

学 位 論 文 題 名

Fabrication of fully epitaxial magnetic tunnel junctions with Heusler alloy thin film of  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$  and MgO tunnel barrier and their tunnel magnetoresistance characteristics

(ホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$  薄膜と MgO トンネルバリアを用いたエピタキシャル強磁性トンネル接合の製作とトンネル磁気抵抗特性に関する研究)

学位論文内容の要旨

電子のスピン自由度を動作原理に活用した新しい電子デバイスの創出、いわゆるスピントロニクスは、従来の半導体を基本としたエレクトロニクスの枠組みを超えるものとして注目されている。ハーフメタル強磁性体は、フェルミレベルにおいて、一方のスピン方向に対してエネルギーギャップが存在するという特徴的な電子構造を有することから、フェルミレベルにおけるスピン偏極率が 100% となる材料である。スピントロニクスはスピン偏極した電子を用いることを基本としており、ハーフメタル強磁性体はスピントロニクスデバイスにおける強磁性電極材料として有望である。

近年、Co 系フルホイスラー合金薄膜、および、その強磁性トンネル接合 (MTJ) への応用に関する研究が活発に行われている。その理由は、Co 系フルホイスラー合金のいくつかについて理論的にハーフメタル特性が指摘されていること、また、それらの強磁性転移温度 ( $T_c$ ) が室温よりも十分高いことにある。Co 系フルホイスラー合金は  $\text{Co}_2\text{YZ}$  の組成を有し、規則状態では 4 つの fcc 格子からなる  $\text{L2}_1$  構造をとる。Y 原子と Z 原子の間に完全な無秩序化が起こると B2 構造となる。Co 系フルホイスラー合金の一つである  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$  (CCFA) は、第一原理計算により、 $\text{L2}_1$  構造で 0.90、B2 構造で 0.78 のフェルミレベルでの高いスピン偏極率が指摘されており、また、室温より十分高い 750 K の  $T_c$  が報告されている。以前の研究において、多結晶で B2 構造の CCFA 薄膜を下部強磁性電極として用い、また、アモルファスの  $\text{AlO}_x$  をトンネルバリアとして用いた研究において、フルホイスラー合金を用いた MTJ として初めて室温で 16% の比較的高いトンネル磁気抵抗 (TMR) 比が報告された。

Co 系フルホイスラー合金薄膜の本質的に高いスピン偏極率を MTJ に活用するためには、平坦かつ急峻な強磁性層/トンネル絶縁層の界面構造を形成することが重要である。このための一つの有望な方法として、強磁性層、トンネル絶縁層を含むすべての層が単結晶エピタキシャル成長した MTJ を製作する方法が考えられる。Co 系フルホイスラー合金 CCFA は、(001) 面内で  $45^\circ$  回転した状態で MgO との間の格子ミスマッチが  $-3.7\%$  と比較的小さい。このことに着目すると、Co 系フルホイスラー合金 CCFA 薄膜と MgO トンネルバリアを用いた、すべての層がエピタキシャル成長層から構成される MTJ の実現の可能性がある。

以上の背景のもと、本研究の目的は、ホイスラー合金薄膜材料として  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$  (CCFA) を用い、トンネルバリア材料として MgO を用いた、すべての層がエピタキシャル成長層から構成さ

れる MTJ 製作技術を構築し、製作した MTJ のトンネル磁気抵抗 (TMR) 特性を評価すると共に、高い TMR 比を実証し、エピタキシャル MTJ における CCFA 薄膜の実効的なスピン偏極率を明らかにすることにある。

本論文は 8 章から構成されている。各章の要旨は次の通りである。

第 1 章では、研究の歴史的背景、および、研究の目的と各章の概要が述べられている。

第 2 章では、マグネトロンスパッタリングと電子ビーム蒸着を組み合わせる用いる超高真空チャンバー中での MTJ 層構造の製作技術を中心に、薄膜特性および TMR 特性の評価方法を含めた実験方法について述べられている。

