

「MOD 法によって作製した鉄酸化物薄膜の磁気異方性制御に関する研究」

佐々木 教真

目次

第 1 章	序論	ページ
1-1	はじめに	1
1-2	背景	1
1-3	先行研究	4
1-4	本研究の位置づけと目的	9
第 2 章	基礎理論	
2-1	ガーネットの結晶構造	1 1
2-2	ガーネットの磁性	1 2
2-3	ガーネット薄膜の磁気異方性	1 2
2-4	ガーネット薄膜の磁気異方性に関する先行研究	1 4
2-5	ファラデー回転角の理論と Bi 置換	1 6
第 3 章	NBIGG 薄膜の磁気異方性	
3-1	実験方法	2 3
3-2	結果と考察	2 4
3-3	まとめ	3 5
第 4 章	圧電素子を用いた NBIGG 薄膜の磁気異方性制御	
4-1	実験方法	3 7
4-2	結果と考察	3 8
4-3	まとめ	4 3
第 5 章	考察と結論	4 4

謝辞

参考文献

第1章 序論

1-1 はじめに

磁性体を利用するためには、何らかの方法でその磁化の向きを変えることが必要である。磁化の向きを決める主たる要因の一つは、磁性体のもつ磁気異方性である。磁性体の磁気異方性を制御することは、使用目的に適った、効率の良い磁化方向制御を可能にするために必要不可欠である。この章では、近年、なぜ磁気異方性制御が注目されるようになってきたかについて、社会的な意義という視座から述べ、現在までに試みられている磁気異方性の制御方法について概観し、本研究の位置づけについて述べる。

1-2 背景

<情報化社会とデバイスの小型化・低電力化>

情報があらゆる製品と同等に価値を有する情報化社会において、Internet of Things (IoT) などの概念に代表されるように、生活必需品も含めたすべての機器に電子部品が組み込まれるようになってきている。生体を含めたあらゆる製品に情報機器を埋め込むためには、その部品の小型化は不可欠である。

IOT 化が進むとその電子デバイスの全体量は膨大な数にのぼると予想されている¹⁾。すべてのものに電子機器が使われ、トータルの消費電力が増えると、個々の機器、すなわち、電子部品の低消費電力化は避けられない課題となる。また、微細な発電素子などの利用や、小型の電池などで動作させる場合もあり、限られたエネルギー源で長時間の使用が予想される。この点からも低消費電力の新しいデバイスが必要となってきた²⁾。

また、一方で、扱う情報量は増加の一途を辿り、情報を記録する磁気記録媒体も同様に高密度化が求められている。従来、磁気記録媒体などでは、記録用磁界を発生させるための磁極をコイルで励磁することにより、磁性体への情報の書き込みを行ってきた。しかし、高密度化により記録ビット間隔が狭くなり、磁極からの漏れ磁界が、隣接するビット間に

悪影響を及ぼすようになった。また、コイルでのジュール発熱による損失も課題となってきた。そこで、電流による磁界に頼らない、漏れ磁束を生じない磁化方向の制御が望まれてきた。

磁極やコイルを使用しない磁化制御の一案として、スピン分極したトンネル電流とスピン移行トルク (Spin Transfer Torque: STT) を用いて、強磁性層の磁化の向きを制御する方法が考え出された^{3~5)}。この方法では、コイルを使用しないため漏れ磁束の心配もなく、形状的にも小型化が容易である。実際、この原理を使った STT-MRAM (Spin transfer torque - Magnetic random access memory) と呼ばれるランダムアクセスメモリが実用化されている⁶⁾。

しかし、さらなる高密度化のためには、STT を用いた方法においても、電流密度の低減が課題となってくる。例えば、STT を利用した磁壁移動型MRAMでは、90nm ルールで設計するとそのセルサイズが $0.1\mu\text{m}^2$ 程度にできるが、書込み電流密度は $2\times 10^6\text{ A/cm}^2$ が必要と言われている。しかし、Co/Ni 垂直磁化膜のスピン注入磁壁移動の臨界電流密度は、線幅が 70nm の場合、 $5\times 10^7\text{ A/cm}^2$ が必要であり、1桁近い書込み電流密度の低減が必要となっている⁷⁾。このように、電流により磁化反転を試みる方法では、低消費電力化に限界があると考えられる。

そこで、電流に寄らない電圧による磁化方向制御、すなわち、電界によるスピンの制御が考えられてきた。このような方法には、磁性半導体やマルチフェロイック材料などの磁気的な性質と電気的な性質を合わせ持つ材料を利用する方法^{8~11)}、磁性体と誘電体の界面における電子密度を利用するもの¹²⁾、本研究とも関連する電界による機械的な歪を利用するもの¹³⁾、などが研究されている。これらの方法によれば、磁化の反転に電力をほぼ消費しない。さらに、薄膜記録媒体では、高密度化を実現するために、「信号品質」、「熱安定性」、「飽和記録性能」の3つが互いに相反するトリレンマが問題となっている。この3つの特性のバランスを取るためには、記録媒体の磁気異方性（ここでは一軸異方性） K_u を適切に

調整できることが重要である¹⁴⁾。

このように磁気異方性の制御における知見は、記録素子に代表される情報デバイス分野においても不可欠なものとなっている。

<ヒューマンインターフェイスと3Dディスプレイ>

情報化社会の中で重視されるもう一つの視点は、ヒューマンインターフェイスである。高密度化によって記録した大量の情報をいかに活用して、人に役立つように伝えるかという技術である。例えば、高精細度の画像を提供するスーパーハイビジョン（SHV）技術などはその一例と考えられる。最近では、技術はさらに進展しており、3次元情報も伝える3Dディスプレイの研究が進められている¹⁵⁾。

3Dディスプレイを実現するための1つの方法に、ホログラフィーを利用した方法がある。ホログラフィーは、見る角度によって異なる映像を伝えることができるので、3次元のリアルな映像を再現できる。電気信号によって再生情報を変化させられる電子ホログラフィーを用いれば、3次元の動画も再生できる。そのような3Dディスプレイを実現するデバイスとして空間光変調器（SLM: Spatial Light Modulator）が研究されている。

SLMとしては、液晶デバイスやマイクロミラーを用いた機械的なものが試されている^{16~19)}。しかし、最初に製品化されたものでは、1ピクセルあたりの駆動電流が数百mAもあり、ピクセル数を増やすには限界があった²⁰⁾。また、液晶による方法では、視域角が5°程度と小さく、動作速度が遅いなどの課題があった。そこで、これらの課題を解決すべく、CoPtの超格子やGdFeなどの磁気光学材料を光変調層とするスピン注入型空間光変調器（スピンSLM）を用いた狭画素ピッチ（1μm以下）素子が研究されている^{21~22)}。光変調層として磁気光学材料を使用した磁気光学光変調器（Magneto-Optical Spatial Light Modulator: MO-SLM）の応答速度は、磁気光学材料の磁化の向きを変える速度によるため、数MHz以上の高速化に対応できる²³⁾。しかし、原理的には先に説明したSTTと同じ

ようにスピン分極電流によって磁化の向きを制御するため、精細化には、やがて高電流密度が課題となることが予想される。ここでも電圧による磁気異方性の制御が必要となってくる。

MO-SLM として使用される磁気光学材料は、その磁気光学特性、すなわち、ファラデー回転角が大きいほど良い。そのため、磁気光学効果の大きい酸化物磁性材料であるガーネットを用いて、さらに、その磁気光学特性を増強するために光波長オーダーの磁氣的周期構造を利用した磁性フォトリソグラフィ結晶を MO-SLM に応用した研究がなされている^{22,24-26)}。偏光を制御する磁化の向きについては、逆磁歪効果を用いて磁気異方性を制御する電圧駆動方式が使用されている。これにより $\pm 30^\circ$ 程度のファラデー回転角を有する MO-SLM の開発が試みられた。

1-3 先行研究

ここでは、本研究の対象物質である酸化物磁性材料ガーネットの研究の歴史について概観する。次に、ガーネットの従来の製法との比較において、有機金属分解 (Metal Organic Decomposition: MOD) 法の特長について述べる。さらに、逆磁歪効果を利用した磁気異方性制御のいくつかの先行研究について述べ、本研究の学術的な位置付けを明らかにする。

<ガーネットの研究>

希土類鉄ガーネット (RIG) は、イットリウム鉄ガーネット (YIG) において非常に狭い強磁性共鳴線が Dillon によって発見されて以来、損失の非常に小さい強磁性マイクロ波増幅素子として注目され、今日まで多くの研究がなされてきた²⁷⁾。化学的に安定であること、薄膜が比較的容易に得られること、微細なバブル磁区が得られることなどの理由から、その後、バブルメモリ材料としての研究開発が進められ、特性を改善するための様々な組成での希土類鉄ガーネットが試され、実用化に至った²⁸⁾。

光通信技術への期待が高まり、希土類元素を Bi で置換することにより、吸収係数の増加が少なく、大きなファラデー回転角を有する材料が得られることが見出され^{29,30)}、光アイソレータへの応用が可能となった³²⁾。また、大きなファラデー回転角により高コントラストが得られるため、磁気イメージング素子として、非破壊検査や超伝導材料の磁束の可視化などにも利用されている^{33~36)}。

近年では、前節で概観したように、空間光変調 (SLM) 素子材料としての研究から^{37~39)}、さらには、スピンホール効果、スピンゼーベック効果を利用した熱電素子まで^{40,41)}、幅広い研究がなされている。酸化物磁性材料ガーネットの応用は、今後も様々な分野で期待されている。

<ガーネット薄膜の製法>

応用面での研究が進むと共に、ガーネットの製法についても多くの検討がなされてきた。初期のころは、希土類鉄ガーネットを得るために、酸化鉄と希土類酸化物を混同する焼結法が行われていた。共沈法やシュウ酸塩などを用いて密混合、微粉化などが試みられた⁴²⁾。その後、PbO や Bi₂O₃ を溶融材としたフラックス法により大きな単結晶が得られるようになり^{43,44)}、チョクラルスキー法により、欠陥の少ないガドリニウムガリウムガーネット (GGG) のような基板材料となる単結晶が得られるようになった。Levinstein らが液相エピタキシャル (LPE) 法を薄膜作製に適用して以来^{45,46)}、その他にも rf マグネトロンスパッタ法⁴⁷⁾、反応性イオンビームスパッタ法⁴⁸⁾、SOL-GEL 法など^{49,50)}、優れた磁気光学特性を有する希土類鉄ガーネット薄膜を得るために、多くの製造方法が試みられてきた。

<高濃度 Bi 置換希土類鉄ガーネットの MOD による製法>

酸化物超伝導材料の合成に利用されていた有機金属分解 (Metal-Organic Decomposition: MOD) 法を用いて、Bi 置換希土類鉄ガーネット (Bi:RIGs) が得られる

ようになり^{51,52)}、溶液の保存性の良さ、膜の均質性、容易な組成制御、大面積の薄膜作製が可能で、高い生産性などから、磁気イメージング素子などへの応用を目指して、石橋らによって精力的に研究されている^{53~56)}。次に、Bi 置換における MOD 法の優位性について説明する。

<高濃度 Bi 置換希土類鉄ガーネット>

Bi:RIGs の磁気光学効果は、Bi の置換量が増えると増強される。これは、Bi の 6p 軌道によるスピン-軌道相互作用の寄与が変化するためである^{57~59)}。例えば、完全に置換した $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG) では、波長 530nm で 25 degree/ μm のファラデー回転角を示す。そのため、磁気光学素子への応用のための材料として、高濃度の Bi 置換ガーネットは注目を集めてきた^{46,48,60,61~68)}。しかし、透過率も取り入れた性能指数を考慮すると、化学式あたり 2 ~ 2.5 の Bi の方が、BIG よりも良い性能を示す⁶⁹⁾。

置換される希土類元素については、様々な希土類元素が使用されているが、本研究ではネオジムを採用した^{53,54,70,71)}。液相エピタキシャル (liquid phase epitaxy: LPE) 法によって成膜された Bi:RIGs 薄膜の場合、小さなイオン半径を有する Y^{3+} や Lu^{3+} が使用されている。これは、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 基板上に薄膜を格子整合状態でエピタキシャル成長させるために、大きなイオン半径をもつ Bi^{3+} 置換による格子定数の増加を抑制するためである⁷²⁾。このため、Bi の置換量は 1.0 以下に抑えられていた。これに対して、 Nd^{3+} のイオン半径は 112 pm であり、 Bi^{3+} のイオン半径 117 pm と同じくらいの大きさである⁷³⁾。もし基板との格子整合を考える必要がなければ、イオン半径が等しいことは Bi 置換に有利である。LPE 法においては、大きな格子不整合は、エピタキシャル成長を妨げる。しかし、成膜温度を低く出来る MOD 法によれば、高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガーネット薄膜でも GGG 基板上に成膜できると期待される。実際、MOD 法によって、高濃度 Bi 置換鉄ガーネット薄膜を GGG(111)基板上にエピタキシャル成長できるという報告がなされている⁵²⁾。また、

2005年には、ガラス基板上に $\text{Nd}_2\text{BiFe}_4\text{GaO}_{12}$ (NBIGG) 薄膜を成膜できることが報告されており^{52,56)}、その磁気光学性能指数が 15.8° と大きな値を示すことについても報告されている⁷⁴⁾。この値は著者の知る限り最大の値である。

このように MOD 法によって成膜した NBIGG 薄膜は、優れた磁気光学特性をもつ材料として期待されるが、今までのところ GGG 基板上に作製した薄膜については、その磁気特性や磁気光学特性の詳しい報告はなされていない。

<磁気異方性制御の先行研究>

ここでは、とくに逆磁歪効果を利用した磁気異方性の制御に関する先行研究について外観して、次節で本研究の位置づけと目的について述べる。

圧電素子などを利用して機械的な応力を印加することによって、磁化の向きや磁区を制御する方法は、様々な薄膜と圧電素子の組み合わせで試されている。表 2-1 に、いくつかの報告において使用されている磁性体と誘電体を示した。例えば、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Mg}_{0.66}\text{Nb}_{0.33})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT)、 Fe/BTO 、 Ni/PMN-PT 、 CoFeB/PMN-PT などの強磁性体／強誘電体のヘテロ構造の組み合わせが試みられている。薄膜としては、金属磁性材料としては、Fe、Ni、CoFeB などが試されており、酸化物磁性材料では、スピネル構造の CoFe_2O_4 や Fe_3O_4 などが試されている⁷⁵⁻⁷⁹⁾。

誘電体上の磁性体薄膜の成膜には、PLD、超高真空分子線エピタキシー、電子線リソグラフィ等が用いられている。積層構造の薄膜ではなく、音波照射法によって得たコアシェル構造を有するナノ粒子での研究も行われている⁸⁰⁾。磁区観察手法としては、主に磁気光学カー顕微鏡によるものが多く、なかには X-PEEM (x-ray photoemission electron microscopy measurements) で観察した報告もある⁷⁸⁾。

誘電体から磁性体への応力の伝達には、誘電体の逆圧電効果を用いるものが多いが、温度を変えることにより誘電体材料の相転移による結晶構造の変化を生じさせ、それに伴う

磁性体の磁区構造の変化を観察しているものもある⁸¹⁾。

表 2－1 先行研究における磁性体と強誘電体

磁性体	強誘電体	評価方法	形態	文献
Fe	BaTiO ₃	相転移	ドット	(81)
Ni	PMN-PT	$E=0.14 \text{ MVm}^{-1}$	薄膜	(77)
Ni	PMN-PT	$E=0.15 \text{ MVm}^{-1}$	ドット	(78)
Fe ₃ O ₄	BaTiO ₃	M-T	コアシェル	(80)
Fe ₃ O ₄	BaTiO ₃	M-V	薄膜	(75)
CoFe ₂ O ₄	BaTiO ₃	C-V, M-H	ナノコンポジット	H. Zheng, et al. (2004)
CoFe ₂ O ₄	PZT, SrTiO ₃	C-V, M-H	薄膜	P. D. Thang, et al. (2008)
CoFe ₂ O ₄	PZT, SrTiO ₃	C-V, M-H	薄膜	P. D. Thang, et al. (2008)
CoFe ₂ O ₄	BaTiO ₃	M-T, 誘電率-T	コアシェル	K. Raidongia, et al. (2010)
CoFe ₂ O ₄ -BiFeO ₃	SrTiO ₃	PFM	ナノコンポジット	R. Comes, et al. (2012)
CoFe ₂ O ₄	BaTiO ₃	XANES	ナノコンポジット	(76)
BiGd:YIGG	PZT	$E=10 \text{ MVm}^{-1}$	薄膜	H. Takagi, et al. (2003)
(Ta ₂ O ₅ /SiO ₂)/BiDy:YIG	PZT	$E=15 \text{ MVm}^{-1}$	薄膜	(82)

電圧によって制御する磁気光学空間光変調器（V-MOSLM）を目的とした磁気光学材料を用いた研究では、大きな磁歪効果をもつと思われる DyBi:YIG（(Dy, Bi)-doped yttrium iron garnet）と SiO₂ との積層構造によって形成された磁気光学結晶構造、ならびに、誘電体として PZT を用いた研究がなされている^{38,82)}。この研究では、100Oe のバイアス磁界を掛けた状態で、0.4° のカー回転角の変化が得られており、これは飽和カー回転角の 10% に相当すると報告されている。ただし、RF イオンビームスパッタによって成膜されたガーネット膜は多結晶であるため、カー回転角の変調に不可逆性があると説明されている。また、その電圧に対する応答性は、第 5 章の考察と結論でも述べるが、薄膜の磁気異方性によることが推測されている。

1-4 本研究の位置づけと目的

上述のような大きな磁気光学効果を示す材料の磁気異方性を制御することができると、3D ディスプレイのための MO-SLM を低消費電力で実現できるようになる。具体的なデバイスの例としては、図 1-1 に示すような構造が考えられる。表面にある光変調層は、二層目の応力印加層によって歪を与えられ、逆磁歪効果により、その磁化の方向を変える。それに伴い、光変調層のカー回転角が変化する。最下層の磁界バイアス層は、光変調層にバイアス磁界を印加して、磁化の向きの変化の可逆性などをコントロールする。光変調層の磁気異方性を適切に制御して、このようなデバイスが実現できれば、情報化社会のさらなる発展の一端を担うことにつながる。

長岡技術科学大学の石橋研究グループでは、MOD 法を採用することにより、従来の方法では作製が難しい高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガリウムガーネット (NBIGG) 薄膜のガラス基板上での作製に成功しており、すでにその磁気光学特性等が調べられ、優れた磁気光

