

Si(111) 基板上に作製した $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ の界面付近の磁性と電子状態の研究

野中洋亮¹, 若林勇希², 芝田悟朗¹, 酒巻真粧子³, 雨宮健太³, 田中雅明², 中根了昌², 藤森淳¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻, ² 東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻,

³ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

Magnetism and Electronic States near the Heterointerface in Epitaxial $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ Bilayers Grown on Si(111) substrates

Yosuke NONAKA¹, Yuki K WAKABAYASHI², Goro SHIBATA¹, Masako SAKAMAKI⁴, Kenta AMEMIYA⁴, Masaaki TANAKA², Ryosho NAKANE², and Atsushi FUJIMORI¹

¹Department of Physics, the University of Tokyo,

²Department of Electrical Engineering and Information Systems, the University of Tokyo,

³Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

Si 基板上に Al_2O_3 をバッファーとして CoFe_2O_4 をエピタキシャル成長させた構造は, Si にスピン偏極電流を注入するスピントロニクス技術の候補として期待されているが, Al_2O_3 との界面付近で CoFe_2O_4 の磁性がなくなってしまう磁気的な“デッドレイヤー”ができてしまうことが問題であった。我々はX線磁気円二色性を用いて, デッドレイヤーにおいて Fe, Co のイオン分布が変化し, 磁気特性に影響を与えていることを明らかにした。さらに, 成膜後にアニールすることでイオン分布を変化させ, 磁気的デッドレイヤーの磁性を回復させることに成功した。

1. はじめに

電子の持つ電荷の自由度を利用することで, エレクトロニクス技術は広く世の中で情報処理に利用されている。このエレクトロニクス技術をさらに発展させ, 電子の持つスピンの自由度も同時に利用することで, より消費エネルギーの低い情報処理などの革新的な技術の実現を目指すスピントロニクス技術が盛んに研究されている。特に, (In,Mn)As, (Ga,Mn)As の報告以降 [1,2], 磁性不純物を III-IV 族半導体にドーピングすることで半導体中の電子をスピン偏極させる研究が非常に盛んに行われ, 室温を超える強磁性転移温度を持つものも報告されている [3]。一方で, 現在の非常に高度に発展した Si ベースの微細加工技術を活用するという観点から, Si をベースとしたスピントロニクス技術が実現できれば, その価値は非常に大きい。

このような Si ベースのスピントロニクスを実現するためには, スピン偏極電流を Si に注入する技術が重要である。半導体中にスピン偏極電流を注入する方法は, 大きく分けて2つ存在する。1つは, 強磁性金属を電極として半導体上に成膜し, 電極中に存在するスピン偏極した電子を半導体中に注入する方法である。この方法では, 金属と半導体の電気伝導度の違いが大きいこと由来して, スピン偏極した電子を注入する効率(スピン注入効率)が低くなることが知られている [4]。もう1つは, Fig. 1(a) に示すように, 半導体上に自発磁化を持つ磁性(強磁性またはフェリ磁性)絶縁体の極薄膜と電極を付け, 電極と半導体の

間にトンネル電流を流す方法である。この構造は, スピンフィルターと呼ばれている。適当な磁性絶縁体と印加電圧を選ぶことで, アップスピンとダウンスピンでトンネル確率が大きく異なる状況を作り出し, 理想的には 100% 近い

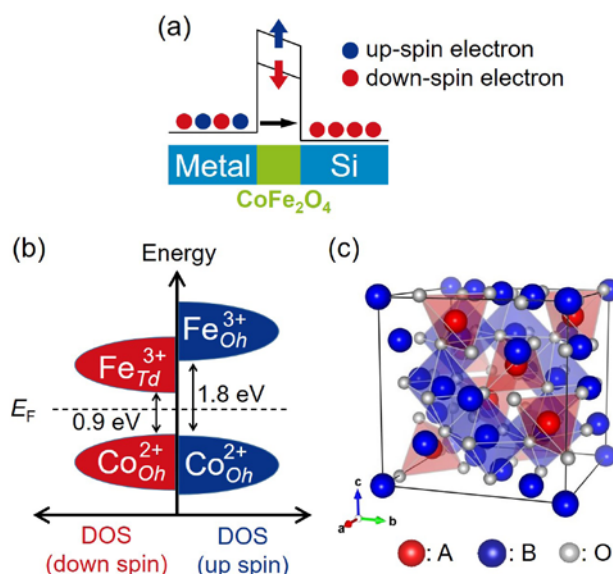


Figure 1 Spin filtering using the ferrimagnetic insulator CoFe_2O_4 . (a) Principle of the spin filtering. (b) Schematic picture of the valence and conduction band of CoFe_2O_4 (Reconstructed from [13]). (c) Crystal structure of the spinel-type oxide AB_2O_4 .

