属と絶縁体の間に 3d 遷移金属の超薄膜を挟んだ系では、ラッシュバスピ軌道相互作用の有効場により、垂直磁気異方性(PMA)が大きくなることが報告されている<sup>[1]</sup>。本研究では、MgO / Fe / Au 系を分子線エピタキシー法によって成膜し、その PMA および磁化ダイナミクスを調べたので報告する。

## 実験方法

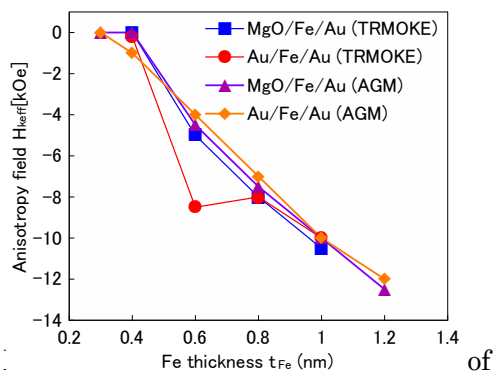
測定試料は分子線エピタキシー (MBE) 法により作製し、膜構成は、MgO (5 nm) / Fe ( $t_{Fe}$ ) / Au (20 nm) / Cr (5 nm) / MgO (001)基板、Au (2 nm) / Fe ( $t_{Fe}$ ) / Au (20 nm) / Cr (5 nm) / MgO (001)基板とした。Fe 層厚は  $t_{Fe}=0.3 \sim 1.2\text{nm}$  で変化させた。MBE による成膜後、光学測定用の干渉膜として SiN をスパッタ成膜した。試料の磁気特性は交番磁界勾配型磁力計 (AGM) により測定した。また磁化ダイナミクスは、中心波長が 1040 nm、パルス幅 500 fsec、繰り返し周波数 100 kHz のファイバレーザーを用いた時間分解磁気光学 Kerr 効果 (TRMOKE) 計測により調べた。なお、TRMOKE 測定では Pump 光として 1040 nm、Probe 光として第二高調波の 520 nm の光を用いた。測定時には膜面法線方向から 40~60 度傾けた方向に外部磁界  $H_{ext}$  を 4~14 kOe の範囲で印加した。

## 実験結果

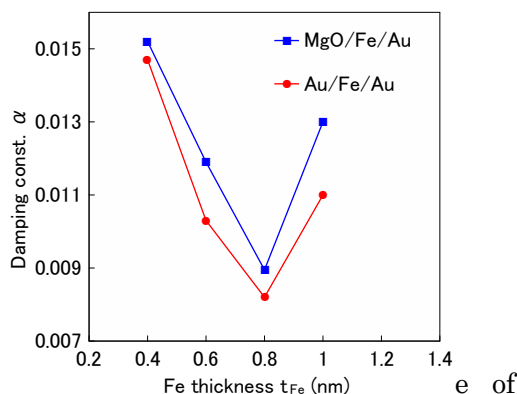
TRMOKE 法により測定した磁化の歳差運動を減衰振動関数  $e^{-\alpha t} \sin \omega t$  によりフィッティングし、 $\omega$  と  $t$  の外部磁界依存性から異方性磁界  $H_{keff}$ 、 $g$  係数、ダンピング定数  $\alpha$ 、異方性分散  $\Delta H_{keff}$  を求めた。Fig. 1 は  $H_{keff}$  の  $t_{Fe}$  依存性を示している。なお、Fig. 1 には、AGM により見積もった  $H_{keff}$  も示した。TRMOKE および AGM による  $H_{keff}$  は Au / Fe (0.6 nm) / Au を除きおおよそ一致している。 $H_{keff}$  は  $t_{Fe}$  の減少により増加し、MgO / Fe (0.4 nm) / Au では垂直磁化膜となり、一方、Au / Fe (0.4 nm) / Au では面内磁化膜であった。Fig. 2 はダンピング定数  $\alpha$  の  $t_{Fe}$  依存性を示している。 $t_{Fe}$  層厚が 0.8 nm 以下では Fe 層厚の減少により  $\alpha$  が増加しており、Au 層内でのスピン緩和の影響を反映していると考えられる。一方、 $\alpha$  は MgO / Fe / Au 系の方が Au / Fe / Au 系よりも大きいことが確認された。スピンポンピングによるスピン流は MgO 層には流れないことから、MgO / Fe / Au 系ではスピン緩和に別の機構を考える必要があることを示唆している。

## 参考文献

[1] S. E. Barnes et al., Sci. Rep. 4, 4105 (2014).



of effective anisotropy field  $H_{keff}$  of MgO / Fe / Au and Au / Fe / Au trilayers.



e of damping constant  $\alpha$  of MgO / Fe / Au and Au / Fe / Au trilayers.

高スピン分極率  $\text{Co}_2\text{TiGe}/\text{Mn}_3\text{Ge}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}$  反強磁性二層膜の作製と評価

飯沼 真優, 高村 陽太, 中川 茂樹  
(東京工業大学)

Preparation and characterization of high spin polarizability  $\text{Co}_2\text{TiGe}/\text{Mn}_3\text{Ge}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}$  antiferromagnetic bilayer  
M. Iinuma, Y. Takamura, S. Nakagawa  
(Tokyo Institute of Technology)

## はじめに

超高集積かつps単位で超高速動作する反強磁性スピントロニクスデバイスを実現するには伝導電子が高偏極した反強磁性材料の開発が重要である。そこで我々は高スピン分極率材料である  $\text{Co}_2\text{TiGe}$ (CTG)および  $\text{Mn}_3\text{Ga}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ (MGG)を反強磁性結合させた超格子膜による反強磁性電極構造を提案している<sup>1)</sup>。今回はCTGとMGGそれぞれの単層膜を成膜温度( $T_s$ )条件を変化させて作製し、良質なCTG単層膜が得られたので報告する。今後はCTGとMGGの二層膜の作製を行い、当日は二層膜における反強磁性結合の有無を報告する。

## 実験方法

すべての試料は対向ターゲット式スパッタ法で作製した。単結晶  $\text{MgO}(001)$ 基板上にCTG膜50nm, MGG膜36nmをそれぞれ成膜し, Taでキャップした。CTGは400-600°C, MGGは300-600°Cでそれぞれ $T_s$ を変化させ, 同じ温度でそのまま上部にTaを成膜した。

