

高感度及び高速応答の磁界センサを実現する Znウスタイト スピンフィルタ素子

Spin-Filter Element for Realization of Magnetic Field Sensors with High Sensitivity and High-Speed Response

藤 慶彦 湯浅 裕美 福澤 英明

■ FUJI Yoshihiko ■ YUASA Hiromi ■ FUKUZAWA Hideaki

高密度磁気記録のハードディスクドライブ (HDD) を実現するために、感度が高くかつ高速応答性に優れた磁気再生ヘッドが求められている。このような磁気再生ヘッドは従来技術の単純な延長では実現不可能であり、磁界センサとなる極薄磁性膜技術のブレークスルーが必要である。

東芝は、スピンの情報を持った伝導電子のフィルタ効果があるスピンフィルタ素子の作成に成功した。鉄 (Fe) 酸化物の一種であるウスタイト ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}_1$: 酸化第一鉄) の極薄磁性膜を形成することで、スピンフィルタ効果が発現することを世界で初めて^(注1)発見し、更に亜鉛 (Zn) を添加することで、フィルタ効果がいっそう向上することを確認した。スピンフィルタ素子はスピントロニクスを発展させるための重要な技術であり、次世代HDDだけでなく新アプリケーションへの応用が期待される。

In order to realize hard disk drives (HDDs) capable of high-areal-density recording, a read head with high sensitivity and a high data transfer rate is required. As such high-areal-density recording cannot be achieved only by incremental improvements in conventional technologies, there is a need for a technological breakthrough in ultrathin magnetic materials for the magnetic field sensor element.

Toshiba has developed a spin-filter element that can filter an up-spin or down-spin from total conduction electrons using an ultrathin layer of wüstite ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}_1$), a type of iron oxide, for the first time in the world. Furthermore, we have confirmed that the spin-filter effect is enhanced by the addition of zinc (Zn) to the wüstite film. This spin-filter element is expected to become a key technology for future spintronics devices, not only in HDD read heads but also other new magnetic field sensor applications.

1 まえがき

今後ますます高記録密度化が要求されるHDDでは、更に微細化された記録媒体のビットから、より微弱な信号磁界を読み取ることで高感度の磁気再生ヘッドが求められている。同時に、高速応答性を確保するため、磁気再生ヘッドには面積抵抗 (Resistance Area Product) RAの低減も要求されている。磁気再生ヘッドの高感度化を実現する心臓部分が、磁界センサ部となる、スピンバルブ膜と呼ばれる極薄金属積層膜である。要求されるような高感度かつ低RAの磁界センサは、従来技術の単純な延長では実現不可能であり、極薄磁性膜技術のブレークスルーが必要である。

東芝は、Fe酸化物の一種を用いた新しい極薄磁性膜技術を開発し、スピンフィルタ効果を持つ薄膜を作成することに成功した。ここでは、従来とはまったく異なるアプローチで開発した極薄磁性膜の概念と、試作品による評価結果について述べる。

2 スピンフィルタ素子の開発コンセプト

磁気再生ヘッドの基本構成となるスピンバルブ膜の構造を

(注1) 2011年9月, Applied Physics Lettersで発表⁽¹⁾。

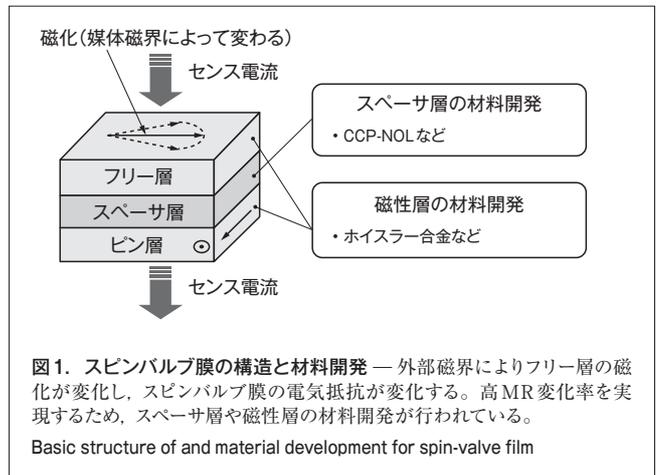


図1に示す。スピンバルブ膜は、媒体磁界によって磁化が変化する磁性薄膜のフリー層、非磁性材料のスペーサ層、及び磁化が固着された磁性薄膜のピン層から成る積層膜で、膜面に対し垂直にセンス電流を通電する。媒体からの信号磁界によってフリー層の磁化が変化し、スピンバルブ膜の電気抵抗が変化することで、媒体情報の“0”と“1”を識別する。

