

令和 5 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02177

研究課題名(和文) ナノサイズ高感度磁気再生素子を実現する CPP-AMR 単結晶薄膜材料の開発

研究課題名(英文) Development of CPP-AMR single crystal thin films for nano-sized high-sensitive magnetic reproducing devices

研究代表者

角田 匡清 (Tsunoda, Masakiyo)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80250702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：極薄の強磁性金属単層膜で大きな磁気抵抗効果変化率を実現するべく、膜面垂直通電(CPP) - 異方性磁気抵抗(AMR)効果について検討した。実験研究のアプローチとして、Ni-Co-Fe二元合金単結晶薄膜の磁気抵抗係数を決定しCPP-AMRに最適な電流方位を提案した。また、理論研究のアプローチとして、s-d散乱機構によるAMRの理論と実材料への適用法を構築し、窒化鉄薄膜ならびにCo基フルホイスラー合金薄膜の実験結果と比較することでその有用性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

AMR効果は約160年前のケルヴィン卿による発見以来、強磁性体で観測される重要な電流磁気効果として現象論の範疇で理解され、様々なデバイス応用がなされてきたが、1970年代の先駆的な理論研究を除いて、電子論的観点からの十分な理解は得られていなかった。本研究は実験と理論の両面からAMR効果について検討を行った結果、極薄単結晶強磁性薄膜の磁気輸送特性の解明と応用に新たな一歩を与えたものである。

研究成果の概要(英文)：In order to achieve large magnetoresistance ratio in single-layered ultra-thin ferromagnetic metallic thin films, we investigated anisotropic magnetoresistance (AMR) effect in current perpendicular to the plane (CPP) geometry. As an experimental approach, we decided the magnetoresistance coefficients in the Doring's formula for Ni-Co-Fe binary alloy single crystal thin films and deduced an optimum crystal orientation for CPP-AMR. As a theoretical approach, we developed an AMR theory based on s-d scattering mechanism and its application methodology for practical magnetic materials. The availability of our theory was confirmed through the comparison with experimental results of iron-nitride and Co based full-Heusler alloy thin films.

研究分野：磁性薄膜工学

キーワード：スピントロニクス 異方性磁気抵抗効果

1. 研究開始当初の背景

近年、ハードディスク(HDD)再生ヘッドや MRAM、Spin-RAM など、スピントロニクスを応用したストレージ・メモリ技術の発展が著しい。磁気抵抗(MR)効果は、これらのスピントロニクスデバイスを支える重要な物理現象であり、磁場の大きさや向きによって素子の電気抵抗が変化する。現在の面記録密度($\sim 1 \text{ Tbit/inch}^2$)の HDD の記録ビットサイズは $15 \text{ nm} \times 45 \text{ nm}$ 程度であるが、更なる高密度化により、薄膜金属粒径($\sim 10 \text{ nm}$)程度となることが予想される(図1左)。このような微細な記録ビットからの磁気信号を再生する素子は、当然結晶粒径程度のサイズとならざるを得ない。また、これまでに应用されてきた巨大磁気抵抗(GMR)、トンネル磁気抵抗(TMR)薄膜は異種材料の人工積層構造から成り、もはやその厚み($\sim 20 \text{ nm}$)が再生ヘッドのシールドギャップ(\sim ビット長; 図1右)に収まらない問題も生じている。これらの問題を根本的に解決するためには、単層極薄の単結晶薄膜で大きな磁気抵抗変化率(MR比)を実現できる新たな素子・材料を開発することが不可欠である。

