

原稿中に記載の連絡先は現在は使用できません。
原稿の内容に関するご連絡先は以下の通りです。（2023/1/25 現在）

猪俣 浩一郎

（独）物質・材料研究機構（NIMS） 名誉フェロー

e-mail: INOMATA.Kouichiro (at) emeritus.nims.go.jp

(at) の部分を@に替えてください

スピネレクトロニクスの基礎と応用 I

1. 巨大磁気抵抗材料・デバイス

Basic and Applications of Spinelectronics I

1. Materials and Devices for Giant Magnetoresistance

猪俣浩一郎 物質・材料研究機構

K. Inomata, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

Tel: +81-029-859-2540, Fax: +81-029-859-2701, E-mail: INOMTA.Kouichiro@nims.go.jp

Giant magnetoresistance (GMR) effect is overviewed as the first course of serial lectures on spinelectronics, which includes current-in-plane (CIP)-GMR, current-perpendicular-to-plane (CPP)-GMR and granular alloy GMR. The mechanism of GMR effect in each structure is explained, and experiments on GMR effects are shown. The methods for the enhancement of MR ratio are also given for each structure.

Key words: spintronics, giant magnetoresistance, mechanism, spin-dependent scattering, metallic multilayers, spin-valves, granular alloys, Heusler alloys

1. はじめに

巨大磁気抵抗 (Giant Magnetoresistance; GMR) 効果が発見^{1), 2)} されてから 23 年が経過した。GMR の発見はそのメカニズムが解明されるに及び、電子のもつ電荷とスピンを制御するスピネレクトロニクスという新たな学問を創出するとともに、情報産業の一翼を担う HDD の高密度化に貢献し、その発見者である Grunberg と Fert に 2007 年度のノーベル物理学賞が授与された。GMR の発見以降、現象そのものは従来から知られていたものの、トンネル磁気抵抗 (Tunnel Magnetoresistance; TMR) 効果が見直されて大きく発展し、不揮発性磁気メモリ MRAM が誕生した。また、スピントランスファトルクによる磁化反転・マイクロ波発振・磁壁移動の発見、非局所スピン注入の実証とそのスピネレクトロニクスデバイスへの展開、ハーフメタルの飛躍的進展などがあった。加えて新しい磁性半導体の発見、半導体へのスピン注入、強磁性の電圧制御、各種スピントランジスタの提案など、半導体スピネレクトロニクスの創製を目指した研究へと発展し、金属系、半導体系を含めスピネレクトロニクスにかかわる論文数は膨大な量に上っている。最近でもスピンホール効果、スピンゼーベック効果、磁性絶縁体中を伝わるスピン波に基づくスピン流、磁気異方性の電圧制御など新しい発見が続く。さらにはグラフェンやナノチューブなどを導入した分子スピネレクトロニクスに関する基礎研究が推進されて

おり、スピネレクトロニクスの新たな潮流を迎えようとしている。

このように現在もなお発展途上にあるスピネレクトロニクスを網羅することは、もとより筆者の能力を超えている。本誌の連載講座では井上氏³⁾ および佐久間氏⁴⁾ によってスピネレクトロニクスに関する理論面からの解説がすでになされており、基本的な現象や理論の詳細に関してはそれらを参照されたい。本講座ではできるだけ今後の応用が期待される課題を取り上げ、材料・デバイス関連に絞ってスピネレクトロニクスにかかわる研究開発の現状を実験面から述べることにする。はじめにスピネレクトロニクスにかかわる主な材料・デバイスの発展経緯を Fig. 1 にまとめておく。

2. 巨大磁気抵抗効果

2.1 巨大磁気抵抗 (GMR) 効果の発見

磁気抵抗 (MR) 効果は電気伝導に対する磁場の影響の総称である。非磁性金属に磁場を加えたとき、伝導電子が単純な自由電子からずれていると抵抗が変化する。この場合、磁場による抵抗変化は正であり、磁場によって抵抗は増大する。これは正常 (Normal) MR 効果と呼ばれる。強磁性金属の MR 効果は正常 MR 効果のほかに異方性 (Anisotropic) MR (AMR) 効果が加わる。これは自発磁化をもつことに起因するものであり、スピン軌道相互作用を起源としている。AMR は強磁性体の磁化の向きと電流方向とのなす角度に依存し、抵抗は電流と磁化の向きが平行のとき最も大きく、垂直のとき最も小さい。AMR の大きさは NiFe 合金で 3% 程度、最大でも NiCo 合金の 5~6% 程度である。

1986 年、Grunberg らは Fe/Cr/Fe 3 層膜において、Cr を介した Fe 層間に反強磁性的交換相互作用が働くことを発見した⁵⁾。彼らはこれを契機に Fe/Cr/Fe の磁気抵抗を測定し、AMR とは現象を異にする GMR 効果を発見した¹⁾。一方、Fert らは Fe/Cr 人工格子 (多層膜) の磁気抵抗を測定し、AMR に比べはるかに大きな巨大磁気抵抗

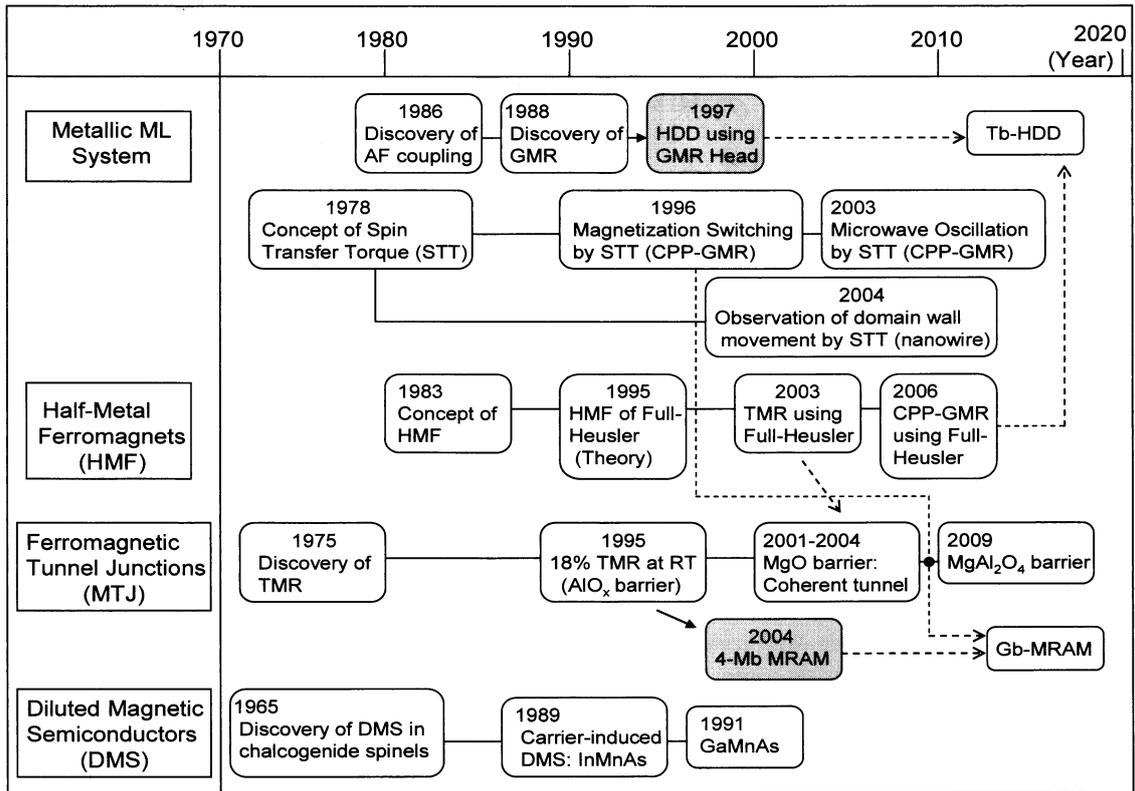


Fig. 1 Research and developments of materials and devices for spinelectronics.

