

強磁性絶縁体薄膜のトンネル電子を利用した半導体へのスピン注入の研究

研究代表者 田中雅章 名古屋工業大学 大学院工学研究科 准教授

1 はじめに

電子は負電荷の性質を持つとともに、磁石のようなスピンという自由度を持っている。電子の負電荷の性質はモーターや発電機などの電力機器、そして真空管やトランジスタ、フラッシュメモリーなどの電子機器で古くから利用されてきた。一方で電子のスピンは制御することが難しいため、電子のスピンを電子デバイスへ利用する試みは 1980 年代の巨大磁気抵抗(GMR)効果の発見以降になる[1-2]。GMR 効果とは、厚さ数ナノメートルの強磁性金属薄膜と非磁性金属薄膜を交互に数十層積層した多層膜で発現する、外部磁場の変化に依存した多層膜の電気抵抗値の大きな変化である。

GMR 効果は電子のスピンを用いて以下のように説明できる。強磁性金属では電子のスピンによりフェルミ準位近傍における状態密度が異なる。そのため強磁性金属から非磁性金属に電子が流れる場合、流れる電子のスピンは偏っている。強磁性金属から非磁性金属に入った電子は、散乱を受けて短時間でスピンの偏りがなくなるが、上記の多層膜のように、非磁性金属薄膜が薄い場合はスピンの偏ったまま電子が非磁性金属薄膜を通過して隣の強磁性金属薄膜に移動する。隣の強磁性金属薄膜への電子の入りやすさは、電子が持つスピンの向きと強磁性金属薄膜の磁化の向きに依存して変化する。多層膜に印加する外部磁場の大きさや向きを変えると強磁性金属薄膜の磁化の向きが変わるため、多層膜内部での電子の移動のしやすさが変わって電気抵抗値の大きな変化である GMR 効果が現れる。GMR 効果は、「強磁性金属/非磁性体/強磁性金属」の 3 層構造でも発現し、非磁性体に非磁性絶縁体を用いた場合はトンネル磁気抵抗(TMR)効果と呼ばれる[3]。

電子の負電荷とスピンの両方の性質を用いる GMR 効果や TMR 効果は、「スピン」と「エレクトロニクス」を組み合わせると「スピントロニクス」と呼ばれる。ハードディスク・ドライブのディスクに記録された磁気データを読み取る素子として 1990 年代後半に GMR 素子が採用され、2000 年代前半には TMR 素子が採用されたことで、ハードディスク・ドライブの大容量化が実現している。また近年では、TMR 素子の強磁性金属層の磁化の向きを変えることで「0」「1」のデジタルデータを記録し、電気抵抗値の違いでデジタルデータを読み出す磁気ランダムアクセスメモリーがスピントロニクス技術を応用した新しいメモリーとして研究されている。

スピントロニクス技術では、多くの場合、強磁性薄膜から非磁性薄膜に流れるスピンが偏った電子を用いる。スピンが偏った電子を流すことをスピン注入と呼び、流れる電子のスピンが大きいほど、デバイスに応用した際の省電力化につながる。現在、スピン注入に利用される強磁性体材料は強磁性金属薄膜のみであるが、半導体などのように強磁性金属薄膜ではスピン注入が難しい物質が存在する。そこで、強磁性金属以外のスピン注入材料として、強磁性絶縁体薄膜のトンネル電子を用いたトンネル型スピンフィルター効果が研究されている[4]。一般的に、トンネル効果により電子が絶縁体薄膜を透過する確率 T は、式(1)で表される。

$$T \propto \exp\left(-\frac{d\sqrt{8m^*V}}{\hbar}\right) \quad (1)$$

ここで d は絶縁体薄膜の厚さ、 m^* は電子の有効質量、 V は絶縁体薄膜の障壁高さ、 \hbar はプランク定数を 2π で割った値である。式(1)からわかるように、絶縁体薄膜の厚さや絶縁体薄膜の障壁高さが変化すると電子の透過率が大きく変化する。

強磁性絶縁体の場合、フェルミ準位より下の価電子帯と上の導電帯の間に存在するバンドギャップの大きさは電子が持つスピンにより異なる。図 1 に本研究で用いたコバルトと鉄の複合酸化物であるコバルトフェライトの状態密度の第一原理計算の結果を示す。この計算は酸素原子 96 個、コバルト原子 12 個、鉄原子が 56 個で構成されたスピネル構造の結晶モデルを作成して、Vienna Ab initio Simulation Package を使って求めた結果である[5]。化学量論組成のコバルトフェライトでは鉄原子の個数がコバルト原子の個数の 2 倍になるが、このモデルは本研究で使用したコバルトフェライトと同じく鉄の割合が多い鉄リッチのコバルトフェライトである。また、4 つの陽イオンの欠陥が存在している。スピネル構造の鉄原子とコバルト原子は 4 つの酸素

原子で囲まれた A サイトと 6 つの酸素原子に囲まれた B サイトのいずれかに存在するが、コバルト原子は B サイトに、鉄は A サイトと B サイトに存在する。また、周期境界条件を用いているので無限に大きいコバルトフェライトに対する計算である。

