

令和 6 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18894

研究課題名（和文）自立型メンブレン上磁性単結晶薄膜における歪み誘起磁化反転への挑戦

研究課題名（英文）Strain-induced magnetization switching for magnetic single crystal thin film grown on freestanding membrane

研究代表者

関 剛斎（Seki, Takeshi）

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40579611

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、自立型メンブレン上の磁性単結晶薄膜の有用性に着目し、メンブレン化した磁性単結晶薄膜の磁気特性の解明を中心に研究を遂行した。

まず、NiおよびFe4N強磁性金属層をエピタキシャル成長させるための条件を明らかにし、歪みを導入しながら磁気特性を評価する手法を確立した。そして、歪みによる磁気異方性の変化や飽和磁化、強磁性転移温度の変化を観測することに成功した。また、格子変形に起因した反対称交換相互作用を評価する上で、エピタキシャル薄膜が有効であることを示唆する結果が得られた。さらに、より大きな磁気弾性効果を示す強磁性材料の探索にも取り組み、Fe-Ga合金のエピタキシャル薄膜化に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ウェアラブルやユビキタスを支えるフレキシブル電子デバイスの高性能化・多機能化は、今後の持続可能な社会づくりの鍵となる。磁性体における歪みを使ってデバイスの新機能を見出すためには、薄膜形態において歪みの影響を理解することが不可欠である。

本研究は、「単結晶」かつ「柔らかい」という特性を活用できる自立型メンブレンに着目し、自立型メンブレンを使った薄膜の成長条件や評価技術を確立し、歪みによる基本的な磁気特性の変調に成功した。磁気弾性特性の理解を深化させる学術的に意義深い成果である。また、歪みを使った新しい磁化スイッチング技術の開発指針を与えるものでもあり、応用の観点でも意義のある成果と言える。

研究成果の概要（英文）：This study has paid attention to the usefulness of single-crystal like magnetic thin films grown on freestanding membranes and carried out research focusing on elucidating their magnetic properties.

First, the conditions for epitaxial growth on freestanding membranes were investigated for the Ni and Fe4N layers and established a method for evaluating magnetic properties under the application of strain. The changes in magnetic anisotropy, saturation magnetization, and ferromagnetic transition temperature due to strain were successfully observed. The obtained experimental results also suggested that epitaxially grown thin films are effective to evaluate antisymmetric exchange interactions caused by lattice deformation. In addition, ferromagnetic materials exhibiting a larger magnetoelastic effect were explored, and the epitaxial thin films of Fe-Ga alloys were successfully developed.

研究分野：磁性材料学

キーワード：歪み 磁気異方性 自立型メンブレン

1. 研究開始当初の背景

ウェアラブルやユビキタスを支えるフレキシブル電子デバイスの高性能化・多機能化は、今後の持続可能な社会づくりの鍵となる。フレキシブルがもたらす機能性は、多くの場合「歪み」という物理パラメータの制御と活用を基盤としている。磁性体における歪みは磁気歪みとして古くから知られ、バルク試料を研究対象として知見が蓄積されてきた。しかしながら、デバイス応用のためには、薄膜形態において歪みの影響を理解することが不可欠である。現在、“硬い”酸化物や半導体基板の磁性薄膜や、ポリイミドなどの“柔らかい”高分子材料を基板とした磁性薄膜の磁気歪みが調べられているが、各々に一長一短がある。硬質基板では、薄膜を単結晶成長させることでエピタキシャル歪みとその方位依存性などを評価できるメリットがあるが、導入できる歪み量に限度があり、またデバイス応用に直結しない。一方で柔らかい基板では、単結晶のテンプレートや高温プロセスを使えないなど薄膜成長の種類が限られ、優れた特性が期待できる単結晶薄膜を研究対象にできない。

