



Title	CoxFe _{3-x} O ₄ /Pt界面における磁気近接効果と輸送特性に関する研究
Author(s)	野土, 翔登
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15424号
Issue Date	2023-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15424
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89691
Type	doctoral thesis
File Information	NODO_Shoto.pdf



博士論文

Co_xFe_{3-x}O₄/Pt 界面における磁気近接効果と
輸送特性に関する研究

(Study on Magnetic Proximity Effect and Transport Properties
in the Interface of Co_xFe_{3-x}O₄/Pt)

野土 翔登

北海道大学大学院総合化学院

総合化学専攻 博士後期課程 3 年

指導教員 長浜 太郎 准教授

目次

第一章 研究の背景と目的

1.1	緒言	1
1.2	予備知識	
1.2.1	スピン軌道相互作用	2
1.2.2	スピン流	4
1.2.3	スピン Hall 効果と逆スピン Hall 効果	5
1.2.4	Hall 効果・異常 Hall 効果	9
1.2.5	磁気近接効果	11
1.3	本研究の目的	12
1.4	本研究の構成	13
参考文献		14

第2章 実験・測定手法

2.1	反応性分子線エピタキシー法	17
2.2	反射高速電子回折法	18
2.3	微細加工の操作と装置	
2.3.1	素子構造	20
2.3.2	フォトリソグラフィ	22
2.3.3	Ar-イオンミリング装置	23
2.4	クライオスタット(輸送特性測定用)	24
2.5	Hall 測定・異常 Hall 効果の解析	25
2.6	スピン Hall 磁気抵抗効果・角度依存磁気抵抗測定	27
2.7	X 線磁気二色性測定	29
2.8	磁気光学 Kerr 効果	36
参考文献		38

第3章 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{Pt}$ 二層膜の作製と評価

3.1	基板洗浄	39
3.2	CFO 層蒸着のレート計算	39
3.3	CFO/Pt 二層膜の作製	41
3.4	CFO/Pt 二層膜の構造評価	43
3.5	CFO/Pt 界面の Pt 蒸着温度の依存性	43
3.6	Co, Fe の XAS および XMCD による CFO/Pt の界面拡散の評価	46

3.7	CFO/Pt 二層膜の磁気特性	48
3.8	小括	49
	参考文献	50

第4章 CFO/Pt 界面における磁気近接効果の評価

4.1	CFO/Pt の伝導特性	51
4.2	CFO/Pt 二層膜の異常 Hall 効果.....	52
4.3	SMR による Hall 抵抗への寄与	
4.3.1	角度依存磁気抵抗測定.....	54
4.3.2	SMR 理論による Hall 抵抗の解析	58
4.4	異常 Hall 効果の Pt 蒸着温度依存性.....	61
4.5	Pt の磁気モーメントの観測	63
4.6	考察	67
4.7	小括	68
	参考文献	69

第5章 磁気近接効果の強磁性層依存性

5.1	CFO 磁気特性の膜厚依存性の評価	72
5.2	CFO 超薄膜による磁気近接効果.....	75
5.3	Pt/CFO 超薄膜の異常 Hall 効果の温度依存性.....	77
5.4	小括	78
	参考文献	79

第6章 CFO/Pt における磁気近接効果の電圧制御

6.1	CFO/Pt, CFO/Au, CFO/MgO/Pt の作製.....	80
6.2	CFO/Au の抵抗率の膜厚依存性の評価	82
6.3	Hall 測定による比較.....	83
6.4	磁気近接効果に対するゲート電圧の効果.....	84
6.5	小括	89
	参考文献	90

第7章 CFO/Ir における磁気近接効果

7.1	緒言	91
7.2	CFO/Ir 二層膜の作製.....	91
7.3	CFO/Ir における SMR 効果.....	92
7.4	CFO/Ir における異常 Hall 効果	94

7.5	小括	95
	参考文献	96
第 8 章	総括	98
	研究業績	100
	謝辞	101

第一章 研究の背景と目的

1.1 緒言

物質中には電磁場が普遍的に存在し、外部から電場または磁場を印加することで電子物性を変化させることが出来る。電子物性は電子が持つ 2 つの自由度である電荷と磁気モーメント（スピン）に働きかけることで制御出来る。電場によって物質の電気特性を制御する技術は電子デバイスに応用され、広く普及している。一方、磁場による電子物性の制御は永久磁石や磁気記録に応用されている。このように電荷とスピンを制御する技術は電子工学（エレクトロニクス）と磁気工学（マグネティクス）としてそれぞれ独立に発展してきた。

今日の情報化社会を支えているエレクトロニクスは微細加工技術の進歩によって発展してきた。例えば 1965 年に Moore の法則[1]は半導体回路の集積率の増加を表す経験則として提唱されたが、半導体産業ではロードマップの一つとなっており、現在ではナノメートルオーダーのリソグラフィやエッチング等の加工技術の発達により達成されてきた。しかし微細化技術は原子レベルにまで到達しつつあり、さらに微細化に伴う量子効果の発現によって電気特性は大きく変化し、単純なスケーリングは成立しなくなるなど、Moore の法則の限界は近いと言われている。そこで半導体産業では”Beyond Moore”が新たな目標として、新たな動作原理のエレクトロニクスの開発が待ち望まれている。その一つとして、電子が持つ量子力学的自由度であるスピンを利用したエレクトロニクス、スピントロニクスが注目されている。

スピントロニクスはいわば、エレクトロニクスとマグネティクスの融合分野であり、強磁性体の磁化と電気抵抗の関係や、磁化の電氣的制御といった現象について研究されている。実際に巨大磁気抵抗効果(GMR)[2, 3]やトンネル磁気抵抗効果(TMR)[4]といった、非磁性層を介した 2 層の強磁性層の磁化の相対配置によって抵抗が変化する現象は、スピントロニクスの先駆けともいえる分野で、ハードディスクの読み取りヘッドに応用されている。スピントロニクスでは強磁性体の磁化を利用しているという特性上、情報が不揮発でありメモリへの応用も研究されている。このような磁気メモリの動作速度は現行の半導体メモリと同等かそれ以上であると予想されており[5]、さらに低消費電力であることが期待されている。磁気メモリの動作原理としてはスピン軌道相互作用の大きな系（例えば重金属）における電流-スピン流相互変換現象、強磁性体/非磁性体界面における角運動量の交換が重要な役割を果たしており、これらの理解や高効率化が求められている。本論文の研究対象は強磁性絶縁体/重金属界面における磁気特性や輸送特性であるが、本章で研究背景を説明するために必要な予備知識を導入していく。

1.2 予備知識

1.2.1 スピン軌道相互作用[6]

荷電粒子が閉曲線上を運動するとき磁場を生じる。このような古典的な描像を原子核の周りを運動する電子に適用したとき、電子に働く実効的な磁場をスピン軌道相互作用と呼ぶ。ある LS 項を持つ電子の真空中の Hamiltonian は以下のように表される。

$$\hat{H}_{so} = \lambda \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} \quad (1.1)$$

ただし λ はスピン軌道相互作用定数である。ここで合成全角運動量 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ を用い、 $\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^2$ であることに注意すると、 $\hat{H}_{so}$ は

$$\hat{H}_{so} = \frac{\lambda}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2) = \frac{\lambda}{2} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \quad (1.2)$$

と書ける。また λ は原子番号を Z 、微細構造定数を α ($=1/137.037$) として、 $\lambda = Z\alpha^2/2r^3$ と書けることが知られている。したがって、スピン軌道相互作用によるエネルギー E_{so} は

$$\begin{aligned} E_{so} &= \int \Psi^* \hat{H}_{so} \Psi d\tau = \frac{Z\alpha^2}{2} \int \Psi^* \frac{\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}}{r^3} \Psi d\tau \\ &= \frac{Z\alpha^2}{2} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.3)$$

と書ける。ただし、 $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int \Psi^* \left(\frac{1}{r^3} \right) \Psi d\tau$ である。したがって、電子の波動関数を与えることによって E_{so} を見積もることが出来る。 E_{so} は一般的に原子番号の 4 乗に比例することが知られているが、水素型の波動関数

$$\Psi_{210} = R_{2,1} Y_{1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r e_0^{-Zr/2a_0} \cos \theta \quad (1.4)$$

を例にとって示す。

$$\begin{aligned}
\langle \frac{1}{r^3} \rangle &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^\infty r^2 e_0^{-Zr/a} \left(\frac{1}{r^3} \right) r^2 dr \\
&= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 2\pi \left(\frac{2}{3} \right) \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2 = \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3
\end{aligned} \tag{1.5}$$

これを代入して、

$$E_{so} = \frac{Z\alpha^2}{2} \{J(J+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \times \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \cong Z^4 \tag{1.6}$$

が得られ、スピン軌道相互作用のエネルギーは原子番号の 4 乗に比例することが示された。
したがって、スピン軌道相互作用は本研究で用いているような Pt 等の重金属で大きくなる。

1.2.2 スピン流

電子が持つ内部自由度であるスピンはアップ(↑)とダウン(↓)の2種類がある。物質に電場を印加することによって生じる電流は、電子の流れであるが↑スピン、↓スピンを持つ電子の流れ($J_\uparrow, J_\downarrow$)はそれぞれ異なってもよく、電流(J_c)とスピン流(J_s)は以下のように定義される。

$$J_c = e(J_\uparrow + J_\downarrow) \quad (1.7)$$

$$J_s = -\frac{\hbar}{2e}(J_\uparrow - J_\downarrow) \quad (1.8)$$

この電流とスピン流の関係を図 1.1 に示した。

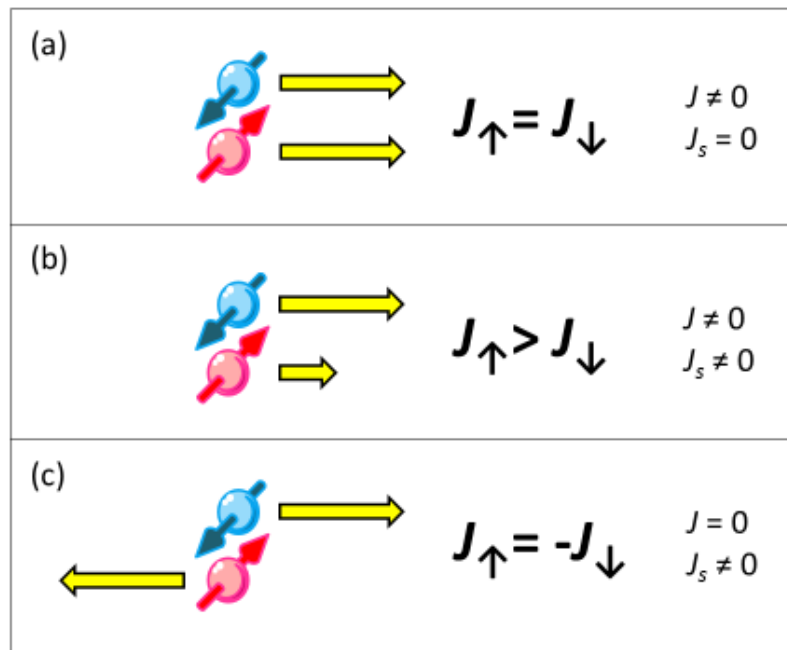


図 1.1 電流とスピン流の関係。(a)電流。(b)スピン偏極電流。(c)純スピン流。

図 1.1(a)では $J_\uparrow$ と $J_\downarrow$ が等しいため、スピン流を伴わない電流となる。図 1.1(b)では $J_\uparrow$ と $J_\downarrow$ の大きさが異なっており、スピン流を伴う電流(スピン偏極電流)が流れる。これは Fermi 準位でスピン偏極している強磁性金属中の電流などに見られる。図(c)では↑スピンと↓スピンの流れが互いに反対向きに流れており、大きさは等しくなっている。この場合は電流を伴わないスピン流が流れており、このスピン流を純スピン流と呼ぶ。純スピン流の注目すべき点は、時間反転対称性を破らないことである。純スピン流に対する時間反転操作は、スピンの向きと速度を共に反転させるため、時間反転に対しては偶となる。したがって、外部磁場がゼロの時間

反転が不変な系でもスピンの流れが誘起される。非磁性体では↑スピンと↓スピンの数が同数存在するので、スピン偏極は起こらないが、純スピン流が存在する。ここに示したスピン流は角運動量の流れであり、スピン流を強磁性体に注入したときトルクによって強磁性の磁化を制御することが出来る。

1.2.3 スピン Hall 効果と逆スピン Hall 効果[7]

HM のようなスピン軌道相互作用が大きい系に電流を流すと、電子に実効的な磁場が働くことによってスピンの向きに依存した散乱が起こるようになる。この時、逆向きのスピンは互いに逆方向に散乱されるため、電流と垂直な方向に純スピン流が生じる。これをスピン Hall 効果と呼ぶ。スピン Hall 効果の概念図を図 1.2 に示す。

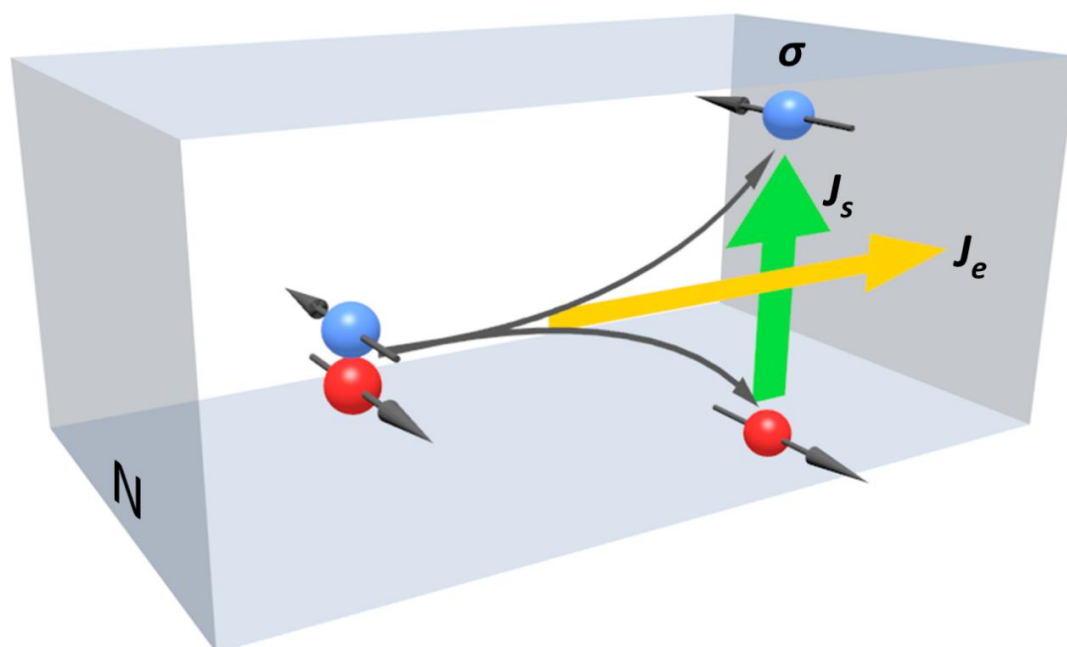


図 1.2 スピン Hall 効果の模式図。 J_s はスピン流、 J_e は電子の流れ、 σ はスピン分極、 N は非磁性金属薄膜を表す。

スピン Hall 効果はスピン軌道相互作用によるスピン依存散乱に起因するが、その機構には内因性(Intrinsic)効果と不純物散乱による外因性(Extrinsic)効果に大別され、外因性効果はさらに side-jump と skew 散乱に分類される。これらの機構の違いによるスピン Hall 効果の特徴を説明する。

・内因性スピン Hall 効果[8, 9]

内因性スピン Hall 効果は固体のバンド構造に由来して生じるスピン Hall 効果である。固体中の電子の状態は Bloch 波動関数

$$\phi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

で記述される。 k は波数であり、 n はバンド指標、 $u_{nk}(\mathbf{r})$ は周期関数である。ここで Bloch 波動関数を重ね合わせた波束を考えると、波束は実空間でも波数空間でも、ある広がりを持って局在して分布していることになる。この波束の分布の中心 $\mathbf{r}$ と $\mathbf{k}$ を考えると、電場 $\mathbf{E}$ の下での半古典論的運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} - \frac{d\mathbf{k}(t)}{dt} \times \boldsymbol{\Omega}_n(\mathbf{k}) \quad (1.10)$$

$$\frac{d\mathbf{k}(t)}{dt} = -e\mathbf{E} \quad (1.11)$$

で与えられる[10]。 ε_n は n で規定されるバンドの固有エネルギー、 $\boldsymbol{\Omega}_n$ は Berry 曲率を表す。(1.10)式で右辺の第 2 項が無ければ、Boltzmann の輸送方程式としてよく知られている。右辺第 2 項は異常速度と呼ばれ、第 1 項は群速度である。この異常速度によってスピン Hall 効果を生じるが、簡単には定常磁場による Lorentz 力とのアナロジーから理解される。定常磁場が印加された時の、波束の運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{k}(t)}{dt} = -e \frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} - e \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

と書ける[10]。 ϕ はスカラーポテンシャルを表し、 $\mathbf{B}$ は実空間における磁場を表す。(1.10)式と(1.12)式を比較すると、波束の運動方程式が実空間と波数空間で対称な形をしていることが分かる。また(1.12)式の第 2 項は Lorentz 力を表していることから、(1.10)式の異常速度は、あたかも「波数空間における Lorentz 力」が働いているように見える。したがって、Berry 曲率は「波数空間における実効的な磁場」のように作用し、波束はそれによって「仮想的な Lorentz 力」を受ける。結果として Hall 効果様の電流に垂直な方向への散乱を生じる。この内因性機構によって生じるスピン Hall 伝導率は線形応答理論における久保公式を用いて

$$\sigma_{SH}^{int} = \frac{e}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \Omega^z(\mathbf{k}) = \frac{e}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \sum_n f_{kn} \Omega_n^z(\mathbf{k}) \quad (1.13)$$

$$\Omega_n^z(\mathbf{k}) = \sum_{n' \neq n} \frac{2\text{Im}\{\langle \mathbf{k}n | j_s | \mathbf{k}n' \rangle \langle \mathbf{k}n' | v_y | \mathbf{k}n \rangle\}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}n'} - \varepsilon_{\mathbf{k}n})^2} \quad (1.14)$$

で与えられる。 $f_{\mathbf{k}n}$ は Fermi 分布関数であり、 v_y は電流方向と膜厚方向の両方に垂直な方向への電子の速度である。ここで系やスピン軌道相互作用のモデルを指定することで、より具体的な表式を得る。例えば2次元電子ガスに Rashba 型のスピン軌道相互作用を適用すると

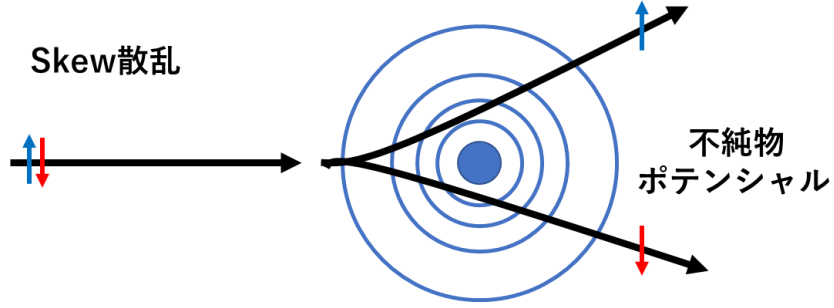
$$\sigma_{SH}^{int} = \frac{e}{8\pi} \quad (1.15)$$

となり、普遍的な値となる。また、式(1.15)から内因性スピン Hall 効果では σ_{SH}^{int} が試料の電気伝導率に依存しない特徴を持っていることが分かる。この内因性スピン Hall 効果は、後述の不純物散乱があると消失することが示されている。

・ 外因性スピン Hall 効果[11, 12]

外因性のスピン Hall 効果は電子が不純物散乱を受けるとき、散乱方向がスピンの向きに依存することによって生じる。このスピン依存散乱において、波数に変化するものを skew 散乱と呼び、波数が保存され見かけ上進行方向に対して横向きにジャンプするものを side-jump と呼んでいる。図 1.3 にこれらの機構の概念図を示す。

(a)



(b)

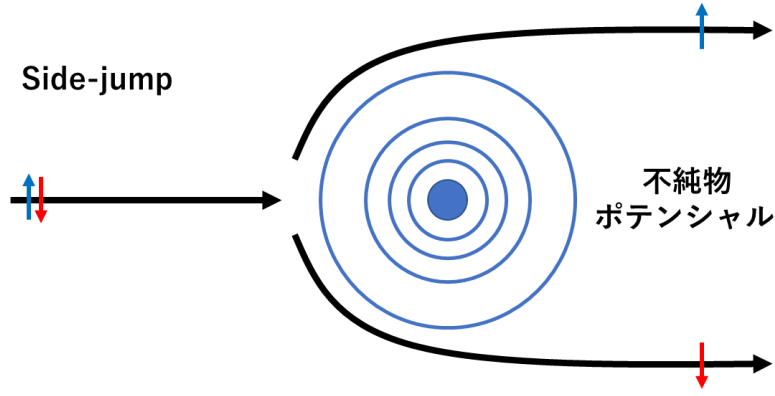


図 (a)skew 散乱と(b)side-jump によるスピン依存散乱

skew 散乱によるスピン Hall 伝導率を σ_{SH}^{skew} 、side-jump によるスピン Hall 伝導率を σ_{SH}^{sj} と
くと、

$$\sigma_{SH}^{skew} = -\frac{2\pi}{3}k_F^2\eta_{so}[N(0)u_{imp}]\sigma_{xx} \quad (1.16)$$

$$\sigma_{SH}^{sj} = \frac{e^2}{h}\eta_{so}n \quad (1.17)$$

と書ける。 σ_{SH}^{skew} は σ_{xx} に比例しており、試料の縦伝導率に依存することが分かる。したがって、skew 散乱によるスピン Hall 効果は電気伝導率が高い系で支配的となる。一方、 σ_{SH}^{sj} はside-jump が不純物散乱によるものであるにも関わらず、試料の伝導率に依存しないことが分かる。side-jump による寄与はポテンシャルが非一様な系や、単一の元素のみで構成されている系では非常に小さいことが示されている。

次にスピン軌道相互作用の大きい系にスピン流が注入されている状態を考える。このとき、スピン流とスピンの両方に垂直な方向に電流が誘起される。これを逆スピン Hall 効果と呼ぶ。逆スピン Hall 効果の概念図を図 1.4 に示す。

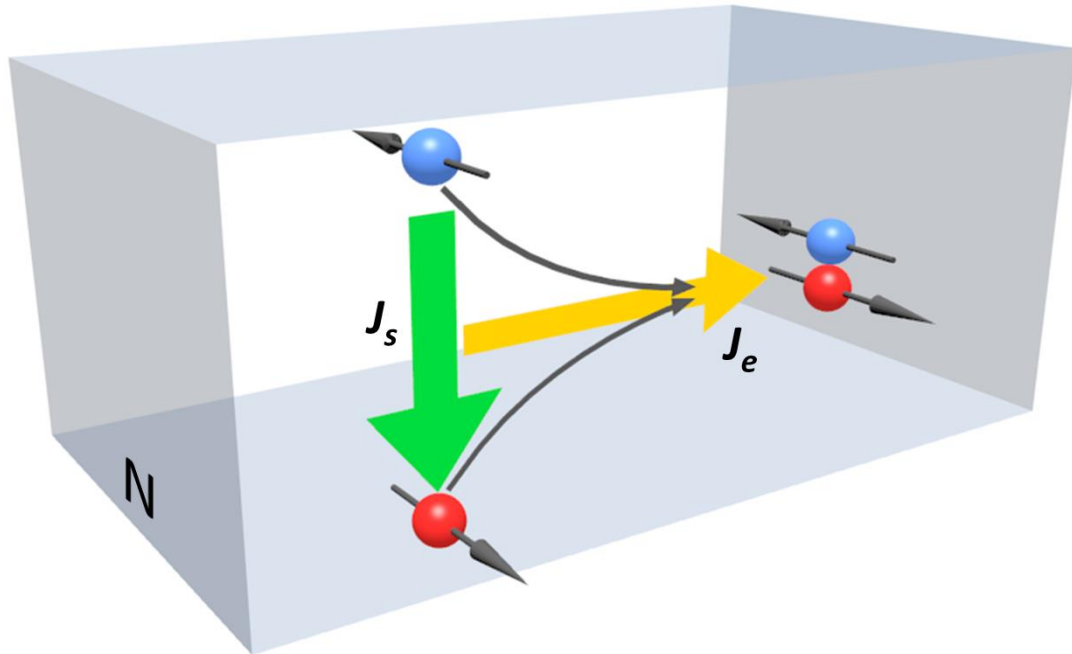


図 1.4 逆スピン Hall 効果の模式図。 J_s はスピン流、 J_e は電子の流れ、 σ はスピン分極、N は非磁性金属薄膜を表す。

これはスピン Hall 効果における Onsager の相反定理から生じる逆現象であり、例えるならば Seebeck 効果から見た Peltier 効果のような対応関係である。一般に HM に電流(スピン流)を流した時、スピン Hall 効果(逆スピン Hall 効果)によってスピン流(電流)が誘起されるので、この 2 つの現象は共存している。

1.2.4 Hall 効果・異常 Hall 効果[13, 14]

Hall 効果とは、電流に対して垂直な向きに外部磁場を印加したとき Lorentz 力によって電子(または正孔)の運動方向が曲げられるために、電流、外部磁場の両方に直交する向きに電圧が生じる現象である。1876 年に米国の物理学者 Edwin Herbert Hall によって発見されたことから、(通常)Hall 効果と呼ばれる。主に半導体試料のキャリア密度や種類の評価、デバイスでは磁気センサー等に応用されている。

一方、Hall は強磁性体における Hall 測定を行い、自発磁化 M_s に依存した Hall 効果を観測した[14]。これは異常 Hall 効果と呼ばれている。現象論的には強磁性体における Hall 抵抗

R_H は、

$$R_H = R_0 B + R_S M_s(B) \quad (1.18)$$

と書けることが知られている[15]。 R_0 は通常 Hall 係数、 R_S は異常 Hall 係数を表し、 B は外部磁場である。(1.18)式の右辺で第 1 項は通常 Hall 効果を表しており、外部磁場に比例していることが分かる。また、十分な外部磁場が印加されているとき R_0 は

$$R_0 = -\frac{1}{e(n-p)} \quad (1.19)$$

と書くことができ、多数キャリアの種類とその密度に関する情報を含んでいる。 n は電子密度、 p は正孔(ホール)密度を表す。一方、(1.18)式の右辺第 2 項は異常 Hall 効果を表しており、物質の自発磁化に依存している。一般的な強磁性体では R_S は R_0 より大きいこと、 R_S は大きな温度依存性を持つことが知られていたが[16]、その起源については長年不明であった。近年では理論の発展により、異常 Hall 効果の起源にはスピン軌道相互作用が関わっており、バンド構造に起因する内因性機構と不純物散乱による外因性機構があることが見出されている。これらは前節のスピン Hall 効果と同様にして理論展開がなされ、ほとんど同様の表式を得ることが出来る。ただし強磁性体は Fermi 準位においてスピン偏極しているので、電流に垂直な方向に起電力が生じる(図 1.5)。

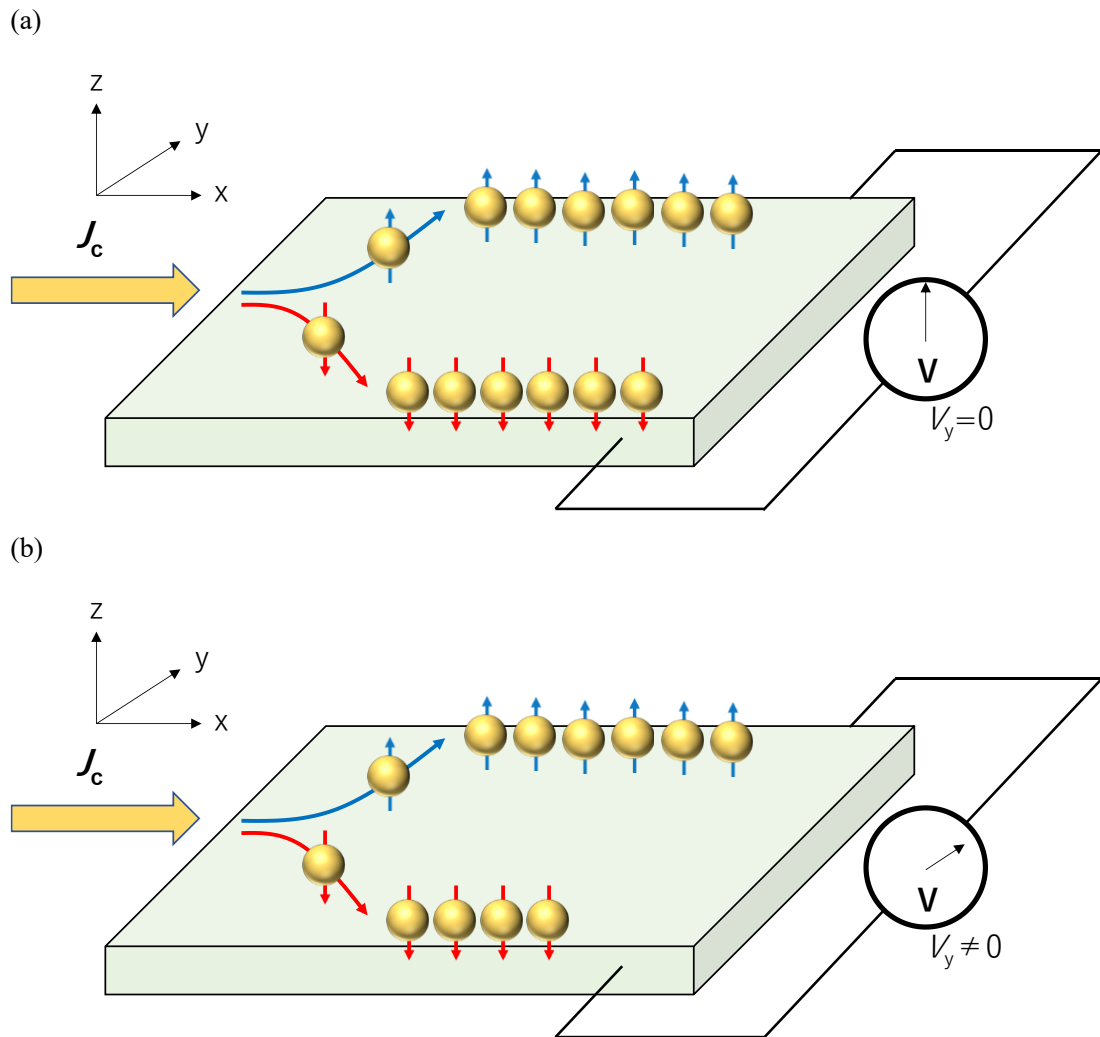


図 1.5 (a)スピン Hall 効果と(b)異常 Hall 効果の概念図

1.2.5 磁気近接効果[18]

磁気近接効果とは磁性材料と異種材料のヘテロ界面に生じる、界面交換相互作用の一種である。強磁性材料(FM)/反強磁性材料(AFM)や、FM/FM、AFM/AFM などあらゆる系において発現する。例えば FM/AFM 系では界面の FM のスピンの AFM のスピンの交換相互作用することで、FM の磁化にピン止めのような効果が生じ、保磁力が増大したり、非対称になったりする。これは交換バイアスと呼ばれている。

一方、非磁性材料(NM)における磁気近接効果の存在も理論的に示されたのち[19]、V/Fe[20]、Pd/Fe[21]、Pd/Co[22]等の系で実験的に確認された。このような NM/FM 系の磁気近接効果では界面から数原子層程度の領域の NM に磁気モーメントが誘起され(Proximity Induced Moment : PIM)、放射光を用いた測定によって直接観測が可能である。また PIM は

NM の輸送特性にも影響を及ぼし、異方性磁気抵抗効果(Anisotropic Magnetoresistance : AMR) や異常 Hall 効果といった形で現れる[23-25]。NM/FM 系の磁気近接効果の概念図を図 1.6 に示す。

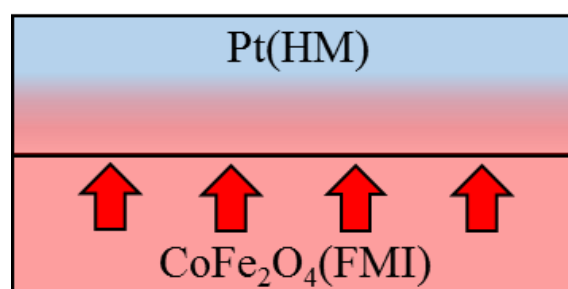


図 1.6 磁気近接効果の模式図（色は磁性の分布を表す）

1.3 本研究の目的

HM に電流を流した際にスピン Hall 効果を介して生じるスピン流は、FMI との界面でトルクとして FMI の磁化に作用し、磁化反転を誘起する。これは磁気メモリの動作原理として期待されている。素子構造は HM/FMI と二層構造であるため単純であり、読み出し電流と書き込み電流が別回路であるため信頼性も高く、広く研究が行われている。また HM/FMI 界面ではスピンゼーベック効果[26]、異常 Nernst 効果[27]、Dzyaloshinski-Moriya 相互作用[28]やスピンの散乱・緩和といった様々なスピントロニクス現象を引き起こす場となり、重要な系の一つである。

しかし、HM/FMI 構造では磁気近接効果によって界面の数原子層の範囲で HM に強磁性が誘起される(PIM)ことが示唆されており、上記のスピントロニクス現象に影響を与えることが考えられるが、詳細は不明である。PIM の直接観測は多くの研究グループが挑戦しているものの[29-34]、報告例は極めて少ない。これは界面構造によって PIM が大きく変化することが関係していると考えられる。第一原理計算では PIM の有無が界面構造によって変化することが示されているが、実験的報告はほとんどない。また、本来は物質固有の定数となるスピン Hall 角なども、実験グループによって大きく異なっているが[35]、これも結晶性や界面構造に大きく依存するためだと考えられる。このように HM/FMI 系におけるスピントロニクスの物理においては界面構造が重要な要素の一つと考えられるが、界面構造に着目した実験はほとんどない。そこで本研究では、HM/FMI 系として $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4(\text{CFO})/\text{Pt}$ を用い、界面構造を制御するため分子線エピタキシー法によって試料を作製し、輸送特性および XMCD 測定による Pt の PIM の直接観測を試みた。CFO は垂直磁化膜なので、輸送特性と

して Hall 測定を行うことで異常 Hall 効果の観測が期待される。Pt は HM 層として最も一般的な金属である。また HM 層の材料依存性を評価することで、磁気近接効果の発現に寄与するパラメータを明らかにすることを目的とした。さらに Pt に電圧を印加することによって、磁気近接効果を制御することを試みた。

1.4 本研究の構成

本論文の構成は以下のとおりである。第 1 章では導入として HM/FMI 系におけるスピントロニクスを説明し、研究の動機と目的を示した。第 2 章では本研究で用いた実験手法について説明する。第 3 章では CFO/Pt の作製条件と構造および磁気測定の結果を示した。第 4 章では CFO/Pt 二層膜の輸送特性および Pt の XMCD 測定による Pt の磁気モーメントの観測を行った。第 5 章では CFO の膜厚依存性から、Pt に現れる強磁性シグナルと磁気近接効果の関係を明らかにした。第 6 章は磁気近接効果のパラメータとして Stoner 条件に着目し、電圧による磁気近接効果の制御を行った。第 7 章では Ir と Pt の比較によって、磁気近接効果が HM 層の輸送特性を強化することを明らかにした。第 8 章では総括として、各章の内容から本研究で得られた知見をまとめ、今後の展望を示した。

第 1 章 参考文献

- [1] Excerpts from A Conversation with Gordon Moore: Moore's Law. Intel Corporation. pp. 1 (2015).
- [2] P. Grünberg, R. Schreiber and Y. Pang: Phys. Rev. Lett. 57. 2442 (1986).
- [3] M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friedrich, J. Chazelas: Phys. Rev. Lett. 61. 2472 (1988).
- [4] T. Miyazaki, N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater. 139. L231 (1995).
- [5] S. Yuasa *et al.*, “Future prospects of MRAM technologies,” in *IEEE. Int. Electron Devices Meet.* 2013, 311–314.
- [6] 類家 正稔 「量子化学の基礎」 東京電機大学出版局 (2012)
- [7] J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, and T. Jungwirth, Rev. Mod. Phys. 87, 12131259 (2015).
- [8] S. Murakami, N. Nagaosa, and S.-C. Zhang, Science, 301, 5638 (2003).
- [9] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, N. A. Sinitsyn, T. Jungwirth, and A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett., 92, 12, (2004).
- [10] G. Sundaram, and Q. Niu, Phys. Rev. B **59**, 14915 (1999).
- [11] L. Berger, Phys. Rev. B 2, 4559 (1970).
- [12] J. Smit, Physica. 24, 39 (1958).
- [13] 近藤憲治「ホール効果と異常ホール効果, その先にあるもの」 まてりあ 第48巻 第2号 pp.55-60 (2009)
- [14] N. Nagaosa, Rev. Mod. Phys., **82**, 1539 (2010)
- [15] E. H. Hall: Philo. Mag. **12**, 157 (1881)

- [16] A. W. Smith and R. W. Sears: Phys. Rev. **34**, 1466 (1929).
- [17] E. M. Pugh, N. Rostoker, and A. Schindler: Phys. Rev. **80**, 688 (1950).
- [18] P. K. Manna et al., Phys. Rep, **535**, 61-99 (2014).
- [19] M. J. Zuckermann, Solid State Commun. **12**, 745 (1973).
- [20] M. A. Tomaz, J. Phys.: Condens. Matter. **9**, L179 (1997).
- [21] O. Rader et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 2247 (1994).
- [22] T. Yang et al., J. Phys.: Condens. Matter. **7**, 1121 (1995).
- [23] W. Amamou et al., Phys. Rev. Mater. **2**, 011401 (2018).
- [24] S. Y. Huang et al., Phys. Rev. Lett., **109**, 107204 (2012).
- [25] Z. Wang et al., Phys. Rev. Lett. **114**, 016603 (2015).
- [26] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, Nature **455**, 778–781 (2008).
- [27] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **99**, 086602 (2007).
- [28] S. Tacchi, R. E. Troncoso, M. Ahlberg, G. Gubbiotti, M. Madami, J. Åkerman, and P. Landeros, Phys. Rev. Lett. **118**, 147201 (2017).
- [29] X. Liang, Y. Zhu, B. Peng, L. Deng, J. Xie, H. Lu, M. Wu, and L. Bi, ACS Appl. Mater. Interfaces **8**, 8175 (2016).
- [30] S. Geprägs, S. Meyer, S. Altmannshofer, M. Opel, F. Wilhelm, A. Rogalev, R. Gross, and S. T. B. Goennenwein, Appl. Phys. Lett. **101**, 262407 (2012).
- [31] M. Valvidares, N. Dix, M. Isasa, K. Ollefs, F. Wilhelm, A. Rogalev, F. Sánchez, E. Pellegrin, A.

