

学位論文

酸化鉄薄膜を用いた磁気抵抗素子の研究

2005 年 3 月

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

松田 大



論文要旨

多くの酸化鉄は磁気秩序を有しており、格子中のスピが一方向に揃っている場合は強磁性を、スピン間で互いに反平行に揃っている場合は反強磁性を示す。磁石の多くはフェライト(ferrite)と呼ばれる強磁性酸化鉄で、これらは高周波電子材料や磁気テープのような磁気記録媒体に応用されている。一方、酸化鉄にもヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)のような反強磁性体が存在し、単体としての応用性はないものの、強磁性体の磁化を交換結合の働きにより固定する役割を果たすものがある。強磁性金属層/非磁性金属層/強磁性金属層/反強磁性層の積層膜において、交換結合により反強磁性層が近接する強磁性層の磁化を固定し、非磁性層を挟んだ2つの強磁性層同士の磁化平行-反平行遷移により、低磁界でコンダクタンスが大きく変化する巨大磁気抵抗(Giant magnetoresistance; GMR)効果がある。この特性はコンピュータのハードディスクの読み取り素子に応用されている。また強磁性トンネル接合(強磁性金属層/超薄絶縁層/強磁性金属層)において、2つの強磁性層に挟まれた薄い絶縁層を電子がトンネルする際、強磁性層同士の磁化平行-反平行遷移によりそのトンネル確率が大きく変化するトンネル磁気抵抗効果(Tunnel magnetoresistance; TMR)は、GMR素子を超える高性能磁気デバイスおよび磁気ランダムアクセスメモリーへの応用に期待されている。この場合マグネタイト(Fe_3O_4)のようにスピン偏極率の高い電気伝導性酸化物薄膜を強磁性伝導層に適用することで2桁を超えるMR比が期待され、酸化鉄の磁気抵抗素子への応用も期待される。酸化鉄をはじめ多くの磁性酸化物を交換結合デバイスやトンネルデバイスのような薄膜電子材料へ応用する研究は多くなされているが、その基礎となる磁性に関してまだまだ不明な点が多く、これらのメカニズムを明らかにすることは将来のスピンロニクスにおいて必須である。本研究では酸化鉄薄膜の応用を目的としてさまざまな酸化鉄薄膜の構造や物性を考察し磁気抵抗素子への適用を試みた。

第一章では本研究の背景として酸化鉄を代表とする遷移金属酸化物の多様な機能性と巨大磁気抵抗効果で代表されるスピンロニクスおよび薄膜形成技術、ならびに酸化物薄膜材料の合成と応用化の重要性について述べ、第二章では Fe_3O_4 薄膜、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ およびペロ

ブスカイト BiFeO_3 および HoFeO_3 薄膜の作製とエピタキシャル成長について検討し、特にマグネタイト(Fe_3O_4)薄膜の電氣的・磁氣的特性を検討し、第三章では磁気バンドが偏極し片方のスピンのみで電気伝導を担うハーフメタル(Half-metal)といわれている Fe_3O_4 薄膜を用いた強磁性トンネル接合素子の作製とその特性を検討し、第四章では反強磁性酸化鉄薄膜およびフェリ磁性酸化鉄薄膜をピニング層としたスピンバルブ磁気抵抗素子の作製とその特性を検討し、これら一連の研究を通して酸化鉄薄膜の磁気抵抗素子への適用とその特性に関する新しい知見を見出した。

第二章のさまざまな酸化鉄薄膜の作製と特性の検討から、RF マグネトロンスパッタ法による酸化鉄薄膜の成長において、スパッタターゲットの酸化物組成の制御および作製条件の最適化より薄膜の高品質化ならびにエピタキシャル成長制御が容易に行え、 Fe_3O_4 をはじめ、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ やペロブスカイト型 BiFeO_3 および HoFeO_3 の高品質およびエピタキシャル薄膜を得ることができた。 Fe_3O_4 薄膜において特徴的な電氣的・磁氣的特性が見られた。エピタキシャル薄膜において、 Fe_3O_4 の結晶磁気異方性による磁化曲線の磁場印加方向依存性や、多結晶膜における粒界トンネル磁気抵抗効果、および 100K 付近で金属-絶縁体(Verwey)転移による急激な電気抵抗変化、保磁力の温度異常が見られた。 Fe_3O_4 薄膜をはじめとする酸化鉄磁性薄膜が磁気抵抗素子の特性に強い影響を与え、このような特性結果を踏まえさまざまな酸化鉄薄膜を磁気抵抗素子へ適用した。

第三章の Fe_3O_4 薄膜を用いた強磁性トンネル接合では、 CeO_2 シード層の導入によるエピタキシャル成長異方性を利用したバイエピタキシャル粒界接合、および極薄のアルミナ絶縁膜を強磁性層ではさんだ積層トンネル接合の2通りのトンネル接合素子を作製した。バイエピタキシャル接合では、 $\text{MgO}(110)$ 基板と Fe_3O_4 層の間に CeO_2 シード層を挿入することで、 Fe_3O_4 層の結晶面内方位が 90° ずれて成長した様子が XRD 構造解析から明らかとなり、半面のみ CeO_2 シード層を成膜した $\text{MgO}(110)$ 基板上に Fe_3O_4 層を成長させて 90° バイエピタキシャル接合を作製した。ここでは明瞭なトンネル磁気抵抗効果は観測されなかったものの、 Fe_3O_4 層の結晶面内方位が互いに 90° 入れ替わる様子が電子顕微鏡、電子線回折で見られたこと、および磁化容易軸における磁化曲線のステップが見られた。積層トンネル接合

(CoFe/AlO_x/Fe₃O₄)ではエピタキシャル Fe₃O₄(110)層の磁化方向依存性を導入することで、その磁化容易軸方向の磁場印加により室温で最大 14%のトンネル磁気抵抗効果が得られた。これはこれまでに報告された Fe₃O₄トンネル接合ならびにハーフメタル系酸化物を用いたトンネル接合の中で室温における最高の磁気抵抗比であった。さらに 100K 付近における Verwey 転移による素子抵抗や保磁力差および磁気抵抗特性の温度異常が見られた。いずれのトンネル接合素子においても Fe₃O₄ のハーフメタル性から期待される磁気抵抗比より小さな値であったが、エピタキシャル Fe₃O₄ 層の導入により MR の異方性、ならびに MR 比の向上が見られたことや、金属-絶縁体(Verwey)転移などの酸化物特有の興味深い物性が作製したトンネル接合素子において観測されたことなど、磁性酸化物を用いたトンネル接合に関する新しい知見を得ることができた。

第四章のエピタキシャル酸化鉄薄膜を用いたスピバルブ(Co/Cu/Co/iron-oxides)磁気抵抗素子では、酸化鉄ピニング層のspin配列に起因する特徴的な MR 特性が得られた。フェリ磁性の Fe₃O₄(110)層(γ-Fe₂O₃(110)層)をピニング層に用いた場合、Co/Fe₃O₄ 層間において Co の磁化容易軸が Fe₃O₄(110)層の磁化容易軸に対して垂直となるピニング特性を有することが明らかとなり、Fe₃O₄(110)層の磁化困難軸方向に対して最大の MR 比を示すバタフライ型の MR 曲線が、Fe₃O₄(110)層の磁化容易軸方向に対して MR 比が小さい平坦な MR 曲線が観測された。Co/Fe₃O₄(110)層の磁気エネルギー計算において、Co 層と Fe₃O₄(110)層の磁化配列が互いに垂直となる 90°結合を、さらに Co/Cu/Co 部位の界面ラフネスに起因する Co 固定層と Co 自由層間の Néel 型の弱い強磁性結合を導入すると、Fe₃O₄(110)層(γ-Fe₂O₃(110)層)をピニング層に用いたスピバルブの磁化曲線および MR 曲線を定性的に説明することが出来た。反強磁性α-Fe₂O₃、HoFeO₃をピニング層に用いた場合、Fe³⁺のspin配列に起因するCo-反強磁性層間の交換結合により固定層 Co に磁化容易軸および困難軸を示す磁化曲線が明確に観測され、さらに磁化の平行-反平行に起因するバタフライ型の MR 曲線および MR 曲線の磁場印加方向依存性が見られた。一方反強磁性 BiFeO₃をピニング層に用いた場合は上記のようなスピバルブ GMR に特有の MR 特性が見られず、BiFeO₃ 層と Co とのピニングが有効に働かないことが示唆された。α-Fe₂O₃ や HoFeO₃ で確認

されている Fe^{3+} のスピン軸の傾き(寄生強磁性)が Co 固定層のピニングに何らかの磁氣的影響を与えることが推察された。このようにエピタキシャル酸化鉄層の特殊な磁気構造に起因する強磁性層への磁化固定は交換結合デバイスに有用であることが一連の検討から明らかとなり、磁性酸化鉄薄膜を用いた磁気抵抗素子に関する新たな知見を得ることができた。

エピタキシャル Fe_3O_4 層を用いた強磁性トンネル接合で MR の向上と異方性が見られ、エピタキシャル酸化鉄ピニング層を用いたスピンバルブで Fe イオンのスピン配列制御によりスピンバルブ GMR におけるピニング特性の制御など磁性酸化鉄層を用いた交換結合に関する新しい知見を見出すことができたことなど、本研究で得られた研究結果において、磁性酸化鉄薄膜のエピタキシャル成長を用いて磁化(スピン)配列制御を行い、磁気抵抗素子の特性向上や特性発現にかかる新たな機構が明らかになったことは大きな研究成果である。

[酸化鉄薄膜を用いた磁気抵抗素子の研究・目次]

第1章 序	1
1-1 本研究の背景	1
1-1-1 酸化物電子材料	1
1-1-2 スピントロニクス	2
1-1-3 磁気抵抗素子	4
1-1-4 薄膜作製技術	8
1-2 本研究の目的	13
1-3 参考文献	14
第2章 酸化鉄薄膜の物性	18
2-1 まえがき	18
2-2 酸化鉄薄膜の作製とその結晶構造特性	25
2-2-1 マグネタイト(Fe_3O_4)およびマグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)薄膜の結晶構造	26
2-2-2 その他の酸化鉄薄膜の結晶構造	32
2-3 酸化鉄薄膜の電氣的・磁氣的特性	36
2-3-1 マグネタイト(Fe_3O_4)およびマグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)薄膜の強磁性	36
2-3-2 マグネタイト(Fe_3O_4)薄膜の Verwey 転移	41
2-3-3 マグネタイト(Fe_3O_4)薄膜の磁気抵抗効果	47
2-3-4 反強磁性体 BiFeO_3 の強誘電特性	49
2-4 結論	54
2-5 参考文献	55
第3章 マグネタイト(Fe_3O_4)薄膜を用いた強磁性トンネル接合素子	59
3-1 まえがき	59
3-2 マグネタイト(Fe_3O_4)バイエピタキシャル接合	63

3-2-1 バイエピタキシャル薄膜の作製	63
3-2-2 バイエピタキシャル膜の構造	64
3-2-3 バイエピタキシャル膜の電氣的・磁氣的特性	69
3-3 絶縁膜を用いた積層トンネル接合($\text{CoFe}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$)	74
3-3-1 積層トンネル接合の作製	74
3-3-2 窒化チタン(TiN)上における Fe_3O_4 層のエピタキシャル成長	75
3-3-3 積層トンネル接合のトンネル磁気抵抗効果とその温度特性	77
3-4 結論	85
3-5 参考文献	86
第4章 エピタキシャル酸化鉄薄膜を用いたスピンバルブ素子	89
4-1 まえがき	89
4-2 スピンバルブ膜($\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{epitaxial iron-oxides}$)の作製	92
4-3 マグネタイト(Fe_3O_4)薄膜を用いたスピンバルブ膜の特性	93
4-3-1 磁化、磁気抵抗効果の面内方位依存性	93
4-3-2 スピンバルブにおける $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 間の磁化 90° カップリング	97
4-4 その他の酸化鉄薄膜を用いたスピンバルブ膜の特性	104
4-4-1 ヘマタイト ($\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	104
4-4-2 ペロブスカイト系酸化鉄($\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{AFeO}_3(\text{A}=\text{Bi}, \text{Ho})$)	108
4-5 結論	112
4-6 参考文献	113
第5章 総括	116
付録	
研究業績	
謝辞	

第1章 序

1-1 本研究の背景

1-1-1 酸化物電子材料

酸化物セラミックスには、金属およびプラスチック以上の力学的強度および熱的耐性を持つものが多く、これらは建築材料や窯業などの我々の生活を支える基盤材料である。一方、エレクトロニクス産業の根幹を支える電子材料にもこのような酸化物セラミックスが多く用いられており、これらは機能性酸化物および酸化物電子材料として知られている。酸化物電子材料の多くは、フェライト等の磁性材料、セラミックス基板、圧電セラミックスやセラミックコンデンサー等の誘電体があり、多くは絶縁体である。しかし、1986年に銅酸化物系高温超伝導体が発見されて以来^{1,2)}、酸化物に対する認識が一変し、さらにマンガン系ペロブスカイト酸化物において一種の金属-絶縁体転移が磁場印加によって生じるきわめて大きな磁気抵抗効果 (Colossal magnetoresistance: CMR)³⁻⁴⁾やコバルト系層状酸化物における高性能熱電変換^{5,6)}などの興味深い物性を示す様々な導電性酸化物が次々と発見された。このような金属酸化物における特殊な電子物性のメカニズムの解明のみならず、電気伝導性も含めた物性を応用、実用化しようとするべく多くの労力が費やされている。

このような酸化物電子材料が示す特異的な物性は、その金属原子と酸素原子との結びつき、およびそれがもたらす電子物性に起因していると考えられている。電子が有する3つの自由度、すなわち電気伝導に寄与する“電荷”、磁石磁性の元となる“スピン”、空間構造を与える“軌道”の3つが互いに絡みあう系をつくり、さらには電子-電子相互作用(クーロン相互作用)がきわめて強い電子相関、“強相関電子系(Strongly correlated electron system)”をつくることで特異的な電子物性が起こるといわれている⁷⁻⁸⁾。強相関電子系といわれている物質はこのような金属酸化物に多く、例えば電子同士の強いクーロン相互作用によって局在化した系と非局在化した系との中間の状態をつくり、わずかな外的変化(光、磁場、電場などの外力)によって電氣的、磁氣的、あるいは光学的特性が劇的に変化するという特異的な電子物性をつくりだすといわれている⁹⁻¹⁰⁾。強相関電子特性には CMR や高温超伝導以外にも、

(Nd,Sm,Sr)MnO₃における磁場誘起金属-絶縁体転移¹¹⁾や、(Pr,Ca)CoO₃における圧力誘起金属-絶縁体転移¹²⁾などがあり、これらの特性は組成をわずかに変化させることで金属相から電荷軌道整列相(反強磁性絶縁相)へと劇的に変化することが報告されている。

このような背景から酸化物の電子物性を高度に制御し、これらを次世代エレクトロニクスに向けて応用すべく多くの企業や研究機関が日夜努力している。

1-1-2 スピントロニクス

酸化物等の強相関物性と同様、電子の“スピン”と“電荷”が絡み合った“スピントロニクス(spintronics)”に対する関心が高まっている。電子のスピンには up-spin(↑)と down-spin(↓)の2種類があり、この状態密度の割合で物質の磁性が決まる。トランジスターの発明以降、エレクトロニクス産業を支えてきた半導体電子デバイスは電荷のみを利用しているが、磁気デバイスはスピンを利用している。さらに、薄膜化技術や最近急速に進歩している微細加工技術を用いることで、量子力学的効果によるスピンと電荷が互いに絡みあう現象が観測され、さまざまな興味深い物性が観測されている¹³⁻¹⁴⁾。

磁場の印加により磁性体の電気抵抗が変化する磁気抵抗効果(Magnetoresistance: MR)は電荷とスピンが互いに絡み合った現象の典型例であり、その様々なメカニズムが説明されているだけでなく、磁気センサーや磁気記録媒体の情報を読み取る再生ヘッドなど、我々が使うパーソナルコンピュータのデバイスに応用されている。例えば、ハードディスク(HDD)用の再生ヘッドでは、ヘッド部の薄膜 MR 素子の抵抗値が磁気記録媒体のデジタル情報(磁化)に応じて変化し、記録媒体の情報を読み取るのに利用されている。近年の磁気記録密度の増加に対して、再生ヘッドの MR 特性の改善が必要とされている¹⁵⁻¹⁶⁾。1988年にフランスのグループが作製した Fe(強磁性金属)-Cr(非磁性金属)の交互積層膜で数 10%と従来の磁気抵抗比を上回る巨大磁気抵抗効果(Giant magnetoresistance: GMR)¹⁷⁾が得られたことで、情報の高記録密度化、大容量化の実現が可能となり現在に至っている。さらに、大容量化が要求されているメモリー分野でも従来の Dynamic Random Access Memory(DRAM)に変わる固体メモリーとして、次世代のメモリー-Magnetic Random Access Memory(MRAM)が挙

げられ、GMR クラスの大きな磁気抵抗効果を示す MR 素子を用いることで実用化できると考えられている¹⁸⁻¹⁹⁾。MRAMは、例えば図 1-1 のように TMR 素子では高抵抗状態を“1”、低抵抗状態を“0”とすることでデジタル情報化し、不揮発性、高速応答性、低消費電力などの高性能デバイスとしてのメリットが挙げられている²⁰⁾。

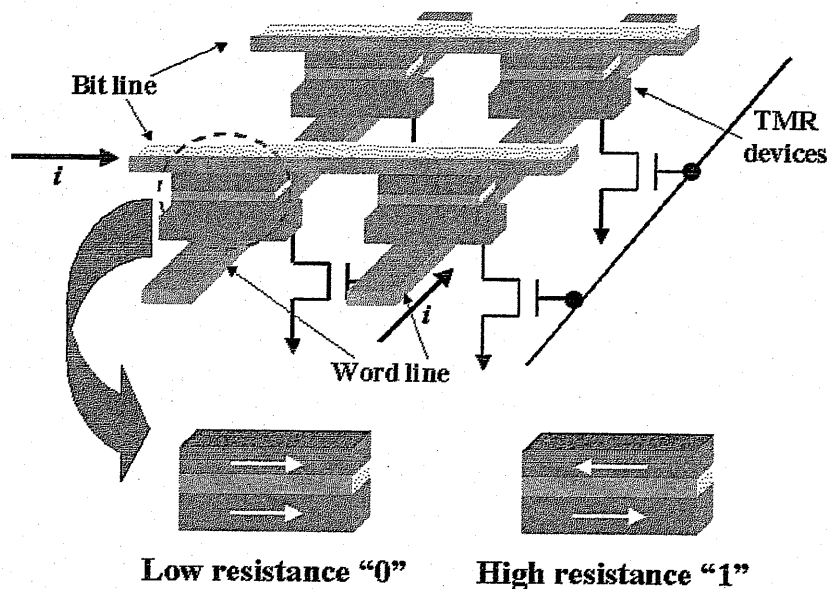


図 1-1 Magnetic Random Access Memory (MRAM)の構成例

しかし、様々な技術的検討から MRAM の実用化には磁気抵抗比に換算して最低でも 40%以上の変化率が必要とされている¹⁸⁻²⁰⁾。よってMRAMの実用化には従来の磁気抵抗素子が示す以上の MR 比が必要とされ、さらなる研究によってその可能性が示唆された。その代表的なものとして M. Julliere のトンネル磁気抵抗効果 (Tunneling magnetoresistance: TMR)が挙げられている²¹⁾。1-1-3 でも述べるが、トンネル磁気抵抗効果(TMR)はきわめて薄い絶縁膜(トンネル障壁)を2つの強磁性金属で挟んだ強磁性トンネル接合(Ferro-magnetic tunneling junctions)において、電子が絶縁層をトンネルする際に電子のスピンの向き(相対角度)によってトンネルコンダクタンスが劇的に変化する現象である²¹⁻²²⁾。すなわち、2つの強磁性層における磁化の向きによってトンネル抵抗が変化し、MR 比に換算して2桁を超える劇的な変化が得られる。発見当初、これは極低温でしか観測されず、また絶縁層の作製が困難であったことから実用化に向けての研究がなされてなかったが、1994 年、東北大学の宮崎らの報告で、Fe/Al₂O₃/Feにおいて室温で 18%と大きな TMR が得られた²³⁾ことがきっかけにトンネ

ル磁気抵抗素子の実用化に向けての研究が精力的となった。最近、強磁性微細構造において電流により磁性体の磁化を反転させる“スピン注入による磁化反転”²⁴⁾や、パルスティック磁気抵抗効果²⁵⁾などのナノマグネティックスに対する関心が高まっており、これらの物性はMRAM など次世代のスピンロニクスデバイスに有用であるといわれている。現在のところ素子として応用できる抵抗変化値が得られていないことやデータの再現性が低いことなど技術的問題点が多いが、ナノテクノロジーの向上により実現化に向かっている。

1-1-3 磁気抵抗素子

磁場の印加により物質の電気抵抗が変化する現象を磁気抵抗効果(Magnetoresistance; MR)といい、MR には主に異方性磁気抵抗効果(Anisotropic magnetoresistance; AMR)、巨大磁気抵抗効果(GMR)、トンネル磁気抵抗効果(TMR)がよく知られている。AMR は強磁性金属が示す磁化方向と電流方向のなす角に依存する MR で、磁気センサーなどに利用されていた¹⁵⁾。磁気抵抗比(MR 比)を、磁場印加前後に対する電気抵抗の変化分を磁場印加後の抵抗で除したものと定義すると、AMR が示す MR 比は高々数%の値を示す程度であった。一方、GMR や TMR においては数 10%以上の MR 比が得られており、その理由は薄膜のみ実現可能である人工格子やスピンバルブといった積層構造に起因する¹⁵⁻¹⁷⁾。GMR や TMR を示す磁気抵抗素子は基本的には図 1-2 のように強磁性層と非磁性層が交互に積み重なった多積層構造で構成される。この場合の磁気抵抗効果は強磁性層同士の磁化の平行-反平行の配置により電気抵抗が変化する原理を用いたものである。

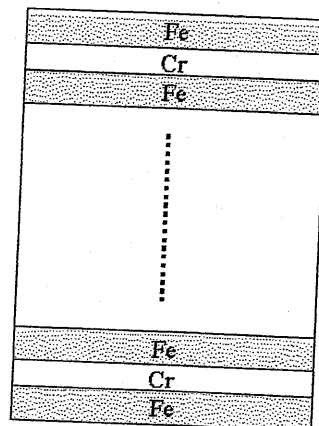


図 1-2 磁気抵抗素子における強磁性層(Fe)と非磁性層(Cr)との多積層構造

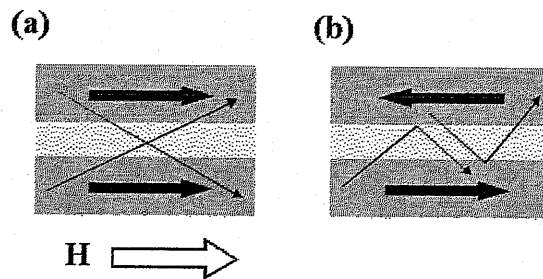


図 1-3 GMR の発現原理。磁化平行(a)により抵抗小、磁化反平行(b)により抵抗大となる。

GMR の発現原理は図 1-3 に示すように、電子の磁氣的散乱が磁性層/非磁性層間の界面で両磁性層の磁化方向の平行-反平行で異なることに起因する²⁶⁻²⁷⁾。磁化が平行(a)の場合、電子は Co や Fe などの強磁性層と Cu などの非磁性層の界面で散乱を受けずに伝導するが、反平行の場合(b)は界面で散乱を受けコンダクタンスが小さくなる。この電気抵抗の変化が外部磁場で制御され磁気抵抗素子として働く。このため、磁化方向の平行-反平行状態を実現することが大きな MR 比を得る重要な点となっており、これを実現する方法として非磁性層の膜厚制御による RKKY 的交換相互作用を用いた交換結合型²⁸⁾と、反強磁性層を磁性層に隣接させた非交換結合型のスピバルブ²⁹⁾が挙げられる。前者の場合では各強磁性層の磁化が非磁性層の厚さとともに強磁性的と反強磁性的結合の間で振動するため MR の大きさも非磁性層の厚みとともに振動する。したがって非磁性層の厚みを磁性層の磁化の反平行状態を実現する厚みとし、これに磁場を印加することで平行状態とすることで高抵抗状態から低抵抗状態とすることが GMR の起源となっている。この場合強磁性層同士の交換結合が大きいために磁化回転の感度が低く、磁気センサーには適しているが HDD 用ヘッドにはあまり適さないことが知られている。これに対し、スピバルブでは反強磁性層を強磁性層に隣接させることで、層間の交換相互作用の働きで片側の強磁性層の磁化をピン止めすることができ、ピン止めされた強磁性層(固定層)の保磁力は増加する。強磁性層同士の層間相互作用はピニングによる交換結合より弱いので、図 1-4 のような保磁力の大きな固定層と保磁力の小さな強磁性層(フリー層)との間の平行-反平行状態の実現が容易である。この場合反強磁性層と強磁性層との交換結合が素子性能を決める重要な要素となっているが²⁶⁻²⁷⁾、未だそのメカニズムについてはわかっていないことが多く、基礎的な知見に繋がるスピン配列と結合の関係データは有用である³⁰⁾。

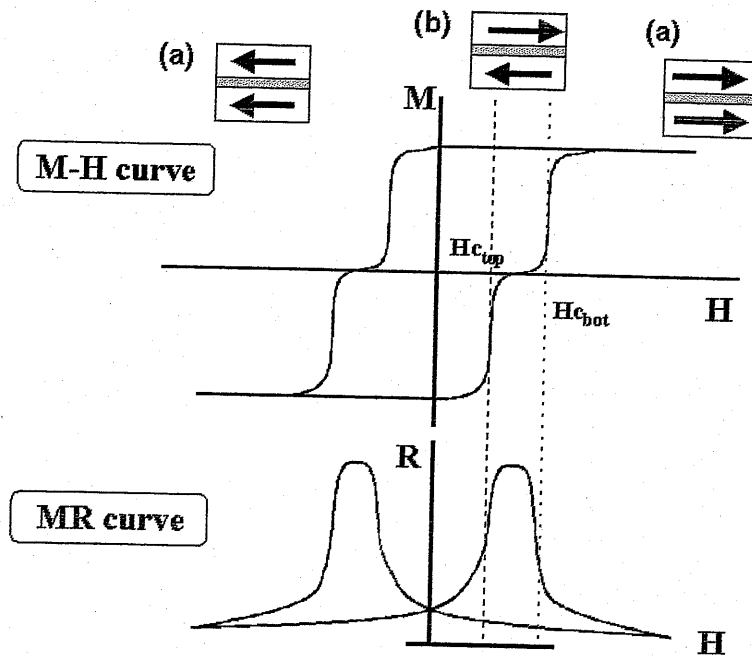


図 1-4 磁気抵抗素子の磁化過程(M-H curve)と磁気抵抗効果(MR curve)

TMR では酸化アルミニウムなどトンネルできる程度の薄い絶縁層(数 10Å程度)で非磁性層を構成し、そこを横切る電子のトンネル確率が両強磁性層の磁化の平行-反平行で大きく異なることにより、大きな磁気抵抗効果が得られる。接合の断面図とそれぞれの状態に対応した強磁性層 F_A 、 F_B の状態密度、およびトンネル障壁 I を介して F_A - F_B 間を飛び移るトンネル過程の模式図を図 1-5 に示す。

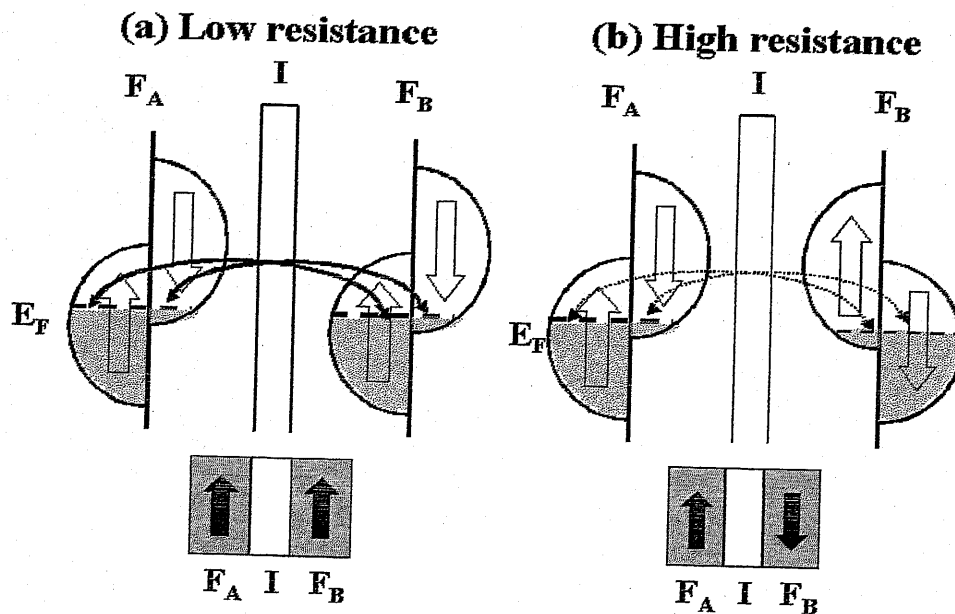


図 1-5 強磁性層の磁化が平行(a)と反平行(b)状態での up-spin と down-spin 電子の状態密度。平行状態では強磁性層間のトンネルが容易で抵抗は小さく、反平行状態では抵抗は高い

また、図 1-4 のように F_A と F_B の強磁性層の保磁力が異なるようにし、両層の磁化が平行 (a) と反平行 (b) の両状態を実現できるようにしておく。さらに電子のトンネルの過程において伝導スピンは反転 (flip) しないと仮定し、 F_A から F_B 層へのスピンのトンネル過程で up-spin 電子と down-spin 電子はそれぞれ同じ状態に移るものとする。各強磁性層における伝導電子のスピン偏極した割合、すなわちスピン偏極率 P は、Fermi 準位での up-spin、down-spin 電子の状態密度をそれぞれ $N_{\uparrow}$ 、 $N_{\downarrow}$ とすると

$$P \equiv \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (1-1)$$

と定義される。強磁性層 A, B のスピン偏極率をそれぞれ P_A 、 P_B とおくと、トンネル抵抗変化率 ($\Delta R/R$) は、

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} = \frac{2P_A P_B}{1 - P_A P_B} \quad (1-2)$$

と導かれる。ここで、 R_p と R_{ap} はそれぞれ磁化が互いに平行、反平行であるときのトンネル抵抗である。この式から強磁性層のスピン偏極率 P が大きいほど高い MR 比が得られることがわかり、TMR では大きなスピン偏極率の強磁性伝導層が望ましい。表 1-1 に示すように強磁性酸化物には高スピン偏極率を有する材料が多く、バンド計算の結果から Mn、Cr、Fe 等の酸化物が $P=1$ のハーフ・メタル (Half metal) となることが予想されている³¹⁻³³。特にマンガン系ペロブスカイト酸化物 ($(La, Sr)MnO_3$ 等) や CrO_2 において超伝導体—金属界面での Andree 反射³⁴で得られた実験結果から、これらは通常の強磁性金属、合金 ($P < 0.5$) と比較して非常に大きなスピン偏極率を持つ材料であることが示唆され、これらを強磁性層に用いたトンネル接合で低温であるが大きな TMR 比が得られたという報告があるが確実に再現性のあるデータを得るには至っておらず、その理由は TMR 素子の困難な作製条件や酸化物層の化学量論比 (組成) のずれによるスピン偏極率の低下、および強磁性層と絶縁層との組み合わせなどが挙げられている³⁵⁻³⁶。これらの酸化物は強磁性転移温度 (Curie Temperature: T_c) が室温付近かあるいは以下であり、実用的な観点からいえば Fe_3O_4 のように高 Curie 温度を有する高スピン偏極材料を用いることで飛躍的な磁気抵抗素子の高効率化が期待できる。

表 1-1 各電気伝導性強磁性材料のスピンの偏極率³¹⁻³⁴⁾

Spin-polarized materials	Spin-polarization (%)
NiFe	37
Fe	45
NiMnSb	58
CrO ₂	90
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	95
Sr ₂ FeMoO ₆	100 ³⁷⁾
Fe ₃ O ₄	100 ³⁸⁾

このように磁気抵抗素子における酸化物薄膜材料の適用を考えた場合、強磁性層そのものを磁性酸化物で置き換えて使用することのほか、交換結合を担う反強磁性層への適用が考えられ、特異な磁氣的秩序を持つ磁性酸化鉄のスピンロニクス的応用が期待される。

1-1-4 薄膜作製技術

薄膜作製法は図 1-5 に示すごとく様々なものがあり、物理的方法、化学的方法さらに各形成プロセスにおいて細かく分類される³⁹⁻⁴⁰⁾。金属の蒸着において物理的方法の一つである真空蒸着プロセスが多く用いられてきたが、高融点の絶縁体や多元化合物などの酸化物セラミックス材料の薄膜化を考えた場合、真空蒸着プロセスより高エネルギーのイオンプロセスやスパッタリングのほうが有利であるためセラミックスの薄膜化ではこれらが主に用いられている。特にスパッタ法は広範囲の複雑な多成分系セラミックス化合物を薄膜化することが可能でかつ技術的にも有効な方法であり、酸化物や窒化物誘電体など薄膜を作成する場合にはその化合物をターゲットとして用いた高周波2極スパッタ法や高周波マグネトロンスパッタ法が広く用いられる。イオンプロセスやスパッタリングによる薄膜の成長はバルクセラミックスの焼結過程と類似しており、膜形成において飛来粒子のエネルギーは一般に数 eV(10⁴K)以上と大きく、またこのエネルギーの大きさを自由に制御することが出来る。従ってこれらの手法を用いてバルク系電子材料を薄膜にする特徴は次の2つが挙げられ、

- 緻密、均質な薄膜が作製できること
- 構造異方性の高いエピタキシャル膜、配向膜の作製が可能であること

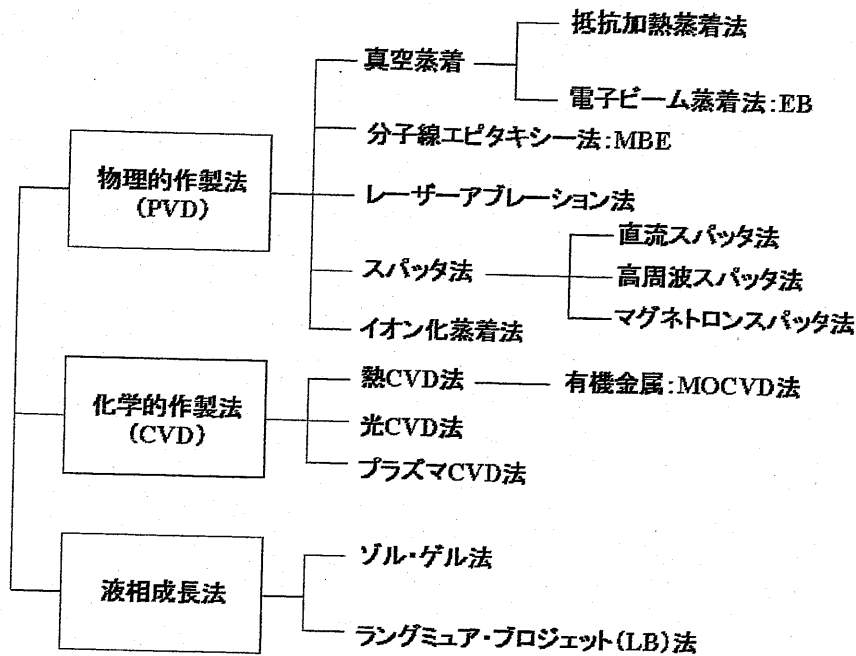


図 1-5 薄膜作製法の分類

バルクでは得られない構造物質の形成や低温合成の可能性が期待される⁴⁰⁾。薄膜は真空中で基板表面に飛来し付着する粒子によって形成される。薄膜成長過程においては、図 1-6 に示すように基板への飛来粒子の供給過程、基板上での付着粒子の表面運動および捕獲された粒子の付着・凝集および再蒸発についての厳密な制御が必要であり、表面運動における付着粒子の基板上での移動度の制御、すなわち薄膜形成温度、飛来粒子の運動エネルギーや基板の(不純物や格子欠陥などの)表面状態を適当に制御することにより薄膜の結晶構造を制御できる。特に薄膜の結晶成長において、基板の結晶構造、格子定数、対称性、ターゲットの化学組成、形成温度、エネルギーを調整することで、基板と原子配列が揃ったエピタキシャル薄膜を作製することが可能である³⁹⁻⁴⁰⁾。

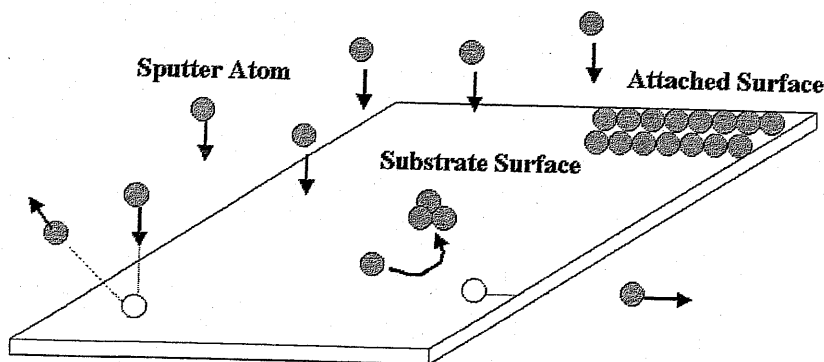


図 1-6 薄膜の形成過程

以上の理由から薄膜作製技術には高周波マグネトロンスパッタ法が最も多く用いられる。高周波マグネトロンスパッタでは、適度の真空度($10 \sim 10^{-1} \text{Pa}$)に保って原材料物質から構成されるターゲットとチャンバー(アース)間に高周波電圧を印加し、ターゲット表面に発生させた平行磁界によりプラズマ放電をターゲットに集中させ、図 1-7 のようにターゲットの構成元素を叩き出して(スパッタ)、所定の基板上に付着、堆積させる。高周波を使用するのでターゲットのチャージアップの問題がなく、酸化物のように絶縁体になる場合の多い物質でも効率的なスパッタリングが可能である⁴⁰⁾。

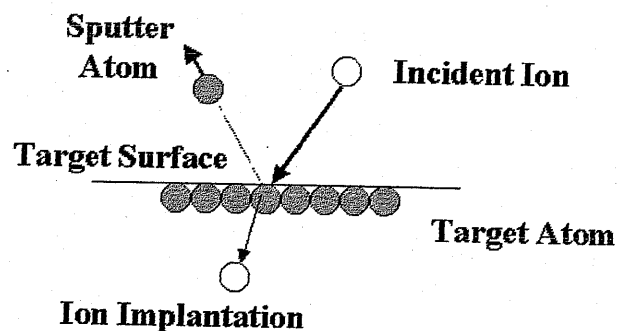


図 1-7 スパッタリングプロセス

図 1-8 に本研究で用いた典型的な高周波マグネトロンスパッタ装置の概略図を示す。作製された薄膜の特性は、すでに述べたようにスパッタにより飛来してくる粒子や基板表面に到着したスパッタ粒子の基板表面での移動度、付着確率などの微視的な諸因子によって決まる。実際にスパッタ装置で薄膜を形成する場合、これらの微視的な諸因子は次のようなスパッタ条件によって変化する⁴⁰⁾。

- 基板材料(結晶構造、表面洗浄度)
- 基板温度、スパッタ電圧(成長速度、エネルギー)
- スパッタガス(組成、分圧比、全圧)
- ターゲット(組成、材質、構造)
- 電極構造(ターゲット構造、基板位置)

本研究では、良質な薄膜を得るためにこれらの条件を適切に制御し最適条件を見出してスパッタリングを行い、エピタキシャル薄膜の作製と結晶方位制御を行った。

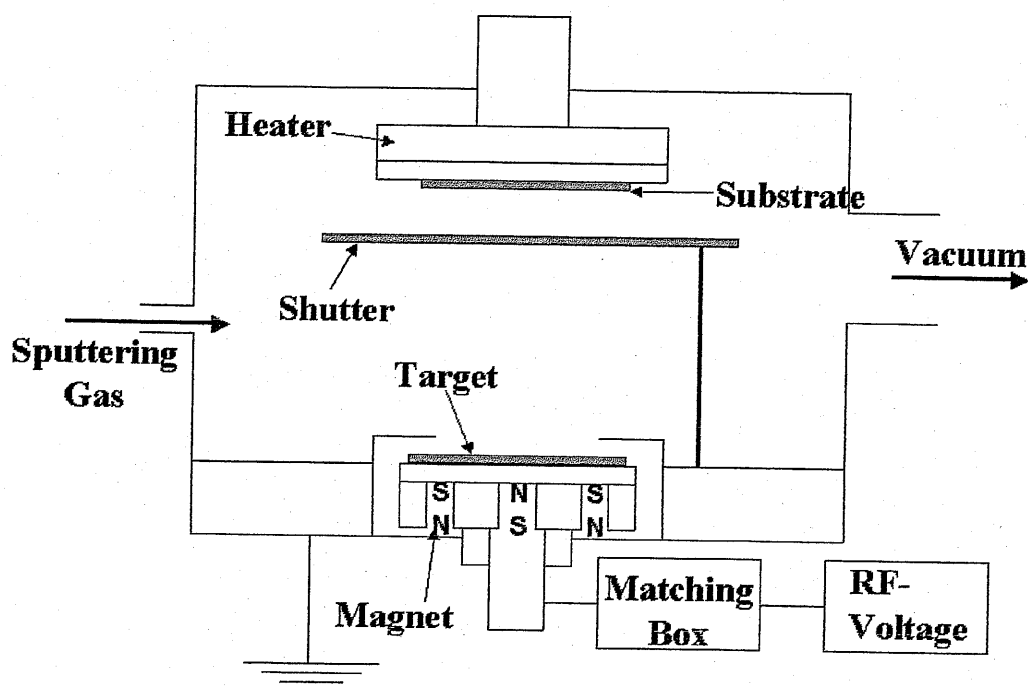


図 1-8 高周波マグネトロンスパッタ装置

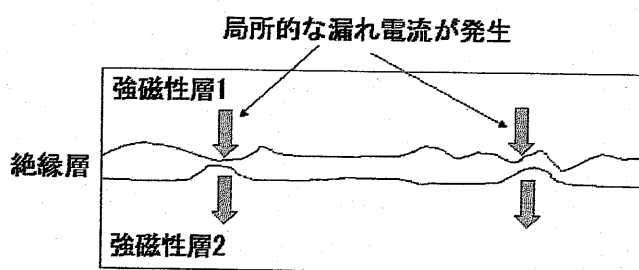


図 1-9 原子レベルにおけるトンネル接合の界面(凹凸)模式図

積層接合膜を作製するにあたって、薄膜作製後の大気開放によって薄膜表面の酸化やダスト(不純物、大気中の水分)の付着が起こり、これによって積層膜の界面の平坦性が著しく悪化する⁴¹⁾。ゆえに積層構造を作製する際、チャンバー内の真空を破らない *in-situ* 成膜を行うことで、このような界面への影響が極力避けられる。本研究の積層膜の作製では、1つのチャンバー内で複数のターゲットを使用し、連続的に強磁性層と非磁性層となる材料を成膜できる多元系スパッタを採用した。特に、本論文 3 章で取り上げている強磁性トンネル接合(強磁性層/非磁性絶縁層/強磁性層)では、トンネル障壁層である絶縁膜の性質や強磁性層と絶縁層との界面の平坦性によって磁気抵抗特性が著しく変化する⁴¹⁻⁴²⁾。図 1-9 のような絶縁層と強磁性層との界面に原子レベルの凹凸があると、ミクロに見て極端に膜厚の薄い部分が存在しており、この部分では絶縁破壊が生じやすく、漏れ(リーク)電流によって MR 比が著

しく低下する。したがって、強磁性層と絶縁層の界面を原子レベルで超平坦にし、絶縁層を無欠陥で良質な膜にしなくてはならないが、これを実現するには極めて高度な界面制御技術が要求される。一般に絶縁層には金属酸化膜を用いる事が多い。Ni や Al などの金属を酸化すると、初期に形成される緻密な酸化被膜が内部を保護するため、それ以後の酸化が進行しない。この酸化被膜は厚さが 2nm 程度で特にアルミニウムの酸化膜(アルミナ膜)は良質なトンネルバリア層として用いられると考えられている。金属酸化膜の形成には表面の大気中酸化、例えば薄い Al 膜を大気中酸化してアルミナ膜を形成する方法⁴³⁾をとられていたが、トンネル接合のように緻密な絶縁層を形成する必要があるために、現在の研究では酸化エネルギーが大きな“ラジカル酸化法”や“プラズマ酸化法”を用いることで良質なバリアを形成する例が多い⁴²⁻⁴⁴⁾。ラジカル酸化においては、成膜チャンバー内で活性な酸素ラジカル(O_3)発生させ、金属膜の表面を効率よく酸化させることができる。プラズマ酸化においては、電離している酸素プラズマは活性であることから酸化力が強く、酸化エネルギーが高いため、形成された金属酸化膜の化学的安定性が高い。これらの酸化法においては、放電条件を変化させることで酸化条件を制御することが可能であり、短時間で制御性よくトンネルバリア層の形成ができる。さらに真空を破らずにチャンバー内で酸化を行うことができるので、清浄かつ温度や湿度などの周囲の影響を受けにくいという特徴があり、工業的にも有用な方法として知られている。本研究での絶縁層の形成にはプラズマ酸化法を適用した。また、トンネル接合の接合素子面積が大きくなるほど、このような絶縁膜の欠陥による接合特性への影響が顕著に見られることも報告されており、このような問題は接合面積をマイクロサイズオーダーにまで小さくすることで解決する。素子面積を小さくする方法はトンネル接合の作製後、フォトリソグラフィやエッチングなどの微細加工技術で素子加工する方法が主に用いられている⁴²⁻⁴⁴⁾。また最適なトンネルバリア層の適用として単結晶 MgO が注目されており、これを用いることで完全スピン偏極した電子のコヒーレントトンネル伝導による大きな MR 比が Fe(001)/MgO/Fe(001)接合において得られることが予想され³⁵⁾、実際室温で 100%を超える大きな MR 比が得られたという報告があり⁴⁵⁻⁴⁶⁾、バリア層の選択で素子特性を大きく向上する例が知られている。

1-2 本研究の目的

本研究では、酸化鉄薄膜を用いた磁気抵抗素子の作製とその特性の検討するにあたり、磁性酸化鉄薄膜のエピタキシャル成長による薄膜の磁化(スピン)配列制御を行い、 Fe_3O_4 トンネル接合の磁気抵抗特性の向上、ならびにエピタキシャル磁性酸化鉄ピニング層によるスピバルブ磁気抵抗特性の向上を狙った、酸化鉄薄膜の磁気抵抗素子への適用とその特性に関する新しい知見を得ることを目的とする。

RF マグネトロンスパッタ法により、化学組成ならびに結晶構造とも良質な磁性酸化鉄薄膜を作製し、その基礎的な特性を考察・検討した上で、これらをトンネル磁気抵抗素子、スピバルブ磁気抵抗素子の基盤材料に用い、各磁気抵抗素子の特性の考察を行う。トンネル磁気抵抗素子には、ハーフメタル性を有するとされるマグネタイト(Fe_3O_4)のエピタキシャル層を強磁性伝導層として用いることで、エピタキシャル Fe_3O_4 層の磁氣的、構造的異方性により磁気抵抗比の向上と物性の異方性制御を行い、スピバルブ磁気抵抗素子にはフェリ磁性の Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、反強磁性の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 HoFeO_3 、 BiFeO_3 のエピタキシャル層をピニング層に用いることで、そのエピタキシャル表面配列に起因する磁化配列とピニング特性との関係からピニング層と強磁性層との交換結合の機構を明らかにし、磁気抵抗素子に関する新しい知見を得ることを目的とする。

1-3 参考文献

- 1) J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- 2) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, *Nature*, **363**, 56 (1993).
- 3) C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).
- 4) T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Kasai, R. Kumai, and Y. Tokura, *Science*, **274**, 1698 (1996).
- 5) I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B*, **56**, R12685 (1997).
- 6) T. Kanno, S. Yotsuhashi, and H. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 739 (2004)
- 7) 福山秀俊、酸素が作る奇妙な物質～金属酸化物が拓く新しい科学(2000、第 14 回「大学と科学」公開シンポジウム組織委員会編)
- 8) 十倉好紀、田中一宣、ナノテクノロジーへの最前線～アトムテクノロジーへの挑戦(2)、日経 BP 社(2002)
- 9) T. Ogasawara, K. Tobe, T. Kimura, H. Okamoto, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2380 (2002).
- 10) T. Lottermoser, T. Lonkal, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Fiebig, *Nature*, **430**, 541 (2004).
- 11) Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and A. Asamitsu, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3184 (1996).
- 12) 高岡宏樹、修士論文、奈良先端科学技術大学院大学、物質創成科学研究科(2004)
- 13) D. D. Awschalom, M. E. Flatte, N. Samarth, *SCIENTIFIC AMERICAN*, (2002).
- 14) S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science*, **294**, 1488 (2001).
- 15) 中田正文、山田一彦、固体物理、**32**, 242 (1997)
- 16) 前川禎通、セラミックス、**36**, 547 (2001)
- 17) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet,

- A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- 18) 大野英男、電気と磁気の新しい交わり〜スピンが拓く21世紀のエレクトロニクス(2001、第15回「大学と科学」公開シンポジウム組織委員会編)
- 19) 大野英男、マテリアルインテグレーション、**13**, 1 (2000)
- 20) 猪俣浩一郎、日本応用磁気学会誌、**23**, 1826 (1999)
- 21) M. Julliere, *Phys. Lett.*, **54A**, 225 (1975).
- 22) S. Maekawa, U. Gafvert, *IEEE Trans. Magn. Mag-18*, 707 (1982).
- 23) T. Miyazaki, N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.*, **139**, L231 (1995).
- 24) Y. Jiang, T. Nozaki, T. Ochiai, A. Hirohata, N. Tezuka, and K. Inomata, *Nature Materials*, **3**, 316 (2004).
- 25) J. J. Versluijs, M. A. Bari, and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 026601 (2001).
- 26) 前川禎通、固体物理、**32**, 205 (1997)
- 27) Y. Asano, A. Oguri, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **48**, 6192 (1993).
- 28) Bruno, *Europhys. Lett.*, **23**, 615 (1993).
- 29) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri, *Phys. Rev. B* **43**, 1297 (1991).
- 30) J. Nogues, I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **192**, 203 (1999).
- 31) A. Gupta, J. Z. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 24 (1999).
- 32) M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelémy, J. -P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 233 (2003).
- 33) 松井正顕、浅野秀文、来田歩、杉山幹人、まてりあ、**43**, 485 (2004).
- 34) R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey, *Science*, **282**, 85 (1998).
- 35) J. Mathon, A. Umerski, *Phys. Rev. B* **63**, 220403 (2001); W. H. Butler, X. -G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, *Phys. Rev. B* **63**, 054416 (2001).

- 36) J. M. De. Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaures, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4288 (1999).
- 37) K. -I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature*, **395**, 677 (1998).
- 38) A. Yanase, L. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 312 (1984).
- 39) 平尾孝、吉田哲久、早川茂、薄膜技術の新潮流(1997、工業調査会).
- 40) 和佐清孝、早川茂、スパッタ技術(1997、共立出版).
- 41) J. J. Sun, K. Shimazawa, N. Kawahara, K. Sato, S. Saruki, T. Kagami, O. Redon, S. Araki, H. Morita, and matsuzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2424 (2000).
- 42) Y. Suezawa, F. Takahashi, and Y. Gondo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1415 (1992).
- 43) 斎藤安俊、金属の高温酸化(1986、内田老鶴圃).
- 44) 竹内学、修士論文、奈良先端科学技術大学院大学、物質創成科学研究科(2001)
- 45) S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando, and Y. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L588 (2004).
- 46) S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, Y. Suzuki, and K. Ando, Abstr. The first Asia Forum on Magnetism. 2004, 24aD-4.

