トンネル型巨大磁気抵抗

グラニューラー系のトンネル型 巨大磁気抵抗 —高次のスピン依存トンネル効果—

三谷 誠 司* 高 梨 弘 毅** 大 沼 繁 弘***
小林 伸 聖**** 藤 森 啓 安*****

1. は じ め に

磁性金属と絶縁体からなるグラニューラー薄膜は、種々の興味深い磁気物性を示す⁽¹⁾⁽²⁾。その研究の歴史は古いが、巨大磁気抵抗(GMR)⁽³⁾、高周波軟磁性⁽⁴⁾⁽⁵⁾、半硬質磁性⁽⁶⁾、巨大ホール効果⁽⁷⁾など、材料として注目される磁気および磁気伝導特性が見出されたのは比較的最近のことである。

GMRを示す磁性金属-絶縁体グラニューラー薄膜は、磁性金属粒子が絶縁体マトリクス中に高密度に分散し、かつ、粒子同士が直接に接しない構造を有している⁽⁸⁾。したがって、電気伝導は磁性金属粒子間の伝導電子のトンネル効果によって生じており、微小なトンネル接合がネットワーク状に多数連結しているものと見なすことができる。この微小なトンネル接合の存在がトンネル型 GMR の起源である(トンネル接合膜が、なぜ GMR を示すかについては、本ミニ特集の宮崎、井上らの記事を参照されたい)。このように言ってしまうと、グラニューラー系のトンネル型 GMR は、単にトンネル接合での GMR を多数寄せ集めたに過ぎず、なんら本質的な違いはないと思われるかも知れない。しかし、グラニューラー系は以下の特徴を有しており、これらが基礎および応用上の重要な意味をもっている。

(1) トンネル効果により電子が1個移動しただけで、ナノスケールの磁性金属粒子の電気的中性が破れる(帯電効果)。

(2) トンネル接合構造が繋がっており、多重接合と見なせる。

(3) 反応スパッタや同時スパッタによる成膜時に、自然に薄い絶縁相が形成されるため、試料作製が容易である。

(4) 室温で $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 以上の高電気抵抗率を有する。

本稿では、まず、グラニューラー系のトンネル型 GMR が低温において異常な増大を示し、それが上記(1)、(2)による効果として理解できることを概説する。これは、高次のスピン依存トンネル効果と呼ばれる新規な物理現象であり、大きな GMR を実現するための指針のひとつである⁽⁹⁾。つぎに、(3)、(4)の特徴を利用したデバイス構造を作製することにより、高い磁場感度を有するトンネル型 GMR が実現でき、実用化への見通しが開けてきたことを紹介する。なお、グラニューラー系のトンネル型 GMR の基本的な振舞いや試料作製方法などについては、これまでの解説⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を参照いただきたい。

2. グラニューラー系のトンネル型 GMR の異常な温度およびバイアス電圧依存性

図1にグラニューラー系のトンネル型 GMR の典型例として、 $\text{Co}_{52}\text{Al}_{20}\text{O}_{28}$ 薄膜の室温での磁気抵抗(MR)曲線を示す。この試料は反応スパッタ法で作製しており、その構造については、粒径2~3 nmのCoが分散し、Co粒間のAl酸化物の厚みは約1 nmであることが分かっている⁽⁸⁾。電気抵抗率

* 東北大学助手；金属材料研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 東北大学助教授；金属材料研究所

*** 財団法人電気磁気材料研究所主任研究員(〒982-0807 仙台市太白区八木山南2-1-1)

**** 財団法人電気磁気材料研究所研究員

***** 東北大学教授；金属材料研究所

Tunnel-Type Giant Magnetoresistance in Insulating Granular Systems—Higher-Order Spin-Dependent Tunneling—; Seiji Mitani*, Koki Takanashi**, Shigehiro Ohnuma***, Nobukiyo Kobayashi****, Hiroyasu Fujimori*****(*, **, *****)Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. ***, *****The Research Institute for Electric and Magnetic Materials, Sendai)

Keywords: granular system, spin-dependent tunneling, giant magnetoresistance, higher-order tunneling, cobalt-aluminum-oxygen, charging energy, Coulomb blockade, low-field-response, application

1998年5月29日受理

ρ は約 $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ という非金属的な大きさを示しており、MR 比 ($\Delta\rho/\rho_{\text{max}}$) は約 8% である。Co 粒子の磁化は超常磁性状態にあり、MR の発現には比較的大きな印加磁場を要する。図 1 の場合、約 1 MA/m 以上の印加磁場においてはほぼ飽和に達している。

図 2 に MR の温度依存性を示す。図 1 に示した $\text{Co}_{52}\text{Al}_{20}\text{O}_{28}$ 薄膜に加え、 $\text{Co}_{46}\text{Al}_{19}\text{O}_{35}$ 、 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の結果も示してある。いずれの試料においても、低温で大きな MR が生じていることが分かる。 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜では、3 K 以下の温度において MR 比は 20% 以上に達している。ま

図 1 Co-Al-O グラニューラー薄膜の室温での GMR.