Bedoya-Pinto, P. Gargiani, L. E. Hueso, F. Casanova, and J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **93**, 214415 (2016).

[32] H. Wu, Q. Zhang, C. Wan, S. S. Ali, Z. Yuan, L. You, J. Wang, Y. Choi, and X. Han, *IEEE Trans. Magn.* **51**, 4100104 (2015).

[33] M. Collet, R. Mattana, J.-B. Moussy, K. Ollefs, S. Collin, C. Deranlot, A. Anane, V. Cros, F. Petroff, F. Wilhelm, and A. Rogalev, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 202401 (2017).

[34] T. Kuschel, C. Klewe, J.-M. Schmalhorst, F. Bertram, O. Kuschel, T. Schemme, J. Wollschläger, S. Francoual, J. Stremper, A. Gupta, M. Meinert, G. Götz, D. Meier, and G. Reiss, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 097401 (2014).

[35] A. Hoffmann, *IEEE Trans. Magn.* **49**, 10 (2013).

第2章 実験・測定手法

本章では、第3章以降で用いた実験手法や測定手法の原理および解析方法について示す。

2.1 反応性分子線エピタキシー法[1]

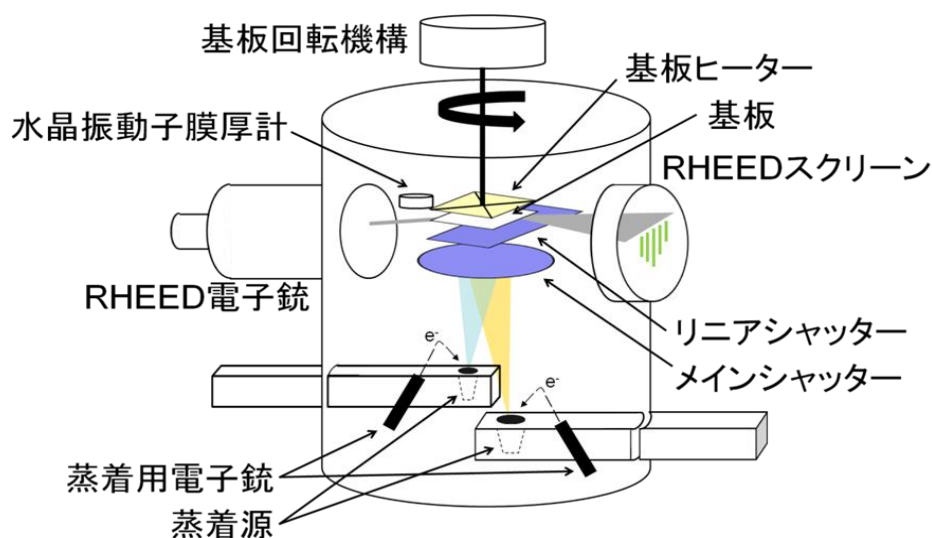
薄膜試料は(反応性)分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy : MBE)法を用いて作製した。これは物理蒸着法(Physical Vapor Deposition : PVD)の一種であるが、他の手法と比べて次の利点がある。

- 成長速度が数 $\text{\AA s}^{-1}$ と小さいので、膜厚の精密制御が可能である。
- 低温成長であるので拡散が抑制され、熱的非平衡相の成長が可能である。

また、製膜室には RHEED 電子銃も備え付けられており、試料表面状態のその場観察が可能である。

使用した装置の概略図と製膜室内部の構造を図 2.1 に示す。装置は主に製膜室(製膜チャンバー)、準備室(ロードロックチャンバー)、基板ヒーター、基板回転機構(マニピュレーター)、RHEED および真空排気装置から構成されている。製膜室はイオンポンプ、ターボ分子ポンプおよびスクロールポンプによって常に真空引きされ、 10^{-7} Pa 台の超高真空環境が保たれている。

製膜室内に O_2 ガスまたは O ラジカルを導入することで、酸化物薄膜の作製が可能である。また、リニアシャッターはシャッター開閉速度および位置を任意に設定可能であるため、1枚の基板上に異なる膜厚の領域を作製できる。蒸着源としては、2つの電子銃にそれぞれ5個の蒸着源が有り、合わせて10個の蒸着源を選択できる。膜厚および蒸着レートの制御には水晶振動子膜厚計を用いている。



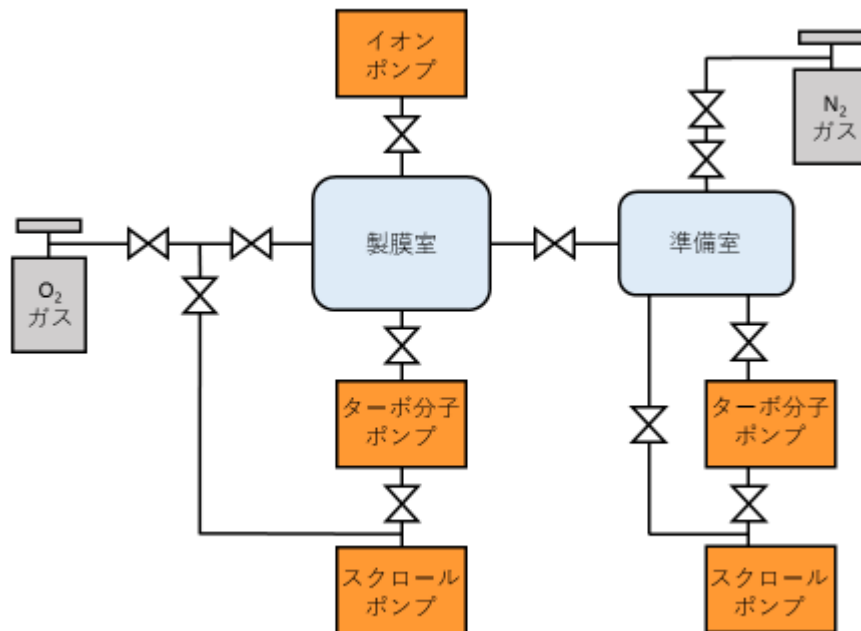


図 2.1 MBE 装置概略図

2.2 反射高速電子回折法 [2]-[3]

作製した薄膜は反射高速電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)によって、表面の評価を行った。この手法は約 5 kV 以上の電圧で加速した電子の回折を反射配置で観察するものである。概略図を図 2.2 に示す。

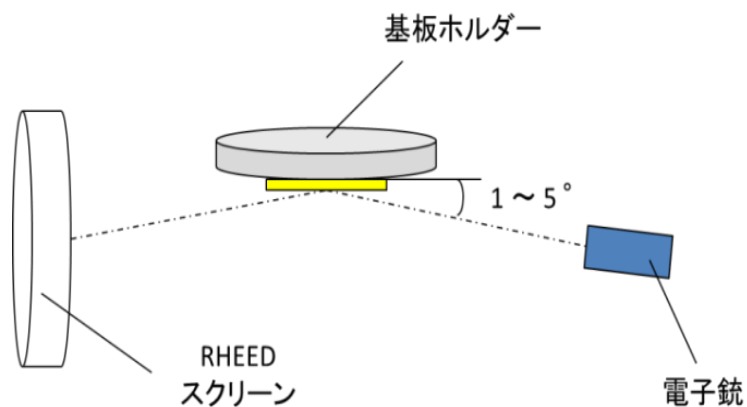


図 2.2 RHEED 装置の概略図

高速電子の厳密な定義はないが、電子回折においては一般に 10 keV 以上のエネルギーの電子を高速電子、それ以下の電子を低速電子と呼んでいる。また、低速電子を利用した低速電子回折(Low-Energy Electron Diffraction : LEED)と呼ばれる手法もある。低速電子の場合、結晶中における非弾性散乱の平均自由行程は数 nm オーダーであるため電子線を垂直に入射させた場合でも、表面の情報を得ることが出来る。一方、高速電子の場合、結晶中の平均自由行程は数十 nm オーダーであるため、垂直入射ではなく表面から浅い角度(約 0.2° - 3°)で入射することで、表面の数ないし十数原子層の情報を得ることが出来る。以下に RHEED の長所をまとめる。

- 電子の波長が短い(約 $0.2 \text{ \AA}$ 以下)ため、表面の原子オーダーの凹凸に敏感。
- 加速電圧が高いため試料、電子銃、スクリーンを離れた位置に配置できる。そのため、蒸着分子線などを妨げることなく、その場観察が行える。

RHEED による回折像の解釈、解析によってさまざまな情報を得る事ができるが、本研究では回折パターンの中に注目し、表面状態を調べることを目的に利用した。図 2.3 に種々の結晶表面からの回折パターンを示す。

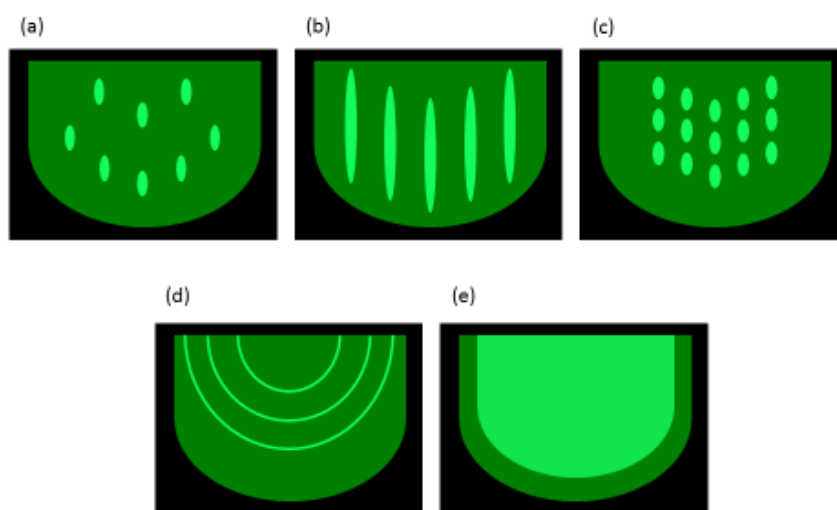


図 2.3 RHEED パターン

- 試料表面が完全に平坦で二次元配列が十分広い範囲で完全である場合、RHEED パターンはスポット状になる。このときスポットはラウエゾーンの半円上に乗る。
- 試料表面の平坦性は高いが格子歪がわずかに存在する場合、RHEED パターンはストリーク状になる。
- 試料表面が三次元島状成長をしている場合、RHEED パターンは点状の回折スポット

トとなる。

- d) 試料表面が多結晶の場合、RHEED パターンはリング状となる。
- e) 試料表面がアモルファスの場合、RHEED パターンはハロー状になる。

2.3 微細加工の操作と装置

薄膜試料を作製した後、電気測定を行うために微細加工によって素子を作製した。加工手順を以下に示す。各手順の概略図を図 2.4 に示す。

製膜した試料に対してフォトリソグラフィーを行い、素子として残す部分に保護膜(レジスト)を転写する。続いてミリングを行い素子部以外の部分を基板まで削り、リフトオフによってレジストを取り除く。再びフォトリソグラフィーによって次は電極パターンを基板上に転写する。最後にスパッタ装置を用いて電極(Cr/Au)を蒸着し、リフトオフによってレジストを取り除き、素子が完成する。これらの微細加工の手順において、埃などが基板についたままだと転写されるパターンが乱れたり、現像に失敗したりするリスクがある。したがって、微細加工の各手順は空気中の埃が非常に少ない、クリーンな環境で行う必要がある。

2.3.1 素子構造

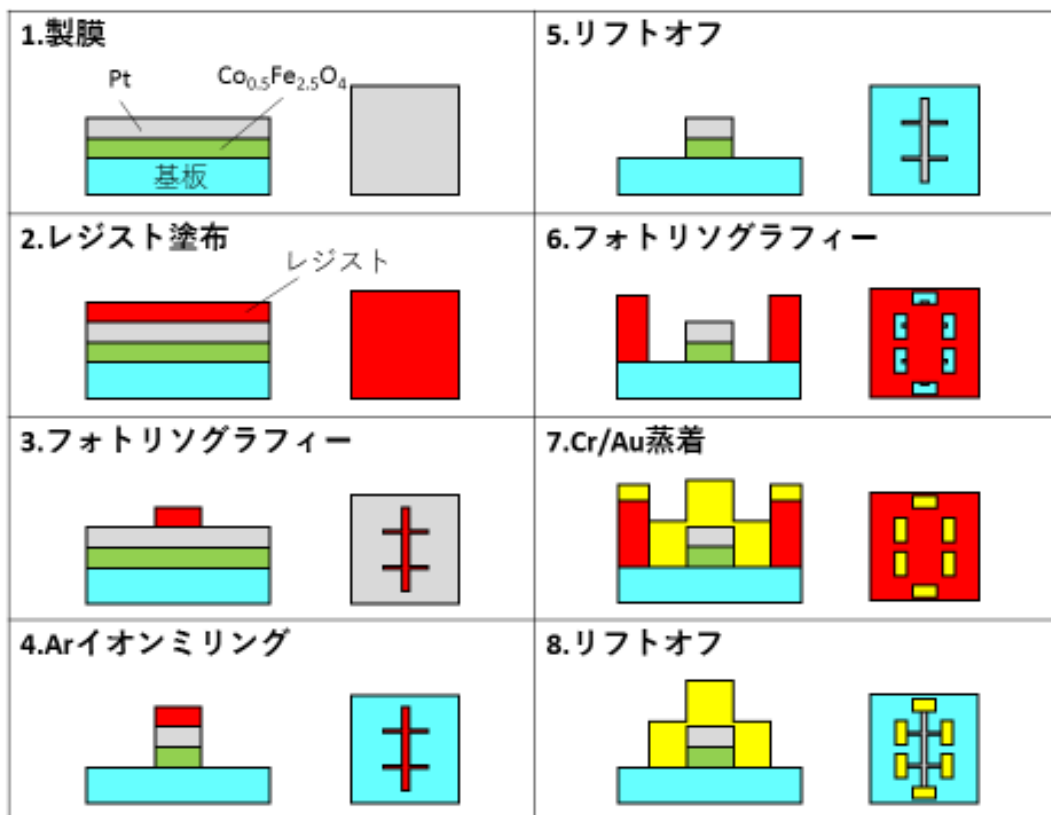


図 2.4 微細加工の各手順

本研究では微細加工した試料の電気抵抗だけではなく Hall 測定によって横抵抗を測定する必要があることから、図 2.5 に示した構造をもった素子を作製した。このような構造を Hall バー構造と呼ぶ。

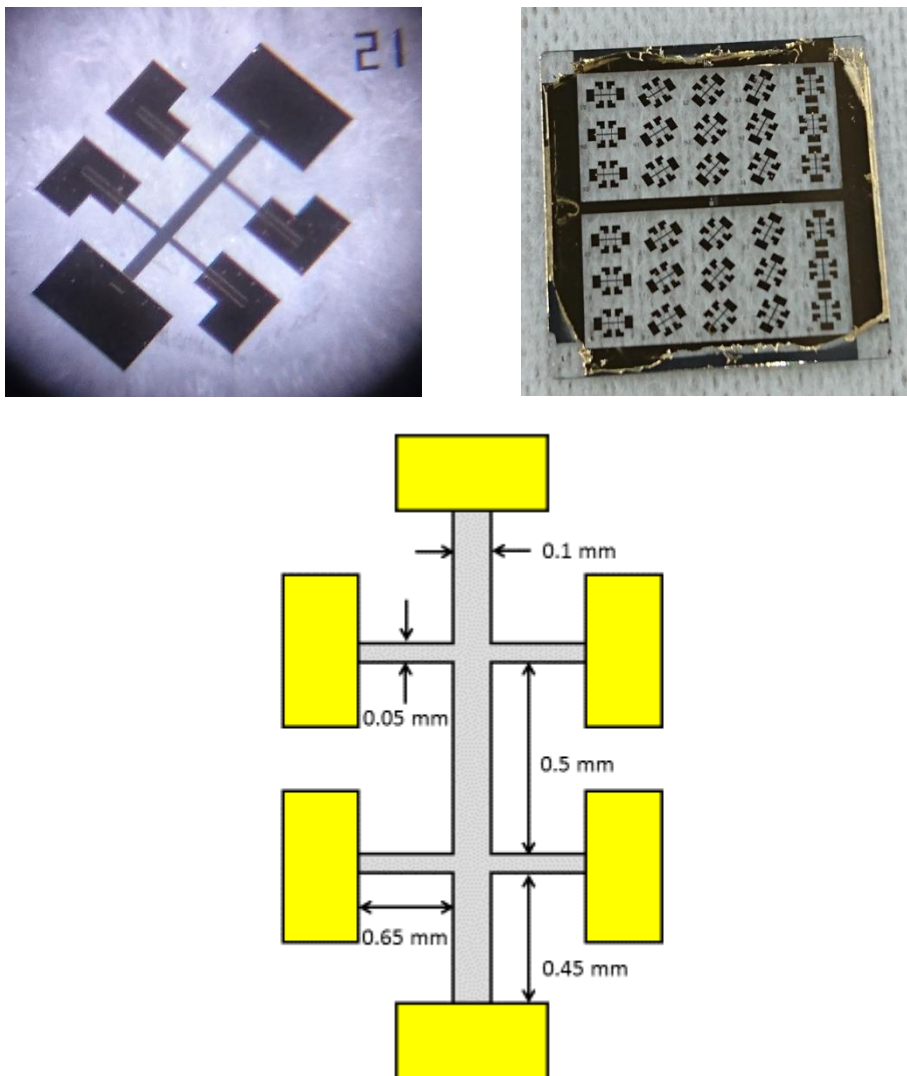


図 2.5 作製した素子

2.3.2 フォトリソグラフィー

本研究では1回の素子加工にあたり、2回のフォトリソグラフィーを行う。概略図を図 2.6 に示す。フォトリソグラフィーの手法としては基板とマスクを密着させず、近接させたプロキシミティ露光法を用いた。光源は水銀灯である。また今回用いたレジストはポジ型であり、露光した部分が現像液に溶解し、マスクパターンが基板上に転写される。

フォトリソグラフィーの各手順を表 2.1 にまとめる。ただし、ポストベークはミリング前(1回目)のフォトリソグラフィーのときのみ行った。ミリング後のリフトオフでは1-メチル-2-ピロリドン、電極蒸着後に行ったリフトオフではアセトンを用いた。

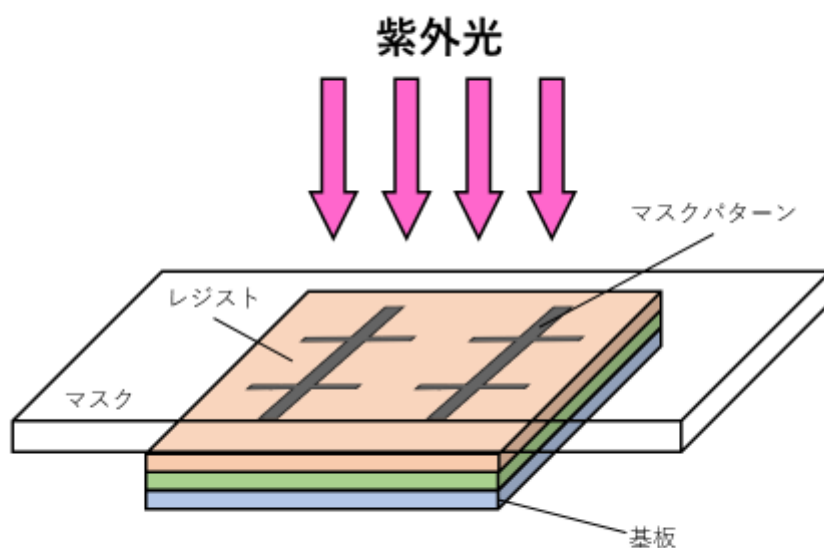


図 2.6 フォトリソグラフィーの概略図

表 2.1 フォトリソグラフィーの手順

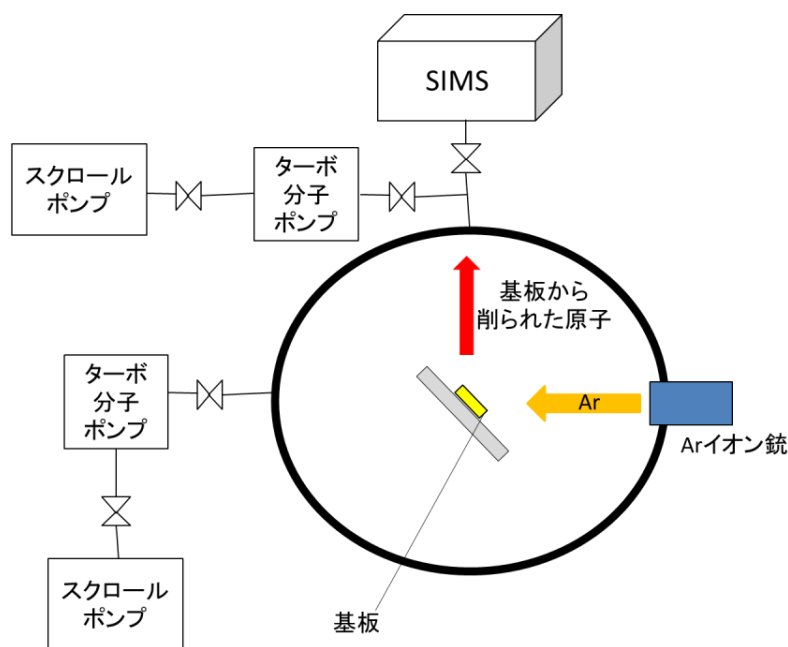
工程	スピコート回転数 / rpm	温度 / °C	時間 / s
PMGI-SF9 塗布	4000	-	30
プリベーク	-	150	300
OFPR800LB(34cp)塗布	4000	-	30
プリベーク	-	110	90
露光	-	-	12
NMD-2.38(現像)	-	-	20-30
超純水洗浄	-	-	15
ポストベーク(1回目のみ)	-	130	300

2.3.3 Ar-イオンミリング装置

フォトリソグラフィーを行ったあと、試料を素子形状に削り出すためにミリングを行った。本研究で用いた装置は Ar イオンミリング装置であり、概略図を図 2.7(a)に示す。

Ar イオン銃から撃ち出された Ar イオンは基板に当たると、基板表面の原子をはじき出す。これによって基板から原子が次々とはじき出され、削られていく。ミリング装置内は真空が保たれており、基板角度を二次イオン質量分析装置(Secondary Ion Mass Spectrometer : SIMS)に向けておくことで、SIMS 内に原子が導入される。ミリング中は SIMS のその場測定によって、削られている層が特定出来る。SIMS の概略図を図 2.8(b)に示す。

(a)



(b)

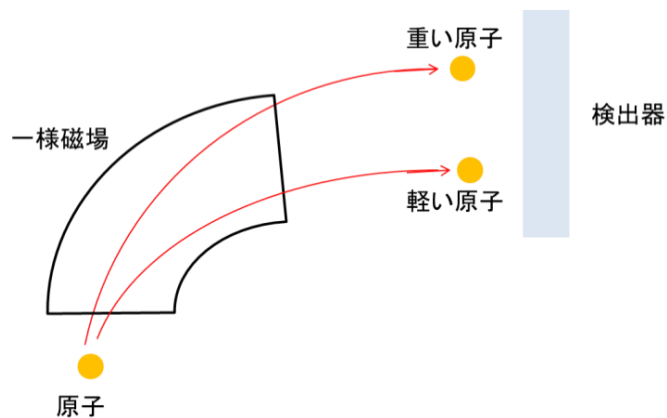


図 2.7 (a) Ar イオンミリング装置の概略図。(b) SIMS の概略図

2.4 クライオスタット(輸送特性測定用)

微細加工後の素子の輸送特性の評価はクライオスタットを用いた。クライオスタットの概略図を図 2.8 に示す。装置の内部はサンプル槽と真空槽の二重構造になっている。サンプル槽にはロータリーポンプおよびヘリウムガスボンベが繋がっている。ロータリーポンプで真空引きした後、ヘリウムガスを導入することで、サンプル槽をヘリウムのみで満たすことができる。真空槽にはターボ分子ポンプおよびロータリーポンプが取り付けられており、 10^{-3} Pa 程度の高真空状態にして使用する。真空槽は外部とサンプル槽との熱的なやり取りを遮断する効果があり、これにより低温での測定を可能にしている。冷却器はヘリウムガスの圧縮・膨張を利用した冷却効果により、サンプル槽を約 7 K まで冷やすことが可能である。また、外部に電磁石が設置されており、最大 ± 1 T の磁場を印加できる。基板ホルダー先端は 90° まで曲げることができ、基板ホルダー自体は 360° の回転が可能であるため、試料に対して様々な方向に磁場を印加することができる。

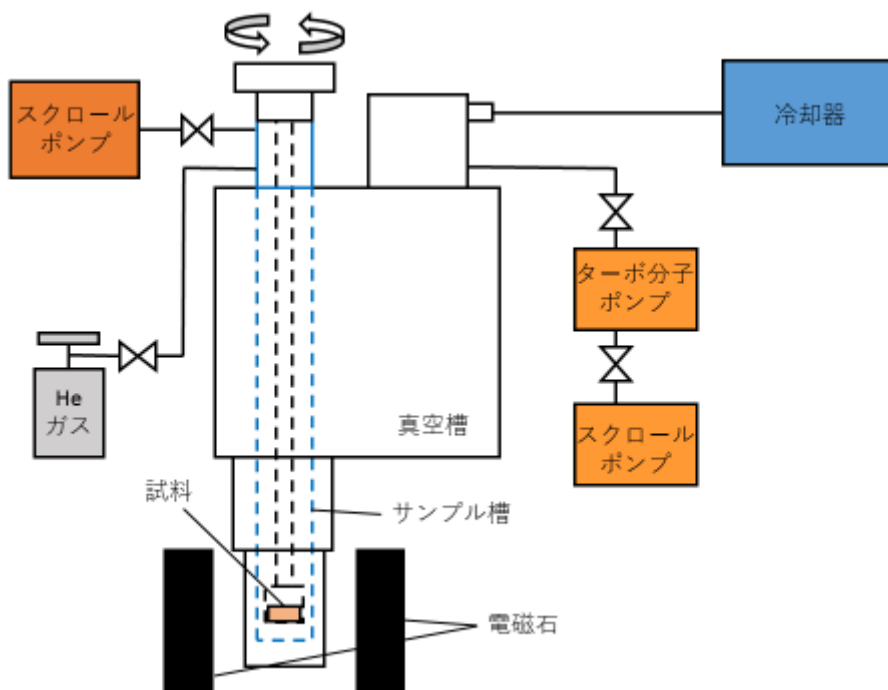


図 2.8 クライオスタットの概略図

2.5 Hall 測定・異常 Hall 効果の解析

本研究では Pt の輸送特性の評価のため、Hall 測定を行った。以下に測定法や行った解析について説明する。測定の際の配線図と座標系の定義を図 2.9 に示す。

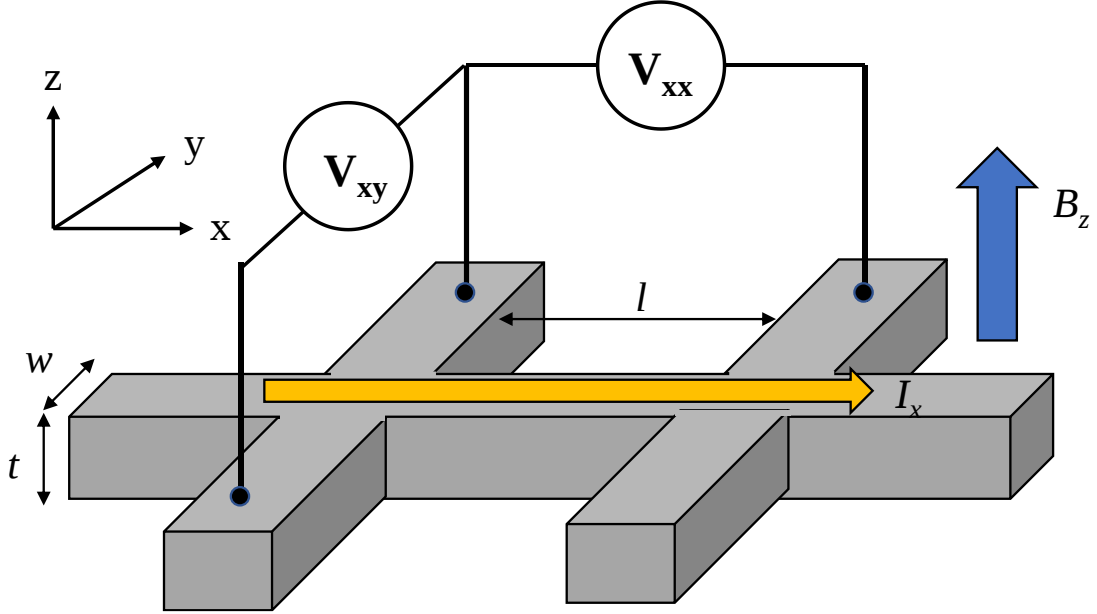


図 2.9 電気測定における配線図と座標系の定義

l, w は Hall バーの長さ、幅であり、図 2.5 に示したように $l = 500 \mu\text{m}$ 、 $w = 100 \mu\text{m}$ である。 t は Pt の膜厚を表す。図 2.9 のように x 方向に電流を流し、 z 方向に磁場を印加するとき、Ohm の法則より、

