多結晶ホイスラー合金薄膜 CPP-GMR 素子の作製

中谷友也、李松田、桜庭裕弥、古林孝夫、宝野和博 (物質・材料研究機構)

Fabrication of CPP-GMR devices using poly-crystalline Heusler alloy films Tomoya Nakatani, Songtian Li, Yuya Sakuraba, Takao Furubayashi, and Kazuhiro Hono (National Institute for Materials Science)

<u>はじめに</u>

電流面直巨大磁気抵抗(CPP-GMR)の磁気抵抗特性向上のために、Co基ホイスラー合金が有効であることが知られている。これまでに室温 50%を超える磁気抵抗(MR)比が報告された全ての CPP-GMR 素子は、MgO(001)単結晶基板上に成長させたエピタキシャル薄膜を用いたものであり、高温(>500 °C)での熱処理が可能であるため、高い L21 規則が実現され、高いスピン分極率が得られる。一方で、磁気ヘッドなど実用デバイスでは、多結晶薄膜を用いることが必須であり、適用可能な熱処理温度は 300 °C 程度である。そのため、CPP-GMR を用いた磁気ヘッドや磁場センサーの実現には、多結晶薄膜かつ比較的低温熱処理で、高いCPP-GMR 値が得られる材料系およびプロセスの開発が必要である。本研究では、Co₂(Mn,Fe)Ge ホイスラー合金と Ag 系合金のスペーサー層を用いた多結晶 CPP-GMR 素子を作製した。

実験方法

Cu 電極上に、スパッタリングにより擬スピンバルブおよび交換バイアススピンバルブを作製した。擬スピンバルブ 薄膜の構造は、Ru(2)/Co₅₀Fe₅₀(1)/CoFeBTa(0-1.2)/Co₂(Mn,Fe)Ge(5)/Co₅₀Fe₅₀(0.4)/Ag₉₀Sn₁₀(4)/Co₅₀Fe₅₀(0.4)/Co₂(Mn,Fe)Ge(5)/Co₅₀Fe₅₀(1)/Ru(8) cap(組成は at. %、膜厚は nm)である。Co₂(Mn,Fe)Geの実際の組成は、Co₅₁Mn₁₃Fe₈Ge₂₈ (at. %)であった。成膜はすべて室温で行い、その後真空中で 300 °C, 3 h の熱処理を行った。AgSn スペーサー中の Sn は、平坦な多結晶薄膜を得るために添加されている[1]。CoFeBTa はアモルファス軟磁性材料であり、下地として用いることによりホイスラー層の規則化を促進し、MR を向上させることが報告されている[2]。

結果

図 1 (a)に擬スピンバルブの磁気抵抗曲線を示す。面積抵抗 (*RA*) は 30 m Ω µm²程度、MR 比は 25%であった。図 1 (b)は Co₂Fe(Ge,Ga) を用いたエピタキシャル素子[3]における磁気抵抗面積積(ΔRA)-熱 処理温度との比較であるが、本研究の多結晶素子は、300 °C 熱処理 においては、エピタキシャル素子を超える ΔRA を示す。これは主 に、ホイスラー合金に Co₂(Mn,Fe)Ge を用いた効果であり、 Co₂Fe(Al,Si)、Co₂Fe(Ge,Ga)[4]、また Co₂(Fe,Mn)Si 合金を用いた多 結晶素子では芳しい結果は得られていない。X 線回折から、300 °C で熱処理された Co₂(Mn,Fe)Ge 膜は B2 構造であることがわかった。

また、積層フェロ構造をもつスピンバルブ素子においても、 $RA\sim65 \text{ m}\Omega \mu \text{m}^2$, MR 比 9%と比較的良好な MR 特性が得られた。

以上、Co₂(Mn,Fe)Ge 合金を用いることで、300 ℃ の熱処理にお いてエピタキシャル素子以上の CPP-GMR 特性を示す多結晶素子を 作製することは可能であり、導電酸化物スペーサーの適用などによ り、今後さらなる性能改善が期待される。

 [1] Read et al., J. Appl. Phys. 118, 043907 (2015). [2] Brinkman et al., US Patent 8,611,053. [3] Li et al., Appl. Phys. Lett. 103, 042405 (2013).
[4] Nakatani et al., Acta Mater. 61, 3695 (2013).



