CoFe/Cu スピンバルブ膜の巨大 MR 効果

Giant MR of CoFe/Cu Spin-Valves

上口裕三・岩崎仁志・橋本 進・澤邊厚仁・佐橋政司

(株)東芝 研究開発センター, 川崎市幸区小向東芝町 1 (〒210)

Y. Kamiguchi, H. Iwasaki, S. Hashimoto, A. Sawabe and M. Sahashi

Toshiba Corporation, R & D Center, Saiwai-ku, Kawasaki 210

Co₉₀Fe₁₀/Cu spin-valve structures were prepared by the RF and DC magnetron sputtering methods. X-ray diffraction data showed that the spin-valves on a sapphire substrate exhibited good fcc (111) preferred orientations. The maximum value of $\Delta\rho/\rho_0$ was 11%, which was larger than that obtained for Co/Cu spin-valve structures.

Key words: magnetoresistance, spin-valve structure, CoFe, FeMn, multilayer, thin film

1. はじめに

スピンバルブ膜とは強磁性層/非磁性層/強磁性層サンドイッチ膜の、片方の強磁性層に反強磁性層を用いて一方異方性を付与した膜で、強磁性層間の交換結合を使わずに磁化の反平行状態を作れるため、巨大磁気抵抗効果 (GMR) と軟磁気特性の共存を実現することができる^{1)~6)}。しかしスピンバルブ膜として最大の GMR が報告されている Co/Cu スピンバルブ膜³⁾ (室温で抵抗変化率 9%) では、Co の大きな保磁力のため軟磁気特性のよい膜は得られていない。そこで現在我々は (111) 面高配向 Co₉₀Fe₁₀/Cu スピンバルブ膜に次の点から着目して研究を進めている。(1) Co₉₀Fe₁₀ 合金は零磁歪組成合金であり (111) 面高配向化により膜面内での結晶磁気異方性を小さくし優れた軟磁気特性を得られる可能性がある。(2) Co₉₀Fe₁₀/Cu 人工格子膜の GMR は同程度の結晶性を持った Co/Cu 人工格子膜より大きく⁷⁾スピンバルブ膜でも高 GMR 化を実現できる可能性がある。

今回は主にサファイア基板上に作製した (111) 面高配向 Co₉₀Fe₁₀/Cu スピンバルブ膜の結晶構造と GMR 特性について調べたので報告する。

2. 実験方法

試料は Co₉₀Fe₁₀ 層と Fe₅₀Mn₅₀ 層を RF マグネトロンスパッタ法により、Cu 層を DC マグネトロンスパッタ法により作製した。(111) 面高配向化を実現するために

サファイア C 面基板を用いた。構造は Co₉₀Fe₁₀(d_{CoFe} Å)/Cu(22 Å)/Co₉₀Fe₁₀(d_{CoFe} Å)/Fe₅₀Mn₅₀(150 Å) とし、GMR 特性の磁性膜厚依存性を調べるために d_{CoFe} を 8 Å から 100 Å まで変化させた一連の試料を作製した。膜構造は X 線ディフラクトメーター (Cu-K α 線) を用いて測定し、磁気特性は VSM により、GMR は室温で直流 4 端子法を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 結晶構造

Fig. 1 に作製した $d_{\text{CoFe}}=47$ Å の試料の、fcc(111) ピーク近傍の XRD プロファイルを示した。強いピークが観測されており作製したスピンバルブ膜は全体に fcc 構造をもち (111) 配向していることがわかった。しかし得られた XRD プロファイルは単純な各層のピークの足し合わせにはなっておらず、積層構造に基づくと思われる特徴的なピークが得られている。便宜的にメインピークを 0 とし、より広角側のピークに 1, 2, より低角側のピークに -1 という番号をつけておく。

