

# Tunnel Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions Using a L<sub>21</sub>-Structured Co<sub>2</sub>CrGa Full-Heusler Alloy Thin Film

T. Masaki\*, M. Kikuchi\*\*, N. Tezuka\*<sup>\*\*\*</sup>, S. Sugimoto\*, K. Inomata\*<sup>\*\*\*</sup>, R. Kainuma\* and K. Ishida\*

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

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

\*\*\*CREST, Japan Science and Technology Agency, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-012, Japan

We have investigated that the structural and magnetic properties of Co<sub>2</sub>CrGa full-Heusler alloy films and researched the tunnel magnetoresistance (TMR) in magnetic tunnel junctions (MTJs) using a Co<sub>2</sub>CrGa electrode on a MgO(100) substrate. Co<sub>2</sub>CrGa films were fabricated with substrate heating ( $RT \leq T_s \leq 500^\circ\text{C}$ ) or post-annealing ( $RT \leq T_a \leq 500^\circ\text{C}$ ) after the deposition using an ultrahigh vacuum dc magnetron sputtering system. L<sub>21</sub>-ordered Co<sub>2</sub>CrGa thin films were obtained at  $T_s \geq 300^\circ\text{C}$  or  $T_a \geq 200^\circ\text{C}$ . The maximum magnetic moment per formula unit measured at 5 K were 2.8  $\mu_B$  and 2.6  $\mu_B$  for  $T_s$  and  $T_a = 400^\circ\text{C}$ , respectively, which are over 85% of the theoretical value. The maximum TMR of 18% at RT and 42% at 5 K are obtained for the MTJ using the L<sub>21</sub>-structured Co<sub>2</sub>CrGa film as a bottom electrode. It is expected that the TMR can be enhanced by optimizing the interface of Co<sub>2</sub>CrGa/AlOx.

**Key words:** half-metallic ferromagnets, full-Heusler alloy, magnetic tunnel junctions, L<sub>21</sub> structure, tunnel magnetoresistance

## L<sub>21</sub>構造を持つ Co<sub>2</sub>CrGa フルホイスラー合金薄膜の作製とそれを用いた強磁性トンネル接合素子のトンネル磁気抵抗

正木達章\*・菊地麻樹\*\*・手束展規\*<sup>\*\*\*</sup>・杉本諭\*・猪俣浩一郎\*<sup>\*\*\*</sup>・貝沼亮介\*・石田清仁\*

\*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青葉山 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)

\*\*\*科学技術振興機構，戦略的創造研究推進事業，埼玉県川口市本町 4-1-8 (〒332-0012)

### 1. はじめに

電子の電荷とスピンの両方を制御し，新しい機能デバイスを創製するための重要な技術課題としてハーフメタル材料の開発が挙げられる．ハーフメタルはマイノリティ・スピンのみにバンドギャップが存在することから，フェルミ面においてスピン分極率( $P$ )が 100%という特徴をもつ．そのためハーフメタルはトンネル磁気抵抗(TMR)比の増大はもちろん，スピン FET<sup>1)</sup>などの新規デバイス<sup>2), 3)</sup>に必須な半導体への高効率スピン偏極電子の注入源<sup>4)</sup>として期待されている．

ハーフメタルとして理論的に指摘されている材料はいくつか存在するが<sup>5-10)</sup>，その中でもここ数年，盛んに研究されているのがフルホイスラー合金である．フルホイスラー合金は  $X_2YZ$  の化学組成で表され，キュリー温度が比較的高い材料が多い．

猪俣らはフルホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$  に着目し，これを用いた強磁性トンネル接合(MTJ)で比較的大きな TMR16%(室温)，27%(5 K)<sup>11)</sup>をはじめて得た．この報告以後  $\text{Co}_2\text{MnAl}$ <sup>12)</sup>， $\text{Co}_2\text{MnGe}$ <sup>13)</sup>， $\text{Co}_2\text{MnSi}$ <sup>14), 15)</sup> 薄膜を用いた MTJ でも高い TMR が報告されている．その後，我々の研究グループでは，不規則 B2 構造の  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  を用いて 52%(室温)，75%(5 K)<sup>16)</sup> の TMR を観測している．しかしながら，より高い TMR を期待するものの  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  は L<sub>21</sub> 規則構造を得難い<sup>17)</sup> と言った問題がある．そこで我々はバルクで L<sub>21</sub> 構造が得られやすく，キュリー温度が 495 K と室

