

氏名	さくらば ゆうや 桜庭 裕 弥		
授与学位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成19年3月27日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻		
学位論文題目	Co ₂ MnSi ハーフメタル電極を用いた強磁性トンネル接合の作製と評価		
指導教員	東北大学教授 宮崎 照宣		
論文審査委員	主査 東北大学教授 宮崎 照宣	東北大学教授 佐久間昭正	
	東北大学教授 北上 修	東北大学助教授 安藤 康夫	

論文内容要旨

背景・研究目的

近年, 電子の持つ電荷とスピンの2つの自由度を統括的に取り扱うことによって新たな機能を有するデバイスの創製, 物理現象の解明を目指した試みが積極的に行われている. このような研究分野はスピントロニクスと呼ばれ, 現在のナノサイエンス分野の1つの柱である.

スピントロニクス分野における極めて重要な成果の1つとして室温におけるトンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) の発見が挙げられる. TMR 効果とは2つの強磁性層の間に薄い絶縁層を挟みこんだ3層構造, いわゆる強磁性トンネル接合 (MTJ) において, 薄膜面直方向に対し電流を流した際, 2つ強磁性層の磁化の平行状態と反平行状態によってトンネル抵抗 (R) が変化する現象である. 現在, TMR 効果を利用して超高感度な磁気センサー (TMR ヘッド) や磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) といった新規デバイスの開発が期待されている. TMR 効果におけるトンネル抵抗の変化率 (TMR 比) は磁化の平行状態と反平行状態における抵抗をそれぞれ R_P , R_{AP} とし, $(R_{AP} - R_P)/R_P \times 100(\%)$ で定義されるが, この大きさは2つの強磁性電極のspin分極率 P_1, P_2 を用い $2P_1P_2/(1-P_1P_2)$ で与えられることが Julliere によって報告されている. すなわち, spin分極率の高い強磁性材料を電極として用いることによって自ずと大きな TMR 比が得られることが理解される. MTJ を TMR ヘッドや MRAM などのアプリケーションに用いる場合, その高出力化のためには可能な限り大きな TMR 比が求められるが, 本研究が開始される2003年以前に一般的に作製されていた3d強磁性体 (Fe, CoFe, NiFe *etc.*) と Al-O 障壁層を組み合わせた MTJ では, 3d強磁性体の持つspin分極率 ($P < 0.6$) から実現可能な TMR 比の最大値は室温で70%, 低温で100%に制限されていた. そのような背景から注目を集めることになったのが, ハーフメタルと呼ばれる強磁性材料である. ハーフメタルとはフェルミレベル (E_F) 近傍において片方のspinバンドにのみエネルギーギャップを持つ物質であり, spin分極率 $P=1$ を有する. ハーフメタルを両強磁性電極に用いることによって Julliere の式より理想的には無限大の TMR 比が得られることになり, これまでの報告値を上回る巨大な TMR 比が得られることが期待される. 本研究では, 理論的にハーフメタルとして予測されるフルホイスラー合金 Co₂MnSi と Co₂MnAl を電極とし, 強磁性トンネル接合を作

