

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04862

研究課題名（和文）チタン酸バリウム構造を含む新規積層結晶構造を用いた磁気トンネル接合材料の創成

研究課題名（英文）Synthesizing magnetic tunnel Junction materials through novel layered crystal structures, incorporating the barium titanate framework.

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） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：我々の目的は、薄い絶縁層で隔てられた2つの導電性強磁性層からなるサンドイッチ構造を特徴とするバルク材料を得ることであった。これらの強磁性体間の電気抵抗は、磁化が反平行に揃うと増加し、平行に揃うと減少することから、エレクトロニクスへの応用の可能性が示唆される。我々は、このような層状構造を含む新材料の合成に成功した。抵抗測定のための試料の強度確保が今後の課題であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エレクトロニクスとは、電子のマイナスの電荷がどのように流れるかを利用した技術である。電子は電荷だけでなく、磁石としての性質を持つ「スピン」も持ち、これが電流の流れ方に影響する。この両方の性質を利用したエレクトロニクスを「スピントロニクス」と呼び、現在実用化に向けて研究が進んでいる。

本研究の学術的意義は、スピントロニクスデバイスの基盤となる「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、平易に作製できる方法を開発したことである。この構造は、電源を切ってもデータを保持できる省エネメモリなど、持続可能な社会の実現に貢献できる技術として期待されている。

研究成果の概要（英文）：Our aim was to acquire a bulk material featuring a sandwich structure composed of two conductive ferromagnetic layers separated by a thin insulating layer. The electrical resistance between these ferromagnets increases with their magnetization aligning antiparallel, while it decreases with parallel alignment, suggesting potential applications in electronics. We successfully synthesized new materials containing such layered structures. It became evident that ensuring the sample's strength for resistance measurement would be a future challenge.

研究分野：結晶工学

キーワード：結晶工学 応用物性

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスは、電子のスピンという量子力学的な性質を利用した新しい電子デバイス技術である。磁気トンネル接合は、スピントロニクスの基本要素の一つであり、2つの強磁性薄膜を薄い絶縁層で隔てた構造を持つ。この構造において、2つの磁化の方向が平行または反平行である場合に、電子スピンの通過確率が異なることにより、電気抵抗が変化する。

強磁性導電体の中には、フェルミ準位における状態密度が、上向きスピンと下向きスピンの電子で大きく異なるものがある。特に、一方のスピン方向の状態密度が高く（金属的）、他方のスピン方向の状態密度がゼロで、半導体のようなバンドギャップが形成される場合は、ハーフメタルと呼ばれる。このような場合、金属バンド内の電子スピンのみが伝導に寄与する。

ハーフメタルを利用することで、磁気トンネル接合の抵抗変化率を高めることができる。しかし、磁気トンネル接合の薄膜作製には、特に MgO 絶縁バリア層の結晶方位を制御するという課題が残っている。

本研究では、立方晶スピネル型フェライトであるマグネタイト (Fe_3O_4) をハーフメタルとして用い、六方晶フェライトの積層構造を利用した磁気トンネル接合の形成を追求した。トンネル障壁形成を促進するために、非磁性絶縁ブロックとして機能するチタン酸バリウム層と並んだ T ブロックからなる試料を準備し、ハーフメタルの S ブロック（マグネタイト Fe_3O_4 ）と反応させて、磁気トンネル接合を含有できるバルク試料を合成した。

2. 研究の目的

立方晶スピネル型フェライトであるマグネタイト (Fe_3O_4) は、ハーフメタルの一例である。フェライトは、密に詰まった酸素イオンの隙間に遷移金属イオンが入る。これらの酸素イオン面の積層配列は、六方晶構造を形成しうる。スピネル型構造の S ブロックは酸素イオンの最密面が 2 層並んだものである。アルカリ土類金属イオンを含み、酸素最密充填面が 3 つ積層した R ブロック、酸素最密充填面が 4 つ積層した T ブロックなど、積層形態によって様々な六方晶フェライトが生じる。

ハーフメタルマグネタイトからなる電氣的に中性の S ブロックは、隣接する非磁性電気絶縁性バリアと対になるとき、磁気トンネル接合構造をもたらす。本研究では、磁気トンネル接合を組み込んだ新しい積層フェライト構造の探求と、それに伴う周辺材料の検討を行う。

