

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性層を用いた強磁性トンネル接合の結晶方位依存性

### Orientalional Dependence of Magnetic Tunnel Junctions Using an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Layer

竹内 学\*・平本雅祥\*\*・松川 望\*\*・足立秀明\*\*・岡村総一郎\*・塩寄 忠\*・榎間 博\*\*

\*奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科, 生駒市高山町 8916-5 (☎630-0101)

\*\*松下電器産業(株)先端技術研究所, 京都府相楽郡精華町光台 3-4 (☎619-0237)

M. Takeuchi,\* M. Hiramoto,\*\* N. Matsukawa,\*\* H. Adachi,\*\* S. Okamura,\* T. Shiosaki,\* and H. Sakakima\* \*\*

\*Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Sci. and Technology, 8916-5 Takayama-cho, Ikoma 630-0101

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

Magnetic tunnel junctions using an epitaxial magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) layer were prepared on Si/SiO<sub>2</sub>, MgO {100}{110}, and {111} single-crystal substrates, and their properties were studied. Tunnel junctions of U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al-oxide/CoFe were fabricated by rf sputtering. An epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layer was grown by sputtering and was found to be highly oriented in its crystal axis in the film plane. Each Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> showed markedly different MR properties depending on the epitaxy planes of the MgO single-crystal substrate. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al-oxide/CoFe film deposited on {110} MgO showed the highest MR ratio of 10% when the field was applied along the easy axis of the epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The MR properties of the film deposited on {110} MgO exhibited a strong angular dependence in the film plane.

**Key words:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, epitaxial, magnetic tunnel junction, orientational dependence, half-metal

#### 1. はじめに

1995年に強磁性トンネル接合(強磁性層/絶縁層/強磁性層)において室温で約18%の磁気抵抗(MR)比が観測されて以来<sup>1),2)</sup>, トンネル磁気抵抗(TMR)の研究が基礎・応用の両面から活発に行われている。強磁性トンネル接合のMR比は理論的に両強磁性層のスピンの分極率(フェルミ面でのup-spinとdown-spinの状態密度の割合)によって決まると説明されており<sup>3),4)</sup>, スピン分極率が高いほどMR比は大きくなることが知られている。

近年, スピン分極率100%を示すhalf-metalはMR比の飛躍的な向上が可能な材料として期待を集めている。例えばそのうちのひとつであるMn酸化物を強磁性層として用いたLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>の3層エピタキシャルトンネル接合の作製が試みられている<sup>5),6)</sup>。この素子では液体ヘリウム温度付近の低温で, 極めて高いMR比が観測されているが<sup>7)</sup>, LSMOのようなperovskite型物質の多くはキュリー温度が室温, あるいはそれ以下と低く, 動作温度範囲は限られる。一方, 立方晶inverse spinel型構造をもつFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetite)は高いキュリー温度(853 K)をもち, Verwey転移温度(119 K)以上の高温側でホッピング電気伝導性を示すことが知られている<sup>8)</sup>。この物質も理論的にhalf-metalであることが予想されており, このような特徴をもつFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を用いたトンネル接合では, 高MR比およびデバイスへの応用が期待されてい

る。例として, 多結晶Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性層を用いたFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al-oxide/Coトンネル接合において, 室温で約13%, 4.2 Kで40%を超えるMR比が報告されており<sup>9)</sup>, 酸化鉄薄膜による磁性デバイスへの可能性を示唆している。また, 単結晶基板上へレーザーアブレーションによりエピタキシャル成長させたFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>トンネル接合においては, 室温で約0.5%, 150 Kで約1.5%程度のMR比が報告されている<sup>10)</sup>。

そこで本研究ではエピタキシャルFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を用いたFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al-oxide/CoFeトンネル接合の作製を試みた。バリア層にはAlの酸化膜を用いている。もう一方の強磁性層には飽和磁化量の高い<sup>11)</sup> Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>を採用した。基板には熱酸化Si基板, MgO {100}, {110}, および{111}面の単結晶基板を用いて, これらの基板上に作製したトンネル接合のMR特性を調べたので報告する。

