

スピネルフェライト薄膜のスピン트로ニクスへの応用
に関する研究

田結荘 健

2019年2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

スピネルフェライト薄膜のスピン트로ニクスへの応用
に関する研究

田結荘 健

電子・物理工学専攻

目次

第1章 序論.....	3
第1節 研究背景.....	3
第2節 本研究の目的と論文の構成.....	4
第2章 圧縮正方歪による Co フェライト薄膜の磁気異方性の誘導.....	5
要旨.....	5
第1節 はじめに.....	6
1.1 磁気弾性効果（現象論的な理解）.....	6
1.2 磁気弾性効果（現象論的な理解）.....	9
1.3 本研究の目的.....	9
第2節 実験方法.....	11
2.1 試料作成.....	11
2.1.1 スパッタリング法.....	11
2.1.2 試料作成プロセス.....	11
2.2 試料評価.....	12
2.2.1 反射高速電子線回折像の観察.....	12
2.2.2 X線回折による格子定数の評価.....	13
2.2.3 超伝導量子干渉－試料振動型磁力計による磁化測定.....	15
2.2.4 磁気トルク測定による磁気異方性エネルギーの評価.....	16
第3節 実験結果と考察.....	18
3.1 反射高速電子線回折像について.....	18
3.2 X線回折による格子定数の評価について.....	18
3.3 走査型透過電子顕微鏡(STEM)による界面近傍の構造解析について.....	19
3.4 ポアソン比について.....	21
3.5 磁化測定について.....	21
3.6 反応性スパッタリング法で成膜した膜の磁気構造について.....	24
3.7 磁気トルク測定による磁気異方性エネルギーの評価.....	26
3.8 磁気弾性定数の評価.....	27
3.9 タイトバイディング法による計算との比較.....	27
第4節 結論.....	30
第3章 スピンホール磁気抵抗による Co フェライト表面の磁化過程の評価.....	32
要旨.....	32
第1節 序論.....	33
1.1 はじめに.....	33
1.1.1 スピン流の定義.....	33
1.1.2 スピン拡散方程式.....	34
1.1.3 スピントランスファートルク.....	36
1.1.4 スピンポンピング.....	36
1.1.5 スピンゼーベック効果.....	37
1.1.6 スピンホール効果.....	37
1.1.7 逆スピンホール効果.....	38
1.2 磁気抵抗効果.....	39

1.2.1	磁気抵抗効果の分類	39
1.2.2	異方性磁気抵抗効果	39
1.2.3	巨大磁気抵抗効果	40
1.2.4	トンネル磁気抵抗効果	40
1.3	スピントラップ磁気抵抗効果	42
1.3.1	スピントラップ磁気抵抗効果の理論	42
1.3.2	これまでのスピントラップ磁気抵抗効果	45
1.4	本研究の目的	46
第2節	実験方法	46
2.1	試料作製	46
2.1.1	試料作成プロセス	46
2.2	試料評価	47
2.2.1	Pt層電気抵抗値の磁場角度依存性の測定	47
2.2.2	Pt層電気抵抗値の磁場強度依存性の測定	48
第3節	実験結果と考察	49
3.1	反射高速電子線回折像について	49
3.2	磁化測定について	49
3.3	Pt層電気抵抗値の磁場角度依存性の測定について	50
3.4	Pt層電気抵抗値の磁場強度依存性の測定について	52
3.4.1	縦抵抗 RL について	52
3.4.2	横抵抗 RT について	54
第4節	結論	55
第3章	まとめ	56
	参考文献	58
	謝辞	61
付録A	Coフェライトの磁性	62
付録B	スピントラップコンダクタンスの概念	64
付録C	Fe ₃ O ₄ 電極を用いた全スピネル型磁気トンネル接合の作製	68
	要旨	68
第1節	序論	70
1.1	トンネル磁気抵抗効果の研究推移について	70
1.2	Fe ₃ O ₄ 電極を用いたTMRの先行研究	70
1.3	本研究の目的	71
第2節	実験、結果と考察	72
2.1	Fe ₃ O ₄ の成膜条件	72
2.2	メタル層の後酸化による(Mg,Al)-Oバリアの作製	73
2.3	反応性スパッタリング法による(Mg,Al)-Oバリアの作製	73
2.4	焼結体ターゲットの直接スパッタによるバリアの構造について	74
2.5	STEMによるMTJ素子のバリア周辺の構造評価	76

第1章 序論

第1節 研究背景

スピントロニクスという学問領域がここ数十年で数々のスピン伝導現象の発見と共に形成されてきた。スピントロニクスとは従来のエレクトロニクスに電子スピンの自由度を積極的に利用しようとする学問分野である[1]。この学問分野が注目されるようになったのは、エレクトロニクスの発展を従来の「半導体素子の微細化」とは別のアプローチで達成する必要がでてきたためである[2]。エレクトロニクスは電子の電荷の自由度を利用して、主に大量の情報を扱うための技術である。エレクトロニクスの発展は半導体トランジスタの発明を皮切りに劇的に加速し、ムーアの法則（18ヶ月で単位面積当たりの素子数を倍に増やす）に沿って微細化・集積化を進めることで支えられてきた。その結果、1947年に登場した世界初と言われる電子計算機 ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer)の重量が30 t、消費電力は150 kWで毎秒5000個の演算処理を実行していたのに対し、現代の一般的な家庭用PCですら重量が1~2 kg、消費電力300 Wで毎秒100億個以上の演算処理が可能となっている。このように半導体素子の微細化によって飛躍的に電子計算機の性能を向上させてきたのだが、素子サイズが原子スケールに近づくにしたがって、微細加工技術の困難はもちろんのこと、歩留まりやリーク電流といった技術的な課題が顕著になってきた。そのため、従来の単純な集積度の向上とは別のアプローチで機能を向上させる必要がでてきた。そこで、電荷の自由度だけでなくスピンの自由度も活用しようとする研究が活発になされるようになってきた。スピンは保存量ではなく、熱揺らぎによって長距離（数 μm ）輸送することができないため、エレクトロニクスの発展の歴史の中では注目を集めなかった。しかし、素子の微細化によって nm オーダーの電子の流れを扱うようになると、それを活用できる可能性が大いに出てきた。そして、1987年に巨大磁気抵抗効果が発見されると、微小な磁化を効率よく電気信号に変換できるようになり、応用への期待が一挙に高まった。

巨大磁気抵抗効果の発見の後に、より大きな磁気抵抗比を示すトンネル磁気抵抗効果の研究も盛んとなり、これらの現象は磁気記録の分野で実用化がすでになされている。一方で、冒頭で述べたようにスピントロニクスはこの数十年で研究が始まった若い分野である。スピンホール効果、スピンポンピング、スピンゼーベック効果、スピントランスファートルクなどの様々なスピン輸送現象、スピン相関現象が次々に発見されている。それらのスピン輸送現象は、その応用に向けて「物質の選択をどのようにするか」、「複数の物質を接合したときの界面がどうなっているか」などの基礎研究が進められている段階である[1][3]。すなわち、スピントロニクス材料の研究ではバルクとして知られる機能性を界面や表面でいかに発揮させるかが課題となっている。

スピントロニクスでの応用を目指して材料開発が精力的になされているもの物質群の1つに遷移金属酸化物がある。遷移金属酸化物は結晶構造や組成によって様々な磁気特性（Ferro, Ferri, Anti-ferro）を示すだけでなく、絶縁性から常伝導、超伝導まで様々な電気伝導特性を示す。さらには、Multi-ferroicity や[4]、half-metallicity を示す物質も発見されており[5]、室温・大気中でも化学的に高い安定性を示すものが多く、応用上の材料選択性がよい。多くの遷移金属酸化物のバルクとしての物性はすでに調べられてきたが、その機能をナノスケールで発揮させるための成膜技術は現在も研究段階にある。

遷移金属酸化物の中でもスピネルフェライトはスピントロニクス材料として有望な材料の1つであろう。なぜなら、他の遷移金属酸化物に比べて、磁気的な臨界温度が高く[6]、構造がシンプルであり、カチオンの種類によって様々な物性を示すうえに、バルクとしての性質がよく知られているからだ。スピネル構造は酸素イオンに四面体配位で囲まれるAサイトと、八面体配位で

囲まれる B サイトにそれぞれ金属イオンが入る結晶構造である。一見複雑そうに見えるが、NaCl 構造に非常に近い構造をしており、この構造を有する鉱物は自然界に広く存在する。A サイトに 2 価、B サイトに 3 価の金属イオンが入る場合を正スピネルといい、その逆は逆スピネルという。スピネルフェライトは $MO \cdot Fe_2O_3$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu \dots$ 等) の分子式で表され、磁性イオンの間に酸素イオンを介した超交換相互作用が働くため、A-B サイトのスピンは反強磁性的に結合している。バルクとしては、Co フェライトが永久磁石として (OP 磁石)、Mn-Zn フェライトや Ni-Zn フェライトが MHz 帯の磁心材料として実用化されてきた。そして、その実用化を目指した研究課程過程においてさまざまな組成のスピネルフェライトの基礎物性が明らかにされている[7]。

このように、スピネルフェライトはバルクとしては魅力的な材料であるが、成膜技術が未熟なために薄膜化させるとその磁気的な特性が劣化する傾向がある。例えば、Co フェライトは磁歪定数が大きいという特徴が知られているが、Co フェライト薄膜に関する先行研究のほとんどで歪によって誘導されるはずの大きな磁気異方性が見いだされていない。また、飽和磁化が大きく減少してしまうことがほとんどであり、成膜技術が未熟である[8][9][10][11][12][13][14][15]。他には、スピネルフェライトの中で唯一電気伝導性を示す Fe_3O_4 はハーフメタル材料であると考えられているが、 Fe_3O_4 を電極とした磁気トンネル接合の研究は数多く存在するものの、未だに高いトンネル磁気抵抗比は報告されていない[16][17][18][19][20]。このことから、 Fe_3O_4 のハーフメタル性を発揮していないのが現状である。近年の研究により、バリアと Fe_3O_4 の界面でスピン偏極率が大幅に低下していることが示唆されており[21][22]、バリアとの積層技術の確立が求められている。

第2節 本研究の目的と論文の構成

前述のとおりスピネルフェライトはバルクとしては魅力的な材料であるものの、薄膜化によって必ずしも期待されるような特性が得られるわけではない。よって、スピネルフェライトのもつ多彩な物性をスピントロニクス材料として活用するために、その成膜技術や積層技術を確立する必要がある。そこで本研究では、高品位なスピネルフェライト薄膜の成膜技術および積層技術の確立を目指して主に 2 つのテーマに取り組んだ。1 つ目は、代表的なスピネルフェライトである Co フェライトを薄膜化させ、エピタキシャル歪によって磁気異方性エネルギーを誘導する手法の確立を目指した (第 2 章)。2 つ目は、得られた Co フェライト薄膜の表面における磁化過程を明らかにするため、Pt/Co フェライト薄膜接合を作製し、スピンホール磁気抵抗を測定した (第 3 章)。これらによって、Co フェライト薄膜は歪によって磁気異方性エネルギーを制御でき、膜表面にも大きな磁気異方性が発現することを実証する。

また、本研究では Fe_3O_4 を電極とした全スピネル型磁気トンネル接合の作製にも取り組んだ。現状として、大きな TMR 比は確認できていないものの、全スピネル型磁気トンネル接合を作製するための重要な知見を得た。これらは付録 C にまとめる。

これらの研究を通じてスピネルフェライトのスピントロニクス材料としての可能性を見出すことが全体を通じた研究の狙いである。

第2章 圧縮正方歪による Co フェライト薄膜の磁気異方性の誘導

要旨

Co フェライトは格子定数 $a = 0.838 \text{ nm}$ のフェリ磁性絶縁体であり[7]、磁気弾性効果が顕著に現れることから歪を導入することで、大きな磁気異方性エネルギーを得ようとする試みが数多く報告されてきた[8][9][10][11][12][13][14][15]。しかし、問題点として歪と磁気異方性エネルギーの関係は現象論的に理解されており、その現象論的な枠組みがどこまでの歪に対して成り立つのかが不明な点がある。実験的な先行研究では Co フェライトに大きなエピタキシャル歪を導入することに成功しているものの、そのほとんどで歪の量から期待される磁気異方性エネルギーは見いだされていない。また、飽和磁化が大幅に減少するという傾向があることから、成膜技術が未熟である。しかし、最近になって反応性スパッタリング法で成膜した Co フェライト薄膜がバルク並みの飽和磁化を示し、さらに歪の量から期待される大きな磁気異方性エネルギーを発現していることが報告された[23][24]。その報告では格子定数が比較的に近い MgO(001)基板($a = 0.421 \text{ nm}$, $2a = 0.842 \text{ nm}$)を用いているため、小さい歪によって誘導された磁気異方性エネルギーについて議論されていた。よって、より格子ミスマッチが大きな基板上に Co フェライトをエピタキシャル成長させることで大きな歪が導入されるため、現象論的な磁気弾性効果の枠組みがどの程度の歪まで有効かを解明することに資するはずである。そこで本研究では、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ 基板($a = 0.808 \text{ nm}$)上に反応性スパッタリング法で Co フェライトを成膜し、広い範囲で正方歪と磁気異方性エネルギーの関係を明らかにすることを試みた。

Co フェライトなどの立方晶の強磁性体に正方歪を加えたときには一軸磁気異方性エネルギーが誘導され、それは $K_u = 3/2\lambda_{100}(C_{12} - C_{11})(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ と表すことができる[25]。ここで λ_{100} は磁歪定数、 C_{11}, C_{12} は弾性定数、 $(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ は tetragonality と呼ぶ正方歪の大きさを表す値であり、それらの積は磁気弾性定数 B_1 と呼ばれる。 ϵ_1, ϵ_2 はそれぞれ膜面内方向および膜面垂直方向の歪であり、 $\epsilon_1 = (a_{\parallel} - a_0)/a_0$, $\epsilon_2 = (a_{\perp} - a_0)/a_0$ で定義される。 $a_{\parallel}, a_{\perp}, a_0$ は歪が導入された後の膜面内方向の格子定数、膜面垂直方向の格子定数およびバルクとしての格子定数である。

本研究で成膜した Co フェライト薄膜はいずれもバルクと同等以上の飽和磁化を示した。最も大きな圧縮歪($\epsilon_1 - \epsilon_2 = -0.04$)を導入した Co フェライト薄膜は室温で $K_u = -5.9 \text{ MJ/m}^3$ もの巨大な負の一軸磁気異方性エネルギーを発現していることが磁気トルク測定の結果から分かった。この値は、報告されている室温での負の一軸磁気異方性エネルギーとしては筆者が調べる限り最大の値である。また、tetragonality に対して K_u をプロットしたものの傾きから磁気弾性定数 B_1 を見積もったところ $B_1 = 0.15 \pm 0.01 \text{ GJ/m}^3$ となり、バルクのパラメーターから推測される値 $B_1 = 0.14 \text{ GJ/m}^3$ とよく一致した。このことから少なくとも $\epsilon_1 - \epsilon_2 = -0.04$ までは現象論的な磁気弾性効果が成立していることが明らかとなった。本研究から、反応性スパッタリング法によって良質な Co フェライト薄膜が、大きな歪を導入した場合でも成膜できることが明らかとなり、スピネルフェライト薄膜を作製するための重要な知見を得た。

第1節 はじめに

1.1 磁気弾性効果（現象論的な理解）

磁気異方性は重要な磁気的特性の1つであり、特定の結晶方向に磁化しやすい性質を言う。また、磁歪とは強磁性体を磁化させた際に結晶が歪む現象で、その伸び率 λ は $\lambda \sim 10^{-6}$ 程度である。逆に、強磁性体を歪ませることで磁気異方性が変化する現象が磁気弾性効果である。ここでは、本研究で対象とするCoフェライトを想定して、立方晶の強磁性体に正方歪を加えたときに誘導される一軸磁気異方性エネルギーと正方歪の現象論的な関係について説明する[26]。

今、磁化の方向を

$$\hat{m} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) \quad (1.1)$$

歪のテンソルを

$$\hat{e} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

とする。このとき、磁気弾性エネルギー E_{me} は

$$\begin{aligned} E_{me} = & B_1 \left\{ e_{xx} \left(\alpha_1^2 - \frac{1}{3} \right) + e_{yy} \left(\alpha_2^2 - \frac{1}{3} \right) + e_{zz} \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) \right\} \\ & + B_2 (e_{xy} \alpha_1 \alpha_2 + e_{yz} \alpha_2 \alpha_3 + e_{zx} \alpha_3 \alpha_1) \end{aligned} \quad (1.3)$$

と表される。ここで B_1, B_2 は磁気弾性定数と呼ばれ、歪によるエネルギーの変化を表す定数である。

一方で、立方晶の弾性エネルギーは

$$\begin{aligned} E_{el} = & \frac{1}{2} c_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} c_{44} (e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{zx}^2) \\ & + c_{12} (e_{xx} e_{yy} + e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx}) \end{aligned} \quad (1.4)$$

と表される。

系全体のエネルギー $E = E_{me} + E_{el}$ を極小にするように歪が決まるという条件から、

$$\frac{\partial E}{\partial e_{xx}} = B_1 \left(\alpha_1^2 - \frac{1}{3} \right) + C_{11} e_{xx} + C_{12} (e_{yy} + e_{zz}) = 0 \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial E}{\partial e_{yy}} = B_1 \left(\alpha_2^2 - \frac{1}{3} \right) + C_{11} e_{yy} + C_{12} (e_{zz} + e_{xx}) = 0 \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial E}{\partial e_{zz}} = B_1 \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) + C_{11} e_{zz} + C_{12} (e_{xx} + e_{yy}) = 0 \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial E}{\partial e_{xy}} = B_2 \alpha_1 \alpha_2 + C_{44} e_{xy} = 0 \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial E}{\partial e_{yz}} = B_2 \alpha_2 \alpha_3 + C_{44} e_{yz} = 0 \quad (1.9)$$

$$\frac{\partial E}{\partial e_{zy}} = B_2 \alpha_3 \alpha_1 + C_{44} e_{zx} = 0 \quad (1.10)$$

となる。これらを解くと、

$$e_{xx} = \frac{B_1}{c_{12} - c_{11}} \left(\alpha_1^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (1.11)$$

$$e_{yy} = \frac{B_1}{c_{12} - c_{11}} \left(\alpha_2^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (1.12)$$

$$e_{zz} = \frac{B_1}{c_{12} - c_{11}} \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (1.13)$$

$$e_{xy} = -\frac{B_2}{c_{44}} \alpha_1 \alpha_2 \quad (1.14)$$

$$e_{yz} = -\frac{B_2}{c_{44}} \alpha_2 \alpha_3 \quad (1.15)$$

$$e_{zx} = -\frac{B_2}{c_{44}} \alpha_3 \alpha_1 \quad (1.16)$$

となる。これらを E_{me} , E_{el} に代入すると、

$$E_{me} = -\left(\frac{2B_1^2}{c_{12} - c_{11}} + \frac{B_2^2}{c_{44}} \right) (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \quad (1.17)$$

$$E_{el} = \left(\frac{B_1^2}{c_{12} - c_{11}} + \frac{B_2^2}{2c_{44}} \right) (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \quad (1.18)$$

となる。

前述のとおり強磁性体は磁化させた際に磁化の方向によって歪む。この歪の方向余弦 $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ の伸びについて計算すると、それは一般に

$$\frac{\Delta l}{l} = e_{xx} \beta_1^2 + e_{yy} \beta_2^2 + e_{zz} \beta_3^2 + e_{xy} \beta_1 \beta_2 + e_{yz} \beta_2 \beta_3 + e_{zx} \beta_3 \beta_1 \quad (1.19)$$

となるので、式(1.11)~(1.16)を代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\Delta l}{l} = & \frac{B_1}{c_{12} - c_{11}} \left(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3} \right) \\ & - \frac{B_2}{c_{44}} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1) \end{aligned} \quad (1.20)$$

となる。ここで、磁化が[100]方向を向いたときの伸び率を λ_{100} とすると、 $\alpha_1 = \beta_1 = 1$ であり、その他はゼロとなるので、

$$\lambda_{100} = \frac{2}{3} \frac{B_1}{c_{12} - c_{11}} \quad (1.21)$$

の関係が得られる。

次に、立方晶の強磁性体に正方歪を加えた際に誘導される一軸磁気異方性エネルギーについて述べる。ここでは、強磁性体が薄膜であることを前提とし、(001)面が表面に現れるとする。また、強磁性体薄膜が基板との格子ミスマッチにより、膜面内に圧縮または引張られることで正方歪が加えられるとする。

正方歪を仮定することで、歪テンソルは

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

と表される。ここで、

$$\epsilon_1 = \frac{a_{\parallel} - a_0}{a_0} \quad (1.23)$$

$$\epsilon_2 = \frac{a_{\perp} - a_0}{a_0} \quad (1.24)$$

であり、 $a_{\parallel}, a_{\perp}, a_0$ はそれぞれ変形後の膜面内、垂直方向の格子定数、およびバルクの格子定数である。磁気弾性エネルギーおよび弾性エネルギーは

$$E_{me} = B_1 \left\{ \epsilon_1 \left(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 - \frac{2}{3} \right) + \epsilon_2 \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) \right\} \quad (1.25)$$

$$E_{el} = \frac{1}{2} c_{11} (2\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) + c_{12} (2\epsilon_1 \epsilon_2 + \epsilon_1^2) \quad (1.26)$$

となる。

ϵ_2 に関する極小の条件から、

$$\frac{\partial E}{\partial \epsilon_2} = B_1 \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) + c_{11} \epsilon_2 + 2c_{12} \epsilon_1 = 0 \quad (1.27)$$

すなわち、

$$\epsilon_2 = - \frac{B_1 \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 2c_{12} \epsilon_1}{c_{11}} \quad (1.28)$$

の関係を得る。よって、立方晶の強磁性体薄膜に正方歪を加えたときの歪によるエネルギーの極小値は

$$E^{\min} = B_1 \epsilon_1 \left(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 - \frac{2}{3} \right) + (c_{11} + c_{12}) \epsilon_1^2 - \frac{1}{2} \frac{D^2}{c_{11}} \quad (1.29)$$

となる。ここで、 $D \equiv B_1 \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right) + 2c_{12} \epsilon_1$ とした。

これに $(\alpha_1 \ \alpha_2 \ \alpha_3) = (1 \ 0 \ 0)$ と $(0 \ 0 \ 1)$ を代入し、それぞれのエネルギーの差を求めることで、正方歪によって誘導される一軸磁気異方性エネルギーの表式を得ることができる。

$\hat{m} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ のときのエネルギーを $E_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}^{\min}$ とすると、

$$E_{100}^{\min} = \frac{1}{3} B_1 \epsilon_1 + (c_{11} + c_{12}) \epsilon_1^2 - \frac{1}{2} c_{11} \epsilon_{2\parallel}^2 \quad (1.30)$$

$$E_{001}^{\min} = -\frac{2}{3} B_1 \epsilon_1 + (c_{11} + c_{12}) \epsilon_1^2 - \frac{1}{2} c_{11} \epsilon_{2\perp}^2 \quad (1.31)$$

となる。ここで、

$$\epsilon_{2\parallel} = \frac{1}{3} \frac{B_1}{c_{11}} - 2 \frac{c_{12} \epsilon_1}{c_{11}} \quad (1.32)$$

$$\varepsilon_{2\perp} = -\frac{2}{3} \frac{B_1}{c_{11}} + 2 \frac{c_{12}\varepsilon_1}{c_{11}} \quad (1.33)$$

である。よって、それらのエネルギー差は

$$\begin{aligned} E_{100}^{\min} - E_{001}^{\min} &= B_1\varepsilon_1 - \frac{1}{2}c_{11}(\varepsilon_{2\parallel}^2 - \varepsilon_{2\perp}^2) \\ &= B_1\left(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_{2\perp} - \varepsilon_{2\parallel}}{2}\right) \end{aligned} \quad (1.34)$$

となる。 $\varepsilon_{2\perp} \approx \varepsilon_{2\parallel} = \varepsilon_2$ として、式(1.21)を代入すると、

$$E_{100}^{\min} - E_{001}^{\min} = \frac{3}{2}\lambda_{100}(c_{12} - c_{11})(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad (1.35)$$

となる。これは膜面垂直方向を軸とした一軸磁気異方性エネルギーを表している。この式から、歪によって大きな磁気異方性エネルギーを誘導するには磁歪定数 λ_{100} が大きい物質ほど有利であることがわかる。

磁気弾性エネルギーや弾性エネルギーを式(1.3), (1.4)のように仮定しているため、この表式は歪に対する1次の応答を表していることになる。よって、その仮定が成立しなくなるような大きな歪を加えた際には歪に対して非線形な応答をする。しかし、どこまでの歪に対してこの線形な関係が成り立つかは物質によって様々であり、一般的にそれは明らかになっていない。

1.2 磁気弾性効果（現象論的な理解）

Co フェライト(CFO)は逆スピネル構造のフェリ磁性体であり、高い電気抵抗率($\rho \sim 10^9 \Omega\text{m}$)を示す。基本的な構造と磁性については付録 A で述べるが、その最大の特徴は磁気異方性が大きいことである。それに関連して磁歪定数も大きい。それらは Co^{2+} の軌道モーメントを介したスピン軌道相互作用で密接に関連している[27]。フェライトの研究は主にバルク材料としてなされてきたが、20世紀後半になって物理気相成長法による薄膜の研究が増えてきた。CFOに関しては磁歪定数が大きいという特徴を活かして、格子不整合による大きなエピタキシャル歪を導入し、大きな磁気異方性エネルギーを得ようとする試みが数多く存在する。しかし、そのほとんどで大幅に飽和磁化が減少し、また、歪の量から期待される磁気異方性エネルギーが見いだされていないことから CFO 薄膜の成膜技術が未熟であるのが現状である[8][9][10][11][12][13][14][15]。

しかし、従来の成膜手法が Molecular beam epitaxy (MBE) や Pulse laser deposition (PLD) であつたのに対し、2013年に反応性スパッタリング法で成膜した CFO 薄膜がバルクと同等の飽和磁化と歪の量から期待される磁気異方性エネルギーを示したことが報告された[23][24]。その報告では基板に MgO(001)を用いており、CFO と MgO の格子定数がそれぞれ 0.838 nm, 0.842 (0.421×2) nm と近いことから、小さな正方引張歪($\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \approx 0.015$)が CFO に導入されている。よって、反応性スパッタリング法が CFO 薄膜を成膜する有効な手段であることが示唆されているものの、報告例が少なく、例えば大きな歪を導入した際にもバルクと同等の飽和磁化を示す良質な CFO 薄膜が成膜できるかは明らかでない。

1.3 本研究の目的

CFO 薄膜は磁歪定数が大きいことから磁気弾性効果によって大きな磁気異方性エネルギーを誘導することが期待できる。しかし、CFO についても現象論的な磁気弾性効果がどの程度の歪に対して成立するかは明らかではない。先行研究では大きな歪を導入することに成功しているものの飽和磁化が大幅に減少する傾向があり、歪の量から期待される磁気異方性エネルギーが見いだされていないことから、サンプルの成膜手法に問題があると考えられる。最近になって反

応性スパッタリング法によって成膜した CFO 薄膜がバルクと同等の飽和磁化と歪の量から期待される磁気異方性エネルギーを発現することが報告された。ただし、そこでは基板に格子定数が近い MgO(001)を用いているため、小さな歪しか導入されていない。

上記の状況を踏まえて、本研究の目的を「反応性スパッタリング法によって CFO 薄膜に先行研究よりも大きな正方歪を導入し、広い範囲で現象論的な磁気弾性効果が成立するかを明らかにすること」とした。また、この研究を通じて反応性スパッタリング法が CFO 薄膜の成膜技術として有効なものであるかを検証する。

第2節 実験方法

2.1 試料作成

本研究では、多元マグネトロンスパッタリング装置（(株) ULVAC 製 MPS-6000-HC4/6）を用いて反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により CFO 薄膜を作成した。

2.1.1 スパッタリング法

スパッタリングとは、ターゲット表面に高速粒子を衝突させたとき、入射された粒子とターゲット表面の粒子が運動量を交換することで、ターゲット表面の粒子がたたき出される現象である[28]。たたき出された粒子を堆積させることで成膜する技術をスパッタリング法という。スパッタリングの特徴は、

1. 高融点材料の薄膜を容易に作製できる
2. 広い面積にわたって均一・均質な膜を堆積できる
3. 堆積膜と下地基板との付着力が強い
4. 長時間の連続成膜に適用できる
5. 制御性・応答性・再現性が良い

という点が挙げられる。広範囲に長時間成膜が可能のため、工業的な大量生産に適した成膜方法といえる。

本実験では反応性 RF マグネトロンスパッタリング法で成膜した。RF スパッタリング法では 10^{-1} ~ 10^0 Pa の Ar ガス雰囲気中でアノードとチャンバーを接地させ、カソードに高周波電圧を印加することで Ar ガスを電離させる。電離した Ar イオンと電子は高周波電圧で加速されるが、電子の方が軽いので移動しやすい。そのため、ターゲットやチャンバーに達する粒子は電子の方が Ar イオンよりも多くなる。ターゲットは絶縁されているため、ターゲットに達した電子により負に帯電する。一方、チャンバーは接地しているため帯電することはない、結果的にターゲットが負にバイアスされることになる。負に帯電したターゲットに Ar イオンが引き寄せられ、ターゲットの表面に衝突する。衝突した Ar イオンにより弾き飛ばされたターゲット原子が対向した位置にある基板に堆積する。

また、マグネトロンスパッタリング法はターゲット表面に平行に磁場を印加することで、ローレンツ力により電子をターゲット近傍に拘束し、ターゲット付近の Ar イオンを増加させることでスパッタ効率を上げる手法である。

反応性スパッタリング法は、化合物薄膜の少なくとも 1 つの組成は気相となっている状態で行われるスパッタリングである。化合物薄膜の作成を目的としたスパッタリングは、目的とする化合物ターゲットを高周波でスパッタすることで達成できる。しかし、スパッタリングの過程で化合物は分子や原子に分解されることが多く、揮発性の差によって薄膜に入れられるときに組成のズレが生じる。この問題を克服し、かつ化合物の組成制御が反応性スパッタリングにより可能となる。スパッタリング現象の原理は基本的に同じであるが、放電ガス中に反応性ガスを混入させる点が特徴である。反応性ガスの化合は主にターゲット面と基板面で起きる。

2.1.2 試料作成プロセス

本実験の具体的な条件について述べる。

- (1) $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ 基板をアセトン、エタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄する。
- (2) 洗浄した基板基板ホルダーにセットし、ロードロックチャンバーに入れ、真空引きした後メインチャンバーへ移動させる。

- (3) 基板を 500°C で 1 時間アニールする。
- (4) 基板表面の RHEED 像を確認する。
- (5) Ar ガスを 30 sccm (0.5 Pa) 導入し、RF 電源によりプラズマを発生させる。ターゲットには CoFe (1:3 atm 比) を使用し、ターゲット表面を清浄化するためこの状態でのプリスパッタを 5 分間継続する。
- (6) 酸素ガスを 6 sccm (0.1 Pa) 導入し、ターゲット側のシャッターを開ける。その状態でプリスパッタを 5 分間継続する。
- (7) 基板を約 10 rpm で回転させた状態で、基板側のシャッターを開ける。
- (8) 成膜終了後、RHEED 像を確認する。
- (9) サンプルをロードロックチャンバーに移動し、窒素ガスを導入することで大気圧までチャンバー圧力を上げる。
- (10) 同様の手順で成膜時間を調整することで、異なる膜厚の試料を 5 つ用意する。膜厚は 12.9 nm, 23.0 nm, 27.3 nm, 45.4 nm, 81.6 nm とした。

2.2 試料評価

2.2.1 反射高速電子線回折像の観察

10kV~30kV で電子線を試料表面に対して低角で入射させ、回折像をスクリーンに投影させる。反射高速電子線回折法では、この回折像から試料の表面状態や結晶構造を評価することができる。電子線の入射角は非常に浅いため、試料の深さ方向には電子線がほとんど侵入しない。よって、表面敏感な評価方法である。

一般に、波が 3 次元結晶中に入射するとき、散乱波の強めあう条件はブラッグの式

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

で表される。 λ , d , θ はそれぞれ波長、格子面間隔、ブラッグ角度である。これを变形して

$$\frac{1}{d} = 2\frac{1}{\lambda}\sin\theta \quad (2.2)$$

となる。

これを逆格子空間で考える。入射波、回折波のベクトルをそれぞれ k_0 , k_g とする。その差分ベクトルを

$$\mathbf{G} \equiv \mathbf{k}_g - \mathbf{k}_0 \quad (2.3)$$

と定義する。

図 1 (a) の \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_g の間に 2 等分線を引くと

$$|\mathbf{G}| = 2|\mathbf{k}_g|\sin\theta = 2|\mathbf{k}_0|\sin\theta \quad (2.4)$$

であることがわかる。

式 (2.2)(2.4) を比較すると、 d の逆数の長さを持つベクトルと λ の逆数に対応する $|\mathbf{k}_g| = |\mathbf{k}_0|$ の長さを持つベクトルとでブラッグの条件が表現されていることがわかる。これは逆格子空間で、 $|\mathbf{k}_g| = |\mathbf{k}_0|$ の長さを半径とする球上に逆格子点が存在することと等価である。この球をエwald球という。

さて、理想的な 2 次元格子を考える。格子点は面直方向に存在しない、言い換えれば、面直方向の格子間隔は無限大である。よって、逆格子空間では逆格子点は現れず、点の代わりに面直方向の長さが無限大の線（逆格子線）が現れる（さらに、1 次元格子ならば、面内の一方の格子間隔が無限大となるため、線ではなく面となる）。

しかし、実際の試料表面は凹凸がある。平坦性のよい面がいくつかの段差でつながっている場合、逆格子線は収束性が悪くなることで一定の線幅を持つ逆格子ロッドになる。線幅を持った逆格子ロ

ッドとエワルド球は交点ではなく線として交わり、スクリーンに投影された回折電子線はストリークとして現れる。平坦性が悪い場合、表面近傍で3次元構造を持つようになるため、スクリーンに投影される回折像はスポット状になる。

