Tunnel Magnetoresistance for Magnetic Tunnel Junctions with a Disordered $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ Full-Heusler Alloy Electrode

Susumu Okamura Non-member (Tohoku University, su-oka@stu.material.tohoku.ac.jp)

Aya Miyazaki Non-member (Tohoku University, a4tm5335@stu.material.tohoku.ac.jp)

Nobuki Tezuka Non-member (Tohoku University, tezuka@material.tohoku.ac.jp)

Koichiro Inomata Member (Tohoku University, inomata@material.tohoku.ac.jp)

Keywords : magnetic tunnel junctions, full-Heusler alloy, half-metallic ferromagnet, $B2$ structure, spin polarization

1. Introduction

Highly spin polarized ferromagnets are the key materials for technological development of the spintronic devices. Half-metallic ferromagnets (HMFs) are 100% spin-polarized, which possess a band gap for one spin channel. Full-Heusler alloys, which are in a chemical form of X_2YZ ($L2_1$ structure), are one of the promising candidate for HMFs with a high Currie temperature. However, there has been no experimental for achieving half-metallicity at room temperature (RT). Co_2CrAl alloy, which has a Currie temperature around RT, has been theoretically predicted to be a HMF. To increase the Currie temperature, the substitution of Cr atoms with Fe atoms is effective. Generally, in full-Heusler alloys the crystal structure transforms into the $B2$ and then the $A2$ structures with increasing temperature, which may reduce the spin polarization because it is very sensitive to the atomic site disorder. In this work, we prepare $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ films with different disorderings. We also investigate the tunnel magnetic resistance (TMR) for the magnetic tunnel junctions (MTJs) with the different disordered electrodes, and clarify the difference of spin polarization for the disordered $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ electrodes.

2. Experiment

$\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ full-Heusler alloy films (100-nm thick) were prepared on thermally oxidized Si substrates using dc magnetron sputtering. MTJs were also fabricated with conventional photolithography and Ar ion etching. Magnetoresistance measurement of the MTJs was performed with a four-point probe technique. Film structures and oxidation at surfaces and interfaces of $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ were characterized with x-ray diffraction (XRD) ($\text{Cu-K}\alpha$) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ($\text{Al-K}\alpha$), respectively.

3. "Results and Discussion"

Figure 1 shows XRD patterns for Co_2FeAl and $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ films. We achieved the $A2$ and the $B2$ type disorderd $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ films by depositing at RT and 573 K, respectively. The magnetoresistance cureves for MTJs with the $A2$ and $B2$ disorderd $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ are shown in Fig. 2. The TMR for $x = 1$ is almost same for the $A2$ structure and the $B2$ structure, whereas the TMR for $x = 0.4$ is smaller for the $A2$ structure than the $B2$ structure, which are consistent with the calculated spin

polarizations. The maximum TMR of 48% is obtained at room temperature (RT) for the MTJs with the $A2$ type Co_2FeAl electrode. However, the TMR for the $B2$ type $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ -based MTJs is much smaller than the value expected from the spin polarization. This reduction of the TMR for $x = 0.4$ might be due to the Co-Cr type atomic site disordering involving in the $B2$ structure.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for (a) Co_2FeAl and (b) $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ films deposited at several temperatures

Fig. 2. Magnetoresistance curves at RT for a (a) Co_2FeAl and (b) $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ electrodes (The solid and dotted lines correspond to the $A2$ and the $B2$ structures, respectively)

不規則構造を有する $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ フルホイスラー合金を用いた 強磁性トンネル接合の磁気抵抗効果

非会員 岡村 進*

非会員 宮崎 彩*

非会員 手束 展規*,**

正員 猪俣浩一郎*,**

Tunnel Magnetoresistance for Magnetic Tunnel Junctions with a Disordered $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ Full-Heusler Alloy Electrode

