直線の MR 変化を示す 3 元系人工格子の設計と耐熱性

MR Properties and Thermal Stabilities of Cu/Co/Cu/NiFe Multilayers

宮内大助・荒木 悟・成宮義和

TDK(株)開発研究所, 市川市東大和田 2-15-7 (〒272)

D. Miyauchi, S. Araki and Y. Narumiya

R & D Center, TDK Corp., 2-15-7, Higashi Owada, Ichikawa, Chiba 272

Multilayers of Cu/Co/Cu/NiFe prepared by evaporation in an ultrahigh vacuum showed induced ferromagnetism and giant MR properties. The slope, the linear region of the MR profile at around zero field, is sensitive to the coercive force and squareness ratio of magnetization of the NiFe layers. The maximum slope was 0.41%/Oe for Cr(50Å) [Cu(50Å)-Co(10Å)-Cu(50Å)-NiFe(15Å)] $\times$ 10. The annealing temperature dependence of the slope was due to the interdiffusion of NiFe and Cu layers. Improved thermal stability was realized by the use of thicker NiFe layers.

Key words: Cu/Co/Cu/NiFe multilayers, magnetoresistance, induced ferrimagnetism, thermal stability

1. はじめに

Fe/Cr 人工格子の巨大磁気抵抗 (MR) 効果¹⁾が発見されて以来, Co/Cu²⁾ や Co/Ag³⁾ のような 2 元系人工格子, また低磁場での巨大 MR 効果を得ることを目的として, CoFe/Cu⁴⁾, NiFe/Cu⁵⁾ などの 2 元系や Co/Cu/NiFe⁶⁾, NiFeCo/Cu/Co⁷⁾ などの 3 元系人工格子の研究が活発になされるようになった。その中で, 保磁力 H_c の異なる 2 種類の磁性層間に厚い Cu 中間層をはさみ, 磁化過程のある磁場範囲でスピンの反平行状態を実現する Cu/Co/Cu/NiFe 3 元系人工格子は数十 Oe の弱い磁場で室温において 10% 程度の巨大 MR 効果を示すことにより, デバイスなどへの応用が期待されている^{6), 7)}。我々はこの 3 元系人工格子 Cu/Co/Cu/NiFe の MR 曲線において, 零磁場近傍で得られる直線領域に注目し, その直線領域の磁場幅および“傾き”の大きさについて磁性層の磁化の角型比の影響を中心に検討した。

また, 人工格子は非常に薄い層を積層した構造であるため, その熱的安定性は重要な問題となる。“傾き”の大きさと MR 変化率に及ぼす熱処理の影響についても併せて検討した。さらに磁場中蒸着による NiFe 層への一

軸異方性の付与を試み, 磁化曲線のヒステリシスの低減と零磁場近傍における MR 曲線の可逆的变化, 及び直線領域の確保を検討した。

2. 実験方法

MBE 装置による超高真空多元蒸着法で 2 元系人工格子 NiFe/Cu, および 3 元系人工格子 Cu/Co/Cu/NiFe をガラス基板上に作製した。NiFe 蒸着膜の組成は Ni: Fe=81:19 (at%), 典型的な成膜条件は, 到達圧力 4×10^{-11} Torr, 蒸着中圧力 8×10^{-10} Torr である。蒸着速度は $0.2 \sim 0.5 \text{ Å/s}$ とし, 繰り返し回数は主に 10 回とした。なお, すべての試料に対して下地層として Cr 50 Å を形成した。成膜は主に無磁場中で行ったが, 一部の試料は 180 Oe 程度の磁場中蒸着とした。

構造解析は X 線回折, 磁気特性は VSM により室温にて評価した。磁気抵抗変化率の測定は $0.5 \times 10 \text{ mm}^2$ の試料に 300 Oe までの磁界を印加し, 室温において 4 端子法により行った。熱処理は 10^{-5} Torr 台の真空中, 同一試料について 150°C, 250°C, 350°C の順に 2 時間ずつ行った。

3. 実験結果と検討

3.1 MR 変化の Cu 層厚依存性

Fig. 1 に 3 元系人工格子 Cu/Co/Cu/NiFe の MR 曲線概念図を示す。同図のように MR 曲線の直線部分の磁場幅; ΔH , 磁場中心; H_0 とその傾き; $\Delta MR / \Delta H$ を定義する。MR 変化率は Cu 層厚が 40 Å 程度と薄い方が大きくなるが, 直線領域の“傾き”は小さく H_0 が大きくなるという傾向が認められた。ここで MR 変化率は $\Delta \rho = (\rho - \rho_s) / \rho_s$ で定義する (ρ は比抵抗の最大値, ρ_s は磁場を 300 Oe 印加したときの比抵抗)。両磁性層厚を 20 Å としたとき, Cu 層厚は 50 Å 付近で最も大きな“傾き”が得られた。MR 変化率と“傾き”の大きさは直接対応していないが, “傾き”は NiFe 層と Co 層の磁化反転の開始磁場のずれを直接反映する物理量であり, スピンが

Fig. 1 Schematic diagram of the MR slope.