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} & \rho_{xz} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} & \rho_{yz} \\ \rho_{zx} & \rho_{zy} & \rho_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

と書ける。 E は電場ベクトル、 J は電流密度ベクトル、 ρ は抵抗率テンソルである。定常状態においては、 $J_y = J_z = 0, E_z = 0$ となるため、(2.1)より

$$E_y = \rho_{yx} J_x \quad (2.2)$$

が得られる。ここで Hall 抵抗を $R_{\text{Hall}} = V_{xy}/I_x$ とおき、対称性より $\rho_{yx} = -\rho_{xy}$ を利用すると

$$\rho_{xy} = -\frac{E_y}{J_x} = -\frac{V_{xy}/w}{I_x/wt} = -R_{Hall} \cdot t \quad (2.3)$$

となり、Hall 抵抗率は Hall 抵抗と膜厚の積で与えられる。また、1.2.4 節に記したように異常 Hall 効果が見られる系においても、通常の Hall 効果は重畳するので、Hall 効果の寄与を ρ_{OH} 、異常 Hall 効果による寄与を ρ_{AH} とすると

$$\rho_{AH} = \rho_{xy} - \rho_{OH} \quad (2.4)$$

が得られる。通常 Hall 効果の成分は Hall 測定において、高磁場で直線となった領域の傾きを利用して除去することが出来る。

一方、1.2.3 節、1.2.4 節で示したように、異常 Hall 効果の機構は異常 Hall 伝導率 σ_{AH} から推定することが出来る。これは異常 Hall 効果のクロスオーバーやスケーリング関係[4]と呼ばれ、試料の縦伝導率 $\sigma_{xx} = 1/\rho_{xx}$ との比例関係に関連付けられる。異常 Hall 伝導率は、

$$\sigma_{AH} = \frac{\rho_{AH}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{AH}^2} \quad (2.5)$$

で定義される。このとき、異常 Hall 効果のスケーリングは図 2.8 のように与えられ、 σ_{xx} の値が(1)~(3)のどの領域に入るかによって、異常 Hall 効果の機構が推定できる。

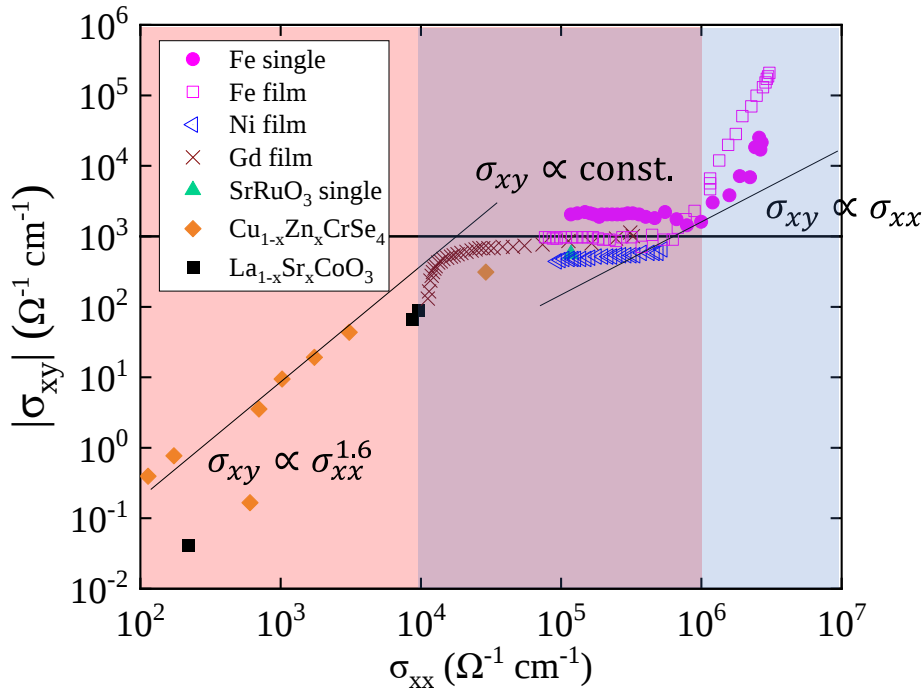


図 2.9 異常 Hall 効果のスケーリング[4]を参考に作成

(1) $\sigma_{xx} > 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (“クリーンな”金属領域)のとき

大きな電気伝導度によって流れる電流が不純物散乱を受ける skew 散乱が支配的となる。
すなわち $\sigma_{AH} \propto \sigma_{xx}$ の関係が成立する。

(2) $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} < \sigma_{xx} < 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (中間領域)のとき

内因性のバンド間遷移による異常 Hall 効果が支配的となり、 σ_{AH} は一定となる。

(3) $\sigma_{xx} < 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ のとき

再び不純物散乱が支配的となり、不純物によるダンピングの効果によって異常 Hall 効果は減少し σ_{AH} は σ_{xx} のべき乗に比例する。 $\sigma_{xy} \propto \sigma_{xx}^{1.6}$ のべき乗則が実験的に得られている。

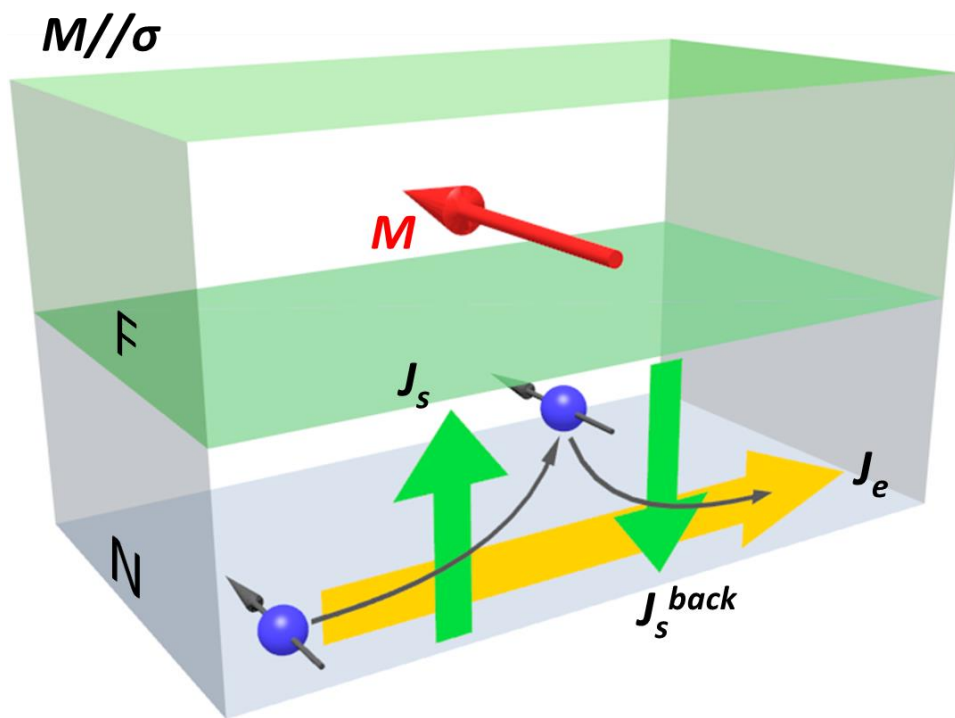
得られた異常 Hall 伝導率と縦伝導率をスケーリング関係にプロットすることで、異常 Hall 効果の推定が出来る。

2.6 スピン Hall 磁気抵抗効果・角度依存磁気抵抗測定[5-8]

スピン Hall 磁気抵抗効果(Spin Hall Magnetoresistance : SMR)の模式図を図 2.10 に示す。まず Pt のような大きなスピン軌道相互作用をもつ独立した非磁性金属薄膜を考える。薄膜の面内方向に電流を流すと、1.2.3 節のスピン Hall 効果によって薄膜の垂直方向にスピン流が誘起され、薄膜表面に沿ってスピン分極が生じる。薄膜表面においてスピン流は薄膜内に反射される。反射されたスピン流は逆スピン Hall 効果により電流を誘起する。このスピン Hall 効果と逆スピン Hall 効果による追加の電流は常にもとの電流と平行であり、スピン軌道相互作用をもつ薄膜の電気測定においては、必ずこの追加の電流による寄与が含まれる。

次に、絶縁性の磁性体薄膜と大きなスピン軌道相互作用をもつ非磁性金属薄膜を接合した系を考える。この系では強磁性絶縁体の磁化とスピン分極した伝導電子との間でスピン角運動量の交換が生じる。したがって、界面ではスピン流の一部がトルクとして磁化に吸収され、スピン流の反射が抑えられる。この吸収は、図 2.10(a)のように磁化がスピン分極に対して平行であるとき 0 となり、図 2.10(b)のように磁化がスピン分極に対して垂直であるとき最大となる。よって非磁性金属薄膜の抵抗は磁性絶縁体の磁化の方向に影響され、SMR 効果を生じさせる[6]。

(a)



(b)

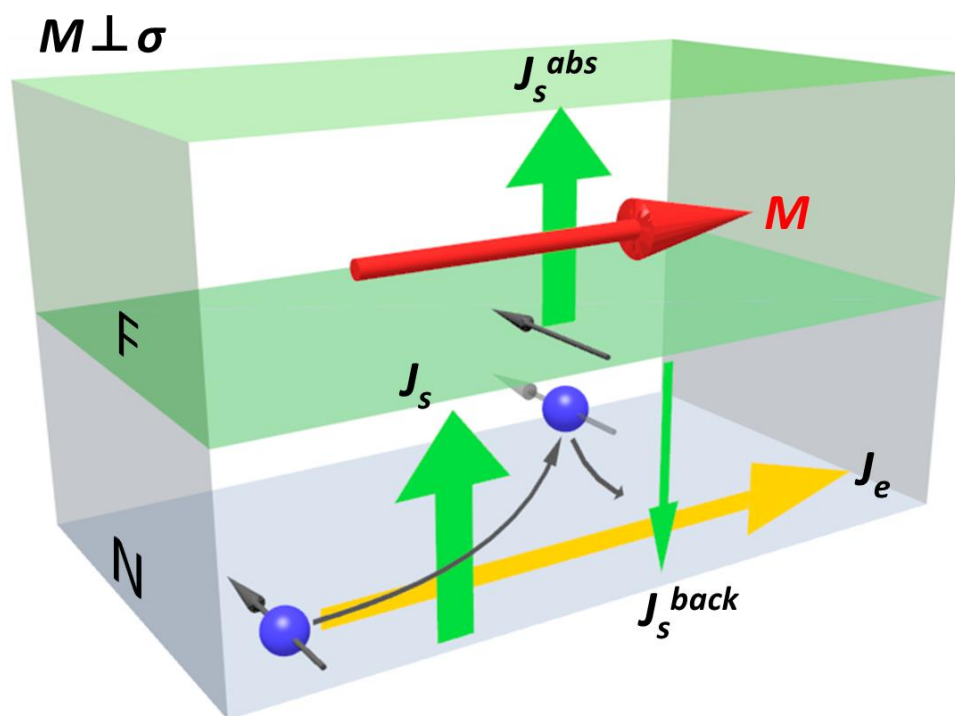


図 2.10 SMR 効果の模式図。(a)スピンと強磁性絶縁体の磁化が平行の時。

(b)スピンと磁化が垂直の時。

SMR の理論によると、非磁性金属層の抵抗率は次のように表される。

$$\rho_{xx} = \rho_0 - \Delta\rho_s m_y^2 \quad (2.6)$$

AMR の理論では非磁性金属層の抵抗率は次のように表される。

$$\rho_{xx} = \rho_{\perp} + \Delta\rho_A m_x^2 \quad (2.7)$$

ここで ρ_{xx} は電流の流れ J_e の方向に平行な x 軸に沿って測定される抵抗率である。 ρ_0 はスピ
ンに依存しない項であり、 $\Delta\rho_s$ および $\Delta\rho_A (= \rho_{\parallel} - \rho_{\perp})$ は磁化方向の関数としての抵抗率変化
の大きさである。 $\rho_{\parallel}$ および $\rho_{\perp}$ はそれぞれ J_e に対して磁化の方向が平行および垂直に向いて
いる場合の抵抗率である。 $m=(m_x, m_y, m_z)$ はそれぞれの軸における磁化の方向余弦を表して
いる。抵抗率変化を表す MR 比は次のように定義する。

$$\text{MR ratio (\%)} = \frac{\Delta\rho_{xx}}{\rho_0} \times 100 \quad (2.8)$$

SMR の大きさは磁性絶縁体/非磁性金属二層膜の場合は式(4)のように、表される。

$$\frac{\Delta\rho_s}{\rho_0} = \frac{\theta_{SH}^2}{d_N} \frac{2\lambda^2 G_r \tanh^2 \frac{d_N}{2\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_r \coth \frac{d_N}{\lambda}} \quad (2.9)$$

ここで θ_{SH} 、 λ 、 d_N 、 σ および G_r はそれぞれスピン Hall 角、スピン拡散長、非磁性金属層の
膜厚、非磁性金属層の電気伝導率および界面におけるスピンミキシングコンダクタンスの
実数部を表している。スピン Hall 角は電流とスピン流の相互変換効率、スピンミキシング
コンダクタンスは界面における角運動量の交換効率に関係が深い量である。

2.7 X 線磁気二色性測定[9, 10]

物質に X 線が照射されると、内殻電子は X 線のエネルギーに応じて非占有状態へ励起さ
れる。このような X 線の吸収において、吸収強度を X 線のエネルギーの関数として解析す

る測定を X 線吸収分光(X-ray Absorption Spectra : XAS)と呼ぶ。この XAS を磁性材料に対して円偏光で分光すると、磁化軸に対して左右の円偏光で吸収係数が異なる。この現象を磁気円二色性(Magnetic Circular Dichroism : MCD)と呼び、入射光が X 線の時、X 線磁気円二色性(XMCD)と呼ばれる。XAS では入射 X 線の軌道角運動量保存から、電子遷移には選択則による制限を受けるが、入射 X 線が円偏光の時は光のスピン角運動量保存から、追加の制限を受けることになる(図 2.11)。また強磁性材料では Fermi 準位がスピン分極しているため、Pauli の排他律によってアップスピンとダウンスピンで遷移確率が異なる。このようにして強磁性材料では XMCD を生じる。この XMCD の特徴を以下に示す。

- 元素選択的な磁化測定が可能 (XAS の吸収端は元素固有のため)。
- 磁気光学総和則によって磁気モーメントを軌道成分とスピン成分に分離できる。
- 広い範囲で X 線のエネルギーを変化させるため放射光が必要。

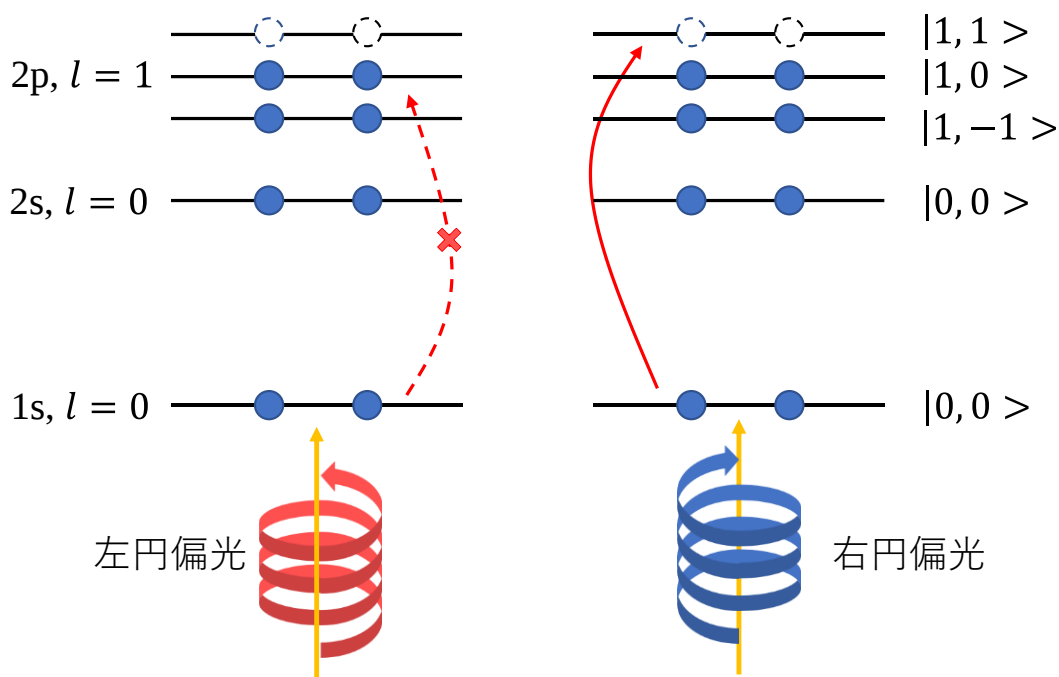


図 2.11 円偏光の偏極による吸収の違い

ここで、XMCD の理論的な原理を、L 吸収端($2p \rightarrow nd$)を例にとって、議論する。内殻電子が光の吸収によって非占有外殻状態へ遷移する単位時間当たりの確率は Fermi の黄金律を用いて

$$T_{f \leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.10)$$

と書ける。ここで Ψ_f 、 Ψ_i は吸収の終状態、始状態の波動関数を表し、 E_f 、 E_i は Ψ_f 、 Ψ_i のエネルギーを表す。 $\hat{H}'$ は摂動 Hamiltonian である。電磁場が存在しないときの一電子 Hamiltonian は

$$\hat{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{m} + v(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

である。 m 、 $\mathbf{r}$ 、 $\mathbf{p}$ は電子の質量、位置、運動量を表し、 $v(\mathbf{r})$ は電子に働くポテンシャルエネルギーである。一方、電磁場が存在するときの Hamiltonian は、

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + e\mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 + v(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r}, t) \quad (2.12)$$

と書ける。 e は電子の電荷である。 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 、 $\phi(\mathbf{r}, t)$ はベクトルポテンシャルとスカラーポテンシャルをそれぞれ表す。このとき、摂動 Hamiltonian は一次までとすると、

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 = \frac{e}{2m} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}) - e\phi(\mathbf{r}, t) \quad (2.13)$$

と書ける。ここで Coulomb ゲージ $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$ 、 $\phi(\mathbf{r}, t) = 0$ を導入する。 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}$ を適当な関数 f に作用させると、

$$\begin{aligned} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p})f &= \mathbf{p}\{\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot f\} + \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\{\mathbf{p} \cdot f\} \\ &= \frac{\hbar}{i} \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)f + \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla f + \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla f = 2\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar}{i} \nabla f \end{aligned} \quad (2.14)$$

となるため、結局摂動 Hamiltonian は

$$\hat{H}' = \frac{e}{m} (\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}) \quad (2.15)$$

と書ける。ここで電気双極子近似を用いると、遷移確率は

$$T_{f \leftarrow i} \propto |\langle \Psi_f | \mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.16)$$

となる。ここで $\mathbf{E}$ は電場ベクトルである。1 電子励起のとき、電気双極子演算子 $\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ は球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を用いて

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{\eta=-1}^1 E_{\eta} Y_{1\eta}(\theta, \phi) \quad (2.17)$$

と書ける。ここで終状態、始状態の波動関数を動径分布関数 R_{nl} と球面調和関数を用いて

$$\Psi_f = R_{n'l'}(r)Y_{l'm'}(\theta, \phi), \quad \Psi_i = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.18)$$

と書くことにすると、遷移確率は変数分離によって 3 つの球面調和関数の積の積分に比例することになる。これは Gaunt 係数と呼ばれ、

$$c^1(l'm', lm) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle l'm' | 1\eta | lm \rangle \quad (2.19)$$

で定義される。Gaunt 係数の重要な性質として $\Delta l = l' - l = \pm 1$ かつ $\Delta m = m' - m = \eta (= 0, \pm 1)$ のとき 0 でない値を持つ。これは電気双極子遷移の選択則であり、電子遷移に関する制限を与える。すなわち p 内殻($l=1$)から励起された電子は s($l=0$)または d($l=2$)のいずれかの状態にのみ遷移出来る。さらに円偏光の場合は $\eta = \pm 1$ なので、円偏光の極性と試料の磁化の向きの相対関係によって $\Delta m = +1$ あるいは $\Delta m = -1$ の制限を新たに受ける。以上の議論によって、X 線の吸収による内殻電子の遷移確率は Gaunt 係数 $c^1(l'm', lm)$ の 2 乗に比例することが示された。表 2.2 に p 内殻($l=1$)からの遷移に対応する Gaunt 係数を示す[11]。

表 2.2 Gaunt 係数 ($k = 1$)

l	l'	m	m'	$c^1(l'm', lm)$
p	s	± 1	0	$-1/\sqrt{3}$
p	d	± 1	± 2	$-\sqrt{6}/\sqrt{15}$
		0	± 1	$-\sqrt{3}/\sqrt{15}$
		± 1	0	$-1/\sqrt{15}$

表 2.2 より $p \rightarrow d$ 遷移($\Delta l = +1$)で、 $\Delta m = +1$ (-1)のとき、磁気量子数 m_d が 2, 1, 0 ($-2, -1, 0$)で指定される各軌道への遷移確率の比は 6 : 3 : 1 になることがわかる。また、光吸収の終状態で作られる 2p 内殻ホールは、スピン軌道相互作用が十分大きいとき合成角運動量 $j = 3/2, 1/2$ で固有状態が規定できる。2p 内殻ホールの波動関数は $|j, m_j\rangle$, ($j = 3/2, 1/2$; $m_j = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$)と書くと、軌道関数 ϕ_{nlm} とスピン波動関数 $\sigma = \alpha$ (アップスピン)、 β (ダウンスピン)を用いて次のように表現できる。

$$2p_{3/2} \begin{cases} |3/2, 3/2\rangle = \phi_{211}\alpha \\ |3/2, 1/2\rangle = \sqrt{2/3}\phi_{210}\alpha + \sqrt{1/3}\phi_{211}\beta \\ |3/2, -1/2\rangle = \sqrt{1/3}\phi_{21-1}\alpha + \sqrt{2/3}\phi_{210}\beta \\ |3/2, -3/2\rangle = \phi_{21-1}\beta \end{cases} \quad (2.20)$$

$$2p_{1/2} \begin{cases} |1/2, 1/2\rangle = \sqrt{1/3}\phi_{210}\alpha - \sqrt{2/3}\phi_{211}\beta \\ |1/2, -1/2\rangle = \sqrt{2/3}\phi_{21-1}\alpha - \sqrt{1/3}\phi_{210}\beta \end{cases} \quad (2.21)$$

$\Delta l = +1, \Delta m = +1$ のとき、 $2p_{3/2}$ 吸収端 (L_3)の遷移確率を考える。上記の波動関数より $m_d = 2$ の軌道への励起は $m_j = 3/2$ の内殻電子 (アップスピン)が励起される確率に対して、 $m_j = 1/2$ の内殻電子 (ダウンスピン)が励起される確率は、 $1/3$ と見積もることが出来る。同様にして $m_d = 1$ の軌道への励起はアップスピンとダウンスピンで確率は等価、 $m_d = 0$ の軌道への励起はアップスピンの励起確率はダウンスピンの $1/3$ となる。これらと Gaunt 係数の 2 乗から見積もった $m_d = 2, 1, 0$ への遷移確率の比 6 : 3 : 1 を合わせると図 2.12(a)の関係を得る。図 2.12(b)-(d)には同様にして見積もった、 $\Delta m = \pm 1$, $p_{3/2}$, $p_{1/2}$ の結果をまとめる。

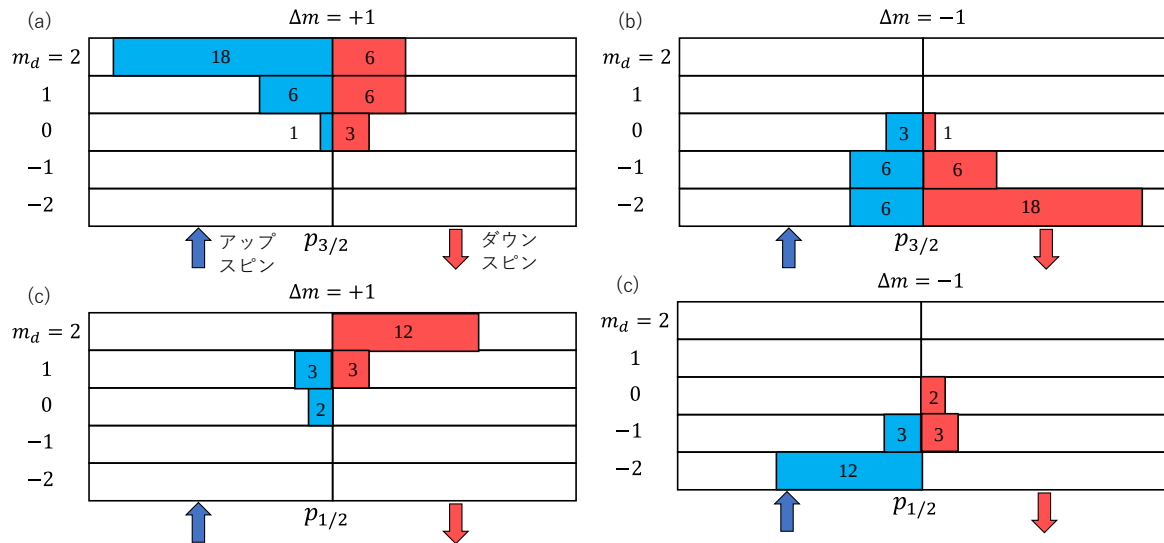


図 2.12 (a)-(d)円偏光による 2p→3d 遷移における軌道ごとの遷移確率の違い。数字は相対的な遷移確率を表し、青はアップスピンの、赤はダウンスピンの遷移確率に対応する。

次に例として $3d^5$ の高スピン配置を考える。5 つある d 軌道の全てにダウンスピンが占有されているおり、軌道磁気モーメントは無く、スピン磁気モーメントのみ存在する。このとき、Pauli の排他律によってダウンスピンを持つ電子は遷移できない。XMCD を左右の円偏光に対する吸収係数の差で定義すると、

$$\Delta\mu = (\mu_{- \uparrow} + \mu_{- \downarrow}) - (\mu_{+ \uparrow} + \mu_{+ \downarrow}) \quad (2.22)$$

と書ける。±は $\Delta m = \pm 1$ への遷移を表しており、入射 X 線の円偏光のスピン角運動量と試料の磁化の相対角が平行あるいは反平行のときの吸収係数に対応する。ここで吸収係数はそれぞれの状態への遷移確率に比例すると仮定する。図 2.12 より $2p_{3/2}$ 吸収端 (L_3)では XMCD は $\Delta\mu = 15-25 = -10$ 、 $2p_{1/2}$ 吸収端 (L_2)では $\Delta\mu = 15-5 = 10$ となる。したがって XMCD をエネルギーで積分すると $-10+10=0$ となる。

次に先ほどの状態から $m_d = -2$ の状態にアップスピンを 1 つ追加した状態を考える図。このときスピン磁気モーメントも軌道磁気モーメントも存在することになる。図から同様に XMCD を見積もると L3 では $\Delta\mu = 9-25 = -16$, L2 では $\Delta\mu = 3-5 = -2$ となる。またエネルギーで XMCD を積分すると、 $-16-2=-18$ で 0 にならない。

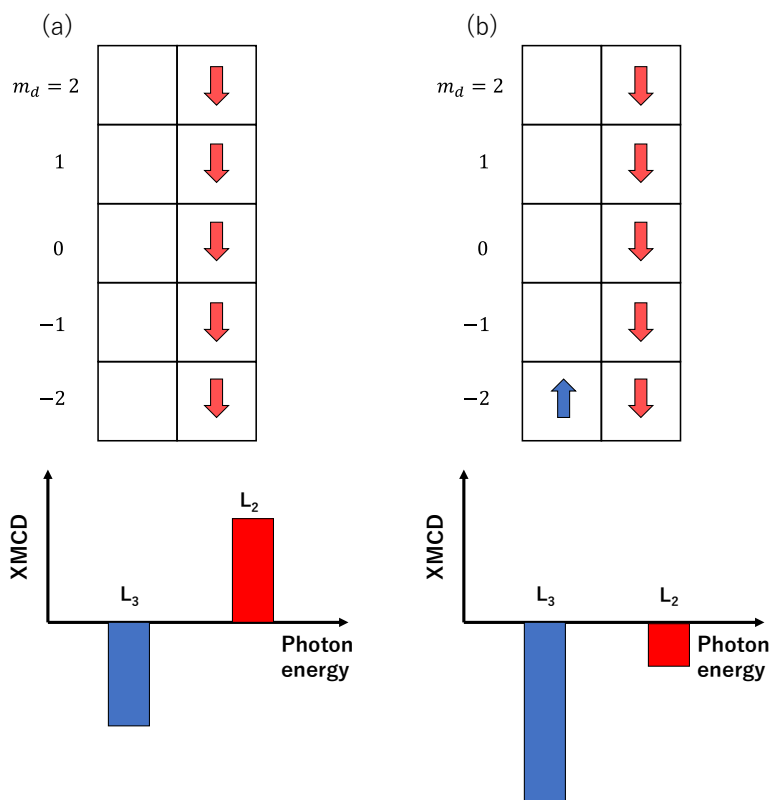


図 2.13 (a)3d⁵ のスピン配置と対応する XMCD。(b)3d⁶ のスピン配置と対応する XMCD

以上のように、XMCD は分光学的選択則によって生じる左右の円偏光に対する吸収係数の差で与えられる。また、XMCD の積分値は軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの情報を含んでいること示した。導出は複雑なため省略するが、XMCD の積分値から軌道磁気モーメント m_{orb} と有効スピン磁気モーメント m_{spin}^{eff} を評価することが出来る。これは磁気光学総和則[12, 13]と呼ばれている。

$$m_{orb} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta I_{L_3} + \Delta I_{L_2}}{I_{L_3} + I_{L_2}} n_h \mu_B \quad (2.23)$$

$$m_{spin}^{eff} = -\frac{\Delta I_{L_3} - 2\Delta I_{L_2}}{I_{L_3} + I_{L_2}} n_h \mu_B \quad (2.24)$$

I_{L_3}, I_{L_2} は L_3, L_2 吸収端における XAS の積分値、 $\Delta I_{L_3}, \Delta I_{L_2}$ は L_3, L_2 吸収端における XMCD の積分値をそれぞれ表す。 n_h は非占有軌道のホール数、 μ_B は Bohr 磁子である。

XMCD の測定法には全電子収量法(Total Electron Yield : TEY)と蛍光法(Fluorescence Yield)の2種類が主に使用されている。TEY は X 線の照射によって試料から発生する光電子を検出する方法で、光電子の脱出深さは 3 nm 程度であるため、表面敏感な手法である。Fe と Co の XMCD の測定には CFO/Pt (1 nm)の膜構成を持つ試料を使用したため、界面由来のシグナルを効率的に検出できる。一方、FY は試料から発生する蛍光 X 線を検出する手法である。これは Pt の XMCD 測定の際に用いた。蛍光 X 線の脱出深さは >100 nm なので薄膜試料全体のシグナルが得られる。

2.8 磁気光学 Kerr 効果[14]

試料の磁気特性の評価に磁気光学 Kerr 効果(MOKE)を用いた。古典電磁気学において、光とは電磁波でありその振る舞いは Maxwell 方程式に支配される。一方で固体中の電子は誘電率、電気伝導度を通じて Maxwell 方程式中の定数を決定する。この固体が強磁性体であるとき、自発磁化の存在やその向きが光学定数に影響を与え、両者は強く相互作用する。これを磁気光学効果と呼ぶ。

直線偏光を磁性体に照射することを考える。直線偏光が磁性体を透過したとき、磁気光学効果によって偏光面は回転する。また、直線偏光を磁性体表面で反射させたときも同様に偏光面は回転する。前者を Faraday 効果と呼び、後者を Kerr 効果と呼ぶ。本研究で用いたのは Kerr 効果の方であり、Kerr 効果は光の入射方向と磁化の方向の関係によって3種に分けられる。これを図 2.14 に示す。

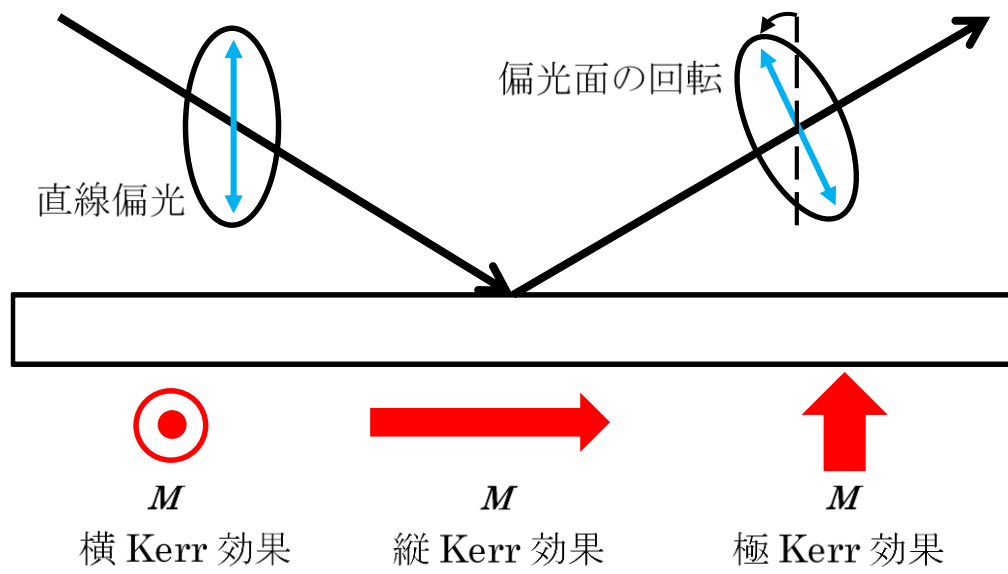


図 2.14 磁気光学 Kerr 効果

第2章 参考文献

- [1] 吉田貞史・近藤商志 編著「薄膜工学 第二版」丸善出版 (2011).
- [2] 日本表面科学会 編「表面分析技術選書 ナノテクノロジーのための表面電子回折法」丸善出版 (2003).
- [3] 鈴木義茂「反射高速電子線回折(RHEED)による薄膜形成過程の観察法」 mater. 第 35 卷 第 2 号 pp.53-59 (1996).
- [4] T. Miyasato et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 086602, (2007).
- [5] Y.-T. Chen et al., Phys. Rev. B **87**, 144411 (2013)
- [6] H.nakayama et al., Phys. Rev. Lett., **110**, 206601 (2013)
- [7] N.Vlietstra et al., Phys. Rev., B **87**, 184421 (2013)
- [8] C.Hahn et al., Phys. Rev. B **87**,174417 (2013)
- [9] 木村昭夫 「非磁性元素の内殻吸収磁気円二色性—希薄磁性トポロジカル絶縁体を例として—」 放射光 Nov. 2015 Vol.28 No.6
- [10] 城健男 「X線吸収磁気円二色性」mater. 第 43 卷 第 4 号
- [11] 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人 「配位子場理論とその応用」裳華房 (1969).
- [12] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, Phys Rev Lett 68, 1943 (1991).
- [13] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, Phys Rev Lett 70, 694 (1993).
- [14] 佐藤勝昭 著「現代人の物理 I 光と磁気 (改訂版)」朝倉書店 (2001).

