

MgO基板で新しい機能・材料を生み出す—

「TMR素子」と「単原子層制御技術」
ナノメートル技術による

最先端研究開発とは

東北大学金属材料研究所磁性材料学研究部門教授
理学博士 高梨弘毅氏



高梨 弘毅 氏

1986年 東北大学金属材料研究所
磁性材料学研究部門
助手
1994年 同 助教授
2000年 同 教授
現在に至る。

マグネシア (MgO) 単結晶が、最先端の物理学研究開発に重要な役割を果たしている。ナノメートルという原子レベルの制御により、新しい電子デバイスの可能性を持つ、トンネル磁気抵抗効果 (TMR) を利用した素子、そして、単原子層制御により新しい合金を作り出すという研究に、いずれも、基板として使われているのである。

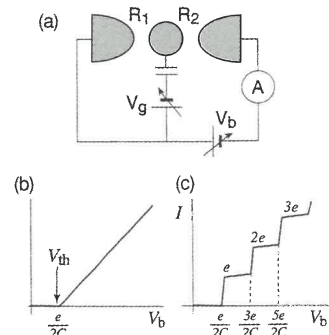
この研究の世界的パイオニアであるのが、東北大学金属材料研究所磁性材料学研究部門の高梨弘毅教授である。同大学の金属材料研究所は、金研と呼ばれ、本多光太郎博士の“K S 鋼”を生み出した

ことで世界的に知られる。そこでまた、新しい材料の先駆的研究が進められているのである。

そこで、高梨教授にその研究内容とMgOとの関係性について訊いてみることにした。

ナノ粒子グラニューラー薄膜研究で、大きなTMRを発見

私共の研究テーマの一つはトンネル磁気抵抗 (TMR, Tunneling Magneto Resistance) 素子をナノメートルスケールまで小さくする研究です。TMR素子はトンネル障壁と電極からなるわけですが、電子が1個動くことでエネルギーがあがってしまう。宮崎 (照宣) 先生 (東北大学大学院工学研究科工学部応用物理学専攻教授工学博士) が取り組まれているTMR素子のコンマ何 μm (ミクロン) という比較的大きい領域であれば、電子1個ぐらい変化しても影響を与えるものにはなりません。しかし、私共のナノメートルの微粒子を使う微細なトンネル接合の場合はこれが問題となります。ナノメートルレベルでは電子が1個微粒子に入るだけで静電エネルギーが高くなり、帯電して電子が入らなくなる。高い電圧をかければトンネル効果が可能となります。その時ナノ粒子に電子が1個、2個、ある



(a) Schematic diagram of a circuit including an SET double junction. (b) Current-bias voltage characteristics of SET junctions with no asymmetry on tunnel resistances, and (c) with a strong asymmetry on tunnel resistances.