第2章 酸化鉄薄膜の物性

2-1 まえがき

酸化鉄には多くの種類がある¹⁾。強磁性を示す酸化鉄は磁鉄鉱(Fe_3O_4)で代表されるスピネルフェライト(Spinel ferrites)に多く、反強磁性を示す酸化鉄はコランダム構造を有する赤鉄鉱($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)や NaCl 構造を有するウスタイト(FeO)、ペロブスカイト構造を有するオルソフェライト(RFeO_3 ; $\text{R}=\text{Y}$ or rare-earth elements)などがある。これらの特性の差異はそれぞれの結晶構造および Fe イオンの磁氣的秩序に起因しており、磁気抵抗素子を作製する上で非常に重要となる。ここに本研究で取り扱ったさまざまな酸化鉄の構造と物性を述べる。

マグネタイト(Fe_3O_4)およびスピネルフェライト

マグネタイト(magnetite: Fe_3O_4)は古代ギリシャ、エジプト文明のような紀元前の時代以来から知られている鉄の強磁性酸化物(フェライト)で、中世のヨーロッパではすでに方位磁石として用いられた²⁾。“地球が巨大な磁石でできている”と提唱した 17 世紀のイギリスの Gilbert の著書“磁石論(*De Magnete*)”の中にもすでにマグネタイト(Lodestones)が登場している^{2,4)}。またマグネットやラジオのアンテナ、トランス用磁心、磁気テープや磁気ディスクの記録用塗布型メディアにもフェライト系材料が用いられており、われわれの日常生活を支える材料として広く知られている。マグネタイトをはじめスピネルフェライトは室温において立方晶($\text{O}_h^7\text{-Fd}3\text{m}$)で、鉱物スピネル(MgAl_2O_4)と同じ結晶構造を持つ¹⁾。マグネタイトのスピネル構造は図 2-1 に示すような結晶構造で、面心立方格子を形成している酸素イオンとその隙間に鉄イオンが配置している。その隙間のうち酸素原子4個で囲まれた四面体位置を A-site、酸素原子6個で囲まれた八面体位置を B-site と呼ぶ。マグネタイトでは単位格子中の Fe イオンに関して、A-site は3価の鉄イオン(Fe^{3+})が配置し、B-site は3価(Fe^{3+})と2価(Fe^{2+})のイオンが1:1の組成比を成してランダムに配置した逆スピネル構造(格子定数 $8.39\text{\AA}$)を持つ^{1),5)}。また A-site に 2 価のイオンが、B-site に3価のイオンが入る場合は正スピネルといい、 CoFe_2O_4 (格子定数 $8.38\text{\AA}$)や ZnFe_2O_4 (格子定数 $8.44\text{\AA}$)は正スピネル構造をとる^{1),5)}。

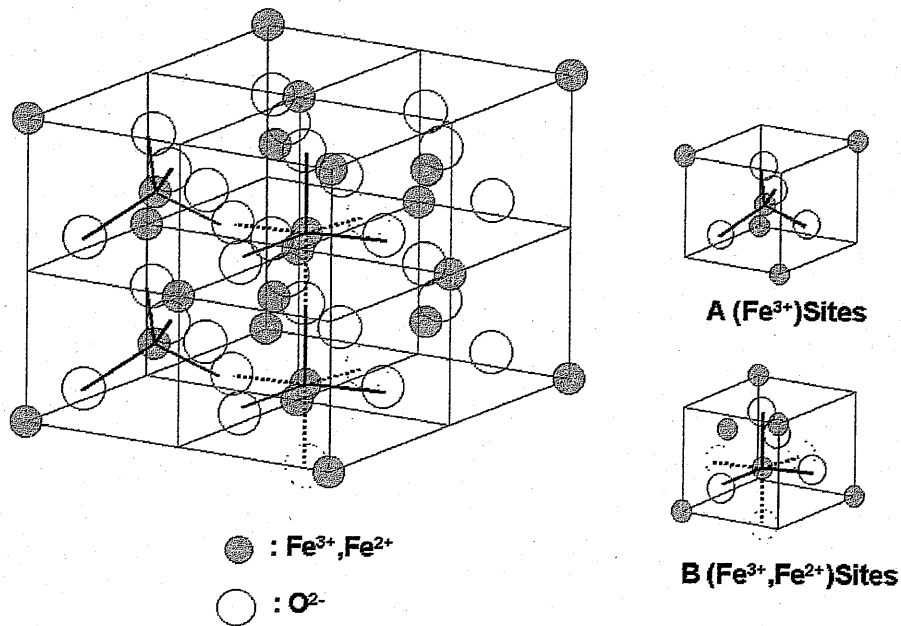


図 2-1 マグネタイト(Fe_3O_4)の逆スピネル構造¹⁾

多くのスピネルフェライトは強磁性転移温度 (Curie Temperature ; T_c) が高く、マグネタイトでは 860K と高温の T_c を有し、多くのものは室温で強磁性を示し大きな自発磁化を持つ¹⁾。フランスの Louis Néel の説明^{1-2),5)}によると、スピネルフェライトの磁性は A-B-site 間で酸素を介する超交換相互作用 (Super-exchange Interaction) が強く働き、両者の磁気モーメントは反強磁性的に結合して Ferri 磁性をつくる。マグネタイトの場合 Fe^{3+} のスピンモーメントは $5\mu_B$ (μ_B : Bohr magneton, $S=5/2$)、 Fe^{2+} のモーメントは $4\mu_B$ ($S=2$) で、図 2-2 のように A-site の Fe^{3+} が B-site の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} に対して反対のモーメントを持つことから、合計 $4\mu_B$ が正味の磁化に寄与し、飽和磁化の実験値 $4.1\mu_B$ (480 emu/cm^3) とほぼ一致する^{1-2),6)}。

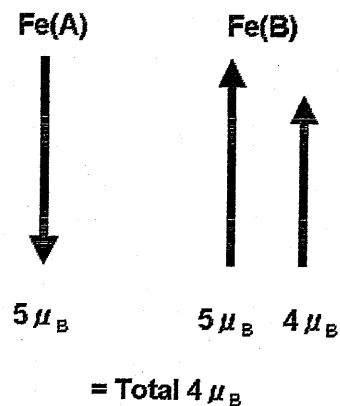


図 2-2 マグネタイトの副格子中の磁気モーメント

CoFe₂O₄ や ZnFe₂O₄ のような単純2価フェライトは電氣的に絶縁性であるが、マグネタイトの場合は電気伝導性を有する^{1),6)}。その理由はマグネタイトのイオン配置、(Fe³⁺)[Fe³⁺Fe²⁺]O₄に起因し、B-site における Fe²⁺(d⁶)と Fe³⁺(d⁵)の間で酸素原子を介した電子のホッピング伝導が起こり、遍歴性(電気伝導性)を有するため、室温における比抵抗は 4×10⁻³(Ωcm)と金属並みの電気伝導性を有する。また、B-site の一部の Fe²⁺を空孔(⊗)に置き換えたマグヘマイト(maghemite; γ-Fe₂O₃)ではイオン配置は(Fe³⁺)[Fe³⁺_{5/3} ⊗_{1/3}]O₄ となり、電子のホッピングができないため絶縁体となる^{1),6)}。そのため空孔(⊗)の分だけ飽和磁化が 3.3μ_B(380 emu/cm³)へ減少する。

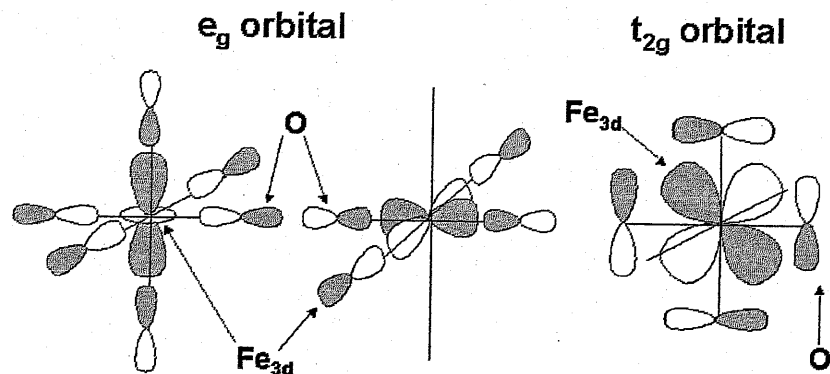


図 2-3 結晶場分裂による遷移金属元素の d 軌道

マグネタイトの磁性と電気伝導性について電子配置の観点からもう少し詳しく述べると、マグネタイト副格子内の鉄の d 軌道は酸素原子の p 軌道の影響を受けて縮退を解き、図 2-3 のように酸素の p 軌道の方向に伸びた e_g 軌道と酸素の p 軌道に横から重なる方向に向いた t_{2g} 軌道に分かれ(結晶場分裂)、八面体配位をしている B-site では t_{2g} 軌道のエネルギーは e_g のそれと比較して低くなっている。Fe³⁺は d 軌道には 5 つの電子(スピン)が入ることができ、Hunt の規則を満たして各順位に同じ方向のスピンを 1 個ずつ配置し、全ての準位に 1 個ずつ電子が配置した状態をとる。一方 Fe²⁺も同様に各準位にスピンを配置してゆくが、残りの 6 個目の電子は Pauli の排他原理により逆向きのスピンとなってエネルギーの低い t_{2g} 準位にペアを成して配置し、このスピンの Fe³⁺の t_{2g} 準位へホッピングし、二重交換相互作用(Double-exchange interaction)と呼ばれる磁氣的秩序および遍歴電子系をつくる⁶⁻¹⁰⁾。この様子を図 2-4 に示す。V. I. Anisimov らは、マグネタイトの電気伝導性と磁性を局在スピン状態

密度近似 (Local Spin-Density Approximation: LSDA) を用いて説明した⁹⁻¹¹⁾。この計算によると、室温では B-site の Fe^{2+} の t_{2g} 軌道に Fermi level (E_F) が存在し、さらに t_{2g} は down-spin のみとなっているので、 Fe_3O_4 は片方のスピンのみで電気伝導を担う Half-metal であるといわれている。この様子を図 2-5 (左) に示す。また A-B-site 間をホッピング移動する際に、この遍歴電子のスピンの向きは保存される。また、図 2-5 (右) に示すように 120K 以下の低温領域において室温で Fermi 準位にあった t_{2g} は、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} と分裂し Verwey 転移と呼ばれる金属-絶縁体転移が起こる^{7,11-17)}。Verwey 転移については実験結果を含めて 2-3-2 節で詳細に述べる。

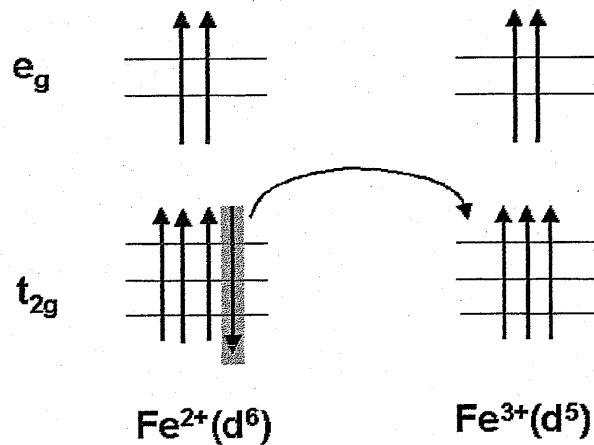


図 2-4 マグネタイトのホッピング伝導と二重交換相互作用⁷⁾

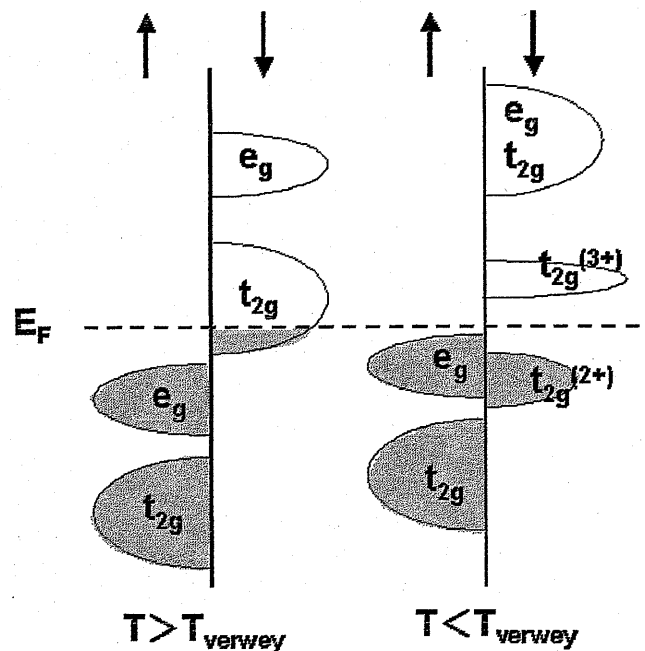


図 2-5 $T > T_v$ 、 $T < T_v$ ($T_v \sim 120\text{K}$: Verwey 転移温度) における B-site (Fe) のエネルギー状態密度図⁷⁻¹¹⁾

ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

ヘマタイトは日本では古くから“べんがら”として知られており、赤茶色で日本画の絵の具や陶芸の絵付け、顔料として用いられる。ヘマタイト(Hematite; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)はコランダム型構造(格子定数: $a=5.03\text{\AA}$ 、 $c=13.75\text{\AA}$)の反強磁性体であり、図2-6に示すように酸素イオンの形成する六方最密充填格子と、その八面体隙間の $2/3$ を規則的に占めた鉄イオンからなる¹⁾。人工的に作製した純粋の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は 950K の反強磁性転移温度(Néel temperature; T_N)以下で結晶の c 面内にスピンの反強磁性的に整列しているが、 Fe^{3+} のスピンの軸は反対称相互作用 $D_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ によって完全な反平行配置から傾いて(cantして)いる^{1),6)}。この場合、反対称相互作用ベクトル D_{ij} は c 軸の方向を向いており、その結果 c 面内の $\mathbf{S}_i$ と $\mathbf{S}_j$ との傾いた成分によって弱い自発磁化が発生する。これは寄生強磁性(parastic ferromagnetism)と呼ばれ、後述するオルソフェライトの磁性にも共通している^{1),6),18)}。ヘマタイトの寄生強磁性はMorin 転移温度(260K)以下で c 軸の方向から c 面内に変化するといわれている^{6),18)}。

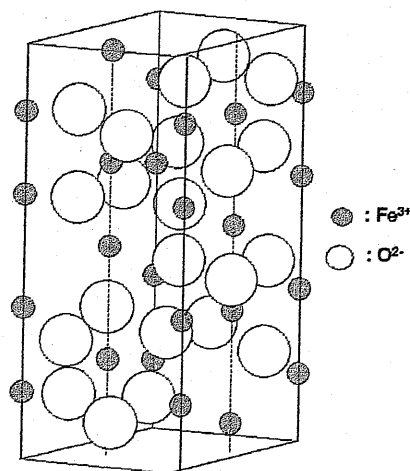


図 2-6 ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)のコランダム構造¹⁾

ペロブスカイト系酸化鉄(AFeO_3 ; $\text{A}=\text{Bi}$ および希土類元素)

一般的なペロブスカイト(perovskite)系酸化物は ABO_3 の化学式を持ち、図 2-7(左)のように3価の希土類元素や2価のアルカリ土類金属元素など大きなイオンが入るA-siteと、遷移金属元素など小さなイオンが入るB-site で構成される^{1),6)}。図 2-7(右)に示されるように A イオン(角)と酸素イオン(面心)で fcc 最密構造を形成し、酸素イオンによって囲まれた八面体

位置(体心)に B イオンが入った構造で、B イオンは単純立方格子を組み、B イオンは O^{2-} に隔てられて B-O-B の 180° 結合をしている。実際にはこの理想的な構造をとらず(O_h^6Pm3m)、 $LaCoO_3$ のような三方晶(D_{3d}^6R3c)や $LaFeO_3$ のような斜方晶($D_{2h}^{16}Pbnm$)にひずむ場合が多い¹⁾。ペロブスカイト磁性酸化物では普通 B イオンのスピンの規則配列するが、A イオンが希土類元素のように磁性イオンである場合、A イオンのスピンも規則配列して複雑な反強磁性の磁気構造になる。これらの構造は図 8 に示すような C、A、G 型(反強磁性)および常磁性で表すことができ、スピンが傾いた場合でもこれらの組み合わせで表すことができる^{1),6)}。

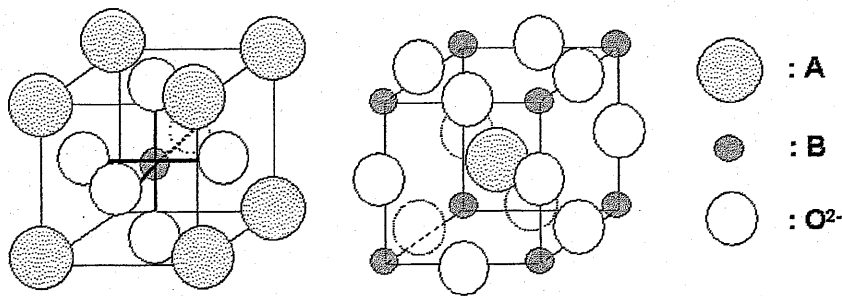


図 2-7 ペロブスカイト構造¹⁾

オルソフェライト(ortho ferrites)と呼ばれる斜方晶ペロブスカイト酸化鉄、 $RFeO_3$ (R: rare-earth elements or Y)はすべて図 2-8 に示すような G 型の反強磁性体であり T_N はおよそ 700K である^{1),6)}。 $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ の超交換相互作用によりスピンは互いに反平行となっているが、 $LaFeO_3$ から $HoFeO_3$ へと R の半径が減少するにつれ、Fe-O-Fe の結合角が 180° からずれてゆき、表 2-1 に示すように T_N は下がる^{1),6)}。また、 $RFeO_3$ が立方晶でなく斜方晶であるため、反対称相互作用 $D_{ij} \cdot (S_i \times S_j)$ が存在し、ゆえに Fe^{3+} のスピンが傾いて(cant して)磁気構造が G_x のとき c 軸方向に、 G_z のとき a 軸方向に弱い自発磁化(寄生強磁性)が発生する^{1),6),19)}。

表 2-1 オルソフェライトの構造および磁気特性⁶⁾

$RFeO_3$	Lattice constants ($\text{\AA}$)			Magnetic structures	$T_N(K)$
	a	b	c		
$LaFeO_3$	5.56	5.57	7.86	G_x	738
$SmFeO_3$	5.39	5.59	7.71	G_z	674
$EuFeO_3$	5.37	5.61	7.69	G_x	664
$GdFeO_3$	5.35	5.62	7.67	G_x	663
$DyFeO_3$	5.30	5.60	7.62	G_x	646
$YFeO_3$	5.28	5.59	7.60	G_x	643
$HoFeO_3$	5.28	5.59	7.60	G_x	643

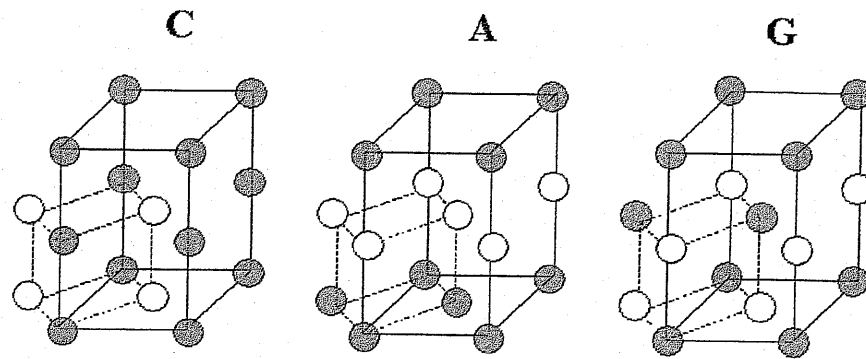


図 2-8 反強磁性磁気構造(オルソフェライトの磁気構造はすべて G 型)⁶⁾

BiFeO_3 も磁気構造が G 型の反強磁性体であるが、同時に強誘電性も有し、磁性と強誘電性が共存する物質として興味をもたれている²⁰⁻²³⁾。 BiFeO_3 の T_N は 643K で、強誘電 Curie 温度(T_C)は 1000K 以上であるといわれている²³⁾。この結晶構造は X 線回折、電子線回折および中性子回折から室温で菱面体ペロブスカイト構造をとることが知られている²²⁻²³⁾。図 2-9 に示すように擬立方晶の $\langle 111 \rangle$ 軸上に配置する BiFeO_3 の Fe イオンは体心位置、酸素イオンは面心位置から共にずれており、非中心対称群 $R3c$ に属し、強誘電性の発現はこの対称性の低い結晶構造に起因すると考えられている²²⁻²³⁾。

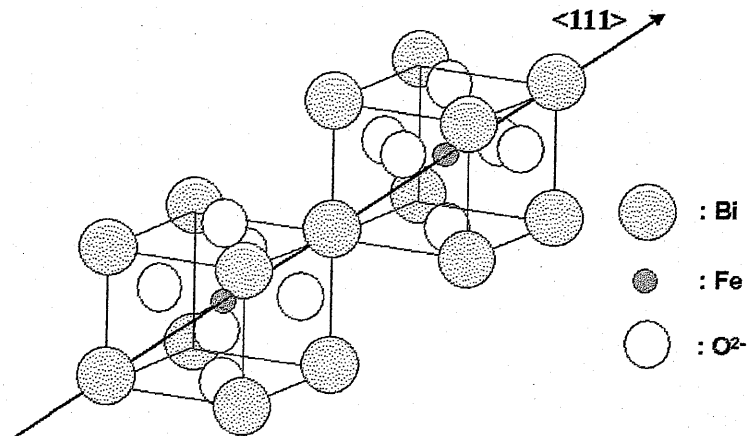


図 2-9 磁性強誘電体 BiFeO_3 の結晶構造²²⁾

このように多くの酸化鉄にはそれぞれ特異な磁気秩序を示し、これらの物性を念頭に置いてマグネタイトをはじめとするスピネルフェライトやその他の反強磁性の酸化鉄の高品質薄膜、ならびにエピタキシャル成長膜を作製した。

2-2 酸化鉄薄膜の作製とその結晶構造特性

RF マグネトロンスパッタ法により酸化鉄薄膜の作製を行った。良質な薄膜作製を行うにあたり、それぞれの酸化鉄に応じたエピタキシャル成長する条件を見出した。第1章でも述べたように酸化物スパッタ薄膜の作製にはターゲットとなる酸化物材料の組成および基板の選択、および成長速度(膜形成速度)が最も重要となる。特に薄膜の結晶性はその物質の薄膜形成温度に依る。基板温度(T_s)が結晶化温度(T_{cry})より低い場合、作製される薄膜はアモルファスとなり、この温度より高い場合結晶質(多結晶)の膜が得られる。基板温度がエピタキシャル温度(T_{epi})より高く、単結晶基板および表面配列(面对称性)が適当である場合、薄膜は基板の表面配列を反映して成長しエピタキシャル薄膜が得られる。エピタキシャル温度は、基板および薄膜の材質と成長条件により決定される。本研究ではエピタキシャル薄膜の作製条件を見出す方法として、それぞれの酸化鉄の結晶構造および格子定数が基板のそれと似たものを選択し、目的の酸化鉄の組成に応じて混合粉末ターゲットの組成比を調整し、基板温度、スパッタパワー、スパッタガス比、およびガス圧など適当なスパッタ条件を選択した。作製した酸化鉄薄膜の結晶構造解析において X 線回折(X-ray Diffraction; XRD、Philips X'PERT diffractometer)を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線($\lambda=1.54\text{\AA}$)、4 軸ゴニオメーターを用いた 4 軸走査法により薄膜の面直配向性($\theta/2\theta$ scan, ω scan)、面内配向性(ϕ scan)、および逆格子マップや極点図などによる異方性解析から薄膜構造を評価した²⁴⁾。面指数は JCPDS で与えられた各材料の標準構造データと照合し、格子定数は Bragg 回折式、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n: \text{whole number}) \quad (2-1)$$

と各晶系における隣接($h k l$)間の面間隔 $d(\text{\AA})$ と格子定数 a (および $b, c; \text{\AA}$) との関係式を用いて求めた。また、薄膜の組成分析はエネルギー分散型 X 線分析(Energy Dispersion X-ray micro probe analysis; EDX, EDAX)を用いて、検出した各元素のピーク強度比から組成を求め、スタイラス法(段差計、Dektak)により薄膜の膜厚を測定し、適当なスパッタレートを調製して薄膜の作製を行った。

2-2-1 マグネタイト(Fe_3O_4)およびマグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)薄膜の結晶構造

鉄(Fe)と酸化鉄(Fe_2O_3)の混合粉末(FeO_x)ターゲットを用いてマグネタイト(Fe_3O_4)薄膜を作製した。作製条件は、スパッタガスは Ar、ガス圧を 0.6Pa、スパッタ電力を 40W とし、基板温度を室温～500℃、ターゲットの混合組成比 x を 0.5～1.1、スパッタレートを最適化して作製条件を見出した。基板に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sapphire)C 面を用い²⁵⁾、基板温度を 300℃に固定したときのスパッタリングにより得た薄膜のスパッタレートのターゲット酸素比依存性を図 2-10 に示す。

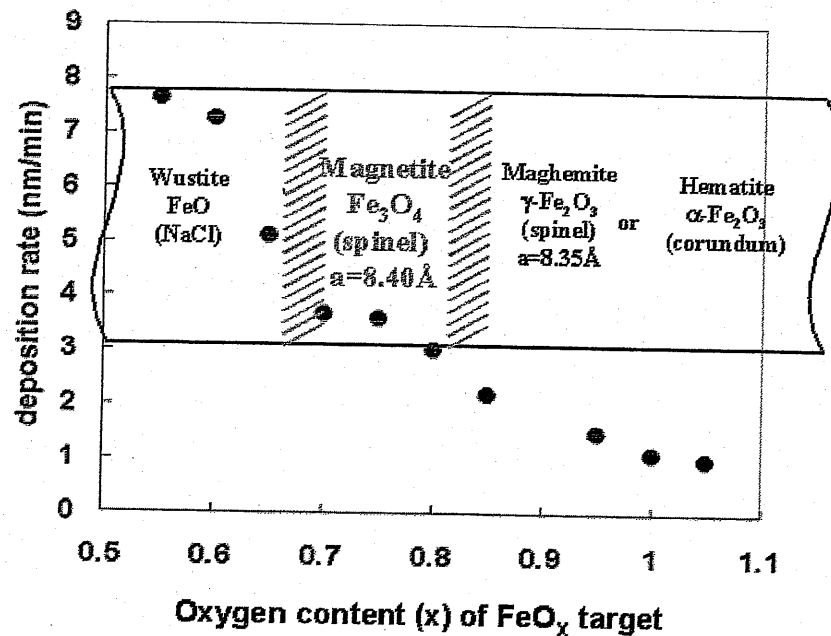


図 2-10 FeO_x ターゲット組成比に対する酸化鉄薄膜の成長レートと得られた酸化鉄薄膜
(電力:40W、Ar:4ccm、ガス圧:0.6Pa、 $T_s=300^\circ\text{C}$ 、基板: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ c plane)

ターゲットの組成比 $x=0.75$ ($\text{Fe}:\text{Fe}_2\text{O}_3=2:1$) 付近で Fe_3O_4 の(nnn)配向を示すピークが見られ、 Fe_3O_4 薄膜を作製するにあたり組成比 $x=0.75$ が最適であることがわかった。また、 $x=0.7$ 以下では FeO (wustite) の(nnn) 配向ピークが、 $x=0.8$ 以上では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) の c 軸配向ピークが見られ、ターゲットの酸素量により著しく薄膜組成が変化することがわかった。また一定の作製条件においてスパッタレートはターゲットの酸素含有量により変化する傾向を示し、酸素量が多くなるにつれ成長速度が低くなる傾向を示すことが明らかとなった。とくに、 $x=0.75$ 付近、3nm/min程度のスパッタレートで成膜することで再現性のある Fe_3O_4 (111)配向膜が得られることがわかった。図 2-11 の X 線回折(θ -2 θ)パターンにおける Fe_3O_4 (111)ピークのロックン グカーブ(ω scan)の半値幅(FWHM)は 0.4° ときわめて高配向な薄膜であることが示唆された。

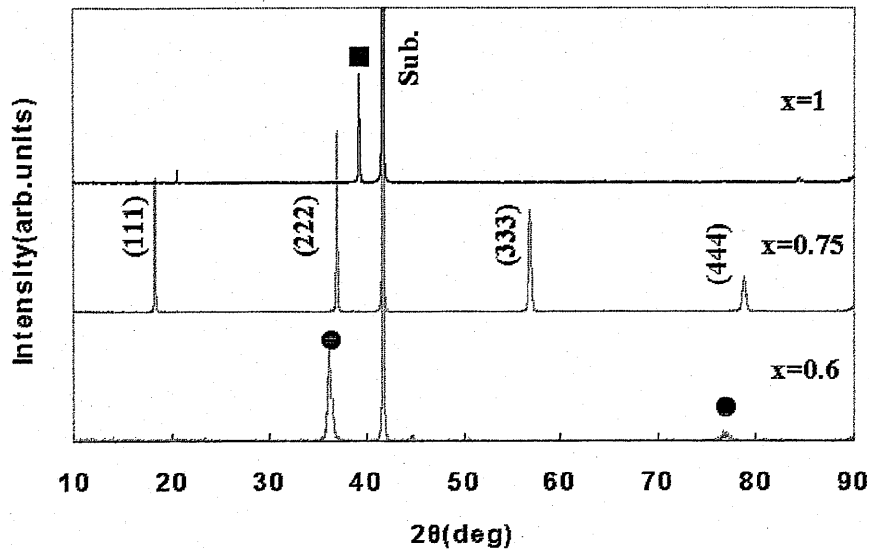


図 2-11 FeO_x ($x=1, 0.75, 0.6$) ターゲット組成変化における Fe_3O_4 薄膜の X 線回折 (θ - 2θ) パターン
(■ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite)、● FeO (Wustite) のピーク。基板: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ c plane、 $T_s=300^\circ\text{C}$)

基板温度に対する薄膜の結晶性について考察した。図 2-12 に $\text{MgO}(110)$ 基板上で作製した Fe_3O_4 薄膜の (220) ピークに対するロッキングカーブの半値幅 (FWHM) および 5000 Oe における磁化値 M_s の基板温度依存性を示す。

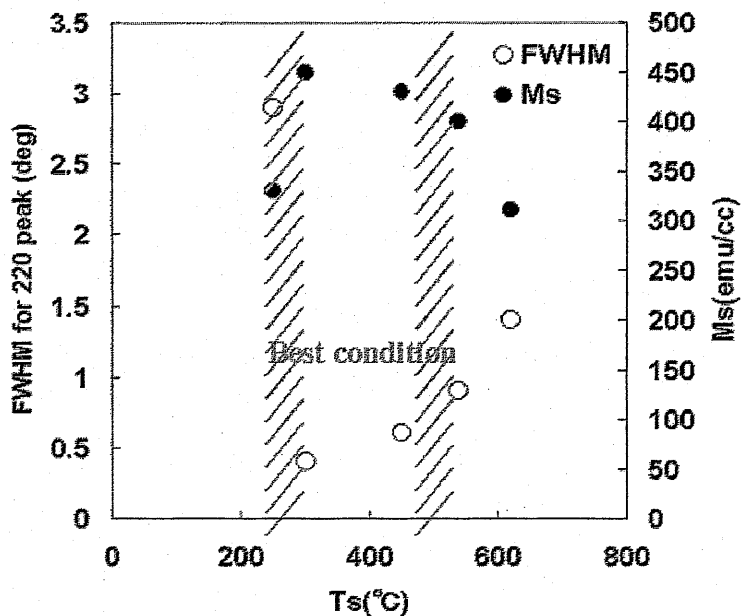


図 2-12 基板温度に対する $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜の (220) peak の FWHM と磁化値
(基板: $\text{MgO}(110)$ 、磁場印加方向 $H//\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ で振動磁力計による室温磁化測定 (@5000 Oe))

θ - 2θ スキャンから、基板温度が 200°C 以上において Fe_3O_4 薄膜の鋭い (220) ピークが観測され、 300°C で最も鋭いピークと 0.5° 以下の FWHM を得た。磁気特性の詳細は 2-3-1 で述べ

るが、この基板温度において Fe_3O_4 の飽和磁化に近い磁化値 (450 emu/cm^3) および角型の磁化曲線を得ることができ、基板温度が 300°C において高品質な薄膜を作製することができることが明らかとなった。また、基板温度が 200°C 以下になると θ - 2θ スキャンおよびロッギングカーブのピークも幅広くなり、 450°C 以上ではピークの広がりや飽和磁化の低下が見られる傾向を示した。このような Fe_3O_4 薄膜の作製条件の最適化で得られたデータより、ターゲットの酸素量を $x=0.75$ 、基板温度を 300°C 、成長レートを 3 nm/min として Fe_3O_4 薄膜の作製を行った。

Fe_3O_4 薄膜を得る酸化鉄ターゲットの寿命についても考察した。図 2-13 にプラズマの点火開始からの総スパッタリング時間と θ - 2θ スキャンで得られた $\text{Fe}_3\text{O}_4(220)$ ピーク強度および飽和磁化 M_s をプロットした図を示す。

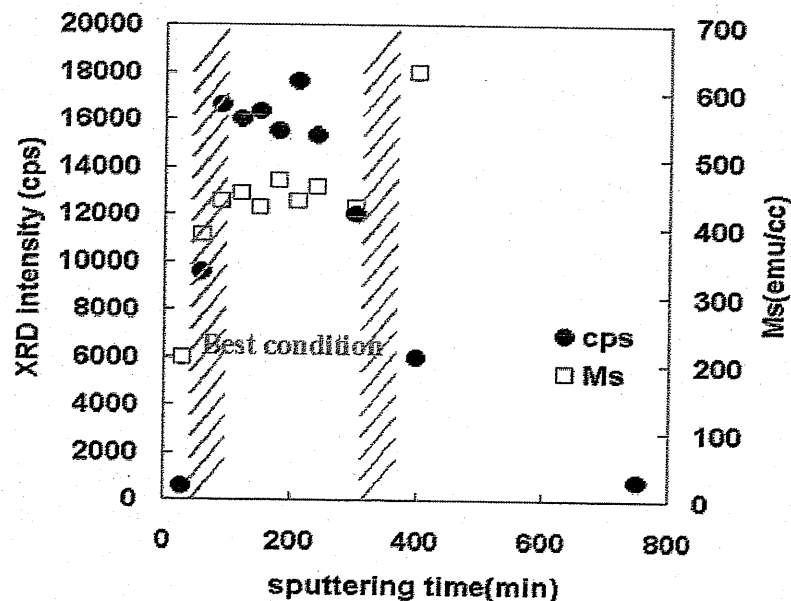


図 2-13 スパッタリング時間に対する $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜の (220) ピーク強度と磁化値

(基板: $\text{MgO}(110)$ 、磁場印加方向 $H//\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ で振動磁力計による室温磁化測定 (@ 5000 Oe))

50min~400min のスパッタ時間において XRD の鋭いピークとの Fe_3O_4 飽和磁化が得られており、400min を超えたスパッタリングではピーク強度の低下と磁化値のばらつきが見られ、400min 以上のスパッタリングで Fe_3O_4 薄膜の化学量論比と大きくずれる薄膜が得られることが推察され、ターゲット寿命は最適条件下でおよそ 400min であると示唆された。

単結晶 MgO 基板を用いてエピタキシャル Fe_3O_4 薄膜を得ることができた。 MgO は NaCl 構造を有しており、逆スピネル構造を有する Fe_3O_4 と同じ立方晶系で、格子定数は MgO :

4.21 Å, Fe_3O_4 :8.39 Å である。 MgO と Fe_3O_4 との格子ミスフィッティングは-0.3%と極めて小さく、 MgO 上における Fe_3O_4 層のエピタキシャル成長が可能である²⁶⁻²⁷。図 2-14 に $\text{MgO}(100)$ 、 $\text{MgO}(110)$ 、 (111) 基板上で作製した層厚 100nm の Fe_3O_4 薄膜の XRD (θ - 2θ) を示す。

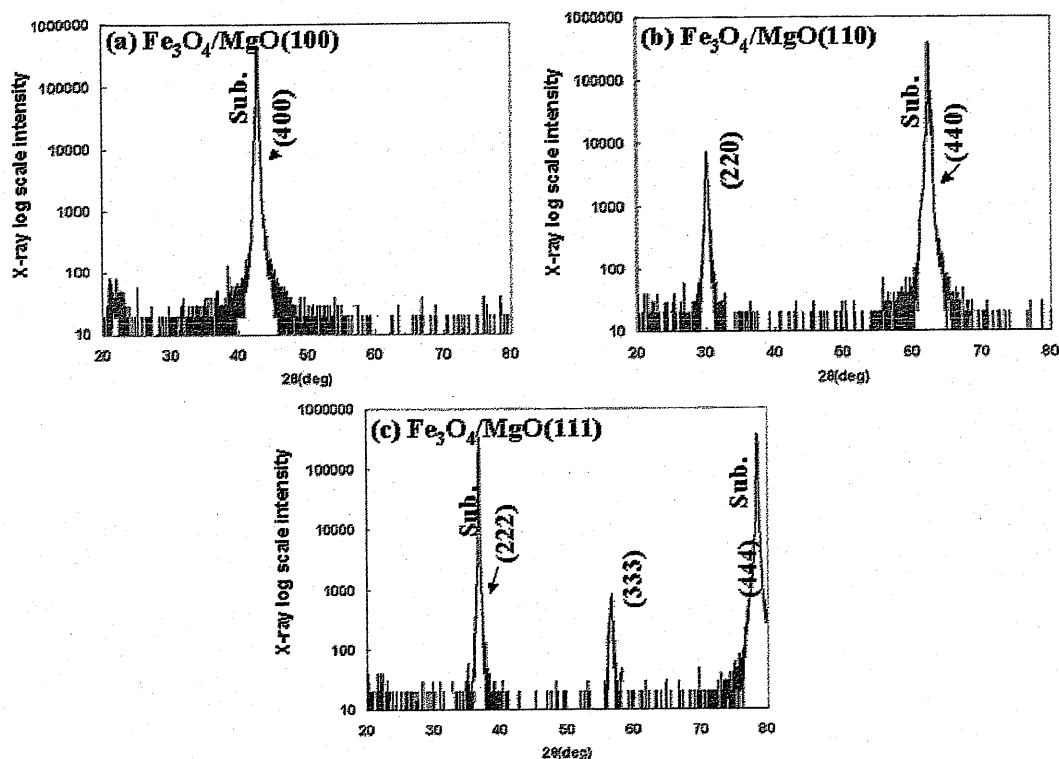


図 2-14 各 MgO 基板上における Fe_3O_4 薄膜の XRD パターン

(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(100)$ 、(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(110)$ 、(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(111)$

$\text{Fe}_3\text{O}_4(220)$ 、 (nnn) ピーク($n=1\sim4$)が見られ、 MgO 基板上で各面方位を反映した単一配向性のピークが見られた。これらは、 Fe_3O_4 が MgO 基板面に対して垂直に配向して成長していることを示唆している。それぞれのピークにおけるロッキングカーブの半値幅は $0.4\sim0.5^\circ$ であり、さらにいずれのピークにおいても 8.39Å の格子定数の値を示したため、極めて高配向な Fe_3O_4 層となっていることが示唆された。また、 $\text{MgO}(100)$ 上では基板の (200) ピークと $\text{Fe}_3\text{O}_4(400)$ ピークが重複するため Fe_3O_4 の配向ピークは見えないが、4軸走査による面内配向性(ϕ scan)の解析(第 3 章、3-2-2 節参照)により薄膜面内も結晶軸が揃って成長していることが確認され、すなわち $\text{MgO}(100)$ 上において、

$(100) \text{Fe}_3\text{O}_4 // (100) \text{MgO}$ 、 $\langle 100 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 100 \rangle \text{MgO}$ 、 $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{MgO}$

$\text{MgO}(110)$ 上において、

(110) $\text{Fe}_3\text{O}_4 // (110) \text{MgO}$, $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 001 \rangle \text{MgO}$, $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{MgO}$
 $\text{MgO}(111)$ 上において、

(111) $\text{Fe}_3\text{O}_4 // (111) \text{MgO}$, $\langle 211 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 211 \rangle \text{MgO}$, $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{MgO}$
 の関係が明らかとなり、 MgO 基板上における Fe_3O_4 層はエピタキシャル成長していることが明らかとなった²⁶⁻²⁷⁾。

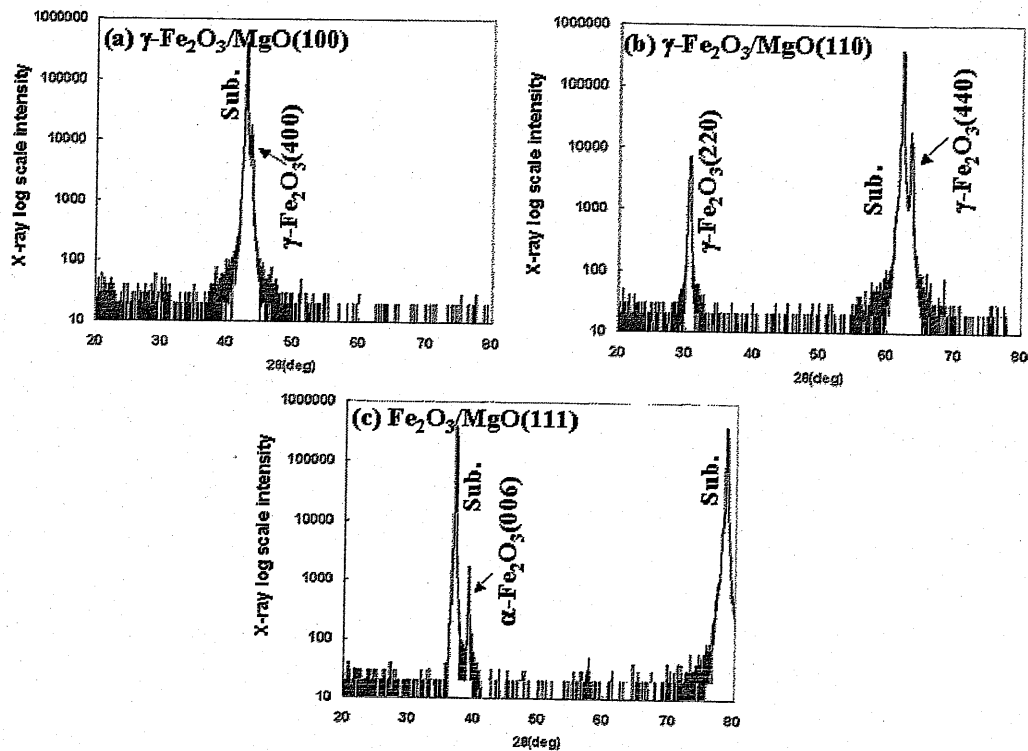


図 2-15 各 MgO 基板上における Fe_2O_3 薄膜の XRD パターン

(a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}(100)$, (b) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}(110)$, (c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}(111)$

$\text{MgO}(100)$, (110) , (111) 基板上で作製した Fe_3O_4 薄膜を酸素雰囲気下で加熱処理を施すと、 Fe_3O_4 の黒色から赤褐色へと変色し絶縁性の Fe_2O_3 薄膜が得られた。120min (昇温レート $5^\circ\text{C}/\text{min}$) の時間、レートを固定して $100^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の酸化加熱処理を行った中で、 400°C における加熱処理によって得た Fe_2O_3 薄膜で最も鋭い X 線回折ピークを得た。図 2-15 にこれらの XRD (θ - 2θ)を示す。 $\text{MgO}(100)$, (110) 基板上で、各面方位を反映した単一配向性の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(400)$, (220) および (440) ピークが見られた。ロッキングカーブの半値幅および格子定数の値はいずれピークにおいてもそれぞれ 0.4° , $8.34\text{\AA}$ を示し、面内配向性の解析から薄膜面内も結晶軸が揃って成長していることが確認され、 $\text{MgO}(100)$, (110) 基板上における

γ - Fe_2O_3 層も Fe_3O_4 層と同様のエピタキシャル成長膜であることが明らかとなった。しかし、 $\text{MgO}(111)$ 基板上では γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{nnn})$ ピークが見られず、ピークのパターンや面内配向性および格子定数の解析からヘマタイト(α - Fe_2O_3)の c 軸配向膜が成長していることが示唆された。これは $\text{MgO}(111)$ の 3 回対称面上において Fe_2O_3 層は γ 相より α 相が安定であるためだと考えられる。表 2-2 に MgO 基板上で作製した Fe_3O_4 および Fe_2O_3 薄膜の構造特性をまとめた。

表 2-2 各 MgO 基板上で作製した Fe_3O_4 および Fe_2O_3 薄膜の構造特性

	Fe_3O_4	Fe_2O_3
$\text{MgO}(1\ 0\ 0)$	Cubic Fe_3O_4 Epitaxial(1 0 0) plane	Cubic γ - Fe_2O_3 Epitaxial(1 0 0) plane
$\text{MgO}(1\ 1\ 0)$	Cubic Fe_3O_4 Epitaxial(1 1 0) plane	Cubic γ - Fe_2O_3 Epitaxial(1 1 0) plane
$\text{MgO}(1\ 1\ 1)$	Cubic Fe_3O_4 Epitaxial(1 1 1) plane	(c) plane oriented columnar α - Fe_2O_3

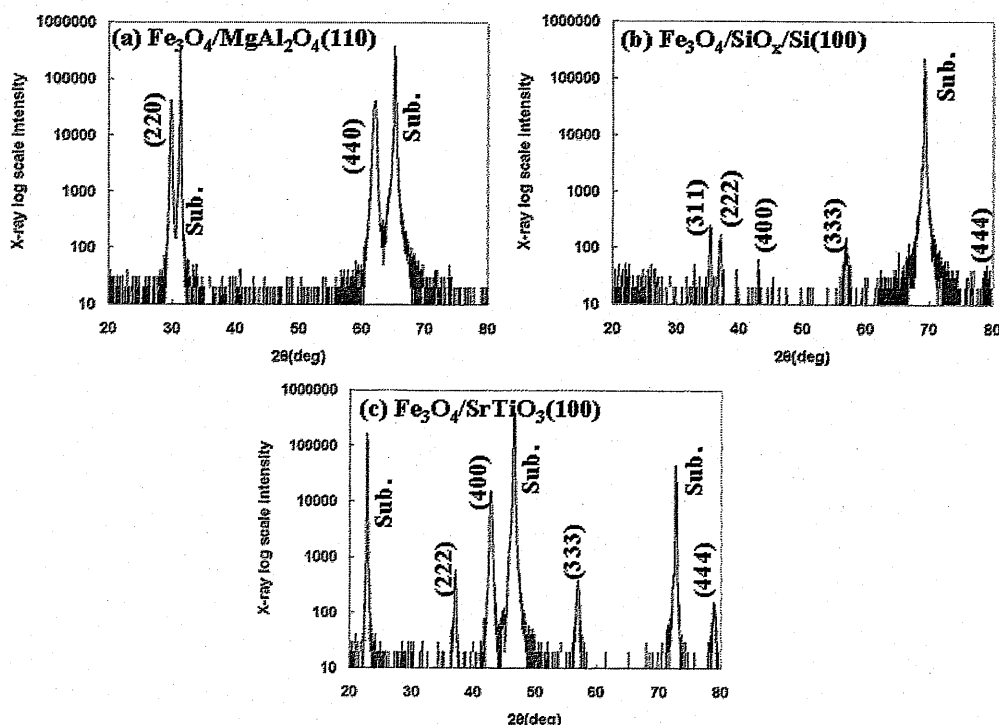


図 2-16 各種基板上における Fe_3O_4 薄膜の XRD パターン

(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4(110)$ 、(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ 、(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3(100)$

その他各種単結晶基板を用いて Fe_3O_4 薄膜を作製した。図 2-16 にこれらの XRD (θ - 2θ) を示す。 MgAl_2O_4 上で作製した場合、各面方位を反映した単一配向性のピークが見られ、口

ッキングカーブの半値幅および格子定数、面内配向性の解析から MgO 基板上と同様エピタキシャル Fe_3O_4 薄膜となったが、 SiO_2/Si 上で作製した Fe_3O_4 薄膜では複数の配向ピークが見られ、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)による表面モフォロジーの観察から粒径がおよそ 60nm の結晶粒が一様に見られる多結晶薄膜であることが明らかとなった。SrTiO₃ 基板上では各面方位を反映した単一配向性のピーク以外にも強度の小さな(nnn)ピークが見られたことから、二配向膜となることが明らかとなった。 Fe_3O_4 に対する Si や SrTiO₃ 基板との格子のミスフィット性は 10%以上であり、MgO や MgAl_2O_4 基板と比較して一桁大きな格子のミスマッチであるため、これらの基板上では多結晶や多配向膜になると考えられる²⁸⁾。このように基板(結晶構造、面对称性、格子定数)によって Fe_3O_4 薄膜の結晶性が大きく異なることが明らかとなった。また、このような結晶配向性が作製したスピネルフェライト薄膜の電氣的・磁氣的特性に大きく影響することが考えられる。

2-2-2 その他の酸化鉄薄膜の結晶構造

酸化鉄(Fe_2O_3)粉末ターゲットを用いてヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)薄膜を作製した。作製条件において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sapphire)A 面、C 面基板を使用し、スパッタガスを Ar、ガス圧を 0.6Pa、スパッタ電力を 50W に固定し、基板温度(室温~500℃)の調整により Fe_3O_4 薄膜の作製と同様に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の作製条件の最適化を行った。その結果、基板温度が 180℃、スパッタレートを 2~3nm/min で成膜したとき最も配向性の高い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜が得られることがわかった²⁹⁻³⁰⁾。図 2-17 に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の XRD(θ -2 θ)を示す。A 面上で作製した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜では、鋭い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (nn0)ピーク(A 面配向ピーク)が見られ、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110)ピークのロッキングカーブの半値幅は 0.7°と高配向な薄膜であることが示唆された。同様に C 面上で作製した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (006)ピークが見られ、そのロッキングカーブの半値幅も 0.8°と高配向な薄膜であることが示唆された。さらにこれらの面内配向性の解析から薄膜面内も基板と同じように結晶軸が揃って成長していることが確認され、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はエピタキシャル成長していることが明らかとなった。ここで、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の c(a)軸と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の c(a)軸が平行に成長し、すなわち、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ A 面上で、 $(110) \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 // (110) \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\langle 001 \rangle \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 // \langle 001 \rangle \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

α -Al₂O₃ C 面上で、(001) α -Fe₂O₃ // (001) α -Al₂O₃、 $\langle 100 \rangle$ α -Fe₂O₃ // $\langle 100 \rangle$ α -Al₂O₃ の関係が明らかとなった。

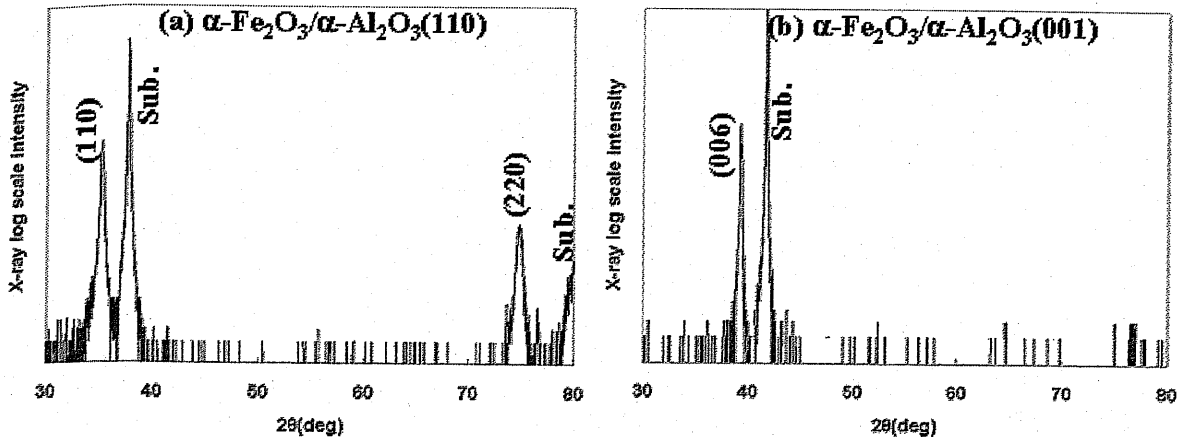


図 2-17 コランダム型酸化鉄 α -Fe₂O₃ 薄膜の XRD パターン

(a) α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(A)、(b) α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃(C)

次に、反強磁性構造 G_X 型をとるオルソフェライト HoFeO₃ 薄膜を作製した。スパッタターゲットには酸化ホルミウム(Ho₂O₃)粉末と酸化鉄(Fe₂O₃)粉末を Ho:Fe=1:1(At%)となるように混合したターゲットを用いた。このターゲットを使用した作製条件において、SrTiO₃(100)、(110)、(111)基板を使用し、基板温度を 300~800℃、スパッタガスを Ar/O₂(7/3)混合ガス、ガス圧を 0.6Pa、スパッタ電力を 50W、スパッタレートを 5nm/min とした場合、作製した HoFeO₃ 薄膜は配向性の高い層を形成することがわかった³¹⁻³²。また EDX から作製した HoFeO₃ 薄膜の組成を求めたところ Ho:Fe がほぼ 1:1 となることが確認された。基板温度が 400℃以下ではペロブスカイト層のピークが観測されず、400℃以上でペロブスカイト層のピークが見られ、650℃において最も鋭いピークを示した。図 2-18 に HoFeO₃ 薄膜の XRD (θ -2 θ)を示す。JCPDS データとの照合から、SrTiO₃(100) 上で HoFeO₃(002)、(004)ピークが、SrTiO₃(110) 上で HoFeO₃(200)ピークが、SrTiO₃(111)上で HoFeO₃(202)ピークが見られ、SrTiO₃(100)上では c 軸が、SrTiO₃(110)上では a 軸が基板面に対して垂直に、SrTiO₃(111)上では(101)配向していることがわかった。各 HoFeO₃ ピークのロッキングカーブの半値幅はいずれも 0.7°と高配向な薄膜であることが示唆され、さらに面内配向性の解析から薄膜面内も基板と同じように結晶軸が揃って成長していることが確認され、HoFeO₃(100)、(001)薄膜はエピタキシャル成長していることが明らかとなった。ここで SrTiO₃(110)上の HoFeO₃ 膜は SrTiO₃ の $\langle 110 \rangle$ 軸に対して c

軸が平行に、 SrTiO_3 の $\langle 001 \rangle$ 軸に対して b 軸が平行に成長することがわかり、すなわち、
 $\text{SrTiO}_3(110)$ 上で、 $(100)\text{HoFeO}_3 // (110)\text{SrTiO}_3$ 、 $\langle 001 \rangle \text{HoFeO}_3 // \langle 110 \rangle \text{SrTiO}_3$
 $\text{SrTiO}_3(100)$ 上で、 $(001)\text{HoFeO}_3 // (100)\text{SrTiO}_3$ 、 $\langle 100 \rangle \text{HoFeO}_3 // \langle 110 \rangle \text{SrTiO}_3$
 の関係が明らかとなった。

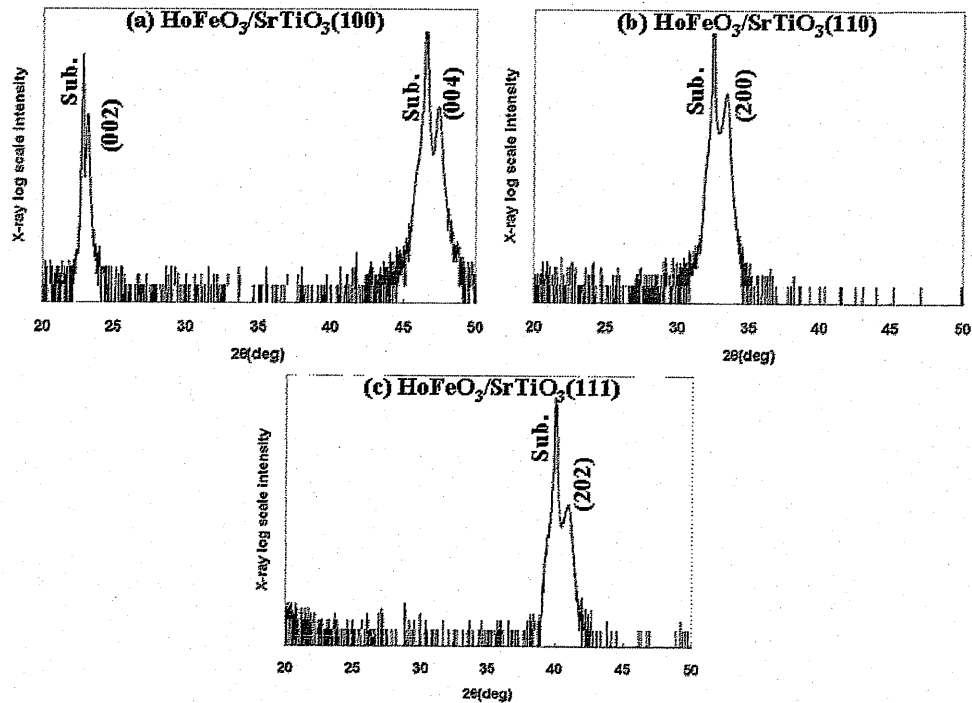


図 2-18 オルソフェライト HoFeO_3 薄膜の XRD パターン

(a) $\text{HoFeO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ 、(b) $\text{HoFeO}_3/\text{SrTiO}_3(110)$ 、(c) $\text{HoFeO}_3/\text{SrTiO}_3(111)$

最後に反強磁性構造 G 型をとる BiFeO_3 薄膜を作製した。スパッタターゲットには酸化ビスマス(Bi_2O_3)粉末と酸化鉄(Fe_2O_3)粉末を $\text{Bi}:\text{Fe}=1:1(\text{At}\%)$ となるように混合したターゲットを用いた。このターゲットを使用した作製条件において、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 、 (110) 、 (111) 基板を使用し、基板温度を $300\sim 800^\circ\text{C}$ 、スパッタガスを $\text{Ar}/\text{O}_2(7/3)$ 混合ガス、ガス圧を 0.6Pa 、スパッタ電力を 50W 、スパッタレートを $5\sim 6\text{nm}/\text{min}$ とした場合、作製した BiFeO_3 薄膜は最も配向性の高い層を形成することがわかった。基板温度が 400°C 以下ではペロブスカイト層のピークが観測されず、 400°C 以上ペロブスカイト層のピークが見られ、 600°C において最も鋭いピークを示した。また EDX から作製した BiFeO_3 薄膜の組成を求めたところ $\text{Bi}:\text{Fe}$ がほぼ $1:1$ となることが確認された。図 2-19 に BiFeO_3 薄膜の XRD (θ - 2θ)を示す。図 2-19 で示すようにいずれも鋭い BiFeO_3 のピークが見られた。ただ各 BiFeO_3 薄膜における a 、 b 、 c 軸の分離が XRD において

困難であったことから、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 上、 $\text{SrTiO}_3(110)$ 上、および $\text{SrTiO}_3(111)$ 上で見られる BiFeO_3 は立方晶に近い構造を有していることが示唆され、得られた薄膜の構造を擬立方晶として扱った。各 BiFeO_3 薄膜の格子定数は $3.93\text{\AA}$ 、各ピークのロッキングカーブの半値幅はいずれも 0.5° であったことから、きわめて高配向な薄膜であることが示唆された。

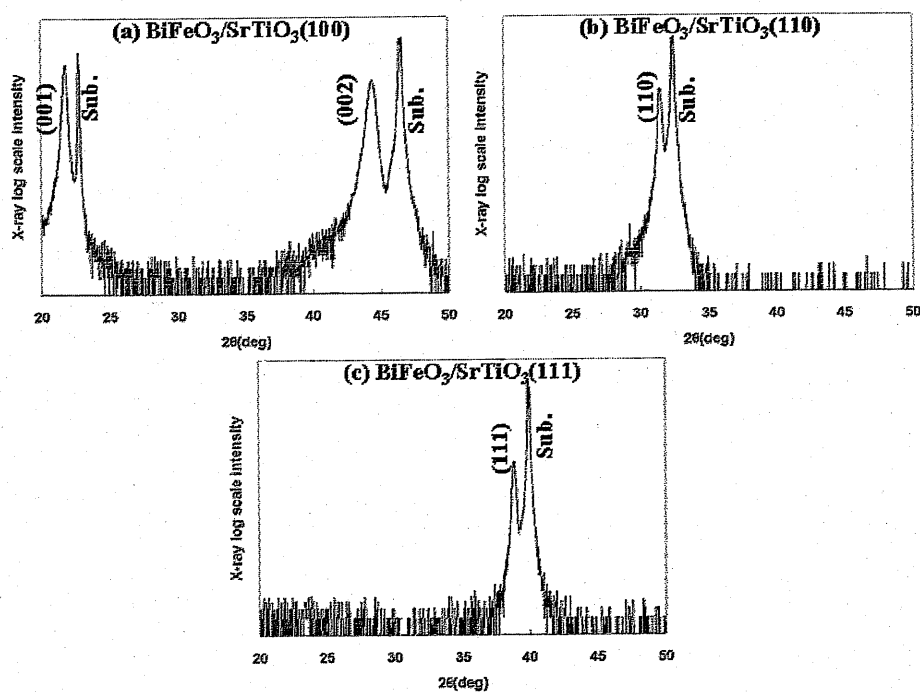


図 2-19 BiFeO_3 薄膜の XRD パターン

(a) $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ 、(b) $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3(110)$ 、(c) $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3(111)$

RF マグネトロンスパッタ法で様々な酸化鉄薄膜のエピタキシャル成長が可能となり、特にスパッタターゲットの化学組成および酸素量を適切に調節することで、従来得られなかった酸化鉄(酸化物)のエピタキシャル薄膜を得ることが可能となった。作製した酸化鉄薄膜の作製上における最適条件のまとめを表 2-3 にまとめた。

表 2-3 各酸化鉄薄膜のスパッタリング最適条件

	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	HoFeO_3	BiFeO_3
Target	$\text{FeO}_{0.75}$	Fe_2O_3	HoFeO	BiFeO
Sputtering gas	Ar	Ar	$\text{Ar}/\text{O}_2=7/3$	$\text{Ar}/\text{O}_2=7/3$
Gas pressure (Pa)	0.6	0.6	0.6	0.6
Sputtering power (W)	40	50	50	50
Growth temperature ($^\circ\text{C}$)	300	180	650	600
Growth rate (nm/min)	3	2~3	5	5~6

2-3 酸化鉄薄膜の電氣的・磁氣的特性

2-3-1 マグネタイト(Fe_3O_4)およびマグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)薄膜の強磁性

次に Fe_3O_4 および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の磁化履歴(hysteresis)曲線からそれぞれの磁気特性を考察した。各磁化曲線の測定は正方形の薄膜試料を用意し、振動試料型磁力計(Vibration sample magnetometer; VSM)を用いて、印加磁場 $\pm 5000\text{Oe}$ (Oersted)、室温で行った。

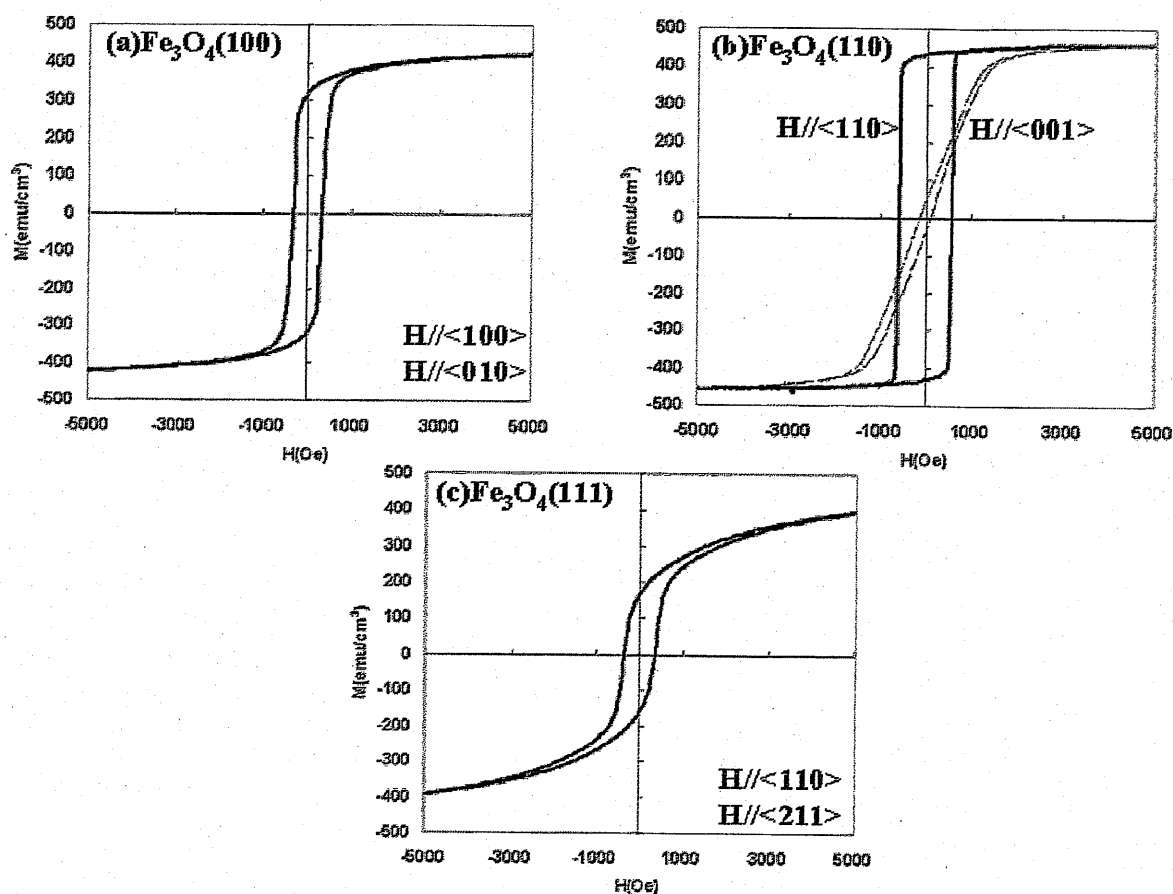


図 2-20 各エピタキシャル Fe_3O_4 薄膜の磁化曲線

(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ 、(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 、(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 、膜厚はすべて 100nm

