様　式　C－１９、F－１９、Z－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ６ 月 １２ 日現在

機関番号：１１３０１

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：２５７９００３９

研究課題名（和文）スピネル型結晶構造を有する室温動作ハーフメタリック強磁性トンネル接合の創製

研究課題名（英文）Creation of room temperature half-metallic magnetic tunnel junction having a spinel crystal structure

研究代表者

新関　智彦（Niizeki, Tomohiko）

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：４０５６７７４９

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,300,000円

研究成果の概要（和文）：理論からハーフメタルと予測されているスピネル型酸化物材料マグネタイト(Fe304)を電極に使用し，同じスピネル型構造を有する遷移金属酸化物を障壁層とした室温ハーフメタル強磁性トンネル接合の創製に向け，その要素技術の確立を行った．まず、MgO基板の熱処理により極めて平坦な下地の作製に成功した。次に障壁層の選定を行い、当初計画していたCoCr2O4は不適格であることが判明したものの、MgTi2O4が表面平坦性および結晶性の観点から障壁材料として非常に優れていることが分かった。さらに電極層のFe3O4および磁化ピンニング層CoFe2O4を酸素流量の制御のみにより高精度に作り分ける手法を確立した。

研究成果の概要（英文）：Towards the creation of room temperature half-metal ferromagnetic tunnel junction using Magnetite (Fe3O4) which is the spinel-type oxide material and is expected to be half-metallic from the theoretical calculation as the electrodes and a transition metal oxide having the same spinel structure as a barrier, we established the elemental technologies. First, we have succeeded in producing a very flat substrate by heat treatment of the MgO substrate. Then performed a selection of the barrier layer. Although CoCr2O4 which was originally planned was found to be ineligible , MgTi2O4 was found to be excellent as a barrier material in terms of surface morphology as well as crystallinity. Furthermore, Fe3O4 as electrodes and CoFe2O4 as the magnetic pinning layer have been successfully selectively grown with high accuracy just by the control of the oxygen flow rate, respectively.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：スピネル　マグネタイト　強磁性トンネル接合　ハーフメタル

１．研究開始当初の背景

スピントロニクスデバイスの高性能化には，スピンの情報を高効率に電気信号に変換すること，すなわち大きな磁気抵抗効果を実現することが極めて重要である．

巨大な磁気抵抗効果を実現する最も直接的な手法はハーフメタル（伝導電子が完全にスピン偏極している材料）を電極材料とした強磁性トンネル接合を開発することである．これまで，ペロブスカイト系酸化物[1]やホイスラー合金[2,3]を電極材料に用いた研究が国内外で多数報告されてきたが，室温で巨大な磁気抵抗効果を発揮するには至っていない．

一方，室温動作ハーフメタル強磁性トンネル接合の実現に向けたシーズとしては，スピネル型遷移金属酸化物磁性体の代表格であるマグネタイト（Fe_3O_4）がある．

理論計算[4]によりハーフメタルとして知られる Fe_3O_4 は，強磁性トンネル接合の電極材料として，その黎明期から注目されていた．にもかかわらず，得られる TMR 比は符号も含めてばらついており，大きさも 20%以下と，他のハーフメタル材料で観測されているような 1000%を超える値（ただし低温において）は報告されていなかった．これまで，その原因は界面の汚染や結晶性の問題と考えられていたが，ごく最近の研究により，Fe_3O_4 界面第一層のスピン偏極度が終端状態によって劇的に変化する[5]，あるいは，安定な逆位相界面（APBs）が悪影響を及ぼしている[6]との指摘がなされている．

研究代表者は，これまで障壁層界面の状態に極めて敏感なエピタキシャル強磁性トンネル接合における量子干渉効果の研究[7,8]を行なってきた経験から，Fe_3O_4 電極を用いて本来予想される高い TMR を実現するには，Fe_3O_4 の界面第一層のスピン偏極度を損なわない障壁層の選定が重要であると判断した．

そこで今回，従来用いられてきた非晶質材料や岩塩型結晶性材料 MgO に代えて，電極材料の Fe_3O_4 と同じスピネル型構造の遷移金属酸化物（例えば $CoCr_2O_4$）を障壁層とする着想に至った．

[1] M. Bowen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82**, 233-235 (2003).
[2] Y. Sakuraba *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 192508 (2006).
[3] H.-x. Liu *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 132418 (2012).
[4] A. Yanase *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 312-317 (1984).
[5] A. Pratt *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 180409(R) (2012).
[6] K.P. McKenna *et al.*, Nat. Comm. **5**, 5740 (2014).
[7] T. Niizeki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 047207 (2008).
[8] T. Niizeki *et al.* Appl. Phys. Lett. **99**, 182508 (2011).

