

MgO(001)単結晶基板上における Mn-N 薄膜のエピタキシャル成長

桑山亮太¹・今村光佑¹・大竹充¹・磯上慎二²・川井哲郎¹・二本正昭¹・桐野文良³・稲葉信幸⁴
(¹横浜国大, ²物材機構, ³東京藝大, ⁴山形大)

Epitaxial Growth of Mn-N Thin Films on MgO(001) Single-Crystal Substrates

Ryota Kuwayama¹, Kosuke Imamura¹, Mitsuru Ohtake¹, Shinji Isogami², Tetsuroh Kawai¹,
Masaaki Futamoto¹, Fumiyooshi Kirino³, Nobuyuki Inaba⁴
(¹Yokohama Nat. Univ., ²NIMS, ³Tokyo Univ. Arts, ⁴Yamagata Univ.)

はじめに 窒化マンガンの ϵ 相 (Mn_4N , ピアソン記号: $cP5$, 空間群: $Pm\bar{3}m$) は, エピタキシャル成長した薄膜の形体で $K_u = 8.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ 程度の比較的高い垂直磁気異方性を有することから, 磁気ランダムアクセスメモリなどのスピントロニクス応用に向けて盛んに研究されている化合物相である¹⁻⁴). これまで, 物理気相成長法を活用して ϵ 相を含む Mn-N 薄膜が形成され, 構造や磁気特性などが調べられている. また, デバイス応用を見据えた場合, 特にスパッタリング法による膜形成が有効である. しかしながら, スパッタ条件と ϵ を含む相形成の対応関係は必ずしも系統的には明らかにされておらず, Mn-N 系における各相の形成条件を明確化する必要がある. 本研究では, 反応性スパッタリング法を用いて Mn-N 薄膜を MgO(001)単結晶基板上に形成し, 広範に N_2 分圧比を変化させることにより, 相形成と膜成長を詳細に調べた. また, 各相が単相で形成される N_2 分圧比の条件において, 基板温度を RT から 600°C の間で変化させ, 最適な形成温度の検討も行った.

実験方法 超高真空 RF マグネトロン・スパッタリング装置を用いて, 全圧が 0.67 Pa となるように調整した Ar と N_2 の混合ガス雰囲気下で Mn と N をスパッタすることにより MgO(001)基板上に 40 nm 厚の Mn-N 薄膜を形成した. 基板温度を RT~ 600°C , N_2 分圧比を 0~10% (概要掲載データ) の間で変化させた. 構造評価には RHEED, XRD, XPS, AFM, 磁気特性評価には AHE 測定装置を用いた.

実験結果 400°C の MgO(001)基板上に N_2 分圧比を 0~10% で変化させることにより形成した膜の RHEED パターンを Fig. 1(a-1)-(c-1)に示す. 純 Ar でスパッタした N_2 分圧比が 0% の場合, Fig. 1(a-2)に模式的に示す α 相 (ピアソン記号: $cI58$, 空間群: $I\bar{4}3m$) の Mn(001)単結晶表面に対応する回折パターンが現れており, Mn(001)[110] || MgO(001)[100] の方位関係で単結晶 Mn 薄膜がエピタキシャル成長していることが分かった (格子ミスマッチ: -7.2%). N_2 分圧比を 3% まで増加させると, Fig. 1(b-2)に示す ϵ - Mn_4N (001)表面に対応する回折パターンが観察されており, Mn_4N (001)[100] || MgO(001)[100] の関係で単結晶 Mn_4N 薄膜が得られた (格子ミスマッチ: -8.3%). 更に N_2 分圧比を 10% まで増やすと, Fig. 1(c-2)に示す η 相 (ピアソン記号: $tI10$, 空間群: $I4/mmm$) の Mn_3N_2 (001)表面からの反射が現れており, Mn_3N_2 (001)[110] || MgO(001)[100] の関係で単結晶 Mn_3N_2 薄膜が形成された (格子ミスマッチ: -0.7%).

Fig. 1(a-3)-(c-3)に上記の膜に対して測定した面外 XRD パターンを示す. 0%, 3%, 10% の N_2 分圧比で形成した膜は, それぞれ, α , ϵ , η 相のみからの回折が生じており, RHEED 解析結果と一致している. また, N_2 分圧比 0% と 3% の間では α と ϵ 相, 3% と 10% の間では ϵ と η 相が膜中に混在した. 当日は, 基板温度を変化させた膜および N_2 分圧比 10% 以上の条件で形成した膜の構造と磁気特性についても報告する.

