液相エピタキシー法による希土類置換磁性ガーネットの格子不整合と 磁気ドメインの温度依存性について

安達信泰

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Temperature Dependence of Lattice Mismatch and Magnetic Domain Structure of Rear Earth Substituted Iron Garnet Films Synthesized by Liquid Phase Epitaxy Technique

Nobuyasu Adachi

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

A temperature dependence of the lattice mismatch between a Bi-Pr-substituted iron garnet film and a Gadolinium Gallium garnet (GGG) substrate was investigated in the temperature range from 90 K to 600 K. With decreasing temperature, the lattice constant of the film decreased faster than that of the substrate. A polarized microscope clearly shows the formation of the magnetic domain magnetized perpendicular to the film plane in the low temperature suggests that the stress-induced magnetic anisotropy is one of the reasons for formation of the stripe magnetic domain magnetized perpendicular to the film plane in the low temperature suggests that the film plane in the low temperature.

1. はじめに

本報告は、1990年代から2000年代の初めに磁気光 学イメージング素子の研究を行っていた当時の未発表論 文に基づいている。長年、我々の研究室で研究してきた 磁気光学薄膜の高周波電磁界イメージング素子の開発 は、もともと、1990年代に超電導体材料の評価のため の侵入磁束観察のための研究から始まっている[1-2]。 磁気光学薄膜としては、ビスマス置換型磁性ガーネット が、可視光に極めて大きなファラデー効果を示す。磁性 ガーネット薄膜の合成には、スパッタ法やレーザー蒸着 による気相法に関する研究も多いが、実用レベルでは、 液相エピタキシー法(Liquid Phase Epitaxy(LPE)法) による単結晶薄膜の合成が優れており、磁気バブルメモ リへの応用研究も含めて、多くの研究データの蓄積から、 光アイソレータとしての実用化の成果に繋がった。

我々の研究室は、磁気光学効果を利用して、超電導体、 特に超電導薄膜やテープ材料の臨界磁場や臨界電流の評 価を行うための磁性ガーネット薄膜合成に携わってき た。酸化物高温超電導体は、セラミックスの合成手法を 転用できる利点があるが、酸素中での熱処理条件で、特 性が容易に変化する。材料として用いるには、場所によっ て超電導の特性が変わらないことが必要で、その特性を 簡便な方法で評価する方法が求められていた。

我々が用いた評価方法は、以下に示すように単純であ る。例えば、超電導薄膜の上に磁性ガーネット膜を置き、 超電導状態で、外部磁場を膜に垂直に印加する。超電導 体はマイスナー効果により、磁場の侵入を排除する性質 があるが、磁場が強くなると磁束が侵入する。磁束が侵 入した部分の直上部分の磁性ガーネットが磁化されるた めに、その部分に直線偏光を反射させると膜中で偏光面 が回転し、磁束があるかないかでもう一つの偏向板を通 る反射光の強度が変わる。偏光顕微鏡等でガーネット膜 を観察すると、膜の面直方向に磁化された部分はファラ デー効果により光の明暗が生じ、侵入磁束の分布をイ メージ化できる。第2種超電導体では、臨界磁場が二 つあり、その中間状態を観察することは、超電導材料の 評価には必須である。磁性ガーネットが高温超電導体の 材料評価に利点があるのは、磁気光学効果が大きなこと に加えて、キュリー温度が 500K 程度と室温以上にある こと、in-situ 観察が可能なところにある。

初期の超電導体の侵入磁束観察には、ビスマス置換型 YIG (Y₃Fe₅O₁₂)が用いられていた [3-4]。これは LPE 法による光アイソレータ合成に用いられてきた組成であ る。しかしながら、この膜は面直方向に磁化されやすい垂 直磁化膜になる。この場合、自発磁化が面直方向にある ため、外部磁場をかけない状態でも、偏光顕微鏡を通し て磁区が観察される。その幅は数十ミクロン程度で、迷路 のような模様(メイズパターン:maze pattern)だが、そ の磁区幅が、超電導体の磁束観察には、空間分解能を制 限する欠点があった。のちに NbSe₂ 超伝導体の磁束量子 を磁気光学イメージングで観測した報告がなされたが[5]、 そのような観測は垂直磁化膜を用いては難しい。そこで、 我々は、膜面内方向に磁気異方性のある面内磁化膜の合 成を行うようになったが、磁性薄膜には、もともと面内に 磁化されやすい形状磁気異方性以外に、結晶磁気異方性、 応力磁気異方性、成長誘導磁気異方性がある。これらを 総合的に考慮して、磁気異方性を制御する必要がある。