第3章 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{Pt}$ 二層膜の作製と評価

本章では研究対象である $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4(\text{CFO})/\text{Pt}$ を作製し、構造や磁気測定など基本的な特性について評価した。

3.1 基板洗浄

基板に付着し得る埃や有機物などの汚れは、本研究で作製する薄膜試料の膜厚(~数十 nm) に対して極めて大きいので、これを洗浄によって取り除く必要がある。そのためクリーンブース内において表 3.1 に示すような条件で超音波洗浄を行った。用いた基板は $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ の $\text{MgO}(001)$ 基板である。

まず初めにアセトンで超音波洗浄を行った。これは基板表面に付着した有機物を取り除くためである。続いてエタノールによる洗浄でアセトンを取り除き、さらに超純水による2回の洗浄でエタノールを取り除いた。しかし、 MgO は潮解性があるため超純水による洗浄後は、窒素ガスブローによって速やかに水分を飛ばし乾燥させた。その後、基板を MBE 装置に導入した。

表 3.1 基板の洗浄条件

洗浄液	時間 /min
アセトン	5
エタノール	5
超純水(1 回目)	5
超純水(2 回目)	3

3.2 CFO 層蒸着のレート計算

本研究では主に Co と Fe から成る複酸化物である CFO を用いている。CFO 層の蒸着は CFO の単一ターゲットから蒸着するのではなく、Co、Fe それぞれを酸素ラジカル中で独立に飛ばす二元同時蒸着によって作製した。この同時蒸着において特定の組成を持った化合物を作製するためには構成元素の蒸着速度を制御しなければならない。以下に二元同時蒸着における蒸着速度の計算過程を示す。

ある元素 A について単位格子の体積を V_A 、単位格子に含まれる原子数を n_A とすると、単位体積あたりに含まれる原子数は、

$$\frac{n_A}{V_A} \quad (3.1)$$

となる。また、別の元素 B についても同様に単位体積あたりに含まれる原子数は、

$$\frac{n_B}{V_B} \quad (3.2)$$

と書ける。

一方、同時蒸着により作成する化合物の単位格子の体積を $V_{complex}$ 、単位格子に含まれる元素 A、B それぞれの原子数を n'_A 、 n'_B とすると単位体積あたりに含まれる原子数はそれぞれ、

$$\text{元素 A について: } \frac{n'_A}{V_{complex}} \quad (3.3)$$

$$\text{元素 B について: } \frac{n'_B}{V_{complex}} \quad (3.4)$$

と書ける。ここで目的化合物の基板に対する堆積速度を $r_{complex}$ 、元素 A、B の供給速度(蒸着速度)を r_A 、 r_B とし、基板面積を S とおくと、単位時間あたりに供給される元素 A、B の原子数と堆積する原子数は等しいので、

$$\text{元素 A について: } \frac{n_A}{V_A} \times S \times r_A = \frac{n'_A}{V_{complex}} \times S \times r_{complex} \quad (3.5)$$

$$\text{元素 B について: } \frac{n_B}{V_B} \times S \times r_B = \frac{n'_B}{V_{complex}} \times S \times r_{complex} \quad (3.6)$$

なる関係が成り立つ。これを整理すると、元素 A、B の蒸着速度として

$$r_A = \frac{n'_A V_A}{n_A V_{complex}} r_{complex} \quad (3.7)$$

$$r_B = \frac{n'_B V_B}{n_B V_{complex}} r_{complex} \quad (3.8)$$

が得られる。

今、目的化合物を CFO で $x=0.5$ とし、 $0.3 \text{ \AA/s}$ で作製するとき、Co、Fe それぞれの蒸着レートは諸定数を代入することによって、

$$r_{Co} = \frac{4 \times \left(2.507 \times 2.507 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 4.070 \times 3 \right)}{6 \times 8.3765^3} \times 0.3 = 0.0226 \text{ \AA/s}$$

$$r_{Fe} = \frac{20 \times 2.866^3}{2 \times 8.3765^3} \times 0.3 = 0.120 \text{ \AA/s}$$

と計算できる。二元同時蒸着の際はこのような計算によって、各元素の蒸着レートを決定した。

3.3 CFO/Pt 二層膜の作製

前節で求めた Co, Fe の蒸着レートをもとに、CFO/Pt 二層膜を分子線エピタキシー法で作製した。具体的な製膜条件を表 3.2 に示す。

表 3.2 MgO(001)/MgO/NiO/CFO/Pt 多層膜の製膜条件

蒸着源	膜厚/\AA	蒸着速度/\AA/s	温度/°C	真空度/Pa	導入ガス	Anneal 時間/分
Anneal	-	-	800	$\sim 10^{-7}$	-	30
MgO	200	0.3	400	$\sim 10^{-7}$	-	-
NiO	50	0.15	300	4.0×10^{-4}	O*	-
CFO	500	0.3	300	1.0×10^{-3}	O*	-
Co	-	0.022	-	-	-	-
Fe	-	0.120	-	-	-	-
Anneal	-	-	450	1.0×10^{-3}	O ₂	30
Pt	10-140	0.2	100-600	$\sim 10^{-7}$	-	-

まずは基板を 600°C でアニール処理した。これは MgO の潮解性のために空気中の水との反応や、基板洗浄時に生じた水酸化物 Mg(OH)₂ を表面から除去する目的で行っている。NiO は CFO 層に Mg が拡散するのを防ぐ目的で挿入した。

製膜中は各層を蒸着、アニールする毎に RHEED による表面観察を行い、エピタキシャル成長していることを確認した。CFO、Pt 層の RHEED パターンを図 3.1 に示す。

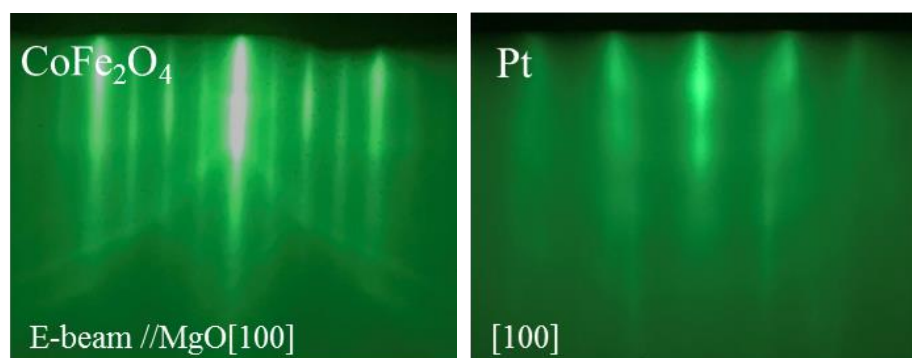


図 3.1 CFO、Pt 層の RHEED パターン

CoFe₂O₄ 層では非常に明瞭なストリークパターンが、Pt 層は若干スポット状ではあるがストリークパターンが得られており高い平坦性が期待される。

表面の平坦さは AFM によって評価した (図 3.2)。

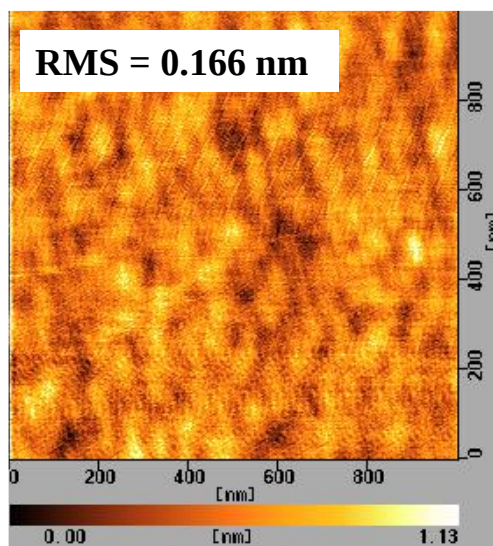


図 3.2 CFO/Pt の AFM 像

平均自乗粗さは 0.166 nm と非常に平坦性が高く、低エネルギーな蒸着法である MBE の利点が現れている。

3.4 CFO/Pt 二層膜の構造評価

薄膜試料の結晶構造は X 線回折によって評価した。結果を図 3.3 に示す。

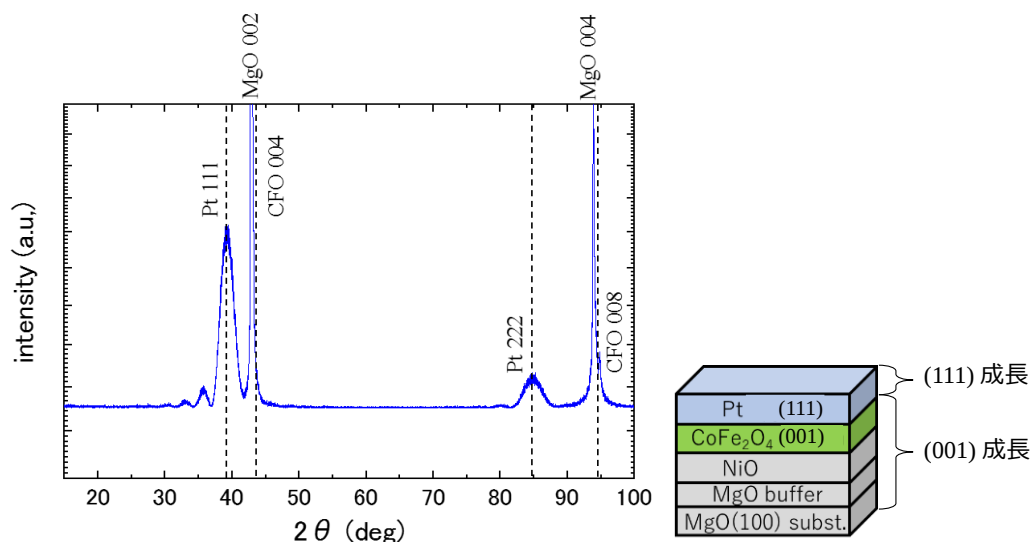


図 3.3 CFO/Pt 二層膜の XRD パターン

CFO層まではMgO(001)基板に対してエピタキシャル成長していることが分かった。一方、Pt は(111)面優先配向となっていることが分かった。Pt は(111)面を出して成長しやすく、特に MgO 等の酸化物上では(001)面上でも 600°C以下では(111)成長することが報告されている [1, 2]。

3.5 CFO/Pt 界面の Pt 蒸着温度の依存性

CFO/Pt 界面の構造を STEM によって観察した。また Pt の蒸着温度が異なる試料(100 – 600°C)を作製し、CFO/Pt 界面構造の Pt 蒸着温度依存性を評価した。比較した試料は CFO/Pt (100°C製膜)：以降 CFO/Pt@100 と記す、と CFO/Pt (600°C製膜)：以降 CFO/Pt@600 と記す、の 2 つである。

図 3.4(a)に示すように CFO/Pt@100 では界面はシャープで界面には拡散が無いように見える。しかし CFO 層と Pt 層でコントラストが大きく異なるため、界面付近の像にピントが合わなくなっている。これは Co, Fe と Pt では原子番号が大きく異なるため、電子散乱能の大きさに差があることを反映している。したがって、界面で明瞭な格子像を得るために高速 Fourier 変換 (FFT)を用いたフィルタリングを行った。図 3.4(b)は(a)の CFO/Pt 界面の格子像に FFT 処理を施し、周波数フィルターをかけた後、逆 FFT によって格子像を復元したものである。界面構造に大きな乱れはなく、界面がシャープであることが分かる。同様に CFO/Pt@600 についても界面の格子像を図 3.4(e)に、FFT フィルタリングを行った格子像を

図 3.4(f)に示す。CFO/Pt@600 でも界面での拡散や構造の乱れは見られず良好な界面が形成されていることが分かる。先行研究[3]ではスパッタ法で Pt を 400°Cの製膜温度で、CFO/Pt 二層膜を作製したところ界面には(Co, Fe)-Pt 合金が形成されると報告がなされている。本研究ではより高温である 600°Cで Pt を製膜した場合でも、界面における相互拡散はほとんどない。これは製膜方法の違いを反映したもので、スパッタ法では高エネルギーの蒸着原子が試料表面に衝突するように製膜されることで界面における拡散や構造の変化を誘起しやすいが、分子線エピタキシー法では蒸着原子は穏やかに試料表面に堆積し、界面での拡散や反応が抑制されたためだと考えられる。

一方、CFO/Pt@100 と CFO/Pt@600 の Pt 層に注目すると、Pt 原子の配列が異なっていることが分かる。これを解析するために図 3.4(a)と(e)で Pt 層に対して FFT 処理を行った。これは疑似的な電子回折パターンとなっており、CFO/Pt@100 は図 3.4(c)に CFO/Pt@600 は図 3.4(g)に示す。またシミュレーションによって Pt の電子回折パターンを作製した。電子の入射方向が[110]のものは図 3.4(d)に、[100]のものは図 3.4(h)に示す。図 3.4(c)と(d)の比較により、CFO/Pt@100 では Pt が(111)面優先配向となっていることがわかり、図 3.4(g)と(h)の比較により、CFO/Pt@600 では Pt が(001)面で CFO に対してエピタキシャル成長となることが分

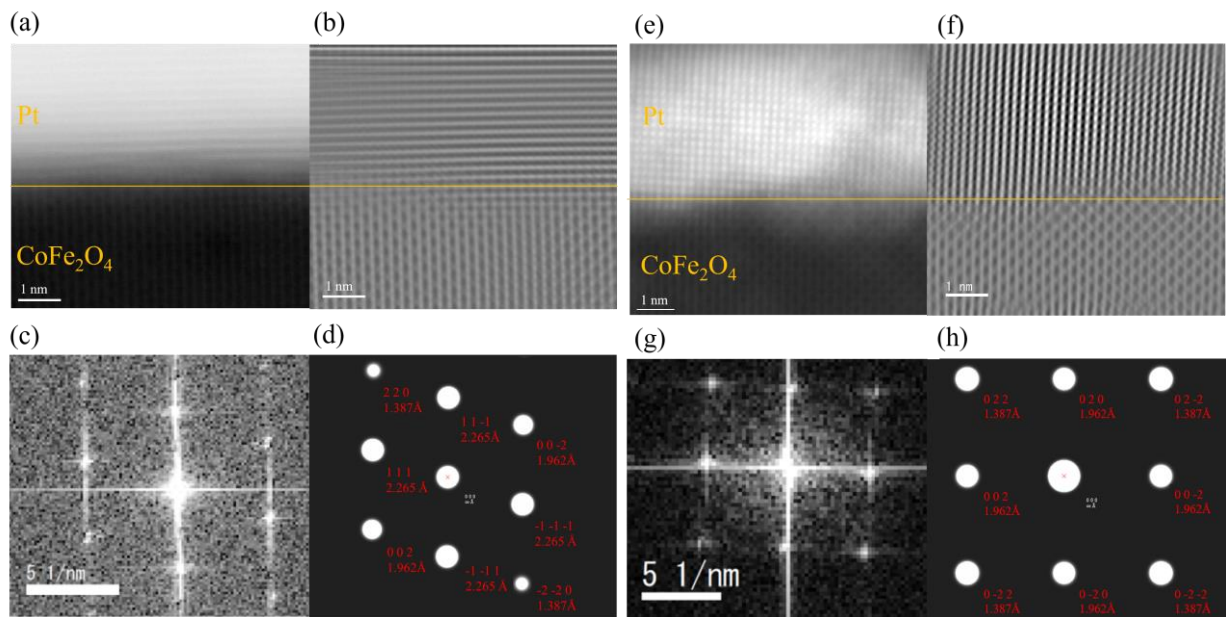
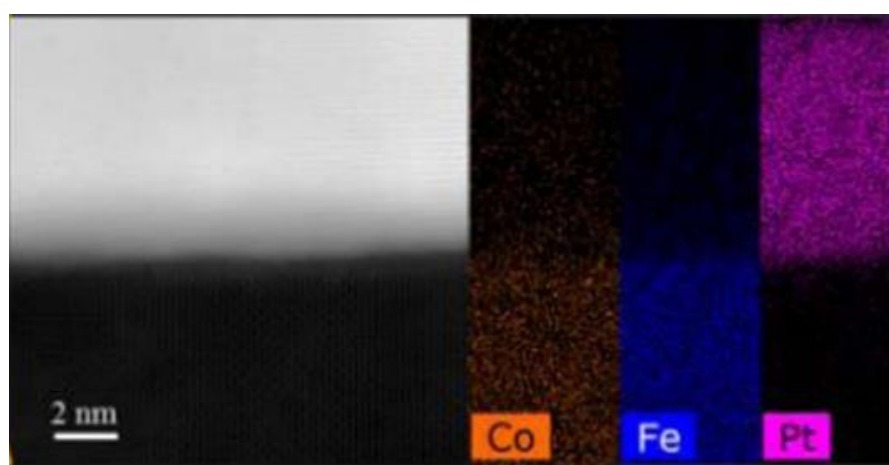


図 3.4 (a)-(d) CFO/Pt@100 の TEM 像と解析 (a)CFO/Pt 界面の HAADF による格子像 (b) (a)の FFT 処理によって得られた CFO/Pt 界面の格子像。 (c) Pt 層に FFT 処理を施して得られた疑似的な電子回折パターン。 (d) シミュレーションによって得られた Pt の電子回折パターン。電子の入射方向は[110]である。 (e)-(h) CFO/Pt@600 の TEM 像と解析 (e) CFO/Pt 界面の HAADF による格子像 (f) (e)の FFT 処理によって得られた CFO/Pt 界面の格子像。 (g) Pt 層に FFT 処理を施して得られた疑似的な電子回折パターン。 (h) シミュレーションによって得られた Pt の電子回折パターン。電子の入射方向は [100]である。 (d)と(h) ReciPro[4]によって作成した。

かった。このような Pt の成長温度による結晶配向の違いは、MgO(001)基板上への成長で報告されている。今回用いた CFO は MgO と同じく酸化物イオンが面心立方格子を組む酸化物であり、格子定数も同程度である。また図 3.4(a)、(b)で Pt に複数のドメインがあるのは、面内で酸化物イオンが組む正方格子上に Pt(111)面が組む三角格子の可能な配向が 4 種類あることに対応し、これも MgO(001)上の Pt と同様な振る舞いである。

界面の拡散度合いを評価するために EDS マッピングを行った。図 3.5(a)には CFO/Pt@100 の界面付近の EDS マッピングを、図 3.5(b)には CFO/Pt@600 の界面付近の EDS マッピングを示す。

(a)



(b)

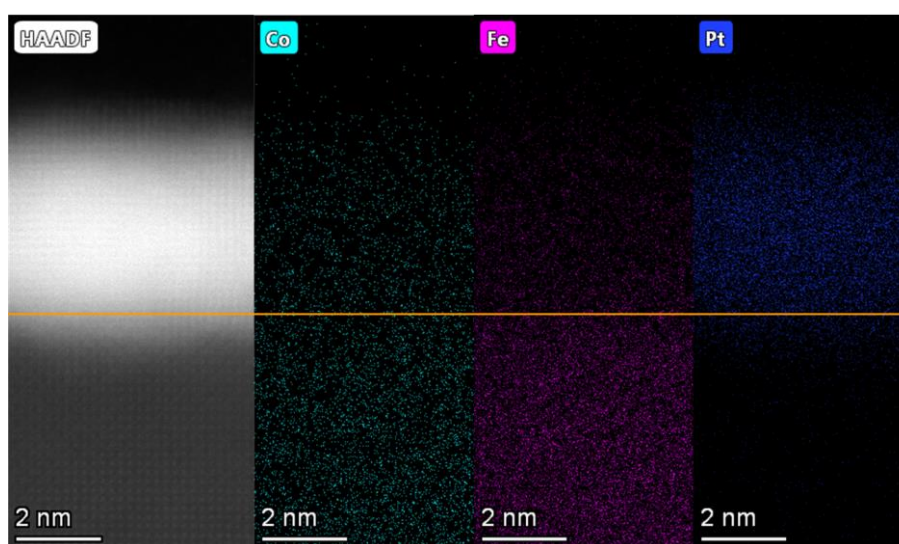


図 3.5 (a)CFO/Pt@100 における CFO/Pt 界面付近の EDS マッピング。

(b) CFO/Pt@100 における CFO/Pt 界面付近の EDS マッピング。

図 3.5(a)、(b)より CFO/Pt@100, CFO/Pt@600 のいずれでも界面を境に CFO 層と Pt 層が分かっているようなマッピングパターンは得られなかった。これは試料の汚染によるバックグラウンドや、使用している MgO 基板や CFO 等、試料の大部分が絶縁体であるため電子照射によるチャージアップで、観察中に試料が動いてしまうといった問題があるためだと考えられる。したがって、CFO/Pt 界面における拡散を評価するためには、電子顕微鏡ではない方策が必要となる。

3.6 Co, Fe の XAS および XMCD による CFO/Pt の界面拡散の評価

CFO/Pt 界面における Co と Fe の価数などの電子状態および磁気状態を評価するために、Co と Fe の L 吸収端における XAS 測定と XMCD 測定を行った。円偏光は固定し、磁場は試料に対して面直方向に ± 1.2 T の磁場を印加することで、 μ^+ , μ^- スペクトルに対応する吸収シグナルを得た。また測定には全電子収量法を採用した。これは試料に X 線を照射することで生じる光電子を検出する手法で、光電子の脱出深さは 2~3 nm 程度となる。したがって、CFO/Pt (1 nm) の試料を測定するとき、表面に 1 nm の Pt があるため、界面付近の Co, Fe に由来するシグナルを優先的に測定することが出来る。

図 3.6(a)に CFO/Pt@500 の Fe, Co の XAS と XMCD を、図 3.6(b)に CFO/Pt@600 の Fe, Co の XAS と XMCD を示す。

CFO 薄膜は Fe リッチの組成で作製したため、Co の XAS 強度は低くなっている。Co, Fe の XAS 強度比から見積もった CFO の組成は $\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{2.73}\text{O}_4$ となった。CFO 薄膜は Co の組成比が低いことによって垂直磁気異方性を発現する[5]。また、XAS に対する XMCD の強度は Co と Fe の L_3 吸収端でそれぞれ 47% と 5% であった。

Fe の L_3 吸収端における 3 つのピークは $\text{Fe}^{3+}(O_h)$, $\text{Fe}^{3+}(T_d)$, $\text{Fe}^{2+}(O_h)$ に帰属することが出来る、Fe を含むスピネル型酸化物に特徴的なスペクトル形状である。また Co L 端の大きな XMCD シグナルは、歪んだ $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ の O_h サイトを介した軌道モーメントの寄与に対応する[5]。

図 3.6(a)と図 3.6(b)を比較すると CFO/Pt@500 と CFO/Pt@600 では XMCD のスペクトル形状に変化は見られないことが分かる。また逆符号である $\text{Fe}^{3+}(T_d)$ に由来するピークはスピネル構造の存在を示唆するもので、金属 Fe のような成分が含まれていないと考えられる。したがって、CFO/Pt 界面では拡散は無視できる程度で、既報の合金化のような界面反応[3]は起こっていないと考えられる。これは断面 TEM による界面観察の結果とも一致する。したがって、600°C という Pt の高温成長においても MBE 法では良好な界面を形成することが示された。これは他の蒸着法には無い優れた利点の一つである。

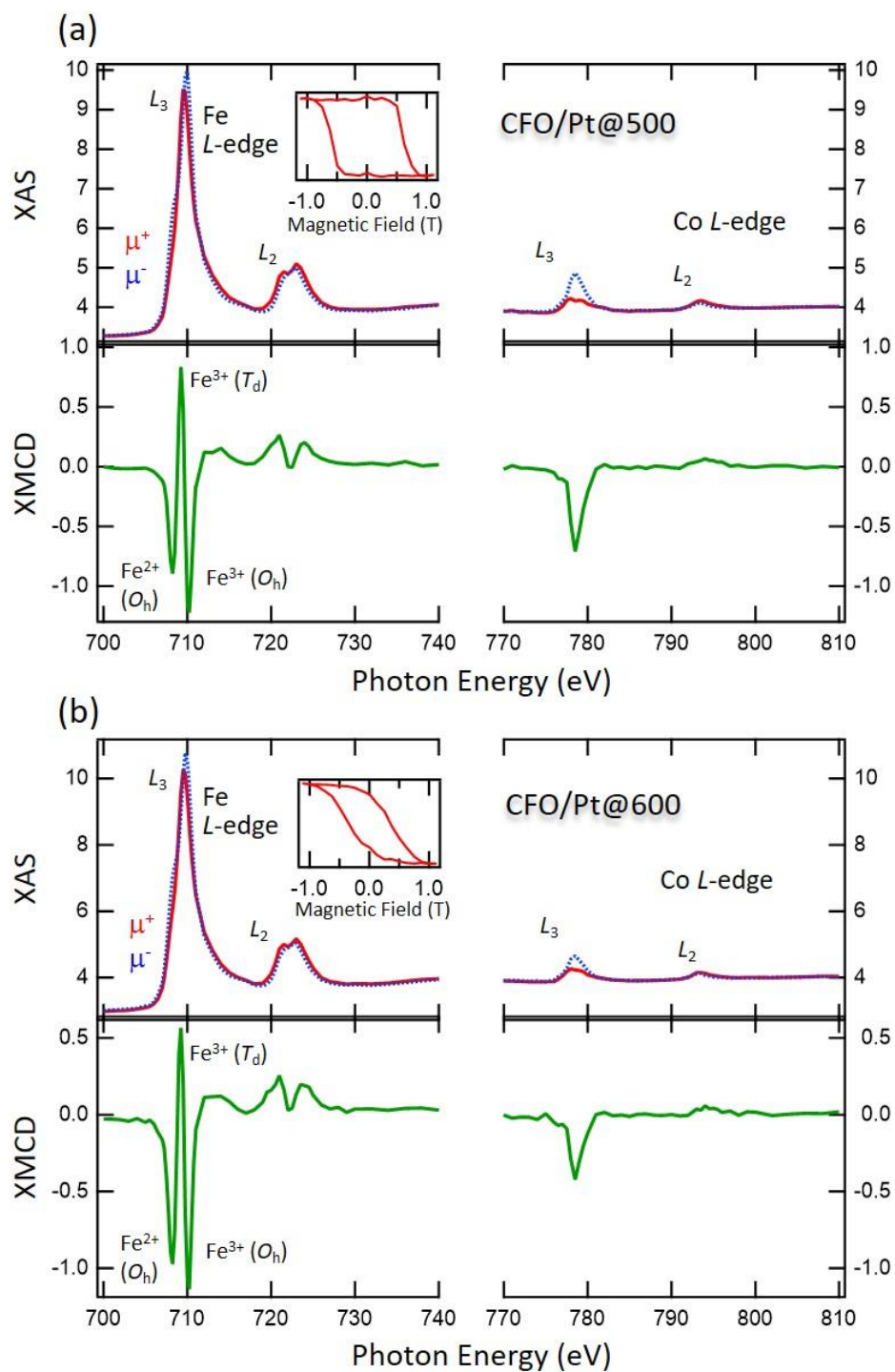
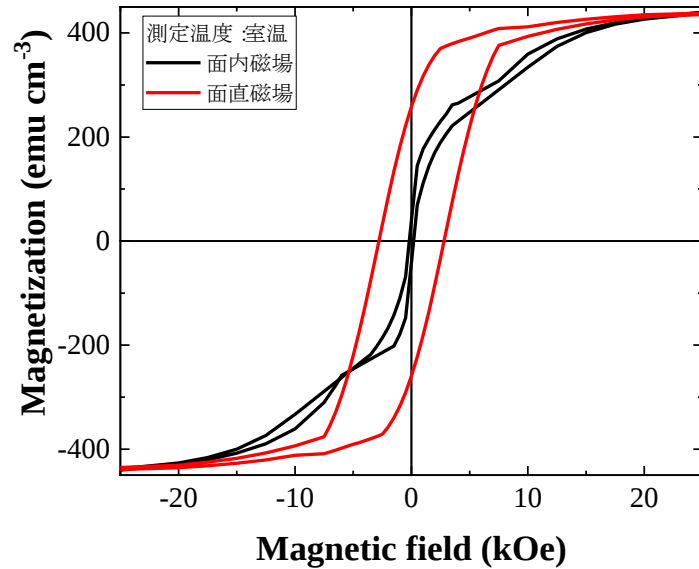


図 3.6 Fe と Co の L 吸収端における XAS と XMCD。(a) CFO/Pt@500 の測定データ (b) CFO/Pt@600. の測定データ。インセットは $\text{Fe}^{3+} (O_h)$ の磁気ヒステリシスを表す。

3.7 CFO/Pt 二層膜の磁気特性

薄膜試料の磁気特性は SQUID によって評価した。測定は 300 K で行った。CFO/Pt@100 の磁場方向依存性を図 3.7(a)に、CFO/Pt の磁気特性の Pt 製膜温度依存性を図 3.7(b)に示す。

(a)



(b)

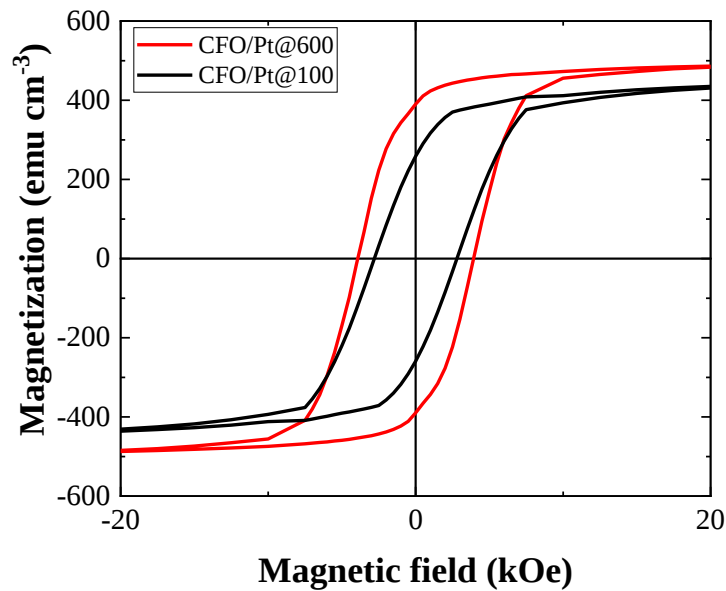


図 3.7 (a)CFO/Pt@100 の磁気ヒステリシスループ。黒線は面内磁場、赤線は面直磁場を印加したときの測定データを表す。(b)CFO/Pt@100 と CFO/Pt@600 の磁気ヒステリシスループ。磁場はいずれも面直に印加した。

図 3.7(a)より面直磁場のとき低い磁場でも飽和し、角型のよいヒステリシスを示したことから CFO 薄膜は垂直磁気異方性を示すと考えられる[5]。また図 3.7(b)ではいずれも角型のよいヒステリシスとなっており、Pt の高温蒸着によっても CFO の磁気特性は損なわれないことが見出された。保磁力は飽和磁化の違いは、Fe と Co の同時蒸着による組成のズレに起因すると考えられる[6, 7]。

3.8 小括

本章では CFO/Pt 二層膜の具体的な作製条件と構造や磁気特性の評価といった、基本的な特性について言及した。結果として結晶性や平坦性のよい試料が得られた。作製した CFO は垂直磁気異方性が観測され、Pt の高温蒸着によってもその特性は失われなかった。また STEM や Fe、Co の XMCD によって CFO/Pt 界面を詳細に解析したところ、600°C という高温で Pt を蒸着した試料においても、界面における拡散は認められず、スパッタ法による先行研究と比べて、本研究における MBE 法による製膜の優位性が示された。

第3章 参考文献

- [1] P. C. McIntyre, C. J. Maggiore, and M. Nastasi, “*Orientation Selection in Thin Platinum Films on (001) MgO*,” J. Appl. Phys. **77**, 6201 (1995).
- [2] K. Ahn, S. Baik, and S. Kim, “*Change of Growth Orientation in Pt Films Epitaxially Grown on MgO (001) Substrates by Sputtering*,” J. Mater. Res. **17**, 2334 (2002).
- [3] H. B. Vasili, M. Gamino, J. Gàzquez, F. Sánchez, M. Valvidares, P. Gargiani, E. Pellegrin, and J. Fontcuberta, “*Magnetoresistance in Hybrid Pt/CoFe₂O₄ Bilayers Controlled by Competing Spin Accumulation and Interfacial Chemical Reconstruction*,” ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 12031 (2018).
- [4] Y. Seto and M. Ohtsuka, “*Recipro: Free and Open-source Multipurpose Crystallographic Software Integrating a Crystal Model Database and Viewer, Diffraction and Microscopy Simulators, and Diffraction Data Analysis Tools*,” J. Appl. Cryst. **55**, 397 (2022).
- [5] J. Okabayashi, M. A. Tanaka, M. Morishita, H. Yanagihara, and K. Mibu, “*Origin of Perpendicular Magnetic Anisotropy in Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} Thin Films Studied by X-Ray Magnetic Circular and Linear Dichroisms*,” Phys. Rev. B **105**, 134416 (2022).
- [6] H. Yanagihara, Y. Utsumi, T. Niizeki, J. Inoue, and E. Kita, “*Perpendicular Magnetic Anisotropy in Epitaxially Strained Cobalt-Ferrite (001) Thin Films*,” J. Appl. Phys. **115**, 17A719 (2014).
- [7] J. A. Moyer, C. A. F. Vaz, D. P. Kumah, D. A. Arena, and V. E. Henrich, “*Enhanced Magnetic Moment in Ultrathin Fe-Doped CoFe₂O₄ Films*,” Phys. Rev. B **86**, 174404 (2012).

