様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　２９　年　　６　月　１５　日現在

機関番号：　１２１０２
研究種目：　挑戦的萌芽研究
研究期間：　2015～2016
課題番号：　１５Ｋ１３３５５

研究課題名（和文）スピネルフェライトヘテロ接合における界面2次元伝導

研究課題名（英文）Two dimensional conduction at the interface of spinel ferrite heterojunctions

研究代表者
柳原　英人（YANAGIHARA, Hideto）

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：５０３０２３８６

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）：良質なMFe204/SrTi03(001)界面を作製するために，その前段階としてγ-Al203 / SrTi03（001）ヘテロ界面の作成条件について詳細に検討した．酸化力の異なる酸化源を用いて反応性MBE法によってγ-Al203 / SrTi03（001）構造を作製し，電気伝導特性の評価を行った．その結果，界面近傍の酸素欠損が伝導キャリア密度や不純物散乱に寄与していることが示唆された．

研究成果の概要（英文）：In order to realize a high-quality interface of MFe204/SrTi03(001), we carefully investigated the fabrication conditions of the hetero-interface of γ-Al203 / SrTi03 (001) as the first step. We grew the γ-Al203 / SrTi03 (001) structures by a reactive molecular beam epitaxy technique introducing different oxidizing agents with different oxidation ability. The oxygen deficiency at the interface seems to be a primary factor for the electric conduction, carrier densities and impurity scattering of γ-Al203 / SrTi03 (001) interfaces.

研究分野：　磁性薄膜

キーワード：　二次元界面伝導

1．研究開始当初の背景

Ohtomo と Hwang によって見出された非磁性絶縁体ペロブスカイト型 $LaAlO_3/SrTiO_3$ (001) 接合の界面に局所的な電気分極の結果生じる 2 次元電子ガス(2DEG) 系では，高移動度，量子ホール効果，局所強磁性，超電導等，魅力的な物理現象の出現が確認されている．これは高度な成膜技術によって実現可能となった理想的な酸化物界面が今日の物性物理学の最先端であることを意味しており，このような強相関界面現象が新たな機能性材料や革新的デバイスに展開する可能性を有している．そこでこの魅力ある界面現象に磁気的な自由度を付与することで次世代スピントロニクスに資する高偏極 2DEG を実現することを目指した．実用材料を念頭に界面を構成するべき物質を選択すると強磁性転移温度の高い酸化物であるスピネルフェライトがその有力な候補となる．MFe_2O_4 の多くは絶縁性フェリ磁性体でありネール温度は室温をはるかに越えるものも多いが，これまで MFe_2O_4 の薄膜化技術は遅れており，このような試みはうまく行っていなかった．

2．研究の目的

界面に局所的な分極を導入し理想的な 2DEG を構成するためには，電荷の極性面/補償面の急峻な接合を作製できるか否かが鍵となる．ペロブスカイト系では理想的な表面を有する単結晶 $SrTiO_3$ (001)を 基板として，同型のペロブスカイト型酸化物をこの急峻な界面を実現している．そこでスピネルフェライト MFe_2O_4 (001)を $SrTiO_3$ (001)基板に成膜することを念頭に置き，まずは理想的なペロブスカイト/スピネル界面構造を作製することを目指して，γ-$Al_2O_3/SrTiO_3$ (001) ヘテロ界面の作製を試みた．

γ-$Al_2O_3/SrTiO_3$ (001) ヘテロ界面は，高移動度を持つと言われており，スピントロニクス材料としてもポテンシャルを有する界面構造である．しかし，この γ-$Al_2O_3/SrTiO_3$ (001) ヘテロ界面における二次元電子系の発現機構については，極性不連続による電荷再構成や酸素欠損，カチオンの拡散等のモデルが提案されているが，未だに十分な理解には至っていない．

本研究では，まず界面近傍における酸素欠損に着目し，酸素欠損が二次元電子系に与える影響を理解することを目的とした．第二に γ-$Al_2O_3/SrTiO_3$ (001) ヘテロ界面にスピン偏極した電子の注入等のスピントロニクスへの展開を考慮して，この界面において磁場を印加することによる電気伝導への影響を調べることを目的とした．

3．研究の方法

サンプル作製には分子線エピタキシー（Molecular Beam Epitaxy; MBE）法を用いた．成膜時のサンプルの表面状態観察は反射式高速電子線回折（RHEED）を用いてリアルタイムに試料表面の観察を行った．基板には，ステップテラス加工を施した単結晶 $SrTiO_3$ (001)を用いた．γ-Al_2O_3(001)の成膜には，電子銃加熱法を用いて Al_2O_3 を蒸着した．さらに成膜中に酸化源として，純酸素，10wt.%のオゾンを含んだ酸素，そして90wt.%以上の高い濃度をもつオゾンガスを供給した．