２．研究の目的

本研究では，ハーフメタルとの理論予測があるスピネル型酸化物材料マグネタイト(Fe_3O_4)を電極とし，同じスピネル型構造を有する遷移金属酸化物（例えば $CoCr_2O_4$）を障壁層とした強磁性トンネル接合の創製に向け，その要素技術の確立を目的とした．具体的には以下の項目について研究を遂行した．

・基板の平坦化（MgO）
・障壁層の選定（$CoCr_2O_4$，$MgTi_2O_4$）
・電極層の高品質化（Fe_3O_4）
・磁化ピンニング層の選定（$CoFe_2O_4$）

３．研究の方法

本研究では基本的に反応性マグネトロンスパッタリング法を用いて薄膜の作製を行った．基板温度は 250-600□の範囲とし，アルゴンガス流量は固定し，酸素ガス流量をキーパラメータとした．基板としては Fe_3O_4 と格子整合性が極めて良く，その成長に最適な単結晶 MgO を用いた．薄膜評価手法としては高速電子線回折（RHEED），原子間力顕微鏡（AFM），振動試料型磁力計(VSM)，蛍光 X 線分析，メスバウアー分光などを用いた．

４．研究成果

・基板の平坦化（MgO）

高品質な強磁性トンネル接合を作製する上でもっとも重要な要素の一つは表面・界面の平坦性である．そのため，一般的に単結晶材料，特に MgO(001)が基板として用いられる．しかしながら，MgO は潮解性を有するため，市販品をそのまま試料作製に用いることはできない．一般的に大気，あるいは真空中において熱処理することでその表面形状および平坦性が改善されるが[9]，強磁性トンネル接合と関連して詳細に調べられた例はない．今回，管状炉を用いて MgO(001)基板を大気圧で高温熱処理することで表面の平坦化を試みた．

MgO(001)研磨基板を大気中 1200℃で 12 時間熱処理後，その表面を原子間力顕微鏡により観察した．その結果，1 μm 角の範囲で原子層レベルの平坦性を有する表面を得ることに成功した．これが大面積で実現されれば，超平坦な界面を有する強磁性トンネル接合が可能となる．しかし，5 μm 角の AFM 像から，トンネル接合の形成に全く適さない突起物が多数あることが分かった（図 1 左）．文献によれば，市販の MgO 基板は純度が Si ウェハーなどと比較して非常に低い (99.9%から 99.99%程度) ため，長時間の熱処理によっ

て内包された不純物（Ca など）が表面に析出するためであると分かった[10]．これらの析出物は大半が水和物であるため，超純水中における洗浄で全て除去され，代わりに大きな矩形の孔が形成される（図 1 中央）．その後，同温度で再度熱処理を行うとこの孔は埋まるが，再び突起物が表面に形成されてしまい，結局基板中の Ca が枯れるまで延々とこのイタチごっこが継続することになる．そこで，二回目は初回よりも低い温度で熱処理を行うことで，（図 1 右）Ca の析出を抑えつつ，平坦性を確保する現実的な手法を確立した．

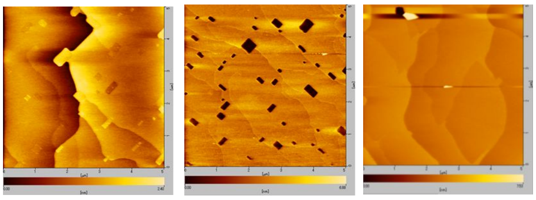

図 1 MgO(001)研磨基板の原子間力顕微鏡像
左：熱処理 1200℃, 12 時間, RMS 0.054 nm
中央：超純水洗浄 1 時間, RMS 0.45 nm
右：熱処理 1100℃, 12h, RMS 0.054 nm

[9] F. Ahmed *et al.*, J. Low Temp. Phys. **105**, 1343 (1996).
[10] R. Souda *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3218 (1990)

