

	くぼた たかひで
氏 名	窪田 崇秀
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成22年 3月25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	高スピン分極・高機能ホイスラー合金薄膜の磁気および スピン依存伝導特性
指導教員	東北大学教授 安藤 康夫
論文審査委員	主査 東北大学教授 安藤 康夫 東北大学教授 佐久間 昭正 東北大学教授 北上 修

## 論文内容要旨

### 第1章 背景・研究目的

電子の電荷とスピンの自由度を相乗的に利用し、従来のエレクトロニクスデバイスを凌駕する機能を有するデバイス創製を目指す分野をスピントロニクスと呼ぶ。分野創製の発端となった巨大磁気抵抗 (GMR) 効果、トンネル磁気抵抗 (TMR) 効果に代表されるスピン依存伝導現象の発見以来、それを応用したスピントロニクスデバイスの研究・開発は大きな拡がりを見せている。GMR 効果や TMR 効果を発現する素子は強磁性体 / 非磁性体 / 強磁性体の 3 層を基本とする薄膜の積層構造から成り、二つの強磁性体の磁化の相対角度に応じて素子抵抗が変化する。これまで、その抵抗変化を応用した磁気センサや大容量磁気メモリの研究・開発が進められてきているが、将来的なデバイスの高性能化・多機能化のためには外場による変調が可能な三端子素子のような高機能スピントロニクス素子が必要と考えられる。新規デバイスを提案していくためには、既存の強磁性スピン偏極源の高性能化に加え、半金属・半導体といった外場に応答する材料を新たに開発し、スピントロニクス素子へと応用する必要がある。本研究ではフルホイスラー合金と呼ばれる材料系に着目し、スピン偏極源として Co 基ホイスラー合金とフェリ磁性の Mn 基ホイスラー合金、また、外場への応答が期待されるスピン輸送層として、半金属の Fe 基フルホイスラー合金に着目した。Co 基ホイスラー合金はハーフメタル (スピン分極率が 1) として理論のみならず実験的にも実績のある材料である。しかしながら本研究開始当初は、スピン分極率やその他の諸磁気特性の系統的理解は不十分であった。本研究はその中で、スピン波分散定数、磁気緩和定数、スピン分極率の 3 つの物理量に着目した。とりわけ、磁気緩和定数とスピン分極率については、小さな磁気緩和定数と高いスピン分極率は、スピントランスファー効果を用いた磁化反転における反転電流密度の低減に効果的であり、そのような物性を有する材料が応用上望まれる。他方、Mn 基ホイスラー合金についても磁化が小さなことからスピン注入磁化反転に有利である。また、Fe 基のホイスラー合金は半金属であるため、仮に電場によるキャリア濃度の変調のようなことが可能であれば、素子の三端子化が将来的には可能である。しかし、Mn 基、Fe 基の組成については、薄膜作製の実験報告は全く無く、応用の可能性は未知の状態であった。本研究では、上述のような Co 基ホイスラー合金の物性を系統的に調べ、より高性能な組成を見出すと共に、新規性の高い Mn 基、Fe 基ホイスラー合金材料を薄膜応

用し、一連の組成を組み合わせることで新規的なスピントロニクス素子開発の可能性を示すことを最終的な目標とし、以下のような各章の目的のもと研究を行った。

1. Co 基ホイスラー合金のスピンの波分散定数 ( $D$ )、磁気緩和定数 ( $\alpha$ )、TMR 比 (スピン分極率  $P$ ) の組成依存性の解明に加え、高いスピン分極率 (0.9 以上)、 $\text{Co}_2\text{MnSi}$  を下回る低磁気緩和定数 ( $\alpha < 0.005$ ) の両方を併せ持つ組成を探索する (第 3 章)。
2. スピン注入磁化反転の磁化反転層として有利な低飽和磁化フェリ磁性 Mn 基ホイスラー合金 (Co 基合金の半分以下の磁化) と、高機能素子への応用が見込まれる半金属 Fe 基ホイスラー合金のエピタキシャル薄膜を作製し、磁性、電気伝導特性、結晶構造の詳細な評価を行う (第 4 章)。
3. 半金属/ハーフメタルホイスラー合金多層膜構造を作製し、結晶構造及び磁気特性、また、面直通電型の微小素子における電気伝導特性を調べることで、新規スピントロニクス素子への応用の可能性を検討する (第 5 章)。

