

令和元年6月12日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04925

研究課題名(和文) 積層結晶構造を利用した新規磁気トンネル接合材料の開発

研究課題名(英文) Use of layered crystal structures for the development of new magnetic-tunnel-junction materials

研究代表者

神島 謙二 (Kamishima, Kenji)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：20321747

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：「電気を通す磁石層/電気を通さない層/電気を通す磁石層」のサンドイッチ構造を固体材料内に生成させることを目指した。この磁石の磁極の向きが互い違いだと間を通る電気抵抗が大きくなり、平行だと小さくなることから、エレクトロニクスへの応用が期待できるからである。
このような構造を持つ新規材料の作製に成功した。ただし、電気を通さない層が固体の外(粉と粉の隙間)にも生成し、その影響が大きく観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エレクトロニクスは電子のマイナスの電荷がどのように流れるかというところを利用している技術のことを指す。電子には、電荷だけではなく、磁石としての性質(スピン)もあり、それが電流の流れ方にも影響する。両方の性質を用いたエレクトロニクス「スピントロニクス」が現在実用化されつつある。

スピントロニクスの基本となる構造が「電気を通す磁石層/電気を通さない層/電気を通す磁石層」のサンドイッチ構造であり、平易にそのような構造を作ることが本研究の学術的意義である。電源を常に入れておかなくてもデータを保持できるメモリなど、省エネに貢献できる基礎技術であり、持続可能な発展を目指す社会的意義にも合致する。

研究成果の概要(英文)：We have attempted to obtain a bulk material including the sandwich structure made up of two conducting ferromagnetic layers separated by a thin insulating layer. The electric resistance between these ferromagnets will be increased by their antiparallel alignment in magnetization whereas reduced by their parallel alignment, leading to the expectation for application to electronics.

We succeeded in the synthesis of new materials containing these kinds of layered structures. However, the magnetoresistance was affected by insulating layers between grains out of the crystal structure.

研究分野：応用物性・結晶工学

キーワード：六方晶フェライト

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

磁気トンネル接合は2つの強磁性薄膜の間に薄い絶縁層をはさんだものであり、電子スピン自由度を利用したエレクトロニクス(スピントロニクス)の基本構造である。2つの磁性膜の磁化方向が平行と反平行の場合で、電子スピンの通過確率が異なるため、電気抵抗が変化する。

強磁性伝導材料のフェルミ準位での状態密度は、上向きスピン電子と下向きスピンの電子とで異なる。特に、片方の向きのスピンの電子の状態密度が高く(金属的)、反対向きのスピンの電子の状態密度がゼロの場合(バンドギャップが出来て半導体的)は、ハーフメタルと呼び、金属的なバンドの電子スピンのみ伝導に寄与することになる。ハーフメタルを利用すると、磁気トンネル接合の抵抗変化率を上げることができる。薄膜作製による磁気トンネル接合では、MgO絶縁障壁層の結晶配向制御などの困難がある。

2. 研究の目的

立方晶スピネルフェライトの一種であるマグネタイト(Fe_3O_4)はハーフメタルである。フェライトは、大きい酸素イオンが最密充填している隙間に遷移金属イオンが入っているものとみなせる。酸素イオンの最密面が積み重なることにより、六方晶構造も形成する。酸素最密面が2層重なってスピネル型構造と同じ構造をとるものをSブロックと呼び、アルカリ土類金属イオンを含み酸素最密面が3層積み重なったRブロック、4層積み重なったTブロックとの積み重なり方に依存して、さまざまな六方晶フェライトを形成する。

たとえば、六方晶W型フェライトおよびY型フェライトは、電氣的に中性なSブロックを含み、ハーフメタルであるマグネタイト組成にすることが可能である。そのSブロックの隣のRブロック・Tブロックを非磁性の電気絶縁障壁にすれば、磁気トンネル接合構造となる。

