

## 学位論文題名

Effect of structural defects in Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  thin films on spin-dependent tunneling characteristics of magnetic tunnel junctions with  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  electrodes(  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  電極を用いた強磁性トンネル接合のスピンの依存トンネル特性に対するホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  薄膜の構造欠陥の影響 )

## 学位論文内容の要旨

近年、電子の電荷に加えて、電子の持つスピンの自由度を活用することで、従来にはない機能と性能を有するデバイスを創出しようとするスピントロニクスの研究が活発に行われている。ハーフメタル強磁性体は一方のスピンの方向に対してフェルミレベルにおいてエネルギーギャップを有することを特徴とする強磁性体であり、このため、フェルミレベルにおいて 100% のスピンの偏極率を有する。このようにフェルミレベルにおいて 100% のスピンの偏極率を有するために、ハーフメタル強磁性体はスピントロニクスデバイスの強磁性電極材料として非常に重要な位置づけにある。これらの中でも、 $\text{Co}_2YZ$  ( $Y$  は通常、遷移金属、 $Z$  は主族元素) の組成を有する Co 基ホイスラー合金は、その多くがハーフメタル特性を示すことが理論的に指摘されており、かつ、室温よりも十分に高い強磁性転移温度を有することから、近年、ハーフメタル材料の中でも最も活発に研究がなされている。

本研究ではホイスラー合金  $\text{Co}_2YZ$  の中でも、 $\text{Co}_2\text{MnGe}$  (CMG) に着目した。CMG は理論的にハーフメタル特性が指摘されており、また強磁性転移温度も 905 K と室温より十分に高い値を有する。さらに、CMG と  $\text{MgO}$  との格子ミスマッチは (001) 面内で  $45^\circ$  回転した関係で  $-3.6\%$  である。この格子ミスマッチは、例えば  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  と  $\text{MgO}$  との間の  $-5.1\%$  の格子ミスマッチと比較して小さく、CMG/ $\text{MgO}$  エピタキシャルヘテロ構造を用いた強磁性トンネル接合あるいは半導体へのスピンの注入源の実現に有利と考えられる。従来、北海道大学の袴田等により、報告されている CMG 薄膜を下部電極に、 $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  (CoFe) を上部電極に用いた CMG/ $\text{MgO}$ /CoFe MTJ は室温において 83% のトンネル磁気抵抗比 (TMR) 比 (4.2 K において 185%) を示した。しかし、従来の報告ではどのような要因が CMG/ $\text{MgO}$  ヘテロ構造を用いた MTJ のスピンの依存トンネル特性を決めているのか十分に解明されていなかった。

本研究の大きな目的は、ハーフメタル系ホイスラー合金、特に、CMG を強磁性電極として用いた MTJ において、ホイスラー合金の本質的に高いスピンの偏極率を十分に活用するために、CMG 電極を用いた MTJ のスピンの依存トンネル特性を決めている主要因を明らかにすることである。

本研究の具体的な目的は二つあり、その第一は、CMG/ $\text{MgO}$  ヘテロ構造を用いた MTJ のスピンの依存トンネル特性を決めている要因の一つとして、MTJ 三層構造の界面電子構造の影響を明らかにすることである。このために、CMG/ $\text{MgO}$ /CoFe MTJ 層構造作製後のアニールのスピンの依存トンネル特性に対する影響を、アニール温度をパラメータとして系統的に調べた。さらに、この依存性が、MTJ 層構造の界面電子構造のアニールによる変化に由来することを定性的に明らかにした。

本研究の第二の目的は、CMG 薄膜の化学量論的組成からのずれに伴う構造欠陥がハーフメタル特性に及ぼす影響を実験的に明らかにすることである。従来の研究では CMG 電極の組成は化学量論的組成から Mn 不足側にずれたものであった。この薄膜組成の化学量論的組成からのずれによ