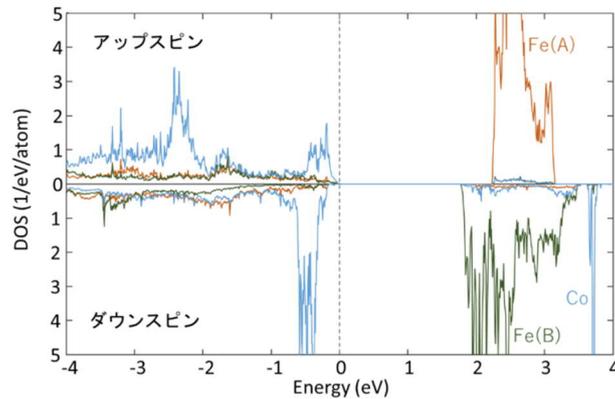


図1 鉄リッチのコバルトフェライトの状態密度

図1の横軸がエネルギー、中心の水平線の上部が強磁性体の磁化と同じ向きのスピン(アップスピン)を持つ電子の状態密度、下部が強磁性体の磁化と反対向きのスピン(ダウンスピン)を持つ電子の状態密度である。Coはコバルト、Fe(A)はAサイトに存在する鉄、Fe(B)はBサイトに存在する鉄による寄与である。また、フェルミ準位は0 eVとしている。鉄リッチのコバルトフェライトでは、フェルミ準位より下の価電子帯とフェルミ準位より上の導電帯の間にギャップが存在するため絶縁体の性質を示すことがわかる。また、アップスピンを持つ電子とダウンスピンを持つ電子の、フェルミ準位と価電子帯の間のギャップの大きさを比較すると、ダウンスピンを持つ電子の方が小さいことがわかる。このギャップの大きさは式(1)の絶縁体薄膜の障壁高さ V の高さに関わるため、強磁性絶縁体薄膜ではアップスピンを持つ電子とダウンスピンを持つ電子では障壁高さ V が異なる。そのため、強磁性絶縁体薄膜では電子のスピンによりトンネル確率が大きく変わるため、強磁性絶縁体薄膜を透過する電子はスピンの偏ることになる。スピン注入に適した強磁性絶縁体薄膜として、式(1)の障壁高さ V にかかわる絶縁性と、絶縁体薄膜の厚さ d にかかわる表面平坦性が良い必要がある。

強磁性絶縁体のコバルトフェライト(CoFe_2O_4)はキュリー温度が約 500°C と高く、また貴金属を含まない安価な材料である。そのため工業的に重要であり、1930年代に開発されたOP磁石と呼ばれる永久磁石の主原料などに利用されてきた[6]。近年では成膜技術の発展で高品質のコバルトフェライト薄膜が作製できるようになったため、コバルトフェライト薄膜の研究が進んでいる。例えば酸化マグネシウム(MgO)の(001)基板上に最適な成膜条件でコバルトフェライト薄膜を作製すると、(001)方向に単結晶成長して、また MgO とコバルトフェライトの格子定数の違いによる格子歪みにより、コバルトフェライト薄膜は膜面垂直方向に磁気異方性を有することが明らかになっている[7]。

本研究では、コバルトフェライト薄膜を用いた新しいスピン注入源の作製を目的として、 MgO 基板と半導体のシリコン基板へのコバルトフェライト薄膜の単結晶成長及びコバルトフェライト薄膜を透過するトンネル電子によるスピン注入の実証を行った。

2 コバルトフェライト薄膜の作製

2-1 コバルトフェライト薄膜の酸化マグネシウム(001)基板への単結晶成長

(1) コバルトフェライト薄膜の作製

MgO (001)基板にパルスレーザー堆積法を用いて、絶縁性と表面平坦性が優れた単結晶のコバルトフェライト薄膜の作製を試みた。レーザー成膜に使用したコバルトフェライト焼結体は、 CoFe_2O_4 粉末と Fe_3O_4 粉末を混ぜ合わせた混合粉末を円盤状の超硬ダイスに入れてプレス機で 20 MPa の圧力で押し固めて、電気炉中で 1100°C 、12時間の焼結処理を行うことで作製した。CoとFeの含有比は原子組成比で22:78であり、鉄リッ

チの非化学量論組成になっている。

市販の MgO(001)基板を有機溶媒に浸漬して超音波洗浄機を用いて基板表面の洗浄を行った後に、コバルトフェライト焼結体と基板を真空成膜装置内にセットした。真空成膜装置の内部をターボ分子ポンプで真空にした後、プレアニール処理を施して基板表面に付着した水分などを除去した。その後に基板の温度を 300°C に固定して、成膜による酸素原子の欠損を補うため、真空成膜装置内に酸素を供給して圧力を 6 Pa にした。成膜のために、エネルギー密度が 1.0 J/m³ の Nd:YAG の 2 倍波長のパルスレーザー(波長: 532 nm、パルス幅 5 ns)をコバルトフェライト焼結体に照射して、コバルトフェライト焼結体の Co や Fe を原子レベルまで分解したプルームを生成した。プルーム内の原子は、コバルトフェライト焼結体に向かい合うように配置した MgO 基板上で再結合させ、厚さ 20 nm のコバルトフェライト薄膜を作製した。