製することによって、そのハーフメタル性を反映した巨大な TMR 効果を観測することを目的として研究を行った。

実験方法

試料は超高真空マグネトロンスパッタ装置によって作製した。作製した MTJ の基本的な膜構成は $\text{MgO}(001)\text{-sub.}/\text{Cr}(40\text{ nm})/\text{Co}_2\text{MnZ}(30)/\text{Al-O}$ or $\text{MgO}/\text{CoFe}(5)/\text{IrMn}(10)/\text{Ta}(5)$ である。まず、 $\text{MgO}(001)$ 単結晶基板に $\text{Cr}(001)$ エピタキシャル膜をバッファ層として成膜することにより基板の表面ラフネスと Co_2MnZ ($Z = \text{Al, Si}$) と $\text{MgO}(001)$ 基板との格子不整合を改善した。 Co_2MnZ ($Z = \text{Al, Si}$) は基板温度室温にて成膜を行い、ポストアニール処理を施すことによって平坦な表面ラフネスとホイスラー合金の高い規則構造の両立を目指した。また、成膜は $\text{Co}_{2.00}\text{Mn}_{1.28}\text{Z}_{1.30}$ と組成調整を行った合金ターゲットを用いて行うことにより、作製される薄膜組成が可能な限り化学量論組成になるようにした。 Co_2MnZ 下部電極の最適化の後、 Al-O 障壁層もしくは MgO 障壁層を用いることによって MTJ を作製した。 Al-O 障壁層は Co_2MnZ 下部電極上に 1.0-1.3 nm の Al を成膜した後、プラズマ酸化することによって形成し、 MgO 障壁層は MgO の焼結体ターゲットから rf-sputter によって直接的に成膜することによって形成した。全ての MTJ はフォトリソグラフィと Ar イオンミリングによって 4 端子構造に微細加工を行い、直流 4 端子法と交流変調法によってトンネル伝導特性を評価した。また、素子は微細加工後に 300 Oe の磁場中においてアニール処理することによって、 Al-O 障壁層の酸化均一性や MgO 障壁層の結晶性を改善するとともに、上部強磁性磁化のピニングを強化しより良好な反平行磁化状態が得られるようにした。

実験結果

Cr バッファ層上に Co_2MnZ ($Z = \text{Al, Si}$) を室温成膜しポストアニールすることによって高いサイト規則性と表面平坦性を有する (001) エピタキシャル下部電極を作製することに成功した。特に Co_2MnSi では 450°C のポストアニールを行った試料において表面の平均ラフネス $R_a \sim 0.2\text{ nm}$, $L2_1$ 構造の長距離規則度 $S_{L21} \sim 0.78$ と極めて高いサイト規則性と平坦性を有する下部電極を作製することができた。

一般的に MTJ において、強磁性電極の本質的なスピン分極率を反映した高い TMR 比を得るためには強磁性電極と障壁層との界面状態のみが重要になることが知られている。しかしながら、 Co_2MnZ は Mn, Al, Si といった非常に酸素親和性の高い元素を有するため界面状態の清浄化が極めて困難かつ重要な問題となる。よって本研究では $\text{Co}_2\text{MnZ}/\text{Al-O}$ の界面状態の最適化に最も重点的に取り組んだ。具体的な実験方法としては (1) Al-O 形成の際のプラズマ酸化時間の調整、(2) $\text{Co}_2\text{MnZ}/\text{Al-O}$ 界面への Mg 層の挿入を行った。これらの実験の結果、1.0 nm の Mg 挿入層を用いた MTJ において最も高い TMR 比 (室温で 93%, 低温 2 K で 203%) を得ることができた。

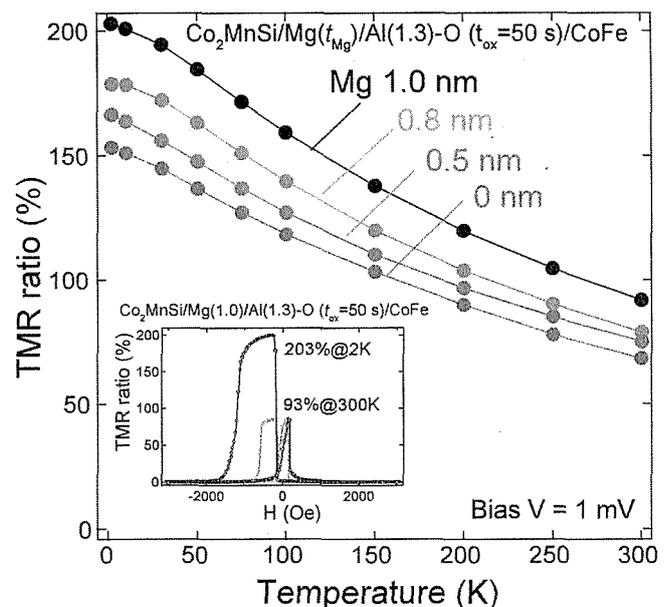


図1 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Mg}/\text{Al-O}/\text{CoFe}$ -MTJ の TMR 比の温度依存性と MR 曲線 (挿入図)