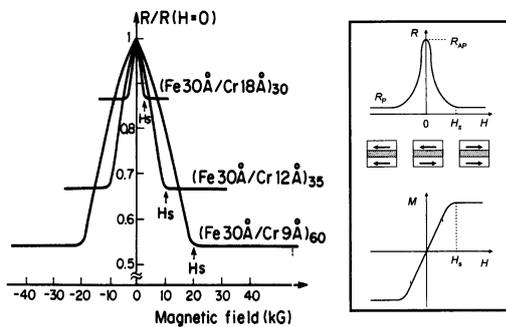


Fig. 2 Giant magnetoresistance effect in Fe/Cr multilayers at 4.2 K. The figures in the right hand side are the schematic GMR and magnetization curves.

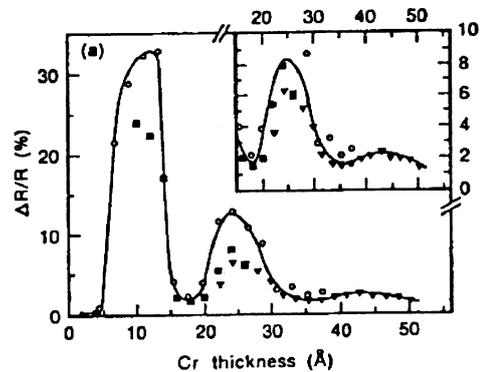


Fig. 3 Magnetoresistance ratio at 4.5 K as a function of Cr layer thickness in Fe/Cr multilayers.⁸⁾

(GMR) を発見した²⁾. Fig. 2 は Fert らの実験結果であり, Fe の膜厚を 3 nm に固定し Cr の膜厚を 0.9, 1.2, 1.8 nm と変えた Fe/Cr 人工格子の抵抗の磁場依存性を示したものである²⁾. 磁場が零のとき Cr を介した隣同士の Fe 層の磁化は互いに反平行 (AP) に結合する. このときの抵抗 R_{AP} は大きく, 十分大きな外部磁場 (飽和磁場, H_s) を加えて磁化を互いに平行 (P) に配列させると抵抗 R_P が低下する. 抵抗変化率 $(R_{AP} - R_P) / R_P$ (飽和磁場下での抵抗値に対する抵抗変化の比) は Cr の膜厚に依存し, 0.9 nm Cr 膜厚のとき 4.2 K で最大 85%, 室温でも約 20% と AMR に比べ非常に大きい. また, MR 変化率は電流と磁場のなす角度に依存せず AMR とはメカニズムを異にして

いる. GMR 曲線と対応する磁化曲線の関係を Fig. 2 の右図に示す. 3 年後の 1991 年, Fe/Cr の MR 変化率を上回る Co/Cu 人工格子が発見され, その MR 変化率は室温で 50% を超えた^{6), 7)}. また, MR の非磁性層膜厚依存性が詳細に調べられ, Fe/Cr および Co/Cu のいずれの場合も MR は Cr または Cu 膜厚の増大とともに振動しながら減少し, その振動周期が約 1 nm であることが発見された⁸⁾. Fe/Cr の例を Fig. 3 に示す⁸⁾. この現象は非磁性層の膜厚に対して強磁性層間の交換結合が強磁性結合と反強磁性結合の間で振動することによるものである. 振動周期はいわゆる RKKY 理論では説明できず, 当時, 固体物理における大きな問題としてそのメカニズム解明に関して非常に活

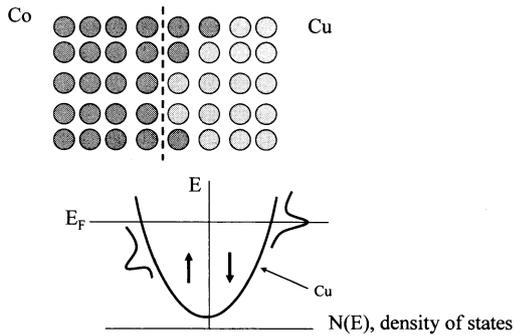


Fig. 6 Model interface disordered structure and schematic picture of virtual band state in Co/Cu.

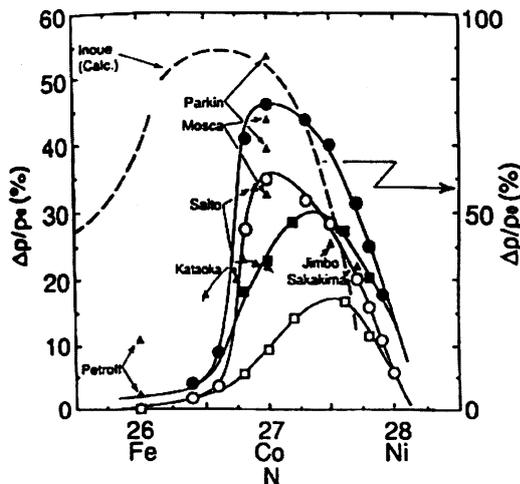


Fig. 7 GMR ratio vs. atomic number N of transition metals TM in TM/Cu multilayers. Dotted line is calculation by Inoue *et al.*¹³⁾

れ↑(多数)スピンおよび↓(少数)スピン電子が受けるポテンシャルである。このような状態で界面に原子の乱れがあれば抵抗が生じ、平行配列の場合には↓スピン電子は界面であまり散乱されることなく、↑電子のみが大きく散乱される。一方、反平行配列の場合にはいずれのスピンも同様に散乱される。したがって、平行および反平行状態間で抵抗が異なりGMR効果が発現する。このように常磁性金属と強磁性金属との交換ポテンシャルの大小関係がGMR効果と深くかかわっており、Fe/CrではGMRを得るのに非常によい組み合わせになっている。井上らは各種3d磁性金属と3d非磁性金属からなる人工格子について同様の計算を行い、非磁性のMnを用いたfcc-Co/Mnでも大きなMR比が期待されることを示した¹¹⁾。しかし、この構造を実験的に作るのは難しくまだ実現していない。

次にCo/Cuの場合を見てみよう。Cuの比抵抗はCoのそれより数倍も小さいので主にCuのs電子が伝導を担うと考えられる。界面に乱れがあるとその近傍でCo原子は不規則に分布しCuのs電子はこれらの磁性不純物によって散乱される。このような場合、Coのd準位はCuのs電子と混成し仮想束縛状態(virtual bound state; vbs)を作

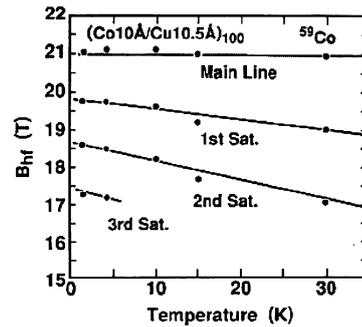


Fig. 8 Temperature dependence of ^{59}Co hyperfine fields of main and satellite peaks in Co/Cu multilayers.¹⁹⁾

る。d準位は交換相互作用のためスピン分裂しているためvbsは模式的にFig. 6のように書ける。この結果、フェルミ面における状態密度がスピンに依存し、スピン依存散乱が生じる。↓スピン電子のvbsがフェルミ面上に位置し、↑スピン電子のvbsがフェルミ面より下に位置するときスピン依存散乱 α は最大になる。vbsの位置はd電子数に依存するので、遷移金属元素をTMと書けばTM/CuのMRの物質依存性はFig. 7の破線で示すようになり、MR変化率はd電子数 n_d が約7.5のとき最大になることが予測された¹²⁾。Fig. 7には $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)/\text{Cu}$ および $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)/\text{Cu}$ 人工格子のMRの組成依存性の実験結果を併せて示した¹³⁾。いずれもMRはある組成で最大を示し、井上・前川理論と定性的に一致している。

