

# 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. The relation between the change of the lattice mismatch and the formation of the magnetic domain with decreasing 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.

### 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観察が可能などところにある。

初期の超電導体の侵入磁束観察には、ビスマス置換型YIG ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) 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NbSe<sub>2</sub>超電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。R<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>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)<sub>3</sub>(FeGa)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(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、基板上的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)<sub>3</sub>(FeGa)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (PLBIG) 薄膜は単結晶基板 (GdCa)<sub>3</sub>(GaMgZr)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (111) (格子定数 a<sub>s</sub>=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-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

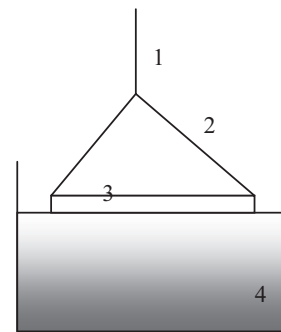


Fig.1 Schematic LPE setup diagram:1. Alumina rod 2.Pt sample holder 3.substrate 4.melt in the Pt crucible

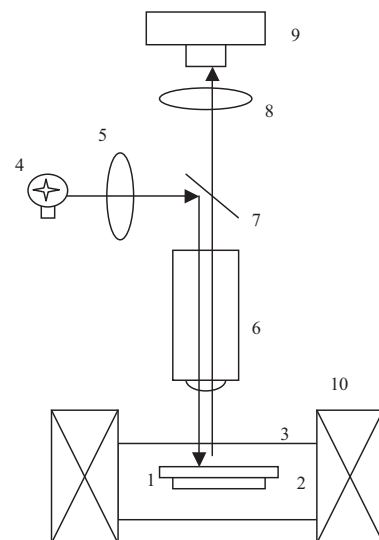


Fig.2. Schematic diagram of magnetic flux observation system: 1. garnet film 2. specimen such as super conductor film 3. cryostat sample holder 4. light 5. polarizer 6. objective lens 7. half mirror 8. polarizer 9. CCD camera.

### 3. 結果と考察

Fig.3 には、室温における  $\text{Bi}_{0.5}\text{Pr}_{0.3}\text{Lu}_{2.2}\text{Fe}_{3.9}\text{Ga}_{1.1}\text{O}_{12}$  の膜面内方向と膜面直方向の磁気ヒステリシス曲線を示す。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  $K_u$  は式 (1) を用いて [10]、

$$K_u \cong \frac{H_A M_s}{2}, \quad H_A = \frac{2}{3}(H_{\parallel} - H_{\perp}) + 4\pi M_s, \quad (1)$$

$K_u = -2.2 \times 10^3 \text{ J/m}^3$  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。

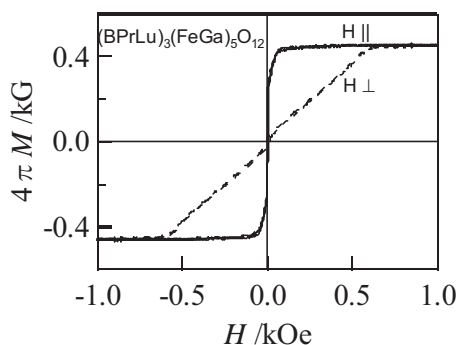


Fig.3. Magnetization curve of  $(\text{BiPrLu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  on  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (111) substrate in the magnetic field parallel and perpendicular to the plane at room temperature.

