

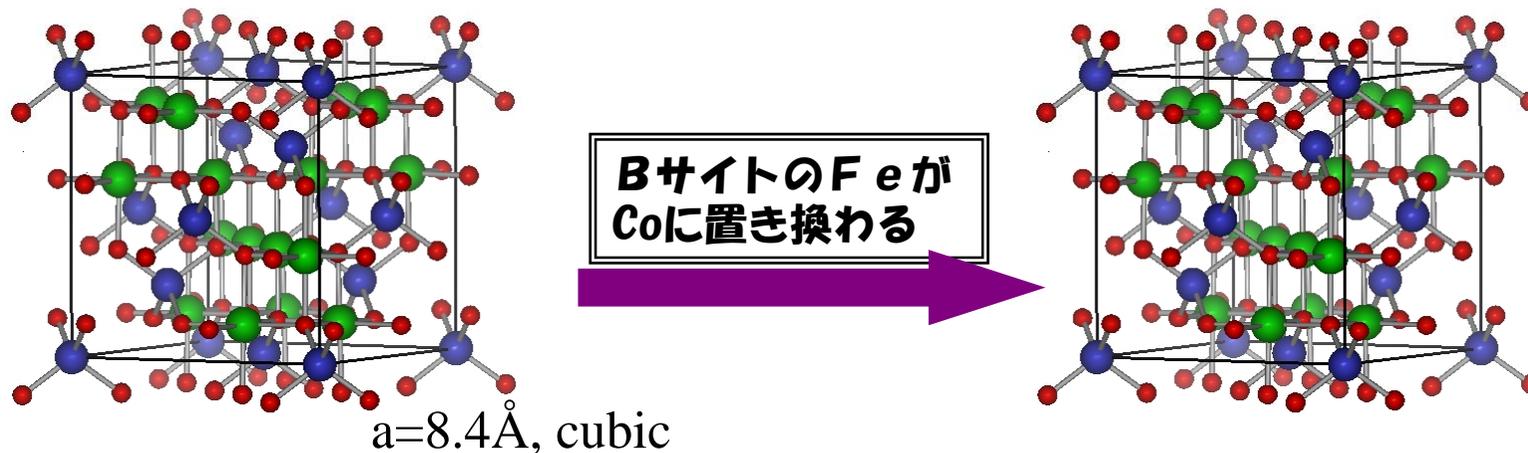
PF研究会  
磁性薄膜・多層膜を究める  
キャラクターゼーションから新奇材料の創製へ

