

学位論文

リチウムイオン電解質を用いた全固体酸化・還元デバイス
による Fe_3O_4 薄膜の磁化方向の室温制御

2021年3月

並木 航

論文要旨

磁気トンネル接合は磁化方向を利用した抵抗変化素子であり、この素子の登場により記録媒体は飛躍的に記録密度を増加させて現在の情報社会を支えてきた。社会を飛び交う情報量は今後さらに爆発的に増えることが予想され、素子の記録密度のさらなる増加と低消費電力化が求められている。しかし、磁化方向を制御するための外部磁場は mA 級の大電流により誘起されるため、素子の消費電力が大きくなってしまいう問題点がある。そのため、低消費電力で磁化を回転させる方法が精力的に研究されている。そのなかで、電界効果トランジスタを用いた静電的キャリア注入は比較的簡素な構造かつ低消費電力で磁化回転が可能であるとして注目されているが、静電的キャリア注入は、注入キャリア密度の小ささとキャリアが注入される領域の制限により、極低温の動作温度と約 10° の小さな磁化回転角および磁氣的安定性に乏しいことが問題点として残る。

本研究の目的は、上記の問題点を解決できる高集積・低消費電力動作可能な素子を提案し、爆発的な発展を遂げる情報社会の支柱を担うことである。そのために、 Fe_3O_4 薄膜と Li^+ 伝導性電解質薄膜を用いた全固体酸化・還元トランジスタによる室温での磁化回転を試みた。全固体酸化・還元トランジスタは電界効果トランジスタと同様に簡素な構造であるにも関わらず、電界効果トランジスタよりも小さな電圧で動作することができる。室温での磁化回転を検証するにあたり、 Fe_3O_4 薄膜の配向性の制御、詳細な電気特性と磁化回転角の制御を行った。

配向面を制御することで、キャリア注入に対して大きな変化が期待できる一軸磁気異方性を示す Fe_3O_4 薄膜を作製した。詳細な電気特性の制御を行うにあたり、通常ホール効果により Fe_3O_4 薄膜のキャリア密度と電気伝導度を明らかにし、注入されたキャリア密度を各ゲート電圧におけるゲート電流から算出した。ゲート電圧を印加して Li^+ を挿入することで、電荷補償として電子が注入される。この注入密度は Fe_3O_4 薄膜の高いキャリア密度 ($1.04 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) の 600 % 超に匹敵し、電気伝導度を 26 % 増加させた。

全固体酸化・還元トランジスタを磁化方向に敏感な平面ホール効果と組み合わせて、 Li^+ 挿入量を制御しながら Fe_3O_4 薄膜内の磁化方向を追跡した。磁氣的エネルギー及び磁気異方性エネルギーを用いた解析を行うことで、 Li^+ 挿入がもたらす磁化回転角は 1.0 V のとき 10° 、2.0 V のとき 56° と非常に大きいことが明らかになった。ただし、2.0 V の磁化回転角のうち、約 15° は不可逆性の残留成分であった。この不可逆性の原因は高濃度の Li と Fe_3O_4 から成る岩塩相が Fe_3O_4 薄膜内に部分的に生成されたためである。

磁化回転は、Fe サイトへの高濃度の電子注入に伴う試料面内の磁気異方性エネルギー分布の変化が原因である。本研究では、スピン-軌道相互作用エネルギーを 2 次の摂動として考慮し、磁化回転のメカニズムを考察した。

1.0 V 以下では、 Fe_3O_4 を構成する酸素八面体中心 (16d サイト) に位置する Fe^{3+} にダウン

スピンとして電子注入が生じることで磁化回転に寄与した。一方で、1.25 V 以上では、酸素四面体中心(8a サイト)に位置する Fe^{3+} にアップスピンとして電子注入が生じることで磁化回転に寄与した。このようにして、高密度の電子注入による E_F 近傍の軌道の占有状態の変化に伴い、占有・非占有軌道の遷移の寄与の変化が、 56° という大きな磁化回転が生じた結論付けた。

本研究により、 Li^+ の挿入・脱離を用いた磁化方向制御が新しく確立された。この新しい手法において、 Li^+ の移動に伴う固有の時間遅れやゲート電圧に対する非線形な磁化回転角が確認され、従来の抵抗変化素子だけでなく、ニューロモルフィックデバイスのような新奇デバイスへの応用が期待される。

目次

第1章 序論	1
1.1. トンネル磁気抵抗効果.....	1
1.2. ハーフメタル Fe ₃ O ₄ の電気・磁気特性.....	5
1.3. 強磁性体の磁気異方性.....	9
1.3.1. 磁気異方性.....	9
1.3.2. Fe ₃ O ₄ の磁気異方性.....	11
1.3.3. 磁気異方性の起源.....	12
1.4. 静電的キャリア注入による磁化方向の制御.....	13
1.5. 電気化学的キャリア注入とその動作原理.....	15
1.5.1. 全固体酸化・還元トランジスタ.....	15
1.5.2. 電気化学的キャリア注入による磁化強度の制御.....	16
1.5.3. 結晶中のイオン拡散.....	19
1.6. 研究目的.....	21
第2章 実験方法	22
2.1. 薄膜作製.....	22
2.1.1. パルスレーザー堆積法.....	22
2.1.2. RF マグネトロンスパッタ法.....	23
2.2. 結晶構造評価と組成評価.....	24
2.2.1. 透過型電子顕微鏡.....	24
2.2.3. ラマン分光法.....	25
2.3. 電気特性の評価.....	26
2.3.1. 交流インピーダンス測定.....	26
2.4. 磁化方向の評価.....	29
2.4.1. 平面ホール効果.....	29
2.4.2. 磁気的自由エネルギーの磁場依存性.....	31
第3章 全固体酸化・還元トランジスタの作製と Fe₃O₄ 薄膜の電気特性の制御	35
3.1. 全固体酸化・還元トランジスタの作製.....	35
3.2. 固体電解質の評価.....	39
3.3. 全固体酸化・還元トランジスタの動作検証.....	40
3.4. Fe ₃ O ₄ 薄膜の電気特性制御.....	43
第4章 全固体酸化・還元トランジスタを用いた室温における磁化方向のその場制御	45
4.1. 磁気異方性のその場変調.....	45
4.1.1. 全固体酸化・還元トランジスタの平面ホール効果.....	45
4.1.2. 磁化方向と異方性磁場のその場変調.....	49

4.2. 透過型電子顕微鏡による岩塩相の探索	53
4.3. 磁気抵抗比のゲート電圧依存性	55
4.4. 電子注入に伴う磁気異方性への影響	56
第5章 結論	58
謝辞	66

第1章 序論

現在まで爆発的に発達してきた情報社会を支える莫大な情報データを保持・管理するために高密度かつ低消費電力で動作する抵抗変化素子の開発が不可欠となっている。磁気トンネル接合は従来のエレクトロニクス素子のように電荷の有無ではなく、磁化方向を変化させることで動作し、簡素な構造で高集積可能な素子として注目されている。

1.1. トンネル磁気抵抗効果

図 1.1.1. に磁気トンネル接合(Magnetic Tunnel Junction: MTJ)の模式図を示す。MTJ は2つの強磁性体で数 nm の絶縁層を挟んだ構造である。強磁性層 1 の磁化は回転することができ、強磁性層 2 の磁化方向は固定されている。強磁性体内の磁化が平行(Parallel: P)状態と反平行(Anti-Parallel: AP)状態とで、素子を通るトンネル電流 I が変化するため、MTJ の電気抵抗率 ρ が異なる。このように、絶縁層を通過するトンネル電流の変化に依存することから、MTJ の抵抗変化はトンネル磁気抵抗(Tunnel Magnetic Resistance: TMR)効果と呼ばれる。

図 1.1.2 に MTJ の電気抵抗率 ρ の強磁性層の相対磁化角度 α 依存性を示す。 $\alpha=0^\circ$ (P 状態)のとき、素子の ρ は最小となる。一方で、 $\alpha=180^\circ$ (AP 状態)のとき、素子の ρ は最大となり、 ρ の最小値から最大値まで連続的に変化する。MTJ の TMR 比は ρ_P (P 状態の ρ)と ρ_{AP} (AP 状態の ρ)を用いて、

$$\text{TMR 比} = \frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_P} \quad (\text{式 1.1})$$

と表される。

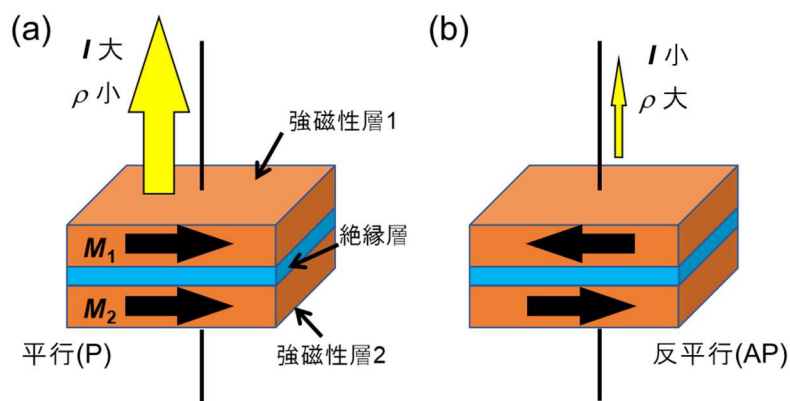


図 1.1.1. 磁気トンネル接合(MTJ)の模式図。2つの強磁性層内の磁化(M_1 および M_2)が(a)平行(Parallel: P)状態と(b)反平行(Anti-Parallel: AP)状態で素子を通るトンネル電流 I 及び電気抵抗率 ρ が異なる。

MTJ の ρ_{AP} と ρ_P を OFF 状態と ON 状態として利用した磁気ランダムアクセスメモリ (Magnetic Random Access Memory: MRAM) による大容量記録の高速動作が提案された。これにより、MTJ の作製技術や材料選択の研究が盛んに行われ、室温での大きな TMR 比(約 200%)が報告されるに至った。^[1,2] 室温で TMR が得られた当初は、MTJ の絶縁層は Al と O の非晶質性絶縁層と Fe や Co、Ni の強磁性層を用いており、TMR 比は 18%以下であった。^[3,4] その後、MgO の結晶性絶縁層が極めて大きな TMR 比を示すことが理論的に予測され、絶縁層を非晶質から MgO 結晶薄膜にすることで、TMR 比は飛躍的に向上した。^[1,2,5,6]

この MTJ は、ハードディスクドライブ(Hard Disc Drive: HDD)の記録密度を飛躍的に大きくしたように、現在だけでなく今後の情報社会を支えていくキーデバイスとなる。しかし、TMR を変化させるための磁化方向の制御には、mA 級の大電流により誘起される外部磁場を使用するため、消費電力は大きい。したがって、低い消費電力で磁化方向を制御できる新たな制御方法が必要である。

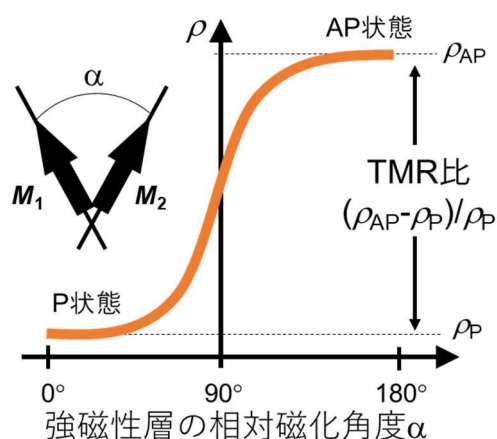


図 1.1.2. MTJ の素子抵抗率 ρ の強磁性層の相対磁化角度 α 依存性。 ρ_{AP} と ρ_P は AP 状態と P 状態の ρ である。

図 1.1.3 にスピン依存のトンネル伝導の模式図を示す。これは図 1.1.1 のフェルミ準位(E_F) 近傍のスピン状態を表したものである。電圧を印加することで、強磁性層 1 のスピンの状態が絶縁層を通過して、強磁性層 2 へ伝導する。以下に示すように、MTJ は強磁性体のアップスピンとダウンスピンのトンネルコンダクタンス G が異なることを利用している。

磁化が平行のとき

図 1.1.3(a)に示したように、強磁性体 1 と 2 共に磁化と同じ向きのアップスピンの状態密度が大きくなり、絶縁層を通過するアップスピンの G は大きい。一方で、磁化と逆向きのダウンスピンの状態密度は小さいため、絶縁層を通過するダウンスピンの G は小さい。

磁化が反平行のとき

図 1.1.3(b)に示したように強磁性体 1 の磁化を反転させて磁化を反平行としたとき、図 1.1.3(a)のときと比較して、強磁性体 1 のダウンスピンの状態密度が増加し、アップスピンの状態密度は減少する。これにより、絶縁層を通過するアップスピンの G は減少し、絶縁層を通過するダウンスピンの G は増加する。

このときの G は以下のように表される。^[7]

$$G = \frac{1}{R} = \sum_{\sigma} |T|^2 D_1^{\sigma}(E_F) D_2^{\sigma}(E_F), \quad (1.2)$$

$$|T|^2 \propto \exp(-2dx), \quad x = [4\pi m^*(\phi - E_F)/h^2]^{1/2}$$

式(1.2)の R は MTJ の素子抵抗、 $D_1^{\sigma}(E_F)$ と $D_2^{\sigma}(E_F)$ は 2 つの強磁性層の E_F における上向きまたは下向きのスピン s をもつトンネル電子の状態密度である(図 1.1.3)。また、 T は電子のトンネル確率、 d は絶縁層の厚さ、 x は絶縁層内での電子の波数ベクトル、 ϕ は障壁の高さ、 m^* はトンネル電子の有効質量、 h はプランク定数である。この式(1.2)は G が 2 つの強磁性体の E_F におけるトンネル電子の状態密度 $D_i^{\sigma}(E_F)$ の積に比例することを表している。さらに、2 つの強磁性層の磁化が平行のときと反平行のときの G はそれぞれ以下のように表すことができる。

$$G_P \propto (D_1^{\uparrow} D_2^{\uparrow} + D_1^{\downarrow} D_2^{\downarrow}), \quad G_{AP} \propto (D_1^{\uparrow} D_2^{\downarrow} + D_1^{\downarrow} D_2^{\uparrow}) \quad (1.3)$$

このように、強磁性体の磁化が平行状態と反平行状態とでトンネル電流の大きさは異なる。式(1.3)を用いて TMR 比は以下の式で表される。

$$\frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = 2P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2) \quad (1.4)$$

この式(1.4)は Julliere の式と呼ばれ、 P_1 と P_2 はそれぞれ強磁性体 1 と 2 のトンネル電子のスピン分極率である。^[8] P_i は D_i^{σ} を用いて、以下の式で表される。^[9]

$$P_i = [D_i^{\uparrow}(E_F) - D_i^{\downarrow}(E_F)] / [D_i^{\uparrow}(E_F) + D_i^{\downarrow}(E_F)] \quad (1.5)$$

すなわち、 P_i はフェルミ準位近傍のアップスピンまたはダウンスピンの状態密度に依存している。

図 1.1.4 に TMR 比の P 依存性を示す。これは式(1.4)において $P_1 = P_2 = P$ として P に対して TMR 比をプロットしたものである。MTJ の強磁性層の P が 100% に近づくほど大きくなることを表しており、 P の増加により、巨大な TMR 比を実現することで MTJ の ON・OFF 比を拡大することができ、2 つ以上の抵抗状態を使用することで多値メモリとしても用いることもできる。

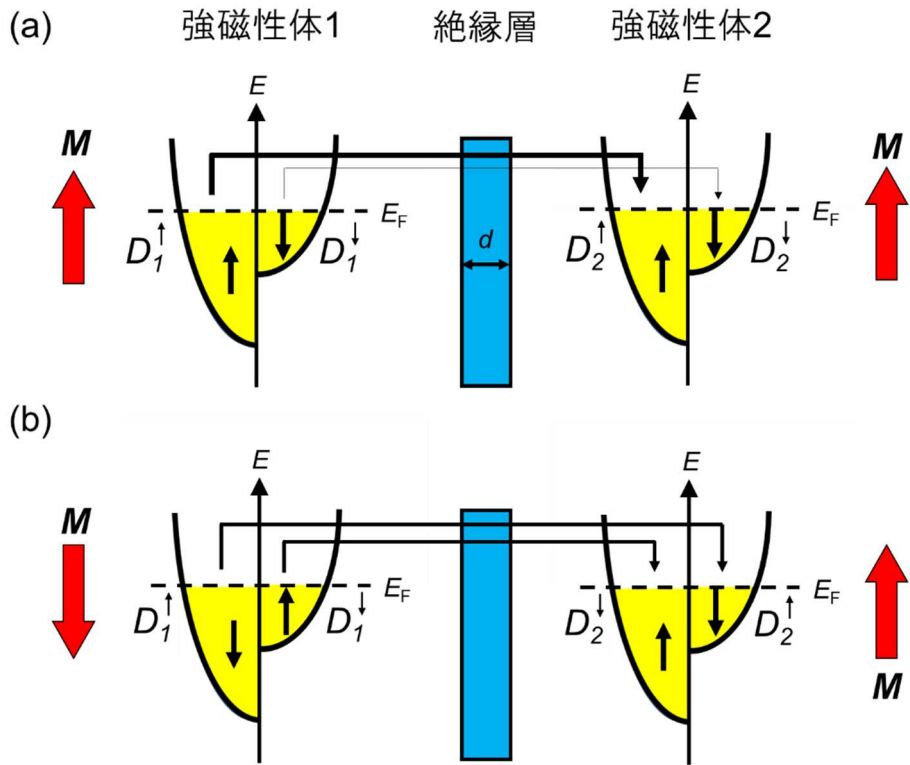


図 1.1.3. スピン依存トンネル伝導の模式図。(a)磁化が平行状態のトンネル伝導、(b)磁化が反平行状態のトンネル伝導の模式図。 M は強磁性体1と2の磁化方向を表している。各スピンのトンネル遷移をしめす矢印の太さはコンダクタンス G の大きさを表している。

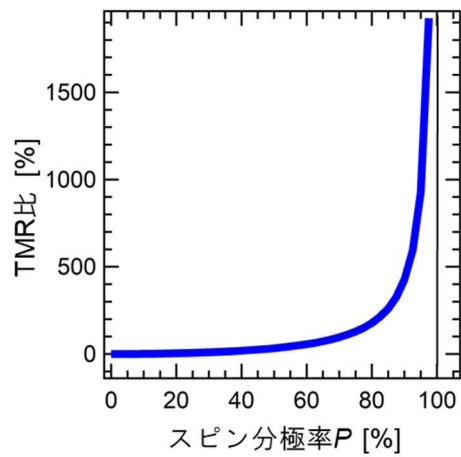


図 1.1.4. TMR 比のスピンの分極率 P 依存性。

1.2. ハーフメタル Fe_3O_4 の電気・磁気特性

巨大な TMR 比が得られることから、高い P を示す材料が必要である。なかでも、 P が 100% を示す物質群はハーフメタルと呼ばれ、スピントロニクス材料としての応用が期待されている。

図 1.2.1 はハーフメタルのフェルミ準位近傍におけるスピンの状態密度の模式図である。縦軸 E を挟んで左側がアップスピン状態、右側がダウンスピン状態を表している。黄色い領域はスピンにより占有された状態を表している。アップスピン状態はエネルギーギャップ内に E_F が位置し、ダウンスピンは E_F 上に状態密度が存在するため、スピンの 100% 分極している。ハーフメタル性が理論的に予言されている酸化物の例として、逆スピネル構造 $\text{Fe}_3\text{O}_4(T_c \sim 858 \text{ K})$ ^[10-13]、ルチル構造 $\text{CrO}_2(T_c \sim 390 \text{ K})$ ^[14,15]、ペロブスカイト構造 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3(T_c \sim 370 \text{ K})$ ^[16,17]、二重ペロブスカイト構造 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6(T_c \sim 430 \text{ K})$ ^[18,19] が挙げられる。ここで、 T_c は常磁性—強磁性への転移温度(キュリー温度: T_C)である。

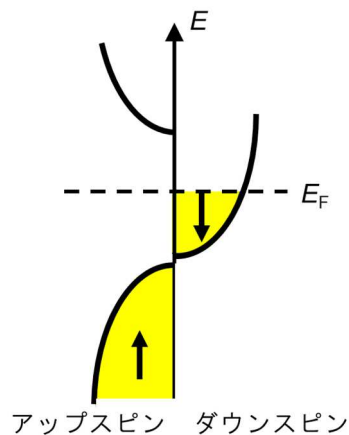


図 1.2.1. ハーフメタルにおけるフェルミ準位(E_F)近傍のスピンの状態密度の模式図。

本研究では、以下の 3 つの特徴を有する Fe_3O_4 に着目した。

1. 室温での高い磁氣的安定性

Fe_3O_4 は上記のハーフメタルの例の中で最も高い T_c ($\sim 858 \text{ K}$) をもつ。そのため、室温から十分高い温度まで強磁性が保持されるため、室温での磁氣的安定性に優れている。これは、室温での熱エネルギーに対する磁化揺らぎの影響を受けにくく、デバイスの安定動作につながる。

2. レアアースやレアメタルを含まないこと

希少元素を含まないことで安価にデバイスを作製することができ、大量生産によるコストがかからないという利点がある。

3. Li^+ がドーパントとなることが知られていること

Fe_3O_4 に Li^+ を化学ドーパントとして添加することで、電子ドーピングが生じ Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元され、キャリア密度が増加することが知られている。^[20] この静的な電子ドーピングおよび除去を外部電圧で制御することができれば、 Fe_3O_4 のキャリア密度を動的にその場制御することができる。

Fe_3O_4 の結晶構造

図 1.2.2 に Fe_3O_4 の結晶構造を示す。赤球は A サイト 4 面体の鉄イオン(Fe^{3+}_{8a})、黄土球は B サイト 8 面体の鉄イオン($\text{Fe}^{2.5+}_{16d}$, サイト占有率 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:1$)、青球は酸素イオン(O^{2-}_{32e})を示す。 Fe_3O_4 は逆スピネル構造をとり、酸素を頂点とする 4 面体中心(8a サイト)が Fe^{3+} イオンで占有され、酸素を頂点とする 8 面体中心(16d サイト)が Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンによって半分ずつ占有されている。^[10,21] 単位胞は立方晶であり、その格子定数は 0.8397 nm である。^[22]

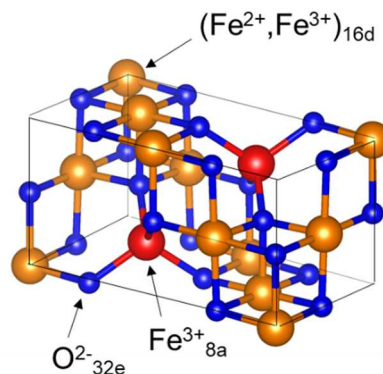


図 1.2.2. Fe_3O_4 単位胞(立方晶)の 1/4 セルの模式図。

8a サイトと 16d サイトのスピンの配置

図 1.2.3 に 8a サイトと 16d サイトの詳細な構造とスピン配置図を示す。酸素イオンを頂点とする 4 面体中心(8a サイト)では酸素イオン方向に軌道の広がりをもち t_2 対称の軌道(d_{xy} , d_{yz} , d_{zx})のエネルギーは上がり、 e 対称の軌道($d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$)はエネルギーが下がる。そのため、d 電子を 5 つもち Fe^{3+} のスピン配置は図 1.2.3(a) のようになる。一方で、酸素イオンを頂点とする 8 面体中心(16d サイト)では t_2 対称の軌道はエネルギーが下がり、酸素イオン方向に軌道の広がりをもち e 対称の軌道のエネルギーは上がる。そのため、d 電子を 5 つもち Fe^{3+} と 6 つもち Fe^{2+} のスピン配置は図 1.2.3(b) のようになる。

電子伝導

図 1.2.3 に示したように、8a サイトの 3d 軌道はダウンスピン状態ですべて占有されているため、電子は隣のサイトに移動することはできない。16d サイトのアップスピンについても同様である。一方、16d サイトの Fe^{2+} のダウンスピンは 16d サイトの Fe^{3+} に飛び移ることができ、単位胞内の 8 面体が電子の伝導経路となる。^[10,23] これによる Fe_3O_4 の電気伝導度は 10^2 S/cm 以上であり、 10^{21} cm^{-3} 以上の高いキャリア密度をもつことが知られている。^[10,24]

磁気特性

図 1.2.3 に示したように、8a サイトと 16d サイトの Fe イオンの正味のスピンの状態は、 $\text{Fe}_{8a}\text{-O-Fe}_{16d}$ の超交換相互作用により反平行(反強磁性)に整列しており、16d サイト同士のスピン状態は平行(強磁性)に整列している。したがって、8a サイトと 16d サイトの Fe^{3+} 同士で打ち消しあうため、 Fe_3O_4 の正味の磁化は 16d サイトの Fe^{2+} のスピンによるものである。磁化はおおよそ 430 emu/cm^3 、保磁力は 200 Oe である。^[25]

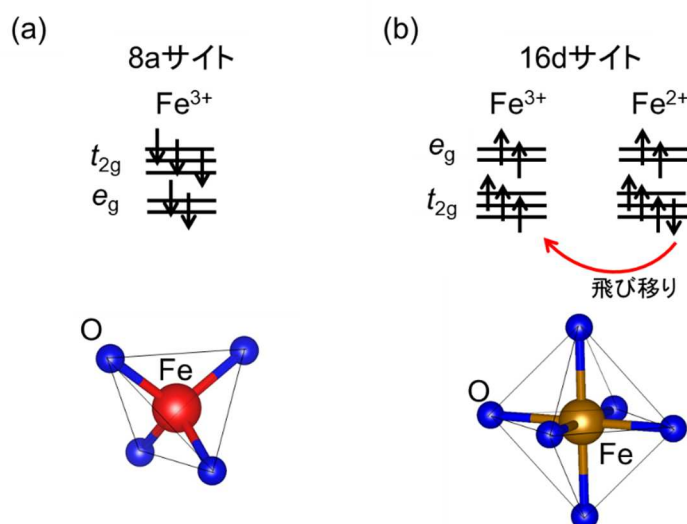


図 1.2.3. 8a サイトと 16d サイトの詳細な構造とスピン配置図。赤矢印は 16d サイトにおけるダウンスピンの飛び移りを示している。

Fe_3O_4 と MgO の格子不整合率は $\sim 0.3\%$ であり、格子整合が良い。^[26] MgO 基板上的 Fe_3O_4 薄膜は、バルク並みの磁化強度と Verwey 転移温度を示すほどの良質な薄膜が作製されている。^[26-28] 薄膜のハーフメタル性はスピン分解光電子分光を用いて実験的に調べられており、理論的に予言されている 100% のスピン分極率は未だ観測されていない。^[29]

