Fabrication of Magnetic Tunnel Junction with Co₂MnSi(110) Epitaxial Film

M. Hattori, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki

Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba-yama 6-6-05, Sendai 980-8579, Japan

According to Julliere's model, magnetic tunnel junctions (MTJs) with half-metallic electrodes lead to a large tunnel magnetoresistance (TMR) ratio. A Co₂MnSi Heusler alloy is theoretically expected to exhibit half-metallicity. We fabricated (110)-oriented epitaxial Co₂MnSi electrodes on sapphire substrates using W and Ta/W/Cr buffer layers. With the W buffer layer, we found that the W and Co₂MnSi layers formed a twin structure. However, with the Ta/W/Cr multi-buffer layers, we succeeded in fabricating a high-quality Co₂MnSi(110) epitaxial electrode. We fabricated a MTJ with the high-quality Co₂MnSi(110) electrode and investigated TMR effects in the MTJ. As a result, we observed a TMR ratio of about 40% at room temperature and 120% at 2 K.

Key words: tunnel magnetoresistance effect, magnetic tunnel junction, half-metal, Heusler alloy, temperature dependence, bias voltage dependence, crystal orientation

Co₂MnSi(110)エピタキシャル薄膜を用いた強磁性トンネル接合の作製

服部正志・桜庭裕弥・大兼幹彦・安藤康夫・宮崎照宣

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

1. はじめに

ハーフメタル (スピン分極率 $P=1$) 材料を強磁性層に用いたトンネル磁気抵抗素子 (MTJ) は, Julliere のモデルに従えば, 非常に大きなトンネル磁気抵抗 (TMR) 比を示すことが期待される¹⁾. 室温においてハーフメタル状態が実現すれば, MRAM や磁気ヘッドへの応用だけでなく, スピンフィルタ素子など様々な用途への応用が期待できる. ハーフメタル性を有すると考えられる材料として, 代表的なものは酸化物強磁性体とホイスラー合金が挙げられるが, 酸化物強磁性体はキュリー温度が ~ 300 K と低いため, 室温でのハーフメタル性の実現は非常に困難である. それに対してホイスラー合金, 特に Co 基のホイスラー合金はキュリー温度が ~ 800 K と高いため室温でのハーフメタル性の実現が期待できる. ホイスラー合金の一種である Co₂MnSi 合金は状態密度計算によるとハーフメタルであると報告されている^{2),3)}. さらに, 実験的にも我々のグループでは Co₂MnSi を(100)方位にエピタキシャル成長させた電極を用いた MTJ において, 570%もの非常に大きな TMR 比を低温で観測している⁴⁾. しかしながら, この接合の TMR 比は, 非常に大きな温度依存性を示すため, 室温において 70%程度であり, さらに非常に大きなバイアス電圧依存性を示すことも報告されている. このような温度・バイアス電圧依存性の原因の一つとして, フェルミ面がバンドギャップの伝導バンドに近いことが考えられているが⁵⁾, 詳しい原因は明らかではない. 我々は大きな温度・バイアス電圧依存性の改善の方法として Co₂MnSi ホイスラー合金の成長方位を変化させることに着目した. トンネリングは絶縁層に対して垂直方向の波数ベクトルの電子によるものが支配的となるため, 強磁性層の結晶面の違いによりトンネリングに寄与するエネルギーバンドが変化すると考えられる. 強磁性電極の結晶面方位と TMR の関係を調べた報告は単結晶の Fe を下部強磁性層に用いた Fe / Al-oxide / Co₅₀Fe₅₀ の MTJ に対しては存在し, TMR 比の結晶面方位依存性は Fe のバンド分散関係と対応している⁶⁾. Co₂MnSi 電極の結晶面方位と TMR の関係を明らかに

する為には, 既に報告している Co₂MnSi(100)と同等の結晶性並びに表面平坦性を有する良質なエピタキシャルホイスラー合金電極を作製する必要がある. またホイスラー合金は規則度の高い順に L2₁, B2, A2 と呼ばれる 3 つの構造を持つ規則合金であるが, 規則度の低下によりスピン分極率が低下するため^{7),8)}, 規則度の維持も重要となる. しかしながら, 結晶面方位を変化させることにより基板上への成長様式並びに表面エネルギーが変化し, 良質なエピタキシャル薄膜を作製することは容易ではない. 本論文では, 良質な Co₂MnSi(110)エピタキシャル薄膜の作製条件の検討と, それを下部電極として用いた MTJ の TMR 効果を調べた結果について述べる.

