

# 酸化鉄で巨大な負のトンネル磁気抵抗効果を実現

～酸化物スピントロニクスの実現に道筋～

## ポイント

- ・酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) で報告されていた値を大きく超えるトンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) を実現。
- ・ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が示す特徴的な相転移である Verwey 転移を制御し TMR 効果との関連性を解明。
- ・今後の酸化物を主体としたスピントロニクス技術の進展に期待。

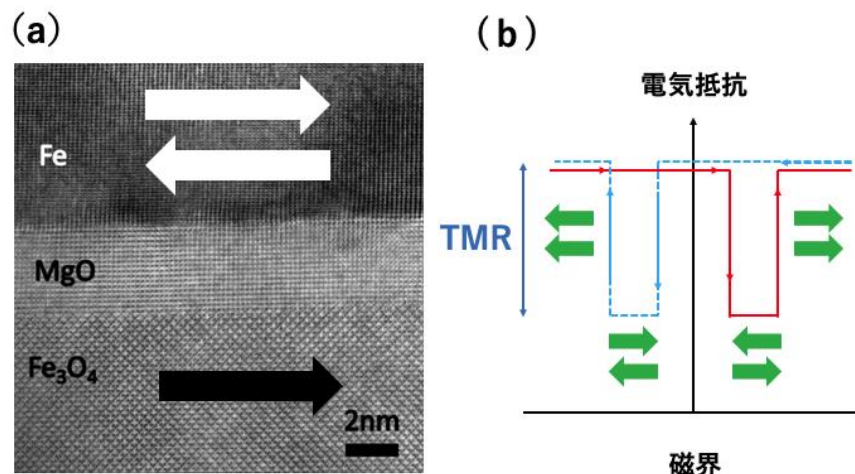
## 概要

北海道大学大学院総合化学院修士課程の安井彰馬氏、同工学研究院の長浜太郎准教授、島田敏宏教授、東京大学大学院理学系研究科の岡林潤准教授及び関西大学システム理工学部の本多周太准教授の共同研究グループは、酸化鉄を用いた巨大な負のトンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) \*<sup>1</sup> を実現しました。

トンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) は、スピントロニクス分野の根幹をなす重要な現象で、多くのデバイスで活用されています。多くは金属磁性体を用いたものであり、酸化物磁性体の活用を目指した研究が進められています。特に、代表的な鉄の酸化物である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は大きな負のスピン分極率\*<sup>2</sup> を持つと期待されていましたが、これまで大きな TMR 効果は観測されていませんでした。

今回、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の組成を精密に制御することで-120%に達する TMR 効果を実現し、また、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  特有の相転移である Verwey (フェルベ) 転移\*<sup>3</sup> との関連を解明しました。本研究成果は、新たな酸化物スピントロニクスデバイス開発の足がかりとなると期待されます。

なお、本研究成果は 2021 年 3 月 15 日 (月) 公開の *Physical Review Applied* 誌に掲載されました。



トンネル磁気抵抗素子と TMR 効果の概念図

(a) 作製したトンネル磁気抵抗素子の断面電子顕微鏡写真。矢印は各層の磁化の向きを示す。

(b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いた TMR 効果のグラフ。外部磁界 (横軸) によって磁化の方向を平行・反平行に制御すると電気抵抗 (縦軸) が変化。一般的な (正の) TMR 曲線とは上下が反転している。

## 【背景】

酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) は人類が発見した最も古い磁石と言われており、ありふれた酸化物磁性体 (黒サビ) です。しかし、その磁気物性は非常にユニークであり、現在でも活発な研究が続けられています。特に、酸化物磁性体という一種のセラミックスにもかかわらず室温で良好な電気伝導性<sup>\*4</sup>を示すことから、物質の磁性や電子のスピンを活用したエレクトロニクス、すなわちスピントロニクス分野において有望な材料と期待されています。

スピントロニクス材料として最も重要な物質パラメーターの一つがスピン分極率です。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は電子状態計算によって  $-100\%$  という非常に大きな負のスピン分極率が予測されており、そのスピントロニクス材料としてのポテンシャルがうかがえます。研究グループは、これまで  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に着目した研究を重ね、トンネル磁気抵抗効果素子<sup>\*5</sup>の開発や逆トンネル磁気キャパシタンス効果<sup>\*6</sup>などの成果を挙げてきました。

上述のように  $-100\%$  のスピン分極率を示す材料はハーフメタル<sup>\*7</sup>と呼ばれ、数百%に及ぶトンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) が期待されます。そのような巨大な TMR 効果は次世代メモリ素子や脳型コンピューティング素子につながると考えられ、多くの研究者が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いたトンネル磁気抵抗効果の研究に取り組んできました。しかしこれまで、大きな負のスピン偏極率から期待される大きな TMR 効果は実現されておらず、その理由の解明と大幅な TMR 効果の増大が課題でした。