スピネルフェライトエピタキシャル薄膜の垂直磁気異方性  
+  
マグネタイト/Fe界面における反強磁性結合

筑波大学

柳原英人、喜多英治

マグネタイト      コバルトフェライト  
 $Fe_3O_4$  と  $CoFe_2O_4$



マグネタイト

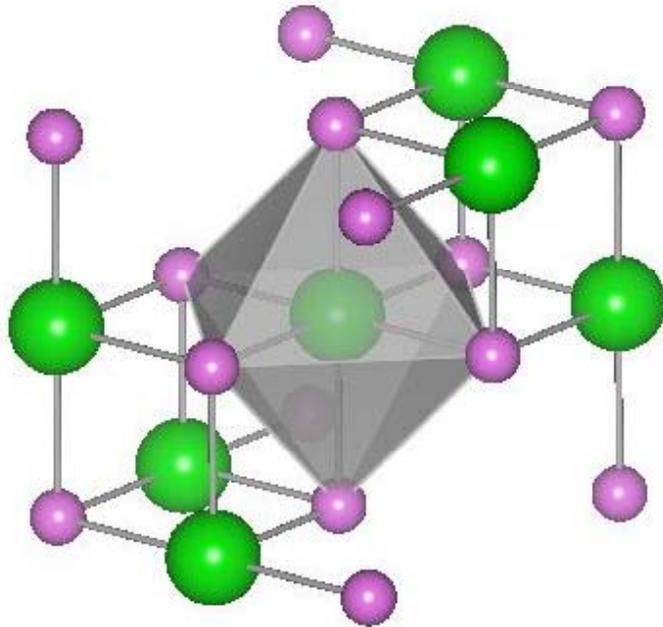


コバルトフェライト

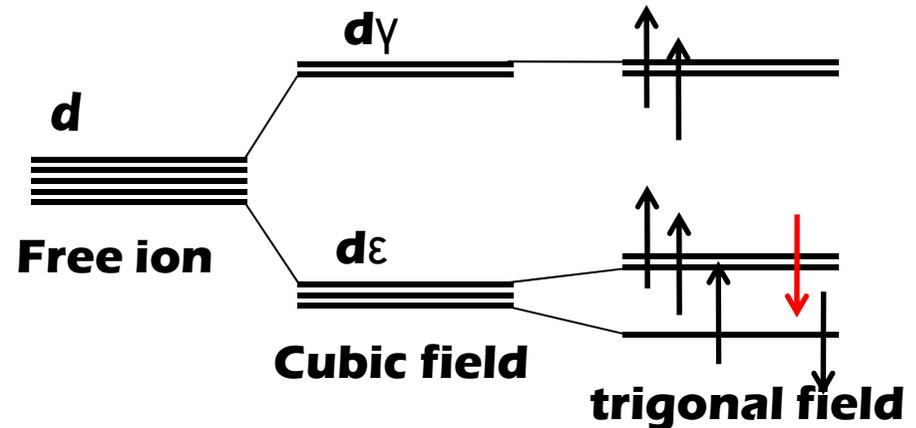
$Co^{2+} : L \sim 1$

•Fcc構造→高い対称性

# CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(バルク)の磁気異方性



緑色はB位置 (Fe<sup>3+</sup>とCo<sup>2+</sup>)  
桃色は酸素  
酸素の6配位に加えて最近接Bが3回軸



Splitting of E level in crystal field

$$\text{Fe}^{3+}: 3d^5 \rightarrow S=5/2, L=0$$

$$\text{Co}^{2+}: 3d^7 \rightarrow \dots$$

$$L_{111} = 1$$

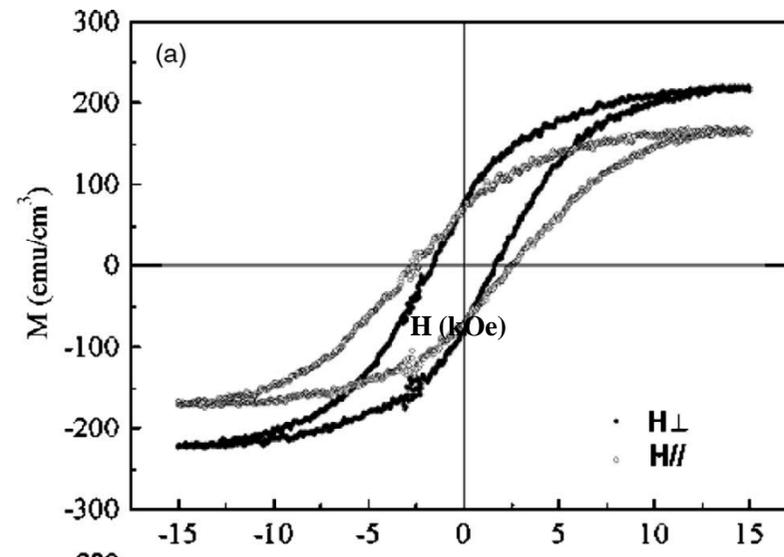
スピ<sup>ン</sup>軌道相互作用と結びついて強いK<sub>1</sub>を生じる

## CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の特徴

- スピネル構造
- 格子定数:  $a = 8.38 \text{ \AA}$
- 飽和磁化:  $M_S = 425 \text{ (emu/cm}^3\text{)}$  (バルク値)
- 磁気異方性定数:  $K_1 = 3 \times 10^6 \text{ (erg/cm}^3\text{)} \rightarrow K_u$ ではなく $K_1$  (立方対称性)
- $\langle 100 \rangle$  容易軸

### (薄膜での磁気特性)

- 飽和磁化の減少
  - 一軸異方性の発現
  - 強い垂直磁気異方性の可能性
- 基板との格子不整合 + 磁気弾性結合  
格子ひずみによる垂直磁化膜  
(計算上) MgO (001) 基板の場合、  
最大で  $K_u = 1.4 \times 10^7 \text{ (erg/cm}^3\text{)}$  [1]



[1] Lisfi et al., Phys. Rev. B 76, 054405 (2007)

Huang et al., Appl. Phys. Lett. 2006

## 試料作製と評価

- **反応性蒸着法により作製**

- MBE装置を使用

- CoとFeの2元同時蒸着

- 到達真空度 =  $4 \times 10^{-9}$  Torr

- **酸化源: 純オゾン**

- 純オゾン供給装置により生成

- $O_3$ ガス圧力 =  $3 \times 10^{-6}$  Torr

- $O_3$ 純度 = 95%以上

- **基板 = MgO(001)、Sapphire-C**

- $CoFe_2O_4$ との格子整合性が良い

- 蒸着前に700°C・1 hour 熱処理

- **蒸着時の基板温度 = 220°C**

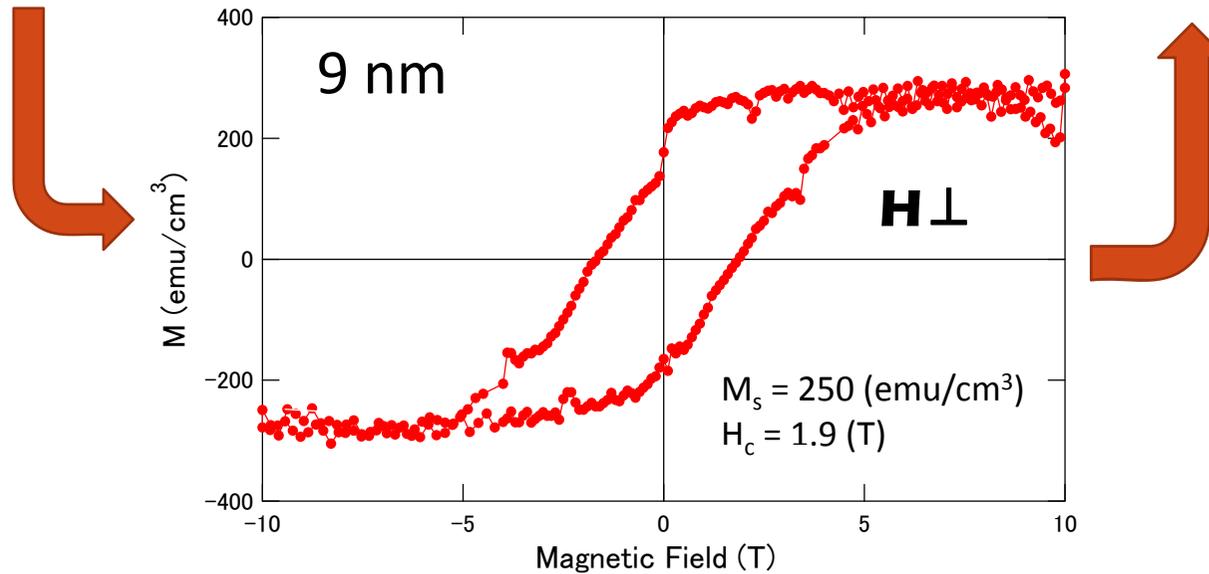
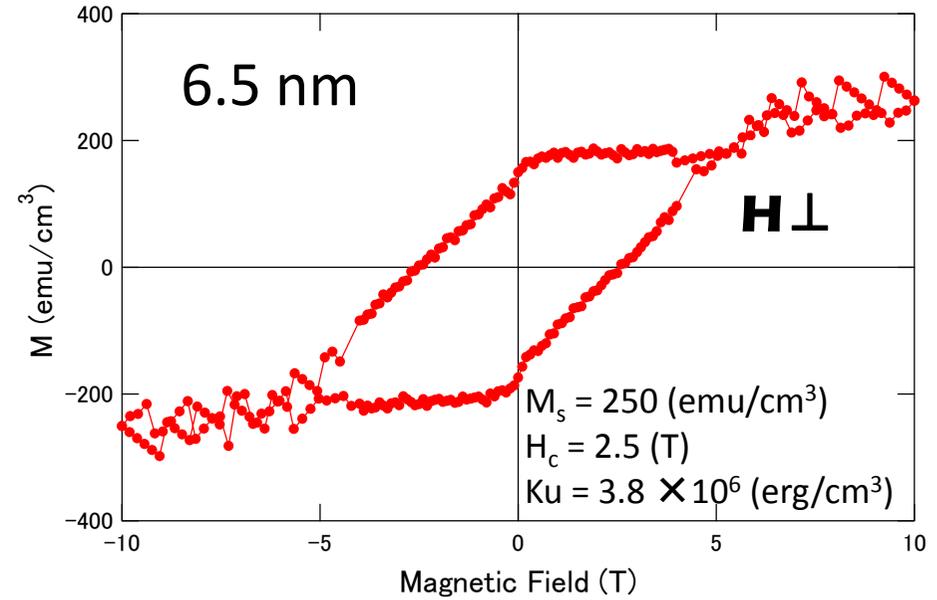
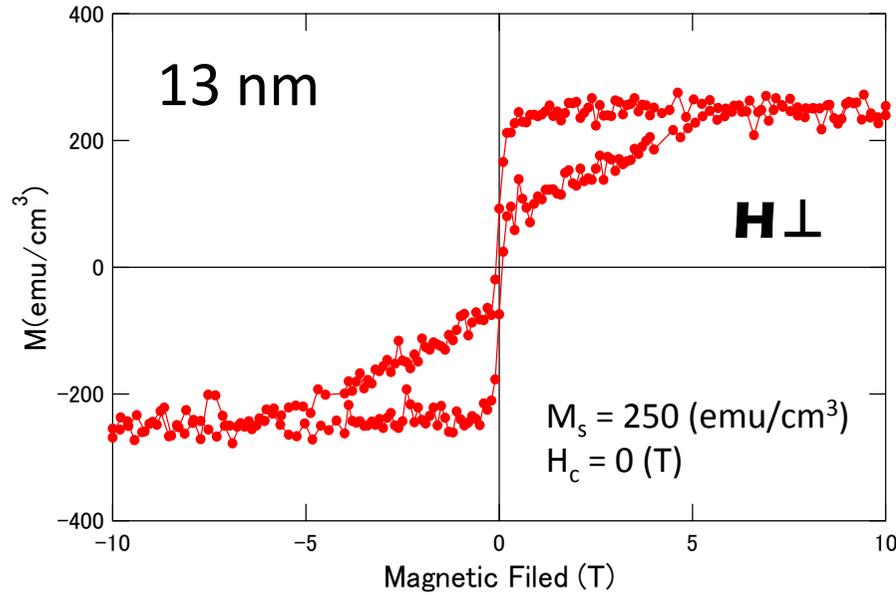
- **各成長レート**

