

# 10nm サイズ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノ細線試料を用いた フェルベール転移ダイナミクス研究

大阪大学 産業科学研究所 服部 梓

Study of Verwey Transition Dynamics for 10nm Size  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanowire

Azusa N. Hattori

SANKEN (Institute of Scientific and Industrial Research), Osaka University

マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は低温での絶縁体から高温での金属へと転移するフェルベール転移を示し、電荷秩序状態、さらに電気抵抗率が2桁以上変化することからそのダイナミクスの解明は基礎、応用の観点から重要である。本研究では、フェルベール転移ダイナミクスの本質に迫るため、相転移の阻害要因である欠陥や不純物の影響が除かれ、純粋化かつ巨大化した相転移を観察するために、独自ナノ構造化技術を駆使し、ダメージフリーで微細化を実現した試料での相転移ダイナミクスの解明を目的として研究を遂行した。自由電子レーザーをマクロサイズ試料へと適用しパルスに、THzパルスによって駆動される温度・エネルギー依存の相転移ダイナミクスと、相転移を挟んだ三量体(トリミオン)に関する体臨界ダイナミクスを解明した。

Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) exhibits a Verwey transition from insulator at low temperature to metal at high temperature, which changes the charge-ordered state and electrical resistivity with more than two orders of magnitude. Owing to this functionality, the dynamics of this transition is important from both fundamental and device application viewpoints. In this study, in order to approach the essence of the dynamics of the Verwey transition, we aimed to elucidate the dynamics of the phase transition by using our original nanostructuring technology, which enable to observe the pure phase transition without the influence of defects and impurities. The research was carried out to elucidate the phase transition dynamics in a damage-free and miniaturized sample. By applying a free electron laser to macroscopic samples, we elucidated the temperature- and energy-dependent phase transition dynamics driven by THz pulses and the body critical dynamics related to the trimer (trimeron) during the phase transitions.

## 1 はじめに

遷移金属酸化物は電子間の相互作用が強い強相関電子系物質群であり、電子の持っている電荷の自由度に加え、スピンや軌道の自由度および電子-格子の相互作用が物理的性質に重要な役割を担っている。例えば、バナジウム、ニッケル、鉄の酸化物でみられる金属-絶縁体相転移では、僅かな摂動(温度、磁場、キャリア濃度)で絶縁体状態は雪崩的に融解し、金属相、強磁性、高温超伝導へ相転移する。相転移に伴う抵抗変化は劇的で、 $10^3 \sim 10^5$ にも及び、最新の国際システムデバイスロードマップ(IRDS)でも次世代ナノエレクト

ロニクスデバイス応用が期待されている。デバイス応用における集積化、機能増大化の観点からナノエレクトロニクスの重要性が増し、精密制御されたナノ構造体が求められている。中でも  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は、絶縁体-金属相転移(フェルバー転移)に伴い2桁以上の巨大抵抗変化を示し、室温でスピン偏極率が約100%である等の優れた物性を有する有力なスピントロニクス材料である(図1)。マグネタイト最大の特徴は、混合原子価状態(Feが異なる価数を持つ状態)をとり、120K付近で絶縁体(低温)-金属(高温)へと転移するフェルバー転移を示すことである<sup>(1)</sup>。フェルバー転移により電荷秩序状態、さらに電気抵抗率が2桁変化することから、基礎、応用の両面から注目されている。しかし、フェルバー転移の発見以降80年以上の広範な研究が行われているが、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の金属-絶縁体転移のダイナミクスは固体物理学における最も重要な未解決問題である。フェルバー転移のメカニズム解明が未解決である最大の原因は、相転移の起源(発現する最小単位)がトライメロンという $[\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}]$ からなる1nm程度の準粒子である<sup>(2)</sup>のに対し、これまで対象とされてきた試料サイズが $\mu\text{m}$ - $\text{mm}$ と $10^6$ 倍以上は大きすぎ、トライメロンの情報が埋没してしまい、観測が不可能だったためである。

