



Title	Co基ホイスラー合金薄膜を用いた電流面直型巨大磁気抵抗素子におけるスピン依存伝導特性
Author(s)	井上, 将希
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14128号
Issue Date	2020-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14128
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/82841
Type	doctoral thesis
File Information	Masaki_Inoue.pdf



博士論文

Co 基ホイスラー合金薄膜を用いた
電流面直型巨大磁気抵抗素子における
スピン依存伝導特性

Spin-dependent transport properties of current-perpendicular-to-plane
giant magnetoresistance devices with Co-based Heusler alloy thin films

北海道大学大学院情報科学研究科

井上 将希

令和 2 年 2 月

目次

第 1 章 序章	1
1.1. 背景	1
1.1.1. スピントロニクス	1
1.1.2. HDD における読み出しヘッドの変遷	2
1.1.3. 電流面直型巨大磁気抵抗(CPP GMR)素子	3
1.1.4. ハーフメタル強磁性体	4
1.1.5. Co 基ホイスラー合金	6
1.2. 本研究の目的	9
1.3. 本論文の構成	10
第 1 章の参考文献	12
第 2 章 実験方法	17
2.1. 素子作製方法	17
2.1.1. GMR 積層構造の成膜方法	17
2.1.2. CPP GMR 素子の作製方法	19
2.2. 測定方法	23
2.2.1. 磁気抵抗特性	23
2.2.2. スピン移行トルクによるスイッチング特性	24
第 3 章 Co₂MnSi を用いた CPP GMR 素子における磁気抵抗特性に対する薄膜組成の影響	25
3.1. はじめに	26
3.2. 実験方法	27
3.2.1. 層構造	27
3.2.2. CPP GMR 素子の作製	28
3.2.3. MR 特性の評価	28
3.3. 実験結果	29
3.3.1. TEM による結晶構造解析	29
3.3.2. MR 比に対する極薄 CoFe 挿入層の膜厚依存性	30
3.3.3. MR 比に対するアニール温度依存性	32
3.3.3. MR 比に対する CMS 薄膜の Mn 組成依存性	34
3.3.4. MR 比に対する温度依存性	36
3.4. 考察	38
3.5. まとめ	41
第 3 章の参考文献	42

第 4 章	Co₂MnSi を用いた CPP GMR 素子における磁気的カップリングの起源	45
4.1.	はじめに	46
4.2.	実験方法	48
4.2.1.	層構造	48
4.2.2.	CPP GMR 素子の作製	49
4.2.3.	MR 特性と STT 特性の評価	49
4.3.	実験結果	50
4.3.1.	MR 特性と STT 特性の比較	50
4.3.2.	90°カップリングの強さに対する Mn 組成依存性と極薄 CoFe 層挿入の効果	52
4.3.3.	90°カップリングの強さに対する温度依存性	53
4.3.4.	MR 比の Mn 組成依存性	54
4.4.	考察	56
4.5.	まとめ	59
	第 4 章の参考文献	60
第 5 章	Co₂Fe(Ga,Ge)を用いた CPP GMR 素子における磁気抵抗特性に対する薄膜組成の影響	63
5.1.	はじめに	64
5.2.	実験方法	65
5.2.1.	層構造	65
5.2.2.	CPP GMR 素子の作製	67
5.2.3.	MR 特性の評価	67
5.3.	実験結果	68
5.3.1.	TEM による結晶構造解析	68
5.3.2.	MR 比に対するアニール温度依存性	69
5.3.3.	MR 比に対する上部 CFGG 強磁性電極の膜厚依存性	71
5.3.4.	MR 比に対する極薄 NiAl 挿入層の膜厚依存性	72
5.3.5.	MR 比に対する CFGG 薄膜の Ge 組成依存性	73
5.4.	考察	74
5.5.	まとめ	77
	第 5 章の参考文献	78
第 6 章	まとめ	79
	謝辞	81
	研究業績目録	82

第 1 章 序章

1.1. 背景

1.1.1. スピントロニクス

現在の情報化社会を支えている各種デバイスの情報処理能力の向上は、シリコン MOS (metal-oxide-semiconductor) トランジスタのスケーリングによる高速化、高機能化により実現されてきた。1971 年の最初の 4 bit マイクロプロセッサ以来、約 18 ヶ月で集積度が 2 倍になるというムーアの法則に従って、半導体デバイスのサイズは縮小している。その結果、シリコンデバイスが高性能化し、携帯電話やパソコンなどの情報端末の性能は飛躍的に向上した。現在ではデバイスサイズの縮小に伴い、デバイス製造に莫大なコストがかかるという問題や、シリコン MOS トランジスタの微細化そのものの物理的な限界が表れてきており、微細化による高性能化が困難になりつつある。このため、Si よりも電子・ホール移動度の高い材料をチャネルとして用いることや、3 次元化したデバイス構造、MOS 構造の絶縁膜に高誘電材料を用いることにより、従来のスケーリング則を維持しようとする技術が研究されている。一方で、スケーリング則によらないデバイスの高機能化、高性能化を目指し、新しい動作原理に基づいた新機能デバイスの研究が進められている。その一例としてスピントロニクスが挙げられる。

スピントロニクスは従来のエレクトロニクスで用いられる電子の電荷に加えて、電子のスピンを活用することで従来にない機能を持ったデバイスの創出を目指す分野である。現在、このスピントロニクス分野が注目されている理由として、スピントロニクスデバイスが本質的に、不揮発性、低消費電力性、さらに、書き換え可能な論理機能を有するためである[1,2]。不揮発性は強磁性電極の有するヒステリシス特性に由来する。2007 年にノーベル物理学賞を受賞した A. Fert と P. J. Grünberg ら、それぞれのグループによる巨大磁気抵抗 (GMR : giant magnetoresistance) 効果の発見は、この分野の研究を活発にした代表的な研究成果の一つである[3,4]。GMR を利用した素子は 10 年程度で磁気記憶ディスクの読み出しヘッドとして実用化され、磁気記憶ディスクの記憶密度の向上に貢献した。また、同じく代表的なスピントロニクスデバイスの一つである強磁性トンネル接合 (MTJ : magnetic tunnel junction) は、不揮発、高速、低消費電力の RAM (Random Access Memory)、すなわち、MRAM (magnetic random access memory) として研究開発が行われ製品化されている[5]。また、不揮発性に伴い、論理回路の中に、MTJ をメモリとして組み込む事により、論理 LSI の低消費電力化にも有効である。さらに、電界効果トランジスタ (FET : Field effect transistor) のソース

電極およびドレイン電極を強磁性電極により構成するスピントランジスタ[6]において、両電極の磁化の配置を平行か反平行かの 2 通りに制御する事により、論理機能を書き換え可能とし、かつ、この書き換えられた論理機能を不揮発にする事が可能となる。このように、スピントロニクスデバイスは様々な場面で研究され、製品化されている。特に、GMR 素子や MTJ 素子はハードディスクドライブ(HDD : Hard Disk Drive)の読み出しヘッドとして古くから使われてきた。

1.1.2. HDD における読み出しヘッドの変遷

現行の HDD の読み出しヘッドは、MgO トンネルバリアと CoFeB 強磁性電極を用いたコヒーレントトンネリングを活用する CoFeB/MgO/CoFeB MTJ が用いられている。現在使用されている HDD の面記録密度は約 1 Tbit/inch² で、ディスク上の磁化の領域は非常に小さくなっている。1 bit 当たりの面積は 25 nm × 25 nm 程度となり、このような小さい領域からの漏れ磁束を検出するためのより小型で高感度な読み取り用磁気ヘッドの開発が求められている。

HDD の読み取りセンサーの技術的な遷移を概観すると、1990 年代前半に異方性磁気抵抗(AMR : anisotropic magnetoresistance)効果を用いた AMR ヘッドが製品化され、次に 1990 年代の後半に GMR 効果を用いた GMR ヘッドが製品化された。この時の GMR ヘッドは、強磁性電極(F)/非磁性金属層(N)を繰り返した多層膜に対して平行に電流を流す current-in-plane (CIP) 方式のものであった (CIP GMR 素子)。さらに、2007 年頃に、上記の MgO をトンネルバリアとして用いた MTJ におけるトンネル磁気抵抗 (TMR : tunnel magnetoresistance) 効果を用いた MgO-MTJ を用いた TMR ヘッドが製品化された。

HDD の磁気再生ヘッドに MgO 層が用いられているのは、MgO トンネル層によるスピントフィルタ効果により高い MR 比、すなわち、高感度化が達成できるためである。しかしながら、TMR ヘッドでは素子面積 A の低減につれ、素子抵抗 R が増大する結果、高速応答が困難となり、また、ノイズの発生も大きくなる。そのため、次世代磁気読み出しヘッドには、低い $R \cdot A$ 積と高い MR 比の両立が求められているが、現行の MgO-MTJ を用いた TMR ヘッドでは次世代の大容量 HDD、特に 2 Tbit/inch² 以降の HDD において必要とされる低い $R \cdot A$ 積を達成できない[7]。図 1.1 に 2 Tbit/inch² の HDD の磁気ヘッドに必要な MR 比と $R \cdot A$ 積の範囲と現行の MgO MTJ の MR 比と $R \cdot A$ 積の実験結果を示す。図 1.1 に示すように MgO MTJ の場合では、MR 比と $R \cdot A$ 積の有用な範囲に到達できない。そこで、MgO トンネル層を非磁性金属層で置き換えた、F/N/F の 3 層構造からなる電流面直型(current-perpendicular-to-plane)巨大磁気抵抗(GMR)素子 (CPP GMR 素子)に注目が集まっている。

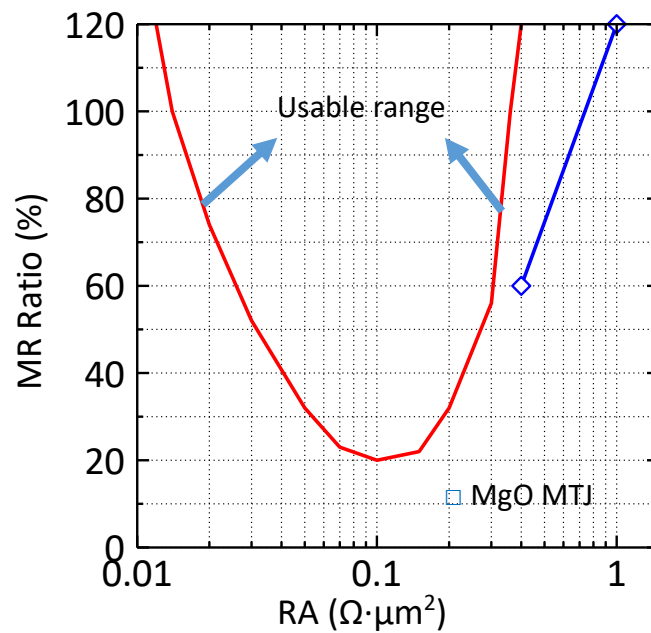


図 1.1.2 Tbit/inch² の HDD の磁気ヘッドに必要な MR 比と $R \cdot A$ 積の範囲[7]. 青色は MgO-MTJ における MR 比と $R \cdot A$ 積の実験結果. MgO-MTJ を用いた場合は, 2 Tbit/inch² に必要な範囲には入らない.

1.1.3. 電流面直型巨大磁気抵抗(CPP GMR)素子

CIP GMR 素子は多層膜にすることで高い MR 比を実証できるが, 反強磁性結合を用いた構造であるため, 強磁性層の磁化を平行状態にするために強い磁場が必要であり, また, 多層膜に対して平行に電流を流すため, 微細な素子にすることが困難であった. これらの問題を解決できるのが, F/N/F の 3 層構造からなる素子構造であり, 素子の膜面に垂直方向に電流を流すことが特徴である CPP GMR 素子である. CPP GMR 素子の構造とその特徴を示す模式図を図 1.2 に示す. CPP GMR 素子は上下電極の保磁力差を着けるか, 交換バイアス層を層構造に組み込む構造のため, 磁場を印加することで上下電極の磁化配置をスイッチングできる. 電子を CPP GMR 素子に対して面直に流した際, 強磁性電極の磁化方向と逆方向のスピンの状態の電子は, そのまま強磁性層を通過することができる(ここで, 電子のスピンの方向とそれによる磁気モーメントの方向は逆向きであることに注意). 一方, 強磁性層の磁化方向と同方向のスピンの状態の電子は, 界面で反射する性質を持つ. よって, 向かい合う強磁性層の磁化方向が平行である場合は, 素子に流れてきた電子はそのまま素子を通過する. しかし, 向かい合う強磁性層の磁化方向が反平行である場合は, 素子に流れてきた電子は 2 つ目の強磁性層の界面で反射されるため, 流れてきた電子の一部しか素子を通過できない. 以上の原理により, R_P は低抵抗に R_{AP} は高抵抗となる. ここで, R_P は向かい合う強磁性電極の磁化配置が平行の時の抵抗を, R_{AP} は反平行の時の抵抗である.

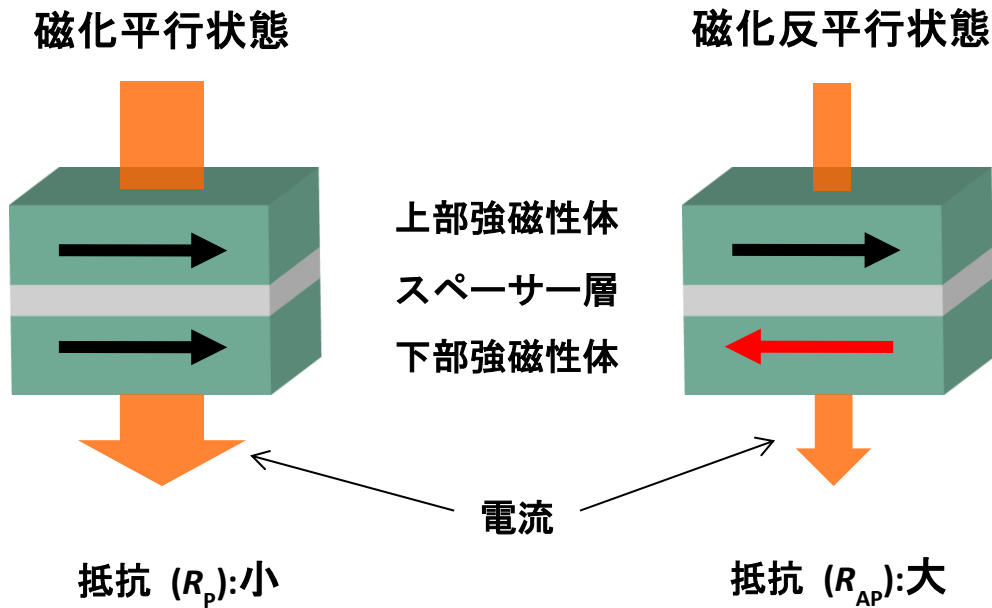


図 1.2. CPP GMR 素子の構造と特徴を示した模式図. R_P は低抵抗に R_{AP} は高抵抗となる.
ここで, R_P は向かい合う強磁性電極の磁化配置が平行の時の抵抗, R_{AP} は反平行の時の抵抗である.

CPP GMR 素子では先に述べた様に全層が金属からなる素子構造のため RA 積の低減に関しては有利であるが, 強磁性電極に CoFe や Fe を用いた CPP GMR 素子では MR 比が数%程度しか得られていない. MR 比を増大させるにはスピン偏極率の大きな強磁性体を用いることが有効であり, そのような強磁性体としてハーフメタル強磁性体と呼ばれる物質群が知られている.

1.1.4. ハーフメタル強磁性体

ハーフメタル強磁性体は高いスピン偏極率を持つ最も有望な材料の 1 つである. ハーフメタル強磁性体のスピン依存状態密度の模式図を図 1.3 に示す. スピン偏極率を P とすると, P は

$$P = \frac{D_M(E_F) - D_m(E_F)}{D_M(E_F) + D_m(E_F)},$$

と定義される量である. ここで, $D_M(E_F)$ と $D_m(E_F)$ はフェルミレベル(E_F)での, 多数スピンバンドと少数スピンバンドのそれぞれの状態密度である. 図 1.3 に示すように, ハーフメタル強磁性体はフェルミレベルにおいて一方のスピンバンドについてのみ状態を有し, 他方

のスピンドバンドについては状態が無く、エネルギーギャップが存在する．そのため、ハーフメタル強磁性体の P は 1 になる．一方で、代表的な強磁性材料である Fe については $P=0.40$ 程度である．

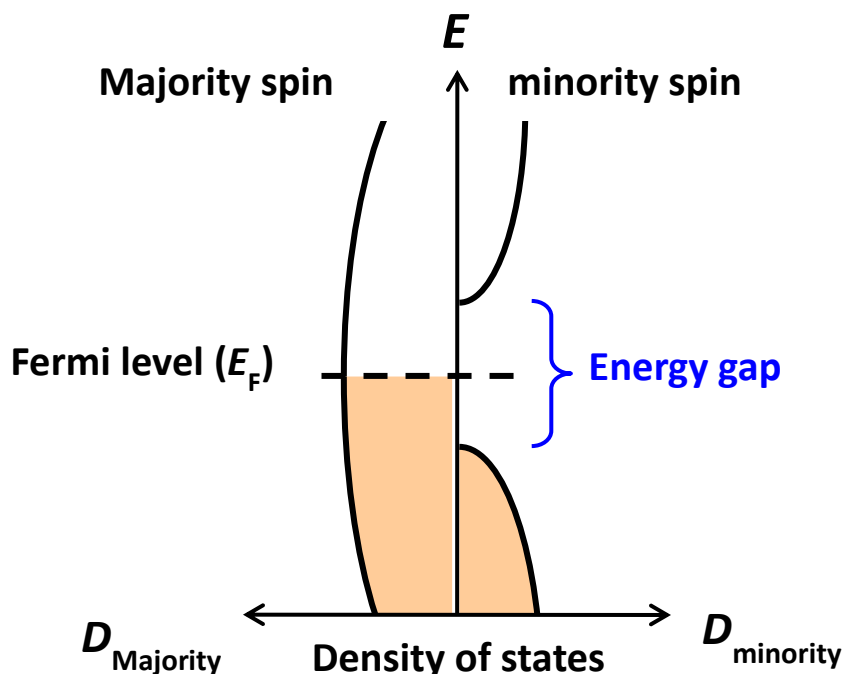


図 1.3. ハーフメタル強磁性体における状態密度の模式図．ハーフメタル強磁性体は、フェルミレベル近傍において、多数スピンドバンドには状態を有し、少数スピンドバンドには状態が無く、エネルギーギャップが存在する．そのため、ハーフメタル強磁性体のスピンド偏極率は理想的に 1 である．

de Groot らは 1983 年に NiMnSb や PtMnSb といった $C1_b$ 構造であるハーフホイスラー合金がハーフメタル強磁性体であることを理論的に予測した[8]．それ以来、多くの物質がハーフメタル強磁性体であると予測された．マグネタイト[9]や、ペロブスカイト構造を持つ LaCaMnO や LaSrMnO といった希土類酸化物[10]、正方晶のルチン構造を持つ CrO_2 [11] などハーフメタル強磁性体の一種である．しかしながら、これらの材料は、強磁性転移温度が室温よりも低い室温でデバイスには使用できない．室温で動作するデバイスを作製するには強磁性転移温度が室温よりも十分に高い必要がある．そこで、ハーフメタル強磁性体であり、強磁性転移温度が室温よりも十分に高い Co 基ホイスラー合金が注目を浴びている[12-15]．

1.1.5. Co 基ホイスラー合金

Co 基ホイスラー合金(Co_2YZ , Y は通常, 遷移金属, Z は主族元素)はスピントロニクスデバイスの強磁性電極として, 大変注目を浴びている. Co 基ホイスラー合金は図 1.4 に示すように規則化したとき L2_1 構造の結晶構造をとる. L2_1 構造は異なる 4 つの面心立方格子 (fcc : face-centered cubic) が入り子になっている構造である. 4 つの原子は, Co 原子が $(1/4, 1/4, 1/4)$ と $(3/4, 3/4, 3/4)$, Y 原子が $(0, 0, 0)$, Z 原子が $(1/2, 1/2, 1/2)$ を起点とし, fcc 構造となっている. L2_1 の結晶構造に対して, Co_2YZ を構成する Y と Z の原子がランダムに入れ替わった場合は B2 構造となり, すべての原子がランダムに入れ替わった場合は A2 構造となる. Co 基ホイスラー合金薄膜のスピントロニクスデバイスへの応用の研究は 2000 年台の前半から活発になり, MTJ[16-29]や GMR[30-43]デバイスに応用され, さらに最近では, 半導体チャネルへのスピン注入のスピン源[44-51]としても応用されており, これらのデバイス応用において, 優れたデバイス特性が報告されている.

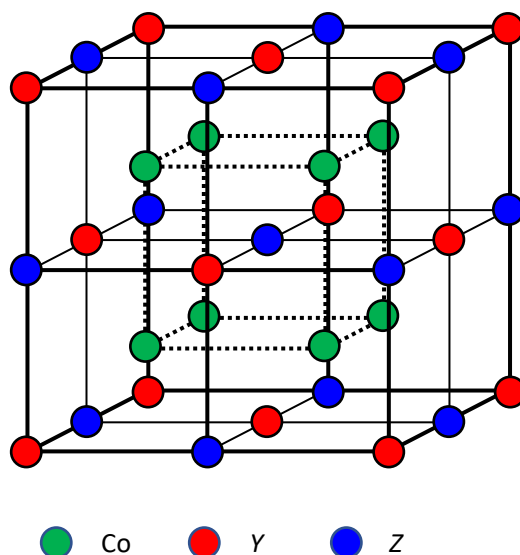


図 1.4. Co 基ホイスラー合金の結晶格子の模式図. 規則化したとき L2_1 構造の結晶構造となる. L2_1 構造は異なる 4 つの面心立方格子 (fcc : face-centered cubic) が入り子になっている構造であり, 4 つの原子は, Co 原子が $(1/4, 1/4, 1/4)$ と $(3/4, 3/4, 3/4)$, Y 原子が $(0, 0, 0)$, Z 原子が $(1/2, 1/2, 1/2)$ を起点とし, fcc 構造となっている.

一方で、Co 基ホイスラー合金のハーフメタル性を十分に活かすためには、ハーフメタル性に対する構造欠陥を明らかにすることが重要である。Picozzi らは、第一原理計算より、Co 基ホイスラー合金の一種である Co_2MnSi (CMS) において、Co 原子が Mn サイトを置換する Co_{Mn} アンチサイトの影響によりフェルミレベル近傍に少数スピンバンド中に状態を有し、それが CMS のハーフメタル性を阻害することを理論的に明らかにした[52]。図 1.5 に Picozzi らの CMS のハーフメタル性に関する計算結果について示す。図 1.5(a) に Mn 原子が Co サイトを置換する Mn_{Co} アンチサイトが生じている場合の状態密度とエネルギーの関係図を示す。また、図 1.5(b) には Co_{Mn} アンチサイトが生じている場合の状態密度とエネルギーの関係図を示す。図から分かるように、 Mn_{Co} アンチサイトが生じている場合は少数スピンバンドには状態が無いためスピン偏極率に影響はない。一方で、 Co_{Mn} アンチサイトが生じると、少数スピンバンドに状態ができる。このことから、 Co_{Mn} アンチサイトが存在する場合、スピン偏極率が低下することが分かる。

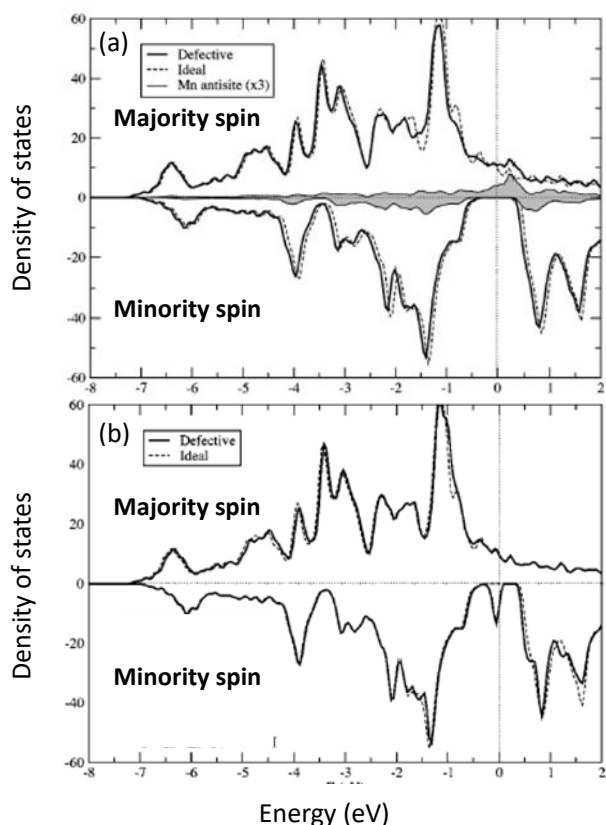


図 1.5. Co_2MnSi の多数スピンバンドと少数スピンバンドにおける状態密度とエネルギーの関係図[52]。 (a) Mn_{Co} アンチサイトが生じる場合。 (b) Co_{Mn} アンチサイトが生じる場合。 Mn_{Co} アンチサイトが生じている場合は少数スピンバンドには状態が無くスピン偏極率に影響はない。一方で、 Co_{Mn} アンチサイトが生じると、少数スピンバンドに状態ができる。これにより、 Co_{Mn} アンチサイトが存在する場合、スピン偏極率が低下することがわかる。

Ishikawa らは、CMS を用いた MTJ 素子における、TMR 比に対する CMS 薄膜の Mn 組成依存性を調べることで、CMS 薄膜が Mn-deficient な組成において Co_{Mn} アンチサイトが引き起こされ、また、Mn-rich な組成では Co_{Mn} アンチサイトが抑制され、ハーフメタル性が向上することを明らかにした[20,24-26]. 図 1.6 に CMS を用いた MTJ 素子における、TMR 比に対する CMS 薄膜の Mn 組成依存性を示す. 図 1.6 に示すように、Mn 組成を増加させるにつれて、TMR 比が向上した. この結果は Mn 組成を増加させることで、構造欠陥である Co_{Mn} アンチサイトが抑制され、CMS 薄膜のスピンの偏極率が向上した結果であると報告されている. 同様に、Liu らは 4 元系の $\text{Co}_2(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ (CMFS)においても、(Mn + Fe)-rich な組成において、アンチサイトが抑制されハーフメタル性が向上することを明らかにした[27,28]. これらの発見により、Mn-rich な組成の CMS 電極を用いた CMS/MgO/CMS MTJs (CMS MTJs)では 4.2 K で 1995%、室温では 354%に達する TMR 比[25]を、Mn-rich に少量の Fe を添加した CMFS 電極を用いた CMFS/MgO/CMFS MTJ では 4.2K で 2610%、室温では 429%に達する非常に高い TMR 比[27,28]が実証されている.