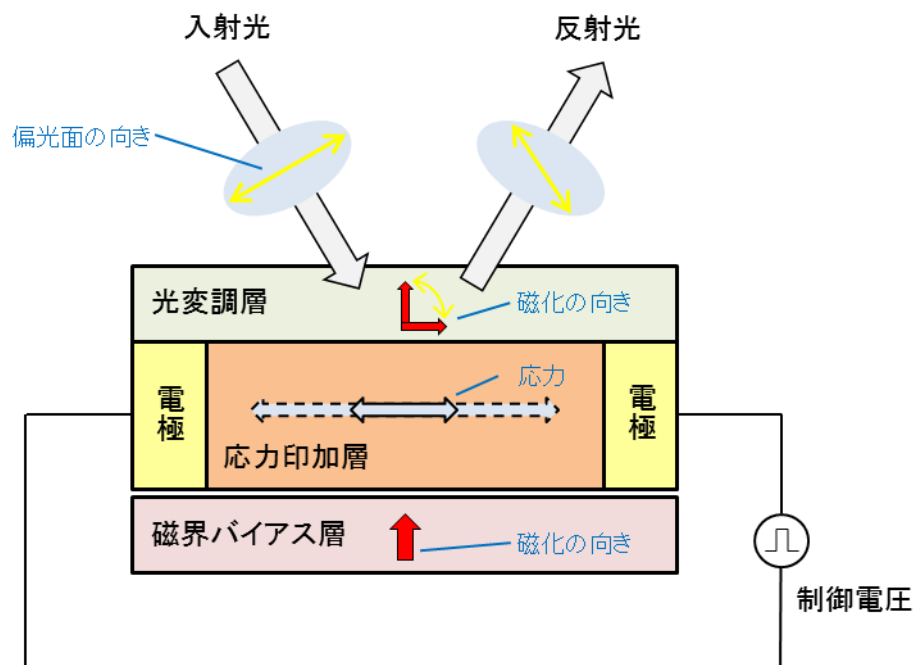


図 1－1 逆磁歪効果を利用した MO-SLM 構造の例

学特性を示すことが、論文として報告されている^{55,73)}。そこで、特に本研究では、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)単結晶基板を用いることによって、これまでに報告されたガラス基板では扱ってこなかった NBIGG 薄膜の結晶磁気異方性を含めた磁気異方性の制御に取り組んだ。さらに、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 素子を用いて、NBIGG 薄膜に応力を印加して、そのカー回転角の変化について調べた。そして、得られた結果をもとに、NBIGG 薄膜の磁気異方性エネルギーが磁化の回転角によってどのように変化するかについて、結晶磁気異方性だけでなく、形状磁気異方性、および、歪誘導磁気異方性を考慮して考察を加えた。

以下、第 2 章に、基礎となる理論について述べ、第 3 章で、NBIGG 薄膜の磁気異方性制御の結果⁸³⁾、第 4 章に、PZT 素子による応力印加実験の結果について述べる⁸⁴⁾。最後に、第 5 章にて、MO-SLM への適用に際して考慮すべき磁気異方性の制御について提案して、全体の総括とする。

第2章 基礎理論

この章では、MOD 法によって作製した高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガリウムガーネットの磁気異方性を扱う際の基礎となる考え方と、報告されているガーネットの磁気異方性に関する物性について外観して、第3章以下に述べる本研究の実験結果の理解のための一助とする。

2-1 ガーネットの結晶構造

希土類鉄ガーネット ($R_3Fe_5O_{12}$: RIG (R は希土類元素)) は、通常、立方晶系に属し、単位格子に8化学式 (160個の原子) を含む、かなり大きな単位格子を有する。例えば、 $Y_3Fe_5O_{12}$ の格子定数は 12.37 \AA である。陽イオンの占める位置は、陽イオンを囲む酸素の数により、単位格子内に24個の四面体位置 (24d)、16個の八面体位置 (16a)、および、24個の十二面体位置 (24c) の3種類のサイトがある⁶⁰⁾。図2-1に構造を図示した。

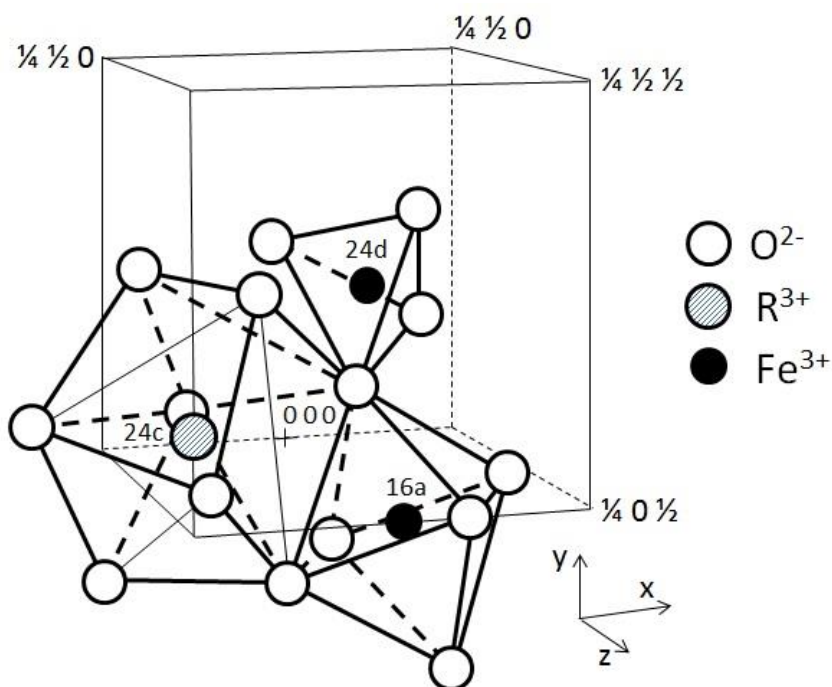


図2-1 希土類ガーネットの結晶構造 (文献(60)をもとに作図)

陽イオンがどのサイトに入るかは、基本的には、陽イオンのイオン半径による。希土類イオン R は、大きなイオン半径をもつため十二面体位置に入る。他の遷移金属元素は、そのイオン半径の大きさが大きいものから、八面体位置、四面体位置の順に入るとされるが、両方のサイトに入るものも多くあり、その割合は試料作製の熱履歴等にも依存する⁸⁵⁾。

2-2 ガーネットの磁性

RIG の磁性は、フェリ磁性による⁸⁶⁾。四面体位置の Fe^{3+} と八面体位置の Fe^{3+} の磁気モーメントは、強い交換相互作用によって反平行となる。十二面体位置の希土類 R^{+3} の磁気モーメントは、多くの場合、四面体位置と八面体位置の磁気モーメントの差の磁気モーメントとゆるく反平行に結合している。 R^{+3} 同士の相互作用は弱い。このため、この R^{+3} による磁化は温度の上昇に伴い急激に減少する傾向があり、飽和磁化の温度依存性は、N 型の温度変化を示すものが多い。しかし、YIG など、希土類が磁気モーメントを持たない場合は、補償点が存在しない。また、 $Nd_3Fe_5O_{12}$ (NIG) のように希土類の磁気モーメントが鉄の磁気モーメントと強磁性的になっている場合も補償点を持たない^{87,88)}。

2-3 ガーネット薄膜の磁気異方性

ガーネット薄膜の磁気異方性には、いくつかの磁気異方性が寄与していると考えられている。結晶の対称性から生じる結晶磁気異方性、薄膜に生じる反磁界による形状磁気異方性、薄膜の成長過程やなんらかの外的要因で生じる誘導磁気異方性である。誘導磁気異方性には、薄膜に歪が生じることによって生じる歪誘導磁気異方性、結晶成長における構成イオンの規則的な配列によると考えられる成長誘導磁気異方性などがある。これらの磁気異方性が競合することによって、磁気記録材料や MO-SLM に特に重要な薄膜に面直方向の一軸異方性が発現したり、一般的な磁気イメージングに必要な面内磁気異方性を呈したりする。

先述したように、ガーネットの結晶構造は、立方晶系に属する。従って、その対称性から結晶磁気異方性エネルギー K_c は、次の式で表すことができる⁸⁹⁾。

$$K_c = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$$

ここで、 K_1 と K_2 は、結晶磁気異方性定数であり、 α_1 、 α_2 、 α_3 は、自発磁化の方向余弦である。次節に例を挙げるが、ほとんどのガーネットの結晶磁気異方性定数 K_1 は、室温では負の値であり、この場合、磁化容易軸は<111>方向となる。

形状磁気異方性は、試料に生じる反磁界エネルギーに起因する磁気異方性である。我々が扱う材料は、厚さが数十 nm～数百 nm の薄膜であるから、無限に広がる平面と見做して、反磁界係数を、面内方向は0、面直方向は1とすると、反磁界による異方性エネルギー K_s は、次式で表される。

$$K_s = 2\pi M_s^2 \cos^2\theta$$

ここで、 M_s は飽和磁化で、 θ は面直方向からの磁化の角度である。従って、薄膜の場合、面内が磁化容易軸となる。また、飽和磁化 M_s が小さくなれば、反磁界エネルギーが減少して、面内磁気異方性が弱まると予想される。

歪による歪誘導磁気異方性は、磁気歪によって生じる弾性エネルギーの増減が、磁化の方向によって変わる現象である。歪による磁気異方性エネルギーは、次式で表される⁹⁰⁾。

$$K_s = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma\left(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2 - \frac{1}{3}\right) - 3\lambda_{111}\sigma(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \alpha_3\alpha_1\gamma_3\gamma_1)$$

ここで、 λ_{111} と λ_{100} は磁歪定数であり、 γ_1 、 γ_2 、 γ_3 は、応力の方向余弦、 σ は応力を表す。歪誘導磁気異方性による磁化容易軸の方向は、応力の方向だけでなく、その符号、すなわち、応力が引張応力であるか圧縮応力であるかによっても変化する。薄膜に生じる歪を ε 、ヤング率を E 、ポアソン比を ν とすれば、

$$\sigma = \frac{\varepsilon E}{1 - \nu}$$

により応力が求まる。歪の原因としては、基板と薄膜の格子定数の差による格子不整合によって生じる残留応力や、基板と薄膜の熱膨張係数の差に起因する熱応力などが考えられる。

最後の成長誘導磁気異方性は、一般的には、成長に伴った様々な要因で生じる磁気異方性であり、前述の歪誘導磁気異方性を含めることもあるが、ここでは、ガーネットの十二面体位置に規則的に希土類イオンが配置されることが原因とされる磁気異方性を意味し、基板の結晶面によって成長方向が容易軸方向となったり、困難軸方向になったりする現象を指す^{28,91)}。この現象は、二種類の希土類イオンのイオン半径の差が大きい場合には考慮しなければならないが、第1章で述べたように Nd^{3+} と Bi^{3+} のイオン半径は、ほぼ同等であるため、本研究の高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガリウムガーネットの場合には、その影響は小さいと考えられる。したがって、本研究の結晶磁気異方性の解析では、結晶磁気異方性、形状磁気異方性、歪誘導磁気異方性を支配的な要因として考えた。

2-4 ガーネット薄膜の磁気異方性に関する先行研究

報告されているいくつかの希土類ガーネットの結晶磁気異方性 K_1 を図 2-2 に示す⁹²⁾。

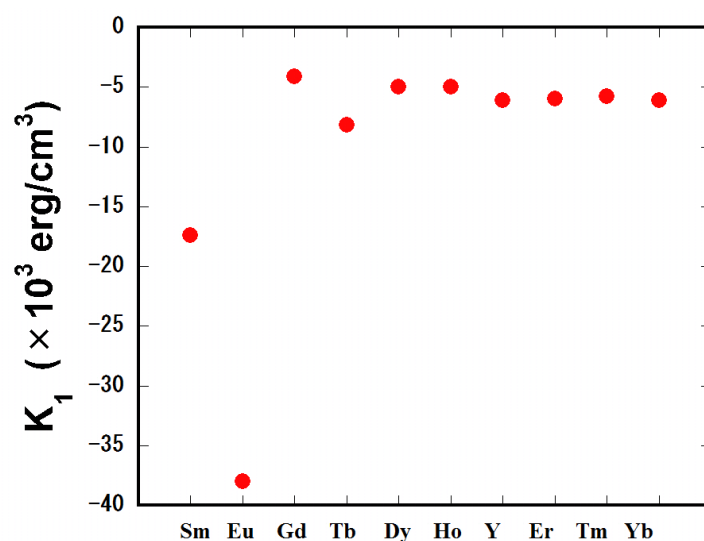


図 2-2 希土類ガーネットの磁気異方性

図示した K_1 はすべて負の値であり、 $\langle 111 \rangle$ 方向が磁化容易軸となっていることが分かる。結晶場にあっても軌道角運動量が消失しない Co や Ru などの遷移金属イオンが入ると K_1 が正の値になるという報告がある⁹³⁾。大きさについては、ほとんどが $-5 \times 10^3 \text{erg/cm}^3$ 前後であり、Sm と Eu だけが突出して大きい。

図 2-3 には、磁歪定数 λ_{111} と λ_{100} の報告について図示した²⁸⁾。Sm、Tb、Dy を含むガーネットの磁歪定数が大きいが、他はだいたい -5×10^{-6} から 5×10^{-6} の間にある。格子定数について、図 2-4 に示した²⁸⁾。磁歪定数の大きさの傾向と比較すると、格子定数と磁歪定数の間には相関がない。

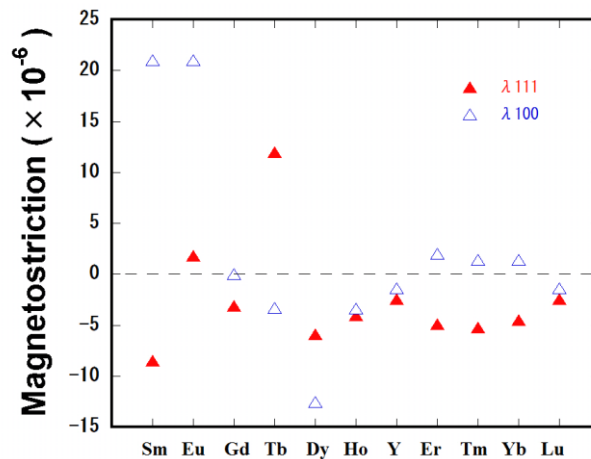


図 2-3 希土類ガーネットの磁歪定数 λ_{111} と λ_{100}

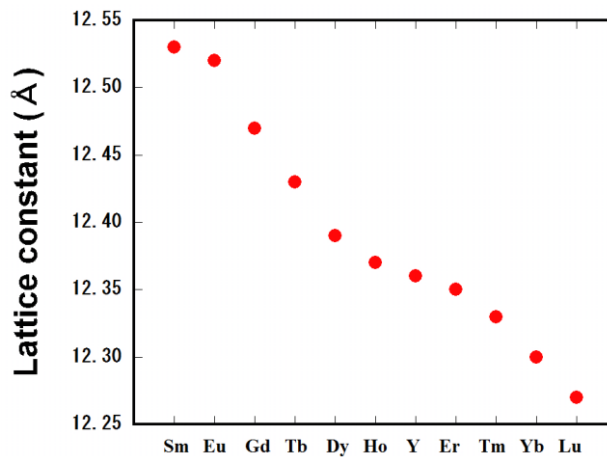


図 2-4 希土類ガーネットの格子定数

2-5 ファラデー回転角の理論と Bi 置換

この節では、まず誘電率とファラデー回転角との関係について示し、次に、ファラデー回転角の原因となる電子遷移について述べる。最後に Bi 置換によるファラデー回転角の増大について述べる。また、以下の内容は、文献 94-97) を参考にした。

<ファラデー回転角と誘電率>

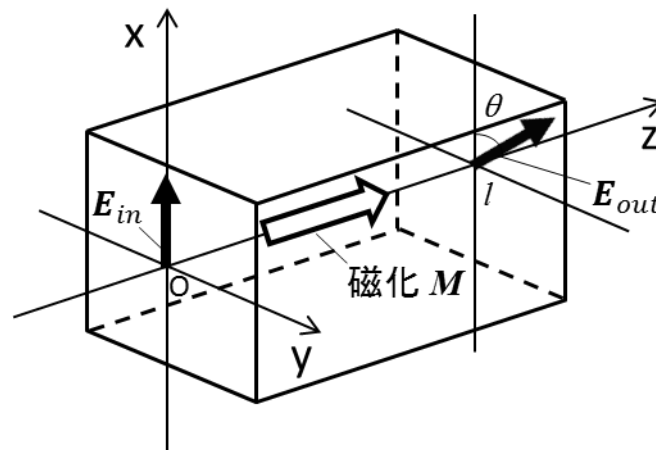
等方性の物質では、座標軸を選ぶことにより、誘電率テンソルは、

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{xx} \end{bmatrix}$$

と表すことができる。磁化 \mathbf{M} が存在する場合には、 z 軸を磁化 \mathbf{M} の方向とすると、 z 軸回りの対称性から誘電率テンソルは、

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx}(M) & \epsilon_{xy}(M) & 0 \\ -\epsilon_{xy}(M) & \epsilon_{xx}(M) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz}(M) \end{bmatrix}$$

と表せる。



$$\hat{N}^2 \mathbf{E} - (\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{N}}) \hat{\mathbf{N}} - \varepsilon \mathbf{E} = 0$$

ここで、 \hat{N} は複素屈折率で、 n を屈折率、 κ を消光係数として、

$$\hat{N} \equiv n + i\kappa$$

である。固有方程式を満たす電界ベクトル \mathbf{E} は、光の進む波数ベクトルの向きに平行で長さが \hat{N} である複素屈折率ベクトル $\hat{\mathbf{N}}$ を導入すると、

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\{-i\omega(t - \hat{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{r}/c)\}$$

と表される。ここで、 \mathbf{E}_0 は定数ベクトル、 c は光速である。 z 軸に平行、すなわち、磁化と平行に進む光波を考えると、電界ベクトル \mathbf{E} は、

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\{-i\omega(t - \hat{N}z/c)\}$$

となる。このとき、固有方程式が解をもつ条件、

$$\begin{vmatrix} \hat{N}^2 - \varepsilon_{xx} & -\varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xy} & \hat{N}^2 - \varepsilon_{xx} \end{vmatrix} = 0$$

より、複素屈折率 \hat{N} と誘電率テンソルの成分との関係式、

$$\hat{N}_{\pm}^2 = \varepsilon_{xx} \pm i\varepsilon_{xy} \quad \cdots \quad (1)$$

を得る。固有モードの電界ベクトル \mathbf{E} は、

$$\mathbf{E}_{\pm} = \begin{pmatrix} E_x^{\pm} \\ E_y^{\pm} \end{pmatrix} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix} \exp\{-i\omega(t - \hat{N}z/c)\}$$

電界ベクトル \mathbf{E}_+ または \mathbf{E}_- の x 成分と y 成分を比べれば、位相が 90° ずれていることが分かる。電界ベクトル \mathbf{E}_+ または \mathbf{E}_- は、それぞれ右円偏光、左円偏光に対応する。