はじめに、エピタキシャル Fe_3O_4 薄膜の磁化曲線とその磁氣的異方性から、エピタキシャル Fe_3O_4 薄膜の結晶磁気異方性に関する考察を試みた。図 2-20 に MgO 基板 (100), (111), (110) の各面上で作製したエピタキシャル Fe_3O_4 薄膜の室温における磁化曲線を示す。 $\text{MgO}(110)$ 上で作製した Fe_3O_4 薄膜は(110)配向を有するエピタキシャル層で 2 回対称面を有する。図 2-20 で示すように $\text{MgO}(110)$ 上の Fe_3O_4 薄膜の磁化曲線において、 Fe_3O_4 層の面内

<110>方向の磁場印加で磁化飽和 (Saturated magnetization; $M_s = 450 \text{ emu/cm}^3$) を示す角型のヒステリシス曲線を示し、これと 90° 方向変えた面内<001>方向の磁場印加で若干のヒステリシスの開きは見られるものの直線的なカーブを示すという磁場印加方向依存性が見られた。一般に、強磁性体の自発磁化がその磁性体を形成する結晶の結晶軸方向 (磁化容易軸) に向きたがる傾向を示し、結晶中でとる方向によって磁性体の内部エネルギーが変化する現象を磁気異方性 (Magnetic anisotropy) といい、結晶の対称性を反映するような磁気異方性を結晶磁気異方性 (Magneto crystalline anisotropy) という¹⁾。強磁性体は外部磁場がなければその自発磁化は安定な方向、すなわち磁化容易軸 (easy axis) に落ち着く。その方向から磁気分極の方向が角度 θ だけずれるだけのエネルギー、すなわち自発磁化の方向 θ に依存する内部エネルギーを磁気異方性エネルギーと呼ぶ。したがって、 Fe_3O_4 (110) 面内における磁化困難軸 (hard axis) 方向、すなわち面内<001>軸方向ではこの磁気異方性エネルギーが必要となると考えられる。一般に磁気異方性エネルギー E_a を次式で表現できる¹⁾。

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2-2)$$

ここで、 $K_j (j=1, 2, \dots)$ は磁気異方性定数と呼ばれ、強磁性体に固有の値である。 Fe_3O_4 の磁気異方性定数は Verwey 転移¹⁴⁻¹⁵⁾ (2-3-2 参照) 以上の温度領域では、 $K_1 = -13.3 \times 10^4 (\text{erg/cm}^3)$ 、 $K_2 = -3.3 \times 10^4 (\text{erg/cm}^3)$ である¹⁾。立方晶系に属する結晶では、立方体の x, y, z 軸に関する自発磁化の方向余弦を $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ とするとこれらの方向余弦の関数として異方性エネルギーを簡単に次式で表現することができる。

$$E_a = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots \quad (2-3)$$

よって Fe_3O_4 (110) 面における磁化困難軸方向 (面内<001>軸) は $\alpha_1 = \alpha_2 = 0, \alpha_3 = 1$ で上式より $E_a = 0$ となり、また $K_1 < 0$ なので<001>軸がエネルギー極大で困難軸となるが、これに対し面内<110>軸では $E_a < 0$ で<001>方向よりもエネルギーが低くなるため容易軸となり、実験結果と一致する。すなわち MgO (110) 上で作製した Fe_3O_4 薄膜においてこのような結晶磁気異方性による磁化容易軸 (Fe_3O_4 層の面内<110>軸)、磁化困難軸 (面内<001>軸) が顕著に現れた。一方、4 回対称および 3 回対称面を有する MgO (100) および (111) 上で作製した Fe_3O_4

薄膜においては図 2-20(a)、(c)に示すように、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ 層では面内 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 軸、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 層では面内 $\langle 211 \rangle$ 軸、 $\langle 110 \rangle$ 軸方向に対する磁場の印加方向では磁化容易軸、困難軸カーブは見られなかった。これら2つの薄膜における磁場印加方向における E_a の差は0あるいはきわめて小さく、明確な磁化容易軸、困難軸が現れなかった。室温における Fe_3O_4 の磁気異方性定数を $K_1 = -13.3 \times 10^4 (\text{erg/cm}^3)$ 、 $K_2 = -3.3 \times 10^4 (\text{erg/cm}^3)$ として式(2-3)から計算した(巻末付録1参照)それぞれの立方対称面における異方性エネルギー E_a の自発磁化の角度(θ)依存性¹⁾を図 2-21 に示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ 層の場合、面内 $\langle 100 \rangle$ 軸方向と $\langle 110 \rangle$ 軸方向とは 45° なしており、これらの磁場印加に対する E_a の差は比較的大きいので、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ 層試料の面内 $\langle 100 \rangle$ 軸を 45° 傾けて磁化曲線を測定した場合、磁化容易軸、困難軸が明確になる。

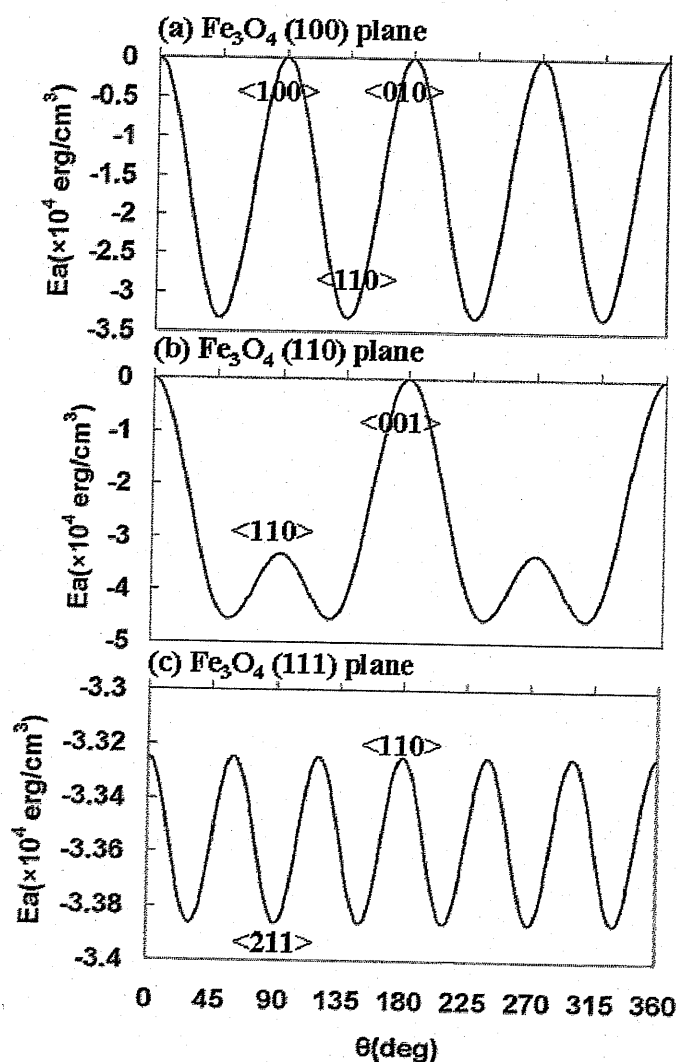


図 2-21 Fe_3O_4 の各対称面における磁気異方性エネルギー(E_a)の自発磁化角度依存性
(a)(100)面、(b)(110)面、(c)(111)面

同様に、各 MgO 基板上で作製したエピタキシャル γ -Fe₂O₃ 薄膜においてもこのような結晶磁気異方性による差異が顕著に現れた。図 2-22 に MgO 基板 (100), (111), (110) の各面上で作製したエピタキシャル γ -Fe₂O₃ 薄膜および Fe₂O₃ 薄膜の室温における磁化曲線を示す。

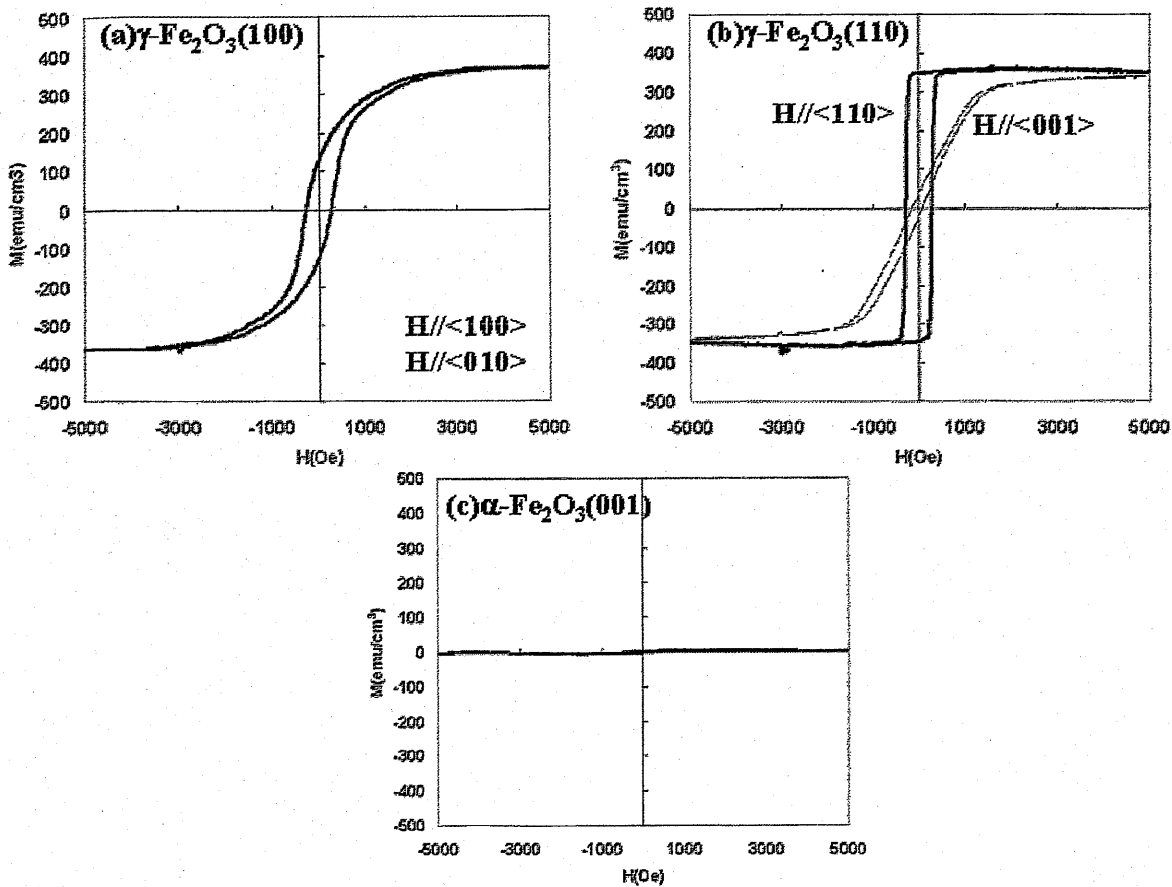


図 2-22 各エピタキシャル γ -Fe₂O₃ 薄膜の磁化曲線

(a) γ -Fe₂O₃(100)、(b) γ -Fe₂O₃(110)、(c)Fe₂O₃/MgO(111)、膜厚はすべて 100nm

MgO(110)上で作製した γ -Fe₂O₃ 薄膜においてこのような結晶磁気異方性による磁化容易軸(γ -Fe₂O₃ 層の面内<110>軸)、磁化困難軸(面内<001>軸)が顕著に現れ、MgO(100)上で作製した γ -Fe₂O₃ 薄膜においては面内<100>、<010>軸方向に対する磁場の印加で磁化容易軸、困難軸カーブは見られなかった。 γ -Fe₂O₃の立方対称磁気異方性定数 K_1 はFe₃O₄のそれと比較して小さくなることが知られており^{1),6),33)}、これにより γ -Fe₂O₃(110)薄膜の磁化容易軸における保磁力(Coercive field; H_c)はおよそ 250Oeと Fe₃O₄の H_c(およそ 500Oe)と比較して

小さくなることが明らかになった。また飽和磁化 M_s も 370 emu/cm^3 と Fe_3O_4 の M_s と比べて小さくなっているのが確認された。一方、 $\text{MgO}(111)$ 上で作製した Fe_2O_3 薄膜においては、反強磁性体ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)膜となっているために、強磁性ヒステリシスが見られなかった。結果的に、各 MgO 基板上で作製したエピタキシャル Fe_3O_4 および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜の磁気特性は層の面对称性に強く影響されることが明らかとなった。

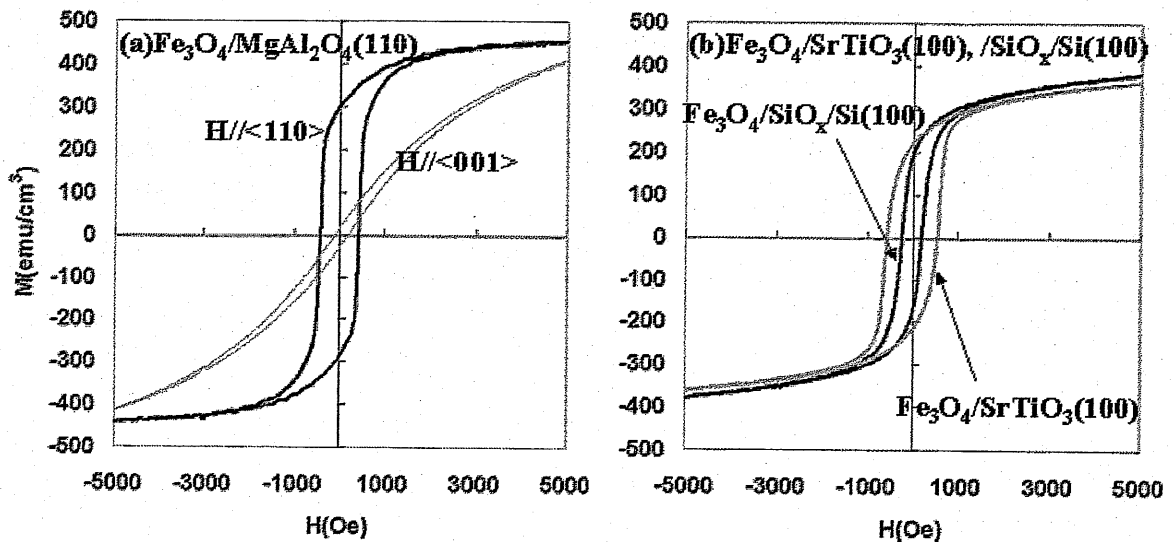


図 2-23 各種基板上で作製した Fe_3O_4 薄膜の室温における磁化曲線
(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4(110)$ 、(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3(100)$ 、膜厚はすべて 100nm

各種基板上で作製した Fe_3O_4 薄膜の室温における磁化曲線を測定した。図 2-23 にそれぞれの磁化曲線を示す。 $\text{MgO}(110)$ 基板上で作製した $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜同様、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(110)$ 基板上で作製したエピタキシャル Fe_3O_4 薄膜においても磁化容易軸、困難軸を示す磁化曲線が見られた。一方、 $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ 基板上で作製した多結晶 Fe_3O_4 薄膜および $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上で作製した二配向 Fe_3O_4 薄膜では 5000Oe の磁場印加でも磁化飽和せず、磁化値は $350\sim 370 \text{ emu/cm}^3$ であった。エピタキシャル Fe_3O_4 薄膜では、規則的な原子配列によってスピンのモーメントが一方向に揃いやすいが、多結晶薄膜や二配向膜では結晶粒の配向がランダムであるためモーメントが一様に揃いに難いと考えられる。以上のような結果から Fe_3O_4 薄膜の磁化曲線の形状および飽和磁化、保磁力などの磁気特性は、薄膜の結晶構造に対して強く影響されることがわかった。

2-3-2 マグネタイト(Fe_3O_4)薄膜の Verwey 転移

温度を下げていくと、120K 付近で Fe_3O_4 の電気伝導率におよそ二桁の減少が伴う相転移(金属-絶縁体転移)が生じる。このとき比熱、結晶格子のひずみが観測され、結晶構造、磁気異方性などが変化する^{1),6)}。この転移は 1939 年ドイツの Verwey によって発見され、Verwey 転移と呼ばれている¹²⁻¹³⁾。Verwey 転移点(T_v)以下の温度領域では Fe_3O_4 の結晶構造は、立方晶($\text{O}_h^7\text{-Fd}3\text{m}$, $a=8.396\text{\AA}$)から斜方晶($\text{V}_h^{28}\text{-Imma}$, $a=5.912\text{\AA}$, $b=5.945\text{\AA}$, $c=8.388\text{\AA}$)へ変化し、図 2-24 に示すように B-site の Fe^{2+} と Fe^{3+} が電荷整列すると考えられている^{6),10),17)}。この場合磁化容易軸は図 2-24(c)の c 軸となると考えられており、図 2-25 のように電気抵抗値は対数的に増加する。また、別の報告によれば、詳しい電子顕微鏡の観察から c 軸は a , b 軸と厳密には直角ではなく、したがって斜方晶ではなくむしろ三方晶であるといわれている³⁴⁾。

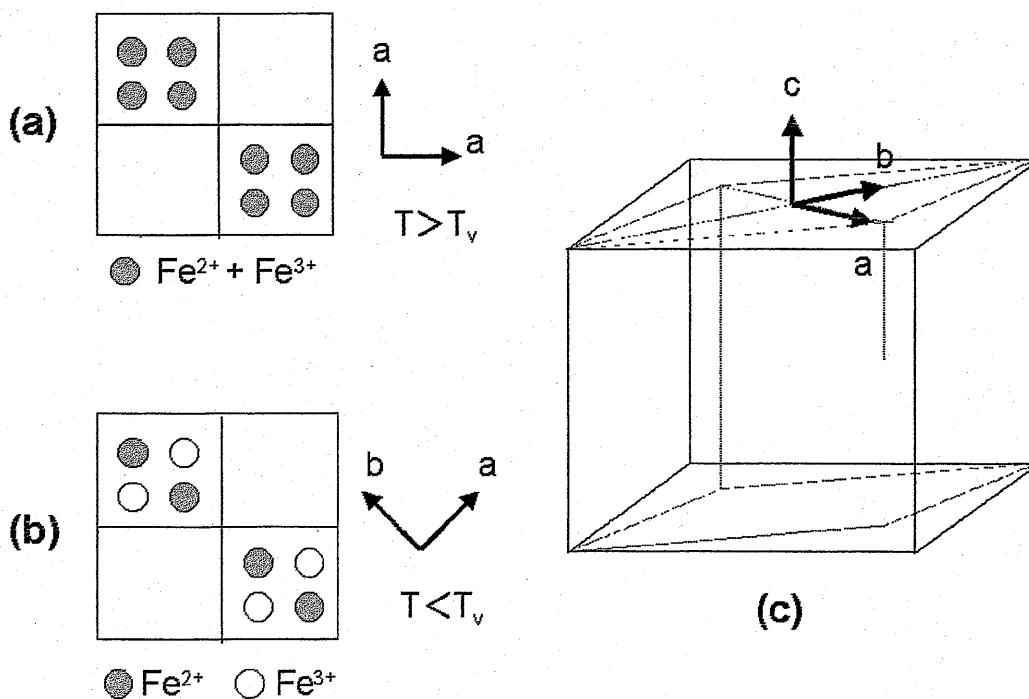


図 2-24 Verwey 転移における電荷整列モデル

Verwey 転移温度以下では Fe^{2+} と Fe^{3+} がある結晶軸方向に整列する^{1),38)}

V. I. Anisimov らは T_v 以下の Fe_3O_4 の Fe^{2+} と Fe^{3+} が電荷整列する際、強い電子間の Coulomb 相互作用が系全体におよぶと考え、局在スピン状態密度近似(Local-Spin Density Approximation; LSDA)に Coulomb 相互作用(U)を加えた LSDA+ U 計算により Fe_3O_4 の

Verwey 転移を考察した⁹⁻¹³⁾。これによると、 T_v 以下の温度領域におけるバンドにおいて、室温で Fermi 準位にあった t_{2g} は Mott-Hubbard 転移により Fe^{2+} 、 Fe^{3+} と分裂し(図 2-5)、0.19eV のバンドギャップを有する絶縁体へ変化するといわれ、また磁気光学的な実験結果ではバンドギャップの大きさは 0.14eV となり¹⁰⁾、V. I. Anisimov らの計算値¹¹⁾とほぼ一致していることが報告された。このような Fe_3O_4 の Verwey 転移における電荷整列モデルは長年にわたって有力視されていたが、最近ではこのような電荷秩序は存在せずむしろ格子のゆがみによる電子の局在化によるものではないかという提案もあり^{17,35)}、現在でも研究が盛んに行われている。

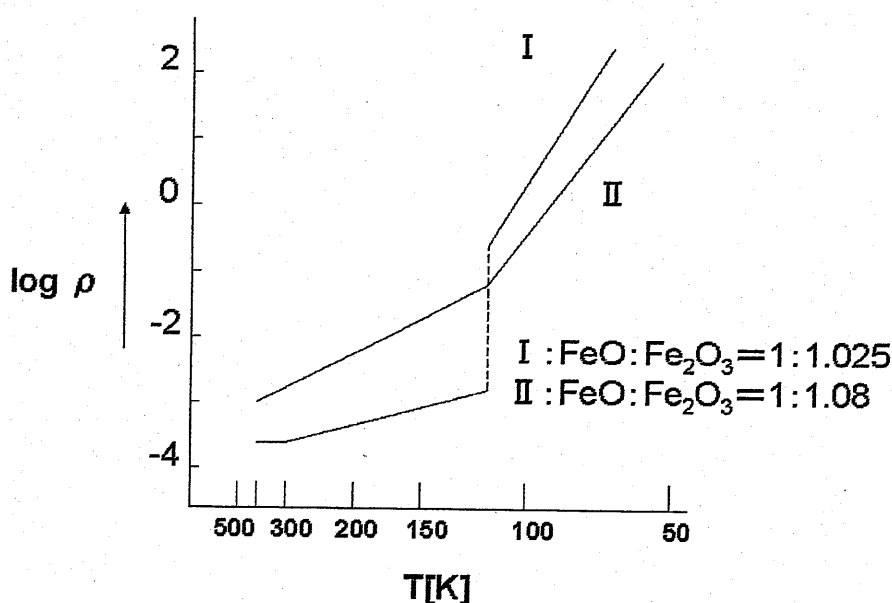


図 2-25 Verwey 転移温度における電気抵抗の変化¹²⁻¹³⁾

本研究で作製した Fe_3O_4 薄膜においても、上述した Verwey 転移による電気特性や磁気特性の温度異常が見られた。 Fe_3O_4 の物性をはじめ電気伝導性酸化物特有の強相関電子系における電子物性を検討することは科学的に興味深いため、ここでは Fe_3O_4 薄膜の電気抵抗値、磁化曲線、および Seebeck 係数の各温度依存性を検討した。

Fe_3O_4 薄膜の電気抵抗値の温度依存性は、蒸着用マスクを用い、薄膜表面に短冊状の金電極膜を 1mm 間隔付け、測定治具の電極端子と Al ワイヤーボンディングで接着し、面内に 1mA の電流で直流 4 端子法による直流抵抗の測定で行った。冷媒は液体ヘリウムを用い、室温から 1K/min の冷却速度で温度を降下させて測定した。図 2-26 に MgO 基板上で作製した $Fe_3O_4(110)$ 薄膜のゼロ磁場 (zero-field) における比抵抗の温度依存性を示す。

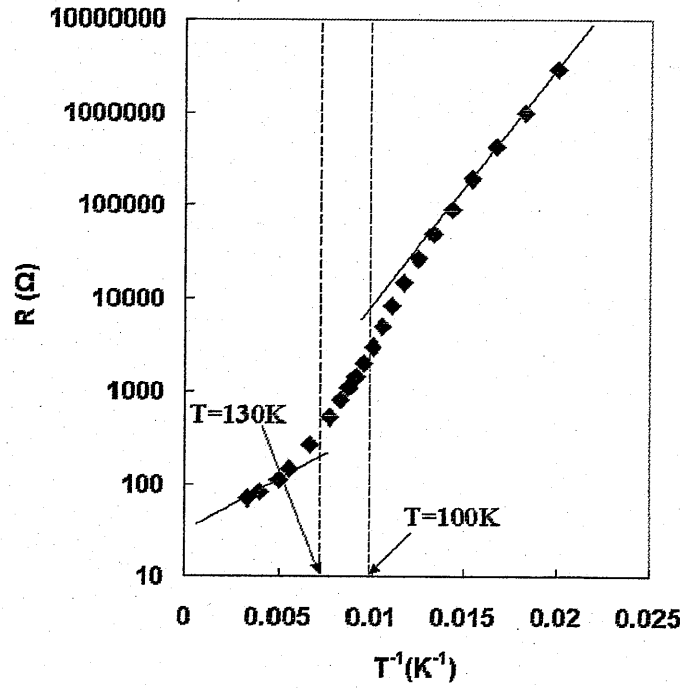


図 2-26 Fe_3O_4 薄膜の電気抵抗の温度依存性 ($\text{Fe}_3\text{O}_4(100\text{nm})/\text{MgO}(110)$, @zero field)

室温における比抵抗 ρ は $2 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})$ と金属並に低く、100K~130K 付近で徐々に抵抗の上昇が見られ、100K 以下で電気抵抗の大幅な増加を示し、80K の比抵抗 ρ は $2 \times 10^{-1} (\Omega\text{cm})$ と室温と比べ極低温領域において 2 桁以上の大きな比抵抗を示した。100K~130K と幅広い抵抗変化が見られたのは Fe_3O_4 薄膜に対する基板からの応力(stress)によるものだと考えられる。焼結体において Fe_3O_4 の化学量論比のずれや数 10GPa の加圧で T_v がシフトすること、エピタキシャル薄膜において組成ずれや基板からの応力で T_v の幅が広がることが報告されている^{25),28),36)}。また強磁場印加下(50000Oe)における測定も行ったが、zero-field における温度依存性との差異は見られなかった。 T_v 以下における Fe_3O_4 の電気伝導が半導体的な活性型の温度特性を有すると考え、Boltzmann 定数を k 、絶対温度を T とし Verwey 転移温度以下の比抵抗温度特性における Arrhenius plot、

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E_g}{kT}} \quad (2-4)$$

からバンドギャップ E_g を求めると、0.11eV となり、V. I. Anisimov らの計算値¹¹⁾ と近い値を示し、作製した試料において Verwey 転移温度以下の温度で絶縁体(半導体)となることがわかった。

ただ、Verwey 転移温度以上の高温領域においても比抵抗温度特性はわずかに半導体的な特性をとることから、室温付近の Fe_3O_4 薄膜の電気伝導にはキャリアの活性化も寄与していると推察される。このような特性は薄膜や単結晶ならびに焼結体を形成する過程において大きく異なることが知られており、試料の作製方法で Fe_3O_4 薄膜の電気伝導特性が変化することが知られている³⁷⁾。

磁気特性においても低温における変化が見られた。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜の各温度における磁化容易軸(面内<110>軸)に対する磁化曲線および保磁力の温度依存性を図 2-27 に示す。極低温領域における磁化曲線の測定は、冷媒に液体ヘリウムを用い、超伝導量子干渉素子 (Superconducting Quantum Interface Device; SQUID) による直流磁化測定 (Physical Properties Measurement System; PPMS Model-6000) により行った。

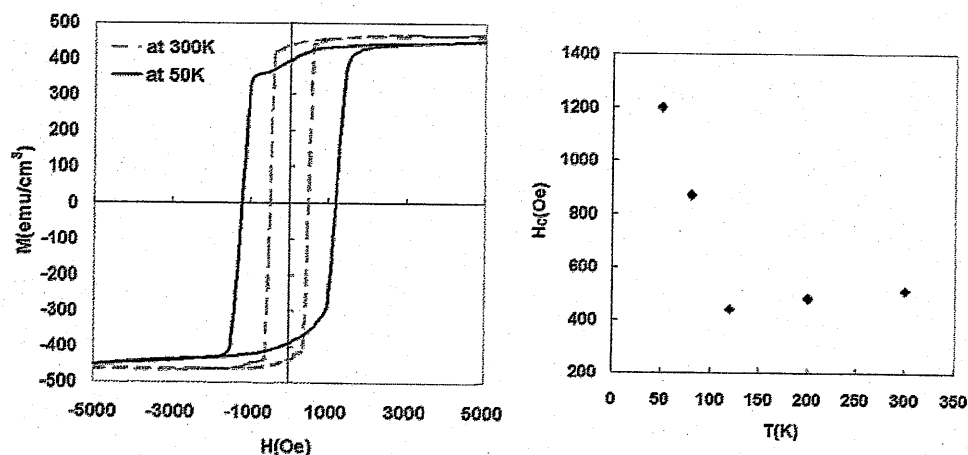


図 2-27 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜の磁化曲線と保磁力(H_c)の温度依存性 ($H//<110>\text{Fe}_3\text{O}_4$)

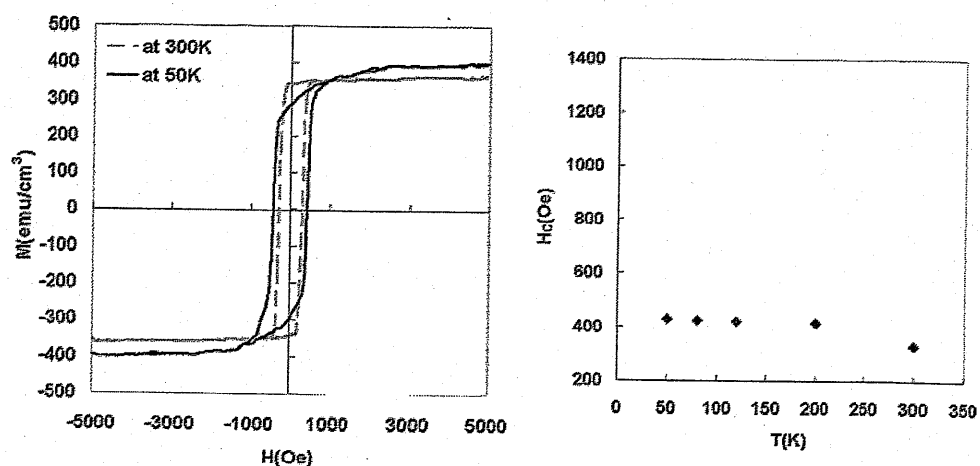


図 2-28 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ 薄膜の磁化曲線と保磁力(H_c)の温度依存性 ($H//<110>\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

室温(300K)から降温するにつれ、磁化容易軸の角型ヒステリシスが少し丸みを帯びるようになり、保磁力(H_c)はわずかに減少していくが、110K を境に H_c は急激に増加し、それ以下の降温により H_c は徐々に増加していくことがわかった。一方、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ 薄膜の各温度における磁化容易軸(面内 $\langle 110 \rangle$ 軸)に対する磁化曲線を測定したが、このような低温における急激な H_c の変化は見られなかった(図 2-28)。

Verwey 転移温度付近における Fe_3O_4 の弾性定数、および立方対称磁気異方性の温度変化異常が知られている^{1),6),33),38)}。Verwey 転移を示す変態温度より高温側において磁化率は Curie-Weiss の法則に従う温度依存性を示し、Verwey 転移温度付近ではこれらは異常な振る舞いを示す。特に、弾性定数(C_{44})の温度依存性において高温側では Curie-Weiss の法則に従うが Verwey 転移温度付近で発散し、さらに磁気異方性定数(K_1)の温度依存性においても Verwey 転移温度で異常な振る舞いを示すことが報告されている(図 2-29)。したがって、 Fe_3O_4 薄膜の磁化曲線における H_c の温度異常は、このような Verwey 転移温度付近の結晶構造の変態およびそれに伴う結晶磁気異方性の異常な振る舞いによるものと考えられる。

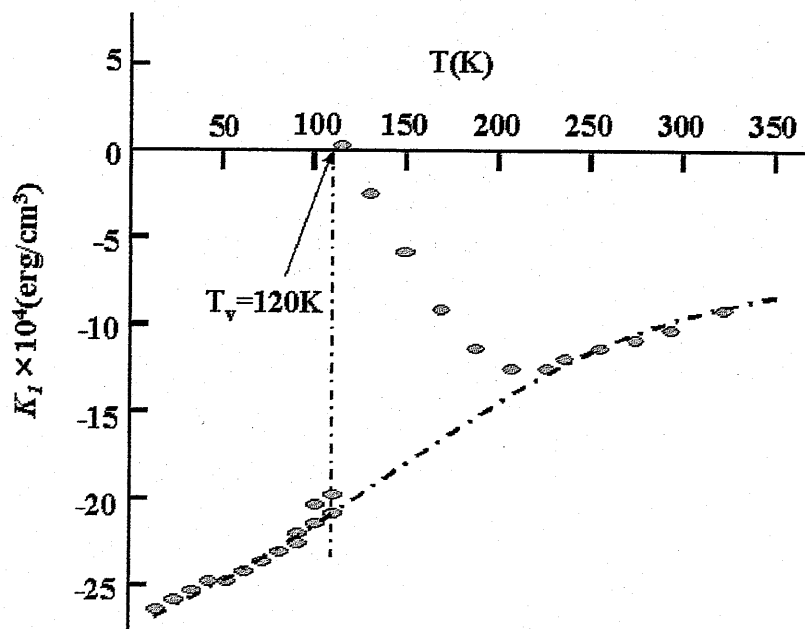


図 2-29 Verwey 転移における Fe_3O_4 の磁気異方性定数(K_1)の温度変化異常^{1),38)}

最後に、 Fe_3O_4 薄膜の Seebeck 係数の温度依存性を調べた。導電性物質(半導体)に温度勾配が与えられたときに電位(熱起電力)が発生する効果を Seebeck 効果³⁹⁾といい、その

大きさを Seebeck 係数 $S(\mu\text{V/K})$ で表す。ここで、 Fe_3O_4 薄膜の Seebeck 係数の温度依存性から Verwey 転移温度付近の輸送特性を調べた。Seebeck 係数の温度依存性の測定は、コンスタンタンを標準物質として用い、金電極をつけた測定試料と接触させ温度勾配をつけ、80~300K の温度範囲で $S(\mu\text{V/K})$ を測定した。冷却には窒素ガスを用いた。図 2-30 に $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜の Seebeck 係数の温度依存性を示す。室温付近の S は負の値を示し、降温につれ S の絶対値は室温から 120K まで S は単調に減少してゆき、120K から 80K 付近では S の変化は小さく、80K 以下で S の符号が負から正へ変化した。化学量論比の Fe_3O_4 単結晶および焼結体試料においても同様な挙動を示している⁴⁰⁻⁴¹⁾。一般的に S を見積もることにより、温度勾配が与えられたときのキャリア分布の偏りから、電子あるいは正孔いずれかがその物質の電気伝導に関与しているかがわかるが³⁹⁾、Verwey 転移が絡む Fe_3O_4 の電気伝導機構は複雑であり、室温から Verwey 転移を経て低温領域へ至る Fe_3O_4 の電気伝導が一概に電子的なものからホール的なものへと変化したとは断定できないが、金属-絶縁体転移が Fe_3O_4 薄膜の Seebeck 係数異常をもたらしたのだと考えられる。

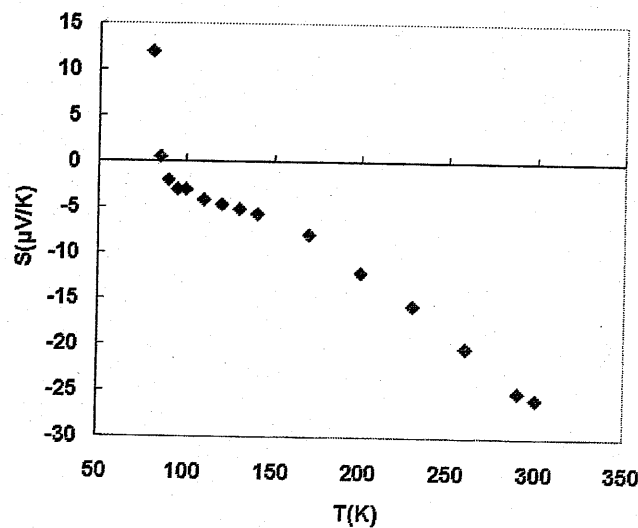


図 2-30 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜の Seebeck 係数の温度依存性 (sample: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(110)$)

電気抵抗値、磁化曲線、および Seebeck 係数の各温度依存性から、作製した Fe_3O_4 薄膜は Verwey 転移を示すことが明らかとなり、各特性の検討から 100~130K の幅を持つ転移であったが、良質な Fe_3O_4 薄膜が作製されていることが示唆された。

2-3-3 マグネタイト(Fe_3O_4)薄膜の磁気抵抗効果

Fe_3O_4 薄膜の磁気抵抗(MR)効果およびその温度特性を評価した。薄膜のMR測定およびその温度特性は 2-3-2 の比抵抗温度依存性の測定と同様の方法で行った。MR 比($\Delta R/R$)は、電気抵抗が最大となる磁場における抵抗値 R_{ap} と強磁場(5000Oe または 20000Oe)における電気抵抗値 R_p との差を R_p (または R_{ap}) で除した値 (またはその 100 分率) から算出した。

図 2-31 に $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜の MR の温度依存性を示す。

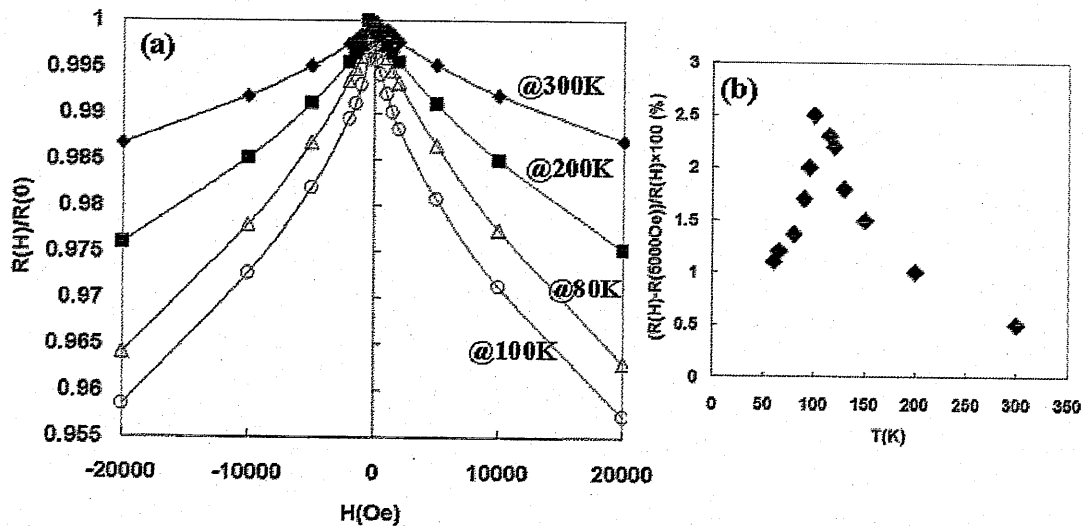


図 2-31 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜の磁気抵抗効果とその温度依存性

(a)MR 曲線、(b)5000Oe における MR(%)の温度依存性、 $H//\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$

磁場の印加方向は $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向である。磁場を印加するにつれ電気抵抗が減少する負の磁気抵抗効果がみられ、さらに室温から 100K 付近までの温度低下につれ MR 比の増大が見られたが、100K 以下では温度低下につれ MR 比の減少が見られ、100~120K 付近で Verwey 転移による MR の異常が見られた。測定した $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜はエピタキシャル薄膜であり、完全なエピタキシャル膜では通常このような MR は見られないが、膜中の粒界 (grain boundary) や位相転位などにより、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ などエピタキシャル酸化物薄膜において磁気抵抗効果が現れることがある^{25), 42)}。特に、 Fe_3O_4 薄膜では図 2-32 に示すような副格子中の B-site の鉄原子と酸素原子との結合配列が転位した逆位相境界 (Anti-phase boundaries: APBs) が存在すると考えられており⁴³⁻⁴⁴⁾、このような逆位相境界における anti-ferromagnetic boundary が Fe_3O_4 薄膜の MR 特性に影響したという報告もある⁴⁵⁾。

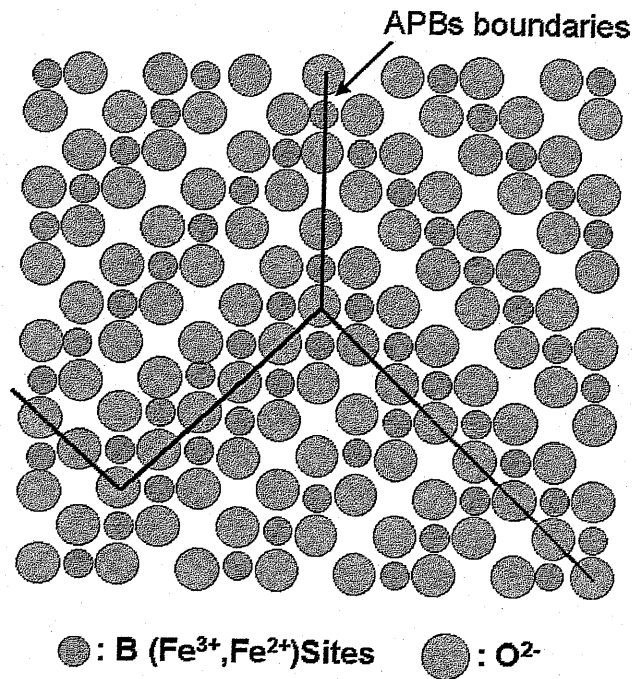


図 2-32 Fe_3O_4 薄膜の逆位相境界(Anti-phase Boundaries; APBs) ⁴⁴⁾

図 2-33 にエピタキシャル $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)/\text{MgO}(110)$ 薄膜、および多結晶(poly) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_x/\text{Si}$ 薄膜の室温における磁気抵抗効果の比較を示す。室温での Fe_3O_4 薄膜の比抵抗 ρ は、エピタキシャル薄膜の場合 $2 \times 10^{-3} (\Omega\text{cm})$ 、多結晶薄膜の場合 $5 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})$ を示し、多結晶薄膜で大きな比抵抗を示した。さらに多結晶配向膜の MR 比は 1.3% と、エピタキシャル膜のそれと (0.5%) 比較して 3 倍程度の大きな値を示した。多結晶膜の比抵抗はエピタキシャル膜のそれと比較して大きな値を示したことを考慮すると、多結晶膜における磁気抵抗効果では結晶粒 (grain) 間における伝導スピンの粒界トンネル効果の寄与が比較的大きいと考えられる。マンガン系ペロブスカイト酸化物 ($(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$) 膜 ⁴⁶⁾ やダブルペロブスカイト $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 膜 ⁴⁷⁾ などのハーフメタル系の酸化物多結晶膜において grain 間のスピントネリングによる磁気抵抗効果が確認されており、J. Y. Gu らは図 2-34 のようなモデルで粒界トンネル磁気抵抗効果を説明した ⁴⁶⁾。これによると、粒界 (grain boundary) は伝導電子のトンネルに対するポテンシャル障壁として働き、各 grain のスピンの向きが互いに異なるゼロ磁場状態では、スピンの方向が揃っていないため電子が粒界をトンネルするのに余分なエネルギーが必要となり大きな抵抗が生じ、一方、各 grain のスピンの向きが一方向に揃った磁場印加状態では、スピンは粒界トンネルが容易になり抵抗が低下すると考えられている。また、J. M. D. Coey らが作製した Fe_3O_4 のコンパク

ト粉体においても⁴⁸⁾、このような粒界トンネリングに起因する磁気抵抗効果が得られており、 Fe_3O_4 のハーフメタリックな性質が期待される。

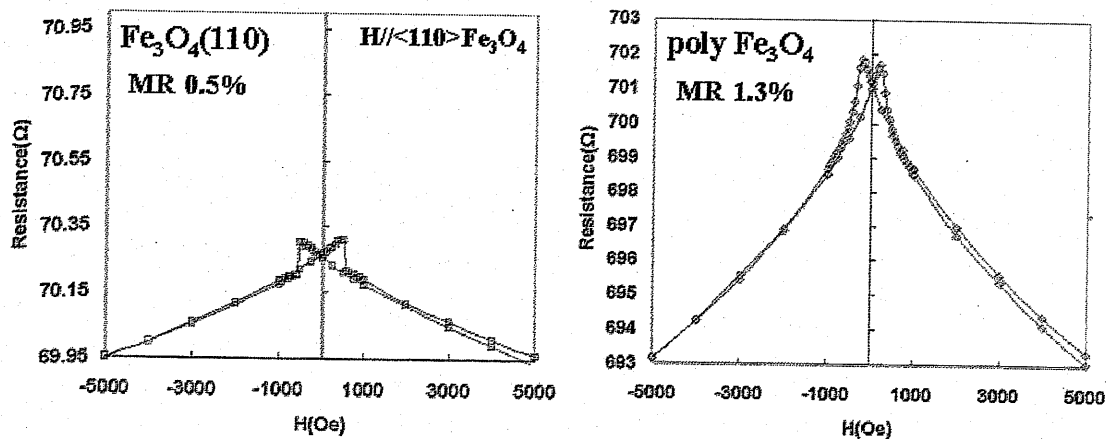


図 2-33 室温における各 Fe_3O_4 薄膜の MR 曲線

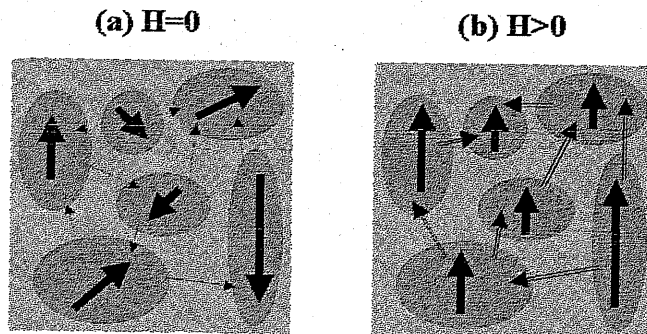


図 2-34 grain 間のスピン電子のトンネリングモデル⁴⁶⁾
(a)ゼロ磁場で抵抗が高い。(b)磁場印加で抵抗が低い。

2-3-4 反強磁性体 BiFeO_3 の強誘電特性

BiFeO_3 は強誘電性以外にも G 型の反強磁性を有するといわれ、磁性強誘電体として古くから興味をもたれている^{20-21,23)}。 BiFeO_3 は BaTiO_3 や $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ など他のペロブスカイト酸化物との固溶体を作りやすく、これらの焼結体および薄膜で反強磁性転移温度(T_N)における比誘電率の異常や強磁性ループが観測されており⁴⁹⁻⁵⁰⁾、これらの特性が BiFeO_3 の低対称な構造とその B-site 中の Fe^{3+} のスピン配列によることが局在スピン状態密度近似 (LSDA) 計算²²⁾から説明されているが原因は解明されていない。電界により磁化(磁場により電気分極)が誘起する現象は古くから電気磁気効果(Magnetoelectric effect; ME)として知

られ、 Cr_2O_3 ⁵¹⁾や極低温領域における Fe_3O_4 ³¹⁾で観測されているだけでなく、 BiFeO_3 のような磁性強誘電体においても観測された報告がある⁵²⁾。最近では TbMn_2O_5 ⁵³⁾や HoMnO_3 ⁵⁴⁾などの磁性酸化物において誘電率および電気分極の磁場変化が観測されたという報告もあり、ますます電気(分極)と磁気のカップリングに関心が広がりマルチフェロイックな特性を有する新材料の探索、創成を試みる研究が多くなってきており、磁場で分極を、電界で磁化を制御できるような新しいマルチエレクトロニクスとして期待されている。このような電気と磁気がカップリングするような新しい特性を期待すべく、その先駆けとして強磁性と強誘電性両方を兼ね備えた材料の合成は酸化物薄膜のみならずバルクセラミックスにおいても行われているが、両特性を示すデータは再現性に乏しく、観測されても極めて小さな自発磁化および分極を示すヒステリシスしか観測されていないが、新しい酸化物材料を合成するといった点で非常に興味深い。ここで BiFeO_3 薄膜を基材に $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 固溶体薄膜を作製し、その磁気特性および強誘電特性を調べた。

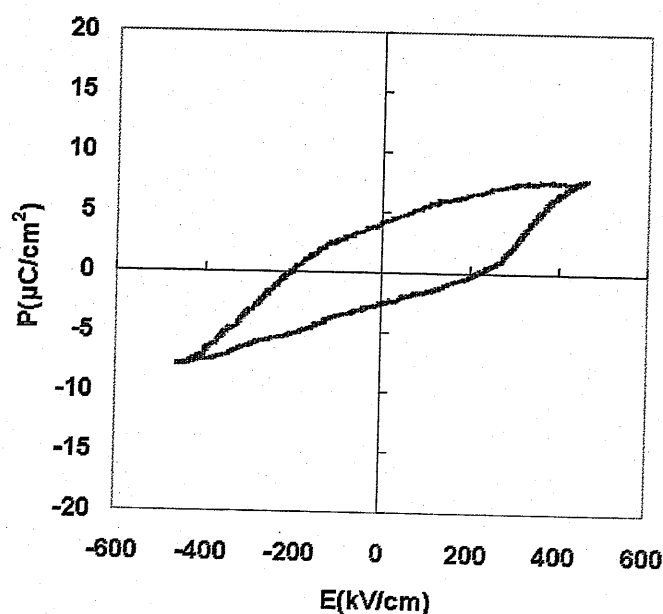


図 2-35 BiFeO_3 薄膜の強誘電特性

2-2-2 節の XRD パターン(図 2-19)を示した BiFeO_3 薄膜において、強誘電ヒステリシスが観測された。図 2-35 に導電性 Nb doped- $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上で作製した $\text{BiFeO}_3(001)$ 薄膜の強誘電ヒステリシス(P-E)曲線を示す。P-E 曲線の測定は、膜厚 300nm を基準として強誘電体薄膜表面に 0.5mmφの金の上部電極を付け、導電性基板をグランドに落とし、

Sawyer-tower 回路を用いて 1kHz で行った。また比誘電率(dielectric constant; ϵ_r)の測定も同様の方法で、LCR メーターを用いて 10kHz で行った。いずれの測定も室温で行った。 $\text{BiFeO}_3(001)$ 薄膜の比誘電率はおよそ 120 を示し、抗電界(E_c)の大きなヒステリシスが得られるなど比較的良好な強誘電膜が得られていることがわかった。ただ、作製条件や基板および電極の選択などにより E_c や残留分極値、およびヒステリシスの形状が変化するためにやや再現性に乏しくさらに良好な薄膜を得るための作製方法を検討する余地がある。

次に $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ 固溶体薄膜 ($x=1\sim0.5, 0$) を作製し、その電気的・磁気的特性を調べた。作製において 3-2 節で高配向膜を作製した BiFeO_3 のターゲットに BaTiO_3 を混合した混合ターゲット ($x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$) を用い、2-2-2 節同様の条件、すなわち基板温度を 600°C 、スパッタガスを $\text{Ar}/\text{O}_2(7/3)$ 混合ガス、ガス圧を 0.6Pa 、スパッタ電力を 50W 、スパッタレートを $6\text{nm}/\text{min}$ としたスパッタ条件で $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に成膜を行った。尚、 $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ の x は BiFeO_3 ターゲットと BaTiO_3 ターゲットの混合比を表している。図 2-36 に $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ 固溶体薄膜 (層厚 300nm) の X 線回折 (θ - 2θ) パターンを示す。

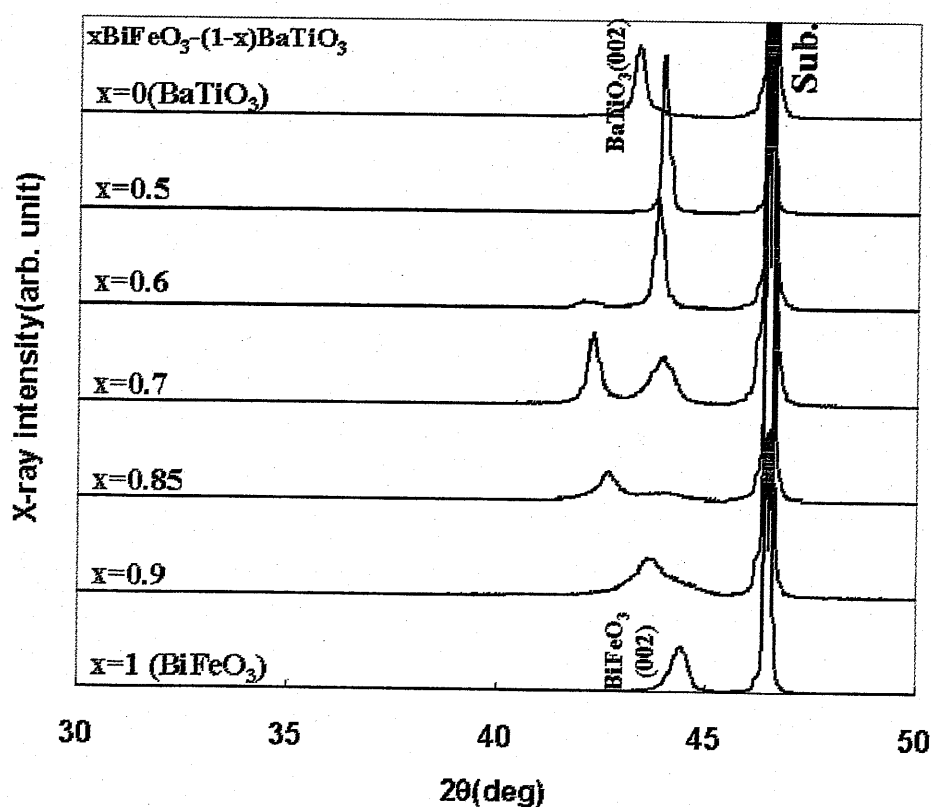


図 2-36 $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ 固溶体薄膜における XRD パターンの組成に対する変化

BiFeO₃ から BaTiO₃ の組成を増加させるにつれ BiFeO₃(002)のピークは低角側にシフトし、 $x=0.9\sim0.7$ の範囲でピークの分裂が見られた。また、スプリットしたピークのうちの低角側のピーク強度は $x=0.7$ から BaTiO₃ の組成を増加させるにつれ小さくなり、反対に高角側のピーク強度は大きくなり、 $x=0.5$ 以降でピークが一本化した。yBiFeO₃-(1-y)BaTiO₃ 固溶体(バルク)の結晶構造解析から、 $y=1\sim0.7$ 、 $y=0.7\sim0.1$ 、 $y=0.1\sim0$ の組成に対してそれぞれ菱面体晶、立方晶、正方晶と、BiFeO₃ と BaTiO₃ の混合組成によって結晶構造が変化することが報告されている⁴⁹⁾。今回作製した固溶体薄膜の組成をEDXから厳密に決定することはできなかったが、作製した $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ 固溶体薄膜で見られるXRDピークのスプリットはこのような固溶体薄膜の組成に対する構造変化によるものと考えられる。また図 2-37 に導電性 Nb doped-SrTiO₃(100)基板上で作製した $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ 固溶体薄膜(層厚 300nm)の強誘電ヒステリシス(P-E)曲線を示す。

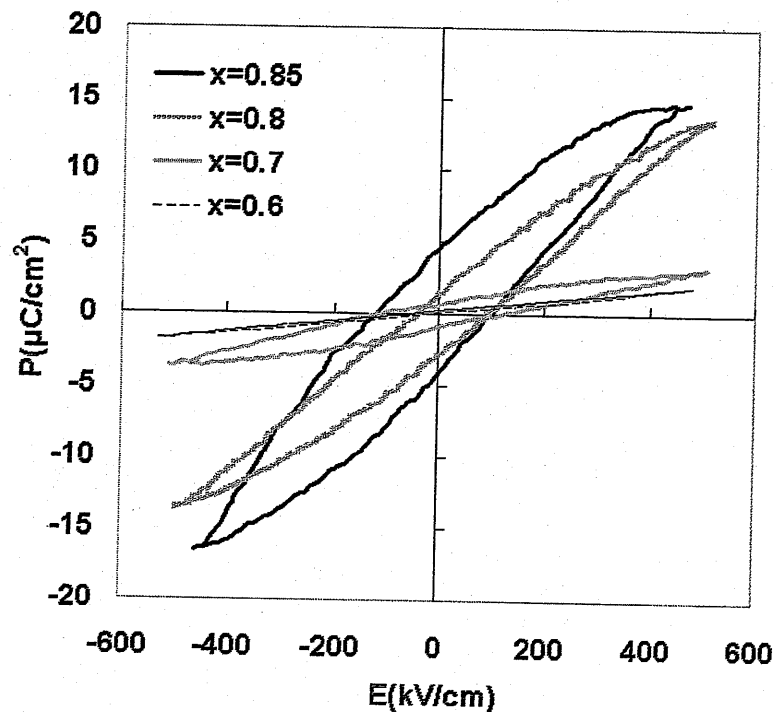


図 2-37 $x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ 固溶体薄膜($x=1\sim0.5, 0$)における強誘電特性の組成に対する変化

強誘電ヒステリシス(P-E)曲線は組成によって異なる様相を示した。BiFeO₃ の組成が $x=0.85$ で最も大きな分極値が得られ、 x が増加するにつれ分極が小さくなり、 $x=0.6$ 以降ではヒステリシスが観測されないという傾向を示した。一方、yBiFeO₃-(1-y)BaTiO₃ 固溶体の結晶

構造と物性の関係から $y=0.7\sim0.1$ において反強磁性および常誘電性を示し、 $y=1\sim0.7$ において強磁性および強誘電性が共存するという興味深い性質を示すことが報告され^{49),55)}、パルスレーザー蒸着法で作製した $(\text{BiFeO}_3)_{0.7}\text{-(BaTiO}_3)_{0.3}$ 薄膜においても強磁性ヒステリシスループおよび強誘電ヒステリシスループが得られている⁵⁶⁾。本研究で作製した $x\text{BiFeO}_3\text{-(1-x)BaTiO}_3$ 固溶体薄膜においても、強誘電ループの分極が変化する組成領域 ($x=0.9\sim0.7$ 付近)において、薄膜の結晶構造変化に伴う XRD ピークのスプリットが観測されており、このような結晶構造による強誘電特性の変化以外に強磁性の発現など磁気特性の変化も期待されたが、作製した $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 固溶体薄膜では全組成、10K~室温においても強磁性ヒステリシスは観測されなかった。本研究で作製した磁性強誘電体 BiFeO_3 を基材とした固溶体薄膜では強磁性と強誘電性の共存には至らなかったが、作製方法や材料の選択などにより電気と磁気の二つの自由度を活用した新しい薄膜電子材料の創成および応用性が期待される。

2-4 結論

本研究では、さまざまな酸化鉄薄膜の作製と結晶性およびその電氣的・磁氣的性質に焦点を当てた基礎的な特性について検討した。様々な酸化鉄薄膜のエピタキシャル成長が RF マグネトロンスパッタ法で容易に作製することができ、特にスパッタターゲットの化学組成および酸素量を適切に調節することで、従来得られなかった酸化鉄(酸化物)のエピタキシャル薄膜を得ることが可能となった。マグネタイト(Fe_3O_4)やマグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)などをエピタキシャル成長したスピネル酸化鉄薄膜ではその結晶磁気異方性に左右する磁気特性が得られ、二回対称面を有する $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ 膜において面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向が磁化容易軸に、 $\langle 001 \rangle$ 軸方向が困難軸になることが明らかとなった。 Fe_3O_4 薄膜において Verwey 転移による電気抵抗値、保磁力、および Seebeck 係数の温度異常や多結晶膜の粒界トンネル磁気抵抗効果が見られた。反強磁性 BiFeO_3 薄膜では強誘電ヒステリシスが、 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 固溶体薄膜においては BiFeO_3 の組成により結晶構造、強誘電特性が変化する様子が見られ、強磁性の発現までには至らなかったが、作製方法や材料の選択などにより磁性と強誘電性を併せ持つ新しい薄膜電子材料への応用性が期待される。以上のようなさまざまな酸化鉄薄膜の基礎的特性を踏まえ、次章以降の Fe_3O_4 層を用いた強磁性トンネル接合素子の作製やエピタキシャル酸化鉄薄膜をピニング層としたスピンバルブ素子の作製とその特性の検討を行った。

2-5 参考文献

- 1) 近角聡信、物理学選書4-強磁性体の物理(1996、裳華房)
- 2) "Magnetism", (Encyclopædia Britannica, London, 1969).
- 3) William Gilbert: *De Magnete* (Dover Publications Inc.).
- 4) James D. Livingston, *Nature*, **407**, 453 (2000).
- 5) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. (John Wiley and Sons, New York, 1996).
- 6) 近角聡信、大田恵造、安達健五編、磁性体ハンドブック(1975、朝倉書店)
- 7) P. Seneor, THESE, L'ECOLE POLYTECHNIQUE, France, 2000.
- 8) A. Yanase, L. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 312 (1984).
- 9) Ze Zhang, S. Satpathy, *Phys. Rev. B*, **44** 13319 (1991).
- 10) V. N. Antonov, B. N. Harmon, and V. P. Antropov, *Phys. Rev. B*, **64** 134410-1 (2001).
- 11) V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, *Phys. Rev. B*, **54** 4387 (1996).
- 12) E. J. W. Verwey, *Nature*, 327 (1939).
- 13) E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, and F. C. Romeijn, *J. Chem. Phys.*, **15**, 458 (1947).
- 14) I. Leonov, A. N. Yaresko, V. N. Antonov, M. A. Korotin, and V. I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.*, **93** 146404-1 (2004).
- 15) Horng-Tay Jeng, G. Y. Guo, and D. J. Huang, *Phys. Rev. Lett.*, **93** 156403-1 (2004).
- 16) 東堂栄、竹下直、森多美子、毛利信男、固体物理、**36**, 223 (2001)
- 17) 妹尾仁嗣、パリテイ、**17**, 29 (2002).
- 18) J. Morin, *Phys. Rev.*, **78**, 819 (1950).
- 19) D. Treves, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5263 (1968).
- 20) G. A. Smolenskii, I. E. Chupis, *Sov. Phys. Usp.*, **25**, 475 (1982).
- 21) Nicola A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- 22) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Lieu, D. Viehland, V.

- Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science*, **299**, 1719 (2003).
- 23) 野村昭一郎、内野研二、固体物理、**18**, 13 (1983)
- 24) 加藤誠軌、セラミックス基礎講座(3)～X線回折分析(1990、内田老鶴圃)
- 25) S. Ogale, K. Ghosh, R. P. Sharma, R. I. Greene, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. B* **57**, 7823 (1998).
- 26) H. Matsuda, H. Adachi, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima, *J. Mater. Res.*, **17**, 1985 (2002).
- 27) H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L387 (2002).
- 28) X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, and G. Q. Gong, *J. Appl. Phys.*, **83**, 7049 (1998).
- 29) Y. Sugita, Y. Kawawake, M. Satomi, and H. Sakakima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5984 (1998).
- 30) I. Yamaguchi, T. Iwayama, T. Manabe, T. Tsuchida, M. Souma, T. Kumagai, and S. Mizuta, *J. Solid State Chem.*, **163**, 239 (2002).
- 31) 仲山寛、修士論文、奈良先端科学技術大学院大学、物質創成科学研究科(2000)
- 32) Y. Nakayama, H. Adachi, M. Satomi, S. Okamura, T. Shiosaki, E. Hirota, and H. Sakakima, *J. Mag. Soc. Jpn.*, **24**, 559 (2000), in-japanese.
- 33) E. M. Gyorgy, H. M. O'bryan Jr., *Phys. Lett.*, **23**, 513 (1966).
- 34) 宮本芳子、固体物理、**26**, 211 (1991)
- 35) P. Novak, H. Stepankova, J. Englich, J. Kohout, and V. A. M. Brabers, *Phys. Rev. B* **61**, 1256 (2000).
- 36) S. Todo, N. Takeshita, T. Kanehara, T. Mori, and N. Mori, *J. Appl. Phys.*, **89**, 7347 (2001).
- 37) V. A. M. Brabers, F. Walz, and H. Kronmuller, *Phys. Rev. B*, **58**, 14163 (1998).
- 38) 津田惟雄、那須奎一郎、藤森淳、白鳥紀一、物性科学選書～電気伝導性酸化物(1993、裳華房)

- 39) 応用物理学会編、応用物理ハンドブック(1990、丸善)
- 40) C. Constantin and M. Rosenberg, *Solid State Commun.*, **9**, 675 (1971).
- 41) A. J. M. Kuiper, V. A. M. Brabers, *Phys. Rev. B* **14**, 1401 (1976).
- 42) J. O'Donnell, M. Onellion, and M. S. Rzechowski, *Phys. Rev. B* **55**, 5873 (1997).
- 43) T. Hibma, F. C. Voogt, and L. Niesen, *J. Appl. Phys.*, **85** 5291 (1999).
- 44) D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **53**, 9175 (1996).
- 45) W. Eerebstein, T. T. M. Palstra, S. S. Saxena, and T. Hibma, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 247204-1 (2002).
- 46) J. Y. Gu, S. B. Ogale, M. Rajeswari, T. Venkatesan, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1113 (1998).
- 47) H. Adachi, Y. Nakayama, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima: *Trans. Mater. Res. Soc.*, **26**, 1029 (2001).
- 48) J. M. D. Coey, A.E. Berkowitz, L.I. Balcells, F. F. Putris, and F. T. Parker: *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 734 (1998).
- 49) M. M. Kumar, A. Srinivas, and S. V. Suryanarayana, *J. Appl. Phys.*, **87**, 855 (2000).
- 50) T. Kanai, S. Ohkoshi, and K. hashimoto, *J. Phys. Chem. Solid* **64**, 391 (2003).
- 51) 白鳥紀一、喜多英治、固体物理、**14**, 599 (1979)
- 52) Z. V. Gabbasova, M. D. Kuz'min, A. K. Zvezdin, I. S. Dubenko, V. A. Murashov, D. N. Rakov, and I. B. Krynetsky, *Phys. Lett. A* **158**, 491 (1991).
- 53) N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, and S-W. Cheong, *Nature*, **429**, 392 (2004).
- 54) T. Lottermoser, T. Lonkal, U. Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer, and M. Flebig, *Nature*, **430**, 541 (2004).
- 55) 井上光輝、藤井壽崇、加島篤、日本応用磁気学会誌、**27**, 1117 (2003).
- 56) K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 555 (1999)

第3章 マグネタイト(Fe_3O_4)薄膜を用いた強磁性トンネル接合素子

3-1 まえがき

図3-1のようにup(down) spinが絶縁体でdown(up) spinが金属となり、完全に片方のスピンのみで電気伝導を担う物質はハーフ・メタル(half-metal)と呼ばれ、高いスピン偏極率(P)の電気伝導性強磁性体が多く知られている¹⁻²⁾。half-metal 強磁性体は遷移金属酸化物に多く、局在スピン状態密度近似(Local-Spin Density Approximation; LSDA)計算からマンガ系酸化物($(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$; LSMO)¹⁻³⁾や酸化クロム(CrO_2)^{1-2), 4)}、マグネタイト(Fe_3O_4)^{1-2), 5-6)}が half-metal と予想され、強磁性トンネル接合に有用であることが期待される。

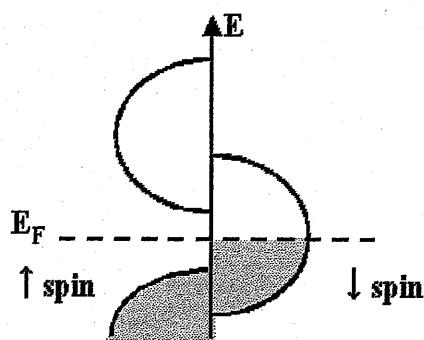


図 3-1 ハーフ・メタル(Half metal)のエネルギー状態密度図

1975 年に Julliere が提唱したモデル⁷⁾より、half-metal を強磁性トンネル接合に適用すれば強磁性体のスピン偏極率を P として次式、

$$TMR = \frac{\Delta R}{R} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (3-1)$$

より磁気抵抗比 ($\Delta R/R$) に換算して 2 桁以上のトンネル磁気抵抗効果 (Tunnel magnetoresistive effect; TMR) が得られると考えられている。大きな TMR 比により 100Gb/in^2 以上の高記録密度磁気媒体用の再生ヘッドや Magnetic Random Access Memory (MRAM) 等の高性能磁気デバイスの作製が可能であると期待されている。half-metal を強磁性トンネル接合に適用した研究例は多く、ホイスラー合金を用いた東北大の猪俣らが作製した $\text{CoCrFeAl}/\text{AlO}_x/\text{CoFe}/\text{NiFe}/\text{IrMn}$ では室温で ~20% の MR 比が得られ⁸⁾、同大の宮崎らが作製した $\text{CoMnAl}/\text{AlO}/\text{CoFe}/\text{IrMn}$ では室温で 30~40% の大きな MR 比が得られている⁹⁾。

(La,Sr)MnO₃を用いた強磁性トンネル接合においては、フランス CNRS の A. Fert らが作製した(La,Sr)MnO₃/SrTiO₃/(La,Sr)MnO₃では4.2Kで1800%の極めて大きなMR比が得られており¹⁰⁾、同じグループのJ. M. De TeresaらのCoFe/SrTiO₃/(La,Sr)MnO₃では4.2Kで磁化の平行-反平行状態で抵抗が50%程度低下する逆磁気抵抗曲線が得られた¹¹⁾。このようにマンガン系ペロブスカイト酸化物を用いたトンネル接合において大きなMR比が得られるだけでなく、逆磁気抵抗曲線のように強磁性層のPの符号に起因する非対称的なバイアス依存性など興味深いデータが得られており、他にも数多くの研究が報告されているが、 T_c が低いため室温ではTMRはほとんど観測されていない。一方、Fe₃O₄を用いた強磁性トンネル接合には、IBMのX. W. Liらが作製したFe₃O₄/MgO/Fe₃O₄では室温で0.5%のMR比が¹²⁾、フランスCNRSのP. Seneorらが作製したAl/Fe_{3-x}O₄(20Å)/Al₂O₃/Coでは4.2Kで43%のMR比が¹³⁾、ドイツMeiBnerのD. ReisingerらのFe₃O₄/Al₂O_{3-x}/Niでは室温で5%のMR比が得られた¹⁴⁾という数例の報告のみで、いずれにおいても、Fe₃O₄のhalf-metal性にもかかわらず室温で大きなMR比は得られていないが、Fe₃O₄を強磁性トンネル接合に適用した報告はまだ数少なく、高い T_c ゆえ室温で大きなTMR比が期待されている。積層構造における金属層-絶縁層の界面平坦性や、Fe₃O₄の化学量論比など構造的、化学的問題点を最適化することでこれまでの研究例では得られなかった接合特性が期待される。

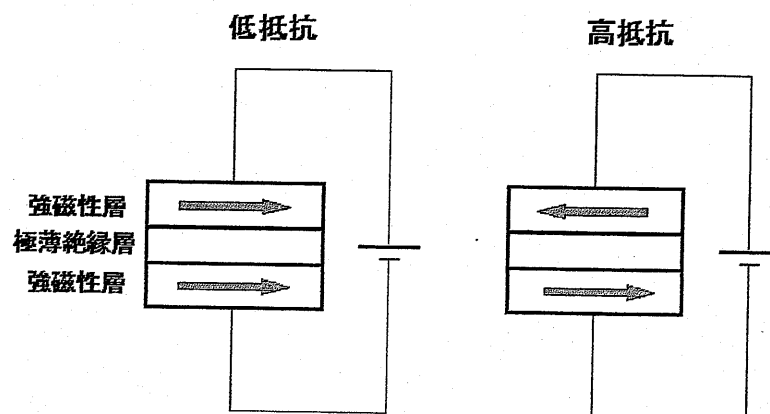


図 3-2 積層型の強磁性トンネル接合

一般に強磁性トンネル接合は図 3-2 のような2枚の強磁性金属膜とそれらに挟まれた薄い絶縁膜から構成される¹⁵⁾。このような構成では現在すでに、鉄-コバルト、パーマロイのような強磁性体金属を用いたトンネル接合が作製されており、40~50%にも及ぶ大きなトンネル磁

気抵抗比が得られているが¹⁶⁻¹⁷⁾、現段階以上の積層膜の形成技術やより複雑な微細加工技術を最大限に駆使して界面平坦性および絶縁層を良質化することでさらなる磁気抵抗比の向上が実現されている¹⁶⁻¹⁸⁾。

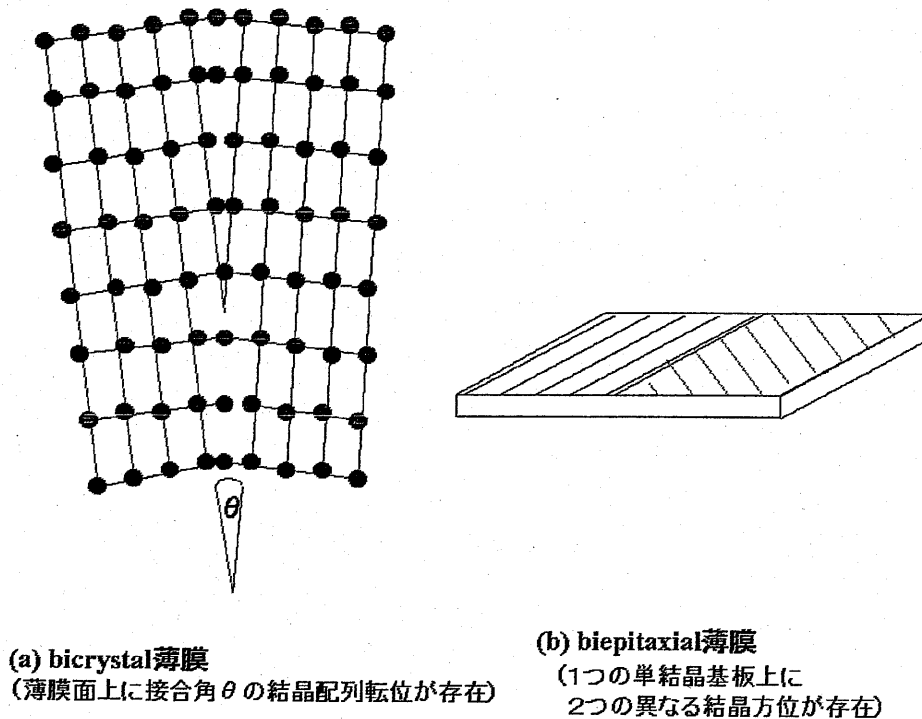


図 3-3 バイクリスタル(bicrystal)とバイエピタキシャル(biepitaxial)薄膜

一方、酸化物セラミックス特有の“粒界(grain boundary)”をトンネル障壁とした粒界トンネル接合も知られている¹⁹⁾。酸化物の粒界はその電氣的、光学的特性に影響を与えるが、逆に粒界を構造的に制御することで酸化物薄膜の機能性の向上を狙った技術があり、超伝導分野では超伝導トンネル接合(Josephson 接合)に応用されている¹⁹⁻²¹⁾。最近では磁性酸化物薄膜でも、ペロブスカイト酸化物(LSMO)薄膜にこのような人工粒界を導入することでトンネル接合を作製し、大きな粒界トンネル磁気抵抗効果が得られたという報告がある。酸化物薄膜の粒界を制御する方法は、面内方位の1つの結晶軸に対して小角度傾斜した粒界を持つ基板上に酸化物薄膜を成長させて得られるバイクリスタル(bicrystal)薄膜(図 3-3(a))²²⁻²³⁾や、薄膜と単結晶基板の間に挟むシード層の選択で層の面内方位を制御し、層間に粒界を導入したバイエピタキシャル(biepitaxial)薄膜(図 3-3(b))の作製²⁴⁻²⁵⁾で行われ、最近では用途上バイエピタキシャル薄膜の研究例が多い。これはシード層の選択で薄膜の結晶方位や粒界構

造を簡単に作製することが出来るため、バイクリスタル基板を使用するより結晶方位の制御が容易であるためである。このように、酸化物薄膜に人工的な粒界を導入することで新しいトンネル接合素子が期待される。

本研究では、マグネタイト(Fe_3O_4)を用いた新しい強磁性トンネル接合の作製とその特性の検討を行い、強磁性酸化物における新しい接合特性に関する知見を得た。 Fe_3O_4 を用いたバイエピタキシャル接合では、 Fe_3O_4 薄膜の面内方位軸が互いに 90° 回転した構造を持つ新しいバイエピタキシャル(biepitaxial)接合の作製に成功し、その結晶構造、微細構造および電氣的・磁氣的特性を検討した。積層トンネル接合($\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$)では、Al 膜の多段階プラズマ酸化による絶縁膜の作製により界面平坦性がよく良質の絶縁層およびエピタキシャル Fe_3O_4 層が導入されたトンネル接合素子の作製に成功し、磁気抵抗特性とその低温特性の検討を行った。

3-2 マグネタイト(Fe_3O_4)バイエピタキシャル接合²⁶⁾

3-2-1 バイエピタキシャル薄膜の作製

Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜の作製はこれまでと同様 RF マグネトロンスパッタ法で行った。基板は単結晶 $\text{MgO}(110)$ を用いシード層に CeO_2 を用いた。 CeO_2 は立方晶 ($a=5.41\text{\AA}$) で MgO (立方晶、 $a=4.21\text{\AA}$) および Fe_3O_4 (立方晶、 $a=8.39\text{\AA}$) の (110) 面に対して格子整合性が良いことからこれらを選んだ。 CeO_2 層の形成ではターゲット: CeO_2 、スパッタガス圧: 0.6Pa ($\text{Ar}/\text{O}_2=20/1$)、スパッタ電力: 85W 、基板温度: 450°C で膜厚を 80nm とした。 Fe_3O_4 層の成膜は第 2 章 2-2-1 節と同条件で行い、ターゲット: FeO_x ($x=0.75$)、スパッタガス圧: 0.6Pa (Ar)、スパッタ電力: 50W 、基板温度: 300°C とした。バイエピタキシャル薄膜は、半面を CeO_2 シード層で覆った $\text{MgO}(110)$ 基板上に $\text{Fe}_{3-x}\text{Sr}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.05$) 層を形成して得た。一般に酸化物セラミックス中の不純物はその粒界に析出することが知られており²⁷⁾、作製したバイエピタキシャル薄膜でも SrO などの Sr の不純物化合物がバイエピタキシャル粒界に析出して、粒界抵抗の増加など電気的あるいは磁気的特性が変化することが期待される。ゆえに、作製したバイエピタキシャル薄膜の比較特性のため、 Fe_3O_4 に対して SrO を $2\text{wt}\%$ 添加した $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ バイエピタキシャル薄膜を作製した。結晶構造解析は X 線回折 (X-ray Diffraction; XRD, Philips X'PERT diffractometer)、電子線回折 (Electron Diffraction; ED, Topcon-EM002B, 200kV) および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy; TEM, Topcon-EM002B, 200kV) を用い、薄膜の組成分析はエネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersion X-ray micro probe analysis; EDX, EDAX) により求めた。薄膜の膜厚測定はスタイラス法 (段差計, Dektak) により求めた。磁化測定は振動磁力計 (Vibration Sample magnetometer; VSM, 理研電子) を、電気抵抗および磁気抵抗測定は直流 4 端子法により走査磁場は $\pm 50000\text{Oe}$ で行った。また極低温における特性評価は、冷媒に液体ヘリウムを用い、Physical Properties Measurement System (超伝導量子干渉素子 (SQUID) 内蔵, PPMS Model-6000, Quantum Design) で行った。MR 比 ($\Delta R/R$) は、磁化の反平行状態における電気抵抗値 R_{ap} と磁化の平行状態における電気抵抗値 R_p との差を R_p (または R_{ap}) で除した値の 100 分率から算出した。

3-2-2 バイエピタキシャル膜の構造

Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜の結晶構造を XRD により解析した。 Fe_3O_4 (100nm)/ MgO (110)薄膜、および Fe_3O_4 (100nm)/ CeO_2 (80nm)/ MgO (110)薄膜において、図 3-4 に $\theta/2\theta$ scan、図 3-5 に ϕ scan での X 線回折パターンおよび極点図を示す。 ϕ scan では、 Fe_3O_4 、 CeO_2 、 MgO における逆格子とピークの重なりを考慮して、 Fe_3O_4 に(620)ピーク、 CeO_2 、 MgO に(420)ピークを選定した。図 3-4 で MgO (110)基板上的 CeO_2 および Fe_3O_4 の(110)配向ピークが見られ、 CeO_2 および Fe_3O_4 の(220)ピークにおけるロッキングカーブ(ω scan)の半値幅は、それぞれ 0.7° 、 0.6° であった。さらに、図 3-5 の ϕ scan による XRD パターンと極点図より Fe_3O_4 層の異方性ピークが見られたことから、エピタキシャル膜であることが示唆された。特に、 MgO (110)基板上的 Fe_3O_4 薄膜では、基板と同じ ϕ 角に薄膜の(620)ピークが観測され、 MgO の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸と平行に Fe_3O_4 が成長したと考えられる。一方、 CeO_2 シード層を挟んだ基板上的 Fe_3O_4 薄膜では、基板および CeO_2 に対して 90° ずれた ϕ 角で Fe_3O_4 の(620)ピークが見られたことから、 MgO の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸と垂直に Fe_3O_4 層が成長したと考えられる。

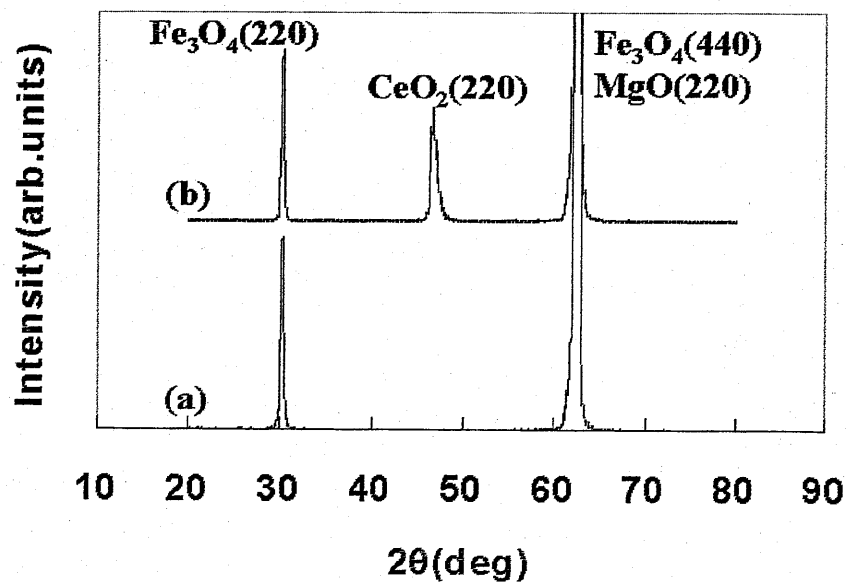


図 3-4 各エピタキシャル Fe_3O_4 層の XRD ($\theta/2\theta$ scan)

(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(110)$ 、(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{MgO}(110)$

これらの X 線回折の結果をまとめると、 Fe_3O_4 薄膜と MgO (110)基板との面内方位の関係は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(110)$ 薄膜では、

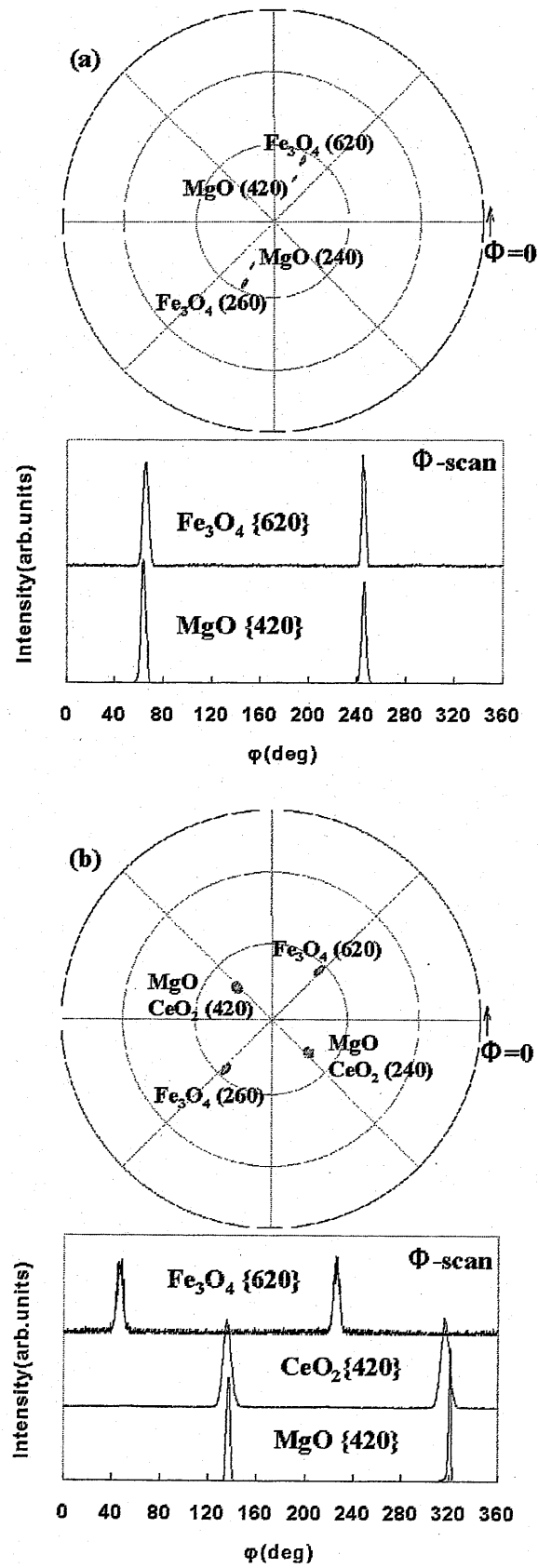


図 3-5 各エピタキシャル Fe_3O_4 層の面内配向ピークにおける XRD(ϕ scan)および極点図
(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(110)$ 、(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{MgO}(110)$

$$\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{MgO}, \langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 001 \rangle \text{MgO}$$

が示唆され、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{MgO}(110)$ 薄膜では

$$\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{MgO}, \langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 001 \rangle \text{MgO}$$

が示唆された。一方、 CeO_2 シード層と $\text{MgO}(110)$ 基板では、

$$\langle 110 \rangle \text{CeO}_2 // \langle 110 \rangle \text{MgO}, \langle 001 \rangle \text{CeO}_2 // \langle 001 \rangle \text{MgO}$$

という関係が、また Fe_3O_4 層は $\text{CeO}_2(110)$ 面に対して面内方位軸が 90° 回転してエピタキシャル成長し、

$$\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 \perp \langle 001 \rangle \text{CeO}_2 // \langle 001 \rangle \text{MgO}$$

という関係であることが示唆された。さらに、 90° 面内方位が回転した Fe_3O_4 層は CeO_2 シード層の膜厚が数原子層でも確認された。よって、 $\text{MgO}(110)$ 面基板を用いた場合 CeO_2 シード層の有無により面内に 90° 回転した Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜が得られることが明らかとなった。図 3-6 に面内方位が 90° 互いに回転した Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜の格子の概略図を示す。また、このようなバイエピタキシャル薄膜の結晶性において、 $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ 薄膜も同様の結果が得られた。

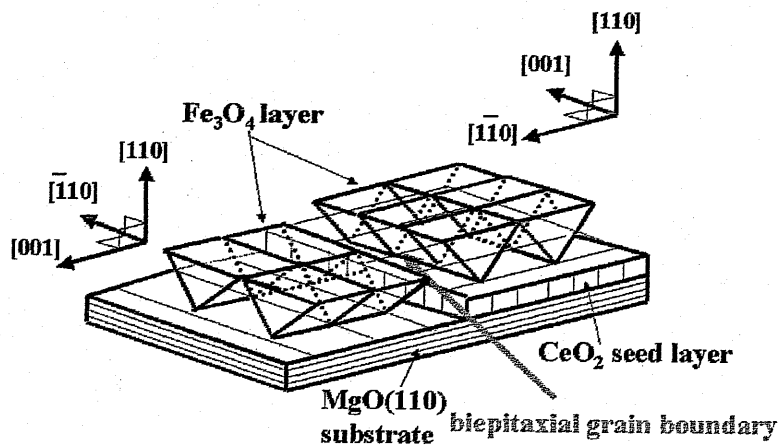


図 3-6 作製した Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜の結晶方位

次に、 Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜の微細構造を TEM 断面像と電子線回折像により観察した。図 3-7 に得られた TEM 断面写真と電子回折像を示す。この図において、(a)は CeO_2 シード層 (25nm) 上の Fe_3O_4 層 (100nm)、(b)は CeO_2 層の有無における境界領域付近、(c)は $\text{MgO}(110)$ 基板上の Fe_3O_4 層 (100nm) の断面像、電子回折像である。

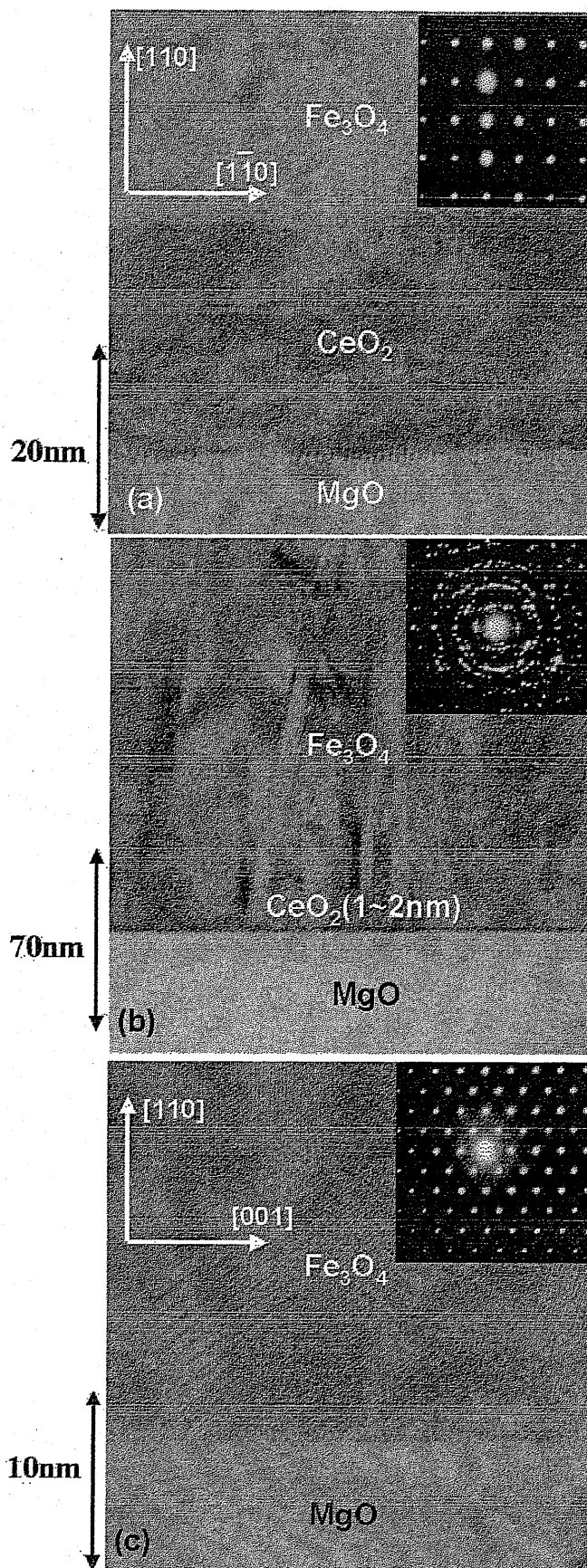


図 3-7 Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜の電子線回折および TEM 断面像
 (a) CeO_2 シード層上の Fe_3O_4 層、(b)粒界付近、(c) $\text{MgO}(110)$ 基板上の Fe_3O_4 層

図 3-7(a)、(c)から CeO_2 の有無で面内 $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ 軸が入れ替わっており、良好な Fe_3O_4 のエピタキシャル層に特徴的な回折像が見られた。一方、(b)の境界領域では、 Fe_3O_4 層は結晶粒径がおよそ 10nm 程度の複数の grain からなる多結晶であることがわかり、この付近における電子回折像は規則的なパターンでなく、リング状のパターンを示した。また詳細な TEM の観察から CeO_2 層の有無の境界は急峻でなく、数 $10\mu\text{m}$ に渡って CeO_2 の膜厚が徐々に変化しており、依然数 nm 残っている CeO_2 層上で Fe_3O_4 層の多結晶構造が広がっていることが明らかとなった。すなわち、 CeO_2 シード層の有無の境界付近は、粒界方向に対して垂直に少なくとも数 $10\mu\text{m}$ の領域に渡って CeO_2 シード層が数 nm 残り、その上の Fe_3O_4 層は柱状構造した複数の多結晶が存在する。半面 CeO_2 シード層で覆った $\text{MgO}(110)$ 基板上で Fe_3O_4 層が成長する場合、 CeO_2 および MgO の(110)面における結晶格子を反映して CeO_2 シード層および MgO 基板上でそれぞれ Fe_3O_4 層がエピタキシャル成長するが、バイエピタキシャル薄膜を作製する際に $\text{MgO}(110)$ 基板の半面のみをマスクして CeO_2 をスパッタ成膜しているため、 CeO_2 シード層の有無の境界付近ではシード層が数 $10\mu\text{m}$ にわたって傾斜していることが TEM 解析で明らかとなった。ゆえにこの付近で Fe_3O_4 が成長する際、境界付近の Fe_3O_4 層は1本の粒界で形成されるのではなく、図 3-8 の模式図のような柱状の多結晶構造をした複数の粒界で構成されると考えられる。

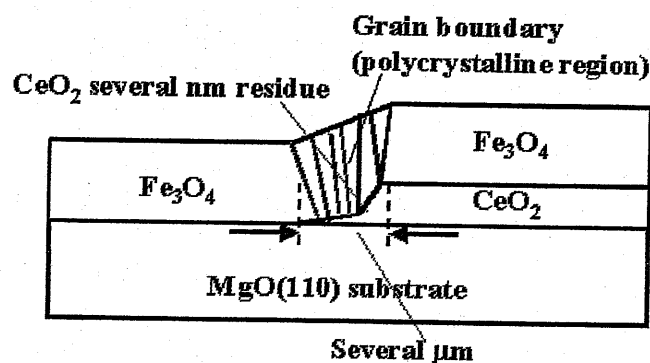


図 3-8 Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜における粒界構造の断面模式図

3-2-3 バイエピタキシャル膜の電氣的・磁氣的特性

作製した $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4)$ バイエピタキシャル薄膜の面内磁化曲線を測定した。測定において磁場の印加方向を $\text{MgO}(110)$ 基板の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向とし、すべて室温で行った。図 3-9 に(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4(100\text{nm})/\text{MgO}(110)$ 、(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(100\text{nm})/\text{CeO}_2(80\text{nm})/\text{MgO}(110)$ 、(c) Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜の磁化曲線を示す。

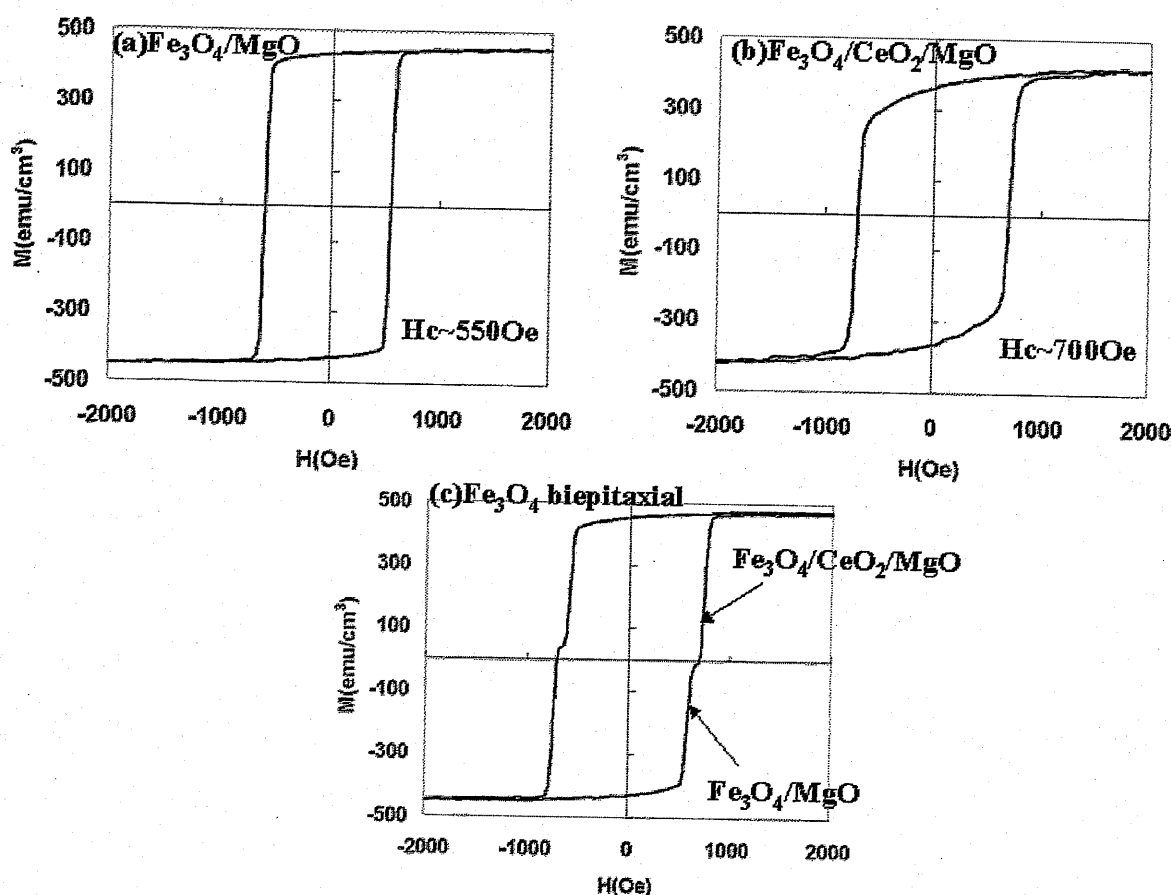


図 3-9 Fe_3O_4 (膜厚 100nm) バイエピタキシャル薄膜の磁化曲線
(a) $\text{MgO}(110)$ 基板上および(b) CeO_2 シード層上の Fe_3O_4 薄膜、(c) Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜

図 3-9(a)の Fe_3O_4 単層膜においては $\text{MgO}(110)$ 基板上の Fe_3O_4 層の磁化曲線において保磁力(H_c)はおよそ 550Oe であるが、(b)の CeO_2 シード層上の Fe_3O_4 薄膜では H_c はおよそ 700Oe とわずかに大きくなり、丸みを帯びた磁化曲線が観測された。 CeO_2 シード層上の Fe_3O_4 薄膜における図 3-9(b)の磁化曲線は、磁場印加方向を $\text{MgO}(110)$ 基板の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向、すなわち 3-2-2 節で考察した結晶方位の関係から Fe_3O_4 層の結晶軸が 90° 回転した面内

$\langle 001 \rangle$ 軸 (CeO_2 層の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸) 方向としたときのものであり、これとは垂直の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向の磁場印加で困難軸を示す直線的な磁化曲線が得られたことから、 CeO_2 シード層上の Fe_3O_4 層の磁化容易軸 (困難軸) はその面内 $\langle 001 \rangle$ ($\langle 110 \rangle$) 軸方向となることがわかった。この理由は不明であるが、 CeO_2 シード層上の Fe_3O_4 層の結晶構造および磁気異方性が CeO_2 層によりなんらかの影響を受けたためだと考えられる。さらに図 3-9(c) の Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜では、基板上およびシード層上それぞれの Fe_3O_4 層に起因するおよそ 100~150 Oe 程度の保磁力差の階段状ステップが磁化曲線に見られた。一方、磁場印加方向を $\text{MgO}(110)$ 基板の面内 $\langle 001 \rangle$ 軸方向とした場合では、困難軸方向を示唆する直線的な曲線が観測されただけでこのような保磁力差のステップは見られなかった。

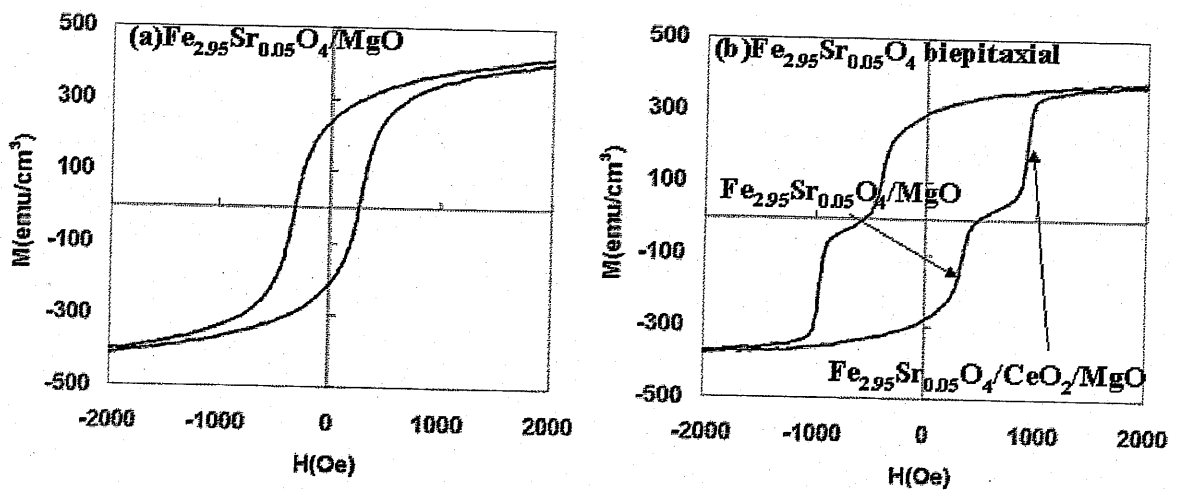


図 3-10 $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ (膜厚 100 nm) バイエピタキシャル薄膜の磁化曲線
(a) $\text{MgO}(110)$ 基板上的 $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ 薄膜、(b) $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ バイエピタキシャル薄膜

同様に、 $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ バイエピタキシャル薄膜の面内磁化曲線も測定した。図 3-10 に (a) $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4(100\text{nm})/\text{MgO}(110)$ 、(b) $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ バイエピタキシャル薄膜の磁化曲線を示す。 $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ 単層膜の磁化曲線は容易軸 (面内 $\langle 110 \rangle$ $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$) 方向の磁場印加にも関わらず丸みを帯びた形となり、 H_c は 250 Oe、飽和磁化値 (M_s) は $370\text{emu}/\text{cm}^3$ であった。困難軸 (面内 $\langle 001 \rangle$ $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$) 方向の磁場印加では困難軸特有の直線的な磁化曲線が観測された。これにより $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ 膜でも磁気異方性定数 (K) は負であることが示唆された。また CeO_2 シード層上の $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ 層の H_c はおよそ 750 Oe と大きな値を示し、 Fe_3O_4 層と

同様 CeO_2 シード層上の $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ 層の磁化容易軸(困難軸)はその面内 $\langle 001 \rangle$ ($\langle 110 \rangle$)軸方向となることがわかった。さらに $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ バイエピタキシャル薄膜でも基板上およびシード層上それぞれの $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ 層に起因するおよそ 500Oe 程度の大きな保磁力差の階段状ステップが磁化曲線に見られ、 Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜と同様磁場印加方向を $\text{MgO}(110)$ 基板の面内 $\langle 001 \rangle$ 軸方向とした場合このような保磁力差のステップは見られなかった。

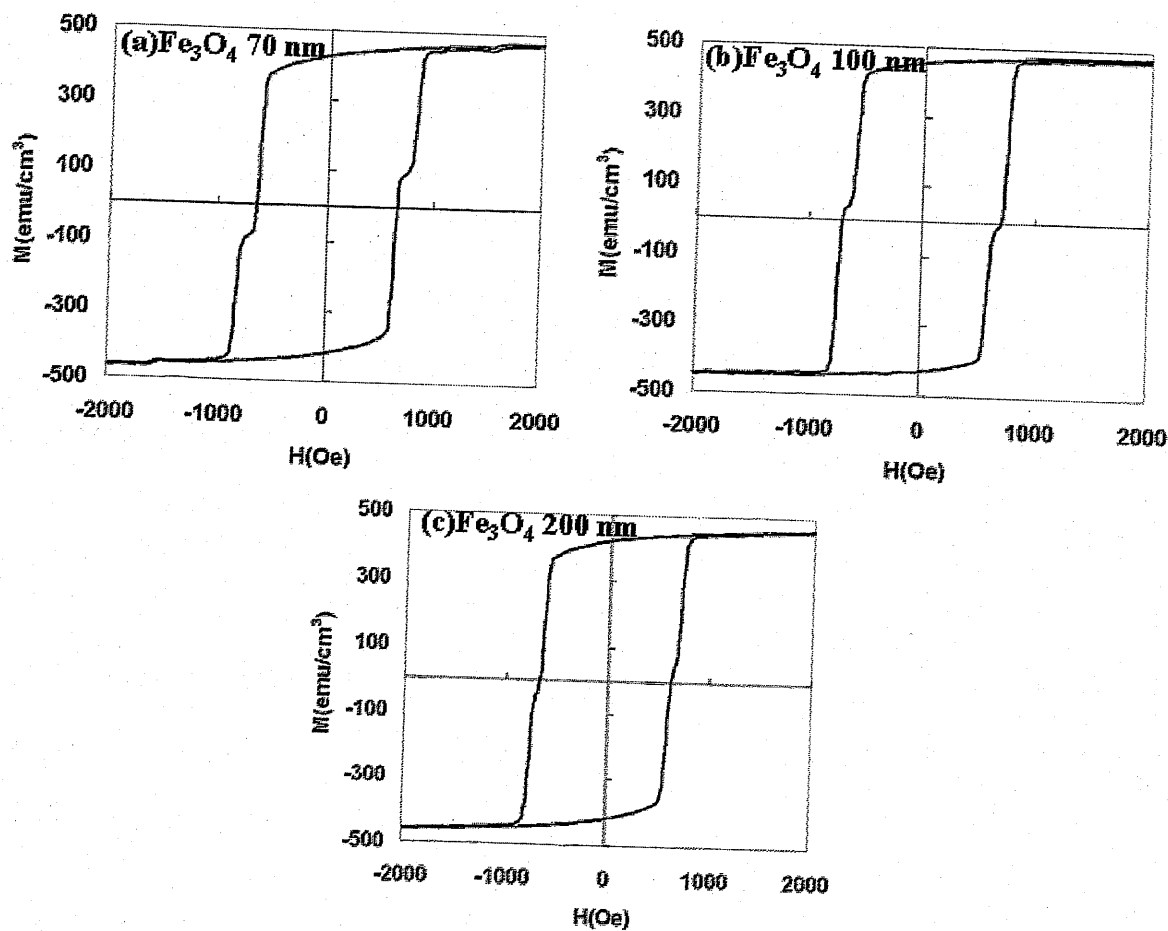


図 3-11 バイエピタキシャル薄膜の磁化曲線における Fe_3O_4 層の層厚依存性
(a) 70nm、(b) 100nm、(c) 200nm

次に Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜の磁化曲線に見られる保磁力差の Fe_3O_4 層の層厚依存性を検討した。 CeO_2 シード層の層厚は 80nm(一定)とした。図 3-11 に Fe_3O_4 層の層厚 (a)70nm、(b)100nm、(c)200nm における磁化曲線を示す。 Fe_3O_4 の単層膜においては層厚が小さくなるにつれ保磁力が大きくなる傾向を示したが、バイエピタキシャル膜において層厚が

小さくなるにつれ保磁力差は大きくなり、膜厚 70nm では 150~200Oe の保磁力差が見られた。 $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ 膜およびそのバイエピタキシャル膜でも同様の依存性が見られた。バイエピタキシャル膜における磁化曲線の保磁力差ステップが現れた理由は不明であるが、 $\text{CeO}_2(110)$ 層およびバイエピタキシャル構造が $\text{CeO}_2(110)$ 上および $\text{MgO}(110)$ 上におけるそれぞれの Fe_3O_4 層の結晶磁気異方性、およびバイエピタキシャル $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4)$ 層の磁気構造 (磁化配列、磁区(domain)構造) に何らかの影響を与えたためだと考えられる。

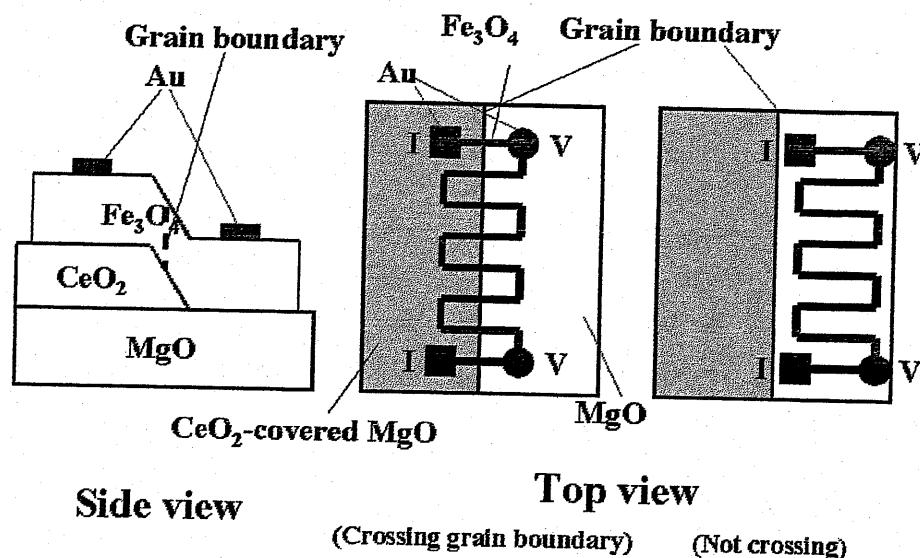


図 3-12 Fe_3O_4 バイエピタキシャル接合に用いた電極パターン

次に Fe_3O_4 バイエピタキシャル素子の粒界における磁気抵抗特性を検討した。ここでは図 3-12 のような meander 型マスク (長さ 10~40mm、幅 0.01~0.05mm、粒界に対し 5~10 回交差) を用いて Fe_3O_4 の接合パターンを作製し²²⁻²³⁾、直流 4 端子法で磁気抵抗効果を測定した。 MgO および CeO_2 シード層上の Fe_3O_4 薄膜の比抵抗は、いずれも室温で $2\sim4\times10^{-3}\Omega\text{cm}$ 、 Fe_3O_4 バイエピタキシャル接合では $4\times10^{-3}\Omega\text{cm}$ と単層膜との差異はなかった。 $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ 薄膜でも同様の傾向を示した。図 3-13 に (a) Fe_3O_4 、(b) $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ バイエピタキシャル接合の室温および 120K における MR 曲線を示す。磁場の印加方向は磁化の測定と同様に $\text{MgO}(110)$ 基板の面内<110>軸方向とした。室温では図 3-9、3-10 の磁化曲線で見られたのと同様の保磁力差ステップが MR 曲線にも見られ、 Fe_3O_4 で 100Oe、 $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ で 500Oe 程度の保磁力差が見られた。一方、磁場印加方向を垂直にした面内<001>軸方向方向ではこのようなステップは見られなかった。しかし、この保磁力差において、磁化平行-反平行過程

に起因する MR 比の増大は見られなかった。また降温につれ、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ 共、室温時で見られた保磁力差ステップは小さくなり、Verwey 転移点²⁸⁾付近の 120K ではほとんど見られなくなった。この理由は、Verwey 転移点付近における $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4)$ 層の立方対称磁気異方性定数(K)の温度異常²⁹⁾により保磁力差が小さくなったためだと考えられる。また、パイエピタキシャル接合の電流-電圧(I - V)特性を調べたところトンネル伝導に特徴的な I - V カーブ³⁰⁾はほとんど見られず直線的なカーブであったことから、作製した Fe_3O_4 パイエピタキシャル接合において、 Fe_3O_4 多結晶膜で見られたような粒界間のトンネル効果は明確に現れなかった。これは 90°粒界のトンネル伝導に対するポテンシャル障壁(トンネル障壁)が極端に小さかったためだと考えられる。

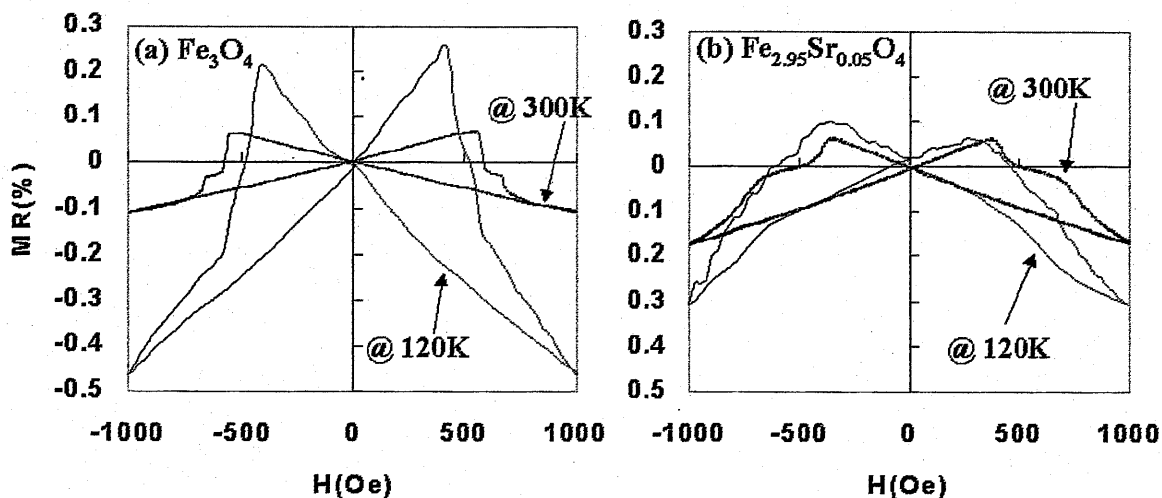


図 3-13 Fe_3O_4 パイエピタキシャル素子の MR 曲線
(a) Fe_3O_4 パイエピタキシャル素子、(b) $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ パイエピタキシャル素子

3-3 絶縁膜を用いた積層トンネル接合($\text{CoFe}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$)^{18),31)}

3-3-1 積層トンネル接合の作製^{18),31)}

多元スパッタ装置により $\text{Pt}(10\text{nm})/\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}(10\text{nm})/\text{AlO}_x(1.2\text{nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(50\text{nm})/\text{TiN}(300\text{nm})$ の膜構成を単結晶 MgO 基板上に *in-situ* 成膜により作製した。下地電極である窒化チタン(TiN)は低抵抗で、また基板と同じ結晶構造を有し、格子定数もほぼ同等であり、下部磁性層である Fe_3O_4 に対する格子ミスマッチが基板とほぼ同じであることから、これを下地に用いることにより良質なエピタキシャル性の Fe_3O_4 層を得ることができる¹⁸⁾。よって、 MgO 基板におけるエピタキシャル Fe_3O_4 層の磁気異方性をトンネル接合特性に反映し、素子のシート抵抗(Sheet resistance; R_A)を下げるために TiN を用いた。作製はターゲットに Ti 用い、スパッタ電力:220W、ガス圧:0.3Pa、基板加熱:300℃で窒素ガス流量($\text{Ar}/\text{N}_2=5/1$)を調節しながら Ti と N との反応性スパッタにより作製した。トンネルバリア層は Al を 0.4 nm 成膜した後、プラズマ酸化法で表面酸化を施して AlO_x を形成し、この工程を 3 回繰り返して絶縁膜を作製した。 Pt は上部電極層である。作製した3層接合をフォトリソグラフィーと Ar イオンエッチングによって微細加工を施し良質なトンネル接合素子を形成した。素子形成プロセスを図 3-14 に示す。

