

# 反応性 MBE 法によるエピタキシャル $\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜の作製

荒木真人、\*柳瀬隆、\*島田敏宏、\*長浜太郎  
(北大院総化、\*北大工)

Fabrication of epitaxial  $\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  thin films by reactive Molecular Beam Epitaxy method

M.Araki, T.Yanase, T.Shimada, T.Nagahama

(Hokkaido Univ. of Graduate school of Chemical Sciences and Engineering,

\*Faculty of Engineering, Hokkaido University)

## はじめに

スピネルフェライト ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ : M = Fe, Co, Ni, Sn, etc) はハーフメタル性、スピフィルター効果、高いキュリー点などから室温動作可能な素子の材料としてスピントロニクス分野において高い関心を集めている[1]。なかでもエピタキシャル  $\text{SnFe}_2\text{O}_4$  薄膜の作製報告は少なく[2]、電気特性および磁気特性に関する詳細な報告はない。そこで本研究では反応性分子線エピタキシー法によって  $\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  を作製し、表面構造及び磁気ヒステリシスの観察を行った。

## 実験方法

$\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  は反応性分子線エピタキシー法によって作製した (ベースプレッシャー:  $\sim 10^{-8}$  Pa)。基板は  $\text{MgO}(100)$  を用い、チャンバー内において  $800^\circ\text{C}$  でアニール後、 $400^\circ\text{C}$  でバッファー層として  $\text{MgO}(20\text{ nm})$  を蒸着した。 $\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (30 nm) の作製は基板温度  $300^\circ\text{C}$  で  $\text{O}$  ラジカル雰囲気下 ( $4 \times 10^{-4}$  Pa) において Fe, Sn の同時二元蒸着によって行った。蒸着レートは  $0.3 \text{ \AA/s}$  である。その後、基板温度  $300^\circ\text{C}$ 、 $\text{O}_2$  雰囲気下 ( $4 \times 10^{-4}$  Pa) でアニール処理を行った。最上層にはキャップ層としてアモルファス  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を室温で 2 nm 蒸着している。また、比較のために同様の手順で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の作製も行った。ただし、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は  $\text{O}_2$  雰囲気下で蒸着を行っている。

## 実験結果

図 1 に作製した  $\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の RHEED 像を示す。エピタキシャル成長が確認され、 $\text{MgO}$  の回折パターンに対して 2 倍周期の回折パターンが表れており、これはスピネル型物質に特徴的である。AFM による評価から平均面粗さは  $0.30\text{ nm}$  と平坦性の高いことが分かった。XPS による評価から組成は  $x = 0.6$  である。Van der Pauw 法によって電気抵抗率の測定を行った。作製した  $\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の電気抵抗率それぞれは  $2.80 \times 10^{-2} \Omega\text{ cm}$ 、 $6.75 \times 10^{-3} \Omega\text{ cm}$  となった。 $\text{SnFe}_2\text{O}_4$  は正スピネル型構造であり、Sn を含むことで  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と比較して B サイト中 Fe イオンの  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  の比が小さくなり抵抗率が増大したことが予想される。磁気特性評価のため磁気光学カー効果 (MOKE) により磁気ヒステリシスの観測を行った (図 2)。Sn の添加により飽和磁場が増大し、角形性の低下が観測された。



図 1.  $\text{MgO}(100)$  上の  $\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  エピタキシャル膜の  $[100]$  方向の RHEED 像

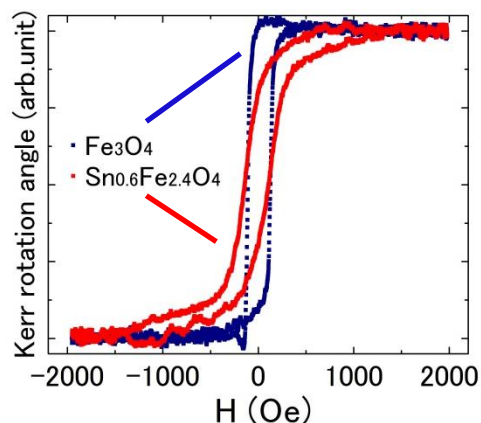


図 2.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{Sn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  の MOKE 測定結果 ( $\pm 2000\text{ Oe}$ )

