

令和 6 年 4 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18903

研究課題名（和文）薄膜成長プロセス制御による複合酸化物薄膜の強磁性化

研究課題名（英文）Emergence of ferromagnetism in complex oxide film by controlling the thin film growth process

研究代表者

白土 優（Shiratsuchi, Yu）

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70379121

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）：磁性材料（磁石）は代表的な機能性材料であり、その用途は電力機器から情報処理デバイスまで多岐にわたる。従来の磁性材料はFeやCoが必ず主要元素となり、添加元素と合金化することで必要な磁気特性を実現している。言い換えると、強磁性元素を用いずに材料を強磁性化することが出来れば、従来の磁性材料の開発指針を覆すとともに、対象となる元素の幅を飛躍的に増大させることができる。本研究では、単独では強磁性にならないCrと非磁性元素を混合した複合酸化物を薄膜化し、薄膜の成長過程で生じる表面サイト選択を利用することで、磁化（マクロなN極・S極）を得ることに成功し、また、その生成条件に付いても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究での成果は、従来、磁石の主成分とされてきた鉄（Fe）、コバルト（Co）を用いずまた、自然界に多く存在する酸化物に対して、非磁性元素を添加することで強磁性材料を得ることができることを示したものである。特に、本研究で使用した材料はクロム（Cr）とアルミニウム（Al）によって構成される酸化物であることから、貴金属やレアアースを使用していないことから、元素戦略・磁性材料の選択制を各段に広げるものとなる。

研究成果の概要（英文）：Magnetic materials are widely used in electric power device and information technology. The conventional magnetic materials are typically composed of iron (Fe) or cobalt (Co), and the alloying with the dopants realize the suitable magnetic properties. In other words, if the ferromagnetic ordering without using Fe and Co, the concept can overcome the conventional strategy to make the magnetic materials, and it expands the material choice significantly. In this work, we realized the macroscopic magnetization in Al-doped Cr-oxide film by controlling the thin film growth process, and elucidated the mechanism for the macroscopic magnetization to emerge.

研究分野：金属物性

キーワード：磁性材料 薄膜 エピタキシャル成長

### 1. 研究開始当初の背景

磁性材料(磁石)は代表的な機能性材料であり、その用途は、モーターや発電機等の電力機器から、ハードディスクドライブや磁気ランダムアクセスメモリ等の情報処理デバイスまで多岐にわたる。磁性材料に共通することは、FeやCoが必ず主要元素となり、添加元素と合金化することで必要な磁気特性を実現している点にある。これは、単元素で強磁性体(磁石)となる元素に限られるため(Fe、Co、Niのみ)、主成分となる磁性元素の選択制に乏しいことによる。言い換えると、強磁性元素を用いずに材料を強磁性化することが出来れば、従来の磁性材料の開発指針を覆すとともに、対象となる元素の幅を飛躍的に増大させることができる。

### 2. 研究の目的

本研究では、単独では強磁性にならないCrと非磁性元素を混合した複合酸化物を薄膜化し、薄膜の成長過程で生じる表面サイト選択を利用することで、新規な強磁性材料を開発する。本手法の主な原理は「磁気モーメント(磁石の元となるN極-S極)の向きに応じたサイトを選択的に置換することで、磁気モーメント数に不均衡を生じさせる」ことにある。(図1)本研究では、添加元素種、添加濃度、薄膜成長条件の最適化により、以下の点を明らかにすることを目指した。

#### (1) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を母体とした場合の磁気パラメータの上限値

検討する磁気パラメータ：磁化(N極—S極の強さ)、キュリー温度(強磁性を保つ最高温度)、磁気異方性(N極—S極の向きの安定性)

#### (2) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の酸化物・合金系への本手法の適用可能性

この方法は一見単純な方法であるが、熱力学的には非平衡結晶相を作製することが必要であり、このため、通常の冶金学的プロセスでの生成は容易ではないものと考えられる。一方、薄膜においては例えば、常温・常圧でのfcc-Feの生成、bcc-Co相の形成など、非平衡プロセスを反映して、熱力学的非平衡相を形成させることが可能である。本研究では、特に、薄膜成長過程における材料の再表面でのカチオンサイトに着目して、添加元素のサイト選択的置換の可能性について検討した。

### 3. 研究の方法

薄膜成長過程の再表面では、成長する層毎に環境(結晶場)が異なるため、異なるイオン種が選択的に特定のサイトを占有する可能性がある。この原理に基づくと、強磁性発現のための最適成長条件(成長温度、成長方向など)が存在する。また、サイト選択的置換には、必ず結晶構造の変化が付随する。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(コランダム構造)に対して、2層周期サイト選択置換(図1)では消滅則の変化は生じないが、添加元素の価数が3価以外をとる場合、結晶構造が変化(コランダム構造→イルメナイト構造)可能性があるため、消滅則、原子配列の直接観察(電子顕微鏡)を基に、結晶構造・成長方位との相関についても検討した。本課題では、添加元素として非磁性Al、および、磁気モーメントをもつVに着目して、特に以下の項目について検討した。