例えば、 x 方向に偏向した直線偏光が入射したとすると物質中の電界ベクトル \mathbf{E} は、

$$\mathbf{E} = (\mathbf{E}_+ + \mathbf{E}_-)/\sqrt{2}$$

と右円偏光 \mathbf{E}_+ と左円偏光 \mathbf{E}_- に分けられる。もし \mathbf{E}_+ と \mathbf{E}_- のそれぞれに対する屈折率 n_+ と n_- が異なると、入射光の偏光面に対して透過光の偏光面が回転する。 \mathbf{E}_+ と \mathbf{E}_- のそれぞれに対する消光係数 κ_+ と κ_- が異なれば、楕円偏光となる。複素屈折率 \hat{N} を

$$\hat{N}_{\pm} = n_{\pm} \pm i\kappa_{\pm}$$

と表し、屈折率の差 $\Delta n = n_+ - n_-$ と消光係数の差 $\Delta \kappa = \kappa_+ - \kappa_-$ が、それぞれ屈折率 n と消光係数 κ に比べて十分小さいとして高次の項を無視することにより、①式より、

$$\Delta N \equiv \Delta n + i\Delta \kappa = \frac{i\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} \quad \dots \quad (2)$$

を得る。図2-5に示すように、物質の z 軸方向の長さを1として、 xz 面を振動面とする直線偏光 \mathbf{E}_{in} 、

$$\mathbf{E}_{in} = E_0 \exp(-i\omega t) \hat{\mathbf{i}}$$

が入射したとすると(ここで、 $\hat{\mathbf{i}}$ は x 軸の単位ベクトル)、長さ l の場所での電界ベクトル \mathbf{E}_{out} は、 z 軸のまわりに $\theta = -\omega \Delta n l / 2c$ だけ回転した座標系において、

$$\mathbf{E}_{out} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ -\omega \Delta \kappa l / 2c \end{pmatrix} \exp\{-i\omega(t - \hat{N}l/c)\}$$

と表される。ここで、 $\Delta \kappa = 0$ とすると電界ベクトル \mathbf{E}_{out} は、回転座標系の x' 軸方向の直線偏光であることが分かる。従って、ファラデー回転角 θ_F は、

$$\theta_F = -\omega \Delta n l / 2c$$

また、楕円率 η_F は、

$$\eta_F = -\omega \Delta \kappa l / 2c$$

となる。②式より、複素ファラデー回転角 $\Phi_F \equiv \theta_F + i\eta_F$ は、

$$\Phi_F = -\frac{\omega}{2c} \frac{i\varepsilon_{xy}}{\sqrt{\varepsilon_{xx}}} l$$

となる。実数部と虚数部に分けて記述すれば、

$$\begin{aligned} \theta_F &= -\frac{\omega}{2c} \frac{\kappa \varepsilon_{xy}' - n \varepsilon_{xy}''}{n^2 + \kappa^2} l \\ \eta_F &= -\frac{\omega}{2c} \frac{\kappa \varepsilon_{xy}' + n \varepsilon_{xy}''}{n^2 + \kappa^2} l \end{aligned}$$

ここで、 ε_{xy}' と ε_{xy}'' は、それぞれ誘電率テンソルの非対角要素 ε_{xy} の実数部と虚数部である。現象論的に $\varepsilon_{xy} \propto M_z$ となることが知られており、ファラデー回転角 θ_F が磁化の光の進行方向成分 M_z に比例することが分かる。また、消光係数 $\kappa = 0$ の場合には、ファラデー回転角 θ_F は

誘電率テンソルの非対角項の虚数部 ε_{xy}'' に比例する。実験により求めたファラデー回転角 θ_F と消光係数 η_F から誘電率テンソルの非対角要素を求めるには、

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xy}' &= -\frac{2c}{\omega l}(n\eta_F + \kappa\theta_F) \\ \varepsilon_{xy}'' &= -\frac{2c}{\omega l}(n\eta_F - \kappa\theta_F)\end{aligned}$$

を用いればよい。

ファラデー回転角と誘電率テンソル成分との関係を示したので、次に、誘電率テンソルと電子遷移の関係について述べる。物質に電界 \mathbf{E} を加えたとき、正電荷 q と負電荷 $-q$ が相対的にベクトル \mathbf{u} だけずれたとすると、電気双極子の密度を \mathbf{N} としたとき、電気分極 \mathbf{P} は、

$$\mathbf{P} = Nq\mathbf{u} = \varepsilon_0\tilde{\chi}\mathbf{E}$$

と表される。ここで、 ε_0 は真空での誘電率、 $\tilde{\chi}$ は電気感受率テンソルで、誘電率テンソル $\tilde{\varepsilon}$ との間には、

$$\tilde{\varepsilon} = 1 + \tilde{\chi}$$

の関係がある。1は単位テンソルである。量子論によれば、この電気分極 \mathbf{P} の期待値、すなわち、電気双極子 $Nq\mathbf{u}$ を求めることにより、誘電率テンソル $\tilde{\varepsilon}$ の成分が求まる。結果のみを示すと、誘電率テンソル $\tilde{\varepsilon}$ の各成分は、電子の基底状態 m から励起状態 n への遷移の総和として、

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx}(\omega) &= 1 - \frac{Nq^2}{2m\varepsilon_0} \sum_n (\rho_n - \rho_m) \frac{(f_x)_{mn}}{\omega_{mn}^2 - (\omega + i\gamma)^2} \\ \varepsilon_{xy}(\omega) &= i \frac{Nq^2}{2m\varepsilon_0} \sum_n (\rho_n - \rho_m) \frac{\omega_{mn}\Delta f_{mn}}{\omega_{mn}^2 - (\omega + i\gamma)^2} \quad \dots \quad \textcircled{3}\end{aligned}$$

と表される。ここで、 m は電子の有効質量、 ρ_n は状態 n における電子の占有確率である。 ω_{mn} は、状態 m から状態 n への遷移エネルギーを表し、 γ は遷移エネルギーの広がり幅である。 f_{mn} は状態 m から状態 n への電気双極子遷移の強度（振動子強度）を表し、

$$f_{mn}^{\pm} = \frac{m\omega_{mn}|\langle m|x^{\pm}|n\rangle|^2}{\hbar}$$

である。ここで、 $x^\pm = (x \pm iy)/\sqrt{2}$ であり、 qx^\pm が右回り（+）と左回り（-）の電気双極子演算子を表す。誘電率テンソルの各成分 $\epsilon_{xx}(\omega)$ と $\epsilon_{xy}(\omega)$ における $(f_x)_{mn}$ は、直線偏光に対する振動子強度、 Δf_{mn} は、

$$\Delta f_{mn} = f_{mn}^+ - f_{mn}^-$$

となり、誘電率テンソルの非対角要素 $\epsilon_{xy}(\omega)$ が、右偏光と左偏光の振動子強度の差に起因することが分かる。

<ガーネットにおける誘電率テンソルの分散と電子遷移>

前節の③式より、誘電率テンソルに非対角要素が現れる場合には、二通りが考えられる。ひとつは右円偏光と左円偏光に対する振動子強度が異なり、遷移エネルギーが同じである場合（一遷移型スペクトル）であり、もうひとつは、遷移エネルギーが異なる場合（二遷移型スペクトル）である。磁気光学効果の大きい絶縁性磁性体であるガーネットの場合は、後者の二遷移型スペクトルで誘電率分散が効いてくることが多い。

一遷移型スペクトルの場合の電子遷移を図2-6(a)に示す。右円偏光と左円偏光に対する振動子強度に差 Δf があるが、それぞれの遷移エネルギーは同じである。この場合の誘電率テンソルの非対角項の実数部 ϵ_{xy}' と虚数部 ϵ_{xy}'' は、図2-6(b)のようになり、実数部がベル型、虚数部が分散型を示す。実数部 ϵ_{xy}' と虚数部 ϵ_{xy}'' は、共に振動子強度の差 Δf に比例する。これに対して、励起状態がスピン軌道相互作用によって Δ_{so} だけ分裂している図2-7(a)に示す電子遷移の場合には、二遷移型スペクトルとなり、誘電率テンソルのスペクトルは、お互いに近い遷移エネルギーをもつ2つのスペクトルの合成となる。また、誘電率テンソルの非対角項 ϵ_{xy} は、振動子強度と合わせてスピン軌道分裂 Δ_{so} にも比例する。図2-7(b)に示すように、一遷移型とは逆に、実数部 ϵ_{xy}' が分散型、虚数部 ϵ_{xy}'' がベル型を示す。

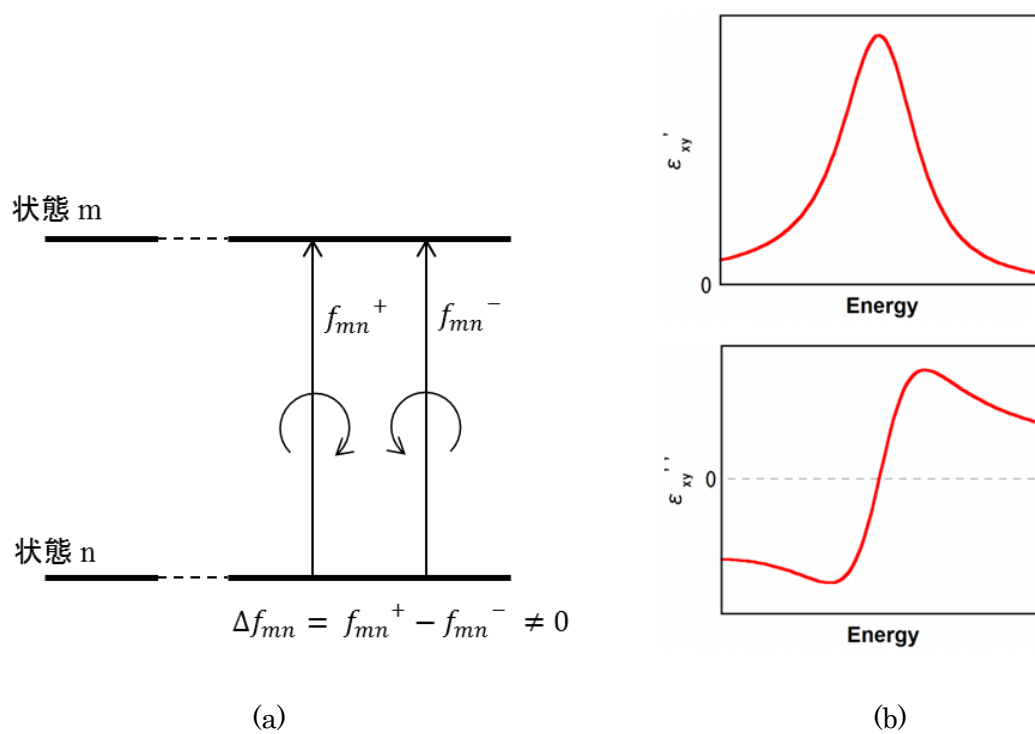
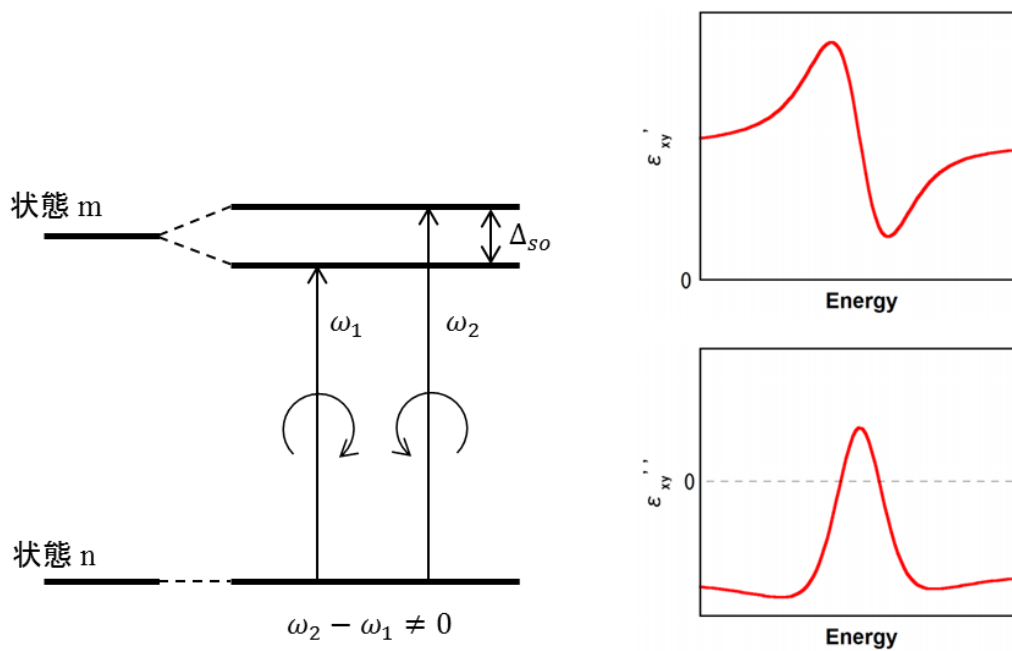


図 2 - 6 一遷移型の電子遷移と誘電率分散



(a)

(b)

図 2-7 二遷移型の電子遷移と誘電率分散

鉄酸化物のガーネットでは、振動子強度が大きいと考えられる電荷移動型遷移が磁気光学効果に関与していると考えられている。この電子遷移は、配位子の酸素の p 軌道電子に起因する準位から遷移元素の d 軌道電子系への遷移である。スピン軌道相互作用と遷移元素である Fe を取り囲む酸素 O による結晶場（四面体結晶場と八面体結晶場）によりこれらの準位は多数のエネルギー準位に分裂する。このため誘電率テンソルの非対角項は、右偏光と左偏光に対する異なる遷移エネルギーをもつ多数の遷移の二遷移型スペクトルの合成となる。従って、実験により得られた屈折率 n 、消光係数 κ 、ファラデー回転角 θ_F から求めた誘電率テンソルの非対角項 ϵ_{xy} のスペクトルを解析して、電子遷移について論じるには複雑なシミュレーションを行わなければならない。また、試料の膜構造による光学的な影響も考慮する必要がある。

<Bi 添加によるファラデー回転角の増大>

希土類ガーネットの希土類原子を Bi で置換するとファラデー回転角に大きな変化が見られる。四面体位置と八面体位置にある Fe の電子のエネルギー準位は、それぞれの Fe を囲む配位子の酸素 O の軌道との相互作用とスピン軌道相互作用によって多数に分裂する。十二面体位置の希土類元素の Bi への置換は、 Bi の $6p$ 軌道と隣接する酸素 O の $2p$ 軌道との間で混成軌道を形成して、酸素 O の $2p$ 軌道のスピン軌道相互作用を変化させる。これにより、八面体位置の Fe の電子遷移による影響が支配的であった磁気光学特性に対して、四面体位置の Fe による電荷移動遷移の寄与の割合が増大して、ファラデー回転角 θ_F が増大すると考えられている。

第 3 章 NBIGG 薄膜の磁気異方性

Ga の添加によって磁気異方性を制御した内容について述べる。

3-1 実験方法

原子比率 $\text{Nd}:\text{Bi}:\text{Fe}:\text{Ga} = 0.5:2.5:5.0:0$ （製品番号：NdBiFe-04(0.5/2.5/5)）と $0.5:2.5:4.0:1.0$ （製品番号：NdBiFeGa-04(0.5/2.5/4/1)）の MOD 溶液（いずれも高純度化学研究所製）を混合して、目的物質 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ (NBIGG)における Ga 量が $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ となる MOD 溶液を作製した。ガラス瓶に必要量をピペットで取り、振とうすることにより混合した。

この溶液を両面研磨された GGG(111)基板と GGG(100)基板（いずれも $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ）の中央に、マイクロピペットで $8 \sim 10 \mu\text{l}$ 滴下し、スピコートにより全面に塗布した。スピンコーターの回転速度は 3000 rpm で、時間は 30 sec 間であった。スピコート後、直ちに、 100°C に保たれたホットプレート上で 10 分間乾燥した。その後、 450°C に加熱した電気炉にて 10 分間仮焼成した。これは、MOD 溶液の有機成分を分解させるためである。以上の操作を 5 回繰り返して、最後に 700°C に設定した電気炉で 3 時間本焼成を行った。これらのプロセスは、すべて空気中で実施した。膜厚は、エリプソメトリーにより一層あたり 31 nm と確認されたことから、作製した試料の全膜厚を 155 nm とした。

作製した試料の生成物質と結晶方位を確認するために、高分解能 X 線回折装置（(株)リガク製 SmartLab）にて、X 線スペクトルを $2\theta/\omega$ 法によって測定した。 2θ 角の測定範囲は 10° から 80° で、ステップ角は 0.02° とした。さらに、同装置により逆格子空間マップを測定して、面内と面直の格子定数を求めた。

磁気特性については、交番磁場勾配型磁力計（Alternating Gradient Magnetometer : AGM）を用いて、試料の面直方向と面内方向に磁界を印加して磁気ヒステリシスループを測定した。印加した磁界の最大値は 2 kOe であった。測定された磁化曲線から飽和磁化と保磁力を求めた。また、磁気トルク計により磁気トルク曲線を測定して、薄膜試料の磁気

異方性エネルギーを求めた。磁界を回転させる面は薄膜の表面と垂直に設定した。

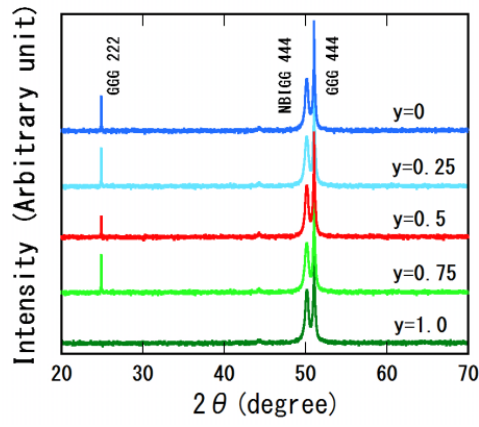
磁気光学特性については、ディファレンシャル検出法を採用したMOスペクトロメーター（BH-M800 produced by NEOARK CORPORATION）を用いてファラデー回転スペクトルを測定した。測定波長範囲は、400nm から 700nm の範囲とした。また、約 520nm に観察された最大回転角にて、ファラデー回転ヒステリシス曲線を測定した。

3-2 結果と考察

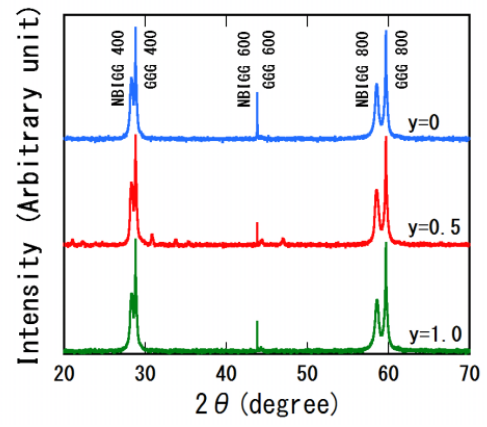
<格子歪と磁気異方性>

図3-1に、GGG(111)ならびに GGG(100)基板上に作成した Ga 量を変えた NBIGG 薄膜の XRD パターンの測定結果を示す。図3-1(a)に示されているように、NBIGG/GGG(111)では 444 回折ピークが観察されたが、多結晶の場合に見られる回折ピークは観察されなかった。図3-1(b)の NBIGG/GGG(100)についても、400 と 800 回折ピークが観察されたが、他の回折ピークは見られなかった。これらの結果は、それぞれ GGG(111)基板と GGG(100)基板に沿って配向した NBIGG 薄膜が得られていることを示している。

