

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物の磁気特性

伊藤 啓太

電子・物理工学専攻

目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	研究背景および目的	3
2.1	スピントロニクス	3
2.1.1	スピントロニクスの発展	3
2.1.2	磁気抵抗効果	6
2.1.3	非磁性体へのスピン注入と検出	11
2.2	スピントロニクスデバイス	12
2.2.1	MRAM、Spin-RAM	12
2.2.2	スピントランジスタ	15
2.2.3	電流駆動磁壁移動デバイス	16
2.3	材料物性	17
2.3.1	$\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$	17
2.3.2	$\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$	20
2.4	本研究の目的	21
第 3 章	実験装置および評価方法	23
3.1	分子線エピタキシー装置	23
3.2	評価方法	25
3.2.1	結晶性評価	25
3.2.2	電子構造評価	27
3.2.3	磁気特性評価	28
第 4 章	MBE 法で作製した $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価	33
4.1	背景	33
4.2	実験	33
4.3	結果、考察	34
4.3.1	MBE 法による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長	34
4.3.2	XMCD 測定による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価	40
4.3.3	CEMS 測定による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の Fe 格子位置の評価	47
4.3.4	光電子分光による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の電子構造評価	50
4.3.5	AMR 効果による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のスピン分極率の符号評価	52
4.4	まとめ	56

第 5 章	MBE 法で作製した $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価	59
5.1	背景	59
5.2	実験	59
5.3	結果、考察	60
5.3.1	MBE 法による $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長	60
5.3.2	$\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁化曲線の測定	64
5.3.3	XMCD 測定による $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価	66
5.4	まとめ	69
第 6 章	結論	71
	参考文献	75
	謝辞	79
	学会・論文発表一覧	81

第1章 序論

18世紀の産業革命以降、世界にはめざましい勢いで工業化の波が押し寄せた。それ以降の250年余りの短い歳月で、人類はその長い歴史の中でも、かつて経験したことが無いほどの生活形態の変化を体験することになる。

特に20世紀の科学技術の進歩には目を見張るものがあり、その中でも「20世紀最大の発明」と称されているのが、1947年のBardeen、Brattainらによる点接触型トランジスタと、1948年のShockleyによる、半導体p-n接合ダイオード、バイポーラトランジスタの発明である。ゲルマニウム基板上に点接触した2本の金属棒間を流れる電流が、基板の印加電圧によって変化する現象を発見したことが、トランジスタ誕生のきっかけとなった。トランジスタの発明以前に、電流増幅デバイスとして用いられていた真空管は、20世紀前半のエレクトロニクスの象徴ともいえる。真空管は、真空ガラス容器の中で、熱電子放出によりフィラメントから放出される電子を、プレートと呼ばれる電極に印加する電圧により制御し、整流作用と増幅作用を実現している。1946年に開発された、世界最初のコンピュータといわれているENIAC(Electronic Numerical Integrator and Computer)には、17468本の真空管が搭載され、総重量は30トンにも及んだ。真空管は小型化が難しい、消費電力が大きい、寿命が短いといった理由から、トランジスタにエレクトロニクスの主役の座を奪われることになる。その後、Kilby、Noyceにより集積回路が発明され、1個のチップ上に集積化されるトランジスタの数は、Mooreの法則「集積回路上のトランジスタ数は18~24ヶ月ごとに2倍になる」に従い、時代とともに増加した。集積回路の高性能化により、小型、軽量かつ安価な電子機器の大量生産が可能となった。20世紀末のロジック回路、メモリなどの基本構成は、バイポーラトランジスタに代わり、消費電力が少ないMOSFET(CMOS)が一般的となった。

しかし、21世紀を迎えると、それまでMooreの法則に従っていた集積回路の高性能化に限りが見え始める。Mooreの法則は集積化技術の向上による、集積回路の高性能化を予見するものであり、技術発展が飽和状態に達すれば、Mooreの法則も成り立たなくなるのは当然の結果といえる。そこで、集積回路の高性能化が飽和状態に達しようとしている現在の状況を打破すべく、新たな物理現象、材料、構造などを利用した、次世代型デバイスの研究、開発が世界各地で活発に進められている。その中でも、電子がもつ電荷の性質に加えて、新たにスピンの性質を利用することにより、次世代対応型の新機能デバイスの創製を目指す研究分野をスピントロニクスという。

現代社会の日常生活に欠かすことのできない、電化製品、IT製品などはエレクトロニクス産業の発展の賜物であり、電子の電荷を利用する半導体デバイスにより支えられている。一方で、磁性の起源はスピンにあり、磁気デバイスはそれを利用したものである。電荷と同様にスピンも永久磁石や磁気記録などで、人々の日常生活に恩恵を与えている。このように、半導体デバイス、磁気デバイスは、共に電子の性質を利用しているが、電荷とスピンの性質を併せ持つ機能を有するデバイスは存在しなかった。なぜなら、電子がスピン拡散長以上の距離を伝導するとスピンの緩和が起きてしまい、↑スピンと↓スピンを区別して制御することができなかつたためである。しかし、近年のナノテクノロジーの発達によりデバイスの微細化が進んだことで、伝導パスがスピン拡散長程度となり、スピンの制御も可能になってきた。

スピントロニクスの実用例の一つが、ハードディスクドライブ(Hard Disk Drive:HDD)用の再生磁気ヘッドである。かつてはピックアップコイルによる磁気情報の読み出しが主流であったが、HDの高記録密度化に対して、ヘッドの高性能化が追いつかなかつた。しかし、巨大磁気抵抗(Giant Magneto

Resistance:GMR)効果やトンネル磁気抵抗(Tunnel Magneto Resistance:TMR)効果を利用した磁気ヘッドの登場により、磁気情報を効率よく電気信号に変換することが可能となり、HDD の記録密度のブレークスルーが起こった。

また、スピントロニクス研究の牽引役ともいえるのが、電子の持つスピンの性質を利用した、次世代型ユニバーサルメモリのMRAM(Magneto resistive Random Access Memory)である。MRAM は、不揮発性、低消費電力、高速動作、書き換え回数などに優れたメモリである。現在、パソコンのメインメモリに用いられているDRAM(Dynamic Random Access Memory)は、書き込み、読み出しの速度や、集積度に特長を持つが、揮発性メモリのため、電力供給がないと情報の保持ができない。フラッシュメモリは不揮発性ではあるが、高速動作ができないため、DRAM の代替品にはなれない。MRAM は大容量化、大量生産プロセスの開発が実現すれば、前述の優れた特長により、DRAM や NAND 型フラッシュメモリの代替となる可能性があり、日本、米国を中心とする世界各国の研究者達の弛まぬ努力により、一部の用途では産業応用も果たされた。

さらに、近年では電流を伴わずにスピンの情報を伝達することが可能な、純スピン流を生成、制御、検出する研究が進められている。例えば、強磁性体からSiなどの非磁性体にスピン偏極した電子を注入することで、非磁性体中に純スピン流が生成される。この現象を、Siベースのスピントロニクスデバイスに応用するためには、効率よく強磁性体からSiにスピンを注入することが重要であり、スピン分極率が高く、Siとの格子整合の良い強磁性体材料が求められる。

本研究では、Siへのスピン注入電極の材料として、Siとの格子不整合率が比較的小さく、第一原理計算によりスピン分極率が高いと予想されている、逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物の $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ に注目した。 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ をスピントロニクスデバイスへ応用するために、分子線エピタキシー(MBE)法により、高品質な $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜をエピタキシャル成長し、電子構造や磁気特性等の基礎物性を評価した。加えて、垂直磁気異方性の発現が報告されている Mn_4N と、 Co_4N との混晶である $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜をエピタキシャル成長し、磁気特性も評価することで、逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物のスピントロニクスデバイスへの応用の可能性を探った。

本章に続き、第2章では研究の目的として、近年のスピントロニクスの発展、磁気抵抗効果について述べ、スピントロニクスのデバイス応用例としてMRAM、Spin-RAM、スピントランジスタ、電流駆動磁壁移動デバイスについて説明する。また、本研究の対象である $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ と $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ の物性について述べる。第3章では、本研究で使用したMBE装置と評価装置について述べる。本研究で行った実験内容として、第4章ではMBE法で作製した $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価について述べ、第5章ではMBE法で作製した $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価について述べる。最後に第6章で本研究の結論を示し、本論文を閉じる。

第2章 研究背景および目的

2.1 スピントロニクス

2.1.1 スピントロニクスの発展

スピントロニクス研究は1980年代の後半から現在にかけて、この25年間で大きく発展した。表2.1にスピントロニクス研究における重要な発見を載せた年表を示す¹⁾。表2.1では、金属系材料におけるスピントロニクスの発展と半導体系材料におけるスピントロニクスの発展に、分けて記載されている。金属系スピントロニクスの発展は、GMR効果およびTMR効果の室温での実現と磁気抵抗比の増大に代表され、ピックアップコイルを使用しない方式でのハードディスクドライブ(Hard Disk Drive:HDD)用の読み取りヘッド、MRAMの製品化に大きく貢献した。半導体系スピントロニクスの発展は、III-V族半導体に遷移金属元素をドーピングした、希薄磁性半導体の研究を中心として、半導体特有の性質である、光との相互作用と磁気的な相互作用を組み合わせる研究が進められた。近年では、強磁性体からSiなどの非磁性半導体中にスピン分極した電子を注入し、トータルでは電荷の移動が伴わない角運動量の流れ(純スピン流)を生成し、それを電気的に検出することで、純スピン流のデバイス応用を試みる研究が盛んに行われている。この他にも、スピン流に関わる新しい物理現象の発見や、様々な新奇デバイスの提案がなされている。

表 2.1 この25年間における、スピントロニクスの発展¹⁾

<Metal field>	Spintronics	<Semiconductor field>
1988 Discovery of GMR (Fe/Cr superlattice)	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Spin-dependent conduction</div> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Carrier-induced magnetism</div> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Spin-injection phenomenon</div> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Control of magnetization</div> </div>	1990 Proposal of spin FET
1995 Discovery of TMR at room temperature		1992 Development of ferromagnetic semiconductor (In, Mn)As
1998 Practical application of GMR head		1996 Development of ferromagnetic semiconductor (Ga, Mn)As
1999 Current-induced magnetization reversal		1999 Optical detection of spin injection TMR of magnetic semiconductor
2001 Nonlocal spin injection		2000 Voltage control of ferromagnetism
2003 Microwave oscillation by spin-polarized current		2002 Magnetization induced by light
2004 Practical application of TMR head Current-induced domain wall motion Giant TMR in MgO tunnel junction		2004 Magnetization reversal by spin injection Domain wall motion induced by charge current Spin Hall effect
2005 Spin relaxation of metal nanoparticles		2005 Electrical control of precession motion of spin
2006 Practical application of MRAM Spin Hall effect		2007 Electrical detection of spin injection Spin injection and detection in Si
2007 Practical application of MgO-TMR head		

ここでは、スピントロニクス研究の大きな潮流となり、新たな金属系および半導体系スピントロニクス材料の開発促進の原動力となった、強磁性トンネル接合(Magnetic Tunnel Junction:MTJ)構造におけるTMR効果の研究推移について述べる。MTJ構造におけるTMR効果の原理については、次の磁気抵抗効果の項で述べる。

[I] Al-O、MgO 絶縁障壁層を有する MTJ 構造の TMR 比の推移

MTJ 構造を絶縁障壁層の種類で分類すると、アモルファス Al-O 障壁と結晶性 MgO 障壁の 2 種類に大きく分けられ、両者では TMR 効果のトンネル伝導の機構が異なる。特に後者は bcc 構造をとり、 Δ_1 バンドがフェルミ準位(E_F)で完全スピン分極している強磁性体が(Co、Fe、CoFe など)、MgO(001)障壁に対し(001)配向することにより生じる、 Δ_1 電子のコヒーレントトンネルが TMR 効果の起源となっている。この他には Ti-O 障壁や AlN 障壁なども研究されたが、大きな TMR 効果は観測されなかった。図 2.1 に Al-O、MgO 障壁を有する MTJ 構造の、室温での TMR 比の年次推移を示す²⁾。1995 年に Miyazaki ら³⁾、Moodera ら⁴⁾により、Fe/Al₂O₃/Fe MTJ 構造で 15%程度の TMR 効果が観測された。以降、Al-O 障壁を有する MTJ 構造の研究が盛んになり、2004 年に HDD の読み取りヘッド、2006 年に MRAM に実用化された。2001 年に Butler ら⁵⁾、Mathon ら⁶⁾により、MgO 障壁を用いた結晶性 Fe/MgO/Fe MTJ 構造で 1000%以上の TMR 効果が期待されるという理論計算結果が報告されると、MgO 障壁を有する MTJ 構造の研究が進んだ。2004 年には Yuasa ら⁷⁾、Parkin ら⁸⁾により、結晶性 Fe/MgO/Fe MTJ 構造で 90%程度の TMR 効果が観測され、Al-O 障壁を有する MTJ 構造での TMR 比を追い抜いた。このことで、研究の中心が結晶性 MgO 障壁を有する MTJ 構造に移った。

MTJ 構造の磁化固定層の磁化の向きは、(111)配向した積層フェリ(SyF)構造により固定される。結晶性または配向性多結晶 Fe/MgO/Fe MTJ 構造は(001)配向しており、SyF 構造上への作製が困難であるため、産業界では実用性に懐疑的な意見が多かった。しかし、この問題は 2005 年に Djayaprawira ら⁹⁾の CoFeB/MgO/CoFeB MTJ 構造の開発で解消された。(111)配向した SyF 構造上に、スパッタリング法でアモルファス CoFeB/MgO/CoFeB MTJ 構造を作製し、ポストアニールを施す。ポストアニールにより、MgO 障壁と付近のアモルファス CoFeB が結晶化し、(001)配向が実現されることで Δ_1 電子のコヒーレントトンネルが起り、200%を超える TMR 効果が観測された。以降、CoFeB/MgO/CoFeB MTJ 構造では、作製条件の改善などが行われ、2014 年現在、室温で 600%を超える TMR 効果が実現されている¹⁰⁾。また、CoFeB 層の厚さを 1 nm 程度まで薄くすることで、CoFeB/MgO 界面で Fe 3d 軌道と O 2p 軌道の混成が起因となって垂直磁気異方性が誘起され、スピン注入磁化反転に必要な電流密度の低減化も実現された¹¹⁾。高い熱安定性、低消費電力の双方を備えた、垂直磁化方式 Spin-RAM の産業応用は目前とされている。

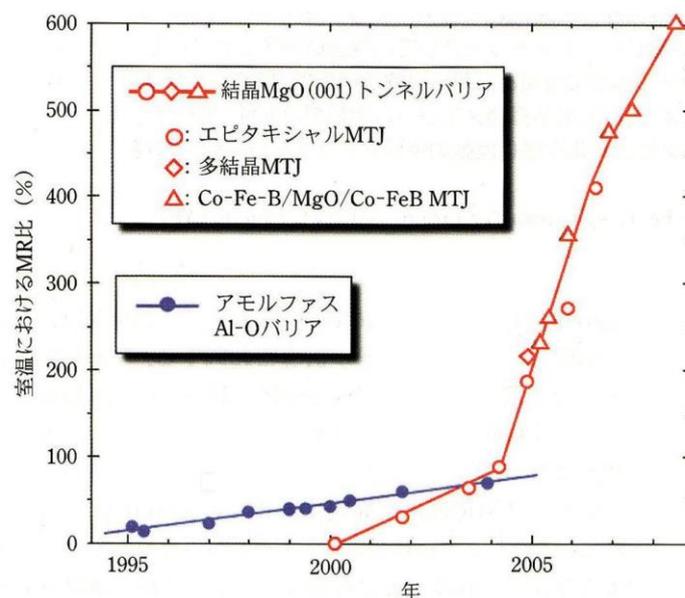


図 2.1 Al-O、MgO 障壁を有する MTJ 構造の室温での TMR 比の年次推移²⁾

[II] ホイスラー合金を使った MTJ 構造の TMR 比の推移

ハーフメタルと呼ばれる強磁性体材料を GMR 素子、TMR 素子に応用する研究も進められている。ハーフメタルは片方のスピンの電子の状態密度にバンドギャップが存在し、 E_F には片方のスピンをもつ電子のみが存在する。つまり、 E_F においてスピンの完全に分極しており、状態密度(D)のスピン分極率 $[P_D = (D_{\uparrow} - D_{\downarrow}) / (D_{\uparrow} + D_{\downarrow})]$ の絶対値が 1 である。ハーフメタルには Co_2MnGe 、 Co_2MnSi 、 $NiMnSb$ などのホイスラー合金や、 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 、 Fe_3O_4 、 CrO_2 などの酸化物がある。理論的に提案されているハーフメタルの中で、スピントロニクスデバイスへの応用の可能性が最も高いとされているのは、ホイスラー合金である。これは、ホイスラー合金が一般に III-V 族半導体との高い格子整合性、室温以上のキュリー温度、 E_F 近傍での大きなバンドギャップといった特長をもつためである。ホイスラー合金は結晶構造の違いで大きく 2 種類に分けられる。図 2.2 の周期律表¹²⁾の元素で、XYZ の $C1_b$ 構造をとるものをハーフ・ホイスラー合金、 X_2YZ の $L2_1$ 構造をとるものをフルホイスラー合金と呼ぶ。X と Y は遷移金属、Z は半導体または非磁性金属である。

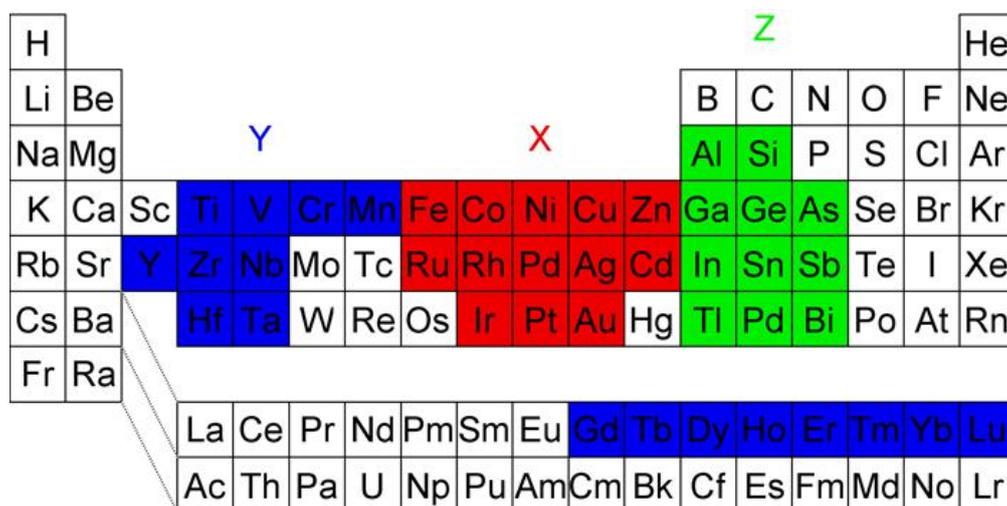


図 2.2 周期律表¹¹⁾

図 2.3 にホイスラー合金を使った MTJ 構造の TMR 比の年次推移(2007 年まで)を示す¹³⁾。2000 年代後半で急激な伸びがみられており、2007 年時点の低温での最高値は $Co_2MnSi/Al-O/Co_2MnSi$ MTJ 構造の 570%¹⁴⁾、室温での最高値は $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}/MgO/Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ MTJ 構造の 220%¹⁵⁾である。2014 年現在、 $Co_2MnSi/MgO/Co_2MnSi$ MTJ 構造で室温において 350%を超える TMR 効果が観測された¹⁶⁾。室温での TMR 比の大きさは、 $CoFeB/MgO/CoFeB$ MTJ 構造には及ばず、Spin-RAM への応用を考えた場合もホイスラー合金系 TMR 素子の有用性は、 $CoFeB$ 系 TMR 素子に劣る。しかし、その他のスピン注入源への応用を目指す場合は、高いスピン分極率をもつ材料が必要になるため、今後もホイスラー合金を含むハーフメタルの材料探索研究は進む。

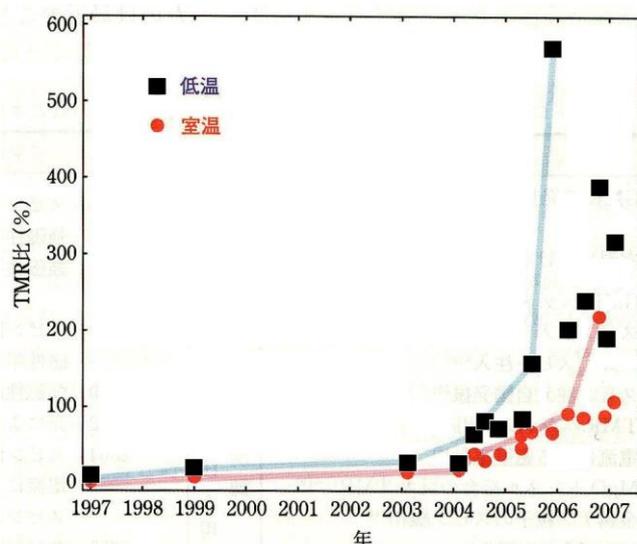


図 2.3 ホイスラー合金を使った MTJ 構造の TMR 比の年次推移¹³⁾

2.1.2 磁気抵抗効果

物質に磁場を印加することにより電気伝導率が変化する現象を、総称して磁気抵抗効果と呼ぶ¹⁷⁾。磁気抵抗効果が発見されたのは1857年のFe、Niにおいてである¹⁸⁾。磁気抵抗効果は大きく2種類に分類できる。非磁性体に磁場を印加した場合に、磁場に応じて電気抵抗が変化する現象を正常磁気抵抗効果という。正常磁気抵抗効果は磁場が強く、低温ほど顕著に現れる。強磁性体のような自発磁化を持つ物質に磁場を印加した場合に電気抵抗が変化する現象を異常磁気抵抗効果という。異常磁気抵抗効果の中から、異方的磁気抵抗効果、巨大磁気抵抗効果、トンネル磁気抵抗効果について述べる。

[I] 異方的磁気抵抗効果(Anisotropic Magneto Resistance:AMR)

Fe、Ni、Coなどの強磁性体に電流を流したときに、電流の向きと磁化の向きが成す角度により電気抵抗が変化する現象をAMR効果と呼ぶ。スピン軌道相互作用により、伝導電子と局在電子の散乱(*s-d*散乱)確率が、電流と磁化との相対的な角度に依存することが起源と考えられている。電流の向きと磁化の向きが平行時の比抵抗を ρ_{\parallel} 、垂直時の比抵抗を ρ_{\perp} とすると、AMR効果の磁気抵抗比は一般的に

$$\text{AMR} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\rho_{\perp}} \quad (1)$$

で定義される。 $\rho_{\parallel} > \rho_{\perp}$ の場合は正の値を、 $\rho_{\parallel} < \rho_{\perp}$ の場合は負の値を取り、大きさと符号が材料により異なる。一般的に室温でのAMR比は、大きくても数%程度である。AMR効果の発見は古く、1857年であった。時代が下り、1980年代になりHDDの開発が進み、それに伴い高感度磁気ヘッドの開発が進んだ。1991年になって、AMR効果を利用したHDD用の読み取りヘッドが開発され、その後は、HDDの高記録密度化が進むにつれて、後述のGMR効果、TMR効果を利用した読み取りヘッドへと開発が進んだ。

ごく最近、支配的な*s-d*散乱の機構とAMR効果の符号との関係性についての理論研究がKokadoらによってなされた¹⁹⁾。この報告によると、AMR比の符号は

$$\text{AMR} \propto \{D_{\uparrow}^{(d)} - D_{\downarrow}^{(d)}\} \times (\sigma_{\downarrow} - \sigma_{\uparrow}) \propto -P_D \times P_{\sigma} \quad (2)$$

と表される。ここで、 $D_{\uparrow}^{(d)}$ 、 $D_{\downarrow}^{(d)}$ は、それぞれ E_F における*d*電子の多数および少数スピンの状態密度である。3*d*遷移金属元素の E_F においては3*d*電子の状態密度が支配的なので、 P_D の符号は $D_{\uparrow}^{(d)} - D_{\downarrow}^{(d)}$ で決まるとする。 σ_{\uparrow} 、 σ_{\downarrow} は、それぞれ多数および少数スピンの電気伝導度であり、 P_{σ} は電気伝導度のスピン分極率[$P_{\sigma} = (\sigma_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow}) / (\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow})$]である。Yangらは²⁰⁾、Fe/Mn比*x*を変えたフルホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ 薄膜を作製し、AMR効果の測定を行ったところ、*x*が0.6から0.8に増加した際に、AMR比の符号が負から正へと変化した。第一原理計算による $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ の状態密度の計算結果では、*x*の増加に伴い少数スピンバンドの E_F に3*d*電子の状態密度が生じ、 $x = 0.8$ で $P_D > 0$ から $P_D < 0$ へと変化した。したがって、*x*が0.6から0.8に増加した際に支配的な*s-d*散乱機構が $s_{\uparrow} \rightarrow d_{\uparrow}$ から $s_{\uparrow} \rightarrow d_{\downarrow}$ に変化したことに起因して、AMR比の符号が負から正へと変化したと説明できる。このようにAMR効果の符号から、強磁性体の E_F 近傍の電子構造の評価が可能であり、スピン分極率の符号の議論が可能である。

[II] GMR 効果

図 2.4 のような 1 nm 程度の厚さの非磁性層と強磁性層を交互に挟んだ金属人工格子において、強磁性層の磁化の向きに依存して電気抵抗が変化する現象を GMR 効果という。GMR 効果は 1988 年に Baibich らにより、分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy:MBE)法で作製された Fe/Cr 金属人工格子で初めて観測された²¹⁾。図 2.5 に Fe/Cr 人工格子の電気抵抗の外部磁場に対する変化を示す²¹⁾。外部磁場が無いときは、非磁性層を介して並んでいる強磁性層は反強磁性的に結合し、磁化の向きが反平行になっており[図 2.4(a)]、電気抵抗が大きい。外部磁場を印加し、強磁性層の磁化の向きを揃えることで[図 2-4(b)]、電気抵抗が小さくなる。Fe/Cr 金属人工格子の GMR 効果では AMR 効果を遥かに凌ぐ、4.2K で 85%、室温で 20%の MR 比が観測された。その後、Co/Cu 金属人工格子において室温で 50%の MR 比が観測されている²²⁾。GMR 効果を発現する金属人工格子は、(1)非磁性層を介して並んだ強磁性層が反強磁性的に結合する。(2)人工格子の積層周期が伝導電子の平均自由行程よりも短い。(3)伝導電子のスピンの依存した抵抗率の違いが大きい。の 3 つの条件を満たす必要がある。

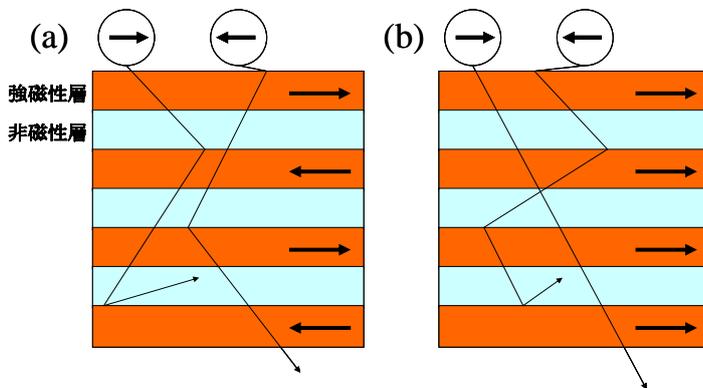


図 2.4 GMR 効果の原理

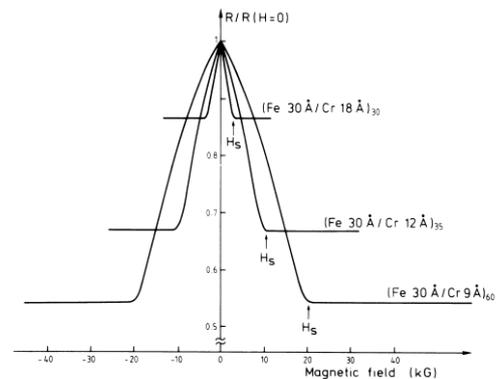


図 2.5 Fe/Cr 人工格子の電気抵抗の変化²¹⁾

電流を膜面に流したときに起こる GMR 効果を CIP-GMR(Current in-plane GMR)効果という。伝導電子は図 2.4 のように、強磁性層と非磁性層の界面で散乱を受けながら面内を伝導し、人工格子の積層周期が電子の平均自由行程よりも短ければ、電子は界面を横切って移動する。強磁性体中の電子が受けるポテンシャルは、↑スピンと↓スピンで異なり、電子の散乱のされ方が強磁性層の磁化の向きにより異なるために GMR 効果が現れる。MR 比の大きさは、人工格子の金属の組み合わせや、強磁性層のスピン分極率、GMR 素子の作製方法に大きく依存する。

CIP-GMR 効果に対して、電流を膜面に垂直に流したときに起きる GMR 効果を CPP-GMR(Current perpendicular to plane GMR)効果という。CIP-GMR 効果には電子の平均自由行程が影響しているが、CPP-GMR 効果は電子のスピン拡散長が寄与している。スピン拡散長とはスピンフリップが起こるまでに電子が動く距離である。CPP-GMR 効果は CIP-GMR 効果よりも界面を通過する頻度が多いので、理論的には CIP-GMR 効果よりも MR 比が大きくなる。

GMR 効果を発見した Grünberg、Fert が 2007 年にノーベル物理学賞を受賞したことから²³⁾、GMR 効果の発見と研究の進展が、現在のスピントロニクス発展に大きく貢献したことがうかがえる。

[III] TMR 効果

図 2.6 のように、2 つの強磁性層で薄い絶縁障壁層を挟んだ MTJ 構造に電圧を印加する。このとき、強磁性層の磁化の向きが平行時と反平行時で電気抵抗が変化する現象を TMR 効果という。

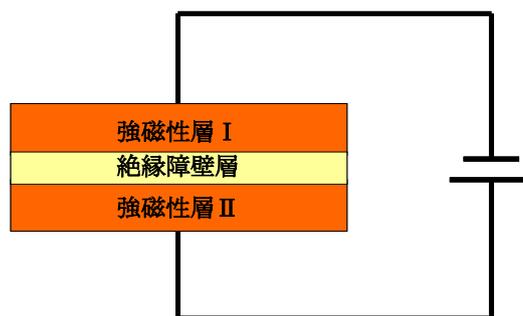


図 2.6 MTJ 構造

TMR 効果の大きさには、強磁性層の E_F の電子の状態密度が密接に関係している。図 2.7 に強磁性層の電子の状態密度と、トンネル伝導のパスを示す。強磁性体の電子の状態密度は E_F において↑スピンと↓スピンで差がある。電子が絶縁障壁層を通過する前後でスピントリップは起こらず、↑スピンの電子は↑スピンの状態に、↓スピンの電子は↓スピンの状態にのみトンネルすると仮定する。図 2.7(a) のように、2 つの強磁性層の磁化の向きが平行時には、トンネルする先(強磁性層 II)のフェルミ準位の電子の状態密度は大きい。電子は入れる状態が十分あるのでトンネルできる。図 2.7(b) のように、反平行時には強磁性層 I に比べて強磁性層 II の↓スピンの状態密度が小さいので、平行時よりもトンネルできる電子の数は減る。したがって、2 つの強磁性層の磁化の向きが平行時にはトンネル電流は大きくなり、反平行時には小さくなる。Inverse TMR 効果は TMR 効果とは逆に、2 つの強磁性層の磁化の向きが平行時にはトンネル電流が小さくなり、反平行時には大きくなる現象である。 E_F における P_D の符号が 2 つの強磁性層で異なる場合に起こり得る現象で、通常の TMR 効果との相補的な組み合わせによりロジック回路への応用も期待されている。

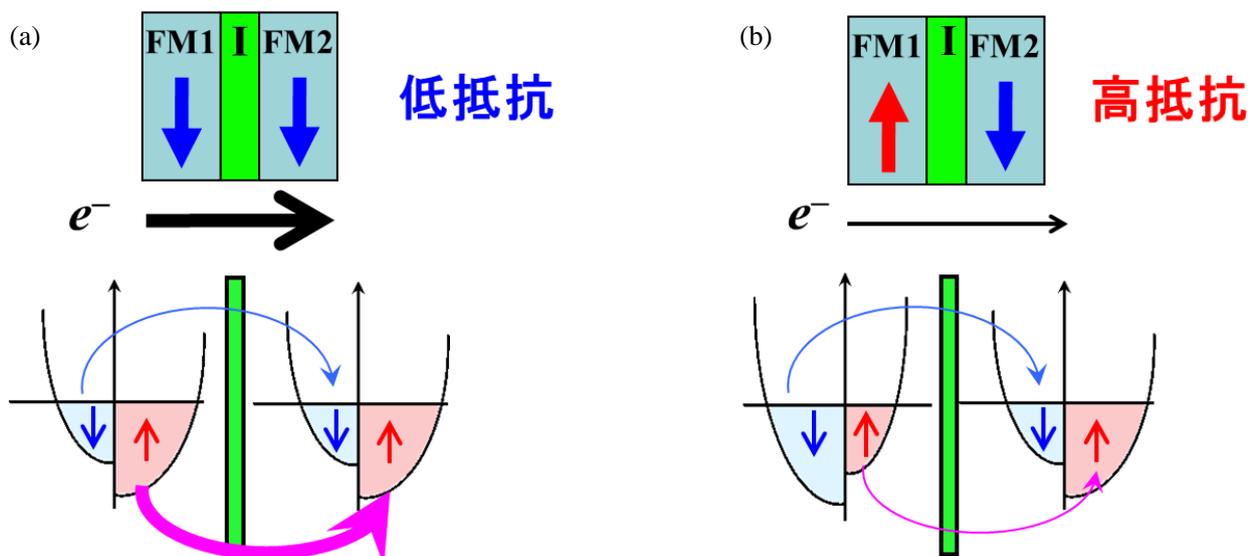


図 2.7 磁化の向きが(a)平行時、(b)反平行時の MTJ 構造の強磁性層の電子の状態密度とトンネル伝導

TMR 素子の接合抵抗 R の逆数であるトンネルコンダクタンス G は、2 つの強磁性層のフェルミ準位における電子の状態密度の積に比例し

$$G = \sum_{\alpha} |T|^2 D_{1\alpha} D_{2\alpha} \quad (3)$$

で表される。 T はトンネル確率、 $D_{i\alpha}$ は強磁性層 i の E_F における α (\uparrow または \downarrow)スピンバンドの状態密度である。ただし、 $D_{i\alpha}$ はバルクでの値ではなく、絶縁障壁層との界面での値である。(3)式を用いると TMR 比は

$$\text{TMR} = \frac{\Delta G}{G_{\uparrow\downarrow}} = \frac{\Delta R}{R_{\uparrow\downarrow}} = \frac{2P_{D1}P_{D2}}{1 - P_{D1}P_{D2}} \quad (4)$$

となる。 $G_{\uparrow\uparrow}$ 、 $G_{\uparrow\downarrow}$ ($R_{\uparrow\uparrow}$ 、 $R_{\uparrow\downarrow}$)はそれぞれ平行時、反平行時のトンネルコンダクタンス(接合抵抗)であり、 $\Delta G = G_{\uparrow\uparrow} - G_{\uparrow\downarrow}$ 、 $\Delta R = R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}$ である。 P_{Di} は強磁性層 i の E_F における状態密度のスピンの極率であり、 $0 < P_{Di} \leq 1$ である。図 2.7 のようなトンネル伝導の機構による TMR 効果を Julliere モデル²⁴⁾といい、Julliere モデルでの TMR 比を与える(4)式は Julliere の式と呼ばれる。実験で得られた MR 比を(4)式に代入することで、TMR 素子の強磁性層に用いた金属の E_F における P_D の値を求めることができる。この他に、金属の E_F での P_D または P_σ の値を求める手法としては、第一原理計算による理論計算や、点接触アンドレーフ反射法、超伝導トンネル分光法、スピン分解光電子分光法などがある。

TMR 素子に一定のバイアス電圧を印加し、外部磁場を正負に掃引して抵抗値をプロットすることで、磁気抵抗比のヒステリシス曲線が得られる。図 2.8(a)に Fe/Al₂O₃/Fe の磁化曲線、(b)に磁気抵抗曲線を示す³⁾。①の状態は上下強磁性層の磁化の向きが揃っており、抵抗が小さい状態である。外部磁場を負に掃引した②の状態では、一方の強磁性層の磁化の向きが反転して磁化の向きが反平行になるので、抵抗が大きくなる。さらに磁場をかけた③の状態では、もう一方の強磁性層の磁化の向きも反転して磁化の向きが平行になるので、抵抗が再び小さくなる。③→④→①も同様の磁気抵抗の変化が起こる。TMR 比は図 2.8(b)の①③と②④の抵抗値の差で決まる。一般的に TMR 比は、TMR 素子に印加されるバイアス電圧、動作環境の温度が大きくなるにつれて減少する。TMR 素子をデバイスに応用するためには、これらの要因による MR 比の減少を防ぐ必要がある。

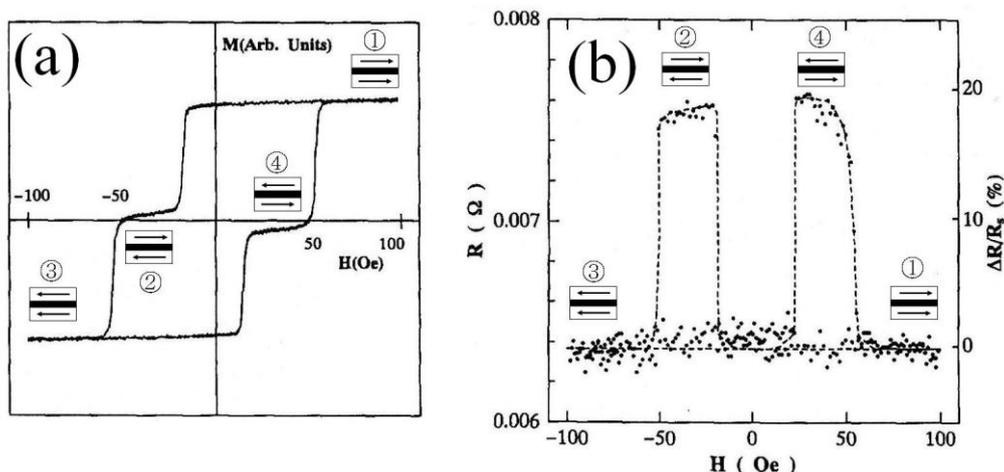


図 2.8 Fe/Al₂O₃/Fe の(a)磁化曲線、(b)磁気抵抗曲線³⁾

TMR 素子の電流 - 電圧(I - V)特性は非線形である。図 2.9 に Fe₃Si/CaF₂/Fe₃Si MTJ 構造の I - V 特性の例を示す²⁵⁾。測定で得られた I - V 曲線を Simmons の式²⁶⁾にフィッティングすることで、TMR 素子の絶縁障壁層の厚さ d と、障壁高さ Φ を求めることができる。Simmons の式は

$$J = \theta(V + \gamma V^3) \quad (5)$$

$$\theta = \frac{\alpha\beta\Phi^{1/2}}{d} \exp(-\alpha d\Phi^{1/2}) \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{(\alpha d)^2}{96\Phi} - \frac{\alpha d e^2}{32} \left(\frac{1}{\Phi}\right)^{3/2} \quad (7)$$

