

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20497

研究課題名(和文)スピホール磁気抵抗効果による薄膜磁性評価法の開発

研究課題名(英文)Development of evaluation method for thin film magnetism by spin Hall magnetoresistance

研究代表者

根岸 真通(Masamichi, Negishi)

東北大学・金属材料研究所・特任助教

研究者番号：70911147

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、イルメナイト型非磁性体MgTiO₃と、反強磁性体ATiO₃(A = Mn, Fe, Co, Ni)の薄膜を合成した。すべての物質について、面直方向に結晶配向の揃った薄膜を得た。MgTiO₃とMnTiO₃において、薄膜堆積条件の最適化によって、双晶が抑制されたイルメナイト相の単結晶薄膜を実現した。また、別のイルメナイト型磁性体の安定化を目標にMg-Ir-O薄膜の堆積にも取り組んだ。その過程で、薄膜中のMg/Ir組成比の制御方法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

薄膜において常磁性や反強磁性などの磁気状態を判別することは、学術・応用両面において重要な課題である。しかし、これらの磁気状態では磁場に対する応答が小さいため、微小体積の薄膜において、これらの磁気状態を区別することが難しい。本研究では、薄膜で発現する常磁性や反強磁性を電気伝導測定によって判別する方法を開発する際に参照物質となる、同型の結晶構造をもった非磁性体・反強磁性体薄膜試料群を合成した。

研究成果の概要(英文)：In this project, thin films of ilmenite-type non-magnetic MgTiO₃ and antiferromagnetic ATiO₃ (A = Mn, Fe, Co, Ni) were synthesized. For all materials, crystalline thin films whose crystalline orientation is aligned along the out-of-plane direction were obtained. For MgTiO₃ and MnTiO₃, conditions of deposition of thin film were optimized and twin-suppressed single-crystalline thin films of the ilmenite phases were formed. In addition, Mg-Ir-O films were deposited with the aim to form another ilmenite-type magnet. In that process, a method to control Mg/Ir composition ratio in thin films was developed.

研究分野：結晶性薄膜

キーワード：磁性体薄膜 反強磁性 常磁性 イルメナイト型構造 チタン酸化物 イリジウム酸化物

1. 研究開始当初の背景

薄膜試料に発現する磁性の探究は、学術および応用の両面から重要な課題である。

例えば、近年、層状八ニカム構造をもつイリジウムやルテニウムの化合物において、キタエフの八ニカム模型という磁性体モデルが実現している可能性が探究されている[1]。キタエフの八ニカム模型では、スピン間の異方的な相互作用の間にフラストレーションが存在するため、スピンの向きを決定できず絶対零度まで揺らぎをもつ量子スピン液体が実現する。キタエフ型量子スピン液体は、スピン自由度がマヨラナ粒子に分裂する特異な性質をもち、その性質を利用してトポロジカル量子計算を実装する舞台として期待されている[2]。これまでのキタエフ磁性体候補物質の実験研究は、主にバルク試料で行われてきた。その結果、ほとんどの候補物質では、純粋なキタエフ模型には含まれない磁気相互作用の効果によって、低温で多様な反強磁性秩序を示すことが判明した[3]。キタエフ型量子スピン液体を実現する物質は未だ確立されておらず、キタエフ磁性の研究は発展途上である。これは、バルク試料の合成が困難で物性変調の自由度が低いことが原因である。そこで、物性の変調・制御自由度の高い薄膜・人工超格子系でキタエフ系を実現することで、キタエフ磁性を制御できる可能性がある。また、キタエフ磁性体候補物質を薄膜化することで、デバイス加工が可能になり、マヨラナ粒子輸送現象の観測といった高度な実験や、工学的応用への途が開かれる。以上のように、キタエフ磁性体候補物質を薄膜化することによって、キタエフ磁性の探究を飛躍的に進展できることが見込まれる。しかし、微小体積の薄膜試料においては、磁気モーメントが全体として打ち消しあうために小さな磁気感受率を持つ、常磁性や反強磁性、スピン液体などの磁気状態を、磁化測定によって区別するのが難しいという課題があり、これまでキタエフ磁性体薄膜の実験的研究はほとんどなされていなかった。

上記のキタエフ磁性体の例のように、多様な反強磁性秩序やスピン液体などの磁気状態を薄膜試料で評価する方法が確立していないことは、磁性体薄膜の研究において大きな制約となっている。そこで、薄膜試料の磁性を評価する実験手法の開発が課題となる。