作製した試料の磁化特性は超伝導量子干渉計(SQUID), 結晶構造はX線回折法(XRD)で評価を行った。

## 実験結果

CTG単層膜のXRDピークをFig.1に示す。 $T_s=500-600^\circ\text{C}$ においてCTG(200)およびCTG(400)ピークが見られ $B2$ 構造での結晶化が確認できた。測定温度10Kでの $M-H$ 測定結果をFig.2に示す。 $T_s=600^\circ\text{C}$ 試料において最も良好な角型比のヒステリシスループが得られた。 $T_s=600^\circ\text{C}$ 試料における $M-T$ 測定結果をFig.3に示す。 $T_s=600^\circ\text{C}$ 試料においてキュリー温度 $T_c$ は360Kであり, 先行研究のバルク値 $T_c=380\text{K}$ <sup>2)</sup>と比較して妥当な値が得られた。

MGG単層膜はXRDピークにおいて $T_s=400-600^\circ\text{C}$ で $D0_{22}$ 構造の(002)および(004)ピークが出現し, 結晶化が確認できた。しかし, $T_s=500-600^\circ\text{C}$ では他の析出物のピークも見られた。今後磁化特性等の更なる調査が必要である。

以上の結果よりCTG/MGG二層膜作製にあたって, CTG単層膜が結晶化し良好な磁化特性が得られる成膜温度条件を得ることができた。

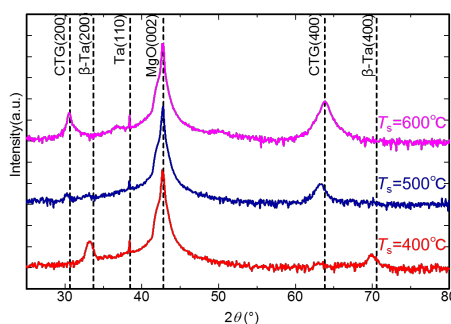


Fig.1 XRD peak of CTG single layer

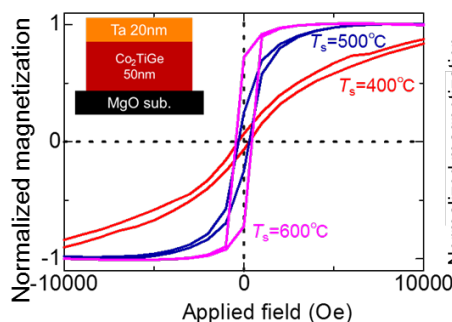


Fig.2  $M-H$  of CTG  
at measurement temperature 10K

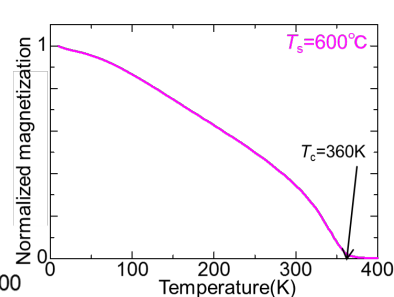


Fig.3  $M-T$  of CTG( $T_s=600^\circ\text{C}$ )

## 参考文献

- 1) S.Tirpanci. et al., J. Appl. Phys. **113** 043912 (2013).      2) J.Barth et al., Phil. Trans. R. Soc **369** 3588-3601(2011).

## Cu<sub>2</sub>Sb 型 MnGaGe 規則合金薄膜の磁気特性の下地層依存性

孫銘嶺<sup>1,2</sup>, 窪田崇秀<sup>1,3</sup>, 伊藤啓太<sup>1,3</sup>, 高橋茂樹<sup>4</sup>, 園部義明<sup>4</sup>, 高梨弘毅<sup>1,3</sup>  
 (東北大学金属材料研究所<sup>1</sup>, 東北大学大学院工学研究科<sup>2</sup>,  
 東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター<sup>3</sup>, サムスン日本研究所<sup>4</sup>)

### Buffer layers dependence of magnetic properties for Cu<sub>2</sub>Sb-type MnGaGe films

Mingling Sun<sup>1,2</sup>, Takahide Kubota<sup>1,3</sup>, Keita Ito<sup>1,3</sup>, Shigeki Takahashi<sup>4</sup>, Yoshiaki Sonobe<sup>4</sup> and Koki Takanashi<sup>1,3</sup>  
 (Institute for Materials Research, Tohoku University<sup>1</sup>, Graduate School of Engineering, Tohoku University<sup>2</sup>,  
 Center for Spintronics Research Network, Tohoku University<sup>3</sup>, Samsung R&D Institute Japan<sup>4</sup>)

#### Introduction

Memory industry is an indispensable part of the information society. In order to meet the upcoming 5G era, next generation memories must possess higher speed to be used as cache memory and greater capacity to be used as main memory. Magnetoresistive random access memory (MRAM), a candidate of next generation memories, has attracted significant attention for its non-volatile attribute and high working speed. Nowadays, the latest semiconductor technology node is approaching to 7 nm. From the viewpoint of thermal stability, the magnetic anisotropy energy ( $K_u$ ) of the materials which are used to deposit the electrodes of magnetic tunnel junctions must be high enough to make appropriate use of the latest nano-fabrication process. Therefore, the research and development of magnetic materials with high  $K_u$  are very crucial. Our group has been working on Cu<sub>2</sub>Sb-type MnGaGe films. In our previous study, the saturation magnetization of 260 emu/cm<sup>3</sup> and  $K_u$  of  $8.1 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> were found in our MnGaGe films deposited on MgO (100) substrates [1]. However, the poor squareness of magnetization curves and the relatively large orientation dispersions of MnGaGe layers were observed, showing that the orientation dispersion of MnGaGe layers are relatively large. In this presentation, we will report the optimizing experiments of MnGaGe films by using several buffer layers.

#### Experimental

All metallic layers were deposited by using an ultrahigh-vacuum magnetron sputtering system with a base pressure less than  $4 \times 10^{-7}$  Pa, and a MgO layer was deposited by using an electron beam evaporation system. The stacking structure of this work was MgO (100) substrate/buffer layer(s)/ MnGaGe ( $t$ )/MgO (2 nm)/Ta (5 nm). The layer thickness,  $t$ , was varied from 5 nm to 100 nm. MnGaGe layers were deposited by co-sputtering technique using a MnGa target and a Ge target. Different types of buffer layers such as Cr (60 nm), Cr (60 nm)/Pt (5 nm), Cr (20 nm)/Ru (40 nm) and Cr (60 nm)/MgO (2 nm) were used. After the deposition process, the samples were annealed in a stand-alone vacuum furnace. X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out using the Bruker D8 Discover system, and magnetization curves were measured by a vibrating sample magnetometer at room temperature.

