

L₂₁構造を有する Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl 薄膜の結晶構造と磁気特性

Structural and Magnetic Properties of Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl Thin Films with the L₂₁ Structure

廣畑貴文*・紅林秀和**・岡村進**・菊地麻樹**・正木達章**・野崎隆行**・手束展規**・猪俣浩一郎**

*科学技術振興機構 戦略的基礎研究事業, 埼玉県川口市本町 4-1-8 (〒332-0012)

**東北大学大学院 工学研究科 知能デバイス材料学専攻, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02 (〒980-8579)

***(株)高純度化学研究所, 埼玉県坂戸市千代田 5-1-28 (〒350-0284)

A. Hirohata,* H. Kurebayashi,** S. Okamura,** M. Kikuchi,** T. Masaki,** T. Nozaki,** N. Tezuka,** and K. Inomata**

*CREST, Japan Science and Technology Agency, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

**Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-02 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

***Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., 5-1-28 Chiyoda, Sakado, Saitama 350-0284, Japan

We successfully grew Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl full Heusler films ($0 \leq x \leq 1$) with the L₂₁ structure onto GaAs(001) substrates by achieving stoichiometry in an ultrahigh-vacuum molecular beam epitaxy chamber. The films develop epitaxial crystallinity with the relationship of Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl(001)<110>||GaAs(001)<110>, which induces very strong uniaxial magnetocrystalline anisotropy, except for $x = 0$. For $x = 1$, in particular, the film is almost a single phase and its magnetic moment per formula unit exhibits Slater-Pauling behavior. Films of this type were used to fabricate magnetic tunnel junctions with 8.8% and 4.9% tunnel magnetoresistance (TMR) ratios at room temperature for $x = 1$ with an Al-O tunnel barrier and $x = 0.6$ with a MgO barrier, respectively. The TMR ratio can be further enhanced by both realizing an L₂₁ single phase and eliminating lattice distortion.

Key words: half-metallic ferromagnets, full Heusler alloys, L₂₁ structure, epitaxial growth, tunnel magnetoresistance

1. はじめに

フェルミ面(E_F)においてマイノリティー・スピニのみエネルギー・ギャップを持つために、伝導電子のスピニ分極率が100%となるハーフ・メタル¹⁾に注目が集まっている。特に、キュリー温度(T_C)が室温(RT)以上となり、エネルギー・ギャップが大きなホイスラー合金を利用すれば、極めて高効率の半導体へのスピニ注入や、非常に大きなトンネル磁気抵抗(TMR)比が実現可能となり、将来のスピントロニクス素子開発の鍵を握る磁性材料であると考えられている。中でも、L₂₁構造(X₂YZ; X及びY:遷移金属、Z:半導体もしくは非磁性金属)を有するフル・ホイスラー合金は原子位置の乱れによるスピニ分極率の減少の影響が小さく²⁾、Y原子を他の遷移金属で置換することにより E_F 近傍のスピニ状態密度を制御可能である³⁾ことが知られている。

フル・ホイスラー合金の1つである Co₂CrAl は、理論計算からハーフ・メタルとなることが予言されているが⁴⁾、バルクにおいて T_C が室温付近と報告されている⁵⁾。そこで Cr の一部を Fe と置換して T_C を上昇させた Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Alにおいて、19%のTMR比がスパッタ薄膜(Co以外の原子位置に乱れの存在するB2構造)を用いた強磁性トンネル接合