・障壁層の選定（$CoCr_2O_4$）

次に障壁層材料の第一候補である $CoCr_2O_4$ (CCO)の成長条件を探った．CCO は正スピネル型構造を有しており，MgO や Fe_3O_4 との格子整合に優れるという特長がある．実際，文献等ではパルスレーザー堆積法（PLD）を用いて作製した CCO がスピネル型フェライトの下地層として有効であることが示されている [11]．そこで，まず CCO を MgO(001) 基板の直上に作製し，その下地層としての有効性を調べた．

$CoCr_2$ 合金ターゲットを用い，反応性スパッタリング法の成膜条件を最適化しながら，平坦かつ結晶性に優れた下地層の形成を試みた．その結果，酸素流量が大きく，かつ基板温度が高い領域においてスピネル型構造を示唆する RHEED パターンが得られた（図 2 上)．そこでその表面平坦性を原子間力顕微鏡にて評価したところ，成膜前の基板表面粗さと比較しておよそ 20 倍も粗くなっていることが分かった（図 2 下)．さらにその上部に Fe_3O_4 の成膜を試みたところ，RHEED はハローパターンを示し，エピタキシャル成長が継続されていないことが判明した．以上より，少なくとも反応性スパッタにより作製した CCO に関しては下地層として不適格である，との結論に至った．念のため，Fe_3O_4 上にも同条件で CCO 薄膜を形成し，障壁層としての有効性も調べたが，Fe_3O_4 下地層のおかげで結晶性は若干改善されたものの，平坦性は改善されず，トンネル障壁層にも不適格であると判明した．

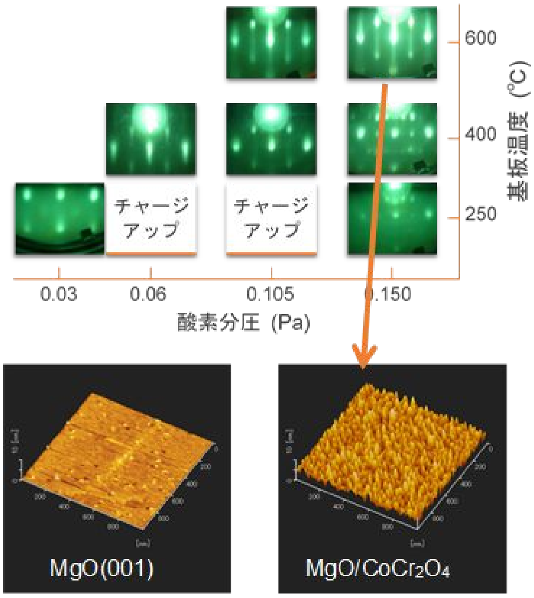

図 2 上：MgO(001)上に各種条件により成長させた $CoCr_2O_4$ 薄膜の RHEED 像
下：AFM 像
左：MgO(001)劈開基板, RMS 0.082 nm
右：$CoCr_2O_4$ 表面, RMS 1.282 nm

[11] Y. Suzuki, *et al.*, J. Appl. Phys. **79**, 5923 (1996), Appl. Phys. Lett. **68**, 714 (1996)

・障壁層の選定（$MgTi_2O_4$）

次に障壁層材料として着目したのは $MgTi_2O_4$ (MTO)である．この材料も正スピネル型構造を有し，MgO や Fe_3O_4 との良好な格子整合が期待される．これまで文献等における報告例は非常に少ないが，組成は異なるものの，強磁性トンネル接合の障壁層や，磁気記録媒体の下地への応用を目指した報告がなされている [12,13]. 反応性スパッタ法により作製された例は調べた限り存在しないようであるが，おそらくその理由は，Mg と Ti が非固溶であるため，母材として Mg-Ti 合金が利用できないという点にあると思われる．この問題を克服するために，我々は Mg と Ti の純金属ターゲットをそれぞれ独立したカソードに装着し，酸素を流しながら 2 つのターゲットを同時放電する反応性二元同時スパッタ法を用いて $MgTi_2O_4$ 下地層の作製を試みた（図 3 参照)．

成膜のパラメータとしては，CCO と同様，基板温度と酸素分圧に加え，Mg と Ti のターゲット電力比を変化させた．作製した試料について，RHEED による結晶構造，AFM による表面平坦性の評価を行い，面粗さが最も小

