

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

論題	垂直磁気トンネル接合に用いるCo <sub>2</sub> FeSi/D022-Mn <sub>3</sub> Ge二層構造
Title	Co <sub>2</sub> FeSi/D022-Mn <sub>3</sub> Ge bilayers for perpendicular magnetic tunnel junction
著者	藪下大嗣, 松下直輝, 飯沼真優, 高村陽太, 園部義明, 中川茂樹
Authors	Taishi Yabushita, Naoki Matsushita, Mayu Inuma, Yota Takamura, Yoshiaki Sonobe, Shigeki Nakagawa
出典	電子情報通信学会技術研究報告, vol. 117, no. 492(EMD), pp. 25-29
Citation	IEICE technical report, vol. 117, no. 492(EMD), pp. 25-29
発行日 / Pub. date	2018, 3
URL	<a href="http://search.ieice.org/">http://search.ieice.org/</a>
権利情報	本著作物の著作権は電子情報通信学会に帰属します。
Copyright	(c) 2018 Institute of Electronics, Information and Communication Engineers

# 垂直磁気トンネル接合に用いる $\text{Co}_2\text{FeSi}/D0_{22}\text{-Mn}_3\text{Ge}$ 二層構造

藪下 大嗣<sup>†</sup> 松下 直輝<sup>†</sup> 飯沼 真優<sup>†</sup> 高村 陽太<sup>†</sup> 園部 義明<sup>††</sup>  
中川 茂樹<sup>†</sup>

<sup>†</sup> 東京工業大学工学院電気電子系 〒158-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

<sup>††</sup> サムソン日本研究所 〒230-0027 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7

あらまし 巨大な垂直磁気異方性を持つフェロ磁性体  $D0_{22}$  型  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  薄膜を磁気抵抗メモリ用の磁気トンネル接合に応用するため、高いスピン分極率を併せ持つ  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  と積層することを提案している。本発表では積層順番について検討を行った。特にフルホイスラー合金、 $\text{Mn}_3\text{Ge}$  の順で積層した構造で、磁化の層間交換結合を確認した。

キーワード ハーフメタル強磁性体、垂直磁気異方性、高磁気異方性、層間交換結合

## $\text{Co}_2\text{FeSi}/D0_{22}\text{-Mn}_3\text{Ge}$ bilayers for perpendicular magnetic tunnel junction

Taishi YABUSHITA<sup>†</sup>, Naoki MATSUSHITA<sup>†</sup>, Mayu IINUMA<sup>†</sup>, Yota TAKAMURA<sup>†</sup>, Yoshiaki SONOBE<sup>††</sup>, and Shigeki NAKAGAWA<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Department of Electrical and Electronic Engineering, School of Engineering, Tokyo Institute of Technology  
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550 Japan

<sup>††</sup> Samsung R&D Institute Japan 2-7 Sugawara-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0027 Japan

**Abstract** We investigated bilayered structures of ferrimagnetic  $D0_{22}\text{-Mn}_3\text{Ge}$  materials with extra large magnetic anisotropy and full-Heusler  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  alloy thin films with high spin polarization for application of magnetic tunnel junction (MTJs) for magnetoresistive random access memory (MRAM). Interlayered coupling between  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  and  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  thin layers was observed in a sample whose  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  and  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  were deposited in this order.

**Key words** Perpendicular magnetic anisotropy, half-metallic ferromagnets, interlayer magnetic coupling

### 1. はじめに

高速書換や事実上無限大の書換回数などの優れた特徴を持つ不揮発性メモリである磁気抵抗メモリ (MRAM) [1-3] の研究開発が盛んに行われている。今年 (2017 年) の VLSI シンポジウムでは、大手の半導体ファウンドリから、CMOS 組み込み型の MRAM が発表 [3] された。本格的な実用化が間近に迫り、期待が高まっている。一方で、MRAM でコンピュータのメインメモリとして用いられている大容量 Dynamic RAM (DRAM) を置き換えようとした場合、MRAM のメモリ素子である磁気トンネル接合 (MTJ) [4,5] はさらに数十 nm 以下に微細化する必要がある。

MTJ を微細化すると、MTJ 一個あたりの面積が減り、強磁性フリー層の体積が減少する。膜厚は、磁化反転のために必要な電流密度と比例関係にあるため増加させることはできない。これに伴い、熱安定定数  $\Delta = K_U V / k_B T$  が低減する。(ここで、 $K_U$  は磁気異方性エネルギー密度、 $V$  は体積、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。) 現在、広く用いられている

