

新博士紹介

1. 氏名 水口将輝 (産業技術総合研究所)
2. 学位提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (工学)
4. 取得年月日 2003年3月
5. 題目 Fabrication and Device Application of Huge Magnetoresistance Materials
6. 使用施設 KEK-PF BL1C

7. 要旨

[序]

ハードディスク等のストレージデバイスにおける、近年の磁気記録密度の飛躍的な向上には、目を見張るものがある。これは、微細加工技術の進歩に因るものが大きい、これに伴い、磁気情報を読みとるためのヘッドの性能向上が要求されている。現行の磁気ヘッドに用いられている要素技術の一つとして、トンネル磁気抵抗 (Tunneling Magnetoresistance) 効果が挙げられるが、既存の材料ではその磁気抵抗比に限界があるとされている。一般に、TMR 比は、以下の式(1)で定義される。

$$\text{TMR ratio} = \frac{R_a - R_b}{R_b} = \frac{2P_u \cdot P_d}{1 - P_u P_d} \quad (1)$$

ここで、 R_b および R_a は、TMR の両電極の磁化の向きが、それぞれ平行および反平行の時の抵抗値を表し、 P_u および P_d は、それぞれ上部電極および下部電極のスピンの偏極率を表す。既存のデバイスでは、電極として Fe や Co の様な、スピン偏極率が高々 50% 程度の材料が用いられている。この式から、電極のスピン偏極率がより高くなれば、TMR 比は大きく向上し、仮にスピン偏極率 100% の材料が両電極に用いられれば、理論上の TMR 比は、無限大に及ぶことが予想される。

最近、スピンエレクトロニクスという新分野を舞台に、非常に注目を集めているハーフメタル (half-metal) 材料とは、まさにこのスピン偏極率 100% の材料であり、その電子状態が、majority band は金属的である一方、minority band は半導体的になっているのが特徴である。これまでに、 CrO_2 、 Fe_3O_4 の様な遷移金属酸化物や、NiMnPt、PtMnSb といったホイスラー合金、ペロブスカイト型 Mn 酸化物等が、ハーフメタル材料として報告されている。しかしながら、TMR 比に非常に大きく影響を与える、界面の平坦性や安定性という観点では、これらの材料は未だ多くの問題点を抱えていると言われている。

我々は、第一原理計算から、Cr と As の化合物が閃亜鉛型構造をとったとき、強磁性相が最も安定であり、更にその電子構造はハーフメタルになることを見いだした。一般に、Cr-As 化合物は、MnP 型および Mn_2Sb 型の二

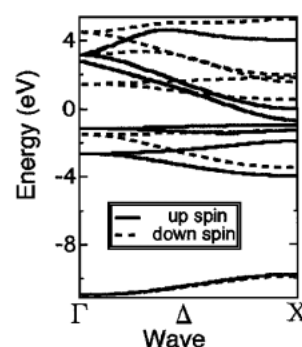


Figure 1. A half-metallic band structure of zinc-blende CrAs calculated by the full-potential linearized augmented-plane-wave (FLAPW) method. 0 eV corresponds to the Fermi level. It can be seen that the spin-polarization around the Fermi edge is perfectly 100%.

通りの安定構造を取ることが知られているが、そのどちらも室温では強磁性を示さない。Fig. 1 に、その計算から求められた閃亜鉛型 CrAs のバンド構造を示す。フェルミ準位でのスピン偏極率が 100% であることが分かる。閃亜鉛型 CrAs は、自然界には存在しないが、同じく閃亜鉛型構造をもつ GaAs との格子不整合が計算上、1~2% と非常に小さく、GaAs 基板上にエピタキシャル成長する可能性が高いと予想される。この様な背景から、本研究では、エレクトロニクスとの融合性がよい半導体と、ハーフメタル材料の、ハイブリッド構造の実現を目指し、全く新しいハーフメタル“閃亜鉛型 CrAs”の作製を試み、その電子状態を、放射光を用いた in situ 光電子分光法で調べた^{1,2)}。