このような XRD プロファイルが積層構造に基づいていることを明らかにするため、スピンバルブ構造の XRD プロファイルの計算を行い実験結果との比較を行った。計算は次のように行った。まず各層は全て fcc 結晶構造を持ち理想的に (111) 面配向をしていてと仮定した。そうするとスピンバルブ構造は原子面の 1 次元積層構造と考えることができるため、各原子面の座標と各原子面での原子密度を定義すると次式によって X 線回折強度 I を求めることができる。

$$I(K) \propto C(K) |F(K)|^2$$

ここで K は散乱ベクトルである。 $C(K)$ は補正因子だが今回の計算では簡単に 1 とした。 $F(K)$ はスピンバルブ構造因子であり次式で表される。

$$F(K) = \sum_{k=1}^N \left\{ \sum_i n_k^i f_i(K) \right\} \exp(iKz_k)$$

ここで n_k^i は k 番目の原子層での i (i は Co, Fe, Mn, Cu

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the CoFe/Cu spin valve with $d_{\text{CoFe}} = 47 \text{ \AA}$.

Fig. 2 Calculated X-ray diffraction pattern of the CoFe/Cu spin valve with $d_{\text{CoFe}} = 50 \text{ \AA}$, $d_{\text{Cu}} = 22 \text{ \AA}$, and $d_{\text{FeMn}} = 126 \text{ \AA}$.

を表す) 原子の面密度, $f_i(K)$ は i 原子の原子散乱因子, z_k は k 番目の原子層の位置を表す. k についての和はスピバルブ構造全体についてとり, i についての和は Co, Fe, Mn, Cu についてとる.

Fig. 2 に計算結果を示す. ここでは格子定数としてバルク値 ($\text{CoFe} = 3.550 \text{ \AA}$, $\text{Cu} = 3.615 \text{ \AA}$, $\text{FeMn} = 3.634 \text{ \AA}$) を用い, シャープな界面を考え, 格子面間隔の揺らぎのない単結晶的モデルを仮定し, $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ を 21 原子層, Cu を 9 原子層, $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ を 52 原子層 ($d_{\text{CoFe}} = 50 \text{ \AA}$, $d_{\text{Cu}} = 22 \text{ \AA}$, $d_{\text{FeMn}} = 126 \text{ \AA}$ に相当) として計算した. 実験で得られていた XRD プロファイルが全体に良く再現されているのが分かる. 実験結果の方が少し半値幅が大きいが, 全体に良く一致しており, サファイア基板上に作製した試料は面垂直方向にはコヒーレンシーの良好な構造を持っていることが推測できる.

ただし計算では $d_{\text{FeMn}} = 126 \text{ \AA}$ とし $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ 層の厚さを実際の厚さよりも薄くしたが, これは実際の厚さを用いて計算を行うとピーク形状の一致が悪くなるためである. このことは実際の試料では $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ の表面層が $24 \text{ \AA}$ 程度酸化しているためだと考えられるが, 詳細な解析は現在進めている.

さらに計算から次のことが明らかになった. (a) 1 は $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層の回折ピーク. (b) -1 は $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ 層の回折

Fig. 3 Magnetic hysteresis loop of the CoFe/Cu spin valve with $d_{\text{CoFe}} = 40 \text{ \AA}$.

Fig. 4 Magnetoresistance loop of the CoFe/Cu spin valve with $d_{\text{CoFe}} = 40 \text{ \AA}$.

ピーク. (c) 0 は主に $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層と $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ 層の干渉によって生じた回折ピーク. (d) 2 は主に二つの $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層の間の干渉によって生じた回折ピーク.

以上の結果に基づき 1 のピークから $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ の格子面間隔をもとめると全体にバルクの場合の格子間隔よりやや小さくなっているのが分かった. この原因としてはサファイア基板若しくは Cu 中間層との間で, 面内の引張応力がかかっていることが考えられる.

3.2 GMR 特性

Fig. 3 に代表的な MH 曲線を, Fig. 4 に対応する GMR 曲線を示す. MR 変化率は両磁性層の磁化が平行になっているときの比抵抗を ρ_0 として $(\rho(H) - \rho_0) / \rho_0$ で定義した. 外部磁場は $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ 層に接している $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層が一方向異方性により磁化を固着されている方向にかけ, 一方向異方性と平行のときを負と定義し, 反平行のときを正と定義した. 負の外部磁場では, 両磁性層の磁化は平行になり MR 変化量は 0 になっている. 一方, 小さな正の磁場では自由な $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層の磁化だけが磁場方向に向くため両層の磁化が反平行になり MR 変化量が最大になっている. MH 曲線と MR 曲線に

Fig. 5 Dependence on d_{CoFe} of the magnetoresistance ratio. The solid line is the calculated dependence of the magnetoresistance ratio.

