日本応用磁気学会誌 26,401-404 (2002)

CO₉₀Fe₁₀/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃接合におけるインバース TMR 効果のバイアス依存性 Bias Voltage Dependence of the Inverse TMR Effect in Co₉₀Fe₁₀/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Tunnel Junctions

杉山幹人・早川純*・伊藤顕知*・浅野秀文・松井正顕
名古屋大学大学院工学研究科,名古屋市千種区不老町(〒464-8603)
*(株)日立製作所・中央研究所,東京都国分寺市東恋ヶ窪1-280(〒185-8601)
M. Sugiyama, J. Hayakawa,* K. Itou,* H. Asano, and M. Matsui

Department of Crystalline Materials Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

*Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., 1-280 Higashikoigakubo, Kokubunji, Tokyo 185-8601, Japan

The asymmetric bias voltage dependence of the tunneling magnetoresistance (TMR) effect in $Mn_{80}Ir_{20}/Ni_{80}Fe_{20}/Co_{90}Fe_{10}/SrTiO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3(LSMO)$ junctions was investigated. The bias voltage dependence of the TMR effect depended on a chemical composition of SrTiO₃ (STO) barrier. In our previous report, the origin of the asymmetric bias voltage dependence of the TMR effect in such junctions was accounted for by the density of states of CoFe. However, it is necessary to consider the influences of the electronic structure in STO/LSMO, CoFe/STO interfaces, and oxygen deficiency in the STO barrier.

Key words: TMR junction, half-metal ferromagnet, LSMO, inverse TMR, bias dependence

1. はじめに

磁気ヘッドや不揮発性磁気メモリ (MRAM) への応用が検討され ているトンネル型磁気抵抗効果素子(TMR 素子)は近年急速な発展 を遂げ,巨大磁気抵抗効果素子(GMR 素子)に続く次世代の磁気抵 抗効果素子として期待されている。1995 年に従来に比して著しく 大きな TMR 比が報告されて以来¹⁾²⁾,成膜技術や微細加工技術の 発展とともに TMR 比はさらに大きく向上し,現在では室温で約 50 %の TMR 比が得られるまでになった³⁾.しかし実用化に際して は解決しなくてはならない課題が多く残されている。特に接合抵 抗の低減とバイアス印加に伴う TMR 比の急速な低下は非常に重要 な問題である.

またバイアス依存性の起源は今だ詳細には解明されておらず, トンネル型磁気抵抗効果(TMR 効果)自身の起源とあわせてその 物理的な解釈を探求することは非常に興味深い.バイアス依存性 に関する研究はこれまでにも数多く報告されている.理論的には, 絶縁層中の磁性不純物によるトンネル電子のスピンフリップ⁴⁾, 絶縁層中の欠陥を介した伝導プロセス⁵⁾や磁性層と絶縁層界面の マグノン生成・消滅を伴う非弾性散乱⁶⁾などが原因として考えら れている.一方実験的にはハーフメタル強磁性体 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃(以 下 LSMO)を磁性層として用いた接合において,CoFe-AlO_x系の接 合⁷⁾とは異なり印加バイアスの正負に対して TMR 比の非対称なバ イアス依存性が報告されている⁸⁾.また以前我々も Co₈₀Fe₁₀/SrTiO₃/LSMO 接合において非対称なバイアス依存性を得 ており,バンド計算による状態密度曲線との比較から Co₉₀Fe₁₀の フェルミ面近傍における状態密度の形状を反映した現象と考えている⁹⁾. このような接合界面の電子状態と TMR 効果の関係についての報告はこの他にもされており¹⁰⁾¹¹⁾, これからも詳しく調べていく必要がある. 我々の報告においては TMR 比やそのバイアス依存性の詳細を全て CoFe の状態密度から説明できるわけではなく,LSMO や絶縁層のバイアス依存性への影響も検討しなくてはならない.そこで以前報告した CogoFe₁₀/STO/LSMO 接合における TMR 効果のバイアス依存性について,絶縁層 SrTiO₃(以下 STO)の膜質,STO/LSMO 界面の電子状態の与える影響を調べ,その非対称性の起源について考察した.