これまで多くの $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜作製、デバイス研究が行われてきたが、試料サイズが100nm以下では物性値が著しく低下するという問題がある<sup>(3,4)</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の物性発現の最小単位は1nm以下なのでナノ構造体でもバルク同様の物性(相転移、磁性)が発現可能であるが、実際にはナノサイズ試料での潜在的な機能発現は達成されていない。その主要因は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 材料中に約50nm間隔で偏在する積層欠陥(逆位相境界、Anti phase boundary (APB))であり、APBにより物性の理解と制御が阻まれるためである。これまで様々な手法で、高品質な薄膜、ナノ構造 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 試料の作製が試みられてきたが、酸素欠損、APBなどの欠陥密度が上昇するため、ナノサイズ試料ではフェルバー転移の消失や転移での抵抗変化比の減少が報告されていた<sup>(3)</sup>。物性劣化原因は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 試料内に導入された欠陥であり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 本来の物性を発現するには乱れの無い結晶構造をもつナノ構造体が必要である。すなわち、フェルバー転移の阻害要因である欠陥や不純物の影響が除かれ、純粋化かつ巨大化したフェルバー転移の観察が可能なナノ構造体中では、トライメロン準粒子を捕捉でき、その試料を対象とすることでフェルバー転移ダイナミクス、言い換えるとトライメロンの状態変化を直接的に計測できる。

本研究では、独自表面処理により薄膜成長基板全面に原子の乱れの無い「完全結晶表面」を作製し、その上に欠陥を極限まで除去した50nm厚さの $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 極薄膜を成長させることでフェルバー転移の発現を実現した。これらの試料に対し、自由電子レーザー励起実験を行うことで、相転移を誘発し、転移の進行に付随した抵抗変化の時間分解測定を通じて、トライメロン準粒子状態とスピン・電荷・格子秩序の相関関係の解明を目的とし、研究を行った。

本研究では、独自表面処理により薄膜成長基板全面に原子の乱れの無い「完全結晶表面」を作製し、その上に欠陥を極限まで除去した50nm厚さの $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 極薄膜を成長させることでフェルバー転移の発現を実現した。これらの試料に対し、自由電子レーザー励起実験を行うことで、相転移を誘発し、転移の進行に付随した抵抗変化の時間分解測定を通じて、トライメロン準粒子状態とスピン・電荷・格子秩序の相関関係の解明を目的とし、研究を行った。

## 2 実験

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜の成長基板として $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と格子ミスマッチの小さい( $\sim 0.2\%$ ) $\text{MgO}$ (001)基板を使用した( $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=0.840\text{nm}$ ,  $a_{\text{MgO}}=0.421\text{nm}$ )。市販の $\text{MgO}$ (001)基板(mirror polished,

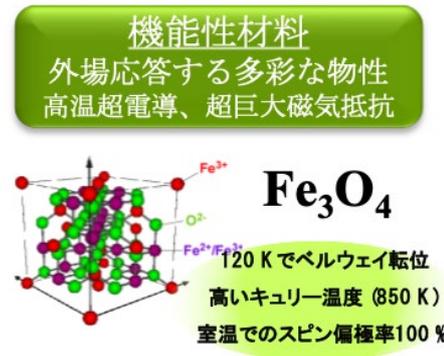


図1 本研究で対象とする $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の特徴。

$10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) に対し、独自の表面加工技術である触媒表面基準エッチング (Catalyst Referred Etching; CARE) 法<sup>(5-9)</sup>を用いて、MgO 表面を CARE 加工した。パルスレーザー堆積 (Pulsed laser deposition; PLD) 法 (ArF エキシマレーザー:  $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) により酸素分圧  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、基板温度  $640 \text{ K}$  の条件下で pristine-MgO、CARE-MgO 上に  $50 \text{ nm}$  厚さの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜を成長させた (成長速度:  $\sim 1.0 \text{ nm/min}$ )。X 線回折 (X-ray Diffraction; XRD)、X 線反射率法 (X-ray Reflectivity; XRR)、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM)、反射高速電子線回折 (Reflective High-Energy Electron Diffraction; RHEED)、断面透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) により  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜と MgO 基板とのヘテロ接合界面粗さを詳細に調査した。これらの評価後に、構築したフォトリソグラフィ技術<sup>(10)</sup>を駆使して幅  $5 \mu\text{m}$ 、長さ  $1 \mu\text{m}$  のチャンネル試料を  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜から作製し、その伝導特性を調べた。

