

令和 3 年 2 月 15 日現在

機関番号：71301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06806

研究課題名(和文) 元素添加マグネタイト薄膜の整合歪みによる磁気異方性制御

研究課題名(英文) Magnetic anisotropy control by coherency strains in element-added magnetite thin films

研究代表者

渡邊 雅人 (Watanabe, Masato)

公益財団法人電磁材料研究所・その他部局等・研究員(移行)

研究者番号：40249975

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：マグネタイトはスピン偏極電子源として有用なハーフメタルであるため、各種スピンデバイスへの応用が期待されている。エピタキシャル成長に伴う整合歪みにより結晶対称性を変化させれば一軸異方性の増大が期待できるため、SrTiO<sub>3</sub>(111)基板上へ成長させた(111)配向エピタキシャルスパッタ膜を検討した結果、垂直磁化が得られバルクの場合よりも一桁以上大きい約1.5E+06erg/ccの垂直磁気異方性エネルギーが確認された。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)では最も大きなスピン分極率が報告されていることもあり、垂直磁気異方性が必要とされるSTT-MRAMなどのスピンデバイスに有用な結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁気異方性制御は、永久磁石、磁気記録媒体、スピンデバイスなど磁性の各種応用上重要な研究課題である。本研究では、単結晶基板との格子定数差(ミスフィット)によって生じる整合歪みによるマグネタイト薄膜の磁気異方性制御の可能性について検討を行った結果、ミスフィットが7%と比較的大きなSrTiO<sub>3</sub>(111)上に成長させた薄膜がバルクよりも一桁以上大きな垂直磁気異方性を有する垂直磁化膜となることを確認した。マグネタイトはハーフメタルであることから、垂直磁気異方性が要求されるスピンデバイス材料としての可能性が期待される。

研究成果の概要(英文)：Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> has been expected to be applied to various spin-devices due to its half-metallicity that leads to availability as spin-polarized electron source. Since it is expected that the change in crystal symmetry caused by coherency strain, which is accompanied with epitaxial growth, brings an increase in uniaxial magnetic anisotropy, I studied sputtered Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> epitaxial thin films, and found that (111)-oriented Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> epitaxial thin films are perpendicularly magnetized films, of which perpendicular magnetic anisotropy energy is about 1.5 E+06 erg/cc, which is larger than K<sub>1</sub> of bulk magnetite. The obtained results are considered to be useful for spin-devices that require perpendicular magnetization such as STT-MRAM.

研究分野：磁性薄膜材料

キーワード：マグネタイト 垂直磁気異方性 エピタキシャル薄膜 整合歪み ハーフメタル

## 1. 研究開始当初の背景

マグネタイトは、実用上十分に高い磁気転移温度( $T_N=850\text{K}$ )を有する完全スピン分極したハーフメタルでありスピン偏極電子源として有望であることから、薄膜での研究が多くなされている。本研究所では、以前より元素添加マグネタイト薄膜の研究を継続して行っており、Ge 添加マグネタイト多結晶薄膜が垂直磁気異方性を示し、その大きさは  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  エピタキシャル薄膜で報告されている異方性よりも大きいと推定された[1]。また第一原理計算から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  面に生じる整合歪みが逆磁歪効果よりも 4 倍以上大きな一軸磁気異方性を誘起し、1~2%の歪みで  $10^7\text{erg/cc}$  オーダの異方性発現も可能であることが予想されている[2]。

## 2. 研究の目的

当研究所で元素添加マグネタイト多結晶薄膜が垂直磁気異方性を示すことを確認しているが、スパッタ法により結晶性良好な単結晶エピタキシャル膜の合成を試み、XRD、TEM による構造評価と磁性評価を行いながら整合歪みによる  $10^7\text{erg/cc}$  オーダの強い一軸磁気異方性発現を狙う。

