

研究報告書

「強磁性絶縁体超薄膜を用いた新規スピントロニクスデバイスの創製」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：長浜 太郎

1. 研究のねらい

スピントロニクスはこれまで大きな発展を遂げてきたエレクトロニクス技術に新たな機能を付与し、新規な素子開発を可能とする技術として大きな注目を浴びている。とくに情報の不揮発性は将来の省エネルギー素子として期待される。スピントロニクスは電子の持つ自由度の一つであるスピンを利用した技術である。スピン自由度は物質の磁性の起源であり、これまでは磁気記録などの分野で主に活用されてきた。さらに 1988 年の巨大磁気抵抗効果の発見以来、電気伝導とスピンとの相互の関連性が注目され、スピン(磁性)と伝導を制御・活用する電子デバイスの開発が盛んとなり、現在のスピントロニクス発展へとつながった。とくに低消費電力が可能となる情報の不揮発性は大きく注目され、MRAM(磁気抵抗型ランダムアクセスメモリ)などが開発された。

そのスピントロニクス素子の開発においてもっとも重要なのは、高スピン偏極電流を得ることである。電流はアップスピン電子とダウンスピン電子の 2 種のスピンを持つ電子で構成されるが、両者の存在数が異なればスピニングナルを得ることができる。また、スピン偏極率が大きいほど大きなシグナルが得られるため、高機能な素子作製が可能となる。本研究ではこれまでの強磁性金属を用いたスピン偏極源とは一線を画し、片方のスピン電子のみを透過させるスピンフィルターと呼ばれるスピン偏極源の開発を行った(図 1)。そのために、フェリ磁性酸化物の数ナノメートルという薄さの高品質膜の実現、およびそれを用いたトンネル接合素子の作製を目指した。

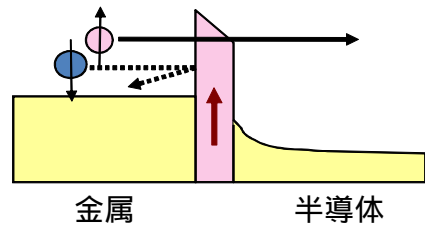


図 1 スピンフィルターの概念図。上向きスピンのみを通し、下向きスピンはね返す。

スピントロニクスのさらなる発展には、既存のエレクトロニクス技術との融合がもっとも近道である。しかし、その実現にはコンダクタンスミスマッチという問題を解決しなければならない。これは、半導体と強磁性体金属では電気抵抗が大きく異なるため、半導体中へのスピン偏極電流の注入効率が著しく低下するという問題である。この困難を解消するため、金属と半導体の界面にスピンフィルター接合挿入し、スピン注入の高効率化を試みた。半導体への高効率なスピン注入が実現すれば、スピントランジスタなどの新機能素子開発への大きな足がかりとなる。

2. 研究成果

1. はじめに

本研究では、強磁性絶縁体をトンネル障壁として利用する。材料として主に考えられるのは Eu カルコゲナイド系と酸化物系(主にフェライト)である。前者は成膜が比較的容易でこれまで作成例があるが、キュリー点が非常に低く、液体ヘリウムを用いなければスピンフィルターは実現しない。一方、フェライト系は構造が複雑で成膜は容易ではないが、キュリー点は室温よりも十分

に高い。室温動作は実用上重要なポイントであると考え、本研究では NiFe_2O_4 というスピネル型フェライトを主に用いた。本材料は逆スピネル構造を持ち、酸化物系の中では比較的単純な構造といえる。スピネルフェライト系としては他に CoFe_2O_4 など同様の構造を持つ物が多くあるが、Ni は価数が固定されておりサイト間置換が起こりにくいと考える採用した。また、下部電極層としては格子定数が NiFe_2O_4 (8.34) の約半分である TiN (4.24) を用いた。