で表され、印加電圧 V が Φ よりも十分小さいときの電流密度 J を与える。 α 、 β は定数である。

前項で述べたように、ハーフメタルを用いた

TMR 素子の研究とともに、結晶性の TMR 素子の研究が盛んに進められた。結晶性 TMR 素子の TMR 効果は、絶縁障壁層にアモルファスを用いた MTJ 構造での TMR 効果と区別して、巨大 TMR 効果とも呼ばれている。結晶性 MTJ 構造の TMR 効果は、アモルファス絶縁障壁層を用いた前述のものとは、物理的機構が異なる。Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) MTJ 構造について説明する。図 2.10 にアモルファス障壁と単結晶障壁のトンネル伝導の違い²⁷⁾、図 2.11 に Fe[001] 方向のバンド構造を示す¹⁷⁾。図 2.10(a) のようにアモルファス障壁ではトンネル電子は散乱され、運動量は保存されない。図 2.10(b) のように単結晶障壁では、障壁に対して垂直方向の運動量を持つ電子が選択的に透過し(コヒーレントトンネル)、運動量が保存される。図 2.11 より Fe[001] 方向には Δ_1 、 Δ_2 、 Δ_5 、 Δ_2 バンドが存在する。このうち、 Δ_1 バンド(sp 電子)は E_F において \uparrow スピンバンドは存在するが、 \downarrow スピンバンドは存在しない。つまり、 Δ_1 バンドの電子は E_F において完全にスピン分極している。残りの Δ_2 、 Δ_5 、 Δ_2 バンドの電子は d 電子的性格を持ち、MgO の s 電子的な波動関数と対称性が異なるので、トンネルしにくい。したがって、MgO(001) 絶縁障壁層を用いることにより、Fe(001) 強磁性層はハーフメタルと等価になる。

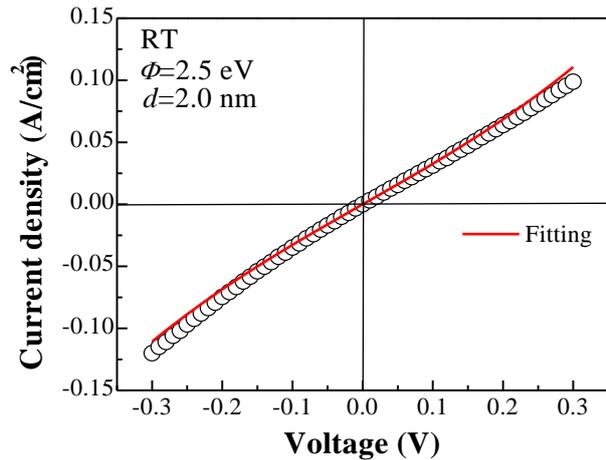


図 2.9 Fe₃Si/CaF₂/Fe₃Si MTJ 構造の I - V 特性²⁵⁾

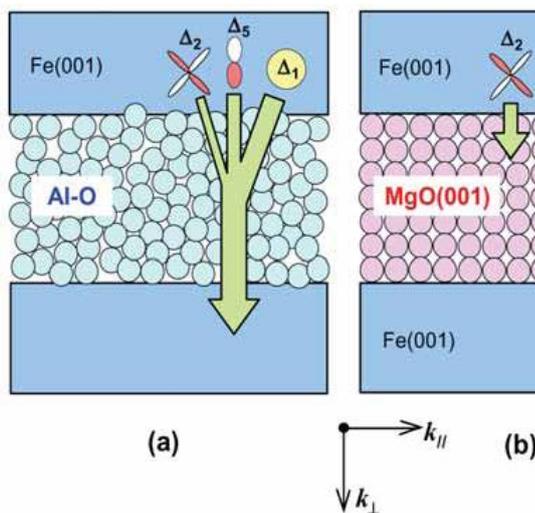


図 2.10 (a)アモルファス障壁、(b)単結晶障壁のトンネル伝導の違い²⁷⁾

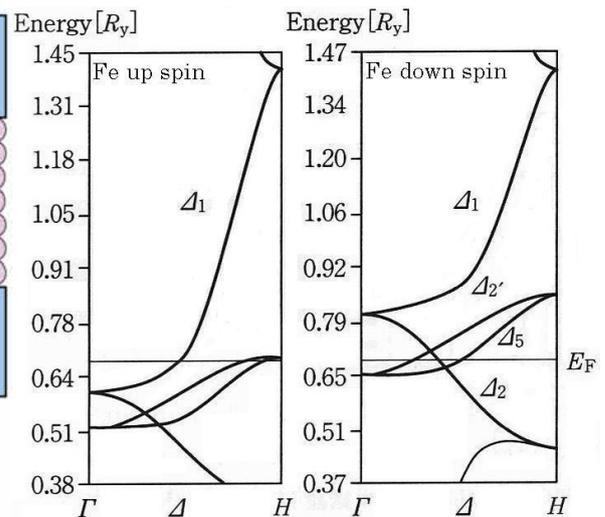


図 2.11 Fe[001] 方向のエネルギーバンド図¹⁷⁾

図 2.12 に第一原理計算により算出された Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)のトンネル電子の状態密度を示す⁵⁾。横軸は層の厚さ、縦軸が状態密度である。(a)、(b)は、それぞれ2つの強磁性層の磁化の向きが平行時の↑スピンと↓スピンの状態密度であり、(c)、(d)はそれぞれ2つの強磁性層の磁化の向きが反平行時の↑スピンと↓スピンの状態密度である。↓スピンの電子の状態密度はMgO絶縁障壁層内で減衰しており、↑スピンの Δ_1 バンドの電子が支配的にトンネルすることがわかる。TMR比は(a)と(c)の Δ_1 バンドの電子の状態密度の差で決まる。

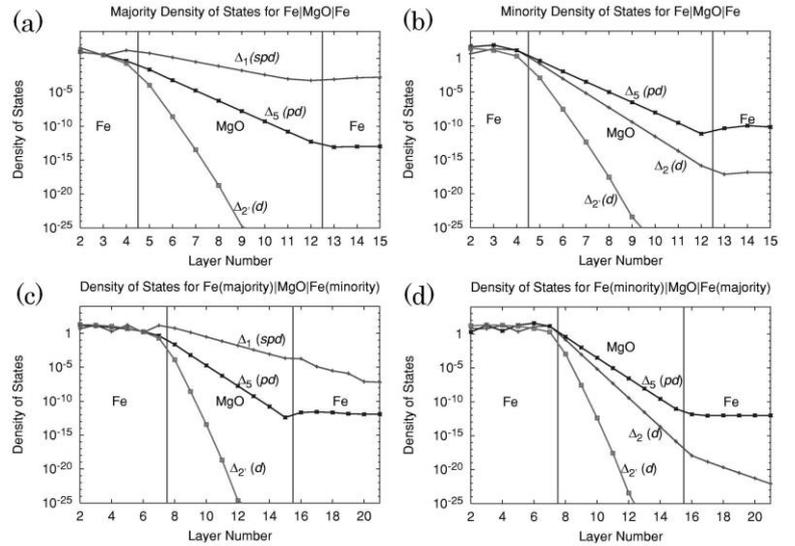


図 2.12 トンネル電子の状態密度⁵⁾

2.1.3 非磁性体へのスピン注入と検出

TMR 効果に代表される磁気抵抗効果の研究とともに、トータルでの電荷の移動を伴わずに、スピン角運動量の伝達が可能な「純スピン流」の生成、制御、検出の研究が進んでいる。例えば、強磁性体から Si などの非磁性体にスピン偏極した電子を注入することで、非磁性体中に純スピン流が生成される。ここでは、純スピン流を電気的に検出する方法について簡単に述べる²⁸⁾。

図 2.13(a)のように、非磁性体上に強磁性電極 FM1 と FM2 を作製し、FM1 から非磁性体にスピン偏極した電子を注入する。これにより、FM1 直下の非磁性体中でスピンの個数に偏り(スピン蓄積)が生じ、電気化学ポテンシャル μ がスピングごとに異なる値をとる。図 2.13(b)の各スピンの μ の勾配をみればわかるように、FM1 と FM2 の間では右向きスピンと左向きスピンの逆向きに流れるために、FM2 直下の非磁性体中には、純スピン流が生成される。このとき、FM1 と FM2 の磁化の向きが平行か反平行かによって FM2 の μ の値が変化するため、図 2.13(c)のような、FM2 の信号電圧の外部磁場依存性がみられる。信号電圧の大きさを FM1 と FM2 の距離を変えて測定することにより、非磁性体中のスピン拡散長を求めることができる。このような純スピン流の検出方法を非局所 4 端子配置測定と呼ぶ。また、FM1 と FM2 の磁化の向きを面内方向に保ちつつ、面直方向に外部磁場をかけたとき、非磁性体中を伝導するスピンは歳差運動する。このときの、FM2 の電圧の外部磁場依存性を測定すると、外部磁場の大きさに対して、信号電圧が減衰する挙動が得られる。信号電圧のピークの半値幅からは、非磁性体中のスピン緩和時間を求めることができる。このような純スピン流の検出方法を Hanle 効果測定と呼ぶ。この 2 つの測定でのスピン依存信号電圧の観測が、非磁性体中での純スピン流の生成の証明となる。

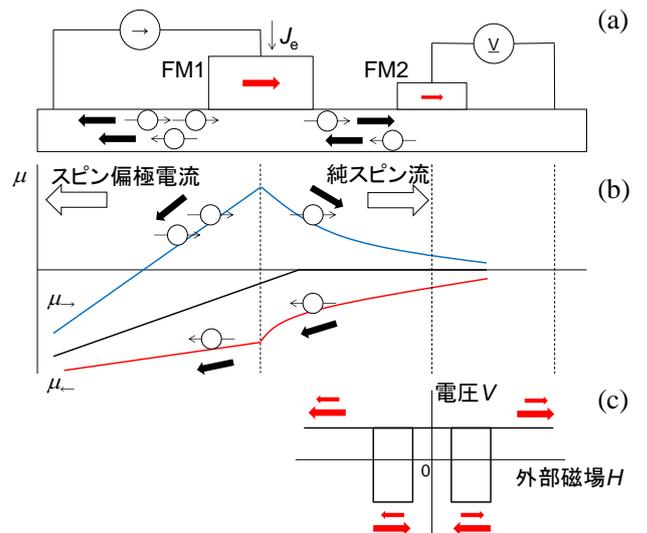


図 2.13 スピン注入の電気的検出方法²⁸⁾

2.2 スピントロニクスデバイス

図 2.14 に磁気抵抗効果とそのデバイス応用の歴史を示す²⁹⁾。実線で囲まれているデバイスはすでに製品化されており、点線で囲まれているデバイスは研究開発中のものである。時代とともに磁気抵抗効果の MR 比が増大するにつれて、スピントロニクスは HDD の読み取りヘッド、メモリなど様々なデバイスに応用され始めている。

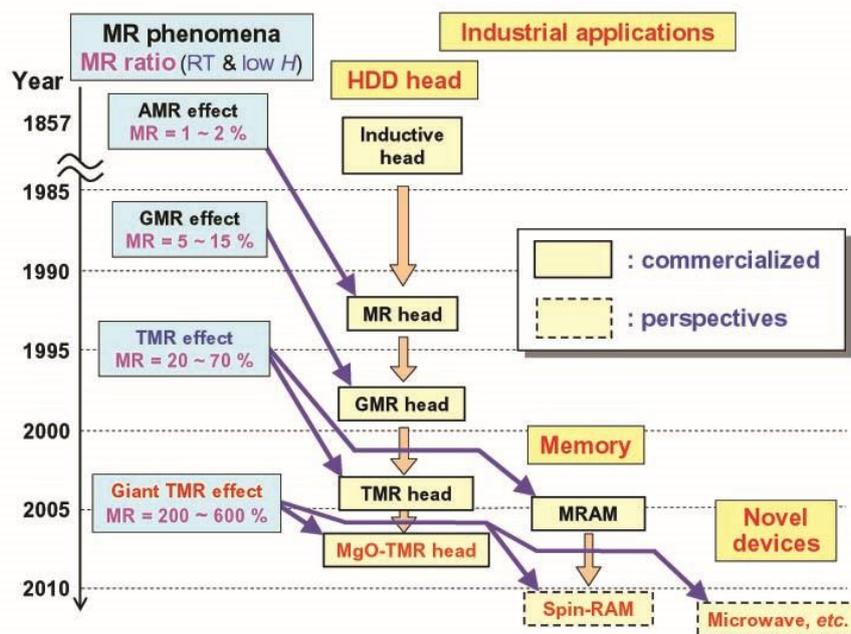


図 2-14 磁気抵抗効果とデバイス応用の歴史²⁹⁾

2.2.1 MRAM、Spin-RAM

MRAM は、現在パーソナルコンピュータの主記憶装置として用いられている DRAM や、SD カード、USB メモリなどの NAND 型フラッシュメモリの代替品となる可能性をもつ、次世代型ユニバーサルメモリのひとつである。Spin-RAM は、スピン注入磁化反転(Current-Induced Magnetization Switching:CIMS)による磁気記録方式を採用した、MRAM の発展型である。

[I] MRAM の構造と記憶原理

MRAM は図 2.15 のような³⁰⁾、マトリクス状に配線されたビット線(BL)とワード線(WL)の交点にビットセルを配置した構造をもつ³¹⁾。DRAM と MRAM のビットセルの簡易模式図を図 2.16 に示す³²⁾。DRAM のメモリセルが 1つのトランジスタ(MOSFET)と 1つのキャパシタから構成される(ITIC)のに対し、MRAM はキャパシタ部分が TMR 素子に置き換わった構造(ITIMTJ)をしている。DRAM はキャパシタの電荷の有無により、「1」と「0」のデジタル信号の記録を行うのに対して、MRAM は TMR 素子の強磁性層の磁化配列で記録する。DRAM は時間がたつと電荷の放電により情報が失われてしまうため、動作中に情報の再書き込み(リフレッシュ)を行う必要があり、消費電力も大きくなる。MRAM は強磁性のヒステリシスにより不揮発性をもつため、情報の再書き込みの必要が無い。

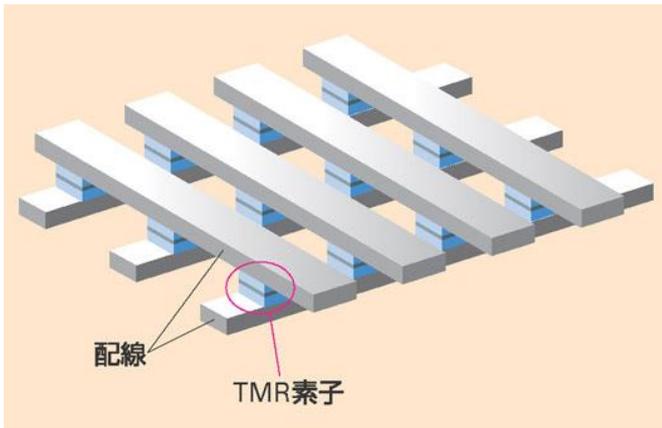


図 2-15 MRAM の構造³⁰⁾

より詳しいMRAMのビットセルの模式図を図2.17に示す³¹⁾。TMR素子の一端はセル選択トランジスタ経由で読み出し回路に接続され、他端はビット線に接続している。また、TMR素子の磁化容易軸はビット線と垂直になっている。情報の書き込みはビット線と書き込みワード線に電流を流した際に生じる合成磁場で、TMR素子のフリー層の磁化の向きを変えることにより行う。磁化の向きは書き込み電流の向きで決まる。情報を読み出すときは読み出しワード線に電圧をかけ、選択トランジスタをオンにして測定電流をTMR素子に流す。TMR素子の強磁性層の磁化配列の違いによる電気抵抗の違いを検出し、情報を読み取る。

MRAMの書き込み動作の基本は電流磁場による磁気記録であるが、磁場は書き込み線の周囲に発生するので、非選択素子に対しても作用する。このため、一軸磁気異方性を持つ磁性体に直交二軸磁界を印加した際の磁化反転特性を利用して、書き込むビットセルを選択する。一様な磁化回転をする場合、印加磁場に対する磁化反転境界は図2.18のようなアステロイド曲線になる³¹⁾。ビット線と書き込みワード線に電流を流した際に生じる合成磁場のベクトルがアステロイド曲線の外側になれば磁化反転が起こり、内側ならば起こらない。ビット線による磁場のみが印加されている半選択状態のビットセルを反転させないために、書き込み磁場は外周の四角形の

内側に設定する必要がある。MRAMは不揮発性であり、DRAMのような情報保持による電力消費が無い。また、フラッシュメモリのような書き換え回数の制限は無く、読み出し、書き込み時間はDRAMやSRAMに匹敵する。その他にも作製プロセスが比較的簡単、放射線による記録情報の破壊の恐れが無いといった特長がある。

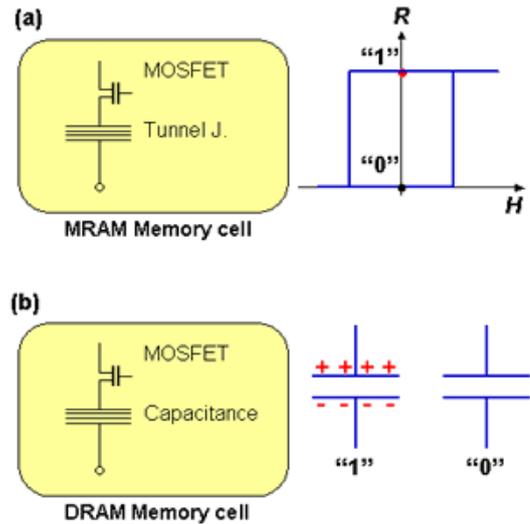


図 2-16 (a)MRAM、(b)DRAMのビットセル³²⁾

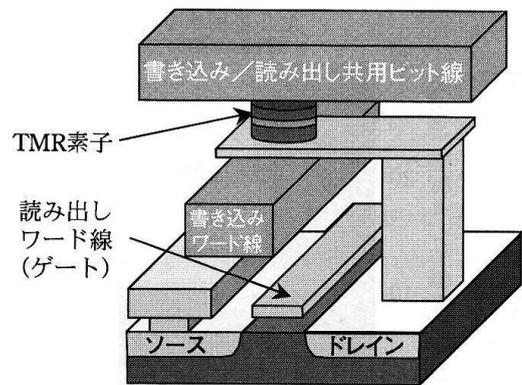


図 2.17 MRAM のビットセル³¹⁾

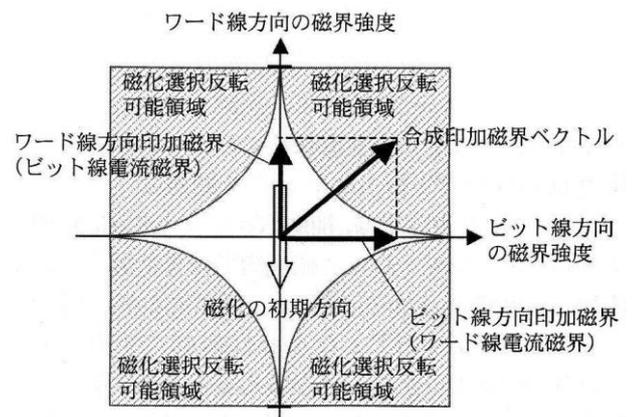


図 2.18 アステロイド曲線³¹⁾

[II] Spin-RAM の構造と記憶原理

MRAM の大容量化に伴いビットセルの微細化が進むにつれて、TMR 素子中の反磁場の影響が顕著になり、磁化反転に必要な磁場の大きさが増大した。これにより、書き込み電流が極端に大きくなってしまい、消費電力の増大が問題となった。これは前述の電流磁場による磁気記録方式をとる限り避けられない問題である。そこで、新たに考案されたのが、スピン注入磁化反転による磁気記録方式を用いた Spin-RAM である。スピン注入磁化反転は、TMR 素子に電流を流すことでフリー層の磁化を反転させる方法である。これは、Slonczewski、Berger が独立に提唱し^{33,34}、実験的に確認された。当初は GMR 素子において確認されたが、後に米国の Grandis 社により TMR 素子でも確認された。

スピン注入磁化反転の原理を説明する¹⁷⁾。図 2.19 のように、強磁性体 FM のスピンの向きに対してスピンの向きが θ だけ傾いた電子を入射する。このスピン状態は、上向きスピンと下向きスピンの線形結合状態と考える。強磁性体内部には磁性原子による磁場が存在し、磁場と同じ向きのスピンを持つ電子が透過し、逆向きのスピンを持つ電子が反射される。このとき、透過電子のスピンは入射電子のスピンの向きに対して $-\theta$ だけ変化しているため、角運動量の保存により FM のスピンの向きが矢印の向きに θ だけ傾く。これをスピントランスファトルクという。

次に、図 2.20 のような強磁性体/非磁性体/強磁性体の 3 層構造で考える。強磁性層 FM1 のスピンの向きは固定されており、強磁性層 FM2 のスピンの向きは傾いているとする。図 2.20(a) のように FM1 から FM2 へ電子を流した場合、FM1 の多数スピン電子はスピンを保持したまま非磁性層 N を通過する。FM2 との界面に到達した電子は、FM2 に上向きのトルクを与え、自身のスピンの向きを θ だけ傾けて出て行く。電流密度が十分大きければ、FM1 と FM2 のスピンの向きが揃う。逆に図 2.20(b) のように FM2 から FM1 へ電子を流した場合、FM2 の傾いたスピン偏極電子はそのまま非磁性層 N を通過し、この中の上向きスピンを持つ電子のみが FM1 にトルクを与える。しかし、FM1 のスピンの向きは固定されているため、変化は起こらない。下向きスピンを持つ電子は、N/FM1 界面で反射され、FM2 にトルクを与える。よって、FM1 と FM2 のスピンの向きが反平行になる。このように、スピン注入磁化反転では、電流の向きを変えるだけで TMR 素子の強磁性層の磁化状態を変えることができる。

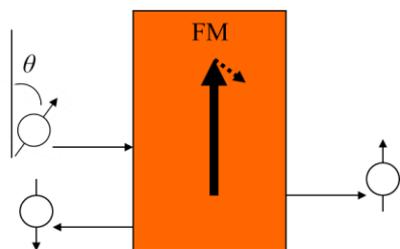


図 2.19 スピントランスファトルク¹⁷⁾

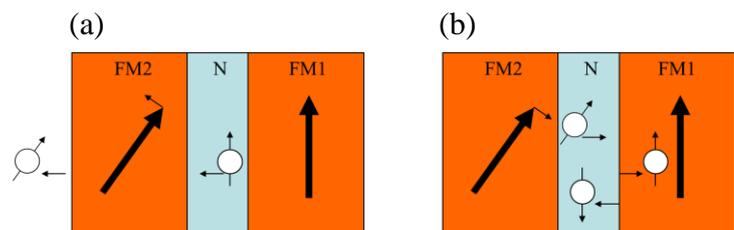


図 2.20 スピン注入磁化反転¹⁷⁾

図 2.21 に Spin-RAM のビットセルの模式図を示す³¹⁾。図 2-17 の構造よりも書き込みワード線が不要になった分だけコンパクトになるため、デバイスサイズの縮小ができる。また、TMR 素子を微細化するほど低電力で書き込みができるようになるため、理論的に高集積化と低消費電力化を同時に実現できる。しかし、スピン注入磁化反転に必要な電流密度は 10^7 A/cm² 程度であり、

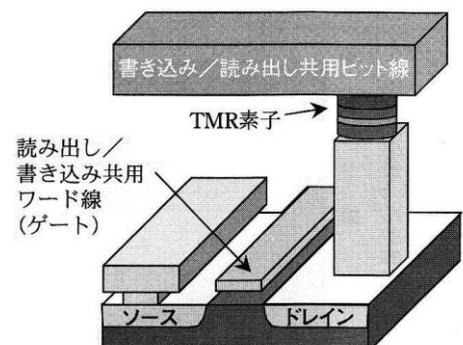


図 2.21 Spin-RAM のビットセル³¹⁾

電流密度の低減が課題である。実用化を果たすためには、MOSFET に流せる電流の制限や TMR 素子の絶縁破壊耐性を考慮すると、電流密度を $10^5 \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ 程度まで低減する必要がある。

2.2.2 スピントランジスタ

スピントランジスタは半導体デバイスに強磁性体を取り込み、スピン偏極電流の制御によりトランジスタ動作を実現するデバイスである³⁵⁾。これまでに動作原理、構造の異なるスピントランジスタが複数提案されており、新たなスピントロニクス応用デバイスとして注目されている。ここでは代表的な、スピン FET、スピン MOSFET について述べる。

[I] スピン FET

スピン FET は変調ドープトランジスタ (Modulation Doped Field Effect Transistor: MODFET) を基本構造とするスピントランジスタであり、Datta と Das によって理論が提案された³⁶⁾。図 2.22 のように MODFET と同様に InAlAs/InGaAs ヘテロ接合などからなる変調ドープ構造の界面に誘起される二次元電子ガスをチャネルとして用いるが³⁷⁾、ソースとドレインが強磁性体になっている。簡略のために、ここではソースとドレインはハーフメタルとする。ソースからスピン偏極したキャリアをチャネルに注入する。すると、二次元チャネルの閉じ込めポテンシャルによる y 方向の内部電界によって誘起されたスピン軌道相互作用により、 x 方向に進むスピン偏極キャリアは z 方向に磁界を感じ (ラッシュバ効果)、歳差運動をする。すなわち、キャリアのスピンの向きは、チャネルを移動するにつれて、 z 方向を中心に回転する。キャリアがドレインに到達したときのスピンの向きが、ドレインの多数スピンの向きと一致すれば、ドレイン電流は大きくなり、不一致の場合は小さくなる。キャリアのスピンの向きの制御は、 y 方向に発生する内部電界の大きさをゲートバイアスにより制御することで行う。

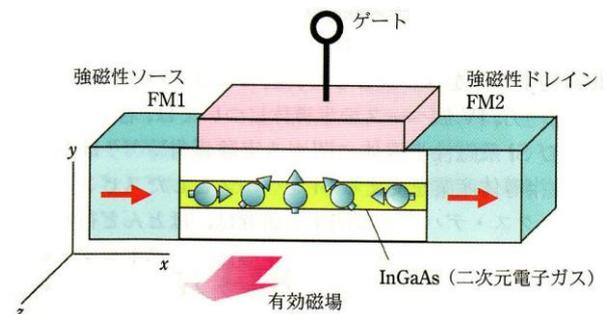


図 2.22 スピン FET の構造³⁷⁾

スピン FET はソースとドレインの磁化の向きを平行または反平行に変えることにより情報の記憶を行うことで、不揮発性メモリに応用することができる。チャネル通過時のキャリアのスピンの回転角が π または 2π になるようにゲートバイアスを設定すると、平行磁化と反平行磁化の場合でドレイン電流が異なるため、磁化の情報の読み出しが行える。

スピン FET はラッシュバ効果によってスイッチング動作を行うが、これにより、MODFET 本来の性能は引き出せず、消費電力、高周波特性などが劣化する。また、スイッチングに必要なチャネル長は少なくとも $1 \mu\text{m}$ 以上と見積もられ、デバイスの微細化が難しいと考えられる。

[II] スピン MOSFET

図 2.23 のように、スピン MOSFET は MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) のソースとドレインを強磁性体にしたデバイスであり、Sugahara らによって考案された³⁸⁾。動作原理は通常の MOSFET と同じであるが、ソースとドレインの磁化状態に応じて出力特性が変化する。ゲートバイアスを印加しない状態では、ソースのショットキー接合により、ソースからのキャリアの注入が起こらない。ゲートバイアスを印加すると、ショットキー障壁幅が減少して、ソースからスピン偏極したキャリアが

チャンネル領域に注入される。このとき、チャンネル長がスピン拡散長よりも十分小さければ、ソースとドレインの磁化状態によって磁気抵抗効果を生じる。ソースとドレインの磁化の向きが平行時にはドレイン電流は大きくなり、反平行時には小さくなる。

前述のスピン FET 同様、スピン MOSFET も不揮発性メモリへの応用が可能とされている。メモリセルを 1 つのスピン MOSFET のみで構成できるので、高密度集積化に適している。また、スピン MOSFET は電流駆動能力に優れており、高い精度で高速にデータを読み出すことが可能であり、低電流でのスピン注入磁化反転による情報の書き込みも期待できる。

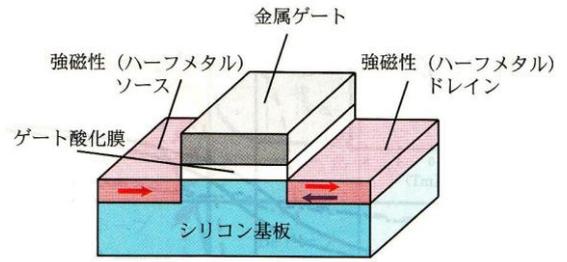


図 2.23 スピン MOSFET の構造³⁷⁾

2.2.3 電流駆動磁壁移動デバイス

幅が数 100 nm 以下の強磁性体細線に生じる磁壁を、スピン注入磁化反転と同じ原理で移動することで、電流駆動磁壁移動デバイスの実現を目指す研究も盛んである。図 2.24 に代表的な電流駆動磁壁移動デバイスである、レーストラックメモリの概念図を示す³⁹⁾。図 2.24(a)は垂直型、図 2.24(b)は水平型のレーストラックメモリであり、3次元集積化による高記録密度化、不揮発性、低消費電力等を兼ね備えたストレージメモリデバイスとして実現が期待されている。強磁性体細線にパルス電流を注入することにより、細線中の磁壁が移動する。図 2.24(c)のように、細線に TMR 素子を隣接することで、TMR 効果を用いて細線の磁化の向きを読み取ることで、記録情報の再生を行う。磁区への書き込みは、図 2.24(d)のように、細線に隣接する書き込み線にパルス電流を流すことで生じる、エルステッド磁界により行う。

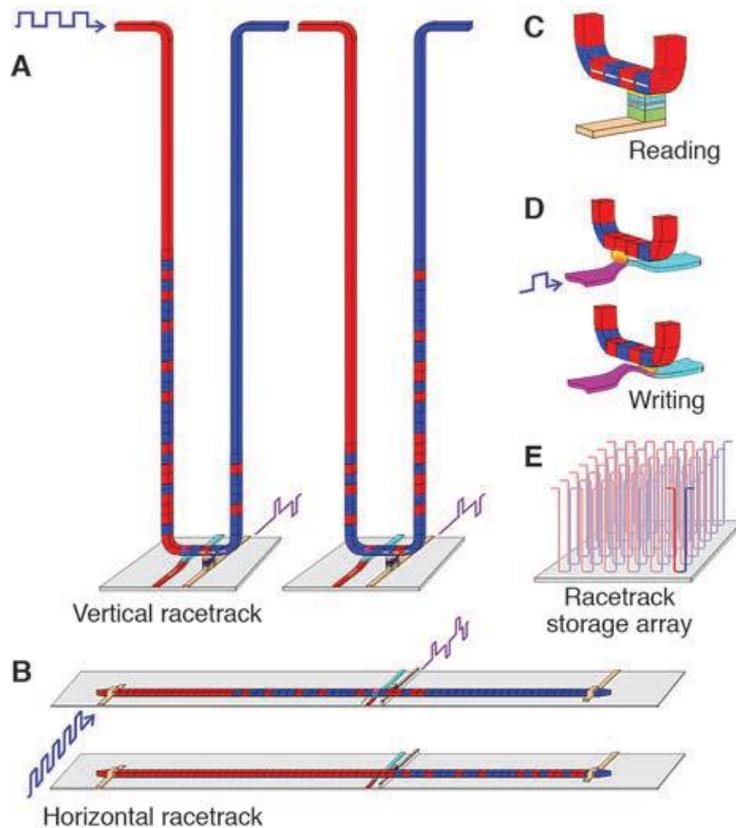


図 2.24 レーストラックメモリの概念図³⁹⁾

2.3 材料物性

本研究では、逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物である Fe_4N 、 Co_4N 、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 、 Mn_4N 、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜を作製し、電子構造と磁気特性の評価を行った。図 2.25 に逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物の結晶構造を示す。遷移金属元素から構成される面心立方(fcc)格子の体心位置に、1 個の N 原子が侵入した構造をとる。本論文ではユニットセルの角のサイトを I サイト、面心サイトを II

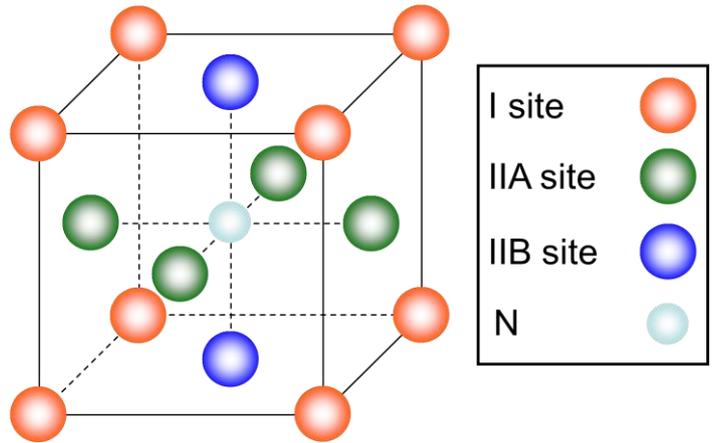


図 2.25 逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物の結晶構造

サイトとする。Fe と N の電子軌道の混成具合の違いも考慮すると、II サイトは IIA と IIB に区別される。ここでは、これらの材料の物性について述べる。

2.3.1 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$

図 2.26 に Fe_4N の結晶構造を示す。 Fe_4N は fcc-Fe の体心位置に N 原子が侵入した逆ペロブスカイト型立方晶構造をとるフェロ磁性体である。 $\text{MgO}(001)^{40-42}$ 、 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})(001)^{40,41,43}$ 、 $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})(001)^{40,41}$ 、 $\text{Cu}(001)^{44}$ 基板上へのエピタキシャル成長の報告がある。キュリー温度は 767 K であり⁴⁵、熱的、化学的に安定な金属である。図 2.27 に Kokado らにより報告された、第一原理計算と強束縛近似により計算した状態密度に久保公式を用いて求められた、多数および少数スピンのそれぞれの電気伝導度を示す⁴⁶。 Fe_4N の E_F における状態密度のスピンの分極率 P_D は -0.6、電気伝導度のスピンの分極率 P_σ が -1.0 と報告された。本研究でもこれまでに、 $\text{MgO}(001)$ 基板上に分子線エピタキシー(MBE)法により作製した Fe_4N 薄膜の P_σ を点接触アンドレーフ反射法により測定し、 Fe_4N が $\alpha\text{-Fe}$ よりも大きなスピンの分極率をもつことを示している⁴⁷。また、スパッタリング法で作製された $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{Fe}_4\text{N}$ MTJ 構造では、室温で -75% の Inverse TMR 効果や⁴⁸、負の AMR 効果^{49,50}が報告されており、いずれも Fe_4N 負の P_D と P_σ に起因する。さらに、 Fe_4N は Si との格子不整合率が -1.2% と小さいことから、Si へのスピン注入電極への応用が期待できる材料である⁵¹。

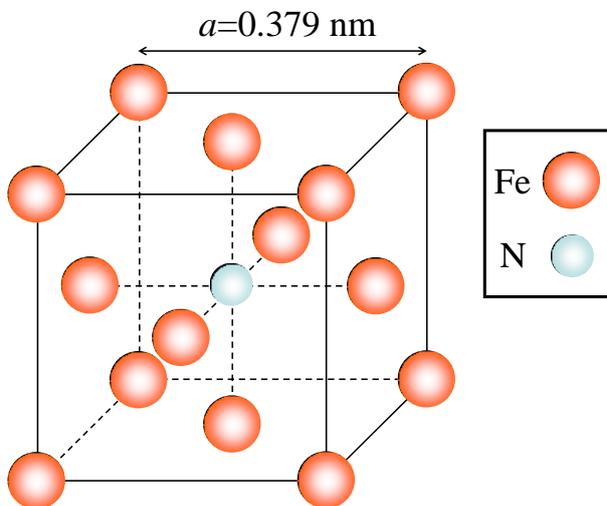


図 2.26 Fe_4N の結晶構造

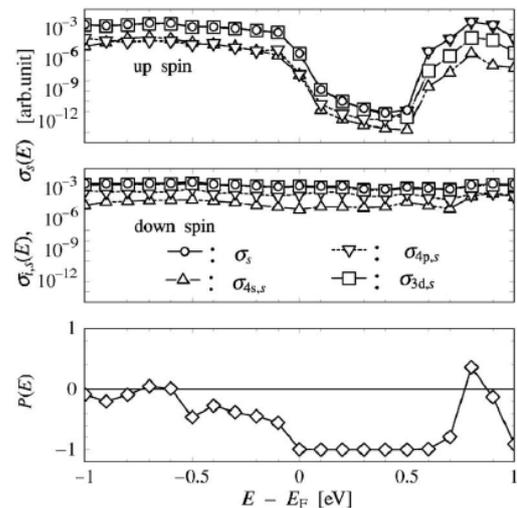


図 2.27 Fe_4N の各スピンの電気伝導度と P_σ ⁴⁶

また、古くから磁気記録材料としての研究対象になっており、第一原理計算による各 Fe サイトにおける磁気モーメントの計算が多数行われている。それらの結果は Blanca らの報告にまとめられている⁵²⁾。第一原理計算によると、I サイトの Fe 原子は、約 $3.0 \mu_B$ 、II サイトの Fe 原子は、約 $2.0 \mu_B$ のスピン磁気モーメントをもつとされる。しかし、その磁気特性には未解明な部分も残されていた。図 2.28 のように、格子不整合率が 0% の $\text{LaAlO}_3(\text{LAO})(001)$ 基板上にスパッタリング法で作製された膜厚 55 nm の Fe_4N 薄膜において、磁化曲線から単位体積当たりの飽和磁化を算出したところ、Fe 原子 1 個あたりの磁気モーメントが $2.9 \mu_B$ まで増大したと、Atiq らによって報告された⁴⁰⁾。Atiq らは、格子不整合率が -2.8% の $\text{STO}(001)$ 、-9.9% の $\text{MgO}(001)$ 基板上の Fe_4N 薄膜に対しても同様の測定を行い、 Fe_4N と基板との格子不整合率が小さくなるほど、 Fe_4N の飽和磁化が大きくなると報告している。しかし、飽和磁化の値から磁気モーメントを算出する際に、薄膜では体積の計算時に誤差が入りやすい。さらに、飽和磁化増大のメカニズムも不確かであり、Blanca らは、理論の見地から否定している。

そこで本研究室では、MBE 法によりエピタキシャル成長した、 $\text{Au}(3 \text{ nm})/\text{Fe}_4\text{N}(10 \text{ nm})/\text{LAO}(001)$ 、 $\text{Au}(3 \text{ nm})/\text{Fe}_4\text{N}(10 \text{ nm})/\text{MgO}(001)$ に対して X 線磁気円二色性(XMCD)測定を行い、 Fe_4N 薄膜の軌道およびスピン磁気モーメントを算出し、両者を比較した⁵³⁾。 Fe_4N 薄膜の Fe 原子 1 個あたりのサイト平均の軌道とスピンの合計の磁気モーメントは、LAO 基板上が $2.44 \pm 0.06 \mu_B$ 、MgO 基板上が $2.47 \pm 0.06 \mu_B$ となった⁵³⁾。 Fe_4N との格子不整合率が 0% の LAO 基板上に作製した試料と、11% の MgO 基板上に作製した試料の磁気モーメントの値がほぼ同じであったため、 Fe_4N の磁気モーメントの大きさが、成長基板との格子不整合率の違いにより変化することは無いとの結果を得た。

