

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15116

研究課題名(和文) 完全結晶表面基板上でのFe<sub>304</sub>極薄膜の巨大相転移特性の創出研究課題名(英文) Enhanced Phase Transition Properties in Fe<sub>304</sub> Ultrathin Film Grown on Atomically Flat and Ordered Substrate

研究代表者

大坂 藍 (Osaka, Ai)

大阪大学・産業科学研究所・特任助教(常勤)

研究者番号：70868299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：薄膜成長の起点である下地基板に着目し、独自の表面加工技術を駆使して単結晶基板全面に原子レベルで粗さ・欠陥が排除された完全結晶表面を作製し、物性劣化が究極に抑制された極薄膜成長をマグネタイト(Fe<sub>304</sub>)薄膜で実証した。完全結晶表面化した下地基板(MgO(001))では欠陥密度が従来の1/1000以下であり、その上に成長させたFe<sub>304</sub>極薄膜(膜厚50 nm)は今まで実現不可能であった明瞭なフェルペー転移特性を発現した。さらに、基板全体に集積的に作製したFe<sub>304</sub>チャンネル試料で統計評価を行ったところ、チャンネル歩留まりを大幅な向上(0%→79%)が確認でき、薄膜研究の共通課題の解決策を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果はあらゆる薄膜材料で材料本来の物性発現を可能にする方法論を明確に示しており、非常に波及効果が大い。欠陥等の物性が不連続になる原因を排除することで、薄膜/基板界面の物理解明、結晶構造設計の統一的解釈が可能になり、界面物理、ナノ材料設計に関する議論を活性化させる。さらに物性劣化の無い機能性薄膜の実現はデバイスの機能向上、ナノレベルでのサイズダウンを可能にし、エネルギー問題解消に向けたBeyond Mooreを叶える大容量メモリ性能・超低消費電力スピントロニクスデバイスの開発を推進し、カーボンニュートラル社会の実現に大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：Perfect surfaces can upgrade the quality of the films grown on them and ensure that their physical properties do not deteriorate. Here, an atomically flattened surface is homogeneously formed over an entire MgO(001) substrate by an original chemical polishing technique. The atomically flattened substrate enabled a non-deteriorating Verwey transition to be induced in a 50-nm-thick Fe<sub>304</sub> thin film on the substrate owing to the extremely low defect density, which is 1/1000 of that of pristine MgO. Additionally, a statistical evaluation shows that the change in resistivity and the transition temperatures across Verwey transition shifts toward higher values. The result clearly shows the effectiveness of a substrate surface with both atomic flatness and high crystallinity in suppressing the variation of a characteristic among samples, leading to the development of high-performance magnetoresistive devices to manifest the materials' potential physical properties.

研究分野：物性物理、酸化物エレクトロニクス

キーワード：表面処理 完全結晶表面 強相関酸化物 相変化 欠陥

### 1. 研究開始当初の背景

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** は強相関電子系材料の1つであり、絶縁体-金属相転移(フェルペー転移)に伴い2桁以上の巨大抵抗変化を示し、室温でスピン偏極率が約100%である等の優れた物性を有する有力なスピントロニクス材料である。これまで多くの**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** 薄膜作製、デバイス研究が行われてきたが、ナノデバイスに要求される試料サイズ(100 nm以下)では物性値が著しく低下するという問題がある。**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**の物性発現の最小単位は1 nm以下なのでナノ構造体でもバルク同様の物性(相転移、磁性)が発現可能であるが、実際にはナノサイズ試料での潜在的な機能発現は達成されていない。その主要因は**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**材料中に偏在する積層欠陥(逆位相境界、**Anti phase boundary (APB)**)である。これまで様々な手法で、高品質な薄膜、ナノ構造**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**試料の作製が試みられてきたが、酸素欠損、**APB**などの欠陥密度が上昇するため、ナノサイズ試料ではフェルペー転移の消失や転移での抵抗変化比の減少が報告されていた。特性の劣化が無い高品質な**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**ナノ構造体の実現は、基礎、応用の両面から重要であり、これを実現させるためには完全な結晶構造をもつ**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**ナノ試料の作製が必要不可欠である。

結晶試料を作製する際、研究者の意図しない外的擾乱因子が材料本来の物性を損なう。成長起点の完全化はナノ構造体の共通課題であり、単純であるが、結晶構造の乱れの無い原子レベル平滑面をスタート地点とすることで原理的の最高精度のモノづくりが達成できる。すなわち、[外的擾乱因子]=[欠陥]の無い原子レベル秩序した基板表面は、原子精度のモノづくりの究極のプラットフォームである。多くの研究者がアニールやエッチング等の「基板表面の乱れを取り除く処理」を行ってはいるが、一度導入された乱れを完全に除去することは難しく、完全な結晶構造を持つ試料作製は困難であった。