図 2 Co-Al-O 薄膜の MR 比の温度依存性。●, ○, □ は実験データであり、実線 a, b, c は、高次のスピン依存トンネル効果の理論⁽⁹⁾による計算結果である。計算に用いたパラメータ、帯電エネルギー E_c 、スピン分極率 P の値は、a: $E_c/k_B = 110$ K, $P = 0.306$, b: $E_c/k_B = 25$ K, $P = 0.290$, c: $E_c/k_B = 18$ K, $P = 0.275$ である (k_B : ボルツマン定数)。点線は、高次のトンネル効果を考慮しない場合において、Co のスピン分極率 P_{Co} から計算される MR 比 $P_{\text{Co}}^2/(1+P_{\text{Co}}^2)$ を表す⁽¹²⁾。

た、温度の上昇とともに MR は減少し、それぞれ一定値に漸近しているように見える。図中に示した点線は、Co のスピン分極率から予想される MR の大きさ⁽¹²⁾であるが、低温での MR 比はこれを明らかに越える異常な値である。

異常な振舞いはバイアス電圧依存性にも見られる。図 3(a), (b) に、 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の ρ と MR の 4.2 K でのバイアス電圧依存性を示す。図中に示したように、膜厚 1 μm 試料に Au-Cr 合金の上部および下部電極をつけ、測定は膜面垂直方向に電流を流して行った。 ρ の変化は、0 V への外挿値 ρ_0 で規格化して示してある。図 3(a) から分かるように、 ρ はバイアス電圧 V_b によって大きな影響を受け、 $V_b = 600$ mV のとき約 3 桁減少している。しかし、それにもかかわらず、MR 比は低温で増大したままの値を保っており、ほぼ一定である。

では、このようなグラニューラー系での異常な振舞いは、トンネル型 GMR に関するこれまでの理論の枠組みの中で、もしくはその延長上で理解できるのであろうか？ トンネル型 GMR の大きさは、しばしばスピン分極率によって評価される^{(11)(12)†}。まず、低温での大きな MR 比を Co 分極率の増大により説明するとしよう。そのためには、グラニューラー系での分極率がトンネル接合膜でのそれよりも 1.5 倍ほど大きくなっていると考えなければならない^{(14)††}。しかも、その分極率の増大は低温でのみ生じていると考えなければならず、

図 3 $\text{Co}_{36}\text{Al}_{22}\text{O}_{42}$ 薄膜の (a) 電気抵抗率と (b) MR 比のバイアス電圧依存性。実線は、それぞれ、高次のスピン依存トンネル効果の理論⁽⁹⁾による計算結果であり、図 2 に示した計算結果と同一のパラメータを用いている。

† Helman らは、少々異なる理論を提唱している⁽¹³⁾。しかし、その理論は $1/T$ という MR の温度依存性を予言しており、室温で 8% の MR 比を示す Co-Al-O 薄膜は、4.2 K では 500% 以上の MR を示すことになり実験結果と全く合わない。

†† グラニューラー系の磁化はランダムであり反平行にはならないため、MR 比はトンネル接合膜の半分となる⁽¹¹⁾。

物理的に妥当ではない。次に、MR の温度変化を、トンネル接合膜の場合と同様にトンネル電子のスピンの不純物散乱、マグノン散乱で考えてみよう⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。これらの散乱過程の頻度、すなわち、MR 比の減少の度合は温度上昇とともに徐々に増加すると考えるのが自然である。しかし、実験結果では、MR 比は低温で急激に変化した後、約 100 K から室温の間ではほぼ一定である。また、図 2 の MR の温度依存性と図 3(b) の MR のバイアス電圧依存性はエネルギー的にスケールせず⁽¹⁴⁾、少なくともマグノン散乱では実験結果を説明できないことを示している。

このように、これまでのトンネル型 GMR に関する理論の枠組では、グラニューラー系の GMR の異常な振舞いは理解し難い。次節に、この異常な振舞いを説明する高次のスピン依存トンネル効果について説明する。

3. 高次のスピン依存トンネル効果

まず、グラニューラー系のトンネル型 GMR に対するこれまでの理論⁽¹²⁾⁽¹³⁾における問題点をまとめてみよう。グラニューラー系では、温度が低いときにはサイズが大きい粒子を電子は優先的に伝導する。これは、サイズが小さい粒子は帯電エネルギーが大きく、それが温度に比べて大きい場合には、電子は粒子内に閉塞されるためである⁽²⁾(クーロンブロッケイド)。この効果のために、これまでの理論では「隣り合う同一サイズの粒子間においてのみ電子のトンネルが生じる」ことが仮定され、MR 効果が計算されている。しかし、この仮定はかなり奇異に思われる。なぜならば、大きい粒子の隣には必ず大きな粒子が、小さな粒子の隣には必ず小さな粒子が存在しなければならず、しかも、巨視的な伝導が生じるためには、それぞれは、次々に繋がっていることになるからである。