磁気トンネル接合を内包する新規積層構造六方晶フェライトの生成を目的とし、物質探索を行った。また、その周辺物質も探索した。

3. 研究の方法

六方晶フェライトの積層構造を利用し、磁気トンネル接合形成を試みた。トンネル障壁形成のため、非磁性絶縁ブロックとして Ti^{4+} 置換系(Me^{2+} - Ti^{4+} 置換系、 $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$)および Al^{3+} 置換系(ヒボナイト $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$)を作製した。これらは、六方晶M型フェライトおよびW型フェライトのRブロック構造を含む。これら非磁性絶縁ブロックを含む置換系前駆体化合物をハーフメタルSブロック(マグネタイト Fe_3O_4)と反応させ、磁気トンネル接合を内包する可能性のあるバルク試料の作製を試みた。

4. 研究成果

絶縁層について検討するため、仕込み組成を $\text{CaAl}_{12-x}\text{Fe}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 12$)として試料を作製、評価した。結晶構造は、 $2 \leq x \leq 11$ においてヒボナイト相が主相となった。さらにFeリッチな組成について室温の磁気特性を測定したところ、試料は強磁性を示し、ヒボナイトの鉄置換に成功した。

ここでFeリッチな組成では原料粉の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が、Alリッチな組成では原料粉の Al_2O_3 が残存していた。このことから仕込み組成において $\text{Al}+\text{Fe}/\text{Ca}$ の比が12では大きいと考えた。また、原料粉が残存せずに最も鉄の量が多い試料を作製すると飽和磁化が最大になると考え、その条件を探索した。

まず仕込み組成を $\text{CaAl}_x\text{Fe}_{y-x}\text{O}_{19-\delta}$ ($1 \leq x \leq 3$, $5 \leq y \leq 10$)として $\text{Al}+\text{Fe}/\text{Ca}$ の最適な比を探索した。この結果、仕込み組成 $\text{CaAl}_1\text{Fe}_7\text{O}_{19-\delta}$ のとき飽和磁化が最大となった。これより $\text{Al}+\text{Fe}/\text{Ca}$ の比は8を最適とした。そこで $\text{CaAl}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{19-\delta}$ ($6.4 \leq x \leq 7.5$)として、 $\text{Al}:\text{Fe}$ の最適な比を探索した。この結果 $\text{CaAl}_{0.6}\text{Fe}_{7.4}\text{O}_{19-\delta}$ の仕込み組成において室温の飽和磁化とキュリー温度は最大となり、その値はそれぞれ44 emu/g, 330°Cであった(図1)。この試料の組成分析を行った結果、Caを1として規格化すると、Al, Feはそれぞれ0.6, 7.8であった。

$\text{CaAl}_{0.6}\text{Fe}_{7.4}\text{O}_{19-\delta}$ の試料を、低温で磁化測定した。その結果、自発磁化は70 emu/gであった。自発磁化と組成分析の結果より1化学式あたりの磁気モーメントを求めると $8.9 \mu_B$ であった。以上より、Al置換したM型フェライトの作製に成功した。

また、チタンを導入した絶縁層を各種六方晶フェライトにも導入しうるかどうかを調べるため、($\text{Zn}^{2+}\text{Ti}^{4+}$)で置換したW型・Y型六方晶フェライト $\text{BaZn}_2(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{Fe}_{16-x}\text{O}_{27}$ (W-type)と $\text{Ba}_2\text{Zn}_2(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{22}$ (Y-type)の作製も行い、組成と磁気特性について調査した。W型に関しては $0.0 \leq x \leq 1.5$ の範囲で作製でき、キュリ

