

氏名(本籍地)	伊藤啓太(長野県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第6823号
学位授与年月日	平成26年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理工学物質科学研究科
学位論文題目	逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物の磁気特性

主査	筑波大学教授	博士(工学) 末益 崇
副査	筑波大学教授	工学博士 喜多英治
副査	筑波大学教授	理学博士 黒田眞司
副査	東北大学准教授	博士(工学) 角田匡清
副査	産業技術総合研究所	工学博士 安藤功兒

## 論 文 の 要 旨

近年、電子の電荷とスピンの双方を利用して新機能デバイスの創出を目指す、スピントロニクスと呼ばれる研究分野が注目を集めている。すでに、トンネル磁気抵抗効果を利用したハードディスクの読み取りヘッド、次世代ユニバーサル不揮発性メモリの1つであるMRAMが製品化されており、強磁性体から半導体へのスピン注入の研究も盛んに進められている。高性能なスピントロニクスデバイスの実現には、スピン分極率が大きな強磁性体材料が求められる。実験、理論計算の双方からの高スピン分極率材料の探索が進められており、逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物の $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Co}_4\text{N}$ 、 $\text{Mn}_4\text{N}$ およびそれらの混晶系が、新たなスピントロニクス応用材料として注目されている。 $\text{Fe}_4\text{N}$ は古くから知られる強磁性材料であるが、最近になりフェルミ準位での状態密度のスピン分極率( $P_D$ )が負であり、また、電気伝導度のスピン分極率( $P_\sigma$ )が $-1.0$ と大きいこと、 $\text{Fe}_4\text{N}$ のFe原子をCo原子で置き換えた $\text{Co}_4\text{N}$ では、第一原理計算の結果からフェルミ準位における $P_D$ が $-0.88$ と報告されており、 $\text{Fe}_4\text{N}$ の理論予想値の $-0.67$ を上回る。また、ペロブスカイト格子の角位置(Iサイト)にFe原子、面心位置(IIサイト)にCo原子が入った $\text{Co}_3\text{FeN}$ のフェルミ準位における $P_D$ についても、 $\text{Fe}_4\text{N}$ の理論予想を上回る $-0.75$ との理論計算結果が報告されている。 $\text{Fe}_4\text{N}$ のFe原子をMn原子で置き換えた $\text{Mn}_4\text{N}$ では、 $\text{MgO}(001)$ 基板上にスパッタリング法で作製された薄膜において、磁歪の逆効果による垂直磁気異方性の発現が報告されている。さらに、スピン分極率が大きい $\text{Fe}_4\text{N}$ や $\text{Co}_4\text{N}$ との混晶を作製することで、スピン分極率が大きく、垂直磁気異方性をもつ新材料の実現が期待される。しかし、 $\text{Co}_4\text{N}$ と $\text{Fe}_4\text{N}$ の混晶である $(\text{Co,Fe})_4\text{N}$ や、 $\text{Co}_4\text{N}$ と $\text{Mn}_4\text{N}$ の混晶である $(\text{Mn,Co})_4\text{N}$ は、エピタキシャル成長の報告例が無く、そのため磁気特性が明らかになっていない。本論文では、これらの薄膜を分子線エピタキシー法(MBE法)により形成し磁気特性を明らかにすることを目的とした。

MBE法により、 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})(001)$ 基板上に基板温度 $450^\circ\text{C}$ で固体Fe、Coおよび高周波プラズマ窒素( $\text{N}_2$ 流量 $1\text{sccm}$ )を同時供給し、Co/Fe比が異なる $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}(25\text{nm})$ 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Co}_4\text{N}$ と $\text{STO}(001)$ 基板の格子不整合率は、それぞれ $-2.8\%$ 、 $-4.3\%$ である。試料の結晶性を反射高速電子線回折(RHEED)、X線回折(XRD)測定により評価した。Co/Fe比はラザフォード後方散乱法とエネルギー分散型X線分光法により測定した。その結果、Co組成比 $x$ を変えた $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の $\omega$ - $2\theta$ XRDパターンから、いずれの試料からも $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}(001)$ 、 $(002)$ 、 $(004)$ の回折ピークが得られ、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜( $0.4 \leq x \leq 2.9$ )のエピタキシャル成長に成功した。Coの比率が増えるにつれて回折ピークが現れる角度が高角度側にシフトし、格子定数が小さくなった。また、