この電気抵抗の変化率はMR (Magnetoresistance) 変化率と呼ばれ、磁界センサにおける感度に相当する。図1のスペーサ層に銅 (Cu) などの金属材料を用いると、低RAを実現でき

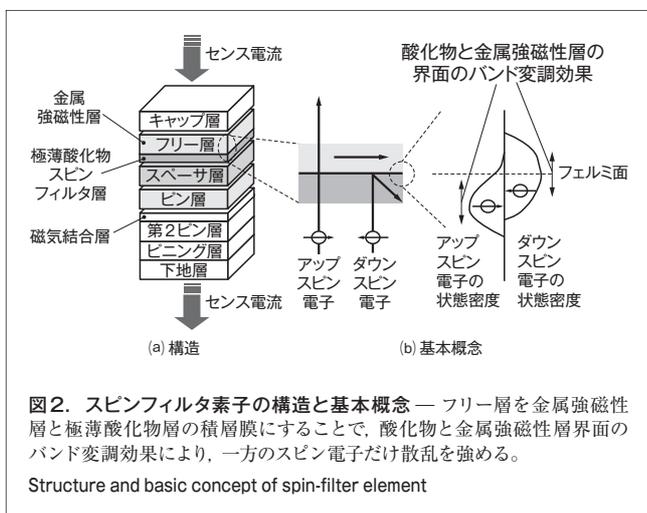
るため高速応答性の観点では望ましいが、これまでに報告されているMR変化率は低く、感度が低いことが課題になっている。

MR変化率を向上させる手段には大別して、スペーサ層の材料開発と、磁性層であるフリー層とピン層の材料開発の二つのアプローチがある。これまで当社は、スペーサ層として電流狭窄(きょうさく)型極薄酸化物層(CCP-NOL: Current-Confined-Path Nano-Oxide-Layer)を開発することによって、高MR変化率⁽²⁾⁻⁽⁴⁾と連続通電時の信頼性確保⁽⁵⁾を実現した。更に、水素イオン還元プロセスを用いてナノ電流パスの高純度化を図ることで⁽⁶⁾、いっそうのMR変化率向上を実現させた⁽⁷⁾。

一方、磁性層の材料開発も高MR変化率を得るためには重要なアプローチである。磁性層中の伝導電子は、アップスピンもしくはダウンスピンというスピンの方向の情報をもち、その散乱確率の比、すなわちスピン分極率が大きいほどMR変化率が大きくなる。近年、バルク物質においてアップスピン電子とダウンスピン電子の状態密度の完全分極が理論予測されているホイスラー合金を用いて、MR変化率の向上が報告されている^{(8), (9)}。しかし、ホイスラー合金で高MR変化率を得るには、理論予測されたバルク物質に品質を近づける必要があるため単結晶基板を用いる必要がある。多結晶膜による実験では、記録密度を更に高める狭ギャップ化に適した薄い磁性層で高MR変化率を実現したという報告はない。

これに対して当社は、極薄磁性膜特有の現象を利用して、人工薄膜により高スピン分極率を実現しようというまったく新しい概念によるアプローチを試みた。図2(a)に示すように、特殊な極薄酸化物層と従来の強磁性金属層との積層膜をフリー層として用いる。この極薄酸化物層をスピントラップ層と呼ぶ。このような積層膜に通電する素子をスピントラップ素子と呼び、MR変化率の向上をこの構造で実現する基本概念を次に述べる。