図 1 (a) Co₂(Mn,Fe)Fe ホイスラー合金 と AgSn スペーサー擬スピンバルブの 磁気抵抗曲線。(b) 本結果と過去の Δ*RA*-熱処理温度の報告値との比較。

Large voltage output in CPP-MR devices using Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5}) Heusler alloy and Mg-Ti-O spacer material

Ye Du,^{1,2} T. Nakatani,¹ Y. Sakuraba,¹ T. Furubayashi,¹ Y. K. Takahashi,¹ T. T. Sasaki,¹ K. Hono^{1,2} (1. NIMS 2. Univ. of Tsukuba)

The maximum attainable voltage output ΔV_{max} ($\Delta V_{\text{max}} = J_{\text{Bias}} \times RA \times MR$) in all-metallic current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance (CPP-GMR) junctions is severely limited when the CPP current density J_{Bias} exceeds certain threshold value. The MR ratio gradually decreases with increasing J_{Bias} due to the spin transfer torque (STT) that destabilizes both parallel and antiparallel magnetization configurations. One possible solution to tackle with this problem is the usage of high-resistive transparent oxide as the spacer material that suppresses the STT effect. Very recently, Nakatani *et al.*¹ reported an In-Zn-O spacer for the CPP-MR with a Co₂(Mn_{0.6}Fe_{0.4})Ge Heusler compound. By properly engineering the Ag/In-Zn-O/Zn tri-layer, a large ΔV_{max} of 11.3 mV was reported in the CPP-MR devices with a bias voltage (V_{B}) of 70 mV. This motivates us to explore other conductive oxides as spacer materials. In this work, we report large ΔV_{max} in the CPP-GMR device with Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5}) Heusler alloy ferromagnetic layer and a high-resistive Mg_{0.2}Ti_{0.8}O_x (MTO) spacer material.

We deposited the CPP-MR stack of Cr(10)/Ag(100)/CFGG(10)/Ag(1)/MTO(t_{Sp})/Ag(1)/CFGG(10)/Ag(5)/Ru(8) (thickness in nm, $t_{Sp} = 2.2.5$ nm) at room temperature onto a (001)MgO single-crystalline substrate. The top CFGG ferromagnetic layer was annealed at 550°C to improve the $L2_1$ chemical order. For all the measured devices, the device resistance decreases as the bias voltage increases (**Fig. 1**), suggesting that the underlying transport mechanism is possibly spin-dependent tunneling instead of spin-dependent scattering. With 10 nm CFGG and 2.2 nm MTO, the majority of the devices show a MR ratio ranging from 15% to 25% with a *RA* of between 100 and 250 m $\Omega \mu m^2$. In spite of this, several devices show large MR ratios above 30% with the maximum MR ratio of 45%. For the best device, a large ΔV_{max} of 16.2 mV was obtained at a V_B of 60 mV (**Fig. 2**), which is more than 3 times higher than the largest ΔV_{max} value of all-metallic CPP-GMR devices reported so far. Such high MR ratios were observed only thin (1 nm) Ag layers were inserted at the CFGG/MTO interfaces. The possible occurrence of current-confined-path effect will be discussed based on the microstructure characterization. The current CPP-MR result with the MTO spacer shows an advantage in view of output voltage compared to the all-metallic CPP-GMR devices, suggesting that high resistive materials hold potential to be used as the spacer layer in future read sensors of ultrahigh density magnetic recording² or other MR sensors that require low *RA* values.



Fig. 1 Bias voltage dependence of parallel-state device resistance.



Fig. 2 Bias voltage dependence of ΔV_{max} for the best individual device.

