

垂直磁気異方性を示すコバルトフェライト(001) 薄膜の XMCD 測定 XMCD measurements on perpendicular magnetization films of cobalt-ferrites (001)

新関智彦¹, 内海優史¹, 柳原英人¹, 喜多英治¹, 酒巻真粧子², 雨宮健太²

¹筑波大学数理物質系理工学域, 〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1

²KEK 物質構造研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

T. Niizeki, Y. Utsumi, H. Yanagihara, E. Kita, M. Sakamaki, K. Amemiya

¹Univ. of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8573, Japan

²IMSS-KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

バルクのコバルトフェライト $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (CFO) は、面心立方晶であるにもかかわらず、スピネルフェライトの中でも例外的に高い結晶磁気異方性と大きな磁歪効果を示すことが知られている。これらの特性を積極的に利用して、パルスレーザー堆積法や反応性分子線エピタキシー(MBE) 法を用いて成膜することで CFO にエピタキシャル格子歪みを導入し CFO 薄膜に高い垂直磁気異方性を付与する試みが行われている[1]。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 $10 \text{ Merg}/\text{cm}^3$ 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[2]。

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(O_h) に位置する Co^{2+} の電子状態がその鍵を握ることが知られている[3]。ただし大きな格子歪みを導入することで高い K_u が発現するスパッタ CFO 薄膜において B サイトの Co^{2+} がどのように機能しているのか、その詳細は明らかではない。

CFO のようにカチオンサイトが複数ある化合物では、逆サイト欠陥や酸素欠損・過多のような様々な欠陥が生じる可能性があり、これらの欠陥が物性に及ぼす影響も少なくないと考えられる。薄膜試料では、これらの欠陥の評価手法も限られており、薄膜化に伴う新たな物性や機能の発現と、微細構造の関係について議論をするのは容易ではない。X 線分光に基づく様々な測定技術は、薄膜のような試料においても元素選択的に多くの情報を抽出しうる測定手法である。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。

2 実験

劈開した MgO(001) 基板に、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、 O_2 流量は 6.0 sccm ,

基板温度は 300°C とした。また、参照試料として Fe_3O_4 薄膜も作製した。XMCD の測定は KEK-PF/BL-16A にて行い、磁場 5 T を印加しながら 660-820 eV のエネルギー範囲で行った。測定には全電子収量法を用い、その検出深さが数 nm と小さい点を考慮して、表面保護層は用いなかった。

3 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を乗じた。その結果、両スペクトルの形状はほぼ一致した。そこで、 $x = 0.75$ に絞って、様々なサイト分布を仮定した LFM スペクトルとの比較を行った結果、 Co^{2+} (100 % O_h) において実験結果との残差が最小となった。このことから、 $x = 0.75; 1.0$ ともに Co カチオンは Co^{2+} として八面体配位 B サイトに位置することが分かった。比較的単純なサイト分布を持つ Co カチオンに対し、Fe カチオンは少なくとも 3 通りの価数・サイト分布を持つことが予想されるので、参照試料である Fe_3O_4 と比較しつつ解析を行った。

Fig. 1(b) に $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜($x = 0.75; 1.0$) と Fe_3O_4 の Fe 2p XMCD スペクトルについて、それぞれ単位格子あたりの振幅になおして差し引きを行い、 Fe^{3+} (T_d) と Fe^{3+} (O_h) の成分を可能な限り相殺した結果を示す。LFM スペクトルとの比較から、 Fe_3O_4 と CFO の差は予想通り Fe^{2+} (O_h) であることが分かった。一方、 $x = 0.75$ と $x = 1.0$ の差、すなわち $x = 0.75$ における余剰な Fe は、Moyer ら[4]が得た結果 Fe^{2+} (O_h) とは対照的に Fe^{3+} (O_h) であり、電荷補償を考えると必然的に空格子点を伴うことが分かった。これは CFO 作製時の酸素流量(最適値) が、 Fe_3O_4 の場合に比べて圧倒的に大きいことが原因と考えられる。

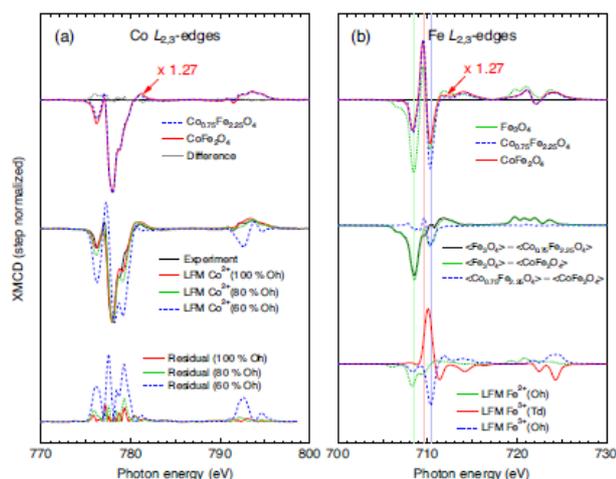


FIGURE 1 : (a) $x = 0.75; 1:0$ の Co 2p XMCD スペクトルと様々なサイト分布を仮定した Co^{2+} の LFM スペクトル. (b) $x = 0.75; 1:0$ および Fe_3O_4 の Fe 2p XMCD スペクトルと $\text{Fe}^{2+} (\text{O}_h)$, $\text{Fe}^{3+} (\text{T}_d)$, $\text{Fe}^{3+} (\text{O}_h)$ LFM スペクトル.

4 まとめ

高い垂直磁気異方性 K_u を示す $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4(001)$ エピタキシャル膜における Co および Fe カチオンのサイト占有率を評価するため、XMCD 測定を行い、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。その結果、 x にかかわらず Co カチオンは Co^{2+} として八面体配位 B サイトに位置し、一方の Fe は Fe^{3+} としてのみ A,B 両サイトに存在していることが示唆された。このことは、 $x < 1$ において B サイトに空格子点が生じていることを意味している。

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) 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).

* yanagiha@bk.tsukuba.ac.jp