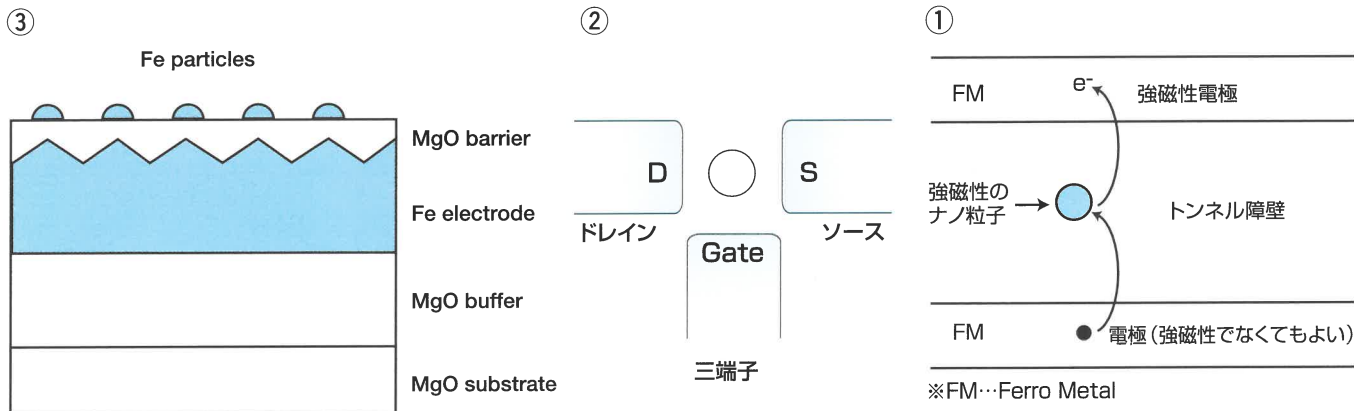
〔A〕 単電子トンネル伝導

いは3個たまっている状態によって、電流値が変化するという現象が起きます (グラフ〔A〕)。

こうした電子一個一個のトンネリングを、単一電子トンネル伝導 (SET, Single-electron tunneling) といいます。このSETとTMRが一緒になった時にどのような現象が起きるかを解明しようとしています。ナノ粒子を制御するのはかなり難しい作業ですが、ある電圧をかけなければ電流が流れないということを応用すれば、将来的にはスイッチングになる。TMRとの組み合わせで素子そのものがスイッチング機能を持つことになります。場合によれば、ゲートをつけることも考えられます。

そうなれば、これまでの単なるTMR素子というだけでなく新しい発展性がでてきます。

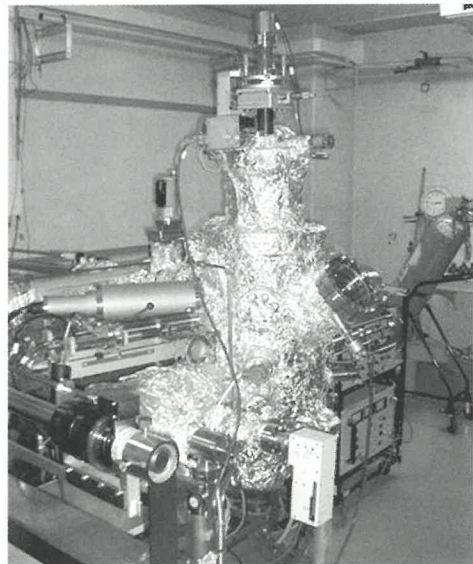
ちなみに、SETは1990年頃から世界的に研究が盛んに取り



組まれています。そこにスピンの(磁性)を絡めるところは非常に少ない。私共の研究を含め、世界的に見て数えるくらいであると思います。私共はスパッタ法により比較的簡単に成膜できるグラニューラー薄膜を用いることでナノ粒子系でトンネル磁気抵抗効果の実験を進め、現象解明に結びつけました。グラニューラー薄膜とはマトリックスの中にナノスケールの微小な金属粒子が分散した物質です。私共はマトリックスに絶縁体(AI₂O₃, MgO, SiO₂)と、微小粒子に磁性金属(Co, Fe, Ni, CoFe, CoPtなど)を用いた金属・非金属グラニューラー薄膜を対象としています。

私共の研究グループの取り組み成果として、宮崎先生がTMR素子のブレイクスルーとなる重要な

組まれていますが、そこにスピン(磁性)を絡めるところは非常に少ない。私共の研究を含め、世界的に見て数えるくらいであると思います。私共はスパッタ法により比較的簡単に成膜できるグラニューラー薄膜を用いることでナノ粒子系でトンネル磁気抵抗効果の実験を進め、現象解明に結びつけました。グラニューラー薄膜とはマトリックスの中にナノスケールの微小な金属粒子が分散した物質です。私共はマトリックスに絶縁体(AI₂O₃, MgO, SiO₂)と、微小粒子に磁性金属(Co, Fe, Ni, CoFe, CoPtなど)を用いた金属・非金属グラニューラー薄膜を対象としています。



MBE装置

現象を発見したのと同日94年に三谷誠司助教(当時助手)がナノ粒子集合体であるグラニューラー薄膜でTMRを見つけています。グラニューラー薄膜では電子がナノ粒子を介してトンネルしていくわけです。元々、グラニューラー薄膜の電気伝導の研究を進める過程で、