図 1.2.4 に MgO 基板上に作製された Fe_3O_4 を用いた MTJ の模式図を示す。この MTJ は $\text{Fe/Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Co}/\text{Au}$ 構造であり、Au と Fe 電極間に電圧を印加することで Co と Fe_3O_4 間にトンネル電流が流れる。

図 1.2.5 にその TMR 比の電圧依存性を示す。印加電圧が-0.2 V のときに TMR 比は極値をとり、その値は 80 K では-22%、300 K では-8%であった。^[30] この室温での小さい TMR 比を改善するために、絶縁層を MgO と Al₂O₃ の積層膜にすることで TMR 比は飛躍的に向上し、Fe₃O₄/MgO/Al₂O₃/CoFe 構造の MTJ により、室温で-26%の TMR 比が達成された。^[31] そして、TMR 比のさらなる向上のために、作製条件や熱処理温度の検討が行われている。^[32]

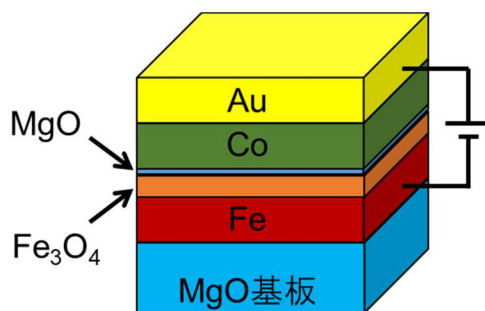


図 1.2.4. MgO 基板上に作製された Fe₃O₄ を用いた MTJ 構造の模式図。

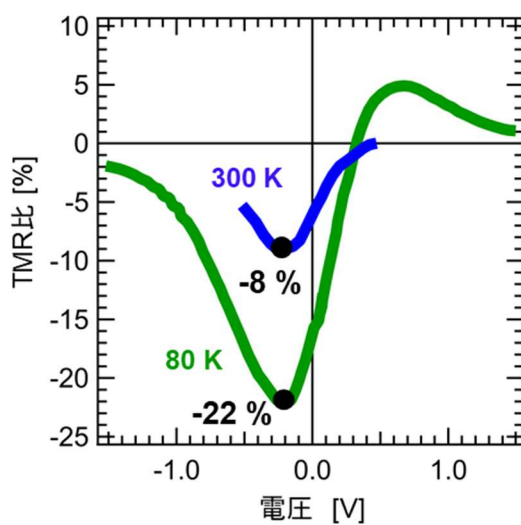


図 1.2.5. Fe₃O₄ を用いた MTJ(図 1.2.4)の TMR 比の電圧依存性。青線が 300 K、緑線が 80 K で測定された結果である。^[30]

1.3. 強磁性体の磁気異方性

1.3.1. 磁気異方性

磁気異方性とは磁化の方向に依存して強磁性体内の内部エネルギーが変化する現象である。この内部エネルギーを磁気異方性エネルギーと呼び、磁気異方性エネルギーが最小値をとる方向が自発磁化方向(磁化容易軸)となる。一方で、エネルギーが最大となる方向を磁化困難軸と呼ぶ。

図 1.3.1 に強磁性体の磁化曲線を示す。磁化容易軸(Magnetization Easy Axis: E.A.)方向に磁場を印加したとき、磁化と磁場は平行であり、磁化強度は飽和する(飽和磁化 M_s)。次に、磁場をゼロにしたとき、有限の磁化強度をもつ(残留磁化 M_r)。これは、磁場印加方向が磁気異方性エネルギーの極小値をとる方向と一致するためである。 $H//E.A.$ のとき、理想的に $M_r/M_s = 1$ となる。磁化方向と反平行に磁場を印加し、磁化が 0 になる磁場を保磁力(H_C)と呼ぶ。

一方で、磁化困難軸(Magnetization Hard Axis: H.A.)方向の磁場を大きくしていくと、磁化が徐々に大きくなる。そして、十分大きな磁場を印加したとき、磁化強度は M_s となる。次に、磁場をゼロに戻すと磁化強度もゼロになる。このとき、理想的に $M_r/M_s = 0$ となる。これは磁場印加方向の磁気異方性エネルギーが大きいため磁気異方性エネルギーの極小値をとる方向を向こうとして、磁化方向が磁場印加方向からずれるためである。

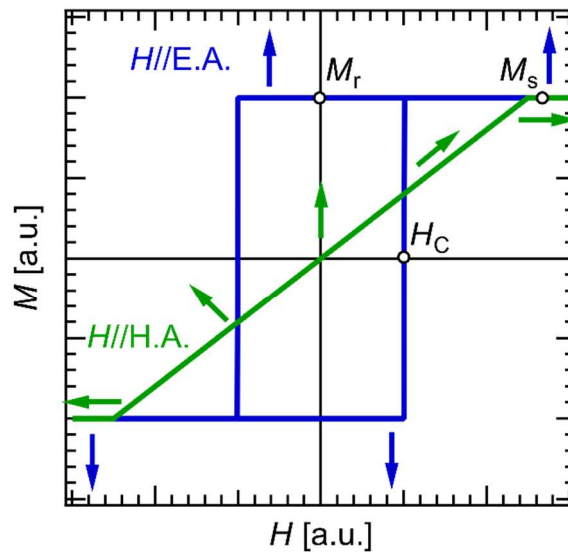


図 1.3.1. 強磁性体の磁化容易軸(Magnetization Easy Axis: E.A.)と磁化困難軸(Magnetization Hard Axis: H.A.)方向に磁場 H を印加したときの磁化 M 曲線。紙面上下方向を磁化容易軸、紙面左右方向を磁化困難軸とした。図中の矢印は磁化方向を示している。

図 1.3.2 に立方晶の磁化方向の模式図を示す。<100>、<110>、<111>を主要軸とした。このときの結晶磁気異方性エネルギーは、結晶の対称性を考慮することで以下のように表される。^[33]

$$E = K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2 + \alpha_z^2\alpha_x^2) + K_2\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2 + \dots \quad (1.6)$$

図 1.3.3 に示したように、 α_x 、 α_y 、 α_z は x 軸、 y 軸、 z 軸に対する磁化 M の方向余弦である。時間反転対称性より、 $M(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z) = M(-\alpha_x, -\alpha_y, -\alpha_z)$ であるため、結晶磁気異方性エネルギーに方向余弦の奇数次項は存在しない。 K_1 と K_2 は立方晶の第 1 及び第 2 結晶磁気異方性定数と呼ばれ、磁気異方性の強さを表す定数である。

立方晶をとる物質のエネルギーは K_1 を用いて良く表される。 K_1 が正の時、磁化容易軸は <100> であり、磁化困難軸は <111> となる。一方で、 K_1 が負の時、磁化容易軸は <111> であり、磁化困難軸は <100> となる。

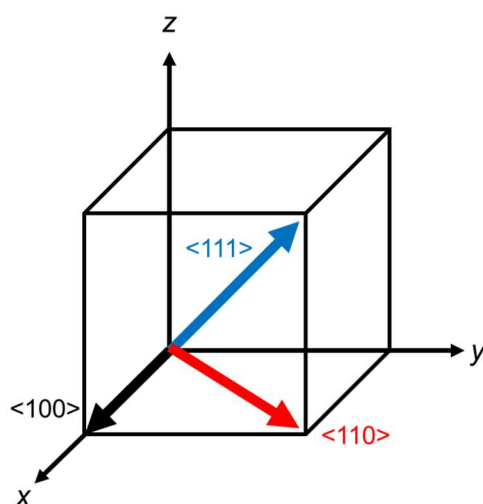


図 1.3.2. 立方晶の磁化方向の模式図。

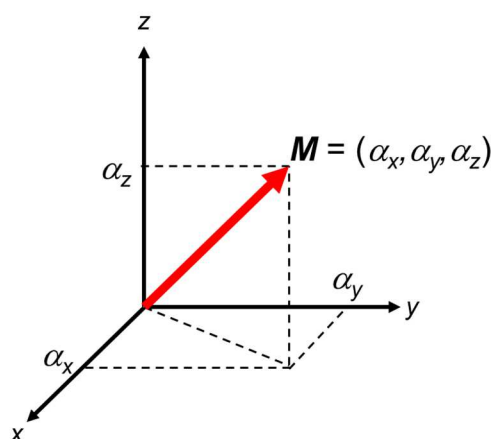


図 1.3.3. 磁化方向 M とその方向余弦の模式図。 α_x 、 α_y 、 α_z は x 軸、 y 軸、 z 軸に対する M の方向余弦である。

1.3.2. Fe₃O₄ の磁気異方性

図 1.3.4 に Fe₃O₄ 単結晶の磁気異方軸と配向面を制御した Fe₃O₄ 薄膜の磁気異方軸の模式図を示す。式(1.6)の K_1 は -10×10^4 ergs/cc であり、図 1.3.4(a)に示したように、磁化容易軸は [111]、磁化困難軸は [100] である。^[34] また、[110] は中間の異方軸である。結晶構造に由来する磁気異方性は、薄膜形状にすることでバルク形状のものから変化することが知られている。^[34]

磁気異方性が薄膜化することで変化する原因は、基板との格子不整合に由来する磁気弾性効果である。図 1.3.4(b)に示したように、MgO(001)上にエピタキシャル成長させた Fe₃O₄ 薄膜表面内の磁化容易軸は [110] であり、磁化困難軸は [100] と [010] である。^[34,35] このように、それぞれ直行した磁化困難軸と磁化容易軸を持つとき、エネルギーは $\sin^2\theta$ で表される 2 軸磁気異方性を示す。これは、単結晶の {100} における磁気異方性と同じである。

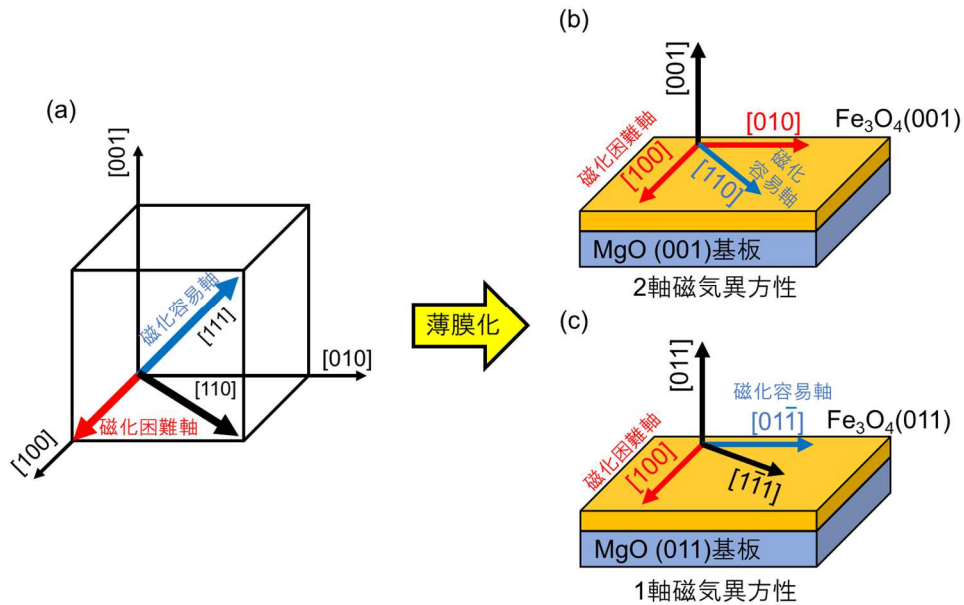


図 1.3.4. Fe₃O₄ 単結晶の磁気異方軸構造と異なる配向性の Fe₃O₄ 薄膜の磁気異方軸構造の模式図。

一方、MgO(011)上にエピタキシャル成長させた Fe₃O₄ 薄膜面内の異方軸構造は、図 1.3.4(c)に示したように、磁化容易軸と磁化困難軸が直行した 1 軸磁気異方性となり、エネルギーは $\sin^2\theta$ で表される。{110}には主要軸である <100>、<110>、<111>が存在する。磁化容易軸は薄膜化により [111] から薄膜面内の [011] に変化し、単結晶の場合と異なる磁気異方性を示す。

ここで、Fe₃O₄(011)薄膜における(011)内の 1 軸磁気異方性の起源を考える。立方晶の磁気弾性エネルギー E_{me} は次式で記述される。^[34]

$$E_{me} = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma(\alpha_x^2\gamma_x^2 + \alpha_y^2\gamma_y^2 + \alpha_z^2\gamma_z^2) - 3\lambda_{111}\sigma(\alpha_x\alpha_y\gamma_x\gamma_y + \alpha_y\alpha_z\gamma_y\gamma_z + \alpha_z\alpha_x\gamma_z\gamma_x) \quad (1.7)$$

σ は応力、 α_i は磁化 M の方向余弦、 γ_i は応力 σ の方向余弦、 λ_{hkl} は[hkl]における磁歪定数である。[01 $\bar{1}$]と[100]の2つの結晶軸に沿った応力を σ_1 と σ_2 とすると、面内の全磁気弾性エネルギーは、

$$E_{me} = E_{me\sigma_1} + E_{me\sigma_2} \quad (1.8)$$

で与えられる。いま、[01 $\bar{1}$]と磁化方向の間の角度を θ とおき、面内に等方歪(| σ_1 |=| σ_2 |=| σ |)が生じていると仮定する。式(1.9)と式(1.10)より

$$E_{me} = \frac{3}{4}\sigma(\lambda_{100} - \lambda_{111})\sin^2\theta = K_U\sin^2\theta \quad (1.9)$$

となり、[01 $\bar{1}$]を容易軸とする1軸磁気異方性の式が得られる。 K_U は1軸磁気異方性の強さを表す定数である。

1.3.3. 磁気異方性の起源

図 1.3.5 にフェルミ準位(E_F)を隔てたダウンスピンの遷移の模式図を示す。 m は磁気量子数、 ε_0 と ε_u は占有と非占有のエネルギー準位を表している。様々な遷移金属酸化物の磁気異方性について、軌道角運動量 l による占有-非占有状態間の遷移を用いて解釈されている。^[36-38] 例えば、直行する x 方向と z 方向のように2つの結晶軸に磁化方向をとった場合の磁気異方性エネルギー E_{MAE} は、スピン磁気モーメントおよび軌道磁気モーメント l が x 方向を向くときとスピン磁気モーメントおよび軌道磁気モーメント l が z 方向を向くときのスピン-軌道相互作用エネルギー(E_x 及び E_z)を2次の摂動として扱うことで次のように表される。

$$E_{MAE} = E_x - E_z \approx (\zeta)^2 \sum_{o,u} \frac{|\langle o_\downarrow | l_z | u_\downarrow \rangle|^2 - |\langle o_\downarrow | l_x | u_\downarrow \rangle|^2}{\varepsilon_u^\downarrow - \varepsilon_o^\downarrow} \quad (1.10)$$

ここで、 ζ はスピン軌道相互作用係数、 o_\downarrow と u_\downarrow は E_F を挟むダウンスピンの占有状態と非占有状態、 ε_u^\downarrow と ε_o^\downarrow は E_F を挟むダウンスピンの非占有と占有状態のエネルギーである。 l_z は軌道磁気モーメント l の z 成分であり、遷移の前後で磁気量子数 m を変えない軌道角運動量演算子である。一方で、 l_x は軌道磁気モーメント l の x 成分であり、遷移の前後で磁気量子数 m を1つ変化させる軌道角運動量演算子である。式(1.10)において、同じ m の準位が E_F を挟んで存在する場合、 E_{MAE} に正の寄与を与え、 z 軸上に E_{MAE} の極小値が位置し、磁化は z 軸を向く。一方、 m が1つ異なる準位が E_F を挟んで存在している場合には E_{MAE} に負の寄与を与え、 E_{MAE} の極小値が x 軸上に変化し、磁化は x 軸を向く。

遷移金属酸化物において、 d 電子数の増減が E_{MAE} を変化させる可能性があり、外場による d 電子数や d 軌道の縮退状態の変化を介して磁気異方性エネルギーの分布を変化させることで、磁場なしで磁化方向を制御できる可能性がある。^[36-38]

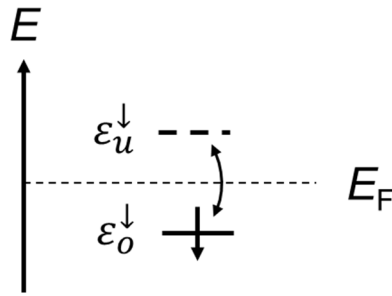


図 1.3.5. E_F を隔てた占有-非占有状態間のダウンスピンの遷移の模式図。

1.4. 静電的キャリア注入による磁化方向の制御

図 1.4.1 に絶縁体と強磁性半導体を用いた電界効果トランジスタの模式図を示す。強磁性半導体薄膜上に絶縁体とゲート電極を積層したトランジスタであり、電圧を印加することによって絶縁体の誘電分極を利用して絶縁体と強磁性半導体との界面に電荷を蓄積させることができる。蓄積した電荷は、伝導キャリアとして強磁性体注入される。これを静電的キャリア注入という。注入できる電荷密度はおよそ 10^{13} cm^{-2} (または 10^{20} cm^{-3}) であり、希薄磁性半導体のキャリア密度に匹敵する。^[39]

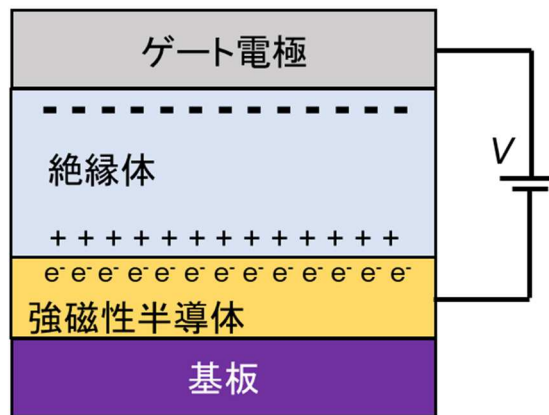


図 1.4.1. 絶縁体と強磁性半導体を用いた電界効果トランジスタの模式図。半導体上の電極は省略されている。

図 1.4.2 に静電的キャリア注入による磁化方向制御を示す。 $\Delta\phi$ は $-3.9 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ の磁化方向を基準としたときの磁化回転角である。電場 E を -3.9 から 3.9 MV/cm に変化させてキャリア注入密度を制御することで、強磁性体半導体の磁化回転角 $\Delta\phi$ は約 10° 増加した。^[39]この静電的キャリア注入を用いることで、比較的単純な構造かつ電圧のみで $\Delta\phi$ を変化させることができる。

しかし、この方法にはいくつかの課題が残る。1つ目は、強磁性半導体の強磁性転移温度が 46 K と非常に低いため、その動作温度は 2 K と非常に低温であることである。^[39] 2つ目は、10°という磁化回転角は MTJ の TMR 比が最大を示す 180°と比べて小さいことである。3つ目は、強磁性体半導体に静電的にキャリアが注入される領域は誘電体との界面から数ナノメートルと非常に狭いため^[40-43]、強磁性体の膜厚を 4 nm と非常に薄くする必要がある。^[39] 極薄膜という制限は磁氣的安定性を下げてしまい磁化の熱揺らぎの原因となり、室温での磁化方向制御は困難である。^[44]

そこで、キャリア注入による磁化方向の制御に対する改善点は、室温での制御方法の確立・より大きな磁化回転角・熱耐性の向上の3つが挙げられる。

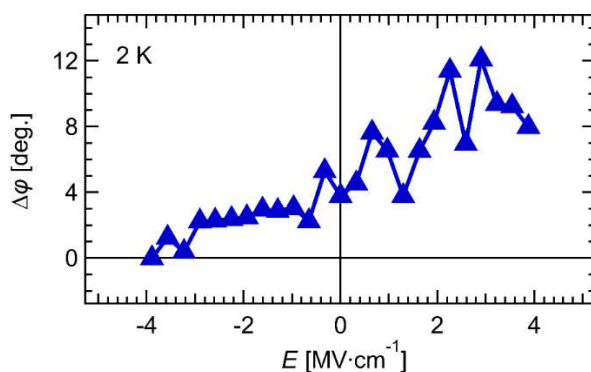


図 1.4.2. 静電的キャリア注入による強磁性半導体の磁化方向制御。^[39] $\Delta\phi$ は $E = -3.9 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ のときの磁化方向を基準としたときの磁化回転角である。動作温度は 2 K。

これらを克服するためには、まず、室温で動作させるための室温強磁性体の選択が必須となる。室温強磁性体のキャリア密度は 10^{22} cm^{-3} と非常に大きく、静電的に注入されたキャリア密度は 1~2 桁小さいため、室温強磁性体への大きな効果は望めない。^[10,45,46] 高密度なキャリア注入は、より大きな磁化回転を実現するためにも必要であり、キャリア注入に対する異なるアプローチが必要である。さらに、キャリア注入が可能な膜厚を大きくすることができれば、磁化の熱揺らぎに対する熱耐性の向上につながる。

1.5. 電気化学的キャリア注入とその動作原理

1.5.1. 全固体酸化・還元トランジスタ

キャリアを注入する方法は静電キャリア注入だけではない。全固体酸化・還元トランジスタを用いることで、チャンネルへのイオンの挿入に伴う電気化学的にキャリアを注入することができる。化学ドーパントとして知られる Li^+ を伝導種とする固体電解質を用いることで、動的に Fe_3O_4 のキャリア密度を制御することができる。

図 1.5.1 に固体電解質を用いた全固体酸化・還元トランジスタとその動作原理を示す。全固体酸化・還元トランジスタはチャンネル層、固体電解質、ドレイン・ソース電極、ゲート電極で構成される。ドレイン-ソース電極間の電流値を計測することでチャンネル層の電気伝導度変化を調査することができる。

以下に全固体酸化・還元トランジスタの動作原理を示す。図 1.5.1(a) に示すように、ゲート-ソース電極間の電圧(ゲート電圧: V_G) を V_0 とし、固体電解質の伝導イオンがチャンネル層に挿入されていないときを初期状態とする。 $V_G = V_1$ (ただし $V_1 > V_0$) のとき、図 1.5.1 (b) に示したように、ゲート電極側の電位が上がるため、カチオンはチャンネル層側に移動する。移動したカチオンがチャンネル層に挿入されると同時に外部回路を通して電子が補償されることで、キャリアが注入される。図 1.5.1 (c) に示したように、与えた電位差 V_1 が平衡電位になるまでカチオンは挿入される。図 1.5.1 (d) に示したように、再び $V_G = V_0 (< V_1)$ としたとき、ゲート電極側の電位が下がるため、イオンはチャンネル層から脱離する。平衡電位に達したとき、初期状態に戻る。

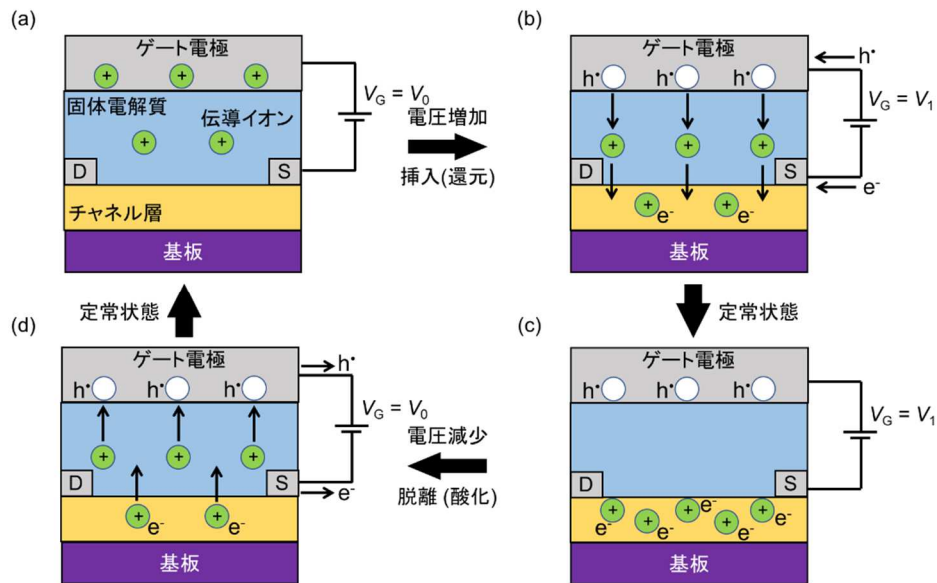


図 1.5.1. 全固体酸化・還元トランジスタの動作機構の模式図。D と S はそれぞれドレイン電極とソース電極を表している。 V_G はゲート電圧である。(a)初期状態($V_G = V_0$)、(b)電圧を大きくしてイオンを挿入した状態($V_G = V_1 > V_0$)、(c) $V_G = V_1$ のときの定常状態、(d)電圧を小さくしてイオンを挿入した状態($V_G = V_0 < V_1$)。

このトランジスタの特徴は、チャンネル層にイオンを挿入することができる点である。^[47] 挿入されたイオンはチャンネル層に拡散するため、キャリア注入が生じる領域は固体電解質との界面だけでなくチャンネル層全体で生じる。したがって、比較的厚い薄膜をチャンネル層として用いることができる。さらに、イオンの移動とその挿入密度は非常に高密度($> 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)である。^[47] この高密度のキャリア注入を電界効果トランジスタよりも小さい V_G で制御することができ、低消費電力動作が期待できる。このような利点をもたらす電気化学的キャリア注入は、キャリア密度に起因する特性(電気・磁気・光学等)を大きく変化させる。^[47-49]

1.5.2. 電気化学的キャリア注入による磁化強度の制御

図 1.5.2 に Fe_3O_4 を用いた全固体酸化・還元トランジスタの模式図を示す。MgO(100)単結晶基板上に Fe_3O_4 薄膜を蒸着し、 Li^+ 伝導性固体電解質 Li_4SiO_4 薄膜を積層している。ゲート電極として LiCoO_2 薄膜が用いられ、その上に集電体 Pt が蒸着されている。このようなデバイス構造を用いて、 Fe_3O_4 薄膜の磁化強度及び磁気抵抗比の制御が報告されている。^[47]

