ハーフメタル強磁性体 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 上への絶縁層のヘテロエピタキシーHetero-epitaxial Growth of Insulator Layers on Half-Metallic $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

都築 敦・小原 安弘・浅野 秀文・松井 正顕

名古屋大学大学院工学研究科, 名古屋市千種区不老町 (〒464-8603)

A. Tsuzuki, Y. Kohara, H. Asano and M. Matsui

Department of Crystalline Material Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

Insulator layers of Nd_2CuO_4 (NCO) and $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (BSTO), which have a good lattice matching to SFMO, were epitaxially grown on SFMO by magnetron sputtering in different preparation atmospheres (Ar , $\text{Ar}+\text{H}_2$, $\text{Ar}+\text{O}_2$). The quality of SFMO was evaluated by measurement of magnetization and crystal structure. We suggest that insulator materials having a small misfit to SFMO and the same preparation condition ($\text{Ar}+\text{H}_2$) as SFMO are suitable as insulators of TMR junctions. We also demonstrated the hetero-epitaxial growth of SFMO/NCO/SFMO trilayers.

Key words: double perovskite, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, Nd_2CuO_4 , $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$, half metal ferromagnet, insulator, hetero-epitaxial growth

1. はじめに

スピン分極率が1であるハーフメタル強磁性体は、磁気抵抗(MR)素子応用への期待から注目を集めている。 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ はFeとMo原子が交互に並ぶ規則型二重ペロブスカイト構造を持つ、古くから知られるフェリ磁性体である^{1,2}。1998年に小林³らが理論計算によってハーフメタル強磁性体であることを示し、バルク多結晶体を用いて結晶粒界によるMR効果が室温まで及ぶことを示して以来、再び活発に研究されるようになってきた。この報告では、FeとMo原子の規則的な配列において、理論的にスピンのみでの飽和磁気モーメントは $4\mu_B/\text{f.u.}$ とされ、キュリー温度(T_c)も酸化物のハーフメタルの中では比較的高く420 Kとされる。これらの磁気的性質はFeとMo原子の配列の規則度に依存することが理論的⁴、実験的⁵に明らかになっている。また、2003年にM. Bibesらが $\text{Co/SrTiO}_3/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 接合でTMR比が50%(4.2 K)、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ のスピン分極率が85%以上であると報告¹⁰している。

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜については、パルスレーザー蒸着(PLD)法による薄膜の成膜方法^{6,9}、およびその試料の特性についての報告がなされている。しかし、これらの報告では規則度、磁化、キュリー温度(T_c)の低下、不純物相(Fe, Fe_xO_y , SrMoO_4)の析出などの多くの問題点が挙げられている。一方、我々はマグネトロンスパッタリング法で、 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ を格子整合バッファーとして用いることにより、規則度を増加させ($S \geq 0.9$)、 $3.7\mu_B/\text{f.u.}$ の磁化を持つ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜を作製できることを見出した⁹。この結果は成長下地層との格子整合性が $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜の特性に及ぼす影響が非常に大きいことを示している。従って、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ を用いたTMR素子作製においても格子整合性の優れた絶縁性障壁層を用いることが必要である。

そこで今回は、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ を用いたTMR素子への応用を目指

し、TMR素子の絶縁性障壁層(I)材料として $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ と格子ミスマッチの小さい($<0.1\%$) $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ と Nd_2CuO_4 の二種類を比較し、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ に適した絶縁層材料(I)の形成条件及び $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{I}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 三層膜ヘテロエピタキシーについて報告する。

2. 実験方法

本研究では $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜を、ターゲットに化学量論組成の $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 焼結体を用いたD.C.マグネトロンスパッタリング法により作製した。作製条件は、基板温度は750℃でスパッタガスには $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ を用い、ガス圧を76 mTorrとした。絶縁層として、 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ と Nd_2CuO_4 の二種類を比較した。 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 及び Nd_2CuO_4 薄膜はターゲットにそれぞれの化学量論組成の焼結体を用いたマグネトロンスパッタリング法により作製した。 Nd_2CuO_4 の作製条件は $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ と同じとした。 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ の成長にはスパッタガスに Ar または $\text{Ar}+5\%\text{O}_2$ を用い、ガス圧76 mTorr、基板温度750℃とした。Table1にバルク(ターゲット)の格子定数と $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ とのミスマッチを示す。基板には SrTiO_3 ($a = 3.905\text{Å}$)の(001), (111)を用いた。 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の規則度 S ($0 \leq S \leq 1$)は SrTiO_3 (111)基板上に成長した(111) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜の規則線(111)と基本線(222)が S^2 に比例していることから求めた。

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の膜厚は100~200 nmとし、絶縁層材料の膜厚は10~60 nmとした。薄膜の結晶構造、配向性、格子定数についてはX線回折(XRD)を用いて調べた。磁化測定については試料振動型磁力計(VSM)を用い、膜面平行方向(磁場方向が面内)について測定した。

