

単結晶ホイスラー合金薄膜の積層構造形成と 巨大磁気抵抗素子への応用

All-epitaxial Heusler-alloy multilayer systems for CPP-GMR applications

大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻 助教 山田 晋也
Department of Systems Innovation, Graduate School of Engineering Science,
Osaka University, **Shinya Yamada**

要旨

高密度化・高速化・小型化が進む次世代のハードディスクドライブ（HDD）用の磁気ヘッドとして、面直通導型巨大磁気抵抗（CPP-GMR）素子が注目されている。実用化レベルまで素子の高性能化を図る一つのアプローチとして、全ての構造をホイスラー合金という単結晶規則合金で構成するという理論提案があるが、一般的に規則合金化したホイスラー合金を得るには、高温（ $> 500^{\circ}\text{C}$ ）熱処理が必要であるため、高性能化実証の大きな障害となっている。本研究では、我々のシーズ技術である単結晶ホイスラー合金の室温規則化技術を発展させ、全単結晶ホイスラー合金積層構造を実証した。今後、次世代HDD用の磁気ヘッドとして要求されている領域の素子性能を得るには、理論計算と実験の両面から材料探索の研究を進める必要がある。

1. はじめに

加速を続ける高度情報化社会において、ストレージ総容量の約8割を担っている磁気記憶装置ハードディスクドライブ（HDD）の更なる高密度化・高速化・小型化は、世界共通の重要な課題であり、社会的要請でもある。HDDは大きく分けて多数の磁石でできた記録媒体（ディスク）と磁気ヘッドと呼ばれる素子で構成されており、超高密度HDDの実現には、より高性能な磁気ヘッドの開発が必要不可欠である。次世代磁気ヘッドに要求される重要な条件とは、ディスクからの弱い磁気情報を読みとるための『磁気抵抗（MR）比の増大』と、データ転送速度の高速化と低ノイズ化のための『素子面積抵抗（RA）の低減』の二つである。

現在、トンネル磁気抵抗（TMR）素子を利用した磁気ヘッドが主流であるが、絶縁体を利用しているため素子抵抗が高く、更なる高密度記録に対応するのは難しいと考えられている。そこで近年、『強磁性金属/非磁性金属/強磁性金属』の三層構造からなる面直通導型巨大磁気

抵抗（CPP-GMR）素子が注目を集めている。全ての層が金属により構成されているため、低RAに対してアドバンテージを有しているが、TMR素子に比べてMR比が小さく、MR比を増大させるための新技術が必要であると考えられている。一般的に、CPP-GMR素子のMR比の増大には、『スピン機能（スピン偏極率）の高い強磁性金属の利用』と『バンドマッチングの良い非磁性金属の選択』が有効であると言われている [1]。最近、『強磁性金属/非磁性金属/強磁性金属』の三層構造を全て単結晶ホイスラー合金という規則合金で構成し、素子の高性能化を図るという理論提案がある [2-7]。ホイスラー合金は、化学式 X_2YZ からなる規則合金で、特定の結晶構造を形成した際に、優れた物性や特性を有する。しかし、一般的に規則合金化した単結晶ホイスラー合金を得るには、高温（ $> 500^{\circ}\text{C}$ ）熱処理が必要であり、その熱処理が各層界面での原子の相互拡散を誘発し、素子の性能向上を妨げることから、上記の理論提案を実証することは困難であると考えられてきた。

このような背景の中で、我々は、上記の理論提案を実証しうる世界唯一の技術を開発した。ホイスラー合金と IV 族半導体ゲルマニウム (Ge) の (111) 面の原子配列が完全に一致することに着目し [図 1 (左) 参照]、分子線エピタキシー (MBE) 法を用いた結晶成長技術を駆使することで、規則合金化した単結晶のホイスラー合金を室温で得ることに成功した [8-10]。本研究は、次世代の超高密度 HDD 用の高性能磁気ヘッドとして期待されている CPP-GMR 素子を、全単結晶のホイスラー合金で構成し、HDD の超高密度化に貢献する技術へと発展させることを目的とした。

