

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008年～2009年
 課題番号：20760478
 研究課題名（和文） Co基ホイスラー合金を用いたSi中への高効率スピン注入
 研究課題名（英文） Spin injection into Si using Co-based Heusler alloys

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・磁性材料センター・研究員
 研究者番号：30462518

研究成果の概要（和文）：半導体 Si への高効率スピン注入を実現するためには、高スピン分極材料の利用が有効である。本研究では $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ (CFAS)ホイスラー合金薄膜に注目して、その作製方法を検討した。その結果、CFAS 層を含む積層膜の伝導特性の解析により、作製した CFAS 薄膜は実際に非常に高いスピン分極率を有することが示された。また、同時に、CFAS と格子整合がよい MgAl_2O_4 極薄膜が作製可能であることも明らかにした。 MgAl_2O_4 はバリア層として高い特性を示し、Si 上への作製技術が確立できればスピン注入に利用できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Highly spin-polarized ferromagnetic materials are suitable for a spin source to realize an efficient spin-injection into semiconductor Si. In this study I focused on a $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ (CFAS) Heusler alloy and established fabrication techniques of high-quality CFAS thin films. As a result, very high spin-polarization of the CFAS films was confirmed through analyses of transport properties of multilayers with the CFAS. In addition, formation of MgAl_2O_4 epitaxial thin films on the CFAS was achieved. The MgAl_2O_4 can be used as a tunnel barrier for future spin-injection devices since almost perfect lattice matching between MgAl_2O_4 and CFAS is achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2009年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：磁性材料，スピントロニクス材料

科研費の分科・細目：

キーワード：スピニエレクトロニクス，超薄膜，磁性

1. 研究開始当初の背景

現代の高度な情報化社会の繁栄は、まさに半導体集積回路技術の恩恵によるものであ

り、我々の生活にはもはや欠かせないものとなっている。しかし半導体デバイスの集積度の向上により、現在の動作原理を維持するこ

とが非常に難しいレベルに達してきている。したがって、今後は「Beyond CMOS」とも呼ばれる新しい概念の導入により、高い集積度と新規な機能を実現する技術が強く求められている。その一つとして、強磁性体が本質的に有する「不揮発性」を利用することでこの問題を解決する方法が試みられている。不揮発性と増幅機能を合わせ持つ能動性デバイス（スピントランジスタ）を実現できれば、新規高集積メモリデバイスや再構成可能なロジック回路など、半導体分野に大きなブレイクスルーをもたらすデバイスの創製が期待される。しかしながら、現在までのところ、不揮発性と増幅機能を同時に得られたという報告はなされていない。

スピントランジスタの候補の一つとしてソースとドレインにハーフメタル、チャンネルにSi半導体を用い、スピンのパリティック伝導を利用したスピンMOSFETが考案されている。スピンMOSFETは、高密度化が可能であり、室温で高いスピン分極率を持つ材料をソース、ドレインに用いることで室温動作を実現できるため大きな可能性を秘めている。しかし、スピンMOSFETの実現のためには大きな課題がある。十分なスピン依存した出力を得るためにはSiチャンネルへの高スピン偏極電流の注入技術が必須となる。この問題解決には、室温で高いスピン分極率を有する材料、究極的には完全スピン分極した材料：ハーフメタルが大きな有効性を持つ。

代表者の所属研究グループではこれまでL₂₁構造を有するCo基フルホイスラー合金(図1)、特にCo₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}(CFAS)合金を開発した。CFAS合金は1,000 Kを超える非常に高いキュリー点を持ち、図1(b)に示すようにフェルミ準位がマイノリティスピンバンドギャップのほぼ中央に位置するため、熱による影響を受けにくく室温以上でも高スピン分極率を保持できる。また、構造不規則性(B2構造)があっても高いスピン分極率を実現できる。さらなる研究により高いスピン分極率の実現が大きく期待できる。

