

(Co, Fe)-M-O (M = Ti, Nd, Al, Si) グラニューラトンネル型巨大磁気抵抗効果 薄膜における酸化物の比誘電率と強磁性微粒子の粒径の影響

Effects of the Permittivity of the Oxide Matrix and the Size of Ferromagnetic Particles on Giant Magnetoresistance in (Co, Fe)-M-O (M = Ti, Nd, Al, and Si) Granular Films

武野幸雄、島田 寛

東北大学多元物質科学研究所, 仙台市青葉区片平二丁目 1-1 (〒980-8577)

Y. Takeno and Y. Shimada

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Granular (Co, Fe)-M-O (M = Ti, Nd, Al, and Si) thin films showing giant magnetoresistance (GMR) of 4%–10% at room temperature were successfully prepared by the reactive deposition method using an O_2 beam. The magnetoresistance (MR) ratios at 19 kOe (MR_r (19 kOe)) were found to have roughly a tendency of $MR_r(M = Si) < MR_r(Al) < MR_r(Nd) < MR_r(Ti)$, which corresponds to the order of the estimated relative dielectric constants (ϵ_r) of amorphous SiO_2 , Al_2O_3 , Nd_2O_3 , and TiO_2 . In particular, $MR_r(M = Ti, 19 \text{ kOe})$ was found to reach a large value of 9.8 (%). Furthermore, $MR_r(H = \infty)$ value of these films was found to increase abruptly with the decrease in the average diameter of ferromagnetic particles, and is estimated to reach about 15% at room temperature. The phenomenon can be explained by considering that, as the average diameters of ferromagnetic particles decrease, spin-flips of tunnel electrons are suppressed because the energy for inelastic scattering generated at the time of tunneling between particles with different diameters becomes smaller than the minimum magnon energy.

Key words: GMR, spin-dependent tunneling, insulating granular system, Co-Ti-O, Co-Al-O, Co-Si-O, Fe-Ti-O, Co-Fe-Ti-O, magnon, dielectric constant

1. はじめに

薄い酸化物絶縁体で隔離された強磁性超微粒子の間をトンネル電流を流すとその磁化状態に対応したトンネル電流が流れるため、磁気抵抗 (MR) 素子としての応用が期待され、活発な研究がなされている^{1,2)}。今日まで、実験のおよび理論的に種々研究がなされているが、その機能発現の機構は完全には明らかにされていない^{3,4)}。特に、トンネル電子の非弾性散乱の機構について定量的説明がなされていない。一方、よく調べられている Co-Si-O 系、Co-Al-O 系についてみると、強磁性体は同じ Co であるにもかかわらず、Co-Al-O 系では、通常磁気抵抗比 (MR_r) は 5~8 %⁵⁾、一方 Co-Si-O 系では 3~4 % であることはよく知られているが^{6,7)}、この差の原因については現在定説がない。

我々はこの差はトンネル電子の帯電エネルギーおよび非弾性散乱エネルギーの大きさに関係するのではないかと考えた。即ち、酸化物の電気的特性の差違、 SiO_2 が ~4、 Al_2O_3 が ~8 と誘電率が異なることにより、Co 粒子が帯電する時の静電エネルギーが異なる。静電エネルギーが異なれば電子が流れる分布状態が異なる。また、帯電した時の粒子のフェルミエネルギー(E_F)の高さも平均的に異なる。その結果、粒径の異なる粒子間をトンネルする際に、トンネル後の電子が非弾性散乱を受ける確率が誘電率によ

り異なるため、 MR_r の大きさに影響を与えるものであると予想した (本文考察参照)。そこで最近我々は Al_2O_3 よりも更に比誘電率の大きい TiO_2 を含む Co-Ti-O 系グラニューラ薄膜の磁気抵抗が予想通り Al_2O_3 系薄膜よりも全体的に大きい MR_r を示すことと見出し、このモデルを支持する結果を得た⁸⁾。

一方、帯電エネルギーが MR_r に関係するならば、誘電率ばかりでなく、粒径分布も MR_r に関係する可能性が高い。粒径分布の影響を調べる必要がある。

ここで、電子がトンネルする場合、非弾性散乱の結果、格子振動の励起、マグノンの励起、絶縁体中の孤立スピンの振動励起が生ずることが知られている。このうち後半の二者、特に、マグノン励起が MR_r の減少に強く関係すると考えられている。Co-Al-O グラニューラ系においても MR_r のバイアス電圧依存性が見出され、 MR_r へのマグノンの関与が示唆されている⁹⁾。しかし、粒径が ~3nm と小さい場合、マグノンの発生には ~10meV 以上のエネルギーを必要とし、それに比べて、外部電場による非弾性散乱エネルギーは小さいことが予想されるため、マグノンが関与する可能性は低いと考えられてきた¹⁰⁾。

