

Si 基板上に作製したスピフィルター構造  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ )/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  の  
磁氣的デッドレイヤーの起源及びアニールによる修復効果  
Origin of the magnetically dead layer and restoration of magnetism by annealing in the  
spin filtering structure  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ )/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si(111).

野中洋亮<sup>1,\*</sup>, 若林勇希<sup>2</sup>, 芝田悟朗<sup>1</sup>, 池田啓祐<sup>1</sup>, 池震棟<sup>1</sup>, 万宇軒<sup>1</sup>, 鈴木雅弘<sup>1</sup>,  
田中新<sup>3</sup>, 田中雅明<sup>2,4</sup>, 中根了昌<sup>2</sup>, 藤森淳<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻, 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

<sup>2</sup> 東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

<sup>3</sup> 広島大学大学院先端物質科学研究科, 〒739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-1

<sup>4</sup> 東京大学スピントロニクス学術連携研究教育センター, 〒113-8656 文京区本郷 7-3-1

Yosuke NONAKA<sup>1,\*</sup>, Yuki K WAKABAYASHI<sup>2</sup>, Goro SHIBATA<sup>1</sup>,  
Keisuke IKEDA<sup>1</sup>, Yuxuan WAN<sup>1</sup>, Masahiro SUZUKI<sup>1</sup>, Arata TANAKA<sup>3</sup>,  
Masaaki TANAKA<sup>2,4</sup>, Ryosho NAKANE<sup>2</sup>, and Atsushi FUJIMORI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0033, Japan

<sup>2</sup>Department of Electrical Engineering and Information Systems, The University of Tokyo, 7-3-1  
Hongo, Bunkyo-ku, 113-8656, Japan

<sup>3</sup>Department of Quantum Matters, ADSM, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8530, Japan

<sup>4</sup>Center for Spintronics Research Network, Graduate School of Engineering, The University of  
Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

## 1 はじめに

Si の技術基盤を活用したスピントロニクスを実現する上で、スピン偏極した電流を Si に注入する技術は重要な要素技術である。我々は最近、スピフィルターとして有望である Si(111) 基板上の  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ (111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (111) ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) 薄膜について X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を行い、界面付近で Fe,  $M$  イオンがスピネル構造の A, B サイトに入る分布が急激に変化し、スピフィルター性能向上の障壁となっている磁氣的なデッドレイヤー形成に関わっていることを明らかにした [1,2]。本レポートでは、複数の膜厚の  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ (111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (111) 試料に対しアニール処理を行い、Fe  $L_{2,3}$  吸収端 X 線吸収スペクトル (XAS)、XMCD スペクトルを測定することで、界面付近のデッドレイヤーが修復される様子を観測したので、その結果を報告する。

## 2 実験

$M\text{Fe}_2\text{O}_4$  エピタキシャル薄膜を、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  をバッファ一層として Si(111) 基板上に成長させた。 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$  層の膜厚  $d$  がそれぞれ 11, 4, 2.3, 1.4 nm ( $M = \text{Co}$ ) 及び、5.2, 3.5, 1.7 nm ( $M = \text{Ni}$ ) である 7 種類の試料を作製した。図 1 に薄膜の断面構造及び断面 TEM 像を示す。作製した薄膜の結晶性が非常に高いことが確認できる。アニール処理の概略図を図 2 に示す。大気中で 973 K (700°C)、48 時間の条件で加熱し、その後徐冷した。

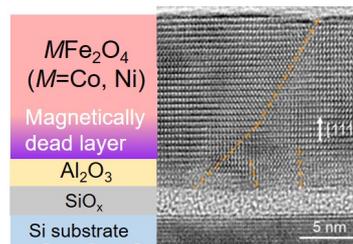


図 1 :  $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Si(111) ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) の構造。断面 TEM 像は  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $d = 11$  nm) のもの。橙色の破線は Anti-phase boundary を示す。

