

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 7 月 30 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22246091

研究課題名(和文) 高スピン分極強磁性材料の探索とそのデバイス適合性の検討

研究課題名(英文) Search for highly spin polarized ferromagnetic materials and their applications to magnetoresistive devices

研究代表者

宝野 和博 (HONO, KAZUHIRO)

独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料ユニット・フェロー

研究者番号：60229151

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,400,000円、(間接経費) 11,520,000円

研究成果の概要(和文)：高いスピン分極を示す強磁性材料の探索を点接触アンドレーフ反射法(PCAR)によるスピン分極率の直接測定により行った。Co₂Fe(Z,Z')系ならびにCo₂Mn(Z,Z')系4元系ホイスラー合金を中心に探索し、伝導電子分極率PPCAR>0.7でスクリーニングされた材料で良質の薄膜を作製し、薄膜の熱処理に伴うB2, L21規則化とスピン分極率の相関を調査し、新材料のスピン트로ニクス応用という観点からの適合性を検討した。新規探索されたホイスラー合金と種々のスペーサー層を用いて面直電流巨大磁気抵抗素子(CPP-GMR)を試作し、磁気抵抗出力の大幅な向上に成功し、再生ヘッド応用の可能性を検討した。

研究成果の概要(英文)：We have explored highly spin polarized ferromagnetic Heusler alloys by point contact Andreev reflection measurements. Among various Co₂Fe(Z,Z') and Co₂Mn(Z,Z') alloys that we explored, we found Co₂Fe(Ga,Ge) and Co₂Mn(Ga,Ge) alloys are of a particular interest in view of their high spin polarization.

Using these Heusler alloys as FM layers in combination with Ag, Cu, NiAl, Cu₂TiAl as nonferromagnetic (NM) spacer layers, we fabricated current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance (CPP-GMR) pseudo spin valves. We have demonstrated a large MR output of $(\Delta)RA > 12 \text{ m}(\Omega)(\mu\text{m})^2$ with a MR ratio of $DR/R=12\%$ at room temperature from an optimally annealed Co₂Mn(Ge,Ga)/Ag/Co₂Mn(Ge,Ga) PSV. We also found the crystallographic orientation dependence of MR outputs for the first time and demonstrated a [001]-textured polycrystalline Heusler/Ag/Heusler CPP-GMR, which paved a new path for higher MR output of CPP-GMR devices.

研究分野：金属物性・材料

科研費の分科・細目：電子・磁気物性

キーワード：磁性材料 スピン트로ニクス

科学研究費助成事業 研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

ハードディスクドライブ(HDD)の再生ヘッドに使われている巨大磁気抵抗(GMR)とトンネル磁気抵抗(TMR)素子が HDD の磁気記録密度を飛躍的に向上させた他、TMR 素子を集積化した磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)の開発など、磁化により電流を制御する金属スピントロニクス応用が急速に進展している。現在、 >1 Tbit/in² の超高密度磁気記録に適応できる再生ヘッドへの応用、電流で TMR 素子の磁化反転を行わせる spin-MRAM の開発を目指した研究が活発に推進されている。また最近では磁壁を電流駆動させることによる磁壁移動メモリも提案されている。これらの金属スピントロニクス素子を高性能化あるいは実現するためには、一方向のスピンのみを持つ電流を発生させるスピン分極電流源が必要であり、そのためには高いス

ピン分極率を持つ強磁性材料、またはスピンのみが完全に分極したハーフメタルが必要とされている。

ハーフメタルはスピンの電子の状態密度(DOS)が金属的で、 \uparrow スピンの電子が半導体的で、そのバンドギャップにフェルミ準位が存在することにより、スピンの電子だけが流れる強磁性化合物である。図2に示されるように GMR、TMR 素子ともに二つの強磁性電極が数 nm の非磁性中間層を挟む多層構造を持ち、GMR の場合は中間層が金属、TMR の場合は絶縁体であり、各強磁性電極の磁化の相対的な向きによって \uparrow のスピンを持つ電子が選択的に散乱され、電気抵抗が変化する。