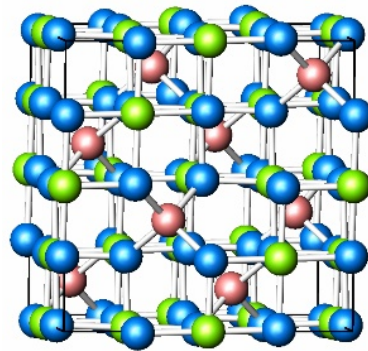


図2 スピネルの結晶構造。赤がA サイト（四面体サイト）緑がB サイト（八面体サイト）青は酸素イオン。
<http://wikis.lib.ncsu.edu/>より転載。

2. NiFe_2O_4 超薄膜の作製

成膜法としては反応性 MBE 法を用いた。蒸着源としては NiFe_2O_4 焼結体を用い、電子銃加熱することによって成膜した。成膜中には分解による酸素欠乏を補うため酸素分子ガスを $4 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 導入した。下部電極の TiN は窒素雰囲気中で Ti 蒸着することにより作製した。超薄膜化に際して留意すべき点は2点ある。一つは、一般に磁性体を超薄膜化するとキュリー点の低下などを招くことがあり、室温でも磁性を示す条件を探ることである。2点目は、デバイス化、とくにトンネル障壁として用いる際には膜厚の均一性と表面の平坦性が重要である。表面ラフネスが大きければピンホールとなり良好なデバイス特性を得ることはできない。以上のについて膜厚、成膜温度など野条件の最適化を行った。図3に示すのは、 T_{sub} (基板温度) = 200、300、400 での反射高速電子線回折 (RHEED) 像および磁気光学効果の測定結果である。磁気光学効果に関しては t_{NFO} (NiFe_2O_4 膜厚) = 2, 4, 6nm の測定データを示した。RHEED 像を見ると、基板温度が低い方がストリークパターンを得られ、 T_{sub} が高くなるにつれて縞状成長を示すスポット状パターンに変化することが分かる。すなわち表面の平坦性という観点からは成長温度は低い方がよいということになる。一方磁気光学効果では、 $T_{\text{sub}} = 400$ の試料でのみ

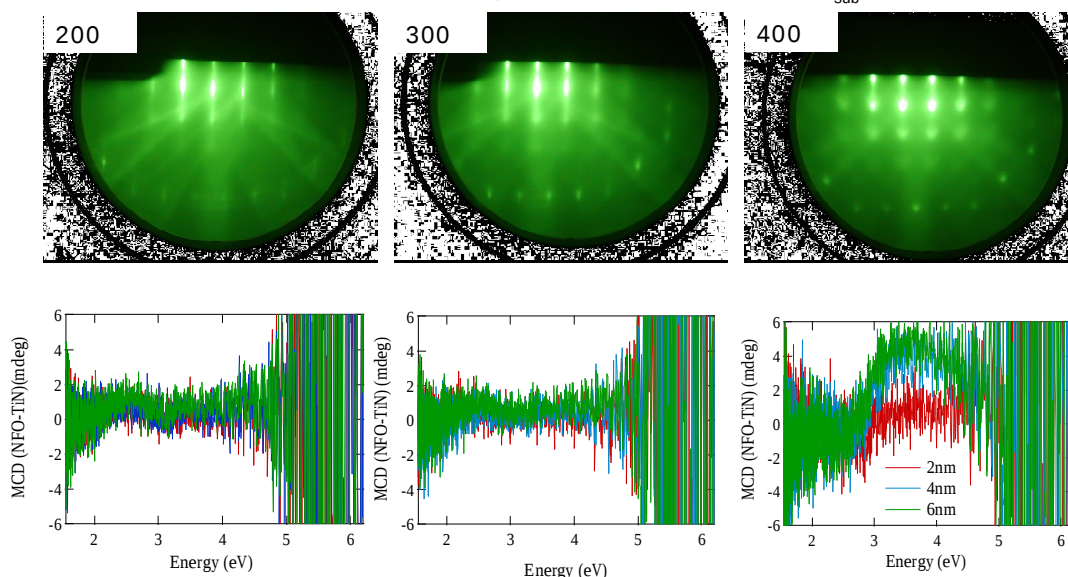


図3 $\text{MgO}(001)/\text{TiN}/\text{NiFe}_2\text{O}_4(2,4,6\text{nm})$ 膜の各成長温度での RHEED 像及び各膜厚での磁気光学効果。

