

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760003

研究課題名(和文)高磁気異方性垂直磁化膜による半導体へのスピ注入

研究課題名(英文)Spin-injection using perpendicularly magnetized thin films

研究代表者

窪田 崇秀(Kubota, Takahide)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00580341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：半導体へのスピ注入は、従来の半導体デバイスの多機能化に有用であるとされている。本研究では、半導体へのスピ注入源として応用するためにSi基板上への高磁気異方性垂直磁化薄膜の作製に取り組むとともに、材料としてのスピ依存伝導特性の解明に取り組んだ。その結果、界面の作製条件を最適化することで従来よりも高いトンネルスピ偏極率を得ることに成功した。また、Si単結晶基板上にL1₀規則相を有するMnGa薄膜の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：It is desired that a spin-injector material with a high efficiency for developing semiconductor devices with multi-functionality. In this study, Mn-Ga films with high perpendicular magnetic anisotropy were investigated for depositing onto single crystal Si substrate. In addition, spin dependent transport property of the Mn-compounds was investigated, and it is discovered that tunneling spin polarization can be increased by optimizing the interface. A Mn-Ga film with an L1₀ ordered phase was also successfully fabricated onto single crystalline Si(100) substrate.

研究分野：スピントロニクス

科研費の分科・細目：応用物理学・応用物性学

キーワード：垂直磁化薄膜 MnGa

1. 研究開始当初の背景

磁性材料から半導体へスピンを注入することで、半導体素子にスピンの自由度を取り入れることが可能になり、デバイスの高機能化が可能になることから、国内外で盛んに研究が行われてきた。Fe や高いスピン偏極度を有するホイスラー合金材料を用いた半導体/金属ヘテロ接合を作製し、室温での半導体へのスピン注入シグナルを観測したという実験報告例は数多くあるものの、従来の材料は磁気異方性エネルギーが小さいため、素子の微細化の観点で限界がある。また、情報書き込みには、伝導電子スピンから局在磁気モーメントへ角運動量を受渡し、磁性層の磁化を反転させる、スピントランスファートルク磁化反転と呼ばれる手法が用いられると想定されているが、その書き込み電流値低減のためにも磁気異方性エネルギーの大きな垂直磁化薄膜材料が有利であるとされている。しかしながら、従来、高磁気異方性材料を半導体のスピン注入源に応用した研究報告例は無かった。

これまで、多くの研究では MgO や SrTiO₃ といった絶縁体の単結晶基板を用いて、高磁気異方性材料の薄膜が作製されており、半導体へのスピン注入デバイスを作製するためには Si 単結晶基板等への成膜手法の確立が必要とされていた。また、金属から半導体へのスピン注入のためには、両者の間に絶縁障壁層を作製し、トンネル伝導によってスピン偏極した電子を注入する必要があると考えられており、材料のトンネル伝導特性についても系統的な研究が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、高い磁気異方性を有することで知られている、L1₀規則構造の Mn-Ga 薄膜を Si 単結晶基板上に作製すること、また、半導体へのスピン注入源としての適性を考察するために、Mn-Ga 薄膜を用いたトンネル素子におけるトンネル伝導特性を詳細に調査することを目的とした。

3. 研究の方法

試料の成膜は超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いた。成膜室の到達真空度は 1×10^{-7} Pa 以下である。まず、Si 基板上への Mn-Ga 薄膜作製の実験に於いては、単結晶の Si(100)基板をセミコクレーン® (フルウチ化学製)、5%フッ化水素酸で洗浄したのち、超純水でリンスした。その後、速やかにスパッタ装置に基板をセットした。また、基板は超高真空中に導入後 700°C で加熱処理を行った。Mn-Ga の組成は Mn: Ga = 62: 38 (at.%) である。試料の積層構造は基板側から、Mn-Ga (50)/Mg (0.4)/Al (3) (試料群 A) 又は、Mg (0.7)/MgO (0.7)/Mn-Ga (50)/ Mg (0.4)/Al (3) (試料群 B) である。各々の試料群について、基板温度を、室温、300°C、500°C と変化させた。

また、トンネル伝導特性評価用の試料を

MgO(100) 単結晶基板を用いて作製した。素子は、基板上に下地層として Cr を成膜し、エピタキシャル性及び表面平坦性の向上のために 700°C でポストアニール処理を行った。その上に Mn-Ga/MgO/CoFe の積層を基本とする接合を作製した。Mn-Ga 層は組成に応じ成膜時基板温度、成膜後に行うポストアニール温度の最適化を行った。試料は全層真空一貫で成膜した後にチャンバーから取り出し、フォトリソグラフィ法と Ar イオンによるドライエッチングを組み合わせ、伝導特性評価用の素子構造に微細加工を行った。作製した素子について、Mn-Ga/MgO 界面の最適化、修飾による伝導特性の変化、Mn-Ga に Co を添加することによる電子状態の変調がスピン依存伝導特性に及ぼす影響を調べた。