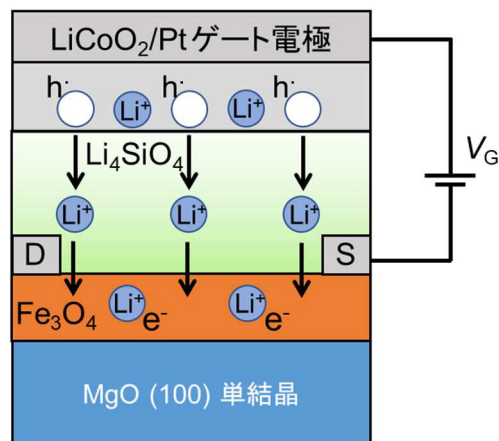


図 1.5.2. Fe_3O_4 を用いた全固体酸化・還元トランジスタの模式図。

図 1.5.3 に磁化強度の V_G 依存性を示す。^[47] V_G を印加した後に 0.0 V に戻すと Li^+ が脱離して磁化強度が戻る電圧領域が可逆領域、 V_G を印加した後に 0.0 V に戻しても Li^+ が脱離せず磁化強度が戻らない電圧領域が不可逆領域である。不可逆領域の原因は高濃度の Li^+ 挿入により常磁性岩塩相 LiFe_3O_4 が生成されたためと考えられている。 V_G 印加に伴い磁化は減少し、 2.0 V 印加することで、磁化強度は約 30% 減少した。これは Li^+ の挿入に伴い 8 面体 Fe^{3+} の t_{2g} 軌道のダウンスピンが増加し、全体のスピン磁気モーメントが減少したためである。さらに V_G を大きくすると、磁化強度は約 90% 減少した。この大きな磁化強度の減少は、常磁性岩塩相の増加と共に強磁性逆スピネル相の割合が減少したことが原因である。^[47]

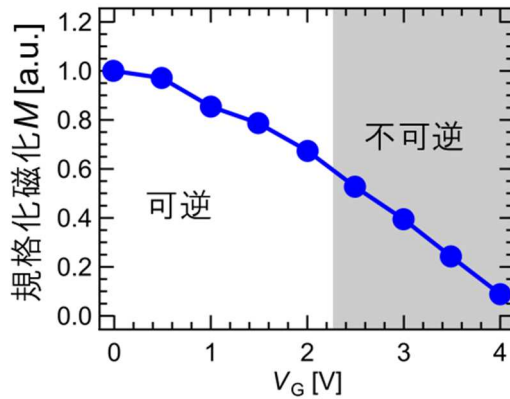


図 1.5.3. Fe_3O_4 の磁化強度の V_G 依存性。 $V_G = 0 \text{ V}$ の磁化強度で規格化されている。可逆領域は可逆的に Li^+ を挿入・脱離できる電圧領域である。不可逆領域は岩塩相 LiFe_3O_4 の生成により可逆的に Li が脱離しない電圧領域である。[47]

図 1.5.4 に Fe_3O_4 と $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ の各 Fe イオンサイトのスピンの配置図を示す。すでに述べた通り、青破線で囲まれた Fe_3O_4 の 4 面体と 8 面体の Fe^{3+} 同士で磁化を打ち消しあっており、正味の磁化は黒破線で囲まれた 8 面体の Fe^{2+} の寄与である。 V_G を印加することで、 Li^+ が固体電解質 Li_4SiO_4 を通り、 Fe_3O_4 側へ移動する。そして、 Li^+ が Fe_3O_4 に挿入されることで、 Fe_3O_4 内の電子数が増加する。このときの電子は $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ の 8 面体 Fe サイトに示されたダウンスピンとして注入され、磁化の減少と電気伝導度の増加に寄与する。[47]

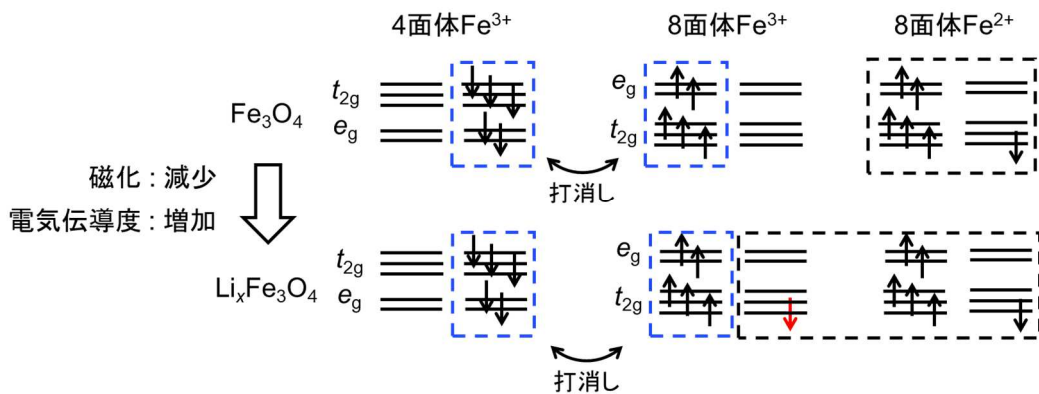


図 1.5.4. Fe_3O_4 と $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ の各 Fe イオンサイトのスピン m 配置図。 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ の 8 面体 Fe サイトに示された赤いダウンスピンは Li^+ 挿入の電荷補償として注入された電子である。

図 1.5.5 に磁気抵抗比 MR の V_G 依存性を示す。^[47] 負の MR は可逆領域($V_G \leq 2.0$ V)では V_G とともに増加した。これは式(1.4)で $P = P_1 = P_2$ としたときの MR 比の式で記述され、ダウンスピンが増加したことで E_F 近傍のスピンの分極率 P が増加したためである。不可逆領域($V_G > 2.0$ V)での MR 比の減少は、4 面体 Fe^{3+} への電子注入による P の減少、および、岩塩相の生成による強磁性/常磁性粒界の増加が原因である。^[47]

このように、 Li^+ の挿入脱離を用いた室温強磁性体の磁化強度及び磁気抵抗比を電圧のみで制御することができ、この技術はスピントロニクスデバイスの低消費電力化に大きく貢献する可能性がある。

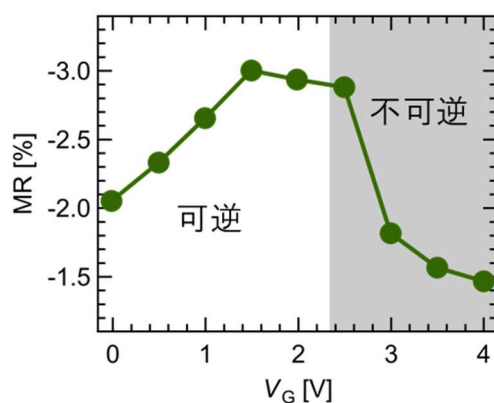


図 1.5.5. 磁気抵抗比の V_G 依存性。可逆領域は可逆的に Li^+ を挿入・脱離できる電圧領域である。不可逆領域は岩塩相 $LiFe_3O_4$ の生成により可逆的に Li が脱離しない電圧領域である。^[47]

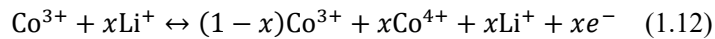
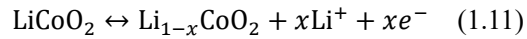
しかし、 V_G と Fe_3O_4 薄膜のキャリア密度の関係をはじめ、 Li^+ の挿入脱離による Fe_3O_4 の磁化方向の変化について明らかになっていない。全固体酸化・還元デバイスにより磁化強度が制御された Fe_3O_4 薄膜は 100 配向膜であり、磁気異方性は図 1.3.4(b) に示した通り、二軸磁気異方性である。強磁性半導体への静電的キャリア注入では、二軸磁気異方性は変化せず、一軸異方性のみ変化した。^[39] このことから、図 1.5.2 に示した 100 配向の Fe_3O_4 薄膜を用いたデバイスでは大きな変化は望めない。一方、配向性を制御した 110 配向の Fe_3O_4 薄膜は図 1.3.4(c) に示した通り、一軸磁気異方性であるため、高濃度のキャリア注入により大きな磁気異方性の変化が期待できる。

1.5.3. 結晶中のイオン拡散

層状物質の層間や結晶を構成する他のイオンとの静電相互作用を避けながらイオンは拡散する。イオンのみが伝導する材料は電解質として、イオンと電子が両方伝導する混合伝導体は電極として用いられる。

LiCoO₂

図 1.5.6 に LiCoO₂ の結晶構造を示す。赤球、青球、緑球はそれぞれ Co、酸素、Li を表している。LiCoO₂ は CoO₆ 八面体の 2 次元層が結晶の骨格を形成している。^[50,51] Li の占有サイトは赤で示した CoO₆ 層の間であり、Li が容易に出入りすることができる。LiCoO₂ の Co の価数は 3 価であり、Li⁺ が脱離することで電荷が負に偏るため正孔が注入される。^[50] したがって、脱離時の Co イオンは 4 価となる。Li⁺ の挿入脱離に伴う反応式は以下のように記述される。



式(1.12)は Li⁺ の挿入脱離に伴う Co の価数変化に注目した式である。このように、Li⁺ の挿入・脱離には電子の授受(または価数変化)が伴う。

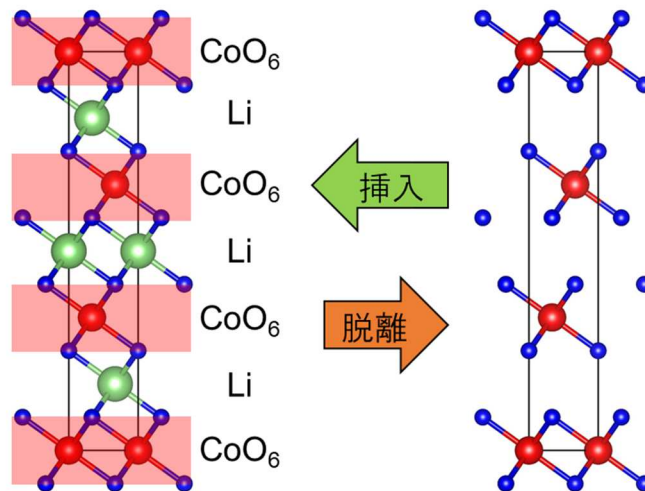
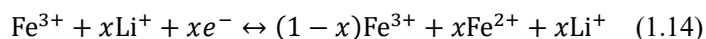
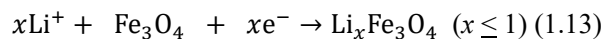


図 1.5.6. LiCoO₂ の挿入時と脱離時の結晶構造。

Fe₃O₄

図 1.5.7 に Fe₃O₄ の単位胞の 1/4 セルを示す。Fe₃O₄ は酸素(32e サイト)を頂点とする 4 面体中心(8a サイト)と 8 面体中心(16d サイト)が Fe イオンの占有サイトである。8a サイトの 4 面体頂点の酸素を共有する 8 面体の中心は 16c サイトであり、ここに Li が収容される。^[21] 式量当たり(Fe₃O₄)あたりに 1 個の Li が存在することで、8a サイトの Fe イオンが 16c サイト側に移動し岩塩相 LiFe₃O₄ へ変化することが知られており、透過型電子顕微鏡による Li⁺ 拡散の様子が直接的な観察が行われている。^[21,52-55]

Li⁺が Fe₃O₄ に挿入されるとき反応式は



と表され、LiCoO₂ の場合と同様に、Li⁺が Fe₃O₄ に挿入されることで電荷補償として電子が補償される。^[20]

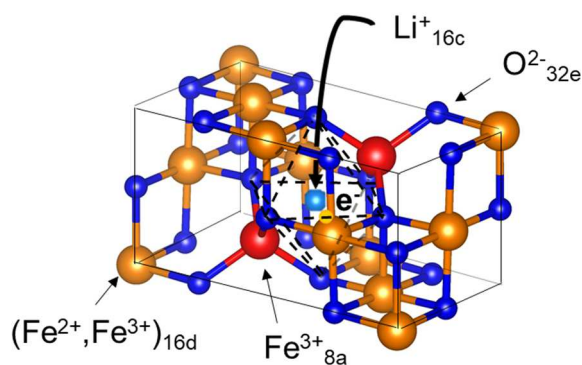


図 1.5.7. Fe₃O₄(単位胞の 1/4 セル)の模式図。Fe₃O₄ へ挿入された Li⁺は破線で囲まれた空の酸素八面体(16c サイト)に収容される。

1.6. 研究目的

本研究の目的は、今までにない新奇な動作原理により実現できる高集積・低消費電力動作可能な素子を提案し、今後さらなる発展が予測される情報社会の支柱の一端を担うことである。現在まで、MTJのような磁化方向を利用する抵抗変化素子は、その高集積性ゆえに記録密度の飛躍的な増加に貢献したが、現状では、磁化方向を制御するための消費電力が非常に大きいという短所がある。本研究が成し遂げられたとき、磁化方向を低消費電力で制御可能となる。

本研究で提案する磁化方向の制御方法は、 Li^+ 伝導性固体電解質薄膜を用いた全固体酸化・還元トランジスタを用いた室温強磁性体 Fe_3O_4 への電気化学的キャリア注入である。 Fe_3O_4 に Li^+ を化学ドーブできることが知られており、その Li^+ を動的にドーブ・除去することができれば、 Fe_3O_4 のキャリア密度をその場制御することができ、 E_F 近傍のスピン配置が大きく変化することが予想される。

これにより、磁化方向制御の高効率化(低消費電力・磁化回転角の拡大)が期待できる。従来の絶縁体を用いた電界効果トランジスタによる静電的キャリア注入では、注入できるキャリア密度が小さいため、室温強磁性体の高いキャリア密度を変化させることは難しく、2 Kでの動作検証にとどまっていた。しかし、 Li^+ を用いることで挿入された Li^+ は Fe_3O_4 薄膜に拡散し、キャリア注入が可能な領域は固体電解質との界面近傍だけでなく、薄膜全体に拡がることを期待される。そのため、静電的キャリア注入よりも厚い薄膜を扱うことができ、体積に依存する磁化の熱揺らぎの影響を小さくでき、室温での安定した動作が可能となる。

本研究では、キャリア注入に対して大きな変化が見込まれる一軸磁気異方性を示す $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜を作製する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜に Li^+ 伝導性固体電解質とゲート電極を積層することで、全固体酸化・還元トランジスタを作製し、電圧印加により注入されたキャリア密度などの電気特性の変化の詳細および、 Fe_3O_4 薄膜のキャリア密度の変化に伴う磁化方向の変化を明らかにする。さらに、スピン-軌道相互作用エネルギーを二次の摂動として扱うことで、磁化方向に依存した磁気異方性エネルギーの変化から、電子注入に伴う磁化方向の変化の起源を考察する。

第2章 実験方法

2.1. 薄膜作製

2.1.1. パルスレーザー堆積法

図2.1.1にパルスレーザー堆積(Pulsed Laser Deposition: PLD)装置の模式図を示す。PLDは、真空チャンバー内のセラミックターゲットにレーザー光を照射することで、セラミックターゲットから蒸発した粒子が、ターゲットに対向する基板に堆積させる薄膜作製法である。ArF エキシマレーザー(波長: 193 nm)がターゲットに照射されることで、分子や原子、イオン、クラスターなどがプラズマ状態で昇華される。このとき、ターゲット直上にプルームが現れ、これらの粒子が対向した基板に堆積されて薄膜となる。

PLD 装置は準備室と成膜室から構成されている。トランスファーロッドの先端に基板をセットした後に準備室をある程度の真空度(10^{-4} Pa)まで排気してから、トランスファーロッドを差し込んで成膜室に基板を輸送することで、基板交換のたびに大気暴露する必要がないため成膜室の高真空(10^{-5} Pa)が維持されている。Ar や O_2 などのガスラインを接続することで成膜圧を制御することができる。一般的に、PLD 法はターゲットと薄膜の組成ずれが少ないことや使用できる成膜圧の範囲(高真空 ~ 数 10 Pa)が広いいため、酸化物の蒸着に用いられる。

以上の PLD の利点を生かして、強磁性体 Fe_3O_4 や固体電解質 $Zr-Li_4SiO_4$ 、 $LiCoO_2$ の成膜を行った。

本研究では、エキシマレーザー発振源として、COHERENT 社 COMPex Pro を使用した。

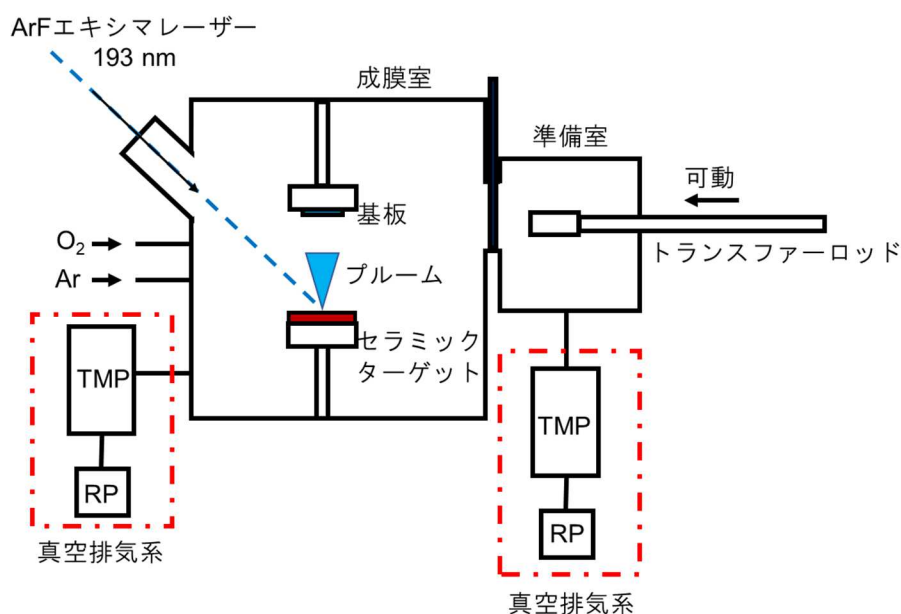


図 2.1.1. PLD 装置の構成の模式図。TMP はターボ分子ポンプ、RP はロータリーポンプの略である。

2.1.2. RF マグネトロンスパッタ法

図 2.1.2 にスパッタ法の基本原理とスパッタ装置の構成の模式図を示す。スパッタ装置の構成は準備室と成膜室であり、PLD 装置同様に準備室を介して基板の交換を行う。

スパッタ法はイオン化された Ar がターゲットに衝突することで、ターゲットから放出された粒子を基板に堆積させる方法である。電場 E を印加することで、次の過程が生じる。

- (1) Ar と初期電子との衝突
- (2) Ar⁺の生成
- (3) 電場による Ar⁺のターゲットへの衝突
- (4) スパッタ粒子の放出と対向する基板への堆積
- (5) 二次電子の放出

これらの過程(スパッタ現象)は放出された二次電子により指数関数的に加速する。スパッタ法は、スパッタ粒子の高い運動エネルギー($10^2 \sim 10^3$ eV)により、密着性と成膜レートに優れる。スパッタ法は Ti や Pt 電極を蒸着するために用いた。

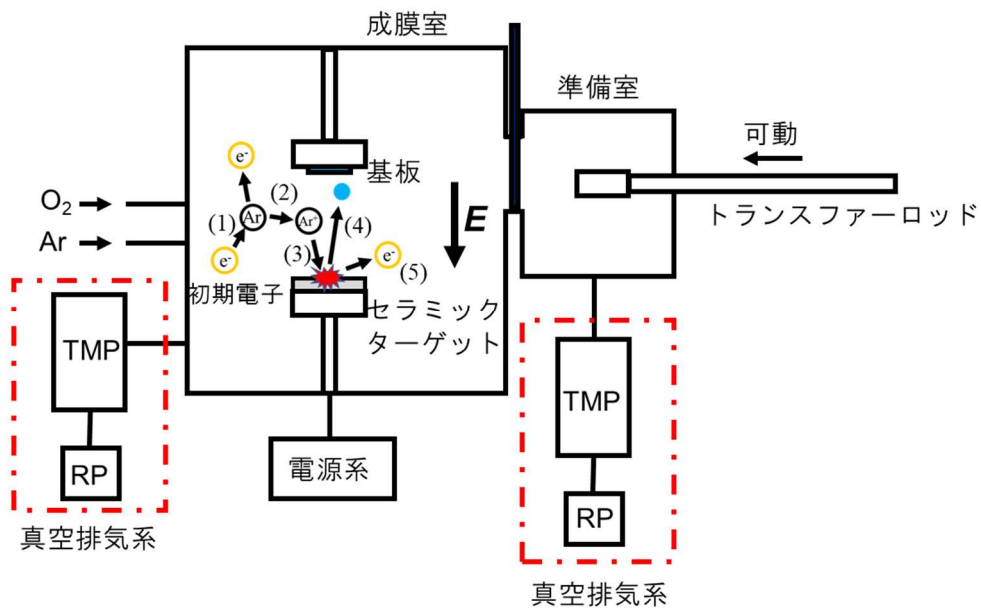


図 2.1.2. スパッタの原理図とスパッタ装置の構成の模式図。TMP はターボ分子ポンプ、RP はロータリーポンプの略である。

2.2. 結晶構造評価と組成評価

2.2.1. 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)は、数百倍~数百万倍の広い倍率で対象試料を観察することができる顕微鏡であり、極めて高い空間分解能で微細構造解析を調査することが可能である。

図 2.2.1 に TEM の基本構成模式図を示す。TEM は電子光学系、真空排気系、高安定化電源系、水冷系などで構成される。電子光学系は電子銃や電子レンズ、試料駆動装置、像観察装置などがある。電子銃はフィラメント、ウェーネルト電極、アノードで構成される。アース電位のアノードに対して負の高電圧を印加して、フィラメントから放出された電子を加速する。加速された電子は照射レンズを通り、試料駆動系、対物レンズ、結像系レンズを通る。これらは、光軸が回転中心となるようにソレノイドコイル、ヨーク、上下磁極片を配置した磁界型電子レンズである。コイルの励磁電流を変化させることで、焦点距離や電子線照射領域調整、拡大倍率の調整を行う。照射レンズは、電子銃から放出された電子線を様々な状態(視野領域を均一で平行な電子線で照射するモードやナノメートルオーダーの電子線スポットを形成するモードなど)に調整して、試料上に照射させる役割をもつ。試料駆動系は、どの倍率においても円滑に試料位置の制御が可能であることが要求される。そのため、高い精度と安定性を実現するために、機械駆動とピエゾ駆動とを併用することがある。

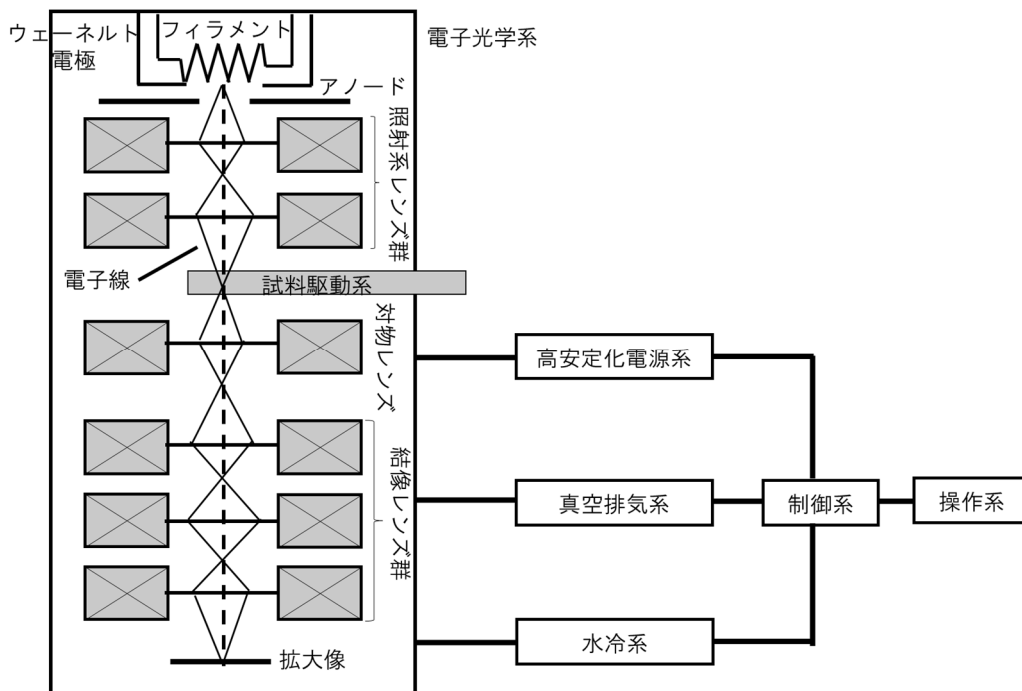


図 2.2.1. 透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)の基本構成模式図。電子光学系と高安定化電源系、真空排気系、水冷系、制御系、操作系から構成される。

TEM 内の電子線は試料を透過する際に散乱され、結晶性試料内の分子や原子の配列を調べることが可能である。入射した電子線がブラッグ条件を満たす角度となった時、電子は弾性散乱される。散乱された電子は干渉しあうが、ブラッグ条件を満たした電子のみ回折波として強め合い、回折スポットを形成する。散乱された透過電子線と複数の回折スポット間の位置関係を解析することで、試料の結晶構造に関する詳細な情報を得ることができる。

本研究では、JEOL 製の 200kV 電界放出型透過電子顕微鏡(JEM-2100F)を用いた。

2.2.3. ラマン分光法

図 2.2.2 にラマン分光法の原理の模式図を示す。物質に入射された光は散乱される。散乱光には 2 種類あり、入射光と同じ波長の光が散乱されるレイリー散乱と、入射光と異なる波長の光が散乱されるラマン散乱がある。入射光により様々な振動モードが励起される。

Fe_3O_4 の場合、Fe-O の伸縮性の振動や振り子のように折れ曲がる振動モードがある。^[56] これらの振動モードの励起エネルギーは異なるため、それぞれの励起分のエネルギーを差し引いたエネルギーに相当するラマン散乱光が発生する。