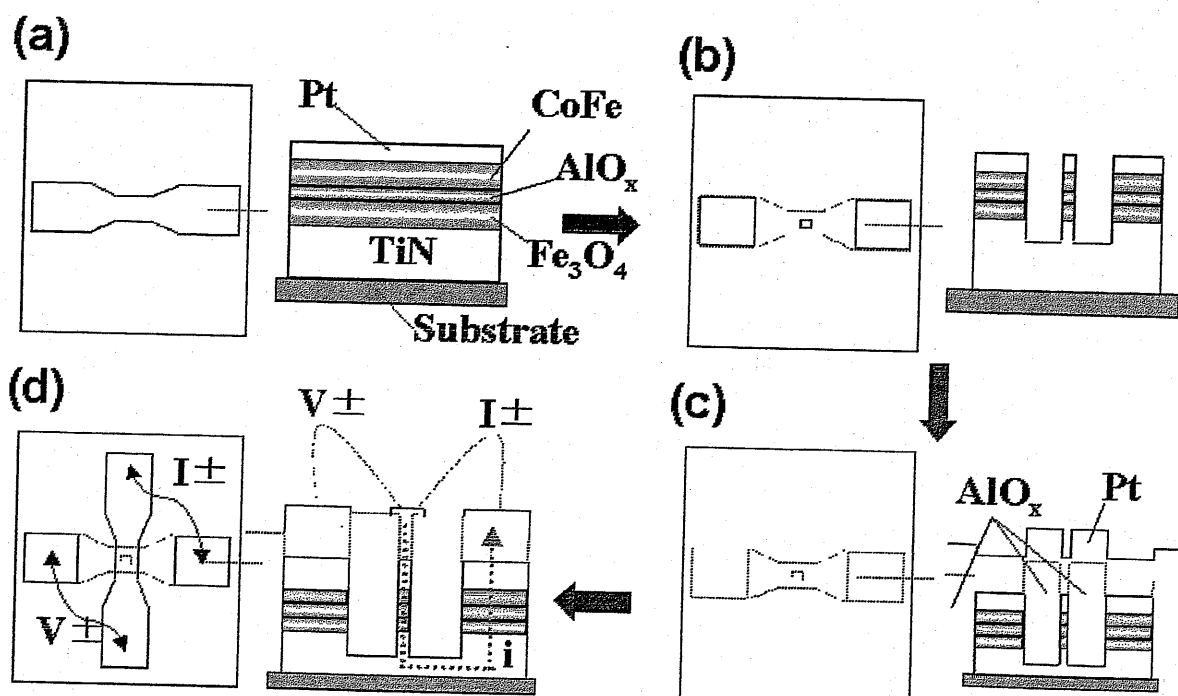


図 3-14 TMR 素子の加工工程(左:top view、右:断面図)¹⁸⁾

フォトリソグラフィーにより(a)パターンの形にレジストを形成した後、Ar イオンエッチングによってパターニング以外の部分を基板表面までエッチングした。N-メチル-2-ピロリジン(NMP)および2ブタノンの有機溶媒によりレジスト除去後、同様に(b)パターンの形にレジストを形成し、第2(Second)エッチングを行った。その後、レジストは除去せずにO₂プラズマアッシングでエッチングクリーニングを行い、アルミナによる層間絶縁を行った。これにより上部電極と下部電極の隔離層が基板表面に施されたことになる。層間絶縁の膜厚は400nmとした。その後、リフトOFFによって層間絶縁層内のレジストを分解し、コンタクトホールを形成し、エッチングクリーニング(O₂プラズマアッシング)を行った(図3-14(c))。再度、リソグラフィにより(d)パターンのような十字型素子のメサを形成し、層間絶縁層の表面まで第3(Third)エッチングを行った。素子の接合面積は $30 \times 30 \sim 2 \times 2 \mu\text{m}^2$ とし、接合部の面積を小さくすることで極力ダストなどの影響を防いでいる。パターニングされているレジスト除去後、電極部分と層間絶縁部分の導通確認を行い、最終的に図3-15に示すような構成のトンネル接合素子を得て、図3-14(d)に示すような直流4端子法によって室温から50Kの温度範囲で磁気抵抗測定を行った。

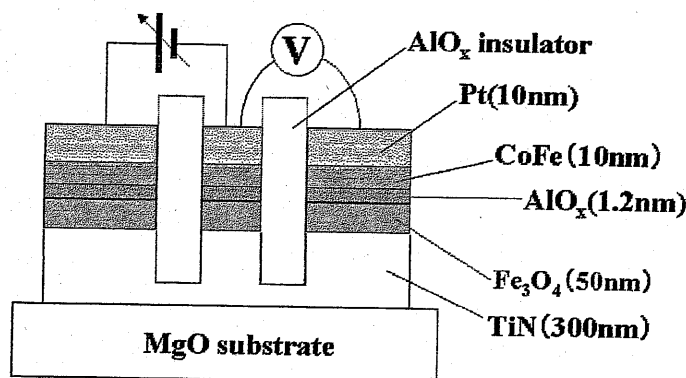


図3-15 エピタキシャル Fe₃O₄層を用いた強磁性トンネル接合(CoFe/AlO_x//Fe₃O₄)

3-3-2 窒化チタン(TiN)上における Fe₃O₄層のエピタキシャル成長

MgOと格子整合性のよい窒化チタンTiN上でFe₃O₄をエピタキシャル成長させた。図3-16(a)にFe₃O₄(50nm)/TiN(300nm)/MgO(110)におけるX線回折(θ -2 θ scan)パターンを示す。TiN層およびその上に成長したFe₃O₄層ともMgOの各面方位を反映した単一配向性のピークが見られ、低角度側のピークにおけるロッキングカーブ(ω scan)の半値幅はFe₃O₄(220)で0.5°、TiN(220)で0.2°であった。

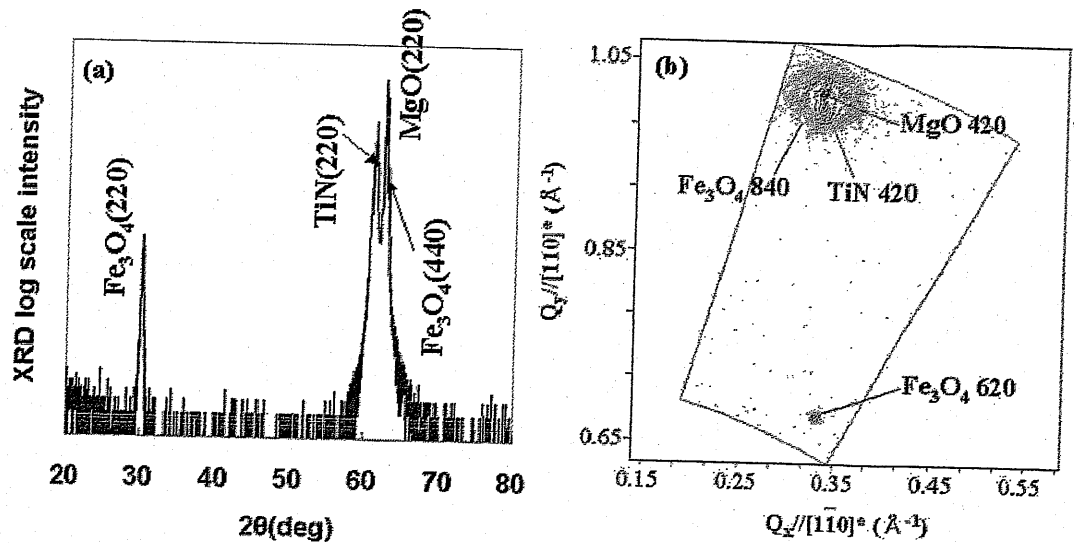


図 3-16 XRD による $\text{Fe}_3\text{O}_4(50 \text{ nm})/\text{TiN}(300 \text{ nm})/\text{MgO}(110)$ の (a) XRD (θ - 2θ) パターンと (b) 逆格子マップ

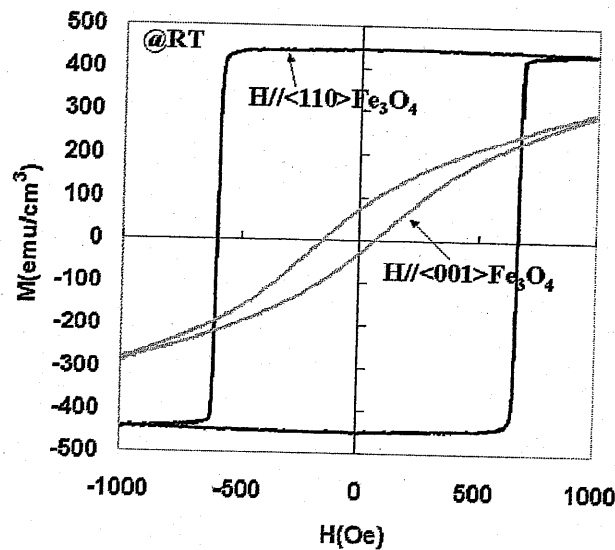


図 3-17 $\text{Fe}_3\text{O}_4(100 \text{ nm})/\text{TiN}(300 \text{ nm})/\text{MgO}(110)$ の室温における磁化曲線

図 3-16(b)に XRD による $\text{Fe}_3\text{O}_4(50 \text{ nm})/\text{TiN}(300 \text{ nm})/\text{MgO}(110)$ の逆格子マップを示す。 MgO と TiN は同じ立方晶系で NaCl 構造を有しており、 Fe_3O_4 は立方晶系で逆スピネル構造を有する。格子定数は $\text{MgO}:4.21\text{\AA}$ 、 $\text{TiN}:4.30\text{\AA}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4:8.39\text{\AA}$ である。この図で MgO 、 TiN および Fe_3O_4 の結晶方位異方性を検討したところ、 $\text{MgO}(420)$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4(840)$ のピークが重なり、 $\text{TiN}(420)$ および $\text{Fe}_3\text{O}_4(620)$ ピークが観測されたことから $\text{MgO}(110)$ 基板上で TiN と Fe_3O_4 はダブルヘテロエピタキシャル成長していることが示唆された。さらに $\text{TiN}(420)$ のピークが $\text{MgO}(420)$ と同じ Q_x line にあり、 MgO 、 TiN の結晶構造および格子定数から TiN は MgO に対してわずかに格子定数が大きく、ゆえに幾分の面内圧縮を受けて成長していることが示唆

された。MgO(100)および MgO(111)基板に対しても同様の結果が得られた。図 3-17 に $\text{Fe}_3\text{O}_4(100 \text{ nm})/\text{TiN}(300 \text{ nm})/\text{MgO}(110)$ の室温における磁化曲線を示す。直接 MgO(110)基板上で成長させた $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜と同様、磁化曲線に $H//\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ において磁化容易軸が、 $H//\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ において困難軸を示すカーブが見られ、この磁場印加方向依存性を $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層を用いたトンネル接合の磁気特性および MR 特性に反映できることがわかった。

3-3-3 積層トンネル接合のトンネル磁気抵抗効果とその温度特性

強磁性トンネル接合 ($\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$) における磁化および MR 特性を検討した。図 3-18 に作製した $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ の 3 層膜の磁化曲線およびトンネル接合の MR 曲線を示す。

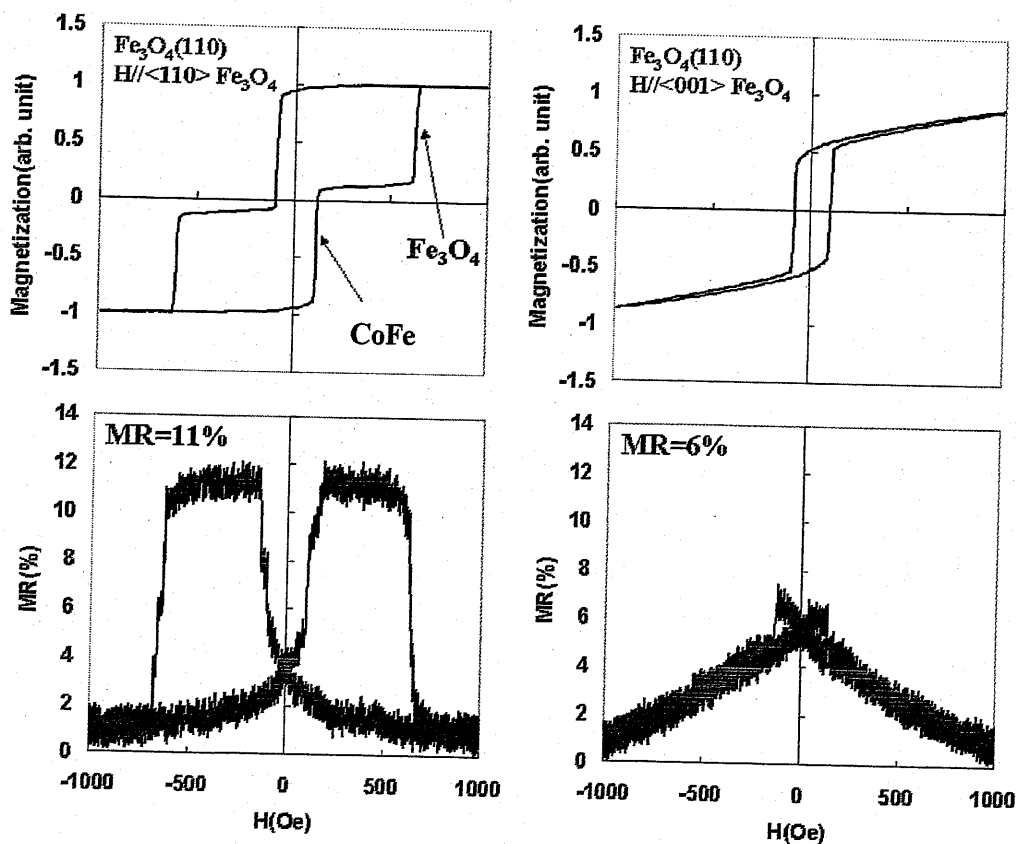


図 3-18 (上) $\text{CoFe}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ の 3 層膜の磁化曲線と(下)トンネル接合の MR 曲線(@室温)¹⁸⁾

磁場印加方向: (左) $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ 、(右) $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ 、測定電流 $10 \mu\text{A}$ 、接合面積 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

3 層膜の磁化曲線に $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層における磁場印加方向依存性が見られ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層の磁化容易軸(面内 $\langle 110 \rangle$ 軸)方向において、 $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ 層と Fe_3O_4 層の磁化平行-反平行

遷移による保磁力差のステップが見られた。またトンネル接合において、この保磁力差に起因する10%以上のMR比の増加を示すバタフライ型のMR曲線が観測された。一方、このような保磁力差が見られなかった磁化困難軸(<001>)方向における磁場印加では、MR比は6%と容易軸のものとは比べて低い値を示した。また $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ 層および(111)層を用いた $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ および(111)の3層膜における磁化曲線およびトンネル接合のMR曲線を図3-19に示す。

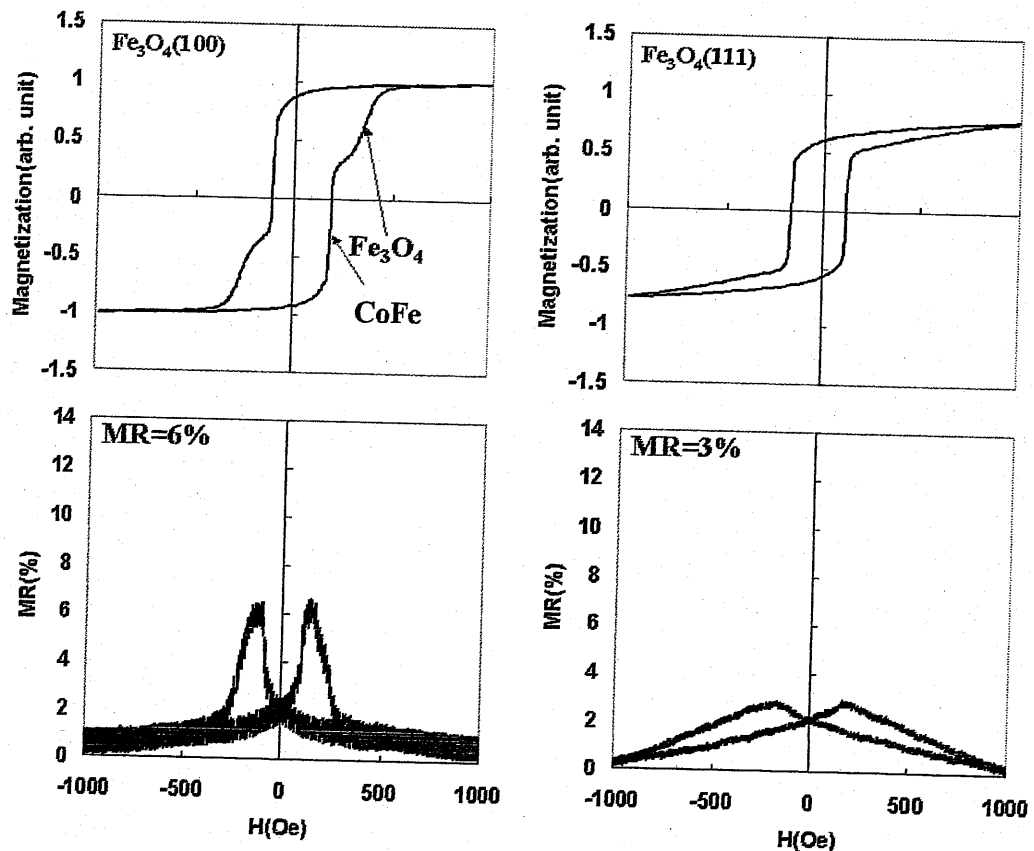


図3-19 (上) $\text{CoFe}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の3層膜の磁化曲線と(下)トンネル接合のMR曲線(@室温)¹⁸⁾
(左) $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ 層、(右) $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 層、測定電流 $10\mu\text{A}$ 、接合面積 $5 \times 5\mu\text{m}^2$

3層膜の磁化曲線に磁場印加方向依存性は見られず、トンネル接合素子のMR比も2~6%程度であった。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ 、(111)層を用いた場合は $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層を用いた場合と異なり、磁化平行-反平行遷移による保磁力差が明確でないために比較的低いMR比となったのだと考えられる。結果的に、このようなMR特性の差異はエピタキシャル Fe_3O_4 層における結晶磁気異方性(面对称依存性)が作製したトンネル接合に反映した結果であると言える。

次に $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層を持つトンネル接合において、磁化平行-反平行遷移においてMR比の増大が見られた磁場印加方向($\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$)におけるMR特性を検討した。図3-20に室温、120K、80KにおけるMR曲線を示す、室温から120Kまでの温度低下につれMR曲線の保磁力差は減少したが、MR比はほとんど変化しなかった。一方120K以下の温度領域での保磁力差は室温のときと比較して2倍程度大きな値を示し、100K以下の温度低下につれMR比の減少が見られた。これら保磁力差の変化は Fe_3O_4 層のVerwey転移²⁸⁾における保磁力(H_c)の変化すなわち Fe_3O_4 の弾性定数および立方対称磁気異方性の温度異常²⁹⁾(2章図2-29参照)によるものであると考えられる。このような特異的な磁気特性および磁気抵抗特性は100K付近における Fe_3O_4 のVerwey転移に起因するものと考えられる。

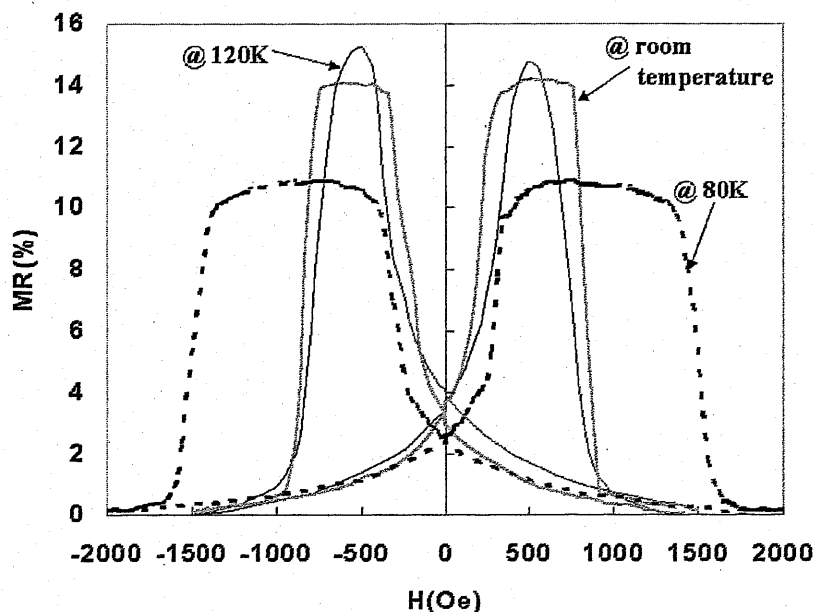


図3-20 $\text{CoFe}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ のトンネル接合の磁気抵抗効果の温度変化
測定電流 $1\mu\text{A}$ 、接合面積 $4 \times 12\mu\text{m}^2$ 、磁場印加方向: $H//\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$

第1章で述べたように薄い絶縁膜を用いた強磁性トンネル接合のMR比の大きさや電気的特性は、絶縁膜の状態(界面平坦性、均一性、欠陥の割合等)で決まる¹⁶⁻¹⁸⁾。特に絶縁膜に欠陥が多いと、トンネル接合を流れるトンネル電流はリークしてMR比が著しく低下する¹⁶⁻¹⁸⁾。図3-20で示したMR曲線では室温で10%以上のMR比が得られたが、一方絶縁破壊しやすく絶縁膜に欠陥が多いと思われるトンネル接合では測定条件や接合面積が同じでも

著しく MR 比(<2%)は低く、ノイズが多い MR 曲線を示した。このようにバリア特性によってトンネル接合特性が著しく変化することがわかった。ここで、接合面積($4 \times 12 \mu\text{m}^2$)と測定条件を同様にして室温における MR 比 10%以上の良質なバリアを持つと思われる測定試料を sample Aとし、MR 比 2%程度のバリア特性が著しく悪いと思われる測定試料を sample Bとして、ゼロ磁場における各トンネル接合の素子抵抗および MR 比の温度依存性を検討した。

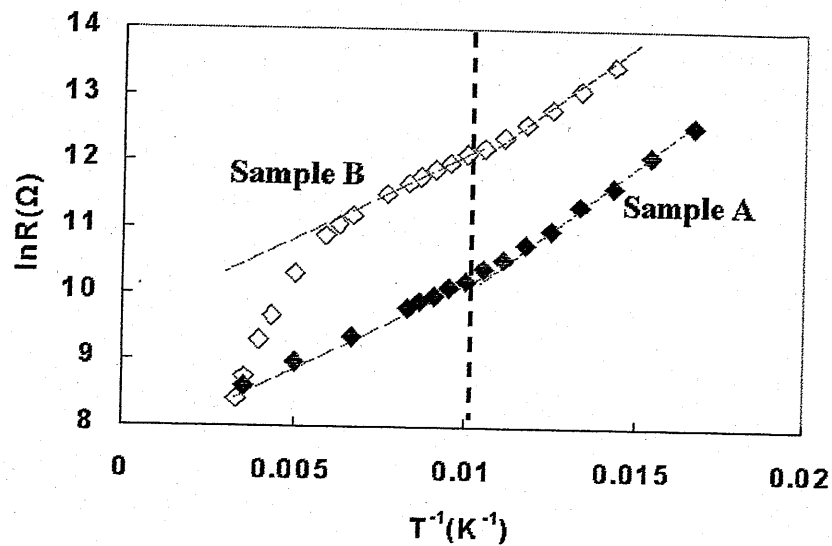


図 3-21 強磁性トンネル接合のゼロ磁場における素子抵抗の温度依存性
 ◆: Sample A、□: Sample B、接合面積 $4 \times 12 \mu\text{m}^2$ 、測定電流 $1 \mu\text{A}$

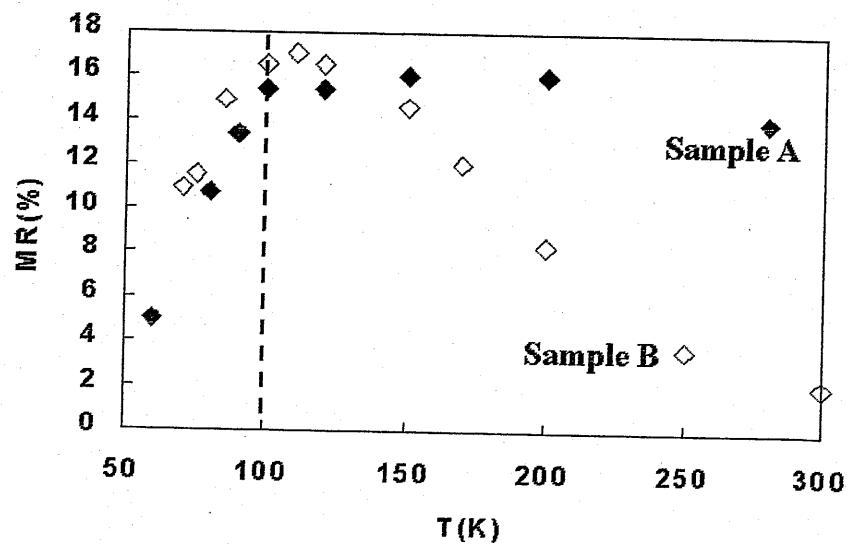


図 3-22 強磁性トンネル接合の MR 比の温度依存性
 ◆: Sample A、□: Sample B、測定電流 $1 \mu\text{A}$ 、接合面積 $4 \times 12 \mu\text{m}^2$ 、磁場印加方向: $H // \langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$

図 3-21 にゼロ磁場における各トンネル接合の素子抵抗 R の温度依存性、図 3-22 に MR 比の温度依存性を示す。Sample A および sample B とも、150K 以下で同じような素子抵抗、MR 比の温度依存が見られた。素子抵抗の Arrhenius plot の傾きは 100K 付近を境に変化し、MR 比は 150K~100K で 15~18% 前後の MR 比を示し、100K 以下で MR 比の低下傾向が見られた。すなわち 100K 以下の温度領域では、絶縁層のバリア特性の良否に関わらず同様の傾向を示すことが示唆された。100K 付近に見られる素子抵抗の Arrhenius plot 傾きの変化は、 Fe_3O_4 層の Verwey 転移に起因する電気抵抗の変化(金属-絶縁体転移)²⁸⁾が、 Fe_3O_4 トンネル接合の素子抵抗に加わったことによると推察される。100K 以下の MR 比の低下に関しても、素子抵抗の Arrhenius plot 傾きの変化で説明できる。MR 比はトンネル磁気抵抗効果における磁化の平行状態と反平行状態の抵抗差 ΔR 、平行状態の抵抗 R の両者の比、すなわち $\Delta R/R$ で表される。Sample A における抵抗変化分 ΔR (対数) の温度依存性を図 3-23 に示すと、この図から ΔR は低温化で上昇する様子がわかる。ただ、ゼロ磁場における Sample A の素子抵抗 R (平行状態の抵抗) の低温化における増分は、60K~100K において $\ln R(60\text{K}) - \ln R(100\text{K}) \sim 2.5$ 、抵抗変化分 ΔR の低温化における増分は、60K~100K において、 $\ln \Delta R(60\text{K}) - \ln \Delta R(100\text{K}) \sim 1$ と、素子抵抗 R (平行状態の抵抗) の増分が抵抗変化分 ΔR の増分より上回るために、 $\Delta R/R$ で表される MR 比は 100K 以下で低下するのだと考えられる³²⁻³³⁾。

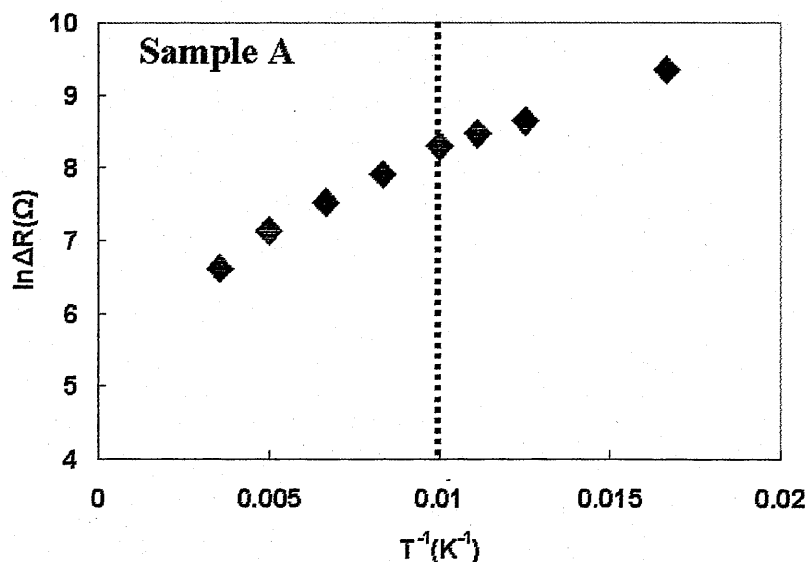


図 3-23 Sample A の抵抗変化分 (ΔR) の温度依存性
測定電流 1 μ A、接合面積 $4 \times 12 \mu\text{m}^2$ 、磁場印加方向: $H//\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$

150K 以上の高温領域で sample A と sample B の特性差が見られた。良質な sample A では 200K における規格化抵抗(R_A)はおよそ $30\text{k}\Omega\cdot\mu\text{m}^2$ と sample B と比較して低い値を示し、素子抵抗 R の温度依存性は 100K における Arrhenius plot の傾き変化を見せたが測定温度全般に渡ってゆるやかな傾きを有していた(図 3-21 ◆印)。MR 比の温度依存性においては 100K までの低温化ではほとんど変化しなかった(図 3-22 ◆印)。一方、バリア特性が著しく悪いと思われる sample B において、200K における規格化抵抗(R_A)はおよそ $400\text{k}\Omega\cdot\mu\text{m}^2$ と大きな値を示し、室温から 150K までの降温で急激な素子抵抗(図 3-21 □印)、MR 比(図 3-22 □印)の上昇が見られた。Sample B の高温領域(室温から 150K 付近への冷却で急激な素子抵抗、MR 比の増加が見られる領域)における Arrhenius plot から活性化エネルギーを見積もったところ、およそ 0.2eV と第2章 2-3-2 節の図 2-26 から求めた Fe_3O_4 薄膜(単層膜)における室温付近の活性化エネルギー(0.02eV)と比較して 10 倍程度大きな値を示した。このことから、Sample B の AlO_x 障壁層にはピンホール(欠陥)や積層構造の形成過程で生じた Fe_3O_4 とは別の不純物(FeCoAlO_x 等の複合酸化物)が存在し、これが影響して Fe_3O_4 や CoFe のものとは異なる素子抵抗—温度特性を示すのだと考えられる。また、Sample B の素子抵抗は図 3-24 に示すようなトンネル抵抗(R_t)とそれ以外の欠陥による余剰抵抗(R_o)の並列回路で構成されたと考えると、sample A と sample B の特性差を説明することができる。

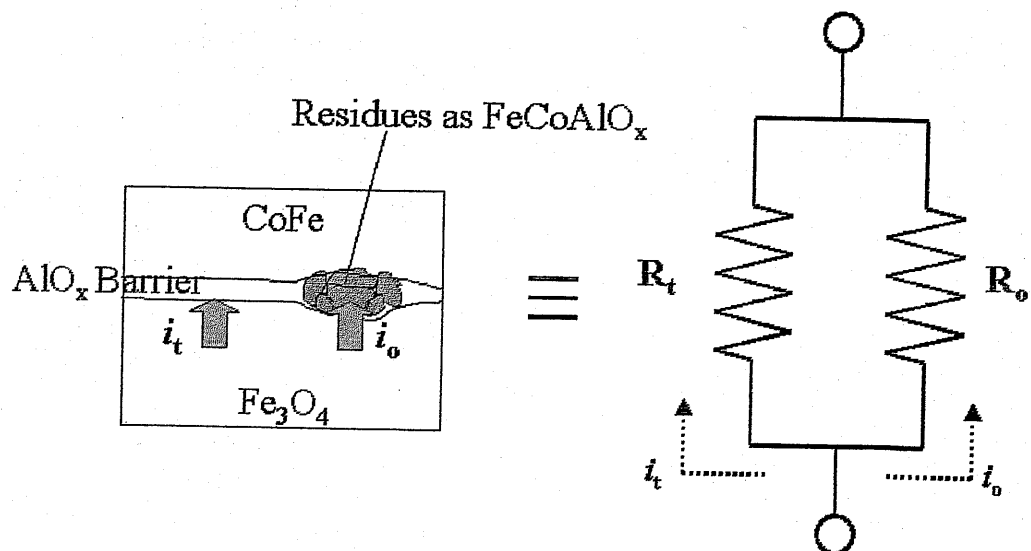


図 3-24 Sample B における AlO_x トンネル障壁層と等価な並列抵抗

図 3-25 の模式図で示すように室温付近では、 R_t より R_o のほうが抵抗値は低く、障壁層

を流れる電流は不純物(欠陥)部位に集中的に流れ、100K 以下の Verwey 転移点に近い低温領域では R_0 は絶縁化するために、 R_t の寄与が大きくなり、Sample A の素子抵抗および MR の温度依存性と等しくなると考えられる。このように障壁層の状態によって作製したトンネル接合の特性が大きく異なることが明らかとなった。

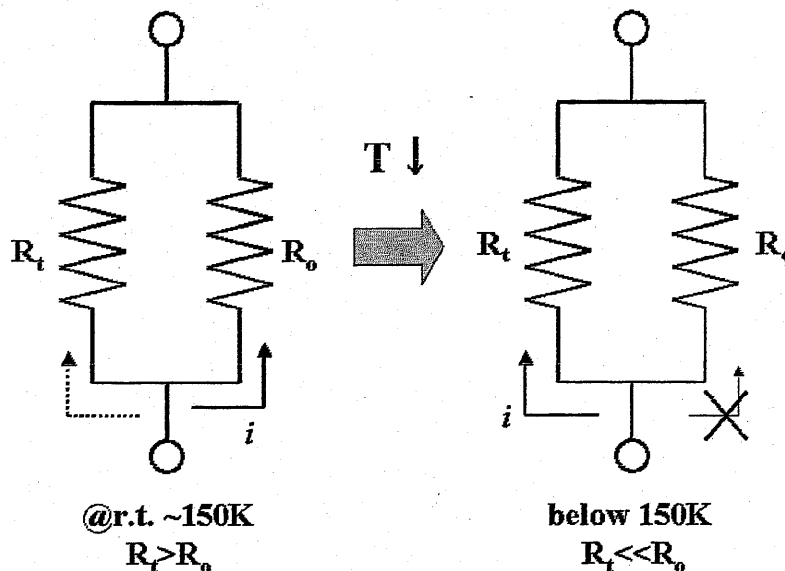


図 3-25 温度降下における欠陥バリア(Sample B)を有する接合抵抗

結果的に本研究で作製した強磁性トンネル接合ではトンネルバリアの良し悪しに関わらず Fe_3O_4 の大きなスピン偏極率 P ($\sim 100\%$)⁵⁻⁶ から期待される MR は観測されなかった。強磁性トンネル接合における電気伝導は主に絶縁層を通過する電子のトンネル効果によるために、その(接合)抵抗は温度に依らないことが知られている³⁴。本研究で作製した Fe_3O_4 トンネル接合では、良質なバリア特性を有する Sample A でさえ素子抵抗の Arrhenius plot (図 3-21 ◆印) に小さな直線勾配が測定温度全般に渡って見られたことから、純粋なトンネル伝導以外に Fe_3O_4 層の活性化伝導³⁵ も寄与して MR の増大を阻害していることも考えられるが、MR を低くしている主な理由は Half-metal 層と障壁層との整合性(結晶構造や界面におけるミスマッチ)によるものだと考えられる。本研究におけるアルミナ障壁層を用いた Fe_3O_4 トンネル接合では、式(3-1)から $\text{Co}_{73}\text{Fe}_{25}$ のスピン偏極率 P を 40% とし¹⁸、トンネル接合で得られた最大の MR 比 18% (Sample B, @120K) として Fe_3O_4 のスピン偏極率 P を計算すると、 $P \sim 0.25$ と 25% 程度のスピン偏極率であったことがわかり、バルクにおける計算上の Fe_3O_4 のスピン偏極率 ($P=1$)⁵⁻⁶ とは大きくかけ離れたものであった。

最近、単結晶 MgO 膜をトンネル障壁層に用いた Fe(001)/MgO/Fe(001)接合において 100%以上の大きな MR 比が室温で得られたという報告があり、これはエピタキシャル MgO 障壁層を用いることによりバリアに対して垂直方向に運動する Δ_1 バンドと呼ばれる電子($k_{\parallel}=0$)を選択的に透過(トンネル)すること、および接合界面における(Δ_1 バンドの)伝導電子が完全にスピン偏極していることによるため大きな TMR が得られるというものである³⁵⁾。A. Fert らが作製した 1800%(4.2K)と極めて大きな TMR 比を得た (La,Sr)MnO₃/SrTiO₃/(La,Sr)MnO₃ 接合¹⁰⁾のように、強磁性トンネル接合において大きな MR 比を得るためには、強磁性層の Half-metal 性以外にも Half-metal 層に応じたトンネル障壁層の選択についても考察する必要があると思われる。本実験で作製した Fe₃O₄トンネル接合ではエピタキシャル Fe₃O₄ 層の導入にもかかわらず、Fe₃O₄ の Half-metal 性を十分発揮することができず、(3-1)式で表されるモデルから期待されたような大きな TMR は得られなかったが、エピタキシャル Fe₃O₄ 層の導入により MR 比を向上させることができたこと、とくに現在まで報告された他の Fe₃O₄トンネル接合で得られた MR 比(@室温)と比較して、本研究で得られた MR 比は最高の値であったことは大きな成果である。さらに Fe₃O₄ の特異な低温物性が作製したトンネル接合の電気的特性および磁気抵抗特性に反映したという結果を得たことにより、新しい酸化物磁性層を用いたトンネルデバイスに関する知見が得られたことは意義深い。

3-4 結論

本研究では、 CeO_2 シード層の導入によるエピタキシャル成長異方性を利用したバイエピタキシャル粒界接合および極薄の絶縁膜を強磁性層ではさんだ積層トンネル接合の二通りのトンネル接合素子を作製した。 Fe_3O_4 層を用いた新しいバイエピタキシャル (biepitaxial) 素子では、半面 CeO_2 層を持つ $\text{MgO}(110)$ 基板を用いることで面内方位軸が互いに 90° 回転した関係を持つ Fe_3O_4 バイエピタキシャル構造の作製に成功した。作製したバイエピタキシャル膜において互いに 90° 異なる面内方位を持つ Fe_3O_4 層の間には、境界付近における残留シード層によって数 μm 程度の幅を持った複数の柱状多結晶粒で構成される人工粒界が見られた。磁化容易軸方向の磁場印加で、基板上およびシード層上の Fe_3O_4 層の磁化および MR ヒステリシス曲線における保磁力差ステップが観測された。特に $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ バイエピタキシャル膜で大きなステップが見られた。しかし作製した Fe_3O_4 バイエピタキシャル接合では、トンネル障壁が小さかったゆえ粒界トンネル磁気抵抗効果は明確でなかったが、スピネル構造で 90° バイエピタキシャル素子を作製できたことおよび Fe_3O_4 層の保磁力差ステップが見られたことなど興味深い結果が得られた。絶縁酸化膜を用いた強磁性トンネル接合 ($\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$) では、作製したトンネル接合の磁化および MR 特性に Fe_3O_4 層の面方位依存性が見られた。特に $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層におけるトンネル接合で磁化および MR 曲線の磁場印加方向における異方性が見られた。 Fe_3O_4 層の磁化容易軸に対応する面内 $\langle 110 \rangle$ 方向の磁場印加で、室温で 10% 以上の大きな MR 比が観測された。さらに Fe_3O_4 の Verwey 転移温度 ($100 \sim 120\text{K}$) 付近では接合抵抗値、MR 比の顕著な変化が見られ、磁気異方性の異常な振る舞いによる保磁力差の変化が見られた。いずれのトンネル接合素子においても Fe_3O_4 の Half-metal 性から予想される磁気抵抗比と比較して結果は小さな値であったが、エピタキシャル Fe_3O_4 層をトンネル接合に導入したことにより、 Fe_3O_4 のスピネル構造でバイエピタキシャル素子を作製できたこと、 Fe_3O_4 層の磁気異方性による MR 特性の異方性の導入、MR 比の向上、および Verwey (金属-絶縁体) 転移に起因するトンネル接合の特性変化が見られた点で磁性酸化物を用いたトンネル接合に関する新しい知見が得られた。

3-5 参考文献

- 1) A. Gupta, J. Z. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 24 (1999).
- 2) 松井正顕、浅野秀文、来田歩、杉山幹人、まてりあ、**43**, 485 (2004)
- 3) W. E. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **53**, 1146 (1996).
- 4) J. M. D. Coey, M. Venkatesan, *J. Appl. Phys.*, **91**, 8345 (2002).
- 5) A. Yanase, L. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 312 (1984).
- 6) V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, *Phys. Rev. B*, **54** 4387 (1996).
- 7) M. Julliere, *Phys. Lett.*, **54A**, 225 (1975).
- 8) 猪俣浩一郎、手束展規、岡村進、マテリアルインテグレーション、**16**, 1 (2003)
- 9) H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L984 (2004).
- 10) M. Bowen, M. Bibes, A. Barthelemy, J. -P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre, and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 233 (2003).
- 11) J. M. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. -P. Contour, F. Montaigne, p. Seneor, *Science*, **286**, 507 (1999).
- 12) X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, and V. P. Dravid, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3282 (1998).
- 13) P. Seneor, A. Fert, J. -L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff, and A. Vaures, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 4017 (1999).
- 14) D. Risinger, P. Majewski, M. Opel, L. Alff, and R. Gross, *arXiv: cond-mat*, 0407725 v1
- 15) T. Miyazaki, N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.*, **139**, L231 (1995).
- 16) 宮崎照宣、電気と磁気の新しい交わり～スピンの拓く21世紀のエレクトロニクス(2001、第15回「大学と科学」公開シンポジウム組織委員会編)
- 17) 猪俣浩一郎、日本応用磁気学会誌、**23**, 1826 (1999)
- 18) 竹内学、修士論文、奈良先端科学技術大学院大学、物質創成科学研究科(2001): M. Takeuchi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, H. Adachi, S. Okamura, T. Shiosaki, and H.

- Sakakima, *J. Mag. Soc. Jpn.*, **25**, 155 (2001), in-japanese.
- 19) J. Mannhart, P. Chaudhari, *Physics Today* **54**, 11 (2001).
 - 20) S. J. Rosner, K. Char, and G. Zaharchuk, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1010 (1992).
 - 21) S. Nicoletti, H. Moriceau, J. C. Villegier, D. Chateigner, B. Bourgeaux, C. Cabanel, and J. Y. Laval, *Physica C*, **269**, 255 (1996).
 - 22) N. D. Mathur, G. Burnell, S. P. Isaac, T. J. Jackson, B. -S. Teo, J. L. MacManus-Driscoll, L. F. Cohen, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, *Nature*, **387**, 266 (1997).
 - 23) K. Steenbeck, T. Eick, K. Kirsch, H. -G. Schmidt, and E. Steinbeiß, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2506 (1998).
 - 24) R. Mathieu, P. Svedlindh, R. A. Chakalov, and Z. G. Ivanov, *Phys. Rev. B* **62**, 3333 (2000).
 - 25) S. Lee, D. Hwang, C. Park, and J. R. Rhee, *IEEE. Trans. Magn.* **35**, 2871 (1999).
 - 26) H. Matsuda, H. Adachi, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima, *J. Mater. Res.*, **17**, 1985 (2002).
 - 27) G. Hammerl, *Nature*, **407** 162 (2000).
 - 28) E. J. W. Verwey, *Nature*, 327 (1939).
 - 29) 近角聡信、物理学選書4—強磁性体の物理(1996、裳華房)
 - 30) J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**, 25 (1963).
 - 31) H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L387 (2002).
 - 32) V. V. Gridin, G. R. Hearne, J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **53**, 15518 (1996).
 - 33) X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, and G. Q. Gong, *J. Appl. Phys.*, **83**, 7049 (1998).
 - 34) Manish Sharma, Shan X. Wang, and Janice H. Nickel, *Phys. Rev. Lett.*, **82** 616 (1999).
 - 35) 津田惟雄、那須奎一郎、藤森淳、白鳥紀一、物性科学選書～電気伝導性酸化物(1993、裳華房)
 - 36) S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, Y. Suzuki, and K. Ando, Abstr. The first Asia Forum on Magnetism. 2004, 24aD-4.

第4章 エピタキシャル酸化鉄薄膜を用いたスピバルブ素子

4-1 まえがき

Fe/Cr 多層膜における巨大磁気抵抗効果(Giant magnetoresistance; GMR)が発見されて以来¹⁾、この効果を利用した磁気デバイスの研究が精力的に行われた。特にパーソナルコンピュータや Digital Video Disk(DVD)レコーダーに内蔵される Hard Disk Drive(HDD)は大きな面記録密度が必要であり、その向上に伴って MR ヘッドの高出力化が要求され、GMR クラスの大きな MR 比を示す MR デバイスの開発が行われている²⁾。新庄らの非結合型 GMR(1990 年)³⁾、Diney らの反強磁性層を用いたスピバルブ GMR(1991)⁴⁾の発表を機に、1994 年に IBM の Tang らによりこれらの成果⁵⁾をもとに磁気ディスク用スピバルブヘッドが開発され、その再生出力の優位性が実証され、GMR は現在の磁気記録分野の主力となっている。

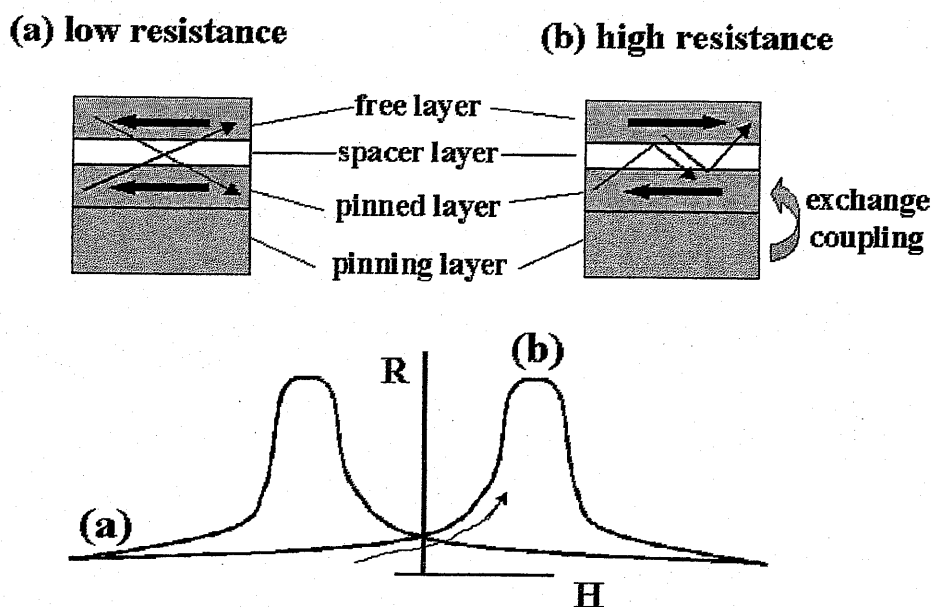


図 4-1 スピバルブの動作原理と非結合(保磁力差)型スピバルブにおける MR 曲線

(a)低抵抗状態、(b)高抵抗状態

スピバルブ(spin-valve)は、基本的に図 4-1 に示すような強磁性自由(free)層/非磁性層/強磁性固定(pinned)層/ピニング(pinning)層の4層からなる⁴⁾。2層の強磁性導体層の間に非磁性導体層を挟み、片側の強磁性層(固定層)は反強磁性体などのピニング層に接している。ピニング層は、固定層とピニング層との間の交換結合により誘起される一方向異方性によ

り、接する強磁性層の磁化方向を固定する作用をもつ。このために固定層の磁化方向はピニング層に固定され、磁化反転には比較的大きな磁界(数 100Oe)が必要となる。一方、自由層の磁化方向は非磁性層により磁氣的に遮断されているために、外部の磁場(磁化情報)により容易に変化することができる。図 4-1(a)のように自由層と固定層の磁化方向が平行の場合は、電子は磁氣的な散乱を受けずに自由に流れることができるために電気抵抗は小さい。一方図 4-1(b)のように自由層と固定層の磁化方向が反平行の場合は、電子は磁氣的な散乱を受け電気抵抗が増加する。この増加率が、従来の MR 効果よりも大きいことがスピンバルブ素子における大きな MR 比の原因となる^{6,7)}。自由層に飽和磁界の小さな軟磁性膜を用いることで自由層の磁化反転に要する磁界を小さくすることができ、信号磁界に対する抵抗変化の応答を良くすることができる。図 4-1 に示した zero 磁場付近の抵抗の急激な変化部分、すなわち磁化平行状態から反平行状態へ変化する領域が動作領域となる²⁾。強磁界における抵抗の低下は固定層の磁化方向の反転によるものである。固定層の磁化方向が反転する磁界(交換結合磁界)が信号磁界よりも小さな場合は、信号磁界により固定層の磁化方向が変動し、出力低下などの再生特性に悪影響をもたらすことになる。スピンバルブヘッドを動作させるにおいて、ピニング層は本質的な役割を果たすものとなる。

ピニング層には伝導層よりも電気抵抗が高いかあるいは電氣的に絶縁体であるようなものがよく、Fe-Mn⁴⁾などの合金や NiO^{8,9)}のような酸化物系の反強磁性体を用いる研究がなされ、現在 PtMn 系の合金の反強磁性ピニング層が実用化されている。一方、酸化物系材料をピニング層に用いた研究例は、NiO^{8,9)}や α -Fe₂O₃^{10,11)}などがあり、特にこれらを用いた specular 散乱¹²⁻¹³⁾による大きな MR 比を示す GMR 素子が発表されている。しかし多くの場合、反強磁性層と固定層との磁化固定機構、交換結合は解明されておらず新材料の探索には広い可能性が残されているが、最近では永沼らの強磁性(Ferri 磁性)のコバルトフェライトをピニング層に用いたものも報告され¹⁴⁾、反強磁性体だけでなく強磁性を示す磁性酸化物などもピニング層として役割を果たす可能性が出てきた。このようなさまざまなピニング層材料との組み合わせを検討することにより、スピンバルブ素子の高特性化につながる磁化固定機構および交換結合に関する新しい知見が得られる。実用的な観点から踏まえ、ピニング層には室温よりもか

なり高い反強磁性転移温度 (Nèel temperature; T_N) または強磁性転移温度 (Curie temperature; T_C) を有するものが必要であり、酸化物磁性体の応用が期待される。

このようにスピバルブにおけるピニング層の材料特性ならびにそのスピン配列や界面構造に起因する交換結合特性に関する一知見を得ることを目的として、第2章で作製したさまざまなエピタキシャル酸化鉄 (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BiFeO_3 , HoFeO_3) 薄膜をピニング層に用いたスピバルブ膜を作製し、その磁気特性、磁気抵抗特性から磁化固定機構および交換結合を検討した。

4-2 スピンバルブ膜(Co/Cu/Co/epitaxial iron-oxides)の作製

エピタキシャル酸化鉄薄膜をピニング層としたスピンバルブ素子の作製は RF マグネトロンスパッタ法により行った。第 2 章で述べた方法により単結晶基板上でピニング層となる各種酸化鉄をエピタキシャル成長させた。スピンバルブ膜に使用した単結晶基板として Fe_3O_4 および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ には $\text{MgO}(100)$ 、 (110) 、 (111) を、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 、 (001) を¹⁰⁻¹³⁾、 BiFeO_3 および HoFeO_3 には $\text{SrTiO}_3(100)$ 、 (110) 、 (111) を¹⁵⁻¹⁶⁾用いた。冷却後、得られた試料をチャンバーから取り出し、別のマルチターゲットスパッタチャンバーへ移して自由層/非磁性層/固定層として Co/Cu/Co を成膜した。なおピニング層を成膜した試料を取り出す際には一度大気開放している。Co の成膜はスパッタレート: 0.4nm/min 、ガス圧: 0.3Pa で、Cu の成膜はスパッタレート: 0.4nm/min 、ガス圧: 0.3Pa で、Ar 下で行った。なお、Co/Cu/Co/iron-oxides の層厚はそれぞれ $5\text{nm}/2.5\text{nm}/2\text{nm}/50\text{nm}$ とした¹⁵⁻¹⁶⁾。このようにして作製したスピンバルブ膜の磁気特性および MR 特性をピニング層の結晶方位に対する磁場印加方向を変化させて測定した。磁化曲線は第 2 章の磁気測定と同様に振動磁力計(VSM)を用い室温で測定した。MR 測定は、得られたスピンバルブ試料を $15\text{mm}\times 5\text{mm}$ の大きさに切り、 $\pm 5000\text{Oe}$ の磁場を印加して直流 4 端子法により 1mA で行った¹⁵⁻¹⁶⁾。MR 比($\Delta R/R$)は、磁化の反平行状態における電気抵抗値 R_{ap} と磁化の平行状態における電気抵抗値 R_p との差を R_p (または R_{ap}) で除した値の 100 分率から算出した。極低温領域における磁化曲線の測定は、冷媒に液体ヘリウムを用い、超伝導量子干渉素子(Superconducting Quantum Interface Device; SQUID)による直流磁化測定(Physical Properties Measurement System; PPMS Model-6000)により行った。また極低温領域における MR 測定は、蒸着用マスクを用い、スピンバルブ膜表面に短冊状の金電極膜を 1mm 間隔付け、測定治具の電極端子と Al ワイヤーボンディングで接着し、面内に 1mA の電流で直流 4 端子法にて行った。

4-3 マグネタイト(Fe_3O_4)薄膜を用いたスピンバルブ膜の特性¹⁷⁾

4-3-1 磁化、磁気抵抗効果の面内方位依存性

エピタキシャル Fe_3O_4 をピニング層としたスピンバルブの磁気特性および磁気抵抗特性を検討した。図 4-2 に $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ をピニング層としたスピンバルブ膜の磁化曲線および MR 曲線を示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 薄膜においてはその面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向が磁化容易軸、 $\langle 001 \rangle$ 軸方向が困難軸となる磁化曲線が得られたが、スピンバルブ膜においては(a)のように $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸(容易軸)方向の磁場印加では角型のヒステリシスのみでステップは見られなかったが、(b)のように面内 $\langle 001 \rangle$ 軸(困難軸)方向の磁場印加では磁化曲線に Co 自由層と Co 固定層との保磁力(H_c)差による2段ステップが見られた。

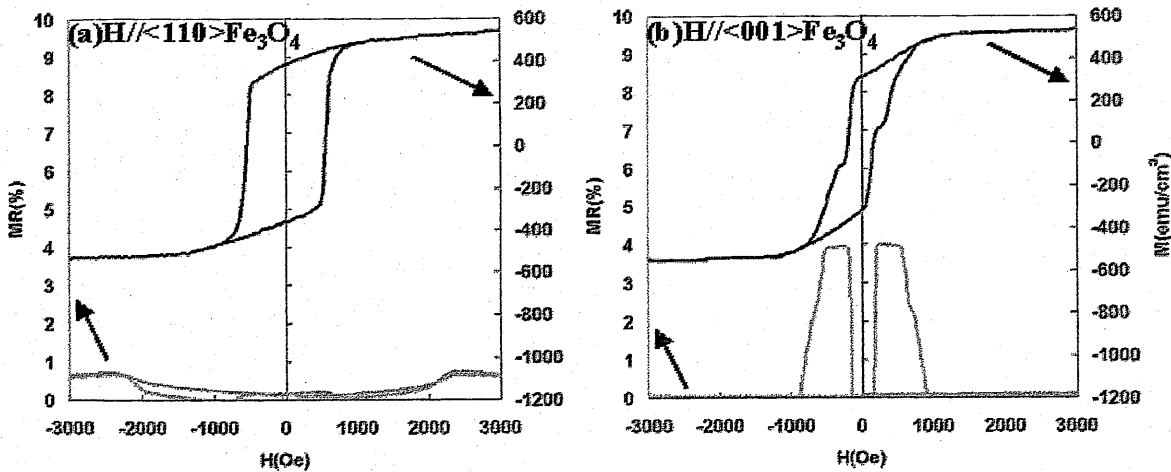


図 4-2 Co/Cu/Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ スピンバルブ膜の(上)磁化曲線および(下)MR 曲線

(a) $H//\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$, (b) $H//\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$

一方、(b)のように $\langle 001 \rangle$ 軸(困難軸)方向の磁場印加で Co 自由層と Co 固定層との保磁力(H_c)差に起因するバタフライ型の MR 曲線が得られたが、(a)のように $\langle 110 \rangle$ 軸(容易軸)方向の磁場印加では大きな MR 比が得られず、MR の困難軸を示唆する平坦な曲線が観測された。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ 層をピニング層としたスピンバルブ膜においても、 Fe_3O_4 と同じような結果を示した(図 4-3)。ただ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ をピニング層としたスピンバルブ膜と比較して2倍程度大きな MR 比が得られた。結果的に、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ をピニング層としたスピンバルブ膜において、磁化および磁気抵抗効果の強い磁場印加方向依存性が見られた。

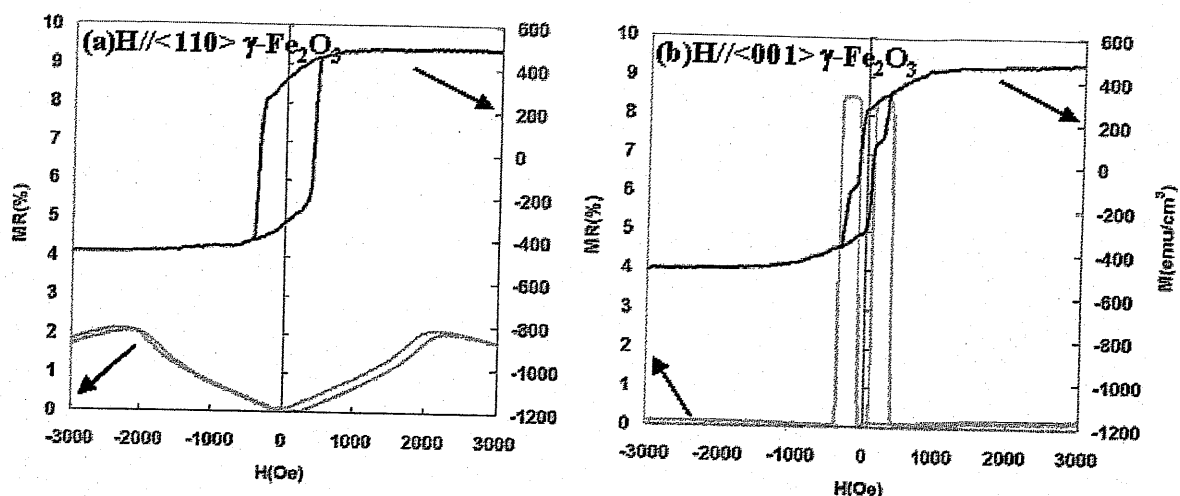


図 4-3 Co/Cu/Co/ γ -Fe₂O₃(110)スピンバルブ膜の(上)磁化曲線と(下)MR 曲線
(a) H//<110> γ -Fe₂O₃, (b) H//<001> γ -Fe₂O₃

第3章の強磁性トンネル接合(CoFe/AlO_x/Fe₃O₄(110))膜の磁化、磁気抵抗特性においては、Fe₃O₄(110)層の磁化容易(面内<110>)軸方向に対する磁場印加でCoFeとFe₃O₄との磁化の平行-反平行状態が実現し、磁化曲線のステップやバタフライ MR 曲線が見られた¹⁸⁻²⁰⁾。Fe₃O₄をピニング層としたスピンバルブにおいて、Fe₃O₄ピニング層とCo固定層との間に働くピニング特性が、互いの磁化を反平行に結合させるものであれば、Co固定層はFe₃O₄(110)層と同じ磁化容易軸となりFe₃O₄(110)層の磁化容易(面内<110>)軸方向に対する磁場印加で、二段ステップを有する磁化曲線やバタフライ型のMR曲線が得られるはずである。しかし、得られた結果はこれとは異なり、Fe₃O₄(110)層の磁化困難(面内<001>)軸方向に対する磁場印加で、二段ステップを有する磁化曲線やバタフライ型のMR曲線が得られ、磁化容易(面内<110>)軸方向に対する磁場印加で小さなMR比を示す平坦なMR曲線が得られた。すなわち、Fe₃O₄ピニング層とCo固定層の磁化軸は互いに垂直となることが示唆された。このような磁化の垂直結合に関しては、アメリカのN. C. Koonが提唱したCo/CoO間の磁化90°カップリングモデルや²¹⁾、オランダのP. A. A. van der Heijdenらが発表したFe₃O₄/NiO/Fe₃O₄多層膜におけるFe₃O₄間の磁化90°カップリングがあり²²⁾、反強磁性NiO層を介したFe₃O₄(100)層同士の磁化軸が入れ替わる様子が磁気光学効果(Magnetic optical Kerr effect; MOKE)と磁化曲線から確認され、90°カップリングを取り入れた磁気エネルギーの計算によってFe₃O₄(100)層同士の90°結合を説明した。本研究におけるスピンバル