また、 MR_r に影響を与える別の効果として、コトンネリングが研究されている。しかし極低温で予想される効果であり、常温での研究である本研究ではコトンネリングの寄与は少ないと考えられる¹¹⁾。

従来の報告では、殆ど種類の酸化物系についての報告が多く、作製条件、測定条件による差が大きいため、複数の異なる酸化物系の結果をそのまま比較することは困難である。そこで、本研究では、我々の開発した O_2 ビームを利用した反応性蒸着法により¹²⁾、既に報告した Co-Ti-O 系、Co-Al-O 系、Co-Si-O 系膜に加え⁸⁾、今報告では誘電率の効果を更に確かなものにするため、比較的大きい比誘電率を有する Nd_2O_3 を含む Co-Nd-O 系膜、および Fe 系膜について知見を得るために Fe-Ti-O、Co-Fe-Ti-O 系膜を作製した。このように、同じ条件で作製した比誘電率の異なる、主として Co 系膜について、磁化曲線と MR を測定し、磁化曲線から粒径分布を求め、比誘電率および粒径分布と MR_r との相関を比較検討し、非弾性散乱エネルギーの発生過程と MR の発生機構について考察した。

2. 実験方法

膜の作製には、高速作製が可能なフラッシュ法を用いた。フラッシュ法は膜厚方向でできるだけ一定の組成になるように、粒

子を落下蒸発させる方法である。Co, Fe, Ti, Nd, Al, SiO₂ 各粒子状原料 (粒径 ~ 0.1 μm) を種々の組成で混合した後、加熱したタングステンボート上に一定の速度で落下し蒸発させ、鉛直上方の基板上に堆積させる。その際、同時に、基板に酸素ビームを照射した。酸素ビームは一方向に偏らないようにするため、基板の背後にビーム反射板を設けた。膜形成中の酸素の圧力は $\sim 10^{-4}$ Torr 以下を保つようにした。製膜速度は $60\sim 100$ nm/min に上げることができた。膜厚は $100\sim 200$ nm、基板にはコーニング 7059 を用いた。作製後一部の試料は、 200°C で1時間、 $\sim 10^{-6}$ Torr の真空中で熱処理を行った⁹⁾。

膜の構造はX線回折法 (XRD) およびXPS で調べた。XRD の結果、すべての膜は非晶質あるいは 5 nm 以下の微結晶からなることが分かった。XPS 実験より、検査したすべての膜が強磁性金属と酸化物からなることが明らかとなった。すなわち、Co は金属 Co として、Ti を含む膜は TiO_2 、Nd を含む膜は Nd_2O_3 、Al を含む膜は Al_2O_3 、Si を含む膜は SiO_2 を酸化物として含むことが分かった。ただし、Fe を含む膜の場合、Fe 相に加えて、 Fe_2O_3 がかなり含まれることが認められた。磁場中での抵抗はファンデルパウワ法で求めた。磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) で求めた。MR および磁化測定はすべて室温で行った。

3. 実験結果

Fig. 1 (a) は Co-Si-O, Co-Al-O, Co-Nd-O, Co-Ti-O 膜の磁場 19 kOe での MR_r と抵抗との関係を示している。それぞれの酸化物の比誘電率 (ϵ_r) は Table 1 に示す。ただし、これらの値は文献より求めた。

Fig. 1 (a) からわかるように、 $\sim 10^5$ $\mu\Omega\text{cm}$ の値で比較するとマトリックスの比誘電率が大きい試料が大きい MR_r を持っていることがわかる。 TiO_2 系では 9% 以上の値を示すことがわかる。Fig. 1 (b) には全体的に大きい MR_r を示す TiO_2 系膜について Co, Fe および Fe-Co について現在までに我々が得た結果をまとめた。Fe-Co 系のものが 9.8% と最も大きい値を示した。

Table 1 Relative dielectric constant.

	ϵ_r
TiO_2	$20\sim 80^{13,14)}$
Nd_2O_3	$\sim 13^{15)}$
Al_2O_3	$\sim 8^{16)}$
SiO_2	$\sim 4^{17)}$

Fig. 2 の左側の目盛りに対応している曲線は Co-Ti-O 蒸着直後膜の磁化曲線を示す。図中の太線は VSM での測定結果である。白丸は粒径分布が対数正規分布をしていると仮定してフィットさせた磁化曲線を示す⁹⁾。粒径は 25 nm まで考慮した。その粒径分布を Fig. 3 に示す。ここで 1cm^3 中の Co 微粒子の粒子数分布が次の対数正規分布をしていると仮定した。

$$f(d) = (C / (2\pi)^{1/2} (\ln \sigma)) \exp(-\ln^2(d/d_0) / 2 \ln^2 \sigma) \quad (1)$$