Table1 Lattice constants and mismatch of insulators (bulk) with $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

Compound	Lattice constants of bulk a (Å)	Mismatch with $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$
$\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$	3.945	0.04%
Nd_2CuO_4	3.940 ($c=12.140$)	-0.09%

3. 実験結果

3.1 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜の磁気的性質に及ぼす格子整合化の効果

格子整合バッファーとして $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ ($a = 3.945 \text{ \AA}$, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ との格子ミスマッチ = 0.04 %) を用いることにより、磁化の理論値である $4 \mu_B/\text{f.u.}$ と同等の値の $3.7 \mu_B/\text{f.u.}$ (4.2 K), $S = 0.9$, $T_c = 390 \text{ K}$ の薄膜が得られた (Fig. 1). Fig. 1 に、比較のため他研究機関^{6,11)}の結果も示す。この図からキュリー温度以上で磁化が消失していること及び X 線回折の結果から不純物 (Fe, Fe_3O_4 ; $T_c = 858 \text{ K}$, SrMoO_4) の析出はないことが分かった。

同じ条件で SrTiO_3 ($a = 3.905 \text{ \AA}$, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ との格子ミスマッチ = 1.0 %) 上に $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ を作製した場合, $S = 0.75$, $M_s = 2.7 \mu_B/\text{f.u.}$ (4.2 K) になることから、下地層の完全格子整合化が良質な $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜作製に必要であることが分かった (Fig. 1).

Fig. 1 Magnetization at H (Applied field) = 1 T as a function of temperature for an epitaxially grown thin film of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (1) on a $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ buffer layer and (2) on SrTiO_3 (001) substrate. Dashed and dotted lines are data from ref. 6 and ref. 11, respectively.

3.2 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 上への絶縁層の成長

格子整合化が $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 薄膜特性に与える影響が大きいことから、絶縁層材料には $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ と格子ミスマッチの小さな物質を選択した (Table 1). $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ は $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ と同じ作製条件 ($\text{Ar}+5\%\text{H}_2$) で成膜すると、酸素欠損を起こし格子定数が增大するため Ar または $\text{Ar}+5\%\text{O}_2$ 中で成膜し、 Nd_2CuO_4 は $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ と同じ作製条件 ($\text{Ar}+5\%\text{H}_2$) で成膜した。

上部絶縁層の成長が $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ に及ぼす影響を調べるために、 SrTiO_3 基板上に $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ を成膜し、さらにその上に絶縁層 ($\text{I} = \text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$, Nd_2CuO_4) を成膜した。上部絶縁層を比較する上でバッファー層 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ を必ずしも必要としないため、今回はバッファー層を用いなかった。Fig. 2 の (a) は $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$ (001) 基板上, (b) は $\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$ (001) 基板上, (c) は $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$ (111) 基板上, (d) は $\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$ (111) の X 線回折パターンを示す。Fig. 2(a) の $2\theta = 29^\circ$ 付近のピーク X は未同定の不純物相が析出している。Fig. 3 にそれぞれの磁化曲線を示す。また、Table 2 に X 線回折パターンから求めた $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の格子定数、規則度 S を示す。

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 上に Nd_2CuO_4 を成膜した試料は格子定数、規則度、磁化ともに Nd_2CuO_4 を成膜する前の試料と同じであった。しかし、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 上に $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ を成膜した試料では格子定数が增大し、磁化、規則度の低下が見られた (Fig. 2, Fig. 3, Table 2). $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ の作製雰囲気を変えて $\text{Ar}+5\%\text{O}_2$ から Ar に変えると、磁化、規則度が增大することから、これらの低下は Nd_2CuO_4 と $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ の物質の違いよりも、作製雰囲気が異なること ($\text{Ar}+5\%\text{H}_2$, $\text{Ar}+5\%\text{O}_2$) が大きく影響していると考えられる。

以上の結果から、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ を用いた TMR 素子の絶縁層材料としては、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ と格子ミスマッチが小さく、同じ作製雰囲気 ($\text{Ar}+\text{H}_2$) で成膜できる物質 (Nd_2CuO_4) が適していることが分かった。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of a) $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$ (001), b) $\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$ (001), c) $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$ (111), and d) $\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{SrTiO}_3$ (111). X in a) denotes an impurity phase.

Table 2 Lattice constant c perpendicular to the film plane, and order parameter of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ layer, when the insulator layer is grown on the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ layer. The preparation atmosphere of the insulator layer is also shown.