### 2. 研究の目的

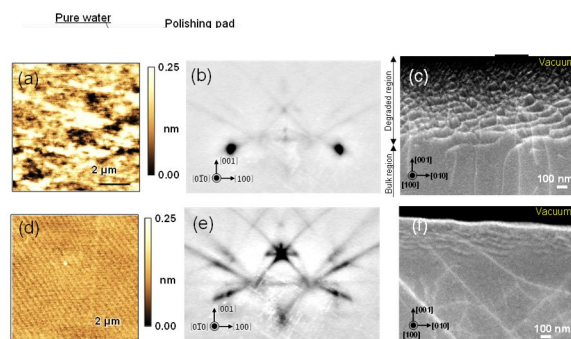
**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** 薄膜の下地基板である**MgO(001)**単結晶基板に基板表面全域に亘って欠陥・粗さを原子レベルで排除した「完全結晶表面」を独自化学研磨技術によって作製する。完全結晶表面上で原理上極限まで欠陥挿入を抑制した**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**極薄膜を成長させ、従来は実現不可能とされた50 nm厚さの**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**極薄膜で**Verwey**転位を発現させる。

### 3. 研究の方法

単結晶基板は一般的に研磨等、表面を物理的に削り取る処理で形状を整え、アニール等の化学処理により結晶の乱れを取り除く。機械的な処理では結晶構造が乱れ、化学処理では形状が乱れるトレードオフの関係から基板全面に亘って欠陥、粗さの無い真の意味での“完全結晶表面”は実現できていない。我々はこれまで化合物半導体基板の表面処理に適用されてきた化学研磨法(**Catalyst-referred etching; CARE**)を基盤に完全結晶基板の作製手法を開発し、アニール等の化学処理を必要としない原子レベルで秩序化されたダメージレス表面(=完全結晶表面)を**MgO**基板全体に実現する。具体的には、**CARE**前後の下地基板に多角的な表面解析技術を用いた原子レベルの構造解析を行い、その結果を温度、**pH**等のエッチング雰囲気フィードバックすることで、表面エネルギーが最も低い最安定平滑面=完全結晶表面が得られる反応場の実現に取り組んだ。作製した完全結晶表面を下地基板に用い、成長速度・酸素注入量等の制御により成長モードを規定して**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**を成長させ、その物性を評価した。

### 4. 研究成果

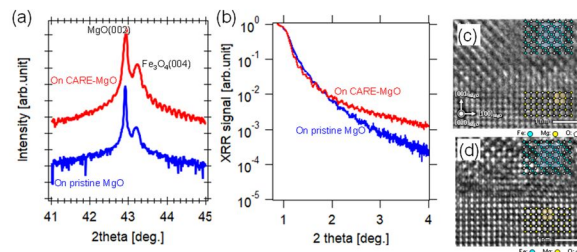
**CARE**では**Fig. 1**に示すように、純水中で研磨パッド(**Polishing pad**)に基板を押し当て処理することで、基板表面全面に完全結晶を作製する。鏡面研磨処理された市販の基板(**pristine-MgO**)は、ラフネスは小さいものの、**RHEED**像、断面透過電子顕微鏡(**TEM**)像から最表面では $(4.1 \pm 1.0) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と欠陥密度が高く、原子間力顕微鏡(**AFM**)像からも原子レベルで秩序した構造は出来ていないことが分かる(**Fig. 2**)。この**MgO**基板に**CARE**を適用し、最表面に存在するダメージ層(厚さ約850 nm)を除去すると、同時に完全結晶表面が形成される。**CARE-MgO**表面の**AFM**像に見える周期構造は、結晶構造に由来したステップテラスである。ステップテラス構造は、10 mm四方の基板のどの部分でも得られており、局所的な原子秩序(ローカルフラットネス)だけでなく、グローバルフラットネスが実現できることが我々の表面処理法の特徴の一つである。さらに**Fig. 2 (f)**の断面**TEM**像からも**CARE**処理により欠陥密度が劇的に減少しているこ



**Fig. 2 AFM images, RHEED patterns, and Cross-sectional TEM images of (a)-(c) pristine MgO and (d)-(f) CARE-MgO, respectively.**