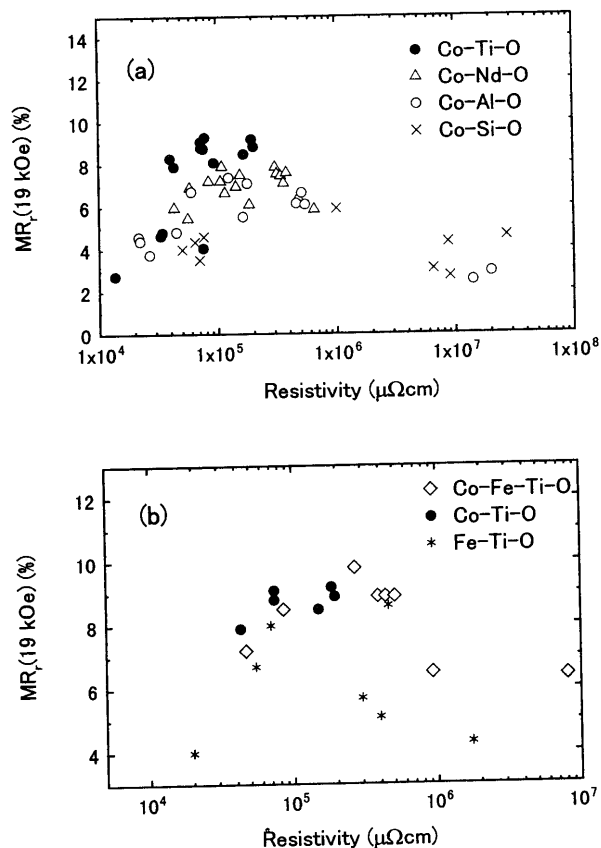


Fig. 1 (a) MR_r (19 kOe) of Co-M-O ($M = \text{Ti, Nd, Al, and Si}$) films as a function of the resistivity. (b) MR_r (19 kOe) of N-Ti-O ($N = \text{Co, Fe, and Co-Fe}$) films as a function of the resistivity.

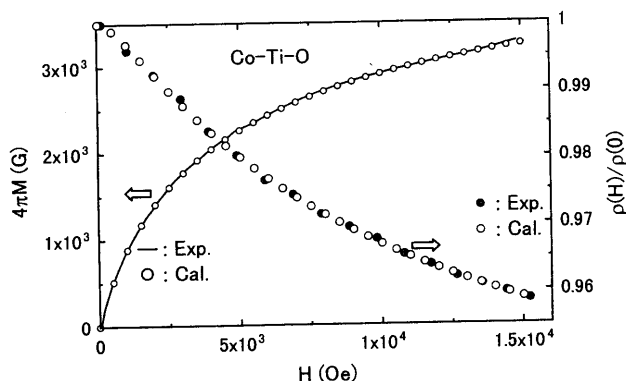


Fig. 2 $4\pi M$ and MR curves for an as-deposited Co-Ti-O film. For the $4\pi M$ curves, the solid line represents the experimental curve and the open circles represent the calculated values, assuming a log-normal particle size distribution in Fig. 3. For MR curves, the open circles represent the experimental curve and the closed circles represent the calculated values using $[1 - MR_r(H = \infty) \times (M/M_0)^2]$.

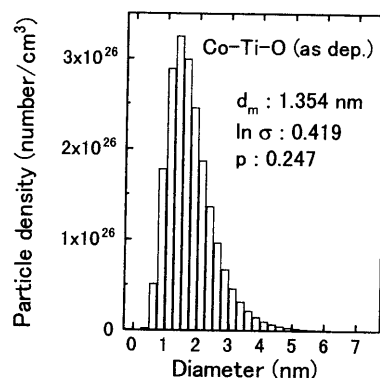


Fig. 3 Log-normal particle size distribution used to calculate the magnetization curve in Fig. 2.

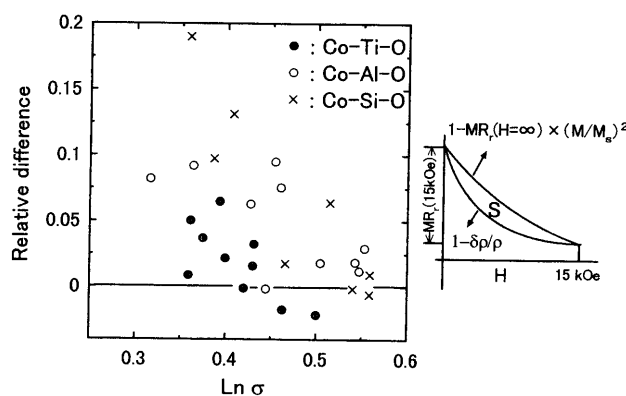


Fig. 4 $\ln \sigma$ dependence of the relative difference given by $[S / MR_r(15 \text{ kOe}) \times 15 \text{ kOe}]$, where S is the area surrounded by the experimental MR curves and the calculated ones by using eq. (3) when they are assumed to meet at 15 kOe, as shown in the illustration.