(MTJ)において^{6,7)}、30%の負の磁気抵抗(MR)比が多結晶バルクにおいて⁸⁾、共に RT で観察されている。さらに、Co₂MnAl⁹⁾及び Co₂MnSi¹⁰⁾スパッタ薄膜(共に B2 構造)を用いた MTJ において、RT でそれぞれ 42⁹⁾及び 33%¹⁰⁾の TMR 比が報告されている。しかし、ハーフ・メタルとして予想されるような大きな TMR 比は現在のところ達成されていない。そこで本研究においては、スパッタに比べ組成比の制御が容易な分子線エピタキシー(MBE)を用いて化学量論組成を達成し、L₂₁構造を有する Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl 薄膜を GaAs(001)基板上に作成し、その結晶構造と磁気特性を明らかにする。このとき、第一原理計算からハーフ・メタルに近い挙動を示し¹¹⁾、 T_C が RT よりも十分に高いと報告されている $x = 0.4$ 及び 0.6 の場合⁷⁾に特に注目する。さらに、清浄表面を持つエピタキシャル Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl 薄膜を下部電極として用いた MTJ を作製し、磁気伝導特性を調べる。

2. 実験方法

超高真空 MBE 装置(到達真空度 $< 1.0 \times 10^{-9}$ Torr)を用いて、Co 及び Cr_{1-x}Fe_x ($x = 0, 0.4, 0.6$ 及び 1)を電子銃で、Al を K-cell で 3 元同時蒸着することにより、Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl フル・ホイスラー合金薄膜を GaAs(001)基板上に作成した。エピタキシャル・グレード基板を用い、アセトン中で 10 分間超音波洗浄した後に、MBE チャンバー内で 823 K で 20 分間熱処理を施した。MBE 成膜中の真空度は 2.0×10^{-8} Torr 程度であった。蒸着中の各母材の膜厚 Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl は、あらかじめ膜厚計で調整しておいた水晶振動子を用いて、(2.0~4.0):(0.9~1.9):1.0 の範囲内で制御した。組成比をオージェ電子分光(AES)で測定し化学量論組成を達成した後、反射高速電子回折(RHEED)により成膜中の結晶成長を観察することで、成膜時の基板加熱温度($RT \leq T_{sub} \leq 673$ K)及び成膜後の熱処理温度($373 \leq T_a \leq 1073$ K)と時間($1 \leq t_a \leq 8$ h)を最適化した。さらに、X 線回折(XRD)、磁化測定を行って試料薄膜の評価を行った。最適化された条件下で成膜した Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl 薄膜を下部電極として用いた MTJ を作製し、直流 4 探針法を用いて RT での TMR 比を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 結晶構造と成長過程

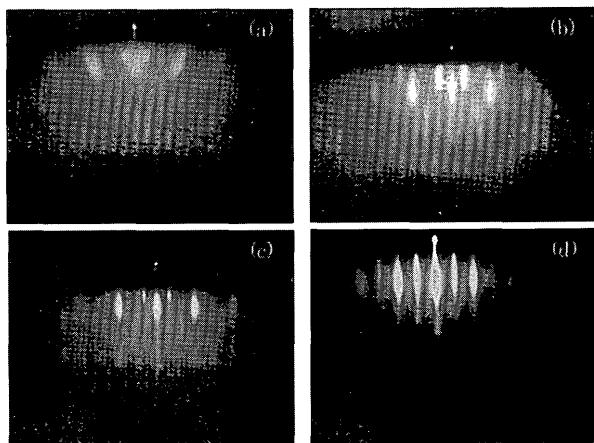


Fig. 1 RHEED patterns of 20-nm-thick $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ films grown on $\text{GaAs}(001)$ substrates with Fe concentrations $x = (a) 0, (b) 0.4, (c) 0.6$, and (d) 1. These patterns were observed along the $\text{GaAs}[110]$ axis by using a charge-coupled device (CCD) camera with an exposure time of 120 ms under an applied electron energy of 30 kV and 50 μA .

AES 測定より, Fe 組成 x を変化させた全ての試料で, 蒸着中の膜厚比 $\text{Co}:\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x:\text{Al} = 2:1:1.76$ とした場合に化学量論組成が達成されることがわかった. さらに, $T_{\text{sub}} = 673$ K で蒸着した $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ 薄膜が, XRD 測定から $\text{L}2_1$ 構造を示すことがわかり, 以下この最適条件を用いた.