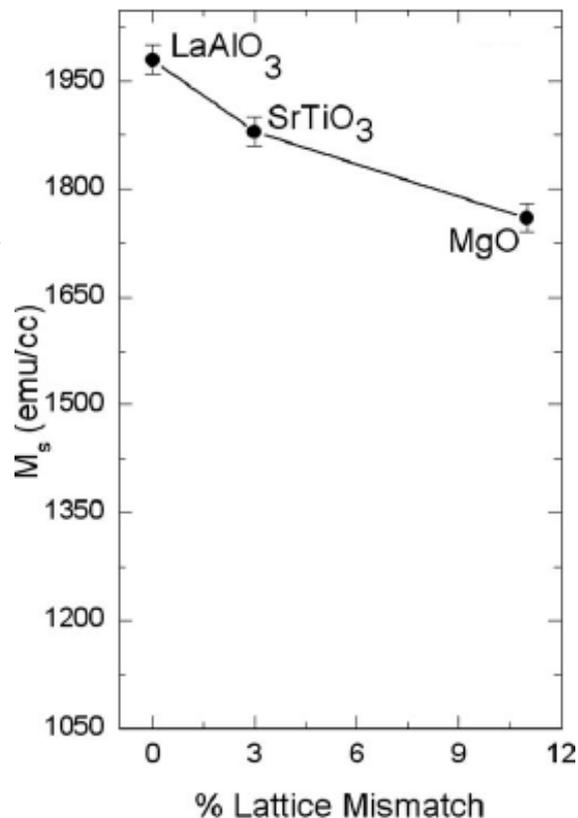


図 2.28 Fe_4N の飽和磁化と格子不整合率の関係⁴⁰⁾

図 2.29 に Co_4N の結晶構造を示す。 Co_4N は fcc-Co の体心位置に N 原子が侵入した逆ペロブスカイト型立方晶構造をとるフェロ磁性体であり、第一原理計算によると、I サイトの Co 原子は、 $1.97 \mu_B$ 、II サイトの Co 原子は、 $1.49 \mu_B$ のスピン磁気モーメントをもつとされる⁵⁴⁾。作製例が少なく、スパッタリング法による、ガラス基板およびポリイミド上への、多結晶薄膜の成長例がある⁵⁵⁾。図 2.30 に Imai らにより報告された、 Fe_4N 、 Co_4N 、 Ni_4N 、 Mn_4N の、多数および少数スピンの状態密度の第一原理計算の結果を示す⁵⁶⁾。 Co_4N の E_F における P_D が -0.88 となり、同様の手法で計算した Fe_4N の結果 ($P_D = -0.67$) を大きく上回った。このことから、 Co_4N は Fe_4N よりも優れたスピン注入源になる可能性がある。しかし、エピタキシャル膜の作製例は無く、報告されている格子定数の値にもばらつきがあり⁵⁴⁻⁵⁷⁾、高品質な Co_4N 薄膜の作製と基礎物性の評価が求められる。

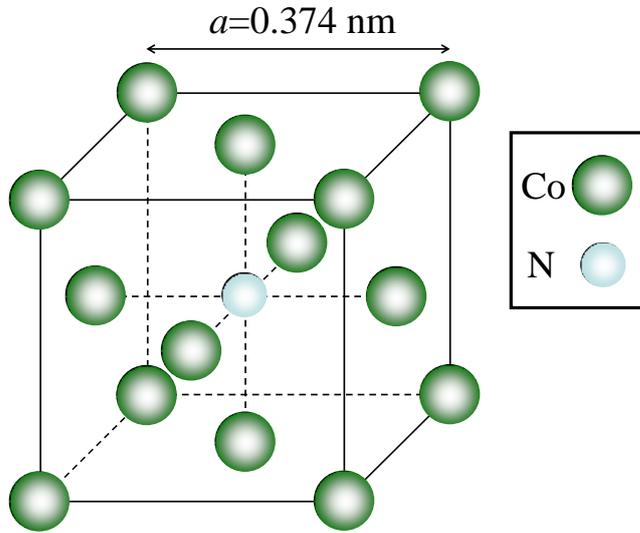


図 2.29 Co_4N の結晶構造

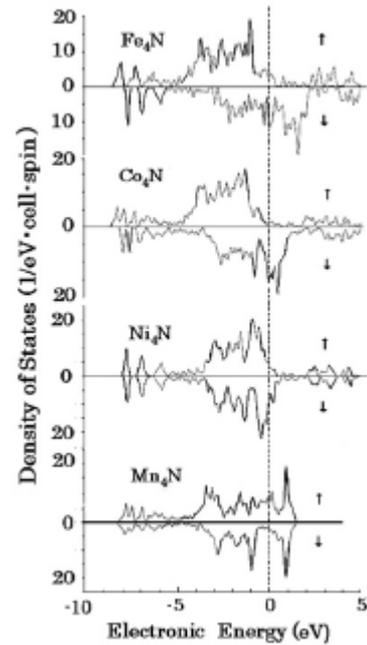


図 2.30 M_4N ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) の状態密度⁵⁶⁾

Takahashi らにより Fe_4N と Co_4N の混晶の、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ の多数および少数スピンの状態密度の第一原理計算の結果が報告された⁵⁸⁾。図 2.31 に示した、I サイトに Fe 原子が、II サイトに Co 原子が入った Co_3FeN では、 E_F における P_D が -0.75 となり、 Fe_4N の値を上回るとの結果であった。図 2.32 に、第一原理計算により求められた、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ のユニットセル当たりのスピン磁気モーメントの Co/Fe 比依存性を示す⁵⁸⁾。いずれの Co/Fe 比でもフェロ磁性を示し、Co/Fe 比が増加するにつれて、スピン磁気モーメントの値が線形的に減少すると計算結果となった。しかし、エピタキシャル膜の作製例は無く、Co および Fe 原子が図 2.31 のような理想的な原子配置をとるかどうかは不明であり、高品質な Co_3FeN 薄膜の作製と、実験による Co-Fe ディスオーダーの評価、磁気モーメントやスピン分極率等の基礎物性の評価が求められる。

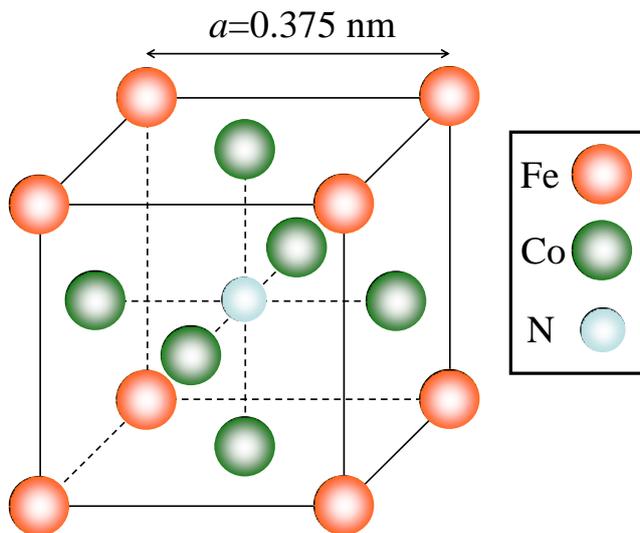


図 2.31 $P_D = -0.75$ の Co_3FeN の結晶構造⁵⁸⁾

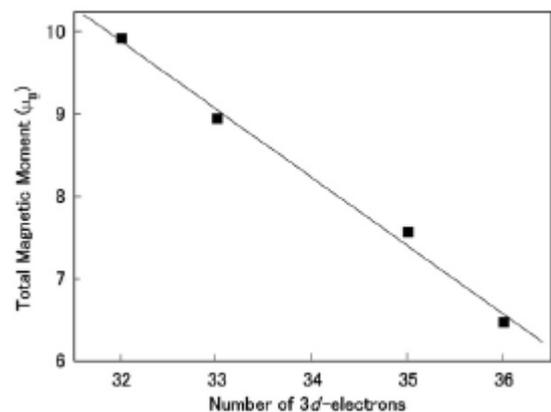


図 2.32 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ のスピン磁気モーメント⁵⁸⁾

2.3.2 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$

図 2.33 に Mn_4N の結晶構造を示す。 Mn_4N は fcc-Mn の体心位置に N 原子が侵入した逆ペロブスカイト型立方晶構造をとり、大きさが異なる I サイトと II サイトの磁気モーメントが反強磁性的に配列したフェリ磁性体である。中性子散乱の実験結果によると、77 K において I サイトの Mn 原子は、 $3.85 \mu_B$ 、II サイトの Mn 原子は、 $-0.90 \mu_B$ のスピン磁気モーメントをもつとされる⁵⁹⁾。また、中性子散乱と第一原理計算の双方の結果から磁化容易軸は $\langle 111 \rangle$ であり、図 2.34 に示すように、I サイトの磁気モーメントが $\langle 111 \rangle$ 方向を向いた状態では、II サイトのモーメントが $\langle 111 \rangle$ から 16° 程度傾いた、Non-collinear な磁気構造をとる⁵⁹⁻⁶¹⁾。 $\text{MgO}(001)$ ^{62,63)}、 $6\text{H-SiC}(0001)$ ⁶⁴⁾ 基板上へのエピタキシャル成長の報告があり、バルク試料でのキュリー温度の測定結果は 740 K である⁶⁵⁾。反応性スパッタリング法によって、非晶質下地上に作製した (001) 配向 Mn_4N テクスチャ薄膜において、垂直磁気異方性 (PMA) が報告されており (図 2.35)^{66,67)}、 Mn_4N 薄膜の PMA は面内の引っ張りひずみと、膜面直方向に伸びたカラム状のグレイン (図 2.36) に起因すると主張されたが、格子定数の測定や格子歪みの評価は行われていなかった。ごく最近、反応性スパッタリング法によって $\text{MgO}(001)$ 基板上にエピタキシャル成長した $\text{Mn}_4\text{N}(50 \text{ nm})$ 薄膜においても PMA が報告され、一軸磁気異方性エネルギー (E_A) は 1.0 Merg/cc であった⁶³⁾。面直方向の格子定数 (c) と面内方向の格子定数 (a) の比が $c/a \sim 0.99$ であり、 Mn_4N 薄膜の PMA は面内の引っ張りひずみにより磁気弾性結合を介して現れたと考えられている。第一原理計算の結果では、 E_F における P_D は 0.46 と小さいが⁵⁶⁾、例えばスピン分極率が大きい Co_4N との混晶にした際に、その磁気構造、PMA、スピン分極率等がどのように変化するか興味深い、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ の作製例は無い。

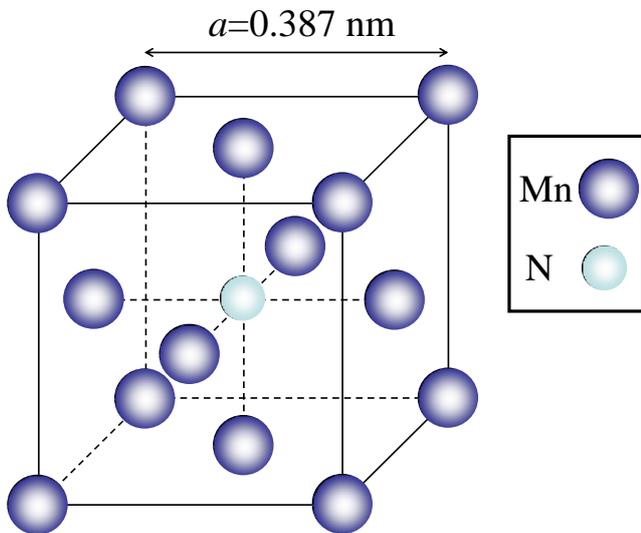


図 2.33 Mn_4N の結晶構造

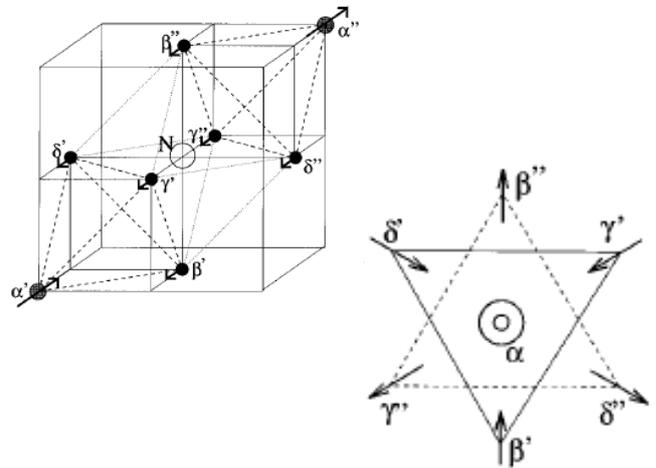


図 2.34 Mn_4N の Non-collinear な磁気構造⁶¹⁾

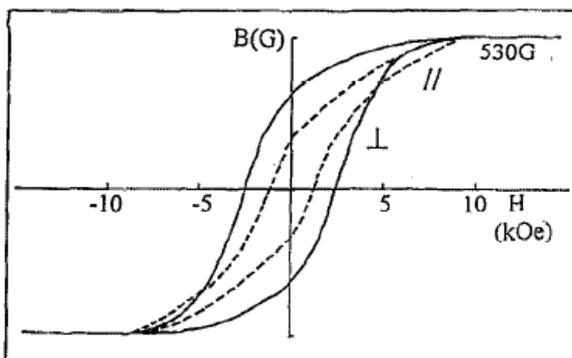


図 2.35 PMA を示す Mn_4N 薄膜の磁化曲線⁶⁶⁾

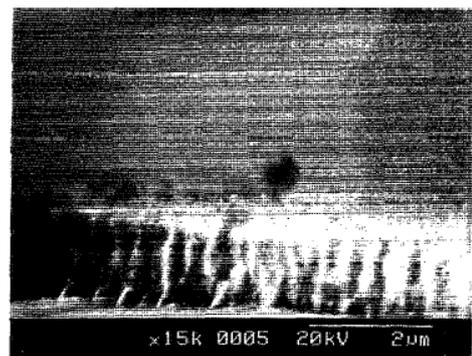


図 2.35 PMA を示す Mn_4N 薄膜の断面 SEM 像⁶⁶⁾

2.4 本研究の目的

本研究では、Siへのスピン注入電極の材料として、Siとの格子不整合率が比較的小さく、第一原理計算によりスピン分極率が高いと予想されている、逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物の $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ に注目した。 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ をスピントロニクスデバイスへ応用するために、MBE法により、高品質な $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜をエピタキシャル成長し、電子構造や磁気特性等の基礎物性を評価した。さらに、PMAの発現が報告されている Mn_4N と、 Co_4N との混晶である $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜をエピタキシャル成長し、磁気特性を評価することで、逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物のスピントロニクスデバイスへの応用の可能性を探った。 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ および $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長の報告例は無く、基礎物性の評価が進んでいない。

本研究で行った実験の内容を下記に示す。

MBE法で作製した $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価

MBE法により $\text{SrTiO}_3(\text{STO})(001)$ 基板上に、固体Fe、Co原料と高周波プラズマ($\text{RF-})\text{NH}_3$ もしくは RF-N_2 を同時供給することで、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜をエピタキシャル成長した。XMCD測定により、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のFeおよびCo原子1個あたりのスピンおよび軌道磁気モーメントを測定し、第一原理計算の結果との比較を行うことで、ユニットセル中のFeおよびCoの原子配置について考察した。メスバウアー測定により、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜中のFe原子の占有サイトを調べた。硬X線光電子分光とスピン分解光電子分光を用いて、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の E_F 近傍の状態密度を測定し、第一原理計算から求めた光電子スペクトルとの比較を行った。 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のAMR効果の符号を測定することで、 P_D および P_O の符号を評価した。

MBE法で作製した $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価

MBE法により $\text{MgO}(001)$ または $\text{STO}(001)$ 基板上に、固体Mn、Co原料と RF-N_2 を同時供給することで、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜をエピタキシャル成長し、面直方向の格子定数 c と面内方向の格子定数 a の比 c/a を評価した。振動試料磁力計または超伝導量子干渉計を用いて、外部磁場を薄膜の面内および面直方向に印加して磁化曲線を測定し、PMAを評価した。PMAのCo/Mn比 x や c/a への依存性を調べた。また、 Mn_4N 、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜に対しXMCD測定を行い、CoおよびMn原子の磁気配列や占有サイトについて考察した。

第3章 実験装置および評価方法

3.1 分子線エピタキシー装置

図 3.1 に本研究で用いた分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy:MBE)装置の概略図を示す^{68,69)}。基板導入室、表面処理室、交換室、成長室の4つの真空室で構成されており、それぞれの部屋は超高真空用ゲートバルブにより分離されている。

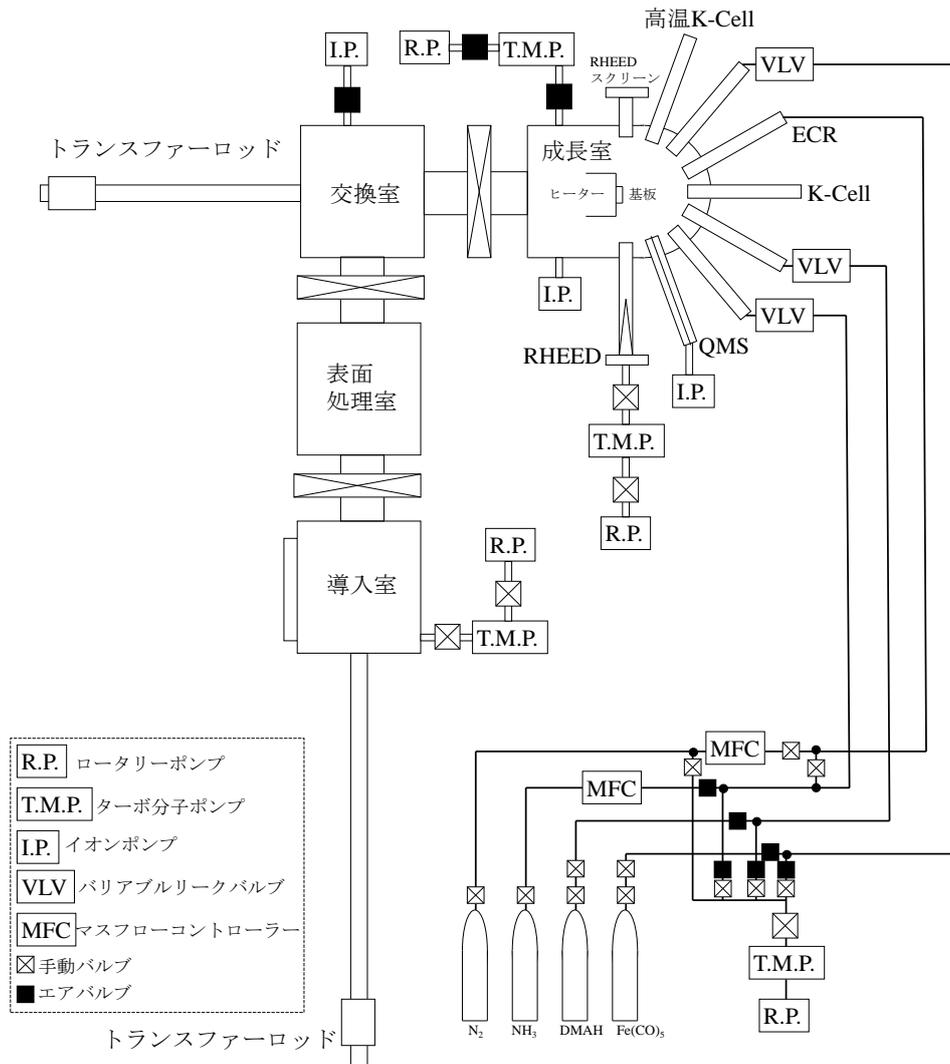


図 3.1 MBE 装置概略図(~2012 年)

基板導入室にはロータリーポンプ(Rotary Pump:R.P.)、ターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump:T.M.P.)、 N_2 リーク用のバルブ、ピラニゲージが設置されている。 N_2 でリークすることで基板導入室を開け、試料をセットした Mo 製基板ホルダーをトランスファーロードにセットする。セットしたら R.P.(排気速度 2.8L/sec)を補助ポンプとして、T.M.P.(排気速度 200L/sec)で真空引きを行う。30 分程度真空引きを行ったたら、交換室へのトランスファーを開始する。

交換室には排気速度 400L/sec のイオンポンプ(Ion Pump:I.P.)が設置されており、真空度が 1×10^{-8} Torr 程度に保たれている。真空度はヌードイオンゲージで測定している。ヒーターが設置されており、プリ

ベイクが行えるが、本研究では使用しない。基板導入室からホルダーを受け取り、成長室へトランスファーする。

成長室は R.P.(排気速度 10L/sec)を補助ポンプとし、T.M.P.(排気速度 1200L/sec)で排気を行っている。装置停止時の真空度維持には I.P.(排気速度 400L/sec)を用いている。ヌードイオンゲージを成長時の基板位置の付近と、T.M.P.直上の 2 箇所を設置しており、真空度を測定している。

基板ホルダーの加熱はカーボンヒーターからの輻射熱で行う。熱電対で基板の温度を測定し、ヒーターへの電力供給量にフィードバックをかけることで、目的の成長温度に合わせる。

成長室には反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction:RHEED)と四重極質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometer:QMS)が設置されている。RHEED により成長時の試料表面のその場観察が可能である。RHEED の電子銃は成長室とは独立に、R.P.と T.M.P.により差動排気している。これは、気体原料が電子銃のフィラメントに付着して、腐食や過電流によりフィラメントが断線するのを防ぐためである。QMS はチャンバーオープン時のリークチェックに用い、I.P.(排気速度 60L/sec)で排気している。成長室には液体窒素シュラウドがあるが、気体原料が吸着されてしまうので、気体原料供給時には使用しない。

本研究では N 原料には高純度(6N)アンモニアもしくは純窒素ガスを用いており、ガスボンベから配管を通して、成長室の RF プラズマガンへ導入している。配管は原料供給時以外には、R.P.(排気速度 10L/sec)を補助ポンプとして、T.M.P.(排気速度 50L/sec)で排気している。配管にはマスフローコントローラー(Mass Flow Controller:MFC)が設置されており、プラズマガンへの原料流量の調整ができる。分光器でラジカル窒素の発光強度を測定することで、N 原料の供給量をモニターできる。固体原料には高純度の Fe、Co、Mn、Au、Al、CaF₂ を用いており、クヌーセンセル(Knudsen Cell:K-Cell)により供給する。一部の K-Cell にはシャッターがついており、開閉により即時の原料供給、停止が可能である。成長時には成長室の T.M.P.、プラズマガン、K-Cell は水冷による冷却を行う。

なお、図 3.2 に示すように、2012 年に成長室チャンバーの交換、有機金属原料の供給ラインの撤去、表面処理室と交換室の撤去が行われた。それまでは、Fe、Co 原料を混ぜ合わせて 1 つの K-Cell で CoFe を蒸着せざるを得なかったが、新しい成長室チャンバーでは設置できる K-Cell の数が増えたため、Fe、Co 原料の別々の K-Cell での供給が可能となった。

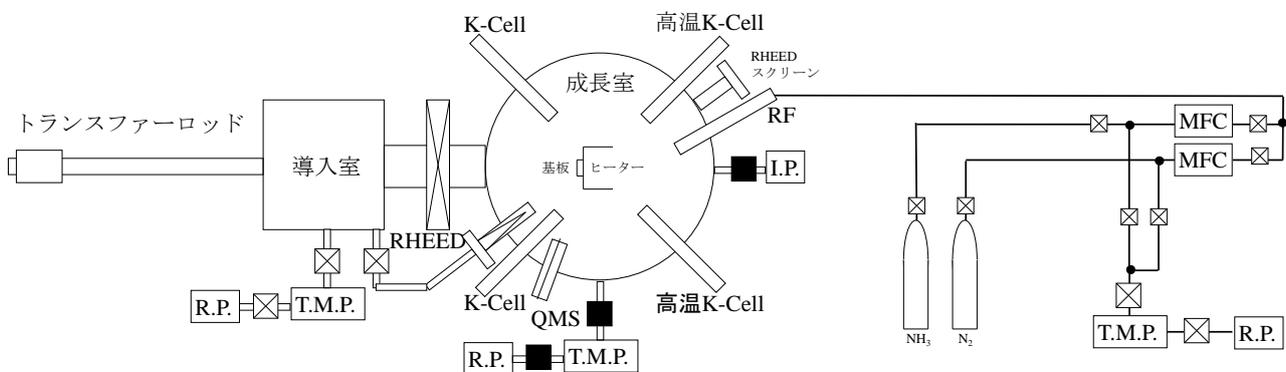


図 3.2 MBE 装置概略図(2012 年~)

チャンバー内に設置している各種真空装置にの詳細については、著者の学士卒業論文に記述がある⁶⁸⁾。

3.2 評価方法

3.2.1 結晶性評価

[I] X線回折(X-Ray Diffraction:XRD)

回折現象は実格子空間で考える場合、Braggの回折条件で説明できる。結晶中の原子は数Åの間隔で周期的に配列している。原子の間隔と同程度あるいはそれ以下の波長を持つX線が結晶に入射すると、結晶格子が回折格子の役目をして、特定の方向に散乱されるX線が干渉し強め合う。図3.3のように面間隔 d_{hkl} で並ぶ(hkl)格子面に波長 λ のX線が入射角 θ で入射した場合、隣り合う面から反射されたX線の光路差は $2d_{hkl}\sin\theta$ となる。この光路差がX線の波長の整数倍に等しいとき、つまり、

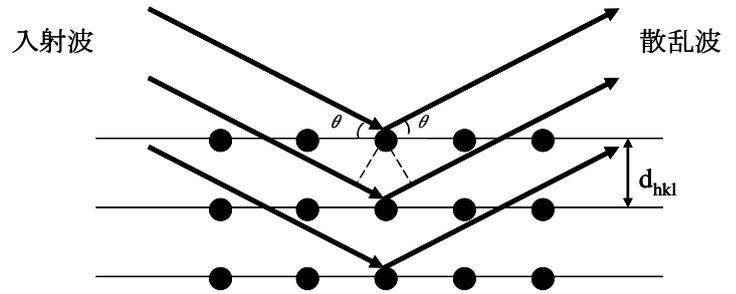


図3.3 Braggの回折⁷⁰⁾

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad (8)$$

の場合、反射X線の位相が揃い回折が起こる。(1)式はBraggの回折条件と呼ばれている。 θ_B はBragg角、 n は反射の次数である。 $\lambda > 2d_{hkl}$ の場合、回折は起こらない。本研究では、 ω - 2θ XRD測定、 ϕ - $2\theta_\chi$ XRD測定を行い、X線源にはCuを用いた。Cuターゲットの特性X線の波長は1.39222Å(K_β 線)、1.54056Å($K_{\alpha 1}$ 線)、1.54433Å($K_{\alpha 2}$ 線)であり⁷⁰⁾、本研究では $K_{\alpha 1}$ 線をX線源として用いている。測定では、Ge(220)二結晶を通すことで、入射X線の平行化と単色化を行った。

XRD測定は試料にX線を入射し、計数管や半導体検出器で試料からの回折X線を検出することで、試料の結晶性の評価を行う手法である。図3.4に一般的なXRD装置の概略図を示す。X線をコリメーター、スリットを通して平行ビームにして試料に入射する。試料を θ /sec、検出器を 2θ /secで回転走査すると、(8)式を満たす $2\theta_B$ で回折が起こり、回折X線の強度が検出器により測定されることで、XRDパターンが得られる。このような走査によって行うXRD測定を、 θ - 2θ

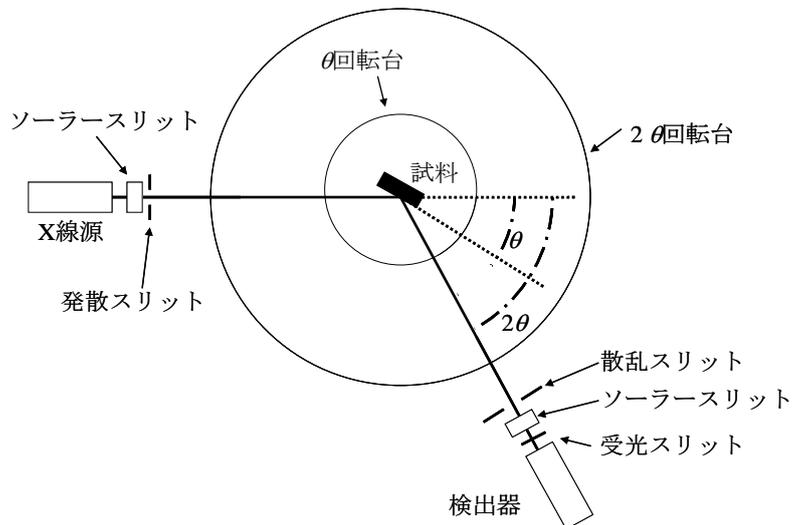


図3.4 XRD装置の概略図

XRD測定という。物質、面方位によりピークの位置が異なるので、これらの同定ができる。また、(8)式を用いることで、結晶面の間隔 d_{hkl} を算出することができ、ピークの強度からは結晶性の評価ができる。本研究では基板上にエピタキシャル成長した単結晶薄膜試料を測定する。 ω - 2θ XRD測定により得られるXRDパターンには、基板と平行に成長した結晶面方位のピークが現れる。 ϕ - $2\theta_\chi$ XRD測定により得られるXRDパターンには、基板と垂直に成長した結晶面方位のピークが現れる。

[II] 反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction:RHEED)

結晶試料表面に浅い角度で電子線を入射すると、電子の波動性により試料表面から数十Å程度の深さまでの原子から回折が起こり、反射回折電子線群が生じる⁷¹⁾。これを蛍光スクリーン上に投影し、観測される回折像(RHEED 像)から試料表面の原子配列、平坦性の評価ができる。一般的に加速電圧が 10 kV 以上の電子線を用いる場合を反射高速電子線回折法といい、MBE 装置に装備される標準的な表面解析の手法である。RHEED 法は電子銃と試料との間に空間を広く確保できるので、複数個の蒸着源を試料表面に向けて配置ができる。よって、MBE 法による薄膜成長のその場観察に最適な手法といえる。図 3.5 に試料表面と RHEED 像の対応関係を示す⁷¹⁾。結晶試料表面が原子レベルで完全に平坦な場合、図 3.5(a)のようにラウエゾーン上に点状(スポット)の回折像が現れる。多結晶試料の場合、図 3.5(b)のようにリング状の回折像が現れる。試料表面の凹凸が激しい場合、図 3.5(c)のようなスポットの回折像が現れる。結晶試料表面がステップ状で単結晶の場合、図 3.5(d)のようにストリーク状の回折像となる。試料が非晶質の場合、原子配列の周期性が無いため、ハローパターンと呼ばれる回折強度が一様な像となる。

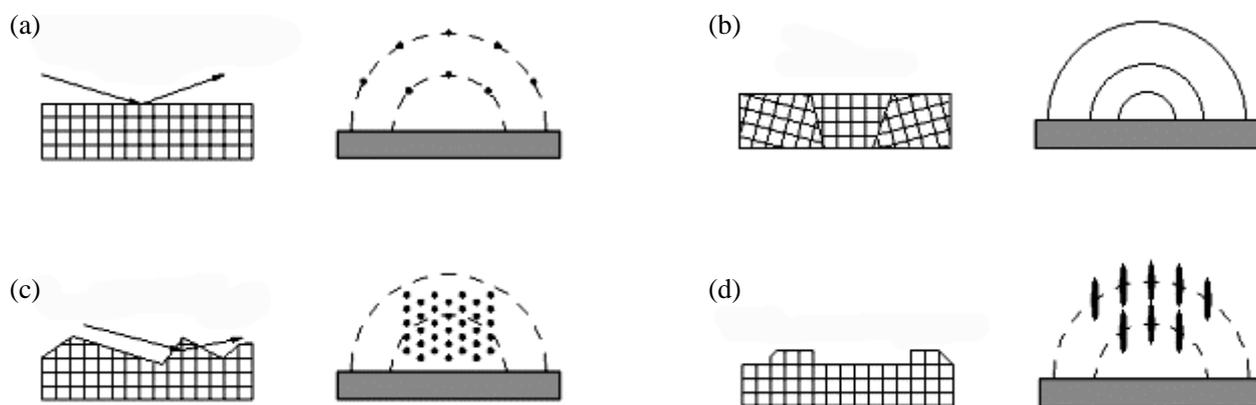


図 3.5 試料表面と RHEED パターンの対応関係⁷¹⁾

[III] 触針膜厚測定

試料の膜厚測定には触針膜厚計を用いた。触針膜厚計は測定部、増幅部、記録部から構成され、測定部下の除震台により周囲からの振動が測定に影響するのを防いでいる。図 3.6 のように試料表面に針をあて、試料台を一定方向に走査する。針が凹凸に到達した際に受ける圧力の変化を圧電素子で感知し、電気信号に変換する。この電気信号の変化が試料表面形状の変化としてペンレコーダーに出力される。本研究で用いる測定器の測定可能範囲は 1 nm~20 μm であり、直接的に膜厚および表面状態を知ることができる。

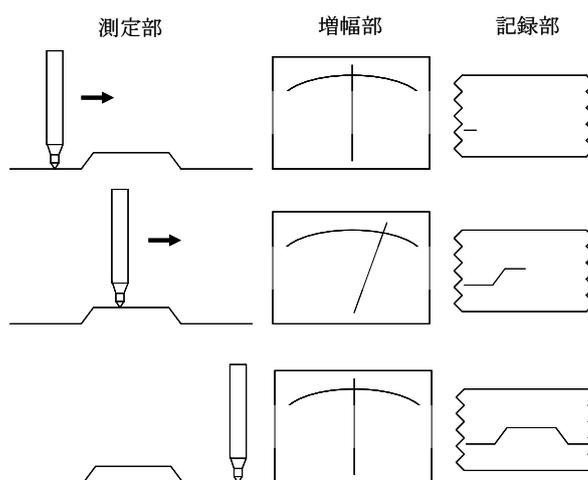


図 3.6 触針膜厚計の測定原理

本研究では MBE 成長の際に、基板をホルダーにタップで固定して成長を行う。膜厚測定の際は、タップで覆われていて成膜されなかった部分と、成膜された部分との段差を横切るように針を走査して、膜厚を測定する。

3.2.2 電子構造評価

[I] X線光電子分光(X-ray Photoemission Spectroscopy:XPS)

XPS測定とは、試料にX線を入射した際に、光電効果によって試料から放出された光電子の強度と運動エネルギーを測定することにより、試料の電子構造を評価する手法である。図3.7に示すように、入射するX線のエネルギーを $h\nu$ 、電子の結合エネルギーを E_B 、試料の仕事関数を ϕ とすると、光電子の運動エネルギー E_K は

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad (9)$$

となる⁷²⁾。 $h\nu$ を固定して光電子の強度の E_K 分布を測定することで、試料の電子の状態密度に対応する、光電子スペクトルが得られる。図3.8にXPS装置の概略図を示す⁷³⁾。試料にX線を入射し、放出された光電子をディテクタで検出する。光電子には静電半球型アナライザに入る手前で逆バイアスが印加され、減速される。このとき、特定のエネルギーをもつ電子だけがアナライザを通過して、ディテクタに到達するため、逆バイアスの大きさによって、光電子が分光される。本研究では、大型放射光施設SPring-8 BL15XU⁷⁴⁾において、 $h\nu \sim 6$ keVの硬X線を用いた、硬X線光電子分光(HAXPES)測定を行った。

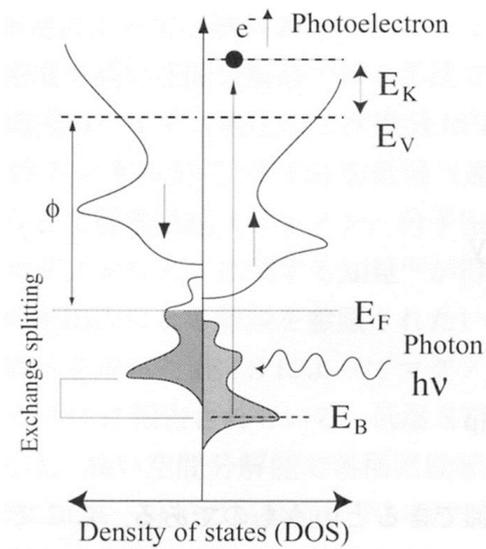


図3.7 強磁性体における光電子放出の過程⁷²⁾

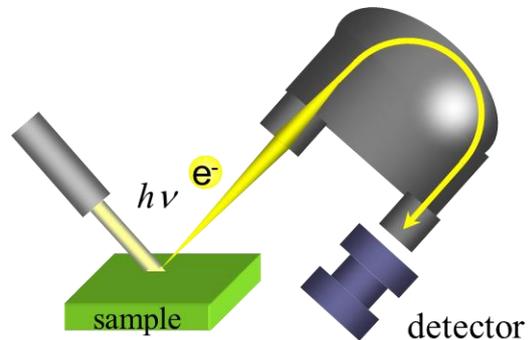


図3.8 XPS装置の概略図⁷³⁾

[II] スピン分解光電子分光(Spin Resolved PhotoEmission Spectroscopy:SRPES)

図3.9のように、SRPES測定では、静電半球アナライザの後ろにモット型スピン検出器を取り付けることで、スピンの光電子スペクトルの測定が可能になっている⁷²⁾。モット型スピン検出器は、相対的な電子のモット散乱という物理現象を利用している。高速で加速されたスピン偏極した電子がAuターゲットで後方散乱された後、左右の検出器で検出される散乱電子数 N_L と N_R に差が出る。このモット散乱は、Auの大きなスピン軌道相互作用により引き起こされる。 N_L と N_R の非対称性 A を

$$A = \frac{N_L - N_R}{N_L + N_R} \quad (10)$$

とすると、入射する電子のスピンの分極率 P は、装置固有の有効シャーマン関数 S_{eff} を用いて、

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} = \frac{A}{S_{\text{eff}}} \quad (11)$$

と求められる。例えば、 $S_{\text{eff}} = 0.1$ の SRPES 装置に $P = 1$ の完全スピン偏極電子を入射した場合、測定される A は 0.1 である。光電子の総数 $N_{\text{tot}} = N_{\text{L}} + N_{\text{R}}$ の関係を用いると、

$$N_{\uparrow} = \frac{N_{\text{tot}}}{2}(1+P), \quad N_{\downarrow} = \frac{N_{\text{tot}}}{2}(1-P) \quad (12)$$

と表されることから、多数および少数スピンの状態密度に対応した光電子スペクトルが得られる。本研究では、広島大学 HISOR において、 $h\nu = 21 \text{ eV}$ の真空紫外線を用いた、SRPES 測定を行った。