反平行の状態での電子の散乱を示すMR変化率とは異なったCu層厚依存性を示したと考えられる。また、スパッタ法や通常の高真空蒸着法ではCuが80Å程度でMR変化率が最大になっているが⁶⁾、我々の超高真空蒸着法による成膜では山本らの報告⁶⁾と同様の結果が得られた。これは成膜方法の違いにより、人工格子の微視的界面構造に平滑性、拡散性などの差異が生じたためと考えられる。以降ではCu層厚が50Åの場合について述べる。

3.2 MR変化のNiFe層厚依存性

零磁場近傍におけるMR曲線の立ち上がりはNiFe層の磁化反転でスピンの反平行状態を創出することによって規定される。そこでNiFe層の磁気特性、特に磁化の角型比の“傾き”に与える影響を明確にするために、3元系人工格子[Cu(50)-Co(10)-Cu(50)-NiFe(X)]×10のMR曲線をFig. 2(A), (B)に、また、これに対する2元系人工格子[Cu(50)-NiFe(X)]×20の磁化曲線をそれぞれFig. 2(C), (D)に示す。2元系の磁化の角型比は層厚(X)に依存しており、10Åの場合は負の磁場から磁化反転が始まっている(Fig. 2C)。その結果、NiFe 10Åの3元系人工格子ではMR曲線は負の磁場で立ち上がっている(Fig. 2A)。一方、NiFe 20Åの場合、NiFe層の磁化の角型比は~1(Fig. 2D)で、MR曲線も正の磁場で立ち上がっており、 H_0 は10 Oeと大きい(Fig. 2B)。このように3元系のMR曲線の H_0 と2元系のNiFe層の磁化曲線は直接対応付けることができる。そこでMR曲線の“傾き”の増大を図るためにNiFe層の磁気特性、特に磁化の角型比をその層厚によって変化させた。ここでCo層の磁気特性はその層厚が変わっても零磁場近傍では大きく変化しないので10Åと固定した。“傾き”、 H_0 、 ΔH とNiFe層厚との関係をまとめてFig. 3に示す。NiFe層厚の増加につれて H_0 および ΔH が大きくなることが確認される。一方、“傾き”はNiFe層が15Åのときに最大値0.41%/Oeを示す。この理由については2点考

Fig. 2 MR curves (A, B) for Cr(50)[Cu(50)-Co(10)-Cu(50)-NiFe(X)]×10 and magnetization curves (C, D) for Cr(50)[Cu(50)-NiFe(X)]×20.

Fig. 3 Resolution of the MR slope as a function of the NiFe layer thickness for Cr(50)[Cu(50)-Co(10)-Cu(50)-NiFe(X)]×10.

られる。一つはCo層とNiFe層それぞれの層の磁化の総量が、層厚を10Å, 15Åとしたことにより同程度となり、その結果電子が最も効率良くスピン依存散乱を受けているという点である。もう一点としてはCo-NiFe層間の磁氣的相互作用の影響が考えられる。今まで3元系は層間での磁気結合が非磁性金属層によって断ち切られた非結合型であると言われていた⁶⁾。しかし我々の結果ではCo層厚およびCu中間層厚を一定にしておいてNiFe層厚を厚くするとCo層の磁化が飽和する磁場 H_c および H_0 は低磁場側にシフトした。NiFe層厚が厚い場合にはCo層との磁氣的相互作用が大きくなりNiFe層独立の磁化反転が困難になったものと考えられる。より詳細な解析が必要であるが、この実験事実は層間での磁

Fig. 4 Correlation between ΔH and $\Delta MR/\Delta H$ for $\text{Cr}(50)[\text{Cu}(50)\text{-Co}(X)\text{-Cu}(50)\text{-NiFe}(Y)] \times 10$.

Fig. 5 Change in X-ray diffraction patterns in the annealing process.

気的相互作用の存在を示唆していると考えている。これらのように NiFe 層の磁化の角型比、あるいは層間での磁気的相互作用、散乱因子などを併せ検討することによって MR 曲線の“傾き”を増大させることも可能である。

3.3 磁場幅と傾き

Fig. 4 に一つの設計指針として、Cu 中間層厚 50Å の場合の ΔH と“傾き”の大きさの関係を示す。この図はさまざまな Co, NiFe 層厚のデータを含んでいるが、それにもかかわらず ΔH と“傾き”の間には一定の相関が認められる。同図から“傾き”を大きくとるためには直線領域の磁場幅が狭くなってしまうことがわかる。より大きな傾きを得るためには、NiFe 層のソフト性の改善およびハード層である Co 層の角型比 M_r/M_s を大きくすることが重要である。

3.4 MR 特性の熱処理の影響

Fig. 5 に 350°C, 2 時間の熱処理前後の小角領域の X 線回折パターンを示す。熱処理後でも明確な回折ピーク

Fig. 6 Change in MR properties and magnetization in the annealing process.

Fig. 7 Thermal stabilities of soft giant MR multilayers.