$\text{CoFeB}$  と  $\text{MgO}$  の界面磁気異方性を利用した MTJ では、直径 30nm で熱安定指数  $\Delta$  は 20 [6] を下回る。この値は、磁化が熱緩和する時定数では約数秒に相当する非常に小さな値であり、 $\text{CoFeB-MgO}$  ベースの MTJ には限界がある。

微細化をさらに進めるためには、高い磁気異方性を持つ強磁性材料が必要となる。このような材料として、近年、 $D0_{22}$  型  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  が非常に大きな注目を集めている。[7-9] この材料は、2nm とした極薄膜でも矩形性の良い  $M-H$  曲線を示し、異方性エネルギー密度  $K_U$  は  $22.9 \text{ Merg/cm}^3$  という高い値を保っていた。[10] この値は、10 年以上の情報保持特性の目安である  $\Delta \geq 60$  を保ったまま直径 10nm の微細化に対応できることを意味する。また、飽和磁化値も小さいこともスピン注入磁化反転のための電流密度の低減に有利であるとして期待された。しかしながら、今日まで高いトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果は報告されていない。[8] これは  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  がフェリ磁性体であるため、界面に現れる原子面のスピンの向きを制御するのが非常に困難であることが大きな理由であると考えられている。

そこで、我々のグループでは、 $\text{Mn}_3\text{Ge}$  と高いスピン分極

率を有する材料を二層積層した強磁性電極構造を提案している。[11–15] これら 2 層の磁化を垂直方向に層間交換結合させることができれば、高い TMR 比と大きな磁気異方性を持つ強磁性材料が実現できる。

高スピン分極率材料層としては、フェルミレベルの伝導電子が 100% スピン分極したハーフメタル強磁性体 [16–18] と理論的に予言されたフルホイスラー合金  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  (CFS) [19–24] に注目した。CFS は  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  と同じ正方晶の結晶構造を持ち、格子定数も大きく異なるらないため、これらを積層した場合良好な CFS/ $\text{Mn}_3\text{Ge}$  界面特性が期待できる。

本研究では、CFS と  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  の二層構造の積層順番について検討を行い、この順で積層した場合に交換結合が得られるということを明らかにした。

本報告書では、この  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  と CF を強磁性結合させるための積層構造を詳細に検討した。

## 2. 実験方法

試料の作製は、ロードロックチャンバー付き多源対向ターゲット式スパッタ装置 [25] を用いて行った。基板には、両面研磨の  $\text{MgO}$ (100) 基板を用いた。

まず、アセトンとエタノールを用いて化学洗浄を行い、窒素ブロー後、10 分間、 $150^\circ\text{C}$  のホットプレートで有機溶剤を完全に蒸発させてから、ロードロックチャンバーに導入した。基板を成膜室へ搬送後、バッファ層として室温で Cr を 40nm 堆積した。その後、CFS と  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  をそれぞれ基板温度  $T_S = 350^\circ\text{C}$  と  $400^\circ\text{C}$  で成膜したあと、室温で適当な材料でキャップした。比較のため、CFS と  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  の積層順番を入れ替えた試料も作製した。

試料の磁化特性には、カンタム・デザイン社の磁気特性測定装置 MPMS3 を用いた。結晶構造は、X 線回折装置 (リガク, RINT-2100) で通常の  $\theta$ - $2\theta$  パターンを測定し、さらに薄膜材料結晶性解析用 X 線回折装置 (Philips, X'Pert-Pro-MRD) で極点図を測定することで解析した。深さ方向の組成分析には、電界放射型電子銃オージェ分光装置 (日本電子, JAMP-9500F) を用いた。また、表面形状は、走査型プローブ顕微鏡 (JEOL, JSPM-5200) の原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。

## 3. 実験結果

### 3.1 $\text{Mn}_3\text{Ge}$ /CFS 二層構造

まず、 $\text{Mn}_3\text{Ge}$  層上に CFS 層を堆積させた  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ /CFS 二層膜構造試料を作製した。図 1 に CFS と  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  の膜厚が 100nm の試料の XRD $\theta$ - $2\theta$  パターンを示す。 $\text{Mn}_3\text{Ge}$ (002) と (004) が観測されたことから、 $\text{Mn}_3\text{Ge}$  層が (001) 配向していることがわかる。これは磁化容易軸である  $c$  軸が膜面垂直方向を向いていることを意味する。また、CFS も、(002) 超格子線から、少なくとも B2 規則構造 [21] を形成していることを確認した。