異方性磁気抵抗(AMR)効果は、強磁性体単体で観測される抵抗率(ρ)の磁化角度(θ)依存性であり、その変化率(AMR比 = $\Delta\rho/\rho = (\rho(\theta) - \rho_{\perp})/\rho_{\perp}$, ρ_{\perp} : 電流と磁化方向が直交時の抵抗率)は低温では数十%を示す一方で、室温では最大数%程度に低下してしまう。これは、 $\rho(\theta) = \rho_{s-d}(\theta) + \rho_{\text{phonon}}$ と表わされるため、 $\Delta\rho$ の起源である不純物起因の s-d 散乱($\rho_{s-d}(\theta)$: 伝導電子の局在 d 軌道への散乱)の相対的割合が結晶格子のフォノン散乱(ρ_{phonon})によって減少することが原因である。しかし、図2に示すように、極薄膜への膜面垂直通電(CPP)型では、電子の素子内通過距離がフォノン散乱による平均自由行程よりも短くなるため $\rho_{s-d}(\theta)$ の ρ_{phonon} に対する相対的割合が増大し、AMR 効果のフルポテンシャル(低温での MR 比)の室温導出が期待できる。

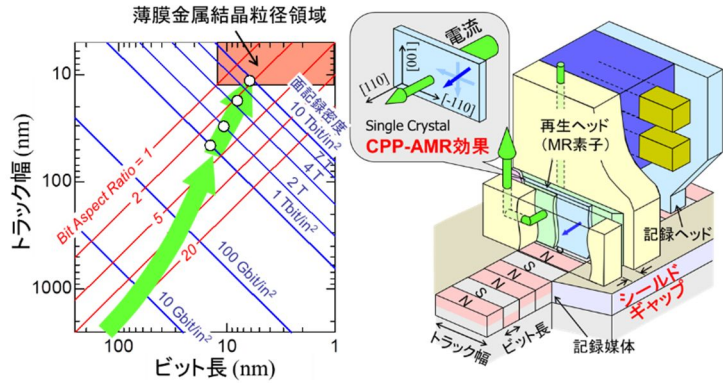


図1.(右)本研究成果から期待されるCPP-AMR効果を用いた超高密度(10 Tbit/in^2)HDDヘッドの模式図。(左)HDDの各面記録密度に対応する記録ビットサイズ(ビット長、トラック幅)とその推移(矢印)。白丸は情報ストレージ研究機構(SRC)によるロードマップ。面記録密度が現状($\sim 1 \text{ Tbit/in}^2$)の10倍になると、1ビットのサイズは薄膜金属結晶粒径程度となる。

2. 研究の目的

本研究では、フォノン散乱による伝導電子の平均自由行程よりも薄い膜厚の強磁性単結晶薄膜を用い、従来全く検討されてこなかった CPP トランスバース AMR 効果の研究を通じて、大きな磁気抵抗変化率を示す新たな強磁性薄膜素子の開発を電子論的起源の観点から行うことを目的としている。

申請者らのグループで、近年改めて AMR 効果の実験ならびに理論研究を展開した結果、その電子論的起源として、s,d 電子のスピンスピン分極効果[1]ならびに d 軌道の結晶場効果[2,3]を解明した。これは、電子構造の観点から材料設計を可能とするものであり、本研究の学術的独自性の一つである。また、過去の AMR 研究の殆どは、図3左に示すような、電流方向を含む面内で磁化を回転させた場合に電気抵抗が変化する通常の AMR 効果に関するものであり、電流方向に垂直な面内で磁化を回転させた場合に、結晶場効果によって電気抵抗が変化するトランスバース AMR 効果(図3中央)の研究例は、僅かに数える程度しか存在しない。本研究の目指す CPP-AMR 効果(図3右)は膜厚方向におけるトランスバース AMR 効果を利