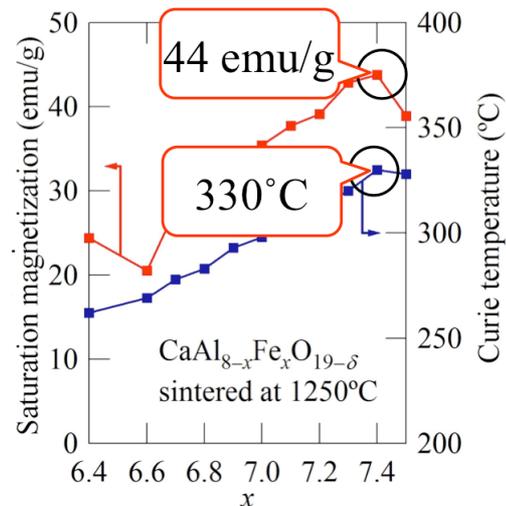


図1 Al置換したカルシウム系六方晶フェライトの磁気特性

一点も置換に応じて低下した (図2)。これは Fe^{3+} イオン間の超交換相互作用が Zn^{2+} イオンと Ti^{4+} イオンの導入により弱められたことを示している。 $x=0.5$ での自発磁化は $x=0.0$ と似ており、 Zn^{2+} イオンと Ti^{4+} イオンが下向きスピンスイトと上向きスピンスイトに均等に入っていたものと考えられる。 $x > 0.5$ では自発磁化は減少していったため、コリニアな磁気配列から外れていったものと考えられる。Y型の置換限界は $x=0.5$ であった。Y型フェライトについては構造を維持するのが困難なものと考えられる。

そこで、二価鉄を導入してもY型構造を維持しうる組成の探索を行った。仕込み組成が $\text{Sr}:\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1.5:2:8$ である試料を 1200°C で5時間、平均酸素分圧 $P_{\text{O}_2}=10\text{ Pa}$ の条件で焼成したところ、Y型六方晶フェライトが主相の試料を得た (図3)。六方晶フェライトは長周期の構造であることから、低角度側に特徴的なピーク (ミラー指数 $(0\ 0\ 1)$) が現れる。この試料でも、Y型の特徴的な $(0\ 0\ 12)$ ピークを確認できた。この試料のキュリー温度は 370°C であった。また、低温 (5 K)・高磁場 (7 T) での磁化は 45.0 emu/g であった。この値はスピネル不純物相による寄与を考慮に入れると、Y型フェライトとして妥当な値であり、高温における磁化の温度依存性とも矛盾しない。磁気測定の結果から、Y型フェライトが重量含有率 83%であることを推定した。以上より、Sr系Y型六方晶フェライト ($\text{Sr}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_{12}\text{O}_{22}$) を主相として作製することに成功した。

これらY型フェライトを土台として、焼成時の雰囲気調整することで、二価鉄を含んだ六方晶フェライトの作製を行った。内圧 0.5 Pa とした石英管内に試料を封入し、焼成した。試料の同定を行ったところ、目標物の他にM型フェライトとチタン酸バリウムが生成した。封入時に、石英管と試料の反応を防ぐため、アルミナで試料を囲んでいる。仮焼成時に試料とアルミナが反応してM型フェライトとチタン酸バリウムが生成し、本焼成後も分解せずに残った事が原因と考えられる。

次に試料とアルミナの接触面積を減らすために、減圧炉を用いて、焼成時の雰囲気調整を行った。その結果、試料のごく表面でチタン酸バリウムが生成していたものの、内部では目標物の六方晶フェライトが生成し、M型フェライトの生成も抑制できた。

酸素分圧を制御するため、不活性ガス (N_2 , Ar) を導入して六方晶フェライトの作製を行った。その結果、試料表面でのチタン酸バリウムの生成を抑えつつ、二価鉄を含んだ六方晶フェライトの作製に成功した。

石英管封入した試料と、減圧炉で作製した六方晶フェライトにおいて、副生成物がある表面を研磨し、磁気抵抗測定を行った。磁気抵抗を観測したが、これは多結晶試料の粒界が絶縁障壁として作用した事による磁気抵抗であると考えられる (図4)。しかし、減圧炉で作製した試料の一つで粒界由来の磁気抵抗とは異なる磁気抵抗成分を持つ試料が確認できた。これは粒界が絶縁障壁として作用した磁気抵抗成分と、結晶構造由来の磁気抵