成膜過程での RHEED 観察を行った結果, Co_2CrAl ($x = 0$) では 1.0 nm の膜厚から 0 及び 1 次のラウエ斑点が現れ, 2.0 nm 以上で A2 構造(すべての構成原子がランダムに配列した bcc 構造)によるスポットに変化した¹²⁾. Fig. 1(a)に示す通り, 20 nm まで成膜してもパターンは変化せず, 主として A2 構造を有する多結晶が得られたと見なせる.

これに対し Co_2FeAl ($x = 1$) では, 2.0 nm 以上で B2 構造による 1/2 次の超格子スポットが現れ, さらに 7.5 nm 以上の膜厚で $(1/2, 0)$ や $(-1/2, 0)$ といった $\text{L}2_1$ 構造の超格子スポットが見られた¹²⁾. Fig. 1(d)のように 20 nm では, これらのスポットがストリーク状になり, エピタキシャル成長した清浄表面が得られたことがわかる. なお結晶成長方位関係は, $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}(001)<110> \parallel \text{GaAs}(001)<110>$ であった.

また両者の中間組成($x = 0.4$ 及び 0.6)においても同様に 1.0 nm からスポットが現れるが, さらにこれらに重畠した 4 回対称のスポットも見られた. $\text{L}2_1$ 構造のエピタキシャル成長に起因する RHEED パターンは $x = 0.4, 0.6$ 共に 8.0 nm 以上で観察され, 4 回対称のスポットも共存していた. 両スポット共に 20 nm ではストリーク状になり, $\text{L}2_1$ 構造の結晶方位にばらつきが存在していることがわかった.

XRD 測定において, 超格子ピーク(111)は $\text{L}2_1$ 構造をとる場合にのみ現れることから¹³⁾, このピークに注目したところ, Fig. 2 に示す通り, 全ての試料において観察された. 特に, $x = 0.6$ の場合に顕著であった[Fig. 2(c)参照]. $x = 1$ の場合[Fig. 2(d)]には(220)ピークが見られず, 低角側でのバックグラウンドの立ち上がりも小さいことから, ほぼ $\text{L}2_1$ 単相配向膜が得られたと考えられる. しかし $0 \leq x \leq 0.6$

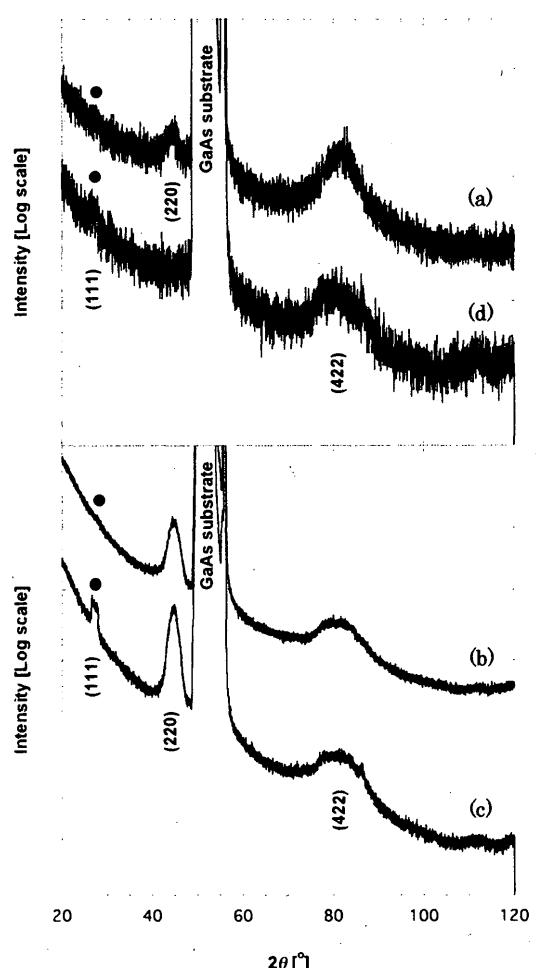


Fig. 2 XRD patterns of 20-nm-thick $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ films on $\text{GaAs}(001)$ substrates with the Fe concentrations $x = (a) 0, (b) 0.4, (c) 0.6$, and (d) 1. X-rays were introduced along the $\text{GaAs}[110]$ direction at incident angle $\theta = 0.5^\circ$. The Miller indices (hkl) are also listed in the vicinity of the corresponding peaks.

