ハードディスクドライブ用磁気センサー応用を目指したホイスラー合金 CPP-GMR 素子の研究

中谷 友也¹⁾ 高橋有紀子²⁾ 古林 孝夫³⁾ 宝野 和博^{**}

1. はじめに

ハードディスクドライブ(hard disk drive, HDD)は、ハード磁性体をナノスケールで分散させた磁気記録媒体中の粒子の磁化状態によりデジタル情報を記録する装置であり、コンピュータやテレビ、カーナビなどさまざまな電子機器で使われている。全世界のデジタル情報は莫大な量であり、それらの多くはデータセンサーの HDD に蓄えられている。HDD の世界の総出荷は2010年で6.5億台であったが、2013年には7.7億台に増加すると見られており⁽¹⁾、単純計算ではそれらの全世界での消費電力は 10^{10} W のオーダーであると考えられる[†]。HDD の記録密度が高くなればデータストレージのためのエネルギー消費を削減できるため、HDD の高密度化は重要な技術課題である。2012年現在市販されている HDD の面記録密度は最大740ギガビット/平方インチ(Gbit/in²)に達している⁽²⁾。1 Tbit/in² 以上の記録密度の達成には、記録媒体、記録ヘッド、再生ヘッド、その他の技術において、磁性材料をはじめとするさまざまな新材料の開発がカギとなる。再生ヘッドに使われる磁気センサー(以下、再生センサー)の場合、高磁気抵抗、低素子抵抗、高ビット分解能を実現できるものが必要であり、電流面直型の巨大磁気抵抗(current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance, CPP-GMR)素子が有望であると考えられている⁽³⁾。

本稿では、過去数年間にわたって我々をはじめ国内外の研究グループで行われている、高スピン分極ホイスラー合金を用いた CPP-GMR 素子の研究の現状と、その近隣の技術について概観し、今後の課題について議論する。

2. HDD 再生磁気センサーに要求される特性

再生センサーには歴史的に、磁気誘導、異方性磁気抵抗(AMR)、面内電流巨大磁気抵抗(CIP-GMR)、トンネル磁気抵抗(TMR)が用いられてきたが、1990年代後半に実用化された CIP-GMR ヘッド以降、スピバルブ構造⁽⁴⁾が用いられている。図1にスピバルブ構造を有する CPP 型の再生センサーの模式図を示す。これは一方の強磁性層の磁化方向が隣接する反強磁性層(IrMn など)の交換バイアスによって常に一方に固定されており(固定層)、金属スペーサー層(GMR の場合)または絶縁体バリア層(TMR の場合)をはさんで、もう一つの強磁性層(自由層)を積層した構造を持つ。固定層の磁化は記録媒体に対し垂直方向に固定されており、記録媒体からの漏洩磁場により自由層の磁化が回転することで、センサー素子の抵抗が変化する。また素子の積層方向の上下は軟磁性材料(現在は NiFe 合金)からなる磁気シールド層に挟まれており、これはセンサー素子のリード電極の役割を担うとともに、隣接する磁気ビットからの漏洩磁場をシールドする。それゆえ、シールド層の間隔(シールド間ギャップ)が磁気ビットの再生分解能を決定する。

超高密度 HDD 用再生ヘッドの磁気センサー素子として要求される特性は、(1)高磁気抵抗出力、(2)低素子抵抗×面積値(RA)、および(3)高再生分解能である。まず、センサーの出力は磁気抵抗比($\Delta R/R$)と印加バイアス電圧(V_{bias})の積(同様に、抵抗変化値×素子面積(ΔRA)とバイアス電流密度(J)の積)で表される電圧であることから、高い磁気抵抗効果のみならず、高いバイアス電圧および電流を印加できる素子を

* 独立行政法人物質・材料研究機構 磁性材料ユニット；1)ポスドク研究員(現在、HGST, a Western Digital company) (〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) 2)主幹研究員 3)主席研究員

** 独立行政法人物質・材料研究機構 フェロー・磁性材料ユニット長
Study on CPP-GMR with Heusler Alloys for Magnetic Read Sensors of Hard Disk Drives; Tomoya Nakatani*, Yukiko Takahashi*, Takao Furubayashi*, Kazuhiro Hono* (***)Magnetic Materials Unit, National Institute for Materials Science, Tsukuba

Keywords: CPP-GMR (current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance), Heusler alloys, hard disk drive, read sensor, TMR (tunnel magnetoresistance) spin-valve, trilayer sensor, lateral spin-valve

† 3.5インチ HDD 1台あたりの消費電力は 10 W 程度であり、全世界の HDD の総数が10億台以上とした。実際のデータセンターでは、サーバーコンピュータやそれらの冷却にさらに多くの電力が消費される。また、最大級の原子炉1基の発電出力は 1 GW 程度である。

2012年9月14日受理

図1 スピンバルブ構造を有する CPP 型再生センサーと記録媒体の配置の模式図。再生センサーの積層構造から下地層およびキャップ層は省略されている。CPP-GMR 素子の場合、各層の典型的な膜厚は反強磁性層 7 nm、固定層および自由層 5 nm 以下、スペーサー層 3-5 nm である⁽²⁶⁾。現行の HDD におけるシールド間ギャップは 30 nm 程度であるが、2 Tbit/in² の記録密度に相当する再生分解能を得るには、20 nm 程度のシールド間ギャップが必要であると考えられている⁽⁵⁾。

