

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02186

研究課題名（和文）化合物半導体障壁を用いた磁気トンネル接合の創製

研究課題名（英文）Magnetic tunnel junctions with semiconductor tunneling barrier

研究代表者

葛西 伸哉（KASAI, Shinya）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：20378855

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：低抵抗磁気トンネル接合の特性向上のため、化合物半導体Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)のトンネル障壁層適用性について検討を行った。CuおよびAgをCIGS界面に挿入すると素子抵抗の低減が見られたが、TEMによる観察によると挿入材料による電流狭窄パスの形成が起源であることが分かった。またSeの挿入に対しては、わずか0.2 nmであってもRAの増大およびMR比の大幅な低減が生じており、障壁層組成が磁気抵抗効果に顕著な影響を与えることが分かった。Fe/CuInSe<sub>2</sub>接合においては、垂直磁気異方性は発現するものの、熱処理耐性の向上が不可欠である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁気トンネル接合の低抵抗化において、化合物半導体障壁は少なくとも理論的には有効な材料である。実験的には低抵抗高出力MTJの構築が可能であり、界面誘導垂直磁気異方性についても一定の期待をすることができる。特に界面誘導垂直磁気異方性を発現する界面構造として新規候補材料の提案ができたことには学術的意義がある。反面で、組成の制御が輸送特性において決定的であり、また熱処理耐性が極めて弱いことが難点である。実際にスピントロニクスデバイス応用を考えるのであれば、これら問題の解決が不可欠である。

研究成果の概要（英文）：Lowering the resistance area product (RA) in magnetic tunnel junctions is an important subject to realize the spintronic applications including the non-volatile magnetic random access memory. To reduce RA, we investigated the potential of semiconductor materials for the tunneling barrier. Using the chalcopyrite Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> or CuGaSe<sub>2</sub>, we achieve the relatively high MR ratio over 40 % with small RA values lower than 1 ohm  $\mu$ m. The RA decreases by inserting the Cu or Ag because of the formation of the current confined paths, while the RA increases and MR drastically decreases by inserting the mono-layer Se. These results suggest the importance of the composition of the semiconductor tunneling barrier. CIGS/Fe interface shows relatively strong perpendicular magnetic anisotropy. However, the heat treatment resistance is too weak, which is crucial for the technical applications.

研究分野：スピントロニクス

キーワード：磁気トンネル接合 トンネル磁気抵抗効果 化合物半導体障壁

### 1. 研究開始当初の背景

トンネル磁気抵抗効果は、スピントロニクス分野において最も実用に近い物理現象であり、要素素子としての磁気トンネル接合(MTJ: Magnetic tunnel junction)は、ハードディスクの読み取りヘッドとしてすでに実用化されているだけでなく、不揮発性磁気ランダムアクセスメモリとしての応用も期待されている。磁気トンネル接合は、強磁性金属・絶縁体・強磁性金属からなる三層構造を基本としており、絶縁体障壁をトンネルする電子のスピンの偏極によって、ベンチマークとなる磁気抵抗比が決定される。トンネル磁気抵抗比の発見当初は室温でわずか数%の磁気抵抗(MR)比であったが、その後高配向 MgO を用いることで、100%を超える MR 比が容易に達成され、現在では室温で 600%を超える高い磁気抵抗比が報告されている。一方で各種応用のためには、MR 比以外にも面抵抗積の低減や垂直磁気異方性の付与など、様々な特性の改善、新機能の付加が必要となる。特に面抵抗積については、応用を問わずに、0.1-数  $\Omega \mu\text{m}^2$  と、MgO の障壁厚さにしてわずか数原子層程度を制御しなくてはならない。また、垂直磁気異方性の起源として、MgO 界面との垂直磁気異方性を利用する場合には、現行材料の理論上限である 1.6 mJ/m<sup>2</sup> はすでに Fe/MgO 界面で達成されており、更なる増強は難しい。そのためにも MgO に替わる新規障壁材料の探索は重要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、MgO に替わる MTJ の新規障壁材料としてカルコパイライト型化合物半導体障壁の障壁層適用性を探る。CIGS をはじめとしたカルコパイライト型化合物半導体は MgO に比べて極めて小さなバンドギャップを有しており、また、典型的な強磁性金属と同等の格子定数を有していることから、MTJ としての中間層成長ができれば、大幅な低抵抗化が期待できる。実際、このような観点から行った先行研究では、CuIn<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>Se<sub>2</sub> を用いた接合では RA0.3-3  $\Omega\mu\text{m}^2$  の低抵抗領域にて室温 40% の MR 比が、CuGaSe<sub>2</sub> を用いた接合では RA0.15-1  $\Omega\mu\text{m}^2$  の低抵抗領域にて、室温 70%、低温 200%以上の磁気抵抗比が実現されている。また後述するように、理論的には、不揮発性磁気メモリに必要な垂直磁気異方性という観点でも、化合物半導体障壁を用いた磁気トンネル接合は有望である。