第 3 章では、MgO バッファ層を介して単結晶 MgO 基板上へエピタキシャル成長させた CCFA 薄膜の構造および磁気特性に関する実験結果について述べられている。X 線回折を用いた CCFA 薄膜の構造解析により、成膜後のアニール処理により CCFA 薄膜の B2 構造の A2 構造に対する割合が増加すること、および、CCFA 薄膜の組成を化学量論的な値に近づけることにより CCFA 薄膜の B2 構造の割合が増加することを明らかにした。

第 4 章では、MgO バッファ層を介して単結晶 MgO 基板上へエピタキシャル成長させた CCFA 薄膜と MgO トンネルバリアを組み合わせた単結晶エピタキシャル MTJ の試作結果について述べられている。ここで MTJ は、両強磁性体電極の磁化方向制御、すなわち、磁化平行状態、および、反平行状態の実現のために CCFA と  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  の保磁力の差を利用した構造とした (保磁力差型 MTJ)。基本層構造を MgO バッファ層/CCFA 下部電極/MgO トンネルバリア/ $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  上部電極とし、室温で比較的高い TMR 比 42% (55 K で 74%) を実証した。

第 5 章では、CCFA 薄膜の組成を化学量論的な値に近づけた、保磁力差型の CCFA/MgO/ $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  エピタキシャル MTJ に関する実験結果について述べられている。第 3 章で述べた CCFA 薄膜を用いたエピタキシャル MTJ における CCFA 薄膜の組成は、フルホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{YZ}$  の本来の 2:1:1 の組成比に対し、無視できない組成ずれを有していた。これに対し、保磁力差型 MTJ において、CCFA 薄膜の組成を化学量論的な値に近づけることにより、室温で 90% (4.2 K で 240%) に達する TMR 比が得られた。この TMR 比増大の理由を、X 線回折による構造評価の結果と第一原理計算の結果をもとに考察し、組成ずれの改善により CCFA 薄膜における A2 構造の割合が減少すると共に B2 構造の割合が増加し、それによって CCFA 薄膜のスピン偏極率が増加したためとして合理的にできることを明らかにした。

第 6 章では、交換バイアス型の CCFA/MgO/ $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  エピタキシャル MTJ に関する実験結果について述べられている。前章までに試作された保磁力差型 MTJ では、一般に、磁化が反平行となる磁場領域を広く取ることが困難である。これに対して、下部および上部強磁性電極のうちの一方に対し、反強磁性体を用いて交換バイアスを与えた MTJ (交換バイアス型 MTJ) では、磁化反平行の磁場領域が広くなり、より本質的な TMR 特性を引き出す上で有利である。本研究では、大きな交換バイアス磁場を得るために  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  薄膜を反強磁性結合 3 層構造 (積層フェリ磁性体) の中に組み込んだ  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{Ru}/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  を基本構造とし、これに対して  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{IrMn}$  の界面を介して交換結合を与える構造とした。製作した交換バイアス型 MTJ において、室温で 109%、4.2 K で 317% の高い TMR 比が得られた。得られた TMR 比より B2 構造を有するエピタキシャル CCFA 薄膜の実効的なスピン偏極率を見積もったところ、4.2 K で 0.88 (室温で 0.57) の高い値が得られた。この結果より、CCFA/MgO/ $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  エピタキシャル MTJ における、コヒーレントトンネリングにより TMR 比が増大している可能性を指摘した。

第 7 章では、MTJ の両強磁性電極を CCFA 薄膜とした、交換バイアス型の CCFA/MgO/CCFA エピタキシャル MTJ の製作と、TMR 特性の評価に関する実験結果について述べられている。

第 8 章では、本論文を総括し、結論が述べられている。

以上、本論文により、Co 系ホイスラー合金薄膜の本質的に高いスピン偏極率を活用する上で、すべての層が単結晶エピタキシャル成長の強磁性トンネル接合の構造が有用であることが示された。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 本 眞 史  
副 査 教 授 末 岡 和 久  
副 査 教 授 高 橋 庸 夫  
副 査 助 教 授 植 村 哲 也

## 学 位 論 文 題 名

Fabrication of fully epitaxial magnetic tunnel junctions with Heusler alloy thin film of  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$  and MgO tunnel barrier and their tunnel magnetoresistance characteristics

(ホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$  薄膜と MgO トンネルバリアを用いた  
エピタキシャル強磁性トンネル接合の製作と  
トンネル磁気抵抗特性に関する研究)

本論文は、ホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$  薄膜と MgO トンネルバリアを用いたエピタキシャル強磁性トンネル接合の製作とトンネル磁気抵抗特性に関する研究成果をまとめたものである。

電子のスピン自由度を動作原理に活用した新しい電子デバイスの創出、いわゆるスピンエレクトロニクスは、従来の半導体を基本としたエレクトロニクスの枠組みを超えるものとして注目されている。ハーフメタル強磁性体は、フェルミレベルにおいて、一方のスピン方向に対してエネルギーギャップが存在するという特徴的な電子構造を有することから、フェルミレベルにおけるスピン偏極率が 100% となる材料である。スピンエレクトロニクスはスピン偏極した電子を用いることを基本としており、ハーフメタル強磁性体はスピントロニクスデバイスにおける強磁性電極材料として有望である。

近年、Co 系フルホイスラー合金薄膜、および、その強磁性トンネル接合(MTJ) への応用に関する研究が活発に行われている。その理由は、Co 系フルホイスラー合金のいくつかについて理論的にハーフメタル特性が指摘されていること、また、それらの強磁性転移温度( $T_c$ ) が室温よりも十分高いことにある。Co 系フルホイスラー合金は  $\text{Co}_2\text{YZ}$  の組成を有し、規則状態では 4 つの fcc 格子からなる  $\text{L}_{21}$  構造をとる。Y 原子と Z 原子の間で完全な無秩序化が起これば B2 構造となる。Co 系フルホイスラー合金の一つである  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$  (CCFA) は、第一原理計算により、 $\text{L}_{21}$  構造で 0.90、B2 構造で 0.78 のフェルミレベルでの高いスピン偏極率が指摘されており、また、室温より十分高い 750 K の  $T_c$  が報告されている。以前の研究において、多結晶で B2 構造の CCFA 薄膜を下部強磁性電極として用い、また、アモルファスの  $\text{AlO}_x$  をトンネルバリアとして用いた研究において、フルホイスラー合金を用いた MTJ として初めて室温で 16% の比較的高いトンネル磁気抵抗 (TMR) 比が報告された。

Co 系フルホイスラー合金薄膜の本質的に高いスピン偏極率を MTJ に活用するためには、平坦かつ急峻な強磁性層/トンネル絶縁層の界面構造を形成することが重要である。このための一つの有望な方法として、強磁性層、トンネル絶縁層を含むすべての層が単結晶エピ

タキシャル成長した MTJ を製作する方法が考えられる。Co 系フルホイスラー合金 CCFA は、(001) 面内で  $45^\circ$  回転した状態で MgO との間の格子ミスマッチが  $-3.7\%$  と比較的小さい。このことに着目すると、Co 系フルホイスラー合金 CCFA 薄膜と MgO トンネルバリアを用いた、すべての層がエピタキシャル成長層から構成される MTJ の実現の可能性がある。

以上の背景のもと、本研究の目的は、ホイスラー合金薄膜材料として  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$  (CCFA) を用い、トンネルバリア材料として MgO を用いた、すべての層がエピタキシャル成長層から構成される MTJ 製作技術を構築し、製作した MTJ のトンネル磁気抵抗 (TMR) 特性を評価すると共に、高い TMR 比を実証し、エピタキシャル MTJ における CCFA 薄膜の実効的なスピン偏極率を明らかにすることにある。

本論文は 8 章から構成されている。各章の要旨は次の通りである。

第 1 章では、研究の歴史的背景、および、研究の目的と各章の概要が述べられている。

第 2 章では、マグネトロンスパッタリングと電子ビーム蒸着を組み合わせる超高温真空チャンバー中での MTJ 層構造の製作技術を中心に、薄膜特性および TMR 特性の評価方法を含めた実験方法について述べられている。