Susumu Okamura*, Non-member, Aya Miyazaki*, Non-member, Nobuki Tezuka*, **, Non-member,
Koichiro Inomata*, **, Member

We have investigated the dependence of the crystal structure of the electrode on tunnel magnetoresistance (TMR) in magnetic tunnel junctions (MTJs) using a $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ ($x = 0.4, 1$) electrode. The TMR for $x = 1$ and 0.4 are respective larger and smaller for the $A2$ structure than the $B2$ structure, which is consistent with the calculated spin polarizations. The maximum TMR of 48% is obtained at room temperature (RT) for the MTJ with the $A2$ type Co_2FeAl electrode. However, the TMR for the $B2$ type $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ -based MTJ is much smaller than the value expected from the spin polarization. This reduction of the TMR for $x = 0.4$ might be due to the Co-Cr type atomic site disordering involving in the $B2$ structure.

キーワード：強磁性トンネル接合，フルホイスラー合金，ハーフメタル， $B2$ 構造，スピンの分極率

Keywords : magnetic tunnel junctions, full-Heusler alloy, half-metallic ferromagnet, $B2$ structure, spin polarization

1. はじめに

近年のスピンエレクトロニクス分野の進展は目覚ましいものがある。1988 年に Fe/Cr 多層膜で巨大磁気抵抗 (GMR) 効果が発見⁽¹⁾されて以来、1995 年には室温で 18% のトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果が観測され、最近では Fe/MgO/Fe 強磁性トンネル接合において室温で 200% を超える巨大 TMR⁽³⁾⁽⁴⁾が観測されている。このような巨大 TMR の発現は HDD 用読み出しヘッドなどの磁気センサーや不揮発性磁気メモリの特性向上が大いに期待されるため、精力的に研究開発が行われている。しかしながら TMR 素子ではトンネル電子が伝導に寄与しているため、素子自体がもつ抵抗が大きく HDD 用読み出しヘッドへの応用は難しい。そのため、実用化するためにはさらなる技術革新が必要と思われる。

ハーフメタル強磁性体 (以下、ハーフメタル) は一方のスピニングバンドが金属的で、もう一方が半導体 (絶縁体) 的な特殊なバンド構造をもつ材料であり、伝導電子がもつスピンの分極率は 1 である。一般に TMR は絶縁体を挟む両強磁性体のスピンの分極率によって定義されるため、ハーフメタルを TMR 素子に用いると無限に大きな TMR を得ることが理論上可能である。このような巨大 TMR は不揮発性磁気メモリにおいて信号電圧の増大をもたらすため大変注目を集めている。一方、ハーフメタルを CPP (Current Perpendicular to Plane) -GMR 素子に用い、ハーフメタル内部でのバルク散乱を利用することで巨大 GMR を実現できれば、磁気センサーの特性を大幅に向上できるものと思われる。またハーフメタルの開発に成功すれば、困難とされる半導体中へのスピン注入など、スピンエレクトロニクスにおいてあらゆるデバイスのブレイクスルーになることは間違いない。

ハーフメタルとして理論的に報告される材料には大別して、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ⁽⁵⁾や Fe_3O_4 ⁽⁶⁾などの酸化物系、CrAs⁽⁷⁾などの zinc blende 型強磁性体、NiMnSb⁽⁸⁾や Co_2MnSi ⁽⁹⁾、 Co_2CrAl ⁽¹⁰⁾などのホイスラー合金が挙げられる。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ はキュリー温度が 370 K と低いため、室温

* 東北大学大学院工学研究科
〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02
Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University
6-6-02, Sendai 980-8579

