Fabrication of Highly (100) Oriented Co_2MnGe Thin Films and Magnetic Tunnel Junctions with Co_2MnGe (100) Film on Non-single-crystal Substrate

M. Takano, S. Yoshimura^{*1}, Y. Takeda, H. Asano, and M. Matsui^{*2}

Department of Crystalline Materials Science, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

The fabrication of highly (100) oriented Co_2MnGe thin film by using a Cr buffer layer and an underlayer deposited under various conditions on a thermally oxidized Si substrate was investigated. The main results are as follows : (1) The Cr buffer layer deposited under optimized conditions had a strong (100) orientation on the Ni-Ta underlayer. (2) The Co_2MnGe layer had a strong (100) orientation on the (100) oriented Cr buffer layer with a large saturation magnetization of 860 emu/cc, which is almost the same as the case of the (100) epitaxial Co_2MnGe layer fabricated on an MgO (100) substrate. As a result, we succeeded in fabricating a magnetic tunnel junction of $\text{MnIr}(100)/\text{Co}_2\text{MnGe}(100)/\text{MgO}(100)/\text{Co}_2\text{MnGe}(100)/\text{Cr}(100)$ with a low surface roughness on a thermally oxidized Si substrate.

Key words: Heusler alloy, magnetic tunnel junction, underlayer, crystallographic orientation

非単結晶基板上における(100)高配向 Co_2MnGe 薄膜及び それを用いた強磁性トンネル接合の作製

高野雅志・吉村哲^{*1}・竹田陽一・浅野秀文・松井正顕^{*2}

名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻, 名古屋市千種区不老町 (〒464-8603)

1. はじめに

近年, スピン分極率の高いハーフメタルの研究が盛んに行われており, 強磁性トンネル接合(MTJ)用の強磁性層や半導体へのスピン偏極電流注入源としての応用が期待されている。特に最近では, キュリー温度が高いホイスラー合金が注目されており, L_{21} 構造の $\text{Co}_2\text{MnSi}(100)$ 単結晶薄膜¹⁾ や $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}(100)$ 単結晶薄膜²⁾ を用いて作製した MTJ において, 低温で数 100% の大きなトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果が得られることが報告され, ハーフメタルを用いた高性能磁気ヘッドや大容量磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)の実現が期待されている。しかしながら, MTJ を磁気ヘッドや MRAM に応用する場合, MTJ は磁気シールドや配線の上に作製しなければならないため, $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板上に作製されている上述の MTJ は磁気ヘッドや MRAM への適用が難しいことが懸念される。一方, 非単結晶基板である熱酸化膜付 Si 基板上に直接作製されたホイスラー合金を有する MTJ^{3,4)} の場合は TMR 比が高々 50% と, 大きな値は得られていない。この要因としては, そのホイスラー合金薄膜において, 結晶化および規則化が不十分であることや, アニールによる表面平坦性の劣化が考えられる。

一方, $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板上に作製された(100)配向の Cr 層をバッファ層として用いることにより, (100)配向した平坦なホイスラー合金膜が得られることが報告されている⁵⁾。よって, 熱酸化膜付 Si 基板上に Cr バッファ層を(100)配向化させることができれば, 表面平坦性に優れた(100)配向のホイスラー合金薄膜が形成されることが期待される。しかしながら, 熱酸化膜付 Si 基板などの非単結晶基板上に作製された Cr 薄膜は, 通常, 多結晶無配向もしくは原子最密面である(110)面が優先的に配向することから, Cr バッファ層を(100)配向化させる下地層を新たに用いなければならない。この下地層に関して, 磁気シールド層や配線層の結晶構造に影響されることなく, Cr バッファ層を(100)配向させなければならない

こと, 記録読み出しのためのセンス電流に対して高抵抗となっ

てはならないことなどから, アモルファス構造で電気伝導性の高い材料が好ましいと考えられる。

また, 表面が大気暴露されたアモルファス Ta 薄膜上に, 基板温度 250°C で bcc Cr 合金薄膜を製膜することにより, その結晶配向が(100)となることが報告されている⁶⁾。

そこで本研究では, 下地層材料, 下地層表面への酸素暴露量, Cr バッファ層製膜時の基板温度を変化させることにより Cr バッファ層を(100)配向化させ, その上に表面平坦性の高いホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{MnGe}(100)$ 薄膜を作製することを目的とした。また, Co_2MnGe と格子整合性の良い MgO を絶縁層として用いた, $\text{MnIr}(100)/\text{Co}_2\text{MnGe}(100)/\text{MgO}(100)/\text{Co}_2\text{MnGe}(100)/\text{Cr}(100)$ エピタキシャル MTJ の作製も試みた。

