

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13793

研究課題名(和文) ホイスラー合金/導電性酸化物接合における界面巨大磁気抵抗と磁気センサへの応用

研究課題名(英文) Giant magneto-resistance at Heusler alloy / conductive oxide junction and application to magnetic sensors

研究代表者

中谷 友也 (NAKATANI, Tomoya)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：60782646

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ハードディスクの読み取りセンサなど、微小な空間の磁気を検出する磁気センサの実現には、素子抵抗が小さく、センサの出力である磁気抵抗比が大きな、面直通電型の巨大磁気抵抗(CPP-GMR)素子が重要である。本研究では、高いスピン分極率をもつホイスラー合金強磁性層と、新規な導電性酸化物と非磁性金属のコンポジットスペーサーを開発により、実用素子で世界最高となる従来比2倍以上の磁気抵抗比を実現した。これは、スペーサー前駆体であるAg-In-Zn-Oとホイスラー合金中のMnの酸化還元反応により、MnOマトリックス中にナノサイズのAgパスが分散した電流狭窄構造が自己組織化したためであると確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の主な学術的意義は、スピントロニクス素子において過去にほとんど報告のない、酸化還元反応によるナノコンポジットの自己組織化により、高い磁気抵抗効果が見出された点である。スピントロニクス素子に限らず、磁性材料においてナノ組織の制御の観点で、今後酸化還元反応が利用されることが期待される。また、本件で得られた高い磁気抵抗効果は、ハードディスクの再生ヘッドセンサとして応用されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We studied current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance (CPP-GMR) systems composed of ferromagnetic Heusler alloys and nonmagnetic metal-conductive oxide composite spacers. We achieved the highest ever-reported CPP-GMR ratio above 50% using practical polycrystalline device structures with a Ag-In-Zn-O spacer precursor material. We elucidated the origin of this large CPP-GMR effect to be due to current-confinement through nano-sized Ag metallic paths distributed in MnO matrix formed by reduction-oxidation reaction between the Ag-In-Zn-O precursor and Mn in the CoMnFeGe Heusler alloy. This result has opened up a new way to create nanocomposite spacer for CPP-GMR through self-organization by reduction-oxidation reaction, and the achieved large CPP-GMR effect is important for magnetic read sensor application for hard disk drives.

研究分野：スピントロニクス材料工学

キーワード：巨大磁気抵抗効果 ホイスラー合金 スピン依存伝導 自己組織化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 低素子抵抗、高磁気抵抗出力の磁気センサは、ハードディスクドライブ (HDD) の再生ヘッドなど、微小な大きさの磁気センサへの応用に重要である。そのような磁気抵抗素子として、強磁性金属/非磁性金属スペーサー/強磁性金属の積層構造をもちいた面直電流巨大磁気抵抗 (CPP-GMR) 素子が有望であるが、その磁気抵抗 (MR) 比 (低抵抗状態と高抵抗状態の抵抗の比) は、強磁性ホイスラー合金/Ag スペーサーなど従来の材料系をもちいた実用素子では、10-20%と、応用上不十分な値である。

(2) 本研究 (中谷) は、事前検討によって、導電性酸化物 InZnO と非磁性体 Ag の積層構造を非磁性スペーサー層に用いることで、30-40%の比較的大きな MR 比を実現した。しかしながら、その MR 比増大のメカニズムは不明であり、また他グループによる類似研究も報告されていないため、磁気抵抗現象と薄膜の微細構造の解明に取り組む必要があった。

2. 研究の目的

(1) 導電性酸化物と非磁性金属のハイブリッド型スペーサーと、強磁性ホイスラー合金をもちいた CPP-GMR 素子における MR 比増大のメカニズムと微細構造の関連を解明すること。

(2) 材料系と作製プロセスの改善により、超高密度ハードディスクの再生ヘッド応用に展開できる実用的磁気センサを開発すること。

3. 研究の方法

(1) Ag/InZnO など非磁性金属-酸化物ハイブリッド型のスペーサー層の膜厚と、CPP-GMR 素子の素子抵抗 RA と MR 比の関係、および走査透過電子顕微鏡による微細構造解析から、CPP-GMR 現象のメカニズムを調査する。

(2) 様々な酸化物 (In_2O_3 , $InSnO$, ZnO , SnO_2 など) と非磁性金属 (Ag, Cu) の組み合わせを検討し、高スピン分極率をもつホイスラー合金との組み合わせにより、高い MR 比を達成する。目標とする MR 比の値は実用素子構造において 50%以上である。

(3) 開発した CPP-GMR 素子の磁気センサの、出力・ノイズ・磁界応答特性を測定する。

4. 研究成果

(1) 実用素子レベルで世界最高記録となる MR 比を達成

本研究開始前から研究していた Ag/InZnO スペーサー (Ag と In-Zn-O を積層した構造) に代えて、Ag と InZnO を同時スパッタリング成膜した Ag-In-Zn-O (AIZO) をスペーサーと、 $Co_2(Mn_{0.6}Fe_{0.4})Ge$ ホイスラー合金を強磁性層にもちいた素子において、実用上重要な $RA = 0.1 \Omega \cdot \mu m^2$ 以下の領域で、50%を超える MR 比を実現した。これは現行の HDD の面記録密度の 4 倍である 5 テラビット/平方インチ ($Tbit/in^2$) に必要な RA と MR 比を満たしている。(図 1)