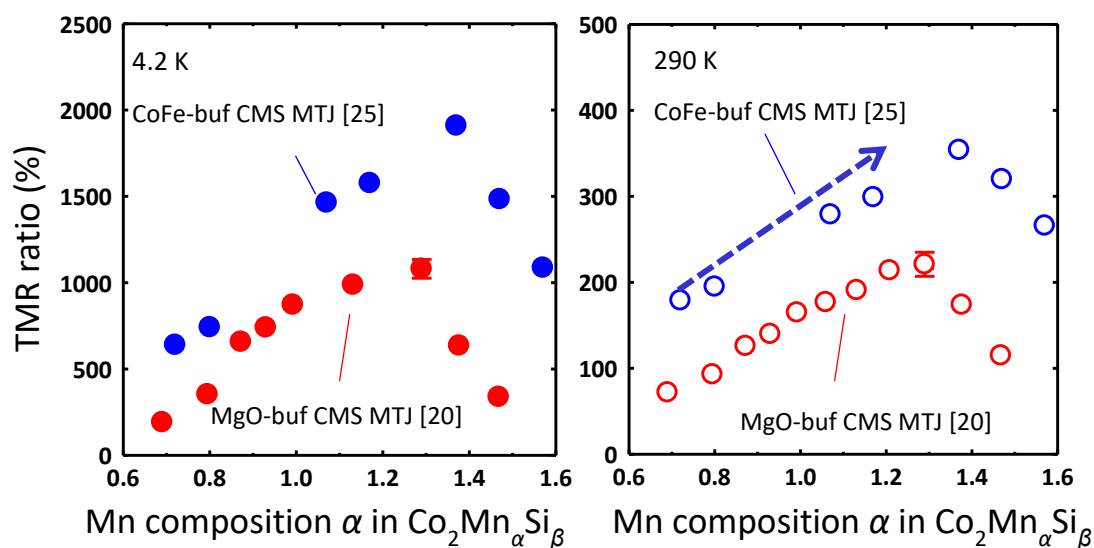


図 1.6. CMS 薄膜を用いた MTJ 素子の 4.2 K および 290 K の TMR 比に対する Mn 組成依存性 [20,25]. Mn 組成が増加するにつれて、TMR 比が向上した. この結果は Mn 組成を増加させることで、構造欠陥である Co_{Mn} アンチサイトが抑制され、CMS 薄膜のスピンの偏極率が向上した結果である.

これらの報告を契機に、Picozzi らが指摘した Co_{Mn} アンチサイトによる構造欠陥のハーフメタル性への影響を明らかにするために、CMS や CMFS, Co_2MnGe (CMG) のハーフメタル性に対する薄膜組成の影響に関して、様々な方法で調べられた。具体的には、CMS, CMG 及び CMFS のハーフメタル性について、MTJ の TMR 比[20,24-28]や飽和磁化[26,28], 表面のスピンの偏極率[53], X 線吸収分光法 (x-ray absorption spectroscopy) や X 線磁気円二色性 (x-ray magnetic circular dichroism) を用いた磁化状態[54-56], 低エネルギーのスピンの分解 (spin-resolved low-energy) や硬 X 線高電子分光法 (hard x-ray photoelectron spectroscopy) を介した電子状態[57-59]などの観点から調べられている。これらの実験および第一原理計算から、Mn-deficient な組成において Co_{Mn} アンチサイトが引き起こされ、 Co_{Mn} アンチサイトが CMS のハーフメタル性に有害であること、また、Mn-rich な組成を用いることで、 Co_{Mn} アンチサイトが抑制され、スピンの偏極率が向上することが明らかとなった。

このように、Co 基ホイスラー合金のハーフメタル性を十分に活かすには Co アンチサイトを抑制することが重要であることが分かっているが、ホイスラー合金を用いた CPP GMR 素子における薄膜組成の影響に関する研究は十分なされておらず、Li らの $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge}, \text{Ga})$ についての報告[43]のみである。そのため、ホイスラー合金を用いた CPP GMR 素子では、Co 基ホイスラー合金の利点を十分に活かしていない可能性がある。

1.2. 本研究の目的

これらの背景を基に、本研究の目的は Co 基ホイスラー合金を用いた CPP GMR 素子のスピン依存伝導特性に対する薄膜組成の影響を明らかにすることである。具体的には、Co 基ホイスラー合金を用いた CPP GMR 素子において、磁気抵抗特性や磁気的カップリングの強さに対する薄膜組成依存性を明らかにする。このために、本研究では、異なる Mn 組成を持つ Co_2MnSi (CMS), もしくは、異なる Ge 組成を持つ $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}, \text{Ge})$ (CFGG) を強磁性電極に用い、Ag をスペーサー層に用いた CPP GMR 素子を作製し、磁気抵抗特性や磁気的カップリングの強さに対する薄膜組成の影響について系統的に調べた。

1.3. 本論文の構成

この論文は全 6 章からなり、それぞれの章は以下の通りである。

第 1 章では本研究における背景と目的について述べる。

第 2 章では CPP GMR 素子の作製方法、スピン依存伝導特性の測定方法を含む実験方法について述べる。

第 3 章では CMS を用いた CPP GMR 素子の MR 特性に対する薄膜組成の影響について述べる。Co₂Mn _{α} Si_{0.82}を用いた CPP GMR 素子の Mn 組成 α を Mn-deficient な組成($\alpha=0.62$)から Mn-rich な組成($\alpha=1.45$)まで系統的に変化させた素子を作製し、その MR 比が Mn 組成とともに 11.4%から 20.7%まで単調に増加することを見出した。この結果は GMR 構造においても CMS 薄膜を Mn-rich 組成にすることで、ハーフメタル性に有害な Co_{Mn} アンチサイトが抑制され、スピン偏極率が向上することを示唆している。そのため、MTJ と同様に、Mn-rich な組成の CMS を CPP GMR 素子に用いることが有用であることを実証した。一方で、CMS を用いた MTJ 素子で得られた結果から期待されるほどの MR 比ではなく、Mn-rich 組成の有用性は限定的であった。

第 4 章では CMS を用いた CPP GMR 素子における強磁性層間の磁気的カップリングの起源について述べる。第 3 章で示した Mn-rich 組成の手法が限定的であった原因を明らかにするため、MR 特性とスピン移行トルクスイッチング(STT)特性の (1) Mn 組成依存性、(2) 極薄 CoFe 層、(3) 温度依存性、について系統的に調べた。これより、CMS 層中の Mn 原子が Ag スペーサー層へ拡散することにより、強磁性層間に磁気的結合が生じ、完全な反平行状態が形成されにくいこと、および、スペーサー層のスピン拡散長が低下することが原因で、MR 比の向上が妨げられていることを示唆する結果が得られた。これらのことから、スペーサー層への Mn 原子の拡散を防ぐことが更なる MR 比向上にむけて重要であるとの知見を得た。

第 5 章では CFGG を用いた CPP GMR 素子の MR 特性に対する薄膜組成の影響について述べる。前章までに明らかとなった Mn 拡散の影響を排除するため、Mn 原子を含まない Co 基ホイスラー合金である Co₂Fe_{1.03}Ga_{0.41}Ge _{γ} を用いた CPP GMR 素子の Ge 組成を Ge-deficient な組成($\gamma=0.24$)から Ge-rich な組成($\gamma=1.06$)まで系統的に変化させた素子、および、Co₂Fe_{1.06}Ga_{0.44}Ge _{γ'} に対して $\gamma'=1.24, 1.48$ の素子を作製し、その MR 比に対する Ge 組成依存性を評価した。その結果、Ge 組成 γ 増加させることで、平均の MR 比が 23.1%から 55.6%まで増大し、さらに最大では 88.2%となる MR 比が得られた。このことは Ge 組成が増加することで、ハーフメタル性に有害な Co アンチサイトが抑制され、スピン偏極率が向上する

ことを示唆する結果である．また，この結果は次世代磁気ヘッドに必要な高い MR 比と低い $R \cdot A$ 積を満たす結果が得られた．

最後に，第 6 章において本論文の要約と結論を述べる．

第 1 章の参考文献

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [2] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [3] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [5] S. Tehrani, J. M. Slaughter, E. Chen, M. Durlam, J. Shi, and M. DeHerrera, *IEEE Trans. Magn.* **35**, 2814 (1999).
- [6] S. Sugahara and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2307 (2004).
- [7] M. Takagishi, K. Yamada, H. Iwasaki, H. N. Fuke, and S. Hashimoto, *IEEE Trans. Magn.* **46**, 2086 (2010).
- [8] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [9] A. Yanase and K. Shiratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 312 (1984).
- [10] W. E. Pickett and D. Singh, *Phys. Rev. B* **53**, 1146 (1996).
- [11] S. P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **55**, 10253 (1997).
- [12] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2152 (1995).
- [13] S. Piccozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **66**, 094421 (2002).
- [14] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).
- [15] P. J. Webster, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1221 (1971).
- [16] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L419 (2003).
- [17] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, and G. Reiss, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 79 (2004).
- [18] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192508 (2006).
- [19] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K.-i. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 192505 (2006).
- [20] T. Ishikawa, H.-x. Liu, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 232512 (2009).
- [21] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, and S. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 162504 (2009).
- [22] W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G. H. Wu, K. Inomata, S. Mitani, and K. Hono, *Phys. Rev. B* **81**, 140402(R) (2010).

- [23] T. Marukame, T. Ishikawa, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **81**, 134432 (2010).
- [24] M. Yamamoto, T. Ishikawa, T. Taira, G.-f. Li, K.-i. Matsuda, and T. Uemura, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 164212 (2010).
- [25] H.-x. Liu, Y. Honda, T. Taira, K.-i. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 132418 (2012).
- [26] G.-f. Li, Y. Honda, H.-x. Liu, K.-i. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura, M. Shirai, T. Saito, F. Shi, and P. M. Voyles, *Phys. Rev. B* **89**, 014428 (2014).
- [27] H.-x. Liu, T. Kawami, K. Moges, T. Uemura, M. Yamamoto, F. Shi, and P. M. Voyles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 164001 (2015).
- [28] K. Moges, Y. Honda, H.-x. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura, and M. Shirai, *Phys. Rev. B* **93**, 134403 (2016).
- [29] B. Hu, K. Moges, Y. Honda, H.-x. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, J. Inoue, and M. Shirai, *Phys. Rev. B* **94**, 094428 (2016).
- [30] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 222504 (2006).
- [31] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 122507 (2008).
- [32] Y. Sakuraba, K. Izumi, T. Iwase, S. Bosu, K. Saito, K. Takanashi, Y. Miura, K. Futatsukawa, K. Abe, and M. Shirai, *Phys. Rev. B* **82**, 094444 (2010).
- [33] T. Furubayashi, K. Kodama, T. M. Nakatani, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **107**, 113917 (2010).
- [34] H. S. Goripati, M. Hayashi, T. Furubayashi, T. Taniguchi, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **110**, 123914 (2011).
- [35] Y. Sakuraba, K. Izumi, S. Bosu, K. Saito, and K. Takanashi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 064009 (2011).
- [36] N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **109**, 07E112 (2011).
- [37] M. J. Carey, S. Maat, S. Chandrashekariah, J. A. Katine, W. Chen, B. York, and J. R. Childress, *J. Appl. Phys.* **109**, 093912 (2011).
- [38] Y. Sakuraba, M. Ueda, Y. Miura, K. Sato, S. Bosu, K. Saito, M. Shirai, T. J. Konno, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 252408 (2012).

- [39] S. Li, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 042405 (2013).
- [40] H. Narisawa, T. Kubota, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Express* **8**, 063008 (2015).
- [41] Y. Du, T. Furubayashi, T. T. Sasaki, Y. Sakuraba, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 112405 (2015).
- [42] J. W. Jung, Y. Sakuraba T. T. Sasaki, Y. Miura, and K. Hono *Appl. Phys. Lett.* **108**, 102408 (2016).
- [43] S. Li, Y. K. Takahashi, Y. Sakuraba, N. Tsuji, H. Tajiri, Y. Miura, J. Chen, T. Furubayashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 122404 (2016).
- [44] T. Akiho, J. Shan, H.-x. Liu, K.-i. Matsuda, M. Yamamoto, and T. Uemura, *Phys. Rev. B* **87**, 235205 (2013).
- [45] P. Bruski, Y. Manzke, R. Farshchi, O. Brandt, J. Herfort, and M. Ramsteiner, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 052406 (2013).
- [46] T. Saito, N. Tezuka, M. Matsuura, and S. Sugimoto, *Appl. Phys. Express* **6**, 103006 (2013).
- [47] Y. Ebina, T. Akiho, H.-x. Liu, M. Yamamoto, and T. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 172405 (2014).
- [48] T. Uemura, T. Akiho, Y. Ebina, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **91**, 140410(R) (2015).
- [49] Z. Lin, M. Rasly, and T. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 232404 (2017).
- [50] M. Rasly, Z. Lin, and T. Uemura, *Phys. Rev. B* **96**, 184415 (2017).
- [51] Z. Lin, D. Pan. M. Rasly, and T. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 012405 (2019).
- [52] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **69**, 094423 (2004).
- [53] J.-P. Wüstenberg, R. Fetzner, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, J. Minár, Jürgen Braun, H. Ebert, T. Ishikawa, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **85**, 064407 (2012).
- [54] D. Asakura, T. Koide, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, K. Amemiya, V. R. Singh, T. Kataoka, Y. Yamazaki, Y. Sakamoto, A. Fujimori, T. Taira, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **82**, 184419 (2010).
- [55] V. R. Singh, V. K. Verma, K. Ishigami, G. Shibata, T. Kadono, A. Fujimori, D. Asakura, T. Koide, Y. Miura, M. Shirai, G.-f. Li, T. Taira, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **86**, 144412 (2012).
- [56] V. R. Singh, V. K. Verma, K. Ishigami, G. Shibata, A. Fujimori, T. Koide, Y. Miura, M. Shirai, T. Ishikawa, G. -f. Li, and M. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **117**, 203901 (2015).
- [57] S. Ouardi, G. H. Fecher, S. Chadov, B. Balke, X. Kozina, C. Felser, T. Taira, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **111**, 395 (2013).

- [58] X. Kozina, J. Karel, S. Ouardi, S. Chadov, G. H. Fecher, C. Felser, G. Stryganyuk, B. Balke, T. Ishikawa, T. Uemura, M. Yamamoto, E. Ikenaga, S. Ueda, and K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **89**, 125116 (2014).
- [59] R. Fetzner, S. Ouardi, Y. Honda, H.-x. Liu, S. Chadov, B. Balke, S. Ueda, M. Suzuki, T. Uemura, M. Yamamoto, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, G. H. Fecher, and C. Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 164002 (2015).

第 2 章 実験方法

2.1. 素子作製方法

2.1.1. GMR 積層構造の成膜方法

GMR 積層構造の成膜はすべてマグネトロンスパッタカソードと電子ビーム (EB) 蒸着装置を兼ね備えた超高真空チャンバー内にて真空一貫で連続的に行った。本装置はロータリーポンプ，ターボ分子ポンプに加え，補助的に，チタンゲッターポンプ，スパッタイオンポンプにより排気を行っており，到達真空度は 5.0×10^{-8} Pa 程度である。

本研究では素子構造を堆積する基板として，単結晶の MgO(001)基板 (20 × 20 mm) を用いた。製作した代表的な GMR 積層構造の一例を図 2.1 に示す。MgO 基板側から MgO buffer (10 nm)/Co₅₀Fe₅₀ (CoFe) seed layer (10)/Ag buffer (100)/CoFe buffer (10)/Co₂MnSi(CMS) lower electrode (3)/Ag spacer (5)/CMS upper electrode (3)/CoFe (1.1)/Ir₂₂Mn₇₈ (10)/Ru cap (5) である。括弧内の数字は各層の膜厚である。

Ru cap 5 nm
IrMn 10 nm
CoFe 1.1 nm
CMS 3 nm
Ag 5 nm
CMS 3 nm
CoFe 10 nm
Ag 100 nm
CoFe 10 nm
MgO buffer 10 nm
MgO sub

図 2.1. 作製した GMR 積層構造の代表的な一例。CMS/Ag/CMS の三層構造部分が GMR 構造である。

図 2.1 に示した GMR 積層構造についての成膜方法を具体的に説明する。準備室を介して成膜室内にセットした単結晶 MgO(001)基板を、基板加熱機構を用いて 600°C に加熱した。600°C に到達後、EB 蒸着装置を用いて MgO バッファ層を 10 nm 堆積した。MgO 堆積後 600°C で 15 分間のポストアニールを行った。この MgO バッファ層は MgO 基板表面のラフネスを低減することを目的で堆積している。このバッファ層を介した MgO 基板の上に、seed 層として Co₅₀Fe₅₀ を RF マグネトロンスパッタ法により基板温度室温で 10 nm 堆積後、引き続き in situ 500°C で 15 分間のポストアニールを行った。その上に Ag buffer を基板温度室温で堆積後、in situ 300°C で 15 分間のポストアニールを行った。その上に CoFe buffer を基板温度室温で堆積した。その後、下部 CMS 強磁性電極を 3 nm, Ag スペーサー層を 5 nm, 上部 CMS 強磁性電極を 3 nm をそれぞれ RF マグネトロンスパッタ法により堆積後、引き続き in situ 500°C で 15 分間のポストアニールを行った。ここで CMS のスパッタカソードのターゲットとして、Co₂Mn_{1.025}Si_{1.025} の組成のターゲットを用いた。しかし、誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP) 発光分光分析法を用いて CMS 薄膜の組成を調べた結果、Co を組成の基準とした場合、本来の組成に比べ、Co が過剰な組成になっていることが分かっている。また、CMS 薄膜の Mn 組成を変化させる際、CMS と Mn のターゲットを同時スパッタにより製膜した。その後、Co₅₀Fe₅₀ を 1.1 nm, Ir₂₂Mn₇₈ を 10 nm 基板温度室温で堆積した。さらに、表面保護のために Ru を cap 層として電子ビーム(EB)蒸着法により基板温度室温で 5 nm 堆積した。

各章において作製した層構造に関して、強磁性材料や素子のアニール温度など細部に違いはあるが、成膜方法や条件は基本的には同じである。詳しい層構造は各章で示している。

2.1.2. CPP GMR 素子の作製方法

CPP GMR 素子の微細加工の工程について，以下に詳しく述べる．

接合の形成

- ① 下から順に PMMA (~20 nm) / PMGI (200 nm) / SNR-M5 (180 nm) (カッコ内は設計膜厚)の 3 層レジスト塗布後，エスパーサーを塗布．
- ② 接合の EB リソグラフィー及び現像．
- ③ 反応性イオンエッチング(Reactive ion etching : RIE)により，3 層レジストをエッチング．
- ④ Ar イオンミリングにより Ag スペーサー層までミリング．
- ⑤ ミリングで削った断面の保護を目的として，SiO₂ を超高真空チャンバー内で RF マグネトロンスパッタリング法により成膜．
- ⑥ 1165 によるリフトオフでレジストを除去した後，メチルエチルケトン(MEK)，エチルシクロヘキサン(ECH)でリンスを行い，N₂ ガスブローで乾燥させる．

図 2.2 に接合形成工程のイメージ図を示す．

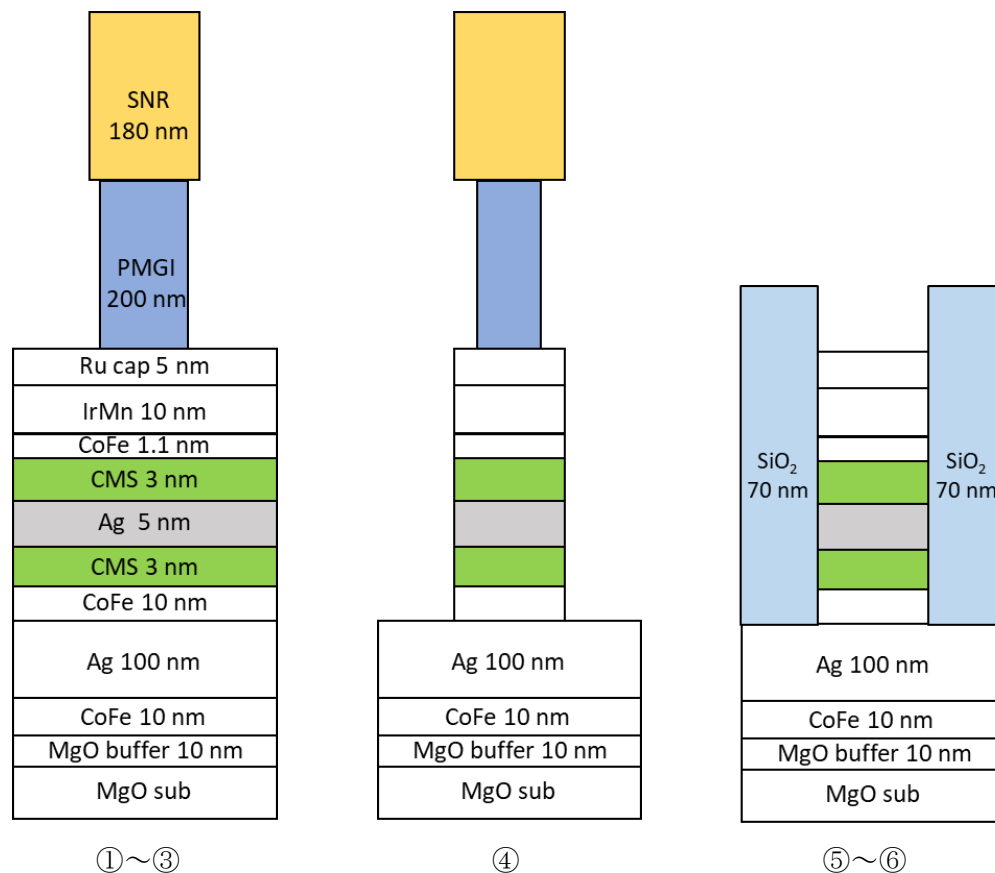


図 2.2. GMR 素子の接合形成工程のイメージ図．

CFGG 下部電極の切り出し

- ⑦ HMDS 塗布後，下から順に PMGI (640 nm) / OFPR800 34CP (1600 nm) の 2 層レジストを塗布.
- ⑧ 専用のマスクを用いてフォトリソグラフィーおよび現像.
- ⑨ Ar イオンミリングにより MgO sub までミリング.
- ⑩ ミリングで削った断面の保護を目的として，SiO₂ を超高真空チャンバー内で RF マグネトロンスパッタリング法により成膜.
- ⑪ 1165 によるリフトオフでレジストを除去した後，MEK と ECH でリンスを行い，N₂ ガスブローで乾燥.

図 2.3 に下部電極切り出し工程のイメージ図を示す.