2. 実験方法

マグネトロンスパッタリング法により MgO(100)単結晶基板に $Au(cap)/Mn_{m}Ir_{m}(12 \text{ nm})/Ni_{m}Fe_{m}(10 \text{ nm})/Co_{m}Fe_{10}(1.5 \text{ nm})/STO(2.5 \text{ nm})$ nm)/LSMO(100 nm)を成膜した.LSMO と STO は両方とも化学量論組 成のターゲットを用い、LSMO についてはAr ガス雰囲気中でTs(基 板温度)=700℃とし、STO については Ar ガス雰囲気中で Ts= 500 ℃の試料 A と, Ar-0,(5 %)混合ガス雰囲気中で Ts=700 ℃の 試料Bの2通りの試料を作製した.いずれもOff Center法¹²⁾に よって成膜した.また合金層は純金属ターゲット上に最適化され た数の合金元素チップをのせて、Ar 雰囲気中において室温で成膜 した.磁化の反平行状態を実現するためMIrを反強磁性層とする スピンバルブ構造としている. STO の成膜条件として Ts(基板温 度)=500 ℃, スパッタガス Ar(試料 A), Ts=700 ℃, スパッタ ガス Ar-0,(5 %)(試料 B)の2 通りの試料を作製した.素子作製は Ar イオンミリングとフォトリソグラフィーにより行った. 接合面 積は 5×5 μm²,30×30 μm²である.また STO の組成分析をラザ フォード後方散乱 (RBS) により, CogoFeu(3 nm)/STO(2.5 nm)/LSM0(100 nm)//Mg0(100)について行った。また TMR 効果,そ のバイアス依存性および温度依存性を直流4端子法により 4.2 K から室温で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1. インバース TMR 効果

Fig.1 に試料 B の 4.2 K における TMR 効果曲線を示す。ここで 磁性層の磁化が平行、反平行状態の電気抵抗をそれぞれ R₄、 R₄P



Fig. 1 Tunneling magnetoresistance ratio as a function of the applied magnetic field for sample B at 4.2 K. The applied bias voltage was 4.5 mV.

として、TMR 比を TMR 比=R_p-R_{AP}/R_{AP}と定義する.約20%の TMR 比 を得た。接合抵抗が最小となる磁場が+側にシフトしているが, これは MnIr を反強磁性層とするスピンバルブ構造としているた めである.接合抵抗は LSMO と CoFe の磁化が反平行のときに小さ くなり、一般的な 3d 遷移金属を強磁性層とする CoFe/AlO_x/CoFe のような接合とは逆になっている.これはインバース TMR 効果と 呼ばれている⁸⁾.このインバース TMR 効果は LSMO と CoFe のスピ ン分極率の符合が異なることから説明することができる⁹⁾.

3.2. TMR 比のバイアス依存性

Fig.2 (a)に試料 A の, (b)に試料 B の 4.2 K における TMR 比の バイアス依存性を示す.バイアス印加方向の基準は LSMO から CoFe 側を正とする。試料 A においてはバイアス印加とともに, そ の正負に対してわずかに非対称性を示し単調減少する.TMR 比が ゼロバイアス近傍に較べて半減するバイアスをバイアスの正負 に対してそれぞれ V_H⁺, V_H⁻とする.試料 A では V_H⁺=0.25 V, V_H⁻= -0.3 V である.一方試料 B では V_H⁺=0.1 V, V_H⁻=-0.55 V であ り, 試料 A に較べ顕著な非対称性が見られる.

3.3. RBS による STO の組成分析

Fig.3 (a),(b)にそれぞれ試料A, 試料BのRBS スペクトルを示 す.加速電圧2 MeVのHe⁺イオンビームにより, $Co_{90}Fe_{10}(3 \text{ nm})$ /STO(2.5 nm)/LSMO(100 nm)//MgO(100)について測定を行った. その結果得られた STO の平均組成は試料 A で Sr_{0.86}TiO_{2.73}, 試料 B で Sr_{0.97}TiO_{2.94}であった. 試料 A の STO は化学量論比からの組成ず れが大きく酸素欠損が多い.一方試料 B は化学量論比に非常に近 い良質な STO が得られている.試料 B の STO は試料A に較べ,よ り酸化雰囲気での成膜により酸素欠損が低減されたと考えるこ とができる.

3.4. TMR 比の温度依存性

Fig.4に試料A, 試料BのTMR比の温度依存性を示す. 試料A,



Fig. 2 Bias voltage dependence of the TMR ratio in CoFe/STO/LSMO junctions. The upper (a) and lower (b) data are for samples A and B, respectively.



Fig. 3 RBS data for the CoFe (3 nm)/STO (2.5 nm)/LSMO(100 nm) which were grown on MgO (100) substrate.:(a) for sample A, (b) for sample B.



Fig. 4 TMR ratio as a function of temperature. The TMR effect disappeared at 210 K for sample A and at 160 K for sample B.



Fig. 5 Bias voltage dependences on the TMR ratio in CoFe/STO/LSMO junctions at several temperatures.

試料 B ともに温度上昇につれて TMR 比は単調減少しており試料 A は 160 K 付近で, 試料 B は 210 K 付近で消失する. このような 現象は LSMO を用いたトンネル接合において他にも報告されてい る ^{13) 14)}. 室温における負の磁気抵抗効果は LSMO の Colossal Magnetoresistance 効果(CMR 効果)であると考えられる.

