

博士論文

ガーネット薄膜における  
静的・動的磁区構造の制御と  
ナノ磁気構造へと展開する要素研究

久保田 将司



---

# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	2
1.2 関連研究.....	5
1.3 研究目的.....	14
1.4 本論文の構成.....	15
第2章 実験方法.....	17
2.1 薄膜作製.....	18
2.2 試料加工・デバイス作製.....	19
2.3 評価.....	24
第3章 磁性薄膜における磁気異方性の制御.....	33
3.1 はじめに.....	34
3.2 $Y_3Fe_5O_{12}$ 薄膜の磁気異方性に対する応力効果.....	36
3.3 応力誘導磁気異方性を利用した磁気異方性制御の設計.....	44
3.4 $Sm_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$ 薄膜における磁気異方性.....	48
3.5 まとめ.....	55
第4章 磁性薄膜における局所応力による磁壁の制御.....	57
4.1 はじめに.....	58
4.2 ガーネット薄膜における熱処理による磁気異方性の制御.....	59
4.3 局所応力による磁壁の制御.....	62
4.4 まとめ.....	72

---

第5章 磁壁動作の電氣的検出 .....	73
5.1 はじめに .....	74
5.2 磁性ガーネット薄膜上への微小 Bi ホール素子の作製 .....	76
5.3 ホール素子による磁壁動作の検出 .....	80
5.4 まとめ .....	82
第6章 スキルミオンの電氣的検出 .....	83
6.1 はじめに .....	84
6.2 FeGe マイクロサンプル上への微小 Bi ホール素子の作製 .....	86
6.3 まとめ .....	90
第7章 スキルミオンの細線転送路の作製 .....	91
7.1 はじめに .....	92
7.2 FeGe ナノワイヤーの作製 .....	93
7.3 まとめ .....	98
第8章 スキルミオンの軟 X 線散乱による検出 .....	99
8.1 はじめに .....	100
8.2 軟 X 線ホログラフィー用 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ マイクロサンプルの作製 .....	102
8.3 共鳴軟 X 線磁気散乱によるスキルミオンの観測 .....	105
8.4 まとめ .....	109
第9章 総括 .....	111
9.1 結論 .....	112
9.2 今後の展望 .....	114
参考文献 .....	115
発表文献 .....	123
謝辞 .....	135





# 第1章 序論

本論文は、最先端研究開発支援プログラム「強相関量子科学」の一環として、独立行政法人理化学研究所とローム株式会社との共同研究の過程で得られた研究成果をまとめたものである。序論では、研究題目である「ガーネット薄膜における静的・動的磁区構造制御とナノ磁気構造へと展開する要素研究」の研究対象となった磁気バブルやスキルミオンについての研究背景についてまとめる。それらの応用デバイスは多岐に渡り、限定されるものではないが、磁気バブルは過去にバブルメモリとして実用化されており、スキルミオンはバブルメモリと同様に次世代のメモリへの応用が期待されていることから、本章ではメモリへの応用に動機付けられた立場から研究背景について述べる。

---

1.1 研究背景 .....	2
1.2 関連研究 .....	5
1.3 研究目的 .....	14
1.4 本論文の構成 .....	15

---

## 1.1 研究背景

我々の最も身近にあるメモリとは何であろうか？ メモリを「情報を記憶する」という広い意味で捉えればそれは「脳」であろう。では人間が記憶を出力する際に使用するメモリとして身近なものは何だろうか？ それは手書きのメモなのではないだろうか？ 手帳、ノート、付箋等の紙を媒体として、ボールペンや鉛筆を使って情報を書き込む。そして、必要な時にそのメモを見ることで情報を読み出す。手書きによる情報の書き込み・読み出し手法は古代より存在していたものであり、現代社会においても廃れることのない手法である。しかしながらその手法には記録密度と速度に限界があり、時代とともにより高記録密度かつ高速のメモリが発明・開発されてきた。Static Random Access Memory (SRAM)や Dynamic RAM (DRAM)といった揮発性メモリ, Ferromagnetic RAM (FeRAM), Magnetoresistive RAM (MRAM), Phase change RAM (PRAM), Resistance RAM (ReRAM), Hard Disc Drive (HDD)といった不揮発性メモリ等がその一例である。図 1.1 に各種メモリの容量と記録密度をまとめてある。例えば大容量化には HDD, 高速化には MRAM が有利とされているが、大容量, 高速, さらには低消費電力等の全ての性能を兼ね備える理想的なメモリは存在せず, それぞれの特徴を活かしながら市場が形成されているのが現状である。近年のスマートフォンやタブレット等の携帯端末を一例に, ネットワークインフラの多様化とともに, あらゆる端末にメモリが搭載されるようになり, メモリの市場が拡大している。それらのニーズに答えるためにも, 「理想的なメモリ」が切望されている。

ところで, 今日までの情報化社会の繁栄に重要なインパクトを与えた半導体エレクトロニクスは, 図 1.2 に示すように主としては More More (微細化) によって高性能化が行われてきた。しかしながら, More than More (機能的多様化), つまりは微細化とは異なる方法で付加

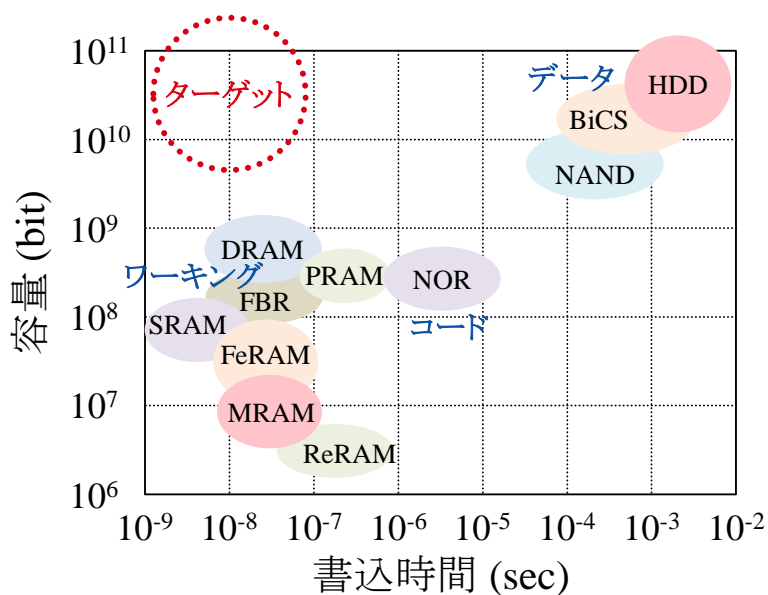


図 1.1 各種メモリの容量と書込時間の関係<sup>1</sup>。

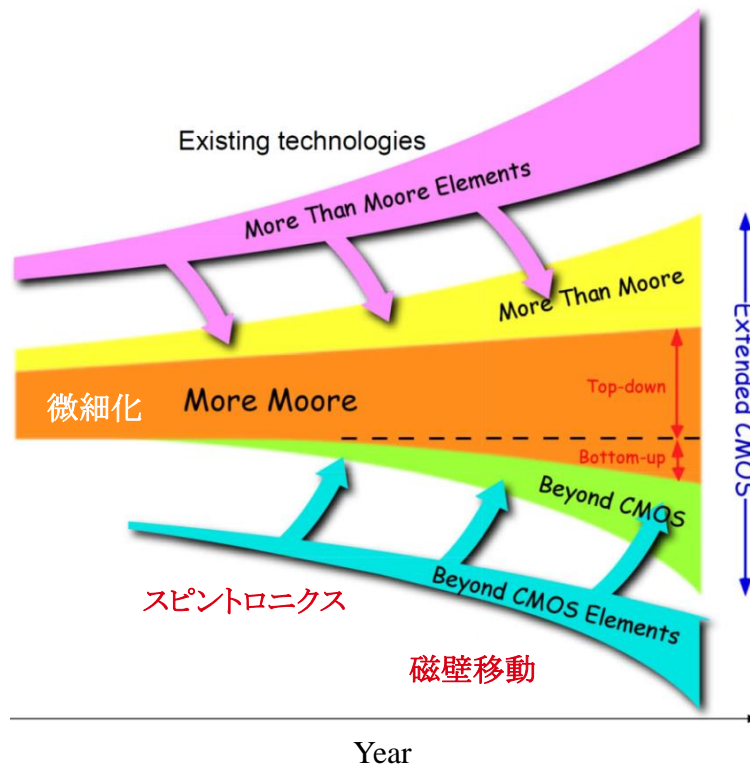


図 1.2 国際半導体ロードマップに示されるメモリの高性能化への方向性<sup>2</sup>.

価値を提供できる機能をデバイスに組み込む、もしくは、Beyond CMOS (CMOS を超えた実質的微小化)、つまりは新しい材料を用いることにより高性能化を図る、といったアプローチが必要となっている。Beyond CMOS を実現し得る技術として「スピントロニクス」や「磁壁移動」の利用が注目されている。それらを応用した例として、International Business Machines Corporation によるレーストラックメモリ<sup>3,4</sup>が挙げられる。図 1.3 にレーストラックメモリの原理図<sup>3,4</sup>を示す。レーストラックメモリは磁壁移動型メモリであり、磁性体細線を立体的に配線させ、

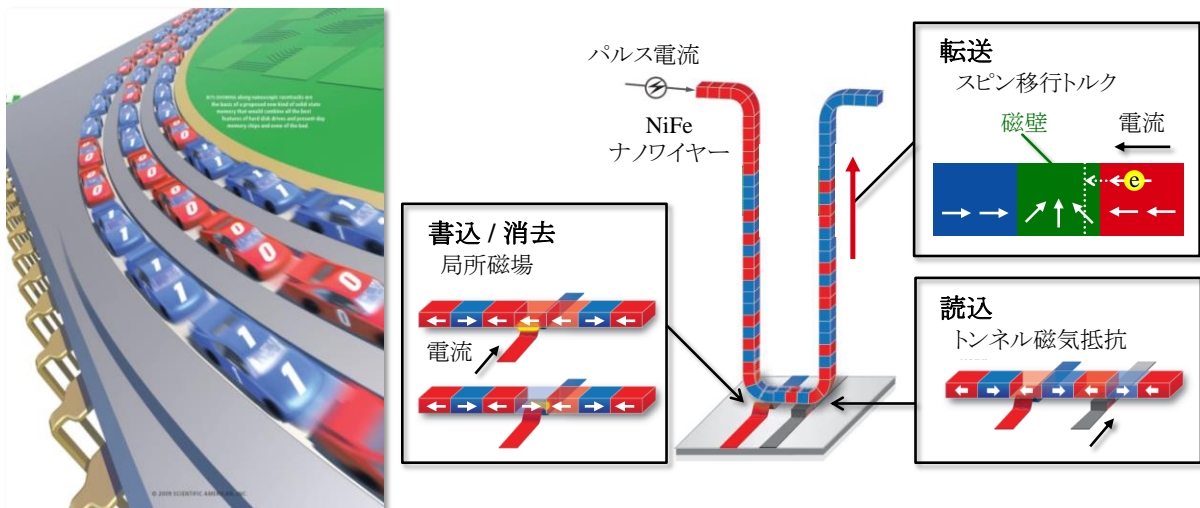


図 1.3 レーストラックメモリの原理図<sup>3,4</sup>.

電流による書き込み・消去，スピントランスファートルクによる転送，トンネル磁気抵抗効果による読み込みを行うことでメモリとして機能させている．赤と青で示してあるのがそれぞれ反対方向の磁化を持つ磁区であり，それらをデジタル情報の“1”，“0”に対応させて磁性体細線中を動作させる．その様子を，車(=“0”，“1”)がレーストラック(=磁性体細線)を走る，と見立て“レーストラックメモリ”と名付けられている．メリットとして，①大容量かつ高速というHDDとMRAMの特徴を兼ね備えることが可能であること，さらには，②磁気情報そのものを動作させるため，HDDの回転ディスクや磁気ヘッドのような機械的動作部が無く，堅牢である，という点が挙げられる．一方でデメリットとして，①大容量化のために3次元集積を行う，という試料作製上の問題，②駆動電流密度が $10^7$ - $10^8$  A/cm<sup>2</sup>と高い<sup>3</sup>，という点が挙げられる．

Beyond CMOS技術として，磁壁移動型メモリであるレーストラックメモリに焦点を当てたが，「磁壁」ではなく「磁気情報」移動型メモリという観点で視野を広げてみる．すると，「バブルメモリ」というメモリが最初の「磁気情報」移動型メモリであることに気が付く．バブルメモリは磁気バブルというスピン構造体を利用したメモリであり，1960年台頃より研究が開始され<sup>5,9</sup> 実用化された1980年台にはメモリの市場中でも大きなシェアを取っていた．しかしながら，微細化技術の進展により半導体メモリが台頭し，バブルメモリは下火となっていった．約50年の年月を経て今，再びレーストラックを例に磁気情報移動型メモリが脚光を浴びている．さらに，近年，スキルミオン<sup>10</sup>という新しいスピン構造体が発見され，大容量・高速・低消費電力の全ての要求を満たす究極のメモリへの応用に向けた基礎研究が活発となっている．この磁気情報移動型メモリの研究の変遷を図1.4に示してある．次章以降では，スキルミオンのメモリ応用を見据えた研究について紹介していく．研究に着手した2010年当時は，スキルミオンの制御手法については未知の部分が多かったため，まず，類似のスピン構造体である磁気バブルを研究対象としている．そのため，次節では，関連研究として，磁気バブルとスキルミオンについての研究背景についてまとめる．



図 1.4 磁気情報移動型メモリの研究の変遷.

## 1.2 関連研究

本研究で扱う磁気バブルとスキルミオンの磁気構造をそれぞれ図 1.5(a), (b)に示す. 矢印でスピンの向きを示しており, いずれも渦巻き状のスピンの構造をとっている. 両者の違いとして, 磁気バブルは  $\mu\text{m}$  オーダーの構造体であり, 外側が上向き, 内側が下向きとなっていて, その境界では円周に沿った構造をとる. 一方で, スキルミオンは  $\text{nm}$  オーダーの構造体であり, 外側から内側に向かって下向きから上向きへスピンの向きが倒れながら配列している. このようなスピン構造体はトポロジーの観点から分類することができる. 図 1.5(c)にスキルミオンのトポロジカルナンバー  $m$  及びヘリシティ  $\gamma$  による分類について示す. 本研究で扱うスキルミオンと磁気バブルは同じスピンの巻き方をしているため, 全く同じトポロジカルナンバー  $m = +1$  をもっている. つまりはトポロジーの観点からは両者は同じスピン構造であると言える. スキルミオンのメモリ応用を考えた際, 同じトポロジーをもつスピン構造体を利用したバブルメモリの制御法を知ることは重要な指針となると考えられる. よって, 次の磁気バブルの項では磁気バブルの母体材料であるガーネットの物性と, 磁気バブルの制御方法についてまとめ, スキルミオンの項では近年の研究動向についてまとめる.

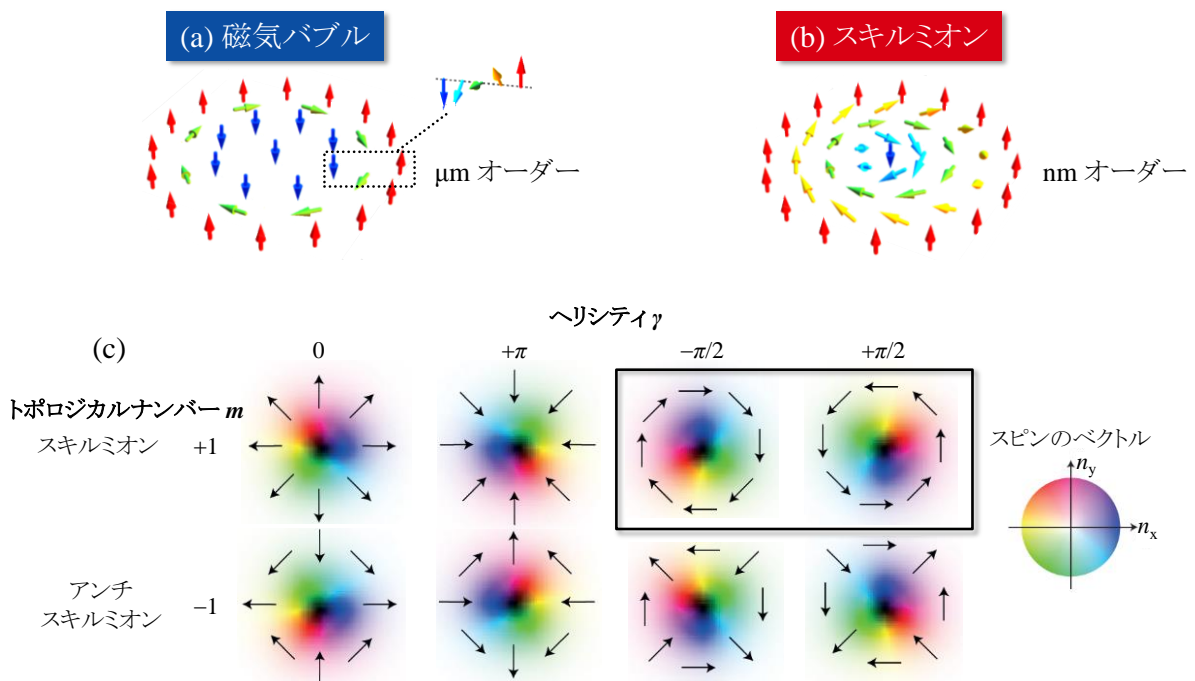


図 1.5 本研究で扱う(a)ブロッホ壁をもつ磁気バブルと(b)スキルミオンのスピン構造. スキルミオンのトポロジカルナンバー  $m$  及びヘリシティ  $\gamma$  に基づいた分類<sup>11)</sup>.

### 1.2.1 磁気バブル

本項では、磁気バブルの母体材料であるガーネットの物性と、バブルメモリについて簡単にまとめる。

#### ●ガーネットの結晶構造

ガーネットは、結晶系は立方晶系、空間群は  $Ia-3d (O_h^{10})$  に属し、 $\{C_3\}[A_2](D_3)O_{12}$  なる組成を有している。図 1.6(a)に代表的なものとして、 $RE_3Fe_5O_{12}$  (RE: 希土類) の結晶構造<sup>12,13</sup>を示す。ここでは、単純のために陽イオンのみについて示してある。Cサイトは12面体、Aサイトは8面体、Dサイトは4面体を構成する。ガーネットの単位格子は、8つの単位からなっており、その中にCイオンが24個、AイオンとDイオンが40個、酸素イオンが96個存在する。それぞれのイオンの座標は、Cは  $(-1/4, 1/8, 1/2)$  と  $(0, 1/4, 5/8)$ 、Aは  $(0, 0, 1/2)$ 、Dは  $(0, 1/4, 3/8)$  である。代表的なものとしてフェリ磁性体  $Y_3Fe_5O_{12}$  の場合で考える。この場合、Cサイトに非磁性イオンである  $Y^{3+}$  が、Aサイト及びDサイトには  $Fe^{3+}$  が入っている。AサイトとDサイトの  $Fe^{3+}$  のスピンは互いに反強磁性的に結合されている。Aサイトには2個、Dサイトには3個の  $Fe^{3+}$  イオンが入るため、差し引き1個の  $Fe^{3+}$  の磁気モーメントが残る。

過去の研究では、磁気バブル材料としての物性を調整するため、それぞれのサイトの置換が行われていた。

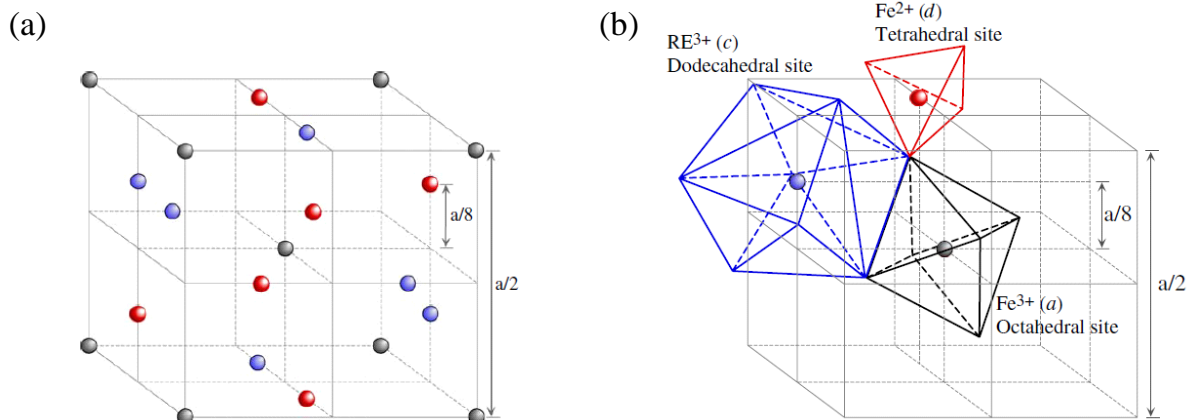


図 1.6 ガーネットの結晶構造<sup>12,13</sup>. 単位格子の  $1/2$  を示す.

(a)酸素イオンを省略し、陽イオンのみ示した図。(b)陽イオンが酸素イオンで囲まれる12面体のCサイト、8面体のAサイト、4面体のDサイトを示してある。

#### ● $RE_3Fe_5O_{12}$ の物理定数

$RE_3Fe_5O_{12}$  は希土類を置換することで、物理定数を変化させることができる。表 1.1 に磁歪定数  $\lambda$ 、立方晶異方性定数  $K_1$ 、飽和磁化  $4\pi M$ 、補償温度  $T_x$ 、キュリー温度  $T_C$ 、格子定数  $a_0$ 、ダンピング定数  $\beta$  をまとめる<sup>14</sup>。



表 1.1 RE<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の物理定数<sup>14</sup>.

	$\lambda_{111}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$\lambda_{100}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$K_1$ ( $\times 10^3$ )	$4\pi M$ (G)	$T_x$ (K)	$T_c$ (K)	$a_0$ (Å)	$\lambda'$ ( $\times 10^{-7}$ )
La	- 2.4	- 1.4			none		12.767	0.52
Sm	- 8.5	+21.0	-20	1675	none	578	12.529	12
Eu	+ 1.8	+21.0	-37	1172	none	566	12.498	2.1
Gd	- 3.1	0.0	- 6	56	286	564	12.471	0.52
Tb	+12.0	- 3.3	- 6	198	248	568	12.436	48
Dy	- 5.9	-12.6	- 6	376	225	563	12.405	26
Ho	- 4.0	- 3.4	- 6	882	140	567	12.375	42
Y	- 2.4	- 1.4	- 5.7	1767	none	553	12.376	0.52
Er	- 4.9	+ 2.0	- 6	1241	83	556	12.347	7
Tm	- 5.2	+ 1.4	-11	1397	none	549	12.323	1.2
Yb	- 4.5	+ 1.4	- 7	1555	5	548	12.302	4.2
Lu	- 2.4	- 1.4	- 5.2	1815	none	549	12.283	0.52

### ●磁気バブルと磁壁

磁性体の中には磁区と呼ばれる磁化の方向が揃った領域が存在する。図 1.7 に磁気バブル材料における磁区の様子を示している。磁化容易軸方向が面直方向である磁性薄膜では、外部磁場がゼロの場合(交流磁場で消磁した状態)では、スピンの向きが上向きと下向きの磁区が迷路状に入り組んだメイズ磁区となる。この状態では、静磁エネルギーと磁壁エネルギーが均衡した状態となっている。静磁エネルギーの観点からは、上下反対の磁区が交互に配置し、それが細ければ細かい程エネルギー的に安定となる。それに対し、磁

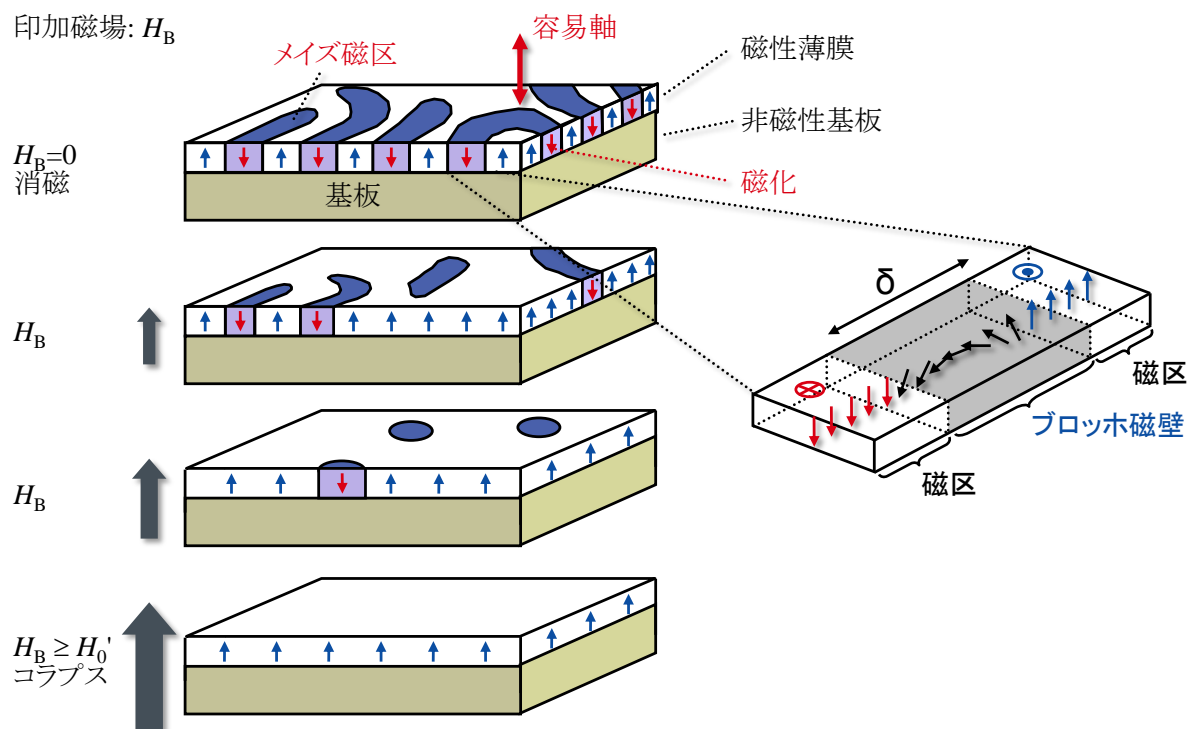


図 1.7 外部磁場に伴う磁区の変化と磁気バブル生成の模式図.



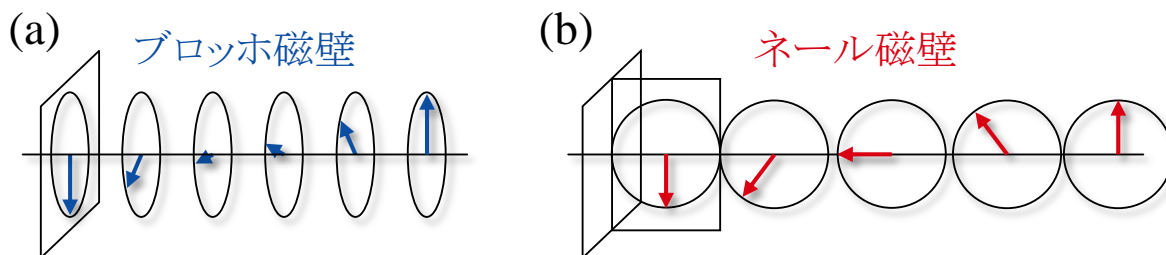


図 1.8 (a)ブロッホ磁壁と(b)ネール磁壁.

区を細かくすることを防ごうとする力が磁壁エネルギーである。磁区と磁区の境界に注目すると、磁化方向が徐々に回転する、磁壁と呼ばれる領域が存在する。磁壁では、スピンの反並行になると交換エネルギーが増加し、スピンと容易軸が反並行になると異方性エネルギーが増加する。これらの均衡により磁壁の厚さが決定される。図 1.8 に示すように磁壁は2種類に分類され、スピンの回転方向が磁壁面内のものをブロッホ磁壁、磁壁と垂直面内のものをネール磁壁と呼ぶ。容易軸が面直方向であるガーネットでは通常ブロッホ磁壁となる。磁壁エネルギーは磁区が細くなり磁壁の長さが増大するに従って大きくなる。これらの静磁エネルギーと磁壁エネルギーのバランスにより、消磁状態の磁区構造が決定される。メイズ磁区の状態から徐々に上向きの外部磁場を加えていくと、下向きの磁区の面積が減少していき、外部磁場がある大きさになると円柱状の磁区構造が現れる。これが磁気バブルである。さらに外部磁場を増加すると、ある磁場において磁気バブルは消失し、磁化が一方向に揃い飽和する。

●バブルメモリ

図 1.9 にバブルメモリの構成原理<sup>7</sup>を示す。バブルメモリは、磁気バブル材料に配線が施されたチップと、回転磁場を与えるためのコイル、永久磁石を一つパッケージすることで

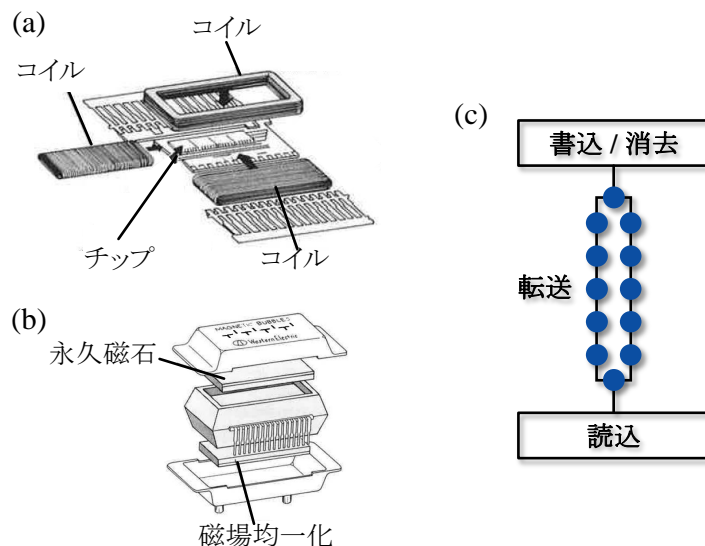
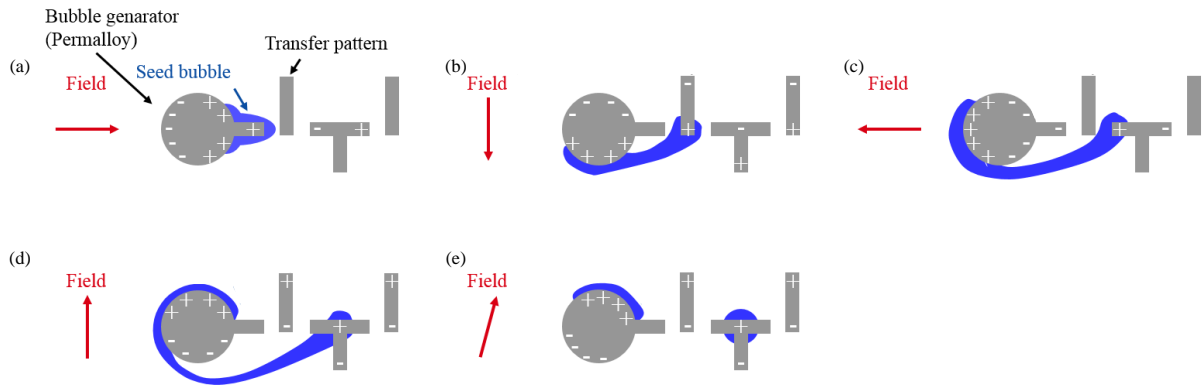
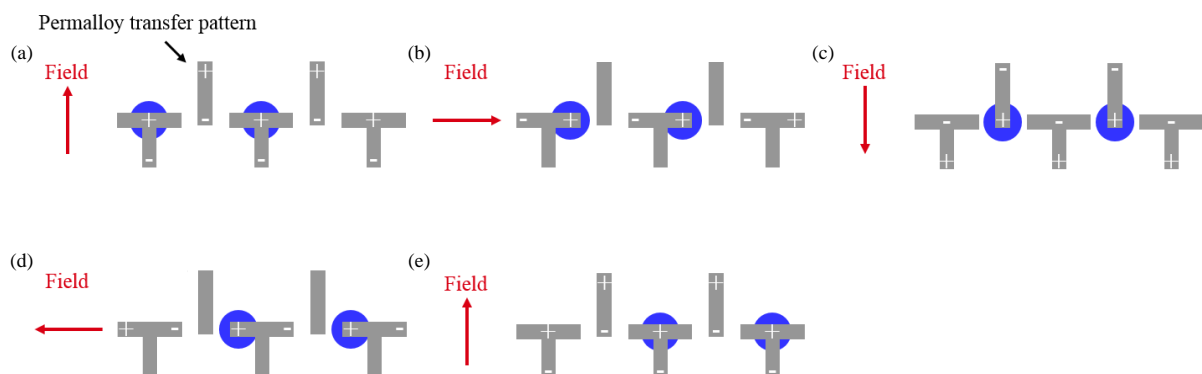


図 1.9 バブルメモリの(a)構成, (b)パッケージと(c)原理.<sup>7</sup>

図 1.10 書き込みの原理<sup>7)</sup>.

時計回り方向に回転磁場を与えた様子を(a)-(e)の順に示す.

構成される. 永久磁石によりチップ全体に磁気バブルを発生させるための磁場が与えられる. バブルメモリでは, 磁気バブルをループ上に転送させ, 磁気バブルの有無をデジタル信号の“1”, “0”にさせていた. メモリとして機能させるための, 書き込み/消去, 転送, 読み込みの原理について次に説明する. 図 1.10 に書き込みの原理の一例を示す<sup>7)</sup>. ガーネット膜上に図中に示すようなパーマロイ膜の転送パターンが作製される. パッケージ内に配置されたコイルを用いることで回転磁場を与えると, 磁場の向きに応じてパーマロイが帯磁する. それによって種バブルが移動する. 一定以上に磁区が伸びることで磁区が分断され, 新たな磁気バブルが生成され, 書き込みの機能が達成される. 図 1.11 に転送の原理の一例を示す. 書き込みの原理と同様に, ガーネット上に図中に示すようなパーマロイ膜の転送パターンを作製し, 回転磁場を与える. すると回転磁場によるパーマロイの帯磁によって磁気バブルを順々に移動させることができる. 尚, 消去は磁気バブルを転送路の外へ送り出すことで行っていた. また, 読み込みには磁気抵抗効果が用いられていた. 実際のバブルメモリでは書き込みや転送の効率や集積度を考慮し, パターンの工夫がされていたものの, 基本的な原理はここに紹介したものと同様である.

図 1.11 転送の原理.<sup>7)</sup>

時計回り方向に回転磁場を与えた様子を(a)-(e)の順に示す.

### 1.2.2 スキルミオン

本項では、スキルミオンの母体材料である B20 型構造と、スキルミオンに関連する物性や現象について最近の報告例を交えて簡単にまとめる。

#### ●B20 型遷移金属化合物

スキルミオンは MnSi, Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si, FeGe 等, 図 1.12 に示す B20 型構造の遷移金属化合物においてその存在が観測されている。B20 型構造は空間反転対称性を持たないキラルな立方晶であり, 空間群  $P2_13$  に属する。この系ではスピンを平行に配置しようとする強磁性相互作用と, 空間反転対称性の破れに起因しスピンを垂直に配置しようとするジャロンスキー-守谷相互作用が競合し, らせん状のヘリカル磁気構造が安定化される。スピンハミルトニアンは連続体近似のもとで以下のように表される。

$$H = \int \left[ \frac{J}{2} (\nabla \mathbf{M})^2 + \alpha \mathbf{M} \cdot (\nabla \times \mathbf{M}) \right] dr \quad (1.1)$$

ここで, 第 1 項は強磁性交換相互作用, 第 2 項はジャロンスキー-守谷相互作用を示す。らせん磁気構造の変調ベクトルの大きさは交換積分  $J$  と係数  $\alpha$  を用いて  $\alpha/J$  で表される。ジャロンスキー-守谷相互作用は強磁性相互作用と比較して小さいため, ヘリカル周期は 10~200nm 程度となる。転移温度以下で磁場を印加すると, 変調方向が磁場方向に倒れ, ヘリカル磁気構造から円錐状のコニカル磁気構造へと変化する。これまでに, MnSi において, 転移温度直下の狭い磁場領域においてコニカル磁気構造とは異なる“A 相”と呼ばれる磁気構造が存在することが知られていた<sup>15</sup>。

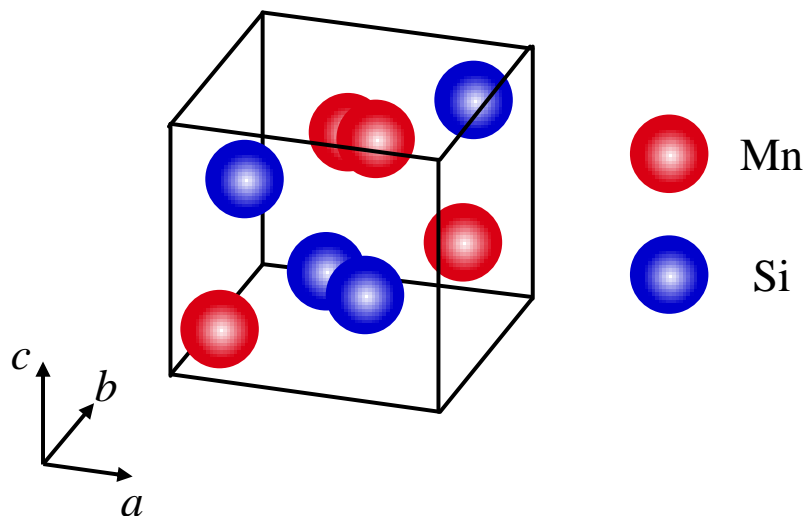


図 1.12 B20 型構造模式図.ここでは MnSi を例に示す。

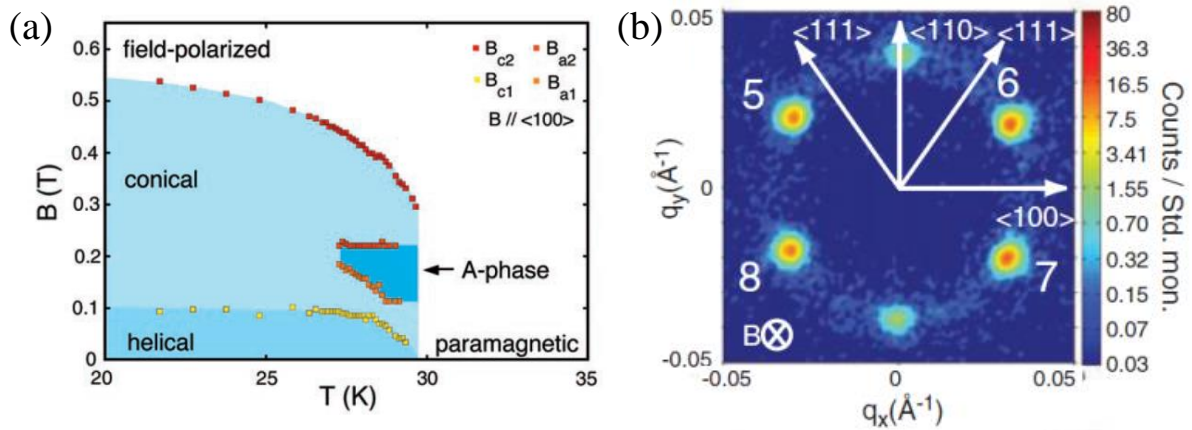


図 1.13 MnSi の(a)磁気相図と(b)A 相における中性子回折像<sup>17</sup>.

### ● スキルミオンの発見

近年, MnSi における A 相がスキルミオンに由来するものであることが理論的に予測され<sup>16</sup>, 小角中性子回折によって実験的にスキルミオンの存在が示唆された<sup>17</sup>. 図 1.13 に MnSi の(a)磁気相図と(b)A 相における中性子回折像<sup>17</sup>を示す. A 相においては,

磁場に垂直な 6 回対称の回折スポットが観測され, この起源として磁場に垂直な面内で互いに 120°の角度をなす 3 つのヘリカル磁気構造を重ねあわせたスキルミオン格子状態が提

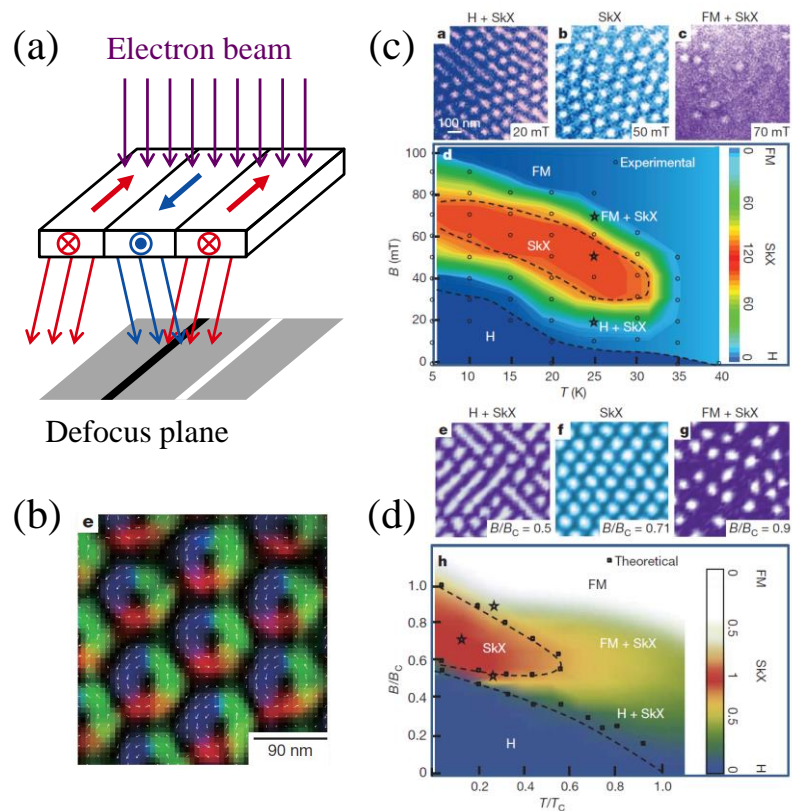


図 1.14 (a)L-TEM の原理図. (b)Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si のスキルミオン相における L-TEM 像<sup>18</sup>. (c)L-TEM と(d)モンテカルロシミュレーションによる磁気相図<sup>18</sup>.

案された。その後、ローレンツ電子顕微鏡法(Lorenz Transmission Electron Microscope: L-TEM)によるスキルミオンの実空間観測により、スキルミオンが可視化された<sup>18</sup>。図 1.14(a)に L-TEM の原理図を示す。磁性体中を電子線が透過すると、電子は試料の内部磁場によるローレンツ力を受けて偏向する。ローレンツ力の向きは、試料の局所磁化の面内成分に依存するため、得られる電子顕微鏡像にはスピントクスチャを反映したコントラストが現れる。焦点を外したオーバーフォーカスとアンダーフォーカスの 2 枚の電子顕微鏡像をもとに強度輸送方程式法と呼ばれる解析を行うことで、磁化の面内成分の空間分布を得ることができる<sup>17</sup>。図 1.14(b)にスキルミオン相における Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si の L-TEM による磁化の面内成分の空間分布を示す<sup>18</sup>。直径が 90 nm のスキルミオンが三角格子状に配列していることが分かる。図 1.14(c)と(d)に L-TEM と 2 次元モデルのモンテカルロシミュレーションによる磁気相図を示してある<sup>18</sup>。L-TEM では広い温度・磁場領域においてスキルミオンが観測されており、試料の薄膜化によりスキルミオンを安定化できることが示唆された<sup>18</sup>。後に膜厚依存性の実験によりそれが確かめられた<sup>19</sup>。

### ●スキルミオンの分類

表 1.2 にこれまでに報告されているスキルミオン母体材料と、転移温度  $T_N$  及びヘリカル周期  $\lambda$  (Ref. 11)を示す。

表 1.2 スキルミオン母体材料と転移温度  $T_N$  及びヘリカル周期  $\lambda$  (Ref. 11).

Material		$T_N$ (K)	$\lambda$ (nm)
MnSi	Bulk	30	18
	Epitaxial thin film	45	8.5
Mn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Si	x=0.06	16.5	12.5
	x=0.08	10.6	11
	x=0.10	6.8	10
Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Si	x=0.10	11	43
	x=0.5	36	90
	x=0.6	24	174
	x=0.7	7	230
MnGe	T= 20 K	170	3
	T= 100 K	-	3.4
	T= 150 K	-	5.5
Mn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> Ge	x=0.35	150	4.7
	x=0.5	185	14.5
	x=0.7	210	77
	x=0.84	220	220
FeGe	Bulk	278	70
Cu <sub>2</sub> OSeO <sub>3</sub>	Bulk	59	62
	Thinned plate	-	50

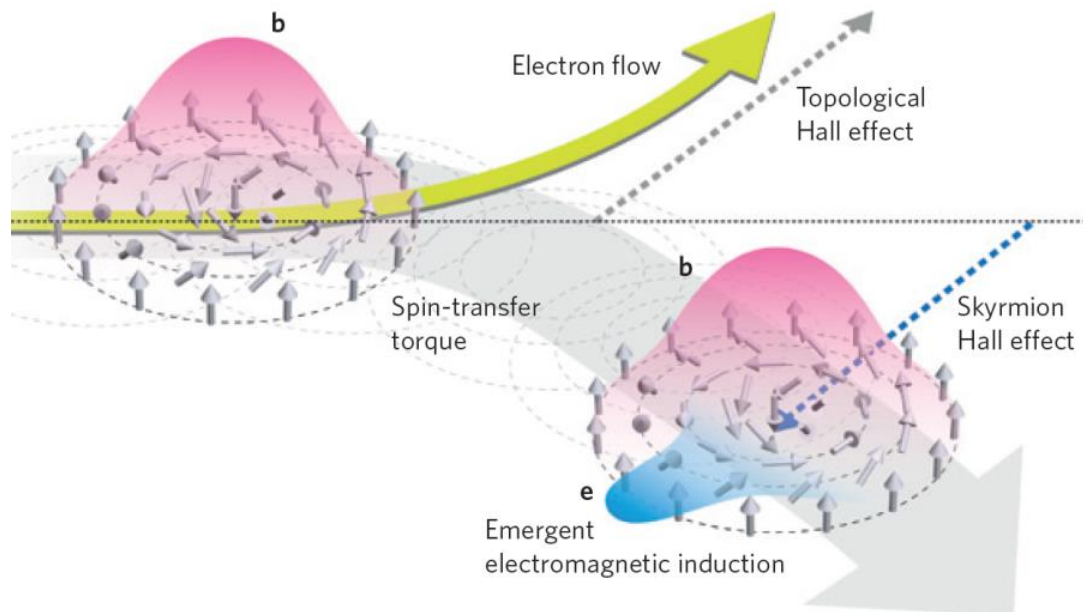


図 1.15 スキルミオンの電磁気応答<sup>11</sup>.

