

《様式B》

研究テーマ	「 コバルトフェライト垂直磁化膜によるスピン注入源の開発 」		
研究責任者	所属機関名	名古屋工業大学	
	官職又は役職	助教	
	氏名	田中 雅章	メールアドレス mtanaka@nitech.ac.jp
共同研究者	所属機関名	関西大学	
	官職又は役職	准教授	
	氏名	本多 周太	

(平成 29 年度募集) 第 30 回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

電子が持つ電荷とスピン自由度の両方電子デバイスに利用するスピントロニクス技術では、スピン自由度が偏った電子を非磁性体に注入(スピン注入)する効率が、そのデバイスの性能に大きく影響する。本研究は強磁性絶縁体のコバルトフェライトのトンネル型スピンフィルター効果を利用したスピン注入材料の開発を目的として実施した。

高集積化に有利な垂直磁化を持つコバルトフェライト薄膜の非磁性金属 TiN 上での単結晶成長を試みた。CoFe₂O₄ を基本組成とするコバルトフェライトのコバルトの割合を減らした Co_xFe_{3-x}O_{4+δ}(x=0.0~1.0)薄膜を MgO(001)基板に成膜した TiN(001)膜上にパルスレーザー堆積法で作製した。結晶構造の評価から Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 薄膜は TiN(001)膜上に 001 方向にエピタキシャル成長することがわかった。また、Co の割合を減らすと膜面垂直方向の格子定数が小さくなることがわかった。Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 薄膜は面内方向の格子定数のほうが若干大きく、面内方向に引張ひずみが生じていることがわかった。

Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 薄膜の磁化曲線から x=0.40~0.60 の範囲において理想的な垂直磁化膜になっていることがわかった。この垂直磁気異方性は面内方向に引張ひずみで生じた磁歪の逆効果によって発現したと考えられる。

Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 薄膜のカチオンは、Fe³⁺イオンと格子欠陥で構成されており、Fe²⁺イオンが存在しないことがわかった。この結果で得られた結晶構造を用いて第一原理計算で電子の状態密度を見積もると、Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} は絶縁性を示し、電子のスピン自由度によりバリア高さが異なることがわかった。電子のスピン自由度に依存してトンネル確率が異なることから Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 薄膜はスピン注入源としての利用が期待できることがわかった。また、厚さが数 nm の Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 薄膜の電流電圧特性が 3 次曲線であることから、高い絶縁性を示すことを実験で確認した。

Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 薄膜によるスピン注入を観測するために、{Tb/Co}₈/Pt/Co_{0.34}Fe_{2.66}O_{4+δ} を基本構造とする磁気トンネル接合素子を作製して、そのトンネル磁気抵抗効果の評価した。シャープな磁化反転による抵抗変化は見られなかったが、外部磁場に依存した抵抗の変化が観測され、Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 薄膜を透過した電子はスピン自由度が偏極していることを示唆する結果が得られた。

本研究で非磁性金属上の $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 垂直磁化膜の作製に成功した。 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 垂直磁化膜がトンネルバリアとして使用できることを明らかにした。 また、 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 薄膜によるスピン注入を示唆する結果が得られた。 今後、スピン注入効率の定量的な評価を行うことで、新しいスピン注入材料への応用が期待できる。

2. 実施内容および成果の説明

研究背景

電子が持つ電荷とともにスピン自由度を利用することで電子デバイスに新たな機能を付与することができる。 このような技術はスピントロニクスと呼ばれ、ハードディスクドライブの読み取りヘッドなどに利用されている。 強磁性体と非磁性体との接合を基本構造とするスピントロニクス・デバイスでは、強磁性体から非磁性体へスピン自由度が偏極した電子(スピン偏極電子)を注入(スピン注入)する効率がデバイスの性能に大きく影響する。 現在の電子デバイスではスピン注入のために強磁性金属薄膜が使用されている。 強磁性金属では効率的なスピン注入が難しい材料が存在するため、強磁性金属以外のスピン注入材料が必要になる。

強磁性絶縁体は電子が持つスピン自由度に依存してバンドギャップの大きさが異なる。 そのため厚さ数 nm の強磁性絶縁体薄膜では電子のスピン自由度によりそのトンネル確率が異なるため、トンネル電子のスピン自由度は偏極する。 この現象はトンネル型スピフィルター効果と呼ばれ、新しいスピン注入の方法として利用できる。