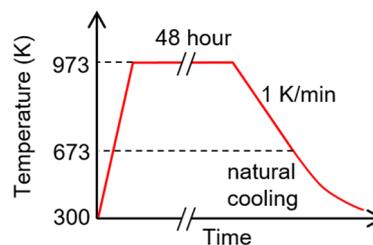


図 2 : アニール処理の概要。

XAS, XMCD の測定は Photon Factory の BL-16A において、10Hz の高速偏光スイッチングを利用して行った。入射光に対する吸収強度は全電子収量法 (TEY) で検出した。試料の面直方向から X 線が入射する配置で、5 T の磁場を面直方向に印加し、室温で測定した。

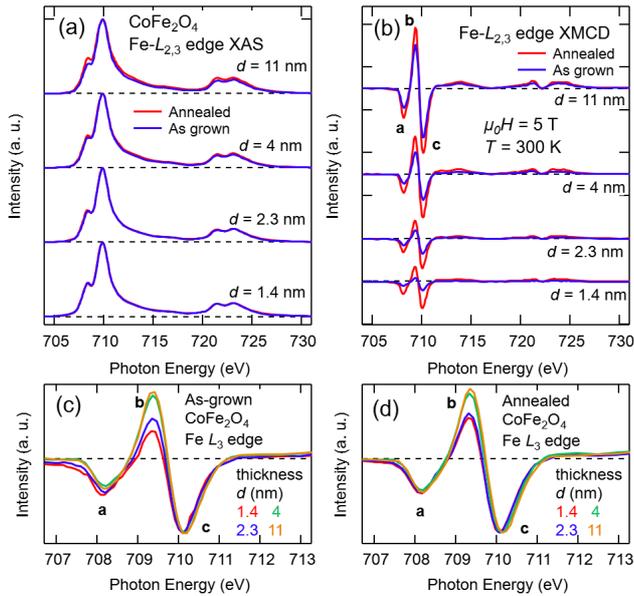


図 3 : アニール処理による  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$  の XAS, XMCD スペクトルの変化。(a), (b)  $\text{Fe } L_{2,3}$  吸収端の XAS, XMCD スペクトル。(c), (d) ピーク c で規格化した  $\text{Fe } L_3$  吸収端 XMCD スペクトル。

### 3 結果および考察

図 3(a), (b) に  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の  $\text{Fe } L_{2,3}$  端 XAS, XMCD スペクトルを示す。膜厚が薄い領域で、アニール処理後の XMCD スペクトル強度が増大し、磁氣的デッドレイヤーで磁化が回復したことを示している。図 3(c), (d) に、ピーク c で規格化した  $\text{Fe } L_3$  端 XMCD スペクトルを示す。アニール前後で異なる膜厚依存性を示しており、特に  $d = 1.4, 2.3 \text{ nm}$  のスペクトルではアニール処理後ピーク b の強度が増大している。ピーク a, b, c はそれぞれ主に  $\text{Fe}^{2+}(\text{O}_h)$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{T}_d)$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{O}_h)$  に由来するため、アニール処理によって Fe イオンが再配置され、磁氣的デッドレイヤーの磁化が回復していることを定性的に示している。

得られたスペクトルに対し、若林らの報告 [1,2] と同様にクラスターモデル解析 [3] を行い、アニール処理による Fe イオン分布の変化を定量的に調べた。図 4 に  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   $\text{Fe } L_{2,3}$  端 XAS, XMCD スペクトルとクラスターモデル計算の結果との比較を示す。実験結果と計算結果は良い一致を示した。図 5(a) にクラスターモデル解析で求めた Fe イオン分布と、そこから求めたスピネル構造の inversion parameter  $y$  ( $[\text{M}_{1-y}\text{Fe}_y]\text{T}_d[\text{M}_y\text{Fe}_{2-y}]\text{O}_4$  で定義される) の膜厚依存性を示す。膜厚の薄い領域で、アニール後は顕著に  $y$  が増大していることがわかる。図 5(b) に、 $y$  の増加量と  $\text{Fe } L_3$  端における XMCD 強度の増加率の比較を示す。2 つの量の膜厚依存性は良い一致を示しており、イオンの再配置によって磁化が増大していることを裏付けている。