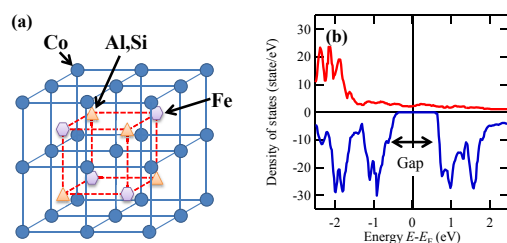


図1: (a) Co₂FeAl_{1-x}Si_x (CFAS)ホイスラー合金の模式図(L₂₁構造)。 (b) スピン分極率(フェルミ準位におけるスピン偏極の割合)P=1を持つハーフメタルCFASの計算バンド構造。少数バンドのフェルミ準位にバンドギャップがある。

2. 研究の目的

本研究では、スピンMOSFET実現のための要素技術の一部である、室温で高いスピン分極率を持つハーフメタルを用いたSi半導体への高効率スピン注入の実現のための要素技術の開発を目指す。具体的にはハーフメタル材料として上述のCFAS合金に着目し、ハーフメタル特性の実証を行なう。さらに、半導体材料として長いスピン緩和長(室温で数 μm)をもつSiに着目し、CFAS合金をはじめとする強磁性体をSi上への作製可能性を探る。

そこでまずCFAS合金を用いたエピタキシャル強磁性トンネル接合(MTJ)において、トンネル磁気抵抗(TMR)効果の観測を通して、CFAS合金のハーフメタル特性の実証を行なった。次にSi基板中へのスピン注入実現のために必要な、CFAS合金とSi基板間に挿入する極薄の絶縁体(バリア)層材料を検討した。本研究では、CFAS薄膜の研究の過程で、新規にCFASとの格子ミスマッチが極めて小さい、バリア材料としてMgAl₂O₄を発見しており、これを用いたMTJの作製およびSi(001)/MgAl₂O₄/強磁性体構造の作製を検討した。

3. 研究の方法

(1)MTJを用いたCFAS合金薄膜のハーフメタル特性の実証

薄膜作製は超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いて室温において行なった。MTJ作製のために、MgO(001)単結晶基板を用いて(001)方位にエピタキシャル成長させた積層膜を作製した。バリア材料として、Mg/Al酸化膜(MgAlO_x)を用いた。具体的な積層構造は、MgO(001)基板//Cr(40)/CFAS(80)/T_a=530°C/Mg(0.7)/Al(1.3)/Oxidation/C₀₇₅Fe₂₅(5)/IrMn(12)/Ru(7)、(括弧内の単位はnm、T_aはポストアニール温度)、とした。ポストアニールはCFAS薄膜のB2およびL₂₁規則度を向上するために行った。MgAlO_x層作製には、Mg/Al積層膜を成膜した後、O₂+Ar混合ガス中において誘導結合プラズマ(ICP)を用いたプラズマ酸化により作製した。

作製した多層膜は、5 kOeの磁場中にて、真空中熱処理を250°Cで行ない、上部強磁性層に一軸異方性を付与させた。また、トンネル磁気抵抗(TMR)比を膜面内電流測定法(CIPT)によって評価した。一部の試料は微細加工技術を用いて約10 \times 5 μm^2 サイズの長方形もしくは楕円型素子を作製し、直流4端子法を用いて室温から15 Kまでの低温において磁気伝導特性を評価した。微細加工には、Arイオンミリングおよびフォトリソグラフィを用いた。結晶構造の解析には、X線回折(XRD)、表面平坦性は原子間力顕微鏡