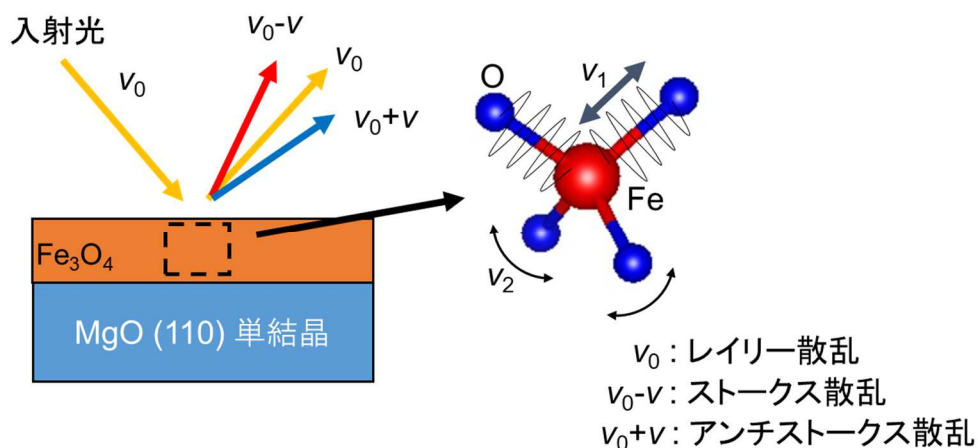


図 2.2.2. ラマン分光法の原理の模式図。振動数 ν_0 の光を入射したとき、振動数 ν_0 のレイリー散乱、 ν_0 からずれた振動数のラマン散乱($\nu_0-\nu$ のストークス散乱、 $\nu_0+\nu$ のアンチストークス散乱)が生じる。右図は Fe_3O_4 の 4 面体で励起される振動モードの模式図。 ν は励起した振動モードの振動数 ν_1 、 ν_2 に相当する。

実際の測定では、散乱光を分光器に通してラマン散乱光を検出する。入射光の波長(または波数)からのずれを横軸としてその強度をラマンスペクトルとして表示する。ラマン散乱光の強度はレイリー散乱光よりも極めて微弱である。ラマン散乱はさらに 2 つに分けられ、ストークス散乱(入射光よりも長波長(低振動数)側)とアンチストークス散乱(入射光よりも低波長(高振動数)側)が得られる。ストークス散乱光はラマン散乱光のなかで比較的強度が

強いため、これを検出し解析に用いる。ラマンスペクトルの持つ情報は、ラマンシフト(横軸)から化学結合の種類と質の同定や結晶性、結晶格子の歪であり、強度(縦軸)から相対濃度も得られる。

本研究では、日本分光(JASCO)社製の顕微レーザーラマン分光高度計(NRS-5100)を使用した。倍率は100倍、レーザー出力は5mWとし、20回の積算をした。露光時間は120秒とした。測定雰囲気は大気中・室温である。

2.3. 電気特性の評価

2.3.1. 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定は、交流電圧に対する伝導電子もしくはイオンの応答性を測定する方法である。試料の電気伝導を担うキャリアは一般的に知られる金属や半導体中の電子や正孔だけでなく、固体電解質では Li^+ や H^+ などのイオンも含まれる。これらのイオンによる電気伝導(イオン伝導)を評価することは、固体電解質の評価に対して非常に重要である。電子とイオンでは電荷としての質量が異なるため、高周波(1 MHz)から低周波(0.01 Hz)までの試料のインピーダンスの周波数依存性を調べることで、これらの寄与を分離して考えることができる。

大抵の場合、バルク(図 2.3.1(a))、粒界(図 2.3.1(b))、電極/試料界面(図 2.3.1(c))それぞれが寄与する成分を持つ。バルク抵抗は粒内を電荷が移動する際に生じる抵抗、粒界抵抗は粒から粒へ電荷が移動する際に生じる抵抗、界面抵抗は試料と電極間を電荷が移動する際に生じる抵抗である。

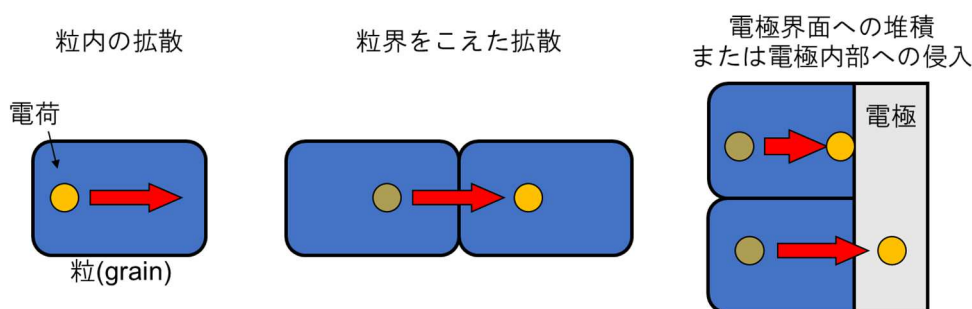


図 2.3.1. 試料の抵抗成分の模式図。(a)粒内でのイオン拡散に由来するバルク抵抗成分。(b)粒-粒のイオン拡散に由来する粒界抵抗成分。(c)電極界面へのイオンの堆積または電極内部へのイオンの拡散に由来する界面抵抗成分。

図 2.3.2(a)と(b)に 3 つの抵抗成分および接触抵抗を含む回路図とその Cole-Cole プロットを示す。表 2.1 に Cole-Cole プロットを再現するための等価回路の設定値をまとめた。抵抗値 R と容量 C の積は時定数と呼ばれ、インピーダンス成分の緩和時間を表している。バルク抵抗の緩和時間は最も早く、界面抵抗の緩和時間は最も遅い。描かれた半円の直径は各成分の抵抗値を示している。

R と C の並列回路が複素平面内に半円として描かれる式は以下のようにあらわされる。並列回路の合成インピーダンス Z は R と C のインピーダンスの逆数和($1/Z = 1/R + j\omega C$)の逆数であるため、

$$Z = \frac{R}{1+j\omega RC} \quad (2.1)$$

と表される。この式(2.1)を以下の式(2.2)のように実部 Z' と虚部 Z'' に分けるとそれぞれの項は式(2.3)と式(2.4)のように表される。

$$Z = Z' - jZ'' \quad (2.2)$$

$$Z' = \frac{R}{1+\omega^2 R^2 C^2} \quad (2.3)$$

$$Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1+\omega^2 R^2 C^2} \quad (2.4)$$

ここで、式 2.3 と式 2.4 を用いて ω を消去すると次の式が得られる。

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.5)$$

この式は中心が実軸上の点($R/2$)にあり、半径 $R/2$ をもつ円を示しており、複素平面上の円の直径は抵抗成分の抵抗 R を示す。

図 2.3.2(c)は(a)に表された等価回路の Bode 線図である。Bode 線図とはインピーダンスの絶対値 $|Z|$ と位相遅れ θ の周波数 f 依存性を示す対数グラフである。ここで、 $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ と $\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{Z''}{Z'}\right)$ である。複素平面において、3つの抵抗成分は図 2.3.2(b)のように観測される。 θ の周波数依存性のグラフ(図 2.3.2(c)下図)では、図 2.3.2(c)上図で周波数掃引に対して $|Z|$ が一定のとき、 θ は小さくなる。それゆえ、複素平面内に半円を描くことは抵抗成分を抵抗と容量の並列回路で表していることと同義である。

一般に、伝導キャリアが電子のとき、主な抵抗成分はバルクと粒界抵抗であり、界面抵抗成分は無視できる。一方で、伝導キャリアがイオンのときは、伝導イオンと電極が反応しない限り、イオンは試料と電極との界面に堆積する。それゆえ、界面抵抗は有限の値をとり複素平面内のプロットは虚部に発散するように見える。電極がイオンとの反応性を示す場合(理想的に反応時間が十分短い場合)には、この界面抵抗成分は小さくなる。これは、イオンとの反応により電子の授受が行われるためである。

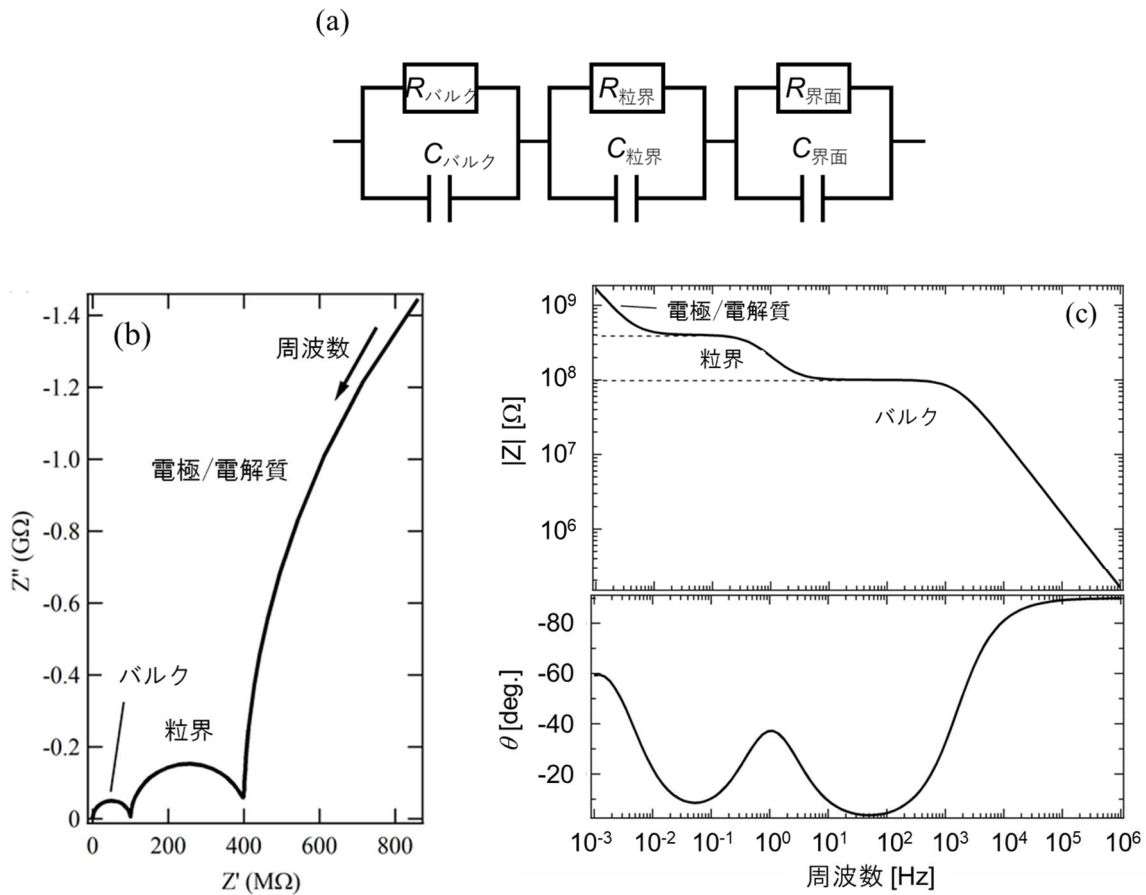


図 2.3.2.(a)バルク抵抗、粒界抵抗、界面抵抗成分を想定したときの回路図。(b)(a)を基にした Cole-Cole プロット。(c)(a)を基にした Bode 線図。等価回路の設定値は表 2.1 に示す。

表 2.1. 等価回路の設定値。

成分	値
R (バルク) (Ω)	1.0×10^8
C (バルク) (F)	1.0×10^{-12}
R (粒界) (Ω)	3.0×10^8
C (粒界) (F)	1.0×10^{-9}
R (界面) (Ω)	5.0×10^9
C (界面) (F)	1.0×10^{-7}

本研究における電解質薄膜のイオン伝導性評価では、Solartron Analytical 社の SI 1260 周波数応答アナライザー及び 1296 誘電インターフェースシステムを用いた。また、図 2.3.2(a) の回路図を用いた図 2.3.2(b)と(c)の再現および、測定データの解析には ZView ソフトウェアを使用した。

固体電解質の評価は、10 mV を印加しながら、周波数を 1 MHz から 10 mHz まで掃引した。測定は、 10^{-4} Pa の真空中で行った。

2.4. 磁化方向の評価

2.4.1. 平面ホール効果

平面ホール効果は試料面内に磁場を印加しながら、電流を流すことで電流と垂直方向に磁化の相対角度に依存した起電力が生じる現象である。そのため、検出した平面ホール起電力 V_{XY} から磁化の向きを決定することができる。 V_{XY} と印加電流 I の比 V_{XY}/I を平面ホール抵抗 R_{XY} とすると、以下の式で表すことができる。^[57,58]

$$R_{XY} = \frac{(R_{\parallel} - R_{\perp})}{2} \sin 2\phi \quad (2.6)$$

R_{\parallel} と R_{\perp} は印加した電流と試料の磁化の向きが平行のときと垂直のときの電気抵抗値である。印加磁場を一周回しながら、この R_{XY} を測定し、薄膜内の全磁気エネルギーの極小値条件を適用することで、磁化方向と異方性磁場を求めることができる。

平面ホール抵抗の式の導出について、以下に示す。図 2.4.1 に示すように、試料に対して磁場が z 方向に印加されているとき、試料に流れる電流と試料に生じる電場は、以下の式で表される。

$$E_x = \rho_{\perp} j_x - \rho_H j_y \quad (2.7)$$

$$E_y = \rho_H j_x + \rho_{\perp} j_y \quad (2.8)$$

$$E_z = \rho_{\parallel} j_z \quad (2.9)$$

ここで、 ρ_{\perp} 、 ρ_H 、 ρ_{\parallel} は x, y, z 方向の電気抵抗率である。今、 z 方向から磁場が任意の方向へ向きことができるとすると、(2.7)-(2.9)の3式は

$$\mathbf{E} = \rho_{\perp} \mathbf{j} + \mathbf{n}(\mathbf{j} \cdot \mathbf{n})(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) + \rho_H \mathbf{n} \times \mathbf{j} \quad (2.10)$$

と一般化することができる。

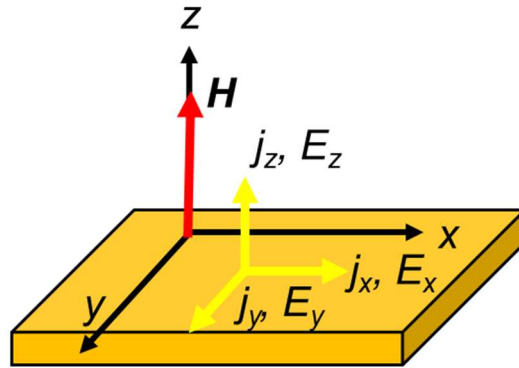


図 2.4.1. 電流密度 \mathbf{j} と電場 \mathbf{E} と磁場 \mathbf{H} の関係の模式図。 \mathbf{j} と \mathbf{E} の下付き文字はそのベクトルの向きを表している。

図 2.4.2 のように、試料の x 方向に電流を印加し、 xy 面内(試料面内)に磁場を印加するとき、電流の印加方向に対する磁場の印加方向の相対角度を θ とすると、外部磁場 \mathbf{H} の単位ベクトル \mathbf{n} は、

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{j} = \begin{pmatrix} j \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

と表されるため、式(2.10)に代入すると、

$$\frac{E_x}{j} = \rho_{\perp} + (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})\cos^2\theta \quad (2.11)$$

$$\frac{E_y}{j} = \frac{1}{2}(\rho_{\parallel} - \rho_{\perp})\sin 2\theta \quad (2.12)$$

$$\frac{E_z}{j} = -\rho_H \sin\theta \quad (2.13)$$

と書き直すことができる。式(2.11)は電流に対して縦方向の電気抵抗の磁化方向に依存した変化(異方性磁気抵抗)、式(2.12)は電流に対して横方向の電気抵抗の磁化方向に依存した変化(平面ホール抵抗)、式(2.13)は通常ホール抵抗を表している。強磁性体の場合には磁場ではなく磁化 \mathbf{M} のときにも同様に成り立つ。印加電流方向に対する磁化方向の相対角度を φ とすると、式(2.13)から本節冒頭の平面ホール効果の式(2.6)が得られる。

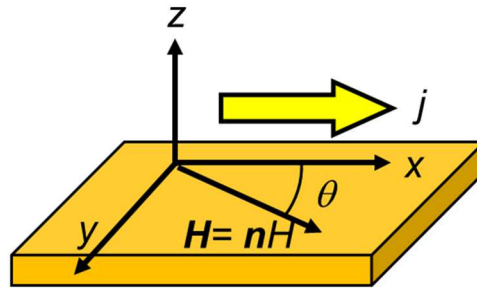


図 2.4.2. 試料面内(xy 平面)の電流密度 j と磁場 H の関係。 θ は x 軸を基準とした磁場 H の方向である。 j は x 軸と平行である。

平面ホール効果の測定には、テスラ社の両方可変電磁石と菊水電子工業製の直流安定化電源(PWR800L)を組み合わせ磁場を印加した。駿河精機社の 2 相ステッピングモーター(C005C-90215P-1)とステッピングモーターコントローラ(DS102)を用いて試料を回転させることで、 θ を変化させた。回転速度は $4^\circ/\text{sec}$ とした。

Fe_3O_4 薄膜の通常ホール測定及び磁気抵抗比の測定には、カンタムデザイン社の物理特性測定システム(PPMS)を使用した。磁場範囲は 0 から 14 T である。

ホール測定及び 4 端子電気抵抗測定には、KEITHLEY 社の 6220 直流電流源及び 2182A ナノボルトメータを使用した。

2.4.2. 磁気的自由エネルギーの磁場依存性

磁場を印加することでどのように磁化が変化していくのかを調べるために、一軸磁気異方性エネルギーとゼーマンエネルギーから成る磁気的自由エネルギー F の外部磁場角度依存性のシミュレーションを行った。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)/\text{MgO}(110)$ の 1 軸磁気異方性エネルギーを含む磁気エネルギーを以下のように仮定する。^[59]

$$F = \frac{MH_{U1}}{2} \sin^2\theta + \frac{MH_{U2}}{2} \sin^4\theta - MH \cos(\varphi - \theta) \quad (2.14)$$

ここで、 M , H_{U1} , H_{U2} , H はそれぞれ磁化、2 次と 4 次の磁気異方性磁場、そして外部磁界である。式中の θ 及び φ は、図 2.4.3 に示したように外部磁場と磁化の方向の x 軸からの回転角度を表している。式 2.14 の第 1 項と第 2 項の和は磁気異方性エネルギーを表している。第 3 項はゼーマンエネルギーであり、磁化と磁場の間の角度に依存した静磁エネルギーである。ここで、簡単のため $H_{U1} \gg H_{U2}$ とし、異方性磁場を H_U と書き直すと式(2.14)は

$$F = \frac{MH_U}{2} \sin^2\theta - MH \cos(\varphi - \theta) \quad (2.15)$$

と表される。そして、(式 2.15)の両辺を MH_U で割ることで以下の式(2.16)が得られる。

$$\frac{F}{MH_U} = \frac{1}{2} \sin^2 \theta - \frac{H}{H_U} \cos(\varphi - \theta) \quad (2.16)$$

この式は、相対強度 H/H_U の外部磁界による異方性エネルギーの極小値変化、つまり磁化の回転を示している。式(2.16)の磁気異方性エネルギーに関わる第1項から、磁化容易軸は $\theta = 0^\circ$ と 180° であり、磁化困難軸は $\theta = -90^\circ$ と 90° である。

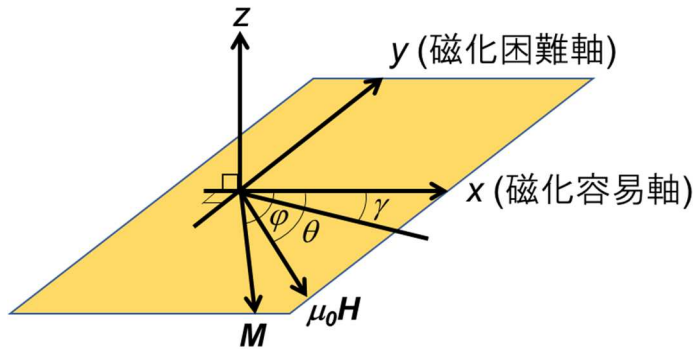


図 2.4.3. xy 平面(黄色い領域)内における磁場 $\mu_0 H$ と磁化 M の x 軸からの回転角 θ および φ の模式図。 x 軸と y 軸をそれぞれ磁化容易軸と磁化困難軸として、磁気エネルギーの式(2.14)を仮定した。 γ は x 軸を基準とした任意の角度。

図 2.4.4 に各磁場強度における印加磁場方向の違いによる磁気エネルギー分布の変化のシミュレーションを示す。横軸は x 軸からの角度 γ (図 2.4.3) である。外部磁場を $\theta = 0^\circ$ から $+10^\circ$ 毎に回転させたとき、磁気エネルギーは変化し、極小値をとる $\gamma (= \varphi)$ がずれていった。そのずれ方は、 H/H_U を小さくすることで変化する。図 2.4.5(a) にそれぞれの H/H_U における φ を磁場印加角度 θ に対してプロットした。 $H/H_U = 10$ (異方性磁場 H_U よりも十分磁場が強い) のとき、図中に線分で示された極小値(磁化方向 φ) は磁場印加方向 θ に対して線形に変化した (図 2.4.5(a))。これは H_U よりも十分強い H の場合には磁化容易軸・困難軸関わらず、磁化は磁場の回転に完全に追従することを表している。

磁場強度が弱い $H/H_U = 3.0$ のとき、 φ の変化は直線から歪み始めた。この歪の程度は磁場強度を弱くするにつれて、顕著になった。 $H/H_U < 3.0$ において、 θ に対する φ の振る舞いが顕著に変わる γ は磁化困難軸である。これは、磁場が磁化困難軸方向に印加されたとき、磁氣的にエネルギーが低い磁化容易軸の影響を受けてエネルギー構造はブロードになるためである。その結果、比較的弱い磁場の場合、磁化困難軸の方向では急激に φ は変化する。一方、磁化容易軸付近に磁場が印加されたとき、磁化は磁化容易軸方向にとどまらせる力を受けるため、その付近では φ の変化は小さくなる。

したがって、 H_U よりも十分強い磁場下では φ は θ に対して線形 ($\theta = \varphi$) であるが、比較的磁場が弱くなると、磁気異方性エネルギーの影響を大きく受け、 φ は θ に対して非線形 ($\theta \neq \varphi$) となる。

図 2.4.5(b)に $\sin 2\varphi$ の θ 依存性を示す。図 2.4.5(a)の φ を用いて平面ホール効果の $\sin 2\varphi$ に代入した。図 2.4.5(a)で線形($\theta = \varphi$)であった強磁場では図 2.4.5(b)で θ に対して $\sin 2\theta$ を描き、非線形($\theta \neq \varphi$)な磁場強度では $\sin 2\varphi$ となり磁化方向に依存するためカーブは歪む。

このシミュレーションは、 θ と φ が非線形となる磁場を印加して平面ホール抵抗の θ 依存性($\propto \sin 2\varphi$)を測定することで、強磁性体の磁気異方性の情報を得ることができることを示している。作製した酸化・還元トランジスタで $\theta \neq \varphi$ となる磁場を印加しながら平面ホール抵抗の θ 依存性について V_G を変えながら測定することで、強磁性体の磁気異方性の変化を追跡することができる。

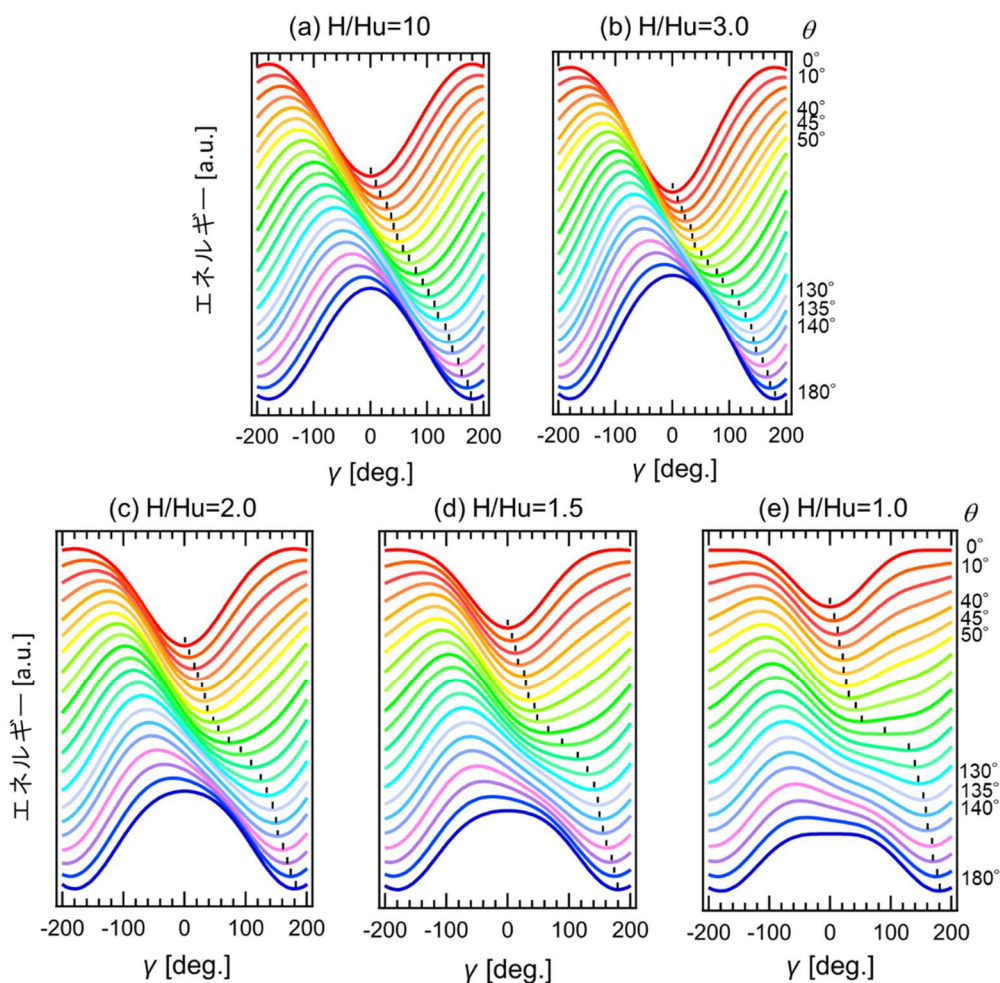


図 2.4.4. (a)-(e)各磁場強度における印加磁場方向の違いによる磁気エネルギー分布の変化のシミュレーション。x 軸からの角度 γ に対するエネルギー分布を示している。色ごとに磁場印加方向は異なり、図右側に示した角度 θ に磁場を印加している。 0° から 10° 刻みで磁場方向を 180° まで変化させている (45° と 135° を含む)。エネルギーが極小値をとる角度 $\gamma (= \varphi)$ を図中に黒い線分で表している。(a) $H/H_u = 10$ のとき異方性磁場に対する磁場の相対強度が最も大きく、(e) $H/H_u = 1.0$ のとき最も小さい。