第4章 CFO/Pt 界面における磁気近接効果の評価

本章では作製した CFO/Pt の磁気近接効果に関する測定結果をまとめる。磁気近接効果の輸送特性への影響は異常 Hall 効果によって、Pt の磁気モーメントの観測は XMCD によって行った。

4.1 CFO/Pt の伝導特性

磁気近接効果によって誘起される Pt の強磁性を輸送特性から評価することを試みた。磁気近接効果は界面効果であるため、Pt の膜厚は可能な限り薄い方が望ましい。しかし、製膜された Pt は有限の表面粗さを持っているため、あまりにも薄い膜厚では膜の連続性が失われてしまう。そこで CFO/Pt 二層膜において抵抗率の Pt 膜厚依存性を評価することで、電氣的に連続膜を形成する Pt 膜厚の下限を評価した。

一般的に金属薄膜では、膜厚が薄くなるにつれて抵抗率が增大する。これは表界面や粒界における散乱の寄与が無視できなくなるためである。その振る舞いは以下の式で表される[1, 2]。

$$\rho = \rho_{\infty} \left[1 - \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4} \frac{\lambda}{t_{Pt}} \right) \left(1 - p e^{-\frac{\zeta t_{Pt}}{\lambda}} \right) e^{-\frac{t_{Pt}}{\lambda}} \right]^{-1} \quad (4.1)$$

ここで ρ_{∞} はバルク抵抗率、 λ は電子の平均自由行程、 t_{Pt} は Pt 膜厚、 p は表面での鏡面反射率、 ζ は粒界との相互作用パラメータを表す。 ρ_{∞} として実測値 $22.5 \mu\Omega \text{ cm}$ 、 ζ は Pt として一般的

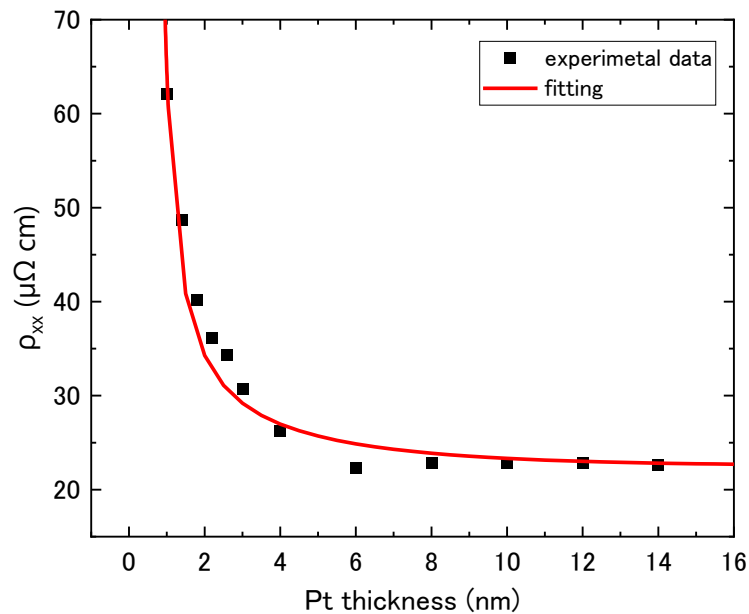


図 4.1 CoFe₂O₄/Pt における抵抗率の Pt 膜厚依存性。ただし電流は Pt にのみ流れる。

な値である 0.25 を用いて実験データのフィッティングを行った（フィッティングパラメータは p 、 λ ）。結果を図 4.1 に示す。フィッティングの結果、 $\lambda = 3.83 \text{ nm}$ 、 $p = 0.8$ で実験データをよく再現できた。 $t_{\text{Pt}} > 1 \text{ nm}$ の領域において抵抗率変化は理論式とよく一致していることがわかる。よって本研究では $t_{\text{Pt}} > 1 \text{ nm}$ の CFO/Pt 二層膜を作製することとし、その電気的連続性は保証されているものとする。

4.2 CFO/Pt 二層膜の異常 Hall 効果

CFO/Pt の磁気近接効果を輸送特性から評価するため、Hall 測定を行った。図 4.2 に CFO/Pt (1 nm) における Hall 測定と、対照試料として Pt 単層膜の Hall 測定の結果を示す。測定は室温で行い、磁場の印加方向は面直、電流は 1 mA 流した。

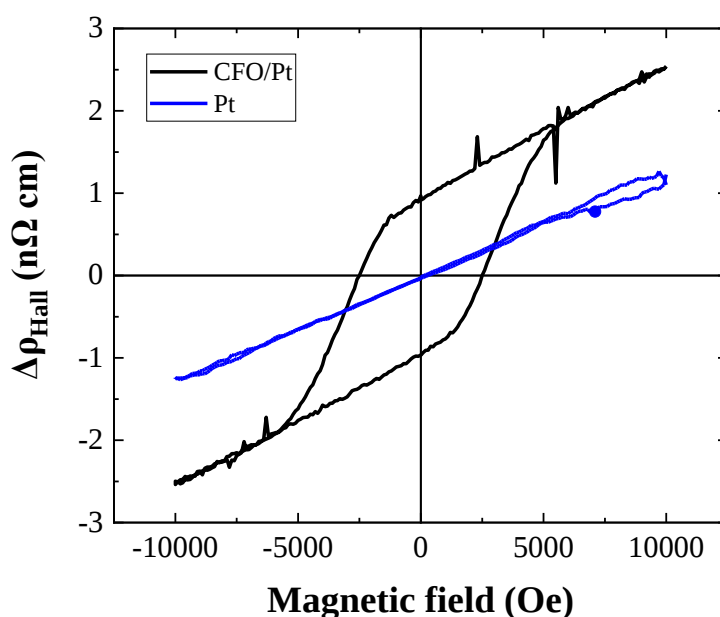


図 4.2 CFO/Pt 二層膜と Pt 単層膜の Hall 効果

Pt 単層膜では(図中の青線で示した)、磁場に対して線形の正常 Hall 効果が得られた。一方 CFO/Pt 二層膜では Hall 抵抗はヒステリシスな変化を示した。また CFO 単層膜に対する電気測定の結果から、CFO は絶縁体であることが分かっており、その抵抗率は少なく見積もっても $10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}$ となっている。これは Pt の抵抗率の 10^8 倍に相当するため、電流は Pt のみに流れると考えられる。したがって、このヒステリシスな Hall 抵抗は Pt の異常 Hall 効果だと言える。異常 Hall 効果が観測されるとき、必ず正常 Hall 効果がバックグラウンドとし

て重畳し、古典的には

$$\rho_{Hall} = R_H H + 4\pi R_S M \quad (4.2)$$

と書けることが知られている(1.2.4 節を参照)。ここで R_H は正常 Hall 係数、 R_S は異常 Hall 係数、 H は外部磁場、 M は試料の磁化である。Pt 単層膜で得られた正常 Hall 効果をバックグラウンドとして利用し、異常 Hall 効果の成分のみプロットしたものを図 4.3 に示す。

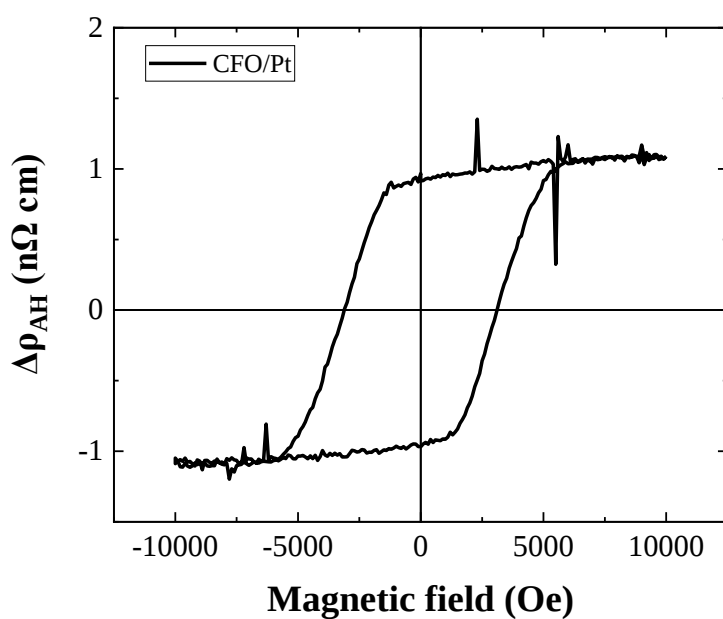


図 4.3 CFO/Pt 二層膜の異常 Hall 効果

以降では Hall 測定の際には、このように線形の正常 Hall 効果によるバックグラウンドを除いて異常 Hall 効果の成分のみ示すこととする。

4.3 SMR による Hall 抵抗への寄与

前節では電流が Pt のみに流れているという仮定の下、Pt の異常 Hall 効果が得られた。しかし CFO/Pt のような FMI/HM 系では、スピン Hall 効果で HM に生じたスピン流が FMI の磁化にトルクとして作用する。界面で反射されるスピン流密度が変化することで、逆スピン Hall 効果によって変換される電流密度が変化し、結果として電気抵抗が変化するスピン Hall 磁気抵抗効果が生じる。このとき、トルクを受けたスピンの向きが変化することによって、逆スピン Hall 効果で発生する電流密度の向きが変化し、横抵抗(Hall 抵抗)を生じることがある[3-5]。これは見かけ上、異常 Hall 効果と同様な振る舞いを示すが、起源は全くの別である。したがって、前節で得られた Pt の異常 Hall 効果が Pt の強磁性に依るものか、スピン Hall 磁気抵抗効果に依るものか区別するためにスピン Hall 磁気抵抗効果の理論に基づいた解析を行った。

4.3.1 角度依存磁気抵抗測定

スピン Hall 磁気抵抗効果は、スピン Hall 効果によって生じるスピンの向きに対する強磁性体の磁化の相対的な向きによって電気抵抗の変化を生じる。したがって本研究では 1 T の定常磁場を試料に印加しながら、試料を回転させ電気抵抗を測定する角度依存磁気抵抗測定によってスピン Hall 磁気抵抗効果を測定した。測定は全て室温で行い、電流は 1 mA 流した。測定のセットアップと角度の定義を以下の図 4.4 に示す。

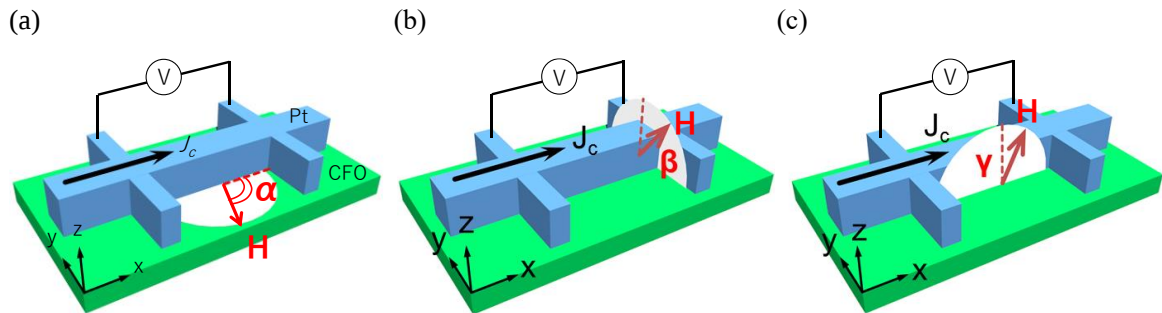


図 4.4 角度依存磁気抵抗測定のセットアップと座標系、角度の定義。(a) α は xy 面内における回転角を、(b) β は yz 面内における回転角を、(c) γ は zx 面内における回転角を表し、それぞれの角度の方向に外部磁場(H)を印加している。

一方このような角度依存磁気抵抗測定では、他の磁気抵抗効果が重畳することが知られている。本研究では他の磁気抵抗効果として、正常磁気抵抗効果(Ordinary Magnetoresistance : OMR)と異方性磁気抵抗効果(Anisotropic Magnetoresistance : AMR)の2つを想定する。これらの磁気抵抗効果は現象論的には、以下の表 4.1 のような角度依存性を示す。

表 4.1 種々の磁気抵抗効果の角度依存性

	OMR	AMR	SMR
α	0	$\sin^2 \alpha$	$\cos^2 \alpha$
β	$\sin^2 \beta$	0	$\cos^2 \beta$
γ	$\sin^2 \gamma$	$\sin^2 \gamma$	0

OMR の起源は外部磁場によって電子に働く Lorentz 力であり、伝導体に普遍的な現象である。一方 AMR は一般的に強磁性体に見られ、その起源はスピン軌道相互作用によってアップスピンとダウンスピンの抵抗率が変化することによる。本研究では Pt が磁気近接効果によって強磁性が誘起されている可能性、一般的には $OMR < AMR$ であることを考慮し、SMR の値としては $\cos^2 \beta$ の振幅を採用することとした。図 4.5 に角度依存磁気抵抗測定の結果を示す。試料は CFO/Pt (1 nm) である。

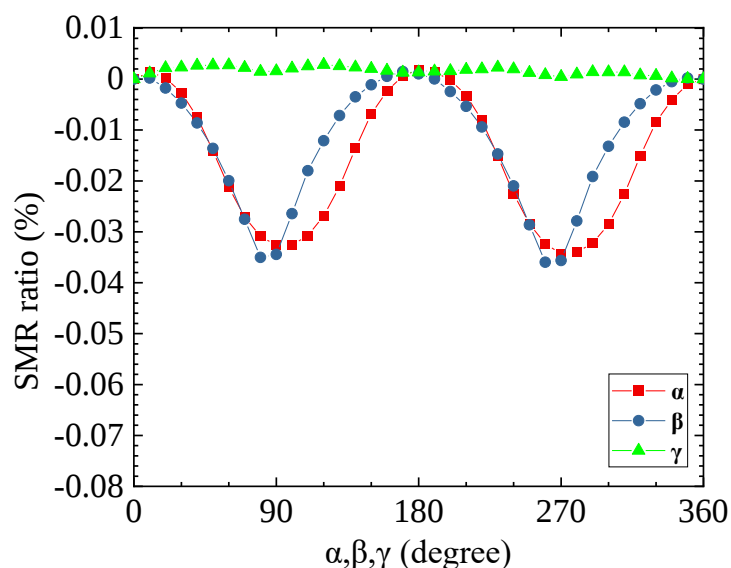


図 4.5 CFO/Pt (1 nm) の角度依存磁気抵抗測定。測定は室温で行い、外部磁場は 1 T、測定電流は 1 mA である。α, β, γ は磁場の印加方向を表す。

図 4.5 より CFO/Pt における角度依存磁気抵抗測定は、 α 、 β 方向では SMR 効果による典型的な $\cos^2 \theta$ 依存性を示した。今回用いたセットアップでは CFO/Pt 界面に蓄積するスピンの向きは y 軸に平行であるため、 γ 方向(zx 平面)で磁場を回転させたとき、スピンと CFO の磁化の相対角は常に 90° で一定なため SMR 効果はゼロとなる。また β 方向では少し歪んだ $\cos^2 \beta$ 依存性が見られる。これは CFO が垂直磁気異方性を示すため、面直方向($\beta=0^\circ$ 、 180°)に磁化容易軸を持つことに起因すると考えられる。したがって、 $\beta=0^\circ$ 、 180° から離れた角度では、磁化と外部磁場の向きが一致しなくなっていく(図 4.6(a))。SMR 効果では外部磁場ではなく、磁化の向きに対して角度依存性を示すため、CFO の磁化の向きとして β_M を導入すると、SMR の角度依存性は

$$R_{xx}(\beta) = R(0^\circ) + (R(90^\circ) - R(0^\circ))\cos^2 \beta_M \quad (4.3)$$

と書き直せる。これを β_M について解くと、

$$\beta_M = \arccos \left(\sqrt{\frac{R(\beta) - R(0^\circ)}{R(90^\circ) - R(0^\circ)}} \right) \quad (4.4)$$

が得られる。この式から β_M を計算し、SMR をプロットしたものを図 4.6(b)に示す。

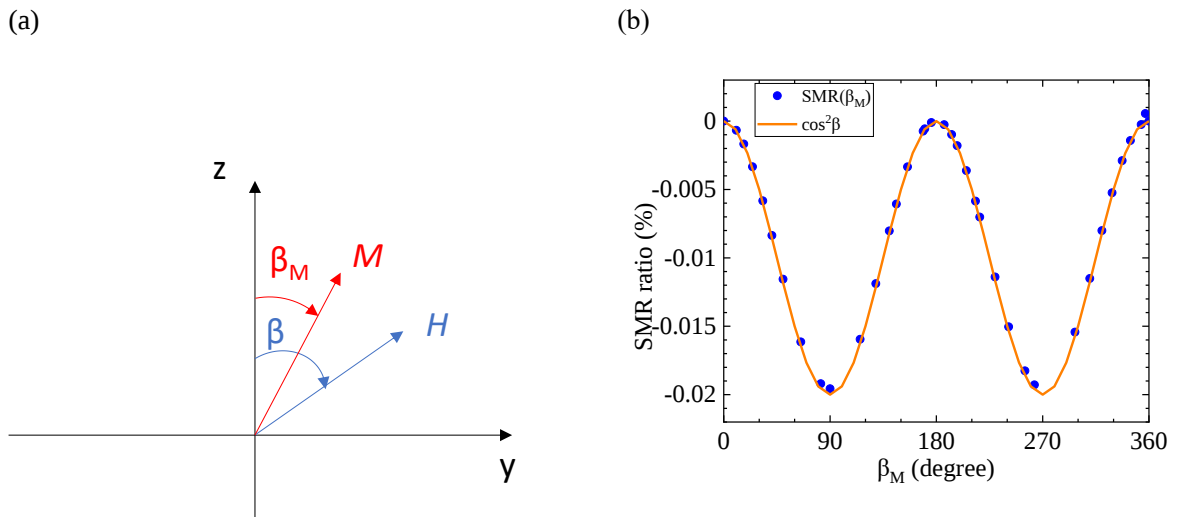


図 4.6 (a)磁気異方性がある場合の外部磁場と磁化の向きのズレ。(b)磁気異方性を考慮した SMR

β_M を導入することによって、 $\cos^2$ 依存性を再現できたことから、角度依存磁気抵抗測定で β 方向が歪んだ $\cos^2$ 依存性を示したのは、CFOの垂直磁気異方性が原因であると言える。

次に SMR 効果の Pt 膜厚依存性を図 4.7 に示す。用いた理論式[3]は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\theta^2\lambda}{t_{Pt}} \frac{2\lambda G_r \tanh^2 \frac{t_{Pt}}{2\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_r \coth \frac{t_{Pt}}{\lambda}} \quad (4.5)$$

であり、 θ はスピン Hall 角、 λ はスピン拡散長、 t_{Pt} は Pt 膜厚、 σ は Pt のバルクの伝導率、 G_r はスピンミキシングコンダクタンスの実部を表す。また θ は Pt の値として一般的な値を採用し、 λ と G_r をフィッティングパラメータとした。それぞれのパラメータの値は $\theta_{Pt} = 0.056$, $\sigma = 4.418 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, $\lambda = 0.59 \text{ nm}$, $G_r = 2.16 \times 10^{14} \Omega^{-1} \text{m}^{-2}$ である。

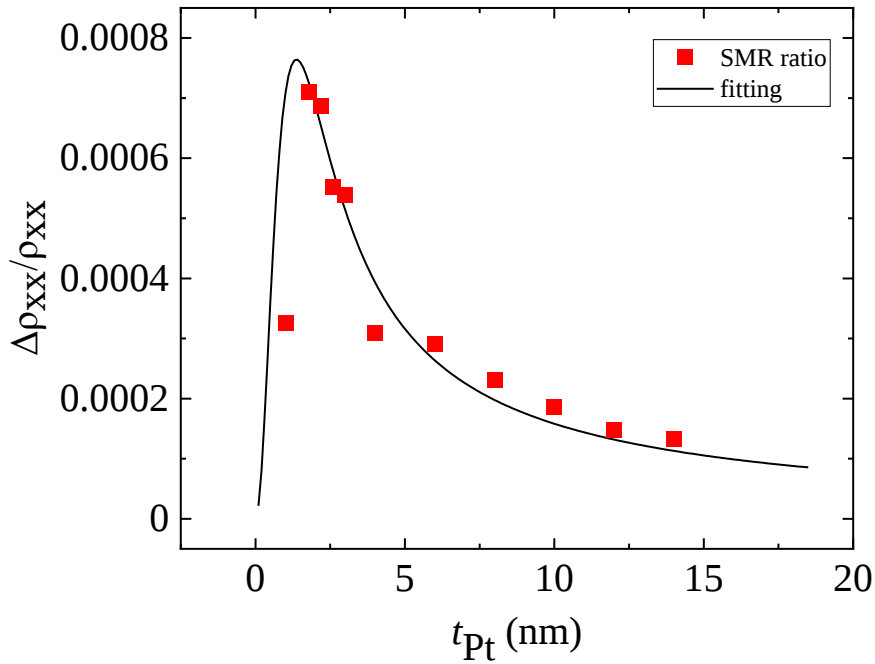


図 4.7 CFO/Pt における SMR 効果の Pt 膜厚依存性。

SMR 効果は 1.8 nm 付近で最大値を示し、それ以下の膜厚では急峻な減少傾向を示した。このような傾向は YIG/Pt や YIG/W など多くの FMI/HM 系に見られる典型的なものである [6-8]。Pt の膜厚がスピン拡散長程度になると、スピンの多重散乱によって正味のスピン流

が減少するため SMR 効果は小さくなる。一方、膜厚がスピン拡散長よりも十分厚い領域では、バルクの Pt が伝導に占める割合が大きくなるため、界面効果である SMR は小さくなる。このように SMR 効果の膜厚依存性は最大値を持ち、その最大値はスピン拡散長によって決められる。

4.3.2 SMR 理論による Hall 抵抗の解析

次に Hall 抵抗の角度依存磁気抵抗測定を行った。測定のセットアップを図 4.8 に示す。座標系や角度の定義は上記の SMR 効果の測定の時と同様である。

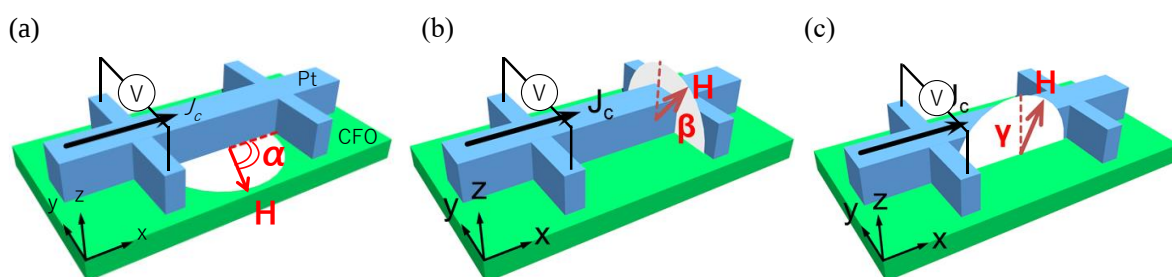


図 4.8 角度依存磁気抵抗測定のセットアップと座標系、角度の定義。(a) α は xy 面内における回転角を、(b) β は yz 面内における回転角を、(c) γ は zx 面内における回転角を表し、それぞれの角度の方向に外部磁場(H)を印加している。

図 4.9 に Hall 抵抗の角度依存磁気抵抗測定の結果を示す。 β と γ は同じ角度依存性を示し、 0° または 180° のとき最大値、最小値を示した。 0° 、 180° のとき磁場は面直方向を向いているため、Hall 効果が最大となる向きである。また SMR 効果による Hall 抵抗も同様の角度依存性である。一方 α は 45° おきに最大、最小を繰り返す角度依存性を示したが、これは planar Hall 効果および SMR 効果による Hall 抵抗から期待される角度依存性である。

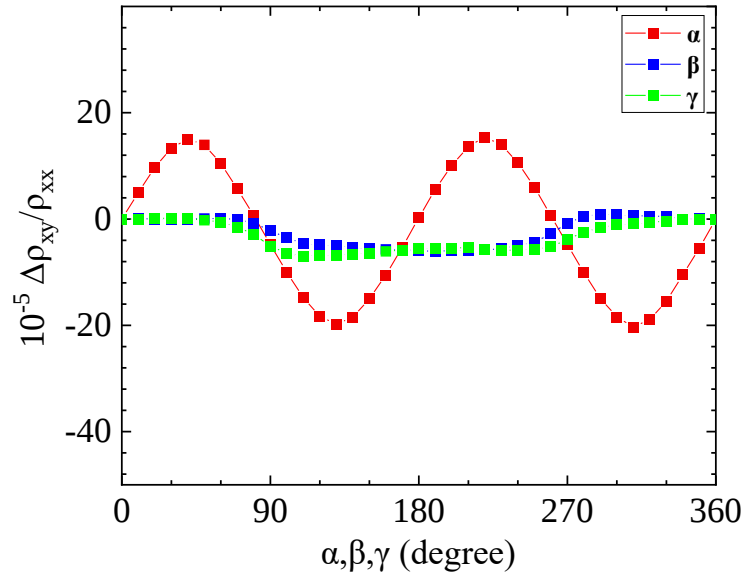


図 4.9 CFO/Pt (1 nm)の Hall 抵抗の角度依存磁気抵抗測定。測定は室温で行い、外部磁場は 1 T、測定電流は 1 mA である。 α 、 β 、 γ は磁場の印加方向を表す。

磁場を β 方向にスキャンしたときの最大値 $|\Delta\rho_{xy}|/\rho_{xx}$ を Pt 膜厚に対してプロットし、膜厚依存性を SMR 効果の理論式[3]

$$\frac{\Delta\rho_{xy}}{\rho_{xx}} = \frac{\theta^2\lambda}{t_{Pt}} \frac{2\sigma\lambda G_i \tanh^2 \frac{t_{Pt}}{2\lambda}}{\left(\sigma + 2\lambda G_r \coth \frac{t_{Pt}}{\lambda}\right)^2} \quad (4.6)$$

を用いて解析した。パラメータは上の SMR のフィッティングで得られた値を使用し、スピノンミキシングコンダクタンスの虚部 G_i のみをフィッティングパラメータとした。

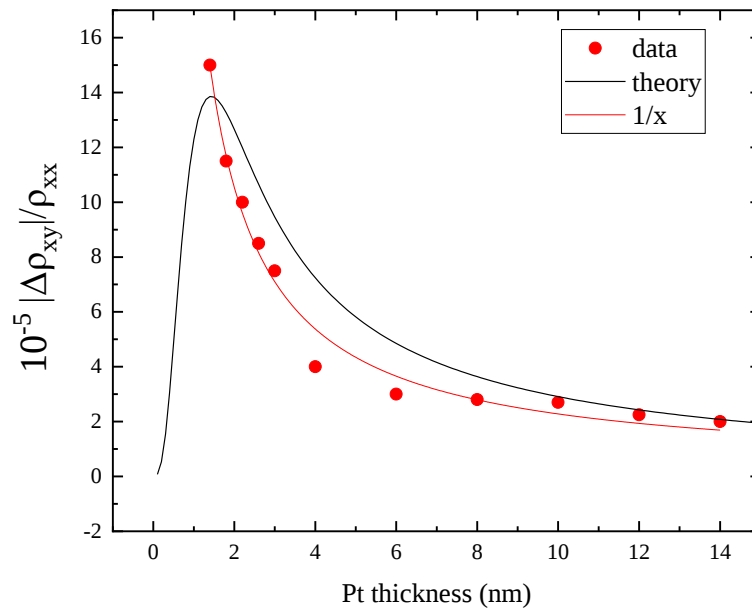


図 4.10 CFO/Pt における SMR 効果の Pt 膜厚依存性。

図 4.10 に示すように得られた Hall 抵抗は SMR 効果の理論式ではフィッティング出来なかった。Hall 抵抗も SMR と同様の理由で、ある膜厚で最大値を持つはずであり、その膜厚はスピン拡散長によって決まる。また 2 つの理論式を見比べると、関数形が似ていることもあり、SMR と同様に 1.8 nm 付近で最大値を示すはずである。しかし、実際には Hall 抵抗は Pt の膜厚の減少にしたがって単調増加し、その振る舞いは Pt 膜厚の逆数 $1/t_{\text{Pt}}$ に比例する傾向を示した。これは膜厚の増加による電流の分流効果のため、Hall 抵抗が見かけ上減少している傾向を表す。したがって、得られた Hall 抵抗は SMR 効果によるものではなく、界面起源であると考えられる。すなわち磁気近接効果によって Pt に強磁性が誘起され、その結果異常 Hall 効果が観測されたと考えられる。以降ではこの Pt の異常 Hall 効果は Pt の強磁性シグナルの一つと見なすこととする。

4.4 異常 Hall 効果の Pt 蒸着温度依存性

第3章では、Pt の蒸着温度が CFO の磁気特性に影響を及ぼさないことを確認したが、Pt に現れる強磁性シグナルである異常 Hall 効果への依存性は不明である。そこで CFO/Pt@100-600 までの試料に対して Hall 測定を行った。すべての試料で Pt の膜厚は 1 nm のものを使用した。200°C 以上の製膜温度では Pt の凝集によって表面粗さが増大し、電流が流れる実効的な膜厚が減少し抵抗率が増大する。異常 Hall 効果の理論によれば、Hall 抵抗率 ρ_{AH} は縦抵抗率 ρ_{xx} に依存するため、このままでは試料間の比較ができない。そこで得られた素子抵抗から(4.1)式を用いて、実効的な膜厚と抵抗率を見積もり、規格化された異常 Hall 効果の大きさである異常 Hall 伝導率($\sigma_{AH} = \rho_{AH}/(\rho_{xx}^{eff})^2$)を算出した。結果を表 4.2 にまとめる。

表 4.2 CFO/Pt@100-600 における輸送パラメータ

Pt depo. (°C)	100	200	300	400	500	600
t_{Pt}^{eff} (nm)	0.965	0.765	0.81	0.66	0.65	0.65
ρ_{xx}^{eff} ($\mu \Omega \text{ cm}$)	68.1	134	107	497	710	711
σ_{xx}^{eff} ($\text{k}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	14.7	7.42	9.32	2.01	1.41	1.41
σ_{AH} ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	1.63	0.765	1.57	1.87	1.84	1.58

CFO/Pt@100 と CFO/Pt@600 の異常 Hall 効果を図 4.11 に示す。これまでと同様に Pt の異常 Hall 効果が得られた。保磁力の違いは CFO の組成の違いを反映していると考えられる。

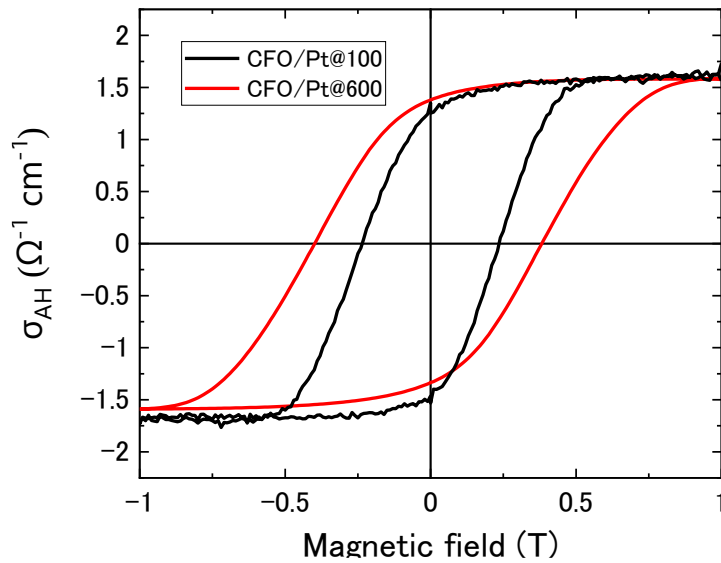


図 4.11 CFO/Pt@100(黒線)と CFO/Pt@600(赤線)における異常 Hall 効果

次に Pt の異常 Hall 効果をスケーリング関係によって解析した[9]。図 4.12 に各試料の 1 T における異常 Hall 伝導率 σ_{AH} (1 T) をプロットした。Pt の抵抗率は $10^3 < \sigma_{xx} < 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と 1 桁に渡って変化しているが、 σ_{AH} はほとんど変化せず一定であった。このような振る舞いは異常 Hall 効果の機構が内因性機構であることを示している。本研究のような磁気近接効果による異常 Hall 効果の機構について言及している研究は少なく、界面によって誘起される特異な輸送特性の解明への足掛かりとなることが期待される。