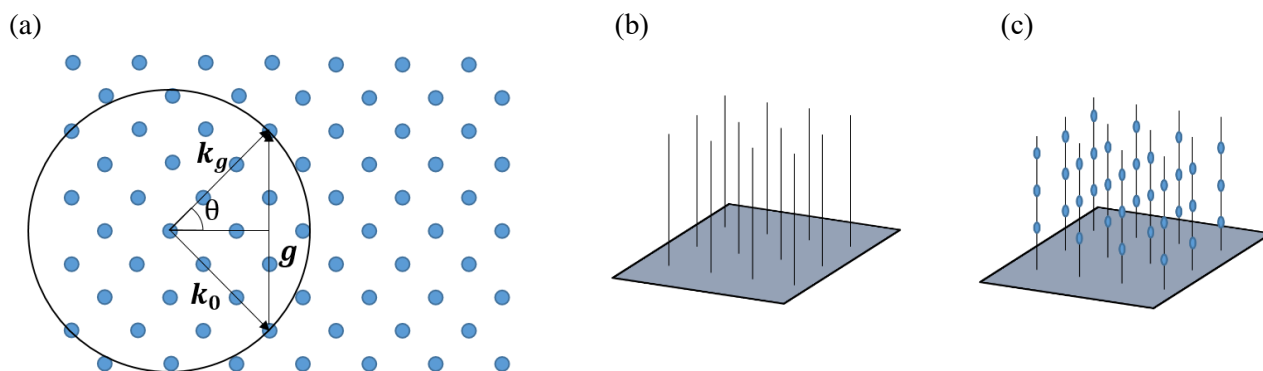


図 1 (a)逆格子空間中のエワルド球 (b)逆格子線 (c)スポット状の逆格子ロッド

2.2.2 X線回折による格子定数の評価

試料の格子定数は、2軸 X線回折装置 (MiniFlex600, Rigaku) および 4軸 X線回折装置 (SmartLab, Rigaku) を用いて評価した。線源が電子線ではなく X線であるため、その波長は異なるものの、回折の原理は前述の電子線回折と同じであり、ブラッグの条件を満たしたときに回折強度が増すことを利用して結晶の原子面間隔を見積もることができる。

図 2, 3 に測定系の概略図を示す。入射角 θ に対して検出角が 2θ となるように測定系を走査することで、膜面垂直方向の結晶面間隔の情報が得られる。入射角が $\theta = 1\sim 6^\circ$ と低角である場合、膜の表面と界面とで反射された X線が回折する。この場合は、膜厚の情報を得ることができる。同様に、試料表面に対して浅い角度で X線を入射し、膜面内での入射角 ϕ に対して検出角 $2\theta_x$ が 2ϕ となるように検出角を走査することで膜面内方向の結晶面間隔の情報が得られる。それぞれを out-of-plane 測定、in-plane 測定と呼ぶ。

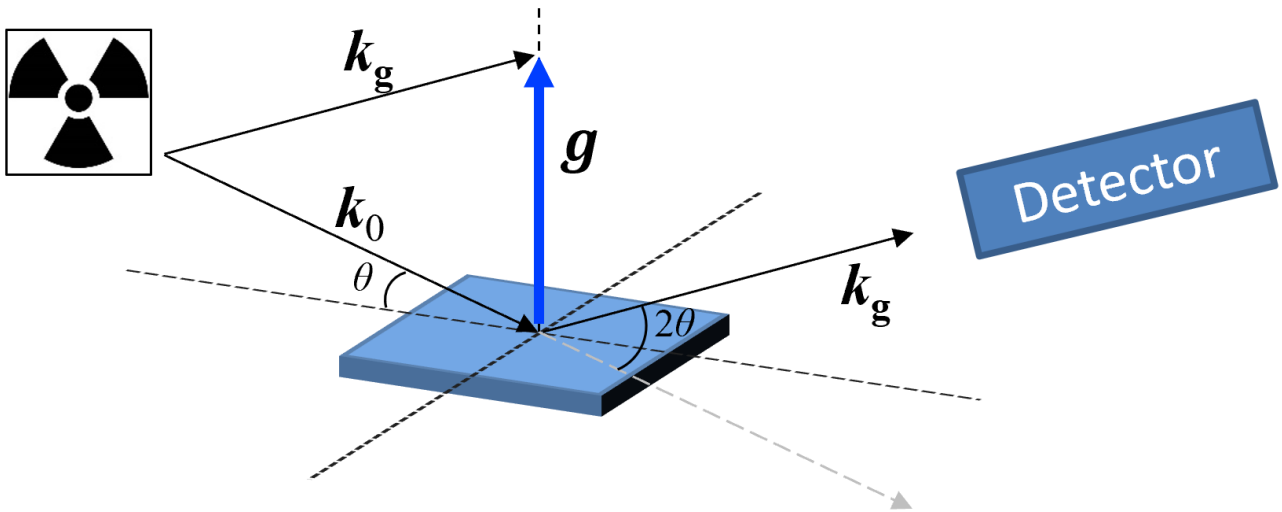


図 2 out-of-plane 測定 の概略図

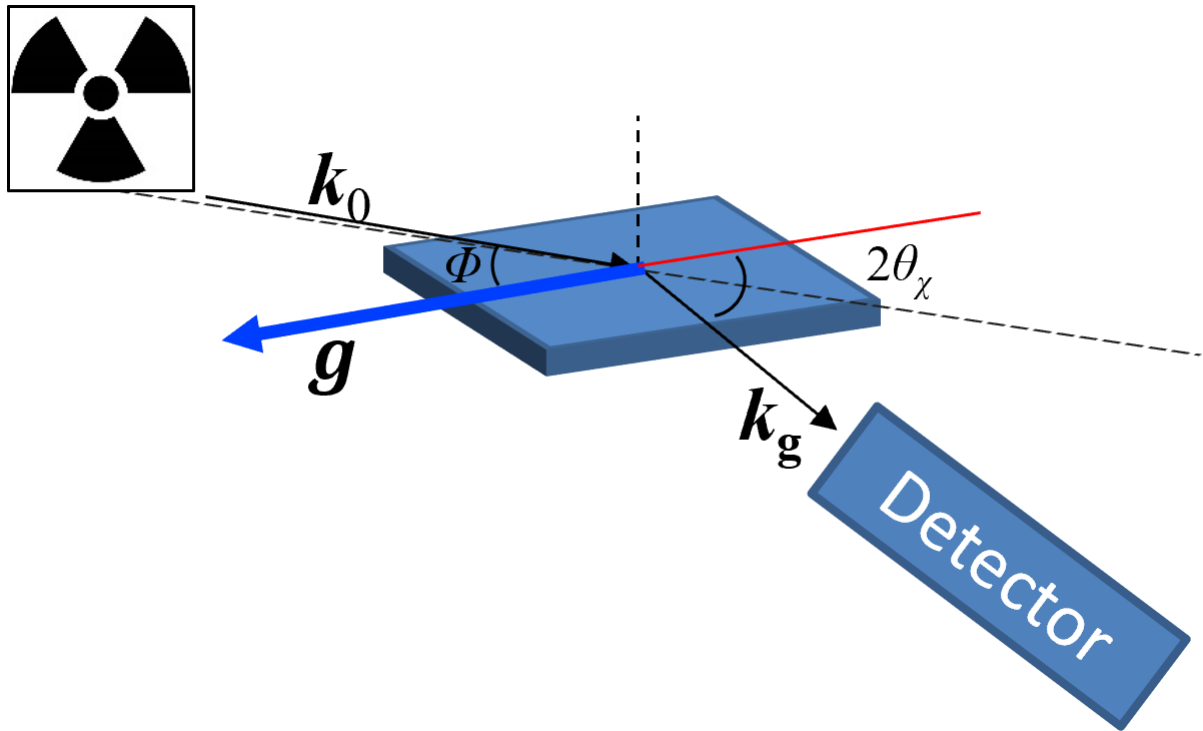


図 3 in-plane 測定 の概略図

2.2.3 超伝導量子干渉－試料振動型磁力計による磁化測定

DC-SQUID (super quantum interface device)では図4のように超伝導リングの中に2つのジョセフソン接合を有する。ジョセフソン接合とは薄い常伝導体や絶縁体を超伝導体で挟んだ構造の接合である。これに臨界電流を超える電流 I を流す。すると、電圧降下を伴わない超伝導電流と、電圧降下を伴う常伝導電流が流れる。AC側からBD側へながれてきた超伝導電流はそれぞれB-A、D-Cの位相差を持ち、

$$I = I' \sin(B - A) \quad \text{および} \quad I' \sin(D - C)$$

の形で表される。よって、超伝導電流の最大値は

$$\begin{aligned} I_{max} &= I' \{ \sin(B - A) + \sin(D - C) \} \\ &= 2I' \sin \frac{(B + D) - (A + C)}{2} \cos \frac{(B - D) + (A - C)}{2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

となる。ここで、B-D, C-Aの位相差は両者を結ぶ経路上でのベクトルポテンシャル A の積として

$$\begin{aligned} B - D &= \frac{2\pi}{\varphi_0} \int_{D \rightarrow B} A \, dl \\ C - A &= \frac{2\pi}{\varphi_0} \int_{A \rightarrow C} A \, dl \end{aligned} \quad (2.6)$$

となるから、その和はリングの周回積分に等しい。つまり、リングに入る磁束 φ に比例する。

$$\begin{aligned} (B - D) + (A - C) &= \frac{2\pi}{\varphi_0} \int_{A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow B} A \, dl \\ &= \frac{2\pi\varphi}{\varphi_0} \end{aligned} \quad (2.7)$$

ここで、 $\varphi_0 = \frac{h}{2e}$ は磁束量子であり、 h, e はそれぞれプランク定数、素電荷である。よって、超伝導電流がリングに入る磁束は周期的に増減することになる。このことから、入力電流から超伝導電流を差し引いた常伝導電流も周期的に増減し、電圧降下が周期的に発生する。これはリングに入る磁束変化を電圧信号として読み出すことになる。試料を決まった周波数で上下に振動させ、ある周波数の磁束変化を発生させる。すると、ピックアップコイルに誘導電流が流れ、それがSQUID素子に磁束を入力する。ロックインアンプで振動周波数に対応する信号を選択的に読み出し、これにより、サンプルの磁化の大きさがわかる。

サンプルはダイヤモンドカッターでサンプル裏面から2 mm×6 mmに切り出し、測定用のストローに詰めた。測定には磁化測定装置 (MPMS3[®] Quantum Design 社製) を用いた。サンプルの振動周波数を14 Hz、測定温度は300 K、 $-7 \text{ T} < \mu_0 H < 7 \text{ T}$ として測定を行った。

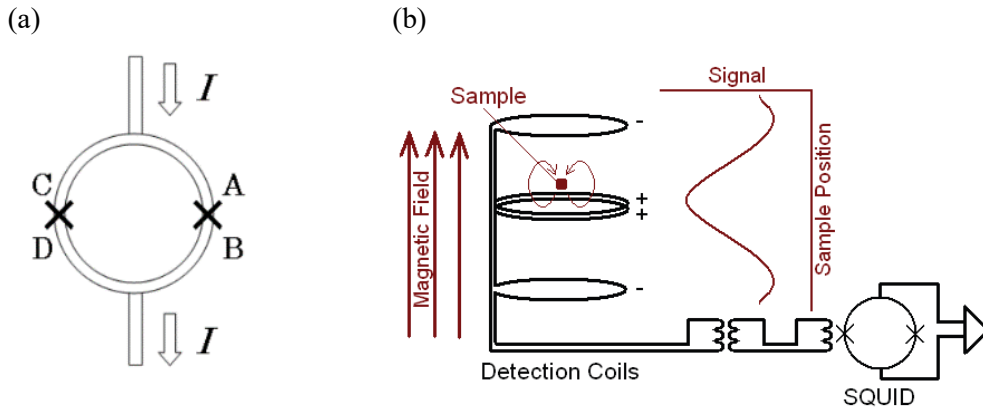


図 4 (a) DC-SQUID の概念図 (b) SQUID-VSM の磁化測定系統

2.2.4 磁気トルク測定による磁気異方性エネルギーの評価

測定には物理特性測定装置 (PPMS[®] Tq-Mag オプション Quantum Design 社製) によるストレーンゲージを用いた。図 5(a) にストレーンゲージの概略図を示す。ここでは、シリコン製のレバーチップ上に piezo 素子が組み込まれたホイートストンブリッジ回路が形成されており、トルクが働くことでレバーチップに微細なねじれが生じ、圧電効果を通じて抵抗変化が生じる。既知の磁気トルクによるねじれに対応した抵抗変化を基準として、未知試料に磁場を印加させながら抵抗変化を読むことで磁気トルクを推定することができる。サンプルは 1.5 mm 角に切り出し、レバーチップ上にグリスを用いて固定した。

一定の外部磁場を MAO(100) 面内で MAO[001] 方向から 360° 回転させながら、5° おきに磁気トルクを測定した。

図 5(b) に示すように、膜面垂直方向に対して α の角度をなして磁場 H を印加すると、ゼーマンエネルギーを減少させるため磁気モーメント M が外部磁場の方向に向こうとする。ここで、磁化容易方向は膜面内方向を仮定している。しかし、磁化容易方向から磁化の向きがずれることで磁気異方性エネルギーが増大するため、磁気モーメントは完全には外部磁場の方向に向かず、外部磁場と磁気モーメントにある角度 θ を生じさせる。系全体のエネルギー E をゼーマンエネルギーと一軸磁気異方性エネルギーの和であると仮定すると、

$$E = -MVH \cos \theta + KV \sin^2(\alpha - \theta) \quad (2.8)$$

のとおり表すことができる。第 1 項がゼーマンエネルギーであり、 V は体積を表す。第 2 項が磁気異方性エネルギーであり、 K は磁気異方性定数である。 θ は系全体のエネルギーを極小にするように決まるので

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = MVH \sin \theta - KV \sin 2(\alpha - \theta) = 0 \quad (2.9)$$

となる。第 1 項が磁気トルク L に相当する。磁場が十分大きく、磁化が飽和していれば、 $\theta = 0$ とみなすことができるため、横軸に α を縦軸に磁気トルクをプロットした磁気トルク曲線は正弦波 $KV \sin 2\alpha$ となる。この振幅から K を見積もることができる。

一方で、異方性磁界が大きい場合は測定系の磁場では飽和させることができない場合がある。その

ような場合でも解析的に K を見積もることができるのが宮島の手法である[29]。今、変数 X 、 Y を次の通り定める。

$$X = \frac{L}{KV} \quad (2.10)$$

$$Y = 2 \left(\frac{L}{MVH} \right)^2 \quad (2.11)$$

(2.7)式と(2.8)式を(2.6)式に代入し、 θ を消去すると、

$$(X - \sin 2\alpha)^2 + (Y - 1)^2 + 2XY \sin 2\alpha = 1 \quad (2.12)$$

を得る。

ここで $\alpha = 45^\circ$ ならば、

$$Y = 1 - X \quad (2.13)$$

というシンプルな関係が成り立つ。

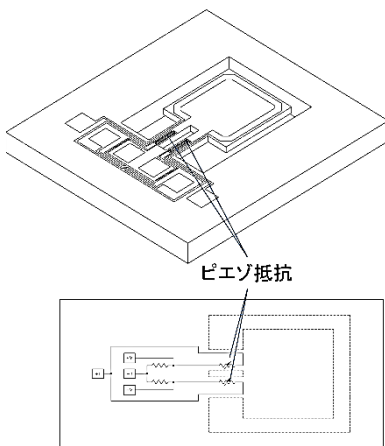
式(2.10)(2.11)を用いて書き改めると、

$$\left(\frac{L}{H} \right)^2 = - \left(\frac{M^2 V}{2K} \right) L + \frac{1}{2} (MV)^2 \quad (2.14)$$

となる。

すなわち、膜面に対して 45° 方向に外部磁場を印加した際のトルク L を横軸に、トルクを外部磁場で割ったものの2乗 $(L/H)^2$ を縦軸にプロットし、直線回帰したときの傾きと切片から K と M を見積もることができる。この手法を宮島の手法と呼ぶ。本研究では異方性磁界の大きなサンプルを取り扱うため、宮島の手法によって磁気異方性定数を評価した。

(a)



(b)

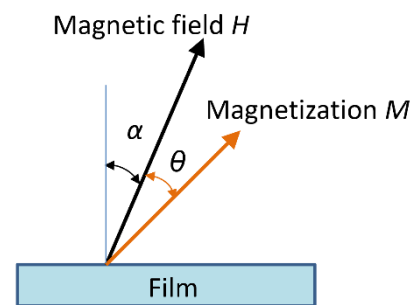


図 5 (a)トルクチップの概略図 (b) トルク測定時の印加磁場と磁化の関係

第3節 実験結果と考察

3.1 反射高速電子線回折像について

図 6 に代表的な成膜前後の反射高速電子線回折像を示す。電子線は MAO(001)面に低角で[100]方向に入射している。膜厚が違っていても RHEED 像は同様であった。成膜後に見られたストリークパターンは、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ や CFO/MgO などのエピタキシャル膜で観測された像と同様であることから、本研究で成膜した CFO/MAO は平坦性の良いエピタキシャル薄膜であることが示唆される[30][23]。また、成膜後のストリークの間隔が成膜前のもののおよそ半分になっていることから基板の倍の周期を示す表面再構成が生じていることがわかる。



図 6 (a)MAO(001)[100]の RHEED 像 (b)CFO/MAO(001)[100]の RHEED 像

3.2 X 線回折による格子定数の評価について

図 7(a)および(b)に out-of-plane および in-plane 測定の結果を示す。それぞれの測定において CFO(004) および CFO(800)に対応するピーク位置から膜面垂直および面内方向の格子定数を見積もった。横軸に膜厚を、縦軸に $a_{//}$ および a_{\perp} をプロットすると図 7(c)のようになった。膜厚の増加とともに格子緩和が起きている様子がわかる。

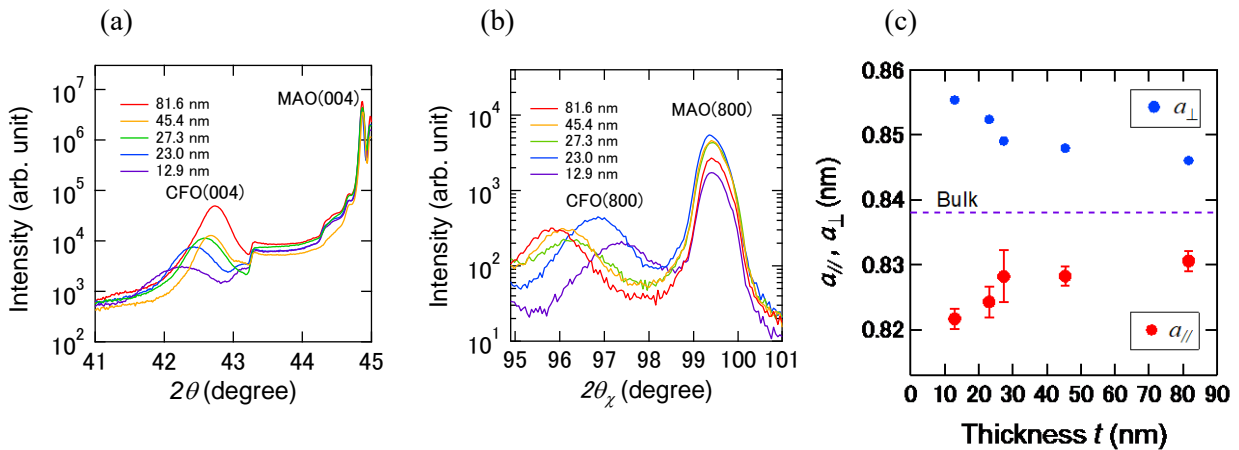


図 7 (a)out-of-plane 測定 of XRD プロファイル (b)in-plane 測定 of XRD プロファイル
(c) $a_{//}$ および a_{\perp} の膜厚依存性

3.3 走査型透過電子顕微鏡(STEM : scanning transmission electron microscopy)による界面近傍の構造解析について

界面近傍の薄膜の構造を詳細に調べるため走査型透過電子顕微鏡(JEOL, JEM-ARM200)による CFO(81nm)/MAO の STEM-BF (bright field) 像を取得した。図 8(a)に得られた STEM-BF 像を示す。原子番号の小さい MAO は明るく、原子番号の大きい CFO は暗く観測されている。ここで界面からの距離 D に対して、膜面内の格子定数がどのように変化しているかを調べるため、次の手順により画像を解析した。

- (1) 図 8(a) をフーリエ変換し、面内の格子間隔に着目するため、図 8(b)の橙色に示す範囲にマスクをかけ、逆フーリエ変換した。
- (2) 逆フーリエ変換して得た画像に対し、 (x, y) 座標およびその座標の輝度を 1 ピクセルごとを取得した。画像は 1024×1024 ピクセルである。
- (2) $(0,0) \sim (1023,0)$ までのラインプロファイルをフーリエ解析し、格子間隔に対応したピークをガウス関数でフィッティングした。そのピーク位置から $x=0$ での平均的な格子定数 $a_{//}(0)$ を得た。同様に $a_{//}(1) \sim a_{//}(1023)$ も得た。
- (3) $y=384$ pixel (15 nm) を界面として、界面からの距離 D を定義し、 D までの膜の平均的な格子定数 $\bar{a}_{//}^{\text{STEM}}(D)$ を次のとおり算出した。

$$\bar{a}_{//}^{\text{STEM}}(D) = \frac{1}{D} \int_0^D a_{//}(D) dD \quad (2.15)$$

図 8(c), (d) はそれぞれ図 8(a) の白枠部の拡大図と、同個所を(1)の手順で変換した画像である。

横軸に D を、縦軸に $\bar{a}_{//}^{\text{STEM}}(D)$ をプロットしたものを図 8(e) に示す。格子緩和は界面近傍で急激に生じており、 $D \sim 5$ nm 以降からは徐々に起きていることがわかった。得られた結果は XRD から見積もられた平均的な格子定数と標準偏差の範囲内で一致している。ここで、CFO(5nm)/MAO の平均的な格子定数と CFO(81 nm)/MAO の $\bar{a}_{//}^{\text{STEM}}(5 \text{ nm})$ は違ってもよいはずである。Gatel らの報告によれば、反応性 MBE 法で成膜した CFO(5 nm)/MAO(001) では格子緩和が見られなかった[31]。また、Niizeki らの報告によれば、反応性スパッタリング法で成膜した CFO(50 nm)/MgO(001) でも格子緩和が見られなかった[23]。これらのことから格子緩和の発生メカニズムは成膜手法のみならず、下地や膜厚に依存することがわかった。

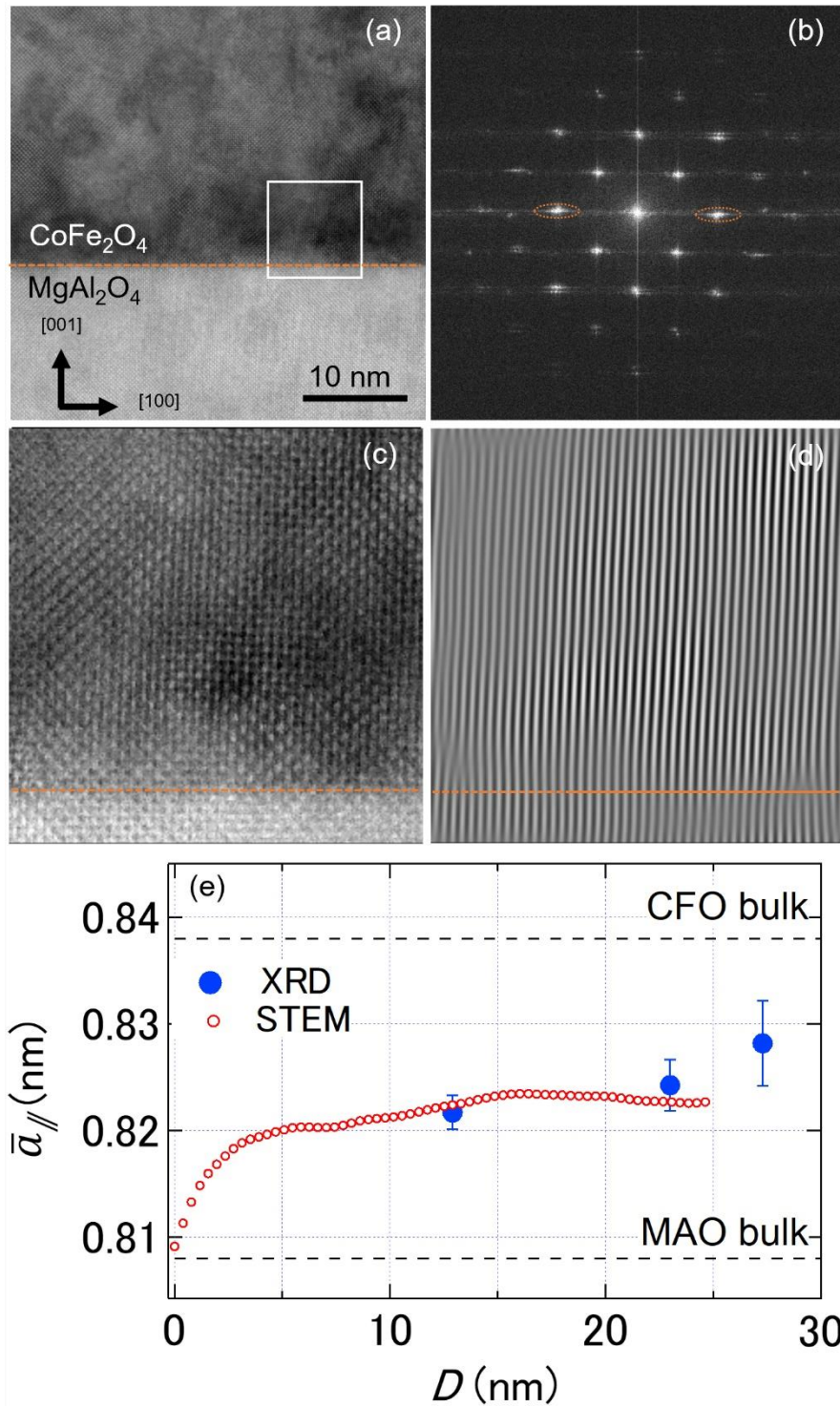


図 8 (a) CFO(81 nm)/MAO の界面近傍における STEM-BF 像。橙色の線は界面を表す。
 (b) (a)のフーリエ変換画像。橙色で示した楕円内部を逆フーリエ変換した。
 (c) (a)の白枠部の拡大図。
 (d) (b)を逆フーリエ変換した画像の(c)に相当する部分。

3.4 ポアソン比について

立方晶薄膜に正方歪を加えたとき、膜面内および膜面垂直方向の歪はそれぞれ次の通りである。

$$\varepsilon_1 = \frac{a_{\parallel} - a_0}{a_0} \quad (2.16)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{a_{\perp} - a_0}{a_0} \quad (2.17)$$

ここで、 a_{\parallel} 、 a_{\perp} は歪んだ後の膜面内および膜面垂直方向の格子定数、 a_0 は歪む前の格子定数である。見かけのポアソン比 ν^* と intrinsic なポアソン比 ν には次の関係が成り立つ[32]。

$$\begin{aligned} \nu^* &= \frac{-\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \\ &= \frac{2\nu}{1-\nu} \end{aligned} \quad (2.18)$$

本研究で成膜したサンプルの ε_2 を縦軸に、 $-\varepsilon_1$ を横軸にプロットしたものを図 9 に示す。この傾きが見かけのポアソン比であり、 $\nu^* = 1.06 \pm 0.02$ とであることがわかった。式(2.8)から intrinsic なポアソン比は $\nu = 0.35 \pm 0.01$ であることがわかった。Lisfi らの報告によると PLD 法で成膜した CFO/MgO のポアソン比は $\nu = 0.34$ であり[33]、Niizeki らの報告では反応性スパッタリング法で成膜した CFO/MgO の場合は $\nu = 0.58$ であった[23]。Co フェライト薄膜のポアソン比については文献[32]で詳しく議論されている。成膜手法や基板によってポアソン比は 0.1~0.6 程度で変化するようだ。

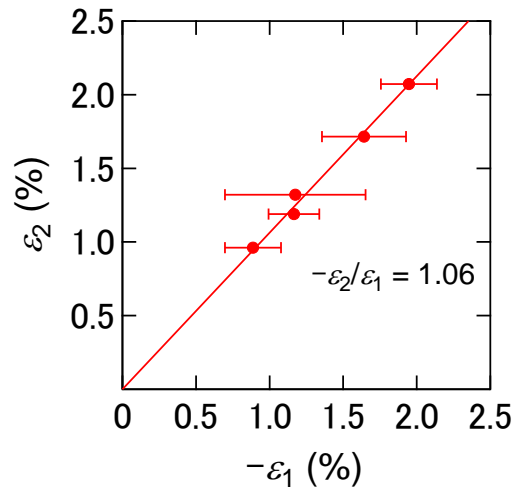


図 9 ε_2 vs. $-\varepsilon_1$ プロット

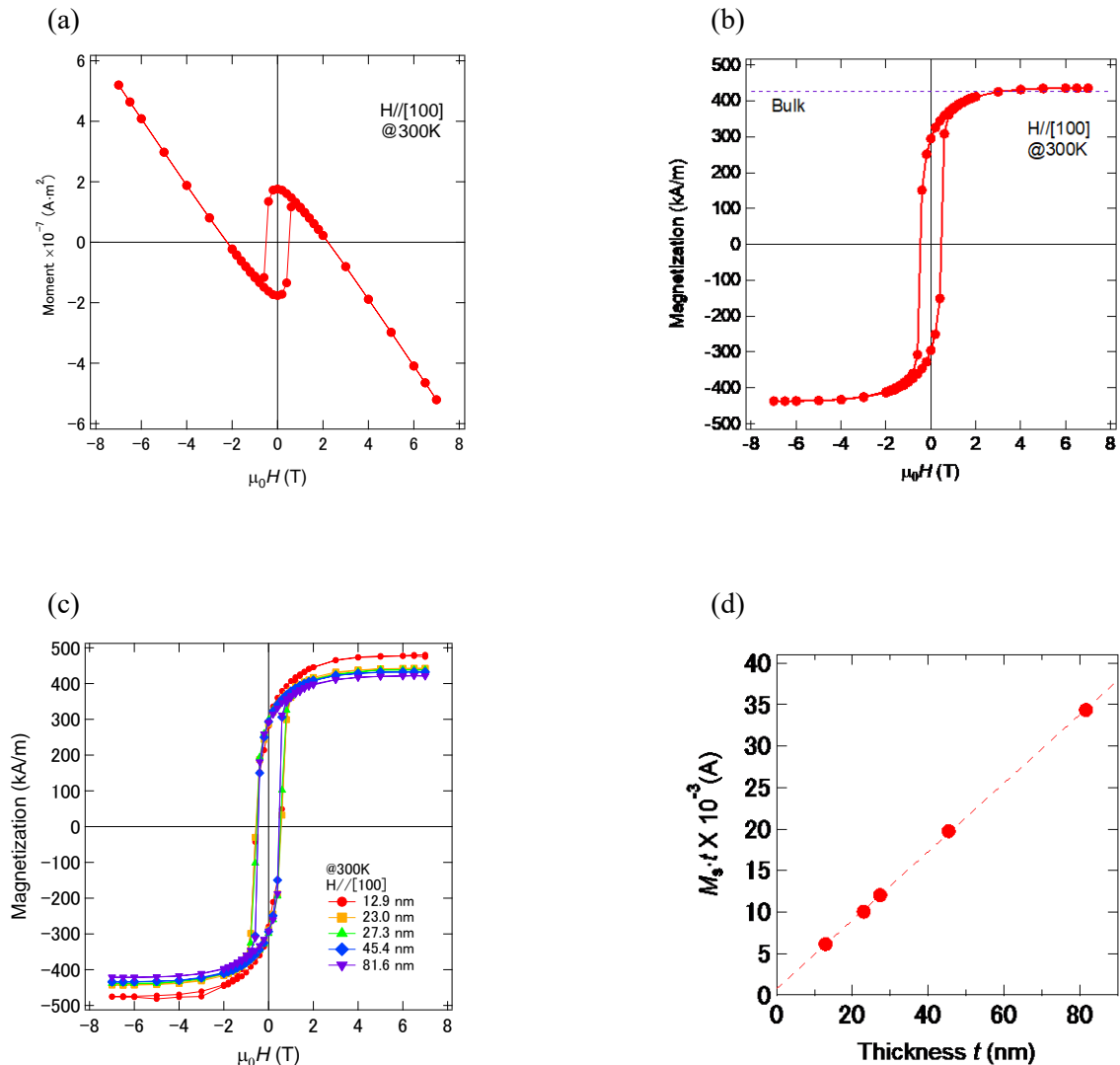
3.5 磁化測定について

図 10(a) に CFO(45.4 nm)/MAO の磁化測定の結果を示す。磁場は MAO[100]方向に $-7 \text{ T} < \mu_0 H < 7 \text{ T}$ の範囲で印加した。測定データには基板の反磁性成分と CFO 薄膜の強磁性成分が含まれる。反磁性成分は磁場に対して帯磁率に比例して線形に変化する。一方で、強磁性成分は飽和磁場以上では磁化の値が一定である。このことから、飽和磁場以上での磁場に対する磁化プロットの傾きから反磁性成分の帯磁率が得られ、データから反磁性成分を差し引くことで CFO 薄膜の強磁性成分のみが得られる。ここでは、 $\mu_0 H = 6 \text{ T}$ で飽和していると仮定した。さらにサンプルの面積を顕微鏡画像によって測定し、X 線小角反射率測定法から得られた膜厚との積によって薄膜の体積を算出した。この体積で磁化を規格化し、単位体積あたりの磁気モーメントをプロットすると図 10(b)となる。