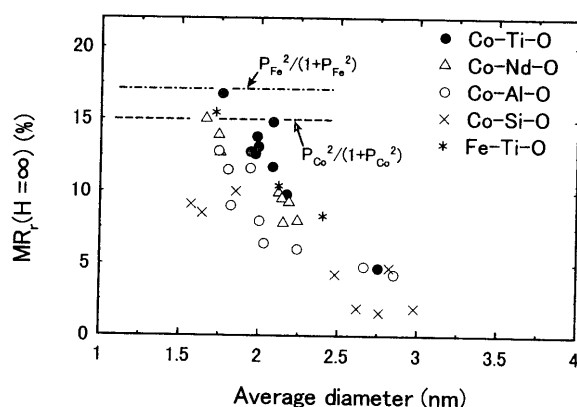


Fig. 5 $MR_r(H = \infty)$ determined by eq. (3) as a function of the average diameters of ferromagnetic particles determined by eq. (4). The dashed and dashed-and-dotted lines indicate the theoretical maxima for Co and Fe granular systems, respectively.

ここで $C = (6/\pi) p d_m^3 \exp(-8 \ln^2 \sigma)$ は比例定数である。また、 σ は標準偏差、 p は Co の占積率、 d_m は最大分布を示す粒子直径である。

そして

$$4\pi M(H) = 4\pi M_{Co} \sum_k L(H, d_k^3) (6/\pi) d_k^3 F(d_k) \Delta d \quad (2)$$

から縦軸を求めた。ここで $L(H, d_k^3)$ はランジュバン関数、 M_{Co} は Co の飽和磁化である。強磁性微粒子が Fe の場合は、bcc Fe の飽和磁化を使用した。

一方、グラニューラー GMR 膜では MR 部分は $(M/M_s)^2$ に比例することはよく知られている¹⁰⁾。そこで、先程粒径分布を調べた Co-Ti-O 膜の蒸着直後の膜の場合について、 $\rho(H)/\rho(0)$ と $(M/M_s)^2$ との磁場依存性を見てみると、Fig. 2 の様に極めてよい一致を示す。ここで 15 kOe での MR の測定値と MR 曲線を(3)式後半の様に、磁場に依存する部分を $(M/M_s)^2$ に比例するように仮定して磁化曲線から計算し、15 kOe で一致させた。

$$1 - (\rho(0) - \rho(H)) / \rho(0) = 1 - MR_r(H = \infty) \times (M/M_s)^2 \quad (3)$$

(3)式から、 $(M/M_s)^2$ の係数として $MR_r(H = \infty)$ が決定できるわけであるが、この方法では、MR 実験曲線が(3)式に良く従うことが前提である。Fig. 2 の例のように、特に比誘電率の大きい Ti 系では(3)式で良く表わされることがわかった。

Fig. 4 は、(3)式を用いて 15 kOe で一致させた場合の計算値と MR 実験曲線との差を縦軸にとり、横軸に対数正規分布の幅の目安である $\ln \sigma$ をとり、3 系についてまとめたものである。縦軸は Fig. 4 の右の挿し絵で示すように、計算曲線と MR 実験曲線との間の面積 S を $15 \text{ kOe} \times MR_r(15 \text{ kOe})$ で割ったものである。これを相対差と定義する。これが正のときは計算曲線が上に来ることを示す。これは、計算曲線で表わした時の各点が実際の MR 実験曲線からズレている割合の平均値を示している。例えば、相対差が 0.01 ならば、 $MR_r(15 \text{ kOe})$ の 1 % しか平均的にズレていないことを示している。実験誤差は 0.01~0.02 程度ある。

この図からわかるように、1) 通常、相対差は正であること。即ち、MR 実験曲線は計算曲線よりも速やかに飽和に向かうこと。2) 同じ粒径分布の場合、Ti 系は Si 系、Al 系に比して計算曲線からの差が小さいこと。3) $\ln \sigma$ が大きいと計算曲線との差が小さいことがわかる。

Fig. 5 に (Co-Fe)-M-O ($M = \text{Ti, Nd, Al, Si}$) の $MR_r(H = \infty)$ と平均粒径との関係を示した。