ではプロードな(220)及び(422)ピークが見られ, 特に $x = 0.4$ と 0.6 では微結晶の存在を示す大きなバックグラウンドが見られた. ここで $x = 0$ の場合には $\text{L}2_1$ と A2 の 2 相分離がバルクにおいて報告されていることから¹⁴⁾, これらの試料でも A2 相の存在が予想され, RHEED による成膜中の観察と一致する.

また, XRD 測定より求めた格子定数は, $x = 0$ と 1 の場合にはそれぞれ 0.568 と 0.567 nm と見積もられ, バルクで報告されている値(それぞれ 0.5735¹⁵⁾, 0.5730 nm¹⁶⁾)と 1% 以内の誤差で一致し, $\text{GaAs}(001)$ 基板との整合性も 0.5% 以内であった¹²⁾. $x = 0.4, 0.6$ の場合, 格子定数が幅を有し, 上述のバルクから直線近似して得た値からのずれは数% 以内であり, 基板との不整合は 1~2% であった. さらに, 面内 XRD 測定から $x = 0.6$ の場合は, ピークの半値幅が基板に比べ約 5 倍広くなっていることから, 方位のずれた微結晶の存在や格子の歪みが予想され, RHEED の 4 回対称パターンが生じていると考えられる. これらは成膜中の化学量論組成を厳密に制御することで改善可能である.

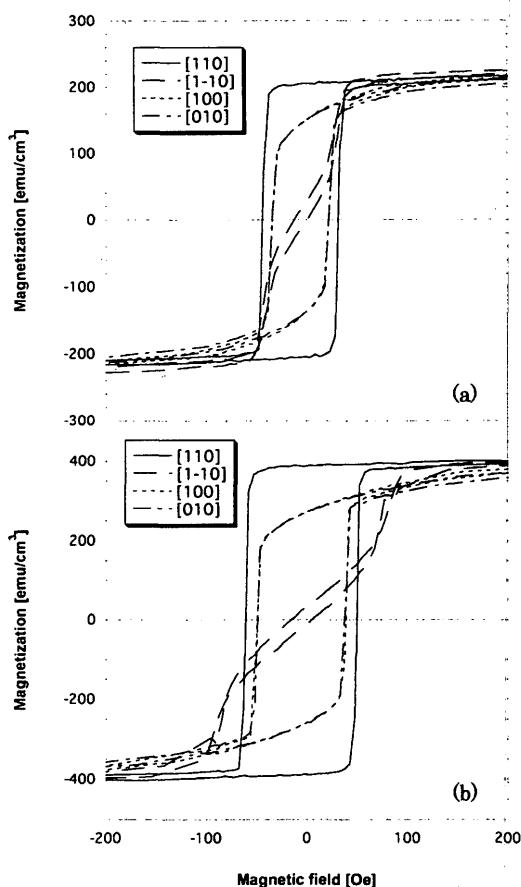


Fig. 3 Magnetization curves as a function of an applied magnetic field for 20-nm-thick $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ films on GaAs(001) substrates with Fe concentrations $x =$ (a) 0.4 and (b) 0.6. These curves were measured by using a vibrating sample magnetometer (VSM) under a field applied along the GaAs [110], [1-10], [100], and [010] axes as listed.