References

- 1) T. Nakatani, G. Mihajlović, J.C. Read, Y. Choi, and J.R. Childress, Appl. Phys. Express 8, 93003 (2015).
- G. Mihajlović, T. Nakatani, N. Smith, J.C. Read, Y. Choi, H. Tseng, and J.R. Childress, IEEE Magn. Lett. 6, 3001104 (2015)

Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si/Ag-Mg/Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si 素子における 膜面垂直通電型巨大磁気抵抗効果の測定温度依存性

窪田崇秀^{1,2}、伊奈幸佑¹、高梨弘毅^{1,2} (¹東北大 金研,²東北大 スピントロニクス学術連携研究教育センター) Temperature dependence of current perpendicular-to-plane giant magnetoresistance effect in Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si/Ag-Mg/Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si devices Takahide Kubota, Yusuke Ina, and Koki Takanashi (¹ IMR, Tohoku Univ., ² CSRN, Tohoku Univ.)

はじめに

膜面垂直通電型の巨大磁気抵抗素子(CPP-GMR 素子)は、面積抵抗積(R4 値) 0.01 – 0.1 Ω µm²程度の低抵抗領域において比較的大きな磁気抵抗変化率(MR 比)が得られることから、次世代のハードディスクドライブ用の読み取りヘッドへの応用が期待されている¹⁾。とりわけ、強磁性層に高スピン偏極ホイスラー合金を用いた CPP-GMR 素子の発展が近年目覚ましく、実用化に向けた性能も視野に入りつつある²⁻⁴⁾。我々のグループは、これまでにホイスラー合金 Co₂(Fe-Mn)Si(CFMS)と、中間層材料として新規に $L1_2$ 規則相のAg-Mg 合金を用いることで CPP-GMR 素子の高出力化が可能であることを示してきた⁵⁾。本研究では、いくつかの Ag-Mg 組成の CFMS/Ag-Mg/CFMS 素子を作製し、CPP-GMR 効果の測定温度依存性を調査した。Co₂MnSi(CMS)、CFMSといった Mn 元素を含むホイスラー合金を用いた素子においては、MR 比の測定温度依存性が 100 K 付近で極大値を示すことが報告されており、その原因の一つとして、C(F)MS/Ag 界面に拡散による磁性元素が存在し、極低温域においては、その局在モーメントによって伝導電子スピンが散乱されているという可能性が提案されている²⁾。Ag-Mg 中間層素子についても測定温度依存性を調べることで、層間の相互拡散の度合いの違いなどを議論することを目的とした。

実験方法

超高真空マグネトロンスパッタ装置を用い、MgO (100)単結晶基板/Cr (20 nm)/Ag (40 nm)/CFMS (20 nm)/Ag-Mg (5 nm)/CFMS (7 nm)/Ag (2 nm)/Au (5 nm)の積層膜を作製した。ここで、CFMS 層の組成は Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si とし、Cr 層と上部 CFMS 層成膜後に、それぞれ、650°C と 500°C でその場熱処理を行った。 Ag-Mg 層は Ag と Mg の同時スパッタ法により成膜し、Mg 組成は 0 – 22at.%の間で変化させた。GMR 効果の 評価は測定温度 4.2 K から 300 K において 4 端子法により行った。

実験結果

MR 比の測定温度依存性を評価した結果、極大値を示す温度は Mg 組成 0 (Ag 中間層)の素子の 75 K に対 し、Mg 8at.%では 50 K と低温側ヘシフトした。更に 22at.%では 4.2 K までの測定で極大値は確認されなかっ た。文献 2)の解釈に倣うと、これは中間層への Mg 添加に伴い、Mn などの磁性元素の拡散が抑制された結果 と考えられる。また、Mg 22at.%の素子の 4.2 K での MR 比は 165 %、*ΔRA* は 44 mΩμm²であり、Ag 中間層 ²⁾ と比較して MR 比は若干小さいものの、*ΔRA* は 1.5 倍程度大きな値が得られることが明らかになった。

講演では他の組成を含め、詳細な温度依存性と CFMS/Ag-Mg 界面の微細構造などを議論する予定である。

<u>謝辞</u>

本研究の一部は日本学術振興会科研費(25220910)、情報ストレージ研究推進機構(ASRC)の支援を受けた。

参考文献

1) M. Takagishi et al., IEEE Trans. Magn. 38, 2277 (2010). 2) Y. Sakuraba et al., Appl. Phys. Lett. 101, 252408 (2012),

3) T. Nakatani et al., Appl. Phys. Express 8, 093003 (2015), 4) J.W. Jung et al., Appl. Phys. Lett. 108, 102408 (2016).