** CREST-JST
〒332-0012 川口市本町 4-1-8
CREST-JST
4-1-8, Honcho, Kawaguchi 332-0012

では数%の TMR しか得られていないが, 5 K では 1800% の TMR⁽¹¹⁾ が得られるなどハーフメタルの肯定的な証拠となっている。室温以上の温度でも動作可能なデバイスを実現するにはキュリー温度の高い材料を選択する必要があるが, この有力な候補にホイスラー合金が挙げられる。これまでホイスラー合金で巨大 TMR が実現してこなかったのにはいくつかの理由がある。その一つに, NiMnSb など実験が行われてきた系において, そのハーフメタル性が組成, 格子定数, さらに構造の不規則性に非常に敏感であるためである。特にこの系ではわずかに 10% のサイト不規則性がハーフメタル特性を壊し, スピン分極率をほぼ 0 まで低下させる⁽¹²⁾ことが理論的に指摘されている。実際に規則化した C1_b 構造を有する NiMnSb を用いた TMR 素子で低温においても 20% 程度の TMR⁽¹³⁾しか得られていない。これは界面での僅かな結晶構造のみだれ(空孔を介した Sb の拡散)が原因と報告されている。このような理由からホイスラー合金の TMR 素子への適応は疑問視されてきた。

このような状況下で, 著者らは Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al フルホイスラー合金を用いた強磁性トンネル接合を作製し, フルホイスラー合金系では初めて TMR を観測することに成功した^{(14)~(16)}。この材料は, 結晶構造が完全規則状態の L2₁ 構造とは異なり, Co 以外の原子が不規則になった B2 構造であったにも関わらず高いスピン分極率を示しており, フルホイスラー合金のスピン分極率が不規則構造に対して耐性が高いということを初めて明らかにした。本論文では, この構造解析の詳細と得られるスピン分極率の関係を調べた結果に加え, スピン分極率の理論値との比較について述べる。

2. 実験方法

Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al ($x = 0.4, 1$) 薄膜は化学量論組成合金ターゲットを用いて, 超高真空スパッタ装置内 (到達真空度 $\sim 2 \times 10^{-7}$ Pa) にて作製した。基板には熱酸化膜付 Si 基板を用い, 成膜中は規則化を促すため室温 ~ 773 K で基板加熱を行った。試料の構造解析には XRD, 磁気特性の解析には VSM と SQUID を用いた。また, SQUID は磁化の温度変化, 及び低温での磁化測定を行う際に用いた。また, 表面もしくは界面での酸化元素を調べるために, XPS を用いた。

強磁性トンネル接合は以下の構造で作製した。Sub./Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al(20)/Al(1.2)-O_x/Co₇₅Fe₂₅(3)/Ir₂₂Mn₇₈(10)/Ta(100) (単位: nm)。Al-O_x は Al の成膜後に 90 $\sim$ 150 秒の ICP 酸化を施すことで得られた。成膜過程では大気暴露することなく *in-situ* 中で作製され, その後, フォトリソグラフィと Ar イオンミリングを用いることで $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ のサイズで素子を作製した。TMR は直流 4 端子法を用いて室温および低温で測定した。

3. 実験結果および考察

フルホイスラー合金は, 温度や熱履歴により構造変化し易く, L2₁ 構造から B2 (CsCl), A2 (BCC) への規則-不規則変態が起こる。ここでの B2 とは前述したように Co 以外の原

子が不規則となった状態であり, 一方, A2 構造では全ての原子が不規則状態を取る。この構造変態は X 線回折パターンの超格子ピークが出現するか否かによって調べることができる。L2₁ 構造においては(111)および(200)が規則線であり, 構造因子 F はそれぞれ次のように表される⁽¹⁷⁾。

$$F(111) = 4|f_{\text{Al}} - f_{\text{Y}}|, \quad F(200) = 4|2f_{\text{Co}} - (f_{\text{Y}} + f_{\text{Al}})|$$

ここで, f_i は副格子 i の原子散乱因子を示す。また, Y は Cr, Fe を示す。(200)強度 F^2 は Y-Al 間の不規則性では影響を受けないが, 一方, (111)ピーク強度はこの不規則性が存在すると減少する。例えば Y-Al 間で完全な不規則性があつた場合, (111)ピークは消滅する。

