高品質 Co2MnX(X=Si,Ge)薄膜の作製とその強磁性トンネル接合の特性

Properties of thin films and magnetic tunnel junctions of high quality Co₂MnX (X=Si, Ge)

竹田陽一・角田航介・大森和彦・浅野秀文・松井正顕 名古屋大学大学院工学研究科,名古屋市千種区不老町(〒464-8603)

Y. Takeda, K. Tsunoda, K. Ohmori, H. Asano, and M. Matsui

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

 Co_2MnX (X = Si,Ge) thin films epitaxially grown by the ion beam sputtering (IBS) method were investigated. Co2MnGe films grown on MgO(001) substrates at temperatures from $400^\circ\! C$ to $600^\circ\! C$ were epitaxial and showed the same saturation magnetization as the bulk value. To improve the high surface flatness of these thin films, the roughness as a function of substrate temperature was investigated for 500 Å and 1000 Å film thicknesses. Smaller thickness and lower substrate temperature improved the surface flatness but decreased the saturation magnetization. The tunnel magnetoresistance (TMR) effect of junctions using 500 Å Co₂MnSi film deposited on a Ta buffer layer at 500°C was 0.4%.

Key words: Heusler alloy, thin film, half metal ferromagnet, magnetic properties, magnetic tunnel junction

1. はじめに

強磁性トンネル接合(MTJ)において観測されるトンネル磁気抵 抗効果(TMR 効果)の大きさは,用いる強磁性体のスピン分極率が 1に近づくにつれて著しく増大する. そこでスピン分極率が1で あるハーフメタル強磁性体が注目されている. ハーフメタル強磁 性体といわれているものは数多く存在し、またそれを用いた MTJ も作製されている. ハーフメタルの一つである LagsSrusMnO3 (LSMO)を両強磁性層に用いた MTJ で 4.2K において 1800%の) TMR 効果が報告されている^いように、ハーフメタルを強磁性層に 用いることにより非常に大きなTMR 効果が得られる事がわかる. しかし LSMO は温度上昇によるスピンの揺らぎのために室温付 近ではスピン分極率が0に近くなりTMR 効果も得られなくなる. そこで室温付近でも高いスピン分極率を得るためにキュリー点の 高いハーフメタル,中でも Co基ホイスラー合金が最近注目を集め ている.本研究で扱う Co2MnSi と Co2MnGe のキュリー点はそれ ぞれ 985K, 905K であると ²⁾報告されており、現在知られている ホイスラー合金の中で最もキュリー点が高いと目される. またバ ンド計算において、両物質ともダウンスピンのフェルミ面近傍に はバンドが存在せずハーフメタルであると報告されている. 3.4

ごく最近,ホイスラー合金を用いた MTJ の報告もされてきてい る. Co₂Cro₆Fe_{0.4}Al, Co₂MnAl, Co₂MnSi を上部電極,または下 部電極に用いた MTJ では、最大 19.1%⁵⁾, 40%⁶⁾, 33%⁷⁾ の TMR 効果がそれぞれ室温で得られている. しかし,これらのホイスラ ー合金はすべて多結晶膜であり,強磁性層/絶縁層界面のスピン 散乱の抑制という点を考えれば、多結晶膜より,配向膜を下部電 極に用いた MTJ の方が高い TMR 効果を得られると考えられる. そこで我々は MTJ の強磁性層としての Co 基ホイスラー合金の配 向膜の作製を行っており、Co2MnSi 薄膜において Ta バッファ層 を用い、基板温度を 500℃、600℃にすることにより、飽和磁化、 格子定数がバルクと同等で、規則度S が1に近い(001)を作製した ことについて報告している。⁸⁾

本研究では高品質な Co2MnX(X=Si,Ge)配向膜とそれを用いた MTJ の作製を行い、その構造や、磁気特性を調べることを目的と した実験を行った.