自由電子レーザー (大阪大学量子ビーム科学研究施設内)<sup>(11)</sup>を用いることで、量子状態を選択した相転移の誘起ができ、相転移の初期過程の早い応答をナノ秒精度で観察可能である。相転移ダイナミクスは、大阪大学産業科学研究所内の自由電子レーザーを光源として発生させた、直線偏光テラヘルツ (THz) パルスを相転移の励起源として用い、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  マイクロワイヤの抵抗値の変化をデジタルオシロスコープでモニターし、励起光の波長、強度、試料温度をパラメーターとして系統的な測定を行った。

### 3 結果と考察

図 2 (a)-(c) はそれぞれ市販基板 (pristine-MgO) の AFM 像、RHEED 像、断面 TEM 像である。AFM 像から粗さの小さいフラットな表面 (Ra (arithmetic average roughness):  $0.06 \text{ nm}$ ) が観察できるが、RHEED 像は不鮮明であり、結晶構造が乱れていることがわかる。断面 TEM 像では、深さ約  $600 \text{ nm}$  の欠陥密度の高い領域 (ダメージ層、欠陥密度:  $(4.1 \pm 1.0) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) が存在することがわかった。と比較的欠陥密度の低い領域 (バルク層、欠陥密度:  $(1.8 \pm 1.0) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ) が観察できる。以上の観察結果から、一般的な表面処理

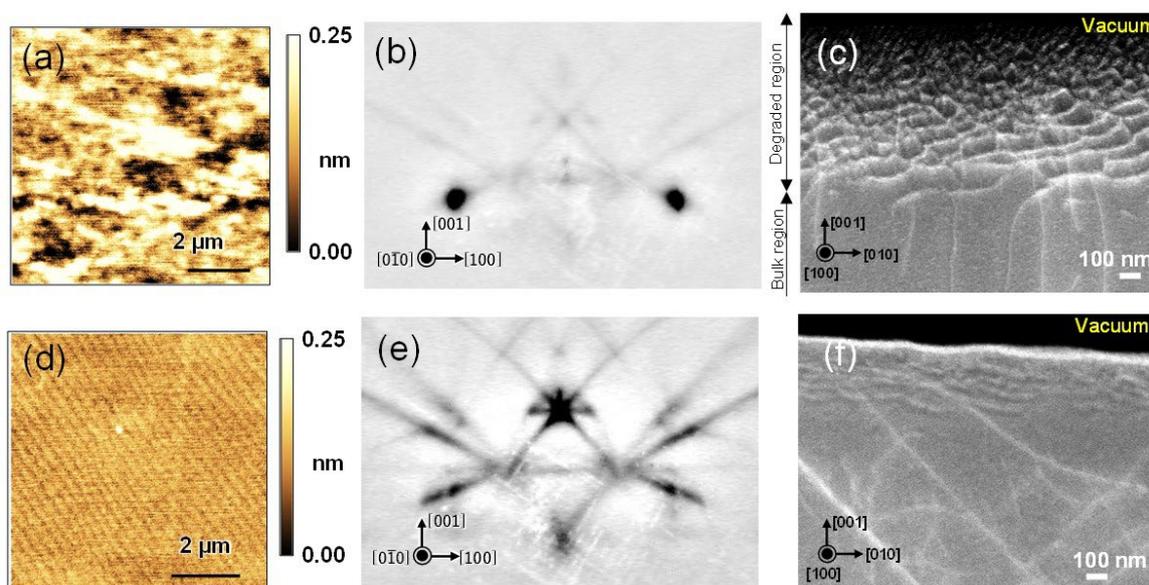


図 2 独自表面処理の (a)-(c) 前、(d)-(f) 後の MgO (001) 表面の構造。表面処理により、欠陥密度が  $1/1000$  以下になり、平坦表面を実現。

法では一見フラットに見える基板であっても原子の乱れが除去できておらず、完全結晶表面は実現できていないことがわかる。

一方 CARE を適用した MgO 基板 (CARE-MgO) では図 2 (d) に示す AFM 観察において、pristine-MgO よりもさらにフラットな表面 ( $Ra$ : 0.02 nm) が実現されており、直線的な周期構造が観察された。また、図 2 (e) に示す RHEED 像にはっきりとした  $1 \times 1$  回折パターン、菊池ラインが観察された。このことから、CARE-MgO の結晶性は非常に高く、AFM 像に見られた周期構造は結晶構造に由来したステップテラス構造であることがわかった。さらに、図 2 (f) に示す断面 TEM 像にはダメージ層が無く、最表面での欠陥密度は  $(4.0 \pm 3.8) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  と見積もられ、バルク層相当であることがわかる。このことは、欠陥の導入無しに MgO の表面処理が行われたことを意味している。