実現する必要がある。低素子抵抗は、抵抗ノイズの低減、高周波特性およびプリアンプとのインピーダンス整合の点から重要となる。CPP 型再生センサーの場合、記録密度が高いほど抵抗値は増大するので、より低い RA のセンサーが要求される。また、上記のように再生分解能はシールド間ギャップで決まるため、いかにセンサー素子のトータルの膜厚を薄くするかが重要となる。

図2は東芝の高岸らによって示された、2 Tbit/in² の再生センサーに要求される RA と MR 比である⁽⁵⁾。 $RA = 0.1 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ より高 RA 側で要求 MR 比が増大しているが、これは高 RA 素子における抵抗ノイズの増大による。一方、低 RA 側でも要求 MR 比が増大しているが、これは要求される $\Delta RA (= RA \times \text{MR 比})$ がほぼ一定 ($20 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 程度) であることを示している。また総素子膜厚 (= シールド間ギャップ) は 20 nm 程度であることが必要である⁽⁵⁾。現在の再生センサーには、CoFeB/MgO/CoFeB における、コヒーレントトンネル効果⁽⁶⁾⁽⁷⁾を利用した TMR 素子が使われている⁽⁸⁾。キャノンアネルバと産総研による最近の報告によれば、 $RA = 1 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ で最高170%もの TMR 比を達成している⁽⁹⁾。この時の MgO バリア厚さは 1.05 nm である。しかしながら、より低 RA 領域ではピンホールなどの欠陥により急激に TMR 比は減少し、 $RA = 0.2 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ の素子の TMR 比はわずかに 6% である。この TMR 素子の RA と MR 比の関係を図2に示すが、TMR 素子を用いて 2 Tbit/in² 級 HDD に要求される低 RA 素子を実現することは極めて困難であるといえよう。一方、強磁性金属/非磁性金属/強磁性金属からなる CPP-GMR 素子では $RA = 0.05 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 程度の低 RA は容易に達成されるが、CoFe, NiFe など従来の強磁性材料を使った場合、得られる ΔRA は $1 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 以下、MR 比は 2% 程度⁽¹⁰⁾と再生センサーには不十分な値であり、より高い MR 値を示す材料の開発が求められる。

図2 シミュレーションで予測された 2 Tbit/in²HDD 用再生センサーに要求される抵抗×面積 (RA) 値と MR 比⁽⁵⁾、および現在までに報告されている MgO-TMR 素子とホイスラー合金 CPP-GMR 素子の RA と MR 比の値。

3. CPP-GMR の原理と高スピン分極材料

CPP-GMR は強磁性/非磁性/強磁性の 3 層または多層構造における、スピンの向きに依存した電子の散乱頻度の違いによる磁気抵抗効果である。詳しくは解説⁽¹¹⁾⁽¹²⁾をご参照いただきたい。スピン依存散乱には 2 種類あり、強磁性層中での散乱(バルク散乱)と強磁性層と非磁性スペーサー層の界面での散乱(界面散乱)の両方が CPP-GMR に寄与する。ここでスピン依存の大きさの程度しめす量をスピン非対称性係数と呼び、スピン分極率を表す。バルク散乱および界面散乱のスピン非対称性係数はそれぞれ $\beta = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}) / (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})$, $\gamma(R_{\downarrow} - R_{\uparrow}) / (R_{\uparrow} + R_{\downarrow})$ で定義される。ここで、 $\rho_{\uparrow}$, $\rho_{\downarrow}$ はそれぞれ強磁性体のアップスピン・ダウンスピン電子のそれぞれの抵抗率であり、 $R_{\uparrow}$, $R_{\downarrow}$ は強磁性/非磁性スペーサーならびに強磁性/非磁性リード電極のアップスピン・ダウンスピン電子のそれぞれの界面抵抗である。CPP-GMR の大きさを表す量は、MR 比よりも抵抗変化値と素子の面積の積 (ΔRA) が本質的であり、Valet と Fert のモデルによれば、近似的に

$$\Delta RA \approx 2\rho_F \frac{\beta^2}{1-\beta^2} t_F + 4AR_{F/N} \frac{\gamma^2}{1-\gamma^2} \quad (1)$$

という式で表される⁽¹³⁾。ここで、 ρ_F は強磁性層の抵抗率、 t_F は強磁性層の膜厚、 $AR_{F/N}$ は強磁性/非磁性界面での抵抗×面積の積である。この式から ΔRA は強磁性層の膜厚の増大とともに増加することがわかる。これはバルク散乱の寄与が強磁性層膜厚に比例することによる。しかしあとで示すように、実際には ΔRA は強磁性層膜厚の増加とともに無限に増大するわけではなく、せいぜい数 nm から数 10 nm の範囲で飽和する。これは強磁性体中でのスピン緩和によるものであり、スピン拡散長という量で表される。強磁性体のスピン拡散長の報告値は低温で Co が 60 nm 程度、Fe が 9 nm 程度、Ni が 20 nm 程度であり、またこれらの元素からなる合金のスピン拡散長は、大まかにその抵抗率に反比例するこ