界面でのスピン依存散乱と α との相関を調べるため、界面に1~2原子層の他の原子を挿入した効果が調べられている。Fe/Cr系の場合、FeとCrの界面にCrと同程度の α をもつVおよびMnを挿入したときのGMRは大きな変化がなく、Crと大きく異なる α をもつGe, Ir, Alを挿入した場合はMRが大きく低下することが示された¹⁴⁾。また、Cuの一部をX元素で置換したCo/(Cu-X)では、 α がCuと同程度のX=Fe, Ni, Ag, Pd, ZnではMRは大きな影響を受けず、Cuと大きく異なる α をもつX=Si, RuではMRが大きく低下した¹⁵⁾。界面の乱れとGMR効果との相関も調べられている。GMRを得るためにはある程度の乱れは必要であるが、それがあまり大きいとスピンに依存しない散乱が増大し、抵抗そのものが大きくなりMR比は低下することが予想される。MBEで作製されたFe(0.45 nm)/Cr超格子において、1.5 Kで220%、室温で42%という大きなMR比が報告されている¹⁶⁾。この膜は小角および高角X線回折において高次のピークが観測されており界面はかなりシャープであると思われる。筆者らはイオンビームスパッタを用い、スパッタArイオンの加速電圧 V_B を変えてCo/Cu人工格子を作製し、 ^{59}Co 核のNMRを測定して界面構造の V_B 依存性を調べ、界面の乱れとMR比との相関を明らかにした¹⁷⁾。その結果、界面

第1層にのみ Co と Cu 原子の乱れがある場合には MR 比が大きく、界面第2層にまで乱れがあるときは MR 比が小さいことを示した。以上の結果は、スピン依存散乱が生じるためには界面の乱れが必要であるが、その程度はわずかでよいことを示唆している。

GMR の温度変化は界面でのマグノン散乱により説明されている¹⁸⁾。筆者らは Co/Cu 多層膜における ⁵⁹Co 核の NMR のメインおよびサテライトピークの温度依存性からバルクおよび界面における内部磁場の温度変化を求め、Fig. 8 に示すように界面 (1st satellite に対応) の磁化の熱揺らぎがバルクに比べ大きいことを明らかにし、GMR の温度変化は界面磁化の熱揺らぎに起因することを示した¹⁹⁾。これは界面では Co 原子が不規則に分布しているため、スピンの熱揺らぎが大きいためと思われる。

スピン依存散乱は界面のほかに強磁性体内部 (バルク散乱) においても存在するが、膜面内に電流を流している場合、測定系が磁性層内の電子の平均自由行程より大きいので、一般にバルクのスピン依存散乱は観測されにくい。

2.3 スピンバルブの GMR

GMR 素子を HDD の読み出しヘッドや磁気センサーに応用するためには、小さな磁場で大きな MR、すなわち高感度 MR を実現する必要がある。人工格子の場合には層間の反強磁性交換結合が存在するため飽和磁場が大きく、MR の感度が低い。高感度 MR を得る手段として、(1) 非磁性層の膜厚を平均自由行程以内である程度厚くして磁性層間の磁気結合を弱め、磁性層として例えば Co とパーマロイのように保磁力の異なる 2 種類の磁性膜を用い、保磁力の小さい磁性層の磁化反転を利用して低磁界で MR を得る方法 (保磁力差型あるいは擬スピンバルブ (PSV))²⁰⁾、(2) 例えば FeMn/NiFe/Cu/NiFe のように、反強磁性体 (FeMn) を用いてそれに接した磁性層のスピンを固着し (ピンド層)、他方の磁性層 (フリー層) の磁化反転のみを利用して高感度化を図るスピンバルブ

Table 1 MR ratio at RT for various spin-valves

Spin-valves	MR ratio
Ni ₈₀ Fe ₂₀ /Cu/Ni ₈₀ Fe ₂₀	~ 5 %
Co/Cu/Ni ₈₀ Fe ₂₀	~ 6.5%
Co/Cu/Co	~ 9.5%
Co ₉₀ Fe ₁₀ /Cu/Co ₉₀ Fe ₁₀	~12 %

(SV)²¹⁾ がある。両者の磁化曲線および MR 曲線の模式図をそれぞれ Fig. 9(a), (b) に示す。いずれも大きな負の磁場を印加した後、正の方向に加えさらに戻した場合を示している。

矢印はハード層またはピンド層、およびフリー層の磁化の向きを表している。PSV では磁場の符号に対して対称な磁化および MR 曲線が得られるが、SV ではピンド層が反強磁性層から一方向に交換磁場 (exchange field) H_{ex} を受けるため磁化曲線および MR 曲線は原点からシフトする。また、しばしばフリー層はピンド層から交換結合を受ける結果、フリー層の磁化曲線も原点对称でなくオフセット磁場 H_{in} を受ける。PSV ではハード層のスピンの固着が十分でないため、実用に用いられているのはスピンバルブである。スピンバルブ GMR の代表的な組み合わせと MR 比の値を Table 1 に示す。

2.4 スピンバルブ GMR のエンハンス

1997 年、スピンバルブ GMR 素子は HDD 用読み出しヘッドに実用化されたが、その後 HDD の高密度化に伴いフリー層の厚さを薄くすることが求められ、MR 変化率のさらなる向上が要請された。これに応えるための施策として鏡面 (スペキュラー) 反射²²⁾ やスピンフィルター効果²³⁾ の利用が提案された。前者のスペキュラー スピンバルブは Fig. 10(a) に示すように、上部または下部層に酸化物層を設けてスピンを反転させることなく鏡面のように電子を多重反射させ、スピン依存散乱効果をエンハンスする方法である。この場合、ナノサイズの膜厚を有する酸化物層をピンド層間に挿入するとフリー層の保磁力を増大させ

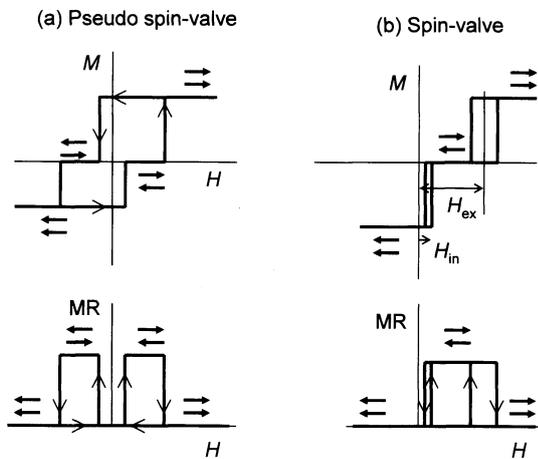


Fig. 9 Schematic M-H and M-R curves for (a) pseudo spin-valve and (b) spin-valve.

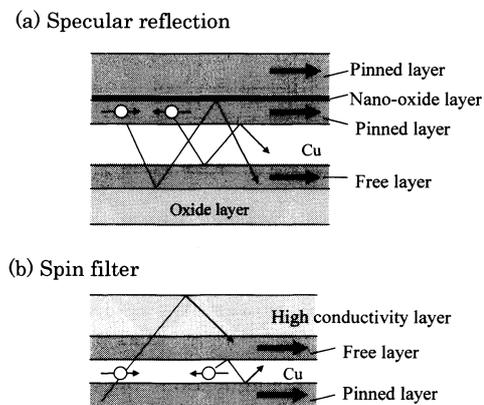


Fig. 10 Schematic multilayer structures for (a) spin filter and (b) specular reflection.

