Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al フルホイスラー合金を用いた MTJ の磁気抵抗効果

Magnetoresistance of MTJs Using a Full-Heusler Alloy Film

岡村 進*・後藤龍太*・手束展規**・杉本 諭*・猪俣浩一郎**

*東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 02 (〒980-8579)

**CREST-JST

S. Okamura*, R. Goto*, N. Tezuka**, S. Sugimoto*, and K. Inomata**

*Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

**CREST-JST

Co₂CrAl ($x = 0$) films were found to form a B2 structure, and when Fe was substituted for Cr ($x = 0.4 - 0.6$), the films crystallized B2+A2 structures, while an A2 structure was stable in the case of Co₂FeAl ($x = 1$) films deposited on thermally oxidized Si substrates at room temperature. The magnetic moments of the films containing Fe tended to increase with increasing x , while those of the films containing Cr were far from the values calculated with an assumption of the L2₁ structure ordering.

Spin-valve-type tunneling junctions with a Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al film were also fabricated, which demonstrated large tunneling magnetoresistance of 19.1% ($x = 0.4$) at room temperature and 27.2% at 5 K in spite of atomic site disorder.

Key words: full-Heusler alloy, half-metallic ferromagnet, tunneling magnetoresistance, B2 structure, thin film

1. はじめに

1988 年金属磁性多層膜における巨大磁気抵抗 (GMR) 効果の発見以降, 近年の高度な薄膜作製技術や微細加工技術の進展に伴いトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果やスピン注入などの機構を用いた種々のスピントロニクスデバイスの開発が進んできた。しかしながら, 次世代不揮発性メモリ (MRAM) に代表される TMR 効果を利用したデバイスでは更なる高 MR 比が望まれている。また, スピン FET を考えた場合, 金属から半導体へのスピン注入が必要であるがまだ実現していない。これらの現象の特性はスピン注入源の強磁性体のスピン分極率に依存しており, 特に強磁性金属から半導体中へのスピン注入は, ほぼ 100% のスピン分極率を持っていない限り不可能となる¹。従って, これらの次世代デバイスを実現するためには 100% のスピン分極率を有するハーフメタル強磁性体を開発する必要がある。ハーフメタル強磁性体は, 一方のスピンバンドが金属的でもう一方が絶縁体的な特殊なバンド構造を持っており, この一つの候補としてホイスラー合金が報告されている。

ホイスラー合金は A₂BC ($y=1, 2$) の化学式で表され, $y=1$ では A 原子サイトに空孔を持つ Cl_b 構造のハーフホイスラー, $y=2$ では L2₁ 構造のフルホイスラーである。ハーフホイスラー合金では NiMnSb や PtMnSb がハーフメタルであると理論的に予測されているが, これを用いた強磁性トンネル接合 (MTJ) において大きな TMR は得られていない²。また, 光電子分光法などによる直接的な分極率の測定でも 30~60% 程度のスピン分極率しか観測されていない³。これは原子空孔を介した原子の移動 (ディスオーダー) が原因であると考えられている。一方, フルホイスラー合金では

Co₂MnC (C = Si, Ge) や Co₂BAl (B = Cr, Mn) など, Co 基ホイスラー合金のいくつかハーフメタルとして理論的に指摘されている。フルホイスラー合金はキュリー温度の高い系も多く, 室温でも高いスピン分極率を持つ薄膜を得ることが可能であると考えられる。最近では Block らが Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al のバルク試料が 1 kOe の低磁場でグラニューラー機構に起因して 35% の大きな MR が得られることを報告した⁴。一方我々は室温で大きな TMR を得ることを目的にハーフメタルと予測される Co₂CrAl の Cr サイトを Fe で置換した Co₂(Cr_{0.6}Fe_{0.4})Al (CCFA) 薄膜を用いた強磁性トンネル接合を作製し, 室温で 16.5% の大きな TMR を観測している⁵。本研究では Fe 濃度を広範囲に変えた Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al (CCFA) 薄膜の構造と磁気特性の x 依存性を調べた。また, これらの薄膜を用いた MTJ を作製し, その TMR 特性を調べた。