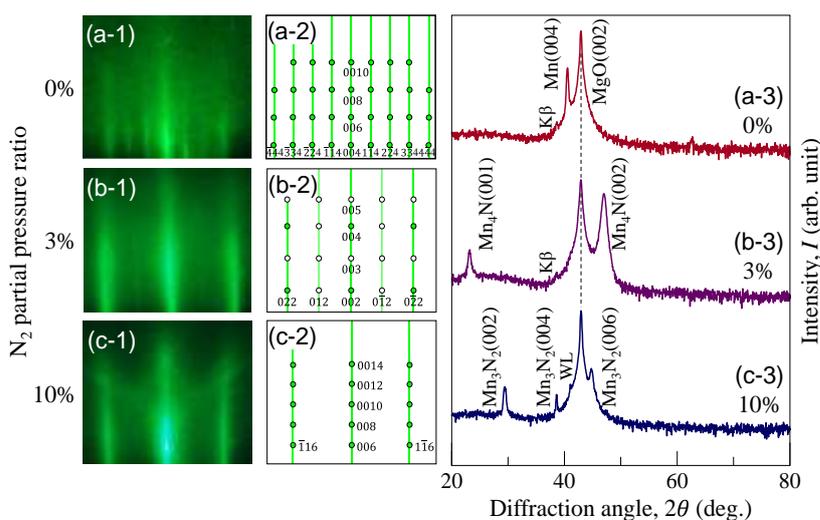


Fig. 1 (a-1)-(c-1) RHEED and (a-3)-(c-3) out-of-plane XRD patterns of Mn-N films formed on MgO(001) substrates at 400°C in the N_2 partial pressure ratios of (a-1,a-3) 0%, (b-1,b-3) 3%, and (c-1,c-3) 10%. (a-2)-(c-2) Schematic diagrams of RHEED patterns simulated for (a-2) α -Mn, (b-2) ϵ - Mn_4N and (c-2) η - Mn_3N_2 single crystals with (001) surface.

- 1) K. Kabara and M. Tsunoda: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17B512 (2015).
- 2) S. Isogami, K. Masuda, and Y. Miura: *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 014406 (2020).
- 3) Y. Yasutomi, K. Ito, T. Sanai, K. Toko, and T. Suemasu: *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A935 (2014).
- 4) W. Li, R. Tanaka, T. Usami, T. Gao, T. Harumoto, Y. Nakamura, J. Shi: *Mater. Lett.*, **311**, 131615 (2022).

(111)面配向したノンコリニア Mn₄N 単一磁性層における 無磁場中電氣的磁化反転と磁気異方性との相関

○磯上慎二, ナガリンガム ラジャマニカン, 小塚裕介, 高橋有紀子
(国立研究開発法人物質・材料研究機構)

Co-relationship between current-driven magnetization switching and magnetic anisotropy
in a 111-oriented Mn₄N magnetic single layer

○S. Isogami, N. Rajamanickam, Y. Kozuka, and Y. K. Takahashi
(National Institute for Materials Science)

1. はじめに 逆ペロブスカイト型マンガン窒化物 (Mn₃XN) は, 電子バンド構造のトポロジを起源とする巨大異常ホール効果を示すことから注目を集めている¹⁾. また, 同じ結晶構造を有する強磁性 Fe₄N, フェリ磁性 Mn₄N においても興味深い磁気特性やスピン輸送現象が古くから報告されており²⁾⁻⁷⁾, これらの遷移金属窒化物系は今後のスピントロニクス新材料候補として期待が高まっている^{8), 9)}. 最新の研究では, 垂直磁化したフェリ磁性薄膜 Mn₄N(60 nm)/Pt(4 nm)接合体において電流誘起スピン軌道トルクによる磁化反転が報告されている¹⁰⁾. しかし反転電流密度は 10⁷ A/cm² になっており, 実用的な観点では約 1 桁程度の低減が望まれる. よって本研究では, Mn₄N 薄膜が本質的に示す比較的強い垂直磁気異方性¹¹⁾を低減しつつ磁気構造の熱安定性を維持するアプローチをもって, 電流誘起磁化反転の更なる低減を試みた. その結果, 10⁶ A/cm² 台の反転電流密度が達成されたと同時に, スピンホール Pt 層の接合無し, 且つ無磁場下にて磁化反転する興味深い現象を導出したので報告する¹²⁾.