### ●スキルミオンの電磁気応答

スキルミオン結晶に電流を注入すると、スピントランスファートルクによるスキルミオン回転<sup>20</sup>、その磁気構造を反映したトポロジカルホール効果<sup>21,22</sup>、さらにはその反作用によるスキルミオンホール効果<sup>11</sup>等、新たな物理現象が数多く発見されてきた。図 1.15 にそれらを模式図で示してある<sup>11</sup>。スキルミオンは理論的<sup>23</sup>にも実験的<sup>24</sup>にも超低閾電流密度で駆動できることが報告されており、FeGe においてスキルミオンの駆動閾電流密度は  $100 \text{ A/cm}^2$  以下と<sup>24</sup>、従来の強磁性体の磁壁<sup>3,4</sup>のそれと比較して 5-6 桁低いことが実証されている。



### 1.3 研究目的

本論文の目的は、ガーネット薄膜における静的・動的磁区構造制御とナノ磁気構造へと展開する要素研究を通して、スキルミオンを利用したエレクトロニクス、「スキルミオニクス」の実現に資する基盤技術を確立することにある。本研究では、トポロジーの観点からは同じスピン構造体とみなせる磁気バブル及びスキルミオンを研究対象とし、メモリへの応用を見据え、書き込み、読み込み、転送、速度検出といったメモリ機能の基本操作について、その確立と提案を行った。

## 1.4 本論文の構成

次章の実験方法を述べる第2章に続く、第3章から第8章の構成について、図1.16を用いて説明する。本研究はスキルミオンのメモリへの応用を見据えて行ったものであるが、トポロジーの観点からはスキルミオンと同じものである磁気バブルも研究対象としている。

書き込みのテーマでは、応力による新しい書き込み方法の探索を行った。3章では、磁気バブル材料であるガーネット薄膜において、エピタキシャル歪による磁気異方性の制御を行った。さらにその結果より知見を得て、4章では局所応力による磁区構造の制御を目指した。

読み込みのテーマでは、スキルミオンの電氣的検出方法の検討と微小ホール素子の作製を行った。5章ではガーネット薄膜上に微小Biホール素子を積層し、磁壁動作の検出を行った。6章ではBiホール素子の特性をもとにスキルミオンの検出可能性について検討し、FeGeマイクロサンプル上へのBiホール素子の試作を行った。

転送のテーマでは、スキルミオンの細線転送路の作製を行った。7章では、FeGe薄膜の微細加工を行い、細線中でのスキルミオンの挙動について調査した。

速度検出のテーマでは、スキルミオンのリアルタイムイメージングへ向けての技術確立にを行った。8章では、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  マイクロサンプルを作製し、スキルミオンの軟X線散乱による検出を行った。

9章では、本論文の総括として、結論と今後の展望について述べる。

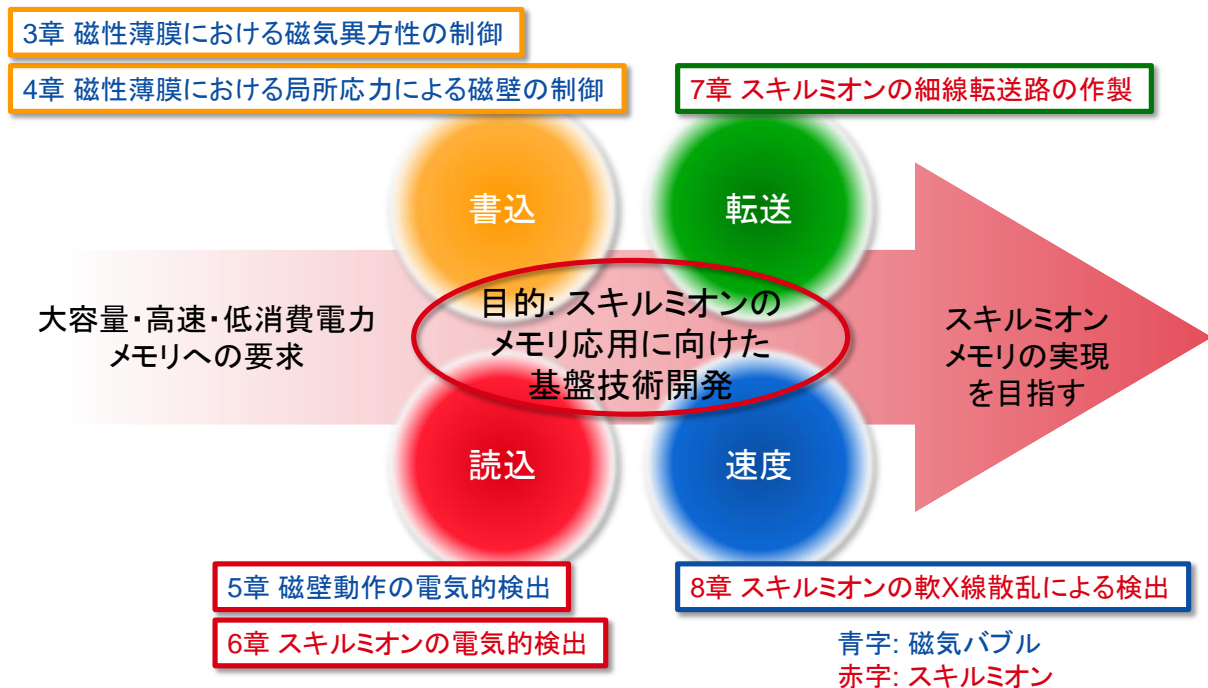


図 1.16 本論文の構成図.





## 第2章 実験

本章では薄膜作製方法、試料加工・デバイス作製方法、評価方法について、以下全章に共通する手法を述べる。各手法について詳細な記述を必要とする場合は、その都度追加の説明を加える。

---

2.1 薄膜作製.....	18
2.2 試料加工・デバイス作製.....	19
2.3 評価.....	24

---

## 2.1 薄膜作製

3章で用いた試料は、パルスレーザー堆積(Pulsed Laser Deposition: PLD)装置(Pascal Co., Ltd.)により作製した。図2.1に装置構成を模式的に示す。成長基板及びターゲットは背圧  $10^{-10}$ Torr 程度の超高真空チャンバー内に対向配置される。そしてチャンバー外部からターゲットにパルスレーザー光(KrF エキシマレーザ, 248 nm)を照射することにより、ターゲットの構成元素をアブレーションし成長を行う。ここで、アブレーションとは強力なエネルギーの光を照射された物体の表面で、急激な発熱と光化学反応が起き、構成成分が爆発的に気化する現象を指す。PLD法の特徴は時系列で見た時の非定常性にある。スパッタリングや分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy: MBE)では原料を基板表面へ連続的に供給させるため、膜前駆体の基板表面濃度は一定に保たれるのに対して、PLD法では、アブレーション直後に高い過飽和度で膜前駆体が基板表面に到達し、高密度の2次元核が形成される。その後の基板表面濃度の時間減衰過程で吸着原子の表面拡散が促進され、2次元核に取り込まれ易くなる。また、MBE法と同様に高反射電子回折法(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)を用いることにより、原子層レベルでの薄膜成長制御ができる。成長温度の制御は、基板ホルダーの裏側からランプ加熱することにより行う。

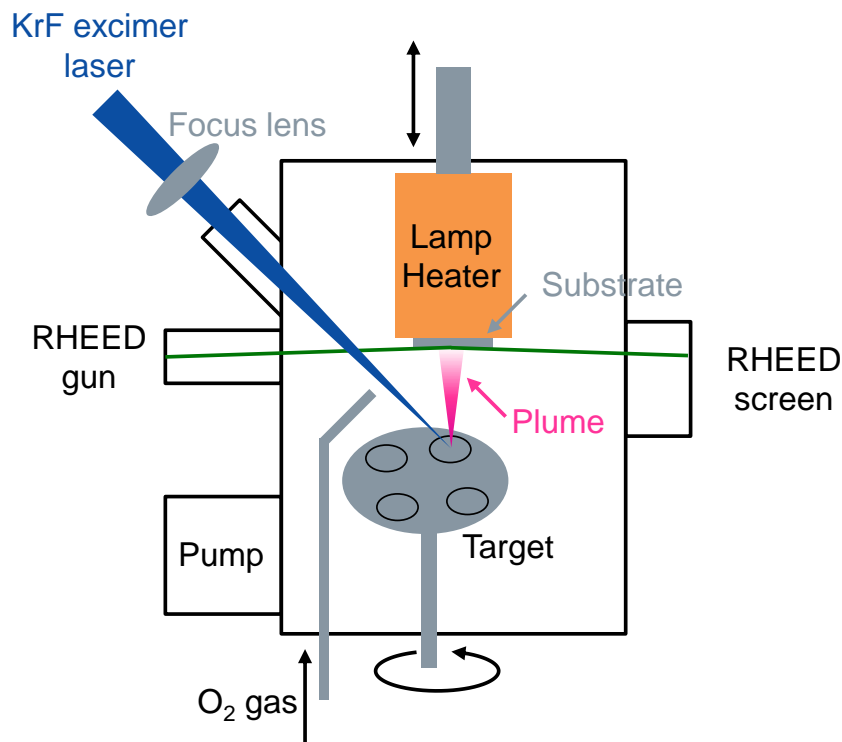


図2.1 PLD法の装置構成。

## 2.2 試料加工・デバイス作製

### 2.2.1 フォトリソグラフィ

本研究ではデバイス作製を行う際にフォトリソグラフィによるプロセスを行った。フォトリソグラフィではレジストを試料上に塗布し、紫外線での露光を行う。レジストにはポジ型とネガ型の2種類があり、ポジ型の場合は露光した部分が現像液により除去される。ネガ型の場合はその逆となる。作製したレジストをマスクとして利用して、金属蒸着膜のリフトオフやエッチングを行うことが出来る。本研究では露光には、マスクレス露光装置 D-light DL-1000(NanoSystem-solutions, Inc.)を用いた。同装置はフォトマスク不要でCADで作画した任意のパターンをレジストに転写できる。405 nmの半導体レーザーを光源に用い、デジタルマイクロミラーデバイスにより光を試料上で操作させることで露光を行う。位置決め精度、重ね合わせ精度、解像度は1 $\mu$ mである。以下にフォトレジストマスクを作製するための一般的な工程を述べる。

1. まず、基板の洗浄を行う。アセトンでの超音波洗浄を2min、イソプロピルアルコールでの超音波洗浄を2minに続いて、純水をオーバーフローさせながら2min洗浄し、その後N<sub>2</sub>ブローにより乾燥させる。
2. レジストの密着性向上のため、基板表面の疎水化処理を行う。スピナーによりヘキサメチルジシラザン(Hexamethyldisilazane: HMDS, ZHMDS100, ZEON CORPORATION)を塗布する。塗布条件は、初速 500rms, 5sec, 本コート 5000rpm, 40secである。塗布後にホットプレートで95°C, 2minのベークを行った。HMDSの分子式は(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-NH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>であり、HMDS処理により基板最表面がO-HからO-CH<sub>3</sub>に置換されることで表面エネルギーが減少し、レジストの濡れ性が改善する。
3. レジストをスピナーにより塗布する。本研究ではポジ型レジスト AZ1500(AZ Electronic Materials plc)を用いた。必要なプロセスに応じてAZ1500をアニソールで希釈して使用した。例えば、AZ1500:アニソール=4:1に希釈したものを、初速 500rms, 5sec, 本コート 5000rpm, 40secで塗布すると約700nmの膜厚となり、解像度1 $\mu$ mを達成できる。塗布後にホットプレートで95°C, 2minのベークを行った。
4. マスクレス露光装置での露光を行った。露光後にホットプレートで115°C, 2minのベークを行った。
5. AZデベロッパ(ZEON CORPORATION)により2minの現像を行った後、純水での流水洗浄による1minの rins を行った。現像液はAZデベロッパ:純水=2:1に希釈して使用した。

### 2.2.2 電子線リソグラフィー<sup>1</sup>

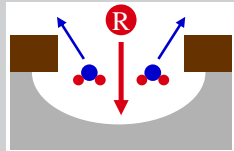
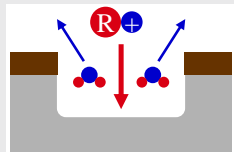
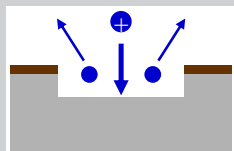
本研究では微細加工を行う際に電子線(Electron Beam: EB)フォトリソグラフィーによるプロセスを行った。電子線は光と比較して波長が短いため、より解像度の高いプロセスを行うことができる。本研究では露光には、電子線描画装置ELS-7000(Elionix Inc.)を用いた。同装置は、ZrO/W熱電界放射型電子銃と100kVの加速電圧を用いることで、最小線幅5nmの超微細パターンを高精度に描画することができる。また、サブ nm のビーム位置決め制度およびステージ位置読み取り制度により数10nmのパターンつなぎ制度が得られる。ビーム電流量は数10pAから数100nAまで可変であるため、高解像度を得たい部分は低ビーム電流、大面積を高速露光したい場合は高ビーム電流、と使い分けることが可能である。以下にEBレジストを作製するための一般的な工程を述べる。

1. まず、基板の洗浄を行う。方法はフォトリソグラフィーの場合と同様である。
2. レジストの密着性向上のため、HMDS処理を行う。本研究で用いたEBレジストは比較的密着性が高いため、HMDS処理は必要に応じて行う。方法はフォトリソグラフィーと同様である。
3. レジストをスピナーにより塗布する。本研究ではZEP520A(ZEON CORPORATION)を用いた。必要なプロセスに応じてZEP520Aをアニソールで希釈して使用した。例えば、ZEP520A:アニソール=2:1に希釈したものを、初速500rms, 5sec, 本コート5000rpm, 40secで塗布すると約150nmの膜厚となる。塗布後にホットプレートで180°C, 2minのベークを行った。
4. EB露光時の帯電防止のためにESPACER300(SHOWA DENKO K. K.)を塗布した。ESPACERは、導電性高分子ポリイソチアチアフテンジイル-スルホネート化合物と界面活性剤を含む水溶液であり、レジストの解像度に悪影響を与えることなく、帯電を防止することができる。塗布条件は初速500rms, 5sec, 本コート3000rpm, 90secで行うと、約18nmの膜厚となる。塗布後にホットプレートで100°C, 10minのベークを行った。
5. EB描画装置での露光を行った。
6. 露光後に純水で1minの流水洗浄を行い、ESPACERを除去した。*n*-酢酸アミル(ZEN-50, Zeon Co.)で30sec現像し、メチルイソブチルケトン:イソプロピルアルコール=89:11の混合溶液(ZMD-B, Zeon Co.)で20secリンスした。

### 2.2.3 反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching: RIE)

本研究ではデバイス加工を行う際にRIE装置によるドライエッチングを用いた。エッチングレートが等方的となる薬液を使ったウェットエッチングと比較し、ドライエッチングでは異方性のエッチングを行うことができる。装置は、誘導結合方式プラズマエッチング装置(RIE-200iP, SAMCO Inc.)を用いた。エッチングガスとしてCF<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub>を装備し

表 2.1 エッチング条件による異方性選択比の比較.

Mode	Chamber pressure	Beam energy	Anisotropy	Selectivity	Figure
<b>Plasma etching</b> <i>Plasma assisted chemical reaction</i>	High > 10Pa	Low	Low	Very good	
<b>Reactive ion etching</b> <i>Physical bombardment + Chemical reaction</i>	Low 0.1-10Pa	Medium	Medium	Good	
<b>Physical sputtering</b> <b>Ion milling</b> <i>Physical bombardment</i>	Very low < 0.1Pa	High	High	Poor	

ている. 同装置では, エッチングガスに 13.56MHz の電磁波を与えてプラズマ化し, 試料を配置する陰極に高周波電圧を印加する. それによって試料とプラズマの間に自己バイアス電位が生じ, プラズマ中のイオン種やラジカル種が試料の方向に加速されて衝突する. その際, イオンによるスパッタリングと, エッチングガスの化学反応が起こる. 適切なマスク材とエッチングガスやエッチング条件を選択することにより, マスク材と試料のエッチング速度の比(選択比)を高くすることが出来, 微細加工に適した高精度のエッチングが行える. 表 2.1 にエッチング条件による異方性の変化についてまとめる. 一般的に圧力が 10Pa 以上となると, 化学反応が支配的となり選択比は増加するが, 異方性が減少する. 圧力が 0.1Pa 以下となると, 物理的なスパッタリングが支配的となり, 異方性は増加するが, 選択比が減少する. 高い異方性と選択比の両立が必要となる高精度な微細加工を行う際は 0.1-10Pa の RIE の領域でのエッチングが必要となる.

#### 2.2.4 プラズマ援用化学気相堆積法(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD)

本研究ではプロセス時に絶縁膜として  $\text{SiO}_2$  もしくは  $\text{Si}_x\text{N}_y$  を堆積する際に PECVD 装置を用いた. 装置は, PECVD 装置(PD10STT, SAMCO Inc.)を用いた. 原料ガスとして  $\text{SiO}_2$  の場合はオルトケイ酸テトラエチル(Tetraethyl Orthosilicate: TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )と  $\text{O}_2$ ,  $\text{Si}_x\text{N}_y$  の場合は HMDS と  $\text{N}_2$  を用いる. 同装置では, 原料ガスに 13.56MHz の電磁波を与えてプラズマ化し, 化学的に活性状態とすることで反応を促進させる. 熱 CVD と比較して, 低い温度でより緻密な膜を形成できる, 熱分解し難い原料でも高速製膜が可能という特徴を有する.

### 2.2.5 原子層堆積法(Atomic Layer Deposition: ALD)

本研究ではプロセス時に絶縁膜として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を堆積する際に ALD 装置を用いた。装置は, Fiji F200 (Cambridge Nanotech)を用いた。原料ガスとして, 前駆体としてトリメチルアルミニウム(Trimethyl Aluminium: TMA)と水を用いる。ALD では,  $\text{H}_2\text{O}$  導入による表面への OH 基の吸着, TMA 導入による表面の OH 基との反応による 1 サイクルで 1 原子層の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が形成される。自己停止と化学吸着のサイクルを繰り返すことで, 1 原子層ずつ薄膜を形成していく。これによって, 他の製法と比較し, 高い膜厚制御性と均一性, 側面への高被覆性, 堆積温度が低い, ダメージが少なく緻密な膜が得られる, といった特徴を有する。本研究では使用していないが, 本装置では酸素源として, 酸素プラズマもしくはオゾンを用いることも可能である。

### 2.2.6 電子ビーム蒸着および抵抗蒸着法

本研究ではプロセス時に金属膜を形成する際に電子ビーム蒸着もしくは抵抗蒸着法を用いた。電子ビーム蒸着法は, 蒸着材料をるつぼに入れ, 電子ビームを原料に照射して加熱し, 対向配置した試料に蒸発原料を堆積させる手法である。一方で, 抵抗蒸着法は, 蒸着材料を抵抗体に入れ, 通電加熱して蒸発させる手法である。Ti, Cr, Au, Ni については電子ビーム蒸着法, Bi については抵抗蒸着法を用いた。

### 2.2.7 収束イオンビーム加工法 (Focused Ion Beam: FIB)

本研究では6章および8章にてマイクロサンプルを作製する際に FIB 加工法を用いた。装置は FB-2100 (Hitachi, Ltd.)を用いた。FIB 装置では試料の加工, 観察, タングステン堆積, ピックアップが可能である。タングステンの先端に液体金属ガリウムを流して供給し, タングステンの先端と引き出し電極の間に高電界を印加し, イオンビームを放出させ, それを数 10kV の加速電圧で加速させて試料に衝突させることでスパッタリング加工を行う。観察の際は, イオンビームを試料上に操作させ, 放出される二次電子を測定することによって試料表面の様子を走査型イオン顕微鏡(Scanning Ion Microscope: SIM)像として観察することができる。装置には化合物ガスとしてヘキサカルボニルタンングステン( $\text{W}(\text{CO})_6$ )を装備している。原料ガスを試料表面に吹き付けながらイオンビームを照射することで, 二次電子が化合物ガスの分解に寄与し, 気体成分と固体成分に分離する。気体成分は真空排気され, 固体成分は試料表面に堆積する。これによってイオンビームの照射領域にのみ選択的にタンングステンを堆積することができる。加工した試料は, タングステンプローブを用いてピックアップすることができる。プローブの先端を試料に接触させてタンングステンを堆積して固定し, 加工した試料を母体から切り離すことでピックアップできる。切り離したマイクロサンプルを任意の場所にマウントし, 再びタンングステンで固定し, プローブから切り離すことが可能である。尚, SIM で

の観察中は試料へのダメージを与えてしまうため、断面側から加工した箇所を表面側からSIM観察することは極力控えるべきである。



## 2.3 評価

### 2.3.1 X線回折 (X-ray Diffraction: XRD)<sup>2</sup>

結晶構造の評価には、XRD 測定を行った。XRD 法は、波動の回折現象を利用し、物質中の原子・分子配置の周期性に関する情報を得る手法である。電磁波の波長が可視光領域程度 (~ 500 nm) の場合には、結晶内の個々の原子によって散乱された弾性波が重なり合い、通常の光の屈折現象が起こる。一方で、X線のように波長が格子定数と同程度ないしは小さい時には回折現象が起こる。図 2.2 に示すように、波長 $\lambda$ の X線を格子面間隔 $d$ の周期的な原子面に角度 $\theta$ で入射させると、以下のブラッグの法則を満たす時、結晶面に対して $\theta$ 方向に回折が現れる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n: \text{integer}, \lambda \leq 2d) \quad (2.1)$$

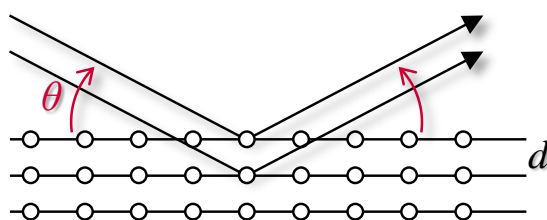


図 2.2 ブラッグの回折条件.

以下に、XRD 法を用いた評価法について図 2.3 の測定系の模式図を用いて述べる。

- $2\theta$ - $\omega$ 測定

$\omega$ 角と  $2\theta$ 角を常にブラッグの法則を満たすように連動させて測定を行う。一組の平行な結晶面のみ検出可能であるため、薄膜試料の結晶配向性の評価に用いられる。回折ピーク的位置及び半値全幅から格子定数及び面間隔のばらつきや結晶粒径の評価が可能である(Sherrer's limit)<sup>3</sup>。

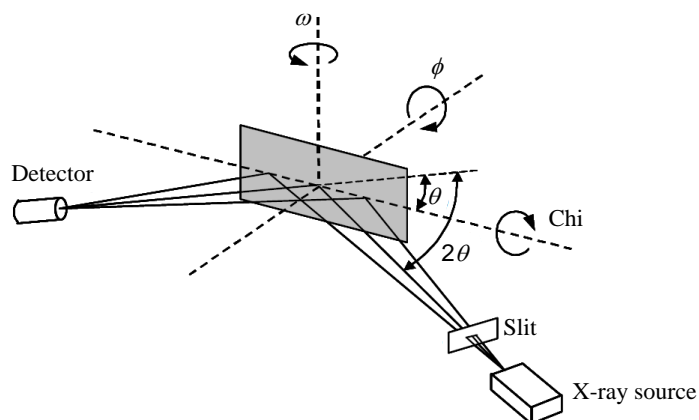


図 2.3 XRD 測定系の配置の模式図.

- $\omega$ 測定  
 $2\theta$ 角を固定し、 $\omega$ 角のみ変化させて測定を行う。対称面(試料表面と平行な面)の半値全幅からは結晶のチルト(傾き)成分、非対称面からは(試料表面と平行でない面)のそれからは結晶のツイスト(回転)成分を評価できる。回折ピークの半値全幅からは間接的に結晶中に含まれるらせん転位と混合転位(チルト)成分、刃状転位(ツイスト)成分についての知見が得られる<sup>4</sup>。
- X線逆格子空間マッピング測定 (Reciprocal Space Mapping: RSM)  
 格子不整合のあるヘテロエピタキシャル層の歪、あるいは転位等による歪の緩和の巨視的評価を行う際に最も直接的な方法として、非対称面を用いた逆格子空間でのX線回折測定が挙げられる。RSM測定を用いると、格子の歪と結晶のモザイク性によるピークの広がりを分離して解釈することが出来る。逆格子空間における座標 $Q$ と格子面間隔 $d$ には以下の関係がある。

$$Q_{x,y,z} = \frac{n\lambda}{2d_{x,y,z}} \quad \left( q_{x,y,z} = \frac{2\pi n}{d_{x,y,z}} \right) \quad (2.2)$$

ここで $n$ は次数を表す。つまり逆格子空間において横軸は面内の格子間隔の逆数、縦軸は面外の格子間隔の逆数に対応する。薄膜の非対称回折ピークの $Q_x$ が基板のそれと一致している場合、薄膜は下地の基板の横方向の格子間隔に合わせて歪んでコヒーレントしていると判断できる。一方で、薄膜の $Q_x$ と基板のそれが、ほぼ原点方向に並んでいる場合、転位の導入等により薄膜は完全に格子緩和していると判断できる。

本研究では、薄膜の $2\theta$ - $\omega$ 測定及び $\omega$ ロッキングカーブ測定には高分解能X線回折装置 X'Pert MRD system (PANalytical B. V.), 逆格子空間マッピング測定には次元検出器 PSD VANTEC-1を装備した D8 Discover system (Bruker AXS)を用いた。X線源には、線源直後に Ge(220)四結晶モノクロメータを挿入することで、Cu の  $K\alpha$ 二重線 ( $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ )のうち、前者( $1.54060 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\omega = 18''$ )のみを用いた。検出器直前には、測定に応じて三軸アナライザ結晶( $\Delta 2\theta = 12''$ )、もしくはアンチスキヤタリングスリット ( $0.1 \text{ mm}$  で  $\Delta 2\theta = 72''$ )を配置した。本装置は、 $\omega$ 方向、Phi 方向(試料面内)、Chi 方向(煽り)への回転軸、試料法線と Phi 回転軸の平行出しを行う Xi, Zeta (傾き)回転軸、試料面内の並進移動を行う X, Y 軸、試料面外並進移動を行う Z 軸の、計 9 軸可動なゴニオメータ及びチルトステージを装備している。

また、セラミックターゲットの  $2\theta$ - $\theta$ 測定には粉末 X線回折装置 RINT-TTR III (Rigaku Corporation)を用いた。

### 2.3.2 共焦点レーザー走査型顕微鏡 (Confocal Laser Scanning Microscopy: CLSM)

CLSM は非接触・非破壊で迅速に高解像度の 3 次元情報が得られる顕微鏡の一種で

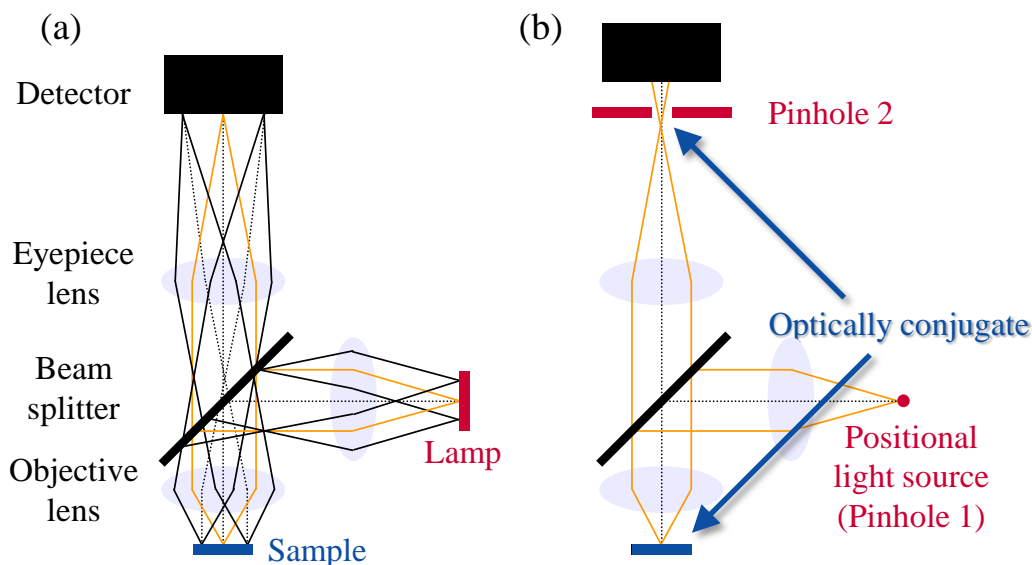


図 2.4 (a) 通常の顕微鏡の光学系と (b) 共焦点光学系.

ある. 探針型の段差計や走査型電子顕微鏡にはないそれらの特徴より, 特にプロセスの合間の試料の外観検査を行う際に活躍するツールである.

共焦点顕微鏡の原理は 1957 年に M. Minsky<sup>5</sup> によって発明された. 当時は理想的な点光源が無いために実用化しなかったが, レーザの発明以降に一般的となった. 共焦点顕微鏡の原理かつ特徴として, 共焦点光学系が挙げられる. 図 2.4 に通常の光学系と共焦点光学系を示す. 通常の光学系では視野全面を同時に照明・観察するために, 焦点外から迷光が重畳し, 画像のコントラストが損なわれる. これに対して, 共焦点光学系ではピンホール 1 (点光源) から光を試料に投影し, 試料の像位置にピンホール 2 と検出器 (光電子増倍管やフォトダイオード等) を配置する. ここで, ピンホール 1・試料・ピンホール 2 が全て共役位置にあることから共焦点光学系と呼ばれる. ピンホールによって焦点外からの迷光が遮断されるため, 深さ  $Z$  方向に高分解能が得られる. ピンホール 1 は必須ではなく, レーザダイオードやシングルモードファイバのコアの発光点を用いることで, このピンホールの役割を兼ね, 点光源とみなすことができる. 光源としてレーザが用いられる理由は, 位相が揃っていて干渉性や指向性が高い, 理論的な回折限界付近までビームを絞り込むことができる, 高輝度で出力安定性が高い, 直線偏光であり音響光学素子等による高速強度変調が可能であるためである. 波長 405 nm のレーザダイオードが一般的に用いられており, 従来の可視光 (500 nm 近傍に広い発光帯を呈す) を用いた光学顕微鏡と比較して平面分解能が高い. さらに, Micro Electro Mechanical System (MEMS) やガルバノミラー等でビームを面内方向に  $XY$  スキャンし, ステッピングモーターやピエゾ素子等で対物レンズを面直に  $Z$  スキャンすることで, 焦点を変化させた 2 次元画像を元に 3 次元画像を構築することができる.

本研究では, LEXT OLS4000 (Olympus Corporation) を用いた.

### 2.3.3 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM)

AFM は、探針を試料表面上に走査させ、局所的な相互作用を検出して表面状態の情報を得る走査プローブ顕微鏡の一種であり、探針と試料間に作用する原子間力を検出するタイプの顕微鏡である。高さ方向に原子層レベルの分解能を持つため、特に薄膜成長表面や研磨表面の外観検査を行う際に活躍するツールである。

図2.5にAFM装置の構成図を示す。探針としてはシリコン、窒化シリコン、カーボンナノチューブ等が用いられる。探針は片持ちバネ(カンチレバー)の先端に取り付けられており、この探針と試料表面を接近させ、カンチレバーのたわみ量(原子間力)が一定になるように探針試料間距離(Z方向)をフィードバック制御しながら水平(X, Y方向)に操作する。この時の上下動の量を試料表面の凹凸として画像化する。原子間力を一定に保つ機構として、カンチレバーの裏面にレーザを照射し、その反射を4分割フォトダイオードで検知する「光楕子方式」が一般的に用いられる。

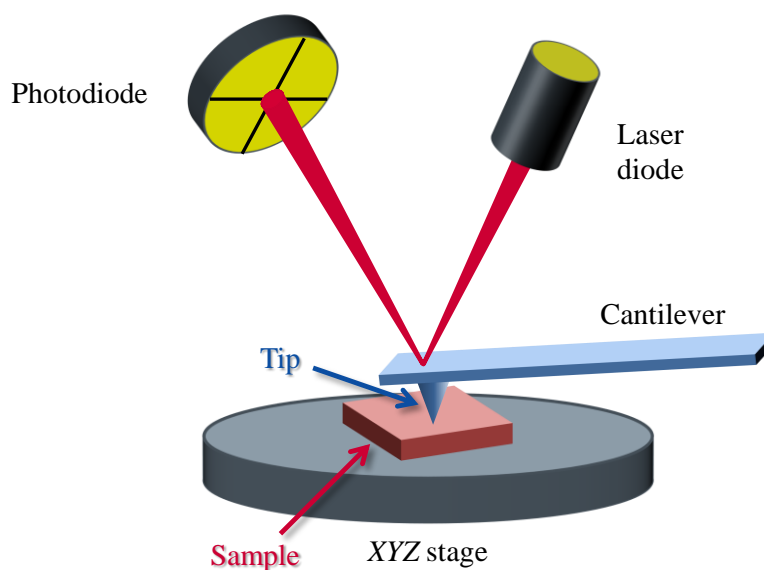


図 2.5 光楕子方式を用いた AFM の原理.

### 2.3.4 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM)

SEM は、電子顕微鏡の一種であり、電子線を試料対象に走査させることによって放出される二次電子から3次元情報を得ることのできる顕微鏡のである。分解能が高い、焦点深度が深いといった特徴から、特に微細加工試料の立体構造の外観検査を行う際に活躍するツールである。

図 2.6 に SEM 装置の構成図を示す。電子線源としては一般的に、電界放出型の電子銃が用いられる。エミッタとしては通常タングステンが用いられる。超高真空中で引出電圧によって所定の電流の電子を放出させ、加速電圧によって所定のエネルギーの電子線を得る。加速された電子線は集束レンズ及び対物レンズで絞られ、コイルによって試料表面に走査

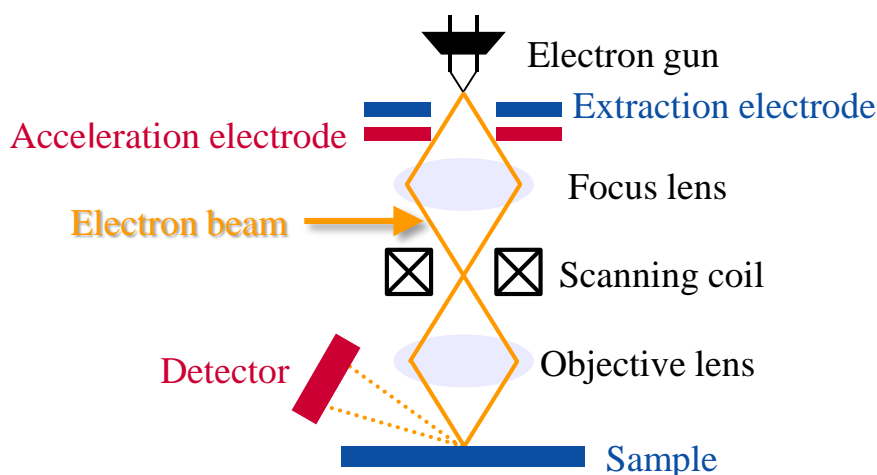


図 2.6 SEM の構成.

される。ここで、レンズとしては、電子線との干渉が可能な電場や磁場を利用した電子レンズが用いられる。試料への電子線の照射により放出された二次電子を検出し、画像化する。観察対象が導電性が低い場合、電子線を当て続けると帯電してしまうため、観察対象の表面を予め帯電性をもつ物質（白金、カーボン等）で薄くコーティングしておく必要がある。

本研究では、S-4800 (Hitachi, Ltd.)もしくはEDX装置QUANTAX (Bruker AXS) を搭載したJSM-6701F (JEOL Ltd.)を用いた。

### 2.3.5 エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersion X-ray Spectroscopy: EDX)

EDX は、電子線を試料表面に照射することにより発生する特性 X 線の波長と強度から元素分析を行う、電子線マイクロアナライザー (Electron Probe Microanalyzer: EPMA) の一種である。EPMA には検出法により、半導体検出器と多重波高分析器を用いたエネルギー分散型の EDX と、分光結晶と比例計数管を用いた波長分散型の (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer: WDX) の二種類が存在する。EDX は WDX と比較して、短時間で多元素同時検出が可能、分解能と検出限界が 1 桁低い、という特徴を持つ。SEM との併用が可能であるため、特に微小面積を特定して定性・定量分析を行う際に活躍するツールである。

図 2.7 に EDX の原理図を示す。①基底状態の原子に電子線を照射すると、②ある確率で内殻電子が原子外に励起され、内殻に空孔が生じる。③内殻に空孔を持つ状態はエネルギー的に不安定なため、外殻電子が内殻に遷移する。④その際、遷移前後の状態のエネルギー差に相当する特性 X 線を放出する。特性 X 線が半導体検出器 (逆バイアスが印可されたショットキーバリアダイオード) に入射すると、X 線のエネルギーに相当する数の電子-正孔対が生成されるため、元素の特定が可能となる。出力パルスの波長高から単位時間当たりのパルスの数に変換することで、その元素の濃度を測定できる。

試料から発生する X 線の強度は基本的には濃度に比例するが、実際にはさまざまな要

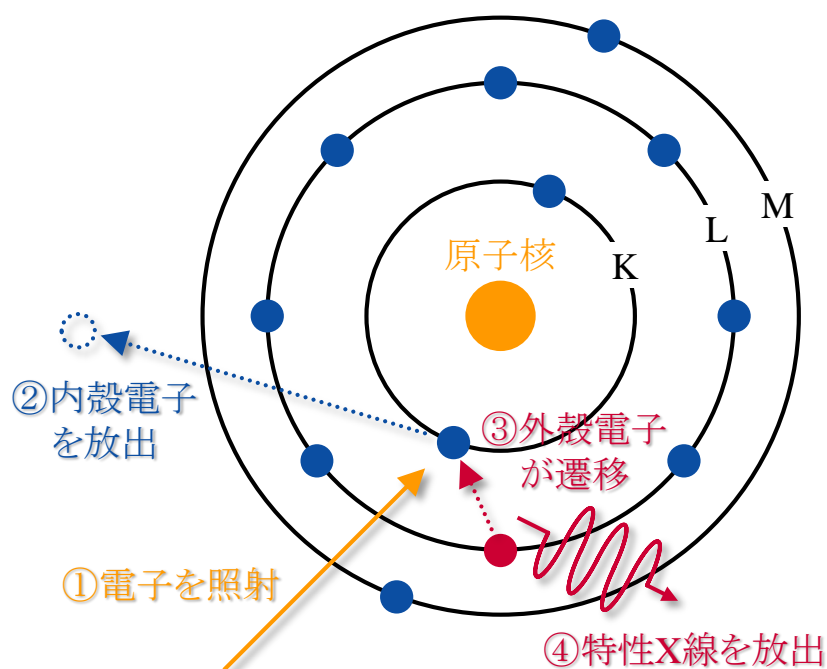


図 2.7 EDX の原理.

因により線形性からずれる。試料を構成している元素や濃度により、電子線の進入度が変化する原子番号効果、特性 X 線が試料から脱出確立が変化する吸収効果、他の元素の特性 X 線や連続 X 線の励起により特性 X 線が発生する蛍光励起効果、等が挙げられる。定量分析を行う際は、これらの要因を考慮し補正を行う必要がある。

本研究では、EDX 装置 QUANTAX (Bruker AXS) を搭載した JSM-6701F (JEOL Ltd.) を用いた。

### 2.3.6 オージェ電子分光分析 (Auger Electron Spectroscopy: AES)

AES は、試料に細く絞った電子線を照射し、表面から数 nm 内の深さから発生するオージェ電子(元素固有の電子)を分光検出することにより、二次電子像観察しながら表面の局所領域に存在する元素の同定、定量を行う手法である。SEM やイオンスパッタとの併用が可能であるため、特に微小面積を特定し深さ方向の定性・定量分析を行う際に活躍するツールである。

図 2.8 に AES の原理図を示す。①基底状態の原子に電子線を照射すると、②ある確率で内殻電子が原子外に励起され、内殻に空孔が生じる。③内殻に空孔を持つ状態はエネルギー的に不安定なため、外殻電子が内殻に遷移し特性 X 線として放出される。④または、さらに外殻の電子 (オージェ電子) を放出してエネルギー的に緩和される。この時のオージェ電子の運動エネルギー  $E_A$  は、L2 と K 準位のエネルギーの差により L3 準位の電子を放出していることから、次式で示される。



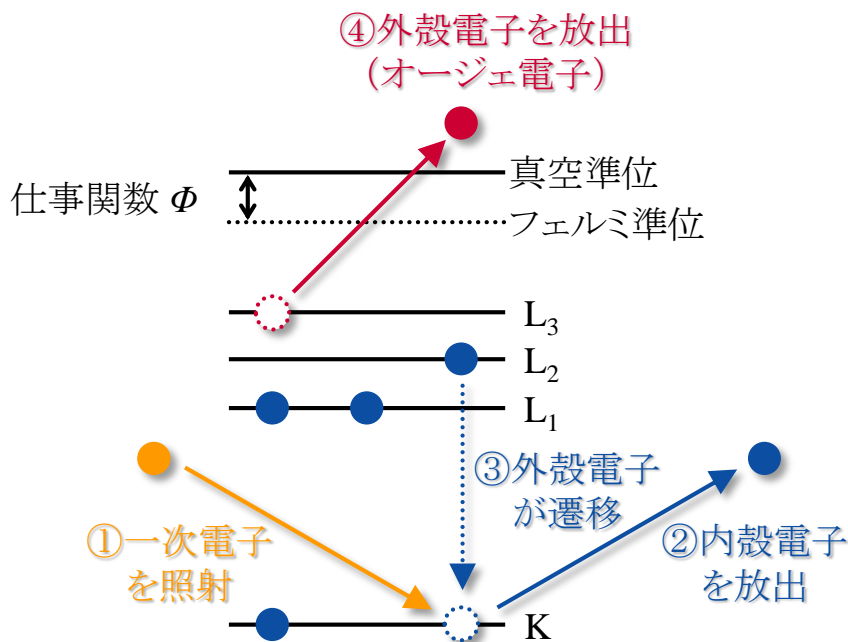


図 2.8 AES の原理.

$$E_A = E_K - E_{L2} - E_{L3} - \phi \quad (2.3)$$

ここで、 $E_K, E_{L2}, E_{L3}$  は K, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> 準位の束縛エネルギー、 $\phi$  は試料の仕事関数である。束縛エネルギーは元素固有であるため、オージェ電子のエネルギーより元素の特定が可能となる。オージェ電子の分光には一般的に円筒鏡型分析器 (Cylindrical Mirror Analyzer: CMA) が使用される。CMA のエネルギー分散は、対称軸上の分析点に対して同心の円筒鏡間に印可される電圧により行う。

本研究では、PHI680 (ULVAC-PHI, INC.)を用いた。

### 2.3.7 磁気特性測定装置 (Magnetic Property Measurement System: MPMS)

本研究では、試料の磁化測定には超伝導量子干渉素子 (SQUID) を搭載した SQUID VSM もしくは MPMS XL (Quantum Design, Inc.) を用いた。磁化の測定手段としては磁気天秤、引き抜き法、振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer: VSM) 等があるが、特に微小磁化を測定する場合には一般的に SQUID を利用した測定法が用いられる。

SQUID とは、超伝導体のリングに 1 つ、または 2 つのジョセフソン接合を含む素子である。ジョセフソン接合とは薄い常伝導体や絶縁体を超伝導体で挟んだ構造である。SQUID には、超伝導体の一部を非常に細くし、その部分だけ超伝導状態が壊れやすくしたリング状の構造で代用されている。この接合では挟まれた部分の厚みが非常に薄いため、両側の超

伝導体から染み出してきた超伝導状態の電子の波動関数が繋がり、常伝導/絶縁性の接合を通して超伝導電流が流れることができる。リングを貫く磁束が変化すると、ジョセフソン接合を流れるトンネル電流は磁束量子の整数倍で変化するため、SQUID は高感度の磁束計として働く。

### 2.3.8 物理特性測定装置 (Physical Property Measurement System: PPMS)

本研究では、試料の電気抵抗やホール効果等の電子輸送特性の評価には PPMS (Quantum Design, Inc.) を用いた。同システムは、超伝導マグネットを装備したクライオスタット中で、極低温から室温以上の高温にわたって、プログラムされた手順に従い磁場や温度の制御を行い、物理特性を自動で測定することができる。

### 2.3.9 磁気力顕微鏡 (Magnetic Force Microscopy: MFM)

MFM は、探針を試料表面上に走査させ、局所的な相互作用を検出して表面状態の情報を得る走査プローブ顕微鏡の一種であり、探針と試料間に作用する磁気力を検出するタイプの顕微鏡である。面内方向に数 10 nm の空間分解能を持つため、特に磁性体の磁区構造の評価を行う際に活躍するツールである。

図 2.9 に MFM 探針の磁化状態と試料断面の磁化、及び漏れ磁界を模式的に表している。カンチレバーの先端に磁性体膜をコートした探針が取り付けられており、探針と磁性体

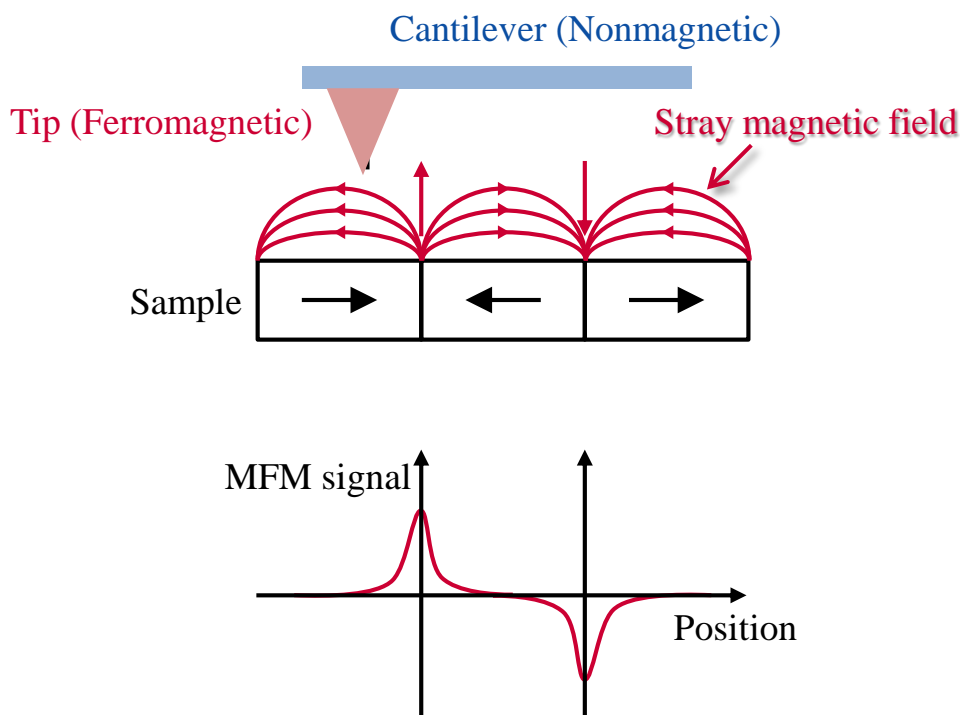


図 2.9 MFM の構成原理図.