の磁気特性、磁気抵抗特性においてもこのような強磁性層間の磁化 90°カップリング効果が働き、この場合 Co 固定層と $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層との間の磁化 90°結合により、互いの磁化軸が垂直となるのだと考えることができる。後節で詳細に述べるが、スピバルブの磁気抵抗効果においては Co 固定層と自由層の間には界面のラフネスによる Néel 型の弱い強磁性結合²³⁻²⁴⁾が働いて、Co の磁化軸が互いに平行になり、図 4-2 および 4-3 のような結果になるのだと考えることができる。

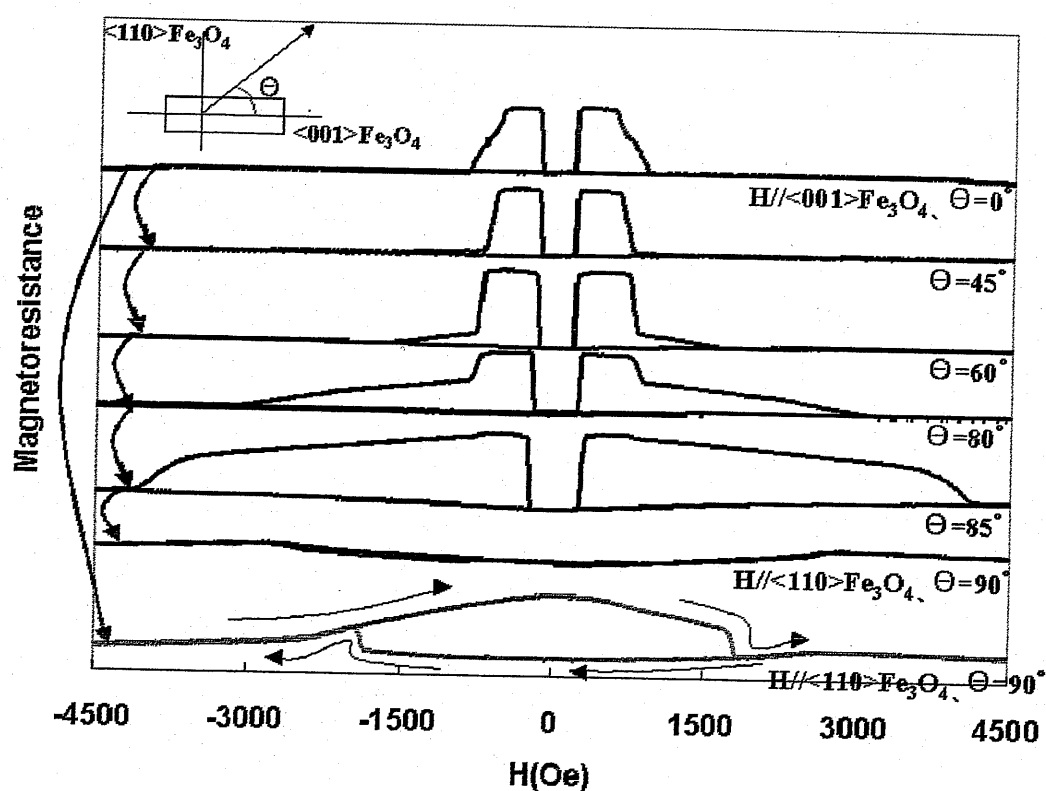


図 4-4 Co/Cu/Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ スピバルブ膜の MR 曲線における磁場印加方向依存性
 $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ 方向に対する磁場印加方向の角度を θ としている。

ところで、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ 層) の面内 $\langle 001 \rangle$ 軸方向に対する磁場印加方向の角度を θ とし、 $\theta=0^\circ$ の時を $\langle 001 \rangle$ 方向、 $\theta=90^\circ$ の時を $\langle 110 \rangle$ 方向とすると、図 4-2 および 4-3 の MR 曲線は $\theta=0^\circ$ から $\theta=90^\circ$ まで 5° 間隔で MR 曲線を測定して得られた結果を示している。すなわち、バタフライ型の曲線が得られた $\theta=0^\circ$ を始点として 5° づつ MR 曲線を測定してゆき、平坦な MR 曲線が得られた $\theta=90^\circ$ を最終にして得られたデータである。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層をピンング層としたスピバルブにおける $\theta=0^\circ$ から $\theta=90^\circ$ まで 5° 毎に測定した MR 曲線の磁場印加方向

依存性を図 4-4 に示す。前述したように MR 曲線の測定において $\theta=0^\circ$ から $\theta=90^\circ$ まで徐々に磁場印加方向を変えていくと、図 4-4 の矢印のような測定過程を経て、最終的に平坦な MR 曲線を得るに至ったが、 $\theta=0^\circ$ ($H//\langle 001 \rangle$) のバタフライ型 MR 曲線を観測してから直接、 90° 方向を変えて $\theta=90^\circ$ ($H//\langle 110 \rangle$) における MR 曲線を測定すると、平坦な MR 曲線とは異なり図中の一番下の奇妙 (非対称的) な MR 曲線が得られた。すなわち、 $H//\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ において負の方向から正の方向へ向う磁場印加過程と正の方向から負の方向へ向う磁場印加過程でそれぞれ Co 層の磁化過程が異なるという奇妙 (非対称的) な結果が得られた。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ 層をピニング層にしたものや固定層 Co の層厚を 2nm から 10nm まで変えたものでも同じような傾向を示した。ただ、奇妙 (非対称的) な MR 曲線は負の方向から正の方向へ向う磁場印加過程で MR が増加し $H=0$ から MR が減少してゆき、反対に正の方向から負の方向へ向う磁場印加過程では MR が減少し $H=0$ から MR が増加するという結果であったが、中にはこれとは反対に負から正にかけて MR 比が減少増加、正から負にかけて増加減少するような MR 曲線が観測されるものもあった。いずれのものもこの奇妙な曲線の最大の MR 比はバタフライ型曲線で得られたものと同じ最大 MR ($\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ ピニング層で 4~5%、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ ピニング層で 8~10%) を示した。これは磁場印加方向を正から負あるいは負から正へ向う二つの過程によってゼロ磁場 ($H=0$) での Co 層同士の磁化が平行状態 (最小 MR) と反平行状態 (最大 MR) がそれぞれ存在することを意味している。このような測定の方法によって $H//\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ 、すなわち $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ ピニング層の磁化容易軸方向における MR の結果が異なる理由は不明であるが、系の磁化に対する磁気エネルギーにおいてエネルギー的に安定に釣り合う部分 (平坦な MR 曲線) と不安定に釣り合う部分 (奇妙な MR 曲線) が存在することが推察される。

$\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層以外にも、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ 層および $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 層をピニング層としたスピバルブ膜の磁気抵抗特性を調べた。図 4-5 にこれらのスピバルブの磁気抵抗曲線を示す。Co 層同士の磁化の平行-反平行状態による MR の増大は見られたものの、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ のような磁気抵抗曲線の面内磁場印加方向依存性は見られなかった。また、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(100)$ 層をピニング層としたスピバルブ膜においても同様に磁化および MR 曲線の磁場方向依存性が見られなかった。ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の c 軸が優先配向となっている $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}(111)$ 上に作製したス

ピンバルブ膜では、電流方向と磁場印加方向に依存する異方性磁気抵抗効果(AMR)と思われる小さな MR が観測されただけで、磁化の平行-反平行状態に起因する MR の増大は見られなかった。このように、スピネルフェライトのエピタキシャル層をピンニング層としたスピンバルブの磁気特性および磁気抵抗効果は、ピンニング層の面对称性に強く依存すること(面内方位依存性)が示唆された。

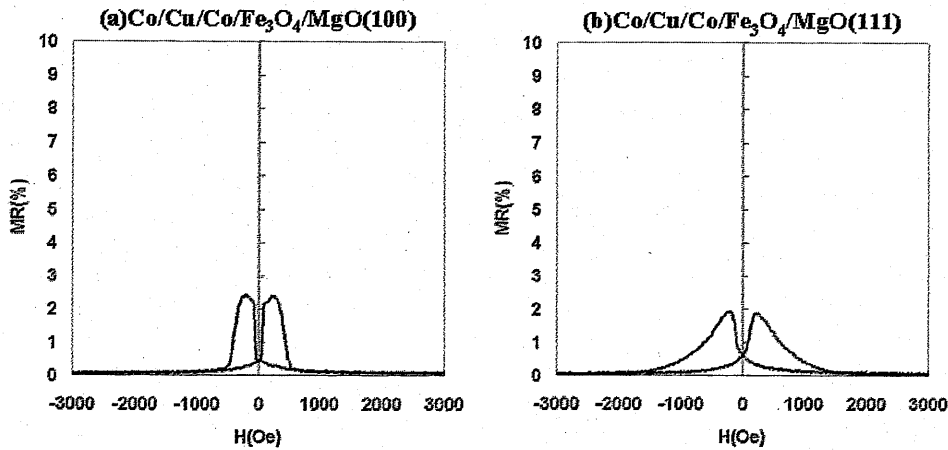


図 4-5 (a)Co/Cu/Co/Fe₃O₄(100)、(b)Co/Cu/Co/Fe₃O₄(111)スピンバルブ膜の MR 曲線

4-3-2 スピンバルブにおける Co/Fe₃O₄ 間の磁化 90°カップリング

Co 固定層と Fe₃O₄(110) ピニング層との間の交換結合特性をさらに詳しく検討した。ここで、Fe₃O₄(110)層を A、Co 固定層を B とし、それぞれの層厚を d_A 、 d_B 、立方対称結晶磁気異方性定数を K_A 、 K_B 、バルクの飽和磁化を $M_A = 450 \text{ emu/cm}^3$ 、 $M_B = 1400 \text{ emu/cm}^3$ 、さらに Co 固定層と Fe₃O₄(110)層との間の磁化 90°カップリングを J として、Co/Fe₃O₄(110)2層膜の面内磁化曲線の計算を行った。計算において単位面積あたりの内部磁気エネルギー E の磁化角度依存性を表すと^{22),25)}、

$$E = -M_A d_A H \cos(\varphi_A - \theta) - M_B d_B H \cos(\varphi_B - \theta) + \frac{1}{4} K_A d_A (\sin^2 2\varphi_A + \sin^4 \varphi_A) + \frac{1}{4} K_B d_B (\sin^2 2\varphi_B + \sin^4 \varphi_B) + J \cos^2(\varphi_A - \varphi_B) \quad (4-1)$$

で示される。ここで、 φ_A 、 φ_B および θ はそれぞれ、Fe₃O₄ 層の面内<110>および<001>軸に対する Fe₃O₄、Co の磁化方向および磁場方向、 H は印加磁場である。 E は Co 層と Fe₃O₄(110)層それぞれの外部磁場による Zeeman エネルギー、(110)面内の結晶磁気異方性エネルギー、

および Co 固定層と $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層との間で働く 90° coupling エネルギーの和で表し、計算の便宜上、各異方性エネルギーは K_1 項のみで表し、磁壁移動(domain wall movement)に伴う磁壁エネルギー²⁵⁾は省いた。この式から φ_A 、 φ_B の関数としたエネルギーの極小条件、すなわち、

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_A} = \frac{\partial E}{\partial \varphi_B} = 0 \quad (4-2)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varphi_A^2} > 0, \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi_B^2} > 0 \quad (4-3)$$

により、 Fe_3O_4 層の面内 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 001 \rangle$ 軸に磁場を印加した際のエネルギーの極小値における φ_A 、 φ_B 、すなわち式(4-2)と式(4-3)を同時に満たす方程式の解(φ_A, φ_B)を求め²⁶⁾(巻末付録 2 参照)、これより磁場 H に対する磁化

$$M = \frac{d_A}{d_A + d_B} M_A \cos \varphi_A + \frac{d_B}{d_A + d_B} M_B \cos \varphi_B \quad (4-4)$$

から、Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 2層膜の面内磁化曲線を求めた。計算には N88-BASIC プログラムを用いた。この計算において、 $J = 1.0 \text{ erg/cm}^2$ 、 $K_A = -6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ 、 $K_B = 3 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ 、 $d_A = 50 \text{ nm}$ 、 $d_B = 2 \text{ nm}$ および 10 nm とし、Co/ Fe_3O_4 間の 90° 結合により Co 固定層の磁化容易軸は Fe_3O_4 層の面内 $\langle 001 \rangle$ 軸方向に対して、また磁化困難軸は Fe_3O_4 層の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸に対して平行となるように仮定した。図 4-6 に Fe_3O_4 層の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向を磁場印加方向、図 4-7 に Fe_3O_4 層の面内 $\langle 001 \rangle$ 軸方向を磁場印加方向とした Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 2層膜の面内磁化曲線の計算および実験結果を示す。なお、実験結果は MgO(110) 基板上で作製した Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 2層膜を用いた。また、各図の計算結果において Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 2層膜の Fe_3O_4 成分と Co 成分に分けて示した。 Fe_3O_4 成分と Co 成分に分けて示した各計算曲線から、Co 層(2nm)と Fe_3O_4 層との 90° 結合により $H//\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ においては Co の困難軸であるにもかかわらず Fe_3O_4 に引っ張られて保磁力が大きくなり、反対に $H//\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ においては Co の容易軸に引っ張られて Fe_3O_4 層も保磁力が大きくなることが明らかとなった。Co の層厚を 2nm から 10nm に増加させると、2層膜の保磁力は幾分小さくなり、実験結果と一致している。さらに、 Fe_3O_4 層の層厚が Co 層よりもはるかに大きいので、 Fe_3O_4 成分が2層膜の合計の磁化

に大きく寄与していることがわかり、実験結果にきわめて近い計算結果が得られた。

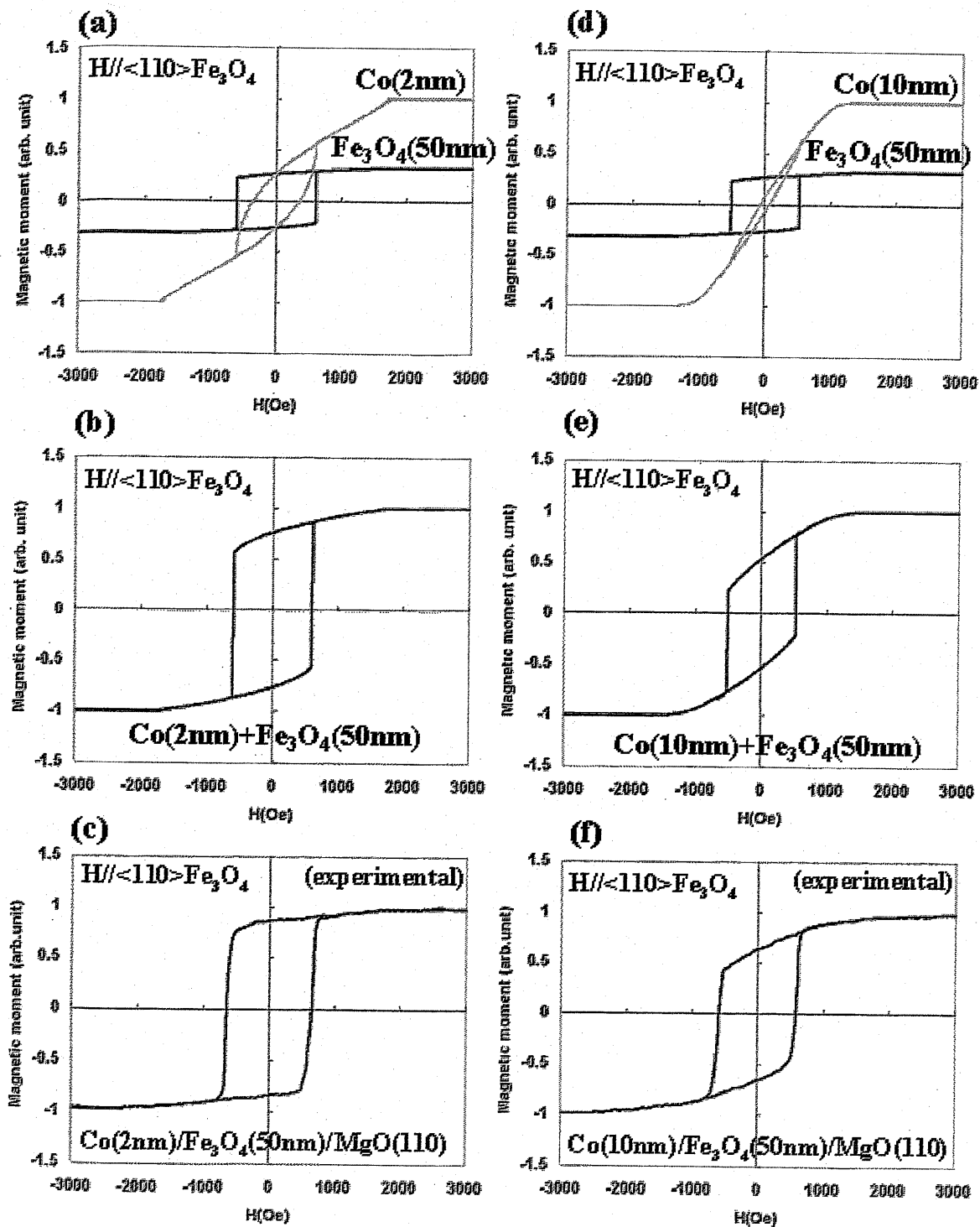


図 4-6 $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ 軸方向の磁場印加における $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ の磁化曲線の計算および実験結果
 (a) $\text{Co}(2\text{nm})$ 、(d) $\text{Co}(10\text{nm})$ における $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の Co と Fe_3O_4 とに分割した計算曲線
 (b) $\text{Co}(2\text{nm})$ 、(e) $\text{Co}(10\text{nm})$ における $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ の総計算曲線
 (c) $\text{Co}(2\text{nm})$ 、(f) $\text{Co}(10\text{nm})$ における $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(110)$ 膜の測定した磁化曲線

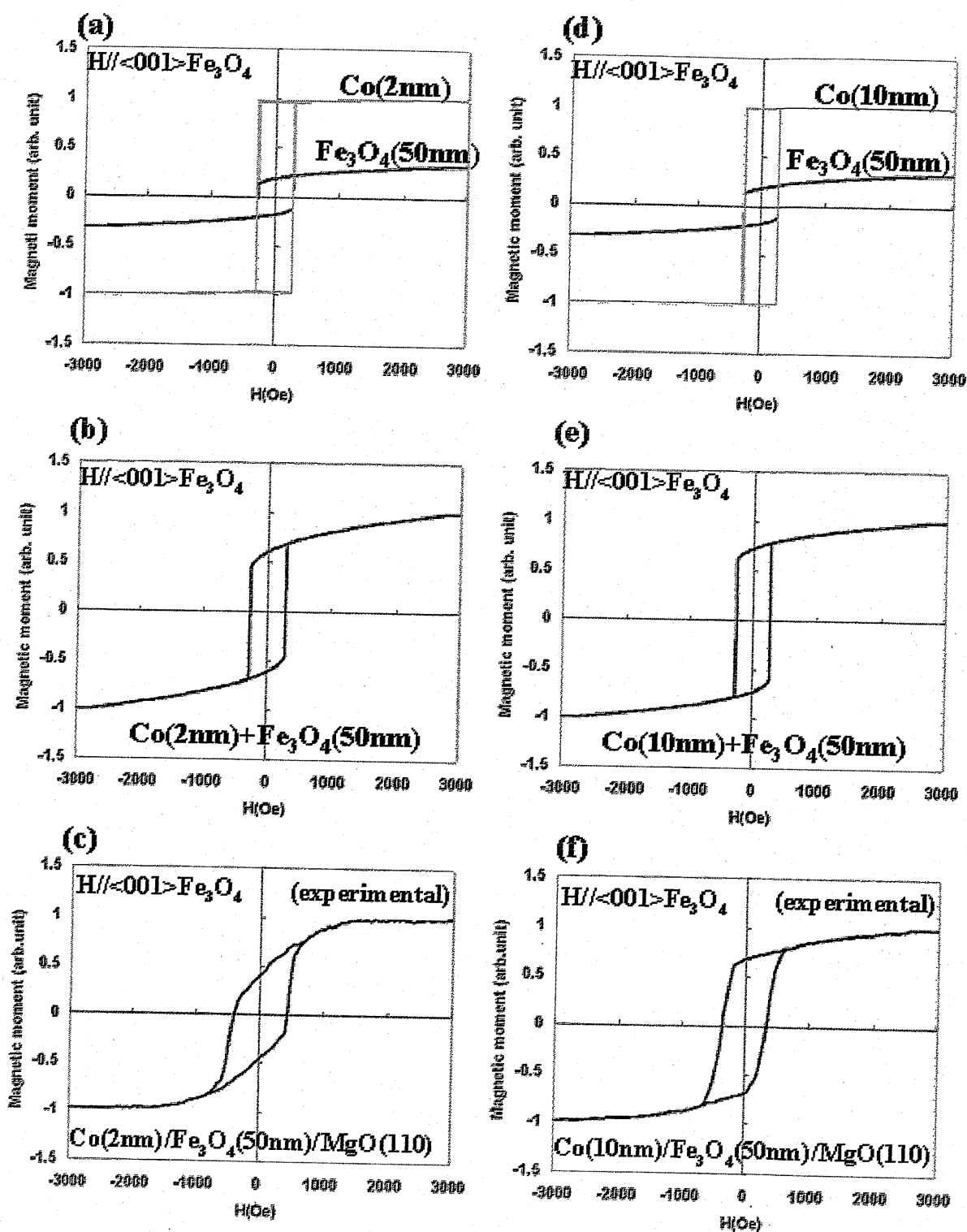


図 4-7 $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ 軸方向の磁場印加における Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ の磁化曲線の計算および実験結果
 (a)Co(2nm)、(d)Co(10nm)における Co/ Fe_3O_4 の Co と Fe_3O_4 とに分割した計算曲線
 (b)Co(2nm)、(e)Co(10nm)における Co/ Fe_3O_4 の総計算曲線
 (c)Co(2nm)、(f)Co(10nm)における Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(110)$ 膜の測定した磁化曲線

スピンバルブにおいて、固定層と自由層の界面ラフネスが荒いほど層間で働く Néel 型の強磁性結合が大きくなることが知られている²³⁻²⁴⁾。図 4-2 (右) および 4-3 (右) の Fe_3O_4 層の面内 $\langle 001 \rangle$ 軸方向の磁場印加における磁化曲線および磁気抵抗曲線は、このような Co 層同士で働く Néel 型の強磁性結合によって Co 自由層も Co 固定層と同じ磁化容易軸となり、さらに Co 自由層の保磁力(H_c)は固定層のそれと比較して小さくなるために得られたのだと考えることができる。さらに、この保磁力差によってバタフライ型の MR 曲線が得られたのだと考えることができる。一方、 Fe_3O_4 層の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向の磁場印加において Co 層は両方とも困難軸方向となり、すなわち磁化困難軸を示す磁化曲線を示し、この場合、Co 固定層、自由層の飽和磁界の差において、固定層と自由層の磁化ベクトルがなす角はきわめて小さいので、MR 比も小さくなり MR 曲線は小さなピークを示すのだと考えることができる。 Fe_3O_4 、上下 Co それぞれの層の磁化が $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ をピニング層としたスピンバルブ膜の磁化曲線および MR 曲線に与える影響を示した模式図を図 4-8、4-9 に示した。したがって、Co/Cu/Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ スピンバルブ素子の磁化および磁気抵抗特性について、

- (1) Co 固定層と $\text{Fe}_3\text{O}_4(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 層との磁化 90° カップリングにより Co と Fe_3O_4 の磁化軸は互いに垂直となることで系の総磁気エネルギーは極小となり、その結果、スピンバルブの Co 固定層の磁化容易軸は Fe_3O_4 層の面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向とは垂直の $\langle 001 \rangle$ 軸方向となる。
- (2) Co 固定層と自由層の界面ラフネスによる層間の弱い Néel 型の強磁性結合により、Co 自由層の磁化容易軸も Fe_3O_4 層の面内 $\langle 001 \rangle$ 軸方向となる。しかし、自由層と固定層の保磁力は異なり、結果この保磁力差によって磁化曲線の 2 段ステップおよびバタフライ型の MR 曲線が見られた。

と定性的に説明することができ、エピタキシャル $\text{Fe}_3\text{O}_4(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 薄膜をピニング層としたスピンバルブ素子において、Co-酸化物磁性層の間に 90° 結合が働くというきわめて興味深い特性が得られた。ただ、図 4-4 に示した奇妙な MR 曲線は 90° 結合を仮定しても説明することができなかった。このような 90° 結合が働く理由については不明であるが、本研究のスピンバルブの作製過程において $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層の成膜後大気開放してからその上に Co を成膜するために、

反強磁性的な薄い層が Fe_3O_4 (110)層の表面に形成され、薄い FeO_x 層を介して 90° 結合が働くと考えられることもできるが²⁷⁻²⁸⁾、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110)層のスピンバルブでも Fe_3O_4 (110)層のものと同様の結果を示していたことから、 $\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (110) 層間に直接 90° 結合が働く可能性が最も高い。

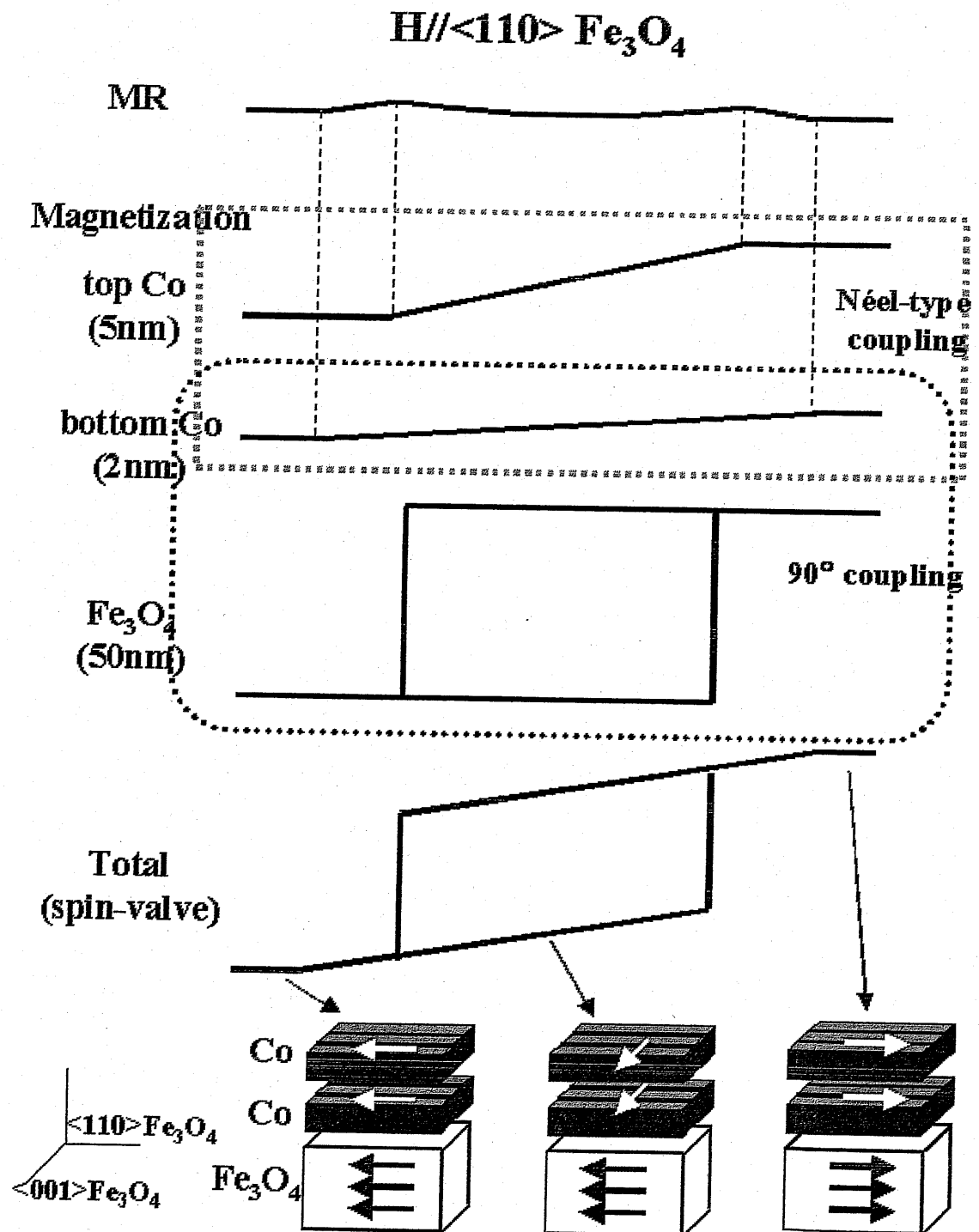


図4-8 $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ 軸方向の磁場印加における Fe_3O_4 、上下Coそれぞれの層の磁化がスピンバルブ膜の磁化曲線およびMR曲線に与える影響

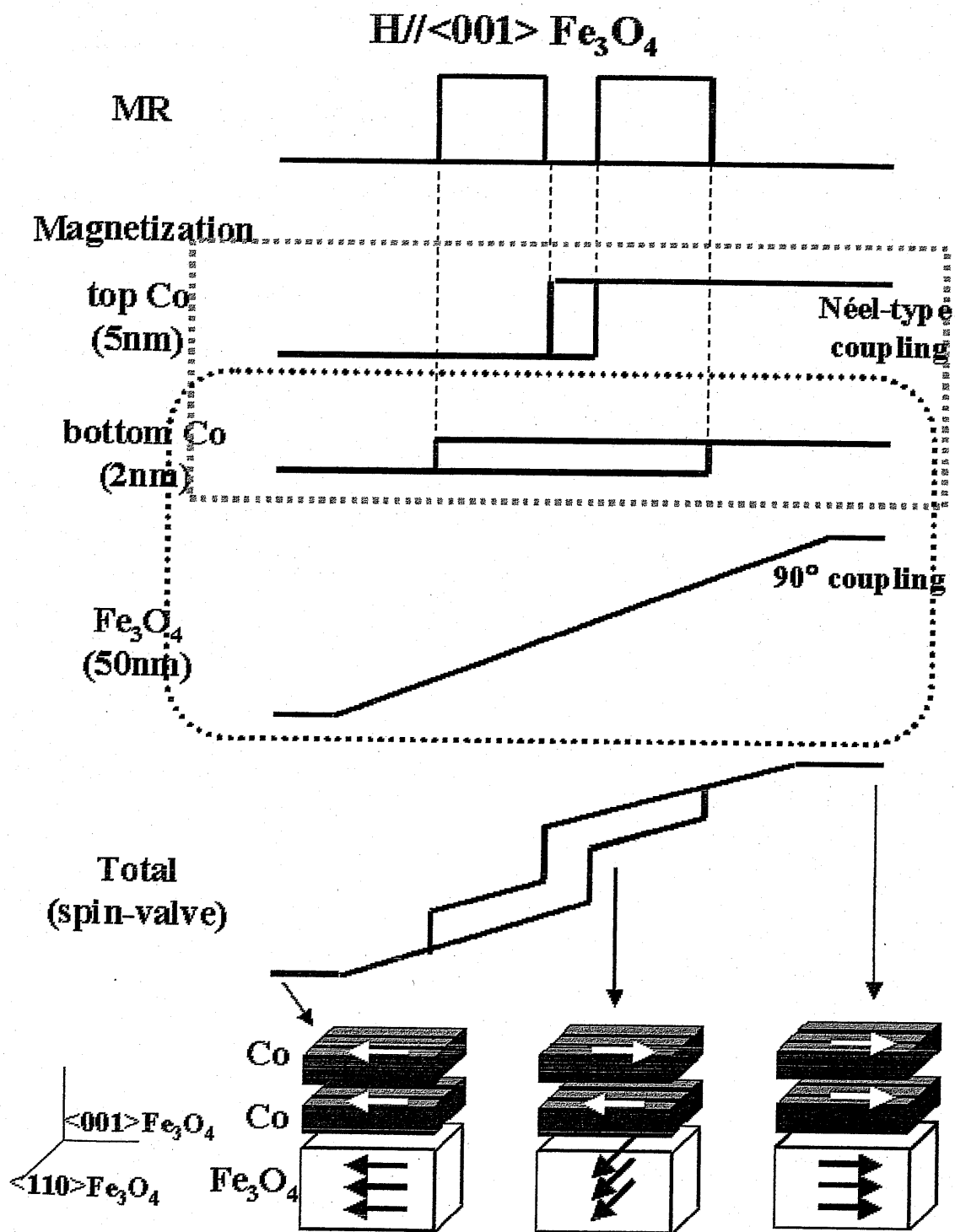


図 4-9 $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ 軸方向の磁場印加における Fe_3O_4 、上下 Co それぞれの層の磁化がスピバルブ膜の磁化曲線および MR 曲線に与える影響

4-4 その他の酸化鉄薄膜を用いたスピンバルブ膜の特性

エピタキシャル Fe_3O_4 ピニング層を用いたスピンバルブのように酸化鉄の特殊な磁化配列によるピンング特性についてさらなる詳しい知見を得るために、反強磁性体であるコランダム型($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)およびペロブスカイト型(BiFeO_3 , HoFeO_3)の酸化鉄エピタキシャル膜をピンング層としたスピンバルブの磁気特性および磁気抵抗特性を検討した。

4-4-1 ヘマタイト($\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

エピタキシャル $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をピンング層としたスピンバルブの磁気特性および磁気抵抗特性を検討した¹⁰⁻¹³。図 4-10 に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A) および図 4-11 に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C) をピンング層としたスピンバルブ膜の室温における磁化曲線(図 4-10 のみ)および MR 曲線を示す。

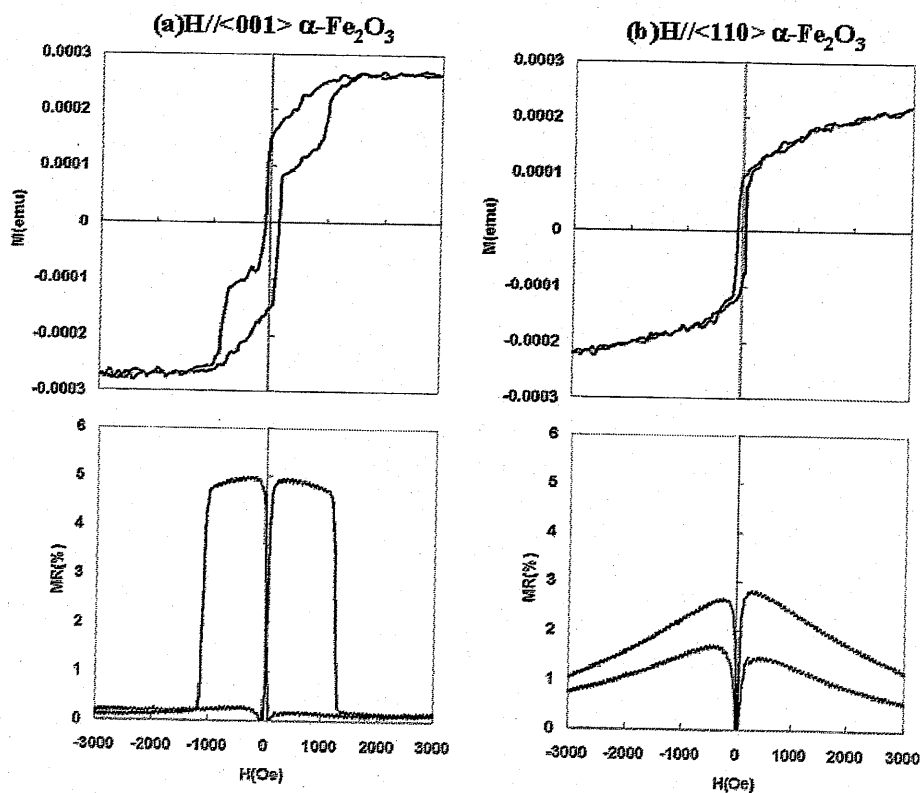


図 4-10 $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A) スピンバルブ膜の(上)磁化曲線と(下)MR 曲線(@室温)

図 4-10(a)のように $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A) の面内<001>軸(c 軸)方向の磁場印加で磁化曲線に Co 自由層と Co 固定層との保磁力差による2段ステップが見られ、MR 曲線においてこれに起因するバタフライ型の MR 曲線が得られ、図 4-10(b)のようにそれとは垂直方向の面内<110>軸

(*c* 軸と垂直) 方向の磁場印加では困難軸を示唆する磁化および MR 曲線が見られ、磁場印加方向依存性が見られた。一方、図 4-11 のように $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*C*) をピニング層に用いたスピバルブ膜においては、AMR と思われる小さな MR が観測されただけで、このような磁化曲線の保磁力差による 2 段ステップや、バタフライ型の MR 曲線は得られなかった。結果的に、作製したスピバルブ膜において、エピタキシャルスピネルフェライト薄膜と同様、ピニング層の面方位により大きく異なる特性を示すことがわかった。ただ、作製したスピバルブの MR 比は 5% 程度と低い値であったが、杉田らが作製した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をピニング層としたスピバルブ素子において、20% 近くの大きな MR 比が得られており¹⁰⁾、本研究においてもスピバルブ膜を作製する際に、ピニング $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層も強磁性層と同じチャンバー内で *in-situ* 成膜を行う、といった作製条件の最適化や素子の改良を行えば、さらに大きな MR 比が得ることができる¹⁰⁻¹³⁾。

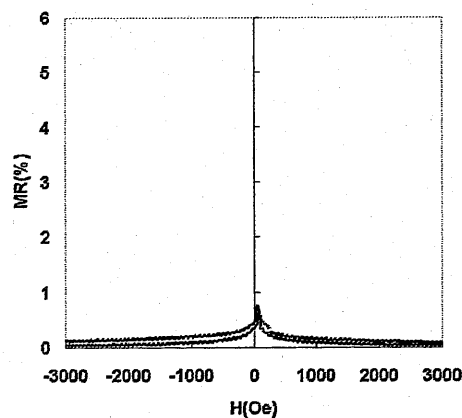


図 4-11 Co/Cu/Co/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (*C*) スピバルブ膜の MR 曲線 (電流方向 $\perp$ H) (@室温)

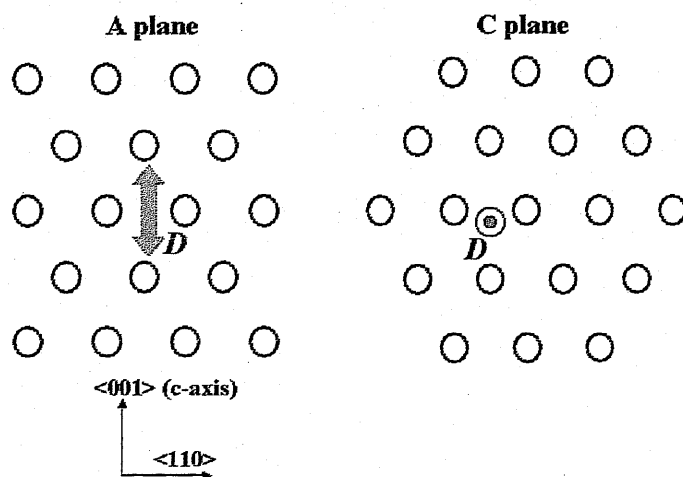


図 4-12 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ A 面および C 面における反対称相互作用ベクトル *D* の方向

ヘマタイトの反強磁性転移温度(T_N)は950Kであるため、室温では反強磁性的な磁気秩序を有するが、 Fe^{3+} のスピンの軸は反対称相互作用 $D_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ によって反平行配置から傾き、 D_{ij} はc軸の方向を向いており、その結果図4-12のようにc面内の $\mathbf{S}_i$ と $\mathbf{S}_j$ との傾いた成分により寄生強磁性が発現すると言われている^{25),29-30)}。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A)をピンング層としたスピバルブ膜では、ピンング層の面内<001>軸(c軸)方向でバタフライ型MR曲線が得られ、面内<110>軸(c軸と垂直)方向の磁場印加では困難軸が示唆される磁化およびMR曲線が見られたことから、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層のc軸方向に対して最も有効なピンングが働き、ピンング層の寄生強磁性(D_{ij})がCoの磁化固定に関与していることが示唆された。すなわち、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A)をピンング層としたスピバルブ素子では、 D_{ij} が存在する面内方向でピンングが有効に働き、磁化およびMR曲線の面内方位依存性が見られるが、C面のピンング層では D_{ij} は面直方向を向きピンングが有効に働かず、大きなMR比が得られなかったと考えられる。また、この場合においても自由層と固定層のCo同士に界面ラフネスに起因する弱いNéel型の強磁性結合²³⁻²⁴⁾により、自由層のCoも固定層Coと同じ磁化軸をとると考えられる。

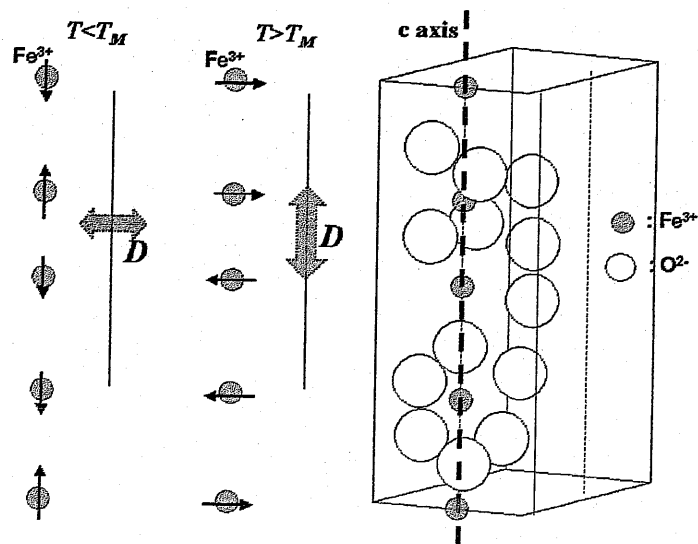


図4-13 Morin 転移における $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のスピ構造²⁹⁾

ところで、ヘマタイトにはMorin転移と呼ばれる Fe^{3+} のスピンの配列が変化する転移温度が存在し、この温度はMorin転移温度($T_M \sim 250\text{K}$)と呼ばれている。図4-13のように T_M 以上では Fe^{3+} のスピンはc面内で反強磁性的配列をしているのに対し、 T_M 以下では Fe^{3+} のスピンはc軸方向に配列する、よって反対称相互作用ベクトル D_{ij} は T_M 以下でc軸からc面内に変わ

るといわれている^{25),29-30)}。このような $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の相転移的な磁気特性の変化が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ピニング層を用いたスピンバルブにおいても見られると考え、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A)をピニング層としたスピンバルブ膜においてバタフライ型 MR 曲線が観測された c 軸方向の磁場印加に対する MR 曲線の温度依存性を測定した。図 4-14 に室温における MR 曲線の磁場印加方向依存性を、図 4-15 に室温から 10K で測定したバタフライ型 MR 曲線の温度依存性を示す。

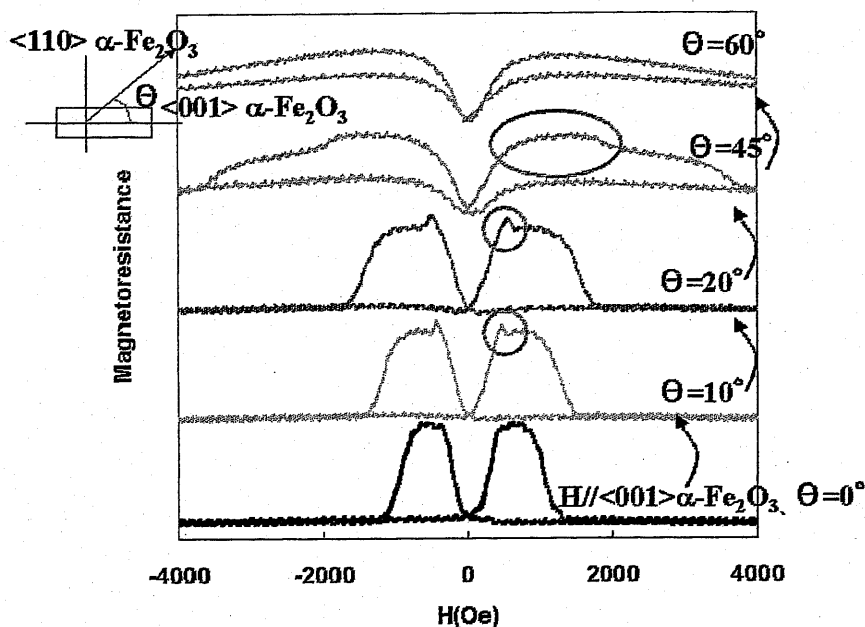


図 4-14 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スピンバルブにおける MR 曲線の磁場印加方向依存性 (@室温)

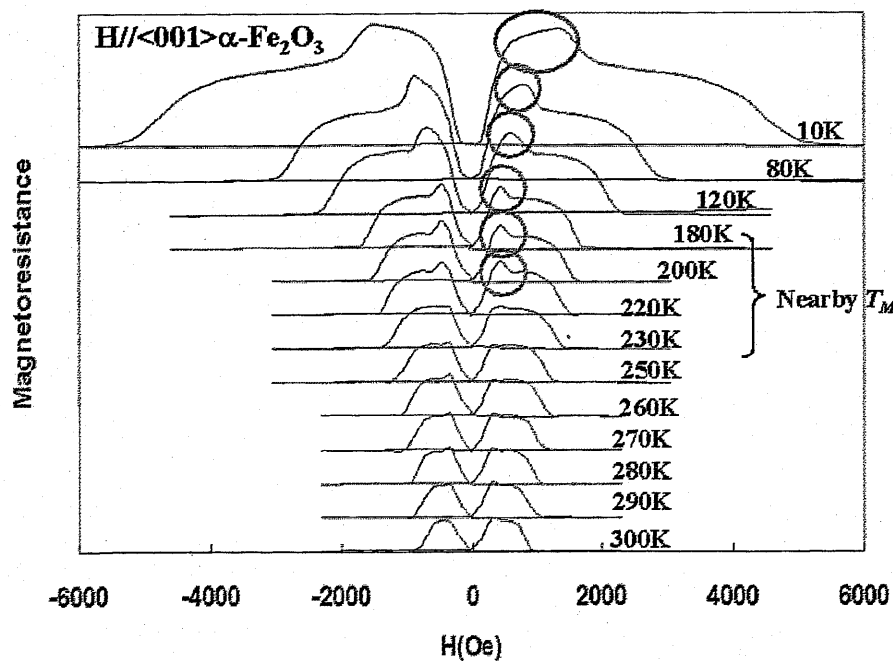


図 4-15 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ スピンバルブの H//c 軸におけるバタフライ型 MR 曲線の温度依存性

図 4-14 の室温における MR 曲線の磁場印加方向依存性に示したように、 $H//c$ 軸から斜め $10\sim 45^\circ$ 方向へ向きを変えて MR を測定したときに見られたピーク(丸印)を持つ MR 曲線と同様のカーブが、 $H//c$ 軸におけるバタフライ型の MR 曲線の温度依存性(図 4-15)において、220K 以下の温度領域で観測された。ピニング層に用いた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は 220K 付近に T_M を持つかどうか、また 220K 付近の MR カーブの形状異常が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ピニング層の Morin 転移によるものなのかどうかは断定できないが、この温度付近で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ピニング層のスピンの配列(または寄生強磁性)の方向が傾いて Co 固定層への磁化固定に影響を及ぼしたために MR 曲線の形状変化が起こった可能性が考えられる。

4-4-2 ペロブスカイト系酸化鉄($\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{AFeO}_3$ ($A=\text{Bi}, \text{Ho}$))

エピタキシャル HoFeO_3 および高配向 BiFeO_3 をピニング層としたスピンバルブの磁気抵抗特性を検討した¹⁵⁻¹⁶。はじめに、 G_x 型の反強磁性構造を有するオルソフェライト HoFeO_3 をピニング層としたスピンバルブ膜の磁化曲線(図 4-17 のみ)および MR 曲線を図 4-16、17 に示す。 SrTiO_3 基板上に作製したスピンバルブ膜の MR 特性は用いた基板の面方位、すなわち HoFeO_3 の面方位によって異なる様相を示した¹⁵⁻¹⁶。図 4-16 のように $\text{SrTiO}_3(100)$ および (111) 基板上で作製した $\text{HoFeO}_3(001)$ および (101) のスピンバルブでは磁場の印加方向によって MR 曲線が異なる MR の面内方位依存性は明確に見られなかったが、図 4-17 のように $\text{SrTiO}_3(110)$ 基板上で作製した $\text{HoFeO}_3(100)$ のスピンバルブでは面内依存性が見られた。

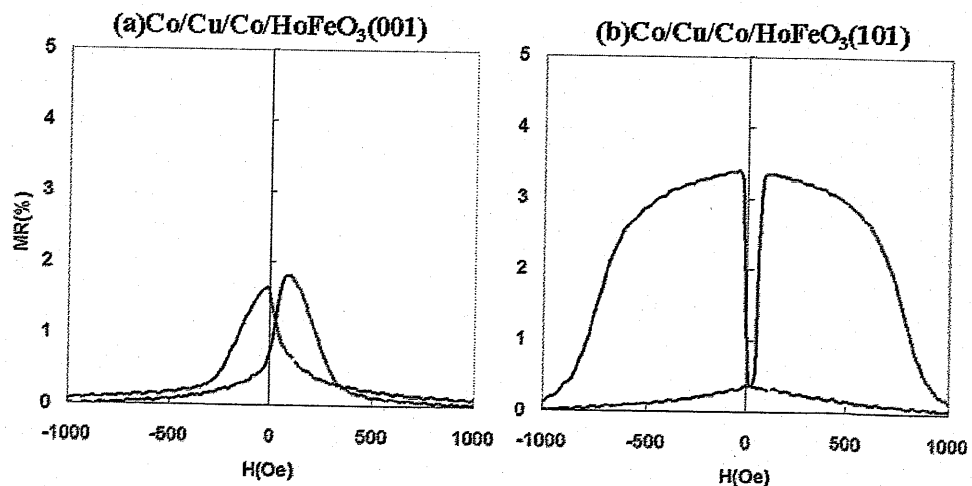


図 4-16 (a) $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{HoFeO}_3(001)$ 、(b) $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{HoFeO}_3(101)$ スピンバルブ膜の MR 曲線

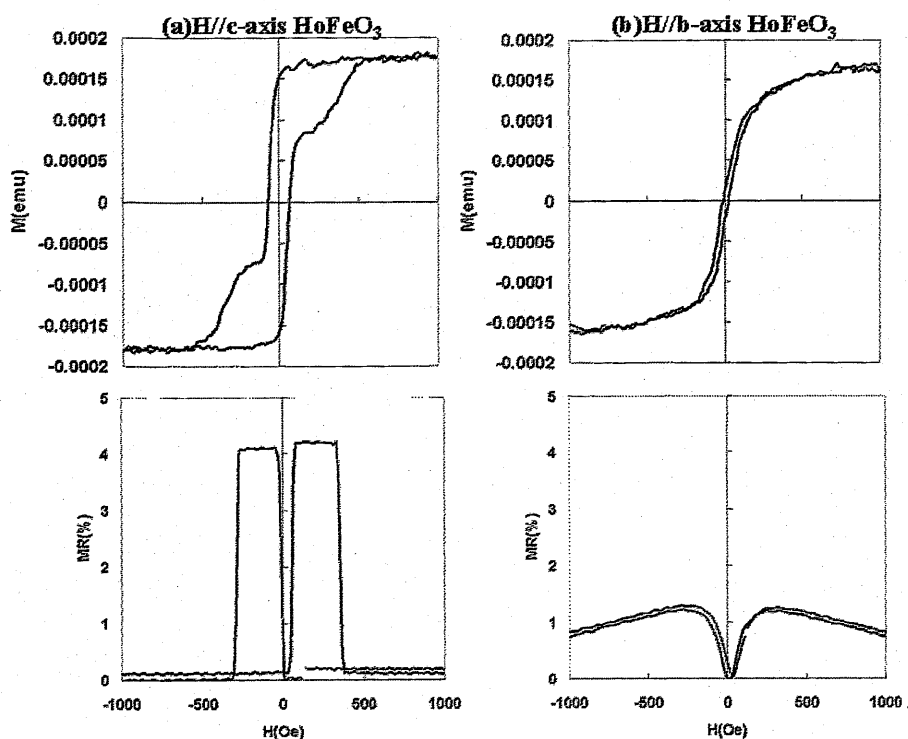


図 4-17 Co/Cu/Co/HoFeO₃(100)スピンバルブ膜の(上)磁化曲線と(下)MR 曲線

特に HoFeO₃(100)ピニング層を用いたスピンバルブにおいて、面内の c 軸方向に対する磁場の印加で、Co 固定層と反強磁性層とのピニングが最も有効に働くバタフライ型の MR 曲線を示し、それとは垂直の b 軸方向では MR は困難軸を示した。図 4-17 の磁化曲線においても、面内 c 軸方向に対する磁場の印加で Co 固定層と自由層との保磁力差に起因する2段ステップを有する磁化曲線が、b 軸方向では困難軸の磁化曲線が見られた。

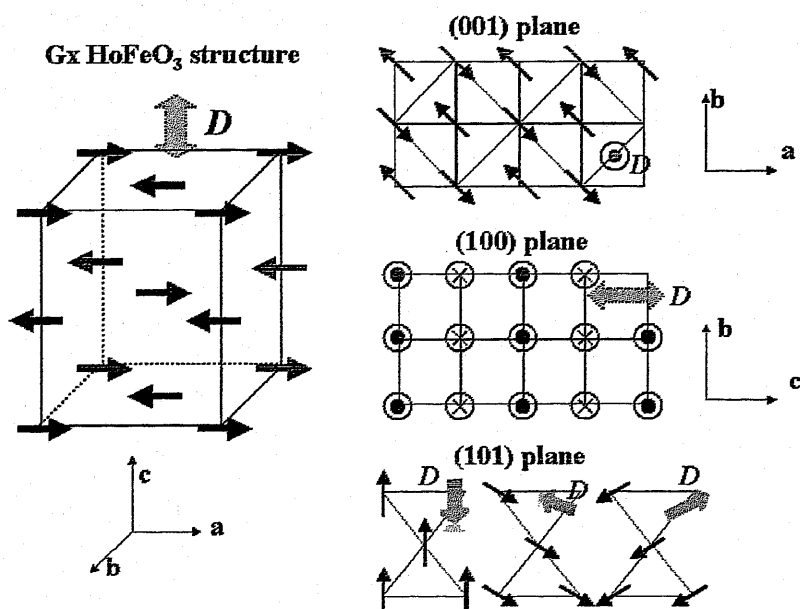


図 4-18 HoFeO₃ の磁気構造と各表面スピン配列における寄生強磁性の磁化ベクトルの方向

反強磁性体 HoFeO_3 は図 4-18 のように G_X 型の磁気構造を有し、その c 軸方向に Fe^{3+} のスピン軸が傾いて寄生強磁性(parastic ferromagnetism)が発生している^{25),29),31)}といわれている。 HoFeO_3 をはじめ一般にオルソフェライトと呼ばれる斜方晶系ペロブスカイト酸化鉄には Fe^{3+} のスピン軸の傾きにより弱い磁化を発生する寄生強磁性が室温で確認されており、このような特殊な磁気秩序により強磁性体に対するピニング交換結合をもたらすことが考えられる¹⁵⁻¹⁶⁾。すなわち、エピタキシャル HoFeO_3 をピニング層としたスピンバルブの磁気抵抗効果において、ピニング層の寄生強磁性(parastic ferromagnetism)が発生する方向(c 軸方向)と Co 層の磁化固定の容易軸方向と一致することから、オルソフェライトの寄生強磁性もそのスピンバルブのピニング特性に関与していることが示唆された。仲山らが作製したオルソフェライト YFeO_3 および SmFeO_3 をピニング層としたスピンバルブ素子において¹⁵⁻¹⁶⁾、ピニング層の寄生強磁性(parastic ferromagnetism)が面内に存在する方向、すなわち、 G_X 型の YFeO_3 層では c 軸方向、 G_Z 型の SmFeO_3 層では a 軸方向において、 Co 固定層と反強磁性層とのピニングが最も有効に働くバタフライ型の MR 曲線を示すことが確認されており、ピニング層の特殊な磁気秩序が隣接する固定層の磁気特性に強い影響を与えることが推察された。

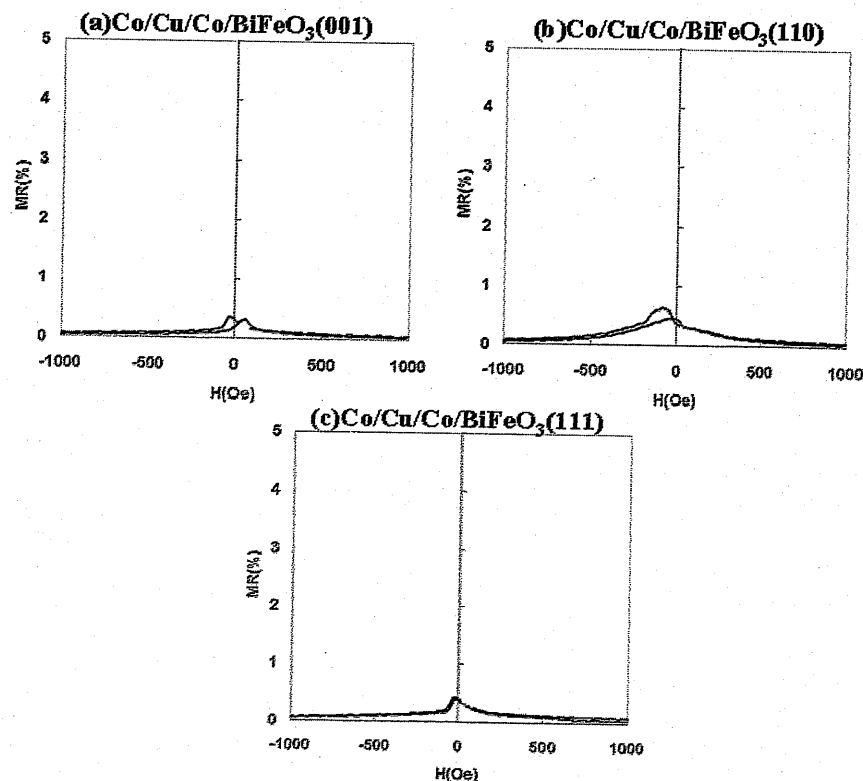


図 4-19 Co/Cu/Co/BiFeO_3 スピンバルブ膜の MR 曲線(すべて電流方向 $\perp H$)

一方、 BiFeO_3 をピニング層としたスピバルブ膜においては、 HoFeO_3 のようなオルソフェライトをピニング層としたときとは異なり、図 4-19 のように AMR と思われる小さな MR が観測されただけで、 HoFeO_3 スピバルブ膜のようなピニング特性を示唆する MR 曲線は得られなかった。 BiFeO_3 の反強磁性構造は G 型をとり T_N は 643K であると言われているが³²⁾、オルソフェライトのような反対称相互作用に起因する Fe^{3+} のスピンの傾きや寄生強磁性の存在は BiFeO_3 については知られていない。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や HoFeO_3 に存在すると思われる Fe^{3+} のスピンの傾きや寄生強磁性が隣接の強磁性層に働きかけるような磁気的影響が BiFeO_3 層を用いたものでは無かったために、 BiFeO_3 層と Co 層とのピニングが有効に働かなかったと考えられる。

結果的に、反強磁性酸化鉄をピニング層に用いたスピバルブ素子におけるピニング層と強磁性固定層との間の交換結合で、ピニング層の反強磁性構造における Fe^{3+} のスピン配列がピニングに重要な役割を果たすことが明らかとなった。特に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ やオルソフェライト (YFeO_3 ¹⁵⁻¹⁶⁾, SmFeO_3 ¹⁶⁾, LaFeO_3 ¹⁶⁾, HoFeO_3) をピニング層としたとき、 Fe^{3+} のスピンの傾き、すなわち反対称相互作用 (寄生強磁性) ベクトルが層の面内に存在するスピバルブにおいてもっとも有効にピニングが働くという一連の実験考察から、反対称相互作用 (寄生強磁性) の存在がスピバルブにおけるピニング特性に大きな影響を与えることが推察された。寄生強磁性のような特異的な磁気特性をもたらす Fe^{3+} のスピン配列が隣接する強磁性層にどのように交換結合を働きかけるのかを議論するためにも今後の詳細な表面スピン配列の決定と磁化固定機構の解析が期待される。

4-5 結論

本研究では、さまざまな酸化鉄薄膜をピニング層に用いたスピンバルブ(Co/Cu/Co/iron oxides)素子の作製を行い、その磁気特性および磁気抵抗特性を検討した。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ 単層膜においてはその面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向が磁化容易軸に、 $\langle 001 \rangle$ 軸方向が困難軸になるが、これらをピニング層としたスピンバルブ膜において、ピニング層の磁化困難軸(面内 $\langle 001 \rangle$ 軸)方向に対する磁場印加で磁化曲線の2段ステップおよびバタフライ型の MR 曲線が見られ、磁化容易軸(面内 $\langle 110 \rangle$ 軸)方向に対する磁場印加で困難軸方向を示唆する MR 曲線が観測された。この結果について、Co/ $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 間の磁化 90° カップリングの存在と、固定層-自由層間の界面ラフネスに起因する Néel 型の弱い強磁性結合の存在を仮定すると、これらの磁気特性および磁気抵抗特性が定性的に説明できることが明らかとなった。また反強磁性体であるコランダム型酸化鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)およびペロブスカイト系酸化鉄(BiFeO_3 , HoFeO_3)のエピタキシャル層をピニング層としたスピンバルブ膜においては、 BiFeO_3 層を用いた場合は固定層とのピニングは見られなかったが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A)、 $\text{HoFeO}_3(100)$ 層を用いた場合、主にこれら反強磁性層の面内スピン配列(反対称相互作用(寄生強磁性))に起因する Co 固定層-反強磁性層間の交換結合と考えられる磁気抵抗効果が見られた。このように本研究で発見した Co/ Fe_3O_4 間の 90° 結合や、反強磁性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 HoFeO_3 の Fe^{3+} のスピン配列の傾きに起因する交換結合など、エピタキシャル磁性酸化鉄薄膜が有する特殊な磁気構造によるピニング特性は、今後の交換結合の研究のみならず、新しいスピントロニクスに大きな貢献を与えることが期待される。

4-6 参考文献

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- 2) 中田正文、山田一彦、固体物理、**32**, 242 (1997)
- 3) T. Shinjo, H. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 3061 (1990).
- 4) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri, *Phys. Rev. B* **43**, 1297 (1991).
- 5) C. Tang, R. E. Fontana, T. Lin, D. E. Heim, V. S. Speriosu, B. A. Gurney, and M. L. Williams, *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 3801 (1994).
- 6) 前川禎通、固体物理、**32**, 205 (1997)
- 7) Y. Asano, A. Oguri, And S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **48**, 6192 (1993).
- 8) H. J. M. Swagten, G. J. Strijkers, *Phys. Rev. B* **53**, 9108 (1996).
- 9) J. Fujikata, K. Hayashi, H. Yamamoto, and M. Nakada, *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 4621 (1996).
- 10) H. Sakakima, Y. Sugita, M. Satomi, Y. Kawawake, *J. Magn. Magn. Mater.* **198**, 9 (1999).
- 11) Y. Sugita, Y. Kawawake, M. Satomi, and H. Sakakima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5984 (1998).
- 12) H. Sakakima, M. Satomi, Y. Sugita, Y. Kawawake, *J. Magn. Magn. Mater.* **210**, L20 (2000).
- 13) T. Kato, K. Miyashita, S. Iwata, S. Tsunashima, H. Sakakima, Y. Sugita, Y. kawawake, *J. Magn. Magn. Mater.* **240**, 168 (2002).
- 14) H. Naganuma, S. Okamura, H. Sakakima, and T. Shiosaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6865 (2003).
- 15) Y. Nakayama, H. Adachi, M. Satomi, S. Okamura, T. Shiosaki, E. Hirota, and H. Sakakima, *J. Mag. Soc. Jpn.*, **24**, 559 (2000), in-japanese.