- Co + Fe = 0.06 Å/s 程度

- となるように比率を調整

- **CoとFeの組成評価** → XRF
- **膜厚評価** → 小角反射率
- **結晶性評価** → RHEED
- **微細構造評価** → CEMS
- **磁化過程評価** → VSM

# 膜厚依存性 ( $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ , 6.5nm~13nm)



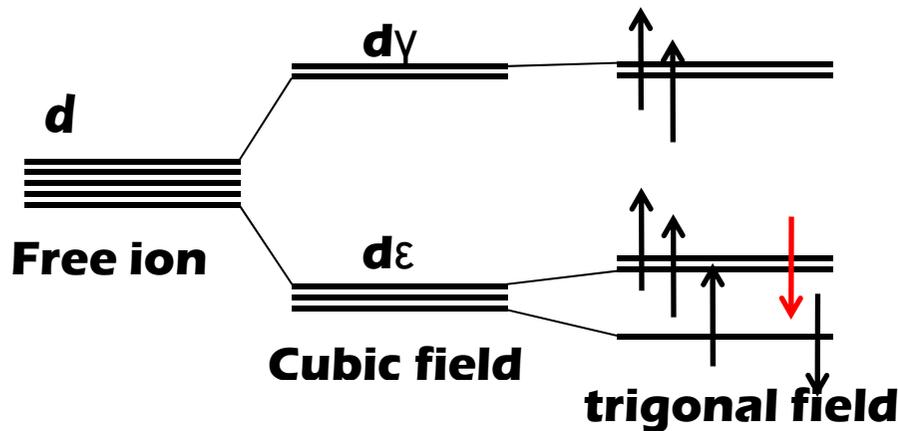
# 膜厚依存性

- 6.5 nm にて保磁力2.5 (T) を観測
- MnBi薄膜と同様に、薄くすると保磁力の増加が認められた
- 保磁力の膜厚依存は反転核の生成がポイント
- 飽和磁化はバルクに比べて小さい( $250 \text{ emu/cm}^3$ )
- 6.5nmにおける結果で異方性定数を一斉回転モデルで見積もると、  
 $K_u = 1/2 MsH_c = 3.8 \times 10^6 (\text{erg/cm}^3)$

# 垂直磁気異方性の原因 (微視的考察)

material	crystal structure	lattice parameter	lattice misfit
MgO	NaCl	$a = 4.22 \text{ \AA}$	0 %
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	fcc (Fd3m)	$a = 8.38 \text{ \AA}$	-0.71%

Co<sup>2+</sup> (バルク)

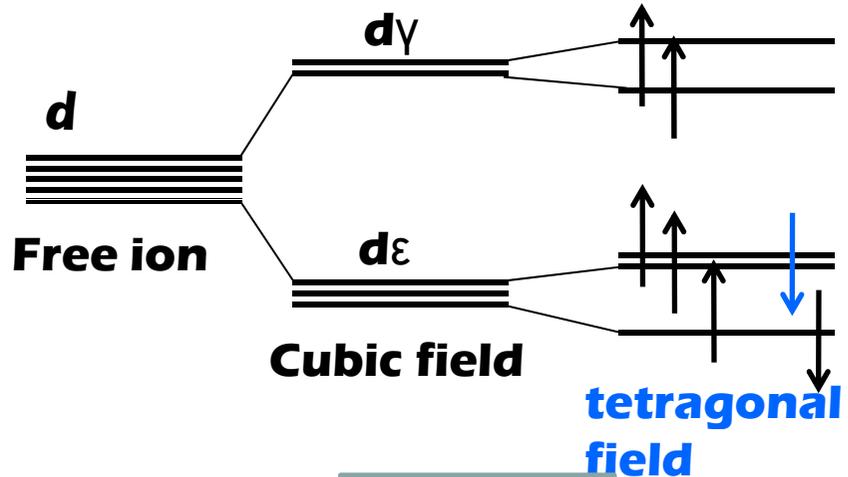


$L_{111} = 1$

スピン起動相互作用と結びついて強い  $K_1$  を生じる

歪なし

Co<sup>2+</sup> (薄膜CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MgO(001))