3.2 磁気特性

磁化測定の結果, $x = 0$ の場合のみ異方性を示さず, $0.4 \leq x \leq 1$ の場合には Fig. 3 に示すように強い一軸磁気異方性を示した。これは上述のエピタキシャル成長による結晶磁気異方性の結果である。このとき, 磁化容易軸は $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ の [110] 方向であり, 困難軸は [100] と [010] 方向である。また, [1-10] 方向に磁場を印加した場合には磁化曲線が原点付近でステップを示し, 磁化反転の際に磁化が一旦容易軸方向を向いてから反転することがわかる。

Table 1 に RT における飽和磁化 M_s 及び保磁力 H_c の値をまとめる。Fe の組成比 x の増大に従って M_s が単調に増大していることがわかる。RT で $x = 0$ の M_s がほぼ 0 とな

Table 1 List of saturation magnetization and coercivity at RT for 20 nm thick $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ films on GaAs(001) with Fe concentration $0 \leq x \leq 1$.

Fe concentration x	Saturation magnetization M_s [emu/cm³]	Coercivity H_c [Oe]
0	25	~0
0.4	230	38
0.6	420	55
1	940	28

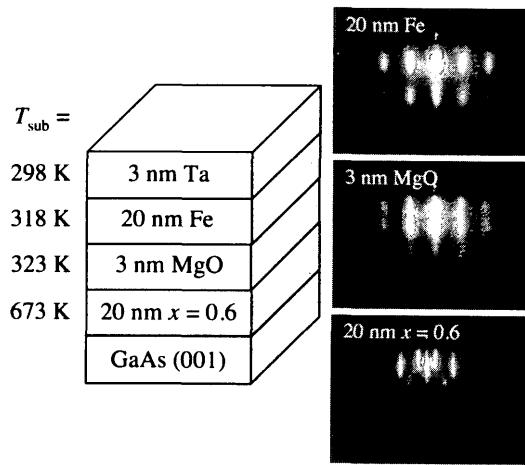


Fig. 4 Schematic diagram of a fully epitaxial MTJ with a 20-nm-thick $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$ film on GaAs(001) together with the RHEED patterns of each layer obtained along the GaAs[110] axis.

るのは $T_C = 330$ K のためである¹²⁾。特に, $x = 1$ においては 5 K での磁化測定から単位胞あたりの磁気モーメント M_t が $4.84 \mu_B$ と見積もられ(RT で $4.62 \mu_B$), 一般化されたスレーター・ポーリング曲線から理論的に計算される値 ($4.89 \mu_B^3$) と大変良い一致が見られた。これに対して, $x = 0$ の場合は, 5 K における M_t は $0.530 \mu_B$ と見積もられ, 理論値 ($2.96 \mu_B^3$) の 1/6 程度に過ぎない。これは 3.1 節で議論した Co-Cr 間の原子位置の乱れの存在(A2 構造)による反強磁性的な相互作用の存在で, 磁気モーメントが減少する¹¹⁾ためと考えられる。 $x = 0.4, 0.6$ の場合には, RT での M_t はそれぞれ $1.23, 2.08 \mu_B$ と見積もられ, x の減少と共にスレーター・ポーリング曲線からのずれが大きくなることがわかった。この M_t の減少も $x = 0$ と同様に, A2 相などの異相の存在によるものと考えられる。

3.3 磁気伝導特性

L_2i 構造を有する Co_2FeAl ($x = 1$) エピタキシャル薄膜を下部電極として, GaAs(001)/20 nm $\text{Co}_2\text{FeAl}/1.1 \text{ nm Al-O}/5.0 \text{ nm Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/0.5 \text{ nm Ru}/3.5 \text{ nm Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/5.0 \text{ nm Au}$ という構造を持つ MTJ を作製した。ここで Al-O トンネル障壁は, 1.1 nm の Al を蒸着後に O_2 プラズマ酸化により作製した。成膜後に電子線リソグラフィーと Ar^+ エッチングを施して, $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の MTJ に加工した。423 K で 2 時間熱処理を行った試料に対して, RT で最大 8.8% の TMR 比が得られた¹²⁾。 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ のスピノン分極率 40% を Jullière のモデル¹⁷⁾に代入すると, Co_2FeAl 薄膜のスピノン分極率 P は 11% と見積もられ, L_2i もしくは B2 構造において理論的に予測される値 (~30%)¹¹⁾の 1/3 である。電流-電圧 ($I-V$) 特性から Simmons の式¹⁸⁾を用いて見積もった障壁幅が 1.7 nm であるので, P の減少は主に酸化時に Co_2FeAl 下部電極が過酸化されたためと考えられる。