2. 実験方法

CoeMnX(X=Si,Ge)薄膜は、Coターゲット上にMn、Si 又はGe チップを配置した複合ターゲットを用いてイオンビームスパッタ リング(IBS)法により作製した. 到達真空度は 1.2×10^{-0} Torr 以下, Ar ガス圧は 3.4×10^{-4} Torr、ビーム電圧、ビーム電流はそれぞれ 1000 V、40 mA とした. CoeMnGe は glass 及び MgO(001)基板 上に基板温度 200°Cから 600°Cで作製した. CoeMnSi は配向膜を 作製することを目的に Ta バッファ層を用いた⁸. Ta バッファ層 はすべて基板温度 600°C、膜厚 1000Åとした. CoeMnSi は基板温 度 400°Cから 600°Cで作製した. ここで、MgO (001) 基板と CoeMnGe、Ta と CoeMnSi との misfit はそれぞれ 3.4%、-1.0%である. 組成分析は電子線プローブ微小部分析法(EPMA)、結 晶構造解析は X 線回折(XRD)、磁気特性は試料振動型磁力計 (VSM)、表面観察は原子間力顕微鏡(AFM)で行った. なお薄膜試 料の磁化測定はすべて基板の面内(MgO 基板上の試料は MgO [100] 方向)に磁場を印加して行った。

また、薄膜試料との比較を行うためにバルク試料の作製も行った。このバルク試料は純度 5N の Si、4N の Co,Mn 及び Ge を用い、プラズマジェット溶解法で混合した後、電気炉で 1000℃、24 時間の均一化焼鈍を行い、Co2MnSi は 720℃、Co2MnGe は 800℃ で 24 時間の規則化のためのアニールを行ったもので、組成ずれは 0.5%以下で L21 ホイスラー合金の単相多結晶であることを EPMA と XRD で確認している。この試料のデータを本論文で用 いるバルク値とする.

Co2MnX は規則合金であり、結晶構造によってX 線回折パター ンが異なる. Co, Mn, X 原子すべてが不規則配列している場合に はA2 構造となり、規則格子反射は現れず基本反射のみが現れる. しかし, Co 原子に対して Mn と X 原子が不規則配列している場合 には B2 型となり、面指数の和が 2 の奇数倍の規則格子反射が現 れる. そして全ての原子が規則配列している場合には L21 型とな り、面指数がすべて奇数の規則格子反射が現れる².

トンネル接合の作製はアルゴンイオンミリングと紫外線フォト リソグラフィーを用いて行った. 膜構成はTa(100Å)/Nig7Fe13(500 Å)/Al (20Å)+O2 又は AlOx(30Å)/Co2MnSi(500Å)/Ta(1000 Å)/glass とした.保磁力差型のトンネル接合であるため、ホイス ラー合金と明らかに保磁力差のある Nig7Fe₁₃を上部電極に用いた. また、アルミナ絶縁層の作製はアルミナ直接堆積法と In-situ での Al酸化法の二種を用いた.また酸化条件はO₂ latm 雰囲気で2時 間とした.

3. 実験結果と考察

3.1 Co₂MnGe 単層膜の作製

Co₂MnGe 薄膜の組成は EPMA により 2%以内の組成ずれであ ることを確認した. Fig.1(a), (b)にそれぞれ glass 基板上, MgO(001)基板上に作製した X 線回折パターンを示す.

基板温度と結晶性の関係を調べるためにガラス基板上 Co2MnGe 薄膜を作製したが、200℃から600℃まで基板温度を変 化させても(220)ピークの大きさにほとんど変化が見られない、規 則格子反射が見られないが Co,Mn,Ge の原子散乱因子の値が近い ので、この程度の基本反射のピークの大きさでは、規則格子線は 観測できない。

MgO(001)基板上の薄膜は 200℃ではホイスラー合金のピーク が見られず、結晶性が悪いが、基板温度 300℃で(004)ピークが大 きくなり始め、400℃以上では(002)、(004)、(006)ピークが非常に 大きくなり、それ以外のピークが存在せず、(001)配向膜が作製で きた.また規則格子線の(002)、(006)ピークがはっきりと観測され るため、A2構造ではなく、少なくともB2構造であると判断した. またこれらの薄膜の格子定数をTable1に示すが、多結晶膜、(001) 配向膜ともに基板温度が400℃以上で、ほぼバルク値と一致した.

Fig2 に室温における磁化曲線を示す. 基板温度 200℃, 300℃ の試料においては保磁力が大きく飽和磁化が小さいが、それは前述の通り結晶性が悪いためであると考えられる。



Fig. 1 X-ray diffraction pattern of (a) Co₂MnGe/glass and (b) Co₂MnGe/MgO(001) grown at various temperatures.