[実験方法]

薄膜の成長は、KEK-PF BL1C に設置した角度分解型光電子分光装置に超高真空を保って接続された、分子線エピタキシ (MBE) 装置を用いて行った。基板は GaAs (001) を用い、MBE 装置内でアニーリングを行い、表面を清浄化した後、平坦性を得るため、GaAs バッファー層を成長した。CrAs 薄膜の成長温度は、200°C とし、成長速度は 1 nm/min に固定した。成長後、試料を大気に暴露することなく、光電子分光装置に搬送し、放射光光電子分光の測定を室温で行った。入射光のエネルギーは 20~70 eV の範囲で行い、価電子帯の電子状態を調べた。測定の前後で表面状態に変化が無いことを確認するために、低速電子回折 (LEED) の観察を行った。また、成長後の試料の表面構造および磁気特性を、それぞれ原子間力顕微鏡 (AFM) および超伝導量子干渉計 (SQUID) を用いて調べた。

[実験結果と考察]

Fig. 2 に、膜厚 2 nm の CrAs 薄膜の、室温での磁気特性を示す。外部磁場は試料面に印加した。Fig. 2(b) は、

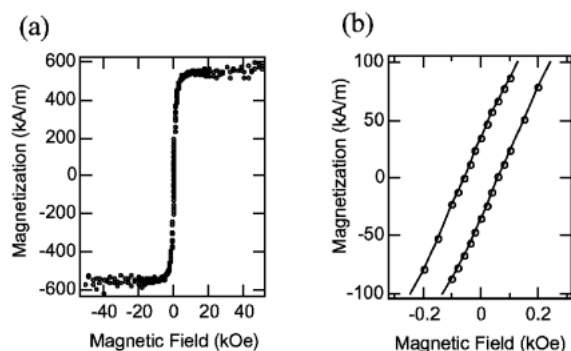


Figure 2. (a) Magnetization curve of a CrAs thin film with the thickness of 2 nm as a function of the magnetic field measured at room temperature. (b) Enlarged curve around low magnetic field. All the curves were measured by SQUID.

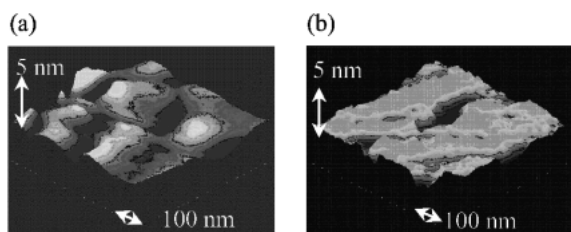


Figure 3. Surface morphologies of CrAs thin films grown with nominal thicknesses of (a) 2 nm and (b) 30 nm. They were probed by *ex situ* AFM.

Fig. 2(a) のヒステリシスの原点付近の拡大図であるが、室温で強磁性的な振る舞いが観察された。また、Fig. 2(a) の飽和磁化の値から、単位 CrAs あたりの磁気モーメントの値は $3 \mu\text{B}$ と見積もられ、これは理論計算により導かれる値に一致した。一方、CrAs 薄膜を 30 nm まで成長したものについては、磁気モーメントが理論値より小さくなっており、閃亜鉛鉱型以外の非磁性相が含まれている可能性があることが分かった。これは、成長中の表面状態をモニターする反射高速電子回折 (RHEED) 像に、膜厚 3 nm を超えると多結晶の生成を示すパターンが現れることにも対応しており、この臨界膜厚 (3 nm) 以上では、閃亜鉛鉱型構造の CrAs がエピタキシャル成長できないことを示唆している。

この二種類の CrAs 薄膜の表面構造を Fig. 3 に示す。膜厚 2 nm の CrAs 表面 (Fig. 3(a)) は比較的平坦であるが、一方向に伸びる溝構造が観測された。これは、GaAs と CrAs 間の格子不整合による歪みを緩和しきれなくなって生じた構造であると考えられる。一方、膜厚 30 nm の CrAs (Fig. 3(b)) では、表面の平坦性は、より崩れており、これは臨界膜厚以上では、格子不整合が無視できなくなり、閃亜鉛鉱型構造の崩壊が始まることを示している。現段階では、この多結晶薄膜が、閃亜鉛鉱型構造以外の構造をどの程度含有しているかは不明である。