このようにして得たすべてのサンプルの磁化曲線を図 10(c)に示す。いずれの試料も飽和磁化が

バルクの値 ($M_s = 425 \text{ kA/m}$) に近い値を示した。ここで、磁化の膜厚依存性を調べるため横軸に膜厚 t を縦軸に飽和磁化と膜厚の積 $M_s \cdot t$ をプロットしたものを図 10(d)に示す。この傾きが intrinsic な飽和磁化に対応しており、 $M_s = 412 \pm 4 \text{ kA/m}$ となった。CFO/MgO では、Y 切片が負の値になったことから MgO 基板との界面に磁気的な dead layer が生じていることが指摘されている[23][24]。その原因は基板と膜の結晶構造の違いに起因する Anti-phase boundaries(APBs)であると考えられている。一方で、スピネル基板上に成膜した本研究では Y 切片は $0.76 \pm 0.16 \times 10^{-3} \text{ A}$ と正の値となった。このことから界面近傍で dead layer は生じておらず、むしろ磁化が増大していることが示唆された。

磁化が増大する原因の可能性の 1 つとして CFO の正スピネル化が考えられる[34]。MgAl₂O₄ 基板は正スピネル構造であり、例えば(100)面を[010]方向に見ると Mg²⁺で構成される A-layer と(Al₂O₄)²⁻で構成される B-layer とが交互にスタックしていることがわかる。一方で、逆スピネル構造である CFO は Fe³⁺で構成される A-layer と(CoFeO₄)³⁻で構成される B-layer とが交互にスタックしている。よって、初期成長の段階で逆スピネル構造を維持すると図 10(e)のように基板との界面に電荷の不連続が生じ、系のエネルギーが増加してしまうが、図 10(f)のように界面近傍で CFO が正スピネル構造をとることでこの問題は避けられる。本来の逆スピネル CFO が $3 \mu_B$ を示すのに対し、Co²⁺が A-site に入った場合は $7 \mu_B$ となる。よって、界面近傍で CFO が正スピネルになることで飽和磁化が増大している可能性が考えられる。



(e)

逆スピネル

A-layer	Fe	+3
B-layer	Al ₂ O ₄	-2
A-layer	Mg	+2
B-layer	Al ₂ O ₄	-2

(f)

正スピネル

A-layer	Co	+2
B-layer	Al ₂ O ₄	-2
A-layer	Mg	+2
B-layer	Al ₂ O ₄	-2

(g)

	A-site	B-site	Total M
Inverse spinel	-5 μ_B ↓	3 μ_B ↑ 5 μ_B ↑	3 μ_B ↑
Normal Spinel (Co ²⁺)	-3 μ_B ↓	5 μ_B ↑ 5 μ_B ↑	7 μ_B ↑

- 図 10 (a) CFO(45.4 nm)/MAO の磁化測定の結果 (生データ)
 (b) CFO(45.5 nm)/MAO の磁化曲線
 (c) 全サンプルの磁化曲線
 (d) $M_s \cdot t$ プロット
 (e) 逆スピネル CFO と正スピネル MAO の界面の電荷の様子
 (f) 正スピネルと仮定した CFO と MAO の界面の電荷の様子
 (g) 逆スピネルおよび正スピネル構造の CFO の磁気モーメント

3.6 反応性スパッタリング法で成膜した膜の磁気構造について

先行研究では主に MBE や PLD でエピタキシャル CFO 薄膜を得ていたが、飽和磁化が大きく減少する傾向があった。しかし、近年になって反応性スパッタリング法で成膜した CFO 薄膜の飽和磁化はバルクと同等になることが示されつつある。ここでは、それぞれの手法で成膜した CFO 薄膜のカチオンの価数について考察する。

反応性 MBE によって成膜した CFO 薄膜のカチオンの価数については文献[9]で X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) および X-ray absorption fine structure (XAFS)を用いて詳細に調べられている。XPS ではサンプルに一定のエネルギーを持った軟 X 線を照射し、原子軌道の電子が光エネルギーによって光電子としてたたき出される。この光電子のエネルギースペクトルを測定することで、エネルギー保存則から元素の種類や電子状態を評価することができる。また、XAFS では吸収端近傍の X 線吸収スペクトルを測定することで着目する元素周囲の局所構造や価数、配位構造を評価することができる。

図 11(a,b)に反応性 MBE で成膜した CFO 薄膜の Co 2p および Fe 2p 軌道の光電子スペクトルを文献[9]から引用する。ここで、測定した CFO の組成比は Co : Fe = 0.9 : 2.1 で Fe リッチな組成である。CFO 薄膜の Co 2p 軌道由来の光電子スペクトルが CoO/MgO(001)のものとよく一致していることから Co の価数は 2+であることがわかる。一方で、Fe 2p 軌道の光電子スペクトルは Fe₃O₄/MgO(001)のものとよく一致しており、明らかにそのピーク位置が γ -Fe₂O₃/MgO(001)のものよりも低エネルギー側にシフトしていることから Fe の価数は 2+および 3+が混在していることがわかる。これらの結果は XAFS でも確認されており、Fe²⁺と Fe³⁺の存在比は 15:85 と推定されている。

次に、反応性スパッタリング法によって成膜した CFO 薄膜の XAFS スペクトルを図 11(c,d)に示す。CFO 薄膜は本研究と同様の手順で当研究室にて成膜したものであり、基板には MgAl₂O₄ではなく MgO(001)を用いている。Co の吸収端近傍の構造を見ると、ピークの形状は CoO (標準試料)に非常に類似しており、Co₃O₄ (標準試料)と大きくことなることから Co の価数は 2+であると推測できる。一方で、Fe のピーク形状は本研究室で成膜した γ -Fe₂O₃とよく一致していることから Fe の価数は 3+、すなわち、2+を含まないことがわかる。

反応性 MBE で成膜した CFO 薄膜は Fe²⁺を含んでいるのに対して、反応性スパッタリング法によって成膜した場合は Fe²⁺を含んでいない。これは反応性スパッタリング法の酸化力が反応性 MBE のそれに比べて強いためであると考えられる。CFO 成膜時のプラズマ発光スペクトルを確認した例では、酸素プラズマ由来の発光スペクトルが確認されている。

Fe²⁺が存在しないということは、カチオンの空格子が存在することを意味する。本研究に用いたターゲットは FeCo(1:3)であり、やや Fe リッチである。これを用いて成膜した CFO 薄膜の化学式を Co_{0.75}Fe_{2.25}O₄と表記するならば、暗示的に(Fe³⁺)[Co²⁺_{0.75}Fe²⁺_{0.25}Fe³⁺]O₄ というカチオン分布であることを含意している。ここで、()内は A-site、[]内は B-site を占めるカチオンを意味する。前述のとおり Fe²⁺が含まれていないことが XAFS の結果から示唆されるので、それを考慮すれば化学式は (Fe³⁺)[Co²⁺_{8/11}Fe³⁺_{13/11}□_{1/11}]O₄ とすべきだろう。□はカチオンの空格子を表す。この空格子の存在が結晶成長の際に重要な役割を担っていることが推測される。例えば、B-site には Co²⁺と Fe³⁺がランダムに配置されることで磁氣的フラストレーションを解消することができる。空格子の存在が、結晶が成長する際にそれを介した原子の移動を可能とするならば、空格子の存在は最適なカチオン配置で結晶成長することに資することになる。FeCo(1:2)をターゲットとして反応性スパッタリング法で成膜した CFO 薄膜の飽和磁化は約 400 kA/m であり[23]、バルクの値に比べてやや小さいという結果もこのモデルに合致する。すなわち、この組成比で Co²⁺と Fe³⁺の価数を仮定すると空格子はない。空格子を介した原子の移動がなくなるとすれば、B-site 内で Co²⁺と Fe³⁺の価数がランダムに配置されにくく、局所的な磁氣的フラストレーションが生じ、飽和磁化が減少する可能性がある。反

応性 MBE や PLD のような酸化力が弱いプロセスでは、同様にして Co^{2+} と Fe^{3+} がランダムに配置されず局所的な磁氣的フラストレーションが生じることで飽和磁化が減少するのではないかと考える。

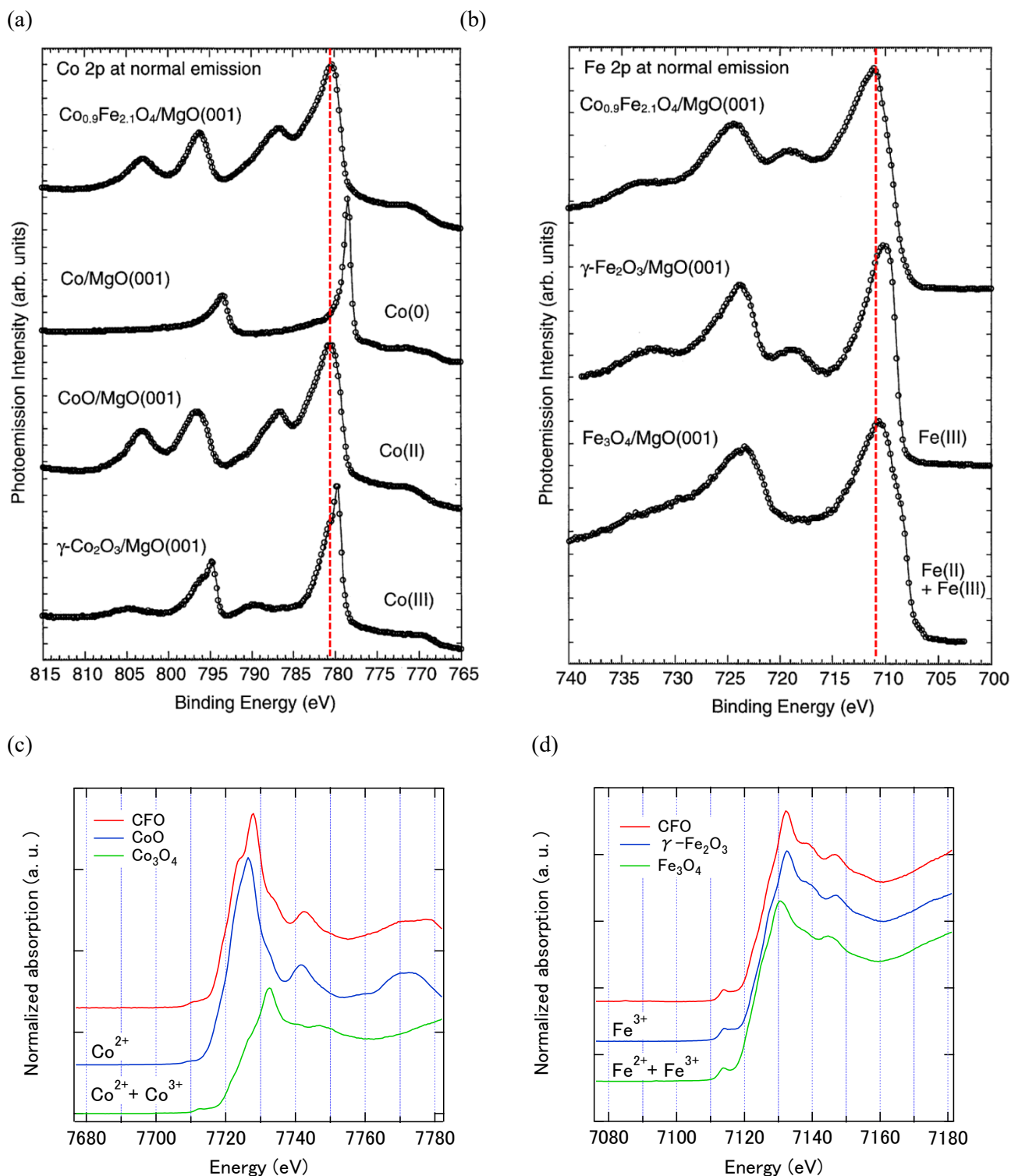


図 11 反応性 MBE で成膜した CFO 薄膜の(a)Co 2p 軌道由来の XPS プロファイルおよび(b) Fe 2p 軌道由来の XPS プロファイル[9]。反応性スパッタリング法によって成膜した CFO 薄膜の(c)Co の K 吸収端近傍の XAFS スペクトルおよび(d)Fe の K 吸収端近傍の XAFS スペクトル。

3.7 磁気トルク測定による磁気異方性エネルギーの評価

図 12(a)に CFO(45.4 nm)/MAO(001)の磁気トルク曲線を示す。ここで、横軸は MAO[001]方向と磁場のなす角度 θ であり、縦軸は単位体積当たりのトルクである。磁場は(100)面内で回転させた。 $\mu_0 H = 9\text{T}$ のときでトルク曲線にヒステリシスが現れたことから異方性磁界 H_A は $\mu_0 H_A > 9\text{T}$ であることがわかる。また、 $\theta = 0, 180^\circ$ でトルクが急峻に変化し、 $\theta = 90, 270^\circ$ で緩やかに変化していることから膜面垂直方向が磁化困難方向、膜面内方向が磁化容易方向であることがわかる。

トルク曲線は正弦波とならなかったことから異方性磁界は印加磁場よりも十分大きいことがわかった。よって、振幅から磁気異方性定数を評価することは適当でないため、宮島の手法によって磁気異方性定数を評価した。図 12(b)の横軸は $\theta = 45^\circ$ の時の単位体積あたりのトルクに -1 を乗じたものであり、縦軸はそれを磁場で割ったものの 2 乗である。宮島の手法では、シングルドメインを仮定して系のエネルギーを計算している。よって、磁場が小さい領域ではドメインがいくつかに分かれて磁場に応答するため、プロットを直線回帰することは妥当ではない。ここでは、 $\mu_0 H \geq 6\text{T}$ のプロットを用いて直線回帰を行った際の傾きと切片から M_s と K_u を見積もった。その結果は $M_s = 410\text{ kA/m}$, $K_u = -3.2\text{ MJ/m}^3$ であった。磁化曲線から得られた飽和磁化と宮島の手法から得た飽和磁化($M_s = 435\text{ kA/m}$)が近いことから、この解析手法がこの系で有効であることが示された。また、評価された K_u は実効的な値であり、形状磁気異方性エネルギー $-\mu_0 M_s^2/2 \approx -0.1\text{ MJ/m}^3$ を含んでいることから intrinsic な誘導磁気異方性エネルギーは $K_u = -3.1\text{ MJ/m}^3$ である。同様に、すべてのサンプルについて K_u を評価した。

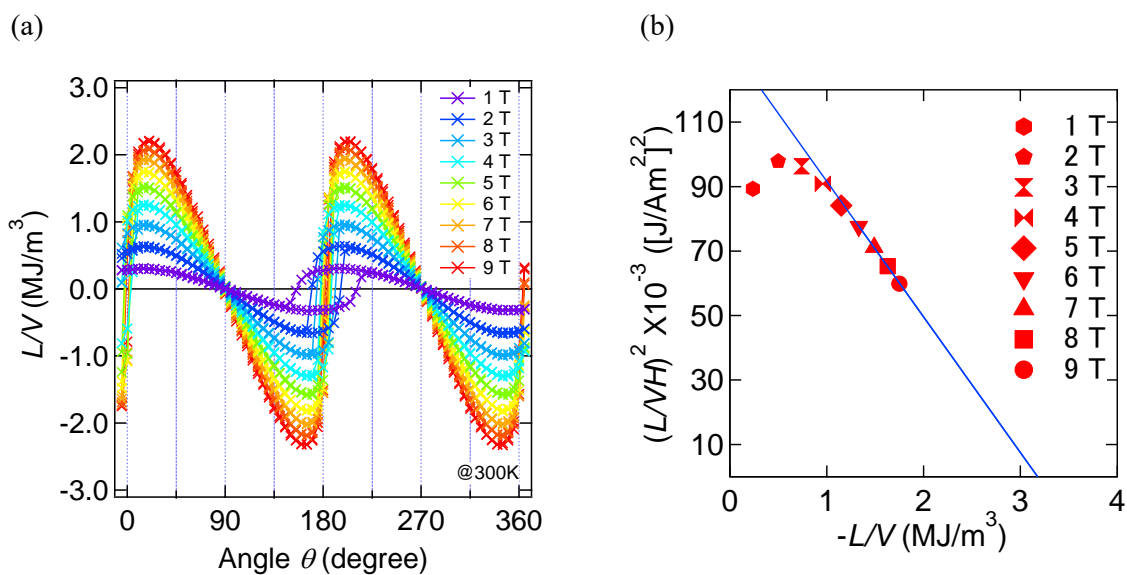


図 12 (a)CFO(45.4nm)/MAO のトルク曲線 (b)CFO/MAO の宮島プロット

3.8 磁気弾性定数の評価

図 13 の縦軸に K_u を、横軸に tetragonality をプロットした。赤のプロットは本研究結果であり、青のプロットは文献[23]のものである。プロットを直線回帰したときの傾きが磁気弾性定数に相当することが式(1.35)からわかる。赤のプロットを直線回帰したときの傾きから見積もった磁気弾性定数は $B_1 = 0.15 \pm 0.01 \text{ GJ/m}^3$ となった。一方で、報告されている磁歪定数、弾性定数 ($\lambda_{100} = -590 \times 10^{-6}$, $C_{11} = 273 \text{ GPa}$, $C_{12} = 106 \text{ GPa}$) を用いて磁気弾性定数を見積もると $B_1 = 0.14 \text{ MJ/m}^3$ となる[35][14]。これらがよく一致していることから、現象論的な磁気弾性効果の枠組みが少なくとも $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -0.04$ という広い範囲まで成立していることがわかった。

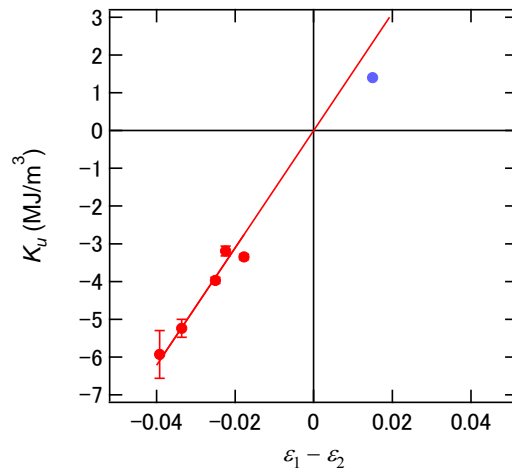


図 13 K_u vs. tetragonality プロット

3.9 タイトバイディング法による計算との比較

J. Inoue らは CFO に正方歪を加えたときに誘導される一軸磁気異方性エネルギーをタイトバイディング法によって計算した[36]。そこでは八面体配位の Co^{2+} の軌道を考慮したシングルイオンモデルを拡張し、第 2 近接サイトの軌道までを考慮して計算を行っている。図 14(a)にその計算結果を示す。横軸は tetragonal な結晶場であり、正方歪に比例する。縦軸は一軸磁気異方性エネルギーであり、いずれも Co^{2+} のスピン軌道相互作用の大きさと規格化されている。計算結果は三回対称の結晶場の大きさ (V_T^0) をいくつか仮定して示されている。

正方歪を加えたときに Co の d 電子がどの軌道に入るかを考える。まず、歪がないときには立方対称であることから 2 つの d_y 軌道と 3 つの d_e 軌道に分かれる。ここで対称性から 3 つの d_e 移動は縮退している。それを xyz 座標系で d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 軌道とする。

ここで、xy 平面で正方引張歪を加えると d_{xy} 軌道は酸素原子と離れるためクーロンエネルギーが減少し、結果的にエネルギー準位が低下する。一方で、 d_{yz} , d_{zx} 軌道は酸素原子と近づくためクーロン反発によりエネルギー準位が上昇する。 d_{yz} , d_{zx} 軌道の線形結合は図 14(b)に示す通りドーナツ状の軌道が上下にできる形となる。ここで 7 つの 3d 電子をフント則に従って各準位に入れていくと、アップスピン電子が 5 つの軌道を全て占め、残りの 2 つがエネルギーの低い方から入っていく。1 つは d_{xy} 軌道に入るのだが、もう一つのダウンスピンはスピン軌道相互作用を考慮すると、上下にできたドーナツ状の軌道のうち反時計回りの軌道に入ったほうがエネルギー準位を下げられる。それらの軌道のエネルギー差はスピン軌道相互作用の大きさに等しくなることから、面内の引張歪を加えたときの極限は Co^{2+} のスピン軌道相互作用の大きさに近づいていくことに

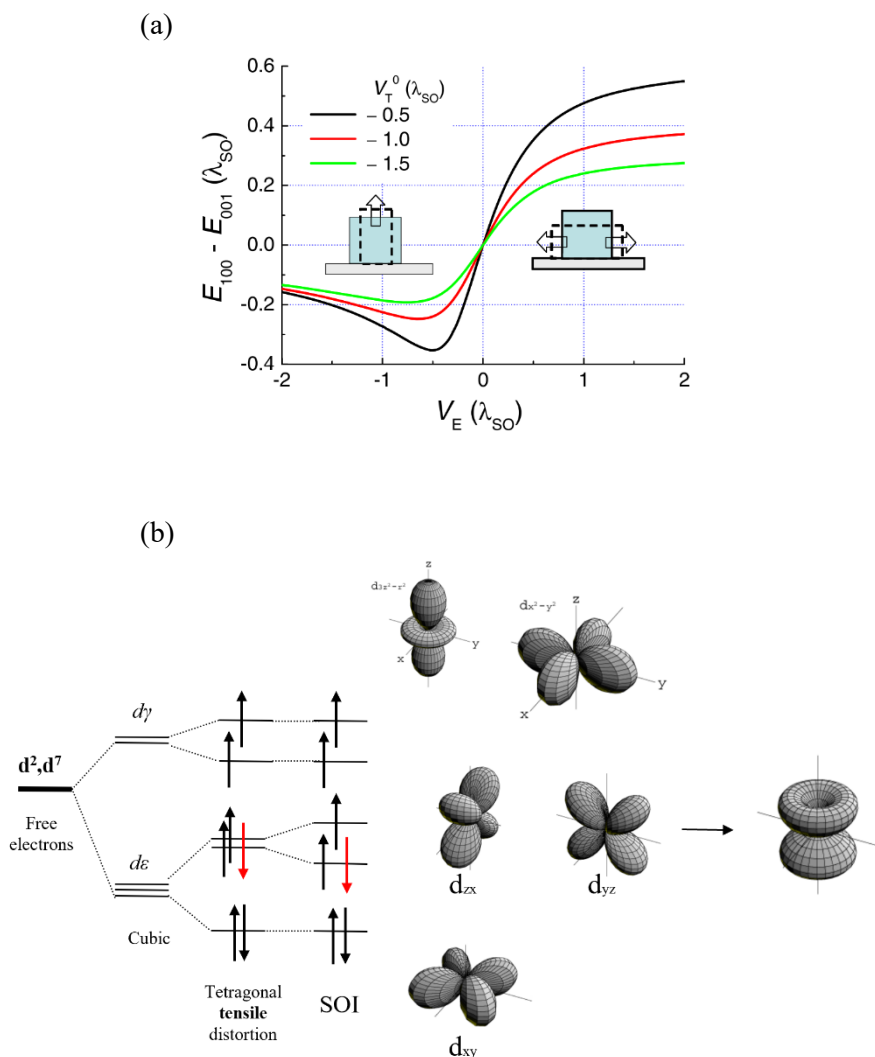
なる。

次に、 xy 平面内で正方圧縮歪を加えると、図 14(c)のように d_{yz} , d_{zx} 軌道のエネルギー準位が低下し、 d_{xy} 軌道の準位が上昇する。ここに 7 つの $3d$ 電子を入れると、アップスピン電子が 5 つの軌道を全て占め、残りの 2 つが縮退した d_{yz} , d_{zx} 軌道に入り、磁気異方性が消失する。すなわち、面内の圧縮歪を加えたときの極限は磁気異方性エネルギーがゼロになる。

図 14(a)に示された計算結果は、面内引張歪と圧縮歪の両極限で上記の値に向かっており、また歪が小さい領域では正方歪に対して線形に変化していることから上記の物理モデルに合致する。ただし、縦軸と横軸がスピン軌道相互作用の大きさを規格化されているため、実際の正方歪の大きさととの関係は半定量的にしかわからない。

ここで、スピン軌道相互作用の大きさを $\lambda_{SOI} = 10 \text{ meV}$ として[37]、計算結果の縦軸を MJ/m^3 の単位で再プロットすると、図 14(d)となる。本研究で得られた結果は緑枠で囲んだ範囲に、先行研究の結果は青枠で囲んだ範囲にあるだろう。こうしてみると“ $\epsilon_1 - \epsilon_2 = -0.04$ が大きな歪だ”とここまで述べてきたが、現象からすればそれは歪の一次の応答として扱える程度の大きさであったことがわかる。

本研究では面内の圧縮歪を加えたが、歪が小さければ歪に対する応答が図 14(d)のとおり原点に対称であることから、逆に $\epsilon_1 - \epsilon_2 = +0.04$ の引張歪を加えることで $K_u \approx 6 \text{ MJ/m}^3$ となることが推測できる。この大きさは $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($K_u = 5 \text{ MJ/m}^3$) のそれを上回る[38]。本研究結果はレアアースフリーの材料でもミスフィットエンジニアリングによって高性能な強磁性材料を生み出すことができるという可能性を示した。



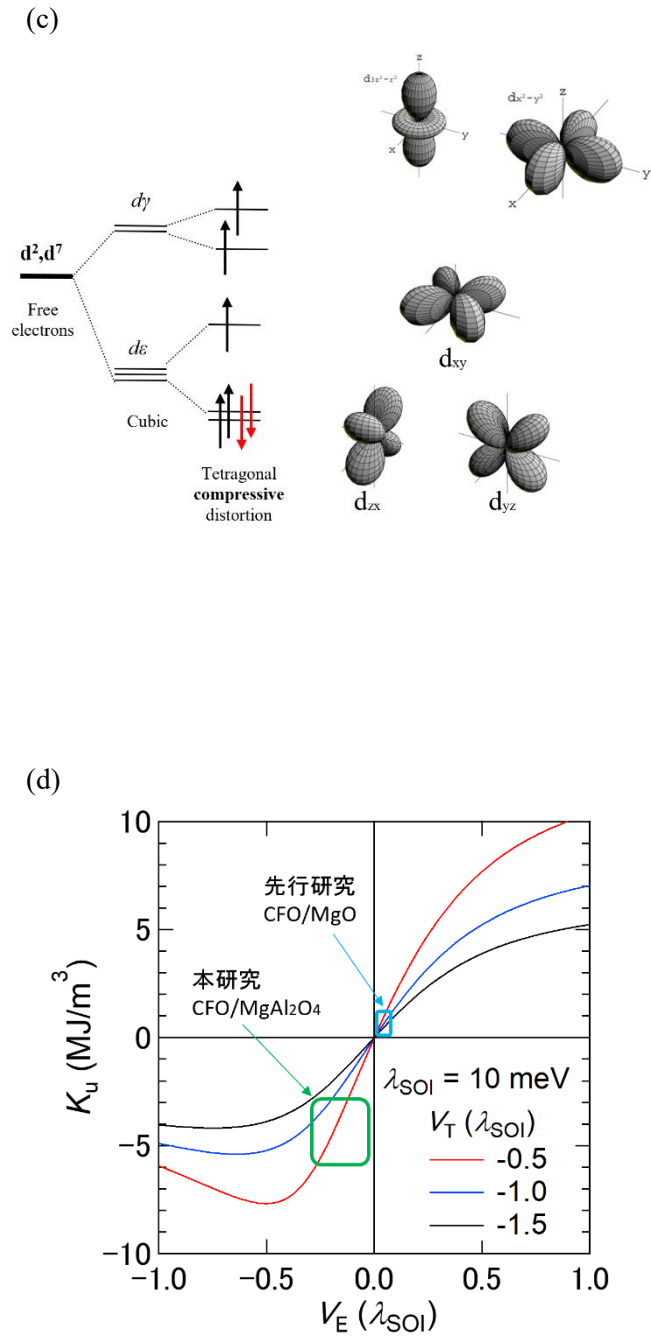


図 14 (a) 正方歪によって誘導される K_u の計算結果
 (b) 面内引張歪を加えたときの Co $3d$ 電子のエネルギー準位の極限
 (c) 面内圧縮歪を加えたときの Co $3d$ 電子のエネルギー準位の極限
 (d) $\lambda_{\text{SOI}} = 10 \text{ meV}$ として(a)の縦軸を MJ/m^3 の単位で replot した結果

第4節 結論

Co フェライト(CFO)は代表的なスピネルフェライトの1つであり、磁歪定数が大きいという特徴があるため、歪を加えることで大きな磁気異方性エネルギーを誘導できる。しかし、歪によって誘導される磁気異方性エネルギーは現象論的な理解に留まっており、どこまでの歪に対してそれが成り立つかは不明である。実験的に CFO を薄膜化し、エピタキシャル歪を導入することで大きな磁気異方性エネルギーを得ようとする研究は数多く存在する。そこではエピタキシャル歪を導入することに成功しているものの、その歪の大きさから期待される磁気異方性エネルギーは見いだされていない。また、飽和磁化が大幅に減少する傾向がある。よって、CFO の成膜技術が未熟である。最近になって、反応性スパッタリング法によって成膜した CFO 薄膜がバルクと同等の飽和磁化と歪の量から期待される磁気異方性エネルギーを発現することが報告された。しかし、そのような良質な CFO 薄膜の報告例は歪が小さい場合のみである。

本研究では、磁気弾性効果の枠組みがどの程度の歪にまで成り立つかを明らかにするため、先行研究よりも大きな歪を導入し、特に磁気異方性エネルギーに着目しながら、結晶構造や磁気特性を評価した。先行研究では CFO と格子定数が近い MgO(001)基板を用いている。そこで、本研究では、より格子ミスマッチが大きい MgAl₂O₄(001)基板を採用した。

高速反射電子線回折による CFO 薄膜表面の構造評価では、スピネル構造に特徴的なパターンが得られ、ストリーク状の回折像が得られたことから平坦性の良いエピタキシャル CFO 薄膜が成長したことがわかった。

X線回折により膜面内および膜面垂直方向の平均的な格子定数を見積もった。さらに、界面近傍の構造については STEM によって直接観測した。STEM 像から格子緩和は界面から約 5 nm までに急激に起きている様子がわかった。また、STEM 像から見積もった膜の平均的な格子定数は XRD の結果に一致した。ポアソン比を見積もると $\nu = 0.35 \pm 0.01$ であり、成膜後に単位格子の体積が減少していることがわかった。

磁化測定では、すべてのサンプルでバルクと同等以上の飽和磁化を確認した。また、飽和磁化の膜厚依存性を示す $M_s t$ プロットから、界面近傍で磁化が増大していることが示唆された。磁化が増大するメカニズムとしては、CFO の正スピネル化が可能性としてある。すなわち、基板が正スピネル構造であるため、チャージのニュートラルリティを保つために界面近傍で CFO が正スピネル化している可能性である。NiFe₂O₄/MAO(001)でも界面近傍で磁化が増大していることが指摘されている。

多くの先行研究では、MBE や PLD で成膜した CFO 薄膜を成膜しており、そのほとんどで飽和磁化が減少していることが確認されている。一方で、本研究および文献[23]で示されているように反応性スパッタリング法によって成膜した CFO 薄膜はバルクと同等以上の飽和磁化を有している。この違いについてカチオンの価数の観点から考察した。反応性 MBE で成膜した CFO 薄膜は Fe²⁺ と Fe³⁺ を含んでいることが報告されている。一方で、本研究室で成膜した CFO 薄膜は Fe²⁺ を含んでいないことが XAFS の結果から明らかとなった。ターゲットの組成比が Fe:Co=3:1 であることを鑑みると、CFO の化学式は(Fe³⁺)[Co²⁺_{8/11}Fe³⁺_{13/11}□_{1/11}]O₄ であり、B-site に空格子が存在することが推測される。結晶成長の際に B-site 内の Co²⁺ と Fe³⁺ はランダムに配置されることで磁氣的フラストレーションを低減させる。空格子の存在が、それを介した原子の移動を可能とすることで、磁氣的フラストレーションを低減させていることが推測される。

磁気トルク測定では、サンプルの異方性磁界が評価装置の印加磁場を超えていることが示唆された。そこで、宮島の手法によって一軸磁気異方性エネルギー一定数と飽和磁化を見積もった。得られた飽和磁化は、磁化測定から得た飽和磁化と標準偏差の範囲内で一致しており、この手法が有効であることが示された。一軸磁気異方性エネルギー一定数は、最大で $K_u = -5.9 \text{ MJ/m}^3$ もの巨大な負の

値となった。この値は筆者が調べる限り、室温で報告されているものでは最大の値である。

Tetragonality に対して K_u をプロットし、直線回帰したときの傾きから磁気弾性定数 B_1 を見積もると、 $B_1 = 0.15 \pm 0.01 \text{ GJ/m}^3$ となった。一方で、バルクの実験で報告されている磁歪定数、弾性定数 ($\lambda_{100} = -590 \times 10^{-6}$, $C_{11} = 273 \text{ GPa}$, $C_{12} = 106 \text{ GPa}$) を用いて磁気弾性定数を見積もると $B_1 = 0.14 \text{ MJ/m}^3$ となる。これらがよく一致していることから、現象論的な磁気弾性効果の枠組みが少なくとも $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -0.04$ まで成立していることがわかった。磁気弾性効果は面内圧縮歪と引張歪で同様に成立するため、 $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = +0.04$ の面内引張歪を加えると $K_u \approx 6 \text{ MJ/m}^3$ の磁気異方性エネルギーを誘導できるはずである。これは代表的な希土類磁石である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のそれを上回り、ミスフィットエンジニアリングによってレアアースフリーの材料でも希土類磁石と同等の磁気異方性エネルギーを得ることができることが示唆された。一連の実験を通じて、反応性スパッタリング法が CFO 薄膜を成膜する有効な成膜技術であることが示された。