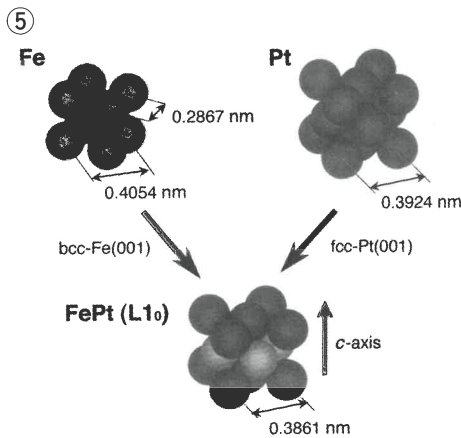
室温でかなり大きな磁気抵抗効果(TMR)を発見しました。

宮崎先生が発見したアルミニウムオキサイドと金属膜を積層した接合タイプに対し、グラニューラー薄膜は絶縁体の中にナノ粒子がたくさん詰っているような構造になっています。作製の方法も構造も違っており、私共の方法は普通の硝子基板にも作れますが、ただ、ナノ粒子もランダムな集合体ではなく、もつとサイズ、位置を揃えようとするとアルミナのアモルファスでは無理で、エピタキシャルによる歪みの効果を利用するためMgOを使っています。基板にMgOを使い、その上に金属(Feなど)をエピタキシャル成長させた上にMgOをトンネルバリアとして付

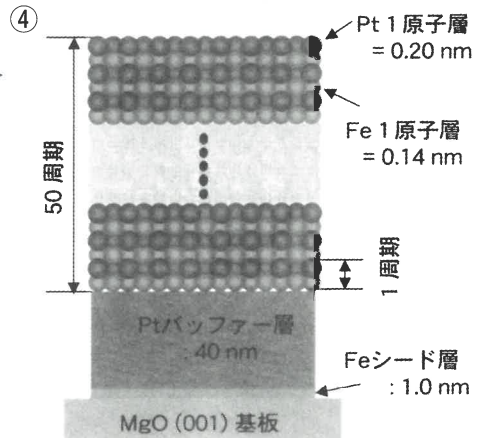
私共の研究のテーマとしてきたものに金属人工格子がありま

私共はナノメートルスケールの人工格子の研究に取り組み中で、金属人工格子の積層構造の極限に挑戦し、新しい物質を開拓することを1990年初め頃から発想しました。異種の金属を単原子単位で積み上げることで熱平衡状態図に

MBEにより鉄と白金を単原子層で積み重ねる



⑤ bcc Fe, fcc Pt および L_{10} 型 FePt 規則相の結晶構造の模式図



④ Fe/Pt 単原子積層膜の模式図

は、実際に、 L_{10} 鉄・金 (FeAu) 規則合金や hcp 型コバルト・ルテニウム (CoRu) 規則合金という新しい物質の合成に成功しています。

例えば、 L_{10} 型 (CuAu I 型) FeAu 規則合金の構造は図のように鉄 (Fe) と白金 (Pt) の規則合金と同じです。FePt の規則合金は高温で混ぜ合わせて冷却すればできますが、白金 (Pt) を金 (Au) に変えると、鉄 (Fe) と金 (Au) は水と油のように混ざらない。そこで一原子層ごとに積み重ねることで、漸く合金状態に出来るのです。95年〜96年に発表しました。この頃から MgO (酸化マグネシウム) との付き合いが始まりました。

MgO 単結晶 (001) を基板として、その上に鉄 (Fe) シード層を薄く付け (1.0 nm)、金 (Au) のバッファを積んで、金の平坦な表面を出し、その上に鉄 (Fe) と金 (Au) を一原子層ずつ積み重ねていく。そうすると、鉄白金 (FePt) と同じ規則合金が作れるのです。その後、2000年頃から、鉄白金 (FePt) が材料として急速に注目されました。合金としては混ぜ合わせて冷やせば出来ますが、薄膜形成の場合、スパッタ法では鉄と白金が規則化しないので