これはXRD の分析結果とも一致する.

400℃以上では glass, MgO 基板上ともにバルク(101emu/g)と 同等の飽和磁化を持つ薄膜を得た.またどの基板温度においても (001)配向膜の方が多結晶膜より飽和磁化が大きく保磁力が小さい 薄膜が得られた.これは MgO 基板上の Co2MnGe が配向すると ともに,結晶性や規則度が向上した結果であると考えられる.

3.2 Co2MnX(X=Si,Ge)薄膜のラフネス

MTJ 作製のために下部電極となるホイスラー合金表面の平坦 性は重要である. そこで, 基板温度 400℃で作製した Co2MnGe(1000Å)/MgO と基板温度 500℃及び 600℃で作製した Co2MnSi(1000Å)/Ta(1000Å)/glass について AFM で表面観察

Table 1 Lattice constants for films grown at various temperatures and that for bulk.

Substrate temperature	Lattice constant (Å)	
(°C)	glass	MgO(001)
200	5.768 ± 0.02	-
300	5.743 ± 0.004	5.786 ± 0.03
400	5.740 ± 0.002	5.743 ± 0.003
500	5.751 ± 0.004	5.739 ± 0.007
600	5.732 ± 0.005	5.742 ± 0.004
Bulk	5.741±0.005	



Fig. 2 Magnetization curves measured at room temprature (R.T.) for Co2MnGe/glass and Co2MnGe/MgO grown at various temperatures.

を行った. その結果ラフネスの標準偏差(root mean square,以下 RMS)はそれぞれ 14.5, 24.2, 45.6 Åであり, 大変に表面が荒れてい ることがわかった.そこで、膜厚と基板温度を変化させて表面ラ フネスの改善を試みた. 基板温度は 400 から 600℃とし, Co2MnSi(500 Å)/Ta(1000 Å)/glass, Co2MnGe(500 Å)/MgO(001) を作製した.また Ta(1000 Å)/glass の RMS は 6 Å程度であった. Fig.3 にそれぞれの薄膜の膜厚,基板温度とRMSの関係について 示す. 基板温度の低下, 膜厚の減少とともに表面ラフネスが改善 している. 比較的ラフネスの小さい基板温度 400℃と 500℃にお ける膜厚 500 Åの試料の磁化測定の結果を Fig.4 に示す.同じ 500 Aの試料でも 500℃と比較して 400℃の試料では飽和磁化が小さ い。Fig.4はX=Geの試料の結果であるが、X=Siの試料について も同様の結果となった。一方 Fig.2 の 1000 Å(400℃)と 1000 Å (500℃)の磁化測定の結果と Fig.4 を比較すると,500 Å(500℃)と 1000Å(500℃)の磁化はほぼ等しいのに対し、500Å(400℃)の磁化 は、1000Å(400℃)より小さい. その理由として次のようなことが 考えられる。成膜のレートが 0.8 Å/sec 程度であるために 1000 Å と500Åの試料では400℃の状態に置かれる時間が10分程度異な り、成膜過程においてすでに成膜された部分においてはアニーリ ングが進行しているため 1000Åの試料の方が結晶性が改善され ていることが考えられる.



Fig. 3 Surface roughness change in Co₂MnX films in relation to film thickness and substrate temperatures.



Fig. 4 Magnetization curves at R.T. for Co₂MnGe (500 Å)/MgO (001) prepared at 400 $^\circ$ C and 500 $^\circ$ C.

この結果より,比較的バルクに近い飽和磁化を持ち, ラフネスの 小さい基板温度 500℃で Co2MnSi(500Å)/Ta(1000Å)/glass を下 部電極に用いた MTJ の作製を行った.

3.3 MTJの作製

Fig.5 に絶縁層をアルミナ直接堆積法とAl 自然酸化法で作製した Ta(100 Å)/Ni₈₇Fe₁₃(500 Å)/ AlO_X(30 Å) 又は Al (20 Å)+O₂/Co₂MnSi(500 Å)/Ta(1000 Å)/glass の磁化曲線を示す.アルミナ直接堆積法を用いた試料では、保磁力差が明確ではない.これは上下電極間に磁気的なリークが存在するためと考えられる. 一方Al 自然酸化法を用いた試料については上下電極間に明確な保磁力差が見られる.これら2 つの試料について接合面積 2500 μ m²の MTJ を作製した.アルミナ直接堆積法を用いた試料については磁気抵抗効果を観測することができなかったが、アルミナ直接堆積法を用いた試料については磁気抵抗効果を観測することができなかったが、アルミナ直接堆積法を用いた試料については0.4%の磁気抵抗効果が見られた (Fig6).この素子のI-V 特性ではトンネル効果特有の曲線が観測され、(barrier・height 1.39 eV, barrier・thickness 17Å) Fig6 の磁気抵抗効果はTMR であると考えられる.