ずに済み、これによって20%程度のMR比が得られている²⁴⁾。一方、後者のスピンフィルタースピバルブはFig. 10(b)に示すように、伝導度の高い非磁性金属層をフリー層に近接させ、多数スピン電子の伝導パスを増大させることでGMRをエンハンスさせるものである。これにより12%程度のMRが得られた²⁵⁾。このほか、CoFe/Ru/CoFe反平行結合(SyAF)フリー層およびRuキャップを用いた場合にもMR効果のエンハンスが示されている^{26), 27)}。

3. CPP-GMR 効果

3.1 CPP-GMR の特徴

これまで述べたGMRは膜面内に電流を流すタイプ(CIP: current-in-plane)であったが、膜面に垂直に電流を流すタイプのGMRをCPP-GMR (current perpendicular-to-plane-GMR)と呼んでいる。CIP-GMRではGMRを決める特性長は伝導電子の平均自由行程であったが、CPP-GMR素子では電流は各層を一様に流れるので、MRを決める特性長は平均自由行程ではなくスピン拡散長になる。スピン拡散長はスピンを保存したまま電子が移動できる距離であり、それは一般にスピン軌道相互作用のため強磁性体中のほうが非磁性体中より短い。CPP-GMR多層膜のスピン依存ポテンシャルのモデルをFig. 11に示す。比抵抗は強磁性層(F)、非磁性層(N)、および界面でのスピンに依存したそれぞれの比抵抗の和として(4)式で与えられる。ここで、 ρ_P, ρ_{AP} は平行(P)および反平行(AP)磁化配列のときの比抵抗、 $\Delta\rho$ は比抵抗変化である。(4)式の $\Delta\rho$ の第1項は磁性層の寄与、第2項が界面からの寄与を表す。

$$\begin{aligned} \rho_P &= \rho_F^P t_F + \rho_N t_N + 2\rho_{int}^P, \\ \rho_{AP} &= \rho_F^{AP} t_F + \rho_N t_N + 2\rho_{int}^{AP}, \\ \Delta\rho &= \rho_{AP} - \rho_P = (\rho_F^{AP} - \rho_F^P) t_F + 2(\rho_{int}^{AP} - \rho_{int}^P). \end{aligned} \quad (4)$$

CPP-GMRではCIP-GMRと異なり、界面にラフネスが存在しない場合にもMRが観測される。また、界面に加えバルク(強磁性体中)もスピン依存散乱に寄与するの

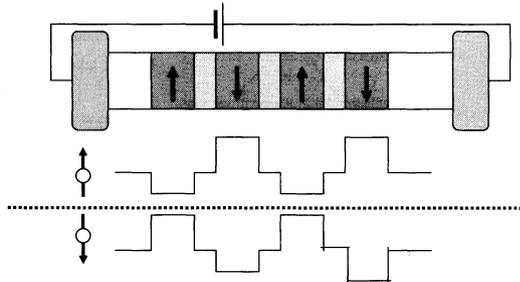


Fig. 11 Schematic configuration of a CPP-GMR multilayer and potential profiles received by spin-up and spin-down electrons when the magnetic layers are antiferromagnetically coupled.

で、同じ膜構成であれば一般にCPP-GMRの値はCIP-GMRより大きい。1例をFe/CrおよびCo/Cu多層膜について、それぞれの温度変化をFig. 12に示す²⁸⁾。両者の差は特に低温において大きい。温度上昇によるMRの低下はマグノンの寄与で説明されるが^{18), 19), 29)}、温度変化はCPP-GMRのほうがCIP-GMRより大きく、しかもFe/CrのほうがCo/Cuより大きい。この原因はCPP-GMRではバルク磁化の温度揺らぎも寄与しているためと考えられ、Fe/Crにおいて温度変化がより大きいのはキュリー点 T_C がより小さいためである。界面とバルクでスピン依存散乱の符号が異なる場合もある。このような場合にはバルクと界面の寄与を明瞭に識別できる。その1例を $[\text{Fe}_{72}\text{V}_{28}(t\text{ nm}/\text{Cu}(2.3\text{ nm})/\text{Co}(0.4\text{ nm})/\text{Cu}(2.3\text{ nm}))]_{20}$ 多層膜についてFig. 13に示す³⁰⁾。Fe₇₂V₂₈の膜厚 t が薄いとMRは正($\rho_{AP} > \rho_P$)であるが、3 nm以上で負($\rho_{AP} < \rho_P$)にな

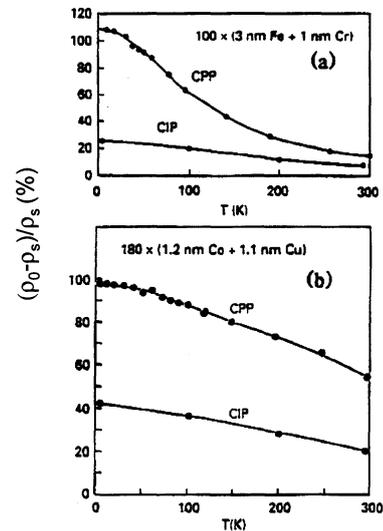


Fig. 12 CPP-GMR and CIP-GMR vs. temperature for (a) $[\text{Fe}(3\text{ nm})/\text{Cr}(1\text{ nm})]_{100}$ and (b) $[\text{Co}(1.2\text{ nm})/\text{Cu}(1.1\text{ nm})]_{180}$. The curves are guides to the eye.²⁹⁾

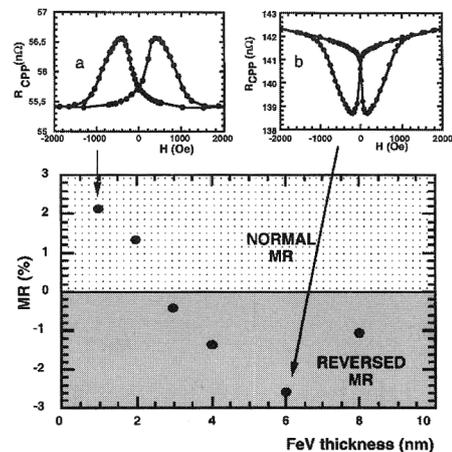


Fig. 13 CPP-MR as a function of Fe₇₂V₂₈ thickness in $[\text{Fe}_{72}\text{V}_{28}(t\text{ nm})/\text{Cu}(2.3\text{ nm})/\text{Co}(0.4\text{ nm})/\text{Cu}(2.3\text{ nm})]_{20}$ multilayers.³⁰⁾

る。これは $\text{Fe}_{72}\text{V}_{28}/\text{Cu}$ の界面散乱が正 ($\alpha > 1$) であるのに対し、 $\text{Fe}_{72}\text{V}_{28}$ のバルク散乱は負 ($\alpha < 1$) のためである。一方、同じ多層膜の CIP-GMR を測定すると、MR の符号の変化は観測されない³⁰⁾。この理由は前述のように、CIP-GMR では $\text{Fe}_{72}\text{V}_{28}$ 中の平均自由行程が短いためバルク散乱の効果が観測されないからである。

