

氏名（本籍） <sup>なみ</sup>並 <sup>き</sup>木 <sup>わたる</sup>航（埼玉県）  
学位の種類 博士（理学）  
学位記番号 甲第 1237 号  
学位授与の日付 2021 年 3 月 18 日  
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
学位論文題目 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の磁化方向の室温制御

論文審査委員 （主査）教授 遠山 貴巳  
教授 荒木 修 嘱託教授 飯島 高志  
准教授 樋口 透 客員教授 小林 清  
客員教授 土屋 敬志

## 論文内容の要旨

本論文は、リチウムイオン電解質と強磁性体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜を用いた全固体酸化・還元トランジスタの作製および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜へのリチウムイオンの挿入・脱離に伴う電気化学的キャリア密度制御による磁化方向の室温制御に関する研究成果である。

第 1 章では、強磁性体の磁化方向を利用した磁気抵抗素子の動作原理やその制御方法に対する問題点、磁気抵抗素子の性能向上のために不可欠なハーフメタル材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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。そして、これらを踏まえた本研究の目的を述べている。

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。記録密度の向上は積層された強磁性体薄膜によるトンネル磁気抵抗効果(TMR)の発見と実用化によるものである。TMRを示す磁気トンネル接合素子(MTJ)は 2 つの強磁性体と絶縁体のサンドイッチ構造であり、強磁性体の磁化の相対角度に依存して素子の電気抵抗が異なることを利用している。しかし、現状では磁化方向は電流誘起の磁場で制御されており、消費電力が大きいことが問題となっている。

また、MTJ の素子抵抗比は、強磁性体のスピン分極率に依存しており、巨大な素子抵抗比を得るためにはスピン分極率が 100 %となる材料が必要である。これを満たす材料はハ

ーフメタルと呼ばれている。なかでも、希少元素を含まない  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は室温で磁氣的に安定であり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いることで、安価かつ動作が安定した素子を作製することが可能となる。また、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  はリチウムイオン電池の電極材料として注目されており、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  結晶中に  $\text{Li}^+$  が拡散する性質を持つ。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  は逆スピネル構造立方晶であり、Fe イオンの占有サイトは、8a サイト(酸素を頂点とする 4 面体中心)と 16d サイト(酸素を頂点とする 8 面体中心)である。占有率は  $\text{Fe}_{8a} : \text{Fe}_{16d} = 1 : 2$  であり、2 つの  $\text{Fe}_{16d}$  の価数はそれぞれ 2 価と 3 価である。16d サイトの 3 価の Fe イオンの d 軌道は高スピン状態の 5 つのアップスピンで占有されており、2 価の Fe イオンにはさらに逆向きのダウンスピンが存在する。このダウンスピンが 3 価の Fe イオンへホッピングすることで伝導キャリアを担っている。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のキャリア密度は  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  以上と高密度で、 $10^2 \text{ S/cm}$  の高い電気伝導度を示す。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  は 8a サイトと 16d サイトの磁気モーメントが反平行に整列したフェリ磁性体である。磁化方向は磁気異方性によるエネルギー分布によって決まり、磁気異方性エネルギーの極小値である  $\langle 111 \rangle$  が磁化容易軸、エネルギーの極大値である  $\langle 100 \rangle$  が磁化困難軸となる。薄膜化により磁気異方性が変化することが知られており、 $\text{MgO}(110)$  に成長させることで磁化容易軸が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜面内の  $\langle 110 \rangle$  に変化する。このように磁気異方性エネルギーの分布を変化させることができれば、磁場なしで  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の磁化方向を制御できる可能性がある。

強磁性体の磁化方向を制御するために、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により強磁性半導体の磁化方向の制御が報告されているが、磁化の回転角が  $10^\circ$  と非常に小さく、動作温度が 2 K の極低温であった。さらに、静電的キャリア注入は誘電体/強磁性体界面極近傍にのみキャリアが注入されるため、強磁性体の極薄膜化が必要となる。極薄膜化は、強磁性体の熱耐性を下げてしまう。したがって、熱耐性向上のために比較的厚い室温強磁性体薄膜における磁化回転角の拡大と室温動作の実現が課題となっている。

一方、 $\text{Li}^+$  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することができる。この方法により、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の磁化強度および磁気抵抗比の制御が報告されている。