図 1(a), (b) に Co₂FeAl と Co₂(Cr_{0.6}Fe_{0.4})Al (100 nm) の X 線回折パターンをそれぞれ示す。

どちらの組成の薄膜も室温で成膜した場合, 規則ピークである(111), および(200)ピークが無いことから A2 構造である。さらに 473 K 以上で基板加熱成膜した場合には, 規則ピークの(200)ピークが出現してくるが, (111)ピークが消滅したままであることから, B2 構造に規則化していることがわかる。一方, Co₂(Cr_{0.6}Fe_{0.4})Al では 673 K 以上に加熱成膜した場合, 六方晶の Co が析出した。このように, 高温での加熱成膜では異相の析出が進行したが, どちらの組成の膜も室温もしくは 573 K の基板加熱成膜により, それぞれ A2 構造, B2 構造の結晶構造を有する Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al 薄膜の作製に成功した。また, これらの成膜条件では L2₁ 構造を得ることは出来なかった。しかし, Miura *et al.*⁽¹⁰⁾ の計算によると, Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al の L2₁ および B2 構造のスピン分極率はほとんど変わらないことから, 本報告では A2 構造と B2 構造の Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al に関して実験を行った。

次に, A2 および B2 構造の結晶構造を有する Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al を下部磁性層に用いて作製した強磁性トンネル接合の結果について述べる。

図 1 基板加熱成膜した(a) Co₂FeAl, (b) Co₂(Cr_{0.6}Fe_{0.4})Al の X 線回折パターン

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for (a) Co₂FeAl and (b) Co₂(Cr_{0.6}Fe_{0.4})Al films deposited at various temperatures.

図2 (a) Co_2FeAl と (b) $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ を用いた強磁性トンネル接合の室温での MR 曲線 (実線と点線はそれぞれ A2 構造, B2 構造に対応する)

Fig. 2. Magnetoresistance curves at RT for a (a) Co_2FeAl and (b) $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ electrode (The solid and dotted lines correspond to the A2 and the B2 structures, respectively).

図2に(a) Co_2FeAl , (b) $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ を用いた強磁性トンネル接合の室温での MR 曲線を示す。ここで、実線は A2 構造 (室温成膜), 点線は B2 構造 ($x=1$ は 773 K 成膜, $x=0.4$ は 573 K で成膜) の $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ の結果を示す。(a)の結果から, A2 構造を有する Co_2FeAl を用いた強磁性トンネル接合では TMR は室温で 48%にも到達しており, 一般的な遷移金属の CoFe で報告されている値とほぼ同等の値が得られた。一方, B2 構造を用いた強磁性トンネル接合では, 絶縁層の形成の際に A2 構造のものと同様の 90s の酸化時間で作製したものでは TMR は 27%と低かったが, 酸化時間を 135s と長くすることで得られた TMR は室温で最大約 41%であった。また, $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ の TMR は A2, B2 構造の場合でそれぞれ 14%, 26%と B2 構造の方が高い TMR を示したが大きな TMR は得られていない。A2 構造と B2 構造を有する Co_2FeAl において最適な酸化時間が異なるのは, 表面ラフネスの違いによるものと考えられる。つまり, ラフネスが大きくなることで酸化されず残存した Al が TMR を減少させたものと理解できる。実際に 773 K で基板加熱成膜された Co_2FeAl の表面ラフネスは AFM の測定結果, Ra が 1.1 nm, 最大高低差 (P-V) が 8.1 nm と非常に大きなラフネスを有していることがわかった。