第3章 スピンホール磁気抵抗による Co フェライト表面の磁化過程の評価

要旨

第1部では反応性スパッタリング法によって磁気異方性の大きな CFO 薄膜の作製に成功した。しかし、スピントロニクスで重要となる界面（表面）での磁化過程については評価されていない。そこで、近年発見されたスピンホール磁気抵抗効果(SMR)に着目した。SMRは強磁性絶縁体 (FMI) /非磁性金属 (NM)接合において、スピンホール効果と逆スピンホール効果の2つの寄与によって発現する磁気抵抗効果である。その特徴は界面での FMI の磁化状態を反映して NM 層の抵抗が変化することであり、FMI 表面（界面）の局所的な磁化状態を評価することができる。この現象は $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Pt}$ で初めて見出され、その後、いくつもの FMI/NM の組み合わせで SMR が報告されたが、いずれの FMI も磁気異方性が極めて小さな材料のみであった[39][40][41][42][43]。よって、磁気異方性が強い系において SMR がどのように現れるかは未だ明らかではない。

そこで、本研究の目的を磁気異方性の大きな系で SMR がどのように現れるかを確認することおよび CFO 表面（界面）の磁化応答を調べることにした。第1部でのノウハウを活かして、格子定数の異なる単結晶基板上に CFO をエピタキシャル成長させることで磁気異方性の主軸が異なる2つの CFO 薄膜を用意した。そこに Pt ホールバーを形成し、SMR の測定を試みた。

磁気抵抗効果の測定結果は、SMR に特徴的な挙動を示したことから、磁気異方性の大きな系においても SMR が発現することがわかった。両サンプルのスピンミキシングコンダクタンス G_r の値は、磁気異方性の主軸の向きにかかわらず同程度であった。その大きさについてはスピン拡散長やスピンホール角をどのように仮定するかで何桁も変わってしまうため定かではない。縦抵抗 R_L の磁場強度依存性の結果から、CFO 表面（界面）でも大きな磁気異方性が発現していることが確認できた。この結果は磁気異方性の大きいスピントロニクス材料として CFO が選択できることを示すものである。

第1節 序論

1.1 はじめに

第1部では、CFOに導入する歪の大きさを制御することで磁気異方性エネルギーを制御できることを示した。しかし、スピントロニクスで重要となる膜表面（界面）での局所的な磁化過程は明らかでない。そこで、近年発見されたスピンホール磁気抵抗効果に着目した。スピンホール磁気抵抗効果を理解するため、ここではスピン流の定義と磁化の運動を記述する LLG 方程式から出発し、強磁性体/非磁性金属の接合を想定して界面をまたぐスピン流を扱う方程式としてスピン拡散方程式を導出する。さらに、スピントランスファートルク、スピンポンピング、スピンゼーバック効果、スピンホール効果、逆スピンホール効果といったスピンの輸送現象について簡単に述べる。[1]

1.1.1 スピン流の定義

はじめにスピン流という概念を定義する。電流 \mathbf{j}_c が電荷の時間変化として

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}) = -\text{div} \mathbf{j}_c \quad (3.1)$$

と定義される（電荷保存則）ように、スピン流 \mathbf{j}_s も

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}(\mathbf{r}) = -\gamma \text{div} \mathbf{j}_s \quad (3.2)$$

と定義する（角運動量保存則）。ここで、 ρ 、 \mathbf{M} は単位体積あたりの電荷、磁化を表す。注意すべきは、電流が保存流であるのに対し、スピン流は保存流ではないためこの表記が適用できるのは微小スケールに限ることである。スピン流が保存流でないことを考慮すると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}(\mathbf{r}) = -\gamma \text{div} \mathbf{j}_s + T \quad (3.3)$$

$$T = -\frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}) - \mathbf{M}_0}{\tau} \quad (3.4)$$

として、緩和項 T を挿入することになる。 \mathbf{M}_0 は平衡状態の磁化であり、 τ は実験と整合するように定めるパラメーターである。

スピン流には様々な種類がある。例えば、スピンを持つ電子が流れることで生じるスピン流を伝導電子スピン流と呼ぶ。上向き（ \uparrow ）スピンを有する電子と下向き（ \downarrow ）スピンを有する電子が反対方向に流れるとする。このとき、正味の電流およびスピン流は

$$\mathbf{J}_c = \mathbf{J}_\uparrow + \mathbf{J}_\downarrow \quad (3.5)$$

$$\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_\uparrow - \mathbf{J}_\downarrow \quad (3.6)$$

となる。 $\mathbf{J}_\uparrow, \mathbf{J}_\downarrow$ は \uparrow スピン電子、 \downarrow スピン電子それぞれの電流である。 \uparrow スピン電子と \downarrow スピン電子の数が同じでないときはスピン偏極電流と呼ばれ、同じであるときは正味の電流はゼロとなり純スピン流と呼ばれる。他には、強磁性体中の磁化の運動が波動として伝わるスピン波スピン流がある。格子振動を量子化したものをフォノンと呼ぶように、スピン波を量子化したものをマグノンと呼ぶ。スピン波は交換相互作用によって伝播する交換スピン波と、静磁相互作用によって伝播する静磁波がある。ここでは交換スピン波について述べる。磁化の運動を記述するには Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程式を用いて、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = & -\gamma \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{H}_{\text{eff}} - \frac{D}{M_s} \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \times \nabla^2 \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \\ & + \frac{\alpha}{M_s} \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \times \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (3.7)$$

とすることができる。第1項は有効磁場 \mathbf{H}_{eff} 方向を軸とした歳差運動、第2項は交換スティフネスを D とした交換相互作用による運動、第3項はギルバート緩和定数を α とした緩和項である。簡単のため緩和項を無視すると、 z 成分に関して

$$\frac{\partial}{\partial t} M_z(z, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}^{M_z}(z, t) \quad (3.8)$$

となる。ここで $\mathbf{J}^{M_z}(z, t)$ は磁化ダイナミクスによるスピン波スピン流である。スピン波スピン流は伝導電子が存在しない強磁性絶縁体中も伝播することがわかっており、電流と大きく異なる。この項で紹介したスピン流のイメージを図15に示す。

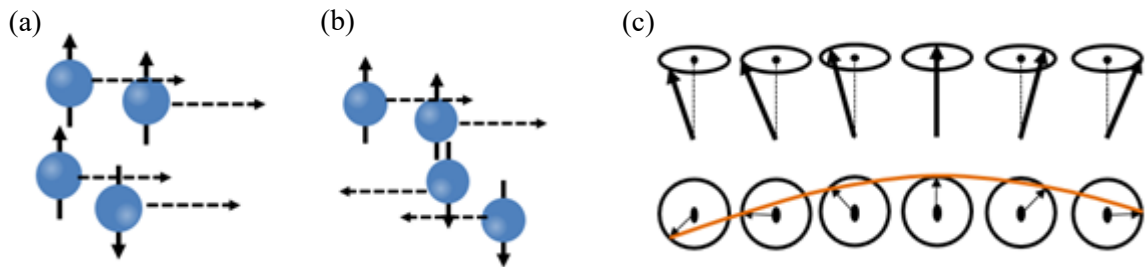


図15 スピン流の概念図

- (a) ↑スピン電子が右に3つ、↓スピン電子が右に1つ流れた状態。電荷の流れは右に4つ、スピンの流れは右に2つとみなせる。これをスピン偏極電流と呼ぶ。
- (b) ↑スピン電子が右に2つ、↓スピン電子が左に2つ流れた状態。正味の電荷の流れはなく、スピンの流れは右に4つとみなせる。電荷の流れがなくスピンの流れがあるときを伝導電子の純スピン流と呼ぶ。
- (c) 局在したスピンの交換結合によって角運動量をスピン波として伝播している様子である。電荷の流れがなく、スピンの流れのみがあるのでこれも純スピン流である。

1.1.2 スピン拡散方程式

強磁性金属 (FM) /非磁性金属 (NM) の2層構造を考える。界面をまたいで電流を流すと、非磁性金属中では↑スピン電子と↓スピン電子の量と伝導率は同じである。一方、強磁性金属では↑スピン電子と↓スピン電子の量と伝導率にアンバランスが生じている。以降、簡単のため強磁性金属には↑スピン電子のみが存在するとする。強磁性金属から非磁性金属に電子を流すと、非磁性金属の界面近傍では↑スピン電子が↓スピン電子よりも過剰に存在することになる。しかし、スピンは長距離を移動することでランダムに向きを変えてしまうため、界面から十分離れたところでは↑スピンと↓スピンの量は等しくなる（電子スピンの情報が失う長さスケールをスピン拡散長と呼ぶ）。よって、界面近傍にスピンの濃度勾配ができることで、スピンの拡散流 j_{drift} が生じる。これを拡散スピン流と呼ぶ。伝導電子は電場でも駆動されるので、その流れを $j_{\text{diffusion}}$ とすると、

$$j_{\uparrow\downarrow} = j_{\text{drift}} + j_{\text{diffusion}} = \sigma_{\uparrow\downarrow}E + eD_{\uparrow\downarrow}\nabla\delta n_{\uparrow\downarrow} \quad (3.9)$$

となる。ここで、 $\sigma_{\uparrow\downarrow}$ は \uparrow スピン電子、 \downarrow スピン電子それぞれの電気伝導率、 E は電場、 e は電子の電荷、 $D_{\uparrow\downarrow}$ は拡散係数、 $\delta n_{\uparrow\downarrow}$ はスピンの濃度勾配がないときの局所的な電子密度である。また、 $\sigma_{\uparrow\downarrow}$ と $D_{\uparrow\downarrow}$ にはアインシュタインの関係式

$$\sigma_{\uparrow\downarrow} = e^2 N_{\uparrow\downarrow} D_{\uparrow\downarrow} \quad (3.10)$$

が成り立つ。 $N_{\uparrow\downarrow}$ は電子のフェルミエネルギーでの状態密度である。これを用いて式 (9) は

$$j_{\uparrow\downarrow} = \sigma_{\uparrow\downarrow}E + \frac{\sigma_{\uparrow\downarrow}\nabla\delta n_{\uparrow\downarrow}}{eN_{\uparrow\downarrow}} \quad (3.11)$$

となる。さらに、電場 E はポテンシャルの勾配 $\nabla\varphi$ であることに注目すると、スピンの依存した電気化学ポテンシャル

$$\mu_{\uparrow\downarrow} = -e\varphi + \frac{\nabla\delta n_{\uparrow\downarrow}}{N_{\uparrow\downarrow}} \quad (3.12)$$

を用いることで、

$$j_{\uparrow\downarrow} = \frac{\sigma_{\uparrow\downarrow}}{e} \nabla\mu_{\uparrow\downarrow} \quad (3.13)$$

と簡略化される。ここで、電流およびスピン流の表記を思い出すと

$$J_c = J_{\uparrow} + J_{\downarrow} \quad (3.14)$$

$$J_s = -\frac{\hbar}{2e} (J_{\uparrow} - J_{\downarrow}) \quad (3.15)$$

であり、式 (13) を代入すると

$$J_c = \frac{1}{e} \nabla(\sigma_{\uparrow}\mu_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}\mu_{\downarrow}) \quad (3.16)$$

$$J_s = -\frac{\hbar}{2e^2} \nabla(\sigma_{\uparrow}\mu_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow}\mu_{\downarrow}) \quad (3.17)$$

となる。ここで、スピン流の右辺に $-\frac{\hbar}{2e}$ がつくのは角運動量の流れとしてみるためである。非磁性金属中では $\sigma_{\uparrow} = \sigma_{\downarrow} = \sigma$ であるため

$$J_s = -\frac{\hbar\sigma}{2e^2} \nabla(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}) \quad (3.18)$$

となる。これが意味するのは、スピン流の駆動力は \uparrow スピン電子と \downarrow スピン電子の電気化学ポテンシャルの差の勾配 $\nabla(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow})$ であるということだ。 $\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$ は電流で言うところの電位に相当し、 $\uparrow\downarrow$ スピンの密度の差を表すことからスピン蓄積 μ_s と呼ばれる。

スピン流の定義式から

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}(\mathbf{r}) = -\gamma \text{div} \mathbf{j}_s + T \quad (3.19)$$

$$T = -\frac{\hbar}{4\pi\tau_{\uparrow\downarrow}}(-\delta n_{\uparrow} + \delta n_{\downarrow}) \quad (3.20)$$

を考える。式 (16) を代入すると、

$$\nabla^2(\sigma_{\uparrow}\mu_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}\mu_{\downarrow}) = 0 \quad (3.21)$$

$$\nabla^2(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}) = \frac{1}{D\tau_{sf}}(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}) = \frac{1}{\lambda^2}(\mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}) \quad (3.22)$$

$$D^{-1} = \frac{1}{4} \left\{ \left(\frac{N_{\uparrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} D_{\uparrow} \right)^{-1} + \left(\frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} D_{\downarrow} \right)^{-1} \right\} \quad (3.23)$$

となる。式 (19) は電気化学ポテンシャルの分布を与える、スピン拡散方程式と呼ばれる。

1.1.3 スピントランスファートルク

緩和項のないスピン流の定義式

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}(\mathbf{r}) = -\gamma \text{div} \mathbf{j}_s \quad (3.24)$$

について考える。磁化の時間変化は磁化に平行な向きと磁化に垂直な向きの2つがある。磁化に平行な向きの磁化の時間変化はすなわち磁化が大きくなったり、小さくなったりすることを意味する。強磁性金属の自発磁化の大きさはクーロン力など大きなエネルギースケールで決まるため、磁化の大きさそのものを変化させるのは容易ではない。一方、磁化に垂直な成分は磁化を回転させようとする成分である。磁化の大きさは変わらず、向きだけを変えることは比較的容易である。よって、式(2)においても磁化に垂直な時間変化が支配的になる。磁化に垂直な成分として \mathbf{M}_{\perp} を考えると、

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}_{\perp} = -\gamma \text{div} \mathbf{j}_{s\perp} \quad (3.25)$$

となる。つまり、スピン流による角運動量はスピンの向きとは逆向きに磁化を回転させることに使われる。この作用をスピントランスファートルクと呼ぶ[44]。

スピントランスファートルクの応用例として、レーストラックメモリが IBM 社から提案されている。磁壁の厚み以下の幅を有する細線にスピン流を流すことで、スピントランスファートルクによって磁壁は一斉に同じ方向に動く。細線に磁壁のパターンを書き込んでおけば、そのパターンはそのまま平行に動くことになる。これを利用してスピン流を流しながら細線のある場所で磁気パターンの時間変化を計測しパターン情報を読み出すことができるというものだ。スピン流が流れる方向を x 、磁化 \mathbf{M} の単位ベクトルを \mathbf{m} とすると、スピントランスファートルクは $\partial x / \partial m$ の方向に磁化を回転させようとするが、最近の研究によると、スピントランスファートルクとスピン軌道相互作用による緩和が絡み合うことで \mathbf{m} と $\partial x / \partial m$ に垂直な方向へのトルクも生じることがわかっている。これを β 項、あるいは、field like 項と呼ぶ[1]。

1.1.4 スピンポンピング

伝導電子のスピン角運動量が強磁性体の磁化に受け渡されることで、スピントランスファートルクが働き、磁化の運動が誘起される。逆効果として、磁化の運動から伝導電子スピン流を誘起することができる。強磁性体/非磁性体接合で強磁性体の磁化の運動を誘起し、非磁性体に伝導電子スピン流を注入することをスピンポンピングと呼ぶ。

系に入射した粒子が時間に依存した位相 $\Delta\theta(t)$ を得て反射するとする。また、 $\Delta\theta(t)$ が振動数 ω に比例して変化するとすれば、反射粒子は反射時に系から $\hbar\omega$ だけエネルギーを得ることになる。こ

の励起は

$$J = \frac{1}{2\pi} |b_F|^2 \frac{\partial}{\partial t} \Delta\theta_F \quad (3.26)$$

の粒子流を作る。ここで、 $|b_F|$ はフェルミ面での反射電子の振幅、 $\Delta\theta_F$ は獲得位相である。このように、系から位相変調をうけることで流れが生じる現象を量子ポンピングという。スピンポンピングは粒子としてマグノンと考えたときの量子ポンピングである。磁化の向きが時間変化している磁性体との界面において、反射波の電子の移送が時間変化することによってスピン流が生成される。実験的には文献[45][46]のように強磁性共鳴を用いたものが多い。強磁性共鳴とは静磁場中に置かれた強磁性体に磁化の歳差運動と同じ周期の交流磁場を加え、歳差運動の振幅を共鳴的に大きくすることである。強磁性共鳴を起こしている磁性体に非磁性金属を取り付けると、スピンポンピングによって駆動されたスピン流が非磁性金属に注入される。これは、後述する逆スピンホール効果で電圧に変換されて検知された。

1.1.5 スピンゼーベック効果

上述したスピンポンピングを熱で駆動するのがスピンゼーベック効果であり、強磁性/金属接合に温度勾配をつくることで金属へ伝導電子スピン流が流れる現象である[47][48]。

今までの磁化の運動方程式では温度の効果を無視してきた。しかし、実際の系では有限温度によって磁化は熱的に揺らいでいる。ランジュバンの方法では、熱揺らぎの効果をランダムに時間変動する力やトルクによって記述する。ランダムに揺らぐ磁場 $h(t)$ を加えて LLG 方程式を考える。ここで、 $h(t)$ は

$$\langle h_i(t)h_j(t') \rangle = AT\delta_{ij}\delta(t-t') \quad (3.27)$$

として記述することができる。 $\langle \rangle$ は時間平均、 A は比例係数、 T は温度である。これは、時刻 $t=t'$ 以外の異なる時刻で $h(t)$ に相関がなくランダムであることを意味している。係数 A は、 $\langle m_z^2 \rangle$ が統計力学からもとまる m_z^2 に一致するように決める。

絶対零度では、熱揺らぎはないため静磁場を印加した方向に完全に磁化が向く。一方、有限温度では磁化は有効磁場の周りをランダムに揺らぐ。磁場の方向を z とすると、 m_x, m_y は時間的に変化するようになるが、時間的な平均値は $\langle m_x \rangle = \langle m_y \rangle = 0$ である。しかし、その2乗はゼロではない。温度が高くなれば $h(t)$ の揺らぎの振幅も大きくなり、磁化の揺らぎ $\langle m_x^2 \rangle, \langle m_y^2 \rangle$ も大きくなる。さらに、 $\langle m \times \dot{m} \rangle$ も温度の上昇とともに大きくなる。 $\langle m \times \dot{m} \rangle$ は歳差運動をさせる力であり、時計回りと反時計回りとで符号が異なる。重要なことは、磁化は必ず反時計回りにしか回らないということであり、熱揺らぎによるランダムな磁化の運動も時間平均をとれば反時計回りをしていくことがわかっている。よって、 $\langle m \times \dot{m} \rangle$ も有限の値を持つようになるのだが、スピンポンピングで生成されるスピン流は $\langle m \times \dot{m} \rangle$ に比例しており、熱揺らぎによる $\langle m \times \dot{m} \rangle$ がスピン流を生み出すことがわかる。

1.1.6 スピンホール効果

電流に対して垂直な向きに外部磁場が印加されている場合、ローレンツ力によって電流と磁場に垂直な方向に電子は曲げられる (図 16 参照)。これはホール効果と呼ばれる。一方、スピンホール効果とは電流の向きに対して垂直な方向にスピン流が生成される現象であり、磁場がなくても発現する。常磁性体では↑スピン電子と↓スピン電子が同数存在し、電流に対して垂直な方向に対して↑スピン電子と↓スピン電子は逆方向に軌道がずれる[49][50]。

スピン流が試料端にぶつかり、そこではスピン蓄積が生じ、スピン拡散およびスピン緩和とつりあって定常状態に達する。また、他の物質を接合させておくことでスピンを注入することもできる。

スピンホール効果の機構は外因性と内因性に分けられるが、いずれもスピン軌道相互作用に起因するものである。外因性スピンホール効果は固体中の不純物と関係する。母物質、不純物それぞれのスピン軌道相互作用に由来して、不純物の電子の散乱のされ方がスピン依存性を持つようになる。これが外因性スピンホール効果である。

一方、内因性スピンホール効果は固体自身のバンド構造と深い関りがある。まず、空間的に局在した波を考える。波束は n 番目のバンドの固有状態から作られているとする。この波束について、位置分布の中心 x と波数分布の中心 k を考え、これらの時間発展を記述するのに半古典運動方程式がある。電場 E のもとで

$$\dot{x} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} - \dot{\mathbf{k}} \times B_n(\mathbf{k}) \quad (3.28)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{E} \quad (3.29)$$

となり、これはボルツマンの輸送方程式に異常速度とよばれる項を付け足したものだ。なお、第1項は電子を波束として捉えたときの群速度を表す。この異常速度は電場 E に垂直であり、波束がある特定の (n 番目) のバンドに拘束されて運動するために、そのバンドの「曲率」を感じて運動する表記となっている。つまり、波束は中心波数に近い波数のブロッホ波の重ね合わせで作られ、それらの干渉により波束の中心位置が決まるが、電場を加えると、式 (27) によって波数が増減する。その際にそれらの波が得る位相はその波数に依存し、位相差は $B_n(\mathbf{k})$ で記述される。 $B_n(\mathbf{k})$ をベリー曲率と呼ぶ。これは電子に波動性があるためである。異常速度は電場に垂直であり、 \uparrow スピンと \downarrow スピンとで符号が反対になることがわかっている。よって、この項がスピンホール効果を表している。

1.1.7 逆スピンホール効果

名前のとおり、スピンホール効果の逆効果である。すなわち、導体に伝導電子スピン流が流れると、スピン軌道相互作用に起因してスピン流と直行する方向に起電力が生じる[45]。

逆スピンホール効果の発見により、スピン流の検知が大変容易になり、スピントロニクスとエレクトロニクスのインターフェースとして大きな役割を果たしている。最初に測定されたのは NiFe と Pt の複合薄膜で、スピンポンピングで NiFe から注入されたスピン流が Pt に起電力を生むことを検出した実験である。Pt はスピン軌道相互作用が大きく、スピンホール効果、逆スピンホール効果を示す典型的な物質である。

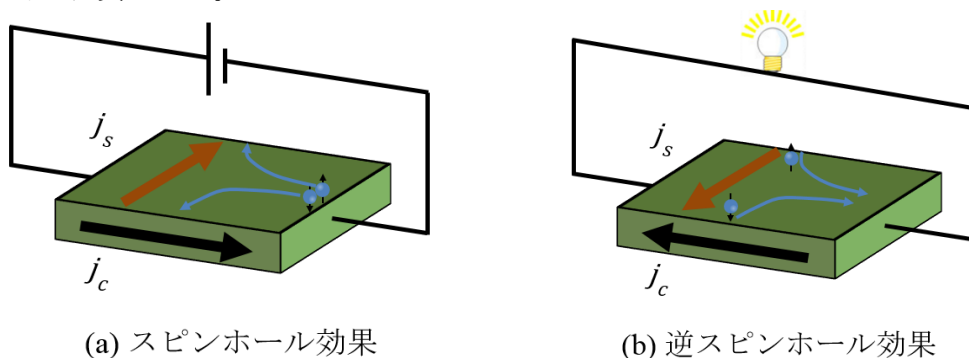


図 16 (a)スピンホール効果と(b)逆スピンホール効果の概念図

1.2 磁気抵抗効果

1.2.1 磁気抵抗効果の分類

磁界を印加することで導電率が変わる現象を磁気抵抗効果と呼ぶ。磁気抵抗効果に関する研究は古くからあった。初めて磁気抵抗効果が報告されたのは Ni と Fe の磁気抵抗効果に関するものであった。磁気抵抗効果は強磁性体に限らず発現し、非磁性体に磁界を印加しても導電率は変化する。これは正常磁気抵抗効果と呼ばれる。一方、強磁性体の磁化状態に対応して導電率が変化する現象は異常磁気抵抗効果と総称される。主な、磁気抵抗効果は下記のように分類される[51]。

正常磁気抵抗効果

異常磁気抵抗効果

- ├ 異方性磁気抵抗効果
- ├ 巨大磁気抵抗効果
- └ トンネル磁気抵抗効果

1.2.2 異方性磁気抵抗効果

異方性磁気抵抗効果 (anisotropic magnetoresistance : AMR) とは、強磁性体に電流を流したとき、電流と磁化のなす角度に依存して抵抗が変化する現象である。AMR の磁気抵抗比 $\Delta\rho$ は

$$\Delta\rho = \frac{\rho_L - \rho_T}{\rho_L + 2\rho_T} \quad (3.30)$$

で定義される。ここで、 ρ_L は電流方向の抵抗率、 ρ_T は電流と垂直方向の抵抗率である。AMR の主な起源はスピン-軌道相互作用であると考えられている[51]。それを実験的に説明するのは困難である。しかし、1つの方法として、 $\Delta\rho$ の磁気モーメント依存性の議論がある[52]。図 17 に $\Delta\rho$ の磁気モーメント依存性を示す。(a)(b)いずれも $1\mu_B$ 付近で $\Delta\rho$ が最大になっている。 $1\mu_B$ でスピン軌道相互作用が最大になることから異方性磁気抵抗効果の主な原因がスピン軌道相互作用であることを示唆している。

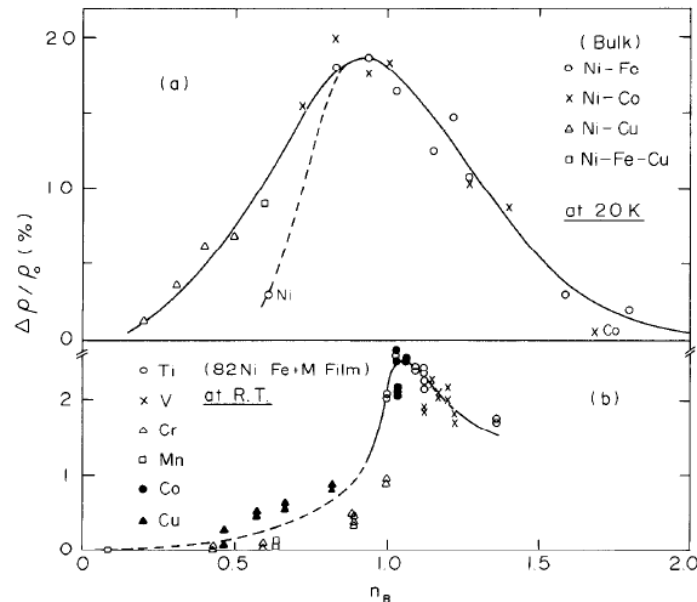


図 17 (a) バルクの Ni 合金の AMR 比 (b) 各種金属を添加した NiFe 薄膜の AMR 比 (文献[52]から抜粋)

1.2.3 巨大磁気抵抗効果

巨大磁気抵抗効果 (giant magnetoresistance : GMR) とは、強磁性金属/非磁性金属が交互に積層された多層膜において各強磁性層の磁化のなす向きに応じて膜の電気伝導率が変化する現象である。その名前は、GMR がはじめて報告されるまでの室温での磁気抵抗比が AMR や後述するトンネル磁気抵抗効果で数%であったのに対し、GMR では約 20%と 1桁大きな値であったことに由来する。Fe/Cr 積層膜の膜面内に電流を流すと Fe 層の磁化のなす角度によって電気抵抗が変化することが Baibich ら[53]や Binasch ら[54]によって報告された。このように面内に電流を流すことで現れる GMR を Current - In - Plane (CIP) - GMR と呼ぶ。巨大磁気抵抗効果の現象論的な説明は 2 流体モデルによるものがある。電流は↑スピンおよび↓スピン電子により独立に担われるとし、スピン反転を伴う散乱を簡単のため無視すると、各層の強磁性体層の磁化が平行な配置のときの↑スピン電子、↓スピン電子に対する抵抗率を $\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}$ とすると全体の抵抗率 ρ_F は

$$\frac{1}{\rho_F} = \frac{1}{\rho_{\uparrow}} + \frac{1}{\rho_{\downarrow}} = \frac{N\rho_+\rho_-}{\rho_+ + \rho_-} \quad (3.31)$$

で表される。ただし、強磁性体層の磁化の向きに平行な向きのスピンを持つ電子の抵抗率を ρ_+ 、反平行な向きのスピンを持つ電子の抵抗率を ρ_- 、界面の総数を N とした。一方、強磁性体層の磁化が反平行に配置したときの抵抗率 ρ_{AF} は、

$$\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow} = \frac{N(\rho_+ + \rho_-)}{2} \quad (3.32)$$

$$\frac{1}{\rho_{AF}} = \frac{1}{\rho_{\uparrow}} + \frac{1}{\rho_{\downarrow}} = \frac{2}{\rho_{\uparrow}} = \frac{4}{N(\rho_+ + \rho_-)} \quad (3.33)$$

となる。磁気抵抗比を $(\rho_{AF} - \rho_F)/\rho_F$ で定義すると、

$$\frac{\rho_{AF} - \rho_F}{\rho_F} = \frac{(\rho_+ + \rho_-)^2}{4\rho_+\rho_-} = \frac{(\alpha - 1)^2}{4\alpha} \quad (\alpha \equiv \frac{\rho_+}{\rho_-}) \quad (3.34)$$

となり、 $\alpha=1$ 、すなわち、 $\rho_+=\rho_-$ ならば GMR はゼロになることがわかる。 α は人工格子を構成する金属の組み合わせや作製方法に依存する。

一方、Pratt ら[55]が報告したように面直方向に電流を流して現れる GMR を Current - Perpendicular - to - Plane (CPP) - GMR と呼ぶ。CPP - GMR では、界面だけでなく、強磁性体中もスピン散乱に寄与するため MR 比が CIP-GMR よりも大きくなることが多い。また、後述するトンネル磁気抵抗素子と比較して電気抵抗が小さいことから、次世代の HDD ヘッド素子としての期待が高い。

1.2.4 トンネル磁気抵抗効果

トンネル磁気抵抗効果 (tunnel magnetoresistance : TMR) とは強磁性体/絶縁体/強磁性体の接合において、2つの強磁性体の磁化の向きが平行か反平行かで電子のトンネル確率が異なることによって現れる磁気抵抗効果である。強磁性体/絶縁体/強磁性体の接合を magnetic tunnel junction (MTJ) と呼ぶ。TMR の最初の報告は GMR の発見より前の 1975 年に Julliere によりなされたが[56]、Fe/GeO/Fe 接合で 4.2 K の低温での磁気抵抗比が 14%というものであり、応用への期待はあまり高くなかった。しかし、障壁層の改良などにより磁気抵抗比は室温で GMR のそれを上回るようになり、現在では単純な MTJ 素子でも磁気抵抗比は 500%を超える[57]。HDD ヘッドは GMR 素子から TMR 素子へと置き換えられ、また、MTJ 素子を 1 bit に対応させ、それを集積した不揮発性の次世代メモリである magnetoresistive random access memory (MRAM) の開発が進行している。

TMR の基本的な理論は次のようなものだ。接合の断面図およびそれぞれの層に対応した状態密度と、MTJ を透過する電子の模式図を図 18(a),(b)に表す。電子はトンネルする過程でスピンプリップしない、すなわち、↑スピンと↓スピンはそれぞれ同じ状態に移るとする。強磁性体の磁化が平行、

反平行に配置しているときの抵抗を R_F, R_{AF} とすると、磁気抵抗比 $(R_{AF} - R_F)/R_F$ は

$$\frac{R_{AF} - R_F}{R_F} = \frac{2P_1P_3}{1 - P_1P_3} \quad (3.35)$$

で表される。ここで、 P_1, P_3 はそれぞれ第 1 層と第 3 層の磁性体の分極率で、多数スピン、少数スピン電子の数をそれぞれ N_M, N_m とすると、

$$P = \frac{N_M - N_m}{N_M + N_m} \quad (3.36)$$

となる。図中の a_1, a_3 はそれぞれ第 1 層と第 3 層のフェルミ準位での多数スピンの存在確率であり、 $P = 2a - 1$ となる。Slonczewski は障壁として井戸型ポテンシャルを仮定して、実行的な分極率を

$$A_{1(3)2} = \frac{k - k_{1(3)\downarrow}}{k^2 + k_{1(3)\uparrow}k_{1(3)\downarrow}} \quad (3.37)$$

を用いて、 P_1A_{12} と表した。ここで、 $k_{1(3)\uparrow}, k_{1(3)\downarrow}$ はそれぞれ \uparrow, \downarrow スピンのフェルミ波数であり、 k は障壁中の波数で、

$$k^2 = \frac{4\pi m^*}{h} (U_0 - E_F) \equiv \varphi \quad (3.38)$$

となる。ここで、 m^* は電子の有効質量、 U_0 は障壁のポテンシャルエネルギー、 φ は障壁の高さ、 E_F はフェルミエネルギー、 h はプランク定数である。これにより、磁気抵抗比は

$$\frac{R_{AF} - R_F}{R_F} = \frac{2P_1A_{12}A_{32}P_3}{1 - P_1A_{12}A_{32}P_3} \quad (3.39)$$