ヒステリシスの差が見られているがこれは試料形状の差、一方向異方性軸と外部磁場の若干のずれなどのためだと思われる。得られたMR変化率は11%とCo/Cuスピンバルブ膜の9%を上回る値となっているのが分かる。

Fig. 5 にはMR変化率の d_{CoFe} 依存性を示した。 $d_{\text{CoFe}} = 100 \text{ Å}$ から d_{CoFe} を減少させていくにつれMR変化率は増加し、 $d_{\text{CoFe}} = 40 \text{ Å}$ で最大値11%を示している。しかしさらに d_{CoFe} を薄くしていくとMR変化率は急激に減少しているのが分かる。

3.3 Barnas らのモデルによる解析

スピンバルブのGMR効果を説明するモデルとしてBarnas らのモデル⁹⁾が知られている。このモデルでは磁性層内での電子の平均自由行程がスピンの依存している事に起因するバルク効果と、磁性体と非磁性体の界面での電子の弾性的透過確率がスピンの依存していることに起因する界面効果によってGMRを説明している。そこで次に示すようにMR変化率の d_{CoFe} 依存性をBarnas らのモデルを用いて解析し、MR効果の大きさを決定しているパラメータの導出を行った。

パラメータの導出は以下のような仮定の元で行った。まず $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ 層の比抵抗は十分に大きいと考え計算では無視した。次に $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層、Cu 層としては理想的な単結晶を考え結晶粒界などによる散乱はないと仮定した。また両層の電子の有効質量は1.0とし、さらに両層のフェルミ速度 v_f は等しいと考えCuバルク値 $1.57 \times 10^6 \text{ m/s}$ を用いた。膜表面での鏡面散乱係数 p は0とし完全非弾性散乱を仮定した。

バルク効果は次のように取り扱った。まず $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 、Cu 層それぞれについて、 $\lambda^{\uparrow} + \lambda^{\downarrow}$ ($\lambda^{\uparrow}$, $\lambda^{\downarrow}$ はアップスピン、ダウンスピン電子の平均自由行程) をバルクの比抵抗 ($\rho_{\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}}^{\text{bulk}} = 9.4 \mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{\text{Cu}}^{\text{bulk}} = 2.2 \mu\Omega\text{cm}$) をもとに自由電子近似を用いて求め、Cu は 600 Å 、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ は 140 Å

Fig. 6 Dependence on $\lambda^{\uparrow}/\lambda^{\downarrow}$, $T^{\uparrow}/T^{\downarrow}$ of MR_{max} .

Fig. 7 Dependence on $\lambda^{\uparrow}/\lambda^{\downarrow}$, $T^{\uparrow}/T^{\downarrow}$ of $d_{\text{CoFe}}^{\text{max}}$.

とした。そしてCu層については $\lambda^{\uparrow} = \lambda^{\downarrow}$ とし、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層ではバルク効果を決定する $\lambda^{\uparrow}/\lambda^{\downarrow}$ をフィッティングパラメータとして取り扱うこととした。

界面効果は、アップスピン電子の弾性透過確率 $T^{\uparrow}$ を1.0と仮定し、ダウンスピン電子の弾性透過確率 $T^{\downarrow}$ を、すなわち $T^{\uparrow}/T^{\downarrow}$ をフィッティングパラメータとして取り扱うこととした。

以上からバルク効果を決定する $\lambda^{\uparrow}/\lambda^{\downarrow}$ と、界面効果を決定する $T^{\uparrow}/T^{\downarrow}$ の二つをパラメータとし、MR変化率の d_{CoFe} 依存性をフィッティングすることとした。