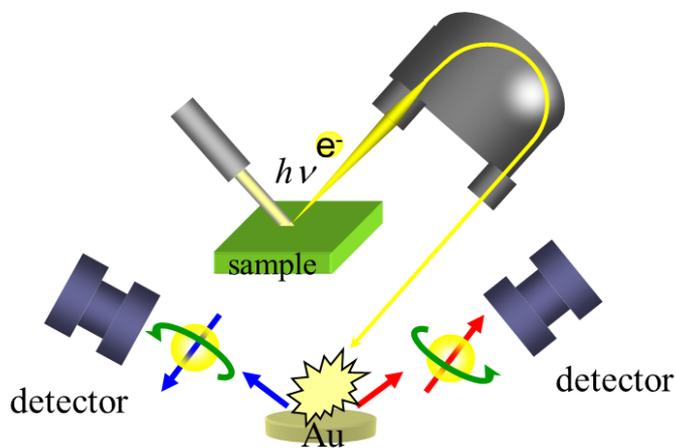


図 3.9 SRPES 装置の概略図⁷³⁾

3.2.3 磁気特性評価

[I] 超伝導量子干渉計(Super QUantum Interface Device:SQUID)

SQUID 磁化測定装置は超伝導の量子性を利用することにより、微弱な磁場を検出することを可能とした装置である⁷⁵⁾。その感度は地磁気の 10 億分の 1 まで及び、生物の脳や心臓内の微弱な電流により発生する磁場を検出することもできる。そのため、物理学、工学分野のみにとどまらず、医学、生物学の分野でも広く用いられている。図 3.10 に SQUID 磁化測定装置の構造を示す⁷⁵⁾。SQUID、超伝導磁石、ピックアップコイル、超伝導シールドなどで構成されており、超伝導状態を発現させるために液体ヘリウムで冷却している。磁化測定は、厚さが 2 nm 程度の絶縁層を 2 つの超伝導体で挟んだ、ジョセフソン接合を有する超伝導リングの内側を通過する磁場を感知することで行う。リングのジョセフソン接合の数が 1 個のものを rf-SQUID、2 個のものを dc-SQUID と呼ぶ。

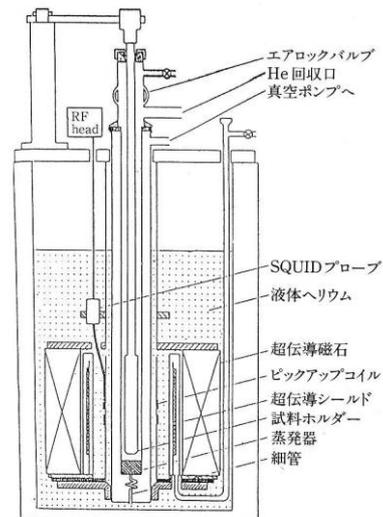


図 3.10 SQUID 磁化測定装置⁷⁵⁾

超伝導リングにはジョセフソン効果により、電圧を印加しなくても2つの超伝導体の波動関数の位相差に依存した、ジョセフソン電流が流れる。位相差には最大値が存在するので、ジョセフソン電流にも最大値 I_C が存在する。超伝導リングに I_C 以上の電流が流れると、ジョセフソン接合部に電圧 V が発生し、超伝導状態が破れる。超伝導リングに外部磁場が加わると、マイスナー効果により超伝導リングの内側の磁場を排除するように、リングに遮断電流が流れる。よって、予めリングに I_C 程度の電流を流しておき、外部磁場が印加されたときの遮断電流が加わることにより生じる電圧 V を検出することにより、磁気センサーとして機能するため、強磁性体材料の磁化測定を行うことも可能である。

[II] X線磁気円二色性(X-ray Magnetic Circular Dichroism:XMCD)

XMCD 測定からは、強磁性体の局所的磁気状態に関して、直接的かつ詳細な情報を得ることができる⁷⁶⁾。シンクロトロン放射光から作り出した右回りおよび左回りの X 線円偏光を強磁性体試料に入射し、X 線吸収(XAS)測定を行う。右回り(μ^+)および左回り(μ^-)X 線円偏光の XAS の差($\mu^+ - \mu^-$)を、試料の内殻光吸収および内殻光電子放出における磁気円二色性(MCD)と呼ぶ。

図 3.11 に 3d 遷移金属の $L_{2,3}(2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d)$ 吸収のエネルギー準位図と、左右円偏光(σ_+ と σ_-)に対する、電子の相対遷移確率の模式図を示す。2p 内殻正孔のスピ軌道相互作用があり、3d 電子が軌道磁気モーメントをもつ場合を仮定した。四角い箱の斜線部は、3d 軌道の電子の占有確率を示している。 σ_+ は軌道角運動量の z 成分を 1 増やし、 σ_- は 1 減らす。図 3.11 の左半分は多数スピンの状態、右半分は少数スピンの状態を示す。交換相互作用のために、3d 軌道の多数スピンの状態は全て占有されており、少数スピンの状態は非占有状態が多い状況を仮定する。これらの仮定は、現実の系と大きな差は無い。図 3.12 に、期待される MCD スペクトルを示す。図 3.11 に示した、スピ軌道相互作用による少数スピンの各 m_d 状態の占有確率の偏りを考慮すると、 $2p_{3/2}$ からの遷移は占有確率の偏りが無いときよりも、 $m_{-1,2}$ の非占有確率が高いために、 σ_- による遷移が増大する。一方で、 $2p_{1/2}$ からの遷移は占有確率の偏りが無いときよりも、 $m_{+1,2}$ の非占有確率が低いために、 σ_+ による遷移が減少する。よって、図 3.12 のように、 L_3 吸収端側で負の大きな MCD が、 L_2 吸収端側で正の小さな MCD が現れる。

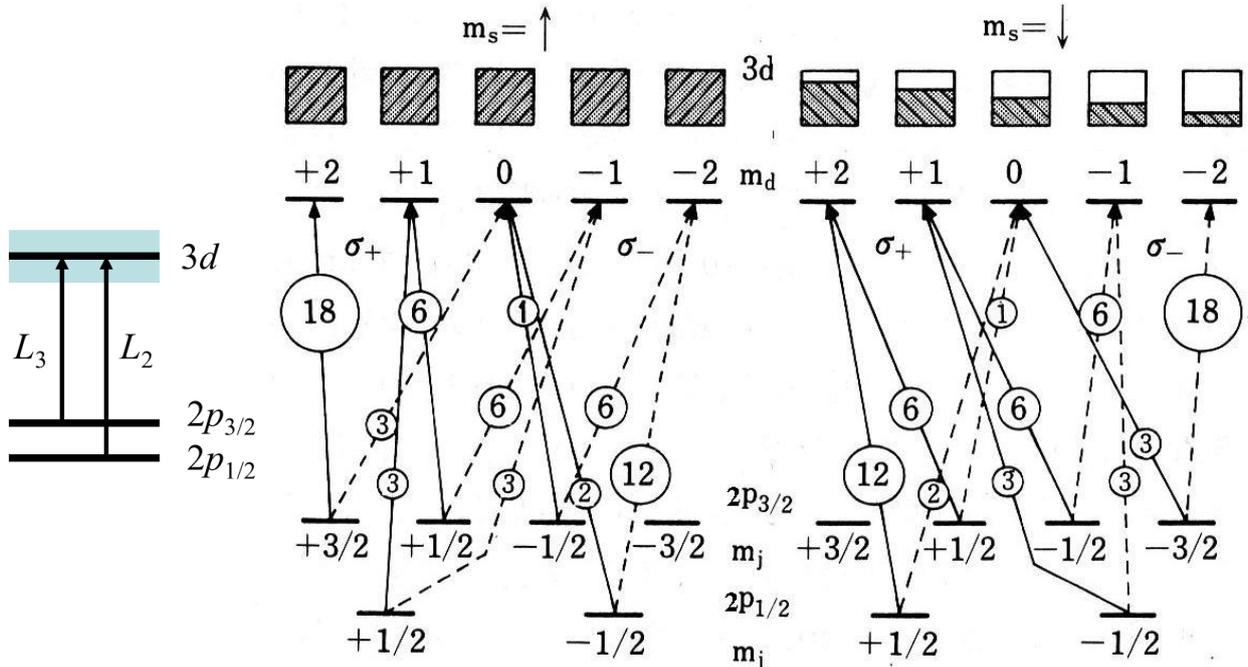


図 3.11 3d 遷移金属の $L_{2,3}(2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d)$ 吸収における、電子の相対遷移確率の模式図⁷⁶⁾

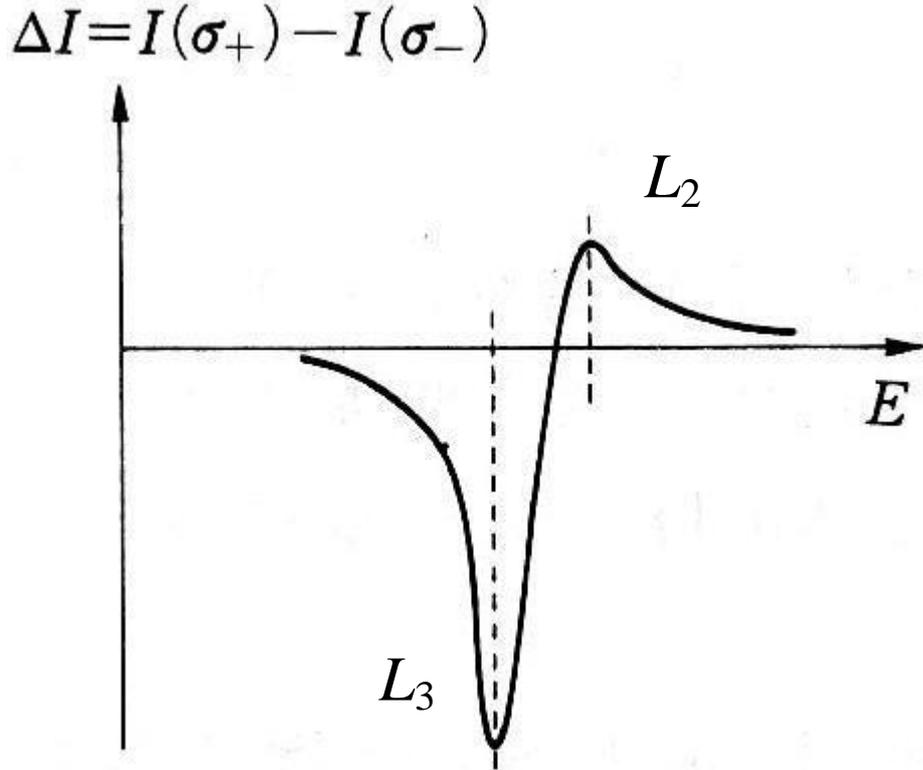


図 3.12 3d 遷移金属の $L_{2,3}(2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d)$ 吸収における、XMCD スペクトル⁷⁶⁾

得られた XMCD スペクトルに(13,14)式の磁気光学総和則⁷⁷⁻⁷⁹⁾を当てはめることで、試料の軌道(m_{orb})およびスピン(m_{spin})磁気モーメントを算出することができる。(10 - n_{3d})は強磁性体の 3d 軌道の電子のホール数である。式(13)の $\langle T_z \rangle / \langle S_z \rangle$ の項(磁気双極子項)は、立方晶材料では 1 よりも十分小さい場合がほとんどであり、無視することが多い。

$$m_{\text{orb}} = - \frac{4 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE} \quad (13)$$

$$m_{\text{spin}} = - \frac{6 \int_{L_3} (\mu^+ - \mu^-) dE - 4 \int_{L_2+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE} \times (10 - n_{3d}) \left(1 + \frac{7 \langle T_z \rangle}{2 \langle S_z \rangle} \right)^{-1} \quad (14)$$

元素によって、吸収端のエネルギーが異なるため、元素選択で磁気特性の評価が行える。薄膜試料の磁気特性の評価では、成長に用いた基板やバッファ層の、反磁性成分や常磁性成分影響を受けずに評価が行える。また、試料の重さや体積を算出せず、磁性原子 1 個あたりの磁気モーメントを算出することが可能である。本研究では、大型放射光施設 SPring-8 BL23SU⁸⁰⁾において、全電子収量法により XMCD 測定を行った。

[III] メスバウアー測定

メスバウアー測定では、放射線源の ^{57}Co が ^{57}Fe に崩壊する際に発生する γ 線 ($h\nu = 14.4 \text{ keV}$) を用いて、Fe 化合物試料中の ^{57}Fe 原子核の基底準位と第一励起準位間での無反跳共鳴吸収を測定することで、 ^{57}Fe 原子の原子核準位に対応した共鳴吸収スペクトルが得られる。 γ 線はエネルギーが大きいので、発生時には放射線源の、吸収時には測定試料の原子核を突き飛ばす反跳現象が起こる。反跳時には γ 線のエネルギーが大きく変化してしまうため、一般的に γ 線の共鳴吸収は起こりにくい。しかし、 ^{57}Fe は原子核が結晶内に硬く縛られているため、反跳吸収がほとんど起こらず、 γ 線の無反跳共鳴吸収が可能である。基板上に作製した薄膜試料の場合は、図 3.13(a) のような内部転換電子メスバウアー分光 (CEMS) 法を用いる⁸¹⁾。振動装置を用いて放射線源の ^{57}Co に速度を与えることで、発生する γ 線のエネルギーをドップラー効果によりわずかに変調しながら γ 線の吸収測定を行うことで、線源と試料の原子核のエネルギーが一致する速度を中心に吸収ピークを観測できる。 ^{57}Fe 原子核が γ 線を共鳴吸収して基底状態に戻る際、高確率で K 核の電子 ($E = 7.3 \text{ keV}$) を叩き出す [図 3.13(b)]。金属ワイヤーに高電界を印加することで、離脱電子が雰囲気ガスを電離した際に電流が得られる。この電流の大きさを線源速度に対してプロットすることで、原子核準位間での γ 線の吸収スペクトルが得られる。図 3.14 のように、原子核準位には様々な相互作用によりエネルギーシフトと分裂が起こり、Fe が強磁性の場合は、核スピンとその場所のスピン偏極した s 電子による内部磁場との相互作用により、原子核準位が 6 つに分裂する。これらの、異性体シフト、核四重極分裂、核ゼーマン分裂によるエネルギー準位のシフトと分裂は、Fe 原子の置かれる環境により敏感に変化する。よって、メスバウアー測定からは、試料中の Fe 原子の占有サイト、酸化状態、化学構造状態、磁気の状態、結晶学的状態等がわかる。

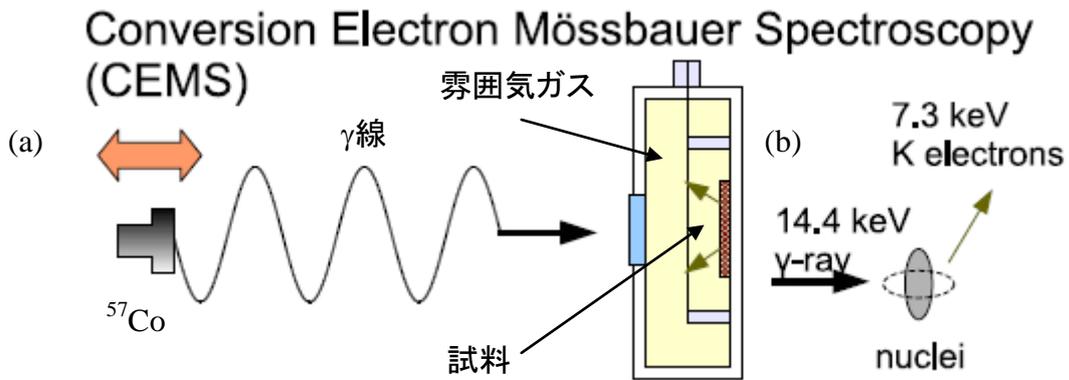


図 3.13 内部転換電子メスバウアー分光法⁸¹⁾

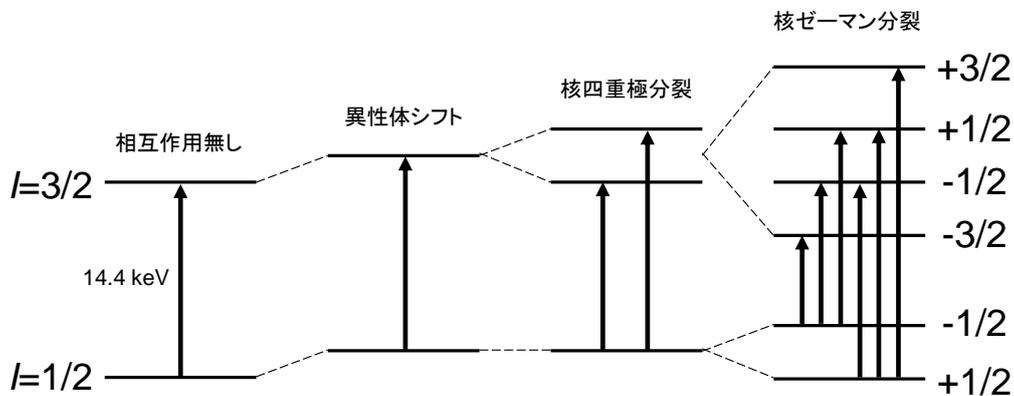


図 3.14 各種相互作用による ^{57}Fe の原子核準位の分裂

図 3.15(a)に Fe_4N の結晶構造を、図 3.15(b)に Fe_4N 薄膜の CEMS 測定の結果を示す⁸²⁾。前述のとおり、 Fe_4N には、I サイト、IIA サイト、IIB サイトの 3 種類の Fe サイトが存在する。サイト毎に異性体シフト、核四重極分裂、核ゼーマン分裂の大きさが異なるため、図 3.15(b)のように、測定で得られたメスバウアースペクトルにフィッティングをかけて成分分離を行うことで、測定試料に含まれる Fe 原子を、サイト毎に物性評価できる。本研究では、筑波大学 喜多・柳原研究室のご協力のもと、CEMS 測定を行った。プローブとなる ^{57}Fe は自然鉄中に約 2% しか存在しないため、CEMS 測定を行うためには、2 cm 四方の膜厚 100 nm 程度の試料が必要になる。しかし、 ^{57}Fe の割合が約 20% にエンリッチされた特別な Fe 原料を用いて試料を作製することで、薄膜でも高感度な測定が可能となる。

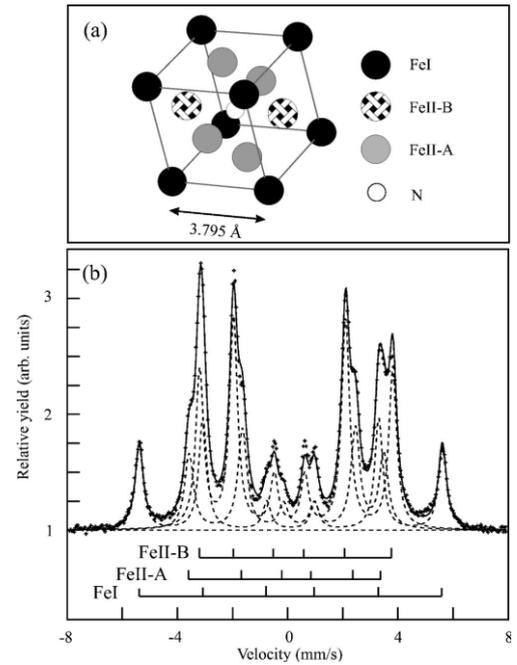


図 3.15 (a) Fe_4N の結晶構造、
(b) Fe_4N 薄膜の CEMS 測定の結果⁸²⁾

第4章 MBE法で作製した $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価

4.1 背景

資源が豊富で無毒な Fe と N から構成される Fe_4N は、キュリー温度が 767 K と高く⁴⁵⁾、理論計算の結果から P_D が -1.0 と報告されており⁴⁶⁾、スピントロニクスへの応用が期待できる。更に、Si(001) との格子不整合率が -1.2% と比較的小さいため、Si(001) 基板上に直接、またはトンネル障壁層を挟んでエピタキシャル成長することで、Si への高効率スピン注入源としても期待できる。点接触アンドレーフ反射法による Fe_4N の $|P_D|$ の測定結果は 7.8 K において 0.59 となり、 Fe_4N が $\alpha\text{-Fe}$ よりも大きな $|P_D|$ をもつことが実証されている⁴⁷⁾。スパッタリング法で作製された $\text{CoFeB/MgO/Fe}_4\text{N}$ MTJ 構造では、 Fe_4N の負のスピン分極率に起因して、室温において -75% の Inverse TMR 効果が報告されている⁴⁸⁾。

Fe_4N の Fe 原子を Co 原子で置き換えた Co_4N では、第一原理計算から E_F における P_D が -0.88 と報告されており、 Fe_4N の理論予想の -0.67 を上回る⁵⁶⁾。また、逆ペロブスカイト格子の I サイトに Fe 原子、II サイトに Co 原子が入った Co_3FeN の E_F における P_D についても、 Fe_4N 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⁵⁸⁾。

本研究室では Fe_4N については、エピタキシャル薄膜の作製⁴¹⁾、スピン分極率や磁気モーメント等の基礎物性の評価が進められてきた^{47,53)}。しかし、より優れた特性を有すると考えられる $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長の報告例はほとんど無く、物性評価が進んでいない。本章では、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ のスピントロニクス応用への有効性を示すために、MBE 法による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長を行い、基礎物性を評価することで、理論予想との比較を行った。

4.2 実験

本章では MBE 法により $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜をエピタキシャル成長し、磁気特性の評価を行った。XMCD 測定により、 Fe_4N 、 Co_4N 、 Co_3FeN 薄膜の m_{spin} および m_{orb} を測定した。CEMS 測定により、 Fe_4N 、 CoFe_3N 、 Co_3FeN 薄膜の Fe 原子の占有サイトを評価した。HAXPES 測定により、 Fe_4N 、 Co_4N 、 Co_3FeN 薄膜の価電子帯(VB)の状態密度を測定した。 Fe_4N については、SRPES 測定により、スピン毎の状態密度を測定し、 E_F における P_D の値を評価した。また、 Fe_4N 、 Co_4N 、 Co_3FeN 薄膜の AMR 効果を測定し、AMR 効果の符号からスピン分極率の符号を評価した。これらの測定から得られた実験結果と、理論計算結果が一致するかどうかを調べた。

4.3 結果、考察

4.3.1 MBE 法による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長

$\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ をスピントロニクスに応用するためには、高品質なエピタキシャル膜を形成し、基礎物性の評価を行う必要がある。しかし、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長の報告例は無い。本項では、MBE 法を用いて Co/Fe 比 x を変えた $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。

[I] LAO(001)、STO(001)、MgO(001)基板上への Fe_4N 薄膜の成長

Fe_4N 薄膜の成長基板には、厚さが 500 μm の MgO(001)、STO(001)、LAO(001)基板を使用した。透明基板のままではヒーターからの輻射熱を吸収できず、基板の昇温ができない。そこで、いずれの基板もスパッタリング法により、裏面に Mo(~ 500 nm)を堆積した。2 cm \times 2 cm の基板を 1 cm \times 1 cm に壁開し、これらの基板に下記の成長前処理を施してから、MBE 法による Fe_4N 薄膜の成長を行った。

MgO 基板

通常の Si 基板等の成長前処理としては、アセトン、メタノール、純水の順番で有機洗浄を施して、脱脂、有機汚染物の除去を行う。しかし、MgO 基板はメタノールや水と反応する恐れがあるので、アセトンによる超音波洗浄(10 min)のみを施した。成長前には、MBE 装置内で 600 $^{\circ}\text{C}$ 、30 min のプレアニールを行い、結晶性と平坦性を改善した。プレアニール後の MgO 基板の RHEED 像はストリークとなる。

STO 基板

アセトン(10 min)、メタノール(10 min)、純水(5 min)の順番で有機洗浄を施して、脱脂、有機汚染物の除去を行う。その後、BHF(HF:NH₄F = 44 ml:6 ml)溶液に 30 s 浸すことで、TiO₂ 終端表面を得る⁸³⁾。BHF 溶液で処理した後の原子間力顕微鏡像からは、ステップテラス表面を確認できる⁶⁹⁾。

LAO 基板

STO 基板と同様に、アセトン(10 min)、メタノール(10 min)、純水(5 min)の順番で有機洗浄を施して、脱脂、有機汚染物の除去を行う。LAO 基板については、高温でのアニールを行うと基板にクラックが入るため、成長前のプレアニールは行わない。プレアニールを行わないため、LAO 基板の RHEED 像は MgO や STO 基板の RHEED 像よりも不鮮明ではあるが、ストリークである。

MBE 法により、表 4.1 に示す条件で LAO(001)(sample 1)、STO(001)(sample 2)、MgO(001)(sample 3)基板上に基板温度 400 $^{\circ}\text{C}$ 程度で固体 Fe および RF-NH₃ を同時供給し、 Fe_4N (10 nm)薄膜のエピタキシャル成長を試みた。 Fe_4N と LAO(001)、STO(001)、MgO(001)基板の格子不整合率は、それぞれ 0%、-2.8%、-9.9%である。続いて、MBE チャンバー内で、酸化防止のための Au(~ 3 nm)キャップ層を室温で堆積した。試料の結晶性を RHEED、 ω -2 θ XRD 測定により評価した。

表 4.1 samples 1-3 の成長条件

Samples	Fe_4N				Au		
	T_S	Growth Time	T_{Fe}	RF-NH ₃	T_S	Growth Time	T_{Au}
sample 1	375 °C	20 min	1240°C	1.0 sccm, 140 W	RT	20 min	1150 °C
sample 2	400 °C						
sample 3	415 °C						

図 4.1(a)-(c)に samples 1-3 の Fe_4N 表面の RHEED 像を示す。格子不整合率が小さい、LAO(001)、STO(001) 基板上に作製した samples 1, 2 では、ストリーク上にスポットがのった像が得られた。逆ペロブスカイト構造に対応した回折像であり、回折強度が強いストリークの間に見られる細いストリークは、体心位置に N 原子が存在する場合に現れる。一方で、格子不整合率が大い、MgO(001)基板上に作製した sample 3 では、リングがかったスポット像が得られ、samples 1, 2 よりも結晶性が悪い。図 4.2(a)-(c)に samples 1-3 の Fe_4N 薄膜の ω -2 θ XRD パターンを示す。sample 1 の XRD パターンには、LAO 基板と Au キャップの回折ピークのみが現れ、 Fe_4N の回折ピークは LAO のピークが重なっており、 Fe_4N 薄膜のエピタキシャル成長に成功したと考えられる。sample 2 の XRD パターンでは $\text{Fe}_4\text{N}(002)$, (004) の回折ピークが得られたことから、 Fe_4N 薄膜のエピタキシャル成長に成功したといえる。STO(001) のピークのすその影響で、回折強度が弱い $\text{Fe}_4\text{N}(001)$ のピークを確認することはできなかった。sample 3 の XRD パターンでは $\text{Fe}_4\text{N}(002)$ の回折ピークが得られたが、強度が弱く結晶性が悪い。 Fe_4N 薄膜のエピタキシャル成長については、著者の修士卒業論文に詳細な記述がある⁶⁹⁾。

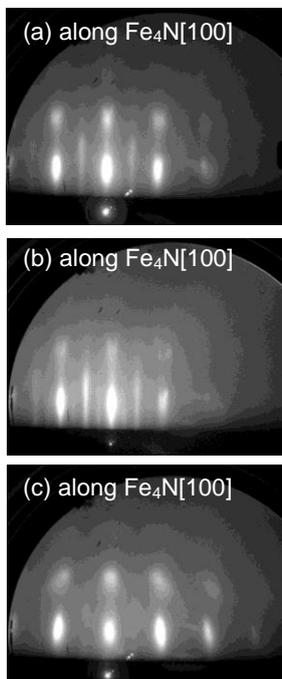


図 4.1 samples 1-3 の RHEED 像

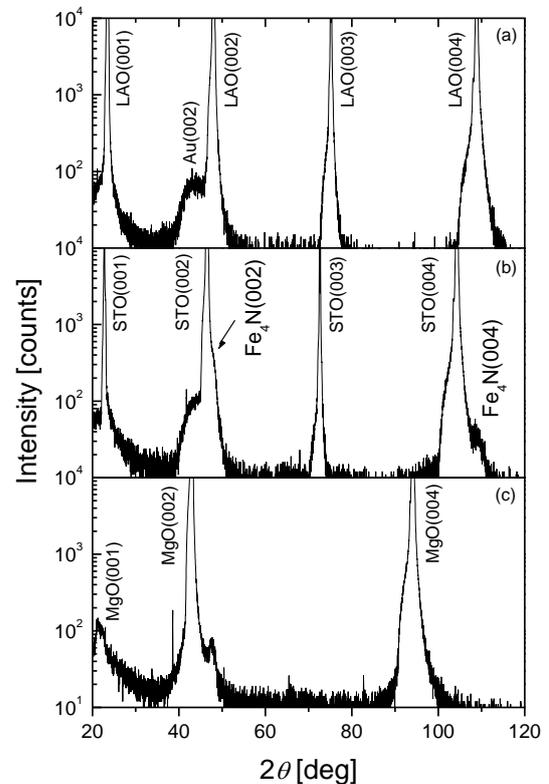


図 4.2 samples 1-3 の ω -2 θ XRD パターン

[II] STO(001)基板上への Co₄N 薄膜の成長

MBE 法により、表 4.2 に示す条件で STO(001)基板上に基板温度 400 °C で固体 Co および RF-NH₃ を同時供給し、Co₄N 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。Co₄N と STO(001)基板の格子不整合率は、-4.2% である。sample 5 については、MBE チャンバー内で、酸化防止のための Au(~5 nm) キャップ層を室温で堆積した。試料の結晶性を RHEED、 ω -2 θ XRD 測定により評価した。sample 4 には ϕ scan XRD 測定を行い、Co₄N と STO のエピタキシャル関係を調べた。sample 5 には VSM による磁化測定を行い、Co₄N 薄膜の磁気異方性を調べた。

表 4.2 samples 4, 5 の成長条件

Samples	Co ₄ N				Au		
	T_S	Growth Time	T_{Co}	RF-NH ₃	T_S	Growth Time	T_{Au}
sample 4	400 °C	40 min	1270°C	1.0 sccm, 140 W	-	-	-
sample 5		20 min			RT	40 min	1150 °C

膜厚は sample 4 が 20 nm、sample 5 が 10 nm となった。図 4.3(a)-(b)に samples 4, 5 の Co₄N 表面の RHEED 像を示す。RHEED 像はスポットとなったことから、単結晶ではあるが平坦性に乏しい。Co₄N と STO(001) 基板の格子不整合率が-4.2%と、比較的大きいためと考えられる。図 4.4(a)-(b)に Co₄N 薄膜の ω -2 θ XRD パターンを示す。Co₄N(002), (004)の回折ピークが得られた。sample 4 の Co₄N(002), (004)のピーク位置から、薄膜面直方向の格子定数を算出した結果、 $c = 0.3524$ nm となり、報告値の $c = 0.374$ nm⁵⁷⁾や $c = 0.3586$ nm⁵⁵⁾よりも小さい。fcc-Co の格子定数 $a = 0.354$ nm にも近い⁸⁴⁾。作製手法により格子定数が異なることから、作製条件によっては N の侵入量の不足や、N 抜けが起こることで、格子定数がばらついている可能性がある。図 4.5 に、sample 4 の Co₄N(103)および STO(103)面に対する、 ϕ scan XRD パターンを示す。Co₄N(103)と STO(103)の回折ピークが、同じ ϕ 位置で 90° 間隔で観測された。よって、Co₄N と STO のエピタキシャル関係は、図 4.6 のような cube-on-cube の関係といえる。消滅側により fcc-Co(103)の回折は得られないので、図 4.3 の ω -2 θ XRD パターンの回折ピークは Co₄N 由来である。これらの結果から、STO(001)基板上への、Co₄N 薄膜のエピタキシャル成長に成功したといえる。図 4.7 に sample 5 の磁化曲線を示す。縦軸は飽和磁化(M_S)の値で規格化した磁化の大きさである。保磁力(H_C)は 25 Oe であり、軟磁性的な磁化曲線が得られた。外部磁場(H)の印加方向を[100]と[110]で変えたことで、残留磁化(M_R)の大きさが変化しており、磁気異方性が現れている。 $H//[110]$ のときは $M_R/M_S=1$ 、 $H//[100]$ のときは $M_R/M_S=0.75$ となり、磁化容易軸は Co₄N[110]である。fcc-Co の磁化容易軸も[110]方向であり⁸⁵⁾、fcc-Co に N 原子が侵入した構造をもつ Co₄N も、fcc-Co と同じ傾向となった。

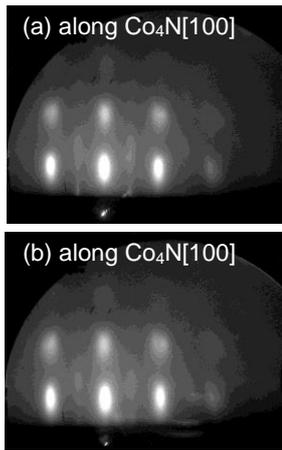


図 4.3 samples 4, 5 の RHEED 像

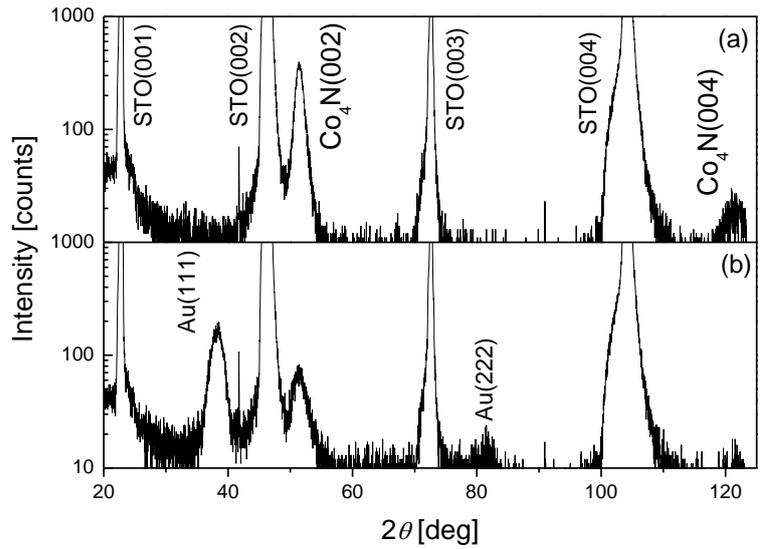


図 4.4 samples 4, 5 の ω - 2θ XRD パターン

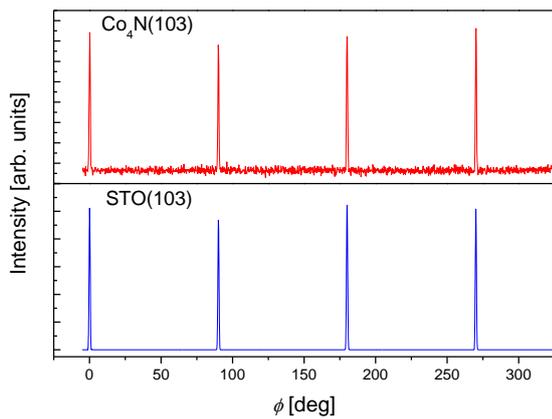


図 4.5 sample 4 の ϕ scan XRD パターン

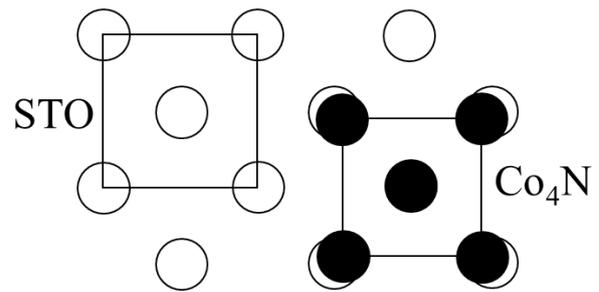


図 4.6 $\text{Co}_4\text{N}/\text{STO}$ のエピタキシャル関係

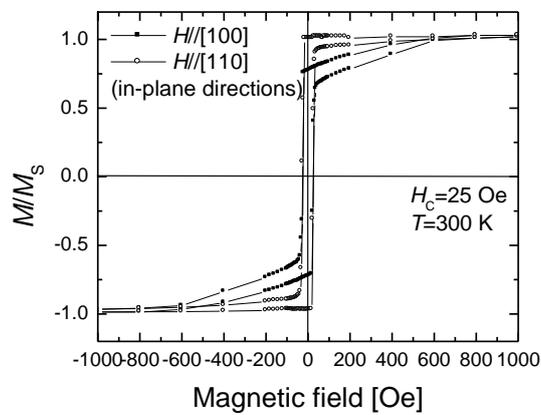


図 4.7 sample 5 の磁化曲線

[III] STO(001)基板上への $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の成長

MBE 法により、表 4.3 に示す条件で STO(001)基板上に基板温度 450 °C で固体 Fe、Co および RF- N_2 を同時供給し、Co/Fe 比 x が異なる $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ (25 nm)薄膜のエピタキシャル成長を試みた。Fe、Co 原料を異なる重量比で混ぜ合わせて、1つの K-Cell で CoFe を供給した。 Fe_4N 、 Co_4N と STO(001)基板の格子不整合率は、それぞれ-2.8%、-4.3%であり、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ との格子不整合率はこの間の値をとると予想される。試料の結晶性を RHEED、 ω -2 θ XRD 測定により評価した。Co/Fe 比はラザフォード後方散乱(RBS)とエネルギー分散型 X 線分光(EDX)法により測定した。

表 4.3 samples 6-8 の成長条件

Samples	$\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$			
	T_S	Growth Time	T_{CoFe}	RF- N_2
sample 6	450 °C	20 min	1240°C	1.0 sccm, 140 W
sample 7				
sample 8				

図 4.8(a)-(c)に samples 6-8 の $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の RHEED 像を示す。すべての試料でストリーク像が得られた。回折強度が強いストリークの間に見られる細いストリークは、体心位置に N 原子が存在する証拠である。図 4.9(a)-(c)に、組成比 x を変えた samples 6-8 の $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の ω -2 θ XRD パターンを示す。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といえる。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、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ (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、N 抜けが少ない高品質な $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜が得られたと判断できる。図 4.10 に $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の組成比 x と、 ω -2 θ XRD パターンの回折ピークの角度から算出した、薄膜面直方向の格子定数 c の関係を示す。データが Fe_4N と Co_4N のバルクの格子定数を結ぶ直線上に乗ることから、ベガード則にしたがって格子定数の大きさが変化したといえる。図 4.11 に $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の組成比 x と、 ϕ -2 θ_χ XRD パターンの $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ (200), (400)の回折ピークの角度から算出した膜面内方向の格子定数 a の関係を示す。 a の大きさについても c と同様に、組成比 x が増えるにつれて小さくなった。 a と c の値に大きな差は無いことから、格子歪みはほとんど無いといえる。ただし、XRD パターンには Fe(002)の小さなピークも見られるため、試料中には窒素と未反応の純 Fe がわずかに存在すると考えられる。