5) H. Narisawa, et al., Appl. Phys. Express 8, 063008 (2015).

Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si および L1₂-AgMg を用いた CPP-GMR 効果の 中間層膜厚依存性

伊奈幸佑¹、窪田崇秀^{1,2}、高梨弘毅^{1,2} (¹東北大 金研,²東北大 スピントロニクス学術連携研究教育センター)

Spacer layer thickness dependence of CPP-GMR effects using half-metallic Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si and L1₂ Ag-Mg ordered alloy spacer Yusuke Ina, Takahide Kubota, Koki Takanashi (¹ IMR, Tohoku Univ., ² CSRN, Tohoku Univ.)

<u>背景</u>

CPP-GMR 素子は次世代の大容量ハードディスクドライブ (HDD) の読み取りヘッドへの応用が期待され ており、低い抵抗面積積 (RA) と高い磁気抵抗変化率 (MR 比) が要求されている¹⁾。我々のグループでは、 これまでの研究で強磁性体層にハーフメタルの Co₂Fe_{0.4}Mn_{0.6}Si (CFMS) 、中間層に L1₂規則構造を有する Ag-Mg 合金を用いることで CPP-GMR 素子の高出力化が可能であることを示している^{2,3}。高出力化の起源に ついては CFMS/Ag-Mg の界面抵抗が増大したことなどが議論されているが、明確な結論は示されていない。 そこで本研究では、中間層に L1₂ Ag₇₈Mg₂₂を用い CFMS/Ag-Mg/CFMS の中間層膜厚依存性を調査した。

<u>実験方法</u>

素子の膜構成は MgO (100) sub./Cr (20 nm)/Ag (40 nm)/CFMS (20 nm)/Ag₇₈Mg₂₂ (*t* nm)/CFMS (7 nm)/Ag (2 nm)/Au (5 nm). である。成膜はすべて室温で行い、Cr および上部 CFMS 成膜後にそれぞれ 650℃ と 500℃ で 熱処理を行った。Ag₇₈Mg₂₂の膜厚 *t* は 2, 3, 5, 8, 12 nm である。また上部 CFMS を成膜後、反射高速電子線回 折 (RHEED) 観察を用い、最表面の結晶構造を評価した。素子の面積は参照用試料に対する、接合部上方か らの走査電子顕微鏡観察と、実際に MR 測定を行った試料の中から抽出した素子に対する断面方向の高角度 散乱暗視野 (HAADF-STEM) 像を用いて算出した。MR 測定は室温で直流四端子法を用いて行った。*RA* は素 子面積の逆数 1/A に対する素子抵抗 *R*_pをプロットし、近似直線の傾きから算出した。

<u>実験結果</u>

RHEED の観察結果から中間層の膜厚に依らず、上部 CFMS 層はエピタキシャルに成長し、L2₁構造に規則 化していることが確認された。RA は膜厚の増加と共に増加する傾向が見られた。一方、MR 比は中間層膜厚 t = 2, 3, 5, 8, 12 nm に対し、それぞれ 41%, 53%, 56%, 43%, 34% となり、t = 5 nm において最大となった。ARA の中間層膜厚依存性も MR 比と同様の傾向を示し、最大値は t = 5 nm における 20 mΩµm²であった。ARA の 膜厚依存性について、t > 5 nm での減少傾向は Vale-Fert モデル⁴から定性的に説明可能である。t < 5 nm に関 しては、薄膜領域における Ag-Mg 層の規則度の低下や、不連続化といった要因がARA 減少の理由として考え られる。今後、Ag 層を中間層に用いた試料との比較、考察を行う予定である。

<u>謝辞</u>

本研究は日本学術振興会の科研費(No. 25220910)、情報ストレージ研究推進機構(ASRC)の助成を得て実施したものである。

参考文献

- 1) M. Takagishi, et al., IEEE Trans. Magn. 46, 2086 (2010).
- 2) H. Narisawa, et al., Appl. Phys. Express 8, 063008 (2015).
- 3) T. Kubota et al., 2015 年第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-PA1-17.
- 4) T. Valet and A. Fert, Phys. Rev. B 48, 7099 (1993).