これらの問題を解決するゲームチェンジャーとなるのが、自立型メンブレンである。図1に、自立型メンブレンを使った薄膜作製技術を模式的に記した。単結晶基板/水溶性酸化物層/酸化物層とした薄膜の水溶性酸化物層を溶かすことで上部の酸化物層のみをメンブレンとして取り出したものであり、“単結晶”かつ“柔らかい”という特性の基板材料になる。これを利用すると、巨大な歪みを任意の方位に印加できる、磁性単結晶に特有の磁気特性を歪みにより変調できる、さらに歪み誘起の磁化スイッチングへの道が拓けるなど、従来研究とは全く異なるステージに到達できる。しかしながら、本研究開始当初、金属磁性薄膜の歪み研究に自立型メンブレンを活用した報告は限られていた。

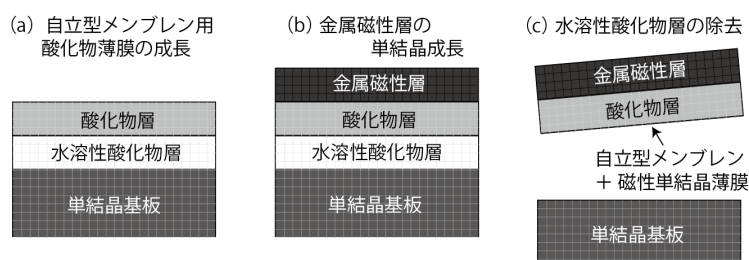


図1 自立型メンブレンを使った磁性単結晶薄膜の作製方法の模式図。(a)酸化物および(b)金属磁性層の成長。(c)メンブレンの剥離。

2. 研究の目的

本研究では、自立型メンブレン上に磁性単結晶薄膜を作製することに着想し、それを用いて巨大歪みが磁気異方性、磁化、さらには交換相互作用などの磁気特性に与える影響を明らかにすることを目的とする。そして、格子変形がもたらす反対称交換相互作用により、純粋な歪みだけで磁化を反転できる新概念の磁化スイッチング技術に向けた知見を得ることに挑戦する。

3. 研究の方法

本研究では、上記した研究の目的を達成するために、

- (1) 自立型メンブレン上において磁性薄膜を単結晶成長させるための条件の確立
 - (2) 巨大歪みを導入しながら特性を評価する手法の確立
 - (3) 歪みによる磁気および電気伝導特性の変調
 - (4) 磁性薄膜における反対称交換相互作用の起源の解明
 - (5) 大きな磁気弾性特性を示す材料の探索
- について研究を遂行した。

4. 研究成果

- (1) 自立型メンブレン上において磁性薄膜を単結晶成長させるための条件の確立

SrTiO₃ 基板上に水溶性 Sr₃Al₂O₆ 犠牲層とナノメータ厚の SrTiO₃ (100)層をパルスレーザー堆積法により成長する条件を確立し、その SrTiO₃ 層上に強磁性金属層をエピタキシャル成長させるための条件を探索した。図2に、SrTiO₃ 基板 // Sr₃Al₂O₆ 犠牲層 / SrTiO₃ 層 (*t* nm) / Ni 層 (50 nm) / Pt 層 (5 nm)としたサンプルの X 線回折プロファイルを示す。ここで SrTiO₃ 層厚 *t* は 5 nm および 50 nm とし、Ni 層の成長温度は 400°C とした。SrTiO₃ 層厚の薄い *t* = 5 nm の試料では、Ni 層の(110)面が配向してしまい面内にバリエーションが存在するため単結晶様の薄膜にはならないが、*t* を 50 nm まで増やすことで、Ni (100)面がエピタキシャルに成長することを明らかにした。強磁性金属層を Fe₄N にした試料においても、同様の成長条件にてエピタキシャル薄膜を作製できることが確認されている。上記した SrTiO₃ 層厚を変えたサンプルをいくつか作製することにより、SrTiO₃ 層厚を厚くしたほうが強磁性金属層のエピタキシャル成長が容易となり、Ni および Fe₄N では少なくとも 10 nm 厚の SrTiO₃ 層が必要になることを明らかにした。

