積層フェリ固定層に Fe 酸化層を挿入したボトムスピンバルブの 磁気抵抗効果と自由層の磁気特性

Magnetoresistance and Magnetic Properties of the Free Layer in a Bottom-Type Spin-Valve with an Fe-Ox Layer Inserted into the Synthetic Ferrimagnet Pinned Layer

星野勝美・今川尊雄*・重松恵嗣*・上田和浩**・平野辰巳**

(株)日立製作所 中央研究所, 神奈川県小田原市国府津 2880 (〒256-8510)

* (株)日立製作所 ストレージ事業部, 神奈川県小田原市国府津 2880 (〒256-8510)

** (株)日立製作所 日立研究所, 茨城県日立市大みか町 7-1-1 (〒319-1292)

K. Hoshino, *T. Imagawa, *S. Shigematsu, **K. Ueda, and **T. Hirano

Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 2880 Kozu, Odawara-shi, Kanagawa-ken 256-8510

*Data Storage Systems Division, Hitachi, Ltd., 2880 Kozu, Odawara-shi, Kanagawa-ken 256-8510

**Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 1-1, Omika-cho 7-chome, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 319-1292

The magnetoresistance and magnetic properties of the free layer in a bottom-type spin-valve with an Fe-oxide layer inserted into the synthetic ferrimagnet pinned layer were investigated. The magnetoresistance in a spin-valve with an inserted Fe-oxide layer has a higher MR ratio of 20.0% than that in a spin-valve with an inserted CoFe-oxide or Ru-oxide layer. The free CoFe layer of a spin-valve with an inserted Fe-oxide layer has good magnetic properties. Interlayer coupling is antiferromagnetic because of the flat Cu layer interface. Coercivity is low because of the small grain size. Magnetostriction is near zero.

Key words: Fe-oxide, magnetoresistance, interlayer coupling, flat interface, coercivity, grain size, magnetostriction

1. はじめに

近年の磁気ディスク装置の高密度化に伴い、再生ヘッドの高感度化が進められている。その方法の一つとして、極薄酸化膜をスピンバルブに挿入し、スペキュラ効果を利用して磁気抵抗変化率を向上させる方法が報告されている¹⁻⁴⁾。

本研究は、磁気抵抗変化率の向上を目的として、Fe を自然酸化した膜を積層フェリ固定層中に挿入した、反強磁性膜が下置きスピンバルブの検討を行い、従来の報告例である固定層中の CoFe の酸化²⁾、Ru の酸化³⁾を行ったスピンバルブとの比較を行った。Fe の酸化膜を検討した理由は、FeO や Fe₃O₄ など室温で磁性を持つ酸化物になる可能性があり、スピンバルブの固定層に挿入する場合、固定層の結合磁界が大きく低下しないと思われるからで

ある。また、反強磁性膜が下置きスピンバルブの場合、固定層に酸化層を挿入することにより、自由層の磁気特性に影響を及ぼす可能性がある。そこで、酸化層を変えたスピンバルブにおける自由層の磁気特性を比較し、膜構造との関係について検討を行った。

2. 実験方法

検討したスピンバルブは RF スパッタリング法を用いて作製した。到達真空度は 2×10^{-5} Pa 以下、各層のスパッタリング条件は一定とした。スピンバルブの膜構成を Fig.1 に示す。図中の値は膜厚を示しており、Cu 側の CoFe 層および酸化される Fe、CoFe 膜厚のみ変化させている。Fe の酸化層は、積層フェリ固定層の Ru 上に Fe を形成し、自然酸化した。比較のため、従来報告されている CoFe (Fe 組成 10 at.%), および Ru を自然酸化したスピンバルブも作

Fig. 1 Standard layered structure.