図2(b)に示すような1層程度の酸素の層と強磁性金属層の界面付近ではバンド変調効果が生ずる⁽¹⁰⁾ことから、このような



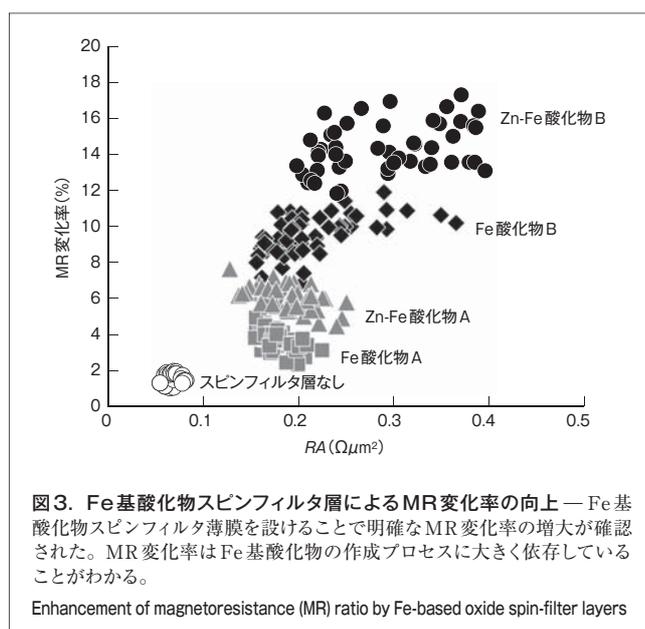
局所的な界面のバンド変調効果を利用してアップスピン電子とダウンスピン電子の状態密度又はフェルミ速度の差を増強し⁽¹¹⁾、一方のスピン電子だけの散乱を強めることができる。ここで、酸化物層が厚くなるとRAが増大するが、薄い酸化物層でバンド変調効果が期待されるため、RAの増大は最小限に抑えることができる。このような人工物質の構造では、バルク物質で高いスピン分極率が予測されていない酸化物や強磁性金属を母材として用いた場合でも、バルク物質のときの予測とは異なる高いスピン分極率が発現する可能性があると考えられる。更に、この概念では厚い磁性膜が必ずしも必要ではないため、狭ギャップ対応のヘッドに適した構造である。

3 スピントラップ素子によるMR変化率の増大

3.1 Fe基酸化物スピントラップ層によるMR変化率の増大

2章で述べたスピントラップ素子のMR変化率の増大を検証するため、Feを母材とした酸化物を作成し、スピントラップ層を形成した。

スピントラップ層の形成には、酸化物の母材となる金属層を成膜した後、表面酸化を行う方法を用いた。表面酸化には、酸化価数の制御性に優れているイオンビームアシスト酸化(IAO: Ion-Assisted Oxidation)⁽¹²⁾を用いた。IAOは、酸化処理時にアルゴン(Ar)イオンビームを照射し、そのエネルギーアシスト効果で熱安定性の高い酸化物層を形成する方法で、イオンビームの条件により酸化強度も制御できる。スピントラップ層の母材料として、Fe金属とZn-Fe合金金属の2種類を用い、イオンビーム条件を強酸化にしてFe酸化物AとZn-Fe酸化物A、及び条件を弱酸化にしてFe酸化物BとZn-Fe酸化物Bの4種類の試料を作成した。