図3-2は、XRD パターンを 444 と 800 回折ピークの周りに拡大したものである。NBIGG 薄膜の回折ピークは、Ga 量が増えると僅かに高角側にシフトしている。図3-3に示すように、444 ピークと 800 ピークの回折角から得られた格子定数は、Ga 量が増加すると減少している。 Fe^{3+} のイオン半径は、配位数が 4 の場合は 0.49 \AA 、6 の場合は 0.55 \AA 、 Ga^{3+} のイオン半径は、配位数が 4 の場合は 0.47 \AA 、6 の場合は 0.62 \AA と報告されている⁷³⁾。希土類鉄ガリウムガーネットの Ga イオンの 80~90%は、四面体位置の Fe イオンと置き換わると報告されており^{98,99)}、Ga 量の増加による格子定数の減少も Fe^{3+} と Ga^{3+} のイオン半径差によって理解できる。ただし、後に述べるように逆格子空間マップの結果から、薄膜は面内方向に引っ張られており、Ga 量の添加による歪の変化分も考慮する必要がある。

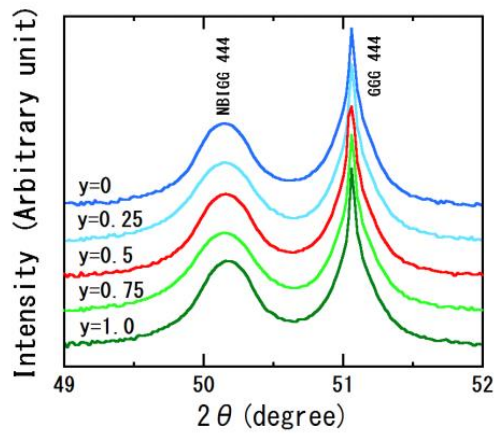


(a)

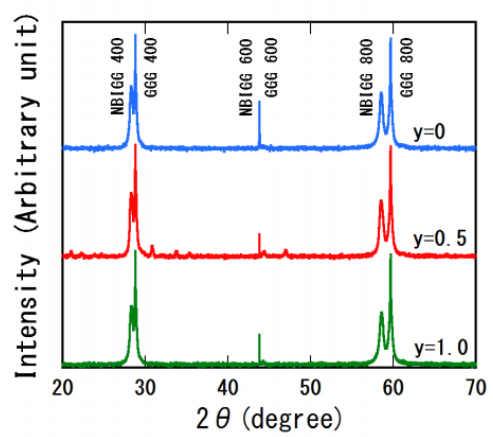


(b)

図 3 - 1 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜の XRD パターン
(a)GGG(111)基板の場合、(b)GGG(100)基板の場合



(a)



(b)

図 3-2 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜の XRD パターンの拡大図

(a)444 回折ピーク (GGG(111)基板の場合)、(b)800 回折ピーク (GGG(100)基板の場合)

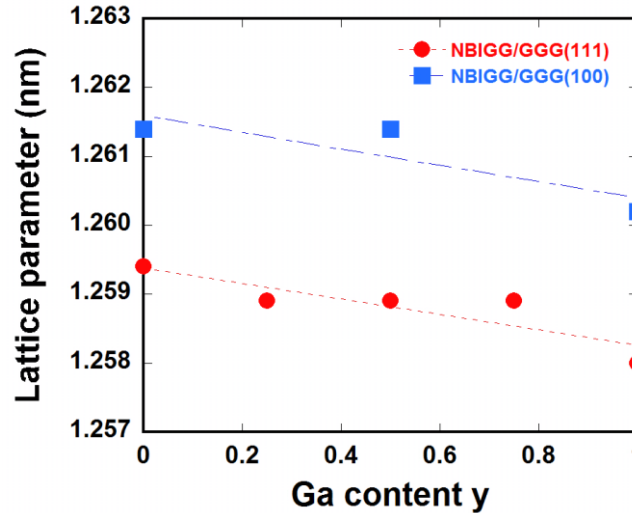
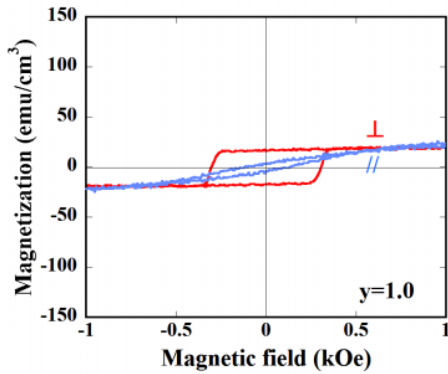
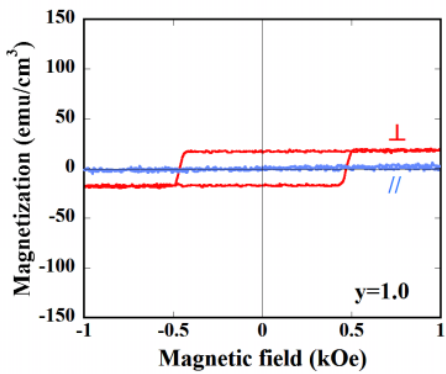
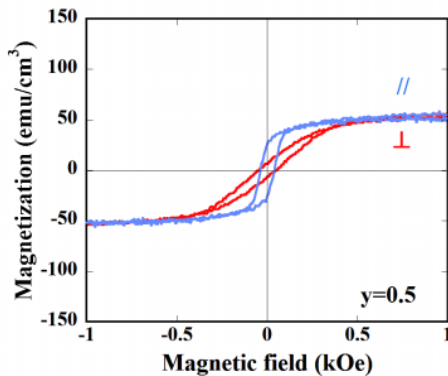
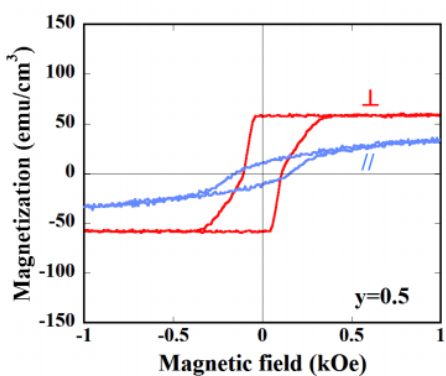
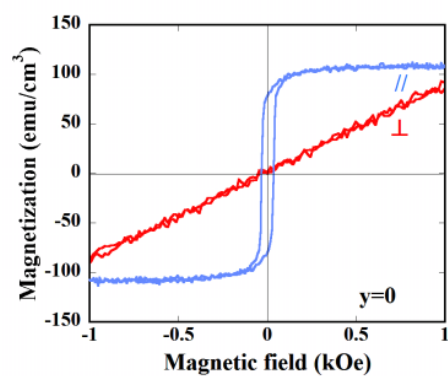
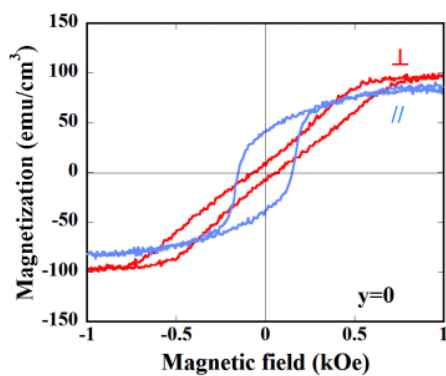


図 3-3 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜の格子定数の Ga 量依存性
XRD の 444 回折ピークと 800 回折ピークから計算

AGM によって測定した面直と面内の磁気ヒステリシス曲線を図 3-4 に示した。面直方向に磁化した場合のヒステリシス曲線は、図 3-4 (a)111 と (b)100 薄膜の両方において、Ga 量が増加すると飽和磁化が減少するとともに、角型性が増加した。面内方向のヒステリシス曲線では、Ga 量が増加すると飽和磁化と残留磁化が減少した。これらの結果は、Ga 量が増加すると、NBIGG 薄膜の有効磁気異方性 K_{eff} 、すなわち、見掛けの磁気異方性が、111 でも 100 でも増加して、面直磁気異方性が強くなることを示唆している。この結果は、YIG に Ga を添加したときの挙動と同じである^{100,101)}。詳しくは、磁気異方性の測定結果の議論で述べる。

次に、AGM の磁化曲線から得られた飽和磁化の Ga 量依存性を図 3-5 に示した。NBIGG/GGG(111) と NBIGG/GGG(100)のどちらも、飽和磁化は Ga 量が増加すると連続的に減少した。 Nd^{3+} と Fe^{3+} の磁気モーメントをそれぞれ $3\mu_{\text{B}}$ と $5\mu_{\text{B}}$ として (μ_{B} はボーア磁子)、 Ga^{3+} が四面体位置と八面体位置に 80%と 20%の比で配分されるとすると^{102,103)}、全体の磁気モーメントは、次式で表される。



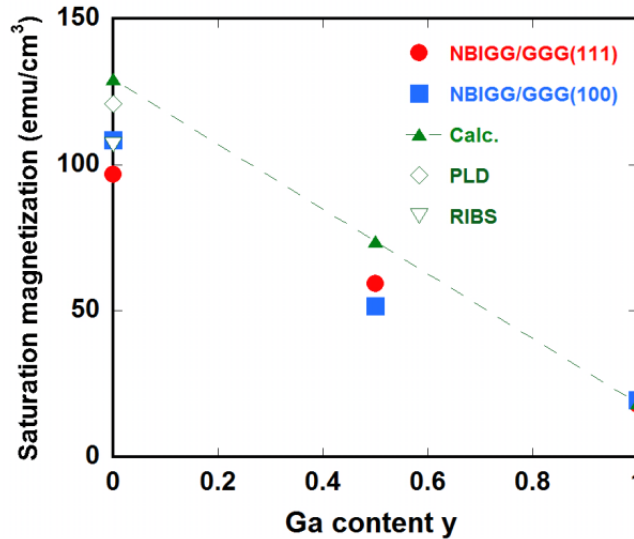
(a)

(b)

図 3-4 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜の面直と面内の磁化曲線

(a)GGG(111)基板の場合、(b)GGG(100)基板の場合 AGM によって測定

ここで、 a は四面体位置に入る Ga 量の割合 ($a=0.8$) で、 y は一化学式あたりの Ga 量である。これから飽和磁化の値を求めると Ga 量依存性は図 3-5 の点線のように計算される。図示されている通り、Ga 量が零の場合の計算された飽和磁化は 129 emu/cm^3 となり、実験結果での平均値 103 emu/cm^3 より大きい値となる。

図 3-5 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜の飽和磁化の Ga 量依存性

(a)GGG(111)基板の場合、(b)GGG(100)基板の場合

実験結果を他の報告と比較するために、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ のボーア磁子の数 $n_B(\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12})$ を Slusky の報告と同じ方法で、以下の式を使って計算した⁸⁷⁾。

$$n_B(\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}) = \{2.5n_B(\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}) + 0.5n_B(\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})\} / 3$$

ここで $n_B(\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$ は、Pulsed Laser Deposition (PLD) と Reactive Ion Beam Sputtering (RIBS)によって作製された試料の実験から求められたボーア磁子の数で、それぞれ 3.02 と 2.59 と報告されている⁶⁷⁾。また、 $n_B(\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$ は 4.46 と報告されており

磁気トルク測定でのトルク曲線は2回対称性となり、一軸異方性を示した。トルク曲線から得られた有効磁気異方性 K_{eff} を図3-6に示した。NBIGG/GGG(111)に対しては、 K_{eff} は Ga 量 $y=0$ で負の値 $-0.65 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ となった。 $y=0.5$ と 1.0 では、それぞれ正の値 $2.8 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ と $2.4 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ となった。ここで正の K_{eff} は、薄膜が垂直磁気異方性を有することを意味しており、負の値の場合には面内磁気異方性を示すことを意味する。したがって、この結果は、薄膜の磁気異方性の方向が、Ga 量の増加に伴い、面内から面直へと変わり、その変化点が $y=0$ と 0.5 の間のどこかにあることを示している。

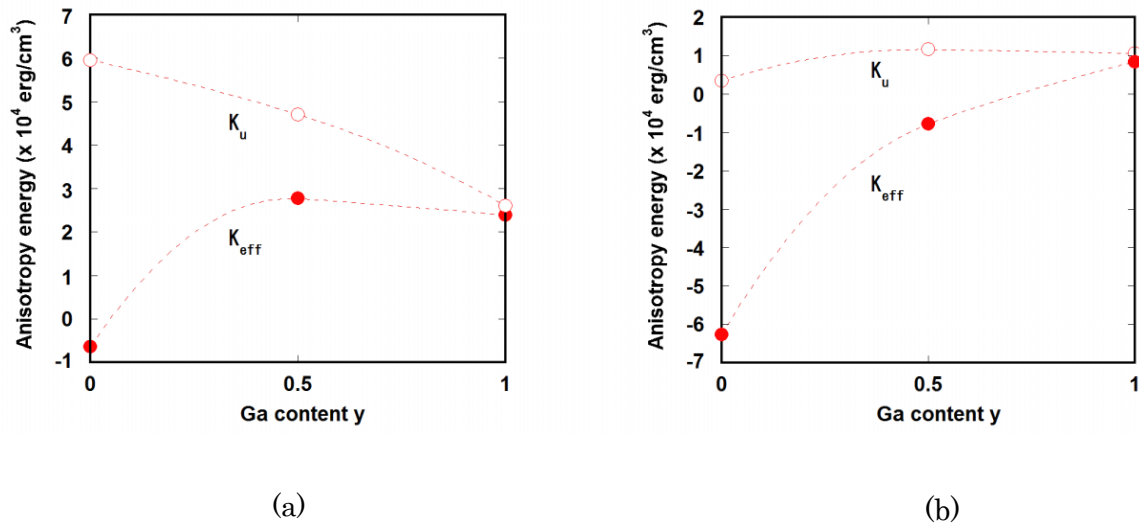


図3-6 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜の有効磁気異方性エネルギー K_{eff} と一軸磁気異方性エネルギー K_u

BNIGG/GGG(100) に対しては、有効磁気異方性 K_{eff} は $y=0$ と 0.5 では負の値で、それぞれ $-6.3 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ と $-0.77 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ であった。Ga 量 $y=1.0$ になると正の値となり $8.4 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ となった。この結果は、100 の場合でも Ga 量の増加に伴い磁気異方性が面内から面直へと変化して、 $y=0$ と 1.0 の間に磁気異方性の方向が変わる点があることを示唆している。以上の有効磁気異方性 K_{eff} の Ga 量依存性は、前述したヒステリシス曲線の Ga 量依存性の傾向とも一致している。形状磁気異方性を含めた有効磁気異方性は、応

用面で重要である⁸²⁾。

図 3-6 には、一軸異方性エネルギー K_u の Ga 量依存性も示した。これは薄膜の形状磁気異方性による反磁界エネルギーを $K_u = K_{\text{eff}} + 2\pi M_s^2$ の式を使って除いたものである。飽和磁化 M_s には、AGM 測定によって得られた値を使った。図 3-6 (a) に示した NBIGG/GGG(111) の K_u は、すべての Ga 量の範囲で垂直磁気異方性を示している。そして、Ga 量が増加するとその値は減少した。一方で、図 3-6 (b) に示した NBIGG/GGG(100) の K_u は、Ga 量が 0 から 0.5 の間では増加して、0.5 から 1.0 の間ではほぼ横ばいである。 K_u の値は、GGG(111) と GGG(100) 上に成膜した薄膜のどちらにおいてもすべて正の値を示しており、有効磁気異方性 K_{eff} の負の値から正の値への変化は、主に Ga 量の増加に伴って飽和磁化 M_s が減少することによる形状磁気異方性の減少が原因と考えられる。

また、GGG(100) 上に作製した NBIGG 薄膜の K_u の値は、実験での Ga 量の範囲内ですべて正の値を示した。しかし、結晶磁気異方性のみを考えた場合、通常、 K_u は面内磁気異方性を示すと考えられる。なぜなら、第 2 章で述べたように、ほとんどのガーネットは面内方向に傾いている <111> 方向に容易軸を持ち、それゆえ、本実験の K_u が示す面直方向の磁気異方性の結果を説明するためには、何らかの磁気異方性の機構を考えなければならない。

図 3-7 (a) は、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{4.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{12}$ 薄膜と GGG (111) 基板の 264 回折ピーク付近の逆格子空間マップである。薄膜の強度分布の最大強度となる点は、歪格子整合ラインから外れている。また、図 3-7 (b) に、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{12}$ 薄膜と GGG(100) の 840 回折ピーク付近の逆格子空間マップを示した。薄膜の 840 回折ピークも歪格子整合ラインから外れたところに位置している。これらの結果は、両薄膜と基板とが格子不整合緩和を示していることを示している。また、薄膜の回折ピークはどちらもブロードになっており、薄膜の結晶がモザイク構造となっていることを示唆している。

逆格子空間マップ上の回折ピークから計算された薄膜の面内と面直の格子定数は、

GGG(111)基板上的の NBIGG 薄膜では、面直格子定数は 1.259nm であり、面内はそれよりも大きい 1.266nm であった。また、GGG(100)基板上的の NBIGG 薄膜については、面直格子定数は 1.257nm であり、面内は 1.276nm であった。どちらの薄膜についても面内格子定数の方が大きく、薄膜は、面内方向に何らかの力で引っ張られていると推測される。その原因として、基板とガーネット薄膜の熱膨張係数の違いが考えられる。