2. 実験方法

積層膜は, イオンビームスパッタリング法を用いて熱酸化膜付 Si 基板上に作製した。まず, 室温で Ta もしくは Ni-Ta 下地層(15 nm)を製膜し, その表面に酸素分圧 1×10^{-5} Torr の条件下で 10, 100 秒の酸素暴露 (100, 1000 L (Langmuir); $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$) または大気 3 分間暴露を施した。そして基板温度 250~380°C において, Cr バッファ層(60 nm)を製膜した。その後, 基板温度 250°C で Co_2MnGe ホイスラー合金層 (60 nm)を製膜した。

MTJ の積層構造は Cu キャップ層(30 nm) / $\text{MnIr}(10 \text{ nm})$ / $\text{Co}_2\text{MnGe}(7.5 \text{ nm})$ / $\text{MgO}(3 \text{ nm})$ / $\text{Co}_2\text{MnGe}(10 \text{ nm})$ / Cr バッファ層(20 nm) / 下地層(15 nm) / 熱酸化膜付 Si 基板とした。製膜温度

*1 現在, 九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門, 福岡市西区元岡 7 4 4 番地 (〒819-0395)

*2 現在, 豊田理化学研究所, 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1-1 (〒480-1192)

は下地層は室温とし、Cr バッファ層から Cu キャップ層まではすべて 250℃とした。また MTJ 作製後、真空中で 250℃、1 時間アニールを行い、その後 1 kOe の磁場中冷却を行った。

積層膜や MTJ の結晶構造は X 線回折(XRD)、表面ラフネスは原子間力顕微鏡(AFM)、磁気特性は試料振動型磁力計(VSM)により評価した。

MTJ は、フォトリソグラフィプロセスおよびイオンミリングを用いて $30 \times 30 \mu\text{m}^2 \sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ のサイズの接合に加工した。

3. 実験結果および考察

3.1 アモルファス金属下地層の検討

下地層材料として、Cr(100)配向膜が得られると報告されている Ta, さらに Ta が高温加熱の際に結晶化してしまうことを懸念して共晶点付近の Ni-Ta 合金についても検討した。Ni-Ta 合金薄膜はアモルファス構造を有し、そしてその薄膜上においても、特定の条件において製膜された Cr 合金薄膜の結晶配向が(100)となることが報告されている⁷⁾。その結果、室温で製膜した場合、Ta 薄膜はアモルファス構造であり、 $\text{Ni}_{100-x}\text{Ta}_x$ 薄膜も $x=27\sim52$ のときにアモルファス構造であった。また製膜後、300℃程度の加熱を施しても、Ta, Ni-Ta いずれも結晶化しなかった。よって、以降の実験では a-Ta または a-Ni₅₈Ta₄₂を下地層として用いることにした。

3.2 Cr (100) 配向膜の作製

本節では、下地層材料、下地層表面への酸素暴露量、Cr 製膜時の基板温度に着目して Cr 薄膜の(100)配向化を試みた。

Fig. 1 に、a-Ta または a-Ni-Ta 下地層表面への酸素暴露量を変化させて Cr 薄膜を製膜したときの Cr 層/下地層二層膜の X 線回折パターンを示す。図中に示した点線はバルク値からの計算位置である。このときの基板温度は 320℃とした。下地層を用いず、熱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Cr films fabricated on (a) a-Ta or (b) a-Ni-Ta underlayer / thermally oxidized Si substrate, with and without oxygen (air) exposure to underlayer surfaces.

酸化膜付 Si 基板上に直接製膜した Cr 単層膜の X 線回折パターンも同時に示す。Cr 単層膜の場合には、はっきりとした Cr(110)および弱い Cr(200)ピークが見られることから多結晶無配向構造を有していることがわかる。一方、下地層を用い、下地層表面に酸素暴露を行うことによって Cr の配向に大きな変化が見られる。a-Ta 下地層を用いた場合、酸素暴露を行わないときには Cr(110), (200)ピークが見られ、多結晶構造であるが、酸素暴露を行うことにより Cr(200)ピークのみが見られるようになり、(100)配向となることがわかる。また、a-Ni-Ta 下地層を用いた場合、酸素暴露を行わないときには(100)配向となり、酸素暴露を行うことにより多結晶構造となることがわかる。このようにアモルファス下地層および下地層表面への酸素暴露を用いることにより、Cr 薄膜の結晶配向が変化し、その材料および暴露量を最適化することにより(100)配向化することがわかった。