GMR、TMR 値ともに強磁性電極のスピン分極率 P が大きい方が高くなり、そのために $P=1$ の材料、つまりハーフメタルを強磁性電極とした面直電流(CPP)-GMR、TMR 素子の開発がしのぎを削って行われている。また磁壁移動メモリ(図3)や MRAM に用いられる TMR 素子でも強磁性材料のスピン分極率が高いと磁壁移動ならびに電極の磁化反転に必要な電流を低下させることが出来る。このようにハーフメタルなどの高スピン分極強磁性材料はスピントロニクス素子開発に必要なキーマテリアルであり、用途に応じて様々な磁化や Gilbert ダンピング係数を持つ高スピン分極強磁性材料が必要とされる。

Galanakis らの第一原理計算により Co 基ホイスラー合金がキュリー点の高いハーフメタルと予測され、ホイスラー合金を強磁性電極とした多くの強磁性トンネル接合(MTJ)が試作されてきた。その中で、桜庭らによる Co₂MnSi を用いた MTJ で低温 570%の TMR 値の測定 [APL 88, 192508 (2006)]が Co 基ホイスラー合金の低温でのハーフメタル性を

実証した例とされているが、残念ながら室温で分極率が急激に減少する。一方、図3に示す磁壁移動メモリの場合、強磁性細線に電流を流して磁壁移動をさせて TMR 素子を駆動するが、低電流で磁壁を移動させる材料が必要であり、そのような材料として高いスピン分極率を有し、磁化が低く、Gilbert ダンピングが低く、かつ結晶磁気異方性の制御できる強磁性材料が必要とされている。spin-MRAM に使われる TMR 素子でも低電流で電極の磁化を反転させる必要があり、ダンピング係数の小さいハーフメタルが望まれる。

一方、ヘッド応用では電流で磁化反転が起これないように、ダンピング係数の高い高スピン分極材料が必要とされる。このようにスピントロニクス応用には様々な物性を持った、高スピン分極材料が必要とされているが、スピン分極率測定の困難さから、実験的な材料探索研究はあまり行われていない。

2. 研究の目的

ハードディスクドライブ(HDD)の再生ヘッド、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)、磁壁移動メモリなどで使われる金属スピントロニクス素子開発に必要な高スピン分極強磁性材料の探索を点接触アンドレーフ反射法(PCAR)によるスピン分極率の直接測定により行う。4元系ホイスラー合金を中心に探索し、伝導電子分極率 PPCAR >0.73 でスクリーニングされた材料で良質の薄膜を作製し、強磁性共鳴(FMR)を用いた Gilbert ダンピング係数の測定を行い、ヘッド、MRAM、磁壁移動メモリなど想定する用途に応じた磁化、ダンピング係数、異方性を持つ薄膜材料を開発する。さらに、面直電流巨大磁気抵抗素子(CPP-GMR)、トンネル磁気抵抗素子(TMR)、非局所スピンバルブの試作並びに磁壁移動電流素子により、探索材料の各デバイス適合性の実証を行う。

3. 研究の方法

種々の組成、熱処理条件の4元系Co基ホイスラー合金などの強磁性合金とその薄膜の伝導電子のスピン分極率を点接触アンドレーフ反射法(PCAR)によって行い、ハーフメタルまたはスピン分極率の高い強磁性材料を探索する。理論予測とこれまでの経験を活用し、様々な4元系ホイスラー合金などの強磁性合金を試作し、伝導電子分極率 PPCAR >0.73 以上の材料を探索する。スクリーニングされた有望な合金から面直電流巨大磁気抵抗(CPP-GMR)素子を試作し、それらのMR値とその温度依存性を測定することにより、デバイス適合性のある室温ハーフメタル材

料を見出す。

また探索材料から L21 構造を持つ薄膜を作製し、Gilbert ダンピング係数を FMR で測定、用途に応じて必要なダンピング係数、磁化、異方性を持つ材料を提案し、HDD 再生ヘッド用磁気抵抗素子への応用の可能性を見極めるための基盤研究を行う。

4. 研究成果

種々の組成・熱処理条件の 4 元系 Co 基ホイスラー合金などの強磁性合金とその薄膜の伝導電子のスピントルノイズの測定を、点接触アンドレーフ反射法(PCAR)によって評価し、ハーフメタルまたはスピントルノイズの高い強磁性材料を探索した。文献で報告されている理論予測とこれまでの合金探索の経験を活用し、様々な 4 元系ホイスラー強磁性合金を試作し、伝導電子分極率 $P_{PCAR} > 0.68$ 以上の材料を探索した。その結果、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ ならびに $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})$ 合金が有望であることが分かった。これらの合金を FM 層、Ag, Cu, Cu_2TiAl , NiAl を非磁性(NM)層とした面直電流巨大磁気抵抗(CPP-GMR)素子を試作し、それらの MR 値とバルクスピントルノイズ率、界面スピントルノイズ異方性とその温度依存性を測定することにより、デバイス適合性のある室温ハーフメタル材料を検討した。また探索材料から L21 構造を持つ薄膜を作製し、Gilbert ダンピング係数を FMR (強磁性共鳴)で測定した。