パルスレーザー堆積法ではコバルトフェライトのような複数の元素で構成された酸化物薄膜の組成のズレを低減できるため、絶縁性が良い薄膜の作製が可能になる。一方でレーザーによる分解が不十分で複数の原子が結合したクラスターが基板に付着して、ドロップレットと呼ばれる微粒子を形成する。薄膜の表面にドロップレットが存在すると薄膜の表面平坦性が悪化するためにスパイン注入の材料に適さなくなる。そのため、本研究では分解が不十分なクラスターが基板に付着しないように材料と基板の間に遮蔽板を設置することで、直接飛来する材料のクラスターが基板に付着することを防ぎ、雰囲気ガスとの衝突で遮蔽板の裏に回り込むことができる十分に分解された材料だけを成膜する方法を用いた[8]。

(2) コバルトフェライト薄膜の結晶構造解析

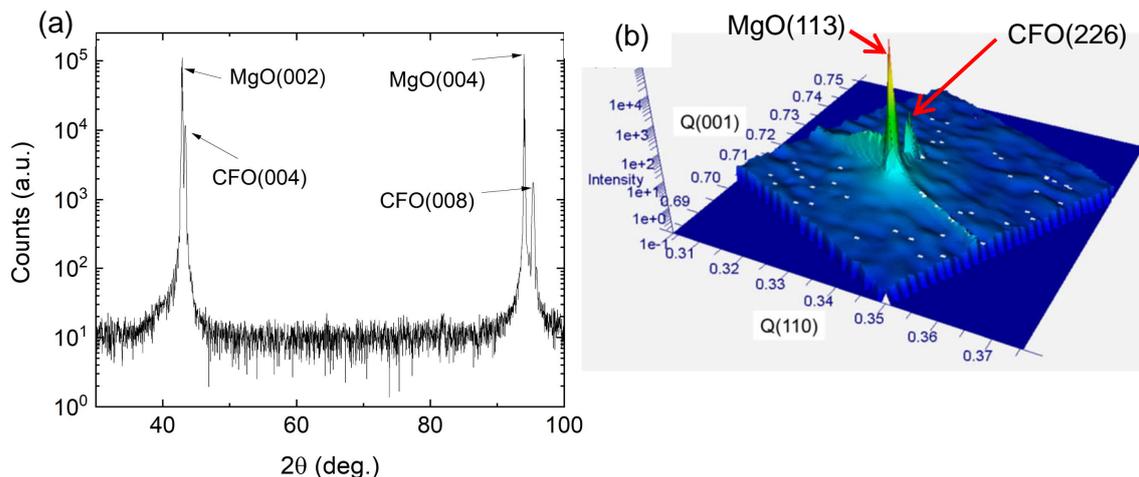


図2 MgO(001)基板上のコバルトフェライト(CFO)薄膜のX線回折測定の結果。(a)広角回折測定、(b)MgO(113)周辺の逆格子空間マップ。

リガク社製の全自動水平型多目的X線回折装置 SmartLab を用いたX線回折測定を行い、コバルトフェライト薄膜の結晶構造を調べた。図 2(a)に CuK α 線源を用いたコバルトフェライト薄膜の広角X線回折測定の結果を示す。45°付近と 95°付近に大きく鋭いピークが確認できる。これらのピークはそれぞれ基板に用いた MgO の(002)及び(004)のピークである。また、MgO(002)及び MgO(004)の少し広角側にもピークが見られる。MgO(002)の近くのピークはコバルトフェライトの(004)のピークであり、MgO(004)の近くのピークはコバルトフェライトの(008)のピークである。この結果から MgO(001)基板上に成膜したコバルトフェライト薄膜が(001)方向に成長していることがわかる。また、コバルトフェライト薄膜の膜面垂直方向の格子定数をブラッグの法則を用いて見積もると、8.33 Å になることがわかった。次にコバルトフェライト薄膜の MgO(113)周辺の逆格子空間マップを図 2(b)に示す。Q(001)は(001)方向の逆格子であり、Q(110)は(110)方向の逆格子である。大きなピークは MgO(113)である。また MgO(113)の近くにある少し小さなピークはコバルトフェライトの(226)のピークである。この結果から、MgO(113) のピークよりコバルトフェライトの(226)のピークの方が Q(001)の値が大きいため、コバルトフェライト薄膜の膜面垂直方向の格子定数は MgO の格子定数の 4.21 Å の 2 倍(8.42 Å)より小さいことがわかる。この結果は、図 2(a)で得られた結果と一致している。一方で、Q(110)

の値は MgO(113) のピークとコバルトフェライトの(226)のピークが同じあることがわかる。このことから、コバルトフェライト薄膜の面内方向の格子定数は、MgO の格子定数の 4.21 Å の 2 倍と同じであり、8.42 Å になることがわかる。これは、コバルトフェライト薄膜が MgO の結晶格子の影響を受けて成長したためであり、この結果から MgO(001)基板上に成膜したコバルトフェライト薄膜は、面内方向に引張ひずみを受けて格子が変形していることがわかる。