#### (1) 添加濃度に対する自発磁化、結晶性の変化

母相となるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と添加するAl酸化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)では結晶化温度が異なるため、Al添加濃度による結晶性(結晶相からアモルファスへの変化)の変化を明らかにする。

#### (2) 自発磁化が発現した試料に対する磁気転移温度の検出とAl濃度依存性

本研究でトライする原理では、非磁性元素を添加した場合に、隣接磁気モーメント間の結合数が減少するため、磁気転移温度が低下する可能性がある。自発磁化が発現した系については、この点についても検討した。

#### (3) 自発磁化生成に対する成長方位依存性

本研究では、成長再表面における添加元素のサイトごとの占有エネルギーを利用したサイト選

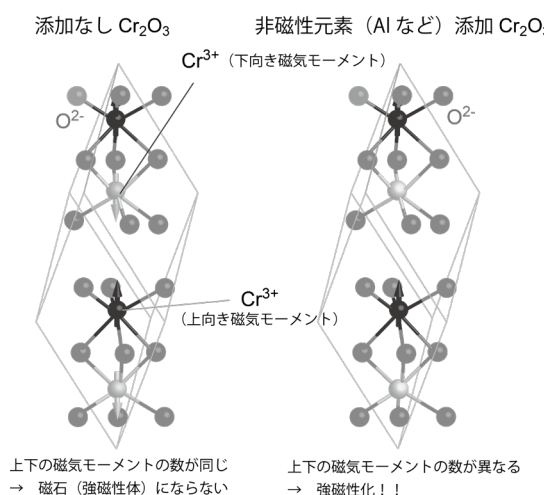


図1 本研究のコンセプト。逆方向に向いた磁気モーメントの片方を非磁性元素で選択的に置換することで、正味の磁化を生成する。

択的置換を主眼としている。このことは、成長する結晶の非磁性元素の選択サイトが成長時の再表面の原子配列に依存することを強く示唆するものであり、このため、成長面を変化させた場合の自発磁化の生成についても検討した。

#### (4) 自発磁化生成メカニズム

(1)~(3)の結果をもとに、構造解析を駆使して、想定した成長再表面におけるサイト選択置換の検証を試みた。

### 4. 研究成果

前述の各項目において得られた主な成果を、下記に記す。

#### (1) 添加濃度に対する自発磁化、結晶性の変化

図2に、Al未添加、および、Al添加したCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜における磁化曲線を示す。未添加Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜では、図1左図に示したように上下の磁気モーメントが相殺するため、自発磁化は生成しない。これに対して、Al添加Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜においては、明確な自発磁化が生成することが分かる。図3に、濃度(x)に対する自発磁化の変化を示す。自発磁化は、Al濃度xが約0.21までは、濃度の増加とともに上昇するが、0.22以上で急激に低下することが分かった。X線回折測定、および、反射高速電子回折測定により、自発磁化が低下するAl濃度において、薄膜の結晶性が低下し、結晶質からアモルファスへ変化していることが分かった。

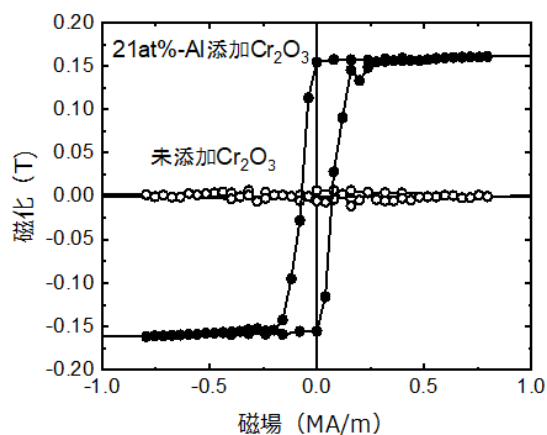


図2 Al未添加、および、Al添加（濃度21原子濃度）Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)薄膜の磁化曲線。Al添加により有意なシグナルが検出され、自発磁化が生成していることが分かる。

(2) 自発磁化が発現した試料に対する、磁気転移温度自発磁化の生成メカニズムの解明の第一段階として、磁気転移温度（キュリー温度）を計測した。図4に、磁気転移温度のAl濃度依存性を示す。磁気転移温度は、Al濃度の増加とともに単調に低下することが分かった。この結果は、Al添加によって磁気モーメントを担うCr-Cr結合数の減少を示唆するものである。