ここで、平均粒径は

$$d_{av} = \sum_k d_k F(d_k) \Delta d / \sum_k F(d_k) \Delta d \quad (4)$$

より求めた。

Fig. 5 から、膜の種類によらず、平均粒径が $\sim 2 \text{ nm}$ と小さくなると $MR_r(H = \infty)$ は急激に増大すること、マトリックスの比誘電率が大きいほど大きくなること、 $\sim 15 \%$ 以上にも及ぶことがわかる。Fig. 4 の Si 系のように、相対差が大きいと $MR_r(H = \infty)$ は実際の $MR_r(H = \infty)$ よりもかなり大きく見積もっていると思われる。しかし、Ti 系では相対差が小さいので $MR_r(H = \infty)$

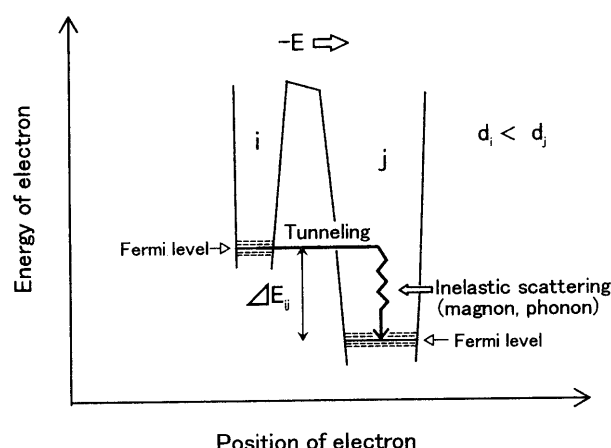


Fig. 6 Schematic diagram of the electron tunneling between two ferromagnetic particles with different diameters ($d_i > d_j$) in the electric field $E (= E_0/\epsilon_r)$. The ordinate shows the energy of the electron and the abscissa shows the position of the electron. The inelastic scattering energy ΔE_i is approximately given by the difference of the Fermi levels of each particle, which is determined by the charging energy of each particle.

は実際の $MR_r(H = \infty)$ にかなり近いと考えられる。Co の分極率から計算される理論上の最大値は $\sim 15\%$ (Fig. 5 の破線) と予想されるので¹⁹⁾、ほとんど最大値を示していることになる。Co-Al-O 系では、平均粒径が小さくなると MR_r が大きくなることは他の研究者も報告している²⁰⁾。

一方、Fe の理論上の最大値は少し大きく、 $\sim 17\%$ ¹⁹⁾ と推定される (Fig. 5 の一点鎖線)。Fe-Ti-O の $MR_r(H = \infty)$ の値はそれには及ばないものの、Co 系と同じく、粒径の減少とともに急速に上昇することが分かる。

4. 考 察

4.1 トンネル電子の非弾性散乱エネルギーの大きさの見積り

Fig. 6 に示すように、電子が粒径が異なっている粒子をトンネルする場合、外部電場によるだけでなく、帯電エネルギーが異なるため、トンネル前の粒子 (i とする.)、とトンネル後の粒子 (j とする.) とでは、帯電した状態での E_F の高さが異なる (中性状態では同じ高さ。また、各粒子内ではスピンの上下にかかわらず一定。Fig. 6 では、それぞれの粒子で電子が滞在しているときのエネルギーレベルが示されている。通常の一電子エネルギーの図とは異なることに注意。)。これは帯電している粒子は粒径で決まる電位を余分に持っていることに対応している。電子がトンネルする時に感じる障壁の高さが低いものほどトンネル確率が高いので、 E_F 近傍の電子が専らトンネルすると考えてもさしつかえない。トンネル前に粒子 i の E_F 付近にいた電子は、その全エネルギー (運動エネルギー + ポテンシャルエネルギー) を保存して隣の粒子 j の空いたレベルに移動する²¹⁾。この時の移動後のレベルはその電子が移動して帯電した後のレベルである。粒径が異なれば、 E_F の高さが異なり、その E_F の差すなわち電圧の差は

トンネル後の電子の余分の運動エネルギーとなり、トンネル後の粒子 j の E_F 近傍に落ち着くまでに、格子振動を誘起したり、マグノンを励起したりして、結局、非弾性散乱エネルギーとして消費される。その過程の結果、スピン反転に至ることもある。

その差はおおよそ、

$$\Delta E_i \sim \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\alpha} \right) \left(\frac{1}{d_i} - \frac{1}{d_j} \right) + \frac{(eE_0)l}{\epsilon_r} \\ = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\alpha} \right) \left(\frac{\Delta d}{d_i d_j} \right) + \frac{(eE_0)l}{\epsilon_r} \quad (5)$$