(3) コバルトフェライト薄膜の磁気特性評価

日本カンタムデザイン社製の磁気特性測定システム MPMS3 を用いて、コバルトフェライト薄膜の磁化測定を行った。図 3 に外部磁場をコバルトフェライト薄膜の膜面垂直方向に印加した場合と、面内方向に印加した場合の 300 K における磁化曲線を示す。横軸は印加した外部磁場、縦軸は磁化の大きさである。外部磁場の印加にともなう磁化の変化は、膜面垂直方向に外部磁場を印加した場合と、面内方向に外部磁場を印加した場合では異なることがわかる。これは、コバルトフェライト薄膜の磁化が特定の方向に向く傾向を示す磁気異方性の効果である。膜面垂直方向に外部磁場を印加した場合は、小さな外部磁場の印加で磁化が飽和するが、面内方向に外部磁場を印加した場合は、磁化が飽和するためには大きな磁場が必要であることがわかる。このことから、このコバルトフェライト薄膜は磁化が膜面垂直方向に向く傾向を示す垂直磁化膜であることがわかる。

通常の強磁性体薄膜では、形状磁気異方性により磁化が面内方向に向く傾向があるが、コバルトフェライト薄膜の場合、形状磁気異方性よりも大きな垂直方向の磁気異方性が存在している。この垂直方向の磁気異方性は、2-1(2)でも述べたようにコバルトフェライト薄膜が面内方向に引張ひずみを受けて結晶が歪むことで誘起されたものと考えられる。(001)方向に成長したコバルトフェライト薄膜が引張ひずみを受けた場合、Co²⁺イオンを囲む 6 個の酸素イオンの対称性が崩れるため、電子軌道が変化する。この電子軌道の変化により、膜面垂直方向に向いたほうが Co²⁺イオンの磁気モーメントのエネルギーが低くなるため、垂直磁気異方性を示すと考えられる[9]。

磁気デバイスが微細化により高集積化すると強磁性体の素子同士が接近するため、隣接する素子同士の静磁気的な相互作用で磁化が不安定になる。垂直磁化膜を用いた場合、隣接する素子同士の静磁気的な相互作用を小さくできるため垂直磁化膜は磁気デバイスの高集積化に有利になる。また、垂直磁化膜では磁化の反転に必要なエネルギーを低くできるという利点があるため、垂直磁化を持つコバルトフェライト薄膜は電子デバイスへの応用という点で有利である。

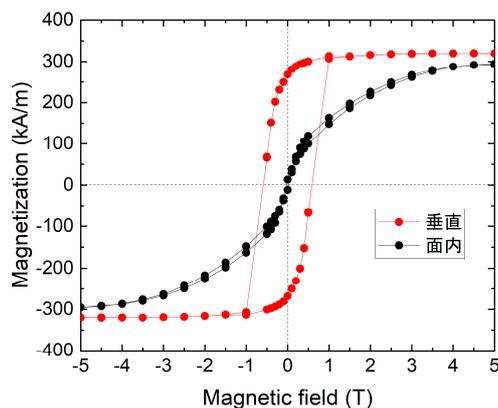


図 3 MgO(001)基板上のコバルトフェライト薄膜の磁化測定の結果

(4) コバルトフェライト薄膜の磁気特性評価

日本電子製の走査形プローブ顕微鏡 JSPM-5200 を用いた原子間力顕微鏡観察により、コバルトフェライト薄膜の表面平坦性を調べた。図 4 に 3.5 マイクロメートル四方の範囲で観測したコバルトフェライト薄膜の原子間力顕微鏡像を示す。原子間力顕微鏡像からは、パルスレーザー堆積法で成膜した際に見られるドロップレットが確認されない。これは 2-1 (1) でも述べた遮蔽板の設置による効果で、大きなクラスターが基板に付着しなかったためである。この原子間力顕微鏡像から求めた表面粗さの算術平均は 0.34 nm と非常に

平坦性が良いことがわかった。

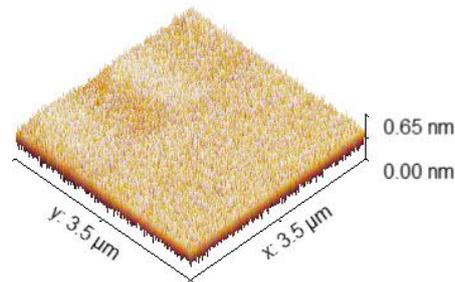


図4 MgO(001)基板上的コバルトフェライト薄膜の原子間力顕微鏡像

2-2 コバルトフェライト薄膜の Si(111)基板への単結晶成長

(1) コバルトフェライト薄膜の作製

パルスレーザー堆積法を用いて半導体のシリコン(Si)基板にコバルトフェライト薄膜の成膜を行った。市販の Si(111)基板をアンモニアと過酸化水素水の混合液およびフッ化水素の水溶液に浸漬して、基板の表面に形成された自然酸化膜の除去および基板の表面に付着したゴミの除去を行った。洗浄した Si 基板とコバルトフェライト焼結体を真空成膜装置にセットして、基板のプレアニール処理を行い、基板表面に付着した水分やなどを除去した。その後、基板加熱温度 300°C、酸素圧 6 Pa で、2-1 (1) と同様の方法で厚さ 20 nm のコバルトフェライト薄膜の作製を行った。

