

## 遷移金属酸化物を用いたトンネル磁気抵抗素子の作製と特性評価

秦, 飛

九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻 : 博士後期課程

能崎, 幸雄

九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

松山, 公秀

九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

<https://doi.org/10.15017/1516210>

---

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 10 (1), pp.63-66, 2005-03-25. 九州大学大学院システム情報科学研究院

バージョン :

権利関係 :

# 遷移金属酸化物を用いたトンネル磁気抵抗素子の作製と特性評価

秦 飛\*・能崎幸雄\*\*・松山公秀\*\*

## Fabrication and Characterization of Ferromagnetic Tunnel Junction with Transition Metal Oxides

Fei QIN, Yukio NOZAKI and Kimihide MATSUYAMA

(Received December 10, 2004)

**Abstract:** A novel ferromagnetic tunnel junction with transition metal oxides has been fabricated with photo-lithographic technique. Well defined tunneling properties were observed in a novel barrier material of  $\text{TiO}_x$  with the thickness down to 2 nm. Spin dependent transport properties have been confirmed for  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_x/\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Co}/\text{NiFe}, \text{NiFe}$ ) tunnel junctions, where highest magneto-resistance (MR) change of 7% was observed for Co. Drastic improvement of field sensitivity was attained with the exchange coupled Co/NiFe bi-layer.

**Keywords:** Ferromagnetic tunnel junction, Spin dependent transport, Transition metal oxide

### 1. はじめに

種々の情報機器における代表的な補助メモリであるハードディスクの記憶密度は年々増大の一途を辿り、最近では情報家電分野等へもその用途を拡大しつつある。また、強磁性薄膜パターンを基板上に集積した磁性ランダムアクセスメモリ (MRAM) は、情報システムにおけるメモリ階層問題を回避するユニバーサルメモリの候補として精力的な研究が展開されている<sup>1)</sup>。このような次世代情報ストレージ技術において中心的な機能を果たしているのが、磁気的入力信号を電気的出力に変換する磁気抵抗素子である。なかでも、2層の強磁性薄膜を絶縁障壁の両側に対面形成したトンネル磁気抵抗 (TMR) 素子は、各強磁性層間の相対磁化角度を外部磁界で変調することにより顕著な電気抵抗変化を生じることから、高性能磁気抵抗素子として注目されている<sup>2),3)</sup>。従来の強磁性トンネル接合素子における強磁性層としては、Fe, Co, Ni あるいはこれらの合金が用いられている。強磁性トンネル接合の磁気抵抗変化率 (MR 比) は、強磁性層のスピンの偏極率に依存しているが、上記の 3d 遷移金属系材料の最大スピンの偏極率は 40% 程度であり、この値により MR 比の理論的限界が決まっている。磁気記録における記録密度の継続的な向上や、MRAM 等の次世代メモリの開発には、このような限界を打破する新しい機能材料の創出が囑望されている。up スピンバンドと down スピンバンドの片方だけにフェルミ面を有するハーフメタルは、バンド計算上はスピンの偏極率が 100%

であり、極めて高い MR 変化率を実現できる可能性がある。TMR 素子用のハーフメタル材料として、 $\text{NiMnSb}^{4)}$  等のホイスラー合金が検討されているが、未だ従来の遷移金属を超える特性は実現されていない。一方、酸化物半導体系では、 $\text{LaSrMnO}_3^{5)}$  に代表されるマンガナイトや  $\text{CrO}_2^{6)}$  等の遷移金属酸化物がハーフメタルであることが知られているが、キュリー温度が低くデバイスとしての使用温度に制約が生じる等の重大な問題を抱えている。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) は、一連の酸化物系ハーフメタルの中ではキュリー温度が最も高く (860 K)<sup>7)</sup>、耐環境性に優れた TMR 素子構成材料と考えられる。しかしながら  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を用いた TMR 素子に関する研究報告は少なく、実用的な特性の実現には至っていない。

著者らは、これまでに高品質  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜の地下金属層上への形成技術の確立<sup>8)</sup>、膜面垂直方向への電気伝導特性の評価等を行ってきた<sup>9)</sup>。本研究では、これらの研究結果に基づき、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を構成材料とする TMR 素子を作製し、顕著なトンネル磁気抵抗効果を観測したので報告する。