#### Results and discussions

From the XRD measurement results, we know that undesired 110 and 220 peaks appeared for all the annealed samples using single metal buffer layers. In contrast, samples using Cr/MgO hybrid buffer layer exhibited (001) orientation clearly. Neither 110 nor 220 peak appeared in the Cr/MgO samples after the annealing process. In addition, the squareness of magnetization curves and FWHM of the 001 diffraction were improved for the Cr/MgO samples.

This work was partially supported by the Murata Science Foundation and Cooperative Research Project of CRDAM-IMR, Tohoku Univ. MS and TK thank Issei Narita for technical supports.

#### Reference

[1] M.-l. Sun, *et al.*, *The 2019 Joint MMM-Intermag Conference*, **DH-09** (2019).

## CoGa 下地層を用いた MnAl(001)配向膜の形成

大島大輝, 加藤剛志, 岩田聡

(名古屋大学)

Fabrication of (001)-textured MnAl film on CoGa buffer layer

D. Oshima, T. Kato, S. Iwata

(Nagoya Univ.)

### はじめに

(001)配向下  $L1_0$ -MnAl は高い垂直磁気異方性を有し、ダンピングも小さいことから、磁気ランダムアクセスメモリや磁気記録媒体の材料として有望視されている。(001)配向の MnAl の下地層としては Cr や Cr 系合金が用いられているが<sup>1)</sup>、一般的に MnAl 膜の膜厚が薄くなると磁気特性が劣化する傾向がある。一方で、同様の結晶構造を持つ  $L1_0$ -MnGa では、CoGa 下地層を用いるのが効果的という報告がある<sup>2)</sup>。本研究では、CoGa 下地層を用いて MnAl 膜を形成し、その特性を評価したので報告する。

### 実験方法

各層はマグネトロンスパッタ法により堆積し、その膜構成は、Cr (2 nm) / MnAl (5 or 15 nm) / CoGa (0 or 30 nm) / Cr (20 nm) / MgO(001) sub.とした。Cr および CoGa 下地層はそれぞれ基板温度 400 °C で堆積し、ポストアニールを 600 °C で 30 min 行った。MnAl は成膜時の基板温度を  $T_s$ 、ポストアニール温度を  $T_a$  として形成した。

### 実験結果

Fig. 1 に CoGa が 0 もしくは 30 nm のときの 5 nm 厚の MnAl 膜の磁化曲線、原子間力顕微鏡像、X 線回折プロファイルを示す。なお、MnAl 成膜時の基板温度は  $T_s = 200$  °C として、ポストアニールは行っていない。CoGa 膜を挿入しない Cr バッファ直上のものに比べ、CoGa 膜を挿入したものでは MnAl 膜の飽和磁化が大きく、角型比も良好な結果が得られた。また、Cr 上では表面形状に不均一性が見られるが、CoGa 上ではそれが改善され、均一な表面形状が観察されている。X 線回折プロファイルでは、どちらの膜においても MnAl の 001, 002 ピークが観測されていることから、(001)配向した MnAl 膜が形成されていることがわかるが、回折ピーク強度は CoGa 上のもののほうが大きい。これは CoGa 上では MnAl 膜の結晶性が向上することを示している。さらに、 $T_s = 200$  °C、 $T_a = 500$  °C とすると、磁気特性の向上が見られることを確認している。CoGa 層挿入による各種特性の向上は 15 nm 厚の MnAl 膜でも確認され、CoGa 層挿入は MnAl 層の成長に効果的であることがわかった。

### 参考文献

- 1) M. Hosoda *et. al*, J. Appl. Phys., vol. 111, 07A324 (2012).
- 2) K. Z. Suzuki *et. al.*, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 55, 010305 (2016).

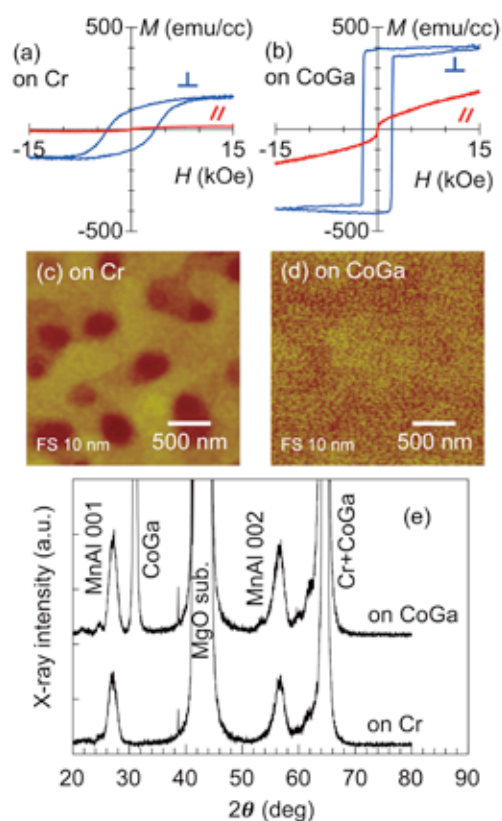


Fig. 1 (a), (b)  $M$ - $H$  curves, (c), (d) AFM images, (e) x-ray diffraction profiles of MnAl films grown on (a), (c) (e) Cr or (b), (d) (e) CoGa buffer layer.