とが経験的に知られている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾．一般に非磁性体のスピン拡散長は強磁性体に比べて長く、スペーサー層として使われる Cu や Ag の場合 100 nm 以上である⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾．CPP-GMR 構造において β , γ , およびスピン拡散長を実験的に求めるには, ΔRA を強磁性層厚さについてプロットし, Valet と Fert のモデルによりフィッティングすればよい⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾．

式(1)からわかるように CPP-GMR の大きさ(ΔRA)は強磁性層中および界面での散乱のスピン非対称性係数によって決まり, それを決定するものは強磁性体材料のバンド構造, そして強磁性体と非磁性体のバンド構造の整合性である．前者はバルク散乱のスピン非対称性 β , 後者は界面散乱のスピン非対称性 γ に影響する．それゆえスピン分極率の高い強磁性材料を用いることと, またバンド整合の観点から適切なスペーサー層材料を選択することが, 高い CPP-GMR を実現するための中心的課題である．また, 式(1)より強磁性体の抵抗が大きいくほど ΔRA が大きくなることからわかる．従来 CPP-GMR 材料として使用されてきた CoFe 合金(主に Co₅₀Fe₅₀組成が使用される)では β は 0.7 程度の比較的高い値を示すが⁽¹⁴⁾, 抵抗率は $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度と小さいため, ΔRA は $1 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 程度の値しか得られなかった⁽¹⁰⁾．そこで CoFe に対し第 3 元素を添加することによって抵抗率を上げ, 高い CPP-GMR を得る試みが行われてきた．多くの場合, 抵抗率の増加とともに β は低下してしまう傾向があるが, Co-Fe-Al 系⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾や Co-Fe-Ge 系⁽¹⁹⁾では比較的高い β を保ったまま高い抵抗率が得られ, CoFe に比べて 2 倍程度大きな CPP-GMR が得られている．

最近, L2₁ 構造を持つ Co 基のホイスラー合金(Co₂YZ)が高いスピン分極率を持つ強磁性材料として注目されている．これらはバンド計算によりハーフメタルであると予測された強磁性体である⁽²⁰⁾⁽²¹⁾．ハーフメタルは図 3 に示すようにフェルミ準位近傍において片方のスピン電子の状態しか存在しない金属のことであり, 伝導電子が完全にスピン分極しているために, β および γ はいずれも 1 となると予想され, 大きな CPP-GMR を示すことが期待される．ハーフメタルとしてさまざまな材料が理論的に予言されているが, Co 基のホイスラー合金は, その高いキュリー温度や結晶構造の安定性

図 3 ハーフメタルのバンド構造. フェルミエネルギー付近においてアップスピンは電子状態をもつが, ダウンスピンはバンドギャップをもつ.

の観点から, もっとも実現の可能性の高いハーフメタルとして注目されている．ホイスラー合金は L2₁ 構造を安定相にもつ 3 元素の規則合金であり, 代表的なものに Co₂MnSi や Co₂FeSi などが知られている．ごく低温においてであるが, Co₂MnSi を用いた TMR 素子においてそのハーフメタル性の実証されている⁽²²⁾⁽²³⁾．

ホイスラー合金の L2₁ 規則度の乱れはハーフメタル性を失わせ, スピン分極率の低下を引き起こす⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾．そのため, 高いスピン分極率を実現するには, デバイスに用いられる強磁性体薄膜において, いかに L2₁ 規則度の高いホイスラー合金を作製するかということに尽きる．スパッタリング法をはじめとする真空成膜法で作製されたホイスラー合金薄膜は, A2 構造や B2 構造のように規則度の低い状態となり, 規則度の向上のために熱処理を行う必要がある．熱処理は薄膜界面での相互拡散をはじめ CPP-GMR 素子の特性の劣化につながるもので, あまり高い温度は好ましくなく, 本稿で扱うエピタキシャル膜の場合, 500°C 程度が限度である．また, 多結晶薄膜からなる実際の再生センサーでは, 反強磁性体の交換バイアスや軟磁性シールド層の特性劣化により 300°C 程度が限度であろう⁽²⁶⁾．それゆえ, 現実のデバイスにおいて高スピン分極率ホイスラー合金薄膜を実現するには, その作製プロセスの最適化のみならずホイスラー合金材料の組成の選択がきわめて重要である．具体的な戦略としては, 高い L2₁ 相の安定度をもつ合金, すなわち規則-不規則変態(L2₁-B₂)温度が高く, 規則化の駆動力の大きい合金を得ること, さらに, 規則度が低くても高いスピン分極率を維持する合金を得ることがその 2 大柱であると考えられる．我々のグループでは以前より, ホイスラー合金のバルク試料を作製し, その熱力学, 磁気, 構造特性を評価し, スピン分極率を点接触アンドレーエフ反射法によって直接測定する手法を用いてホイスラー合金の開発に取り組んできた．それらの詳細については過去の解説を参照されたい⁽²⁷⁾．以下では, 我々が開発した組成を含む, ホイスラー合金を用いた CPP-GMR 素子におけるスピン依存伝導特性と構造について紹介する．