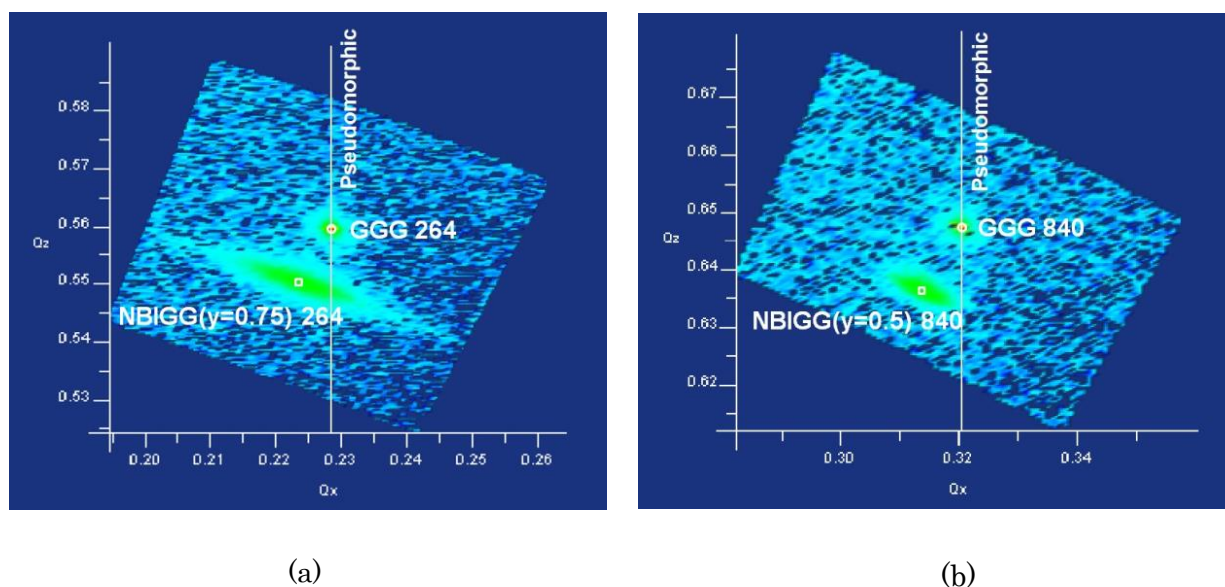


図 3-7 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜の逆格子空間マップ (a)264 回折ピーク (GGG(111)基板の場合)、(b)840 回折ピーク (GGG(100)基板の場合)

現在のところ NBIGG 薄膜そのものの熱膨張係数の報告はない。しかし、ガーネットへの Bi の導入は熱膨張係数を大きくするとの報告はある¹⁰²⁾。また、 $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の熱膨張係数は $12.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、GGG は $9.18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と報告されている。これらの事実より、NBIGG 薄膜の熱膨張係数は GGG 基板のそれより大きいと推測される。熱膨張係数のこの差は、薄膜に対しての残留引張応力の原因となる。アニールプロセスの降温過程において、薄膜が基板に対してより大きく縮もうとするため、薄膜に引張応力が発生して、そのストレスが薄膜に残ると考えられる。

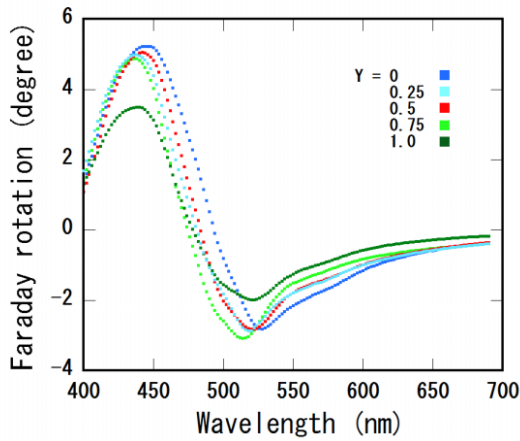
薄膜と GGG 基板の熱収縮率の差がアニール温度 700°C と室温 20°C の間で生じるものと

すると、上記の $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ と GGG の熱膨張係数の値を使って、薄膜の格子定数の伸びは約 0.003 nm と計算される。逆格子空間マップの薄膜の回折ピークから得られた格子定数の差は、GGG(111)上の薄膜で、0.002nm であり、GGG(100)の薄膜では 0.006 nm となった。後者の方が大きな歪を生じているように思われるが、その原因は明らかではない。GGG 基板が、その結晶方位によって異なる熱膨張係数を有することによるためかもしれないが、熱膨張係数の結晶方位依存性について調べた報告は見あたらない。

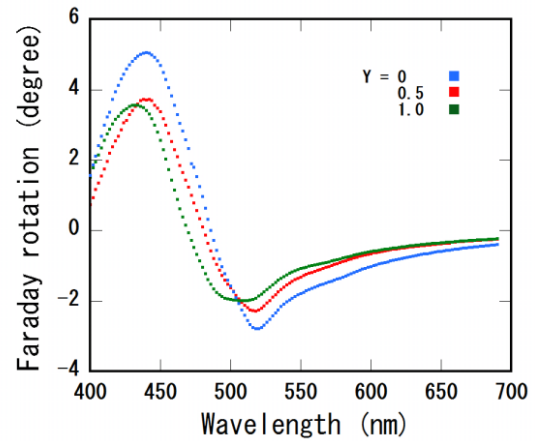
以上のように XRD 測定の結果と逆格子空間マップの結果から、熱膨張係数の差によって生じた熱応力が GGG 基板上の NBIGG 薄膜の磁気異方性に対して重要な役割を果たしていることが推測される。磁気異方性はこの熱歪によって応力誘起磁気異方性の影響を受けていると考えられる。したがって、一軸異方性エネルギー K_u は、この応力誘起磁気異方性エネルギー K_s と結晶磁気異方性エネルギー K_c とからなると考えるのが妥当である。本来、面内磁気異方性を示すはずである GGG(100)基板上の薄膜の K_u が、Ga 添加量によらず、すべて正の値、すなわち、垂直磁気異方性を示したのも引張応力による K_s の影響と考えられる。詳しい解析には、NBIGG 薄膜の磁歪定数 λ_{111} と λ_{100} 、結晶磁気異方性エネルギー K_c の値が必要であるが、これらの報告はまだない。

<磁気光学特性>

次に、磁気光学特性の測定結果についてみる。図 3-8 に、ファラデー回転角スペクトルを示した。スペクトルは、報告されているガラス基板上に作製した $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_4\text{GaO}_{12}/\text{Nd}_2\text{BiFe}_4\text{O}_{12}/\text{glass}$ のファラデー回転角スペクトルと同様の結果を示している⁵⁶⁾。波長 520nm 付近にひとつの大きなピークがあり、そのピークの短波長側に肩のようなものが見られる。このピークは、Ga 量が増加すると、短波長側にシフトして、その強度は弱くなる傾向がある。Ga 量 $y=0.5$ での NBIGG 薄膜のファラデー回転角は、波長 520nm において 14degree/ μm あり、報告されている $\text{Bi}_{2.5}\text{:YIGG}$ の値よりも大きい⁷¹⁾。



(a)

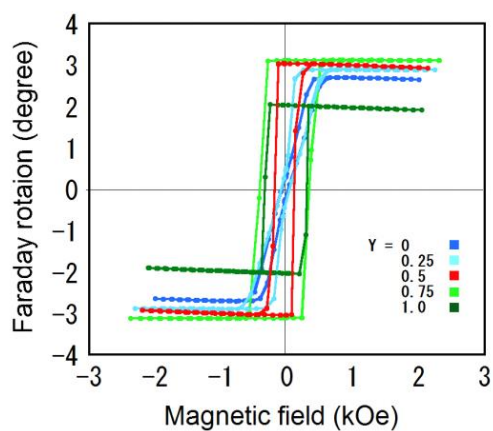


(b)

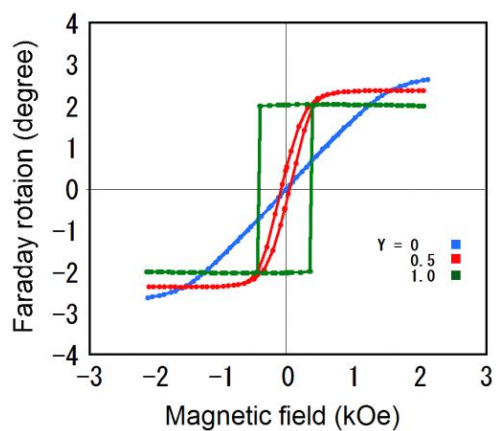
図 3 - 8 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜のファラデー回転スペクトル
(a)GGG(111)基板の場合、(b)GGG(100)基板の場合

図 3 - 9 は、波長 520nm でのピークにおけるファラデー回転角ヒステリシス曲線である。この結果は、先に示した AGM で得られた磁化曲線の傾向と一致する。図 3 - 9 (a) の GGG(111)基板上の NBIGG 薄膜の場合も (b) の GGG(100)基板上の場合も、Ga 量を増加させると、ヒステリシス曲線の角型性が増す。飽和回転角も減少する。しかし、AGM の磁気ヒステリシス曲線では、Ga 量が $y=0$ から 1.0 へと変化すると飽和磁化が $1/5$ にまで減少するが、ファラデー回転角での飽和回転角は $1/3$ 程度となっており、GGG(111)上の薄膜の場合、 $y=0.75$ までその減少量は小さい。このことは、磁気光学特性を劣化させることなく、Ga 量による磁気異方性の制御、すなわち、ヒステリシス特性の制御ができることを意味しており、応用面で有利である。

基板の違いによる差をみると、Ga 量 $y=0$ において、GGG(100)基板上に作製した薄膜の場合 (b) では、印加磁界に対するファラデー回転角は、優れた直線性を示している。一方、GGG(111)基板上に作製した薄膜の場合 (a) では、磁界に対する非常に大きな感度を有していることが分かった。



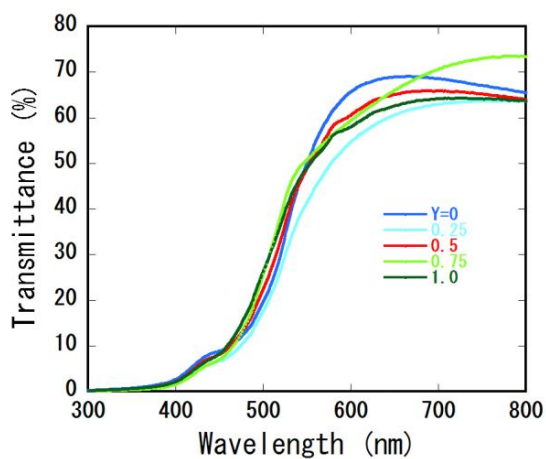
(a)



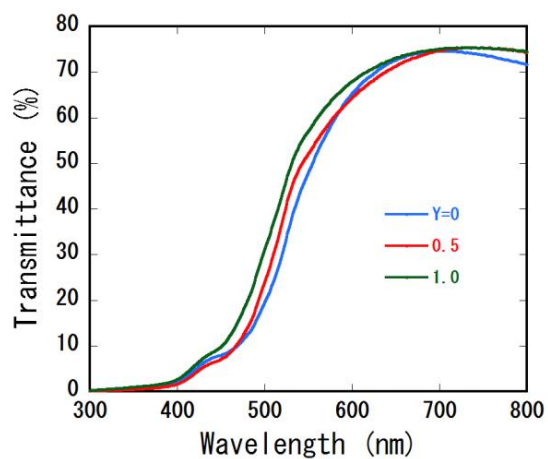
(b)

図 3 - 9 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜のファラデー回転ヒステリシス曲線
(a)GGG(111)基板の場合、(b)GGG(100)基板の場合

透過率についてみると、図 3 - 1 0 に示したように、どちらの基板に成膜した NBIGG 薄膜でも可視光領域で非常に高い透過率を示している。



(a)



(b)

図 3-10 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜の透過率 T (a)GGG(111)基板の場合、
(b)GGG(100)基板の場合

実用上は、この透過率とファラデー回転角との関係で、性能が決まってくるので、性能指数 $Q = 2|\theta_F|/\ln(1/T)$ で評価するのが妥当である。ここで、 θ_F はファラデー回転角、 T は透過率である。図 3-11 に、性能指数の波長依存性を示した。 Q の最大値は、ほぼ $\text{Bi}_{2.5}\text{:YIG}$ と同等である¹⁰⁾。ガラス基板上に作製した高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガーネット薄膜の結果と比較すると⁷⁴⁾、波長 550nm から 600nm にかけて、Ga 量 $y=0$ の薄膜の性能指数 Q はより平坦な特性を描いている。

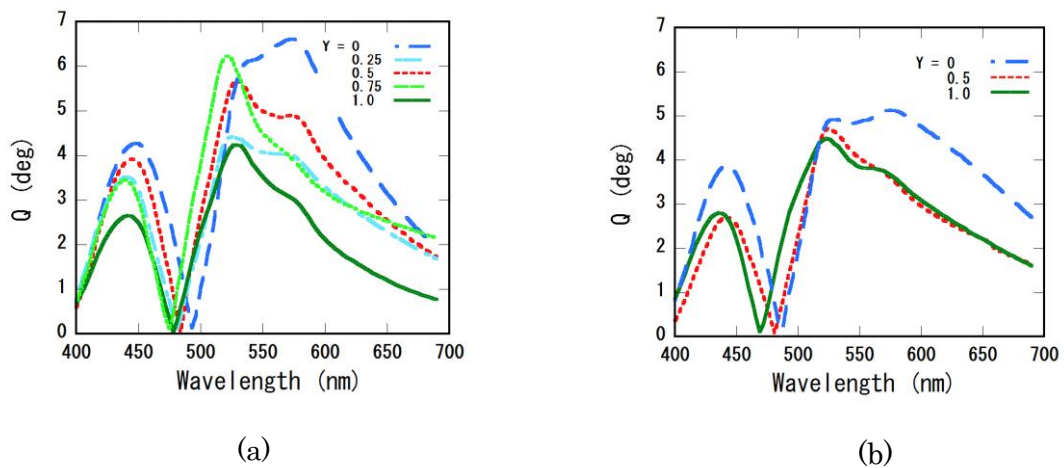


図 3-11 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$ 薄膜の性能指数 Q (a)GGG(111)基板の場合、
(b)GGG(100)基板の場合

以上より、GGG 基板上に MOD 法により作製した高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガーネット薄膜は、優れた磁気光学特性を示し、Ga 量を変化させ磁気異方性を制御できることが分かった。

3-3 まとめ

この章では、MOD 法によって GGG 基板上に成膜された高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガリ

と、飽和磁化の減少に伴い、形状磁気異方性の影響が減り、膜全体として垂直磁気異方性を示すようになった。さらに、この根底には、薄膜と基板との熱収縮係数の差による熱応力に起因する逆磁歪効果による垂直磁気異方性があることが示唆された。

磁気光学特性では、非常に大きなファラデー回転角（約 14degree/ μm ）が得られた。Ga 量の増加による飽和ファラデー回転角の減少は、最大でも 1/3 程度であり、Ga 量が多くなるまで、その変化は小さかった。また、ファラデー回転角の磁界依存性は、GGG(100)上に作製した薄膜では、優れた線形性を示し、GGG(111)上の薄膜では、より磁界に敏感であることが明らかになった。

これらの結果は、優れた磁気光学特性を示す高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガリウムガーネット薄膜において、基板の方位と Ga 量を変えることにより、その磁気異方性を制御できることを示しており、MO-SLM の光変調層や磁気イメージングプレート素子などへの応用に際して、適切にその特性を制御することができることが分かった。

第4章 圧電素子を用いた NBIGG 薄膜の磁気異方性制御

この章では、優れた磁気光学特性を示す高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガリウムガーネット (NBIGG) 薄膜の磁気異方性の電圧による制御の研究について述べる。圧電素子 PZT を使用して薄膜に応力を印加して、逆磁歪効果によって生じると期待される磁気異方性の変化を、磁気光学的な手法によって確認した。この研究の目的は、NBIGG 薄膜の応力媒介電圧制御磁気光学デバイスとしての可能性を追求することである。

4-1 実験方法

MOD 法による薄膜の製法は、前章での試料作製と同様である。原子比率 Nd:Bi:Fe:Ga = 0.5:2.5:5.0:0 (製品番号: NdBiFe-04(0.5/2.5/5)) と 0.5:2.5:4.0:1.0 (製品番号: NdBiFeGa-04(0.5/2.5/4/1)) の MOD 溶液 (いずれも高純度化学研究所製) を 1 : 1 の割合で混合して、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{12}$ を作製するための MOD 溶液を得た。この溶液を GGG (111) 基板 ($10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$) 上に滴下して、スピコートした。熱処理は、第3章の試料作製と同様である。次に、PZT チップを使用して応力を印加するが、その力を薄膜に十分に伝え、逆磁歪効果を誘起するために必要な歪を生じさせるために、作製した NBIGG 薄膜試料の GGG 基板側を機械研磨 (砥粒粗さ #1000) によって、0.1mm まで研磨した。

多結晶 PZT チップ ($5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) 上に、イオンコーターによってギャップ 1.5mm を設けて Au 電極を形成した。研磨した試料は、適切な大きさ ($1.0 \times 1.4 \text{ mm}^2$) に切断して、薄膜面が PZT 側になるように、接着剤 (シアノアクリレート系) で、この電極間に接着した。薄膜に生じた歪量を推測するために、貼りつけた試料の隣に歪ゲージを同じように接着した。磁気光学カー顕微鏡を使って磁区を観察するためのスペースが必要であるために、試料に歪ゲージを直接貼り付けることはできなかった。PZT に接着した試料の様子を図 4-1 に示した。

磁気光学カー顕微鏡によって、磁区の挙動と磁気ヒステリシス曲線を観察した。磁場は、

PZT の裏側に配置された電磁石により、薄膜試料表面に垂直に印加した。磁場の強さは、ガウスメーターにより測定した。PZT チップ上の電極には、0 から 1.7kV の電圧を印加した。電極間の距離 1.5mm から計算した電場の強さに換算すると、0 から 1.1×10^6 V/m に相当する。

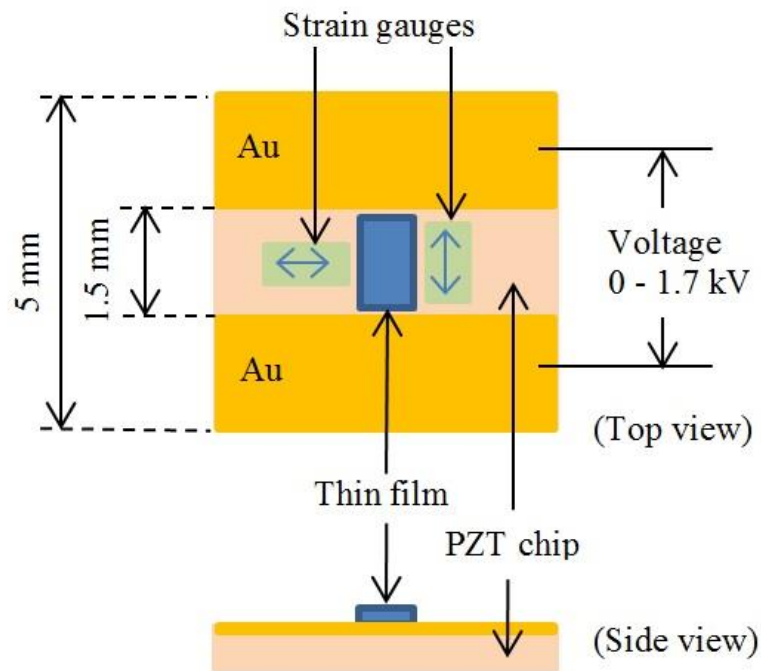


図 4 - 1 PZT チップ上に接着した試料と歪ゲージの配置図

磁区の観察は、GGG 基板を通して行った。光源には、波長 522.5 nm の発光ダイオードを使用した。GGG 基板の透過率は、この波長では最大とはならないが、試料の厚さは 0.1mm に研磨してあるので、透過率は 80% 近くあり、観察には十分であった。