試料との間に作用する引力や斥力を画像化することで **MFM** 像が得られる. 探針磁化  $m$  と試料からの漏れ磁界  $H$  との間に働く次回との間に働く力  $F$  は,

$$\mathbf{F} = \nabla(m \cdot \mathbf{H}) \quad (2.4)$$

と表される. この力をカンチレバーのたわみ量としてレーザを用いた光学干渉計 (光楯子方式) により直接検出する手法はスタティック **MFM** と呼ばれる. カンチレバーをその共振周波数付近でレバーと垂直( $Z$ )方向に振動させながら, 試料の漏れ磁界によって生じる振動の変化 (共鳴周波数, 位相) を高感度検出する交流検出の手法が使われるのが一般的である (ダイナミック **MFM**), この場合, 検出される物理量は磁気力ではなく, 磁気力勾配  $\nabla F_z$  となる.

本研究では, atto**MFM** lxs (Attocube systems AG)を搭載した PPMS (Quantum Design, Inc.) を用いた.

## 第3章 磁性体薄膜における磁気異方性の制御

本章では、メモリの基本機能の中で「書き込み」に関する技術を取り扱う。磁気構造の外場による制御として「応力」に着目した。まずは磁性ガーネット薄膜を対象として、磁気異方性および磁気構造のエピタキシャル歪みによる制御の原理検証を試みた。本章は、次章で取り扱っている局所応力による書き込み技術の研究と密接に関係している。

---

3.1 はじめに .....	34
3.2 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の磁気異方性に対する応力効果 .....	36
3.3 応力誘導磁気異方性を利用した磁気異方性制御の設計 .....	44
3.4 $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜における磁気異方性 .....	48
3.5 まとめ .....	55

---

### 3.1 はじめに

本研究は、磁気記録装置への応用が想定し得る、①絶縁体材料、②極薄膜、③室温、④垂直磁化が同時に実現される垂直磁気記録媒体に関わるものである。材料には1970-1980年代に磁気バブルメモリ媒体として実用化された磁性ガーネットを用いた。磁気バブルとは試料面内に同一方向のスピンの集合対からなる磁区が泡のように形成される現象であり、磁区1個の有無をデジタル信号の0, 1に対応させることができる。バブル径は薄膜化により減少するため、これを利用して磁気バブルメモリの記録密度を増加できると期待できる。磁区幅  $W$  と膜厚  $t$  には以下の関係がある (p. 138, Ref. 1)。

$$W = 2.72 \sqrt{\frac{\sigma_w t}{4\pi M^2}} \quad (3.1)$$

ここで  $\sigma_w$  と  $M$  は磁壁エネルギーと自発磁化を表す。また、数  $\mu\text{m}$  厚のガーネットにおいて、ネール磁壁に電気分極が創発するために、磁壁が電場勾配により動作するという報告例<sup>2</sup>があり、薄膜でこの現象を利用すれば磁壁の低消費電力駆動が実現する可能性がある。しかしながら、極薄膜においては極薄膜領域 (例えば、100nm以下の領域) においては以下の要因により垂直磁化膜は実現されていない。その要因を歴史的背景とともに以下にまとめる。

- 磁性ガーネットは立方晶構造をとり、結晶磁気異方性により  $\langle 111 \rangle$  方向に磁化容易軸を持つが、結晶対称性によりバルクの特長として一軸磁気異方性は無い。
- 磁性ガーネット薄膜の研究は化学気相エピタキシー法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) から始まり<sup>3</sup>、垂直磁化膜を得るために薄膜/基板間の熱膨張係数差により生じる応力誘導磁気異方性の利用が試みられた<sup>4</sup>。
- その後、成長誘導磁気異方性 (成長中に自発的に元素のオーダリングが起こることによって磁気異方性が生じる)<sup>5</sup> により垂直磁化膜が容易に得られる液相エピタキシー法 (Liquid Phase Epitaxy: LPE) が開発された<sup>6</sup>。LPE は膜厚制御性に乏しく、極薄膜化は困難であるものの、 $\mu\text{m}$  オーダーの制御性は十分にあるために同製膜法が台頭し、CVD の研究は下火となった。磁区の外場応答性向上には欠陥密度の低減が必要であるが、LPE では格子整合系において低欠陥密度の垂直磁化膜が得られるのに対し、CVD では格子整合系の材料選択が困難であるがゆえに欠陥密度増加・ウエハ反りの問題が不可避であったのであろうと思われる。
- 当時のプロセス技術水準とLPEの膜厚制御性の要請から、バブル径・膜厚  $1\mu\text{m}$  前後が用いられており、極薄膜領域の研究例自体がほとんどない。薄膜材料の磁歪

定数と薄膜/基板間の格子不整合差により生じる応力誘導磁気異方性を積極的に利用して磁化方向制御を行った報告例も無い。厚膜においては格子緩和が生じ格子不整合差による応力の利用が困難なためである。

- 近年、膜厚制御性の高いパルスレーザ堆積法 (Pulsed Laser Deposition: PLD) を用いた研究がされているが、エピタキシャル極薄膜において垂直磁化膜を実現した報告例はほとんど無い<sup>7-12</sup>。その原因として、PLDにおいてはCVDと同様に成長誘導磁気異方性の存在が確認されていないことや、極薄膜においては磁化方向を面内に揃えようとする形状磁気異方性が働くこと等が挙げられる。
- 他の材料系においては極薄膜/基板間の格子不整合差により生じる応力誘導磁気異方性を用いた磁化方向制御に関する報告例が有る。例えば、 $\text{GaMnAs}$ <sup>13</sup>,  $\text{InMnAs}$ <sup>14</sup>,  $\text{GaMnPN}$ <sup>15</sup>では面内圧縮歪で面内磁化、面内引張歪で垂直磁化となる。一方で、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (Ref. 16)  $\text{SrRuO}_3$  (Ref. 17)では面内引張歪で面内磁化、面内圧縮歪で垂直磁化となる。しかしながら、導電性材料である、キュリー温度が室温以下のため低温動作に限定される等により、上述の①-④の全てを満たす例は無い。

形状磁気異方性により磁化方向が面内に向き易い薄膜において垂直磁化膜を得るためには同効果を上回る何らかの力を与える必要がある。本章では磁気異方性制御のために、薄膜材料の磁歪定数と極薄膜/基板間の格子不整合差により生じる応力誘導磁気異方性を利用した薄膜・基板の材料設計により、①-④の特性を兼ね備えた薄膜の実現を試みた。

## 3.2 Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 薄膜の磁気異方性に対する応力効果

本節では、エピタキシャル歪が約 50 nm 厚の Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YIG) 薄膜の磁気異方性に与える影響を述べる。歪み量を変化させるためのアプローチとして、①格子定数差の異なる 2 種類の基板, Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (GGG) 及び(CaGd)<sub>3</sub>(MgGaZr)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (SGGG) の利用, ②製膜中の酸素条件による YIG の格子の膨張, を利用した。その結果, 磁気異方性が歪み量に対してスケールすることが分かった。得られた知見から, 積極的に応力誘導磁気異方性を利用して材料設計することを試みた次節へと繋げる。

### 3.2.1 実験

YIG セラミックターゲットを固相反応法により以下の手順で作製した。図 3.1 にターゲット作製に際し参照した酸素雰囲気中での Y-Fe-O 系の相図を示す。

1. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4N) と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4N) 粉末 (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.) を電子天秤により 37.5 : 62.5 mol% の割合で秤量し, メノウ乳鉢中でエタノールを用いた湿式混合を行う。
2. アルミナのるつぼに混合物を詰め, 大気中 1000 °C にて 12 hrs の仮焼を行った。
3. 反応の均一性向上のため, 仮焼体を粉砕し再度混合し, プレス機により 10 MPa にて 10 min プレスし, φ20 × 5 mm のターゲットサイズに成形した。
4. アルミナのるつぼに成形物を入れ, 大気中 1200 °C にて 12 hrs の焼結を行った。
5. 焼結体ターゲットの裏面を一部を削って粉末とし, X 線解析を行った。

図 3.2 にターゲットから削りだした粉末の 2θ-θ XRD パターンを示す。1000 °C での仮焼後にはオルソフェライトの異相が混入していたが, 1200 °C での焼結後には単層かつストイキオメトリのガーネットが得られていることを確認した。

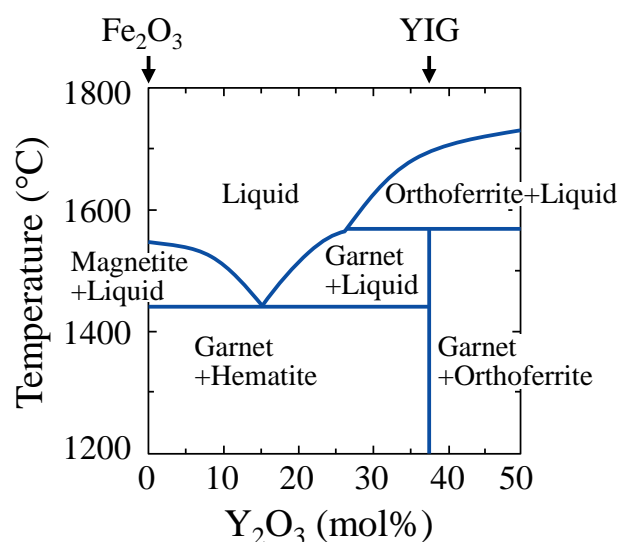


図 3.1 酸素雰囲気中での Y-Fe-O 系の相図<sup>18,19</sup>。

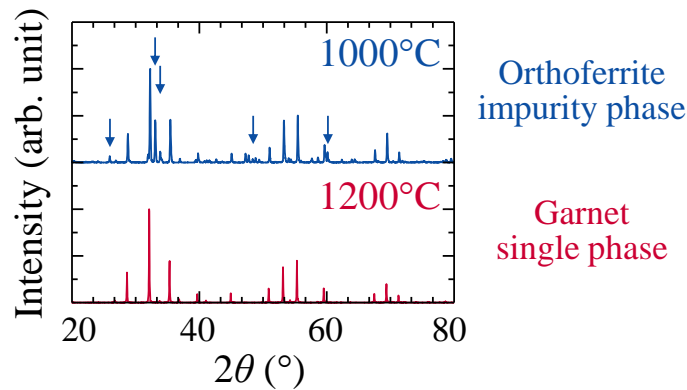


図 3.2 YIG ターゲットの  $2\theta$ - $\theta$  XRD パターン.

YIG 薄膜はパルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition: PLD) により製膜した. 基板には (111)面 GGG 及び SGGG (Saint-Goban K. K.) を用いた. 図 3.3 に YIG と基板との格子定数と面内歪量の関係を示す. ストイキオメトリの YIG の場合, GGG 基板上では 0.06 %, SGGG 基板上では 0.98 % の面内引張歪みが印可される. 製膜は以下の工程で行った.

1. 基板をアセトン, エタノールの順にそれぞれ 2 分間ずつの超音波洗浄により, 脱脂処理及びパーティクルの除去を行う. その後, 窒素ガンで乾燥させ, インコネル製の基板ホルダーにセットした. 基板のホルダーへの接着には Ag と Pt を 1:1 に混合したペーストを用い, 150 °C で 30 min 加熱することで行った. Ag 単体のペーストで接着すると高温での製膜により強固にホルダーに張り付き, 試料をホルダーから剥がす際の衝撃により薄膜にクラックが入る場合があったためである (特に, 大きな引張応力が印可される SGGG 基板上の薄膜でクラックの発生が見られた).
2. 基板ホルダーをロードロック室にセットして排気を行い, 300 °C で約 30 min 加熱することでクリーニングを行った.
3. 基板をメインチャンバーへと搬送した後に, 所望の酸素圧力に設定し, 製膜温度まで 20 °C /min で昇温する.

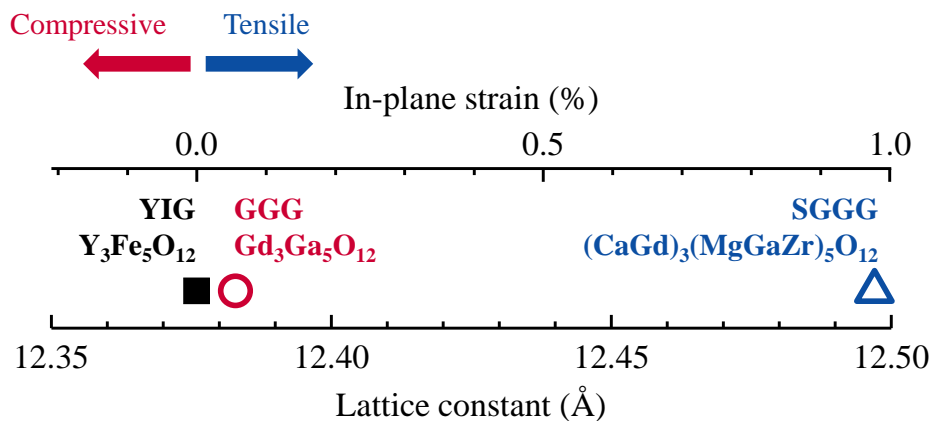


図 3.3 YIG と GGG, SGGG との格子定数, 面内歪量の関係.

4. ターゲット表面をアブレーションしてクリーニングした後に製膜を行った。ここで、レーザ周波数・エネルギー密度、製膜温度は予備実験により最適化した条件で固定し、酸素圧力のみ 0.1 から 1 Torr の範囲で変化させた。レーザ周波数とエネルギー密度は 80 Hz,  $0.6 \text{ J/cm}^2$  に固定した。YIG 薄膜の高品質化のためには周波数の増加が効果的であるとの報告例があり<sup>8,10</sup>、実際に予備実験によりその有用性を確認したためである。おそらくであるが、原料が試料表面上へ供給されている状態の方が、ガーネット膜で良く報告されている Fe 欠損を抑制に寄与するためではないかと考えている。製膜温度は、基板裏面の金属ペーストからの輻射熱を放射温度計で読んだ値で 800 °C に固定した。典型的な製膜レートは 0.002 nm/pulse (0.16 nm/s) である。
5. 製膜中の酸素圧力を保持したまま、20 °C/min で降温した。  
製膜した試料の評価は、X 線回折 (X-Ray Diffraction: XRD) 法および磁気特性測定装置 (Magnetic Property Measurement System: MPMS) により行った。

### 3.2.2 結果と考察

図 3.4 に、(a) GGG および (b) SGGG 基板上的約 50nm 厚の YIG 薄膜の  $2\theta$ - $\omega$  XRD パターンの酸素圧力依存性を示す。XRD パターンには、基板に加えて、薄膜による (444) 回折ピークが観測された (図中に矢印で示してある)。結晶の周期性を反映するラ

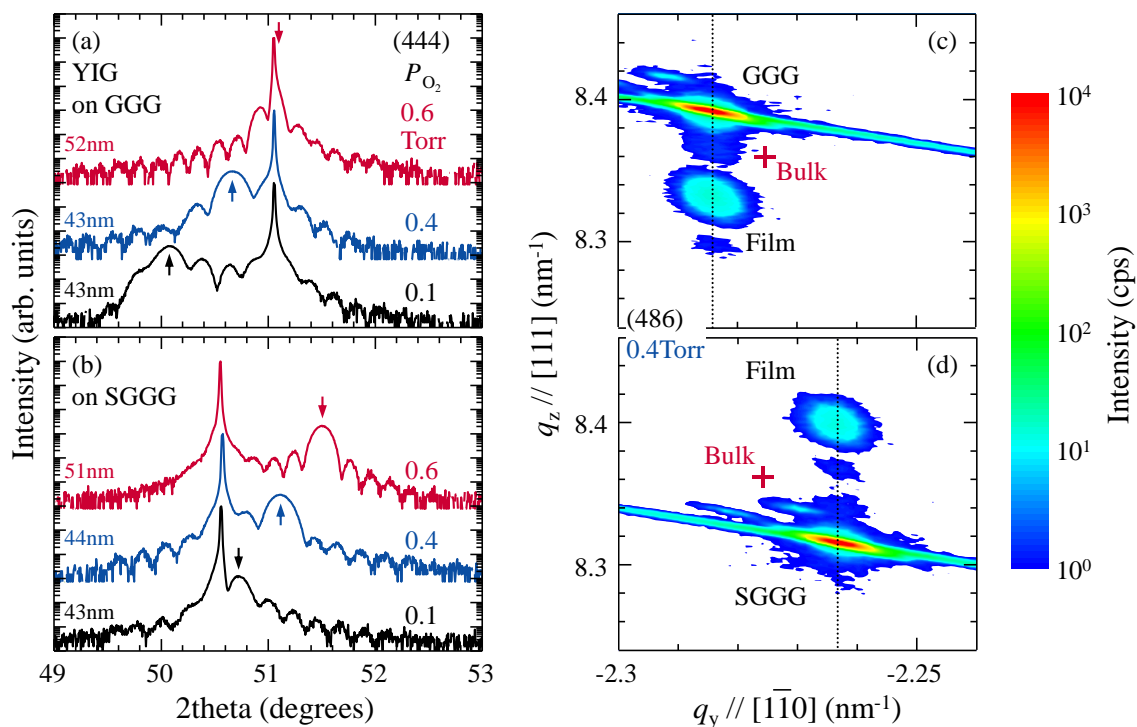


図 3.4 (a) GGG および (b) SGGG 基板上的の YIG 薄膜の  $2\theta$ - $\omega$  XRD パターンの酸素圧力依存性。  
(c) GGG および (d) SGGG 基板上に 0.4 Torr で製膜した薄膜の (486) 回折近傍の RSM データ。  
クロスマークで無歪の YIG のピーク位置を示す。

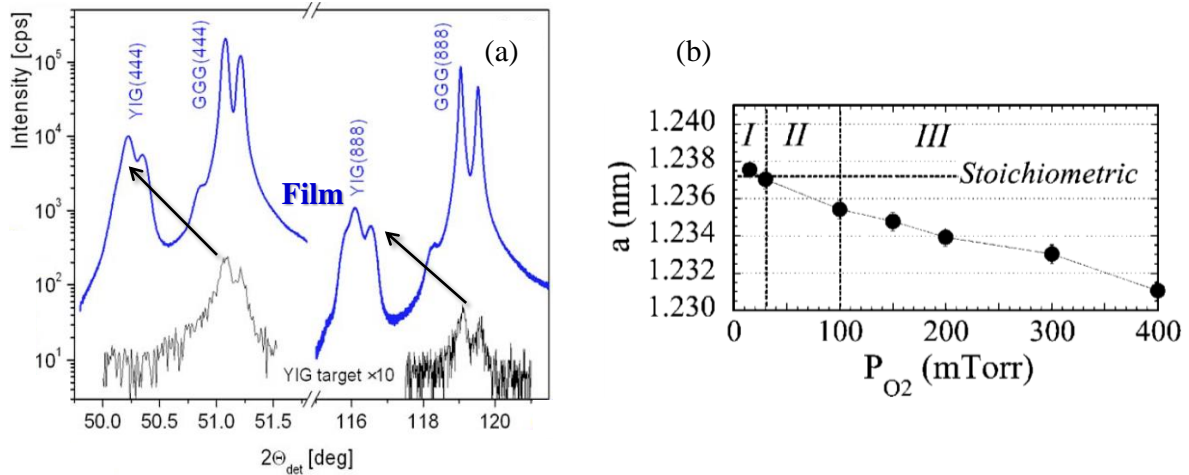


図 3.5 PLD で作製した YIG 薄膜のストイキオメトリのずれによる格子定数の変化の報告例.

(a) 単結晶薄膜<sup>11</sup>, (b) 多結晶薄膜<sup>9</sup>のデータ.

ウェブリングから計算した薄膜の膜厚を図中に示す. 尚, X 線ロックアップカーブ半値幅はいずれの試料でも 18 arcsec と, 装置分解能以下であることを確認している (図示しない). 0.6 Torr で製膜した GGG 基板上の試料では薄膜と基板の回折ピークがほぼ重なっているが, これは YIG と GGG の格子定数がほぼ等しいためである. 薄膜の回折ピークは酸素圧力の現象に従って低角側へシフトした. このピークシフトの起源は, 酸素圧力の減少によるストイキオメトリからのずれによって格子が膨張したためであると考えられる. この傾向は Manuilov らによって, PLD で作製した YIG 薄膜では Fe 欠損によって格子が膨張すると報告されている<sup>11</sup> (図 3.5(a)に示す). このピークシフトは, ストイキオメトリからずれた多結晶 YIG の格子定数の変化の報告例<sup>9</sup>とも一致する (図 3.5(b)に示す).  $Y_2O_3$  に対し,  $Fe_2O_3$  の方が蒸気圧が高いことから, Fe の欠損を抑制には高压での製膜が効果的であると考えられる. GGG および SGGG 基板上の薄膜の逆格子空間マッピング (Reciprocal Space Mapping: RSM) データをそれぞれ図 3.4 (c), (d)に示す. ここでは代表的なデータとして, 0.4 Torr で製膜した試料の(486)回折ピーク近傍のデータについて示してある. いずれの薄膜も基板と  $\langle 110 \rangle$  方向の面内格子間隔が一致し, コヒーレント成長していることが分かった.  $\langle 112 \rangle$  方向についても同様にコヒーレント成長していることを(664)回折ピーク近傍の RSM により確認した (データは図示しない). エピタキシャル歪が磁気異方性に与える影響を定量的に議論できるよう, 薄膜のストイキオメトリからのずれを考慮した歪量の見積もるためのモデルを図 3.6 に示す GGG および SGGG 基板上の YIG 薄膜の(a)格子変形の模式図と(b)面内および面外格子間隔の



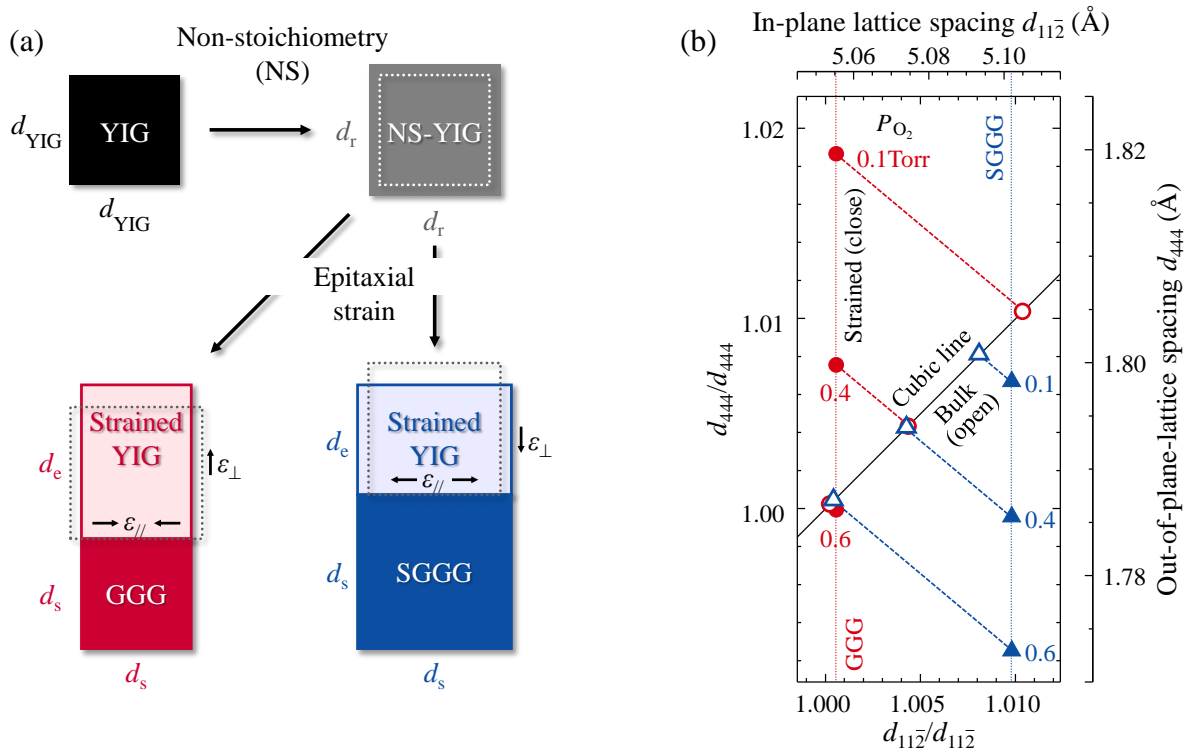


図 3.6 GGG および SGGG 基板上的 YIG 薄膜の(a)格子変形の模式図と (b) 面内および面外格子間隔の関係. 実験値と立方格子を仮定した計算値をそれぞれ白抜無しと白抜有りのシンボルで示す.

関係を用いて説明する. まず, ストイキオメトリからのずれにより YIG の格子が  $d_{\text{YIG}}$  から  $d_r$  に膨張する. それに伴って格子間隔がキュービックライン上を左下から右上に移動する. 膨張した YIG 薄膜は GGG および SGGG 基板上にコヒーレント成長することにより, 基板の格子  $d_s$  との不整合に起因し, それぞれ面内圧縮・面外引張および面内引張・面外圧縮の歪を受けて, 薄膜の格子が変化する( $d_e$ ). 実験値から応力を計算する際には以下の立方晶の(111)面の面内( $\epsilon_{//}$ )および面外歪量( $\epsilon_{\perp}$ )と面内応力( $\sigma_{//}$ )の関係式を用いた<sup>20,21</sup>.

$$\epsilon_{\perp} = -2 \frac{C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44}}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \epsilon_{//} \quad (3.2)$$

$$\epsilon_{//} = \frac{d_{//,s} - d_r}{d_r} \quad (3.3)$$

$$\epsilon_{\perp} = \frac{d_{\perp,e} - d_r}{d_r} \quad (3.4)$$

$$\sigma_{//} = 6C_{44} \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \epsilon_{//} \quad (3.5)$$

ここで、 $C_{ij}$ は弾性スティフネス定数であり、ストイキオメトリからのずれにより $C_{ij}$ は変化しないと仮定している。 $d_{//,s}$ および $d_{\perp,e}$ はそれぞれRSMおよび対称面の $2\theta$ のXRD測定により実験的に求められるため、(3.2)-(3.4)式より $d_r$ 、 $\varepsilon_{//}$ および $\varepsilon_{\perp}$ が求まる。同手法はIII-V族半導体や $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 等で良く用いられる方法であるが、同様の手順で薄膜の歪量を評価した例については参考文献をリストする<sup>22-24</sup>。酸化物の系では $c$ 軸長と $a$ 軸長の比( $c/a$ )での議論がなされる場合があるため、(111)面の薄膜でも同様に $(d_{444}/d_{444,\text{YIG}})/(d_{112}/d_{112,\text{YIG}})$ を定義すると、0.992 ( $P_{\text{O}_2} = 0.6$  Torr, SGGG 基板) から 1.018 ( $P_{\text{O}_2} = 0.1$  Torr, GGG 基板) まで変化させたことになる。これは $\varepsilon_{//}$ を $-0.97$  から $+0.94$  %,  $\sigma_{//}$ を $-2.75$  から $+2.65$  GPa まで変化させたことに相当する。

図 3.7 に(a)-(c)GGG および(d)-(f) SGGG 基板上的 YIG 薄膜の室温における磁化曲線の $P_{\text{O}_2}$ 依存性を示す。磁場方向を面直および面内方向に印加したヒステリシスカーブを示してある。形状異方性の効果により、GGG 基板上的 YIG 薄膜は磁化容易軸が面内方向に向く傾向があることが分かる。また、いずれの基板上でも $P_{\text{O}_2}$ 、 $\varepsilon_{//}$ の増加により面直磁化成分が増加する傾向を示している。 $P_{\text{O}_2}$ が同じデータに注目すると、SGGG 基

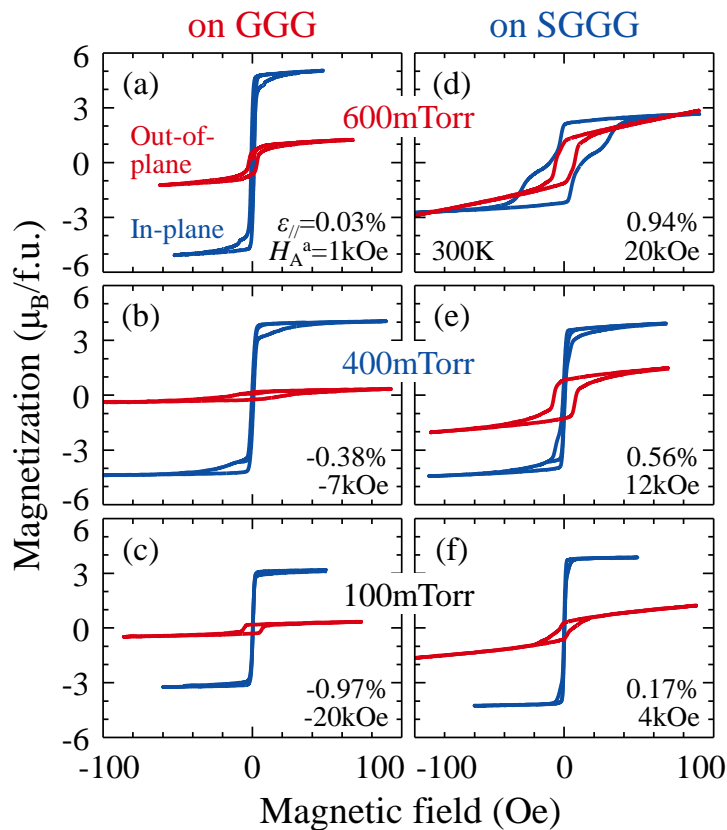


図 3.7 YIG 薄膜の室温における磁化曲線の $P_{\text{O}_2}$ 依存性。  
 (a)-(c)に GGG 基板上、(d)-(f)に SGGG 基板上のデータを示す。磁場方向が  
 面直および面内方向のデータをそれぞれ赤色と青色で示す。  
 $\varepsilon_{//}$ 、 $H_A$ の計算値をそれぞれの図中に示してある。

板上の方が GGG 基板上よりも面直磁化成分が支配的である。この傾向を応力誘導磁気異方性の観点から定量的に説明する。磁歪定数( $\lambda$ )が負の材料では、薄膜のエピタキシャル歪が面内引張(圧縮)の場合に磁化容易軸が面直(面内)方向を向く傾向を示す。磁気異方性に歪が与える影響を解析するため、応力誘導異方性磁場( $H_A$ )を計算する。(111)面のガーネットの場合、 $H_A$ は以下の式で表される<sup>4</sup>。

$$H_A = \frac{-4K_1 - 9\lambda_{111}\sigma_{//}}{3M} \quad (3.6)$$

ここで、 $K_1$ 、 $M$ はそれぞれ立方異方性定数、飽和磁化であり、ストイキオメトリからのずれによりこれらの値は変化しないと仮定している。 $\varepsilon_{//}$ と $H_A$ の計算値をそれぞれの図 3.7 中に示してある。図 3.8 に 50 Oe での面直と面内磁化成分の比と定義した磁化比( $M_{\perp}/M_{//}$ )の $H_A$ 依存性を示す。上横軸に面内歪量 $\varepsilon_{//}$ を示す。 $M_{\perp}/M_{//}$ は $H_A$ の増加に従い増加しており、基板の種類を問わず、 $H_A$ に対してスケールすることが分かった。しかしながら、 $H_A$ が 20 kOe において $M_{\perp}/M_{//}$ の最大値が 1 程度であり、垂直磁化膜は得られなかった。この理由としては、応力誘導磁気異方性と形状異方性が競合しているためと考えられる。 $M_{\perp}/M_{//}$ が 1 における $H_A$ が 20 kOe という値が約 50 nm の薄膜における形状異方性磁場に相当すると解釈できる。それゆえに、ガーネット薄膜において垂直磁化膜を得るためには、 $H_A$ を増加させる必要がある。

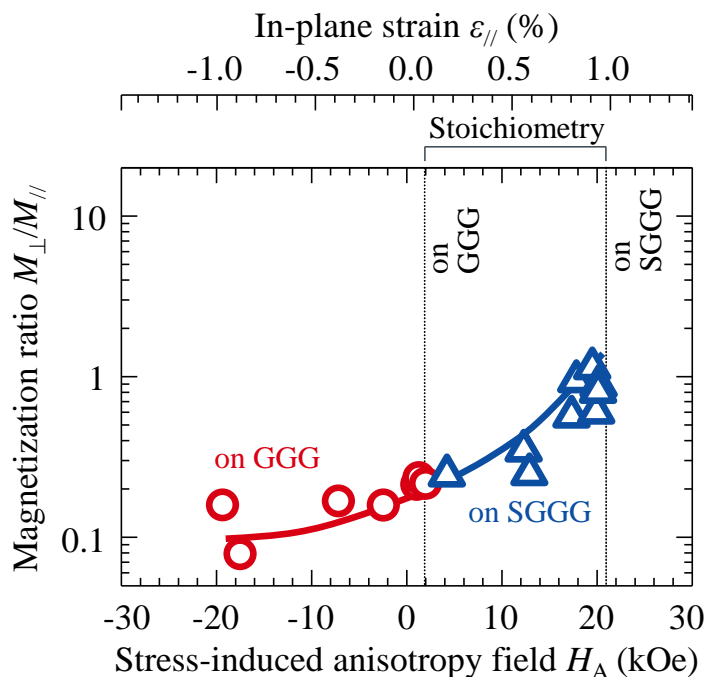


図 3.8 YIG 薄膜の磁化比  $M_{\perp}/M_{//}$  の応力誘導異方性磁場  $H_A$  依存性。

GGG および SGGG 基板上のデータをそれぞれ丸と三角で示す。

上横軸に面内歪量  $\varepsilon_{//}$  を示す。

垂直方向の点線でストイキオメトリ YIG の GGG および SGGG 基板上の位置を示す。

ここで  $H_A = 20 \text{ kOe}$  という値が如何に大きい値かについて説明する. 球形のバルク単結晶においては  $H_A = 45 \text{ Oe}$  と報告されており<sup>27</sup>, 今回の値と比較して3桁小さい. CVD膜において, 薄膜と基板の熱膨張係数差を利用した場合には  $H_A = 1 \text{ kOe}$  程度である<sup>4</sup>. その他,  $120 \mu\text{m}$  厚のLPE膜や  $250 \text{ nm}$  厚のPLD膜において  $2 \text{ kOe}$  程度の値が報告されている<sup>11</sup>. いずれの報告でも YIG とほぼ格子整合する GGG を基板として用いているために,  $H_A$  が小さいものと考えられる.

### 3.3 応力誘導磁気異方性を利用した磁気異方性制御の設計

本節では、磁気異方性を制御するために応力誘導磁気異方性を利用した材料設計を行った結果を述べる。応力誘導異方性磁場  $H_A$  を変化させるためのアプローチとして①ガーネット( $RE_3Fe_5O_{12}$ :  $RE$  は希土類)の希土類組成の変化による磁歪定数、格子定数等の物性値の変化、②格子定数差の異なる基板の使用、を利用した。その結果、 $Lu_3Fe_5O_{12}/GGG$  において  $Y_3Fe_5O_{12}/SGGG$  と同程度の  $H_A$  が得られることが分かった。さらに、 $Sm_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$  において、小さい格子定数の変化に対して、応力誘導異方性磁場を大きく変化させられることが分かった。得られた知見から、同材料系を用いて垂直磁化膜を達成することを試みた次節へと繋げる。

#### 3.3.1 計算結果と考察

$H_A$  を増加するためには  $\sigma_{//}$  もしくは  $\lambda_{111}$  の増加が有効であることは式(3.6)を見ても明らかである。前者は既にコヒーレント成長を維持するための上限に近いため、 $\lambda_{111}$  が大きな材料を選ぶことが適当である。そのため、以下の手順で置換ガーネット  $C_{3-x}C'_xFe_5O_{12}$  ( $C, C'$  は希土類)の  $H_A$  の計算を行った。典型的な例として  $GGG$  基板上的  $Sm_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$  で説明する。

1. 置換ガーネット  $\{C_{3-x}C'_x\}[A_{2-y}A'_y](D_{3-z}D'_z)O_{12}$  ( $C, C'$  は 12 面体サイト,  $A, A'$  は 8 面体サイト,  $D, D'$  は 4 面体サイト)の格子定数を以下の式により計算する<sup>28</sup>。

$$a = b_1 + b_2r^{VIII} + b_3r^{VI} + b_4r^{IV} + b_5r^{VIII}r^{VI} + b_6r^{VIII}r^{IV} \quad (3.7)$$

$$r^{VIII} = r_C^{VIII} + \frac{x}{3}(r_{C'}^{VIII} - r_C^{VIII}) \quad (3.8)$$

$$r^{VI} = r_A^{VI} + \frac{y}{2}(r_{A'}^{VI} - r_A^{VI}) \quad (3.9)$$

$$r^{IV} = r_D^{IV} + \frac{z}{2}(r_{D'}^{IV} - r_D^{IV}) \quad (3.10)$$

ここで、 $r^{VIII}, r^{VI}, r^{IV}$  はそれぞれ 12 面体サイト, 8 面体サイト, 4 面体サイトの平均陽イオン半径である。 $b$  は定数であり、 $b_1 = 7.02954$ ,  $b_2 = 3.31277$ ,  $b_3 = 2.49398$ ,  $b_4 = 3.34124$ ,  $b_5 = -0.87758$ ,  $b_6 = -1.38777$  である。

2. 式(3.2)-(3.4)より、 $\varepsilon_{//}$  および  $\varepsilon_{\perp}$  を計算する。ここで、 $C_{ij}$  は線形補間を仮定する。
  3. 式(3.5)より、 $\sigma_{//}$  を計算する。
  4. 式(3.6)より、 $H_A$  を計算する。ここで、 $K_1, \lambda_{111}, M$  は線形補間を仮定する。
- 以上の計算手順を図 3.9 にまとめる。

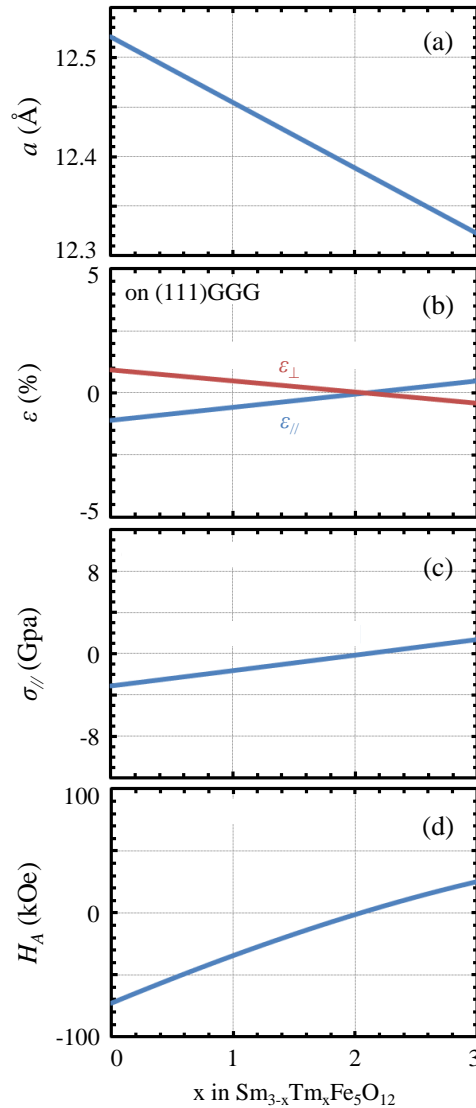


図 3.9  $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  の(a)格子定数  $a$ , GGG 基板上にコヒーレント成長した場合の (b)面内歪量 $\varepsilon_{\parallel}$ および面外歪量 $\varepsilon_{\perp}$ , (c)面内応力 $\sigma_{\parallel}$ , (d)応力誘導異方性磁場  $H_A$  の計算値.

これらの計算を他の置換ガーネットについても同様にして行った. 図 3.10(a)-(c)にそれぞれ  $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  の  $\lambda_{111}$ , GGG 上にコヒーレント成長した場合の  $\varepsilon_{\parallel}$ ,  $H_A$  の希土類のイオン半径依存性を示す. 終端物質の  $a$  (Ref. 28),  $C_{ij}$  (Ref. 29-33),  $K_1$  (Ref. 25, 31-35),  $\lambda_{111}$  (Ref. 32, 36-40),  $M$  (Ref. 26)はそれぞれの文献の値を用いた. ここで, 補償温度が存在するために室温の磁化が小さい希土類については白丸で示してある. さらにコヒーレント成長を維持するため, 面内歪量は 1% 以下, 好ましくは 0.5% 以下であることが望ましい. これらの観点から, GGG 基板上では  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  が比較的小さな歪量( $\varepsilon_{\parallel} = +0.49\%$ )と応力( $\sigma_{\parallel} = +1.4\text{ GPa}$ )で  $H_A = 25\text{ kOe}$  と大きい値が得られることから最も有望であることが分かる. これらの計算を終端物質だけでなく固溶体  $\text{C}_{3-x}\text{C}'_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  についても行い, GGG および SGGG 基板上のデータを  $\varepsilon_{\parallel}$  と  $H_A$  の関係にまとめた結果を図 3.10(d), (e)に示す.  $C$  および  $C'$  は Y, Sm, Eu, Tm, Lu

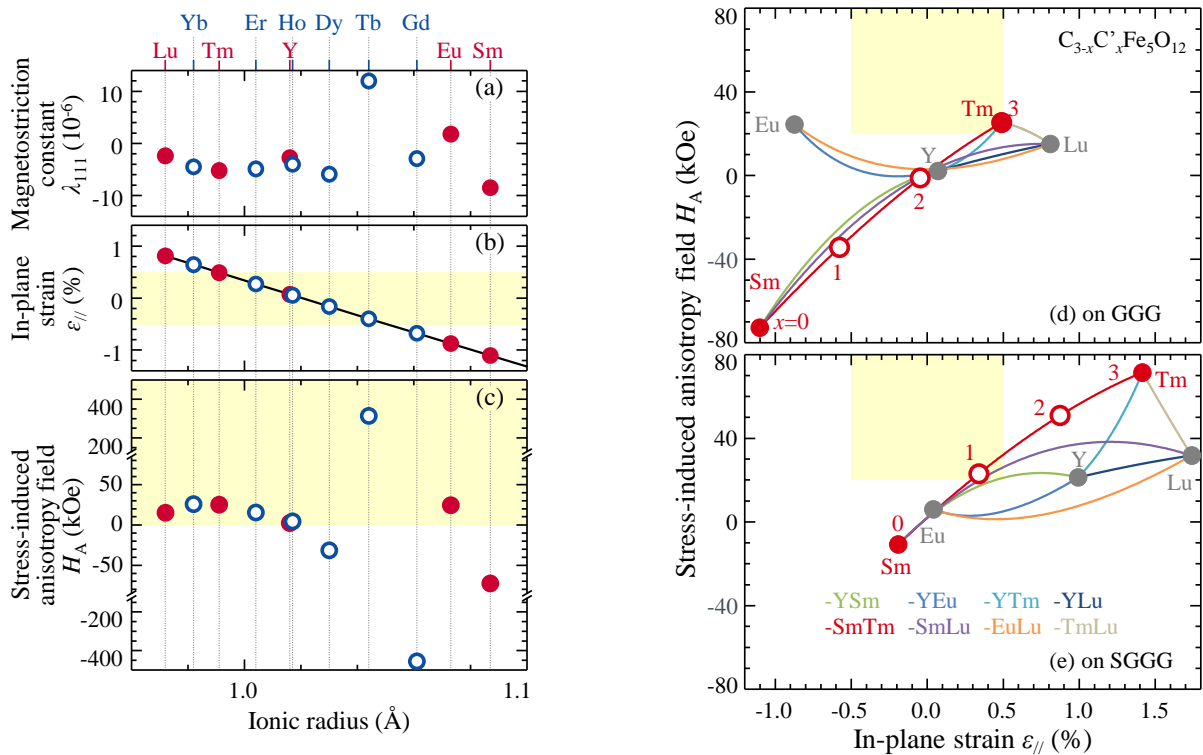


図 3.10  $RE_3Fe_5O_{12}$  の(a)磁歪定数 $\lambda_{111}$ , GGG 基板上にコヒーレント成長した場合の (b)面内歪量 $\epsilon_{//}$ , (c) 応力誘導異方性磁場  $H_A$  の希土類の陽イオン半径依存性.

補償温度が存在する物質は白丸で示してある.

(d)GGG および(e)SGGG 基板上の  $C_{3-x}C'_xFe_5O_{12}$  の $\epsilon_{//}$ と  $H_A$  の関係.

C および C' は Y, Sm, Eu, Lu のみ抜粋して示す.

$Sm_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$  の  $x=1, 2$  については白丸で示してある.

のみ抜粋して示してある. 尚, 購入可能な基板として他にも  $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG,  $a=12.010\text{\AA}$ ),  $Nd_3Ga_5O_{12}$  (NGG,  $a=12.509\text{\AA}$ ),  $(GaGd)_3(GaZr)_5O_{12}$  (LSG,  $a=12.522\text{\AA}$ )も検討したが, YAG については圧縮歪が大きくなる, NGG と LSG については引張歪が大きくなるために図示しない. ここで, 固溶体のパラメータについて線形補間したが, 実験値と計算値が一致すると報告されていることから妥当な仮定であると考えられる<sup>41-45</sup>. これらの物質群の中でも  $Sm_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$  において  $H_A$  を大きく変化させることが分かる. また,  $Lu_3Fe_5O_{12}$  に注目すると,  $Y_3Fe_5O_{12}$  と同等の $\lambda_{111}$  を持ち, 格子定数が小さいことが分かる. そのため,  $Lu_3Fe_5O_{12}$  を用いると  $\epsilon_{//}$  が磁気異方性に与える影響を確認することができる.  $Lu_3Fe_5O_{12}/GGG$  基板では  $\epsilon_{//} = +0.81\%$ ,  $H_A = 15.1\text{ kOe}$  であるため,  $Y_3Fe_5O_{12}/SGGG$  基板 ( $\epsilon_{//} = +0.99\%$ ,  $H_A = 21.6\text{ kOe}$ ) と同等の磁気異方性となることが期待される. 次節で  $Sm_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$  において  $H_A$  が磁気異方性に与える影響を系統的に調査した結果を述べる前に,  $Lu_3Fe_5O_{12}/GGG$  基板の系での実験結果を次に示す.