図 6(a), (b) に  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  の  $\text{Ni } L_{2,3}$  端 XAS, XMCD スペクトルを示す。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の  $\text{Fe } L_{2,3}$  端の場合と同様に、

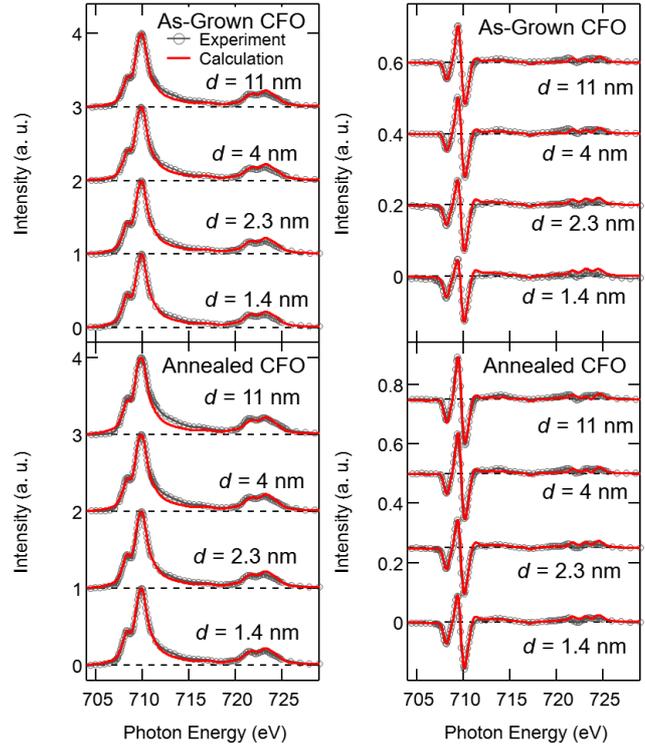


図 4 : アニール前後の  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の XAS, XMCD スペクトルとクラスターモデル計算の比較。

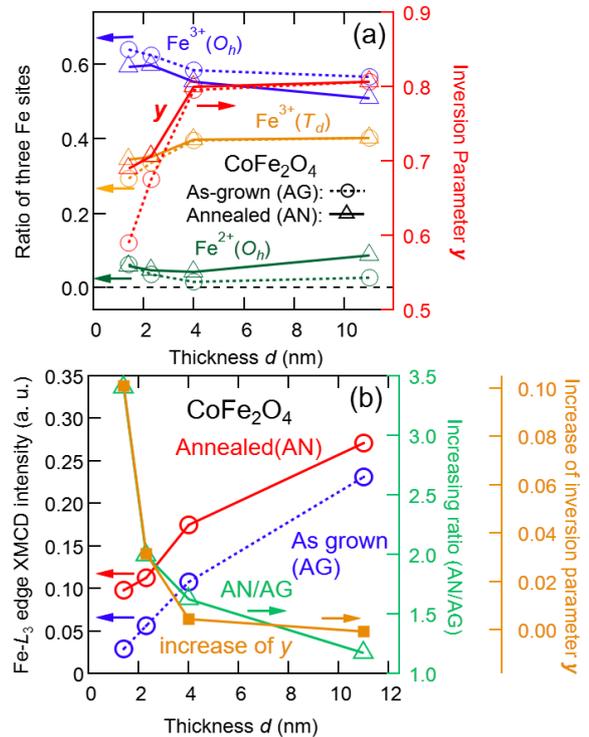


図 5 :  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   $\text{Fe } L_{2,3}$  端 XAS, XMCD スペクトルのクラスターモデル解析によって求めた Fe イオン分布(a)と XMCD 強度の  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  膜厚依存性(b)。