(AFM)を用いた。また、試料断面の微細構造観察には高分解透過型電子顕微鏡(HRTEM)を用いた。

(2)エピタキシャル MgAl₂O₄ バリア層の実現と伝導特性評価

(1)と同一の超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いて MTJ 多層膜を作製した。MgAl₂O₄ バリア層の特性を明らかにするため、電極には特性がよく知られている Fe(001)層を用いてエピタキシャル MgAl₂O₄ (001)層の作製を目指した。作製した多層膜構造の代表例として、MgO(001) 基板//Cr (40)/Fe (30)/T_a = 300 °C/Mg (0.91)/Al (1.16)/Oxidation /T_a = 500 °C/Fe (5)/T_a = 300 °C/IrMn (12)/Ru (7)とした。Fe および Mg/Al 酸化層のポストアニールは、結晶性向上及び界面平坦性向上のために最適化した。また Mg/Al 酸化層の酸化条件は (1) と同一にした。

伝導特性評価は CIPT, 直流 4 端子法を用いた。また, HRTEM による詳細な試料断面の微細構造の評価を行なった。

(3)Si/MgAl₂O₄/Fe 構造の作製と評価

Si(001)基板を用いて Si/MgAl₂O₄/Fe 構造の作製を行なった。Si 基板は 3%の HF 溶液中で 3 分間処理を行ない、清浄な表面を得た後、超高真空マグネトロンスパッタ装置に搬送した。その後、Mg/Al 層成膜後 ICP 酸化を行ない約 2 nm の MgAl₂O₄ 層を得た。また、Fe (30 nm)を Si/MgAl₂O₄ 積層した試料も作製した。試料は、XRD を用いて結晶性、AFM を用いて表面平坦性を評価した。

4. 研究成果

(1)MTJ を用いた CFAS 合金薄膜のハーフ

メタル特性の実証

図 2(a)に作製した MTJ の抵抗-磁界曲線 (TMR 曲線)を示した。低温で 162%の抵抗変化(TMR 比)が得られ、上部 CoFe (トンネル)スピン分極率 P を 0.5 とすると、下部 CFAS の P は 0.91 と求められた。この値は CFAS が理想的なハーフメタル($P=1$)に近い状態として得られていることを示している。さらに、図 2(b)に示す dI/dV 曲線において、平行磁化状態(P)に極小が観察された。この極小は CFAS から CoFe への新しい伝導のパスが $V=V_b$ において開いたことを意味している。これは、CFAS には図 1(b)で示したとおりにバンドギャップが存在していることを示唆している。すなわち、作製した CFAS 層は実質的にハーフメタルとして振舞っているといえる。理想的な $P=1$ が実験的に得られていないのは、実際には、CFAS 層とバリア層界面における欠陥の存在などの問題が残されているためであると考えられる。

次に、図 2(c)に作製した MTJ の断面 RHTEM 像を示した。一般的には MTJ 用のバリア層として作製した、Al を主体とした極薄の酸化層はアモルファス構造になることが広く知られており、結晶化した層が得られる報告はこれまではなかった。しかし RHTEM 像から明らかなように、Mg/Al 酸化層はエピタキシャル成長しており、上部 CoFe 層までそれが続いていることがわかる。また、CFAS 層とバリア層の格子ミスマッチは極めて小さいこともわかった。また電子線回折から、スピネル構造(AB₂O₄, 図 2(d))に起因するスポットが観察されたことから、このバリア層は実質的に MgAl₂O₄(001)であることがわかった。今まで、結晶化バリア層と