LPE 法では、成長誘導磁気異方性を付与しやすい。 R₃Fe₅O₁₂の20面体サイト(Rサイト)に異種の希土類 イオンを置換すると垂直磁気異方性が生じやすい傾向に あるが、PrやNdイオンは、面内方向に成長誘導磁気 異方性を誘起することで知られている[6-7]。そこで、 我々は、(BiPrLu)₃(FeGa)₅O₁₂(PLBIG)薄膜を面内磁 気異方性を示す磁気光学イメージング素子として研究し てきた。その過程で、いくつかの面内膜では、温度を低 くするにつれて、面直方向に自発磁化の向く磁区が現れ、 かつ、ある温度以下で突発的に生じる傾向があった。低 温領域では、希土類イオンの平均磁気モーメントは、熱 振動による影響が小さくなるために顕著に増大する。Pr イオンの磁気モーメントの増大が、垂直磁区の形成に影 響を与えていることが原因の一つとして考えられた。

一方で、温度を低くするにつれて、熱膨張係数の違い から、膜と基板との格子不整合は変化し、その結果、応 力磁気異方性も変化する。ガーネット熱膨張係数に関して は、室温以上の評価についての報告はあるが、低温領域 についての情報はほとんどない [8-9]。磁気バブルメモリ のような実用化研究では、室温以上での評価が低温での それより、はるかに重要視されていたためであろう。我々 は、面内磁気異方性を制御するための組成設計の観点か ら、垂直磁区の形成と格子不整合の温度依存性について 調べていたが、Pr- 置換磁性ガーネットは、その後、超電 導体の磁束観察用の組成設計からは、対象外になったこ とから未発表のままであった。最近、高周波電磁界分布用 の磁気光学イメージングや静磁波の研究にガーネット膜が 注目を集めており、結晶作製の指針のため、基板上の磁性 ガーネット膜の応力の温度依存性は重要であると考えたの で、過去の実験結果をここにまとめて報告することにする。

2. 実験

磁性ガーネット (BiPrLu)₃(FeGa)₅O₁₂ (PLBIG) 薄膜 は単結晶基板 (GdCa)₃(GaMgZr)₅O₁₂ (111) (格子定数 a_s=12.53 Å) 上に LPE 法により作製した。Fig.1 に示す ように融液に単結晶基板をディップして成膜を行う。 LPE 法は、滑らかな表面で均質組成が実現でき、光学薄 膜を作るのに適している。フラックスとして PbO-B2O3 を用いた。成膜は水平ディッピング方式で行い、回転数 は100rpmとした。基板は融液表面から5mm下で行い、 両面に成膜した。成膜温度を1043K前後で行い、膜厚 は 4~6mm であった。 組成は EDX 法により分析した。 格子定数の温度依存性の測定は、銅管球を用いて Philips X'pert-ProMPD 粉末 X 線回折計を用いて、90K から 570K の範囲で行った。磁化測定は振動試料型磁化 測定装置(VSM-5: 東映工業)で室温にて行った。強磁 性共鳴は、Xバンド領域(9GHz 程度)で測定した。磁 区観察は偏向顕微鏡を用い、ヘリウムガスフロー方式の クライオスタット試料ホルダー内に磁性ガーネット膜を セットして、5Kから300Kの範囲で行った。Fig.2 に観 察システムの概略図を示す。ガーネット薄膜を磁気光学 イメージング素子として用いるには、基板両面にある膜 のうち、片側を光学研磨して取り除き、もう片側の膜表 面には反射膜として Au を蒸着して使用した。



Fig.1 Schematic LPE setup diagram:1. Alimina rod 2.Pt sample holder 3.substrate 4.melt in the Pt crucible



Fig.2. Schematic diagram of magnetic flux observation system: 1. garnet film 2. specimen such as super conductor film 3. cryostat sample holder 4. light 5. polarizer 6. objective lens 7. half mirror 8. polarizer 9. CCD camera.

3. 結果と考察

Fig.3 には、室温における Bi_{0.5}Pr_{0.3}Lu_{2.2}Fe_{3.9}Ga_{1.1}O₁₂ の膜面内方向と膜面直方向の磁気ヒステレシス曲線を示 す。図から明らかなように、膜面内に磁場をかけたとき 磁化が飽和しやすい面内磁化膜になっていることがわか る。膜の飽和磁化 M_s 、膜面内と垂直方向の強磁性共鳴 の共鳴磁場を H_{\parallel} および H_{\perp} 、それらから計算される異 方性磁場 H_A をすると磁気異方性の大きさを表す 1 軸磁 気異方性エネルギー K_{μ} は式(1)を用いて[10]、

$$K_{u} \cong \frac{H_{\rm A}M_{\rm S}}{2}, \quad H_{\rm A} = \frac{2}{3}(H_{\parallel} - H_{\perp}) + 4\pi M_{\rm S}, \quad (1)$$

 $K_u = -2.2 \times 10^3$ J/m³ と求まった。Bi 置換 YIG に比べて 一桁程度大きな面内方向の磁気異方性を示している。こ こで、負の符号は膜面直に対して垂直方向への磁気異方 性、すなわち面内磁気異方性を意味し、正の符号は膜面 直方向、すなわち、垂直磁気異方性を意味する。



Fig.3. Magnetization curve of $(BiPrLu)_3(FeGa)_5O_{12}$ on $Gd_3Ga_5O_{12}$ (111) substrate in the magnetic field parallel and perpendicular to the plane at room temperature.