4. 研究成果

① Si 単結晶基板上への L1₀-MnGa 薄膜の作製

X 線回折法を用いて、試料群 A の結晶構造を調べた結果、いずれの試料も Mn-Ga の L1₀ 規則構造に起因する回折は確認出来なかった。一方、試料群 B については、条件の最適化によって L1₀ 規則構造が得られた。図 1 は、試料群 B の二次元 X 線回折像である。三種類の試料のうち、Mn-Ga 由来の回折が確認されたのは、基板温度 500°C 及び 300°C で作製したものであった (図 1 (a), (b))。両者のうち、L1₀ 規則構造は基板温度 300°C のものみに現れている。

一連の実験結果より、単結晶 Si 基板上に高い磁気異方性の発現に必要な L1₀ 規則構造の Mn-Ga を作製するためには、1) MgO の下地層が必要であること、2) 300°C 程度の温度が適切であること、が明らかになった。下地層を用いない場合や、500°C という高温まで温度を上げた場合は、基板の Si と Mn-Ga との反応や相互拡散によって、規則構造が得られなくなってしまったものと考えられる。

② Mn-Ga/MgO/CoFe 接合のトンネル伝導特性—界面修飾効果依存性の解明—

図 2 に、Mn-Ga/MgO 界面を 1.1 nm の Fe 層で修飾した接合の断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。Fe を挿入しない場合には、Mn-Ga 層と MgO 層との界面に格子不整合を解消するための格子欠陥が数多く導入されてしまうが、Mn-Ga 層と MgO 層との中間の大きさの格子を持つ Fe 層を界面に挿入することで、格子整合性の高いヘテロ接合界面を形成することに成功した。Mn-Ga 層と MgO 層の界面の格子整合性を改善することによって、トンネル磁気抵抗変化率 (TMR ratio; トンネルスピンの偏極率におおよそ比例) は Fe 層無しの試料と比較して 4 倍以上向上した。また、トンネル伝導特性のバイアス電圧依存性の測定により、トンネル磁気抵抗変化率増大の起源について考察した。その結果、トンネル磁気抵抗変化率の増大は界面の Fe 層だけではなく、Mn-Ga 層と Fe 層両者の電子状

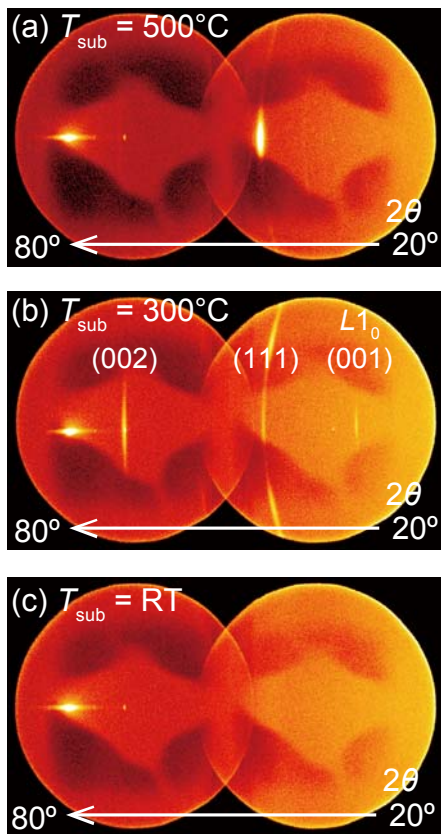


図 1 Si(100) 基板/Mg (0.7 nm)/MgO(0.7 nm)/Mn₆₂Ga₃₈(50 nm)/Mg (0.4 nm)/MgO(2 nm)/Al (3 nm) の X 線二次元回折像。図の右端が $2\theta = 20^\circ$ 、左端が 80° に相当している。3 枚の図は、それぞれ、基板温度(a) 500°C 、(b) 300°C 、(c) 室温、にて成膜した試料から得られた回折パターンである。基板温度 300°C で成膜した試料のみ、 $L1_0$ 構造に起因する(001)規則格子線が観測された。高角側(左端)ですべての試料のデータで観測されている回折は Si(004)回折線である。