膜厚が薄い領域でアニール処理後の XMCD スペクトル強度が増大し、磁化の回復を示している。また XAS, XMCD スペクトルを、 $\text{Ni}^{2+}(\text{O}_h)$  を仮定したクラ

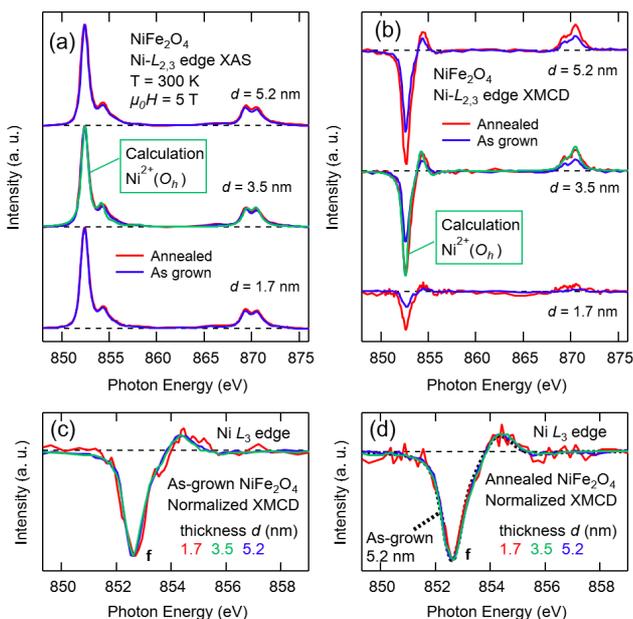


図 6: アニール処理による NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(111)の Ni L<sub>2,3</sub> 端 XAS, XMCD スペクトルの変化。(a), (b) Ni L<sub>2,3</sub> 吸収端の XAS, XMCD スペクトル。緑の線は Ni<sup>2+</sup>(O<sub>h</sub>)を仮定したクラスターモデル計算の結果を示す。(c), (d) ピーク f で規格化した Fe L<sub>3</sub> 吸収端 XMCD スペクトル。

スターモデル計算と比較すると良い一致を示した。図 6(c), (d)にピーク f で規格化した Ni L<sub>3</sub> 端 XMCD スペクトルを示す。全てのスペクトルが同じ形状であることから、Ni はアニール処理や膜厚に関わらず 2 価で O<sub>h</sub> サイトに存在することがわかる。

図 7 に NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Fe L<sub>2,3</sub> 端 XAS, XMCD スペクトルを同様に示す。Fe 端では Ni 端と異なり、アニール処理によってスペクトル形状の膜厚依存性が変化し、Fe イオンの分布に変化が起きていることを示している。

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と同様に、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Fe L<sub>2,3</sub> 端のスペクトル形状変化をクラスターモデル解析によって定量的に評価した。得られた結果を図 8 に示す。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> においても、アニール処理後は顕著に  $y$  が増大していることがわかる。また、磁氣的デッドレイヤーを最も強く反映している  $d = 1.7$  nm の試料では、アニール処理前は Fe<sup>3+</sup>(T<sub>d</sub>)が Fe<sup>3+</sup>(O<sub>h</sub>)より 3 割程度少ない。Ni は常に 2 価で O<sub>h</sub> サイトに存在することを考えると、アニール処理前は、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の T<sub>d</sub> サイトの少なくとも 3 割は空であることがわかる。スピネル構造において、フェリ磁性に寄与する最大の要因は O<sub>h</sub> - T<sub>d</sub> サイト間の反強磁性相互作用であるため [4]、多くの空の T<sub>d</sub> サイトが存在することが磁氣的デッドレイヤーの起源であると考えられる。アニール処理による磁化の増大は、一定の Fe イオンが O<sub>h</sub> サイトから T<sub>d</sub> サイトへ移動し、O<sub>h</sub> - T<sub>d</sub> サイト間の反強磁性相互作用が増加することで説明できる。