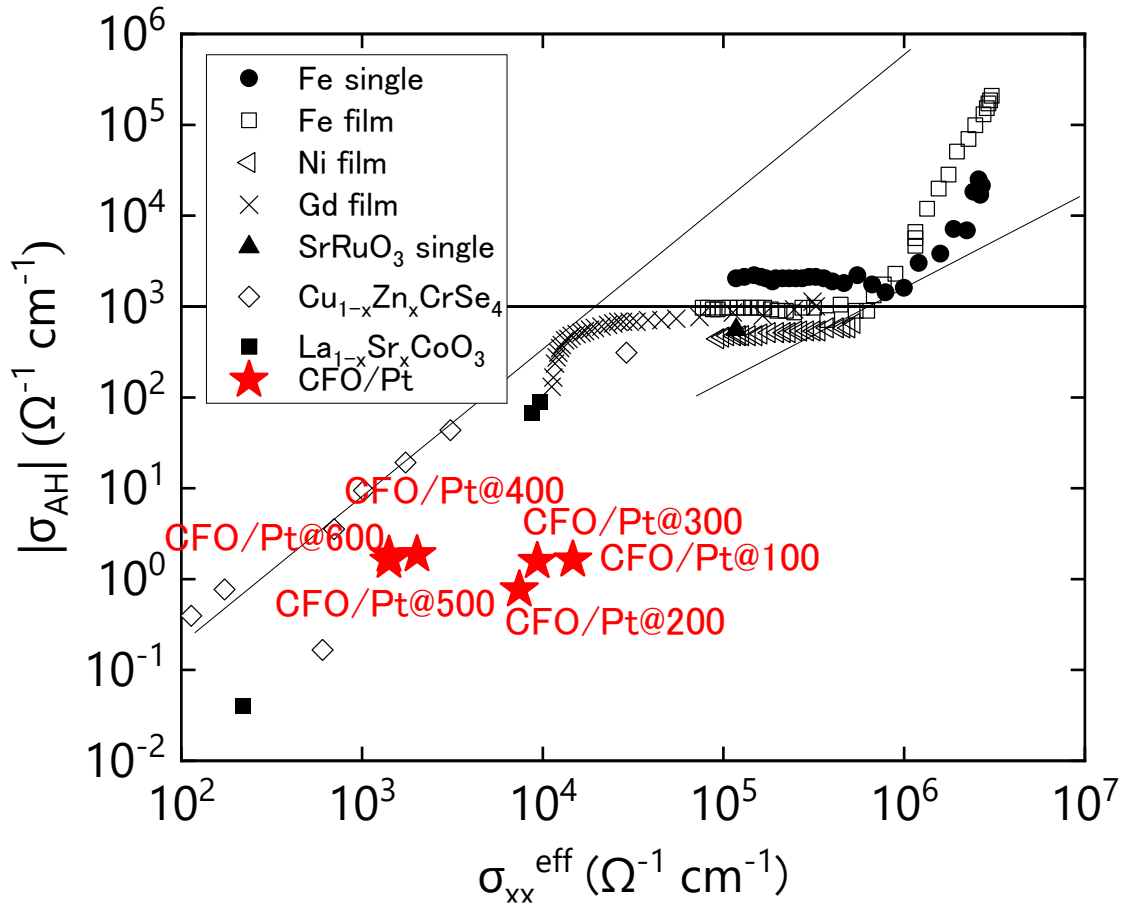
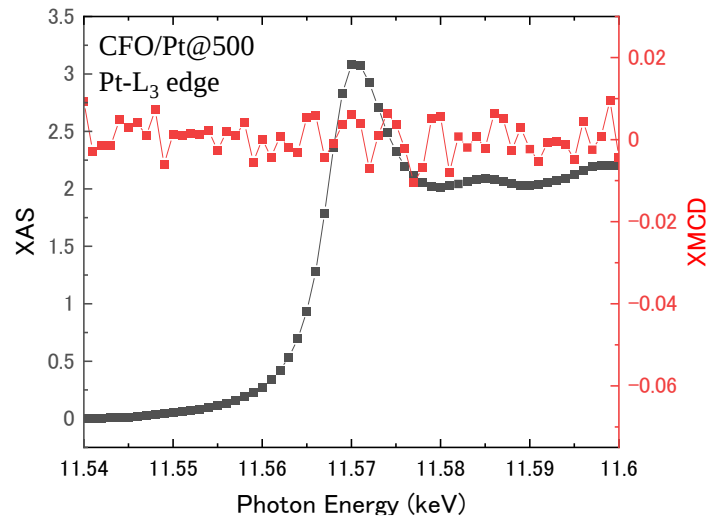


図 4.12 CFO/Pt における異常 Hall 効果のスケーリング関係

4.5 Pt の磁気モーメントの観測

Pt の磁気モーメントを直接観測するために XMCD 測定を行った。X 線の入射エネルギーは Pt の L 吸収端付近を用いた。測定は Fe, Co の時に使用した全電子収量法(photon-in-electron-out technique)ではなく、試料からの蛍光 X 線を検出する蛍光法(photon-in-photon-out technique)によって行った。Pt の L 吸収端は $2p \rightarrow 5d$ の遷移に対応し、このような深部内殻準位からの遷移は光電子収量が小さいため、全電子収量法は Pt の XMCD 測定には不向きである。また、磁場は面直方向に 1.9 T 印加し、円偏光の向きを変えることで $XAS = (\mu^+ + \mu^-)/2$, $XMCD = \mu^+ - \mu^-$ を得た。

(a)



(b)

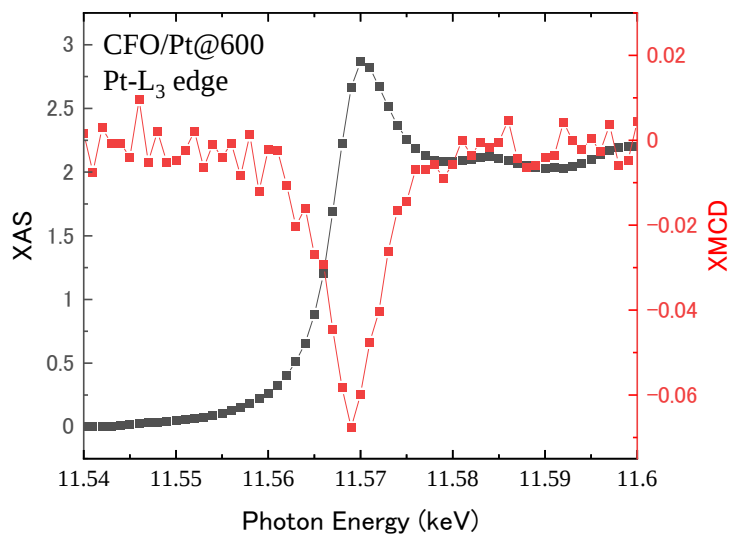


図 4.13 (a)CFO/Pt@500, (b)CFO/Pt@600 の XAS, XMCD スペクトル

図 4.13(a), (b)に CFO/Pt@500 と CFO/Pt@600 の Pt の L_3 吸収端における XAS と XMCD スペクトルを示す。Pt の XAS は金属 Pt に典型的な形状を示した[10]。CFO/Pt@500 では Pt の XMCD に有意なシグナルは見られなかった。CFO/Pt@100~400 でも同様に XMCD シグナルは観測されなかった。これは Pt の磁気モーメントが $0.001 \mu_B/\text{atom}$ 以下であることを意味しており、FMI/HM 系の先行研究と同様である[11-13]。一方、CFO/Pt@600 では有限の XMCD が得られた。これは Pt に磁気モーメントが存在していることを示しており、CFO/Pt 界面で拡散がほとんど見られなかったことを踏まえると、先行研究にあるような CFO/Pt 界面における (Co, Fe)-Pt 合金の形成とは異なり、純粋に磁気近接効果によって Pt に磁気モーメントが誘起された結果だと考えられる。

この Pt の磁気モーメントを下記の磁気光学総和則[14, 15]によって解析した。

$$m_{orb} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta I_{L_3} + \Delta I_{L_2}}{I_{L_3} + I_{L_2}} n_h \mu_B,$$

$$m_{spin}^{eff} = -\frac{\Delta I_{L_3} - 2\Delta I_{L_2}}{I_{L_3} + I_{L_2}} n_h \mu_B$$

I_{L_3} , I_{L_2} は L_3 , L_2 吸収端における XAS の積分値、 ΔI_{L_3} , ΔI_{L_2} は L_3 , L_2 吸収端における XMCD の積分値をそれぞれ表す。 n_h は 5d バンドにおける Pt のホール数であり、値は 1.89 を採用した。また、総和則の適用にあたって、XAS の積分値を定義する必要があるが、図 4.13 のような階段型のスペクトルでは積分が定義できない。そこで、XAS を下記の処理によってピーク関数へと変換し、総和則の計算を行った[16]。

- ・蛍光 X 線の強度は膜厚に比例するため、測定点や試料間の比較のために XAS ジャンプを $L_3 : L_2 = 2.2 : 1$ に規格化した (図 4.14(a))。またこのときの規格化係数を XMCD スペクトルにも掛けた。

- ・arctan 型の階段関数($y = \arctan\left(\frac{E-E_0}{\Gamma/2}\right)$)と、線形のバックグラウンドを仮定した。

ただし E_0 は Pt の吸収端を表し、11.57keV(L_3 端), 13.281keV(L_2 端)である。 Γ は arctan の微分すなわち Lorentz 関数の半値幅であり、3 eV を採用した (図 4.14(b))。

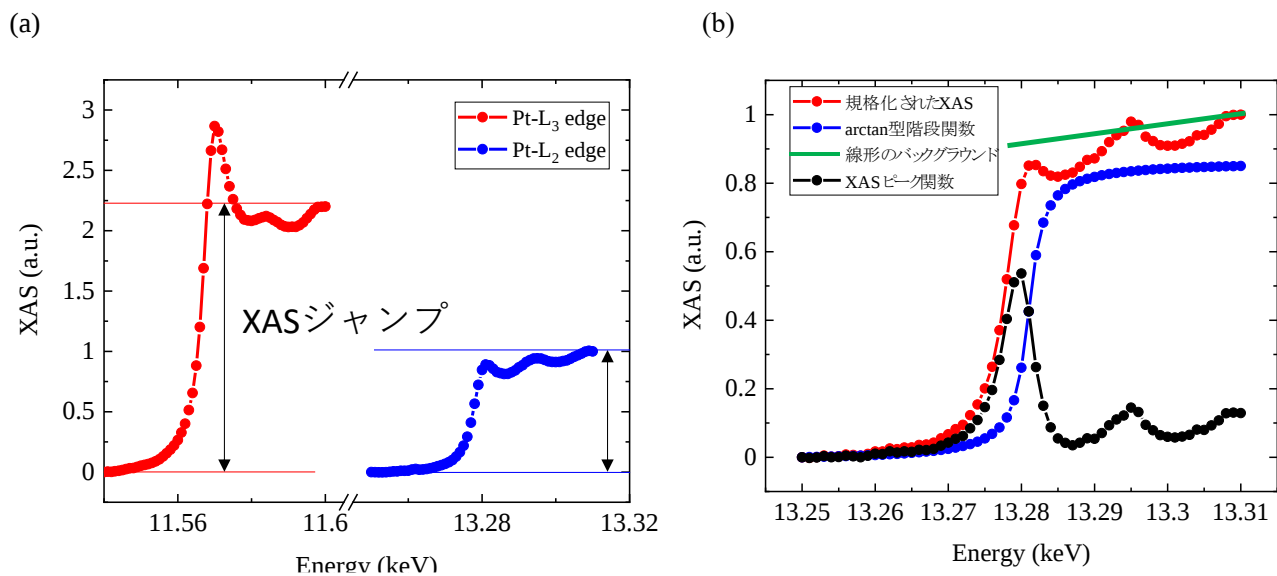


図 4.14 (a), (b)磁気光学総和則の解析に用いた仮定

このような手順によって、XAS, XMCD スペクトルの積分値を計算可能な形へと変換した。
磁気光学総和則による Pt の磁気モーメントの解析結果を図 4.15(a), (b)に示す。

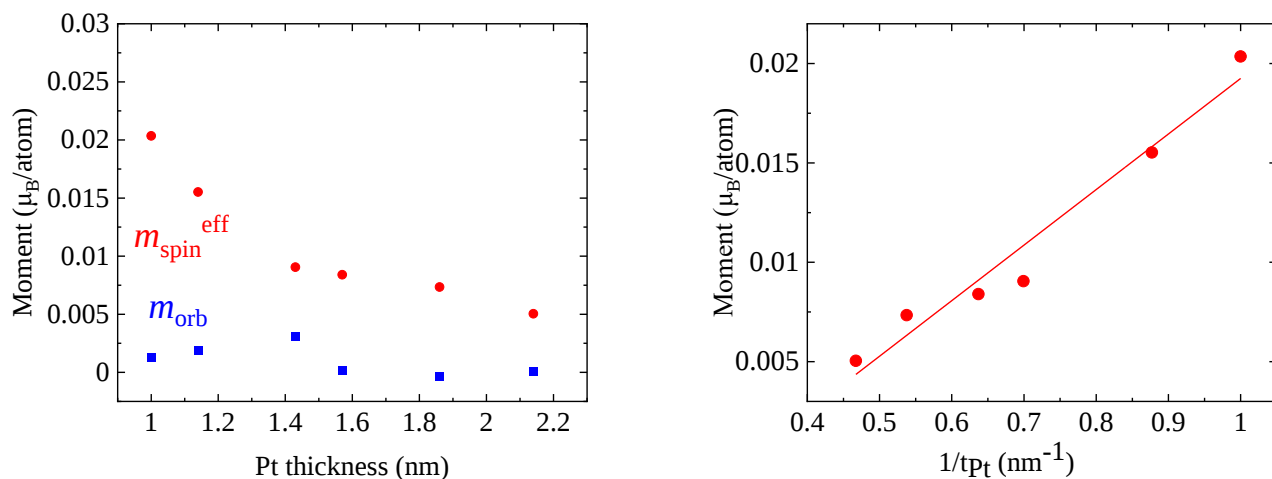


図 4.15(a)磁気光学総和則によって得られた Pt の磁気モーメントの成分。

(b)Pt のスピン磁気モーメントの Pt 膜厚依存性。

Pt の磁気モーメントはスピン成分が支配的で、軌道成分はほとんど含まれていないことが分かった。これは Co/Pt などの金属多層膜における先行研究と同様の傾向である[16]。ただし、大きさは金属多層膜系と比べて 1 桁小さい。また図 4.15(b)に示すように、Pt のスピン磁気モーメントは、 $m_{spin}^{eff} \propto \frac{1}{t_{Pt}}$ なる関係が見られる。したがって、Pt の磁気モーメントは Pt 膜厚が 1 nm 以下のごく界面近傍にのみ存在していると考えられる。これは磁気近接効果の描像や、第一原理計算の結果とも一致する[17, 18]。

次に Pt の磁気モーメント温度依存性を評価した。また、入射 X 線のエネルギーを Pt の XMCD が最大となる 11.571 keV に固定し、磁場をスイープすることで Pt の磁気ヒステリシスを得た(Element Specific Magnetometry : ESM)。図 4.16(a), (b)より Pt の磁気モーメントは低温になるにつれて増大していることが分かる。Pt の磁気特性は磁気近接効果によって CFO の磁気特性が反映されていると考えられるが、CFO の Curie 温度は 793 K であり、室温よりは十分高い。したがって、今回の測定温度範囲である 300–25 K では飽和磁化はほとんど温度依存しないと考えられる。これは CFO のバルクとは異なる表面磁気特性を反映したためか[19, 20]、界面相互作用の温度依存性を表していると考えられるが、Pt の誘起磁気モーメントの温度依存性についての研究は少なく、詳細についてはさらなる実験が必要である。

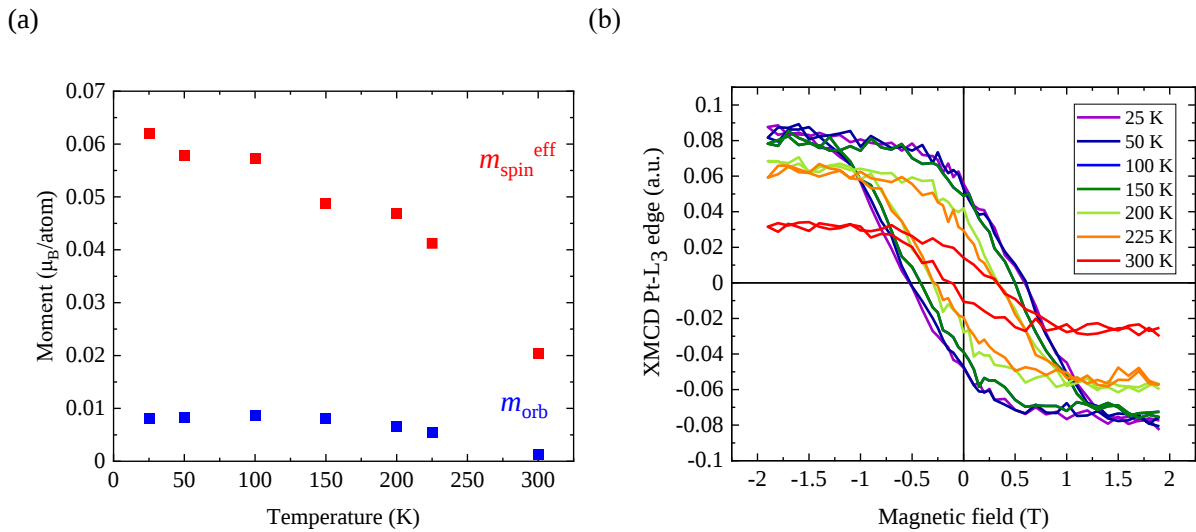


図 4.16 (a)Pt の磁気モーメントの温度依存性。(b)Pt の ESM 測定における温度依存性

4.6 考察

輸送特性や XMCD など様々な手法で磁気近接効果を評価してきた。ここまでの結果を表 4.3 にまとめる。

表 4.3 磁気近接効果についての実験結果のまとめ

	Pt を 500°C以下で製膜	Pt を 600°Cで製膜
界面の拡散	無し	無し
Pt の異常 Hall 効果	有り	有り
Pt の磁気モーメント	無し	有り

磁気近接効果の描像としては、Pt に強磁性が誘起されることによって異常 Hall 効果など輸送特性に影響を与えるというものが考えられてきた。しかし表 4.3 にまとめたように Pt の磁気モーメントが観測されなかった試料においても明確な異常 Hall 効果が得られている。これは Hall 測定と XMCD 測定において検出する電子の違いを反映したものと考えられる。Hall 測定では Pt の多数キャリアである s 電子の特性を評価している一方、XMCD 測定では Pt の L 吸収端すなわち 2p→5d の遷移を測定しているため、d 電子を評価していることになる。このような測定電子の違いやそれぞれの検出限界が寄与している可能性がある。したがって、Hall 測定ではわずかにスピン分極した s 電子による異常 Hall 効果が観測されたと考えられる。

また Pt の磁気モーメントの有無については、界面構造の寄与が考えられる。CFO/Pt を製膜する際には、CFO を酸素ラジカル雰囲気中で製膜したのち、酸素アニールを行い、Pt の製膜温度になるまで酸素を導入し続けている。したがって CFO の最表面は酸化物イオンとなっていることが考えられ、CFO と Pt は酸化物イオンを介して接合を形成していると考えられる(図 4.17(a))。一方 600°Cで Pt を製膜するとき、CFO のアニール(450°C)よりも高い温度で一時的に真空アニールされているのと同様であるため、CFO 表面の吸着酸素や酸化物イオンが脱離することが考えられる。この過程によって CFO 最表面は Fe や Co などの磁性イオンが露出することになる(図 4.17(b))。よって Pt と磁性イオンが直接的に相互作用することによって Pt に磁気モーメントが誘起される。表面の酸化物イオンの有無は CFO のスピネル構造を破壊しないため、Fe の XMCD 測定の結果とも矛盾しない。またヘテロ界面における酸化物イオンの有無によって磁性が変化することは第一原理計算では知られている。このようなわずかな界面構造の作り分けには、本研究で用いた MBE 法が有効であり、界面制御によって Pt の磁気モーメントの観測に成功したといえる。

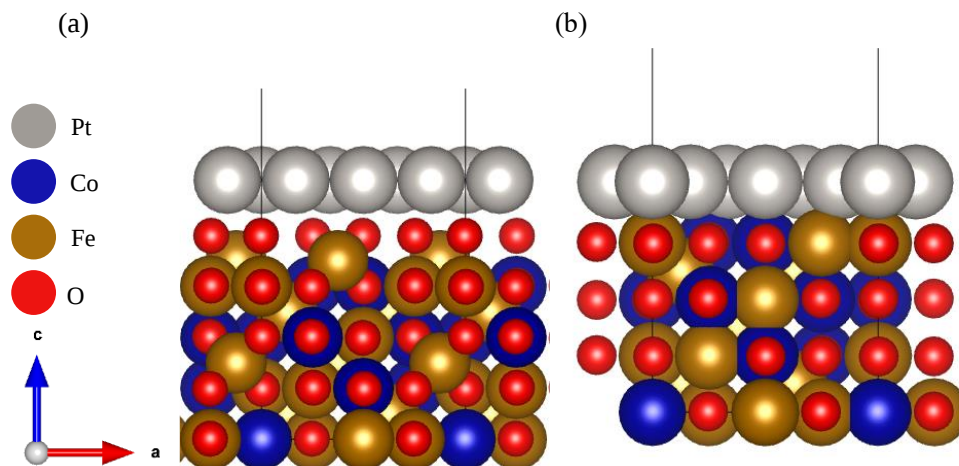


図 4.17 CFO/Pt の界面構造の違い。(a)界面に酸化物イオンが存在、
(b)界面に酸化物イオンはなく、Pt と Co または Fe が接触

4.7 小括

CFO/Pt で Hall 測定を行ったところ異常 Hall 効果が観測された。この異常 Hall 効果について SMR 理論に基づいた解析を行ったところ、SMR 理論には一致しない変化を示した。さらに膜厚依存性は異常 Hall 効果が界面由来であることを示しており、磁気近接効果によって異常 Hall 効果が生じたと結論付けた。さらに異常 Hall 効果は伝導率に依存しない変化を示し、異常 Hall 効果がバンド遷移による内因性機構であることが示唆された。また、Pt の磁気モーメントは CFO/Pt@600 でのみ得られた。これは Pt 製膜時の温度によって CFO の最表面が変化し、Pt の最近接原子が変化することによると考えられる。

第4章 参考文献

- [1] P. Fan, K. Yi, J.-D. Shao, and Z.-X. Fan, “*Electrical Transport in Metallic Films*,” J. Appl. Phys. **95**, 2527 (2004).
- [2] S. Dushenko, M. Hokazono, K. Nakamura, Y. Ando, T. Shinjo, and M. Shiraishi, “*Tunable Inverse Spin Hall Effect in Nanometer-Thick Platinum Films by Ionic Gating*,” Nature Commun. **9**, 3118 (2018).
- [3] Y. -T. Chen, S. Takahashi, H. Nakayama, M. Althammer, S. T. B. Goennenwein, E. Saitoh, and G. E. W. Bauer, “*Theory of spin Hall magnetoresistance*”, Phys. Rev. B **87**, 144411, (2013)
- [4] M. Althammer, S. Meyer, H. Nakayama, M. Schreier, S. Altmannshofer, M. Weiler, H. Huebl, S. Geprägs, M. Opel, R. Gross, D. Meier, C. Klewe, T. Kuschel, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss, L. Shen, A. Gupta, Y. -T. Chen, G. E. W. Bauer, E. Saitoh and S. T. B. Goennenwein, “*Quantitative study of the spin Hall magnetoresistance in ferromagnetic insulator/normal metal hybrids*” Phys. Rev. B **87**, 224401 (2013).
- [5] T. Moriyama, Y. Shiratsuchi, T. Iino, H. Aono, M. Suzuki, T. Nakamura, Y. Kotani, R. Nakatani, K. Nakamura, and T. Ono, “*Giant Anomalous Hall Conductivity at the Pt/Cr₂O₃ Interface*”, Phys. Rev. Applied **13**, 034052 (2020)
- [6] L. Ma, H. R. Fu, M. Tang, X. P. Qiu, Z. Shi, C. Y. You, N. Tian, and J.-G. Zheng, “*Static and Dynamic Origins of Interfacial Anomalous Hall Effect in W/YIG Heterostructures*,” Appl. Phys. Lett. **117**, 122405 (2020).
- [7] Y.- C. Lau, D. Betto, K. Rode, J. M. D. Coey and P. Stamenov, “*Spin–orbit torque switching without an external field using interlayer exchange coupling*”, Nature Nanotechnology **11**, 758–762 (2016)
- [8] Y. Yang, Y. Xu, K. Yao, and Y. Wu, “*Thickness dependence of spin Hall magnetoresistance in FeMn/Pt bilayers*”, AIP Advances **6**, 065203 (2016)
- [9] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura, “*Crossover Behavior of the Anomalous Hall Effect and Anomalous Nernst Effect in Itinerant Ferromagnets*,” Phys. Rev. Lett. **99**, 086602 (2006).

- [10] A. V. Kolobov, F. Wilhelm, A. Rogalev, T. Shima, and J. Tominaga, “*Thermal decomposition of sputtered thin PtOx layers used in super-resolution optical disks*”, Appl. Phys. Lett. **86**, 121909 (2005).
- [11] M. Valvidares, N. Dix, M. Isasa, K. Ollefs, F. Wilhelm, A. Rogalev, F. Sánchez, E. Pellegrin, A. Bedoya-Pinto, P. Gargiani, L. E. Hueso, F. Casanova, and J. Fontcuberta, “*Absence of Magnetic Proximity Effects in Magnetoresistive Pt/CoFe₂O₄ Hybrid Interfaces*,” Phys. Rev. B **93**, 214415 (2016).
- [12] M. Collet, R. Mattana, J.-B. Moussy, K. Ollefs, S. Collin, C. Deranlot, A. Anane, V. Cros, F. Petroff, F. Wilhelm, and A. Rogalev, “*Investigating Magnetic Proximity Effects at Ferrite/Pt Interfaces*,” Appl. Phys. Lett. **111**, 202401 (2017).
- [13] T. Kuschel, C. Klewe, J.-M. Schmalhorst, F. Bertram, O. Kuschel, T. Schemme, J. Wollschläger, S. Francoual, J. Strempfer, A. Gupta, M. Meinert, G. Götz, D. Meier, and G. Reiss, “*Static Magnetic Proximity Effect in Pt/NiFe₂O₄ and Pt/Fe Bilayers Investigated by X-Ray Resonant Magnetic Reflectivity*,” Phys. Rev. Lett. **115**, 097401 (2014).
- [14] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, *X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetization*, Phys Rev Lett **68**, 1943 (1991).
- [15] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields*, Phys Rev Lett **70**, 694 (1993).
- [16] M. Suzuki, H. Muraoka, Y. Inaba, H. Miyagawa, N. Kawamura, T. Shimatsu, H. Maruyama, N. Ishimatsu, Y. Isohama, and Y. Sonobe, *Depth Profile of Spin and Orbital Magnetic Moments in a Subnanometer Pt Film on Co*, Phys Rev B **72**, 054430 (2005).
- [17] W. Amamou, I. V. Pinchuk, A. H. Trout, R. E. A. Williams, N. Antolin, A. Goad, D. J. O’Hara, A. S. Ahmed, W. Windl, D. W. McComb and R. K. Kawakami, “*Magnetic Proximity Effect in Pt/CoFe₂O₄ Bilayers*,” Phys. Rev. Mater. **2**, 011401(R) (2018).
- [18] X. Liang, Y. Zhu, B. Peng, L. Deng, J. Xie, H. Lu, M. Wu, and L. Bi, “*Influence of Interface Structure on Magnetic Proximity Effect in Pt/Y₃Fe₅O₁₂ Heterostructures*,” ACS Appl. Mater. Interfaces **8**, 8175 (2016).
- [19] Y. K. Wakabayashi et al., *Electronic Structure and Magnetic Properties of Magnetically Dead*

Layers in Epitaxial CoFe₂O₄/Al₂O₃/Si(111) Films Studied by x-Ray Magnetic Circular Dichroism, Physical Review B 96, 104410 (2017).

[20] M. Isasa, S. Vélez, E. Sagasta, A. Bedoya-Pinto, N. Dix, F. Sánchez, L. E. Hueso, J. Fontcuberta, and F. Casanova, *Spin Hall Magnetoresistance as a Probe for Surface Magnetization in Pt/CoFe₂O₄ Bilayers*, Phys Rev Appl 6, 034007 (2016).

第 5 章 磁気近接効果の強磁性層依存性

CFO/Pt 二層膜では磁気近接効果によって Pt に異常 Hall 効果が観測されることが分かった。しかし、この輸送特性には不明な点も多い。例えば磁気近接効果の描像では CFO の強磁性と Pt に誘起される強磁性は連動していると考えられる。そのため、Pt の異常 Hall 効果は CFO 層の磁気状態を反映したものと考えられるが、強磁性体の磁気特性との対応に着目した研究は少ない。

一般的に強磁性体は膜厚を極めて薄くすると、磁気特性が変化することが知られている。この性質を利用し CFO 層の磁気特性の膜厚依存性を評価することで、Pt の異常 Hall 効果との対応をとることで、磁気近接効果の強磁性層の依存性を明らかにすることを目的とした。

5.1 CoFe₂O₄ 磁気特性の膜厚依存性の評価

膜厚依存性の評価を行うためにリニアシャッターを閉めながら製膜を行った。これによって CoFe₂O₄ 層を連続的に変化させることができ、1 枚の基板上に異なった膜厚のサンプルを複数作製することが可能になる。このようなサンプル形態を wedge 状に製膜したサンプルと呼ぶ。CoFe₂O₄ の膜厚は 2-6 nm とした。また、CoFe₂O₄ 超薄膜にする関係上、ごく微量の Mg や Ni の拡散でも磁気特性に悪影響を及ぼすこと、また NiO は反強磁性体であるため、それによる交換バイアスも無視できない。そこで膜構成は MgO(001) 基板/MgO/Pt/CoFe₂O₄ とした。製膜条件を表 5.1 に示す。

表 5.1 MgO(001)/MgO/Pt/CoFe₂O₄ 多層膜の製膜条件

蒸着源	膜厚/Å	蒸着速度/Å/s	温度/°C	真空度/Pa	導入ガス	Anneal 時間/分
Anneal	-	-	800	~10 ⁻⁷	-	30
MgO	200	0.3	400	~10 ⁻⁷	-	-
Pt	100	0.2	100	~10 ⁻⁷	-	-
CFO	20-60	0.3	300	4.0 × 10 ⁻⁴	O*	-
Co	-	0.045	-	-	-	-
Fe	-	0.096	-	-	-	-
Anneal	-	-	450	4.0 × 10 ⁻⁴	O ₂	30

製膜中は各層を蒸着、アニールする毎に RHEED による表面観察を行い、エピタキシャル成長していることを確認した。CoFe₂O₄ 層の RHEED パターンを図 5.1 に示す。

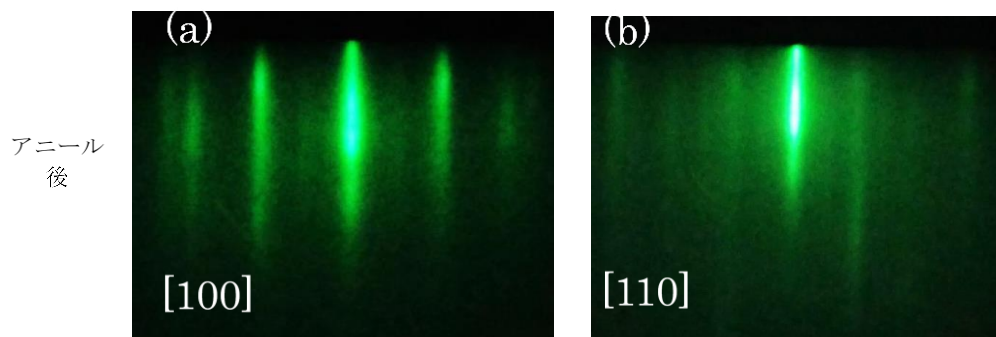


図 5.1 CoFe₂O₄ 層の RHEED パターン

ストリークパターンが太く、不明瞭に見えるのは CoFe₂O₄ 層が非常に薄いこと、wedge 状に製膜していることが原因だと考えられる。まず初めにこのサンプルの結晶構造を X 線回折によって評価した。結果を図 5.2 に示す。

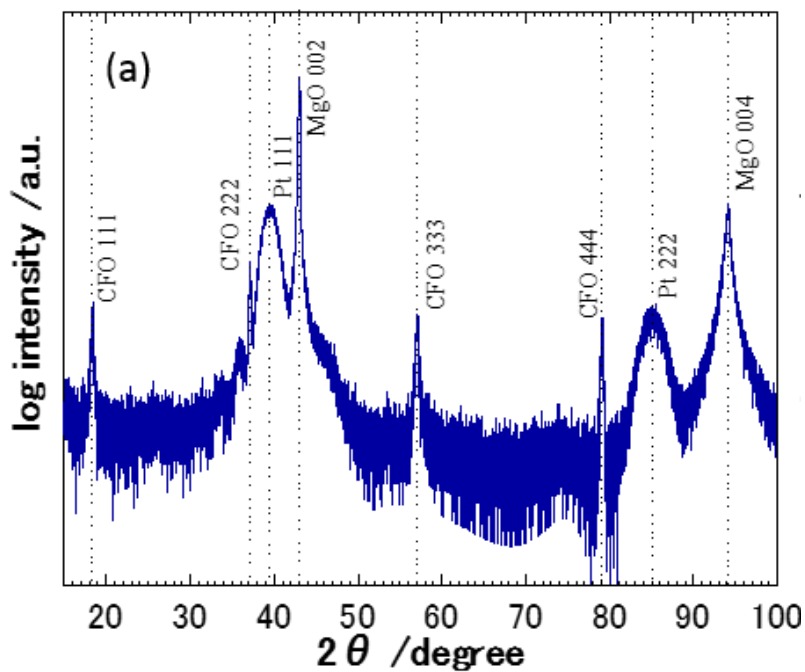


図 5.2 Pt/CFO 二層膜構造の XRD パターン

X 線回折の結果から、MgO(001)基板上の Pt/CFO 二層膜は(111)成長していることが分かった。これは MgO 上の Pt を 100°C という低温で成長させたことによると考えられる[1]。MgO 上で(001)成長させるためには 600°C 以上で製膜する必要があるが、表面粗さが大きくなってしまい、後述の実験のように Pt も 2, 3 nm 程度の超薄膜にする際、非常に不利となる。したがって、以降もこの膜構造、製膜条件を採用した。

次にこのサンプルの磁気特性を磁気光学 Kerr 効果によって測定した (図 4.3)。磁場を試料面直方向に印加し、円偏光を入射した。縦軸は磁場の印加方向が正の時のシグナルと、磁場の印加方向が負の時のシグナルの差である。試料が強磁性を示すとき、この値は 0 でなく有限の値を持つ。横軸は入射光のエネルギー (波長) である。