磁気的なシグナルが得られている。すなわち磁気特性という観点では成長温度は高い方が望ましいということになる。このように表面形状と磁気特性の成長温度依存性はトレードオフの関係にあり、所望の特性に合わせて条件の最適化が必要であることが分かった。さらに膜厚としては4nm程度以下ではキュリー点の低下により室温でフェリ磁性を示さないことも分かった。

また反応性スパッタ法を用いた NiFe_2O_4 超薄膜の作製を試みた。スパッタターゲットとして NiFe_2O_4 焼結体ターゲットを用い、酸素雰囲気中での成膜を行った。反応性スパッタでは、プラズマ中の Ar イオンがターゲットに衝突する際に酸素原子の脱離を起こしターゲット表面を金属より還元する結果、成膜レートに大きく影響を与える。また、プラズマ中に多く酸素イオンが含まれれば逆に表面の酸化をすすめる。さらに、成膜レート・膜質は投入電力にも敏感に依存する。このように制御パラメーターが多いため、成膜レート及び膜質を再現性よく得ることができなかった。酸化イオンの基板表面への衝突も膜質に影響するといわれており、反応性スパッタで良好な磁性酸化物を得るためには緻密な成膜パラメーター制御が必要であると思われる。

2. スピンフィルター接合

上記で得られたスピネルフェライト超薄膜を用いてトンネル接合を作製し、スピンフィルター素子特性の評価を行った。図 4(a)に $\text{MgO}(001)/\text{Fe}_3\text{O}_4(50\text{nm})/\text{NiFe}_2\text{O}_4(4\text{nm})/\text{AlO}_x(2\text{nm})/\text{Fe}(20\text{nm})$ の磁気抵抗曲線を示す。抵抗変化は非常に小さいが、明らかな負の MR 効果を示している。下向きのピーク位置は上部電極である Fe 層の保磁力である。このように保磁力が小さいのは、 NiFe_2O_4 層の磁化過程の角形性が小さいため、低磁場での磁化の反応が鈍く NiFe_2O_4 の磁化があまり動いていないためと考えられる。実際に NiFe_2O_4 超薄膜の磁化曲線を測定すると、ゼロ磁場下での残留磁化は大変小さい。スピネルフェライト膜のこのような外部磁界に対する鈍感性はこれまでも報告されており、構造的な逆位相界面に起因する物であるといわれている。下地層がスピネルの格子定数の半分であるために、半ユニットセルだけずれた積層が可能となり、そのような界面を逆位相界面と呼ぶ。スピネルの逆位相界面では磁気的な結合が反強磁性的となるため、全体の磁化過程は外部磁界に対して鈍感となる。

磁化過程の改善を図り、より大きな磁気抵抗効果を得るために結晶磁気異方性を利用することを試みた。具体的には成長方位を(001)方位から(110)方位に変えることによって、磁化過程の改善を期待した。図 4(b)に(110)方向に成長した場合の磁気抵抗効果を示す。なお図 4(b)ではスピンフィルター層として Fe_3O_4 を用いたため測定温度は Fe_3O_4 が絶縁