スピン注入効率が予想されているが、これまで実現には至っていない。その原因として、磁性絶縁体と基板との界面付近では、薄膜の成長過程において発生する結晶構造の不整合である antiphase boundary (APB) が多数存在していることが原因で、界面付近でスピネルフェライトの磁性が弱くなる磁氣的デッドレイヤーが存在することが知られていた [5]。

2. スピネルフェライト CoFe_2O_4 を用いたスピフィルター構造の磁氣的デッドレイヤー

CoFe_2O_4 は、 AB_2O_4 という分子式で表されるスピネル型酸化物であり、Fig. 1(c) に示す結晶構造をとる。A 及び B のイオンが存在する場所はそれぞれ酸素 4 面体と 6 面体に囲まれ、その対称性から T_d , O_h サイトと呼ばれる。基本的には T_d サイトに Fe^{3+} が、 O_h サイトに Fe^{3+} と Co^{2+} が 1:1 の割合で入る逆スピネル型構造を取るが、Fe, Co のイオン半径がそれほど変わらないことから、実際には正規のサイト以外に入ったイオンが存在することが知られている。各イオンがどれくらいの割合で正規のサイトに存在するのかは、 $[\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y]_{T_d}[\text{Co}_y\text{Fe}_{2-y}]_{O_h}\text{O}_4$ と定義される inversion parameter y によって表される（理想的な逆スピネル構造の場合 $y=1$ となる）。古くはフェライト磁石としても使われた磁性体であり、約 800 K の高いフェリ磁性転移温度と大きな結晶磁気異方性を特徴とする。この結晶磁気異方性は、 O_h サイトの Co^{2+} がスピン軌道 (LS) 結合に由来する大きな異方性を持つことで良く理解されている [6]。

Si 基板上に Al_2O_3 をバッファとして CoFe_2O_4 をエピタキシャル成長させた構造は、上記の 2 つ目の方法であるスピフィルターとして大きな注目を集めている [7]。ここでは、Fig. 1(b) に示すように、 CoFe_2O_4 のバンドギャップがアップスピンとダウンスピンで異なることを利用している。この $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ 構造を CoFe_2O_4 層の膜厚 d が 11, 4, 2.3, 1.4 nm の 4 通り作製した。Fig. 2 に試料の断面構造と、その TEM 画像を示す。作製した薄膜の結晶性が非常に高いことが確認できる。これまでに我々は、この

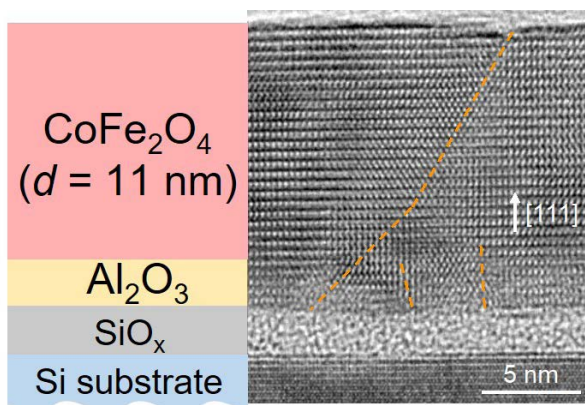


Figure 2 Schematic picture of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ structure and the cross-sectional TEM image of $d = 11$ nm sample (Reconstructed from [8]). The orange dashed lines indicate the antiphase boundaries.

