

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870188

研究課題名(和文) 化学量論比を制御したFe₃O₄ヘテロ界面の機能探索研究課題名(英文) Novel functionality in stoichiometrically controlled Fe₃O₄ heterointerface

研究代表者

松崎 功佑 (Kosuke, Matsuzaki)

東京工業大学・元素戦略研究センター・特任助教

研究者番号：40571500

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高温後熱処理により作製した高品質Fe₃O₄エピタキシャル薄膜の微細構造観察および電子状態を明らかにした。STEM-HAADF像よりas-grown薄膜中に含まれるFeやFeO_x相および多くの構造欠陥は、1000 以上のCO/CO₂雰囲気下の高温後熱処理により除去できることを示した。また得られた原子像よりFe₃O₄(111)薄膜中には双晶境界が確認され、従来の構造欠陥とは異なり双晶境界で磁気秩序がほとんど変化しないことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Atomic structural analysis and electronic structure of refined structural defects are studied in high-temperature annealed Fe₃O₄ thin films. The deviation from film stoichiometry, Fe and FeO_x impurities and structural defects grown under non-equilibrium process were extremely reduced by high-temperature annealing in CO/CO₂ atmosphere at 1000-1100°C. Existence of stable twin defect were found in the films although the nature of the superexchange interactions across the boundary is not changed in thin film form.

研究分野：無機半導体材料

キーワード：マグネタイト 価数制御 構造欠陥 エピタキシャル薄膜

1. 研究開始当初の背景

マグネタイト (Fe_3O_4) はキュリー温度が 858K と高くまた第一原理計算により室温においてもフェルミ準位近傍で一方のスピ状態密度からなるスピン偏極率が 100% のハーフメタルと予想され、スピントロクスデバイス材料の有力候補として古くからトンネル磁気抵抗素子 (MTJ) などのスピン注入電極への応用が期待されてきた。しかしながら従来の薄膜作製方法では高スピン偏極率を有する Fe_3O_4 ヘテロ界面は得られておらず、その原因もはっきりしていない。また従来の Fe_3O_4 単膜は磁化の不飽和や負の磁気抵抗などバルク単結晶と異なる特性を示し、その原因として薄膜成長中に導入される逆位相境界と呼ばれる反強磁性的な構造欠陥や非平衡薄膜成長プロセスでは制御困難な Fe や FeO_x 相の混入、原子配列の乱れなどが考えられている。スピントロクスデバイスへの応用には、薄膜作製固有の問題である構造欠陥の低減化や価数制御が可能な高品質薄膜の作製法の確立および構造欠陥を含む電子構造の解析が必要である。

2. 研究の目的

本課題で明らかにしようとしたことは以下の通りである。

(1) 価数・化学両論比を厳密に制御した Fe_3O_4 高品質単結晶薄膜を作製し、薄膜の磁気輸送特性を明らかにする。

(2) Fe_3O_4 薄膜の微細構造観察により構造欠陥を解析し、得られた原子像をもとに第一原理計算により電子構造を明らかにする。

(3) 高品質 Fe_3O_4 薄膜をスピン注入電極とした MTJ 構造デバイスを試作し動作確認を行う。

3. 研究の方法

PLD 法により 300°C で Fe_3O_4 を YSZ(111)、 SrTiO_3 基板に成膜し、1000~1100°C、価数制御が可能な CO_2/CO 雰囲気 ($P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}=100\sim 10000$) 下の熱処理により Fe_3O_4 (111) エピタキシャル薄膜を作製した。薄膜の抵抗率は 4 端子法により測定し、磁気抵抗は、面内 (電流に対して垂直および平行の両方向) と面直方向に磁場を印加した。

高温で熱処理された薄膜の結晶構造および微細構造を高分解能 XRD および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により評価した。構造欠陥を含む原子構造を同定し、さらにフェルミ準位近傍の電子状態密度の第一原理計算を行

った。

高温熱処理により作製された MTJ 素子構造 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3/\text{Co}$ など) を試作し TMR 特性を評価した。