3.5. バイアス依存性の温度変化

Fig.5 に試料 B のバイアス依存性の温度変化を示す.バイアス 範囲によりその温度依存性は大きく異なっている.50 mV 以下の 低バイアス域では非常に温度変化が大きい.これは低温で特に変 化が著しいことから,その原因としてマグノン散乱による影響が 考えられる.一方50 mV 以上のバイアス域では低バイアス域に較 べ温度変化は少なく、MR が消失する温度近傍でも非対称性が残っ ている.

4. 考察

STO の組成変化によるバイアス依存性の変化について、TMR 比の温度依存性とバイアス依存性から考察する.Fig.2 に見られたようなバイアス依存性の変化の原因となる可能性のある因子として STO の酸素欠損、STO/LSMO 界面の電子状態と CoFe/STO 界面の電子状態の変化などが考えられる.

まず STO/LSMO 界面における LSMO の電子状態の変化について議 論する. STO/LSMO 界面においては STO の酸素欠損により LSMO の 酸素欠損が生じ, LSMO のスピン分極率が低下していることが TMR 比の温度依存性から予想される. Fig.4 において試料 B に較べ試 料 A はより低温で TMR 効果が消失している.また RBS による組成 分析の結果から, 絶縁層 STO の組成がほぼ化学量論比である試料 B に対し, 試料 A では 10 %の酸素欠損があることがわかった.こ のような STO の酸素欠損が STO/LSMO 界面において LSMO の酸素欠 損を引き起こすとすると, LSMO は酸素欠損によりキャリア濃度が 低下し, 局在スピン間の相互作用が弱まりキュリー温度が低下す ることが予測される¹⁵⁾.このような酸素欠損が低温での TMR 効果 消失の原因であると考えると, 試料 A に較べ試料 B のほうがより



Fig.6 Calculated bias voltage dependences on TMR ratio in CoFe/STO/LSMO junctions at several temperatures. The asymmetric dependence is shown in every temperatures.

高温まで TMR 比が得られたことを説明できる.また温度上昇に伴 う TMR 比低下の原因の一つとして LSMO のスピン分極率の低下が 挙げられる.CoFe はそのキュリー温度から考えてこの温度範囲で のスピン分極率の変化は小さいと推測される.一方 LSMO は CoFe に較ベキュリー温度は低く、室温程度の温度上昇によりスピン分 極率が変化することが考えられる.このとき LSMO のフェルミ面 上の状態密度は up - spin の状態が減少し down - spin の状態が表 れ¹⁶⁾¹⁷⁾,これによるスピン分極率の低下が TMR 比の現象につなが ると予想される.このようにして生じる LSMO のスピン分極率の変 化が,バイアス依存性にどのような影響を与えるか簡単なモデル による計算から考察した.

ここで TMR 比は Julliere の式¹⁸⁾に従い CoFe と LSMO のスピン 分極率 $P_{\text{tore}}, P_{\text{LSO}}$ により表されると仮定する. P_{tore} はバルクのバン ド計算から得られた値を用い、バイアス印加によるエネルギー依 存性がバイアス依存性に反映される. Pismは理想的には1である が、実験で得られている TMR 比が小さいことや超伝導接合などで 得られている結果⁽⁹⁾²⁰⁾を考慮すると実際には1より小さくなって いると考えられる.ここでは仮に4.2 K での PLSO を 0.7 とした. また温度上昇に伴う Pion の変化はスピン偏極光電子分光から得 られた報告²¹⁾をもとに仮定した.Fig.6 に計算結果を示す.TMR 比は 4.2 K, ゼロバイアスでの値で規格化して示す. PLSO の低下 とともにTMR 比は大きく低下するが、全体的なバイアス依存性の 非対称性には大きな変化が見られない. この傾向は Fig. 5 に示 したバイアス依存性の温度変化と低温、低バイアスを除けば大ま かに一致する. 従って STO/LSMO 界面の PLSO の低下がバイアス依 存性の非対称性に強く影響しているとは考えにくい. これらのこ とから LSMO の酸素欠損によるスピン分極率の低下が、試料 A と 試料Bのバイアス依存性の対称性が異なっていることに対する主 要な原因ではないと考えられる.

次に CoFe/STO 界面における電子状態の変化がバイアス依存性に 影響を与えることが考えられる.我々は理想的な CoFe/STO 界面 について第1原理計算によりその電子状態について調べ,界面に おける Co 原子は酸素原子との混成が小さくバルクの電子状態と それほど大きな違いがないという結果を得ている.その結果から は STO の酸素欠損に起因する CoFe/STO 界面における CoFe の電子 状態の変化は小さいと推測されるが、STO の酸化状態が界面の CoFe に与える影響に関しては実験的な検討がさらに必要である.