$L_{001} = 1$

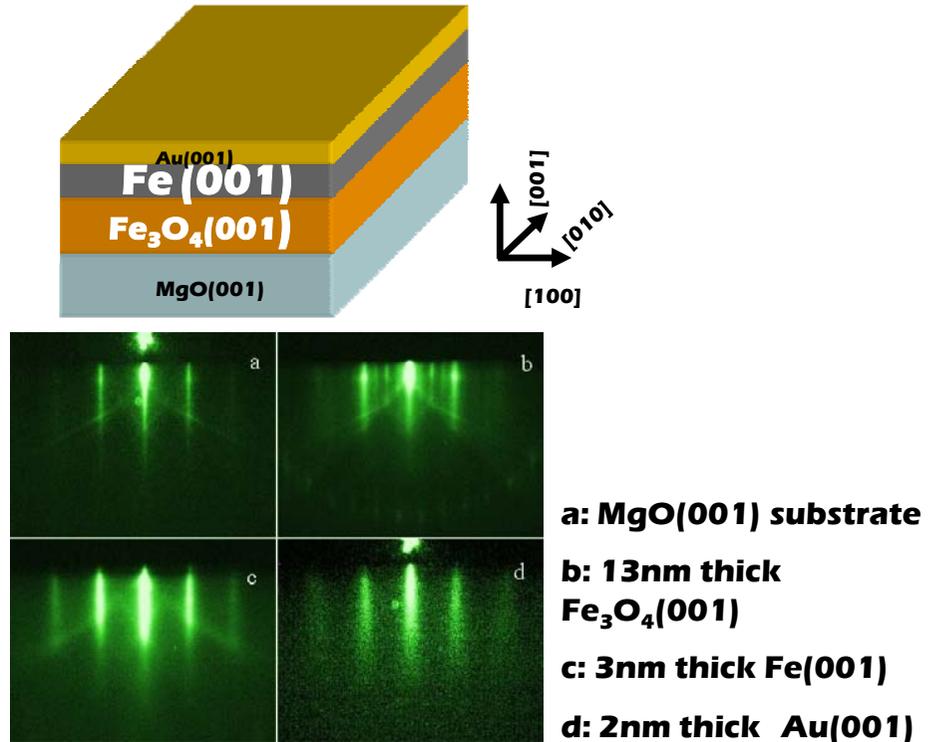
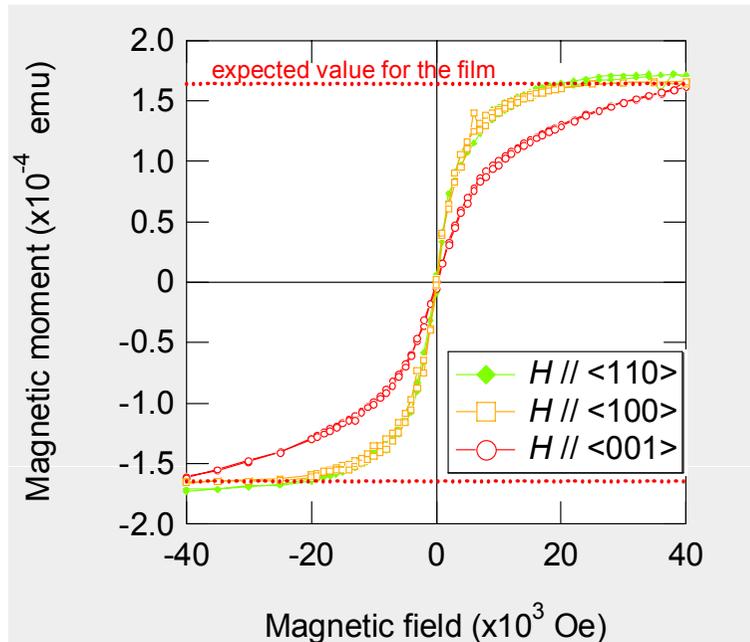
スピン起動相互作用と結びついて強い  $K_u$  を生じる

正方晶 ( $c < a$ )

## まとめ $(\text{Co,Fe})_2\text{O}_4$

- 良質な結晶成長成長方位によって、磁気特性が変化  
(001)配向では垂直磁化膜
- 保磁力は膜厚に依存し、薄くすると保磁力が増加  
→  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ 、6.5nmのとき2.5(T)の保磁力、  
 $K_u = 3.8 \times 10^6 (\text{erg}/\text{cm}^3)$ を観測
- 飽和磁化はバルクに比べ、減少
- 一軸性の異方性が $\langle 111 \rangle$ と $\langle 001 \rangle$ の間？  
→ 格子不整合、成長面の選択、 $d\varepsilon$ の縮退度で異方性の制御が可能。