実施内容

本研究ではコバルトフェライト薄膜のトンネル型スピフィルター効果によるスピン注入の観測を行った。 コバルトフェライトは CoFe_2O_4 を基本組成とする逆スピネル型のフェリ磁性絶縁体である。 コバルトフェライトはキュリー温度が高く比較的安価な材料で構成されている。 また非磁性絶縁体 $\text{MgO}(001)$ 基板上に単結晶成長させた

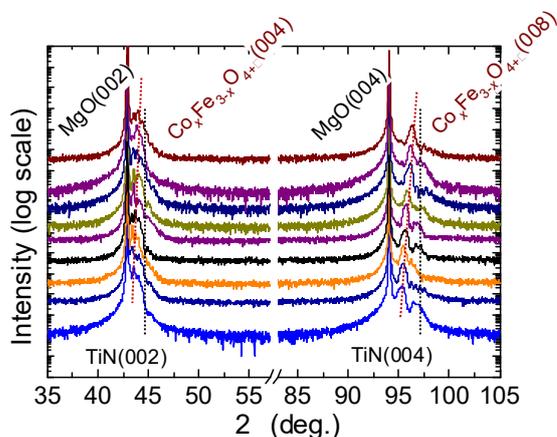


図1 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}/\text{TiN}/\text{MgO}(001)$ subst. の広角 X 線回折測定の結果。

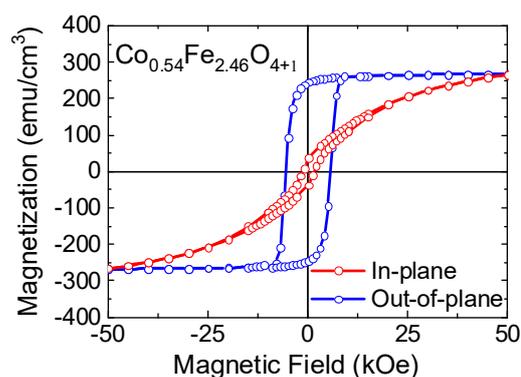


図2 $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}/\text{TiN}/\text{MgO}(001)$ subst. の磁化曲線(300 K).

CoFe₂O₄ 薄膜では、結晶に面内歪みが生じて、磁歪の逆効果により垂直磁気異方性を示すことが報告されている。垂直磁気異方性をもつ薄膜は垂直磁化の磁性デバイスに使用できるので、コバルトフェライトは高集積デバイスへの利用が期待できる。

本研究ではコバルトフェライト垂直磁化膜のトンネル型スピフィルター効果を用いたスピン注入材料の開発に向けて以下の3つの研究を行った。

- 非磁性金属上での垂直磁気異方性を持つコバルトフェライト薄膜の作製
- コバルトフェライト垂直磁化膜の絶縁性の評価
- コバルトフェライト垂直磁化膜によるスピン注入の観測

研究成果

垂直磁気異方性を持つコバルトフェライト薄膜の非磁性金属上での作製

コバルトフェライト垂直磁化膜の半導体や金属などの伝導体上への作製は報告されていない。そこで、非磁性金属の窒化チタン TiN 層上へのコバルトフェライト垂直磁化膜のエピタキシャル成長を行った。

MgO(001)基板の上に厚さ 15 nm の TiN (001)を成膜し、基本組成の CoFe₂O₄ からコバルトの割合を減らした Co_xFe_{3-x}O_{4+δ}($x=1.00, 0.90, 0.75, 0.60, 0.54, 0.34, 0.24, 0.12, 0.0$)薄膜を 20 nm 成膜した。TiN 層と Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 層の成膜には YAG レーザーの 2 倍波長(532 nm)を用いたパルスレーザー堆積(PLD)法で基板温度 300~500°C で作製した。

図 1 に TiN 層上の Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 薄膜の広角 X 線回折測定の結果を示す。この結果から TiN(001)層上に Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 層が 001 方向に配向してエピタキシャル成長し、その膜面垂直方向の格子定数は Co の割合を減らすと小さくなることがわかった。また、面内方向の格子定数は膜面垂直方向の格子定数よりも大きいことから面内方向に引張ひずみが生じていることがわかった。