次に A2 構造と B2 構造の Co_2FeAl を下部電極に用いたときの TMR の温度変化を図3に示す。室温での測定では TMR に差が見られたが, 5 K における TMR はどちらもほぼ 70% に達していることがわかる。B2 構造での TMR の大きな温度依存性は Co_2FeAl の表面の原子の酸化のためかもしれない。 Co_2MnSi で報告されているように⁽¹⁸⁾, この材料を用いた強磁性トンネル接合において TMR の温度依存性が著しく大きいのは, 界面で僅かに酸化された Mn が原因と筆者らは述べている。また, 図中には同時に $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ を下部磁性層として用いた場合の TMR の温度依存性について示している。TMR は 5 K で 65%が得られており, Co_2FeAl を用いた方が, より高いスピン分極率を有していることがわかる。また, ここでは述べないが表面のラフネスがコントロ

図3 Co_2FeAl を用いた強磁性トンネル接合の MR の温度依存性 (実線と点線はそれぞれ A2 構造, B2 構造に対応する。また, 比較のため $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ を下部磁性層に用いた場合の結果も示した)

Fig. 3. Temperature dependence of magnetoresistance ratio for a Co_2FeAl electrode, in addition to the TMR results using a $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ electrode (The solid and dotted lines correspond to the A2 and the B2 structures, respectively).

ールされた $\text{MgO}(001)$ 上の B2 構造を有する Co_2FeAl を用いた強磁性トンネル接合においても同様の TMR が得られており, A2 構造と B2 構造のスピン分極率がほぼ同じであることがわかる。

室温で得られた TMR, 5 K の TMR から算出されたスピン分極率, 及び計算で報告されているスピン分極率⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾を表1に纏めて示す。ここで B2 構造の Co_2FeAl のスピン分極率は, 最近のより精度の高い計算で報告された値を採用した。A2 および B2 構造の Co_2FeAl のスピン分極率は理論に良い一致が得られているのに対し, $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ が A2 構造の場合, スピン分極率を 0.2 と仮定すると理想状態で TMR は 22%となるため, それほど理論からの違いは見られないが, B2 構造の $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ を用いたときには予想される TMR よりもかなり小さな値しか得られていない。

$\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ で大きな TMR が得られない原因にはいくつかの理由が考えられる。一つは Miura *et al.*らの論文でも報告されているような⁽¹⁰⁾ B2 構造で規則度が低い場合に現れる Co-Cr の反強磁性的な結合である。原子番号に近い原子同士のために X 線回折による測定では判別が難しいが, Co-Cr 間の反強磁性的な結合が生じた場合, 磁気モーメントが低下すると報告されている。これは Co と Cr が L2₁ や完全な B2 構造の場合には強磁性結合していたものが, B2 規則度の低下とともに反平行に結合してしまうことが原因とされる。つまり, 低温での磁化測定で磁化の減少があれば, この不規則性があるものと考えられる。そこで, Co_2FeAl , $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ の磁化の温度変化を測定した。

図4に 673 K, 573 K でそれぞれ作製された Co_2FeAl と $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ の飽和磁化の温度依存性を示す。0 K に外挿された飽和磁化はそれぞれ 1050 emu/cm³, 520 emu/cm³

表 1 第一原理計算によるスピン分極率と得られた室温での TMR および低温の TMR から見積もられたスピン分極率 (ここで $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ のスピン分極率は 50% と仮定した)

Table 1. A comparison between calculated spin polarization and TMR (RT) in magnetic tunnel junctions with a $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ electrode (The numbers in brackets correspond to the spin polarization obtained by putting the TMR ratio at 5 K into the Jullière expression. We assumed the spin polarization of $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ as 50%).

materials	Theory		Experiment	
	Spin polarization		TMR (RT) (Spin polarization)	
	B2	A2	B2	A2
$\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$	0.78	< 0.2	26% (—)	14% (—)
Co_2FeAl	0.6	0.62	41% (0.52)	48% (0.52)

図 4 Co_2FeAl と $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ の磁化の温度変化 (それぞれ 673 K, 573 K で基板加熱成膜された)
Fig. 4. Temperature dependence of the saturation magnetization for Co_2FeAl and $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ films deposited at 673 K and 573 K, respectively.