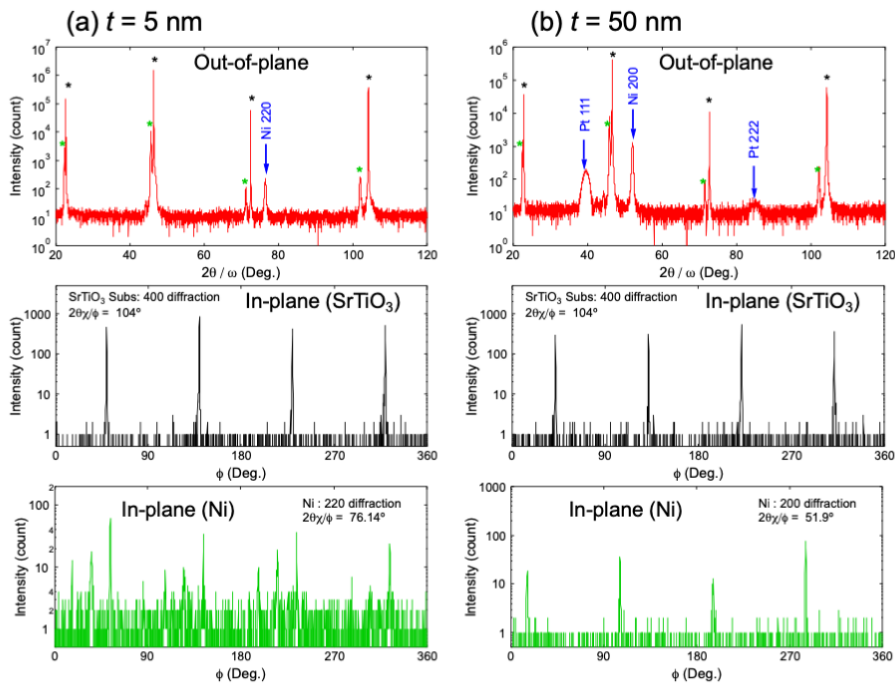


図2 SrTiO₃基板 // Sr₃Al₂O₆犠牲層/ SrTiO₃層 (t nm) / Ni層 (50 nm) / Pt層 (5 nm)としたサンプルのX線回折(XRD)プロファイル。(a) $t = 5$ nm および(b) $t = 50$ nmにおける面外XRD、SrTiO₃の400回折に合わせた面内 ϕ スキャン、およびNiの回折に合わせた面内 ϕ スキャン。

(2) 巨大歪みを導入しながら特性を評価する手法の確立

歪みを導入する手法として、円柱を軸方向に沿って割った形状の樹脂製モールドを作製し、モールド上にサンプルを貼り付けることで歪みを導入しながら磁気特性を評価することを試みた。まずは、(1)で作製した薄膜のメンブレン化を試みた。図3にSr₃Al₂O₆犠牲層を水で溶かした後のNiメンブレンの光学顕微鏡像を記す。比較的大きな領域で均一なメンブレンが作製できている。これをモールドに貼り付けることにより曲げを加え、歪みを導入した。曲げによって導入される歪み量を変えられるように、曲率半径の異なるモールドを作製し、その効果を検討した。

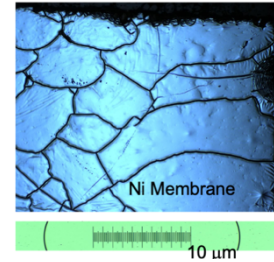


図3 Niメンブレンの光学顕微鏡像。

(3) 歪みによる磁気および電気伝導特性の変調

図4に、50 nm厚のNiメンブレンを(2)で述べたモールドに貼り付けて磁気特性を測定した結果を示す。Ni層を上、SrTiO₃層を下にしてモールドに貼り付けた場合には、曲率の方向にTensileの歪みがかかり、その直交方向となるモールドの軸方向には格子が縮むと考えられる。逆に、SrTiO₃層を上、Ni層を下にした場合には、曲率の方向にCompressの歪みがかかり、モールドの軸方向には格子が伸びると考えられる。本研究の測定では、モールドの軸方向に磁場を印加した。図4からわかるように、Tensileの歪みを導入すると、残留磁化が増え、磁化の飽和が容易になる。Tensileの歪みが磁場方向に格子を縮ませると考えられ、Niの磁歪定数が負であることを考慮すると、曲げによって導入された歪みとの磁気弾性効果により磁気異性が変調されたと理解できる。この歪みによる磁気特性の変化は、Fe₄Nメンブレンにおいても同様に確認された。