Fert ら³¹⁾ はボルツマン方程式を用いて CPP-GMR を詳細に計算し、実験と比較しやすい式を与えた。通常の実験で成立している、個々の磁性層の膜厚がスピン拡散長よりかなり小さい場合、すなわちスピンフリップを考慮しない場合には二流体モデルになり、AF/F/N/F スピンバルブ膜の抵抗変化 ΔRA は (5) 式のような簡単な式で与えられる。ここで、添え字の F および N はそれぞれスピンバルブ膜の磁性層 (ここではフリー層とピンド層を同じ材料とした)、N は非磁性層、 t は膜厚を表している。また、 β および γ はバルクおよび磁性層/非磁性層界面でのスピン非対称係数、 ρ は各磁性層の比抵抗、 $RA_{F/N}$ は磁性層/非磁性層界面での抵抗 (R) と面積 (A) の積である。また、 R_{Para} は寄生抵抗であり、素子の端子抵抗、接触抵抗、反強磁性ピニング層や他の層の抵抗、およびセンス電流集中による抵抗の和である。 ρ^* および RA^* は (6) 式で与えられる。

$$\Delta RA = \frac{4(\beta_F \rho_F^* t_F + \gamma R^* A_{F/N})^2}{2\rho_F^* t_F + \rho_N t_N + 2R^* A_{F/N} + R_{\text{Para}}} \quad (5)$$

$$\rho^* = \rho / (1 - \beta^2),$$

$$RA_{F/N}^* = RA_{F/N} / (1 - \gamma^2). \quad (6)$$

一方、磁性層内の多数スピン (\uparrow) および少数スピン (\downarrow) の抵抗 ρ_{\uparrow} および ρ_{\downarrow} は (7) 式で与えられ、これから β は (8) 式となり、 β は磁性層内の抵抗率のスピン非対称性を表すことが理解できる。同様に、 γ も (9) 式で与えられる。

$$\rho_{\uparrow} = 2\rho / (1 + \beta),$$

$$\rho_{\downarrow} = 2\rho / (1 - \beta), \quad (7)$$

$$\beta = (\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}) / (\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow}), \quad (8)$$

$$\gamma = (RA_{F/N}^{\uparrow} - RA_{F/N}^{\downarrow}) / (RA_{F/N}^{\uparrow} + RA_{F/N}^{\downarrow}). \quad (9)$$

バルク散乱または界面散乱が支配的な場合、CPP-GMR 比は (10) または (11) 式のような簡単な式で与えられる。

$$\text{バルク散乱が支配的: } \beta^2 / (1 - \beta^2) \quad (10)$$

$$\text{界面散乱が支配的: } \gamma^2 / (1 - \gamma^2) \quad (11)$$

CPP-GMR の測定から得られた Co, Co_9Fe_1 , および NiFe の

Table 2 Parameters estimated from CPP-GMR experiments

	Co/Cu	$\text{Co}_9\text{Fe}_1/\text{Cu}$	NiFe/Cu
l_{sf} (nm) in F	>40	12	5.5
β (4.2 K)	0.5	0.65	0.75–0.8
γ	0.7–0.75 (0.85 for Co/Ag)	0.62	0.7–0.8

各パラメータの値を Table 2 に示す³²⁾。スピン拡散長 l_{sf} は (12) 式で与えられる³³⁾。ここで λ_e は平均自由行程、 λ_{sf}

$$l_{\text{sf}} = \sqrt{\lambda_e \lambda_{\text{sf}}} / 6. \quad (12)$$

はスピンメモリを消失する平均自由行程であり λ_e に比例する。 λ_e は残留比抵抗 ρ_0 に比例するので l_{sf} は (12) 式から ρ_0 に逆比例し、合金の l_{sf} は一般に金属元素のそれより短くなる。

3.2 スピンバルブ型 GPP-GMR のエンハンス

現在、HDD の読み出しヘッドには当初のスピンバルブ素子に代わって抵抗の小さい MTJ 素子が使用されている。しかし、将来のテラビット級の超高密度化のためには MTJ 素子の微細化に伴う低抵抗化に限界があり、抵抗のより小さい新たな高感度 MR 素子が求められている。その対策として現在、主として二つの CPP-GMR 素子が注目を集めている。一つは電流狭窄型であり、もう一つはハーフメタルの利用である。CPP-GMR 膜のメリットは低抵抗化による優れた高周波応答性に加え、ショットノイズの影響がないことである。

3.2.1 電流狭窄型

電流狭窄型 CPP-GMR 素子は Fig. 14³⁴⁾ に模式的に示すように、ピンド層とフリー層の間のスペーサ層が、極薄の酸化絶縁層 (nano-oxide layer; NOL) 内にそれを貫通する無数のメタルホールを形成した構造を有する。したがっ

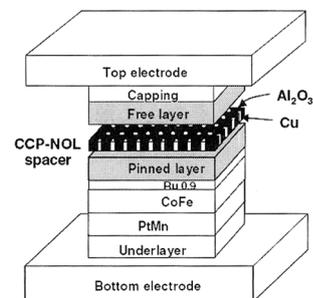


Fig. 14 Schematic diagram of a CPP-GMR spin-valve film with a CCP-NOL. The current is confined by small metallic paths in the CCP-NOL.³⁴⁾

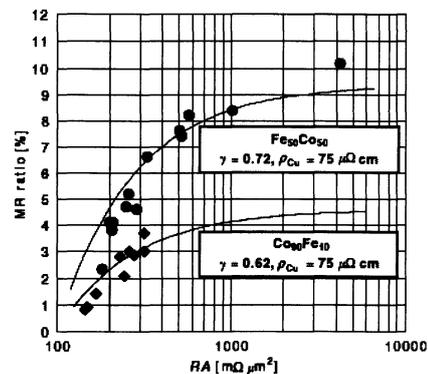


Fig. 15 MR ratio dependence on RA for $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ and $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ layers in CCP-CPP-GMR devices.³⁴⁾

て、メタルホール部分に電流が狭窄され、それ以外の部分には電流が流れない。このような構造によってスピン依存界面散乱効果がエンハンスされ、MR 変化率の増大が期待される。実際、 $\text{Al}_{90}\text{Cu}_{10}$ 合金を成膜した後酸化プロセスを工夫することで、 Al_2O_3 中に Cu のメタルホールが形成した電流狭窄 (Current-Confined-Path; CCP) 構造が作製された。Fig. 15 にその MR と RA の関係を示す³⁴⁾。ピンド層およびフリー層に $\text{bcc-Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ 合金を用いた場合、 $RA=0.57\ \Omega\cdot\mu\text{m}^2$ において MR 比 = 8.2%, $\Delta RA=47\ \text{m}\ \Omega\cdot\mu\text{m}^2$ が得られている。最近 CCP 構造の作製法の改良によりこの値は向上し、 $RA=0.5\ \Omega\cdot\mu\text{m}^2$ において MR 比 = 25% が達成されている³⁵⁾。制御された生産性のよい CCP 構造の作製法の開発およびさらなる MR 比の増大が今後の課題であろう。

3.2.2 ハーフメタルの利用

ハーフメタルはフェルミ単位 E_F において一方のスピンバンド (多くの場合多数スピンバンド) は金属的で、他方のスピンバンドには半導体的にギャップが存在するような特殊な磁性体であり、スピン分極率 P は 100% である。この場合、 $\alpha=\rho_{\uparrow}/\rho_{\downarrow}\gg 1$, あるいは (8) 式で $\beta\sim 1$ となりバルク散乱の寄与により大きな CPP-GMR 効果が期待される。ハーフメタルについては第 4 回の本講座で詳述する予定であるので、ここでは CPP-GMR 素子への適用に限って述べる。ハーフメタルを用いた CPP-GMR の研究は当初 Cl_b 構造の NiMnSb ハーフホイスラー合金を用いて行われた³⁶⁾。しかし、この合金は単位胞に空格子点を含むため構造の安定性が弱く、また界面で Sb が偏析しやすいなどの問題がある。そのため薄膜でハーフメタル特性を確保するのが難しい。さらに、当初の CPP-GMR 素子の作製は多結晶の多層膜を用いて行われていたため、スピンに依存しない寄生抵抗の寄与が大きく、期待されるような大きな MR を得ることができなかった。一方、 Co_2YZ 型 ($L2_1$ 構造) の Co 基フルホイスラー合金は T_c が高く、構造も安定であることから実用的なハーフメタル材料として期待され、2003 年に室温 TMR が報告されて以来³⁷⁾、スピンエレクトロニクスのキーマテリアルとして研究が本格化した。