Ga 組成の異なる  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  膜における磁気特性の膜厚依存性

川辺 泰之、宮崎 孝道、遠藤 恭 (東北大学)

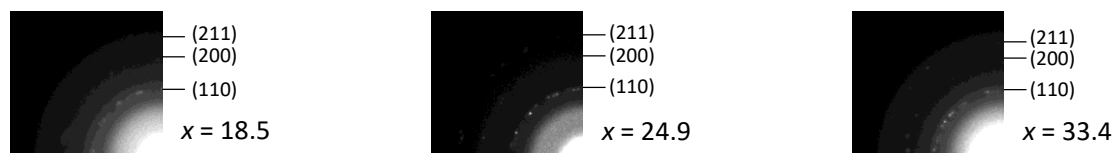
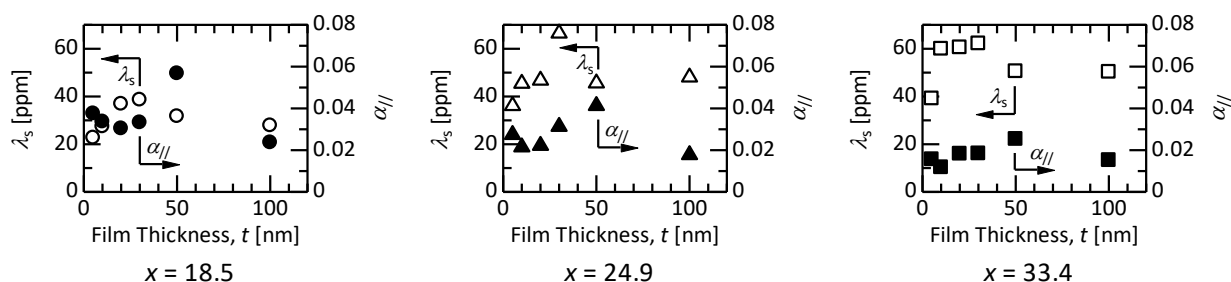
Thickness Dependence of Magnetic Properties for  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  Films with Various Ga Compositions ( $x$ )

Yasuyuki Kawabe, Takamichi Miyazaki, Yasushi Endo (Tohoku Univ.)

**はじめに** 巨大磁気ひずみを有する Fe-Ga 膜は、高速・小型・エネルギー高効率な高周波デバイスへの応用に向けて<sup>1)</sup>、構造や磁気および電気特性に関する検討が行われている。我々のグループも含めて、これまでの研究では、Ga 組成 20 at.% 近傍の Fe-Ga 膜における磁気特性の膜厚による変化<sup>2,3)</sup>や、特定の膜厚での高周波磁気特性の Ga 組成による変化<sup>4)</sup>について検討されてきた。本研究では、Ga 組成の異なる Fe-Ga 膜における静的および高周波磁気特性の膜厚による変化について検討した。

**実験方法** 5 ~ 100 nm 厚の  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  (Fe-Ga) 膜はガラス基板上に DC マグネトロンスパッタリングを用いて製膜した。なお、膜の酸化を防ぐために 5 nm 厚の Cr 層を試料表面に積層した。作製した膜の組成 ( $x = 18.5, 24.9, 33.4$ ) に関しては、EDX を用いて評価した。作製した膜の構造に関しては、TEM、XRD を用いた一方、磁気特性に関しては、VSM、光てこ法を用いた高感度薄膜磁歪装置 ((株) 東栄科学産業製)、ブロードバンド FMR (B-FMR) 測定法を用いて評価した。

**結果および考察**  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  膜における結晶構造は、Ga 組成および膜厚によらず bcc 多結晶であった (図 1)。このような構造を有する  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  膜の飽和磁気ひずみ ( $\lambda_s$ ) と面内有効ダンピング定数 ( $\alpha_{//}$ ) を評価した。それらの結果を図 2 に示す。 $\lambda_s$  に関しては、いずれの Ga 組成においても膜厚の増加とともに増加し、 $t = 30$  nm にて極大をとり、さらに膜厚が増加すると緩やかに減少した。 $\lambda_s$  の値は、Fe-Ga バルク合金<sup>5)</sup>や Fe-Ga 多結晶膜<sup>6)</sup>と比較して低くなった。この原因は、膜の結晶方位が主に [111] 方向を向いていることと、膜の結晶粒径が小さく微結晶状態となっていることによるものと考えられる。一方、 $\alpha_{//}$  に関しては、いずれの Ga 組成においても膜厚の増加とともにほぼ一定となり、 $t = 50$  nm にて極大をとり、さらに膜厚が増加すると減少した。また、いずれの  $\alpha_{//}$  の値も、低磁気ひずみを有する  $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$  膜の結果と比べるとおよそ 4-7 倍ほど高くなった。この原因は、2-マグノン散乱や異方性分散といった磁氣的不均一性によるものと考えられる。

Fig. 1. Selected-area diffraction (SAD) patterns of 10-nm-thick  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  films ( $x = 18.5, 24.9, \text{ and } 33.4$ ).Fig. 2. Thickness dependence of the saturation magnetostriction ( $\lambda_s$ ) and the in-plane effective damping constant ( $\alpha_{//}$ ) for  $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$  films ( $x = 18.5, 24.9, \text{ and } 33.4$ ).

**謝辞** 本研究の一部は、東北大学先端スピントロニクス研究開発センター、東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター、東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センター、および情報ストレージ研究推進機構 (ASRC) の支援のもとで行われた。また、本研究の一部は、科研費基盤研究 (B) (No. 17H03226) の支援のもとで行われた。

**参考文献** 1) B. K. Kuanr *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 115, 17C112 (2014)., 2) A. Javed *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 107, 09A944 (2010)., 3) Y. Endo *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, 53, 11, 2502305 (2017)., 4) Y. Kawabe *et al.*, *T. Magn. Soc. Jpn.*, 3, 34 (2019)., 5) A. E. Clark *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, 36, 3238 (2000)., 6) N. A. Morley *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 105, 07A912 (2009).

## Co-Fe-B 薄膜における構造と磁気特性の膜厚による変化

田中 治憲, 宮崎 孝道, 遠藤 恭 (東北大学)

Change in Structural Characteristics and Magnetic Properties for Co-Fe-B Thin Films with Thickness

H. Tanaka, T. Miyazaki, Y. Endo (Tohoku University)

### はじめに

Co-Fe-B 薄膜は, MRAM やスピントルクダイオードなどのスピントロニクスデバイスにおける磁気トンネル接合素子の強磁性電極層に用いられる有力な材料の 1 つであり, その動的磁気特性に関して盛んに研究が行われている<sup>1)</sup>。しかしながら, Co-Fe-B バルク合金の飽和磁気ひずみ ( $\lambda_s$ ) が 20 ppm と高いにもかかわらず<sup>2)</sup>, これまでの研究では  $\lambda_s$  および  $\alpha$  と動的磁気特性との関係について検討されていない。本研究では,  $\lambda_s$  と動的磁気特性の重要なパラメータの 1 つであるダンピング定数 ( $\alpha$ ) との関係把握するために, 膜厚の異なる Co-Fe-B 薄膜の構造と磁気特性について詳細に検討した。