50 nm 厚さの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜を pristine-MgO、CARE-MgO 上に作製して、マイクロチャネル構造にし、伝導測定を評価した結果を図 3 に示す。図 3 (a) に転移温度 ( $T_V$ ) での磁気抵抗 (MR) 曲線を示す。完全結晶表面の実現により MR 値が明確に減少し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{pristine-MgO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CARE-MgO}$  の 50 kOe での MR 値はそれぞれ 8.5%、6.1% であった。一般に、APB 濃度と MR の関係は、式 (1) のように表現される<sup>(4)</sup>。

$$\text{MR} = \text{MR}_0 + N_{\text{APB}} \times \text{MR}_{\text{APB}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、第一項の  $\text{MR}_0$  は粒界やドメイン壁などの微小欠陥による磁気抵抗成分であるのに対し、第二項の  $N_{\text{APB}} \times \text{MR}_{\text{APB}}$  は APB に起因する MR である。MR 測定の結果は、APB の平均密度  $N_{\text{APB}}$  が CARE-MgO 上、つまり、完全結晶表面上に成長した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  試料で優位に減少していること意味しており、(1) 式より APB に起因する MR 成分は  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CARE-MgO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{pristine-MgO}$  でそれぞれ 4.1%、1.3% と算出できる。つまり、APB 数は約 68% 減少したと見積もられた。

さらに、MR 値の差を反映して相転移特性でも完全結晶表面による明確な違いが表れた。Pristine-MgO、CARE-MgO 上のチャネルでそれぞれ抵抗値の変化が最も大きいサンプルの  $R$ - $T$  曲線を図 3 (b) に示す。Pristine-MgO 上のチャネルはフェルバー転移による抵抗率変化がほとんど観察できないのに対し、CARE-MgO 上のチャネルは転移による明確な抵抗率変化を示し、その変化率は 5.9 であった。これまで 100 nm を切るサイズの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  試料ではフェルバー転移が喪失・劣化すると報告されてきたが<sup>(3,4)</sup>、これを覆し、下地基板の完全結晶表面化によって 50 nm 厚さの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜でも転移特性の発現が可能であることを実証した。これは、基板表面の完全化という単純ながらも直接的なアプローチが、薄膜品質の飛躍的向上に直結したことを明示している<sup>(12-14)</sup>。

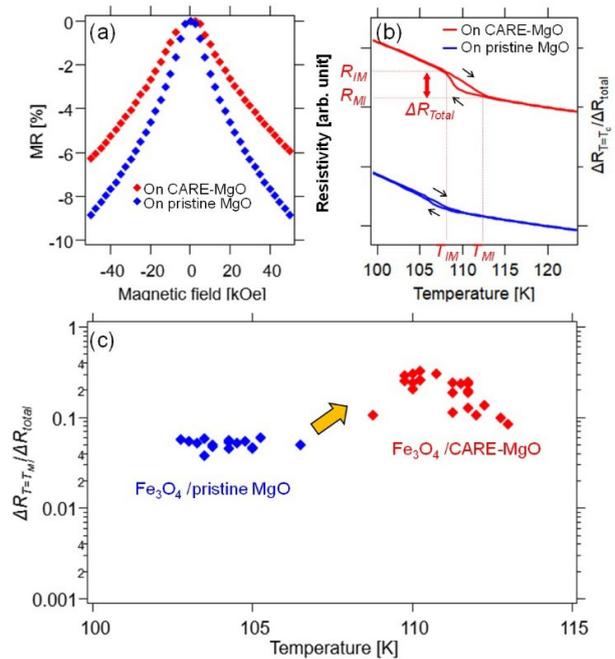


図 3 表面処理前後の MgO (001) 基板上に成膜した 50 nm- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の (a) MR 曲線、(b)  $R$ - $T$  曲線。(c) 試料ごとの転移温度  $T_{IM}$  と抵抗変化率のまとめ。