### 2. 実験

トンネル接合部片側の磁性層に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を使い、トンネル障壁を介した対面磁性層には、スピンの偏極率が既知の Co, NiFe を用いた。トンネル障壁材料としては、3d 電子を準局在状態に持つと考えられている  $\text{TiO}_x$  を用いた。接合部を構成する 3 層の成膜は多元マグネトロンスパッタリング装置により連続して行った。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  膜の成膜条件及び下地電極構成材料は、バルク単結晶における電気伝導度と飽和磁化を目標値として最適化を行ない、以下

平成 16 年 12 月 10 日受付

\* 電子デバイス工学専攻博士後期課程

\*\* 電子デバイス工学部門

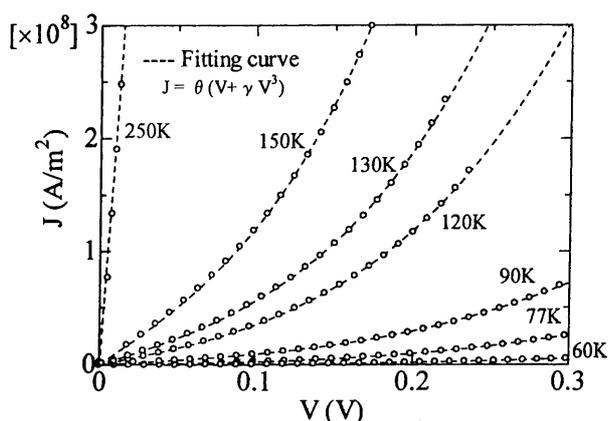


Fig. 1 V-I properties of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm)/TiO<sub>x</sub>(2 nm)/Co(50 nm) measured at various temperatures ranged from 60 to 250 K. The broken lines represent fittings to the Simmons theory.

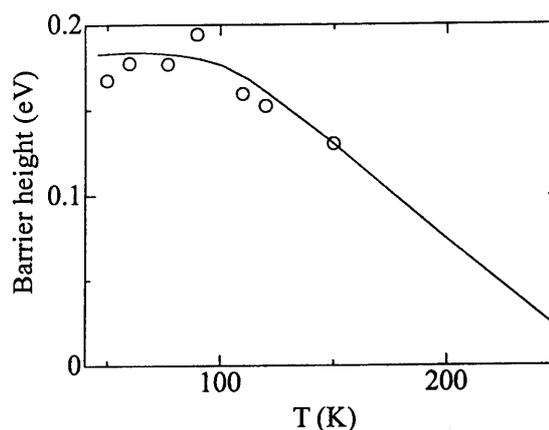


Fig. 2 Temperature dependence of tunneling barrier height of TiO<sub>x</sub> with the film thickness of 2 nm.

のように設定した：1)成膜時基板温度 573 K, 2)投入電力 180 W (4.1 W/cm<sup>2</sup>), 3) Ar 圧 6×10<sup>-3</sup> Torr, 4) 下地金属層 Cr(45 nm)/Cu(300 nm). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のスパッタリングには, 焼結 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ターゲットを用い Ar 雰囲気中で行っている. X線回折パターンのピーク位置から, 成膜後の組成が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 単相であることを確認している. 素子の微細加工は光学露光と Ar イオンミリングにより行った. 上下電極層間の電気的絶縁にはスパッタ SiO<sub>2</sub> 膜を用い, 直径 5 μm のコンタクトホールにより接合部の電流路を規定した. 電気伝導測定は直流 4 端子法により行なった. 評価結果の信頼性を期すため, 1 × 1 cm<sup>2</sup> の基板上に同一設計の 6 素子を配し, 各素子の電気抵抗測定により標準的な特性の素子を選択したうえで詳細な電気伝導特性評価を行っている. 比較のため, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 単層膜についても膜面垂直方向の電気伝導特性と磁気抵抗測定を行った.

### 3. 結果と考察

作製した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm)/TiO<sub>x</sub>(2 nm)/Co(50 nm)-TMR 素子の V-I 特性を Fig. 1 に示す. 図中のプロット点は実験値を, 破線は以下に示す Simmons の理論式へのフィッティング曲線を表している<sup>10)</sup>.

$$J = \theta(V + \gamma V^3) \quad (1)$$

$$\theta = \frac{\alpha\beta\Phi^{\frac{1}{2}}}{d} \exp(-ad\Phi^{\frac{1}{2}}) \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{(ade)^2}{96\Phi} - \frac{ade^2}{32} \left(\frac{1}{\Phi}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

