

熊谷研究助成表彰報告書

(令和4年度 助成分)

令和 6年 4月 26日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

名古屋工業大学

所属学部学科・所属部課室・役職

大学院工学研究科・工学専攻・准教授

氏名 田中 雅章

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り(中間(最終) 報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

研究テーマ

コバルトフェライトを用いたスピントロニクス材料の開発

研究期間

2023年4月～2024年3月

2. 共同研究者名

氏名

所属機関・職名

本多 周太

関西大学・准教授

3. 成果の概要

背景・目的

電子が持つ負電荷とスピン自由度の両方を電子デバイスで利用するスピントロニクス技術は、新しい磁気メモリーの要素技術として研究が進められている。スピントロニクス・デバイスでは、スピン自由度が偏った電子を非磁性の半導体や金属に注入(スピン注入)して、このスピン自由度が偏った電子をデバイスの動作に用いる。注入される電子のスピン自由度の偏りが大きければ大きいほど、デバイスの安定化や省電力化につながるため、高いスピン注入効率を示すスピン注入材料の開発はデバイス研究では重要である。現在実用化されているスピン注入材料はすべて強磁性金属の薄膜であるが、半導体などは強磁性金属からスピン注入を行うことが難しいため、スピントロニクス技術の応用が行われていない。そのため強磁性金属ではないスピン注入材料を開発することで、スピントロニクス技術の応用範囲を広げて、新しいデバイス開発を可能にすると期待できる。

本研究では、コバルトフェライト薄膜の電気伝導特性を明らかにすること、およびコバルトフェライト薄膜のスピントロニクス効果を用いたスピン注入の実証を目的に研究を行った。

実験内容

最初にコバルトフェライト(CoFe_2O_4)のFeの組成を変えた薄膜を様々な条件で作製して、電気伝導特性や磁気特性を調べた。 CoFe_2O_4 と Fe_3O_4 の混合粉末材料をプレスしたのち、大気中、 1100°C で焼結することで製膜用ターゲットを用意した。Nd:YAGレーザーの二倍波長のパルスレーザーをターゲットに照射して材料を分解・放出し、ターゲットに対向するMgO(001)基板上に酸素雰囲気中で膜厚20 nmのコバルトフェライト薄膜の作製を行った。この薄膜は300 Kで $10^5 \Omega\text{cm}$ 以上の電気抵抗率を示す絶縁体であった。

また、金属Feと CoFe_2O_4 の混合粉末材料を同様の手法で製膜用ターゲットに加工し、窒素雰囲気中でこのターゲットを用いてレーザー製膜法により膜厚20 nmのコバルトフェライト薄膜の作製を行った。作製したコバルトフェライト薄膜は導電性を示し、Feの割合が小さくなると電気抵抗率が大きくなることがわかった。また、電気抵抗率の温度依存性から、温度の低下とともに抵抗率が指数関数的に増加する金属とは異なる電気伝導特性を示すことがわかった。

^{57}Fe メスbauer分光測定によるFeイオンの価数分析から、絶縁性を示すコバルトフェライト薄膜

ではFeイオンは Fe^{3+} しか存在せず、導電性を示すコバルトフェライト薄膜ではFeイオンは、 Fe^{3+} と Fe^{2+} が混在していることがわかった。電気伝導特性の温度依存性とFeイオンの分布の結果から、導電性を示すコバルトフェライト薄膜では、薄膜に電界がかかると Fe^{3+} と Fe^{2+} の間で電子のホッピングが発生し、このホッピングにより薄膜内で電子が伝導することがわかった。

コバルトフェライト薄膜に対してX線回折測定を行い、全てのコバルトフェライト薄膜が[001]方向にエピタキシャル成長をすることを明らかにした。また、すべての薄膜の格子定数は面内方向より膜面垂直方向の方が小さく、面内方向に引っ張り歪みを持っていることがわかった。

SQUID磁束計による磁化測定から、すべての薄膜は膜面垂直方向に磁気異方性がある垂直磁化膜になることがわかった。面内方向の引っ張り歪みが大きいほど垂直方向の磁気異方性が大きくなることから、この垂直磁気異方性はコバルトフェライト薄膜の結晶歪みに由来するものであることがわかった。垂直磁化を持つコバルトフェライト薄膜はデバイス応用の際に素子の高集積化が可能になるため、この特性はデバイス応用をする際の利点の1つになると考えられる。

次に第一原理計算を用いて絶縁性および導電性のコバルトフェライトのスピン注入効率に関わる電子のエネルギー状態密度の計算を行った。計算結果から、絶縁性のコバルトフェライト薄膜では電子がもつスピン自由度に依存して絶縁バリアの高さが異なるため、この薄膜をトンネルする電子はスピン自由度が偏ると予想されることがわかった。また、導電性のコバルトフェライトでは Fe^{3+} と Fe^{2+} の間をホッピングする電子は特定のスピン自由度を持つ電子に限られるため、この薄膜を伝導する電子はスピンが完全に偏ることがわかった。これらの結果から、今回作製したコバルトフェライト薄膜では高いスピン注入効率が期待できることがわかった。

トンネル磁気抵抗(TMR)効果を用いて導電性のコバルトフェライト薄膜のスピン注入の観測を試みた。MgO(001)基板上にレーザー製膜装置を用いて $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ (20 nm)/MgO (1.6 nm)/ $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ (10 nm)を基本構造とする磁気トンネル接合(MTJ)素子用の多層膜を製膜した。この多層膜は原子間力顕微鏡による表面観察から大きな凹凸が存在せず、平均表面粗さが0.5 nm以下の平坦性が良い薄膜であることがわかった。また磁化測定から、多層膜の上下のコバルトフェライト層は保磁力が異なるため、2回の磁化反転が観測できることがわかった。多層膜を厚さ数nmまで薄く削り、透過型電子顕微鏡を用いて $\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ /MgO / $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ 付近のトンネル接合部分の結晶構造の観察を行った。観察像からは、トンネル接合部分では異種類の材料を用いても、原子が格子欠陥や格子ズレが生じることなく成長をしていることが明らかになった。

多層膜に対してフォトリソグラフィとアルゴンイオンミリングを用いた微細加工により直径が10マイクロメートルの円形の接合を持つMTJ素子を作製した。MTJ素子の膜面垂直方向に対して印加する外部磁場を-5 T~5 Tの範囲で変化させ、その際の電気抵抗率を測定した。上下のコバルトフェライト層では保磁力に差があるため、磁場を変化させることで上下のコバルトフェライト層の磁化が平行状態および反平行状態になる。実験では、この磁化の変化に起因するトンネル磁気抵抗(TMR)効果が観測された。TMR効果の原因はスピン自由度が偏った電子の伝導であることから、この結果はコバルトフェライト薄膜によるスピン注入が実現していることを意味し、導電性のコバルトフェライトによるスピン注入の観測に成功したと考えられる。本研究で得られたTMR比は150 Kで+3%であり、TMR比からJullièreの式を用いてコバルトフェライト薄膜によるスピン注入効率を見積もると、スピン注入効率が-12%になることがわかった。

4. 研究成果の発表状況(予定を含む)

原著論文

- Masaya Morishita, Tomoyuki Ichikawa, Masaaki A. Tanaka, Motoharu Furuta, Daisuke Mashimo, Syuta Honda, Jun Okabayashi, and Ko Mibu, "Control of conductivity in Fe-rich cobalt-ferrite thin films with perpendicular magnetic anisotropy", Physical Review Materials, Vol. 7, p.p.054402_1-054402_10 (2023).

学会発表

- 市川 知幸, 森下 雅也, 眞下 大輔, 小見山 遥, 田中 雅章, 本多 周太, 小野 輝男, 壬生 攻, 「垂直磁気異方性を有する導電性コバルトフェライト薄膜を用いた磁気トンネル接合素子の作製と評価」第84回応用物理学会秋季学術講演会, 2023年9月22日
- 田中 雅章, 市川 知幸, 眞下 大輔, 森下 雅也, 小見山 遥, 本多 周太, 小野 輝男, 壬生 攻, 「垂直磁化の導電性コバルトフェライト電極を用いた磁気トンネル接合素子のトンネル磁気抵抗効果」, 第47回 日本磁気学会学術講演会, 2023年9月29日
- 市川 知幸, 眞下 大輔, 森下 雅也, 小見山 遥, 田中 雅章, 本多 周太, 小野 輝男, 壬生 攻, 「垂直磁化を有する導電性コバルトフェライトを用いた磁気トンネル接合素子におけるスピン注入の観測」, IEEE Magnetics Society Nagoya Chapter若手研究会, 2024年1月30日