2. 実験方法

薄膜の成膜は超高真空中 (到達真空度 2×10^{-7} Pa) で, マグネトロンスパッタリング法を用いて行った. 基板にはサファイア a 面単結晶基板を用いた. 基板上に下地層として Ta, W, Cr の bcc 構造薄膜を成膜した. 成膜の際, 赤外線照射による加熱処理を行った. 下地層成膜時の基板温度を 200°C とし, 成膜後真空中にて 600°C の熱処理を 30 分間施した. 冷却後, 下地層上に Co₂MnSi を室温にて成膜し, 真空中熱処理を 400°C で 20 分間施した. Co₂MnSi の成膜には, Co, 43.7%; Mn, 27.95%; and Si, 28.35%組成の合金ターゲットを用いた. Co₂MnSi 層の結晶構造, 磁気特性等の評価用に作製したサンプルの構造を以下に示す.

Stack A ; Al₂O₃/W(20 nm)/Co₂MnSi(30 nm)Stack B ; Al₂O₃/Ta(20 nm)/W(20 nm)/Cr(20 nm)
/Co₂MnSi(30 nm)

Stack A では下地層として W のみを用い, Stack B では格子不整合を段階的に緩和させるために, 下地層として

Ta/W/Cr を成膜している．作製した薄膜の結晶構造解析には Cu K α 線を用いた X 線回折装置 (XRD) を使用した．また表面観察には原子間力顕微鏡 (AFM)，磁化測定には振動試料型磁力計 (VSM) を用いた．MTJ の構造は，Al₂O₃/Ta(20 nm)/W(20 nm)/Cr(20 nm)/Co₂MnSi(30 nm)/Al-oxide(1.3 nm)/Co₇₅Fe₂₅(5 nm)/IrMn(10 nm)/Ta(5 nm) であり，下部電極のみをホイスラー合金とした．絶縁層として下部強磁性層上に Al を成膜し，プラズマ酸化して Al-oxide を作製した．フォトリソグラフィ，Ar イオンミリングを用いて素子形状に微細加工を施した．素子の大きさは，8×8 μm^2 ~ 90×90 μm^2 である．直流四端子法を用いて磁気抵抗効果を測定し，測定温度を 2 K ~ 300 K で変化させた．MTJ の断面観察は透過型電子顕微鏡 (TEM) にて行った．

3. 実験結果

3.1 下地層，Co₂MnSi 層の結晶性評価

Figs. 1(a), (b)に Stack A, B の X 線回折パターン (2 θ / θ スキャン)および Co₂MnSi の(220)ピークに関して ω 測定を行った結果を示す．Stack A, B ともに，下地層および Co₂MnSi 層が(110)成長していることが分かる．また Stack A, B の ω スキャンスペクトルの半値幅 (FWHM) はそれぞれ 0.8 度，0.9 度であり，良好な(110)配向を有していることが分かる．なお，Stack A のピーク形状が一般的なガウス分布と異なっているが，これは後述するように Stack A では Co₂MnSi 層が双晶成長しているためであると考えられる．薄膜面内での結晶配向性を調べるため，Stack A の W および Co₂MnSi 層に対して極点測定を行った結果を Figs. 2(a), (b)にそれぞれ示す．各層の極点測定は，満足する回折条件が異なる

Fig. 1 XRD 2 θ / θ patterns for the Co₂MnSi films on sapphire substrate with (a) Stack A and (b) Stack B. Insets show rocking-curves for the corresponding Co₂MnSi(220) peaks.

ることを利用し積層構造において測定を行った．W 層の極点測定には膜面内方向に対して 45 度傾いた(200)面からの回折ピークを用い，Co₂MnSi 層の極点測定には A2 および B2 規則構造に起因する(400)，(200)面，および膜面内方向に対して約 35 度傾いた L2₁ 規則構造に起因する(111)面からの回折ピークを用いた．(110)方位に配向している薄膜では，これらの面は基板回転方向に対して 2 回対称性を持つが，図中に黒丸と黒三角のペアで示したように，W 層の(200)面からのピークは 2 回対称のピークが 2 組観測されている．これは W 薄膜が 2 つの結晶ドメインを持っている，つまり双晶成長していることを示している．このとき，2 つの結晶ドメインの隣接する回折ピークの間の角度は約 70 度である．また，Co₂MnSi 層についても同様に(400)，(200)面のピークは 2 回対称の回折ピークが 2 組観測され，双晶成長していることがわかる．さらに Co₂MnSi 層からの回折強度は小さく，ノイズが大きいことから，膜面内の配向性が悪く，格子歪みを多く含む構造となっていると考えられる．サファイア基板上の bcc 系元素の薄膜成長に関して，基板の原子配列の影響により初期成長段階は hexagonal で成長し，ある成長段階から bcc(110)配列となることが報告されている^{9,10}．Fig. 3 に，そのような場合の bcc 系元素の表面模式図を示す．hexagonal から bcc(110)に変化する際には，数通りの原子配置の仕方が存在し，その結果，双晶成長が起こると考えられる．Fig. 3 のように成長した場合，2 つの結晶ドメインの間の角度は 70.5 度となり，実験結果と一致する．また，このような成長は基板と成長薄膜との格子不整合が大きいほど顕著になると考えられる．Stack A では基板と W 層および W 層と Co₂MnSi 層の間の格子不整合が大きい (それぞれ 6.0%，12.1%)，双晶成長を起こし易いと考えられる．Fig. 4 に Stack B の Ta, W, Cr 下地層，および Co₂MnSi 層に対して極点測定を行った結果をそれぞれ示