態に起因することを示唆する結果を得た。

半導体 Si へのスピン注入のためには、MgO のような絶縁体障壁層を介したトンネル伝導が効果的であるとされている。本研究で用いた構造は、単結晶 Si 上へ MgO 層並びに Mn-Ga 層のヘテロエピタキシャル接合を作製する場合にも応用可能であり、本研究結果により、半導体スピン注入へ応用可能なトンネルスピン偏極源作製のための知見を得ることに成功した。

③ホイスラー型 Mn-Co-Ga エピタキシャル薄膜の作製とトンネル磁気抵抗効果の観測

高磁気異方性垂直磁化膜である、Mn₃Ga の Mn サイトの一部を Co で置き換えることで伝導電子のスピン偏極度が増大するという理論報告がある。この材料のスピン偏極度を明らかにするために、薄膜作製及びトンネル伝導特性の調査を行った。

Mn_{2.3}Co_{0.4}Ga_{1.3}、Mn_{2.2}Co_{0.6}Ga_{1.2}、Mn_{2.1}Co_{0.8}Ga_{1.1}、Mn_{1.8}Co_{1.2}Ga_{1.0} の各組成の試料を MgO 単結晶基板上に基板温度 500°C で成膜することでエピタキシャル薄膜を得ることに成功し、Co 組成 0.4 の試料のみが正方晶の高磁気異方性薄膜となり、他の組成は磁気異方性の小さい立方晶となることが明らかになった。また、薄膜の電気伝導特性の組成依存性を調査した結果、Co の添加により、電気抵抗率が Mn-Ga 薄膜よりも大きくなること明らかになった。この結果は、理論的に提唱されている、Co 添加によるスピン偏極の変調が薄膜試料で実現していることを示唆する結果である。一方、Mn-Co-Ga/MgO/CoFeB 接合を作製し、MgO を障壁層とした場合のトンネル磁気抵抗変化率について調査した結果、スピン偏極率は、Mn_{2.3}Co_{0.4}Ga_{1.3} の試料では Mn-Ga と比較して低くなり、立方晶の Mn_{1.8}Co_{1.2}Ga_{1.0} 組成の場合に大きくなること明らかになった(図 3)。

磁気異方性の大きい Mn_{2.3}Co_{0.4}Ga_{1.3} のトンネルスピン偏極度が Mn-Ga と比較して小さくなるという結果はスピン注入源としての応用を考えると望ましくない結果である。しかしながら、立方晶の Mn_{1.8}Co_{1.2}Ga_{1.0} が比較的高いスピン偏極度を示すことが明らかになったことは今後 Mn 系の垂直磁化薄膜を半導体のスピン注入源として応用する上で有用である。即ち、Mn_{1.8}Co_{1.2}Ga_{1.0} は高磁気異方性の Mn-Ga 薄膜と比較して MgO との格子整合性が高いため、②の項で用いた Fe と同様に界面への挿入層として利用することが可能である。また、Fe と比較して Mn-Ga と類似の Mn 系の組成であることから、接合作製が容易であると期待できる。

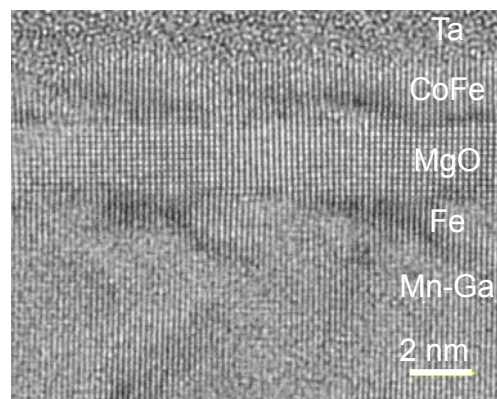


図 2 MgO(100) 基板 / 下地層 / Mn₆₂Ga₃₈ / Fe / MgO / CoFe / 保護層の断面透過電子顕微鏡像。極薄 (1.1 nm) の Fe を Mn-Ga と MgO との界面に挿入することで、格子整合性の高いヘテロ接合が作製できていることが確認できる。