であり, X 線で算出された格子定数を用いて計算した単位胞当たりの磁気モーメントは, それぞれ約 $5.0 \mu\text{B/f.u.}$, $2.8 \mu\text{B/f.u.}$ となった。

理論から予測されるモーメントはそれぞれ $5.0 \mu\text{B/f.u.}$, $3.8 \mu\text{B/f.u.}$ であるから, Co_2FeAl では理論値と一致しているが, $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ では理論値の 75% 程度しか得られていないことが分かる。これは前述したような Co-Cr 間のサイト不規則性が原因と考えられ, この不規則性がスピン分極率を低下させたものと考えられる。

スピン分極率を低下させている原因としてもう一つ考えられるのは, $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ 界面での Cr の酸化である。そこで, Co_2FeAl と Co_2CrAl の単層膜を作製し, その表面の酸化元素を XPS を用いて調べ, 比較した。

図 5 および図 6 にそれぞれ Co_2FeAl および Co_2CrAl の XPS デプスプロファイルを示す。図中, 下にいくほどエッ

図 5 Co_2FeAl 薄膜の (a) Fe-2p, (b) Al-2p における X 線光電子分光スペクトルのデプスプロファイル
Fig. 5. X-ray photoelectron spectroscopy depth profiles of (a) Fe-2p and (b) Al-2p for a Co_2FeAl film.

図 6 Co_2CrAl 薄膜の (a) Cr-2p, (b) Al-2p における X 線光電子分光スペクトルのデプスプロファイル
Fig. 6. X-ray photoelectron spectroscopy depth profiles of (a) Cr-2p and (b) Al-2p for a Co_2CrAl film.

チング時間が少ないときのデータを示している。(a)は Fe-2p (Cr-2p), (b)は Al-2p のデプスプロファイルに相当する。Al-2p ピークを見るとどちらの試料においても初期のエッチング時に Al-O のピークが見られており, Al 原子が表面で酸化していることが分かる。一方, Fe, Cr のピークでは酸化物のピークは見られない。この結果は $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ 表面で Al 原子が選択的に酸化していることを示唆している。また, ここでは示さなかったが, Co についても Cr や Fe と同様に酸化物のピークは確認されなかった。

同様に強磁性トンネル接合の XPS デプスプロファイルも測定した⁽²¹⁾。図 5, 図 6 に示したように表面からは Al 原子が選択的に酸化していたが, 強磁性トンネル接合の障壁バリアを適切な時間で酸化することで, $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ 界面での酸化を抑制でき, 比較的清浄な界面を保つことができたことがわかった。以上のように, Co_2FeAl , Co_2CrAl はどちらも界面酸化の影響が少なく, スピン分極率の低下に大きな影響は与えていないものと考えられる。

従って, $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ の Co-Cr 間の規則度が低いことがスピン分極率を低下させている原因と推察され, この規則性を向上させることが今後の課題である。これを克服することで巨大 TMR の発現へと繋がっていくものと考えている。

4. まとめ

$B2$ と $A2$ 構造の二種類の結晶構造を持つ $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ ($x = 0.4, 1.0$) 薄膜を作製し、その強磁性トンネル接合における TMR と理論値との比較を行った。その結果、結晶構造と TMR の相関は理論と非常に良く一致しており、 $A2$ 構造を有する Co_2FeAl を用いた強磁性トンネル接合で室温で 48%、 $B2$ 構造のもので 41% が得られた。また、低温測定から算出されたスピン分極率はどちらの構造の場合でも 0.52 と理論に良く一致した。一方、 $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}$ を用いた強磁性トンネル接合では、 $A2$ 構造で理論値と同程度の値が得られたが、 $B2$ 構造を有するものでは理論と比較してかなり小さな値しか得られなかった。この原因には、Co と Cr の間の不規則性が大きく影響を与えているものと考えられ、今後この不規則性を減少させることで巨大な TMR が得られるものと考えられる。