そこで, 3.1 節の XRD 測定で最も(111) L_2i ピークが顕著に現れた $x = 0.6$ 薄膜を下部電極とし, 3 nm MgO/20 nm Fe を全てエピタキシャル成長させた MTJ を作製した(Fig.

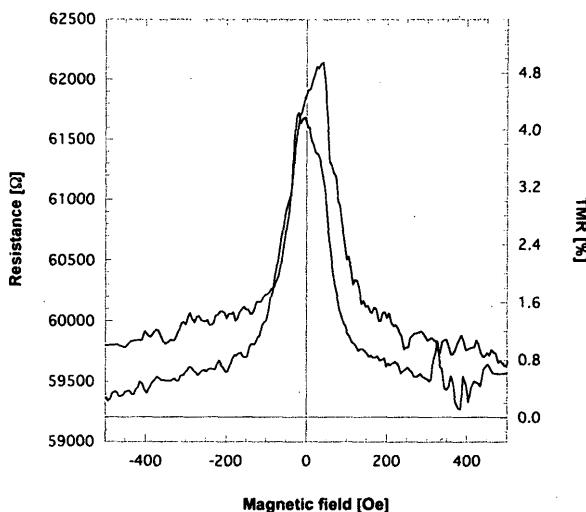


Fig. 5 TMR curve of a fully epitaxial MTJ, consisting of a $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}/\text{MgO}/\text{Fe}$ structure on GaAs(001).

4 参照). この場合, $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$ 成膜時の $T_{\text{sub}} = 673 \text{ K}$ とし, 約 4 時間かけて自然冷却し 323 K 以下で MgO 障壁以上を成膜した. 成膜後にフォトリソグラフィーと Ar^+ エッティングにより, $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の MTJ に加工した. この試料では, RT で 4.9% の TMR 比が得られた (Fig. 5 参照). なお, 障壁高さは 1.0 eV , 障壁幅は 1.1 nm と見積もられた. 障壁幅が蒸着膜厚の約 $1/3$ となっているのは, Fig. 4 に示す通りスポット状の RHEED パターンが得られたことからもわかるように, MgO が $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$ 上に島状成長して, 実効障壁幅が減少しているためである.

このような小さな TMR 比は, $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}/\text{Al}\cdot\text{O}$ (もしくは MgO) 界面における磁気特性の変化に起因する可能性が考えられるので, GaAs(001)/20 nm $\text{Co}_2\text{FeAl}/4 \text{ nm SiO}_2$ 試料を作成し, その界面近傍の磁気特性を X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定した¹⁹. その結果 Co 並びに Fe のスピノーメントは, バルク試料において測定された値²⁰の 60% 前後と見積もられ, $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$ 界面で磁気モーメント m_{spin} が減少していることがわかる. B2 構造をとる多結晶薄膜^{6, 7, 9} と異なり, L₂ 構造では障壁との界面での結晶の対称性の破れや歪みの発生により, 規則度が局所的に低下する結果, m_{spin} が減少していると考えられる.