はない規則合金の人工合成を目指し、実際に、 L_{10} 鉄・金 (FeAu) 規則合金や hcp 型コバルト・ルテニウム (CoRu) 規則合金という新しい物質の合成に成功しています。

また、磁石特性の基礎研究にも取り組んでいます。その際、MgO の (001) 単結晶表面を基板として使います。これを使って成長させると磁化が垂直になるので、今後、鉄白金の材料を使って TMR などスピントロニクスへの応用も考えられます。おそらく、シリコン基板の上に MgO (001) を付けることになるでしょう。基礎研究では MgO の単結晶基板を使います。

また、磁石特性の基礎研究にも取り組んでいます。その際、MgO の (001) 単結晶表面を基板として使います。これを使って成長させると磁化が垂直になるので、今後、鉄白金の材料を使って TMR などスピントロニクスへの応用も考えられます。おそらく、シリコン基板の上に MgO (001) を付けることになるでしょう。基礎研究では MgO の単結晶基板を使います。

例えば、 L_{10} 型 (CuAu I 型) FeAu 規則合金の構造は図のように鉄 (Fe) と白金 (Pt) の規則合金と同じです。FePt の規則合金は高温で混ぜ合わせて冷却すればできますが、白金 (Pt) を金 (Au) に変えると、鉄 (Fe) と金 (Au) は水と油のように混ざらない。そこで一原子層ごとに積み重ねることで、漸く合金状態に出来るのです。95年〜96年に発表しました。この頃から MgO (酸化マグネシウム) との付き合いが始まりました。

例えば、 L_{10} 型 (CuAu I 型) FeAu 規則合金の構造は図のように鉄 (Fe) と白金 (Pt) の規則合金と同じです。FePt の規則合金は高温で混ぜ合わせて冷却すればできますが、白金 (Pt) を金 (Au) に変えると、鉄 (Fe) と金 (Au) は水と油のように混ざらない。そこで一原子層ごとに積み重ねることで、漸く合金状態に出来るのです。95年〜96年に発表しました。この頃から MgO (酸化マグネシウム) との付き合いが始まりました。

MgO の常磁性不純物が問題

MgO を材料として使い出したのは 90 年代前半です。それまでは私の研究室ではプロセスとしては専らスパッタを使っていました。90年に MBE を導入し、単原子層の積層を始めました。単原子層の積層により極限の人工格子を作る目的で、この頃から MgO を基板として使い始めました。ちなみに、私は 94 年 3 月から 95 年 9 月までドイツのアレクサンダー・フォン・フンボルト客員研究員としてドイツ・ユーリヒ研究センターに滞在、この間もエピタキシャル成長による人工格子の研究に取り組んでいました。但し、基板にはガリウム・ヒ素 (GaAs) を使いました。今は MgO です。

MgO で問題となるのは、不純物としての常磁性成分です。MgO 自体は磁気を示しませんが、単結晶に鉄 (Fe) やクロム (Cr) などが含まれていると膜に悪影響を与えます。試料の膜厚がナノメートル程度であるのに対し、MgO 基板は例えば 0.5 ミリメートルの厚さがあり、不純物レベルは数十 ppm オーダーであっても磁化に与える影響はケタはずれに大きくなります。特に、室温ではまだ目立ちませんが、低温 (4.2 K) では僅かな不純物でも磁化を出すようになってしまいました。例えばクロムは金属としては

強磁性を示しませんが、MgOの不純物として入った時には磁気的な影響を与えます。これを常磁性不純物と呼びます。やっかいなのはMgO単結晶がロットによって常磁性不純物の種類や含まれる量が異なるため、磁化の常磁性成分を除去するのが困難です。