2. 実験方法 試料の膜構成は, MgO(111)単結晶基板/Mn₄N(30)/Al(2) (膜厚単位: nm) とした. Mn₄N 膜の成長には窒素反応性 DC マグネトロンスパッタリング法を用いた. 結晶構造解析と磁化過程評価にはそれぞれ, X 線回折装置, 透過電子顕微鏡と振動試料型磁力計を用いた. Mn₄N 薄膜は基板上に(111)面双晶を伴いながら成長し, 磁化容易軸は垂直には存在しないことが判った. 電流誘起磁化反転を実証するため, 微細加工にて 8 端子素子を作製し, 磁化反転には面内に流す電流パルス (J_w) を, 磁化状態検出には異常ホール測定を用いた. 比較のため, 従来の垂直磁化した Mn₄N サンプルを作製し, 同様の方法で測定を行った.

3. 実験結果 Figure 1(a)は, (111)面配向した Mn₄N 薄膜に対し, 極性の異なる 2 つの J_w を流した後の磁区状態に対応する異常ホール信号 (ρ_{xy}) をプロットしたものである. ここで J_w の絶対値は 1 MA/cm², パルス幅は 1 s に固定した. また, J_w パルス印加毎に行う ρ_{xy} の測定を 1 サイクルと定義した. その結果, J_w の極性反転の前後で ρ_{xy} に急峻な変化が観測され, $\rho_{xy}(J_w = 0)$ 値をゼロとする縦軸オフセット処理したときの振幅はほぼ同等であった. これは Mn₄N の磁区状態が J_w に対応して反転したことを示唆する. Figure 1(b)は, 比較のために作製した (001)面配向のサンプルに関する結果であるが, 磁化反転は認められなかった. これらは, (111)面配向でノンコリニア化した Mn₄N の磁気構造が, 無磁場中の電流誘起磁化反転に有利であったことを示唆している. 講演会では磁気構造の詳細を含め, Mn₄N 単一膜で磁化反転が実現する原理を議論する予定である.

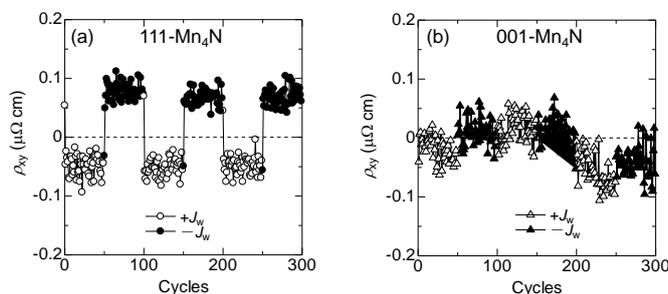


Fig.1 Current-driven magnetization switching in 111-oriented (a) and 001-oriented (b) Mn₄N films using positive and negative writing current (J_w).

参考文献

- 1) V.T.N. Huyen, et al., PRB 100, 094426 (2019). 2) S. Isogami, et al., APEX. 3, 103002 (2010).
 4) K. Ito, et al., JAP. 116, 053912 (2014). 5) S. Isogami, et al., APEX. 10, 073005 (2017).
 7) S. Isogami, et al., APL. 118, 092407 (2021). 8) 角田匡清ら, 日本磁気学会報「まぐね」11, 125 (2016). 9) 磯上慎二, 日本磁気学会報「まぐね」17, 89 (2022).
 10) H. Bai, et al., Adv. Electron. Mater. 8, 2100772 (2021). 11) S. Isogami, et al., PRMater. 4, 014406 (2020). 12) S. Isogami, et al., AIP Adv. 11, 105314 (2021).