ここで  $\Phi$  はトンネル障壁の高さ,  $d$  はトンネル障壁の幅にそれぞれ対応している. また,  $\alpha = 4\pi(2m)^{\frac{1}{2}}/h$ ,  $\beta = e^2/4\pi h$  である.  $m$ ,  $e$  はそれぞれ電子の質量及び電荷,  $h$  はプランクの定数を表す. 図に示されるように, 低電圧範囲 (<0.3 V) における V-I 特性の実験結果は, 式(1)と良く一致しており, 2 nm の TiO<sub>x</sub> を介したトンネル伝導が実現されていることが示唆される. Fig. 2 に, 各温度における V-I 特性を(1)式にフィッティングすることにより求めた障壁高さ  $\Phi$  と温度の関係を示す.  $\Phi$  の値は 90 K での 0.19 eV から, 300 K での 0.02 eV まで, 温度の増加に伴い減少している. これは高温下では熱活性による伝導の寄与により, 実効的な障壁高さが低下したためと考えられる.

Fig. 3 に Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(50 nm)/TiO<sub>x</sub>(2 nm)/Co(50 nm)-TMR 素子について 300 K で測定した磁気 (MH) ヒステリシスと磁気抵抗 (MR) ヒステリシスを示す. MH ヒステリシスは, 一段階の磁化変化を示していることから, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 層と Co 層は層間磁気結合により, ほぼ同時に磁化反転していることが分かる. 保磁力は約 110 Oe であり, 各磁性層の保磁力の平均値にほぼ等しい. 層間結合の原因としては, 界面凹凸に起因する静磁気結合やトンネル障壁部における磁氣的ピンホール等が考えられる. MH 曲線が保磁力近傍で急激に変化しているのに対し, MR 曲線は -4.2 ~ +4.2 kOe (Fig. 3 には -2 k ~ +2 kOe の測定結果を示している) の磁界掃引範囲全体にわたり緩やかに変化している. 単層の Co 及び Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 膜は各々 30 Oe, 700 Oe 程度で磁化が飽和することを考慮すると, 技術磁化過程に起因する通常の TMR 効果では, 両磁性層の磁化変化が生じない 700 Oe 以上の磁界掃引時には MR 変化が生じないことになる. しかしながら, 今回の実験結果では, 700 Oe から 4.2 kOe への磁界増加により, 全 MR 変化の 70% 程度の MR 変化が生じてい

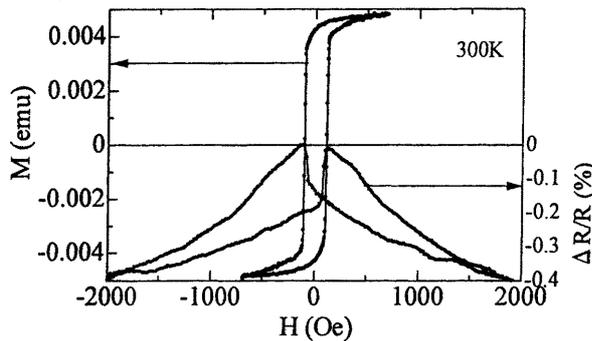


Fig. 3 MH and MR hysteresis curves of a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm)/ $\text{TiO}_x$  (2 nm)/Co (50 nm).

る。このような見かけ上の磁化変化を伴わないMR変化は、印加磁界による逆位相グレイン<sup>11)</sup>の磁化飽和や、マグノン散乱の抑制効果によるものと考えられるが、詳細については今後の検討課題である。

Fig. 4に300 K及び77 Kで測定した $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm)/ $\text{TiO}_x$  (2 nm)/Co (50 nm)-TMR素子のMRヒステリシスを示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 層におけるスピン依存伝導の寄与と、トンネル接合部におけるTMR効果の寄与を区別するために、別途作製した $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm)単層膜の膜面垂直方向磁気抵抗(CPP-MR)の測定結果を併せて示している。TMR, CPP-MRいずれにおいても、そのMR変化率は、300 Kに比べ77 KではMR変化率が著しく増大していることが分かる。77 Kと300 KにおけるMR変化率の比は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 単層膜では3.1であるのに対し、接合全体では11.5であることから、CPP-MRに比べTMRの温度依存性が特に顕著であることが示唆される。Fig. 3(a)に示されるように、300 Kでは700 Oe以上の磁界に対する接合部全体の抵抗変化は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 単層膜についての測定結果と一致していることから、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 単層膜における逆位相グレインの飽和やマグノン散乱の抑制は、300 KにおけるTMRには寄与していないことが分かる。一方、77 Kでは全磁界範囲において、接合部のMR変化が $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 単層膜の抵抗変化に比べて著しく増加しており、上記の効果がTMRの向上に寄与していることが示唆される。