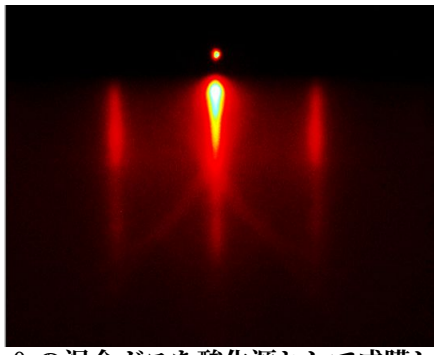
成膜室に導入する 10wt.%のオゾンを含む酸素は，純酸素をもちいた無声放電式オゾナイザーを用いて生成した．さらに高濃度オゾン生成の際には，液体窒素をオゾン捕集槽に入れ，捕集槽内部を低温状態（約-183 ℃）に保った．そしてオゾナイザーによって生成された約 10 wt.%のオゾンを含んだ酸素を捕集層で冷却した．オゾンと酸素は低温において蒸気圧が大きく異なることから（オゾンの蒸気圧が低いことから），捕集槽で冷却されたオゾンは約-180 ℃の固体の状態で捕集される．ただし捕集された固体オゾン中には，酸素もある程度含まれるもの考えられる．そこで高濃度オゾンを得るために酸素のみを気体の状態で排気する．低圧力下において，酸素とオゾンの昇華点温度は大きく異なることから，この違いを利用する．その後オゾンと酸素を含む固体をヒーターで加熱することによって酸素のみを昇華させ，スクロールポンプで排気をおこなうことで高濃度オゾンの固体を得る．成膜時には，ヒーターをもちいてオゾンを昇華させ，高濃度オゾンの反応性ガスを生成する．これを成膜槽に導入することで反応性 MBE 成長を行った．

RHEED の鏡面反射強度成分をモニタし，膜厚が 3 単位胞分(u.c.)になるようにした．酸化源の種類，成膜温度，膜厚をパラメータとして変化させた．作製した試料を表 1 にまとめて示す．

Sample No.	Annealing	Temperature	Oxidant	Thickness
1	800℃, 1h30 min	650 ℃	5.0×10^{-4} Pa O_2	3 u. c.
2	〃	〃	1.0×10^{-3} Pa O_2	〃
3	〃	〃	1.0×10^{-3} Pa O_2+O_3	〃
4	〃	〃	1.0×10^{-3} Pa O_3	〃
5	〃	〃	wo oxidant	〃

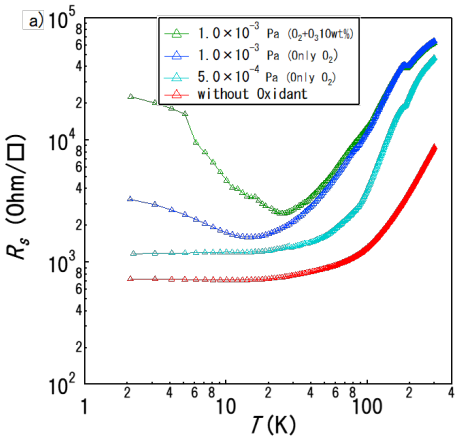
作製した試料は，伝導測定を行なうために電極を取り付け，カンタムデザイン社製 PPMS を用いて，2-300　K の範囲で電気抵抗の温度依存性，ホール効果を評価した．ホール効果測定については 5 端子法を用いた．そしてホール係数，電気伝導率を用いて試料の移動度を評価した．

4．研究成果



0_2と0_3の混合ガスを酸化源として成膜した場合のγ-Al_2O_3(001)表面のRHEED像を示す．はっきりとしたストリークパターンが得れており，本手法で成膜したγ-Al_2O_3が良好な結晶性をもち十分に平滑であることが分かる．これは純O_3を用いて成膜した場合も同様であった．また成膜直後から明瞭なRHEED振動が観測された．この振動周期は，スピネル構造の1/4u.c.に対応した膜厚であり，ちょうど1分子式分の厚さであった．この振動は3u.c.に対応する膜厚まで観測された．

一方，酸化源を導入しない場合にもRHEED指導が観測されたが，8周期，膜厚が2u.c.を超える辺りでこのRHEED振動は消失した．消失後は，水晶振動子が示す膜厚に基いて膜厚制御を行った．成膜後のRHEED像はスポッティなパターンとなり，試料の平坦性が失われているものと考えられる．