- 16) 仲山寛、修士論文、奈良先端科学技術大学院大学、物質創成科学研究科(2000)
- 17) H. Matsuda, S. Okamura, T. Shiosaki, H. Adachi, and H. Sakakima, submitted to *J. Appl. Phys.*,
- 18) H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L387 (2002).
- 19) M. Takeuchi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, H. Adachi, S. Okamura, T. Shiosaki, and H. Sakakima, *J. Mag. Soc. Jpn.*, **25**, 155 (2000), in-japanese.
- 20) 竹内学、修士論文、奈良先端科学技術大学院大学、物質創成科学研究科(2001)
- 21) N. C. Koon, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 4865 (1997).
- 22) P. A. A. van der Heijden, C. H. W. Swüste, and W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1020 (1999).
- 23) J. C. S. Kools, Th. G. S. M. Rijks, A. E. M. De. Veirman, and R. Coehoorn, *IEEE. Trans. Magn.* **31**, 3918 (1995).
- 24) L. Néel, *Comptes Rendus*, **255**, 1676 (1962).
- 25) 近角聡信、物理学選書4—強磁性体の物理(1996、裳華房)
- 26) 吹田信之・新保経彦共著、理工系の微分積分学、(1995、学術図書出版)
- 27) 阿部泰洋、遠藤広明、土井正晶、福澤英明、福家ひろみ、岩崎仁志、佐橋政司、第 28 回日本応用磁気学会学術講演会概要集、22aG-9 (2004)
- 28) H. Fukuzawa, K. Koi, H. Tomita, H. Niu Fuke, H. Iwasaki, and M. Sahashi, *J. Appl. Phys.*, **91**, 6684 (2002).
- 29) 近角聡信、大田恵造、安達健五編、磁性体ハンドブック(1975、朝倉書店)
- 30) J. Morin, *Phys. Rev.*, **78**, 819 (1950).
- 31) D. Treves, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5263 (1968).
- 32) J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science*, **299**, 1719 (2003).

第5章 総括

さまざまな磁性酸化鉄薄膜の作製およびその物性に関する基礎的考察をはじめ、それらを強磁性トンネル接合およびスピバルブで構成される磁気抵抗素子に応用することで、酸化鉄薄膜が有する特有の電氣的・磁氣的物性が導入され、興味深い磁気抵抗特性に関する知見が得られた。電気伝導性マグネタイト(Fe_3O_4)層を用いた強磁性トンネル接合では、酸化物粒界超伝導デバイスのようなバイエピタキシャル構造の作製が可能となったことや低温領域における金属-絶縁体転移など強相関電子系特有の電子物性がトンネル接合の磁気抵抗効果に大きな影響を与えた。また、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ やオルソフェライトなどの反強磁性薄膜を用いたスピバルブ膜ではその特異な Fe^{3+} スピンの配列に起因する Co 固定層-反強磁性層間の交換結合が、 Fe_3O_4 などの強磁性(フェリ磁性)薄膜を用いたスピバルブでは Co 固定層- Fe_3O_4 層間における 90° 結合のような特異な交換結合が示唆される磁気抵抗効果が見られた。このように Fe_3O_4 を用いたトンネル接合素子やエピタキシャル酸化鉄をピニング層とした交換結合素子の作製および特性検討から、酸化鉄薄膜を用いた磁気抵抗素子に関する新しい知見が得られた。

第二章において、さまざまな酸化鉄薄膜の作製と結晶性、特にマグネタイト(Fe_3O_4)薄膜の電氣的・磁氣的性質に焦点を当てた基礎特性について考察した。酸化鉄膜の作製において RF マグネトロンスパッタ法による酸化物ターゲットの化学組成および基板(面配向)、成長温度、成長速度の最適化により薄膜の面配向制御ならびにエピタキシャル成長が容易に行えることが明らかとなった。エピタキシャル $\text{Fe}_3\text{O}_4(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 薄膜ではその結晶磁気異方性に依る磁化曲線が得られ、特に二回対称面の $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110))$ 膜において面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向が磁化容易軸に、 $\langle 001 \rangle$ 軸方向が困難軸になることが明らかとなった。さらに Fe_3O_4 薄膜において Verwey 転移による電気抵抗値、保磁力、Seebeck 係数の温度異常や多結晶膜の粒界トンネル磁気抵抗効果が見られ、このような基礎的な知見を活用し、第三章のエピタキシャル Fe_3O_4 層を用いた強磁性トンネル接合素子の磁気抵抗特性や第四章のエピタキシャル酸化鉄薄膜をピニング層としたスピバルブ素子の磁気抵抗特性の検討へとつないだ。

第三章では、 CeO_2 シード層の導入によるエピタキシャル成長異方性を利用したバイエピタキシャル粒界接合および極薄の絶縁膜を強磁性層ではさんだ積層トンネル接合の二通りのトンネル接合素子を作製した。 Fe_3O_4 層を用いた新しいバイエピタキシャル (bi epitaxial) 素子では、半面 CeO_2 層を持つ $\text{MgO}(110)$ 基板を用いることで面内方位軸が互いに 90° 回転した関係を持つ Fe_3O_4 バイエピタキシャル構造の作製に成功した。作製したバイエピタキシャル膜において磁化容易軸方向の磁場印加で、基板上およびシード層上の Fe_3O_4 層の磁化および MR ヒステリシス曲線における保磁力差ステップが観測され、 Fe_3O_4 バイエピタキシャル膜の境界付近において複数の柱状多結晶粒で構成される粒界が見られたなど興味深い結果が得られたが、トンネル効果に起因する磁気抵抗効果ほとんど観測されなかった。絶縁酸化膜を用いた強磁性トンネル接合 ($\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{AlO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$) では、作製したトンネル接合の磁化および MR 曲線に Fe_3O_4 層の面方位依存性が見られた。特に $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層におけるトンネル接合で磁化および MR 曲線の磁場印加方向における異方性が見られた。 Fe_3O_4 層の磁化容易軸に対応する面内 $\langle 110 \rangle$ 方向の磁場印加で、 CoFe 層と Fe_3O_4 層との保磁力差 (磁化平行-反平行) が完全に達成されたバタフライ型の MR 曲線が得られ、室温で 10% 以上の大きな MR 比が観測された。さらに Fe_3O_4 の Verwey 転移温度 ($100 \sim 120\text{K}$) 付近では接合抵抗値、MR 比の顕著な変化が見られ、磁気異方性の異常な振る舞いによる保磁力差の変化が見られた。本研究で作製したエピタキシャル Fe_3O_4 トンネル接合で得られた最大の磁気抵抗比は 18% (@120K) と、ハーフメタル性から期待される MR 比ではなかったが、これまでに研究、報告された Fe_3O_4 トンネル接合ならびにハーフメタル系酸化物を用いたトンネル接合の中で室温における最高の磁気抵抗比が得られたことは意義深い。

第四章では、さまざまな酸化鉄薄膜をピニング層に用いたスピンバルブ ($\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{iron oxides}$) 素子の作製を行い、その磁気特性および磁気抵抗特性を検討した。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(110)$ 単層膜においてはその面内 $\langle 110 \rangle$ 軸方向が磁化容易軸、 $\langle 001 \rangle$ 軸方向が困難軸となるが、これらをピニング層としたスピンバルブ膜において、ピニング層の磁化困難軸 (面内 $\langle 001 \rangle$ 軸) 方向に対する磁場印加で磁化曲線の 2 段ステップおよびバタフライ型の MR 曲線が見られ、磁化容易軸 (面内 $\langle 110 \rangle$ 軸) 方向に対する磁場印加で困難軸方向を示唆する

MR 曲線が観測された。この結果について、 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4(110)$ 間の磁化 90° カップリングの存在と、固定層-自由層間の界面ラフネスに起因する Néel 型の弱い強磁性結合の存在を仮定すると、これらの磁化曲線や MR の磁場印加方向依存性が定性的に説明できることが明らかとなった。また反強磁性体であるコランダム型酸化鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)およびペロブスカイト系酸化鉄(BiFeO_3 , HoFeO_3)のエピタキシャル層をピニング層としたスピバルブ膜においては、 BiFeO_3 層を用いた場合は固定層とのピニングは見られなかったが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A)、 $\text{HoFeO}_3(100)$ 層を用いた場合、これら反強磁性層の傾いた Fe^{3+} スピン配列に起因する Co 固定層-反強磁性層間の交換結合と考えられる、すなわちピニング層の面内に存在する反対称相互作用ベクトルと平行 (Fe^{3+} スピン配列に対して垂直) 方向に対して強いピニングを示唆するバタフライ型の MR 曲線が得られた。いずれのスピバルブにおいても酸化鉄ピニング層の鉄原子のスピンの配列方向に対して垂直方向に強くピニングされるという興味深い結果が得られ、酸化鉄に関するピニング層と強磁性層との間で働く交換結合に関する新しい知見を見出した。

最後に、本研究で得られた酸化鉄薄膜を用いた磁気抵抗素子に関する様々な特性は、将来のスピン트로ニクス分野で応用される基礎的知見に貢献できることが期待される。将来の磁性薄膜分野では、高性能化に伴うナノサイズまで微細化された素子が求められその特性解析が要求される。ハーフメタル磁性体を用いたトンネル接合や交換結合を用いたスピバルブのみならず、スピン注入による磁化反転やバリスティック伝導による磁気抵抗効果などはナノサイズで動作することからも、微小領域で動作するスピン(磁気)特性に関する知見、特に磁性酸化物をスピン트로ニクスデバイスに適用した場合、酸化物が絡む特異なスピン特性に関する知見が求められる。このような背景から、 Fe_3O_4 の磁化容易軸で最大のトンネル磁気抵抗が得られた TMR 素子特性や酸化鉄のスピンの配列と強磁性層の磁化が垂直に交換結合した GMR 素子特性など本研究で得られた成果は、磁性体スピンがもたらす新しい特性に関する知見を与える重要な手がかりとなりうる。本研究が酸化鉄薄膜をはじめとする遷移金属酸化物薄膜の新しいエレクトロニクスデバイスへの応用化、機能化に寄与すると共に、磁性酸化物薄膜が有する新規な物性物理の研究に寄与することを期待する。

付録

1 立方晶面内における結晶磁気異方性エネルギー

本論文第2章 2-3-1 節で示した立方対称面内における結晶磁気異方性エネルギー (Magnetocrystalline anisotropy energy) の磁化角度依存性についてさらに詳細に述べる。立方晶系の結晶磁気異方性のエネルギー E_a は、立方体の x, y, z 軸に関する自発磁化の方向余弦 $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ の関数として第2章の式(2-3)すなわち、

$$E_a = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots \quad (\text{A-1})$$

のように表すことができる。ここで、自発磁化をある特定の結晶面内で回転させる場合における、各対称面に対するそれぞれの E_a を導出する。ただしここでは、便宜上磁気異方性定数 K_1 および K_2 項のみで E_a を表現する。

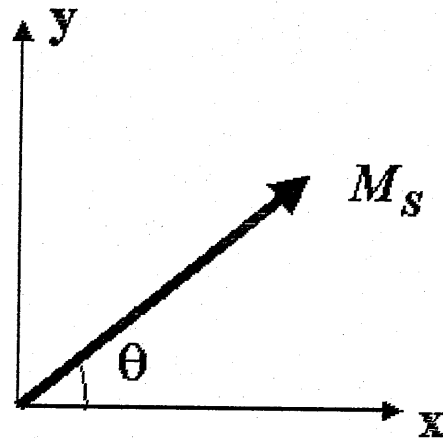


図 A-1 自発磁化の(001)面内での回転

最初に自発磁化を xy 平面、すなわち(001)面内で回転させる場合を考える。図 A-1 のように自発磁化 M_s と x 軸とのなす角を θ とすると、

$$\alpha_1 = \cos \theta, \quad \alpha_2 = \sin \theta, \quad \alpha_3 = 0 \quad (\text{A-2})$$

であるから、これを上式(A-1)に代入すると、

$$E_a = \frac{K_1}{4} \sin^2 2\theta \quad (\text{A-3})$$

となる。この場合、 E_a は K_1 項のみとなり K_2 項は寄与しないことがわかる。

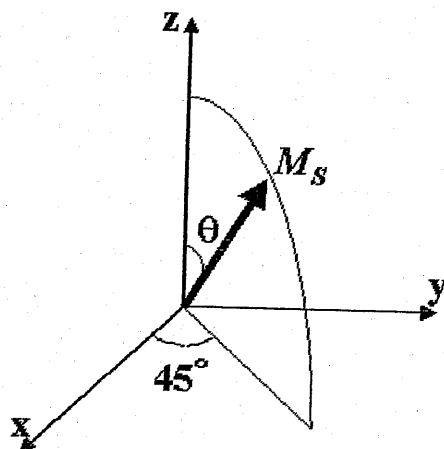


図 A-2 自発磁化の(110)面内での回転

次に、(110)面内では、図 A-2 のように z 軸、すなわち $\langle 001 \rangle$ 軸と自発磁化との間の角を θ とすると、

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta, \quad \alpha_3 = 0 \quad (\text{A-4})$$

であるから、これを式(A-1)に代入すると、

$$E_a = \frac{K_1}{4} (\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta) + \frac{K_2}{4} \sin^4 \theta \sin^2 \theta \quad (\text{A-5})$$

となる。この面では K_1 および K_2 項が寄与する。

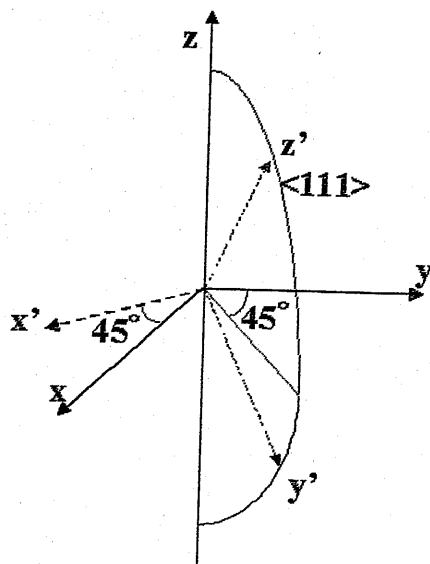


図 A-3 $\langle 111 \rangle$ を z' 軸とする新しい座標系 (x', y', z')

最後に(111)面内での異方性エネルギー E_a を求める。この場合、図 A-3 のように、まず $\langle 111 \rangle$ 方向に z' 軸をとり、(110)面内に y' 軸を、 $\langle 110 \rangle$ 方向に x' 軸をとって新しい (x', y', z') 座標を設定する。新しい座標系 (x', y', z') と、元の座標系 (x, y, z) との各座標軸との間の方向余弦は、表 A-1 のような関係で対応する。

表 A-1 新しい座標系 (x', y', z') と元の座標系 (x, y, z) との対応表

	x	y	z
x'	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
y'	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$
z'	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$

もとの座標系における(111)面は、新しい座標系の $x'y'$ 面である。 $x'y'$ 面内で x' 軸と自発磁化のつくる角を θ とすると、

$$\alpha_1' = \cos \theta, \quad \alpha_2' = \sin \theta, \quad \alpha_3' = 0 \quad (\text{A-6})$$

である。したがって、元の座標系についての方向余弦は表 A-1 を参照して

$$\alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta + \frac{1}{\sqrt{6}} \sin \theta$$

$$\alpha_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \theta + \frac{1}{\sqrt{6}} \sin \theta$$

$$\alpha_3 = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \sin \theta \quad (\text{A-7})$$

となる。これを式(A-1)に代入すると、

$$E_a = \frac{K_1}{4} + \frac{K_2}{108} (1 - \cos 6\theta) \quad (\text{1-8})$$

となり、(111)面内では K_1 項は一定値となって異方性はなく、 K_2 項だけが6回対称の異方性をもつことになる。

以上述べたように、各結晶面内においてそれぞれの磁気異方性が生じることがわかる。 Fe_3O_4 の場合、Verwey 転移以上の温度領域における磁気異方性定数は、 $K_1 = -13.3 \times 10^4 (\text{erg/cm}^3)$ 、 $K_2 = -3.3 \times 10^4 (\text{erg/cm}^3)$ であるから、これらの値を式(A-3)、(A-5)、および(A-8)に代入して(100)、(110)、および(111)面内におけるそれぞれの E_a の磁化角度依存性をプロットした図が、第2章 2-3-1 節の図 2-21 である。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ 層の場合 E_a の極大と極小を繰り返す周期は 45° 毎で、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層の場合は 90° 毎、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 層の場合は 30° 毎となることがわかる。 E_a の極大値と極小値との差が大きいほど、磁化容易軸と困難軸とのエネルギー差が大きくなり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ 層の場合、面内 $\langle 110 \rangle$ 軸が磁化容易軸となり、これに対し 45° 傾けた面内 $\langle 100 \rangle$ 軸が磁化困難軸となる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ 層の場合も面内 $\langle 110 \rangle$ 軸が磁化容易軸、これに対し 90° 傾けた面内 $\langle 001 \rangle$ 軸が磁化困難軸となることがわかる。 E_a の極大値と極小値との差が極めて小さな $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ 層の場合は、磁化容易軸および困難軸は明確に現れないことも容易に理解できる。

2 Co/Fe₃O₄間の磁化 90°カップリングにおける磁化の計算

本論文第4章 4-3-2 節で行った Co/Fe₃O₄(110)2層膜の面内磁化曲線の計算について詳細に述べる。まず、系全体の磁気エネルギー E は、Co 層と Fe₃O₄(110)層それぞれの外部磁場による Zeeman エネルギー、(110)面内の結晶磁気異方性エネルギー (K_1 のみ)、および Co 固定層と Fe₃O₄(110)層との間で働く 90°coupling エネルギーの和、すなわち、

$$E = -M_A d_A H \cos(\varphi_A - \theta) - M_B d_B H \cos(\varphi_B - \theta) \\ + \frac{1}{4} K_A d_A (\sin^2 2\varphi_A + \sin^4 \varphi_A) + \frac{1}{4} K_B d_B (\sin^2 2\varphi_B + \sin^4 \varphi_B) + J \cos^2(\varphi_A - \varphi_B) \quad (\text{B-1})$$

で表す。計算上、Fe₃O₄(110)層の直上の Co も立方晶の(110)面を有するものとして扱った。ここで、90°結合におけるエネルギーは E の J 項を見ればわかるように、 $(\varphi_A - \varphi_B)$ が 90°で極小となるように置いた。 E の φ_A 、 φ_B に対する偏微分は、それぞれ、

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_A} = H M_A d_A \sin(\varphi_A - \theta) + \frac{K_A d_A}{2} \sin 2\varphi_A (3 \cos^2 \varphi_A - 1) - J \sin 2(\varphi_A - \varphi_B) \\ \frac{\partial E}{\partial \varphi_B} = H M_B d_B \sin(\varphi_B - \theta) + \frac{K_B d_B}{2} \sin 2\varphi_B (3 \cos^2 \varphi_B - 1) - J \sin 2(\varphi_A - \varphi_B) \quad (\text{B-2})$$

となり、さらに偏微分(2階の偏微分)を施すと、

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varphi_A^2} = H M_A d_A \cos(\varphi_A - \theta) + K_A d_A \{ \cos 2\varphi_A (3 \cos^2 \varphi_A - 1) \\ - \frac{3}{2} \sin^2 2\varphi_A \} - 2J \cos 2(\varphi_A - \varphi_B) \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi_B^2} = H M_B d_B \cos(\varphi_B - \theta) + K_B d_B \{ \cos 2\varphi_B (3 \cos^2 \varphi_B - 1) \\ - \frac{3}{2} \sin^2 2\varphi_B \} - 2J \cos 2(\varphi_A - \varphi_B) \quad (\text{B-3})$$

となる。 φ_A 、 φ_B に対する E の極小値をとる条件は、

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_A} = \frac{\partial E}{\partial \varphi_B} = 0 \quad (\text{B-4})$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varphi_A^2} > 0, \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi_B^2} > 0 \quad (\text{B-5})$$

であるから、 Fe_3O_4 層の面内 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 001 \rangle$ 軸に磁場を印加した際の式(B-4)と式(B-5)を同時に満たす方程式の解を求め、磁場 H に対する磁化、

$$M = \frac{d_A}{d_A + d_B} M_A \cos \varphi_A + \frac{d_B}{d_A + d_B} M_B \cos \varphi_B \quad (\text{B-6})$$

から $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4(110)2$ 層膜の面内磁化曲線が求まる。ただ、式(B-2)および(B-3)を見てもわかるように、複雑な φ_A 、 φ_B の三角関数方程式の解を求めることになるため、直接の手計算は不可能である。ゆえに、方程式の解を求める方法(数値計算)を用いて式(B-4)と(B-5)を同時に満たす φ_A 、 φ_B をN88-BASICプログラムから求めた。これより、 $M_A = 450 \text{ emu/cm}^3$ 、 $M_B = 1400 \text{ emu/cm}^3$ 、 $J = 1.0 \text{ erg/cm}^2$ 、 $K_A = -6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ 、 $K_B = 3 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ 、 $d_A = 50 \text{ nm}$ 、として $d_B = 2 \text{ nm}$ および 10 nm に対する磁化曲線を計算した結果が第4章 4-3-2 節の図 4-6 および 4-7 である。

研究業績

(主著論文)

- 1) H. Matsuda, H. Adachi, A. Odagawa, K. Setsune and H. Sakakima
Preparation and characteristics of 90° rotated biepitaxial Fe_3O_4 thin films.
J. Mater. Res., **17**, No. 8 (2002) 1985-1991
- 2) H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa,
K. Setsune and H. Sakakima
Fabrication and magnetoresistance properties of spin-dependent tunnel junctions using an
epitaxial Fe_3O_4 film.
Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **41**, No. 4A (2002) L387-L390
- 3) H. Matsuda, S. Okamura, T. Shiosaki, H. Adachi and H. Sakakima
Magnetic and magnetoresistance properties of spin-valves using epitaxial Fe_3O_4 (110) as
the pinning layer
Submitted to *J. Appl. Phys.*

(学会、国際会議等)

- 1) Fe_3O_4 バイエピタキシャル薄膜の作製とその特性
松田大、足立秀明、小田川明弘、瀬恒謙太郎、榊間博
第 62 回応用物理学会学術講演会:2001 年 9 月 愛知
- 2) Fe_3O_4 を用いたスピン依存トンネル接合の温度特性
足立秀明、松田大、竹内学、平本雅祥、松川望、小田川明弘、榊間博
日本物理学会 2001 年秋季大会:2001 年 9 月 徳島
- 3) Fabrication and magnetoresistance properties of spin-dependent tunneling junctions using
an epitaxial magnetite (Fe_3O_4) layer
H. Adachi, H. Matsuda, M. Takeuchi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa,
K. Setsune and H. Sakakima
The 8th International Workshop on Oxide Electronics: September 2001, Osaka, Japan.
- 4) エピタキシャル Fe_3O_4 ピニング層を用いたスピバルブ膜の磁気抵抗効果
松田大、岡村総一郎、塩寄忠、足立秀明、榊間博
第 28 回日本応用磁気学会学術講演会:2004 年 9 月 沖縄

Preparation and characteristics of 90° rotated biepitaxial Fe₃O₄ thin films

Hiroshi Matsuda and Hiroshi Sakakima

Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology,
8916-5 Takayama-cho, Ikoma, Nara 630-0101, Japan

Hideaki Adachi, Akihiro Odagawa, and Kentaro Setsune

Advanced Technology Research Laboratories, Matsushita Electric Ind. Co., Ltd., 3-4 Hikaridai,
Seika, Kyoto 619-0237, Japan

(Received 18 October 2001; accepted 10 May 2002)

In-plane 90° rotated biepitaxial Fe₃O₄ thin films have been successfully prepared onto MgO (110) substrates using a CeO₂ seed layer and their microstructure, electric, and magnetic properties were investigated. From the x-ray ϕ -scan measurements, the in-plane epitaxial relations were determined as $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{MgO}$ and $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 001 \rangle \text{MgO}$ for the no-seeded Fe₃O₄ layer, and $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{MgO}$ and $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 001 \rangle \text{MgO}$ for the CeO₂ (110) seeded Fe₃O₄ layer. The CeO₂ seed layer was found to rotate the upper Fe₃O₄ lattice at 90° upon normal axis to the layer against the no-seeded Fe₃O₄. The transmission electron microscopy and electron diffraction analyses revealed that the transition region of the biepitaxial Fe₃O₄ boundary between CeO₂-seeded and no-seeded portions consisted of columnarlike polycrystalline grains. The Fe₃O₄ films exhibited single-crystallinelike electric and magnetic properties, however, substantial spin-dependent-tunneling magnetoresistance across the 90° grain boundary was not observed even in the antiparallel situation for each Fe₃O₄ portion.

I. INTRODUCTION

Increasing interests have been focused on the half-metallic materials since the large low-field magnetoresistance is expected in the spin-dependent tunneling (SDT) with half-metallic ferromagnetic electrodes.¹ Several materials such as manganites [(La,A)MnO₃, A: alkaline-earth element], chromium dioxide (CrO₂), and magnetite (Fe₃O₄) are predicted to be a half metal where electron transport is 100% spin-polarized.² As for manganites, lots of attempts have been tried to make magnetic tunneling junctions by making a sandwich structure with a thin barrier layer between ferromagnetic electrodes.^{3,4} In addition to the standard sandwich-type trilayer junctions, artificially controlled grain boundary junctions such as bicrystal,⁵ ramp-edge,⁶ and biepitaxial⁷ type junctions were successfully fabricated and large SDT magnetoresistance, more than 50%, was observed at a low temperature of about 5–20 K. These grain-boundary junction structures seem to be rather suitable for ferromagnetic oxide electrodes with relatively complicated crystal structure than the sandwich-type junction structure. From the practical point of view, SDT that operates at room temperature using higher T_C materials such as Fe₃O₄ (T_C = 853 K) are desired. Several studies are reported concerning the sandwich-type SDT

junctions with Fe₃O₄ electrodes;^{8,9,10} however, large magnetoresistance expected from their spin polarization was not obtained in these trilayer structures. The artificial grain-boundary type junctions are also expected in this half-metallic ferromagnetic Fe₃O₄. Several biepitaxial relations with the combination of substrates and seed layers are known for films with the perovskite crystal structure such as manganites and high-T_C oxide superconductors,¹¹ while no such relations are known for spinel crystal structure such as Fe₃O₄. Recently, we have succeeded in the growth of biepitaxial films of Fe₃O₄ using the combination of MgO (110) substrates and CeO₂ seed layers and studied their properties. Here we report the first preparation of biepitaxial configuration of spinel type Fe₃O₄ and their electric and magnetic properties as well as microstructures.

II. EXPERIMENTAL

Thin films of magnetite (Fe₃O₄) were prepared using the rf-planar magnetron sputtering method onto MgO single crystals with mixed compound targets of Fe and Fe₂O₃ powders. The lattice constant of Fe₃O₄ ($a = 8.40 \text{ \AA}$) is almost twice that of MgO ($a = 4.21 \text{ \AA}$), which indicates good lattice matching with a small mismatch

ratio of less than 0.3%.¹² As a seed layer, fluorite-type CeO₂ ($a = 5.41 \text{ \AA}$), which is well used in the oxide superconducting biepitaxial junctions,¹¹ was partially inserted between magnetite films and MgO substrates to change the orientation of upper spinel-type Fe₃O₄ crystal lattice. The sputtering conditions for the growth of Fe₃O₄ and CeO₂ films are summarized in Table I. We examined a variety of the surface orientation of MgO single crystal such as (100), (110), and (111), and it was found that only MgO (110) plane resulted in the successful orientational change of upper Fe₃O₄ lattice by inserting the CeO₂ seed layer, which enables the biepitaxial configuration.

Thin films of Sr-doped Fe₃O₄ were also prepared to modify the electric properties at the grain boundary of biepitaxial film, since the products of reactive Sr element such as SrO and/or Sr₂CO₃ are expected to partially segregate at the boundary. Fe_{3-x}Sr_xO₄ films were similarly prepared using the Sr-doped Fe₃O₄ target with the same conditions listed in Table I. The amount of Sr substitution in the Fe_{3-x}Sr_xO₄ films was determined to be $x = 0.05$ by the electron-probe x-ray microanalysis.

Crystallographic properties of the biepitaxial films were characterized by x-ray diffraction measurement (Philips X'PERT diffractometer, Eindhoven, The Netherlands) with Cu K α radiation, cross-sectional transmission electron microscopy (TEM, Topcon-EM002B, Tokyo, Japan) operating at 200 kV, and electron diffraction images. The magnetization measurements of the films were performed by the vibrating sample magnetometer (VSM, Riken Denshi, Tokyo, Japan) at room temperature. The measurement of electric and magnetoresistance properties were carried out by the physical properties measurement system (PPMS Model-6000, Quantum Design, San Diego, CA) using a standard DC four-probe method with a current of 10–50 mA.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Crystallographic properties

Figure 1 shows the x-ray θ - 2θ scans for Fe₃O₄ and CeO₂-seeded Fe₃O₄ films grown on MgO (110) substrates. Growth of (110) planes of Fe₃O₄ and CeO₂ layers parallel to the surface of MgO (110) was verified. The orientation of the Fe₃O₄ layer perpendicular to the

substrate surface is the same for these two configurations. The full width of half the maximum (FWHM) the rocking curves for Fe₃O₄ 2 2 0 and CeO₂ 2 2 0 peaks were 0.6° and 0.7°, respectively. The FWHM values of Fe₃O₄ 2 2 0 are the same for no-seeded and CeO₂-seeded films, indicating the similar crystalline quality regardless of the seed layer.

In-plane alignment was investigated by the x-ray pole figure and ϕ -scan measurements. Figure 2 shows pole figures and the corresponding ϕ -scans for (a) seeded Fe₃O₄ film and (b) CeO₂-seeded Fe₃O₄ film. We measured the {4 2 0} family peaks for MgO and CeO₂ and {6 2 0} family peaks for Fe₃O₄ so as to avoid coincidence of the MgO and Fe₃O₄ peaks. It was found that the in-plane orientation of the Fe₃O₄ layer was rotated between CeO₂-seeded and no-seeded portions. When Fe₃O₄ film is directly grown on MgO (110), the in-plane epitaxial relations are $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{MgO}$ and $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 001 \rangle \text{MgO}$. On the other hand, when a CeO₂ seed layer is inserted between the film and substrate, the epitaxial relations are $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{CeO}_2$ and $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 001 \rangle \text{CeO}_2$. The effective thickness of the CeO₂ seed layer to rotate the upper Fe₃O₄ lattice was found to be larger than or equal to 1 nm. The crystalline properties of Sr-doped Fe₃O₄ film did not show any difference from non-doped films.

Biepitaxial Fe₃O₄ films were prepared on partial CeO₂-seeded MgO (110) substrates, and at the boundary between the CeO₂-seeded and no-seeded Fe₃O₄ layer a fictitious 90° grain boundary is expected as schematically illustrated in Fig. 3. The cross-sectional TEM observation was carried out for the biepitaxial Fe₃O₄ sample to characterize lattice images of each Fe₃O₄ layer as well as the boundary region. Figure 4 shows the TEM images for the different areas of the sample, where a half of the MgO (110) substrate surface is covered by the 25-nm-thick CeO₂ seed layer, namely (a) for the region with CeO₂ seed layer, (c) for no-seeded and (b) for the

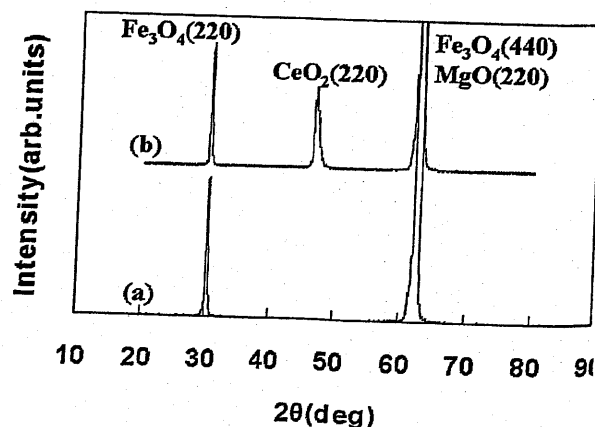


FIG. 1. The x-ray θ - 2θ scans for (a) no-seeded Fe₃O₄ and (b) CeO₂-seeded Fe₃O₄ films grown on MgO (110) substrates.

TABLE I. The sputtering conditions.

	Fe ₃ O ₄	CeO ₂
Target	FeO _x ($x = 0.75$)	CeO ₂
Sputtering gas	Ar	Ar/O ₂ = 20/1
Gas pressure (Pa)	0.6	0.6
Sputtering power (W)	40	85
Growth temperature (°C)	300	400
Growth rate (Å/min)	30	80

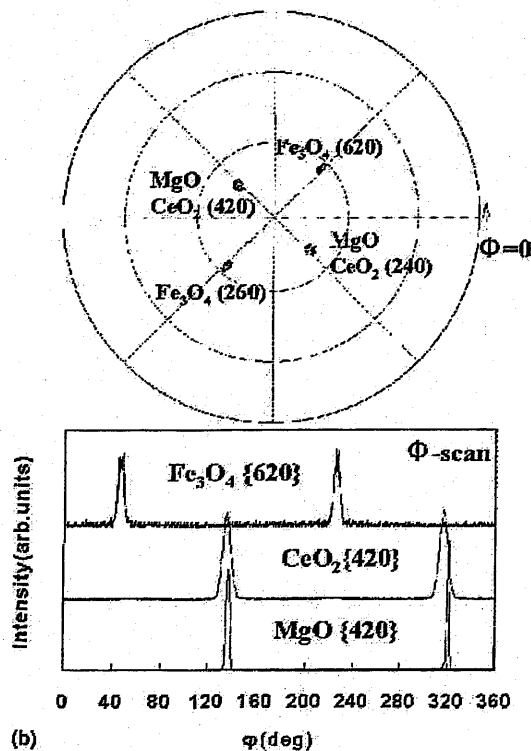
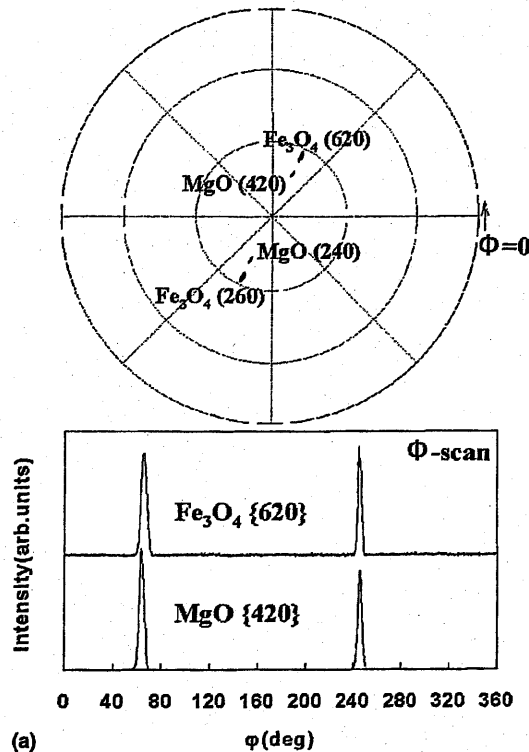


FIG. 2. The pole-figure plots and the corresponding ϕ -scans for (a) no-seeded Fe₃O₄ and (b) CeO₂-seeded Fe₃O₄ films.

boundary region. The corresponding electron diffraction (ED) patterns for the Fe₃O₄ layer with the incident beam along $\langle 110 \rangle$ direction of MgO (110) substrate were also indicated in the figures. In the TEM image for CeO₂-seeded region [Fig. 4(a)], continuous arrangement of lattice from MgO substrate to Fe₃O₄ film through CeO₂ seed layer is clearly seen. In the region without seed layer [Fig. 4(c)], epitaxial growth of Fe₃O₄ lattice on MgO substrate is also confirmed by the continuous atomic arrangement, although some dislocation structures are visible. According to the difference of epitaxial relations in region (a) and (c), electron diffraction patterns for Fe₃O₄ layers exhibit 90° rotation upon the $\langle 110 \rangle$ axis. In the transition region from CeO₂-seeded to the no-seeded Fe₃O₄ layer, columnarlike grain structure is observed as shown in Fig. 4(b), which causes the polycrystalline ring pattern in ED image. It was found that in the 90° rotated biepitaxial Fe₃O₄ layer two-grain portions are separated by the polycrystalline granular structure not by a single grain boundary. The transition area spreads several μm perpendicular to the boundary line as shown in Fig. 3(b).

B. Electric and magnetic properties

The epitaxial Fe₃O₄ thin films on both no-seeded MgO and CeO₂-seeded MgO had low resistivity of $2 - 4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ at room temperature, which is comparable to that of Fe₃O₄ single crystal.¹³ The resistivity increased when decreasing the temperature and

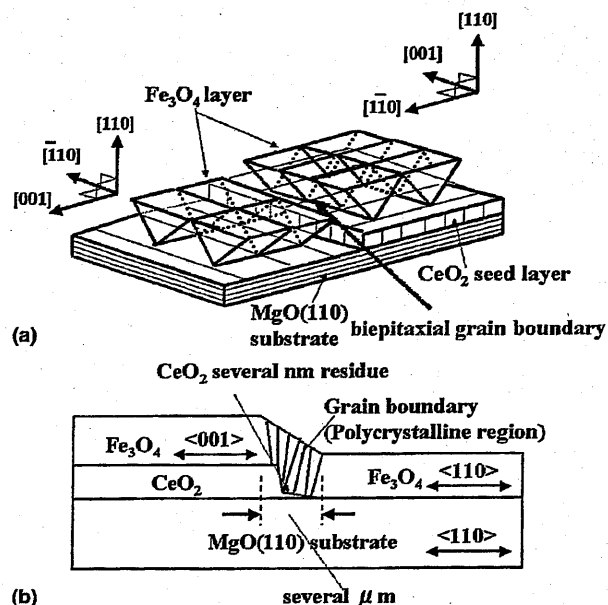


FIG. 3. (a) A schematic illustration of the crystal lattice for 90° rotated biepitaxial Fe₃O₄ thin film on MgO (110) substrate with partial CeO₂ seed layer. (b) The cross-section sketch of biepitaxial Fe₃O₄ films considered from TEM images.

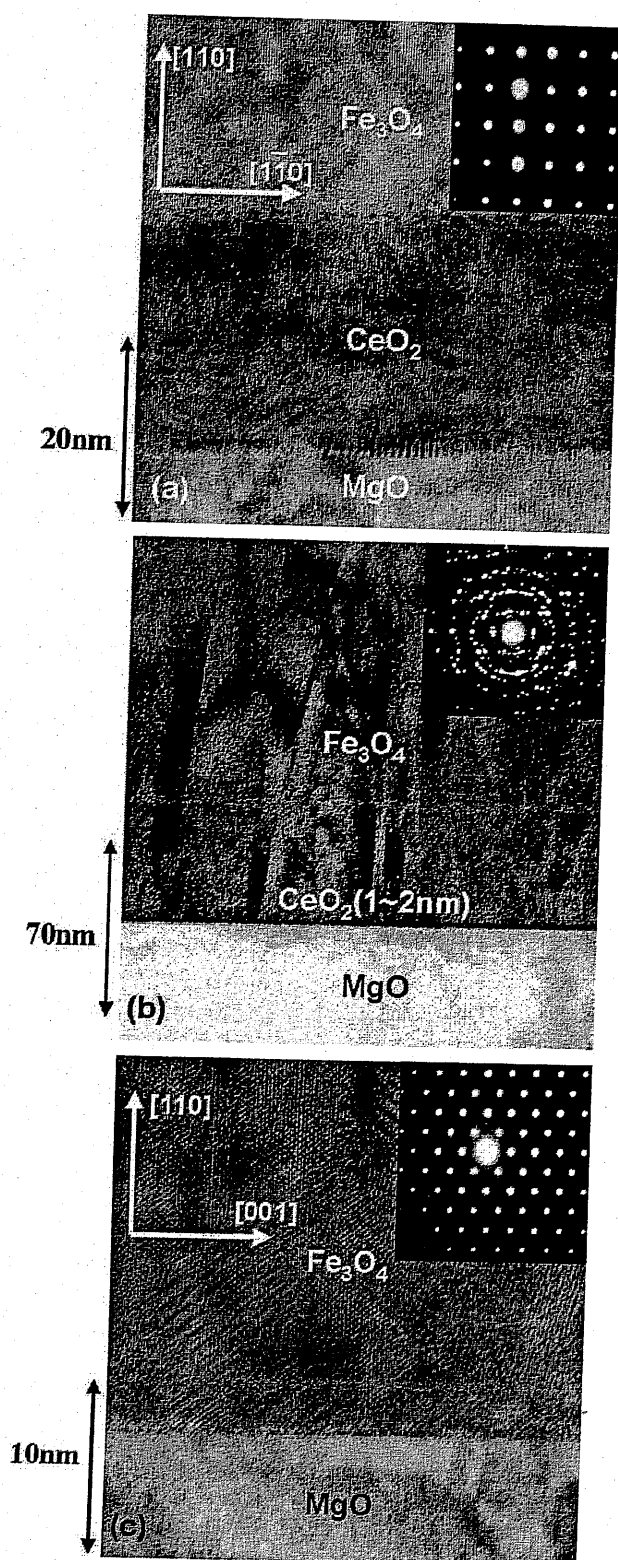


FIG. 4. The TEM images for the different areas of the biepitaxial Fe_3O_4 film, (a) for the region with CeO_2 seed layer, (b) for the boundary region and (c) for no-seeded region.

abruptly enlarged below 130 K and reached around $0.1 \Omega\text{cm}$ at 100 K, about fifty times higher than the room temperature. The considerable resistivity change at 130 K may correspond to the Verwey transition, which is commonly observed in the high-quality magnetic samples.¹⁴ Electric resistivity of Sr-doped Fe_3O_4 film is somewhat (10% to 50%) higher than that of non-doped Fe_3O_4 at any temperature range with a similar temperature dependence.

The magnetization measurement for simple Fe_3O_4 and biepitaxial Fe_3O_4 with half a CeO_2 seed layer was performed at room temperature with the in-plane magnetic field along $\langle 110 \rangle$ direction of the MgO (110) substrate, which is magnetically easy axis for the epitaxial Fe_3O_4 (110) films deposited on the MgO (110) substrate. Figure 5(a) is the magnetic square hysteresis loop for a 100-nm-thick Fe_3O_4 epitaxially grown on MgO (110) directly. The saturation magnetic moment (M_s) for a simple Fe_3O_4 film was observed as 450 emu/cm^3 and showed the large value compared to the previous experience¹², which is a similar value to that of the single crystal Fe_3O_4 (480 emu/cm^3),¹⁵ suggesting the high quality synthesis of the epitaxial Fe_3O_4 films and a low density of anti-phase boundaries (APBs).^{12,16} The magnetization hysteresis for the biepitaxial Fe_3O_4 is shown in Fig. 5(b). The steplike structure was seen in the curve when the field was applied along the $\langle 110 \rangle$ direction of the MgO (110) substrate, indicating the difference in coercive field for the two Fe_3O_4 portions with 90° rotated different in-plane alignments. Additionally, the easy axis of the Fe_3O_4 (110) layer deposited on the CeO_2 -covered MgO (110) substrate switched from $\langle 110 \rangle$ to $\langle 001 \rangle$ direction of the Fe_3O_4 (110) layer. The coercive field of the CeO_2 -seeded Fe_3O_4 layer is evaluated to be 700 Oe, which is about 100–150 Oe larger than that of the non-seeded layer. The antiparallel situation of the magnetization for each Fe_3O_4 portion was performed between two steps, which are under the magnetic field from 550 Oe to 700 Oe. However, the steplike structure was not clearly seen when the field was applied along the in-plane $\langle 001 \rangle$ axis of the MgO (110) substrate, indicating the difference of magnetic anisotropy of the two Fe_3O_4 portions with 90° rotated different in-plane alignments.

Figure 5(c) and 5(d) are the magnetic hysteresis loops for Sr-doped single and biepitaxial Fe_3O_4 films, respectively. The M_s of the Sr-doped films is $370\text{--}400 \text{ emu/cm}^3$, about 20% lower than that of non-doped Fe_3O_4 films, and the shape of the loop got rather roundish compared to that for pure Fe_3O_4 . The difference in the coercive fields for biepitaxial Sr-doped film is evaluated as $300\text{--}400 \text{ Oe}$, which is larger than the non-doped one. This large difference of the coercive fields is responsible for the reduction of the coercive field in the no-seeded $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ layer and the reason is under investigation.

C. Magnetoresistance properties

Magnetoresistance (MR) properties of the Fe₃O₄ biepitaxial junctions were measured with the meander patterns made using metal masks during the deposition of the Fe₃O₄ layer. The meander consists of 10-lines connected with the total length of 1–4 cm and the width of 100–500 μm, and the middle of each line is set to cross the 90° grain boundary of the biepitaxial configuration as shown in Fig. 6. For comparison of film properties, the same meander structure was also patterned on the same substrate adjacent to the biepitaxial grain boundary but not crossing it. The magnetic field was applied along the

easy axis of the Fe₃O₄ layer, which is the $\langle 110 \rangle$ direction of the MgO substrate. Figure 7(a) and 7(b) represent the MR curves for the Fe₃O₄ biepitaxial film at room temperature and 120 K (just below the Verwey transition temperature), respectively. The steplike structure similar to Fig. 5(b) was seen in Fig. 7(a), 0.2% of the MR value at room temperature. However, under the antiparallel magnetization situation with the field between 550 and 700 Oe, there was a substantial increase of MR value at the low field, expected for SDT junction,^{5,9,17} was scarcely observed. Additionally, the MR value for a simple Fe₃O₄ layer (not crossing the 90° boundary) was 0.2% at room temperature, same value of the biepitaxial

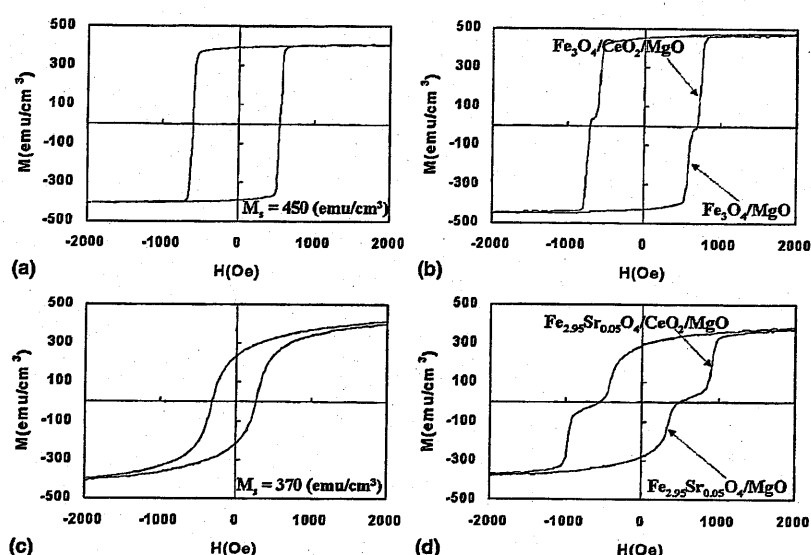


FIG. 5. Magnetization hysteresis loops for the (a) simple Fe₃O₄ film epitaxially grown on MgO (110) directly, (b) biepitaxial Fe₃O₄ film with half a CeO₂ seed layer, (c) simple Fe_{2.95}Sr_{0.05}O₄ film, and (d) biepitaxial Fe_{2.95}Sr_{0.05}O₄ film measured at room temperature.

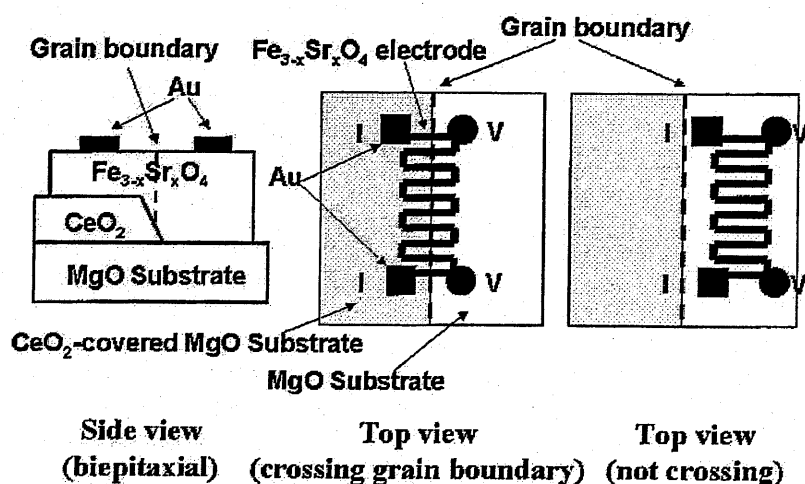


FIG. 6. The cross-section sketch of biepitaxial Fe₃O₄(Fe_{2.95}Sr_{0.05}O₄) junctions (left), the meander Fe₃O₄ patterns with 10 crossings of the grain boundary (middle), and not crossing it (right).

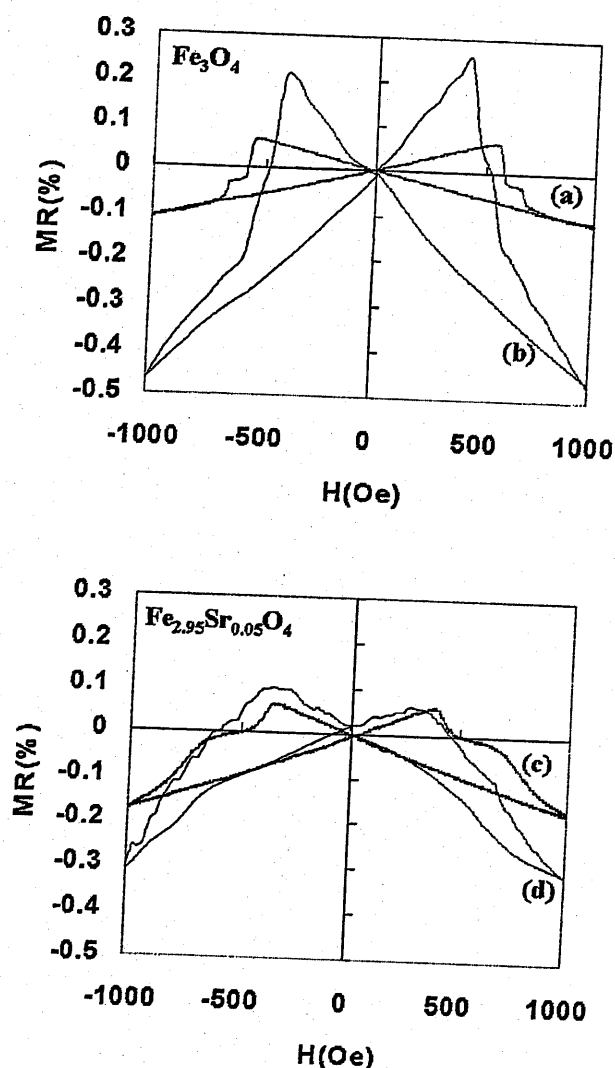


FIG. 7. MR curves for the Fe_3O_4 biepitaxial film (a) at room temperature and (b) at 120 K. Those for the Sr-doped $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ biepitaxial film (c) at room temperature and (d) at 120 K.

junction, if not seen the antiparallel situation such as Fig. 7(a). The resistance of the meander across the 90° grain boundary was almost the same as that not crossing it. The MR curve could be understood by the simple combination of two intrinsic MR curves of Fe_3O_4 with different coercive fields, which caused the kinks of the MR curve at the antiparallel magnetization situation. The intrinsic MR value increased with decreasing the temperature to near the Verwey transition temperature in Fig. 7(b). Generally the spin polarization increases with decreasing the temperature, which leads to the increase of SDT MR. However, the trace of MR enlargement in the antiparallel magnetization situation was not observed at any temperature.

The attempt to increase the meander resistivity at 90° grain boundary was done using the Sr-doped Fe_3O_4 layers. Figure 7(c) and 7(d) show MR curves $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ meander across the 90° rotated grain boundary at room temperature and 120 K, respectively. The curves indicated that the increase of MR in the tiparallel situation was not observed in the Sr-doped sample either. The selective increase of the resistivity at the 90° grain boundary did not succeed by the doping Sr in the Fe_3O_4 90° boundary, and the meander resistivity was almost same regardless of the 90° boundary. So reasons are considered for the absence of SDT MR in anti-parallel magnetization situation; (i) Polycrystalline granular structure at the boundary possibly affect transport current, but in this case spin-dependent granular MR may be expected in the antiparallel situation; (ii) Fe_3O_4 or $\text{Fe}_{2.95}\text{Sr}_{0.05}\text{O}_4$ films are supposed to inevitably have some amount of antiphase boundaries (APBs) and the nature of APBs governs the transport properties, which lowers the contribution of the biepitaxial 90° grain boundary. Selective evaluation of transport current across one 90° grain boundary excluding the influence of APBs and/or granular columns must be necessary to obtain the SDT MR for the biepitaxial Fe_3O_4 thin films.