3. 研究の方法

六方晶フェライトの積層構造を利用して、磁気トンネル接合の形成を追求した。トンネル障壁形成を促進するために、非磁性絶縁ブロックとして機能するチタン酸バリウム層と並んだ T ブロックからなる試料を準備した。これらの非磁性絶縁ブロックを組み込んだ前駆体化合物系を採用し、ハーフメタルの S ブロック（マグネタイト Fe_3O_4 ）と反応させて、磁気トンネル接合を含有しうるバルク試料を合成した。

4. 研究成果

まずは絶縁層検討のため、二価鉄を導入した積層構造バリウム・鉄酸化物の作製を試みた。具体的には、R ブロック・S ブロックの交互積層構造をとる M 型フェライトならびに Ba-Fe-Ti 酸化物に対し、 Ti^{4+} イオンおよび Fe^{2+} イオンの導入を試みた。試料の組成および焼成温度をコントロールすることにより、積層結晶構造単相の生成条件を探索した。

その結果、 Fe^{2+} 、Ti 置換した M 型フェライトならびに Ba-Fe-Ti 酸化物の作製に成功した。置換によるキュリー点の系統的变化を観測した。これは、非磁性イオンである Ti を導入した効果に相当する。この二価鉄を導入した M 型フェライト構造に絶縁障壁となる非磁性ブロックの導入を狙い、Al も導入し、この試料について、強磁場磁気測定を行った。

また、鉄酸化物探索の過程で、大きな磁化を示すカルシウム鉄スピネルを見出した。このスピネルは真空封入で作製したものでなく大気中焼成で作製したにも関わらず、二価鉄を含有していることも判明した。

二価鉄を導入した鉄酸化物作製に成功したことを受け、積層構造 Ba-Fe-Ti 酸化物ならびに 18H 型六方晶フェライトの作製を試みた。試料の組成、焼成温度、および封入管内圧をコントロールすることにより、積層結晶構造単相の生成条件を探索した。

その結果、二価鉄-四価チタン置換した 18H 型六方晶フェライトならびに Ba-Fe-Ti 酸化物の作製に成功した。18H 型フェライトが生成するのは限られた組成のみであった。温度・組成・封入管内圧条件の最適化が必要である。Ba-Fe-Ti 酸化物に関しては、二価鉄-四価チタン置換による低温自発磁化の向上を観測した。これは、非磁性イオンであるチタンが下向きスピンサイトに入ったものと考えられる。今後、中性子回折による機器構造の決定が期待される。

また、鉄酸化物探索の過程で、結晶構造データベース・パウダーディフラクションファイルに掲載されていないバリウムリチウム鉄酸化物を見出した。酸化バリウム-酸化リチウム-酸化鉄 3 元系相図上でこの酸化物の生成条件を決定し、単結晶を作製し構造を特定した。

二価鉄を導入した積層構造 18H 型六方晶フェライトの作製の目処が立ったため、試料の組成、焼成温度、および封入管内圧をコントロールすることにより、積層結晶構造単相の生成条件を探索し、その生成相図を作成した。また、単結晶育成を試みた。

単結晶育成温度条件により結晶成長が異なったものの、そのうちの 1 つの単結晶は最大で 1 mm ほどまで薄板状に成長した。この薄板状単結晶の面に対する XRD パターンからは、18H 型六方晶フェライトの (001) 面を指すピークのみが得られ、成長した結晶が 18H 型六方晶フェライトであることと、この結晶が c 面方向に大きく成長していることがわかった。ただし、得られた薄板状結晶はピンセットでつまむと崩れるほど脆かったため、抵抗測定には至らなかった。