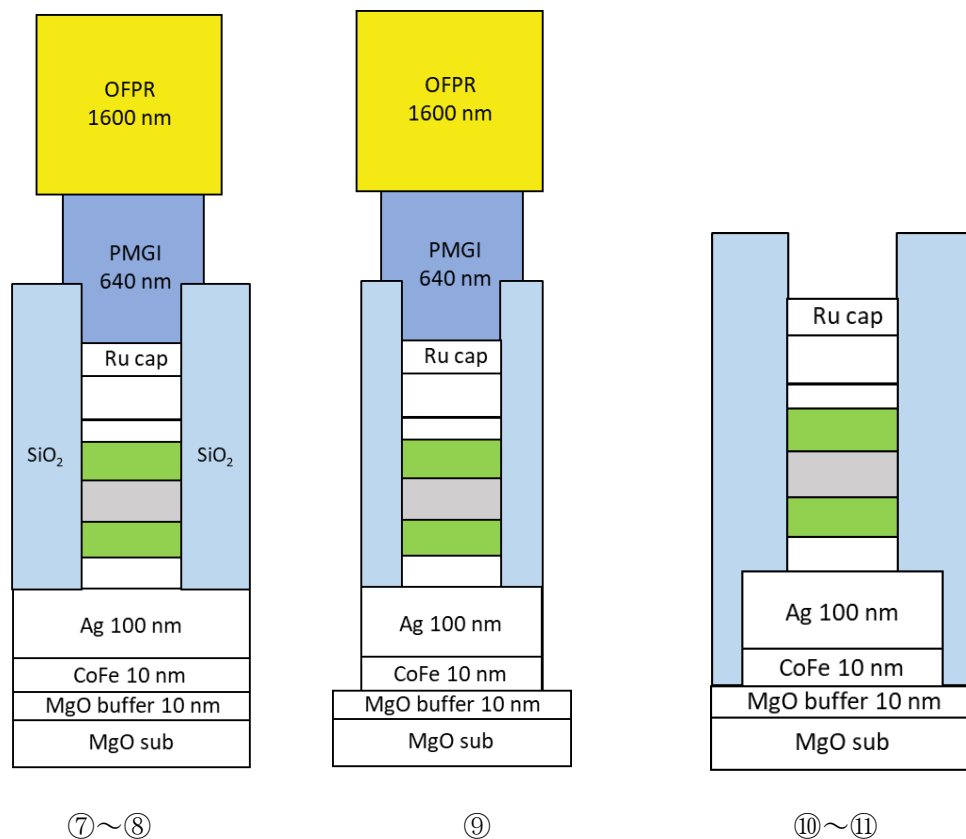


図 2.3. 下部電極切り出し工程のイメージ図.

コンタクトホール形成

- ⑫ HMDS 塗布後, OFPR800 34CP (1600 nm)の単層レジストを塗布.
- ⑬ 専用のマスクを用いてフォトリソグラフィーおよび現像.
- ⑭ RIE により SiO_2 を Ag バッファ層までエッチング.
- ⑮ N-N ジメチルホルムアミドによりレジストを除去した後, N_2 ガスブローで乾燥.

図 2.4 にコンタクトホール形成工程のイメージ図を示す.

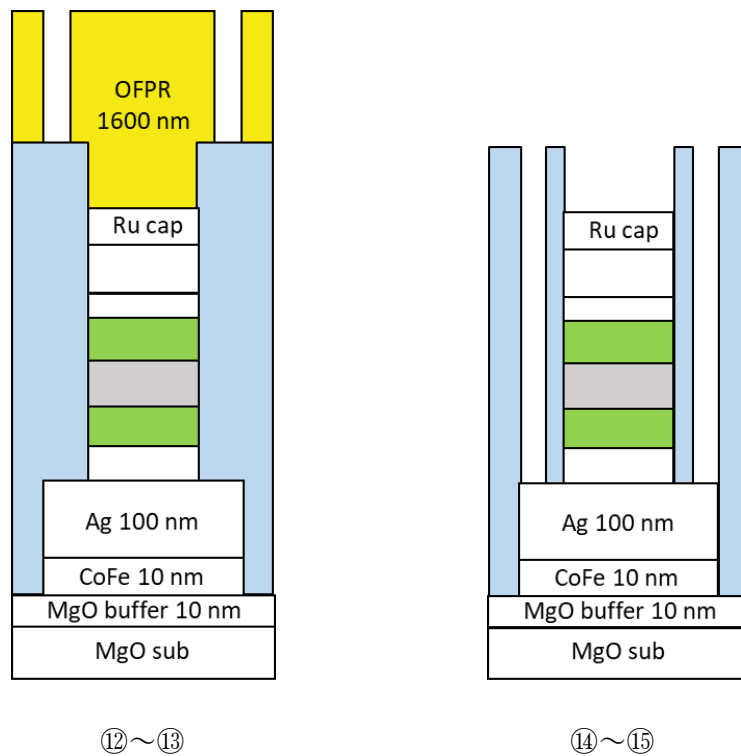


図 2.4. コンタクトホール形成工程のイメージ図.

電極パッドの形成

- ⑯ HMDS 塗布後，下から順に PMGI (640 nm) / OFPR800 34CP (1600 nm) の 2 層レジストを塗布.
- ⑰ 専用のマスクを用いてフォトリソグラフィーおよび現像.
- ⑱ 逆スパッタにより表面クリーニング後，Ti/Au を蒸着.
- ⑲ 1165 によるリフトオフでレジストを除去した後，MEK と ECH でリンスを行い，N₂ ガスブローで乾燥.

図 2.5 に電極パッド形成工程のイメージ図を示す.

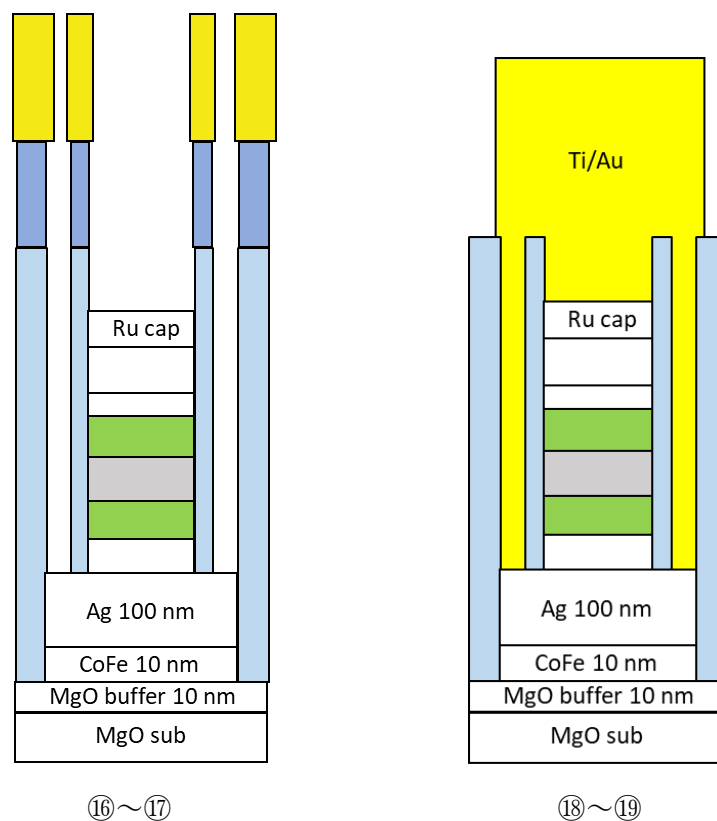


図 2.5. 電極パッド形成工程のイメージ図.

2.2. 測定方法

2.2.1. 磁気抵抗特性

作製した素子の MR 特性について、直流 4 端子法を用いて測定した。測定時の回路図を図 2.6 に示す。MR 測定時に接合に流すバイアス電流の密度(J)は、STT による磁化反転の効果を抑えるため、 $6.0 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 以下とし、外部磁場を $\pm 1.0 \text{ kOe}$ の範囲で掃引した。MR 特性については、GMR 素子に流れる電流および電圧から抵抗を算出し、MR 特性を評価した。

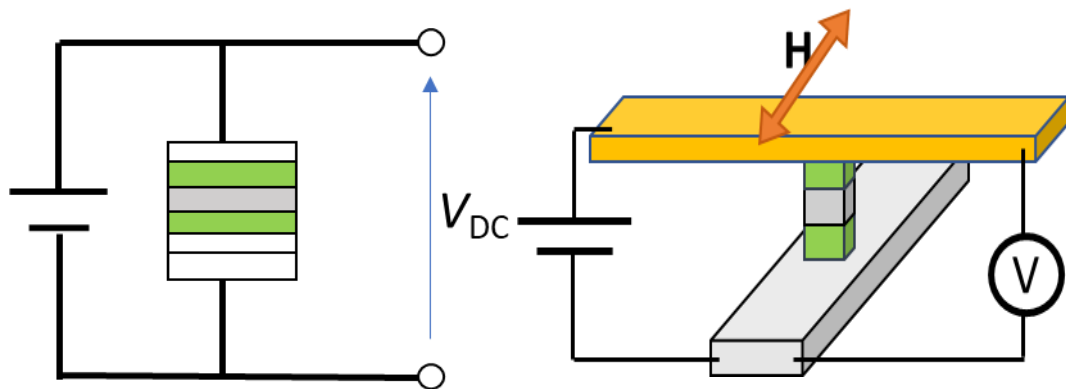


図 2.6. 直流 4 端子法を用いた MR 特性測定イメージ図。

2.2.2 スピン移行トルクによるスイッチング特性

STT 特性測定時の回路図を図 2.7 に示す．STT 測定時には，無磁場で接合に流す J を $\pm 1.0 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ の範囲で掃引した．バイアスの極性は下部電極(磁化固定層)を基準に定義した．このとき，正の J を有する電流を接合に流すと，電子が磁化固定層から磁化自由層に流れ，STT 効果により磁化配置は平行状態が安定となる．逆に負の J を有する電流を接合に流すと，電子が磁化自由層から磁化固定層に流れ，STT 効果により磁化配置は反平行状態が安定となる．

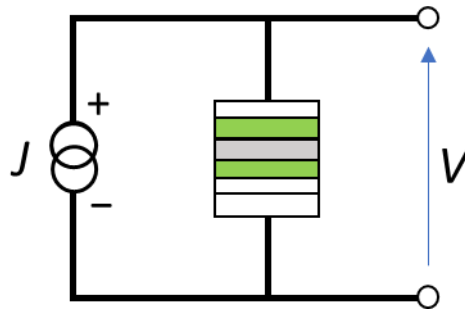


図 2.7. 直流 4 端子法を用いた STT 特性測定のイメージ図．

第 3 章 Co_2MnSi を用いた CPP GMR 素子における 磁気抵抗特性に対する薄膜組成の影響

本章では、強磁性電極に Co_2MnSi (CMS)を、スペーサー層に Ag を用いた電流面直型巨大磁気抵抗(CPP GMR)素子の磁気抵抗(MR)特性に対する薄膜組成の影響について述べる。

これまで、CMS を用いた MTJ 素子において、Mn 組成を増加させることで、CMS のハーフメタル性に有害な Co_{Mn} アンチサイトが抑制されスピンの偏極率が向上し、MR 比が増大することが実証されており、CMS のハーフメタル性に対する薄膜組成の影響は十分に調べられている。一方で、Co 基ホイスラー合金を用いた CPP GMR 素子におけるハーフメタル性に対する薄膜組成の影響は十分なされていない。そこで、CMS を用いた CPP GMR 素子の MR 比に対する Mn 組成依存性について調べた。Mn 組成 α を Mn-deficient な組成($\alpha = 0.62$)から Mn-rich な組成($\alpha = 1.45$)に増加させることで、作製した CPP GMR 素子の室温における MR 比は 11.4%から 20.7%まで系統的に増加した。この結果は Mn 組成が Mn-deficient 組成から Mn-rich 組成に増加することで、ハーフメタル性に有害な Co_{Mn} アンチサイトが抑制され、スピンの偏極率が向上することを示唆している。そのため、Mn-rich な組成の CMS を用いた MTJ と同様に、CMS のハーフメタル性を十分に活用するために Mn-rich な組成の CMS を CPP GMR 素子に用いることが有用であることを実証した。

3.1. はじめに

第1章で述べたように、Co基ホイスラー合金は、ハーフメタル性による高いスピン偏極率[1-3]や室温より高い強磁性転移温度を有する[4]ことから、スピントロニクスデバイスへの強磁性材料として有望な材料であり、これまで MTJ[5-18]や GMR[19-30]、また半導体へのスピン注入の強磁性電極[31-35]として用いられている。Co基ホイスラー合金のハーフメタル性を十分に活かすためには、ホイスラー合金の構造欠陥への組成の影響を明らかにすることが重要である。Picozziらは Co_2MnSi (CMS)ではCoがMnサイトを置換する Co_{Mn} アンチサイトの影響によりフェルミレベル近傍に少数スピンバンド中に状態を有し、それがCMSのハーフメタル性を阻害することを理論的に明らかにした[36]。この構造欠陥を解決するために、CMSや Co_2MnGe (CMG)、 $\text{Co}_2(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ (CMFS)のハーフメタル性に対する薄膜組成の影響について様々な方法により調べられ、 Co_{Mn} アンチサイトがCMSのハーフメタル性に有害であることが実証され、また、Mn-richな組成では Co_{Mn} アンチサイトが抑制され、ハーフメタル性が向上することが明らかとなった[9,13-17,37-43]。これらの発見により、Mn-richな組成のCMS電極を用いたCMS/MgO/CMS MTJs (CMS MTJs) [14]では4.2 Kで1995%、室温では354%に達するTMR比を、CMFS電極を用いたCMFS/MgO/CMFS MTJ [16,17]では4.2Kで2610%、室温では429%に達する非常に高いTMR比が実証されている。

一方で、Co基ホイスラー合金を用いたCPP GMR素子においては、LiらがMn-richな組成の $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ge,Ga})$ においてMR比が向上したことを報告している[23]。しかしながら、彼らの報告ではCo-rich組成の $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.97}(\text{Ge}_{0.63}\text{Ga}_{0.24})$ とMn-rich組成の $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.24}(\text{Ge}_{0.76}\text{Ga}_{0.31})$ のわずか2個の試料の比較を行っているのみであり系統的な評価はされていない。

このような背景を基に、本章の目的は、CMSを用いたCPP GMR素子における磁気抵抗特性に対する薄膜組成の影響を明らかにすることである。具体的には、CMSを用いたCPP GMR素子において、磁気抵抗(MR)比に対するMn組成依存性を明らかにすることである。このため、強磁性電極に異なるMn組成を持つCMSを、スペーサー層にAgを用いた、交換バイアス型のCPP GMR素子を作製し、そのMR比に対するMn組成依存性を系統的に調べた。

3.2. 実験方法

3.2.1. 層構造

図 3.1 に本研究で用いた CMS を用いた CPP GMR 素子の代表的な積層構造を示す．本研究では図 3.1 に示すように三種類のシリーズからなる層構造を作製した．CMS の薄膜組成については，誘導結合プラズマ (ICP : Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法を用いて調べた．ここで，Mn 組成を α としたとき，CMS の薄膜組成は $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}_{10.82}$ である．

(a)	(b)	(c)																																							
<table><tr><td>Ru cap 5 nm</td></tr><tr><td>IrMn 10 nm</td></tr><tr><td>CoFe 1.1 nm</td></tr><tr><td>CMS 3 nm</td></tr><tr><td>CoFe t_{CoFe}</td></tr><tr><td>Ag 5 nm</td></tr><tr><td>CoFe t_{CoFe}</td></tr><tr><td>CMS 3 nm</td></tr><tr><td>CoFe 10 nm</td></tr><tr><td>Ag 100 nm</td></tr><tr><td>CoFe 10 nm</td></tr><tr><td>MgO buffer 10 nm</td></tr><tr><td>MgO sub</td></tr></table>	Ru cap 5 nm	IrMn 10 nm	CoFe 1.1 nm	CMS 3 nm	CoFe t_{CoFe}	Ag 5 nm	CoFe t_{CoFe}	CMS 3 nm	CoFe 10 nm	Ag 100 nm	CoFe 10 nm	MgO buffer 10 nm	MgO sub	<table><tr><td>Ru cap 5 nm</td></tr><tr><td>IrMn 10 nm</td></tr><tr><td>CoFe 1.1 nm</td></tr><tr><td>CMS 3 nm</td></tr><tr><td>CoFe 1.1 nm</td></tr><tr><td>Ag 5 nm</td></tr><tr><td>CoFe 1.1 nm</td></tr><tr><td>CMS 3 nm</td></tr><tr><td>CoFe 10 nm</td></tr><tr><td>Ag 100 nm</td></tr><tr><td>CoFe 10 nm</td></tr><tr><td>MgO buffer 10 nm</td></tr><tr><td>MgO sub</td></tr></table>	Ru cap 5 nm	IrMn 10 nm	CoFe 1.1 nm	CMS 3 nm	CoFe 1.1 nm	Ag 5 nm	CoFe 1.1 nm	CMS 3 nm	CoFe 10 nm	Ag 100 nm	CoFe 10 nm	MgO buffer 10 nm	MgO sub	<table><tr><td>Ru cap 5 nm</td></tr><tr><td>IrMn 10 nm</td></tr><tr><td>CoFe 1.1 nm</td></tr><tr><td>CMS 3 nm</td></tr><tr><td>CoFe 1.1 nm</td></tr><tr><td>Ag 5 nm</td></tr><tr><td>CoFe 1.1 nm</td></tr><tr><td>CMS 3 nm</td></tr><tr><td>CoFe 10 nm</td></tr><tr><td>Ag 100 nm</td></tr><tr><td>CoFe 10 nm</td></tr><tr><td>MgO buffer 10 nm</td></tr><tr><td>MgO sub</td></tr></table>	Ru cap 5 nm	IrMn 10 nm	CoFe 1.1 nm	CMS 3 nm	CoFe 1.1 nm	Ag 5 nm	CoFe 1.1 nm	CMS 3 nm	CoFe 10 nm	Ag 100 nm	CoFe 10 nm	MgO buffer 10 nm	MgO sub
Ru cap 5 nm																																									
IrMn 10 nm																																									
CoFe 1.1 nm																																									
CMS 3 nm																																									
CoFe t_{CoFe}																																									
Ag 5 nm																																									
CoFe t_{CoFe}																																									
CMS 3 nm																																									
CoFe 10 nm																																									
Ag 100 nm																																									
CoFe 10 nm																																									
MgO buffer 10 nm																																									
MgO sub																																									
Ru cap 5 nm																																									
IrMn 10 nm																																									
CoFe 1.1 nm																																									
CMS 3 nm																																									
CoFe 1.1 nm																																									
Ag 5 nm																																									
CoFe 1.1 nm																																									
CMS 3 nm																																									
CoFe 10 nm																																									
Ag 100 nm																																									
CoFe 10 nm																																									
MgO buffer 10 nm																																									
MgO sub																																									
Ru cap 5 nm																																									
IrMn 10 nm																																									
CoFe 1.1 nm																																									
CMS 3 nm																																									
CoFe 1.1 nm																																									
Ag 5 nm																																									
CoFe 1.1 nm																																									
CMS 3 nm																																									
CoFe 10 nm																																									
Ag 100 nm																																									
CoFe 10 nm																																									
MgO buffer 10 nm																																									
MgO sub																																									
$t_{\text{CoFe}} = 0, 0.28, 0.57, 1.1 \text{ nm}$	$t_{\text{CoFe}} = 1.1 \text{ nm}$	$t_{\text{CoFe}} = 1.1 \text{ nm}$																																							
$T_a = 500^\circ\text{C}$	$T_a = 500, 550, 575, 600^\circ\text{C}$	$T_a = 550^\circ\text{C}$																																							
$\alpha = 1.24$	$\alpha = 1.12$	$\alpha = 0.62, 1.0, 1.12, 1.24, 1.35, 1.45$																																							

図 3.1. (a) シリーズ A の層構造．MR 比に対する極薄 CoFe 層の膜厚依存性を調べた．(b) シリーズ B の層構造．MR 比に対する上部 CMS 電極のアニール温度依存性を調べた．(c) シリーズ C の層構造．MR 比に対する Mn 組成依存性を調べた．

シリーズ A は， $\alpha = 1.24$ の CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層間に異なる膜厚の極薄 CoFe 層を挿入した層構造である．シリーズ A の層構造を用いて，MR 比に対する極薄 CoFe 層の挿入の効果を調べた．CoFe 層の膜厚を $t_{\text{CoFe}} = 0, 0.28, 0.57, 1.1 \text{ nm}$ (0, 1, 2, 4ML) と変化させた．これにより，CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層間の極薄 CoFe 層の最適膜厚を明らかにした．シリーズ B は， $\alpha = 1.12$ の CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層間に膜厚が 1.1 nm の極薄 CoFe 層を挿入し，上部 CMS 強磁性電極形成後のアニール温度を変化させた層構

造である。また、アニール温度については 500 °C, 550 °C, 575 °C, 600 °C の 4 通りを調べた。これにより、上部 CMS 強磁性電極の最適なアニール温度を明らかにした。

以上のシリーズ A, B の素子を用いた実験より、極薄 CoFe 層と上部 CMS 電極のアニール温度に対して最適化を行った。その結果、シリーズ C は極薄 CoFe 層の膜厚を 1.1 nm, 上部 CMS 強磁性電極のアニール温度を 550 °C とし、CMS 強磁性電極の Mn 組成 α を 0.62 から 1.45 まで変化させた層構造である。シリーズ C の層構造を用いて、MR 比に対する CMS 強磁性電極の Mn 組成の影響を調べた。薄膜の作製方法は第 2 章に示した通りである。

3.2.2. CPP GMR 素子の作製

上記の層構造に対して、EB リソグラフィー、Ar イオンミリングにより微細加工を行い、CPP GMR 素子を作製した。プロセス工程は第 2 章に示した通りである。接合の設計サイズは $120 \times 70 \text{ nm} \sim 640 \times 400 \text{ nm}$ の範囲で 6 種類を用意した。また、実際の接合面積 A に関しては、ミリング後の接合パターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。

3.2.3. MR 特性の評価

作製した素子の室温における MR 特性に関して、第 2 章に示した通り、直流 4 端子法により測定した。MR 比は

$$\text{MR} = \frac{R_{\text{AP}} - R_{\text{P}}}{R_{\text{P}} - R_{\text{C}}}$$

と定義した。ここで、 R_{AP} は磁化反平行時の抵抗であり、 R_{P} は磁化平行時の抵抗である。また、 R_{C} は接合面積 A によらない寄生抵抗である。 R_{C} は R_{P} と接合面積 A から求めた。

3.3. 実験結果

3.3.1. TEM による結晶構造解析

図 3.2 に CMS を用いた CPP GMR 素子の GMR 構造部分に関する電子線回折パターンを示す。図 3.2 中にあるように、CMS 強磁性電極層より、111 回折パターンが現れていることが分かる。111 回折パターンが存在する場合、CMS の結晶構造は $L2_1$ 構造を取る。このことから、本実験で作製した CMS 強磁性電極層は完全に秩序化された状態である $L2_1$ 構造に近づいていることを示唆している。

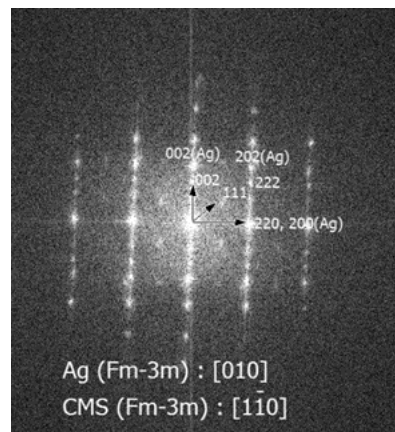


図 3.2. CMS/Ag/CMS 三層構造部分における電子線回折パターン。図から分かるように、111 回折パターンが現れている。111 回折パターンが存在する場合、CMS の結晶構造は $L2_1$ 構造を取ることから、本実験で作製した CMS 強磁性電極層は完全に秩序化された状態である $L2_1$ 構造に近づいていることを示唆している。

3.3.2. MR 比に対する極薄 CoFe 挿入層の膜厚依存性

まず初めに MR 比に対する極薄 CoFe 挿入層の膜厚依存性について述べる．図 3.3 に室温における MR 比に対する CoFe 膜厚依存性を示す．図 3.3 中の破線は比較として作製した，CoFe を強磁性電極に用いた層構造 (CoFe (10 nm)/Ag (5)/CoFe (3)) の MR 比である．

まず，CoFe を用いた CPP GMR 素子と CMS を用いた CPP GMR 素子について比較を行う．図 3.3 に示したように，CoFe を用いた CPP GMR 素子の MR 比は 5.5%と， $\alpha = 1.24$ の CMS 薄膜を用いた CPP GMR 素子の MR 比である 12.5%より，低い結果となった．これは，CMS 薄膜のスピンの偏極率が CoFe のスピンの偏極率より高いことを意味している．

また，図 3.3 に示した通り，CMS を用いた CPP GMR 素子では，CMS 強磁性層と Ag スペース層の間に，極薄 CoFe 層を挿入することで MR 比が向上し，また，膜厚を増加させるにつれて 12.5%から 17.7%まで増大した．この理由として，極薄 CoFe 層を挿入することで，強磁性電極と Ag スペース層の界面におけるスピンの揺らぎが抑えられたことや，CMS 薄膜の結晶性が向上したこと，極薄 CoFe 層が Ag スペース層への原子の拡散の抑制したことなどが考えられる．また，本実験の結果と同様に，極薄 CoFe 層を挿入することで MR 比が向上したことが， $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$ と Ag を用いた CPP GMR 素子においても報告されている[25]．しかしながら，明確な理由は分かっておらず，更なる研究が必要である．

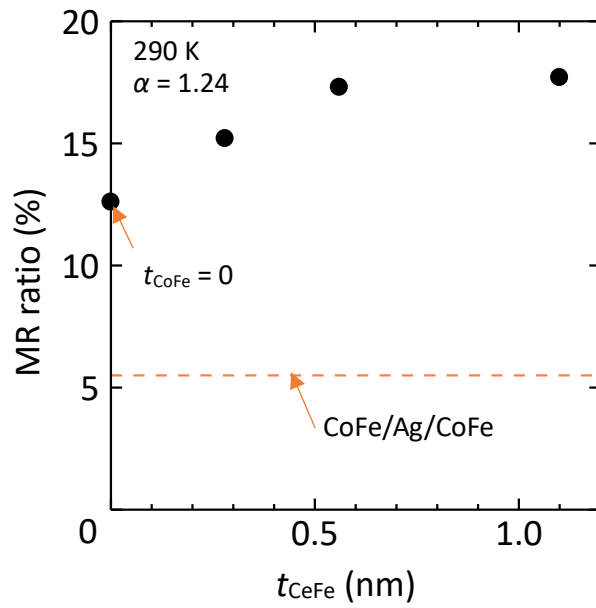


図 3.3. シリーズ A の 290 K における MR 比に対する極薄 CoFe 挿入層の膜厚依存性. 破線は比較用として作製した CoFe を強磁性電極に用いた層構造 (CoFe (10 nm)/Ag (5)/CoFe (3)) の MR 比である. CoFe を用いた CPP GMR 素子の MR 比は, $\alpha = 1.24$ の CMS 薄膜を用いた CPP GMR 素子の MR 比よりも低いため, CMS 薄膜のスピン偏極率は CoFe のスピン偏極率より高いことを意味している. また, CMS 強磁性層と Ag スペーサー層の間に, 極薄 CoFe 層を挿入することで MR 比が向上し, 膜厚を増加させるにつれて 12.5% から 17.7% まで増大した. この理由として, 極薄 CoFe 層を挿入することで, 強磁性電極と Ag スペーサー層の界面におけるスピンの揺らぎが抑えられたことや, CMS 薄膜の結晶性が向上したこと, 極薄 CoFe 層が Ag スペーサー層への原子の拡散の抑制したことなどが考えられる.