Fig. 2 に、Cr 製膜時の基板温度を変化させて作製したときの Cr 層/下地層二層膜の X 線回折パターンを示す。酸素暴露条件はそれぞれの下地層で Cr(100)配向膜が得られた条件、a-Ta の場合には 1000 L, a-Ni-Ta の場合には酸素暴露なしとした。Cr 薄膜の結晶配向は、下地層材料の種類にかかわらず基板温度によって大きく変化し、250℃、320℃では強い(100)配向、380℃では多結晶無配向であることがわかる。

以上のように、Cr 薄膜の結晶配向は下地層材料、下地層表面への酸素暴露量、Cr 製膜時の基板温度に大きく依存した。この原因としては、薄膜の成長様式が下部層の表面エネルギー、上部層の表面エネルギー、下部層と上部層との界面エネルギーで決まることから^{8,9)}、今回は下地層と Cr との界面エネルギー、Cr の表面エネルギーなどが主に関係していると考えられる。まず下地層材料による結晶配向変化についての考察を界面エネルギーの観点から行う。Cr-Ta, Cr-Ni の二元系合金状態図から Cr は Ta と二相分離しやすく、Cr は Ni に約 30at%まで固溶することが可能である。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Cr films fabricated on (a) a-Ta or (b) a-Ni-Ta underlayer/thermally oxidized Si substrate at various temperatures.

したがって a-Ta 下地の場合、Cr は a-Ta との界面エネルギーが大きく、界面を小さくするために島状成長に近い成長をすることを考えられる。一方、a-Ni-Ta 下地の場合、Cr と Ni が界面で固溶することによって Cr と a-Ni-Ta との界面エネルギーが a-Ta の場合に比べ小さくなり、より層状成長に近い成長をすることを考えられる。このとき、要因は定かではないが、島状成長する場合は多結晶無配向しやすくなり、層状成長する場合は(100)配向しやすくなったものと考えられる。

次に酸素暴露を行った際の結晶配向変化についての考察を酸素親和性の観点から行う。Ta は Ni よりも酸素親和性が大きく、酸素暴露を行った際に a-Ta 上では化学吸着酸素が多いのに対し、a-Ni-Ta 上では化学吸着酸素のほか物理吸着酸素も多く存在すると考えられる。この状態から基板加熱を行うと、a-Ta 下地の場合は表面の酸素が多く残留するが、a-Ni-Ta 下地の場合は表面の物理吸着酸素が脱離すると考えられる。そしてそのような表面状態を有する下地層上に Cr 薄膜を作製すると、a-Ta 上では Cr も酸素親和性は大きいので Cr は層状成長に近い成長をし、a-Ni-Ta 上では表面に酸素がある部分とない部分とで Cr の成長が異なる結果、島状成長に近い成長をすることを考えられる。その結果、上記の下地層材料による結晶配向変化についての考察と同様、前者においては(100)配向となるが、後者においては多結晶無配向となったものと考えられる。

Cr 製膜時の基板温度による結晶配向変化についての考察も行う。この原因としては Cr 薄膜のマイグレーションが関係していると考えられる。250°C、320°Cでは Cr 薄膜のマイグレーションが小さく下地拘束の影響が大きいことから、上述したような層状成長に近い成長をすることを考えられる一方、380°Cではマイグレーションが大きく下地拘束の影響が小さいことから、上述したような島状成長に近い成長をすることを考えられ、その結果、これまでの議論と同様、前者においては(100)配向となるが、後者においては多結晶無配向となったものと考えられる。

次に Cr の表面エネルギーの観点から考察を行う。Cr の表面エネルギーは(110)面で 1029 erg/cm²、(100)面で 1228 erg/cm²であり、そのエネルギー差は約 200 erg/cm²である一方、同じく BCC 構造をもつ Fe の(110)面と(100)面の表面エネルギー差は 725 erg/cm²であり、Cr は他の材料と比較して差が小さいことが報告されている¹⁰⁾。そのため、Cr は Fe よりも(100)配向しやすいと考

えられる。そこで Fe についても、Cr が(100)配向を示す a-Ni-Ta 下地層上に酸素暴露なしという条件下で作製し、Cr との結晶配向の比較を行った。このときの X 線回折パターンを Fig. 3 に示す。X 線回折パターンから、Cr は(200)ピークのみが見られ(100)配向しているのに対し、Fe は(110)ピークのみで(110)配向していることがわかる。したがって、やはり表面エネルギーも今回の結晶配向変化に大きく関係していると考えられる。

これらのことから、本研究では、上記のように製膜条件を変化させることにより表面エネルギー、界面エネルギーの値が変化し、その結果 Cr の結晶配向に大きな変化が見られたと考えられる。