一方で、素子の RA のばらつきや、耐電圧の低さは改善すべき課題である。また、界面誘導磁気異方性については、超薄膜強磁性体の上に半導体障壁を積層するという点で極めてチャレンジングな課題である。本研究では特に、CIGS の成長制御を行うことで、輸送特性の改善を試みるとともに、界面誘導垂直磁気異方性の検証を目指す。

### 3. 研究の方法

磁気トンネル接合の成膜には超高真空マグネトロンスパッタ法を用いた。典型的な磁気トンネル接合の膜構成を図に示す。MgO(100)単結晶基板を 750°Cにてフラッシング後、Cr/Ag からなる下地層を成膜する。Ag 層の配向性および表面平坦性向上のため、300 度で in-situ アニールを行う。高スピン偏極材料である Co<sub>2</sub>FeGa<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>(CFGG)を成膜、L10 結晶化のために 500°Cで in-situ アニールを行い、その後障壁層、上部強磁性層として CFGG、キャップ層(Ag/Ru)の成膜を行った。成膜後、上部 CFGG の規則化のために 200-300°Cでの熱処理を行った。結晶構造解析は XRD および断面 TEM を用いた。成膜したヘテロ接合は電子線描画装置を用いて 400 nm x 200 nm の楕円形素子に微細加工し、その輸送特性を計測した。

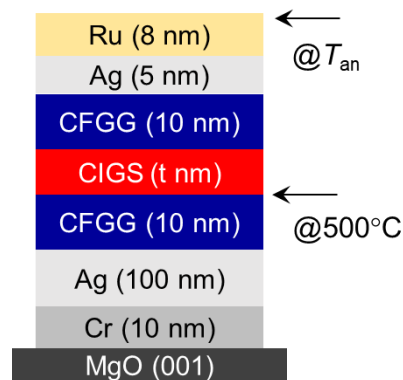


Fig.1 典型的な試料の膜構成

### 4. 研究成果

#### (1) 中間層への元素添加効果

本研究で成膜しているのはスパッタ成膜したものであり、断面 TEM による評価では一様な膜が得られていたとしても、実際には素子輸送特性のばらつき、特に面抵抗積と耐電圧に大きな問題がある。当該特性の改善のためには、障壁層である Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> の成長制御が必要である。そのため、CFGG/CIGS 界面への元素挿入を行うことでの素子特性改善を試みた。特に Cu を挿入した場合には、磁気抵抗比は大きく変わらずに RA の低減が見られており、一見低抵抗化に有効に作用しているように見える。一方で、Se を挿入した場合には、わずか 0.2 nm であっても RA が急激に増加するとともに、MR 比は 2-3%まで大幅に低減する。化学量論比が最適かどうかは不明であるが、更なる特性向上のためにはスパッタではなく分子線エピタキシーを用いるなどして、より高精度に組成制御する必要があると考えられる。

なお、強磁性金属/CIGS 界面への Cu 挿入については、Western Digital が先行して特許を發

表している[US patent, 10,755,733 B1]。それによれば、Cu 挿入によって、素子 RA の低減および素子ばらつき低減が報告されており、本研究と傾向は類似している。ただし、断面 TEM による観察結果からは、CIGS 中間層にナノスケールの Cu 細線が形成されている、つまり電流狭窄接合となっている。単結晶、多結晶の違いはあるが、少なくとも我々の単結晶試料の範囲では、Cu 挿入は低抵抗化に効果がある一方で、素子特性の改善には直結しないことが明らかとなった。