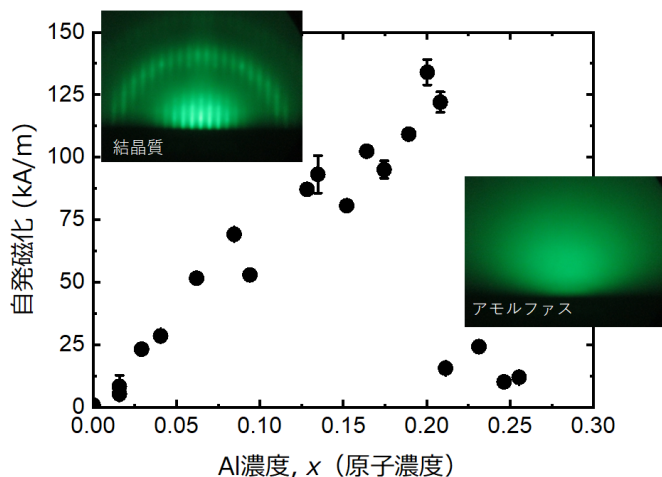


図3 Al濃度に対する自発磁化の変化。図中の挿入図は、結晶性の変化を表す反射高速電子回折像。高い自発磁化が現れる領域では明確な回折スポットが観察され、結晶質であることに対して、自発磁化が低下する領域では散漫なパターンであることからアモルファス相が形成していることが分かる。

#### (3) 自発磁化生成に対する成長方位依存性

非磁性元素添加による自発磁化生成メカニズムには、電子状態の変化とともに、前述の磁気副格子（上向きの磁気モーメント、あるいは、下向きの磁気モーメントが作るサイトの集合）の選択的置換がある。放射光を用いた磁気計測により、Al添加による電子状態の変化がないことを確認しており、このため、ここでは、後者の可能性について検討する。磁気副格子の選択的置換は、平衡状態図に基づく冶金学的手法では生じないことが予測される。ここでは、薄膜成長再表面におけるサイト占有エネルギーの違いに着目する。薄膜のエピタキシャル成長は、下地層の結晶方位を反映して成長する成長様式であり、これを利用することでAl添加Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の成長方位を変化させた。その結果、Al添加による自発磁化の生成と生成する自発磁化の強度には明確な成長方位依存性があることを明らかにした。このことは、形成される結晶相が熱力学的平衡相ではなく、本研究で目的とした成長制御によって実現し

たものであること示唆するものである。

#### (4) 自発磁化生成メカニズム

副格子選択的置換を直接的に検証するために、走査透過型電子顕微鏡を用いた微細構造評価を行った。その結果、副格子に対応する原子対が明確に観察されるとともに、原子対内部でのコントラストの違いが観察され、上記の予測を指示する結果が得られている。

以上の成果は、学術論文、国内外での学会・研究会で報告している。なお、一部のデータは、論文投稿中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Iino Ion, Tada Tatsuo, Toyoki Kentaro, Nakatani Ryoichi, Shiratsuchi Yu	4. 巻 13
2. 論文標題 Anomalous Hall effect in Pt/Al-doped Cr2O3 epitaxial film	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 015035 ~ 015035
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/9.0000382	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17件（うち招待講演 5件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Ion Iino, Hiroki Sakurai, Tatsuo Tada, Kentaro Toyoki, Ryoichi Nakatani and Yu Shiratsuchi
2. 発表標題 Anomalous Hall effect in Pt/(Al0.04Cr0.96)2O3 epitaxial bilayer
3. 学会等名 The 67th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2022)（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 飯野伊音, 多田龍生, 豊木研太郎, 中谷亮一, 白土 優
2. 発表標題 Pt/Al添加Cr2O3エピタキシャル薄膜における異常ホール効果
3. 学会等名 応用物理学会第70回春期講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 飯野伊音, 櫻井皓基, 多田龍生, 豊木研太郎, 中谷亮一, 白土 優
2. 発表標題 自発磁化を示すAl添加Cr2O3薄膜の異常ホール効果
3. 学会等名 日本磁気学会第46回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yu Shiratsuchi
2. 発表標題 Detection of magnetic moment in nonmagnetic heavy metal/pure antiferromagnetic interface
3. 学会等名 Thermec'2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 佐橋 政司、湯浅 新治、遠藤 哲郎、池田 正二、今村 裕志、白井 正文、水上 成美、三谷 誠司、與田 博明、安藤 康夫、久保田 均、田中 陽一郎、羽生 貴弘、深見 俊輔、松倉 文礼、三浦 良雄、三輪 真嗣、野崎 友大、鈴木義茂、白土 優、小谷佳範 他	4. 発行年 2023年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 760
3. 書名 スピントロニクスハンドブック	

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 中谷研究室 <a href="http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse2/index.html?20221116">http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse2/index.html?20221116</a>
--

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