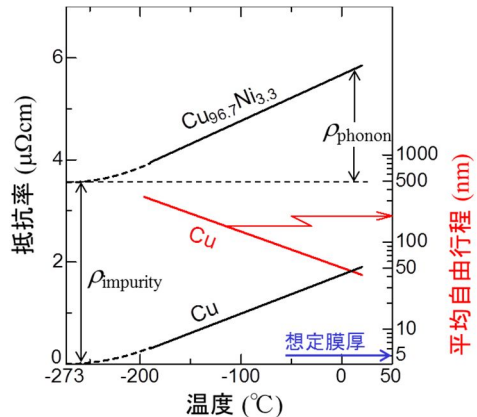


図2. CuおよびCu_{96.7}Ni_{3.3}合金の電気抵抗率の温度依存性。Cuの抵抗率から算出したフォノン散乱(ρ_{phonon})による平均自由行程は、室温でも約40nmあり、想定膜厚(5nm)より十分に長い。また、わずか3.3%の添加不純物による散乱(ρ_{impurity})が室温でのフォノン散乱よりも大きいことが判る。強磁性合金中での不純物起因のs-d散乱(ρ_{s-d})は ρ_{impurity} に比例するため、不純物の制御添加によってs-d散乱の増強が可能と考えられる。

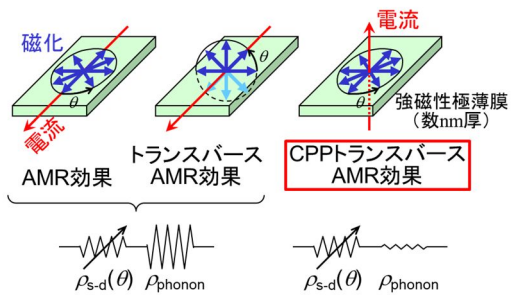


図3. 各種AMR効果の電流と磁化の配置(模式図)トランスバースAMR効果は結晶場効果から生じるため、単結晶試料に特有の現象。CPPトランスバースAMR効果では、フォノン散乱の割合が抑えられるため室温でもAMR比が低下しない。

用するものであり、極薄単結晶強磁性薄膜の磁気輸送現象の解明と学術的深耕が期待される。

3. 研究の方法

(1) もっとも基本的な強磁性金属である Ni-Co-Fe 二元合金について CPP-AMR のポテンシャルを明らかにするために、MgO(100)基板上にマグネトロンスパッタリング法によって、種々の組成を有する Ni-Co-Fe 二元合金薄膜を 50 nm の厚さでエピタキシャル成長させ、同薄膜の AMR 効果の電流方位依存性について検討を行った。AMR 効果の計測には、試料回転機構を有する超電導マグネット物理特性計測装置 (PPMS) を用い、電流方向は薄膜面内で Ni-Co-Fe[100]および [110]として室温から 5K の範囲で測定を行った。薄膜面内で磁化を回転させた場合 (IP-AMR)、電流方向を含む薄膜に垂直な面内で磁化を回転させた場合 (OP-AMR)、および電流方向を法線とする薄膜垂直面内で磁化を回転させた場合 (TR-AMR) の 3 種類について測定を行った。得られた AMR 効果の結果を用いて、Döring の現象論的表式の磁気抵抗定数 (AMR 係数) [4] を算出し、Ni-Co-Fe 二元合金薄膜の同定数の組成ならびに温度依存性を決定した。Döring の現象論的表式から、各結晶方位に関する TR-AMR の表式を導き、得られた AMR 係数を用いることで、各二元合金組成に対して期待できる CPP-AMR 比の算出を行った。

(2) 理論の側面から IP-AMR, OP-AMR, TR-AMR の測定結果に対応すべく、これまでに確立した s-d 散乱機構による AMR 効果の電子論的起源表式を拡張し、厳密対角化によって各 3d 軌道を数値的に求めることで任意の電流・磁化方位の AMR 効果を数値解析する手法について開発を行った。同手法を用いて TR-AMR 効果に及ぼす各 3d 軌道の影響について解析を行い、Fe₄N 単結晶薄膜の TR-AMR 効果の温度変化との比較を行った。

(3) s-d 散乱機構による AMR 効果の解析理論の適用性を検証するために、Co 基フルホイスラー合金について、その IP-AMR 効果の電流 (I) 方位依存性の実験結果ならびに理論計算結果の比較検討を行った。実験は、MgO(100)基板上にマグネトロンスパッタリング法によって、Co₂MnGa および Co₂MnAl 単結晶薄膜を 40 nm の膜厚でエピタキシャル成長させ、I//[100]および I//[110]とした場合の AMR 効果を(1)と同様に測定した。理論は、第一原理計算で求めた同フルホイスラー合金の状態密度を用いて、s-d 散乱機構による AMR 表式[3]によって解析した。