Fig.4. XRD θ -2 θ scans in CuK α radiation. (888) reflections of the film and the substrate are shown in the temperature range from 90 K to 570 K

この膜の XRD パターンの 888 回折ピーク付近の温度 依存性を Fig.4 に示す。570K では、膜と基板の両方の Ka₁および Ka₂による 888 回折ピークがはっきりと分 離でき、4つのピークが観測された。回折角は、膜の 888 回折ピークが基板のそれよりも低角側に現れた。こ れは、膜の格子定数が基板よりも大きいことを示してい る。温度を低くすると、膜と基板の両方の888回折ピー クは高角側にシフトする。すなわち、膜と基板の格子定 数が温度を低くすると減少していくことがわかる。さら に、基板の格子定数の温度変化と比べると、膜の格子定 数は早く減少していることがわかる。570Kの温度では、 膜の格子定数は基板より約0.02Å大きな値となった。 ただし、この計算は単純なブラッグの法則から得られる 面間隔から求めた値である。温度を下げるにつれて、膜 と基板の格子不整合は小さくなり、200K でおよそゼロ になる。さらに低温にすると膜の格子定数は基板の格子 定数よりも小さくなる。スペクトルのピーク分離を行っ て、そのピーク位置から膜と基板の格子定数の温度変化 をプロットした図を Fig.5 に示す。90K では、膜がおよ そ 0.006Å 程度小さくなる結果となった。温度に依存し た格子不整合の変化は、応力磁気異方性の変化を引き起 こす。LPE 法による成膜において、我々の経験から、 室温での膜と基板の格子不整合がおよそ0.05Åより大 きいと光学顕微鏡レベルで膜にクラックが生じ、室温に 戻す途中で基板ごと割れてしまう場合がある。さらに不 整合が大きくなりすぎると、膜のエピタキシャル成長は 起こらない。欠陥としてクラックが生じる原因が、応力 緩和によるものと考えることができる。実験で用いた (BiPrLu)₃(FeGa) 5O₁₂ 膜の表面状態は、光学薄膜とし ては平坦で、光学顕微鏡では、クラックなどの欠陥が観 測されない。この膜に関して、室温から極低温までの偏 光微鏡観察を行った結果を Fig.6 に示す。装置に外部磁 場は印加せず、偏向板はクロスニコルの配置で行った。 室温では明瞭な垂直磁区は観測されない。露光時間を長 めにし、画像を撮影すると表面にうっすらと明暗が観測 された [Fig 6.(a)]。これは、面内方向に自発磁化が向



Fig.5. Lattice parameters of the film and the substrate calculated by Bragg's law.





いていながら、わずかに磁気モーメントの垂直成分が生 じていることが原因と考えている。このわずかな垂直成 分を取り除くために、面内磁気異方性をより大きくする 組成設計を模索したが、完全な除去手段は LPE 法によ る成膜ではいまだに得られていない。さて、この膜を低 温に冷却すると、100K 付近で明瞭なメイズパターンが 現れた [Fig 6.(b)]。明らかに垂直磁区が現れたことを 示している。さらに低温に冷却することで、メイズパター ンの明暗コントラストははっきりと現れ、パターンも複 雑に変化した。5K においては、垂直磁化膜で観察され るメイズパターンと同じようになった。これらの結果は、 温度を低くするにつれて垂直磁気異方性が増大すること 示唆している。我々は、低温における垂直磁区の形成が、 応力磁気異方性の変化と考えた。

磁歪の理論によれば、磁気異方性エネルギーは、式(2) のように表される[11]。

$$K_{u}^{\lambda} = -\frac{3}{2} \frac{E}{1+\mu_{111}} \frac{\Delta a^{\perp}}{a} \lambda_{111}, \quad \Delta a^{\perp} = \frac{1+\mu_{111}}{1-\mu_{111}} \left(a_{\rm S} - a_{\rm F} \right) \quad (2)$$