と表される。このことから障壁高さによって磁気抵抗比が変化することが理解できる。

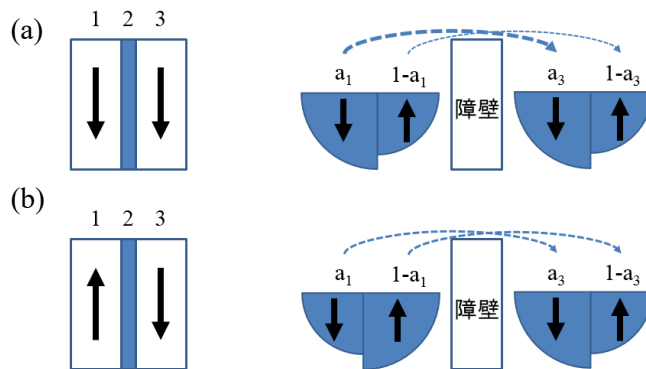


図 18 (a)磁化が平行配置のときの電子の状態密度と(b)反平行配置のときの電子の状態密度

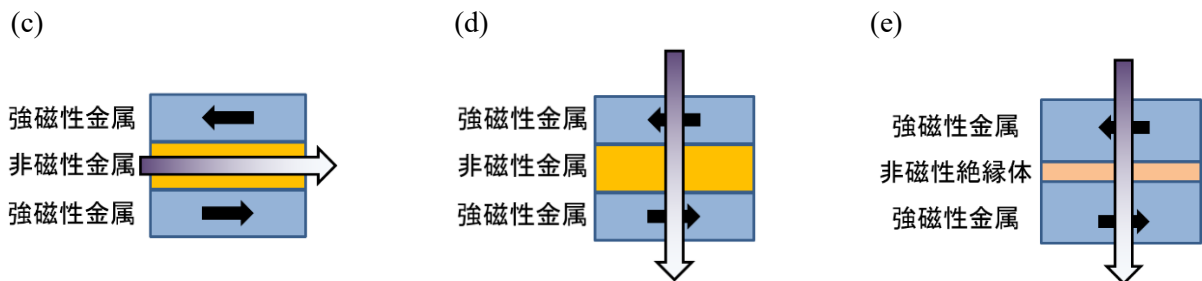


図 19 各種磁気抵抗効果の概念図
(a) CIP-GMR (b) CPP-GMR (c) TMR

1.3 スピンホール磁気抵抗効果

1.3.1 スピンホール磁気抵抗効果の理論

スピンホール磁気抵抗効果 (spin hall magnetoresistance : SMR) とは、強磁性絶縁体 (FMI)/非磁性金属 (NM) の 2 層膜において、界面でのスピン蓄積の向きと強磁性体の磁化の向きがなす角度に依存して NM の抵抗値が変化する現象である[58]。従来の磁気抵抗効果は強磁性体に電流を流すことで磁気抵抗効果が現れていたのに対し、SMR は強磁性体に電流が流れることなく磁気抵抗効果を発現していることが特徴的である。SMR を理解するため[59]、FMI/NM 2 層膜の模式図を図 20 に示す。図 20 において x 方向に電場が働くとする。すると、スピンホール効果により x 軸に垂直な向きにスピン流が生成される。FMI 層の磁化がゼロのときの z 方向のスピン流に着目する。界面に流れてくるスピン流と界面で反射されるスピン流は平衡状態に達し、 y 軸方向に偏極したスピン蓄積が界面で生じる。次に、FMI の磁化が有限で界面のスピン蓄積の向きと直行するときを考える。このとき、FMI 層の磁化にスピントランスファートルクが働くことで角運動量が NM 層から FMI 層に流れる。よって、界面で反射されるスピン流が減少するため、逆スピンホール効果で誘起される電流も少なくなり、NM 層の抵抗が大きくなる。一方、FMI 層の磁化の向きがスピン蓄積の向きと平行ならば、FMI 層の磁化にスピントランスファートルクは働かず、スピン流は全反射される。よって、逆スピンホール効果による電流誘起は大きくなり、NM 層の抵抗は小さくなる。このようにして、スピン蓄積の向きと磁化の向きがなす角度によって NM 層の抵抗が変化する。界面を流れるスピン流をスピンミキシングコンダクタンスを用いて表し、NM 層の抵抗が磁化とどのような関係にあるかを考える。

電流密度、 x, y, z 方向のスピン流密度をそれぞれ

$$j_c = -\frac{\nabla\mu_0}{e} \quad (3.40)$$

$$j_{sx} = -\frac{\nabla\mu_{sx}}{2e} \quad (3.41)$$

$$j_{sy} = -\frac{\nabla\mu_{sy}}{2e} \quad (3.42)$$

$$j_{sz} = -\frac{\nabla\mu_{sz}}{2e} \quad (3.43)$$

と表す。ここで、 μ_0, μ_{si} ($i = x, y, z$), e はそれぞれ電気化学ポテンシャル、 i 方向のスピンに依存した化学ポテンシャル、素電荷である。

NM 層を z 方向に流れるスピン流は、位置 z で

$$\vec{j}_s^z(z) = -\frac{\sigma}{2e} \frac{\partial}{\partial z} \mu_s - j_{s0}^{\text{SH}} \hat{y} \quad (3.44)$$

$$j_{s0}^{\text{SH}} = -\theta_s \sigma \frac{\partial}{\partial x} \frac{\mu_0}{e} \quad (3.45)$$

で表される。 $\sigma, \theta_s, j_{s0}^{\text{SH}}, E_x, \hat{y}$ はそれぞれ電気伝導率、スピンホール角、スピンホール効果によるスピン流、電場、 y 方向の単位ベクトルである。第 1 項がスピン蓄積からの拡散によるスピン流、第 2 項がスピンホール効果によるスピン流である。

さて、界面をまたいで強磁性体に流れるスピン流は

$$e\vec{j}_s(\hat{m}) = G_r \hat{m} \times (\hat{m} \times \vec{\mu}_s) + G_i (\hat{m} \times \vec{\mu}_s) \quad (3.46)$$

で表される。 $\hat{m} = (m_x, m_y, m_z)^T$ であり、磁化方向の単位ベクトルを表す。また G_r, G_i はスピンミキ

シングコンダクタンスの実部と虚部である。

$\vec{j}_s^z(z)$ は $z=0, z=d_N$ で連続であること、真空準位で $\vec{j}_s^z(z)=0$ が境界条件として求められる。位置 z でのスピン蓄積を定数列ベクトル \vec{A}, \vec{B} を用いて

$$\vec{\mu}_s(z) = \vec{A}e^{-z/\lambda} + \vec{B}e^{z/\lambda} \quad (3.47)$$

とすると、スピン拡散方程式の関係

$$\nabla^2 \vec{\mu}_s = \frac{1}{\lambda^2} \vec{\mu}_s \quad (3.48)$$

および境界条件よりスピン蓄積は

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_s(z) &= \frac{2e\lambda}{\sigma} \left[-\left(j_{s0}^{\text{SH}} \hat{y} + \vec{j}_s^z(d_N)\right) \cosh \frac{z}{\lambda} + \left(j_{s0}^{\text{SH}} \hat{y} + \vec{j}_s^z(0)\right) \cosh \frac{z-d_N}{\lambda} \right] / \sinh \frac{d_N}{\lambda} \\ &= \hat{y} \mu_s^0 \frac{\sinh \frac{2z-d_N}{2\lambda}}{\sinh \frac{d_N}{2\lambda}} + \vec{j}_s^z(\hat{m}) \frac{2e\lambda \cosh \frac{z-d_N}{\lambda}}{\sigma \sinh \frac{d_N}{\lambda}} \end{aligned} \quad (3.49)$$

と求まる。 $\mu_s^0 \equiv |\vec{\mu}_s(0)| = \frac{2e\lambda}{\sigma} j_{s0}^{\text{SH}}$ はスピンミキシングコンダクタンスがゼロ、すなわち、スピントランスファートルクが働かないときのスピン蓄積である。

式 (44) より、 $z=0$ でスピン蓄積は

$$\vec{\mu}_s(0) = \hat{y} \mu_s^0 + \frac{2\lambda}{\sigma} [G_r \{ \hat{m} [\hat{m} \cdot \vec{\mu}_s(0)] - \vec{\mu}_s(0) \} + G_i \hat{m} \times \vec{\mu}_s(0)] \coth \frac{d_N}{\lambda} \quad (3.50)$$

となる。ここで、

$$\hat{m} \cdot \vec{\mu}_s(0) = m_y \mu_s^0 \quad (3.51)$$

$$\hat{m} \times \vec{\mu}_s(0) = \mu_s^0 \frac{\sigma \hat{m} \times \hat{y} + \hat{m} m_y 2\lambda G_i \coth \frac{d_N}{\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_r \coth \frac{d_N}{\lambda}} - \vec{\mu}_s(0) \frac{2\lambda G_i \coth \frac{d_N}{\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_r \coth \frac{d_N}{\lambda}} \quad (3.52)$$

から

$$\begin{aligned} &\vec{\mu}_s(0) \\ &= \hat{y} \mu_s^0 \frac{1 + \frac{2\lambda}{\sigma} G_r \coth \frac{d_N}{\lambda}}{\left(1 + \frac{2\lambda}{\sigma} G_r \coth \frac{d_N}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{2\lambda}{\sigma} G_i \coth \frac{d_N}{\lambda}\right)^2} \\ &+ \hat{m} m_y \mu_s^0 \frac{\frac{2\lambda}{\sigma} G_r \coth \frac{d_N}{\lambda} \left(1 + \frac{2\lambda}{\sigma} G_r \coth \frac{d_N}{\lambda}\right) + \left(\frac{2\lambda}{\sigma} G_i \coth \frac{d_N}{\lambda}\right)^2}{\left(1 + \frac{2\lambda}{\sigma} G_r \coth \frac{d_N}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{2\lambda}{\sigma} G_i \coth \frac{d_N}{\lambda}\right)^2} \\ &+ (\hat{m} \times \hat{y}) \mu_s^0 \frac{\frac{2\lambda}{\sigma} G_i \coth \frac{d_N}{\lambda}}{\left(1 + \frac{2\lambda}{\sigma} G_r \coth \frac{d_N}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{2\lambda}{\sigma} G_i \coth \frac{d_N}{\lambda}\right)^2} \end{aligned} \quad (3.53)$$

となり、界面をまたぐスピン流は

$$\begin{aligned} \vec{j}_s^z(0) = & \frac{\mu_s^0}{e} \hat{m} \times (\hat{m} \times \hat{y}) \sigma \operatorname{Re} \frac{G_{\uparrow\downarrow}}{\sigma + 2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \coth \frac{d_N}{\lambda}} \\ & + \frac{\mu_s^0}{e} (\hat{m} \times \hat{y}) \sigma \operatorname{Im} \frac{G_{\uparrow\downarrow}}{\sigma + 2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \coth \frac{d_N}{\lambda}} \end{aligned} \quad (3.54)$$

となる。

式 (46) および (51) より

$$\begin{aligned} \frac{\vec{\mu}_s^z(z)}{\mu_s^0} = & -\hat{y} \frac{\sinh \frac{2z - d_N}{2\lambda}}{\sinh \frac{d_N}{2\lambda}} \\ & + [\hat{m} \times (\hat{m} \times \hat{y}) \operatorname{Re} \\ & + (\hat{m} \times \hat{y}) \operatorname{Im}] \frac{2\lambda G_{\uparrow\downarrow}}{\sigma + 2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \coth \frac{d_N}{\lambda}} \frac{\cosh \frac{z - d_N}{\lambda}}{\sinh \frac{d_N}{\lambda}} \end{aligned} \quad (3.55)$$

が成り立つので、 N 層のスピン流と j_{s0}^{SH} の比は

$$\begin{aligned} \frac{\vec{j}_s^z(z)}{j_{s0}^{\text{SH}}} = & \hat{y} \frac{\cosh \frac{2z - d_N}{2\lambda} - \cosh \frac{d_N}{2\lambda}}{\cosh \frac{d_N}{2\lambda}} \\ & - [\hat{m} \times (\hat{m} \times \hat{y}) \operatorname{Re} \\ & + (\hat{m} \times \hat{y}) \operatorname{Im}] \frac{2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \tanh \frac{d_N}{2\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \coth \frac{d_N}{\lambda}} \frac{\sinh \frac{z - d_N}{\lambda}}{\sinh \frac{d_N}{\lambda}} \end{aligned} \quad (3.56)$$

となる。 z 方向に流れるスピン蓄積からの拡散スピン流は逆スピンホール効果により xy 平面内に電流を発生させる。電場による電流との合計は縦電流 (x 方向の電流) を $j_{c,L}$ 、横抵抗 (y 方向の電流) を $j_{c,T}$ 、電場による電流を j_c^0 とすると

$$\begin{aligned} \frac{j_{c,L}(z)}{j_c^0} = & 1 + \theta_s^2 \left[\frac{\cosh \frac{2z - d_N}{2\lambda}}{\cosh \frac{d_N}{2\lambda}} \right. \\ & \left. + (1 - m_y^2) \operatorname{Re} \frac{2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \tanh \frac{d_N}{2\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \coth \frac{d_N}{\lambda}} \frac{\sinh \frac{z - d_N}{\lambda}}{\sinh \frac{d_N}{\lambda}} \right] \end{aligned} \quad (3.57)$$

$$\frac{j_{c,T}(z)}{j_c^0} = \theta_s^2 (m_x m_y \text{Re} - m_z \text{Im}) \frac{2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \tanh \frac{d_N}{2\lambda} \sinh \frac{z-d_N}{\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \coth \frac{d_N}{\lambda} \sinh \frac{d_N}{\lambda}} \quad (3.58)$$

で表される。

よって、縦抵抗率、横抵抗率は

$$\rho_L = \frac{E_x}{j_{c,T}} \approx \rho + \rho_0 + \rho_1 (1 - m_y^2) \quad (3.59)$$

$$\rho_T = -\frac{\sigma_T}{\sigma_L^2} \approx \rho_1 m_x m_y + \rho_2 m_z \quad (3.60)$$

と表すことができる。ただし、

$$\frac{\rho_0}{\rho} = -\theta_s^2 \frac{2\lambda}{d_N} \tanh \frac{d_N}{2\lambda} \quad (3.61)$$

$$\frac{\rho_1}{\rho} = \theta_s^2 \frac{\lambda}{d_N} \text{Re} \frac{2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \tanh^2 \frac{d_N}{2\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \coth \frac{d_N}{\lambda}} \quad (3.62)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho} = -\theta_s^2 \frac{\lambda}{d_N} \text{Im} \frac{2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \tanh^2 \frac{d_N}{2\lambda}}{\sigma + 2\lambda G_{\uparrow\downarrow} \coth \frac{d_N}{\lambda}} \quad (3.63)$$

である。 ρ は NM 層固有のバルクの抵抗率である。 ρ_0 はスピン軌道相互作用によって生じる項であり、 ρ_1 は G_r に比例する項、すなわち、スピントランスファートルクに対応する項である。また、 ρ_2 は G_i に比例することからスピントランスファートルクに垂直なトルクに対応する。横抵抗率に注目すると、 $\rho_2 m_z$ という項がある。 z 方向の磁化に比例して y 方向の抵抗変化が現れることから異常ホール効果のような振る舞いをする。

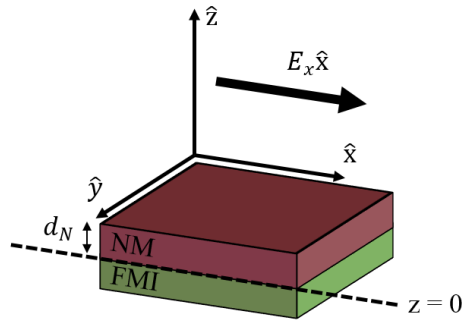


図 20 NM 層と FMI 層の接合

1.3.2 これまでのスピンホール磁気抵抗効果

はじめて SMR が報告されたのは YIG/Pt 接合においてである[58]。その後、FMI 層にスピネルフェライトを用いたもの[39][40][41][42]や NM 層を Ta とした系でも報告がある。いずれの報告でも SMR が観測されたことから、SMR が FMI/NM 界面での普遍的な現象であることが確認された。しかし、いずれも磁気異方性が極めて小さい FMI が用いられており、磁気異方性を議論した報告がな

いため磁気異方性が SMR に与える影響は明らかでない。

1.4 本研究の目的

第 1 部では、CFO に導入する歪の大きさを制御することで磁気異方性エネルギーを制御できることを示した。近年発見された SMR は FMI 表面（界面）の磁化状態を反映するため、スピントロニクスで重要となる膜表面の磁化応答を調べるのに適していると考えた。そこで、本研究では磁気異方性の主軸の向きが異なる 2 つの CFO の表面（界面）の磁化過程を SMR によって評価することとした。また、従来の SMR に関する報告は磁気異方性の小さな材料についてのみであり、磁気異方性が大きい系での SMR の挙動についても確認することとした。

第2節 実験方法

2.1 試料作製

本研究では、多元マグネトロンスパッタリング装置（(株) ULVAC 製 MPS-6000-HC4/6）を用いて反応性 RF マグネトロンスパッタリング法により CFO 薄膜を作製した。また、同じチャンバー内で Pt ホールバーを DC スパッタリング法により作製した。

2.1.1 試料作成プロセス

本実験の具体的な条件について述べる。

- (11) 基板をアセトン、エタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄する。
- (12) 洗浄した基板および膜厚参照用の MgO(001)または MgAl₂O₄(001)基板を基板ホルダーにセットし、ロードロックチャンバーに入れ、真空引きした後メインチャンバーへ移動させる。
- (13) 基板を 500°C で 1 時間アニールする。
- (14) 基板表面の RHEED 像を確認する。
- (15) Ar ガスを 30 sccm 導入し、RF 電源によりプラズマを発生させる。ターゲットには CoFe (1:3 atm 比) を使用し、ターゲット表面を清浄化するためこの状態でのプリスパッタを 5 分間継続する。
- (16) 酸素ガスを 6 sccm 導入し、ターゲット側のシャッターを開ける。その状態でプリスパッタを 5 分間継続する。
- (17) 基板を約 10 rpm で回転させた状態で、基板側のシャッターを開けた。成膜レートはあらかじめ算出しておき、膜厚が約 40 nm となるように成膜時間を定める。
- (18) 成膜終了後、RHEED 像を確認する。

- (19) サンプルをロードロックチャンバーに移動し、窒素ガスを導入することで大気圧までチャンバー圧力を上げる。チャンバーからサンプルを取り出し、メタルマスクを膜面に装着し、基板裏側から磁石でメタルマスクを膜に密着させた。メタルマスクが装着されたサンプルと新たに膜圧参照用の MgO(001)劈開基板を基板ホルダーにセットし、ロードロックチャンバーに入れ、真空引きした後にメインチャンバーへ移動する。
- (10) 基板の加熱は行わず、Ar を 30sccm 導入し、DC 電源によりプラズマを励起する。ターゲットには Pt を用い、投入電力は 20W とする。ターゲット表面の清浄化のため、この状態でプリスパッタを 5 分間継続する。
- (11) 基板は約 10 rpm で回転させながらターゲットシャッター、基板側シャッターを開ける。成膜レートはあらかじめ算出しておき、膜厚が約 7 nm となるように成膜時間を設定する。形成されたホールバーの形状は図 21 のとおりであり、電極間距離 1000 μm 、電流幅 300 μm である。

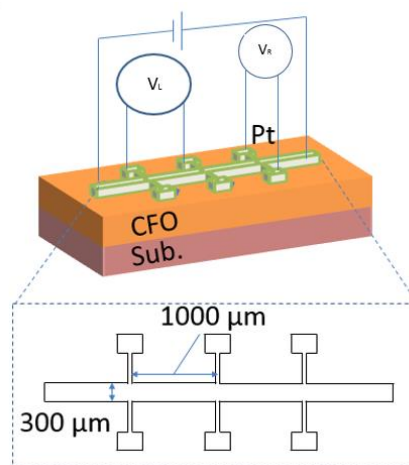


図 21 サンプルの概観とホールバーの寸法

2.2 試料評価

反射高速電子線回折によって、CFO の表面構造を観測した。SQUID-VSM によって室温での磁化曲線を得た。それぞれの詳細は第 1 部で述べた通りである。

2.2.1 Pt 層電気抵抗値の磁場角度依存性の測定

測定には物理特性測定装置 (PPMS[®] AC Transport オプション Quantum Design 社製) を用いた。この測定装置は抵抗値を正確に測るのに適しており、直流電源での測定よりも精度がよい。AC 電源から供給される交流電流は 1~1000 Hz まで変化させることが可能であり、インプット信号の周波数によって信号をフィルタリングすることでノイズを効果的に除去することができる。交流電源を用いることでサンプルのキャパシタンス成分やインダクタンス成分が影響する可能性が生じ、測定波形と入力波形の位相差として現れる。

サンプルを四端子法により Al 細線でサンプルボードに配線し、入力電流は 10 μA 、611 Hz とした。電流量は小さすぎると SN 比が悪くなるが、大きすぎるとサンプルが発熱することにより温度変化による抵抗値の変化が大きくなってしまう。理想的には、電流は電圧端子を流れることがないため、電流端子の接触抵抗が低減される。

サンプルをローテータに装着し、PPMS のチャンバー内に挿入したあと、真空引きと He ガスの導入を数回繰り返す、He 雰囲気中で圧力が数百 Pa になるようにした。また、温度は 300 K とした。膜面を xy 平面とすると、 xy, yz, zx 平面内で磁場 ($\mu_0 H = 9 \text{ T}$) を回転させながら Pt ホールバーの縦抵抗 (電流方向の抵抗) を測定した。それぞれの磁場の回転のさせ方を α -scan, β -scan, γ -scan と呼ぶことにする (図 22 参照)。

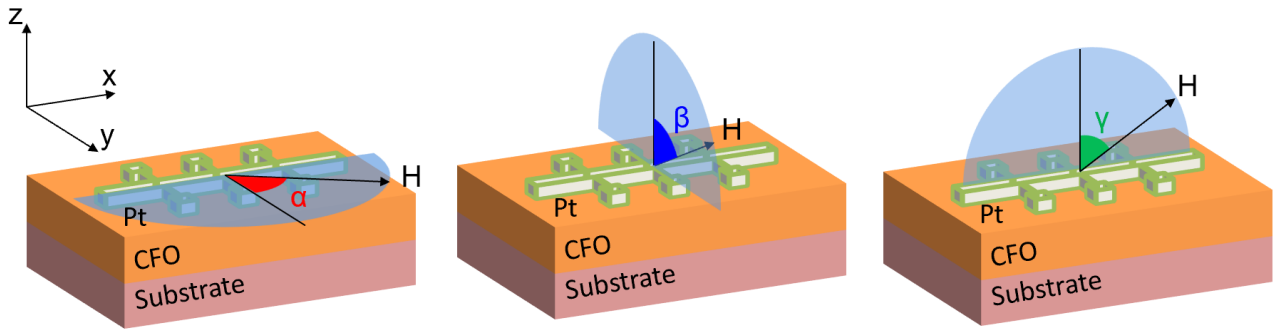


図 22 Pt 層電気抵抗値の磁場角度依存性の測定

2.2.2 Pt 層電気抵抗値の磁場強度依存性の測定

測定原理は上述したとおりである。ただし、磁場を x, y, z 軸方向に $-9 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 9 \text{ T}$ の範囲で変化させながら、縦抵抗および横抵抗を測定した(図 23 参照)。SMR の理論によれば、スピンミキシングコンダクタンスの虚部 G_i によって面直方向の磁化に対応した異常ホール効果のような電圧が生起する。それによる y 方向の抵抗率は

$$\rho_T \approx -\rho_2 m_z \quad (3.64)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho} \approx \theta_s^2 \frac{2\lambda_{\text{Pt}}^2}{t_{\text{Pt}}} \frac{\sigma_{\text{Pt}} G_i \tanh^2 \frac{t_{\text{Pt}}}{2\lambda_{\text{Pt}}}}{(\sigma_{\text{Pt}} + \lambda_{\text{Pt}} G_i \coth \frac{t_{\text{Pt}}}{\lambda_{\text{Pt}}})^2} \quad (3.65)$$

となる。

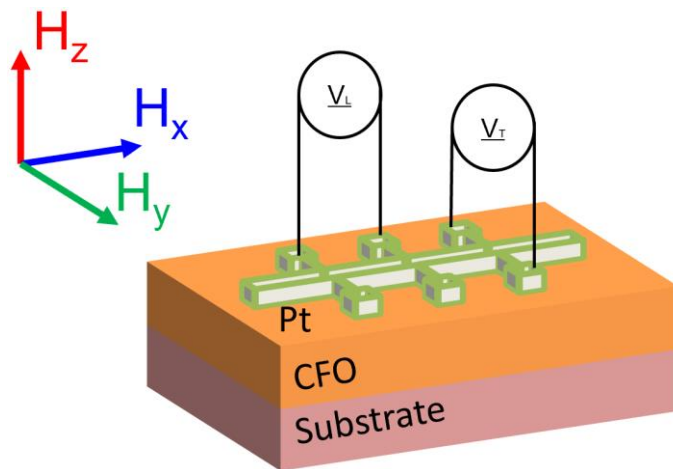


図 23 Pt 層電気抵抗値の磁場強度依存性の測定

第3節 実験結果と考察

3.1 反射高速電子線回折像について

図 24(a)~(d)に MgO、MAO 基板の反射高速電子線回折 (RHEED) 像および、成膜後の RHEED 像を示す。電子線は基板の[100]方向に入射した。第 1 部で観測されたものと同様に、平坦性の良いスピネル構造で表面再構成を示唆するストリークパターンの RHEED 像が見られた。ただし、CFO/MgO では菊池線が見られた。これは MAO 基板の上に成膜したときより MgO 基板の上に成膜したほうが、格子ミスマッチが小さいため結晶性がよくなっていることを示唆している。

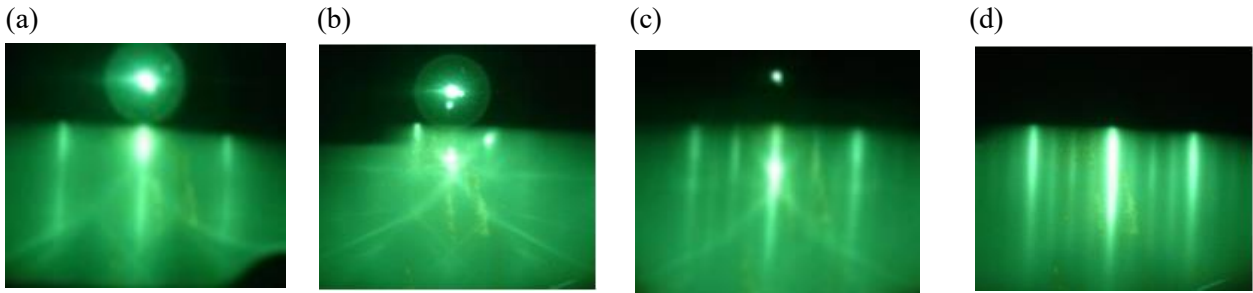


図 24 (a)MgO(001)基板 (b)成膜前の MAO(001)基板 (c)MgO 基板の上に成膜した CFO (d)MAO 基板の上に成膜した CFO からの反射高速電子線回折 (RHEED) 像

3.2 磁化測定について

CFO/MgO, CFO/MAO の磁化曲線を図 25 (a), (b) に示す。青色のプロットは面直方向、オレンジのプロットは面内方向の磁化を表す。いずれの試料も飽和磁化がバルクの値に近い値を示した。MgO 基板の上に成膜した CFO は面直方向が磁化容易軸となり、MAO 基板の上に成膜した CFO 薄膜は面直方向が磁化困難軸になっていることがわかる。つまり、格子定数の異なる基板を用いて歪を制御することで磁気異方性の主軸を変化させることができたことが確認された。

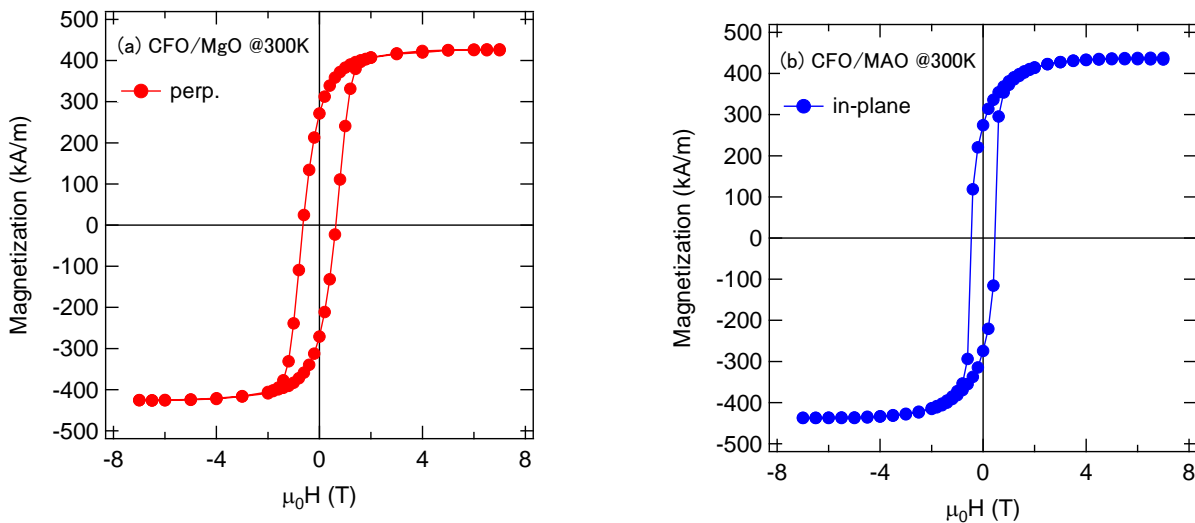


図 25 (a) CFO/MgO の磁化曲線 (b) CFO/MAO の磁化曲線

3.3 Pt 層電気抵抗値の磁場角度依存性の測定について

電流の向きを x 軸方向に見たとき、 xy, yz, zx 平面内で磁場を回転させる測定をそれぞれ α -scan, β -scan, γ -scan と呼ぶ。図 26 に各サンプルの Pt 層の縦抵抗 R_L の測定結果を示す。

α -scan (図 26 (a), (d)) では、磁場は y 軸正方向から反時計回りに回転させた。 x 方向に電流を流す ($-x$ 方向に電荷が流れる) ことによって生じる界面でのスピン蓄積の向きは y 軸正方向である。よって、スピントランスファートルクが働かず、NM 層から FMI 層への角運動量の流れはない。よって、逆スピンホール効果による電流が誘起され抵抗が小さくなる。次に、磁場が 90 度進んだところでは磁化の向きがスピン蓄積の向きと直行するため、スピントランスファートルクが最も働く。よって、NM 層から FMI 層へ吸収されるスピン流が最大となるため、界面で反射されるスピン流は最小となり、逆スピンホール効果によって誘起される電流も最小となることから観測される抵抗は最大となる。図 26 (a), (d) では、この状況が 90 度周期で現れており SMR のモデルを当てはめることができる。しかし、この磁場角度依存性は AMR の挙動でも同じである[60]。FMI の磁気的な波動関数が NM 層に染み出すことで NM 層の一部が強磁性的に振舞い、AMR が観測されているという議論が一部存在する[61][62]。

そこで、 β -scan (図 26 (b), (e)) 結果に注目してみる。 β -scan では電流に対して磁場の角度は常に 90 度であって変化がない。よって、AMR は発現しない。しかし、図 26(b), (e) のいずれでも β -scan で磁気抵抗効果が確認されており、AMR のモデルではこの挙動が説明できない。 β -scan では z 軸正方向から反時計回りに磁場を回転させた。よって、SMR のモデルに従えば、磁化がスピン蓄積の向きに直行しているため抵抗が最大の状態から始まり、 90 度磁場が進んだところで抵抗は最小となる。観測される抵抗は、その挙動に従っていることから SMR が発現しているとわかる。

さらに、 γ -scan (図 26 (c), (f)) ではスピン蓄積の向きと磁化のなす角度は常に直行しているため、SMR のモデルでは抵抗の変化が現れない。実験結果がこの挙動にも一致した。これらのことから観測された磁気抵抗効果は SMR であり、磁気異方性の大きな FMI でも SMR のモデルが成り立つことが確認された。

さて、SMR の理論によれば磁気抵抗比 $\Delta R_L / R$ は、

$$\frac{\Delta R_L}{R} = \frac{\rho_1}{\rho} \approx \theta_s^2 \frac{2\lambda_{Pt}^2 G_r \tanh^2 \frac{t_{Pt}}{2\lambda_{Pt}}}{1 + \frac{\lambda_{Pt}}{\sigma_{Pt}} G_r \coth \frac{t_{Pt}}{\lambda_{Pt}}} \quad (3.66)$$

となる。この式から FMI 層へ流れるスピン流の大きさの目安となる G_r を計算することができる。スピンホール角、スピン拡散長については文献値を用いて $\theta_s = 0.056$, $\lambda_{Pt} = 3.4$ nm とすると[63]、Pt/CFO/MgO および Pt/CFO/MAO の G_r はそれぞれ、 $20.8 \Omega^{-1}m^{-2}$ および $21.1 \Omega^{-1}m^{-2}$ となった。これは従来の報告例よりも一桁大きな値であるが、スピンホール角、スピン拡散長については様々な値が報告されており[63] [64][65][66]、成膜時の圧力、温度は当然のことながら、下地や T-s 間距離が違っただけでも変化する傾向にある。よって、文献値を用いて計算された G_r の大きさに絶対的な妥当性はない。図 27 および図 28 に θ_s , λ_{Pt} を変化させたときの G_r を示す。報告されている文献値の範囲内で発散することもあり、値が何桁も変化する可能性があるため、先行研究で報告されている G_r と本研究で得た G_r の大小の比較に本質的な意味がない。

なお、CFO/MAO の α -scan と β -scan で G_r の大きさが大きく異なったが、これは、異方性磁界が大きく、 β -scan で磁化が飽和していなかったため磁気抵抗比が小さくなったことに起因する。このことは、 R_L の磁場強度依存性の測定から明らかとなる。