4. 研究成果

(1) XRD 測定より $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} \geq 24$ で熱処理した薄膜は Fe_3O_4 単相であり、 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}=5000$ では 121K で最も明瞭な Verwey 転移を示すことから、化学量論組成に極めて近いことがわかった。HR-XRD 測定により面直および面内のロックンギン半値幅はそれぞれ 0.06deg. , 0.28deg. であり、高い結晶性が確認できた。AFM 像により表面は原子平坦なステップ/テラス構造で構成されていることがわかった。図 1 より低磁場域 (<1T) の面直磁気抵抗は、単結晶と同様に負 (110K 以下) から正 (130K 以上) に反転すること、また高磁場域 (>1T) の磁気抵抗はほぼ一定で磁化が十分飽和していることから、逆位相境界の影響が抑制された高品質薄膜であることが示唆された。

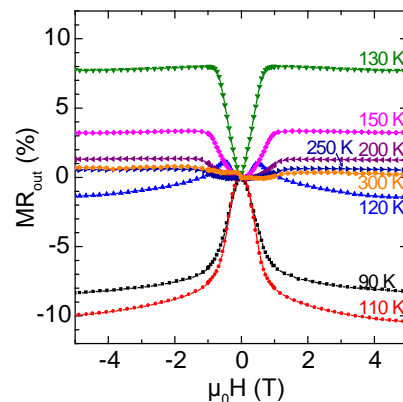


図 1: Fe_3O_4 (111) 薄膜の面直磁気抵抗

(2) 図 2 の Fe_3O_4 (111)/YSZ(111) 界面の STEM 像により as-grown 薄膜の界面付近に観察された強磁性 Fe 相および反強磁性 FeO_x 相が熱処理薄膜では除去され、 Fe_3O_4 相においては原子配列の乱れなど無くなり、多くの双晶境界や逆位相境界などの構造欠陥は無くなり明瞭な原子像が得られることがわかった。

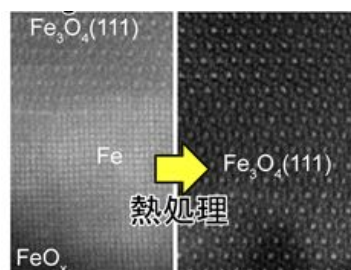


図 2: 熱処理前後の Fe_3O_4 (111) 薄膜の断面 STEM 像

Fe₃O₄ (111)薄膜中には Fe 八面体面の欠損による双晶境界が観察された。DFT 計算を用いて双晶境界における原子配列の乱れによって 2 つの Fe 副格子間の超交換相互作用がほとんど変化しないこと、また双晶境界における磁気秩序状態が変化しないが明らかになり、従来の Fe₃O₄ 薄膜では見られないバルク結晶と同等の磁気秩序が微細構造観察からも明らかになった。

(3) STEM/EELS によって高温熱処理した Fe₃O₄ (111)/ SrTiO₃ (111) 界面は微細構造解析により、Fe_A-Fe_B/SrO₃ 原子界面が形成されていること、第一原理計算より Fe₃O₄ (111)/ SrTiO₃ (111) 界面では負のスピンの偏極が保たれていることが示唆された。次に高温熱処理された Fe₃O₄ 上に SrTiO₃(111)絶縁層をエピタキシャル成長させ、さらに Co を上部電極とした MTJ 素子構造作製を試みた。作製した MTJ 素子の磁気抵抗は+0.1%程度と小さいことから、作製されたデバイスでは期待される高いスピン偏極率は実現できなかった。今後の課題としては、絶縁層と Fe₃O₄ の格子ミスマッチが 7~25%と大きく素子界面でスピン散乱が起きやすいため、適切な絶縁層や電極材料の検討が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

1. D. Gilks , L. Lari, K. Matsuzaki, H. Hosono, T. Susaki, and V. K.Lazarov, “ A STEM study of twin defects in Fe₃O₄(111)/YZO(111) ”, J. Phys.: Conf. Ser. 522 012036 (2014). 査読有
DOI: 10.1088/1742-6596/522/1/012036

2. D. Gilks , D. M. Kepaptsoglou, K. P. McKenna, L. Lari, Q. M. Ramasse, K. Matsuzaki, T. Susaki, and V. K.Lazarov, “ Structural study of Fe₃O₄(111) thin films with bulk like magnetic and magnetotransport behaviour ”, Journal of Applied Physics 17 115 (2014). 査読有
DOI: 10.1063/1.4862524