Fig. 5に30 K~150 Kの範囲で測定したMR変化率の温度依存性を示している。ここでは、極低温磁気抵抗測定装置における最大磁界印加強度の制約上、Co層のみを反転した際のマイナーMRヒステリシス(挿入図参照)の測定結果からMR変化率を求めている。MR変化率は120 Kで最大となり、この温度より低温側では30 Kまで単調に減少している。低温側でのMR変化の減少は、低温下でトンネル抵抗が著しく増大するため、トンネル電流が電氣的ピンホール部に局所化することが原因と考え

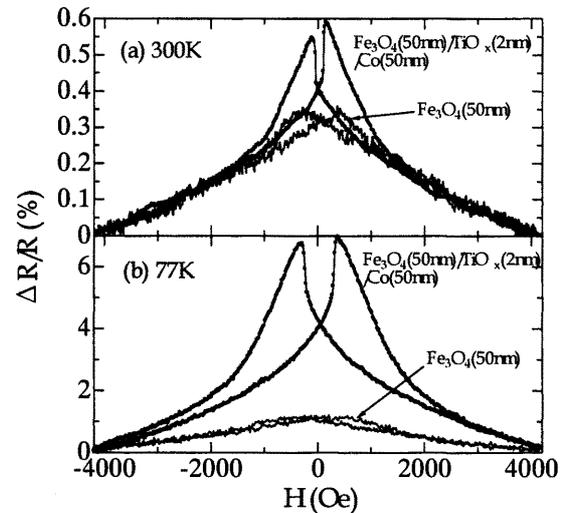


Fig. 4 MR curves of a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm)/ $\text{TiO}_x$  (2 nm)/Co (50 nm) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm) at 300 K and 77 K.

られ、Matsuda等によっても同様の傾向が報告されている<sup>12)</sup>。また、MR変化率が最大となる温度は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 膜のVerwey温度とほぼ一致しており、Gridin等により報告されている単結晶 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ についての実験結果と一致する<sup>13)</sup>。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm)/ $\text{TiO}_x$  ( $t = 2, 4$  nm)/Co (50 nm)-TMR素子におけるMR変化率のバイス電圧依存性をFig. 6に示す。図から分かるようにMR変化率は $V_b$ の増加に伴い単調に減少している。これは、高いバイス電圧下でのトンネル過程におけるスピンフリップによるものと考えられる。 $t = 2, 4$  nmの二つの素子の実験結果を比較すると、MR変化率自体は $\text{TiO}_x$ 層厚の大きな素子では著しく低下しているが、MR変化率を規格化して比較すると、 $V_b$ の増大に伴うMR変化率の減少割合については、両者の差が比較的小さいことが分かる。

Fig. 7に種々の強磁性金属層構成材料について測定した磁界感度(MR変化/磁界変化)の比較を示している。挿入図には、各強磁性金属層の保磁力を示している。強磁性金属層にNiFeを用いた $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm)/ $\text{TiO}_x$  (2 nm)/NiFe (50 nm)-TMR素子では、Coを用いた素子(Fig. 4)に比べ保磁力が125 Oeから68 Oeに著しく低減されたが、同時に、MR変化が低下したため、磁界感度としては改善効果が得られなかった。NiFe層を用いた場合のMR変化の低下は、NiFeのスピン偏極率が25%であり、Coの場合の35%に比べて小さいことが原因と考えられる。そこで、MR変化の増大と保磁力の低減を両立させるため、Co層とNiFe層をからなる交換結合膜Co (10 nm)/NiFe (50 nm)を強磁性金属層とした

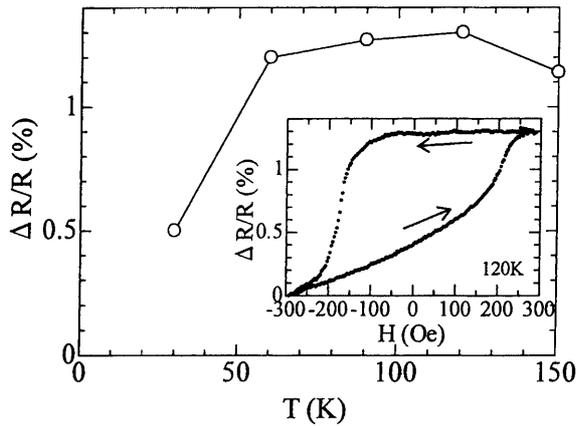


Fig. 5 Temperature dependence of MR values. Insert: MR curve at 120 K.