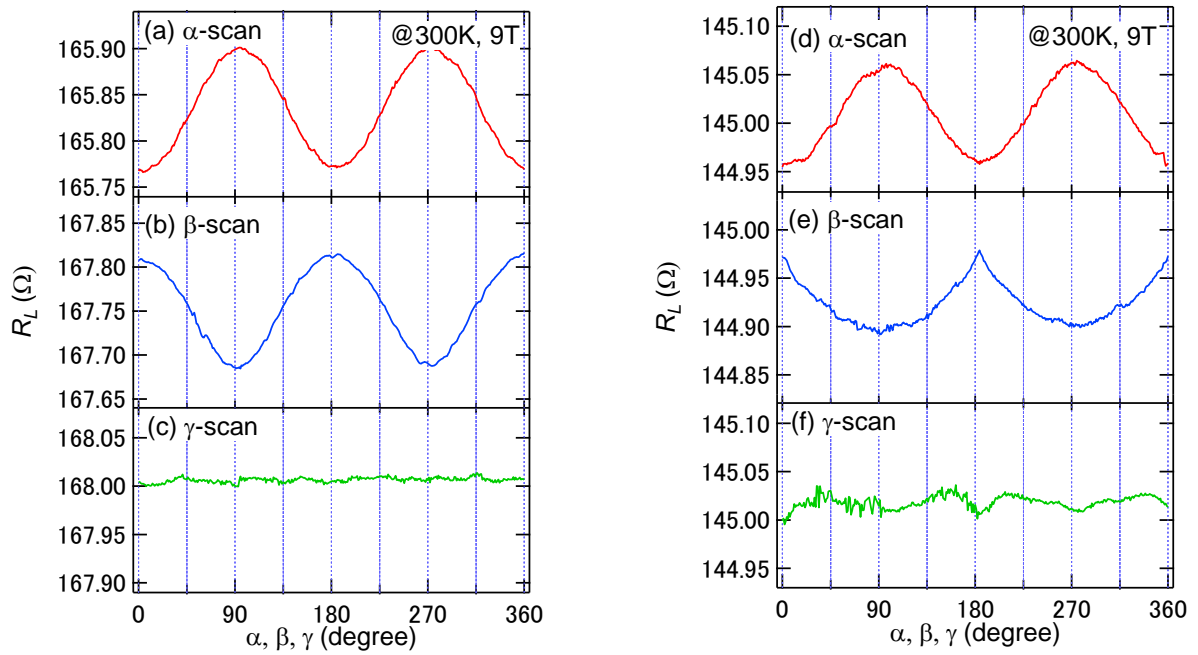


図 26 Pt 層抵抗値の磁場角度依存性

(a), (b), (c)はそれぞれ CFO/MgO の α -scan, β -scan, γ -scan での結果
 (d), (e), (f)はそれぞれ CFO/MAO の α -scan, β -scan, γ -scan での結果

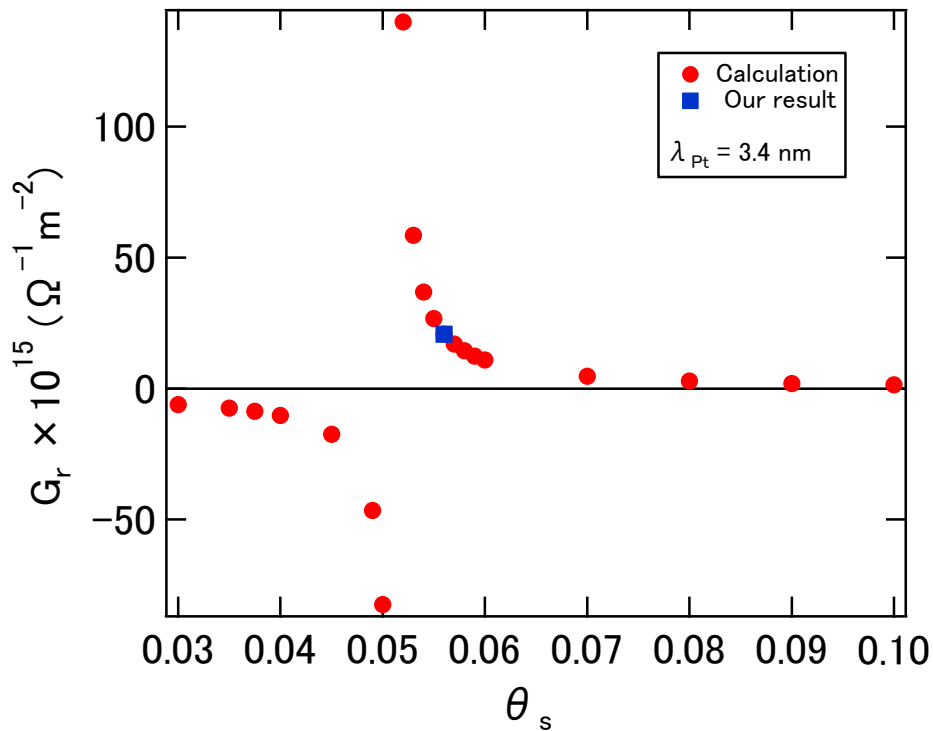


図 27 スピンホール角を変化させたときの G_r の推定値

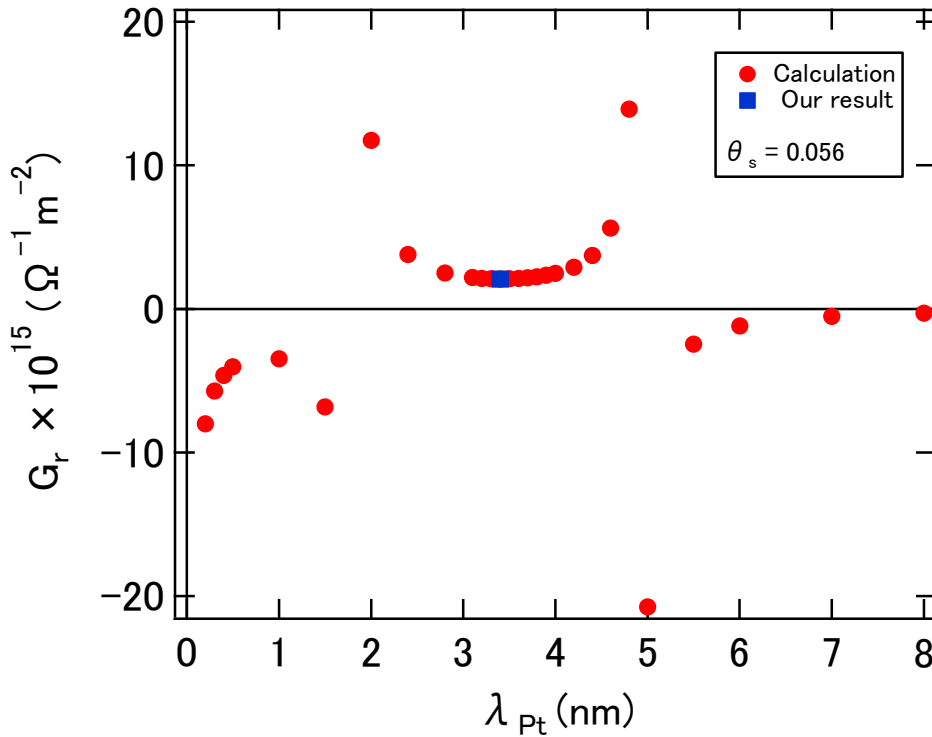


図 28 スピン拡散長を変化させたときの G_r の推定値

3.4 Pt 層電気抵抗値の磁場強度依存性の測定について

3.4.1 縦抵抗 R_L について

Pt/CFO/MgO について、電流の向きを x 軸方向に見たとき、 x, y, z 軸方向に磁場を変化させたときの R_L の変化を青、緑、赤のプロットで図 29(a)に、Pt/CFO/MAO のものを(b)に示す。

まず、垂直磁気異方性を示す Pt/CFO/MgO について考える。磁場を x 方向、 z 方向に印加したときは抵抗が増加している。これはスピン蓄積の向きに平行な磁化成分が外部磁場によって直交している様子を反映している。一方で、磁場を y 方向に印加した時は抵抗が減少している、これはスピン蓄積の向きに直交している磁化がスピン蓄積の向きに平行に向いていく様子を反映している。ここで、 x と y は結晶の観点から対称であるため、 z 方向を向いている磁化が y 方向に向くことによる寄与が大部分を占めるはずである。これら 2 つを比べたとき、スピン蓄積の向きに平行だった磁化が直交するときの抵抗の増加よりも、直交していた磁化が平行に向くことによる抵抗の減少幅の方が大幅に大きい。よって、外部磁場がない状態では磁化がほとんど z 方向を向いていることを意味するので、Pt/CFO(MgO)界面においても垂直磁気異方性が現れていることがわかる。また、前節で示した α -scan, β -scan での磁気抵抗比が同程度であったことから Pt/CFO(MgO)界面での異方性磁界が 9 T 以下であることがわかった。

次に、面内磁気異方性を示す Pt/CFO/MAO について考える。 x 方向に磁場を印加していった時の抵抗変化と y 方向に磁場を印加していったときのそれが同程度であった。前者は y 方向の磁化が x

方向を向く過程を反映し、後者は x および z 方向の磁化が y 方向を向く過程を反映している。ここで、 x 方向と y 方向が結晶の対称性から等価であり、それぞれの抵抗変化が同程度であったことから y 方向に磁場を印加していったときの抵抗変化は x 方向から y 方向に磁化が変化することによる寄与がほとんどであり、 z 方向から y 方向に磁化が変化することによる寄与がほとんどないことが推測される。つまり、外部磁場がない状態では磁化は x 方向と y 方向に同程度分散して向いており、 z 方向にほとんど向いていない。このことから、Pt/CFO(MAO)界面で強い面内磁気異方性が発現していることがわかった。また、 z 方向の抵抗変化をパラボリックに外挿したとき、 H_x のプロットと交わるのは概ね $\mu_0 H = 11 \sim 12$ T であり、一方で、磁気トルク測定から見積もった膜全体の異方性磁界は $\mu_0 H_a = 23$ T であることから、Pt/CFO(MAO)界面で異方性磁界が小さくなっていることがわかった。

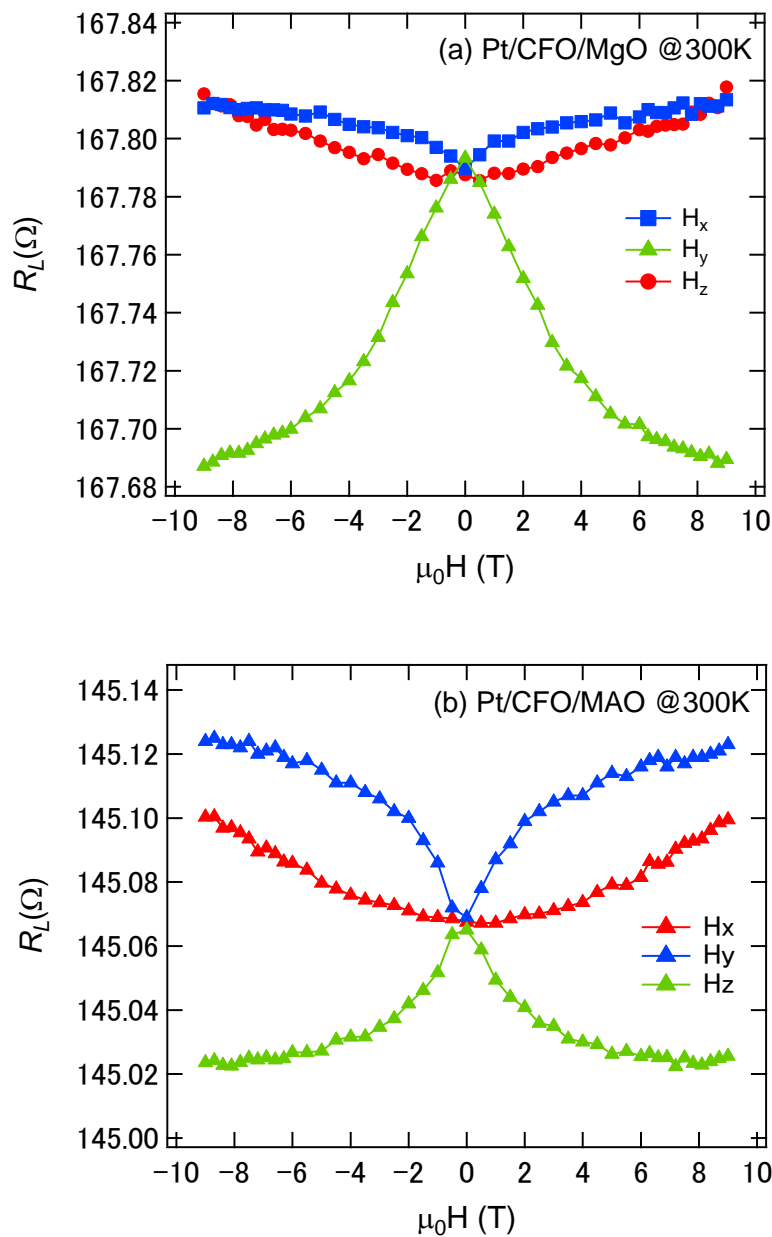


図 29 R_L の各軸方向の磁場強度依存性 (a) Pt/CFO/MgO (b)Pt/CFO/MAO

3.4.2 横抵抗 R_T について

電流の向き、磁場の向き、抵抗の向きが直行しているホール配置では正常ホール効果による成分 R_H 、スピンホール異常ホール効果による成分 R_A 、わずかな電極位置のずれに起因する縦抵抗 R_L の合計が横抵抗 R_T として測定される。電流の方向は変えずに、磁場を反対に印加すると、 R_H 、 R_A の符号が反転するが、 R_L の符号はそのままである。よって、

$$R_T(H) = R_H(H) + R_A(H) + R_L(H) \quad (3.67)$$

$$\begin{aligned} R_T(-H) &= R_H(-H) + R_A(-H) + R_L(-H) \\ &= -R_H(H) - R_A(H) + R_L(H) \end{aligned} \quad (3.68)$$

となる。それぞれの差を2で割ったものを $R'_T(H)$ とすると、

$$\frac{R_T(H) - R_T(-H)}{2} = R_H(H) + R_A(H) = R'_T(H) \quad (3.69)$$

となり、 R_L 成分を除去することができる。

図 30 (a) に Pt/CFO/MgO の $R'_T(H)$ をプロットした結果を示す。正常ホール効果の成分に加えてわずかに異常ホール効果のような成分が確認できる。

SMR による横抵抗は

$$\rho_T \approx -\rho_2 m_z \quad (3.70)$$

に従う。十分な磁場以上では m_z は飽和するためプロットを直線近似したときの傾きはホール係数に、 y 切片は ρ_2 に一致する。ここで、第2象限、第4象限の磁場および抵抗値のそれぞれの絶対値をプロットした結果を図 30(b) に示す。 $\mu_0 H \geq 6 \text{ T}$ のプロットから求められる近似直線の y 切片は $R_T = 3.44 \text{ m}\Omega$ であった。これに $t_{\text{Pt}} = 7 \text{ nm}$ 、電極幅 $100 \mu\text{m}$ 、電極間距離 $300 \mu\text{m}$ を用いて ρ_2 を見積もったところ、 $\rho_2 = 8.05 \times 10^{-12} \Omega \cdot \text{m}$ となった。さらに、 ρ_2 を式 (61) に代入し、 $G_r = 20.8 \times 10^{14} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ として G_i を計算したところ、 $G_i = 3.94 \times 10^{14} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ となり、 G_i/G_r の比は 0.19 であった。これは Pt/YIG で報告されている値 ($G_i/G_r = 0.03, 0.12$) [59][39] と同程度であった。 G_r が通常のスピントランスファートルクに対応する量であるのに対し、 G_i はそれに垂直なトルク (1.2.3 項でいう β 項、あるいは、field like 項) に対応する量である[1]。

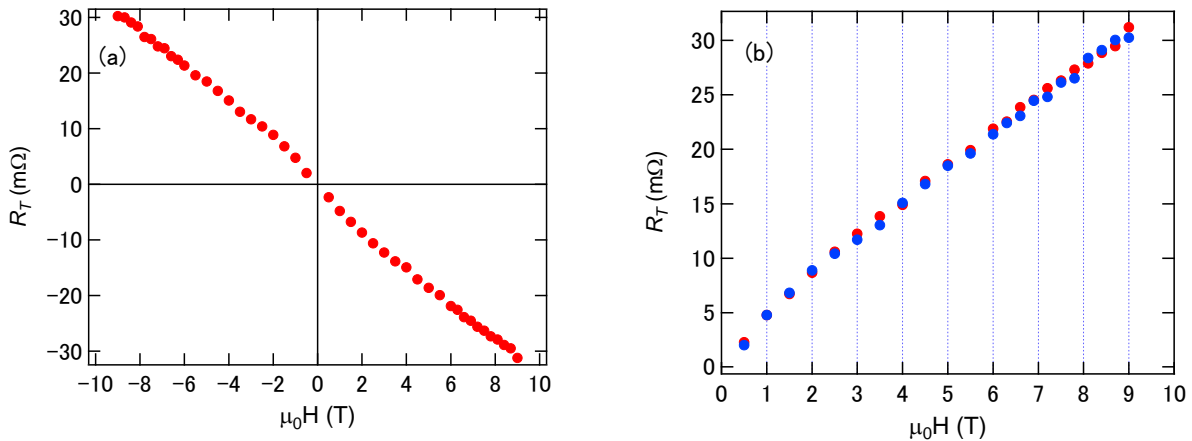


図 30 (a)横抵抗 R_T の磁場強度依存性 (b) (a)の縦軸、横軸の絶対値をプロットしたもの

第4節 結論

本研究は新奇の磁気抵抗効果である spin hall magnetoresistance (SMR) によって CFO 薄膜表面の磁化過程を明らかにするとともに、磁気異方性が大きい系での SMR の挙動を調べたものである。SMR は強磁性絶縁体(FMI)と非磁性金属(NM)界面で生じるスピン輸送現象であり、FMI 層の表面(界面)の磁化状態を反映して NM 層の抵抗が変化する。第 1 部では、歪を制御することで膜全体としての磁気異方性を誘導することに成功したものの、スピントロニクスで重要となる膜表面での磁化過程は明らかでなかった。そこで、SMR によって CFO 表面の磁化過程を明らかにすることとした。また、従来の SMR に関しては磁気異方性の大きな系で報告がなかったため、磁気異方性の大きな系での SMR の挙動も明らかにすることとした。そのため、第 1 部での知見を活かし、膜面垂直方向が磁化容易軸/困難軸となるように磁気異方性を制御した 2 つのコバルトフェライト薄膜を用いて SMR を測定した。

基板には MgO(001)および MgAl₂O₄(001)を選択した。エピタキシャル成長したコバルトフェライト薄膜は基板との格子ミスマッチによってそれぞれ面内の引張歪、圧縮歪が導入される。エピタキシャル歪が導入されたコバルトフェライトは磁気弾性効果により、それぞれ膜面垂直方向が磁化容易軸あるいは磁化困難軸となる。

反射高速電子線回折 (RHEED) でコバルトフェライト薄膜の表面を観察したところ、スピネル構造に特徴的な RHEED 像が得られ、ストリークパターンであったことから平坦性の良いエピタキシャル CFO 薄膜が第 1 部と同様に得られたことが示唆された。

磁化測定により、MgO(001)基板上に作製したコバルトフェライトの磁化容易軸は膜面垂直方向、MgAl₂O₄(001)基板上に作製した場合は膜面内方向であることが確認された。なお、飽和磁化はそれぞれバルクの値に概ね一致した。

Pt 層の縦抵抗 R_L について、電流の方向を x 方向とし、 xy , yz , zx 平面内で磁場を回転させながら R_L を測定した。このとき、SMR 特有の挙動を示したことから、磁気異方性の大きなコバルトフェライトでも SMR が発現することがわかった。スピンホール角、スピン拡散長については文献値を引用し、測定された MR 比を用いて G_r を計算したところ、Pt/CFO/MgO, Pt/CFO/MAO でそれぞれ $20.8 \times 10^{14} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, $21.1 \times 10^{14} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ となった。それぞれの値を比較するとほとんど差がなく、磁気異方性の主軸が異なることでマグノンギャップが開き、 G_r の差がでるという予想に反した。これは軌道モーメントが残っている系での磁気励起が単純な磁化の歳差運動ではない複雑なものとなっているためであると考えられる。

次に、電流を x 方向に見たとき、 x , y , z 方向に磁場を変化させながら R_L を測定することで CFO 表面(界面)での磁化過程を評価した。いずれの試料でも表面(界面)での磁化容易方向は膜全体のそれに一致した。Pt/CFO/MAO では、膜全体の異方性磁界が $\mu_0 H_a = 23 \text{ T}$ であるのに対し、CFO 表面(界面)では $\mu_0 H_a = 10 \text{ T}$ 程度となっていることが示唆された。

また、横抵抗 R_T について、その z 方向の磁場強度依存性を CFO/MgO のサンプルに対して測定した。通常のホール効果の成分に加えて、わずかに異常ホール効果のような成分が測定された。これは SMR の理論に一致する。高磁場でのプロットから得られる近似直線の y 切片を用いて G_i を計算したところ $3.94 \times 10^{14} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ となった。 G_i/G_r の比は 0.19 であり、Pt/YIG での値と同程度であったことから軌道モーメントの存在が Field like 項に影響することはないことがわかった。

これらの結果は、磁気異方性の大きな系での SMR に関する知見を与え、さらに CFO が表面(界面)でも大きな磁気異方性を発現する材料であることを示すものである。

第3章 まとめ

本研究では、スピネルフェライトのスピントロニクスへの応用を目指して、代表的なスピネルフェライトであるコバルトフェライト薄膜の成膜技術をよく検討するとともに、歪による磁気異方性の誘導および膜表面の磁化過程の解明に取り組んだ。スピネルフェライトは、その組成により様々な磁気特性や電気伝導特性を示し、20世紀のエレクトロニクスの発展に大きく寄与してきた。その多様な物性と化学的安定性、磁氣的に高い臨界温度を有することからスピネルフェライトはスピントロニクスの分野においても大きく貢献する可能性を有している。スピネルフェライトのスピントロニクスへの応用を目指す上で課題となるのは、薄膜化あるいは積層化させた際にその多様な物性をいかに発揮できるかにある。例えば、コバルトフェライトはスピネルフェライトの中で特異的に大きな磁気異方性と磁気弾性効果を示すが、薄膜化させた際に磁気弾性効果から期待される磁気異方性エネルギーがほとんどの先行研究で得られていない。例外的に、反応性スパッタリング法によって成膜したコバルトフェライト薄膜はバルク並みの飽和磁化と歪の量から期待される磁気異方性エネルギーを有することが報告されているが、導入された歪は小さかったため、歪と磁気異方性エネルギーの関係を示す現象論的な磁気弾性効果の枠組みがどの程度の歪に対して成立するかは不明であった。そこで、本研究では初めに先行研究よりも大きな歪を有するコバルトフェライト薄膜を反応性スパッタリング法によって成膜し、現象論的な磁気弾性効果の枠組みがどの程度の歪に対して成立するかを明らかにすることを試みた。

先行研究よりも大きな正方歪を導入することを意図して $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ 基板を採用し、膜厚を変化させることで格子緩和の様子が変わることを利用し、歪の量を制御した。成膜した CFO 薄膜の構造や歪の量は反射高速電子線回折、X線回折、走査型透過電子顕微鏡によって評価した。その結果、最大で $\epsilon_1 - \epsilon_2 = -0.04$ の正方圧縮歪が導入されていることがわかった。また、磁化測定の結果からすべてのサンプルでバルクと同等以上の飽和磁化が確認された。X線吸収分光の測定により、カチオンの価数を評価したところ Fe の価数は 3+ であることがわかった。ターゲットの組成比が $\text{Fe}:\text{Co}=3:1$ であることを考慮すると、カチオンサイトに空格子があることが推測され、その存在が磁氣的フラストレーションを低減させることに資することを、先行研究との比較から議論した。トルク測定の結果から最大で $K_u = -5.9 \text{ MJ/m}^3$ もの巨大な負の一軸磁気異方性エネルギーを発現していることがわかった。この値は報告されている室温での負の一軸磁気異方性エネルギーとしては筆者が調べたかぎり最大のものである。得られた正方歪と一軸磁気異方性エネルギーとを比較することで推測される磁気弾性定数は $B_1 = 0.15 \pm 0.01 \text{ GJ/m}^3$ であった。この値はバルクのパラメーターから見積もられる値 $B_1 = 0.14 \text{ GJ/m}^3$ に非常によく一致した。このことから、少なくとも $\epsilon_1 - \epsilon_2 = -0.04$ までの歪に対しては現象論的な磁気弾性効果の枠組みが成立することが明らかとなった。

スピントロニクスでは表面や界面での磁気輸送現象を扱うことが多いため、得られたコバルトフェライト薄膜の表面の磁気特性を調べることはスピントロニクス材料としてコバルトフェライトを扱うために重要となる。そこで、最近発見された新奇のスピンホール磁気抵抗効果に着目した。スピンホール磁気抵抗効果は強磁性絶縁体/非磁性金属界面で、スピンホール効果とその逆効果の寄与によって発現する。この現象は 2013 年に Pt/YIG 接合で発見されたが、磁気異方性が大きい系での報告例が少ないため、磁気異方性が大きい系でスピンホール磁気抵抗効果がどのように発現するかは明らかでない。本研究では、磁気異方性の主軸が異なるコバルトフェライト薄膜に白金ホールバーを形成にスピンホール磁気抵抗効果によって膜表面（界面）の磁化過程を明らかにするとともに、磁気異方性の大きい系でのスピンホール磁気抵抗効果の挙動を調べた。基板に $\text{MgO}(001)$ および $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ を採用することで、膜面引張歪および圧縮歪を導入すること

ができる。磁気弾性効果によって、それぞれの基板上に成膜したコバルトフェライト薄膜の磁化容易方向が膜面垂直方向および膜面内方向であることが磁化測定によって確認できた。一定の磁場をさまざまな方向に印加しながら白金の電気抵抗を測定すると、スピホール磁気抵抗効果に特徴的な挙動を示したことから磁気異方性の大きい系でもスピホール磁気抵抗効果が発現することがわかった。界面をまたいで吸収される角運動量の目安となるスピンミキシングコンダクタンスは磁気異方性の主軸がことなる2つのサンプルで同程度であった。一定方向に磁場を向けその強度を変化させながら白金抵抗を測定することでコバルトフェライト薄膜表面（界面）の磁化過程を調べた。その結果、膜表面の磁化容易方向は膜全体のそれに一致することがわかった。 MgAl_2O_4 基板上に成膜したサンプルの異方性磁界は $\mu_0 H_a = 23 \text{ T}$ であったが、膜表面では約11~12 T程度となっていることがわかった。

これらの実験を通じて、反応性スパッタリング法によってバルクと同等の飽和磁化と磁気弾性効果によって誘導される大きな磁気異方性エネルギーを有する良質なコバルトフェライト薄膜の作製に成功したことを示した。また、得られたコバルトフェライト薄膜は表面でも大きな磁気異方性を発揮していることも明らかとなった。これらの結果からコバルトフェライトが磁気異方性の大きな強磁性絶縁体のスピントロニクス材料として有望であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] 齊藤英治・村上修一, スピン流とトポロジカル絶縁体 量子物性とスピントロニクス的发展. 共立出版, (2014).
- [2] Int. Technol. Roadmap Semicond. Summ. (2011).
- [3] T. Researchers, スピントロニクスの応用の可能性を探る~齊藤英治・東北大学 材料科学高等研究所 主任研究者, <http://top-researchers.com/?p=1057>, (accessed September 29, 2018). (2017).
- [4] Y. Zhang, C. Deng, J. Ma, Y. Lin, C. Nan, Y. Zhang, C. Deng, J. Ma, Y. Lin, and C. Nan, Appl. Phys. Lett. **92**, 062911 (2008).
- [5] A. Yanase and K. Siratori, J. Phys. Soc. Japan **53**, 312 (1984).
- [6] 近角聡信, “強磁性体の物理 (上).” 裳華房, 1978.
- [7] 太田恵造, “磁気工学の基礎I.” 全立共書, 1973.
- [8] J. H. Yin, J. Ding, B. H. Liu, J. B. Yi, X. S. Miao, and J. S. Chen, J. Appl. Phys. **101**, 9 4 (2007).
- [9] S. A. Chambers, R. F. C. Farrow, S. Maat, M. F. Toney, L. Folks, J. G. Catalano, T. P. Trainor, and G. E. Brown Jr., J. Magn. Magn. Mater. **246**, 1–2 124 (2002).
- [10] A. Lisfi and C. M. Williams, J. Appl. Phys. **93**, 10 3 8143 (2003).
- [11] G. Hu, J. H. Choi, C. B. Eom, V. G. Harris, and Y. Suzuki, Phys. Rev. B **62**, 2 779 (2000).
- [12] W. Huang, J. Zhu, H. Z. Zeng, X. H. Wei, Y. Zhang, and Y. R. Li, Appl. Phys. Lett. **89**, 26 262506 (2006).
- [13] C. Jin, H. Liu, P. Li, D. F. Kuang, and H. L. Bai, J. Appl. Phys. **110**, 1 013917 (2011).
- [14] Y. Suzuki, G. Hu, R. B. B. van Dover, and R. J. J. Cava, J. Magn. Magn. Mater. **191**, 1–2 1 (1999).
- [15] F. Eskandari, S. B. Porter, M. Venkatesan, P. Kameli, K. Rode, and J. M. D. Coey, Phys. Rev. Mater. **1**, 7 074413 (2017).
- [16] H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima, Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett. **41**, 4 A L387 (2002).
- [17] T. Kado, Appl. Phys. Lett. **92**, 092502 (2008).
- [18] T. Nagahama, Y. Matsuda, K. Tate, T. Kawai, and N. Takahashi, Appl. Phys. Lett. **105**, 102410 (2014).
- [19] F. Greullet, E. Snoeck, C. Tiussan, M. Hehn, D. Lacour, O. Lenoble, C. Magen, and L. Calmels, Appl. Phys. Lett. **92**, 053508 (2008).
- [20] M. Opel, S. Geprags, E. P. Menzel, N. Nielsen, D. Reisinger, K.-W. Nielsen, A. Brandlmaier, F. D. Czeschka, M. Althammer, M. Weiler, S. T. B. Goennenwein, J. Simon, M. Svete, W. Yu, S.-M. Huhne, W. Made, and R. Gross, Phys. status solidi A **208**, 2 232 (2011).
- [21] A. Pratt, M. Kurahashi, X. Sun, D. Gilks, and Y. Yamauchi, **180409**, 2 (2012).
- [22] M. Kurahashi, X. Sun, and Y. Yamauchi, Phys. Rev. B **81**, 193402 (2010).
- [23] T. Niizeki, Y. Utsumi, R. Aoyama, H. Yanagihara, J. Inoue, Y. Yamasaki, H. Nakao, K. Koike, and E. Kita, Appl. Phys. Lett. **103**, 16 162407 (2013).
- [24] H. Yanagihara, Y. Utsumi, T. Niizeki, J. Inoue, and E. Kita, J. Appl. Phys. **115**, 17A719 (2014).
- [25] B. Schulz and K. Baberschke, Phys. Rev. B **50**, 13467 (1994).
- [26] 近角聡信, “強磁性体の物理 (下).” 裳華房, 1984.
- [27] J. C. Slonczewski, Phys. Rev. **110**, 6 1341 (1958).
- [28] 金原粲, “スパッタリング現象.” 東京大学出版会, 1984.
- [29] H. Miyajima, K. Sato, and T. Mizoguchi, J. Appl. Phys. **47**, 10 4669 (1976).
- [30] S. A. Chambers and S. A. Joyce, Surf. Sci. **420**, 2–3 111 (1999).

- [31] C. Gatel, B. Warot-Fonrose, S. Matzen, and J. B. Moussy, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 9 (2013).
- [32] M. Foerster, M. Iliev, N. Dix, X. Martí, M. Barchuk, F. Sánchez, and J. Fontcuberta, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 20 4344 (2012).
- [33] A. Lisfi, C. M. Williams, L. T. Nguyen, J. C. Lodder, A. Coleman, H. Corcoran, A. Johnson, P. Chang, A. Kumar, and W. Morgan, *Phys. Rev. B* **76**, 054405 (2007).
- [34] M. Matsumoto, S. Sharmin, J. Inoue, E. Kita, and H. Yanagihara, *IEEE Trans. Magn.* **53**, 11 2503604 (2017).
- [35] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, and A. J. Williams, *Phys. Rev.* **99**, 6 1788 (1955).
- [36] J. Inoue, H. Yanagihara, and E. Kita, *Mater. Res. Express* **1**, 046106 (2014).
- [37] J. Inoue, T. Niizeki, H. Yanagihara, H. Itoh, and E. Kita, *AIP Adv.* **4**, 027111 (2014).
- [38] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, and S. Hirosawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 4094 (1985).
- [39] M. Althammer, S. Meyer, H. Nakayama, M. Schreier, S. Altmannshofer, Mathias Weiler, H. Huebl, S. Geprags, M. Opel, R. Gross, D. Meier, C. Klewe, T. Kusch, J. M. Schmalhorst, G. Reiss, L. Shen, A. Gupta, Y. T. Chen, G. E. W. Bauer, E. Saitoh, and S. T. B. Goennenwein, *Phys. Rev. B* **87**, 224401 (2013).
- [40] Z. Ding, B. L. Chen, J. H. Liang, J. Zhu, J. X. Li, and Y. Z. Wu, *Phys. Rev. B* **90**, 134424 (2014).
- [41] M. Isasa, A. Bedoya-Pinto, F. G. Saül Vélez, F. Sánchez, L. E. Hueso, J. Fontcuberta, and F. Casanova, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 142402 (2014).
- [42] N. Vlietstra, J. Shan, V. Castel, B. J. van Wees, and J. Ben Youssef, *Phys. Rev. B* **87**, 184421 (2013).
- [43] C. Hahn, G. de Loubens, O. Klein, M. Viret, V. V. Naletov, and J. Ben Youssef, *Phys. Rev. B* **87**, 174417 (2013).
- [44] D. C. Ralph and M. D. Stiles, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 7 1190 (2008).
- [45] E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 18 182509 (2006).
- [46] V. Castel, N. Vlietstra, B. J. van Wees, and J. Ben Youssef, *Phys. Rev. B* **86**, 13 134419 (2012).
- [47] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, *Nature* **455**, 778 (2008).
- [48] J. Xiao, G. E. W. Bauer, K. Uchida, E. Saitoh, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **81**, 214418 (2010).
- [49] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1834 (1999).
- [50] 村上修一, *日本物理学会誌* **62**, 2 (2007).
- [51] 宮崎照宣・土浦宏記, “スピントロニクス基礎 磁気の直感的理解をめざして.” 森北出版, 2013.
- [52] T. Miyazaki, *J. Magn. Magn. Mater.* **81**, 91 (1989).
- [53] M. N. Baibich, J. M. Broto, a. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, a. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 21 2472 (1988).
- [54] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 7 4828 (1989).
- [55] W. Pratt, S.-F. Lee, J. Slaughter, R. Loloee, P. Schroeder, and J. Bass, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 23 3060 (1991).
- [56] M. Julliere, *Phys. Lett. A* **54**, 3 225 (1975).
- [57] Y. M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura, and H. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 21 23 (2007).
- [58] H. Nakayama, M. Althammer, Y. T. Chen, K. Uchida, Y. Kajiwara, D. Kikuchi, T. Ohtani, S. Geprags, M. Opel, S. Takahashi, R. Gross, G. E. W. Bauer, S. T. B. Goennenwein, and E. Saitoh, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 206601 (2013).
- [59] Y. T. Chen, S. Takahashi, H. Nakayama, M. Althammer, S. T. B. Goennenwein, E. Saitoh, and G. E.