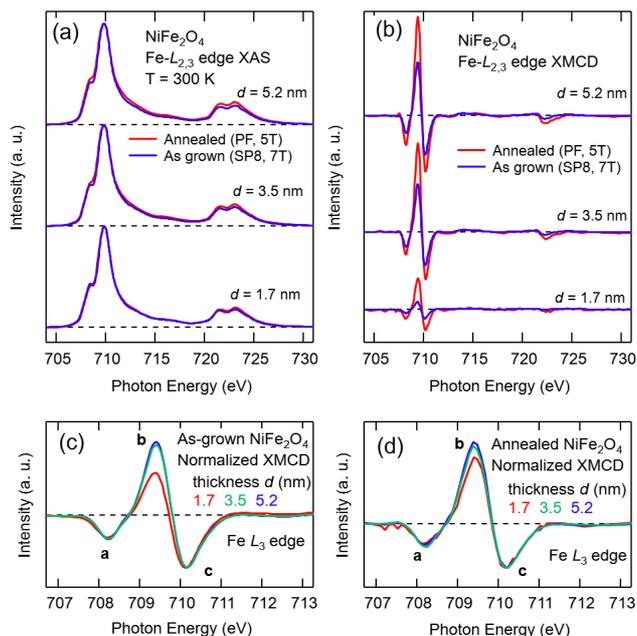


図 7: アニール処理による NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si(111)の Fe L<sub>2,3</sub> 端 XAS, XMCD スペクトルの変化。(a), (b) Fe L<sub>2,3</sub> 吸収端の XAS, XMCD スペクトル。(c), (d) ピーク c で規格化した Fe L<sub>3</sub> 吸収端 XMCD スペクトル。

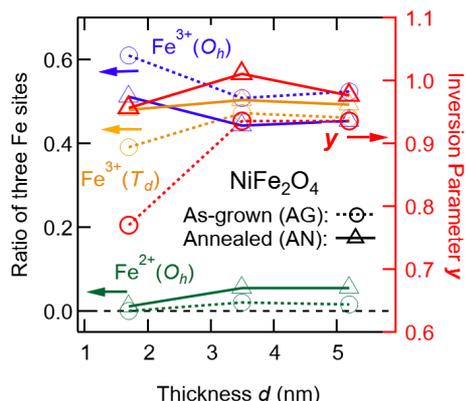


図 8: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Fe L<sub>2,3</sub> 端 XAS, XMCD スペクトルのクラスターモデル解析によって求めた、サイトと価数に分離した Fe イオン分布の膜厚依存性。

#### 4 まとめ

Si(111)基板上の MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111) (M = Co, Ni)薄膜について、MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 層の膜厚  $d$  がそれぞれ 11, 4, 2.3, 1.4 nm (M = Co)及び、5.2, 3.5, 1.7 nm (M = Ni)である 7 種類の試料を作製し、アニール処理が磁性及び電子状態にどのような影響を与えるか XAS, XMCD で調べた。アニール処理によって界面付近の磁氣的デッドレイヤーの磁化が増大していることを確認した。また、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の結果から界面付近では多くの T<sub>d</sub> サイトが空であることが分かった。この空の T<sub>d</sub> サイトが磁氣的デッドレイヤーの起源であると考えられる。

引用文献

- [1] Y. K. Wakabayashi, Y. Nonaka, Y. Takeda, S. Sakamoto, K. Ikeda, Z. Chi, G. Shibata, A. Tanaka, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tanaka, A. Fujimori, and R. Nakane, *Phys. Rev. B* **96**, 104410 (2017).
- [2] Y. K. Wakabayashi, Y. Nonaka, Y. Takeda, S. Sakamoto, K. Ikeda, Z. Chi, G. Shibata, A. Tanaka, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tanaka, A. Fujimori, and R. Nakane, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 104416 (2018).
- [3] A. Tanaka and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn* **63**, 2788 (1994).
- [4] C. M. Srivastava, G. Srinivasan, and N. G. Nanadikar, *Phys. Rev. B* **19**, 499 (1979).

\* nonaka@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp