

強磁性ナノ粒子層を介した二重トンネル接合の磁気抵抗

Tunnel Magnetoresistance in Double-Barrier Junction through Layered Ferromagnetic Nanoparticles

斎藤 好昭
SAITO Yoshiaki

猪俣 浩一郎
INOMATA Koichiro

中村 新一
NAKAMURA Shin-ichi

二層のトンネル障壁と、トンネル障壁間に挟まれた強磁性ナノ粒子層の存在を特徴とした、新しい構造の強磁性二重トンネル接合を開発した。この材料は、二重トンネル接合のためピンホールを抑制できる構造であるとともに、接合抵抗が小さく、低磁界で大きな磁気抵抗(MR)変化率を示す。また、MR変化率の温度依存性および、直流電圧依存性が小さいという、ナノ構造磁性材料特有の優れた特性を示す。この材料は、次世代高感度MRヘッドや、固体磁気メモリ(MRAM)などの新機能素子への応用が期待される。

We have developed a double-tunnel junction with two tunnel barriers and layered ferromagnetic nanoparticles sandwiched between the two tunnel barriers, for use as a new magnetoresistance (MR) material. A characteristic of this tunnel junction is that metallic bridging by pinholes is not liable to occur, because of the double junctions. The newly developed junction exhibited a large MR ratio with a small resistance at a low field at room temperature. Moreover, it was found that the bias and temperature dependencies of the MR ratio are low for the present junction structure.

This material has potential applications in highly sensitive magnetoresistive heads and magnetic random access memories (MRAM).

1 まえがき

近年、薄膜作製技術の発展に伴い、ナノメートル(nm)単位での結晶成長制御が可能になり、自然界には存在しない新しい物質を人工的に合成する試みが盛んに行われている。特に、Fe/Cr金属人工格子膜の巨大磁気抵抗(GMR: Giant Magneto-Resistance)効果の発見以来⁽¹⁾、磁性体と金属・半導体・絶縁体のヘテロ構造の磁気抵抗に関する研究が活発に行われるようになった。当社は磁性体と金属のヘテロ構造材料として、大きなMR変化率をもち、磁気的にソフトなCo-Fe/Cu GMR材料を開発した⁽²⁾。この材料を用いたスピンドル構造⁽³⁾は、現在、ハードディスク装置(HDD)用再生磁気ヘッド(GMRヘッド)として実用化に至っている。

一方、磁性体と絶縁体のヘテロ構造材料である強磁性トンネル接合の磁気抵抗(TMR: Tunnel Magneto-Resistance)効果は、GMRよりも10年以上も前に発見されていたが^{(3),(4)}、その値は小さく、あまり注目されていなかった。しかし、近年室温においてスピンドルGMRをしのぐMR変化率が得られて以来^{(3),(4)}、ようやく研究の加速期に至っている。TMR材料は、GMR材料をしのぐ次世代ヘッド材料として期待されているが、出力が大きいため、MRAM(Magnetic Random Access Memory)など、新分野(スピニエレクトロニクス)を開く重要な材料としても注目さ

れている。

ここでは、TMRについてその原理と応用上の課題を述べた後、当社が開発した新しい構造のTMR材料である強磁性ナノ粒子層を介した二重トンネル接合^{(5),(6)}について、特長とMR特性、および将来期待できる機能などをあわせて紹介する。

2 強磁性トンネル接合のMR

図1に示すように、強磁性トンネル接合は、薄い絶縁膜を二層の強磁性電極で挟んだ三層構造をしている。両電極に電圧を印加すると電子はトンネルするが、電極が強磁性体のため一般に、上向き(↑)スピン電子は上向きスピンドルへ、下向き(↓)スピン電子は下向きスピンドルへトンネルする(2流体モデル)。したがって、強磁性体のスピントリニティが互いに平行のときは、電子は大きい状態密度間でトンネルするためコンダクタンスが大きく、反平行のときは、↑スピントリニティとも、↓スピントリニティとも、状態密度の大きいものと小さいものとの間でトンネルするため、コンダクタンスは小さくなる。

コンダクタンス G は、状態密度の積で記述でき、電圧が低いときGMRと同様の定義に従ったMR変化率(TMR)は、

$$\begin{aligned} TMR &= (R_{AP} - R_P) / R_P = (G_P - G_{AP}) / G_{AP} \\ &= 2 P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2) \end{aligned} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 R_{AP} (G_{AP})、 R_P (G_P)はそれぞれ、磁性電極のスピントリニティが互いに反平行状態の抵抗値(コンダク

(注1) 強磁性層／非磁性層／強磁性層／反強磁性層からなる四層構造で、反強磁性層に接した磁性層のスピントリニティが固定される。

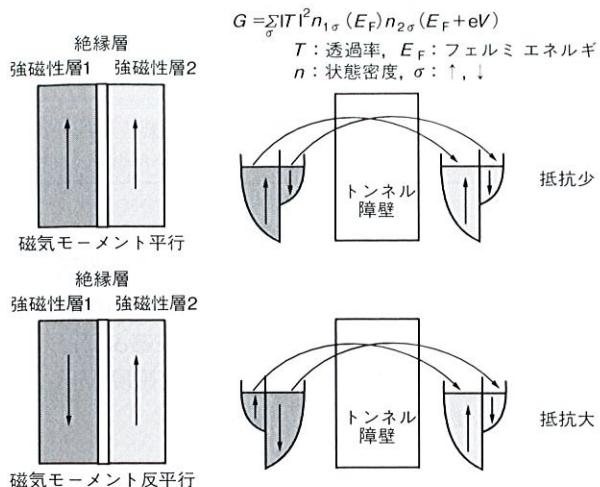


図1. 強磁性体／絶縁体界面のバンド模式図 二つの強磁性層の磁気モーメントの方向が互いに平行か反平行かによって、トンネルコンダクタンスが異なり、これがTMRの起源となっている。

Schematic model of band structure at ferromagnet/insulator interface

タンス)，平行状態の抵抗値(コンダクタンス)， P_1, P_2 はそれぞれ強磁性層1と2の分極率で、強磁性材料の種類に依存する物理量である。 \uparrow, \downarrow スピンバンドのFermi面での状態密度を $n\uparrow, n\downarrow$ とすると， $P=(n\uparrow - n\downarrow)/(n\uparrow + n\downarrow)$ で与えられる。(1)式は、MR変化率の低温の実験値をよく説明し、物質設計の目安になる。しかし、最近実験で得られているMR変化率の障壁高さ依存性、温度依存性、直流電圧依存性などの詳しい実験結果は説明できず、トンネルコンダクタンスの微視的表式に立ち戻った理論が、現在構築されつつある。

3 ナノ構造強磁性二重トンネル接合の特長

強磁性トンネル接合は現在、実用的な抵抗値をもつ良質な極薄(1~2 nm)絶縁膜を再現性良く作製する技術が未開発であるとともに、温度・直流電圧の増加に伴いMR変化率が大きく減少するという、本質的な好ましくない特性をもちあわせている^{(3),(4),(7),(8)}。これら温度・直流電圧依存性は、強磁性層と絶縁体層の界面で発生したマグノンと呼ばれるスピンの揺らぎの集団運動(スピン波)に伴う、非弾性散乱が原因と考えられている。

上記課題を解決する手段として、当社は図2に模式的に示すように、二つのトンネル障壁、およびトンネル障壁間に、絶縁材で分断された強磁性粒子層が存在することを特長とした、強磁性二重トンネル接合を提案している^{(5),(6)}。強磁性ナノ粒子はハード磁性体からなり保磁力が大きく、強磁性電極はソフト磁性体である。したがって、強磁性電極のスピンだけを反転することで、小さな磁場でTMR

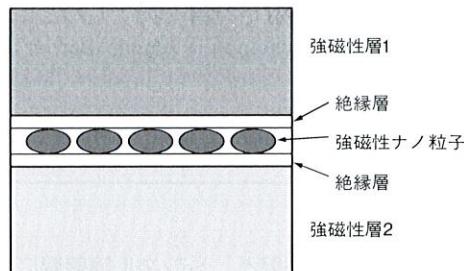


図2. ナノ構造強磁性二重トンネル接合の模式図 当社が提案するトンネル接合は、トンネルバリア間の強磁性層が絶縁体で分断されていることを特長としている。

Cross-sectional schematic view of nanostructured ferromagnetic double-tunnel junction

の発現が期待できる。

このような構造では、トンネル障壁が二つ存在するため、一つ当たりに印加される電圧は実効的に1/2になり、直流電圧增加に伴うMR変化率の減少が小さくなることが期待される。さらには、クーロンブロッケイド、スピン依存共鳴トンネル効果などに伴うMRの増大や、ゲートを設けることでMR変化率、抵抗値などを制御できる3端子素子など、新しい機能素子が将来期待できる。

4 ナノ構造二重トンネル接合の開発

4.1 構造とTMR特性

図3に、当社が開発した二重トンネル接合素子の断面の透過電子顕微鏡写真を示す。二つのトンネル障壁(Al_2O_3)、

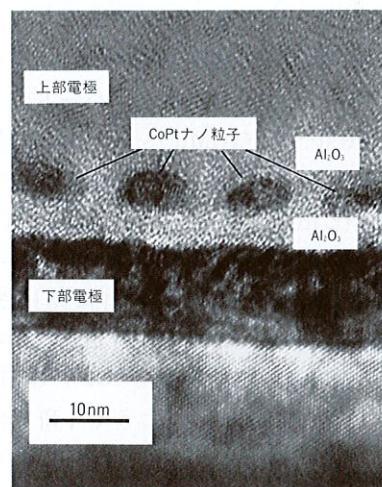


図3. ナノ構造二重トンネル接合の断面の透過電子顕微鏡写真 $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ の設計膜厚が1.9 nmのとき、 $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ 粒径は約10 nmになっていることがわかる。

Cross-sectional transmission electron microscope (TEM) image of nanostructured ferromagnetic double-tunnel junction

および、障壁間に絶縁材 Al_2O_3 で分断された磁性粒($\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$)の層が存在していることがわかる。この構造は、 Al_2O_3 上の $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ が粒形状になりやすいことを利用したもので、通常のスパッタ装置を用い Al_2O_3 と $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ を交互積層することで、容易に作製できる。 $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ の設計膜厚が1.9 nmのとき、 $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ の直径は約10 nmであることがわかった。 $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ の設計膜厚を厚くするにしたがい、 $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ の粒径は増大し、3.0 nm以上で $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ は連続膜になる。また、 $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ の結晶構造は六方最密構造をもっており、面内方向にc軸が向いている。

上記構造をもつ、(Fe/ $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$)/ Al_2O_3 / $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ (t nm)/ Al_2O_3 / Co_9Fe 二重トンネル接合の、MR変化率の $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ 膜厚依存性を図4(a)に、(Fe/ Co_1Fe_1)/ Al_2O_3 / $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ (2.8 nm)/ Al_2O_3 /($\text{Co}_1\text{Fe}_1/\text{Fe}$)二重トンネル接合のMR曲線を図4(b)、(c)に示す。ここでは、(Fe/ $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$)または、(Fe/ Co_1Fe_1)二層膜を下部強磁性電極に、 Co_9Fe 単層膜または、($\text{Co}_1\text{Fe}_1/\text{Fe}$)二層膜を上部強磁性電極として用いた。接合面積(S)は、0.01 mm²である。強磁性電極として(Fe/ $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$)、 Co_9Fe を使用したとき、最大で15.6%，よりスピニ偏極率の大きい Co_1Fe_1 電極を使用すると20.5%のMR変化率が得られた。このことは、 Al_2O_3 をターゲットとして使用しても良好なトンネル接合が作製できることを示している。

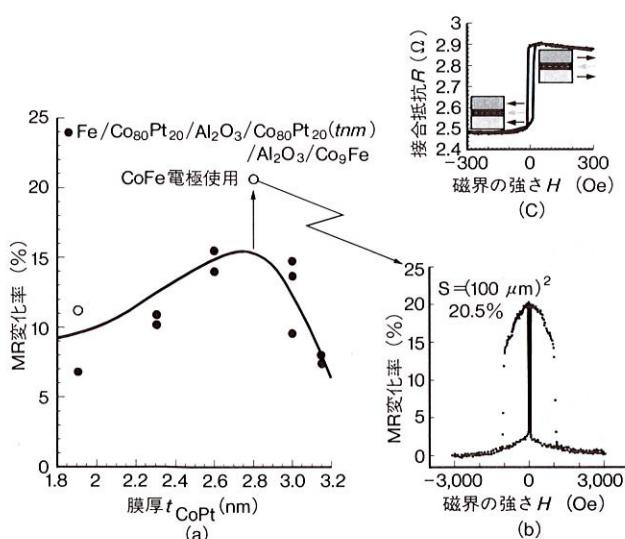


図4. MR変化率の $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ 膜厚依存性(a)、および代表的なMR効果曲線(b)、(c)は、低磁界特性。20 Oeの低磁界で、低抵抗で最大20.5%のMR変化率が得られた。

(a) $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ thickness dependence of MR ratio; and (b), (c) typical MR curves