4. Co₂Fe(Al_{0.5}Si_{0.5})ホイスラー合金 CPP-GMR

Co₂Fe(Al_{0.5}Si_{0.5})ホイスラー合金(以下 CFAS)は Al-O および MgO トンネル障壁層と組み合わせたときに高い TMR 比を示す材料として知られている⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾．我々には以前, この CFAS および Co₂MnSi 合金を強磁性層に用いた CPP-GMR 素子において, 通常よくスペーサーに用いられる Cu にかえて Ag を用いることで大きな CPP-GMR が得られることを紹介した⁽³⁰⁾⁻⁽³²⁾．この理由として, まず面直に(001)方位をもつエピタキシャルホイスラー合金薄膜と Cu や Ag など fcc 構造のスペーサー層の結晶方位関係は, ホイスラー(001)[110]//fcc(001)[100]であり, スペーサーとして Cu を用いた場合, 9%以上の大きな格子ミスマッチを生ずる．電子顕微鏡観察によれば, この格子ミスマッチにより, 5 nm 厚さの Cu スペーサー層中にきわめて高密度の双晶が形成される⁽³¹⁾⁽³²⁾．このため Cu 中でスピン散乱によ

り CPP-GMR が減少することが考えられる。一方、ホイスラー合金と Ag の格子ミスマッチは 2% 以下であり、以下に示すように Ag スペース層中に目立った格子欠陥は確認されない。また、Ag は Co, Fe, Si と非固溶であるため界面での拡散が抑制できると期待される。岩瀬らは Co_2MnSi と Ag を用いた CPP-GMR 擬スピバルブにおいて室温で $\Delta RA = 9 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$, MR 比 29% という大きな CPP-GMR を報告した⁽³³⁾。彼らは Co_2MnSi と Ag の界面におけるスピン依存散乱の寄与が大きいことを示している。我々は、CFAS ホイスラー合金と Ag スペース層を用いた CPP-GMR スピバルブにおいてそのスピン依存散乱を系統的に調査した⁽¹⁶⁾⁽³⁴⁾。

図 4 は $\text{MgO}(001)$ 単結晶基板/Cr(10 nm)/Ag(100 nm)/CFAS(5 nm)/Ag(5 nm)/CFAS(5 nm)/ $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ (1 nm)/IrMn(10 nm)/Ru(8 nm) 積層膜からなる交換バイアススピバルブ素子の室温における CPP-GMR 曲線である⁽³⁵⁾。Ag(100 nm) 層はバッファ層および、CPP-GMR 測定のためのリード電極としてはたらく。500°C で 30 分間熱処理した後、70 nm × 140 nm に設計された楕円形の素子に加工した。RA は $30 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 程度であり、すべて金属膜からなる CPP-GMR スピバルブとしては典型的な値である。 ΔRA は $6.4 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$, MR 比は 21.5% と CoFe や NiFe など従来の強磁性材料を用いた CPP-GMR に比べ、5 倍以上大きな値である。これはホイスラー合金の高いスピン分極率に起因すると考えられる。交換バイアススピバルブは一方の強磁性層の磁化を固定するため、容易に反平行磁化状態を実現することができる。しかし、上で述べたように Valet と Fert のモデルを用いてスピン依存伝導特性を解析するには、強磁性層膜厚を変化させる必要があるが、交換バイアススピバルブの場合、厚い強磁性層の磁化を固定することには限界があるのでこのような実験には不向きである。そこで我々は IrMn などの反強磁性層を用いずに、2 つの強磁性層間の静磁結合によって反平行磁化状態が得られる擬スピバルブ構造を用いて CPP-GMR のスピン依存伝導を評価した⁽¹⁶⁾⁽³⁴⁾。

擬スピバルブ膜の構成は、 $\text{MgO}(001)$ 単結晶基板/Cr

図 4 CFAS(5 nm)/Ag(5 nm)/CFAS(5 nm)/ $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ (1 nm)/IrMn(10 nm) 積層膜からなる CPP-GMR スピバルブ素子の室温における MR 曲線。挿入図は素子の走査電子顕微鏡像。

(10 nm)/Ag(100 nm)/CFAS(*t* nm)/Ag(5 nm)/CFAS(*t* nm)/Ag(5 nm)/Ru(8 nm)であり、Ag スペース層を挟んだ上下の CFAS 膜厚は等しく、2.5 nm から 22 nm のさまざまな膜厚のものを作製した。図 5 (a) に 500°C で 30 分熱処理された CFAS(8 nm)/Ag(5 nm)/CFAS(8 nm) 擬スピバルブ膜の断面 TEM 像を示す。きわめて平坦かつシャープな CFAS/Ag 界面が得られている。CFAS 層からのマイクロビーム電子回折図形に見られるように、CFAS 層は B2 構造であり、 L_{21} 規則は確認されなかった。また Cu スペースとは異なり⁽³¹⁾⁽³²⁾、Ag スペース層中に格子欠陥は観察されず、また CFAS/Ag 界面でのミスフィット転位もわずかし観察されなかった。これは CFAS/Ag 界面における格子ミスマッチが 1.7% と小さいことに起因すると考えられる。図 5 (b), (c) に低温 (−259°C) および室温における CPP-GMR 曲線を示す。2.5 nm というきわめて薄い強磁性膜厚にもかかわらず室温で $\Delta RA = 5.1 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$, MR 比 34% という大きな CPP-GMR を示した。また低温では $\Delta RA = 11.3 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$, MR 比 80% に増加した。実際の再生センサーではシールド間ギャップの制約から強磁性層の厚さはそれぞれ数 nm 程度であることが必要とされるので、2.5 nm というきわめて薄い膜厚で比較的高い CPP-GMR が得られることは応