2. 実験方法

ホイスラー合金薄膜作製には rf マグネトロンスパッタ装置を用い, Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al ($x = 0, 0.4, 0.6, 1$) (CCFA) の化学量論組成ターゲットを使用した。成膜条件はアルゴンガス圧が 1 Pa, 投入電力は 5 W/cm² とした。基板には熱酸化膜付き Si 基板を用い, 成膜後 200~600°C の熱処理を行った。試料の組成分析には EPMA, 磁気特性の測定には VSM 及び SQUID, 結晶構造の測定は XRD, 抵抗測定には直流 4 端子法を用いた。なお, SQUID は磁化の温度変化及び低温での磁化測定の際に用いた。また, その他の測定は全て室温で行った。

MTJ はメタルマスクを用い, ① Sub/CCFA(100)/Al(1.4)-O₂/Co₉₀Fe₁₀(3)/Ni₈₀Fe₂₀(5)/Ir_{21.5}Mn_{78.5}(15)/Ta(10), ② Sub/Co₉₀Fe₁₀(15)/Ir_{21.5}Mn_{78.5}(12)/Co₉₀Fe₁₀(3)/Al(1.4)-O₂/CCFA(100)/Ta(10) の二種類の構造を作製した。絶縁層 Al-O₂ 作製前後では大気暴露した。また, 接合面積は 0.01 mm² とした。MR の測定は直流 4 端子法により行った。なお, 測定は 4.6~300 K の温度範囲で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al 薄膜の組成及び結晶構造

得られた薄膜の組成を Table 1 に示す。値はフルホイスラー合金の原子比の総和(4)に一致するように算出してある。 $x=0$, すなわちターゲット組成が Co₂CrAl のときは 10~20% の化学量論組成からの組成ずれが確認された。一方, その他の組成では組成ずれは 5% 程度であり, ほぼ化学量論組成の薄膜が得られた。以下では薄膜の組成をターゲット組成で表記する。

Fig. 1 に as-depo. の CCFA 薄膜 (100 nm) の X 線回折パターンを示す。ここでは X 線を薄膜の表面すれすれ ($\omega = 0.5^\circ$) で入射し 2

Table 1 List of composition rates of CCFA films as deposited on thermally oxidized Si substrates by using rf-magnetron sputtering system.

x	Co	Cr	Fe	Al
0	1.85	0.88	0	1.27
0.4	1.94	0.56	0.40	1.10
0.6	2.01	0.34	0.58	1.07
1	2.10	0	0.95	0.95

θ をスキャンした結果を示す。基板温度が室温でアモルファス熱酸化膜付き Si 基板上に作製したにも関わらず、 $x=0 \sim 1$ のどの組成においても多結晶膜が得られた。したがって、このホイスラー合金は低温で結晶膜を作製できるため、平坦な表面を持った薄膜を得るのに非常に適した材料であると言える。実際に、我々は Co_2MnGe や Co_2MnSi を室温で同基板上に作製した場合、非常にブロードなハローパターンしか得られないことを XRD により確認している。

ホイスラー合金は L2_1 構造から $\text{B2}(\text{CsCl})$, $\text{A2}(\text{BCC})$ と規則不規則変態する。従って、得られた薄膜の構造を特定する必要がある。 L2_1 構造においては (111) 及び (200) が規則反射ピークであり、構造因子 F はそれぞれ次のように表される⁷⁾。