### 3.3.2 実験結果と考察

固相反応法により作製した  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  セラミックターゲットを用い、PLD 法により GGG 基板上に薄膜を作製した。セラミックターゲットの作製方法と薄膜の製膜条件は YIG の場合と同様であるため、前述の 3.2.1 を参照されたい。製膜した試料の評価は、XRD 法および MPMS により行った。

図 3.11(a)に GGG 基板上  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の  $2\theta$   $\omega$  XRD パターンを示す。XRD パターンには、基板に加えて、薄膜による(444)回折ピークが観測された。YIG 薄膜の場合と同様に結晶の周期性を反映するラウエフリンジが明瞭に観測されている。また、RSM により薄膜は $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向と $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向ともに基板との面内格子間隔が一致し、コヒーレント成長していることを確認した(データは図示しない)。

図 3.11(b)に作製した試料の室温における磁化曲線を示す。磁場方向を面直および面内方向に印加したヒステリシスカーブを示してある。予想通り、SGGG 基板上の YIG と同等の磁気異方性を示すことが確認できた。

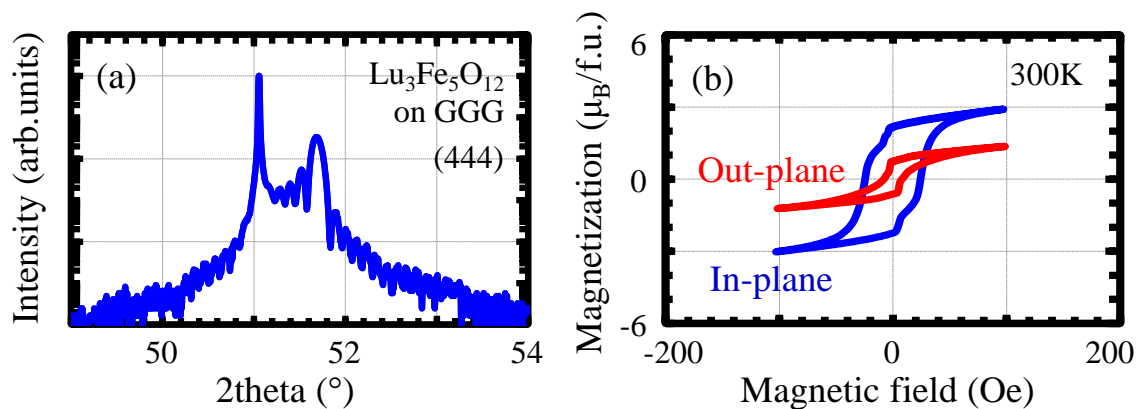


図 3.11 GGG 基板上  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の(a) $2\theta$   $\omega$  XRD パターンおよび  
(b)室温における磁化曲線  
磁場方向が面直および面内方向のデータをそれぞれ赤色と青色で示す。



### 3.4 $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜における磁気異方性

本節では、応力誘導異方性磁場  $H_A$  を大きく変化させられる  $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  を用いて磁気異方性の制御を行った結果を述べる. 磁化比  $M_{\perp}/M_{\parallel}$  が基板や薄膜の組成を問わずに  $H_A$  に対してスケールすることが分かった. コヒーレント成長を維持するために小さい歪量 ( $\varepsilon_{\parallel} = +0.49\%$ ) で  $H_A$  を大きく ( $H_A = +25\text{ kOe}$ ) できる GGG 基板上  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜において垂直磁化膜を得ることができた. また  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の膜厚依存性の結果より, 磁区幅  $W$  が膜厚  $t$  の減少より, スケール則  $W \propto t^{1/2}$  に従って減少することを確認した.

#### 3.4.1 組成依存性

固相反応法により作製した  $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 1, 2, 3$ ) セラミックターゲットを用い, PLD 法により GGG および SGGG 基板上に約 50 nm 厚の薄膜を作製した. セラミックターゲットの作製方法と薄膜の製膜条件は YIG の場合と同様であるため, 前述の 3.2.1 を参照されたい. 製膜した試料の評価は, XRD 法および MPMS により行った.

図 3.12 に, (a) GGG および (b) SGGG 基板上の  $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の  $2\theta - \omega$  XRD パターンの組成依存性を示す. ここではそれぞれの組成における最適条件のデータを示

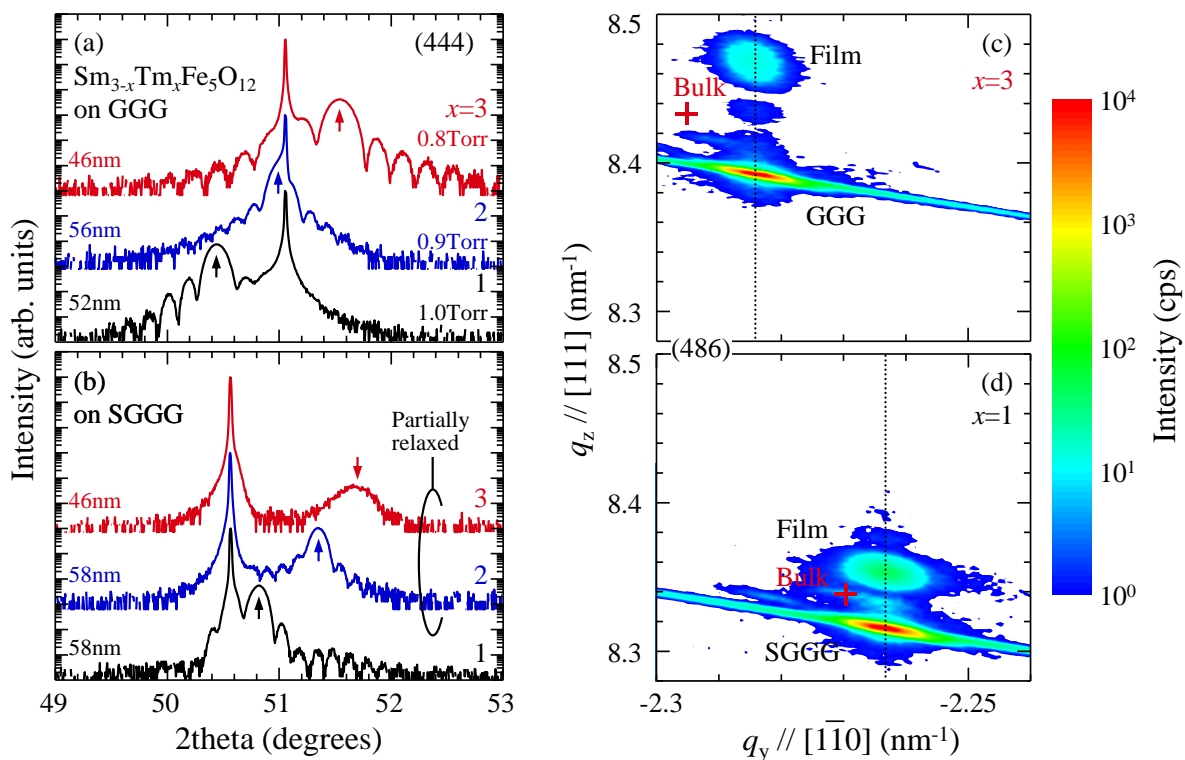


図 3.12 (a) GGG および (b) SGGG 基板上の  $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の  $2\theta - \omega$  XRD パターンの組成依存性. (c) GGG および (d) SGGG 基板上の薄膜の (486) 回折近傍の RSM データ. クロスマークで無歪の場合のピーク位置を示す.

してある( $x = 1, 2, 3$  においてそれぞれ 1, 0.9, 0.8 Torr). XRD パターンには, 基板に加えて, 薄膜による(444)回折ピークが観測された(図中に矢印で示してある). 薄膜の回折ピークは組成  $x$  の増加に従って高角側へシフトした. GGG( $x = 3$ )および SGGG( $x = 1$ )基板の薄膜の RSM のデータをそれぞれ図 3.12 (c), (d)に示す. ここでは代表的なデータのみ示してあるが, SGGG 基板の組成  $x = 2, 3$  の薄膜については部分緩和が発生しているものの, それ以外の薄膜についてはいずれの薄膜も基板と  $\langle 110 \rangle$  方向,  $\langle 11\bar{2} \rangle$  方向ともに基板と面内格子間隔が一致し, コヒーレント成長していることを確認した. 図 3.13 に薄膜の面内( $d_{11\bar{2}}/d_{11\bar{2},\text{TmIG}}$ )および面外格子間隔( $d_{444}/d_{444,\text{TmIG}}$ )の関係を示す. ここで, 薄膜のデータは  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  のそれで規格化してある. 組成  $x$  と基板を変化させることにより,  $(d_{444}/d_{444,\text{TmIG}})/(d_{11\bar{2}}/d_{11\bar{2},\text{TmIG}}$ )を定義すると, 0.996 ( $x = 3$ , GGG 基板)から 1.016 ( $x = 1$ , GGG 基板)まで変化させたことになる. コヒーレント成長を維持しつつ最も強い引張歪を印加した膜( $x = 3$ , GGG 基板)の  $\varepsilon_{//}$ ,  $\sigma_{//}$ ,  $H_A$  はそれぞれ +0.49 %, +1.37 GPa, +25 kOe となる.

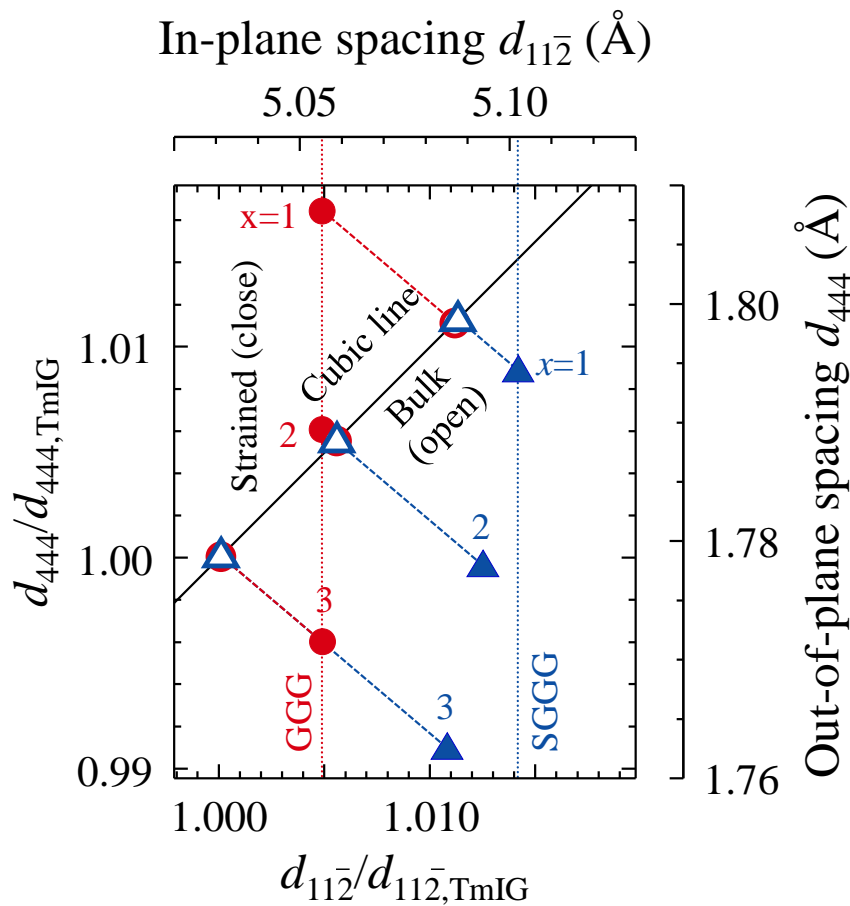


図 3.13 GGG および SGGG 基板の  $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の面内および面外格子間隔の関係. 実験値と立方格子を仮定した計算値をそれぞれ白抜無しと白抜有りのシンボルで示す.

図3.14に(a)-(c)GGGおよび(b)SGGG基板上的 $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜の室温における磁化曲線の組成  $x$  依存性を示す. 磁場方向を面直および面内方向に印加したヒステリシスカーブを示してある.  $H_A$ が20kOeよりも大きい(a)GGG基板上的 $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜, (d-f)SGGG基板上的 $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜( $x=1, 2, 3$ )において垂直磁化膜となっていることが分かる. 図3.15に50Oeでの面直と面内磁化成分の比と定義した磁化比( $M_{\perp}/M_{\parallel}$ )の(a) $\varepsilon_{\parallel}$ および(b) $H_A$ 依存性を示す. YIGのデータを太線で示してある.  $M_{\perp}/M_{\parallel}$ は $\varepsilon_{\parallel}$ もしくは $H_A$ の増加に従い増加しており,  $H_A$ が20kOe以上の領域において垂直磁化膜( $M_{\perp}/M_{\parallel} > 1$ )となっていることが分かる. また,  $\varepsilon_{\parallel} < 0.6\%$ ではコヒーレント成長しているが,  $\varepsilon_{\parallel} > 0.6\%$ では結晶の部分緩和が発生するために傾向からの逸脱が観測された.  $M_{\perp}/M_{\parallel}$ は $H_A$ を横軸に選ぶこ

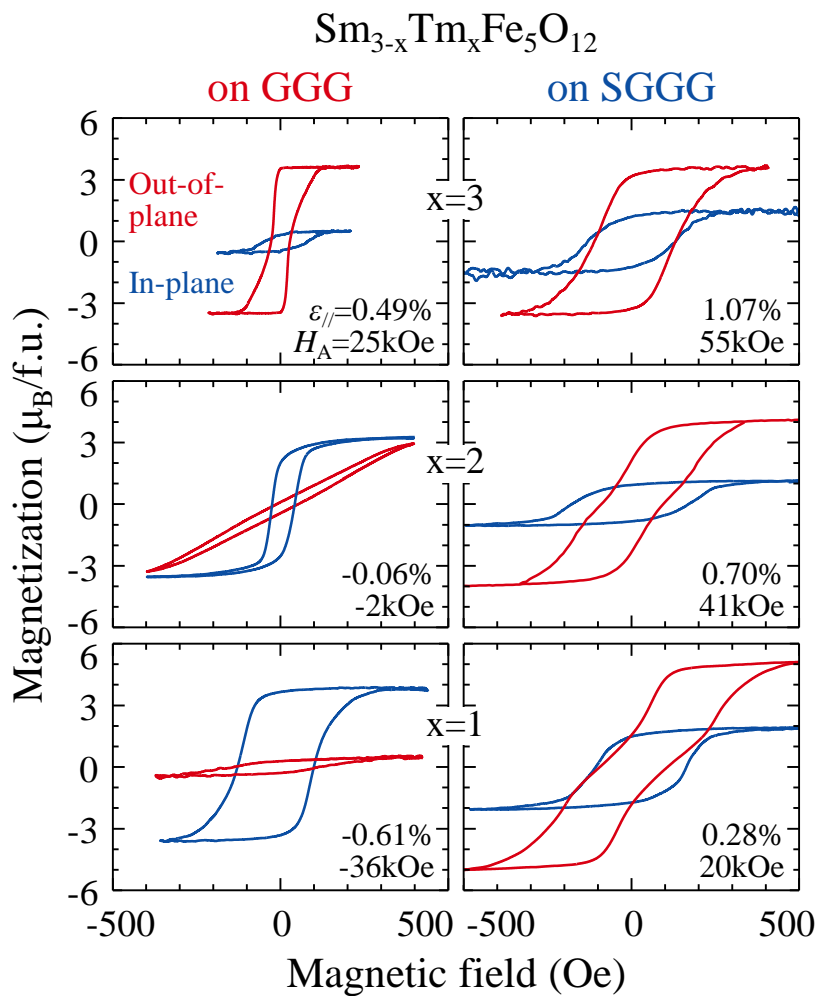


図 3.14  $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の室温における磁化曲線の組成  $x$  依存性. (a)-(c)に GGG 基板上, (d)-(f)に SGGG 基板上のデータを示す. 磁場方向が面直および面内方向のデータをそれぞれ赤色と青色で示す.

$\varepsilon_{\parallel}$ ,  $H_A$  の計算値をそれぞれの図中に示してある.

とにより、薄膜の組成や基板によらずにスケールしている。この結果より、ガーネットエピタキシャル薄膜の磁気異方性は応力誘導磁気異方性に基づいた材料設計により制御できることが示唆される。

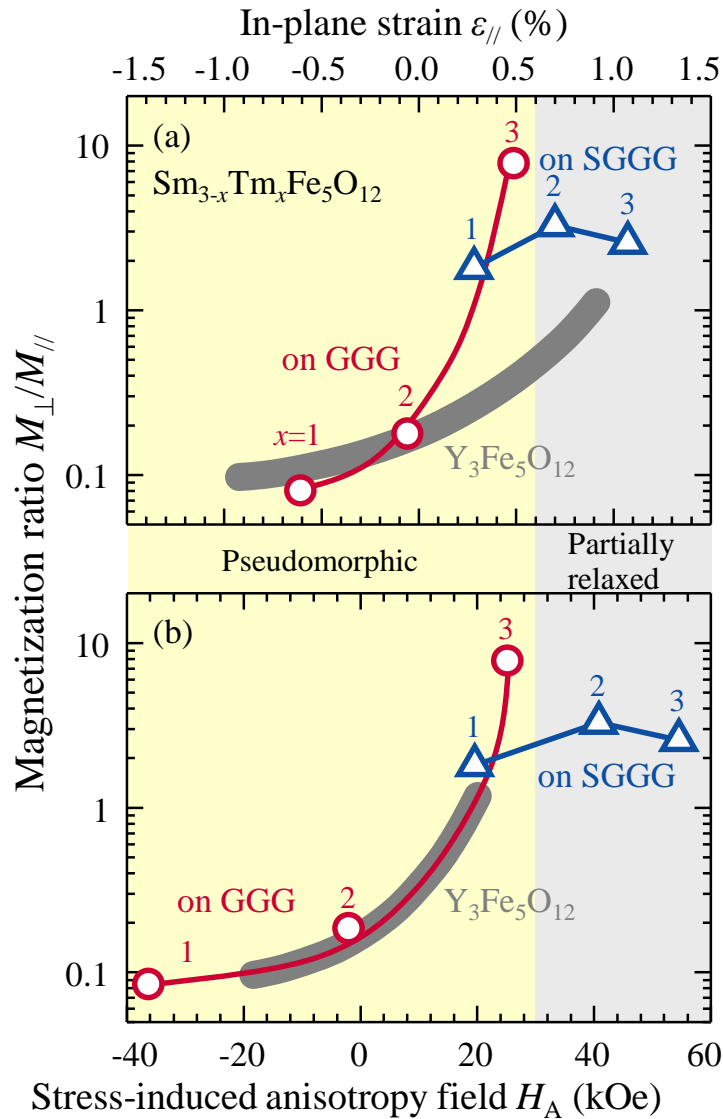


図 3.15  $Sm_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$  薄膜の磁化比  $M_{\perp}/M_{\parallel}$  の (a) 面内歪量  $\epsilon_{\parallel}$  および応力誘導異方性磁場  $H_A$  依存性。  
GGG および SGGG 基板上のデータをそれぞれ丸と三角で示す。  
太線で  $Y_3Fe_5O_{12}$  のデータを示してある

### 3.4.2 膜厚依存性

約 50 nm 厚の薄膜において垂直磁化膜を実現した GGG 基板上  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜について膜厚依存性の実験を行った。

図 3.16 に、GGG 基板上の  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の  $2\theta$ - $\omega$  XRD パターンの膜厚依存性を示す。XRD パターンには、基板に加えて、薄膜に(444)回折ピークが観測された。結晶の周期性を反映するラウエフリッジから計算した薄膜の膜厚を図中に示す。尚、X 線ロックンクカーブ半値幅は 18 arcsec と、装置分解能以下であることを確認している。46 nm 厚および 350 nm 厚の試料の(664)回折ピーク近傍の RSM データをそれぞれ図 3.16(b), (d)に示す。ここでは代表的なデータとして、0.4 Torr で製膜した試料のデータについて示してある。いずれの薄膜も基板と  $\langle 11\bar{2} \rangle$  方向の面内格子間隔が一致し、コヒーレント成長していることが分かった。 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向についても同様にコヒーレント成長していることを(486)回折ピーク近傍の RSM により確認した (c, e)。

作製した試料について磁化曲線測定を行い、全ての試料で垂直磁化膜が得られていることを確認した。図 3.17 に 46 nm 厚の試料の(a)面直方向に磁場を印加した際の室温における磁化曲線と(b)-(g)磁気力顕微鏡(MFM)像の外部磁場依存性を示す。測定の前に交流磁場による試料の消磁を行っている。(b)の消磁状態を始点とし、飽和磁場以上である 200 Oe を印加した後に 100 Oe にて MFM 像を取得した(c)。その後、磁場を正か

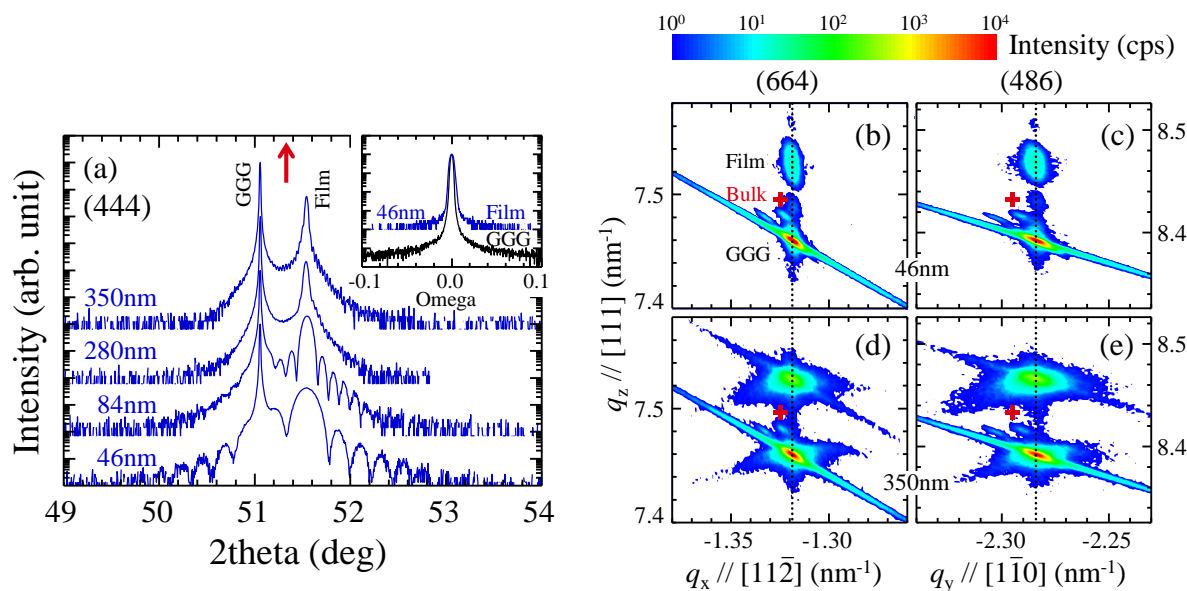


図 3.16 (a)GGG 基板上の  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の  $2\theta$ - $\omega$  XRD パターンの膜厚依存性。

矢印で無歪の場合のピーク位置を示してある。

挿図に 46 nm 厚の薄膜および GGG 基板の(444)回折ロックンクカーブのデータをしてある。

46 nm 厚(上側)および 350 nm 厚(下側)の(b, d)(664) 回折近傍および

(c, e)(486)回折近傍の RSM データ。

クロスマークで無歪の場合のピーク位置を示す。

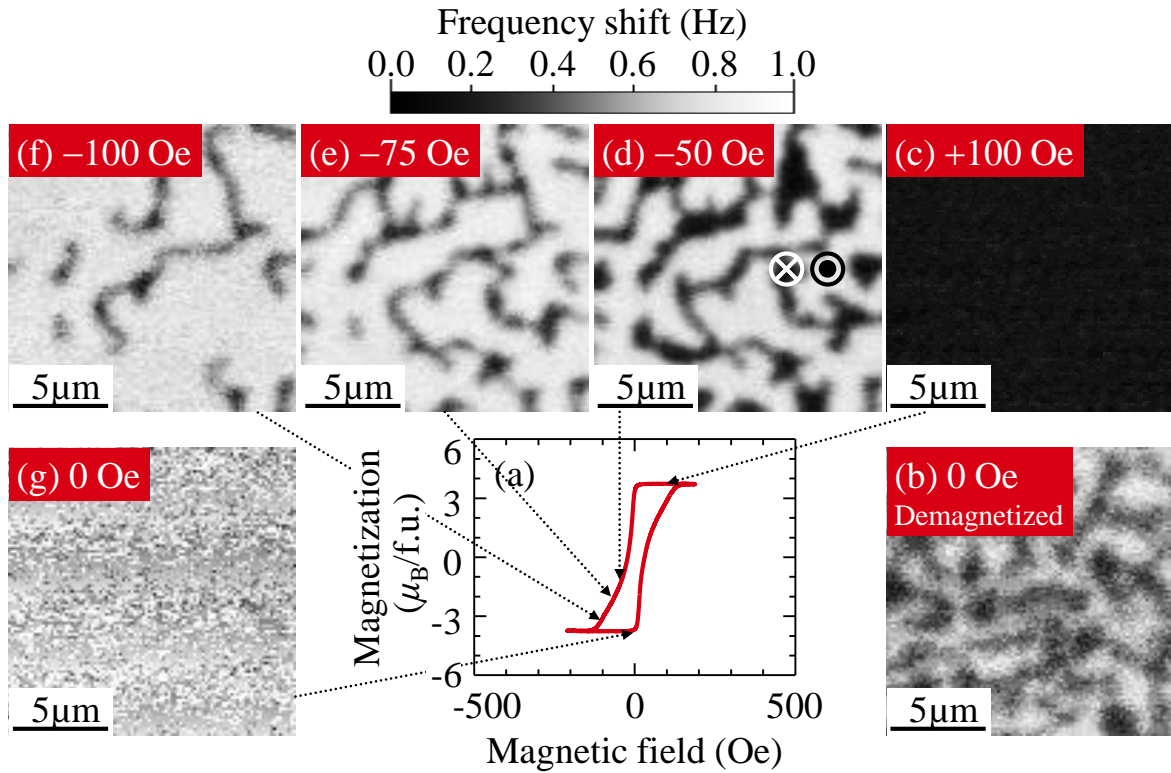


図 3.17 (a)GGG 基板上の 46 nm 厚  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の室温における磁化曲線。

磁場方向が面直方向のデータを示してある。

(b)-(g) 磁気力顕微鏡像の面直方向の外部磁場依存性

ら負へと変化させた後(d-f), 飽和磁場を印加した(-150 Oe). 負の飽和磁場を経た後, ゼロ磁場での飽和状態の像を取得した(g). 消磁状態では白黒のコントラストで構成される磁区幅 500 nm 程度のメイズパターン<sup>46</sup>が観測された. 磁性体膜が仮に面内磁化膜であった場合, 例えば還流磁区を観測した場合は磁壁部分のみで面直方向の浮遊磁場が発生するために, 幅の異なる白黒のコントラストの像となる<sup>47</sup>. メイズパターンが観測されたことから垂直磁化膜となっていることが実証された. (c)ではシングルドメインとなっている. 負の磁場を印加すると, 反対方向の磁化(白領域)が核形成され(d), 負の磁場を増加させるに従ってそれらの領域が成長した(e, f). 完全に磁化が反転した後はゼロ磁場においてもシングルドメインが維持された(g). 厚膜試料においても同様の傾向を示した.

図 3.18 に GGG 基板上  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜の磁区幅の膜厚依存性を示す. 比較として LPE により作製された RE および Bi 置換ガーネットの厚膜のデータを示してある<sup>48</sup>. 薄膜の膜厚を 46 nm から 350 nm に増加するに従って, 磁区幅は 500 nm から 960 nm へ増加した. 磁区幅  $W$  は膜厚  $t$  を用いて(3.1)式で表されることが知られている. ここで



磁壁エネルギー $\sigma_w$ は以下の式で表される.<sup>1</sup>

$$\sigma_w = 4\sqrt{AK_u} \quad (3.11)$$

ここで、 $A, K_u$ はそれぞれ交換スチフネス、一軸異方性定数である。ここで、置換ガーネットの $A$ は温度 $T$ を用いて以下の式で表される。<sup>49</sup>

$$A(T, T_N) = A_{YIG}(T) \times \frac{T_N - T}{T_{N,YIG} - T} \quad (3.12)$$

ここで、 $A_{YIG}$ は $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG)の交換スチフネスである。 $T_N, T_{N,YIG}$ はそれぞれ $RE_3Fe_5O_{12}$ およびYIGのネール温度である。ここで、 $K_u$ は立方異方性定数 $K_c$ 、成長誘導磁気異方性定数 $K_g$ 、応力誘導磁気異方性定数 $K_s$ の和で表される。PLD膜の場合は、これらの中で $K_s$  (Ref. 50)が最も支配的となる。

$$K_u = K_c + K_g + K_s \quad (3.13)$$

$$K_u \sim K_s = -\frac{3}{2}\lambda_{111}\sigma_{//} \quad (3.14)$$

図中の直線はフィッティングパラメータを用いない計算値であるが、実験値の傾向と良く一致していることが分かる。LPE膜のデータが同一ライン上に載っているのは偶然の結果であるが、PLD膜と同様に膜厚の減少による磁区幅の減少を示すことが分かる。また、一軸異方性の制御のために、応力誘導磁気異方性と成長誘導磁気異方性という異なる異方性を利用した場合でも同様の議論が可能であることが分かった。

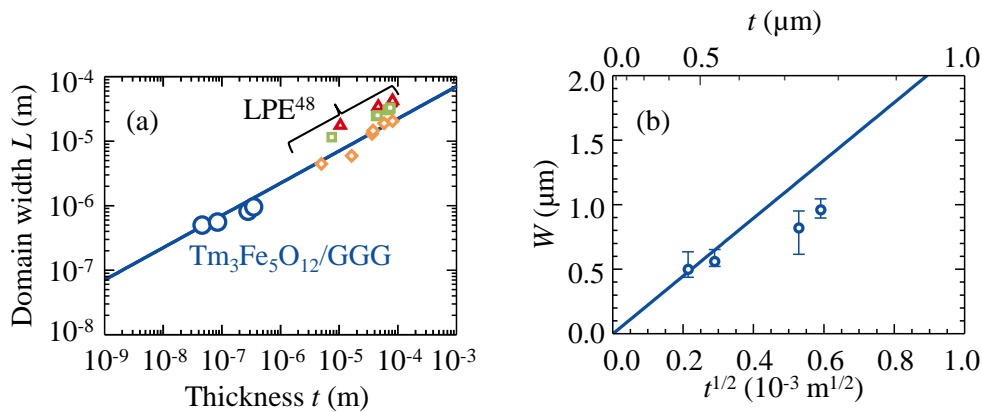


図 3.18 GGG 基板上  $Tm_3Fe_5O_{12}$  薄膜の磁区幅の膜厚依存性(丸).

(2.3)式による計算結果を実線で示す. LPE 法により作製された  $RE$  および  $Bi$  置換ガーネットの厚膜のデータを比較として示してある( $RE$ : Y(四角), Gd(三角), Tb(菱形))<sup>48</sup>.

(a)に対数プロット, (b)に  $W-t^{1/2}$  プロットを示してある.

### 3.5 まとめ

3.2 節では、エピタキシャル歪が約 50 nm 厚の YIG 薄膜の磁気異方性に与える影響を調査した。歪み量を変化させるためのアプローチとして、①格子定数差の異なる 2 種類の基板(GGG 及び SGGG)、②製膜中の酸素条件の変更による Fe 欠損に起因する YIG の格子の膨張、を利用した。これらによって、 $\varepsilon_{//}$ を $-0.97$ から $+0.94$  %、 $\sigma_{//}$ を $-2.75$ から $+2.65$  GPa まで変化させた。これは  $H_A$  を $-20$ kOe から $+20$ kOe まで変化させたことに相当する。 $H_A$  の増加により面直磁化成分の増加傾向が見られたものの、最も  $H_A$  の大きい SGGG 基板上のストイキオメトリの YIG 薄膜においても面直と面内磁化成分が同等レベルの特性しか得られなかった。その原因として、約 50 nm の薄膜において 20 kOe に相当する形状異方性磁場が存在すると考えた。

3.3 節では、磁気異方性を制御するために応力誘導磁気異方性を利用した材料設計を行った。 $H_A$  を変化させるためのアプローチとして、① $RE_3Fe_5O_{12}$  の希土類組成の変化による磁歪定数、格子定数等の物性値の変化、②格子定数差の異なる基板、を利用した。その結果、 $Lu_3Fe_5O_{12}/GGG$  において  $Y_3Fe_5O_{12}/SGGG$  と同程度の  $H_A$  が得られることが分かった。さらに、 $Sm_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$  において、小さい格子定数の変化に対して、応力誘導異方性磁場を大きく変化させられることが分かった。

3.4 節では、 $H_A$  を大きく変化させられる  $Sm_{3-x}Tm_xFe_5O_{12}$  を用いて磁気異方性の制御を行った。 $M_{\perp}/M_{//}$ が基板や薄膜の組成を問わずに  $H_A$  に対してスケールすることが分かった。コヒーレント成長を維持するために小さい歪量( $\varepsilon_{//} = +0.49$  %)で  $H_A$  を大きく( $H_A = +25$  kOe)でできる GGG 基板上  $Tm_3Fe_5O_{12}$  薄膜において垂直磁化膜を得ることができた。また  $Tm_3Fe_5O_{12}$  薄膜の膜厚依存性の結果より、磁区幅  $W$  が膜厚  $t$  の減少より、スケール則  $W \propto t^{1/2}$  に従って減少することを確認した。

本章の成果は、

M. Kubota, A. Tsukazaki, F. Kagawa, K. Shibuya, Y. Tokunaga, M. Kawasaki, and Y. Tokura,

“Stress-Induced Perpendicular Magnetization in Epitaxial Iron Garnet Thin Films”

Appl. Phys. Express **5**, 103002 (2012).

M. Kubota, K. Shibuya, Y. Tokunaga, F. Kagawa, A. Tsukazaki, Y. Tokura, and M. Kawasaki,

“Systematic control of stress-induced anisotropy in pseudomorphic iron garnet thin films”



J. Magn. Magn. Mater. **339**, 63 (2013).  
に掲載された。

## 第4章 磁性体薄膜における局所応力による磁壁の制御

本章では、メモリの基本機能の中で「書き込み」に関する技術を取り扱う。前章にて磁気異方性および磁気構造の応力による制御が可能であることから着想を得て、磁性ガーネット薄膜における磁壁の「局所応力」による制御を試みた。

---

4.1 はじめに .....	58
4.2 ガーネット薄膜における熱処理による磁気異方性の制御.....	59
4.3 局所応力による磁壁の制御 .....	62
4.4 まとめ .....	72

---

## 4.1 はじめに

本研究は、磁気記録装置への応用が想定し得る微細磁気構造の発生方法に関わるものである。スピントロニクス素子においては磁壁の制御が重要な役割を持つ。これまで磁壁の制御手法として、磁場だけでなく、スピン偏極電流<sup>1</sup>、電場<sup>2</sup>、電場勾配<sup>3</sup>、歪<sup>4,6</sup>、マイクロ波<sup>7</sup>、熱勾配<sup>8</sup>、光ポンピング<sup>9</sup>等の励起方法が研究されてきた。例えば、歪による磁壁の制御のために、強磁性体/圧電体の人工的なマルチフェロイックスヘテロ構造が提案されている。この構造では、電圧により圧電体に一軸性応力を発生させ、磁性体の磁歪を利用することで磁気特性を変化させている。しかしながら、この方法により磁化の反転<sup>4,6</sup>や磁壁の動作<sup>5</sup>については報告例があるものの、磁気バブルやスキルミオンといったスピン構造体を応力により制御した例は無い。

3章にて磁性ガーネット薄膜における磁気異方性をエピタキシャル歪によって制御できることから着想を得、本章では局所応力による微細磁気構造の制御を試みた。

## 4.2 ガーネット薄膜における熱処理による磁気異方性の制御

本節では、局所応力による微細磁気構造の制御の実験に用いた試料の磁気異方性について述べる。磁気異方性を変化させるためのアプローチとして、液相成長法(Liquid Phase Epitaxy: LPE)により作製された  $(\text{Gd}_{1.63}\text{Tb}_{0.33}\text{Ca}_{0.04}\text{Bi}_{1.00})(\text{Fe}_{4.66}\text{Al}_{0.34})\text{O}_{12}$  を用い、LPEにおいて発現する成長誘導磁気異方性が熱処理によって低減する現象を利用した。その結果、熱処理温度によって磁気異方性が系統的に変化した試料を作製することができた。次節以降でそれらの試料を用いた微細磁気構造の制御の実験について述べる。

### 4.2.1 試料作製

磁性体には液相成長法により  $350\ \mu\text{m}$  厚の(110)面 $(\text{CaGd})_3(\text{MgGaZr})_5\text{O}_{12}$ (SGGG)基板上へ製膜された  $50\ \mu\text{m}$  厚の $(\text{Gd}_{1.63}\text{Tb}_{0.33}\text{Ca}_{0.04}\text{Bi}_{1.00})(\text{Fe}_{4.66}\text{Al}_{0.34})\text{O}_{12}$  を用いた。同試料は以下 Bi 置換ガーネットと表記する。磁気異方性を変化させるため、磁性体は大気中  $1000\sim 1200\ ^\circ\text{C}$ 、6 時間の熱処理を行った。ガーネットは LPE 法で作製した場合、成長時の温度や融液の対流の変動により膜成長方向に周期的組成変動が起きて垂直磁化膜となる、成長誘導磁気異方性という製法特有の現象が働くことが知られている<sup>10</sup>。また、成長誘導磁気異方性は熱処理により低減できることが知られている<sup>11</sup>。よって、磁性体の磁気異方性を熱処理温度により制御し、磁気異方性と磁壁の応力応答の関係を調査することができる。製膜した試料の評価は、磁気特性測定装置 (Magnetic Property Measurement System: MPMS) および磁気光学顕微鏡により行った。

### 4.2.2 評価

図4.1に(a)熱処理前および(b)1200°C熱処理を行ったBi置換ガーネットの室温における磁化曲線を示す。磁場方向を面直および面内方向に印加したヒステリシスカーブを示してある。磁気光学顕微鏡の磁場依存性(磁化曲線にA-Eで示す)をそれぞれの図の上側に示す。熱処理前の試料では成長誘導磁気異方性<sup>10</sup>により面直方向が磁化容易軸となっているが、熱処理後の試料では高温アニールによって成長誘導磁気異方性が低減<sup>11</sup>されて磁気異方性が等方的となっている。いずれの試料でも面直方向の外部磁場の増加により磁区幅が減少し、飽和する直前で磁気バブルが発生し、飽和磁場以上の領域ではシングルドメインとなった。熱処理による磁化曲線の変化に伴って磁気バブル

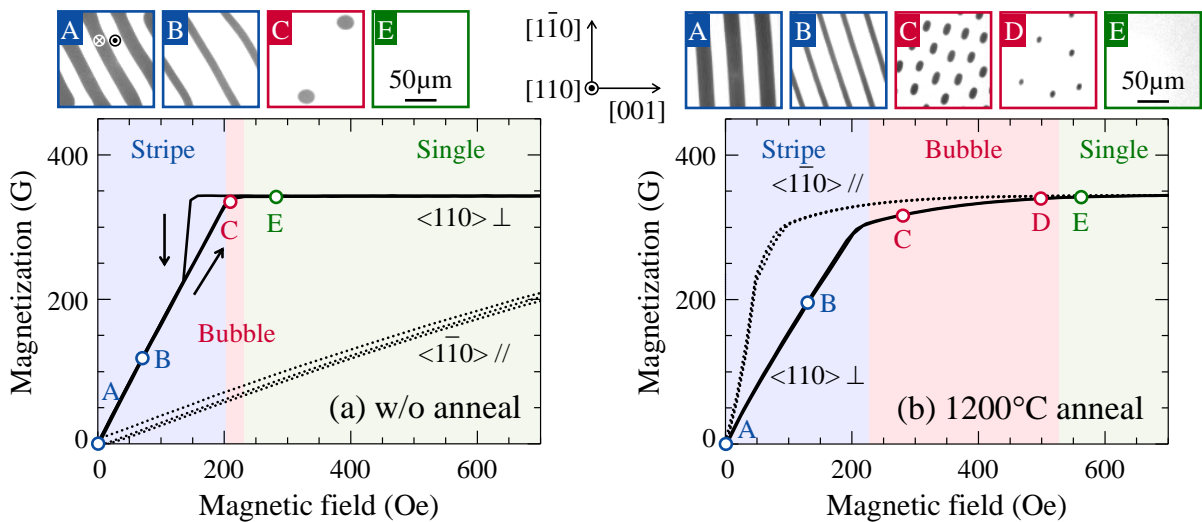


図4.1 (a)熱処理前および(b)1200°Cで熱処理した(110)面SGGG基板上Bi置換ガーネットの室温における磁化曲線。磁場方向が面直および面内方向のデータをそれぞれ実線と点線で示す。図の上側には磁化曲線に白丸で示す磁場に対応する磁気光学顕微鏡像を示してある。白黒のコントラストは磁化方向がそれぞれ紙面に対して上向きおよび下向きに対応する。

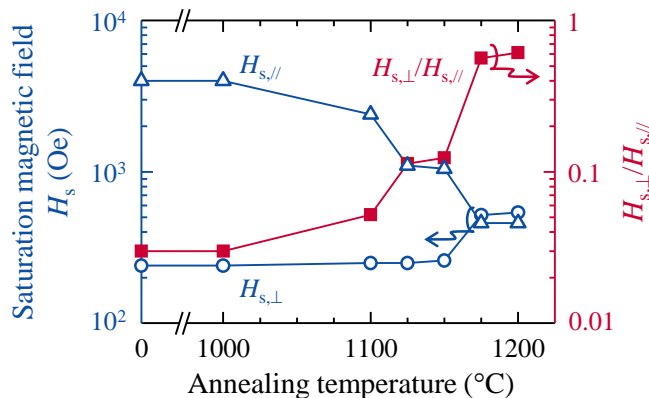


図4.2 飽和磁場の熱処理温度依存性。

磁場方向が面直( $H_{s,\perp}$ )および面内( $H_{s,\parallel}$ )方向のデータをそれぞれ白丸および白三角で示す。右縦軸に上側には面直と面内の飽和磁場の比( $H_{s,\perp}/H_{s,\parallel}$ )を示してある。

ルの安定領域が拡大していることが分かる。図 4.2 に面直( $H_{s,\perp}$ )および面内( $H_{s,\parallel}$ )方向の飽和磁場の熱処理温度依存性を示す。熱処理温度の上昇により、 $H_{s,\perp}$ は増加し、 $H_{s,\parallel}$ は減少した。右縦軸には  $H_{s,\perp}$ を  $H_{s,\parallel}$ で割ったものと定義した飽和磁化比  $H_{s,\perp}/H_{s,\parallel}$ を示してある。 $H_{s,\perp}/H_{s,\parallel}$ は熱処理温度の増加に従って増加し、0.03 (熱処理前)から 0.61 (1200 °C 熱処理)まで変化した。後にこれらの系統的に磁気異方性を変化させた試料群を用いて、磁壁の局所応力応答と磁気異方性の関係を調査した結果を示す。

### 4.3 局所応力による磁壁の制御

本節では、磁壁の局所応力による制御を行った結果を述べる。試料を押すという動作により、磁性体中の磁壁を動かす、切断する、磁気バブルを発生させる、といった現象を発生させられることを発見した、さらに、外部磁場によってこれらの現象に、揮発性、不揮発性のいずれかを付与するかを任意に選択できることを発見した。このような現象が、磁気双極子相互作用、磁壁エネルギー、ゼーマンエネルギーの均衡によって発生することを理論計算と実験の双方によって明らかにした。

#### 4.3.1 評価系

局所応力印可時の磁区動作現象を調査するために、図 4.3 に示す局所応力制御システムと磁気光学顕微鏡測定系を構築した。評価系は、ハロゲンタングステンランプ光源、偏光子、長焦点対物レンズ(CFI LU Plan EPI ELWD ×50, Nikon Instruments Inc.), 検光子, 電荷結合素子カメラ(Charge Coupled Device: CCD)(C10600 ORCA-R2, Hamamatsu Photonics K. K.), 局所応力制御システムにより構成される。直線偏光を試料へファラデー配置で入射し、試料からの透過光を検光子を通して CCD カメラにより検出した。同測定系のステージ位置での磁場は市販の GaAs ホール素子により補正を行っている。微小力センサとピエゾ昇降ステージ(荷重分解能 20  $\mu\text{N}$ , Nano Control Co., Ltd.)を組み合わせることで、試料へのタングステン針(先端曲率半径 5 $\mu\text{m}$ , ESSTech Inc.)の接触荷重を制御すると同時に、試料の磁気光学顕微鏡像の観察が可能となる。この実験では、針は像を覆わないよう試料法線方向に 45°傾斜させてある。尚、以下の実験ではタングステン針を用いて応力を印可した結果を示してあるが、タングステン針は非磁性金属であるため、同現象は針の帯磁等による磁氣的相互作用によるものではない。また、木製爪楊枝を用いて応力を印可した場合も同様の現象が発生するため、帯電等による静電的相互作用によるものでもない。よって、同現象は、純粋に応力のみによって発生する現象であることを断っておく。

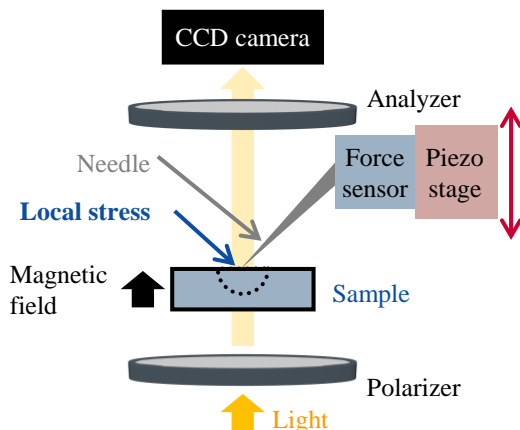


図 4.3 局所応力印加時の磁気光学顕微鏡観察測定系(透過配置).