3.3.3. MR 比に対するアニール温度依存性

次に MR 比に対する上部 CMS 強磁性電極形成後のアニール温度依存性について述べる. MR 比に対するアニール温度依存性について図 3.4 に示す. 図に示した通り, 550°C で 18% の MR 比が得られた. 最も高い MR 比を得られた層構造 ($T_a = 550^\circ\text{C}$) について, アニール前後の RHEED 観察像を比較する(図 3.5). 上部 CMS 電極をアニールすることで, 図 3.5 中の矢印で示す 2 倍周期のパターンが現れた. これはアニール処理を行うことで, CMS 薄膜の各原子配置が B2 構造から完全に秩序化された状態である $L2_1$ 構造に近づいていることを示唆しており, 3.3.1 節に示した TEM による解析結果と同様の結果である. このことから, アニール温度を 550°C まで増加させることで規則化しやすくなることが考えられる. しかしながら, さらに高い温度でアニール処理した場合, MR 比は減少した. これは Mn 原子などの拡散により Ag のスピン拡散長が減少することによる影響などが考えられる.

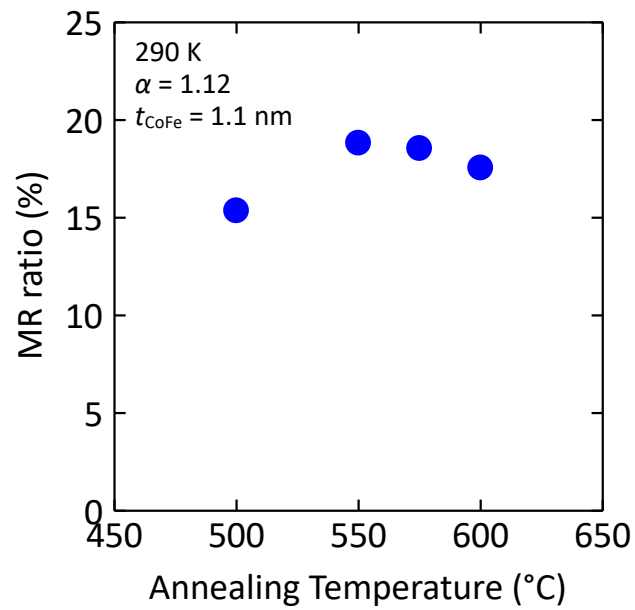


図 3.4. MR 比に対する上部 CMS 強磁性電極のアニール温度依存性. アニール温度が 550°C となるとときに最も高い MR 比が得られた.

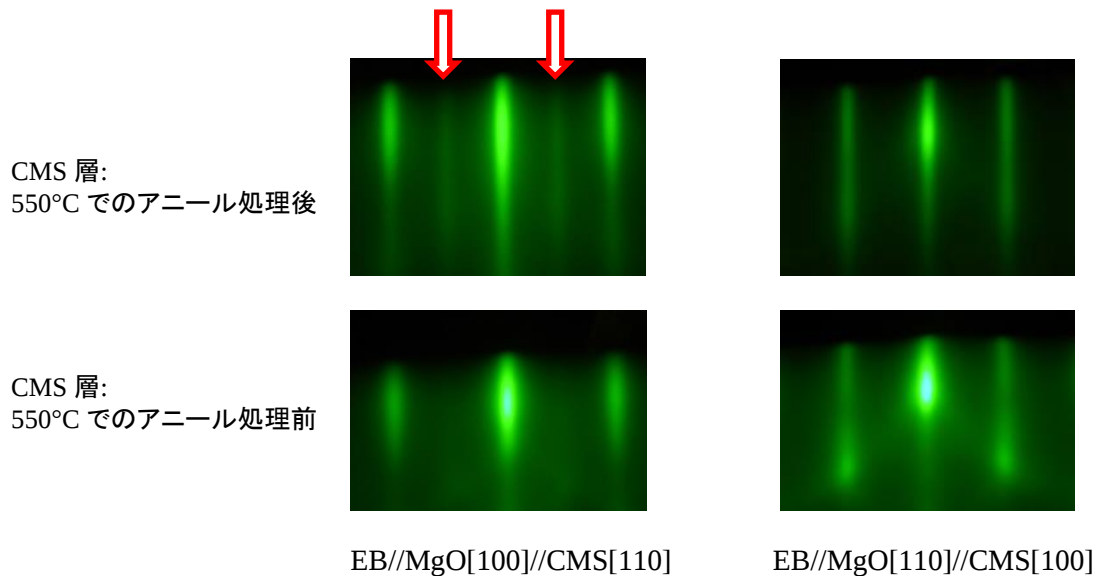


図 3.5. 上部 CMS 強磁性電極における 550°C でのアニール処理前後の RHEED 観察結果. 図中の矢印に示す通り, アニール処理を行うことで, $L2_1$ 構造の特徴である 11^* パターンが現れている.

3.3.3. MR 比に対する CMS 薄膜の Mn 組成依存性

次に MR 比に対する CMS 薄膜の Mn 組成依存性について述べる.

図 3.6(a)に Mn-rich な組成($\alpha = 1.45$)の CMS を用いた CPP GMR 素子の室温における典型的な MR 特性を示す. 素子の接合面積 A は $100 \times 50 \text{ nm}^2$ である. 明瞭な MR 特性が得られており, その MR 比は 20.7% である. また $R_p \cdot A$ と $\Delta R \cdot A$ はそれぞれ $15.0 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ と $3.1 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ である. 図 3.6(b)にはシリーズ C における室温における MR 比に対する Mn 組成 α の依存性を示す. 図に示すように, Mn-deficient な組成($\alpha = 0.62$)の MR 比は 11.4% であり, Mn-rich な組成($\alpha = 1.45$)の MR 比は 20.7% となっており, Mn 組成の増加に従い MR 比が向上していることがわかった. この結果は, 3.4 節で詳しく述べるが CMS および CMFS を用いた MTJ に対する結果と同様の傾向を示しており, Mn 組成を Mn-deficient 組成から Mn-rich 組成に増加させることで CMS 強磁性電極のスピン偏極率が連続的に上昇することを示唆している. このことは, Mn-rich 組成にすることで, Co_{Mn} アンチサイトの抑制による影響であると理解できる.

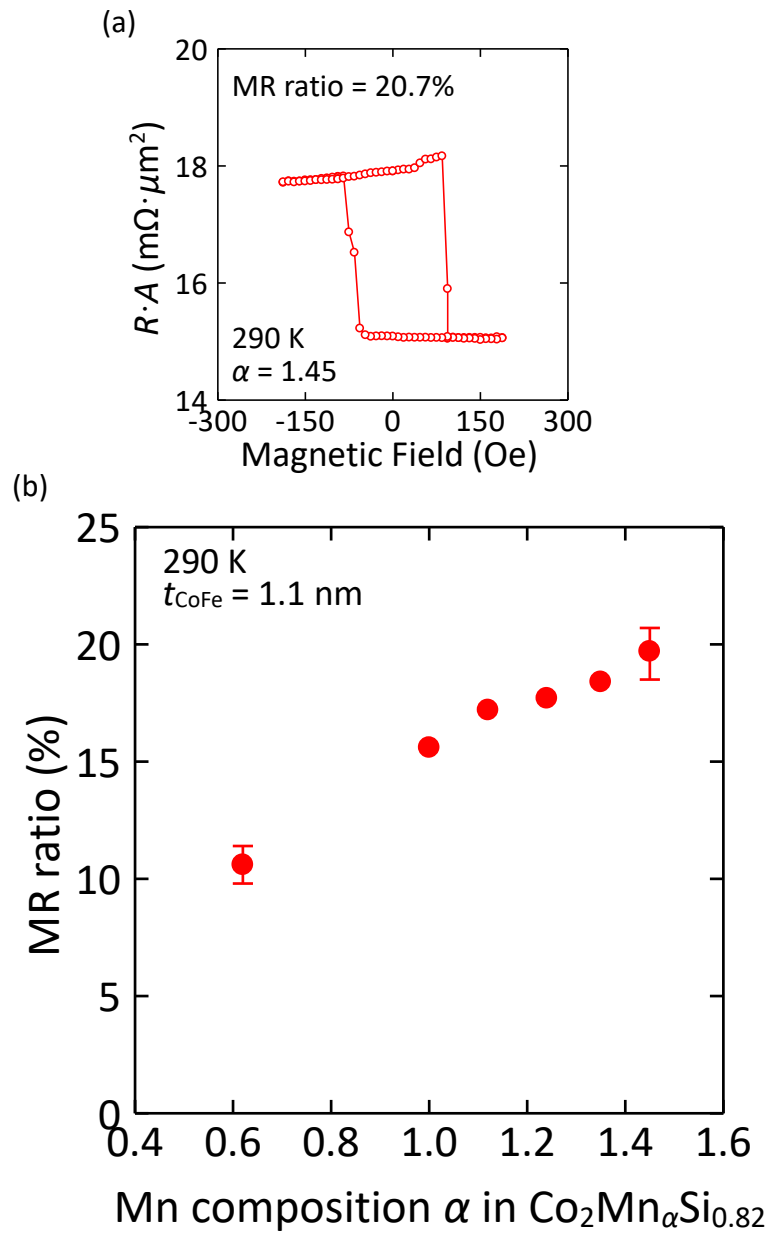


図 3.6. (a) Mn-rich 組成($\alpha = 1.45$)の CMS 薄膜を用いた CPP GMR 素子の 290 K での典型的な MR カーブ. (b) 290 K におけるシリーズ C の MR 比に対する Mn 組成依存性. $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}_{0.82}$ 強磁性電極の組成は $\alpha = 0.62$ から 1.45 まで変化させた. Mn 組成が増加するにつれて MR 比も増加した.

3.3.4. MR 比に対する温度依存性

最後に、MR 比に対する温度依存性について述べる．図 3.7(a)に $\alpha = 1.45$ における R_{AP} と R_P の温度依存性を示す．また、図 3.7(b)に、 $\alpha = 0.62, 1.0, 1.45$ の 3 種類の CPP GMR 素子における MR 比に対する温度依存性を示す．ここでの MR 比は、寄生抵抗 R_C の温度依存性が不明であるため、補正が出来ない．そのため、MR 比を

$$\text{MR} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}$$

と定義した．

図 3.7(a)に示すように、温度が 290 K から 4.2 K に減少するにつれて、 R_P は単調に減少した．一方で、 R_{AP} に関しては、290 K から約 220 K まで温度が低下するにつれ、緩やかに減少し、それ以下の温度では急激に低下することが分かる．これにより、図 3.7(b)に示すように、 $\alpha = 1.45$ の CPP GMR 素子の MR 比は、290 K から約 220 K までは温度が低下するとともに増加し、220 K 以下では急激に減少した．また、図 3.7(b)に示すように、他の Mn 組成の CPP GMR 素子において、MR 比が急激に減少する温度が異なるものの、同様の結果が得られている．

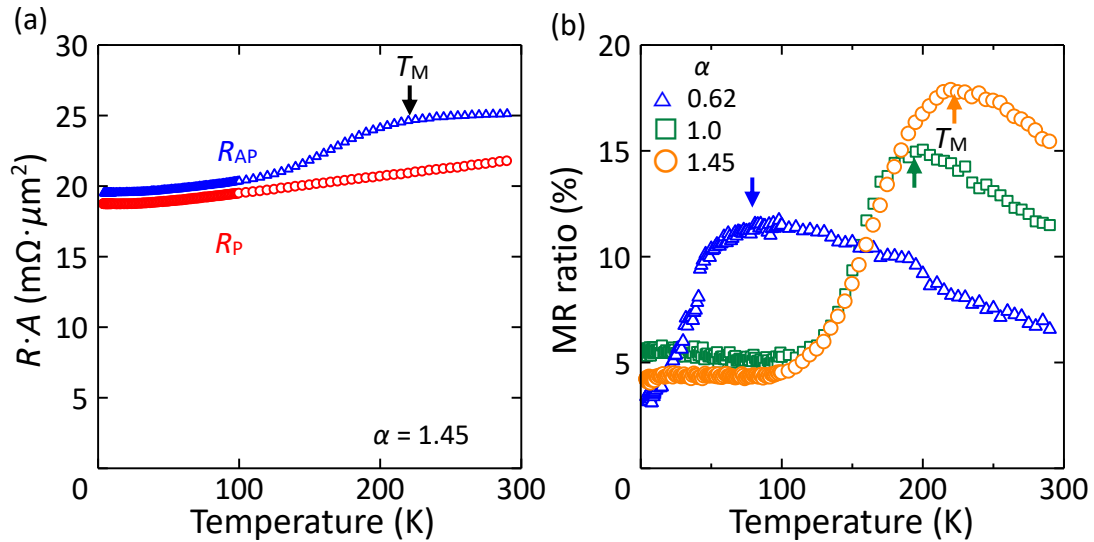


図 3.7. (a) Mn-rich 組成($\alpha = 1.45$)の CMS 薄膜を用いた CPP GMR 素子における R_P と R_{AP} に対する温度依存性. (b) $\alpha = 0.62, 1.0, 1.45$ の CMS 薄膜を用いたシリーズ C の GMR 素子における、MR 比に対する温度依存性.

290 K から 220 K の範囲における MR 比の温度依存性について、GMR 素子におけるスピンの依存伝導を考慮すると、以下に述べるようなメカニズムである。温度が低下するにつれて、(a) CMS 強磁性電極のスピンの偏極率が増加、(b) 熱励起マグノンを経たスピンのフリップ伝導特性の低下、(c) フォノンの散乱の抑制が生じると考えられる。(a)および(b)の影響により、 R_P は減少し R_{AP} は増加する。一方、(c)により、 R_P と R_{AP} の両方が低下する。これらの影響が合わさった結果、290 K から 220 K まで温度が低下するとともに、 R_{AP} は R_P に比較しては緩やかな低下となった。

一方で、220 K 以下の温度における MR 比のふるまいは上記のメカニズムでは説明できない。このような MR 比の異常な温度依存性は CMS を用いた CPP GMR 素子[22-24]、CMFS を用いた CPP GMR 素子[26]でも同様に報告されており、現在 2 つのモデルが考えられている。一つ目のモデルは、Mn 原子を経た双二次層間交換結合の存在により、上下の強磁性電極の磁化が完全な反平行状態にならないため、MR 比が減少するというモデルである^[23]。二つ目のモデルは、Ag スペース層中の Mn 原子が低温において spin-glass 状態を形成し、結果としてスペース層のスピンの拡散長が低下し、MR 比が減少するというモデルである^[24]。どちらのモデルでも、Mn 原子の Ag スペース層への拡散が関与している。

また、図 3.7(b)に示すように、MR 比が急激な低下を始める温度(T_M)は Mn 組成の増加とともに上昇している。このことは上記に述べたように、Mn 原子の拡散を支持する結果である。この低温での MR 比の急激な低下の起源については、第 4 章で詳しく述べる。

3.4. 考察

MR 特性に対する CMS 薄膜の非化学量論組成に伴う、構造欠陥の影響について考察を行う。各素子における CMS の CoMn アンチサイトについて、過去に CMS を用いた MTJ において Yamamoto らより提案された site-specific formula unit (SSFU) composition model[13,15,17]を用いて評価を行う。SSFU composition model では、各種欠陥の生成エネルギーの大きさを考慮しており、空孔が出来るエネルギーがアンチサイトを作るエネルギーより大きいと仮定している。これは、CMS においては、各原子サイトにおける空孔の生成エネルギーがアンチサイトを生成するエネルギーよりも大きいことが、Hülse らによって理論的に指摘されている[47]からである。また、このことから、各原子サイトについて必ず原子が占有し、常に formula unit 当たりの原子数が 4 個であると仮定される。

SSFU composition model において、非化学量論組成の $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}_\beta$ に対して、各原子の原子配置はそれぞれの組成により 4 通りに分類される。まず、(1) $\alpha + \beta < 2$ かつ $3\beta - \alpha > 2$ となる時、各原子サイトにおける原子配置は $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Si}_y]\text{Si}$ となる。ここで、括弧は L2_1 構造における本来の Mn サイトを表している。すなわち、 $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Si}_y]\text{Si}$ は、Mn サイトに Co 原子が x の割合で侵入し、 y の割合だけ Si 原子が侵入していることを表している(参考文献[13,15,17]に従い、これを Type I と呼ぶ)。次に、(2) $\alpha + \beta < 2$ かつ $3\beta - \alpha < 2$ となる時 Type II と呼ばれ、各原子サイトにおける原子配置は $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x][\text{Si}_{1-y}\text{Mn}_y]$ となる。ここで、1 番目と 2 番目の括弧は L2_1 構造における本来の Mn サイトと Si サイトを表している。すなわち、 $\text{Co}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x][\text{Si}_{1-y}\text{Mn}_y]$ は、Mn サイトに Co 原子が x の割合で侵入し、Si サイトに y の割合だけ Mn 原子が侵入していることを表している。次に、(3) $2 < \alpha + \beta$ かつ $3\beta - \alpha < 2$ となる場合、Type III と呼ばれ、各原子サイトにおける原子配置は $[\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x]\text{Mn}[\text{Si}_{1-y}\text{Mn}_y]$ となる。ここで 1 番目と 2 番目の括弧は L2_1 構造における本来の Co サイトと Si サイトを表しており、 $[\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x]\text{Mn}[\text{Si}_{1-y}\text{Mn}_y]$ は Co サイトに Mn 原子が x の割合で侵入し、Si サイトに y の割合だけ Mn 原子が侵入していることを表している。最後に、(4) $2 < \alpha + \beta$ かつ $3\beta - \alpha < 2$ となる場合、Type IV と呼ばれ、各原子サイトにおける原子配置は $[\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x][\text{Mn}_{1-y}\text{Si}_y]\text{Si}$ となる。ここで 1 番目と 2 番目の括弧は L2_1 構造における本来の Co サイトと Mn サイトを表しており、 $[\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x][\text{Mn}_{1-y}\text{Si}_y]\text{Si}$ は Co サイトに Mn 原子が x の割合で侵入し、Mn サイトに y の割合だけ原子が侵入していることを表している。本研究で作製した CMS 薄膜の Si 組成が $\beta = 0.82$ であるため、 $\alpha = 0.62, 1.0, 1.12$ の素子は Type II に分類され、 $\alpha = 1.24, 1.35, 1.45$ の素子は Type III に分類される。ここで、表 3.1 にシリーズ C の各素子に対する、SSFU composition model により算出された計算結果を示す。

表 3.1 SSFU モデルより算出された CMS における各サイトに占める原子の割合

組成	SSFU composition model
$\text{Co}_2\text{Mn}_{0.62}\text{Si}_{0.82}$	$\text{Co}_2[\text{Mn}_{0.71}\text{Co}_{0.29}][\text{Si}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}]$
$\text{Co}_2\text{Mn}_{1.00}\text{Si}_{0.82}$	$\text{Co}_2[\text{Mn}_{0.91}\text{Co}_{0.09}][\text{Si}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}]$
$\text{Co}_2\text{Mn}_{1.12}\text{Si}_{0.82}$	$\text{Co}_2[\text{Mn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}][\text{Si}_{0.83}\text{Mn}_{0.17}]$
$\text{Co}_2\text{Mn}_{1.24}\text{Si}_{0.82}$	$[\text{Co}_{1.97}\text{Mn}_{0.03}]\text{Mn}[\text{Si}_{0.81}\text{Mn}_{0.19}]$
$\text{Co}_2\text{Mn}_{1.35}\text{Si}_{0.82}$	$[\text{Co}_{1.92}\text{Mn}_{0.08}]\text{Mn}[\text{Si}_{0.79}\text{Mn}_{0.21}]$
$\text{Co}_2\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.82}$	$[\text{Co}_{1.88}\text{Mn}_{0.12}]\text{Mn}[\text{Si}_{0.77}\text{Mn}_{0.23}]$

表 3.1 より, Type II($\alpha = 0.62, 1.0, 1.12$)の素子では, Mn サイトに Co 原子が侵入しており, Co_{Mn} アンチサイトが存在していることが分かる. 一方で, Type III($\alpha = 1.24, 1.35, 1.45$)の素子では, Co サイトに Mn 原子が侵入しており, Co_{Mn} アンチサイトが存在しない. SSFU composition model を用いた理論計算から, Type II($\alpha = 0.62, 1.0, 1.12$)の素子の MR 比は Mn 組成 α の増加とともに増大し, Type III($\alpha = 1.24, 1.35, 1.45$)の素子の MR 比は Mn 組成 α にかかわらず一定となることが予測される. しかしながら, 実際は図 3.6(b)に示したように, Mn 組成の増加とともに MR 比は増大している. この原因として, 実際にスパッタ成膜した CMS 薄膜は, $2 < \alpha + \beta$ となる領域でも Co_{Mn} アンチサイトが存在しており, それが Mn 組成の増加により抑制できていると考えられる.

図 3.8 に 290 K における CMS を用いた CPP GMR 素子の MR 比に対する(Mn+Si)組成依存性と CMS を用いた MTJ 素子の TMR 比に対する(Mn+Si)組成依存性[14,16]を示す. CPP GMR 素子の MR 比は, 以前に報告された MTJ 素子における TMR 比と同様の傾向を示していることが分かる. この結果より, CMS や CMFS を用いた MTJ 素子と同様に, CPP GMR 素子においても Mn-rich な組成を用いることで, CMS のハーフメタル性に有害な Co_{Mn} アンチサイトを抑制できることを実証した.

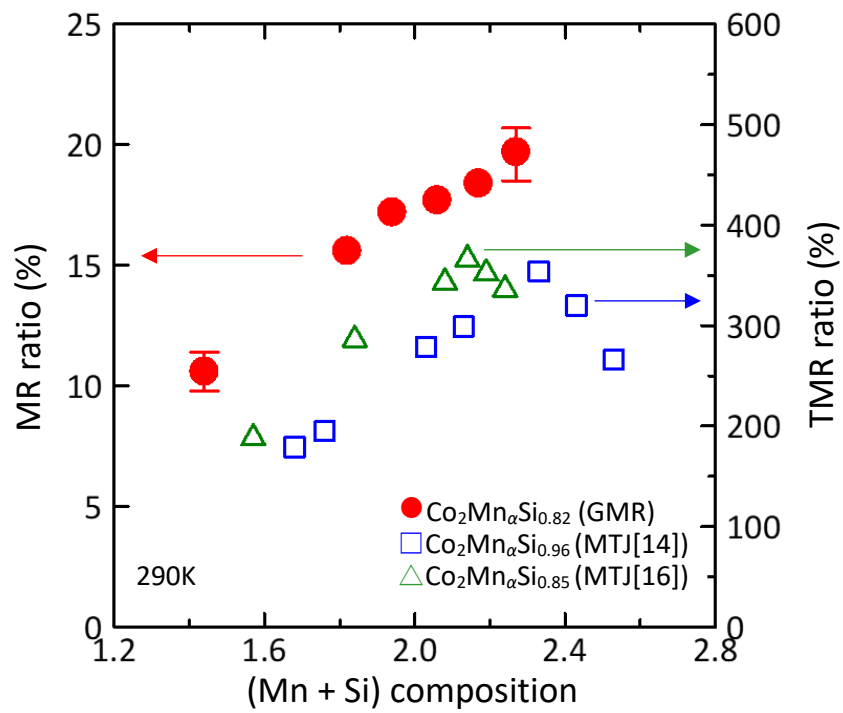


図 3.8. 290 K における CMS を用いた CPP GMR 素子および MTJ 素子の MR 比に対する薄膜組成依存性. CPP GMR 素子の MR 比は, MTJ 素子における TMR 比[14,16]と同様に, 薄膜組成が増加するにつれ MR 比が向上する傾向を示している.