温(RT)以上であり，なおかつ第一原理計算の結果，L<sub>21</sub> 構造および B2 構造でのスピン分極率がそれぞれ  $P_{L21}=95\%$ ， $P_{B2}=84\%$  と報告<sup>18)</sup> されている  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  に着目して研究を進めてきた．

これまでの我々の報告では  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  薄膜を熱酸化膜付き Si 基板上に基板加熱成膜してきた．そのため膜は基板上から結晶化し難く，表面ラフネスも大きいことが原因で TMR も室温で 5%<sup>19)</sup> しか得られていなかった．本研究では，結晶性とラフネスの改善ためミスフィット-3%の単結晶 MgO(100)基板上に  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  薄膜を作成し，その結晶構造と磁気特性を調べた．また同様に MgO(100)基板上に  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  を下部電極として用いた MTJ を作製し，その TMR 特性を評価した．

### 2. 実験方法

試料は超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いて MgO(100)単結晶基板上に成膜した． $\text{Co}_2\text{CrGa}$  薄膜の作成条件として，基板加熱成膜と，室温成膜後 in-situ でポストアニリング処理をそれぞれ室温から 500°C まで行った．作製した膜評価には，組成分析に EDX，構造解析に XRD(Cu-K $\alpha$ )，磁化測定に VSM，表面観察に AFM をそれぞれ用いた．

$\text{Co}_2\text{CrGa}$  薄膜を下部電極に用いた MTJ の構造は，MgO(100) sub./ $\text{Co}_2\text{CrGa}(80)/\text{Al}(1.2)\text{-Ox}/\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}(3)/\text{IrMn}(12)/\text{Ta}(200)$  (単位: nm)とした．上記の構造の MTJ 作製にはフォトリソグラフィーと

Ar イオンエッチングを用い、その接合面積は  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  とした。微細加工した MTJ は、2 kOe の磁場中で  $225^\circ\text{C}$  の熱処理を施し、直流四探針法を用いて TMR 比を測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 $\text{Co}_2\text{CrGa}$ 薄膜の組成と結晶構造

作成した薄膜が化学量論組成となるように  $\text{Co}_{43}\text{Cr}_{22}\text{Ga}_{35}$  と組成補正したターゲットを使用した。これを用いて作成した薄膜を EDX で分析した結果、加熱温度による組成変化は無く  $\text{Co}_{51}\text{Cr}_{24}\text{Ga}_{25}$  となり、ほぼ化学量論組成となった。以下、この組成を  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  と表記する。

一般にフルホイスラー合金は、規則-不規則変態を起こしやすく  $L2_1$  規則構造の Y, Z サイト間で原子が不規則配列すると B2 構造に、X, Y, Z サイト全ての原子が不規則配列すると A2 構造へと変態する。この構造変態は X 線回折の規則線(111)および(200)の有無により同定できる。つまり (111), (200)ピークの両方があれば  $L2_1$  構造、(200)ピークのみの場合 B2 構造、両方ともない場合は、完全にランダムな A2 構造と判断できる。

MgO(100)基板上の  $\text{Co}_2\text{CrGa}$ (50 nm)の結晶構造を調べるために X 線回折を行った。基板加熱成膜( $T_s = \text{RT} \sim 500^\circ\text{C}$ )の結果を Fig. 1(a), (b)に、室温成膜後のポストアニール処理( $T_a = \text{RT} \sim 500^\circ\text{C}$ )を施した結果を Fig. 1(c), (d)に示す。Fig. 1(a), (c)が out-of-plane( $\theta - 2\theta$ )測定、Fig. 1(b), (d)が in-plane( $\phi - 2\theta$ )測定(入射角  $\alpha = 0.5^\circ$ )の結果である。全ての試料において  $\theta - 2\theta$  と  $\phi - 2\theta$  測定において(200)ピークが観察されることから B2 構造以上の規則化が生じていると判断できる。室温成膜した場合、(200)および(400)