#### 2. 実験方法

RFマグネトロンスパッタ装置を用いて以下の構成を各基板上に成膜した。基板上にはU.L.(バッファ層)を敷いてある。

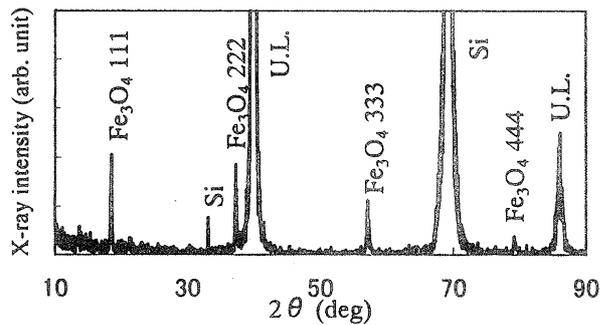
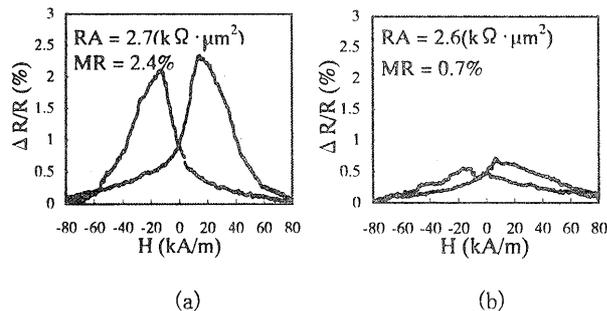
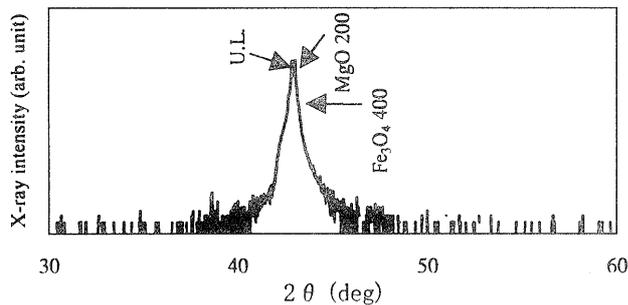
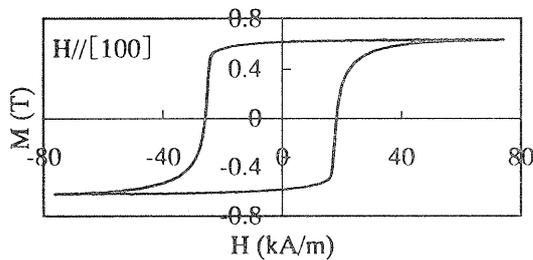
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm)/Al(x)-oxide/CoFe(10 nm)/Pt(10 nm)。

U.L.はgeometrical enhancement効果を考慮して, シート抵抗を小さくするようにしている。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の成膜は焼結ターゲットのスパッタリングにより行った。成膜中の基板温度は300°Cに設定し, 酸素流量を調節しながら組成の制御をした。Arガス流量は4.0 sccmでガス圧は6 mTorrである。バリア層の作製はAlを数Å成膜した後, プラズマ酸化させAl-oxideを形成した。その後CoFeと保護膜であるPtを成膜した。素子加工は通常のフォトリソグラフィとArイオンミリングを用いて微細加工を行った。素子接合部の面積は5×5~10×10 μm<sup>2</sup>とした。このようにして作製した試料の結晶性および磁気的特性の評価はXRD, VSMそして磁気抵抗を±79.6 kA/mで直流四端子法により行った。なお, 測定はすべて室温で行っている。

#### 3. 実験結果

##### 3.1 熱酸化Si基板上へのトンネル接合の作製

まず初めに, Si/SiO<sub>2</sub>/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm)のXRDパターンをFig. 1に示す。図に示したように基板ピークのほかにU.L.の回折ピーク, そしてFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>{111}面のピークが観測された。

Fig. 1 XRD pattern of Si/SiO<sub>2</sub>/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm).Fig. 2 MR curves of the tunnel junction area of  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . (a) Bottom configuration; (b) Top configuration.Fig. 3 XRD pattern of MgO {100}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm).Fig. 4 MR curves of MgO {100}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm).