## 4.3.2 実験

局所応力による磁壁制御の最初の例として、図 4.4 に不揮発性磁気バブルの生成現象について示す。ここでは、面直方向に飽和磁場よりも少し大きい外部磁場(図 4.4(b)E, 560 Oe)を印加した際の(a)応力印加前, (b)3.75 mN 印加時, (c)応力解放後のデータを示してある。応力印加前はシングルドメインとなっているが、応力解放後に針の直下に単一の不揮発性磁気バブルが生成されていることが分かる。尚、この結果では透過配置で観察しているために、応力印加時の針の直下で起きている現象を観察することが出来ない。そのため、図 4.5 に示すような反射配置にて針の直下の様子の観察も行った。Bi 置換ガーネットの表面に反射板および遮光板として Au (300 nm)/Ti (5 nm)を製膜している。図 4.6 に同測定系にて(a)飽和磁場程度(560 Oe)および(b)飽和磁場以上(580 Oe)の外部磁場を印加した際の磁気バブル生成現象を示す。試料の断面方向から見た模式図も同時に示してある。応力の印加により磁気バブルが生成しており、応力増加に従ってバブル径が増加し、応力減

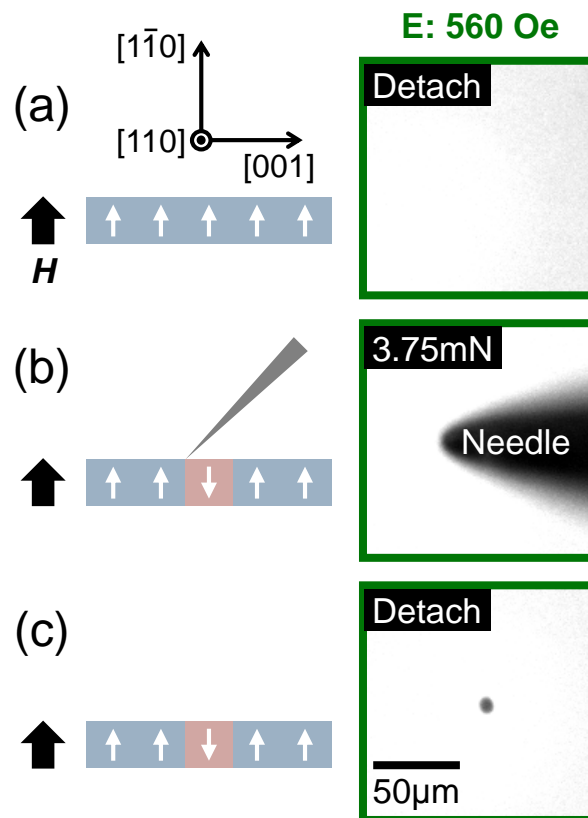


図 4.4 局所応力による不揮発性磁気バブルの生成。  
飽和磁場よりも少し大きな磁場(図 4.2.2-1(b)E, 560 Oe)を印加した際の, (a)応力印加前, (b)3.75 mN 印加時, (c)応力解放後の磁気光学顕微鏡像を示す。  
(a)ではシングルドメインとなっている。(b)では応力印加に使用した針が見えている。  
(c)では応力を印加した場所に単一の磁気バブルが生成されていることが分かる。  
左には応力印加前後の磁場, 試料, 針の関係を模式的に示してある。



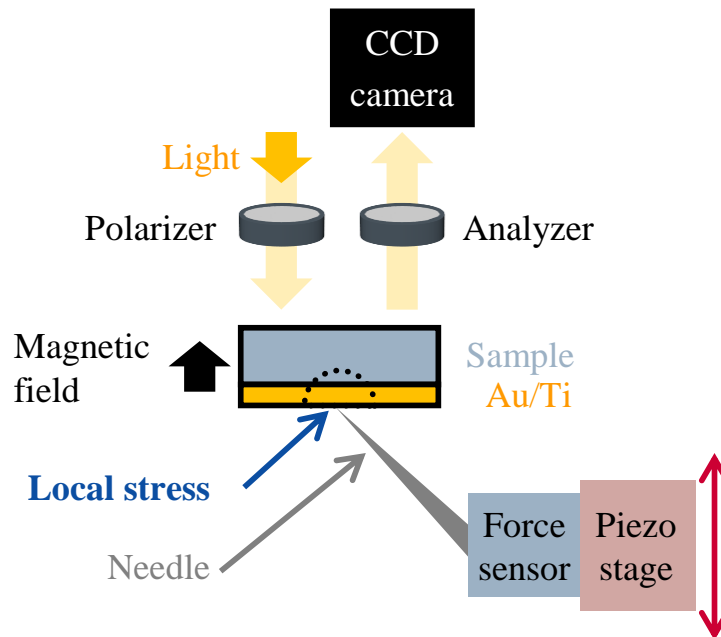


図 4.5 局所応力印加時の磁気光学顕微鏡観察測定系(反射配置, 反射板および遮光板有り).

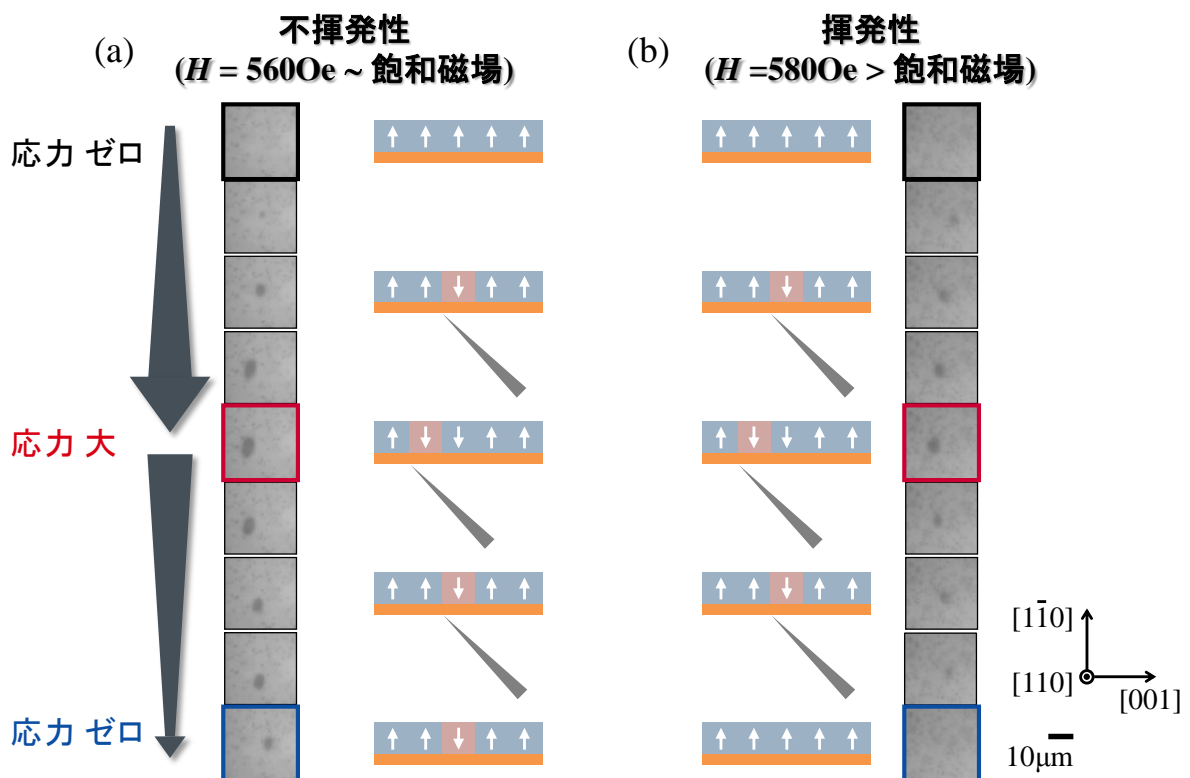


図 4.6 局所応力による不揮発性磁気バブルの生成.

(a)飽和磁場程度の磁場を印加した場合(560 Oe, 不揮発性).

(b)飽和磁場より大きい磁場を印加した場合(580 Oe, 揮発性).

磁気バブルの横方向への移動は, 応力印加による針の弾性変形によるものである.

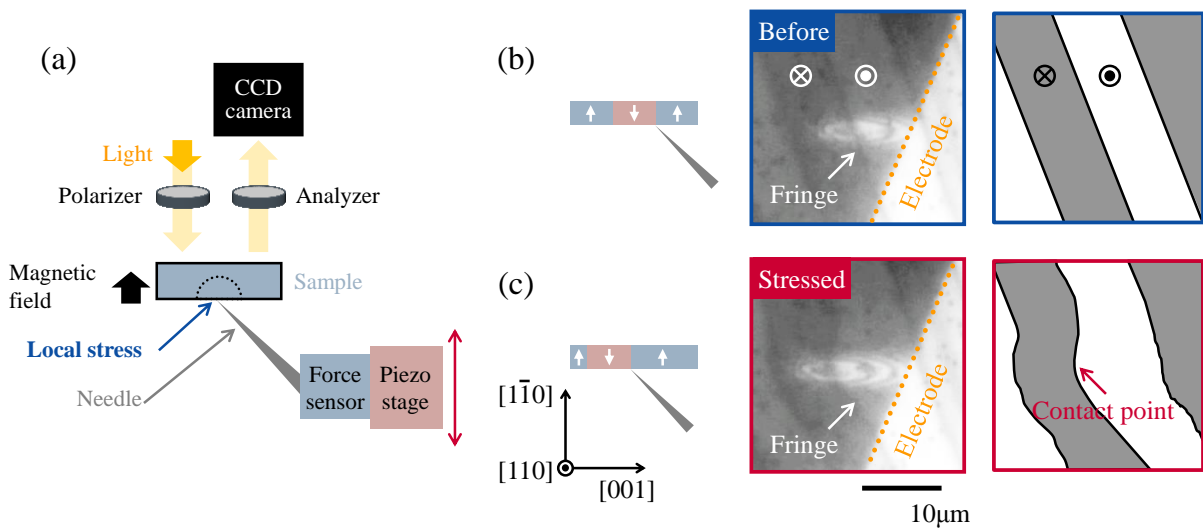


図 4.7 (a)局所応力印加時の磁気光学顕微鏡観察測定系(反射配置, 反射板および遮光板無し).

(b)応力印加前および(c)応力印加時の磁気光学顕微鏡像.

針が試料と接することによりフリンジが見えている. 右図に模式図を示してある.

少に従ってバブル径が現象していることが分かる. また, 飽和磁場程度の磁場を印加した場合は, 応力解放後に磁気バブルが残る「不揮発性」を示すのに対し, 飽和磁場よりも大きい磁場を印加した場合は, 応力解放後に磁気バブルが消える「揮発性」を示すことが分かった. 尚, 針の直下に位置する磁気構造が何であるのかを見るために, 図 4.7(a)-(c)に示すような反射配置にて応力印加部分と磁気構造の同時観察を行った. この測定計では, 反射板および遮光板を用いていないため, 針が試料に接することによる干渉縞が同時に観察できる. ここで接触理論から計算した接触面積は  $100 \text{ nm}$  のオーダーであり, バブル系と比較して十分小さく, 応力増加の影響の方が遥かに大きい. 応力印加時のデータを見ると, フリンジの中心に位置するのは磁壁であることが確認できる. つまり, 応力によって磁壁を制御することができ, それによって磁気バブルが生成されていたと考えられる.

応力による磁気バブル生成現象を説明する理論的なモデルについて述べる. 行う計算は, 磁気バブル生成によるエネルギーの利得である. 図 4.8 に示すように, 膜厚を  $d$ , 磁気

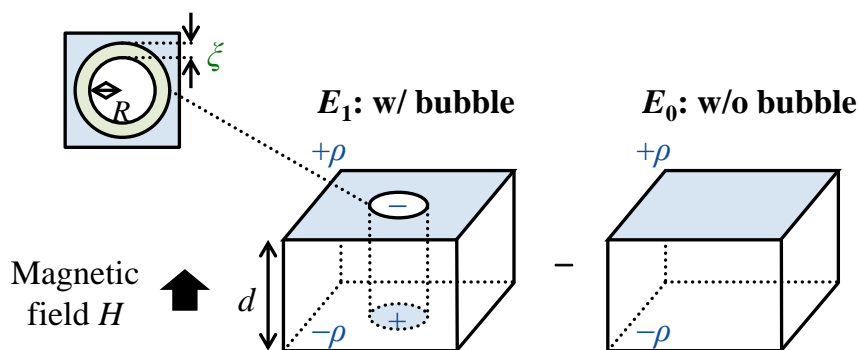


図 4.8 磁気バブル生成によるエネルギー利得の計算モデル

バブルの半径を  $R$  とし、磁気バブルは幅  $\xi$  の磁壁で取り囲まれているとする。磁気バブルの内側と外側の磁気モーメントは、面直方向の外部磁場  $H$  に対して平行もしくは反平行であるとする。図中の  $\rho$  は膜表面の磁荷の面密度を示している。磁気バブル生成エネルギーは磁気バブルが有る時 ( $E_1$ ) と無い時 ( $E_0$ ) のエネルギーの差の比較により求めることができ、磁壁エネルギー ( $E_{DW}$ )、ゼーマンエネルギー ( $E_{Zeeman}$ )、磁気双極子相互作用エネルギー ( $E_{dip}$ ) の和で表される。

まず、 $E_{DW}$  について考える。磁気構造の特性長が格子定数  $a$  よりも十分大きいという連続近似のもとで、 $E_{DW}$  は以下のように表される。

$$E_{DW} = \frac{Jd}{2a} \frac{1}{a^2} \int d^2r \left( |\partial_x \bar{M}_r|^2 + |\partial_y \bar{M}_r|^2 \right) - \kappa \frac{d}{a} \frac{1}{a^2} \int d^2r \left[ (\bar{M}_{r,z})^2 - M^2 \right] \quad (4.1)$$

ここで、 $J$  は交換相互作用、 $\kappa$  は一軸異方性、 $M$  は磁気モーメントである。座標は膜に対して垂直(並行)方向を  $z$  軸 ( $xy$  面) とした。  $R < r < R + \xi$  の範囲では、磁気モーメントの極角が磁気バブルを構成する円柱の中心からの距離  $r$  のみに依存し、 $r$  の増加に従って  $0$  から  $\pi$  まで徐々に変化する。

$$E_{DW} = \pi^3 (M^2 J) \frac{Rd}{\xi a} + \frac{1}{2} \pi (M^2 \kappa) \left( \frac{\xi}{a} \right)^2 \frac{d}{a} + \pi (M^2 \kappa) \frac{R \xi d}{a a a} \quad (4.2)$$

磁壁幅  $\xi$  は  $\partial E_{DW} / \partial \xi$  で求められる。

$$E_{DW} = 2\pi M^2 \kappa \frac{R \xi d}{a a a} + \frac{3}{2} \pi \kappa S^2 \frac{d}{a} \left( \frac{\xi}{a} \right)^2 \quad (4.3)$$

次に、 $E_{Zeeman}$  について考える。 $r < R$  の範囲では、磁気モーメントは磁場  $H$  と半並行となるため、完全な強磁性状態と比較して以下の損失が生じる。

$$E_{Zeeman} = 2\pi \left( \frac{R}{a} \right)^2 \left( \frac{d}{a} \right) M H \quad (4.4)$$

次に、 $E_{dip}$  について考える。磁気双極子相互作用エネルギーによる利得は、バブルが有る状態 ( $E_B$ ) と無い状態 ( $E_F$ ) の差、 $E_{dip} = E_B - E_F$  で表される。

$$E_F = 2k\rho^2 \frac{1}{a^3} \int_{\Omega} d^2\bar{r} \int_{\Omega} d^2\bar{r}' \left( \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} - \frac{1}{\sqrt{|\bar{r} - \bar{r}'|^2 + d^2}} \right) \quad (4.5)$$

$$E_B = 2k\rho^2 \frac{1}{a^3} \int_{\Omega} d^2\bar{r} \int_{\Omega} d^2\bar{r}' \left( \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} - \frac{1}{\sqrt{|\bar{r} - \bar{r}'|^2 + d^2}} \right) \\ \times [u(r - R) - u(R - r)] \{u[r' - (R + \xi)] - u(R + \xi - r')\} \quad (4.6)$$

ここで,  $k$  は定数,  $u$  は階段関数である.

$$E_{dip} = I_{dip} \frac{1}{a^3} \left[ - \int_0^{\pi} d\theta \int_0^R dr r^2 \cos \theta \right. \\ \times \ln \frac{(R + \xi - r \cos \theta) + \sqrt{(R + \xi)^2 + r^2 - 2r(R + \xi) \cos \theta + d^2}}{(R + \xi - r \cos \theta) + \sqrt{(R + \xi)^2 + r^2 - 2r(R + \xi) \cos \theta}} \\ \left. - 2 \int_0^R r \sqrt{(R + \xi + r)^2 + d^2} E \left( \sqrt{\frac{4r(R + \xi)}{(R + \xi + r)^2 + d^2}} \right) dr \right. \\ \left. + 2 \int_0^R r (R + \xi + r) E \left( \sqrt{\frac{4r(R + \xi)}{(R + \xi + r)^2}} \right) dr \right] \quad (4.7)$$

ここで,  $I_{dip} = 32\pi k\rho^2$ ,  $E$  は第二種完全楕円積分である. また,  $d \gg R \gg \xi$  では,  $E_{dip}$  は以下のように計算できる.

$$E_{dip} \approx I_{dip} \frac{1}{a^3} \left[ - \frac{1}{2} \pi R^2 d + 2R^3 \right. \\ \left. \times \int_0^1 x(1+x) E \left( \sqrt{\frac{4x}{(1+x)^2}} \right) dx \right] \\ = I_{dip} \frac{1}{a^3} \left( - \frac{1}{2} \pi R^2 d + \frac{16}{9} R^3 \right) \quad (4.8)$$

磁気バブル生成エネルギー  $E_{tot}$  は,  $\xi \approx \pi a(J/K)^{1/2}$  として, 以下の式で表される.

$$E_{tot} = E_{DW} + E_{Zeeman} + E_{dip} \\ \approx 2\pi^2 \pi^2 \sqrt{\kappa J} \frac{d}{a} \left( \frac{R}{a} \right) + 2\pi M H \frac{d}{a} \left( \frac{R}{a} \right)^2 \\ + I_{dip} \left\{ - \frac{\pi d}{2a} \left( \frac{R}{a} \right)^2 + \frac{16}{9} \left( \frac{R}{a} \right)^3 \right\} \quad (4.9)$$

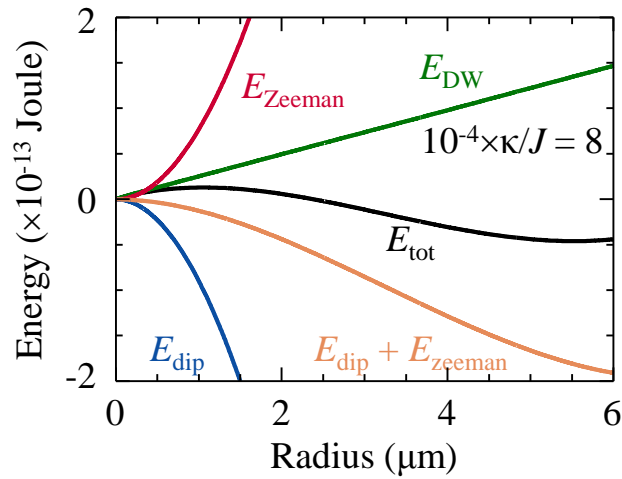


図 4.9  $E_{tot}$ ,  $E_{DW}$ ,  $E_{Zeeman}$ ,  $E_{dip}$  の  $R$  依存性.  $E$  の単位は Joule で示してある.

磁気双極子相互作用の  $R$  依存性による  $E_{tot}$  の双安定性が磁気バブル生成のための重要な要因となる. 図 4.9 に  $I_{dip}/(M^2J) = 1.186 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-4} \times \kappa/J = 8$  とした時の  $E_{tot}$ ,  $E_{DW}$ ,  $E_{Zeeman}$ ,  $E_{dip}$  の  $R$  依存性を示す. ここでは, キュリー温度  $T_C \sim 550$  K から  $M^2J \sim (1/6)(3/2)k_B T_C = 12$  meV と見積もっており, 用いた  $\kappa$  の大きさは保磁力  $2\kappa M$  が  $10^2$  Gauss 以下のオーダーに相当する. それぞれの成分を見てみると, まず,  $E_{Zeeman}$  と  $E_{dip}$  の均衡により双安定性を持つ  $E_{dip} + E_{Zeeman}$  の曲線が再現され, それに  $E_{DW}$  が加わることで  $E_{tot}$  の曲線となる. 応力を印加するという作用は,  $\kappa$  の変化に組み込まれており, 応力の変化により  $E_{DW}$  の傾き, 即ち,  $E_{tot}$  の傾きが変化する. ここで, 機械的仕事量の実験値は  $10^{-12}$  J のオーダーであり, 計算値と比較的近い.

図 4.10(a)に  $(MH)/(M^2J) = 2.5 \times 10^{-4}$  とした場合の  $R$ - $E_{tot}$  プロットの  $\kappa/J$  依存性を示す. この場合は, 数 100 Gauss 程度の飽和磁場に相当する外部磁場を印加した場合に対応する. ここで,  $\kappa/J$  は応力の増加に従って減少すると仮定している. その他,  $a = 12.5$  Å,  $d = 50$  μm としており, 各パラメータは実験条件に沿った値を用いており, 計算結果は半定量的なものと

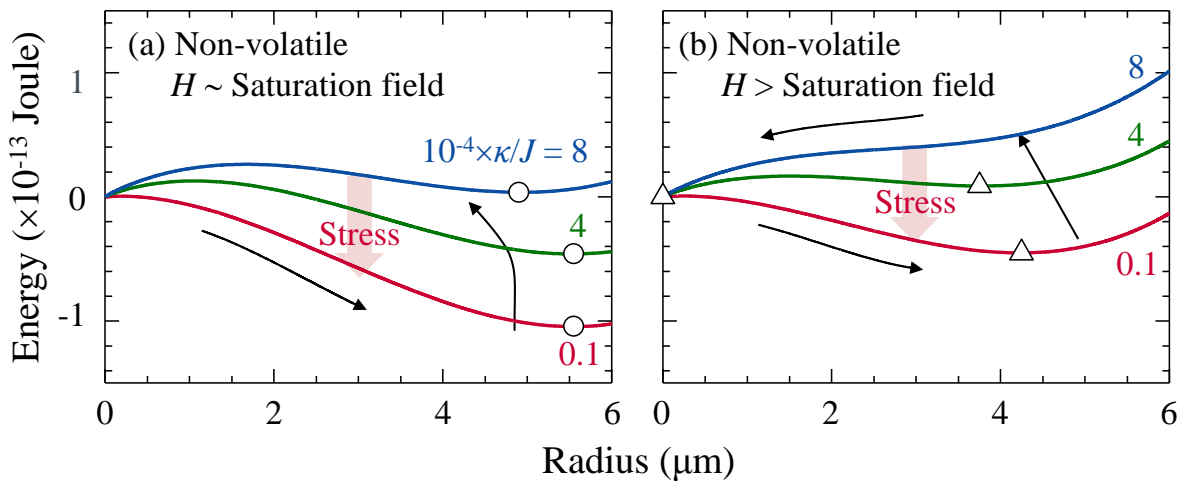


図 4.10  $E_{tot}$ ,  $E_{DW}$ ,  $E_{Zeeman}$ ,  $E_{dip}$  の  $R$  および  $\kappa/J$  依存性.  $E$  の単位は Joule で表している.

(a)  $H$ -飽和磁場,  $(MH)/(M^2J) = 2.5 \times 10^{-4}$  の場合. (b)  $H >$  飽和磁場,  $(MH)/(M^2J) = 2.58 \times 10^{-4}$  の場合.

なっている。磁気バブルは  $\kappa/J$  の増加により基底状態となり、 $\kappa/J$  の減少により準安定状態となっていることが分かる。局所的な結晶の歪による一軸異方性の減少に基づく応力誘導磁気バブル生成現象を説明するシナリオとして以下のように考えられる。まず  $10^{-4} \times \kappa/J = 8$  の曲線が局所応力を印加していない状態を表す。この状態では  $E_{\text{tot}}$  の  $R \sim 1.5 \mu\text{m}$  に存在するエネルギー障壁のために、基底状態は完全な強磁性状態 ( $R=0$ ) となる。強磁性状態は  $10^{-4} \times \kappa/J$

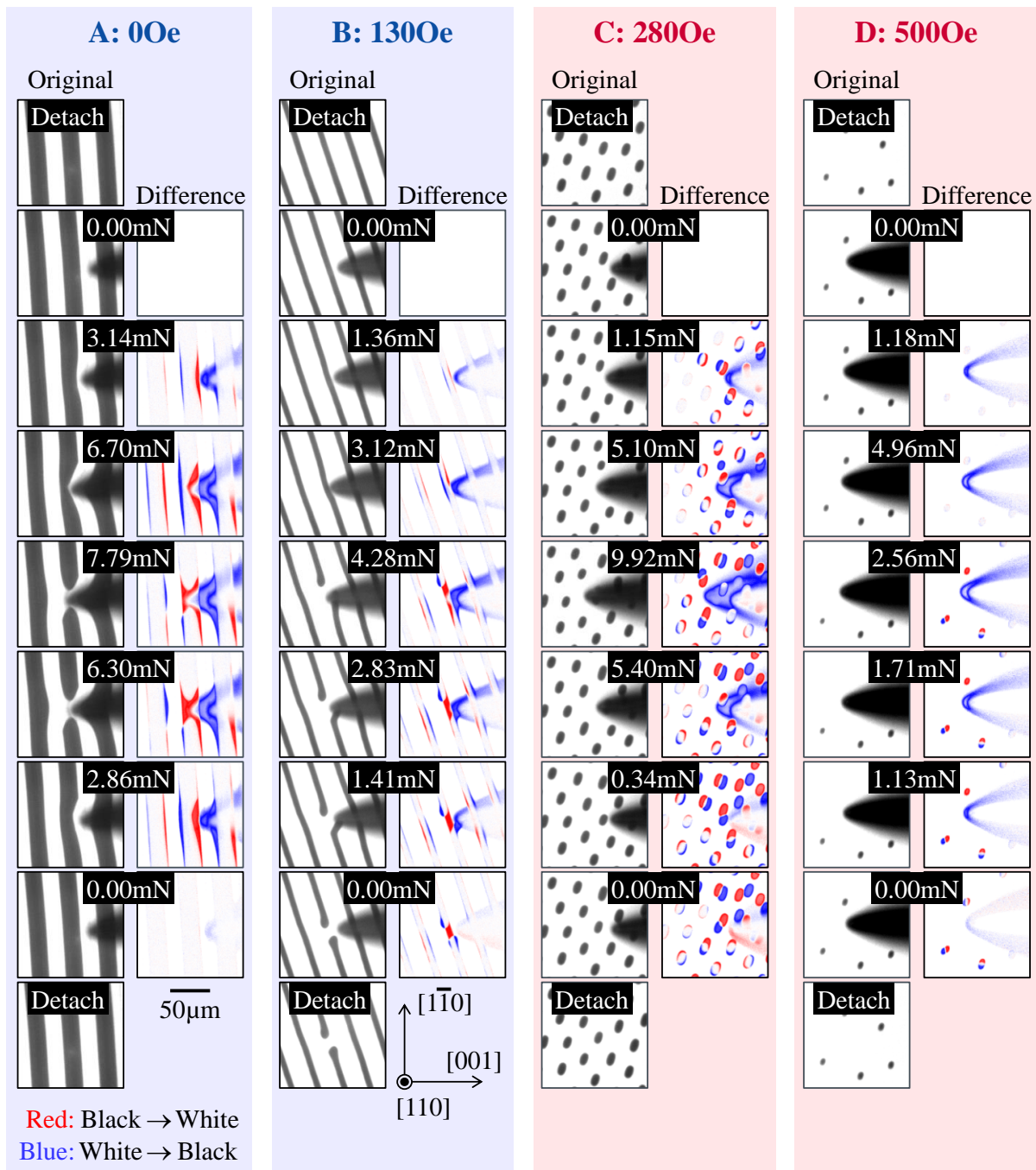


図 4.11 応力印加時の磁気光学顕微鏡像の外部磁場依存性。

A-D は図 4.11 の図中に示す外部磁場に対応する。

磁区動作の視認性向上のため、差像を青のカラーマップで示してある。

の減少により不安定化され、局所応力によって  $R \sim 5 \mu\text{m}$  の磁気バブルが生成される。一旦磁気バブルが生成されると、 $E_{\text{tot}}$  にエネルギー障壁が存在するために局所応力を取り除いた後も磁気バブルは消失しない「不揮発性」を示す。

図 4.10(b)に  $(MH)/(M^2J) = 2.58 \times 10^{-4}$  とした場合の  $R-E_{\text{tot}}$  プロットの  $\kappa/J$  依存性を示す。この場合は、飽和磁場よりも大きい外部磁場を印加した場合に対応する  $E_{\text{Zeeman}}$  の増加によって、 $E_{\text{tot}}$  の極小点が消失していることが分かる。そのため、局所応力によって磁気バブルが生成された後、応力を取り除くと磁気バブルが消失する「揮発性」を示す。

図 4.11 に応力印加時の磁気光学顕微鏡像の外部磁場依存性(A-D)を示す。図中には応力印加前後の差像を赤と青のカラーマップで示してある。0 Oe (A)のデータを見ると、応力の増加により、針直下のストライプ磁区がドラッグされ、7.79 mN においてストライプ磁区が切断されている。その後、応力の開放により再びストライプ磁区が接合する「揮発性」を示す。差像を見ると、磁区動作は針の近傍のみで起きているのではなく、磁気双極子相互作用によって磁区動作が遠くまで伝搬していることが分かる。130 Oe (B)の場合は、0 Oe (A)の場合と比較して小さい応力(3.43 mN)でストライプ磁区が切断され、応力解放後はストライプ磁区が切断されたままとなる「不揮発性」を示す。これらの減少については定性的に次のように説明できる。まず、 $H=130 \text{ Oe}$  (B)の場合は、黒色のストライプが細くなり、互いに遠く離れている。そのために、隣接するストライプに働く磁気双極子相互作用が小さくなる。ゼーマンエネルギーは白色の領域を安定化させるため、応力解放し磁壁エネルギーが消失した後も黒色のストライプの切断状態は準安定状態となる。一方で、 $H=0$  の (A)場合は、黒色と白色のストライプの面積が等しく、隣接するストライプに働く磁気双極子相互作用が無視できない。さらに、白色の領域が形成されることによるゼーマンエネルギーの利得が発生しない。これらはいずれも黒色のストライプの切断状態を不安定化させるため、応力解放後にストライプが接合する。

280 Oe (C)の場合は、磁気バブルが高密度に存在しており、ストライプの動作と比較して小さな応力で磁気バブルを動作させることができる。差像を見ると、バブル間の相互作用による多体的な動作が発生していることが分かる。応力による磁気バブルの生成と、針直下の磁気バブルのドラッグにより、磁気双極子相互作用を最小化するように磁気バブルの再配置が起こっていることが分かる。磁場を 500 Oe (D)に増加すると、磁気バブルの密度が減少し、Cと比較して磁気バブルを動作させるために大きな応力が必要となっていることが分かる。局所応力は磁気バブルを生成するだけでなく、磁気バブルを捕獲することができるのかんがえられる。そのため、針の動作に追従するように磁気バブルの生成や捕獲といった現象が発生している。磁気双極子相互作用の利得を得るためには、磁気バブルは核に対して十分な領域が反平行な磁気モーメントで囲まれている必要が有るため、磁気バブル間には反発力が働くことになる。磁気バブルが動作するためには、動作方向にある他の磁気バブルを遠くへ押し出す必要が有る。バブルの密度が減少するとバブル間の反発力が小さくなるため、磁気バブルの生成や動作に伴う応答性が低くなると考えられる。

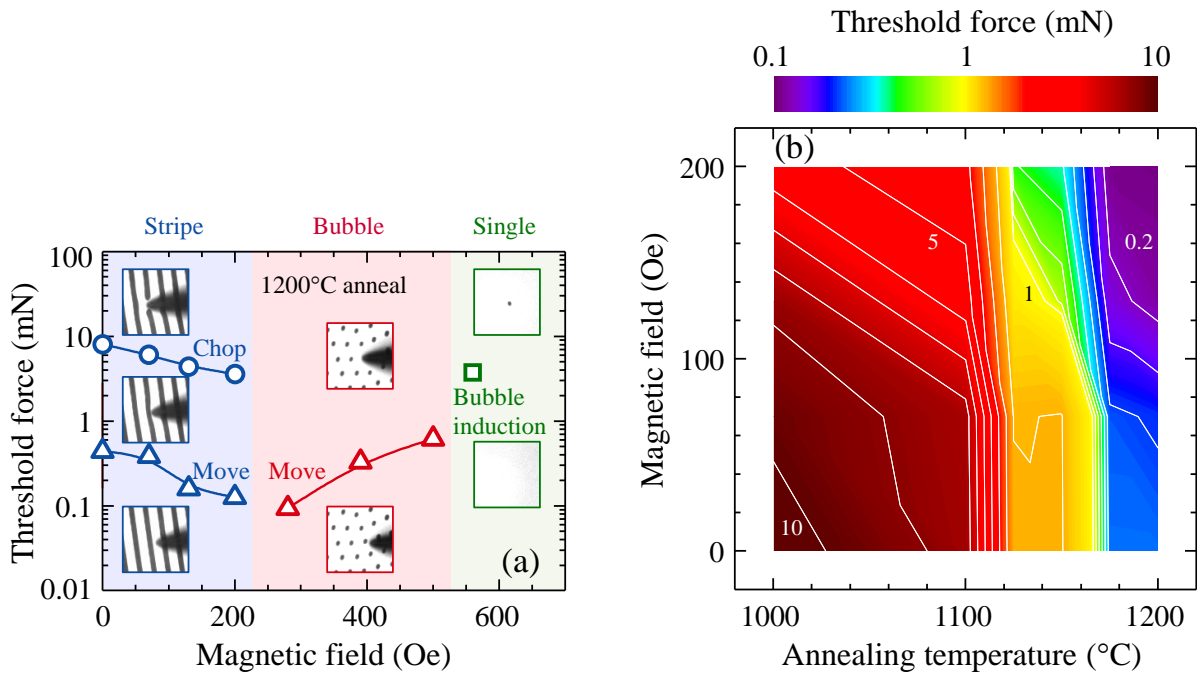


図 4.12 (a) 磁区動作の敷居荷重の外部磁場依存性.

(b) 磁区動作の閾荷重の外部磁場と熱処理温度依存性のカラーマップ.

図 4.12(a)に磁区動作の閾荷重の外部磁場依存性をまとめる. ストライプ磁区の領域では磁場の増加に伴う磁区幅の減少に従って磁区動作および磁区切断のための閾荷重が減少していることが分かる. また, バブル領域では磁場増加に伴うバブル密度の減少に従ってバブル動作のための閾荷重が減少していることが分かる. これらの傾向は上記の議論とも矛盾しない結果である. 図 4.11(b)に磁区動作の閾荷重の外部磁場と熱処理依存性のカラーマップを示す. 熱処理温度および外部磁場の増加に従って閾荷重が減少していることが分かる. 後者については, 熱処理温度増加による一軸異方性の低下に伴う磁壁エネルギーの減少によるものと考えられる.



## 4.4 まとめ

4.2 節では、局所応力による微細磁気構造の制御の実験に用いる試料の磁気異方性の制御を行った。磁気異方性を変化させるためのアプローチとして、LPE 法により作製された  $(\text{Gd}_{1.63}\text{Tb}_{0.33}\text{Ca}_{0.04}\text{Bi}_{1.00})(\text{Fe}_{4.66}\text{Al}_{0.34})\text{O}_{12}$  を用い、LPE において発現する成長誘導磁気異方性が熱処理によって低減する現象を利用した。熱処理温度の増加に従って磁気異方性を低減することができ、磁気バブルの安定領域を拡大できることが分かった。

4.3 節では、磁気異方性を系統的に変化させた試料を用い、磁壁の局所応力による制御を行った。試料を押すという動作により、磁性体中の磁壁を動かす、切断する、磁気バブルを発生させる、といった現象を発生させられることを発見した、さらに、外部磁場によってこれらの現象に、揮発性、不揮発性のいずれかを付与するかを任意に選択できることを発見した。このような現象が、磁気双極子相互作用、磁壁エネルギー、ゼーマンエネルギーの均衡によって発現することを理論計算と実験の双方によって明らかにした。

本章の成果は、

M. Kubota, Y. Tokunaga, W. Koshibae, N. Nagaosa, Y. Tokura, and M. Kawasaki,

“Manipulation of magnetic domain by local stress”

として投稿準備中である。

## 第5章 磁壁動作の電氣的検出

本章では、メモリの基本機能の中で「読み込み」に関する技術を取り扱う。スキルミオンの動作の電氣的検出を念頭に微小 Bi ホール素子を作製し、磁性ガーネット薄膜における磁壁動作の電氣的検出を試みた。本章は、次章で取り扱っているスキルミオンの電氣的検出の研究と密接に関係している。

---

5.1 はじめに .....	74
5.2 磁性ガーネット薄膜上への微小 Bi ホール素子の作製 .....	76
5.3 ホール素子による磁壁動作の検出 .....	80
5.4 まとめ .....	82

---

## 5.1 はじめに

本研究は、スキルミオンの電氣的検出を念頭に開発した、微小 Bi ホール素子作製と磁壁動作の検出に関わるものである。スキルミオンのメモリ等へのデバイス応用を考えた際、スキルミオンの電氣的検出やその動作速度についての知見を得ることが重要である。これまでに電流注入時のスキルミオンの動作については、例えば、ローレンツ電子顕微鏡<sup>1</sup>やトポロジカルホール効果<sup>2</sup>を用いた観測の報告例があるが、そのダイナミクスを実空間で直接評価した例は無い。

スキルミオンの速度の直接評価の前段階として、まずは局所的な磁気センサーによる単一スキルミオンを検出する可能性について検討した。図 5.1(a)のような飽和磁化  $M_s$  (21.8 mT)、磁区幅  $d$ 、膜厚  $t$  の磁区から高さ  $z$  の位置における浮遊磁場について考える。磁区から放出される磁場  $B_z$  は、次の式で計算できる。<sup>3</sup>

$$B_z = M_s \left\{ \frac{\alpha + 1}{\sqrt{(\alpha + 1)^2 + \beta^2}} - \frac{\alpha - 1}{\sqrt{(\alpha - 1)^2 + \beta^2}} \right\} \quad (5.1)$$

ここで、 $\alpha = 2z/t$ 、 $\beta = d/t$  である。パラメータとしては磁気バブルでは  $t = 100 \mu\text{m}$ 、 $d = 30 \mu\text{m}$ 、スキルミオンでは  $t = 50 \text{ nm}$ 、 $d = 70 \text{ nm}$  とした。図 5.1(b) に計算結果を示す。スキルミオンの場合の浮遊磁場の計算方法は上式とは異なるが、厳密な計算を行った場合とほぼ同程度となるため、ここではスキルミオンについても上式で計算した結果を示してある (詳細については次章で触れる)。  $B_z$  は高さの減少により急激に減少し、その影響は磁区幅が小さい程に顕著であることが分かる。スキルミオンのような微小磁区からの磁場を捉えるためには、少なくともスキルミオン直径と同程度、即ち、高さ 50 nm 以下まで磁気センサーを接近させる必要がある。磁気センサーとしては、表 5.1 のような検討により、Bi ホール素子を選択した。

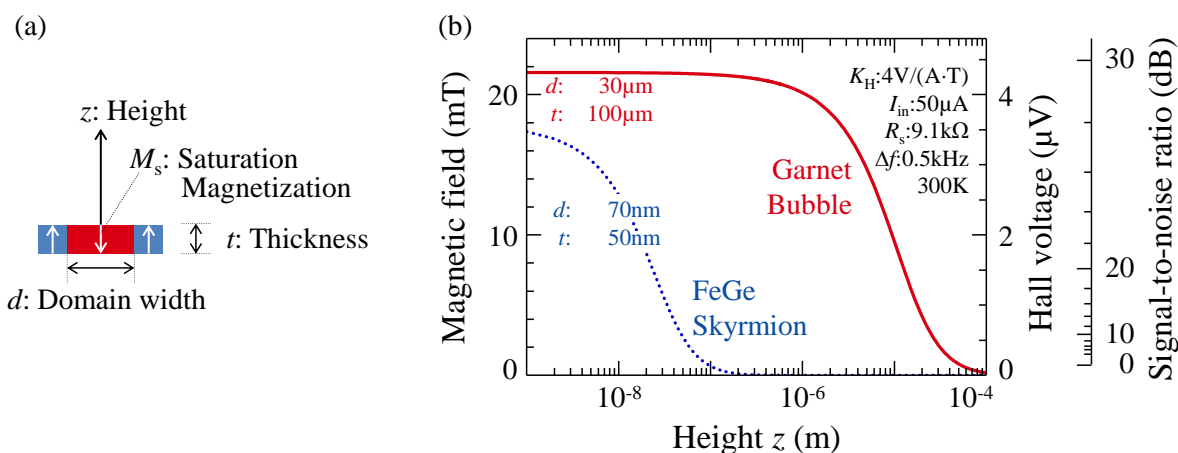
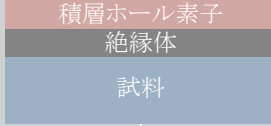
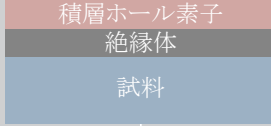


図 5.1 (a)磁区構造のモデルと(b)磁区から放出される磁場の高さ  $z$  依存性。  
実線で磁気バブル、点線でスキルミオンの計算結果を示す。

積感度  $K_H = 4 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ 、入力電流  $I_{in} = 50 \mu\text{A}$ 、直列抵抗  $R_s = 9.1 \text{ k}\Omega$ 、線幅  $\Delta f = 0.5 \text{ kHz}$  を仮定して、右縦軸に磁場から変換したホール電圧と室温の  $S/N$  比を示してある。

表 5.1 磁気センサーとしてのホール素子の検討まとめ。

特性 / 材料	GaAs: 半導体	Bi: 半金属	Au: 金属
感度 ホール係数 (cm <sup>3</sup> /C)	○ 1.2×10 <sup>2</sup>	△ 2.4×10 <sup>-1</sup>	× 7.0×10 <sup>-5</sup>
熱ノイズ 抵抗率 (Ω·cm) ∝ √R	× 3.9×10 <sup>-2</sup>	△ 1.1×10 <sup>-5</sup>	○ 2.8×10 <sup>-6</sup>
最小サイズ制限	~100nm (表面キャリア空乏化)	—	—
必要結晶品質	単結晶	単結晶 or ポリ	単結晶 or ポリ
高さ制御	× 外部から接近 	○ On-wafer 	○ On-wafer 

Bi は半金属でありホール係数が大きく、感度、熱ノイズの点で半導体、金属と比較して有利である。

- 半導体では線幅を小さくすると表面空乏効果による高抵抗化、最大入力電流の減少、感度の減少、 $S/N$  比の低下が発生するが、<sup>4,5</sup> Bi は半金属であるため、線幅減少による特性劣化が発生しない。<sup>6-8</sup>
- 走査型ホールプローブ顕微鏡用に線幅 50 nm の Bi ホール素子が作製された報告例がある。<sup>6,7</sup> 図 5.1-1 の右縦軸に、報告されている Bi ホール素子の特性(積感度  $K_H = 4 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ ，入力電流  $I_{in} = 50 \mu\text{A}$ ，直列抵抗  $R_s = 9.1 \text{ k}\Omega$ )を用いて、線幅  $\Delta f = 0.5 \text{ kHz}$  を仮定し、磁場から変換したホール電圧と室温の  $S/N$  比を示してある。但し、過去の報告例では収束イオンビーム加工により作製されているため、<sup>6,7</sup> 試料上にホール素子を積層すると下地にダメージを与えてしまう。
- Bi は多結晶でも良好な特性が出るため、試料上にホール素子を直接積層し、磁気センサーを近接させられる可能性がある。
- Bi ホール素子を積層構造で作製できれば、層間絶縁膜を介することで、試料への電流注入が可能となる。例えば、30 nm の絶縁膜を介した場合でも、室温において  $S/N$  比が 10 以上の値が得られると期待できる。

本章では、微小 Bi ホール素子を試料上に下地に依存せず積層する手法の確立を試みた。スキルミオンの検出に先立ち、ガーネット上にホール素子を積層し、磁壁動作の検出を行った。

## 5.2 磁性ガーネット薄膜上への微小ホール素子の作製

本節では、磁性ガーネット薄膜上へ電子線リソグラフィとリフトオフ法により Bi 微小ホール素子の作製を行った結果を述べる。作製したホール素子の特性は、従来の集束イオンビーム法を用いて作製されたものと比較して高積感度かつ低入力抵抗であり、約 1.3 倍の  $S/N$  比が得られることを確認した。次節で、積層ホール素子によりガーネットの磁壁の動作を検出を行った実験について述べる。

### 5.2.1 試料作製

図 5.2(a)ガーネット上に作製した Bi ホール素子の断面模式図を示す。磁性体には液相成長法により 300  $\mu\text{m}$  厚の(111)面  $(\text{CaGd})_3(\text{MgGaZr})_5\text{O}_{12}$ (SGGG)基板上へ製膜された 100  $\mu\text{m}$  厚の Bi 置換ガーネットを用いた。磁気特性測定装置 (Magnetic Property Measurement System: MPMS) により、同試料の 300 K における飽和磁化および保磁力はそれぞれ 21.8 mT および 16.2 mT であることを確認した。ガーネットを基板として以下のプロセスフローで Bi ホール素子を作製した。

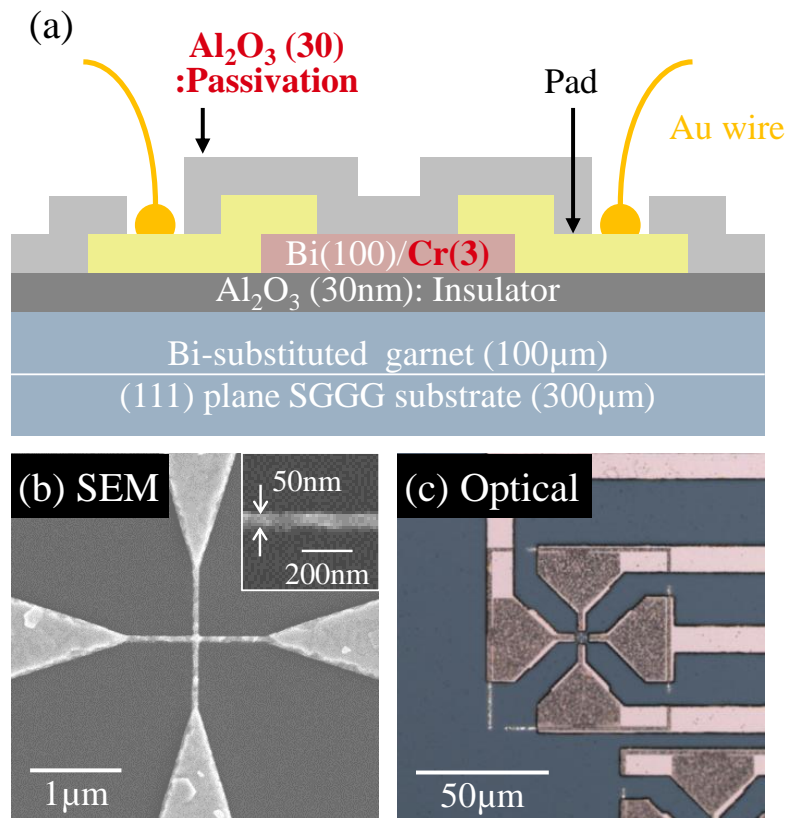


図 5.2 (a)ガーネット上の Bi ホール素子の断面模式図.飽和磁場の熱処理温度依存性. Bi ホール素子の(b) 表面走査型電子顕微鏡像と(c)表面光学顕微鏡像.