Fig. 2 XRD pole-figure measurements for (a) Co₂MnSi(111), (200) and (400) peaks originating from A2, B2 and L2₁ structures of Co₂MnSi film, respectively; and for (b) W(200) peak (Stack A).

す. Ta, W 層については双晶に起因するピークが観測されるが, Cr 層では1組の回折ピークのみが観測され, 単晶成長していることがわかる. なお Fig. 4 (d)において, $\phi=90$ 度, 270 度に比較的大きなピークが観測されているが, これらは基板に起因するピークであると考えられる. 以上の結果から, Stack B では Ta, W, Cr が基板との格子不整合を除々に緩和し, 双晶成長を抑制したことを示している. このような下地層上に Co_2MnSi を成長させることで単晶成長した Co_2MnSi 層が得られることが Fig. 4(a)の Co_2MnSi の極点測定結果で確認できる. また, Stack A と比較し

Fig. 3 Schematic configuration for bcc elements grown on a sapphire substrate (top view).

Fig. 4 XRD pole-figure measurements for (a) $\text{Co}_2\text{MnSi}(111)$, (200) and (400) peaks originating from L_{21} , B_2 and A_2 structures of Co_2MnSi film, respectively; (b) $\text{Cr}(200)$, (c) $\text{W}(200)$ and (d) $\text{Ta}(200)$ peaks (Stack B).

て Co_2MnSi の回折強度が増大し, 面内での配向性が大幅に改善されたことも分かる. さらに(200), (111)の B_2 , L_{21} 規則構造に起因する回折ピークも明瞭に観測され, L_{21} 構造を含む Co_2MnSi 層となっていることが分かる.

3.2 Co_2MnSi 薄膜の表面像測定, 磁化測定結果

Figs. 5(a), (b)に Co_2MnSi 薄膜表面の AFM 観察像を Stack A, B に関してそれぞれ示す. 表面平均粗さ (R_a) はそれぞれ 2.8Å , 2.3Å と比較的平坦な表面像が得られている. Stack A の表面形態は, 結晶粒が多く見られる構造となっており, 表面粗さが多少大きい. Stack B ではステップ状の段差も見られ, 良好な表面像が得られている. X 線回折の結果を併せて考えると, このような表面状態の改善は双晶の抑制によるものであるといえる. Figs. 6(a), (b)に VSM で容易軸方向に測定した磁化曲線を Stack A, B に関してそれぞれ示す. 飽和磁化 (M_s) の値はそれぞれ Stack A で約 900 emu/cc , Stack B で約 800 emu/cc の値を示した. Bulk の Co_2MnSi の飽和磁化の値は約 1050 emu/cc と報告されており¹¹⁾, 作製した薄膜では Bulk の値のそれぞれ 9 割, 8 割程度の値しか得られていない. この理由とし

Fig. 5 AFM images of the $\text{Co}_2\text{MnSi}(110)$ film surface for (a) Stack A and (b) Stack B.

Fig. 6 M-H curves for the $\text{Co}_2\text{MnSi}(110)$ films for (a) Stack A and (b) Stack B.

て薄膜化したことによる薄膜内部の格子欠陥、歪みによる磁化の減少が考えられる。なお、Stack A に対して Stack B では磁化が 100 emu/cc ほど小さい。Co₂MnSi 層成膜後の加熱温度の上昇に伴い XRD による Cr 層の回折ピーク強度の減少を確認しており、磁化の減少は下地層に用いた Cr 層の Co₂MnSi 層への拡散が原因であると考えている。

3.3 Co₂MnSi(110)下部電極を用いた磁気抵抗素子の TMR 効果

Stack B の下部電極層を有する MTJ を作製し、その TMR 特性

Fig. 7 Cross-sectional TEM image for the MTJ with Co₂MnSi(110) film. Inset shows expanded TEM image at the ferromagnetic electrodes / barrier interfaces.