図 5 (a) CFAS(8 nm)/Ag(5 nm)/CFAS(8 nm) 積層膜からなる CPP-GMR 擬スピバルブ膜の断面透過電子顕微鏡および CFAS 層からの電子回折図形。CFAS(2.5 nm)/Ag(5 nm)/CFAS(2.5 nm) 擬スピバルブ素子の (b) −259°C と (c) 17°C における CPP-GMR 曲線。

図6 CFAS(t)/Ag(5 nm)/CFAS(t) ($t=2.5\text{--}22$ nm)擬スピバルブ素子の抵抗変化×面積(ΔRA)のCFAS膜厚依存性とValet-Fertのモデルによるフィッティングによるバルク散乱スピ非対称性 β 、界面散乱スピ非対称性 γ および強磁性層のスピ拡散長 ℓ_{sf} の定量評価。

用上有用な特性である。

図6にさまざまなCFAS膜厚に対する ΔRA の値のプロットとValet-Fertのモデルによるフィッティングを示す。数nm以下の薄い領域においては膜厚の増加とともに ΔRA が増加する傾向を示し、これはバルク散乱の寄与が膜厚の増加とともに増加すること示している。しかしそれ以上の膜厚領域では ΔRA はほぼ一定であり、CFAS中でのスピ拡散長がこの膜厚の範囲内であることを示している。また、 $t=0$ に外挿した ΔRA はゼロでない値を示すが、これは界面散乱の寄与である。フィッティングの結果、バルク散乱スピ非対称性係数 β 、界面散乱スピ非対称性係数 γ 、CFAS中でのスピ拡散長 ℓ_{sf} は、室温で $\beta=0.70$ 、 $\gamma=0.77$ 、 $\ell_{sf}=2.1$ nm、 -259°C で $\beta=0.77$ 、 $\gamma=0.93$ 、 $\ell_{sf}=3.0$ nmであった。 β の値はCoFeに比べて若干大きい程度であるが、CFASの抵抗率は室温で $71\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、低温で $62\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ とCoFeと比べて6倍以上大きな値であるので、CFASは大きなバルク散乱の寄与を示す。スピ拡散長はきわめて短い、これは先に述べたように、スピ拡散長が抵抗率の反比例するという経験則からすると妥当な値である。また、界面散乱の寄与が大きくこれはCFAS/Agの大きな特徴である。界面抵抗の値はCFAS/Ag多層膜を作製し、その RA を測定することで実験的に求めることができるが、その値は $0.25\ \text{m}\Omega\cdot\mu\text{m}^2$ と小さい値であった⁽³⁴⁾。これは多数スピであるアップスピ電子に対するCFAS/Ag界面抵抗が小さいことを示しており、アップスピ電子に対する界面でのバンド整合性がよいことに起因すると考えられる。一方、大きな γ は、ダウンスピ電子の界面抵抗がアップスピ電子よりはるかに大きいことを示しており、これにより界面散乱がCPP-GMRに大きく寄与する。何度も述べているように、薄い強磁性層を用いて大きなCPP-GMRを得ることがHDD再生磁気センサーの応用にとって重要であるので、Agスペーサーによる大きな界面散乱の寄与は重要である。ホイスラー合金とAgスペーサーの大きな界面散乱は、 Co_2MnSi を用いて

図7 CFAS, $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ (CFGG), $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})\text{Si}$ (CCFS), および $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{0.25}\text{Ge}_{0.75})$ (CMGG)ホイスラー合金を用いたCPP-GMR擬スピバルブの室温における ΔRA と熱処理温度の関係。灰色の領域は、現在の再生ヘッド作製プロセスに適合できると考えられる熱処理温度の領域。

CPP-GMR スピバルブにおいて、桜庭ら⁽³⁶⁾によって実験的に、また三浦ら⁽³⁷⁾によって理論的に示されており、CFASに限らず多くのホイスラー合金とAgスペーサー組み合わせの共通の特徴かもしれない。以上のことから、Agはホイスラー合金層との格子整合、拡散に対する高い熱安定性、そして良好なバンド整合性による界面散乱のCPP-GMRへの寄与という点で望ましいスペーサー材料であると結論できる。

図7にCFASをはじめ我々がこれまでに検証したさまざまなホイスラー合金を用いたCPP-GMR擬スピバルブにおける ΔRA の熱処理温度依存性を示す。いずれの合金においても熱処理温度の増加とともに ΔRA は増加し、これはホイスラー合金のB2または L_{21} 規則度の向上に対応していることがわかっている⁽³⁵⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。ここでは 400°C 以上の高温での熱処理が高い ΔRA を得るために必要であるが、この温度は現行のHDD再生ヘッドの作製プロセスに適合できる熱処理温度に比べかなり高い値であり、低温熱処理でも高い規則度を示す合金の開発が求められる。