### 実験方法

試料作製は RF スパッタリング装置を用いた。作製した試料の膜構成に関しては, ガラス基板上に膜厚を 3~100 nm と可変させた Co-Fe-B ( $\text{Co}_{37}\text{Fe}_{43}\text{B}_{20}$ ) 薄膜である。なお, 組成については, EDX および飽和磁化値をもとにして決定した。

作製した薄膜の結晶構造および表面形状評価には, XRD, TEM および AFM を用いた。また, 磁気特性評価には, VSM, 光てこ法を用いた高感度薄膜磁歪測定装置およびブロードバンド強磁性共鳴 (B-FMR) 測定装置を用いた。

### 実験結果および考察

XRD パターンからわかるように (図 1), 膜厚によらず回折ピークは観測されなかった。これらの結果から, Co-Fe-B 薄膜の結晶構造は, 膜厚に依存せず, いずれもアモルファスであることがわかった。一方, 表面粗さ (RMS) は, 膜厚によらずほぼ一定となり, それらの値はおおよそ 1 nm であった。この結果は, 膜表面が比較的平坦であることを示唆している。

このような結晶構造および表面形状を有する Co-Fe-B 薄膜の磁気特性を評価した。その結果を図 2 に示す。 $\lambda_s$  は, 膜厚 10 nm 付近まで増加し, さらに膜厚を増加させるとほぼ一定となった。また, いずれの膜厚においても  $\lambda_s$  の値は 40~70 ppm であり, バルク値 (20 ppm) に比べて高くなった。この原因は製膜時の応力誘起によるものと考えられる。一方,  $\alpha$  は膜厚の増加とともに 0.011 から 0.005 へと急激に減少し, 膜厚 10 nm 以上ではほぼ一定となった。とりわけ, 10 nm 以下の膜厚における  $\alpha$  の増大は, 材料固有の  $\alpha$  に加えて, 異方性分散などの磁気的不均一性によるものと考えられる。

### 謝辞

本研究を行うにあたり, 試料作製および測定の一部に関して, 東北大学電気通信研究所 石山 和志 教授, 榎 修一郎 准教授, 東北大学多元物質研究所 北上 修 教授, 岡本 聡 准教授, 菊池 伸明 助教のご協力を得ました。ここに深謝します。本研究の一部は, 東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター, 東北大学先端スピントロニクス研究開発センター, 東北大学国際集積エレクトロニクス研究開発センターの支援により行われた。また, 本研究の一部は, 科研費(No. 17H03226)の補助のもとで行われた。

### 参考文献

- 1) D. D. Djayaprawira *et al*, Appl. Phys. Lett., **86**, 092502 (2005).
- 2) R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., NY, USA, (1999).

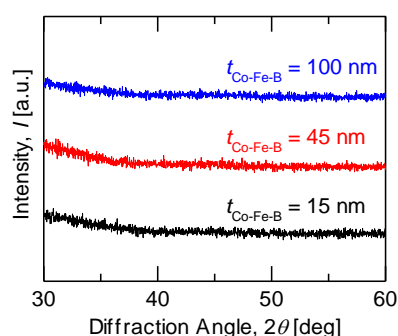


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for  $\text{Co}_{37}\text{Fe}_{43}\text{B}_{20}$  thin films with various thicknesses.

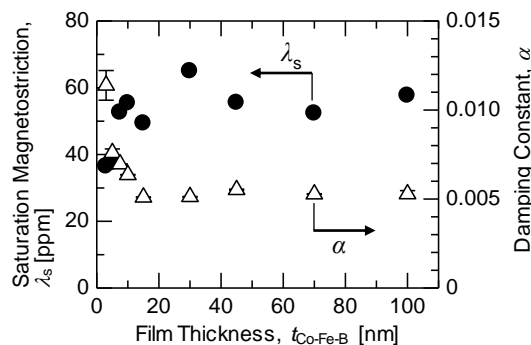


Fig. 2. Change in the saturation magnetostriction ( $\lambda_s$ ) and damping constant ( $\alpha$ ) of  $\text{Co}_{37}\text{Fe}_{43}\text{B}_{20}$  thin films with thickness.

# RF マグネトロンスパッタ法による $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(001)$ 層のエピタキシャル成長

渡邊 雅人  
(公財)電磁材料研究所

Epitaxial growth of  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(001)$  layer by RF magnetron sputtering  
Masato Watanabe  
(Research Institute for Electromagnetic Materials)

## はじめに

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ と5つある  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の多形体の一つである $\epsilon$ 相は、斜方晶であり a 軸および b 軸方向にフェライトとしては強い結晶磁気異方性 ( $K_a = 7.7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ,  $K_b = 1.2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ) を持つ一方、フェリ磁性体のため飽和磁化は 1.26 kG と小さく、このため異方性定数と飽和磁化の比である異方性磁界は非常に大きくなる(154 kOe). その結果、高保磁力(20 kOe)と高共鳴周波数(182 GHz)が得られている。また、室温でマルチフェロ特性を有することも知られているため、ミリ波電磁波吸収材料、磁気記録媒体およびマルチフェロを利用したデバイスなどへの応用展開が期待されている。しかし、 $\epsilon$ 相は準安定相のため合成が困難であり、現状その合成方法のほとんどがナノ粒子の化学合成あるいはPLDによるエピタキシャル成長の二つに限られている。今回、薄膜合成として工業的応用上重要となる RF マグネトロンスパッタ法によりエピタキシャル $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層の成長を試みたので、その結果について報告する。

## 実験方法

800°Cに加熱した  $\text{SrTiO}_3(111)$ および YSZ(100)基板上に、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  焼結ターゲットを用い、 $\text{Ar}+\text{O}_2$  混合ガスを導入した反応性 RF マグネトロンスパッタ法により成膜を行った。構造は高分解能 XRD, HAADF-STEM および極微電子線回折で、磁気特性は VSM で評価を行った。

## 実験結果

スパッタガス圧および  $\text{Ar}+\text{O}_2$  スパッタガスの酸素流量比を変化させた成膜を検討した結果、スパッタ放電限界に近い 1 mTorr の低ガス圧および 25 %以上の高酸素ガス流量で c 軸配向した $\epsilon$ 相が生成することが XRD から確認された。低ガス圧ではスパッタ粒子の平均運動エネルギーが高くなるため、高いスパッタ粒子エネルギー、高酸素濃度雰囲気、高基板温度が $\epsilon$ 相生成に必要と考えられる。Fig. 1 の断面 TEM 観察および極微電子線回折から、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上に膜厚 5 nm 程度の $\epsilon$ 相エピタキシャル層が生成し、5 nm 以上の膜厚では $\alpha$ 相となることが確認された。一方 PLD による $\epsilon$ 相エピタキシャル成長では、100 nm 程度の膜厚試料が得られ、面内に3回対称の方位を持つ数 nm サイズの c 軸配向ナノドメインからなる微細構造を持つことが報告されており<sup>1)</sup>、今回のスパッタ法による試料とは異なる組織が得られている。ヒステリシスカーブは、磁氣的にソフトな相とハードな相が混在した特徴を示した。

## 参考文献

- 1) M. Gich et al., Appl. Phys. Lett., 96 (2010) 112508.
- 2) M. Watanabe, Determinations Nanomed Nanotechnol. 1 (2019) DNN.000502, arXiv:1903.01022.