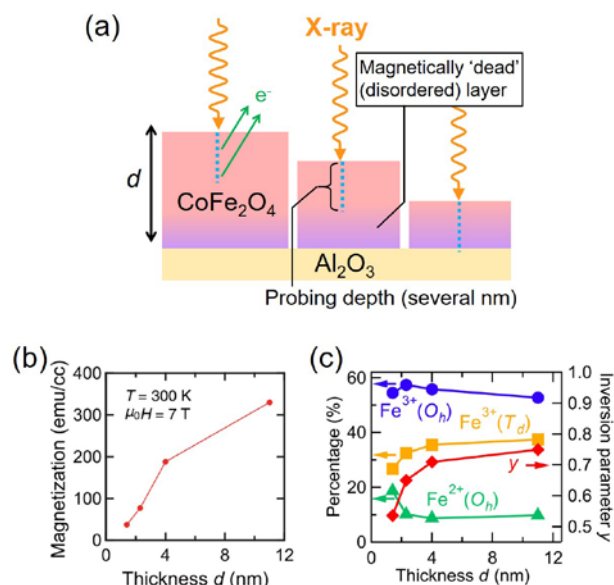


Figure 3 Detection of the magnetically dead layers at the interface between CoFe_2O_4 and Al_2O_3 layers. (a) Schematic picture of magnetically dead layer and the probing depth of TEY method. (b) Magnetization of CoFe_2O_4 as a function of thickness deduced from XMCD (Adapted from [8]). (c) Distribution of Fe ions near the interface deduced from cluster-model analysis. The inversion parameter y is also plotted.

試料に対して X 線吸収分光 (XAS) 及び X 線磁気円二色性 (XMCD) の測定とそのクラスターモデル解析によって、磁氣的デッドレイヤーにおける磁性と電子状態の研究を行ってきた [8]。Fig. 3(b) に XAS, XMCD から見積もった CoFe_2O_4 の磁化の膜厚依存性を示す。膜厚の減少に伴い、磁化が単調に減少していることがわかる。この減少傾向は主に、Fig. 3(a) に示すように、膜厚の減少に伴い $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面の磁氣的なデッドレイヤーが全電子収量 (TEY) 法で検出できる範囲に入るためであると理解できる（同時に、デッドレイヤーの上に成長した磁化の大きい層との相互作用によってデッドレイヤーの磁気秩序が一部回復していることも考えられる）。さらに、XAS, XMCD スペクトルの形状も膜厚の減少に伴って変化することも確認した。それらのスペクトル形状の変化から、クラスターモデル解析 [9] によって求めた Fe イオンの配置の変化を Fig. 3(c) に示す。膜厚が小さく、磁氣的デッドレイヤーからの寄与が大きくなるにつれてスピネル結晶構造の O_h サイトの Fe^{2+} が増え、 T_d サイトの Fe^{3+} が減少している。以上より、磁氣的デッドレイヤーでは、APB のみでなく Fe, Co イオンの配置も重要な役割を持っていることが示唆される。

3. 角度依存 XMCD による磁氣的デッドレイヤーの磁気異方性の評価

これまでの結果を踏まえ、より詳細に磁氣的デッドレイヤーの状態を明らかにするため、我々は $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ に対し、Fe $L_{2,3}$ 吸収端 XAS, XMCD スペクトルの磁場角度依存性を精密に測定することで界面付近のデッ

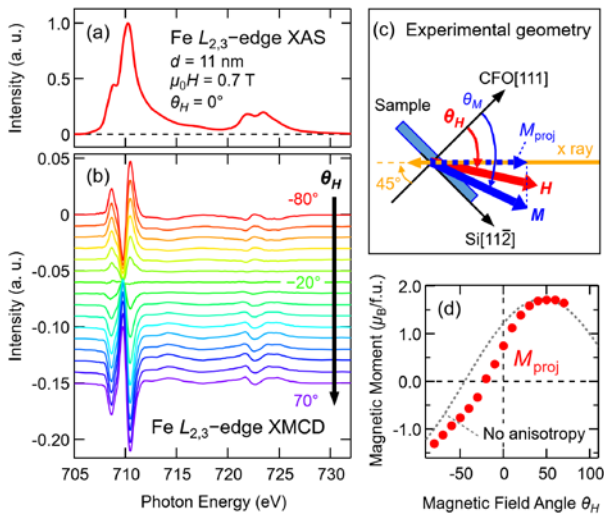


Figure 4 Angle-dependent XMCD at the Fe $L_{2,3}$ edge of 11-nm-thick CoFe_2O_4 film. (a) Background subtracted XAS at $\theta_H = 0^\circ$. (b) XMCD spectra for various θ_H . (c) Experimental geometry of the angle-dependent XMCD measurements. (d) θ_H dependence of total magnetic moments projected onto the x-ray incident axis. The gray dashed curve denotes the case of no magnetic anisotropy (sine curve).