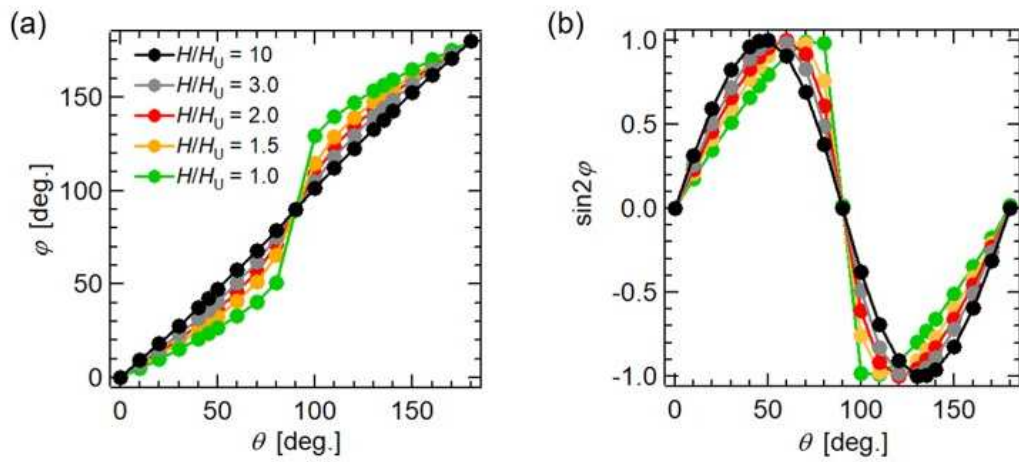


図 2.4.5. (a)磁化方向 φ の磁場印加方向 θ 依存性。 φ は図 2.4.4 の極小値をとる角度 γ であり、それぞれの H/H_U における φ を磁場印加角度 θ に対してプロットした。(b) $\sin 2\varphi$ の θ 依存性の計算結果。図 2.4.5(a)の φ を $\sin 2\varphi$ に代入した結果である。これは平面ホール抵抗の θ 依存性(式(2.6))を振幅で規格化したものと同義である。

第3章 全固体酸化・還元トランジスタの作製と Fe_3O_4 薄膜の電気特性の制御

3.1. 全固体酸化・還元トランジスタの作製

図 3.1.1 に全固体酸化・還元トランジスタの模式図と Fe_3O_4 の単位胞の 1/4 セルを示す。MgO(110)単結晶基板の上に Fe_3O_4 薄膜を蒸着し、固体電解質としてジルコニアをドープしたケイ酸リチウム($\text{Zr-Li}_4\text{SiO}_4$: LZSO)、ゲート電極としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2 : LCO)を積層した。測定のためのドレインソース電極と、ゲート電極の集電体として白金(Pt)を蒸着した。成膜条件は表 3.1 の通りである。

Fe_3O_4 は酸素($32e$ サイト)を頂点とする 4 面体中心($8a$ サイト)と 8 面体中心($16d$ サイト)に Fe イオンの占有サイトを持ち、 Li^+ は酸素を頂点とする空の 8 面体($16c$ サイト)に收容される。[21,52-55]

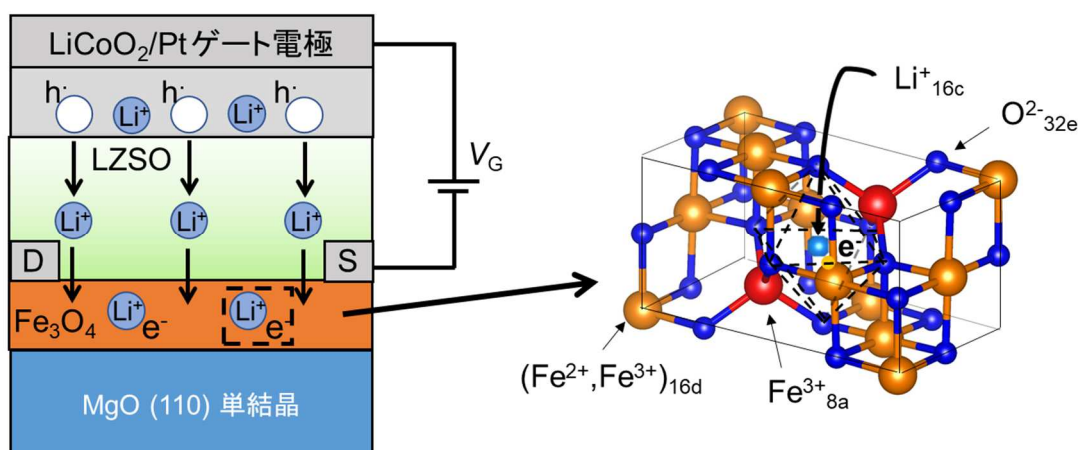


図 3.1.1. (左)全固体酸化・還元トランジスタの模式図。D と S はそれぞれ Fe_3O_4 の電気伝導度測定用のドレインとソース電極である。(右) Fe_3O_4 の 1/4 セルの模式図。上付き文字はそのイオンの価数、下付き文字は占有サイトを示す。 Li^+ は 6 つの酸素を頂点とする $16c$ サイト(破線で囲まれた 8 面体内)に收容される。

表 3.1. 全固体酸化・還元トランジスタの作製条件

薄膜	Fe_3O_4	LZSO	LCO	Pt
膜厚	13 nm	1300 nm	200 nm	50 nm
成膜方法	PLD	PLD	PLD	スパッタ
雰囲気	$\text{Ar} + \text{O}_2$ (99 : 1)	O_2	O_2	Ar
成膜圧	2 mPa	3 Pa	10 Pa	1 Pa
エネルギー	1 J/cm^2	1 J/cm^2	1 J/cm^2	—
RF パワー	—	—	—	30 W

作製した Fe_3O_4 の組成評価はラマン分光を用いて行い、結晶配向性の評価として高分解能透過型電子顕微鏡(High Resolution-TEM: HR-TEM)による断面観察とその観察像の高速フーリエ変換(Fast Fourier Transform: FFT)を用いた。

図 3.1.2(a)に Fe_3O_4 薄膜のラマンスペクトルを示す。横軸はラマンシフト、縦軸はラマン散乱光の検出強度である。作製した Fe_3O_4 薄膜のラマンスペクトルは3つの振動モードに起因するピークで構成されていた。^[60] これらのピークはそれぞれ A_{1g} 、 $T_{2g}(2)$ 、 $T_{2g}(3)$ 振動モードであり、典型的な Fe_3O_4 のラマンスペクトルである。 Fe_2O_3 や FeO などの鉄酸化物のピークは観測されず、作製した試料は Fe_3O_4 の単相膜であることを確認した。

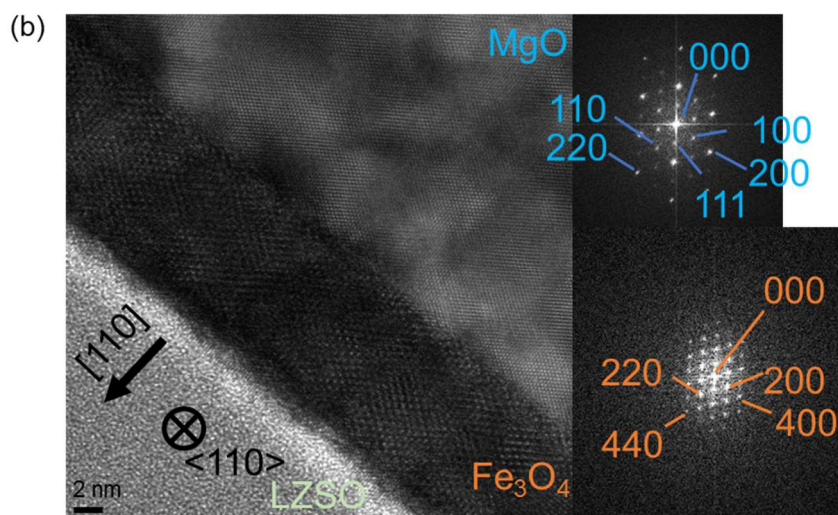
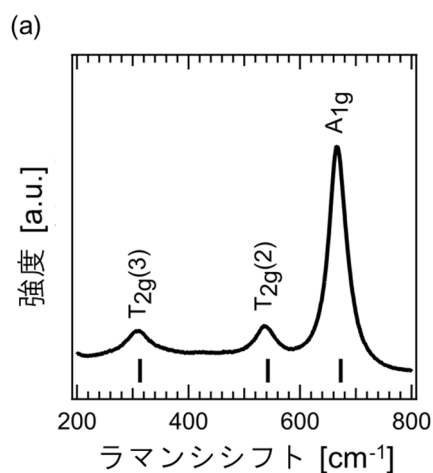


図 3.1.2. (a)MgO 基板上的 Fe_3O_4 薄膜のラマンスペクトル。図中の線分は Fe_3O_4 のラマンピーク位置を表している。^[60] (b)作製したトランジスタの HR-TEM 像。図中の右上と右下の図はそれぞれ MgO と Fe_3O_4 の FFT 像である。

図 3.1.2(b)に作製したデバイスの断面の HR-TEM 像およびその FFT パターンを示す。HR-TEM 像の右上から MgO 基板、Fe₃O₄ 薄膜、LZSO 薄膜である。観察方位は<110>で、スケールバーは 2 nm である。Fe₃O₄ 薄膜の FFT パターンは回折スポットの輝度も高く、明暗がはっきりと表れており、Fe₃O₄ 薄膜の良い結晶性が確認された。MgO 単結晶および Fe₃O₄ 薄膜ともに指数付けをすることができ、Fe₃O₄ 薄膜は MgO 基板上に MgO と同じ結晶方位で成長していることがわかった。^[52] Fe₃O₄ の格子定数は MgO の格子定数の約 2 倍であるため、MgO の[hkl]に対応する回折スポットは[2h2k2l]となる。

ラマン分光と HR-TEM 観察の結果から高品質な Fe₃O₄ 薄膜が作製できたことがわかった。

次に、Fe₃O₄ 薄膜の電気輸送特性を評価するために通常ホール測定を行った。

図 3.1.3 にホール抵抗率 ρ_H の磁場 $\mu_0 H$ 依存性を示す。挿入図のように試料面直方向に磁場を印加したときの通常ホール抵抗を測定した。

$\mu_0 H < 10$ T では、 ρ_H の変化は非線形であった。これは磁場が強くなるにつれて Fe₃O₄ 薄膜の面内磁化が徐々に面直方向に向いていくためである。^[23]

一方、 10 T $< \mu_0 H$ では、十分に面直方向磁化が飽和し、通常ホール効果の寄与により ρ_H の変化は線形フィッティングと良く一致した。そのため、 $\mu_0 H$ に対する ρ_H の傾きであるホール係数から、Fe₃O₄ 薄膜のキャリア密度を算出した。

通常ホール測定により得られたホール係数は $-0.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{T}$ であり、その負号より Fe₃O₄ 薄膜のキャリアは電子である。算出された電子キャリア密度 n は $1.04 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であった。直流 4 端子電気抵抗測定から得た電気伝導度 σ は $10.1 \text{ S}/\text{cm}$ であり、 n と σ の比により得られる電子移動度 μ は $0.06 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

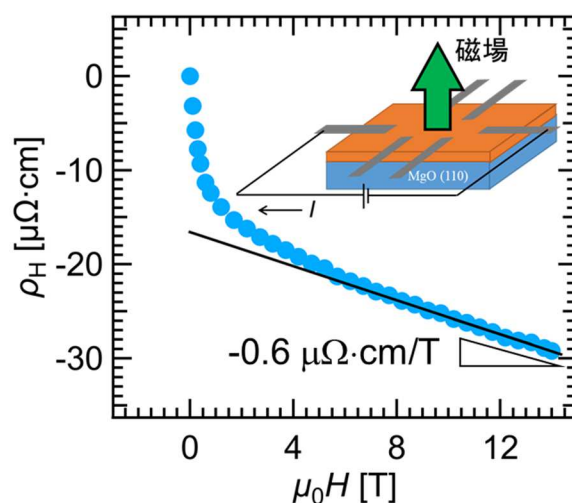


図 3.1.3. ホール抵抗率(ρ_H)の磁場($\mu_0 H$)依存性。挿入図は試料と磁場の印加方向を示した模式図。黒の実線は 10 T 以上の強磁場での線形フィッティングの結果を表している。

図 3.1.4 に作製した Fe_3O_4 薄膜の磁気抵抗(Magneto-resistance: MR)比の磁場依存性を示す。これは、薄膜の面直方向に磁場を印加しながら、4 端子電気抵抗を測定することで得られた結果である。横軸を印加磁場 $\mu_0 H$ とし、MR は 0 T のときの電気抵抗値を 0 % とした。0 T から磁場の絶対値を大きくしていくにつれて電気抵抗値は減少し、 $\mu_0 H = 14 \text{ T}$ のとき MR 比は -5.6 % であった。

Fe_3O_4 薄膜内には逆位相境界(Anti-phase Boundary: APB)と呼ばれる、スピンの反強磁性的に結合することで電子キャリアがトラップされる界面が存在する。この反強磁性的結合は磁場を印加することで、APB 近傍のスピンの結合が反平行状態から平行状態へ変化する。そのため、粒 1 から粒 2 へ界面を通過するトンネル電流 I が増加する。^[6] この描像は、粒と APB をそれぞれ強磁性層と絶縁層に見立てたときの MTJ の TMR(図 1.1.1)と同様のメカニズムを表している。式(1.4)において $P = P_1 = P_2$ とおくと

$$\text{MR 比} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = 2P^2 / (1 - P^2) \quad (3.1)$$

と表すことができる。したがって、 Fe_3O_4 薄膜の MR は TMR 同様に P に依存する現象である。^[8,47]

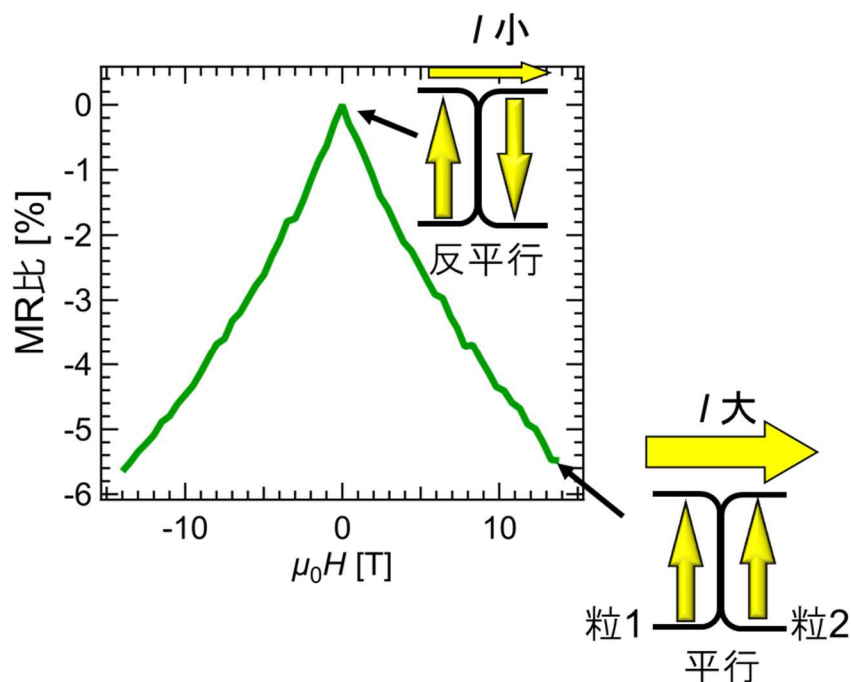


図 3.1.4. Fe_3O_4 薄膜の磁気抵抗(MR)比の磁場 $\mu_0 H$ 依存性。挿入図は逆位相境界(APB)近傍におけるスピンの結合状態とトンネル電流 I の変化の模式図。

3.2. 固体電解質の評価

作製したデバイスの電解質薄膜を評価するために、交流インピーダンス測定を行った。図 3.2.1 に Pt/LZSO/Pt セル及び $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LZSO}/\text{LCO}$ セルの Cole-Cole プロットを示す。Pt/LZSO/Pt セルは SiO_2 基板上に作製した。上部・下部の Pt 電極は RF マグネトロンスパッタ法で蒸着した。電極の直径は $500\ \mu\text{m}$ である。一方の $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LZSO}/\text{LCO}$ セルはトランジスタ構造と同じ方法で作製した。等価回路内の添え字 B は電解質薄膜のバルク(Bulk: B)成分を表している。DL と CT は電気二重層(electric Double Layer: DL)と電荷移動(Charge Transfer: CT)を表している。また、E は電極(Electrode: E)であり、 Fe_3O_4 と LiCoO_2 に由来するインピーダンス成分を表している。 W は Li^+ の電極内拡散に起因するワールブルクインピーダンスである。

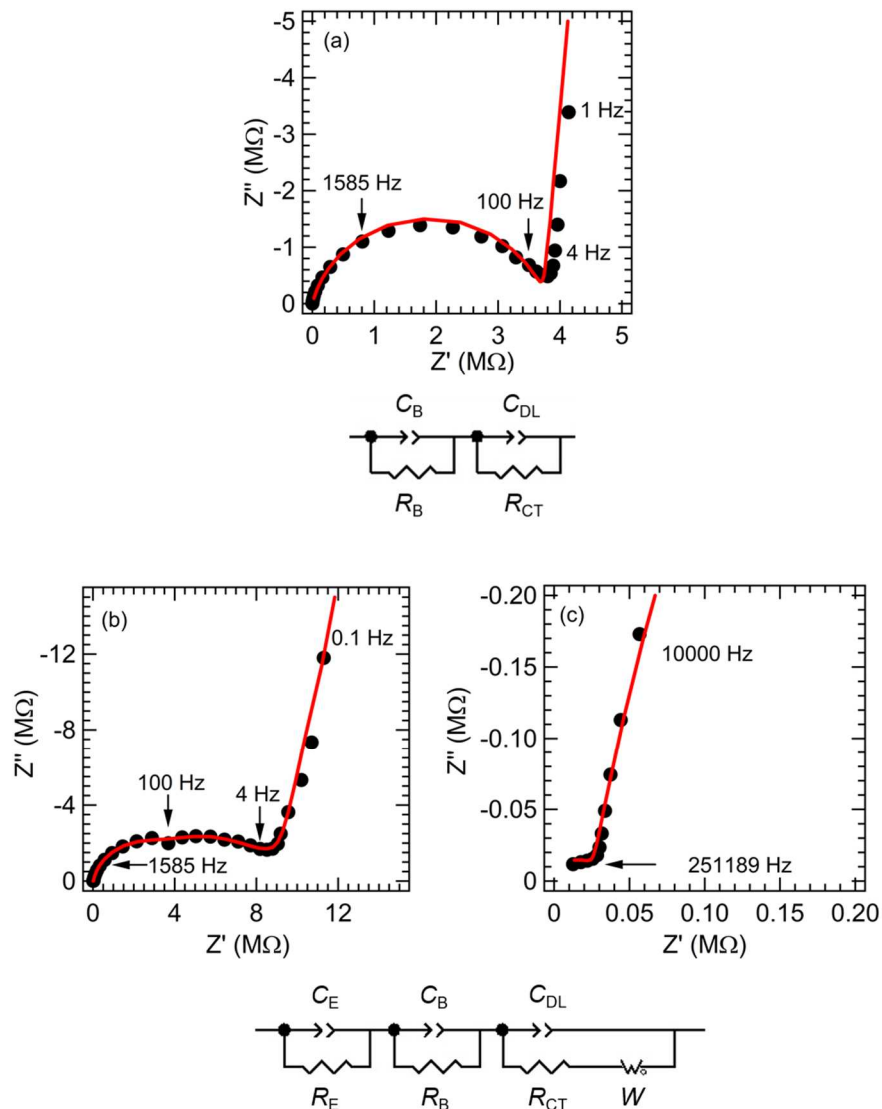


図 3.2.1. (a)Pt/LZSO/Pt セルの Cole-Cole プロット(上)とその等価回路(下)。(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LZSO}/\text{LCO}$ セルの Cole-Cole プロット(上)とその等価回路(下)。(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LZSO}/\text{LCO}$

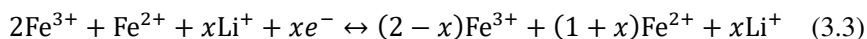
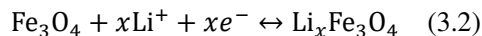
セルの Cole-Cole プロットの高周波側の拡大図。黒点は実験値、赤線は等価回路を用いたフィッティング結果である。

図 3.2.1(a)の Pt/LZSO/Pt セルの Cole-Cole プロットは2つの半円で構成されている。このうち、高周波側(> 100 Hz)がバルクインピーダンス、低周波側(< 100 Hz)が LZSO/Pt 界面インピーダンスに由来する。LZSO は Li⁺伝導体であり、Pt はイオンが伝導しない電子伝導体であるため、LZSO から移動してきた Li⁺は Pt との界面に蓄積する。したがって、低周波側の容量性半円は非常に大きな容量をもち緩和時間が大きくなるため、10 mHz では半円は閉じず虚部へ発散する。これは、典型的なイオン伝導性インピーダンススペクトルであり、LZSO の伝導種は Li⁺である。

一方、図 3.2.1(b)に示すように、トランジスタ構造の Fe₃O₄/LZSO/LCO セルは Pt/LZSO/Pt セルの場合と異なり、4つの容量性半円から構成されている。LZSO のバルクインピーダンス(> 100 Hz)に加え、最も高周波側に Fe₃O₄ もしくは LCO のインピーダンススペクトルが観測された(図 3.2.1(c))。4 Hz 以下の低周波側での振る舞いを Pt/LZSO/Pt セルと比較するとトランジスタ構造の低周波側(< 4 Hz)の界面インピーダンスの傾きは比較的小さくなった。また、4 ~ 100 Hz のインピーダンス成分は電極材料と Li⁺間の電荷移動抵抗である。電極拡散の成分を加味した等価回路によるフィッティング結果と実験スペクトルはよく一致しており、電極の違いによる界面成分の振る舞いが異なる原因は、電極への Li⁺の拡散の影響によるものである。^[62]トランジスタ構造の LZSO 薄膜のバルク抵抗値から算出した Li⁺伝導度は 1.1×10^{-8} S/cm である。

3.3. 全固体酸化・還元トランジスタの動作検証

図 3.3.1 に V_G 掃引時のドレイン電流とゲート電流の変化を示す。作製したトランジスタ(図 3.1.1)のゲート電圧 V_G を掃引しながら、ドレインソース間に流れる電流値(I_D)を測定した。ドレインソース間の電圧は 0.5 V に固定し、V_G の掃引速度は 3.2 mV/s とした。掃引時にドレイン電流(∝電気伝導度σ)は約 20%増加しながら、大きな履歴曲線を描いた。ゲート電流 I_G についても I_D 同様に履歴を描き、電気二重層の場合と比較して大きな電流が流れた。^[63]I_D と I_G が描いた履歴の原因は、Li⁺が Fe₃O₄ 薄膜に出入りする際の遅い緩和に起因しており、I_D と I_G の振る舞いから、このトランジスタの電気伝導度の変調機構は酸化・還元型といえる。つまり、Fe₃O₄ 薄膜の電気伝導度の変化は Li⁺の出入りに伴う Fe₃O₄ 薄膜の電子キャリア密度の変化が原因である。Fe₃O₄ と出入りする Li⁺による反応は以下のように表すことができる。^[20,47]



右向きが Li^+ の挿入に伴う反応式、左向きが Li^+ の脱離に伴う反応式である。式(3.3)は正の電荷である Li^+ が Fe_3O_4 薄膜に挿入されることで負の電荷である電子が補償され、 Fe^{3+} が Fe^{2+} へ還元(Fe イオンへの電子付与)させることを表している。

式(3.2)と(3.3)の x は挿入された Li^+ (または注入された電子)の数に比例している。図 3.3.1 の V_G 掃引による測定では、 Li^+ が Fe_3O_4 を出入りする際の遅い緩和の効果を完全に排除することができないため、 V_G により挿入された Li^+ の量はわからない。そこで、各 V_G の電気伝導度 σ 、キャリア密度 n の算出にあたり、 V_G を十分長い時間(10000 s)印加した後の定常値を採用した。

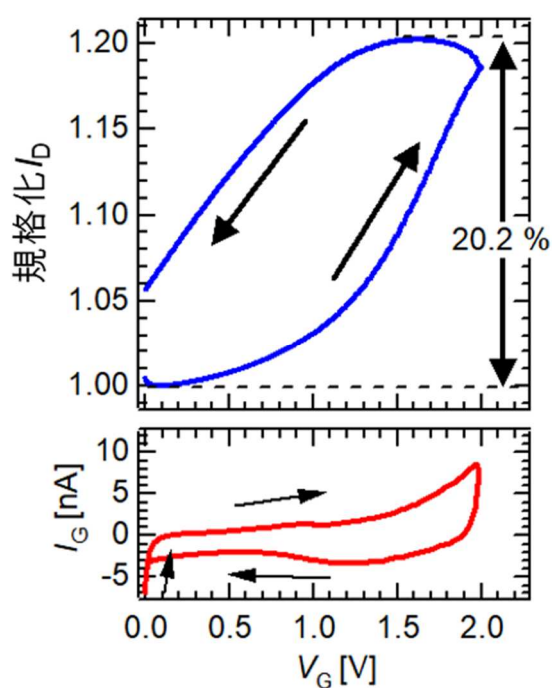
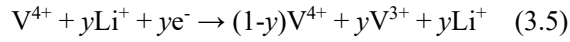
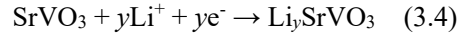


図 3.3.1. V_G 掃引時の(上) Fe_3O_4 薄膜を流れるドレイン電流と(下)LZSO 薄膜を流れるゲート電流の変化。掃引速度は 3.2 mV/s とした。測定は KEITHLEY 4200-SCS 型パラメータ・アナライザを用いて行った。

Li⁺の移動を利用した電気伝導度の変調について、ペロブスカイト型酸化物 SrVO₃ についても検証した。

図 3.3.2 に SrVO₃ 薄膜を用いたトランジスタの V_G 掃引時のドレイン電流とゲート電流の変化を示す。Fe₃O₄ の場合と同様に V_G を掃引することで、I_D は 0.2% 増加した。I_D と I_G ともに顕著な履歴曲線を描いた。ゆえに、Li⁺ の挿入・脱離は Fe₃O₄ だけでなく、ペロブスカイト型酸化物である SrVO₃ でも生じた。このときの反応は