《参考》プレスリリース：[https://www.hokudai.ac.jp/news/170602\\_pr2.pdf](https://www.hokudai.ac.jp/news/170602_pr2.pdf)

## 【研究手法】

研究グループは、エピタキシャル成長<sup>\*8</sup>と呼ばれる高品質な結晶性多層膜作製技術と、酸化鉄の組成の詳細な制御により、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の高いスピン分極率を十分に引き出せる可能性を検討しました。そこで、酸素雰囲気中で鉄を蒸着して酸化鉄薄膜を作製する反応性分子線エピタキシー法<sup>\*9</sup>を適用し、その酸素圧力を精密に制御することで  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の単結晶薄膜を作製しました。さらに、通常の金属系の TMR 素子で大きな効果を示す酸化マグネシウムをトンネルバリア層として採用し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}$  という構造の TMR 素子を作製し、磁気抵抗効果の測定とその温度変化を調査しました。また、様々な酸化物を持つ酸化鉄の中で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であることを確認するためにシンクロトロン分光による X 線磁気二色性分光<sup>\*10</sup>を、また理論的な立場からその電気伝導特性を理解するために密度汎関数法による電子状態計算<sup>\*11</sup>を行いました (図 1)。

## 【研究成果】

研究の結果、80K ( $-193^\circ\text{C}$ ) において  $-55.8\%$  の負の TMR 効果を実現しました (図 2)。これは正の TMR 効果を示す素子における TMR 効果の定義に換算すると、 $-126\%$  に相当する大きな値です。酸化鉄を用いてこのような巨大な TMR 効果を報告した例はなく、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の高いスピン分極率を初めて TMR 効果で示しました。

さらに作製時の酸素圧力によって、TMR 効果の温度依存性が大きく異なることを見出しました。理想的な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は 120K ( $-153^\circ\text{C}$ ) 付近でフェルベ転移と呼ばれる相転移を起こすこと、またその転移は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の組成に非常に敏感であることが知られています。実験で観測された TMR 効果は温度の低下とともに増大しましたが、最適な酸素分圧で作製された素子はフェルベ転移を越えて温度低下すると TMR 効果は減少に転じました。一方、最適条件からずれた素子の示す TMR 効果は増大を続けました。このことはフェルベ転移が TMR 効果に大きな影響を及ぼすとともに、その制御が TMR 効果の制御に直結することを示しています。

## 【今後への期待】

今後は本研究成果を足がかりに酸化鉄などの酸化物磁性体を用いた TMR 素子の開発推進が期待されます。特に本研究で着目した酸化鉄はありふれた材料であり、希少元素を用いていないことから、有限な資源の保全にも寄与するものと考えられます。さらに酸化物半導体などと組み合わせることにより、新規なエレクトロニクス素子開発への道筋が開かれるものと期待されます。

## 論文情報

論文名 Large Inverse Tunnel Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions with an Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Electrode (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 電極を有する強磁性トンネル接合の大きな逆トンネル磁気抵抗効果)  
著者名 安井彰馬<sup>1</sup>, 本多周太<sup>2</sup>, 岡林 潤<sup>3</sup>, 柳瀬 隆<sup>4</sup>, 島田敏宏<sup>4</sup>, 長浜太郎<sup>4</sup> (<sup>1</sup>北海道大学大学院総合化学院, <sup>2</sup>関西大学システム理工学部, <sup>3</sup>東京大学大学院理学系研究科, <sup>4</sup>北海道大学大学院工学研究院)  
雑誌名 *Physical Review Applied* (米国物理学会刊行・応用物理学の専門誌)  
DOI 10.1103/PhysRevApplied.15.034042  
公表日 2021年3月15日(月)(オンライン公開)

## お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 准教授 長浜太郎 (ながはま たらう)

T E L 011-706-6578 F A X 011-706-6578 メール nagahama@eng.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/kotai/>

関西大学システム理工学部 准教授 本多周太 (ほんだ しゅうた)

T E L 06-6368-0946 メール shonda@kansai-u.ac.jp

U R L <http://www.phys.kansai-u.ac.jp/~qsst/>

## 配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

関西大学総合企画室広報課 (〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35)

T E L 06-6368-0201 F A X 06-6368-1266 メール kouhou@ml.kandai.jp

## 【参考図】

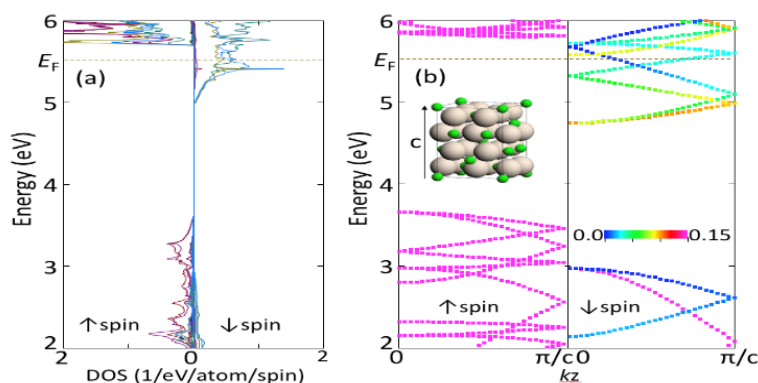


図 1. 密度汎関数を用いた Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の電子状態。

(左) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の電子状態密度。E<sub>F</sub> (フェルミレベル) においてはダウンスピンのみが電子状態を持つスピン分極率が-100%のハーフメタルであることがわかる。