## 3. 研究の方法

RF マグネトロンスパッタ法により、基板温度を 300~800 まで変化させた単結晶基板上に成膜を行った。基板としては両面および片面研磨の  $\text{MgO}(100)$ 、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$  を用いた。ターゲットとしては、4 インチ径のマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4(3\text{N})$ 、ウスタイト  $\text{FeO}(2\text{N up})$ 、および鉄  $\text{Fe}(4\text{N})$  を用いた。膜質に大きく影響するスパッタガス圧は 1~20 mTorr の範囲で変化させて検討した。構造評価は、高精度 XRD( $\text{Ge}(220)2$  結晶モノクロ)、断面 TEM および HAADF-STEM を用いて、磁気特性評価には VSM、SQUID(MPMS)およびトルク磁力計(PPMS)を用いて行った。薄膜磁性の評価のため内部転換電子メスバウアー分光(CEMS)も適宜実施した。

## 4. 研究成果

### 4 - 1 . (100)配向での検討

マグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ターゲットを用いて、800 に加熱した  $\text{MgO}(100)$  基板上へ Ge 添加した場合としない場合でスパッタガス圧を変化させながらマグネタイト膜のエピタキシャル成長を行ったところ、いずれの条件下でも cube-on-cube のエピタキシャル関係( $\text{Fe}_3\text{O}_4[100]/\text{MgO}[100]$ )を保っていることを確認した。結晶性の指標となるロッキングカーブ半値幅  $\Delta\omega$  は、7mTorr 以下の低スパッタガス圧下で最小となり( $\Delta\omega < 60\text{arcsec}$ )良好な結晶性が得られた。磁化測定からスパッタガス圧の大きさに関わらず面直に磁場印加した場合の磁化が面内印加の場合よりも大きくなり、垂直磁気異方性の誘起が示唆された。CEMS から求めた磁気モーメントの方向は、反磁場に打ち勝って垂直成分を有し垂直磁気異方性の存在を支持している。また、磁化は高スパッタガス圧の場合に大きくなる傾向が見られた。スパッタガス圧の酸化度への影響を検討するため CEMS から空孔パラメータを求めた結果、低ガス圧になるほど空孔パラメータが大きくなり化学量論組成から酸化側に組成がずれる傾向が確認された。また断面 TEM 観察から 10mTorr 以上の高ガス圧試料には積層欠陥が確認され  $\Delta\omega$  の増大も見られたことから、良好な構造を得るために低ガス圧条件が望ましいことがわかった。その一方、低ガス圧条件では化学量論組成から酸化側に組成がずれるため、良好な構造と磁気特性を同時に得るためには低ガス圧でウスタイト  $\text{FeO}$  など  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  より還元側組成のターゲットを用いた合成が必要と考えられる。

Ge 添加試料は無添加の場合と同一条件下で比較すると磁化を増大させる。Ge 添加は空孔パラメータを還元側にシフトさせる効果があることが確認され、磁化増大の原因になっていると考えられる。Ge 添加は Verwey 転移にも影響を与え、無添加の場合にはほぼバルクと同じ 122K の転移点が得られたのに対し、0.6%以下の微量 Ge 添加でも 100K 以下まで転移点が減少しマグネタイトの電子物性に大きく影響を与えたと考えられる。

$\text{MgO}(100)$  基板上  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  エピタキシャル膜については Mg の界面拡散の影響が大きいことが知られているが、800 の高基板温度試料では Mg の拡散が顕著であることが断面の EDS 分析から確認された。その一方、 $\text{SrTiO}_3(100)$  基板の場合では 800 の基板温度下でも界面拡散あるいは構造的欠陥は確認できなかった。また  $\text{SrTiO}_3(100)$  基板(misfit=-7%)あるいは  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$  基板(misfit=-3.7%)の場合は  $\text{MgO}(100)$  基板の場合(misfit=+0.3%)よりもミスフィットが大きいいため異方性の増強が期待されるが、膜面垂直あるいは膜面内の磁化測定からは顕著な磁気異方性増大は確認できなかった。XRD から得られた整合歪みは最大でも 1%以下でミスフィットと比較し小さく界面構造制御が十分ではないため磁気異方性増大が確認できなかったと思われる。