よって、同基板には Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <111> 軸が基板に垂直に配向しているのがわかる。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> {111} 面のピークから計算した結果、格子定数は 8.394 Å であった (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:  $a = 8.396 \text{ \AA}$ )。M-H カーブでは最大印加磁界 400 kA/m のとき飽和磁化値は約 0.6 T であることを確認しており、これはほぼ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 単結晶と同等な値である。次に Si/SiO<sub>2</sub>/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm)/Al(0.8 nm)-oxide/CoFe(10 nm)/Pt(10 nm) の膜構成である MR カーブを

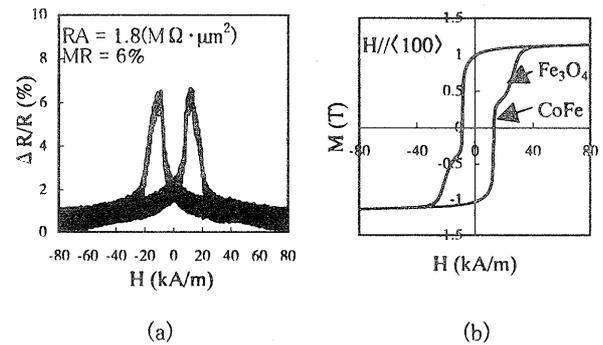
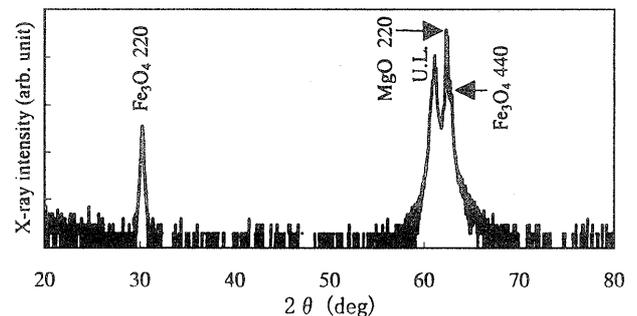
Fig. 5 (a) M-R curves of magnetic field direction [100]. (b) M-H curves of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (50 nm)/Al (1.2 nm)-oxide/CoFe(10 nm).Fig. 6 XRD pattern of MgO {110}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm).

Fig. 2(a) に示す。バリア層は Al を 0.8 nm 成膜後、プラズマ酸化している。バイアス印加電圧 1 mV のとき得られた MR 比は約 2.4%、素子接合抵抗は 2.7 kΩ·μm<sup>2</sup> であった。一方、Fig. 2 (b) に示す MR カーブの膜構成は Si/SiO<sub>2</sub>/U.L./CoFe (10 nm)/Al (0.8 nm)-oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (50 nm)/Pt (10 nm) である。(b) における構成はバリア層の上に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を成膜した、いわゆる (a) と逆型の接合である。この接合で得られた MR 比は約 0.7% と比較的小さく、素子接合抵抗は 2.6 kΩ·μm<sup>2</sup> であった。

### 3.2 MgO {100} 基板上へのトンネル接合の作製

次に、前回の作製条件をベースに MgO 単結晶基板上に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> をエピタキシャル成長させたトンネル接合を作製した。Fig. 3 に MgO {100}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm) の XRD パターンを示す。図の XRD パターン上には MgO {100} 面に起因するピークのほか U.L. および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> {400} 面のピークのみが観測された。ゆえに Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は MgO {100} 基板上では結晶面に対して a 軸が垂直に配向していることを示している。また MgO 基板を用いた場合には、4 軸 XRD により Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の薄膜面内も結晶軸がそろって成長していることを確認しており、エピタキシャル成長していることがわかる。Fig. 4 に MgO {100}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm) の M-H カーブを示す。磁場印加方向 <100> で飽和磁化値は約 0.6 T であった。これは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 単結晶とほぼ同等な値であることが確認できる。一方、<010> に磁場を印加したときも同様な M-H カーブであった。Fig. 5 に MgO {100}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm)/Al(1.2 nm)-oxide/CoFe(10 nm)/Pt (10 nm) の膜構成の MR カーブおよび M-H カーブを示す。バリア層は Al を 1.2 nm 成膜後、プラズマ酸化しており、熱酸化 Si

