

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月13日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22686066

研究課題名（和文）スピネル型単結晶トンネルバリアを有する新規強磁性トンネル接合の開拓

研究課題名（英文）Development of a new magnetic tunnel junction structure using a monocrystalline spinel-based tunnel barrier

研究代表者

介川 裕章 (SUKEGAWA HIROAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料ユニット・研究員

研究者番号：30462518

研究成果の概要（和文）：結晶性 MgAl_2O_4 バリアを用いたトンネル磁気抵抗（TMR）素子の開発に成功し、接合界面に欠陥を含まない格子整合界面の実現およびコヒーレントトンネル効果による TMR 比増大効果を実証した。さらに、 MgAl_2O_4 のスピネル構造の陽イオン位置を不規則化させた MgAl_2O_4 を用いることで TMR 比が飛躍的に増大することを明らかにし、この効果によって室温で 300% 以上の巨大な TMR 比を達成した。これによって MgAl_2O_4 のスピントロニクス材料としての有望性が明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Tunnel magnetoresistance (TMR) devices with a monocrystalline MgAl_2O_4 barrier were successfully developed. The lattice matched heterostructure without any defects at the barrier interfaces was obtained, and TMR enhancement due to a spin-dependent coherent tunneling effect was demonstrated in the structure. In addition, it was found that cation-site disordering into the MgAl_2O_4 structure significantly increases the TMR. In fact, a giant TMR over 300% at room temperature was achieved by introducing the disordering into the barrier. These results demonstrate the effectiveness of MgAl_2O_4 as a spintronics material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2011年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2012年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	15,800,000	4,740,000	20,540,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，構造・機能材料

キーワード：スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

近年、電子が持つ電荷に加え、スピンを新しい自由度として利用する分野であるスピントロニクスが大きな注目と期待を集めている。例えば強磁性体層（FM）/絶縁層（トンネルバリア）/FM 構造を持つトンネル磁気抵抗素子（TMR 素子）を用いたハードディス

ク用読み出しヘッド、不揮発性磁気抵抗効果型メモリ（MRAM）などがあり、近年の情報化社会の基盤技術として大きく貢献している。このように TMR 素子はスピントロニクスデバイスの基本素子として重要な役割を担っている。とりわけトンネル磁気抵抗比（TMR 比）の向上は、スピントロニクスの応用の幅を広

げるための重要な課題の一つとなっている。そのカギを握るのは1~2 nm程度の極薄のトンネルバリア層（バリア）であり、その作製技術開発が盛んになされてきた。TMR 素子用バリア層として、以前はアモルファス AlO_x 層（室温 TMR 比~70%）が用いられてきた。現在スピントロニクスで主に用いられるバリア材料はコヒーレントなトンネル伝導（運動量が保存されるトンネル過程）により TMR 比増大効果が現れる、結晶質かつ(001)方位に成長した NaCl 型の MgO である。この MgO の出現によって室温で 200~500%という高い TMR 比を実現できるようになり、スピントロニクスの応用を加速させることになった。しかし、 MgO 以外の材料研究が多数行われたにもかかわらず MgO のように高い TMR を得られる材料は見つかっておらず、バリア材料の選択性の余地がないという問題があった。特に、 MgO には潮解性があり材料として安定性に欠ける上、 MgO と組み合わせることで TMR 比増大が理論的に予測される CoFe 合金や Co 基ホイスラー合金との格子不整合が 4~5%と大きいと、バリア界面に多数の欠陥が導入されるという大きな問題がある。このため、TMR 素子のポテンシャルを引き出すことが可能な材料の組み合わせが極めて限定されるため、新規スピントロニクスデバイスを創製する上で大きな障碍となっている。

研究代表者は、このような問題点を解決する方法としてスピネル型のスピネル MgAl_2O_4 (図1(a))をトンネルバリアとして利用することを考案した。研究代表者らはこれまでに $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 薄膜上に 2 nm 程度と非常に薄く、単結晶の MgAl_2O_4 スピネル構造の作製が可能であることを初めて見だしており、TMR 素子への適用が可能になっている。 MgAl_2O_4 は潮解性がなく、自然界に存在する非常に安定な材料であるため、単結晶 TMR 素子の新規バリア材料として高いポテンシャルを有している。また、 MgAl_2O_4 は MgO と比較して(001)方位に成長したときの格子間隔が 4%程度小さく、代表者らが開発してきた高スピン偏極材料である Co 基ホイスラー合金 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ や bcc 系強磁性材料 (Fe など) とほぼ完全に格子整合する。したがって、 MgAl_2O_4 バリアを高品質に金属強磁性体上に作製可能になれば、界面欠陥を含まない完全に格子整合した TMR 素子を実現するとともに、今までにない高い TMR 比が得られることが期待できる。また、最適な成膜技術が確立されれば、 MgAl_2O_4 に限らず、さまざまなスピネル型酸化物の作製が可能になると期待でき、スピントロニクス材料の幅を大きく広げることが可能になる。