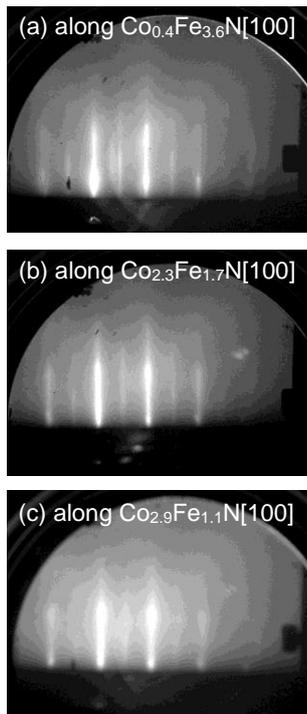


図 4.8 samples 6-8 の RHEED 像

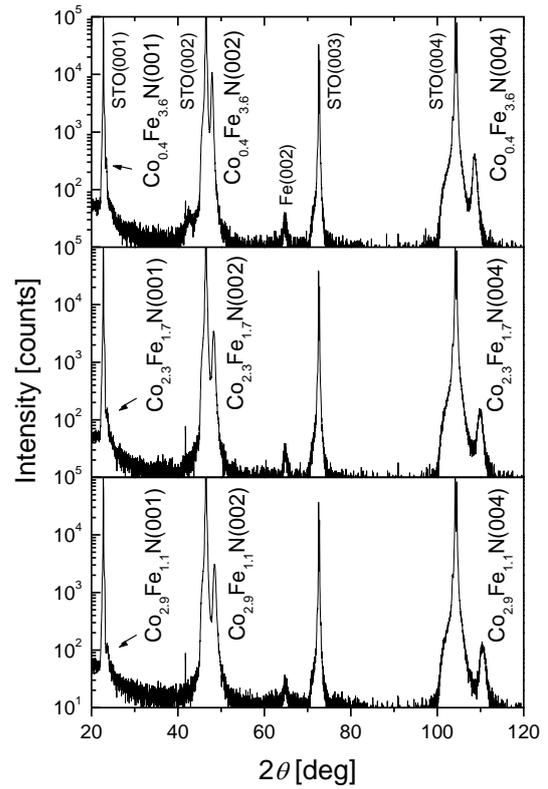


図 4.9 samples 6-8 の ω - 2θ XRD パターン

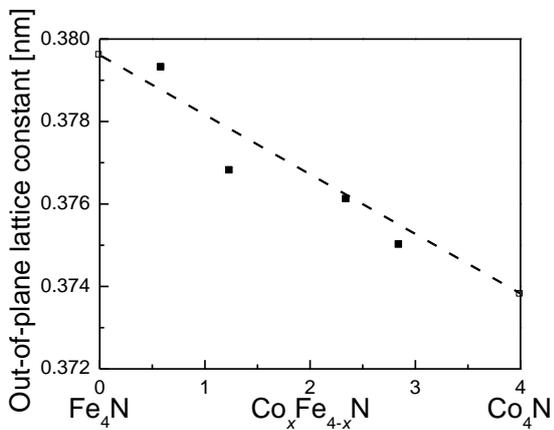


図 4.10 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の Co/Fe 組成比 x と面直方向の格子定数 c の関係

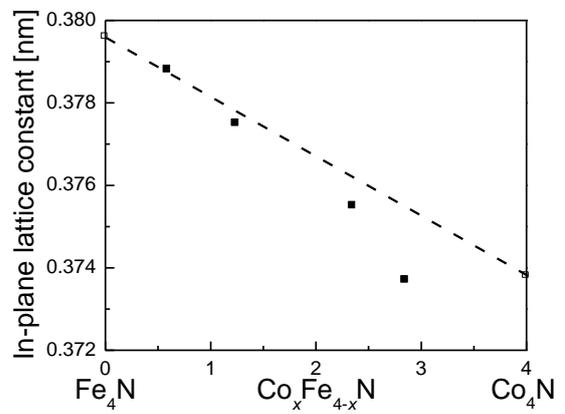


図 4.11 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の Co/Fe 組成比 x と面内方向の格子定数 a の関係

4.3.2 XMCD 測定による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価

第一原理計算によれば、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ の磁気モーメントの大きさは Co/Fe 組成比 x の増加とともに線形的に減少する⁵⁸⁾。しかし、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気モーメントの大きさについて、実験により系統的に評価した例はこれまでにない。本項では、MBE 法により Au(3 nm)/Fe₄N(10 nm)/LAO(001)(sample 1)、Au(3 nm)/Co₄N(10 nm)/STO(001)(sample 5)、CaF₂(2 nm)/Co₃FeN(10 nm)/STO(001)(sample 9)をエピタキシャル成長し、Fe $L_{2,3}$ および Co $L_{2,3}$ 吸収端における XAS および XMCD スペクトルを測定し、元素毎の m_{orb} と m_{spin} の値を測定した。XMCD 測定は SPring-8 BL23SU⁸⁰⁾にて、軟 X 線円偏光を試料面直方向から入射して、全電子収量法で行った。測定温度は 300 K、 H は試料面直の $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}[001]$ 方向に +3 T と -3 T の磁場をそれぞれ印加して、平均をとることで測定結果の精度を上げた。3 T は試料の磁化が飽和するのに十分な大きさである。

磁気モーメントの算出には、下記に示されている式(15-17)の磁気光学総和則を用いた⁸⁶⁾。 μ^+ は右回り円偏光の XAS、 μ^- は左回り円偏光の XAS、 μ^{average} は μ^+ と μ^- の平均、 μ^{BG} は μ^{average} のバックグラウンドシグナル、 $\Delta\mu$ は MCD である。 μ^{BG} には、 $L_{2,3}$ 吸収端のピークトップのエネルギーにおいて、強度比が $L_3:L_2 = 2:1$ のステップをもつ階段状の関数を用いた。試料の Fe および Co 原子の 3d 軌道のホール数(N_h)は、bcc-Fe および hcp-Co の標準 XAS スペクトルと、報告されている bcc-Fe の $N_h(3.39)^{79)}$ と hcp-Co の $N_h(2.49)^{79)}$ を式(15)に代入することで定数 C 算出し、この C と試料の XAS スペクトルを式(15)に代入して求めた⁸⁶⁾。 m_{orb} および m_{spin} は、定数 C と試料の XMCD スペクトルを式(16,17)に代入して求めた⁸⁶⁾。磁気モーメントの値は、I サイトと II サイトで異なるが、XMCD 測定からは、各サイトの磁気モーメントの平均値が得られる。測定値の誤差バーは、 μ^{BG} とは別の、生データの XAS スペクトルにのっている直線的なバックグラウンドの傾きから求めた。直線的なバックグラウンドの傾きに、 L_3 吸収端の低エネルギー側の傾きを使った場合と、 L_2 吸収端の高エネルギー側の傾きを使った場合でそれぞれ磁気モーメントを算出し、得られた値の差を誤差バーとした。全電子収量法を用いた XMCD 測定では、飽和効果の影響で、ホール数と磁気モーメントの値が過小評価される⁸⁷⁾。飽和効果の影響を補正するために、算出結果に補正係数をかけ合わせているが、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ の補正係数の報告例が無いため、補正係数には bcc-Fe と hcp-Co の値を用いた⁸⁷⁾。このように、XMCD 測定の結果から、磁気光学総和則を用いて磁気モーメントの値を算出する際は、 N_h の与え方や XAS のバックグラウンドの引き方等によって、算出される値が変わる点に注意が必要である。本項では上記の磁気モーメントの算出方法を常に用いることで、組成比 x が異なる $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ の磁気モーメントの値の相対的な大小関係を調べた。

$$N_h = C \int_{L_3+L_2} (\mu^{\text{average}} - \mu^{\text{BG}}) dE \quad (15)$$

$$m_{\text{orb}} = -\frac{2C}{3} \int_{L_3+L_2} \Delta\mu dE \quad (16)$$

$$m_{\text{spin}} = C \left(-\int_{L_3} \Delta\mu dE + 2\int_{L_2} \Delta\mu dE \right) \quad (17)$$

図 4.12 に sample 1 の Fe_4N 薄膜の $\text{Fe } L_{2,3}$ 吸収端、図 4.13 に sample 5 の Co_4N 薄膜の $\text{Co } L_{2,3}$ 吸収端の 300 K における XAS および XMCD スペクトルを示す。また、図 4.14 に sample 9 の Co_3FeN 薄膜の、(a) $\text{Fe } L_{2,3}$ 吸収端と(b) $\text{Co } L_{2,3}$ 吸収端の 300 K における XAS および XMCD スペクトルを示す。すべての試料の Fe および $\text{Co } L_{2,3}$ 吸収端において、明瞭な XMCD スペクトルが観測された。 Co_3FeN 薄膜の $\text{Fe } L_{2,3}$ 吸収端と $\text{Co } L_{2,3}$ 吸収端で同符号の XMCD シグナルが観測されたことから、 Co_3FeN の Fe と Co 原子の磁気モーメントは強磁性的に配列している。これらの測定結果に磁気光学総和則を適用して、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の Fe および Co 原子 1 個当たりのサイト平均の m_{orb} と m_{spin} を算出した。表 4.4 に、磁気光学総和則を適用して求めた、300 K での $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のサイト平均の m_{orb} および m_{spin} を示す。また、第一原理計算により求められた $\text{Fe}_4\text{N}^{88)}$ 、 $\text{Co}_4\text{N}^{54)}$ 、I サイトに Fe 原子、II サイトに Co 原子が存在する理想的な Co_3FeN の磁気モーメントを示す。 Co_3FeN の磁気モーメントは、筑波大学の本多周太先生により、GGA-PW 法に基づく第一原理計算により求められた。 Fe_4N および Co_4N 薄膜の m_{spin} の値は、報告されている第一原理計算の結果よりも小さな値となった。これは、測定温度が 300 K であるのが原因の一つである。 Fe_4N の M_S は、室温で 5 K の M_S の 90% 程度まで減少する⁴⁹⁾。しかし、算出された Fe_4N 薄膜の m_{spin} ($1.87 \mu_B$) は、理論計算結果 ($2.29 \mu_B$) の 80% 程度の大きさであり、測定温度の影響だけでは説明できない。よって、今回用いた解析手法からは、真の値よりも 90% 程度 ($1.87/0.9/2.29=0.91$) に過小評価された値が得られると考えられる。 Co_3FeN 薄膜の Fe および Co 原子の m_{spin} の値は、それぞれ Fe_4N 、 Co_4N 薄膜の m_{spin} の値に近く、理想的な Co_3FeN の理論計算の結果とは大きく異なる。したがって、 Co_3FeN 薄膜の Fe および Co 原子は、 Fe_4N や Co_4N のように、I サイトと II サイトの両方に存在することが示唆される。

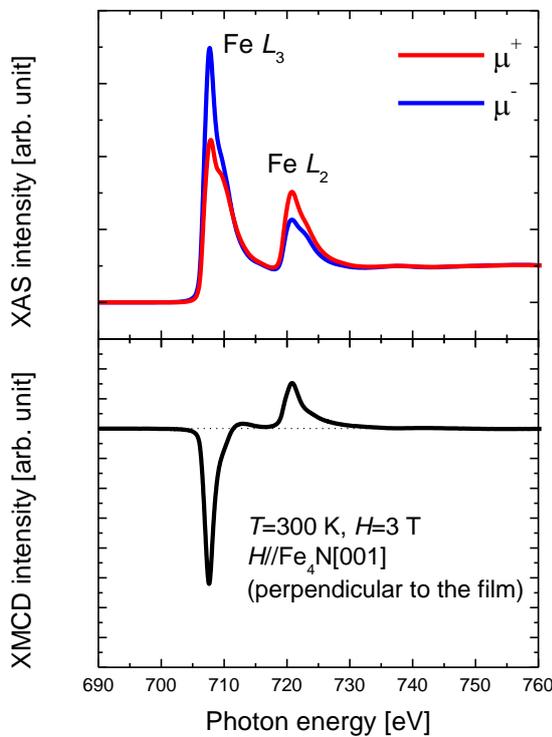


図 4.12 Fe_4N 薄膜の $\text{Fe } L_{2,3}$ 端の XAS および XMCD スペクトル

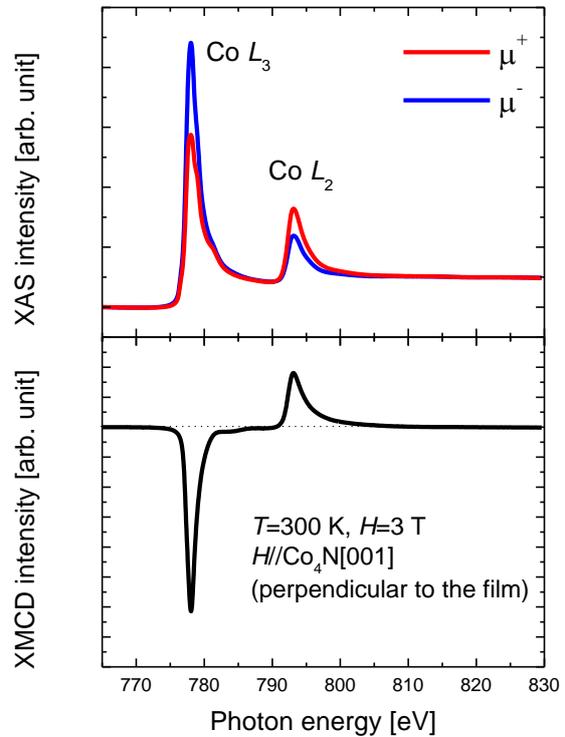


図 4.13 Co_4N 薄膜の $\text{Co } L_{2,3}$ 端の XAS および XMCD スペクトル

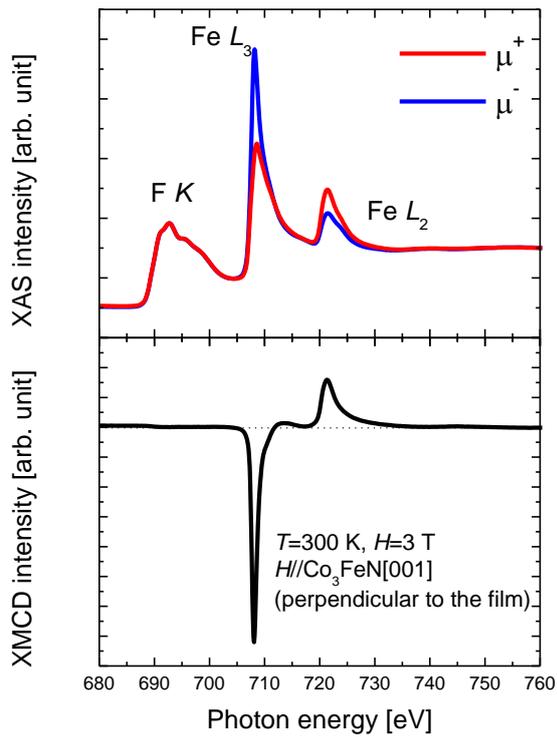


図 4.14(a) Co_3FeN 薄膜の $\text{Fe } L_{2,3}$ 端の XAS および XMCD スペクトル

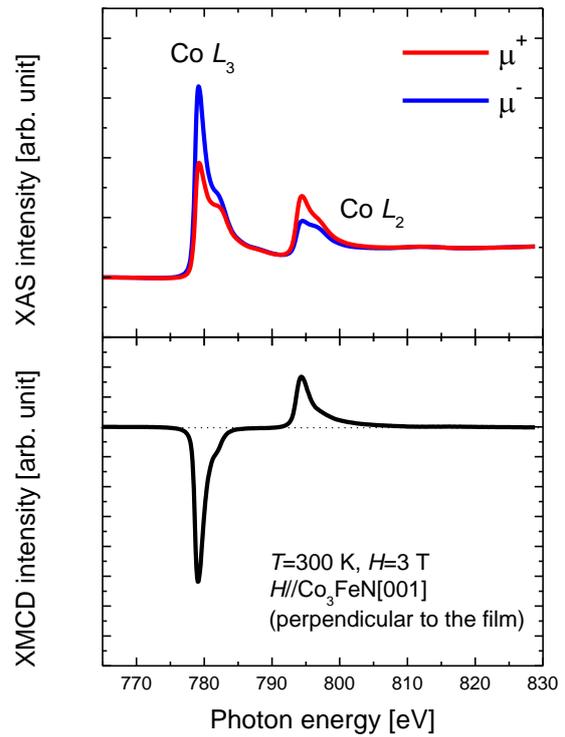


図 4.14(b) Co_3FeN 薄膜の $\text{Co } L_{2,3}$ 端の XAS および XMCD スペクトル

図 4.15 に XMCD 測定の結果から算出した $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の組成比 x と、ユニットセル当たりのスピン磁気モーメント (M_{spin}) の関係を示す。 M_{spin} は、それぞれ $7.48 \mu_{\text{B}}$ (Fe_4N)、 $6.32 \mu_{\text{B}}$ (Co_3FeN)、 $5.72 \mu_{\text{B}}$ (Co_4N) となった。組成比 x の増加に伴い M_{spin} が減少し、データが直線上にのる傾向は、第一原理計算の結果と一致した⁵⁸⁾。

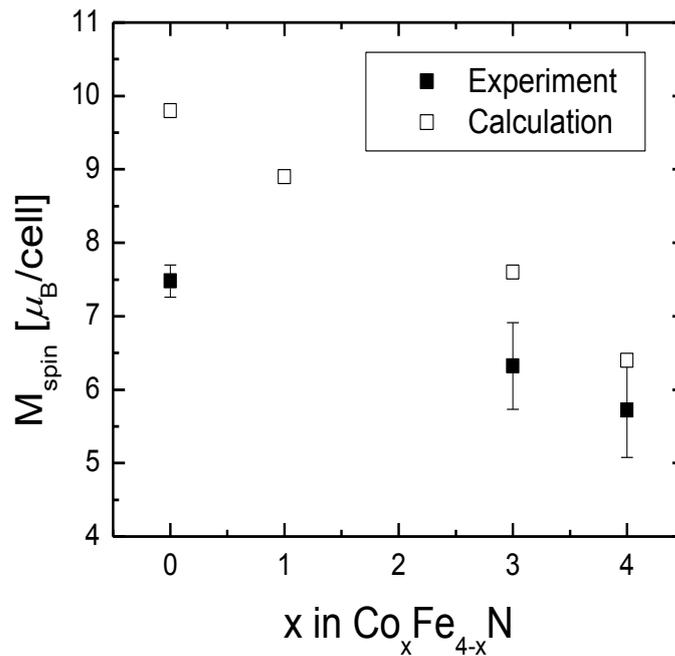


図 4.15 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の組成比 x とセル当たりのスピン磁気モーメントの関係

表 4.4 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気モーメント

組成	元素	磁気モーメント [μ_B per atom]		手法	参考文献
		m_{orb}	m_{spin}		
Fe_4N	Fe(300 K)	0.19±0.01	1.87±0.06	XMCD	-
	Fe(0 K)	-	2.29	第一原理計算	88
Co_4N	Co(300 K)	0.14±0.02	1.43±0.16	XMCD	-
	Co(0 K)	-	1.61	第一原理計算	54
Co_3FeN	Fe(300 K)	0.16±0.02	1.91±0.20	XMCD	-
	Fe(0 K)	-	3.09	第一原理計算	-
	Co(300 K)	0.15±0.01	1.47±0.13	XMCD	-
	Co(0 K)	-	1.41	第一原理計算	-

次に、sample 1 の XMCD 測定で得られた、 Fe_4N 薄膜の Fe $L_{2,3}$ および N K 吸収端の XAS および XMCD スペクトルと、第一原理計算から求められたスペクトルを比較することで、 Fe_4N の局所的な電子状態について考察した。大阪大学 産業科学研究所の小口多美夫先生のご協力により、全電子 FLAPW 法に基づく第一原理電子状態計算の結果とフェルミの黄金則により、 Fe_4N の XAS および XMCD スペクトルを計算した。

図 4.16 に、 $H//\text{Fe}_4\text{N}[001]$ での Fe_4N の Fe $3d$ および N $2p$ 軌道の、スピン毎の部分状態密度の第一原理計算の結果を示す。N $2p$ 軌道の状態密度に注目すると、4 つの特徴的な構造がみられる。これらは、II サイトの Fe $3d$ 軌道と N $2p$ 軌道の σ 結合および π 結合の、結合性軌道と反結合性軌道に対応する。II サイトの Fe $3d$ 軌道の状態密度は、軌道混成の影響で 2 つのピークに分かれている(矢印)。一方で、N との混成が無い I サイトの Fe $3d$ 軌道の状態密度は、分裂していない。図 4.17 に Fe_4N 薄膜の Fe $L_{2,3}$ 吸収端の XAS スペクトルの(a)実験結果と(b)計算結果を示す。横軸の値は、実験結果と計算結果で 20 eV 程度のずれが生じた。これは、計算で電子遷移の始状態の、Fe $2p$ 軌道のエネルギー値を正確に再現できなかったためと思われる。図 4.17(a)で Fe $L_{2,3}$ 吸収端のメインピークの高エネルギー側に観測されたサテライト構造(矢印)が、図 4.17(b)でも再現された。サテライト構造は局在傾向が強い Fe I サイトの XAS スペクトルの計算結果(赤線)には現れておらず、Fe IIA(緑線)および Fe IIB(青線)サイトの Fe $3d$ 軌道と N $2p$ 軌道間の強い混成により生じた、反結合性軌道への遷移に対応することがわかった。図 4.18 に Fe_4N 薄膜の Fe $L_{2,3}$ 吸収端の XMCD スペクトルの(a)実験結果と(b)計算結果を示す。サテライト構造の XMCD シグナルがメインピークに比べて小さい点も、計算結果で再現されている。これは N と隣接する Fe II サイトの Fe $3d$ 軌道のスピン磁気モーメントが比較的小さいことに対応すると考えられる⁵²⁾。図 4.19 に Fe_4N 薄膜の N K 吸収端の XAS スペクトルの(a)実験結果と(b)計算結果を示す。立ち上がりのピーク構造は似ているが、高エネルギー側の構造まで計算で再現することは難しいと考えられる。図 4.20 に Fe_4N 薄膜の N K 吸収端の XMCD スペクトルの(a)実験結果と(b)計算結果を示す。実験では、小さいながらも明確で Fe L_3 と同符号の XMCD シグナルが観測された点が、計算結果と一致した。この結果は N $2p$ 軌道の電子が磁気モーメントを有することを示唆している。

$L_{2,3}$ 吸収端のメインピークの高エネルギー側に観測された II サイト起因のサテライト構造に着目し、 Co_3FeN の XAS および XMCD スペクトルを計算し、測定結果と比較すれば、スペクトルのラインシェ

イプからも、 Co_3FeN 中の Co および Fe 原子の配置に関する知見が得られると考えられる。図 4.14 の Co_3FeN 薄膜の XAS スペクトルの、Fe $L_{2,3}$ および Co $L_{2,3}$ 吸収端のメインピークの高エネルギー側にもサテライト構造が現れていることから、 Co_3FeN 薄膜の Fe および Co 原子は、 Fe_4N や Co_4N のように、I サイトと II サイトの両方に存在することが示唆される。これは、XMCD 測定から得られた磁気モーメントの値と、第一原理計算から得られた値との比較から考察した結果と一致する。

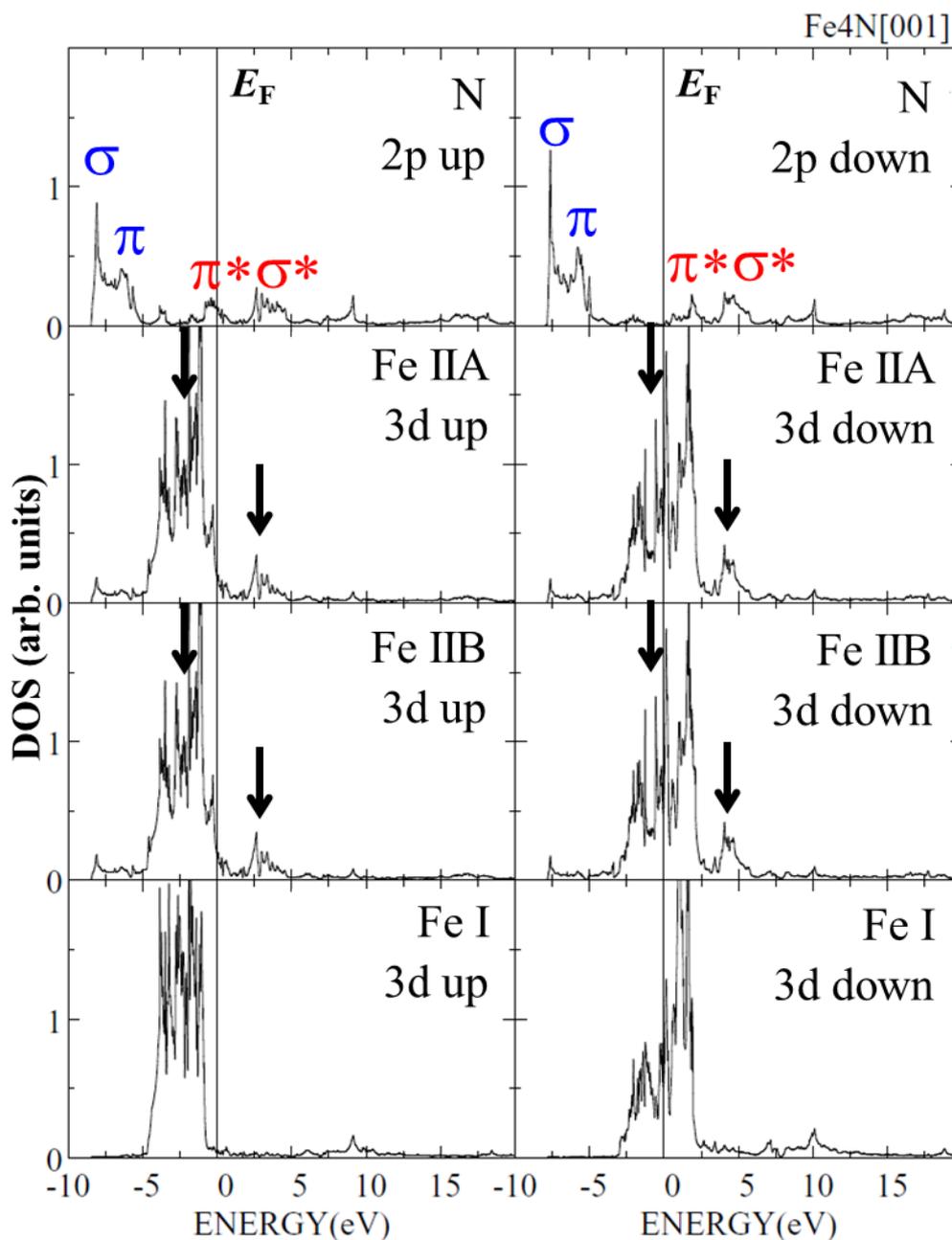


図 4.16 $H//\text{Fe}_4\text{N}[001]$ での Fe_4N の Fe 3d および N 2p 軌道のスピン毎の部分状態密度

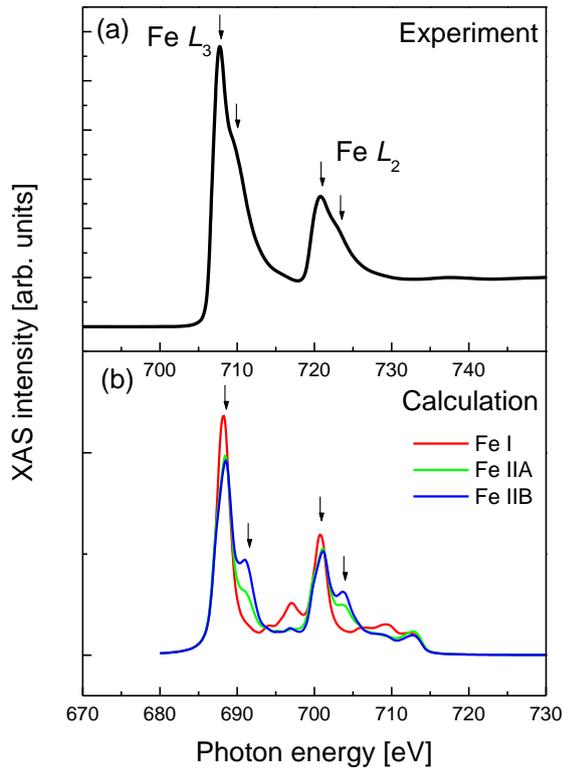


図 4.17 Fe_4N 薄膜の $\text{Fe } L_{2,3}$ 吸収端の XAS スペクトルの(a)実験結果と(b)計算結果

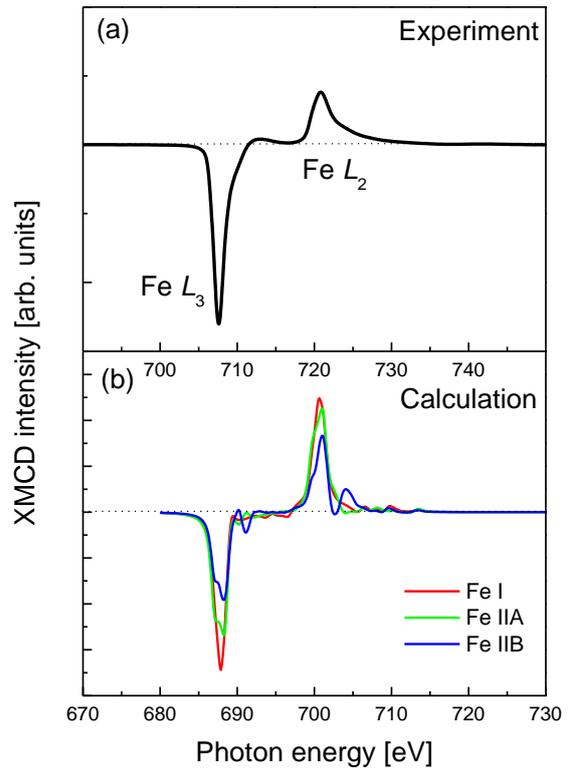


図 4.18 Fe_4N 薄膜の $\text{Fe } L_{2,3}$ 吸収端の XMCD スペクトルの(a)実験結果と(b)計算結果

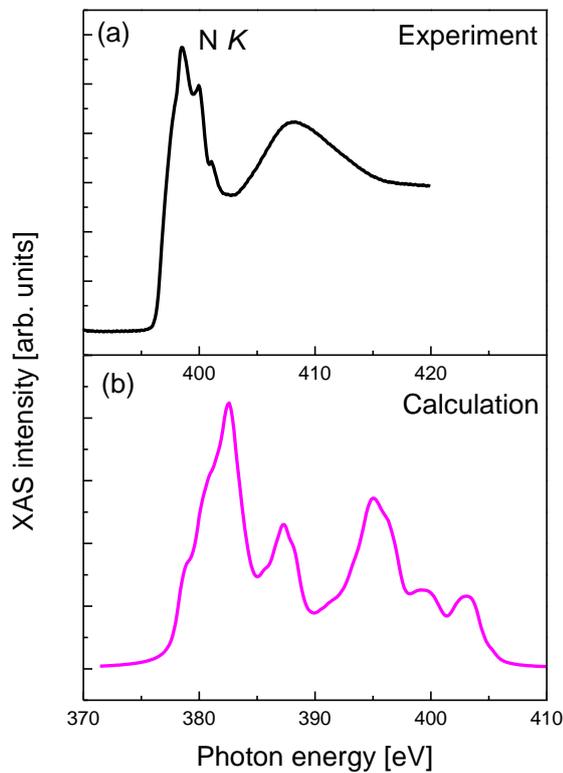


図 4.19 Fe_4N 薄膜の $\text{N } K$ 吸収端の XAS スペクトルの(a)実験結果と(b)計算結果

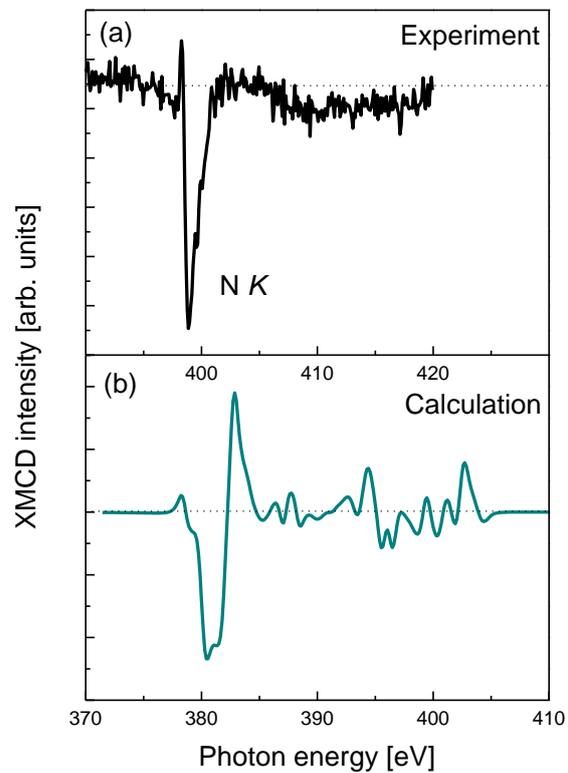


図 4.20 Fe_4N 薄膜の $\text{N } K$ 吸収端の XMCD スペクトルの(a)実験結果と(b)計算結果

図 4.21 に産業技術総合研究所の今井庸二博士により、GGA-PW 法に基づく第一原理計算により求められた、I サイトに Co 原子、II サイトに Fe および Co 原子が存在する理想的とは異なる Co_3FeN のスピン毎の状態密度を示す。 E_F における P_D は -0.6 程度となり、Co および Fe 原子の原子配置のディスオーダーは、スピン分極率の絶対値を減少させると考えられる。

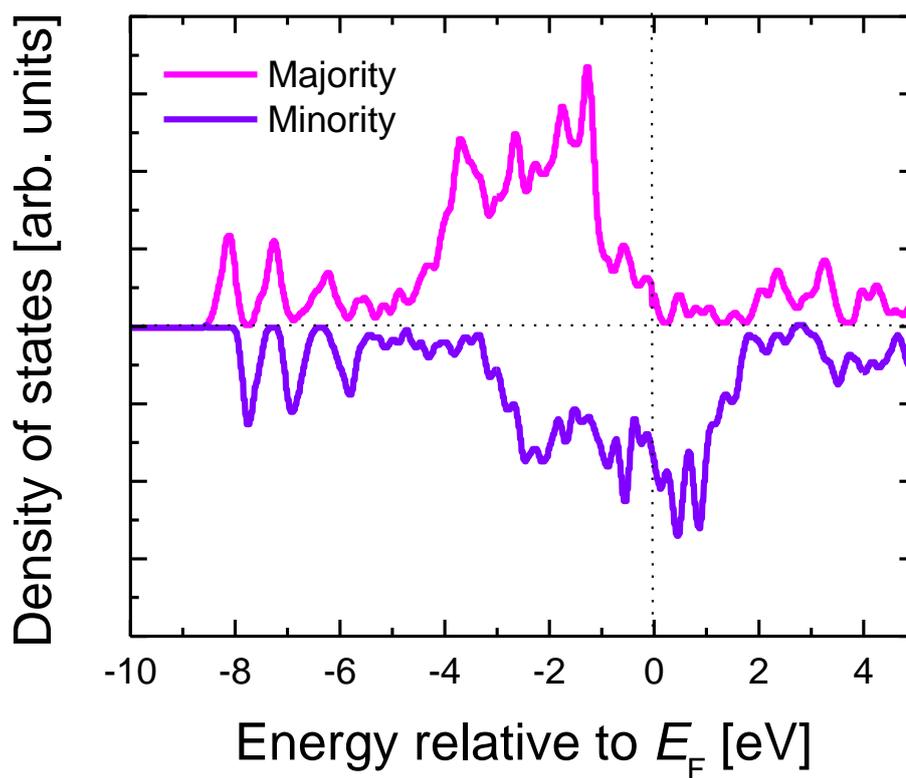


図 4.21 I サイトに Co、II サイトに Fe と Co が存在する、理想的とは異なる Co_3FeN のスピン毎の状態密度

4.3.3 CEMS測定による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のFe格子位置の評価

XMCD測定の結果では、 Co_3FeN 薄膜のFeおよびCo原子の m_{spin} の値は、それぞれ Fe_4N 、 Co_4N 薄膜の m_{spin} の値に近く、理想的な Co_3FeN の理論計算の結果とは大きく異なった。したがって、 Co_3FeN 薄膜のFeおよびCo原子は、 Fe_4N や Co_4N のように、IサイトとIIサイトの両方に存在すると考えられる。本項では、より直接的な手法でFe原子の占有サイトの評価を行うために、 ^{57}Fe の割合が約20%にエンリッチされた固体Fe原料と RF-N_2 の同時供給によるMBE法により、 $\text{STO}(001)$ 基板上にエピタキシャル成長した $\text{Fe}_4\text{N}(19\text{ nm})/\text{STO}(001)$ (sample 10)、 $\text{CoFe}_3\text{N}(25\text{ nm})/\text{STO}(001)$ (sample 11)、 $\text{Co}_3\text{FeN}(74\text{ nm})/\text{STO}(001)$ (sample 12)に対し、CEMS測定を行った。測定は室温にて行い、外部磁場は測定原理の都合上印加できない。Fe原子が等確率でIサイトとIIサイトに振り分けられるとしたら、Co/Fe比 x に関わらず、I:II = 1:3の占有比率となる。したがって、Feがどちらのサイトを優先して占有するかを調べるには、この1:3という比率との比較を行えば良い。

図4.22(a)-(c)にsamples 10-12のCEMS測定の実験結果と、フィッティングによるサイト毎の成分分離の結果を示す。すべての試料の測定結果で、3つの強磁性成分と1つ非磁性成分に分離できた。非磁性成分は膜表面付近の酸化の影響と考えられる。表4.5-8に、それぞれ報告されている $\text{Fe}_4\text{N}^{89)}$ 、sample 10、sample 11、sample 12のメスバウアーパラメータを示す。表4.5と表4.6の内部磁場、異性体シフト、四重極分裂の値はよく一致した。sample 10のフィッティング結果の積分値から求めた、Fe原子のサイト占有率比は、I:II = 13.02:74.08 = 0.53:3となった。よって、理想とは異なりsample 10のIサイトの47%が空孔との結果となった。図3.15(b)の報告例と図4.22(a)を比較すると、sample 10の $\pm 5.5\text{ mm/s}$ 付近のIサイト由来のピーク強度が、他のピークと比べて相対的に小さすぎるのがわかる。しかし、47%という値は大きすぎるため、表面酸化防止のキャップ層を施した Fe_4N 薄膜を作製して、再度評価を行うのが良いと考えられる。sample 11のFe原子のサイト占有率比は、I:II = 19.07:73.17 = 1:3.84 = 0.62:2.38となった。Fe原子が等確率でIサイトとIIサイトに振り分けられるとしたら、I:II = 1:3 = 0.75:2.25になることから、 CoFe_3N のFe原子はIIサイトに入りやすい傾向があるといえる。sample 12のFe原子のサイト占有率比は、I:II = 40.46:37.49 = 1:0.93 = 0.52:0.48となった。Fe原子が等確率でIサイトとIIサイトに振り分けられるとしたら、I:II = 1:3 = 0.25:0.75になることから、 Co_3FeN のFe原子はIサイトに入りやすい傾向があるといえる。したがって、メスバウアー測定の評価結果からも、 Co_3FeN 薄膜のFeおよびCo原子は、IサイトとIIサイトの両方に存在するといえる。どちらのサイトを優先的に占有するかの傾向は、Co/Fe比によって異なることも明らかとなった。