図 2 に各層の極点図を示す。明暗が回折強度、動系方向が偏り角、回転方向が面内角を表す。 $\text{Mn}_3\text{Ge}$ (112) と CFS(220) が 4 階対称性を示したことから、これら 2 層が単結晶でエ

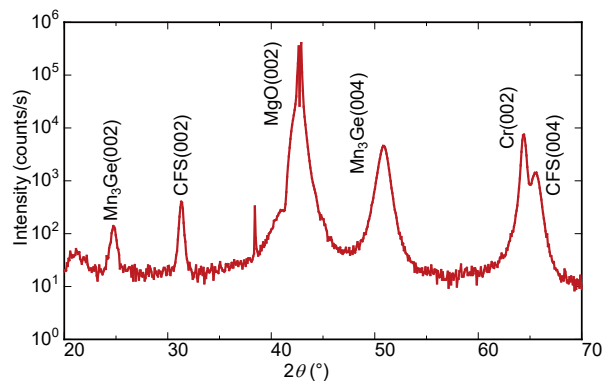


図 1 CFS(100nm)/ $\text{Mn}_3\text{Ge}$ (100nm) の試料の XRD  $\theta$ - $2\theta$  パターン  
Fig. 1 XRD  $\theta$ - $2\theta$  pattern for a CFS(100nm)/ $\text{Mn}_3\text{Ge}$ (100nm) sample

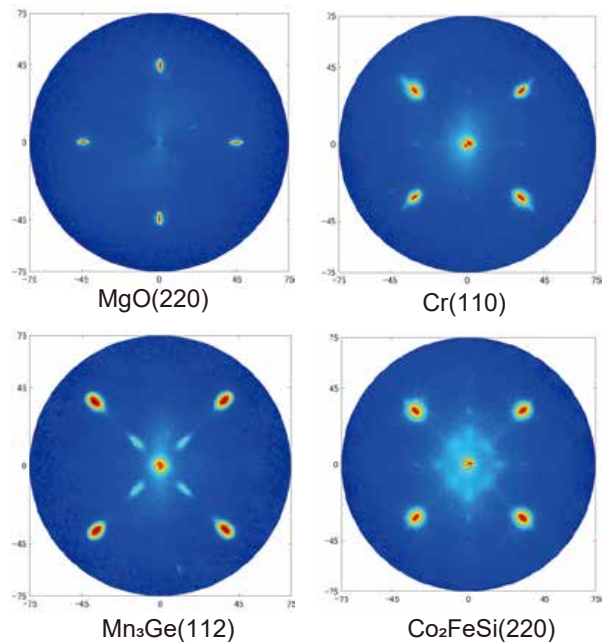


図 2 CFS(100nm)/ $\text{Mn}_3\text{Ge}$ (100nm) の試料の極点図解析  
Fig. 2 Pole figures for a sample CFS(100nm)/ $\text{Mn}_3\text{Ge}$ (100nm)

ピタル成長していることがわかった。さらに、ピーク的位置関係から、 $\text{Mn}_3\text{Ge}$ (100) 面と CFS(100) 面が、 $45^\circ$  回転したエピタキシャル関係にあることもわかった。

次に、層間結合が期待できるほど CFS を薄層化させた試料を作製した。図 3 に面直方向の磁場に対する磁化特性を示す。CFS 層の膜厚  $t$  は、0nm から 5nm まで 1nm 刻みで変化させた。CFS がない試料は、矩形成が高い、巨大な保磁力の磁化ループを示し、高品質な  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  層が形成できていることを確認した。この結果は、 $c$  軸が配向していた XRD の結果と一致する。一方で、CFS 層を上へ堆積された試料では、ゼロ磁場近傍で急激に磁化が減少したループが観測された。この減少は、面内方向に容易軸を持った CFS 層の磁化の寄与だと考えられる。もっとも膜厚が小さな 1nm の試料においても、この積層順番では、層間交換結合は確認されなかった。

### 3.2 CFS/ $\text{Mn}_3\text{Ge}$ 二層膜

次に、Cr バッファ層上に CFS,  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  の順で積層した試