1. ガーネット基板の上に 30 nm 厚の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を層間絶縁膜として堆積した。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は原子層堆積装置(Atomic Layer Deposition: ALD, Fiji F200, Cambridge Nanotech)により、前駆体としてトリメチルアルミニウムと水を用い、100 °C にて製膜した。
2. ポジ型電子線レジスト ZEP520A (Zeon Co.)をアニソールで希釈したもの(ZEP520A: アニソール=2:1)を試料に塗布し、5,000 rpm, 40 sec でスピコートした。レジスト膜厚は約 150 nm である。スピコート後に 180 °C, 2 min でベークした。
3. 電子線描画装置(ELS-7000, Elionix Inc.)によりBiホールクロスパターンを露光した。典型的な露光条件は、加速電圧 100 kV, ビーム電流  $I = 20$  pA, フィールドエリア  $S = 300 \times 300 \mu\text{m}^2$ , ドット数  $D = 240,000$  dot にてドーズ時間  $T = 0.1375 \mu\text{s}/\text{dot}$  である。感度  $Q = IDT/S$  より、 $Q = 176 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  である。
4. 電子線露光後に、*n*-酢酸アミル(ZEN-50, Zeon Co.)で 30 sec 現像し、メチルイソブチルケトン:イソプロピルアルコール = 89:11 の混合溶液(ZMD-B, Zeon Co.)で 20 sec リンスした。パターンの倒壊防止のために、現像時は攪拌しない、リンス後は乾燥のための  $\text{N}_2$  ブローは行わないことが重要である(リンス液は揮発性が高いため、数 sec で揮発する)。
5. 電子線レジストをマスクとして、電子線蒸着によりCrを 3 nm 堆積した後、抵抗蒸着によりBiを 100 nm 堆積した。Crは密着層およびリフトオフ特性向上のために堆積している。Crを用いない場合は、Biのリフトオフ時に再付着の問題が発生するため、下地層の挿入が重要である。Cr以外にもTi等の金属で代替することができる。Biは微量の不純物や酸化の影響により特性が変化しやすいため、蒸着を行う直前にBi原料を希塩酸による洗浄を行った。Bi蒸着時の典型的な製膜条件は、圧力  $3 \times 10^{-4}$  Pa, 製膜レート 0.05 nm/s である。
6. 剥離液のジメチルアセトアミドに約 6 hrs 液浸し、Biのリフトオフを行った。液浸のみで完全にリフトオフ出来ていない場合は、液浸後に数 sec 超音波洗浄を行った。リフトオフを行った後、イソプロピルアルコールによるリンスを行った。図 5.2(b)にリフトオフ後の試料の走査型電子顕微鏡像を示す。50×50 nm の Bi ホールクロスパターンの形状が作製出来ていることが確認できる。
7. リードパターンとボンディングパッドとして、Cr (5 nm)/Au (200 nm)/Cr (5 nm)を典型的なフォトリソグラフィとリフトオフにより作製した。
8. パッシベーション膜として ALD 装置により 30 nm 厚の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を製膜した。前駆体としてトリメチルアルミニウムと水を用い、100 °C にて製膜した。Biは大気中で酸化し易く、それによる劣化が問題となる。ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  は他の製法により作製した絶縁膜と比較して耐酸素・水分透過性に優れており<sup>9</sup>、ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$  パッシベーションを行うことにより、Biの大気中での劣化を抑制することができる。
9. ワイヤーボンディング部のみ Au を露出させるため、フォトリソグラフィによりレジストマスクを形成し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  パッシベーション膜を 60 °C の希リン酸(濃度 17%)によりエツ

チングした. 続けて, 誘導結合方式プラズマエッチング装置(RIE-200iP, SAMCO Inc.)を用いて Cr を  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  ガスによるドライエッチングにより除去した. その後, レジストを剥離した. 図 5.2(c)にプロセス後の試料の光学顕微鏡像を示す.

作製したホール素子の評価は, 物理特性測定装置 (Physical Property Measurement System: MPMS, Quantum Design, Inc.)により行った.

## 5.2.2 評価

図 5.3(a)に 300 K および入力電流  $I_{in}=50 \mu A$  におけるホール電圧の磁場依存性を示す。磁気抵抗効果の影響無く、ホール電圧が磁場に対して線形に増加していることが分かる。また比較として Si 基板上にホール素子を作製し、全く同一のホール特性を示すことを確認している。300 K におけるホール係数( $R_H$ )、積感度( $K_H$ )、直列抵抗( $R_S$ )はそれぞれ  $-0.44 \text{ cm}^3/\text{C}$ 、 $4.4 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ 、 $1.7 \text{ k}\Omega$ である。図 5.3(b)に  $R_H$  および  $R_S$  の温度依存性を示す。 $R_H$  は高温では負、低温では正となっているが、これは半金属である Bi の元来的な特性によるものである<sup>10</sup>。 $R_S$  は温度の減少に従って増加した。300 K の  $K_H$  と  $R_S$  を報告例<sup>6,7,11</sup>と比較して図 5.3(c)に示す。 $I_{in} = 50 \mu A$ 、磁場 21.8 mT、線幅 0.5 Hz を仮定した  $S/N$  比を等高線で示してある。作製したホール素子は、収束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)法<sup>6,7</sup>や電子線(Electron Beam: EB)リソグラフィー法<sup>11</sup>で走査型ホールプローブ顕微鏡用に作製されたホール素子の報告例と比較して、 $K_H$ 、 $R_S$ 、 $S/N$  比の全てにおいて優れた特性が得られていることが分かる。これは主に、Bi 膜厚の最適化による  $K_H$  の向上と、Bi クロスバーの長さの最小化等の最適化によるものである。

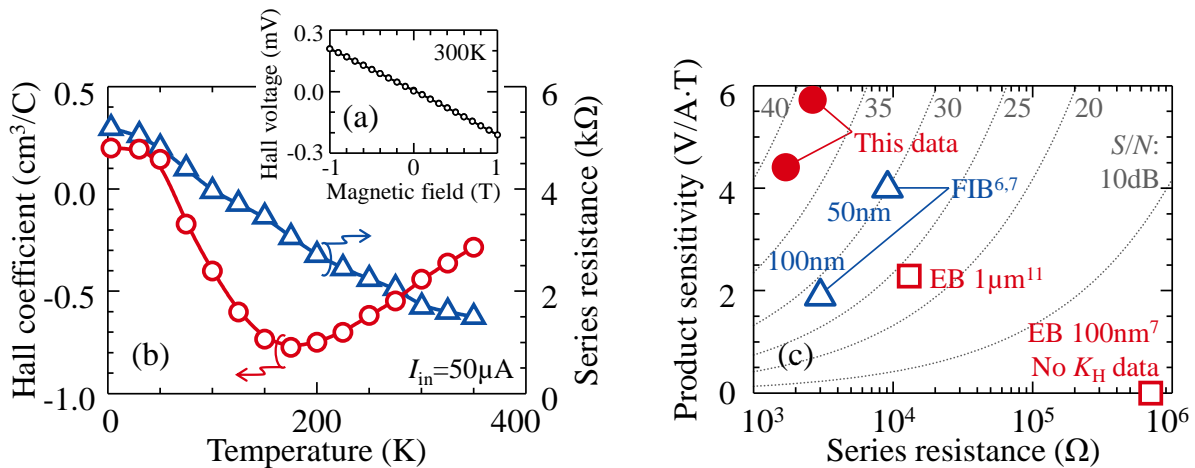


図 5.3 (a) 300 K における Bi ホール素子のホール電圧の磁場依存性。入力電流  $I_{in} = 50 \mu A$ 。

(b) ホール係数(丸)および直列抵抗(三角)の温度依存性。

(c) 積感度-直列抵抗プロット。今回のデータ(黒丸)を、FIB(白三角)<sup>6,7</sup> EB リソグラフィー(白四角)<sup>11</sup>により作製された Bi ホール素子の報告例と比較して示してある。

$I_{in} = 50 \mu A$ 、磁場 21.8 mT、線幅 0.5 Hz を仮定した  $S/N$  比を等高線で示してある。



### 5.3 ホール素子による磁壁動作の検出

本節では、前節で作製した微小 Bi ホール素子を用いてガーネットの磁壁動作の検出を行った実験について述べる。外部磁場によって磁壁を動作させ、磁壁がホールクロスバーの直下を横切った際にホール電圧の正負のスイッチングが起きることを確認した。

#### 5.3.1 評価系

磁区動作のホール素子による検出を行うために、図 5.4 に示す磁気光学顕微鏡測定系を構築した。評価系は、ハロゲンタンクステンランプ光源、電磁石、偏光子、長焦点対物レンズ(CFI LU Plan EPI ELWD ×50, Nikon Instruments Inc.), 検光子, 電荷結合素子カメラ (Charge Coupled Device: CCD)(C10600 ORCA-R2, Hamamatsu Photonics K. K.)により構成される。中空の電磁石を用い、直線偏光をその穴を通して試料へファラデー配置で入射し、試料からの透過光を検光子を通して CCD カメラにより検出した。電磁石は通電により発熱するため、ステージと電磁石間に約 1 mm の放熱のためのスペースを設けている。同測定系のステージ位置での磁場は市販の GaAs ホール素子により補正を行っている。

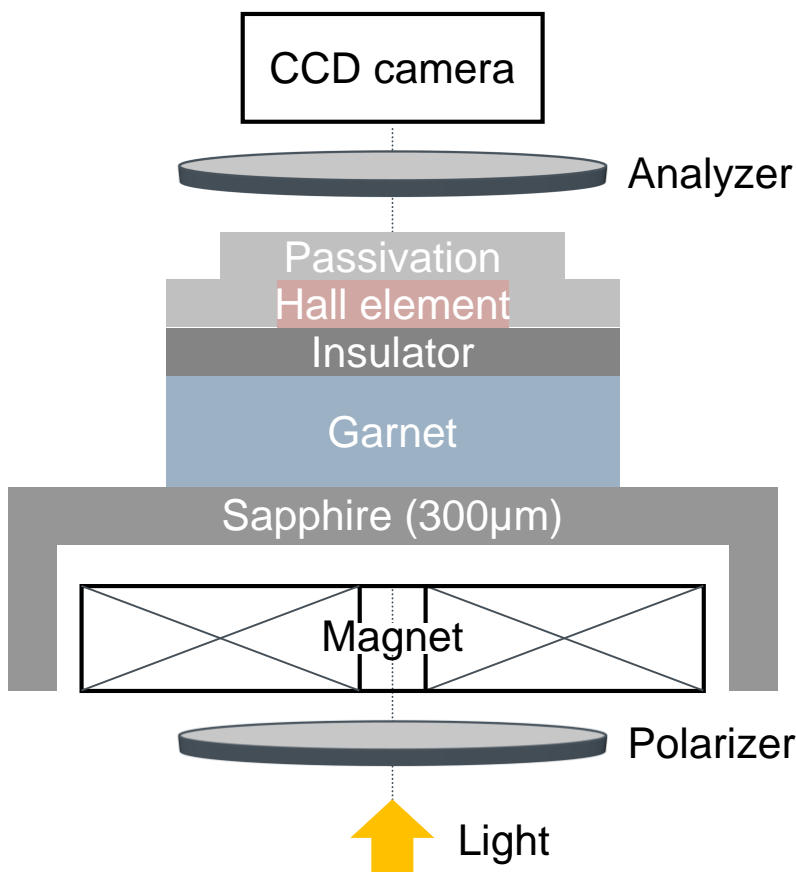


図 5.4 磁壁動作のホール素子による検出と磁気光学顕微鏡によるその場観察のための測定系。

## 5.3.2 実験

図 5.5(a)に出力ホール電圧の印加磁場依存性を示す．右縦軸には出力磁場を示してある．図 5.5(b), (c)にファラデー配置における磁気光学顕微鏡像を示す．外部磁場を掃引することにより磁壁が動作し，ホールクロスバー直下を磁壁が横切った際にホール電圧の正負へのスイッチングが観測された．出力ホール電圧は，ホール素子の特性と浮遊磁場から計算される値とほぼ一致した．

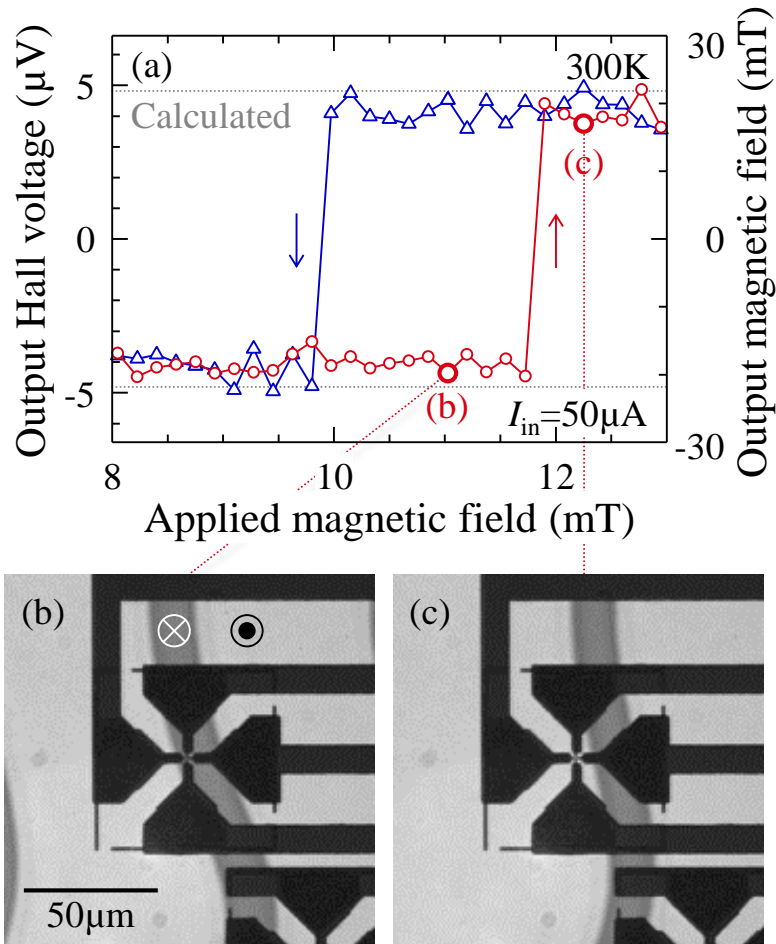


図 5.5 (a)出力ホール電圧の外部磁場依存性．右縦軸に出力磁場を示してある．

外部磁場による線形のバックグラウンドを引いたデータを示してある．

出力ホール電圧の計算値を点線で示してある．

(b), (c) ファラデー配置での磁気光学顕微鏡像．磁化方向が紙面下向きと上向きの磁区がそれぞれ黒と白のコントラストで示されている．ホール素子により光が遮光されている部分が黒いコントラストで見えている．(a)の図中に磁区像に対応する磁場を示してある，

## 5.4 まとめ

5.2 節では、磁性ガーネット薄膜上へ電子線リソグラフィとリフトオフ法により Bi 微小ホール素子の作製を行った。作製したホール素子の 300 K における  $R_H$ ,  $K_H$ ,  $R_S$  はそれぞれ  $-0.44 \text{ cm}^3/\text{C}$ ,  $4.4 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ ,  $1.7 \text{ k}\Omega$  と従来の報告例と比較して高積感度かつ低入力抵抗であることを確認した。

5.3 節では、作製した微小 Bi ホール素子を用いてガーネットの磁壁動作の検出を行った。外部磁場によって磁壁を動作させ、磁壁がホールクロスバーの直下を横切った際にホール電圧の正負のスイッチングすることを確認した。出力ホール電圧は、ホール素子の特性と浮遊磁場からの計算値とほぼ一致した。

本章の成果は、

M. Kubota, Y. Tokunaga, N. Kanazawa, F. Kagawa, Y. Tokura, and M. Kawasaki,  
“Miniature Hall sensor integrated on a magnetic thin film for detecting domain wall motion”

J. Appl. Phys. **114**, 053909 (2013).

に掲載された。

## 第6章 スキルミオンの電氣的検出

本章では, メモリの基本機能の中で「読み込み」に関する技術を取り扱う. 前章にて積層構造により作製した微小 Bi ホール素子による磁壁動作の電氣的検出が可能であることを確認した. 本章では, スキルミオンの動作の電氣的検出の見積もりと, FeGe マイクロサンプル上への微小 Bi ホール素子の作製を試みた.

---

6.1 はじめに .....	84
6.2 FeGe マイクロサンプル上への微小 Bi ホール素子の作製 .....	86
6.3 まとめ .....	90

---

## 6.1 はじめに

本研究は、スキルミオンの電氣的検出を目的に行った、FeGe マイクロサンプル上への微小 Bi ホール素子作製に関わるものである。まず、5 章で作製した Bi ホール素子によるスキルミオンの検出可能性について検討する。スキルミオンの母体材料である FeGe に直流電流を印加すると、スキルミオンがある一定の速度で動作し、スキルミオンの運動をホール電圧の周期的振動として検出できることが期待できる。

図 6.1(a)に FeGe におけるスキルミオン結晶状態の磁場分布を示す。ここで FeGe の膜厚  $t = 50 \text{ nm}$ 、スキルミオンのヘリカル周期は  $70 \text{ nm}$  として計算している。スキルミオンの中心と淵を中心位置として、 $50 \times 50 \text{ nm}$  の領域で平均化した磁場の高さ  $z$  依存性を図 6.1(b)に示す。スキルミオンの母体材料である FeGe への通電を可能とするため、FeGe 上へ絶縁膜を介してホール素子を積層することを想定している。例えば、絶縁膜の膜厚を  $30 \text{ nm}$  とすると、スキルミオンの中心と淵とで磁場  $B = \pm 3.5 \text{ mT}$  のスイッチングが期待できる。

図 6.2 にスキルミオンによるホール素子の信号、熱ノイズ、 $S/N$  比の温度依存性を示す。ここで、ホール素子の特性として、5 章の図 5.3 に示したホール係数  $R_H$  および入力抵抗  $R_S$

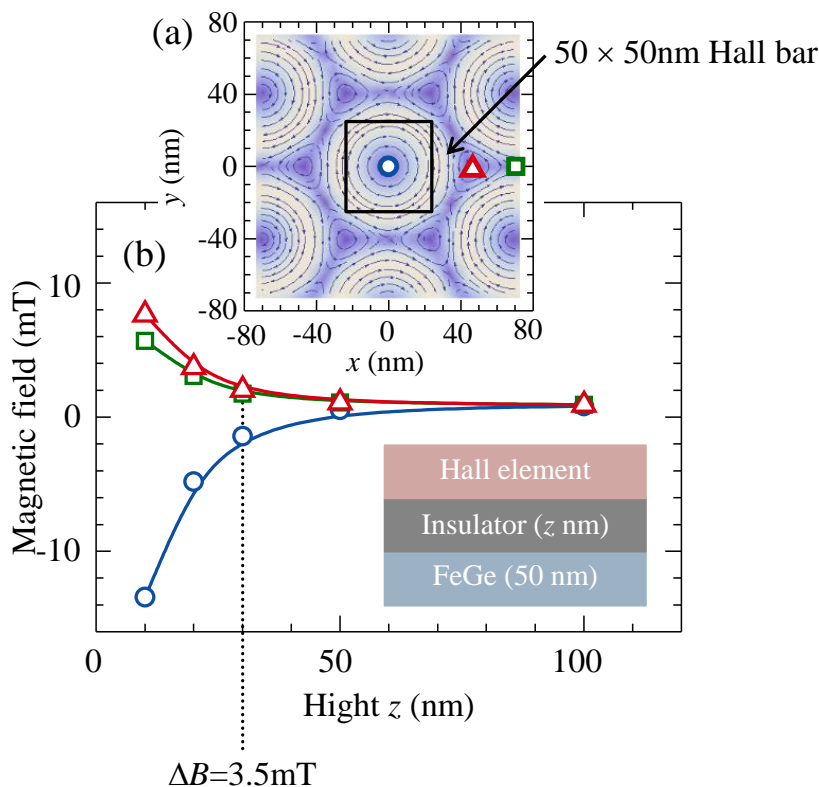


図 6.1 (a)  $50 \text{ nm}$  厚 FeGe におけるスキルミオン結晶状態の磁場分布。ヘリカル周期を  $70 \text{ nm}$  として計算している。

(b)  $50 \times 50 \text{ nm}$  のホール素子が感じる磁場の高さ  $z$  依存性。(a)の図中に示すスキルミオンの中心(丸)、淵(三角、四角)を中心位置として磁場の大きさを平均化した。

の温度依存性の実験値を用いた。信号  $V_S$  の計算は、入力電流を  $200 \mu\text{A}$  とし、ホール素子に  $3.5 \text{ mT}$  の磁場が印加されたと仮定して、以下の式により計算した。

$$V_S = K_H I_{in} B = \frac{R_H}{t} I_{in} B \quad (6.1)$$

ここで、 $K_H$  は積感度である。熱ノイズの計算は、以下の式により計算した。

$$V_N = \sqrt{4k_B T R_S \Delta f} \quad (6.2)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $\Delta f$  は線幅である。スキルミオンの速度  $10^4 \text{ m/s}$  (Ref. 1)、超電導体のボルテックスフローの中心波長  $f_0$  と線幅  $\Delta f$  の関係  $f_0/\Delta f = 1/2$  (Ref. 2) から、 $f_0 \sim 1 \text{ kHz}$ 、 $\Delta f \sim 0.5$  と仮定した。 $S/N$  比は以下の式により計算した。

$$\frac{S}{N} = 20 \log_{10} \frac{V_S}{V_N} \quad (6.3)$$

全ての温度領域において、20 以上の  $S/N$  比が得られており、スキルミオンのホール素子による検出は計算上は可能であると期待できる。

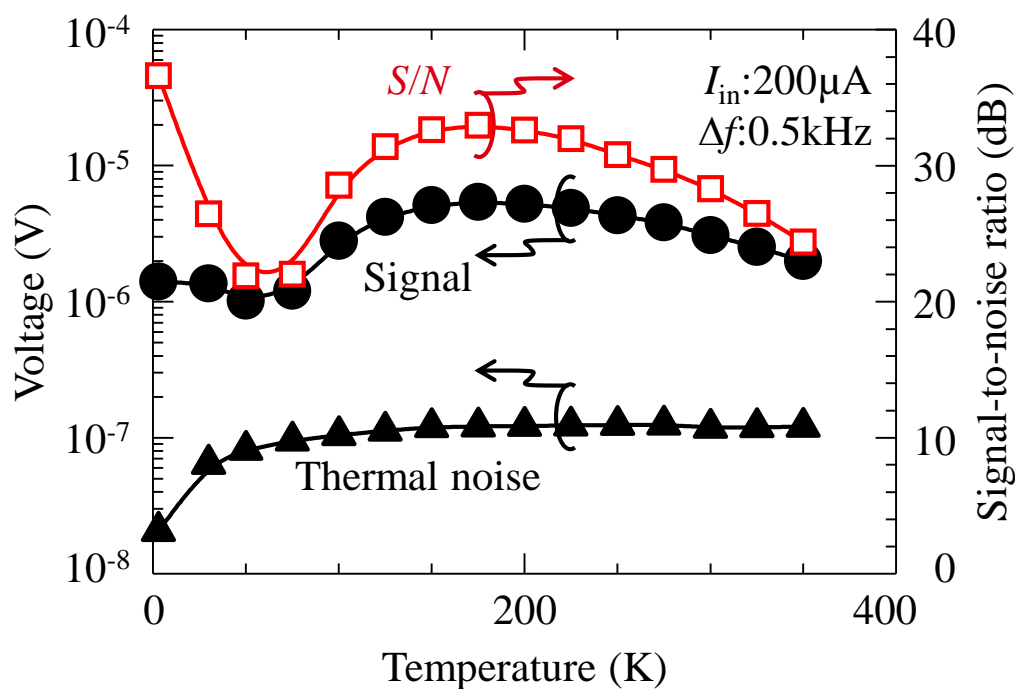


図 6.2 スキルミオンによるホール素子の信号と熱ノイズの温度依存性。右縦軸に  $S/N$  比を示してある。計算には図 5.3 に示すホール素子の特性の温度依存性の値を用いた。入力電流  $I_m = 200 \mu\text{A}$ 、線幅  $\Delta f = 0.5 \text{ kHz}$  を仮定した。

## 6.2 FeGe マイクロサンプル上への微小 Bi ホール素子の作製

本節では、FeGe マイクロサンプル上への微小 Bi ホール素子の作製を行った結果を述べる。

図 6.3(a), (b)に FeGe マイクロサンプル上に作製した Bi ホール素子の表面模式図と断面模式図を示す。ガーネット上に作製した Bi ホール素子の断面模式図を示す。以下の様なプロセスフローで試料を作製した。

1. 図 6.3(c)に示すようなマイクロサンプルへの電流注入用の電極パターンを備えたマウント基板を作製した。Si 基板にフォトリソグラフィとリフトオフにより Au (200 nm)/Ti (5 nm)の電極パターンを形成した後、表面側をレジストで保護し、ダイシングソー(DAD3350, DISCO Corporation)により 2×2 mm 角のサイズにチップ化した。
2. FeGe バルク単結晶から収束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)加工により 20 × 10 × 0.2 μm のマイクロサンプルを作製し、Si 基板上にマウントし、W で固定した。
3. 試料全面に 30 nm 厚の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を層間絶縁膜として堆積する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は原子層堆積装置(Atomic Layer Deposition: ALD, Fiji F200, Cambridge Nanotech)により、前駆体としてトリメチルアルミニウムと水を用い、100 °C にて製膜した。

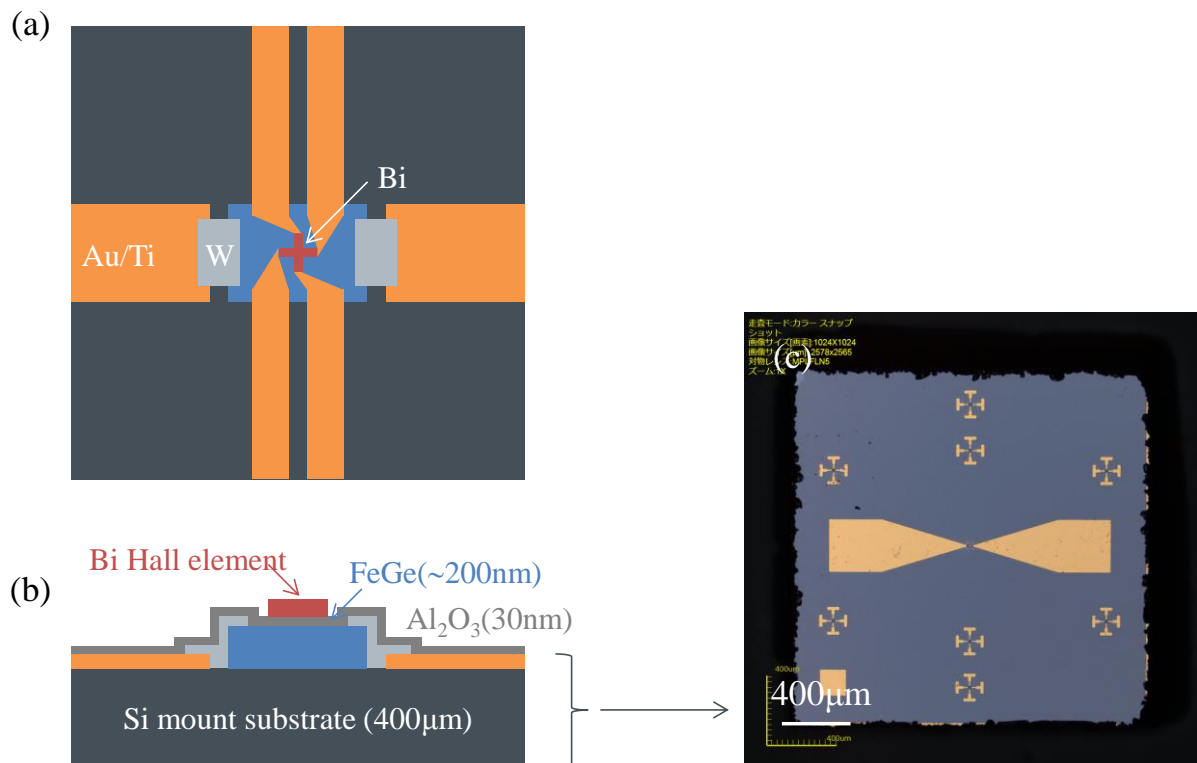


図 6.3 FeGe マイクロサンプル上 Bi ホール素子の(a)表面模式図と(b)断面模式図.  
(c) マイクロサンプルをマウントする電極パターン付き Si 基板の光学顕微鏡写真.

4. ポジ型電子線レジスト ZEP520A(Zeon Co.)をアニソールで希釈したもの(ZEP520A: アニソール=2:1)を試料に塗布し, 5,000 rpm, 40 sec でスピコートした. レジスト膜厚は約 170 nm である. スピコート後に 180 °C, 2 min でベークした.
5. 電子線描画装置(ELS-7000, Elionix Inc.)によりBi ホールクロスパターンを露光した. 典型的な露光条件は, 加速電圧 100 kV, ビーム電流  $I = 20$  pA, フィールドエリア  $S = 300 \times 300 \mu\text{m}^2$ , ドット数  $D = 240,000$  dot にてドーズ時間  $T = 0.1375 \mu\text{s}/\text{dot}$  である.
6. 電子線露光後に, *n*-酢酸アミル(ZEN-50, Zeon Co.)で 30 sec 現像し, メチルイソブチルケトン:イソプロピルアルコール=89:11 の混合溶液(ZMD-B, Zeon Co.)で 20 sec リンスした. パターンの倒壊防止のために, 現像時は攪拌しない, リンス後は  $\text{N}_2$  ブローは行わず, 自然に揮発させた.
7. 電子線レジストをマスクとして, 電子線蒸着により Ti を 5 nm 堆積した後, 抵抗蒸着により Bi を 80 nm 堆積した. Bi 原料は蒸着前に希塩酸による洗浄を行った. Bi 蒸着時の典型的な製膜条件は, 圧力  $3 \times 10^{-4}$  Pa, 製膜レート 0.05 nm/s である.
8. 剥離液のジメチルアセトアミドに約 6 hrs 液浸し, Bi のリフトオフを行った. 液浸のみで完全にリフトオフ出来ていない場合は, 液浸後に数 sec 超音波洗浄を行った. リフトオフを行った後, イソプロピルアルコールによるリンスを行った.
9. リードパターンとボンディングパッドとして, Ti (10 nm)/Au (300 nm)/Ti (10 nm)を典型的なフォトリソグラフィとリフトオフにより作製した.

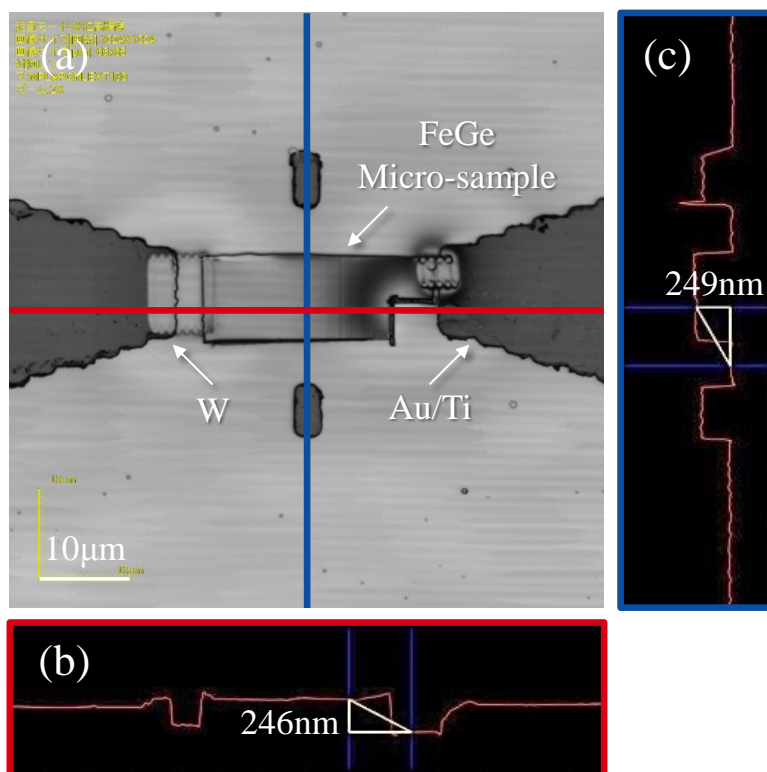


図 6.4 Si 基板上への FeGe マイクロサンプルマウント後の(a)表面レーザ顕微鏡像, (b)横方向および(c)縦方向の段差プロファイル.



10. パッシベーション膜として ALD 装置により 30 nm 厚の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を製膜した. 前駆体としてトリメチルアルミニウムと水を用い, 100 °C にて製膜した.
11. ワイヤーボンディング部のみ Au を露出させるため, フトリソグラフィーによりレジストマスクを形成し,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  パッシベーション膜を 60 °C の希リン酸(濃度 17 %)によりエッチングした. 続けて, 希フッ酸で Ti をウェットエッチングにより除去した. その後, レジストを剥離した.

図 6.4 に工程 2 にて, Si 基板上へ FeGe マイクロサンプルをマウントした後の(a)表面レーザ顕微鏡像と(b)横方向および(c)縦方向の段差プロファイルを示す. 約 250 nm 厚の均一なプレートがマウント出来ていることが分かる. この工程では, マイクロサンプルの厚さを均一に作製すること, マウント時にプレートの折れ曲がりがないように, つまりは Si 基板との隙間がないようにマウントすることが重要である. 後の工程でマイクロサンプル上に Bi ホールクロスバーを作製する際に, 膜厚が不均一であったり隙間があったりすると, EB 露光の最適条件がずれるためである. また, 隙間がある場合は, 工程 9 にてリードパターンを作製した場合に断線する可能性が高くなる. FIB によるマイクロサンプルについては, 8 章にて詳細を述べる. 図 6.5(a)にプロセス後の試料構造の光学顕微鏡写真を示す. マイクロサンプルへの電流注入用電極パターン 2 端子(+I, -I)に加え, Bi ホール素子への電流注入用電極パターン 2 端子(+I<sub>hall</sub>, -I<sub>hall</sub>)と, ホール電圧取り出し用の電極パターン 2 端子(+V<sub>hall</sub>, -V<sub>hall</sub>)が形成されていることが分かる. 図 6.5(b)に, 試料中央に配置したマイクロサンプル近傍のレーザ顕微鏡像を示す. マイクロサンプル上に Bi ホール素子用の電極パターン 4 端子が形成されている

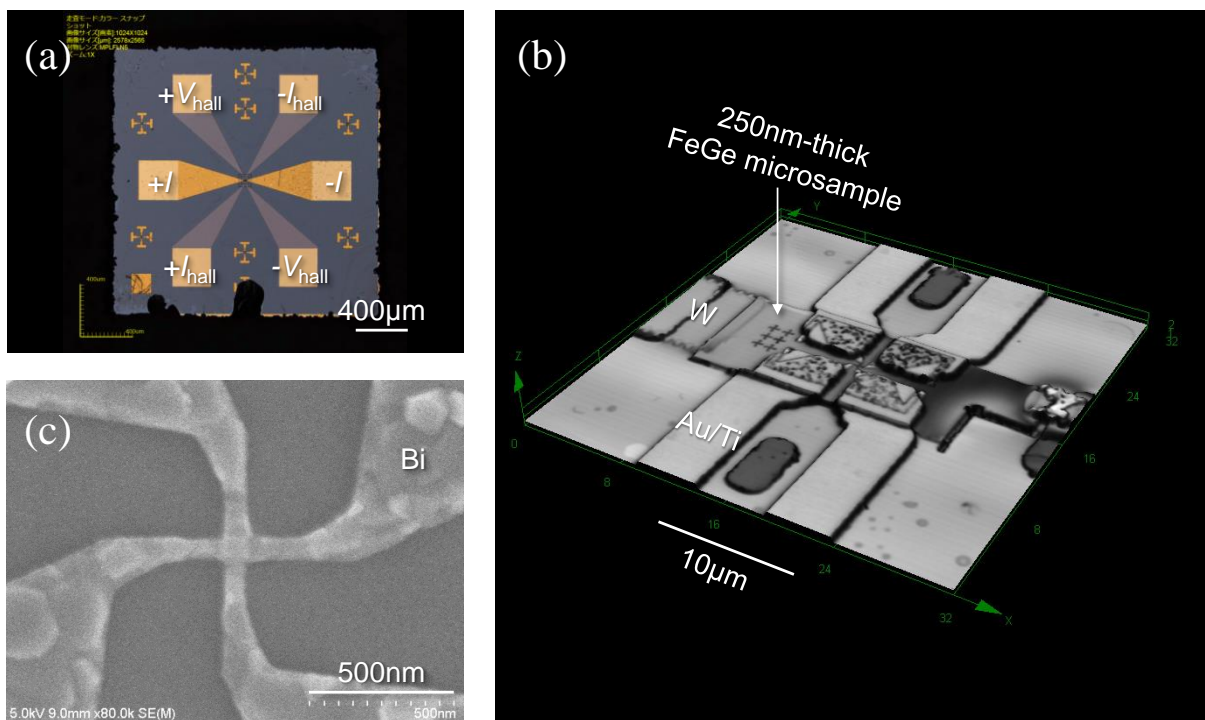


図 6.5 プロセス後の試料の(a)光学顕微鏡像. (b)マイクロサンプル近傍のレーザ顕微鏡像.  
(c)Bi ホールバーの走査型電子顕微鏡像.

ことが分かる. 図 6.5(c)に, 電極パターン中心の Bi ホールクロスバー近傍の走査型電子顕微鏡像を示す. マイクロサンプル上に  $50 \times 50$  nm の Bi ホールバーを形成出来ていることが確認できた.

### 6.3 まとめ

6.1 節では, スキルミオンの電氣的検出の検討を行い, FeGe におけるスキルミオンの微小 Bi ホール素子による検出可能性についての見積もりを行った. FeGe 上へ 30 nm の絶縁膜を介してホール素子を積層したと想定すると, スキルミオンの中心と淵とで磁場  $B = \pm 3.5$  mT のスイッチングが期待できることが分かった. 5 章で作製したホール素子の特性から計算すると, 極低温から室温において 20 以上の  $S/N$  比が期待できることが分かった..

6.2 節では, スキルミオンの電氣的検出のための試料構造を考案し, FeGe マイクロサンプル上への微小 Bi ホール素子の作製を行った. マイクロサンプル上への 50×50 nm の Bi ホールクロスバーを作製可能であることを確認した.

## 第7章 スキルミオンの細線転送路の作製

本章では、メモリの基本機能の中で「転送」に関する技術を取り扱う。スキルミオンの細線転送路での安定性・挙動についての知見を得るため、FeGe 薄膜のナノワイヤーへの加工を行った。

---

7.1 はじめに .....	92
7.2 FeGe ナノワイヤーの作製 .....	93
7.3 まとめ .....	98

---

## 7.1 はじめに

本研究は、スキルミオンの細線転送路での安定性・挙動についての知見を得るために行った、FeGe ナノワイヤーの作製に関わるものである。これまでに、スキルミオンのナノワイヤー中への閉じ込めについては、化学気相堆積法により作製された直径 250 ~ 400 nm の MnSi ナノワイヤーを対象とし、<sup>1</sup>ローレンツ電子顕微鏡でのスキルミオンの実空間観察<sup>2</sup>や電気特性<sup>3</sup>の報告例がある。しかしながら、MnSiにおけるスキルミオン直径は18 nm程度であり、ナノワイヤーの幅はスキルミオンよりも10倍以上大きく、スキルミオンの1次元への閉じ込めについては精査されていない。

図 7.1(a)にスキルミオン直径とナノワイヤー線幅の関係を示す。デバイス応用を考えた際、単一のスキルミオンの制御を行うことが必要となる場合が考えられる。そのために、スキルミオン直径を中心としてナノワイヤー線幅を変化させた時のスキルミオンの挙動についての知見を得る必要がある。そのような実験を行うためには、微細加工によって系統的に線幅を変化させられることが好ましい。本研究では、スキルミオン直径が70 nmであるFeGeを選択した。(111)面Si基板上FeGe薄膜の微細加工技術を確立し、図 7.1(b)に示すようなFeGeホールバー構造を作製し、電気特性の評価を行った。

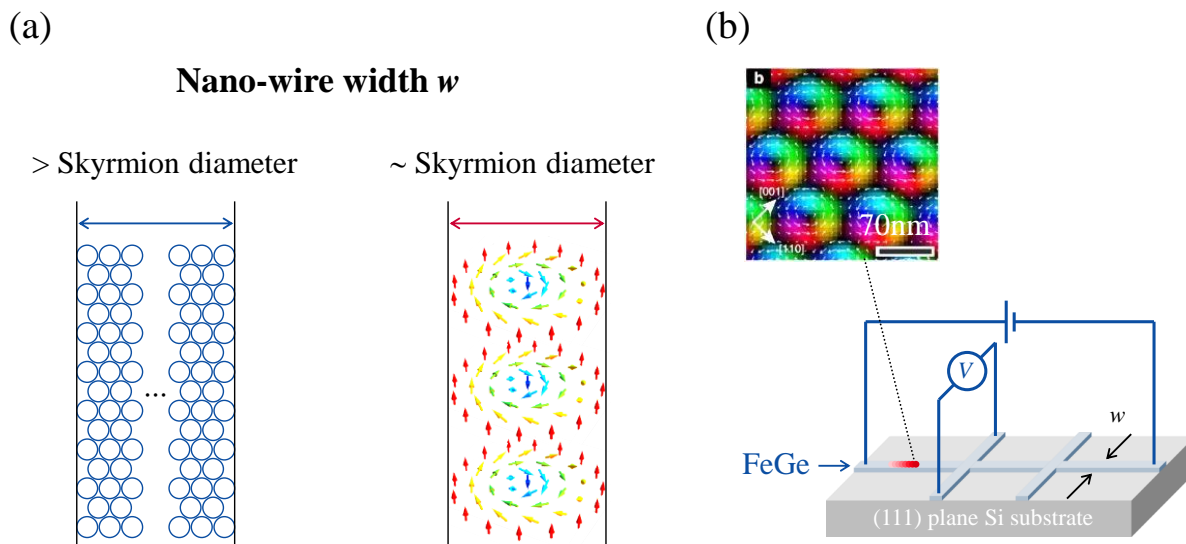


図 7.1 (a) スキルミオン直径とナノワイヤー幅の関係.  
(b) (111)面 Si 基板上 FeGe ホールバー構造.