I	Atmosphere	Property of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	
		Lattice constant c (Å)	Order parameter
Nd_2CuO_4	$\text{Ar}+5\%\text{H}_2$	7.896	0.74
$\text{Ba}_{0.4}\text{SrTiO}_3$	Ar	7.920	0.43
$\text{Ba}_{0.4}\text{SrTiO}_3$	$\text{Ar}+5\%\text{O}_2$	7.900 (precipitation of an impurity phase)	0.09

Fig. 3 Magnetization curves of a) $\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6//\text{SrTiO}_3(001)$ b) $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3(\text{Ar})/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6//\text{SrTiO}_3(001)$, and c) $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3(\text{Ar}+\text{O}_2)/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6//\text{SrTiO}_3(001)$ at 77 K.

3.3 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ のヘテロエピタキシー

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の絶縁層には Nd_2CuO_4 が適していることから、 SrTiO_3 基板上に $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の三層膜を作製した。Fig.4 に X 線回折パターンを示す。Fig.4(b) から求めた面直方向の格子定数は $c = 7.896 \text{ \AA}$ で $\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6//\text{SrTiO}_3$ と同じであった。しかし、Fig.4(a) から求めた規則度は $S = 0.63$ と低下していた。Fig.5 に磁化曲線を示す。磁化も $\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6//\text{SrTiO}_3$ と比べ低下している。 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6//\text{SrTiO}_3$ までは磁化、規則度共に変化しないことから、 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6//\text{SrTiO}_3$ 三層膜の $S = 0.63$ が上部、下部 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の規則度の膜厚平均と仮定して、膜厚の比から上部 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の磁化、規則度を求めたところ、 $M_s = 1.5 \mu_B/\text{f.u.}$, $S = 0.41$ となり、上部 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の特性が劣化しているものと考えられる。この上部 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の劣化の原因として、 Nd_2CuO_4 の膜質の問題（面内格子定数のずれ、酸素ストイキオメトリなど）が考えられ、さらなる検討が必要である。

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of a sample of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6//\text{SrTiO}_3$ with (a) 111 and (b) 001 directions.

Fig. 5 Magnetization curves of (a) $\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6//\text{SrTiO}_3(001)$ and (b) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6//\text{SrTiO}_3(001)$ at 77 K.

4. まとめ

ハーフメタル強磁性体である $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ を用いた TMR 素子のための絶縁層の作製雰囲気依存性について調べた。絶縁層材料として $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ と格子ミスマッチの小さい物質 (Nd_2CuO_4 , $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$) を選択した。その結果、 $\text{Ar}+\text{O}_2$ 中で作製した $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ を $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 上に成膜すると不純物が析出するが、 $\text{Ar}+\text{H}_2$ 中で作製した Nd_2CuO_4 を $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 上に成膜しても $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ が劣化しなかったことから、絶縁層材料は $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 同じ作製雰囲気 ($\text{Ar}+\text{H}_2$) で成膜できる物質 (Nd_2CuO_4) が適していることが分かった。この結果をもとに $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6/\text{Nd}_2\text{CuO}_4/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 三層ヘテロエピタキシーを作製した。上部 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の劣化の原因として Nd_2CuO_4 の膜質劣

化(面内格子定数のずれ, 酸素ストイキオメトリー)の可能性を指摘した。

文 献

- 1) F. K. Patterson, C. W. Moeller, and R. Ward: *Inorg. Chem.* **2**, 196 (1963).
- 2) F. S. Galasso, F. C. Douglas, and R. J. Kasper: *J. Chem. Phys.*, **44**, 1672 (1969).
- 3) K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura: *Nature*, **395**, 677 (1998).
- 4) Abhijit, S. Ogale, S. B. Ogale, R. Ramesh, and T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 537 (1999).
- 5) D. D. Sarma, E. V. Sampathkumaran, S. Ray, R. Nagaraja, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini, and T. N. G. Row: *Solid. State. Commun.*, **114**, 465 (2000).
- 6) T. Manako, M. Izumi, Y. Konishi, K. I. Kobayashi, M. Kawasaki, and Y. Tokura: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2215 (1999).
- 7) H. Asano, S. B. Ogale, J. Garrison, A. Orozco, Y. H. Li, E. Li, V. Smolyaninova, C. Galley, M. Downes, M. Rajeswari, R. Ramesh, and T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3696 (1999).
- 8) H. Q. Yin, Z. S. Zou, J. P. Zhou, R. I. Dass, and J. B. Goodenough: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2812 (1999).
- 9) H. Asano, Y. Kohara, and M. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L1081 (2002).
- 10) M. Bibes, K. Bouzehouane, A. Barthelemy, M. Besse, S. Fusil, M. Bowen, P. Seneor, J. Carrey, V. Cros, A. Vaures, J. -P. Contour, and A. Fert: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2629 (2003).
- 11) M. Besse, F. Pailloux, A. Barthelemy, K. Bouzehouane, A. Fert, J. Olivier, O. Durand, F. Wyczisk, R. Bisaro, J. -P. Contour: *J. Cryst. Growth*, **241**, 448 (2002).

2003 年 10 月 27 日受理, 2004 年 1 月 15 日採録