消滅則によれば、(001)の回折ピークはN原子が立方格子の体心位置に存在する場合にのみ得られることから、XRDパターンからも、高品質な $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜が得られたと判断できる。また、 $\text{Fe}_4\text{N}$ の $P_D$ が負であることを、スピン分解光電子分光測定により初めて明らかにした。次に、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Co}_4\text{N}$ 、 $\text{Co}_3\text{FeN}$ エピタキシャル薄膜の軌道およびスピン磁気モーメントを、X線磁気円二色性(XMCD)測定により評価した。その結果、 $\text{Fe}_4\text{N}$ および $\text{Co}_4\text{N}$ 中のFeおよびCo原子は、それぞれ約 $2.06\mu_B$ および $1.57\mu_B$ の磁気モーメントをもつことが分かった。これらの値は、 $\text{Co}_3\text{FeN}$ 中のFeおよびCo原子がもつ磁気モーメントとほぼ同じ値であり、 $\text{Co}_3\text{FeN}$ では、FeはIおよびIIサイトの両方に存在するといえる。同様の結果が、 $^{57}\text{Fe}$ を用いて行ったメスバウアー測定からも得られた。このため、Co原子が面心位置に存在するスピン分極率の高い理想的な $\text{Co}_3\text{FeN}$ を形成するには、作製方法に何らかの工夫が必要といえる。

続いて、MBE法によりSTO(001)、MgO(001)基板の上に基板温度 $450^\circ\text{C}$ で固体Mn、Coおよび高周波プラズマ窒素( $\text{N}_2$ 流量 1sccm)を同時供給し、Mn/Co比が異なる $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ ( $\sim 10$  nm)薄膜のエピタキシャル成長を試みた。RHEEDパターンよりストリークが得られ、また、X線回折測定より(001)配向の回折ピークのみが観察されたことから、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ ( $0 < x < 1.3$ )のエピタキシャル成長に成功したといえる。続いて、膜厚を10nmから50nmまで変えて $\text{Mn}_4\text{N}$ 薄膜を作製し、膜中の格子歪みを測定したところ、いずれの試料も膜厚にかかわらず、面内に約1%の引っ張り歪を受けていた。 $\text{Mn}_4\text{N}$ 薄膜の磁化特性を室温で測定したところ、外部磁場が面直方向の際に保持力が大きくなり、ヒステリシス曲線が開いたため、垂直磁気異方性が発現したといえる。異方性エネルギーは約 $2.2 \times 10^6$  erg/ccであった。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

$\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Co}_4\text{N}$ 、 $\text{Mn}_4\text{N}$ およびそれらの混晶は、スピントロニクス材料として期待されている。本論文では固体Fe、Co、Mnおよび高周波プラズマ窒素を同時供給するMBE法により、 $\text{Co}_4\text{N}$ 、 $(\text{Co,Fe})_4\text{N}$ 、 $(\text{Co,Mn})_4\text{N}$ 膜のエピタキシャル成長に初めて成功し、これらの磁気特性を調べた。その結果、スピン分解光電子分光測定により $\text{Fe}_4\text{N}$ はフェルミ準位で負の負ピン分極率をもつことを明らかにした。さらに、 $(\text{Co,Fe})_4\text{N}$ においてはFeおよびCo原子の磁気モーメントをXMCD測定により算出し、CoとFe原子がIおよびIIサイトの両方に存在することをXMCD測定およびメスバウアー測定により明らかにした。さらに、 $\text{Mn}_4\text{N}$ の垂直磁気異方性が面内引っ張り歪によることを明らかにし、異方性エネルギーの値を得た。以上の結果から、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Co}_4\text{N}$ 、 $\text{Mn}_4\text{N}$ およびそれらの混晶は、新しいスピントロニクス材料として、今後の実用化が大いに期待されるといえる。

[最終試験結果]

平成26年2月20日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

[結論]

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。