## 参考文献

- 1) T. Nagahama, *et al* Appl. Phys. Lett. 105, 102410 (2014).
- 2) R. K. Gupta, *et al* Front. Mater. 1, 10 (2014)

エピタキシャル  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlO}_x/\text{Fe}$  トンネル接合の伝導特性評価

佐々木駿, 長浜太郎\*, 島田敏宏\*

(北大院総合化学院、\*北大院工学研究院)

Evaluating transport property of epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlO}_x/\text{Fe}$  tunnel junctions

S. Sasaki, T. Nagahama\*, T. Shimada\*

(Hokkaido Univ. of Graduate School of Chemical Sciences and Engineering,  
Hokkaido Univ. of Graduate Faculty of Engineering\*)はじめに

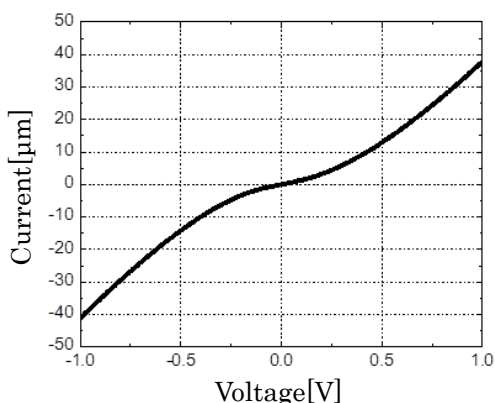
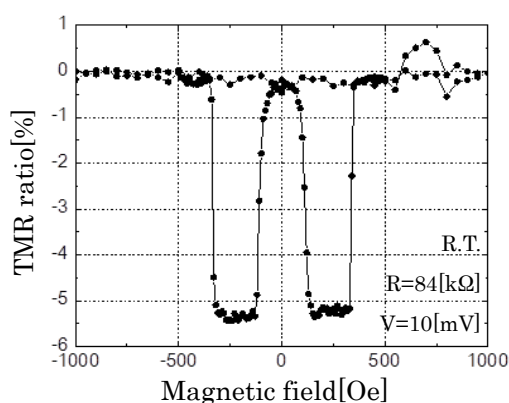
$\text{Fe}_3\text{O}_4$  はフェルミ面近傍において 100%のスピンの分極率を示すハーフメタルという性質を持つと予測されており<sup>[1]</sup>、また  $T_c$  が 860 K と高いため、トンネル接合の電極材料として期待されている。負のスピンの分極率を持つことから、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いたトンネル接合では巨大な負の TMR 効果が得られると考えられているが、ハーフメタルとして期待されているほどの大きな TMR 比は得られていない<sup>[2]</sup>。また、正の TMR 比が得られたとする報告もある。そこで本研究では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いたトンネル接合を作製し、ハーフメタル性を持つとされる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のトンネル伝導機構を明らかにすることを目的としている。

実験方法

本研究では到達真空度  $1.0 \times 10^{-7} \text{Pa}$  の超高真空中で反応性 MBE 法を用いて製膜を行った。作製した接合の構造は  $\text{MgO}(110)$  基板/ $\text{MgO}/\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlO}_x/\text{Fe}/\text{Au}$  とした。基板上の  $\text{MgO}$  層はバッファー層であり、 $\text{NiO}$  層は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層への  $\text{Mg}$  拡散防止の役割を果たしている。製膜後の結晶性の確認には RHEED を用いた。また、磁気伝導特性の評価をするためにフォトリソグラフィ、イオンミリング、スパッタを用いて多層膜に微細加工を施し、I-V 測定および磁気抵抗効果の測定を行った。

実験結果

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  層は  $300^\circ\text{C}$  で反応性蒸着後、 $600^\circ\text{C} \cdot \text{O}_2$  雰囲気中で 30 分間アニールを行った。RHEED は良好なストリークを示し、平坦性の高い膜が得られた。また、 $\text{AlO}_x$  層は  $\text{O}_2$  雰囲気中に室温で蒸着を行い、その後  $150^\circ\text{C}$  で 30 分間アニール処理を施した。この多層膜を微細加工して得られた  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  の素子の I-V 特性は非線形の形状を示し、トンネル電流が確認された(Fig.1)。室温での磁気伝導特性の測定結果からはおよそ-5%の TMR 比が得られた(Fig.2)。

Fig.1 I-V measurements for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  MTJsFig.2 TMR observed for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  MTJs