Fig. 5 Magnetization curves at R.T. for Ta(100 Å)/Nis7Fe₁₃(500 Å)/AlO_X/Co2MnSi(500 Å)/Ta(1000 Å)/glass . Tunnel barrier was formed deposition of AlO_x 30 Å and by (b) deposition of Al 20 Å , followed by natural oxidized in chamber.



Å)/Ni₈₇Fe₁₃(500 Å)/Al(20 Å)+O₂/Co2MnSi(500 Å)/Ta(1000 Å)/glass

TMR 比が低い理由としては、RA が 5×10⁴ Ω μ m² 程度と低い ことから、未酸化の Al が絶縁相中に残っている可能性が考えられ る.また、Ishida らのバンド計算によれば(001)面が絶縁相界面に 存在すると、ダウンスピンのフェルミ面付近に、絶縁相界面近傍 の Co 原子の d 電子に起因する Surface level がホイスラー合金の ハーフメタル性を阻害する可能性があるという報告 ⁹ もあり、異 なる面方位の配向膜を作製する必要がある。大きな TMR 比を得 るためには、ホイスラー合金と絶縁相界面の最適化に取り組む必要がある。

4. まとめ

IBS 法を用いて Co2MnX(X=Si,Ge)配向膜を作製しその構造,磁 性について調べた. MgO 基板上で 400°C以上の基板温度で作製 した場合に格子定数と飽和磁化がバルクと同等の Co2MnGe(001) 配向膜を得た.また,MTJ に重要な Co2MnX の表面ラフネスを 薄膜の膜厚,基板温度の関数として系統的に評価した.膜厚,基 板温度の減少とともに表面ラフネスは小さくなり,強い相関関係 があることがわかった。膜厚の薄い試料については飽和磁化の低 下が見られたが、厚い試料については見られなかった。これは成 膜中にアニーリングが進行したためであると考えられる。飽和磁 化がバルクと同等で、ラフネスの低い薄膜の作製には、低温で堆 積後、ポストアニールを行うのが有効である可能性が示された。

比較的ラフネスが良好で,飽和磁化がバルクと同等であった基 板温度 500℃で作製した Co2MnSi(500Å)/Ta(1000Å)を下部電極 とし、Al 自然酸化法によってバリア層を作製した MTJ の TMR 比は 0.4%であった. その原因としてはホイスラー層の界面のハーフメタル性が妨げ られている可能性や絶縁層の形成が不十分な可能性が考えられ、 これらの問題を分離して解決する必要がある.

謝辞 本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金((B) 16360313)の研究助成によって行われた。

References

- 1) M. Bowen, M. Bides, A. Barthelemy, J. P. Contour, A. Anane, Y. Lemaire and A. Fert: *Appl. Phys. Lett.*, 82, 233 (2003)
- 2) P. J. Webster: J. Phys. Chem. Solids, 32, 1221 (1971).
- S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi and S. Asano: J. Phys. Soc. Jpn., 64, 2152 (1995).
- 4) S. Picozzi, A. Continenza and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B*, 66, 094421 (2002).
- 5) K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka: *Jpn. J Appl. Phys.*, 42, L419 (2003)
- 6) H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma and T. Miyazaki: Jpn, J.Appl. Phys., 43, L984 (2004)
- 7) S. Kämmer, A. Thomas, A. Hütten and G.Reiss: *Appl. Phys.* Lett., 85, 79 (2004)
- 8)K. Tsunoda, Y. Takeda, A. Kida, M. Doi, H. Asano, M. Matsui: J. Magn. Soc. Jpn, 28, 577 (2004)
- 9) S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii and S. Asano: *Physica B.*, 245, 1 (1998)

2004年10月20日受理, 2004年1月14日採録