5. $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ ホイスラー合金の開発

我々のPCAR法を用いたスピ分極率の直接測定により、 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})$ (以下CFGG)組成のものが有望であることが明らかになった⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。 $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x})$ の4元系ホイスラー合金のスピ分極率をPCAR法により測定したところ、 $x=0.5$ の組成においてもっとも高いスピ分極率 $P=0.69$ を示した⁽⁴⁰⁾。これはCFASのバルク合金におけるスピ分極率 $P=0.60$ に比べ明らかに高い値であり⁽⁴²⁾、CFGG薄膜の高スピ分極率材料としての可能性を示している。図8(a)にCFGG(12 nm)/Ag(5 nm)/CFGG(12 nm)の擬スピバルブ素子のCPP-GMR曲線を示す。室温で $\Delta RA=9.5\ \text{m}\Omega\cdot\mu\text{m}^2$ 、MR比42%という高い値を示した。さらに低温 -263°C では $\Delta RA=26\ \text{m}\Omega\cdot\mu\text{m}^2$ 、MR比129%ときわめて高

い値であり、CFGG 膜の高いスピンの分極率を反映していると考えられる。また CFGG 膜厚を 5 nm に低減させた素子においても室温で $\Delta RA = 7.6 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 、MR 比 44%、 -263°C で $\Delta RA = 20 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ 、MR 比 119% という大きな値を示した⁽³⁵⁾。前章と同様に Valet-Fert のモデルを用いたスピン依存伝導特性の解析では、室温で $\beta = 0.73$ 、 $\gamma = 0.60$ 、 $\ell_{\text{sf}} = 2.1 \pm 0.4 \text{ nm}$ 、 -263°C において $\beta = 0.90$ 、 $\gamma = 0.84$ 、 $\ell_{\text{sf}} = 1.8 \pm 0.4 \text{ nm}$ ⁽⁴³⁾ と PCAR 法によるスピン分極率測定から予想されたように、CFAS を用いた場合に比べ高いバルク散乱の寄与が得られていることがわかる。図 8(b) に断面 TEM 像を示すが、平坦な CFGG/Ag 界面が形成されている。格子定数の違いによるミスフィット転位は全く観察されない。これは CFGG/Ag 界面での格子ミスマッチが 0.8% と非常に小さいためである。また、電子回折図形から上下 CFGG とともに B2 構造となっている。

以上のように CFGG と Ag を使った CPP-GMR 素子は CFGG の高いバルク散乱により大きな ΔRA を実現した。特に -263°C では $\beta = 0.90$ という極めて大きな値を示し、CFGG が高スピン分極材料として有望であることがわかる。一方で、 -263°C での ΔRA は室温のそれと比較して約

図 8 (a) CFGG (12 nm)/Ag (5 nm)/CFGG (12 nm) 擬スピンバルブ素子の -263°C および 27°C における CPP-GMR 曲線、(b) TEM 像とそれぞれの CFGG 層からの電子回折図形。

2.8 倍と非常に大きな温度依存性を示している。このようなホイスラー合金における磁気抵抗の大きな温度依存性は強磁性トンネル接合でも観測されており⁽²²⁾⁽²³⁾、室温で大きな CPP-GMR を実現するにはそのメカニズムの解明が重要である。

6. スピンバルブに代わる新しいセンサー素子の開発

(1) 3 層センサー

前章までの CPP-GMR 素子はスピンバルブ構造での使用を想定したものであった。スピンバルブでは反強磁性層を含むことから、再生センサー全体の層膜厚すなわちシールド間ギャップを低減することに限界がある。2 Tbit/in² の記録密度におけるシールド間ギャップは 20 nm 程度と予測されており⁽⁵⁾、これをスピンバルブで達成することは困難であると思われる。そのような極薄センサーとして、強磁性/非磁性スパーサー/強磁性の 3 層構造のみから構成される 3 層センサー (trilayer sensor) が提案されている⁽⁴⁴⁾。これは図 9 に示すように 2 つの磁性層がいずれもフリー層であり、外部磁場によって磁化が対称に回転するものである。それがちょうどハサミの刃の動きに似ていることから scissors sensor とも呼ばれる。3 層センサーの動作を得るためには、外部磁場がない場合に 2 つの磁性層の磁化配列が反平行に安定することが重要であり、そのためには磁性層間に反強磁性的な交換結合が働いていることが必要である。このような反強磁性層間交換結合は 1980 年代後半に Grünberg らによって Fe/Cr 多層膜によって見出されて以来⁽⁴⁵⁾、多くの材料系において観察されているが⁽⁴⁶⁾、不思議なことにホイスラー合金系においてはほとんど知られていなかった。われわれは最近、上記の Co₂Fe(Al_{0.5}Si_{0.5}) (CFAS) ホイスラー合金と Ag をスパーサー層に用いた系において、Ag 膜厚と熱処理温度を最適化することにより、ホイスラー合金系としては初めて反強磁性層間交換結合を見出し、3 層センサー動作を確認したので以下に紹介する⁽⁴⁷⁾。