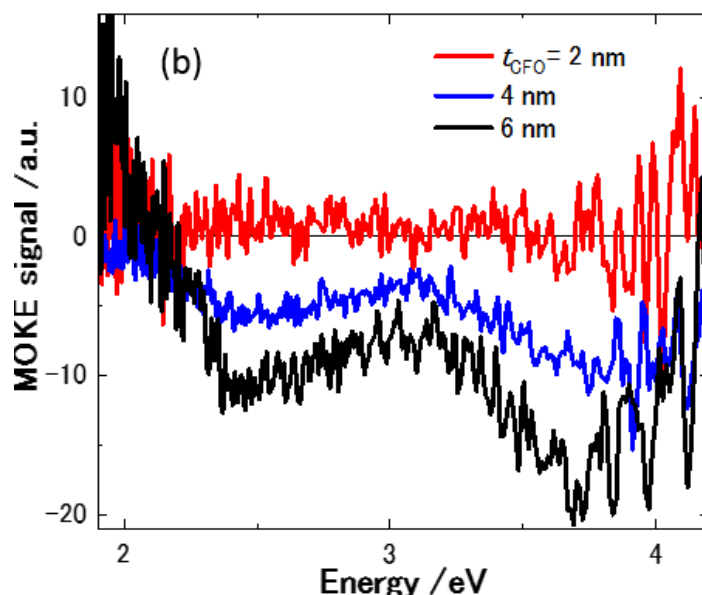


図 5.3 CFO(2-6 nm)の磁気光学スペクトル。0 でない値が強磁性シグナルを表す。

図 5.3 より、CFO 膜厚が 4 nm 以上のとき磁気シグナルが見られ、それ以下の膜厚 2 nm では磁気シグナルが消失していることがわかる。このことから CFO は膜厚 4 nm 未満で室温において常磁性的になっていると考えられる。すなわち Curie 温度が室温以下に低下していることを示している (バルクの Curie 温度: 793 K)。これは超薄膜化による低次元化 (サイズ効果) によるものであり、Fe や Ni 等の一般的な強磁性金属の薄膜では古くから知られている現象である[2]。また NiFe_2O_4 等、他のスピネルフェライトでも同様な Curie 温度の低下が報告されており[3]、今回得られた 4 nm 以下で Curie 温度が室温以下になるという結果とも符合する。

5.2 CFO 超薄膜による磁気近接効果

次に磁気近接効果を電気測定によって評価するため、同様な膜構成で Pt 層を薄くした素子を作製し、Hall 測定を行った。製膜条件を表 5.2 に示す。

表 5.2 MgO(100)/MgO/Pt/CoFe₂O₄ 多層膜の製膜条件

蒸着源	膜厚/Å	蒸着速度/Å/s	温度/°C	真空度/Pa	導入ガス	Anneal 時間/分
Anneal	-	-	800	$\sim 10^{-7}$	-	30
MgO	200	0.3	400	$\sim 10^{-7}$	-	-
Pt	30	0.2	100	$\sim 10^{-7}$	-	-
CoFe ₂ O ₄	20-60	0.2	300	4.0×10^{-4}	O*	-
Co	-	0.045	-	-	-	-
Fe	-	0.096	-	-	-	-
Anneal	-	-	450	4.0×10^{-4}	O ₂	30

製膜中は蒸着、アニールする毎に RHEED によって表面観察を行い、エピタキシャル成長していることを確認した。CoFe₂O₄ 層の RHEED パターンを図 5.4 に示す。

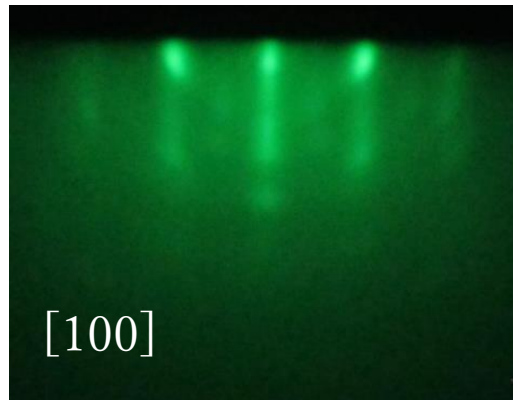


図 5.4 CoFe₂O₄ 層の RHEED パターン

ただし、今回用いた基板ホルダーの関係で電子線の入射方向[110]では回折パターンが得られなかった。また入射方向[100]の場合も電子線が基板の端にしか当たらず、蒸着した膜も極めて薄いので、明瞭な回折パターンは得られなかった。

このサンプルに微細加工を施し Hall 測定を行った。ただし、Pt の抵抗率は $17 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 、CoFe₂O₄ の抵抗率は $10^3 \Omega \text{ cm}$ オーダーであり、Pt/CoFe₂O₄ 二層膜の抵抗率は $14 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ と Pt 単膜とほぼ同じ値が得られたことから、Pt/CoFe₂O₄ 二層膜において電流は Pt 層のみに流れていると考えられる。

Pt 膜厚 3 nm、CoFe₂O₄ 膜厚 2-6 nm の素子について、室温での測定結果を図 5.5 に示す。

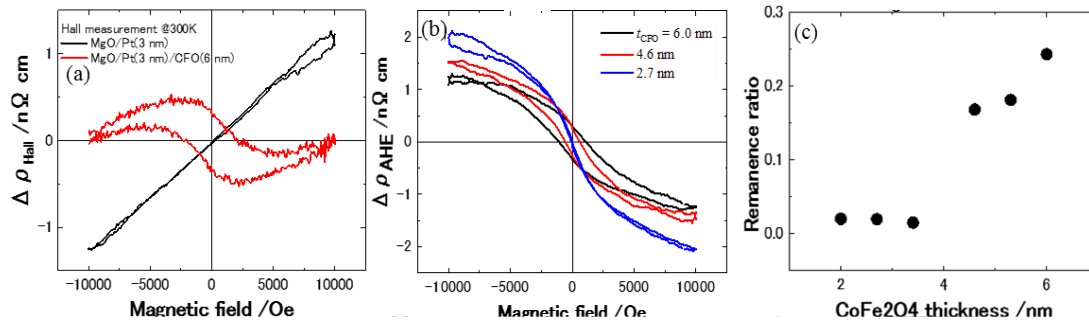


図 5.5 (a) 室温での Hall 測定の結果。黒線は Pt(3 nm)単層膜の正常 Hall 効果、赤線は Pt(3 nm)/CFO(6 nm)の異常 Hall 効果を表す。(b) Pt(3 nm)CFO(2-6 nm)における異常 Hall 効果の CFO 膜厚依存性。(c) 異常 Hall 効果の残留比 ($\Delta \rho_{\text{AHE}} (H=0 \text{ T}) / \Delta \rho_{\text{AHE}} (H=-1 \text{ T})$) の CFO 膜厚依存性

図 5.5 (a)より Pt(3 nm)/CFO(6 nm)二層膜系における異常 Hall 効果が観測された。電流は Pt のみに流れているので、これは磁気近接効果によって Pt に強磁性が誘起されていることを反映している。また図 5.5 (a)黒線の Pt 単膜における正常 Hall 効果をバックグラウンドとして、すべての測定データから減算することで、異常 Hall 効果の成分のみを抽出することができる。その結果が図 5.5 (b)である。異常 Hall 効果のヒステリシスについて CFO の膜厚の減少に伴い、保磁力も小さくなり、閉じた形状へと変化していることがわかる。CFO 膜厚 3.4 nm 以下のサンプルについてはヒステリシスを示さず、閉じた形状へと変化した。これらの結果において残留比 $\Delta \rho_{\text{AHE}} (H=0 \text{ T}) / \Delta \rho_{\text{AHE}} (H=-1 \text{ T})$ を定義し、プロットしたものが図 4.5 (c) である。残留比が 0 へと変化することは、強磁性から常磁性的な振る舞いへの変化を示している。CFO 膜厚 4.3 nm 以上では残留比は 0.2 前後で CFO 膜厚とともに減少し、3.4 nm 以下ではほぼ 0 になっていることがわかる。したがって、CFO は膜厚の減少にしたがって「強磁性体としての強さ」(Co, Fe 間に働く交換相互作用等) が小さくなり、3.4 nm 以下の領域では磁気モーメントは揃わず、常磁性的になっていると考えられる。この結果は前節 5.1 での磁気光学スペクトルの結果と一致する。これらの結果から、磁気近接効果によって Pt に誘起される磁性は CFO の磁気状態を反映していると考えられる。

5.3 Pt/CFO 超薄膜の異常 Hall 効果の温度依存性

前節の結果を踏まえ、磁気近接効果が強磁性体の磁気特性を調べるプローブとして使えるのではないかと考え、CFO が最も薄い 2 nm のサンプルについて異常 Hall 効果の温度依存性を調べた。

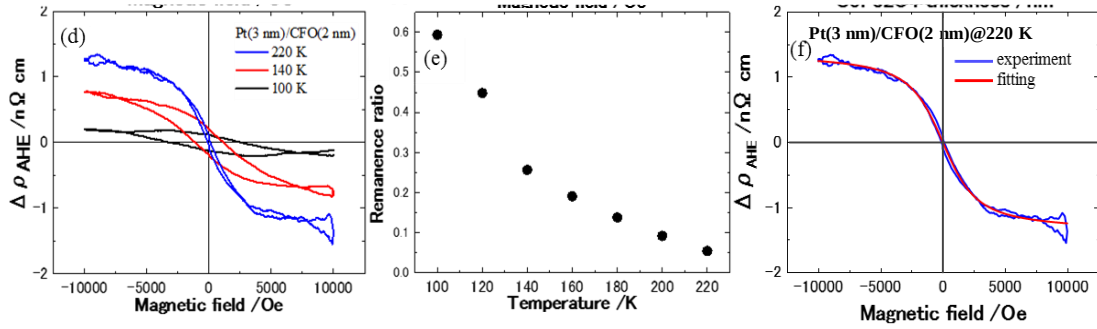


図 5.6 (a) Pt(3 nm)/CFO(2 nm)における異常 Hall 効果の温度依存性。(b) 残留比 $\Delta \rho_{\text{AHE}} (H=0 \text{ T}) / \Delta \rho_{\text{AHE}} (H=-1 \text{ T})$ の温度依存性。(c) 220 K における異常 Hall 効果の Langevin 関数による解析。

Pt(3 nm)/CFO(2 nm)における、室温での Hall 効果は残留比が 0 で常磁性的であったが、低温ではヒステリシスは Hall 抵抗を示し、強磁性になっていることがわかる。図 5.6 (b)より残留比は温度の上昇とともに単調に減少し、220 K 以上ではほぼ 0 となった。したがって 220 K を境に常磁性的になっていると考えられる。

しかし完全な常磁性であれば、線形の正常 Hall 効果しか現れず、それをバックグラウンドとして除いているので本来は $\rho_{\text{Hall}} = R_0 H - R_0 H = 0$ となりシグナルそのものが消失するはずである。この強磁性ではない（ヒステリシスを示さない）シグナルは、何に由来するかを考える上で次の 2 点に着目した。

- 5000 Oe 程度の比較的低磁場で飽和していること
- CoFe_2O_4 と同じスピネル化合物である Fe_3O_4 ：マグネタイトの超薄膜では超常磁性が報告されていること[4]

以上のことから、残留比が 0 となった異常 Hall 効果について Langevin 関数によるフィッティングを行った。Langevin 関数とは超常磁性の磁化曲線を表す関数であり、以下の式で表される。

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}, \quad x = \frac{g\mu_B\mu_0 J H}{k_B T} \quad (5.1)$$

ここで g , μ_B , μ_0 , J , H , k_B , T はそれぞれ、Landè の g 因子、Bohr 磁子、真空の透磁率、全角運動量量子数、外部磁場、Boltzmann 定数、温度を表す。 $g=2.0023$, $T=220$ K として J をフィッティングパラメータとしてフィッティングを実行した。結果が図 5.6 (c) である。 $J=1500$ のとき、実験データとよくフィットした。したがって、CFO は $m = gJ\mu_B \approx 3000 \mu_B$ の磁気モーメントを持つ磁気ドメインそれぞれが、あたかも 1 つの電子スピンかのようにふるまう超常磁性を示すことが分かった。表 5.3 に残留比が 0 となった Hall 効果の Langevin 関数による解析の結果をまとめた。

表 5.3 Langevin 関数による超常磁性磁気モーメントの評価

$t_{\text{CFO}} / \text{nm}$	2 (220 K)	2 (300 K)	2.7 (300 K)	3.4 (300 K)
磁気モーメント	$3000 \mu_B$	$2400 \mu_B$	$2800 \mu_B$	$2900 \mu_B$

表 5.3 よりいずれの結果に対しても磁気モーメントが非常に大きく、超常磁性になっていることが示された。値に若干の違いが生じるのは、図 5.6 (b) 青線のように装置の最大磁場 10 kOe でも飽和していないために、フィッティングに誤差が生じたからだと考えられる。CFO の磁気モーメントが $3000\mu_B$ であることから、次のようにして磁気ドメインのサイズを見積もった。

CFO は格子定数 0.838 nm の立方晶である[5]。含まれている磁性イオンは Co^{2+} が 8 個、 Fe^{3+} が 16 個であるが、 Fe^{3+} は反強磁性的に結合するため Fe による正味の磁気モーメントは 0 となる。したがって磁性に寄与するのは 8 個の Co^{2+} であり、磁気モーメントの合計は $3 \times 8 = 24\mu_B$ である。すなわち磁気モーメントの（体積）密度は $\frac{24}{0.838^3} \mu_B/\text{nm}^3$ となる。したがって磁気モーメント $3000\mu_B$ に対応する体積は $3000 \div \frac{24}{0.838^3} \approx 74 (= 4.2^3) \text{ nm}^3$ であり、これは CFO125 ユニットセル分の体積に相当する。

以上のように、磁気近接効果によって Pt に生じる異常 Hall 効果は強磁性層である CFO の磁気状態を反映していることが見出された。

5.4 小括

磁気近接効果によって Pt に現れる強磁性シグナルである異常 Hall 効果の特徴を評価するため、異なる CFO 膜厚をもつ試料を作製した。CFO は 6 nm 以下という超薄膜にすることで、磁気特性が変化することを見出し、とくに Curie 温度はバルクが 793 K に対して、作製した超薄膜は室温以下に低下するという大きな変化を得た。この変化は Pt の異常 Hall 効果にも反映されていることから、磁気近接効果によって Pt に生じる異常 Hall 効果は CFO の磁気特性が転写されていることを見出した。これを応用することによって、本来評価が難しい、表界面における強磁性体の磁気特性を評価するプローブに利用できることが期待される。

第 5 章 参考文献

- [1] P. C. McIntyre, C. J. Maggiore, and M. Nastasi, “*Orientation Selection in Thin Platinum Films on (001) MgO*,” J. Appl. Phys. **77**, 6201 (1995).
- [2] S. K. Das, S. Chaudhuri, and A. K. Pal, “*Thickness dependence of Curie temperature of MnBi thin films*” J. Mater. Sci. Lett. **4**, 1203-1207 (1985).
- [3] T. Nagahama, H. Kubota, and S. Yuasa, “*Growth and magnetic properties of ultrathin $Ni_{1+x}Fe_{2-x}O_4$ films for spin filter junctions*”, Thin Solid Films, **519**, 8239 (2011).
- [4] F. C. Voogt, T. T. M. Palstra, L. Niesen, O. C. Rogojanu, M. A. James, and T. Hibma, “*Superparamagnetic behavior of structural domains in epitaxial ultrathin magnetite films*”, Phys. Rev. B, **57**, R8107 (1998).
- [5] K.E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, “*Structure of Spinel*”, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 3279 (1999).

第 6 章 CFO/Pt における磁気近接効果の電圧制御

これまでに磁気近接効果によって Pt に異常 Hall 効果が現れ、その特徴は CFO の磁気特性を反映していることを明らかにした。Pt は Fermi 準位における状態密度が大きく [1]、Stoner 条件に近い場合磁気近接効果によって強磁性が誘起されることが考えられている。この仮定に基づけば、Pt の Fermi 準位を変化させることで磁気近接効果が制御できると考えられる。Fermi 準位は電圧によって変化させることができる。そこで、デバイス応用も視野に電圧によって磁気近接効果を制御することを試みた。まずは、磁気近接効果と Stoner 条件はかかわりが深いという仮説を立証するために、図 6.1 に示す試料を作製し、比較を行った。

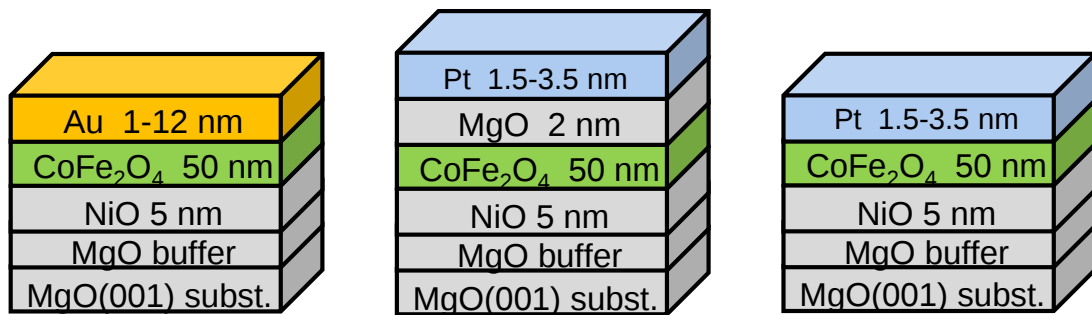


図 6.1 Hall 測定に用いた 3 つのサンプル構造

- MgO(001)/MgO/NiO/CFO/Au(1-12 nm) : Au の d 軌道は閉殻構造であるため、Fermi 準位における状態密度は小さく、Stoner 条件からは遠い [2]。すなわち磁気近接効果が存在しないことが期待される。
- MgO(001)/MgO/NiO/CFO/MgO(2 nm)/Pt(1.5-3.5 nm) : CFO と Pt の間に非磁性絶縁体である MgO を挿入し、交換相互作用を切断した系。MgO は絶縁体なので、電流はこれまでと同じく Pt にしか流れず、Pt 単膜と同様の結果（磁気近接効果は存在しない）が期待される。

6.1 CFO/Pt, CFO/Au, CFO/MgO/Pt の作製

試料の製膜条件を表 6.1~6.3 に示す。

表 5.1 MgO(001)/MgO/NiO/CFO/Pt 多層膜の製膜条件

蒸着源	膜厚/Å	蒸着速度/Å/s	温度/°C	真空度/Pa	導入ガス	Anneal 時間/分
Anneal	-	-	600	$\sim 10^{-7}$	-	30
MgO	200	0.3	400	$\sim 10^{-7}$	-	-
NiO	50	0.15	300	4.0×10^{-4}	O*	-
CFO	500	0.3	300	4.0×10^{-4}	O*	-
Co	-	0.045	-	-	-	-
Fe	-	0.096	-	-	-	-
Anneal	-	-	450	4.0×10^{-4}	O ₂	30
Pt	15-120	0.2	100	$\sim 10^{-7}$	-	-

表 5.2 MgO(001)/MgO/NiO/CFO/Au 多層膜の製膜条件

蒸着源	膜厚/Å	蒸着速度/Å/s	温度/°C	真空度/Pa	導入ガス	Anneal 時間/分
Anneal	-	-	600	$\sim 10^{-7}$	-	30
MgO	200	0.3	400	$\sim 10^{-7}$	-	-
NiO	50	0.15	300	4.0×10^{-4}	O*	-
CFO	500	0.3	300	4.0×10^{-4}	O*	-
Co	-	0.045	-	-	-	-
Fe	-	0.096	-	-	-	-
Anneal	-	-	450	4.0×10^{-4}	O ₂	30
Au	10-120	0.2	100	$\sim 10^{-7}$	-	-

表 5.3 MgO(001)/MgO/NiO/CFO/MgO/Pt 多層膜の製膜条件

蒸着源	膜厚/Å	蒸着速度/Å/s	温度/°C	真空度/Pa	導入ガス	Anneal 時間/分
Anneal	-	-	600	$\sim 10^{-7}$	-	30
MgO	200	0.3	400	$\sim 10^{-7}$	-	-
NiO	50	0.15	300	4.0×10^{-4}	O*	-
CFO	500	0.3	300	4.0×10^{-4}	O*	-
Co	-	0.045	-	-	-	-
Fe	-	0.096	-	-	-	-
Anneal	-	-	450	4.0×10^{-4}	O ₂	30
MgO	20	0.3	<60	$\sim 10^{-7}$	-	-
Pt	15-35	0.2	100	$\sim 10^{-7}$	-	-

6.2 CFO/Au の抵抗率の膜厚依存性の評価

磁気近接効果の観測のためには Au が薄い方が有利であるため、第 4 章で行ったのと同様に、電気抵抗率の Au 膜厚依存性を評価した。結果を図 5.2 に示す。

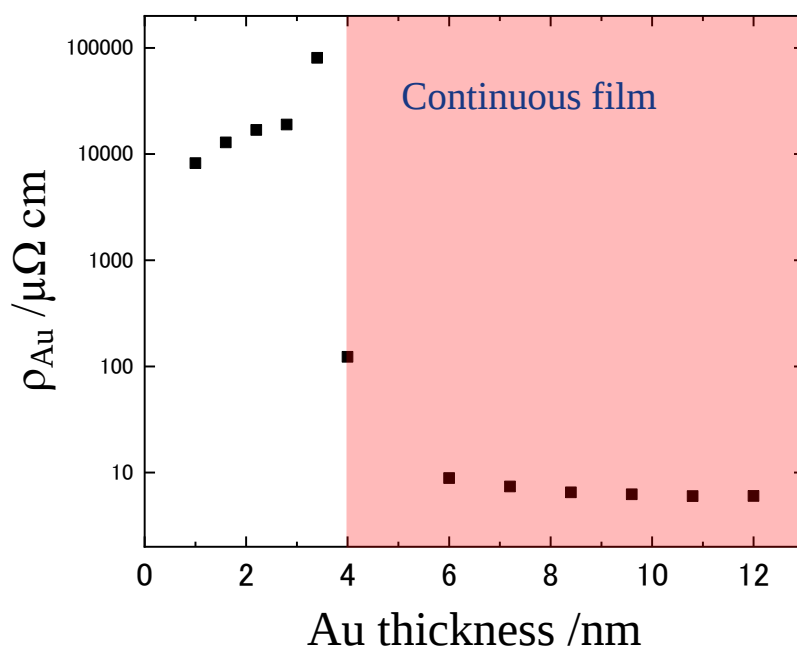


図 6.2 CFO/Au における抵抗率の Au 膜厚依存性。ただし電流は Au にのみ流れる。

図 6.2 より Au 膜厚 3.5 nm で抵抗率の急激な増大がみられた。したがって Au が連続膜を形成するのは 4 nm 以上だと考えられる。一般的に Au は酸化物上で凝集しやすいことが知られており、Pt との膜厚依存性の違いはこれを反映したものと考えられる。Hall 測定の際にはこの 4 nm のサンプルを用いて Pt のサンプルとの比較を行った。

6.3 Hall 測定による比較

次に CFO/Pt、CFO/Au、CFO/MgO/Pt の 3 つのサンプルについて Hall 測定を行った。結果を図 6.3 に示す。

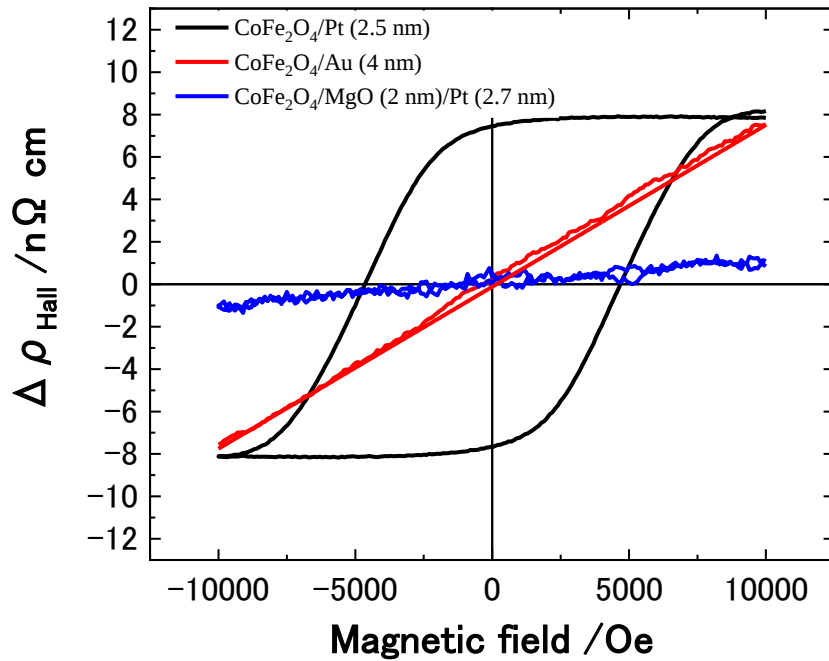


図 6.3 CFO/Pt(2.5 nm)、CFO/Au(4 nm)、CFO/MgO/Pt(2.3 nm)における Hall 効果

CFO/Au、CFO/MgO/Pt の 2 つのサンプルでは線形の正常 Hall 効果のみ観測された。これは上で述べたような効果によるもので、

- Au : Stoner 条件から遠い物質では磁気近接効果は見られない
- MgO 挿入 : Pt と CoFe₂O₄ との交換相互作用を阻害すると磁気近接効果は消失することが分かった。またこの結果からも電流は CFO には流れず、CFO 由来のシグナルは全く見られないことが確認された。

一方、CFO/Pt のサンプルではヒステリシスな異常 Hall 効果が見られ、これまでの結果を踏まえると、これは磁気近接効果によって Stoner 条件に近い Pt に強磁性が誘起されたためだと考えられる。

6.4 磁気近接効果に対するゲート電圧の効果

前節では磁気近接効果の要素として Stoner 条件を考慮した対照実験を行った。結果 Stoner 条件で説明できる材料依存性を示した。よって本章での目的とである、Pt にゲート電圧を印加することで Fermi 準位を制御し[3]、状態密度を変化させる (Stoner 条件により近づける、あるいは遠ざける) 実験を行った。Pt は金属であるため、非常に多量のキャリアを変化させる必要があることを考慮し、ゲート電極には巨大な電界効果が期待されるイオン液体を用いた。本実験の目的を示した模式図を図 6.4 に示す。

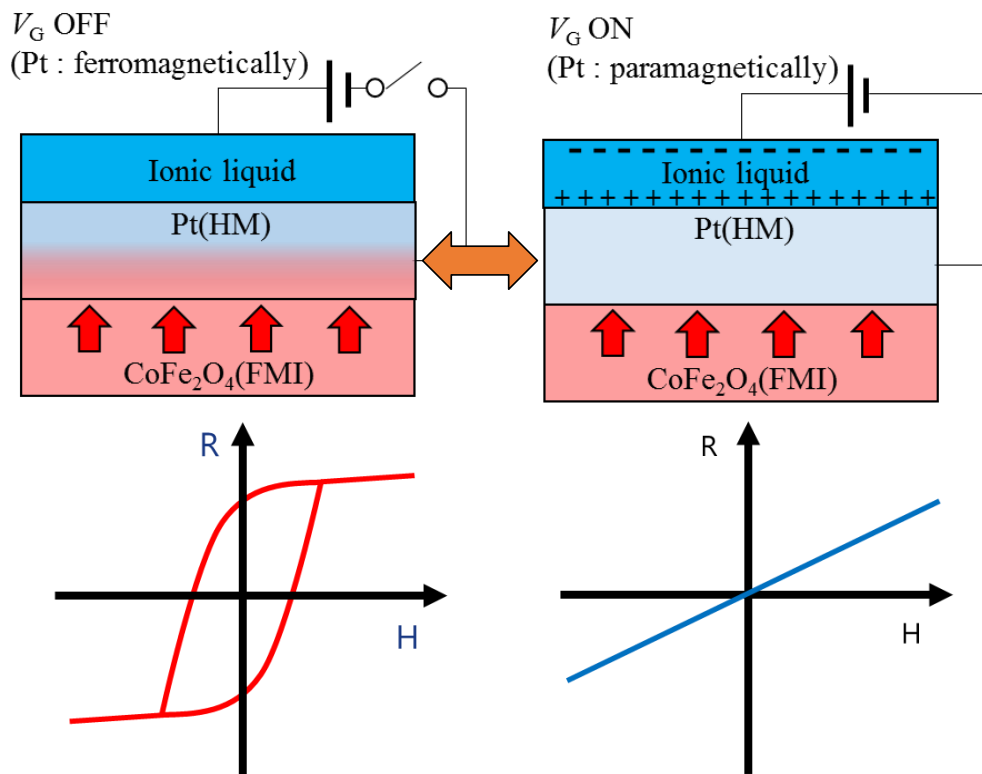


図 6.4 本章における実験目的の模式図

CFO/Pt 二層膜にイオン液体を用いて電圧を印加した実験の結果を示す。用いたイオン液体は EMI-TFSI のゲルシートであり、あらかじめ Hall バー形状に加工された素子の上に直接貼り付け、ゲート電極とした (図 6.5 (a))。

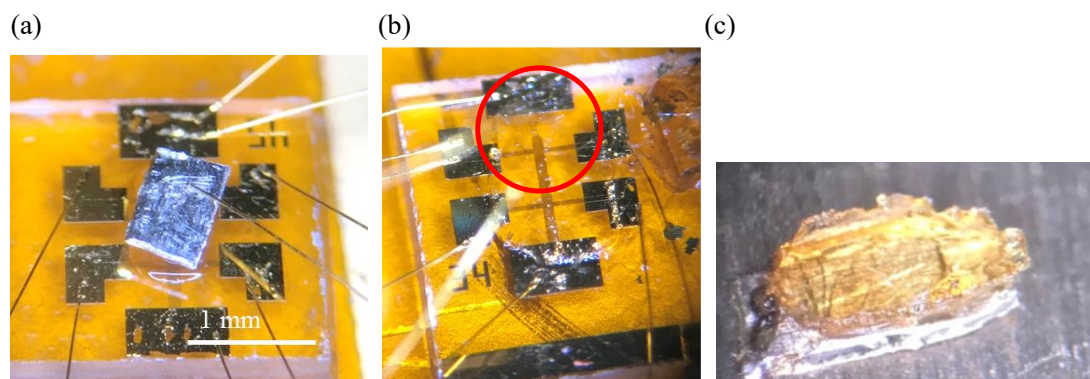


図 6.5 (a)イオン液体ゲルシートを貼り付けた素子。(b) イオン液体の乾燥が不十分で、電圧の印加によって電気化学反応が起こり、溶けてしまった素子。(c) 素子の成分が溶け込んで着色したイオン液体 (元々は無色透明)。

また、イオン液体は素子に貼り付ける前に真空中、90°Cの条件で十分に脱水、乾燥させてから使用した。さらに素子に貼り付けた後も同様の条件で最低 12 時間乾燥させてから測定を行った。この乾燥が不十分だと、図 6.5 (b)、(c)のようにゲート電圧印加時に電気化学反応が起こってしまい、素子が溶けてしまう。

まずは $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pt}(2.5 \text{ nm})$ の素子にイオン液体を用いて、ゲート電圧を印加し電気抵抗の変化を評価した。結果を図 6.6 に示す。

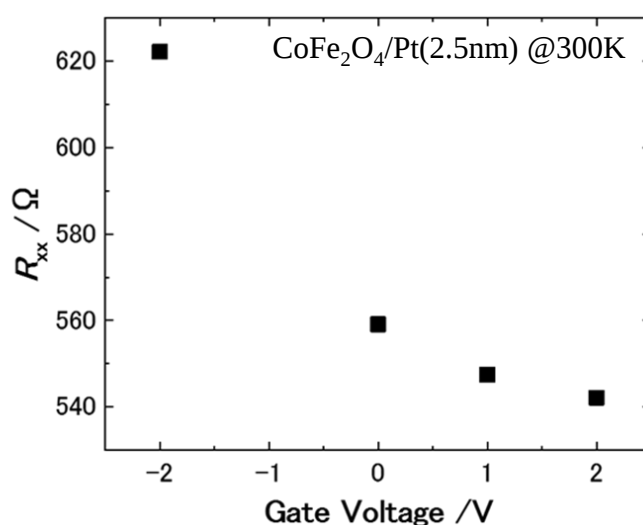


図 6.6 ゲート電圧印加時の $\text{CFO}/\text{Pt}(2.5 \text{ nm})$ の抵抗変化

図 6.3 より負の電圧では抵抗が増大し、正の電圧では抵抗が減少していることがわかる。抵抗の変化量は 5~10%程度であった。このことは定性的には以下のように説明できる。Pt のバンド構造の模式図を図 6.7 に示す。

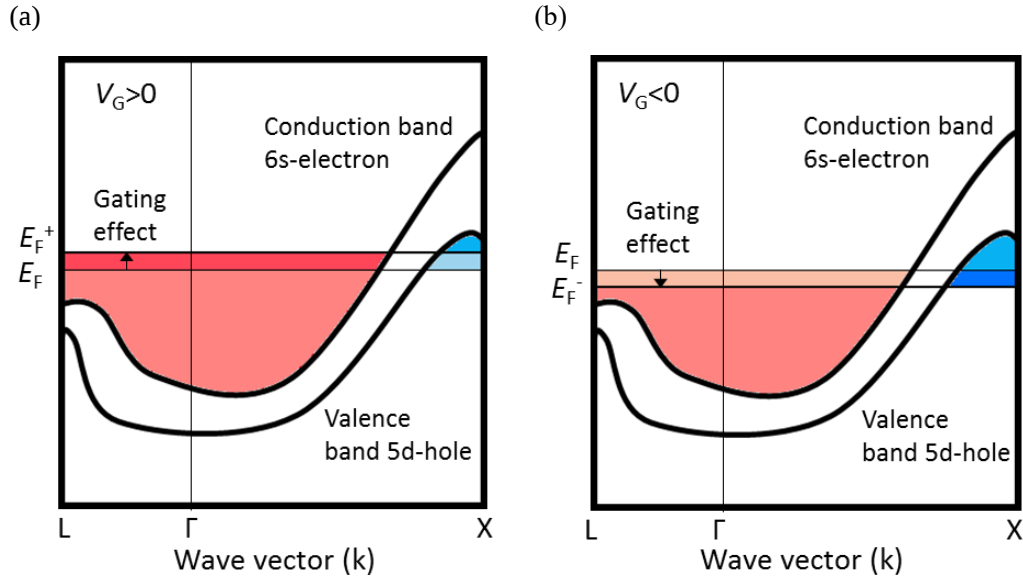


図 6.7 Pt のバンド構造と電圧効果の模式図[4]。

(a) $V_G > 0$, (b) $V_G < 0$ の場合を表す。

まずは正のゲート電圧の場合を考える(図 6.7(a))。ゲートによって Fermi 準位は上がり、多数キャリアである 6s 電子の状態数は増加し、少数キャリアである 5d ホールの状態数は減少する。これによって合計のキャリア数は増加する。また、5d の状態数が減少することによって s-d 散乱が抑制される。これらの効果によって電気抵抗が低下する。負の電圧の場合はこれと全く逆の効果により抵抗が増大する(図 6.7(b))。