が確認される。また、その回折ピーク位置および半値幅はおおよそ一致しており、人工格子の積層周期には差は認められない。

Fig. 6(a) には $\Delta\rho, \rho_s$ それぞれの熱処理による変化を示す。NiFe 層厚が 10Å の場合、 ρ_s は熱処理による影響をほとんど受けないが $\Delta\rho$ が著しく減少している。また、Fig. 6(b) に示すように磁化 M の減少も著しい。ここで、同図の M_s はバルク値から計算した飽和磁化を示す。Fig. 7 に熱処理による“傾き”の変化を示す。NiFe 層厚が 10Å の場合、150°C, 2 h の熱処理では MR 特性に変化は認められないが、250°C, 350°C の熱処理後に“傾き”は急激に減少している。MR 変化率も熱処理前の

Fig. 8 Magnetization curve (a) for Cr(50)[Cu(50)-NiFe(10)] $\times$ 20 and MR profiles (b) for Cr(50)[Cu(50)-Co(10)-Cu(50)-NiFe(10)] $\times$ 10 deposited in a field of about 180 Oe.

5.1%が350℃の熱処理後には2.6%まで低下した。この3元系においては、物理的積層周期が変化するほどの拡散は起こっていないが、特に固溶系であるCuとNi原子において界面での原子オーダーの拡散が生じていると考えられる。その結果NiFe層の組成敏感な特性である磁気的ソフト性が失われ、スピンの反平行状態が十分に実現されなくなり、 $\Delta\mu$ が低下したと考えられる。したがって、耐熱性のキープポイントはNiFe層の磁気特性の劣化を防ぐことにあるといえる。NiFeの場合、その層厚が厚いほど磁気的ソフト性が安定する。つまり、熱処理によっても拡散の影響を受けない純粋なNiFe層の確保が可能となる。Fig. 6, 7に示すようにNiFeの層厚を厚く設計した場合に熱処理による“傾き”および $\Delta\mu$, M の劣下の少ない人工格子が得られた。熱処理による“傾き”の減少はMR変化率の減少よりも著しいものであったが、“傾き”はNiFe層の磁化反転と直接対応したものであるので、特にNiFe層の熱処理による特性変化に敏感に影響を受けるものといえる。

3.5 磁場中蒸着の効果

Fig. 8(a)に180 Oe程度の磁場を印加して成膜した2元系人工格子[Cu(50)-NiFe(10)] $\times$ 20の磁場印加方向と直角方向の磁化曲線を示す。Fig. 2に示したように無磁場中で蒸着した場合その H_c は7 Oeであったが、磁場中蒸着により1 Oeまで小さくすることができた。磁化曲

線の形状は印加磁場方向と、それに直角方向で若干の違いはあるが、 H_c は膜内面で等方的であった。印加磁場の効果により界面付近での不安定な磁化成分が減少し、NiFe層の磁気的ソフト性が改善されたと考えているが、詳細は検討の必要がある。これに対応させて3元系人工格子[Cu(50)-Co(10)-Cu(50)-NiFe(10)] $\times$ 10のMR曲線をFig. 8(b)に示す。MR曲線は2元系人工格子の磁気特性に直接対応しており、零磁場を中心として対称的なMR曲線が得られた。また、同図は ± 10 Oeの範囲を5往復したものであるが、この範囲内においてはNiFe層の磁化反転のみによるMR曲線を示しており、そのヒステリシスもNiFeの $H_c=1$ Oe程度と大幅な特性改善が可能となった。“傾き”は0.30%/Oe、MR変化率は5.7%、 ΔH はおおよそ8 Oeと無磁場中蒸着の場合に比べてやや大きな値が得られている。今後、NiFe層のさらなる H_c の低下などが要求される。

4. ま と め

NiFe層の磁化の角型比によってMR曲線の直線領域の位置の制御が可能であり、任意のMR曲線が設計できた。直線領域の磁場幅とその“傾き”には一定の相関があり、“傾き”を大きく取るためには直線領域は狭くなる傾向が認められた。また、NiFe層の層厚を厚くすることによって磁気特性、特に磁化の角型比の劣化を防ぐことが可能となり、その結果耐熱性が改善された。磁場中蒸着によってNiFe層の H_c が低減され、3元系人工格子の可逆的なMR曲線を実現できた。

文 献

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friedrich and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- 2) D. H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. Pratt, Jr., R. Laloe and S. Lequien: *J. Magn. Magn. Mat.*, **94**, L1 (1991).
- 3) S. Araki, Y. Yasui and Y. Narumiya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 2827 (1991).
- 4) Y. Saito and K. Inomata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1733 (1991).
- 5) R. Nakatani, T. Dei, T. Kobayashi and Y. Sugita: *IEEE Trans. Magn.*, **28**, 2668 (1992).
- 6) H. Yamamoto, T. Okuyama, H. Dohnomae and T. Shinjo: *J. Magn. Magn. Mat.*, **99**, 243 (1991).
- 7) H. Sakakima and M. Satomi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L484 (1992).
- 8) Y. Hosoe, K. Hoshino, S. Tsunashima, S. Uchiyama and R. Imura: *IEEE Trans. Magn.*, **28**, 2665 (1992).

1992年11月17日受理, 1993年2月2日採録