論
Paper
説

NiO/CoFeB/Cu/CoFeBスピンバルブ膜の巨大磁気抵抗効果に与える B 濃度の影響

神保睦子*1, 栗田淳一*2, 榊原邦人*2, 後藤俊幸*2

Influence of B Concentrations on Giant Magnetoresistance Effect in NiO/CoFeB/Cu/CoFeB Spin valves

Mutsuko Jimbo, Jun-ichi Kurita, Kunihiro Sakakibara, and Toshiyuki Goto

Synopsis

The giant magnetoresistance effect has been investigated for NiO/CoFeB/Cu/CoFeB spin valves with different B concentrations. An unidirectional anisotropy was obtained when NiO thickness was 50nm. A dependence of MR ratio, resistivity and change of resistivity on CoFeB thickness was different for B contents. In spin valves with B 7at%, MR ratio increased with decreasing CoFeB thickness, while in films with B 3at%, MR ratio had a peak at CoFeB thickness of about 4nm thick. This reason is thought that an electron mean free path of CoFeB alloys is different.

1. はじめに

近年の磁性薄膜におけるトピックスとして、巨大磁気抵抗効果（GMR効果）に関する研究が精力的になされてきた。特に、磁気記録の高密度化とあいまって高感度再生ヘッドとしての可能性が高く評価され、GMR効果が発見¹⁾されてから約十年でGMRヘッドが実用化されることとなった。

現在実用化の進んでいるGMRヘッドに用いられている膜構造は、スピンバルブ膜²⁾と呼ばれている構造である。スピンバルブ膜は、磁化が自由に動けるフリー層と固定されているピン層からなり、ピン層は反強磁性層からの交換結合により磁化のピン止めが行われている。磁性層には主にNiFeなどの軟磁性材料が用いられ、磁気抵抗変化率（MR比）を上げるために、薄いCo層を挿入す

る場合も多い。反強磁性層は種々提案されているが、すべての条件を満足する材料が得られていないのが現状である。特性的には、まだ向上の余地があると思われ、より大きなMR比、より高い磁界感度が達成されれば、応用上有利となる。

CoFe合金に、Bを添加していくと結晶質からアモルファスへと変化する。アモルファス軟磁性膜は、結晶質軟磁性膜よりも軟磁気特性に優れており^{3),4)}、アモルファス膜を利用できれば、更にGMRの高感度化の可能性が考えられる。既に、CoFeB/Cu/CoやCoFeB/Cu/CoFeBサンドイッチ膜において、大きなMR比が得られ、さらに耐熱性の良いことも報告されている^{5),6)}。そこで、B組成を変化させたスピンバルブ膜を作製し、一方向異方性の可能性やGMRのB組成依存性について検討を行ったので、その結果を紹介する。

1998年5月21日受付

* 1 大同工業大学, 工博 (Dr., Eng., Daido Inst. of Technology), * 2 大同工業大学(Daido Inst. of Technology)

2. 実験方法

試料はマグネトロン・スパッタ装置を用いてスライドガラス基板上に作製した。4 × 10⁻⁷Torr以下に排気後10mTorrのAr圧で、磁性層としてCoFeBを、反強磁性層としてNiOを用い、CoFeBとNiOはRFで、CuはDCで製膜した。積層順は基板の上にNiO、CoFeB、Cu、CoFeBとし、適宜それぞれの膜厚を変化させ、最後に保護膜としてNiOを3nm積層した。蒸着速度はCoFeB、Cuとも約0.2 nm/sであり、CoFeBの作製時には約80 Oeの磁界を印加した。CoFeBターゲットはCo₉₀Fe₁₀上にBのチップを置いた複合ターゲットである。CoFeBの組成はBチップの数により調整し、3at%、7at%程度になるようにした。膜厚約200nmの各々の単層膜のX線回折パターンをFig.1に示す。Fig.1中のB組成は試料中の3点のEPMAの結果の平均

値で概数である。3at%では、fcc(111)のピークが見られるが、7at%ではブロードなパターンになっているの分かる。

また、GMRの耐熱性を調べるために熱処理を約300 Oeの磁界中で、150℃、一時間行った。熱処理の温度は、NiOによる磁化のピン止めがはずれない温度から決定した。膜組成はEPMAで、膜構造はX線回折装置(Cu-K線)によって評価した。磁気特性はVSMで、磁気抵抗効果は直流四端子法により、すべて室温で測定した。

3. 実験結果と検討

3.1 一方向異方性のNiO層厚依存性

反強磁性層NiOの厚さを変えた時のMRカーブをFig.2に示す。CoFeBのB組成は7at%で、Fig.1でアモルファスとなっている組成である。膜構成はNiO(20 ~

Fig. 2. MR curves for glass/NiO(t nm)/CoFeB(2

50nm)/CoFeB(2nm)/Cu(2.5nm)/CoFeB(3nm)/NiO(3nm)で、図中に挿入している。MR比を測定するときの最大印加磁界は約350 Oeと少し低めであったために、50nmの膜ではフルループを得ることができなかった。しかし、どの膜においても5%程度のMR比が得られている。NiO層の膜厚が厚くなるとフリー層とピン層の磁化方向が反平行状態になっている部分が多くなり、ピン層の立ち下がり磁界が大きくなるのがわかる。膜厚が50nmになるとMRカーブは非対称になり、作製したままの状態で一方向異方性が出現することが分かる。一方向異方性の出現する