フルホイスラー合金を用いた最初の CPP-GMR 素子は $\text{MgO}(100)$ 基板上に作製された $\text{Co}_2\text{MnSi}(\text{CMS})/\text{Cr}/\text{CMS}$ であった³⁸⁾。このときの MR は室温で 2.4% であり、期待されるような大きな値ではなかった。その後作製法の進歩や材料系の検討などがあり、現在、室温で 34~36%、低温で 80% の MR 比が得られている。使用されているフルホイスラー合金は $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ (CFAS) あるいは CMS であり、スペーサ材料としてはいずれも Ag が用いられている。以下、CFAS を中心に現状を紹介する。CFAS は $L2_1$ または B2 構造においてハーフメタル特性を示すことが理論的および実験的に明らかになっている^{39), 40)}。これ

らの構造を得るためには 400°C 以上の温度での熱処理が必要なため、スペーサ材料の条件としてはこの温度で磁性層と合金化しないこと、および格子ミスマッチが小さくエピタキシャル成長しやすいことが必要であり、これらを満たす材料として Ag が選択された。また、Ag はスピン拡散長が室温で 130~150 nm⁴¹⁾ と長いことも利点である。CPP-GMR 素子構造は $\text{SV}^{42)}$ および $\text{PSV}^{43)}$ が作製されているが、ここでは解析がより簡単な後者について述べる。積層構造は解析を簡単にするため、スペーサに対して上下対称になるように $\text{MgO}(100)$ 基板/ $\text{Cr}(10)/\text{Ag}(100)/\text{CFAS}(t_F)/\text{Ag}(5)/\text{CFAS}(t_F)/\text{Ag}(5)/\text{Ru}(8)$ が作製された (膜厚: nm)。二つの CFAS に挟まれた $\text{Ag}(5)$ がスペーサであり、 $\text{Cr}(10)/\text{Ag}(100)$ は表面ラフネスの小さい CFAS を成長させるためのバッファ層であるとともに下部電極の役割をもつ。積層膜はマグネトロンスパッタで作製され、各層が室温で成膜されている。CFAS を成膜後、結晶性を改善するため 500°C で 30 分間熱処理され、CFAS は B2 構造であることが確認されている。素子サイズは電子ビームリソグラフィと Ar イオンミリングによって $0.07\times 0.14\sim 0.20\times 0.40\ \mu\text{m}^2$ の各種大きさをもつ楕円形に微細加工されている。

Fig. 16 に 14 K (a) および 290 K (b) における MR 曲線および RA と ΔRA の温度変化 (c) を示す⁴³⁾。低温で 80%、室温で 34% の MR が得られている。これらの値は通常の金属系、例えば Co/Cu や Co/Ag などに比べ 1 桁大きい。(c) には P 状態の RA_P および AP 状態の RA_{AP} の温度変化を示しているが、温度上昇とともに RA_P は若干増大し RA_{AP} は大きく低下しており、 ΔRA の温度変化は RA_{AP} が支配的であることがわかる。バルクと界面の寄与を分離するために測定された ΔRA および MR 比の CFAS 膜厚 (t_F) 依存性を Fig. 17 に示す。 ΔRA は膜厚とともに はじめ増大し、14 K で 8 nm 以上、290 K では 4 nm 以上で一定値をとる。この ΔRA の飽和特性に加えて t_F とともに抵抗が増大するので、MR 比は t_F に対して減少傾向にある。 ΔRA は CFAS のスピン拡散長 l_{sf} が十分大きければバルク散乱が寄与し t_F に比例して増大するはずであるが、低温でも 8 nm 以上で飽和していることから l_{sf} は短いことが予想される。Fig. 17(b) の実線および破線は l_{sf} が磁性層厚と同等、または小さい場合の一般的な V-F モデル³¹⁾ を用いて計算された結果である。得られた l_{sf} は 14 K で 3 nm、290 K で 2.2 nm である。また、Fig. 17(a) の t_F が小さい領域における勾配から求められた β の値は 14 K および 290 K においてそれぞれ $\beta=0.77$ および 0.70 である。 β の温度変化は磁化の温度変化に対応するので、 T_c の大きい CFAS ではそれが小さいことは合理的である。Fig. 17(a) の切片は界面散乱の寄与を意味しており、それは $\sim 4\gamma^2\sim RA_{F/N}^*$ で与えられる。別に作製された $(\text{CFAS}/\text{Ag})_n$ 多層膜の抵抗の n 依存性から界面抵抗 $RA_{F/Ag}$ が求

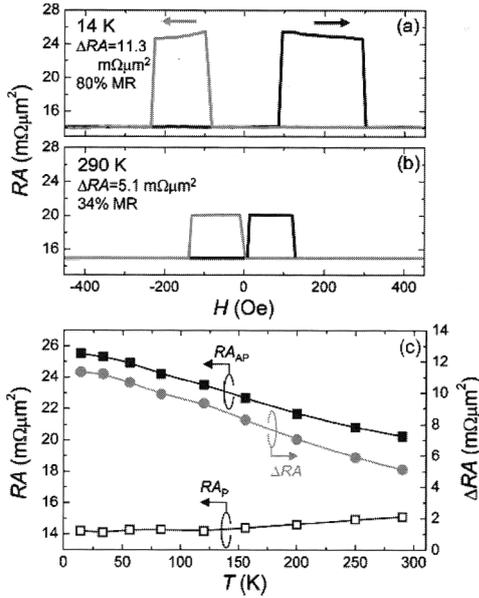


Fig. 16 MR curves of CFAS/Ag/CFAS PSV at (a) 14 K and (b) 290 K. (c) Temperature dependence of RA_P , RA_{AP} and ΔRA .⁴³⁾

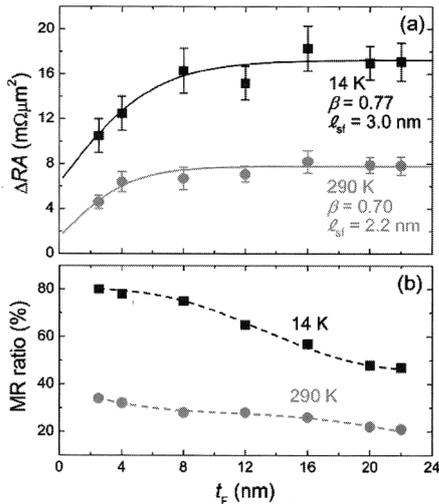


Fig. 17 ΔRA and MR ratio as a function of CFAS layer thickness (t_F).⁴³⁾

められ、それと Fig. 17 の実験結果を用いて γ が得られている。それによれば γ は 14 K で 0.93、室温で 0.77 であり⁴⁴⁾、 γ は低温でかなり大きく、かつその温度依存性も大きい。このように、CFAS/Ag 系ではバルクに加え界面でのスピン依存散乱の寄与が従来合金よりかなり大きいため、大きな CPP-GMR が得られたと言える。

CFAS/Ag 系でなぜ γ が、そしてその温度変化が大きいのか考察してみよう。 γ は (9) 式で定義されるが、CFAS はハーフメタルのため $RA_{F/N} \gg RA_{F/N}^{\uparrow}$ であり大きな γ が期待されるように思われる。しかし、Ag と接触している界面ではハーフメタル性は失われており、 P は決して大きくない。したがって原因をほかに求める必要がある。上

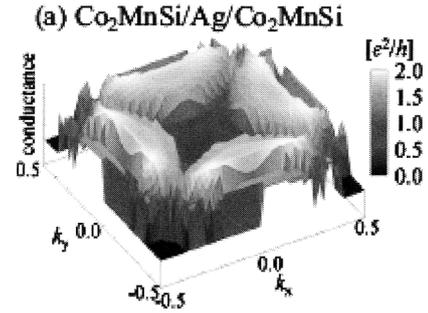


Fig. 18 Majority-spin conductance in the parallel magnetization configuration calculated for (001)-CMS/Ag/CMS as a function of in-plane wave vector $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$.⁴⁵⁾