4-2 結果と考察

PZT 表面に接着した歪ゲージによって測定した歪 ε の電界依存性を図 4 - 2 に示した。対向する電極間方向には、引張歪が生じており、電極に平行な方向には圧縮歪となっている。使用した PZT チップの歪定数 d_{33} は 480 なので、期待される歪値は 10^{-4} 程度である。それゆえ、 1.0×10^6 V/m にて観測された値 2.5×10^{-4} は合理的な値である。

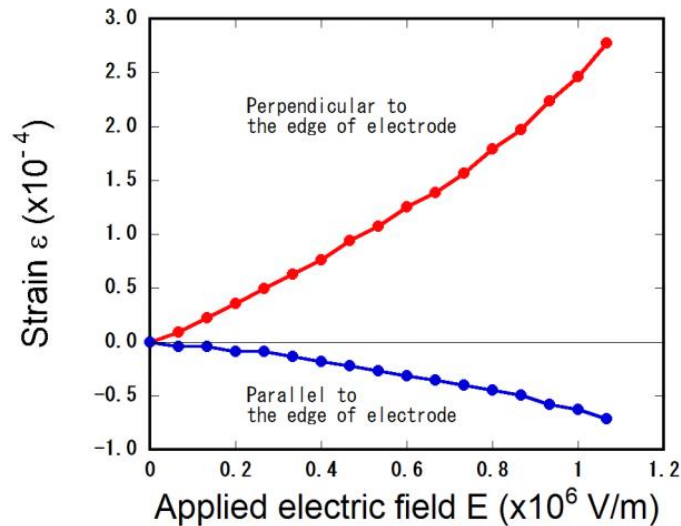


図 4－2 PZT 上に接着した歪ゲージで測定した歪と印加電界依存性

図 4－3 は、磁気光学カー顕微鏡によって撮影した磁区である。印加磁界は、面直方向に 240 ～360 Oe 印加した。磁区は、反対方向に磁界を印加して飽和させてから撮影した。図 4－3 の各図の中央には、磁区と合わせて、白い流れのようなパターンが観察された。この流れのようなパターンは、接着剤と薄膜の間のギャップのようなものであると推測される。磁区の挙動の違いから、図 4－3 に示したイメージは、I、II、III の 3 つの領域に区分することができる。

(領域 I)

次の領域 II と比較して、より弱い磁化で磁区の反転が生じている領域である。磁区は、縞状や入江状の複雑な形を描いており、磁化反転過程が進むとスポット状となり、ついには反転過程が完了する。

(領域 II)

磁区の変化の様子は領域 I と同じであるが、領域 I と比較して、少し大きな磁界で反転

過程が開始される。

(領域 III)

この領域の磁区は、同一倍率において肉眼では明瞭には観察されなかった。図 4－3 では、一部の印加磁場におけるイメージしか示していないが、印加磁界 0Oe から 500Oe においても、この倍率では磁区は見えなかった。ただし、磁界を増加させると、この領域の明度は穏やかに変化した。

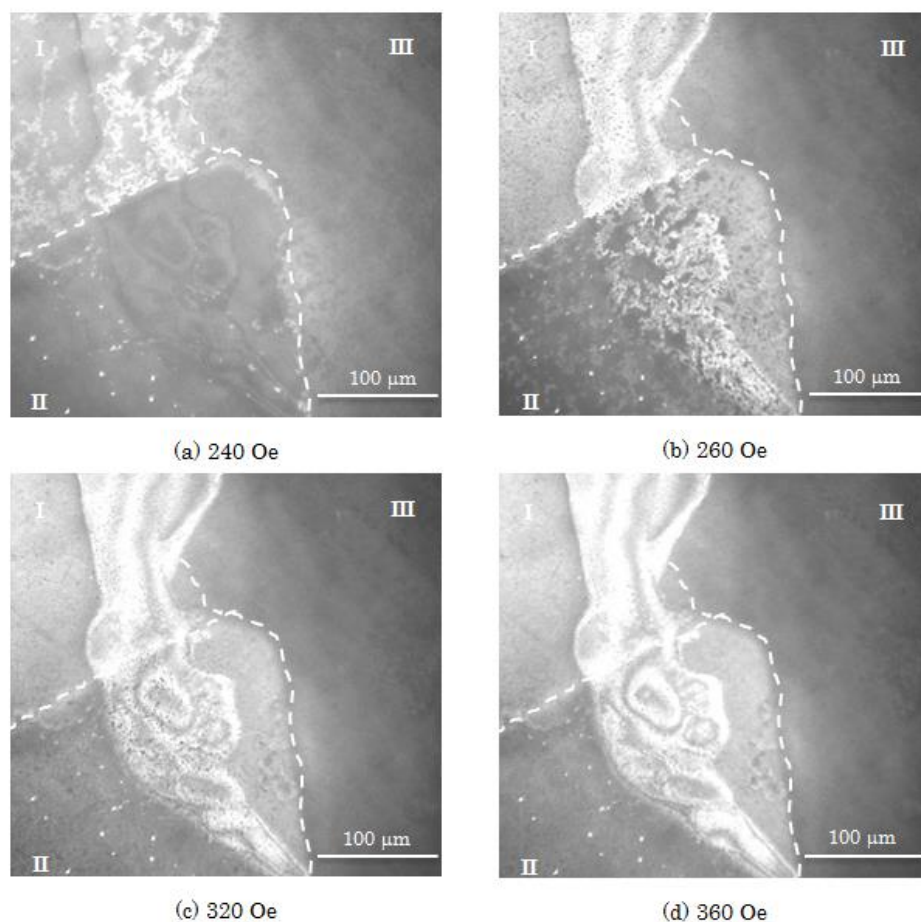


図 4－3 磁気光学カー顕微鏡によって撮影した GGG(111) 基板上に成膜した $\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{12}$ 薄膜の磁区挙動 面直方向の磁場が(a)240Oe、(b)280Oe、(c)320Oe、(d)360Oe の場合 点線は、領域 I、II、III を分ける補助線

これらの各領域のヒステリシス曲線を図 4－4 に示した。CCD カメラによって観察された光の強度の変化は次の式によって記述される。

$$I = I_0 \cos^2(\theta_P + \theta_K - \theta_A)$$

ここで θ_K はカー回転角、 θ_P と θ_A は、それぞれ偏光子と検光子の角度である。 I_0 は平行ニコル状態 $\theta_K = 0$ のときの強度である。 I_0 は観察する場所によって異なる。

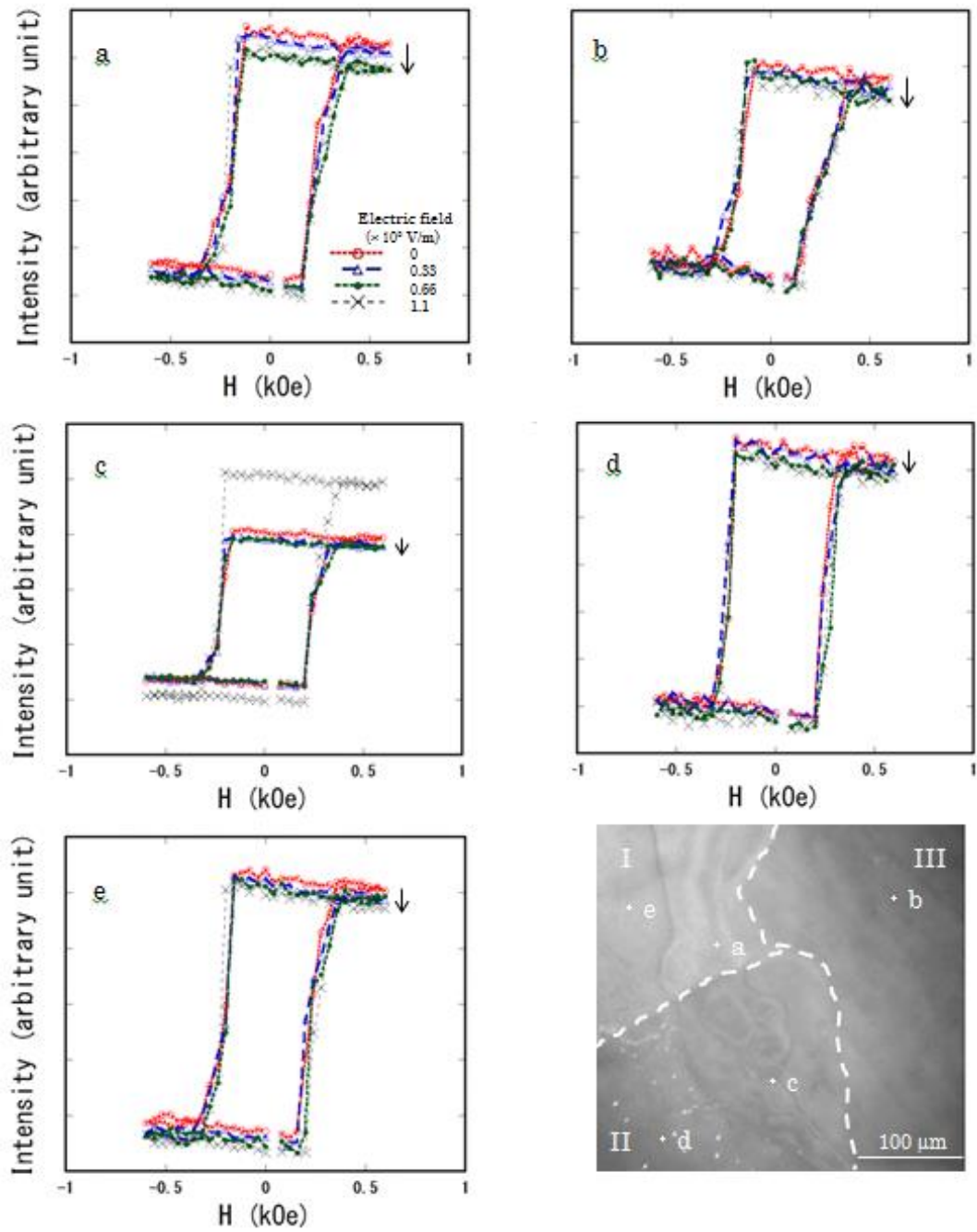


図 4-4 PZT チップへの印加電界を変えた場合のカー回転角ヒステリシス曲線の変化
写真の a、b、c、d、e 点はヒステリシス曲線の測定点

図 4-4 に示されている測定されたヒステリシスループは、図の縦方向の下方に移動している。これは、印加された電界を増加させると、CCD で検出された光の強度が減少することを意味している。図 4-4 では、矢印でその方向を示した。この結果は、 I_0 が印加応力に寄っていることを示している。もし PZT によって印加された応力が薄膜の複屈折に影響を与えるとすれば、屈折率が変化して、 I_0 が変わると考えられる。この場合、観察される回転角も印加応力に依存してバイアスされることになる。図 4-4 (c) に示した c 点のヒステリシス曲線では、電界強度が 1.1×10^6 V/m のとき、飽和強度が、他のものに比べてかなり大きな値となっている。詳細な議論のためには、正確なエリプソメトリーによる測定と解析が必要である。

次に、図 4-4 のヒステリシス曲線の保磁力 H_c についてみる。まず PZT に電圧を印加しない場合、領域 I の a 点と e 点での値は、2060e と 2160e であった。領域 II の c 点と d 点での H_c は、どちらも 2310e であった。領域 III の b 点における H_c は 2040e であった。これは、図 4-3 に示した各領域の磁区の変化が起こり始める磁界の違いと一致する。この領域間の保磁力 H_c の違いの原因は、接着剤の力の不均一性などによる応力に起因するものと推測しているが、詳細は不明である。いずれにせよ、この保磁力のばらつきは、用途によっては制御されなければならない。

次に、PZT チップによって応力を印加した場合の変化について考察する。図 4-4 の e 点において、磁界 0V/m における保磁力 H_c は 2160e であった。また、 1.1×10^6 V/m での H_c は 2300e と増加していた。これは、逆磁歪効果によって保磁力 H_c が 10% 増加したことを意味する。他の観察点における保磁力の増加は、4% から 9% 程度の範囲であった。

薄膜の応力 σ は、式 $\sigma = \epsilon E$ で推測することができる。ここで、 σ は歪、 E は薄膜のヤング率である。高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガリウムガーネットのヤング率の報告はまだないの

反転が生じるとしたモデルでは、容易軸方向に磁界を印加した場合のヒステリシス曲線は、完全な角形となり、その保磁力 H_c は、 $H_c=2K_u/M_s$ と表される¹⁰⁴⁾。この一軸異方性エネルギー K_u が、逆磁歪効果によるものとすれば、 $H_c=-3\lambda\sigma/M_s$ と記述できる。ここで、 λ は磁歪定数、 M_s は飽和磁化である。この式の H_c は本来異方性磁界 H_k を用いるべきであるが、ここでは、完全な角形ヒステリシスを仮定した。VSM によって得られた結果 $M_s=46\text{emu}$ を使用すると、磁歪定数 $\lambda=-0.6\times 10^{-6}$ となる。この磁歪定数 λ は、第2章で述べた他のガーネットの報告の値より一桁ほど小さい¹⁰⁰⁾。しかし、ここで計算に使用した応力 σ は、PZT の表面に貼られた歪ゲージで測定したものであるから、薄膜に実際に印加されている応力は、計算に用いた値よりも大きいと思われ、そのために小さな値となっていると推測される。

4-3 まとめ

この章では、優れた磁気光学特性を示す高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガリウムガーネット薄膜の磁気異方性の電圧による制御の研究について述べた。圧電素子 PZT を使用して薄膜に応力を印加して、逆磁歪効果によって磁気異方性に変化が生じることが確認された。PZT に磁界 1MV/m を印加することにより、保磁力が最大で 10% 変化した。この結果は、高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガリウムガーネット薄膜において、歪誘導磁気異方性を利用した電圧制御磁気光学デバイスとしての可能性を示唆するものである。

第5章 考察と結論

第1章では、磁気異方性の制御について、情報化社会におけるデバイス開発でのその技術的な重要性、ヒューマンインターフェイスである 3D ディスプレイなどにおける酸化物磁性材料ガーネットの磁気光学素子として重要性について述べた。また、研究対象である酸化物磁性材料ガーネットの研究と作製方法の歴史について振り返り、有機金属分解 (MOD) 法が高濃度 Bi 置換希土類鉄ガーネットの作製に適していることについて述べた。また、逆磁歪効果を利用した磁気異方性の制御の先行研究について概観して、本研究の位置付けについて明らかにした。第2章では、基礎理論として、ガーネットの結晶構造と磁性、磁気異方性について述べた。第3章では、GGG 基板上に MOD 法によって作製した高濃度 Bi 置換ネオジム鉄ガリウムガーネットの磁気特性と磁気光学特性について明らかにした。また、薄膜と基板との熱膨張係数の差による逆磁歪効果が垂直磁気異方性の原因であることについて言及した。添加する Ga 量を変えることにより、見掛けの磁気異方性を制御できることについても報告した。第4章では、圧電素子 PZT によって NBIGG 薄膜に応力を印加することにより、磁気異方性を制御できることを明らかにした。保磁力での 10% の変化を確認し、MO-SLM の光変調層として期待できることを示した。

この章では、第3章と第4章の研究結果に基づき、MOD 法によって GGG 基板上に作製した NBIGG 薄膜の磁気異方性エネルギーの Ga 量依存性について、定性的な解釈を試み、MO-SLM への応用について考察する。

第3章に述べたように、磁気異方性エネルギーは、結晶磁気異方性 K_c 、歪誘導磁気異方性 K_s 、形状磁気異方性 K_{sp} より構成される。したがって、形状磁気異方性 K_{sp} の効果を除いた一軸異方性エネルギー K_u の Ga 量依存性は、結晶磁気異方性 K_c と歪誘導磁気異方性 K_s の Ga 量依存性を反映したものと考えられる。しかし、本研究の NBIGG 薄膜の結晶磁気異方性定数と磁歪定数の Ga 量依存性の報告はまだない。そこで、すでに報告のある YIG での値を用いて¹⁰⁰⁾、磁気異方性の Ga 量依存性について定性的な議論を試みる。図 5-1、

図5-2は、それぞれ YIG の結晶磁気異方性定数と磁歪定数の Ga 量依存性である。Ga 量が増加すると、結晶磁気異方性定数 K_1 も磁歪定数も零に近づく。

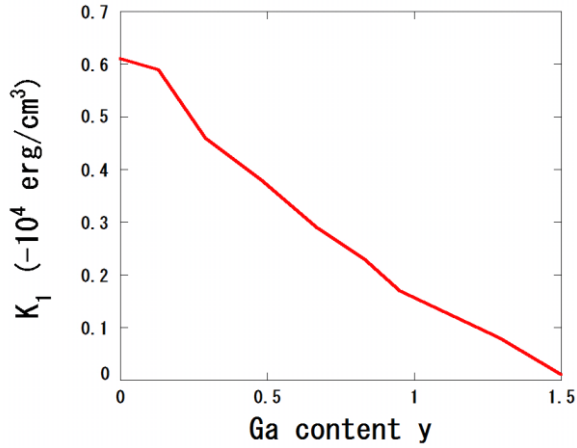


図5-1 YIG の結晶磁気異方性の Ga 量依存性 文献(91)よりグラフ化

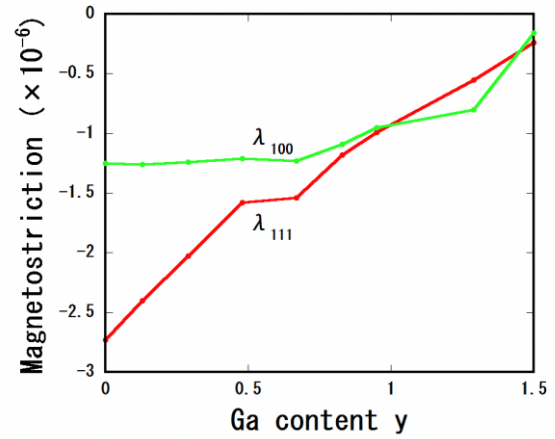


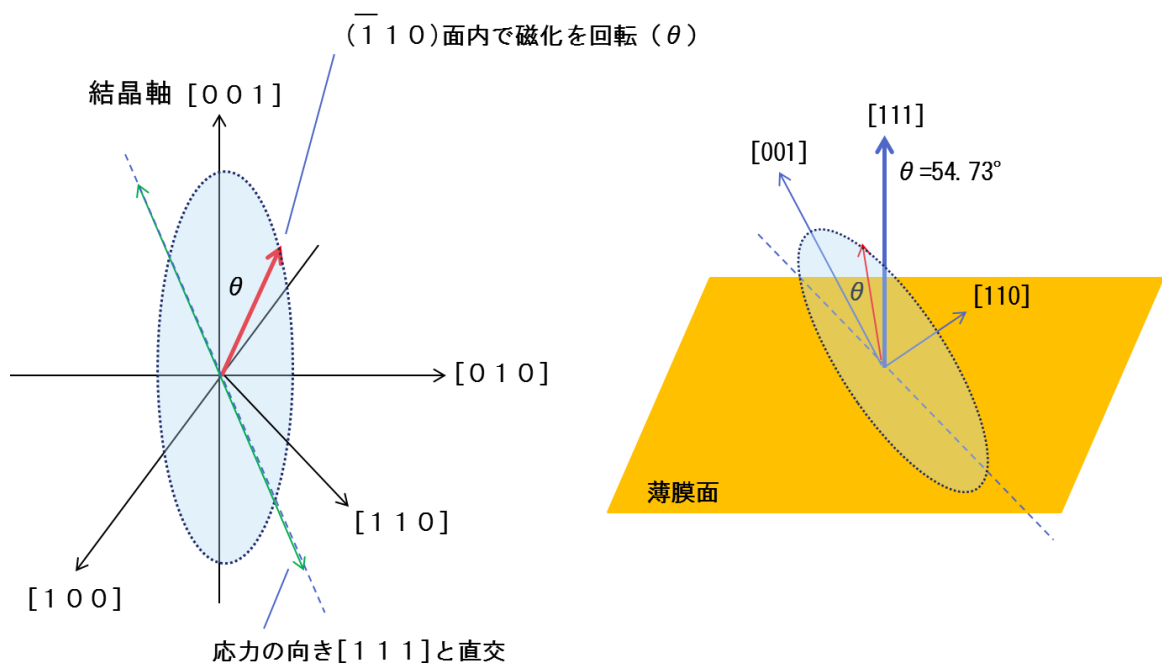
図5-2 YIG の磁歪定数 λ_{111} と λ_{100} の Ga 量依存性 文献(91)よりグラフ化