ドレイヤーの磁気異方性を評価した。上記の研究と同じ、 CoFe_2O_4 層の膜厚 d がそれぞれ 11, 4, 2.3, 1.4 nm である 4 種類の試料について、Photon Factory の BL-16A に設置したベクトルマグネット型 XMCD 装置 [10] を用いて実験を行った。この装置は 2 軸の超伝導コイルを備えており、各軸のコイルが発生する磁場の足し合わせとして、中心のサンプル位置で 2 軸を含む平面内において任意の方向に 1 T までの磁場を発生させることができる。

本装置を用いて測定した角度依存 XMCD のうち、膜厚 $d = 11$ nm の試料の結果を Fig. 4 に示す。実験は室温で行い、Fig. 4(c) に示す配置で 0.7 T の磁場を回転させながら XAS, XMCD スペクトルを測定した。Fig. 4(a), (b) に得られた XAS, XMCD スペクトルを示す。XAS は磁場角度 θ_H による変化を示さないため、 $\theta_H = 0^\circ$ のみを表示している。XMCD スペクトルは θ_H の増加に伴い強度が変化し、 $\theta_H = -20^\circ$ を境に反転している。この XMCD スペクトルの強度の磁場角度依存性を Fig. 4(d) に示す。ここで、クラスターモデル計算の結果と比較し、1 分子当たりの磁化になるようにグラフの縦軸を取り直した。磁場角度依存 XMCD では、Fig. 4(c) に示すように磁化の光軸射影成分 M_{proj} に比例する XMCD スペクトル強度の磁場角度依存性が得られる。そのため、磁場が十分強く磁化が常に磁場と平行であれば、得られる角度依存性は正弦波波形となるはずである。しかし、Fig. 4(d) では点線で表される正弦波とは明瞭に異なる依存性を示している。これは、得られた M_{proj} の磁場角度依存性が、磁気異方性によって磁化が磁場と異なる方向に向いていることを反映しているためである。

より詳細に磁気異方性を議論するため、Stoner-Wohlfarth model [11] によるシミュレーションを行った。このモデルは、磁気異方性のある物質に磁場をかけた際の磁化の向き

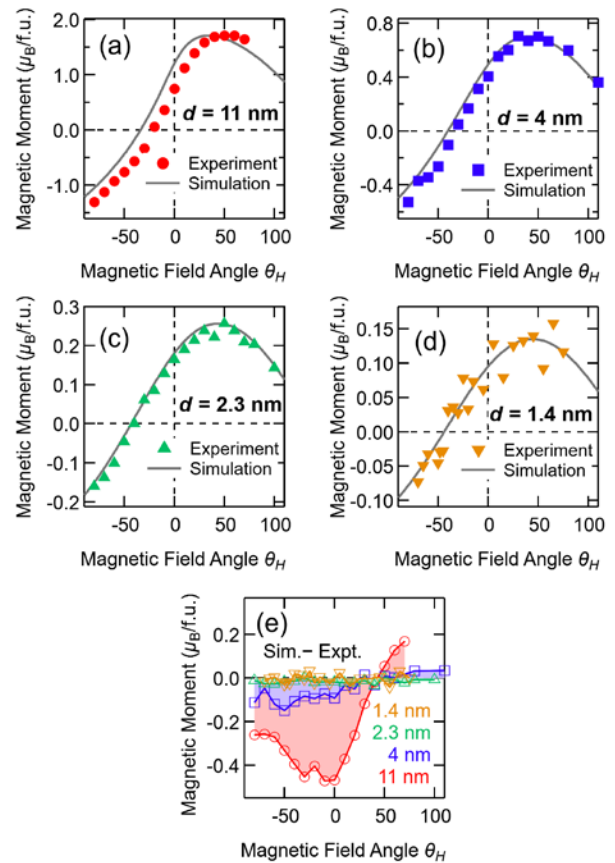


Figure 5 θ_H dependence of the total magnetic moments of CoFe_2O_4 projected onto the x-ray incident axis. (a)-(d) Comparison between experimental results and simulations for $d = 11, 4, 2.3,$ and 1.4 nm. (e) Difference between the experimental results and the simulations shown in (a)-(d).