また、鉄酸化物探索の過程で、化学量論組成から大きく外れたところでカルシウムを含む W 型フェライトの作製が可能であることを見出した。このカルシウム系 W 型フェライトの組成最適化により、最高 130 emu/g 以上の磁化を発現した。このような物質探索は、新材料開発研究の礎石となるものであり、重要なものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hashimoto J., Kakizaki K., Kamishima K.	4. 巻 46
2. 論文標題 High Saturation Magnetization Calcium-Zinc Spinel Ferrite Prepared by Rapid Cooling	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Magnetism Society of Japan	6. 最初と最後の頁 58 ~ 63
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3379/msjmag.2205R002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kamishima K., Takahashi H., Kakizaki K., Yanase I., Fujihara T.	4. 巻 593
2. 論文標題 Synthesis conditions of off-stoichiometric BaFe9Li015 polycrystalline and single-crystal samples	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 126755 ~ 126755
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgr.2022.126755	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kamishima K., Yonezawa A., Kakizaki K., Miyake A., Mitamura H., Tokunaga M.	4. 巻 538
2. 論文標題 Restoration of the collinear spin arrangement in non-magnetic-ion-substituted M-type hexaferrite by high magnetic fields	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 168251 ~ 168251
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2021.168251	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kamishima Kenji, Sekigawa Takehiro, Kakizaki Koichi, Watanabe Kowashi	4. 巻 574
2. 論文標題 Synthesis of (Ca, Sr)-based W-type hexagonal ferrite	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 170670 ~ 170670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2023.170670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kamishima Kenji	4. 巻 62
2. 論文標題 Uncovering a New Crystal Structure: 18H-type Ferrite Compounds	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 594 ~ 599
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.62.594	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakahara Sora, Kakizaki Koichi, Kamishima Kenji	4. 巻 602
2. 論文標題 Synthesis of Fe ²⁺ -based 18H-type ferrite, Ba ₅ Fe _{2+2-x} Fe _{3+12+2x} Ti _{3-x} O ₃₁	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 172175 ~ 172175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2024.172175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 中原 想来, 柿崎 浩一, 神島 謙二
2. 発表標題 Fe ²⁺ , Ti ⁴⁺ 置換六方晶フェライトの作製
3. 学会等名 第46回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原澤 秀明, 柿崎 浩一, 神島 謙二
2. 発表標題 二価金属置換Ba ₂ Sn _{2+x} Me _{1+x} Fe _{10-2x} O ₂₂ の作製
3. 学会等名 第46回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松井 瑛亮, 柿崎 浩一, 神島 謙二
2. 発表標題 Ca-Ba系六方晶W型フェライトの作製条件の探索
3. 学会等名 第46回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小沼 裕基, 柿崎 浩一, 神島 謙二
2. 発表標題 Fe ₂ +Ti ₄ +置換系Ba ₁₂ Fe ₂₈ Ti ₁₅₀₈₄ の作製
3. 学会等名 第46回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米山 佳吾, 神島 謙二, 柿崎 浩一
2. 発表標題 MOD 法により作製した CoFe ₂₀₄ /LiNbO ₃ 積層膜の磁気 電気効果
3. 学会等名 第46回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松崎 智也, 神島 謙二, 柿崎 浩一
2. 発表標題 アモルファス基板の上に成膜した c軸配向 PdSb添加 FePt合金薄膜の結晶構造と磁気特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 笈沼 佳央梨, 神島 謙二, 柿崎 浩一
2. 発表標題 Sb添加 FePd薄膜の結晶構造と磁気特性に関する研究
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2022年度秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神島 謙二
2. 発表標題 新規フェライト相の探索：18H型フェライトの発見
3. 学会等名 第28回 みちのく磁性談話会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤 大輝, 神島 謙二, 柿崎 浩一
2. 発表標題 MOD法により作製したSr系六方晶 M型フェライト薄膜の磁気特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2021年度秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 一ノ宮 拓海, 神島 謙二, 柿崎 浩一
2. 発表標題 MOD法により成膜した強磁性 / 強誘電性酸化物積層膜の磁気 - 電気効果
3. 学会等名 第45回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鹿島 光平, 神島 謙二, 柿崎 浩一
2. 発表標題 MOD 法により作製した In 置換 Ni フェライト薄膜の軟磁気特性
3. 学会等名 第47回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋 一世, 神島 謙二, 柿崎 浩一
2. 発表標題 スパッタ法による酸化亜鉛 / コバルトフェライト積層型マルチフェロイック薄膜の磁気 - 電気効果
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2023年度秋季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関