第2章で述べたように、磁気異方性エネルギーは次式で表される。

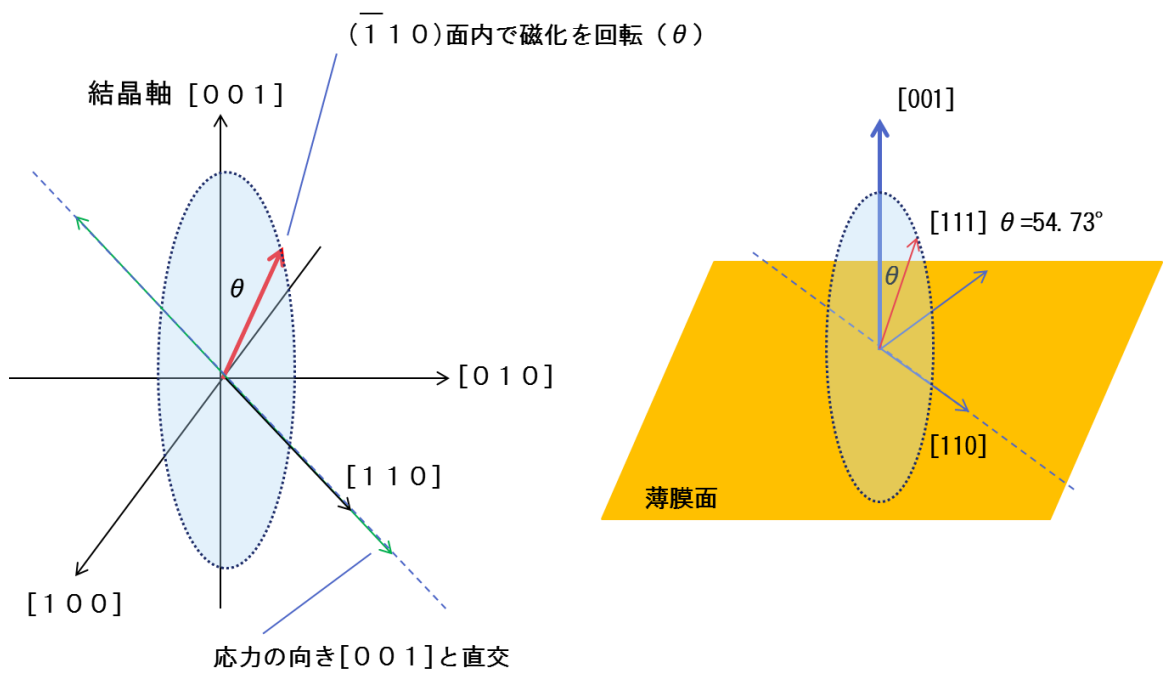
$$K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) - \frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma\left(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2 - \frac{1}{3}\right) - 3\lambda_{111}\sigma(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \gamma_3\gamma_1\alpha_3\alpha_1)$$

ここで、 K_1 は結晶磁気異方性定数、 α_1 、 α_2 、 α_3 は自発磁化の方向余弦、 λ_{111} と λ_{100} は磁歪定数、 γ_1 、 γ_2 、 γ_3 は応力の方向余弦、 σ は応力である。この式に YIG の K_1 、 λ_{111} 、 λ_{100} を代入して、Ga 量が $y=0$ の場合と 0.95 の場合で、磁気異方性エネルギーの磁化の向きによる変化を調べた。

図5-3に、計算に先立って定めた結晶軸、磁化、基板、応力の関係を示した。磁化の向きは 001 軸とのなす角 θ で表した。従って、GGG(111)基板の場合は、 $\theta=54.73^\circ$ が面直方向になる。また、応力 σ の値は、ヤング率 E を 200GPa、歪 ε を、GGG(111)基板上の薄膜の場合には 7.4×10^{-4} 、GGG(111)基板上の薄膜の場合には 0.5×10^{-4} として求めた。



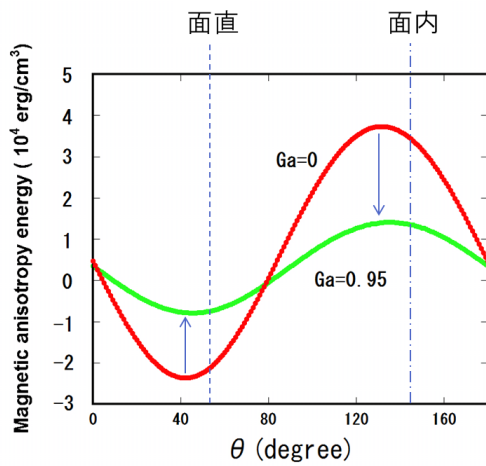
(a)



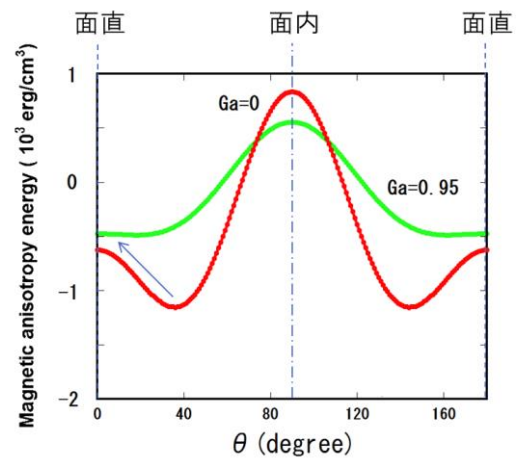
(b)

図 5 - 3 結晶軸、基板面、磁化の方向の関係
(a)GGG(111)基板の場合 (b)GGG(100)基板の場合

図 5 - 4 (a)、(b)に磁気異方性エネルギーの計算結果を図示した。図には、分かり易いように、点線と一点鎖線で面直方向と面内方向を示した。図 5 - 4 (a)の GGG(111)基板の場合の結果をみると、磁化が[111]方向に近い $\theta = 40^\circ$ 付近のときに磁気異方性エネルギーが最低となり、ほぼ[111]方向が容易軸となっている。Ga 量を増加して $y=0.95$ とすると、エネルギーの最低値が増加しており、面内方向に近い方向にあるエネルギー最大の大きさとその差が小さくなる。このことは、Ga 量の増加によって、[111]方向を向いた磁化が 180° その向きを変えるために必要なエネルギーが小さくなることを意味している。本研究の実験で一軸異方性エネルギー K_u も、Ga 量が増加するとその大きさが減少して、面直磁気異方性の傾向が弱まることを示しており、定性的な傾向が一致する。



(a)



(b)

方向を含んだ底が広い形に変わり、その値は増加し、さらに面直方向に移動する。これは容易軸方向が面直方向より移動することを意味する。本研究の GGG(100)の場合の実験でも、一軸異方性 K_u は、容易軸が面直方向であることを示しており、また、Ga 量が増加すると面直磁気異方性の傾向が強まることを示している。

GGG(111)基板の場合のように、容易軸方向での磁気異方性エネルギーの値が変化する場合と、GGG(100)基板の場合のように、容易軸の方向が変化する場合との違いは、Ga 量を変えた場合の磁気ヒステリシスの形状の変化にも表れると想像される。図 3-9 に示した GGG(111)基板の場合のカー回転角ヒステリシスの角形状と GGG(100)基板の場合の線形性のよい形状との違いは、このような磁気異方性エネルギーの大きさと角度依存性の変化の影響を受けているものと考えられる。ただし、NBIGG と YIGG の結晶磁気異方性や磁歪定数の Ga 量依存性が、まったく同じになるという保証はどこにもないので、上記の考察は、GGG 基板上に MOD 法によって成膜した NBIGG 薄膜の一軸磁気異方性の定性的な説明のひとつの可能性を示唆したに過ぎない。詳細な議論については、NBIGG の結晶磁気異方性定数や磁歪定数の Ga 量依存性の定量的な研究を待たねばならない。

次に、応力による磁化方向制御の可能性について考察する。第 4 章で述べたように GGG(111)基板上に成膜した NBIGG 薄膜では、引張応力によって、保磁力 H_c が増加する。この引張応力により磁化の向き、すなわち、カー回転角がどのように制御できるかについて考えてみる。

まず、図 5-5 (a)に示したカー回転角ヒステリシス曲線において、角形ヒステリシス曲線の形を考える。角形ヒステリシス曲線は、引張応力の有無によって保磁力が H_c から H_c' へと変化する。この状態は、第 4 章の GGG(111)基板上に成膜した NBIGG 薄膜の応力印加実験と同じ状態と考えられる。ここで、最初に引張応力が印加されている状態を想定する。すなわち、保磁力は、 H_c の位置にある。NBIGG 薄膜にはバイアス磁界 H_{bias} が印加されており、カー回転角は①の状態にあるとする。カー回転角は、磁化と言い換えても良い。

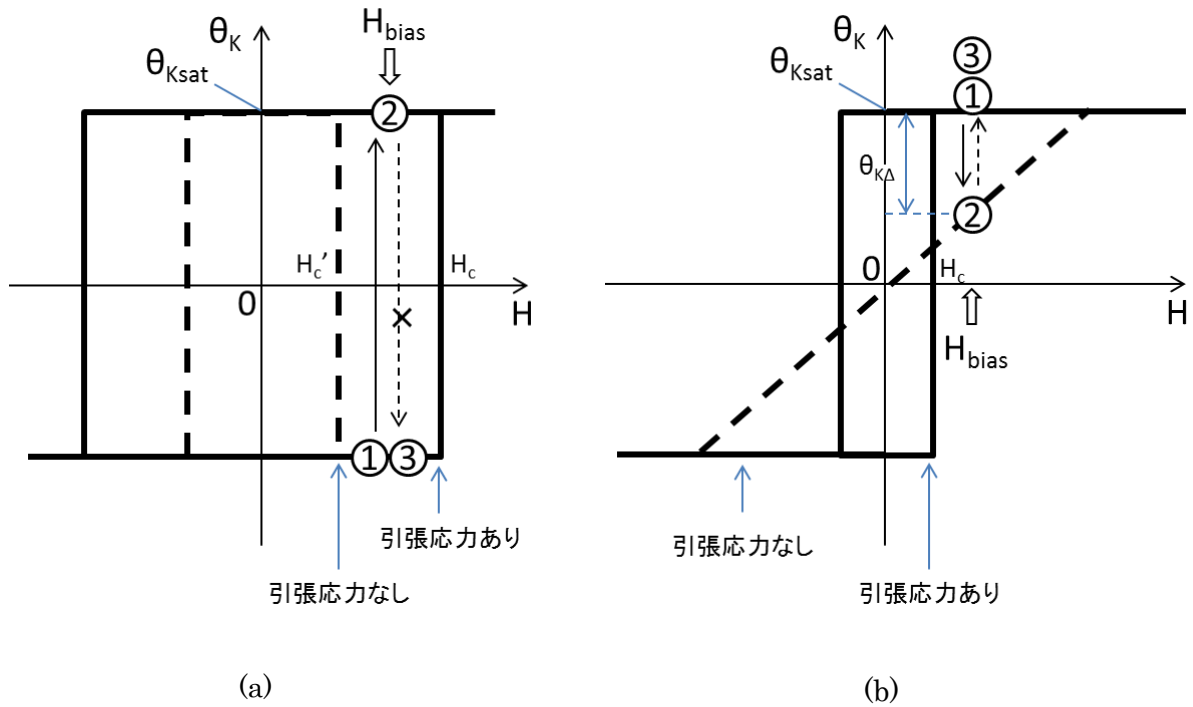


図 5-5 応力によるカー回転角ヒステリシスの形状変化と磁化の変化 応力によって、
(a)保磁力が変化する場合、(b)角形比が変化する場合

この状態から、引張応力を除くと、NBIGG 薄膜の保磁力の位置が H_c' と変化して、カー回転角は、バイアス磁界 H_{bias} が掛かっているのもので②の位置に移動する。これに伴いカー回転角は、 $-\theta_{Ksat}$ から θ_{Ksat} へと $2\theta_{Ksat}$ だけ変化する。このように、応力によって大きなカー回転角の変化を起こすことができる。しかし、再び①の状態 (図では③) に戻すには、逆向きの磁界を印加して、磁化の向きを反転させなければならない。もしバイアス磁界 H_{bias} が印加されていないならば、 $-\theta_{Ksat}$ から $\theta_K = 0$ へと変化することはないであろう。バイアス磁界 H_{bias} が印加されていない場合も同様に、初期状態に戻すためには、反転磁界を印加しなければならない。

これに対して、図 5-5 (b) は、応力印加によって、ヒステリシス曲線の角形比が変化する場合である。応力を印加すると角形ヒステリシス曲線を示すが、応力がない状態では、面内磁気異方性を有する薄膜のヒステリシス曲線の形状となる。保磁力 H_c の変化はない。

先と同様に、NBIGG 薄膜にはバイアス磁界 H_{bias} が印加されているとする。

最初、応力が印加された状態で、磁化が①の状態にあったとする。この状態から引張応力を除くと、角型ヒステリシス曲線が点線で示した面内磁気異方性を有するヒステリシス曲線の形状へと変化する。それに合わせて、磁化は①から②へと減少する。カー回転角は、 θ_{Ksat} から $\theta_{\text{K}\Delta}$ だけ減少する。ここで再び応力を印加すると、ヒステリシス曲線は角形状に戻り、バイアス磁界 H_{bias} が印加されているので、磁化は①の状態（図の③）へ戻る。この場合、応力によって変化できる回転角は先の場合に比べて小さいが、応力のみによって、カー回転角を可逆的に変化させることができる。本研究の実験によって得られた Ga 量依存性のカー回転角ヒステリシス曲線の形状の変化から GGG(100)基板上に成膜した NBIGG 薄膜が、この図 5－5 (b)の状態を実現するのに適していると考えられる。

次に、以上の議論を図 5－6 の磁気異方性エネルギーの磁化の向きの角度依存性をもとに解釈してみる。まず、図 5－6 (a)に示すように、引張応力により強い垂直磁気異方性を示す状態で、磁化が①の状態にあったとする。引張応力を取り除くと、①の状態にあった磁化の向きは、バイアス磁界 H_{bias} の力を借りて、低くなった磁気異方性エネルギーの障壁を乗り越えて、②の向きの状態になる。次に、再び引張応力を印加すると、磁気異方性エネルギーの障壁は低くなるが、磁化の向きは、②から③の状態、すなわち、初期状態の①に戻ることができない。もとの状態に戻すためには、バイアス磁界 H_{bias} と逆向きの磁界を印加する必要がある。

これに対して、磁気異方性エネルギーの最低となる点、すなわち、容易軸方向が、引張応力の有無により、その角度を連続的に変える場合を図 5－6 (b)に示した。引張応力が印加され、①の状態にあった磁化は、引張応力を取り除くと、磁気異方性エネルギーの最低点の連続的な移動と共に、②の状態へ移動する。図 5－6 (b)では、分かり易いように、面内方向まで移動させている。再び引張応力を印加すると、磁気異方性エネルギーの最低点は、再び連続的に面直方向に移動して、磁化は③の状態、すなわち、初期状態①に可逆的

に変化する。

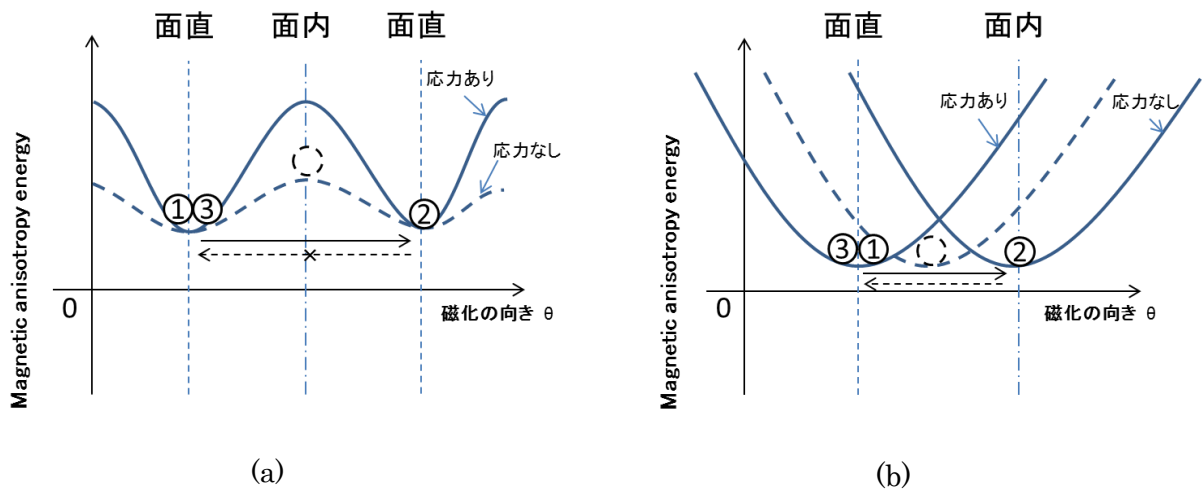


図 5-6 磁気異方性エネルギーの角度依存性と磁化の変化 (a)面直方向と面内方向の間に障壁がある場合、(b)容易軸方向が連続的に面直方向と面内方向の間を移動する場合