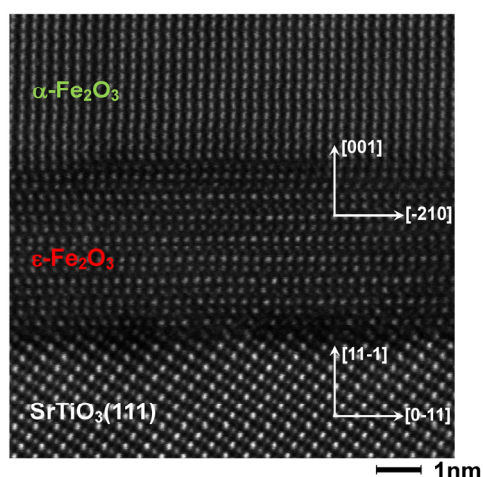


Fig.1 Cross sectional HAADF-STEM image for  $\alpha/\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SrTiO}_3(111)$  film. <sup>2)</sup>

## 反応性パルス DC スパッタリング成膜におけるターゲット中酸素濃度が BiFeO<sub>3</sub> 系薄膜の磁気・誘電特性へ及ぼす影響

°山本 大地, 吉村 哲  
(秋田大学)

Influence of oxygen concentration of sputtering target on the magnetic and dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> based thin films in reactive pulsed DC sputtering method

°D. Yamamoto, and S. Yoshimura  
(Akita Univ.)

**1. はじめに** 室温で反強磁性・強誘電性を有する BiFeO<sub>3</sub> の Bi<sup>3+</sup> や Fe<sup>3+</sup> を, 適切な価数を有する元素で置換することで, 強磁性が発現することが既に報告されている. 我々は, 反応性パルス DC スパッタリング法を用いて作製した (Bi,La)(Fe,Co)O<sub>3</sub> 薄膜において, 電圧駆動型磁気デバイス応用に有用な, 比較的高い飽和磁化  $M_s$  (70 emu/cm<sup>3</sup>) かつ垂直磁気異方性を得ている<sup>1)</sup>. 一方で, BiFeO<sub>3</sub> の誘電特性は試料中の酸素空孔の存在量に大きく関わることが示唆されており<sup>2)</sup>, この低減もデバイス応用上重要なことである. 本研究では, Bi の置換元素にランタノイド系元素である Gd を選択し, 酸素含有量の異なるターゲットを用いて作製した (Bi,Gd)(Fe,Co)O<sub>3</sub> (BGFCO) 薄膜の磁気および誘電特性を評価・比較することで, ターゲット素材を含めた成膜条件が, その磁気および誘電特性に及ぼす影響を検討した.

**2. 実験方法** (Bi<sub>0.45</sub>Gd<sub>0.55</sub>)(Fe,Co)O<sub>3</sub> 薄膜 (200 nm) を, 反応性パルス DC スパッタリング法を用いて, 熱酸化膜付き Si 基板上に Ta (5 nm)/Pt (100 nm) の下地層を成膜した後, 積層膜として作製した. 積層膜は, Ta を室温, Pt を 300°C, BGFCO を 695°C の基板温度で成膜した. スパッタリングターゲットには, Gd-Fe-O 粉末, Fe 粉末, Co 粉末を焼結させて作製した導電性ターゲットに Bi シートを配置したものを用いた. 使用したターゲットの組成は Fe<sub>9</sub>Co<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (GdFeO<sub>3</sub> 粉末使用: G1O3) と Fe<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>Gd<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 粉末使用: G1O4) の 2 種を用いた. 反応性パルス DC スパッタリング法におけるパルス条件として, 周波数を 100 kHz, 電力は 150 W, ON:OFF 比は 3:2 の一定値とした. 磁気測定は, 振動試料型磁力計 (VSM) により, 誘電測定は, BGFCO 積層膜の最表面に Pt ドット状電極 (φ100 μm) を成膜した後に, 強誘電体特性評価システムにより, それぞれ行った.

**3. 結果** Fig.1 に, 酸素含有量の異なる二つのターゲットを用いて作製した BGFCO 薄膜の膜面内および垂直方向の  $M-H$  曲線を示す.  $M_s$  はどちらの薄膜試料でも 80 emu/cm<sup>3</sup> 程度の比較的高い値が得られた. 保磁力  $H_c$  に関しては G1O4 ターゲットを用いた方が小さい値を示した. Fig.2 に, 同薄膜試料の誘電特性を示す. G1O3 ターゲットを用いて作製した薄膜試料では明瞭なヒステリシスが確認できなかったことから, 常誘電性を有していると思われるが, G1O4 を用いた場合の薄膜試料では原点对称性が良く明瞭なヒステリシスを有する  $P-E$  曲線が得られていることから, 良好な強誘電特性が得られたと言える. 使用ターゲットにより強誘電特性の違いが生じた要因として, G1O4 ターゲットを用いた, 積極的に酸素を供給しながら成膜された試料では, 強誘電特性を劣化させる酸素空孔の発生が抑えられたためであると考えられる. そして, その酸素空孔の低減が, 外部磁場に対する磁壁移動を抑制するピンニングサイトの低減をもたらし, 保磁力が小さくなったと考えられる.