Fig. 8 Dependence of the TMR ratio on temperature for MTJs with Co₂MnSi(110), Co₂MnSi(100), and CoFe bottom electrodes. Inset shows MR curves for the MTJ with Co₂MnSi(110) film measured at 2 K and 300 K.

を調べた。Fig. 7 には作製した MTJ の断面 TEM 観察像を示す。TEM 像により下地層、Co₂MnSi 層は単晶成長しており、さらに絶縁層 / 強磁性層の界面は非常に平坦であることがわかる。Fig. 8 に TMR 比の測定温度依存性を比較のため Co₂MnSi(100) / Al-oxide / CoFe および CoFe / Al-oxide / CoFe 接合の結果と併せて示す¹²⁾。また、図中に Co₂MnSi(110)電極 MTJ の 2 K, 300 K で測定した磁気抵抗曲線を示す。磁気抵抗曲線は典型的なスピントラップタイプの曲線であり、2 K において約 120%, 室温において約 40% の TMR 比を示した。Co₂MnSi(100)電極を用いた MTJ では TMR 比は 2 K で約 160%, 室温で約 70% であり、作製した (110)電極 MTJ の TMR 比は若干小さいといえる。Co₂MnSi(110)を用いた接合の TMR 比の測定温度依存性は Co₂MnSi(100)を用いた接合同様に大きく、結晶面方位による明確な違いは見られない。TMR 比が小さいことおよび温度依存性の改善が見られなかった原因として Co₂MnSi 層 / Al-oxide 層界面状態の最適化が不十分である可能性もある。作製した (110)電極 MTJ では、(100)電極のものと比較して、表面の原子配列の違いにより酸化条件が異なると考えられる。したがって、界面状態の最適化を行った上で (100)結晶方位の MTJ と比較および議論をする必要がある。

4. まとめ

サファイア基板上に W 下地層、もしくは Ta/W/Cr 下地層を用いて Co₂MnSi ホイスラー合金薄膜を成長させた。W 下地層を用いた場合、双晶成長してしまい、良質な Co₂MnSi 薄膜が得られなかった。しかし Ta/W/Cr 下地層を用いることで単晶化に成功した。この単晶化した Co₂MnSi(110)ホイスラー合金を下部電極に用いた MTJ を作製し磁気抵抗効果を測定した。その結果、2 K で約 120%, 300 K において約 40% の TMR 比が得られた。これは、Co₂MnSi(100)エピタキシャル電極を用いた MTJ と比較して若干低い。また Co₂MnSi(100)の MTJ と同様に大きな温度依存性が観測された。この原因の詳細は不明であるが、界面状態の最適化を行った上で (100)電極 MTJ との比較をし、詳細な議論を行う必要があると考えられる。

謝辞 本研究の一部は文部科学省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「高機能・超低消費電力メモリの開発」および NEDO の補助金によって行われた。本研究の一部は東北大学電気通信研究所ナノ・スピン実験施設で行った。

References

- 1) M. Julliere: *Phys. Lett. A*, **54**, 225, (1975).
- 2) S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi and S. Asano: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 2152, (1995).
- 3) I. Galanakis, P. H. Dederiches and N. Papanikolaou: *Phys. Rev. B*, **66**, 174429, (2002).
- 4) Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma and T. Miyazaki: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 192508, (2006).
- 5) Y. Sakuraba, T. Miyakoshi, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma and T. Miyazaki: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 052508, (2006).

- 6) S. Yuasa, T. Sato, E. Tamura, Y. Suzuki, H. Yamamori, K. Ando and T. Katayama: *Europhys. Lett.*, **52**, pp.344, (2000).
- 7) S. Picozzi, A. Continenza and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B*, **69**, 094423 (2004).
- 8) Y. Miura, K. Nagao and M. Shirai: *Phys. Rev. B*, **69**, 144413 (2004).
- 9) R. C. C. Ward, E. J. Grier and A. K. Petford-Long: *J. Mater. Sci.*, **14**, 533, (2003).
- 10) V. Odero, C. Dufour, K. Dumesnil, A. Mougin, Ph. Mangin and G. Marchal: *Phil. Magzn. Lett.*, **78**, 419, (1998).
- 11) S. F. Cheng, B. Nadgorny, K. Bussmann, E. E. Carpenter, B. N. Das, G. Trotter, M. P. Raphael and V. G. Harris: *IEEE. Trans. Magn.*, **37**, 2176, (2001).
- 12) Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma and T. Miyazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L1100, (2005).

2006 年 10 月 17 日受理, 2007 年 1 月 23 日採録