## 第 2 章 実験方法

試料の成膜には超高真空マグネトロンスパッタ法を用いた。各実験における薄膜の積層構成は各章にて説明する。試料の結晶構造は X 線回折法、基本的な磁気特性は振動型磁力計又は超伝導量子干渉磁束計を用いて調べた。また、第 3 章におけるスピンの波分散定数はブリルアン光散乱、磁気緩和定数は強磁性共鳴法により評価した。第 4 章における元素選択的な磁気特性の評価は、軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) 法を用いた。XMCD の測定は SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU にて行った。ホイスラー合金薄膜のスピン分極率は、TMR 比から Julliere のモデルを用いて算出した。磁気抵抗効果の観測のための素子の微細加工は、フォトリソグラフィ又は電子線リソグラフィを用いて微小接合 (接合面積:  $100 \times 100 \mu\text{m}^2 - 70 \times 140 \mu\text{m}^2$ ) のレジストパターンを形成し、Ar プラズマによるドライエッチングにより接合部分を形成する手法を用い、磁気抵抗効果の測定は直流 4 端子法により行った。

## 第 3 章 Co 基 Heusler 合金の磁気・スピン依存伝導特性の組成依存性

$\text{Co}_2\text{MnAl}_x\text{Si}_{1-x}$  (CMAS),  $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$  (CFMS) の  $D$ ,  $\alpha$ ,  $P$  の組成依存性を調べた。試料は MgO(001) 単結晶基板/Cr 下地層上に作製したエピタキシャル薄膜である。結晶の規則構造については CMAS 系の試料は  $B2$  構造, CFMS 系の試料は  $L2_1$  構造の規則相を有することを X 線構造解析の結果より確認した。各測定の結果,  $D$  は  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  をはじめとする  $L2_1$  規則構造を取りうる組成で  $5.5 \text{ meV nm}^2$  と,  $D$  が大きいことで知られる hcp-Co ( $D = 4.35 \text{ meV nm}^2$ ) を

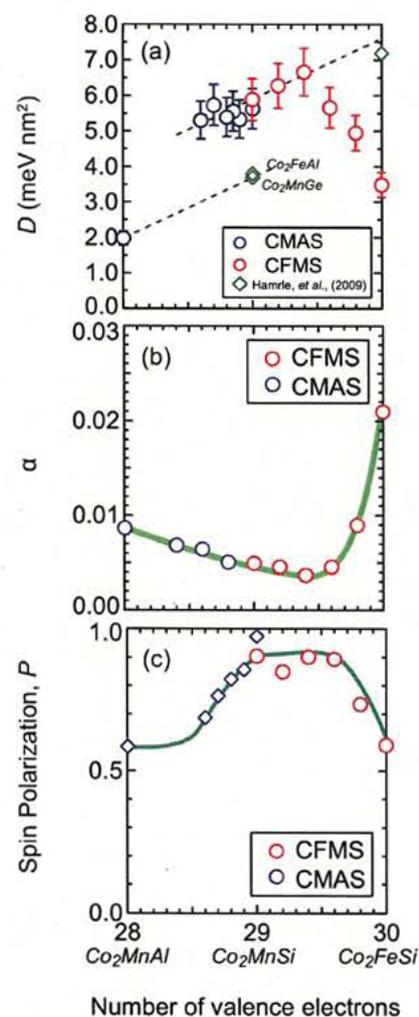


図 1 Co 基 Heusler 合金薄膜の (a) スピン波分散定数  $D$ , (b) 磁気緩和定数  $\alpha$ , (c) スピン分極率  $P$  の組成依存性。

超える非常に大きな値を示した(図 1 (a)). また,  $\alpha$  は  $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$  で 0.0037 の最小値を取る依存性を示し(図 1 (b)), TMR 比より見積もったスピン分極率は  $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$  の  $x = 0 - 0.6$  で  $P = 0.89 - 0.9$  というハーフメタリックな値を示すことが明らかになった(図 1 (c)). 一方, 磁気緩和定数とトンネル伝導特性の組成依存性より磁気緩和定数が Fermi 面の状態密度に比例することを示唆する結果を得ることに成功した. 実験で評価した磁気緩和定数とトンネル伝導特性から考察した Fermi 面の状態密度を併せて議論を行った例はこれまでに無く, 本研究で得られた知見は今後, 磁気緩和の物理的理解に大きく寄与するものである. 更に, 一連の組成において,  $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$  付近の組成は高いスピン分極率と小さな磁気緩和定数を併せ持っており, 本研究で得られた実験結果から応用上有用な組成を見いだすことに成功した.