その実験手法として、本課題では、スピンホール磁気抵抗効果 (SMR) に着目した。白金 Pt など、スピン軌道相互作用の大きな金属薄膜を磁性体の表面に堆積し、金属薄膜に電流を印加すると、金属層に自発的に生じるスピン流が界面を介して磁性体層の磁気モーメントと相互作用することによって電位差が発生し、金属層の電気抵抗が見かけ上変化する。さらに、磁場を印加すると磁性体層の磁気モーメントの向きが変化するため、金属層の電気抵抗も磁場の大きさや方向に応じて変化する。この現象を SMR と呼ぶ。SMR によって、磁性体薄膜の界面近傍の磁性を、金属の電気伝導測定によって観測できる[4]。これまでに、SMR を介して薄膜試料における常磁性・反強磁性転移を観測したことが報告されている[5, 6]。しかし、研究開始当初においては、多様な磁性体での SMR 測定についての先行研究が不十分だったため、SMR の測定によって多様な反強磁性体秩序やスピン液体のような特殊な磁気状態を判別できるかどうかは不明だった。そこで、本課題では、様々な反強磁性体について SMR がどのように現れるかを調査することで、SMR 測定を薄膜磁性の調査プローブとして確立することを研究の目標に設定した。

2. 研究の目的

研究開始当初の目標は、様々な反強磁性体について SMR がどのように現れるかを調査することで、SMR 測定を薄膜磁性の調査プローブとして確立することだった。この目標を達成するために、イルメナイト型構造を持つチタン酸化物群の単結晶薄膜を合成し、SMR を測定・比較することを研究の目的に設定した。イルメナイト型チタン酸化物群 $ATiO_3$ ($A = Mg, Mn, Co, Ni$) は、 $A = Mg$ で非磁性である一方、 A が 3d 遷移金属元素である場合、 A サイトによって異なるスピン容易軸の反強磁性秩序を持つため、反強磁性の有無やスピン容易軸の向きが SMR に及ぼす影響を比較調査するのに適した物質群である。また、イルメナイト構造は、単層化によって 2 次元八ニカム構造を実現できるため、将来的には、キタエフ磁性体候補物質をはじめとする 2 次元八ニカム型の結晶構造を、人工超格子の作製によって設計・実現するためのプラットフォームとして有望である。

3. 研究の方法

本研究では、イルメナイト型チタン酸化物群 $ATiO_3$ ($A = Mg, Mn, Fe, Co, Ni$) のエピタキシャル薄膜作製に取り組んだ。FeTiO₃ は、当初の計画では予定されていなかったものの、バルクの FeTiO₃ もイルメナイト型反強磁性体であることから、研究の対象とした。また、当初の計画には含まれていないが、キタエフ磁性候補物質イルメナイト型 MgIrO₃ の薄膜化を目標に、Mg-Ir-O 薄膜の堆積にも取り組んだ。

薄膜試料合成は、以下の手順で実施した。まず、原料粉末の混合物を固相反応法によって化合させた生成物をスパークプラズマ焼結することによって、蒸着源となる多結晶焼結体を合成し

た。これらの多結晶焼結体蒸着源を利用して、KrF エキシマレーザーレーザーによるパルスレーザー堆積法によって薄膜を基板上に蒸着した。基板には、イルメナイト構造と類似した結晶構造を持つコランダム Al_2O_3 単結晶を使用した。蒸着は、内部の酸素分圧が制御された真空チャンバー内で実施した。

得られた薄膜の試料評価として、単結晶 X 線回折による結晶構造の評価、原子間力顕微鏡による表面形状の評価、エネルギー分散 X 線分光による元素組成比の評価などを行った。また、代表的な試料について、透過電子顕微鏡によって詳細な結晶構造を観察した。

4. 研究成果

本課題では、まず、イルメナイト型非磁性 MgTiO_3 の薄膜化に取り組んだ。薄膜堆積時の酸素分圧や蒸着源に照射するレーザー強度などの製膜条件を最適化したところ、特定の堆積条件において、面内結晶配向に起因する双晶の発生が抑えられ、結晶配向の揃ったイルメナイト型 MgTiO_3 の単結晶薄膜が得られることを明らかにした。さらに、堆積時の基板温度の効果を調査したところ、薄膜試料の結晶性や薄膜表面の平坦性が基板温度によって大きく変化し、基板温度が低い場合には、表面形状が平坦になる一方で結晶性は悪くなることが分かった。そこで、 MgTiO_3 薄膜を低温で堆積した後、高温で熱処理することによって、結晶性と表面平坦性を両立する薄膜合成方法を開発した。

また、イルメナイト型反強磁性体 MnTiO_3 についても、先行研究[6]を参考に薄膜合成を行った(図1)。基板温度やレーザー強度などの堆積条件を最適化することによって、表面平坦かつ結晶配向の揃ったイルメナイト型 MnTiO_3 単結晶薄膜が成長する条件を確立した。

その後、他のイルメナイト型反強磁性体 FeTiO_3 、 CoTiO_3 、 NiTiO_3 についても薄膜堆積実験を行った(図1)。これら3つの物質について、面直方向に結晶配向が揃った結晶性薄膜が得られた。 CoTiO_3 と NiTiO_3 については、面内の結晶配向も揃った単結晶薄膜が得られた。しかし、 FeTiO_3 、 CoTiO_3 、 NiTiO_3 薄膜試料群では、イルメナイト構造に特有の陽イオン秩序が十分に発達していないという問題があり、堆積条件のさらなる最適化が今後の課題である。