4. 研究成果

(1) 図 4 に、一例として Co₃₀Fe₇₀ 単結晶薄膜の各 AMR 曲線の電流方位ならびに測定温度依存性を示す。電流方向 //Co-Fe[100]の場合には、IP-AMR と OP-AMR は結晶対称性から一致するはずであるが、実験結果は厳密には一致せず幾何学的サイズ効果[5]を始めとする付加的効果[6]が AMR に重畳していることが判った。そのため、磁気抵抗定数の算出には、付加的効果が重畳しやす

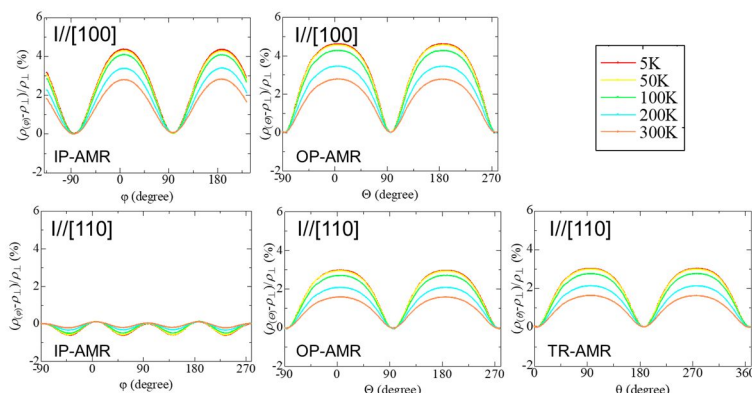


図4. Co₃₀Fe₇₀単結晶薄膜のAMR効果

いと考えられる IP-AMR の実験結果を用いない以下の表式を導出して用いた。ここで $C_{i\theta}^{j[100]}$ および $C_{i\theta}^{j[110]}$ は、それぞれ I//Ni-Co-Fe[100]および I//Ni-Co-Fe[110]の場合の OP-AMR (j=OP), TR-AMR (j=Tr) 曲線の $\cos 2\theta$ (i=2), $\cos 4\theta$ (i=4) 成分のフーリエ係数である。

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 2C_{2\theta}^{OP[100]} - 12C_{4\theta}^{OP[100]} + 8C_{4\theta}^{OP[110]} + 8C_{4\theta}^{Tr[110]}, & k_2 &= -2C_{2\theta}^{OP[100]} + 4C_{4\theta}^{OP[100]} + 4C_{2\theta}^{OP[110]} \\
 k_3 &= -\frac{8}{3}C_{4\theta}^{Tr[110]} - \frac{8}{3}C_{4\theta}^{OP[110]} - 4C_{4\theta}^{OP[110]}, & k_4 &= 12C_{4\theta}^{OP[100]} - 8C_{4\theta}^{OP[110]} - 8C_{4\theta}^{Tr[110]} \\
 k_5 &= 8C_{4\theta}^{Tr[110]} - 8C_{4\theta}^{OP[110]}
 \end{aligned}$$

図 5 には、Ni-Co-Fe 二元合金単結晶薄膜の 5K における AMR 係数の組成依存性を示す。Ni リッチな Ni-Co 合金ならびに Ni-Fe 合金で AMR 係数が大きいことが判る。また、Döring の現象論的表式の高次項である k_4, k_5 が低次項である k_1, k_2 に比較して十分な大きさを持っていることが明らかとなった。