#### 第 4 章 $\text{Mn}_2\text{VZ}$ 、 $\text{Fe}_2\text{YZ}$ ホイスラー合金の磁気・伝導特性の評価

磁化の小さなフェリ磁性  $\text{Mn}_2\text{VAI}$  と, 半金属の  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  ホイスラー合金の規則構造を有するエピタキシャル薄膜の作製に成功し, それぞれに結晶のサイト規則性と磁気特性の関係を明らかにした. いずれの試料も  $\text{MgO}(001)$  単結晶基板上に直接成膜した.  $\text{Mn}_2\text{VAI}$  薄膜については成膜時の基板温度 ( $T_s$ ) を変化させ,  $T_s = 500, 600^\circ\text{C}$  の試料で  $L_2$  規則相を有するエピタキシャル薄膜が得られた. また, 軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) を用いた磁気特性の評価を行い,  $\text{Mn}_2\text{VAI}$  中の Mn と V, 各元素の磁気モーメントの定量的な評価とフェリ磁性的な磁化挙動の観測(図 2) に成功した.  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  薄膜については薄膜組成と成膜後の熱処理温度 ( $T_a$ ) を変化させ, 化学量論的な組成の薄膜において  $T_a \geq 500^\circ\text{C}$  で  $B2$  構造の規則相が得られることを確認した. 更に,  $B2$  長距離規則度 ( $S_{B2}$ ) の増大に伴い(図 3 (a)),  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  薄膜の飽和磁化 ( $M_s$ ) が急激に現象することを明らかにした(図 3 (b)). 加えて,  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  薄膜中の Fe, V の両元素の磁気モーメントを XMCD を用いて評価し, 両者がフェリ磁性的に結合し, 最も  $B2$  規則度の高い試料においては Fe の磁気モーメントは  $3d$  ホール 1 個あたり  $0.05\mu_B$  以下と極めて小さくなっていることを明らかにした.  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  薄膜の電気抵抗率については,  $S_{B2}$  の増大に伴い大きくなり,  $T_a \geq 500^\circ\text{C}$  の試料では  $10^3\mu\Omega\text{cm}$  程度と報告されたバルク値と同程度の値が得られた. 電気抵抗率の温度依存性についてもバルク値の報告と同様に負の依存性を示しており, これは  $B2$  規則化に伴って状態密度が半金属的になり, キャリアの濃度が少なくなったためであると考えられる.

以上のように, 第 4 章では従来薄膜応用の実績のなかった, 低飽和磁化  $\text{Mn}_2\text{VAI}$ , 半金属  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  ホイスラー合金の薄膜応用に成功した. 更に, その磁気特性電気伝導率を系統的に明らかにした.

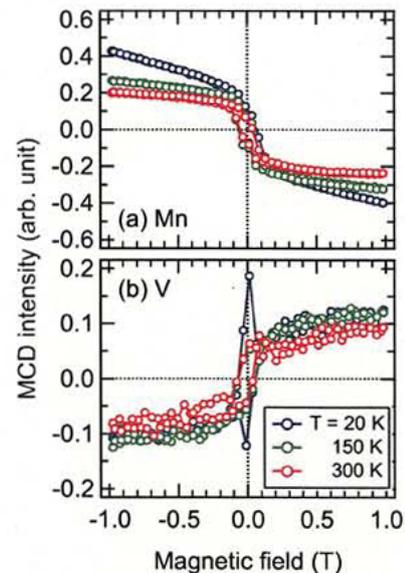


図 2  $\text{Mn}_2\text{VAI}$  薄膜 ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ ) の MCD 強度の外部磁場依存性 (a) Mn の  $L_3$  吸収端, (b) V の  $L_3$  吸収端における測定結果.

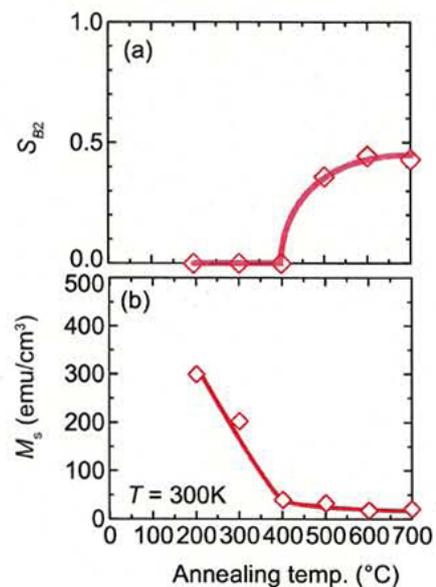


図 3  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  薄膜の (a) 飽和磁化と (b)  $B2$  長距離規則度の成膜後熱処理温度依存性.