一連の実験によって、イルメナイト型チタン酸化物群 ATiO_3 ($A = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) のエピタキシャル薄膜作製方法について知見が得られた。 FeTiO_3 、 CoTiO_3 、 NiTiO_3 については堆積条件最適化の途上であるもの、本課題の研究で得られた成果は、多様な磁性体において SMR 測定の結果を比較して、SMR 測定による薄膜磁性評価方法として確立するために必要な参照試料群を実現するうえで重要な成果である。

また、本課題では、当初の計画になかった取り組みとして、別のイルメナイト型磁性体 MgIrO_3 の薄膜化を目標に、 Mg-Ir-O 薄膜の堆積実験を実施した。イルメナイト型 MgIrO_3 は、キタエフ磁性体の候補物質である[7]が、試料合成が難しく、ソフト化学的方法によるバルク粉末試料の合成が報告されている[8]他には合成例がない。本課題において Mg-Ir-O 薄膜の堆積実験を行ったところ、薄膜中の Mg/Ir 組成比が、堆積条件、特にレーザー強度に依存して大きく変化することが分かった。そこで、堆積条件による Mg/Ir 組成比の変化を系統的に調査することで、 Mg/Ir 組成比をレーザー強度などの堆積条件によって制御する方法を開発した[9]。本課題の研究の範囲では、イルメナイト型 MgIrO_3 を主相として安定化させることはできなかったものの、薄膜中の Mg/Ir 組成比の制御方法を確立したことは、今後 Mg-Ir-O 系の薄膜成長を調査するうえで前提となる成果であり、 Mg-Ir-O 系の結晶化学の調査や、イルメナイト型 MgIrO_3 薄膜の安定化に進展する可能性がある。

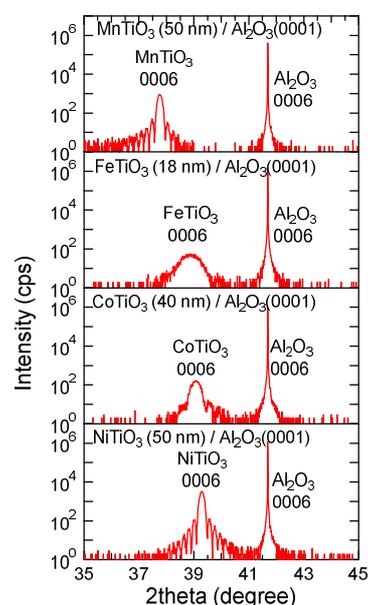


図1. ATiO_3 ($A = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 薄膜の X 線回折測定結果。

参考文献

- [1] G. Jackeli and G. Khaliullin, Phys. Rev. Lett. **102**, 017205 (2009).
- [2] A. Kitaev, Ann. Phys. **321**, 1, 2-111 (2006).
- [3] H. Takagi *et al.*, Nat. Rev. Phys. **1**, 264-280 (2019).
- [4] H. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 206601 (2013).
- [5] J. H. Han *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 144431 (2014).
- [6] K. Miura *et al.*, J. Appl. Phys. **127**, 103903 (2020).
- [7] S.-H. Jang and Y. Motome, Phys. Rev. Materials **5**, 104409 (2021).
- [8] Y. Haraguchi, Phys. Rev. Materials **2**, 054411 (2018).
- [9] M. Negishi, K. Fujiwara, A. Tsukazaki, Thin Solid Films **769**, 31, 139740 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Negishi Masamichi, Fujiwara Kohei, Tsukazaki Atsushi	4. 巻 769
2. 論文標題 Composition tuning of Mg/Ir ratio and crystallization of a spinel-related structure in Mg-Ir-O films by pulsed-laser deposition	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 139740-139740
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tsf.2023.13974	査読の有無 有
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4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Masamichi Negishi, Kei Miura, Kohei Fujiwara, Kei Nakayama, Ryo Ishikawa, Naoya Shibata, Atsushi Tsukazaki
2. 発表標題 Approach to Kitaev Magnetism in Ilmenite-Based Superlattices using Spin Hall Magnetoresistance
3. 学会等名 The 5th Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, and the 4th Symposium on International Joint Graduate Program in Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Negishi, K. Fujiwara, A. Tsukazaki
2. 発表標題 Pulsed-laser deposition of single-crystalline ilmenite MgTiO ₃ thin films
3. 学会等名 Summit of Materials Science 2022 & GIMRT User Meeting 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 根岸真通, 藤原宏平, 塚崎敦
2. 発表標題 イルメナイト型MgTiO ₃ 薄膜のパルスレーザー堆積法による合成
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 根岸真通, 藤原宏平, 塚崎敦
2. 発表標題 Mg-Ir-O薄膜のパルスレーザー堆積におけるレーザーブルーエンスによる組成調整と新規スピネル型結晶相の形成
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023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