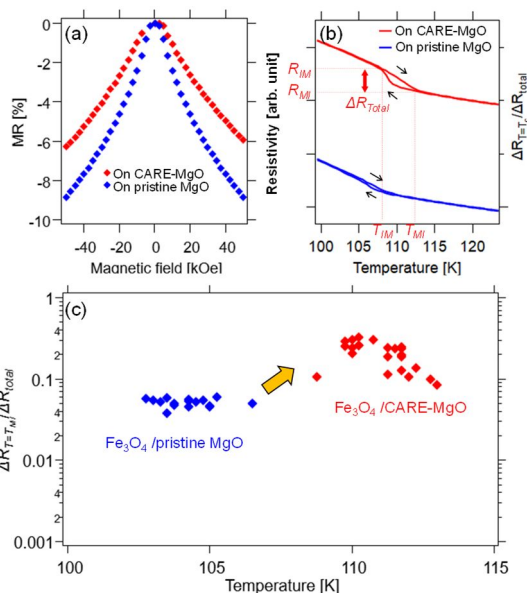
とが観察され、最表面での欠陥密度 $(4.0\pm 3.8)\times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ は Fig. 2 程度である。つまり原理的に最小値の欠陥のみを含む **MgO(001)**完全結晶表面基板が実現されていることがわかる。

**MgO(001)**基板上に PLD 法(ArF エキシマレーザー:  $\lambda=193 \text{ nm}$ )により **50 nm**厚さの **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** 薄膜を成長させた。Fig. 3(a)に XRD パターンを示す。Pristine-MgO 上の **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** 薄膜 (**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pristine-MgO**)、**CARE-MgO** 上の **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** 薄膜(**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgO**)の両方で基板と薄膜とに由来する回折ピークが観察され、**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** 膜の(001)エピタキシャル成長を確認した。基板ピークに対する薄膜ピークの強度比は **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgO** では **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pristine-MgO** の約 2 倍であり、薄膜結晶性の向上が確認できた。さらに **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgO** の XRD パターンではラウエ振動が観察でき、薄膜全体が均一な厚さであることがわかる。Fig. 3(b)には X 線反射率 (XRR) 曲線を示す。**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgO** では **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pristine-MgO** に比べて高角度側での反射率が向上しており、Kiessing フリンジが観察されることから、薄膜/基板界面、薄膜/真空界面(=薄膜表面)の粗さが非常に小さいことが示された。さらに、断面 TEM で **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO** 基板界面を直接観察した結果を Fig. 3(c)、(d)に示す。不鮮明な格子像を示す **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pristine-MgO** 試料に対し、**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgO** では鮮明な **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**、**MgO** の結晶格子が観察でき、良好な薄膜/基板ヘテロ界面が形成されている。



**Fig. 3.** (a) XRD  $\theta$ -2 $\theta$  scan and (b) normalized XRR curves for **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pristine-MgO** (blue) and **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgO** (red) at room temperature. Typical cross-sectional TEM images of the interfaces between **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** film and (c) **pristine-MgO** and (d) **CARE-MgO** observed in the  $[100]_{\text{MgO}}$  direction.

**MgO(001)**完全結晶表面基板の実現が **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** 薄膜の結晶性を向上させることが示されたので、物性への影響をみるために、幅:  $5 \mu\text{m}$ ×厚さ:  $50 \text{ nm}$ ×長さ:  $1 \mu\text{m}$  のチャンネル試料を作製し、MR 特性、転移特性を調べた。チャンネル試料は同一基板上に集積的に作製した。MR 値は前述のように薄膜/基板界面の原子の乱れに由来する欠陥に敏感である。Fig. 4(a)に示す MR 曲線では完全結晶表面の実現により MR 値が明確に減少し、**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pristine-MgO**、**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgO** の **50 kOe** での MR 値はそれぞれ **8.5%**、**6.1%**であった。(1)式より APB に起因する MR 成分は



**Fig. 4 (Color online) Comparative (a) MR curves at  $T_{MI}$  and (b)  $R$ - $T$  curves of **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pristine-MgO** (blue) and **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgO** (c) Summary of  $(\Delta R_{T=T_{MI}}/R_{MI})$  and  $T_{MI}$  for **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** channels on **pristine MgO** (blue) and **CARE-MgO** (red).**

グローバルフラットネスを持つ完全結晶表面の実現は、チャンネル試料の性能ばらつき問題も解決する。同一基板上に作製したチャンネル試料に対して統計的に伝導特性評価を行った結果を Fig. 7(c)に示す。**pristine-MgO** 上のチャンネルに比べ **CARE-MgO** 上のチャンネルはフェルペー転移の抵抗変化の急峻さ(相転移温度での抵抗値/抵抗率変化 $(=\Delta R_{T=T_{MI}}/R_{MI})$ )が向上し、転移温度が高温側にシフトする傾向を示した。**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**では結晶性が高く、化学量論比が正確であるほど抵抗変化は急峻になり、転移温度は高くなる**30)**。完全結晶表面の実現により、確率的から必然的になった高機能の実現は、集積サンプルの性能歩留まり向上に波及し、物性研究の発展だけでなく、デバイス応用をも飛躍的に推し進めると確信している。