**参考文献** 1) 吉村 第42回日本磁気学会学術講演概要集, 13aA-5. 2) X. Qi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 062903 (2005)

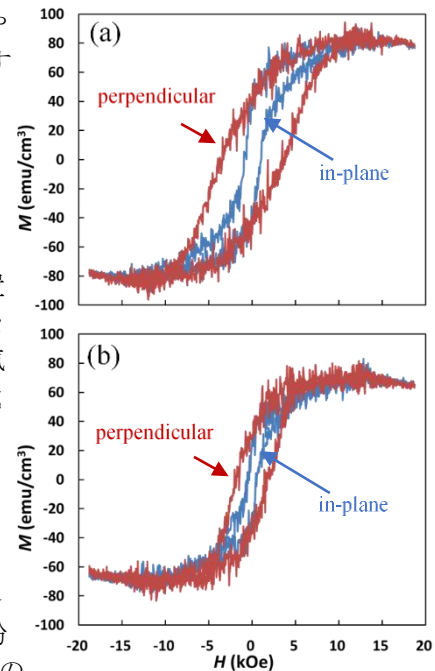


Fig.1  $M-H$  curves of BGFCO films fabricated by the target of (a)G1O3 and (b)G1O4.

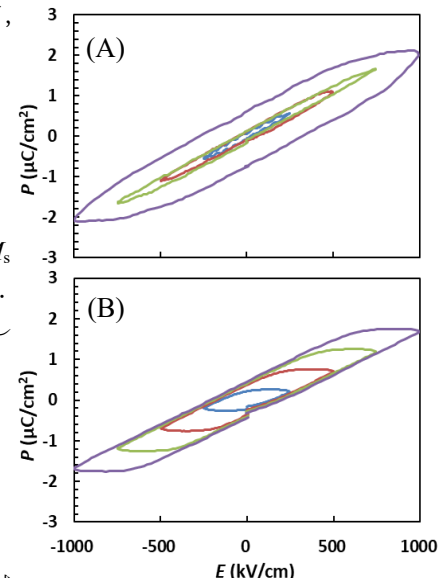


Fig.2  $P-E$  curves of BGFCO films fabricated by the target of (A)G1O3 and (B)G1O4.



# 反応性パルス DC スパッタリング成膜における BiFeO<sub>3</sub>系強磁性・強誘電薄膜の高品位作製の指針

武田 航太朗, 吉村 哲  
(秋田大)

Guidelines for fabrication of high quality multiferroic BiFeO<sub>3</sub> based thin films  
in pulsed DC reactive sputtering method

K. Takeda, and S. Yoshimura  
(Akita Univ.)

**はじめに** 強磁性・強誘電材料は、印加電界  $E$  による磁化  $M$  の方向制御、印加磁場  $H$  による電気分極  $P$  の方向制御が可能とされているため、革新的な次世代電子材料として注目されている。本材料を電圧駆動型の磁気デバイスに使用する場合、高信号出力化などの観点から高い飽和磁化  $M_s$  が求められる。以前、本研究グループではRFスパッタリング法を使用してBi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>薄膜を作製していたが、その  $M_s$  の最大値はBi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 粉末の  $M_s$  の半分程度の 60 emu/cm<sup>3</sup> しか示さなかった。そこで、薄膜を高品位に作製するため、RFスパッタリング法に代えて、反応性パルス DC(R-PDC)スパッタリング法を用いてBi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>系薄膜の作製を試みた。R-PDCスパッタリング法では最大 92 emu/cm<sup>3</sup> となり、 $M_s$  の大幅な向上が見られた。また、R-PDCスパッタリング法で作製した薄膜は、RFスパッタリング法で作製した薄膜に比べ、成膜速度は5倍程度、抵抗値は20倍程度となり、他の特性についても大幅な向上が見られた<sup>2)</sup>。しかし、R-PDCスパッタリング法における成膜条件として、一般的な成膜電力に加え、パルス周波数やターゲット素材なども存在し、これらと薄膜の品質における相関は詳しくわかっていない。本研究では、R-PDCスパッタリング法で作製した薄膜の磁気特性における、成膜電力依存、パルス周波数依存、ターゲット素材依存を明らかにすることを目的とした。

**方法** R-PDCスパッタリング法を用いて、(Bi<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>)FeO<sub>3</sub>(BBFO)薄膜(膜厚 300 nm)を、熱酸化膜付き Si 基板上に Ta(5 nm)/Pt(100 nm)の下地層を成膜した後、積層膜として作製した。積層膜は基板温度として、Taを室温、Ptを300°C、BBFOを695°Cで成膜した。さらに、BBFO薄膜のペロブスカイト構造の形成を促進させるために、成膜時の薄膜にVHFプラズマ照射を施した。BBFO薄膜の成膜には、Fe粉末とBa-Fe-O粉末とを焼結させて作製した、酸化物の含有量が異なる(導電特性が異なる)3種類のターゲットに、Biシートを配置したものを用いた。R-PDCスパッタリング法におけるパルス条件として、周波数を50~250 kHz、電力を80~200 Wの範囲で変化させた。作製したBBFO薄膜の組成分析は、エネルギー分散型X線分光器(EDS)により、磁気測定は、振動試料型磁力計(VSM)により行った。

**結果**  $M_s$  の成膜電力に対する変化は、Fig.1に示すように、電力増大に伴い単調に増加し、200 Wにおいて最大値 92 emu/cm<sup>3</sup> の高い値を示した。 $M_s$  のパルス周波数に対する変化は、Fig.2に示すように、周波数減少に伴い単調に増加した。Fig.3には、ターゲットに含まれる酸化物含有量の割合が14, 17, 20 mol%で、導電特性が異なるターゲット(Ox-14, Ox-17, Ox-20)を用いて作製した薄膜の、 $M_s$  のターゲット中酸化物含有量依存性を示す。酸化物含有量が少ないほど、 $M_s$  は高い値を示した。以上の結果より、成膜電力が高く、パルス周波数が低く、ターゲットの導電性が良いほど、より大きな  $M_s$  を持つ強磁性・強誘電 BiFeO<sub>3</sub>系薄膜が作製できることがわかった。これは、アーク放電が抑制されたR-PDCスパッタリング法では、高いエネルギーを有するスパッタ粒子を離散的に基板に到達させることで、原子の基板表面拡散を促進させるためと考えられる。

**参考文献** 1) D. Pellemounter et al., 2014 Soc. Vac. Coat., 57th Annual Technical Conference Proceedings, Chicago, USA.  
2) 吉村哲, 第42回日本磁気学会学術講演概要集, 13aA-5.