## 7.2 FeGe ナノワイヤーの作製

本節では、(111)面 Si 基板上に分子線エピタキシー法により作製された約 50 nm 厚の FeGe 薄膜に対し、電子線リソグラフィーを用いた微細加工を行い、スキルミオンの細線中での挙動について調査した結果を述べる。

### 7.2.1 実験

図 7.2 に FeGe 薄膜を微細加工し、ナノワイヤーを作製する際のプロセスフローを示す。以下の様なプロセスフローで試料を作製した。

1. FeGe 薄膜上に典型的なフォトリソグラフィーとリフトオフにより Ni (40 nm)/Ti (10 nm)/Au(200 nm)/Ti(10 nm)のリードパターンとボンディングパッドを形成した。ここで、最表面を Ni としている理由は、後に FeGe をドライエッチングする際に、Ni はドライエッチング耐性が高く、且つ、FeGe へのダメージが少ない希塩酸による除去が可能であるためである。
2. 電子線描画装置(ELS-7000, Elionix Inc.)により Bi ホールクロスパターンを露光した。典型的な露光条件は、加速電圧 100 kV, ビーム電流  $I = 20$  pA, フィールドエリア  $S = 300 \times 300 \mu\text{m}^2$ , ドット数  $D = 240,000$  dot にてドーズ時間  $T = 0.1375 \mu\text{s}/\text{dot}$  である。

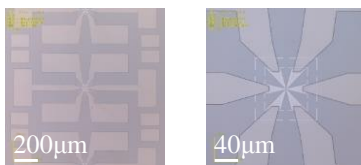
#### 1. Lead pattern, Bonding pad

- Photolithography & Lift off
- Ni(40nm)/Ti(10nm)/Au(200nm)/Ti(10nm)

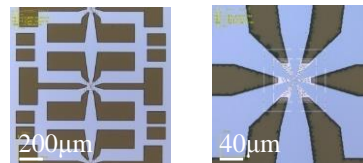


#### 2. Hall bar mask

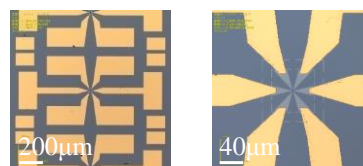
- Electron beam lithography & Lift off
- Ni(40nm)



#### 3. Reactive ion etching of FeGe, Ar + Cl<sub>2</sub> gas



#### 4. HCl etching of Ni mask



#### 5. Passivation & Contact hole

- Atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30nm)
- Photolithography & Lift off
- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> etching of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HF etching of Ti

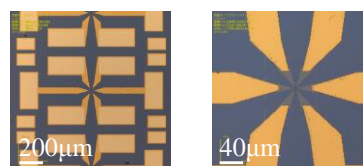


図 7.2 (111)面 Si 基板上 FeGe ナノワイヤー作製のプロセスフロー。

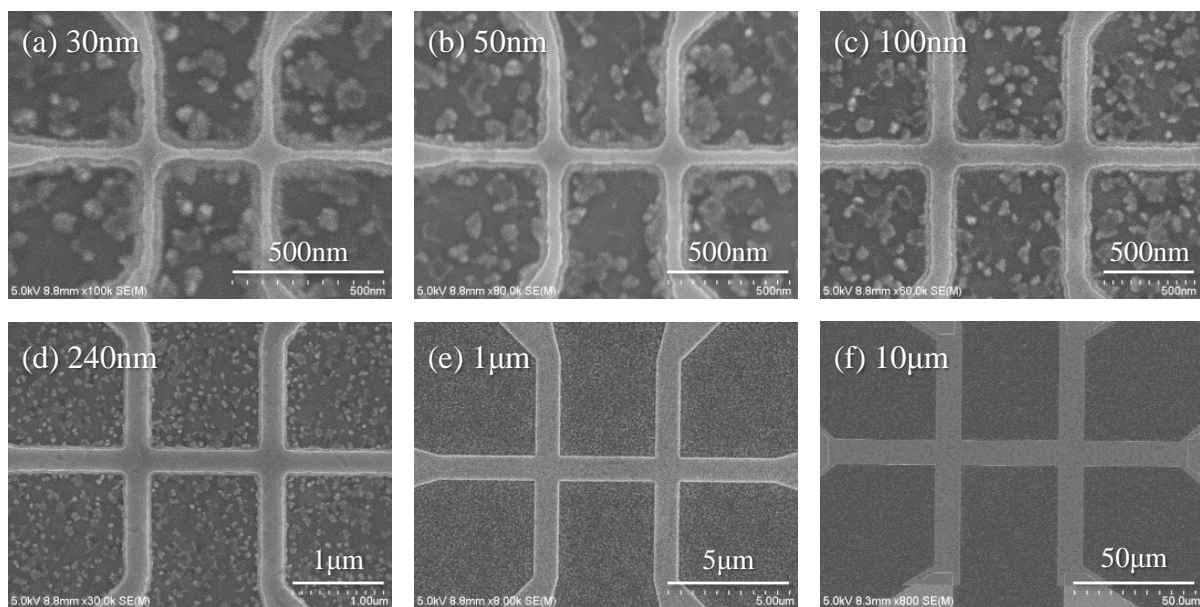


図 7.3 Ni マスク除去後の FeGe ナノワイヤーの走査型電子線顕微鏡像。  
線幅を(a)30nm, (b)50nm, (c)100nm, (d)240nm, (e)1 $\mu$ m, (f)10 $\mu$ m と変化させた。

電子線露光後に、*n*-酢酸アミル(ZEN-50, Zeon Co.)で 30 sec 現像し、メチルイソブチルケトン:イソプロピルアルコール=89:11 の混合溶液(ZMD-B, Zeon Co.)で 20 sec リンスした。パターンの倒壊防止のために、現像時は攪拌しない、リンス後は N<sub>2</sub> ブローは行わず、自然に揮発させた。その後、電子線レジストをマスクとして、電子線蒸着により Ni を 40 nm 堆積した。剥離液のジメチルアセトアミドに約 6 hrs 液浸し、Ni のリフトオフを行った。液浸のみで完全にリフトオフ出来ない場合は、液浸後に数 sec 超音波洗浄を行った。リフトオフを行った後、イソプロピルアルコールによるリンスを行った。

3. Ni をマスクとして、誘導結合方式プラズマエッチング装置(RIE-200iP, SAMCO Inc.)を用いて FeGe を Ar/Cl<sub>2</sub> ガスによるドライエッチングにより除去した。ここで、Cl<sub>2</sub> を用いることで選択比を大きくできるが、Cl<sub>2</sub> のみでは残渣が発生しやすいため、Ar との混合ガスを用い残渣を極力低減している。
4. Ni マスクを希塩酸(濃度約 3%)により除去した。図 7.3 に Ni マスク除去後の FeGe ナノワイヤーの走査型電子線顕微鏡像を示す。スキルミオン直径 70 nm に対し、線幅を 30 nm から 10  $\mu$ m まで系統的に変化させた。
5. パッシベーション膜として原子層堆積装置(Atomic Layer Deposition: ALD, Fiji F200, Cambridge Nanotech)により 30 nm 厚の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を製膜した。前駆体としてトリメチルアルミニウムと水を用い、100 °C にて製膜した。ワイヤーボンディング部のみ Au を露出させるため、フォトリソグラフィによりレジストマスクを形成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> パッシベーション膜を 60 °C の希リン酸(濃度 17%)によりエッチングした。続けて、希フッ酸(濃度約 10%)を用いて Ti を除去した。ここで、用いたフォトレジストは耐フッ

酸耐性が低いため(数 10 sec), 5 sec 程度のエッチングで Ti を除去している. その後, レジストを剥離した.

作製したホール素子の評価は, 物理特性測定装置 (Physical Property Measurement System: MPMS, Quantum Design, Inc.)により行った.



### 7.2.2 評価

図7.4(a)に線幅 100 nm および 10  $\mu\text{m}$  の FeGe ナノワイヤーのホール抵抗  $\rho_{yx}$  の磁場依存性を示す. いずれの線幅の試料においても, ヒステリシスが存在し, 通常ホール効果 ( $\rho_{yx}^N$ ) と異常ホール効果 ( $\rho_{yx}^A$ ) に加えて, トポロジカルホール効果 ( $\rho_{yx}^T$ ) が観測されている. それぞれの項の  $\rho_{yx}$  への寄与については以下の式により表される.

$$\begin{aligned} \rho_{yx} &= \rho_{yx}^N + \rho_{yx}^A + \rho_{yx}^T \\ &= R_0 B + S_A \rho_{xx}^2 M + \rho_{yx}^T \end{aligned} \quad (7.1)$$

ここで,  $R_0$  と  $S_A$  は定数,  $B$  は磁場,  $M$  は磁化である. 図7.4(b)に  $\rho_{yx}^T$  の磁場依存性を示す. ここで,  $\rho_{yx}^T$  は,  $\rho_{yx}$  の正方向および負方向への掃引時のデータをそれぞれ  $\rho_{yx}^+$ ,  $\rho_{yx}^-$  とし, 次の式で求められる.

$$\rho_{yx}^T = \frac{\rho_{yx}^+ - \rho_{yx}^-}{2} \quad (7.2)$$

いずれの線幅においてもスキルミオンの存在を示唆するトポロジカルホール効果が観測され

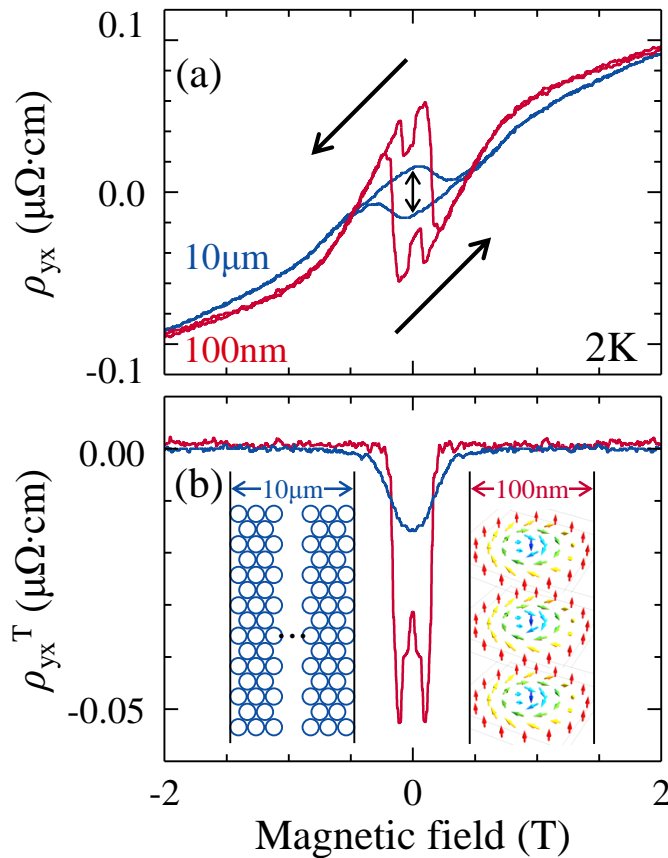


図7.4 線幅 10  $\mu\text{m}$  および 100 nm の FeGe ナノワイヤーの(a)ホール抵抗  $\rho_{yx}$  と (b)トポロジカルホール抵抗  $\rho_{yx}^T$  の磁場依存性.

ていることから、スキルミオンをそれと同程度の細線に閉じ込めた場合にもスキルミオンが安定して存在し得ることが示唆される. また線幅  $10\ \mu\text{m}$  に対し, 線幅  $100\ \text{nm}$  では  $\rho_{yx}^T$  が大きく不連続な変化を示す傾向が見られた. この現象の解明は今後の課題である.

### 7.3 まとめ

スキルミオンの細線転送路での安定性・挙動についての知見を得るため、(111)面 Si 基板上 FeGe 薄膜に対し微細加工を行った。スキルミオン直径 70 nm に対し、スキルミオン直径よりも小さい線幅 30 nm から十分大きい線幅 10  $\mu\text{m}$  のホールバーを作製した。線幅 10  $\mu\text{m}$  と線幅 100 nm の比較したところ、いずれの試料においてもスキルミオンの存在を示唆するトポロジカルホール効果が観測された。この結果より、単一のスキルミオンに相当する転送路に閉じ込めた場合にも、スキルミオンは安定に存在し得ることが示唆された。また、線幅 100 nm の試料ではトポロジカルホール効果が増大し、かつ、ホール抵抗が磁場に対して不連続的に変化する現象が見られた。この現象の解明については、今後の課題である。

## 第8章 スキルミオンの軟 X 線散乱による検出

本章では、メモリの基本機能の中で「速度」の評価に関するものである。スキルミオンの動的観察を目標とし、軟 X 線ホログラフィーによるリアルタイムイメージングのための技術開発を行った。そのための試料構造の提案・作製を行い、目標に対するマイルストーンとなる、スキルミオンの軟 X 線散乱による検出・同手法での磁気相図の作成に成功した。

---

8.1 はじめに .....	100
8.2 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ マイクロサンプルの作製 .....	102
8.3 共鳴軟 X 線磁気散乱によるスキルミオンの観測 .....	105
8.4 まとめ .....	109

---

## 8.1 はじめに

本研究は、スキルミオンの動的観察を目標として行った、軟 X 線ホログラフィーによるリアルタイムイメージングのための技術開発に関わるものである。従来、スキルミオンのイメージングのためには、ローレンツ電子顕微鏡(Lorentz Transmission Electron Microscope: LTEM)<sup>1-3</sup>や磁気力顕微鏡<sup>4</sup>が用いられてきた。L-TEMを用いて電流注入時<sup>2</sup>や熱勾配印加時<sup>3</sup>のスキルミオンの動的観察が行われているものの、時間分解能が ms オーダーであるため、スキルミオンの動作速度に追従出来ずリアルタイムな情報は得られていない。一方で、磁気構造のイメージング手法として、軟 X 線ホログラフィー<sup>5</sup>という手法が知られている。この手法では ps オーダーの時間分解能が得られるため、スキルミオンの動的特性をリアルタイムに捉えられると期待出来る。図 8.1 に同手法の原理<sup>5</sup>を模式的に示す。報告例では、SiN<sub>x</sub> メンブレン上に直接スパッタ法により Co-Pt 磁性薄膜を堆積し、測定領域と参照穴以外の領域を Au マスクで遮光した試料を用い、観察領域からの軟 X 線磁気散乱像と参照穴からの干渉によりホログラフィー像を得ている。この手法の報告例では、測定温度は全て室温<sup>5,6</sup>であり、参照穴の大きさは最小のもので 30 nm である<sup>6</sup>。本研究では、軟 X 線ホログラフィー技術をスキルミオンの観測に応用するために、図 8.2 に示すような試料構造を提案し、試料作製

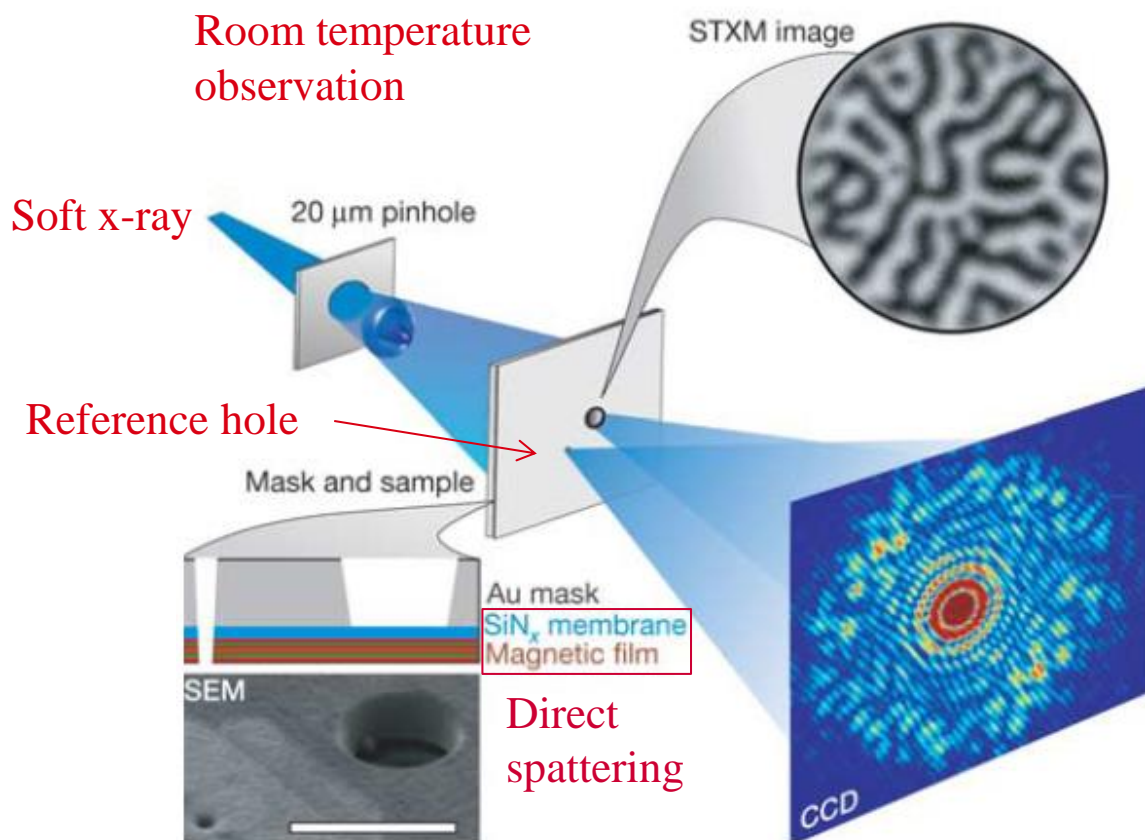


図 8.1 軟 X 線ホログラフィーの原理図.<sup>5</sup>

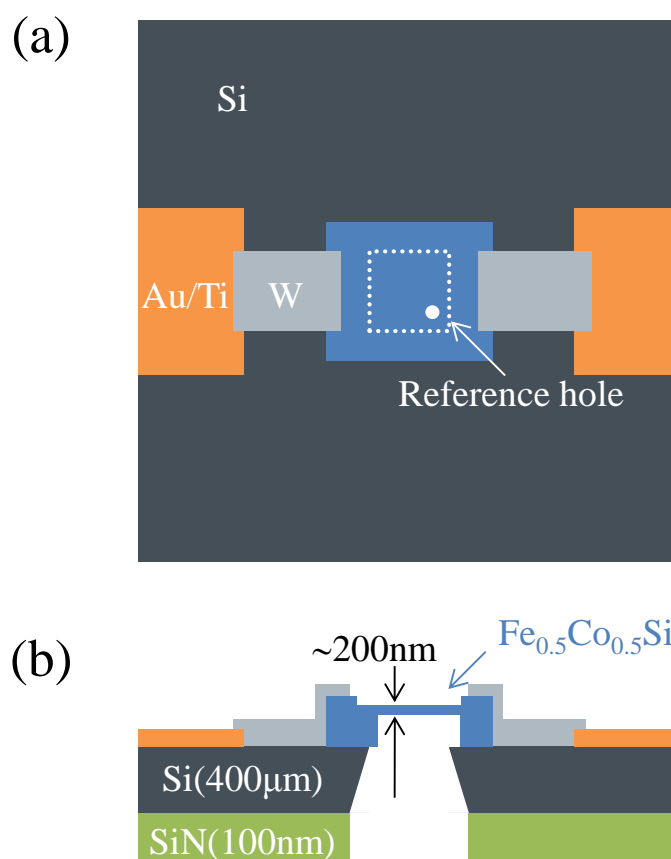


図 8.2 軟 X 線ホログラフィー用試料構造の(a)表面および(b)断面模式図.

製のための技術開発を行った. この構造では, 貫通穴と通電用のリードパターンを設けた Si 基板を用意し, その貫通穴を塞ぐようにスキルミオンの母体材料を載せる. スキルミオンの母体材料には干渉のための参照穴を設ける. 参照穴の径により得られるホログラフィー像の空間分解能が決定されるため, スキルミオンの母体材料としてはスキルミオン直径が 90 nm と比較的大きい  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  を選択した.  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  と通電用の電極を導通させることで, 通電時のホログラフィー像の観察が可能となる.

本研究では, このような試料構造作製技術を確立し, 目標に対するマイルストーンとなる, スキルミオンの軟 X 線散乱による検出・同手法での磁気相図の作成を行った.

## 8.2 Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si マイクロサンプルの作製

本節では、軟 X 線ホログラフィーによるリアルタイムイメージングのための事前実験として行ったスキルミオンの軟 X 線散乱による検出のための試料構造作製について述べる。

図 8.2 に示すような試料構造を以下のプロセスフローにより作製した。まずは図 8.3 に示す Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si をマウントするための貫通穴および通電用のリードパターン付きの Si 基板の作製について述べる。

1. 両面研磨の 2×2 cm 角の(100)面 Si 基板の両面に 200 nm 厚の SiN 化学気相堆積法(PD10STT, SAMCO Inc.)により製膜した。
2. 典型的なフォトリソグラフィにより基板裏面にレジストマスクを作製する。レジストをマスクとして、誘導結合方式プラズマエッチング装置(RIE-200iP, SAMCO Inc.)を用いて裏面の SiN を CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ガスによるドライエッチングにより除去し、SiN にウィンドウを設ける。その後、レジストを剥離した。
3. SiN をマスクとして、KOH による異方性ウェットエッチングにより Si 基板に貫通穴を作製した。ここで、Si の(111)面は KOH に対して安定であるため、Si 基板には(111)面で囲まれた貫通穴が形成される。Si の(100)面と(111)面の角度 54.74 °と Si 基板の膜厚を考慮し、基板裏面の SiN のウィンドウのサイズを設計することで、基板表面側の貫通穴のサイズを高精度に制御することが出来る。
4. KOH での Si 開口後には、表面側の貫通穴の部分には SiN のメンブレン膜が自立して存在している。表面側の全面に対して CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ガスによるドライエッチングを行い、SiN を除去する。
5. 典型的なフォトリソグラフィとリフトオフにより、Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si への通電用のリードパターンとして Au (300 nm)/Ti (10 nm)を形成した。

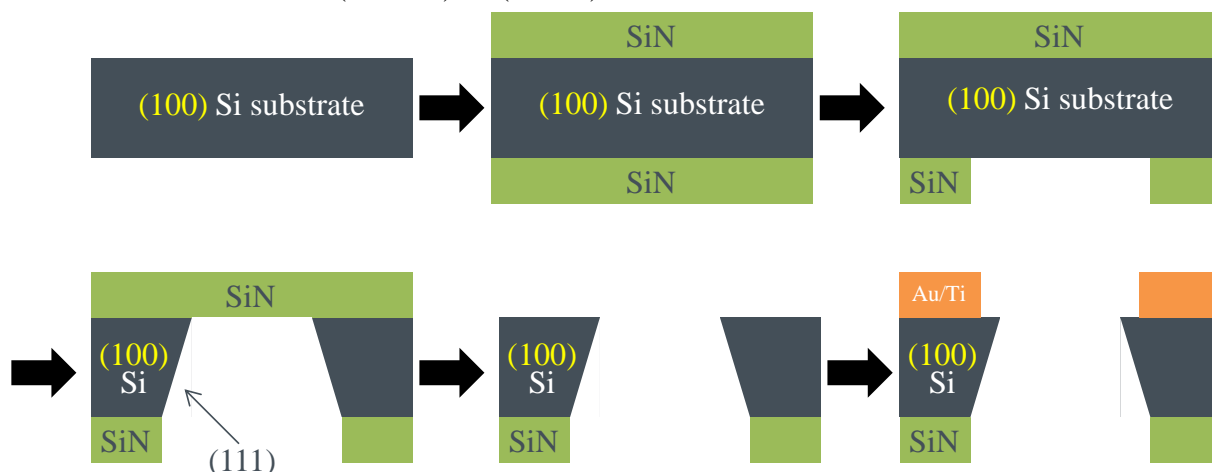


図 8.3 貫通穴およびリードパターン付き Si マウント基板作製のプロセスフロー。

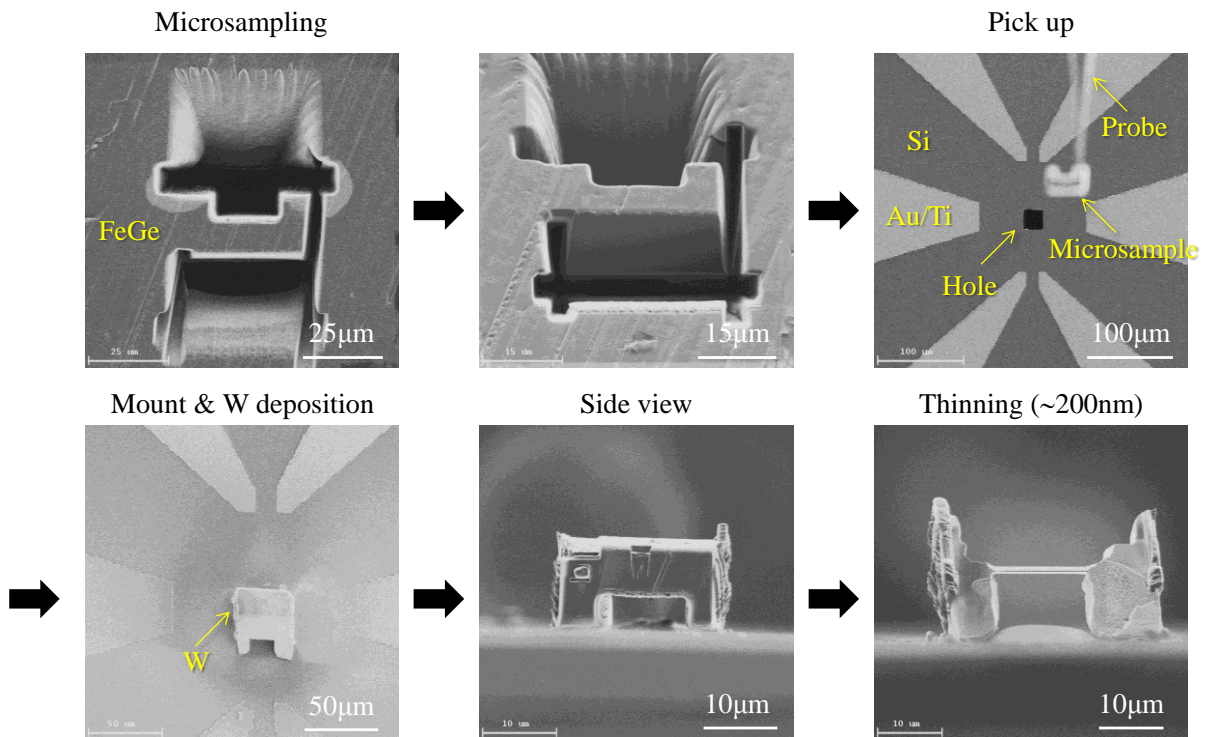


図 8.4 Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si マイクロサンプリングと Si 基板上へのマウントの手順.

- 表面側をレジストで保護し、ダイシングソー(DAD3350, DISCO Corporation)により 2×2 mm 角のサイズにチップ化した。

次に、作製した Si マウント基板への Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si マイクロサンプルのマウントの工程について、図 8.4 に従って述べる。

- 収束イオンビーム装置(Focused Ion Beam: FIB, FB-2100, Hitachi, Ltd.)により、図 8.4 に示すように、Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si バルク単結晶をコの字型に加工する。コの字型としたのは、後の工程で Si 基板へのマウント後にマイクロサンプルの薄膜化を行う際、Si 基板側に隙間を設けることで両側からの加工を可能とするためである。
- プローブを用いてマイクロサンプルをピックアップし、Si マウント基板の貫通穴を塞ぐように載せ、タングステンで固定する。
- 軟 X 線が透過できるような約 200 nm 程度の膜厚に調整した。マイクロサンプルを側面に向け、上方向と下方向の両側からイオンビームで加工することで薄膜化した。

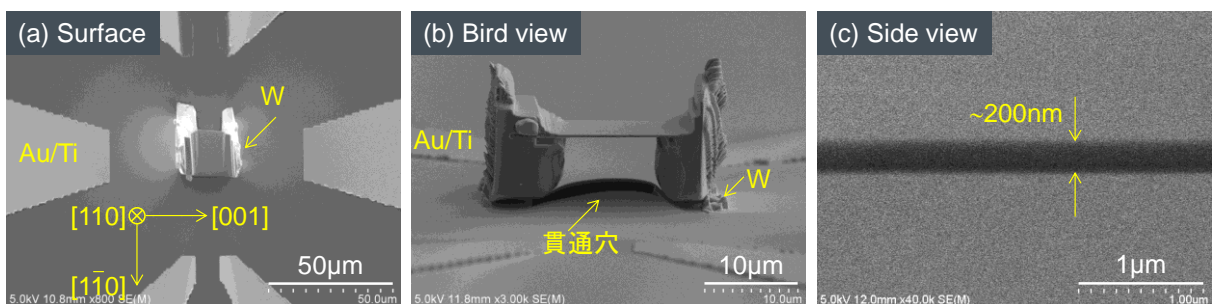


図 8.5 作製した試料の(a)表面, (b)鳥瞰および(c)側面 SEM 像.



図 8.5 に作製した試料の(a)表面, (b)鳥瞰および(c)側面走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)像を示す. 電子線回折により決定したマイクロサンプルの方位を図中に示してある. 表面像と鳥瞰像より, 貫通穴を塞ぐようにマイクロサンプルをマウント出来ていることが確認できる. 薄膜化した部分の側面像より, 約 200 nm の膜厚に調整出来ていることが確認できる. 尚, 同試料についてはホログラフィーのために要する参照穴は設けていない.

### 8.3 共鳴軟 X 線磁気散乱によるスキルミオンの観測

本節では、前節で作製した試料に対し共鳴軟 X 線磁気散乱測定を行い、スキルミオンの検出や相図の作成を行った結果について述べる。

測定は高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設にて行った。図 8.6(a)に示す同施設での測定系<sup>7</sup>では、温度 5~300 K、磁場±0.4 T の範囲での測定が可能である。

図 8.6(b)に  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  マイクロサンプルにの軟 X 線吸収スペクトルを示す。室温および転移温度付近である 30 K のいずれの温度においても、Fe による吸収が観測されていることを確認した。図 8.6(c)に温度 37 K および印加磁場 0 mT での Fe の共鳴エネルギー (707 eV)における軟 X 線磁気散乱像を示す。散乱光は試料による磁気散乱に加え、測定によるノイズ成分として、像の中心付近から十字状に広がるマウント基板の貫通穴からの回折光が畳重している。像の中心から左上の領域には信号が消えているが、これは直接光の検出器への入射を回避するために遮蔽板を設けているためである。磁気散乱は三日月状の形状をしており、これはらせん磁気構造を反映したものであると考えられる<sup>8</sup>。20 mT の磁場を

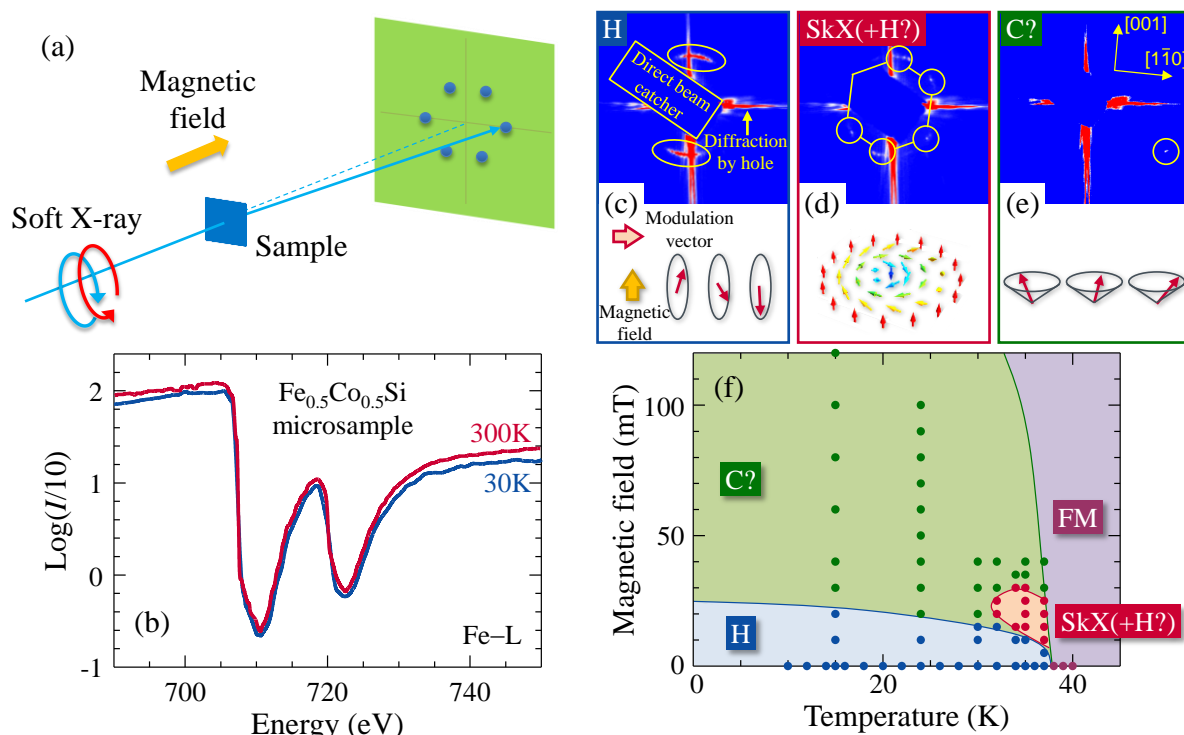


図 8.6 (a)軟 X 線磁気散乱測定の様式図<sup>7</sup>. (b)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  マイクロサンプルの軟 X 線吸収スペクトル. (c) 0 mT, (d) 20 mT, (e) 40 mT における Fe の共鳴エネルギー 707 eV での 37 K の軟 X 線磁気散乱像. (f) 磁気散乱像より作成した磁気相図.

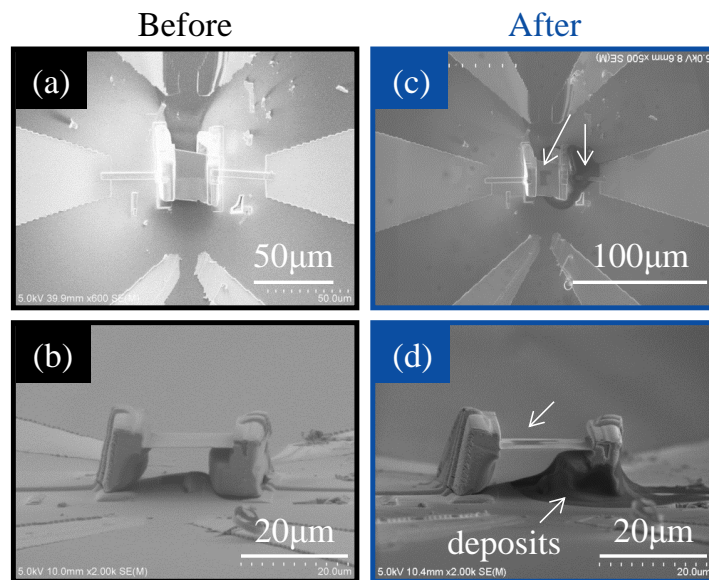


図 8.7 軟 X 線照射前の(a)表面および(b)側面 SEM 像。  
軟 X 線照射後の(c)表面および(d)側面 SEM 像。

印加時の磁気散乱像を図 8.6(d)に示す。磁気散乱は六角形状の形状をしており、これはスキルミオンの発現によるものと考えられる<sup>9</sup>。さらに磁場を増加すると、40mT においては図 8.6(e)に示すように六角形状のスポットが消失し、新たな磁気散乱スポットが現れた。変調ベクトルは磁場に垂直であり、波数はらせん磁気構造のほぼ 2 倍となっている。これについてはまだ確定していないが、例えば、円錐状のコニカル磁気構造による可能性が考えられる。図 8.6(f)に磁気散乱像より作成した磁気相図を示す。35 K, 20 mT 付近の温度・磁場領域においてスキルミオンが観測されていることが分かる。過去に(001)面の 20 nm 厚  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  において L-TEM を用いた作成された磁気相図<sup>1</sup>と比較するとスキルミオン相の領域が狭いことが分かる。本研究では(110)面を用いているため面方依存性がある、もしくは、膜厚が 200 nm 程度と 10 倍厚いために 2 次元閉じ込め効果が弱い、といったことが原因として考えられる。今後、X 線ホログラフィーの実験に向けて以下の検討課題が挙げられる。

- L-TEM と軟 X 線磁気散乱の結果の 1 対 1 対応をとる。これは、同一試料に対して両測定することで達成出来る。
- 軟 X 線照射時の異物の堆積の問題を解決する。図 8.7 に軟 X 線照射前後の表面および側面 SEM 像を示す。軟 X 線照射後の試料では、黒い異物が観測されるとともに、軟 X 線の透過強度が照射時間によって減少することが分かっている。図 8.8 に異物のオージェ電子分光分析の結果を示す。異物が無い部分では、スパッタ後にはカーボンを検出されないのに対し、異物が有る部分では、スパッタ後もカーボンが検出されている。この結果より黒い異物はカーボンであることが確定した。おそらく軟 X 線照射による光ピンセットによりチャンバー内のカーボンが寄せ集められたのだと考えられる。カーボン源としては装置自体の汚染、試料の治具への固

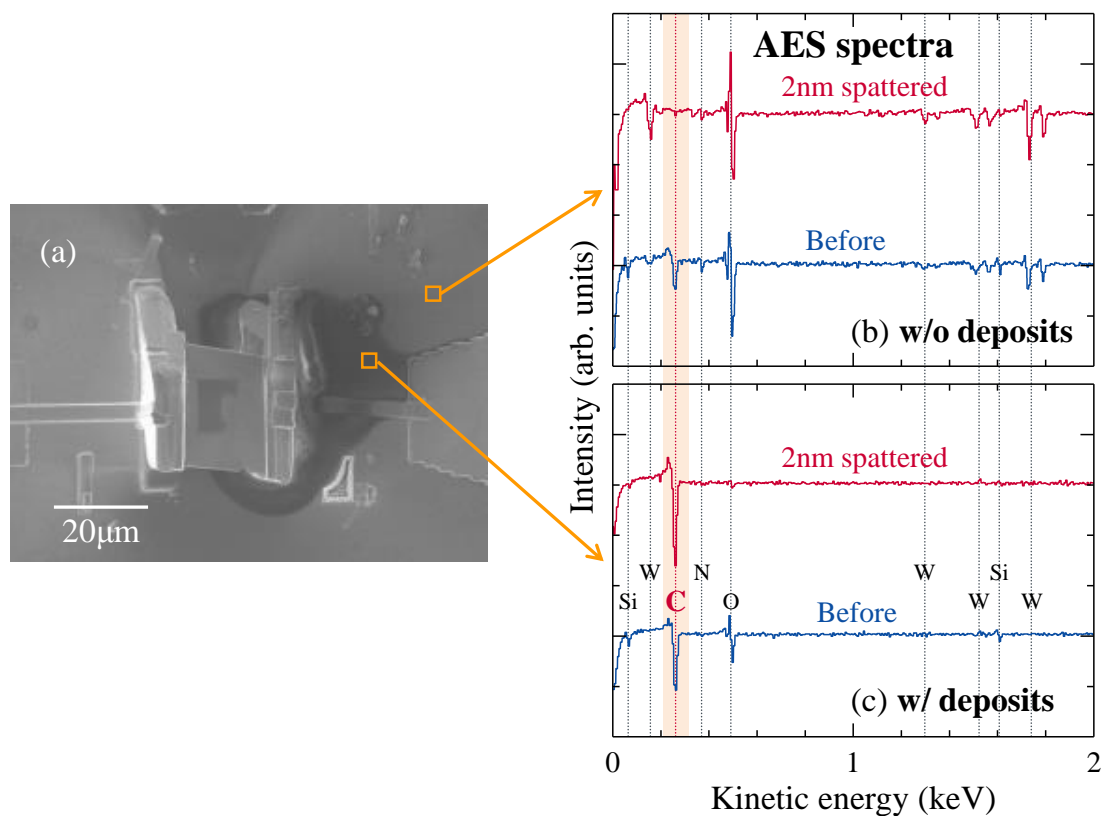


図 8.8 (a) X 線照射後の表面 SEM 像. (a)カーボン堆積物が無い領域と(b)ある領域のスパッタ前後オージェ電子分光スペクトル.

定に用いた銀ペースト等が考えられる. 前者は装置のクリーニング, 後者は試料のネジでの固定等の機械的固定方法への変更で対応していく予定である. 特にホログラフィーを行う際は, 干渉のために数 10 nm の参照穴を設けるため, 極力カーボンの堆積を抑制しなければ, 参照穴がカーボンで埋まってしまうという問題が発生するだろう.

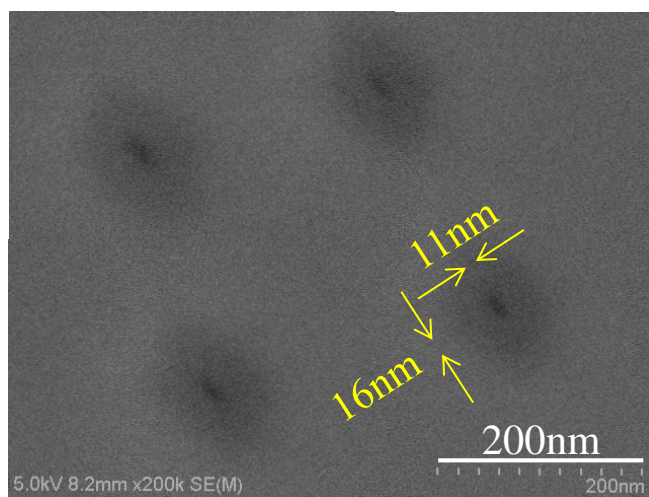


図 8.9 試料に作製した参照穴の表面 SEM 像.

- 試料に干渉のための参照穴を作製する. 図 8.9 に試料に FIB 加工により作製した参照穴の表面 SEM 像を示す. 条件の最適化により, 楕円形状ではあるものの  $11 \times 16 \text{ nm}$  と, 過去の報告例の参照穴の最小径  $30 \text{ nm}$  (Ref. 6) よりも小さい貫通穴を作製できていることが確認できた. 参照穴の作製については既に目処が付いており, それ程の困難は伴わないだろう.

## 8.4 まとめ

8.1 節では、軟 X 線ホログラフィーのため、貫通穴および通電用のリードパターン付きの Si 基板を作製し、その上にマイクロサンプリングしたスキルミオン母体材料  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  をマウントする、という試料構造を提案した。

8.2 節では、軟 X 線ホログラフィーの事前実験として行った、スキルミオンの軟 X 線散乱による検出のための試料構造の作製を行った。

8.3 節では、作製した試料を用い、軟 X 線吸収スペクトルの測定を行った。室温および転移温度付近である 30 K のいずれの温度においても、Fe による吸収が観測された。Fe の共鳴エネルギーにおける軟 X 線磁気散乱像より、特定の磁場と温度領域においてスキルミオンを反映する構造が観測された。



# 第9章 総括

スキルミオンのメモリ応用を見据えた研究の過程で、書き込み、読み込み、転送、速度検出といったスキルミオンの制御手法の確立と提案が生まれた。本章では各章の結論を述べるとともに、今後の研究の展望を示す。

---

9.1 結論.....	112
9.2 今後の展望.....	114

---



## 9.1 結論

各章の結論を以下にまとめる.

### 第3章 磁性薄膜における磁気異方性の制御

書き込み技術に関連する研究として, 磁気構造の外場による制御として「応力」に着目し, 磁性ガーネット薄膜における磁気異方性のエピタキシャル歪みによる制御を試みた. 応力誘導磁気異方性を利用した材料設計を行い,  $\text{Sm}_{3-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  において, 小さい格子定数の変化に対して, 応力誘導異方性磁  $H_A$  を大きく変化させられることが分かった. 小さい歪量 ( $\varepsilon_{//} = +0.49\%$ ) で  $H_A$  を大きく ( $H_A = +25 \text{ kOe}$ ) できる GGG 基板上  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  薄膜において垂直磁化膜を得ることができた.

### 第4章 磁性薄膜における局所応力による磁壁の制御

書き込み技術に関連する研究として, 3章にて磁性ガーネット薄膜における磁気異方性をエピタキシャル歪によって制御できることから着想を得, 局所応力による微細磁気構造の制御を試みた. 試料を押すという動作により, 磁性体中の磁壁を動かす, 切断する, 磁気バブルを発生させる, といった現象を発生させられることを発見した, さらに, 外部磁場によってこれらの現象に, 揮発性, 不揮発性のいずれかを付与するかを任意に選択できることを発見した. このような現象が, 磁気双極子相互作用, 磁壁エネルギー, ゼーマンエネルギーの均衡によって発現することを理論計算と実験の双方によって明らかにした.

### 第5章 磁壁動作の電氣的検出

読み込み技術に関連する研究として, スキルミオンの動作の電氣的検出を念頭に微小 Bi ホール素子を作製し, 磁性ガーネット薄膜における磁壁動作の電氣的検出を試みた. 磁性ガーネット薄膜上へ電子線リソグラフィーとリフトオフ法により Bi 微小ホール素子の作製を行った. 作製したホール素子の 300 K におけるホール係数  $R_H$ , 積感度  $K_H$ , 入力抵抗  $R_S$  はそれぞれ  $-0.44 \text{ cm}^3/\text{C}$ ,  $4.4 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ ,  $1.7 \text{ k}\Omega$  と従来の報告例と比較して高積感度かつ低入力抵抗であることを確認した. 作製した微小 Bi ホール素子を用いてガーネットの磁壁動作の検出を行った. 外部磁場によって磁壁を動作させ, 磁壁がホールクロスバーの直下を横切った際にホール電圧の正負のスイッチングすることを確認した. 出力ホール電圧は, ホール素子の特性と浮遊磁場からの計算値とほぼ一致した.

## 第6章 スキルミオンの電氣的検出

読み込み技術に関連する研究として、スキルミオンの電氣的検出の検討を行い、FeGe におけるスキルミオンの微小 Bi ホール素子による検出可能性についての見積もりを行った。FeGe 上へ 30 nm の絶縁膜を介してホール素子を積層したと想定すると、スキルミオンの中心と淵とで磁場  $B = \pm 3.5$  mT のスイッチングが期待できることが分かった。5 章で作製したホール素子の特性から計算すると、極低温から室温において 20 以上の  $S/N$  比が期待できることが分かった。スキルミオンの電氣的検出のための試料構造を考案し、FeGe マイクロサンプル上への微小 Bi ホール素子の作製を行った。マイクロサンプル上への 50×50 nm の Bi ホールクロスバーを作製可能であることを確認した。

## 第7章 スキルミオンの細線転送路の作製

転送技術に関連する研究として、スキルミオンの細線転送路での安定性・挙動についての知見を得るため、(111)面 Si 基板上 FeGe 薄膜に対し微細加工を行った。スキルミオン直径 70 nm に対し、スキルミオン直径よりも小さい線幅 30 nm から十分大きい線幅 10  $\mu\text{m}$  のホールバーを作製した。線幅 10  $\mu\text{m}$  と線幅 100 nm の比較したところ、いずれの試料においてもスキルミオンの存在を示唆するトポロジカルホール効果が観測された。この結果より、単一のスキルミオンに相当する転送路に閉じ込めた場合にも、スキルミオンは安定に存在し得ることが示唆された。また、線幅 100 nm の試料ではトポロジカルホール効果が増大し、かつ、ホール抵抗が磁場に対して不連続的に変化する現象が見られた。

## 第8章 スキルミオンの軟 X 線散乱による検出

速度評価に関連する研究として、スキルミオンの動的観察を目標とし、軟 X 線ホログラフィーによるリアルタイムイメージングのための技術開発を行った。そのための試料構造の提案・作製を行い、目標に対するマイルストーンとなる、スキルミオンの軟 X 線散乱による検出・同手法での磁気相図の作成に成功した。

## 9.2 今後の展望

本研究ではスキルミオンのメモリへの応用を見据え、スキルミオンの制御手法の研究を行った。

書き込みの機能については、磁気バブル材料であるガーネット薄膜において、局所応力によって不揮発性もしくは揮発性の単一磁気バブルの生成が可能であることを発見した。今後、スキルミオンにおいても同様に、局所応力によるスキルミオンの生成の可能性についての検討がされるものと考えられる。例えば、スキルミオン生成部に圧電体を配置するといった構造が提案できる。現状、単一のスキルミオンを書き込む方法は実証されていない。電流を用いた書き込み方法の提案もされているが、もしスキルミオンの転送に電流を用いるのであれば、書き込みは転送とは異なる自由度を用いて行うべきであろう。

読み込みの機能については、スキルミオンを検出でき得る感度を持った微小 Bi ホール素子を作製でき、実際にスキルミオン母体材料である FeGe のマイクロサンプル上に積層構造できるところまで確認できた。今後、このようなデバイス構造でスキルミオンの電氣的検出が可能となり、ダイナミクス調査の研究へと展開されていくものと期待している。

転送の機能については、スキルミオンをその直径に相当するナノワイヤー中に閉じ込めた場合にも、スキルミオンの存在を示唆するトポロジカルホール効果が検出された。つまりは、従来のバブルメモリーの転送方法に倣い、スキルミオンをナノワイヤー中に閉じ込め、数珠繋ぎ状にループさせて転送を行う、といった方法がとれる可能性が示された。単一のスキルミオンでもトポロジカルホール効果を検出できる、ということは、転送路中にホール端子を設け、ホール効果を検出することでスキルミオンの読み込みも可能であると考えられる。つまりは、読み込みのために磁気センサーは不要かも知れない。また、ナノワイヤー中では、バブルとは異なるホール効果を示している可能性があり、今後、詳細について調査されていくだろう。今後の展開として、スキルミオン直径に対する最適線幅の調査や、ナノワイヤー中でのダイナミクスの研究といった提案が可能である。

速度検出については、軟 X 線ホログラフィーによるスキルミオンのリアルタイムイメージング実現へ向けた取り組みとして、測定のための試料構造を作製し、既に軟 X 線散乱によるスキルミオンの検出に成功している。原理的には試料に干渉のための参照穴を設けることでホログラフィー像の取得が可能となる。この手法による磁気イメージング技術が確立すれば、スキルミオンに限らずあらゆる磁性体に適用可能な手法となるため、微細磁気構造のダイナミクスを評価するための手法として研究の裾野が広がっていく可能性を秘めている。

以上、本研究の結論をもとに今後の展望について述べた。本研究がスキルミオンを利用したエレクトロニクス、「スキルミオニクス」の進展のための一助となることを願い、本論文を閉じる。

# 参考文献

## 第1章 序論

1. 電気情報通信学会, “知識ベース”, (2010).
2. 国際半導体ロードマップ 2011, Executive summary.
3. S. S. P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas, *Science* **320**, 190 (2008).
4. S. S. P. Parkin, *Sci. Am.* **6**, 76 (2009).
5. A. H. Bobeck, *Bell System Tech. J.* **46**, 1901 (1967).
6. *Magnetic Bubble Technology*, edited by A. H. Eshenfelder (Springer, New York, 1981).
7. 小林寛: “磁気バブルドメイン技術,” 工業調査会 (1973).
8. 飯田修一, 小林寛: “磁気バブル,” 丸善 (1977).
9. 桜井良丈: “磁気バブル,” オーム社 (1982).
10. S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni, *Science* **323**, 915 (2009).
11. N. Nagaosa and Y. Tokura, *Nature Nanotech.* **8**, 899 (2013).
12. S. Geller and M. A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 30 (1957).
13. Ü. Özgür, Y. Alivov, and H. Morkoç, *J. Mater. Sci.: Mater Electron* **20**, 789 (2009).
14. J. E. Davies and E. A. Giess, *J. Mater. Sci.* **10**, 2156 (1975).
15. Y. Ishikawa and M. Arai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 2726 (1984).
16. U. K. Röbner, A. N. Bogdanov, and C. Pfleiderer, *Nature* **442**, 797 (2006).
17. S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni, *Science* **323**, 915 (2009).
18. X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nature* **465**, 901 (2010).
19. X. Z. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Z. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui, and Y. Tokura, *Nature Mater.* **10**, 106 (2011).
20. F. Jonietz, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, A. Neubauer, W. Münzer, A. Bauer, T. Adams, R. Georgii, P. Böni, R. A. Duine, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch, *Science* **330**, 1648 (2010).
21. A. Neubauer, C. Pfleiderer, B. Binz, A. Rosch, R. Ritz, P. G. Niklowitz, and P. Böni, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 186602 (2009).
22. T. Schulz, R. Ritz, A. Bauer, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, C. Pfleiderer, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch, *Nature Phys.* **8**, 301 (2012).