$\text{Li}^+$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に近づく方向に電圧を印加することで、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に  $\text{Li}^+$  を挿入することができる。 $\text{Li}^+$  挿入に伴い、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が電氣的に正に偏るため、電子が補償される。この  $\text{Li}^+$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Li}^+$  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。

本研究の目的は、 $\text{Li}^+$  電解質を用いた全固体酸化・還元トランジスタを作製し、室温強磁性体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の磁化方向を制御することである。室温強磁性体の磁化方向を低消費電力かつ単純構造で成すことができれば、高集積磁気メモリ等への応用が期待できる。

第 2 章では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と Zr をドーブした  $\text{Li}_4\text{SiO}_4(\text{LZSO})$ 、 $\text{LiCoO}_2$  の成膜に用いたパルスレーザー堆積(PLD)装置、物質固有の振動モードから組成評価が可能なラマン分光、高い

空間分解能で結晶構造を評価することができる高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)、電解質薄膜の電気特性評価に用いた交流インピーダンス測定、磁気異方性の検出のための平面ホール効果について説明している。

PLD 法は紫外領域のレーザーをパルス照射することで、ターゲット原料を蒸発させて、その粒子を対向する酸化基板に堆積させる成膜方法である。定比で高い配向性をもつ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、試料に光を照射することで  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜から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 観察は、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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  による岩塩相の探索に使用した。

交流インピーダンス法は、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  $\text{Li}^+$  であると結論付けた。

平面ホール効果は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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から、磁気異方性を調べ、磁気異方性エネルギーが極小値をとる自発磁化方向を解析により算出した。

第 3 章では、全固体酸化・還元トランジスタの作製及び  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の電気特性の制御について述べている。

$\text{MgO}(110)$  単結晶基板上に  $\text{Fe}_3\text{O}_4(13 \text{ nm})/\text{LZSO}/\text{LiCoO}_2$  を積層した全固体酸化・還元トランジスタを作製した。測定用のホールバー電極と  $\text{LiCoO}_2$  上の集電体として Pt を用いた。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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算出した。電圧印加による  $\text{Li}^+$  挿入量と注入されたキャリア密度は、ゲート電圧( $V_G$ )印加時に流れた電流値から算出した。

$V_G$  を 2.0 V 印加したとき、610 % のキャリア密度の増加に伴い電気伝導度が 26 % 増加した。 $\text{Li}^+$  挿入により  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の電気特性を大きく変化させることができたため、磁気異方性の大きな変化が期待できる。

第 4 章では、作製した全固体酸化・還元トランジスタによる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の磁化方向の制御について述べている。

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測定を行った。比較的弱い磁場(0.47 T)を試料面内で回転させることで  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の磁気異方性の影響を受けて歪んだ

カーブが得られる。各  $V_G$  のカーブより、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、2.0 V 印加することにより 56° の磁化回転が生じた。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。

$\text{Li}^+$  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 で電気伝導度変調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。

HR-TEM 観察により、不可逆的な変化の原因は高濃度  $\text{Li}^+$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $V_G \geq 1.25$  V で常磁性岩塩相が生成されたことによる強磁性粒間のトンネル電流の減少が原因である。

$E_F$  付近の電子軌道の占有状態の変化は磁気異方性を変化させることが知られている。電気伝導度・磁気抵抗比の変化から  $\text{Li}^+$  挿入による電子の注入サイトは 3 価の  $\text{Fe}_{16d}$  である。これにより、スピン軌道結合は  $\text{Fe}_{8a}$  の占有  $t_{2g}$  と  $\text{Fe}_{16d}$  の非占有  $t_{2g}$  から  $\text{Fe}_{16d}t_{2g}$  内に変化する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のサイト占有率から  $\text{Fe}_{16d}$  の磁気モーメントは  $\text{Fe}_{8a}$  より優勢であるため、 $\text{Fe}_{16d}$  への高濃度の電子注入が大きく磁化を回転させたと考えられる。