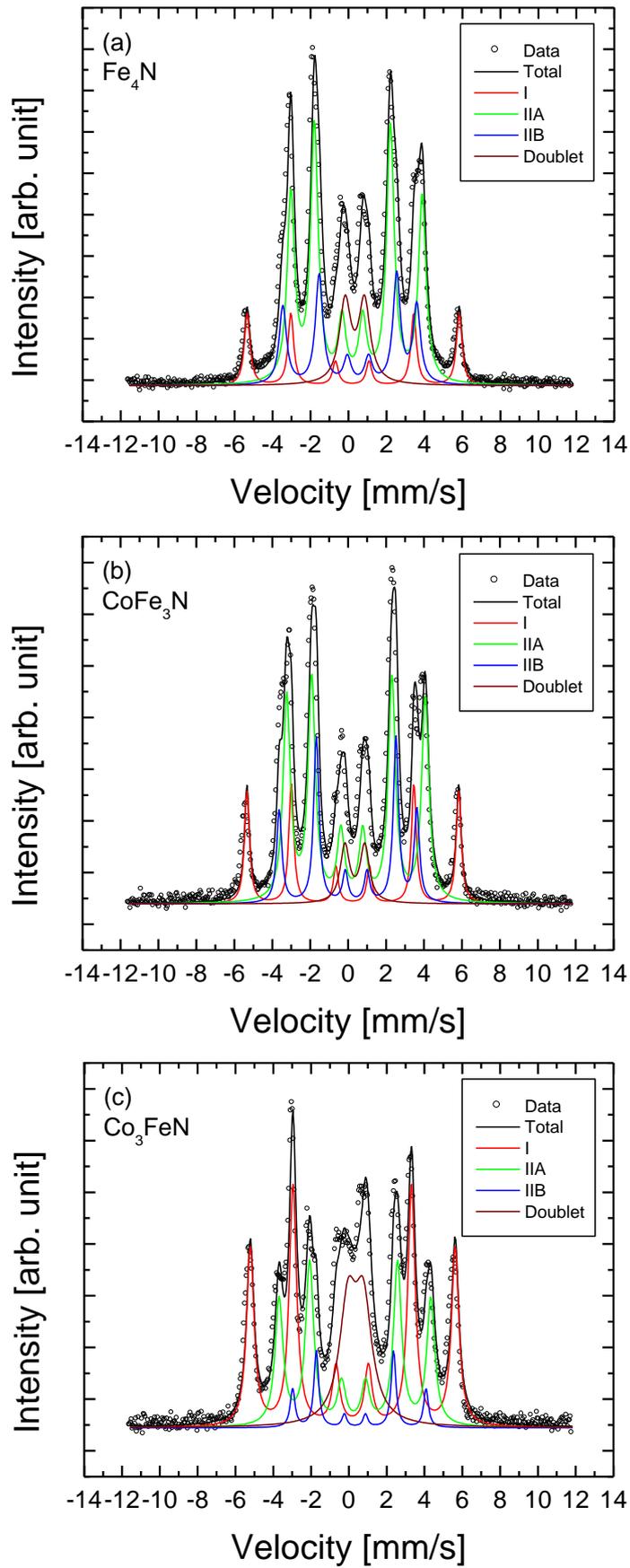


図 4.22 samples 10-12 の CEMS 測定の実験結果と、フィッティングによるサイト毎の成分分離の結果

第4章 MBE法で作製した $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価

表 4.5 報告されている Fe_4N のメスバウアーパラメータ⁸⁹⁾

サイト	内部磁場 [T]	異性体シフト [mm/s]	四重極分裂 [mm/s]	占有率 [%]
I	34.06	+0.24	0	25
IIA	21.55	+0.30	+0.22	50
IIB	21.92	+0.32	-0.43	25

表 4.6 sample 10(Fe_4N)のメスバウアーパラメータ

サイト	内部磁場 [T]	異性体シフト [mm/s]	四重極分裂 [mm/s]	占有率 [%]
I	34.71	+0.22	+0.05	13.02
IIA	21.50	+0.31	+0.22	52.30
IIB	21.92	+0.28	-0.43	21.78
非磁性	-	+0.33	+1.02	12.89

表 4.7 sample 11 の(CoFe_3N)のメスバウアーパラメータ

サイト	内部磁場 [T]	異性体シフト [mm/s]	四重極分裂 [mm/s]	占有率 [%]
I	34.69	+0.24	+0.01	19.07
IIA	22.70	+0.30	+0.22	51.38
IIB	22.55	+0.21	-0.43	21.79
非磁性	-	+0.35	+1.05	7.58

表 4.8 sample 12 の(Co_3FeN)のメスバウアーパラメータ

サイト	内部磁場 [T]	異性体シフト [mm/s]	四重極分裂 [mm/s]	占有率 [%]
I	33.68	+0.19	+0.03	40.46
IIA	24.95	+0.28	+0.07	30.62
IIB	21.93	+0.23	+0.44	6.87
非磁性	-	+0.36	+0.81	22.05

4.3.4 光電子分光による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の電子構造評価

$\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ では第一原理計算の結果から E_F において比較的大きな負の P_D が予想されている。しかし、状態密度を直接観測する方法を用いて、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ の E_F における P_D を測定したとの報告例は無い。本項では、MBE 法によりエピタキシャル成長した、 $\text{CaF}_2(2 \text{ nm})/\text{Co}_3\text{FeN}(10 \text{ nm})/\text{STO}(001)$ (sample 9)、 $\text{CaF}_2(2 \text{ nm})/\text{Fe}_4\text{N}(10 \text{ nm})/\text{STO}(001)$ (sample 13) に対し HAXPES 測定を行い、VB の状態密度を測定した。 Fe_4N については、SRPES 測定により E_F 近傍におけるスピン毎の状態密度および P_D の直接観測を試みた。HAXPES 測定は SPring-8 BL15XU⁷⁴⁾にて行った。 $h\nu = 5953 \text{ eV}$ 、エネルギー分解能 230 meV の光源を用いて、 Fe_4N および Co_3FeN の VB の電子構造を測定した。X 線は試料表面の法線方向から 88° の角度で入射し、バルク敏感な測定を行った。HAXPES 測定により得られた光電子スペクトルを、状態密度の第一原理計算結果から求めたスペクトル形状と比較した。第一原理計算は、産業技術総合研究所の今井庸二博士により行われた。 Fe_4N 薄膜に対しては、SRPES 装置内で Ar イオンスパッタ ($1\text{-}2 \text{ keV}$) により CaF_2 キャップを剥離して Fe_4N 表面を得た後に、 $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ の He I_α 共鳴線を用いたエネルギー分解能 110 meV の SRPES 測定を行い、 Fe_4N の E_F 近傍のスピン毎の状態密度を測定し、 Fe_4N の P_D を求めた。SRPES 測定は広島大学放射光科学研究センターにて行った。いずれの光電子分光測定も室温にて行った。

図 4.23(a) に HAXPES により測定した Fe_4N 薄膜の VB の光電子スペクトルを、図 4.23(b) に第一原理計算から求めた Fe_4N の Fe $3d$, $4s$ 軌道の部分状態密度から算出した、光電子スペクトルを示す。光電子スペクトルの計算には、 6 keV の光に対する Fe の各電子軌道のイオン化断面積を用いた⁹⁰⁾。 Fe_4N の N $2s$, $2p$ 軌道の部分状態密度とイオン化断面積を用いて、N 起因の光電子スペクトルも算出した。しかし、 Fe_4N の VB においては、算出した N 起因の光電子スペクトルは Fe 起因のスペクトルに比べて無視できる程度の小さな強度となったため、図 4.23(a) のスペクトルは Fe 由来といえる。図 4.23(a) の構造 A-G は、図 4.22(b) の構造 a-g に対応すると考えられる。図 4.23(a) と図 4.23(b) のピーク強度の大小関係には一致しない部分も有るが、エネルギー位置は良く一致している。構造 B-E は主に Fe $3d$ 電子に起因しており、構造 F, G は主に Fe $4s$ 電子に起因する。図 4.24(a) に HAXPES により測定した Co_3FeN 薄膜の VB の光電子スペクトルを、図 4.24(b) に第一原理計算から求めた Co_3FeN の Fe $3d$, $4s$ 、Co $3d$, $4s$ 軌道の部分状態密度から算出した、光電子スペクトルを示す。図 4.24(a) の構造 A-D は、図 4.24(b) の構造 a-d に対応すると考えられる。構造 A-C は主に Co $3d$ 電子に起因しており、構造 D は主に Co $4s$ 電子に起因する。 Fe_4N 薄膜の測定結果と同様に、ピークのエネルギー位置は、実験結果と計算結果で良く一致した。図 4.25 に Fe_4N 薄膜の、Ar イオンスパッタによる CaF_2 キャップ剥離前後での AES スペクトルを示す。表面に吸着した C, O と、キャップの Ca, F のピークが消えるまでスパッタを行った後に、SRPES 測定を行った。図 4.26(a) に SRPES により測定した、 Fe_4N の E_F 近傍のスピン毎の光電子スペクトルを、図 4.26(b) に図 4.25(a) から求めた Fe_4N の P_D を示す。図 4.26(a) は、 E_F よりも高エネルギー側で観測された、 He II 共鳴線 ($h\nu = 40.8 \text{ eV}$) 由来のフラットな二次電子強度を、生データから差し引いたスペクトルである。図 4.26(a) の多数スピン (○) と少数スピン (■) の光電子スペクトルのピークトップが、それぞれ E_F を基準に $-0.75 \text{ eV}(A')$ 、 $-0.45 \text{ eV}(A'')$ にあり、少数スピンのピークトップの方が E_F に近い。このことから、 Fe_4N の E_F 近傍においては少数スピンの状態密度が大きいといえる。 E_F 以下に詰まっている電子の総量では多数スピン > 少数スピンであるため、一般的に強磁性体から放出される二次電子は正にスピン分極する。正にスピン分極した He I 共鳴線由来の二次電子強度を生データから除去できないため、図 4.26(b) の P_D の値は、真の値よりも正側にシフトしている。しかし、 E_F においては負のスピン分極率が得られたことから、 Fe_4N の負のスピン分極を示せたといえる。

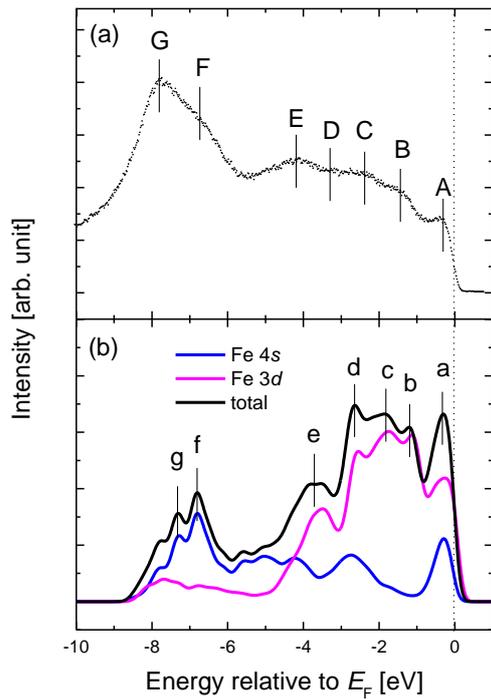


図 4.23 Fe_4N 薄膜の(a)HAXPES および(b)理論スペクトル

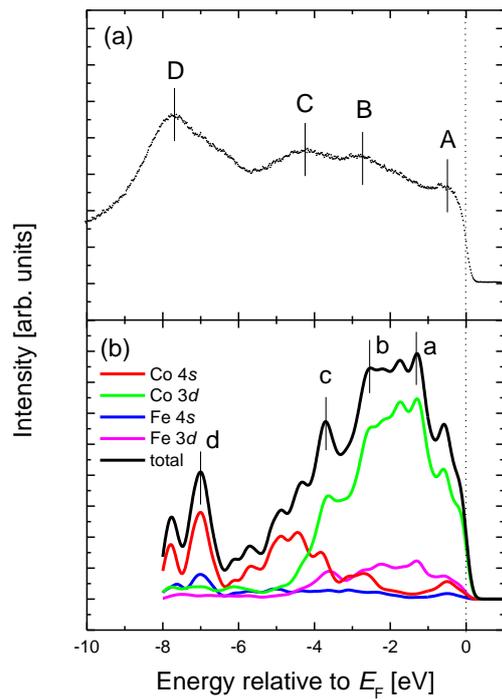


図 4.24 Co_3FeN 薄膜の(a)HAXPES および(b)理論スペクトル

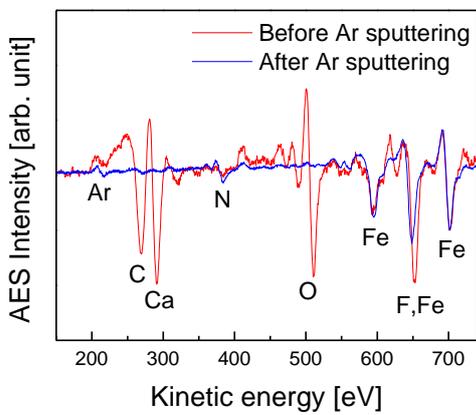


図 4.25 Fe_4N 薄膜の AES スペクトル

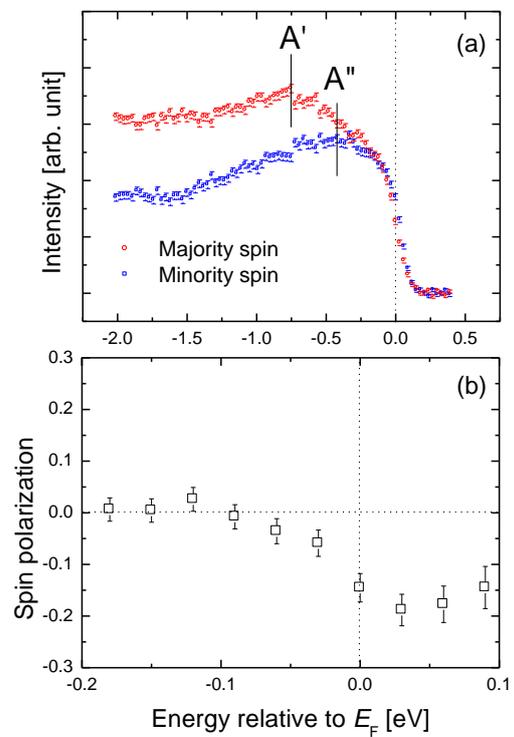


図 4.26 Fe_4N 薄膜の(a)SRPES スペクトル および(b)スピン分極率

4.3.5 AMR 効果による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のスピンド分極率の符号評価

支配的な s - d 散乱の機構と、AMR 比の符号との関係性についての理論研究が行われ、 E_F における $3d$ 電子の P_D と P_G の双方が負のスピンド分極率を有することに起因して、 Fe_4N では負の AMR 効果が観測されると予想されている¹⁹⁾。すでに、 $\text{MgO}(001)$ 基板上にスパッタ法で作製した Fe_4N 薄膜で、負の AMR 効果が報告されている^{49,50)}。本項では、 $\text{STO}(001)$ 基板上に MBE 法で作製した $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の AMR 効果を測定し、電子輸送の観点から $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のスピンド分極率の符号について議論する。

MBE 法により、 $\text{STO}(001)$ 基板に $\text{Au}(1 \text{ nm})/\text{Fe}_4\text{N}(55 \text{ nm})$ (sample 14)、 $\text{Au}(1 \text{ nm})/\text{Co}_3\text{FeN}(25 \text{ nm})$ (sample 15)、 $\text{Au}(1 \text{ nm})/\text{Co}_4\text{N}(50 \text{ nm})$ (sample 16) をエピタキシャル成長した。Au は試料の酸化を防ぐために堆積した。AMR 効果の測定のために、フォトリソグラフィと Ar イオンミリングにより、試料を幅 0.2 mm、電圧端子間距離 6 mm のホールバー形状に加工した。2 T の外部磁場を試料面内方向に印加し、5 ~ 300 K の温度範囲で試料を面内で回転しつつ、直流 4 端子法による電気抵抗の測定を行った。電流 (I) は $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}[100]$ 方向に流して測定した。外部磁場 2 T は、試料の磁化が飽和するのに十分な大きさである。

図 4.27(a)-(c) に、samples 14-16 の ω - 2θ XRD パターンを示す。すべての試料で、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}(002)$, (004) の回折ピークが観測され、samples 14, 15 のパターンには、 $\text{Fe}(002)$ の回折ピークも見られるが、強度が弱いいため、未反応の Fe の量は少ないと考えられる。図 4.28(a)-(c) に、samples 14-16 の $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}(100)$ の回折ピーク付近で測定した ϕ - $2\theta_\chi$ XRD パターンを示す。 Fe_4N 、 Co_3FeN 薄膜では、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}(100)$ の回折ピークがみられたが、 Co_4N 薄膜では $\text{Co}_4\text{N}(100)$ の回折が見られなかった。 Co_4N 格子の体心位置に N 原子が存在せず、fcc-Co になっている場合は、消滅則よりミラー指数 h, k, l が偶奇混合の回折は得られないため、 $\text{Co}_4\text{N}(100)$ の回折は得られない。膜厚が 20 nm 以下の sample 4, 5 の ϕ scan XRD 測定では、 $\text{Co}_4\text{N}(103)$ の回折が現れているため、厚膜成長の場合は、N 原子が抜けやすい可能性があると考えられる。

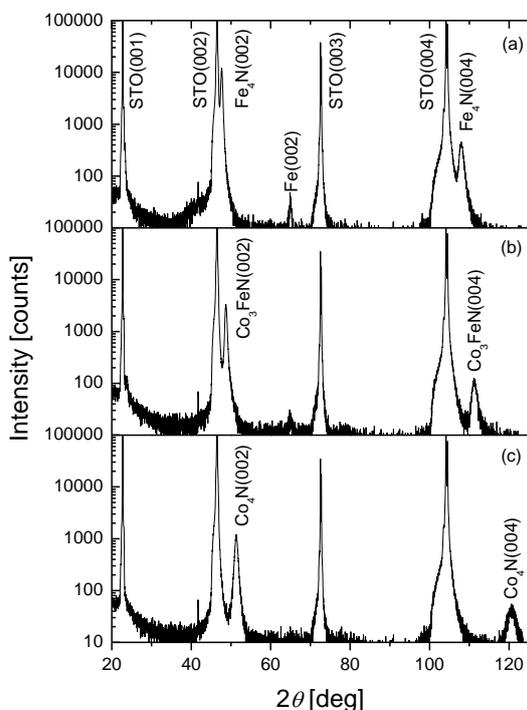


図 4.27 samples 14-16 の ω - 2θ XRD パターン

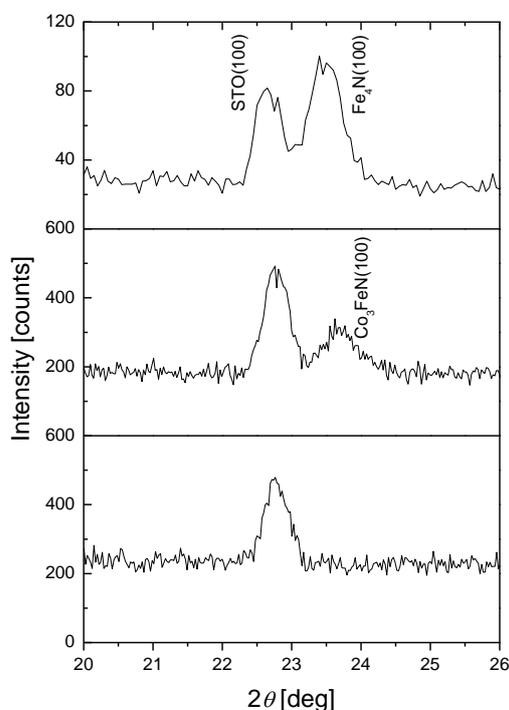


図 4.28 samples 14-16 の ϕ - $2\theta_\chi$ XRD パターン

図 4.29(a)-(c)に、samples 14-16 の AMR 曲線を示す。AMR 比は、 $[\rho(\theta) - \rho_{\perp}] / \rho_{\perp} \times 100$ と定義した。ここで、 $\rho(\theta)$ は印加磁場と電流のなす角度が θ の時の電気抵抗率、 ρ_{\perp} は印加磁場と電流のなす角度が垂直時 ($\theta = 90^\circ$)の電気抵抗率である。 Fe_4N 、 Co_3FeN 薄膜では、温度に関わらず負の AMR 効果が観測された。AMR 比の絶対値の大きさは 5 K において最大となり、 Fe_4N 薄膜では-2.7%、 Co_3FeN 薄膜では-0.70%となった。 Co_3FeN の第一原理計算の結果では P_D が負である⁵⁸⁾。したがって、式(2)より Fe_4N だけではなく Co_3FeN の P_D と P_o の符号も、いずれも負であると考えられる。 Co_4N 薄膜では、5 K において-0.34%の負の AMR 効果が観測され、120 K 以下では負の AMR 効果が、それ以上では正の AMR 効果が観測された。120 K 付近で AMR の符号が変わる理由は不明だが、 Co_4N 薄膜の電子構造や磁気構造がこの温度で転移し、 P_D と P_o の符号が変化したと思われる。fcc-Co では温度に関わらず正の AMR 効果が観測されることから¹⁹⁾、sample 16 は N が不足しているが、完全に N が抜けて、fcc-Co になっているわけではない。 Co_4N の P_D と P_o 符号を正確に決定するためには、格子の体心位置に N 原子が存在する、規則度が高い試料での AMR 効果の測定が必要である。

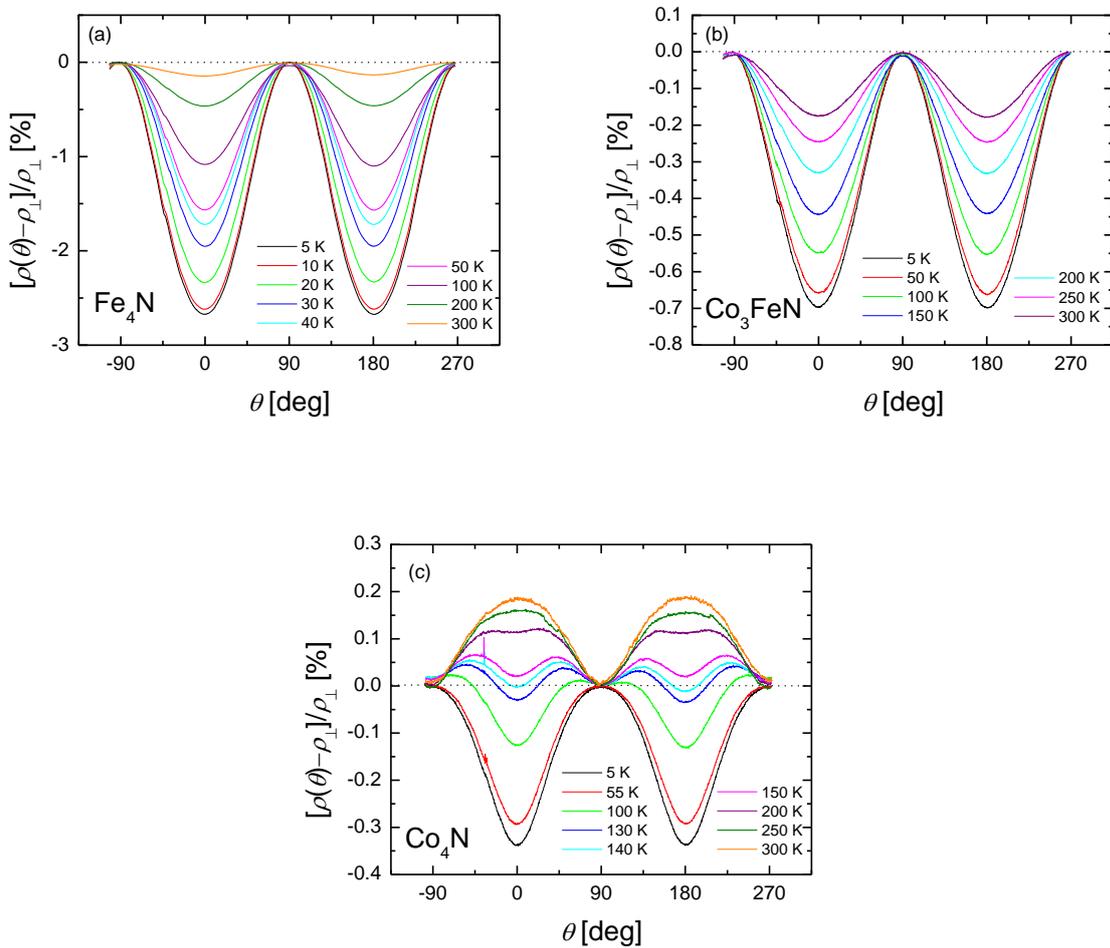


図 4.29 (a) Fe_4N 、(b) Co_3FeN 、(c) Co_4N 薄膜の AMR 曲線

図 4.30(a)-(c)に、samples 14-16 の AMR 比(■)と ρ_{\perp} (○)の温度依存性を示す。Fe₄N 薄膜の負の AMR 比は 300 K から温度が下がるにつれて増大し、50 K 以下において急激に増加した。Fe₄N 薄膜においては、50 K 付近に何らかの電子構造や磁気構造の転移が存在すると思われる。Co₃FeN 薄膜では、温度変化による AMR 比の急激な変化はみられず、温度が下がるにつれて負の AMR 効果が強まった。Co₄N 薄膜では、120 K 以上での正の AMR 効果の温度依存性は、120 K 以下の負の AMR 効果の温度依存性よりも小さかった。300 K における ρ_{\perp} の値は、Fe₄N 薄膜が 110 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、Co₃FeN 薄膜が 102 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、sample 16 が 49 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ となり、Co₄N 薄膜の比抵抗は Fe₄N、Co₃FeN 薄膜の半分程度である。これは、前述の Co₄N 薄膜における部分的な N 原子抜けの影響と考えられる。

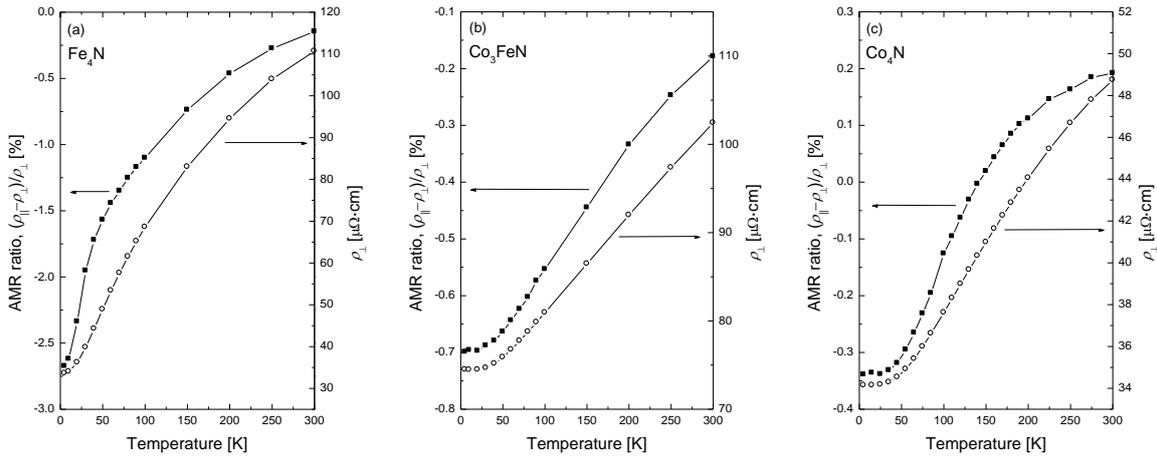


図 4.30 (a)Fe₄N、(b)Co₃FeN、(c)Co₄N 薄膜の AMR 比と比抵抗の温度依存性

図 4.29 の AMR 曲線を下記の式(18)でフィッティングすることで、各測定温度での $C_{2\theta}$ と $C_{4\theta}$ を求めた。

$$\text{AMR}[\%] = C_0 + C_{2\theta} \cos 2\theta + C_{4\theta} \cos 4\theta \quad (18)$$

C_0 は定数、 $C_{2\theta}$ と $C_{4\theta}$ は、それぞれ $\cos 2\theta$ と $\cos 4\theta$ 成分のフーリエ係数である。 $C_{2\theta}$ および $C_{4\theta}$ は試料の AMR 比の温度依存性を決める、磁気抵抗定数 k_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) で記述される^{50,91)}。 α_j を M の向きを定義する方向余弦、 β_j を I の向きを定義する方向余弦とすると、AMR 比は

$$\begin{aligned} \frac{\rho(\theta) - \rho_{\perp}}{\rho_{\perp}} &= k_1 \left(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 2k_2 (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1) \\ &+ k_3 s + k_4 \left(\alpha_1^4 \beta_1^2 + \alpha_2^4 \beta_2^2 + \alpha_3^4 \beta_3^2 + \frac{2}{3} s - \frac{1}{3} \right) + 2k_5 (\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3^2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \alpha_1^2 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \alpha_2^2 \beta_3 \beta_1) \\ s &= \alpha_1^2 \beta_2^2 + \alpha_2^2 \beta_3^2 + \alpha_3^2 \beta_1^2 \end{aligned} \quad (19)$$

と表される⁹¹⁾。例えば、 M を(001)配向エピタキシャル膜の面内で回転し、 $I//[100]$ での AMR 効果の測定の場合は、式(19)に $\alpha_1 = \cos \theta$, $\alpha_2 = \sin \theta$, $\alpha_3 = 0$, $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = 0$, $\beta_3 = 0$ を代入することで、 $C_{2\theta} = (k_1/2 + k_4/2)$ 、 $C_{4\theta} = (-k_3/8 + k_4/24)$ の関係が得られる。図 4.31 に、 $C_{2\theta}$ と $C_{4\theta}$ の温度依存性を示す。 $C_{2\theta}$ の温度依存性は、図 4.29 に示した AMR 比の温度依存性の挙動と一致する。Fe₄N 薄膜では低温になるに従い $C_{4\theta}$ が大きく

なったが、30 K 付近に変局点が存在し、符号が負から正へと変化した。これらのフーリエ係数の温度依存性は、 $\text{MgO}(001)$ 基板上に DC スパッタ法で作製した、単結晶 Fe_4N 薄膜での AMR 効果についての報告例と良く一致する⁵⁰⁾。 Co_3FeN 薄膜では $C_{4\theta}$ の符号は常に正であり、低温になるに従い増加した。つまり、温度に関わらず、 $k_3/8 < k_4/24$ である。sample 16 では $C_{4\theta}$ の符号は常に-であり、低温になるに従い減少した。つまり、温度に関わらず、 $k_3/8 > k_4/24$ である。 $C_{2\theta}$ と $C_{4\theta}$ の温度依存性が意味するものは、現時点では解釈がなされておらず、今後、理論と実験の双方から解釈を試みる必要がある。

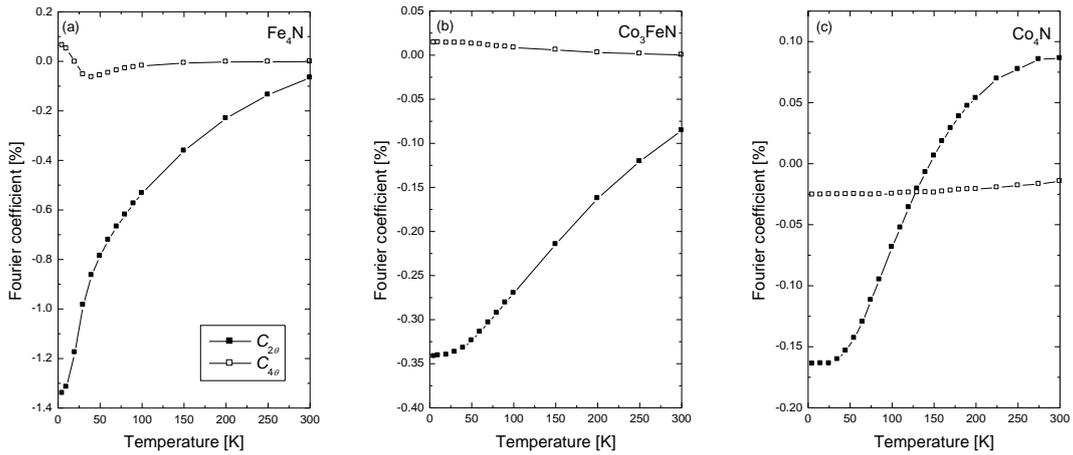


図 4.31 (a) Fe_4N 、(b) Co_3FeN 、(c) Co_4N 薄膜の $C_{2\theta}$ と $C_{4\theta}$ の温度依存性

4.4 まとめ

本章では、MBE 法により $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜をエピタキシャル成長し、磁気特性の評価を行った。XMCD 測定と HAXPES 測定により、 Fe_4N 、 Co_4N 、 Co_3FeN 薄膜の m_{orb} および m_{spin} 、VB の状態密度を測定した。 Fe_4N については、SRPES 測定により、スピン毎の状態密度を測定し、 E_F における P_D の値を評価した。また、 Fe_4N 、 Co_4N 、 Co_3FeN 薄膜の AMR 効果を測定し、AMR 効果の符号からスピン分極率の符号を評価した。これらの測定から得られた実験結果と、理論計算結果が一致するかどうかを調べた。ここでは、その結果をまとめる。

1. 固体 Fe、Co および RF-N_2 もしくは RF-NH_3 の同時供給による MBE 法により、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。RHEED および各種 XRD 測定による結晶性の評価結果から、STO(001) 基板上への Fe_4N 、 Co_4N 、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ($0.4 \leq x \leq 2.9$) 薄膜のエピタキシャル成長に成功した。
2. MBE 法によりエピタキシャル成長した Fe_4N 、 Co_4N 、 Co_3FeN 薄膜を用いて、Fe $L_{2,3}$ および Co $L_{2,3}$ 吸収端における XAS、XMCD スペクトルの測定を行い、300 K における元素毎の m_{orb} と m_{spin} の値を測定した。 Co_3FeN 薄膜の Fe および Co 原子の m_{spin} の値は、それぞれ Fe_4N 、 Co_4N 薄膜の m_{spin} の値に近く、I サイトに Fe 原子、II サイトに Co 原子が存在する理想的な Co_3FeN の理論計算の結果とは大きく異なった。したがって、 Co_3FeN 薄膜の Fe および Co 原子は、 Fe_4N や Co_4N のように、I サイトと II サイトの両方に存在すると考えられる。 Fe_4N 薄膜の Fe $L_{2,3}$ 吸収端の XAS スペクトルの実験結果と第一原理計算結果がよく一致し、Fe $L_{2,3}$ 吸収端のメインピークの高エネルギー側に観測されたサテライト構造が、Fe II サイトの Fe 3d 軌道と N 2p 軌道間の強い混成により生じた、反結合性軌道への遷移に対応することがわかった。 $L_{2,3}$ 吸収端のメインピークの高エネルギー側に観測された II サイト起因のサテライト構造に着目し、 Co_3FeN の XAS および XMCD スペクトルを計算し、測定結果との比較を行えば、スペクトルのラインシェイプからも、 Co_3FeN 中の Co および Fe 原子の配置に関する知見が得られると考えられる。 Co_3FeN 薄膜の XAS スペクトルの、Fe $L_{2,3}$ および Co $L_{2,3}$ 吸収端のメインピークの高エネルギー側にもサテライト構造が現れていることから、 Co_3FeN 薄膜の Fe および Co 原子は、 Fe_4N や Co_4N のように、I サイトと II サイトの両方に存在すると考えられる。これは、上記の XMCD 測定から得られた磁気モーメントの値と、第一原理計算から得られた値との比較から考察した結果と一致する。第一原理計算により求められた、I サイトに Co 原子、II サイトに Fe および Co 原子が存在する理想的とは異なる Co_3FeN の E_F における P_D は -0.6 程度となった。このため、Fe、Co 原子の原子配置のディスオーダーは、スピン分極率の絶対値を減少させると考えられる。

3. MBE法によりエピタキシャル成長した Fe_4N 、 CoFe_3N 、 Co_3FeN 薄膜の CEMS 測定を行った。 Fe_4N 薄膜の Fe 原子のサイトの占有率比は、 $\text{I:II} = 0.53:3$ となった。よって、理想とは異なり I サイトの 47% が空孔との結果となったが、より正確な評価を行うためには酸化成分が無い Fe_4N 薄膜で測定を行う必要がある。 CoFe_3N 薄膜の Fe 原子のサイト占有率比は、 $\text{I:II} = 0.62:2.38$ となった。Fe 原子が等確率で I サイトと II サイトに振り分けられるとしたら、 $\text{I:II} = 0.75:2.25$ になることから、 CoFe_3N の Fe 原子は II サイトに入りやすい傾向があるといえる。 Co_3FeN 薄膜の Fe 原子のサイト占有率比は、 $\text{I:II} = 0.52:0.48$ となった。Fe 原子が等確率で I サイトと II サイトに振り分けられるとしたら、 $\text{I:II} = 0.25:0.75$ になることから、 Co_3FeN の Fe 原子は I サイトに入りやすい傾向があるといえる。したがって、メスバウアー測定の評価結果からも、 Co_3FeN 薄膜の Fe および Co 原子は、I サイトと II サイトの両方に存在するといえる。どちらのサイトを優先的に占有するかの傾向は、Co/Fe 比によって異なることも明らかとなった。

4. MBE法によりエピタキシャル成長した Fe_4N 、 Co_3FeN 薄膜に対し HAXPES 測定を行い、VB の状態密度を測定した。 Fe_4N 薄膜については、SRPES 測定により E_F 近傍におけるスピン毎の状態密度および P_D の直接観測を試みた。HAXPES 測定により得られた VB の光電子スペクトルが、第一原理計算から求めたスペクトルと良く一致した。SRPES 測定の結果から、 Fe_4N 薄膜の E_F における負の P_D を示すことができた。

5. MBE法によりエピタキシャル成長した Fe_4N 、 Co_4N 、 Co_3FeN 薄膜の AMR 効果を測定した。 Fe_4N 、 Co_3FeN 薄膜では、温度に関わらず負の AMR 効果が観測された。5 K における AMR 比の大きさは、 Fe_4N 薄膜では -2.7%、 Co_3FeN 薄膜では -0.70% となった。 Co_3FeN の状態密度の第一原理計算の結果では E_F における P_D が負であることから、式(2)より Fe_4N だけではなく Co_3FeN の P_D と P_σ の符号も、いずれも負であることがわかった。 Co_4N 薄膜では、5 K において -0.34% の AMR 効果が観測され、120 K 以下では負の AMR 効果が、それ以上では正の AMR 効果が観測された。120 K 付近で AMR の符号が変わる理由は不明だが、 Co_4N 薄膜の電子構造や磁気構造がこの温度で転移し、 P_D や P_σ の符号が変化したと思われる。fcc-Co では温度に関わらず正の AMR 効果が観測されることから、測定に用いた Co_4N 薄膜は N が不足しているが、完全に N が抜けて fcc-Co になっているわけではないと考えられる。正確な Co_4N の P_D と P_σ 符号を決定するためには、格子の体心位置に N 原子が存在する、規則度が高い試料での AMR 効果の測定が必要である。

本章では以上の結果が得られた。

第5章 MBE法で作製した $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価

5.1 背景

資源が豊富な Mn と N から構成される Mn_4N は、ネール温度が 740 K のフェリ磁性体である⁶⁵⁾。反応性スパッタリング法によって、非晶質基板の上に作製した(001)配向 Mn_4N テクスチャ薄膜において PMA が報告されており^{66,67)}、 Mn_4N 薄膜の PMA は面内の引っ張りひずみと、膜面直方向に伸びたカラム状のグレインに起因すると主張されたが、格子定数の測定や格子歪みの評価は行われていなかった。ごく最近、反応性スパッタリング法によって $\text{MgO}(001)$ 基板の上にエピタキシャル成長した $\text{Mn}_4\text{N}(50 \text{ nm})$ 薄膜においても PMA が報告され、 E_A は 1.0 Merg/cc であった⁶³⁾。 $c/a \sim 0.99$ であり、 Mn_4N 薄膜の PMA は面内の引っ張りひずみにより磁気弾性結合を介して現れたと考えられている。第一原理計算の結果では、 E_F における P_D は 0.46 と小さい⁵⁶⁾。例えば、スピン分極率が大きい Co_4N との混晶にした際に、その磁気構造、PMA、スピン分極率等がどのように変化するのか興味深い、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ の作製例は無い。