## 第5章 半金属 Heusler 合金を非磁性中間層に用いた磁気抵抗素子の作製

Co<sub>2</sub>MnSi (20 nm) / Fe<sub>2</sub>VAl ( $d_{\text{FVA}}$ ) / Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> (3 nm) の三層を基本とする磁性多層膜を作製、積層全体の磁化挙動と微細加工後の膜面直方向の電気伝導特性を調べた。Fe<sub>2</sub>VAl 層は、エピタキシャルに成長させた Co<sub>2</sub>MnSi 層の上に室温で成膜、成膜後の熱処理温度を変化させた。上部強磁性層の Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> は室温で成膜し、熱処理等は行っていない。Fe<sub>2</sub>VAl 層までを成膜し、 $d_{\text{FVA}} = 30, 10$  nm の比較的膜厚の厚い試料の X 線構造解析の結果、Fe<sub>2</sub>VAl 層の熱処理温度 400°C 付近を境に Co<sub>2</sub>MnSi の (002) の B2 規則格子線の定格側に肩が現れており、その温度付近で Fe<sub>2</sub>VAl 層が B2 構造に規則化しているものと考えられる。さらに、Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> 層まで成膜した試料の Fe<sub>2</sub>VAl 層の熱処理温度依存性を調べた結果、300°C 以上で熱処理を行うことで上下の強磁性層の磁化の反平行配置が実現可能であることを確認した。また、Fe<sub>2</sub>VAl 層の膜厚依存性については  $d_{\text{FVA}} = 7$  nm までは薄膜化が可能であることを積層膜全体の磁化曲線の評価より確認した。

磁性多層膜を電子線リソグラフィ法を用いて  $70 \times 140 - 200 \times 400$  nm<sup>2</sup> の微小接合に加工し、磁気抵抗効果の評価を行った結果、 $d_{\text{FVA}} = 5, 7$  nm の素子において室温で最大 0.6% の磁気抵抗変化率を観測することに成功した (図 4)。従来 Fe<sub>2</sub>VAl へのスピンの注入は、理論的にも実験的にも可否が不明であった。本研究で実験的に Fe<sub>2</sub>VAl を介したスピン依存伝導を観測したことで、Fe<sub>2</sub>VAl を用いたスピントロクスデバイス開発の可能性が示された。今後、半金属ホイスラー合金を用いた新規的な素子の開発につながる重要な成果である。

## 第6章 総括

本研究では、ハーフメタル、フェリ磁性、半金属の各ホイスラー合金薄膜の磁気特性やスピン依存伝導特性を組成やサイト規則性に着目し、系統的に明らかにした。その過程で Co 基の材料では高いスピン分極率と小さな磁気緩和定数を併せ持つ応用上有用な組成を見出すとともに、磁気緩和の物理的起源解明の手がかりとなる新規的な実験結果を得ることに成功した。Mn 基、Fe 基の新規材料の薄膜応用では、良質な薄膜を作製するとともに、実験的に未検証であった元素ごとの磁性評価に成功した。また、半金属ホイスラー合金を介したスピン依存伝導現象を観測することに成功した。一連の実験で得られた知見は、スピントロクスデバイス開発における材料設計の指針として活用できるとともに、三端子素子のような高機能新規デバイス提案の基礎になりうるものである。本研究の成果は今後のスピントロクス分野の発展に大きく貢献できるものである。