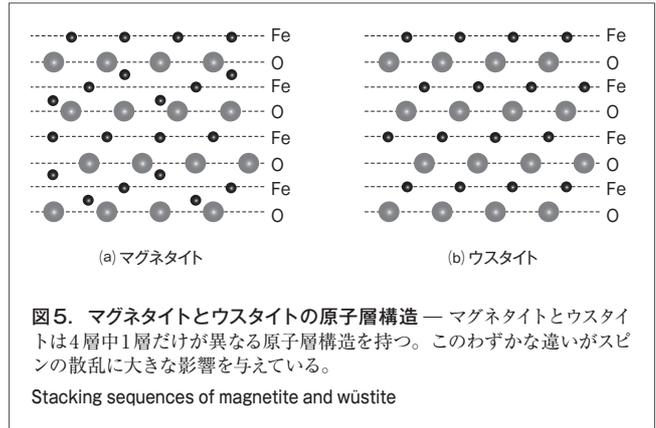
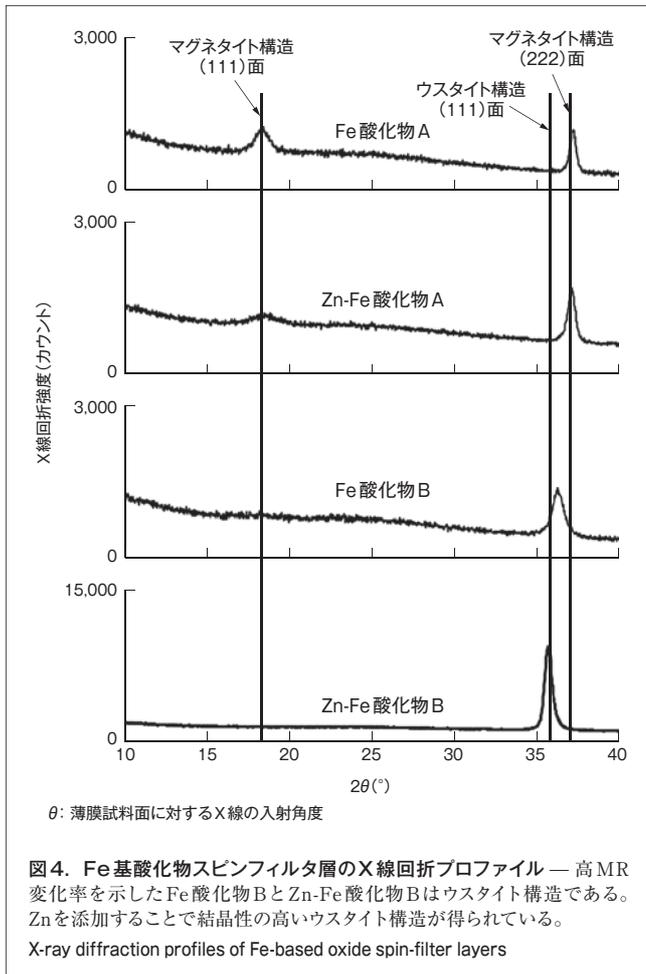


これら4種類のスピニフィルタ素子のMR変化率を図3に示す⁽¹⁾。参照例として示したスピニフィルタ層なしの結果と比べ、スピニフィルタ層を設けることで、明確なMR変化率の増大が確認された。また、MR変化率はスピニフィルタ層の形成プロセスに大きく依存しており、強酸化で作製したFe酸化物AのMR変化率は4%、弱酸化で作製したFe酸化物BのMR変化率は10%であり、弱酸化のほうが高いMR変化率を示す傾向が確認された。更に、強酸化のZn-Fe酸化物AのMR変化率は7%、弱酸化のZn-Fe酸化物BのMR変化率は15%であった。

これらの結果から、Fe酸化物とZn-Fe酸化物に共通して弱酸化のほうが高いMR変化率を示すこと、Fe酸化物にZnを含有させることによりMR変化率が大きく向上することがわかった。

3.2 スピニフィルタ層の結晶構造

前節で述べたようなスピニフィルタ層の形成プロセスや母材料によるMR変化率の違いは、スピニフィルタ層の構造の違いに由来すると考えられる。前節で作成した4種類のスピニフィルタ層について、X線回折測定により結晶構造を解析した結果を図4に示す⁽¹⁾。