本章では、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ のスピントロニクス応用への有効性を示すために、MBE 法による $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長を行い、基礎物性を評価した。

5.2 実験

本章では MBE 法により $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜をエピタキシャル成長し、磁気特性の評価を行った。格子不整合率が異なる複数の基板の上に、膜厚を変えて Mn_4N 薄膜を作製し、膜中の格子歪みを測定した。SQUID による磁化曲線の測定により、 Mn_4N 薄膜の PMA を評価した。また、 Mn_4N 、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜に対し、XMCD 測定を行い、Co および Mn 原子の占有サイトについて考察した。

5.3 結果、考察

5.3.1 MBE 法による $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長

$\text{MgO}(001)$ 基板上にスパッタリング法で作製した $\text{Mn}_4\text{N}(50 \text{ nm})$ 薄膜において、PMA が報告され、 $E_A \sim 1.0 \text{ Merg/cc}$ と報告されている⁶³⁾。XRD 測定の結果から $c/a = 0.99$ となり、面内方向の引張り歪みにより垂直磁気異方性が誘起されたと考えられる。本項では、MBE 法を用いて成長基板と膜厚を変えた、高品質な Mn_4N 薄膜のエピタキシャル成長を試み、格子歪みと PMA を評価した。

[I] $\text{STO}(001)$ 、 $\text{MgO}(001)$ 基板上への Mn_4N 薄膜の成長

MBE 法により、表 5.1 に示す条件で $\text{MgO}(001)$ または $\text{STO}(001)$ 基板上に、基板温度 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ で固体 Mn および RF- N_2 を同時供給し、膜厚が異なる $\text{Mn}_4\text{N}(15, 30 \text{ nm})$ 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。 Mn_4N と $\text{MgO}(001)$ および $\text{STO}(001)$ 基板の格子不整合率は、それぞれ -8.0% 、 -1.0% である。いずれの試料も、MBE チャンバー内で、酸化防止のための Au($\sim 3 \text{ nm}$)キャップ層を室温で堆積した。試料の結晶性を ω - 2θ XRD 測定、 ϕ - $2\theta_\chi$ XRD 測定により評価した。 H を膜面内および面直方向に印加して、SQUID による磁化測定を行い、 Mn_4N 薄膜の PMA を評価した。

表 5.1 samples 17-20 の成長条件

Samples	Mn_4N				Au		
	T_S	Growth Time	T_{Mn}	RF- N_2	T_S	Growth Time	T_{Au}
sample 17	450 $^\circ\text{C}$	10 min	835 $^\circ\text{C}$	1.0 sccm, 125 W	RT	30 min	1200 $^\circ\text{C}$
sample 18			820 $^\circ\text{C}$				
sample 19		25 min	820 $^\circ\text{C}$				
sample 20							

図 5.1(a)-(d)に Mn_4N 薄膜の ω - 2θ XRD パターンを、図 5.2(a)-(d)に ϕ - $2\theta_\chi$ XRD パターンを示す。いずれの試料からも $\text{Mn}_4\text{N}(001)$, (002), (004)、 $\text{Mn}_4\text{N}(200)$, (400)の回折ピークが得られ、 Mn_4N 薄膜のエピタキシャル成長に成功したといえる。表 5.2 に各 Mn_4N 薄膜の XRD パターンの回折ピーク位置から算出した、 c および a の値を示す。いずれの試料も $c/a = 0.99$ 程度となり、面内方向に引張り歪みが生じている。成長基板との格子不整合率や膜厚に依存した格子定数の変化は、見られなかった。したがって、samples 17-20 の Mn_4N 薄膜における格子歪みの大きさに関しては、成長基板との格子不整合率以外の要因で決まると考えられる。例えば、成長基板との熱膨張係数差などが要因として考えられる。ただし、XRD 測定から得られる格子定数は、膜全体の平均値であるため、 $c/a = 0.99$ は同じであるが、各試料のコヒーレント成長の臨界膜厚や格子歪みの入り方が同じとは限らない。実験結果から、臨界膜厚は 15 nm 未満と考えられるが、差動排気 RHEED による成長中のその場観察を行うことで、成長中の格子定数の変化を調べる必要がある。

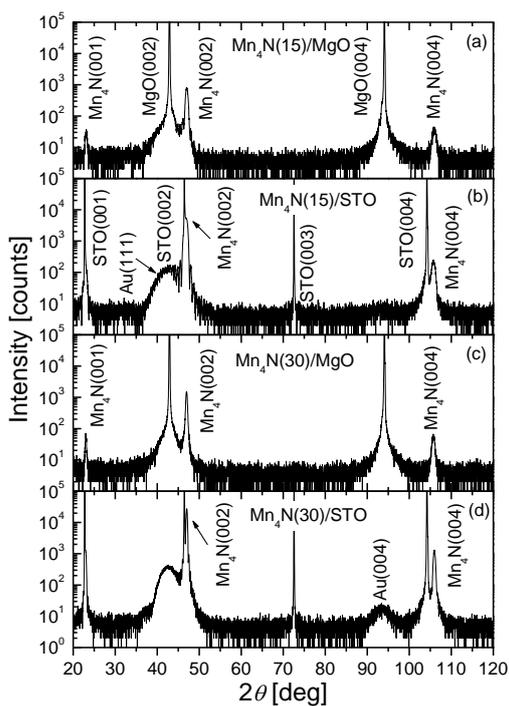


図 5.1 samples 17-20 の ω - 2θ XRD パターン

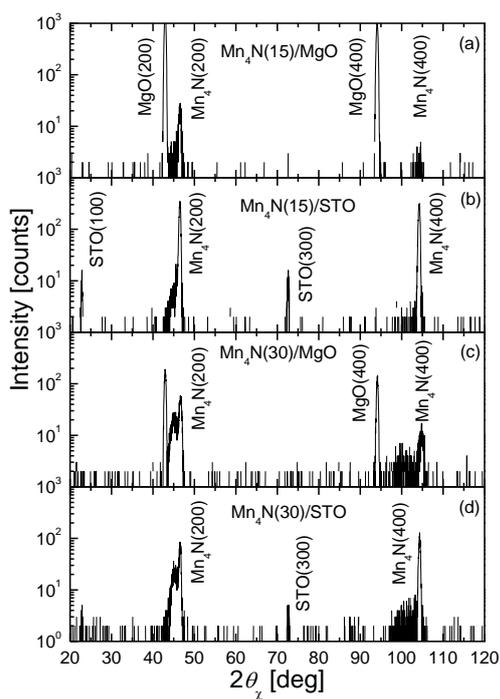


図 5.2 samples 17-20 の ϕ - $2\theta_\phi$ XRD パターン

表 5.2 Mn_4N 薄膜の格子定数と c/a

成長基板	膜厚 [nm]	格子定数 [nm]		c/a
		c	a	
MgO	12	0.386	0.390	0.991
STO	12	0.387	0.391	0.990
MgO	26	0.387	0.389	0.995
STO	28	0.386	0.390	0.989

[II] STO(001)基板上への $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の成長

MBE 法により、表 5.3 に示す条件で STO(001)基板上に、基板温度 450°C で固体 Mn、Co および RF- N_2 を同時供給し、Co/Mn 比 x が異なる $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ (10 nm) 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。Mn、Co 原料は別々の K-Cell から供給し、蒸着レートを独立に制御して Co/Mn 比 x が異なる試料を作製した。成長後に MBE チャンバー内で、酸化防止のための Al (~3 nm) キャップ層を室温で堆積した。 Mn_4N 、 Co_4N と STO(001)基板の格子不整合率は、それぞれ -0.9%、-4.3% であり、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ との格子不整合率はこの間の値をとると予想される。試料の結晶性を RHEED、 ω - 2θ XRD 測定により評価した。Co/Mn 比は RBS と電子プローブ微小分析器(EPMA)により測定した。

表 5.3 samples 21-23 の成長条件

Samples	$\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$					Al		
	T_S	Growth Time	T_{Mn}	T_{Co}	RF- N_2	T_S	Growth Time	T_{Al}
sample 21	450 °C	10 min	825 °C	1180 °C	1.0 sccm, 125 W	RT	20 min	1000 °C
sample 22			795 °C	1285 °C				
sample 23			810 °C	1340 °C				

図 5.3(a)-(c)に samples 21-23 の $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の RHEED 像を、図 5.4 に ω - 2θ XRD パターンを示す。samples 21-23 の組成比は、それぞれ $\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{3.9}\text{N}$ 、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 、 $\text{Co}_{1.3}\text{Mn}_{2.7}\text{N}$ となった。RHEED 像は全ての試料でストリークとなり、samples 21,22 の XRD パターンからは $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ (002), (004)の回折ピークが得られたことから、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜($0.1 \leq x \leq 1.3$)のエピタキシャル成長に成功したといえる。Co/Mn 比 x が増加するにつれて、RHEED 像のストリークの線幅は太くなり、XRD パターンの $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ (004)のピークが小さくなった。エピタキシャル成長には成功したが、Co/Mn 比 x が増加するにつれて、結晶性が悪化すると考えられる。図 5.5 に $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ (004)の回折ピーク付近の、 ω - 2θ XRD パターンの拡大図を示す。Co/Mn 比 x が変化しても、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ (004)のピーク位置はほとんど変わらなかった。 Co_4N の格子定数は Mn_4N よりも小さいため、ベガード則に従うとすれば Co/Mn 比 x が増加するにつれて $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ の格子定数は小さくなり、ピーク位置が高角側にシフトすると考えられる。強磁性体合金の格子定数がベガード則から外れる例もあることから⁹²⁾、フェロ磁性体の Co_4N とフェリ磁性体の Mn_4N の混晶である $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ の格子定数の組成比依存性は、磁気構造の変化も伴って、複雑になると思われる。XRD パターンの $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ (002)のピーク強度が弱く、STO(002)の回折ピークの位置が近すぎてピーク位置の確定が難しいため、samples 21,22 の正確な格子定数を求めるのは難しい。

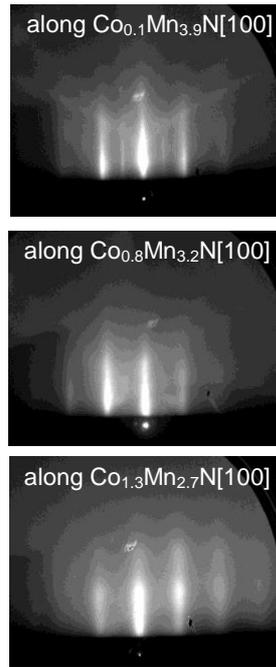


図 5.3 samples 21-23 の RHEED 像

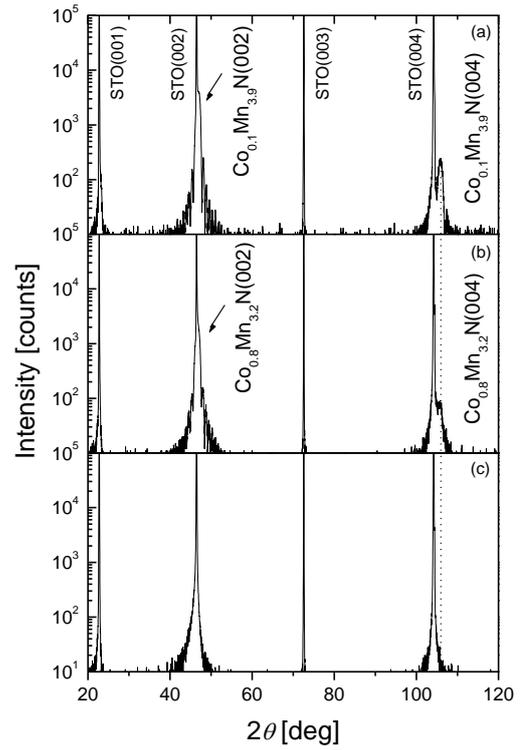


図 5.4 samples 21-23 の ω - 2θ XRD パターン

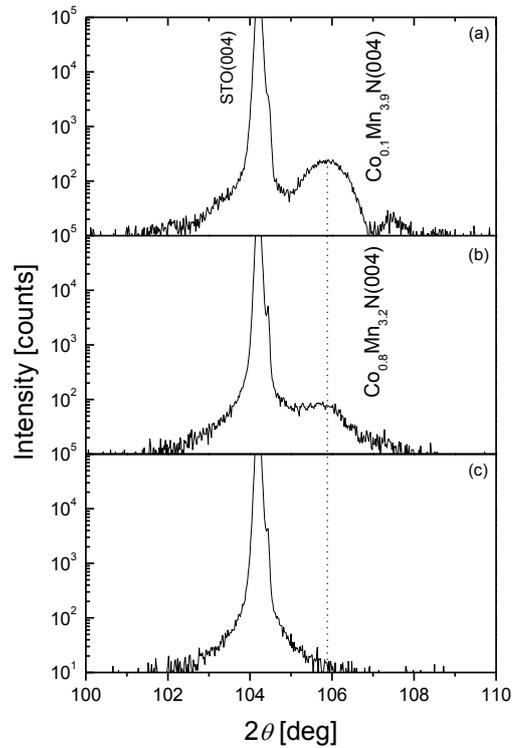


図 5.5 samples 21-23 の ω - 2θ XRD パターンの拡大図

5.3.2 Co_xMn_{4-x}N 薄膜の磁化曲線の測定

SQUID を用いて、Mn₄N 薄膜(samples 17-20)の磁化曲線を測定した。-5~5 T の H を試料の面内方向と面直方向に印加し、300 K にて測定した。図 5.6(a)-(b)に、Mn₄N 薄膜の磁化曲線を示す。いずれの試料も、膜面直方向に H を印加した際の磁化曲線が開き、膜面内方向に H を印加した際の磁化曲線は閉じた。したがって、すべての試料で PMA が観測された。 M_S は、いずれも 145 emu/cc であり、スパッタで作製した Mn₄N(50 nm)/MgO(001)の報告例(110 emu/cc)よりも大きかった⁶³⁾。 H_C と異方性磁界(H_K)は、それぞれ 2.5k、30 kOe であった。 $E_A(=M_S H_K/2)$ は 2.2 Merg/cc 程度となり、報告値の $E_A \sim 1.0$ Merg/cc よりも大きかった⁶³⁾。

垂直磁化膜の E_A は、

$$E_A = K^V + \frac{K^I}{t} - 2\pi M_S^2 \quad (20)$$

と表される^{11,93)}。 K^V はバルク磁気異方性エネルギー、 K^I は界面磁気異方性エネルギー、 t は強磁性体の膜厚、 $-2\pi M_S^2$ は形状磁気異方性エネルギーである。界面磁気異方性の有無について、Mn₄N/MgO や Mn₄N/STO に関する報告は無い。samples 17-20 の Mn₄N 層は $t > 12$ nm であり、 K^I/t 項の寄与で PMA が発現した、Co₂FeAl/MgO や CoFeB/MgO では、 $t \sim 1$ nm である^{11,93)}。また、 $t = 50$ nm の Mn₄N 薄膜でも PMA は報告されていることから⁶³⁾、PMA に対する K^I/t 項の寄与は非常に小さいと思われる。したがって、Mn₄N 薄膜では、 $K^V > 2\pi M_S^2$ の条件を満たせば $E_A > 0$ となり、PMA が発現すると考えられる。ここで、(001)配向した立方晶薄膜が格子歪みにより正方晶薄膜になった際に、磁気弾性結合により誘起される一軸磁気異方性エネルギーは、 K_U^V は、

$$K_U^V = -\frac{3}{2} \lambda_{100} (C_{11} - C_{12}) \left(\frac{a-c}{a_0} \right) \quad (21)$$

となる⁹⁴⁾。 λ_{100} は磁性薄膜の[100]方向に沿った磁歪定数である。 C_{11} と C_{12} は、薄膜の面直方向と面内方向の弾性率である。 a_0 は強磁性体材料のバルクの格子定数である。Mn₄N では $\lambda_{100} < 0$ が報告されており^{66,67)}、ほとんどの立方晶金属や逆ペロブスカイト型窒化物は $C_{11} > C_{12}$ である^{95,96)}。これらの要因に加えて、samples 17-20 では $a > c$ となったことから、 $K_U^V > 0$ となると考えられる。さらに、Mn₄N はフェリ磁性体であるため M_S が小さいことから、 $K^V > 2\pi M_S^2$ が満たされ、PMA が発現したと推測される。 $-2\pi M_S^2$ は 0.13 Merg/cc であることから、 K^V は 2.3 Merg/cc となる。

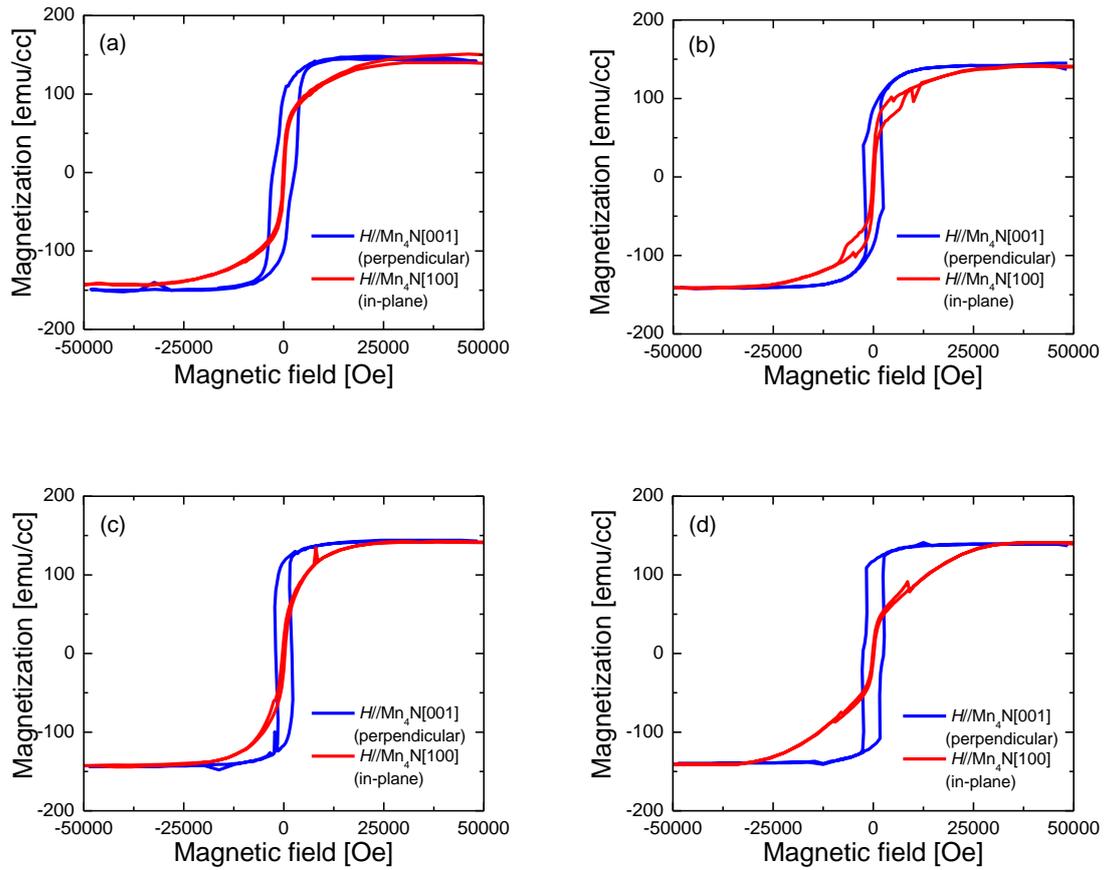


図 5.6 (a) $\text{Mn}_4\text{N}(15 \text{ nm})/\text{MgO}$ 、(b) $\text{Mn}_4\text{N}(15 \text{ nm})/\text{STO}$ 、(c) $\text{Mn}_4\text{N}(30 \text{ nm})/\text{MgO}$ 、(d) $\text{Mn}_4\text{N}(30 \text{ nm})/\text{STO}$ の磁化曲線

SQUID を用いて、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜(sample 22)の磁化曲線を測定した。 $-4\sim 4 \text{ T}$ の H を試料の面内方向と面直方向に印加し、 300 K にて測定した。図 5.7 に、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の磁化曲線の生データを示す。 H の印加方向が面直、面内どちらの場合でも、磁化曲線が閉じたため、sample 22 は反強磁性体の可能性がある。膜面直方向に H を印加した場合に、 H が小さい領域で磁化の値がばらついているが、これは試料の磁化が小さすぎて、SQUID 装置が試料の強磁性以外のノイズ成分を追従してしまったためである。

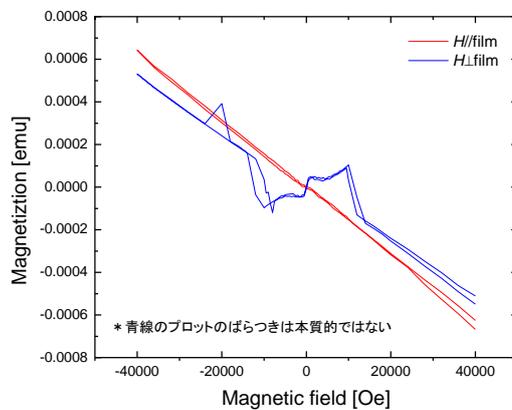


図 5.7 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の磁化曲線

5.3.3 XMCD 測定による $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価

MBE 法により、エピタキシャル成長した Mn_4N (sample 18)、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ (sample 22)薄膜に対し、XMCD 測定を行った。XMCD 測定は SPring-8 BL23SU⁸⁰⁾にて、軟 X 線円偏光を試料面直方向から入射し、全電子収量法で行った。測定温度は 300 K、 H は試料面直の $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}[001]$ 方向に +3 T と -3 T の磁場をそれぞれ印加して、平均をとることで測定結果の精度を上げた。3 T は試料の磁化が飽和するのに十分な大きさである。

図 5.8 に、sample 18 の Mn_4N 薄膜の Mn $L_{2,3}$ 吸収端における、右回りおよび左回り円偏光の平均の XAS スペクトルと、XMCD スペクトルを示す。明瞭な XAS および MCD スペクトルが得られ、XAS スペクトルにはメインピークとサテライトピークが現れた。サテライトピークの起源は、 Fe_4N や Co_4N と同様の解釈をすれば、II サイトの Mn 原子の N 原子との反結合性 3d 電子状態への吸収遷移に対応すると考えられるが、正確な議論を行うためには、第一原理計算による Mn_4N の XAS および MCD スペクトルの計算が必要である。MCD スペクトルは複雑な構造を示し、 L_3 端では符号が負から正へと変わり、 L_2 端では比較的小さな正の MCD シグナルが得られた。また、 L_3 端と L_2 端の間で負の MCD シグナルが得られたのが特徴的といえる。 Mn_4N はフェリ磁性体であることから、符号が逆の 2 つの MCD スペクトルが重畳されていると考えられる。N 原子との混成が無く、局在傾向が強くて大きな磁気モーメントをもつ I サイトの Mn 原子の 3d 電子の MCD シグナルは、シャープで大きいと考えられる。一方で、N 原子との混成が強く、遍歴傾向が強くて小さな磁気モーメントをもつ II サイトの Mn 原子の 3d 電子の MCD シグナルは、ブロードで小さいと考えられる。したがって、図 5.8 の $h\nu = 637.95$ eV のシャープで大きな負の MCD は I サイトの Mn に起因し、 $h\nu = 639.65$ eV のブロードで小さな正の MCD は II サイトの Mn に起因すると予想される。 $H = 3$ T と 8 T で、MCD スペクトルの概形の変化が見られなかったことから、非磁性 Mn 相の形成は無いと考えられる⁹⁷⁾。

図 5.9 にこれらのピークトップにおける、Mn 原子に対する元素選択磁化測定の結果を示す。角型性が良いヒステリシス曲線が得られ、明瞭な PMA が示された。 H_C は 0.25 T となり、SQUID による磁化測定の結果と一致した。 H_C 付近に小さな肩構造がみられることから、 H_C が異なる複数の強磁性成分が存在するか、磁壁移動を妨げる、なんらかのトラップがあると考えられる。

図 5.10 に、sample 22 の $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の Mn $L_{2,3}$ 吸収端における、右回りおよび左回り円偏光の平均の XAS スペクトルと、MCD スペクトルを示す。SQUID 測定では磁化が 0 だったが、明瞭な MCD スペクトルが得られ、図 5.8 よりもブロードである。このことから、Mn 原子は遍歴傾向が強い II サイトに入りやすい傾向が示唆される。 Fe_4N に Mn を添加した際に、Mn 原子は II サイトを優先的に占有するとの第一原理計算の報告例がある⁹⁸⁾。ただし、 Mn_4N に各 3d 磁性元素を添加した際にも同様の傾向があてはまるかどうかは、検討が必要である。II サイトに Mn 原子が存在する場合は、XAS スペクトルにサテライトピークが現れる可能性が高いと予想されるが、スペクトルがブロードであるため、判断が難しい。MCD スペクトルは、 Mn_4N よりも複雑な構造を示し、 L_3 端のメインピークの手前でも符号が変わった。 L_2 端では極めて小さな正の MCD シグナルが得られたことから、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ の Mn 原子は、 Mn_4N よりも大きな軌道磁気モーメントを有するといえる。また、 Mn_4N とは異なり、 L_3 端と L_2 端の間では正の MCD シグナルが得られた。

図 5.11 に、sample 18 の Co $L_{2,3}$ 吸収端における、右回りおよび左回り円偏光の平均の XAS スペクトルと、MCD スペクトルを示す。明瞭でシャープな MCD スペクトルが得られたことから、Co 原子は局在傾向が強い I サイトに入りやすい傾向が示唆される。Co L_3 端の MCD の符号が、Mn L_3 端と同じである

ことから、I サイトに入った Mn 原子とは強磁性的に結合している。XAS スペクトルにはサテライトピークがはっきりとは確認できないが、MCD スペクトルには、メインピークの高エネルギー側にブロードな小さな構造が現れた。これが、II サイトに入った Co 原子由来だとすれば、I サイトの Co 原子の MCD と同符号であることから、異なるサイトに入った Co 原子同士は強磁性的に結合していると考えられる。

図 5.12 と図 5.13 に、図 5.10 と図 5.11 の XMCD スペクトルのピークトップ(矢印)における、Mn および Co 原子に対する元素選択磁化測定の結果を示す。SQUID 測定とは異なり、元素選択磁化測定では、 H_C がそろったヒステリシス曲線が得られたことから、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜は反強磁性体と考えられる。 $H=5\text{ T}$ でも飽和しないヒステリシス曲線が得られたため、Co 添加によって PMA が抑制されたと考えられる。保磁力はいずれも 0.25 T となり、 H に対する応答が同じであることから、磁気的な結合を確認できた。

Mn および Co 原子の占有サイトに関する議論の信憑性を確認するためには、第一原理計算による CoMn_3N の XAS および MCD スペクトルの計算や、 $x > 1$ の $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の XMCD 測定が必要である。

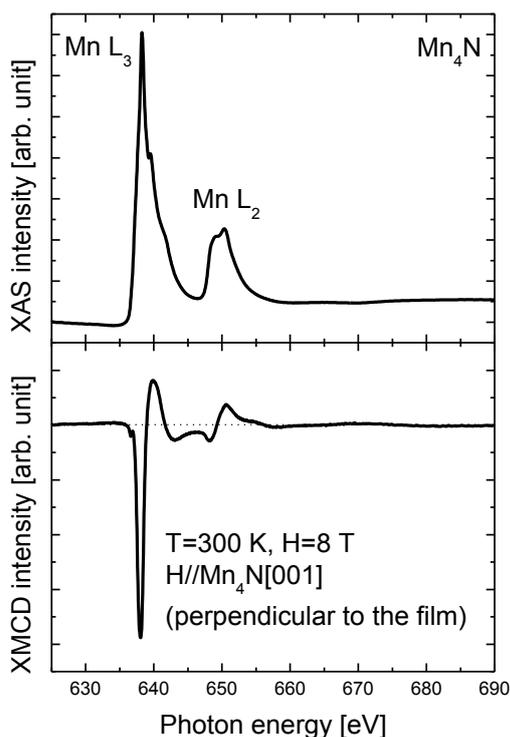


図 5.8 Mn_4N 薄膜の Mn $L_{2,3}$ 端の XAS および XMCD スペクトル

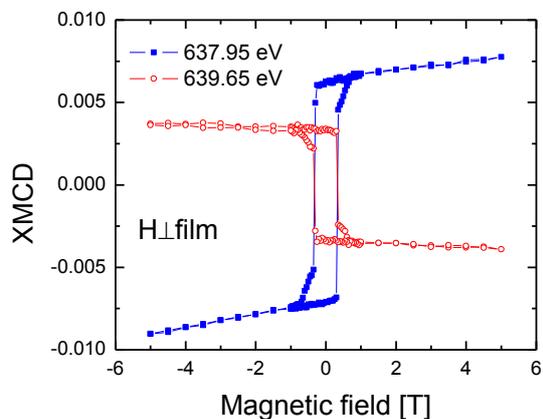


図 5.9 Mn_4N 薄膜の Mn $L_{2,3}$ 端での元素選択磁化測定の結果

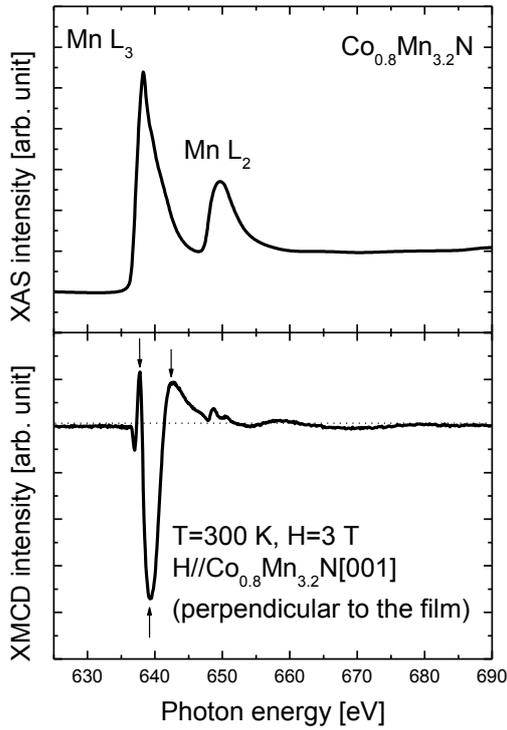


図 5.10 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の Mn $L_{2,3}$ 端の XAS および XMCD スペクトル

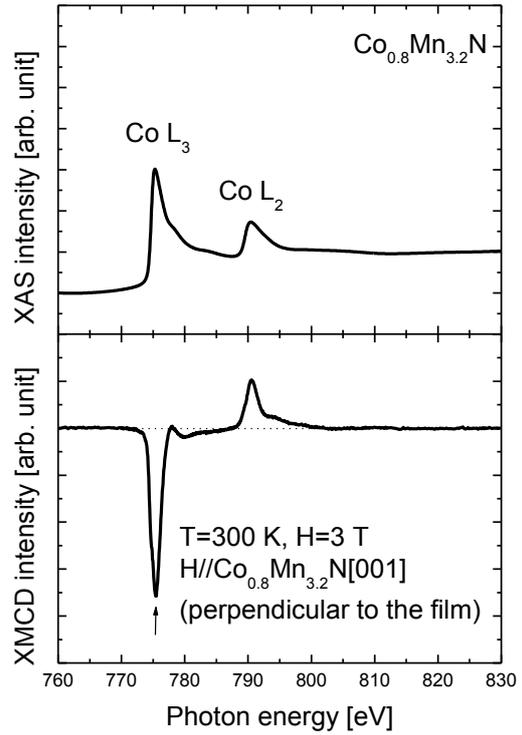


図 5.11 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の Co $L_{2,3}$ 端の XAS および XMCD スペクトル

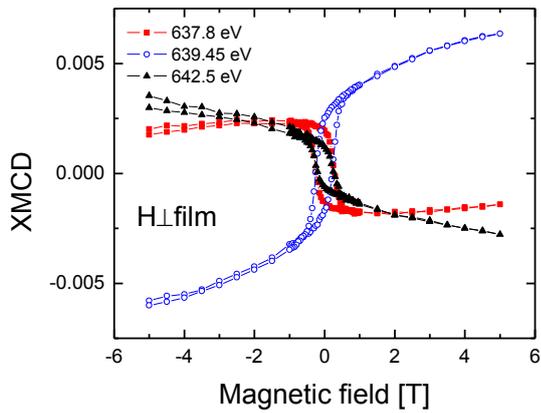


図 5.12 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の Mn $L_{2,3}$ 端での元素選択磁化測定の結果

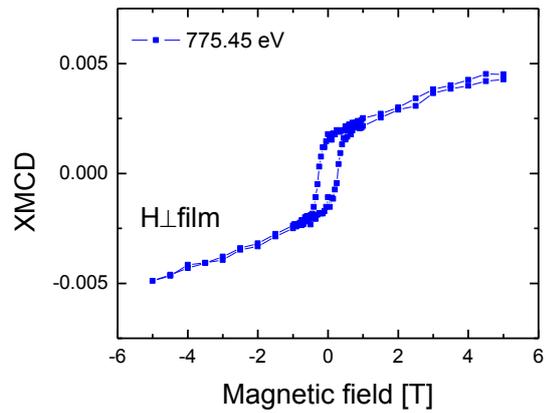


図 5.13 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の Co $L_{2,3}$ 端での元素選択磁化測定の結果

5.4 まとめ

本章では、MBE法により $\text{MgO}(001)$ または $\text{STO}(001)$ 基板上に、固体 Mn 、 Co 原料と RF-N_2 を同時供給することで、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜をエピタキシャル成長し、面直方向の格子定数 c と面内方向の格子定数 a の比 c/a を評価した。振動試料磁力計または超伝導量子干渉計を用いて、外部磁場を薄膜の面内および面直方向に印加して磁化曲線を測定し、PMA を評価した。PMA の Co/Mn 比 x や c/a への依存性を調べた。また、 Mn_4N 、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜に対し XMCD 測定を行い、 Co および Mn 原子の占有サイトについて考察した。ここでは、その結果をまとめる。

1. 固体 Mn 、 Co および RF-N_2 の同時供給による MBE 法により、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。RHEED および各種 XRD 測定による結晶性の評価結果から、 $\text{MgO}(001)$ と $\text{STO}(001)$ 基板上への Mn_4N 、 $\text{STO}(001)$ 基板上への $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ ($0.1 \leq x \leq 1.3$) 薄膜のエピタキシャル成長に成功した。作製したすべての Mn_4N 薄膜で、 $c/a = 0.99$ 程度となり、面内方向に引張り歪みが生じた。成長基板との格子不整合率や膜厚に依存した格子定数の変化は見られなかったため、 Mn_4N 薄膜における格子歪みの大きさに関しては、成長基板との格子不整合率以外の要因で決まると考えられる。例えば、成長基板との熱膨張係数差などが要因として考えられる。 Co/Mn 比 x が大きくなるにつれて、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ の結晶性が悪化した。 Co/Mn 比 x が変化しても XRD パターンの $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}(004)$ のピーク位置がほとんど変わらなかった。 Co_4N の格子定数は Mn_4N よりも小さいため、ベガード則に従うとすれば Co/Mn 比 x が増加するにつれて $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ の格子定数は小さくなり、ピーク位置が高角側にシフトすると考えられる。強磁性体合金の格子定数がベガード則から外れる例もあることから、フェロ磁性体の Co_4N とフェリ磁性体の Mn_4N の混晶である $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ の格子定数の組成比依存性は、磁気構造の変化も伴って、複雑になると考えられる。
2. SQUID を用いて、MBE 法によりエピタキシャル成長した Mn_4N 薄膜の磁化曲線を測定した。成長基板との格子不整合率や膜厚に依存せず、全ての試料で膜面直方向に H を印加した際の磁化曲線が開き、PMA が観測された。 M_S は 145 emu/cc であり、スパッタで作製した $\text{Mn}_4\text{N}(50 \text{ nm})/\text{MgO}(001)$ の報告例 (110 emu/cc) よりも大きかった。 H_C と H_K は、それぞれ 2.5k 、 30 kOe であった。 E_A は 2.2 Merg/cc 程度となり、報告値の $E_A \sim 1.0 \text{ Merg/cc}$ よりも大きかった。SQUID を用いて、MBE 法によりエピタキシャル成長した $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の磁化曲線を測定した。 H の印加方向が面直、面内のどちらの場合でも、磁化曲線が閉じたため、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜は反強磁性体と考えられる。
3. MBE 法によりエピタキシャル成長した Mn_4N 、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の、 $\text{Mn } L_{2,3}$ および $\text{Co } L_{2,3}$ 吸収端における XAS、XMCD スペクトルの測定を行った。 Mn_4N はフェリ磁性体であることから、符号が逆

の2つのMCDスペクトルが重畳されていると考えられる。 $h\nu=637.95$ eVのシャープで大きな負のMCDはIサイトのMnに起因し、 $h\nu=639.65$ eVのブロードで小さな正のMCDはIIサイトのMnに起因すると予想される。これらのピークトップにおける、Mn原子に対する元素選択磁化測定の結果では、角型性が良いヒステリシス曲線が得られ、明瞭なPMAが示された。 H_C は0.25 Tとなり、SQUIDによる磁化測定の結果と一致した。 H_C 付近に小さな肩構造がみられることから、 H_C が異なる複数の強磁性成分が存在するか、磁壁移動を妨げる、なんらかのトラップがあると考えられる。 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜のMn $L_{2,3}$ 吸収端で、明瞭なMCDスペクトルが得られた。Mn₄N 薄膜のMn $L_{2,3}$ 吸収端よりもブロードなMCDシグナルとなったことから、Mn原子は遍歴傾向が強いIIサイトに入りやすい傾向が示唆される。 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜のCo $L_{2,3}$ 吸収端では明瞭でシャープなMCDスペクトルが得られたことから、Co原子は局在傾向が強いIサイトに入りやすい傾向が示唆される。Co L_3 端のMCDの符号が、Mn L_3 端と同じであることから、Iサイトに入ったCo原子とMn原子とは強磁性的に結合している。SQUID測定とは異なり、元素選択磁化測定では、MnおよびCo原子について、 H_C がそろったヒステリシス曲線が得られたことから、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜は反強磁性体と考えられる。

本章では以上の結果が得られた。

第6章 結論

本章では、本研究の結論を示す。

MBE 法で作製した $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価

<MBE 法による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長>

固体 Fe、Co および RF-N_2 もしくは RF-NH_3 の同時供給による MBE 法により、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。RHEED および各種 XRD 測定による結晶性の評価結果から、STO(001)基板上への Fe_4N 、 Co_4N 、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ($0.4 \leq x \leq 2.9$) 薄膜のエピタキシャル成長に成功した。