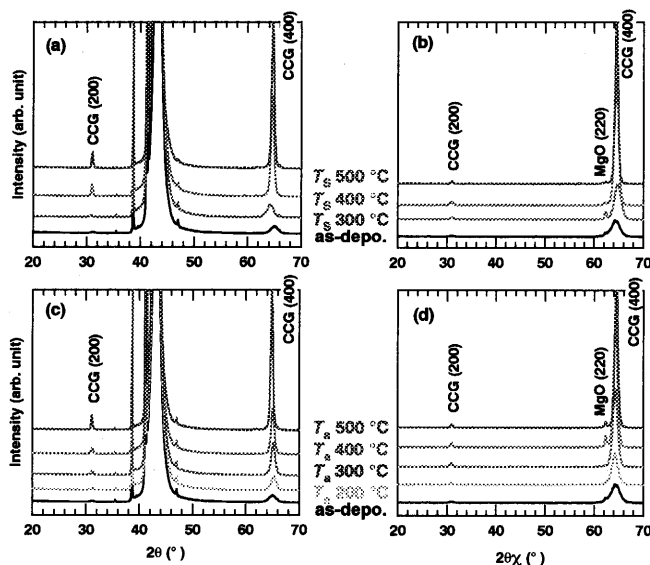


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of 50-nm-thick  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  films prepared at various  $T_s$  and  $T_a$  on MgO(100) substrates. These patterns were observed by means of (a), (c)  $\theta - 2\theta$  and of (b), (d)  $\phi - 2\theta$ . CCG indicates capital letter of  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  film.

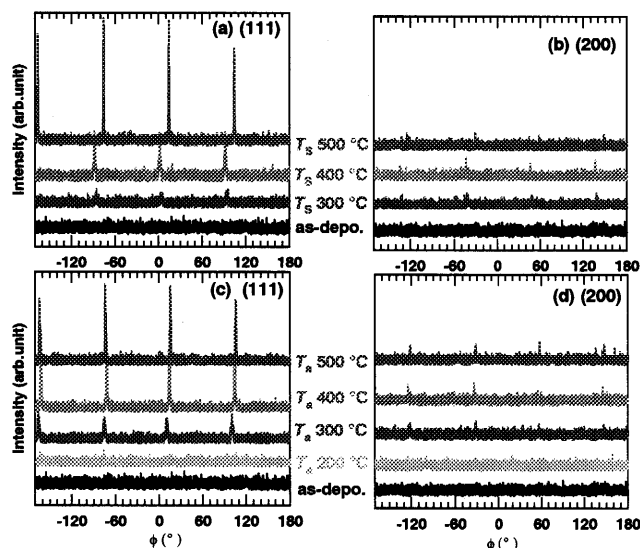


Fig. 2 X-ray diffraction patterns with in-plane  $\phi$  scan for 50-nm-thick  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  films fabricated at various  $T_s$  and  $T_a$  on MgO(100) substrates. These patterns were observed: (a), (c) for  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  (111) diffractions and (b), (d) for  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  (200) diffractions.