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgO**、**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pristine-MgO** でそれぞれ **4.1%**、**1.3%**と算出できる。APB 数は約 **68%**減少したと見積もられ、Fig. 2 の TEM 同様、完全結晶表面の実現による薄膜欠陥の減少が MR 特性にも反映されている。

さらに、MR 値の差を反映して相転移特性でも完全結晶表面による明確な違いが表れた。**Pristine-MgO**、**CARE-MgO** 上のチャンネルでそれぞれ抵抗値の変化が最も大きいサンプルの  $R$ - $T$  曲線を Fig. 4(b)に示す。**Pristine-MgO** 上のチャンネルはフェルペー転移による抵抗率変化がほとんど観察できないのに対し、**CARE-MgO** 上のチャンネルは転移による明確な抵抗率変化を示し、その変化率は **5.9**であった。これまで **100 nm** を切るサイズの **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** 試料ではフェルペー転移が喪失・劣化すると報告されてきたが、下地基板の完全結晶表面化によって **50 nm** 厚さの **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** 薄膜でも転移特性の発現が可能であることを実証した。これは、基板表面の完全化という単純ながらも直接的なアプローチが、薄膜品質の飛躍的向上に直結したことを明示して

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Osaka Ai I, Toh Daisetsu, Yamauchi Kazuto, Hattori Ken, Shi Xiaoqian, Guo Fangzhun, Tanaka Hidekazu, Hattori Azusa N	4. 巻 4
2. 論文標題 Nondeteriorating Verwey Transition in 50 nm Thick Fe <sub>3</sub> Films by Virtue of Atomically Flattened MgO Substrates: Implications for Magnetoresistive Devices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 12091 ~ 12097
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.1c02634	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 大坂 藍, 藤大 雪, 山内 和人, 佐野 泰久, 田中 秀和, 服部 梓
2. 発表標題 触媒表面基準エッチング法で平滑化したMgO基板上に成長させたFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 極薄膜における金属/絶縁体相転移特性の向上
3. 学会等名 2020年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ai I. Osaka, D. Toh, K. Yamauchi, Y. Sano, H. Tanaka, A. N. Hattori
2. 発表標題 Realization of high quality Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> thin film on atomically flat and high crystallinity MgO substrate surface
3. 学会等名 18th International Conference on Precision Engineering. (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 服部 梓、大坂 藍、藤 大 雪、山内 和人、佐野 泰久、田中 秀和
2. 発表標題 完全結晶基板を利用した強相関電子系Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 極薄膜の金属-絶縁体相転移特性の向上
3. 学会等名 第5回材料WEEK
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 大坂 藍, 山内和人, 服部 賢, 田中 秀和, 服部 梓
2. 発表標題 MgO(001)完全表面基板上でのFe304 極薄膜の金属絶縁体相転移特性向上 / Improvement of metal-insulator transition properties for Fe304 ultra-thin films on the atomically ordered and flat MgO(001) substrate
3. 学会等名 2021年度第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大坂藍, Bui Van Pho, 山内和人, 田中秀和, 服部梓
2. 発表標題 完全結晶表面を作製した成長用単結晶基板上での50 nmVO2極薄の相転移特性の評価
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. I. Osaka, D. Toh, K. Yamauchi, K. Hattori, X.Qi. Shi, F.Z. Guo, A. N. Hattori
2. 発表標題 Enhanced Verwey Transition in 50 nm Fe304 Ultrathin Film Grown on Atomically Smooth Substrate
3. 学会等名 MRM2021 (Materials Research Meeting) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. I. Osaka, D. Toh, K. Yamauchi, K. Hattori, X.Q. Shi, F.Z. Guo, H. Tanaka, A. N. Hattori
2. 発表標題 Realization of Verwey Transition in 50 nm Fe304 Ultrathin Film Grown on Atomically Smooth Substrate
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大坂藍、藤大雪、山内和人、佐野泰久、服部賢、田中秀和、服部梓
2. 発表標題 MgO(001)完全表面基板上でのFe3O4 極薄膜の金属絶縁体相転移特性向上
3. 学会等名 プラナリゼーションCMPとその応用技術専門委員会第190回研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------