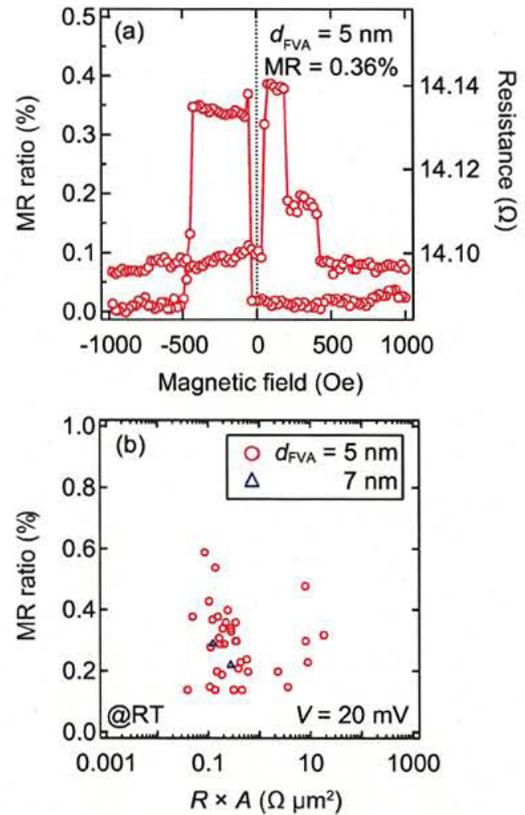


図 4 Co<sub>2</sub>MnSi (20 nm)/Fe<sub>2</sub>VAl (5 nm)/Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> (5 nm) 接合における(a) 磁気抵抗曲線と (b) MR比の面積抵抗値 ( $R \times A$ ) 依存性。

# 論文審査結果の要旨

本論文では、Co 基ホイスラー合金の物性を系統的に調べ、より高性能な組成を見出すと共に、新規性の高い Mn 基、Fe 基ホイスラー合金材料を薄膜応用し、一連の組成を組み合わせることで新規的なスピントロニクス素子開発の可能性を示すことを最終的な目標とした。

第 1 章は序論である。ホイスラー合金、磁気抵抗効果などの背景を説明したのち、本研究の目的として、本研究の位置づけと研究目的について述べている。

第 2 章は実験方法で、各種ホイスラー合金薄膜の作製方法、評価方法に関して述べている。特に、元素選択的な磁気特性の評価として、SPRING-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU を用いた軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) 法について述べられている。

第 3 章は  $\text{Co}_2\text{MnAl}_x\text{Si}_{1-x}$  (CMAS),  $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$  (CFMS) の  $D$ ,  $\alpha$ ,  $P$  の組成依存性を調べた結果について記述されている。D は  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  をはじめとする  $L2_1$  規則構造を取りうる組成で  $5.5 \text{ meVnm}^2$  と非常に大きな値を示した。また、 $\alpha$  は  $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$  で 0.0037 の最小値を取る依存性を示し、TMR 比より見積もったスピン分極率は  $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$  の  $x = 0 - 0.6$  で  $P = 0.89 - 0.9$  というハーフメタリックな値を示すことが明らかになった。一方、磁気緩和定数とトンネル伝導特性の組成依存性より磁気緩和定数が Fermi 面の状態密度に比例することを示唆する結果を得ることに成功した。このように、本研究で得られた実験結果から応用上有用な組成を見いだすことに成功した。

第 4 章は従来薄膜応用の実績のなかった、低飽和磁化  $\text{Mn}_2\text{VAl}$ 、半金属  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  ホイスラー合金の薄膜応用に成功した内容に関して記述されている。軟 X 線磁気円二色性 (XMCD) を用いた磁気特性の評価を行い、 $\text{Mn}_2\text{VAl}$  中の Mn と V、各元素の磁気モーメントの定量的な評価とフェリ磁性的な磁化挙動の観測に成功した。また、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  薄膜中の Fe、V の両元素の磁気モーメントを XMCD を用いて評価し、両者がフェリ磁性的に結合し、最も B2 規則度の高い試料においては Fe の磁気モーメントは 3d ホール 1 個あたり  $0.05 \mu\text{B}$  以下と極めて小さくなっていることを明らかにした。

第 5 章は  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  (20 nm) /  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  ( $d_{\text{FVA}}$ ) /  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  (3 nm) の三層を基本とする磁性多層膜を作製し、積層全体の磁化挙動と微細加工後の膜面直方向の電気伝導特性を調べた結果について記述されている。 $d_{\text{FVA}} = 5, 7 \text{ nm}$  の素子において室温で最大 0.6% の磁気抵抗変化率を観測することに成功した。本研究で実験的に  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  を介したスピン依存伝導を観測したことで、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  を用いたスピントロニクスデバイス開発の可能性が示された。今後、半金属ホイスラー合金を用いた新規的な素子の開発につながる重要な成果である。

第 6 章は総括である。本研究の成果は、スピントロニクスデバイス開発における材料設計の指針として活用できるとともに、三端子素子のような高機能新規デバイス提案の基礎になりうるものであり、応用物理学の発展に寄与するものであると期待される。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。