同一基板上に作製した集積サンプルにて統計的に伝導特性評価を行った結果を図3(b)に示す。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/pristine-MgOでは全てのサンプルで抵抗変化比( $R_{IM}/R_{MI}$ )が0.1以下であり有意なフェルバー転移を示さないのに対し、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgOでは全体の74%のサンプルが抵抗変化比1.0以上のフェルバー転移を示した。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>では結晶性が高く、化学量論比が正確であるほど転移時の抵抗変化の急峻さ、 $T_V$ は大きい値を取る。今回作製したサンプルの抵抗変化の急峻さ( $\Delta R(T=T_V)/\Delta R_{total}(=R_{IM}-R_{MI})$ )、 $T_V$ を図3(c)にまとめて示す。pristine-MgO上のサンプルに比べてCARE-MgO上のサンプルでは抵抗変化が急峻になり、 $T_V$ は高温側にシフトする傾向が確認できた。つまり、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CARE-MgOは結晶性、化学量論比共に優れていることを意味しており、集積サンプルの性能歩留まり向上にも波及し、デバイス応用をも飛躍的に押し進めるものである。

実現した欠陥が劇的に減少したFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>薄膜を基盤として作製した、長さ10mmのFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>マイクロ細線試料の相転移ダイナミクスを調べた。図4(a)は90KでのTHzパルス入射後のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>マイクロ細線の抵抗値変化の時間プロファイルを示している。THzパルスの入射後に抵抗値が急激に減少し、徐々に増加している。これは、THz光が絶縁体(高抵抗)から金属(低抵抗)への相転移を誘起し、その後、絶縁体へに戻ったことを示している。この挙動には明確な波長依存性があることを見出している。すなわち、THz光エネルギーが15.3meVの場合は変化が大きく早い相転移、すなわちVerwey転移が進行し、THz光エネルギー25.6meVの場合は変化が小さく遅い応答になっていることが分かった。この結果は、Verwey転移を引き起こすと理論的に予想されている特定のフォノンモード<sup>(15)</sup>の存在を実験的に見出したと同時に、非常に一般的な熱効果による相転移の進行を否定できるものである。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のVerwey相転移では、絶縁体相( $T_{IM} > T$ )において、3つのFeサイトが形成するユニット[Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup>]にまたがるように、電子(電荷)が局在することにより、トリミオンと呼ばれる新しい準粒子状態が形成される<sup>(2)</sup>。したがって、THz光誘起による絶縁体→金属、および金属→絶縁体の転移は、それぞれトリミオンの破壊および再構成に対応する。図4(b)にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の代表的な4つのフォノンモードのダイナミクスをまとめた。フォノン、およびスピン-フォノンモードがトリミオンの生成-消滅挙動に深く関わるとともに、電荷の局在化に関する時定数などの定量的な情報の取得に、初めて成功した。

#### 4 結論

独自技術で実現した、ダメージフリーのFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>マイクロ試料と自由電子レーザーによる

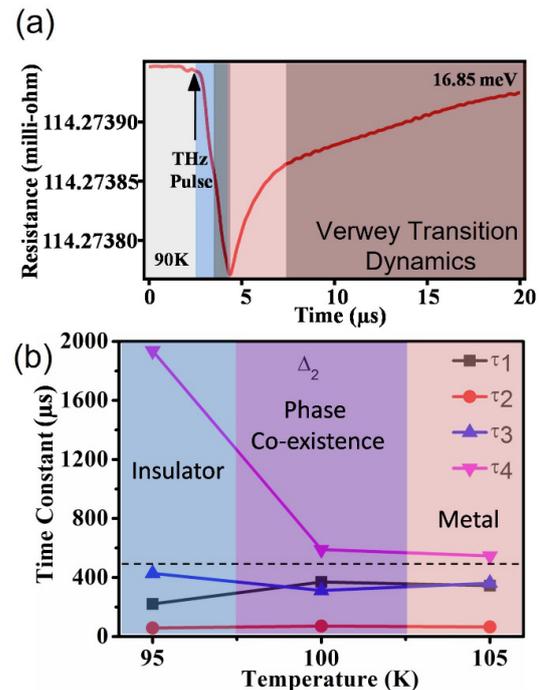


図4 (a) 90KでのTHzパルス入射後のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>マイクロ細線の抵抗値変化の時間プロファイル。(b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>マイクロ細線の4つのフォノンモードダイナミクス。