第 3 章では、MgO バッファ層を介して単結晶 MgO 基板上へエピタキシャル成長させた CCFA 薄膜の構造および磁気特性に関する実験結果について述べられている。X 線回折を用いた CCFA 薄膜の構造解析により、成膜後のアニール処理により CCFA 薄膜の B2 構造の A2 構造に対する割合が増加すること、および、CCFA 薄膜の組成を化学量論的な値に近づけることにより CCFA 薄膜の B2 構造の割合が増加することを明らかにした。

第 4 章では、MgO バッファ層を介して単結晶 MgO 基板上へエピタキシャル成長させた CCFA 薄膜と MgO トンネルバリアを組み合わせた単結晶エピタキシャル MTJ の試作結果について述べられている。ここで MTJ は、両強磁性体電極の磁化方向制御、すなわち、磁化平行状態、および、反平行状態の実現のために CCFA と  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  の保磁力の差を利用した構造とした(保磁力差型 MTJ)。基本層構造を MgO バッファ層/CCFA 下部電極/MgO トンネルバリア/ $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  上部電極とし、室温で比較的高い TMR 比  $42\%$  ( $55\text{ K}$  で  $74\%$ ) を実証した。

第 5 章では、CCFA 薄膜の組成を化学量論的な値に近づけた、保磁力差型の CCFA/MgO/ $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  エピタキシャル MTJ に関する実験結果について述べられている。第 3 章で述べた CCFA 薄膜を用いたエピタキシャル MTJ における CCFA 薄膜の組成は、フルホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{YZ}$  の本来の  $2:1:1$  の組成比に対し、無視できない組成ずれを有していた。これに対し、保磁力差型 MTJ において、CCFA 薄膜の組成を化学量論的な値に近づけることにより、室温で  $90\%$  ( $4.2\text{ K}$  で  $240\%$ ) に達する TMR 比が得られた。この TMR 比増大の理由を、X 線回折による構造評価の結果と第一原理計算の結果をもとに考察し、組成ずれの改善により CCFA 薄膜における A2 構造の割合が減少すると共に B2 構造の割合が増加し、それによって CCFA 薄膜のスピン偏極率が増加したためとして合理的にできることを明らかにした。

第 6 章では、交換バイアス型の CCFA/MgO/ $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  エピタキシャル MTJ に関する実験結果について述べられている。前章までに試作された保磁力差型 MTJ では、一般に、磁化が反平行となる磁場領域を広く取ることが困難である。これに対して、下部および上部強磁性電極のうち的一方に対し、反強磁性体を用いて交換バイアスを与えた MTJ (交換バイアス型 MTJ) では、磁化反平行の磁場領域が広くなり、より本質的な TMR 特性を引き出す上で有利である。本研究では、大きな交換バイアス磁場を得るために  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  薄膜を反強磁性結合 3 層構造(積層フェリ磁性体) の中に組み込んだ  $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}/\text{Ru}/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  を基本構造とし、これに対して  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{IrMn}$  の界面を介して交換結合を与える構造とした。製作した交換バイアス型 MTJ において、室温で  $109\%$ 、 $4.2\text{ K}$  で  $317\%$  の高い TMR 比が得られた。得られた TMR 比より B2 構造を有するエピタキシャル CCFA 薄膜の実効的なスピン偏極率を見積もったところ、 $4.2\text{ K}$  で  $0.88$  (室温で  $0.57$ ) の高い値が得られた。この結果より、CCFA/MgO/ $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  エピタキシャル MTJ における、コヒーレントトンネリングにより TMR 比が増大している可能性を指摘した。

第 7 章では、MTJ の両強磁性電極を CCFA 薄膜とした、交換バイアス型の CCFA/MgO/CCFA エピタキシャル MTJ の製作と、TMR 特性の評価に関する実験結果について述べられている。

第 8 章では、本論文を総括し、結論が述べられている。

以上を要約すると、本論文は、Co 系ホイスラー合金薄膜の本質的に高いスピン偏極率を活用する上で、すべての層が単結晶エピタキシャル成長の強磁性トンネル接合の構造が有用であることを実証したものであり、これは電子デバイス工学の進歩に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。