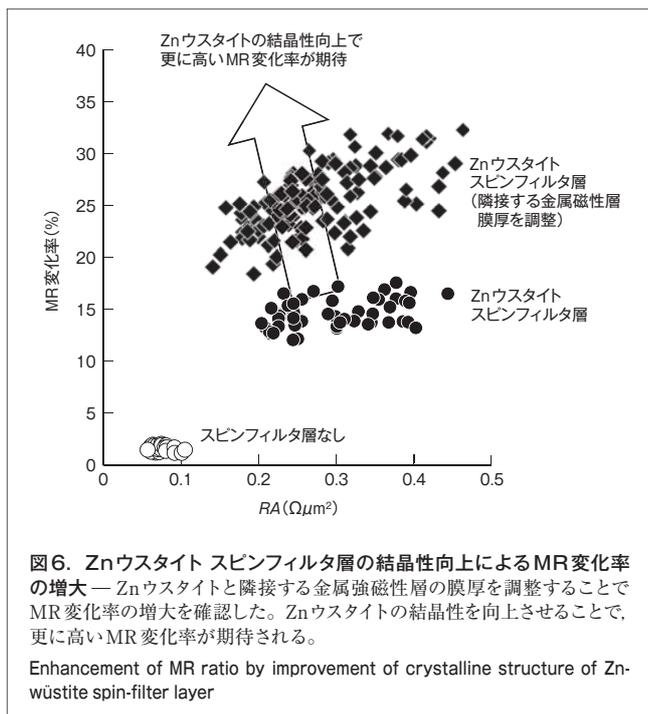
強酸化を行ったFe酸化物AとZn-Fe酸化物Aでは、マグネタイト (Fe_3O_4) 構造の (111) 面及び (222) 面のピークが確認された。一方、弱酸化を行ったFe酸化物BとZn-Fe酸化物Bでは、マグネタイト構造の (111) 面のピークは確認されず、ウスタイト (Fe_{1-x}O) 構造の (111) 面のピークが確認された。ウスタイトとマグネタイトはそれぞれ異なる酸素価数を持つFe酸化物であり、図4の結果から、酸化強度を変えることで異なる価数のFe基酸化物が形成されていることがわかる。

マグネタイト構造とウスタイト構造の原子層構造は、図5に示すように、4層の中で1層だけが異なる非常に近い構造をしており、これら二つの構造はその酸素含有量に応じて連続的に変化することが知られている⁽¹³⁾。この原子層構造のわずかな違いが、スピニフィルタ層におけるアップスピン電子とダウンスピン電子の状態密度又はフェルミ速度の差に大きな影響を与えており、ウスタイトが高いスピニフィルタ効果を発現したと考えられる。ウスタイトは、これまでスピントロニクスの研究ではまったく注目されていない材料であったが、スピニフィルタ層として用いることで、極薄膜で顕在化する界面でのスピニフィルタ効果を生かし、高スピニ分極材料として使用できることがわかった。

また、図3では、Fe酸化物Bの単純なウスタイトに比べZn-Fe酸化物BのZnウスタイトのほうが高いMR変化率を示している。図4では、Zn-Fe酸化物Bの (111) 面の回折強度がFe酸化物Bのそれよりも大きいことが確認されており、これらの結果からZnを添加することでウスタイトの結晶性が向上していることがわかった。

3.3 Znウスタイト スピニフィルタ層による更なるMR変化率の増大

前節では、Znウスタイトにより高いMR変化率が得られること、更にZnウスタイトの結晶性が高いほどMR変化率が高いことを確認した。そこで当社は、Znウスタイトの結晶性を更に向上させて、より高いMR変化率を得るための検討を行った。Znウスタイトに隣接する強磁性金属層の膜厚を調整することで作製したスピニフィルタ素子のMR変化率を測定した結果、



0.2 Ωμm²の低いRAにおいて26%の高いMR変化率を得ることに成功した⁽¹⁾ (図6)。この低RAにおける高MR変化率という特性からは、次世代の高記録密度HDDの磁気再生ヘッド用として高いポテンシャルを備えていると言える。

このMR変化率の増大は、隣接する強磁性金属層の膜厚を調整することで、Znウスタイトの結晶性を向上させたことに起因していると考えられる。今後、作成方法の改善でより高い結晶性のZnウスタイトを実現することができれば、更にMR変化率を向上させられると考える。

4 あとがき

スピントロニクス素子の材料として、これまでまったく注目されていなかったFe酸化物の一種であるウスタイトを極薄膜として用いることで、スピントロニクス効果が発現することを確認した。Znを添加したZnウスタイトでは、更にMR変化率が向上することを見いだした。