(右) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の分散関係と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の結晶構造。分散関係の色はトンネリングに重要な対称性を持つ電子状態の割合を示す。

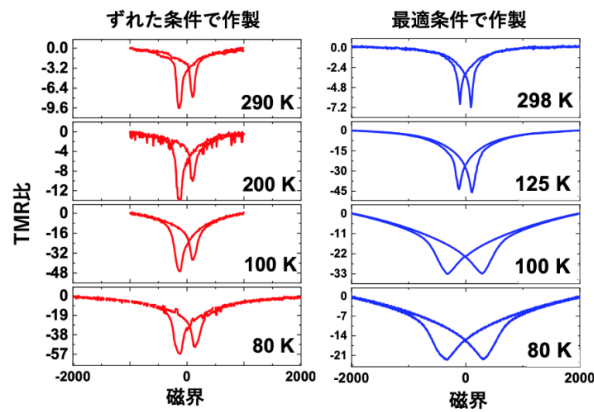


図 2. 様々な温度で測定したトンネル磁気抵抗効果。左は酸素圧力が最適からずれた条件で作製した素子で、右は最適条件で作成した素子。80K (−193℃) において−55.8%の負の TMR 効果を観測。左は温度の低下とともに TMR が増大し続けるが、右は 125K (−148℃) で最大値をとり、TMR 曲線の形状が変化する。

### 【用語解説】

- \*1 トンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) … 電極に強磁性体を用いたトンネル接合ではその磁化の相対的な状態 (平行・反平行) によって、大きくトンネル抵抗が変化する。TMR の大きさは抵抗変化の大きさを元の抵抗値で割り算して求める。元の抵抗値として抵抗の最大値を用いる手法と抵抗の最小値を用いる手法があり、前者では TMR の最大値は 100%，後者では TMR の最大値は無限大となる。一般の正の TMR を示す素子と今回の負の TMR を示す素子では磁気的な状態と抵抗値の最大/最小が逆になるため、その大きさを比較する際には注意が必要である。
- \*2 スピン分極率 … 物質中の電子はアップスピンとダウンスピンという 2 種類の磁気的性質に分けられる。通常、両スピンは同数だが、磁性体中ではどちらかのスピンの数が多く存在し、特にフェルミレベルと呼ばれる特別なエネルギーレベルでのスピンの偏りをスピン分極率と呼ぶ。
- \*3 Verwey 転移 (フェルベ転移) …  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は室温では電気伝導体で温度を下げると抵抗が増加する。特に 120K 付近で大きく抵抗が増大し大幅に電気が流れにくくなる。この変化は 1941 年に Verwey らによって発見されたため、Verwey 転移と呼ばれる。
- \*4 電気伝導性 … 一般的な酸化物磁性体の多くは絶縁体で電気を流さない。そのような中で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は室温で電気伝導性を持つ酸化物磁性体である。
- \*5 トンネル磁気抵抗効果素子 … トンネル磁気抵抗効果を示すトンネル接合素子。磁界によってその抵抗値が大きく変化する。
- \*6 逆トンネル磁気キャパシタンス効果 … 磁界によってキャパシタンス (電気容量) が変化する効果。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いたものは通常と逆向きの変化を示し逆トンネル磁気キャパシタンス効果と呼ばれる。
- \*7 ハーフメタル … スピン分極率が 100%，つまり完全にスピン分極した物質。
- \*8 エピタキシャル成長 … 適当な基板上 (通常は単結晶基板) に結晶軸を揃え薄膜を成長させること。
- \*9 反応性分子線エピタキシー法 … 分子線エピタキシー法とは原料を原子または分子ビーム状にそれぞれ供給し、エピタキシャル成長した薄膜を得る手法。さらに酸素ガスなどの反応ガスを供給して反応を促し、酸化物などの薄膜を得る方法を反応性分子線エピタキシー法と呼ぶ。
- \*10 X 線磁気二色性分光 … 円偏光と呼ばれる光 (X 線) を物質に照射し、その吸収を調べることで物質の磁気的な電子状態を元素別に調べることができる。
- \*11 密度汎関数法による電子状態計算 … 波動関数ではなく全電荷密度を用いて電子系のエネルギーの最小値を見つけることでシュレディンガー方程式を解き、電子状態を求める計算手法のこと。