上記で探索された材料を用いて、次世代超高密度磁気記録用ヘッドへの応用の可能性のある面直電流巨大磁気抵抗素子(CPP-GMR)ならびに局所スピントルノイズを試作し、探索材料の磁気抵抗素子への適合性を検討した。絶縁体層を用いる TMR に比較すると、全て金属層で構成される CPP-GMR は低抵抗であることから高速動作に適しており、次世代の高密度 HDD (> 2 Tbit/in²) の再生ヘッドとして期待されている。

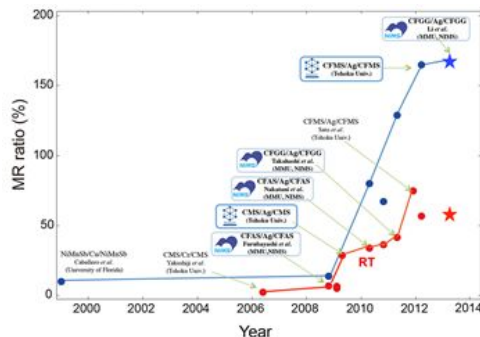


図 1 ホイスラー合金を用いた CPP-GMR の磁気抵抗比の年次推移。この図の NIMS と記載された部分が本研究によるもの。

$\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})$ ホイスラー合金を強磁性電極とする CPP-GMR 素子を試作し、室温 24%、低温 50%もの値を得て、現在再生ヘッド応用の可能性(超薄膜化、Si 基板上成長)を検討している。

CPP-GMR の記録情報読み出しの出力 (V) は $V = RA \times J$ であり、限られた抵抗・面積変化 (RA) では 10^8 A/cm^2 オーダー以上の電流密度が必要となる。このような状況では分極電流による磁化の揺らぎによるスピントルノイズが大きくなり、磁気抵抗変化 RA も低下する。そこで、スピントルノイズ部分とセンス部分を分離して、センス部分に電流を流さない非局所スピントルノイズが注目されているが、その HDD ヘッド用磁気センサーとしての可能性は殆ど検討されていなかった。非局所スピントルノイズは金属 2 層接合で実現できるので、狭ギャップ化が可能で、高スピントルノイズホイスラー合金を用いると従来よりも高出力が得られる可能性がある。よって本研究では、CPP-GMR の試作と平行し、ホイスラー合金ハーフメタルを用いて非局所スピントルノイズの試作を行い、素子抵抗が低い金属接合をもつ非局所スピントルノイズとしては最高の磁気抵抗出力をしめした。現在この非局所スピントルノイズの研究は継続されており、微細化により再生ヘッドとしての応用に必要な出力が得られることも分かりつつある。

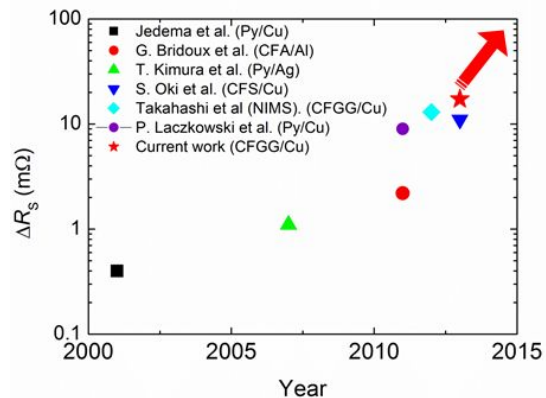


図 2 金属接合による非局所スピントルノイズのスピントルノイズの推移。本研究によるものが現在金属接合としては最も高い信号。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 26 件)

Y. K. Takahashi, N. Hase, M. Kodzuka, A. Itoh, T. Koganezawa, T. Furubayashi, S. Li, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, T. Ohkubo, and K. Hono, Structure and magnetoresistance of current-perpendicular-to-plane pseudo spin valves using $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})$ Heusler alloy, J. Appl. Phys. 査読有, 113 巻, 2013, 223901, DOI: 10.1063/1.4809643 S. Li, Y.K. Takahashi, T. Furubayashi, and