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe(001)界面におけるAF的交換結合



高い飽和磁場 → **強いAF結合**

磁化の著しい減少はない → **界面で生じるAF結合**

成膜の順番を替えると現れない! → **界面構造に敏感**

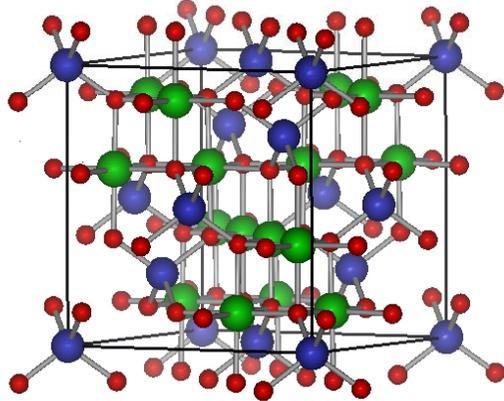
非線形な磁化過程 → **90° 結合 (J<sub>2</sub>) の影響か?**

$$J = -\frac{1}{2} H_s M_s t = -\int dM H(M)t$$

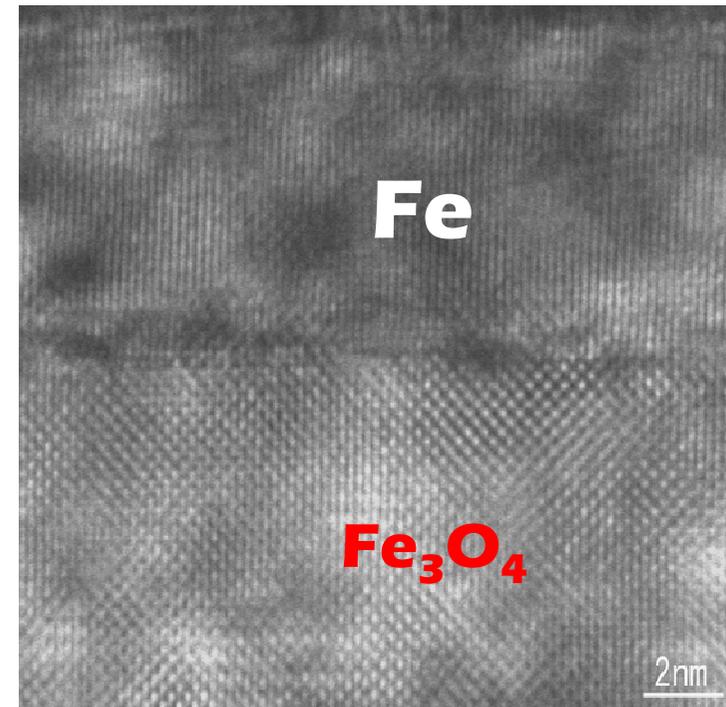
$$\approx -2.0 \text{ erg/cm}^2$$

Yanagihara et al., APEX(2008)

## 界面構造観察(断面TEM)

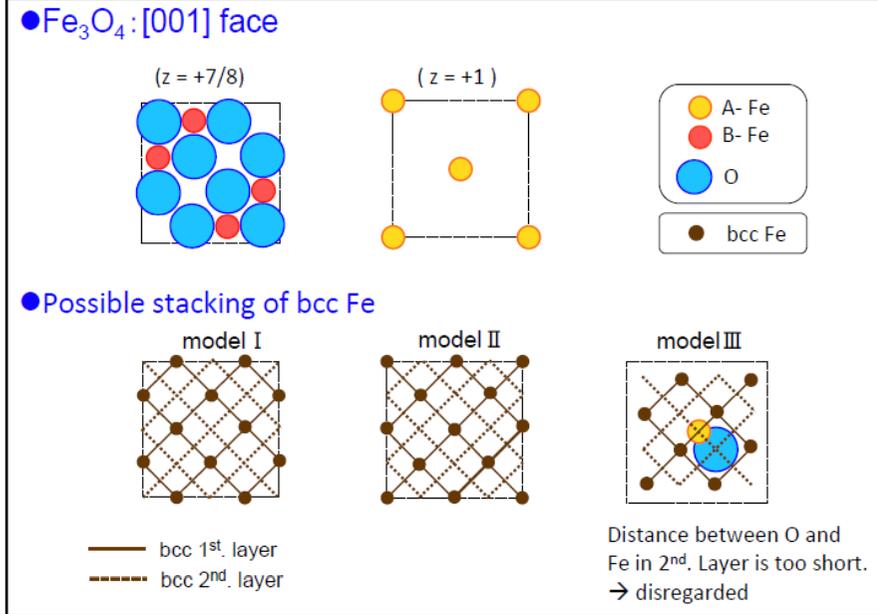


$$a = 8.4 \text{ \AA}$$



- ・ 急峻な界面
- ・  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  も  $\text{Fe}(001)$  もエピタキシャル成長
- ・  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の界面構造 (A層終端 / B層終端)?
- ・  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  上の  $\text{Fe}(001)$  の積み上げい方?

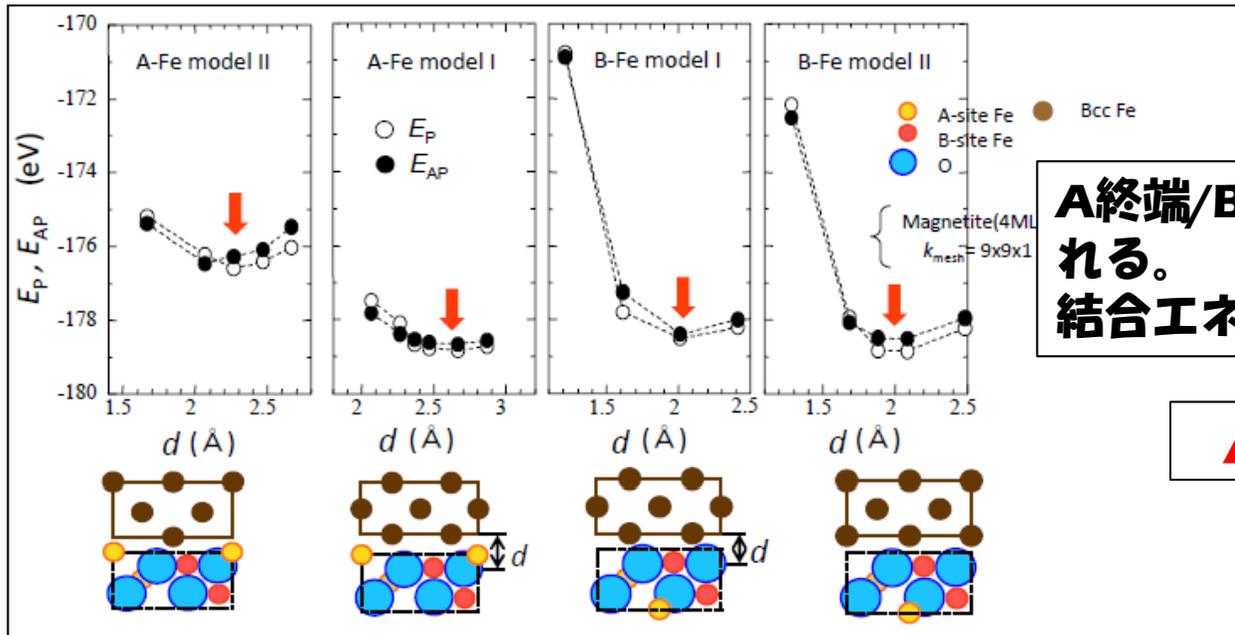
# 第一原理計算(界面積層モデル)