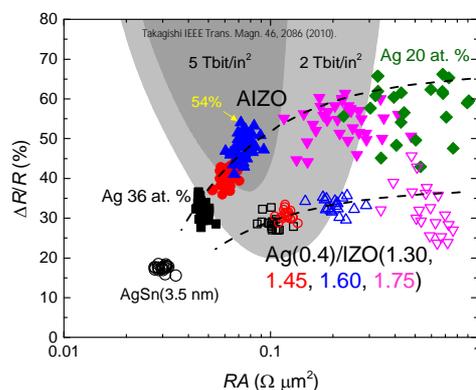


図 1 Ag-In-Zn-O (AIZO) と Ag/In-Zn-O (IZO) をスペーサー前駆体に用いた素子の CPP-GMR 特性。素子抵抗 RA と MR 比。

(2) MR 比増大のメカニズムを解明

図 2 に示すように、走査透過電子顕微鏡による解析により、上記の CPP-GMR 素子のスペーサー層は、設計した AIZO とは全く異なり、Mn-Zn-O 酸化物マトリックス中に、幅 7 nm 程度の Ag-In 合金が分散したナノコンポジット構造であることがわかった。Ag-In 合金分散相は上下の $Co_2(Mn_{0.6}Fe_{0.4})Ge$ ホイスラー合金強磁性層を接続する構造となっており、薄膜の積層方向に対して垂直に流れる電流は、Ag-In 合金パスに集中することが予想される。すなわちこれは、従来報告されている AlO_x マトリックスと Cu パスからなる電流狭窄パス構造と同様の、電流の狭窄に

よる MR 比の増大であると考えられる。

この Ag-In:Mn-Zn-O ナノコンポジットスペーサーは、以下のメカニズムで形成すると考えられる。AIZO の構成成分である In_2O_3 と、最終的なスペーサーのマトリックスである MnO (実際は数%の Zn が含まれる) の標準生成エンタルピーは、それぞれ -926.8 kJ/mol 、 -385 kJ/mol であり、 In_2O_3 と Mn の間には、 $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Mn} = 2\text{In} + 3\text{MnO} - 228.2 \text{ kJ/mol}$ の酸化還元反応が起こりうる。スペーサーは AIZO として成膜されるが、隣接する $\text{Co}_2(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Ge}$ ホイスラー合金には Mn が存在し、 280°C でのアニール処理中に、 In_2O_3 と Mn の酸化還元反応が進行し、還元された In は AIZO 中の Ag との合金として析出し、Ag-In パスが形成される。そのため、最終的なスペーサーは Ag-In:Mn-Zn-O ナノコンポジットとなる。すなわち、AIZO は Ag-In:Mn-Zn-O ナノコンポジットの前駆体である。酸化還元反応をもちいたナノ組織制御は、私の知る限り、スピントロニクス素子に限らず磁性材料一般においても知られておらず、新しい組織制御手法と言える。

(3) 電流狭窄におけるスピン抵抗マッチングの理解

Ag/In-Zn-O 2 層構造も Ag-In:Mn-Zn-O ナノコンポジットの前駆体として機能するが、その MR 比は図 1 に示すように、30%程度と、AIZO 前駆体の場合 (50%) に比べ小さい。構造解析の結果、Ag-In 電流狭窄パスの直径が、AIZO 前駆体の場合 7 nm 程度であるのに対し、Ag/In-Zn-O では 3 nm と小さいことがわかった。

電流狭窄型 CPP-GMR のスピン伝導において、強磁性層とスペーサーの狭窄パスの間の「スピン抵抗」のマッチングが MR 比の影響することが理論的に知られている。実測した狭窄パスのサイズとスピン抵抗の理論式から、両前駆体に対する、強磁性層と狭窄パスのスピン抵抗の比 (r_F/r_{CCP}) を求めた (図 3)。Ag-In 狭窄パスの抵抗率そのものは実験から求められないが、別に作製した Ag-In ベタ膜の抵抗率 ($30\text{--}40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) と同等であると仮定すれば、AIZO 前駆体では $r_F/r_{\text{CCP}} \sim 1$ となり、良好なスピン抵抗のマッチングが実現されている。一方、Ag/In-Zn-O では比較的スピン抵抗のマッチングが良くなく、MR 比が低いことが半定量的に説明できる。