2. 研究の目的

本研究課題では、 MgAl_2O_4 を中心に、スピネ

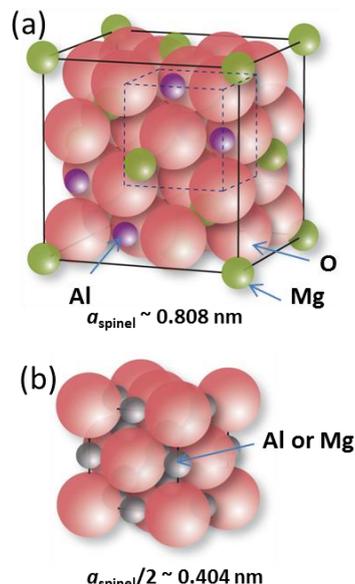


図1 (a) スピネル MgAl_2O_4 構造の模式図。(b) 陽イオン (Mg^{2+} , Al^{3+}) サイトが不規則化し、格子定数が半減したカチオン不規則化スピネル構造の模式図。

ル構造の単結晶バリア材料の開拓および薄膜作製技術の開発を目的とする。特に、 MgO が抱える問題点（潮解性、格子不整合による界面欠陥の導入）の解決を行い、巨大 TMR 比の実現可能性を明らかにする。そのために、まず、 $\text{Fe/MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ 構造の単結晶 TMR 素子作製を通して、 MgAl_2O_4 層のコヒーレントトンネルによる TMR 増大効果について検討する。次に CoFe 合金やハーフメタリック $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ 合金膜を有する、TMR 素子を作製する技術を開発し、巨大 TMR 比を狙う。さらに、開発した MgAl_2O_4 作製技術を用いて、新規スピネル型酸化物の開拓とその薄膜作製技術に応用する。これらの伝導特性や格子定数を明らかにすることでバリア材料選択の余地を広げることを目指す。以上により、高い安定性を持ち、幅広く適応可能なスピネル型のバリア材料をスピントロニクス分野に提供することを最終目標とする。

3. 研究の方法

TMR 素子の各層の作製には主に超高真空マグネトロンスパッタ法を用い、 MgO 単結晶基板を用いてその上にエピタキシャル成長した多層膜を作製する。まず、基板上に Cr などのバッファ層を作製した後、強磁性膜を作製し下部電極とする。その後、バリア層を作製するために、バリア原料となる Mg , Al , Mg-Al 合金などを 0.5~2 nm 程度の厚さに成長させ、その後、後酸化して Mg-Al-O (MgAl_2O_4) などのスピネルベースのバリア層を作製する。酸化法には酸素プラズマによるプラズマ酸化法や真空チャンバー中に

酸素導入による自然酸化法など様々な酸化方法を行う。その後、上部電極の作製を行い TMR 素子とする。作製条件（成長温度、ポストアニール温度、積層材料の選定）の最適化を行い、コヒーレントトンネルによる TMR 増大効果の有無の検証、耐熱性の向上、 $MgAl_2O_4$ 層上部の平坦性の確保、TMR 比向上およびトンネル抵抗の制御方法の確立を行う。TMR 特性の評価には膜面内電流プローブ (CIPT) 法に加え、アルゴンイオンエッチング、フォトリソグラフィ、電子線リソグラフィを組み合わせ $0.1 \sim 10 \mu m$ 四方に微細加工した素子を作製した後に直流 4 端子法を用いて行う。また構造解析に、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線回折法 (XRD) に加え、断面を高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) を用いることで、伝導特性 (TMR 比や電気抵抗) と微細構造 (結晶構造や $MgAl_2O_4$ 界面における欠陥密度など) の関係性を明らかにする。