製した。(以下 Fe, CoFe, Ru の酸化層をそれぞれ Fe-Ox, CoFe-Ox, Ru-Ox と称す。)ここで, 自然酸化時間は 60 秒一定とした。自由層は CoFe 単層, キャップ層にはプラズマ酸化した Al 酸化膜を用いている。膜形成後には, MnPt の規則化のため, 磁界中熱処理を行った。

磁気抵抗効果曲線は 4 端子法を用いて測定した。この磁気抵抗効果曲線から磁気抵抗変化率, 磁化固定層の結合磁界, 自由層の磁気特性を評価した。自由層の磁歪は, 応力印加時の異方性磁界の変化から算出するベンディング法⁵⁾を用いた。膜厚測定および界面凹凸の評価には X 線反射率法を用いた。膜構造は透過電子顕微鏡 (TEM) により断面観察および CuK α 線を用いた広角 X 線回折法 (広角 XRD) により評価した。自由層の結晶粒径評価は高エネルギー研究所 BL8C ビームラインを用いて測定した面内 X 線回折 (面内 XRD) を用いた。測定条件は波長 0.100 nm, ビームサイズ 0.2 $\times$ 2 mm, 角度分解能は約 0.41 $^\circ$ である。ここで, fcc 測定に適した波長 (0.100 nm) を選択するため, SOR 光を用いている。この面内 XRD 結果からホールプロット法⁶⁾により結晶粒径を求めた。また, 透過電子顕微鏡 (TEM) による平面観察により結晶粒径の確認を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Fe 酸化層を挿入したスピナバルブの磁気抵抗効果

Fig.2 に酸化される Fe, CoFe 膜厚と磁気抵抗変化率との関係を示す。図のように, Ru-Ox の場合は, 磁気抵抗変化率が 15.7 %であるのに対し, Fe-Ox の場合は Fe 膜厚が 0.7nm の時に最大値(18.2 %)を, CoFe-Ox の場合は, CoFe 膜厚が 1.0nm の時に最大値(17.5 %)を示した。それぞれ, 膜厚が薄い領域で磁気抵抗変化率が低い理由は, 以下のよう考えられる。これらの膜のシート抵抗は, Fe および CoFe 形成膜厚の増加にともない減少している。形成した Fe, CoFe 膜が薄い領域においてシート抵抗が高くなっているのは, 酸化層がアイランド状になっているためと考えられる。このため, スペキュラ効果は見えない。膜厚が厚い

Fig. 2 Relationship between the MR ratio and the Fe and CoFe layer thicknesses.

領域では, 酸化膜が平坦になることにより, シート抵抗が減少し, この結果, スペキュラ効果が高くなっているものと考えられる。また, 膜厚の厚い領域で磁気抵抗変化率が低下している理由は, 以下の通りである。磁化曲線の結果から, Fe および CoFe の酸化膜厚が増加するに従い, 積層フェリ固定層における Ru を介した反強磁性結合が弱くなることがわかった。これにより見かけ上の交換結合磁界が低くなり, 自由層と固定層との平行/反平行の磁化配列が十分に起こらないため, 磁気抵抗変化率が低くなっている。次に, スペキュラ効果を定量的に評価するため, 酸化される Fe, CoFe 膜厚とコンダクタンス変化量 (ΔG) との関係を図.3 に示した。Ru-Ox のスピナバルブの ΔG は, 酸化のないスピナバルブの ΔG とほぼ同じ値 (約 $7 \times 10^{-3} / \Omega$) であった。これに対し, CoFe-Ox, Fe-Ox のスピナバルブの ΔG は, 酸化しないスピナバルブと比較して大きな値を示した。このことから, Fig.2 示した CoFe-Ox, Fe-Ox を挿入したスピナバルブにおける磁気抵抗変化率の向上は, スペキュラ効果によるものと考えられる。