(2) コバルトフェライト薄膜の結晶構造解析

Si 基板を成膜したコバルトフェライト薄膜に対して、広角 X 線回折測定を行った。図 5 にその結果を示す。30° 付近と 95° 付近に大きいピークが確認できる。これらのピークはそれぞれ基板に用いたシリコンの(111)及び(333)のピークである。また、35° 付近、55° 付近、および 80° 付近にもピークが確認できる。これらのピークはそれぞれ、コバルトフェライト(CFO)の(222)、(333)、および(444)のピークである。広角 X 線回折測定からはこれらのピーク以外は観測されなかった。この結果から Si(111)基板上に成膜したコバルトフェライト薄膜が(111)方向に成長して、他の方位のコバルトフェライトや、他の組成の物質が存在しないことがわかる。このことから、Si(111)基板上へのコバルトフェライト薄膜の単結晶成長に成功したことがわかる。

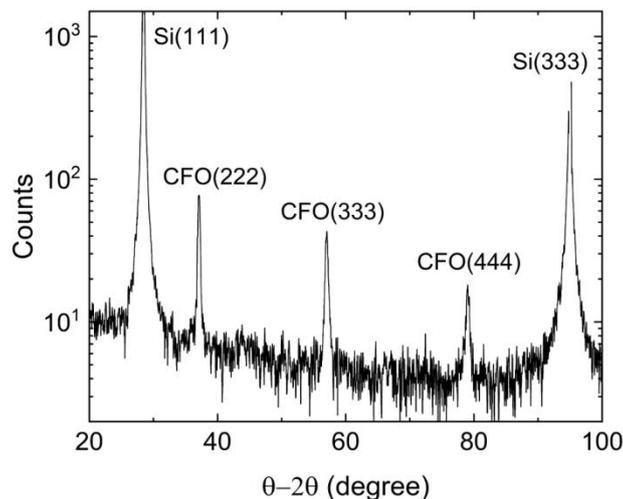


図5 Si(111)基板上的コバルトフェライト(CFO)薄膜の広角 X 線回折測定の結果

3 スピン注入の検証

3-1 トンネル磁気抵抗(TMR)効果によるスピン注入効率の評価

(1) TMR 効果によるスピン注入効率の評価

図6のような TMR 素子用の多層膜を作製し、フォトリソグラフィを用いた微細加工で TMR 素子を作製した。TMR 素子の TMR 効果の評価して、以下の計算処理を行うことでコバルトフェライト薄膜を透過した電子によるスピン注入の効率を見積もった。「1 はじめに」で述べたように、TMR 効果とは、「強磁性薄膜/非磁性絶縁体薄膜/強磁性薄膜」からなる3層膜において、上下の強磁性薄膜の磁化の相対的な向きの変化に対応して3層膜の間の電気抵抗値が変化する現象である。上下の強磁性薄膜の磁化の相対的な向きが同じ場合(平行)の抵抗値 R_P と逆向きの場合(反平行)の抵抗値 R_{AP} を用いると、式(2)に示す TMR 効果の指標の TMR 比が求められる。

$$\text{TMR ratio} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (2)$$

また、上下の強磁性層のスピン分極率をそれぞれ P_1 と P_2 すると、TMR 比は式(3)に示すジュリエール(Jullière)の式で表される[10]。

$$\text{TMR ratio} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (3)$$

ここで出てきたスピン分極率 $P_n(n=1, 2)$ は、トンネル電子または伝導電子のスピン偏極度を表す値であり、スピン注入効率に深く関係する。 $P_n = 0$ では電子のスピンに偏りがなく、 $|P_n| = 1.0$ では電子のスピンが完全に偏極していることになる。この式からわかるように、上部の強磁性層にスピン分極率 P_1 が既知の材料を用いた TMR 素子を作製して TMR 比を見積もることで、コバルトフェライト薄膜のスピン分極率 P_2 を求めることができる。本研究では、上部の強磁性層に $P_1 = 0.4$ の多結晶コバルト層を用いた「コバルトフェライト/MgO/コバルト」構造の TMR 効果の評価した。

| |
|-------------------|
| Co (2.0 nm) |
| {Tb/Co}15 (15 nm) |
| Co (1.0 nm) |
| MgO (1.0 nm) |
| CFO (3.0 nm) |
| 導電性CFO (20 nm) |
| CFO (20 nm) |
| MgO(001)基板 |

図6 TMR 素子用の多層膜

まず、MgO(001)基板の上にパルスレーザー堆積法を用いて厚さ 20 nm のコバルトフェライト膜、厚さ 20 nm の導電性コバルトフェライト膜、厚さ 3.0 nm のコバルトフェライト膜、厚さ 1.0 nm の MgO 膜を成膜した。コバルトフェライト膜は2章のコバルトフェライト単層膜とはほぼ同じ作製条件で成膜した。導電性コバルトフェライト膜は、焼結体材料、成膜温度及び雰囲気ガスを変えることで薄膜中の鉄イオンの価数を変えたものであり、価数が異なる鉄イオンの間を電子がホッピング伝導することで電気伝導特性を示す。そのため「コバルトフェライト/MgO/コバルト」の間の抵抗値を測定する際の導線として使用できる。