この章の前半では、Ga 量によって磁歪定数の大きさが変化することにより、磁気異方性エネルギーの角度依存性が変化することについて考察したが、歪誘導磁気異方性エネルギーは、磁歪定数と応力の積に比例することを考えると、この磁歪定数の変化を応力の変化によるとみなすことができる。そこで、図 5-4 の Ga 量による違いを、応力の違いとして考えてみる。GGG(111)基板上に成膜した薄膜の場合の図 5-4 (a)をみると、応力の有無によって、磁気異方性エネルギーの最低点の大きさのみが変化して、その角度は変化していない。これに対して、GGG(100)基板上に成膜した NBIGG 薄膜の場合の図 5-4 (b)では、応力の有無によって、最低点の位置を示す角度が変化している。このことは、GGG(111)基板上に成膜した薄膜では、図 5-5 (a)と図 5-6 (a)の場合、すなわち、引張応力の有無により保磁力 H_c が変化する場合に適用でき、GGG(100)基板上に成膜した薄膜の場合は、図 5-5 (b)と図 5-6 (b)の場合、すなわち、引張応力の有無により容易軸方向が連続的にその向きを変える場合に適用できることを示唆している。

図 1-1 に示した MO-SLM などへの実用を考えると、バイアス磁界の反転による磁化の向きのリセットなどの複雑な手順は、構造を複雑にしてしまうので、応力のみによる可

逆的な磁気異方性の制御による磁化方向の制御の方が適していると考えられる。ただし、得られるカー回転角の変化量が減ってしまうという課題は、Ga 量を適切に制御して、最大化を図る必要がある。3D ディスプレイに必要な MO-SLM の回転角については、0.1～0.14 度程度の回転角において肉眼で観察できる再生像が得られており^{105,106,107)}、大きなカー回転角（約 14degree/ μm ）を有する NBIGG 薄膜では、100 μm 程度の膜厚でも 10% のカー回転角の変調を得ることができれば、十分に 3D ディスプレイ用 MO-SLM として機能することが予想され、歪応力だけによる可逆的な磁化の向きの制御が可能な図 5－5 (b) と図 5－6 (b) の場合が適用できる可能性がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり終始あたたかいご指導と激励を賜りました長岡技術科学大学工学部の石橋隆幸准教授に心から感謝の意を表します。

飽和磁化の測定ならびに磁気異方性の測定にご協力いただきました名古屋大学工学研究科の加藤剛志准教授、同大学未来材料・システム研究所の岩田聡教授に心より感謝いたします。応力印加の研究に関して有益なご助言をいただきました東京工業大学応用セラミックス研究所の谷山智康准教授に深く感謝いたします。

逆格子空間マップの測定にご協力いただきました長岡技術科学大学分析計測センターの西川雅美助教に感謝いたします。測定と有意義なディスカッションにご協力いただきました長岡技術科学大学博士課程の婁庚健氏と同大学修士課程の劉琦氏、事務処理でいつもお世話になった富永直美氏ほか石橋研究室の皆さまに心より感謝いたします。

(株)山口製作所の山口貴史様には、研磨などの試料の作製ならびに日頃より励ましのお言葉と多大なご支援をいただきましたこと深く感謝いたします。

新日本製鐵(株)（現新日鐵住金(株)）在職中からの変わらぬご指導と社会人博士課程での研究のきっかけを与えてくださいました(株)日鐵テクノリサーチ（現日鉄住金テクノロジー(株)）の伊藤薫様に心より感謝申し上げます。

最後に、これまで私をあたたく応援してくれた両親佐々木晴彦、静香と妻由香里に心から感謝します。

参考文献

1. 三宅常之：「日経エレクトロニクス」4月28日号（日経BP社、2014）p.24.
2. 住広直孝：応用物理 **83** 808（2014）.
3. J. C. Slonczewski: J. Magn. Magn. Mater. **159**, L1 (1996).
4. J. A. Katine, F. J. Albert, R. A. Buhrman, E. B. Myers, and D. C. Ralph: Phys. Rev. Lett. **83**, 3149 (2000).
5. 林将光：応用物理 **83** 547（2004）.
6. Everspin Technologiesw Inc Press Release:
http://www.everspin.com/PDF/ST-RAM_Press_Release.pdf (2012).
7. 猪俣浩一郎：Magnetics Jpn. **6**, 277 (2011).
8. H. Ohno et al.: Nature, **408**, 944 (2000).
9. D. Chiba et al.: Science, **301**, 943 (2003).
10. W. Eerenstein et al.: Nature, **442** 759 (2006).
11. Y. H. Chu et al.: Nature Mater. **7**, 478 (2008).
12. 塩田陽一、野崎隆行、鈴木義茂：Magnetics Jpn. **8**, 4 (2013).
13. V. Novosad et al.: J. Appl. Phys. **87**, 6400 (2000).
14. T. Shimatsu: Magnetics Jpn. **10**, 99 (2015).
15. 青島賢一、町田賢司、加藤大典、和田翔、金城秀和、久我淳、菊池宏、石橋隆幸、清水直樹：日本磁気学会 第194回研究会資料、27（2014）.
16. F. Mok, J. Diep, H. Liu, and D. Psaltis: Opt. Lett. **11**, 748 (1986).
17. N. Hashimoto, S. Morokawa, and K. Kitamura: Proc. SPIE. **1461**, 291 (1991).
18. Y. Takaki and N. Okada: Appl. Opt. **48**, 3255 (2009).
19. 三科、奥井、岡野：NHK 技研 R&D **93**（2005）.
20. W. E. Ross, D. Psaltis, and R. H. Anderson: Opt. Eng. **22**, 485 (1983).

21. 青島 : NHK 技研 R&D **122** (2010) .
22. J. K. Cho, S. Santhanam, T. Le, K. Mountfield, D. N. Lambeth, D. Stancil, W. E. Ross, J. Appl. Phys. **76**, 1910 (1994).
23. 高木宏幸 : 日本磁気学会 第 182 回研究会資料、**25** (2012) .
24. M. Inoue and T. Fujii: J. Appl. Phys. **81**, 5659 (1997).
25. J. H. Park, M. Inoue, J. K. Cho, K. Nishimura, and H. Uchida: J. Magn. **8**, 50 (2003).
26. K. H. Chung, T. Kato, S. Mito, H. Takagi, and M. Inoue: J. Appl. Phys. **107**, 930 (2010).
27. J. F. Dillon: Phys. Rev. Lett. **105**, 759 (1957).
28. A. H. Bobeck, E. G. Spencer, L. G. Van Uitert, S. C. Abraham, R. L. Barns, W. H. Grodkiewicz, R. C. Sherwood, P. H. Schmidt, and E. M. Walters: Appl. Phys. Lett. **17**, 131 (1970).
29. C. F. Buhrer: J. Appl. Phys. **40**, 4500 (1969).
30. S. Wittekoek, J. M. Robertson, T. J. A. Pompa, and P. F. Bongers: AIP Conf. Proc. **10**, 1418 (1972).
31. H. Takeuchi, K. Shinagawa, and S. Taniguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **12**, 265 (1973).
32. H. Ishikawa, K. Nakajima, K. Machida, and A. Tanii: Opt. Quant. Elect. **22**, 517 (1990).
33. M. Kuhn, B. Schey, W. Biegel, and B. Stritzker: Rev. Sci. Instr. **70**, 1761 (1999).
34. V. V. Radoshkin, M. Yu. Gusev, Yu. F. Kozlov, and N. S. Neustroev: Russ. J. Nondestr. Test. **36**, 424 (2000).
35. M. Klank, O. Hagedorn, C. Holthaus, M. Shamonin, and H. Dotsh: NDT&E International **36**, 375 (2003).

- 36. T. Ishibashi, Z. Kuang, S. Yufune, T. Kawata, M. Oda, T. Tani, Y. Iimura, and K. Sato: J. Appl. Phys. **100**, 093903 (2006).
- 37. 井上光輝 : 「光マイクロ磁気デバイス」 電気学会誌 **123**, 730 (2003).
- 38. A. Tsuzuki, H. Uchiada, H. Takagi, P. B. Lim, and M. Inoue: J. Magn. **11**, 143 (2006).
- 39. 水戸慎一郎, 高木宏幸, 井上光輝 : 「圧電駆動する磁気光学空間光変調器のための磁性ガーネット膜の検討 : 応力による多結晶磁性ガーネット膜の磁化制御」 電子情報通信学会技術研究報告, **111**, 1 (2011).
- 40. A. Kirihara, K. Uchida, Y. Kajiwara, M. Ishida, Y. Nakamura, T. Manako, E. Saitoh, and S. Yorozu: Nature Materials, **11**, 686 (2012).
- 41. K. Uchida, T. Nonaka, T. Kikkawa, Y. Kajiwara, and E. Saitoh: Phys. Rev. B **87**, 104412 (2013).
- 42. W. P. Wolf and G. P. Rodrigue: J. Appl. Phys. **29**, 105 (1958).
- 43. J. W. Nielsen and E. F. Deaborn: J. Phys. Chem. Solids **5**, 202 (1958); J. W. Nielsen: J. Appl. Phys. **29**, 390 (1958).
- 44. S. Geller and M. A. Gilleo: Acta. Cryst. **10**, 239 (1957).
- 45. H. J. Levinstein, S. J. Licht, R. W. Landorf, and S. L. Blank: Appl. Phys. Lett. **19**, 486 (1971).
- 46. P. Hansen, C. P. Klages, and K. Witter : J. Appl. Phys. **60**, 721 (1986).
- 47. M. Gomi, T. Tanida, and M. Abe: J. Appl. Phys. **57**, 3888 (1985).
- 48. T. Okuda, N. Koshizuka, K. Hayashi, K. Satoh, H. Taniguchi, and H. Yamamoto: J. Appl. Phys. **67**, 4944 (1990).
- 49. K. Matsumoto, S. Sasaki, Y. Yamanobe, K. Yamaguchi, T. Fujii, and Y. Asahara: J. Appl. Phys. **70**, 1624 (1991).

50. N. Okamura, S. Nampei, M. Inoue, and T. Fujii: J. Magn. Soc. Jpn. **20**, 345 (1996).
51. A. Azevedo, S. Bharthulwar, W. R. Eppler, and M. H. Kryder: IEEE Trans. Magn. **30**, 4416 (1994).
52. T. Ishibashi, A. Mizusawa, M. Nagai, S. Shimizu, K. Sato, N. Togashi, T. Mogi, M. Houchido, H. Sano, and K. Kuriyama: J. Appl. Phys. **97**, 013516 (2005).
53. T. Ishibashi, A. Mizusawa, N. Togashi, T. Mogi, M. Houchido, and K. Sato: J. Cryst. Growth **275**, e2427 (2005).
54. T. Ishibashi, T. Kawata, T. H. Johansen, J. He, N. Harada, and K. Sato: J. Magn. Soc. Jpn. **32**, 150 (2008).
55. 小坂明正, 永沼昌之, 青柳光春, 小林司, S. Niratisairak, 野村龍男, 石橋隆幸 : J. Magn. Soc. Jpn. **35**, 194 (2011).
56. T. Yoshida, K. Oishi, T. Nishi, and T. Ishibashi: EPJ Web of Conferences **75**, 05009 (2014).
57. C. F. Buhrer: J. Appl. Phys. **40**, 4500 (1969).
58. S. Wittekoek, J. M. Robertson, T. J. A. Pompa, and P. F. Bongers: AIP Conf. Proc. **10**, 1418 (1972).
59. H. Takeuchi, K. Shinagawa, and S. Taniguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **12**, 465 (1973).
60. S. Geller: Zeits. Krist. **125**, 1 (1967).
61. I. G. Syvorotka, S. B. Ubizskii, M. Kucera, M. Kuhn, and Z. Vertesy: J. Phys. D **34**, 1178 (2001).
62. L. E. Helseth, A. G. Solovyeu, R. W. Hansen, E. I. Il'yashenko, M. Bazeiljevich, and T. H. Johansen: Phys. Rev. B **66**, 064405 (2002).
63. M. Gomi, T. Tanida, and M. Abe: J. Appl. Phys. **57**, 3888 (1985).
64. T. Okuda, T. Katayama, K. Satoh, and H. Yamamoto: J. Appl. Phys. **69**, 4580 (1991).

65. M. Gomi, M. Asogawa, and M. Abe: J. Magn. Soc. Jpn. **10**, 217 (1986).
66. K. Matsumoto, S. Yamamoto, Y. Yamanobe, A. Ueno, K. Yamaguchi, and T. Fujii: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1696 (1991).
67. N. Adachi, V. P. Denysenkov, S. I. Khartsev, A. M. Grishin, and T. Okuda: J. Appl. Phys. **88**, 2734 (2000).
68. N. Adachi, T. Okuda, V. P. Denysenkov, A. Jalali-Roudsar, and A. M. Grishin: J. Magn. Magn. Mater. **242-245**, 775 (2002).
69. T. Ishibashi, G. Lou, A. Meguro, T. Hashinaka, M. Sasaki, and T. Nishi: Sensor Mater. **27**, 965 (2015).
70. T. Ishibashi, T. Kosaka, M. Naganuma, and T. Nomura: Proc. of ICM 2009, J. Physics: Conference Series **200**, 112002 (2010).
71. T. Ishibashi, T. Yoshida, T. Kobayashi, S. Ikehara, and T. Nishi: J. Appl. Phys. **113**, 17926 (2013).
72. K. Iida, N. Kawamae, S. Hoshi, T. Machi, T. Kono, J. Yoshioka-Kato, N. Chikumoto, N. Koshizuka, N. Adachi, and T. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 1734 (2005).
73. Y. Q. Jia: J. Solid State Chem. **95**, 184 (1991).
74. G. Lou, T. Yoshida, and T. Ishibashi: J. Appl. Phys. **117**, 17A749 (2015).
75. S. Geprags, A. Brandlmaier, M. S. Brandt, and R. Gross: Solid State Communications **7**, 198 (2013).
76. C. Schmitz-Antoniak, D. Schmitz, P. Borisov, F. M. F. de Groot, S. Stienen, A. Warland, B. Krumme, R. Feyerherm, E. Dudzik, W. Kleemann, and H. Wende: Nature Communications **4**, 2051 (2013).
77. T. Wu, A. Bur, K. Wong, P. Zhao, C. S. Lynch, P. K. Amiri, K. L. Wang, and G. P. Carmen: Appl. Phys. Lett. **98**, 262504 (2011).

78. M. Buzzi, R. V. Chopdekar, J. L. Hockel, A. Bur, T. Wu, N. Pilet, P. Warnicke, G. P. Carman, L. J. Heyderman, and F. Nolting: Phys. Rev. Lett. **111**, 027204 (2013)
79. S. Zhang, et al.: Sci. Rep. **4**, 3727 (2014).
80. Y. S. Koo, K. M. Song, N. Hur, J. H. Jung, T.-H. Jang, H. J. Lee, T. Y. Koo, Y. H. Jeong, J. H. Cho, and Y. H. Jo: Appl. Phys. Lett. **94**, 032903 (2009).
81. T. Taniyama, K. Akasaka, D. Fu, and M. Itoh: J. Appl. Phys. **105**, 07D901 (2009)
82. S. Mito, J. Kim, K. H. Chung, K. Yamada, T. Kato, H. Takagi, P. B. Lim, and M. Inoue: J. Appl. Phys. **107**, 09A948 (2010).
83. M. Sasaki, et al.: J. J. Appl. Phys. (to be published).
84. M. Sasaki, G. Lou, T. Hashinaka, A. Meguro, M. Ninomiya, T. Ishibashi, and T. Taniyama: Physics Procedia, **75**, 1370 (2015).
85. Landolt-Börnstein, Group III Condensed Matter Volume 12a, 1.2.1.1 General remarks, p.53, 1978.
86. 近角聰信：「強磁性体の物理（上）」（裳華房、1987） p.225.
87. S. E. G. Slusky, J. F. Dillon, Jr., C. D. Brandle, M. P. Norelli, and V. J. Fratello: Phys. Rev. B **34**, 7918 (1986).
88. R. Pauthenet: J. Appl. Phys. **29**, 253 (1958).
89. S. Chikazumi: PHYSICS OF MAGNETISM (John Wiley & Sons, Inc. 1964) p.129.
90. ibid. p.183.
91. F. B. Hagedorn, and B. S. Hewitt: J. Appl. Phys. **45**, 925 (1974).
92. Landolt-Börnstein, Group III Condensed Matter Volume 12a, 1.2.2.3 Magnetocrystalline anisotropy of iron garnets, p.82, 1978.
93. P. Hansen: Philips Res. Rept. Suppl. **7**, 1 (1970).
94. 佐藤勝昭：「光と磁気」（朝倉書店、2012） .

95. 五味学：日本セラミックス協会学術論文誌 **99** (1991) p.852.
96. 阿部正紀、五味学：応用物理 **57** (1988) p.723.
97. K. Shinagawa: in *Magneto-Optics*, edited by S. Sugano and N. Kojima (Springer, Berlin, 1999).
98. E. R. Czerlinsky: Phys. Stat. Solidi **43**, 483 (1969).
99. G. B. Scott, D. E. Lacklison, and J. L. Page: J. Phys. **C8**, 519 (1975).
100. P. Hansen: J. Appl. Phys. **45**, 3638 (1974).
101. T. Kosaka, M. Naganuma, M. Aoyagi, T. Kobayasi, S. Niratisairak, T. Nomura, and T. Ishibashi: J. Magn. Soc. Jpn. **35**, 194 (2011).
102. V. J. Fratello, S. J. Licht, C. D. Brabdle, H. M. O'Bryan, and F. A. Baiocchi: J. Cryst. Growth **142**, 93 (1994).
103. T. B. Batemann: J. Appl. Phys. **37**, 2194 (1966).
104. 太田恵造：「磁気工学の基礎 II」（共立全書、1987） p.287.
105. K. Aoshima, K. Machida, D. Kato, T. Mishima, K. Wada, Y. Cai, H. Kinjp, K. Kuga, H. Kikuchi, T. Ishibashi, and N. Shimidzu: J. Disp. Tech. **11**, 129 (2014).
106. D. Kato, K. Aoshima, K. Machida, A. Emoto, H. Kinjo, K. Kuga, H. Ono, T. Ishibashi, H. Kikuchi, and N. Shimidzu: EPJ Web of Conferences **40**, 16006 (2013).
107. K. Wada, T. Kobayashi, A. Emoto, K. Aoshima, K. Machida, K. Kuga, T. Shioda, H. Ono, H. Kikuchi, N. Shimidzu, and T. Ishibashi: Optics Comm. **323**, 123 (2014).