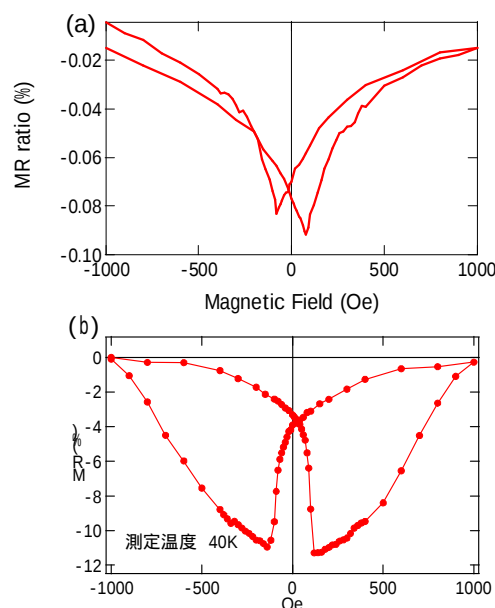


図 4 スピンフィルター接合の磁気抵抗効果。(a) $\text{MgO}(001)/\text{Fe}_3\text{O}_4(50\text{nm})/\text{NiFe}_2\text{O}_4(4\text{nm})/\text{AlO}_x(2\text{nm})/\text{Fe}(20\text{nm})$ スピンフィルター接合。測定温度は室温。(b) $\text{MgO}(001)/\text{TiN}(50\text{nm})/\text{Fe}_3\text{O}_4(4\text{nm})/\text{AlO}_x(2\text{nm})/\text{Fe}(20\text{nm})$ スピンフィルター接合。測定温度 40K。

体となる低温での測定結果である。あきらかに化過程は大きく改善し、12%の負の磁気果を得た。このように結晶磁気異方性を利することにより、逆位相界面による磁化過程の抑制することができることが分かった。

本研究で得られた磁気抵抗効果は負の持つが、一般によく見られるトンネル磁気果は正の符号を持つ。この違いは、材料の態に起因する。図5に NiFe_2O_4 の電子状態計算結果を示す。フェルミ面では両スピン、ドギャップで、絶縁体となる。フェルミ面から下までが障壁高さとなるが、アップスピン(多数スピン)の方が障壁高さが高いことが分なわち得られるスピン偏極電流は障壁の低いダウンスピン(少数スピン)に偏極しており、磁化方向とは逆向きのスピンを持つ。そのため、通常のFeと組み合わせた本研究の場合は磁気抵抗は負に出る。フェライト層の品質が低いと通常の正の磁気抵抗が得られることが報告されており、負の磁気抵抗効果はフェライト層の品質の高さを示す物である。

3. 半導体へのスピン注入

半導体へのスピンフィルター層を介したスピン注入の可能性を探るため、モデル計算を行った。モデル計算は、Fert-Jaffresのモデルに基づいて行った。このモデルはボルツマン方程式にスピンに関する二流体モデルを組み込んだ物

である。パラメータとしては、金属、半導体層の電気伝導率、各層でのスピン拡散長と伝導率のスピン非対称度 β 、界面の抵抗と界面透過率のスピン非対称度 γ である。スピンフィルターのモデル計算として、 $\beta = 0$, $\gamma = 0.8$ として計算した結果を図6に示す。計算値は図中に示したような金属/半導体/金属2端子素子で得られる磁気抵抗比で、半導体中のチャンネル長を20nm、200nm、2 μm として計算を行った。横軸は界面抵抗の値である。200nmのチャンネル長で150%程度の磁気抵抗が得られることが分かった。また、大きな磁気抵抗を得る最適な界面抵抗の値があることも分かった。このようなモデル計算から、スピンフィルター層を金属/半導体界面に挿入することにより、効率的にスピンを注入することが原理的には可能であることが分かった。

スピンフィルター層を挿入する予備実験として、Fe/AIO/Geという構造で、Ge中にスピン注入できるか実験を行った。Geはp型半導体でありキャリア密度は 10^{17} 程度である。AIOはアモルフ