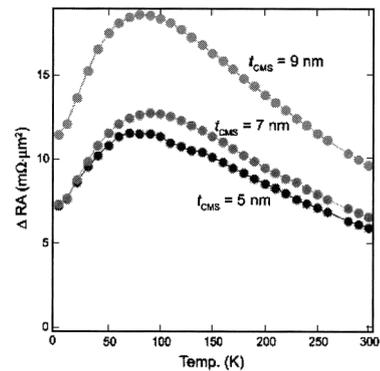


Fig. 19 Temperature dependence of ΔRA in CMS/Ag/CMS with different CMS thicknesses.⁴⁷⁾

記 CPP-GMR 膜は (001) 配向したエピタキシャル膜であるが、トンネル接合と異なり CPP-GMR 膜では波数ベクトル $\mathbf{k}_{\parallel} \neq 0$ の電子も伝導に寄与するので x - y 二次元面での伝導を考慮する必要がある。このような場合の計算が CMS/Ag/CMS についてなされた結果、Fig. 18 に示すように、平行磁化配列における多数スピン電子のコンダクタンスチャンネルは 2 次元 \mathbf{k}_{\parallel} 面全体に広がっており、Ag と CMS では 2 次元でのフェルミ面のマッチングが非常によいため $RA_{F/N}^{\uparrow}$ が $RA_{F/N}$ に比べかなり小さく、それが γ の大きい要因であることが示された⁴⁵⁾。このような事情は構造が類似の CFAS 系でも成立していることが予想される。温度が上昇して CFAS フリー層の磁化が傾くと \downarrow スピン電子と \uparrow スピン電子の寄与の差が小さくなるので γ は小さくなる。また、Ag スペースの厚さは 5 nm と大きいのでスペースを介した CFAS 層間の磁気結合は弱い。そのため界面の磁化は温度によって揺らぎやすいので、 γ の温度変化はバルク磁化の温度変化より大きく、それが CPP-GMR の温度変化を大きくしているものと考えられる。これを明らかにするためには Fig. 8 に示したように、⁵⁹Co の NMR の温度変化の測定が有効であろう。

CMS/Ag 系の CPP-GMR も基本的には CFAS/Ag 系と同様の挙動を示し、室温で 36% の MR 比が得られてい

る⁴⁶⁾。しかし、温度変化が異常である。Fig. 19 に CMS/Ag/CMS の ΔRA の温度変化を示す⁴⁷⁾。 ΔRA は CMS の膜厚にかかわらず 80~90 K でピークを取り、それ以下の温度で低下している。この素子は 400°C で熱処理されているが、その際 Mn が Ag スペース中に拡散し、低温で Mn が磁氣的にオーダーすることで不純物 Mn 原子と伝導電子間でスピントリプル散乱がより大きくなり MR が低下すると説明されている⁴⁷⁾。CFAS などの Mn を含まない系ではこのような拡散はなく、 ΔRA の温度変化は Fig. 16 に示したように単調である。

ホイスラー合金を用いた大きな CPP-GMR が上記バンドマッチングに起因するとすれば、ホイスラー合金は P が大きいことは必要であるものの、必ずしもハーフメタルである必要はないかもしれない。実際、ハーフメタルではない Co_2FeAl (CFA) と Ag からなる CPP-GMR 素子でも CFAS を用いた場合と同等の MR 比が得られている⁴⁸⁾。今後十分な検証が必要であろう。

4. グラニューラー合金の GMR

GMR 効果のメカニズムが強磁性金属と非磁性金属との界面におけるスピン依存散乱であることを考慮すると、GMR 効果は強磁性金属粒子が非磁性金属マトリックス中に分散した、いわゆるグラニューラー構造 (Fig. 20) においても期待される。グラニューラー合金の GMR は最初、Berkowitz ら⁴⁹⁾ および Chien ら⁵⁰⁾ によってスパッタで作製された Co-Cu 系薄膜において観測された。グラニューラー構造を得るためには合金は非固溶系であることが必要であり、スパッタなどの非平衡プロセスで準安定相を作製後、熱処理が施される。この場合、磁性粒子のサイズが大きいと粒子間の交換相互作用によってスピンのそろってしまうので、大きな MR を得るためには磁性粒子のサイズは通常 5 nm 以下程度の超常磁性領域にあり、強磁性ナノ粒子が平均自由行程内で不均一に分散し、かつ粒子間相互作用が無視できるような磁性濃度であることが必要である。すなわち、MR は磁性粒子の大きさ、分布および濃度に依存し、通常、Fig. 21⁵⁰⁾ に示すように磁性体の体積割合が 20~30% のとき大きな MR が得られる。

グラニューラー合金の MR 曲線と対応する磁化曲線を模式的に Fig. 22 に示す。磁化曲線は超常磁性を表す

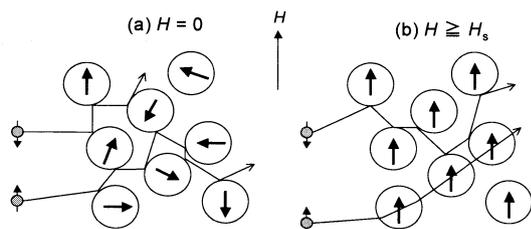


Fig. 20 Schematic spin-dependent scattering in a metallic granular film.

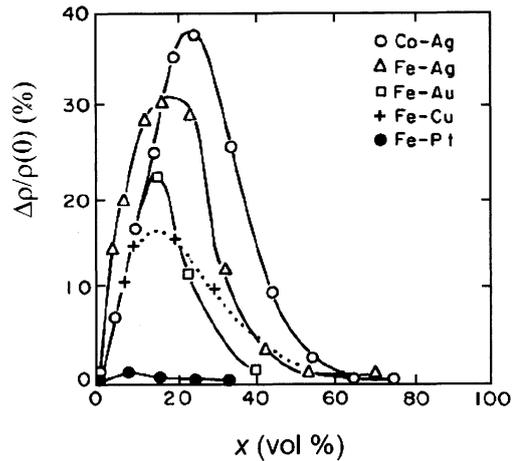


Fig. 21 Variation of GMR at 8 T with volume fraction of magnetic composition in several granular systems.⁵⁰⁾

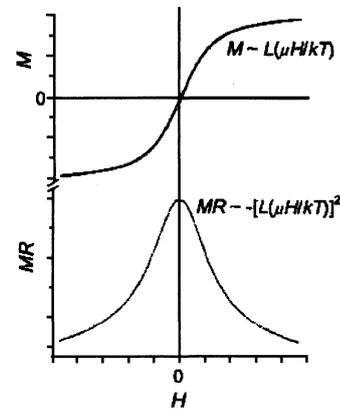


Fig. 22 Schematic M-H and MR-H curves for a granular film.

Langevin 関数 $L(x)$ を用いて $M/M_s = L(x)$ で与えられる。 $L(x) = \coth(x) - 1/x$, $x = \mu H/k_B T$ であり、 $\mu (=M_s V)$ は超常磁性粒子の磁気モーメント、 H は外部磁場、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。MR は粒子の磁化の相対角度に依存し、スピントリプルを無視すると (13) 式で与えられる。 \mathbf{n}_H は磁場方向の単位ベクトルである。

$$\begin{aligned} MR(H) &\propto -(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2) = -(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{n}_H)(\mathbf{u}_2 \cdot \mathbf{n}_H) \\ &= -[M(H)]^2 = -[L(\mu H/k_B T)]^2. \end{aligned} \quad (13)$$

グラニューラー合金の比抵抗は (14) 式で書ける⁵¹⁾。第 1 項は磁性に依存しない残留抵抗、第 2 項は磁性に依存する項である。

$$\rho = \rho_0 + \rho_m [1 - B^2 (M/M_s)^2]. \quad (14)$$

係数 B^2 はスピン依存散乱に対応し、伝導電子と磁性スピン (S) との交換相互作用 J の積 $\delta = JS/V_{\text{Coul}}$ を用いて $B = 2\delta/(1 + \delta^2)$ で与えられる⁵¹⁾。ここで S は伝導電子に散乱を与える磁性原子の実効的なスピン、すなわち磁性粒子表面の原子スピンであり、 V_{Coul} はクーロンポテンシャルである。これを用いると MR 比は次式で与えられる。