4. 研究成果

まず、強磁性電極に bcc 構造の Fe(001) を用いた Fe/ $MgAl_2O_4$ /Fe 構造の作製を通し、エピタキシャル $MgAl_2O_4$ バリアの作製法の確立と、 $MgAl_2O_4$ バリアのもつポテンシャルを明らかにする研究を行った。今までは、Mg/Al の 2 層膜をプラズマ酸化することで $MgAl_2O_4$ 層を得ていたが、MgAl 合金ターゲットからスパッタ成膜した MgAl 合金 (マグナリウム) 薄膜をプラズマ酸化して酸化膜を作製する方法を見いだした。また、室温でマグナリウム層を酸化した後に適宜ポストアニールを行うことで高い結晶性が実現することがわかった。これらの方法によって、より均一なバリア層の作製が可能になり、図 2 に示すとおり断面 HRTEM 像からバリア層はエピタキシャル成長が実現された。HRTEM 像の解析からバリア界面にはほとんど欠陥が見られず、Fe 電極との界面の格子不整合は 0.5% 以下と非常に小さいことがわかった。この方法で作製した Fe/ $MgAl_2O_4$ /Fe 構造での TMR 比は室温で 188%、低温 (15K : 328%) と大きい値が得られた。さらに、CoFe 電極を用いた CoFe/ $MgAl_2O_4$ /CoFe 構造を実現することで、室温で 308%、低温 (15 K) で 479% という巨大な TMR 比を得ることに成功した。これらの値は、これまでの Mg/Al の 2 層膜から作製した Fe/ $MgAl_2O_4$ /Fe 構造の値、室温 117%、低温 165% から大きく進歩しており、MgO を用いた TMR 素子の値に匹敵している。したがって、 $MgAl_2O_4$ は MgO に続くコヒーレント効果による TMR 増大を示す「第 2 のバリア材料」であるといえる。

さらに、酸化前のマグナリウムの Mg-Al 組成を調整することで $MgAl_2O_4$ バリアの格子定数を調整可能であることを見いだした。特に、

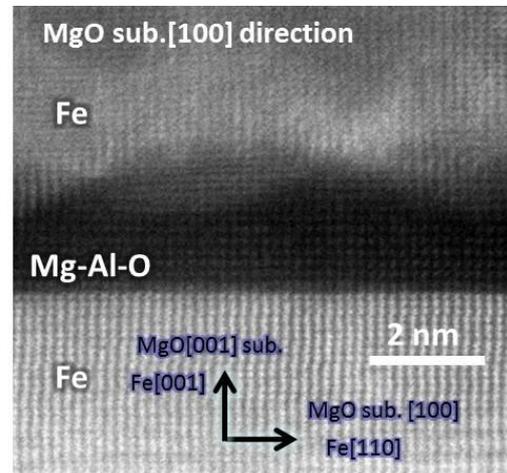


図 2 MgAl (マグナリウム) 層の後酸化により作製された Fe/カチオン不規則化 $MgAl_2O_4$ /Fe 構造を有する TMR 素子の断面 HRTEM 像。

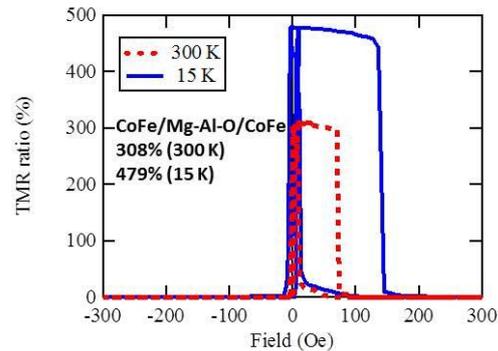


図 3 CoFe/カチオン不規則化 $MgAl_2O_4$ /CoFe 構造をもつ TMR 素子の室温および 15 K において測定した TMR 曲線 (外部磁場に対するトンネル抵抗変化率)。

Fe(001) 電極に対しては、 $Mg_{20}Al_{80}$ 程度の組成のマグナリウムを用いることで Fe との面内格子不整合を 0.1% と限りなくゼロに近づけられることがわかった。したがって、強磁性電極材料に合わせて最適な組成を選択可能になり、「完全格子整合」TMR 素子を実現できた。