## (2) 界面誘導垂直磁気異方性の検証

第一原理計算によれば、CuInSe<sub>2</sub>/Fe 界面では、MgO/Fe 界面を凌駕する垂直磁気異方性の発現が予測されている。また、電圧による異方性変調も極めて大きいため、電圧駆動型 MRAM 素子の特性向上も期待される[K. Masuda *et al.*, Phys. Rev. B 96, 174401 (2017)]。この予測に基づき、CuInSe<sub>2</sub>/Fe 接合の作製と特性評価を行った。成膜直後では CuInSe<sub>2</sub>/Fe 接合では MgO/Fe 界面同等の垂直磁気異方性が観測される。MgO/Fe 接合同様に、アニールによる界面磁気異方性の向上を試みたが、実際には垂直磁気異方性が消失した。これは磁気抵抗効果同様、アニールによる元素拡散が悪影響を与えているものと考えられる。

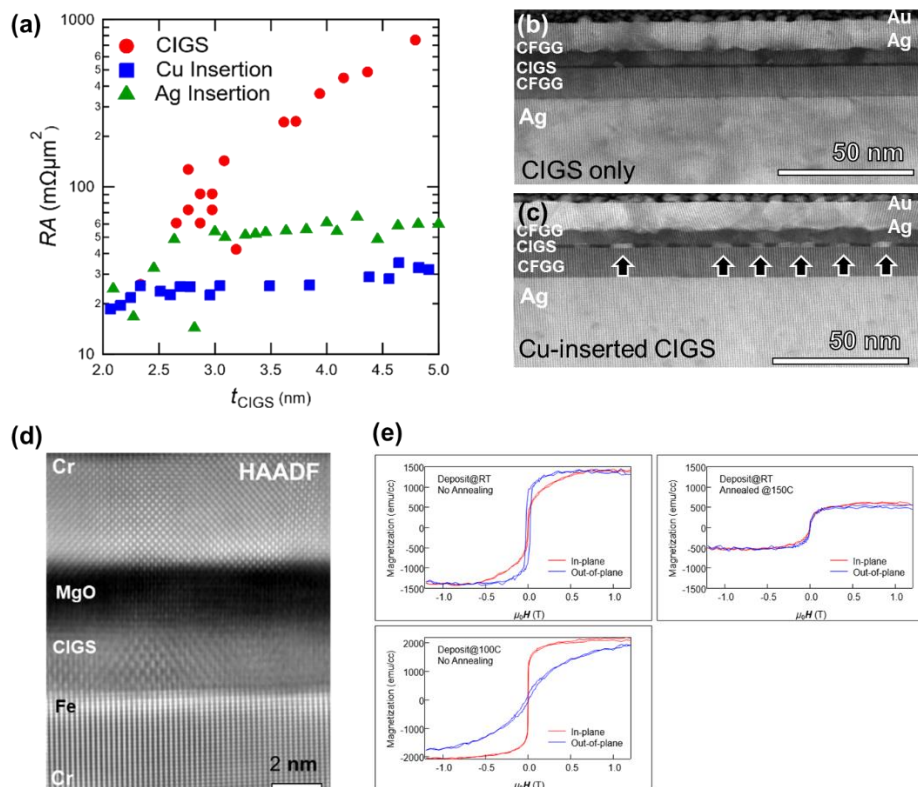


Fig.2 (a) CIGS-MTJ および Cu, Ag 挿入 CIGS-MTJ の RA の CIGS 膜厚依存性。CIGS-MTJ では CIGS 膜厚に対して指数関数的に RA が増大する。一方で、Cu あるいは Ag の挿入によって、RA の CIGS 膜厚依存性がほぼ消失し、金属的な挙動となる。(b) CIGS 障壁 MTJ および (c) Cu 挿入 CIGS 障壁 MTJ の断面 TEM 像。Cu の挿入によって、電流狭窄パスが形成されていることが分かる。(d) CIGS/Fe 接合の断面 TEM 像。超薄膜 Fe の上でも CIGS はエピタキシャル成長するが、CFGG 上に比べると結晶性が悪い。(e) CIGS/Fe 接合の磁化測定結果。熱処理なしの試料では、垂直磁気異方性が観測されている。しかし、熱処理を施すことによって、面内膜に変化し、さらに高温でアニールすると磁化が減少、等方的な挙動となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 葛西伸哉
2. 発表標題 磁性材料薄膜ヘテロ接合：超薄膜ヘテロ接合と磁気輸送物性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	三浦 良雄  (Miura yoshio)  (10361198)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・グループリーダー   (82108)	
研究分担者	高橋 有紀子  (Takahashi Yukiko)  (50421392)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・グループリーダー   (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------