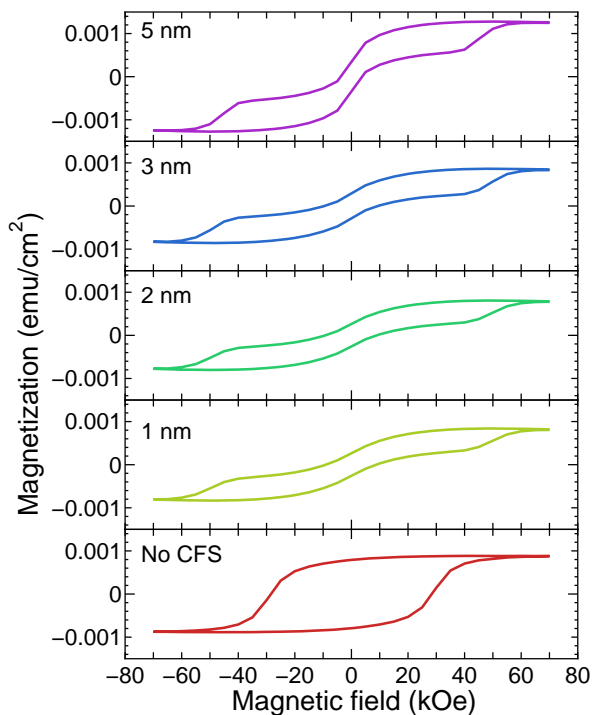


図3 様々なCFS膜厚  $t$  を持つ  $\text{Mn}_3\text{Ge}/\text{CFS}$  二層膜の垂直方向の磁化特性  
 Fig.3 Magnetization loops for perpendicular magnetic field for  $\text{Mn}_3\text{Ge}/\text{CFS}$  bilayers with various CFS thickness  $t$

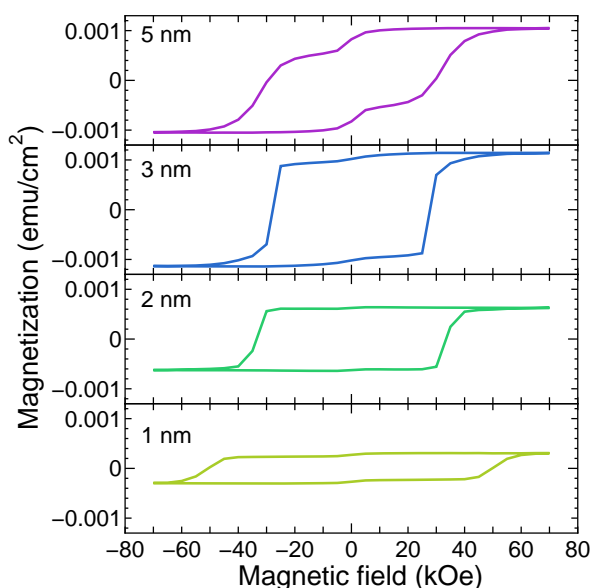


図4 様々なCFS膜厚  $t$  を持つ  $\text{CFS}/\text{Mn}_3\text{Ge}$  二層膜の垂直方向の磁化特性  
 Fig.4 Magnetization loops for perpendicular magnetic field for  $\text{CFS}/\text{Mn}_3\text{Ge}$  bilayers with various CFS thickness  $t$

料を作製した。上記と同様、膜厚が厚い試料でXRD解析を行い、CFSと $\text{Mn}_3\text{Ge}$ が、逆順に積層した場合と同じ配向性とエピタキシャル関係を持つことは確認した。

図4に面直方向の磁化特性を示す。CFS膜厚は1 nmから4 nmまで変化させた。CFS膜厚が3 nm以下では、CFSと $\text{Mn}_3\text{Ge}$ が一体となって磁化反転した磁化ループが観測さ