## 参考文献

1. A. Yanase and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 312.
2. T. Nagahama, Y. Matsuda, K. Tate, T. Kawai, N. Takahashi, S. Hiratani, Y. Watanabe, T. Yanase, and T. Shimada, *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014) 102410

# MBE 法を用いた $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ エピタキシャル薄膜

## 及びスピフィルター接合の作製

高城拓也、\*長浜太郎、\*島田敏宏

(北海道大学大学院総合化学院、\*北海道大学工学研究院)

Fabrication of  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  epitaxial films and spin-filter junctions by MBE

T.Takagi, \*T.Nagahama, \*T.Shimada

(Grad. Sch. of Che. and Eng., Hokkaido Univ. \*Grad. Sch. of Eng., Hokkaido Univ.)

### 【Introduction】

In recent electrical device industry, spintronics is a crucial technique which develops the memory technology from volatile to non-volatile. In the research field, high functional materials are required to realize novel spintronic devices. For example,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  are predicted as half metal, that have 100% of spin polarization, and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  is expected to be spin filter tunnel barrier. These oxides have spinel structure, so that spinel oxides are considered to be important materials. From the viewpoints of the epitaxial growth, the conductive spinel materials are suitable as the electrodes, although Pt has been used as the electrode in the spinel spintronic devices. If the materials with spinel structure are used as the electrodes, significant improvement in the magnetotransport properties is expected.  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  are reported as an electrically conductive oxide with a spinel structure. Recently, Chopdekar et al. <sup>1)</sup> and Kumatani et al. <sup>2)</sup> succeeded in the fabrication of the epitaxial  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  thin films by PLD method. In this study, we fabricated high-quality  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  epitaxial films and spin-filter junctions by molecular beam epitaxy (MBE) and examined transport properties.

### 【Experiments】

Films were fabricated by an MBE system. The first sample structures were  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{LiTi}_2\text{O}_4$ .  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  thin films were formed by reactive deposition at  $300^\circ\text{C}$  in an  $\text{O}_2$  atmosphere, and then were annealed for 30 minutes in vacuum. The second sample structures were  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{LiTi}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{Au}$  spin-filter tunnel junctions.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  layer were formed on  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  thin films by reactive deposition at  $300^\circ\text{C}$  in an  $\text{O}_2$  atmosphere.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer were deposited at R.T. in an  $\text{O}_2$  atmosphere. Co and Au layer were deposited at R.T. in Vacuum. Partial pressure of  $\text{O}_2$  was  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa. The epitaxial growth and the surface structure were observed by RHEED and AFM.

### 【Results】

Fig.1 shows the RHEED pattern of  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  at  $300^\circ\text{C}$  and annealed at  $700^\circ\text{C}$ . The clear streak pattern was observed. From the AFM measurements, the surface roughness  $R_a$  was estimated at 0.23 nm. These results indicated that  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  was flat epitaxial film. Fig. 2 shows MOKE hysteresis loop of  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{LiTi}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . This figure indicated that  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  on  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  thin films shows good magnetic property. On the presentation, we will discuss about the tunneling properties.

### 【References】

- 1) R.V. Chopdekar et al, Physica C 469 1885-1891 (2009)
- 2) A. Kumatani et al, Appl. Phys. Lett. 101, 123103 (2012)

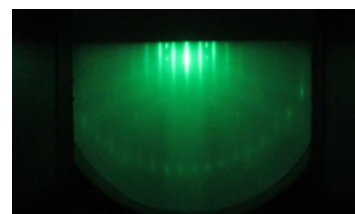


Fig.1 RHEED pattern of  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (60nm)

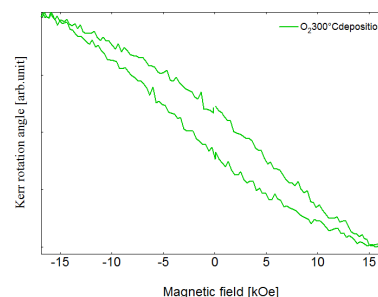


Fig.2 MOKE hysteresis loop of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (10nm) on  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  thin film.