3.5. まとめ

本章の結果をまとめる．CMS を用いた CPP GMR 素子について作製を行い，その磁気抵抗特性について調べた．MR 比に対する CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層間に挿入した極薄 CoFe 層膜厚依存性より，CoFe 層の膜厚が増加するにつれて MR 比は増加し，CoFe 層の膜厚が 0 から 1.1 nm に増加させると，12.5%から 17.7%に増加した．この結果は，CMS 強磁性電極のスピン揺らぎを抑制できたことや CMS 強磁性電極の結晶性が向上したこと，原子の拡散を防ぐことが出来たなどの要因が考えられるが，明確な理由は分かっていない．MR 比に対する上部 CMS 強磁性電極のアニール温度依存性より，アニール温度の増加とともに MR 比は増加し 550°C で最大となったが，それ以降の温度では MR 比が減少した．この結果はアニール温度を高くすることで，CMS が規則化しやすくなることが考えられる．一方で，より高い温度でアニール処理することで Mn 原子などの拡散による影響で Ag 層のスピン拡散長が減少することにより MR 比が減少したと考えられる．

また，MR 比に対する $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}_{0.82}$ 電極の Mn 組成依存性の結果より，Mn 組成 α が 0.62 から 1.45 に増加するにつれて，室温での MR 比は 11.4%から 20.7%まで増加することを実証した．この結果は，Mn 組成 α が Mn-deficient 組成から Mn-rich 組成に増加させることで，ハーフメタル性に有害な Co_{Mn} アンチサイトが抑制されることにより，CMS 強磁性電極のバルクのスピン偏極率が上昇したことが推測される．この結果は MTJ 素子と同様に，Mn-rich な組成になるように薄膜組成をコントロールすることが CMS を用いた CPP GMR 素子の CMS のハーフメタル性を高くする要因であると実証した．

一方で，今回得られた最大の MR 比は 20.7%であり，MTJ 素子で見られたような高い MR 比を実証することが出来なかった．また，MR 比に対する温度依存性から，低温での MR 比が急激に低下することがわかったが，このふるまいの原因が明らかになっていない．これらの結果から，Mn-rich な CMS のハーフメタル性が何らかの要因で十分に活かすことができていないことが推測される．そのため，ハーフメタル性を阻害している原因を特定することが，CMS を用いた GMR 素子において高い MR 比を実証することに重要となる．

第3章の参考文献

- [1] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2152 (1995).
- [2] S. Piccozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **66**, 094421 (2002).
- [3] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B **66** 174429 (2002).
- [4] P. J. Webster, J. Phys. Chem. Solids **32**, 1221 (1971).
- [5] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, and N. Tezuka, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L419 (2003).
- [6] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, and G. Reiss, Appl. Phys. Lett. **85**, 79 (2004).
- [7] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota, Appl. Phys. Lett. **88**, 192508 (2006).
- [8] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K.-i. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **89**, 192505 (2006).
- [9] T. Ishikawa, H.-x. Liu, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **95**, 232512 (2009).
- [10] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi, and S. Sugimoto, Appl. Phys. Lett. **94**, 162504 (2009).
- [11] W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, G. H. Wu, K. Inomata, S. Mitani, and K. Hono, Phys. Rev. B **81**, 140402(R) (2010).
- [12] T. Marukame, T. Ishikawa, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, Phys. Rev. B **81**, 134432 (2010).
- [13] M. Yamamoto, T. Ishikawa, T. Taira, G.-f. Li, K.-i. Matsuda, and T. Uemura, J. Phys.: Condens. Matter. **22**, 164212 (2010).
- [14] H.-x. Liu, Y. Honda, T. Taira, K.-i. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, and M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **101**, 132418 (2012).
- [15] G.-f. Li, Y. Honda, H.-x. Liu, K.-i. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura, M. Shirai, T. Saito, F. Shi, and P. M. Voyles, Phys. Rev. B **89**, 014428 (2014).
- [16] H.-x. Liu, T. Kawami, K. Moges, T. Uemura, M. Yamamoto, F. Shi, and P. M. Voyles, J. Phys. D: Appl. Phys. **48**, 164001 (2015).
- [17] K. Moges, Y. Honda, H.-x. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura, and M. Shirai, Phys. Rev. B **93**, 134403 (2016).
- [18] B. Hu, K. Moges, Y. Honda, H.-x. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, J. Inoue, and M. Shirai, Phys. Rev. B **94**, 094428 (2016).
- [19] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **88**, 222504 (2006).
- [20] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **93**, 122507 (2008).
- [21] Y. Sakuraba, K. Izumi, T. Iwase, S. Bosu, K. Saito, K. Takanashi, Y. Miura, K. Futatsukawa, K. Abe, and M. Shirai, Phys. Rev. B **82**, 094444 (2010).

- [22] T. Furubayashi, K. Kodama, T. M. Nakatani, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **107**, 113917 (2010).
- [23] H. S. Goripati, M. Hayashi, T. Furubayashi, T. Taniguchi, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **110**, 123914 (2011).
- [24] Y. Sakuraba, K. Izumi, S. Bosu, K. Saito, and K. Takanashi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 064009 (2011).
- [25] N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *J. Appl. Phys.* **109**, 07E112 (2011).
- [26] Y. Sakuraba, M. Ueda, Y. Miura, K. Sato, S. Bosu, K. Saito, M. Shirai, T. J. Konno, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 252408 (2012).
- [27] H. Narisawa, T. Kubota, and K. Takanashi, *Appl. Phys. Express* **8**, 063008 (2015).
- [28] Y. Du, T. Furubayashi, T. T. Sasaki, Y. Sakuraba, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 112405 (2015).
- [29] J. W. Jung, Y. Sakuraba, T. T. Sasaki, Y. Miura, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 102408 (2016).
- [30] S. Li, Y. K. Takahashi, Y. Sakuraba, N. Tsuji, H. Tajiri, Y. Miura, J. Chen, T. Furubayashi, and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 122404 (2016).
- [31] T. Akiho, J. Shan, H.-x. Liu, K.-i. Matsuda, M. Yamamoto, and T. Uemura, *Phys. Rev. B* **87**, 235205 (2013).
- [32] P. Bruski, Y. Manzke, R. Farshchi, O. Brandt, J. Herfort, and M. Ramsteiner, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 052406 (2013).
- [33] T. Saito, N. Tezuka, M. Matsuura, and S. Sugimoto, *Appl. Phys. Express* **6**, 103006 (2013).
- [34] Y. Ebina, T. Akiho, H.-x. Liu, M. Yamamoto, and T. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 172405 (2014).
- [35] T. Uemura, T. Akiho, Y. Ebina, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **91**, 140410(R) (2015).
- [36] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **69**, 094423 (2004).
- [37] J.-P. Wüstenberg, R. Fetzner, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, J. Minár, Jürgen Braun, H. Ebert, T. Ishikawa, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **85**, 064407 (2012).
- [38] D. Asakura, T. Koide, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, K. Amemiya, V. R. Singh, T. Kataoka, Y. Yamazaki, Y. Sakamoto, A. Fujimori, T. Taira, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **82**, 184419 (2010).
- [39] V. R. Singh, V. K. Verma, K. Ishigami, G. Shibata, T. Kadono, A. Fujimori, D. Asakura, T. Koide, Y. Miura, M. Shirai, G.-f. Li, T. Taira, and M. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **86**, 144412 (2012).
- [40] V. R. Singh, V. K. Verma, K. Ishigami, G. Shibata, A. Fujimori, T. Koide, Y. Miura, M. Shirai, T. Ishikawa, G. -f. Li, and M. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **117**, 203901 (2015).
- [41] S. Ouardi, G. H. Fecher, S. Chadov, B. Balke, X. Kozina, C. Felser, T. Taira, and M. Yamamoto,

Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **111**, 395 (2013).

- [42] X. Kozina, J. Karel, S. Ouardi, S. Chadov, G. H. Fecher, C. Felser, G. Stryganyuk, B. Balke, T. Ishikawa, T. Uemura, M. Yamamoto, E. Ikenaga, S. Ueda, and K. Kobayashi, Phys. Rev. B **89**, 125116 (2014).
- [43] R. Fetzner, S. Ouardi, Y. Honda, H.-x. Liu, S. Chadov, B. Balke, S. Ueda, M. Suzuki, T. Uemura, M. Yamamoto, M. Aeschlimann, M. Cinchetti, G. H. Fecher, and C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. **48**, 164002 (2015).
- [44] B. Hülse, M. Scheffler, and P. Kratzer, Phys. Rev. B **79**, 094407 (2009).

第 4 章 Co_2MnSi を用いた CPP GMR 素子における 磁気的カップリングの起源

本章では、強磁性電極に Co_2MnSi (CMS)を、スペーサー層に Ag を用いた CPP GMR 素子における強磁性層間の磁気的カップリングについて述べる。これまで、CMS を用いた CPP GMR 素子において、Mn-rich な組成の CMS を強磁性電極に用いることで、ハーフメタル性に有害な Co_{Mn} アンチサイトが抑制され、MR 比が向上することを実証した。一方で、CMS を用いた MTJ 素子の結果から期待できるような高い MR 比が得られていない。その原因の一つに、上下の強磁性電極間に働く磁気的カップリング(90° カップリング)の存在が考えられる。そこで、MR 比の向上を妨げている 90° カップリングの起源を明らかにするために、異なる Mn 組成をもつ CMS を強磁性電極に用いた CPP GMR 素子を作製し、その MR 特性とスピン移行トルクスイッチング(STT)特性より、 90° カップリングの強さの (1) Mn 組成依存性、(2) 極薄 CoFe 層、(3) 温度依存性、について系統的に調べた。その結果、CPP GMR 素子における 90° カップリングの強さは、(a) Mn 組成の増加とともに強くなること、(b) CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層の界面に極薄 CoFe 層を挿入することで弱くなること、(c) 低温では顕著に強くなること、がわかった。このことから、 90° カップリングは CMS 強磁性電極から Ag スペーサー層へ拡散した Mn 原子により起こることが分かった。また、拡散された Mn 原子により Ag のスピン拡散長が低下することで、MR 比の向上が妨げられていることが示唆される。このことから、Mn 原子の拡散を防ぐことが更なる MR 比向上にむけて重要であることがわかった。

4.1. はじめに

第3章で述べた様に、 Co_2MnSi (CMS)を用いた CPP GMR 素子において、Mn 組成を増加させることで MR 比が向上する結果が得られた[1]. この結果は、CMS や Co_2MnGe (CMG), $\text{Co}_2(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ (CMFS)を用いた MTJ 素子[2-8]と同様に Mn-rich 組成の CMS がハーフメタル性に有害な Co_{Mn} アンチサイトを抑制することに有効であることを実証した[1]. 一方で、得られた GMR 素子の MR 比は 20.7%であり、MTJ 素子の MR 比[2-5]から期待できるような高い MR 比ではなかった. また、MR 比の温度依存性において、低温領域において MR 比が急激に低下するという異常な振る舞いが見られた. このような異常な MR 比の温度依存性は、CMS や CMG, CMFS を用いた CPP GMR 素子[9-13]においても報告されている. このように、高い MR 比が得られず、また、低温領域において MR 比が急激に低下した原因の一つに、上下の強磁性電極間に働く磁気的カップリングの存在が考えられている.

Furubayashi らは CMS/Ag/CMS 三層膜に対する磁化(M)-磁場(H)特性において、CMS 間の双二次交換結合(bi-quadratic interlayer exchange coupling (90°カップリング))が存在することで、上下の強磁性電極の磁化配置が完全な反平行状態にならないため、MR 比が低下すると指摘した[9]. ここで、90°カップリングとは、上下の強磁性電極の磁化配置が反平行状態でもなく平行状態でもなく、相対的に 90°に向き合うようなカップリングのことを指している. しかし、GMR 素子における MR 特性からは 90°カップリングの存在を明らかに出来なかった. これに対し、Sakuraba らは Ag スペーサー層へ拡散した Mn 原子により、低温において spin-glass 状態を形成し、結果としてスペーサー層のスピン拡散長が低下し MR 比が減少すると指摘した[10]. その後、Goripati らにより、低温での MR 比の低下がスピン移行トルク(STT)スイッチングにより緩和されることを見出され、GMR 素子においても 90°カップリングが存在し、それが MR 比の低下につながることを実証した[11]. 90°カップリングの強さが温度に強く依存することから、彼らは 90°カップリングの起源として、loose spin model[14,15]をあげている. Slonczewski により提案された loose spin model では、交換相互作用が無視できるくらい小さいスピン(loose spin)がスペーサー層中もしくは強磁性層(F)/非磁性金属層(N)界面に存在することを想定している. これらの loose spin は Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) 相互作用を介して強磁性層間を結合し、結果として強磁性層間に 90°カップリングを生じさせる. Loose spin の常磁性的特徴及び比較的強い温度依存性のため、このモデルがカップリングに対する強い温度依存性を説明できる.

しかしながら、明確にすべき問題はまだ残っている. どの種類の原子もしくは不純物が loose spin として振る舞うか、また、CMS を用いた CPP GMR 素子では loose spin がどこに存

在するかなどの詳細は明らかにはなっていない．実際，**loose spin** の機構については，2つのモデルが考えられている．1つはスペーサー層に元からある，もしくは強磁性電極からスペーサー層に拡散した磁性元素により **loose spin** ができるというモデルである．もう1つはF/N界面において，磁気モーメントが揺らぐことで**loose spin** が出来るというモデルである．実際，CMS/MgOの界面では界面のCoの磁気モーメントが揺らぐということが，第一原理計算により予測されている[16,17]．

このような背景を基に，本章の目的はMR比の向上を妨げている要因の一つである90°カップリングの起源を明らかにすることである．より具体的に述べると，何が**loose spin**として働くのか，どこに**loose spin**が存在するのかを明らかにすることである．このために，CMSを用いたCPP GMR素子について，MR特性とSTT特性より，90°カップリングの強さの (a) CMSのMn組成依存性, (b) 極薄CoFe層, (c) 温度依存性 について系統的に調べた．

4.2. 実験方法

4.2.1. 層構造

図 4.1 に本研究で用いた, CMS を用いた CPP GMR 素子の代表的な積層構造を示す. 本研究では図 4.1 に示すように 2 種類のシリーズからなる層構造を作製した. CMS の薄膜組成については, 誘導結合プラズマ (ICP : Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法を用いて調べた. ここで, Mn 組成を α としたとき, CMS の薄膜組成は $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}_{0.82}$ である.

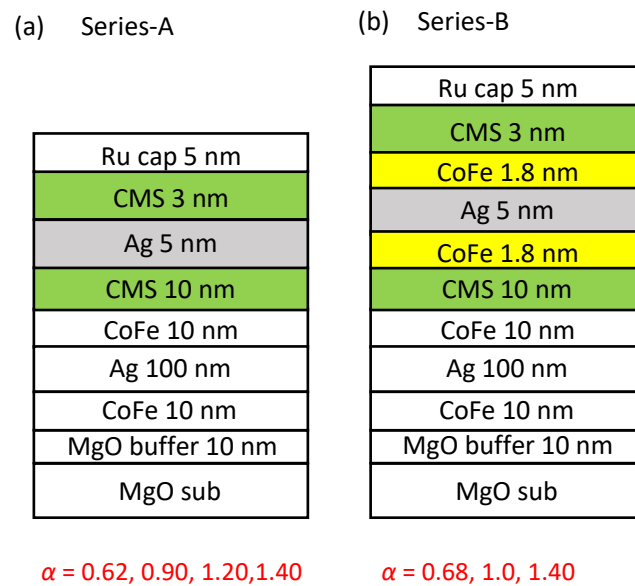


図 4.1. 本研究で作製した CPP GMR 素子の層構造. (a) シリーズ A (w/o CoFe). (b) シリーズ B (w/ CoFe).

シリーズ A は異なる Mn 組成をもつ CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層からなる CMS/Ag/CMS という CPP GMR 素子であり, シリーズ B は CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層の界面に 1.8 nm の極薄 CoFe 層を挿入した CPP GMR 素子である. 両シリーズ共に, 550°C で 15 分間アニール処理を行った. それぞれの Mn 組成 α は, シリーズ A は $\alpha = 0.62 \sim 1.40$, シリーズ B では $\alpha = 0.68 \sim 1.40$ と変化させた. 薄膜の作製方法は第 2 章に示した通りである.

4.2.2. CPP GMR 素子の作製

上記の層構造に対して, EB リソグラフィー, Ar イオンミリングにより微細加工を行い, CPP GMR 素子を作製した. プロセス工程は第 2 章に示した通りである. 接合の設計サイズは $120 \times 70 \text{ nm} \sim 640 \times 400 \text{ nm}$ の範囲で変化させた. また, 実際の接合面積 A に関しては, ミリング後の接合パターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した.

4.2.3. MR 特性と STT 特性の評価

作製した素子の MR 特性および STT 特性は, 第 2 章に示した通り, 直流 4 端子法により測定した. MR 測定時に接合に流すバイアス電流の密度(J)は, STT による磁化反転の効果を抑えるため, $6.0 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 以下とし, 外部磁場を $\pm 1.0 \text{ kOe}$ の範囲で掃引した. 一方, STT 測定時には, 無磁場で接合に流す J を $\pm 1.0 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ の範囲で掃引した. バイアスの極性は下部電極(磁化固定層)を基準に定義した. このとき, 正の J を有する電流を接合に流すと, 電子が磁化固定層から磁化自由層に流れ, STT 効果により磁化配置は平行状態が安定となる. 逆に負の J を有する電流を接合に流すと, 電子が磁化自由層から磁化固定層に流れ, STT 効果により磁化配置は反平行状態が安定となる.

4.3. 実験結果

4.3.1. MR 特性と STT 特性の比較

図 4.2(a)~(d)にシリーズ A とシリーズ B の素子に対する室温での MR 特性と STT 特性を示す．それぞれの図に対して，赤線が MR 特性で黒線が STT 特性である．また，縦軸は抵抗であり，横軸の下側は MR 特性を得る際に掃引した磁場の大きさを，横軸の上側は STT 特性を測定する際の接合を流れる電流の密度を表している．図 4.2(a)と(b)はシリーズ A の Mn-deficient 組成($\alpha=0.62$)，Mn-rich 組成($\alpha=1.40$)の素子特性であり，図 4.2(c)と(d)はシリーズ B の Mn-deficient 組成($\alpha=0.68$)，Mn-rich 組成($\alpha=1.40$)の素子特性である．図 4.2 に示すように，すべての素子において，MR 特性と STT 特性の両方で明瞭な抵抗変化が観測された．本研究で作製した素子は，交換バイアス層がない層構造であるため，MR 曲線は印加磁場の極性に対して対称となる．一方で，STT 特性は J の極性に関して対称とならず， $J < 0$ で高抵抗に， $J > 0$ で低抵抗になる．これは 4.2.3 節で述べたように， J が正の時に P 状態が安定となり，負の時に AP 状態が安定となるからである．

STT 特性で得られた高抵抗状態の抵抗値を $R_{AP}^{(STT)}$ ，MR 特性で得られた高抵抗状態の抵抗値を $R_{AP}^{(Mag)}$ と定義すると，図 4.2(a)と(b)に示すように，シリーズ A の素子では， $R_{AP}^{(STT)} > R_{AP}^{(Mag)}$ となった．このことは，磁場掃引では上下の強磁性層間の磁化の角度(θ)は完全な反平行状態となる 180° ではなく，STT の印加により， θ がより反平行状態となる 180° に近くことを示唆している．また，このことは，Goripati らの先行研究で指摘されている通り， 90° カップリングが存在しているからであると言える．言い換えれば， $R_{AP}^{(STT)} > R_{AP}^{(Mag)}$ となる場合は 90° カップリングが存在することを意味する．一方で，図 4.2(c)と(d)に示すように，シリーズ B の素子では， $R_{AP}^{(STT)}$ と $R_{AP}^{(Mag)}$ の大きさはほぼ変わらないことがわかった．

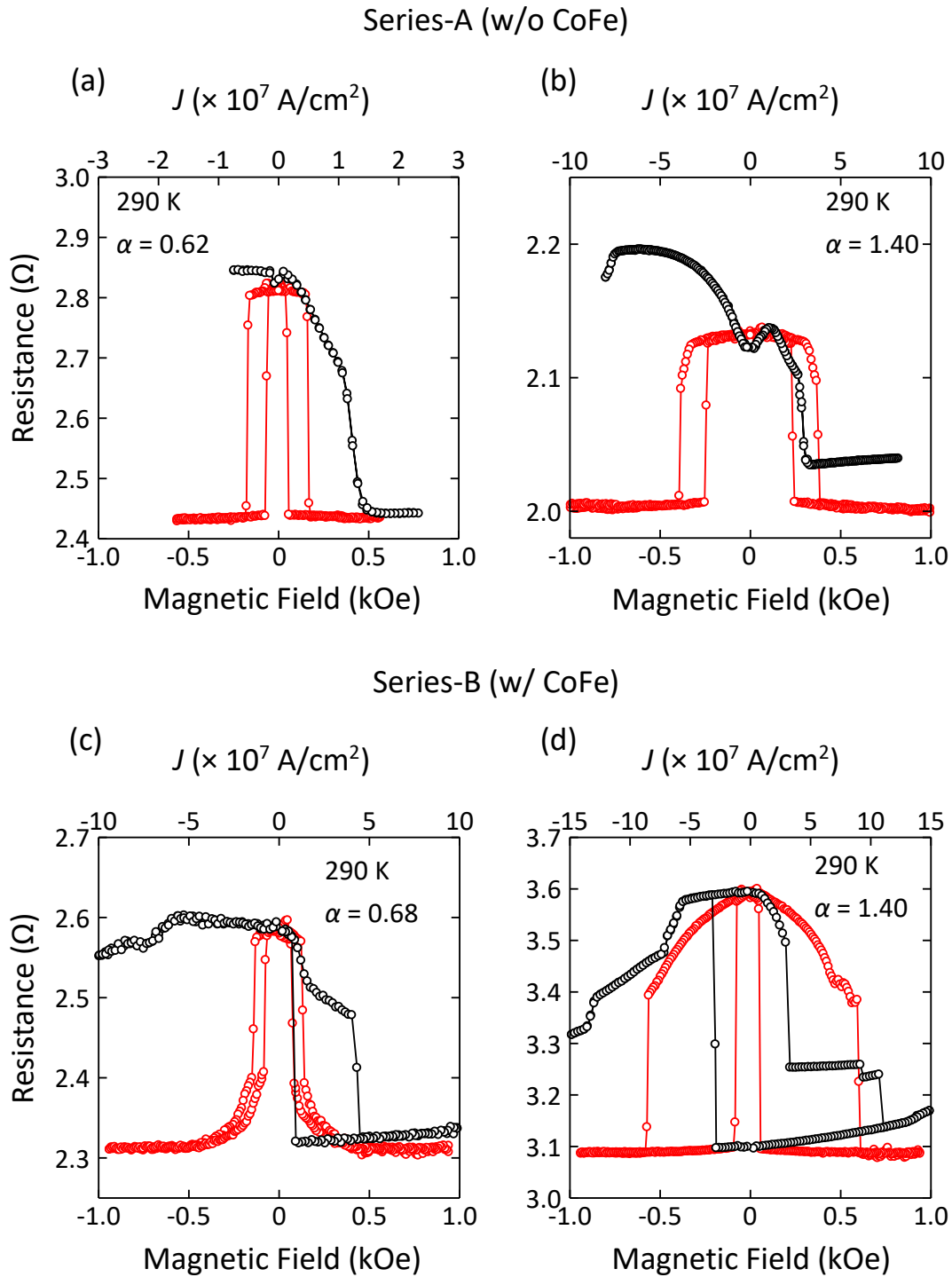


図 4.2. CMS を用いた CPP GMR 素子に対する 290 K の MR 特性と STT 特性の結果. (a) $\alpha = 0.62$ のシリーズ A (CoFe 挿入層なし) の素子. (b) $\alpha = 1.40$ のシリーズ A の素子. (c) $\alpha = 0.68$ のシリーズ B (CoFe 挿入層あり) の素子. (d) $\alpha = 1.40$ のシリーズ B の素子. それぞれの図に対して、縦軸は抵抗であり、横軸の下側は MR 特性を得る際に掃引した磁場の大きさを、横軸の上側は STT 特性を測定する際の接合を流れる電流の密度を表している.