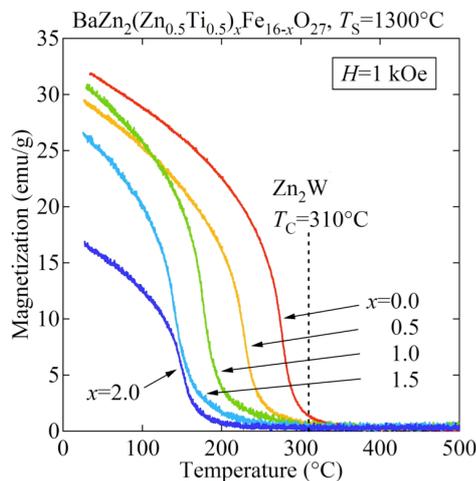


図2 ZnTi置換系W型フェライトの熱磁気特性

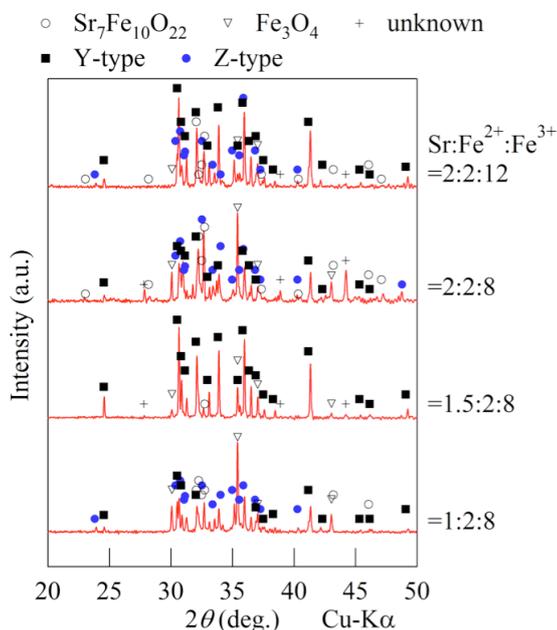


図3 Fe^{2+} を含む六方晶フェライトのX線回折図の仕込み組成依存性

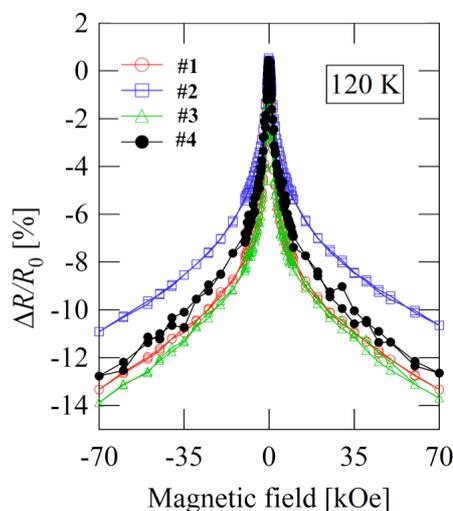


図4 Fe^{2+} を含む六方晶フェライトの磁気抵抗

が確認できた。これは粒界が絶縁障壁として作用した磁気抵抗成分と、結晶構造由来の磁気抵

抗成分が観測された可能性を示唆している。

そこで、フラックス法による単結晶の作製を試みた。単結晶の作製条件の探索を行ったが、単結晶を作製するには至らなかった。本質的な磁気抵抗を明らかにするためにも、単結晶試料の作製条件を今後も検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- 1) M. Meguro, K. Kakizaki, K. Kamishima, Preparation of Sr-based hexagonal ferrite by controlling the oxidation state of Fe, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 査読有, Vol. 43, No. 3, pp. 183-186 (2018).
DOI:10.14723/tmrsj.43.183
- 2) H. Nagumo, K. Kakizaki, K. Kamishima, Optimum conditions for synthesizing Fe substituted hibonite, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 42, pp. 1-4 (2018).
DOI:10.3379/msjmag.1801R001
- 3) K. Watanabe, K. Kakizaki, K. Kamishima, Synthesis and Magnetic Properties of (Zn²⁺Ti⁴⁺) Substituted W-type and Y-type Ferrites, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 41, pp. 127-131 (2017).
DOI:10.3379/msjmag.1710R001
- 4) M. Shigemura, K. Kakizaki, K. Kamishima, Synthesis of non-magnetic-ion-substituted Ca-based M-type ferrite, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 41, pp. 94-98 (2017).
DOI:10.3379/msjmag.1708R001
- 5) 柿崎 浩一, 高桑 啓, 神島 謙二, PdSb 添加 L1₀-FePt 系薄膜の結晶配向性および磁気特性, 粉体および粉末冶金, 査読有, Vol. 64, No. 7, pp. 355-358 (2017).
DOI:10.2497/jjspm.64.355
- 6) H. Nagumo, K. Watanabe, K. Kakizaki, K. Kamishima, Synthesis and magnetic properties of Fe substituted hibonite, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 41, pp. 20-24 (2017).
DOI:10.3379/msjmag.1701R001