2. 実験方法

全単結晶ホイスラー合金からなる CPP-GMR 構造の第一歩として、我々は今回 $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ を中間層として選定した。 Fe_2MnSi ($x=1$) はキュリー温度 (強磁性 - 常磁性転移温度) が約 200 K であり、室温では非磁性を示す [11,12]。また、Mn 濃度 x を変調させることで、その磁気特性を系統的に制御することができる [12]。巨大な GMR 効果が期待されるバンドマッチングを考慮した材料の組み合わせではないが、ホイスラー合金の上に別のホイスラー合金の形成を探索することは、全単結晶ホイスラー合金積層構造からなる CPP-GMR 素子を実証する上で非常に重要な基礎技術となる。

室温 MBE 法を用いて、Ge (111) 基板の上に $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Si}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ 積層構造を形成した。ここで、組成を精密に制御するために、全ての元素に対してクヌーセンセル (Kセル) を用いた。Ge (111) 基板をアセトン、エタノール、超純水、希釈フッ化水素酸溶液を用いて化学洗浄した後、 $\sim 10^{-7}$ Pa の超高真空下でフラッシング処理 (550 °C, 20 分) を行い、基板表面を清浄化した。その後、基板温度を室温 (~ 25 °C) まで下げ、 Co_2FeSi 層 (10 nm)、 $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ 層 (40 nm)、 Fe_3Si 層 (10 nm) の順で薄膜を形成した。各層の成長過程は、反射高速電子線回折 (RHEED) を用いて実時間観測し、結晶構造は断面透過型電子顕微鏡 (TEM)、ナノビー

ム電子線回折を用いて評価した。磁気特性は試料振動型磁束計 (VSM) を用いて評価した。

3. 実験結果

図 1 (右) に各層の成膜後の試料表面の RHEED 像を示す。いずれの層においても明瞭なストリークパターンが観測され、単結晶成長が示唆された。なお、 $\text{Fe}_{3-x}\text{MnSi}$ は、Ge (111) 基板上にエピタキシャル成長させるためには 200 °C の成長温度が必要であり [11,12]、室温では結晶性の乏しい薄膜しか得られなかったが、 Co_2FeSi 上では室温でもエピタキシャル成長した。このことから、共有結合材料と金属結合材料の原子間結合よりも、金属結合材料同士の原子間結合の方が 2 次元成長を促進し、結晶化温度を低減することができたのではないかと考えている。

断面 TEM、ナノビーム電子線回折、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析による詳細な構造評価を行った。それらの結果を図 2 に示す。

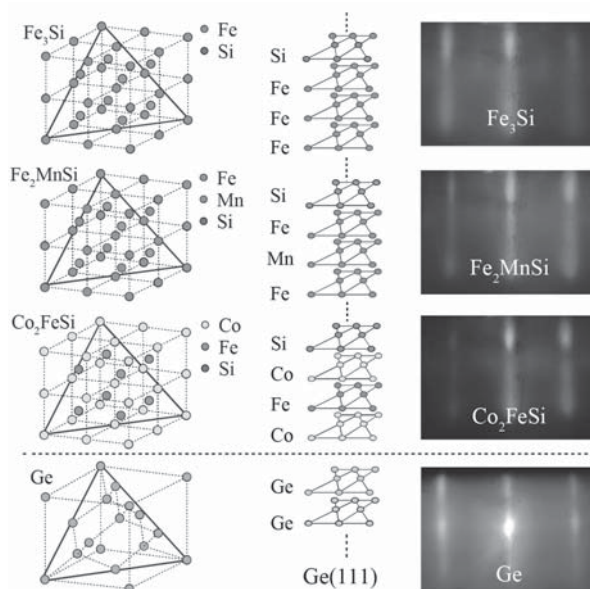


Fig. 1 Schematics of crystal structures and atomic-layer stacking of $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Fe}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ along [111] direction on Ge(111). The blue solid lines in (a) mean a (111) plane for each Heusler compound. (c) RHEED patterns of the surface after the growth for each layer, observed along $[-211]$ azimuth.