4.3.2. 90°カップリングの強さに対する Mn 組成依存性と極薄 CoFe 層挿入の効果

前節でも述べたが、 $R_{AP}^{(STT)} > R_{AP}^{(Mag)}$ となる場合は 90°カップリングが存在することを意味する。そこで 90°カップリングの強さを表す指標として、 $R_{AP}^{(STT)}$ と $R_{AP}^{(Mag)}$ の比により定義したファクター $r(=R_{AP}^{(STT)} / R_{AP}^{(Mag)})$ を導入する。 r の値が大きくなると 90°カップリングが強いということを意味している。

図 4.3 に室温のシリーズ A と B のファクター r に対する CMS 薄膜の Mn 組成依存性を示す。シリーズ A では Mn 組成 α が増加するにつれてファクター r が増加した。これは、Mn 組成が増加するにつれて 90°カップリングが強くなることを意味している。一方で、シリーズ B では、室温での r の値は Mn 組成 α にかかわらずほぼ一定であった。このことは、室温における 90°カップリングは極薄 CoFe 層の挿入により抑制されたことがわかる。

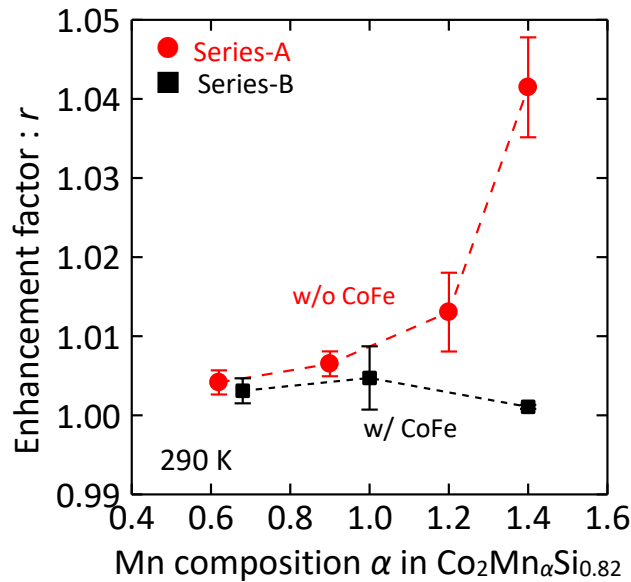


図 4.3. 室温でのシリーズ A と B の素子におけるファクター r に対する Mn 組成依存性。シリーズ A では Mn 組成が増加するとともに r の値が増加している。一方で、シリーズ B では Mn 組成にかかわらず r の値は一定である。

4.3.3. 90°カップリングの強さに対する温度依存性

図 4.4 にシリーズ B の素子における室温と 4.2 K でのファクター r の Mn 組成依存性を示す。シリーズ B の異なる Mn 組成を持つ全ての素子において、室温から 4.2 K に温度が低下すると、 r の値が大きくなった。これは 90°カップリングの強さは室温ではほとんど無視できるくらい小さいのに対し、4.2 K では増強されることを意味している。このように、90°カップリングの強さに対して、強い温度依存性を示していることから、この 90°カップリングは loose spin model に当てはまっていることがわかる。また、この結果はこれまでの先行研究の結果と同様である。

さらに興味深いことに、4.2 K でのファクター r の値は Mn 組成が増加するにつれて増加し、 $\alpha=1.40$ では、 r が 1.3 まで達した。この結果は 4.4 節で詳しく述べるが、loose spin は Ag スペーサー層に拡散した Mn 原子であるということが結論付けられる。

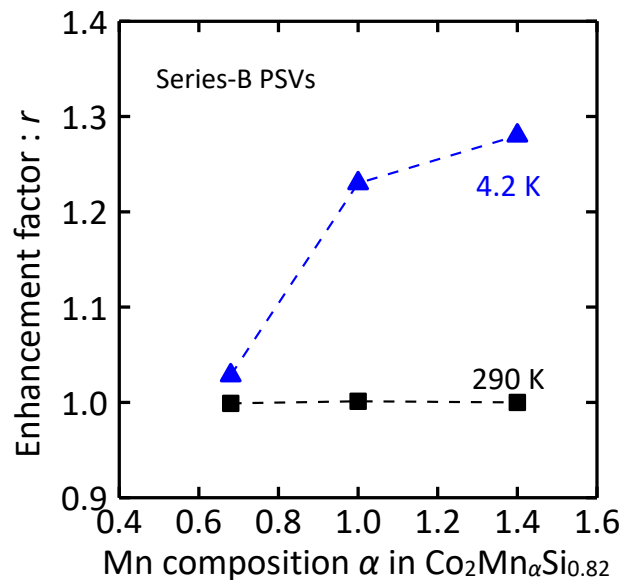


図 4.4. 室温と 4.2 K でのシリーズ B の素子におけるファクター r に対する Mn 組成依存性。シリーズ B の全ての素子において、室温から 4.2 K に温度を低下させると、 r の値が大きくなった。

4.3.4. MR 比の Mn 組成依存性

シリーズ A の室温における MR 比の Mn 組成依存性、および、4.2 K と室温におけるシリーズ B の MR 比に対する Mn 組成依存性を、図 4.5 に示す．ここで、MR 比は

$$MR = \frac{R_{AP}^{(STT)} - R_P}{R_P}$$

と定義した．ここで、90°カップリングの影響をできるだけ排除した状態の MR 比を算出するため、反平行状態の抵抗値として、STT 効果により、より反平行状態に近い $R_{AP}^{(STT)}$ を用いた．また平行状態の抵抗値は 1 kOe 程度の十分に大きな磁場を印加し、飽和した時の値を用いた．

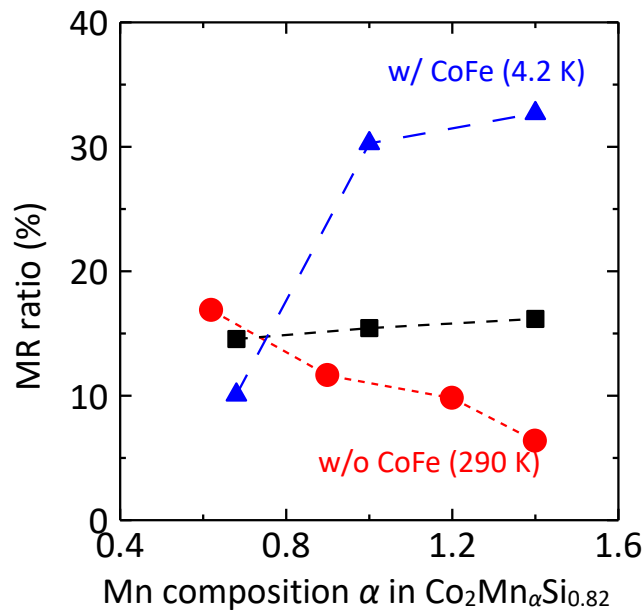


図 4.5. 室温におけるシリーズ A、および、4.2 K と室温におけるシリーズ B の素子の MR 比に対する Mn 組成依存性.

図 4.5 に示すように、室温におけるシリーズ A の MR 比は Mn 組成 α が増加するにつれて減少した．一方で、4.2 K におけるシリーズ B の MR 比は Mn 組成 α が増加するにつれて増加している．この結果は、MR 比には 90°カップリングの強さと CMS のスピン偏極率が関係していることがわかる．90°カップリングの強さは Mn 組成の増加とともに大きくなり、MR 比の低下をもたらす．一方で、CMS のスピン偏極率は Mn 組成の増加に伴い向上し、MR 比の増大につながるものが、先行研究からも分かっている．このことを考えると、シリーズ A の室温の結果は、90°カップリングの影響が支配的となり、結果として Mn 組成が増加するにつれて MR 比が減少したと考えられる．また、この結果は、90°カップリングの影響

響を出来るだけ排除しているにもかかわらず，MR 比が減少することから，Mn 原子の拡散により Ag のスピン拡散長が低下していることを示唆する結果である．一方，シリーズ B の 4.2 K の結果は，CMS のスピン偏極率の影響が支配的となり，MR 比が Mn 組成の増加に伴い増大したと考えられる．また，室温におけるシリーズ B の MR 比は，Mn 組成に関わらずほぼ一定であることから，CMS 薄膜のスピン偏極率と 90°カップリングの強さの両方の影響が相殺されたと考えられる．

4.4. 考察

本研究で作製した CMS を用いた CPP GMR 素子で見られた 90°カップリングについて、その起源と機構について考察を行う。

90°カップリングの起源として、4.1 節で述べた loose spin model を含めて、これまでいくつかの機構が提案されている。ここで、F/N/F 構造を持つ単位面積当たりの交換結合のエネルギーは

$$E_c = -J_1 \cos \theta + J_2 \cos^2 \theta, \quad (1)$$

と表わされる。 J_1 と J_2 はカップリングの強さを示すパラメータである。 J_1 は bilinear interlayer exchange coupling (IEC) を示しており、符号が正の場合は強磁性結合を、負であれば反強磁性結合となる。一方で、第 2 項は biquadratic IEC を示しており、 J_2 が正の値となるとき 90°カップリングを、負の場合強磁性結合もしくは反強磁性結合となる。通常、F/N/F 構造ではこの結合エネルギーが小さくなるようにカップリングが存在する。

いくつか提案されている biquadratic IEC の機構の 1 つに F/N/F 構造の電子状態に起因する intrinsic な機構がある[18,19]。これは伝導電子を介した RKKY 型の界面の交換相互作用に基づく強磁性層間の磁気的な層間結合であり、多くの GMR 多層膜で観測される bilinear IEC の起源でもある。この機構は、カップリングの強さや符号はスペーサー層の膜厚に応じて振動的に変化することが予測されるが、本研究を含め、CPP GMR 素子の研究において得られている 90°カップリングの大きさや符号とは一致しない。第二の機構として、スペーサー層の膜厚の不均一性による fluctuation model[20]がある。この機構では、スペーサー層の膜厚が不均一であると、強磁性電極では強磁性結合が生じる箇所と反強磁性結合が生じる箇所が存在するため、トータルのエネルギーが小さくなるように働き、結果として 90°カップリングが生じると考えられている。このように様々なモデルが考えられているが、本実験で得られた 90°カップリングの強い温度依存性を説明することができない。そこで、強い温度依存性を説明する機構として、Slonczewski により loose spin model が提案された。Loose spin model はゆるく結合した loose spin がスペーサー層もしくは強磁性電極/スペーサー層の界面に存在し、この loose spin を介して、強磁性電極が 90°カップリングとなるという機構である。Loose spin は常磁性的ふるまいをするため、温度に強く敏感となる。このことから、先行研究でも述べられたように、この loose spin model の機構により 90°カップリングが起これると説明できる。

一方で、4.1 節で述べたように、CMS を用いた CPP GMR 素子では何が loose spin として働くのか、どこに loose spin が存在するのかが分かっておらず、先行研究でも明らかに

なっていない。つまり、何が 90°カップリングを引き起こすのかが明らかになっていない。今回、本実験の実験結果から、この点を考察する。

シリーズ A, B の両方の層構造において、Mn 組成の増加につれて 90°カップリングが強くなることから、Ag スペースャ層に拡散した Mn 原子もしくは F/N の界面に存在する Mn 原子が loose spin であることが考えられる。まず後者の可能性について考える。シリーズ B の素子では、CMS 強磁性電極と Ag スペースャ層の界面には極薄 CoFe 層を挿入しており、界面の構造がすべて同一であることから、界面には Mn 原子が存在しない。そのため、界面の Mn 原子が loose spin でありそれが 90°カップリングを引き起こすというケースは、4.2 K のシリーズ B の実験結果を説明することが出来ない。一方で、前者、すなわち Mn 原子が拡散する場合、界面で Mn の拡散が終わることは考えられない。そのため、loose spin は Ag スペースャ層に拡散した Mn 原子であることが考えられる。

Ag スペースャ層への Mn 原子の拡散を直接的に確認するために、シリーズ A, B の素子についてエネルギー分散型 X 線分光器を用いて評価した。図 4.6 に $\alpha = 1.40$ のシリーズ A, B の素子の Mn 原子のプロファイルを示す。両方の素子で Ag スペースャ層の領域に無視できない量の Mn 原子の信号が現れている。これらの結果は loose spin の起源についての上記の結論を裏付ける結果であった。

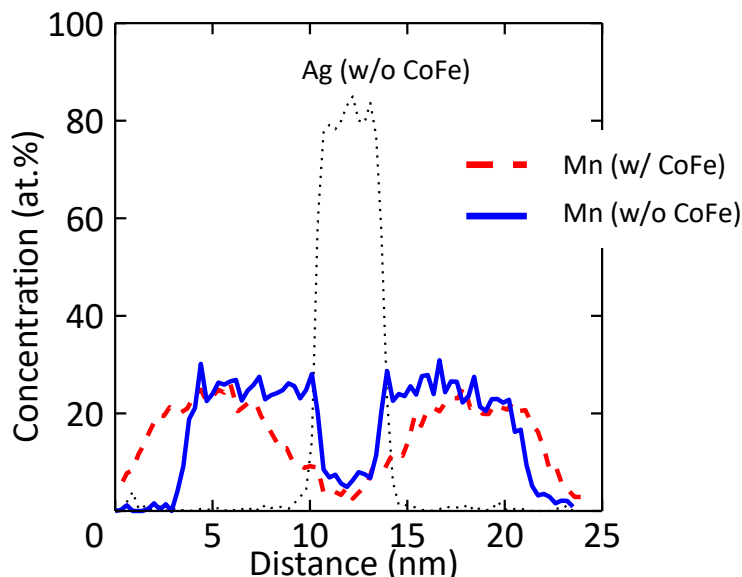


図 4.6. シリーズ A, B における $\alpha = 1.40$ の素子の Mn および Ag のプロファイル。両方の素子で Ag スペースャ層の領域に無視できない量の Mn 原子の信号が現れている。

これらの結果から、Ag スペーサー層に拡散した Mn 原子を由来とした loose spin model が 90°カップリングを引き起こすと考え、本実験で明らかになった(a) CMS 薄膜の Mn 組成が増加するにつれて、CMS を用いた CPP GMR 素子の 90°カップリングの強さが大きくなることと、(b) 290 K での 90°カップリングの強さは CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層間に挿入した極薄 CoFe 層により弱まることは次のように理解することが出来る。90°カップリングの強さは loose spin の密度に比例することから、Mn 組成の増加につれて Ag スペーサー層に拡散する Mn 原子が増加するという解釈により実験結果(a)を理解することができ、実験結果(b)は CoFe 層の挿入により Mn の拡散を抑えることが出来ることより解釈できる。

これにより、MR 比の向上を妨げている 90°カップリングの起源が明らかとなった。一方で、4.3.4 節で述べたように、シリーズ A の MR 比の Mn 組成依存性より、90°カップリングの影響を出来る限り除去しても、MR 比が Mn 組成の増加とともに減少する。このことは、CMS 強磁性電極から Ag スペーサー層へ Mn 原子が拡散することで、Ag のスピン拡散長が低下していることが示唆される。

4.5. まとめ

本章の結果をまとめる．低温での急激な MR 比の低下の要因の 1 つである 90°カップリングの起源を明らかにするために，異なる Mn 組成をもつ CMS を強磁性電極に用いた CPP GMR 素子を作製し，その磁気抵抗(MR)特性とスピン移行トルクスイッチング(STT)特性より，90°カップリングの強さの (1) Mn 組成依存性，(2) 極薄 CoFe 層，(3) 温度依存性，について系統的に調べた．その結果，CPP GMR 素子における 90°カップリングの強さは，(a) Mn 組成の増加とともに強くなること，(b) CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層の界面に極薄 CoFe 層を挿入することで弱くなること，(c) 低温では顕著に強くなること，がわかった．これより，CMS 強磁性電極から Ag スペーサー層へ拡散した Mn 原子により，90°カップリングが起こることが分かった．また，Ag スペーサー層へ拡散した Mn 原子により Ag のスピン拡散長が低下することで，MR 比の向上が妨げられていることが示唆された．

これらの結果から，Mn 原子の拡散を防ぐことが更なる MR 比向上にむけて重要であることがわかった．そのため，Mn 原子の拡散を完璧に防ぐこと，もしくは Mn 原子を含まない Co 基ホイスラー合金を用いることが，高い MR 比を実証する方法であると言える．

第4章の参考文献

- [1] M. Inoue, B. Hu, K. Moges, K. Inubushi, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, Appl. Phys. Lett. **111**, 082403 (2017)
- [2] T. Ishikawa, H.-x. Liu, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **95**, 232512 (2009).
- [3] M. Yamamoto, T. Ishikawa, T. Taira, G.-f. Li, K.-i. Matsuda, and T. Uemura, J. Phys.: Condens. Matter. **22**, 164212 (2010).
- [4] H.-x. Liu, Y. Honda, T. Taira, K.-i. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, and M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **101**, 132418 (2012).
- [5] G.-f. Li, Y. Honda, H.-x. Liu, K.-i. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura, M. Shirai, T. Saito, F. Shi, and P. M. Voyles, Phys. Rev. B **89**, 014428 (2014).
- [6] H.-x. Liu, T. Kawami, K. Moges, T. Uemura, M. Yamamoto, F. Shi, and P. M. Voyles, J. Phys. D: Appl. Phys. **48**, 164001 (2015).
- [7] K. Moges, Y. Honda, H.-x. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura, and M. Shirai, Phys. Rev. B **93**, 134403 (2016).
- [8] B. Hu, K. Moges, Y. Honda, H.-x. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, J. Inoue, and M. Shirai, Phys. Rev. B **94**, 094428 (2016).
- [9] T. Furubayashi, K. Kodama, T. M. Nakatani, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono, J. Appl. Phys. **107**, 113917 (2010).
- [10] Y. Sakuraba, K. Izumi, S. Bosu, K. Saito, and K. Takanashi, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 064009 (2011).
- [11] H. S. Goripati, M. Hayashi, T. Furubayashi, T. Taniguchi, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, and K. Hono, J. Appl. Phys. **110**, 123914 (2011).
- [12] M. J. Carey, S. Maat, S. Chandrashekariaih, J. A. Katine, W. Chen, B. York, and J. R. Childress, J. Appl. Phys. **109**, 093912 (2011).
- [13] Y. Sakuraba, M. Ueda, Y. Miura, K. Sato, S. Bosu, K. Saito, M. Shirai, T. J. Konno, and K. Takanashi, Appl. Phys. Lett. **101**, 252408 (2012).
- [14] J. C. Slonczewski, J. Appl. Phys. **73**, 5957 (1993).
- [15] M. Schäfer, S. Demokritov, S. Müller-Pfeiffer, R. Schäfer, M. Schneider, P. Grünberg, and W. Zinn, J. Appl. Phys. **77**, 6432 (1995).
- [16] A. Sakuma, Y. Toga, and H. Tsuchiura, J. Appl. Phys. **105**, 07C910 (2009).
- [17] Y. Miura, K. Abe, and M. Shirai, Phys. Rev. B. **83**, 214411 (2011).
- [18] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, Phys. Rev. Lett. **64**, 2304 (1990).
- [19] P. Bruno, J. Magn. Mater. **121**, 248 (1993).
- [20] J. C. Slonczewski, Phys. Rev. Lett. **67**, 3172 (1991).
- [21] N. Hase, T. M. Nakatani, S. Kasai, Y. K. Takahashi, and K. Hono, J. Appl. Phys. **109**, 07E112

(2011).

第 5 章 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga},\text{Ge})$ を用いた CPP GMR 素子における磁気抵抗特性に対する薄膜組成の影響

本章では、強磁性電極に $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga},\text{Ge})$ (CFGG)を、スペーサー層に Ag を用いた巨大磁気抵抗(CPP GMR)素子の磁気抵抗(MR)特性に対する薄膜組成の影響について述べる。これまで、 Co_2MnSi (CMS)を用いた CPP GMR 素子の研究を行い、CMS 薄膜の Mn 組成を増加させることで、ハーフメタル性に有害な CoMn アンチサイトが抑制され、CMS のスピン偏極率が増加し MR 比が向上することを実証した。一方で、Ag スペーサー層中へ Mn が拡散することで、(1) 上下の強磁性電極間で磁気的カップリングが存在することで、上下の強磁性電極の磁化が完全な反平行状態にならないこと、(2)Ag のスピン拡散長が低下すること、により、CMS を用いた MTJ 素子と比較し、高い MR 比が得られなかったことが分かった。そのため、強磁性電極を CMS から Mn を含まない CFGG に変えた CPP GMR 素子を作製し、その MR 比に対する Ge 組成依存性を調べた。Ge 組成 γ を Ge-deficient な組成から Ge-rich な組成に増加させることで、室温における平均の MR 比が 23.1%から 55.6%まで増大し、最大では 88.2%となる MR 比が得られた。この結果は Ge 組成が Ge-deficient 組成から Ge-rich 組成に増加することで、ハーフメタル性に有害な Co アンチサイトが抑制され、スピン偏極率が向上することを示唆している。また、CMS と比較して顕著に高い MR 比が得られ、第 1 章で示した次世代磁気ヘッドに必要な高い MR 比と低い $R \cdot A$ 積を満たす結果が得られた。

5.1. はじめに

第3章で述べた様に、 Co_2MnSi (CMS)を用いた巨大磁気抵抗(CPP GMR)素子において、Mn 組成を増加させることで磁気抵抗(MR)比が向上する結果が得られた[1]。この結果は、CMS や Co_2MnGe (CMG), $\text{Co}_2(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ (CMFS)を用いた MTJ 素子[2-8]と同様に Mn-rich 組成の CMS がハーフメタル性に有害な Co_{Mn} アンチサイトを抑制することに有効であることを実証した[1]。一方で、得られた GMR 素子の MR 比は 20.7%であり、MTJ 素子の MR 比[2-5]から期待できるような高い MR 比ではなかった。この原因の一つに上下の強磁性電極における 90° カップリングが考えられていた。

そこで、第4章で述べた様に、 90° カップリングの起源を明らかにするため、CMS を用いた CPPGMR 素子の MR 特性とスピン移行トルク(STT)特性より、 90° カップリングの強さの (1) Mn 組成依存性、(2) 極薄 CoFe 層、(3) 温度依存性、について系統的に調べた。その結果、CPP GMR 素子における 90° カップリングの強さは、(a) Mn 組成の増加とともに強くなること、(b) CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層の界面に極薄 CoFe 層を挿入することで弱くなること、(c) 低温では顕著に強くなること、がわかった。これより、CMS 強磁性電極から Ag スペーサー層へ拡散した Mn 原子により、 90° カップリングが起こることが分かった[9]。また、Ag スペーサー層へ拡散した Mn 原子により Ag のスピン拡散長が低下することで、MR 比の向上が妨げられていることが示唆された。これらの結果から、スペーサー層への Mn 原子の拡散を防ぐことが、高い MR 比を実証する上で重要であることが分かった。

実際、上記の事を裏付けるように、Mn を含まない Co 基ホイスラー合金である $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga,Ge})$ (CFGG)を用いた CPP GMR 素子において、比較的高い MR 比が報告されている[10,11]。しかしながら、CMS を用いた CPPGMR 素子とは異なり、CFGG の MR 特性に対する薄膜組成の影響については明らかにされていない。

これらの背景から、本章における研究の目的は、Mn を含まない Co 基ホイスラー合金である CFGG を用いた CPP GMR 素子における組成制御による MR 特性への影響を明らかにすることである。具体的には、MR 比に対する CFGG 薄膜の Ge 組成依存性を明らかにする。このために、我々は異なる Ge 組成を持つ CFGG 電極と Ag スペーサー層からなる保磁力差型の CPP GMR 素子を作製し、その MR 比に対する Ge 組成依存性を調べた。

5.2. 実験方法

5.2.1. 層構造

図 5.1 に本研究で用いた CFGG を用いた CPP GMR 素子の代表的な積層構造を示す。本研究では図 5.1 に示すように 4 種類のシリーズからなる層構造を作製した。CFGG の薄膜組成については、誘導結合プラズマ (ICP : Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法を用いて調べた。ここで、Ge 組成を $\gamma(\gamma')$ としたとき、CFGG の薄膜組成は $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.03}\text{Ga}_{0.42}\text{Ge}_\gamma$ 、もしくは、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.06}\text{Ga}_{0.44}\text{Ge}_{\gamma'}$ である。

シリーズ A は、 $\gamma = 0.24$ の CFGG 強磁性電極と Ag スペーサー層を用いた CPP GMR 素子に関して、上部 CFGG 強磁性電極の膜厚を 3 nm とし、電極形成後のアニール温度を $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ に変化させた層構造である。アニール温度 T_a は 450, 500, 550, 600°C の 4 通りである。これにより、最適なアニール温度を明らかにした。シリーズ B は $\gamma = 0.24$ の上部 CFGG 強磁性電極の膜厚を 3 ~ 10 nm に変化させた層構造である。膜厚 t_{CFGG} は 3, 5, 8, 10 nm である。これより、最適な CFGG 強磁性電極の膜厚を明らかにした。シリーズ C は $\gamma = 0.56$ の CFGG 強磁性層と Ag スペーサー層間の NiAl 膜厚を 0 ~ 1.05 nm に変化させ、MR 比に対する NiAl 挿入層の影響を調べた。NiAl 膜厚 t_{NiAl} は 0, 0.105, 0.21, 0.42, 0.63, 1.05 nm である。これより、最適な極薄 NiAl 層の膜厚を明らかにした。

以上のシリーズ A ~ C の結果を元に、MR 比に対する CMS 強磁性電極の Mn 組成の影響を調べるために、シリーズ D の素子を作製した。シリーズ D は CFGG 強磁性電極の Ge 組成 $\gamma(\gamma')$ を 0.24 から 1.48 まで変化させた。また、比較用に NiAl 挿入層のない層構造も作製した。薄膜の作製方法と試料作製方法は第 2 章に示した通りである。

(a)

Ru cap 5 nm
CFGG 3 nm
Ag 5 nm
CFGG 10 nm
Ag 100 nm
CoFe 10 nm
MgO buffer 10 nm
MgO sub

$$t_{CFGG} = 3 \text{ nm}$$

$$T_a = 450, 500, 550, 600^\circ\text{C}$$

$$\alpha = 0.24$$

(b)

Ru cap 5 nm
CFGG t_{CFGG} nm
Ag 5 nm
CFGG 10 nm
Ag 100 nm
CoFe 10 nm
MgO buffer 10 nm
MgO sub

$$t_{CFGG} = 3, 5, 8, 10 \text{ nm}$$

$$T_a = 500^\circ\text{C}$$

$$\alpha = 0.24$$

(c)

Ru cap 5 nm
CFGG 8 nm
NiAl t_{CFGG} nm
Ag 5 nm
NiAl t_{CFGG} nm
CFGG 10 nm
Ag 100 nm
CoFe 10 nm
MgO buffer 10 nm
MgO sub

$$t_{CFGG} = 8$$

$$T_a = 550^\circ\text{C}$$

$$t_{NiAl} = 0, 0.105, 0.21, 0.42, 0.63, 1.05 \text{ nm}$$

$$\alpha = 0.56$$

(d)

Ru cap 5 nm
CFGG 8 nm
NiAl 0 or 0.21 nm
Ag 5 nm
NiAl 0 or 0.21 nm
CFGG 10 nm
Ag 100 nm
CoFe 10 nm
MgO buffer 10 nm
MgO sub

$$t_{CFGG} = 8$$

$$T_a = 550^\circ\text{C}$$

$$t_{NiAl} = 0 \text{ or } 0.21 \text{ nm}$$

$$\alpha = 0.24, 0.56, 0.86, 0.92, 0.96, 1.06$$

図 6.1. (a) シリーズ A の層構造. 上部 CMS 強磁性電極のアニール温度を変化させ, その最適なアニール温度を明らかにした. (b) シリーズ B の層構造. 上部 CMS 強磁性電極の膜厚を変化させ, 最適膜厚を明らかにした. (c) シリーズ C の層構造. 極薄 NiAl 層の膜厚を変化させ, NiAl 挿入層の膜厚の最適化を行った. (d) シリーズ D の層構造. MR 比に対する Ge 組成依存性を明らかにした.