図4(a)でMR変化率は、 $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ の設計膜厚の小さい領域で減少している。この減少は、上部電極 Co_9Fe と $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ 粒子の保磁力差が少なくなったため、互いのスピニの完全な反平行状態が実現されなかったことに由来している。実

際、上部電極を $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Ni}_8\text{Fe}_2$ に代え、よりソフト化すると、MR変化率は大きくなる。

図4(c)に示した低磁界特性は、20 Oeという小さな磁場で大きなMR変化率が発現していることを示している。さらに重要なことは、接合抵抗が小さいことである。接合抵抗は、数Ωのオーダであり、Alをプラズマ酸化して作製されている、従来のトンネル接合に比べて、2~3けた小さく実用的な抵抗値をもっている。

4.2 TMRの温度および直流電圧依存性

図5、図6に、開発材のMR変化率の温度依存性と直

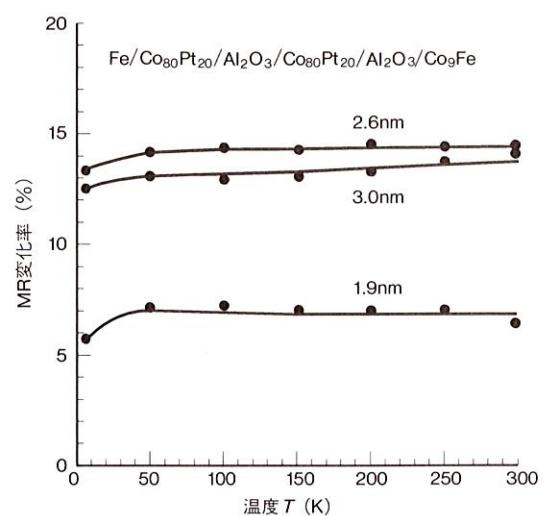


図5. MR変化率の温度依存性 広い温度範囲で、MR変化率はほぼ一定値を示す。

Temperature dependence of MR ratio

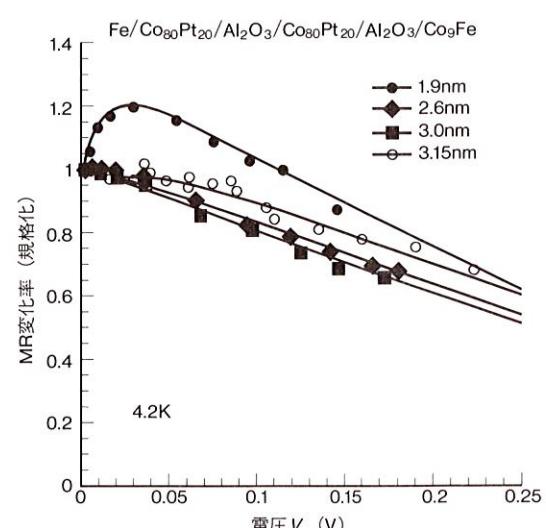


図6. MR変化率の直流電圧依存性 MR変化率は、低電圧($V = 0.05 \text{ mV}$)で得られた値で規格化している。

DC bias dependence of MR ratio

流電圧依存性を示す。MR 変化率は、広い温度領域にわたってほとんど変化しないことがわかる。このような優れた温度依存性の原因は、抵抗 R と $\Delta R = R_{AP} - R_P$ の温度依存性が同様のふるまいをすることによっている。これは、開発材では従来のマグノン励起による非弾性散乱(P_1, P_2 の温度依存性)は支配的でなく、電子分布(Fermi 分布)の広がり効果および、粒子サイズ効果が効いているためである⁽⁹⁾。Fermi 分布の広がり効果は、バリア高さが低いときに重要になる効果であり、Fermi 分布が温度または電圧などのエネルギー上昇に伴って広がるため、実効的なバリア高さが低くなることによっている。

粒子サイズ効果の一つに、帶電効果と呼ばれる現象がある。粒径が小さいとき、電子が粒子にトンネルしようとすると、クーロン相互作用が大きいためにトンネルしにくく、 $\exp(-E_c/k_B T)$ 倍だけコンダクタンスが減少する。 E_c は帶電エネルギーであり、 $E_c = e^2/2C$ で表わされる ($C = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r$ ここで ϵ_0 : 真空の誘電率、 r : 粒径)。粒径を 10 nm, Al₂O₃ の誘電率 $\epsilon = 8$ (バルク値)とすると、 $E_c = 9.15 \text{ meV}$ と求まり、実際、約 90 K 以下の温度で抵抗が急増し、帶電効果が存在することがわかる。