と表わされる。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は絶縁体酸化物の比誘電率であり、 α は金属微粒子集合体による誘電率のエンハンス因子である。金属微粒子が非常に小さいとすれば、 $\alpha = 1/(1-p)$ である。ここで、 p は金属部分の占積率である。 $-e$ は電子の電荷、 d 等は粒子の直径、 Δd は粒径差である。 E_0 は外部電場、 l は粒子間距離である。

外部電場の項は通常粒径差の項よりもかなり小さい ($< 1 \mu\text{eV}$)。従って、この式によれば ΔE_i は粒径差に比例し、粒径とバリアを形成する絶縁体の比誘電率に反比例する。特に、比誘電率が小さく、平均粒径が小さい場合、この差は大変大きなものになる ($\epsilon_r = 4$ 、 $d = 2 \text{ nm}$ で、 $\Delta d = 1 \text{ nm}$ の時、 $\Delta E_i \sim 40\text{--}120 \text{ meV}$)。

低温では、トンネル後に空席のある、 ΔE_i が零以上の場合に限って、即ち粒径が等しいか、小さい方から大きい方限ってトンネルが許されるが、常温では、電子は熱エネルギーを持っているため ($kT \sim 26 \text{ meV}$)、 ΔE_i が負の場合にもトンネルできるため持続的な電流が流れる。即ち金属微粒子間では外部電場よりは熱エネルギーにより電子が駆動されていることになる。 ΔE_i が正でも負でも、熱エネルギー以上の場合にはトンネルが持続しないため、また、帯電エネルギーそのものが熱エネルギーを超えられないため、いわゆるクーロンブロッケイドが起こるのである。その時、電流は ΔE_i が熱エネルギー以下の部分を通してしようとするため、また、帯電エネルギーの小さい、粒径の大きい部分を通してしようとするため、電流を通過する粒子サイズに偏りが生ずるのである。膜の誘電率が小さいときほどこの現象が起こりやすいであろう。Fig. 4 で $\ln \sigma$ が小さく、誘電率の小さい試料ほど MR 曲線は磁化曲線よりもはやく飽和に達する傾向があることがわかった。 $\ln \sigma$ が小さい試料ほど、概して平均粒径が小さい事が分かっている⁹⁾。従って、平均粒径が小さく、誘電率の小さい試料では、粒径の大きい部分を電子が通過して MR を発生しているため、この傾向が現れることを示しているように思われる。

4.2 マグノンの最小励起エネルギーと粒径差による非弾性散乱エネルギー (帯電エネルギー) との比較

グラニューラ薄膜中の強磁性微粒子のように粒径が非常に小さい場合、マグノンを励起することがかなり困難であることが指摘されている¹⁰⁾。他方マグノン励起は MR_r を減少させる有力な因子である²²⁾。我々は、4.1 で非弾性散乱エネルギーがかなり大きくなり得ることを指摘した。そこで、先ほど求めた非弾性散乱エネルギーとマグノンの最小励起エネルギー E_{min} とのそれぞれの大きさの比較を行った⁹⁾。Fig. 7 では横軸に Co の粒径をとり、縦軸に Co 粒子における E_{min} を太い実線で示した。ただし、 E_{min}

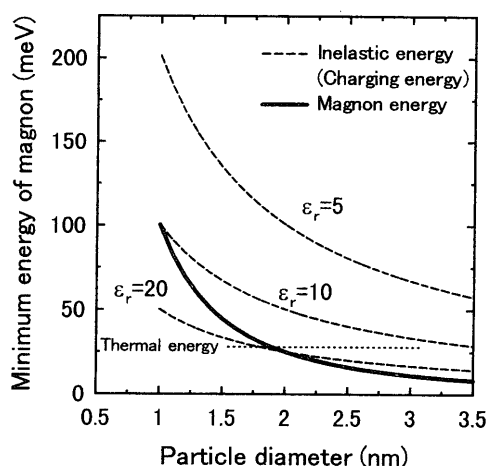


Fig. 7 The solid line represents the minimum magnon energy for fcc Co ($D = 340$ meV) as a function of the diameters of the ferromagnetic particles. The dashed lines show the maximum values of the inelastic scattering energy for each tunneling calculated for $\epsilon_r = 5, 10$, and 20 as a function of the average diameter of ferromagnetic particles, which also corresponds to the charging energy of ferromagnetic particles calculated for $\epsilon_r = 5, 10$, and 20 . The dotted line indicates the level of the thermal energy.