次に Pt のキャリア密度とその変化を評価した。ただし、近似的に Pt 薄膜におけるキャリアは電子のみ寄与することを用いた。Pt 薄膜におけるキャリア密度は以下の式で表される[5]。

$$n = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \left(\frac{\sigma_{\infty} h}{\lambda e^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.1)$$

σ_{∞} はバルクの伝導率、 λ は電子の平均自由行程であり Pt 抵抗率の膜厚依存性のフィッティングで得られた値を用いた。 h は Planck 定数、 e は素電荷を表す。値を代入することによって、Pt (2.5 nm)のキャリア密度は $6.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ($V_G = 0\text{V}$), $6.3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ($V_G = -2\text{V}$), $7.1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ($V_G = 2\text{V}$)だと求められた。またこれをシートキャリア密度変化に取り直すと、 $n_{\text{sh}} = \Delta n \cdot t_{\text{Pt}} = -5.0 \times 10^{14} \text{ cm}^2$ ($V_G = -2\text{V}$), $+1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^2$ であり、これは過去の報告と同等の値である[3]。

ここからは CFO/Pt(2.5 nm)における異常 Hall 効果の電圧による変化を示す (図 6.8)。

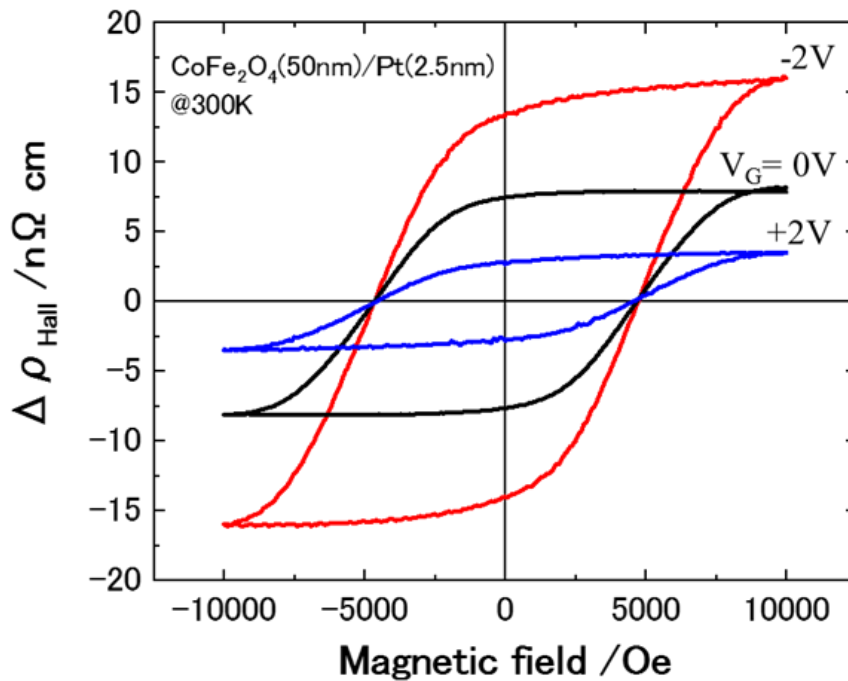


図 6.8 ゲート電圧による CoFe₂O₄/Pt(2.5 nm)の異常 Hall 効果の変化

図 6.8 より負の電圧印加時は 0V のときと比べて、倍以上の異常 Hall 効果を示し、正の場合は半分以下にまで低下している。この変化は抵抗変化(5~10%)と比べてはるかに大きい。ゲート電圧の印加によって異常 Hall 効果に寄与する成分のうち、何が大きく変化したために図 2.8 のような変化は得られたのか解析するために、スケーリング関係を用いた。図 6.9 に抵抗変化に対する異常 Hall 効果の変化をプロットした。

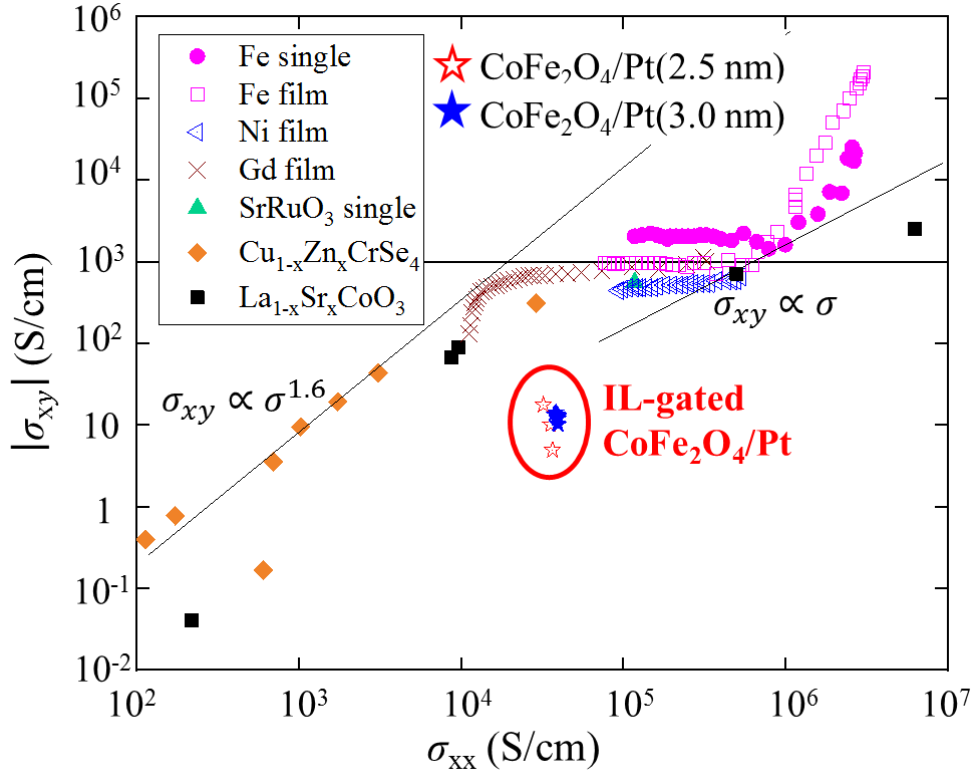


図 6.9 ゲート電圧による CFO/Pt(2.5 nm)の異常 Hall 効果の変化([6]を参考に作成)

異常 Hall 効果の系統的な振る舞いは、バンド反発交差と不純物散乱を取り入れた単一の Hamiltonian で記述できるため、異常 Hall 効果の機構は、異常 Hall 伝導率 σ_{AH} と伝導率 σ_{xx} のべき乗則 $\sigma_{AH} \propto \sigma_{xx}^{\gamma}$ によって分類できる[6]。 $\sigma_{AH} \propto \sigma_{xx}^{\gamma} (\gamma > 1)$ の場合、不純物による Side-jump, skew 散乱（外因性機構）が支配的であり、 $\sigma_{AH} = const.$ の場合 Berry 曲率による異常速度（内因性機構）が支配的となる。したがって、図 6.9 のようにプロットすることで、その傾きから異常 Hall 効果の機構を推定することができる。

CFO/Pt における結果は鈍感な伝導率変化に対して、異常 Hall 伝導率は急峻に変化している。またその変化は逆比例であり一般的なスケーリングのどれにも当てはまらない変化となっている。この異常 Hall 効果のスケーリングでは抵抗変化（温度や組成の変化）では磁化の大きさ等、磁性は変化しないことを仮定している。したがって、本研究における異常 Hall 効果の「異常な」振る舞いは、ゲート電圧下で磁性、すなわち磁気近接効果が変化したことによると考えられる。Co/Pt 等の金属多層膜系では、Pt の磁気モーメントが電圧によって変化することが報告されており[7, 8]、CFO/Pt でも同様の効果が期待される。

6.5 小括

本章では初めに磁気近接効果には Stoner 条件の寄与があると仮定し、Pt と Au の比較実験を行った。Fermi 準位における状態密度が小さい Au では異常 Hall 効果が見られなかったことから、磁気近接効果によって強磁性が誘起されるためには Stoner 条件に近い方が有利だと示された。ここから応用的な実験として、電圧によって磁気近接効果を制御することを試みた。イオン液体によって電圧を印加したところ、Pt のキャリア密度が変化し、異常 Hall 効果は大きく変化した。この変化は従来の理論では説明できず、電圧によって Pt の強磁性が変化していると考えられる。

第6章 参考文献

- [1] O. K. Andersen, “*Electronic Structure of the fcc Transition Metals Ir, Rh, Pt, and Pd*” Phys. Rev. B **2**, 883 (1970).
- [2] N. E. Christensen, “Spin-orbit projected d densities-of-states of Pd, Ag, Pt, and Au”, J. Phys. F Met. Phys. **8**, L51–L55 (1978).
- [3] S. Dushenko, M. Hokazono, K. Nakamura, Y. Ando, T. Shinjo, and M. Shiraishi, “*Tunable Inverse Spin Hall Effect in Nanometer-Thick Platinum Films by Ionic Gating*,” Nature Commun. **9**, 3118 (2018).
- [4] L. Liang, Q. Chen, J. Lu, W. Talsma, J. Shan, G. R. Blake, T. T. M. Palstra and J. Ye, “*Inducing ferromagnetism and Kondo effect in platinum by paramagnetic ionic gating*” Sci. Adv. **4** eaar2030, (2018).
- [5] G. Fisher, H. Hoffmann, and J. Vancea., “*Mean free path and density of conductance electrons in platinum determined by the size effect in extremely thin films*”, Phys. Rev. B, **22**, 6065-6073 (1980).
- [6] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura, “*Crossover Behavior of the Anomalous Hall Effect and Anomalous Nernst Effect in Itinerant Ferromagnets*,” Phys. Rev. Lett. **99**, 086602 (2006).
- [7] K. T. Yamada, M. Suzuki, A.-M. Pradipto, T. Koyama, S. Kim, K.-J. Kim, S. Ono, T. Taniguchi, H. Mizuno, F. Ando, K. Oda, H. Kakizakai, T. Moriyama, K. Nakamura, D. Chiba, and T. Ono, “*Microscopic Investigation into the Electric Field Effect on Proximity-Induced Magnetism in Pt*”, Phys. Rev. Lett. **120**, 157203 (2018).
- [8] A. Obinata, T. Hirai, Y. Kotani, K. Toyoki, T. Nakamura, T. Koyama, and D. Chiba, “*Electric field effect on magnetism in a MgO/Pd/Co system with a solid-state capacitor structure*”, AIP Advances **8**, 115122 (2018).

第 7 章 CFO/Ir における磁気近接効果

本研究では CFO/Pt 二層膜に着目し、さまざまな測定を行ってきた。その結果、磁気近接効果をはじめとした界面相互作用によって Pt の物性が大きく変化することを見出した。すなわち FMI/HM ヘテロ構造では構成要素となっている物質からは予想できない、特異な物性を示す可能性がある。そこで本研究の応用として、HM の材料依存性を評価することを目的に CFO/Ir 二層膜を作製し、CFO/Pt 二層膜との比較を行った。

7.1 緒言

今やスピントロニクスの研究対象として FMI/HM 二層膜は一般的となっている。FMI としては YIG 等のガーネットや CFO 等のスピネルが用いられることは多い。HM としては Pt や W、Ta 等の 5d 金属をはじめとして、Ru や Ir を含む 4d, 5d 酸化物、トポロジカル絶縁体など金属に止まらず材料の選択肢は非常に多い。酸化物やトポロジカル絶縁体は、より大きなスピン Hall 角すなわち電流-スピン流変換効率を求めて、近年では精力的に研究が行われており、FMI とのヘテロ接合も調べられている。

一方で本研究では Pt との比較対象に Ir を選択した。Ir のスピン Hall 角は Pt の 1/3 程度しかなく[1]、それほど有望視はされていない。さらに Ir の酸化物である IrO_2 は大きなスピン Hall 角を示し、 Sr_2IrO_4 [3]や SrIrO_3 [4]、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [5]等の複酸化物に見られるトポロジカルなバンド構造が注目されており、研究の対象は酸化物が主である。しかし Ir は IrMn 等への磁性材料に利用されたり[6]、磁氣的相互作用の一種である RKKY 相互作用を示したり[7]と、古くから磁性材料へ応用されてきた。したがって、CFO/Ir ヘテロ界面では Pt 以上の磁気近接効果を示す可能性がある。

7.2 CFO/Ir 二層膜の作製

CFO/Pt 二層膜との比較のために、同様の膜構成として MBE 法で試料を作製した。具体的な膜構成、製膜条件を表に示す。

表 7.1 MgO(001)/MgO/NiO/CFO/Ir 多層膜の製膜条件

蒸着源	膜厚/Å	蒸着速度/Å/s	温度/°C	真空度/Pa	導入ガス	Anneal 時間/分
Anneal	-	-	800	$\sim 10^{-7}$	-	30
MgO	200	0.3	400	$\sim 10^{-7}$	-	-
NiO	50	0.15	300	4.0×10^{-7}	O*	-
CoFe ₂ O ₄	500	0.3	300	1.0×10^{-3}	O*	-
Co	-	0.045	-	-	-	-
Fe	-	0.096	-	-	-	-
Anneal	-	-	450	1.0×10^{-3}	O ₂	30
Ir	10-160	0.2	100	$\sim 10^{-7}$	-	-

7.3 CFO/Ir における SMR 効果

CFO/Ir 二層膜の基礎的な輸送特性として SMR 効果を測定した。測定は室温で行い、外部磁場は 1 T、電流は 1 mA 流した。測定のセットアップや角度の定義は 4.3.1 節と同様である。

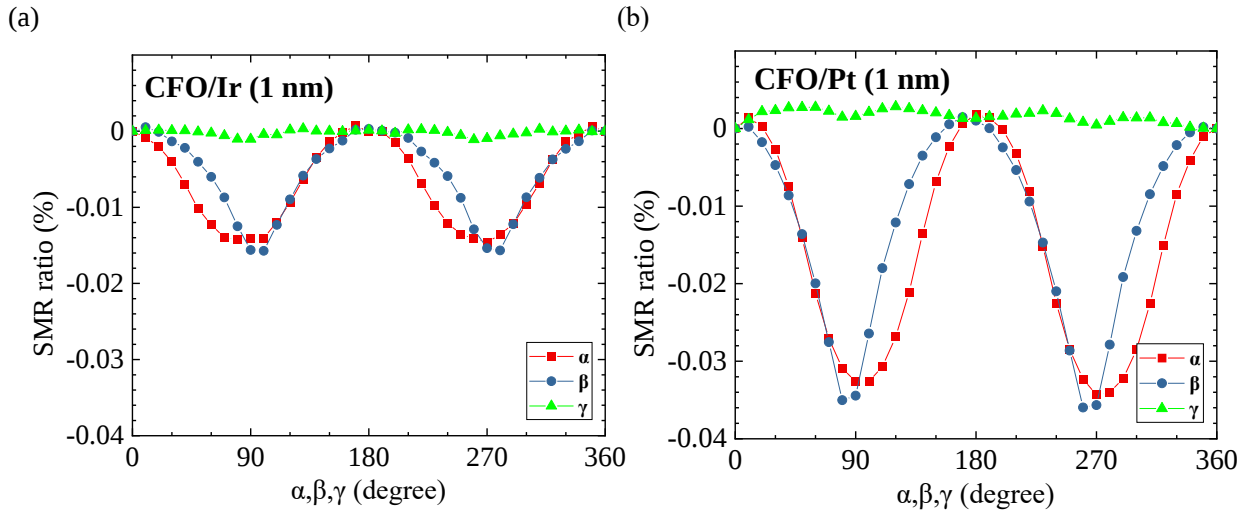


図 7.1(a) CFO/Ir における SMR 効果。(b)CFO/Pt における SMR 効果

図 7.1(a)より、CFO/Ir においても α と β 方向に磁場を印加したとき、SMR は典型的な $\cos^2$ 依存性を示した。 β 方向で少し歪んだ $\cos^2$ カーブとなっているのは、CFO の垂直磁気異方性を反映していると考えられる (4.3.1 節を参照)。また図 7.1(a)と(b)を比較すると CFO/Ir は CFO/Pt よりも低い SMR 比となっていることが分かる。これは SMR の原理から、Ir のスピン Hall 角が Pt と比べて小さい、CFO/Ir 界面におけるスピンミキシングコンダクタンスが小

さい（界面でスピン流が反射され、CFO の磁化とスピンの角運動量交換があまり起こらない）ことに起因していると考えられる。そこで Pt のときと同様に SMR 効果の Ir 膜厚依存性から、スピン Hall 角やスピン拡散長、スピンミキシングコンダクタンスといった基礎的な輸送パラメータを解析した。

CFO/Ir における SMR 効果の Ir 膜厚依存性を図 7.2 に示す。またフィッティングに用いた式は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\theta^2\lambda}{t_{Ir}} \frac{2\lambda G_r \tanh^2 \frac{t_{Ir}}{2\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_r \coth \frac{t_{Ir}}{\lambda}} \quad (7.1)$$

であり、 θ はスピン Hall 角、 λ はスピン拡散長、 t_{Ir} は Ir 膜厚、 σ は Ir のバルクの伝導率、 G_r はスピンミキシングコンダクタンスの実部を表す。

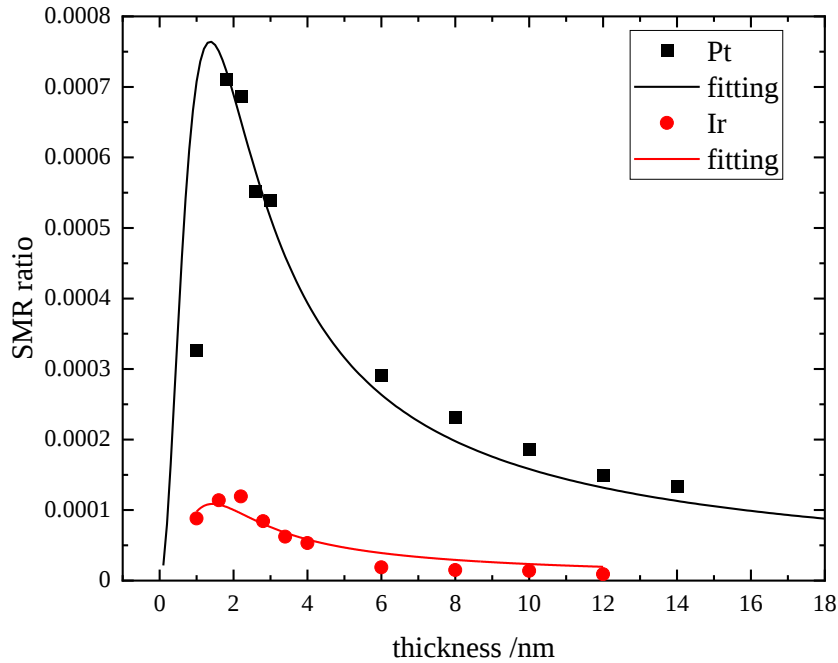


図 7.2 CFO/Ir における SMR 効果の Pt 膜厚依存性。

理論式のフィッティングにより得られた Ir のパラメータと第 4 章で得られた Pt のパラメータを表 7.2 にまとめる。

表 7.2 CFO/Ir と CFO/Pt における輸送パラメータの一覧

	θ	λ (nm)	σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	G_r ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)
CFO/Ir	0.012	0.69	3.36×10^6	1.1×10^{14}
CFO/Pt	0.056	0.59	4.42×10^6	2.1×10^{14}

Ir のスピン拡散長は Pt と同程度であった。これは Ta や W といった 5d 金属に典型的な値であり[9]、スピン軌道相互作用が大きいことを反映している。またスピンミキシングコンダクタンスも同程度の値であり、YIG/Pt などの FMI/HM 系でよくみられる値である[10]。一方、スピン Hall 角は Pt と比べて小さく、 $\theta_{Ir}/\theta_{Pt} = 0.012/0.056 = 0.21$ であることを見出した。これは先行研究ともほぼ一致しており[1]、CFO/Ir における小さな SMR 比はスピン Hall 角に起因すると考えられる。

7.4 CFO/Ir における異常 Hall 効果

CFO/Ir 二層膜の Hall 測定を行い、CFO/Pt 二層膜との比較を行った。測定は室温で行い、流した電流は 1 mA である。

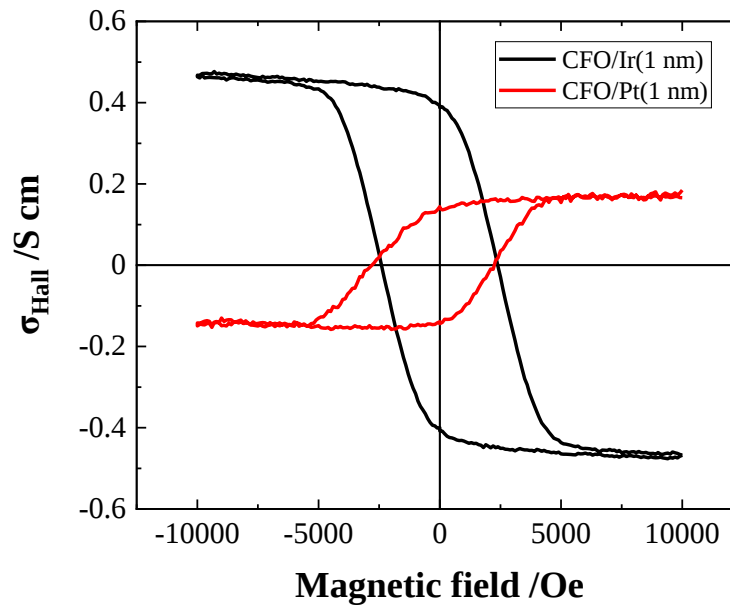


図 7.3 CFO/Ir と CFO/Pt における異常 Hall 効果の比較

図 7.3 より CFO/Ir、CFO/Pt のいずれにおいても保磁力は同じ値を示した。これは磁気近接効果によって CFO の磁気状態が Ir に反映されたためだと考えられる。一方、規格化された異常 Hall 効果の大きさを表す異常 Hall 伝導率 σ_{Hall} は Ir の方が大きく、 $\sigma_{\text{Hall}}^{\text{Ir}}/\sigma_{\text{Hall}}^{\text{Pt}} = 0.470/0.177 = 2.66$ であることを見出した。CFO/Ir や CFO/Pt のような FMI/HM 系の異常 Hall 効果はスピン Hall 角に比例もしくは 2 乗に比例することが理論から示唆されているが、これは先ほどの SMR 効果から見積もった Ir と Pt のスピン Hall 角の結果からは矛盾する。さらに得られた Ir の異常 Hall 効果は Pt のものと逆符号になっていることが分かる。SMR の理論式にはスピン Hall 角が 2 乗の形で含まれているため、符号は評価できないが、先行研究では Ir と Pt のスピン Hall 角は同符号であることが報告されている[1]。スピン Hall 角は試料の結晶性等のクオリティに依存してしまうものの、基本的には物質固有のパラメータである。したがって、異常 Hall 効果の符号の違いも説明できない。

異常 Hall 効果は 1.2.3 節と 1.2.4 節に示したように、重金属の大きなスピン軌道相互作用によって生じるスピン Hall 効果の理論とほとんど同様に説明でき、強磁性体スピン分極しているために Hall 抵抗が生じる。したがって Ir は Pt の逆のスピン分極率を持つと考ええると、異常 Hall 効果の符号の違いは説明できる。このように FMI/HM 二層膜では Ir や Pt、CFO といった材料単体だけでは予想のできない輸送特性を示す可能性がある。よってデバイス応用の際には、これまでは HM のスピン Hall 角が性能指数としてよく用いられてきたが、FMI との界面効果を含めた系全体でのデザインが必要だと考えられる。

7.5 小括

これまで評価してきた磁気近接効果の応用可能性を探るため、HM の材料依存性を評価した。Pt との比較対象は Ir を選択した。HM の性能指数であるスピン Hall 角は、既報の通り Ir の方が小さいという結果を得た。しかし異常 Hall 効果は Ir の方が 2 倍以上も大きく、さらに符号も逆転するという非自明な効果を得た。異常 Hall 効果の大きさは実効的には、スピン Hall 角と同様の働きをするため、磁気近接効果によって Ir の輸送特性が強化されたといえる。このように界面効果を顕に利用した、系の設計によりスピントロニクス現象の高効率化が期待される。

第 7 章 参考文献

- [1] O. K. Andersen, “*Electronic Structure of the fcc Transition Metals Ir, Rh, Pt, and Pd*” Phys. Rev. B **2**, 883 (1970).
- [2] N. E. Christensen, “Spin-orbit projected d densities-of-states of Pd, Ag, Pt, and Au”, J. Phys. F Met. Phys. **8**, L51–L55 (1978).
- [3] S. Dushenko, M. Hokazono, K. Nakamura, Y. Ando, T. Shinjo, and M. Shiraishi, “*Tunable Inverse Spin Hall Effect in Nanometer-Thick Platinum Films by Ionic Gating*,” Nature Commun. **9**, 3118 (2018).
- [4] L. Liang, Q. Chen, J. Lu, W. Talsma, J. Shan, G. R. Blake, T. T. M. Palstra and J. Ye, “*Inducing ferromagnetism and Kondo effect in platinum by paramagnetic ionic gating*” Sci. Adv. **4** eaar2030, (2018).
- [5] G. Fisher, H. Hoffmann, and J. Vancea., “*Mean free path and density of conductance electrons in platinum determined by the size effect in extremely thin films*”, Phys. Rev. B, **22**, 6065-6073 (1980).
- [6] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura, “*Crossover Behavior of the Anomalous Hall Effect and Anomalous Nernst Effect in Itinerant Ferromagnets*,” Phys. Rev. Lett. **99**, 086602 (2006).
- [7] K. T. Yamada, M. Suzuki, A.-M. Pradipto, T. Koyama, S. Kim, K.-J. Kim, S. Ono, T. Taniguchi, H. Mizuno, F. Ando, K. Oda, H. Kakizakai, T. Moriyama, K. Nakamura, D. Chiba, and T. Ono, “*Microscopic Investigation into the Electric Field Effect on Proximity-Induced Magnetism in Pt*”, Phys. Rev. Lett. **120**, 157203 (2018).
- [8] A. Obinata, T. Hirai, Y. Kotani, K. Toyoki, T. Nakamura, T. Koyama, and D. Chiba, “*Electric field effect on magnetism in a MgO/Pd/Co system with a solid-state capacitor structure*”, AIP Advances **8**, 115122 (2018).
- [9] L. Ma, H. R. Fu, M. Tang, X. P. Qiu, Z. Shi, C. Y. You, N. Tian, and J.-G. Zheng, “*Static and Dynamic Origins of Interfacial Anomalous Hall Effect in W/YIG Heterostructures*,” Appl. Phys. Lett. **117**, 122405 (2020).

[10] M. Althammer, S. Meyer, H. Nakayama, M. Schreier, S. Altmannshofer, M. Weiler, H. Huebl, S. Geprägs, M. Opel, R. Gross, D. Meier, C. Klewe, T. Kuschel, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss, L. Shen, A. Gupta, Y. -T. Chen, G. E. W. Bauer, E. Saitoh and S. T. B. Goennenwein, “*Quantitative study of the spin Hall magnetoresistance in ferromagnetic insulator/normal metal hybrids*” Phys. Rev. B **87**, 224401 (2013).

第 8 章 総括

総括として本研究によって得られた知見をまとめることで、論文を締めくくる。

第 1 章では、現行のエレクトロニクスに代わる新たな動作原理を持つスピントロニクス分野について導入した。現在のスピントロニクスの主な研究対象はスピン流を用いた物理現象となっていて、界面における輸送が非常に重要となっていることを示した。一方で界面に静的な効果として存在する、磁気近接効果があり、界面における輸送特性との関わりから、磁気近接効果について詳細に研究する重要性を述べた。

第 2 章では、本研究で用いた実験手法と解析手法について記した。また、本研究で核となる Hall 測定や XMCD 測定については、詳細な理論についても言及した。

第 3 章では、CFO/Pt 二層膜の作製条件について述べたのち、構造や磁気特性といった基本的な物性について言及した。薄膜作製の分野でよく用いられているスパッタ法と比べて、本研究で用いている MBE 法による製膜では界面が非常にシャープで、高温による製膜でも拡散が強く抑制されることを示した。それによって、製膜温度に関わらず試料のクオリティを高く維持でき、物性に対する影響も最小限であった。

第 4 章では、まず CFO/Pt の輸送特性について言及した。Pt は本来非磁性体であるが、CFO/Pt 二層膜では異常 Hall 効果が観測された。SMR 理論との比較により、この異常 Hall 効果が界面由来であることを示し、磁気近接効果によって Pt に強磁性が誘起されている可能性を示した。また XMCD によって Pt の磁気モーメントを測定することが出来た。これは FMI/HM 系では極めて稀な例で、界面における拡散も見られなかったことから、純粋な磁気近接効果による Pt の磁気モーメントを評価出来た重要な研究成果といえる。また磁気近接効果には CFO/Pt のわずかな界面構造の違いが寄与している可能性を示し、界面構造の作り分けは MBE 法による穏やかな作製条件によって達成されたと考えられる。

第 5 章では CFO/Pt における異常 Hall 効果の CFO 膜厚依存性を評価した。強磁性体である CFO は数 nm 程度の超薄膜にすることで磁気特性が変化し、4 nm 以下の膜厚では Curie 温度が室温以下に低下することを見出した。その CFO の磁気特性の変化が Pt の異常 Hall 効果にも表れたことから、磁気近接効果によって Pt に現れる強磁性シグナルは隣接している CFO 層の磁気状態を強く反映していると考えられる。以上の結果から、磁気近接効果は測定が難しい強磁性体の表界面の磁気特性を評価するプローブに応用できる可能性を示した。

第 6 章では磁気近接効果に関係する要素として Stoner 条件に着目した。第 4 章、第 5 章でも示したように Fermi 準位における状態密度が大きい(Stoner 条件に近い)Pt で異常 Hall 効果が観測された一方、5d 軌道が閉殻で Fermi 準位における状態密度が小さい(Stoner 条件から遠い)Au では異常 Hall 効果が得られなかった。この材料依存性から磁気近接効果に Stoner 条件が寄与していることを示した。またその応用として、イオン液体によって Pt に電圧を印加し Fermi 準位を操作することによって、異常 Hall 効果が大きく変化することを見出した。

これは電圧によって Pt の強磁性が変化している可能性があり、デバイスへの応用が期待される。

第 7 章では Pt と Ir の比較によって、材料単体としてみた時のパラメータだけでは、説明できない非自明な変化が輸送特性に現れることを示した。したがって、磁気近接効果のような界面効果はスピン流の輸送特性を強化する可能性があり、デバイス応用の際の系のデザインに新たな発想をもたらすことが期待される。

本研究では界面構造を精密に制御した試料を作製することで、これまで観測が難しかった磁気近接効果の直接観測に成功した。さらに Pt や Ir の輸送特性は大きく変化し、磁気近接効果について Stoner 条件の寄与や、s 電子、d 電子それぞれへの寄与といった基礎的な要素を明らかにした。これらの結果によって、今後スピントロニクス of 柱の一つとなるであろう HM/FMI 二層膜系の輸送特性が本質的に理解されることが期待される。また、電圧の印加によって Pt の異常 Hall 効果すなわち磁気近接効果が大きく変化したことは他に類を見ない結果である。この結果を踏まえ、今後異常 Hall 効果だけでなく磁気モーメントや保磁力、磁気異方性といった様々な磁気特性を電圧によって制御するような、新デバイスの実現に大きく寄与したと考える。

研究業績

査読付ジャーナル掲載論文

1. S. Nodo, T. Yamamoto, T. Yanase, T. Shimada, T. Nagahama, “Characterization of magnetic properties of ultrathin CoFe_2O_4 films by utilizing magnetic proximity effect”, Solid State Commun. **306**, 113762 (2020)
2. S. Nodo, S. Ono, T. Yanase, T. Shimada, T. Nagahama, “Controlling the magnetic proximity effect and anomalous Hall effect in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pt}$ by ionic gating”, Appl. Phys. Express **13**, 063004 (2020)

謝辞

本研究は多くの方々にご協力、ご指導の下で行われました。北海道大学大学院工学研究院固体反応化学研究室の島田敏宏教授、長浜太郎准教授、横倉聖也助教、柳瀬隆助教には多くの助言、的確な指導をいただきましたことを深く感謝いたします。特に指導教官である長浜准教授には実験方針に関する相談やスピントロニクス研究の現状について教えていただきました。また、論文の作成では添削に多くの時間を割いて頂きました。心より感謝の意を表します。

フォトリソグラフィー装置の使用に際し、北海道大学大学院工学研究院生物機能高分子部門マイクロシステム化学研究室の渡慶次学教授、石田晃彦助教には装置の説明などについて助言をいただきました。ご協力いただきましたことを心から感謝いたします。

北海道大学大学院情報科学研究科ナノ電子デバイス学研究室の植村哲也教授にはミリング装置をお貸しいただきました。ご協力に心から感謝いたします。

XMCD 測定の際には、関西学院大学の鈴木基寛教授、東京大学の岡林潤准教授に大変お世話になりました。実際の実験操作だけでなくデータの解釈や論文作成にもご協力いただきました。心より感謝の意を表します。

スピントロニクスをともに研究してきた先輩・同期・後輩諸氏とは MBE 装置のメンテナンスや微細加工装置の利用などを通し実験に重要な要素を学び、加えて、実験に関するディスカッションを通し、知見やノウハウを得ることができました。彼らがいなければ、自身の実験をここまで遂行することは叶いませんでした。お世話になりました。心より感謝いたします。

研究室に同期として入りました山根伊知郎氏からは、様々な刺激を受け切磋琢磨してきました。同期でありながら学ぶべきことが多く、研究に対するモチベーションを維持することができました。同期に恵まれたことは幸運でありました。心より感謝いたします。

最後に私の意志を尊重し、ここまで育ててくれた家族に感謝します。