## PLD 法で作製したエピタキシャル成長フェライト薄膜の

## 結晶化に及ぼす製膜時の磁場印加の影響

熊坂航、\*篠崎和夫、坂元尚紀、鈴木久男、脇谷尚樹

(静岡大、\*東工大)

## Effect of applying magnetic field during deposition on crystallization of epitaxial ferrite thin film by PLD

Kumasaka Wataru, \*Shinozaki Kazuo, Sakamoto Naonori, Suzuki Hisao, Wakiya Naoki

(Shizuoka Univ, \*Tokyo Tech)

## はじめに

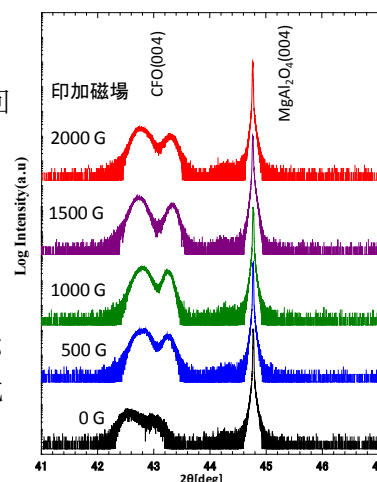
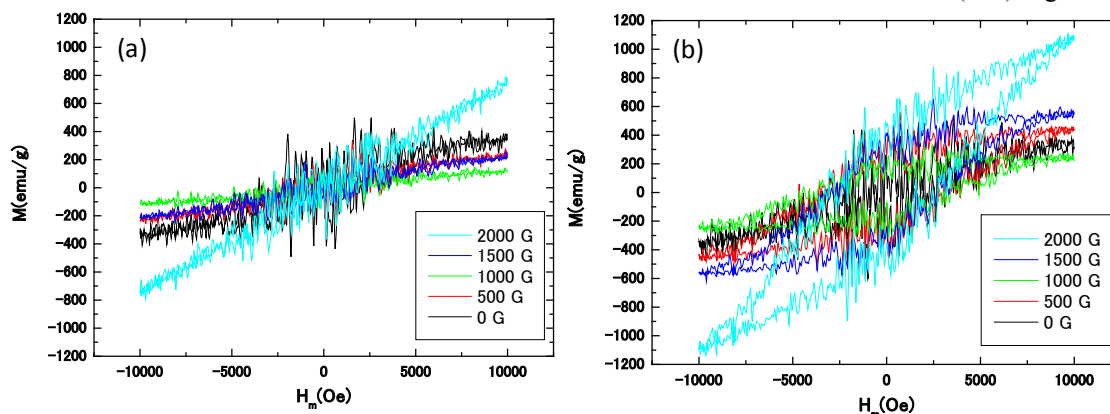
我々は成膜中に磁場を印加した PLD 法(ダイナミックオーロラ PLD 法)を用いることにより、フェライト薄膜の磁化の増加<sup>[1]</sup>や、フェリ磁性を示す  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  薄膜の作製成功してきた<sup>[2]</sup>。これは、磁場の印加によりプラーム中の電子と陽イオンの再結合が抑制され、高い運動エネルギーを有する陽イオンが基板に衝突することにより非平衡性が高まるためであると考えている。本研究の目的はスピノーダル分解を示す  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$  の薄膜をダイナミックオーロラ PLD 法で作製した際に磁場が薄膜の結晶構造と磁気特性に与える影響を明らかにすることにある。

## 実験方法

$\text{CFO}(\text{Co}_{1.7}\text{Fe}_{1.3}\text{O}_4)$  薄膜は成膜時に 0~2000 G の磁場を印加し、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$  基板上に作製した。薄膜の結晶構造は高分解能 X 線回折(ATX-G)によって解析した。薄膜の組成と膜厚は同条件で  $\text{Si}(001)$  基板上に成膜した薄膜の蛍光 X 線分析(XRF)によって求めた。磁気特性は VSM により評価した。

## 実験結果

Figure 1 に XRD 測定結果( $2\theta/\omega$  スキャン)を示す。これから、成膜時の磁場の印加は薄膜の結晶性とピーク分離を向上させることが明らかになった。また、成膜時に印加する磁場を大きくすると磁化が増加することも示された (Fig. 2)。微構造との関係は現在検討中である。

[1] T. Kubo, N. Wakiya et al. *J. Mat. Sci. Eng.*, **485** (2011) 221.[2] N. Wakiya et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **310** (2007) 2546.Fig.1. XRD patterns of CFO thin film on (001)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .Fig. 2 (a) Parallel and (b) perpendicular hysteresis loops of CFO thin film on (001)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