を古典的に取り扱うもので、磁化の向き θ_M は静磁エネルギー

$$E = -\mu_0 MH \cos(\theta_M - \theta_H) + \frac{\mu_0}{2} M^2 \cos^2 \theta_M + E_{\text{MCA}}$$

が最小となるように定まる。ここで、第 1 項は外部磁場によるゼーマンエネルギー、第 2 項は反磁場による形状磁気異方性、第 3 項は結晶磁気異方性を表している。結晶及び磁気的ドメイン構造がなければ、芝田ら [12] の報告にあるように、全ての項を考慮して実験結果をフィッティングすることが可能である。しかし、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ では成長過程で複数の結晶ドメイン [7] ができると第 3 項の結晶磁気異方性を考慮することが難しい。そこで、第 1, 2 項のみを考慮したシミュレーションを行い、実験とシミュレーションの差として結晶磁気異方性を評価することを試みた。Fig. 5(a)-(d) に、すべての膜厚に対する M_{proj} の磁場角度依存性とシミュレーション結果の比較を示す。膜厚の大きい $d = 11, 4$ nm では実験結果はシミュレーションで再現できず、この差は考慮されていない結晶磁気異方性の存在を示している。しかし、膜厚の小さい $d = 2.3, 1.4$ nm では実験結果とシミュレーション結果が良く一致した。実験結果とシミュレーション結果の差を Fig. 5(e) に示す。差は膜厚の減少に伴い減少しており、磁気的デッドレイヤーが存在する界面付近で結晶磁気異方性も

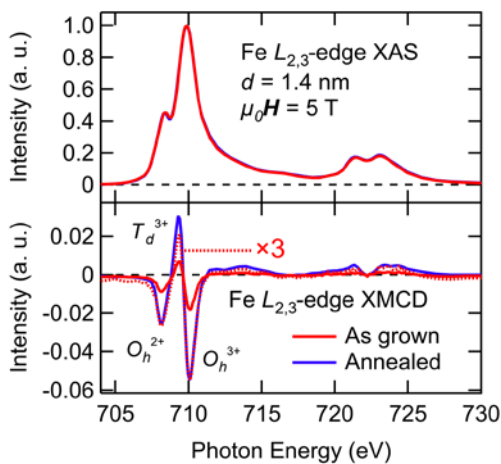


Figure 6 XAS and XMCD spectra of 1.4-nm-thick CoFe_2O_4 at the Fe $L_{2,3}$ edge before and after the annealing. The red dotted curve in the bottom panel is a magnified spectra of as-grown sample by a factor of 3.

大きく減少していることを示している。 CoFe_2O_4 の結晶磁気異方性は強い磁気異方性をもつ O_h サイトの Co^{2+} に由来する[6]ことを踏まえると、この磁気異方性の減少傾向はFig. 3 (c)に示すように界面付近でFeイオンが T_d サイトから O_h サイトへ移動し、 O_h サイトの Co^{2+} が減少していることとコンシステントであり、磁氣的デッドレイヤーの磁性が、確かにFe、Coイオンの分布に影響されていることを示している。

4. 成膜後のアニールによる磁氣的デッドレイヤーの修復

はじめに述べたように、磁氣的デッドレイヤーはスピンフィルターを実用化する上で大きな障害であるため、ない方が望ましい。これまでに我々は、Fe、Coイオンの分布が $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面付近で変化していることが磁氣的デッドレイヤーの形成やその性質に関わっていることを示してきた。そこで、アニールによってFe、Coイオンの分布を変化させ、磁氣的デッドレイヤーの磁性を回復させることを試みた。磁氣的デッドレイヤーの影響が最も大きい膜厚 $d = 1.4$ nmの試料について、アニール前後の磁性・電子状態がどのように変化しているか、XMCDによって評価した。実験はPhoton FactoryのBL-16Aに設置されている5T-XMCD装置で行った。Fig. 6にアニール前後のXAS、XMCDスペクトルを示す。アニールによってXMCDスペクトルが3倍程度に増大していることが確認できる。また、主に T_d サイトの Fe^{3+} に由来するXMCDの正のピークが増大しており、アニール前後でFe、Coイオンの分布が変化していることも確認できる。

5. まとめ

我々は、Si基板上に Al_2O_3 をバッファーとして CoFe_2O_4 をエピタキシャル成長させた構造の磁氣的デッドレイヤーの起源を明らかにするため、XAS、XMCDを用いて $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面付近の電子状態や磁性を探った。界面