さくなる条件を探った．また，Mg-Ti の組成比を蛍光 X 線分析により評価した．

その結果，ターゲット電力比 1:6，基板温度 600℃，酸素分圧 0.15 Pa の条件において，RMS = 0.086 nm という極めて平坦な表面が得られた（図 4 参照）．この値は MgO へき開基板と同等の平坦性であることを示している．また，RHEED パターンにも基板と同等のシャープなストリーク，および菊池線が現れており，非常に平滑な表面が形成されていることが裏付けられた．$MgTi_2O_4$ 上部に形成した CFO や Fe_3O_4 は MgO 劈開基板上に成長させた場合と遜色のない，非常に良好な磁気特性を示した．

以上より，高品質な強磁性トンネル接合の作製に最適な表面ラフネスおよび結晶性を有する MTO 薄膜を MgO(001)基板上に形成することに初めて成功した．

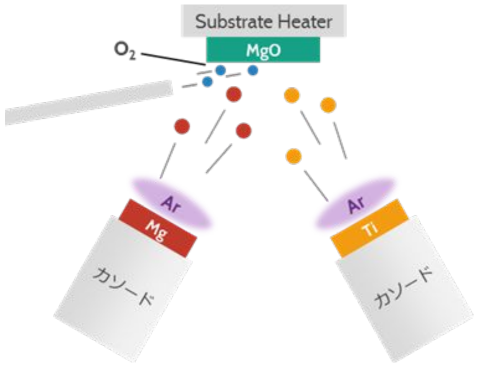

図 3 反応性二元同時スパッタリング法

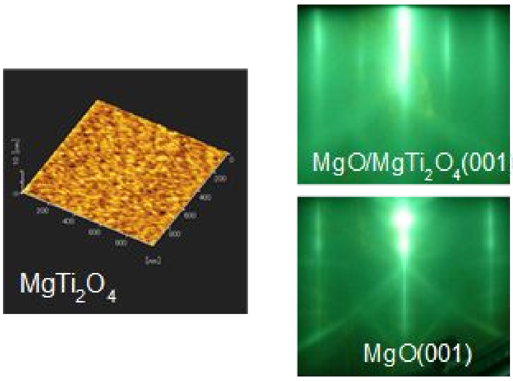

図 4 右：MgO/$MgTi_2O_4$(001)の AFM 像 RMS 0.086 nm

[12] L. Alldredge, *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 08K303 (2006).
[13] B. Varaprasad, *et al.*, J. Appl. Phys., **113**, 203907 (2013).

・電極層の高品質化（Fe_3O_4）

強磁性トンネル接合の電極作製に重要な Fe_3O_4 を Fe や γ-Fe_2O_3 などと高精度に作り分ける手法を開発した．反応性スパッタリング法により MgO(001) 基板上に様々な酸素流量で Fe を成膜した．その結果，酸素流量が 0.2–0.5 sccm の範囲では単結晶 Fe_3O_4 が単相で得られることが分かった．このことは電気抵抗測定およびメスバウアー効果を用いた測定により裏付けられている．これにより高品質な Fe_3O_4 電極を酸素流量の制御のみで接合上部下部いずれにも形成することが可能となった．

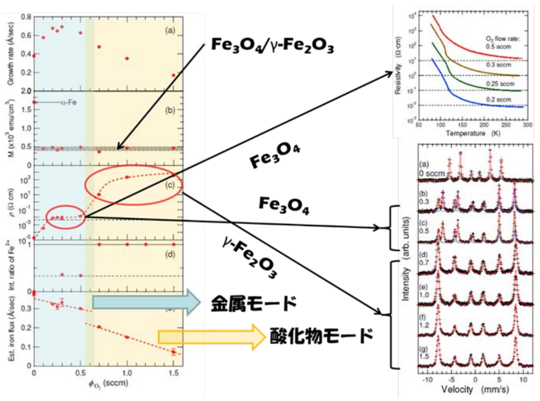

図 3 左(a)-(e)：反応性スパッタリングにより作製された Fe 酸化物薄膜の各種物性値の酸素流量依存性
右上：Verwey 転移点近傍における薄膜抵抗値の温度依存性
右下：メスバウアースペクトルの酸素流量依存性