<XMCD 測定による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価>

MBE 法によりエピタキシャル成長した Fe_4N 、 Co_4N 、 Co_3FeN 薄膜を用いて、Fe $L_{2,3}$ および Co $L_{2,3}$ 吸収端における XAS、XMCD スペクトルの測定を行い、300 K における元素毎の m_{orb} と m_{spin} の値を測定した。 Co_3FeN 薄膜の Fe および Co 原子の m_{spin} の値は、それぞれ Fe_4N 、 Co_4N 薄膜の m_{spin} の値に近く、I サイトに Fe 原子、II サイトに Co 原子が存在する理想的な Co_3FeN の理論計算の結果とは大きく異なった。したがって、 Co_3FeN 薄膜の Fe および Co 原子は、 Fe_4N や Co_4N のように、I サイトと II サイトの両方に存在すると考えられる。 Fe_4N 薄膜の Fe $L_{2,3}$ 吸収端の XAS スペクトルの実験結果と第一原理計算結果がよく一致し、Fe $L_{2,3}$ 吸収端のメインピークの高エネルギー側に観測されたサテライト構造が、Fe II サイトの Fe $3d$ 軌道と N $2p$ 軌道間の強い混成により生じた、反結合性軌道への遷移に対応することがわかった。 $L_{2,3}$ 吸収端のメインピークの高エネルギー側に観測された II サイト起因のサテライト構造に着目し、 Co_3FeN の XAS および XMCD スペクトルを計算し、測定結果との比較を行えば、スペクトルのラインシェイプからも、 Co_3FeN 中の Co および Fe 原子の配置に関する知見が得られると考えられる。 Co_3FeN 薄膜の XAS スペクトルの、Fe $L_{2,3}$ および Co $L_{2,3}$ 吸収端のメインピークの高エネルギー側にもサテライト構造が現れていることから、 Co_3FeN 薄膜の Fe および Co 原子は、 Fe_4N や Co_4N のように、I サイトと II サイトの両方に存在すると考えられる。これは、上記の XMCD 測定から得られた磁気モーメントの値と、第一原理計算から得られた値との比較から考察した結果と一致する。第一原理計算により求められた、I サイトに Co 原子、II サイトに Fe および Co 原子が存在する理想的とは異なる Co_3FeN の E_F における P_D は -0.6 程度となった。このため、Fe、Co 原子の原子配置のディスオーダーは、スピン分極率の絶対値を減少させると考えられる。

<CEMS 測定による $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の Fe 格子位置の評価>

MBE 法によりエピタキシャル成長した Fe_4N 、 CoFe_3N 、 Co_3FeN 薄膜の CEMS 測定を行った。 Fe_4N 薄膜の Fe 原子のサイト占有率比は、I:II = 0.53:3 となった。よって、理想とは異なり I サイトの 47% が空孔との結果となったが、より正確な評価を行うためには酸化成分が無い Fe_4N 薄膜で測定を行う必要がある。。 CoFe_3N 薄膜の Fe 原子のサイト占有率比は、I:II = 0.62:2.38 となった。Fe 原子が等確率で I サイトと II サイトに振り分けられるとしたら、I:II = 0.75:2.25 になることから、 CoFe_3N の Fe 原子は II サイトに入りやすい傾向があるといえる。 Co_3FeN 薄膜の Fe 原子のサイト占有率比は、I:II = 0.52:0.48 となった。Fe 原子が等確率で I サイトと II サイトに振り分けられるとしたら、I:II = 0.25:0.75 になることから、

Co₃FeN の Fe 原子は I サイトに入りやすい傾向があるといえる。したがって、メスバウアー測定の評価結果からも、Co₃FeN 薄膜の Fe および Co 原子は、I サイトと II サイトの両方に存在するといえる。どちらのサイトを優先的に占有するかの傾向は、Co/Fe 比によって異なることも明らかとなった。

<光電子分光による Co_xFe_{4-x}N 薄膜の電子構造評価>

MBE 法によりエピタキシャル成長した Fe₄N、Co₃FeN 薄膜に対し HAXPES 測定を行い、VB の状態密度を測定した。Fe₄N 薄膜については、SRPES 測定により E_F 近傍におけるスピン毎の状態密度および P_D の直接観測を試みた。HAXPES 測定により得られた VB の光電子スペクトルが、第一原理計算から求めたスペクトルと良く一致した。SRPES 測定の結果から、Fe₄N 薄膜の E_F における負の P_D を示すことができた。

<AMR 効果による Co_xFe_{4-x}N 薄膜のスピン分極率の符号評価>

MBE 法によりエピタキシャル成長した Fe₄N、Co₄N、Co₃FeN 薄膜の AMR 効果を測定した。Fe₄N、Co₃FeN 薄膜では、温度に関わらず負の AMR 効果が観測された。5 K における AMR 比の大きさは、Fe₄N 薄膜では-2.7%、Co₃FeN 薄膜では-0.70%となった。Co₃FeN の状態密度の第一原理計算の結果では E_F における P_D が負であることから、式(2)より Fe₄N だけではなく Co₃FeN の P_D と P_G の符号も、いずれも負であることがわかった。Co₄N 薄膜では、5 K において-0.34%の AMR 効果が観測され、120 K 以下では負の AMR 効果が、それ以上では正の AMR 効果が観測された。120 K 付近で AMR の符号が変わる理由は不明だが、Co₄N 薄膜の電子構造や磁気構造がこの温度で転移し、P_D や P_G の符号が変化したと思われる。fcc-Co では温度に関わらず正の AMR 効果が観測されることから、測定に用いた Co₄N 薄膜は N が不足しているが、完全に N が抜けて fcc-Co になっているわけではないと考えられる。Co₄N の P_D と P_G 符号を正確に決定するためには、格子の体心位置に N 原子が存在する、規則度が高い試料での AMR 効果の測定が必要である。

MBE 法で作製した Co_xMn_{4-x}N 薄膜の磁気特性評価

<MBE 法による Co_xMn_{4-x}N 薄膜のエピタキシャル成長>

固体 Mn、Co および RF-N₂ の同時供給による MBE 法により、Co_xMn_{4-x}N 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。RHEED および各種 XRD 測定による結晶性の評価結果から、MgO(001)と STO(001)基板上への Mn₄N、STO(001)基板上への Co_xMn_{4-x}N(0.1 ≤ x ≤ 1.3)薄膜のエピタキシャル成長に成功した。作製したすべての Mn₄N 薄膜で、c/a = 0.99 程度となり、面内方向に引張り歪みが生じた。成長基板との格子不整合率や膜厚に依存した格子定数の変化は見られなかったため、Mn₄N 薄膜における格子歪みの大きさに関しては、成長基板との格子不整合率以外の要因で決まると考えられる。例えば、成長基板との熱膨張係数差などが要因として考えられる。Co/Mn 比 x が大きくなるにつれて、Co_xMn_{4-x}N の結晶性が悪化した。Co/Mn 比 x が変化しても XRD パターンの Co_xMn_{4-x}N(004)のピーク位置がほとんど変わらなかった。Co₄N の格子定数は Mn₄N よりも小さいため、ベガード則に従うとすれば Co/Mn 比 x が増加するにつれて Co_xMn_{4-x}N の格子定数は小さくなり、ピーク位置が高角側にシフトすると考えられる。強磁性体合金の格子定数がベガード則から外れる例もあることから、フェロ磁性体の Co₄N とフェリ磁性体の Mn₄N

の混晶である $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ の格子定数の組成比依存性は、磁気構造の変化も伴って、複雑になると考えられる。

< $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁化曲線の測定 >

SQUID を用いて、MBE 法によりエピタキシャル成長した Mn_4N 薄膜の磁化曲線を測定した。成長基板との格子不整合率や膜厚に依存せず、全ての試料で膜面直方向に H を印加した際の磁化曲線が開き、PMA が観測された。 M_S は 145 emu/cc であり、スパッタで作製した $\text{Mn}_4\text{N}(50\text{ nm})/\text{MgO}(001)$ の報告例(110 emu/cc)よりも大きかった。 H_C と H_K は、それぞれ 2.5k、30 kOe であった。 E_A は 2.2 Merg/cc 程度となり、報告値の $E_A \sim 1.0$ Merg/cc よりも大きかった。SQUID を用いて、MBE 法によりエピタキシャル成長した $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の磁化曲線を測定した。 H の印加方向が面直、面内のどちらの場合でも、磁化曲線が閉じたため、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜は反強磁性体と考えられる。

< XMCD 測定による $\text{Co}_x\text{Mn}_{4-x}\text{N}$ 薄膜の磁気特性評価 >

MBE 法によりエピタキシャル成長した Mn_4N 、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の、 $\text{Mn } L_{2,3}$ および $\text{Co } L_{2,3}$ 吸収端における XAS、XMCD スペクトルの測定を行った。 Mn_4N はフェリ磁性体であることから、符号が逆の2つの MCD スペクトルが重畳されていると考えられる。 $h\nu = 637.95\text{ eV}$ のシャープで大きな負の MCD は I サイトの Mn に起因し、 $h\nu = 639.65\text{ eV}$ のブロードで小さな正の MCD は II サイトの Mn に起因すると予想される。これらのピークトップにおける、Mn 原子に対する元素選択磁化測定の結果では、角型性が良いヒステリシス曲線が得られ、明瞭な PMA が示された。 H_C は 0.25 T となり、SQUID による磁化測定の結果と一致した。 H_C 付近に小さな肩構造がみられることから、 H_C が異なる複数の強磁性成分が存在するか、磁壁移動を妨げる、なんらかのトラップがあると考えられる。 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の $\text{Mn } L_{2,3}$ 吸収端で、明瞭な MCD スペクトルが得られた。 Mn_4N 薄膜の $\text{Mn } L_{2,3}$ 吸収端よりもブロードな MCD シグナルとなったことから、Mn 原子は遍歴傾向が強い II サイトに入りやすい傾向が示唆される。 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜の $\text{Co } L_{2,3}$ 吸収端では明瞭でシャープな MCD スペクトルが得られたことから、Co 原子は局在傾向が強い I サイトに入りやすい傾向が示唆される。Co L_3 端の MCD の符号が、Mn L_3 端と同じであることから、I サイトに入った Co 原子と Mn 原子とは強磁性的に結合している。SQUID 測定とは異なり、元素選択磁化測定では、Mn および Co 原子について、 H_C がそろったヒステリシス曲線が得られたことから、 $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{3.2}\text{N}$ 薄膜は反強磁性体と考えられる。

参考文献

- 1) K. Takanashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 11001 (2010).
- 2) 久保田均, 鈴木義茂, 湯浅新治, *応用物理* **78**, 231 (2009).
- 3) T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, L231 (1995).
- 4) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- 5) W. H. Butler, X. G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, *Phys. Rev. B* **63**, 054416 (2001).
- 6) J. Mathon and A. Umersky, *Phys. Rev. B* **63**, 220403 (2001).
- 7) S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando, and Y. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L588 (2004).
- 8) S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang, *Nat. Mater.* **3**, 862 (2004).
- 9) D. D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, and N. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 092502 (2005).
- 10) S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 082508 (2008).
- 11) S. Ikeda, K. Miura, H. Yamamoto, K. Mizunuma, H. D. Gan, M. Endo, S. Kanai, J. Hayakawa, F. Matsukura, and H. Ohno, *Nat. Mater.* **9**, 721 (2010).
- 12) 東京大学大学院 新領域科学創成研究科 大谷研究室
- 13) 高梨弘毅, *応用物理* **77**, 259 (2008).
- 14) T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K. Mtsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 012508 (2007).
- 15) N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto, and K. Inomata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L454 (2007).
- 16) H. Liu Y. Honda, T. Taira, K. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 132418 (2012).
- 17) 猪俣浩一郎, 不揮発性磁気メモリ MRAM ユニバーサルメモリをめざして, 工業調査会 (2005).
- 18) W. Thomson, *Proc. Roy. Soc.* **8**, 546 (1857).
- 19) S. Kokado, M. Tsunoda, K. Harigaya, and A. Sakuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024705 (2012).
- 20) F. J. Yang, Y. Sakuraba, S. Kokado, Y. Kota, A. Sakuma, and K. Takanashi, *Phys. Rev. B* **86** 020409(R) (2012).
- 21) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Vandau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1998).
- 22) A. R. Modak, S. S. P. Parkin and D. J. Smith, *J. Magn. Magn. Mater.* **129**, 415 (1994).
- 23) The Nobel Prize in Physics 2007.
- 24) M. Julliere, *Phys. Lett.* **54A**, 225 (1975).
- 25) T. Harianto, K. Sadakuni, H. Akinaga and T. Suemasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6310 (2008).
- 26) J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- 27) 湯浅新治, D. D. Djayaprewire, *日本物理学会誌* **62**, 156 (2007).
- 28) 田中雅明, *応用物理* **78**, 205 (2009).
- 29) 湯浅新治, 第7回スピントロニクス入門セミナー若手研究会 (2008).

- 30) 大谷義近, RIKEN NEWS **281**, 8 (2004).
- 31) 鹿野博司, 細見政功, 応用物理 **75**, 1091 (2006).
- 32) Japan Nanonet Bulletin **69**, (2004).
- 33) J. C. Slonczewski, J. Magn. Magn. Mater. **139**, L1 (1995).
- 34) L. Berger, Phys. Rev. B **54**, 9353 (1996).
- 35) 菅原聡, 電子情報通信学会誌, **88**, 541 (2005).
- 36) S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).
- 37) 田中雅明, 応用物理, **73**, 508 (2004).
- 38) S. Sugahara and M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **84**, 2307 (2004).
- 39) S. S. P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas, Science **320**, 190 (2008).
- 40) S. Atiq, H. S. Ko, S. A. Siddiqi, and S. C. Shin, Appl. Phys. Lett. **92**, 222507 (2008).
- 41) K. Ito, G. H. Lee, H. Akinaga, and T. Suemasu J. Cryst. Growth **322**, 63 (2011).
- 42) T. Takahashi, N. Takahashi, N. Tamura, T. Nakamura, M. Yoshioka, W. Inami, and Y. Kawata, J. Mater. Chemistry **11**, 3154 (2001).
- 43) K. R. Nikolaev, I. N. Krivorotov, E. D. Dahlberg, V. A. Vas'ko, S. Urazhdin, R. Loloee, and W. P. Pratt Jr, Appl. Phys. Lett. **82**, 4534 (2003).
- 44) J. M. Gallego, S. Y. Grachev, D. M. Borsa, D. O. Boerma, D. E'cija, and R. Miranda, Phys. Rev. B **70**, 115417 (2004).
- 45) G. Shirane, W. J. Takei, and S. L. Ruby, Phys. Rev. **126**, 49 (1962).
- 46) S. Kokado, N. Fujima, K. Harigaya, H. Shimizu, and A. Sakuma: Phys. Rev. B **73**, 172410 (2006).
- 47) A. Narahara, K. Ito, T. Suemasu, Y. K. Takahashi, A. Rajanikanth, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **94**, 202502 (2009).
- 48) Y. Komasaki, M. Tsunoda, S. Isogami, and M. Takahashi, J. Appl. Phys. **105**, 07C928 (2009).
- 49) M. Tsunoda, Y. Komasaki, S. Kokado, S. Isogami, C. C. Chen, and M. Takahashi, Appl. Phys. Express **2**, 083001 (2009).
- 50) M. Tsunoda, H. Takahashi, S. Kokado, Y. Komasaki, A. Sakuma, and M. Takahashi, Appl. Phys. Express **3**, 113003 (2010).
- 51) INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS 2009 EDITION p. 13.
- 52) E. L. P. Blanca, J. Desimoni, N. E. Christensen, H. Emmerich, and S. Cottenier, Phys. Status Solidi B **246**, 909 (2009).
- 53) K. Ito, G. H. Lee, K. Harada, M. Suzuno, T. Suemasu, Y. Takeda, Y. Saitoh, M. Ye, A. Kimura, and H. Akinaga, Appl. Phys. Lett. **98**, 102507 (2011).
- 54) S. F. Matar, A. Houari, and M. A. Belkhir, Phys. Rev. B **75**, 245109 (2007).
- 55) K. Oda, T. Yoshio, and K. Oda, J. Mater. Sci. **22**, 2729 (1987).
- 56) Y. Imai, Y. Takahashi, and T. Kumagai, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 2665 (2010).
- 57) N. Terao, Mem. Sci. Rev. Met. **57**, 96 (1960).
- 58) Y. Takahashi, Y. Imai, and T. Kumagai, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 2941 (2011).
- 59) W. J. Takei, R. R. Heikes, and G. Shirane, Phys. Rev. **125**, 1893 (1962).
- 60) D. Fruchart, D. Givord, P. Convert, P. Heritier and J. P. Senateur, J. Phys. F: Metal Phys. **9**, 2431 (1979).

- 61) M. Uhl, S. F. Mater, and P. Mohn, *Phys. Rev. B* **55**, 2995 (1997).
- 62) H. Yang, H. Al-Britthen, E. Trifan, D. C. Ingram, and A. R. Smitha, *J. Appl. Phys.* **91**, 1053 (2002).
- 63) M. Tsunoda and K. Kabara, International Conference of the Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS), 2pPS-47, (2012).
- 64) S. Dhar, O. Brandt, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 112504 (2005).
- 65) C. Li, Y. Yang, L. Lv, H. Huang, Z. Wang, and S. Yang, *J. Alloys. Compd.* **457**, 57 (2008).
- 66) K. M. Ching, W. D. Chang, T. S. Chin, J. G. Duh, and H. C. Ku, *J. Appl. Phys.* **76**, 6582 (1994).
- 67) K. Ching, W. Chang, and T. Chin, *Appl. Surf. Sci.* **92**, 471 (1996).
- 68) 伊藤啓太, 筑波大学第三学群工学基礎学類 学士卒業論文 (2009).
- 69) 伊藤啓太, 筑波大学大学院数理工学物質科学研究科 修士卒業論文 (2011).
- 70) 松村源太郎, カリティ X 線回折要論 アグネ (1980).
- 71) 日本表面科学会 日本表面科学会設立 25 周年記念 表面科学の基礎と応用 共立出版 (2004).
- 72) 木村昭夫, まぐね, **3**, 7 (2008).
- 73) 原田一範, 筑波大学大学院数理工学物質科学研究科 修士卒業論文 (2012).
- 74) S. Ueda, Y. Katsuya, M. Tanaka, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ishimaru, Y. Matsushita, and K. Kobayashi, *AIP Conf. Proc.* **1234**, 403 (2010).
- 75) 小林俊一, 物性測定の進歩 II - SQUID、SOR、電子分光
- 76) 小出常晴, 応用物理, **63**, 1210 (1994).
- 77) B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- 78) P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X.-D. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- 79) C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- 80) Y. Saitoh, Y. Fukuda, Y. Takeda, H. Yamagami, S. Takahashi, Y. Asano, T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Tanaka, and H. Kitamura, *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 388 (2012).
- 81) 皆川真, 筑波大学大学院数理工学物質科学研究科 博士卒業論文 (2011).
- 82) J. L. Costa-Krämer, D. M. Borsa, J. M. Garcia-Martin, M. S. Martin-Gonzalez, D. O. Boerma, and F. Briones, *Phys. Rev. B* **69**, 144402 (2004).
- 83) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994).
- 84) M. F. Wang, Y. S. Shi, D. Qian, G. S. Dong, and X. F. Jin, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 788 (2004).
- 85) B. Heinrich, J. F. Cochran, M. Kowalewski, J. Kirschner, Z. Celinski, A. S. Arrott, and K. Myrtle, *Phys. Rev. B* **44**, 9348 (1991).
- 86) Y. Takagi, K. Isami, I. Yamamoto, T. Nakagawa, and T. Yokoyama, *Phys. Rev. B* **81**, 035422 (2010).
- 87) R. Nakajima, J. Stöhr, and Y. U. Idzerda, *Phys. Rev. B* **59**, 6421 (1999).
- 88) A. Sakuma, *J. Magn. Magn. Mater.* **102**, 127 (1991).
- 89) J. C. Wood and A. J. Nozik, *Phys. Rev. B* **4**, 2224 (1971).
- 90) M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov, and V. G. Yarzhevsky, *At. Data Nucl. Data Tables* **77**, 97 (2001).
- 91) W. Döring, *Ann. Phys. (Leipzig)* **32**, 259 (1938).
- 92) 志賀正幸, 日本金属学会会報 **17**, 582 (1978).

- 93) Z. Wen, H. Sugekawa, S. Mitani, and K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 242507 (2011).
- 94) A. Lisfi, C. M. Williams, L. T. Nguyen, J. C. Lodder, A. Coleman, H. Corcoran, A. Johnson, P. Chang, A. Kumar, and W. Morgan, *Phys. Rev. B* **76**, 054405 (2007).
- 95) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, Hoboken, NJ, 2005) 8th ed., p.84.
- 96) Z. Wu and J. Meng, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 241901 (2007).
- 97) Y. Takeda, M. Kobayashi, T. Okane, T. Ohkochi, J. Okamoto, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H. Yamagami, A. Fujimori, A. Tanaka, J. Okabayashi, M. Oshima, S. Ohya, P. N. Hai, and M. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 247202 (2008).
- 98) P. Monachesi, T. Björkman, T. Gasche, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **88**, 054420 (2013).

謝辞

多くの方々から御指導、御協力を賜り、本論文を完成することができました。

筑波大学 末益崇教授からは、本研究を遂行するにあたり、素晴らしい実験環境を与えていただき、研究者としての心構えから、研究へ取り組む姿勢、日々の日常生活のことまで、暖かく細やかな御指導を賜りました。深い敬意を表し、心より御礼申し上げます。

筑波大学 都甲薫助教には、若手研究者の手本となるべき姿を実践していただき、研究活動についての多数のアドバイスを賜りましたことに感謝いたします。また、研究活動以外の場面でも、大変お世話になりました。

広島大学 木村昭夫准教授と広島大学 光物性研究室の学生の皆様には、XMCD 測定、HAXPES 測定、SRPES 測定で多大なご協力を賜りました。何もわからない自分に対し、わかりやすく丁寧に御指導を行っていただき、深く御礼申し上げます。

XMCD 測定は、日本原子力研究開発機構 齋藤祐児博士、竹田幸治博士の御協力により、財団法人高輝度光科学研究センター SPring-8 BL23SU にて行いました。

HAXPES 測定は、物質・材料研究機構 上田茂典博士の御協力により、財団法人高輝度光科学研究センター SPring-8 BL15XU にて行いました。

SRPES 測定は、広島大学 奥田太一准教授、宮本幸治助教のご協力により、広島大学放射光科学研究センターにて行いました。

AMR 効果の測定は、東北大学 角田匡清准教授と東北大学 角田・齋藤研究室の学生の皆様のご協力により行いました。

第一原理計算は、産業技術総合研究所 今井庸二博士、大阪大学 小口多美夫教授、筑波大学 本多周太助教のご協力により行いました。

東北大学 一色実教授、打越雅仁助教からは、高純度固体 Fe 原料を提供していただきました。

筑波大学 喜多英治教授、柳原英人准教授には、磁化測定と CEMS 測定で多大なご協力を賜りました。

筑波大学 黒田眞司教授、古谷野有准教授、秋山了太助教には、磁化測定にご協力をいただきました。

筑波大学 つくばナノテク拠点産学独連携人材育成プログラム 太田憲雄客員教授、浅川潔客員教授、豊田工業大学 栗野博之教授からは、研究方針についての有意義なアドバイスを賜りました。

フランス国立科学研究センター ルイ・ネール磁性物理研究所 Olivier Fruchart 博士、Stefania Pizzini 博士、Zahid Ishaque 博士からは、フランス留学中に磁区観察についてのご指導をいただきました。

高橋(檜原)明理先輩、李根衡さん、佐内辰徳君、安富陽子さん、具志俊希君には、同じ研究グループで、共に研究を進めていただきました。皆様の御協力無しでは本研究は成しとげられませんでした。

鈴野光史先輩、Teddy Hariant 先輩、眞壁健司先輩、原田一範君からは、研究内容についての様々なアドバイスを賜りました。

同期の、阿久津恵一君、川上英輝君、齋藤隆允君のおかげで、楽しく研究室での生活を送れました。

伊藤恵美子様には、予算管理、事務手続き等で大変お世話になりました。

その他の筑波大学 末益・都甲研究室の皆様には、様々な場面で大変お世話になりました。

最後に、筑波大学で学ぶ機会を与えていただき、支えになってくださった両親に深く感謝し、筆を置かせていただきます。皆様に心より御礼申し上げます。

平成 26 年 2 月 伊藤啓太

学会・論文発表一覧

(1) 学術論文(査読有り)

1. A. Narahara, **K. Ito**, and T. Suemasu, “Growth of ferromagnetic Fe₄N epitaxial layers and *a*-axis-oriented Fe₄N/MgO/Fe magnetic tunnel junction on MgO(001) substrates using molecular beam epitaxy,” *Journal of Crystal Growth* **311**, pp.1616 – 1619 (2009).
2. A. Narahara, **K. Ito**, T. Suemasu, Y. K. Takahashi, A. Rajanikanth, and K. Hono, “Spin polarization of Fe₄N thin films determined by point-contact Andreev reflection,” *Applied Physics Letters* **94**, pp.202502-1 – 202502-3 (2009).
3. **K. Ito**, G. H. Lee, and T. Suemasu, “Epitaxial growth of ferromagnetic Fe₄N thin films on SrTiO₃(001) substrates by molecular beam epitaxy,” *Journal of Physics: Conference Series* **266**, pp.012091-1 – 012091-5 (2011).
4. G. H. Lee, **K. Ito**, and T. Suemasu, “Toward the epitaxial growth of ferromagnetic γ' -Fe₄N on Si(100) substrate by molecular beam epitaxy,” *Physics Procedia* **11**, pp.193 – 195 (2011).
5. **K. Ito**, G. H. Lee, K. Harada, M. Suzuno, T. Suemasu, Y. Takeda, Y. Saitoh, M. Ye, A. Kimura, and H. Akinaga, “Spin and orbital magnetic moments of molecular beam epitaxy γ' -Fe₄N thin films on LaAlO₃(001) and MgO(001) substrates by x-ray magnetic circular dichroism,” *Applied Physics Letters* **98**, pp.102507-1 – 102507-3 (2011).
6. **K. Ito**, G. H. Lee, H. Akinaga, and T. Suemasu, “Molecular beam epitaxy of ferromagnetic γ' -Fe₄N thin films on LaAlO₃(100), SrTiO₃(100) and MgO(100) substrates,” *Journal of Crystal Growth* **322**, pp.63 – 68 (2011).
7. **K. Ito**, K. Harada, K. Toko, H. Akinaga, and T. Suemasu, “Epitaxial growth and magnetic characterization of ferromagnetic Co₄N thin films on SrTiO₃(001) substrates by molecular beam epitaxy,” *Journal of Crystal Growth* **336**, pp.40 – 43 (2011).
8. **K. Ito**, K. Harada, K. Toko, M. Ye, A. Kimura, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Akinaga, and T. Suemasu, “X-ray magnetic circular dichroism of ferromagnetic Co₄N epitaxial films on SrTiO₃(001) substrates grown by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters* **99**, pp.252501-1 – 252501-3 (2011).
9. **K. Ito**, H. Takahashi, K. Kabara, T. Sanai, K. Toko, T. Suemasu, and M. Tsunoda, “Negative Anisotropic Magnetoresistance in γ' -Fe₄N Epitaxial Films on SrTiO₃(001) Grown by Molecular Beam Epitaxy,” *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, pp.068001-1 – 068001-2 (2012).
10. **K. Ito**, K. Okamoto, K. Harada, T. Sanai, K. Toko, S. Ueda, Y. Imai, T. Okuda, K. Miyamoto, A. Kimura, and T. Suemasu, “Negative spin polarization at the Fermi level in Fe₄N epitaxial films by spin-resolved photoelectron spectroscopy,” *Journal of Applied Physics* **112**, pp.013911-1 – 013911-4 (2012).
11. T. Sanai, **K. Ito**, K. Toko, and T. Suemasu, “Molecular beam epitaxy of Co_xFe_{4-x}N (0.4<*x*<2.9) thin films on SrTiO₃(001) substrates,” *Journal of Crystal Growth* **357**, pp.53 – 57 (2012).
12. T. Sanai, **K. Ito**, K. Toko, and T. Suemasu, “Epitaxial growth of ferromagnetic Co_xFe_{4-x}N thin films on SrTiO₃(001) and magnetic properties,” *Journal of Crystal Growth* **378**, pp.342 – 346 (2013).
13. M. Baba, **K. Ito**, W. Du, T. Sanai, K. Okamoto, K. Toko, S. Ueda, Y. Imai, A. Kimura, and T. Suemasu, “Hard x-ray photoelectron spectroscopy study on valence band structure of semiconducting BaSi₂,” *Journal of Applied Physics*, **114**, pp.123702-1 – 123702-4 (2013).

14. **K. Ito**, T. Sanai, S. Zhu, Y. Yasutomi, K. Toko, S. Honda, S. Ueda, Y. Takeda, Y. Saitoh, Y. Imai, A. Kimura, and T. Suemasu, "Electronic structures and magnetic moments of Co_3FeN thin films grown by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters* **103**, pp.232403-1 – 232403-4 (2013).
15. **K. Ito**, T. Sanai, Y. Yasutomi, S. Zhu, K. Toko, Y. Takeda, Y. Saitoh, A. Kimura, and T. Suemasu, "X-ray magnetic circular dichroism for $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ($x=0, 3, 4$) films grown by molecular beam epitaxy," *Journal of Applied Physics* **115**, pp.17C712-1 – 17C712-3 (2014).
16. Y. Yasutomi, **K. Ito**, T. Sanai, K. Toko, and T. Suemasu, "Perpendicular magnetic anisotropy of Mn_4N films on $\text{MgO}(001)$ and $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates," *Journal of Applied Physics* **115**, in press.

(2) 国際会議(査読有り、口頭発表)

1. ^oH. Akinaga, H. Shima, K. Sadakuni-Makabe, K. Harada, **K. Ito**, and T. Suemasu, "Spintronic materials and the application to Si-based devices," International Conference of Asian Union of Magnetics Societies, CA04, Jeju, Korea, Dec. 6, 2010.
2. ^o**K. Ito**, G. H. Lee, K. Harada, M. Suzuno, M. Ye, T. Suemasu, A. Kimura and H. Akinaga, "XMCD measurement of γ' - Fe_4N thin films on $\text{LAO}(001)$ and $\text{MgO}(001)$ substrates by molecular beam epitaxy," IEEE International Magnetics Conference 2011, AD-07, Taipei, Taiwan, April 26, 2011.
3. ^o**K. Ito**, G. H. Lee, K. Harada, M. Ye, Y. Takeda, Y. Saitoh, T. Suemasu, A. Kimura, and H. Akinaga, "XMCD measurement of molecular beam epitaxy γ' - Fe_4N thin films on $\text{LaAlO}_3(100)$ and $\text{MgO}(100)$ substrates," Electronic Materials Conference 2011, Z7, Santa Barbara, USA, June 23, 2011.
4. ^o**K. Ito**, G. H. Lee, K. Harada, M. Ye, Y. Takeda, Y. Saitoh, T. Suemasu, A. Kimura, and H. Akinaga, "XMCD measurement for γ' - Fe_4N thin films grown by MBE," Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, VII.27.03o, Vladivostok, Russia, August 27, 2011.
5. ^o**K. Ito**, K. Harada, K. Okamoto, T. Sanai, K. Toko, S. Ueda, Y. Imai, K. Miyamoto, T. Okuda, A. Kimura and T. Suemasu, "Negative spin polarization of Fe_4N observed by spin resolved photoemission spectroscopy," The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems, KF05, Busan, Korea, July 13, 2012.
6. ^o**K. Ito**, T. Sanai, Y. Yasutomi, S. Zhu, K. Toko, Y. Takeda, Y. Saitoh, A. Kimura, and T. Suemasu, "X-ray magnetic circular dichroism for Co_3FeN films grown by molecular beam epitaxy," 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, AB-10, Denver, USA, Nov. 5, 2013.
7. ^oY. Yasutomi, **K. Ito**, T. Sanai, K. Toko, and T. Suemasu, "Perpendicular magnetic anisotropy of Mn_4N films on $\text{SrTiO}_3(001)$," 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, GD-08, Denver, USA, Nov. 8, 2013.

(3) 国際会議(査読有り、ポスター発表)

1. ^o**K. Ito**, A. Narahara, H. Akinaga and T. Suemasu, "Molecular beam epitaxy and magnetoresistance in $\text{Fe}_4\text{N}/\text{MgO}/\text{Fe}_4\text{N}$ magnetic tunnel junction," The 18th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems, Mo-eP82, Kobe, Japan, July 20, 2009.
2. ^o**K. Ito**, G. H. Lee and T. Suemasu, "Epitaxial growth of ferromagnetic Fe_4N thin films on $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates by molecular beam epitaxy," International Symposium on Advanced Magnetic Materials and

Applications 2010, SA-12, Sendai, Japan, July 16, 2010.

3. [○]H. Lee, **K. Ito** and T. Suemasu, “Toward the epitaxial growth of ferromagnetic γ' -Fe₄N on Si(001) substrates by molecular beam epitaxy,” Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials Science and technology Towards Sustainable Optoelectronics 2010, 25-P6, Tsukuba, Japan, July 25, 2010.
4. [○]**K. Ito**, G. H. Lee, K. Harada, M. Suzuno, M. Ye, Y. Takeda, Y. Saitoh, T. Suemasu, A. Kimura and H. Akinaga, “Magnetic moment of γ' -Fe₄N thin films by XMCD,” 5th International Workshop on Spin Currents, P1-13, Sendai, Japan, July 25, 2011.
5. [○]**K. Ito**, K. Harada, T. Sanai, K. Okamoto, K. Kabara, H. Takahashi, K. Toko, S. Ueda, Y. Imai, K. Miyamoto, T. Okuda, M. Tsunoda, A. Kimura and T. Suemasu, “Negative spin-polarization in ferromagnetic Fe₄N films,” The 8th International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation, #135, Tsukuba, Japan, May 8, 2012.
6. [○]T. Sanai, **K. Ito**, K. Toko and T. Suemasu, “Epitaxial growth of Co_xFe_{4-x}N (0.4<x<2.9) thin films on SrTiO₃(001) grown by molecular beam epitaxy,” The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, MoP-34, Nara, Japan, Sept. 24, 2012.

(4) 国内学会(査読無し、口頭発表)

1. [○]**伊藤啓太**, 李根衡, 末益崇, 高橋有紀子, 宝野和博, “ECR-NH₃を用いた強磁性 Fe₄N 薄膜のエピタキシャル成長,” 第 70 回応用物理学会学術講演会, 10p-ZE-13, 富山大学, Sept. 13, 2009.
2. [○]**伊藤啓太**, 李根衡, 末益崇, “MgO(001)基板への高配向強磁性 Fe₄N 薄膜の MBE 成長,” 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 17p-ZH-2, 東海大学, March 17, 2010.
3. [○]**伊藤啓太**, 叶茂, 鈴野光史, 原田一範, 李根衡, 末益崇, 木村昭夫, 秋永広幸, “SrTiO₃(001)基板上に作製したエピタキシャル Fe₄N 薄膜の XMCD 測定,” 第 71 回応用物理学会学術講演会, 14p-F-3, 長崎大学, Sept. 14, 2010.
4. [○]李根衡, **伊藤啓太**, 末益崇, “MBE 法による Si(100)基板上への強磁性体 γ' -Fe₄N のエピタキシャル成長,” 第 71 回応用物理学会学術講演会, 17a-NH-14, 長崎大学, Sept. 17, 2010.
5. [○]**伊藤啓太**, 原田一範, 竹田幸治, 齋藤祐児, 都甲薫, 末益崇, 木村昭夫, 秋永広幸, “MBE 法により成長したエピタキシャル強磁性窒化物薄膜の XMCD 測定,” 第 72 回応用物理学会学術講演会, 30p-ZS-8, 山形大学, Aug. 30, 2011.
6. [○]佐内辰徳, **伊藤啓太**, 都甲薫, 末益崇, “MBE 法による強磁性(Fe,Co)₄N 薄膜のエピタキシャル成長,” 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 16-B4-7, 早稲田大学, March 16, 2012.
7. [○]**伊藤啓太**, 原田一範, 佐内辰徳, 岡本和晃, 都甲薫, 上田茂典, 今井庸二, 宮本幸治, 奥田太一, 木村昭夫, 末益崇, “スピン分解光電子分光による Fe₄N 薄膜の負のスピン分極の観測,” 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 16a-B4-8, 早稲田大学, March 16, 2012.
8. [○]佐内辰徳, **伊藤啓太**, 都甲薫, 末益崇, “MBE 法により作製した(Co,Fe)₄N エピタキシャル膜の磁気特性評価,” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 12a-H6-6, 愛媛大学, Sept. 12, 2012.
9. [○]**伊藤啓太**, 佐内辰徳, 安富陽子, 都甲薫, 竹田幸治, 齋藤祐児, 今井庸二, 木村昭夫, 末益崇, “MBE 法により作製したエピタキシャル Co₃FeN 薄膜の XMCD 測定,” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 30p-A7-1, 神奈川工科大学, March 30, 2013.
10. [○]佐内辰徳, **伊藤啓太**, 都甲薫, 鹿原和樹, 角田匡清, 末益崇, “MBE 法により作製したエピタキシャル

ル Co_3FeN 薄膜の負の AMR 効果,” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 30p-A7-2, 神奈川工科大学, March 30, 2013.

11. [○]安富陽子, 佐内辰徳, 伊藤啓太, 都甲薫, 末益崇, “MBE 法による Mn_4N 薄膜の成長,” 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 30p-A7-3, 神奈川工科大学, March 30, 2013.

12. [○]伊藤啓太, 佐内辰徳, 安富陽子, 都甲薫, 竹田幸治, 齋藤祐児, 小口多美夫, 木村昭夫, 末益崇, “XMCD スペクトル形状から見る Fe_4N 薄膜の局所電子構造,” 第 73 回応用物理学会学術講演会, 17a-C15-3, 同志社大学, Sept. 17 2013.

13. [○]安富陽子, 佐内辰徳, 伊藤啓太, 都甲薫, 末益崇, “MBE 法により作製した Mn_4N 薄膜の垂直磁気異方性の評価,” 第 74 回応用物理学会学術講演会, 17a-C15-4, 同志社大学, Sept. 17 2013.

14. [○]佐内辰徳, 伊藤啓太, 安富陽子, 都甲薫, 末益崇, “MBE 法により作製した $\text{Co}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ エピタキシャル膜の磁気異方性,” 第 74 回応用物理学会学術講演会, 17a-C15-5, 同志社大学, Sept. 17 2013.

(5) 国内学会(査読無し、ポスター発表)

1. 檜原明理, [○]伊藤啓太, 末益崇, Ammanabrolu Rajanikanth, 高橋有紀子, 宝野和博, “MgO 基板上の強磁性窒化鉄 Fe_4N を用いた MTJ 構造の作製と評価,” 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 1a-Q-23, 筑波大学, April 1, 2009.

2. [○]伊藤啓太, 李根衡, 原田一範, 叶茂, 竹田幸治, 齋藤祐児, 末益崇, 木村昭夫, 秋永広幸, “MBE 法により作製したエピタキシャル Fe_4N 薄膜の XMCD 測定,” 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 25a-KM-9, 神奈川工科大学, March 25, 2011.

3. 原田一範, 伊藤啓太, 眞壁健司, 岡本和晃, 都甲薫, 叶茂, 宮本幸治, 奥田太一, 上田茂典, 木村昭夫, [○]末益崇, “光電子分光法を用いた Fe_3Si の価電子帯スペクトルとスピン偏極度の評価,” 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 17a-DP1-2, 早稲田大学, March 17, 2012.

(6) 受賞歴

1. 2010 年度 筑波大学大学院 数理物質科学研究科 研究科長表彰, March 25, 2011.

2. Best Poster Award in the 8th International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation, May 8, 2012.

3. SPring-8 User Community (SPRUC) 2013 Young Scientist Award, Sept. 8, 2013.