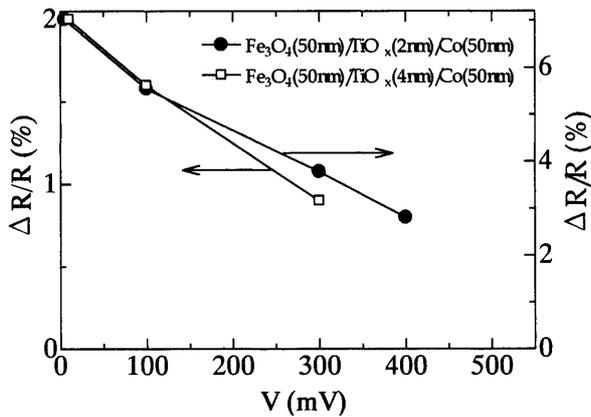


Fig. 6 Bias dependence of MR values with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm)/ $\text{TiO}_x$  (2 nm)/NiFe(50 nm) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm)/ $\text{TiO}_x$  (4 nm)/NiFe(50 nm).

TMR 素子を作製し特性評価を行った。その結果  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm)/ $\text{TiO}_x$  (2 nm)/Co(10 nm)/NiFe(50 nm) の層構成から成る TMR 素子において、保磁力 98 Oe, MR 変化率 1.1% の良好な特性が得られ、3 倍以上の磁界感度の向上が実現された。

#### 4. ま と め

多元マグネトロンスパッタリングによる成膜と Ar イオンリングによる微細加工により、遷移金属酸化物を機能層とする  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_x/\text{M}$  (M=Co, Co/NiFe, NiFe) TMR 素子を作製し、動作特性評価を行った。層厚 2 nm の超薄  $\text{TiO}_x$  が、実用的なバイアス電圧下で安定なトン

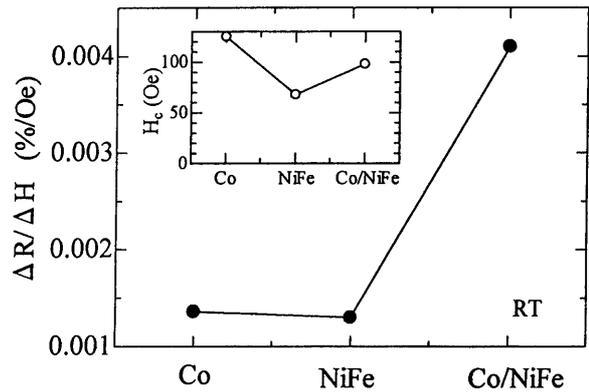


Fig. 7 Comparison of field sensitivity for tunnel junction with various ferromagnetic layers.

ネル障壁として機能することを明らかにし、そのトンネル障壁高さを理論式とのフィッティングより求めた。強磁性金属層として Co を用いた  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (50 nm)/ $\text{TiO}_x$  (2 nm)/Co(50 nm) 素子において最大 7% の MR 変化が得られた。また、高スピン偏極率を持つ Co と低保磁力の NiFe から構成される交換結合 2 層膜を用いることにより、磁界感度の向上が図れることを示した。

#### 参 考 文 献

- 1) 松山公秀, 応用物理, 第 69 巻, 第 9 号, 1074 (2000).
- 2) T. Miyazaki, and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater., 139, L231 (1995).
- 3) J.S. Modera, L.R. Kinder, T.W. Wong, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett., 74, 3273 (1995).
- 4) C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, J. Appl. Phys., 81, 5515 (1997).
- 5) J.M.D. Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J.P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaures, Phys. Rev. Lett., 82, 4288 (1999).
- 6) H. Tanaka, J. Zhang, T. Kawai, Phys. Rev. Lett., 88, 027204 (2002).
- 7) X.W. Li, A. Gupta, G. Xiao, and G.Q. Gong, J. Appl. Phys., 83, 7049 (1998).
- 8) F. Qin, Y. Nozaki, and K. Matsuyama, J. Magn. Magn. Mater., 272-276, e1835-e1837 (2004).
- 9) F. Qin, Y. Nozaki, and K. Matsuyama, J. Appl. Phys., to be published.
- 10) J.G. Simmons, J. Appl. Phys., 34 1793 (1963).
- 11) W. Erestein, T.T.M. Palstra, S. S. Saxena, and T. Hibma, Phys. Rev. Lett., 88, 247204 (2002).
- 12) H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune, and H. Sakakima, Jpn. J. Appl. Phys., 41, L387 (2002).
- 13) V.V. Gridin, G.R. Hearne, and J.M. Honig, Phys. Rev. B, 53, 15518 (1996).