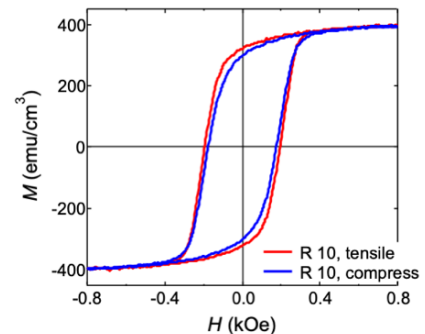


図4 50 nm厚のNiメンブレンの磁化曲線。TensileおよびCompressの歪みを導入しながら面内磁場下で測定した。

モールドによる歪み導入に加え、薄膜をメンブレン化することにより、エピタキシャル歪みが磁性に与える影響も考えられる。そこで、自立型のLa_{1/3}Sr_{1/3}MnO₃メンブレンを作製し、メンブレン化による構造や磁気特性の変化を調べた。図5に磁化の温度依存性を示す。メンブレン化することにより、飽和磁化および強磁性転移温度が向上することを見出した。これにはメンブレン化によるエピタキシャル歪みの解放が関係しているものと考えており、メンブレンによる磁気特性制御において重要な知見が得られた。

(4) 磁性薄膜における反対称交換相互作用の起源の解明

歪みなどの格子変形がもたらす反対称交換相互作用を活用するためには、薄膜における反対称交換相互作用の起源について十分に理解することが不可欠である。そこで、エピタキシャル成長させた層間交換結合膜と多結晶の層間交換結合膜について、異常ホール効果を使って反対称の層間交換相互作用に起因する有効磁場を調べた。積層構造は Pt/Co/Ir/Co/Pt であり、両 Co 層は垂直磁化を有し、且つ Ir 層を介して反強磁性的に結合している薄膜試料を用いた。エピタキシャル成長させた試料の方が多結晶の試料と比較して反対称層間交換相互作用の有効磁場は小さく、面内の格子変形に起因して新たな対称性の破れを顕著にさせ易い可能性が示唆された。このことから、強磁性金属層をエピタキシャル成長させたメンブレンは、面内の格子変形の不均一性に起因する反対称交換相互作用を観測し、最終的には活用するのに適した研究対象になりうることを示唆している。

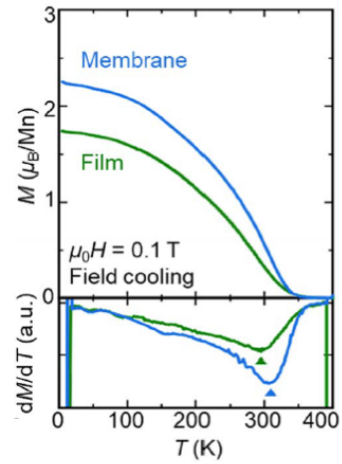


図5 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ の薄膜およびメンブレンにおける磁化の温度依存性。

(5) 大きな磁気弾性特性を示す材料の探索

上記の研究を遂行した結果、磁気弾性定数の大きな強磁性材料をメンブレン化に適用することで、歪みによる特性変調をより顕著にできると考えられる。そこで、磁歪材料のメンブレン化を視野に入れ、バルク形態で大きな磁歪を示すことが知られている Fe-Ga について MgO 基板および GaAs 基板上で Fe-Ga エピタキシャル薄膜を作製することを試みた。図6に、実行的な磁気弾性定数($B_{[110]}^{\text{eff}}$)およびそれから見積もった磁歪定数(λ_{111})の Ga 濃度依存性を示す。MgO 基板上および GaAs 基板上ともに、Fe-Ga 層をエピタキシャル成長させることでバルクと同程度の磁気弾性定数および磁歪が得られることを実験的に示すことに成功した。