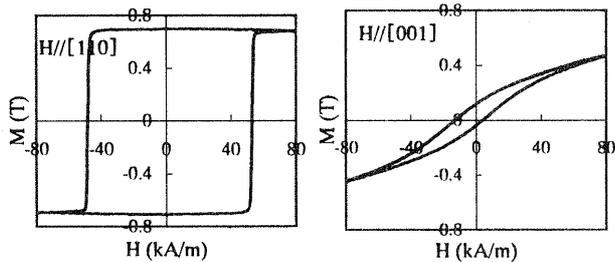


Fig. 7  $M$ - $H$  curves of MgO {110}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm).

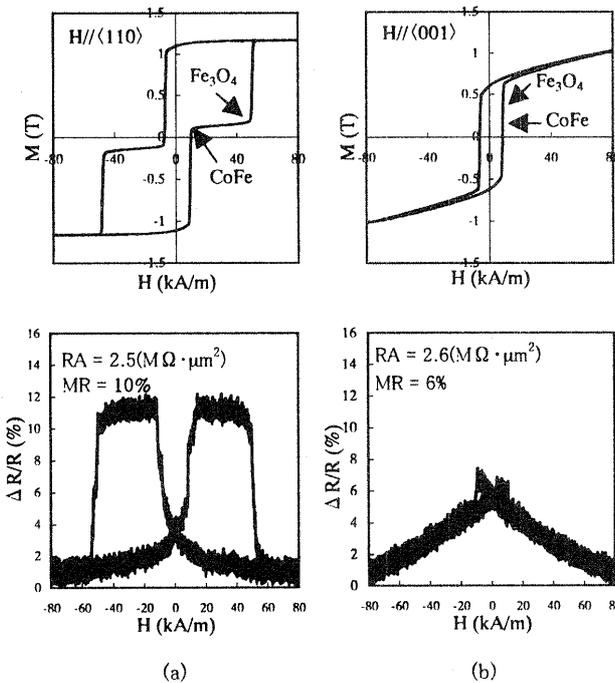


Fig. 8 (a) MR curves of the magnetic field direction  $\langle 110 \rangle$  and  $M$ - $H$  curve. (b) MR curves of the magnetic field direction  $\langle 001 \rangle$  and  $M$ - $H$  curve.

基板上に作製したバリア層とは厚みを変えてある。素子接合面積は  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  である。バイアス印加電圧 20 mV のとき磁場印加方向  $\langle 100 \rangle$  で得られた MR 比は約 6%，素子接合抵抗は  $1.8 \text{ M}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$  であった。 $\langle 010 \rangle$  に磁場を印加したときでも同様な MR カーブおよびヒステリシスカブが得られている。

### 3.3 MgO {110} 基板上へのトンネル接合の作製

Fig. 6 に MgO{110}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm) の XRD パターンを示す。図の XRD パターン上には MgO{110} 面に起因するピークのほかに、U.L. および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>{220} 面のピークが観測された。したがって Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は MgO{110} 面基板上では結晶面に対して垂直に {110} 配向してエピタキシャル成長していることがわかる。Fig. 7 に MgO{110}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm) の  $M$ - $H$  カーブを示す。Fig. 7(a) は磁場印加方向  $\langle 110 \rangle$  で角型のヒステリシスカブが顕著に観測されており、磁化容易軸方向であることがわかる。一方、 $\langle 001 \rangle$  に磁場を印加したとき (b) のような磁化困難軸カーブが観測された。最大印加磁界 400 kA/m での飽和磁化値は約 0.6 T の値を得ており、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 単結晶とほぼ同等な値を得ている。