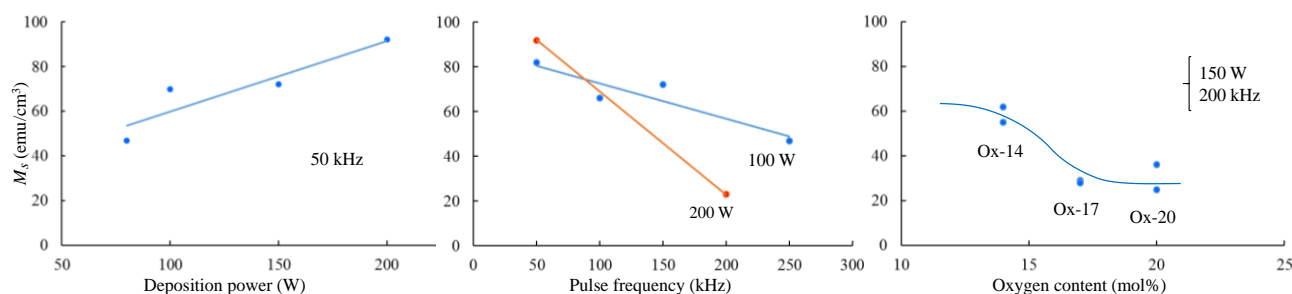


Fig.1 Dependence of saturation magnetization of BBFO films on deposition power.

Fig.2 Dependence of saturation magnetization of BBFO films on pulse frequency.

Fig.3 Dependence of saturation magnetization of BBFO films on oxygen content in target.

## ダイナミックオーロラ PLD 法を用いた $Mn_3CuN$ 薄膜の作製と評価

川口昂彦, 鈴木淳平, 坂元尚紀, 鈴木久男, 脇谷尚樹  
(静岡大)

Preparation and characterization of  $Mn_3CuN$  thin films by Dynamic Aurora PLD

T. Kawaguchi, J. Suzuki, N. Sakamoto, H. Suzuki, N. Wakiya  
(Shizuoka Univ.)

### はじめに

逆ペロブスカイト構造( $B_3AN$ )を持つ遷移金属窒化物は、負熱膨張や異常ホール効果の発現、超伝導体やハーフメタルといった興味深い特性を発現する物質群である。その中でも  $Mn_3CuN$  は、約 150 K で強磁性転移を示し、最大 2000 ppm に及ぶ巨大磁歪を示す。この系の薄膜作製には、従来研究ではマグネトロンスパッタ法やプラズマ支援 MBE 法などが用いられている。すなわち窒化物相の形成のために、反応性の高い窒素プラズマを供給することが重要である。これらに対し、我々は成膜中に磁場印加が可能な、ダイナミックオーロラ PLD 法を独自に開発してきた。本手法ではプルームの再結合が磁場印加により抑制され、原料元素をイオンの状態で基板に供給することが出来る。すなわち、プラズマ化電源無しに窒化物ターゲットのアブレーションのみで窒素プラズマを供給できると考えられる。そこでダイナミックオーロラ PLD 法を用いて  $Mn_3CuN$  薄膜を作製したので報告する。

### 実験方法

$Mn_3CuN$  薄膜は、ダイナミックオーロラ PLD 法を用いて  $MgO$  (001) 基板上に成長した。Nd:YAG レーザー4倍波(266 nm)を用い、 $Mn_2N$ -Cu 混合粉末を放電プラズマ焼結(SPS)した焼結体をターゲットに用いた。到達真空度は  $10^{-6}$  Torr で成膜温度と印加磁場を成長条件として、膜厚が 100 nm 程度となるよう成膜時間を調整した。得られた薄膜は、X 線回折(XRD)、電子線マイクロアナライザ(EPMA)、透過型電子顕微鏡(TEM)、四短針法による抵抗率測定および SQUID を用いた磁化率測定などによって評価した。

### 実験結果

Fig. 1 に 500°C, 2000 G の条件で作製した  $Mn_3CuN$  薄膜の TEM による電子線回折像を示す。制限視野は薄膜だけでなく基板も含んでいる。この結果から、得られた薄膜には  $Mn_3CuN$  相だけでなく、 $MnO$  相および  $Cu$  相が形成していることが分かる。これは、到達真空度が  $10^{-6}$  Torr 程度であるため成長チャンバ中の残留酸素が原因であると考えられる。興味深いことにいずれの回折点も方位が揃っており、すべての相が  $MgO$  上にエピタキシャル関係を保って形成していることがわかる。このことから、残留酸素により  $Mn_3CuN$  が酸化・分解することで、 $MnO$  相と  $Cu$  相が形成したのではないかと推察される。

Fig. 2 にこの薄膜の磁化率測定の結果を示す。 $MnO$  相や  $Cu$  相は反強磁性や常磁性であるため、150 K 付近で観測されている強磁性転移は  $Mn_3CuN$  相のものであると考えられる。 $Mn_3CuN$  相に窒素欠損が存在するとキュリー一点が 150 K よりも上昇することが報告されているため、この薄膜中の  $Mn_3CuN$  相には窒素欠損がほぼ無いことが期待される。すなわち、ダイナミックオーロラ PLD 法での成膜により窒化物相の十分な窒化が実現したと考えられる。

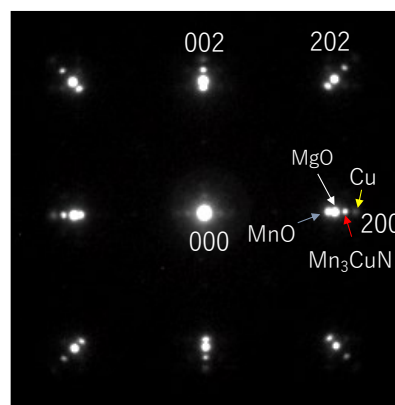


Fig. 1 TEM electron diffraction of  $Mn_3CuN$  thin film grown on  $MgO$  substrate by Dynamic Aurora PLD.

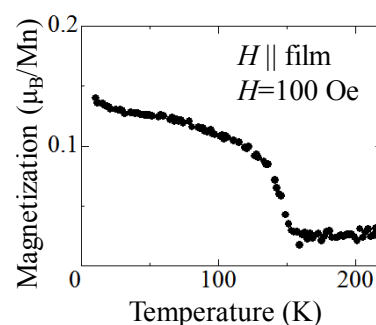


Fig. 2 Temperature dependence of magnetization of the  $Mn_3CuN$  thin film shown in Fig. 1.