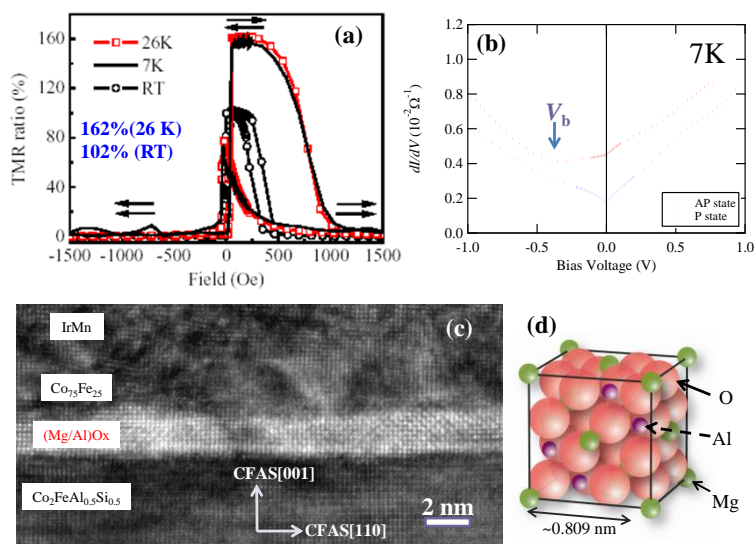


図 2: (a) CFAS/MgAlOx/CoFe 構造の MTJ における TMR(抵抗-磁界)曲線。(b) コンダクタンス dI/dV 曲線。P は CFAS と CoFe の磁化が平行配列, AP は反平行配列における結果を示す。V_b は P 曲線において極小を取るバイアス電圧である。(c) MTJ の断面 RHTEM 像, エピタキシャル成長した酸化層が得られている。(d) MgAl₂O₄ の結晶構造の模式図。

してMTJには主にMgOが用いられてきたが、CFASなどの強磁性体とは格子ミスマッチが大きく、CFAS/MgO構造を結晶性良く作製することが困難であった。したがって、CFASと格子マッチングが良いMgAl₂O₄の発見は、CFASをはじめとする同等の格子定数を持つ強磁性体(Fe, CoFe合金など)を用いた高品質なMTJを作製するために非常に有効である。

(2) エピタキシャルMgAl₂O₄バリア層の実現と伝導特性評価

MgAl₂O₄ (001)とSi(001)の格子ミスマッチは5%程度と比較的小さく、強磁性層とSiの間に挿入する結晶質バリア層としても有望と考えられる。しかし、MgAl₂O₄の伝導特性、特に、MTJのバリアとしての適正等は全く知られていない。そこでFeを電極として用いることで高品質なMgAl₂O₄作製技術を