CrAs 薄膜の光電子分光測定の結果を Fig. 4 に示す。

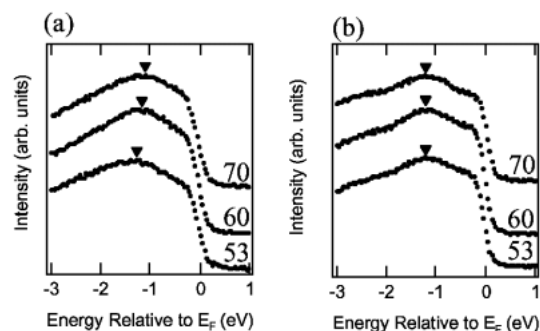


Figure 4. Valence-band photoemission spectra for (a) a CrAs thin film with the nominal thickness of 2 nm and (b) a CrAs thin film with the nominal thickness of 30 nm. Photon energies are shown in spectra as a unit of eV. The peaks which were indicated by filled triangles show the band-dispersion which derives from Cr 3d bands.

Fig. 4(a) は、膜厚 2 nm のエピタキシャル CrAs 薄膜の価電子帯スペクトルである。全ての入射光のエネルギーにおいて、フェルミエッジが観測され、この薄膜の伝導が金属的であることが分かった。図中のマーキングは Cr3d に由来する比較的フラットなバンドを示している。図に見られるように、 $\Gamma \rightarrow \Delta$ 方向で緩やかなバンド分散が観察され、これは Fig. 1 で矢印により示されているバンドと比較的よく一致した。そのピーク位置は、フェルミ準位から 1 eV 付近と非常に浅く、この Cr3d バンドがフェルミ準位での状態密度を大きくし、金属強磁性状態を安定化させていると推測される。更に、図には示されていないが、Fig. 1 にも現れているフェルミ準位をよぎるバンドも、詳細な測定により実験的に確認された。以上から、この薄膜は理論的に予想された閃亜鉛鉱型 CrAs に非常に近いバンド構造を有していることが分かり、ハーフメタルである可能性が高いと期待される。

一方、30 nm の CrAs 薄膜のスペクトルでは、フェルミエッジは確認されたものの、2 nm の CrAs 薄膜のようなバンド分散は確認されなかった (Fig. 4(b))。これは、30 nm の膜厚の試料では、既に結晶が多結晶化しており、全ての運動量空間からのスペクトルの積算状態が反映されており、状態密度を反映しているためと考えられる。

[まとめ]

第一原理計算によりハーフメタリック強磁性体であることが予言された、“閃亜鉛鉱型 CrAs” 薄膜を実際に成長することに成功し、室温で強磁性的振る舞いを示すことを確認した。また、 200°C で成長した二種類の膜厚の CrAs 薄膜について、価電子帯の光電子分光を行ったところ、電子状態の差異を反映した価電子帯スペクトルが得られた。膜厚 2 nm の CrAs 薄膜については、Cr3d バンドおよび、フェルミ準位をよぎるバンドを観測し、理論計算と良い一致をみた。この材料のスピニエレクトロニクスデバイスへの応用を鑑みると、今後は、現在の成長限界である臨界膜厚

(3 nm) を超える閃亜鉛鋳型 CrAs 厚膜の実現が課題であると同時に、閃亜鉛鋳型 CrAs が、実際に完全スピン偏極しているかを検証する実験を進めることが肝要であると考えている。

参考文献

- 1) M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima and M. Shirai: *J. Magn. Magn. Mater.* **239**, 265 (2002).
- 2) M. Mizuguchi, K. Ono, M. Oshima, J. Okabayashi, H. Akinaga, T. Manago and M. Shirai: *Surf. Rev. Lett.* **9**, 331 (2002).

(受付番号01076)