## Epitaxial growth of cobalt ferrite (111) thin films on sapphire (0001) substrate using RF sputtering

Ritesh Patel, Yuki Hisamatsu, Takeshi Tainosho, Sonia Sharmin, Hideto Yanagihara and Eiji Kita  
(Institute of Applied Physics, University of Tsukuba)

A previous report showed that the cobalt ferrite (CFO) (111) thin films grown by different methods present difficulties with regard to thin films quality and magnetic properties [1, 2]. This suggests that the magnetic properties of the CFO(111) films are dependent on film thickness and deposition parameters. In this study, we report the magnetic properties of CFO(111) thin films grown on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) at different deposition temperatures. The purpose of this research is to understand the optimum temperature conditions for growth of better quality CFO(111) thin films.

Epitaxial thin films of Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (CFO) (111) were grown on single crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates using RF sputtering. A metallic alloy target of CoFe (Co: Fe=1:3) was used, for reactive sputtering. The total pressure of Ar and O<sub>2</sub> gas inside the sputtering chamber was maintained at 0.5 Pa. These substrates were annealed at growth temperature for one hour under vacuum prior to deposition. The films were deposited at various substrate temperatures ( $T_s$ ) of 300°C, 400°C, 500°C, 550°C, and 600°C.

The RHEED pattern was ascertained before and after the experiment to observe the structural growth of the films. RHEED measurements show a spotty pattern at low temperatures but a streaky pattern at higher temperatures. X-ray reflectometry suggested that film thickness was about 50 nm. In the magnetic hysteresis loops presented in Figure 1(a) out-of-plane saturation magnetization increased with the increase of  $T_s$  and reached to 381 emu/cm<sup>3</sup> as  $T_s = 600$  °C. Figure 1(b) shows that the saturation magnetization is larger at a higher growth temperature, close to the bulk value of CFO. This suggests that single crystalline thin films may develop at higher temperatures.

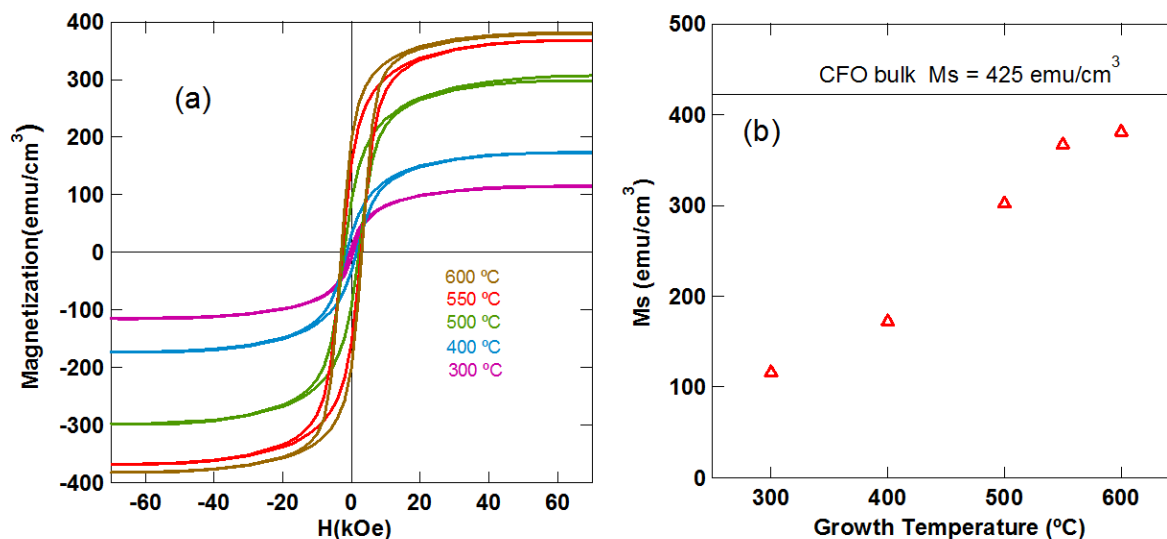


Fig. 1(a) M-H loops of CFO (111) thin films grown at different temperature. , (b) Saturation magnetization (out of plane) vs. Growth temperature of CFO (111) thin films

### Reference

- 1) H. Yanagihara *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **109** (2011) 07C122.
- 2) C.-W.Cho *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **368** (2014) 149–154.