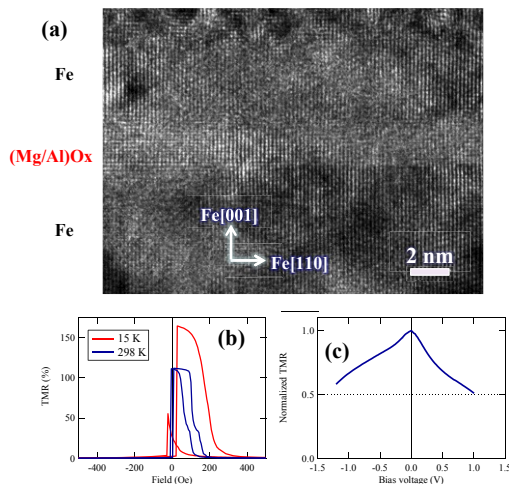


図 3: (a) Fe/MgAl₂O₄/Fe 構造の HRTEM 像。 (b) (a) の TMR 曲線。 (c) TMR 比のバイアス電圧依存性。

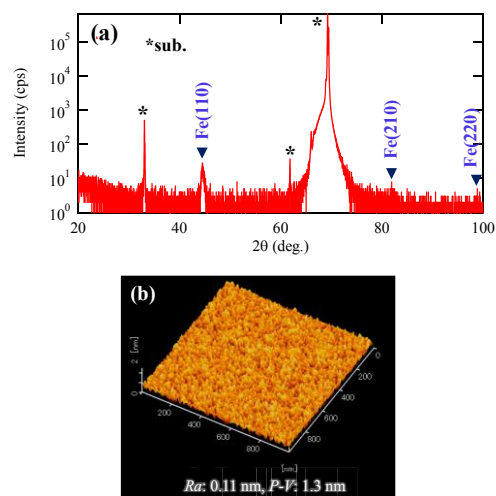


図 4: (a) Si/MgAl₂O₄/Fe 構造の XRD パターン。 (b) Si 基板上に作製した MgAl₂O₄ の AFM 像。

確立し、MgAl₂O₄の特長を明らかにした。作製条件の最適化には、ポストアニール条件、Mg:Al 比の調整を主に行なった。

図 3(a)にこのようにして作製条件を最適化した Fe/MgAl₂O₄/Fe 構造の HRTEM 像を示した。非常に高品質なエピタキシャル成長が実現されている。Fe と MgAl₂O₄ の格子ミスマッチは 1%以下と見積もられ、非常に高い格子整合が得られている。また、図 3(b)に示すように、得られた TMR 比は室温で 117%、15 K で 165%と従来のアモルファス AlO_x を持つ MTJ(室温最大 70%)と比較して非常に大きいことがわかった。このような TMR 増大効果が現れる結晶質バリア材料としては MgO のみが知られている。したがって、本研究を通して得られた MgAl₂O₄ は高い TMR が求められる MTJ のバリア層として有望であることがわかった。特筆すべきは、有限バイアス電圧印加時の TMR 比の減衰が非常に小さいことである。一般的に MTJ はバイアス電圧が印加されると数百 mV 程度で TMR 比が半減してしまう。しかし、作製した試料は、TMR が半減するためには 1 V 以上のバイアス電圧印加が必要である(図 3(c))。これは良好な格子整合性により、非弾性的な電子伝導が抑制できたためと考えられる。したがって MgAl₂O₄ は、ホイスラー合金を始め、Fe や CoFe などスピントロニクスデバイスに用いられる強磁性体と高品質な多層膜を構成できる有望な材料であることがわかった。

(3) Si/MgAl₂O₄/Fe 構造の作製と評価

最後に Si(001)上に MgAl₂O₄層の作製を試みた。図 4(a)に Si(001)/MgAl₂O₄/Fe 構造の XRD パターンである。Fe 層は特定の方位を向いておらず、ほぼ完全な多結晶であることがわかった。MgAl₂O₄層の自体の平坦性は図 4(b)に示すとおり、極めて良好であることがわかった。しかし XRD パターンの解析から、MgAl₂O₄層は Si(001)上にはアモルファス構造になっており、エピタキシャル成長していないことがわかった。Si(001)上にスピネル類似構造であるγ-Al₂O₃の成長が複数報告されているが、このγ-Al₂O₃成長には高温(700~800 °C)での基板加熱成膜が用いられている。したがって、Si 上にエピタキシャル成長した MgAl₂O₄を得るためには作製方法をさらに検討する必要があることがわかった。

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 5 件)

① H. Sukegawa, H. Xiu, T. Ohkubo, T. Furubayashi, T. Niizeki, W. H. Wang, S. Kasai, S. Mitani, K. Inomata, and K. Hono, Tunnel Magnetoresistance with Improved

Bias Voltage Dependence in Lattice-Matched Fe/Spinel $MgAl_2O_4/Fe(001)$ Junctions, Applied Physics Letters, 査読有、96巻、2010、212505-1~3

②R. Shan, H. Sukegawa, W. H. Wang, M. Kodzuka, T. Furubayashi, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Inomata, and K. Hono、Demonstration of Half-Metallicity in Fermi-Level-Tuned Heusler Alloy $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ at Room Temperature, Phys. Rev. Lett., 査読有、102巻、2010、246601-1~4

③H. Sukegawa, W. H. Wang, R. Shan, T. Nakatani, K. Inomata, and K. Hono、Spin-Polarized Tunneling Spectroscopy of Fully-Epitaxial Magnetic Tunnel Junctions Using $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ Heusler Alloy Electrodes, Phys. Rev. B, 査読有、79巻、2009、184418-1~6

④介川裕章, W. H. Wang, R. Shan, 猪俣浩一郎、Tunnel Magnetoresistance in Full-Heusler $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ -Based Magnetic Tunnel Junctions, Journal of The Magnetics Society of Japan, 査読有、33巻、2009、256-261