て薄膜中に構造欠陥が生じることは避けられない。Picozzi 等は第一原理計算により、Co 原子が Mn サイトに入る  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  アンチサイトは、ハーフメタルギャップ中のフェルミレベル近傍に状態を生じさせるために、ハーフメタル特性が失われ、スピン偏極率が低下すると指摘している。よって、スピン依存トンネル特性に対するホイスラー合金薄膜中の欠陥の影響を実験的に明らかにすることは、ホイスラー合金薄膜をスピントロニクスデバイスへ応用していく上で重要である。このために、CMG 薄膜を下部・上部電極に用いるとともに、MgO バリアを用いた CMG/MgO/CMG MTJ を、CMG 電極の Mn 組成をパラメータとして、Mn 不足から Mn 過剰まで変えて作製し、そのスピン依存トンネル特性を実験的に調べた。これによって CMG 薄膜のハーフメタル特性に対する構造欠陥の影響を実験的に明らかにした。

本論文は、全 4 章から構成されている。各章の要旨は以下のとおりである。

第 1 章では、本研究の歴史的背景、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、CMG/MgO/CoFe MTJ のスピン依存トンネル特性に対して上部電極 CoFe 電極堆積後のアニール温度が与える影響について述べられている。上部電極堆積後に 500 °C 以上のアニールを行うことにより CMG/MgO/CoFe MTJ の TMR 比は不連続的かつ大幅に増大することを見出し、室温で 160% (4.2 K で 376%) までの比較的高い TMR 比を実証した。また、上記のアニール温度を境にして、MTJ の磁化平行および反平行の場合の微分コンダクタンス特性 ( $dI/dV - V$  特性) が不連続的に変化することを見出した。この TMR 比および微分コンダクタンス特性の不連続な変化は CMG 下部電極と MgO バリアの界面での界面電子状態の変化によって定性的に説明できることが示された。

第 3 章では CMG/MgO/CMG MTJ におけるスピン依存トンネル特性の薄膜組成依存性に関する実験結果について述べられている。トンネル磁気抵抗比が CMG 薄膜中の Mn 組成に強く依存することを明らかにし、Co と Mn の組成比が  $\text{Co}:\text{Mn} = 2:1$  よりも Mn が過剰な CMG 薄膜を用いることで高い TMR 比が得られることが示された。この薄膜組成依存性を理解するために、薄膜中の種々の構造欠陥に対する生成エネルギーを考慮した CMG の化学的な組成モデルを提案した。このモデルによって、Mn 組成を増大させると共に、ハーフメタル特性を劣化させる  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  アンチサイトの割合が低下し、よって、スピン偏極率が增大することを示すことができる。すなわち、このモデルによって、Mn 組成の増大と共に TMR 比が増大する実験結果を定性的に説明できることを示した。以上、薄膜組成の適切な制御により、特に Mn 過剰の薄膜組成とすることにより、ハーフメタル特性を劣化させる構造欠陥である  $\text{Co}_{\text{Mn}}$  アンチサイトを抑制できることを明らかにした。また、CMG/MgO/CoFe MTJ の微分コンダクタンス特性に見られた特徴的なピーク構造が CMG/MgO/CMG MTJ の微分コンダクタンス特性にも現われ、その起源が同じであること考えるのが妥当であり、それらのピーク構造が下部 CMG/MgO 界面領域に由来することが示唆された。

第 4 章では本論文を総括し、結論が述べられている。

# 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 准教授 植 村 哲 也

## 学位論文題名

### Effect of structural defects in Heusler alloy $\text{Co}_2\text{MnGe}$ thin films on spin-dependent tunneling characteristics of magnetic tunnel junctions with $\text{Co}_2\text{MnGe}$ electrodes

( $\text{Co}_2\text{MnGe}$  電極を用いた強磁性トンネル接合のスピン依存トンネル特性に対するホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{MnGe}$  薄膜の構造欠陥の影響)

本論文は、ホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  薄膜と  $\text{MgO}$  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におけるスピン依存トンネル特性に関する研究成果をまとめたものである。