図 10(a) に MgO(001) 単結晶基板上に Cr(10 nm)/Ag(100 nm) 下地層を用いてエピタキシャル成長させた CFAS(5 nm)/Ag(2 nm)/CFAS(3 nm) 3 層膜の 3 つの熱処理条件における磁化曲線を示す。まず未熱処理では、外部磁場がゼロ

図 9 3 層膜センサーの動作原理の模式図。2 つの強磁性層のいずれもがフリー層であり、記録媒体からの漏洩磁場によってハサミの刃のように磁化が回転する。

における磁化(残留磁化)は高磁場における飽和値(飽和磁化)にはほぼ等しい, すなわち強磁性的挙動を示す. 一方, 400°Cで30分熱処理された膜では, 低外部磁場において磁化の減少が見られ, 残留磁化の飽和磁場に対する比はおよそ0.25であった. これは, 試料の2つのCFAS層の膜厚がそれぞれ3 nm および 5 nm であることから, ゼロ磁場付近での2つのCFAS薄膜の磁化配列が反平行であることを示している($(5-3)/(5+3)=0.25$). すなわち, CFAS/Ag/CFAS 3層膜において反強磁性層間交換結合が働いている. さらに高い450°Cで熱処理された3層膜ではさらに明瞭な反強磁性層間交換結合が見られる. このときの飽和磁場は40 kA/m程度であり, 交換層間結合強度は $J_1 \sim -0.09$ mJ/m²であった. また, Ag スペース層の膜厚を2.0 nm から厚くしていくと, 2.6 nm 付近でいったん反強磁性的な結合が見られなくなり, 3.2 nm で再び現れる. すなわちスペース厚さに対して反強磁性と強磁性に振動する層間交換結合を示す. このような振動性交換層間結合はホイスラー合金においてはCo₂MnSi/Cr/Co₂MnSi 3層膜における90°結合(Cr スペース層を介して2つのCo₂MnSi層の磁化が直行するように結合する)⁽⁴⁸⁾といった一般的にはむしろ特殊なものが知られていたが, Co/Cu/Coなどの従来材料系の多く⁽⁴⁶⁾にみられる反強磁性結合については, CFAS/Ag/CFASにおける観測が初めてである.

図10(b)に反強磁性的に層間交換結合したCFAS(4 nm)/

図10 (a) CFAS(5 nm)/Ag(2 nm)/CFAS(3 nm)積層膜における磁化曲線. 熱処理された試料においてのみ反強磁性層間交換結合があらわれる. (b) CFAS(4 nm)/Ag(2 nm)/CFAS(4 nm)反強磁性結合膜におけるCPP-GMR曲線. 2つの自由層の磁化の回転により, 外部磁場に対して連続的に抵抗が変化する.

Ag(2 nm)/CFAS(4 nm)エピタキシャル3層膜の直径100 nmの円形素子におけるCPP-GMR曲線を示す. スピンバルブ素子と異なり, 磁性層が反強磁性的に結合している場合, 両方の磁化が外部磁場の変化に対し次第に回転するため, 素子の抵抗が連続的に変化する. このような抵抗の線形な磁場応答は再生センサーに必要な特性である. また, 前章で述べたようにCFASとAgの組み合わせにより, 室温で $\Delta RA = 4.5$ mΩ·μm², MR比24%と比較的大きなCPP-GMRを示す. また下地層, キャップ層を除いたセンサー部分の厚さはわずか10 nmと, スピンバルブ素子の膜厚の半分以下であり, 再生センサーとして用いた場合, 高いビット分解能が得られるだろう. このことからホイスラー合金を用いた3層膜CPP-GMR素子が超高密度HDDの再生センサーの候補として期待される.

(2) 面内スピンバルブ

従来のスピンバルブや上記の3層膜センサーでは, 強磁性体と非磁性体(TMR素子では絶縁体)からなる多層膜構造に電流を流し, その磁気抵抗効果により磁気ビットの情報を再生するものである. これに対して2000年前半にJedemaらにより考案された面内スピンバルブ(Lateral Spin Valve, 以下LSV素子)⁽⁴⁹⁾を用いたセンサー⁽⁵⁰⁾では, 図11に示すようにCPP-GMR素子を面内に展開したような素子になっており, 電流により強磁性体から非磁性体にスピンを注入する部分と, 磁気ビットを読み取る部分が分離されている. そのため, シールド間ギャップに収納すべき膜構成要素は, 基本的に強磁性体と非磁性体のそれぞれ1層ずつでよく, 超高ビット分解能の達成が期待できる. また, 強磁性層を2層もつスピンバルブおよび3層センサーに比べ, 強磁性層を厚く設計できるため, 熱マグノイズの低減も期待できる.

我々は高スピン分極ホイスラー合金Co₂Fe(Ga_{0.5}Ge_{0.5})(CFGG)を用いたLSV素子を作製し, そのスピン蓄積信号を評価した⁽⁵¹⁾. 図12(a)に作製したLSV素子のSEM像を

図11 面内スピンバルブを用いた再生センサーの模式図.