- W. Bauer, *Phys. Rev. B* **87**, 144411 (2013).
- [60] A. Magnetoresistance, *Magn. IEEE Trans.* **11**, 4 1018 (1975).
- [61] Y. M. Lu, Y. Choi, C. M. Ortega, X. M. Cheng, J. W. Cai, S. Y. Huang, L. Sun, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 14 147207 (2013).
- [62] and J. F. M. Valvidares, N. Dix, M. Isasa, K. Ollefs, F. Wilhelm, A. Rogalev, F. Sánchez, E. Pellegrin, A. Bedoya-Pinto, P. Gargiani, L. E. Hueso, F. Casanova, Publishing .
- [63] J.-C. Rojas-Sanchez, N. Reyren, P. Laczkowski, W. Savero, J. Attané, C. Deranlot, M. Jamet, J. George, L. Vila, and H. Jaffrès, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 106602 (2014).
- [64] O. Mosendz, J. E. Pearson, F. Y. Fradin, G. E. W. Bauer, S. D. Bader, and A. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 046601 (2010).
- [65] V. Castel, N. Vlietstra, J. Ben Youssef, and B. J. van Wees, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 13 132414 (2012).
- [66] C. T. Boone, H. T. H. Nembach, J. M. J. J. M. J. J. M. Shaw, and T. J. T. Silva, *J. Appl. Phys.* **113**, MI 153906 (2013).
- [67] S. Yuasa and T. Katayama, *表面科学* **28**, 1 15 (2007).
- [68] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 8 082508 (2008).
- [69] T. Scheike, H. Sukegawa, K. Inomata, T. Ohkubo, K. Hono, and S. Mitani, *Appl. Phys. Express* **9**, 053004 (2016).
- [70] A. Hirohata, H. Sukegawa, H. Yanagihara, I. Zutic, T. Seki, S. Mizukami, and R. Swaminathan, *IEEE Trans. Magn.* **51**, 10 1 (2015).
- [71] W. Eerenstein, L. Kaley, L. Niesen, T. T. M. Palstra, and T. Hibma, *J. Magn. Magn. Mater.* **258**,–**259**, 73 (2003).

謝辞

本研究の一部は JST 研究成果展開事業(産学共創基礎基盤プログラム)、the Photon Factory Program Advisory Committee (Proposal No. 2015G655, No. 2017G602 and 2016S2-005) および文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォームの援助を受けて行われた。また、博士前期・後期課程の履修は防衛省航空自衛隊国内大学院研修の命を受けて行われた。

指導教員として、スピントロニクスという大変興味深い分野で何の不自由もなく研究ができる環境を提供していただき、学生に真摯に向き合ってくくださった柳原英人教授に心から感謝いたします。些細な疑問にも丁寧に対応していただいたお陰で磁気工学だけでなく関連分野の理解も深まりました。大変なご迷惑をお掛けしてしまったにもかかわらず、様々な面で研究を支えていただきました。本当にありがとうございました。

Sonia Sharmin 助教には研究内容はもちろん、国際会議の発表資料の作成や英会話までご指導いただきました。感謝いたします。

当時、教授としてご指導いただきました喜多英治先生には研究室内だけでなく、講義においても磁性に関してご教示いただきました。感謝いたします。

井上順一郎先生には研究に関する議論の中で様々なご指摘をいただきました。お陰で自分にはない発想やものの見方が得られました。感謝いたします。

国立研究開発法人物質・材料研究機構 介川博章博士には磁気トンネル接合の研究に関してありとあらゆるご支援をいただきました。加工装置や測定装置の使い方はもちろん、研究者としての在り方や失敗を含めた内容が研究である旨を丁寧に教えて下さいましたことは、研究を進めるうえで大変有意義なものでありました。心から感謝いたします。本当にありがとうございました。

防衛大学校 岡本庸一准教授には筑波大学大学院に入学前の 1 年間で研究者としての基礎事項から実際の実験手法まで教えてもらい、磁気工学という大変興味深い分野をご紹介いただいたおかげで、充実した大学院生活を送ることができました。感謝いたします。

PPMS を用いた試料評価は筑波大学研究基盤総合センター低温部門 古谷野准教授から多大なご支援を頂きました。感謝いたします。

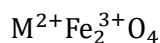
研究室の久松裕季さんには詳細な実験手法や解析手法について多くご指導いただきました。感謝いたします。

研究室の同期である、Hawa Alima B.A.さん、岡 美嶺人さん、大田 浩司さんとともに楽しい研究生生活を送ることができました。ありがとうございました。

研究室の先輩後輩の皆さんと様々な議論をすることで研究の理解が深まるだけでなく、大学院生活に資する情報が多く得られました。特に、後輩の皆さんにはマシンタイムを融通してもらいなどの迷惑をかけることが多くありました。ありがとうございました。

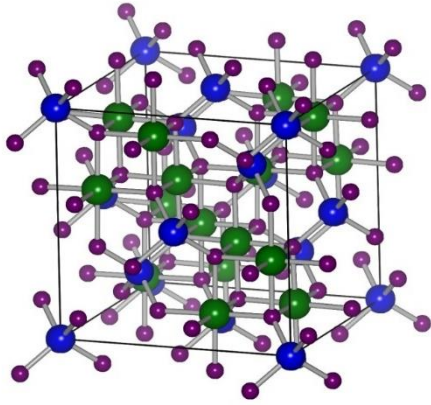
付録 A Co フェライトの磁性

Co フェライトはスピネルフェライトと呼ばれる材料の一種である[6]。スピネルフェライトの基本構造式は金属原子を M として

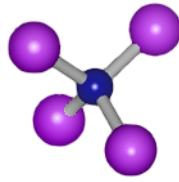


と表される。スピネル構造は、24 個の金属イオンと 32 個の酸素イオンで単位胞を構成しており、酸素イオンが面心立方格子の配置で、その隙間に金属イオンが存在する。金属イオンの入る位置は A サイトと B サイトの 2 種類が存在する。A サイトの周りの酸素イオンは四面体配置となり、B サイトの周りの酸素イオンは八面体配置をとる。2 価の金属イオンが A サイトに入っているものを正スピネルフェライト、B サイトに入っているものを逆スピネルフェライトと呼ぶ。スピネルフェライトの磁性は酸素イオンを介した金属イオン間の超交換相互作用によって決まる。すなわち、A サイトと B サイトは O^{2-} を介して最も近い配置となっており、反強磁性的な相互作用が働く。よって、A サイトと B サイトの金属イオンの磁気モーメントの向きは反平行となる。また、A-O-A、B-O-O-B の超交換相互作用は A-O-B のものにくらべて弱く、粗い近似としては A サイトと B サイトの開いただけの磁気モーメントについて考えればよい。A サイトと B サイトの磁気モーメントは等価でないため、両者の磁気モーメントは反平行に配列したとき完全に打ち消しあわず、その差が全体の磁化として現れる（フェリ磁性）。CFO の場合、 Fe^{3+} は $5\mu_B$ 、 Co^{2+} は $3\mu_B$ の磁気モーメントを持つが、 Fe^{3+} の磁気モーメントは互いに打ち消しあうので、1 分子式あたりの正味の磁化は理論上 $3\mu_B$ である。しかし、実際は $3.94\mu_B$ であることがわかっている。この差は、軌道磁気モーメントによるものと考えられており、その軌道磁気モーメントが存在することで大きな磁気異方性を発現する。それを説明するには、1 イオンモデルが一般的だ。スピネル構造を形成する酸素イオンはイオン半径が 1.32\AA であるのに対し、金属イオンのそれは $0.6 \sim 0.8\text{\AA}$ である。つまり、大きな酸素イオンの隙間に金属イオンが入っているイメージだ。上述したように Co^{2+} は B サイトに入るため、八面体配置で酸素イオンに囲まれている。酸素原子の方向に電子雲が伸びる 2 つの dy 軌道は酸素イオンの電子軌道とのクーロン反発によってエネルギーが高い。他方、 $\langle 110 \rangle$ 方向に酸素イオンを避けるようにして電子雲の伸びた 3 つの de 軌道はエネルギーが低い。さらに、最近接の A サイトにある 6 つの金属イオンが立方対称を破って $\langle 111 \rangle$ 軸方向に伸びる電子雲はエネルギーが下がる。これにより、3 重縮退していた de 軌道は $\langle 111 \rangle$ 軸方向に伸びた軌道と $\langle 111 \rangle$ 軸方向に垂直な面内に伸びた（二重縮退している）2 つの軌道にエネルギー準位が分かれる。さて、 Co^{2+} の 7 つの d 電子は、フント則に従って↑スピンを持つ電子が 5 つ準位を占め、残り 2 つがエネルギーの低いほうから準位を占める。そのうちの 1 つは二重縮退した軌道に入り、 $\langle 111 \rangle$ 方向に垂直な面内を動き回ることができる。これにより軌道磁気モーメントが $[111]$ 方向に生じる。スピン軌道相互作用によって磁化容易方向は $[111]$ 方向となるが、軸の対称性を考慮すると、 $[111]$ $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ $[1\bar{1}\bar{1}]$ $[11\bar{1}]$ は等価であり、全体を平均化したときの磁化容易軸 $\langle 100 \rangle$ 方向となる。

(a)



(b)



(c)

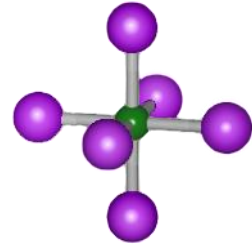


図 A (a)スピネル構造 (b)A-site (四面体配位) (c)B-site (八面体配位) の模式図

付録 B スピンミキシングコンダクタンスの概念

強磁性体/非磁性金属接合のスピンの流を扱う際に、散乱理論を用いることが多い。ここでは、強磁性金属/非磁性金属の接合を図 20 のような 2 つの端子 F, N と散乱体（界面）で例え、スピンミキシングコンダクタンスの物理的なイメージを考える[13]。

端子 F, N から出て行く粒子のスピンの空間に拡張した生成・消滅演算子を $\hat{\mathbf{a}}^{F\dagger}, \hat{\mathbf{a}}^F, \hat{\mathbf{a}}^{N\dagger}, \hat{\mathbf{a}}^N$ とする。また、各端子でのスピンの依存する分布関数を $\langle \hat{\mathbf{a}}^{i\dagger} \hat{\mathbf{a}}^i \rangle = \delta_{ij} \mathbf{f}^i$ とする。端子 N へ入ってくる粒子のスピンの空間に拡張した生成消滅演算子 $\hat{\mathbf{b}}^{N\dagger}, \hat{\mathbf{b}}^N$ を N から出て行った際の界面での反射係数 \mathbf{r} と F から N への透過係数 \mathbf{t} を使って

$$\hat{\mathbf{b}}^{N\dagger} = \mathbf{r}^\dagger \hat{\mathbf{a}}^{N\dagger} + \mathbf{t}^\dagger \hat{\mathbf{a}}^{F\dagger} \quad (\text{B.1})$$

$$\hat{\mathbf{b}}^N = \hat{\mathbf{a}}^N \mathbf{r} + \hat{\mathbf{a}}^F \mathbf{t} \quad (\text{B.2})$$

と表すと、端子 N へ入ってくる粒子の期待値は

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{b}}^{N\dagger} \hat{\mathbf{b}}^N \rangle &= \langle (\mathbf{r}^\dagger \hat{\mathbf{a}}^{N\dagger} + \mathbf{t}^\dagger \hat{\mathbf{a}}^{F\dagger}) (\hat{\mathbf{a}}^N \mathbf{r} + \hat{\mathbf{a}}^F \mathbf{t}) \rangle \\ &= \mathbf{r}^\dagger \mathbf{f}^N \mathbf{r} + \mathbf{t}^\dagger \mathbf{f}^F \mathbf{t} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

である。よって、N へ流れ込む正味の粒子数は

$$\langle \hat{\mathbf{b}}^{N\dagger} \hat{\mathbf{b}}^N \rangle - \langle \hat{\mathbf{a}}^{N\dagger} \hat{\mathbf{a}}^N \rangle = \mathbf{t}^\dagger \mathbf{f}^F \mathbf{t} - (\mathbf{f}^N - \mathbf{r}^\dagger \mathbf{f}^N \mathbf{r}) \quad (\text{B.4})$$

となる。

次に、スピン依存の反射・透過係数とコンダクタンスの関係を以下のとおり定義する。

$$G_{\uparrow\downarrow} = |t_{\uparrow\downarrow}|^2 = (1 - |r_{\uparrow\downarrow}|^2) \quad (\text{B.5})$$

$$r_{\uparrow} = r + r_s \quad (\text{B.6})$$

$$r_{\downarrow} = r - r_s \quad (\text{B.7})$$

$$t_{\uparrow} = t + t_s \quad (\text{B.8})$$

$$t_{\downarrow} = t - t_s \quad (\text{B.9})$$

$$\begin{aligned} G &\equiv G_{\uparrow} + G_{\downarrow} \\ &= |t_{\uparrow}|^2 + |t_{\downarrow}|^2 \\ &= (1 - |r_{\uparrow}|^2) + (1 - |r_{\downarrow}|^2) \\ &= 2(1 - |r|^2 - |r_s|^2) \\ &= 2(|t|^2 + |t_s|^2) \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

$$G_s \equiv G_{\uparrow} - G_{\downarrow} \quad (\text{B.11})$$

$$= 2(t^*t_s + tt_s^*)$$

さらに、スピンミキシングコンダクタンスと呼ばれる量を次のとおり定義する。

$$\begin{aligned} g_{\uparrow\downarrow} &\equiv G_{\perp} \equiv (1 - r_{\uparrow}^* r_{\downarrow}) \\ &= (1 - |r|^2 + |r_s|^2 + r^* r_s - r r_s^*) \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

さて、電子の流れをスピンに依存しない成分とスピンに依存する成分の和として、

$$\begin{aligned} J_c \mathbf{I} + J_s \cdot \boldsymbol{\sigma} &= \langle \hat{\mathbf{b}}^{N\uparrow} \hat{\mathbf{b}}^N \rangle - \langle \hat{\mathbf{a}}^{N\uparrow} \hat{\mathbf{a}}^N \rangle \\ &= \mathbf{t}^\dagger \mathbf{f}^F \mathbf{t} - (\mathbf{f}^N - \mathbf{r}^\dagger \mathbf{f}^N \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

と表す。ここで $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ はパウリ行列である。

これを透過係数、反射係数で表すために、まずはスピン空間を考える。スピン空間は 2×2 のエルミート行列 $\mathbf{a} = a_0 \mathbf{I} + \sum_i a_i \sigma_i$ で表される。ここで、z 軸方向に対角化された $\mathbf{a} = a_0 \mathbf{I} + a_z \sigma_z$ を $\mathbf{m} = (\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta)$ 方向が量子化軸にくるように取り直すと、

$$\mathbf{a} = a_0 \mathbf{I} + a_z \sum_i m_i \sigma_i \quad (\text{B.14})$$

と表せる。

次に、強磁性体端子 F の磁化方向を \mathbf{m} 、スピン蓄積の向きを \mathbf{n} として

$$\mathbf{m}_{\times} \equiv \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{m}}{|\mathbf{n} \times \mathbf{m}|} \quad (\text{B.15})$$

$$\mathbf{m}_{\perp} \equiv \frac{\mathbf{m} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{m})}{|\mathbf{m} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{m})|} \quad (\text{B.16})$$

を定義する。このとき、 \mathbf{m} , \mathbf{n} 間のなす角度を θ とすると、

$$\mathbf{n} = \cos\theta \mathbf{m} + \sin\theta \mathbf{m}_{\perp} \quad (\text{B.17})$$

が成り立つ。3つの直行する \mathbf{m} , \mathbf{m}_{\times} , \mathbf{m}_{\perp} を基底として、式 () を表したい。そのために、パウリ行列とベクトル量に関する次の公式

$$\begin{aligned} \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma} &= \sum_i m_i \sigma_i \\ (\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) &= \sum_{ij} m_i \sigma_i n_j \sigma_j \\ &= \sum_{ij} \left(\delta_{ij} \mathbf{I} + i \sum_k \epsilon_{ijk} \sigma_k \right) m_i n_j \\ &= (\mathbf{m} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{I} - i \sum_i (\mathbf{m} \times \mathbf{n})_i \sigma_i \end{aligned}$$

を用いて、基底の直行性と

$$\begin{aligned} \mathbf{m} \cdot \mathbf{m} &= I \\ \mathbf{m} \times \mathbf{m}_{\perp} &= \mathbf{m} \times (\mathbf{m} \times \mathbf{m}_{\times}) \\ &= -\mathbf{m}_{\times} \end{aligned}$$

から次の関係式を用意しておく。

$$(\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = I \quad (\text{B.18})$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) &= -(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \\ &= \cos\theta(\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 + \sin\theta(\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{m}_\perp \cdot \boldsymbol{\sigma}) \\ &= \cos\theta I - i \sin\theta(\mathbf{m}_\times \cdot \boldsymbol{\sigma}) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}) &= \cos\theta(\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}) - i \sin\theta(\mathbf{m}_\times \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \\ &= \cos\theta(\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}) - \sin\theta(\mathbf{m}_\perp \cdot \boldsymbol{\sigma}) \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

これらの関係式から端子 F, N の分布関数 f^F, f^N を式 (88) と同じ形で表す。単位行列の係数となるスピンの依存しない分布関数 f とスピンに依存する分布関数 f_s を用いて

$$\begin{aligned} f^F &= f^F I + f_s^F \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ f^N &= f^N I + f_s^N \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \end{aligned}$$

と書く。また、散乱係数の行列は同様にして

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= rI + r_s \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ \mathbf{t} &= tI + t_s \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma} \end{aligned}$$

となる。式 (87) において

$$\begin{aligned} \mathbf{t}^\dagger \mathbf{f}^F \mathbf{t} &= (t^* I + t_s^* \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})(f^F I + f_s^F \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})(tI + t_s \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \\ &= \{(|t|^2 + |t_s|^2 f^F + (t^* t_s + t t_s^*) f_s^F)\} I + \{|t|^2 + |t_s|^2 f_s^F + (t^* t_s + t t_s^*) f^F\} \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma} \\ \mathbf{f}^N - \mathbf{r}^\dagger \mathbf{f}^N \mathbf{r} &= (f^N I + f_s^N \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) - (r^* I + r_s^* \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})(f^N I + f_s^N \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})(rI + r_s \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \\ &= \{1 - (|r|^2 + |r_s|^2)\} f^N I + \{1 - (|r|^2 + |r_s|^2)\} f_s^N \cos\theta(\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \\ &\quad + \{1 - (|r|^2 - |r_s|^2)\} f_s^N \sin\theta(\mathbf{m}_\perp \cdot \boldsymbol{\sigma}) - (r^* r_s + r r_s^*) f^N \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma} - (r^* r_s + r r_s^*) f_s^N \cos\theta I \\ &\quad - i(r^* r_s - r r_s^*) f_s^N \sin\theta(\mathbf{m}_\times \cdot \boldsymbol{\sigma}) \end{aligned}$$

これを式 (87) に代入することで、

$$J_c = G(\mu_0^F - \mu_0^N) + G_s(\mu_s^F - \mu_s^N) \quad (\text{B.21})$$

$$\begin{aligned} J_s &= \{G_s(\mu_0^F - \mu_0^N) + G_s(\mu_s^F - \mu_s^N \cos\theta)\} \mathbf{m} \\ &\quad - 2\{\text{Re}(G_\perp \mu_s^N \sin\theta \mathbf{m}_\perp) + \text{Im}(G_\perp \mu_s^N \sin\theta \mathbf{m}_\times)\} \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

が得られる。

ここで、スピンミキシングコンダクタンスの意味を考察するため、図 21 のような接合を考える。強磁性体の磁化方向 (z 方向) を量子化軸にとる。非磁性体中のスピンの界面で反射されたときの N から F へのスピンの受け渡し $\mathbf{f}^N - \mathbf{r}^\dagger \mathbf{f}^N \mathbf{r}$ は

$$\begin{aligned} \mathbf{f}^N - \mathbf{r}^\dagger \mathbf{f}^N \mathbf{r} &= \begin{pmatrix} f & f_s \\ f_s^* & f \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} r_\uparrow^* & 0 \\ 0 & r_\downarrow^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f & f_s \\ f_s^* & f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_\uparrow & 0 \\ 0 & r_\downarrow \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} f(1 - |r_\uparrow|^2) & f_s(1 - r_\uparrow^* r_\downarrow) \\ f_s^*(1 - r_\uparrow r_\downarrow^*) & f(1 - |r_\downarrow|^2) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} f G_\uparrow & f_s G_\perp \\ f_s^* G_\perp^* & f G_\downarrow \end{pmatrix} \end{aligned}$$

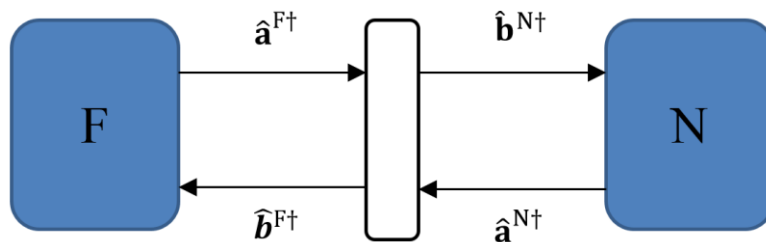
で表されるので、界面を通じて受け渡されるスピンの期待値 $\langle s_i \rangle$ は、 $\langle s_i \rangle = \text{Tr}[(\mathbf{f}^N - \mathbf{r}^\dagger \mathbf{f}^N \mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma}_i]$ となり、x, y, z 方向について

$$\begin{aligned} \langle s_x \rangle &= \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} f G_\uparrow & f_s G_\perp \\ f_s^* G_\perp^* & f G_\downarrow \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \right] \\ &= 2\text{Re}[f_s G_\perp] \end{aligned}$$

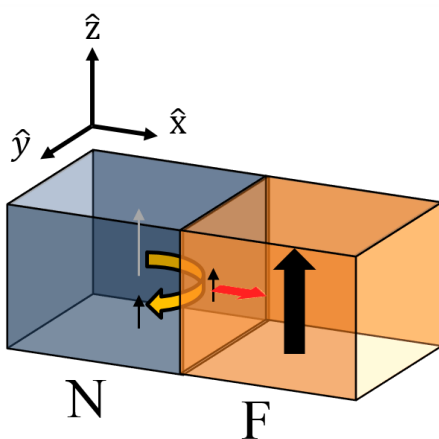
$$\begin{aligned} \langle s_y \rangle &= \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} fG_{\uparrow} & f_s G_{\perp} \\ f_s^* G_{\perp}^* & fG_{\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right] \\ &= -2\text{Im}[f_s G_{\perp}] \\ \langle s_z \rangle &= \text{Tr} \left[\begin{pmatrix} fG_{\uparrow} & f_s G_{\perp} \\ f_s^* G_{\perp}^* & fG_{\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \\ &= f(G_{\uparrow} - G_{\downarrow}) \end{aligned}$$

で表される。界面でのスピントランスポールは無いとすると、z 軸方向にスピン偏極したスピントランスポールはスピントランスポールの差がなければ流れない。一方、x-y 平面にスピン偏極したスピントランスポールは $G_{\uparrow} - G_{\downarrow}$ がゼロでも流れることができる。その際、反射されたスピンは x-y 平面内で回転し、それに伴って F の磁化にスピントランスポールトルクが働く。つまり、スピントランスポールミキシングコンダクタンスはどれだけスピントランスポールトルクが働いたかの指標となる。また、その実部が通常のスピントランスポールトルクに対応し、虚部が 1.2.3 項でいう field like 項に対応する。

(a)



(b)



(c)

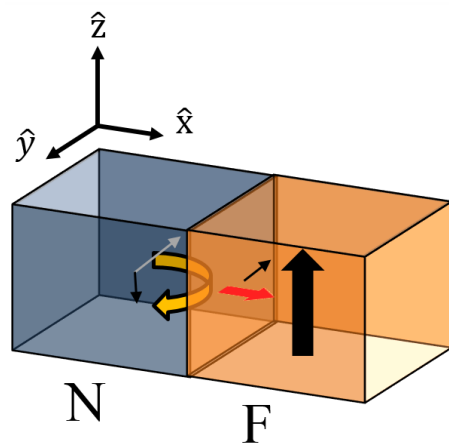


図 B (a) 散乱理論で考えるモデル

(b) z 方向にスピン偏極したスピントランスポールの散乱

(c) x-y 平面内でスピン偏極したスピントランスポールの散乱

付録 C Fe₃O₄ 電極を用いた全スピネル型磁気トンネル接合の作製

要旨

スピントロニクスにおける代表的な現象としてトンネル磁気抵抗効果がある。大きな磁気抵抗比を得るためにはスピン偏極率の大きな電極を用いればよく、理論上スピン偏極率が 100%であるハーフメタル材料を用いたトンネル磁気抵抗効果の研究が盛んに行われている。ハーフメタル材料は大きく分けて 2 種類あり、1 つはホイスラー合金、もう 1 つは酸化物である。ホイスラー合金を用いた磁気トンネル接合では室温で 200%を超える TMR 比が報告されている。一方で、酸化物電極を用いた系では室温で 100%を超える報告例がない。代表的な酸化物ハーフメタル材料は Fe₃O₄, La(Sr, Mn)O₃, CrO₂ であるが、その中でも Fe₃O₄ はデバイス応用に最も近いと考えられている。なぜなら、それらの中で最も高い臨界温度 ($T_c = 858 \text{ K}$) を示し、Fe というありふれた材料で作成が可能であるからだ。Fe₃O₄ については、その磁気トンネル接合に関する研究が精力的になされてきたが、報告される TMR 比やスピン偏極率にはおおきなばらつきがあり、正負の符号についても様々で一貫性がない。近年の先行研究によって、Fe₃O₄ とバリアの界面でスピン偏極率が大幅に低下していることが指摘されており、その一因は界面に生じる Anti-Phase boundaries (APBs) などの欠陥であると考えられている。よって、Fe₃O₄ を用いた磁気トンネル接合の課題は界面で APBs をいかに減少させるかにある。そこで本研究では、APBs フリーな界面を有する Fe₃O₄ 磁気トンネル接合 (MTJ) の作成を目的として、バリアに同じスピネル構造を有する MgAl₂O₄ を採用し、その積層技術の確立を目指した。

Fe₃O₄ の成膜についてはこれまでの知見を活かして反応性スパッタリング法により行った。磁化測定の結果から、酸素流量を最適化させることで飽和磁化がバルク (480 kA/m) と同等になることがわかった。さらに、基板温度を 250°C として Fe₃O₄ 薄膜を成膜後、300°C で 30 分間真空中でアニールすることで、飽和磁化を減少させることなく、角型の向上と保磁力の低下に成功した。AFM によって平坦性を評価したところ、高い平坦性 (平均面粗さ: 0.06 nm) を有することがわかった。反応性スパッタリング法による Fe₃O₄ 成膜の課題としては、酸素流量の最適化である。成膜を続けることでターゲットのエロージョンが深くなり、Fe がはじき出されるレートが変化する。すると、Fe に対する酸素の組成が変化するため、再現性の問題がある。ここでは、常に酸素流量を適正に保つための手法としてプラズマ発光強度をモニターしながら酸素流量を制御することを提言する。

バリアの成膜については、①メタル層の成膜後酸化、②反応性スパッタリング法および③焼結体ターゲットの直接スパッタリングの 3 種類の成膜プロセスを試みた。はじめに、Fe₃O₄ 上に Al および Mg を 1~2 nm 成膜し、酸素雰囲気中に晒すことで (Mg, Al)-O バリアを作成することを試みた。RHEED 像の観測から酸化後にややスポッティなストリークパターンが確認されたが、単に酸素ガスを導入するだけでは明瞭な菊池線が見られなかった。そこで、酸素プラズマに晒すと菊池線が明瞭に見えるようになった。このことから結晶性の向上が示唆された。しかし、バリア形成後に Fe₃O₄ の飽和磁化が減少したことから Fe₃O₄ 電極まで酸化されて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成されてしまったことが推測される。

次に、反応性スパッタリング法によるバリアの作成を試みた。ターゲットとして Mg と Al を使用し、Ar および酸素ガスを導入しながら同時にスパッタした。Fe₃O₄ 上に直接バリアを成膜すると磁化の減少が確認されたことから Fe₃O₄ 表面が酸化されたことが示唆され

た。そこで、酸化防止を意図して Fe_3O_4 上に Al を 0.3 nm 挿入し、その上にバリアを成膜することで飽和磁化の減少を防ぐことに成功した。バリアの上に下部電極と同じ条件で Fe_3O_4 を成膜するとスピネル構造に特徴的な RHEED 像が現れ、下部電極と同様に表面再構成も確認された。これらのことから、下部電極、バリア、上部電極のいずれもスピネル（逆スピネル）構造を有する積層膜の作成に成功したことが示唆される。この手法により $\text{Ru/Co/Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ のスタッキング構造を作成し、磁化測定したところ、上下の電極が独立して磁化反転していることがわかった。また、フォトリソグラフィを用いて TMR 素子を作成し、4 端子法によって磁気抵抗比を測定したところ、TMR 比は 0.4%程度であった。I-V カーブの測定から設計した膜厚 (2 nm) より実効的な膜厚が大幅に大きくなっていったこと (3 nm) がわかった。この原因として Al および Mg の拡散が考えられる。Al および Mg は Fe に比べて酸化されやすく、酸化防止層として Al を挿入した段階で FeAl_2O_4 や AlFe_2O_4 などのスピネル酸化物を形成した可能性がある。また、本実験で作成した条件ではバリアの酸化が不十分なためにバリア層を成膜した段階でも Fe_3O_4 層に Mg と Al が拡散することで酸素の不足を補った可能性がある。

最後に、ターゲットに MgAl_2O_4 の焼結体を用いて高周波スパッタリング法によりバリアを成膜した。RHEED 観測ではスピネル構造を示唆するストリークパターンが見られた。成膜中に RHEED 像をモニターし、回折光の強度が成膜レートに対応して振動していたことから、この手法で成膜した MgAl_2O_4 は層状成長していることが示唆された。上部電極 Fe_3O_4 は 2 種類の方法で成膜した。1 つは下部電極と同じ条件で成膜し、もう一つは Fe を酸素雰囲気さらすことで作製した。いずれもスピネル構造に特徴的な RHEED 像が現れ、ストリークパターンと明瞭な菊池線が確認できた。ただし、表面再構成を示したのは前者のみであった。また、前者については断面 STEM 像から界面周辺の構造について詳細に評価した。Nano beam diffraction によって Fe_3O_4 とバリアの構造はともにスピネル構造であることがわかった。格子像を第 2 部で実施したように解析すると、界面周辺に転移があることが示唆された。EDS 元素マッピングの結果から、 Fe/MAO/Fe の場合に比べて Al, Mg, Fe がバリア周辺で相互に拡散していることが示唆された。これらの結果は、全スピネル型 MTJ を作製するうえで重要な知見である。

第1節 序論

1.1 トンネル磁気抵抗効果の研究推移について

すでに述べた通り、TMRはGMRよりも早く1975年にFe/GeO/Feで発見されていたが、室温での磁気抵抗比が小さかったことから当初は注目を集めなかった。しかし、様々なバリア層の探索や結晶成長方法の改善により磁気抵抗比はGMRよりも大きくなり、Fe/Al-O/Feで15%のTMR比が報告されてからはアモルファスAl-Oバリアをベースとした研究が主流となった。そして、2004年にFe/MgO/Feで80%を超えるTMR比が報告されると、研究の比重は結晶MgOバリアをベースとしたものに移行していった。

このブレイクスルーは Δ_1 伝導という概念で理解されている。Julliereモデルではトンネル電子を自由電子と仮定しているが、実際のトンネル障壁にはバンド分散があり、自由電子とは大きく異なる性質を持つ。MgO(001)障壁のバンドギャップ内には、 Δ_1 (主にs電子的な高対称波動関数を持つ)、 Δ_5 (主にp電子的)、 Δ_2 (主にd電子的)という3種類の電子状態が存在する。その中でも Δ_1 状態は、トンネル障壁中での状態密度の減衰が最も緩やかである。よって、Fe(001)の電子状態の中で Δ_1 電子がトンネル電流を支配することになる。この Δ_1 電子はフェルミ面においてスピン偏極率が100%であるため、高いTMR比を得ることができる[67]。

しかし、Fe/MgO/Fe(001)MTJを成長させるには選択できる下地層に限られるため、応用上の期待はあまり高くなかった。これはCoFeB/MgO/CoFeBの登場により一挙に解決された。CoFeB/MgO/CoFeB構造は、その結晶化がMgOバリアとの界面から生じるため様々な下地層を用いて作製可能である。さらに、界面の結晶性が高いことから上述の Δ_1 伝導が理想的に実現でき、現在では600%を超えるTMR比が室温で実現されている[68]。

一方で、フェルミ面でのスピン偏極率が100%とされるハーフメタル材料を用いたTMR素子の研究も盛んに行われている。ハーフメタル材料はCoMnSiやCoFeAlなどのホイスラー合金とLa(Sr,Mn)O₃やFe₃O₄などの酸化物に大別される。ホイスラー合金を用いたTMR素子についても結晶MgOバリアの登場によって大きくTMR比を向上させ、室温で300%を超えるTMR比がすでに達成されている[69]。最近では、MgOバリアと電極の格子不整合が大きいという問題を解決するために、スピネル型結晶バリアを用いることで、さらなるTMR比の向上やバイアス特性の改善を達成している。酸化物ハーフメタル材料を用いた系では、La(Sr,Mn)O₃/SrTiO₃/La(Sr,Mn)O₃接合が低温(4.2K)で1800%を超えるTMR比を示したことが報告されたものの、室温では著しくTMR比が低下し、100%を超える報告例はないというのが現状である[70]。しかし、結晶成長の観点からすると、金属→酸化物→金属という結晶成長よりもすべてを酸化物材料で形成する方が結晶性がよい。バリア材料は一般的に酸化物であることから、酸化物電極を用いた場合はコヒーレントな伝導を実現するうえで有利な側面があると考えられる。