非金属軽元素の操作によるノンコリニア型 Mn_4N 磁気構造の制御

○磯上慎二¹, 大竹 充², 高橋有紀子¹

(¹物質・材料研究機構, ²横浜国立大学)

Tailored non-collinear magnetic structures of Mn_4N thin films by light elements

○S. Isogami¹, M. Ohtake², and Y. K. Takahashi¹

(¹National Institute for Materials Science, ²Yokohama National University)

1. はじめに ノンコリニア磁気構造の効率的な制御は電流誘起磁化反転素子の反転電流密度の低減に直結するため, 研究が盛んになってきている. 例えば, Mn_3Sn ワイル反強磁性体¹⁾, Mn_3GaN 反強磁性体²⁾などの薄膜において, 磁区状態の電氣的制御や反転が報告された. Mn_4N は垂直磁気異方性をもつコリニア型のフェリ磁性体として広く知られるが³⁾, 我々はこれまで(111)配向させた Mn_4N 薄膜を作製し, 単一層にて 1 MA/cm^2 の反転電流密度を実証した⁴⁾. これはノンコリニア型への磁気構造の変化が主要因として考えられるが, その詳細は理論計算以外に確認されていなかった⁵⁾. よって本研究ではスピンのトポロジー性を起源として検出されるトポロジカルホール効果 (THE) の測定, および磁化の温度依存性の評価を通して, 間接的にノンコリニア磁気構造の解明を試みた. その結果, 室温から低温領域まで安定して THE が観測されたことから, 比較的安定なノンコプラナー型の磁気構造が存在することが判った. また発展として, 非金属軽元素: ホウ素 (B) を僅か数 at. % 加えるだけで磁気構造の安定性を意図的に制御できることも判明したので報告する⁶⁾.

2. 実験方法 試料の膜構成は, $MgO(111)$ 単結晶基板/ $Mn_4N(23)$ / $Al(2)$ (膜厚単位: nm) とした. Mn_4N 膜の成長には窒素反応性 DC マグネトロンスパッタリング法を用いた. 単結晶基板を数 mm サイズにカットし, THE および磁化の温度依存性の測定はそれぞれ, PPMS および MPMS 装置を用いて行った. 測定温度は室温から 5 K までとした. 添加した B の定量分析は誘導結合プラズマ発光分析装置を用いて行った. 結晶構造解析には X 線回折装置を用いた.

3. 実験結果 Figure 1(a)の赤色で示す履歴曲線は, 測定温度 300 K における THE の面直磁場依存性を示す. ここで THE 成分はホール効果測定全体 (Total) から, 異常ホール効果による成分 (AHE) を差し引いた値に相当する. 比較的小さな磁場 $\mu_0 H_z \sim 0.1 \text{ T}$ 近傍で THE の履歴曲線がピーク値を示すことから, (111)面配向 Mn_4N 薄膜におけるノンコプラナー型の磁気構造は, 室温で安定であることが判った. Figure 1(b)は THE 成分の AHE 成分に対する比を測定温度に対してプロットした結果を示す. 温度が低下するにつれ徐々に増大し, ほぼ 1 に接近したが, これは(111)配向 Mn_4N 薄膜におけるノンコプラナー型磁気構造の安定性が低温側でより顕在化したものと考えられる. さらに B を最大 2.1 at.% 添加した場合は, 比の値が全温度領域について一様に低減することが判った. これは B の添加に対して, スピンの相対位置関係は維持しながらも, スピン間に働く交換相関結合が希釈されたものと推察される. 講演会では, 更に(110)配向させた場合の結果を加味しながら, 磁気構造を意図的に操作する上での軽元素 (B) の役割を議論する.

参考文献

- 1) Y. Takeuchi, et al., *Nat. Mater.* 20, 1364 (2021).
- 2) T. Hajiri, et al., *APL*. 115, 052403 (2019).
- 3) 例えば S. Isogami, et al., *PRMater.* 4, 014406 (2020).
- 4) S. Isogami, et al., *AIP Adv.* 11, 105314 (2021).
- 5) M. Uhl, et al., *PRB.* 55, 2995 (1997)
- 6) S. Isogami, et al., *JAP.* 131, 073904 (2022).

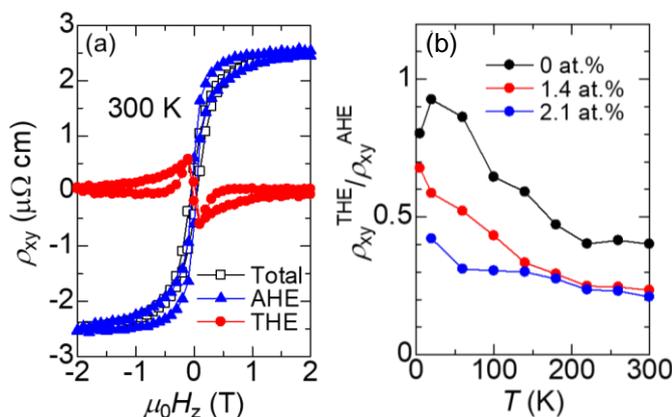


Fig.1 (a,b) Extraction of the anomalous and topological Hall resistivity from the total transverse Hall resistivity (ρ_{xy}) (a) and temperature (T) dependence of the topological Hall amplitude ($\rho_{xy}^{\text{THE}}/\rho_{xy}^{\text{AHE}}$ ratio) (b) for the (111)-oriented Mn_4N films with B-doping, where the ordinary Hall resistivity was subtracted.