一方、ポストアニール処理を施すことにより(200)および(400)ピークが鋭く立ち上がっていることから基板面内および面直に対して(100)高配向した  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  薄膜が得られていると考えられる。さらに詳細に同定を行うために(111), (200)ピークに対してそれぞれ in-plane  $\phi$  スキャン(入射角  $\alpha = 0.5^\circ$ )を行った。基板加熱成膜と、室温成膜後ポストアニールを施した試料それぞれの結果を Fig. 2 に示す。(200)ピークに対する強度が弱いのは Co, Cr, Ga の原子散乱因子が近い値となるためである。(111)ピークの  $\phi$  スキャンにおいて非常に強度は弱い  $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 200^\circ\text{C}$  以上で 4 回対称のピークを観測することができ、これらの温度以上からエピタキシャル成長が始まっていると思われる。 $\theta - 2\theta$ ,  $\phi - 2\theta$  測定から求めた格子定数は基板面内、面直に対してそれぞれ 0.579, 0.574 nm と見積もられ、バルク値(0.577 nm)<sup>20)</sup>とよく一致する。Fig. 1 の結果から MgO 基板と  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  薄膜の結晶成長関係は、 $\text{MgO}(100)\langle 011 \rangle \parallel \text{Co}_2\text{CrGa}(100)\langle 001 \rangle$ であり、MgO 基板の格子定数(0.421 nm)の  $\sqrt{2}$  倍の値から考えて、わずかながら  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  薄膜は基板面内方向に引張られるかわりに、面直方向に圧縮されていると考えられる。

#### 3.2 $\text{Co}_2\text{CrGa}$ 薄膜の磁化

室温および 5 K における飽和磁化の基板加熱温度およびポストアニール温度依存性を Fig. 3 に示す。磁気モーメントの値はともに  $T_s$ ,  $T_a = 400^\circ\text{C}$  で最大となり、5 K でそれぞれ単位胞あたり  $2.8 \mu_B$ (550 emu/cm<sup>3</sup>),  $2.6 \mu_B$ (498 emu/cm<sup>3</sup>)であった。これらの値は理論値(3.0  $\mu_B$ )の 85%以上である。この温度依存性から基板加熱成膜は  $T_s = 300^\circ\text{C}$

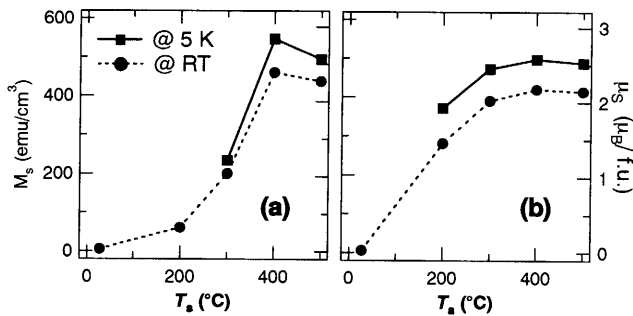


Fig. 3(a) Substrate temperature and (b) post-annealing temperature dependences of saturation magnetization and magnetic moment per formula unit at 5 K and RT for 50-nm-thick Co<sub>2</sub>CrGa films.

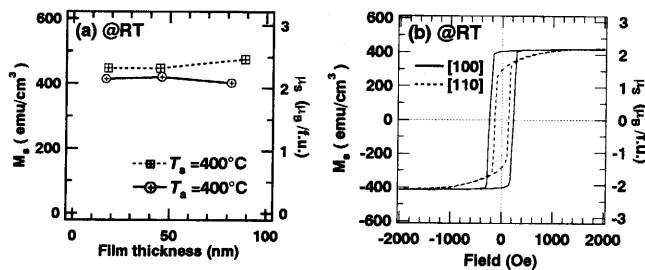


Fig. 4(a) Co<sub>2</sub>CrGa film thickness dependence of saturation magnetization and magnetic moment per formula unit prepared at  $T_s$  and  $T_a = 400^\circ\text{C}$  and (b) Magnetization curves as a function of an applied magnetic field for a 50-nm-thick Co<sub>2</sub>CrGa film prepared at  $T_a = 400^\circ\text{C}$  measured by VSM at RT.