と表され、SrVO₃ 薄膜の I_D の増加はバナジウムイオンの還元による電子キャリアの増加が原因である。

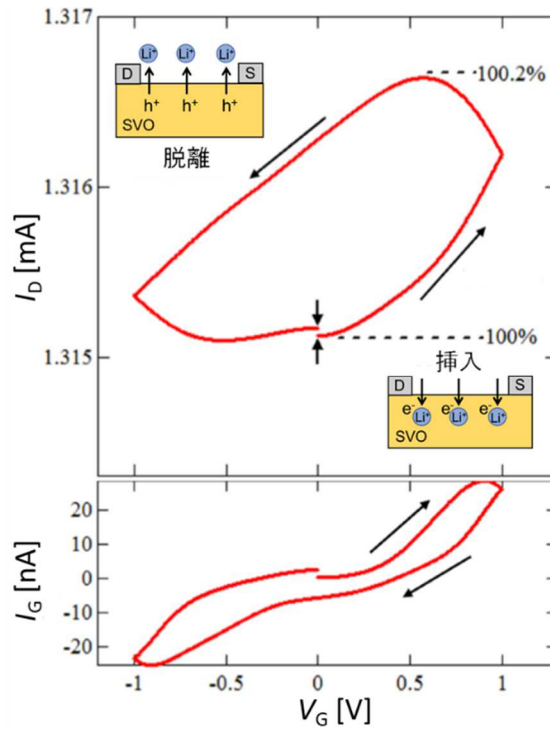


図 3.3.2. 全固体酸化還元トランジスタの V_G 掃引時の(上)SrVO₃ 薄膜を流れるドレイン電流と(下)Li₄SiO₄ 薄膜を流れるゲート電流の変化。測定は KEITHLEY 4200-SCS 型パラメータ・アナライザを用いて行った。

3.4. Fe₃O₄ 薄膜の電気特性制御

図 3.4.1 に各 V_G を印加したときのゲート電流 I_G の時間依存性を示す。挿入図は時間軸を対数表示にしたものである。 V_G を大きくしていくことで、 I_G は増加しており Li^+ の挿入量が大きくなっていると考えられる。 I_G は単位時間当たりには通過した電荷量であるため、 I_G の時間積分から Fe_3O_4 薄膜に注入されたキャリア数 ΔN と注入されたキャリア密度 Δn は

$$\Delta N \cdot e = \int I_G dt \quad (3.6),$$

$$\Delta n = \Delta N / V_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \quad (3.7).$$

と表される。 e は電気素量 (1.602×10^{-19} C) であり、 $V_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ は Fe_3O_4 薄膜の体積である。

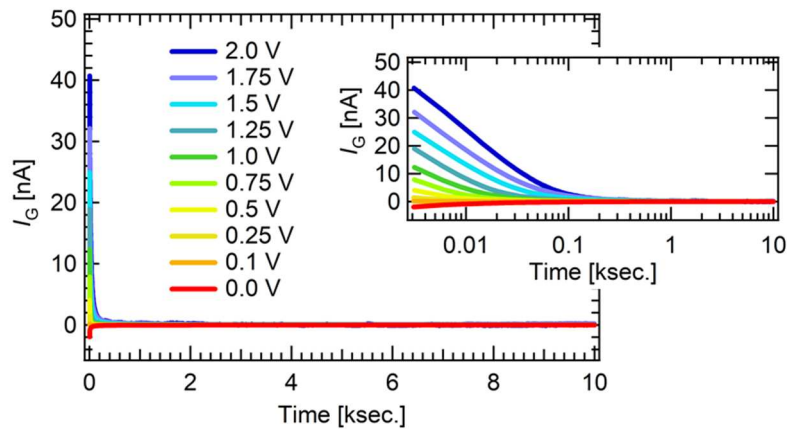


図 3.4.1. 各電圧を 10000 s 印加したときのゲート電流 I_G の時間依存性。埋め込み図は時間軸を対数にした片対数グラフ。

図 3.4.2 に式(3.6)及び(3.7)より得られた注入キャリア密度 Δn の V_G 依存性を示す。 Δn は V_G とともに単調に増加し、 $V_G = 2.0$ V のとき $\Delta n = 6.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であった。各 V_G における Δn を Fe_3O_4 の電子キャリア密度 $1.04 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に加算することで、各 V_G におけるキャリア密度 n を求めることができる。

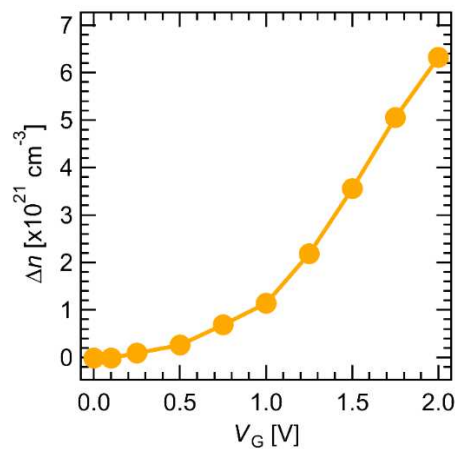


図 3.4.2. 注入キャリア密度 Δn の V_G 依存性。

図 3.4.3 に Fe_3O_4 薄膜のキャリア密度 n 及び電気伝導度 σ の V_G 依存性を示す。図 3.4.3(a) に示した n は V_G とともに増加し、その増加率は 608% ($V_G=2.0\text{V}$) であった。一方、図 3.4.3(b) に示したように、 σ は V_G とともに単調に増加し、その増加率は 26% ($V_G=2.0\text{V}$) であった。

このように、全固体酸化・還元トランジスタを作製し、 V_G により Li^+ を Fe_3O_4 薄膜に挿入することで、電気特性を大きく変化させることができた。 Fe_3O_4 薄膜のキャリア密度の 600% 以上に相当する極めて高密度の電子が注入されていることから、 E_F 近傍の電子状態が変化していることが予想され、 Fe_3O_4 薄膜の磁気異方性の大きな変化が期待される。

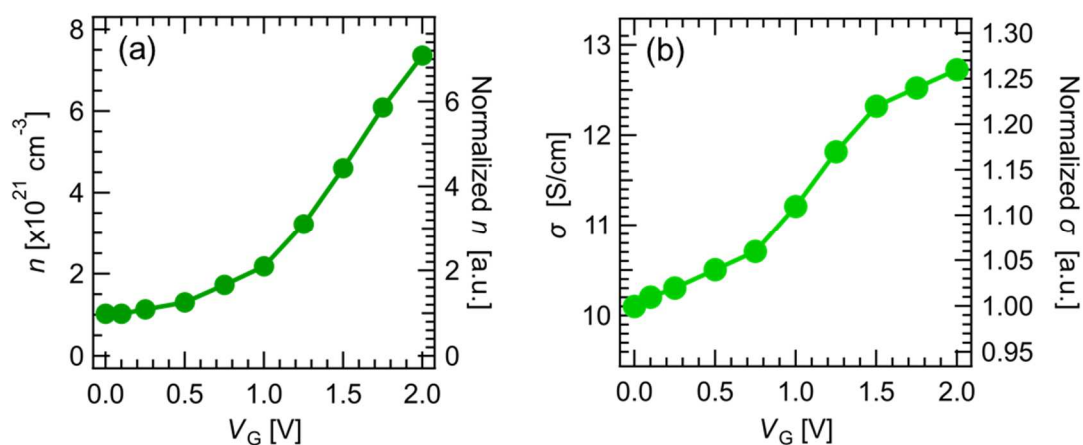


図 3.4.3. Fe_3O_4 薄膜の(a)キャリア密度 n 、(b)電気伝導度 σ の V_G 依存性。グラフの右軸は $V_G=0.0\text{V}$ の値で規格化した値である。

第4章 全固体酸化・還元トランジスタを用いた室温における磁化方向のその場

制御

4.1. 磁気異方性のその場変調

全固体酸化・還元トランジスタを用いて Fe_3O_4 薄膜の磁化方向を決定する磁気異方性の制御を試みた。Li⁺挿入による Fe_3O_4 の磁化方向を決定する磁気異方性の変化を検証するために平面ホール効果を用いた。^[39,58,64] V_G (0.0-2.0 V) を印加して Li⁺挿入量を制御しながら、磁化方向に敏感な平面ホール抵抗を測定することで、磁気異方性の詳細な変化を追跡した。

4.1.1. 全固体酸化・還元トランジスタの平面ホール効果

図 4.1.1 に作製した全固体酸化・還元トランジスタとその測定配置図を示す。[1 $\bar{1}$ 0]や[00 $\bar{1}$]の軸方位はすべて Fe_3O_4 薄膜面内の結晶方位を表している。電流 I は $7 \mu\text{A}$ に固定して、印加方向を[1 $\bar{1}$ 0]とした。 θ と φ はそれぞれ電流 I に対する磁場 $\mu_0\mathbf{H}$ と磁化 \mathbf{M} の相対角度を表している。印加電流 I に対して縦抵抗 R_{XX} と横抵抗 R_{XY} を測定するために、ホールバー形状の電極を Fe_3O_4 薄膜上に蒸着し、ナノボルトメータ V_x と V_y に接続した。 R_{XX} は電気抵抗値と MR の測定に、 R_{XY} は平面ホール抵抗の測定に用いた。磁場を $\mu_0\mathbf{H} = 0.47 \text{ T}$ に固定して時計回り (θ が大きくなる方向) に一周回転させながら、平面ホール抵抗 R_{XY} の θ 依存性を測定した。

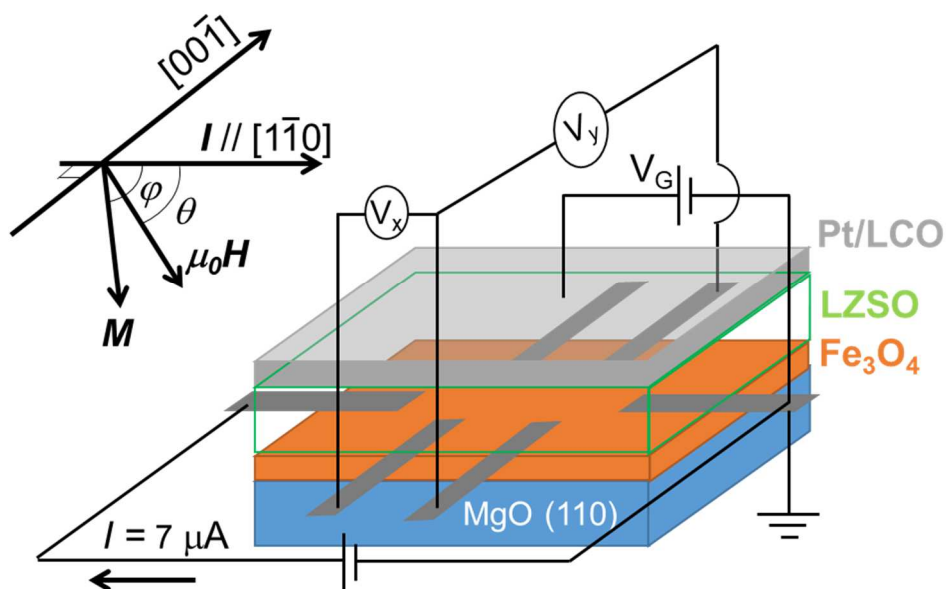


図 4.1.1. 全固体酸化・還元トランジスタと平面ホール測定配置図。 V_x と V_y はそれぞれ 4 端子電気抵抗 R_{XX} と平面ホール抵抗 R_{XY} を測定するためのナノボルトメータである。電流 $I = 7 \mu\text{A}$ の印加方向[1 $\bar{1}$ 0]を基準として磁場方向 $\mu_0\mathbf{H}$ を θ 、磁化方向 \mathbf{M} を φ とする。

図 4.1.2 に平面ホール測定の結果を示す。図 4.1.2(a)はデバイスを上面から見た時の軸方位の関係図である。図 4.1.2(b)に規格化平面ホール抵抗 R_{XY}/R_{XY0} の θ 依存性を示す。 R_{XY0} は、検出された平面ホール抵抗の振幅を表しており、図 4.1.2(b)の縦軸は測定値 R_{XY} を振幅 R_{XY0} で規格化した値を示している。図中の黒い実線は 1.6 T で測定された結果である。 $V_G = 0.0$ V のとき、 $\mu_0 H$ を 0.47 T の平面ホール抵抗の θ 依存性依存性は 1.6 T のカーブと比べて歪んでいることがわかる。これは、0.47 T の磁場強度が Fe_3O_4 薄膜の磁気異方性エネルギーの影響を受ける程度の強さであり、 $\theta \neq \varphi$ となっていることが原因である。

図 4.1.2(c)に磁化方向 φ の磁場印加角度 θ 依存性を示す。これは、 θ に対する φ の振る舞いを調べるために φ についてプロットしたものである。 V_G を大きくすることにより、図 4.1.2(b) と(c)に以下の 2 つの変化が現れた。

1. $V_G = 0.0$ V のときに $\theta = 90 - 135^\circ$ で見られた構造が急峻になる。

図 4.1.2(b)の $\theta = 90-135^\circ$ ([001]から[1 $\bar{1}$ 1])付近で見られた肩構造が、 V_G が増加するに伴い減少した。図 4.1.2(c)を見ると、この方位における $V_G = 0.0$ V のときの θ に対する φ の変化は緩やかであることがわかる。つまりこの付近は磁化が留まりたい方向である磁化容易軸であることを表している。

一方で、 $V_G > 0$ としたときの図 4.1.2(b)の $\theta = 90-135^\circ$ 付近の肩構造は V_G の増加と共に減少していき、 R_{XY} の変化が急峻になった。図 4.1.2(c)を見ると、 θ に対する φ の変化は大きくなった。これは Li^+ が挿入されることで、 $\theta = 90-135^\circ$ ([001]から[1 $\bar{1}$ 1])付近の磁化容易性が弱くなったことを示している。

2. 平面ホール抵抗のカーブが低 θ 側にシフトする。

平面ホール抵抗のカーブが V_G の増加に伴いシフトした。このシフトは図 4.1.2(c)において正方向へのオフセットとして現れている。また、 φ の θ 依存性の形状は V_G を大きくすることで $\theta \neq \varphi$ の非線形性が弱くなり、形状が線形に近づいている。この非線形から線形に近づく振る舞いは、磁気異方性が小さくなっていることを意味しており、 Li^+ 挿入により磁気異方性が弱くなったことを示唆している。

上記の 2 つの変化から、 V_G 印加による磁気異方性の変化が示唆された。しかし、実際どのような変化を表しているのかという詳細までは、このままではわからない。そこで、得られた測定結果に対して磁気的エネルギー及び磁気異方性エネルギーを用いた解析を行い、磁気異方性に関する詳細な変化を明らかにしていく。

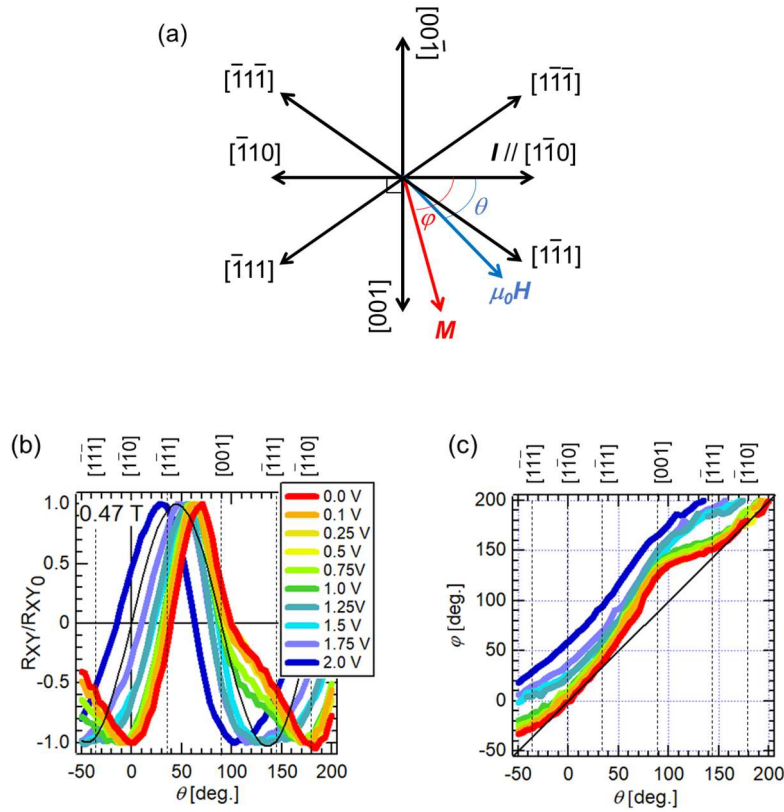


図 4.1.2. (a)デバイス上面内の方位の関係図。電流印加方向を基準として磁場方向を θ 、磁化方向を φ とする。(b)規格化平面ホール抵抗 R_{XY}/R_{XY0} の θ 依存性とその V_G 依存性。 R_{XY0} は検出された平面ホール抵抗の振幅を表している。磁場は 0.47 T である。黒線で示されたカーブは磁場 1.6 T 下で測定された R_{XY}/R_{XY0} の θ 依存性である。(c) 磁化方向 φ の磁場印加角度 θ 依存性。(b)の $R_{XY}/R_{XY0} = \sin 2\varphi$ を磁化方向 φ について解いた。

解析に用いた磁気的自由エネルギーは以下の通りである。

$$F = \frac{MH_{U1}}{2} \sin^2(\varphi + T_U + A) + \frac{MH_{U2}}{2} \sin^4(\varphi + T_U + A) - MH \cos(\varphi + A - \theta) \quad (4.1)$$

この式は、式(2.14)を拡張した式であり、 φ のオフセットに対応できるように変数 T_U と A が加えられている。 M は磁化、 H_{U1} と H_{U2} は 1 次と 2 次の異方性磁場であり、磁化をある方向に向けようとする強さを表している。1 項目と 2 項目の和が磁気異方性エネルギーであり、

$$E = \frac{MH_{U1}}{2} \sin^2(\varphi + T_U + A) + \frac{MH_{U2}}{2} \sin^4(\varphi + T_U + A) \quad (4.2)$$

と表され、式(4.1)と(4.2)の T_U と A はエネルギーの回転に関わる項となる。

磁気異方性エネルギーが安定となる磁化容易方向を得るために、式(4.1)に極小値の条件 ($\partial F/\partial \varphi = 0, \partial^2 F/\partial \varphi^2 > 0$) を適用して、解析変数である H_{U1} 及び H_{U2} 、 T_U 、 A を得た。図 4.1.3(a)-(j) に各 V_G における規格化平面ホール抵抗 R_{XY}/R_{XY0} の磁場角度 θ 依存性の実験結果(色線)とその解析結果(黒線)を示す。全ての V_G における実験結果と解析結果は良く一致している。これにより得られた解析変数を代入した式(4.2)の極小値 ($\partial E/\partial \varphi = 0, \partial^2 E/\partial \varphi^2 > 0$) はゼロ磁場下における磁化方向 φ を与える。

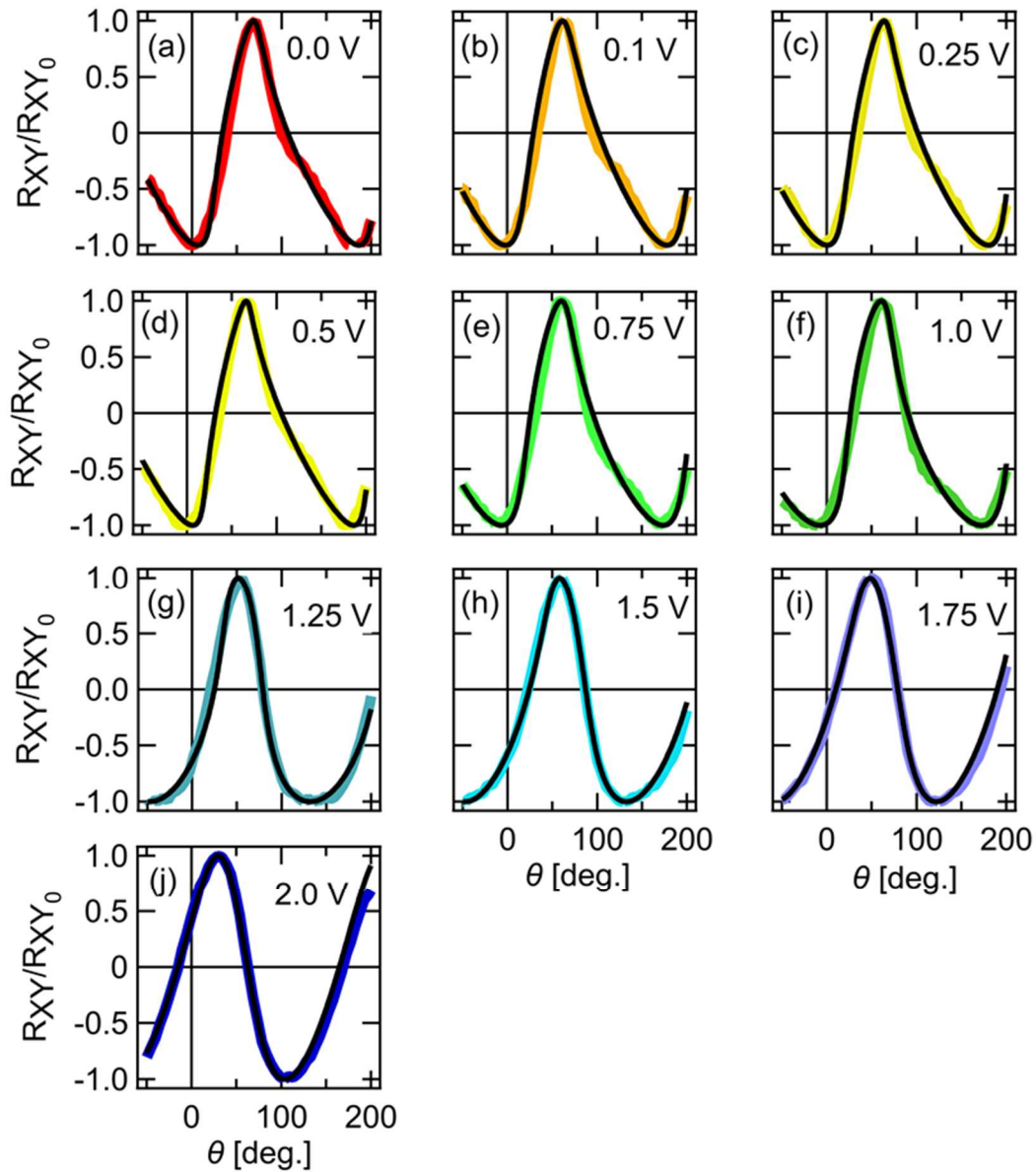


図 4.1.3. (a)-(j)磁気的エネルギーの極小値条件による各 V_G の平面ホール抵抗の θ 依存性の解析結果。色線が実験結果であり、黒線が解析により得られた結果である。

4.1.2. 磁化方向と異方性磁場のその場変調

図 4.1.4 に異方性磁場の極座標プロットと磁化回転角度、異方性磁場の V_G 依存性を示す。図 4.1.4(a) の異方性磁場の極座標プロットの動径方向は φ を表し、半径方向は異方性磁場の強度を表している。 $V_G = 0.0 \text{ V}$ のとき、磁化方向はおおよそ $[1\bar{1}\bar{1}]$ である。 V_G を印加することで異方性エネルギーの回転と共に磁化方向は $[1\bar{1}0]$ 側へ回転し、 $V_G = 2.0 \text{ V}$ のときおおよそ $[1\bar{1}1]$ まで回転した。

図 4.1.4(b) に磁化回転角 $\Delta\varphi$ の V_G 依存性を示す。これは図 4.1.4(a) に示した異方性磁場が極小値をとる方向 φ の変化をプロットしたものである。 $V_G = 0.0 \text{ V}$ の磁化方向を基準 ($\Delta\varphi = 0$) とした。 V_G を大きくしていくと、 $\Delta\varphi$ は徐々に増加し、 $V_G = 1.0 \text{ V}$ のとき $\Delta\varphi = 10^\circ$ であった。 $V_G = 1.25 \text{ V}$ 印加することで、急激に $\Delta\varphi = 36^\circ$ となり、 $V_G = 2.0 \text{ V}$ まで増加させると $\Delta\varphi$ は 56° に達した。

強磁性体半導体と誘電体を組み合わせた静電的キャリア注入では、 2 K の動作温度で約 10° である(図 1.4.2)。^[39] Fe_3O_4 の磁化方向制御の例では、圧電体と組み合わせた内部応力制御により、実験的に 6° 、理論的予測でも 17° であり、本研究の結果は極めて大きい回転角である。^[65]

図 4.1.4(c) に異方性磁場の V_G 依存性を示す。これは図 4.1.4(a) の異方性磁場をプロットしたものである。異方性磁場は $V_G = 1.0 \text{ V}$ までほとんど変化を示さなかった。 $V_G = 1.25 \text{ V}$ 印加することで一時的に異方性磁場は大きくなったものの、 $1.25 < V_G \leq 2.0 \text{ V}$ において異方性磁場は単調に減少した。これは 1.25 V 以上では磁化方向を固定しようとする力が弱くなるが、 1.0 V 以下ではその力が維持されていることを示している。

図 4.1.4(b) 及び図 4.1.4(c) より、 $V_G \leq 1.0 \text{ V}$ と $1.25 \text{ V} \leq V_G$ では磁気異方性の振る舞いが異なり、 $1.25 \text{ V} \leq V_G$ で磁化の急激な回転と異方性磁場の減少が生じていることがわかった。一方で Δn は V_G に対して連続的な変化を示しており、 V_G の増加に伴う不連続な磁気異方性の変化は $V_G = 1.0 - 1.25 \text{ V}$ を境にキャリア注入のほかに異なる寄与が生じていると考えられる。