は次の様に見積もった。

$$E_{\min} = D(q_{\min}^2 + q_{y\min}^2 + q_{z\min}^2) = 3D(\pi/d)^2 \quad (6)$$

ここで、 $q_{\min}$ 等はマグノンの最小波数(波長 $\lambda = d$)の成分、 D はfcc Coの交換スティフネス定数である($D = 340$ meVÅ²とした²³⁾。bcc Feの場合はもう少し小²³⁾。

Fig. 7の破線は、(5)式から酸化物の誘電率 $\epsilon_r = 5, 10, 20$ の場合に見積もった各平均粒径での非弾性散乱エネルギーのおおよその最大値の大きさを表わしている。計算の方法は、対数正規分布している場合は、 Δd のおおよその最大値は対数正規分布関数の半値幅より $\ln((d_m + \Delta d)/d_m) \sim \ln \sigma$ であり、ここで $\ln \sigma = 0.6$ と置くことにより $\Delta d = 0.82 d_m \sim d_m$ となるため、(5)式において $\Delta d/d^2 \sim 1/d_m$ とした。これはちょうど平均粒径に対応する粒子の帯電エネルギーにも等しい。強磁性体の占積率は0.3とした。点線のエネルギー—一定の線は常温での熱エネルギーを表わしている。

粒子間のトンネル確率は、おそらく $\exp(-\Delta E_b/kT)$ に比例するため、実際に電流に寄与する電子は、 ΔE_b が小さくなるように粒径の近いものを優先してトンネルしていると考えられる^{3, 24)}。それゆえ、実際の非弾性散乱エネルギーはFig. 7の値よりも小さくなるであろう。この傾向は、 ΔE_b が大きくなりやすい ϵ_r が小さいものほど、また低温になるほど顕著であろう。

Fig. 7で、 ϵ_r が20程度まで大きくなると、非弾性散乱エネルギーの最大値が $E_{\min}$ と平均粒径が ~ 2 nmで交差する。従って、その粒径より大きい粒子でのみマグノンが発生できる。一方、平均粒径が ~ 2 nmの場合、それに対応する $E_{\min}$ は平均的各粒子の帯電エネルギーに等しいため、帯電エネルギーが熱エネルギー

より低いことから、ほとんどの電子が粒径 ~ 2 nmの粒子を通過することを示している。従って ϵ_r が20で、平均粒径が2 nm以下の場合、マグノンは殆ど励起できないことになる。Fig. 5でCo-Ti-O系とCo-Nd-O系では、平均粒径が2 nm以下で $MR_r(H = \infty)$ が理論最大値程度である $\sim 15\%$ にも及ぶのは、このように、マグノンが発生できない小さい粒子を電子が優先的に通過するためと考えれば説明がつくように思われる。

Fig. 7からわかるように、比誘電率の小さい試料の場合には、帯電エネルギーおよび粒径差による非弾性散乱エネルギーの最大値が、この粒径の範囲では、熱エネルギーをかなり超える。このような場合、粒径の大きい部分か、または静電容量が大きくなり得るような絶縁物の薄い部分を周囲にもつ粒子を、優先的に通過して、帯電エネルギー等を小さくしていると考えられる。しかし、どちらにしても、比誘電率の大きい試料に比べて、粒径がかなり大きい部分を通せねばならず、少しでも粒径が大きくなるとマグノンが発生しやすいため、 MR_r が低く抑えられるのであろう。

以上の結果から、グラニュー構造のMR比について以下のように考察した。磁場感度の良いグラニュー膜を得るには平均粒径が大きいほうが良い。しかし平均粒径が大きいとマグノンが発生しやすい。平均粒径が大きいてもマグノンが発生しないようにするには、第一に、強磁性体表面のスピンのピン止めを防ぐことが考えられる。第二に、強磁性体内部の欠陥を少なくすることが考えられる。前者の意味では、強磁性体表面の酸化を防ぐことが必要と考えられる²⁵⁾。酸化を防ぐためには、絶縁体は酸化物ではない方が良好な特性が得られるかもしれない。また後者の意味では、Coはfccとhcpが混在しやすいので²⁶⁾、bcc単独のFeあるいはFe-Coの方がよいかもしれない。Co-Fe-MgFe₂系で極めて磁場感度の良好な特性が報告されているが²⁷⁾、強磁性体表面に酸化物がなく、bcc相のみなので、マグノンが発生しにくいかもしれない。Fig. 1(b)からわかるように、本研究のCo-Fe-Ti-O系の MR_r (19kOe)の最高値は現在のところ $\sim 10\%$ であった。今後、強磁性体粒子の酸化および結晶相に留意すれば、さらに特性の向上が期待される。