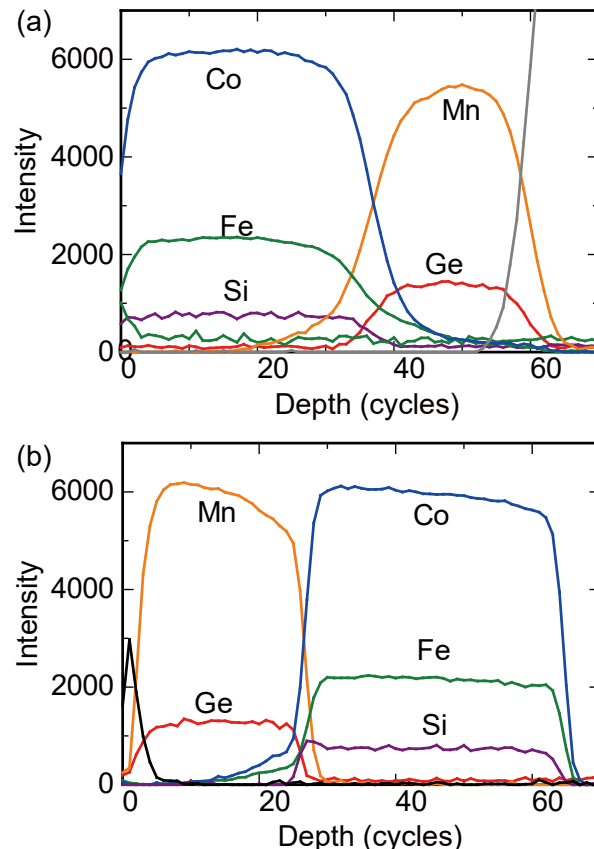


図5 深さ方向のAESプロファイル。(a) $\text{Mn}_3\text{Ge}/\text{CFS}$ の順で積層した試料 (b) $\text{CFS}/\text{Mn}_3\text{Ge}$ の順で積層した試料  
 Fig.5 AES depth profiles for samples in which  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  and CFS were stacked in (a) this and (b) the opposite order.

れ、界面で層間交換結合が生じた。しかし、5 nmの試料では、 $\text{Mn}_3\text{Ge}$ 、CFSの順で積層試料と同様にそれぞれの磁化が独立して反転したような二段ステップが観測された。

### 3.3 比較

図5に積層順番を変えて作製した試料の深さ方向のAESプロファイルと比較する。CFSと $\text{Mn}_3\text{Ge}$ 界面のプロファイルの傾きから、 $\text{CFS}/\text{Mn}_3\text{Ge}$ 構造の試料(図5(b))の方で、急峻な界面が形成されていることがわかる。ただし、 $\text{CFS}/\text{Mn}_3\text{Ge}$ の試料でも、Coのプロファイルが、 $\text{Mn}_3\text{Ge}$ 層領域でも裾を引いていることから、相互拡散が生じており、理想的な界面状態にはないこともわかる。

次に界面の荒さを評価するため、AFM測定を行った。図6(a)と(b)にCr上に堆積した $\text{Mn}_3\text{Ge}$ とCFSの表面AFM像を示す。両方のサンプルはTaでキャップしてある。 $\text{Mn}_3\text{Ge}/\text{CFS}$ の試料で重要になる界面に近い図6(a)の表面は、平均表面粗さ $R_A$ は2.4 nmであった。一方で、 $\text{CFS}/\text{Mn}_3\text{Ge}$ の試料に対応する図6(b)では荒さが0.7 nmと比較的平坦な膜が観測された。

以上より、CFS、 $\text{Mn}_3\text{Ge}$ の順で積層した試料では、急峻で平坦な界面が形成され、これにより、 $\text{Mn}_3\text{Ge}$ とCFSの二層構造の層間交換結合が発現したと結論づけた。