から、ポストアニール処理は  $T_a = 200^\circ\text{C}$  から磁気モーメントが増大しており、3.1 節で述べたように L2<sub>1</sub> 構造への変態と良い一致を示している。またポストアニール処理した場合の方がより低温から磁気モーメントが増大している。成膜速度は温度によらず 0.05 nm/sec. であり、基板加熱成膜では成膜終了後すぐに徐冷している。それに対してポストアニール処理は室温成膜後、設定温度で 1 時間保持した後に徐冷しており、加熱温度以外にもアニール時間が結晶化に影響を与えていると考えられる。5 K における Co<sub>2</sub>CrGa 膜の磁気モーメントは理論値を下まわったが、原因として少量の A2 構造の残存により、Cr-Cr 間の反強磁性的相互作用が存在しているため<sup>21)</sup>と考えられるが詳細は今後の課題である。次に Fig. 4(a) に示すように  $T_s, T_a = 400^\circ\text{C}$  における Co<sub>2</sub>CrGa 膜の磁化の膜厚依存性を調べた。いずれの場合も膜厚に対して磁化の値は一定となり、このことから MgO 基板を用いたことにより dead layer の無い膜が得られたと思われる。なお、薄膜試料は MgO(100) 単結晶基板上に作成したため、Fig. 3, Fig. 4 に示した磁化の値は、全て MgO 基板からの反磁性の寄与を補正している。また Fig. 4(b) に  $T_a = 400^\circ\text{C}$  で作成した試料の磁化曲線を示す。[100] 方向が磁化容易軸、[110] 方向が困難軸となり異方性を示し、3.1 節で示した結晶成長関係と一致した結果となった。

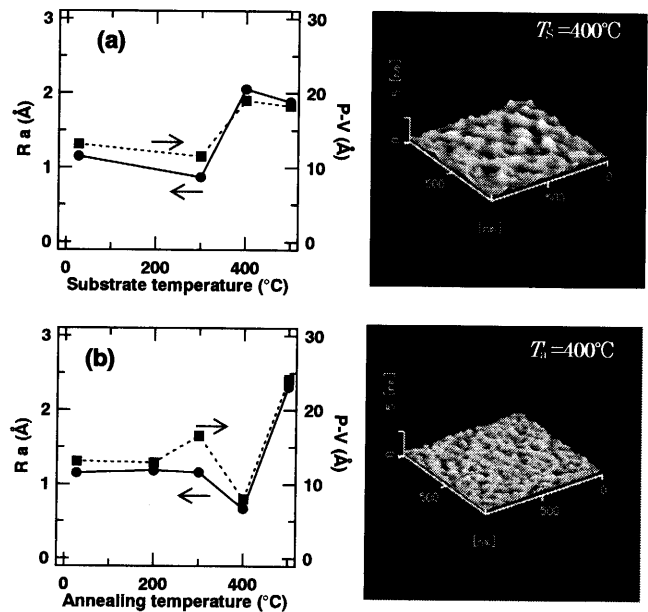


Fig. 5 Surface roughness as a function of (a) the substrate temperature and (b) annealing temperature for 50-nm-thick Co<sub>2</sub>CrGa film. Inset is the AFM images (Area:  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) for the Co<sub>2</sub>CrGa surface prepared at  $T_s$  and  $T_a = 400^\circ\text{C}$ .

### 3.3 Co<sub>2</sub>CrGa 薄膜の表面平坦性

Fig. 5 に表面ラフネスの基板加熱温度およびポストアニール温度依存性を示す。500°C までの全温度領域で表面平坦性は良好であった  $T_s, T_a = 400^\circ\text{C}$  における表面ラフネスは、それぞれ Ra 0.21 nm, P-V 1.90 nm と Ra 0.07 nm, P-V 0.80 nm であった。室温成膜した試料と比較しても  $T_a = 400^\circ\text{C}$  の試料の表面平坦性は向上していると言える。

