# T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

## 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Co2FeSi/D022-Mn3Ge二層構造
Title	Co2FeSi/D022-Mn3Ge bilayers for perpendicular magnetic tunnel junction
著者	
Authors	Taishi Yabushita, Naoki Matsushita, Mayu Iinuma, 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	http://search.ieice.org/
	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 Co<sub>2</sub>FeSi/D0<sub>22</sub>-Mn<sub>3</sub>Ge二層構造

† 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 + 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<sub>22</sub> 型 Mn<sub>3</sub>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 Co<sub>2</sub>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, Mn<sub>3</sub>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

 $\rm Co_2FeSi/D0_{22}$ -Mn<sub>3</sub>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>

† Department of Electrical and Enlectronic Engineering, Schoo of Engineering, Tokyo Institute of Technology 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152–8550 Japan

†† Samsung R&D Institute Japan 2-7 Sugasawa-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, 230–0027 Japan

Abstract We investigated bilyaed structures of ferrimagneteic  $D0_{22}$ -Mn<sub>3</sub>Ge materilas with extra large magnetic anisotropy and full-Heusler Co<sub>2</sub>FeSi alloy thin films with high spin polarization for application of magnetic tunnel junction (MTJs) for magnetoresistive random access memory (MRAM). interlayered coupling between Co<sub>2</sub>FeSi and Mn<sub>3</sub>Ge thin layers was observed in a samples whose Co<sub>2</sub>FeSi and Mn<sub>3</sub>Ge were deposited in this order.

 ${\bf Key \ words} \quad {\rm Perpendicular \ magnetic \ anisotropy, \ half-metallic \ ferromangets, \ interlayer \ magnetic \ coupling \ } \\$ 

#### 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ダリから,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 ター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 CoFeB と 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,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  $Mn_3$ Ge が非常に大きな注目を集めている.[7–9]この材料は、 2nm といっ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 Merg/cm<sup>3</sup>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  $\Delta \ge 60$ 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  $Mn_3$ 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、Mn<sub>3</sub>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 Co<sub>2</sub>FeSi(CFS) [19-24] に注目した. CFS は Mn<sub>3</sub>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らないため、これらを積層した場合良 好な CFS/Mn<sub>3</sub>Ge 界面特性が期待できる.

本研究では、CFS と Mn<sub>3</sub>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 Mn<sub>3</sub>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 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°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 Mn<sub>3</sub>Ge をそれぞれ基板温度  $T_S = 350°C$ と 400 °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 Mn<sub>3</sub>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 θ-2θ 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 Mn<sub>3</sub>Ge/CFS 二層構造

まず,  $Mn_3$ Ge 層上に CFS 層を堆積させた  $Mn_3$ Ge/CFS 二 層膜構造試料を作製した.図1に CFS と  $Mn_3$ Ge の膜厚が 100nm の試料の XRD $\theta$ -2 $\theta$  パターンを示す. $Mn_3$ Ge(002) と (004) が観測されたことから,  $Mn_3$ 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 煽り角,回転方向が面内角を表す. Mn<sub>3</sub>Ge(112)とCFS(220) が4階対称性を示したことから,これら2層が単結晶でエピ



図 1 CFS(100nm)/Mn<sub>3</sub>Ge(100nm)の試料の XRD θ-2θ パターン Fig. 1 XRD θ-2θ pattern for a CFS(100nm)/Mn<sub>3</sub>Ge(100nm) sample



図 2 CFS(100nm)/Mn<sub>3</sub>Ge(100nm)の試料の極点図解析 Fig. 2 Pole figures for a sample CFS(100nm)/Mn<sub>3</sub>Ge(100nm)

タキシャル成長していることがわかった. さらに, ピークの 位置関係から, Mn<sub>3</sub>Ge(100) 面と CFS(100) 面が, 45 度回転し 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 Mn<sub>3</sub>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 層を上に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/Mn<sub>3</sub>Ge二層膜

次に、Cr バッファ層上に CFS, Mn<sub>3</sub>Ge の順で積層した試



図 3 様々な CFS 膜厚 t を持つ Mn<sub>3</sub>Ge/CFS 二層膜の垂直方向の磁 化特性

Fig. 3 Magnetization loops for perpendicular magnetic field for Mn\_3Ge/CFS bilayers with various CFS thickness t



図 4 様々な CFS 膜厚 t を持つ CFS/Mn<sub>3</sub>Ge 二層膜の垂直方向の磁 化特性

Fig. 4 Magnetization loops for perpendicular magnetic field for CFS/Mn<sub>3</sub>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 Mn<sub>3</sub>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 3nm 以下では, CFS と/MG 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)Mn<sub>3</sub>Ge/CFS の順で積層した試料 (b)CFS/Mn<sub>3</sub>Ge の順で積層した試料
- Fig. 5 AES depth profiles for samples in which  $Mn_3Ge$  and CFS were stucked in (a) this and (b) the oposite order.

れ,界面で層間交換結合が生じた.しかし,5nmの試料では, Mn<sub>3</sub>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プロファイルを比較する.CFSとMn<sub>3</sub>Ge界面のプロファイルの傾きから,CFS/Mn<sub>3</sub>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,CFS/Mn<sub>3</sub>Geの試料でも,Coのプロファイルが,Mn<sub>3</sub>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 Mn<sub>3</sub>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. Mn<sub>3</sub>Ge/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、CFS/Mn<sub>3</sub>Ge の試料に対 応する図 6(b) では荒さが 0.7nm と比較的平坦な膜が観測さ れた.

以上より、CFS、Mn<sub>3</sub>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、Mn<sub>3</sub>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) Mn3Ge 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.積層順番に違いにより、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.

#### 献

文

[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. 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 D022-Mn3Ge 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, 薮下大嗣, 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>Gebilayered 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] 薮下大嗣,松下直輝,高村陽太,園部義明,中川茂樹,"D022-Mn3Ge 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 halfmetallic 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 Co<sub>2</sub>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<sub>1</sub>-Phase Co<sub>2</sub>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 L21ordering in full-Heusler Co<sub>2</sub>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 Co2FeSi alloy thin films using x-ray diffraction with Co Kα and Cu Kα sources, J. Appl. Phys., Vol. 107, pp. 09B111/1-3, Apr. 2010.
- [23] Y. Takamura, T. Suzuki, Y. Fujino, S. Nakagawa, "full-Heusler Co<sub>2</sub>FeSi alloy thin films with perpendicular magnetic anisotropy induced by 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 Co<sub>2</sub>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.