付近でFe、Coのイオン分布が変化し、 O_h サイトの Fe^{2+} が増え、 T_d サイトの Fe^{3+} が減少していることを明らかにした。磁場角度依存XMCDによって界面付近の結晶磁気異方性を評価し、イオン分布の変化が磁気特性に影響を与えていることを確かめた。さらに、成膜後にアニールすることでFe、Coのイオン分布を変化させ、磁氣的デッドレイヤーの磁性を回復させることに成功した。

6. 謝辞

本研究は、坂本祥哉、池田啓祐、池震棟、万宇軒（東大）及び田中新（広島大）の各氏との共同研究である。

本研究におけるPhoton FactoryでのXAS、XMCD実験は、共同利用実験課題（2016S2-005）によって行われた。

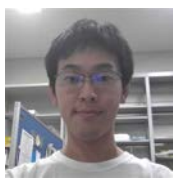
引用文献

- [1] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmiller, L. L. Chang, and L. Esaki, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989).
- [2] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- [3] N. T. Tu, P. N. Hai, L. D. Anh, and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 192401 (2016).
- [4] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees, *Phys. Rev. B* **62**, R4790 (2000).
- [5] J.-B. Moussy, S. Gota, A. Bataille, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, F. Delille, B. Dieny, F. Ott, T. Doan, P. Warin, P. Bayle-Guillemaud, C. Gatel, and E. Snoeck, *Phys. Rev. B* **70**, 174448 (2004).
- [6] M. Tachiki, *Prog. Theor. Phys.* **23**, 1055 (1960).
- [7] R. Bachelet, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, G. Niu, B. Vilquin, G. Saint-Girons, and F. Sánchez, *CrystEngComm* **16**, 10741 (2014).
- [8] 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).
- [9] A. Tanaka and T. Jo, *J. Phys. Soc. Jpn* **63**, 2788 (1994).
- [10] M. Furuse, M. Okano, S. Fuchino, A. Uchida, J. Fujihira, and S. Fujihira, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 4100704 (2013).
- [11] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A* **240**, 599 (1948).
- [12] G. Shibata, M. Kitamura, M. Minohara, K. Yoshimatsu, T. Kadono, K. Ishigami, T. Harano, Y. Takahashi, S. Sakamoto, Y. Nonaka, K. Ikeda, Z. Chi, M. Furuse, S. Fuchino, M. Okano, J. Fujihira, A. Uchida, K. Watanabe, H. Fujihira, S. Fujihira, A. Tanaka, H. Kumigashira, T. Koide, and A. Fujimori, *Npj Quantum Mater.* **3**, 3 (2018).
- [13] B. S. Holinsworth, D. Mazumdar, H. Sims, Q. C. Sun, M. K. Yurtisigi, S. K. Sarker, A. Gupta, W. H. Butler, and J. L. Musfeldt, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 082406 (2013).

(原稿受付日：2018年6月24日)

著者紹介

野中洋亮 Yosuke NONAKA



東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
博士課程3年

〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

TEL: 03-5841-7621

e-mail: nonaka@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

略歴：2014年東京理科大学理学部第一部

応用物理学専攻卒業。

最近の研究：内殻分光による酸化物の磁性や電子状態の研究。

趣味：スキューバダイビング，旅行，ボルダリング。

若林勇希 Yuki K WAKABAYASHI

NTT 物性科学基礎研究所 機能物質科学研究部 研究員

〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮3-1

TEL: 046-240-3824

e-mail: wakabayashi.yuki@lab.ntt.co.jp

芝田悟朗 Goro SHIBATA

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 助教

〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

TEL: 03-5841-7621

e-mail: shibata@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

酒巻真粧子 Masako SAKAMAKI

物質構造科学研究所 助教

〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1

e-mail: masako.sakamaki@kek.jp

雨宮健太 Kenta AMEMIYA

物質構造科学研究所 教授

〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1

e-mail: kenta.amemiya@kek.jp

田中雅明 Masaaki TANAKA

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻 教授

〒113-8656 文京区本郷7-3-1

TEL: 03-5841-6728

e-mail: masaaki@ee.t.u-tokyo.ac.jp

中根了昌 Ryosho NAKANE

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻 准教授

〒113-8656 文京区本郷7-3-1

TEL: 03-5841-6728

e-mail: nakane@cryst.t.u-tokyo.ac.jp

藤森淳 Atsushi FUJIMORI

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 教授

〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1

TEL: 03-5841-7621

e-mail: fujimori@phys.s.u-tokyo.ac.jp