### 3.4 Co<sub>2</sub>CrGa を用いた MTJ の作製

以上の結果から Co<sub>2</sub>CrGa 膜は  $T_a = 400^\circ\text{C}$  における条件が最適と判断し、2 節で示したような構造の MTJ を作製した。その結果 Fig. 6(a) に示すように室温で最大 18% の TMR 比が得られた。I-V 特性から Simmons の式<sup>22)</sup>を用いて見積もった障壁幅  $t$  は 1.2 nm, 障壁高さ  $\phi$  は 1.39 eV となり、障壁幅はアルミ酸化膜の設計厚さと良い一致を示している。次に同じ試料における TMR 比の温度依存性を Fig. 6(b) に示す。5 K において TMR 比 42% が得られ、上部磁性層 Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> のスピン分極率を 50% として Jullière モデル<sup>23)</sup>に代入すると、下部電極 Co<sub>2</sub>CrGa 膜のスピン分極率は 35% と見積もられる。TMR 比の温度依存性が大きいことは、Co<sub>2</sub>MnSi を研究しているグループから報告されている。原因として Co<sub>2</sub>MnSi/AlO<sub>x</sub> 界面における不規則原子、常磁性 Mn イオン (MnO<sub>x</sub>) の影響によるものと報告している<sup>24)</sup>。従って Co<sub>2</sub>CrGa のキュリー温度が 495 K と Co<sub>2</sub>MnSi, Co<sub>2</sub>Cr<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>Al と比較して相対的に低いことに加えて、AlO<sub>x</sub> バリア界面の影響も考えられるが、詳細な研究が今後必要である。

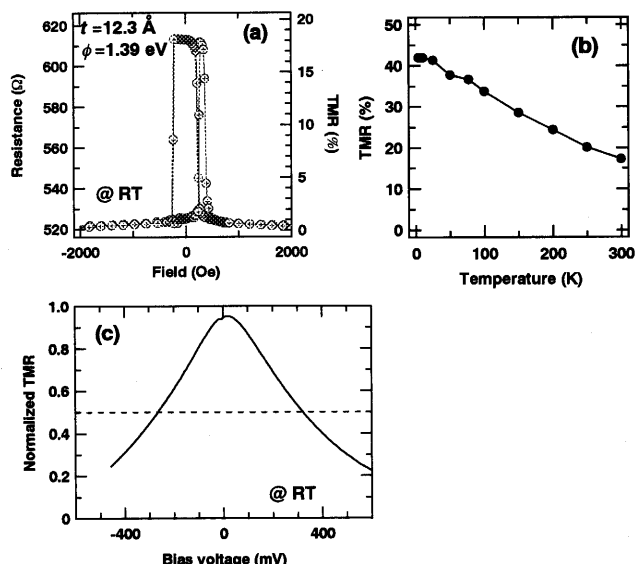


Fig. 6(a) TMR curve of a micro-fabricated MTJ with  $\text{MgO}(100)/\text{Co}_2\text{CrGa}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{IrMn}/\text{Ta}$ , (b) temperature dependence of TMR and (c) bias voltage dependence of the normalized TMR. The direction of bias voltage is defined that electrons flow from the bottom to the top electrode in positive bias.

さらに Fig. 6(c)に室温での TMR 比のバイアス電圧依存性を示す。これから見積もった TMR 比が半減するバイアス電圧  $V_b$  は 400 mV 以下と低い値にとどまっている。 $V_b$ 、障壁高さ  $\phi$  の値が小さいことに加えて、TMR の温度依存性の結果から disorder の無い規則度の高い  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  最表面、急峻かつ清浄な  $\text{Co}_2\text{CrGa}/\text{AlO}_x$  界面の作成ができていないため理論で期待されるような大きなスピン分極率が得られなかったと考えられる。

#### 4. まとめ

超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いて、 $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板上に化学量論組成と比較的良く一致した  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  フルホイスラー合金薄膜を作成し、その結晶構造、磁気特性、表面平坦性を調べた結果、以下の知見を得た。