K. Hono, Enhancement of giant magnetoresistance by L_2 ordering in $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ge}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})$ Heusler alloy current-perpendicular-to-plane pseudo spin valves, Appl. Phys. Lett., 査読有, 103 巻, 2013, 042405, DOI:10.1063/1.4816382
Y. Du, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, T. Furubayashi, K. Hono, <001> textured polycrystalline current-perpendicular-to-plane pseudo spin-valves using $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ Heusler alloy, J. Appl. Phys. 査読有, 103 巻, 2013, 202401, DOI: 10.1063/1.4829633
B.S.D.Ch.S. Varaprasad, A. Srinivasan, Y. K. Takahashi, M. Hayashi, A. Rajanikanth, and K. Hono, Spin polarization and Gilbert damping of $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{GaxGe}_{1-x})$ Heusler alloys, Acta Materialia, 査読有, 60 巻, 2012, DOI:10.1016/j.actamat.2012.07.045
T. O. Nakatani, S. Mitani, T. Furubayashi and K. Hono, Oscillatory antiferromagnetic interlayer exchange coupling in $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})$ films and its application to trilayer magnetoresistive sensor, Appl. Phys. Lett. 査読有, 99 巻, 2011, DOI:10.1063/1.3657409

[学会発表] (計 1 3 件)

宝野和博, Prospect orf MR sensors using FM Heusler alloys, 24th Magnetic Recording Conference (TMRC 2013), 2013 年 8 月 22 日, 東京工業大学 (東京都)

高橋有紀子, Search for highly spin polarized ferromagnetic materials and their device applications, ICAUMS 2012 (International Conference of the Asian Union of Magnetism Societies) (招待講演), 2012 年 10 月 02 日 ~ 2012 年 10 月 05 日, 奈良市, 日本

宝野和博, Materials for ultrahigh density magnetic recording, JEMS2012 (The Joint European Magnetic Symposia) (招待講演), 2012 年 9 月 09 日 ~ 2012 年 9 月 14 日, Palma, Italia

宝野和博, Low resistance narrow read sensors using high spin-polarization Heusler alloys, INTERMAG2012 (招待講演), 2012 年 05 月 7 日 ~ 2012 年 5 月 11 日, Vancouver, Canada

中谷友也, Heusler alloy CPP-spin valves for ultrathin reader applications, The Magnetic Recording Conference (TMRC 2011) (招待講演), 2011 年 8 月 30 日, University of Minnesota (米国)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

出願状況 (計 2 件)

名称: 磁気抵抗素子

発明者: ドウイエ、古林孝夫、高橋有紀子、宝野和博

権利者: (独) 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2013-079344

出願年月日: 2013/4/5

国内外の別: 国内

名称: Co₂基ホイスラー合金とそれを用いたスピントロニクス素子

発明者: 高橋有紀子、アナアクリシュナンスリニバサン、ボラブラガタバラブラサド、アラナボルルラジニカンス、シンハジェイヴァーダン、林将光、古林孝夫、宝野和博

権利者: (独) 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: PCT/JP2011/079622

出願年月日: 2011/12/21

国内外の別: 国外

取得状況 (計 1 件)

名称: 電流垂直型巨大磁気抵抗 (CPP-GMR) 素子

発明者: 中谷友也、古林孝夫、高橋有紀子、宝野和博

権利者: 独立行政法人物質・材料研究機構

種類: 登録

番号: 5245179

取得年月日: 2013 年 4 月 19 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

磁性材料ユニットウェブサイト

http://www.nims.go.jp/apfim/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宝野 和博 (HONO, Kazuhiro)

独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料ユニット・フェロー

研究者番号: 6 0 2 2 9 1 5 1

(2) 研究分担者

高橋 有紀子 (TAKAHASHI, Yukiko)

独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料ユニット・主幹研究員

研究者番号: 5 0 4 2 1 3 9 2

林 将光 (HAYASHI, Masamitsu)

独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料

ユニット・主任研究員
研究者番号：70517854

(3)連携研究者
三谷 誠司 (MITANI, Seiji)
独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料
ユニット・グループリーダー
研究者番号：20250813

葛西 伸哉 (Kasai, Shinya)
独立行政法人物質・材料研究機構・磁性材料
ユニット・主任研究員
研究者番号：20378855