異方性磁気抵抗効果を用いたフルホイスラー合金 Co₂FeSi 薄膜のハーフメタル性評価

三瓶理人、高村陽太、中川茂樹 (東京工業大学)

Half-metallicity evaluation of full-Heusler Co₂FeSi alloy films using anisotropic magnetoresistance effect

M. Sampei, Y. Takamura, S. Nakagawa

(Tokyo Institute of Technology)

はじめに

ハーフメタル強磁性体はフェルミ準位において一方のスピンのみ状態密度が存在する強磁性体であり、磁気抵抗メモリ等のスピントロニクスデバイスの飛躍的な性能向上を可能にする^{1,2}。フルホイスラー合金 Co₂FeSi (CFS) は L2₁規則構造においてハーフメタル強磁性体となり³、さらに MgO 層との界面で垂直磁気 異方性を有することが知られている^{4,5}。CFS の磁気抵抗メモリへの応用にはハーフメタル性評価が重要とな る。ハーフメタル性を示す薄膜では負の異方性磁気抵抗(AMR)効果を示すことが示されている⁶。今回、AMR 効果を利用し、異なる膜厚の CFS 薄膜のハーフメタル性評価を行ったので報告する。

実験方法

CFS 薄膜は対向ターゲット式スパッタ法を用いて単結晶 MgO(100)基板上に直接成膜した。膜の磁気特性は VSM を、結晶構造は XRD を用いて評価した。次に, AMR 効果測定のために, 薄膜をホールバー状に加工した。AMR 効果の測定は磁場印加・抵抗測定低温測定が可能なプローバーを使用した。

実験結果

350℃及び 400℃で成膜した膜厚 35 nm の試料の XRD パターンからいずれの試料も L21構造を有する(100) 配向単結晶膜であることを確認した。拡張 Webster モデル⁷から計算される B2 規則度は両方の試料で約 100%, L21規則度は成膜温度 350℃、400℃の試料においてそれぞれ 68%と 76%であった。

次いで, AMR 特性を 12 K で測定した。350℃で成膜した試料において AMR 効果は観測されなかったが,400℃で成膜した試料においては Fig.1(a) に示すような負の AMR 比を示す AMR 信号を確認した。負の AMR 比を示したことから、この CFS 薄膜はハーフメタル性を有する可能性が高いと考えられ る。

さらに薄い領域における CFS のハーフメタル性を評価する ために、CFS 膜厚が 3 nm の試料を 400℃で成膜した。この試 料の飽和磁化はバルクの約 76%であったが,これは MgO 基板 と CFS の格子不整合による歪みが関係していると考えられる。 12 K での AMR 効果測定の結果を Fig.1 (b)に示す。Fig.1(a)と同 様に 3nm の CFS 薄膜においてもハーフメタル性の必要条件と なる負 AMR 比が得られた。

参考文献

- [1] R. A. de Groot, et al, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [2] M. Julliere, Phys. Lett. 54 (1975) 225.
- [3] I. Galanakis et al, Phys. Rev. B 66, 174429 (2002).
- [4] V. Niculescu, *et al*, Phys. Rev. B **19**, 452 (1979).
- [5] Y. Takamura, et al, J. Appl. Phys. 115, 17C732 (2014).
- [6] S. Kokado et al, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 024705 (2012).
- [6a] http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.86.020409
- [7] Y. Takamura et al, J. Appl. Phys. 105, 07B109 (2010).



Fig. 1 AMR characteristics of CFS films with a thickness of (a) 35 nm and (b) 3 nm deposited on MgO(100) substrates.