(図1). 室温における TMR 比 93% は Al-O 障壁層を用いた MTJ として過去最高の値であり, また 2 K における TMR 比 203% より算出される Co_2MnSi のスピンの分極率はほぼ 1 であり, Co_2MnSi のほぼ理想的なハーフメタル特性を実現することに成功した. さらに Co_2MnSi のポストアニール温度を変化させサイト規則度と TMR 比の相関について検証した結果, Co_2MnSi において大きな界面スピンの分極率を得るためには $L2_1$ 規則状態は必要ではなく, $B2$ 以上の規則状態を得れば十分であることを確認することができた. また, Co_2MnAl においても同様の MTJ を作製した結果, 室温で 72%, 低温 2K で 172% の TMR 比を得, そのハーフメタル性を確認することができた.

上述の結果を受け, 上部強磁性層にも Co_2MnSi を用いることにより $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ 構造の MTJ を作製した. 室温において観測された TMR 比は 70% 程度であったが, 温度を低下させるにつれて急激に TMR 比が向上し, 極低温 2 K においては 570% という巨大な TMR 効果を観測することに成功した(図2). この低温における TMR 比は Al-O 障壁層を用いた MTJ として世界最高値であるだけでなく, 2006 年現在 MTJ として主流に作製されている $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ に匹敵する値である.

MTJ においてスピンリップを伴わない弾性的なトンネル過程のみを考えた場合, トンネルコンダクタンス G のバイアス電圧依存性 (G - V curve) には 2 つの強磁性電極の状態密度が反映されることが知られている. すなわち, Co_2MnZ を用いた MTJ においては G - V curve にハーフメタリックなエネルギーギャップが現れることが期待される. 図3に $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{CoFe}$ -MTJ における低温 2 K で測定した G - V curve の様子を示す. 平行状態の G - V curve においてはハーフメタリックなエネルギーギャップの伝導帯と価電子帯のエッジと解釈される構造が明瞭に現れていることが分かる. 見積もられるエネルギーギャップの大きさは 350 - 400 meV であり, 理論的計算結果と非常に良く一致する値を得ることができた. またフェルミレベル (E_F) から伝導帯のエッジまでのエネルギー差 (δ_{CB}) は 10 meV 以下と極めて小さいことを確認することができた. このような Co_2MnSi のバンド構造について考察を行った結果,

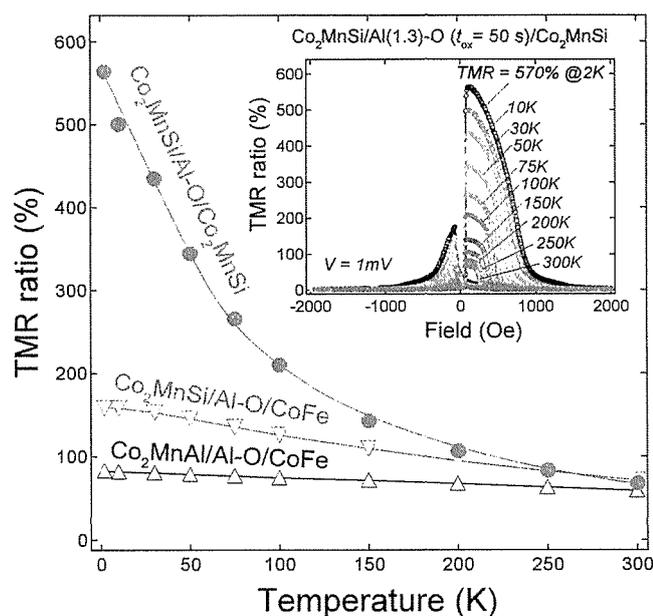


図2 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ -MTJ の TMR 比の温度依存性と MR 曲線 (挿入図)