ウスタイトは、薄膜に適した新しい高スピン分極材料として今後のスピントロニクス発展に重要な技術であり、次世代の高記録密度HDD再生ヘッドだけでなく、新アプリケーションへの応用が期待される。

謝辞

この研究を進めるにあたり、東芝フェローシップ制度で来日中に、有益な議論をしていただいたA. D. Giddings博士に深く感謝いたします。

文献

- (1) Fuji, Y. et al. Enhancement of magnetoresistance by ultra-thin Zn wüstite layer. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 13, 2011, p.132103 - 132105.
- (2) 福澤英明 他. 電流狭窄型ナノオキシドレイヤーを用いたCPP スピンバルブ膜. *東芝レビュー*. **61**, 2, 2006, p.19 - 22.
- (3) Fukuzawa, H. et al. MR ratio enhancement by NOL current-confined-path structures in CPP spin valves. *IEEE Trans. Magn.* **40**, 4, 2004, p.2236 - 2238.
- (4) Fukuzawa, H. et al. Large magnetoresistance ratio of 10% by Fe₅₀Co₅₀ layers for current-confined-path current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance spin-valve films. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 8, 2005, p.082507 - 082509.
- (5) Fukuzawa, H. et al. CPP-GMR films with a current-confined-path nano-oxide layer (CCP-NOL). *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 5, 2007, p.1214 - 1220.
- (6) Yuasa, H. et al. Relation between magnetoresistance and nanostructure of current-perpendicular-to-plane giant-magnetoresistance film with current-confined-path nano-oxide layer. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 26, 2008, p.262509 - 262511.
- (7) Yuasa, H. et al. Enhancement of magnetoresistance by hydrogen ion treatment for current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistive films with a current-confined-path nano-oxide layer. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 11, 2010, p.112501 - 112503.
- (8) Iwase, T. et al. Large interface spin-asymmetry and magnetoresistance in fully epitaxial Co₂MnSi/Ag/Co₂MnSi current-perpendicular-to-plane magnetoresistive devices. *Appl. Phys. Exp.* **2**, 6, 2009, p.063003-01 - 063003-03.
- (9) Takahashi, Y. K. et al. Large magnetoresistance in current-perpendicular-to-plane pseudospin valve using a Co₂Fe(Ge_{0.5}Ga_{0.5}) Heusler alloy. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 18, 2011, p.152501 - 152503.
- (10) Tsymbal, E. Y. et al. Oxygen-induced positive spin polarization from Fe into the vacuum barrier. *J. Appl. Phys.* **87**, 9, 2000, p.5230 - 5232.
- (11) Mazin, I. I. How to define and calculate the degree of spin polarization in ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 7, 1999, p.1427 - 1430.
- (12) Fukuzawa, H. et al. Specular spin-valves with FeCo alloy by ion-assisted oxidation. *J. Appl. Phys.* **91**, 10, 2002, p.6684 - 6690.
- (13) Cho, H. S. et al. (Mn,Zn,Fe)_{1-x}O thin films showing ferromagnetic property deposited by ion beam sputtering. *J. Mater. Res.* **10**, 2, 1995, p.274 - 279.



藤 慶彦 FUJI Yoshihiko

研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー研究主務。磁性薄膜及びスピントロニクスデバイスの研究・開発に従事。日本磁気学会会員。Storage Materials and Devices Lab.



湯浅 裕美 YUASA Hiromi, Ph.D.

研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー研究主務、博士(理学)。磁性薄膜及びスピントロニクスデバイスの研究・開発に従事。日本磁気学会、日本物理学会、応用物理学会、IEEE会員。Storage Materials and Devices Lab.



福澤 英明 FUKUZAWA Hideaki, Ph.D.

研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー主任研究員、博士(工学)。磁性薄膜及びスピントロニクスデバイスの研究・開発に従事。日本磁気学会、日本金属学会、応用物理学会、IEEE会員。Storage Materials and Devices Lab.