・磁化ピンニング層の選定（$CoFe_2O_4$）

両電極が Fe_3O_4 の強磁性トンネル接合では，両磁性層の保磁力が等しいため，磁化の反平行状態を実現することは不可能である．そのため，一方の Fe_3O_4 電極を磁気的に“ピン止め”する必要がある．本研究では磁化固定層としてスピネル型磁性体の中で特異的に硬磁性を示す $CoFe_2O_4$ に着目し，その成長条件を探った．CoFe 合金ターゲットを用いて反応性スパッタリング法により MgO(001) 基板上に様々な酸素流量で成膜を行った．その結果，酸素流量が 1.8 sccm 付近で非常に高品質な $CoFe_2O_4$ 薄膜が形成可能なことが分かった．また MgO(001)上では，$CoFe_2O_4$ はエピタキシャル歪みにより垂直磁化膜となるが，$MgAl_2O_4$(110)上にさせると面内一軸磁気異方性を示すことが分かった．これにより，下部 Fe_3O_4 電極の磁化を固定することが可能となった．さらに，高品質な $CoFe_2O_4$ 磁化ピンニング層の作製には酸素流量の制御が重要であること，そして微視的には Fe の価数制御が鍵であることを示した．

５．主な発表論文等
（研究代表者，研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計　13　件）

すべて査読あり

2015

1. Tomohiko Niizeki, Yuji Utsumi, Makoto Myoka, Hideto Yanagihara, Jun-ichiro Inoue, Goro Shibata, Toshiharu Kadono, Masako Sakamaki, Kenta Amemiya, Tsuneharu Koide, and Eiji Kita, "Vacancy-site existence in highly anisotropic Fe-rich cobalt ferrite epitaxial films revealed by x-ray magnetic circular dichroism," Appl. Phys. Lett. (Accepted).

2. Yuki Hisamatsu, Tomohiko Niizeki, Hideto Yanagihara, and Eiji Kita, "Magnetic properties of cobalt ferrite (001) films grown on spinel-type buffer layers," IEEE Transactions on Magnetics (Accepted).

3. T. Niizeki, T. Kikkawa, K. Uchida, M. Oka, K.Z. Suzuki, H. Yanagihara, E. Kita, and E. Saitoh, "Observation of longitudinal spin-Seebeck effect in cobalt-ferrite epitaxial thin films," AIP Advances **5**, 053603 (2015) (6 pages).

2014

4. H. Yanagihara, M. Oka, Y. Utsumi, T. Niizeki, K.Z. Suzuki, J. Inoue, E. Kita, "In-Plane Uniaxial Anisotropy of Cobalt Ferrite Films Epitaxially Grown on $MgAl_2O_4$(110)," IEEE Trans. Magn. **50**, 1-4 (2014) (4 pages).

5. E. Kita, K.Z. Suzuki, Y. Liu, Y. Utsumi, J. Morishita, D. Oshima, T. Kato, T. Niizeki, K. Mibu, H. Yanagihara, "Magnetization control for bit pattern formation of spinel ferromagnetic oxides by Kr ion implantation," J. Appl. Phys. **115**, 17B907 (2014) (3 pages).

6. H. Yanagihara, Y. Utsumi, T. Niizeki, J. Inoue, E. Kita, "Perpendicular magnetic anisotropy in epitaxially strained cobalt-ferrite (001) thin films," J. Appl. Phys. **115**, 17A719 (2014) (3 pages).

7. J. Inoue, T. Niizeki, H. Yanagihara, H. Itoh, E. Kita, "Electron theory of perpendicular magnetic anisotropy of Co-ferrite thin films," AIP Advances **4**, 7111 (2014) (7 pages).

8. E. Kita, K. Ono, N. Yamaguchi, T. Nishihashi, M. Iura, J. Morishita, Y. Utsumi, K. Mibu, T. Niizeki, K.Z. Suzuki, H. Yanagihara, "Control of magnetization in spinel-type Fe_3O_4 thin films by N_2 ion implantation," Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 020306 (2014) (3 pages).

9. **喜多 英治, 柳原 英人, 新関 智彦, 鈴木和也, 井上 順一郎, 壬生 攻, 田中 雅章, 伊藤 博介,「酸化鉄エピタキシャル薄膜の作製とその基礎物性（特集：古くて新しい酸化鉄材料の最近の展開）」, セラミックス 第** 49 **巻** 6 **号** 450-454 (2014).

2013

10. T. Niizeki, Y. Utsumi, R. Aoyama, H. Yanagihara, J. Inoue, Y. Yamasaki, H. Nakao, K. Koike, and E. Kita, "Extraordinarily large perpendicular magnetic anisotropy in epitaxially strained cobalt-ferrite $Co_x Fe_{3-x}O_4$(001) (x = 0.75, 1.0) thin films," Appl. Phys. Lett. **103**, 162407 (2013) (5 pages).