ここで、E、 μ_{III} 、および $a_F(a_s)$ はそれぞれ、ヤング率、 ポアソン定数および膜(基板)格子定数を示す。また、 λ_{III} は[111]-方向の磁歪定数((BiPrLu)₃(FeGa)₅O₁₂の 磁歪定数データがないためにLu₃Fe₅O₁₂の-2.4×10⁶を 代用した[12])を示す。磁歪定数 λ_{III} と Δa^{\perp} が両方とも 正あるいは負の符号を示すときに K_u^{λ} は負の値を示す。 λ_{III} が負の値のとき、 K_u^{λ} が負の符号を示すのは、 Δa^{\perp} が 負の符号を示す($a_s < a_F$)ときのみである。 Δa^{\perp} の符号 が正($a_s > a_F$)である時は K_u は正の値を示し、これは垂 直磁気異方性に寄与する。以上をまとめると、(111)基 板上の磁性ガーネットの成膜において、応力磁気異方性 による面内磁気異方性は膜の格子定数が基板よりも大き い場合に誘起される。もし、 Δa^{\perp} がある臨界温度で負か ら正に転じると、応力による磁気異方性は、垂直磁気異 方性に転じることになる。XRDによる温度依存性から、 $Bi_{0.5}Pr_{0.3}Lu_{2.2}Fe_{3.9}Ga_{1.1}O_{12}$ の場合、200K付近で膜と基板 の格子不整合の符号が反転し、応力磁気異方性の符号も 反転する。室温で面内磁気異方性を示す膜を低温にした ときに、ある温度以下で垂直磁区のようなメイズパター ンが突発的に現れる現象は、応力磁気異方性エネルギー の符号が反転することで面内から面直に磁気モーメント が向きやすくなったことが一つの原因と考えることがで きる。

結論

最初に述べたように、磁気光学薄膜の磁気異方性を面 内方向に向かせるには、形状磁気異方性、結晶磁気異方 性、応力磁気異方性、成長誘導磁気異方性があり、面内 磁気異方性を総合的に考慮する必要がある。設計指針を 調べていくうちに、室温で面内磁気異方性を示す膜が、 観察温度では垂直磁化膜になるケースが散見された。そ の膜の格子不整合性の温度変化を調べた結果、組成に よって、観察温度領域が室温から低温と広範囲にわたる 場合、基板と膜の熱膨張率の違いから、ある温度で格子 不整合の符号の反転することが明らかになった。膜の垂 直磁気異方性を示すメイズパターンが突発的に現れる原 因と深く関係すると考えられ、面内磁化膜のための組成 設計に注意が必要である。

謝辞

磁気光学、磁気特性評価の一部は、元名古屋工業大学 奥田高士教授の指導の下、元国際超電導技術研究セン ター(2016年9月閉所)の町敬人氏、腰塚直己氏との 共同研究で行われました。また、自然科学研究機構分子 科学研究所ナノスケールセンターの藤原基靖氏の協力を いただきました。ここに感謝いたします。

References

- N. Adachi, N. Nishioka, T. Hibi, T. Okuda, T. Machi, T. Takagi, and N. Koshizuka, *Advances in Superconductivity* XI, 275 (1998) Springer Velag, Tokyo.
- [2] N. Adachi, K. Obata, T. Okuda, T. Machi, and N. Koshizuka, Jpn. J. Appl. Phys. 41 Pt.1, 5990 (2002)
- [3] A.A. Polyanskii, V. K. Vlasko-Vlasov, M. V. Indenbom, and V. I. Nikitenko, *Sov. Tech. Phys. Lett.* **15**, 872 (1989).
- Y. Yokoyama, Y. Suzuki, Y. Hasumi, H. Obara, T. Yosimi,
 Y. Kita, S. Kosaka, and S. Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1864 (1991) .
- [5] Goa, P.E., H. Hauglin, M. Baziljevich, E. Il'yashenko, P. L.Gammel, and T. H. Johansen, 2001, Supercond. Sci.

Technol.14, 729.

- [6] E. M. Gyorgy, et. al., J. Appl. Phys. 44 (1973) 438.
- [7] P. Hansen, C. P. Klages, and K. Witter, J. Appl. Phys. 60, 721 (1986)
- [8] B. Knorr, and W. Tolksdorf, Mat. Res. Bull. 19, 1507 (1984)
- [9] V. J. Fratello, S. J. Licht, C. D. Brandle, H. M. O'Bryan, and F. A. Baiocchi, *J. Crystal Growth* **142**, 93 (1994).
- [10] P. Hansen, K. Witter, and W. Tolksdorf, Phys. Rev. B 27, 6608 (1983).
- [11] P. Hansen, K. Witter and W. Tolksdorf, J. Appl. Phys. 55, 1052 (1984) .
- [12] S. Iida, J. Phys. Soc. Japan 22, 1201 (1967)