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

ここで、 f_i は副格子 i の原子散乱因子を表す。また、 B は Cr , Fe 原子を示す。 (200) ピーク強度 F^2 は B-Al 間のディスオーダーでは影響を受けない。一方、 (111) ピーク強度は B-Al 間のディスオーダーがあった場合減少する。例えば、 B-Al 間で 100% のディスオーダーがあった場合、 (111) ピークは消滅する。得られた X 線回折パターンでは (111) に対応するピークはどの組成においても全く観測されず、 Cr-Fe-Al 間で 100% のディスオーダーがあることが分かる。一方、 (200) ピークは $x=0 \sim 0.6$ の組成範囲で観測されたが、 $x=1$ すなわち Co_2FeAl では全く得られない。一般に、構造の規則度を調べるときにはピーク強度の絶対値ではなく相対値を用いるが、ホイスラー合金では I_{200}/I_{220} により比較する。 I_{200}/I_{220} を各組成に対してプロットした結果を Fig.1 の挿入図に示す。強度比は $x=0$ すなわち Co_2CrAl で約 5% だが、 x の濃度を増加するに従って徐々に低下し、 $x=1$ すなわち Co_2FeAl で 0 になった。得られる強度比は理論的な解析を行っていないが、原子散乱因子の近い Co_2MnSi とほぼ同程度の強度比が得られることを想定して比較を行った。 Co_2MnSi では I_{200}/I_{220} が 5.0% であり、 Co_2CrAl では $4.5(\pm 0.5)\%$ であるから B2 構造であると言える。 x の濃度を増加させるにつれ、 Co_2CrAl の B2 単相から $\text{B2}+\text{A2}$ 相となり、さらに $x=1$ つまり Co_2FeAl では $\text{A2}(\text{BCC})$ 構造をとることがわかる。ただし、X 線回折パターンを解析するに当たって、留意しなければならないことがある。それは、 Co_2MnSi と Co_2CrAl がほぼ同程度の強度の回折パターンが得られるのと同様に、X 線回折では原子番号が近く原子散乱因子がほぼ同程度の値をとる Co , Fe , Cr 間の区別の判断が難しいことである。従って、得られた薄膜では Co サイトに Fe や Cr の置換が起こっている可能性が

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for as-deposited CCFA films (100 nm). The inset shows the Fe content (x) dependence of I_{200}/I_{220} (%).

Fig. 2 Fe content (x) dependence of the lattice constants for as-deposited CCFA films. The dashed line shows both the reported lattice constants of bulk samples ($x=0, 1$) and the values calculated according to Vegard's law.

ある。これを詳細に調べるためには原子番号と散乱長に相関が全くない中性子による構造解析が必要であると思われる。例えば、 Co , Cr , Fe の中性子線のコヒーレント散乱長はそれぞれ 2.49, 3.64, 9.45 であるから、容易にディスオーダーレベルを調べることができる。なお、X 線回折パターンの強度比は熱処理を行った場合にもほとんど変化しなかった。

Fig.2 に格子定数の Fe 濃度依存性を示す。同時にバレットで報告される格子定数 ($x=0, 1$) とベガード則から得られる格子定数 ($x=0 \sim 1$) を示す。ここで格子定数は通常の $\theta-2\theta$ スキャンを行って 45° 付近で得られるピークを (220) と仮定して算出した。得られた格子定数はバレットよりかなり小さい。これは原子サイトの不規則性に起因していると思われる。

3.2 $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ 薄膜の磁気特性

Fig.3 に as-depo. の CCFA 薄膜 (100 nm) の 5 K での磁化曲線を示す。面内に異方性はなく、 $x=0, 1$ の組成では角型性のよいヒステリシスループが得られた一方、 $x=0.4, 0.6$ の組成では角型性が悪く、保磁

Fig. 3 Magnetization curves at room temperature for as-deposited CCFA (100 nm) films. The inset shows the Fe content (x) dependence of the magnetic moment per unit cell. The dashed line shows the values calculated on the assumption of the $L2_1$ structure ordering.

力は5~7 Oe程度と小さい。磁気異方性は $H_K M_s/2$ を用いるとそれぞれ $750, 480 \text{ erg/cm}^3$ と非常に小さい。また、得られた薄膜の単位格子当たりの磁気モーメントを x に対してプロットした結果を Fig. 3 の挿入図に示す。同時に $L2_1$ 構造を想定したときの磁気モーメントも示した。 x が小さいとき、つまり Cr リッチな組成での磁化は理論値に比較して非常に小さいことがわかる。また、その減少分は Fe がリッチになるにつれ少なくなり、 $x=1$ 、すなわち Co_2FeAl ではほぼ理論値に近くなった。最近、白井らによって Co_2CrAl 合金の磁化の理論計算がなされた⁹⁾。彼らの報告によると、B2 タイプのディスオーダー (Cr-Al 間) では、その度合いによらず、Co と Cr の磁気モーメントが向いている方向は変化せず、飽和磁化もほとんど一定である。一方、Co-Cr 間のディスオーダーは Co と Cr の磁気モーメントを反対向きにしてしまい、その結果飽和磁化をディスオーダーレベルに比例して減少させてしまう。我々の結果で示したように Cr の多い組成で μ_B が低い理由は、Co-Cr 間のディスオーダーのためであると考えられる。前述のように X 線回折からは判断が困難であるが、熱処理により薄膜の規則度が增大すれば、磁化の増加から判断することが可能だと思われる。そこで、 $x=0.4$ すなわち $\text{Co}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ (100 nm) の磁化の熱処理温度依存性を調べた。その結果、773 K の熱処理で飽和磁化が 1.5 倍 ($3.5 \mu_B/\text{f.u.}$) 程度に増大することがわかった。