11. J. Inoue, H. Itoh, M.A. Tanaka, K. Mibu, T. Niizeki, H. Yanagihara, and E. Kita, "Study of Perpendicular Magnetic Anisotropy and Magneto-Elastic Coupling in the First Principles and Phenomenology," IEEE Trans. Magn. **49**, 3269-3272 (2013) (4 pages).

12. H. Yanagihara, K. Shimada, T. Niizeki, E. Kita, J. Inoue, A. Fukushima, and S. Yuasa, "Magnetotransport properties in epitaxial Fe_3O_4 (001) thin films with current perpendicular to the plane geometry," J. Appl. Phys. **113**, 17B104 (2013) (3 pages).

13. H. Yanagihara, M. Myoka, D. Isaka, T. Niizeki, K. Mibu, and E. Kita, "Selective growth of Fe_3O_4 and γ-Fe_2O_3 films with reactive magnetron sputtering," J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 175004 (2013) (5 pages).

〔学会発表〕（計　9　件）

1. T. Niizeki, T. Kikkawa, K. Uchida, M. Oka, K.Z. Suzuki, H. Yanagihara, E. Kita, and E. Saitoh, "Observation of spin-Seebeck effect in cobalt-ferrite epitaxial film", AIMR International Symposium 2015, 17 February 2015, Sendai International Center
2. T. Niizeki, T. Kikkawa, K. Uchida, E. Saitoh, M. Oka, K.Z. Suzuki, H. Yanagihara, E. Kita, "Observation of longitudinal spin-Seebeck effect in Cobalt-ferrite epitaxial thin film", 59th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 3-7 November 2014, HONOLULU, HAWAII Hilton Hawaiian

Village Conference Center

3. Tomohiko Niizeki *et al.*, "Cobalt-Ferrite as a Spin-Seebeck Material", ASPIMATT Meeting, 30 October 2014, Tohoku University
4. T. Niizeki, T. Kikkawa, K. Uchida, E. Saitoh, M. Oka, K.Z. Suzuki, H. Yanagihara, E. Kita, "Observation of spin-Seebeck effect in cobalt ferrite epitaxial thin film", The 75th JSAP Autumn Meeting, 17 September, 2014, Hokkaido University
5. 新関智彦 他、「高垂直磁気異方性コバルトフェライト (001) 薄膜におけるカチオン価数・サイト分布」、第 38 回 日本磁気学会学術講演会、2014 年 9 月 4 日、慶應義塾大学 日吉キャンパス
6. Tomohiko Niizeki *et al.*, "Observation of spin-Seebeck effect in cobalt ferrite", The 4th TP-IU Forum Meeting, 1 September 2014, Tohoku University
7. 新関智彦、内海優史、柳原英人、井上順一郎、芝田悟朗、門野利治、酒巻真粧子、雨宮健太、小出常晴、喜多英治、「コバルトフェライト(001)薄膜の垂直磁気異方性 II -格子変形と軌道角運動量-」、第 37 回 日本磁気学会学術講演会、2013 年 9 月 3 日、北海道大学工学部
8. 新関智彦、「古典的酸化物磁性材料スピネルフェライトの 薄膜化と高機能性の実現」、スピントロニクス・マグネティクススクール・セミナ、2013 年 8 月 2 日、東北大学
9. T. Niizeki, Y. Utsumi, H. Yanagihara, and Eiji Kita, H. Nakao, M. Sakamaki, K. Amemiya, "Large Perpendicular Magnetic Anisotropy in Fe-rich Cobalt Ferrite Epitaxial Thin Film Grown by a Reactive Magnetron Sputtering Technique", The 11th International Conference on Ferrites (ICF 11), 19 Apr 2013, Okinawa Convention Center

〔図書〕（計　0　件）

なし

〔産業財産権〕
○出願状況（計　1　件）

名称：「垂直磁気記録媒体、磁気記憶装置及び垂直磁気記録媒体の製造方法」
発明者：柳原 英人, 喜多 英治, 新関 智彦
権利者：筑波大学
種類：特許
番号：2013-170685
出願年月日：2013 年 8 月 20 日
国内外の別： 国内

○取得状況（計　0　件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

６．研究組織
(1)研究代表者
新関　智彦（NIIZEKI TOMOHIKO）
国立大学法人・東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教
研究者番号：40567749

(2)研究分担者
（　　）

研究者番号：

(3)連携研究者
（　　）

研究者番号：