(平成 17 年 4 月 19 日受付, 平成 17 年 10 月 21 日再受付)

文 献

- (1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas : *Phys. Rev. Lett.*, Vol.61, p.2472 (1988)
- (2) T. Miyazaki and N. Tezuka : *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.139, p.L231 (1995)
- (3) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando : *Nat. Mater.*, Vol.3, p.868 (2004)
- (4) S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hudhes, M. Samant, and S.-H. Yang : *Nat. Mater.*, Vol.3, p.862 (2004)
- (5) E. A. Livesay, R. N. West, S. B. Dugdale, G. Santi, and T. Jarlborg : *J. Phys. Condens. Matter*, Vol.11, p.L279 (1999)
- (6) R. A. de Groot, and K. H. J. Buschow : *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol.54, p.1377 (1986)
- (7) H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai : *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, Vol.39, p.L1118 (2000)
- (8) R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buchow : *Phys. Rev. Lett.*, Vol.50, p.2024 (1983)
- (9) S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida, and S. Asano : *J. Phys. Condens. Matter*, Vol.2, p.8583 (1990)
- (10) Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai : *Phys. Rev. B*, Vol.69, p.144413 (2004)
- (11) M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélemy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaitre, and A. Fert : *Appl. Phys. Lett.*, Vol.82, p.233 (2003)
- (12) D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, and W.H. Butler : *Phys. Rev. B*, Vol.60, p.13237 (1999)
- (13) C. T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera : *J. Appl. Phys.*, Vol.86, p.6239 (1999)
- (14) K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka : *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part2, Vol.42, p.L419 (2003)
- (15) 岡村 進・後藤龍太・手束展規・杉本 諭・猪俣浩一郎 : 日本金属学会誌, Vol.68, p.114 (2004)

- (16) S. Okamura, R. Goto, S. Sugimoto, N. Tezuka, and K. Inomata : *J. Appl. Phys.*, Vol.96, p.6561 (2004)
- (17) P. J. Webster : *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.32, p.1221 (1971)
- (18) Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part2, Vol.44, p.L1100 (2005)
- (19) M. Shirai et al.: private communication
- (20) 三浦良雄・白井正文・長尾和多加 : 2005 年春季日本応用物理学会 (2005)
- (21) M. Jullière : *Phys. Lett.*, Vol.54A, p.225 (1975)
- (22) S. Okamura, A. Miyazaki, S. Sugimoto, N. Tezuka, and K. Inomata : *Appl. Phys. Lett.*, Vol.86, p.232503-1 (2005)

岡 村 進

(非会員) 1978 年 7 月 21 日生まれ。2002 年 3 月東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻博士前期課程修了。現在、同研究科博士後期課程に在学。ハーフメタル、強磁性トンネル接合の研究開発に従事。

宮 崎 彩

(非会員) 1982 年 1 月 20 日生まれ。2004 年 3 月東北大学工学部材料物性学科卒業。現在、同工学研究科博士前期課程に在学。ハーフメタル、強磁性トンネル接合の研究開発に従事。

手 束 展 規

(非会員) 1968 年 5 月 24 日生。1998 年東北大学大学院工学研究科博士課程修了、同年東北大学工学研究科特別研究員、1999 年ハンブルグ大学客員研究員、2000 年東北大学大学院工学研究科助手、現在に至る。主として、スピントランスポートデバイス開発のための基礎的研究に従事。博士(工学)。

猪 俣 浩 一 郎

(正員) 1942 年 6 月 30 日生。1970 年 3 月東京都立大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了。同年 4 月東京芝浦電気(株)総合研究所(現、(株)東芝・研究開発センター)入社。1996 年首席技監。2000 年 4 月、東北大学大学院工学研究科教授、現在に至る。主として、希土類磁石・アモルファス合金の研究開発を経て、スピントロニクスの研究に従事。理学博士。