5. まとめ

- (1) O₂分子線を照射しながら金属を蒸発する反応性蒸着法により、GMRを持つ(Co, Fe)-M-O (M = Ti, Nd, Al, Si)膜を90 nm/minという高速で作製することができた。MR比はTi系で4 $\sim$ 10%, Nd系で6 $\sim$ 8%, Al系で4 $\sim$ 8%, Si系で2 $\sim$ 6%であった。この違いは主として内部の酸化物の比誘電率の違いに起因するものと考えられる。
- (2) 本系で得られた膜は、粒径分布に対数正規分布を仮定すると磁化曲線によくフィットさせることが可能であり、またMRの磁場依存性部分は $(M/M_0)^2$ に、概して良く比例した。ただし、Si系で $\ln \sigma$ が小さい場合は良く比例しなかった。一致しない場合は、MRの実験曲線のほうが速く飽和に向かう傾向が認められた。
- (3) トンネル前後の微粒子内の電子の E_F の大きさの差により、トンネル後の電子の非弾性散乱の頻度が決定され则认为

られる。そしてその E_F は各微粒子の帯電エネルギーによって決定され、それは結局、試料の誘電率と粒径分布に関係すると考えられる。

- (4) 本研究で調べたすべての種類の膜において、 $MR_r(H = \infty)$ は平均粒径の減少とともに急激に上昇する。特に、平均粒径が ~ 2 nm の Co-Ti-O 膜、Fe-Ti-O 膜および Co-Nd-O 膜の $MR_r(H = \infty)$ は常温にもかかわらず、 $\sim 15\%$ にもなることが明らかとなった。この様な大きな値になるのは、これらの系では内部の比誘電率が比較的大きいので、粒径が小さくても帯電エネルギーが小さく抑えられ、常温では電子が平均粒径程度の小さい粒子を専ら通過することができる。粒径が減少するとマグノンの励起エネルギーが上昇し、トンネル電子がマグノンを励起する頻度が低下する結果、トンネル電子のスピンの反転確率が低下するためと推定される。

謝 辞

XPS 実験では東北大学多元物質科学研究所の伊東益雄技官に御協力頂きました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) Y. Goldstein and J. I. Gittlemann: *Solid State Commun.*, **9**, 1197 (1971).
- 2) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: *Mater. Sci. Eng.*, **B31**, 219 (1995).
- 3) J. S. Helman and B. Abeles: *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1429 (1976).
- 4) J. Inoue and S. Maekawa: *Phys. Rev.*, **B53**, R11927 (1996).
- 5) S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma: *J. Magn. Magn. Mater.*, **165**, 141 (1997).
- 6) A. Milner, A. Gerber, B. Groissmann, M. Karpovsky, and A. Gladkikh: *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 475 (1996).
- 7) S. Barzilai, Y. Goldstein, and S. Bozowski: *Phys. Rev.*, **B23**, 1809 (1981).
- 8) Y. Takeno and Y. Shimada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 1347 (2002).
- 9) 葉師寺 啓, 三谷誠司, 高梨弘毅, 藤森啓安: 日本応用磁気学会誌, **22**, 577 (1998).
- 10) J. Shi, K. Pettit, E. Kita, S.S.P. Parkin, R. Nakatani, and M. B. Salamon: *Phys. Rev.*, **B54**, 15273 (1996).
- 11) S. Takahashi and S. Maekawa: *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1758 (1998).
- 12) 武野幸雄, 島田 寛: 日本応用磁気学会誌, **24**, 683 (2000).
- 13) Y. Abe and T. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1167 (1993).
- 14) P. Alexandrov, J. Koprinarova, and D. Todorov: *Vacuum*, **47**, 1333 (1996).
- 15) V. S. Dharmadikari and A. Goswami: *Thin Solid Films*, **87**, 119 (1982).
- 16) S. W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, and K. Tada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1468 (1996).
- 17) P. Pande, V. K. R. Nair, and D. Gutierrez: *J. Appl. Phys.*, **54**, 5436 (1983).
- 18) T. Furubayashi and I. Nakatani: *J. Appl. Phys.*, **79**, 6258 (1996).
- 19) J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey: *SCIENCE*, **282**, 85 (1998).
- 20) M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, S. Ohnuma, H. Fujimori, and J. S. Pedersen: *J. Appl. Phys.*, **87**, 817 (2000).
- 21) 例えば E. シュポルスキー: 原子物理学 I p463 (東京図書, 東京, 1966).
- 22) J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey: *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3273 (1995).
- 23) G. Shirane, V. J. Minkiewicz, and R. Nathans: *J. Appl. Phys.*, **39**, 383 (1968).
- 24) S. Honda, T. Okada, and M. Nawate: *Phys. Rev.*, **B56**, 14566 (1997).
- 25) M. M. P. Jansen: *J. Appl. Phys.*, **41**, 399 (1970).
- 26) M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, S. Mitani, and H. Fujimori: *J. Appl. Phys.*, **82**, 5646 (1997).
- 27) 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本 健, 藤森啓安: 日本応用磁気学会誌, **25**, 779 (2001).

2002 年 10 月 4 日受理, 2003 年 1 月 17 日採録