Mn₄N 単結晶薄膜における N サイトの B 原子による部分置換の可能性今村光佑¹・中村優太¹・野呂翔太¹・磯上慎二²・大竹充¹(¹ 横浜国大, ² 物材機構)Possibility of N Site Replacement with B Atom in Mn₄N Single-Crystal Thin FilmKosuke Imamura¹, Yuta Nakamura¹, Shota Noro¹, Shinji Isogami² and Mitsuru Ohtake¹(¹Yokohama Nat. Univ., ²NIMS)

はじめに Mn₄N 薄膜は、格子歪を伴って垂直磁気異方性を示し、磁壁の移動速度が大きいことなどから、スピントロニクス・デバイスへの応用に向けて注目されている¹⁻⁵。Mn₄N は Mn の fcc 格子の体心位置に N が侵入した L'1 型の結晶構造をとるフェリ磁性体 (ε 相, プロトタイプ: Fe₄N, 空間群: Pm $\bar{3}$ m) で、角位置の Mn を他元素で置き換えることが可能であり、これまで、Co, Ni, Zn, Ga, Ge など で置換し、特性評価が行われている⁶。我々は N サイト側の他元素置換の可能性を探るために、軽元素のうち N と原子半径の同程度である B に注目した⁵。Mn と B の原子半径比は 0.54 で、侵入型金属間化合物の存在可能性を経験的に示す Hagg 則の範囲内であるものの、安定相として L'1 型の Mn₄B なる化合物については報告されていない。一方、窒化物への軽元素添加の例として Fe₁₆N₂ への C 添加なども試みられていることから⁷、Mn₄N に微量添加する形で N サイトの一部を B に置換できる可能性がある。そこで本研究では、Mn₄N への B 添加による化学結合状態の変化と磁気特性に与える影響を調べた。

実験方法 超高真空マグネトロン・スパッタリング法により、Ar と N₂ の混合ガス下で Mn および B ターゲットをコスパッタすることで、MgO(001)基板上に 30 nm 厚の Mn-B-N 膜を形成した。このとき、Mn ターゲットに対する DC 投入電力および Ar に対する N₂ 流量比は、それぞれ Mn₄N の形成が確認できた 30 W および 30 % とし、一方、B ターゲットに加える RF 電力は 0~60 W の間で変化させた。表面粗さの増大を抑制しつつ規則度および結晶性を向上させるために、基板温度 250 °C で膜形成を行った後、450 °C まで昇温して 1 時間の熱処理を施した。室温に冷却後、2 nm 厚の Al 保護層を形成した。構造評価に XRD, XPS, ICP-OES, AFM, 磁気特性評価には VSM, トルク磁力計⁸, AHE 測定装置を用いた。

実験結果 0~60 W で B ターゲットをスパッタし、B 添加量を変化させたいずれの場合においても、L'1 構造をもつ膜がエピタキシャル成長していることを確認し、ICP 発光分析法にて評価した B 組成比は 0~8.5 at. % であった。0, 30, 60 W とした場合の膜の B 1s の光電子スペクトルを Fig. 1(a) に示す。格子内に B が存在し、N の代わりに B が Mn と結合していることを示すピークを確認できる。一方、一部の B は N と結合していることが分かる。そして、B-Mn と B-N 結合の割合は、30 と 60 W の膜で逆転しており、B 添加量が少ない場合は B-Mn 結合が優勢であり、B 添加量が増加すると固溶限界を超えた B は N と結合してしまうことが示唆される。Fig. 1(b) に AHE ループを示す。B を添加した場合においても、多少弱まるものの、垂直磁気異方性が得られていることが分かる。Fig. 1(c) に K_u を示す。B 添加により K_u が少しずつ減少していくことが分かる。本研究により、Mn₄N 構造における N サイトの B 原子による部分置換の可能性が実験的に示され、また、添加量の制御により垂直磁気異方性の維持も可能であることが示された。