次に Fig. 4 に CCFA 薄膜 (100 nm) の磁化 (M/M_s) の温度変化を示した。 x を増大させるにつれ、 M_{RT}/M_s (室温での磁化) が増大していることから Fe の添加によりキュリー温度 (T_c) が増大したと考えられる。また、 Co_2CrAl で報告されるバルクの T_c は 334 K ⁹⁾ であるが、得られた T_c は 260 K 程度と非常に小さい。これも組成ずれに加え、Co-Cr 間のディスオーダーが原因であると推察される。

3.3 $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ 薄膜を用いた MTJ の作製

我々は前項までに CCFA 薄膜の構造と磁気特性について議論してきた。CCFA 薄膜は X 線回折パターンから B2 若しくは A2 構造であると判断した。一方、薄膜の磁気特性の結果と白井らの理論的な報告とを比較すると、Co-Cr 間にディスオーダーがある可能性があるという結果を示した。ハーフホイスラーの NiMnSb では 10%

Fig. 4 Temperature dependence of magnetization ratio (M/M_s) for as-deposited CCFA (100 nm) films.

程度のディスオーダーでスピン分極率がほぼ 0 になる¹⁰⁾ という報告を考慮すると、作製した CCFA 薄膜も著しい分極率の低下が懸念される。そこで我々はディスオーダーを持つ CCFA 薄膜を用いた MTJ の MR 特性を調べるため、一方の強磁性層に CCFA 薄膜を用いた強磁性トンネル接合 (MTJ) を作製した。

Fig. 5(a), (b) に上部及び下部強磁性層に $x=0.4$ の $\text{Co}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ を用いた MTJ の室温での MR 曲線、また挿入図に 5 K での MR 曲線を示す。(a) に示す下部強磁性層に CCFA ($x=0.4$) 薄膜を用いた場合には室温で最大 16.1%、5 K で 26.5% の TMR が得られた⁹⁾。また、室温での TMR はこの組成で最大であった。しかし RT での MR 曲線では、上部と下部強磁性層で磁化の反平行状態となる磁場範囲が非常に狭い。また、この領域からさらにプラス側に磁場を印加すると通常のピン層を用いた場合に見られるような MR 曲線が観測された。5 K においても反強磁性体による効果は弱く、磁場をプラス側からマイナス側へスweepしたときには 0 ~ 1000 Oe に渡って徐々に磁化回転が起こり、抵抗が変化している様子が見られる。(b) に示したように上部強磁性層に CCFA 薄膜を用いた場合にはこのような MR 曲線は観測されないことから、この原因は CCFA 薄膜によるものではなく、ピン層側の問題であると考えられる。そこで、同様の構造を持つ試料の断面 TEM 観察を行った。図を Fig. 5(a) の挿入図に示す。下部強磁性層の CCFA 薄膜の表面はラフネスが 0.2 nm 程度の非常にフラットな表面を持つ。その上部の白く見えるところが絶縁体の Al_2O_3 である。 Al_2O_3 の上部は非常にラフネスが大きく、 0.5 nm 程度の凹凸が見られる。ラフネスのある上部強磁性層は環流磁区が発生しやすいため、磁化が一方方向にそろいにくい。特異な MR 曲線の形状はこれが原因であると思われる。一方、上部強磁性層に CCFA 薄膜を用いた場合には、室温で 19.1%、5 K で 27.2% の TMR が得られた。TMR の大きさは CCFA 薄膜を上部または下部強磁性層のどちらに用いた場合でもほとんど同じである。この結果は Al_2O_3 上にも CCFA 薄膜が結晶化し、高いスピン分極率が得られていることを示している。他のハーフメタル系では単結晶膜上のエピタキシャル膜でしか MR が得られていないことを考えると、非常に画期的な結果であると言える。

Fig. 6 に 5 K での TMR から $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ のスピン分極率を 40 % として見積もった CCFA 薄膜のスピン分極率を示す。ここでは絶縁層の影響はないとして Jullière の式を用いて見積もった Co_2CrAl の

Fig. 5 Magnetoresistance curves at room temperature (RT) (inset: at 5 K) for MTJs using a CCFA film as (a) a lower ferromagnetic layer and (b) an upper ferromagnetic layer. The left inset in (a) shows a cross-sectional TEM image, in which the white part corresponds to an Al-O_x layer.