##### 1 $\text{Co}_2\text{CrGa}$ 薄膜

- (1)  $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $T_a = 200^\circ\text{C}$ 以上から  $L2_1$ 構造が得られた。
- (2)  $T_s$ ,  $T_a = 400^\circ\text{C}$ において磁気モーメントはともに最大となり、5 Kにおいてそれぞれ  $2.8 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ ,  $2.6 \mu\text{B}/\text{f.u.}$ であった。これらの値は理論値の 85%以上になる。
- (3) 表面ラフネスは基板加熱、ポストアニール共に  $500^\circ\text{C}$ までの全温度領域で良好な平坦性を維持し、特に  $T_a = 400^\circ\text{C}$ において  $R_a 0.07 \text{ nm}$ ,  $P-V 0.80 \text{ nm}$ と最小になった。

##### 2 $\text{Co}_2\text{CrGa}$ 薄膜を用いた MTJ の磁気抵抗効果

- (1)  $L2_1$ 構造の  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  薄膜を下部電極に用いた MTJ を作製し、最大室温で 18%、5 K で 42% の TMR 比が得られた。

(2) 室温における TMR 比のバイアス依存性より  $V_b$  が 400 mV 以下と小さく、また TMR 比の温度依存性が大きかったことから、disorder の無い  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  最表面の作成、 $\text{Co}_2\text{CrGa}/\text{AlO}_x$  界面を最適化することで TMR 比(スピン分極率)の増大が期待される。

謝辞 本研究を行うにあたり CREST-JST 小林恒誠氏、梅津理恵氏にバルクに関して、理化学研究所 廣畑貴文氏に磁性薄膜に関する貴重なご助言を頂いた。また東北大学金属研究所 高梨研究室の三谷誠司助教授、関剛斎氏に SQUID 測定でご協力いただいた。なお本研究の一部は文部科学省主要 5 分野の研究事業の IT プログラム、基盤研究 A(15206074)ならびに科学研究費補助金特定領域研究(14076202)により行われた。

#### References

- 1) S. Datta and B. Das: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 665 (1990).
- 2) G. E. W. Bauer, A. Brataas, Y. Tserkovnyak, and B. J. van Wees: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3928 (2003).
- 3) S. Sugahara and M. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2307 (2004).
- 4) G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Phillip, and B. J. van Wees: *Phys. Rev. B*, **62**, R4790 (2000).
- 5) R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow: *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 2024 (1983).
- 6) Z. Zhang, and Sashi Satpathy: *Phys. Rev. B*, **44**, 13319 (1991).
- 7) S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 2152 (1995).
- 8) W. Pickett and D. Singh: *Phys. Rev. B*, **53**, 1146 (1996).
- 9) S. Lewis, *Phys. Rev. B*, **55**, 10253 (1997).
- 10) H. Akinaga, T. Manago, and M. Shirai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 **39**, L1118 (2000).
- 11) K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L419 (2003).
- 12) H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L984 (2004).
- 13) T. Marukame, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto: The 29<sup>th</sup> Annual Conference on Magnetism in Japan 2005, 20pF-1.
- 14) Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L1100 (2005).
- 15) S. Kammerer, A. Thomas, A. Hutten, and G. Reiss: *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 79 (2004).
- 16) S. Okamura, A. Miyazaki, N. Tezuka, S. Sugimoto, K. Inomata, Y. Takahashi, K. Hono: *J. Magn. Soc. Jpn.* (submitted).
- 17) K. Kobayashi, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida, T. Oyama, A. Fujita, and K. Fukamichi: *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4684 (2004).
- 18) R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida, and A. Sakuma: *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2011 (2004).
- 19) M. Kikuchi, T. Masaki, N. Tezuka, S. Sugimoto, and K. Inomata: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **29**, 455 (2005) (in Japanese).
- 20) K. Kobayashi, private communication.
- 21) Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai: *Phys. Rev. B*, **69**, 144413 (2004).
- 22) J. G. Simmons: *J. Appl. Phys.*, **34**, 1828 (1963).
- 23) M. Jullière: *Phys. Lett.*, **54A**, 225 (1975).
- 24) J. Schmalhorst, S. Kammerer, M. Sacher, G. Reiss, A. Hütten and A. Scholl: *Phys. Rev. B*, **70**, 024426 (2004).

2005年12月8日受理, 2006年5月19日採録