- 7) M. Shigemura, K. Watanabe, K. Kakizaki, K. Kamishima, Optimum preparation conditions of Fe-deficient Ca-based M-type ferrite, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 41, pp. 10-13 (2017).
DOI:10.3379/msjmag.1611R002

[学会発表] (計22件)

- 1) 宮島 遼, 神島 謙二, 柿崎 浩一, MgO を配向制御下地膜に用いた FePd 薄膜の垂直磁気異方性, 第42回日本磁気学会学術講演概要集2018, p. 193 (駿河台, 2018.9.13) .
- 2) 佐保 拓未, 柿崎 浩一, 神島 謙二, 自己フラックス法を用いた六方晶フェライト単結晶の作製, 第42回日本磁気学会学術講演概要集2018, p. 164 (駿河台, 2018.9.13) .
- 3) 中尾 翔陽, 神島 謙二, 柿崎 浩一, CoFe₂O₄/Pb[Zr, Ti]O₃ 積層膜の磁気-電気効果, 第42回日本磁気学会学術講演概要集2018, p. 127 (駿河台, 2018.9.13) .
- 4) 安田 直生, 柿崎 浩一, 神島 謙二, Me²⁺Ti⁴⁺置換 Ba₁₂Fe₂₈Ti₁₅O₈₄ の作製と磁性, 第42回日本磁気学会学術講演概要集2018, p. 126 (駿河台, 2018.9.13) .
- 5) 廣川 脩祐, 前田 加衣, 大橋 政司, 黒田 浩介, 高橋 憲司, 佐保 拓未, 野村 祐太, 神島 謙二, 酸化物強磁性体における粒径とキュリー温度の相関, 日本物理学会2018年秋季大会講演概要集, 第73巻, 第2号, p. 581 (京田辺, 2018.9.9) .
- 6) Y. Nomura, K. Kakizaki, K. Kamishima, Synthesis and magnetic properties of M²⁺-Ti⁴⁺ highly-substituted BaM ferrites, 第27回日本MRS年次大会 Abstract, C-P7-005 (横浜, 2017.12.7) .
- 7) S. Yuan, K. Kakizaki, K. Kamishima, Preparation and Magnetic Properties of Mg-Zn-Ti Spinel Ferrites, 第27回日本MRS年次大会 Abstract, C-P7-006 (横浜, 2017.12.7) .
- 8) A. Yonezawa, A. Miyake, H. Mitamura, M. Tokunaga, K. Kakizaki, K. Kamishima, High field magnetization measurements of BaTi₂Fe²⁺Fe³⁺_{8-x}Al_xO₁₉, 第27回日本MRS年次大会 Abstract, C-P6-003 (横浜, 2017.12.6) .
- 9) T. Sekigawa, K. Kakizaki, K. Kamishima, Synthesis and Magnetic Properties of (Ca, Sr)-based Mg₂W-type hexaferrite, 第27回日本MRS年次大会 Abstract, C-P6-004 (横浜, 2017.12.6) .
- 10) M. Meguro, K. Kakizaki, K. Kamishima, Preparation of Sr-based hexagonal ferrite by controlling the oxidation state of Fe, 第27回日本MRS年次大会 Abstract, C-P6-005 (横浜, 2017.12.6) .
- 11) 服部 慎吾, 神島 謙二, 柿崎 浩一, MOD 法により作製した酸化物強磁性体/強誘電体積層薄膜の磁気-電気効果, 粉体粉末冶金協会平成29年度秋季大会講演概要集, p. 50 (京都, 2017.11.9) .
- 12) 米沢 豊志, 柿崎 浩一, 神島 謙二, Fe²⁺-Ti⁴⁺, 及び Al³⁺置換した BaFe₁₂O₁₉ の作製及び磁