示す。スピン分極電流は CFGG1 細線から Cu 細線へ注入され、電荷の流れを伴わないスピン流が Cu 細線中を CFGG2 細線の方へ向かって拡散する。CFGG2 細線と Cu 細線の電圧を測定することにより CFGG2/Cu 界面でのスピン蓄積量の情報を得ることができる。図12(b)に CFGG2 細線と Cu 細線間の電圧の磁場に対する変化を示す。室温で $12.8 \text{ m}\Omega$ のスピン蓄積信号が得られている。この値は現在までに報告されているオール金属の LSV では最大の値であり、NiFe 合金(パーマロイ, Py)と Cu を用いた LSV における $0.72 \text{ m}\Omega$ に比べて圧倒的に大きい(図12(b)挿入図)。スピン蓄積信号は CFGG 細線間の距離の増加に対して指数関数的に減衰するが、この変化を 1 次元スピン拡散モデル⁽⁵²⁾によりフィッティングを行った結果、CFGG バルク中でのスピン非対称性は 0.79, CFGG/Cu 界面でのスピン非対称性は 0.28 と見積もられた。この値は前述の CPP-GMR 素子におけるバルクのスピン非対称性(β)の値とよい一致を示す。本素子では、最大 0.07 mV の出力が得られているが、実用には 1 mV 以上の出力が必要とされている。CoFeB と MgO を用いたトンネル型の LSV 素子では 0.8 mV の出力が実現されているものの⁽⁵³⁾、前述のように超高密度 HDD の再生センサーには素子の抵抗が小さいことが重要であるため、抵抗の小さいオール金属 LSV 素子を用いてさらなる出力の増加が必要である。熱処理や素子作製プロセスの検討により、ホイ

スラー合金から注入されるスピン流のスピン分極率を増加させること、および CPP-GMR の実験から実証されたホイスラー合金と Ag の高い界面スピン非対称性を利用することにより、オール金属 LSV 素子を用いて、さらに高いスピン蓄積信号を実現することが可能であると考えられる。

7. ま と め

2 Tbit/in² を超える超高記録密度 HDD の実現には、記録媒体ならびに再生ヘッドにおいて既存材料を越える技術革新が必須となる。本稿では次世代の再生ヘッド用磁気センサーの有力候補である CPP-GMR について述べたが、ホイスラー合金高スピン分極材料の登場によって、CoFe や NiFe といった従来の磁性材料の10倍以上の磁気抵抗を得ることができるようになった。図2に現在までに報告されている CPP-GMR のデータをプロットした。ここからわかるように、いまだ 2 Tbit/in² の記録密度に対応するセンサーとして適用可能な RA と MR 比の値を達成した CPP-GMR 素子の報告はなく、さらなる材料の改善が必要である。また、本稿では単結晶基板上に成長させたエピタキシャル膜を用いたスピンバルブ、3層センサー、および面内スピンバルブについて紹介したが、実際の再生センサーの製造には、さまざまな制約から多結晶薄膜を使うことが避けられない。単結晶膜と異なり多結晶薄膜の場合、熱処理による結晶粒成長や粒界拡散が問題になるだろう。一方で、これらを利用したホイスラー合金膜の化学規則度・磁気特性の制御といった新たな側面が予想されることから、更なる研究の進展が期待される。

本研究は、物質・材料研究機構 磁性材料ユニットの葛西伸哉博士、介川裕章博士、林将光博士、三谷誠司博士、筑波大学大学院生の長谷直基博士、Hari Srinivas Goripati 氏との共同研究をまとめたものです。本稿で紹介した研究は科研費基盤研究(A)22246091および JST「さきがけ」の部分的な支援により実施されました。

文 献

- (1) 一般社団法人 電子情報技術産業協会 ウェブサイトより <http://www.jeita.or.jp/japanese/index.html>
- (2) 東芝ニュースリリース2011年8月2日 http://www.toshiba.co.jp/about/press/2011_08/pr_j0201.htm
- (3) 岩崎仁志：金属，**77**(2007)，959-963.
- (4) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit and D. Mauri: Phys. Rev. B (R), **43**(1991), 1297-1300.
- (5) M. Takagishi, K. Yamada, H. Iwasaki, H. N. Fuke and S. Hashimoto: IEEE Trans. Magn., **46**(2010), 2086-2089.
- (6) S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S.-H. Yang: Nat. Mater., **3**(2004), 862-867.
- (7) S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando: Nat. Mater., **3**(2004), 868-871.
- (8) D. D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki and K. Ando: Appl. Phys. Lett., **86**(2005), 092502.
- (9) H. Maehara, K. Nishimura, Y. Nagamine, K. Tsunekawa, T. Seki, H. Kubota, A. Fukushima, K. Yakushiji, K. Ando and S. Yuasa: App. Phys. Express, **4**(2011), 033002.

図12 (a) CFGG と Cu の細線によって構成された面内スピンバルブの SEM 像。(b) CFGG/Cu 面内スピンバルブの室温におけるスピン蓄積信号。挿入図は NiFe 合金(パーマロイ, Py)と Cu からなる面内スピンバルブのスピン蓄積信号。