また、 Fe_4N エピタキシャル薄膜において、Fe を Co あるいは Mn で置換することで電子状態を連続的に変化させ、磁歪と各磁気特性の相関を系統的に調べた。その結果、元素置換により磁歪を 100ppm 以上大きく変調できること、さらに磁歪と磁化ダンピングの間に強い相関があることを明らかにした。この Fe_4N 薄膜はフレキシブルなマイカ基板上にも結晶配向させて成長できることを確認しており、歪み誘起の磁化スイッチングのための強磁性材料として候補となりうることを見出した。

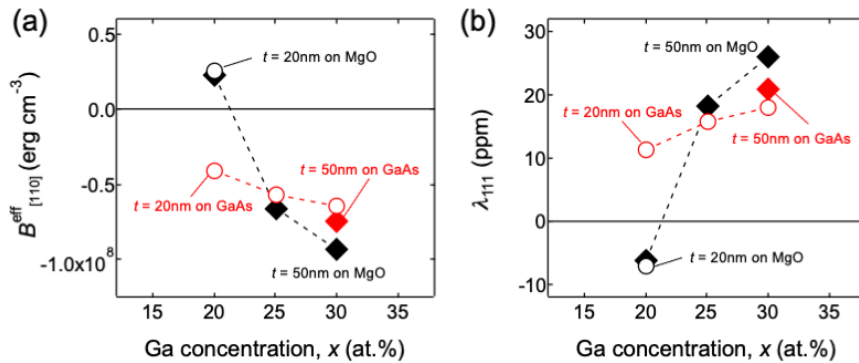


図6 MgO 基板および GaAs 基板上に作製した Fe-Ga エピタキシャル薄膜における実行的な磁気弾性定数($B_{[110]}^{\text{eff}}$)および磁歪定数(λ_{111})の Ga 濃度依存性。