Fig.4 に磁気抵抗変化率の酸化ガス圧依存性を示す。Fe-Ox の場合, 0.01~0.5 Pa 程度の低い酸化ガス圧力および広い酸化ガス圧領域において高い磁気抵抗変化率が得られている。一方, CoFe-Ox の場合, Fe-Ox よりも高い酸化ガス圧(10 Pa)で高い磁気抵抗変化率が得られている。Fe-Ox, CoFe-Ox で, 酸化ガス圧の低いときに磁気抵抗変化率が低下するのは, 酸化が進行しておらず, スペキュラ効果が十分に得られていないためと考えられる。また, それぞれ酸化ガス圧が高い場合に磁気抵抗変化率が低くなっている原因は, 前述のように積層フェリ固定層における Ru を介した反強磁性結合が弱くなることにより, 見かけ上の交換結合磁界が低くなり, 自由層と固定層との平行/反平行の磁化配列が十分に起こらないためである。以上の結果から, Fe-Ox を固定層に挿入した場合, 低いガス圧力で高い磁気抵抗変化率が得られることから, CoFe と比較して, Fe の方が酸化されやすいことがわかった。

Fig. 3 Relationship between the ΔG and the Fe and CoFe layer thicknesses.

Fig.5 に各酸化層を挿入したスピバルブにおいて、最も磁気抵抗変化率が高くなった膜構成における磁気抵抗効果曲線を示す。ここで酸化層を挿入しない場合も同時に示す。図のように、磁気抵抗変化率は、酸化なし、Ru-Ox, CoFe-Ox, Fe-Ox の順に高くなり、Fe-Ox の場合に最大 20.0 % もの高い磁気抵抗変化率が得られることがわかった。一方、Fe-Ox を挿入したスピバルブの交換結合磁界は、CoFe-Ox と同様に大きく低下することがわかった。この理由は、Fe-Ox が室温で磁性を有する構造にはなっていない

Fig. 4 Dependence of the MR ratio on the O_2 pressure.

Fig. 5 MR curves in a spin-valve with (a) inserted Fe-Ox and CoFe-Ox layers and (b) an inserted Ru-Ox layer and no oxide layer.

おらず、Ru 層を介した MnPt 側の CoFe 層と Cu 側の CoFe 層の反強磁性結合が酸化層を挿入することにより弱まったためである。

3.2 固定層に酸化層を挿入したスピバルブにおける

自由層の磁気特性

Table 1 に各酸化層を挿入したスピバルブおよび酸化層なしのスピバルブにおける磁気抵抗変化率および自由層の層間結合磁界 (H_{int})、容易軸方向の保磁力 (H_{ce})、磁歪 (λ_s) を示す。CoFe-Ox、酸化無しの場合における層間結合磁界は正 (強磁性的) であるのに対し、Fe-Ox、Ru-Ox の場合、負 (反強磁性的) である。保磁力は、CoFe-Ox、酸化なしの場合と比較して、Fe-Ox、Ru-Ox の場合の方が低い。さらに、磁歪は、Fe-Ox の場合にはほぼゼロの値になっているのに対し、他のスピバルブでは正または負側に大きくなっている。以上のように、固定層に酸化層を挿入することにより、磁気抵抗効果だけではなく、自由層の磁気特性が大きく変わっていることがわかる。そこで、これらの違いの原因を探るために、TEM、XRD により、各試料の評価を行った。

Fig.6 に Fe 酸化層を挿入したスピバルブ、および酸化していないスピバルブの断面 TEM 像を示す。設定膜構成は、Cu 側の固定層 CoFe の膜厚 ((a):1.5nm, (b):2.0nm) のみ異なっている。図中には X 線反射率法により測定した膜厚を示した。まず、双方とも X 線反射率法により測定した各層の膜厚に相当した膜構成になっていることが確認された。Fig.6(a)を見ると、Fe の酸化層が白く明瞭に見える。Fe を 0.7 nm 形成して自然酸化することにより、Fe-Ox の膜厚は 1.5 nm となっていた。また、自然酸化した Fe-Ox 層は結晶質であることがわかった。しかし、膜厚が薄く、かつ Fig.6(a)の断面 TEM 像では結晶格子が明瞭に見えないため、Fe-Ox がどのような結晶構造をとっているかは不明である。さらに、Fig.6(a)の Fe 酸化層上、および Fig.6(b)の Ru 上の凹凸を見ると、Fe 酸化層上の凹凸の方が小さいように見える。実際、界面粗さ R_a に相当する X 線反射率から求めた Fe 酸化層上および Ru 上の界面幅はそれぞれ 0.304 nm, 0.407 nm となり、Fe 酸化層を挿入することにより界面の平坦性が向上していると思われる。この結果が