1.2 Fe₃O₄電極を用いたTMRの先行研究

La(Sr,Mn)O₃、Fe₃O₄、CrO₂などの既知の酸化物ハーフメタル材料の中で最も応用に近いと考えられているのはFe₃O₄である。なぜなら、それらの中で最も高い臨界温度($T_c = 858$ K)を示し、Feというありふれた材料で作成が可能であるからだ。Fe₃O₄についても、その磁気トンネル接合に関する研究が精力的になされてきたが、未だに室温で100%を超えるTMR比は報告されていない。さらに、報告されるTMR比やスピン偏極率にはおおきなばらつきがあり、正負の符号についても様々で一貫性がない。

近年の先行研究によって、Fe₃O₄とバリアの界面でスピン偏極率が大幅に低下していることが

指摘されている。文献[22]によると、真空中で Fe_3O_4 表面のスピンの偏極率を測定すると 5%程度であったのが、表面を水素終端することで 20%にスピンの偏極率が向上している。このように、スピンの偏極率は表面あるいはバリアとの界面の構造に非常に敏感である。一方で、 Fe_3O_4 は一般的なバリア材料である $\text{MgO}(001)$ 上に成膜すると、その界面には結晶構造の違いに起因する **Anti-phase-boundaries (APBs)** が存在することが知られている。 Fe_3O_4 の格子定数は MgO のちょうど 2 倍程度であり、 $\text{MgO}(001)$ 上に Fe_3O_4 がエピタキシャル成長するときに、初期成長する核の結晶の位相が隣の核とずれることで APBs が生じる。APBs では交換結合が乱れるため磁気特性が劣化する。実際に、極薄の $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ が常磁性であることがメスバウアー測定の結果から報告されている[71]。バリアとの界面で強磁性を失えば、トンネル磁気抵抗効果は消失してしまう。

これを避けるには同じ結晶構造を有するスピネル構造のバリアを採用すればよいと考えられるが、スピネル構造の物質をバリアとした研究はメタル電極を用いた系でしか報告例がなく、知見が少ない。

1.3 本研究の目的

酸化物電極を用いた TMR の研究では、室温で 100%を超える TMR 比が報告されていないものの、これまでの精力的な研究によって、バリアとの界面構造を制御するという課題が見えてきた。特に、 Fe_3O_4 を用いた場合は APBs をいかに減らすかが重要となる。本研究では近年報告数が増えつつあるスピネル構造のバリアを採用することで、APBs の問題を解決することを目指した。しかし、 Fe_3O_4 上にスピネル構造のバリアを採用した MTJ の報告例はなく、その積層技術に関しては知見が少ない。そこで、本研究の目的を全スピネル型磁気トンネル接合を作製するための積層技術の確立とした。

第2節 実験、結果と考察

ここでは、いくつかのトピックについて、実験方法とその結果および考察について示す。

2.1 Fe₃O₄の成膜条件だし

バリアへのダメージをなるべく低減するため、Fe₃O₄は反応性 DC スパッタリング法により行った。RF スパッタは絶縁体ターゲットを使用できる、成膜レートが早いといった利点があるが、電界がサンプル側にもかかるため一般的に膜へのダメージが DC スパッタに比べて多い。初めに磁気特性の酸素流量依存性を示す。

成膜条件は Ar 4 sccm (0.08Pa), O₂ 0.7 ~ 1.2 sccm (~0.04Pa), 成膜温度 250°Cである。基板には MgO(001)劈開基板を用いた (素子作成の際は研磨基板を使用)。

図 C(a)に成膜レートおよび飽和磁化の酸素流量依存性を示す。

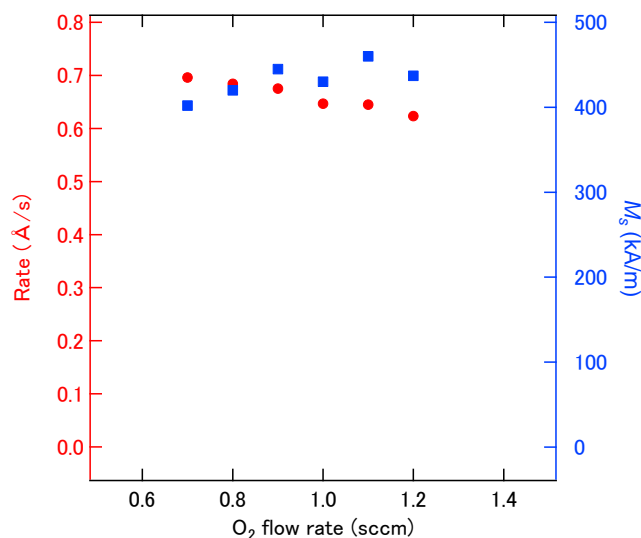


図 C(a) Fe₃O₄の成膜レートと飽和磁化の酸素流量依存性

微妙な酸素流量の変化によって飽和磁化も変わることがわかる。安定な Fe の酸化物には酸化度が弱い方から FeO→Fe₃O₄→γ-Fe₂O₃がある。ストイキオメトリーな Fe₃O₄を形成するための酸素流量よりも酸素が不足すれば、FeO と Fe₃O₄の混晶ができ、逆に過剰な酸素が供給されれば Fe₃O₄と γ-Fe₂O₃の混晶ができてしまうと考えられる。酸素流量に対して飽和磁化がピークを示すのはそのためであると考ええる。

反応性スパッタリング法の欠点は再現性の問題があることである。スパッタリングを続けるとターゲットのエロージョンが深くなり、原子のはじき出されるレートが変化する。すると、同じ条件で成膜しようとしても、原子に供給される酸素の比は変化してしまう。これを避けるため、焼結体ターゲットを用いる、またはプラズマ発光強度をモニターしながら酸素流量を調整するなどの方法があると考ええる。

次に、成膜後にアニールを施すことで、磁気特性が改善することを示す。図 C(b)に真空中アニールを実施したもの (赤) と、しなかったもの (青) の磁化曲線を示す。成膜条件は上記で飽和磁化が最も大きくなる条件とし、後アニールの条件は真空中(約 1×10⁻⁵Pa) 300°Cで 30分である。また、膜厚は約 40nm である。

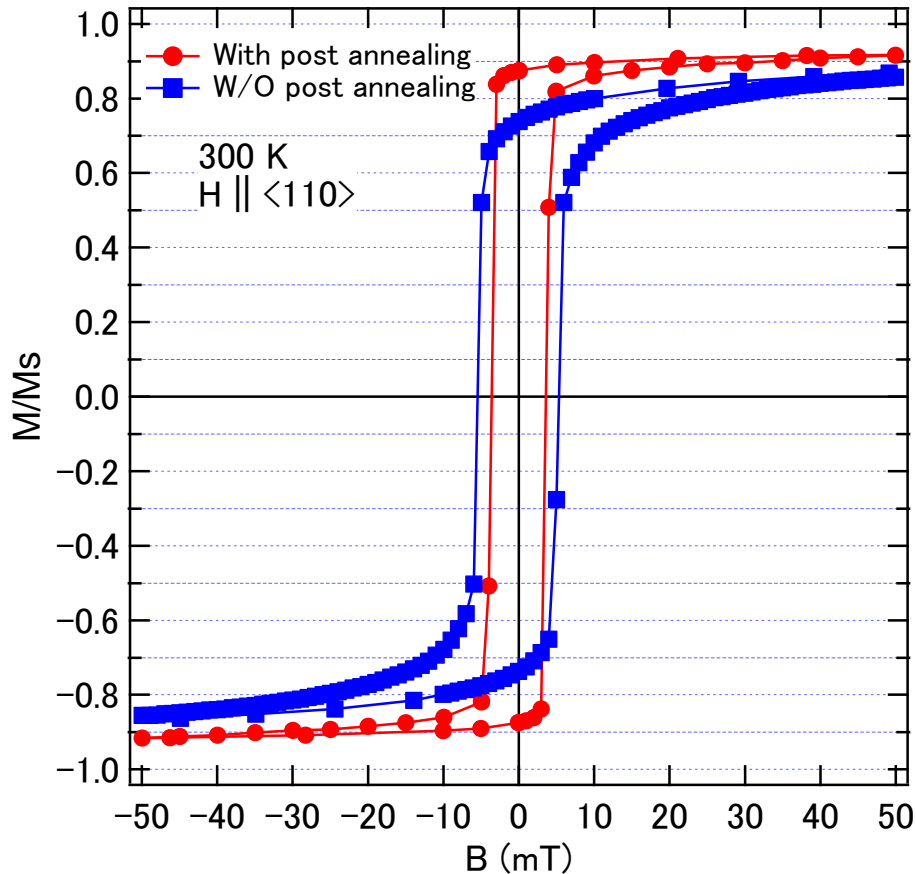


図 C(b) Fe_3O_4 の磁化曲線 (赤：後アニールあり、青：後アニール無し)

両者の飽和磁化は 450~460 kA/m であり、バルクの値 (480 kA/m) と同程度であった。成膜後にアニールを施すことで、角型は 0.75 から 0.88 に、保磁力は 1 mT 低減した。

2.2 メタル層の後酸化による(Mg,Al)-O バリアの作製

Fe_3O_4 上に Al および Mg を 1~2 nm 成膜し、酸素雰囲気日晒すことで(Mg, Al)-O バリアを作成することを試みた。RHEED 像の観測から酸化後にややスポッティなストリークパターンが確認されたが、単に酸素ガスを導入するだけでは明瞭な菊池線が見られなかった。そこで、酸素プラズマに晒すと、菊池線が明瞭に見えるようになった。このことから結晶性の向上が示唆された。しかし、バリア形成後に Fe_3O_4 の飽和磁化が減少したことから Fe_3O_4 電極まで酸化されて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成されてしまったことが推測される。

2.3 反応性スパッタリング法による(Mg,Al)-O バリアの作製

ターゲットとして Mg と Al を使用し、Ar および酸素ガスを導入しながら同時にスパッタした。 Fe_3O_4 上に直接成膜すると磁化の減少が確認されたことから Fe_3O_4 表面が酸化されたことが示唆された。そこで、酸化防止を意図して Fe_3O_4 上に Al を 0.3 nm 挿入し、その上にバリ

アを成膜することで飽和磁化の減少を防ぐことに成功した。バリアの上に下部電極と同じ条件で Fe_3O_4 を成膜するとスピネル構造に特徴的な RHEED 像が現れ、下部電極と同様に表面再構成も確認された。これらのことから、下部電極、バリア、上部電極のいずれもスピネル（逆スピネル）構造を有する積層膜の作成に成功した。この手法により $\text{Ru}/\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ のスタッキング構造を作成し、磁化測定したところ、上下の電極が独立して磁化反転していることがわかった。また、フォトリソグラフィーを用いて TMR 素子を作成し、4 端子法によって磁気抵抗比を測定したところ、TMR 比は 0.4% 程度であった。I-V カーブの測定から設計した膜厚 (2 nm) より実効的な膜厚が大幅に大きくなっていたこと (3 nm) がわかった。この原因として Al および Mg の拡散が考えられる。Al および Mg は Fe に比べて酸化されやすく、酸化防止層として Al を挿入した段階で FeAl_2O_4 や AlFe_2O_4 などのスピネル酸化物を形成した可能性がある。また、本実験で作成した条件ではバリアの酸化が不十分なためにバリア層を成膜した段階でも Fe_3O_4 層に Mg と Al が拡散することで酸素の不足を補った可能性がある。

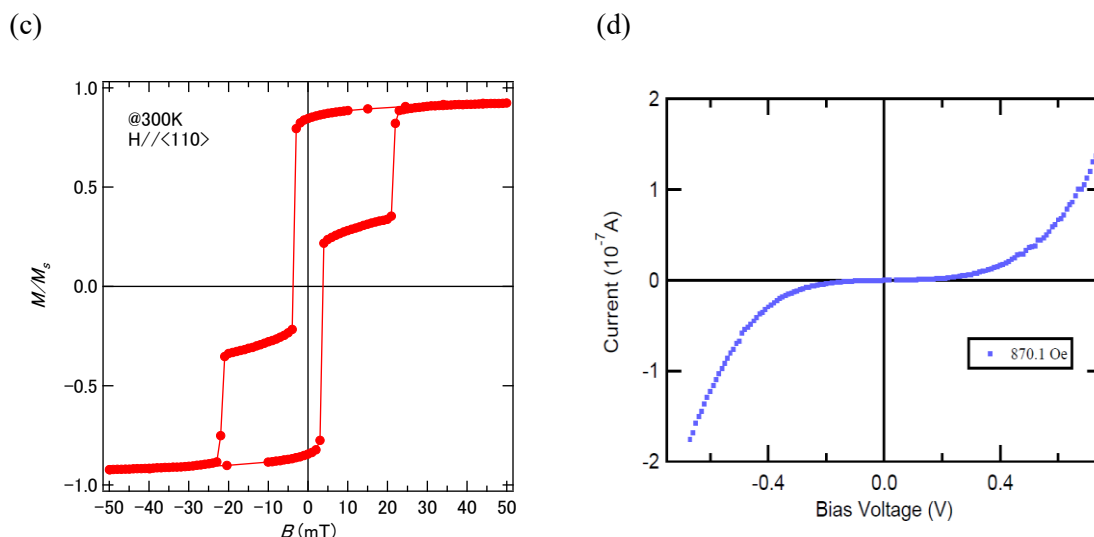


図 C(c) $\text{Ru}/\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ の磁化曲線
(d) $\text{Ru}/\text{Co}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ の I-V カーブ

2.4 焼結体ターゲットの直接スパッタによるバリアの構造について

MgAl_2O_4 焼結体をターゲットとして、 Fe_3O_4 上に RF スパッタリング法でバリアを形成した。なお、成膜温度は 60°C 以下で行い、投入電力は 50W とした。図 C(e) に様々な圧力で成膜した際のバリア層の RHEED 像を示す。電子線は基板の $\langle 100 \rangle$ 方向に入射した。成膜圧力を 0.5Pa としたときの RHEED 像でもっとも明瞭に菊池線が見られた。このサンプルについて AFM により平坦性を評価したところ、平均面粗さは $R_a = 0.067 \text{ nm}$ であった。図 C(f) に得られた AFM 像を示す。また、RHEED 像の回折光の強度が成膜時間に対して周期的に変化していたことが確認された。図 C(g) の横軸は成膜時間、縦軸は図 C(e)④の白枠内の輝度である。ここから見積もった周期は $T = 110.7 \text{ sec}$ であった。ここで、 MgAl_2O_4 の 1 ユニットセル (2.02 \AA) が成膜される時間がこの周期であると仮定すると、成膜レートは 0.0182 \AA/s となる。事前に XRR から得た成膜レートは 0.0187 \AA/s であり、良い一致を示したことからこの条件で成膜した MgAl_2O_4 は層状成長していることが示唆された。

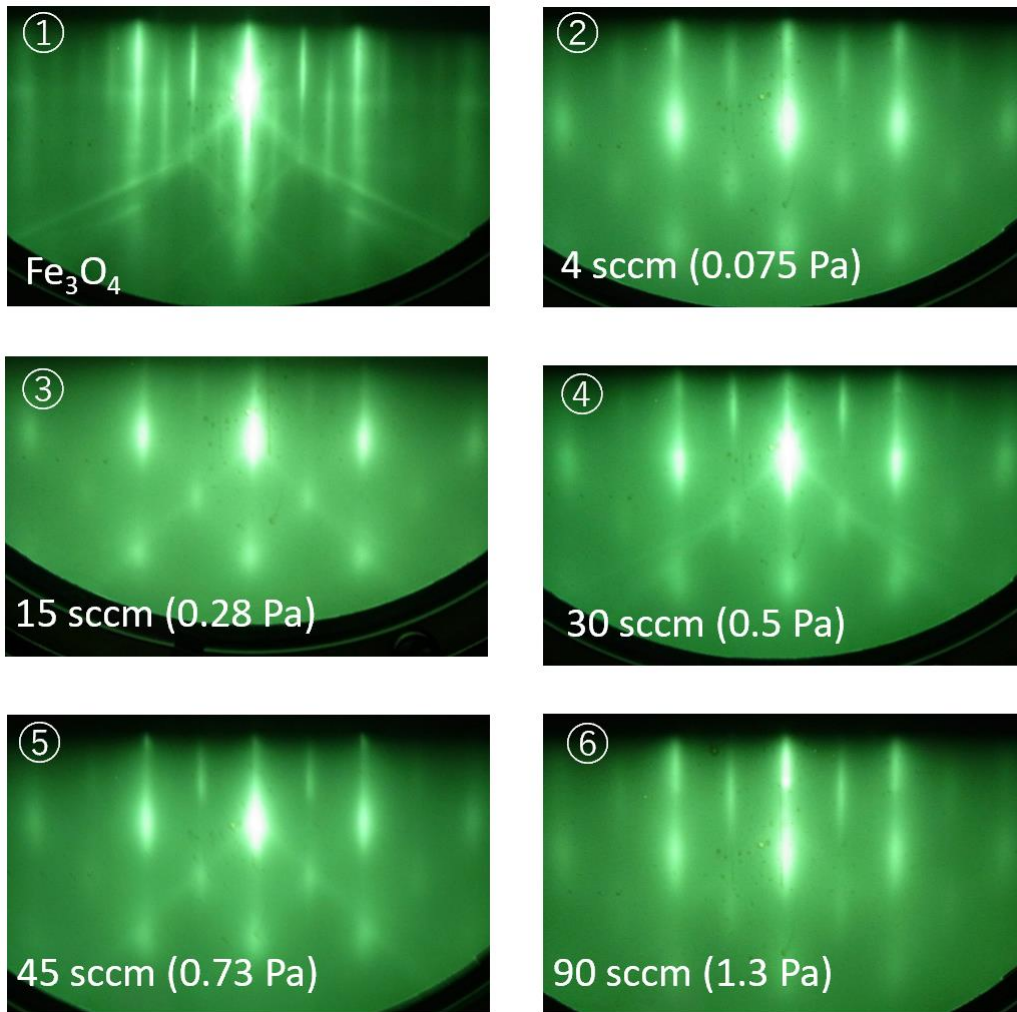


図 C (e) Fe_3O_4 および圧力を変化させて成膜した MAO の RHEED 像

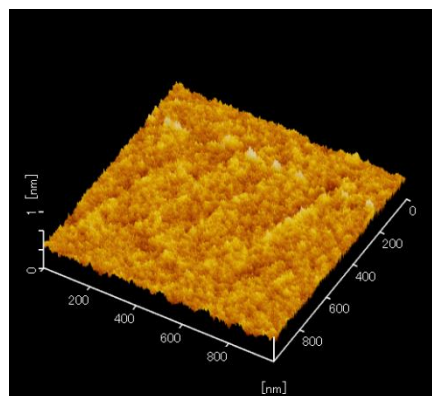


図 C(f) 圧力 0.5Pa で成膜した MAO 表面の AFM 像

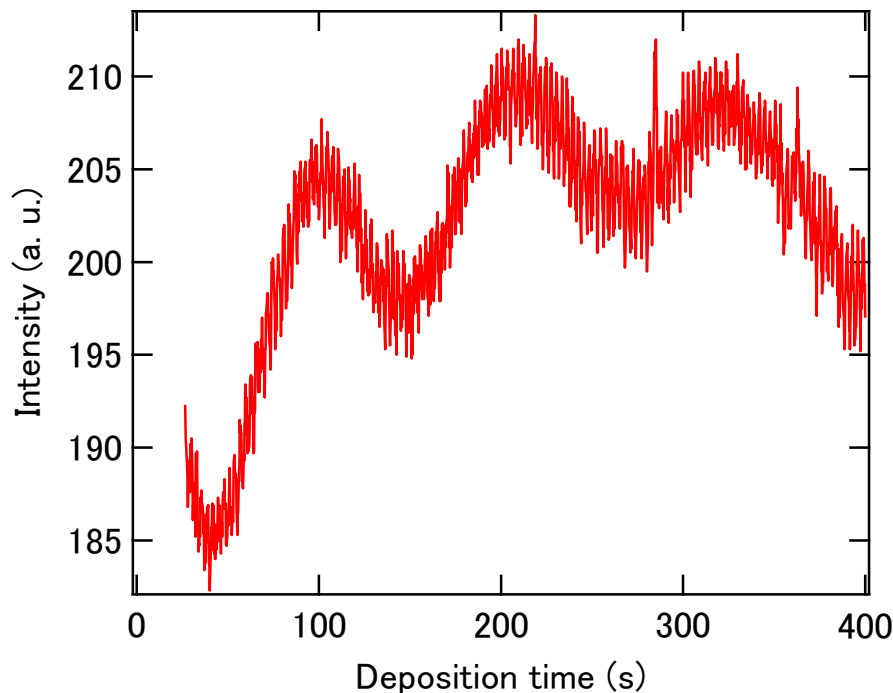


図 C(g) 成膜時間に対する回折強度の振動

2.5 STEM による MTJ 素子のバリア周辺の構造評価

Ru(10)/Co(15)/Fe₃O₄(5)/MgAl₂O₄(2.5)/Fe₃O₄(100)/TiN(50)/MgO(substrate)の設計膜厚で多層膜を積層し、断面 STEM 像によってバリア周辺の構造を評価した。()内の数字は膜厚[nm]を表す。成膜の手順は次の通りである。

- (1)MgO(001)基板をアセトン、エタノール、超純水でそれぞれお5分間超音波洗浄する。
- (2)基板を真空中 600℃で1時間アニールする。
- (3)基板温度を 600℃としたまま、ターゲットを Ti として Ar 5 sccm および N₂ 1.1sccm を導入しながら投入電力 DC100W で TiN を反応性スパッタリング法によって成膜する。
- (4)基板温度を 250℃に設定し、温度が安定するまで1時間待機する。
- (5) Fe₃O₄ を成膜する。成膜条件は上述のとおりである。
- (6) Fe₃O₄成膜後、後アニールを 300℃30分実施する。
- (7)アニール後、基板温度が 60℃以下になると、MAO の成膜を開始した。Ar 30 sccm を導入しながら投入電力 50W で成膜する。
- (8)MAO 成膜後、基板温度を 250℃とする。温度が安定するまで 30 分間待機する。
- (9) Fe₃O₄ を成膜する。
- (10)基板温度が 60℃以下になると、Ar 8 sccm(0.16Pa)、投入電力 DC50W で Co の成膜を開始する。成膜後に基板温度を 250℃とし、温度が安定するまで 30 分待機する。
- (11)アニール後、基板温度が 100℃以下になると Ar 30 sccm (0.5Pa)、投入電力 10W で Ru の

成膜を開始する。

このサンプルの MAO バリア周辺の断面 STEM 像と第 2 章と同様に解析した面内の格子像を図 C(h)に示す。2 つの格子縞が 1 つにつながっているところに転位が入っている。転位は界面近傍で入っていることがわかる。これは MAO と Fe_3O_4 の格子ミスマッチが大きいためであると考ええる。

次に、MAO 領域と Fe_3O_4 領域のそれぞれでの Nano beam diffraction の回折パターンを図 C(i)に示す。いずれの領域でも回折パターンが同様であったことから全スピネル型磁気トンネル接合の作製に成功したことがわかる。

最後に、バリア周辺の EDS 元素マッピングから原子拡散の様子を観測した。図 C(j)は各元素ごとの STEM-EDS 像である。Mg, Al, Fe について膜厚方向のラインプロファイルの結果を図 C(k)に示す。バリア中の Fe 原子の存在率は Co 中のそれと同程度であるとわかる。また、設計膜厚 2.5 nm よりも大幅に裾が広がっていることから Fe/MgAl₂O₄/Fe の場合よりも界面での原子拡散が進行していると考ええる。

(h)

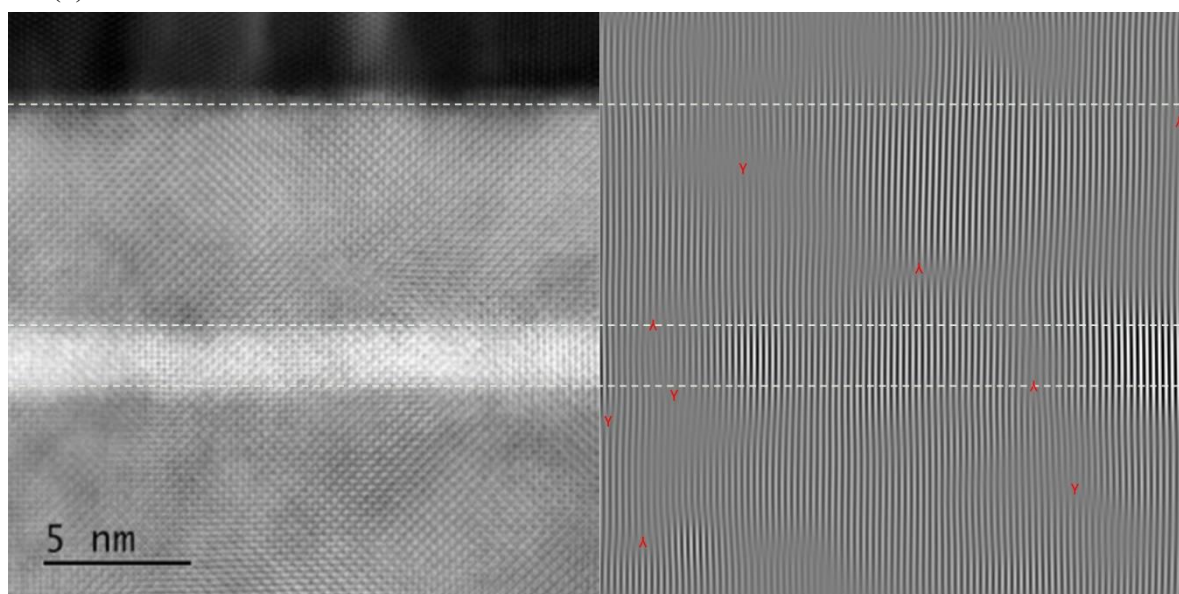


図 C(h) バリア周辺の STEM 像と面内の格子像

(i)

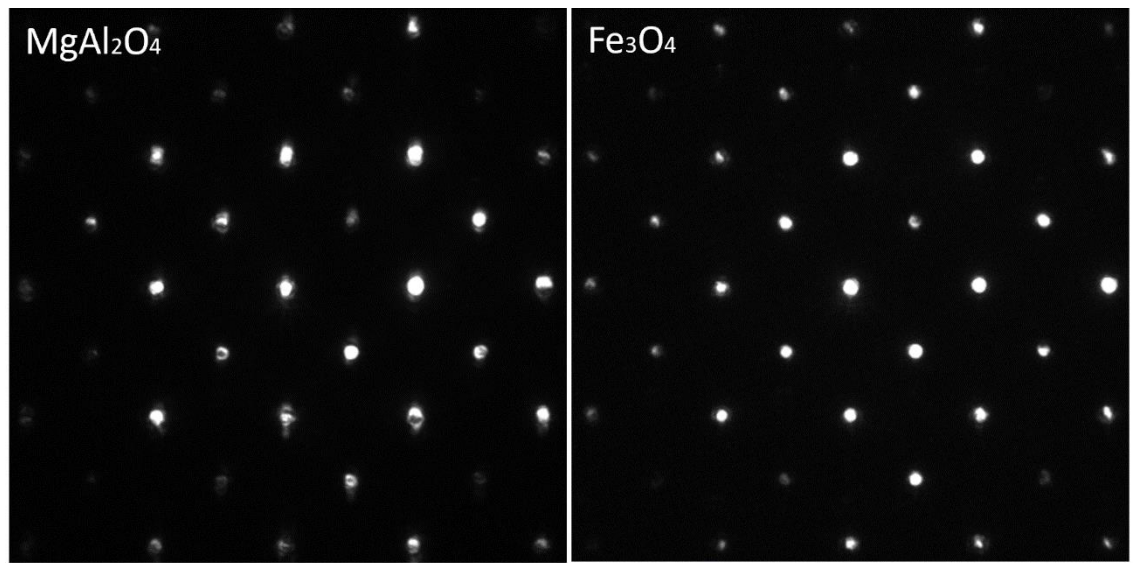


図 C(i) (h)中の MgAl_2O_4 および Fe_3O_4 の領域で得た NBD パターン

(j)

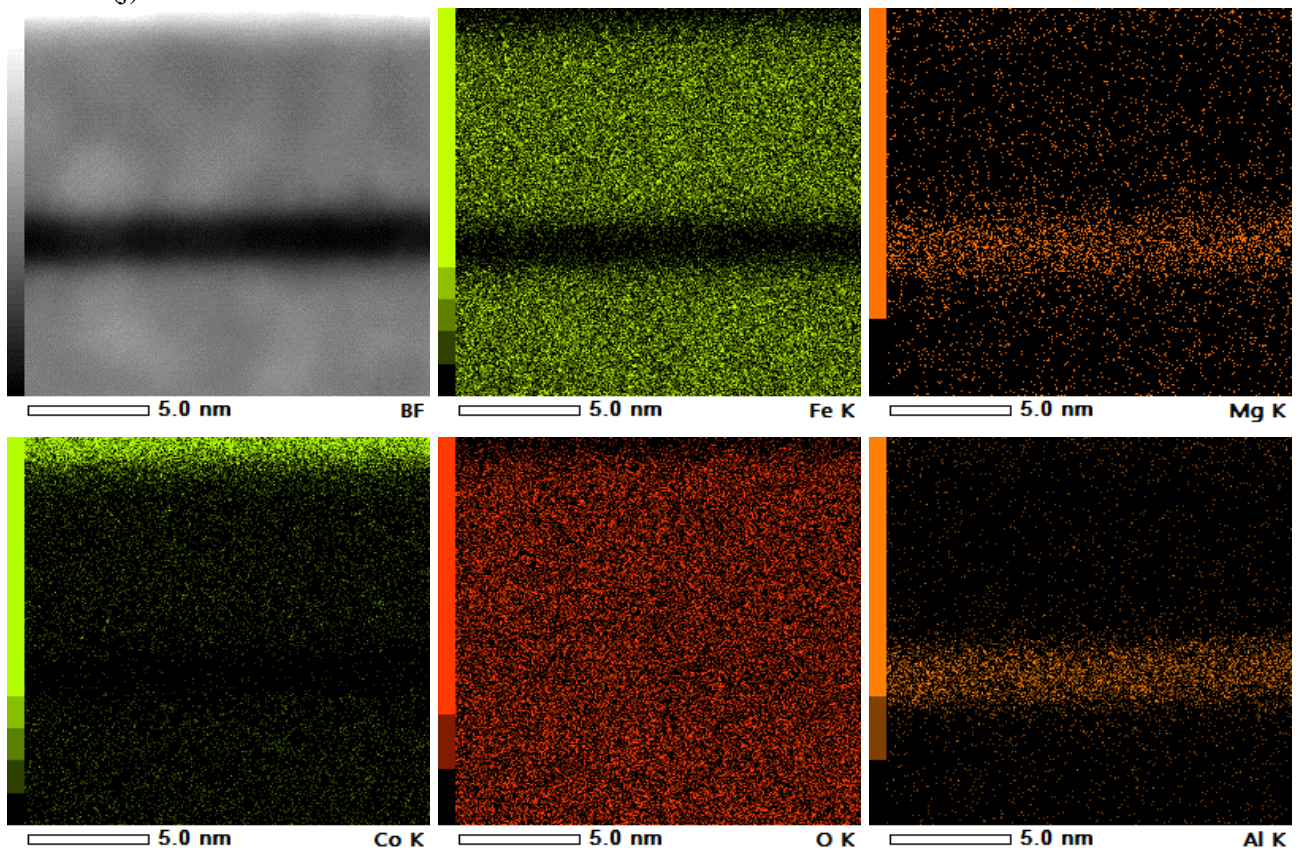
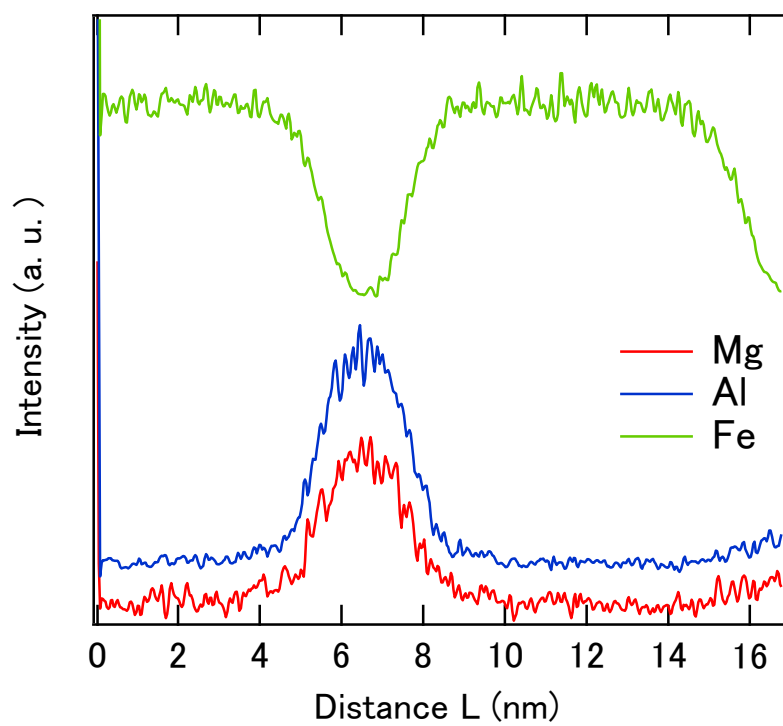


図 C(j)界面周辺の STEM-EDS 像

(k)



☒ C(k) Mg, Al および Fe のラインプロファイル