図 5 で求めた 5K における AMR 係数を用いて、各電流方

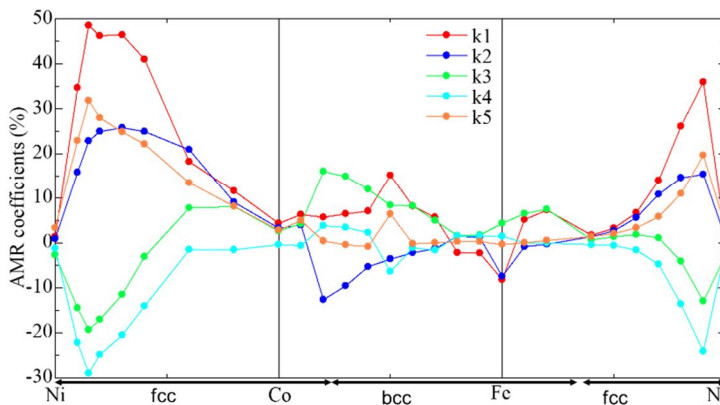


図5. Ni-Co-Fe二元合金単結晶薄膜の5KにおけるAMR係数

位 ($I//[110], [111], [120], [112], [221]$) で期待される TR-AMR 効果について算出した。これは研究目的項で述べた通り、極薄膜における CPP-AMR 効果に相当すると考えられる。Döring の現象論的表式から導出した $I//[111]$ の TR-AMR は磁化方位に依存せず AMR 比=0 となるのに対して、その他の電流方位では有限の AMR 比が得られることが判った。図 6 には、 $I//[110]$ ならびに $I//[221]$ の場合の TR-AMR の計算結果を示す。縦軸は $\cos 2\theta, \cos 4\theta$ 成分のフーリエ係数であり、その2倍が TR-AMR 比に相当する。 $I//[221]$ の場合の $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}$ 合金で、最大 25% の TR-AMR 比が期待できることが判った。本研究で検討した比較的対称性の良い結晶方位の範疇では、同値が最大であった。

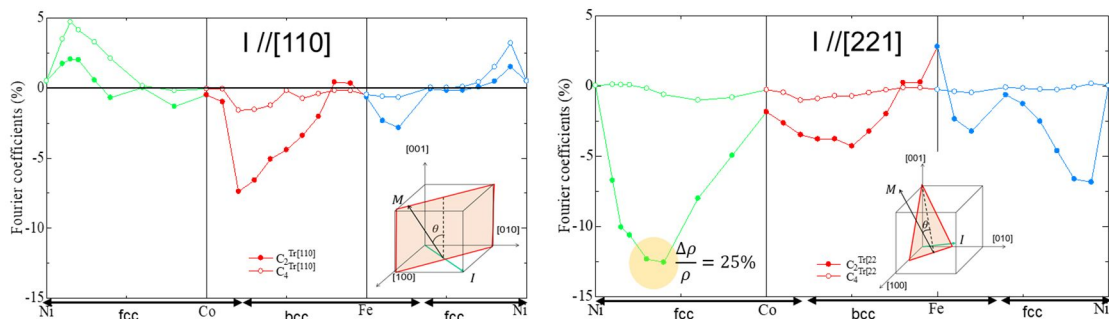


図6. Ni-Co-Fe二元合金単結晶薄膜の5KにおけるTR-AMR効果

(2) 図 7 にモデル計算に用いた強い強磁性体のダウンスピン電子の d バンド状態密度の模式図を示す。 $\Delta, \delta\gamma, \delta\varepsilon$ は結晶場分裂エネルギーであり、立方晶では $\delta\gamma = \delta\varepsilon = 0$ となる。 E_F はフェルミ準位を示しており、 $d\gamma$ 軌道、 $d\varepsilon$ 軌道のエネルギー準位との大小関係で以下の 3 つの場合に分けられる。 E_F における $d\gamma$ 軌道、 $d\varepsilon$ 軌道の状態密度をそれぞれ $D\gamma, D\varepsilon$ とおくと、 $D\gamma \neq 0, D\varepsilon = 0$ の場合の $d\gamma$ モデル、 $D\gamma = 0, D\varepsilon \neq 0$ の場合の $d\varepsilon$ モデル、 $D\gamma \neq 0, D\varepsilon \neq 0$ の場合の $d\varepsilon + d\gamma$ モデルであり、 $d\varepsilon + d\gamma$ モデルでは、 $D\varepsilon/D\gamma$ の大きさがフェルミ準位の相対位置が特徴づけられる。