Table 1 Comparison of the MR ratio and interlayer coupling field (H_{int}), coercivity in the easy axis (H_{ce}), magnetostriction (λ_s) of the free CoFe layer for a spin-valve with inserted Fe-Ox, CoFe-Ox, Ru-Ox layers and without an oxide layer.

	MR ratio(%)	H_{int} (kA/m)	H_{ce} (A/m)	$\lambda_s (\times 10^{-7})$
Fe-Ox	18.0	-1.01	416	+0.72
CoFe-Ox	17.0	+0.80	576	+21.3
Ru-Ox	16.1	-0.78	368	+23.4
Non-Ox	15.3	+0.52	504	-47.2

(a) Fe-Ox

(b) Non-Ox

Fig. 6 Cross-sectional TEM images of spin-valves (a) with an inserted Fe-Ox layer and (b) without an oxide layer.

ら、Table.1 において Fe-Ox の層間結合磁界が反強磁性的になっている理由は、界面の平坦性が向上することにより、自由層と固定層との間に働くオレンジピール効果⁷⁾による静磁結合が抑止され、RKKY 的な交換相互作用⁸⁾が支配的になったためと考えられる。また、Fe-Ox を用いたスピバルブにおいて酸化層上の界面が平坦になっているため、スペキュラ効果が大きくなり、磁気抵抗変化率が高くなっているものと考えられる。CoFe-Ox および Ru-Ox に関しては、断面 TEM 観察および X 線反射率測定は行っていないが、Ru-Ox のように自由層の層間結合磁界が負側に大きいものは界面の平坦性が良好になっているものと考えられる。

Fig.7 に面内 XRD 測定結果を示す。図のように、各試料において自由層である CoFe の fcc(220)および fcc(440)のピークが観測された。また、広角 XRD の膜配向測定も含め、これら膜の格子定数の差は見られなかった。次に、Fig.7 の fcc(220)および fcc(440)ピークの回折強度および積分半値幅からホールプロット法により結晶粒径を求めた。Fig.8 に面内 XRD 結果から求めた結晶粒径と保磁力との関係を示す。図のように、結晶粒径が小さくなると保磁力が低下しており、Fe-Ox、Ru-Ox は結晶粒径が 7.5 nm 程度まで小さくなったことにより、保磁力が低くなっているものと

Fig. 7 In-plane XRD profiles for spin-valves with inserted Fe-Ox, CoFe-Ox, Ru-Ox layers and without an oxide layer.

Fig. 8 Relationship between the coercivity and grain size for the free CoFe layer.

考えられる。ここで、ホールプロット法により求めた結晶粒径の正しさを確認するため、以下のように平面 TEM 観察を行った。面内 XRD で評価した試料を基板側および膜表面側からイオンミリングを行い、自由層近傍の残った試料の観察を行った。Fig.9 に平面 TEM の一例を示す。ここで、観察した試料は、別構成の Fe-Ox を用いたスピバルブである。この平面 TEM により求めた平均結晶粒径は 7.3 nm であり、ホールプロットから求めた結晶粒径 8.5 nm とほぼ一致している。このことから、Fig.8 の結果はほぼ正しいことが確認された。

次に、磁歪の違いに関して考察を行った。磁歪が変わる原因として、結晶配向性の違い⁹⁾ および界面磁歪の効果¹⁰⁾ が上げられる。しかし、XRD の結果において全ての試料が fcc(111)配向を示していたことから結晶配向性とは考えにくい。また、本検討試料における自由層の CoFe 層の上下には常に Cu 層が存在しており、CoFe と Cu は非固溶であり、CoFe 自由層と Cu とのミキシング層ができたこ

Fig. 9 In-plane TEM image of the free CoFe layer in a spin-valve.