5.2.2. CPP GMR 素子の作製

上記の層構造に対して, EB リソグラフィー, Ar イオンミリングにより微細加工を行い, CPP GMR 素子を作製した. プロセス工程は第 2 章に示した通りである. 接合の設計サイズは $90 \times 55 \text{ nm} \sim 230 \times 140 \text{ nm}$ の範囲で 6 種類を用意した. また, 実際の接合面積 A に関しては, ミリング後の接合パターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した.

5.2.3. MR 特性の評価

作製した素子の室温における MR 特性に関して, 第 2 章に示した通り, 直流 4 端子法により測定した. MR 比は

$$\text{MR} = \frac{R_{\text{AP}} - R_{\text{P}}}{R_{\text{P}}}$$

と定義した. ここで, R_{AP} は磁化反平行時の抵抗であり, R_{P} は磁化平行時の抵抗である.

5.3. 実験結果

5.3.1. TEM による結晶構造解析

図 5.1(d)に示した素子のうち、極薄 NiAl 層を挿入した $\gamma=1.06$ の層構造に対して、透過型電子顕微鏡(TEM : Transmission Electron Microscope)を用いて結晶構造を調べた。図 5.2(a)に HAADF-STEM (High-angle Annular Dark Field Scanning TEM) による断面の観察図を示す。図 5.2(a)に示すように、原子レベルで単結晶エピタキシャル成長が確認でき、CFGG/Ag 界面において平坦かつ急峻な界面になっていることが明らかである。一方で NiAl 層が原子 1 層分の膜厚のため、NiAl 層の特定は困難である。次に図 5.2(b)に得られた収束電子回折(CBED)パターンを示す。図 5.2(b)中にあるように、CFGG 強磁性電極層に関して、111 回折パターンが現れている。111 回折パターンが存在していることから、CFGG の結晶構造は $L2_1$ 構造に近づいている。ただし、111 回折パターンが薄いことから、完全な $L2_1$ 構造となっていないことが分かる。

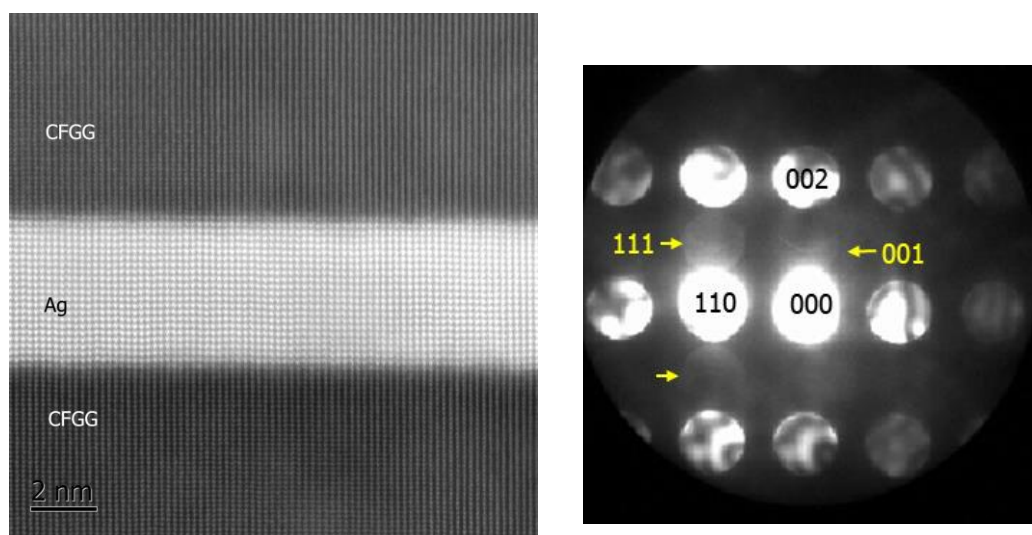


図 5.2. (a) CFGG/NiAl/Ag/NiAl/CFGG の GMR3 層構造部分の TEM 断面写真。原子レベルで単結晶エピタキシャル成長が確認でき、CFGG/Ag 界面において平坦かつ急峻な界面になっていることが分かる。NiAl に関しては原子 1 層分であるため、層の特定はできない。(b) 下部 CFGG 強磁性電極における電子線回折パターン。図から分かるように、111 回折パターンが現れている。111 回折パターンが存在していることから、CFGG の結晶構造は $L2_1$ 構造に近づいている。ただし、111 回折パターンが薄いことから、完全な $L2_1$ 構造となっていないことが分かる。

5.3.2. MR 比に対するアニール温度依存性

MR 比に対する上部 CFGG 強磁性電極形成後のアニール温度依存性について述べる．シリーズ A の素子の MR 比に対するアニール温度依存性について図 5.3 に示す．図に示した通り，550°C で最大となる 10% の MR 比が得られた．

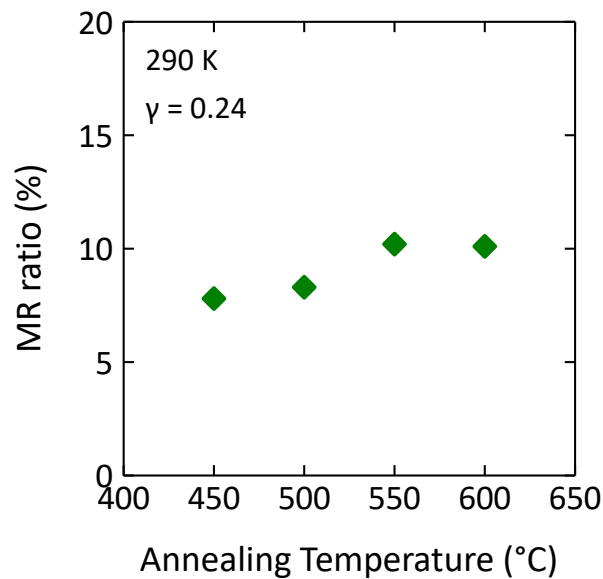


図 5.3. シリーズ A の素子の MR 比に対する上部 CFGG 強磁性電極形成後におけるアニール温度依存性．

最も高い MR 比を得られた層構造($T_a = 550^\circ\text{C}$)について，アニール前後の RHEED 観察像を比較する(図 5.4)．上部 CFGG 強磁性電極をアニールすることで，図 5.4 中の矢印で示す 2 倍周期のパターンが現れた．これはアニール処理を行うことで，CMS 薄膜と同様に CFGG 薄膜の結晶格子が B2 構造から完全に秩序化された状態である $L2_1$ 構造に近づいていることを示唆している．この結果は，5.3.1 節で述べた TEM による観察結果からも妥当であると言える．

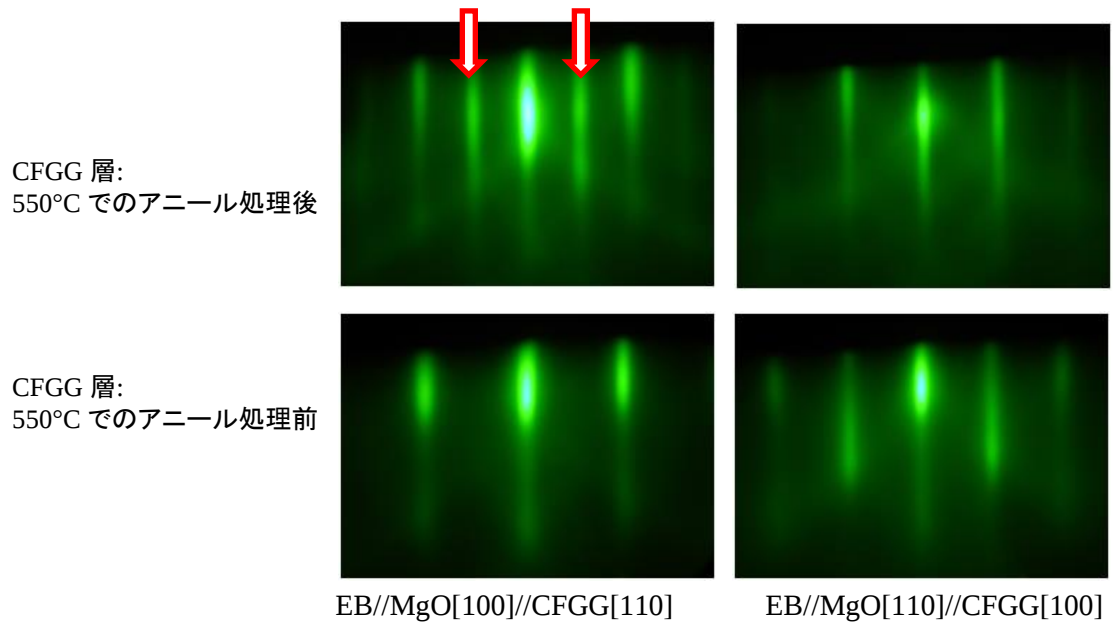


図 5.4. 上部 CFGG 強磁性電極における 550°C でのアニール処理前後の RHEED 観察結果. 図中の矢印に示すように, アニール処理を行うことで $L2_1$ 構造の特徴である 11^* 回折パターンが現れた.

5.3.3. MR 比に対する上部 CFGG 強磁性電極の膜厚依存性

図 5.5 にシリーズ B の素子における, MR 比に対する上部 CFGG 強磁性電極の膜厚依存性を示す. 縦軸は MR 比, 横軸は上部 CFGG 強磁性電極の膜厚である. CFGG の Ge 組成は $\gamma = 0.24$, 上部電極アニール温度は 550°C である. 上部強磁性電極の膜厚が 8 nm となると, MR 比が約 13% となり, MR 比のピークが表れた. 上部強磁性電極の膜厚が薄い場合は, 膜厚がスピン拡散長より短く, 伝導電子のスピン向きが揃わず, 電流が十分にスピン偏極しない. そのため, スペーサー層のスピン拡散長が十分に長い場合でも, スピン偏極電流が少ないため下部 CFGG 強磁性電極までスピンの伝わりが弱い. そのため, MR 比が低くなる. 一方で, 膜厚が厚くなるとスピン拡散長よりも厚くなるため, 伝導電子のスピンが揃うことで電流が十分にスピン偏極し, スピンが下部 CFGG 強磁性電極まで到達する. このために, 膜厚が増加するにつれ, MR 比が増大したと考えられる. この結果は先行研究[10]と同様の結果を示しており, CFGG のスピン拡散長が 8 nm 以上であることを示唆している.

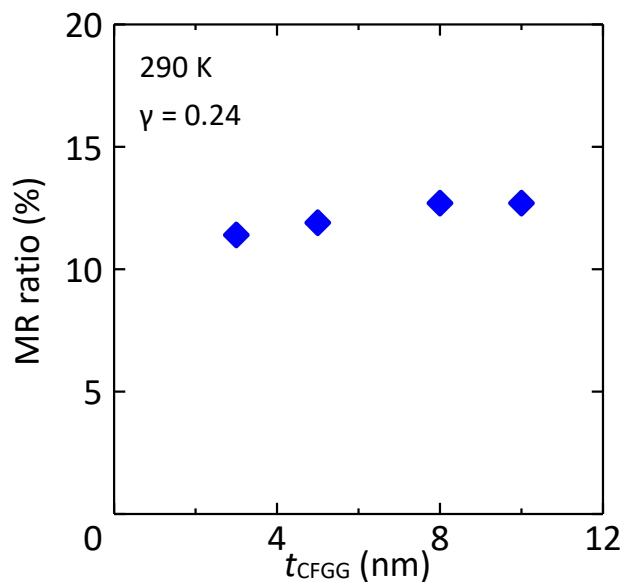


図 5.5. MR 比に対する上部 CFGG 強磁性電極の膜厚依存性.

5.3.4. MR 比に対する極薄 NiAl 挿入層の膜厚依存性

図 5.6 にシリーズ C の素子における, MR 比に対する極薄 NiAl 挿入層の膜厚依存性を示す. 図に示すように, 極薄 NiAl 層を挿入することで MR 比が向上し, また, NiAl 層の膜厚を増加させるにつれて 16% から 22% まで増大した. 一方で, 膜厚が 0.42 nm を超えると MR 比は低下し, 膜厚が 0.63 nm の MR 比は, 17% と NiAl 挿入層が無い層構造と同等程度の MR 比であり, 膜厚が 1.05 nm となると, 10% まで低下した.

4 章で述べたように, CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層間への極薄 CoFe 層の挿入の効果と同様に, CFGG 強磁性電極と Ag スペーサー層間への極薄 NiAl 層挿入の効果は, 結晶性の向上や原子の拡散の抑制などが考えられる. 先行研究において, 強磁性電極に CFGG を, スペーサー層に NiAl もしくは Ag を用いた CPP GMR 素子の, F/N 界面における電子の伝導に関して第一原理計算を用いて評価されている[11]. Jung らは, NiAl はフェルミレベル近傍において $L2_1$ 構造の CFGG と完璧に整合する Δ_1 バンドと二重に縮退した Δ_5 バンドを有しており低い抵抗となるが, 一方で, Ag は Δ_1 バンドのみを有するため抵抗が高くなることを報告している. また, このことから, CFGG と NiAl の界面のバンド構造の整合性がよいため, NiAl 層を挿入層として用いることでスピンの伝導が向上したことを推測している[11]. しかしながら, NiAl 層の挿入による MR 比向上の明確な理由は分かっておらず, 更なる研究が必要である.

一方で, NiAl 挿入層の膜厚が増大することで MR 比が急激に低下した理由は, NiAl 層が厚くなることで, スピン伝導特性が低下したことに起因すると考えられる.

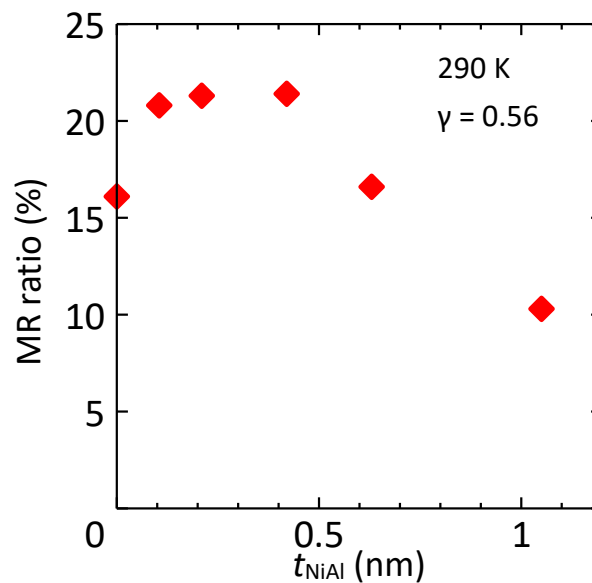


図 5.6. CFGG 強磁性電極と Ag スペーサー層間へ挿入した NiAl の MR 比に対する膜厚依存性. NiAl 層を挿入することで MR 比が向上した.

5.3.5. MR 比に対する CFGG 薄膜の Ge 組成依存性

MR 比に対する CFGG 層の Ge 組成依存性について述べる．図 5.7(a)と(b)にシリーズ D の素子における MR 比に対する CFGG 強磁性電極の Ge 組成依存性を示す．図 5.7(a)は極薄 NiAl 層構造がある素子について，図 5.7(b)は極薄 NiAl 層が無い素子である．どちらの図も縦軸は MR 比，横軸は CFGG における Fe, Ga, Ge 組成の和である．ここで，Fe, Ga, Ge の組成比の和が 2 である状態を化学量論組成であるとし，和が 2 よりも大きくなる場合を Ge-rich 組成，2 より小さくなる場合を Ge-deficient 組成であるとした．

図 5.7(a)に示すように，化学量論組成である $\gamma = 0.56$ の時の平均の MR 比は 23.1%であるのに対し，Ge-rich 組成である $\gamma = 1.06$ の時の平均の MR 比は 55.6%となり，Ge 組成の増加に従い MR 比が向上し，最大で 88.2%となる MR 比が得られた．一方で Ge 組成をさらに過剰にすると，MR 比が低下した．これは Ge 組成が増加することで，Ag スペーサー層へ Ge 原子が拡散することで Ag のスピン拡散長が低下したことや結晶構造が崩れたことなどが考えられる．また，図 5.7(b)に示すように，NiAl 挿入層が無い層構造においても，Ge-deficient 組成($\gamma = 0.24$)の MR 比は 11%であり，Ge-rich 組成($\gamma = 1.06$)の MR 比は 33%となり，Ge 組成の増加に伴い MR 比が向上していることがわかる．これらの結果から，Ge 組成が継続的に上昇することを示唆している．このことは，Ge-rich 組成にすることで，Co アンチサイトが抑制できたことによる影響であると理解することが出来る．

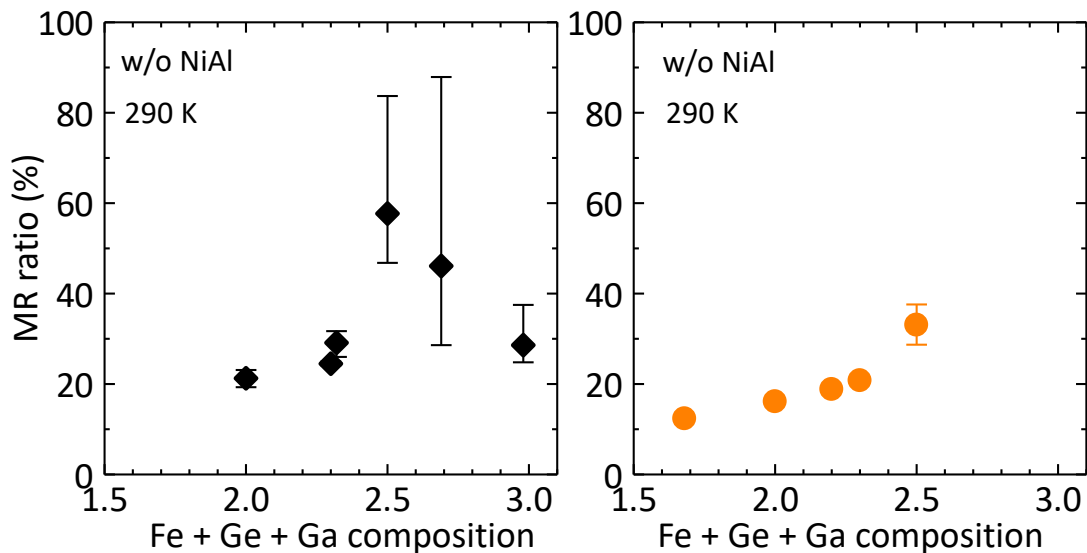


図 5.7. MR 比に対する CFGG 強磁性電極の Ge 組成依存性．(a) CFGG 強磁性電極と Ag スペーサー層間に極薄 NiAl 挿入層がある場合．(b) 極薄 NiAl 挿入層がない場合．

5.4. 考察

図 5.8 に 290 K における CMS を用いた CPP GMR 素子の MR 比に対する(Mn+Si)組成依存性と CFGG を用いた CPP GMR 素子の MR 比に対する(Fe+Ga+Ge)組成依存性を示す. CFGG を用いた CPP GMR 素子の MR 比は, CMS を用いた素子の MR 比と同様の傾向を示していることが分かる. この結果より, CMS を用いた CPP GMR 素子と同様に, CFGG においても Ge-rich な組成を用いることで, CFGG のハーフメタル性に有害な Co アンチサイトを抑制できることを示唆している.

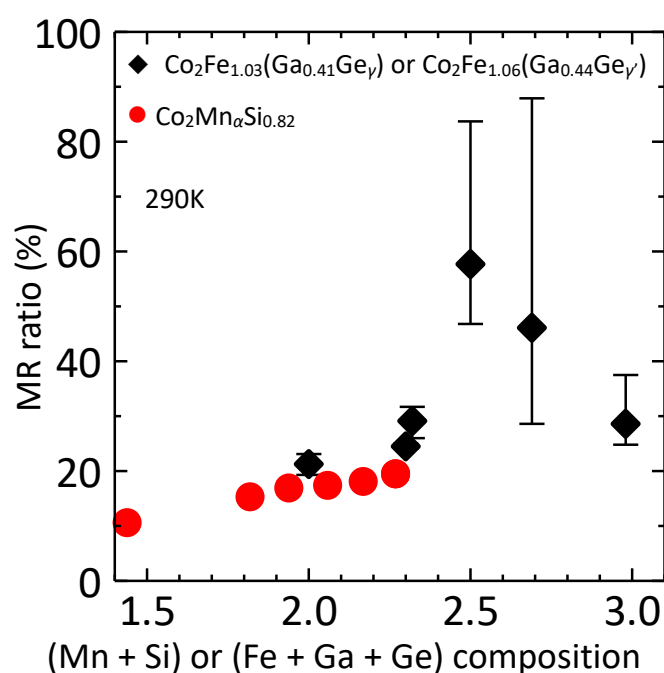


図 5.8. 290 K における CMS を用いた CPP GMR 素子の MR 比に対する(Mn+Si)組成依存性と CFGG を用いた CPP GMR 素子の MR 比に対する(Fe+Ga+Ge)組成依存性. CFGG を用いた CPP GMR 素子の MR 比は, CMS を用いた素子の MR 比と同様の傾向を示していることが分かる.

これらの結果は過去に行った CMS 薄膜を用いた CPP GMR 素子における MR 比の Mn 組成依存性や, MTJ 素子における TMR 比の Mn 組成依存性と同様の傾向を示しており, 過去の結果からも CFGG 強磁性電極の Ge 組成を増加させることで Co アンチサイトを抑制し, CFGG 薄膜のスピンの偏極率が向上したことを示唆している. このような結果から, CMS 薄膜と同様に CFGG 薄膜の非化学量論組成に伴う, 構造欠陥への影響について考察を行うことができる.