23. J. Iwasaki, M. Mochizuki, and N. Nagaosa, *Nature Commun.* **4**, 1463 (2013).
24. X. Z. Yu, N. Kanazawa, W. Z. Zhang, T. Nagai, T. Hara, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Onose, and Y. Tokura, *Nature Commun.* **3**, 988 (2012).

## 第2章 実験方法

1. 横山浩: “電子線リソグラフィ教本,” オーム社 (2007).
2. B. D. Cullity: “X線回折要論,” アグネ承風社 (1980).
3. C. G. Dunn and E. F. Koch, *Acta Metall.* **5**, 548 (1957).
4. B. Heying, X. H. Wu, S. Keller, Y. Li, D. Kapolnek, B. P. Keller, S. P. Denbaars, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 643 (1996).
5. M. Minsky: “Microscopy apparatus,” *United States Patent*, No. 3,013,467 A (07.11.1957).

## 第3章 磁性体薄膜における磁気異方性の制御

1. A. Paoletti: “Physics of Magnetic Garnets,” North-Holland, Amsterdam, 1978.
2. A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. V. Nikolaev, E. P. Nikolaeva, A. P. Pyatakov, and A. K. Zvezdin, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 182510 (2007); A. P. Pyatakov, D. A. Sechin, A. S. Sergeev, A. V. Nikolaev, E. P. Nikolaeva, A. S. Logginov, and A. K. Zvezdin, *Europhys. Lett.* **93**, 17001 (2011)
3. R. C. Linares, R. B. McGraw, and J. B. Schroeder, *J. Appl. Phys.* **36**, 2884 (1965).
4. J. E. Mee, G. R. Pulliam, J. L. Archer, P. J. Besser, *IEEE Trans. Magn.* **5**, 717 (1969); D. M. Heinz, P. J. Besser, J. M. Owens, J. E. Mee, and G. R. Pulliam, *J. Appl. Phys.* **42**, 1243 (1971).
5. A. Rosencwaig and W. J. Tabor, *J. Appl. Phys.* **42**, 1643 (1971).
6. R. C. Linares, *J. Cryst. Growth* **3/4**, 443 (1968).
7. P. C. Dorsey, S. E. Bushnell, and R. G. Seed, and C. Vittoria, *J. Appl. Phys.* **74**, 1242 (1993).
8. S. Kahl, V. P. Denysenkov, S. I. Khartsev, S. Kranzusch, and A. M. Grishin, *MRS Proc.* **720**, (2002) H6.7.
9. Y. Dumont, N. Keller, E. Popova, D. S. Schmool, S. Bhattacharya, B. Stahl, M. Tessier, and M. Guyot, *J. Appl. Phys.* **97**, 10G108 (2005); Y. Dumont, N. Keller,

- E. Popova, D. S. Schmool, M. Tessier, S. Bhattacharya, B. Stahl, R. M. C. Da Silva, and M. Guyot, *Phys. Rev. B* **76**, 10441 (2007)
10. Y. Krockenberger, K.-S. Yun, T. Hatano, S. Arisawa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *J. Appl. Phys.* **106**, 123911 (2009).
  11. S. A. Manuilov, R. Fors, S. I. Khartsev, and A. M. Grishin, *J. Appl. Phys.* **105**, 033917 (2009); S. A. Manuilov and A. M. Grishin, *ibid.* **108**, 013902 (2010).
  12. H. Yamahara, M. Mikami, M. Seki, H. Tabata, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 3143 (2011).
  13. X. Liu, Y. Sasaki, and J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B* **67**, 205204 (2003).
  14. X. Liu, W. L. Lim, Z. Ge, S. Shen, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, T. Wojtowicz, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112512 (2005).
  15. P. R. Stone, L. Dreher, J. W. Beeman, K. M. Yu, M. S. Brandt, and O. D. Dubon, *Phys. Rev. B* **81**, 205210 (2010).
  16. C. Kwaon, M. C. Robson, K.-C. Kim, J. Y. Gu, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, Z. Trajanovic, M. Rajeswari, T. Venkatesan, A. R. Kratz, R. D. Gomez, and R. Ramesh, *J. Magn. Magn. Mater.* **172**, 229 (1997).
  17. C. U. Jung, H. Yamada, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2590 (2004); K. Terai, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L227 (2004).
  18. J. W. Nielsen and E. F. Dearborn, *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 202 (1958).
  19. L. Petrás and A. Preisinger, *Mater. Sci. Forum* **321**, 368 (2000).
  20. E. Anastassakis, *J. Appl. Phys.* **68**, 4561 (1990).
  21. M. Mermoux, A. Crisci, F. Baillet, V. Destefanis, D. Rouchon, A.M. Papon, and J. M. Hartmann, *J. Appl. Phys.* **107**, 013512 (2010).
  22. G. Wagner, V. Gottschalch, H. Rhan, and P. Paufler, *Phys. Stat. Sol. A* **112**, 519 (1989).
  23. A.G. Kontos, N. Chysanthakopoulos, M. Calamiotou, T. Kehagias, P. Komninou, and U.W. Pohl, *J. Appl. Phys.* **90**, 3301 (2001).
  24. A. Navarro-Quezada, A.G. Rodríguez, M.A. Vidal, and H. Navarro-Contreras, *J. Cryst. Growth* **291**, 340 (2006).
  25. P. Hansen, *J Appl. Phys.* **45**, 3638 (1974).
  26. L.G. Van Uitert, E.M. Gyorgy, W.A. Bonner, W.H. Grodkiewicz, E.J. Heilner, and G.J. Zyzik, *Mater. Res. Bull.* **6**, 1185 (1971).
  27. R.C. Lecraw and E.G. Spencer, C.S. Porter, *Phys. Rev.* **110**, 1311 (1958).
  28. B. Strocka and W. Tolksdorf, *Philips J. Res.* **33**, 186 (1978).
  29. T. B. Bateman, *J. Appl. Phys.* **37**, 2194 (1966).
  30. R. L. Comstock, J. J. Raymond, W. G. Nilsen, and J. P. Remeika, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 274 (1966).
  31. E. J. Heilner and W. H. Grodkiewicz, *J. Appl. Phys.* **44**, 4218 (1973).
  32. P. Hansen, *Phys. Rev. B* **5**, 3737 (1972).

33. R. F. Pearson, *J. Appl. Phys.* **33**, 1236 (1962).
34. Y. G. Magakova, T. M. Perekalina, and S. S. Fonton, *Sov. Phys. Cryst.* **17**, 948 (1973).
35. J. E. Davies and E. A. Giess, *J. Mater. Sci.* **10**, 2156 (1975).
36. T. Miyadai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **15**, 2205 (1960).
37. S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 1201 (1967).
38. R. L. Comstock and J. J. Raymond, *J. Appl. Phys.* **38**, 3737 (1967).
39. A.E. Clark, J.J. Rhyne, and E.R. Callen, *J. Appl. Phys.* **39**, 573 (1968).
40. A. Mathiot and J.F. Petroff, *AIP Conf. Proc.* **24**, 757 (1975).
41. A. Braginski, T. Oeffinger, W. Kramer, D. McLain, and W. Takei, *IEEE Trans. Magn.* **8**, 300 (1972).
42. P. Hansen and J.-P. Krumme, *Thin Solid Films* **114**, 69 (1984).
43. A. Gangulee and R.J. Kobliska, *J. Appl. Phys.* **51**, 3333 (1980).
44. R.L. White, *IEEE Trans. Magn.* **9**, 606 (1973).
45. E. A. Giess, B. E. Argyle, B. A. Calhoun, D. C. Cronemeyer, E. Klokhholm, T.R. McGuire, and T. S. Plaskett, *Mater. Res. Bull.* **6**, 1141 (1971).
46. P. J. A. Van Schendel, H. J. Hug, B. Stiefel, S. Martin, and H.-J. Güntherodt, *J. Appl. Phys.* **88**, 435 (2000).
47. H. J. Mamin, D. Rugar, J. E. Stern, R. E. Fontana, and P. Kasiraj, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 318 (1989).
48. K. Shirai, K. Ishikura, and N. Takeda, *J. Appl. Phys.* **82**, 2457 (1997).
49. J. C. Slonczewski, A. P. Malozemoff, and E. A. Giess, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 396 (1974).
50. E. A. Giess, B. A. Calhoun, E. Klokhholm, T. R. McGuire, and L. L. Rosier, *Mat. Res. Bull.* **6**, 317 (1971).

## 第4章 磁性体薄膜における局所応力による磁壁の制御

1. G. Tatara, H. Kohno, and J. Shibuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 031003 (2008).
2. Y. Tokunaga, Y. Taguchi, T. Arima, and Y. Tokura, *Nature Phys.* **8**, 838 (2012).
3. A. P. Pyatakov, G. A. Meshkov, and A. K. Zvezdin, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3551 (2012).
4. T. H. E. Lahtinen, K. J. A. Franke, and D. Sebastiaan, *Sci. Rep.* **2**, 258; DOI:10.1038/srep00258 (2012).
5. N. Lei, T. Devolder, G. Agnus, P. Aubert, L. Daniel, J.-V. Kim, W. Zhao, T. Trypiniotis, R. P. Cowburn, C. Chappert, D. Ravelosona, and P. Lecoeur, *Nat. Commun.* **4**:1378 doi: 10.1038/ncomms2386 (2013).
6. I. V. Zavislyak, V. P. Sphatsky, M. A. Popov, and G. Srinivasan, *Phys. Rev. B* **87**, 134417 (2013).

7. C. Thirion, W. Wernsdorfer, and D. Mailly, *Nature Mater.* **2**, 524 (2003).
8. W. Jiang, P. Upadhyaya, Y. Fan, J. Zhao, M. Wang, L. T. Chang, M. Lang, K. L. Wong, M. Lewis, Y.-T. Lin, J. Tang, S. Cherepov, X. Zhou, Y. Tserkovnyak, R. N. Schwartz, and K. L. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 177202 (2013).
9. A. Eschenlohr, M. Battiato, P. Maldonado, N. Pontius, T. Kachel, K. Holldack, R. Mitzner, A. Föhlisch, P. M. Oppeneer, and C. Stamm, *Nature Mater.* **12**, 332 (2013).
10. A. Rosenzweig and W. J. Tabor, *J. Appl. Phys.* **42**, 1643 (1971).
11. A. Kurtzig and F. Hagedorn, *IEEE Trans. Magn.* **7**, 473 (1971).

## 第5章 磁壁動作の電氣的検出

1. X. Z. Yu, N. Kanazawa, W. Z. Zhang, T. Nagai, T. Hara, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Onose, and Y. Tokura, *Nature Commun.* **3**, 988 (2012).
2. T. Schulz, R. Ritz, A. Bauer, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, C. Pfleiderer, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch, *Nat. Phys.* **8**, 301 (2012).
3. W. Steauss, *J. Appl. Phys.* **42**, 1251 (1971).
4. A. Candini, G. C. Gazzadi, A. Di Bona, M. Affronte, D. Ercolani, G. Biasiol, and L. Sorba, *Nanotechnology* **17**, 2105 (2006).
5. A. Candini, F. Carillo, G. Biasiol, P. Pingue, M. Affronte, and L. Sorba, *Mater. Sci. Eng., B* **147**, 148 (2008).
6. A. Sandhu, K. Kurosawa, M. Dede, and A. Oral, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 777 (2004).
7. M. Dede, Ph.D. dissertation, Bilkent University, 2008.
8. H. K. Onnes and B. Beckman, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **129a**, 3 (1912).
9. P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, M. D. Groner, and S. M. George, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 031915 (2006).
10. M. O. Boffoué, B. Lenoir, A. Jacquot, H. Scherrer, A. Dauscher, and M. Stölzer, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 1979 (2000).
11. B. K. Chong, H. Zhou, G. Mills, L. Donaldson, and J. M. R. Weaver, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1769 (2001).

## 第6章 スキルミオンの電氣的検出

1. T. Schulz, R. Ritz, A. Bauer, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, C. Pfleiderer, K. Everschor, M. Garst, and A. Rosch, *Nat. Phys.* **8**, 301 (2012).



2. A. Maeda, T. Tsuboi, R. Abiru, Y. Togawa, H. Kitano, K. Iwaya, and T. Hanaguri, *Phys. Rev. B* **65**, 054506 (2002).

## 第7章 スキルミオンの細線転送路の作製

1. J. M. Higgins, R. Ding, J. P. DeGrave, and S. Jin, *Nano Lett.* **10**, 1605 (2010).
2. X. Z. Yu, J. P. DeGrave, Y. Hara, T. Hara, S. Jin, and Y. Tokura, *Nano Lett.* **13**, 3755 (2013).
3. D. Haifeng, J. P. DeGrave, X. Fei, D. Liang, W. Ning, J. Yang, M. Tian, Y. Zhang, and S. Jin, *Nano Lett.* **14**, 2026 (2014).
4. N. Kanazawa, Y. Onose, T. Arima, D. Okuyama, K. Ohoyama, S. Wakimoto, K. Kakurai, S. Ishiwata, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 156603 (2011).

## 第8章 スキルミオンの軟 X 線散乱による検出

1. X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nature* **465**, 901 (2010).
2. X. Z. Yu, N. Kanazawa, W. Z. Zhang, T. Nagai, T. Hara, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Onose, and Y. Tokura, *Nature Commun.* **3**, 988 (2012).
3. M. Mochizuki, X. Z. Yu, S. Seki, N. Kanazawa, W. Koshibae, J. Zang, M. Mostovoy, Y. Tokura, and N. Nagaosa, *Nature Mater.* **13**, 241 (2014).
4. P. Milde, D. Köhler, J. Seidel, L. M. Eng, A. Bauer, A. Chacon, J. Kindervater, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, S. Buhrandt, C. Schütte, and A. Rosch, *Science*, **340**, 1076 (2013).
5. S. Eisebitt, J. Lüning, W. F. Schlotter, M. Lörger, O. Hellwig, W. Eberhardt, and J. Stöhr, *Nature* **432**, 885 (2004).
6. T. A. Duckworth, F. Ogrin, S. S. Dhesi, S. Langridge, A. Whiteside, T. Moore, G. Beutier, and G. Laan, *Opt. Express* **19**, 6223 (2011).
7. Y. Yamasaki, T. Sudayama, J. Okamoto, H. Nakao, M. Kubota, and Y. Murakami, *J. Phys. Conf. Ser.* **425**, 132012 (2013).
8. N. Kanazawa, J.-H. Kim, D. S. Inosov, J. S. White, N. Egetenmeyer, J. L. Gavilano, S. Ishiwata, Y. Onose, T. Arima, B. Keimer, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **86**, 134425 (2012).

9. S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfeleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni, *Science* **323**, 915 (2009).



# 発表文献

## 博士論文に関する論文

1. [M. Kubota](#), Y. Tokunaga, W. Koshibae, N. Nagaosa, Y. Tokura, and M. Kawasaki:  
"Manipulation of magnetic domain wall by local stress"  
*in preparation for Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.*
2. [M. Kubota](#), Y. Tokunaga, N. Kanazawa, F. Kagawa, Y. Tokura, and M. Kawasaki:  
"Miniature Hall sensor integrated on a magnetic thin film for detecting domain wall motion"  
Journal of Applied Physics **114**, 053909 1-5 (2013).
3. [M. Kubota](#), K. Shibuya, Y. Tokunaga, F. Kagawa, A. Tsukazaki, Y. Tokura, and M. Kawasaki:  
"Systematic control of stress-induced anisotropy in pseudomorphic iron garnet thin films"  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **339**, 63-70 (2013).
4. [M. Kubota](#), A. Tsukazaki, F. Kagawa, K. Shibuya, Y. Tokunaga, M. Kawasaki, and Y. Tokura:  
"Stress-Induced Perpendicular Magnetization in Epitaxial Iron Garnet Thin Films"  
Applied Physics Express **5**, 103002 1-3 (2012).

## その他の参考文献

1. N. Kanazawa, [M. Kubota](#), A. Tsukazaki, Y. Kozuka, K. S. Takahashi, M. Kawasaki, M. Ichikawa, F. Kagawa, and Y. Tokura:  
"Discretized Topological Hall Effect Emerging from Skyrmions in Constricted Geometry"  
*in preparation for Physical Review Letters.*
2. S. Shimizu, K. S. Takahashi, [M. Kubota](#), M. Kawasaki, Y. Tokura, and Y. Iwasa:  
"Electric field tuning of transport properties in ferromagnet metal SrRuO<sub>3</sub> by ionic liquid gating"  
*in preparation for Applied Physic Letters.*

3. N. Ogawa, W. Koshibae, A. J. Beekman, N. Nagaosa, [M. Kubota](#), M. Kawasaki, and Y. Tokura:  
**"Photo-drive of magnetic bubbles via magnetoelastic waves"**  
*submitted to Science.*
4. S. Takeshita, H. Ohsumi, S. Tardif, H. Yumoto, T. Koyama, M. Nakamura, [M. Kubota](#), Y. Tanaka, M. Takata, M. Kawasaki, Y. Tokura, H. Ohashi, and T. Arima:  
**"Scanning microdiffraction systems using focused x-ray beam for observations of hetero-structure at low temperature"**  
*in preparation for Review of Scientific Instruments.*
5. Y. Okamura, F. Kagawa, M. Mochizuki, [M. Kubota](#), S. Seki, S. Ishiwata, M. Kawasaki, Y. Onose, and Y. Tokura:  
**"Microwave magnetoelectric effect via skyrmion resonance in a helimagnetic multiferroic"**  
Nature Communications **4**, 2391 1-6 (2013).
6. [M. Kubota](#), T. Onuma, Y. Ishihara, A. Usui, A. Uedono, S. F. Chichibu:  
**"Thermal stability of semi-insulating property of Fe-doped GaN bulk films studied by photoluminescence and monoenergetic positron annihilation techniques"**  
Journal of Applied Physics **105**, 083542 1-9 (2009).
7. K. Okamoto, J. Kashiwagi, T. Tanaka, and [M. Kubota](#):  
**"Nonpolar *m*-plane InGaN multiple quantum well laser diodes with a lasing wavelength of 499.8nm"**  
Applied Physics Letters **94**, 071105 1-3 (2009).
8. S. F. Chichibu, H. Yamaguchi, L. Zhao, [M. Kubota](#), K. Okamoto, and H. Ohta:  
**"Improved characteristics and issues of *m*-plane InGaN films grown on low defect density *m*-plane freestanding GaN substrates by metal organic vapor phase epitaxy"**  
Applied Physics Letters **93**, 151908 1-3 (2008).
9. K. Okamoto, T. Tanaka, and [M. Kubota](#):  
**"High-Efficiency Continuous-Wave Operation of Blue-Green Laser Diodes Based on Nonpolar *m*-Plane Gallium Nitride"**  
Applied Physics Express **1**, 072201 1-3 (2008).
10. S. F. Chichibu, H. Yamaguchi, L. Zhao, [M. Kubota](#), K. Okamoto, and H. Ohta:  
**"Optical properties of nearly stacking-fault-free *m*-plane GaN homoepitaxial films grown by metal organic vapor phase epitaxy on low defect density freestanding GaN substrates"**  
Applied Physics Letters **92**, 091912 1-3 (2008).
11. [M. Kubota](#), K. Okamoto, T. Tanaka, and H. Ohta:

- "Temperature dependence of polarized photoluminescence from nonpolar *m*-plane InGaN multiple quantum wells for blue laser diodes"**  
 Applied Physics Letters **92**, 011920 1-3 (2008).
12. **M. Kubota**, K. Okamoto, T. Tanaka, and H. Ohta:  
**"Continuous-Wave Operation of Blue Laser Diodes Based on Nonpolar *m*-plane Gallium Nitride"**  
 Applied Physics Express **1**, 011102 1-3 (2008).
13. S. Nakagawa, H. Tsujimura, K. Okamoto, **M. Kubota**, and H. Ohta:  
**"Temperature dependence of polarized photoluminescence from nonpolar *m*-plane InGaN-based light emitting diodes"**  
 Applied Physics Letters **91**, 171110 1-3 (2008).
14. T. Onuma, H. Amaike, **M. Kubota**, K. Okamoto, H. Ohta, J. Ichihara, H. Takasu, and S. F. Chichibu:  
**"Quantum-confined Stark effects in the *m*-plane In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N/GaN multiple quantum well blue light-emitting diode fabricated on low defect density freestanding GaN substrate"**  
 Applied Physics Letters **91**, 181903 1-3 (2007).
15. K. Okamoto, T. Tanaka, **M. Kubota**, and H. Ohta:  
**"Pure Blue Laser Diodes Based on Nonpolar *m*-Plane Gallium Nitride with InGaN Waveguiding Layers"**  
 Japanese Journal of Applied Physics **46** (35), Part 2, pp.L820-L822 (2007).
16. **M. Kubota**, T. Onuma, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Sota, and S. F. Chichibu:  
**"Recombination dynamics of excitons in Mg<sub>0.11</sub>Zn<sub>0.89</sub>O alloy films grown using the high-temperature-annealed self-buffer layer by laser-assisted molecular-beam epitaxy"**  
 Applied Physics Letters **90**, 141903 1-3 (2007).
17. S. F. Chichibu, T. Onuma, **M. Kubota**, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki:  
**"Improvements in quantum efficiency of excitonic emissions in ZnO epilayers by the elimination of point defects"**  
 Journal of Applied Physics **99**, pp.093505 1-6 (2006).
18. A. Tsukazaki, **M. Kubota**, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, and M. Kawasaki:  
**"Blue Light-Emitting Diode Based on ZnO"**  
 Japanese Journal of Applied Physics **44** (21), Part 2, pp.L643-L645 (2005).

### その他の著書・総説

1. 岡本國美, 田中岳利, [久保田将司](#), 太田裕朗:  
"非極性面を用いた窒化物半導体青緑色レーザーの開発"  
応用物理 第77巻, 第10号, 1225-1228 (2008).

### 博士論文に関する国際会議発表

1. [M. Kubota](#), Y. Tokunaga, W. Koshibae, N. Nagaosa, M. Kawasaki, and Y. Tokura:  
"Manipulation on magnetic domain by local stress"  
2013 FIRST-QS2C Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Nov.  
14 (2013), P69 (poster).
2. [M. Kubota](#), K. Shibuya, Y. Tokunaga, F. Kagawa, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, and Y.  
Tokura:  
"Stress-induced perpendicular magnetization in epitaxial iron garnet ultra-thin  
films"  
FIRST-QS<sup>2</sup>C Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Okinawa,  
Japan, Dec. 12-15 (2011), No.P-15 (poster).

### その他の国際会議発表

1. Y. Okamura, F. Kagawa, M. Mochizuki, [M. Kubota](#), S. Seki, S. Ishiwata, M. Kawasaki,  
Y. Onose, and Y. Tokura:  
"Microwave Magnetoelectric Effect Via Skyrmion Resonant Modes in a  
Helimagnetic Multiferroics"  
The 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), Asia-Europe Physics Summit  
(ASEPS), Jul. 15 (2013), A1-PTh-10 (poster).
2. T. Fujiwara, M. Akutsu, N. Ito, K. Chikamatsu, J. Kashiwagi, W. Lei, [M. Kubota](#), K.  
Nakahara, S. Kodama, and M. Kuzuhara:  
"Selective Thermal Oxidized Gate Structure Embedded in Enhancement-Mode  
AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Hetero-Junction Field-Effect Transistors"  
International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, Sapporo, Japan, Oct. 14-19  
(2012), No.ED2-3 (oral).
3. K. Chikamatsu, M. Akutsu, N. Ito, T. Fujiwara, J. Kashiwagi, L. Wang, [M. Kubota](#), and  
K. Nakahara:  
"High Speed Switching Performance of Depletion-Mode AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs on Si

**Substrate with Low On-resistance"**

International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, Sapporo, Japan, Oct. 14-19 (2012), No.MoP-ED-23 (poster).

4. T. Onuma, H. Yamaguchi, L. Zhao, **M. Kubota**, K. Okamoto, H. Ohta, and S. F. Chichibu:

**"Optical Properties of *m*-plane (In,Ga)N Films Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy"**

International Symposium of post-silicon materials and devices research alliance project, Osaka, Japan, Sep. 5-6 (2009), No.P-03 (poster).

5. S. F. Chichibu, H. Yamaguchi, L. Zhao, **M. Kubota**, T. Onuma, K. Okamoto, and H. Ohta:

**"Optical properties of nearly stacking-fault-free *m*-plane GaN and InGaN films grown by metalorganic vapor phase epitaxy on low defect density free-standing substrates"**

International Workshop on Nitride Semiconductors 2008 (IWN2008), Montreux, Switzerland, Oct.6-10 (2008), No. Plenary Mo-III3 (oral).

6. S. F. Chichibu, H. Yamaguchi, L. Zhao, **M. Kubota**, T. Onuma, K. Okamoto, and H. Ohta:

**"Optical properties of nearly stacking-fault-free *m*-plane (In,Ga)N films grown by metalorganic vapor phase epitaxy on low defect density free-standing substrates"**

The Second International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-2), Shuzenji, Izu, Japan, Jul. 6-9 (2008), No.Tu-9 (oral+poster).

7. S. F. Chichibu, H. Yamaguchi, L. Zhao, **M. Kubota**, T. Onuma, K. Okamoto, and H. Ohta:

**"Optical properties of nearly stacking-fault-free *m*-plane (In,Ga)N films grown by metalorganic vapor phase epitaxy on low defect density free-standing substrates"**

50th Electronic Materials Conference (EMC-50), University of California, Santa Barbara, California, USA, Jun.25-27 (2008), No.AA1 (oral).

8. T. Onuma, H. Amaike, **M. Kubota**, K. Okamoto, H. Ohta, J. Ichihara, H. Takasu, and S. F. Chichibu:

**"Built-in and external bias-induced quantum-confined Stark effects in a nonpolar *m*-plane In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N/GaN multiple quantum well light-emitting diode"**

7th International Symposium on Semiconductor Light Emitting Devices (ISSLED 2008), Phoenix, Arizona, USA, Apr. 27-May 2 (2008), No.G1 (**Invited-oral**).

9. K. Okamoto, T. Tanaka, **M. Kubota**, H. Tsujimura, S. Nakagawa, S. F. Chichibu:

**"Fabrication and characterization of nonpolar *m*-plane InGaN LEDs and LDs"**



- SPIE Photonic West 2008, Sanjose, California, USA, Jun. 19-24 (2008), Novel In-plane Semiconductor Lasers VII, Session 4, Nitride, 6909-16 (**Invited-oral**).
10. K. Okamoto, T. Tanaka, **M. Kubota**, S. F. Chichibu, and H. Ohta:  
**"Present status of LEDs and LDs based on *m*-plane Gallium Nitride"**  
The 34th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2007), Kyoto, Japan, Oct.15-18 (2007), CATEGORY 8. GaN optical devices No. ThA II-1 (**Invited-oral**).
11. S. F. Chichibu, **M. Kubota**, H. Yamaguchi, L. Zhao, K. Okamoto, and H. Ohta:  
**"Homoepitaxial growth of nearly stacking-fault-free *m*-plane (In,Ga)N films by metalorganic vapor phase using low defect density free-standing substrates"**  
The 7th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-7), Las Vegas, Nevada, USA, Sep.16-21 (2007), No.W1 (oral).
12. T. Onuma, H. Amaike, **M. Kubota**, K. Okamoto, H. Ohta, J. Ichihara, H. Takasu, and S. F. Chichibu:  
**"Quantum-confined Stark effects in nonpolar *m*-plane  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  multiple quantum well light-emitting diodes fabricated on low defect density free-standing substrates"**  
The 7th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-7), Las Vegas, Nevada, USA, Sep.16-21 (2007), No.U1 (oral).
13. **M. Kubota**, A. Tsukazaki, T. Onuma, A. Ohtomo, T. Sota, M. Kawasaki, and S. F. Chichibu:  
**"Effects of *High-Temperature-Annealed self-Buffer layer (HITAB)* insertion on the photoluminescence properties of  $\text{Mg}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{O}$  alloy films grown by laser-assisted molecular-beam epitaxy"**  
The 4th International Workshop on ZnO and Related Materials, Giessen, Germany, Oct.3-6, (2006), Poster I, No.P137 (poster).
14. **M. Kubota**, A. Uedono, Y. Ishihara, T. Onuma, A. Usui, and S. F. Chichibu:  
**"Thermally stable semi-insulating properties of Fe-doped GaN grown by hydride vapor phase epitaxy characterized by photoluminescence and positron annihilation techniques"**  
The 13th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE-13), Miyazaki, Japan, May 22-25, (2006), No.Fr-B1.5 (oral).
15. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, **M. Kubota**, T. Onuma, S. F. Chichibu, M. Sumiya, S. Fuke, T. Kita, K. Ohtani, Y. Ohno, H. Ohno, T. Makino, Y. Segawa, and H. Koinuma:  
**"Advances in ZnO thin film growth by laser molecular-beam epitaxy"**

- MRS 2005 Fall Meeting, Nov 28- Dec 2 (2005), Boston, USA, Proc p. 727 (**Invited-Oral**).
16. S. F. Chichibu, T. Onuma, A. Tsukazaki, **M. Kubota**, A. Ohtomo, A. Uedono, Y. Segawa, T. Sota, and M. Kawasaki:  
**"Record long room-temperature photoluminescence lifetime in ZnO epilayers grown by laser-assisted MBE using appropriate defect management"**  
 The 3rd International Workshop on ZnO and Related Materials, Sendai, Japan, Oct.5-8, (2004), Session P1-29 (poster).

### その他の国内会議発表

- 岡村嘉大, 賀川史敬, 関真一郎, **久保田将司**, 石渡晋太郎, 川崎雅司, 十倉好紀:  
**"カイラルらせん磁性体Cu<sub>2</sub>OSeO<sub>3</sub>におけるマイクロ波磁気カイラル効果"**  
 日本物理学会2014年秋季大会, 中部大学, 春日井キャンパス, 9月7日, 領域8, マルチフェロイクス1 7aBJ-10 (口頭発表).
- 柴田基洋, 会沢真二, 谷垣俊明, 白井学, 松田強, **久保田将司**, 金澤直也, 朴賢洵, 進藤大輔, 干秀珍, 川崎雅司, 十倉好紀:  
**"一軸引張応力下におけるらせん磁性体FeGeの磁気構造観察"**  
 日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会, 幕張メッセ国際会議場, 2014年5月11-13日, P\_M-33 (ポスター発表).
- 岡村嘉大, 賀川史敬, **久保田将司**, 望月維人, 関真一郎, 石渡晋太郎, 川崎雅司, 小野瀬佳文, 十倉好紀:  
**"スキルミオン結晶物質Cu<sub>2</sub>OSeO<sub>3</sub>におけるマイクロ波非相反方向二色性"**  
 2013年日本物理学会第68回年次大会, 広島大学, 東広島キャンパス, 3月29日, 領域8, マルチフェロイクス 29-aXT-4 (口頭発表).
- 竹下聡史, 大隅寛幸, T. Samuel, 有馬考尚, 高田昌樹, 中村優男, **久保田将司**, 川崎雅司, 十倉好紀, 湯本博勝, 小山貴久, 大橋治彦:  
**"Pr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>/La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>超格子薄膜における電荷秩序ドメインと電気伝導"**  
 2013年日本物理学会第68回年次大会, 広島大学, 東広島キャンパス, 3月27日, 領域8, Mn酸化物他 27aXY-7 (口頭発表).
- 岡本國美, 浅水啓州, 田中岳利, **久保田将司**, 柏木淳一:  
**"緑色半導体レーザー"**  
 第5回レーザーディスプレイ技術研究会, 超小型プロジェクタとそれを支えるデバイス, 東京大学生産技術研究所, 2010年2月8日, (**招待講演, 口頭発表**).
- 久保田将司**, 岡本國美, 田中岳利, 柏木淳一:

- "非極性*m*面InGa<sub>x</sub>N系LDにおける長波長化"  
第130回結晶工学分科会研究会, ディスプレイを目指す三原色レーザ光源, 学習院創立百周年記念会館, 2009年4月24日, (招待講演, 口頭発表).
7. 田中岳利, 岡本國美, 久保田将司, 柏木淳一:  
"*m*面Ga<sub>1-x</sub>N基板を用いた青緑色レーザ"  
結晶成長の科学と技術 第161委員会 ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第162委員会合同研究会, 2009年3月14日, (招待講演, 口頭発表).
8. 久保田将司, 柏木淳一, 田中岳利, 岡本國美:  
"非極性*m*面InGa<sub>x</sub>N青緑色レーザダイオードの開発"  
応用物理学会応用電子物性分科会研究例会, 窒化物半導体発光デバイスの最前線, 大阪大学, 吹田キャンパス, 2008年12月5日, (招待講演, 口頭発表).
9. 岡本國美, 田中岳利, 久保田将司:  
"非極性*m*面InGa<sub>x</sub>N青緑色LDの室温連続発振"  
2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会, 中部大学, 9月2-5日, III-V窒化物結晶 3a-CA-4 (口頭発表).
10. 久保田将司, 岡本國美, 田中岳利, 太田裕朗:  
"非極性*m*面InGa<sub>x</sub>N青色LDの室温連続発振"  
2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会, 日本大学, 船橋キャンパス, 3月27-30日, III-V窒化物結晶 30p-B-7 (口頭発表).
11. 久保田将司, 岡本國美, 田中岳利, 太田裕朗:  
"非極性*m*面InGa<sub>x</sub>N LDウエハの偏光PLの温度依存性"  
2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会, 日本大学, 船橋キャンパス, 3月27-30日, III-V窒化物結晶 30p-B-6 (口頭発表).
12. 中川聡, 辻村裕紀, 岡本國美, 久保田将司, 太田裕朗:  
"*m*面青色LEDの偏光ELの温度依存性"  
2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会, 日本大学, 船橋キャンパス, 3月27-30日, III-V窒化物結晶 30p-B-5 (口頭発表).
13. 秩父重英, 山口宏, 呂釗, 久保田将司, 岡本國美, 太田裕朗, 尾沼猛儀:  
"*m*面自立Ga<sub>1-x</sub>N基板上へのInGa<sub>x</sub>N薄膜のMOVPE成長"  
2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会, 日本大学, 船橋キャンパス, 3月27-30日, III-V窒化物結晶 29a-B-10 (口頭発表).
14. 天池宏明, 久保田将司, 岡本國美, 太田裕明, 市原淳, 高須秀視, 秩父重英:  
"低転位非極性*m*面In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN多重量子井戸LEDの光学的特性"  
2007年春季第54回応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学, 相模原キャンパス, 3月27-30日, III-V窒化物結晶 30a-ZM-9 (口頭発表).
15. 呂釗, 山口宏, 久保田将司, 岡本國美, 太田裕明, 秩父重英:

- "自立GaN基板上への非極性*m*面GaN及びInGaN薄膜のMOVPE成長"  
2007年春季第54回応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学, 相模原キャンパス, 3月27-30日, III-V窒化物結晶 29a-ZM-8 (口頭発表).
16. 中原健, 湯地洋行, 田村謙太郎, 赤坂俊輔, 高水大樹, 田辺哲弘, 塚崎敦, 大友明, 川崎雅司, [久保田将司](#), 尾沼猛儀, 秩父重英:  
"分子線エピタキシー法(MBE)による(Mg)ZnOのホモエピタキシー技術"  
2007年春季第54回応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学, 相模原キャンパス, 3月27-30日, (シンポジウム).
17. 秩父重英, 尾沼猛儀, 塚崎敦, [久保田将司](#), 大友明, 宗田孝之, 川崎雅司, 上殿明良:  
"酸化亜鉛の非輻射過程と点欠陥の関係"  
2007年春季第54回応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学, 相模原キャンパス, 3月27-30日, 29a-ZC-3 (シンポジウム).
18. [久保田将司](#), 天池宏明, 荒谷毅, 尾沼猛儀, 小山享宏, 秩父重英:  
"ニオブ添加酸化チタン薄膜の抵抗率に対する熱処理効果"  
2006年秋季第67回応用物理学学会学術講演会, 立命館大学, びわこ・くさつキャンパス, 8月29-9月1日, 酸化物エレクトロニクス 30p-RA-13 (口頭発表).
19. [M. Kubota](#), A. Tsukazaki, T. Onuma, A. Ohtomo, T. Sota, A. Uedono, M. Kawasaki, and S. F. Chichibu:  
"Elimination of point defects as a principal way in improving quantum efficiency of excitonic emissions in ZnO epilayers"  
25th Electronic Materials Symposium (EMS-25), Izu-no-kuni, Japan, July 5-7, (2006), Session H: ZnO&Related Materials H10 (poster).
20. [M. Kubota](#), A. Tsukazaki, T. Onuma, A. Ohtomo, T. Sota, M. Kawasaki, and S. F. Chichibu:  
"Recombination dynamics in Mg<sub>0.15</sub>Zn<sub>0.85</sub>O alloy films grown by laser-assisted molecular-beam epitaxy using High-Temperature-Annealed self-Buffer layer (HITAB)"  
25th Electronic Materials Symposium (EMS-25), Izu-no-kuni, Japan, July 5-7, (2006), Session H: ZnO&Related Materials H9 (poster).
21. [久保田将司](#), 塚崎敦, 尾沼猛儀, 大友明, 宗田孝之, 川崎雅司, 秩父重英:  
"高温熱処理自己バッファ層(HITAB)を用いたL-MBE成長Mg<sub>0.15</sub>Zn<sub>0.85</sub>Oの室温発光寿命"  
2006年春季第53回応用物理学関係連合講演会, 武蔵工業大学, 世田谷キャンパス, 3月22-26日, 合同セッションK「酸化亜鉛系機能性材料」 26a-ZP-5 (口頭発表).
22. [久保田将司](#), 石原裕次郎, 尾沼猛儀, 上殿明良, 碓井彰, 秩父重英:

**"HVPE成長Fe添加GaNの半絶縁性に熱処理が与える影響"**

2005年秋季第66回応用物理学会学術講演会, 徳島大学, 常三島キャンパス, 9月7-11日, III-V 窒化物結晶 11a-X-7 (口頭発表).

23. 塚崎敦, [久保田将司](#), 大友明, 尾沼猛儀, 大谷啓太, 大野英男, 秩父重英, 川崎雅司:

**"440nm帯ZnO青色発光ダイオード"**

2005年秋季第66回応用物理学会学術講演会, 徳島大学, 常三島キャンパス, 9月7-11日, 合同セッションK「酸化亜鉛系機能性材料 8p-G-21 (口頭発表).

24. [久保田将司](#), 塚崎敦, 尾沼猛儀, 大友明, 宗田孝之, 上殿明良, 川崎雅司, 秩父重英:

**"レーザMBE成長ZnO薄膜の欠陥制御による高品質化(II)"**

2005年春季第52回応用物理学関係連合講演会, 埼玉大学, 3月29日-4月1日, 合同セッションK「酸化亜鉛系機能性材料」 30p-E-8 (口頭発表)

博士論文に関する国内特許

1. [久保田将司](#), 川崎雅司, 十倉好紀:  
"応力センサ"  
特願2013-140307.
2. [久保田将司](#), 川崎雅司, 十倉好紀:  
"ホール素子, 磁気センサ, および磁気記録装置"  
特願2012-226206.
3. [久保田将司](#), 川崎雅司, 十倉好紀:  
"垂直磁気記録媒体および磁気記録装置"  
特開2012-234592.

その他米国特許

1. Junichi Kashiwagi, Kuniyoshi Okamoto, Taketoshi Tanaka, [Masashi Kubota](#):  
"SEMICONDUCTOR LASER DEVICE"  
US 2012-0189029 A1.
2. Kuniyoshi Okamoto, [Masashi Kubota](#), Taketoshi Tanaka, Junichi Kashiwagi:  
"Semiconductor laser device"  
US 2010-0195687 A1.
3. [Masashi Kubota](#), Kuniyoshi Okamoto, Taketoshi Tanaka:

- "Semiconductor laser device"  
US 7869482 B2.
4. [Masashi Kubota](#), Kuniyoshi Okamoto, Taketoshi Tanaka:  
"Semiconductor laser device"  
US 2009-0252191 A1.
5. [Masashi Kubota](#), Kuniyoshi Okamoto, Taketoshi Tanaka, Yoshinori Tanaka:  
"Semiconductor laser device"  
US 2009-0238227 A1.
6. [Masashi Kubota](#):  
"Nitride Semiconductor laser diode"  
US 8432946 B2.
7. [Masashi Kubota](#), Kuniyoshi Okamoto:  
"Light emitting device and method of manufacturing the same"  
US 2009-0078944 A1.

#### その他国内特許

1. 関真一郎, 岡村嘉大, 賀川史敬, [久保田将司](#), 石渡晋太郎, 小野瀬佳文, 望月維人, 十倉好紀, 川崎雅司:  
"電磁波の透過率制御方法、電磁波の透過率制御デバイス"  
特願2013-240064.
2. 柏木淳一, 岡本國美, 田中岳利, [久保田将司](#):  
"半導体レーザ素子およびその製造方法"  
特開2012-124274.
3. 柏木淳一, 岡本國美, 田中岳利, [久保田将司](#):  
"半導体レーザ素子"  
特開2012-124273.
4. [久保田将司](#), 岡本國美, 田中岳利, 柏木淳一:  
"半導体レーザ素子"  
特開2011-003661.
5. 岡本國美, [久保田将司](#), 田中岳利, 柏木淳一, 田中良宜:  
"半導体レーザ素子"  
特開2010-177651.
6. 岡本國美, [久保田将司](#), 柏木淳一, 田中岳利:  
"半導体レーザの駆動装置、表示装置および半導体レーザアレイ"

- 特開2010-123619.
7. [久保田将司](#), 岡本國美, 田中岳利:  
"半導体レーザ素子"  
特開2009-252861.
  8. 岡本國美, [久保田将司](#), 田中良宜, 田中岳利:  
"半導体レーザ素子"  
特開2009-239084.
  9. [久保田将司](#), 岡本國美, 田中岳利:  
"半導体発光素子"  
特開2009-239083.
  10. 藤島辰也, [久保田将司](#):  
"電界効果トランジスタ"  
特開2009-218290.
  11. 田中岳利, 岡本國美, [久保田将司](#):  
"窒化物半導体素子および窒化物半導体素子の製造方法"  
特開2009-212343.
  12. [久保田将司](#):  
"窒化物半導体レーザダイオード"  
特開2009-158955.
  13. [久保田将司](#), 岡本國美, 中川聡:  
"半導体発光素子"  
特開2009-111012.
  14. [久保田将司](#), 岡本國美:  
"半導体発光素子およびその製造方法"  
特開2009-065048.

## 受賞

1. "筑波大学大学院数理物質科学研究科長賞" 2007年3月.

## 謝辞

本論文は、理化学研究所 創発物性科学研究センター 強相関物理部門 強相関界面研究グループ グループディレクター 兼 東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻教授の川崎雅司先生のご指導のもとでまとめられたものです。

十倉好紀教授、永長直人教授、川崎雅司教授におかれましては、研究の機会を与えて頂き、本研究の遂行にあたり数多くのご指導を賜りました。心より御礼申し上げます。

本研究は、以下の様々な方のご協力のもとで遂行することが出来ました。心より感謝致します。

理化学研究所: 岩佐義宏チームリーダー、田口康二郎チームリーダー、有馬孝尚チームリーダー、賀川史敬ユニットリーダー、山崎裕一ユニットリーダー、于秀珍上級研究員、小川直毅上級研究員、小椎八重航上級研究員、清水直特別研究員、高橋圭上級研究員、徳永祐介上級研究員、中村優男上級研究員、森川大輔特別研究員、秋元彦太チームリーダー、伊藤良二氏、四方山和彦氏、柳沢圭一氏、平林泉上級研究員、押森広美氏、大和田早苗氏、星谷由美子氏

東京大学: 金澤直也助教、柴田基洋氏、岡村嘉大氏、中尾和史氏、中野匡規特任講師

東北大学: 塚崎敦教授

産業技術総合研究所: 渋谷圭介研究員

学位論文の審査をお引き受け頂き、多くの貴重なご意見を頂きました。岩佐義宏教授、田畑仁教授、千葉大地准教授、賀川史敬ユニットリーダーに心より感謝致します。

理化学研究所との共同研究に際し、多大な支援とご助言を頂きましたローム株式会社 高須秀視常務取締役、研究開発本部 神澤公本部長、中村考部長、中原健課長に心より御礼申し上げます。

最後に、長期に亘り、理化学研究所で研究に励む機会を与えて下さり、ご支援頂いた両親 久保田芳久氏、めぐみ氏、三光寺雅之氏、千寿子氏、妻 由実子、息子 春馬に感謝の意を表します。

2014年8月 久保田 将司