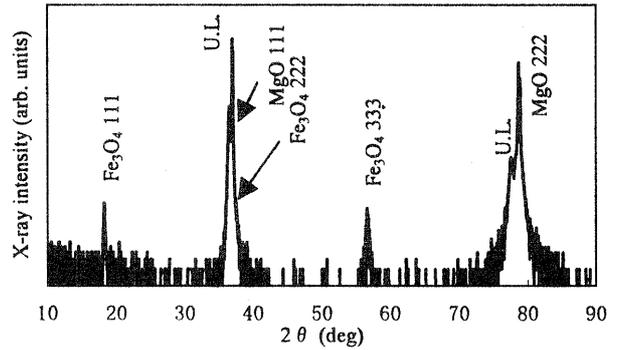


Fig. 9 XRD pattern of MgO {111}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm).

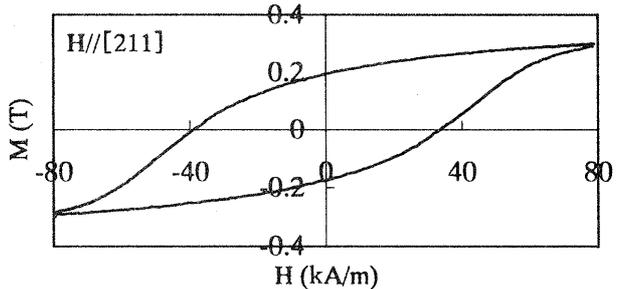
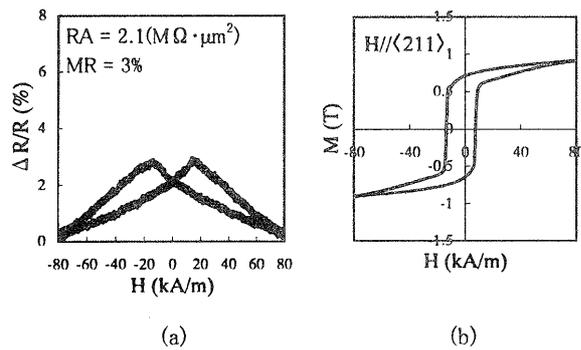


Fig. 10  $M$ - $H$  curves of MgO {111}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm).

Fig. 8 に MgO {110}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm)/Al(1.2 nm)-oxide/CoFe(10 nm)/Pt(10 nm) の膜構成である MR カーブおよび  $M$ - $H$  カーブをそれぞれ示す。素子接合面積は  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  でバイアス印加電圧 20 mV のとき接合抵抗は  $2.5 \sim 2.6 \text{ M}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$  であった。磁場印加方向  $\langle 110 \rangle$ 、すなわち磁化容易軸方向で約 10% の極めて高い MR 比が観測された。一方、磁化困難軸方向  $\langle 001 \rangle$  では約 6% 程度の MR 比を観測している。磁化容易軸方向で観測された MR 比は両強磁性層の保磁力差を反映した反平行状態が実現しやすいために、比較的高い MR 比が観測されている。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の磁気異方性定数  $K_1$ ,  $K_2$  の文献値<sup>12)</sup> から求めた異方性エネルギー変化は、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> {110} 面内では  $\langle 110 \rangle$  が容易軸となり、 $\langle 001 \rangle$  が困難軸となり実験結果と一致している。