図 2 に $x=0.54$ の Co_{0.54}Fe_{2.46}O_{4+δ} 薄膜の膜面垂直方向の磁化曲線を示す。この結果から非磁性金属 TiN 層上に作製した Co_xFe_{3-x}O_{4+δ} 薄膜が垂直磁気異方性を示すことがわかった。 $x=0.40\sim 0.60$ の範囲において角型比(飽和磁化の大きさに対する残留磁化の大き

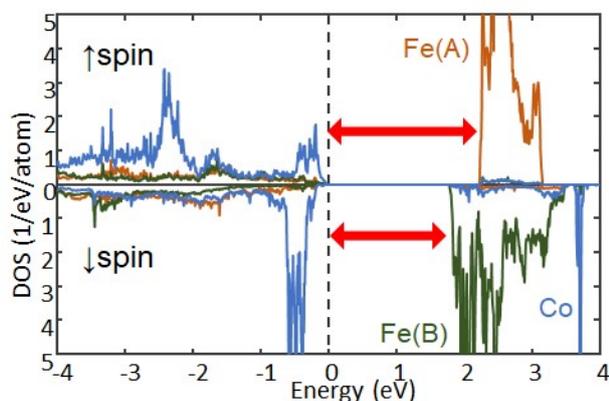


図 3 第一原理計算で求めた Co_xFe_{3-x}O_{4+δ}($x=0.5$)の状態密度。

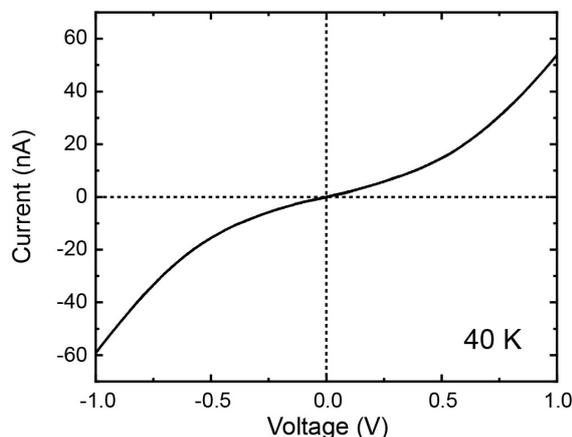


図 4 Co_{0.54}Fe_{2.46}O_{4+δ} 垂直磁化膜のトンネル接合の電流電圧曲線。

きさの比率)が 0.8 以上の理想的な垂直磁化膜が作製できることがわかった. この垂直磁気異方性は, 面内方向への引張りずみで生じた磁歪の逆効果に起因すると考えられる.

コバルトフェライト垂直磁化膜の絶縁性の評価

Co の割合を減らすことで $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 垂直磁化膜が作製できる. Co の割合を減らすとスピネル構造の酸化鉄に近づくが, スピネル構造の酸化鉄にはマグネタイト Fe_3O_4 とマグヘマイト $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 2 種類が存在する. すべてのカチオンサイトに Fe^{3+} イオンと Fe^{2+} イオンが入るとマグネタイトになり導電性を示すが, カチオンサイトが Fe^{3+} イオンと電気的中性を保つための格子空孔になるマグヘマイトは絶縁体であるので, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 膜がマグネタイトに近づくるとトンネル型スピフィルター効果が期待できない.

そこで $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 膜のカチオンサイトの構造をメスバウアー分光測定で評価した. $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$ 膜のメスバウアースペクトルから薄膜には Fe^{2+} イオンがなく Fe^{3+} イオンしか存在しないことがわかった. このことから $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 膜はカチオンサイトが Fe^{3+} イオンと格子空孔で構成されていることがわかった.

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 膜が絶縁性を示すことを確認するために, 第一原理計算を用いて電子のスピ自由度に依存した状態密度の計算を行った. 試料の結晶構造は実験結果をもとにして, O^{2-} イオン 96 個, Fe^{3+} イオン 64 個, 格子空孔 8 個が存在する結晶モデルを用いて計算を行った. 図 3 の第一原理計算の結果は上がアップスピン, 下がダウンスピンの電子の状態密度である. この結果から $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 膜は理論的には絶縁体であり電子のスピ自由度により異なるバンドギャップを持つことがわかった.