これらの結果は以下のように理解できる．すなわち過剰な酸素を導入せずに蒸着源のAl_2O_3のみで成膜を行った場合，γ-Al_2O_3(001)層は酸素が不足し，層状成長を維持できない．一方で初期成長時においては，基板の$SrTiO_3$が酸素の供給源となり，あるいは還元反応が生じ，γ-Al_2O_3が層状成長する．

つづいてこれらの試料の電気抵抗の温度依存性について述べる．図にシート抵抗の温度依存性を示す．純O_3を用いて成膜した試料については，抵抗が高く測定できなかった．これ以外の試料については，温度の低下とともに電気抵抗率が減少する金属的な振る舞いが観測された．O_2とO_3の混合ガスを酸化源として成膜した試料は，20Kまでは温度の減少とともに単調にシート抵抗も減少したが，更に低温になるとシート抵抗は増加する傾向を示した．酸化源を導入せずに作製した試料は，すべての試料の中で最も低抵抗であった．また低温での顕著な抵抗増加といった以上は観測されなかった．

上で述べた抵抗値の変化，抵抗極小の有無は，成膜時の酸化力に強く影響を受けているように思われる．つまり，純O_3を用いて成膜した場合は，伝導キャリアは存在せず絶縁体になる．成膜時にO_3が含まれていたり，あるいはO_2分圧が高かったりした場合には，抵抗値自体も高く，また抵抗極小が現れている傾向が見られる．同様の傾向は$LaAlO_3$/$SrTiO_3$(001)接合界面においても報告されている．

観測された電気伝導が界面における2DEGに起因したものであるかどうか明らかにするために実施した，ホール効果の結果を示す．いずれの試料についてもキャリアは電子であり，その温度変化は僅かである．酸化源を導入せずに作製した試料が最も高いキャリア濃度を示しており，成膜時の酸化力が高くなるにつれてキャリア濃度が下がっていく傾向が確認された．

このことから，作製したγ-Al_2O_3/$SrTiO_3$(001)ヘテロ界面に於ける電気伝導は，界面近傍に生じた酸素欠損がキャリア生成に寄与しているものと考えられる．電気伝導率とキャリア濃度から算出された移動度については，いずれの試料も室温で～10 cm^2/Vs，低温では～10^3 cm^2/Vsであり，大きな差は見られなかった．

また所期の目的を達成するための準備として，反応性スパッタリング法によるスピネルフェライト薄膜の成膜過程についても検討を行った．その結果，幾つかのスピネルフェライトでは適切な基板を選択することで，層状成長が実現しており，更にこの相乗成長をRHEED振動という形で観測するに至った．

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1件）

Takeshi Tainosho, Tomohiko Niizeki, Jun-ichiro Inoue, Sonia Sharmin, Eiji Kita, and Hideto Yanagihara, Spin Hall magnetoresistance at the interface between platinum and cobalt ferrite thin films with large magnetic anisotropy, AIP ADVANCES, 7, 55936 (2016)【査読有り】.

〔学会発表〕（計 4件）

(1)池田侑磨，江口徹，細井雄大，柳原英人，喜多英治，MBE法により$SrTi0_3$基板上に作製した$NiFe_20_4$の磁気特性，日本物理学会第71回年次大会，2016年3月19日-22日，東北学院大学（宮城県仙台市）．

(2)江口徹，池田侑磨，細井雄大，柳原英人，喜多英治，γ-Al_2O_3/$SrTiO_3$ヘテロ界面における二次元電気伝導とその制御，日本物理学会第71回年次大会，2016年3月19日-22日，東北学院大学（宮城県仙台市）．

(3)小島泰介，田結荘健，ソニアシャーミン，

柳原英人，反応性スパッタリング法による $Fe_{3-x}0_4$(001)成膜時の RHEED 振動の観察，第 77 回応用物理学会秋季講演会，2016 年 9 月 13 日-16 日，新潟朱鷺メッセ（新潟県新潟市）．
(4) 小島泰介，田結荘健，ソニアシャーミン，柳原英人，反応性スパッタリング法による Fe_{3-x}04(001)成膜時の RHEED 振動の観察，第 40 回日本磁気学会学術講演会，2016 年 9 月 5 日-8 日，金沢大学（石川県金沢市）．

６．研究組織

(1)研究代表者

柳原英人（YANAGIHARA, Hideto）
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号：50302386

(3)連携研究者

喜多英治（KITA, Eiji）
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：80134203

(3)連携研究者

伊藤博介（ITOH, Hiroyoshi）
関西大学・理工学部・教授
研究者番号：00293671