



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Magnetic Oxide Films with Spinel Structure for Electronics Devices [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	高橋, 望
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13686号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74112
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Nozomi_Takahashi_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学）

氏名 高 橋 望

主 査 教 授 島 田 敏 宏
審査担当者 副 査 教 授 幅 崎 浩 樹
副 査 教 授 向 井 紳
副 査 准教授 海 住 英 生
副 査 准教授 長 浜 太 郎

学 位 論 文 題 名

Study on Magnetic Oxide Films with Spinel Structure for Electronics Devices
(エレクトロニクス素子に向けたスピネル型構造を有する磁性酸化物薄膜に関する研究)

近年、スピネル型構造を有する磁性酸化物は、電子の持つ電荷とスピンの両方の性質を利用することで新たな現象を発現する材料として期待されている。特に Fe_3O_4 は、強磁性体であり大きな電気伝導性を有することから、スピン偏極電流の生成源として注目されている。また、 CoFe_2O_4 は強磁性絶縁体であることから、スピンフィルター特性を利用した高スピン偏極電流源として注目されている。これらの磁性酸化物をエレクトロニクス素子として利用する場合、結晶の品質および薄膜間の界面の形状は電気伝導特性に大きく関わるため、エピタキシャル成長による平坦な単結晶薄膜の作製が望まれる。

本研究では、これらのスピネル型構造を有する磁性酸化物のエレクトロニクス素子に向けた汎用化を目指し、従来とは異なる基板選択および膜構成でのデバイス開発を行った。これまで酸化物を作製する際には、 MgO 基板や SrTiO_3 基板等の酸化物基板が利用されることが多かったが、近年のエレクトロニクスの分野において広く使用されている Si 基板上に酸化物である Fe_3O_4 を作製する手法について検討した。また、これまでの研究においてトンネル磁気抵抗素子のように 2 層程度の金属磁性層を含む多層膜が作製されてきたが、より高機能なデバイスを作製するためには更に磁性酸化物層を加えた多層膜の作製が求められる。そこで、トンネル磁気抵抗素子に CoFe_2O_4 または Fe_3O_4 薄膜を付加したトンネル磁気抵抗素子を作製し、電気特性および磁気特性の評価を行うことで新たなデバイスの作製に関する包括的知見を求めた。

第一章では、本論文で対象としたスピネル型構造を有する磁性酸化物である Fe_3O_4 と CoFe_2O_4 の磁性および電気特性について説明するとともに、近年エレクトロニクス分野において行われているこれらの磁性酸化物の研究についてまとめた。また、磁性酸化物作製時の課題および製膜時のパラメータについて説明し、エピタキシャル成長や薄膜の平坦性の必要性について説明した。それらの背景を基に、本研究の目的を記し、本論文の概要をまとめた。

第二章では、分子線エピタキシー法を用いて Si 基板上にエピタキシャル Fe_3O_4 薄膜を作製し、磁気特性および電気特性を評価した。エピタキシャル Fe_3O_4 薄膜を Si 基板上に作製する際、 Si 基板表面の酸化が問題となる。そこで、下地層としてスピネル型構造である $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜を使用することでエピタキシャル Fe_3O_4 の作製を試みた。 X 線回折による結晶構造の解析の結果から、 Si 基板上に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜を作製する際に 2 種類の結晶方向を持って

成長するため、その上に作製される Fe_3O_4 薄膜も 2 種類の結晶方向を持った薄膜になることが明らかとなった。また、アモルファスな Al_2O_3 薄膜を下地層として Fe_3O_4 薄膜を作製した場合は、 Fe_3O_4 薄膜が面直方向に(111)面を有する一方で、面内方向の結晶方向にランダムな結晶構造となり、 γ - Al_2O_3 薄膜が Fe_3O_4 薄膜のエピタキシャル化に寄与していることが明らかとなった。

第三章では、Si 基板上に Fe_3O_4 薄膜を使用したトンネル磁気抵抗素子を作製し、磁気伝導特性を測定した。試料の構成は、 $\text{Si}(111)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{amo-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}/\text{Co}/\text{Au}$ とした。トンネル磁気抵抗効果は 2.4% が得られ、従来の Fe_3O_4 薄膜を使用した磁気抵抗素子における負の値とは異なった。この結果について、I-V 測定および透過型電子顕微鏡を用いた観察による結果から、 Al_2O_3 のトンネルバリアに欠陥等は見られないため、 Fe_3O_4 の逆位相境界および Al_2O_3 バリアの酸素欠陥によって磁気抵抗効果の符号の逆転が生じたと考察した。

第四章では、スピネル型構造を有する磁性酸化物をトンネル磁気抵抗素子の上部もしくは下部に付加する構成での製膜を行った。磁性酸化物層として Fe_3O_4 もしくは CoFe_2O_4 を使用し、これらとトンネル磁気抵抗素子の間には非磁性金属層を挟むことで 2 種の磁性層を切り離した。このような多層膜を作製する場合、上部の薄膜の作製温度は薄膜間の原子の拡散等のため製膜条件が限られる。そこでまず、磁性酸化物層をトンネル磁気抵抗素子の上部に作製する場合の非磁性金属層の作製条件を検討した。RHEED および AFM による結晶性および平坦性の結果から磁性酸化物層とトンネル磁気抵抗素子の間に挿入する非磁性金属層として Pt を用いるのが最適であることが明らかとなった。その後、トンネル磁気抵抗素子に非磁性金属層/磁性酸化物層を付加した素子を作製し、磁気抵抗効果を測定した結果、トンネル磁気抵抗素子を下部に配置した膜構成では 70% のトンネル磁気抵抗効果が得られたのに対し、磁性酸化物層を下部に配置した膜構成では 50% のトンネル磁気抵抗効果が得られた。それらの磁気抵抗効果の結果を比較すると、磁性酸化物層を下部に配置した膜構成において磁化反転時の磁場に対する応答が鈍化していた。その原因として、磁性酸化物層が発生する磁場によってトンネル磁気抵抗素子内の磁性層の磁化の反平行状態を妨げていると考察された。以上の結果から、トンネル磁気抵抗素子と磁性酸化物のハイブリット化に成功し、その製膜法、電気的特性、磁気的特性に関する包括的な知見を得ることができた。

第五章では、本論文を総括した。また、エレクトロニクス素子に向けたスピネル型構造を有する磁性材料の今後の将来性について述べた。

本研究において、スピネル型構造を有する磁性酸化物を Si 基板上でエピタキシャル化することが可能であることを見い出すとともに、スピネル型構造を有する磁性酸化物である Fe_3O_4 や CoFe_2O_4 とトンネル磁気抵抗素子をハイブリット化することに成功した。これらの結果によって、Si 基板を用いた磁性酸化物の研究およびトンネル磁気抵抗素子における複雑な膜構成を使用した研究が盛んに行われることが期待される。

これを要するに、著者は、単結晶 Si 基板上にスピネル型磁性酸化物である Fe_3O_4 をエピタキシャル成長することに成功し、またスピネル型酸化物を含む多層膜構造を作製、その磁気的特性および電気的特性を検討した。本研究は酸化物磁性体のスピントロニクス材料としての可能性を拓き、新機能薄膜材料および素子開発へ貢献するところ大なるものがある。よって、著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。