第 5 章は、第 3 章と第 4 章の実験結果をまとめ、全固体酸化・還元デバイスによる磁化方向制御の研究の結論とした。

## 論文審査の結果の要旨

近年、発達する情報社会において膨大な情報量を扱うために強磁性体の磁化方向を利用した磁気メモリ素子が注目されているが、磁化方向の制御に対して大電流で誘起される外部磁場を用いており消費電力が大きいためという問題点がある。この問題を解決するために、簡素な構造かつ低消費電力で強磁性体のキャリア密度を制御できる静電的キャリア注入が有力視されているが、動作温度が極低温であり、磁化回転角も小さい。したがって、デバイスの実用化の観点から、室温で効率よく磁化方向を制御できる新たな手法が必要とされている。

このような背景の下、本論文は、室温において大きな磁化回転を実現するために、Li 伝導性固体電解質薄膜と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜を組み合わせることで全固体酸化・還元トランジスタを作製し、キャリア注入による  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の電気特性と磁化方向の変化に関する研究成果を報告している。本論文は、和文で全 5 章から構成されている。

第1章では、「序論」として、強磁性体の磁化方向を利用した磁気抵抗素子の動作原理やその制御方法に対する問題点、磁気抵抗素子の性能向上のために不可欠なハーフメタル材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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記述している。これら背景と課題を踏まえ、序論の最後に、研究目的を述べている。

第2章では、実験方法として、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と Zr をドーブした  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (LZSO)、 $\text{LiCoO}_2$  の成膜に用いたパルスレーザー堆積(PLD)装置、物質固有の振動モードから組成評価が可能なラマン分光、高い空間分解能で結晶構造を評価することができる高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)、電解質薄膜の電気特性評価に用いた交流インピーダンス測定、磁気異方性の検出のための平面ホール効果について説明している。

第3章では、全固体酸化・還元トランジスタの作製及び  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の電気特性の制御について述べられている。MgO(110)単結晶基板上に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (13 nm)/LZSO/ $\text{LiCoO}_2$  を積層して全固体酸化・還元トランジスタ構造を作製し、ラマン分光と HR-TEM 観察により品質を評価している。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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算出されている。電圧印加による  $\text{Li}^+$  挿入量と注入されたキャリア密度は、ゲート電圧( $V_G$ )印加時に流れた電流値から算出されており、電気特性の制御が実験的根拠に基づいて明らかにされている。 $V_G$  を 2.0 V 印加したとき、610%のキャリア密度の増加に伴い電気伝導度が26%増加しており、 $\text{Li}^+$  挿入による  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の電気特性の大きな変化が確認されている。これは、フェルミ準位近傍の電子状態の変化を示唆し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の磁気異方性が制御できる可能性を予期している。

第4章では、作製した全固体酸化・還元トランジスタによる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の磁化方向の制御について述べられている。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測定を用いている。磁場(0.47 T)を試料面内で回転させることで  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の磁気異方性の影響を受けて歪んだカーブが得られ、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算出している。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、最大  $56^\circ$  の磁化回転が生じることが明らかにされている。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、比較的厚い薄膜を用いて室温での磁化方向の制御が可能であることを実証している。

$V_G$  に対して、磁化回転角は 1.0 V と 1.25 V の間で  $26^\circ$  の急激な回転を示し不連続な振る舞いを示している。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 で減少に転じている。そこで、1.0 V と 1.25 V で電気伝導度変調のサイクル特性を検証し、1.0 V は可逆的、1.25 V は不可逆的な変化を示すことを発見した。不可逆的变化の原因は、高濃度  $\text{Li}^+$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に挿入されることによる岩塩相の生成であることを HR-TEM 観察により明らかにしている。

本論文では、磁化方向変化の起源を軌道磁気モーメントによる占有-非占有状態間の混成を想定し、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することで説明している。そして、岩塩相の生成や磁気抵抗比の振る舞いの変化から、 $V_G \leq 1.0$  V と  $V_G \geq$

1.25 V で電子注入サイトをそれぞれ仮定することにより、電子注入による磁化方向の変化を定性的に考察している。

第 5 章では、本論文のまとめが述べられている。

以上のように、本論文は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜への  $\text{Li}^+$  の挿入脱離に基づくキャリア注入により室温で大きなキャリア密度と磁化回転を実現し、その制御機構を電子論的な視点から定性的に考察しており、デバイス物理的な見地から高く評価されるべきである。よって、審査委員会は、本論文が博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものと認める。