スピン分極率は16%, Co₂FeAl では46%の値が得られた。最近、白井らにより CCFA の Fe 置換量(x)とスピン分極率、及びディスオーダーとスピン分極率の関係が報告された⁸⁾。同報告によると、ほぼ100%のスピン分極率を持つ Co₂CrAl に Fe を置換していくとスピン分極率が低下し、Co₂FeAl では30%まで減少する。この結果は本論文とは全く異なる。また、L2₁ と B2 タイプのディスオーダー、すなわち Cr-Fe-Al 間のディスオーダーではわずかしきスピン分極率は低下しない。我々の得た薄膜が B2 構造だとすると、白井らの報告と全く異なる結果である。一方、Co-Cr 間のディスオーダーは著しくスピン分極率を低下させる⁸⁾。磁気特性の結果と合わせて考えると、Co-Cr 間のディスオーダーがスピン分極率を大きく低下させていると考えられる。Co-Cr 間のディスオーダーを減少させることでスピン分極率を増大できると考えられるが、このディスオーダーはエネルギー的に不利な状態にあるため⁹⁾、適切な熱処理や基板、バッファ層などを検討することで改善できると考えられる。

4. まとめ

RF マグネトロンスパッタリング装置にて熱酸化膜付き Si 基板上に Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al 薄膜を作製し、その構造と磁気特性、及びトンネル磁気抵抗特性を調べ以下の結果を得た。

- (1) Fe の添加量の増加に伴い構造が B2 構造から A2 構造に変化する。
- (2) $x=0\sim0.6$ の磁気モーメントは L2₁ や B2 構造で想定される磁気モーメントよりかなり小さい。X 線の構造解析では観測されない Co-Cr 間のディスオーダーが生じていると推察される。
- (3) CCFA($x=0.4$) 薄膜を用いた MTJ において、室温で最大 19% (5 K: 27%) の TMR を得た。SiO₂ や Al-O_x 絶縁層上部に作製した無配向多結晶膜を電極とした場合にも MR が得られたのはハーフメタル材料では初めてである。

謝辞 東北大学電気通信研究所の白井正文教授に第一原理計算によるハーフメタルのバンド構造に関する有益なご討論を頂きましたことを深く感謝いたします。また組成分析は東北大学金属材料研究所付属新素材設計開発施設の村上義弘氏により行われた。深く感謝いたします。本研究は科学

研究費補助金特定領域研究(14076202)ならびに科学技術振興費主要 5 分野の研究開発委託事業の IT プログラム、NEDO GRAND「NAME」、SCAT の研究助成、及び笹川科学研究助成により行われたものである。

Fig. 6 Fe content (x) dependence of the spin polarization calculated by using Jullière's model.

文 献

- 1) M. N. Baibich, J. Broto, A. Fert, N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich and J. Chazelas: Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- 2) G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, a. T. Filip, and B. J. van Wee: Phys. Rev. **B62**, R4790 (2000).
- 3) C. T. Tanaka, J. Nowak, and J. S. Moodera: J. Appl. Phys., **86**, 6239 (1999).
- 4) R. J. Soulen, Jr., J. M. Byers, M. O. 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).
- 5) T. Block, C. Felser and J. Windeln: Dig. Intermag. 2002, EE01 (Amsterdam, 2002).
- 6) K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Tezuka, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L419 (2003).
- 7) P. J. Webster: J. Phys. Chem. Solids **32**, 1221 (1971).
- 8) Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, Phys. Rev. B, submitted.
- 9) P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck: Landolt-Bornstein, ed. H. R. J. Wijn (Springer, Berlin, 1988) New Series Group III, Vol. 19C, p.75.
- 10) D. Orgassa and H. Fujiwara, T. C. Schulthess and W. H. Butler, Phys. Rev. **B60**, 13237 (1999).

2003 年 10 月 20 日受理, 2003 年 12 月 19 日採録