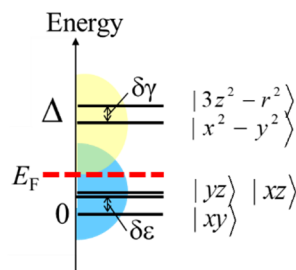


図7. dバンド状態密度の模式図

図 8 には、立方晶ならびに正方晶の場合に、 $I//[100]$ とした場合の TR-AMR の計算結果[7]を示す。横軸は磁化方向であり、膜面垂直からの測った角度である。交換分裂エネルギー、結晶場分裂エネルギー、スピン軌道相互作用係数などのパラメーターは、文献[1-2]に従って、 Fe_4N のそれに近い値を採用した。 $d\gamma$ モデル、 $d\varepsilon$ モデル、 $D\varepsilon/D\gamma = 0.5, 1.0, 1.5$ の場合の $d\varepsilon + d\gamma$ モデルのそれぞれについてプロットしている。 $D\varepsilon/D\gamma = 1.0$ 以外の場合には、立方晶、正方晶共に、フェルミ準位が $d\gamma$ 軌道に近い場合には負の TR-AMR が、また $d\varepsilon$ 軌道に近い場合には正の TR-AMR が期待されることが判る。さらに、立方晶の場合には、TR-AMR 曲線は 4 回対称であるのに対して、正方晶の場合には、4 回対称成分に 2 回対称成分が混在した形状になっていることが判る。

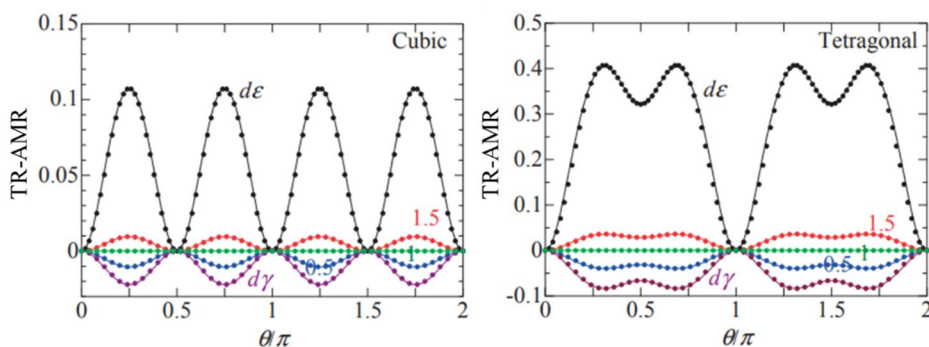


図8. 立方晶(左)ならびに正方晶(右)のTR-AMR曲線

以上のモデル計算の結果は、図 9 に示す MgO 単結晶基板上に作製した Fe_4N 単結晶薄膜の TR-AMR 効果の測定結果[8]とよく一致している。 Fe_4N 単結晶薄膜の IP-AMR は、測定温度 35K を境に大きく変化し、それ以下の温度では負の AMR 比が増大するとともに、 $\cos 4\theta$ 成分が IP-AMR 曲線に重畳する[9]ことが知られ、これまでの s-d 散乱理論による解析[2]の結果、35K 以上の温度では立方晶であったものが、それ以下の温度では正方晶化すると考えることで IP-AMR の変化の挙動が説明できる。図 9 においても、50K の TR-AMR 曲線が 4 回対称であるのに対して、20K 以下の TR-AMR 曲線には明らかに 2 回対称成分が重畳しており、図 8 のモデル計算結果と定性的に良く一致していることが判る。