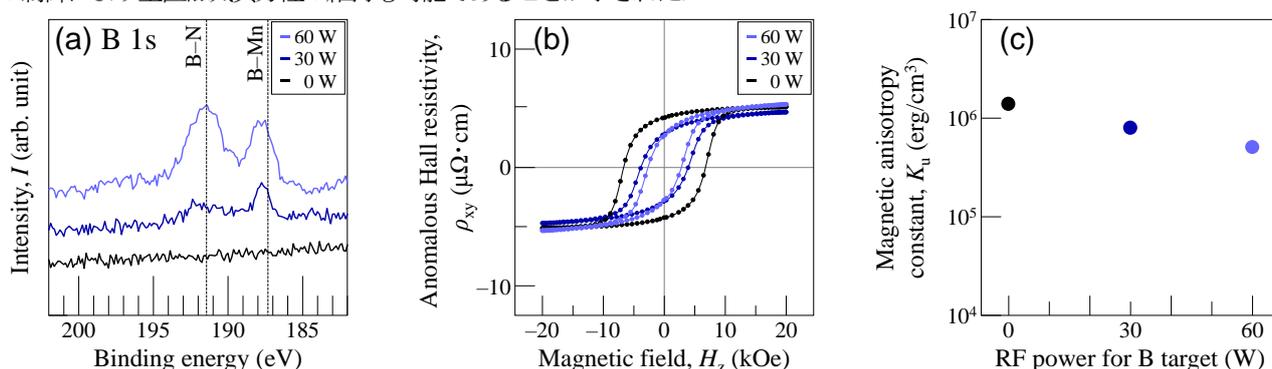


Fig. 1 (a) XPS spectra of B 1s, (b) AHE loops, and (c) K_u measured for single-crystal Mn₄(N,B) films.

- 1) K. Kabara and M. Tsunoda: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17B512 (2015).
- 2) Y. Yasutomi, K. Ito, T. Sanai, K. Toko, and T. Suemasu: *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A935 (2014).
- 3) X. Shen, A. Chikamatsu, K. Shigematsu, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa: *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 072410 (2014).
- 4) W. Li, R. Tanaka, T. Usami, T. Gao, T. Harumoto, Y. Nakamura, and J. Shi: *Mater. Lett.*, **311**, 131615 (2021).
- 5) S. Isogami, M. Ohtake, and Y. K. Takahashi: *J. Appl. Phys.*, **131**, 073904 (2022).
- 6) K. Takenaka, M. Ichigo, T. Hamada, A. Ozawa, T. Shibayama, T. Inagaki, and K. Asano: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **15**, 1 (2014).
- 7) M. Tobise, Y. Nomura, M. Kodama, T. Murakami, and S. Saito: *IEEE Trans. Magn.*, **1** (2022) [in press].
- 8) T. Ono, N. Kikuchi, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Shimatsu: *Appl. Phys. Express*, **11**, 033002 (2018).

垂直磁気異方性を示す(001)面配向した Mn₄N 多結晶薄膜の形成

中村優太¹・今村光佑¹・野呂翔太¹・磯上慎二²・大竹充¹
(¹横浜国大, ²物材機構)

Preparation of (001)-Oriented Mn₄N Poly-Crystalline Thin Film with Perpendicular Magnetic Anisotropy

Yuta Nakamura¹, Kosuke Imamura¹, Shota Noro¹, Shinji Isogami², Mitsuru Ohtake¹

(¹Yokohama Nat. Univ., ²NIMS)

はじめに Mn₄N 薄膜は格子歪に起因して垂直磁気異方性が発現し ($K_u = 8.8 \times 10^{-5} \text{ erg/cm}^3$)¹⁾, 飽和磁化も小さく ($M_s = 110 \text{ emu/cm}^3$)¹⁾, また, 磁壁の移動速度が速い (900 m/s)²⁾ことから, スピントロニクス関連のメモリやストレージへの応用に向けて注目されている. これまでの研究では, (001)単結晶基板上に Mn₄N 単結晶膜をエピタキシャル成長させている場合が多い¹⁻⁶⁾. デバイス応用のためには多結晶膜を形成することも重要であるが, MnO 下地層上における形成報告^{7, 8)}が僅かにあるだけで, 多結晶膜形成に関する研究は十分には行われていない. 本研究では, 熱酸化 Si 基板上に形成した(001)面配向の MgO 下地層上に, 垂直磁気異方性を有す Mn₄N 多結晶薄膜を形成することを試みた.