そこで、上記の仮定に修正を試みよう。電荷のキャリアは、各粒子において帯電エネルギーに応じてボルツマン分布する電子(ホール)である⁽²⁾。大きな粒子は、帯電エネルギーが小さく、キャリアとなる電子が存在する確率が高い。そして、その大きな粒子から隣の粒子に電子がトンネルする場合、上述の仮定のようなことは考えにくく、隣の粒子は相対的に小さいと考えるのが妥当であろう。このとき、帯電エネルギーは増加するため、電子の移動は妨げられる。すなわち、隣に同一サイズの粒子が存在しない場合には、電子は閉塞されると考えられる。しかし、ここで高次のトンネル過程を考慮すると、さほど強い閉塞は生じないことが導かれる。高次のトンネル過程は、図 4(a)に示したように、離れた場所に位置する大きい粒子へのトンネル伝導を実現する。キャリアを有する比較的大きな粒子から、間の小さい粒子を経由して、ほぼ同一サイズの粒子に向かってトンネル伝導が生じていることを示している。間の小さい粒子上では実質的な電子数の変化はないため、帯電エネルギーの増減は生じない。トンネル効果が連続して起こるというよりは、むしろ同時に数個の電子がトンネルするという描像である。

高次のトンネル過程に起因して MR が増大する機構は、高橋らによって示されている⁽¹⁷⁾。3 粒子間、すなわち 2 重

図 4 (a) グラニューラー系における高次のトンネル過程を表す模式図と(b) 理論計算に用いた単純化した構造モデル。

に連結したトンネル過程の場合を例にして、要点だけを説明すると以下ようになる。1 つのトンネル過程の抵抗を R 、MR 変化を ΔR としよう。高次のトンネル過程の全抵抗は、それらの積 R^2 に比例することが分かっており、これが MR の増大の本質である。積の MR 比は、

$$\frac{(R+\Delta R)^2 - R^2}{R^2} \approx \frac{(R^2 + 2R\Delta R) - R^2}{R^2} = \frac{2R\Delta R}{R^2} = \frac{2\Delta R}{R}$$

となり、通常のトンネル過程での MR 比 $\Delta R/R$ に比べ 2 倍に増大することが分かる。同様に、 n 重に連結した場合には n 倍に増大する。

図 2 および図 3 には、高次のトンネル効果を考慮した場合における MR の温度およびバイアス電圧依存性の理論計算結果が実線で示してある。理論では、グラニューラー構造における高次のトンネル過程のパスを図 4(b) のように単純化した⁽⁹⁾。紙面の都合で理論の詳細は省略するが、帯電エネルギーを表すパラメータ E_c を ρ の温度変化から決定し、分極率 P を妥当な範囲で若干調整して MR 比の温度依存性を得た。計算結果は、実験結果を良く再現していることが分かる(図 2)。この理論での MR の温度依存性は $1 + (C/T)^{1/2}$ であり、低温で増大を示す一方、高温では井上らの理論⁽¹²⁾に接続している。バイアス電圧依存性の計算結果も同一のパラメータによるものである(図 3)。計算曲線(実線)は、 ρ および MR の特異なバイアス電圧依存性も良く再現している。

4. グラニューラー系のトンネル型 GMR の低磁場化

トンネル型 GMR の実用化において、グラニューラー系の最大の利点は作製の容易さである。例えば、酸素反応スパッタ法では、MR 比のみならず ρ の大きさも良く再現する。一方、解決すべき問題は超常磁性に起因する磁場感度の低さである。図 1 の例では、大きな抵抗変化を得るために 1 MA/m 程度の磁場を要している。本節では、実用可能な程度にまで磁場感度を改善する方法を紹介しよう。

図 5 にグラニューラー系のトンネル型 GMR の磁場感度を改善するための構造の模式図を示す。作製プロセスは比較的簡単であり、まず、フォトリソグラフィー等を用いて、膜厚数 μm の軟磁性金属薄膜に膜厚と同程度のギャップを作る。次に、メタルマスク等を用いて、ギャップの近傍にグラニューラー薄膜を成膜すれば完成である。グラニューラー薄膜はギャップから大幅にはみ出しても問題なく、数百 μm 程度のメタルマスクで十分である。この複合構造は、軟磁性体のギャップ中にグラニューラー薄膜が置かれていることから、Granular-In-Gap (GIG) 構造と呼ばれている⁽¹⁸⁾。