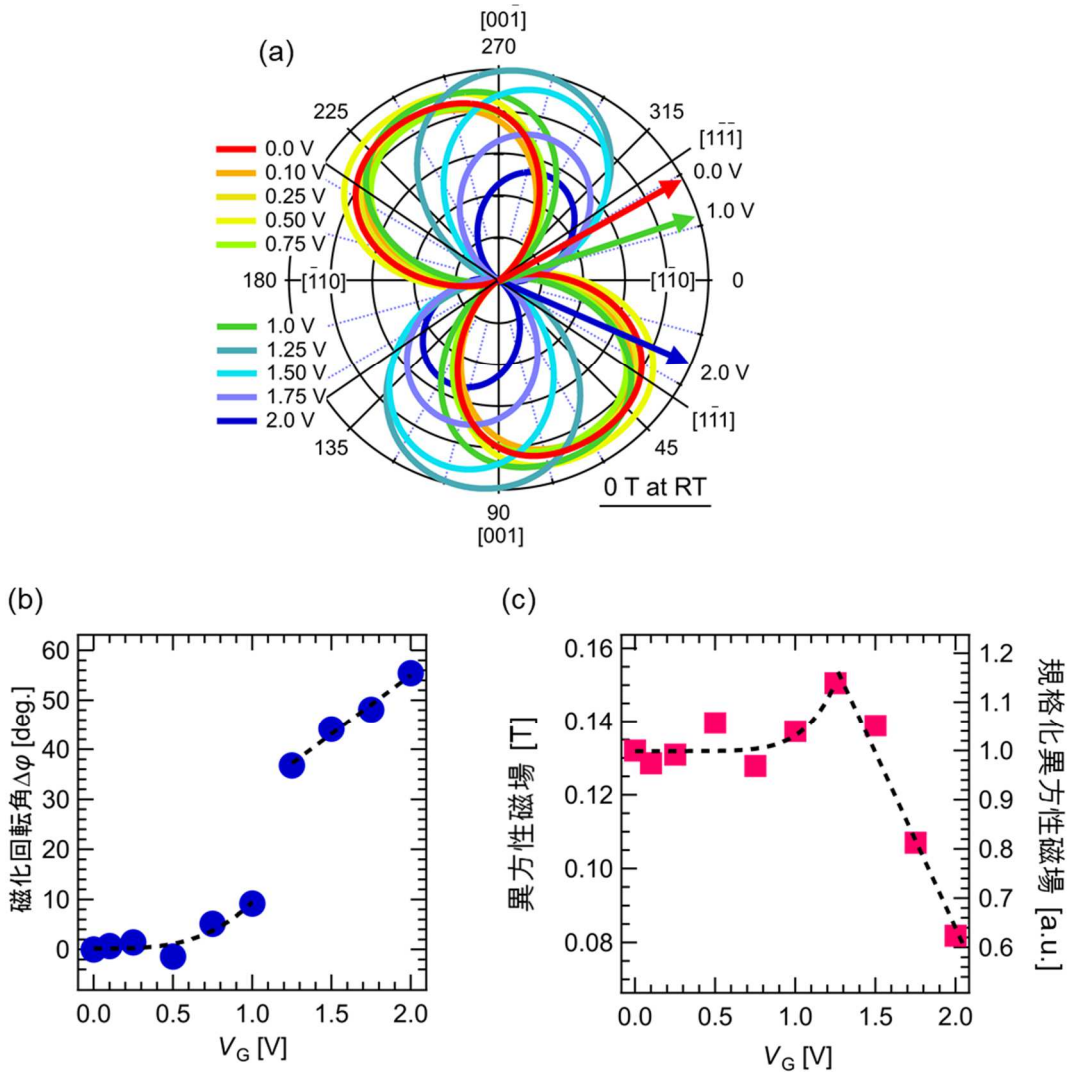


図 4.1.4. (a)異なる V_G における異方性磁場の極座標プロット。異方性磁場の極小値が磁化方向である。矢印は磁化方向を示し、赤が $V_G = 0.0$ V、黄緑が $V_G = 1.0$ V、青が $V_G = 2.0$ V である。(b)磁化回転角度の V_G 依存性。 $V_G = 0.0$ V のときの磁化方向からの回転角を $\Delta\phi$ とした。(c)異方性磁場の V_G 依存性。図(a)の各 V_G における異方性磁場の強度である。右軸は $V_G = 0.0$ V の異方性磁場で規格化した値である。

図 4.1.5 に全固体酸化・還元トランジスタにおける電気伝導度のサイクル特性を示す。任意の V_G と 0.0 V を交互に印加することで、その V_G における可逆性を検証することができる。ここで、任意の V_G を、磁気異方性の振る舞いに変化する $V_G = 1.0$ V と 1.25 V とし、それぞれの V_G のサイクル特性を検証した。

まず、 $V_G = 0.0$ V と 1.0 V を繰り返し印加したところ、0.0 V に戻すたびに電気伝導度は初期値に戻った。これは、 $V_G = 1.0$ V において Li^+ の挿入・脱離を繰り返し行うことができることを示している。

一方で、 $V_G = 0.0 \text{ V}$ と 1.25 V を繰り返し印加したところ、2 回目の 0.0 V で 1 回目の値に戻らず、 1.25 V を印加するたびに電気伝導度はバックグラウンド状に増加した。これは可逆的に初期値に戻らない不可逆的な振る舞いであり、 $V_G = 1.25 \text{ V}$ のときに挿入された Li^+ が Fe_3O_4 内に残留していることを表している。

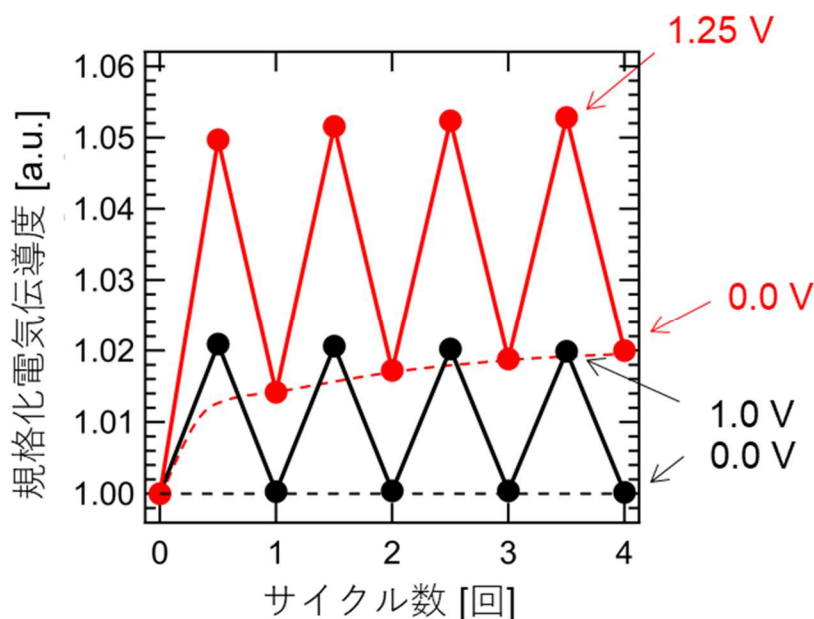


図 4.1.5. 全固体酸化・還元トランジスタにおけるサイクル特性。各 V_G の印加時間は 500 s である。黒は $0.0 \rightarrow 1.0 \rightarrow 0.0 \text{ V} \cdots$ の繰り返し、赤は $0.0 \rightarrow 1.25 \rightarrow 0.0 \text{ V} \cdots$ を繰り返した時の電気伝導度変化。点線は 1.0 V (黒) および 1.25 V (赤) のサイクル特性の 0.0 V における電気伝導度を結んだものである。

図 4.1.6 に $\Delta\phi$ のスイッチング特性を示す。1 回目の $V_G = 0.0 \text{ V}$ を $\Delta\phi = 0$ とし、 V_G を $0.0 \rightarrow 2.0 \rightarrow 0.0 \text{ V}$ と変化させた。 $V_G = 2.0 \text{ V}$ を印加すると $\Delta\phi = 56^\circ$ であった。その後 0.0 V を印加することで、 $\Delta\phi = 14.8^\circ$ の戻らない成分があった。これは、 2.0 V 印加したときに挿入された Li^+ が、 0.0 V に戻した時に、 Fe_3O_4 結晶内から脱離せずに残留していることを表している。したがって、電気伝導度同様に、磁化回転においても不可逆的な Li^+ 挿入の影響がある。

ここで、この不可逆性について以下の 2 つの原因が考えられる。

1. 粒界による Li^+ のトラップ

Fe_3O_4 薄膜内の粒界に Li^+ がトラップされることが考えられる。しかし、表面積が 4 桁異なる Fe_3O_4 (ナノ粒子-粗粒子) において、充放電容量が調べられているが、それらの容量の分布は $800 - 1083 \text{ mAh/g}$ と非常に狭く、表面積の違いが影響するほど違いはない。^[66,67] したがって、 Fe_3O_4 薄膜の粒界における Li^+ のトラップの寄与は極めて小さく無視できる。

2. 岩塩相の生成

高濃度の Li^+ が多量に Fe_3O_4 へ挿入されたことで、母相である逆スピネル相に岩塩相が部分的に生成された可能性がある。 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ バルク試料では、 $x < 0.27$ で Fe_3O_4 のスピネル相を維持しており、 $0.27 < x < 0.60$ でスピネル相と岩塩相が混晶することが知られている。^[55] $V_G = 1.25$ V のときの Li^+ 濃度の場合に、薄膜内に岩塩相が存在するのかどうか確認するために透過型電子顕微鏡を用いて $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜の断面観察を行った。

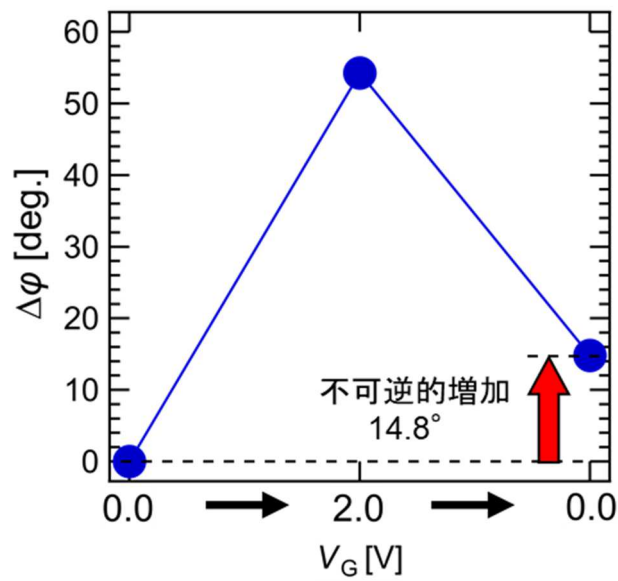


図 4.1.6. 全固体酸化・還元デバイスによる $V_G = 0.0$ V からの磁化回転角($\Delta\phi$)のスイッチング特性($V_G = 0.0 \rightarrow 2.0 \rightarrow 0.0$ V)。

4.2. 透過型電子顕微鏡による岩塩相の探索

HR-TEM による観察に先立ち、逆スピネル構造と岩塩構造の原子配置の違いについてシミュレーションを行った。

図 4.2.1(a)に逆スピネル構造の原子配置図とその FFT のシミュレーション結果を示す。黄色は Fe_{16d} 、赤は Fe_{8a} 、青は酸素を示している。紙面垂直方向及び上方向が $\langle 110 \rangle$ であり、紙面左右方向が $\langle 100 \rangle$ である。図中の黄色の実線で描かれたダイヤモンドは Fe_{16d} イオンを結んだものであり、その中心は 16c サイトである。逆スピネル構造では、このサイトに原子は存在しない。また、FFT では、多くの回折スポットが見られ、 $\{111\}$ の強度は強いことわかる。

図 4.2.1(b)に岩塩構造の原子配置図とその FFT のシミュレーション結果を示す。球の配色は図 4.2.1(a)と同じであり、黄緑は Li である。岩塩構造において、逆スピネル構造では非占有だった 16c サイトに Fe イオンが存在している。Li が結晶内に存在することで、 Fe_{8a} は 16c サイトに移動することが知られている。^[21,52] また、FFT は逆スピネル構造と異なり、回折スポットの数は減少する。特に、逆スピネル構造で強く見えた $\{111\}$ の強度は非常に弱くなる。これは、結晶中の Li の存在と Fe_{8a} の変位により結晶の周期性が変化したためと考えられる。

以上をまとめると、このシミュレーションにより明らかになった逆スピネル構造と岩塩構造の違いは以下の通りである。^[52]

逆スピネル構造: 黄色のダイヤモンド中心(16c サイト)に原子がない。 $\{111\}$ 強度が強い。

岩塩構造: 黄色のダイヤモンド中心(16c サイト)に原子がいる。 $\{111\}$ 強度が弱い。

これらの違いを念頭に $\text{Li}_{0.12}\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜 ($V_G = 1.25$ V 相当) の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察を行い、岩塩構造の探索を行った。

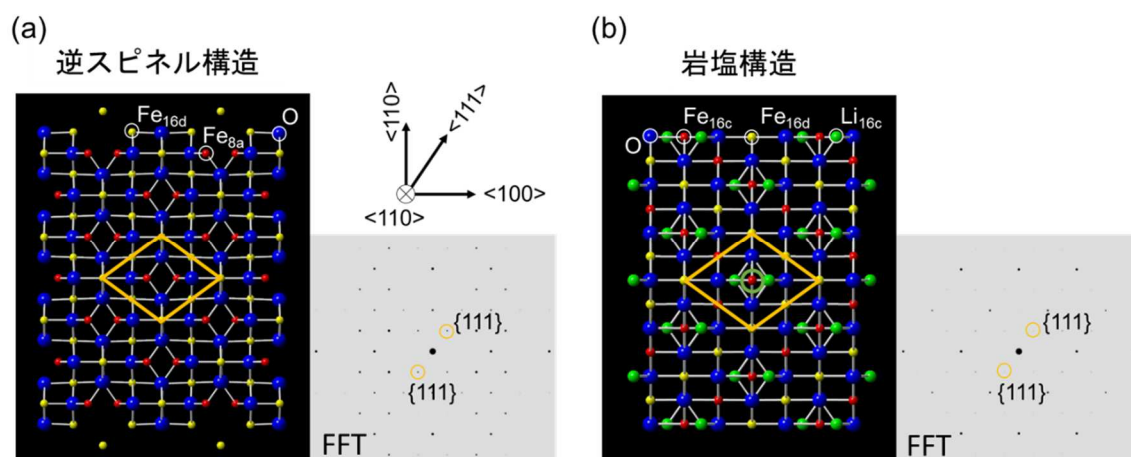


図 4.2.1. (a)逆スピネル構造の原子配置とその FFT。(b)岩塩構造の原子配置とその FFT のシミュレーション。

図 4.2.2(a)に $\text{Li}_{0.12}\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜/ $\text{MgO}(110)$ 基板の断面 TEM 観察像を示す。スケールは 5 nm である。図の下側が基板の MgO 単結晶であり、その上が $\text{Li}_{0.12}\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜である。図 4.2.2(b) は図 4.2.2(a)の赤枠で囲まれた箇所の拡大図である。黄色のダイヤモンドの中心には原子が存在しない。一方で、図 4.2.2(c)は図 4.2.2(a)の緑枠で囲まれた箇所の拡大図である。黄色のダイヤモンドの中心には緑丸で囲まれた箇所に白い像が見てとれる。

図 4.2.2(d)と(e)に図 4.2.2(b)と(c)の FFT を示す。図 4.2.2(d)はシミュレーションの結果と同様に、 $\{111\}$ 回折がはっきりと表れている。図 4.2.2(b)と併せて逆スピネル構造をもつ相であることがわかる。一方、図 4.2.2(e)は $\{111\}$ の強度が非常に弱く、図 4.2.2(c)と併せて、シミュレーションにより得られた岩塩相の特徴(図 4.2.1(b))と一致する。したがって、 $V_G=1.25\text{ V}$ のとき、たしかにスピネル相をもつ薄膜に部分的に岩塩相が生成されており、不可逆性の原因は岩塩相であることがわかった。

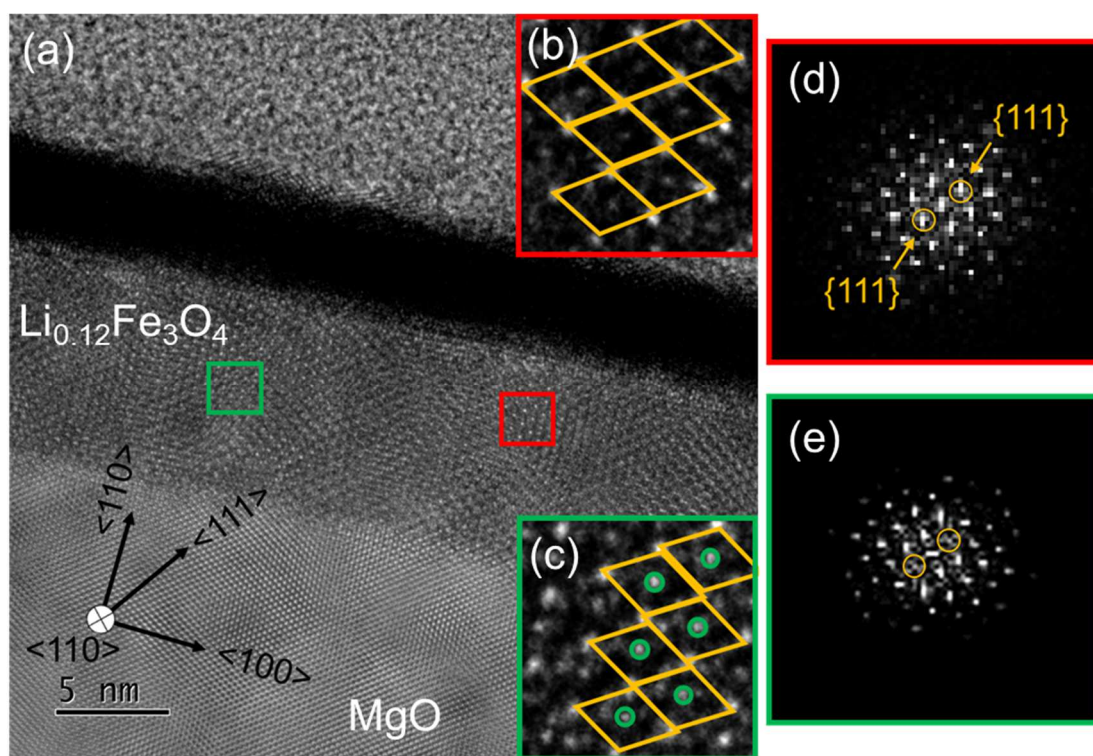


図 4.2.2. (a) $\text{Li}_{0.12}\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜/ $\text{MgO}(110)$ 基板の断面 TEM 観察像。スケールバーは 5 nm。(b) (a)の赤枠内の拡大図。(c) (a)の緑枠内の拡大図。(d) 拡大図(b)の FFT。(e) 拡大図(c)の FFT。

4.3. 磁気抵抗比のゲート電圧依存性

図 4.3.1 に磁化が電流方向に対して平行($M \parallel I$)のときの磁気抵抗比($\Delta R_{\parallel}/R \equiv (R_{\parallel}-R)/R$)及び磁化が電流方向に対して垂直($M \perp I$)のときの磁気抵抗比($\Delta R_{\perp}/R \equiv (R_{\perp}-R)/R$)の V_G 依存性を示す。左軸が $\Delta R_{\parallel}/R$ 、右軸が $\Delta R_{\perp}/R$ である。 $V_G = 1.0$ V のとき、これらの磁気抵抗比 $\Delta R_{\parallel}/R$ と $\Delta R_{\perp}/R$ は、それぞれ-1.2 から-1.5 %、-2.0 から-2.1 %に変化した。負の磁気抵抗比の増加は Fe_{16d} への電子ドーピングにより P が増加したためである。^[46] 一方で、 $V_G \geq 1.25$ V では、これらの磁気抵抗比はそれぞれ-1.8 %から-1.3 %、-2.4 %から-1.8 %まで減少した。この負の磁気抵抗比の減少は、8a サイトへの電子(アップスピン)の注入による P の減少及び常磁性岩塩相が生成されたことで強磁性スピネル相の割合が減少し、粒界を通過するトンネル電流が減少したためである。^[47]

$V_G \leq 1.0$ V での P の増加は、 Fe_{16d} へ電子が注入されたことで E_F 近傍のダウンスピンの状態密度が増加したことを表している。 Fe_3O_4 のサイト占有率は $\text{Fe}_{16d}:\text{Fe}_{8a}=2:1$ であるため、 Fe_3O_4 全磁気モーメントは Fe_{16d} のスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントが支配的となる。^[68] それゆえ、 Fe_3O_4 の Fe_{16d} の 3d 電子数(電子キャリア密度)が大きく変化したことで、磁気異方性が変化した。

一方、 $V_G \geq 1.25$ V での P の減少は、 Fe_{8a} へ電子が注入されたことで E_F 近傍のアップスピンの状態密度が増加したためと考えられる。

それぞれの電子注入の場合について、スピン-軌道相互作用エネルギーを二次の摂動として扱い、磁気異方性の変化を考察する。

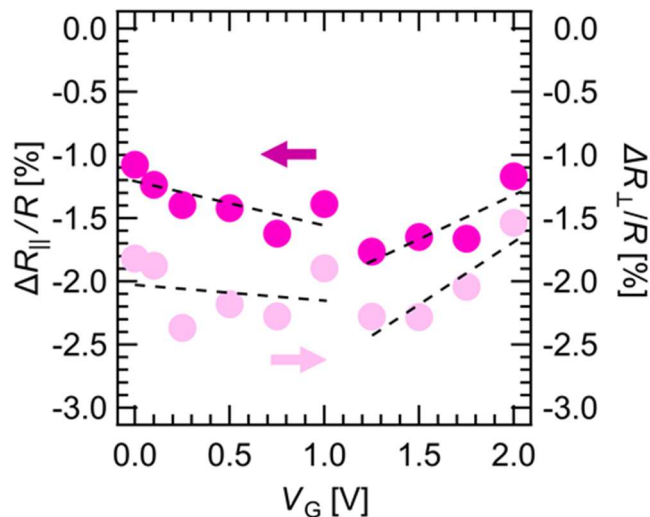


図 4.3.1. R_{\parallel} および R_{\perp} の磁気抵抗比 $\Delta R_{\parallel}/R$ および $\Delta R_{\perp}/R$ の V_G 依存性。 ΔR_{\parallel} および ΔR_{\perp} はそれぞれ $R_{\parallel}-R$ および $R_{\perp}-R$ である。

4.4. 電子注入に伴う磁気異方性への影響

図 4.4.1(a)に Fe_3O_4 の E_F 近傍におけるスピン配置図を示す。アップスピン状態は Fe_{16d} の e_g 軌道まですべて占有されており、伝導帯下端は Fe_{8a}^{3+} の e_g 軌道である。一方のダウンスピン状態は、 Fe_{8a} の軌道は完全に占有されており、 Fe_{16d} は 2 価であるため部分的に t_{2g} 軌道を占有している。

図 4.4.1(b)に引張応力下の 16d サイトのダウンスピン状態の模式図を示す。結晶場の効果により分裂した縮退状態 t_{2g} と e_g は、 MgO 上での引張応力により変化する。 Fe^{2+}_{16d} のダウンスピンの遷移は式(1.10)を用いて、

$$E_x - E_z \approx (\zeta^2) \left[-\frac{|\langle d_{xy} | l_x | d_{zx} \rangle|^2}{\varepsilon_{zx}^\downarrow - \varepsilon_{xy}^\downarrow} + \frac{|\langle d_{xy} | l_z | d_{x^2-y^2} \rangle|^2}{\varepsilon_{x^2-y^2}^\downarrow - \varepsilon_{xy}^\downarrow} \right] \quad (4.3)$$

と表される。 x 方向を試料面内 $\langle 110 \rangle$ 、 z 方向を試料面内 $\langle 001 \rangle$ とした。 d_{xy} と d_{zx} との間の遷移のほうが $\varepsilon_u^\downarrow - \varepsilon_o^\downarrow$ は小さいため、磁気異方性エネルギーに対する負の寄与をもたらす。3d 軌道がちょうど半分占有されている Fe^{3+} からの寄与はない。 $V_G > 0$ としたときに、 Fe^{3+}_{16d} にダウンスピンが注入され、 Fe^{2+}_{16d} の割合が増加する。これにより、磁気異方性エネルギーに対する負の寄与は増加し、 x 方向へ向いた方が内部エネルギーは小さくなり、磁化方向が $[1\bar{1}0]$ に変化した。

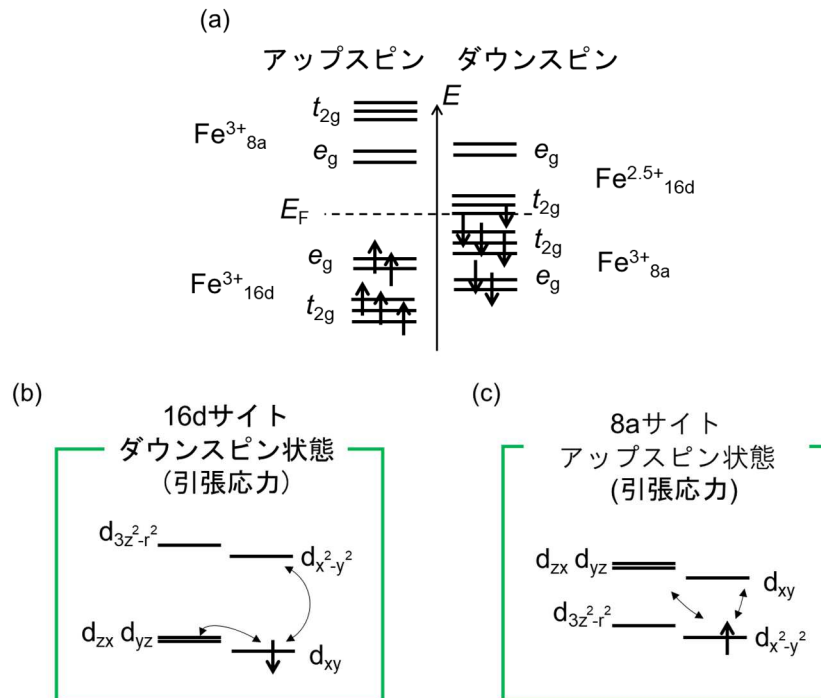


図 4.4.1. (a) Fe_3O_4 のフェルミ準位(E_F)近傍のスピン配置の模式図。縦軸はエネルギー E である。左側はアップスピン状態、右側はダウンスピン状態の配置図である。 t_{2g} 及び e_g は結晶場により分裂した 3d バンドである。(b)引張応力下における 16d サイトのダウンスピン状態

の遷移の模式図。MgO 基板上での引張応力により結晶場分裂による縮退状態から変化している。(c) 引張応力下において 8a サイトにアップスピンとして電子が注入された状態の遷移の模式図。