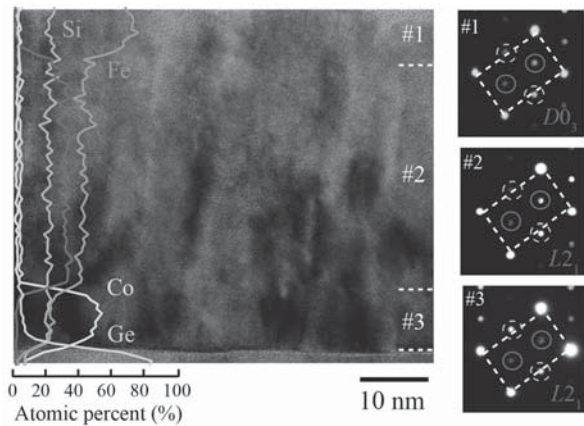


Fig. 2 A cross-sectional TEM image of a room-temperature grown $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Si}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ on Ge(111), together with the depth profile of the atomic compositions of Co, Fe, Mn, Si, and Ge. Nano-beam electron diffraction patterns of Fe_3Si (#1), $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ (#2), and Co_2FeSi (#3) layers. The axis of the incident electron beam is parallel to the [1-10] directions.

断面 TEM 像からは Fe_3Si 、 $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Si}$ 、 Co_2FeSi 間の界面は確認できない。EDX ラインプロファイルの評価から、積層方向に沿って Ge 基板からの距離が ~ 10 nm と ~ 40 nm 付近で組成比が急峻に変化していることが確認できる。また、各層の組成比は積層方向に沿って均一であることが確認できる。これらは、室温 MBE 法を用いると、全単結晶ホイスラー合金積層構造であっても界面の急峻性と各層の組成制御が可能であることを意味している。その精密な組成制御を反映し、ナノビーム電子線回折パターンから、いずれの層においても $L2_1$ 規則構造および $D0_3$ 規則構造のホイスラー合金が形成されていることを示唆する超格子反射が明瞭に観測される。もし薄膜成長後に規則構造化を促進するための熱処理を必要とする場合、各層界面で原子の相互拡散が誘発され、規則構造化したホイスラー合金の積層構造は実現できない。これらの結果から、Ge (111) 基板上に高規則構造化した $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Si}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ 積層構造を実現したと判断できる。

$\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Fe}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ 積層構造の磁化の温度依存性 (M - T 曲線) を図 3 に示す。10 K から

200 K 付近までは測定温度の上昇に伴って磁化が徐々に減少しているが、200 K 付近以上では磁化はほぼ一定値を示している。Ge (111) 基板上に形成した Fe_2MnSi 薄膜は約 200 K で強磁性 - 常磁性転移を示すことから [11]、図 3 で観測された磁化の挙動は、挿入図に模式的に示しているように、測定温度の上昇に伴って中間層の Fe_2MnSi の磁化が次第に消失していく様子を反映したものであると解釈することができる。

そこで、磁化の挙動が変化する前後の温度で面内磁化曲線 (M - H 曲線) を測定した。180 K と 220 K で測定した M - H 曲線を図 4 に示す。磁化反転過程が一段から二段に変化している様子が明瞭に観測される。中間層の Fe_2MnSi の磁性が 200 K 付近で消失した結果、上部層の

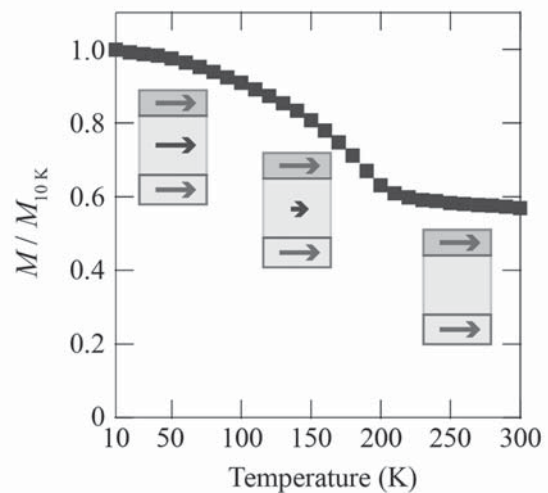


Fig. 3 Temperature dependent normalized magnetization of the grown $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Fe}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ layer under an in-plane applied magnetic field of 100 Oe.