パルスレーザー堆積法で作製した多層膜の上に、超高真空装置内で電子ビーム蒸着法を用いて厚さ 1.0 nm のコバルト膜、厚さ 15 nm の{テルビウム(Tb)/コバルト(Co)}₁₅多層膜、厚さ 2.0 nm のコバルト膜の順に成膜した。{Tb/Co}₁₅積層膜は非常に薄いテルビウム層とコバルト層を 15 層ずつ成膜した積層膜であり、この積層膜では磁化が膜面に対して垂直を向く垂直磁化膜になる。そのため{Tb/Co}₁₅積層膜と接する Co 層は交換結合を介して垂直磁化になることが期待できる。

作製した TMR 素子用の多層膜に対する膜面垂直方向に対する磁化測定から、「コバルトフェライト/導電性コバルトフェライト/コバルトフェライト」部分と「Co/{Tb/Co}₁₅積層膜/Co」部分は、ともに垂直磁化を持ち、

また「Co/{Tb/Co}₁₅積層膜/Co」部分は磁化反転に要する磁場が小さく、「コバルトフェライト/導電性コバルトフェライト/コバルトフェライト」部分は磁化反転に要する磁場が大きいことがわかった。上下の強磁性層で磁化反転に要する磁場が異なる場合、印加する磁場を変化させたときにそれぞれの層で磁化が反転する磁場の大きさが異なるため、磁化が同じ向きを向く平行状態と反対方向を向く反平行状態が実現する。そのため TMR 効果の観測が期待できる。

(2) TMR 素子への微細加工

TMR 効果を評価では、図6の TMR 素子用の多層膜の膜面垂直方向に印加する外部磁場を掃引することで、上下の強磁性層の磁化方向を変化させ、その際の「コバルトフェライト/MgO/コバルト」の間の抵抗値の変化を計測する。絶縁体であるコバルトフェライト層の間に電流を流すためには、上部の Co 層と下部の導電性コバルトフェライト層の間に電圧をかける必要がある。そのため、本研究ではフォトリソグラフィ装置を用いた微細加工を行い、「コバルトフェライト/MgO/コバルト」部分を直径が数マイクロメートルの大きさの円盤状に加工した。

TMR 素子用の多層膜を成膜した MgO(001)基板に対して、フォトレジストを塗布し、スピナーを用いてフォトレジストを均一な厚さにした。その後、オープン中での加熱で溶媒を蒸発することで、フォトレジスト膜を形成した。この試料の上に電極パターンが描かれたメタルマスクを重ねて紫外光を照射し、現像処理を行うことで所望のパターンのフォトレジスト膜を形成した。アルゴンイオンミリング装置で、加速したアルゴンイオンを基板に衝突することで、フォトレジスト膜がない部分の薄膜を削り、その後レジスト膜をすべて除去することで所望の形状への微細加工を行った。この手順を3回繰り返すことで、図7の光学顕微鏡像を示す、V+、V-、I+、及びI-の4つの電極端子及びそれらの中心に直径が数マイクロメートルの円盤状のピラーを持つ TMR 素子を作製した。

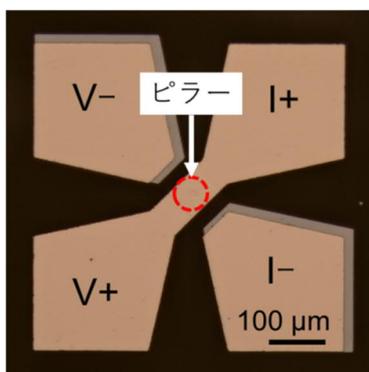


図7 TMR 素子の光学顕微鏡像

(3) TMR 素子の電気伝導特性

図7の TMR 素子の4つの端子にワイヤボンダを用いて直径30マイクロメートルのアルミニウムワイヤをつけた。TMR 素子と電気抵抗測定のためのソースメーターを接続して、電圧-電流測定を行った。図8に300 Kにおける電圧-電流測定の結果を示す。横軸は素子に印加した電圧の大きさで、縦軸は流れた電流の大きさである。通常、金属ではオームの法則に従って1次関数になるが、図8から分かるように、この TMR 素子の電圧-電流測定は3次関数になっている。3次関数になるのは、この TMR 素子では電子がトンネル伝導によりコバルトフェライト薄膜を透過したためである。このことから作製したコバルトフェライト薄膜は絶縁性、表面平坦性に優れた薄膜であることがわかる。また、電圧-電流測定の結果から、回転対称性が見られない。これはコバルトフェライト薄膜が強磁性体であることなどが原因と考えられる。

(4) TMR 素子の磁気抵抗測定

日本カンタムデザイン社製の物理特性測定システムとソースメーターを組み合わせた磁気抵抗測定系を用いて磁気抵抗測定を行った。物理特性測定システムの外部磁場、温度の制御、およびソースメーターによる TMR 素子の直流4端子測定法による電気抵抗の測定は LabVIEW を用いて制御を行った。図9に100 Kで測定し