図5 グラニューラー系のトンネル型 GMR の磁場感度を改善するための構造の模式図(Granular-In-Gap(GIG)構造)。

図6 (a) Co-Y-O グラニューラー薄膜と FeNi 軟磁性薄膜からなる GIG 構造の MR 比の磁場依存性。比較のために Co-Y-O 単層膜の結果も示した。(b) FeNi 軟磁性薄膜の磁化曲線。

GIG 構造において、低磁場で MR 効果が発現する機構は以下のとおりである。外部磁場がないとき、軟磁性薄膜は閉じた磁区構造をつくり、外部に磁束を漏らさない。このとき、ギャップ内のグラニューラー薄膜にはほとんど磁場は印加されていない。一方、図5に示したように、小さな外部磁場を印加し、軟磁性薄膜を飽和させたとき、軟磁性薄膜はギャップの部分にその飽和磁束密度程度の大きな洩れ磁場を発生させる。このとき、グラニューラー薄膜の磁化は飽和に近づき、大きな MR 効果を生じる。すなわち、GMR は軟磁性薄膜の磁化過程に対応して発現する。ここで、軟磁性薄膜が金属であり電極の役割を果たしていることも重要である。金属-絶縁体グラニューラー薄膜は金属と比較して桁違いに高い ρ

を有しているため、リード線間に検知される電気抵抗の大半はギャップに位置するグラニューラー薄膜によって生じている。したがって、ギャップで生じた MR 効果が効率良くリード線間に現れることになる。また、高い ρ のためにギャップからはみ出したグラニューラー薄膜は伝導にほとんど寄与しないことも分かる。

図6に、この方法による実験結果を示す⁽¹⁸⁾。グラニューラー薄膜には耐熱性を考慮して Co-Y-O 系を、金属軟磁性薄膜には $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 合金薄膜を用いている。図6(a)の MR の磁場依存性は、図6(b)に示した $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ の磁化曲線に良く対応しており、僅か 0.2 kA/m の外部磁場で 2.4% の MR 比を示している。図中に点線で示した Co-Y-O 単層膜の MR 曲線と比較すると、磁場感度は 200 倍以上改善されている。

5. おわりに

本稿では、グラニューラー系のトンネル型 GMR の研究が基礎・応用の両方において急速に進展しつつあることを紹介した。しかし、ここに紹介できたのは金属-絶縁体グラニューラー薄膜の磁気機能性の面白みおよび有益性のごく一部である。アモルファス、ナノ結晶磁性材料につづく次世代の磁性材料として今後さらに発展することを期待している。

高次のスピン依存トンネル伝導に関する部分は、東北大学金属材料研究所、高橋三郎博士、前川禎通教授との共同研究によるものです。

文 献

- (1) J. L. Gittleman, Y. Goldstein and S. Bozowski: Phys. Rev., B5(1972), 3609.
- (2) B. Abeles, Ping Sheng, M. D. Coutts and Y. Arie: Adv. Phys., 24(1975), 407.
- (3) H. Fujimori, S. Mitani and S. Ohnuma: Mat. Sci. Eng., B 31(1995), 219.
- (4) H. Karamon, T. Masumoto and Y. Makino: J. Appl. Phys., 57(1985), 3527.
- (5) S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani and T. Masumoto: J. Appl. Phys., 79(1996), 5130.
- (6) C. L. Chien: J. Appl. Phys., 69(1991), 5267.
- (7) A. B. Pakhomov and X. Yan: Solid State Commun., 99(1996), 139.
- (8) M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, S. Mitani and H. Fujimori: J. Appl. Phys., 82(1997), 5646.
- (9) S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Maekawa and H. Fujimori: submitted.
- (10) 三谷誠司, 高梨弘毅, 藤森啓安: 固体物理, 32(1997), 231.
- (11) 井上順一郎: 日本応用磁気学会誌, 22(1998), 158.
- (12) J. Inoue and S. Maekawa: Phys. Rev., B 53(1996), R11927.
- (13) J. S. Herman and B. Abeles: Phys. Rev. Lett., 37(1976), 1429.
- (14) S. Mitani, K. Takanashi, K. Yakushiji and H. Fujimori: J. Appl. Phys., 83(1998), 6524.
- (15) S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley and S. S. P. Parkin: Phys. Rev. Lett., 79(1997), 3744.
- (16) J. S. Moodera, J. Nowak and R. J. M. van de Veerdonk: Phys. Rev. Lett., 80(1998), 2941.
- (17) S. Takahashi and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett., 80(1998), 1758.
- (18) N. Kobayashi, S. Ohnuma, S. Murakami, T. Masumoto, S. Mitani and H. Fujimori: J. Magn. Magn. Mater., in press.