粒子サイズ効果としてもう一つ、スピン波の消失効果がある。粒子サイズが小さくなると、粒径より大きな長波長のスピン波が起こることはない。スピン波のエネルギーは $E_m \sim 2J(1-\cos ka)$ で与えられる ($k = 2\pi/Na$)。

今、粒径が 10 nm、格子定数 a は 0.23 nm であり、 J を 1,000 K と仮定すると、 $E_m \sim 7 \text{ meV}$ と見積もれる。これは、70 K 以下の低温または、7 mV 以下の低電圧でスピン波が存在しないことを意味している。

以下に示すように、これら粒子サイズ効果は図 6 に示した MR 変化率の直流電圧依存性にも現れている。

直流電圧依存性を測定した接合素子の中で、Co₈₀Pt₂₀ 設計膜厚が 3.0 nm の接合が、もっとも大きな MR 変化率の減少を示した。この減少は、もっとも良い従来のトンネル接合^{(7), (8)}と同等であり、開発材料は、一般に従来のトンネル接合に比べて MR 変化率の減少が小さいことがわかる。当社の二重トンネル接合の直流電圧増大に伴う MR 変化率の減少が、従来のトンネル接合に比べて小さい理由は、トンネルバリアが二層あるため、実効的に 1 層当たりに印加される電圧が小さくなるためと考えられるが、それだけでは説明できない。例えば、Co₈₀Pt₂₀ の設計膜厚が 1.9 nm の接合に関しては、低電圧領域でむしろ MR 変化率は増大しており、帶電効果、スピン波の消失効果が寄与していると考えられる⁽⁹⁾。

5 あとがき

当社独自の強磁性ナノ粒子層を介した二重トンネル接合では、室温、低磁界において、大きな MR 変化率が得られるとともに、低抵抗で、ナノ構造磁性体特有の優れた特性が観測されることを示した。今後、MR 変化率のさらなる增大を目指すとともに、この材料を基本とした将来のスピニエレクトロニクスへの応用研究を開拓していく予定である。

文 献

- (1) M. N. Baibich, et al. Giant Magnetoresistance of (001) Fe / (001) Cr Magnetic Superlattices, Phys. Rev. Lett. **61**, 1988, p.2472-2475.
- (2) 斎藤好昭, 他: 磁性人工格子膜—巨大磁気抵抗効果, 東芝レビュー, **49**, 6, 1994, p.432-435.
- (3) Miyazaki, T. et al. Giant Magnetic Tunneling Effect in Fe/Al₂O₃/Fe Junction, J. Magn. Magn. Mater. **139**, 1995, p.L231-L234.
- (4) J. S. Moodera, et al. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions, Phys. Rev. Lett. **74**, 1995, p.3273-3276.
- (5) Inomata K., et al. Spin-dependent Tunneling between a Soft Ferromagnetic Layer and Hard Magnetic Nano Particles, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 1997, p.L1380-L1383
- (6) Inomata K., et al. Spin-dependent Tunneling through Layered Ferromagnetic Nano Particles, Appl. Phys. Lett. **73**, 1998, p.1143-1145.
- (7) J. S. Moodera, et al. Interface Magnetism and Spin Wave Scattering in Ferromagnetic-Insulator-Ferromagnetic Tunnel Junctions, Phys. Rev. Lett. **80**, 1998, p.2941-2944.
- (8) J. S. Moodera, et al. Temperature Dependence of Magnetoresistance and Surface magnetization in Ferromagnetic Tunnel Junctions, Phys. Rev. B **58**, 1998, p.R2917-R2920.
- (9) 斎藤好昭, 他: 強磁性ナノ粒子を介したスピン依存トンネル, 日本応用磁気学会誌 (印刷中)



斎藤 好昭 SAITO Yoshiaki, D. Sc.

研究開発センター 基礎研究所研究主務, 理博。
磁性薄膜の研究に従事。
日本物理学会, 日本応用磁気学会, APS 会員。
Advanced Research Lab.



猪俣 浩一郎 INOMATA Koichiro, D. Sc.

研究開発センター 首席技監, 理博。磁性材料・薄膜の研究に従事。日本物理学会, 応用物理学会, 日本応用磁気学会, 電気学会, 日本金属学会会員。
Research and Development Center



中村 新一 NAKAMURA Shin-ichi

研究開発センター 環境技術研究所研究主務。
透過電子顕微鏡を用いた材料評価・解析の研究・開発に従事。日本金属学会会員。
Environmental Engineering Lab.