3.3 Co₂MnGe 薄膜の結晶構造と磁気特性

Co₂MnGe 薄膜の作製にあたり、ターゲットには薄膜が化学量論組成となるように調整した組成のものを用いた。このとき得られた薄膜組成は Co₅₁Mn₂₄Ge₂₅ であった。

次に、以下のような積層構造の Sample A~C を作製し、Co₂MnGe 薄膜の結晶構造と磁気特性を調べた。Sample A は Co₂MnGe(60 nm) / Cr(60 nm) / MgO(100)基板、Sample B は Co₂MnGe(60 nm) / Cr(60 nm) / Ni-Ta(15 nm) / 熱酸化膜付 Si 基板、Sample C は Co₂MnGe(60 nm) / Cr(60 nm) / 熱酸化膜付 Si 基板である。Sample B における Cr バッファは 3.2 節で最適化された a-Ni-Ta 下地層上に酸素暴露なし、基板温度 250°C の条件下で製膜を行った。Sample A~C の Cr、Co₂MnGe 薄膜はすべて 250°C で製膜を行い、製膜後の高温アニールは行わなかった。Fig. 4 に Sample A~C の X 線回折パターンを示す。Sample A、B は共に、Co₂MnGe において(200)、(400)ピークのみ見られることから(100)配向していることがわかり、かつ少なくとも B2 構造であることがわかる。しかし、L2₁ 構造の規則線である(111)ピークは、とりわけ多結晶配向膜である Sample B において確認がむずかしく、L2₁ 構造であるかどうかは不明である。このとき、Sample B の ω スキャンにおける半値幅 (FWHM) は Cr(200)ピークにおいて 3.4°、Co₂MnGe(400)ピークにおいて 4.6° であった。この値は、1 節で紹介した Ref. 6) の Ta 上に作製された Cr 合金(100)配向膜における Cr 合金(200)ピークの ω スキャンにおける FWHM(7.7°)と比較してはるかに小さく、今回得られた Cr、Co₂MnGe 薄膜が文献の結果より(100)に高配向していることを示

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Cr or Fe films fabricated on a-Ni-Ta underlayer/thermally oxidized Si substrate.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Samples A-C.

Fig. 5 AFM image of Co_2MnGe thin film surface.

している。一方、Sample C では $\text{Co}_2\text{MnGe}(220)$, (400) ピークが見られていることから多結晶無配向であり、 (200) ピークが見られないので A2 構造である。また飽和磁化は Sample A, B はともに 860 emu/cc であり、Sample C では 550 emu/cc であった。これらのことから、Sample A と B においては $\text{Cr}(100)$ 膜にエピタキシャル的に $\text{Co}_2\text{MnGe}(100)$ 膜が成長しており、その結果、Sample C と比較して規則化が促進され、高い飽和磁化が得られたと考えられる。

以上のように、 $\text{MgO}(100)$ 基板上に作製した $\text{Co}_2\text{MnGe}(100)$ 単結晶膜の場合と同程度の飽和磁化が、 MgO 基板の場合と同じ製膜条件下で、熱酸化膜付 Si 基板上 / Ni-Ta 上に作製した $\text{Co}_2\text{MnGe}(100)$ 配向膜において得られることを確認した。