興味深いことに、電子顕微鏡によるナノ電子ビーム回折像から Mg/Al の 2 層膜から作製したバリアとマグナリウム層から作製したバリアの結晶構造に違いがあることがわかった。前者では $MgAl_2O_4$ 本来のスピンル構造を有しており、その有効格子定数は 0.8 nm 程度 (図 1(a)) であったが、後者では陽イオンサイトに不規則構造を持つスピンル構造 (カチオン不規則化スピンル構造: 図 1(b)) であり有効格子定数が元の半分の約 0.4 nm であり、それぞれ異なる結晶系に属することが明らかになった。特に、完全なスピンル構造の素子では TMR は比較的 low (Fe 電極: 低温 165%)、カチオン不規則化スピンル構造の素子では高く (Fe 電極: 低温 328%)、結晶構造と TMR 特性と関連があることが示唆される。

不規則化した構造において大きな TMR が得られることは通常は理解しがたい。そこで

MgAl₂O₄バリアによる巨大TMR発現のメカニズムの解明を東北大、白井教授グループの理論計算の協力のもと行った。Fe/MgAl₂O₄ (2 nm)/Fe 構造の素子における TMR 比は理論計算によると約 160%であり、これは Fe/MgO(2 nm)/Fe 構造の計算結果である約 1600%と比較すると1桁も小さい。MgAl₂O₄の格子定数は約 0.808 nm であり、MgO (0.42 nm) の約2倍であるため、バリアと組み合わせる Fe などの強磁性電極とも格子定数が一致しなくなる。このバリア材料と電極材料の格子サイズの不一致によって、本来伝導に寄与しないはずの電極のバンド構造が新しく伝導に寄与し始める。この新しい伝導が TMR 効果を劇的に弱めるように働くため TMR の減少が起きてしまう。これが、スピネル構造を有する TMR 素子で十分大きな TMR 比が得られなかった理由である。一方、バリア層の電子構造を大きく崩さないまま格子定数をスピネル構造から有効的に半減することができれば、TMR 比を減少させている効果は消失し、非常に大きな TMR 比が実現できることを意味する。陽イオンサイトの不規則化した構造であるカチオン不規則化スピネル構造はこれを満たしており、有効的な格子定数がスピネル構造の半分(約 0.4 nm)となっている。また、カチオンサイトの不規則化による伝導への影響は小さいことも理論計算結果から明らかになっている。したがって、マグナリウム層から作製したカチオン不規則化スピネルバリアによって巨大 TMR が得られたことが理論的にも説明できる。すなわち「カチオン不規則化スピネル」はスピン素子用バリア材料として非常に有望であることがわかった。このように不規則構造において高い TMR 特性が得られるということは物理的に興味深く、また、応用上の観点からも高い TMR 特性を維持したまま Mg と Al 組成を自由自在に変えることが可能であり、これまで不変だった格子定数などの材料パラメータを必要に応じて選ぶことが可能になったことを意味している。したがって、MgAl₂O₄は電極材料の選択性が高く、高い TMR 特性を実現可能なため、MTJ への応用だけではなく、新規スピントロニクスデバイスへの展開も期待できる。

実際に、高スピン分極率を有する Co₂FeAl ホイスラー合金層上へ MgAl₂O₄ バリアの作製方法も確立し、室温 300%を超える TMR 比が実現できている。今後さらなる高品質化を行うことで、さらに巨大な TMR 比の達成も期待できる。

新しいスピネルベースの材料の作製も行い、Mg を含まない Al₂O₃ (アルミナ) を結晶質で作製することにも成功した。作製した結晶質アルミナは準安定相であるスピネル類似構造をもつ γ -Al₂O₃ である。この結果は、TMR 素子用のアルミナはアモルファスであると

いう今までの常識を覆し、強磁性電極上にエピタキシャル成長可能であり、スピントロニクスバリア材料として応用可能であることを示している。また、作製条件の最適化によってカチオン不規則化スピネル構造の作製が可能であり高い TMR 比が期待できる。実際に、室温で 100%を超える TMR 比も実現しており、アモルファスアルミナでは達成できない高い値が実現できた。 γ -Al₂O₃の格子定数は 0.79 nm 程度と MgAl₂O₄ よりもさらに 3%程度小さく、 γ -Al₂O₃ から MgO までの Al-Mg 組成の調整によって 6%もの格子定数調整が可能になった。