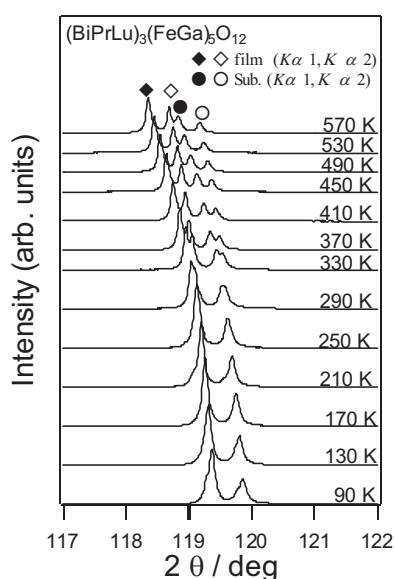


Fig.4. XRD  $\theta$ - $2\theta$  scans in  $\text{CuK}\alpha$  radiation. (888) reflections of the film and the substrate are shown in the temperature range from 90 K to 570 K

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  $K\alpha_1$  および  $K\alpha_2$  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  $0.02\text{\AA}$  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  $0.006\text{\AA}$  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  $0.05\text{\AA}$  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られることができる。実験で用いた  $(\text{BiPrLu})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  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顕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

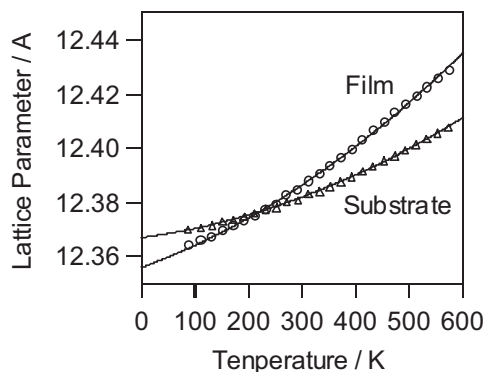


Fig.5. Lattice parameters of the film and the substrate calculated by Bragg's law.

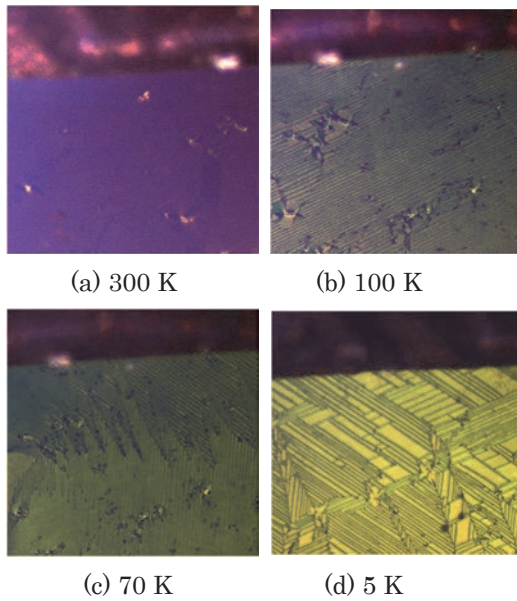


Fig.6. Polarized optical micrographs of the surface of the film at the temperature of (a) 300 K, (b) 100K, (c) 80 K and (d) 5 K.

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]。

$$K_u^\lambda = -\frac{3}{2} \frac{E}{1+\mu_{111}} \frac{\Delta a^\perp}{a} \lambda_{111}, \quad \Delta a^\perp = \frac{1+\mu_{111}}{1-\mu_{111}} (a_S - a_F) \quad (2)$$

ここで、 $E$ 、 $\mu_{111}$ 、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、 $\lambda_{111}$  は [111]-方向の磁歪定数 ((BiPrLu)<sub>3</sub>(FeGa)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の磁歪定数データがないために Lu<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の  $-2.4 \times 10^{-6}$  を代用した [12]) を示す。磁歪定数  $\lambda_{111}$  と  $\Delta a^\perp$  が両方も正あるいは負の符号を示すときに  $K_u^\lambda$  は負の値を示す。 $\lambda_{111}$  が負の値のとき、 $K_u^\lambda$  が負の符号を示すのは、 $\Delta a^\perp$  が負の符号を示す ( $a_S < a_F$ ) ときのみである。 $\Delta a^\perp$  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、 $\Delta a^\perp$  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<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.3</sub>Lu<sub>2.2</sub>Fe<sub>3.9</sub>Ga<sub>1.1</sub>O<sub>12</sub> 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

- [1] 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) .
- [4] 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)