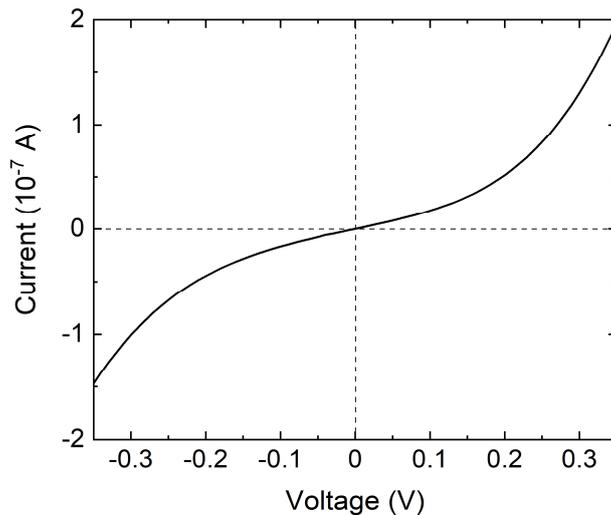


図8 300 Kにおける TMR 素子の電圧-電流測定の結果

た磁気抵抗測定の結果を示す。横軸は外部磁場の大きさ、縦軸は $\frac{R(\mu_0 H) - R_P}{R_P}$ である。縦軸の値は抵抗値 $R(\mu_0 H)$ を規格化した値であり、 R_P は ± 1.5 Tの外部磁場を印加したときの抵抗値の平均値である。外部磁場を+2.0 Tから下げて行くと、磁場がゼロ付近までは抵抗値がほとんど変化しないが、磁場が負の値になると急激に抵抗値が低下した。そして、-1.0 T付近で抵抗値が最小になり、抵抗値が上昇した。-2.0 Tまで外部磁場を変化すると、+2.0 Tの外部磁場を印加したときと同じ抵抗値になった。外部磁場を-2.0 Tから正の方向に変化させた場合も同様に、磁場を-2.0 Tからゼロまで変化させたときは抵抗値がほとんど変化しないが、磁場が正の値になると急激に抵抗値が低下する。そして、+1.0 T付近で抵抗値が最小になり、抵抗値が上昇する。+2.0 Tまで外部磁場を変化すると、+2.0 Tの外部磁場を印加したときと同じ抵抗値になった。

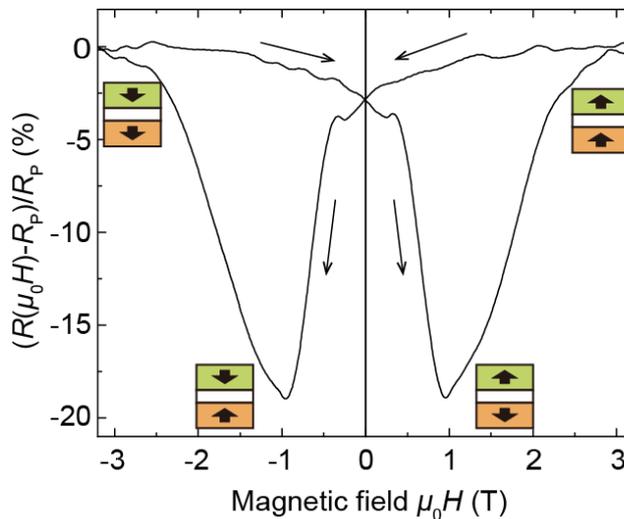


図9 100 Kにおける TMR 素子の磁気抵抗測定の結果

この変化は外部磁場の変化により TMR 素子の下部強磁性層「コバルトフェライト/導電性コバルトフェライト/コバルトフェライト」と上部強磁性層「Co/{Tb/Co}₁₅ 積層膜/Co」の磁化が変化したことに伴う抵抗変化である。外部磁場を+2.0 T印加すると、上部・下部の両方の強磁性層の磁化が外部磁場と同じ方向を向くため、平行状態になる。外部磁場が負になると、保磁力が小さな上部強磁性層の磁化が小さな磁場で反転する

ために上部・下部の強磁性層の磁化が互いに逆方向を向くため、反平行状態になる。更に負の方向の大きな磁場を与えると、下部の強磁性層の磁化が反転して、平行状態になる。外部磁場を負から正に変化させた場合も同様の磁化の変化が生じたと考えられる。以上のことから、本研究では垂直磁化を持つ強磁性絶縁体を用いて初めて TMR 効果の観測に成功した。

上部強磁性層に用いたコバルトなどの一般的な強磁性金属薄膜では、アップスピンを持つ電子がダウンスピンを持つ電子よりも多く流れる。そのため、TMR 効果の観測では、磁化の平行状態は磁化の反平行状態よりも抵抗値が小さくなることが多い[3]。一方、図 1 で示したように、鉄リッチのコバルトフェライトは第一原理計算からは、フェルミ準位と価電子帯の間のギャップはアップスピンを持つ電子よりダウンスピンを持つ電子の方が小さい。式(1)で示した電子の透過確率 T は絶縁体薄膜の障壁高さ V に大きく依存するが、障壁高さ V がギャップの大きさを反映するため、ダウンスピンを持つ電子が優先的に透過する。そのため「コバルトフェライト/MgO/コバルト」構造では、平行状態よりも反平行状態は抵抗値が大きくなったと考えられる。この抵抗値の変化から式(2)を用いて TMR 効果の指標になる TMR 比を見積もると -20% になった。