NiOの膜厚はNiO/NiFe系のスピンバルブ膜で得られる結果⁷⁾とほぼ同じである。

3.2 MR比のフリー層厚依存性

前節で得られた結果を基に、NiO層を50nmとして、フリー層の膜厚を変化させた時のMRカーブをFig.3に示す。CoFeBのB組成は7at%で、膜構成は

Fig. 3. MR curves for

NiO(50nm)/CoFeB(2nm)/Cu(2.5nm)/CoFeB(2~8nm)/NiO(3nm)である。フリー層厚が2nmの膜では不完全であるが、ほぼすべての膜で一方向異方性が見られるのがわかる。MRカーブは、零磁界からシフトし、左右非対称となっている。フリー層の厚さが薄い2, 3nmの時に、5%程度の大きなMR比が得られ、厚くなるにつれ

てMR比の値は急激に小さくなっている。Fig.3の膜を150℃で熱処理した後のMRカーブをFig.4に示す。熱処

Fig. 4. MR curves for glass/NiO(50nm)/CoFeB(2nm)/Cu(2.5nm)/CoFeB(t nm)/NiO(3 nm) spin valves after

理後MR比はすべての膜で2%程度大きくなり、最大で7.4%が得られている。しかし、ピン層のたち下がり磁界が低下しており、これは熱により、反強磁性層による強磁性層の磁化のピンニングが弱くなったためだと考えられる。GMRに関わる部分の熱安定性は優れているため、ピンニングの強い反強磁性材料を用いれば、良好なMR特性が得られる可能性がある。

3.3 GMRのB組成依存性

Fig.5, Fig.6にB組成の異なるスピンバルブ膜のMR比、抵抗率と抵抗率の変化分のフリー層厚(CoFeB層厚)依存性を示す。Fig.5はB組成7at%で、Fig.1のX線回折パターンではピークがブロードになりアモルファスライクになっていると思われるもの、Fig.6はB組成3at%で、結晶となっているものである。両者とも作製したままの状態と、熱処理後の測定結果を示してある。作製したままの状態と熱処理後の結果を比較すると、両者ともMR比とは熱処理により増加し、は低下しており、B組成による違いはみられない。しかし、Fig.5とFig.6を比

Fig. 5. Dependence of MR ratio, ρ , and $\Delta\rho$ on $(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{93}\text{B}_7$ thickness for $\text{NiO}(50\text{nm})/\text{CoFeB}(2\text{ nm})/\text{Cu}(2.5\text{ nm})/\text{CoFeB}(t)$

較すると、MR比、 ρ 、 $\Delta\rho$ のCoFeB層厚依存性がB組成の違いにより異なっているのが分かる。B組成7at%では、MR比や ρ がCoFeB層厚が薄いほど大きな値が得られ、層厚が厚くなるにつれて急激に小さくなっている。それに対して、B組成3at%では比較的広い膜厚範囲で大きなMR比が得られ、最大値も4nmと厚いほうにシフトしている。 ρ はB組成7at%ではCoFeBの膜厚が厚くなるにつれて、単調に増加する傾向にあるが、3at%ではあまり

Fig. 6. Dependence of MR ratio, ρ , and $\Delta\rho$ on $(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{97}\text{B}_3$ thickness for $\text{NiO}(50\text{nm})/\text{CoFeB}(2\text{ nm})/\text{Cu}(2.5\text{ nm})/\text{CoFeB}(t)$

変化はみられない。これらのCoFeB層厚依存性の違いは3at%では結晶質であり、7at%ではアモルファスであるため両者の抵抗率が異なる、すなわち電子の平均自由行程が異なるためであると考えられる。すなわち、結晶質に比べてアモルファスでは電子の平均自由行程が短いために、磁性層のより薄いところで大きなGMRが出現しているといえる。

4 . ま と め

NiO/CoFeB/Cu/CoFeBスピンバルブ膜において，一方向異方性の出現とB組成を変えたときのGMRを検討した．一方向異方性はNiO/NiFe系と同程度のNiO膜厚で得られることが分かった．また，B組成を変えたとき，GMRのフリー層厚依存性が異なることを示した．磁性層が結晶質の場合には，4nm付近でピークを持ち，アモルファスの場合には薄くなるほど大きなMR比が得られ，厚くなると急激に小さくなることが分かった．今後の記録密度の狭トラック化にはヘッド膜厚がより薄くなることが要求され，そのためにはアモルファス，あるいはアモルファス・ライクの電子の平均自由行程の短い材料が有利であるということを示唆していると考えられる．

5 . 謝 辞

本研究を行うにあたり，EPMAの測定をしていただいた大同特殊鋼（株）技術開発研究所 特殊鋼研究部 坂貴氏（現，大同工業大学教授），田所英二氏に感謝致します．

（ 文 献 ）

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: Phys. rev. Lett., **61**(1988),2472
- 2) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart and D. R. Wilhoit: J. Appl. Phys., **69**(1991), 4774
- 3) N. Heiman, R. D. Hempstead and N. Kazama: J. Appl. Phys., **49**(1979), 5663
- 4) R. C. O'Handley, R. Hasegawa, R. Ray and C. P. Chou: Appl. Phys. Lett., **29**(1976), 330
- 5) M. Jimbo, K. Komiyama and S. Tsunashima: J. Appl. Phys., **79**(1996), 6237
- 6) M. Jimbo, K. Komiyama, Y. Shirota, Y. Fujiwara, S. Tsunashima and M. Matsuura: J. Magn. Magn. Mater., **165**(1997), 308
- 7) S. Soeya, S. Tadokoro, T. Imagawa and M. Fuyama: J. Appl. Phys., **74**(1993), 6297