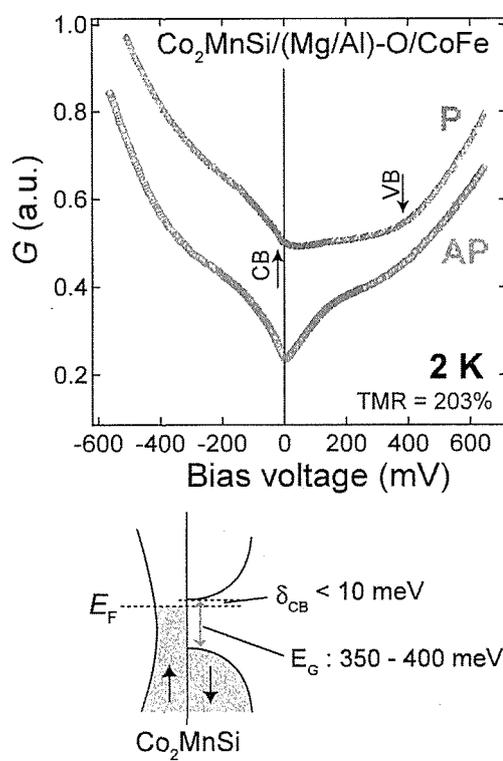


図3 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Mg}/\text{Al-O}/\text{CoFe}$ -MTJ の 2 K における G - V curve(上)と観測された Co_2MnSi のエネルギーギャップの模式図(下).

論文審査結果の要旨

本論文はホイスラー合金である Co_2MnSi 合金薄膜を強磁性電極として用いたトンネル接合に於いて最も大きなトンネル磁気抵抗効果を観測し、 Co_2MnSi がスピン分極率が1、即ちハーフメタルであることをはじめに明らかにした結果をまとめたもので、全7章よりなる。

第1章は序論で、酸化物系ハーフメタル、ホイスラー合金系ハーフメタルを強磁性電極としたトンネル接合ならびに MgO 障壁を用いたトンネル接合についての磁気抵抗効果研究の歴史的経緯を概観した後、本研究の研究目的を述べている。

第2章は実験方法で、トンネル接合膜作製のプロセスならびに微細加工のプロセスについて記述している。

第3章は電極である Co_2MnSi (Al)の単結晶薄膜の作製とその構造ならびに磁気特性について記述している。 $\text{MgO}(001)$ 面上にCrをバッファ層として敷くことで、表面の粗さが0.1~0.2 nmで、しかも450 °C(Alの場合300 °C)のアニールでL2₁、(B2)構造の薄膜を作製することに成功している。

第4章は第3章で得られた結果をふまえ、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al}/\text{O}/\text{CoFe}$ トンネル接合を作製し、室温で69 %、2 Kで159 %のトンネル磁気抵抗効比(TMR比)を得ることに成功した結果を記している。また、規則度と飽和磁化ならびにTMR比の対応関係を詳細な実験により示した点は評価される。更にまた、両磁性層をホイスラー合金として、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al}/\text{O}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ トンネル接合で2 KでTMR比570%の値を得た。これ等のTMR比の値は世界で最も大きく、当該分野の発展に大きく貢献した。

第5章は Co_2MnSi 表面がその上に付けるAlのプラズマ酸化により、非常に敏感に汚染されやすいことに着目し、 Co_2MnSi の上に約1ÅのMg層を敷くことにより、第4章で得られたTMR特性を改善し、室温でのTMR比を93 %、2 Kで203 %の値を得た。この低温での値から見積もった Co_2MnSi のスピン分極率は0.97~1となり、 Co_2MnSi 薄膜のハーフメタルを実験的にはじめて明らかにした。

第6章はホイスラー電極トンネル接合のTMR比の温度ならびにバイアス依存性について記述している。トンネルコンダクタンスのバイアス依存性から、 Co_2MnSi エネルギーギャップは350~400 meVであり、理論計算の値と良く一致することを示した。また、 Co_2MnSi のDOSのフェルミエネルギーと伝導帯のバンドエッジが約10 meVと非常に小さく、これによりTMR比の温度ならびにバイアス依存性が顕著であることを明らかにした。

第7章は総括で、本研究で得られた成果をまとめて記述している。

以上要するに本論文は、 Co_2MnSi ホイスラー合金を電極とするトンネル接合の巨大磁気抵抗効果の実証と Co_2MnSi 電極のハーフメタルの実証を世界に先駆けて行ったものであり、応用物理学、特にスピントロニクス分野の発展に寄与したところ少なくない。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として認める。