4. まとめと今後の展望

超高真空 MBE 装置を用いて, 化学量論組成を達成したフル・ホイスラー- $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ 合金薄膜 ($0 \leq x \leq 1$) を $T_{\text{sub}} = 673 \text{ K}$ で GaAs(001) 基板上に作成し, 全ての組成比において L₂ 構造を得た. $x = 0$ では A₂ 相を含む多結晶となり, 原子位置の乱れにより理論値の $1/6$ 程度の M_t が得られた. それに対して $x \geq 0.4$ の場合には, 結晶成長方位関係 $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}(001)<110> \parallel \text{GaAs}(001)<110>$ を保ってエピタキシャル成長することがわかり, 磁化容易軸 [110] を持つ強い一軸磁気異方性が観察された. 特に $x = 1$ ではほぼ

L₂ 単相となり M_t が理論値と大変よい一致を示した. このような薄膜を用いてエピタキシャル MTJ を作製し, Al-O 障壁を用いた場合で 8.8% ($x = 1$), MgO 障壁で 4.9% ($x = 0.6$) という TMR 比を RT で得た.

第一原理計算から RT でハーフ・メタルに近い挙動を示すと予想される $x = 0.4$ ¹¹ の場合を中心にして, より厳密な化学量論組成制御, MTJ 作製後の熱処理条件の最適化, 異なる面方位の GaAs 基板上への成膜などを行うことで, さらなる結晶性の向上, 延いては TMR 比の増大が期待される.

謝辞 本研究は, IT プログラム RR 2002 並びに科学研究費基盤研究 A (15206074) の助成を受けて行われた. XMCD 測定は, J. S. Claydon と Y. B. Xu (University of York) の協力で, Daresbury Laboratory (England) で行われた.

References

- 1) R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow: *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 2024 (1983).
- 2) D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler: *Phys. Rev. B*, **60**, 13237 (1999).
- 3) I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou: *Phys. Rev. B*, **66**, 174429 (2002).
- 4) S. Ishida, D. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 2152 (1995).
- 5) K. H. J. Buschow and P. G. van Engen: *J. Magn. Magn. Mater.*, **25**, 90 (1981).
- 6) K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L419 (2003).
- 7) S. Okamura, R. Goto, N. Tezuka, and K. Inomata: *J. Appl. Phys.*, **96**, 6561 (2004).
- 8) T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühling, P. Gütlich, and R. J. Cava: *J. Solid State Chem.*, **176**, 646 (2003).
- 9) H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L984 (2004).
- 10) S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, and G. Reiss: *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 79 (2004).
- 11) Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai: *Phys. Rev. B*, **69**, 144413 (2004).
- 12) A. Hirohata, H. Kurebayashi, S. Okamura, M. Kikuchi, T. Masaki, T. Nozaki, N. Tezuka, and K. Inomata: *Phys. Rev. B* (submitted).
- 13) P. J. Webster: *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1221 (1971).
- 14) K. Kobayashi, R. Y. Umetsu, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida, A. Fujita, and K. Fukamichi: *Digest of 28th Annual Conference on Magn. Jpn.*, 23aD-PS-6 (2004) (in Japanese).
- 15) K. Yoshimura, A. Miyazaki, R. Vijayaraghavan, and Y. Nakamura: *J. Magn. Magn. Mater.*, **53**, 189 (1985).
- 16) P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck: *Landolt-Bornstein*, New Series Group III, Vol. 19C, Ed. H. R. J. Wijn (Springer, Berlin, 1988) p. 75.
- 17) M. Jullière: *Phys. Lett.*, **54A**, 225 (1975).
- 18) J. G. Simmons: *J. Appl. Phys.*, **34**, 1828 (1963).
- 19) A. Hirohata, H. Kurebayashi, S. Okamura, M. Kikuchi, T. Masaki, T. Nozaki, N. Tezuka, K. Inomata, J. S. Claydon, and Y. B. Xu: *J. Appl. Phys.* (in press).
- 20) H. Elmers, S. Wurmehl, G. H. Fecher, G. Jakob, C. Felser, and G. Schönhense: *Appl. Phys. A*, **79**, 557 (2004).

2004 年 10 月 1 日受理, 2004 年 12 月 14 日採録