図4.4.1(c)に引張応力下の8aサイトのアップスピン状態の模式図を示す。Fe₃O₄において、Fe_{8a}³⁺は磁気異方性に寄与しないが、電子注入されることで事情は異なる。アップスピン状態の占有準位は $d_{x^2-y^2}$ であり、このときの遷移は式(1.10)を用いて、

$$E_x - E_z \approx (\zeta^2) \left[\frac{|\langle d_{x^2-y^2} | l_z | d_{xy} \rangle|^2}{\varepsilon_{xy}^\uparrow - \varepsilon_{x^2-y^2}^\uparrow} - \frac{|\langle d_{x^2-y^2} | l_x | d_{zx} \rangle|^2}{\varepsilon_{zx}^\uparrow - \varepsilon_{x^2-y^2}^\uparrow} \right] \quad (4.4)$$

と表される。 $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} との間の遷移のほうが $\varepsilon_u^\downarrow - \varepsilon_o^\downarrow$ は小さいため、磁気異方性エネルギーに対する正の寄与をもたらし、z方向へ向いた方が内部エネルギーは小さくなり、磁化方向が $[1\bar{1}0]$ から $[001]$ へ変化した。

第5章 結論

本研究では、今までにない新奇な動作原理に基づく、爆発的な発展を遂げる情報社会の支柱の一端を担うことができる、高集積・低消費電力動作可能な素子を提案した。これは、一軸磁気異方性の Fe_3O_4 薄膜と Li^+ 伝導性電解質薄膜を組み合わせた全固体酸化・還元トランジスタにより実証された。 Li^+ の挿入・脱離により、 Fe_3O_4 薄膜の電子キャリア密度を制御し、電気特性および磁化回転の詳細な変化を調査した。電圧を印加することで Li^+ を Fe_3O_4 薄膜に挿入し、 Fe_3O_4 薄膜のキャリア密度の 610 %に相当する電子キャリアが注入されたことを明らかにした。さらに、室温で 56° の巨大な磁化回転角を達成した。この大きな回転角は 2.0 V という比較的小さな電圧でなされており、室温強磁性体の高いキャリア密度を非常に効率良く制御できることを明らかにした。

本論文の各章でのまとめは以下の通りである。

第1章では、本研究の研究背景について述べた。強磁性体の磁化方向を利用した抵抗変化素子 MTJ の動作原理やその制御方法に対する問題点、MTJ の性能向上のために不可欠なハーフメタル材料 Fe_3O_4 の諸特性の説明、静電的キャリア注入による磁化方向制御の課題とその解決策を提示した。詳細は以下の通りである。

現在まで爆発的に発達してきた情報社会とともに強磁性体中の磁化方向を利用してデータを保持する磁気メモリ素子の記録密度が高められてきた。これは、極薄の絶縁体で隔てられた強磁性体薄膜による TMR の実用化によるものである。これは、強磁性体の磁化の相対角度に依存して素子を流れるトンネル電流が変化することを利用しており、2つの強磁性体の磁化の相対角度が平行状態と反平行状態のとき流れるトンネル電流の差が最も大きくなる。このときのトンネル電流の差により、素子の磁気抵抗比が与えられる。しかし、強磁性体の磁化方向を制御するために、mA 級の電流を用いた磁場を使用する必要がある。これは素子の動作のための消費電力を大きくしてしまう。そこで、低消費電力で動作する新しい磁化方向の制御方法を検討する必要がある。

また、MTJ の磁気抵抗比は、強磁性体のスピン分極率 P に依存しており、 P が 100 %となる材料を素子に採用することで、巨大な磁気抵抗比を得ることができる。ハーフメタル性の遷移金属酸化物である Fe_3O_4 は、非常に高い T_C により室温で磁氣的に安定である。また、 Fe_3O_4 は希少元素を含まないため、安価かつ安定動作可能な素子を作製することが可能となる。さらに、バルク形状の Fe_3O_4 に Li を静的に化学ドーピングできることが知られている。Li⁺伝導性固体電解質と Fe_3O_4 を組み合わせることで、動的なドーピングが可能となり、電圧によるその場制御につながることを予想される。

磁化方向を制御する方法として、強磁性体へのキャリア注入が注目されている。誘電体を用いた静電的キャリア注入は、簡素な構造にもかかわらず低消費電力で磁化方向を制御できる。しかし、静電的キャリア注入では、注入可能なキャリア密度は小さく、室温強磁性体のキャリア密度を制御することは難しい。そのため、この方法では、2 K という極低温での

動作温度にとどまっている。さらに、キャリア注入可能な領域は誘電体/強磁性体界面極近傍に限られ、強磁性体全域に効果を与えるために強磁性体を極薄膜にする必要がある。この極薄膜化は、強磁性体の体積に依存する熱揺らぎに対する安定化エネルギーを小さくしてしまい、デバイスの熱耐性の低下につながってしまう。したがって、静電的キャリア注入法に対する課題は、膜厚を大きくして熱耐性を向上させるとともに室温での大きな磁化回転を実現することである。

キャリア注入は、静電的だけではなく電気化学的にも行うことができる。Li⁺伝導性電解質薄膜をもちいた全固体酸化・還元トランジスタは、簡素な構造にも関わらず、静電的キャリア注入よりも比較的低電圧で高濃度のキャリアを電気化学的に注入できるデバイスである。

Li⁺伝導性電解質薄膜と Fe₃O₄ を組み合わせ、Li⁺が Fe₃O₄ に近づく方向に電圧を印加することで、Fe₃O₄ に Li⁺ を挿入することができる。Li⁺ 挿入に伴い、Fe₃O₄ が電氣的に正に偏るため、電子が補償される。この Li⁺ の挿入量は電圧の大小により制御することができ、それに伴う電子の注入量は Fe₃O₄ の磁化強度を変化させるほど高密度である。さらに、挿入された Li⁺ は薄膜の厚さ方向に拡散するため、薄膜全体のキャリア密度を制御することができる。この方法により、Fe₃O₄ の磁化強度および磁気抵抗比の制御が報告されているが、肝心の磁化方向の制御に関する報告はなく、MTJ 素子のような抵抗変化素子に応用できる段階ではない。

この原因として挙げられるのは、Fe₃O₄ 薄膜の結晶配向性であった。磁化強度の報告例は、結晶配向面は(100)であり、キャリア密度に伴う変化が期待できない二軸磁気異方性である。一方で、結晶配向面を制御して(110)とすることで、キャリア密度に伴う変化が期待できる一軸磁気異方性を示すことが知られており、Fe₃O₄(110)薄膜と電気化学的キャリア注入を組み合わせることで、磁化方向を大きく変化させることができる可能性がある。

そこで、本研究の目的は、磁化方向制御に対して、Li⁺挿入・脱離という新奇な動作方法により実現される高集積・低消費電力動作可能な素子を提案し、今後さらなる発展が予測される情報社会の支柱の一端を担うこととした。Fe₃O₄(110)薄膜と Li⁺伝導性固体電解質薄膜、ゲート電極を積層したデバイス構造を作製し、Li⁺挿入・脱離に伴うキャリア注入による Fe₃O₄ 薄膜の電気特性の詳細な変化と磁化方向の変化を追跡した。

第2章では、本研究を遂行するために必要な蒸着装置や評価装置の原理を述べた。以下にその詳細を示す。

PLD 法は Fe₃O₄ と固体電解質 LZSO、ゲート電極 LiCoO₂ の成膜に用いた。PLD 法は紫外領域のパルスレーザーをセラミックターゲットに照射することで、ターゲット原料を蒸発させて、その粒子を対抗する酸化基板の上に堆積させる成膜方法である。この方法は、定比で配向性の良い薄膜が作製可能であると共に、固体電解質のような高融点材料の成膜も容易に行うことができる。

ラマン分光は、物質固有の振動モードから組成評価が可能である。試料に光を照射するこ

とで Fe_3O_4 の Fe-O 結合の振動モードを励起し、その励起エネルギー分ずれた振動数の散乱光を検出することで、薄膜の組成を調べる手法である。作製した Fe_3O_4 薄膜から FeO や Fe_2O_3 などの他の鉄酸化物の振動モードは検出されず単相であることがわかった。

HR-TEM は高い空間分解能で結晶構造を評価することができる。電磁コイルにより絞った電子線を試料に照射して、回折光が強め合う条件を満たした角度に現れた電子線から試料の観察と結晶の配向性を知ることができる方法である。作製したトランジスタの断面とその配向性の調査および高濃度 Li と Fe_3O_4 による岩塩相の探索に使用した。

交流インピーダンス測定は電解質薄膜の電気特性評価に用いた。交流を印加しながらその周波数を掃引することで、伝導する電荷によるインピーダンス成分の緩和時間の違いを利用して、伝導キャリアの同定を行う手法である。電解質薄膜のインピーダンスの周波数応答を測定し、そのインピーダンススペクトルをイオン伝導を仮定した等価回路で解析することで、伝導キャリアは Li^+ であると結論付けた。

平面ホール抵抗の磁場印加角度依存性は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜の磁気異方性の追跡に用いた。 Fe_3O_4 薄膜に電流を流しながら薄膜面内で磁場を回転させることで、電流と磁化の相対角度に依存した起電力が生じることを利用している。得られた平面ホール抵抗の磁場角度依存性は、 Fe_3O_4 薄膜の異方性磁場に対して比較的弱い磁場を用いることで、磁気異方性の影響を受けた測定結果が得られる。この測定結果を磁気的エネルギーが極小値をとる条件を適用し解析した。これにより、異方性磁場や磁気異方性エネルギーの回転角に関する解析変数を得た。強磁性体の自発磁化方向は磁気異方性エネルギーが極小値をとる方向であるため、この条件を適用し、磁化方向を算出した。

第3章では、全固体酸化・還元トランジスタの作製及び Fe_3O_4 薄膜の電気特性の制御について述べた。

$\text{MgO}(110)$ 単結晶基板上に $\text{Fe}_3\text{O}_4(13 \text{ nm})/\text{LZSO}/\text{LiCoO}_2$ を積層したデバイス構造を作製した。測定用のホールバー電極と LiCoO_2 上の集電体として Pt を用いた。作製したデバイスの動作の検証を行うために、ゲート電圧 (V_G) を $0 \rightarrow 2 \rightarrow 0 \text{ V}$ と掃引したときのドレイン電流 (I_D) の変化を測定した。このとき、 I_D は約 20% 増加し、 I_D とゲート電流 (I_G) は大きな履歴を描いた。これは、 Li^+ が Fe_3O_4 薄膜に出入りする際の遅い緩和が原因である。したがって、作製したデバイスの動作機構は、 Li^+ の挿入脱離に伴う電気化学的キャリア注入であることがわかった。これは、比較的厚い 13 nm の薄膜の電気特性を大きく変化させることができたことを表しており、電気化学的キャリア注入の変調可能膜厚は比較的大きく、磁気的安定性の向上につながる。

V_G 掃引のような動的な方法では、正確な電気伝導度及びキャリア密度の変化を得ることはできない。そこで、 Fe_3O_4 薄膜の電気特性(電気伝導度・キャリア密度・移動度)は通常ホール測定と4端子電気抵抗測定から明らかにした。電圧印加による Li^+ 挿入量と注入されたキャリア密度は V_G 印加時に流れた電流値から算出し、各 V_G における Fe_3O_4 薄膜のキャリア密度を明らかにした。変化の詳細を以下に示す。

V_G は 0.0 V から 2.0 V まで印加した。2.0 V 印加したとき 610 % のキャリア密度の増加に伴う 26 % の電気伝導度の増加が確認でき、 Li^+ 挿入により Fe_3O_4 の電気特性を大きく変化させることができた。磁化方向はキャリア密度に依存するため、全固体酸化・還元トランジスタを用いることで、磁化方向の大きな変化を制御できることが期待できる。

第 4 章では、全固体酸化・還元トランジスタによる Fe_3O_4 薄膜の磁化方向の制御について述べた。

Li^+ 挿入に対する Fe_3O_4 薄膜の磁気異方性の変化を調べるために、各 V_G において平面ホール抵抗の磁場角度依存性を測定した。比較的弱い磁場 (0.47 T) を試料面内で回転させることで Fe_3O_4 薄膜の磁気異方性の影響を調査することができる。各 V_G における測定結果から、磁気異方性エネルギーとゼーマンエネルギーから成る磁気エネルギーの極小値条件を満たす異方性磁場と磁気異方性エネルギーの回転角を得た。磁気異方性エネルギーの極小値をとる角度が磁化方向であり、1.0 V と 2.0 V 印加することにより、それぞれ 10° と 56° の磁化回転が生じることがわかった。この結果は、静電的キャリア注入による磁化回転角よりも極めて大きく、比較的厚い薄膜に対する室温動作が可能であることを実証した。

Li^+ 挿入による巨大な磁化回転は、高濃度のキャリア注入によることは明らかである。しかし、 V_G によるキャリア注入量は連続的な増加を示したが、磁化回転角・異方性磁場は 1.0 V と 1.25 V の間で 26° の急激な回転を示し不連続であった。また、 $V_G \leq 1.0$ V で一定であった異方性磁場は $V_G \geq 1.25$ V で減少に転じた。そこで、1.0 V と 1.25 V で電気伝導度のサイクル特性を検証したところ、1.0 V は可逆的、1.25 V は不可逆的な変化であることが分かった。この不可逆性は、電気伝導度だけでなく磁化回転に関しても見られた。0.0 \rightarrow 2.0 \rightarrow 0.0 V と電圧を変化させることで、2.0 V のとき 56° の磁化回転が生じた。そして、0.0 V 印加したとき、約 15° の不可逆変化が生じたことを明らかにした。したがって、全固体酸化・還元デバイスによる Fe_3O_4 薄膜の磁化方向制御は、 10° の可逆的な磁化回転が可能である。可逆的な動作範囲を考えると、 10° の磁化回転角は最大の磁気抵抗比を示す 180° と比べると小さい。しかし、 Fe_3O_4 のハーフメタル性と TMR 比の P 依存性を考慮すると、MTJ 構造を作製したときに 100 % 以上の十分大きな磁気抵抗比を電気化学的キャリア注入により低消費電力で実現できる。

HR-TEM 観察により、不可逆的な変化の原因は高濃度 Li^+ が Fe_3O_4 に挿入されることによる岩塩相の生成であることが分かった。磁気抵抗比の V_G 依存性を検証したところ、 $V_G \leq 1.0$ V で磁気抵抗比は増加したが、 $V_G \geq 1.25$ V で減少した。これは $V_G \leq 1.0$ V では、 Fe_3O_4 の伝導電子のダウンスピンが増加し、 P の増加による強磁性粒間のトンネル電流の増加が原因である。一方で、 $V_G \geq 1.25$ V では、8a サイトへの電子注入に伴うアップスピンの増加及び常磁性岩塩相が生成されたことにより、強磁性粒間のトンネル電流が減少した。磁気抵抗比の評価により、 E_F に状態密度をもつスピン状態の変化が示唆され、これが磁化方向の変化に寄与していると考えられる。

本研究での磁化方向変化の起源は軌道磁気モーメントによる占有-非占有状態間の遷移

とし、スピン軌道相互作用エネルギーを二次の摂動として導入した。 Fe_3O_4 への電子注入による磁化方向変化の詳細は以下の通りである。

Fe_3O_4 薄膜は MgO 基板上で引張応力を受けており、結晶場により分裂した縮退状態から変化しており、ダウンスピンの占有軌道は d_{xy} となり、エネルギー差の小さい d_{xz} との間の遷移の寄与が大きい。 $V_G \leq 1.0 \text{ V}$ では、 Fe_{16d} が 3 価から 2 価に還元されることで、この寄与はより大きくなり、内部エネルギーを小さくするために磁化方向が $[\bar{1}\bar{1}0]$ に向いた。

一方で、 $V_G \geq 1.25 \text{ V}$ では、負の磁気抵抗比の減少から Fe_{8a} にアップスピンの注入がなされたと考えられる。これにより、 Fe_3O_4 では磁気異方性への寄与がなかった Fe_{8a}^{3+} の還元に伴い、アップスピンの $d_{x^2-y^2}$ を占有し、磁気異方性への寄与が生じる。結晶場エネルギーを超えた d_{xy} との間の遷移の寄与が優勢であり、内部エネルギーを小さくするために磁化方向が $[001]$ に向いた。

本研究でなされた Li^+ 電解質薄膜を用いた酸化・還元デバイスによるキャリア注入は、磁化方向制御に対する新しい手法である。今後の展望として、MTJ 構造での動作検証に向けた実証実験や動作速度のさらなる向上のための材料選択を行うことで、実用性の向上につながると期待される。また、より微細化に有利な面直磁化膜に応用することで、より高集積可能な素子を実現することができる。また、従来のスイッチング動作に基づく抵抗変化素子だけでなく、イオンの移動特有の遅い緩和や電圧に対する非線形な磁化回転角などの固有の特性は、ニューロモルフィックデバイスのような新奇デバイスへの応用が期待される。

参考文献

- [1] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nat. Mater.* **3**, 868 (2004).
- [2] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang, *Nat. Mater.* **3**, 862 (2004).
- [3] T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, L231 (1995).
- [4] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [5] J. Mathon and A. Umerski, *Phys. Rev. B* **63**, 220403 (2001).
- [6] W. H. Butler, X. G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, *Phys. Rev. B* **63**, 054416 (2001).
- [7] S. Maekawa and U. Gafvert, *IEEE Trans. Magn. MAG-18*, 707 (1982).
- [8] M. Julliere, *Phys. Lett.* **54A**, 225, (1975).
- [9] S. Yuasa and D. D. Djayaprawira, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, R337 (2007).
- [10] A. Yanase and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 312 (1984).
- [11] Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **44**, 13319 (1991).
- [12] A. Yanase and N. Hamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1607 (1999).
- [13] P. A. Miles, W. B. Westphal, and A. von Hippel, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 279 (1957).
- [14] S. P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **55**, 10253 (1997).
- [15] H. Fujiwara, M. Sunagawa, K. Terashima, T. Kittaka, T. Wakita, Y. Muraoka, and T. Yokoya, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 202404 (2015).
- [16] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1988).
- [17] G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [18] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [19] T. Saitoh, M. Nakatake, A. Kakizaki, H. Nakajima, O. Morimoto, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada, and Y. Aiura, *Phys. Rev. B* **66**, 035112 (2002).
- [20] T. Tsuchiya, K. Kawamura, W. Namiki, S. Furuichi, M. Takayanagi, M. Minohara, M. Kobayashi, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Terabe, and T. Higuchi, *J. J. Appl. Phys.* **56**, 04CK01 (2017).
- [21] C. N. Lininger, C. A. Cama, K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok, E. S. Takeuchi, A. C. West, and M. S. Hybertsen, *Chem. Mater.* **30**, 7922 (2018).
- [22] S. K. Arora, R. G. S. Sofin, I. V. Shvets, M. Luysberg, *J. Appl. Phys.* **100**, 073908 (2006).
- [23] D. Ihle and B. Lorenz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, L647 (1985).
- [24] A. F.-Pacheco, J. Orna, J. M. de Teresa, P. A. Algarabel, L. Morellon, J. A. Pardo, M. R. Ibarra, E. Kampert, and U. Zeitler, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 262108 (2009).
- [25] G. Q. Gong, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, and V. P. Dravid, *Phys. Rev. B* **56**, 5096 (1997).
- [26] S. K. Arora, R. G. S. Sofin, and I. V. Shvets, *J. Appl. Phys.* **100**, 073908 (2006).

- [27] E. J. Verwey, *Nature (London)* **144**, 327 (1939).
- [28] X. H. Liu, A. D. Rata, C. F. Chang, A. C. Komarek, and L. H. Tjeng, *Phys. Rev. B* **90**, 125142 (2014).
- [29] M. Fonin, Y. S. Dedkov, R. Pentcheva, U. Rüdiger, and G. Güntherodt, *J. Phys.: Condes. Matter* **20**, 142201 (2008).
- [30] F. Greullet, E. Snoeck, C. Tiusan, M. Hehn, D. Lacour, O. Lenoble, C. Magen, and L. Calmels, *App. Phys. Lett.* **92**, 053508 (2008).
- [31] T. Kado, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 092502 (2008).
- [32] L. Marnitz, K. Rott, S. Niehörster, C. Klewe, D. Meier, S. Fabretti, M. Witziok, A. Krampf, O. Kuschel, T. Schemme, K. Kuepper, J. Wollschläger, A. Thomas, G. Reiss, and T. Kuschel, *AIP Adv.* **5**, 047103 (2015).
- [33] J. C. Slonczewski, *Phys. Rev.* **110**, 1341 (1958).
- [34] D. T. Margulies, F. T. Parker, and A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **75**, 6097 (1994).
- [35] J. Dho, B.-G. Kim, and S. Ki, *J. Appl. Phys.* **117**, 163904 (2015).
- [36] 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, T. Ono, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 157203 (2018).
- [37] B. Shao, M. Feng, X. Zuo, *Sci. Rep.* **4**, 7496 (2014).
- [38] C. Mellinger, J. Waybright, X. Zhang, C. Schmidt, and X. Xu, *Phys. Rev. B* **101**, 014413 (2020).
- [39] D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani, Y. Nakatani, F. Matsukura, and H. Ohno, *Nature* **455**, 515 (2008).
- [40] R. Scherwitzl, P. Zubko, I. G. Lezama, S. Ono, A. F. Morpurgo, G. Catalan, J.-M. Triscone, *Adv. Mater.* **22**, 5517, (2010).
- [41] J. T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. T. Yuan, H. Shimotani, and Y. Iwasa, *Nat. Mater.* **9**, 125 (2010).
- [42] K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, and M. Kawasaki, *Nat. Mater.* **7**, 855 (2008).
- [43] Y. Yamada, K. Ueno, T. Fukumura, H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, L. Gu, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, and M. Kawasaki, *Science* **332**, 1065 (2011).
- [44] J.-H. Kim, J.-B. Lee, G.-G. An, S.-M. Yang, W.-S. Chung, H.-S. Park, and J.-P. Hong, *Sci. Rep.* **5**, 16903 (2015).
- [45] J. J. I. Wong, A. G. Swartz, R. Zheng, W. Han, and R. K. Kawakami, *Phys. Rev. B* **86**, 060409(R) (2012).
- [46] Y. H. Cheng, L. Y. Li, W. H. Wang, H. Liu, S. W. Ren, X. Y. Cui, and R. K. Zheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 21243 (2011).
- [47] T. Tsuchiya, K. Terabe, M. Ochi, T. Higuchi, M. Osada, Y. Yamashita, S. Ueda, and M. Aono,

- ACS Nano **10**, 1655 (2016).
- [48] T. Tsuchiya, K. Terabe, and M. Aono, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 183101 (2014).
- [49] T. Tsuchiya, T. Tsuruoka, K. Terabe, and M. Aono, *ACS Nano* **9**, 2102 (2015).
- [50] Y. Takahashi, N. Kijima, K. Dokko, M. Nishizawa, I. Uchida, J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **180**, 313 (2007).
- [51] X.-Y. Qiu, Q.-C. Zhuang, Q.-Q. Zhang, R. Cao, P.-Z. Ying, Y.-H. Qiang, and S.-G. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2617 (2012).
- [52] K. He, S. Zhang, J. Li, X. Yu, Q. Meng, Y. Zhu, E. Hu, K. Sun, H. Yun, X.-Q. Yang, Y. Zhu, H. Gan, Y. Mo, E. A. Stach, C. B. Murray, and D. Su, *Nat. Commun.* **7**, 11441 (2016).
- [53] J. Fontcuberta, J. Rodriguez, M. Pernet, G. Longworth, J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **59**, 1918 (1986).
- [54] M. M. Thackeray, W. I. F. David, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **17**, 785 (1982).
- [55] J. M. Neto, E. Nunea, P. H. J. Domingues, *Mater. Sci. Lett.* **16**, 231 (1997).
- [56] O. N. Shebanova and P. Lazor, *J. Solid. State Chem.* **174**, 424 (2003).
- [57] K. Okamoto, *J. Magn. Magn. Mater.* **35**, 353 (1983).
- [58] X. Jin, R. Ramos, Y. Zhou, C. McEvoy, and I. V. Shvets, *J. Appl. Phys.* **99**, 08C509 (2006).
- [59] E. R. Callen and H. B. Callen, *J. Phys. Chem. Solids* **16**, 310 (1960).
- [60] D. M. Phase, S. Tiwari, R. Prakash, A. Dubey, V. G. Sathe, R. J. Choudhary, *J. Appl. Phys.* **100**, 123703 (2006).
- [61] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibama, and S. Celotto, *Phys. Rev. B* **66**, 201101(R) (2002).
- [62] Y. Jiang, Z.-J. Jiang, L. Yang, S. Cheng, and M. Liu, *J. Mater. Chem. A* **3**, 11847 (2015).
- [63] T. Tsuchiya, M. Ochi, T. Higuchi, K. Terabe, and M. Aono, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 12254 (2015).
- [64] Y. Bason, L. Klein, H. Q. Wang, J. Hoffman, X. Hong, V. E. Henrich, C. H. Ahn, *J. Appl. Phys.* **101**, 09J507 (2007).
- [65] A. Blandlmaier, S. Geprägs, M. Weiler, A. Boger, M. Opel, H. Huebl, C. Bihler, M. S. Brandt, B. Botters, D. Grundler, R. Gross, and S. T. B. Goennenwein, *Phys. Rev. B* **77**, 104445 (2008).
- [66] S. H. Lee, S.-H. Yu, J. E. Lee, A. Jin, D. J. Lee, N. Lee, H. Jo, K. Shin, T.-Y. Ahn, Y.-W. Kim, H. Choe, Y.-E. Sung, T. Hyeon, *Nano Lett.* **13**, 4249 (2013).
- [67] Y. X. Chen, L. H. He, P. J. Shang, Q. L. Tang, Z. Q. Liu, H. B. Liu, L. P. Zhou, *J. Mater. Sci. Technol.* **27**, 41 (2011).
- [68] H.-T. Jeng and G. Y. Guo, *Phys. Rev. B* **65**, 094429 (2002).

謝辞

本研究の遂行および論文執筆をするにあたり、多くの方にご協力いただきました。樋口透准教授には指導教員としての熱心なご指導をはじめ、有意義な議論とご提案をいただきました。心から感謝いたします。

砂塚英子秘書には、東京理科大学での研究生生活を送るうえで大変お世話になりました。

寺部一弥主任研究者及び土屋敬志主幹研究員(物質・材料研究機構)には測定装置の使用やナノイオニクス現象に関して議論させていただき、有意義なご指摘をいただきました。深く御礼申し上げます。

橋本裕子事務業務員には、物質・材料研究機構での研究活動の際に大変お世話になりました。

また、これまでの学生生活の中で協力し合った同期や先輩・後輩に深く感謝いたします。

本研究の一部は日本学術振興会特別研究員奨励費「JP19J13859」の助成を受けて遂行されました。

最後に、研究生生活や日常生活を支えてくれた家族・友人に心から感謝の意を表します。