3. Kosuke Matsuzaki, Tetsushi Okazaki, Yih Shu Lee, Hideo Hosono, Tomofumi Susaki. “ Controlled bipolar doping in Cu₃N (100) thin films ”, Appl. Phys. Lett., 105 222102, (2014). 査読有
DOI: 10.1063/1.4903069

4. Tomofumi Susaki, Nobuhiro Shigaki, Kosuke Matsuzaki, Hideo Hosono. “ Work

function modulation in MgO/Nb:SrTiO₃ by utilizing highly nonequilibrium thin-film growth ”, Phys. Rev. B, 90 035453, (2014). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.90.035453

5. D. Gilks , D. M. Kepaptsoglou, K. McKenna, L. Lari, Q. M. Ramasse, K. Matsuzaki, T. Susaki, and V. K.Lazarov, “ Atomic study of Fe₃O₄/SrTiO₃ Interface ”, Microscopy and Microanalysis, 21 1299 (2015). 査読有

DOI: 10.1017/S143192761500728X

6. K. Osako, Kosuke Matsuzaki, H. Hosono, G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, T. Susaki, M. Miyauchi. “ Examination of interfacial charge transfer in photocatalysis using patterned CuO thin film deposited on TiO₂ ”, APL Materials, 3 104409, (2015). 査読有
DOI: 10.1063/1.4926934

7. Daniel Gilks, Zlatko Nedelkoski, Leonardo Lari, Balati Kuerbanjiang, Kosuke Matsuzaki, Tomofumi Susaki, Demie Kepaptsoglou, Quentin Ramasse, Richard Evans, Keith McKenna, and Vlado K. Lazarov, “ Atomic and electronic structure of twin growth defects in magnetite ”, Scientific Reports, 6 8 (2016). 査読有

DOI: 10.1038/srep20943

[学会発表](計 6 件)

1. Kosuke Matsuzaki, HIDEO HOSONO, Tomofumi Susaki. Bipolar conduction in Cu₃N epitaxial films grown by molecular beam epitaxy, The Eighth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-8), 2014. Mielparque-Yokohama

2. 須崎友文, 紫垣延洋, 松崎功佑, 細野秀雄. 室温 PLD 堆積による MgO/Nb:SrTiO₃ の仕事関数変調, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, Sep. 2014. 北海道大学

3. Kosuke Matsuzaki, Hideo Hosono, Tomofumi Susaki. Epitaxial growth of bipolar conducting Cu₃N (100) thin films, EMN 3CG 2015, Dec. 2015. Hong Kong

4. Akihiro Maeda, Kosuke Matsuzaki, Daniel Gilks, Barat Kurbanjan, Leonardo Lari, Vlado K. Lazarov, Hideo Hosono, Tomofumi Susaki. Cu₃N(100) epitaxial films on SrTiO₃(100), The 9th International Conference on the Science and Technology

for Advanced Ceramics (STAC-9), Oct. 2015.
EPOCHAL TSUKUBA

5. Tomofumi Susaki, Shigenori Ueda, Kosuke Matsuzaki, Toshihiro Kobayashi, Yoshitake Toda, Hideo Hosono. Hard X-Ray Photoemission Study of $\text{LaAlO}_3/(\text{Nb:})\text{SrTiO}_3$, The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9), Oct. 2015. EPOCHAL TSUKUBA

6. Kosuke Matsuzaki, Tetsushi Okazaki, Yih-Shu Lee, Daniel Gilks, Barat Kurbanjan, Leonardo Lari, Vlado K. Lazarov, Hideo Hosono, Tomofumi Susaki. Controlled bipolar doping in Cu_3N (100) films grown by plasma assisted molecular beam epitaxy, The 2015 E-MRS Spring Meeting, May. 2015.Lille France

6. 研究組織

(1)研究代表者

松崎 功佑 (MATSUZAKI KOSUKE)

東京工業大学・元素戦略研究センター・特任
助教

研究者番号：40571500