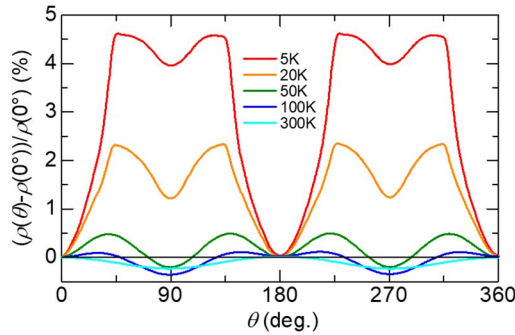


図9. Fe₄N単結晶薄膜の// [100]の場合のTR-AMR曲線の温度変化

(3) 図 10 に、(a) Co_{49.7}Mn_{22.1}Ga_{28.2} ならびに(b) Co₄₇Mn_{26.5}Al_{26.5} 単結晶薄膜の // [100] (点線) および // [110] (実線) とした場合それぞれの IP-AMR 曲線の測定温度依存性を示す。両薄膜共に $\cos 2\theta$ 形状の曲線を示しており、 $\cos 4\theta$ 成分の重畳はなかった。// [100]の場合には、両薄膜共に正の IP-AMR 効果を示している点は共通であるが、// [110]の場合には、その符号が異なっていることが特徴的である。図 11 には、両薄膜において Co 含有量を変化させた場合、すなわち (a) Co_x(Mn_{0.44}Ga_{0.56})_{100-x} ならびに (b) Co_x(Mn_{0.5}Al_{0.5})_{100-x} 単結晶薄膜の 5K における IP-AMR 比の Co 組成依存性を示す。先に示した // [110] の場合に IP-AMR の符号が Co₂MnGa では負、Co₂MnAl では正である特徴には変化がなく、両材料系共に化学量論比組成付近で IP-AMR の大きさが極大を取ることが判った。図 11 には、第一原理計算で求めた (c) Co_x(Mn_{0.44}Ga_{0.56})_{100-x}, (d) Co_x(Mn_{0.5}Al_{0.5})_{100-x} 単結晶薄膜の状態密度を用いて、s-d 散乱機構による AMR 表式[3]によって解析した IP-AMR 比の Co 組成依存性を合わせて示す。実験結果と計算結果が定性的に良く一致していることが判る。すなわち、本研究で構築した s-d 散乱機構による AMR 効果の理論解析が十分に有効であることが明らかとなった。また、計算結果から、// [110] の場合に IP-AMR の符号の違いは、アップスピン電子の d バンド状態密度の違いに起因しており、Co₂MnGa では $D_\gamma > D_\epsilon$ であるのに対して、Co₂MnAl では $D_\gamma < D_\epsilon$ であることが要因であることが判り、AMP効果測定が材料のフェルミ準位における電子状態の情報を与えることが見出された。

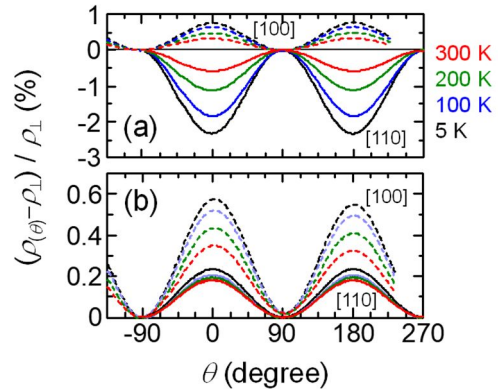


図10. (a) Co_{49.7}Mn_{22.1}Ga_{28.2}, (b) Co₄₇Mn_{26.5} Al_{26.5} 単結晶薄膜のIP-AMR曲線の温度変化