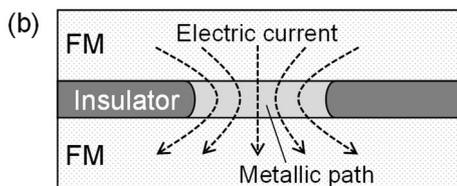
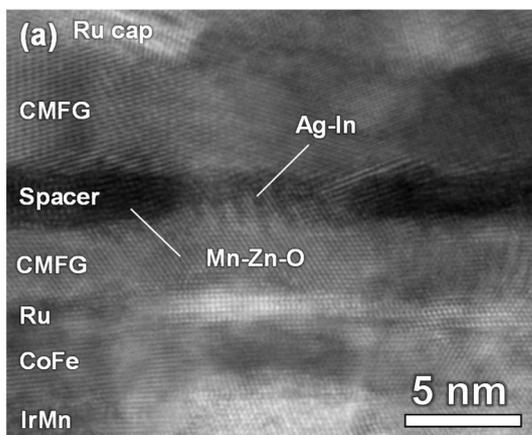


図 2 (a) AIZO 前駆体から形成した、から形成した、Ag-In:Mn-Zn-O ナノコンポジットスペーサーの走査透過透過電子顕微鏡像と、(b) 電流狭窄の模式図。

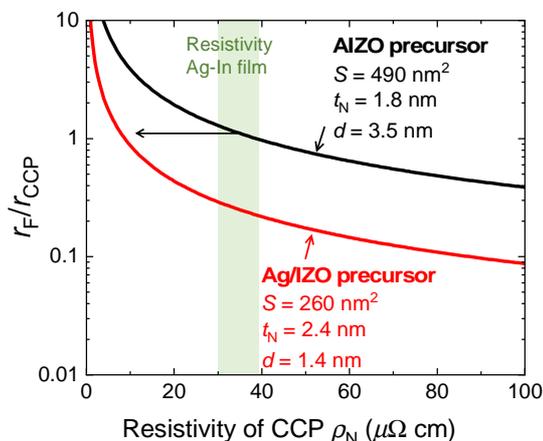


図 3 2 種類の前駆体に対する強磁性層と狭窄パスのスピン抵抗の比。

(4) 材料探索

In_2O_3 、 In-Sn-O 、 ZnO 、 SnO_2 、 MnO と Ag および Cu の組み合わせを検討したが、現状では Ag と In-Zn-O の組み合わせが CPP-GMR 特性にとって最適である。他の系が AIZO ほど良くない理由については未解明であり、今後丁寧に微細構造解析を進めていくことで解明され、材料選択指針が確立されると期待される。

以上をまとめると、2年間の若手研究での主要成果は、それ以前の研究を発展させた Ag-In-Zn-O (AIZO) スペーサー前駆体の開発と、その MR 比増大メカニズムを解明したことである。ここから、再生ヘッド応用の重要な技術課題である、MR 比の増大と素子抵抗のばらつきの抑制に対する組織制御の方向性が見いだされた。一方、当初の予定にあったノイズや磁界応答特性の評価は実施できなかったため、今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Nakatani, T. T. Sasaki, S. Li, Y. Sakuraba, T. Furubayashi, K. Hono	4. 巻 124
2. 論文標題 The microstructural origin of the enhanced current-perpendicular-to-the-plane giant magnetoresistance by Ag/In-Zn-O/Zn spacer layer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 223904
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1063/1.5063548	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nakatani, T. T. Sasaki, Y. Sakuraba, K. Hono	4. 巻 126
2. 論文標題 Improved current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance outputs by heterogeneous Ag-In:Mn-Zn-O nanocomposite spacer layer prepared from Ag-In-Zn-O precursor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 173904
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1063/1.5127176	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 中谷友也
2. 発表標題 Large magnetoresistive outputs in Heusler alloy-based CPP-GMR sensors using with AgInZnO spacers
3. 学会等名 Intermag 2018（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中谷友也
2. 発表標題 Ag-In-Zn-Oスパーサー層を用いたホイスラー合金CPP-GMR素子
3. 学会等名 日本磁気学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中谷友也
2. 発表標題 Enhancement of CPP-GMR ratio by Ag-In-Zn-O precursor for spacer layer
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷友也
2. 発表標題 Nano-scale magnetic sensors with Heusler alloy based-CPP-GMR devices
3. 学会等名 Magnetic Frontiers 2019: Magnetic Sensors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷友也
2. 発表標題 Ag-In:Mn-Zn-O ナノコンポジットスペーサーを有する CPP-GMR 素子の微細構造とスピン依存伝導
3. 学会等名 日本磁気学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷友也
2. 発表標題 Analysis of the spin-dependent transport in CPP-GMR devices with self-organized Ag-In:Mn-Zn-O nanocomposite spacer
3. 学会等名 MMM 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中谷友也
2. 発表標題 Advanced in CPP-GMR for read head sensors
3. 学会等名 TMRC 2020
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 中谷友也、湯浅新治	4. 発行年 2020年
2. 出版社 株式会社エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 1468
3. 書名 2020版 薄膜作製応用ハンドブック	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 面直電流巨大磁気抵抗素子、その前駆体、及びその製造方法	発明者 中谷友也、佐々木泰祐、古林孝夫、宝野和博	権利者 国立研究開発法人物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、2018-072048	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	佐々木 泰祐 (SASAKI Taisuke) (30615993)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・磁性・スピントロニクス材料研究拠点・主幹研究員 (82108)	