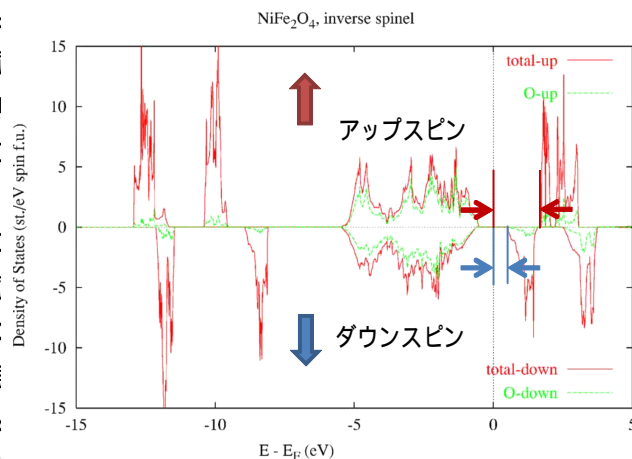


図5 NiFe_2O_4 の電子状態密度。Z. Szotek *et al.*, Phys. Rev. B 74, 174431 (2006)

図7 半導体へのスピン注入のモデル計算結果

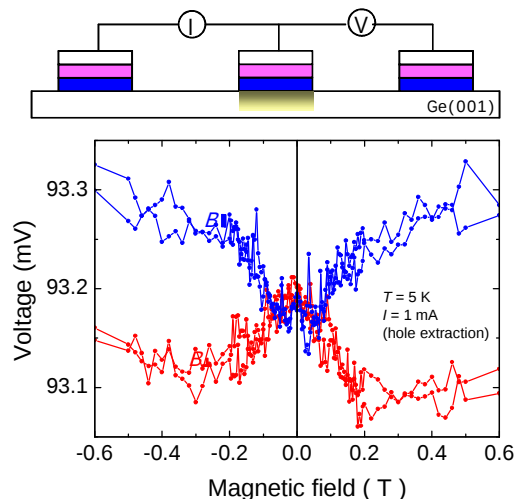


図6 Ge(001)/AIO(2nm)/Feのスピン注入実験。青いプロット(面内磁場)と赤いプロット(面直磁場)の差がスピン注入シグナル。

ァスで 2nm とした。結果を図 7 に示す。測定は図中にあるような三端子構造で行い、直流電流を注入して、スピン注入により生じた化学ポテンシャルのずれを電圧として測定した。横軸は磁場で、試料面に平行方向と垂直方向に磁化を掃印した結果を記している。磁場を印加すると電圧値が変化し、その変化の方向は磁場の方向に依存する。この現象は Hanle 効果あるいは逆 Hanle 効果と呼ばれ、半導体中にスピンが注入されていることを示している。ここから見積もられるトンネル電流のスピン分極率は、Fe 電極のスピン分極率から予想される値よりもかなり小さい。今後、スピンフィルター層を挿入することにより、スピン流入効率の増強を試みる。

3. 今後の展開

本研究では磁性酸化物絶縁体、特にスピネルフェライトの高品質超薄膜の作製が可能となった。また、それを用いた。今後の展開としては、研究成果で述べた半導体とスピントロニクスとの融合を目指し、高機能磁気抵抗素子や高スピン偏極注入源としてスピントランジスタなどへ発展させたいと考えている。もう一点は、近年スピントロニクスあるいはスピン流物理の発展により、磁性絶縁体を介したスピン情報の伝達が脚光を浴びつつある。電流が流れないため、大変省電力なデバイスとしての可能性を秘めている。そのためには高品質な磁性絶縁体薄膜が不可欠である。本研究で得られた高品質スピネルフェライト薄膜作製技術は、今後のスピントロニクス発展に欠かせない技術となると考えている。今後も薄膜作製技術と新機能デバイス構造の実現を両輪に研究を進めていきたい。

4. 自己評価

本プロジェクトのマイルストーンは 高品質スピネル膜作製技術 スピンフィルター接合素子の作製と評価 半導体へのスピン注入 である。 についてはある程度達成されたが、 に関しては一部やり残した形となってしまった。以下に各項目について詳細を述べる。