### 3.4 MgO {111} 基板上に作製したトンネル接合の作製

Fig. 9 に MgO {111}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (50 nm) の XRD パターンを示す。図から基板ピークのほかに、U.L. および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> {111} 面のピークが観測された。よって MgO {111} 基板上では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が {111} 配向によるエピタキシャル成長が確認された。Fig. 10 に MgO {111}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm) の  $M$ - $H$  カーブを示す。これは磁場印加方向が  $\langle 211 \rangle$  である。最大印加磁界 400 kA/m での飽和磁化値は約 0.3 T であった。他の基板上に成膜した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の飽和磁化値に比べて低い値であった。磁場印加方向  $\langle 011 \rangle$  でも同様な  $M$ - $H$  カーブが観測されている。Fig. 11 に MgO {111}/U.L./Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm)/Al(1.2 nm)-oxide/CoFe (10 nm)/Pt(10 nm) の膜構成である MR カーブおよび  $M$ - $H$  カーブを示す。素子接合面積は  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  である。バイアス電圧を 20 mV 印加したとき得られた MR 比は約 3%，素子接合抵抗は  $2.1 \text{ M}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$  であった。磁場印加方向  $\langle 011 \rangle$  でも同様な  $M$ - $H$  カーブを観測している。MgO 単結晶基板上に作製



**Fig. 11** (a) MR curves of the magnetic field direction [211]. (b)  $M$ - $H$  curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (50 nm)/Al(1.2 nm)-oxide/CoFe(10 nm).

した素子の接合抵抗のばらつきは、加工によるプロセスダメージなどの影響によるものと思われる。

#### 4. まとめ

RF マグネトロンスパッタ装置および素子加工技術を用いて各基板上に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Al-oxide/CoFe の強磁性トンネル接合を作製した。得られた結果を以下の表に示す。

**Table 1** Results of obtained in this experiment

Substrate	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Azimuth in side	MR ratio(%)
Si/SiO <sub>2</sub>	Polycrystal		2.4
MgO{100}	Epitaxial film	⟨100⟩	6
		⟨010⟩	6
MgO{110}	Epitaxial film	⟨110⟩	10
		⟨001⟩	6
MgO{111}	Epitaxial film	⟨211⟩	3
		⟨011⟩	3

以上のことから

①熱酸化 Si 基板上に作製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  はエピタキシャル成長せ

ずに多結晶の配向膜になることがわかった。

②MgO 単結晶基板上へ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のエピタキシャル膜を作製することに成功し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  {110} 面では MR 特性は顕著な面内結晶方位依存を示していることがわかった。

③ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (epitaxial)/Al-oxide/CoFe 接合では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  {110} 面において約 10% 程度の比較的高い MR 比が観測され、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /MgO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の 3 層エピタキシャル接合で報告<sup>10)</sup>された MR 比よりも高い値を示した。

謝辞 本研究を行うにあたり、測定の助言および有益な議論をしていただいた小田川明弘、仲山 寛、諸氏に感謝致します。

#### 文 献

- 1) T. Miyazaki and N. Tezuka: *J. Magn. Magn. Mat.*, **139**, L231 (1995).
- 2) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey: *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3237 (1995).
- 3) 手束展規, 安藤康夫, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, **19**, 369 (1995).
- 4) N. Tezuka and T. Miyazaki: *J. Appl. Phys.*, **79**, 6262 (1996).
- 5) Yu Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid: *Phys. Rev. B*, **54**, R8357 (1996).
- 6) M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon, and A. Fert: *Europhys. Lett.*, **39**, 545 (1997).
- 7) 小畑 毅, 島川祐一, 眞子隆志, 久保佳実: 日本応用磁気学会誌, **24**, 1086 (2000).
- 8) 藤井達生: 日本応用磁気学会誌, **23**, 2065 (1999).
- 9) P. Seneor, A. Fert, J. L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff, and A. Vaures: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 4017 (1999).
- 10) X. W. Li, A. Gupta, Gang. Xiao, W. Qian, and V. P. Dravid: *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3282 (1998).
- 11) 中塩栄治, 菅原淳一, 尾上精二, 熊谷静似: 日本応用磁気学会誌, **24**, 607 (2000).
- 12) 近角聡信, 太田恵造, 安達健吾編: 「磁性体ハンドブック」, p. 793 (朝倉書店, 1975).

(2000 年 10 月 8 日受理, 2000 年 12 月 11 日採録)