近年、電子の電荷に加えて、電子の持つスピンの自由度を活用することで、従来にない機能と性能を有するデバイスを創出しようとするスピントロニクスの研究が活発に行われている。ハーフメタル強磁性体はフェルミレベルにおいて 100% のスピン偏極率を有することから、スピントロニクスデバイスの強磁性電極材料として非常に重要な位置づけにある。Co 基ホイスラー合金は、その多くがハーフメタル特性を示すことが理論的に指摘されており、かつ、室温よりも十分に高い強磁性転移温度を有することから、近年、ハーフメタル材料のスピントロニクス応用の観点から活発に研究がなされている。

本研究ではハーフメタル特性が理論的に指摘されており、かつ、Co 基ホイスラー合金の中でも  $\text{MgO}$  との格子不整合の値の比較的小さい  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  (CMG) に着目した。従来、北海道大学の袴田等により、CMG/ $\text{MgO}/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$  (CoFe) MTJ において、室温で 83% の TMR 比が報告されているが、どのような要因が CMG/ $\text{MgO}$  ヘテロ構造を用いた MTJ のスピン依存トンネル特性を決めているのか十分に解明されていなかった。

本研究の目的は、ハーフメタル系ホイスラー合金の本質的に高いスピン偏極率を十分に活用するために、CMG 電極を用いた MTJ のスピン依存トンネル特性を決めている主要因を明らかにすることである。

本論文は、全 5 章から構成されている。各章の要旨は以下のとおりである。

第 1 章では、本研究の歴史的背景、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、CMG/ $\text{MgO}/\text{CoFe}$  MTJ の CoFe 上部電極堆積後のアニールが、スピン依存トンネル特性に対して与える影響について述べられている。上部電極堆積後に  $500^\circ\text{C}$  以上の温度でのアニールを行うことにより CMG/ $\text{MgO}/\text{CoFe}$  MTJ の TMR 比が不連続的かつ大幅に増大すること、また磁化平行および反平行の場合の微分コンダクタンス特性が不連続的に変化することを見出し、室温で 160% (4.2 K で 376%) までの比較的高い TMR 比を実証した。さらに、この TMR 比および微分コンダクタンス特性の不連続的な変化は CMG 下部電極と  $\text{MgO}$  バリアの界面での界面電子状態の変化

によって定性的に説明できることが示された。

第3章ではCMG薄膜中の構造欠陥がCMG/MgO/CMG MTJのスピンの依存トンネル特性に与える影響について述べられている。TMR比がCMG薄膜中のMn組成に強く依存することが明らかにされ、さらに、CoとMnの組成比がCo:Mn = 2:1よりもMnが過剰なCMG薄膜を用いることで高いTMR比が得られることが示された。この薄膜組成依存性を理解するために、薄膜中の種々の構造欠陥に対する生成エネルギーを考慮したCMGの化学的な組成モデルを提案した。このモデルによって、Mn組成を増大させると共に、ハーフメタル特性を劣化させる $\text{Co}_{\text{Mn}}$ アンチサイトの割合が低下し、よって、スピン偏極率が增大することを示すことができる。すなわち、このモデルによって、Mn組成の増大と共にTMR比が増大する実験結果を定性的に説明できることを示した。以上、薄膜組成の適切な制御により、特にMn過剰の薄膜組成とすることにより、ハーフメタル特性を劣化させる構造欠陥である $\text{Co}_{\text{Mn}}$ アンチサイトを抑制できることを明らかにした。

第4章では、CMG/MgO/CMG MTJの微分コンダクタンス特性について述べられている。CMG/MgO/CoFe MTJに見られた微分コンダクタンス特性における特徴的なピーク構造が、CMG/MgO/CMG MTJの微分コンダクタンス特性にも現われることが示され、それらのピーク構造が下部CMG/MgO界面領域に由来することが示唆された。

第5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、スピントロニクスデバイスの強磁性電極材料としての $\text{Co}_2\text{MnGe}$ の有用性を示すとともに、薄膜組成の適切な設定によって、ハーフメタル特性に悪影響を及ぼす薄膜中の構造欠陥を抑制出来ることを実験的に明らかにしたものである。以上、本論文はCo基ホイスラー合金のスピントロニクスデバイスへの応用に関して有益な知見を実験的に明らかにしたものであり、これは電子デバイス工学の進展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。