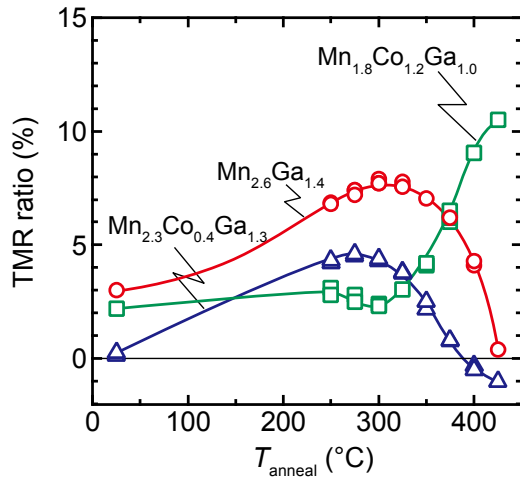


図3 Mn-Co-Ga/MgO/CoFeB磁気トンネル接合におけるトンネル磁気抵抗変化率 (TMR ratio) の素子熱処理温度依存性。Mn-Co-Ga層の組成は、○: $Mn_{2.6}Ga_{1.4}$ (正方晶、垂直磁化)、△: $Mn_{2.3}Co_{0.4}Ga_{1.3}$ (正方晶、垂直磁化)、□: $Mn_{1.8}Co_{1.2}Ga_{1.0}$ (立方晶、面内磁化) 横軸は、伝導特性評価用素子微細加工後の熱処理温度である。熱処理温度の最適化により、 $Mn_{1.8}Co_{1.2}Ga_{1.0}$ の組成を電極に用いることで高いトンネルスピン偏極度が得られることが明らかになった。

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 4件)

- ① Takahide Kubota, Shigemi Mizukami, Qinli Ma, Hiroshi Naganuma, Mikihiro Oogane, Yasuo Ando, and Terunobu Miyazaki, Tunnel magnetoresistance effect using perpendicularly magnetized tetragonal and cubic Mn-Co-Ga Heusler alloy electrode, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 115, 2014年, 17C704-1 – 17C704-3.
- ② Takahide Kubota, Qinli Ma, Shigemi Mizukami, Xianmin Zhang, Hiroshi Naganuma, Mikihiro Oogane, Yasuo Ando, and Terunobu Miyazaki, Magnetic tunnel junctions of perpendicularly magnetized $L1_0$ -MnGa/Fe/MgO/CoFe structures: F-layer-thickness dependences of magnetoresistance effect and tunnelling conductance spectra, Journal of Physics D: Applied Physics, 査読有, Vol. 46, 2013年, 155001-1 – 155001-7. DOI: 10.1088/0022-3727/46/15/155001

[学会発表] (計 9件)

- ① Takahide Kubota, Shigemi Mizukami, Hiroshi Naganuma, Mikihiro Oogane, Yasuo Ando, and Terunobu Miyazaki, Tunnel magnetoresistance effect using perpendicularly magnetized tetragonal- and cubic- Mn-Co-Ga Heusler alloy electrode, The 58th Annual Magnetism and Magnetic Materials Conference, 2013年11月04日～2013年11月08日, アメリカ・デンバー
- ② 窪田崇秀, Siham Ouardi, 水上成美, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, 永沼博, 大兼幹彦, 安藤康夫, 宮崎照宣, ホイスラー型 Mn-Co-Ga エピタキシャル薄膜の作製とトンネル磁気抵抗効果, 第37回日本磁気学会学術講演会, 2013年09月03日～2013年09月06日, 札幌
- ③ Takahide Kubota, Siham Ouardi, Shigemi Mizukami, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Yasuo Ando, and Terunobu Miyazaki, Magnetic and transport properties of $Mn_{3-x}Co_x$ epitaxially grown tetragonal or cubic Heusler compound thin films, 12th Joint MMM-INTERMAG conference, 2013年01月14日～2013年01月18日, アメリカ・シカゴ
- ④ Takahide Kubota, Qinli Ma, Shigemi Mizukami, Xianmin Zhang, Hiroshi Naganuma, Mikihiro Oogane, Yasuo Ando, and Terunobu Miyazaki, Dependence of Tunnel Magnetoresistance Effect on Fe Insertion layer thickness of $L1_0$ -MnGa/Fe/MgO/CoFe Junctions, The 21th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces, 2012年09月24日～2012年09月28日, 中国・上海
- ⑤ 窪田崇秀, Ouardi, Siham, 水上成美, Fecher, Gerhard H., Felser, Claudia, 安藤康夫, 宮崎照宣, 正方晶及び立方晶ホイスラー型 ($Mn_{3-x}Co_x$)-Ga 薄膜の結晶構造、磁気・伝導特性の Co 組成依存性, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013年3月27日～2013年3月30日, 厚木

6. 研究組織

(1)研究代表者

窪田 崇秀 (KUBOTA, Takahide)
 東北大学・金属材料研究所・助教
 研究者番号: 00580341