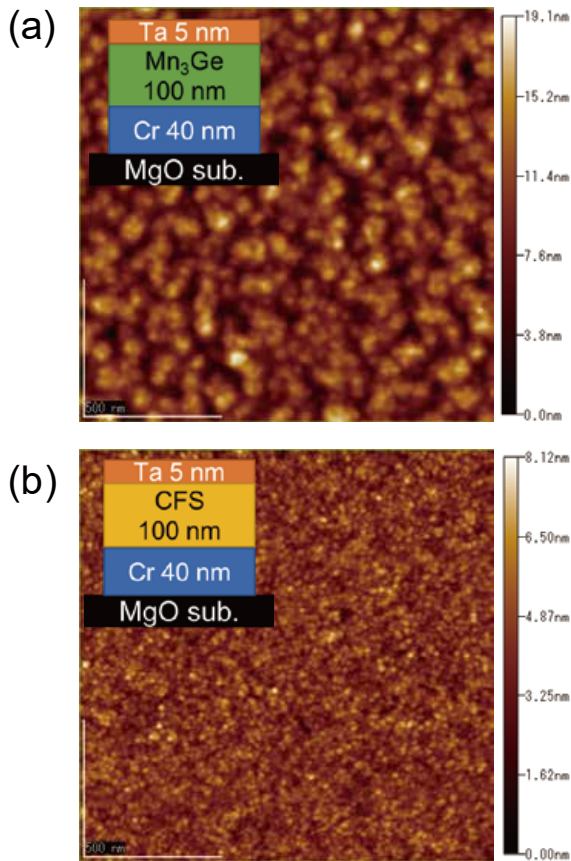


図6 キャップした (a)Mn<sub>3</sub>Ge と (b)CFS の AFM 像

Fig.6 AFM images for (a) Mn<sub>3</sub>Ge and (b) CFS layers with a capping layer.

#### 4. まとめと課題

本研究では、直径 30nm 以下の MTJ に対応した強磁性電極構造として、Mn<sub>3</sub>Ge と Co<sub>2</sub>FeSi(CFS) の二層構造に注目し、その積層順番による層間交換結合の違いについて検討を行った。その結果、Mn<sub>3</sub>Ge と CFS の順で積層すれば、Mn<sub>3</sub>Ge 膜厚 100nm, CFS 膜厚 3nm 以下の試料で層間交換結合を確認した。積層順番の違いにより、界面構造に大きくことなり、層間交換結合が確認された積層順番では、平坦で急峻な界面構造が形成されていることを確認した。

残念ながら今回層間交換結合が確認された積層順番では、トンネルバリアを CFS と接するように作製できないため、MTJ 電極として直接応用することができない。今後は、Mn<sub>3</sub>Ge, CFS の順番で積層しても急峻な界面が形成できるように下地層や成膜プロセスを最適化する必要がある。

#### 謝 辞

本研究室において SQUID による磁化特性評価測定において多大なる便宜を図っていただきました日本大学の塚本新教授に感謝いたします。極点図測定と AES 分析は、本学技術部大岡山分析部門で行いました。

#### 文 献

[1] T. Kishi, et. al., "Lower-current and Fast switching of A

Perpendicular TMR for High Speed and High density Spin-Transfer-Torque MRAM," IEEE International Electron Devices Meeting, San Francisco, CA, USA, Dec.2008.

[2] H. Yoda, E. Kitagawa, N. Shimomura, S. Fujita, M. Amano, "The progresses of MRAM as a memory to save energy consumption and its potential for further reduction," VLSI Technology, 2015 Symposium on, Kyoto, Japan, 2016.

[3] D. Shum et al., "CMOS-embedded STT-MRAM arrays in 2x nm nodes for GP-MCU applications," 2017 Symposium on VLSI Technology, Kyoto, 2017, pp. T208-T209.

[4] T. Miyazaki and N. Tezuka, "Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junction," J. Magn. Mater., vol.139, no.3, pp.L231-L234, Jan.1995.

[5] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, "Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions," Phys. Rev. Lett., vol. 74, pp. 3273-3276, Apr. 1995.

[6] M. Bersweiler, H. Sato, and H. Ohno, "Magnetic and Free-Layer Properties of MgO/(Co)FeB/MgO Structures: Dependence on CoFeB Composition," IEEE Magn. Lett., vol. 8, pp. 3109003/1-3, Sep. 2017.

[7] A. Sugihara, K. Suzuki, S. Mizukami, and T. Miyazaki, "Structure and magnetic properties of tetragonal Heusler D0<sub>22</sub>-Mn<sub>3</sub>Ge compound epitaxial films with high perpendicular magnetic anisotropy," J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 48, p. 164009, Apr. 2015.

[8] J. Jeong, Y. Ferrante, S. V. Faleev, M. G. Samant, C. Fesler, and S. S.P. Parkin, "Termination layer compensated tunnelling magnetoresistance in ferrimagnetic Heusler compounds with high perpendicular magnetic anisotropy," nat. commun. vol. 7, pp.10276/1-8, Jan. 2016.

[9] H. Kurta, N. Baadji, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, S. Sanvito, and J. M. D. Coey, "Magnetic and electronic properties of D0<sub>22</sub>-Mn<sub>3</sub>Ge (001)films," Appl. Phys. Lett., vol. 101, no. 13, pp. 132410/1-3, Sept. 2012.