実験方法 膜形成には DC/RF マグネトロン・スパッタリング装置を用いた. 熱酸化 Si 基板上に 3 nm 厚の Ta シード層および 10 nm 厚の MgO 下地層を形成した. 次に, Ar と N₂ の混合ガス雰囲気下 (全圧: 0.27 Pa, N₂ 分圧比: 35%) で Mn ターゲットをスパッタすることにより 22 nm 厚の Mn-N 膜を形成した. 最後に, 3 nm 厚の MgO キャップ層を形成した. 製膜時の基板温度は室温とし, その後, 250~450 °C の間の一定温度で熱処理を施した. 構造評価には XRD, XPS, AFM, 磁気特性評価には AHE 測定装置を用いた.

実験結果 250~450 °C のいずれの温度で熱処理を施した試料においても, (001)面配向した Mn₄N 薄膜が得られた. Fig. 1 に 450 °C で熱処理した Mn-N 膜の XRD パターンを例として示す. 基板と下地層からの Si(004)および MgO(002)反射に加えて, Mn₄N(002)反射が現れていることが分かる. Fig. 2 には熱処理前 (as depo.) と 250~450 °C で熱処理した膜の AHE ループを示す. 熱処理温度が上昇するにつれ保磁力と角型の増大が認められたことから, Mn₄N 薄膜の(001)面配向性が促進したものと考えられる.

- 1) K. Kabara and M. Tsunoda: *J. Appl. Phys.*, **117**, 17B512 (2015).
- 2) T. Gushi, M. J. Klug, J. P. Garcia, S. Ghosh, J. P. Attané, H. Okuno, O. Fruchart, J. Vogel, T. Suemasu, S. Pizzini, and L. Vila: *Nano Lett.*, **19**, 8716 (2019).
- 3) S. Nakagawa and M. Naoe: *J. Appl. Phys.*, **75**, 6568 (1994).
- 4) Y. Yasutomi, K. Ito, T. Sanai, K. Toko, and T. Suemasu: *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A935 (2014).
- 5) S. Isogami, K. Masuda, and Y. Miura: *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 014406 (2020).
- 6) X. Shen, A. Chikamatsu, K. Shigematsu, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa: *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 072410 (2014).
- 7) K. -M. Ching, W. -D. Chang, and T. -S. Chin: *J. Alloys Compd.*, **222**, 184 (1995).
- 8) W. Li, R. Tanaka, T. Usami, T. Gao, T. Harumoto, Y. Nakamura, and J. Shi: *Mater. Lett.*, **311**, 131615 (2021).

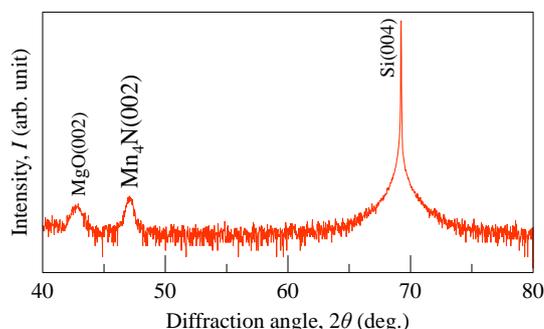


Fig. 1 Out-of-plane XRD pattern of Mn-N film annealed at 450 °C.

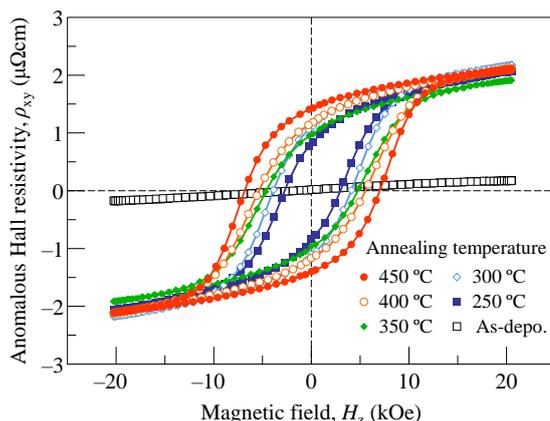


Fig. 2 Anomalous Hall resistivity loops of Mn-N films annealed at different temperatures.