Fig. 10 Dependence of the magnetostriction of the free CoFe layer in a spin-valve on the Al layer thickness.

とによる界面磁歪の効果ではないと考えられる。別の要因として、CoFe 薄膜の磁歪が変化する原因は格子歪みの効果¹¹⁾のためであるという報告がある。Fig.10 には、キャップの Al を酸化しない場合における CoFe 自由層の磁歪と Al 膜厚との関係を示す。ここで、固定層には酸化層を挿入していない。図のように、本検討構成のスピンバルブにおいても CoFe 自由層とは Cu 層を介して接している Al 膜厚を増加させることにより、磁歪は正側に大きくなる。しかしながら、これらの膜の格子定数を広角 XRD により測定したところ、格子定数の差は見られなかった。これらの結果から、CoFe 自由層の磁歪の変化が格子歪の効果とも考えられない。固定層に酸化層を挿入することにより、磁歪が変化している原因は不明であり、今後の検討課題である。

4. 結論

Fe 酸化層を磁化固定層に挿入したスピンバルブの磁気抵抗効果と自由層の磁気特性について検討を行った結果、以下の結論を得た。

(1) Fe 酸化層を挿入したスピンバルブにおいて、最大 20.0 % の磁気抵抗変化率が得られた。

(2) Fe 酸化層を挿入することにより、スピンバルブの界面の平坦性が向上した。このため、スペキュラ効果が向上し、磁気抵抗変化率が高くなっている可能性が有る。

(3) Fe 酸化層を挿入することにより、磁化自由層の結晶粒径が 7.5 nm 程度まで微細化し、軟磁気特性が向上した。

(4) Fe 酸化層を挿入したスピンバルブにおける $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 自由層の磁歪は、ほぼゼロとなった。

文献

- 1) Y. Kamiguchi, H. Yuasa, H. Fukuzawa, K. Koui, H. Iwasaki, and M. Sahashi: Digest of Intermag '99 DB-01 (1999).
- 2) Y. Shimizu, L. Varga, T. Shibata, and A. Tanaka: Digests of the 24th annual conference on magnetism in Japan, 425 (2000).
- 3) T. Mizuguchi, and H. Kano: *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 1742 (2001).
- 4) M. Li, S. H. Liao, C. T. Horng, M. Sano, and K. Noguchi: Abstracts of MMM 2001 BD-02 (2001).
- 5) T. Imagawa, M. Sano, S. Narishige, and M. Hanazono: *IEEE Trans. Magn.*, **22**, 629 (1986).
- 6) I. Nitta: X-ray crystallography Vol.2, p.618 (Maruzen, Tokyo, 1961).
- 7) L. Néel: *C. R. Acad. Sci.* **255**, 1545 (1962); **255**, 1676 (1962).
- 8) P. Grunberg, S. Demokritov, A. Fuss, R. Schreiber, J. A. Wolf, and S. T. Purcell: *J. Magn. Magn. Mat.*, **104-107**, 1734 (1992).
- 9) S. Chikazumi: Physics of Ferromagnetism Vol.2, p.106 (Syokabo, Tokyo, 1984).
- 10) L. Néel: *J. de Phys.*, **15**, 376 (1954).
- 11) H. Fukuzawa, Y. Kamiguchi, K. Koi, H. Iwasaki, and M. Sahashi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **26**, 301 (2002).

2002 年 10 月 4 日受理, 2003 年 1 月 17 日採録