A面終端/B面終端のそれぞれを仮定。

特殊な界面構造・電子状態は仮定しない。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ とFeとの距離をパラメータとして計算。

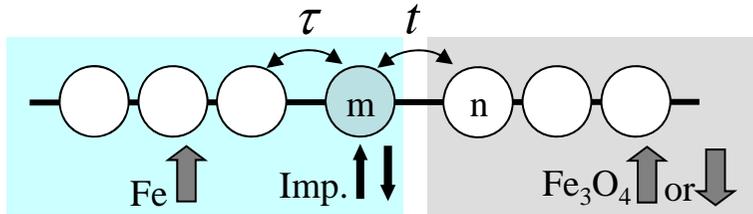


A終端/B終端を問わず、平行結合が現れる。  
結合エネルギーは、数十~百erg/cm<sup>2</sup>

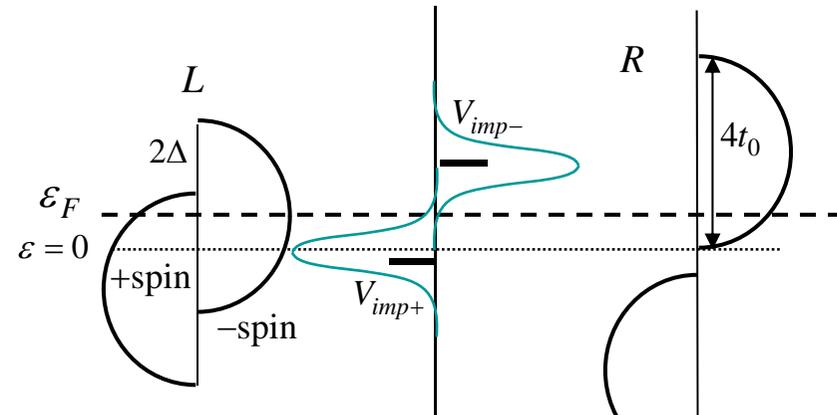
**AF結合は現れない!**

# bccFe層界面の不純物的Fe原子の効果

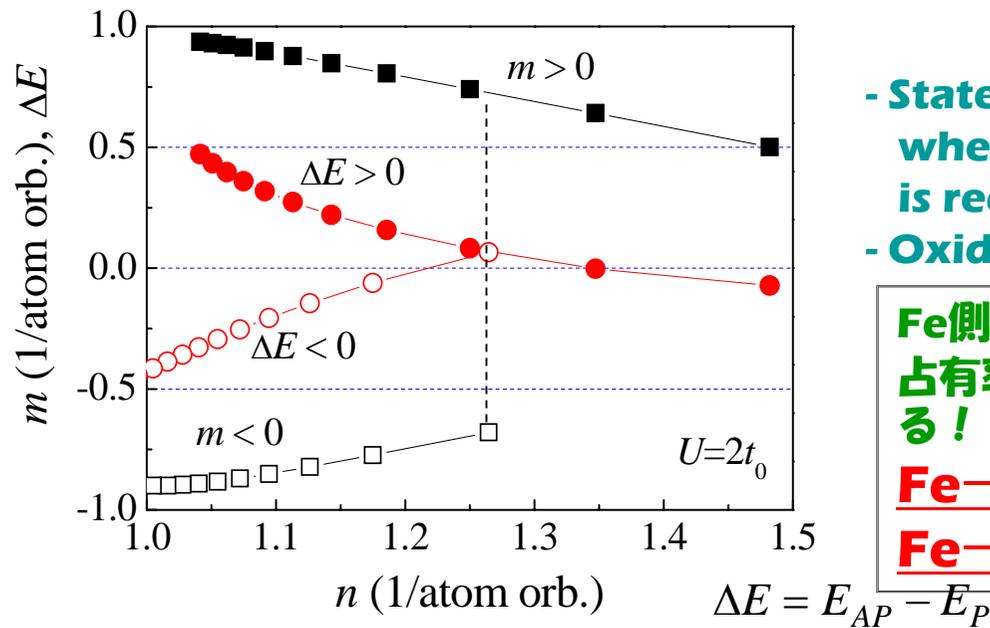
## ● One-dimensional model



## ● Model density of states



## ● Stability of magnetic moments



- State with reversed m can be stable when number of electrons on impurity is reduced.
- Oxidized bcc Fe atoms may be impurity like