高品質スピネル膜作製技術については、開始当初はスパッタ方による成膜に力を入れていた。しかし、酸素ガスを導入した反応性スパッタ法は制御パラメーターが多く、再現性などに難があったため、途中から反応性 MBE 法に切り替えた。当初見通しが甘く、無駄に時間を費やしたといえる。ただし途中で潔く MBE に切り替えたことは正解だったと思う。MBE 法においては系統的に条件の最適化を行うことができた。

スピンフィルター接合素子の作成と評価については、よく達成されたのではないかと思う。結晶方位などにより、逆位相界面の問題を抑制することもできた。正しく負の磁気抵抗効果を得ることができた点も評価できる。ただし、原理的に考えられるほどの大きな磁気抵抗効果が得られなかった点は残念である。

半導体へのスピン注入については、実際にスピンフィルター層を挿入することができなかった。前半の薄膜作製技術に時間がかかったために、到達する前に時間切れとなってしまった。モデル計算などによって、原理的な可能性が確認できたので、さきがけ後も研究を続け、ぜひとも実現を目指したい。

全体としては材料開発の難しさを痛感した研究であった。特にスパッタでの開発につまづいたことはその後の展開を遅らせる原因となった。その後の素子特性以降に関してはある程度満足できるものであった。

成果発表、特に論文発表に関しては貧弱な物となり、力不足を痛感した。先を急ぐあまり、細

部を詰めて論文にまとめることを怠って、次のテーマに取りかかってしまったことが原因である。現在は大学に異動したため、今後、大学院生の協力も得つつ研究成果をまとめていきたい。

5. 研究総括の見解

本研究では、強磁性絶縁体トンネルバリアを用いた高機能スピフィルター接合を開発することで、新規スピントロニクスデバイスとしてスピフィルタートランジスタ(SFT)の実現を目指した。その結果、スピフィルター材料としてスピネルフェライト酸化物である NiFeO_4 を主体に成膜法の検討を行い、RHEEDや磁気光学測定より、4nm以上の薄膜を比較的低温で成膜し、400 程度で熱処理することでスピフィルターに適する磁性絶縁膜が得られ、さらにスピフィルター接合を作製することで、ダウンスピンに偏極したマイナスのスピフィルター効果が得られることが分かった。さらに本接合で得られた磁気抵抗の比は0.06%と小さかったものの、結晶の逆位相界面が原因と考えられるため、(110)結晶方位を用いることで12%の負の磁気抵抗効果を観測することに成功した意義は大きいと言える。さらに半導体へのスピン注入の予備的試みとして、アモルファスのアルミナ障壁層を通して半導体Ge中へスピン注入する実験を行い、ハンレ効果および逆ハンレ効果を観測することで、半導体へのスピン注入を改めて確認することが出来た。スピントランジスタの実現に向けて、高スピン偏極電流源である高機能スピフィルター開発への見通しが得られ、また高効率スピン注入への第一歩を示すことができたことは、成膜技術の難しさの観点からも評価する。今後は、さらなる高性能化およびスピントランジスタ開発の強い牽引となり得ることを期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文) 発表

1. T.Nagahama, H.Kubota S.Yuasa “Growth and magnetic properties of ultrathin $\text{Ni}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ films for spin filter junctions” Thin Solid Films 519 (2011) 8239-8242

(2) 特許出願

特になし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【国際会議発表】

1. T.Nagahama, A.Sugihara S.Yuasa “Ultrathin NiFe_2O_4 films for spin-filter junctions” International symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications(2010)
2. T.Nagahama, H.Kubota S.Yuasa “Growth and magnetic properties of ultrathin $\text{Ni}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ films for spin filter junctions” International conference of the Asian union of Magnetic Societies(2010)

【招待講演】

1. 長浜太郎 薬師寺啓 福島章雄 久保田均 湯浅新治 「スピントロニクス素子としての高機能トンネル磁気抵抗素子の開発」粉体粉末冶金協会平成 23 年度春季大会

【著作物】

1. 長浜太郎 「スピン偏極トンネリングの最前線」
月刊パリティ 2011 年 4 月号 (翻訳)