それから、単結晶の表面の平坦性、言いかえれば研磨・洗浄と分析評価の技術の確立があります。基板にとつて平坦性は命です。もちろん、適当なバッファを使つて常に平坦性が出せるといふのであればそんなに致命的ではないかも知れませんが、今はバラ付きがあるようです。これらが私共の立場から見たMgO単結晶基板の技術改良点です。

もちろん、MgOは優れた特性を持つています。エピタキシャル法には非常に使い易い材料ですし、鉄など典型的な強磁性金属とエピタキシャルの関係でミスマッチが小さくて、デポジションするのも比較的しやすい。

今後の私共の研究の方向性ですが、一つの転機を迎えていると考えています。ナノ粒子の研究は物理学としては未開拓分野であるだけに興味は尽きません。但し、ナノ粒子を作る技術も確立していません。様々な研究者がオリジナ

ルの作り方を提案している段階です。半導体分野においても究極材料として単一電子トンネルデバイスが注目されますが、電子一個一個をコントロールしていくことは大変なことです。より高温で作動する素子の開発も必要です。私共はナノ粒子の利用により、それまでミリケルビン(K)という絶対零度に近いところではしか観測できなかったものを4.2Kまで高温化しました。次は液体窒素レベルの77K、最終的には室温にする。これが大きな目標です。

単原子積層による新物質開発は続けていく重要なテーマに変わりありません。ホイスラー合金など応用にもつなげていきたい。TMR素子に関しても単原子層で制御して特性を調べ、アトムテクノロジの観点から解明していく。培ってきた技術はあり、この面ではパイオニアであるとの自負もあります。

更に単原子積層の技術は磁気デバイスだけではなく、新しい金属材料として用途が生まれる可能性もあります。もちろん組み合わせによりますが、金属でも単原子層でできるわけですから。この手法が実用化に向けて重要な技術となればと考えています。

MgO supporting advanced research and development The TMR element and monoatomic layer control technology

Institute for Materials Research Tohoku University, Magnetic Materials Research Group
Professor Koki Takahashi, PhD, Physics

Dr. Koki Takahashi has been engaged in research involving elements which employ tunneling magneto resistance (TMR) using MgO single crystals as well as research to produce new alloys based on monoatomic layer control.

Nano particle granular thin film research

One of my research topics concerns making TMR elements very small, bringing them down to the nanometer scale. TMR elements are made from tunnel barriers and electrodes. A tunnel effect can be obtained if high voltage is applied to electrons. This electron tunneling is called single-electron tunneling (SET). Controlling nanoparticles is a very difficult operation, but if SET and TMR are combined, we should eventually be able to develop devices which have a switching function.

We have discovered TMR with a granular thin film which is an aggregate made up of nano particles. We use MgO on the substrate of the granular and cause a metal (such as Fe) to undergo epitaxial growth. We then have metal nano particles grow after further adding MgO as a tunnel barrier.

Making the production process based on MBE

As a research topic which has been around for a while, there is an artificial metallic with different metals on a nano scale loaded on it. For the artificial metallic the GMR effect was confirmed in France in 1988 and this led to the development of the magnetic head 10 years after that. I was challenged by the limits of the layered structure of the artificial superlattice. I aimed at artificial synthesizing of the ordered alloy not in a state of thermal equilibrium by piling up different types of metal in monoatomic units. In fact, I succeeded in synthesizing new materials such as L1₀ ordered FeAu ordered alloy metal and hcp type cobalt-ruthenium ordered alloy.

Around the year 2000 attention began to be focused on FePt as a new material, but because of its high temperature process, the goal was how much the high temperature could be lowered. Our research involved employing the monoatomic layer deposition method. By piling up one layer each of iron and platinum with MBE, we went down from the normal level of 500°C to 200°C. We found that we were able to make good ordered alloy.

MgO has excellent characteristics, and shows the epitaxial relationship with the ferromagnetic metal there is little mismatch, and deposition is easily carried out. The paramagnetic component still presents a problem. As an impurity including iron and chrome results in a poor effect on the magnetization measurement.

The technology for the monoatomic layer has the latent possibility of bringing about an application not only for magnetic devices, but also as a new metal material.