[10] S. Mizukami, A. Sakuma, A. Sugihara, T. Kubota, Y. Kondo, H. Tsuchiura, and T. Miyazaki, "Tetragonal D0<sub>22</sub>Mn<sub>3+x</sub>Ge Epitaxial Films Grown on MgO(100) with a Large Perpendicular Magnetic Anisotropy," Appl. Phys. Express, vol.6, no.12, p.123002, Nov. 2013.

[11] 松下直輝, 藪下大嗣, 長沼志昌, 高村陽太, 園部義明, 中川茂樹, "Co<sub>2</sub>Si/Mn<sub>3</sub>Ge 二層構造による垂直磁化膜の作製と評価," 第 40 回日本磁気学会学術講演会, 金沢大学, 角間キャンパス, 6pA-11, Sep. 2016.

[12] S. Nakagawa, N. Matsushita, Y. Naganuma, T. Yabushita, Y. Takamura, and Y. Sonobe, "Exchange coupling in Co<sub>2</sub>FeSi/Mn<sub>3</sub>Ge bilayers with high spin polarization and perpendicular magnetic anisotropy," 61st Annual Conf. on Magn. and Magn. Mater. (MMM), BF-08, Nov. 2016.

[13] 藪下大嗣, 松下直輝, 高村陽太, 園部義明, 中川茂樹, "磁気トンネル接合に用いる Co<sub>2</sub>FeSi/Mn<sub>3</sub>Ge の二層膜構造における垂直磁化結合," 粉体粉末冶金協会, 平成 29 年度春季大会, 新宿, 早稲田大学, 2017 年 5 月 31 日-6 月 2 日, paper 3-27A, p.137.

[14] T. Yabushita, N. Matsushita, Y. Takamura, Y. Sonobe, S. Nakagawa, "Co<sub>2</sub>FeSi/Mn<sub>3</sub>Ge bilayered films with perpendicular magnetic anisotropy for magnetic tunnel junction," IE-ICE Tech. Rep., vol. 117, no. 118, MR2017-12, pp. 7-12, July 2017.

[15] 藪下大嗣, 松下直輝, 高村陽太, 園部義明, 中川茂樹, "D0<sub>22</sub>-Mn<sub>3</sub>Ge 薄膜の垂直磁気異方性の膜厚依存性," 第 41 回日本磁気学会学術講演会, 福岡, 九州大学, 22pA-5, p.195, Sep. 2017.

[16] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett., vol 50, pp. 2014, 1984.

[17] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater - Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 39, pp. 765-775, Feb. 2006.

- [18] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 40, pp. 1507-1523, Mar. 2007.
- [19] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V.Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, and J. Morais, "Geometric, electronic, and magnetic structure of  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 72, pp. 184434/1-9, Nov. 2005.
- [20] Y. Takamura, R. Nakane, H. Munekata, and S. Sugahara, "Characterization of Half-Metallic  $L2_1$ -Phase  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  Full-Heusler Alloy Thin Films Formed by Rapid Thermal Annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, pp. 07D719/1-3, Apr. 2008.
- [21] Y. Takamura, R. Nakane, and S. Sugahara. "Analysis of  $L2_1$ -ordering in full-Heusler  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  alloy thin films formed by rapid thermal annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, pp. 07B109/1-3., Apr. 2009.
- [22] Y. Takamura, R. Nakane, and S. Sugahara, "Quantitative analysis of atomic disorders in full-Heusler  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  alloy thin films using x-ray diffraction with  $\text{Co K}\alpha$  and  $\text{Cu K}\alpha$  sources," *J. Appl. Phys.*, Vol. 107, pp. 09B111/1-3, Apr. 2010.
- [23] Y. Takamura, T. Suzuki, Y. Fujino, S. Nakagawa, "full-Heusler  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  alloy thin films with perpendicular magnetic anisotropy induced by  $\text{MgO}$ -interfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, pp. 17C732/1-3, Mar. 2014.
- [24] K. Shinohara, T. Suzuki, Y. Takamura, S. Nakagawa, "Methods to induce perpendicular magnetic anisotropy in full-Heusler  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  thin layers in a magnetic tunnel junction structure," *AIP Advances*, vol. 8, no. 5, pp. 055923/1-5, Jan. 2018.
- [25] M.Naoe, S.Yamanaka, and Y.Hoshi, "Facing targets type of sputtering method for deposition of magnetic metal films at low temperature and high rate," *IEEE Trans. on Magn.*, vol.16, no.5, pp.646-648, Sep.1980.