その前に上記の二つをパラメータにすることの妥当性を確かめるために次のような計算を行った。ある $\lambda^{\uparrow}/\lambda^{\downarrow}$, $T^{\uparrow}/T^{\downarrow}$ を仮定しMR変化率の d_{CoFe} 依存性を計算すると実験で得られたようにMR変化率が最大になる d_{CoFe} が得られる。この最大値を MR_{max} 、その時の磁性層厚を $d_{\text{CoFe}}^{\text{max}}$ と定義する。この値を $\lambda^{\uparrow}/\lambda^{\downarrow}$, $T^{\uparrow}/T^{\downarrow}$ を変えて計算し等高線図として示すとFig. 6, 7 のようになる。この図をみるとある MR_{max} と $d_{\text{CoFe}}^{\text{max}}$ が交わる点は一点しかなくその二つを同時に満たす $\lambda^{\uparrow}/\lambda^{\downarrow}$, $T^{\uparrow}/T^{\downarrow}$ は一

Table 1 Parameters used for fitting the dependence on d_{CoFe} of the magnetoresistance ratio

$\lambda_{\text{CoFe}}^{\uparrow} = 105 \text{ \AA}$	$T^{\uparrow} = 1.0$
$\lambda_{\text{CoFe}}^{\downarrow} = 35 \text{ \AA}$	$T^{\downarrow} = 0.0$

意に決定できることが分かる。このことからある MR 変化率の d_{CoFe} 依存性を説明できる $\lambda^{\uparrow}/\lambda^{\downarrow}$, $T^{\uparrow}/T^{\downarrow}$ は一意に決めることができ、上記の二つをパラメータにすることが妥当であることが分かる。

以上の計算は単結晶的な試料の場合に良く成り立つが、今回作製した試料は高い (111) 配向性と面垂直方向のコヒーレンシーを示しており、これらの仮定が成り立つと考えられる。フィッティングを行った結果を Fig. 5 に示し、得られたパラメータ値を Table 1 に示す。

Fig. 5 をみると比較的良く実験結果を説明できているのが分かる。また得られた値からは、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ スピンバルブ膜では界面効果が大きく寄与しているが同時にバルク効果の寄与も大きいことが分かる。Co 中の Fe 原子はスピン依存散乱を起こし Co 内でのバルク効果を大きくする効果があることから $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ スピンバルブ膜では Fe の添加によりバルク効果が増大し MR 変化率が大きくなった可能性が考えられる。

しかしより厳密には実験で得られた $d_{\text{CoFe}}^{\text{max}} = 40 \text{ \AA}$ という値は計算では再現できていないこと、また得られた $T^{\downarrow} = 0$ という値も物理的にみると極端だと思えることなどから、得られたパラメータの信頼性は明確でない。今後は計算で用いた仮定の妥当性、さらに Barnas らのモデル自体の妥当性についても考察を進める必要がある。

4. ま と め

サファイア基板上に (111) 面高配向 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}$ スピンバルブ膜を作製し結晶構造と GMR 特性について調べた。作製した試料は膜面垂直方向にはコヒーレンシーのよい良好な膜になっており、MR 変化率は最高で 11% の値が得られた。また MR 変化率の $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 層膜厚依存性から Barnas らのモデルを用いて界面効果とバルク効果の値を見積り両方の効果が共に効いていることを明らかにした。

文 献

- 1) B. Dieny, V. S. Speriosu, B. A. Gurney, S. S. P. Parkin, D. R. Wilhoit, K. P. Roche, S. Metin, D. T. Peterson and S. Nadimi: *J. Magn. Magn. Mat.*, **93**, 101 (1991).
- 2) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit and D. Mauri: *Phys. Rev. B*, **43**, 1297 (1991).
- 3) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart and D. R. Wilhoit: *J. Appl. Phys.*, **69**, 4774 (1991).
- 4) B. Dieny: *Europhys. Lett.*, **17**, 261 (1992).
- 5) B. Dieny: *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, 8009 (1992).
- 6) B. Dieny, A. Vedyayev and N. Ryzhanova: *J. Magn. Magn. Mat.*, **121**, 366 (1993).
- 7) Y. Saito, S. Hashimoto and K. Inomata: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2436 (1992).
- 8) J. Barnas, A. Fuss, R. E. Camley, P. Grunberg and W. Zinn: *Phys. Rev. B*, **42**, 8110 (1990).

1993 年 10 月 14 日受理, 1994 年 1 月 28 日採録