⑤W. H. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, and K. Inomata、Large Tunnel Magnetoresistance in $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}/MgO/Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ Magnetic Tunnel Junctions Prepared on Thermally Oxidized Si Substrates with MgO Buffer, Applied Physics Letters, 査読有、93巻、2009、182504-1~3

[学会発表] (計 12 件)

①介川裕章 他、フルエピタキシャルFe/MgAl₂O₄/Fe強磁性トンネル接合のTMR効果、第57回応用物理学会関係連合講演会 (社団法人応用物理学会)、2010年3月19日、東海大学湘南キャンパス

②介川裕章、スピネル型MgAl₂O_xバリアを有する強磁性トンネル接合のTMR効果、文部科学学会誌、第28回「スピエレレクトロニクス専門研究会」(社団法人日本磁気学会)、2010年1月12日、中央大学駿河台記念館

③R. Shan, 介川裕章 他、ホイスラー合金 $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ とスピネル $MgAl_2O_4$ 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、2009年秋期(145回)日本金属学会講演会 (社団法人日本金属学会)、2009年9月16日、京都大学吉田キャンパス

④介川裕章 他、 $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}/MgAl_2O_4/CoFe$ 強磁性トンネル接合のトンネル磁気抵抗効果と微細構造、第33回日本磁気学会学術講演会 (社団法人日本磁気学会)、2009年9月12日、長崎大学文教キャンパス

⑤R. Shan, 介川裕章 他、 $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}/(Mg,Al)O_x/CoFe$ 強磁性トンネル接合のTMR

効果、2009年秋季 第70回 応用物理学会 学術講演会 (社団法人応用物理学会)、2009年9月8日、富山大学

⑥H. Sukegawa *et al.*、Tunnel Magnetoresistance in Full-Heusler $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}/MgO/Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ Magnetic Tunnel Junctions, International Conference on Magnetism (ICM) (International Union for Pure and Applied Physics (IUPAP))、2009/07/26、Congress center Karlsruhe, Karlsruhe, Germany

⑦H. Sukegawa *et al.*、High tunnel magnetoresistance in fully-epitaxial magnetic tunnel junctions with full Heusler $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ alloys、20th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (International Union for Pure and Applied Physics (IUPAP))、2009/07/22、Freie Universität, Berlin, Germany

⑧介川裕章 他、フルホイスラー $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ 合金を用いた強磁性トンネル接合のTMR効果、2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会 (社団法人応用物理学会)、2009年4月2日、筑波大学

⑨H. Sukegawa *et al.*、Tunnel magnetoresistance effect and tunneling conductance in magnetic tunnel junctions with full-Heusler $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ electrodes、53rd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (AIP&IEEE)、2008/11/11、Austin, USA

⑩介川裕章 他、フルエピタキシャル $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}/MgO/Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ 強磁性トンネル接合のスピン偏極トンネル分光、第32回日本磁気学会学術講演会 (社団法人日本磁気学会)、2008年9月16日、東北学院大学多賀城キャンパス、多賀城市文化センター

⑪介川裕章 他、フルホイスラー $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ 合金を用いた強磁性トンネル接合のトンネルコンダクタンス、第69回、応用物理学会学術講演会 (社団法人応用物理学会)、2008年9月4日、中部大学

⑫介川裕章 他、MgO基板/MgOバッファ層上に作製した $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ フルホイスラー合金の結晶構造および磁気特性、第69回、応用物理学会 学術講演会 (社団法人応用物理学会)、2008年9月4日、中部大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 強磁性トンネル接合とそれを用いた磁気抵抗効果素子並びにスピントロニクスデバイス

発明者: 介川裕章, 猪俣浩一郎, シャンロン, 小塚雅也, 宝野和博, 古林孝夫, ワンウエンホン

権利者：独立行政法人物質・材料研究機構
種類：特許
番号：特願 2009-123922
出願年月日：2009年4月15日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

独立行政法人物質・材料研究機構，スピント
ロニクスグループ

<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
センター・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