#### 4 - 2 . (111)配向での検討

マグネタイトは立方晶で一軸異方性は示さないが、 $\langle 111 \rangle$ が磁化容易軸で  $K_1 = -1.3 \times 10^5 \text{ erg/cc}$  の磁気異方性定数を持つ。また(100)配向マグネタイトエピタキシャル膜および多結晶膜の CEMS から垂直磁化成分が存在し、それらの磁気モーメント方向は $\langle 111 \rangle$ 方向から  $10^\circ$ 以内に分布しており、反磁界の影響が強くなる薄膜においても[111]方向への異方性が確認された。そこで、(111)配向垂直磁化膜を得るためにミスフィット $\sim 7\%$ と比較的大きな SrTiO<sub>3</sub>(111)基板上への成膜を試みた。上記(100)配向での検討から、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>よりも還元組成のウスタイト FeO ターゲットを用い、良好な結晶性の得られる 1mTorr の低ガス圧で成膜を行った。XRD の  $\phi$  スキャンなどから、膜面垂直および膜面内方向で配向制御されたエピタキシャル膜であることを確認した。 $\Delta\omega$ および[111]方向の格子歪み $\varepsilon_{111}$ の膜厚依存性を調べた結果、 $\Delta\omega$ は膜厚 87nm で極小となり、 $\varepsilon_{111}$ は膜厚減少とともに最大 1.5%以上まで増加した。膜厚 87nm 以下の領域では  $\Delta\omega$ が増加し結晶性の低下とともに  $-\text{Fe}_2\text{O}_3$  相の存在が確認された。図 1 に、最も  $\Delta\omega$ が小さく結晶性良好な膜厚 87nm 試料の基板界面付近の高分解能断面 HAADF-STEM 像を示す。マグネタイト膜の原子配列が単結晶基板と同程度に明瞭に観察され良好な結晶性が確認される。ミスフィットが $\sim 7\%$ と大きいにも関わらず界面付近で転位などの構造的欠陥は確認されなかった。

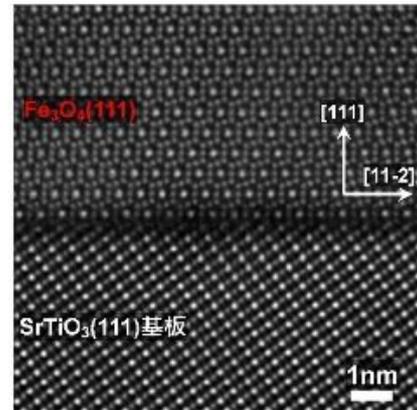


図 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)/SrTiO<sub>3</sub>(111)エピタキシャル膜の断面 HAADF-STEM 像