IV. SUMMARY

We have successfully prepared 90° rotated biepitaxial Fe_3O_4 thin films onto MgO (110) substrates using CeO_2 seed layer and their microstructure, electric, and magnetic properties were investigated. From the XRD measurements, the in-plane epitaxial relations were determined as $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{MgO}$ and $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 001 \rangle \text{MgO}$ for no-seeded Fe_3O_4 layer, and $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 110 \rangle \text{MgO}$ and $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4 // \langle 001 \rangle \text{MgO}$ for CeO_2 (110) seeded layer. The CeO_2 seed layer was found to rotate the upper Fe_3O_4 lattice at 90° upon normal axis to the layer against the no-seeded Fe_3O_4 . The transition region of the biepitaxial Fe_3O_4 layer between CeO_2 -seeded and no-seeded portions was analyzed by TEM and ED and columnarlike polycrystalline grains are confirmed at the boundary. Although the antiparallel magnetization situation for 90° rotated portions of the Fe_3O_4 layer was achieved by the appropriate magnetic field, substantial SDT MR was scarcely observed at any temperature. Elimination of the influence of APBs and/or granular columns must be necessary to evaluate MR properties across the 90° grain boundary of the biepitaxial Fe_3O_4 thin films.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Mr. M. Takeuchi, Mr. Y. Nakayama, Prof. S. Okamura and Prof. Shiosaki for useful discussions. This study was supported in part

by the Special Coordination Funds of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

REFERENCES

1. A. Gupta and J.Z. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 24 (1999).
2. R.J. Soulen, Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Berry, and J.M.D. Coey, *Science*, **282**, 85 (1998).
3. J.M. De Teresa, A. Barthélemy, A. Fert, J.P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor, *Science*, **286**, 507 (1999).
4. Y. Lu, X.W. Li, G.Q. Gong, and G. Xiao, *Phys. Rev. B* **54**, 8357 (1996).
5. N.D. Mathur, G. Burnell, S.P. Isaac, T.J. Jackson, B-S. Teo, J.L. MacManus-Driscoll, L.F. Cohen, J.E. Evetts, and M.G. Blamire, *Nature* **387**, 266 (1997).
6. C. Kwon, Q.X. Jia, Y. Fan, M.F. Hundley, D.W. Reagor, J.Y. Coulter, and D.E. Peterson, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 486 (1998).
7. R. Mathieu and P. Svedlindh, *Phys. Rev. B* **62**, 3333 (2000).
8. P. Seneor, A. Fert, J-L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff, and A. Vaurès, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 4017 (1999).
9. X.W. Li, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, and V.P. Dravid, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3282 (1998).
10. K. Ghosh, S.B. Ogale, S.P. Pai, M. Robson, E. Li, I. Jin, Z. Dong, R.L. Greene, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 689 (1998).
11. S.J. Rosner, K. Char, and G. Zaharchuk, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1010 (1992).
12. D.T. Margulies, F.T. Parker, F.E. Spada, R.S. Goldman, J. Li, R. Sinclair, and A.E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **53**, 9175 (1996).
13. J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L.I. Balcells, F.F. Putris, and F.T. Parker, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 734 (1998).
14. X.W. Li, A. Gupta, G. Xiao, and G.Q. Gong, *J. Appl. Phys.* **83**, 7049 (1998).
15. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. (John Wiley and Sons, New York, 1996).
16. T. Hibma, F.C. Voogt, and L. Niesen, *J. Appl. Phys.* **85**, 5291 (1999).
17. H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L387 (2002).

Fabrication and Magnetoresistance Properties of Spin-Dependent Tunnel Junctions Using an Epitaxial Fe₃O₄ Film

Hiroshi MATSUDA¹, Manabu TAKEUCHI¹, Hideaki ADACHI², Masayoshi HIRAMOTO², Nozomu MATSUKAWA², Akihiro ODAGAWA², Kentaro SETSUNE² and Hiroshi SAKAKIMA^{1,2}

¹Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, 8916-5 Takayama-cho, Ikoma, Nara 630-0101, Japan
²Advanced Technology Research Laboratories, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 3-4 Hikaridai, Seika, Kyoto 619-0237, Japan

(Received January 17, 2002; accepted for publication February 15, 2002)

Magnetoresistance of spin-dependent tunnel junctions has been studied using a high-quality epitaxial Fe₃O₄ film. The bottom magnetic electrodes of epitaxial Fe₃O₄ were grown onto the TiN-buffered (110) surface of MgO single-crystal substrates, and trilayer junctions of Fe₃O₄/AlO_x/CoFe mesa were fabricated by sequential sputtering and Ar ion etching. The junctions showed the magnetoresistance (MR) ratio of more than 10% at room temperature with butterfly-like hysteresis which arose from the different coercive fields between Fe₃O₄ and CoFe when the field was applied along the easy axis of the epitaxial Fe₃O₄ layer. The MR ratio remained almost constant against the temperature down to nearly 100 K. Below 100 K, the decrease of MR and the increase of junction resistance were observed, which may be related to the Verwey transition that inevitably occurs in the characteristic of high-quality Fe₃O₄ samples. [DOI: 10.1143/JJAP.41.L387]

KEYWORDS: magnetite (Fe₃O₄), epitaxial film, half-metal, tunnel, magnetoresistance, spin polarization

Large tunnel magnetoresistance (TMR) is expected from spin-dependent tunnel (SDT) junctions for future electronic devices such as sensing heads of high-density magnetic storage and/or the magnetic random access memory (MRAM). In the simplest case, the magnitude of the TMR is related to the spin polarization P of the individual ferromagnetic electrodes by the Julliere model:¹⁾ $MR = (R_{ap} - R_p)/R_p = 2P_1P_2/(1 - P_1P_2)$, where R_{ap} and R_p are the resistances of SDT junctions corresponding to the antiparallel and parallel alignments of the ferromagnetic electrodes. Large low-field TMR is expected by means of high spin-polarized ferromagnetic electrodes (HSPs) for SDT junctions.²⁾ HSPs are known or have been predicted for several oxides, namely, half-metallic CrO₂, mixed valence manganites such as (La, Sr)MnO₃ (LSMO) and magnetite (Fe₃O₄).^{3,4)} Large magnetoresistance of more than 100% has already been achieved at low temperature with LSMO electrodes.⁵⁾ However, for applications, an important drawback of junctions using manganite electrodes is related to their relatively low Curie temperature and the strong reduction of MR that occurs at room temperature. Magnetite (Fe₃O₄) is attractive for its high Curie temperature ($T_c = 860$ K) compared to LSMO ($T_c \sim 360$ K) and CrO₂ ($T_c = 395$ K) and thus is a better candidate for achieving large TMR at room temperature. Recently large magnetoresistance has been observed in point-contacted Fe₃O₄ crystals at room temperature.⁶⁾ As for the layered SDT junctions with Fe₃O₄ electrodes several TMR properties have been investigated, however, the magnitudes of magnetoresistance expected from high spin polarization of Fe₃O₄ have not been obtained so far.^{7–10)} The preparation of the high-quality epitaxial Fe₃O₄ layer with excellent magnetic and electric properties may be the key point for achieving the large magnetoresistance SDT junctions.

Previously we prepared the high-quality epitaxial Fe₃O₄ thin films on MgO (110) substrates and observed a sharp rectangular magnetic hysteresis loop and axial alignment of the magnetization.¹¹⁾ In this study we applied these high-quality Fe₃O₄ films on (110) MgO to the layered junctions and evaluated their TMR properties. Here we report on the fabrication of the SDT junctions with a trilayer of epitaxial Fe₃O₄ (bot-

tom electrode)/AlO_x/CoFe (top electrode), and their crystallographic and magnetic properties as well as low-field magnetoresistance will be described.

The trilayer Fe₃O₄(50 nm)/AlO_x(1.2 nm)/Co₇₅Fe₂₅(10 nm) structures were fabricated on TiN(300 nm)-buffered Mg(110) by multitarget rf-magnetron sputtering. Inverted-spinel type cubic Fe₃O₄ has a lattice constant of $a = 8.40$ Å, which is approximately twice that of NaCl-type cubic MgO ($a = 4.21$ Å) with a small mismatch of about -0.3% .¹²⁾ The low resistive TiN buffer, which has the same NaCl structure as MgO with a slightly larger lattice parameter ($a = 4.24$ Å, lattice mismatch is about $+0.7\%$), was used in order to avoid the geometric effects of the SDT junction resistance.¹³⁾ Table I summarizes the sputtering conditions for Fe₃O₄ electrode and TiN buffer layer. Both layers were deposited on heated substrates of around 300°C. The insulating AlO_x barrier was formed by sputtering deposition of Al (1 nm) on the epitaxial Fe₃O₄ layer at room temperature and subsequent plasma oxidation. After the preparation of the Fe₃O₄/AlO_x/CoFe trilayer, a Pt cover electrode was deposited to protect the trilayer from deleterious effects of the magnetoresistance such as oxidation of the ferromagnetic CoFe layer. Finally, the SDT junction with a rectangular mesa of $4 \times 12 \mu\text{m}^2$ was fabricated using a photolithographic technique and Ar ion etching method.

Crystallographic properties of the TiN(300 nm)/Fe₃O₄ (50 nm) heteroepitaxial film deposited on (110) MgO substrate were characterized by X-ray diffraction measurement (Philips X'PERT diffractometer) with Cu K_α radiation. Fig-

Table I. The sputtering conditions.

	Fe ₃ O ₄	TiN
Target	FeO _x ($x = 0.75$)	Ti
Sputtering gas	Ar	Ar/N ₂ = 5/1
Gas pressure (Pa)	0.6	0.3
Sputtering power (W)	40	220
Growth temperature (°C)	300	300
Growth rate (Å/min)	30	300

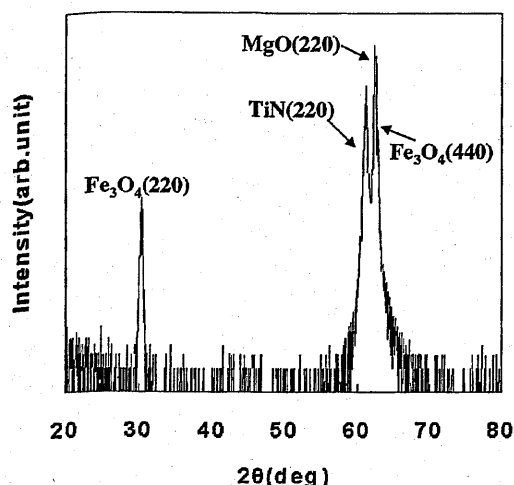


Fig. 1. The X-ray (θ - 2θ) diffraction pattern of the TiN(300 nm)/Fe₃O₄(50 nm) bilayer film deposited on (110) MgO substrate.

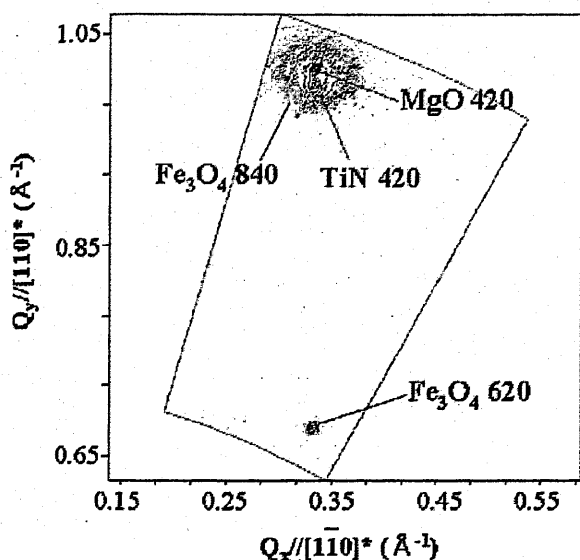


Fig. 2. The reciprocal space mapping of TiN/Fe₃O₄ bilayer around the 620 reflection for Fe₃O₄ and 420 reflections for the TiN buffer and MgO substrate.

Figure 1 shows the normal θ - 2θ scan for the TiN/Fe₃O₄ bilayer film. Growth of (110) planes of Fe₃O₄ and TiN layers parallel to the surface of MgO (110) is verified. The full-width at half maximum (FWHM) of the rocking curves for Fe₃O₄ 220 and TiN 220 peaks were 0.42° and 0.21°, respectively. The FWHM value of Fe₃O₄ 220 is the same as the case of directly deposited MgO(110)/Fe₃O₄ films. Figure 2 shows the reciprocal space mapping of TiN/Fe₃O₄ bilayer around the 620 reflection for Fe₃O₄ and 420 reflections for the TiN buffer and MgO substrate. Heteroepitaxial growth of TiN buffer and Fe₃O₄ film onto MgO (110) with the in-plane epitaxial relation of $[1\bar{1}0]\text{MgO}/[1\bar{1}0]\text{TiN}/[1\bar{1}0]\text{Fe}_3\text{O}_4$ was verified. TiN 420 peak is found on the identical Q_x line of MgO 420, not on the radius vector of MgO 420, indicating coherent epitaxy with no misfit dislocations. It was confirmed that the high-quality epitaxial TiN/Fe₃O₄ bilayers were grown on MgO (110) while maintaining the in-plane lattice constant.

Magnetic properties were measured by the vibrating sam-

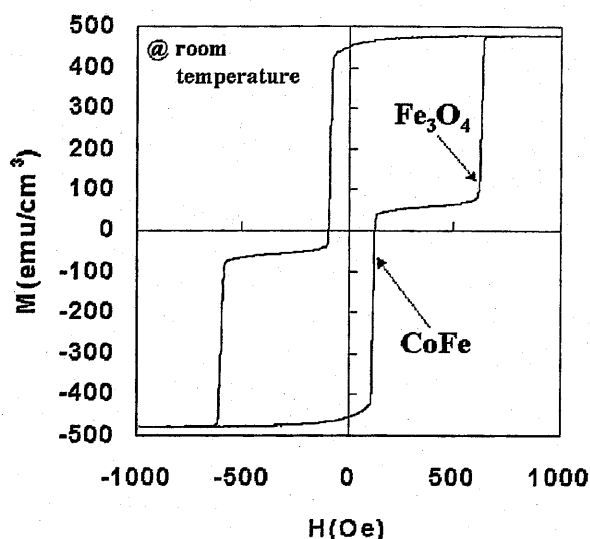


Fig. 3. The magnetization hysteresis loop of the trilayer (Fe₃O₄/AlO_x/CoFe) film. The magnetic field was applied along the easy axis, namely the in-plane $[1\bar{1}0]$ direction of the (110) Fe₃O₄ layer.

ple magnetometer (VSM, Riken Denshi) at room temperature. As for the single-layer epitaxial Fe₃O₄ film, clear square hysteresis with saturated magnetization of 450 emu/cm³ was observed with the field along the easy axis, that is the in-plane $[1\bar{1}0]$ axis of the Fe₃O₄ (110) layer. This magnetization of the film is comparable with that of Fe₃O₄ single crystal, suggesting the high-quality synthesis of the epitaxial Fe₃O₄. Figure 3 shows the magnetization hysteresis loop of the trilayer Fe₃O₄/AlO_x/CoFe film with the field along the easy axis of the Fe₃O₄ layer. The loop is found to be composed of the superposition of the two square hystereses and the differences in the coercive fields for the bottom Fe₃O₄ layer (upper coercive field) and top CoFe layer (lower coercive field) are apparently observed. Distinct steps in the loop prove the clear switching between parallel and antiparallel alignments of the bottom Fe₃O₄ and top CoFe magnetic layers. However, the differences in the coercive field were not clearly seen when the field was applied along the hard axis, i.e. the in-plane $[001]$ axis of the Fe₃O₄ (110) layer.

Magnetoresistance (MR) and field curves of the trilayer Fe₃O₄/AlO_x/CoFe mesa were measured by physical properties measurement system (PPMS Model-6000, Quantum Design) using a standard dc four-probe method with the current across the AlO_x tunnel barrier. The resistance times area (RA) product of the junction was estimated to be 200–250 k Ω · μm^2 at room temperature. Figure 4 shows the low-field MR curves of the trilayer mesa at various temperatures with the field applied along the easy axis of the Fe₃O₄ layer. At room temperature, the sample exhibits relatively high magnetoresistance of more than 10% with butterfly-like hysteresis loop which arises from the different coercive fields between the Fe₃O₄ and CoFe layers (corresponding to Fig. 3). The high resistance and low resistance states are achieved in antiparallel and parallel alignments of the magnetization between the two layers, respectively, indicating that the sign of the spin polarization of the Fe₃O₄ is same as CoFe. With decreasing the temperature the MR ratio remained almost constant down to nearly 100 K, while the hysteresis of the MR loop became

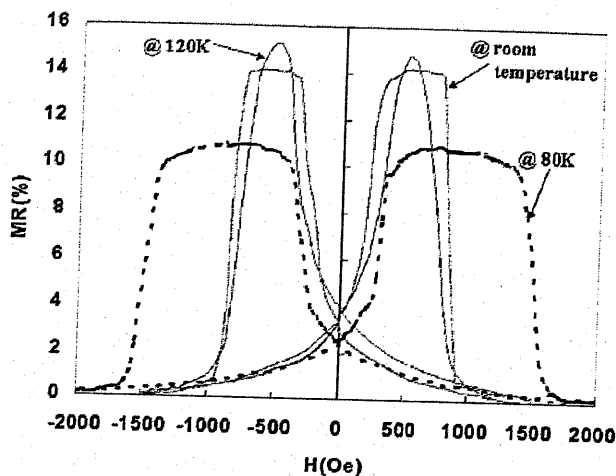


Fig. 4. The low-field MR curves of the trilayer mesa at various temperatures with the field applied along the easy axis of the Fe_3O_4 layer.

more narrow. Generally the spin polarization increases with decreasing the temperature, which leads to the increase of SDT magnetoresistance. However in the present Fe_3O_4 SDT junctions, no considerable improvement in MR ratio was observed at lower temperature. Below 100 K, the maximum MR ratio decreased with the enlargement of the hysteresis width as the temperature decreases. These changes of magnetic and magnetoresistance properties may be caused by the Verwey transition,¹⁴ which is observed in high-quality Fe_3O_4 samples such as single crystals. The asymmetric bias dependence, that is sometimes observed in SDT with asymmetric trilayer electrodes such as LSMO/ SrTiO_3 /CoFe,¹⁵ was not seen in the present junctions.

It is known that the MR in the SDT junction is sensitively affected by the less-than-ideal insulating barrier which contains impurities and defects such as pinholes. Thus the MR values scattered sample by sample and some SDT junctions did not show large MR. SDT properties of various samples have been investigated in detail. Figures 5 shows the temperature dependence of the maximum MR ratio and junction resistance for two different samples with MR values of 13% (sample A, $\blacklozenge$ unit) and 2% (sample B, $\diamond$ unit) at room temperature. With decreasing the temperature the MR value of sample B increased gradually, in contrast to the high-quality junction (sample A), and approached the MR value of the high-quality sample and similarly decreased below 100 K. The properties of sample B can be understood by assuming leakage passes with semiconductor-like behavior in the insulative AlO_x barrier layer. At lower temperature, the resistance of leakage passes increases and the contribution of tunneling current begins to govern the transport properties, which results in the increase in MR value. The Arrhenius plots of the junction resistance are also demonstrated in Fig. 5(b). Except for the high temperature region near room temperature, the junction resistance of both samples can be related to the activated type transport of similar activation energy with peculiarity around 100 K. The change of the MR and transport properties near 100 K may be correlated to the Verwey transition but detailed studies should be carried out to elucidate its origin.

Although the observed MR value is relatively high for the

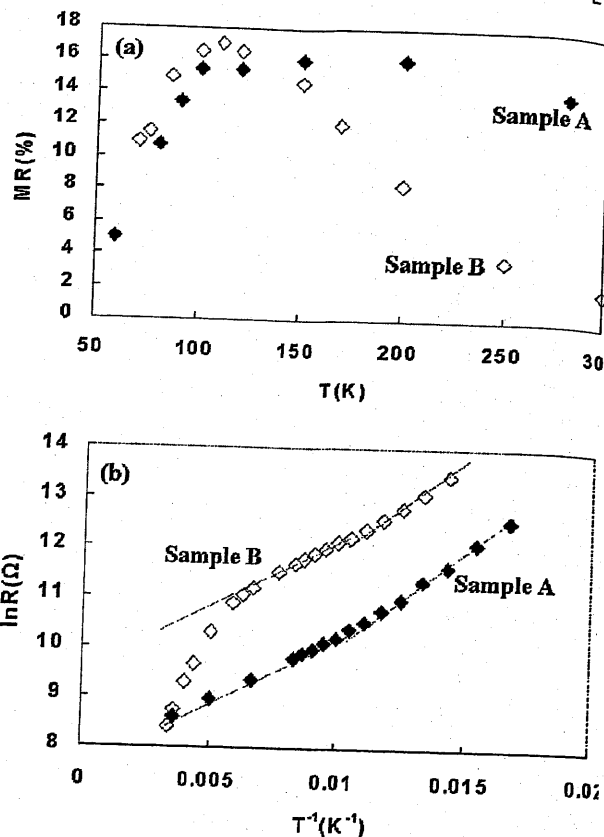


Fig. 5. The temperature dependence of (a) the maximum MR ratio and (b) junction resistance for two different $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlO}_x/\text{CoFe}$ SDT junctions.

SDT junction using Fe_3O_4 layers, the expected MR value based on the half-metallic nature is about $100 \pm 20\%$. The reason why the measured MR is much lower than the expected value may be related to the material combination of the Fe_3O_4 and AlO_x barrier because the sign and the magnitude of the spin polarization are strongly affected by the choice of barrier-layer materials.^{15,16}

In summary, SDT junctions using epitaxial Fe_3O_4 layers have been successfully fabricated and MR values of more than 10% were achieved at room temperature. These MR properties can be performed owing to the high-quality $\text{TiN}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ heteroepitaxial films grown on the (110) plane of MgO single crystals. The MR properties of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlO}_x/\text{CoFe}$ SDT junction exhibited butterfly-like hysteresis loops which arose from the difference of coercive fields for the Fe_3O_4 and CoFe magnetic layers. The present success of SDT junctions with high-quality epitaxial oxide is the first step toward application in devices and achieving large MR of more than 100% by means of half-metallic materials.

The authors would like to thank Y. Nakayama, Y. Sugita and Professors S. Okamura and T. Shiosaki for useful discussions. This study was supported in part by the Special Coordination Funds of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

- 1) M. Julliere: *Phys. Lett.* **54A** (1975) 225.
- 2) A. Gupta and J. Z. Sun: *J. Magn. & Magn. Mater.* **200** (1999) 24.
- 3) R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osafsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A.

- Berry and J. M. D. Coey: *Science* **282** (1998) 85.
- 4) A. Yanase and L. Siratori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 312.
 - 5) J. O'Donnel, A. E. Andrus, S. Oh, E. V. Colla and J. N. Eckstein: *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1914.
 - 6) J. J. Versluijs, M. A. Bari and J. M. D. Coey: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 026601.
 - 7) P. Seneor, A. Fert, J.-L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff and A. Vaurès: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 4017.
 - 8) X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian and V. P. Dravid: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3282.
 - 9) K. Ghosh, S. B. Ogale, S. P. Pai, M. Robson, E. Li, I. Jin, Z. Dong, R. L. Greene, R. Ramesh and T. Venkatesan: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 689.
 - 10) P. J. van der Zaag, P. J. H. Bloemen, J. M. Gaines, R. M. Wolf, P. A. A. van der Eijden, R. J. M. van de Veerdonk and W. J. M. de Jonge: *J. Magn. & Magn. Mater.* **211** (2000) 301.
 - 11) H. Matsuda, H. Adachi, A. Odagawa, K. Setsune and H. Sakakima: submitted to *J. Mater. Res.*
 - 12) D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair and A. E. Berkowitz: *Phys. Rev. B* **53** (1996) 9175.
 - 13) J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair and R. Meservey: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 708.
 - 14) X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao and G. Q. Gong: *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 7049.
 - 15) J. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne and P. Seneor: *Science* **286** (1999) 507.
 - 16) M. Sharma, S. X. Wang and J. H. Nickel: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 616.

Magnetic and magnetoresistance properties of spin-valves using epitaxial Fe_3O_4 (110) as the pinning layer

Hiroshi Matsuda¹, Soichiro Okamura¹, Tadashi Shiosaki¹, Hideaki Adachi^{1,2}, and Hiroshi Sakakima^{1,2}

¹*Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology,
8916-5 Takayama-cho, Ikoma, Nara 630-0101, Japan*

²*Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
1006, Kadoma, Kadoma City, Osaka 571-8501, Japan*

Magnetic and magnetoresistance (MR) properties of spin-valves composed of Co/Cu/Co/ iron oxide layer were studied using epitaxial Fe_3O_4 (110) grown on MgO (110) as the pinning layer. It was confirmed from the in-plane magnetization curves that the epitaxial Fe_3O_4 (110) films have the easy axes along the $\langle 110 \rangle$ direction and the hard axes along the $\langle 001 \rangle$ direction. The spin-valves composed of Co/Cu/Co/ Fe_3O_4 (110) showed quite different MR curves depending upon the direction of the magnetic field applied in the plane of Fe_3O_4 (110). Butterfly-like MR curves, which implied the difference in the coercive fields between the top and bottom Co layers, were observed when the field was applied along the $\langle 001 \rangle$ direction of Fe_3O_4 . On the other hand, flat MR curves, which implied the difference of the saturation fields between top and bottom Co, were observed when the field was applied along the $\langle 110 \rangle$ direction of Fe_3O_4 . The magnetization easy axis of Co layers might be perpendicular to that of Fe_3O_4 . These magnetic and MR properties could be explained by assuming the 90° coupling between the bottom Co and the Fe_3O_4 layers, and the ferromagnetic coupling (so-called Néel-type coupling) between the top Co and bottom Co layers.

I. INTRODUCTION

Several antiferromagnetic layers for spin-valves such as Fe-Mn¹, nickel oxide (NiO)², hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)³, and orthoferrites [RFeO_3 , R: rare-earth elements]⁴ have been studied for the enhancement of giant magnetoresistance (GMR) of spin-valves for electronic devices such as sensing heads of high-density magnetic storage and/or the magnetic random access memory (MRAM). The high performance spin-valves are required to have pinning layers with high Néel temperature (T_N) or high Curie temperature (T_C) above the room temperature and to have strong exchange coupling between the pinning layers and the ferromagnetic-pinned layers. Therefore, the exchange coupling between the pinning/pinned layers is very important for the control of magnetic and magnetoresistive properties of spin-valves. In spite of the considerable interest in the exchange coupling in the spin-valves, its

microscopic mechanisms are not fully understood.

Magnetite (Fe_3O_4) is well known as the ferrimagnet, and has received considerable interest because of technological applications in magnetic recordings and integrated microwave devices. The basic structure of Fe_3O_4 is inversed spinel structure. The unit cell of Fe_3O_4 is shown by $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ where $()$ and $[]$ designate tetrahedral and octahedral coordination, respectively. Oxidation of Fe_3O_4 to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is accompanied by the creation of cation vacancies ($\otimes$), resulting in $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\otimes_{1/3}]\text{O}_4$. These ferrites have large magnetic moments with saturation magnetic moments of $\sim 4\mu_B$ for Fe_3O_4 and $\sim 3.3\mu_B$ for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and high T_C above the room temperature, and thus are very suitable for the pinning layers of spin-valves, while no studies have been done on the spin-valves using Fe_3O_4 and/or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as pinning layers. Additionally these epitaxial ferrite films are fabricated easily by conventional

film preparation technique. Previously we prepared high-quality epitaxial Fe_3O_4 films on MgO (110) substrates and observed a sharp rectangular magnetic hysteresis loop and axial alignment of the magnetization⁵.

In this study we applied these high-quality Fe_3O_4 films on MgO (110) to the spin-valves. Here we report on the studies of magnetic and magnetoresistive properties of spin-valves composed of Co/Cu/Co/ Fe_3O_4 (110). These studies were discussed using in-plane hysteresis loop calculations with the assumptions of 90° coupling between the Co and Fe_3O_4 layers, and the Néel-type coupling between the bottom Co and the top Co layers.

II. EXPERIMENT

The thin film of magnetite (Fe_3O_4) was epitaxially grown on MgO (110) substrates at 300 °C, in an argon atmosphere of 0.6 Pa using the rf-planer magnetron sputtering method with mixed compound targets of Fe and Fe_2O_3 powders⁵. After the growth of the Fe_3O_4 pinning layer, the upper parts of the metal Co and Cu layers were deposited on the pinning layers in another sputtering apparatus. Therefore, the surface of Fe_3O_4 pinning layer was exposed once to air. The multilayer Co (5nm)/Cu (2.5nm)/Co (2nm) structures was fabricated on Fe_3O_4 (50nm)-buffered MgO (110) substrates by rf-magnetron sputtering in an argon atmosphere of 0.3 Pa without heating the substrates.

Crystallographic properties of the Fe_3O_4 film were characterized by x-ray diffraction measurement (Philips XPERT diffractometer) with Cu K_α radiation. Magnetization curves of the Fe_3O_4 film and the Co/Cu/Co/ Fe_3O_4 layer were measured by the vibrating sample magnetometer (VSM, Riken Denshi) at room temperature. Magnetoresistance (MR) curves of the Co/Cu/Co/ Fe_3O_4 spin-valve were measured at room temperature using a standard dc four-probe method with the current of 1 mA, applying the field along the easy and hard axis of Fe_3O_4 (110) in the film plane.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Structural and magnetic properties of the epitaxial Fe_3O_4 (110) film

Structural properties of epitaxial Fe_3O_4 deposited on MgO (110) single crystal substrates were studied. Figure 1 shows the standard θ - 2θ scan for the Fe_3O_4 200-nm-thick film grown on the MgO (110) substrate. Growth of (110) plane of Fe_3O_4 layer parallel to the surface of MgO (110) was verified. The full-width at half maximum (FWHM) of the rocking curves for the Fe_3O_4 2 2 0 peak were 0.6°. The lattice constant of inversed-spinel type cubic Fe_3O_4 ($a=8.40$ Å) was almost twice larger than that of NaCl-type cubic MgO ($a=4.21$ Å), which indicated good lattice matching with a small mismatch ratio of less than 0.3%. In-plane alignments of (110) planes of Fe_3O_4 layer were also evaluated by ϕ scan measurements of the cubic 6 2 0 reflection peak for Fe_3O_4 and cubic 4 2 0 reflections peak for the MgO substrate⁵ (not shown). It was confirmed that the high-quality epitaxial Fe_3O_4 layers were grown on MgO (110) with the in-plane epitaxial relation of $\langle 110 \rangle \text{MgO} // \langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\langle 001 \rangle \text{MgO} // \langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$.

The magnetization measurement for the epitaxial Fe_3O_4 (110) film was performed at room temperature with applying the magnetic field in the film plane. Figure 2 shows in-plane magnetization curves for the 100-nm-thick the Fe_3O_4 film grown on MgO (110). Square loops with saturated magnetization (M_S) of 450 emu/cm³ ($\sim 4\mu_B$) was observed when the field was applied along the $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ axis (solid lines), and linear curve were also observed with the field along the $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ axis (dot lines). The cubic magnetocrystalline anisotropy constant (K) of Fe_3O_4 is negative value, so the in-plane magnetization alignment along the $\langle 110 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ (easy) axis direction is more stable than that of the $\langle 001 \rangle \text{Fe}_3\text{O}_4$ (hard) axis direction.

B. Magnetization and magnetoresistance properties of spin-valves using Fe_3O_4 (110)

Magnetization and magnetoresistance (MR) curves of spin-valves using epitaxial Fe_3O_4 layers were studied.

Magnetization curves of Co (5nm)/Cu (2.5nm)/Co (2nm)/Fe₃O₄ (110) spin-valves are shown in Figs 3. When the field was applied along the <110> easy axis of the Fe₃O₄ (110) layer, a square hysteresis loop was observed without any kinks in Fig. 3(a). On the other hand, when the field was applied along the <001> hard axis of the Fe₃O₄ (110) layer, clear kinks due to the difference in the coercive fields between the bottom and top Co layers was observed in the magnetization curve as shown in Fig. 3(b). MR curves of the spin-valve are shown in Figs 4. Relatively high MR ratio with butterfly-like hysteresis loop, due to the difference in the coercive fields between the top and bottom Co layers, was obtained as shown in Fig. 4(b), when the field was applied along the <001> hard axis of Fe₃O₄ (110) layer. On the contrary, the flat MR curve was observed as shown in Fig. 4(a), when the field was applied along the <110> easy axis of Fe₃O₄ (110) layer. For the comparisons, the magnetic and MR properties were studied for the spin-valve using the γ -Fe₂O₃ (110) layer that was obtained by oxidizing of the epitaxial Fe₃O₄ (110). The γ -Fe₂O₃ has the same inversed spinel structure as Fe₃O₄. Magnetization and MR curves of spin-valve using the γ -Fe₂O₃ (110) layer had resemblance to that of spin-valve using Fe₃O₄ (110) layer as shown in Figs 5 and 6, although the values of MR ratios of spin-valves using γ -Fe₂O₃ (~9% of the MR ratio) were almost twice as large as those using Fe₃O₄ (~4% of the MR ratio), and the differences in the coercive fields between top and bottom Co layers of the γ -Fe₂O₃ spin-valve were smaller than that of the Fe₃O₄ spin-valve in magnetization and MR curves.

In our previous study, the CoFe/AlO_x/Fe₃O₄ (110) trilayer exhibited relatively high tunneling magnetoresistance (TMR) with butterfly-like hysteresis loop due to the difference in the coercive fields between the CoFe and Fe₃O₄ (110) layers corresponding to the magnetization hysteresis curve when the field was applied along the <110> easy axis of the Fe₃O₄ (110)⁶. In the spin-valve of Co/Cu/Co/Fe₃O₄ (110), if the magnetization easy axis of Co is parallel to the <110> easy axis of Fe₃O₄

due to a ferromagnetic coupling between Co and Fe₃O₄ magnetizations, butterfly-like MR curves due to the difference in the coercive field in the magnetization curves would be anticipated when the field is applied along the <110> easy axis of the Fe₃O₄ (110) layer. Contrary to these expectations, butterfly-like MR curves were observed along the <001> hard axis of Fe₃O₄ as shown in Fig. 4(b), which indicate that the magnetization easy axis of Co might be perpendicular to that of Fe₃O₄.

In the previous study, 90° coupling effects⁷ between ferromagnetic layers were suggested in Fe₃O₄/NiO/Fe₃O₄ trilayers⁸, the magnetic moments of the two Fe₃O₄ layers were directed perpendicularly with respect to each other due to the 90° coupling between the bottom and top Fe₃O₄ layers over the ultra thin NiO spacer. In our studies, it could be also considered that the magnetization moments of the Co the Fe₃O₄ layers are not oriented parallel to each other, but perpendicular to each other. This can be understood qualitatively assuming the existence of 90° coupling between the pinned (bottom) Co and the pinning Fe₃O₄ layers, and of the ferromagnetic Néel-type coupling⁹ between the top Co and bottom Co layers.

C. Calculated magnetization curves for the Co/Fe₃O₄ bilayer assuming a 90° coupling

To investigate this 90° exchange coupling more qualitatively, we have performed in-plane hysteresis loop calculations for pinning Fe₃O₄ (110) layer: *A*, pinned Co layer: *B*, with thicknesses d_A and d_B and cubic magnetocrystalline anisotropies K_A and K_B with a bulk value for saturation magnetizations $M_A = 450$ emu/cm³, $M_B = 1400$ emu/cm³ and assuming a 90° interlayer coupling, J , between the Fe₃O₄ and the Co layer. The in-plane angular dependence of the total energy E per unit area is given by

$$E = -M_A d_A H \cos(\varphi_A - \theta) - M_B d_B H \cos(\varphi_B - \theta) + \frac{1}{4} K_A d_A (\sin^2 2\varphi_A + \sin^4 \varphi_A) + \frac{1}{4} K_B d_B (\sin^2 2\varphi_B + \sin^4 \varphi_B) + J \cos^2(\varphi_A - \varphi_B)$$

(1)

In which φ_A , φ_B , and θ are the angles of the magnetic moments of Fe_3O_4 , Co and the applied field H , respectively. In the calculations, the energy E is locally minimized as a function of φ_A and φ_B :

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_A} = \frac{\partial E}{\partial \varphi_B} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varphi_A^2} > 0, \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi_B^2} > 0, \quad (3)$$

The calculations for the Co/ Fe_3O_4 bilayer were performed with $J = 1.5 \text{ erg/cm}^2$, $K_A = -6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ and $K_B = 3 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, and $d_A = 50 \text{ nm}$ and $d_B = 2$ and 10 nm . Figures 7 show the calculated and experimental magnetization curves of Co/ Fe_3O_4 bilayers for the field applied along $\langle 110 \rangle$ direction of Fe_3O_4 , and figures 8 show those for the field applied along $\langle 001 \rangle$ direction of Fe_3O_4 . Magnetization curves of the Co and Fe_3O_4 component along the $\langle 110 \rangle$ and $\langle 001 \rangle$ directions were separately shown in figs. 7(a), (d), figs. 8(a) and (d). According to calculations by introducing the 90° coupling J into the total energy formula (1), the easy axis of the Co layer was directed along the $\langle 001 \rangle$ direction of Fe_3O_4 and the hard axis was directed along the $\langle 110 \rangle$ direction of Fe_3O_4 . Regardless of the Co (Fe_3O_4) hard axis direction, the coercive field values of Co (Fe_3O_4) components increased due to the coupling between Co and Fe_3O_4 for the field applied along $\langle 110 \rangle$ ($\langle 001 \rangle$) of Fe_3O_4 as shown in figs. 7(a), (d), figs. 8(a) and (d). The Fe_3O_4 component holds a majority of the total magnetization of Co/ Fe_3O_4 bilayers because the thickness of the Fe_3O_4 layer is larger than that of the Co layer. Calculated total magnetization curves were similar to experimental curves of Co/ Fe_3O_4 bilayers.

In the spin-valves, the ferromagnetic coupling between the free and pinned layers increases with increasing the surface roughness due to the Néel-type coupling⁹. The magnetization and MR curves of the spin-valve with $H/\langle 001 \rangle$ of Fe_3O_4 layer can be explained assuming that both of the easy axes of the top and bottom Co layers are along the $\langle 001 \rangle$ direction of Fe_3O_4 due to the Néel-type coupling between the top and bottom Co layers

and the coercive field of the top Co layer is smaller than that of the bottom Co layer. The difference of the coercive fields causes the two-step magnetization curve and butterfly-like MR curve. On the other hand, the top and bottom Co layers have hard axes along the $\langle 110 \rangle$ direction of Fe_3O_4 , so that the both layers show hard magnetization curves when H is applied along the $\langle 110 \rangle$ direction of Fe_3O_4 . In this case, the MR curve would show small peaks due to the difference of the saturation fields between the top and bottom Co layers. The MR ratio would be small, because the angle between the magnetization directions of the top and bottom Co layers is considered to be small. Schematic magnetization and magnetoresistance curves in the spin-valve having 90° coupling between bottom Co and Fe_3O_4 layers and the Néel-type coupling between the top and bottom Co layers, and schematic drawings of the spin configuration for the top and bottom Co, and Fe_3O_4 (110) pinning layers are illustrated in Figures 9.

The magnetization and MR properties of spin-valves composed of Co/Cu/Co/ Fe_3O_4 (110) are summarized as follows:

- (1) The total energy is locally minimized in the 90° coupling between the Co and the Fe_3O_4 , so that the magnetization easy axis of the bottom Co and Fe_3O_4 layers are directed perpendicular to each other.
- (2) The easy axis of the top Co layer is also along the $\langle 001 \rangle$ direction of Fe_3O_4 due to the ferromagnetic Néel-type coupling between the top and bottom Co layers, although the coercive force is different from that of the bottom Co layer. As a result, the two-step magnetization curve and the butterfly-like MR curve were observed for $H/\langle 001 \rangle$ of Fe_3O_4 .

The cause of the 90° coupling between the Co and the Fe_3O_4 is still unknown, although it is considered that a ferromagnetic coupling between the Co and Fe_3O_4 layers does not seem to work directly, a 90° coupling might be assumed between the Co and Fe_3O_4 layers over the ultra thin insulating antiferromagnetic spacers such as $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ that would be formed on the surface of Fe_3O_4 layer exposed

once to air in the fabrication process of spin-valves.

IV. CONCLUSION

Magnetic and magnetoresistance (MR) properties of spin-valves composed of Co/Cu/Co/Fe₃O₄ (110) layer were studied. Butterfly-like MR curves, which implied the difference in the coercive fields between the top and bottom Co layers, were observed for H//<001> of Fe₃O₄. On the other hand, flat MR curves, which imply the difference of the saturation fields between top and bottom Co layers, were observed for H//<110> of Fe₃O₄. The magnetization

easy axis of the top and bottom Co layers might be perpendicular to that of Fe₃O₄. These magnetic and MR properties could be explained by assuming the 90° coupling between the bottom (pinned) Co and the Fe₃O₄ pinning layers, and the ferromagnetic Néel-type coupling between the top and bottom Co layers.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Mr. Y. Sugita and Mr. H. Takaoka for useful discussions.

- ¹ B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit and D. Mauri, Phys. Rev. B **43**, 1297 (1991).
- ² D. G. Hwang, C. M. Park, and S. S. Lee, J. Magn. Magn. Mater. **186**, 265 (1998).
- ³ H. Sakakima, Y. Sugita, M. Satomi, Y. Kawawake, J. Magn. Magn. Mater. **198**, 9 (1999).
- ⁴ Y. Nakayama, H. Adachi, M. Satomi, S. Okamura, T. Shiosaki, E. Hirota, and H. Sakakima, J. Mag. Soc. Jpn. **24**, 559 (2000), in Japanese.
- ⁵ H. Matsuda, H. Adachi, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima, J. Mater. Res. **17**, 1985 (2002).
- ⁶ H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setusne, and H. Sakakima, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **41**, L387 (2002).
- ⁷ N. C. Koon, Phys. Rev. Lett. **25**, 4865 (1997).
- ⁸ P. A. A. van der Heijden, C. H. W. Swüste, and W. J. M. de Jonge, Phys. Rev. Lett. **82**, 1020 (1999).
- ⁹ J. C. S. Kools, Th. G. S. M. Rijks, A. E. M. De. Veirman, and R. Coehoorn, IEEE. Trans. Magn. **31**, 3918 (1995).

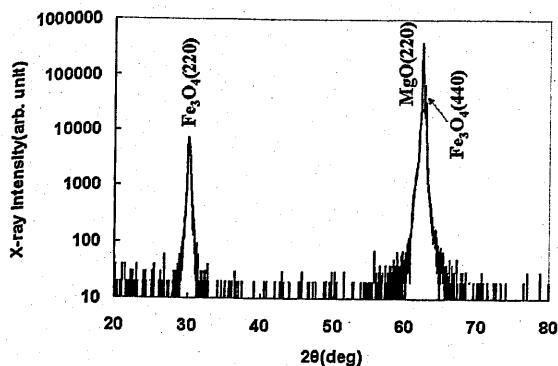


Fig. 1. The x-ray θ - 2θ scan for the Fe_3O_4 (200 nm) thin film grown on the (110) MgO substrate.

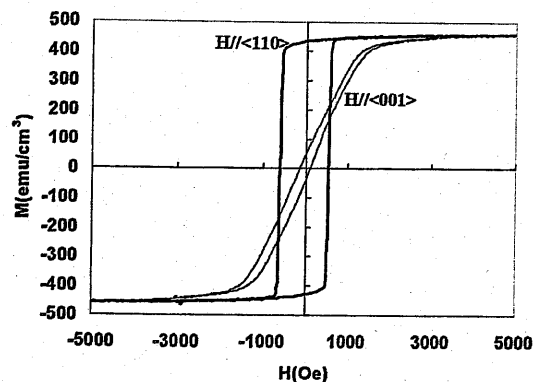


Fig. 2. The in-plane magnetization hysteresis loop of the Fe_3O_4 (100 nm) thin film grown on the (110) MgO substrate.

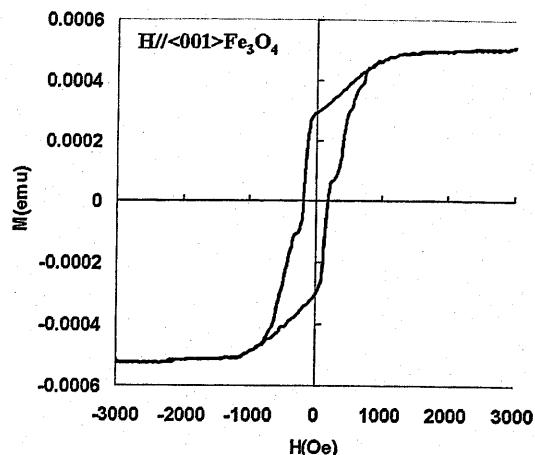
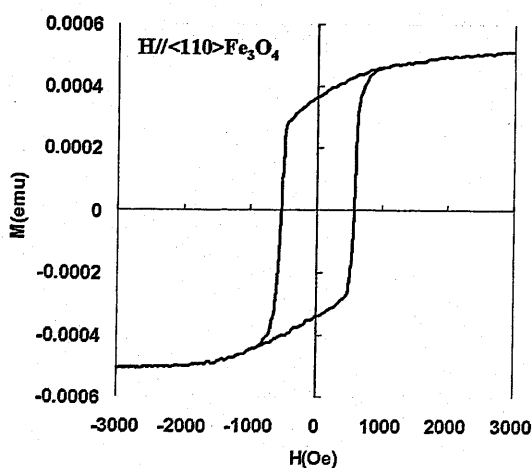


Fig. 3. In-plane magnetization hysteresis loops of the Co (5nm)/Cu (2.5nm)/Co (2nm)/ Fe_3O_4 (50 nm) multi layer film deposited on the (110) MgO substrate. The magnetic field was applied along (a) the in-plane $\langle 110 \rangle$ Fe_3O_4 easy axis and (b) the in-plane $\langle 001 \rangle$ Fe_3O_4 hard axis.

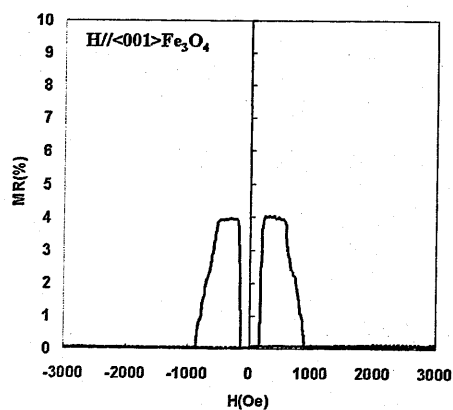
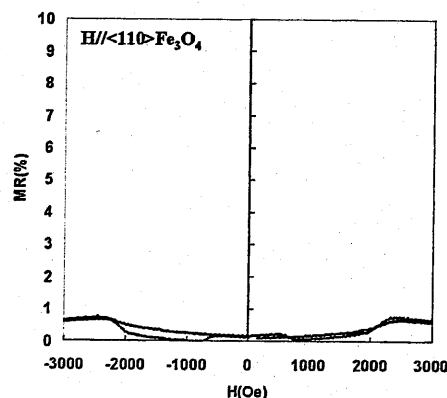


Fig. 4. MR curves of the spin-valve using the Fe_3O_4 (110) pinning layer. The magnetic field was applied along (a) the in-plane $\langle 110 \rangle$ Fe_3O_4 easy axis and (b) the in-plane $\langle 001 \rangle$ Fe_3O_4 hard axis.

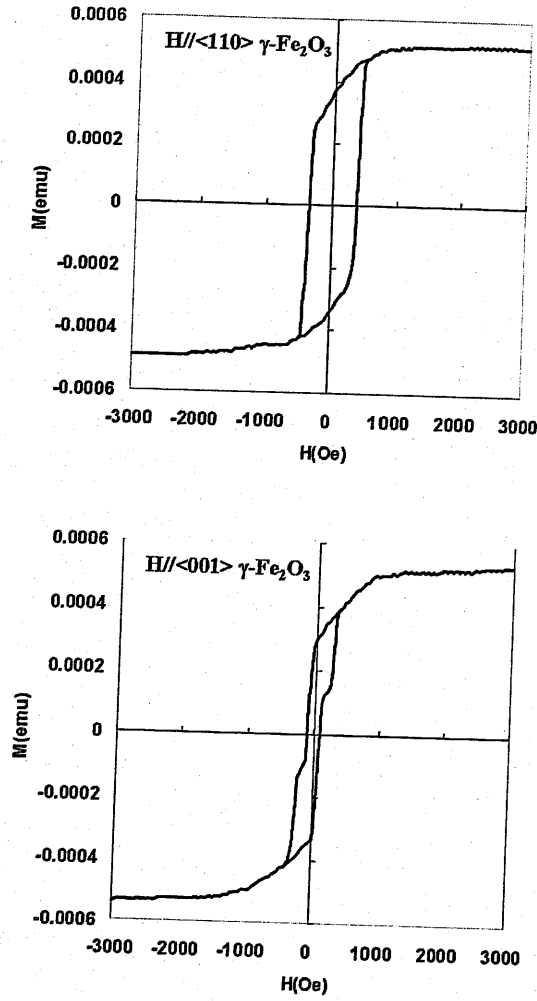


Fig. 5. In-plane magnetization hysteresis loops of the Co (5nm)/Cu (2.5nm)/Co (2nm)/ γ -Fe₂O₃ (50 nm) multi layer film deposited on the (110) MgO substrate. The magnetic field was applied along (a) the in-plane $\langle 110 \rangle$ γ -Fe₂O₃ easy axis and (b) the in-plane $\langle 001 \rangle$ γ -Fe₂O₃ hard axis.

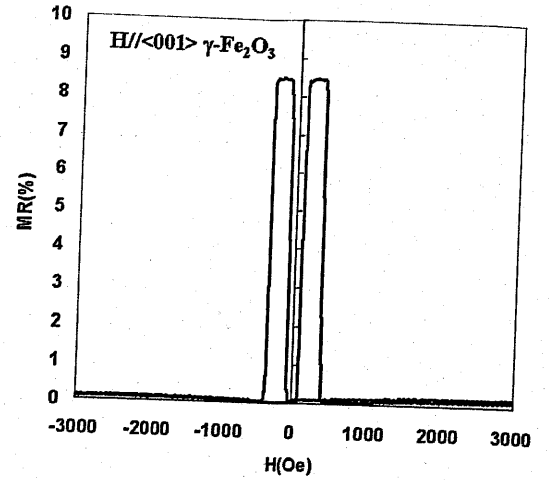
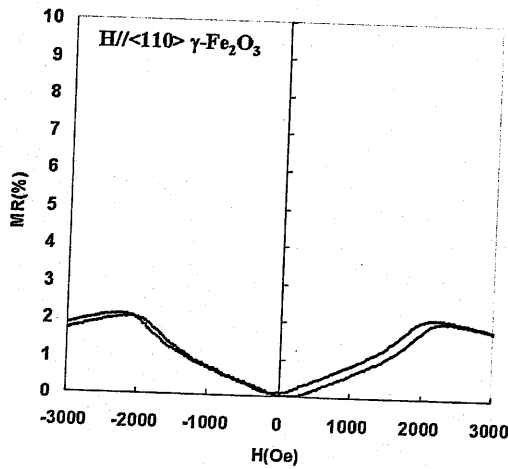


Fig. 6. MR curves of the spin-valve using the γ -Fe₂O₃ (110) pinning layer. The magnetic field was applied along (a) the in-plane $\langle 110 \rangle$ γ -Fe₂O₃ easy axis and (b) the in-plane $\langle 001 \rangle$ γ -Fe₂O₃ hard axis.

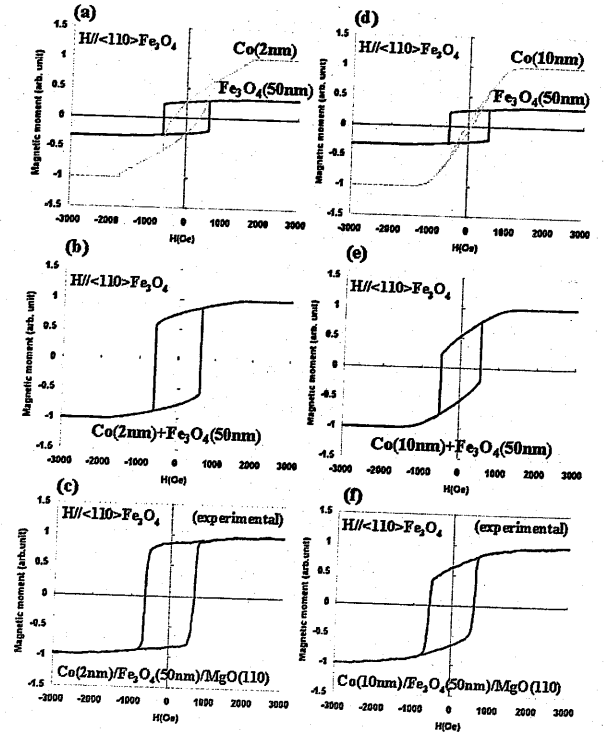


Fig. 7. Calculated and experimental magnetization curves of Co/Fe₃O₄ bilayers for the field applied along $\langle 110 \rangle$ of Fe₃O₄. Calculated magnetization curves of the Co and Fe₃O₄ component were separately shown in fig. (a) and (d). The calculated total magnetization curve of the Co (2nm)/ Fe₃O₄ (50nm) bilayer was shown in fig. (b), and the calculated curve of the Co (10nm)/ Fe₃O₄ (50nm) bilayer was shown in fig. (e). Figures (c) and (f) are

experimental curves of bilayers grown on MgO (110) substrates with Co thickness of 2nm and 10nm, respectively.

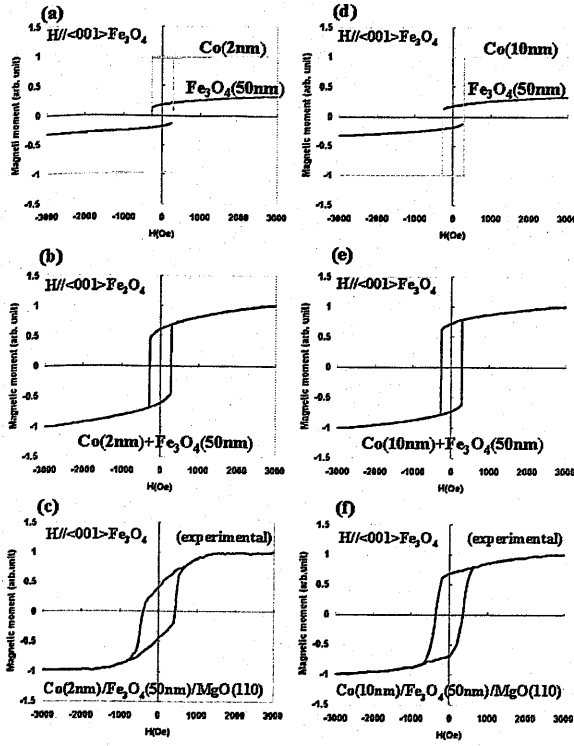


Fig. 8. Calculated and experimental magnetization curves of Co/Fe₃O₄ bilayers for the field applied along <001> of Fe₃O₄. Calculated magnetization curves of the Co and Fe₃O₄ component were separately shown in fig. (a) and (d). The calculated total magnetization curve of the Co (2nm)/ Fe₃O₄ (50nm) bilayer was shown in fig. (b), and the calculated curve of the Co (10nm)/ Fe₃O₄ (50nm) bilayer was shown in fig. (e). Figures (c) and (f) are experimental curves of bilayers grown on MgO (110) substrates with Co thickness of 2nm and 10nm, respectively.

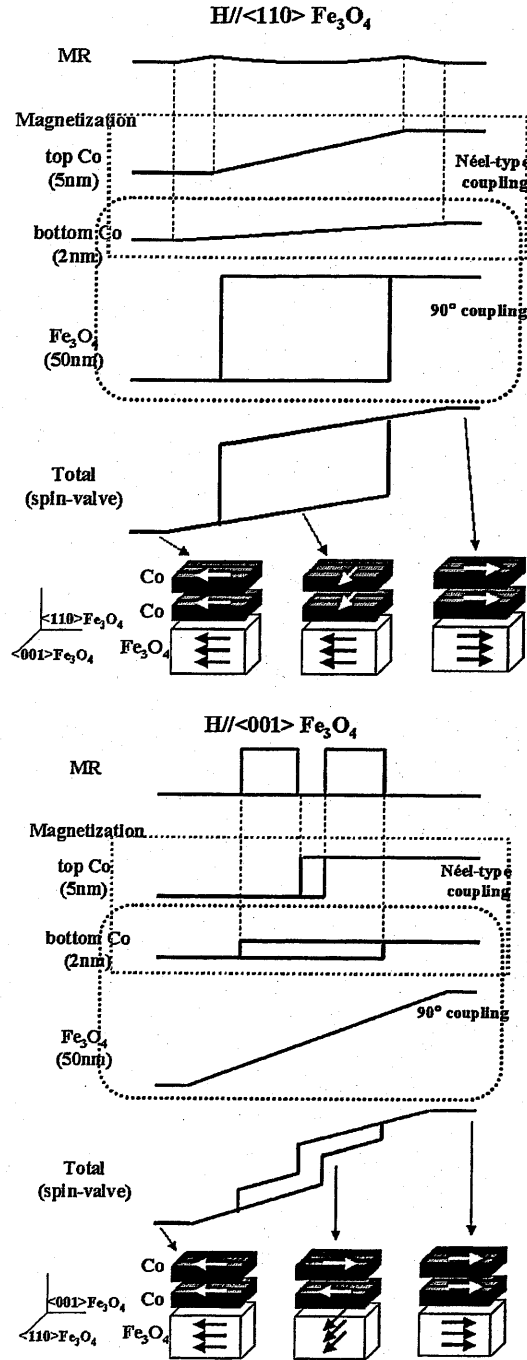


Fig. 9 Schematic MR and magnetization curves of the spin-valve having 90° coupling between bottom Co and Fe₃O₄ layers and the Néel-type coupling between the top and bottom Co layers, and schematic drawings of the spin configuration for the top and bottom Co, and Fe₃O₄ (110) pinning layers for the field applied along (a) <110> and (b) <001> of Fe₃O₄.

謝辞

本研究の遂行するにあたり、御指導と御教示ならびに御鞭撻を賜りました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 塩寄忠教授ならびに岡村総一郎助教授に、深く感謝の意を表します。

本論文の審査にあたり、御教示と御鞭撻をいただきました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 高橋明教授(シャープ(株) デバイス技術研究所)に深く感謝申し上げます。

また、本研究において、実験の御助力、御相談をいただきました松下電器産業(株) 先端技術研究所の皆様、ならびに本学物質創成科学研究科 竹内学氏、佐野善史氏、塩見洋平氏、高岡宏樹氏に深く感謝いたします。

本研究ならびに論文作成全般にわたり、終始御懇切な御指導、御鞭撻と有益な御助言ならびに御鞭撻を賜りました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 榎間博教授(松下電器産業(株) 中尾研究所)ならびに足立秀明助教授(松下電器産業(株) 先端技術研究所)に心より厚く御礼申し上げます。

本学 本研究科における博士後期課程への進学に際し、御助言ならびに本研究を遂行する場を作ってくださった奈良先端科学技術大学院大学 櫛田孝司名誉教授に深甚なる謝意を表します。

最後に、私の両親、家族に深く感謝いたします。

平成 17 年 3 月