結論として、当初の目的であった高い安定性を持ち、幅広く適応可能な新規バリア材料をスピントロニクス分野に提供することができた。また、高い TMR 比を得るための指針として、カチオン不規則性を持たせることが重要であるという新しい知見を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① H. Sukegawa, Y. Miura, S. Muramoto, S. Mitani, T. Niizeki, T. Ohkubo, K. Abe, M. Shirai, K. Inomata, and K. Hono, “Enhanced tunnel magnetoresistance in a spinel oxide barrier with cation site disorder”, *Phys. Rev. B*, 86 巻, 184401-1~5 (2012), 査読あり, DOI: 10.1103/PhysRevB.86.184401
- ② H. Sukegawa, Z. C. Wen, K. Kondou, S. Kasai, S. Mitani, and K. Inomata, “Spin-transfer switching in full-Heusler Co₂FeAl-based magnetic tunnel junctions”, *Appl. Phys. Lett.*, 100 巻, 182403-1~5 (2012), 査読あり, DOI: 10.1063/1.4710521
- ③ T. Tanaka, T. Arakawa, K. Chida, Y. Nishihara, D. Chiba, K. Kobayashi, T. Ono, H. Sukegawa, S. Kasai, and S. Mitani, “Signature of Coherent Transport in Epitaxial Spinel-Based Magnetic Tunnel Junctions Probed by Shot Noise Measurement”, *Appl. Phys. Express*, 5 巻, 053003-1~3 (2012), 査読あり, DOI: 10.1143/APEX.5.053003
- ④ H. Sukegawa, H. Xiu, T. Ohkubo, T. Niizeki, S. Kasai, T. Furubayashi S. Mitani, K. Inomata, and K. Hono, “Epitaxial Fe/MgAl₂O₄/Fe(001) 強磁性トンネル接合における結晶性と伝導特性”, *Journal of The Magnetism Society of Japan*, 35 巻, 254-259 (2011), 査読あり, DOI: 10.3379/msjmag.1104R011

[学会発表] (計 24 件)

- ① H. Sukegawa, “Giant tunnel magnetoresistance and coherent tunneling effect in epitaxial MgAl_2O_4 -based tunnel junctions” International Symposium On Computational Science 2013, 2013 年 2 月 18-21 日, 金沢大学, 金沢市
- ② H. Sukegawa, “Epitaxial magnetic tunnel junctions with a monocrystalline Al_2O_3 barrier”, The 12th Joint MMM/Intermag Conference, 2013 年 1 月 14-18 日, Chicago, USA
- ③ H. Sukegawa, “Enhanced tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a cubic Mg-Al-O barrier”, International Conference of AUMS (ICAUMS2012), 2012 年 10 月 2-5 日, 奈良市
- ④ 介川裕章, “CoFe/Mg-Al-Ox/CoFe 接合のトンネル磁気抵抗効果とスピン注入磁化反転”, 2012 年 秋季 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 11-14 日, 愛媛大学・松山大学, 松山市
- ⑤ H. Sukegawa, “Enhanced tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with an epitaxial Mg-Al-O barrier”, The 19th International Conference on Magnetism (ICM2012), 2012 年 7 月 8-13 日, Busan, Korea
- ⑥ 介川裕章, “準安定立方晶 Al_2O_3 を用いたエピタキシャル強磁性トンネル接合”, 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15 日, 早稲田大学, 東京
- ⑦ 介川裕章 “エピタキシャル Mg-Al-Ox バ

リア層を用いた強磁性トンネル接合における大きなトンネル磁気抵抗効果” (招待講演) 2011 年春季 第 58 回 応用物理学関係連合講演会 2011 年 3 月 2 日, 神奈川工科大学, 厚木市

- ⑧ H. Sukegawa, “Improvement of bias voltage dependence in lattice-matched MgAl_2O_4 -based magnetic tunnel junctions” (招待講演), ICAUMS2010 (International Conference of AUMS), 2010 年 12 月 7 日, Jeju Island, Korea
- ⑨ H. Sukegawa, “Bias voltage dependence of tunnel magnetoresistance for fully-epitaxial Fe/spinel $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ junctions”, 55th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 2010 年 11 月 14-18 日, Atlanta, USA

[その他]

ホームページ

<http://www.nims.go.jp/apfim/spin/indexJ.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

介川 裕章 (SUKEGAWA HIROAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料
ユニット・研究員

研究者番号: 30462518

(2) 研究分担者

(なし)

(3) 連携研究者

(なし)