各素子における CFGG の Co アンチサイトについて、第 3 章と同様に SSFU composition model[3,5,7]を用いて考察を行う。CMS 薄膜と異なり、CFGG 薄膜の各原子が空孔を生成するエネルギーやアンチサイトを生成するエネルギーに関して明らかにはなっていない。しかし、今回の実験においては、CMS と同様にアンチサイトが生成されると仮定し、Co と (Ga,Ge)サイト間、及び Fe と (Ga,Ge)サイト間の原子の置換を仮定した。

第 3 章で述べた様に、SSFU composition modelにおいて、非化学量論組成の $\text{Co}_2\text{Fe}_\alpha\text{Ga}_\beta\text{Ge}_\gamma$ に対して、各原子の原子配置はそれぞれの組成により 4 通りに分類される。詳細は第 3 章で示した通りである。本研究で作製した CFGG 薄膜について、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.03}\text{Ga}_{0.41}\text{Ge}_\gamma$ の組成の各サイトに占める原子の割合を計算した。表 5.1 にシリーズ D の各素子に対する、SSFU composition model により算出された計算結果を示す。今回は、Ge-deficient な組成($\gamma=0.24$)、化学量論組成($\gamma=0.56$)、および Ce-rich な組成($\gamma=1.06$)の計算結果を示す。計算結果より、 $\text{Ge}=0.24$ すなわち Ge が化学量論組成よりも不足している状態では、Co 原子が(Ga,Ge)サイトに侵入する Co アンチサイトが存在していることが分かる。一方、 $\text{Ge}=1.06$ すなわち Ge が化学量論組成よりも過剰な状態では Co 原子が各原子サイトを置換せず、Co アンチサイトが抑制されていることが分かる。

表 5.1. SSFU モデルにより算出された CFGG における各サイトに占める原子の割合

組成	SSFU モデル $[\text{Co}_2][\text{Y}][\text{Z}]$
$\text{Co}_2\text{Fe}_{1.03}\text{Ga}_{0.41}\text{Ge}_{0.24}$	$\text{Co}_2\text{Fe}[\text{Ga}_{0.45}\text{Ge}_{0.26}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.12}]$
$\text{Co}_2\text{Fe}_{1.03}\text{Ga}_{0.41}\text{Ge}_{0.56}$	$\text{Co}_2[\text{Ga}_{0.42}\text{Ge}_{0.58}][\text{Fe}_{0.97}\text{Ga}_{0.01}\text{Ge}_{0.02}]$
$\text{Co}_2\text{Fe}_{1.03}\text{Ga}_{0.41}\text{Ge}_{1.06}$	$[\text{Co}_{1.82}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.13}][\text{Fe}_{0.94}\text{Ga}_{0.02}\text{Ge}_{0.04}][\text{Ga}_{0.30}\text{Ge}_{0.70}]$

本実験において、MR 比の測定による結果、及び SSFU モデルによる計算から、CFGG において Ge 組成の過剰化に伴い、Co アンチサイトが抑制されることが示唆される。この結果は、Ge 組成を増加させることでスピン偏極率が向上することを意味している。SSFU モデルから考えると、 $\text{Ge}=0.56$ すなわち CFGG が化学量論組成となった時点で、Co の置換が無くなり Co アンチサイトが消滅している。しかしながら、実際の測定結果では図 5.7 から分かる通り、Ge 過剰な状態でも MR 比の上昇が続いている。この理由としては、SSFU モ

デルは熱平衡状態の各サイトの組成比を示している一方、実際の素子においては、アニール温度やアニール時間の制約から、熱平衡状態となっていないためであると考えられる。よって、Ge 過剰な状態でも、Co アンチサイトは残っている。したがって、Ge 過剰な状態でも、組成増加に伴う Co アンチサイトの抑制、すなわち、スピン偏極率の向上は続いていると考えられる。

一方で、Ge 組成をさらに過剰にすることで MR 比が低下した。これは Ge が過剰になることで、Ge が Ag スペース層へ拡散し Ag のスピン拡散長が低下したことや、上下の強磁性電極において、なんらかの磁気的カップリングが存在すること、また、界面でのスピンが揺らぎやすくなったことなどが考えられる。

また、本研究で得られた MR 比は 55.6%、 $R \cdot A$ 積の値は $0.105 \text{ } \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ であり、第 1 章で示した次世代磁気ヘッドの要求水準を満たす結果が得られている。

5.5. まとめ

本章の結果をまとめる。CFGG を用いた CPP GMR 素子について作製を行い、その磁気抵抗特性について調べた。MR 比に対する上部 CFGG 強磁性電極のアニール温度依存性より、アニール温度の増加とともに MR 比は増加し 550°C で最大となった。この結果はアニール温度を高くすることで、CFGG が規則化しやすくなることが考えられる。一方で、高い温度でアニール処理することで Ge 原子などの拡散による影響で Ag 層のスピン拡散長が減少することにより MR 比が減少したと考えられる。

MR 比に対する上部 CFGG 強磁性電極の膜厚依存性より、膜厚が増加するにつれて MR 比が向上した。膜厚が厚くなるとスピン拡散長よりも厚くなるため、伝導電子のスピンが揃うことで電流が十分にスピン偏極し、スピンの下部 CFGG 強磁性電極まで到達する。このために、膜厚が増加するにつれ、MR 比が増大したと考えられる。

MR 比に対する CFGG 強磁性電極と Ag スペース層間に挿入した極薄 NiAl 層の膜厚依存性より、NiAl 層の膜厚が増加するにつれて MR 比は増加し、NiAl 層の膜厚が 0 から 0.42 nm に増加させると、16%から 22%に増加した。この結果は、CFGG 強磁性電極の結晶性が向上したことや原子の拡散を防ぐことができたこと、NiAl 層と CFGG 強磁性電極のバンド構造のマッチングが良いことなどの要因が考えられるが、明確な理由は分かっていない。

磁気抵抗特性に対する CFGG 電極の Ge 組成依存性の結果より、CFGG/NiAl/Ag/NiAl/CFGG 層構造において、Ge 組成 γ が 0.56 から 1.06 まで増加するにつれて室温での平均の MR 比は 23.1%から 55.6%まで増加し、最大で 88.2%となる MR 比が得られた。この結果は、Ge 組成 α が Ge-deficient 組成から Ge-rich 組成に増えることで、CFGG 強磁性電極のバルクのスピン偏極率が上昇したことが推測される。同様に、NiAl 挿入層のない CFGG/Ag/CFGG CPP GMR 素子においても、Ge 組成 α が 0.24 から 1.06 まで増加するにつれて室温での MR 比は 12%から 34%まで増加した。この結果は MTJ 素子と同様に、Mn-rich な組成になるように薄膜組成をコントロールすることが CFGG を用いた CPP GMR 素子における CFGG のハーフメタル性を高くする要因であると実証した。また、本研究で得られた MR 比は 55.6%、 $R \cdot A$ 積の値は $0.105 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ であり、第 1 章で示した次世代磁気ヘッドの要求水準を満たす結果が得られている。

第 5 章の参考文献

- [1] M. Inoue, B. Hu, K. Moges, K. Inubushi, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, Appl. Phys. Lett. **111**, 082403 (2017).
- [2] T. Ishikawa, H.-x. Liu, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **95**, 232512 (2009).
- [3] M. Yamamoto, T. Ishikawa, T. Taira, G.-f. Li, K.-i. Matsuda, and T. Uemura, J. Phys.: Condens. Matter. **22**, 164212 (2010).
- [4] H.-x. Liu, Y. Honda, T. Taira, K.-i. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, and M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **101**, 132418 (2012).
- [5] G.-f. Li, Y. Honda, H.-x. Liu, K.-i. Matsuda, M. Arita, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura, M. Shirai, T. Saito, F. Shi, and P. M. Voyles, Phys. Rev. B **89**, 014428 (2014).
- [6] H.-x. Liu, T. Kawami, K. Moges, T. Uemura, M. Yamamoto, F. Shi, and P. M. Voyles, J. Phys. D: Appl. Phys. **48**, 164001 (2015).
- [7] K. Moges, Y. Honda, H.-x. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, Y. Miura, and M. Shirai, Phys. Rev. B **93**, 134403 (2016).
- [8] B. Hu, K. Moges, Y. Honda, H.-x. Liu, T. Uemura, M. Yamamoto, J. Inoue, and M. Shirai, Phys. Rev. B **94**, 094428 (2016).
- [9] M. Inoue, K. Inubushi, D. Mouri, T. Tanimoto, K. Nakada, K. Kondo, M. Yamamoto, and T. Uemura, Appl. Phys. Lett. **114**, 062401 (2019).
- [10] S. Li, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, and K. Hono, Appl. Phys. Lett. **103**, 042405 (2013).
- [11] J. W. Jung, Y. Sakuraba, T. T. Sasaki, Y. Miura, and K. Hono Appl. Phys. Lett. **108**, 102408 (2016).

第 6 章 まとめ

本論文について要約と結論を述べる.

本研究では, Co 基ホイスラー合金を用いた CPP GMR 素子のスピン依存伝導特性に対する薄膜組成の影響について調べた. 具体的には, 異なる Mn 組成を持つ $\text{Co}_2\text{MnSi}(\text{CMS})$ 薄膜, および, 異なる Ge 組成を持つ $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga,Ge})\text{CFGG}$ 薄膜を強磁性電極に, Ag をスペーサー層に用いた CPP GMR 素子を作製し, その磁気抵抗特性や磁気的カップリングの強さに対する薄膜組成の影響を調べた.

第 3 章では CMS を用いた CPP GMR 素子の MR 比に対する Mn 組成依存性について明らかにした. Mn 組成 α を Mn-deficient な組成($\alpha = 0.62$)から Mn-rich な組成($\alpha = 1.45$)に増加させることで, 作製した CPP GMR 素子の室温における MR 比は 11.4%から 20.7%まで系統的に増加した. この結果は Mn 組成が Mn-deficient 組成から Mn-rich 組成に増加することで, ハーフメタル性に有害な Co_{Mn} アンチサイトが抑制され, スピン偏極率が向上することを示唆している. そのため, Mn-rich な組成の CMS を用いた MTJ と同様に, CMS のハーフメタル性を十分に活用するために Mn-rich な組成の CMS を CPP GMR 素子に用いることが有用であることを実証した. 一方で, CMS を用いた MTJ 素子で得られた結果から期待されるほどの MR 比ではなく, Mn-rich 組成の有用性は限定的であった.

第 4 章では, Mn-rich 組成の有用性が限定的であった原因の一つである, 上下の強磁性電極間に働く磁気的カップリング(90° カップリング)の起源を明らかにした. 具体的には異なる Mn 組成をもつ CMS を強磁性電極に用いた CPP GMR 素子を作製し, その MR 特性とスピン移行トルクスイッチング(STT)特性より, 90° カップリングの強さの (1) Mn 組成依存性, (2) 極薄 CoFe 層, (3) 温度依存性, について系統的に調べた. その結果, CPP GMR 素子における 90° カップリングの強さは, (a) Mn 組成の増加とともに強くなること, (b) CMS 強磁性電極と Ag スペーサー層の界面に極薄 CoFe 層を挿入することで弱くなること, (c) 低温では顕著に強くなること, がわかった. このことから, 90° カップリングは CMS 強磁性電極から Ag スペーサー層へ拡散した Mn 原子により起こることが分かった. また, 拡散された Mn 原子により Ag のスピン拡散長が低下することで, MR 比の向上が妨げられていることが示唆された. これらのことから, Mn 原子の拡散を防ぐことが更なる MR 比向上にむけて重要であることがわかった.

第 5 章では, Mn を含まない CFGG を強磁性電極に用いた CPP GMR 素子を作製し, その MR 比に対する Ge 組成依存性を明らかにした. Ge 組成 γ を Ge-deficient な組成から Ge-

rich な組成に増加させること, 作製した CPP GMR 素子の室温における平均の MR 比が 23.1% から 55.6% まで増大し, 最大で 88.2% となる MR 比が得られた. この結果は Ge 組成が Ge-deficient 組成から Ge-rich 組成に増加することで, ハーフメタル性に有害な Co アンチサイトが抑制され, スピン偏極率が向上することを示唆している. 図 6.1 に第 1 章で示した次世代磁気ヘッドに必要な MR 比と $R \cdot A$ 積の理論計算の結果と, 本研究で得られた結果を示す. 図からも分かるように, CFGG を用いた CPP GMR 素子において, MR 比が 55.6%, $R \cdot A$ 積の値が $0.105 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ の特性が得られ, 次世代磁気ヘッドに必要な水準を満たす結果が得られた.

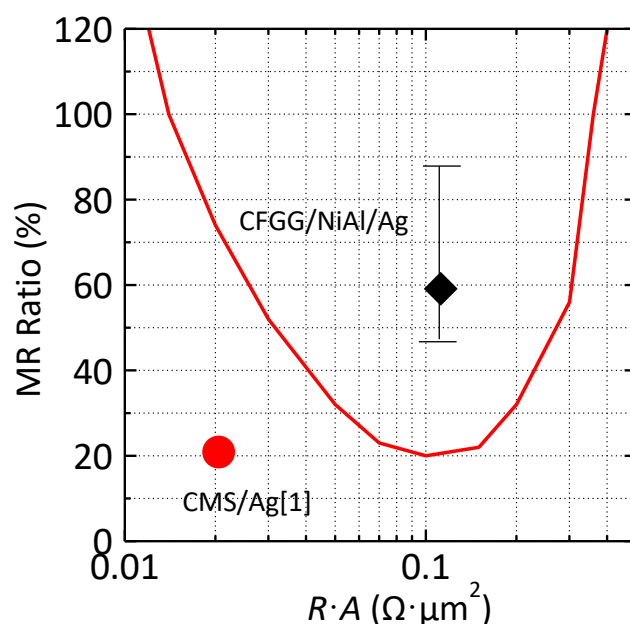


図 6.1. 2 Tbit/inch² の HDD の磁気ヘッドに必要な MR 比と $R \cdot A$ 積の条件[3]と本研究で得られた実験結果. 赤色が CMS を用いた CPP GMR 素子[1], 黒色が CFGG を用いた CPP GMR 素子の実験結果である. CFGG を用いた CPP GMR 素子の実験結果は次世代磁気ヘッドに必要な水準を満たしている.

謝辞

本論文をまとめるにあたり，多くの方々のご指導ご協力を頂きました。

北海道大学大学院情報科学研究科 植村哲也教授には研究を進めるうえで様々なご指導およびアドバイスをいただき，また研究でくじけそうになった際には励まして頂いたこともありました。未熟な私を熱心に指導していただいた先生には感謝の念にたえません。心より厚く御礼申し上げます。また，2016年に退官されました山本眞史名誉教授には学士や修士の間，研究に向かう姿勢や研究の心得など，様々な場面でご指導いただきました。心より厚く御礼申し上げます。北海道大学大学院情報科学研究科 末岡和久教授，同 富田章久教授，同 高橋康夫特任教授には本論文を執筆するに当たり多くの議論と細部にわたるご指導を頂きました。心より厚くお礼申し上げます。

ナノ電子デバイス学研究室の在籍者および卒業生の皆様にも大変お世話になりました。Hu Bing 氏，Kidist Moges Ayele 氏の両名には，実験装置の使い方や試料作製の方法など様々な場面でご指導を頂きました。ここに感謝の意を表します。根無博基氏，鈴木彩野氏，毛利大樹氏，豊嶋晋氏，谷本哲盛氏，近惣祐輝氏は同じ GMR のテーマとして多くの協力と活発な議論を行い，GMR の研究を共に遂行してくださいました。研究成果のみならず，実験プロセスや装置管理など多くの場面で協力してくださった皆様に深く感謝申し上げます。この他，本研究では直接関わっていない研究室の多くの皆様と学び，時には遊ぶことで様々な刺激を得ることが出来ました。また，6年間を過ごすにあたって関わったすべての皆様にも感謝申し上げます。

本研究で行われた研究は TDK との共同研究であり，TDK の方には試料の作製や様々な測定についてご協力頂きました。特に犬伏和海様，中田勝之様，佐々木智生様の皆様には，GMR 素子の作成や評価において多くの協力と助言をいただき，また議論をさせて頂きました。ここに深く御礼申し上げます。また，TDK の多くの皆様のご協力により GMR 素子に関する解析を行うことが出来ました。厚く御礼申し上げます。

本研究の実験を遂行するに当たり，試料作製や解析などで多くの御協力をいただいた北海道大学大学院情報科学研究科 ナノ物性工学研究室，同ナノエレクトロニクス研究室の両研究室，また北海道大学電子科学研究所技術部の皆様に深く御礼申し上げます。特に有田正志准教授，Agus Subagyo 特任准教授，瀬瀬ゆかり氏，大西広氏，中野和佳子氏には実験装置の使い方や試料作成において多くの助言をいただきました。心よりお礼申し上げます。

最後に研究生活を最後まで見守って頂いた母と奇しくも私の博士課程在籍中に永眠した父，様々な場面で協力をしてくれた妹たち，そしてその他支えていただいた多くの方々に心よりお礼申し上げます。ありがとうございました。

研究業績目録

1. 論文（学位論文関係）

I 査読付学会誌等

- (1) M. Inoue, K. Inubushi, D. Mouri, T. Tanimoto, K. Nakada, K. Kondo, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Origin of biquadratic interlayer exchange coupling in Co_2MnSi -based current-perpendicular-to-plane pseudo spin valves”, Appl. Phys. Lett. Vol. 114, 0624011 - 062401-5 (2019) (IF = 3.521, TC = 0).
- (2) M. Inoue, B. Hu, K. Moges, K. Inubushi, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Influence of off-stoichiometry on magnetoresistance characteristics of $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Ag}$ -based current-perpendicular-to-plane spin valves”, Appl. Phys. Lett. Vol. 111, 082403-1 - 082403-5 (2017) (IF = 3.521, TC = 3).

II 査読付国際会議プロシーディング

- (1) M. Inoue, D. Mouri, K. Inubushi, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Mn composition dependence of strength of bi-quadratic exchange coupling in Co_2MnSi -based pseudo spin-valves”, IEEE International Magnetism Conference 2018 (Intermag 2018), Digest Book, p.855, EC-08, Singapore, Apr. 23-27 (2018).
- (2) M. Inoue, B. Hu, K. Moges, K. Inubushi, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Influence of Mn composition in Co_2MnSi films on magnetoresistance characteristics of Co_2MnSi -based current-perpendicular-to-plane spin valves”, 2017 international Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2017), Extended Abstracts, p.989-990, PS-12-11, Sendai, Japan, Sep. 19-22 (2017).

2. 論文（その他）

- (1) M. Yamanouchi, N. V. Bao, F. Shimohashi, K. Jono, M. Inoue, and T. Uemura, “Magnetic properties and spin-orbit-torque-induced magnetization switching in Ta/MnGa grown on Cr and NiAl buffer layers”, AIP adv. Vol.9, 125245-1 – 125245-4 (2019) (IF = 1.579, TC = 0).
- (2) M. Yamanouchi, N. V. Bao, M. Inoue, and T. Uemura, “Interaction between spin-orbit torque and domain walls in a Ta/MnGa/NiAl structure”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.58, 100903-1 100903-4 (2019) (IF = 1.471, TC = 1).

3. 講演（学位論文関係）

I 国際会議

- (1) M. Inoue, D. Mouri, K. Inubushi, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Mn-composition dependence of strength of bi-quadratic exchange coupling in Co_2MnSi -based pseudo spin valves”, IEEE International Magnetism Conference 2018 (Intermag 2018), Digest Book, p.855, EC-08, Singapore, Apr. 23-27 (2018).
- (2) M. Inoue, B. Hu, K. Moges, K. Inubushi, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Influence of Mn composition in Co_2MnSi films on magnetoresistance characteristics of Co_2MnSi -based current-perpendicular-to-plane spin valves”, 2017 international Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2017), Extended Abstracts, p.989-990, PS-12-11, Sendai, Japan, Sep. 19-22 (2017).
- (3) M. Inoue, B. Hu, K. Moges, K. Inubushi, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Influence of Mn composition in Co_2MnSi films on magnetoresistance characteristics of Co_2MnSi -based giant magneto-resistance devices”, 9th International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology (Spintech 9), Abstract Book, p.85, A-33, Fukuoka, Japan, Jun. 4-8 (2017).

II 国内会議

- (1) M. Inoue, K. Nakada, K. Inubushi, T. Tanimoto, D. Mouri, and T. Uemura, “Evaluation of magnetic damping constant of Co_2MnSi using spin torque diode effect”, The 54th Conference of Hokkaido Chapter, The Japan Society of Applied Physics, Collected Abstracts, p.52, C-3, Hakodate, Jan. 5-6 (2019). (応用物理学会北海道支部学術講演会発表奨励賞受賞)
- (2) M. Inoue, K. Inubushi, B. Hu, K. Moges, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Mncomposition dependence of magnetoresistance ratio in Co_2MnSi -based giant magnetoresistance devices”, The 53rd Conference of Hokkaido Chapter, The Japan Society of Applied Physics, Collected Abstracts, p.20, A-20, Sapporo, Jan. 6-7 (2018).
- (3) M. Inoue, K. Inubushi, B. Hu, K. Moges, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Spindependent of transport properties of -based current perpendicular-to-plane spin valves”, The 22nd Symposium on the Physics and Application of Spin-Related Phenomena in Semiconductors (PASPS-22), Program and Abstracts, P-34, Toyonaka, Dec. 4-5 (2017).
- (4) M. Inoue, B. Hu, K. Moges, K. Inubushi, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Mncomposition dependence of magnetoresistance ratio of Co_2MnSi -based giant magnetoresistance devices”, The 64th Japan Society of Applied Physics Spring Meeting 2017, Extended Abstracts (DVD-ROM), 17p-501-2, Yokohama, Mar. 14-17 (2017).

4. 講演（その他）

I 国際会議

- (1) M. Yamanouchi, N. V. Bao, M. Inoue, and T. Uemura, “Effects of spin-orbit torque on domain wall motion in a Ta/ MnGa/NiAl structure”, 64th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Abstracts, p.773, HB-07, LasVegas, USA, November 4–8, (2019).
- (2) D. Mouri, M. Inoue, K. Inubushi, T. Tanimoto, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Origin of bi-quadratic interlayer exchange coupling in Co₂MnSi-based pseudo spin valves”, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018), Extended Abstracts, p.1255-1256 , PS-9-08, Tokyo, Sep. 9-13 (2018).

II 国内会議

- (1) T. Yoshida, M. Inoue, and T. Uemura, “Fabrication of fully epitaxial Co₂Fe(Ga,Ge)/Ge/CoFe trilayer structure”, The 55th Conference of Hokkaido Chapter, The Japan Society of Applied Physics, Collected Abstracts, p.28, B-6, Sapporo, Jan. 11-12 (2020).
- (2) Y. Chikaso, T. Tanimoto, M. Inoue, K. Inubushi, K. Nakada, and T. Uemura, “Influence of Ge composition in Co₂Fe(Ga,Ge) films on magnetoresistance characteristics of Co₂Fe(Ga,Ge)-based current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance devices”, The 55th Conference of Hokkaido Chapter, The Japan Society of Applied Physics, Collected Abstracts, p.29, B-7, Sapporo, Jan. 11-12 (2020).
- (3) K. Jono, F. Shimohashi, N. V. Bao, M. Inoue, M. Yamanouchi, and T. Uemura, “Spin-orbit-torque induced magnetization switching for an ultra-thin MnGa grown on Cr and NiAl buffer layers”, The 55th Conference of Hokkaido Chapter, The Japan Society of Applied Physics, Collected Abstracts, p.32, B-10, Sapporo, Jan 11-12 (2020).
- (4) T. Yoshida, M. Inoue, M. Yamanouchi, and T. Uemura, "Magnetic and electrical properties of Co₂Fe(Ga,Ge)/Ge/CoFe" The 24th Symposium on the Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors (PASPS-24), Program and Abstract, P-8, Sendai, Dec. 17-18 (2019).
- (5) Y. Chikaso, T. Tanimoto, M. Inoue, K. Inubushi, K. Nakada, and T. Uemura, “Influence of Ge composition in Co₂Fe(Ga,Ge) films on magnetoresistance characteristics of Co₂Fe(Ga,Ge)-based current-perpendicular-to-plane spin valves”, Digests of the 43th Annual Conference on Magnetism in Japan, p.54, 25pC – 1, Kyoto, Sep. 25-27 (2019).
- (6) T. Tanimoto, M. Inoue, Y. Chikaso, K. Inubushi, K. Nakada, and T. Uemura, “Influence of Ge composition in Co₂Fe(Ga,Ge) films on magnetoresistance characteristics of

Co₂Fe(Ga,Ge)-based current-perpendicular-to-plane spin valves”, The 80th Japan Society of Applied Physics Autumn Meeting 2019, Extended Abstracts (DVD-ROM), 18p-E216-17, Hokkaido University, Sapporo, Sep. 18-21 (2019).

- (7) T. Yoshida, M. Inoue, and T. Uemura, “Fabrication of fully epitaxial Co₂Fe(Ga,Ge)/Ge/CoFe trilayer structures”, The 80th Japan Society of Applied Physics Autumn Meeting 2019, Extended Abstracts (DVD-ROM), 18p-PB1-6, Sapporo, Sep. 18-21 (2019).
- (8) T. Tanimoto, K. Inubushi, D. Mouri, M. Inoue, K. Nakada, and T. Uemura, “Origin of biquadratic interlayer exchange coupling in Co₂MnSi-based GMR devices”, The 54th Conference of Hokkaido Chapter, The Japan Society of Applied Physics, Collected Abstracts, p.50, C-1, Hakodate, Jan. 5-6 (2019).
- (9) D. Mouri, M. Inoue, K. Inubushi, T. Tanimoto, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Origin of bi-quadratic interlayer exchange coupling in Co₂MnSi-based pseudo spin valves”, The 79th Japan Society of Applied Physics Autumn Meeting 2018, 19a-331-11, Nagoya, Sep. 18-21 (2018).
- (10) T. Tanimoto, K. Inubushi, D. Mouri, M. Inoue, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Origin of bi-quadratic interlayer exchange coupling in Co₂MnSi-based current perpendicular to plane spin valves”, Digests of the 42nd Annual Conference on Magnetism in Japan 2018, p.152, 13aB-11, Tokyo, Sep.11-14 (2018).
- (11) K. Inubushi, M. Inoue, Bing Hu, Kidist Moges, K. Nakada, M. Yamamoto, and T. Uemura, “Influence of Mn composition in Co₂MnSi films on magnetoresistance characteristics of Co₂MnSi-based current-perpendicular-to-plane spin valves”, Digests of the 41st Annual Conference on Magnetism in Japan 2017, p.112, 21pA-9, Fukuoka, Sep.19-22 (2017).

以上