(5) スピン注入効率の見積もり

3-1 (4) の磁気抵抗測定で得られた TMR 比から、コバルトフェライト層のスピン注入効率を見積もった。本研究で使用した TMR 素子は「コバルトフェライト/MgO/コバルト」を基本構造としているので、コバルトフェライト層のスピン注入効率を見積もるために、式(3)のジュリエールの式を用いた。上部の強磁性層に用いた多結晶コバルト薄膜のスピン分極率は $P_1 = 0.4$ なので、式(3)に $P_1 = 0.4$ と TMR 比 -0.2 を代入すると、コバルトフェライト薄膜のスピン分極率 P_2 は -28% と導かれる。

4 おわりに

本研究では、強磁性絶縁体のコバルトフェライト薄膜を透過するトンネル電子を用いたスピン注入の研究を行った。パルスレーザー堆積法で MgO(001) 基板上及び Si(111)基板上に作製したコバルトフェライト薄膜が単結晶成長することがわかった。また、MgO(001) 基板上に成長したコバルトフェライト薄膜では面内方向の格子定数が MgO の結晶格子に束縛されるため、面内方向に引張ひずみが生じて結晶が歪むことがわかった。また、この歪みの効果によりコバルトフェライト薄膜は膜面垂直方向の磁気異方性が生じることがわかった。次に「コバルトフェライト/MgO/コバルト」を基本構造とする垂直磁化の TMR 素子を作製した。この TMR 素子の垂直磁場に対する磁気抵抗測定では、100 K で -20% の TMR 比が得られた。この TMR 比から見積もられたコバルトフェライト薄膜のスピン注入効率は -28% であった。本研究で得られた成果は、膜面垂直方向にスピン分極した電子の新しい生成方法として、スピントロニクス・デバイスでの応用が期待される。

【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, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Physical Review Letters*, vol. 61, pp. 2472-2475 (1988).
- [2] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange", *Physical Review B*, vol. 39, pp. 4828-4830 (1989).
- [3] T. Miyazaki and N. Tezuka, "Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 139, pp. L231-L234 (1995).
- [4] J. S. Moodera, X. Hao, G. A. Gibson, and R. Meservey, "Electron-Spin Polarization in Tunnel Junctions in Zero Applied Field with Ferromagnetic EuS Barriers", *Physical Review Letters*, vol. 61, pp. 637-640 (1988).
- [5] Katsuyoshi Naruse, Masaaki Tanaka, Kosuke Nomura, Takuya Taniguchi, Syuta Honda, Teruo Ono, and Ko Mibu, "Perpendicular magnetic anisotropy and tunneling conductivity of epitaxial cobalt-ferrite (0 0 1) films grown on nonmagnetic metal films", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 475, pp. 721-726 (2019).
- [6] 加藤與五郎, 武井武, 「酸化金属磁石の特性」、電気学会雑誌、53 巻、408-412 ページ (1933)。

- [7] H. Yanagihara, K. Uwabo, M. Minagawa, Eiji Kita, and Noriyuki Hirota, "Perpendicular magnetic anisotropy in $\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ films epitaxially grown on $\text{MgO}(001)$ ", Journal of Applied Physics, vol. 109, pp. 07C122 (2011).
- [8] Minoru Tachiki, Takeshi Hosomi, and Takeshi Kobayashi, "Room-Temperature Heteroepitaxial Growth of NiO Thin Films using Pulsed Laser Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 39, pp. 1817-1820 (2000).
- [9] Jun-ichiro Inoue, Hideto Yanagihara, and Eiji Kita, "Magnetic anisotropy and magnetostriction in cobalt-ferrite with lattice deformation", Materials Research Express, vol. 1, pp. 046106 (2014).
- [10] M. Jullière, "Tunneling between ferromagnetic films", Physics Letters A, vol. 54, pp. 225-226 (1975).

〈発 表 資 料〉

| 題 名 | 掲載誌・学会名等 | 発表年月 |
|--|---------------------------|----------|
| Origin of perpendicular magnetic anisotropy in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ thin films studied by x-ray magnetic circular and linear dichroisms | Physical Review B | 2022年4月 |
| Generation of spin-polarized electronic currents using perpendicularly magnetized cobalt-ferrite spin-filtering barriers grown on spinel-type-conductive layers | Applied Physics Letters | 2023年1月 |
| Control of conductivity in Fe-rich cobalt-ferrite thin films with perpendicular magnetic anisotropy | Physical Review Materials | 2023年5月 |
| Origin of Perpendicular Magnetic Anisotropy in $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ Film Studied by Magnetic Circular and Linear Dichroisms | 第81回応用物理学会秋季学術講演会 | 2021年9月 |
| コバルトフェライトを用いた垂直磁化方式のトンネル型スピフィルター素子の作製と評価 | 第69回応用物理学会春季学術講演会 | 2022年3月 |
| 導電性コバルトフェライト電極上に作製した垂直磁化コバルトフェライト薄膜によるトンネル型スピフィルター効果 | 第46回日本磁気学会学術講演会 | 2022年9月 |
| XMCDを用いたCoフェライトの陽イオン欠陥の定量解析 | 第46回日本磁気学会学術講演会 | 2022年9月 |
| Study on tunnel spin-filtering effect using perpendicularly magnetized insulative cobalt ferrite thin films grown on conductive cobalt ferrite electrodes | ICFPM2022 | 2022年10月 |
| 垂直磁気異方性を有するコバルトフェライト薄膜の導電性制御 | 第70回応用物理学会春季学術講演会 | 2023年3月 |