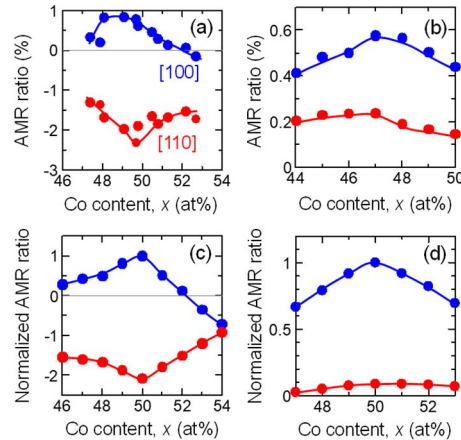


図11. (a)(c) Co_x(Mn_{0.44}Ga_{0.56})_{100-x} と(b)(d) Co_x(Mn_{0.5}Al_{0.5})_{100-x} 単結晶薄膜のIP-AMR曲線の Co組成依存性. (a)(b)は実験値、(c)(d)は計算値.

< 引用文献 >

- [1] S. Kokado, M. Tsunoda, K. Harigaya, and A. Sakuma, J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 024705.
- [2] S. Kokado and M. Tsunoda, J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 094710.
- [3] S. Kokado and M. Tsunoda, J. Phys. Soc. Jpn. 88 (2019) 034706.
- [4] W. Döring, Ann. Physik 32 (1938) 259.
- [5] Th. G. S. M. Rijks et al., Phys. Rev. B 56 (1997) 362.
- [6] S. Cho, S.C. Baek, K. Lee, Y. Jo, and B. G. Park, Scientific Reports 5 (2015) 14668.
- [7] S. Kokado and M. Tsunoda, J. Phys. Soc. Jpn. 91 (2022) 044701.
- [8] K. Kabara, M. Tsunoda, and S. Kokado, AIP Advances 6 (2016) 055818.
- [9] M. Tsunoda, H. Takahashi, S. Kokado, Y. Komasaki, A. Sakuma, and M. Takahashi, Appl. Phys. Exp. 3 (2010) 113003.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 S.Kokado and M.Tsunoda	4. 巻 91
2. 論文標題 Theoretical Study on Anisotropic Magnetoresistance Effects of Arbitrary Directions of Current and Magnetization for Ferromagnets: Application to Transverse Anisotropic Magnetoresistance Effect	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 044701-1,12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.91.044701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda	4. 巻 33
2. 論文標題 Theoretical study on anisotropic magnetoresistance effect for weak ferromagnets with a crystal field of tetragonal symmetry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Today: Proceedings	6. 最初と最後の頁 1864-1868
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matpr.2020.05.224	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Sato T., Kokado S., Shinya H., Tsujikawa M., Miura A., Kosaka S., Ogawa T., Shirai M., Tsunoda M.	4. 巻 132
2. 論文標題 Compositional dependence of anisotropic magnetoresistance effects in Weyl semimetal $\text{Co}_{2-x}\text{MnAl}$ Heusler alloy epitaxial thin films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 223907 ~ 223907
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0128562	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2件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda
2. 発表標題 Theoretical Study on Anisotropic Magnetoresistance Effect for Ferromagnets
3. 学会等名 Virtual International Transdisciplinary Conference [Vellore Institute of Technology, India (On-line)] (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Satoshi Kokado and Masakiyo Tsunoda
2. 発表標題 Theoretical Study on In-Plane, Out-of-Plane, and Transverse Anisotropic Magnetoresistance Effect for Ferromagnetic Films
3. 学会等名 2nd International Meet on Magnetism and Magnetic Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 スピントロニクスハンドブック編集会、佐橋 政司、湯浅 新治、遠藤哲郎、古門聡士、角田匡清、他	4. 発行年 2023年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 760
3. 書名 スピントロニクスハンドブック	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>角田研究室ホームページ https://www.ecei.tohoku.ac.jp/tsunoda/researchmap 角田匡清 https://researchmap.jp/read0180277 古門研究室ホームページ https://www.shizuoka.ac.jp/kokado/ 静岡大学教員データベース 古門聡士 https://tdb.shizuoka.ac.jp/RDB/public/Default2.aspx?id=10335&l=0</p>

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
研究分担者	古門 聡士 (Kokado Satoshi) (50377719)	静岡大学・工学部・教授 (13801)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------