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 膜のトンネル伝導特性を評価した. Au (100 nm)/ Cr (2 nm)/ $\text{Co}_{0.54}\text{Fe}_{2.46}\text{O}_{4+\delta}$ (3.0 nm)/TiN (20 nm)/ MgO(001) subst.構造の多層膜を PLD 法と高真空電子ビーム蒸着法で作製し, 多層膜はフォトリソグラフィとアルゴンイオンミリング装置で直径が約 10 μm のトンネル接合素子へと微細加工を行った. トンネル接合素子は物理特性測定装置で 40 K から 300 K の範囲で電流電圧特性の評価を行った. 40 K における電流電圧特性の結果を図 4 に示す. 電流電圧特性はトンネル伝導に起因する 3 次曲線を示すことがわかる. この結果からバリア幅を見積もると 1.4 nm と設計値の半分程度であるが安定したトンネルバリアが存在していることがわかった. このことから $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ 膜はトンネル型スピフィルター効果が期待できることがわかった.

コバルトフェライト垂直磁化膜によるスピン注入の観測

コバルトフェライト垂直磁化膜のスピン注入現象を観測するための Au (100 nm)/ {Tb/Co}₈ (6 nm)/ Pt (1 nm)/ $\text{Co}_{0.34}\text{Fe}_{2.66}\text{O}_{4+\delta}$ (6.8 nm)/TiN(20 nm)/ MgO(001) subst.構造の磁気トンネル接合素子を作製した. この構造では $\text{Co}_{0.34}\text{Fe}_{2.66}\text{O}_{4+\delta}$ 層からスピン注入が行われると, 強磁性金属 {Tb/Co}₈ 層の磁化の方向が $\text{Co}_{0.34}\text{Fe}_{2.66}\text{O}_{4+\delta}$ 層の磁化と同じ向きの場合と反対向きの場合で異なる抵抗値を示すトンネル磁気抵抗効果が生じる. 外部

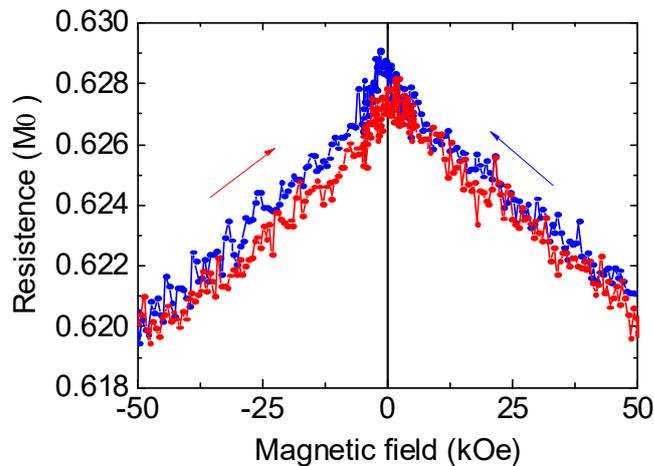


図5 {Tb/Co}₈/ Pt/ Co_{0.34}Fe_{2.66}O_{4+δ} 構造の磁気トンネル接合素子の 200 K における磁気抵抗測定.

磁場でそれぞれの磁化を変化できるので、外部磁場を変化させた際の抵抗値を見ることで Co_{0.34}Fe_{2.66}O_{4+δ} 層のスピン注入現象を評価できる。

図5に膜面垂直方向に外部磁場を印加したときの磁気抵抗を示す。この結果から Co_{0.34}Fe_{2.66}O_{4+δ} 層のスピン注入によると考えられる外部磁場に依存した抵抗変化が得られた。しかし抵抗変化がなだらかであることから素子の磁化はシャープな反転がなく緩やかに反転していると考えられる。これは参照層として用いた {Tb/Co}₈ 層の垂直磁気異方性が低下した可能性がある。定量的にスピン注入の効率を評価するために、参照層の改良が必要であると考えられる。

論文

- K. Naruse, M. Tanaka, K. Nomura, T. Taniguchi, S. Honda, T. Ono, and K. Mibu
 "Perpendicular magnetic anisotropy and tunneling conductivity of epitaxial cobalt-ferrite (001) films grown on nonmagnetic metal films",
 Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **475**, 721 (2019).