量子状態を選択した相転移の誘起によって、の相転移の初期過程の応答の系統的、定量的な観察を可能とした。実験結果から、トリミオン準粒子状態とスピン・電荷・格子秩序の相関関係の解明へと進めており、積年の課題であった金属-絶縁体転移のダイナミクスの本質に迫る新たな知見として、成果へとまとめている。本研究は基礎物理的な成果であるが、応用展開として、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の相転移が生み出す高速抵抗変化はデバイス動作に直結させることができる。特定のフォノンモードにより $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 内で誘起される早い相転移は、高速スピンスイッチングデバイス実現への先駆的な結果をもたらし、ユビキタス材料でのナノエレクトロニクス、スピントロニクスへの展開を可能とする。試料サイズに依存した応答速度の違いも見出しており、ダメージフリーの超微細構造試料創製技術と組み合わせ、ナノエレクトロニクス展開を実現するだけでなく、ユビキタス材料の潜在的物性の顕在化から広がる可能性の追求へとつなげていく。

## 5 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

## 6 参考文献

- (1) E. J. W. Verwey, *Nature* 114, 114, 327 (1939).
- (2) M. S. Senn, J. P. Wright, J. P. Attfield, *Nature*, 481, 173 (2012).
- (3) K. Fujiwara, S. Tsubota, and H. Tanaka, *Appl. Phys. Express*, 12, 011003 (2019).
- (4) R. Rakshit, A. N. Hattori, Y. Naitoh, H. Shima, H. Akinaga, and H. Tanaka, *Nano Lett.* 19, 5003 (2019).
- (5) H. Hara, Y. Sano, H. Mimura, K. Arima, A. Kubota, K. Yagi, J. Murata, and K. Yamauchi, *J. Electron. Mater.* 35, L11 (2006).
- (6) J. Murata, T. Okamoto, S. Sadakuni, A. N. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, and K. Yamauchi, *J. Electrochem. Soc.* 159, H417 (2012).
- (7) A. Isohashi, P. V. Bui, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Inagaki, Y. Morikawa, and K. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* 110, 201601 (2017).
- (8) P. V. Bui, D. Toh, A. Isohashi, S. Matsuyama, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 055703 (2018).
- (9) D. Toh, P. V. Bui, A. Isohashi, N. Kidani, S. Matsuyama, Y. Sano, Y. Morikawa, and K. Yamauchi, *Rev. Sci. Instrum.*, 90, 045115 (2019).
- (10) T. Yamanaka, A. N. Hattori, K. Hayashi, and H. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61, SM1005 (2022).
- (11) K. Kawase, M. Nagai, K. Furukawa, M. Fujimoto, R. Kato, Y. Honda, and G. Isoyama, *Nucl. Instrum. Meth. A*, 960, 163582 (2020).
- (12) A. I. Osaka, D. Toh, K. Yamauchi, K. Hattori, X. Q. Shi, F. Z. Guo, H. Tanaka, and A. N. Hattori, *ACS Appl. Nano Mater.*, 4, 12091 (2021).
- (13) 服部 梓、表面と真空, 64, 126 (2021)
- (14) 大坂 藍、服部 梓、表面と真空, 65 (2022) 321

## 7 発表論文・受賞

- [1] 「立体表面を活用したものづくりと物性研究 = 表面科学とダイバーシティ& インクルージョン =」服部 梓、表面と真空, 64, 126 (2021).
- [2] “Prominent Verway Transition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Thin Films Grown on Transferable Hexagonal Boron Nitride”, S. Genchi, A. I. Osaka, A. N. Hattori, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Tanaka, ACS Appl. Electron. Mater. 3, 5031 (2021).
- [3] 「完全結晶成長による金属酸化物ナノ構造体での潜在的巨大応答性の実現」大坂 藍、服部 梓、表面と真空 65 (2022) 321
- [4] “Statistical metal-insulator transition properties of electric domains in  $\text{NdNiO}_3$  nanowires” T. Yamanaka, A. N. Hattori, K. Hayashi, H. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 61 (2022) SM1005-1-6.
- [5] 大坂 藍、2020 年度精密工学会秋季大会学術講演会 ベストプレゼンテーション賞。「触媒表面基準エッチング法で平滑化した  $\text{MgO}$  基板上に成長させた  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  極薄膜における金属 / 絶縁体相転移特性の向上」
- [6] 服部 梓、2021 年度 日本表面真空学会 若手女性研究者優秀賞。「立体表面造形技術を駆使した 3 次元ナノ超構造・物性の先導的研究」