エピタキシャル Ni_xFe_{4-x}N(x = 0, 1, 3, 4)薄膜の磁気物性の評価

伊藤啓太^{1,2,3}, 鹿原和樹², 高田郁弥¹, 東小薗創真¹, 具志俊希¹, 都甲薫¹, 角田匡清², 末益崇¹ (¹筑波大数理物質, ²東北大工, ³日本学術振興会 PD)

Magnetic properties of epitaxially grown $Ni_xFe_{4-x}N(x = 0, 1, 3, and 4)$ films

K. Ito^{1,2,3}, K. Kabara², F. Takata¹, S. Higashikozono¹, T. Gushi¹, K. Toko¹, M. Tsunoda², and T. Suemasu¹

(¹Inst. of Appl. Phys., Univ. of Tsukuba, ²Dept. of Electronic Eng., Tohoku Univ., ³JSPS-PD)

はじめに

逆ペロブスカイト型遷移金属強磁性窒化物は、高い負のスピン分極率(Fe₄N)や垂直磁気異方性(Mn₄N)により、スピントロニクス応用材料として注目されている¹⁾。類型材料のNi_xFe_{4-x}Nは、粉末試料ではNi添加量に伴って飽和磁化(*M*₈)ならびにキュリー温度(*T*_C)が低下し、*x* ≥ 3では*T*_Cが室温を下回ると報告されている²⁾。 一方で、反応性スパッタ法で作製されたNi₃FeNでは、室温で6%の大きな正の異方性磁気抵抗(AMR)効果が報告されており³⁾、その物性が十分に明確化されていない。本研究では、分子線エピタキシー(MBE)法によりNi_xFe_{4-x}N薄膜をエピタキシャル成長し、磁化曲線とAMR効果を評価することで、上記磁気物性を検証した。 **実験方法**

固体 Fe, Ni と高周波プラズマ N₂の同時供給による MBE 法により、SrTiO₃(001)基板上に Ni_xFe_{4-x}N(x = 0, 1, 3, 4)薄膜(50 nm)をエピタキシャル成長し、磁化曲線を測定した。得られた $M_{\rm S}$ を第一原理計算から求めた値と比較した。NiFe₃N および Ni₃FeN 薄膜については、[100]が長手方向の幅 0.2 mm のホールバー形状に加工し、測定温度(T)5~300 K の範囲で、外部磁場 30 kOe、直流電流 0.2 mA のもとで AMR 効果を測定した。

実験結果

Fig. 1 に、第一原理計算、室温および 2 K における磁化曲線から 求めた Ni_xFe_{4-x}N(x = 0, 1, 3, 4)薄膜の M_S を示す。第一原理計算では Ni_xFe_{4-x}N は強磁性を示し、Ni 比が増えるに従い M_S は単調に減少 し、実験でも同様の傾向が得られた。しかし、室温において Ni₃FeN の磁化は消失し、Ni₄N に関しては 2 K でも常磁性を示した。M-T測定から Ni₃FeN の T_C は 266 K と見積もられ、Ref. 2 の結果を支持 するものとなった。Fig. 2 に NiFe₃N および Ni₃FeN の AMR 比の T依存性を示す。Ni₃FeN の室温における AMR 比はほぼ 0 であり、 Ref. 3 の結果とは異なった。また、双方の試料で低温領域にて負 の AMR 効果が観測された。Kokado らの理論によれば、負の AMR 効果は $s_1 \rightarrow d_1$ または $s_1 \rightarrow d_1$ の s-d 散乱で説明される⁴。第一原理計 算の結果、NiFe₃N および Ni₃FeN のフェルミ準位における状態密 度は 3d 少数スピンが支配的であるため、これらの負の AMR 効果 は $s_1 \rightarrow d_1$ の散乱機構に起因する。したがって、NiFe₃N と Ni₃FeN に



ついても、Fe₄N と同様に少数スピン伝導が優勢といえる。 Fig. 2 *T* versus AMR ratio of Ni_xFe_{4-x}N (*x* = 1 and 3). **謝辞** 本研究は JSPS 科研費(Nos. 26249037 and 14J01804)、東北大通研プロ(H26/A04)の支援を受けた。磁化測定は、筑波 大学 喜多・柳原・Sharmin 研究室および研究基盤総合センター低温部門のご協力で行った。

参考文献 1) 角田ら, まぐね 11, 125 (2016). 2) X. G. Diao *et al.*, J. Appl. Phys. 85, 4485 (1999). 3) R. Loloee, J. Appl. Phys. 112, 023902 (2012). 4) S. Kokado and M. Tsunoda, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 094710 (2015).