3.4 Co_2MnGe 薄膜を用いた MTJ の作製

本節では、前節で得られた a- Ni-Ta 下地層上に (100) 配向した $\text{Co}_2\text{MnGe} / \text{Cr}$ 薄膜を用いて MTJ を作製し、その結晶構造、平坦性、磁気特性、およびトンネル磁気抵抗特性を調べた。積層構造は Cu キャップ層 (30 nm) / $\text{MnIr}(10 \text{ nm})$ / $\text{Co}_2\text{MnGe}(7.5 \text{ nm})$ / $\text{MgO}(3 \text{ nm})$ / $\text{Co}_2\text{MnGe}(10 \text{ nm})$ / Cr バッファ層 (20 nm) / Ni-Ta 下地層 (15 nm) / 熱酸化膜付 Si 基板とした。ここで、別途作製した $\text{Co}_2\text{MnGe}(10 \text{ nm})$ / Cr バッファ層 (20 nm) / Ni-Ta 下地層 (15 nm) / 熱酸化膜付 Si 基板の Co_2MnGe (400) ピークにおける ω スキャンの FWHM は 6.0° 、表面ラフネス R_a は Fig. 5 に示すように 0.30 nm であり、平坦な $\text{Co}_2\text{MnGe}(100)$ 配向膜が得られていることを確認した。作製した MTJ の X 線回折パターンを Fig. 6(a) に、磁化曲線を Fig. 6(b) に、磁気抵抗曲線を Fig. 6(c) に、それぞれ示す。Fig. 6(a) において、 $\text{Cr}(200)$, $\text{Co}_2\text{MnGe}(200)$, (400) , $\text{MnIr}(200)$, $\text{Cu}(200)$ ピークのみが見られている。このことは、 Cr バッファ層から Cu キャップ層まですべてエピタキシャル的に (100) 成長していることを示唆しており、 $\text{Co}_2\text{MnGe}(100) / \text{MgO}(100) / \text{Co}_2\text{MnGe}(100)$ 構造を有するエピタキシャル MTJ が形成されていると考えられる。また Fig. 6(b) の磁化曲線から、上部 Co_2MnGe 薄膜も下部と同程度の飽和磁化が得られていることから、上部 Co_2MnGe 薄膜も高い規則度を有していると考えられる。さらに、上部 Co_2MnGe 薄膜において明確な磁化曲線のシフトが見られることから、反強磁性層である MnIr によって磁化方向が明確に固定されていることもわかる。Fig. 6(c) に、平坦性および規則性にすぐれた $\text{Co}_2\text{MnGe}(100)$ 薄膜を用いて作製した (100) エピタキシャル MTJ における室温での磁気抵抗曲線を示す。磁化曲線に対応した

Fig. 6 (a) X-ray diffraction pattern and (b) hysteresis loop of MTJ and (c) MR curve of MTJ.

磁気抵抗曲線が得られているものの、TMR 比は室温で 1.8% 、 4.2 K においても 2.6% と小さな値となった。ここで、接合抵抗は、 MgO 絶縁層膜厚から予想される値より $2 \sim 3$ 桁程度小さかった。これらのことから、高い TMR 比が得られなかった原因としては、イオンビームスパッタリング法で作製した MgO 絶縁層の品質が高くなかったことが考えられる。

以上のように、熱酸化膜付 Si 基板上にスピンプルプ型の $\text{MnIr}(100) / \text{Co}_2\text{MnGe}(100) / \text{MgO}(100) / \text{Co}_2\text{MnGe}(100) / \text{Cr}(100)$ 構造を有する MTJ を作製することができた。しかしながら、得られた TMR 比は小さく、とりわけ MgO 絶縁層の品質を向上させる必要がある。

4. まとめ

Cr 薄膜の結晶配向は下地層の材料, 下地層表面への酸素暴露量, Cr 製膜時の基板温度などの製膜条件によって大きく変化し, それらを最適化することにより a-Ni-Ta 下地層上にCr(100)配向膜を作製することができた. この製膜条件による結晶配向の変化には, 表面エネルギー, 界面エネルギーが関係していると考えられる. そして, その Cr(100)配向膜をバッファ層として作製した Co₂MnGe(100)配向膜は, MgO(100)基板上に作製した場合と同程度の飽和磁化を持つこと, 表面ラフネスが小さいことを確認した. さらには熱酸化膜付 Si 基板上におけるスピントラップ型の MnIr(100) / Co₂MnGe(100) / MgO(100) / Co₂MnGe(100) / Cr(100)構造を有する MTJ を作製することに成功した.

References

- 1) Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **44**, L1100 (2005).
- 2) T. Marukame, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Uemura, and M.

- Yamamoto: *Appl. Phys. Lett.* **88**, 262503 (2006).
- 3) K. Nakajima, G. Fen, C. Caillol, L. S. Dorneles, M. Venkatesan, and J. M. D. Coey: *J. Appl. Phys.* **97**, 10C904 (2005).
- 4) H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L984 (2004)
- 5) Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **44**, 6535 (2005).
- 6) H. Kataoka, T. Kanbe, H. Kashiwase, E. Fujita, Y. Yahisa, and K. Furusawa: *IEEE. Trans. Magn.* **31**, 2734 (1995).
- 7) Y. Matsuda, K. Sakamoto, Y. Takahashi, K. Tanahashi, T. Kanbe, A. Kato, and Y. Hosoe: *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 3053 (2001).
- 8) A. W. Adamson: *Physical Chemistry of Surfaces*, P.265. Interscience, New York (1960).
- 9) A. Dupre: *Theorie Mecanique de la Chaleur*, p.2883. Paris (1869).
- 10) J. M. Zhang, F. Ma, and F. W. Xu: *Surf. Interf. Anal.*, **35**, 662 (2003).

2007 年 2 月 28 日 受理, 2007 年 11 月 13 日 採録