Fe側界面に不純物状態があると、その軌道占有率によって、結合の符号・強度が変わる！

**Fe→Mn:AF 結合が安定**

**Fe→Co:F結合が安定**

Kida et al. PRB 2011

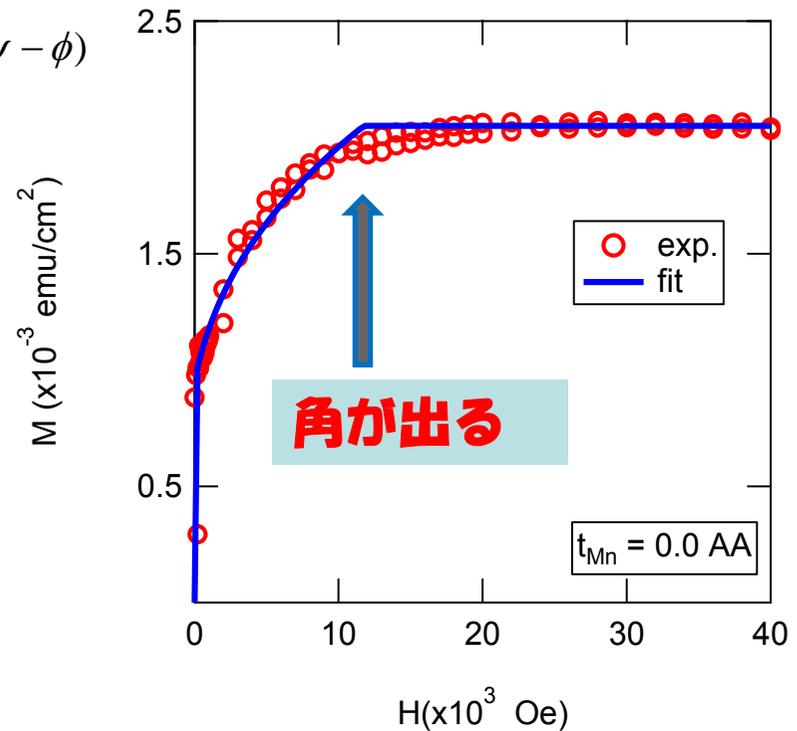
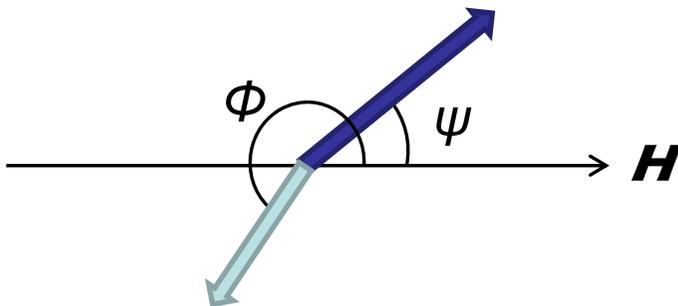
# 層間結合系の最小2乗フィット 一斉回転モデル

## 単位面積当たりの自由エネルギー

$$f(H) = -t_1 m_1 H \cos \psi - t_2 m_2 H \cos \phi - J_1 \cos(\psi - \phi) - J_2 \cos^2(\psi - \phi)$$

$t_1$ :	Feの膜厚	9 nm
$t_2$ :	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の膜厚	13 nm
$m_1$ :	Feの磁化	1700 emu/cm <sup>3</sup>
$m_2$ :	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の磁化	400 emu/cm <sup>3</sup>
$J_1$ :	180° 結合定数 →	-2.3 ± 0.2 erg/cm <sup>2</sup>
$J_2$ :	90° 結合定数 →	-1.0 ± 0.1 erg/cm <sup>2</sup>

磁気異方性は無視



# 層間結合系の最小2乗フィット

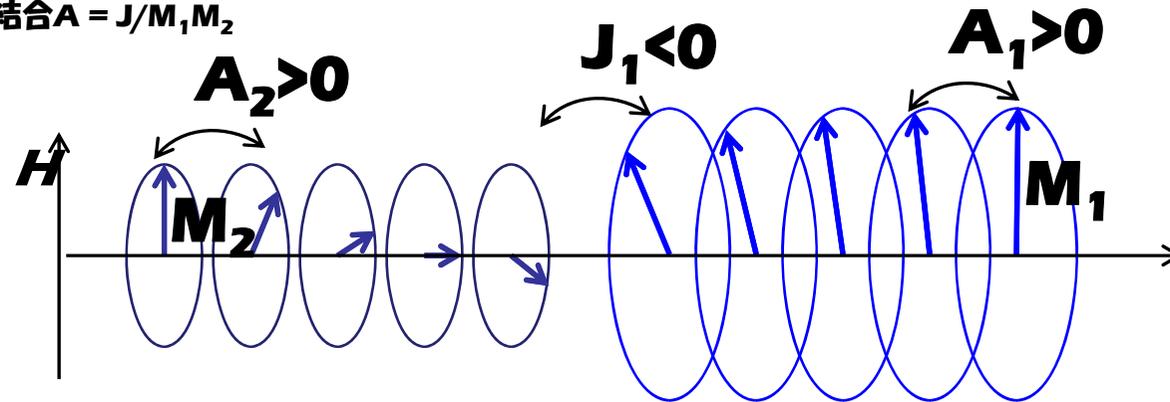
## 本河の漸化式(強磁性層内での磁化のねじれを取り込んだモデル)

(Motokawa and Dohnomae, JPSJ 1991)

$$f(H) = -H \left[ M_1 \left\{ \cos \psi + \sum_{i=1}^{N_1-1} \cos(\psi + \psi_i) \right\} + M_2 \left\{ \cos \phi + \sum_{i=1}^{N_2-1} \cos(\phi + \phi_i) \right\} \right] - A_1 M_1^2 \sum_{i=1}^{N_1-1} \cos \psi_i - A_2 M_2^2 \sum_{i=1}^{N_2-1} \cos \phi_i - A M_1 M_2 \cos \left( \psi + \sum_{i=1}^{N_1-1} \psi_i + \phi + \sum_{i=1}^{N_2-1} \phi_i \right)$$

$N_1$ :	Feの膜厚 (層数)	62
$N_2$ :	$Fe_3O_4$ の膜厚 (層数)	61
$M_1$ :	Feの1層あたりの磁化	$2.4 \times 10^{-5} \text{ emu/cm}^2 / (1.4 \times 10^{-8} \text{ cm})$
$M_2$ :	$Fe_3O_4$ の1層あたりの磁化	$8.4 \times 10^{-6} \text{ emu/cm}^2 / (2.1 \times 10^{-8} \text{ cm})$
$A_1$ :	最近接Fe層間交換結合 $\propto T_c$	$4.4 \times 10^{11} \text{ Oe}^2 \text{ erg}^{-1} \text{ cm} (1.4 \times 10^{-8} \text{ cm})^2$
$A_2$ :	最近接 $Fe_3O_4$ 層間交換結合 $\propto T_c$	$7.1 \times 10^{11} \text{ Oe}^2 \text{ erg}^{-1} \text{ cm} (2.1 \times 10^{-8} \text{ cm})^2$
$A$ :	Fe/ $Fe_3O_4$ 間層間結合 $A = J/M_1 M_2$	