- 気特性, 第 41 回日本磁気学会学術講演概要集 2017, p. 165 (福岡, 2017.9.21) .
- 13) 国分 勇磨, 神島 謙二, 柿崎 浩一, RTA 処理した Pd-Sb 添加 $L1_0$ -CoPt 薄膜の結晶配向性と磁気特性, 第 41 回日本磁気学会学術講演概要集 2017, p. 135 (福岡, 2017.9.21) .
 - 14) 川上 哲朗, 神島 謙二, 柿崎 浩一, スパッタ法により成膜した $CoFe_2O_4$ 薄膜の微細構造と磁気特性, 第 41 回日本磁気学会学術講演概要集 2017, p. 126 (福岡, 2017.9.21) .
 - 15) 袁 燦, 柿崎 浩一, 神島 謙二, Mg-Zn-Ti スピネルフェライトの作製と磁気特性, 第 41 回日本磁気学会学術講演概要集 2017, p. 6 (福岡, 2017.9.19) .
 - 16) 関川 雄大, 柿崎 浩一, 神島 謙二, Ca-Sr 系 W 型六方晶フェライトの作製及び磁気特性, 第 41 回日本磁気学会学術講演概要集 2017, p. 5 (福岡, 2017.9.19) .
 - 17) 野村 祐太, 柿崎 浩一, 神島 謙二, M^{2+} - Ti^{4+} 高濃度置換 BaM フェライトの作製と磁気特性, 第 41 回日本磁気学会学術講演概要集 2017, p. 4 (福岡, 2017.9.19) .
 - 18) 杉原 滉一, 神島 謙二, 柿崎 浩一, MOD 法により ZnO 下地膜状に成膜したバリウムフェライト薄膜の磁気特性, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度秋季大会講演概要集, p. 99 (仙台, 2016.11.10) .
 - 19) 高桑 啓, 神島 謙二, 柿崎 浩一, c 軸配向 CuPPdSb 添加 FePt 薄膜の作製および磁気特性, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度秋季大会講演概要集, p. 28 (仙台, 2016.11.9) .
 - 20) 浅田 啓純, 神島 謙二, 柿崎 浩一, 樹脂基板上に成膜した ZrTi 添加 FeCo- $(C_4F_8)_n$ グラニューラー薄膜の軟磁気特性, 第 40 回日本磁気学会学術講演概要集 2016, p. 166 (金沢, 2016.9.6) .
 - 21) 神島 謙二, 江刺家 侑典, 柿崎 浩一, 酒井 政道, Mg^{2+} - Ti^{4+} 置換 $BaFe_{12}O_{19}$ の作製と磁気特性, 第 40 回日本磁気学会学術講演概要集 2016, p. 149 (金沢, 2016.9.6) .
 - 22) 目黒 昌淳, 柿崎 浩一, 神島 謙二, Fe の価数制御による Sr 系六方晶フェライトの作製, 第 40 回日本磁気学会学術講演概要集 2016, p. 148 (金沢, 2016.9.6) .

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。