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)/SrTiO<sub>3</sub>(111)エピタキシャル膜の膜面垂直方向の磁化は膜厚に関わらず全て膜面内の場合よりも大きくなっており、垂直磁気異方性の誘起が確認された。磁化は最も  $\Delta\omega$ が小さくなる膜厚 87nm において 6.1kG と最も大きくなりほぼバルクと同じ値が得られた。面直方向の保磁力も同様に膜厚 87nm 試料で最も大きく 1kOe 以上の値が得られた。膜厚 87nm 試料の 9T での磁気トルクカーブを図 2 に示す。符号がプラスからマイナスに変化する磁化容易軸は膜面垂直方向であり垂直磁化膜であることが確認される。Miyajima らの方法で求めた垂直磁気異方性エネルギーは約  $1.5 \times 10^6 \text{ erg/cc}$  でほぼ反磁界エネルギーと同程度でバルクの  $K_1$  よりも一桁以上大きな値が得られた。[111]方向の磁歪定数  $\lambda_{111} = +78 \times 10^6 \text{ erg/cc}$  はプラスであり、XRD から[111]膜厚方向への格子定数の膨張が確認されたことから、垂直磁気異方性の発現は逆磁歪効果によると考えられるが、今後第一原理計算との比較も必要と思われる。同一試料に関して CEMS から求めた空孔パラメータは  $-4.0 \times 10^{-3}$  で、この時の化学量論組成からのずれは  $-0.033\%$ と十分小さいことが確認された。また磁気モーメントの膜面垂直からの角度  $\theta$  は  $27.6^\circ$  (ピーク強度比  $x=0.48$ ) であり、MgO(100)配向の場合の  $\theta=49.1^\circ$  ( $x=1.61$ ) よりも膜面垂直方向を向いていることがわかる。完全に  $\theta=0^\circ$ とならないのは磁化カーブの角型比が 100%より小さく無磁場中の未飽和状態での測定であったためと考えられる。Verwey 転移確認のため低温での抵抗の温度変化を測定したところ、140K 付近に転移点の確認されバルクよりも 20K 程度大きな値が得られた。マグネタイトエピタキシャル膜でミスフィットの増加で整合歪みが 1%以上印加された場合に 12K 程度の転移点上昇の報告があり[3]、XRD から[111]方向への格子膨張が確認されていることから、整合歪みの影響によるものと考えられる。整合歪みによる結晶対称性の変化はスピン分極率などの電子状態に影響をもたらすと考えられ、今後の検討が必要である。現在までマグネタイトのスピン分極率は(111)面において最も大きな値( $80 \pm 5\%$ )が報告されており[4]、本研究で同じ(111)面において垂直磁化膜が得られたことは応用面からも興味深い。今回観測された膜面垂直方向への整合歪みは最大で 1.5%強で $\sim 7\%$ のミスフィットと比較するとまだ小さいため、より大きな整合歪みが界面での構造制御で得られれば目標の  $10^7 \text{ erg/cc}$  オーダの異方性も期待できる。また、応用上重要となる 87nm 以下の膜厚領域において結晶性の低下と異相の混在が見られたため、極薄膜領域での結晶成長制御が今後の課題である。

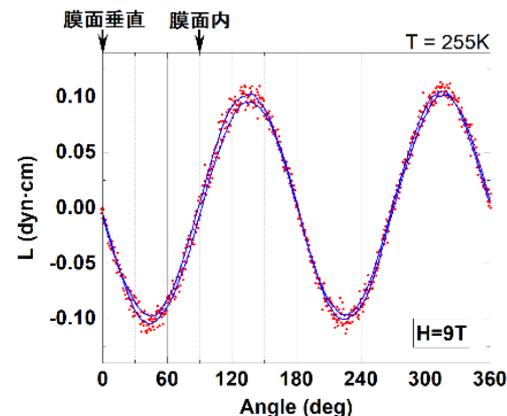


図 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)/SrTiO<sub>3</sub>(111)エピタキシャル膜の磁気トルクカーブ

- [1] M. Watanabe et al., J. Nanosci. Nanotech. 15 (2015) 1.
- [2] Horng-Tay Jeng et al., Phys.Rev.B65 (2002) 094429.
- [3] X. H. Liu et al., npj Quantum Mater. 1 (2016) 16027.
- [4] Yu. S. Dedkov et al., Phys. Rev. B65 (2002) 064417.

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 1件）

1. 著者名 Masato Watanabe	4. 巻 1
2. 論文標題 Structural and magnetic properties in sputtered iron oxide epitaxial thin films -Magnetite Fe3O4 and epsilon ferrite -Fe2O3-	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Determinations in Nanomedicine & Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 DNN000502
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Masato Watanabe
2. 発表標題 Structural and magnetic properties in iron oxide epitaxial thin films
3. 学会等名 2nd International Conference on Magnetism and Magnetic Materials（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊 雅人
2. 発表標題 マグネタイトFe3O4エピタキシャルスパッタ薄膜の構造と磁気特性
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡邊 雅人
2. 発表標題 Fe3O4/SrTiO3(111)スパッタエピタキシャル膜の垂直磁気異方性
3. 学会等名 日本磁気学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 マグネタイト薄膜および磁気トンネル接合素子	発明者 渡邊雅人	権利者 公益財団法人電 磁材料研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-158124	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究 分 担 者	阿部 世嗣  (Abe Seishi)  (20202666)	公益財団法人電磁材料研究所・その他部局等・研究員(移 行)   (71301)	