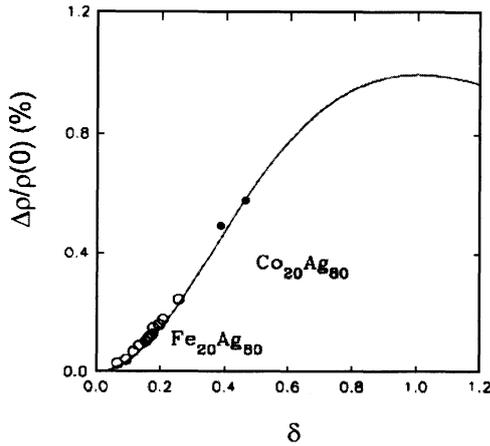


Fig. 23 Variation of GMR ratio in granular films with parameter $\sigma = JS/V_{\text{Coul}}$.⁵¹⁾

$$\Delta\rho/\rho(0) = \frac{\rho(0) - \rho(H_s)}{\rho(0)} = \frac{4\delta^2}{(1+\delta^2)^2} \frac{1}{(1+\rho_0/\rho_m)} \frac{M^2}{M_s^2} \quad (15)$$

ここで $\rho_0/\rho_m \ll 1$ を仮定すると、飽和 ($M/M_s=1$)MR 比は

$$\Delta\rho/\rho(0) = B^2 = \frac{4\delta^2}{(1+\delta^2)^2} \quad (16)$$

となる。(16) 式とともに Fe₂₀Ag₈₀ および Co₂₀Ag₈₀ グラニューラー合金膜の MR 比の実験結果を Fig. 23 に示す⁵¹⁾。計算では MR 比は $\delta=1$ のとき最大 100% となり、 $\delta>1$ では低下する。実験は計算とよく一致している。Co-Ag 系は Fe-Ag 系より MR がかなり大きい、これは δ の違いで理解できる。Fig. 23 は δ の大きい材料系を見いだすことで MR はさらに向上することを示唆しており、 δ の大きい系としてハーフメタルを含めどのような材料系が考えられるか興味深い。

5. おわりに

スピントロニクスへの創製をもたらした GMR 効果について、そのメカニズムから最新の CPP-GMR 研究まで紹介した。Co 基ホイスラー合金を用いたスピバルブ CPP-GMR 素子は従来のスピバルブに比べて桁違いに大きな MR 比をもたらした。HDD 用読み出しヘッドへの応用が期待される。しかし、実用化するためには ΔRA のさらなる増大と、バッファ層を含めた素子全体の膜厚低減、さらにはスピントランスファ誘起ノイズの低減が求められる。より詳細なメカニズムが明らかになれば MR 比の温度変化の改善、さらにはより有望な材料の開発がなされるであろう。Co 基ホイスラー合金を用いたエピタキシャル CPP-GMR 膜を契機に、新しい視点から GMR を見直してみることも有用と思われる。

References

- 1) G. Binash *et al.*: *Phys. Rev. B*, **39**, 4828 (1989).
- 2) M. N. Baibich *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- 3) J. Inoue: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **25**, 1384, 1448, 1484 (2001). (in Japanese)
- 4) A. Sakuma: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **1**, 170 (2006); *ibid.*, **3**, 111 (2008). (in Japanese).
- 5) P. Grunberg *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 2442 (1986).
- 6) D. H. Mosca *et al.*: *J. Magn. Magn. Mat.*, **94**, L1 (1991).
- 7) S. S. Parkin *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2152 (1991).
- 8) S. S. Parkin *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2304 (1990).
- 9) K. Inomata *et al.*: *Materia*, **36**, 152 (1997). (in Japanese).
- 10) I. A. Campbell and A. Fert: in E. P. Wohlfarth (Ed.), *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, p. 751, Chap. 9 (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- 11) J. Inoue *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 376 (1991).
- 12) J. Inoue *et al.*: *J. Magn. Magn. Mat.*, **104-107**, 1883 (1992).
- 13) H. Kubota and T. Miyazaki: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **18**, 335 (1994). (in Japanese).
- 14) P. Baumgart *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **69**, 4792 (1991).
- 15) K. Takanashi *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 4148 (1992).
- 16) R. Schad *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3500 (1994).
- 17) Y. Saito *et al.*: *Phys. Rev. B*, **52**, 6500 (1995).
- 18) J. L. Duvail *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **75**, 7070 (1994).
- 19) Y. Saito *et al.*: *Phys. Rev. B*, **51**, 3930 (1995).
- 20) T. Shinjo and H. Yamamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 3061 (1990).
- 21) B. Dieny *et al.*: *Phys. Rev. B*, **43**, 1297 (1991).
- 22) H.J.M. Swagten *et al.*: *Phys. Rev. B*, **53**, 9108 (1996).
- 23) Y. Huai *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **87**, 5741 (2000).
- 24) J. Hong *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 960 (2002).
- 25) Z. Q. Lu *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **91**, 287 (2002).
- 26) Y. Jiang *et al.*: *Phys. Rev. B*, **68**, 224426 (2003).
- 27) Y. Jiang *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2874 (2003).
- 28) M.A.M. Gijs *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3343 (1993); *J. Appl. Phys.*, **75**, 6709 (1994).
- 29) Z. Q. Qiu *et al.*: *Phys. Rev. B*, **45**, 2252 (1992).
- 30) S. H. Hsu *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2652 (1997).
- 31) T. Valet and A. Fert: *Phys. Rev. B*, **48**, 7099 (1993).
- 32) J. Bass and W. P. Pratt, Jr.: *J. Magn. Magn. Mat.*, **200**, 274 (1999).
- 33) A. Fert *et al.*: *Phys. Rev. B*, **52**, 6513 (1995).
- 34) H. Fukuzawa *et al.*: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 1213 (2007).
- 35) H. Yuasa *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 112501 (2010).
- 36) J. A. Caballero *et al.*: *J. Magn. Magn. Mat.*, **198-199**, 55 (1999).
- 37) K. Inomata *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L419 (2003).
- 38) K. Yakushiji *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 222504 (2006).
- 39) M. Nakatani *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **102**, 033916 (2007).
- 40) R. Shan *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 246601 (2009).
- 41) J. Bass and W. P. Pratt, Jr.: *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, 183201 (2007).
- 42) T. Furubayashi *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 122507 (2008); *J. Appl. Phys.*, **107**, 113917 (2010).
- 43) T. M. Nakatani *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 212501 (2010).
- 44) T. M. Nakatani *et al.*: Digests of the 34th Ann. Conf. on Magnetism in Japan 2010, 4aB-1. (in Japanese)
- 45) Y. Sakuraba *et al.*: *Phys. Rev. B*, **82**, 094444 (2010).
- 46) T. Iwase *et al.*: *Appl. Phys. Express*, **2**, 063003 (2009).
- 47) Y. Sakuraba *et al.*: Digest of the 34th Ann. Conf. on Magnetism in Japan 2010, 4aB-5. (in Japanese)

- 48) T. Furubayashi *et al.*: Digest of the 34th Ann. Conf. on Magnetism in Japan 2010, 4aB-2. (in Japanese)
49) A. E. Berkovitz *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3745 (1992).
50) Q. Xiao *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3749 (1992).
51) J-Q. Wang *et al.*: *Phys. Rev. B*, **49**, 3982 (1994).

(2010年10月21日受理)

猪俣浩一郎 いのまた こういちろう

昭45 東京都立大学大学院理学研究科博士課程終了, 同年 (株) 東芝・総合研究所入社, 平12 東北大学大学院工学研究科教授, 平18 (独)物質・材料研究機構フェロー, 現在 同名誉フェロー.