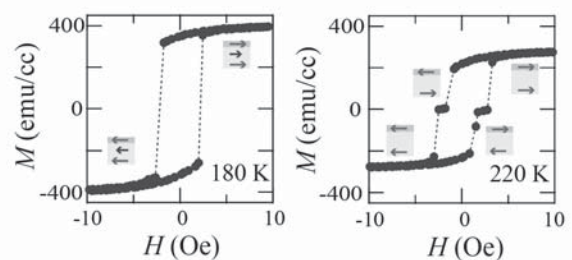


Fig. 4 Field dependent magnetization of the grown $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Fe}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$ layer measured at 180 and 220 K.

Fe₃Si と下部層の Co₂FeSi が磁氣的に分断されていると考えることができる。この結果もまた、室温 MBE 法を用いて全単結晶ホイスラー合金積層構造が実証できていることを確かに示すものである。

ホイスラー合金と Ge の (111) 面における原子配列が完全に一致するという特別な成長条件と MBE 法を用いた低温結晶成長技術により、全単結晶ホイスラー合金積層構造を実証した。今後は理論的にバンドマッチングすることが報告されている材料を用いて、CPP-GMR 素子への応用を検討していく必要がある。

まとめ

我々のシーズ技術である単結晶ホイスラー合金の室温規則化技術を発展させ、全単結晶ホイスラー合金積層構造を世界で初めて実証した。この結果は、HDD の超高密度化に貢献する技術への発展が期待される。今後、次世代 HDD 用の磁気ヘッドとして要求されている領域の素子性能を得るには、理論計算と実験の両面から材料探索の研究を進める必要がある。

謝辞

本研究は、大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻の浜屋宏平教授、河野慎氏、山東浩平氏らとの共同研究です。また、支援を頂いた公益財団法人 京都科学技術センターに感謝申し上げます。

参考文献

- [1] T. Valet and A. Fert, Phys. Rev. B **48**, 7099 (1993).
- [2] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose and O. Mryasov, Appl. Phys. Lett. **94**, 222501 (2009).
- [3] V. Ko, G. Han, J. Qiu and Y. P. Feng, Appl. Phys. Lett. **95**, 202502 (2009).

- [4] S. Chadov, T. Graf, K. Chadova, X. Dai, F. Casper, G. H. Fecher and C. Felser, Phys. Rev. Lett. **107**, 047202 (2011).
- [5] Z. Q. Bai, Y. H. Lu, L. Shen, V. Ko, G. C. Han, and Y. P. Feng, J. Appl. Phys. **111**, 093911 (2012).
- [6] Z. Q. Bai, Y. Cai, L. Shen, G. C. Han and Y. P. Feng, Appl. Phys. Lett. **102**, 152403 (2013).
- [7] R. Knut, P. Svedlindh, O. Mryasov, K. Gunnarsson, P. Warnicke, D. A. Arena, M. Björck, A. J. C. Dennison, A. Sahoo, S. Mukherjee, D. D. Sarma, S. Granroth, M. Gorgoi and O. Karis, Phys. Rev. B **88**, 134407 (2013).
- [8] S. Yamada, J. Sagar, S. Honda, L. Lari, G. Takemoto, H. Itoh, A. Hirohata, K. Mibu, M. Miyao and K. Hamaya, Phys. Rev. B **86**, 174406 (2012).
- [9] Y. Fujita, S. Yamada, Y. Maeda, M. Miyao and K. Hamaya, Thin Solid Films, **557**, 386 (2014).
- [10] S. Yamada, K. Tanikawa, S. Oki, M. Kawano, M. Miyao and K. Hamaya, Appl. Phys. Lett. **105**, 071601 (2014).
- [11] K. Ueda, K. Hamaya, K. Yamamoto, Y. Ando, T. Sadoh, Y. Maeda and M. Miyao, Appl. Phys. Lett. **93**, 112108 (2008).
- [12] K. Hamaya, H. Itoh, O. Nakatsuka, K. Ueda, K. Yamamoto, M. Itakura, T. Taniyama, T. Ono and M. Miyao, Phys. Rev. Lett. **102**, 137204 (2009).

研究成果発表

- [1] 山田晋也, 全単結晶ホイスラー合金からなる CPP-GMR 素子の開発, 第 31 回大阪大学大学院基礎工学研究科 産学交流会.
- [2] S. Yamada *et al.*, (in preparation).