最後にSTOの酸素欠損が絶縁層STOのバリア特性そのものに影響する可能性が考えられる.古門らは非平衡Keldysh Green 関数を用いて伝導スピンのKベクトルが保存される場合とされない場合でのバイアス依存性の変化について考察している²⁰.その結果欠陥のない単結晶絶縁層では、トンネル過程においてKベクトルが保存され強磁性層のd電子の状態密度を反映したような非対称なバイアス依存性が表れ得るが、酸素欠損のような周期ポテンシャルに乱れのある絶縁層中ではKベクトルが保存されず非対称性が表れないことを示している.これは試料Bに較べSTOに酸素欠損の多い試料Aは非対称性が小さいことを説明できる.

5. まとめ

Co₉₀Fe₁₀/SrTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MoO₃接合における TMR 効果の印加バイ アスの正負に対し非対称なバイアス依存性について,絶縁層 STO の与える影響について調べた.STO の組成の変化によりバイアス 依存性に大きな変化が見られ,この原因となりうる STO の酸素欠 損,STO/LSMO 界面,STO/LSMO 界面の電子状態の変化について考察 した.

STO/LSMO 界面では TMR 比の温度変化から LSMO のスピン分極率 の低下が予想されるが,これによるバイアス依存性の非対称性へ の大きな影響はないと考えられ、STO/LSMO 界面の変化はこのバイ アス依存性の変化の原因ではないと考えられる.一方 STO の酸素 欠損による散乱機構を考慮することで,このようなバイアス依存 性の変化を説明することができ,STO の電子構造の欠陥が影響し ている可能性がある.また接合界面における CoFe の電子状態の 変化は理論計算からは小さいと考えられるが,今後実験的な検討 が必要である.

謝辞 本研究の一部は, 文部省科学研究費補助金 ((B) 12450009)の研究助成により行われた.

2001年10月09日受理、2002年1月17日採録

参考文献

- 1) T.Miyazaki and N.Tezuka *J.Magn.Magn.Mat.* ,139,L231(1995).
- 2) J.S.Moodera,L.R.Kinder,T.M.Wong and R.Meservey: *Phys.Rev.Lett.*,74,3237(1995).
- 3) X.Han,M.Oogane,H.Kubota,Y.Ando and T.Mi •yazaki: *Appl.Phys.Lett.*,77,283(2000).
- 4) T.Inoue: J.Phys.D. Appl. Phys., 31, 643(1998)
- 5) J.Zhang and R.M.White: *J.Appl.Phys.*,83(11), 6512(1998).
- 6) S.Zhang, P.M.Levy, A.C.Merley and S.S.P.Parkin: *Phys.Rev.Lett.*, 79(19), 3744(1999).
- 7) H.Boeue, E.Gingis, J.Schelten: *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1048(2000)
- 8) J.M.Teresa, A.Bartheleny, A.Fert, J.P.Cuntour, R. Yonmet, F.Montaine, P.Sereor and A.Vaures: *Phys. RevLett.*, 82, 4288(1999)
- 9) 杉山幹人,早川純,伊藤顕知,浅野秀文,松井正顯, 佐久間昭正,市村雅彦,:日本応用磁気学会誌,25, 795(2000).
- 10) M.Sharma,S.X.Wang and J.H.Nickel:*Phys.Rev.* Lett.,82,6161(1999)
- S.Yuasa, T.Sato, E.Taura, Y.Suzuki, H.Yamamori, K.Ando and T.Katayama: *Europhys.Lett.*,53(3), 344(2000)
- 12)J.Hayakawa,H.Asano and M.Matsui:*J.Magn.Soc. Jpn*,23,1141(1999)
- 13)X.W.Li,Yu.Lu,G.Q.Gong.Xiao,A.Gupta and V.P. Dravidi: J.Appl.Phys., 81,5509(1997).
- 14) A.Urusibara, Y.Morimoto, T.Arima, A.Asamitsu, G. Lid and Y.Tokura: *Phys. Rev. B*, 51, 11103(1995).
- 15) C.Zener *Phys.Rev.*,82,403(1951)
- 16) N.Furukawa J.Phys.Soc.Jpn.,64,3164(1995)
- 17) Y.Okimoto, T.Katsufuji, T.Ishikawa, T.Aima and Y.Tokura *Phys.Reb.B*, 55, 4206(1997).
- 18) M.Julliere., Phys. Rev., 54A, 225(1975).
- 19) D.C.Worledge and T.H.Geballe:*Appl.Phys.Lett.*, 76(2000)
- 20) R.Soulen, J.Byers, J.M.D.Coey: *Sciece*, 38, 85(1998)
- 21) J.H.Park, e.Vescovo, H.J.Kim, C.Kwon, R.Ramesh,
- and T.Venkatesan: *Phys.Rev.Lett*, 81, 1953(1998). 22) S.Kokado, in preparation.