磁気異方性は無視



極小条件  $\frac{\partial f}{\partial \phi} = \frac{\partial f}{\partial \psi} = \frac{\partial f}{\partial \phi_i} = \frac{\partial f}{\partial \psi_i} = 0$

$$\sin \psi_n = \sin \psi_{n-1} + \frac{H}{A_1 M_1} \sin \left( \psi + \sum_{i=1}^{n-1} \psi_i \right)$$

$$\sin \phi_n = \sin \phi_{n-1} + \frac{H}{A_2 M_2} \sin \left( \phi + \sum_{i=1}^{n-1} \phi_i \right)$$



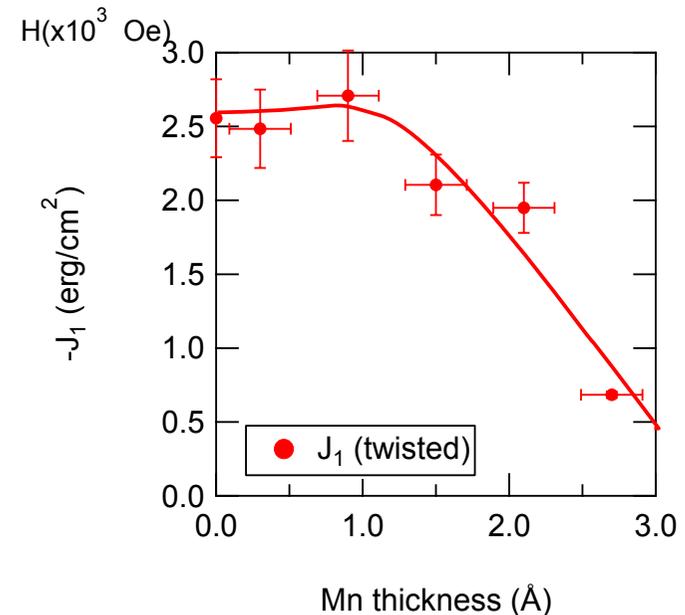
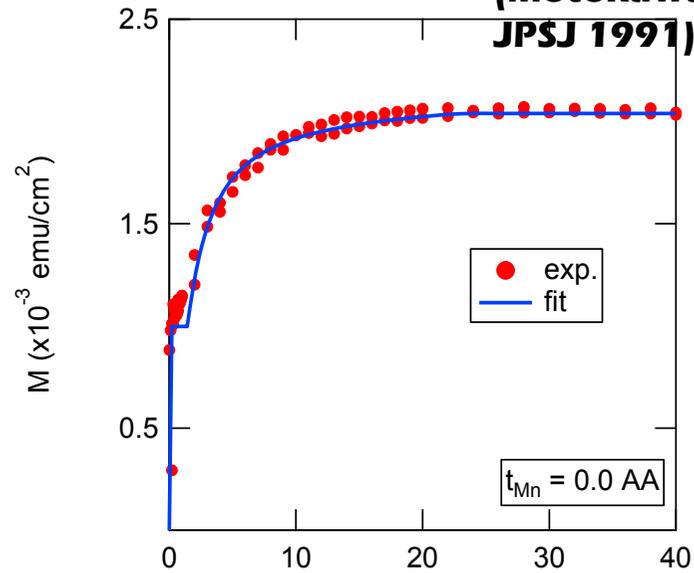
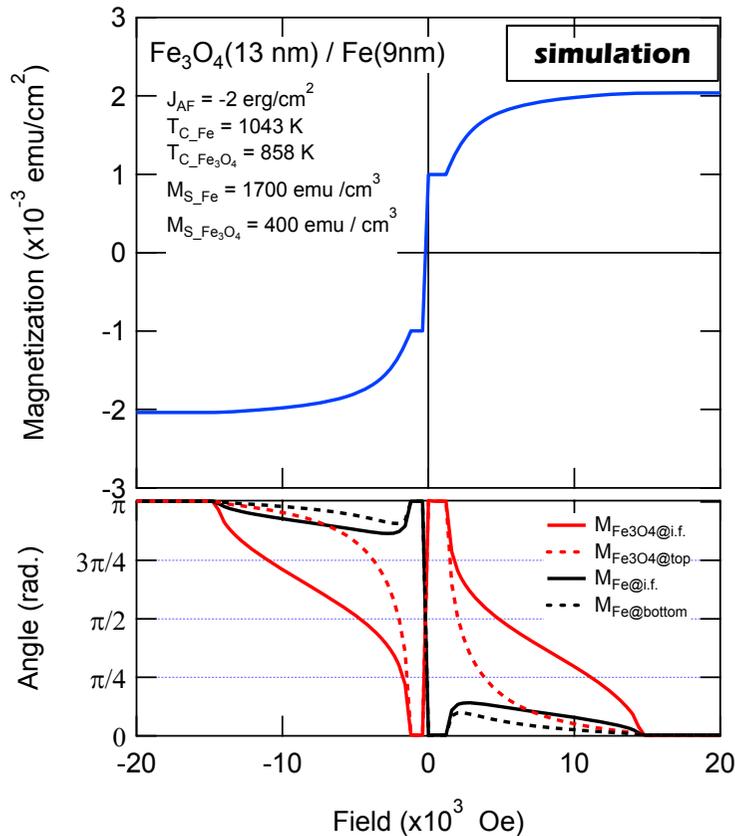
よ、  $\psi, \phi$  が決まればねじれが決まる

# 層間結合系の最小2乗フィット

## 本河の漸化式(強磁性層内での磁化のねじれを取り込んだモデル)

(Motokawa and Dohnomae,

JPSJ 1991)



- $J_2$  ナシでも丸い磁化過程が再現できる
- Fe層内の磁化のねじれは小さい
- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層内のねじれが大きい
- 高磁場でのなかなか飽和しない磁化過程は、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層内のねじれが原因。

## まとめ

☆  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ 界面で生じるAF結合の物理的機構を明らかにするために…

・  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 界面構造を仮定し、第一原理計算→すべての界面構造でF結合が現れた。

☺ 界面不純物を仮定した結合モデルを構築→ $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 界面領域にある遷移金属の電子数変化に伴って層間結合の符号が変化することが示唆された。

・ 非線形な磁化過程を再現するにあたり、 $90^\circ$  結合は不要。