以上まとめると、本研究では自立型メンブレン上に磁性単結晶薄膜を作製するアイデアのもと、メンブレン化した Ni および Fe_4N 磁性単結晶薄膜を作製し、それらの磁気特性に歪みが与える影響などを調べた。まず、強磁性金属層をエピタキシャル成長させるための成膜条件を明らかにし、歪みを導入しながら磁気特性を評価する手法を確立した。そして、歪みによる磁気異方性の変化や飽和磁化、強磁性転移温度の変化を観測することに成功した。また、格子変形に起因した反対称交換相互作用を評価する上で、エピタキシャル薄膜を適用することの有用性を示唆する結果が得られた。さらに、より大きな磁気弾性効果を示す強磁性材料の探索にも取り組み、Fe-Ga 合金のエピタキシャル薄膜化に成功した。歪みを使った新しい磁化スイッチング技術の実証には至らなかったが、本研究で得られた知見を総合することで、磁化スイッチングを実現するための今後の研究指針を明確にすることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 A. Nabialek, O. M. Chumak, P. Aleshkevych, J. Z. Domagala, A. Pacewicz, B. Salski, J. Krupka, T. Seki, K. Takanashi, L. T. Baczewski and H. Szymczak	4. 巻 13
2. 論文標題 Influence of the strain effect on magnetocrystalline anisotropy in Co ₂ Fe _{0.4} Mn _{0.6} Si Heusler alloys	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 17016/1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-023-43979-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Adam Nabialek, Oleksandr Chumak, Takeshi Seki, Koki Takanashi, Lech T. Baczewski and Henryk Szymczak	4. 巻 59
2. 論文標題 Magnetic layer thickness influence on magnetoelastic properties anisotropy in Co ₂ Fe _{0.4} Mn _{0.6} Si Heusler alloy thin films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Magnetics	6. 最初と最後の頁 2501405/1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TMAG.2023.3287324	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 該当する
1. 著者名 Ryuji Atsumi, Junichi Shioyai, Takumi Yamazaki, Takeshi Seki, Kohei Ueda, and Jobu Matsuno	4. 巻 62
2. 論文標題 Impact of epitaxial strain relaxation on ferromagnetism in a freestanding La ₂ /3Sr ₁ /3MnO ₃ membrane	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 100902/1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ad0270	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 -
1. 著者名 Junichi Shioyai and Atsushi Tsukazaki	4. 巻 122
2. 論文標題 Superconducting FeSe membrane synthesized by etching of water-soluble Sr ₃ Al ₂ O ₆ layer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 52602
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0135702	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16件(うち招待講演 4件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 K. Ito, I. Kurniawan, Y. Miura, Y. Endo, and T. Seki
2. 発表標題 Correlation between magnetostriction and magnetic damping in nitride films
3. 学会等名 2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤啓太、Ivan Kurniawan、三浦良雄、遠藤恭、関剛斎
2. 発表標題 磁性窒化物薄膜における磁歪と磁気ダンピングの相関
3. 学会等名 第47回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤啓太、関剛斎
2. 発表標題 磁性窒化物における磁気弾性特性の巨大変調
3. 学会等名 第9回 “スピン・軌道・多極子がもたらす新規界面物性の開拓” に関する研究会/第5回 基盤研究(S) “トンネル磁気抵抗効果の新展開” 研究会/第26回 界面スピン軌道研究会(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Ito, T. Seki
2. 発表標題 Correlation between magnetostriction and magnetic damping
3. 学会等名 GP-Spin/AIMR Mini Workshop on (Quantum) Magnonics (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 伊藤啓太、I. Kurniawan, 嶋田雄介、三浦良雄、遠藤恭、関剛斎
2. 発表標題 磁性窒化物における磁気弾性特性の巨大変調
3. 学会等名 令和5年度 通研共同プロジェクト研究 成果報告会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 伊藤啓太、Ivan Kurniawan、嶋田雄介、三浦良雄、遠藤恭、関剛斎
2. 発表標題 磁性窒化物における磁気弾性特性の巨大変調
3. 学会等名 日本金属学会2024年春期第174回講演大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 伊藤啓太、Ivan Kurniawan、嶋田雄介、三浦良雄、遠藤恭、関剛斎
2. 発表標題 Fe ₄ N窒化物系における磁気弾性特性の巨大変調
3. 学会等名 Spin-RNJ 2023年度報告会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 K. Ito, I. Kurniawan, Y. Miura, Y. Endo, T. Seki
2. 発表標題 Correlation between magnetostriction and magnetic damping in Fe ₄ -xMnxN and Fe ₄ -yCoyN films
3. 学会等名 Summit of Materials Science (SMS) 2023 and GIMRT User Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Ito, T. Seki
2. 発表標題 Giant Tunability of Magnetoelasticity in Fe ₄ N System
3. 学会等名 Iwate Spintronics School, 2024 Winter (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 厚美 竜二、塩貝 純一、関 剛斎、山崎 匠、上田 浩平、松野 丈夫
2. 発表標題 自立型La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ メンブレンにおける磁気特性評価
3. 学会等名 2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 塩貝純一、塚崎敦
2. 発表標題 水溶性犠牲層を用いて作製した自立型FeSeメンブレンの超伝導特性評価
3. 学会等名 2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 塩貝純一
2. 発表標題 水溶性犠牲層を用いて作製した薄膜積層構造における物性と機能
3. 学会等名 光・スピン・量子物性セミナー (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 丁浩、関剛斎、遠藤恭、高梨弘毅
2. 発表標題 Fe-Gaエピタキシャル薄膜の作製と磁歪特性
3. 学会等名 電気学会「マグネティックス研究会」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丁浩、関剛斎、遠藤恭、伊藤啓太、高梨弘毅
2. 発表標題 Fe-Gaエピタキシャル薄膜の作製と磁歪特性
3. 学会等名 第46回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丁浩、関剛斎、遠藤恭、伊藤啓太、高梨弘毅
2. 発表標題 Fe-Gaエピタキシャル薄膜における磁気ひずみ
3. 学会等名 日本金属学会 2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Ding, T. Seki, K. Ito, Y. Endo, K. Takanashi
2. 発表標題 Structure and magnetic properties of epitaxial Fe-Ga thin films
3. 学会等名 2023年第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〕

研究室ホームページ
<http://magmatelab.imr.tohoku.ac.jp>

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
研究分担者	塩貝 純一 (Shiogai Junichi) (30734066)	大阪大学・大学院理学研究科・准教授 (14401)	

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
---------	---------