極薄 Ru キャップ層を用いたスピンバルブ素子の CPP-GMR 特性

CPP-GMR in Spin Valve Films with an Ultrathin Ru Cap Layer

阿部慎也*・山口正彦*・手束展規**・猪俣浩一郎**

*東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 02 (〒980-8579)

**戦略的創造研究推進事業(CREST)-科学技術振興機構(JST), 埼玉県川口市本町 4-1-8 (〒332-0012)

S.Abe*, M. Yamaguchi*, N.Tezuka**, K.Inomata**

*Department of Material Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aobayama 02, Sendai 980-8579, Japan

**Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST)-Japan Science and Technology Corporation (JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi 332-0012, Japan

We have studied the current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance (CPP-GMR) of single spin-valve (SV) films with two different free layers: one is a single ferromagnet layer (conventional), and the other is a ferromagnetic layer with a ruthenium cap layer (Ru cap). When the spacer Cu layer thickness is 2.5 nm and the Ru layer is 0.45 nm, the Ru cap-type greatly enhances the CPP-GMR, with increasing its value up to 4.3%. We argue that the MR enhancement is probably caused by the spin-dependent scattering due to the strong reflection of majority spins at the $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Ru}$ interface.

Keyword: CPP-GMR, Ru, Enhancement, spin-dependent scattering

1. はじめに

近年, Current-Perpendicular-to-Plane Giant Magnetoresistance (CPP-GMR) 素子の研究が盛んに行われている。CPP-GMR 素子は, スピン拡散長の推定やスピン注入による磁化反転現象¹⁾を検証するのに適しており, 固体中のスピン制御技術の確立など基礎物理の観点で非常に重要である。特にスピン注入による磁化反転の検証に関しては, 近年, 急速に研究が進められ, $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}$ 系の保磁力差型 CPP-GMR 素子²⁾⁻⁴⁾やスピンバルブ型素子⁵⁾において, スピン注入による磁化反転が観測されている。また, 応用上では, 次世代超高密度 HDD における読み出し用ヘッドの技術として注目を集めている。現行の Current-In-Plane (CIP)-GMR ヘッドでは, NOL (Nano Oxide Layer) スペキュラー型を用いても, 100~200 Gbit/inch² が限界と予想されているのに対し, スピンバルブ型 CPP-GMR ヘッドは, 200 Gbit/inch² を超える技術として期待されている⁶⁾。しかしながら, スピンバルブ型の場合には, MR 比が反強磁性層の抵抗に埋もれてしまい, CoFe-Cu 系のシングルスピンバルブ構造においても MR 比が約 0.7% と低いことが問題視されている⁶⁾。

我々は, Co 中に Ru 不純物が介在した場合には $\alpha = \rho / \rho_0 = 0.22^{7)}$ であることに着目し, $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Ru}/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 反平行結合 (SyAF) 素子をフリー層に用いたスピンバルブ型 CPP-GMR 素子を作製した結果, CPP-GMR が大きくエンハンスすることを見出した⁸⁾。この原因は $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Ru}$ 界面で多数 (majority) スピンが強く散乱 (反射) されるためと推定した。本研究はこれを確認するため, 極薄 Ru キャップを有するスピンバルブ型 CPP-GMR 素子を作製し, その CPP-GMR 特性を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

超高真空ヘリコンスパッタ装置を用いて, 熱酸化膜付き

Si 基板の上に, $\text{Ta}(2.5 \text{ nm})/\text{Cu}(5\sim 20 \text{ nm})/\text{IrMn}(10 \text{ nm})/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}(t_p \text{ nm})/\text{Cu}(d_{\text{Cu}} \text{ nm})/\text{free layer}/\text{Cu}(5 \text{ nm})/\text{Ta}(3 \text{ nm})$ の膜構成で成膜を行った。free layer には, $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}(t_f \text{ nm})$: conventional タイプ, $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}(t_f \text{ nm})/\text{Ru}(d_{\text{Ru}} \text{ nm})$: Ru cap タイプの 2 種類を用いた。膜厚はそれぞれ $t_p = 3 \sim 9 \text{ nm}$, $d_{\text{Cu}} = 2.5 \sim 6 \text{ nm}$, $t_f = 2 \sim 17 \text{ nm}$, $d_{\text{Ru}} = 0.1 \sim 0.7 \text{ nm}$ である。到達真空度 $1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 以下, Ar ガス圧 $4.0 \times 10^{-2} \sim 9.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 投入電力 $2.5 \sim 7.5 \text{ W/cm}^2$ とし, 約 200 Oe の磁場を印加しながら室温基板温度で成膜した。成膜後, 電子線リソグラフィーと Ar イオンミリング装置を用いて, まず下部電極をパターニングし, 続いて素子部の周りをミリング, その後, 絶縁層として SiO_2 をスパッタした。最後に, 上部電極として $\text{Cu}(70 \text{ nm})$ を成膜し, 微小 CPP-GMR 素子を作製した。素子は 1 ウエハー上に 12 個作製し, 素子サイズは断面積 $A = 0.08 \sim 4 \mu\text{m}^2$ の範囲で変化させた。Fig.1 に試料の模式図を示す。抵抗は直流 4 端子法を用い, $\pm 1000 \text{ Oe}$ 下で室温で測定した。また, MR 比は試料の抵抗 R および抵抗変化 ΔR のサイズ依存性から RA および ΔRA を算出し, MR 比は $\text{MR} = \Delta RA / RA \times 100(\%)$ を用いて評価した。

Fig. 1 The (a) cross section and (b) top view of the fabricated CPP-GMR element. The element's size is defined as A .

3. 実験結果および考察

3.1 Conventional タイプにおける GMR 特性

Fig.2 に, $t_{\text{free}} = 5 \text{ nm}$ に対する conventional タイプの CPP-GMR 素子における, R , ΔR , MR のサイズ依存性を示す。ピンド層厚およびスペーサー Cu 層厚はそれぞれ $t_p = 3 \text{ (nm)}$, $d_{\text{Cu}} = 6 \text{ (nm)}$ と一定である。 R および ΔR のサイズ依存性は, 対数プロットで傾き -1 の直線関係を示していることがわかる。これから本素子は正常に作製されていると言える。スピン拡散長が十分に長いと仮定した場合, Valet-Fert (V-F) モデルにより RA は次式で表される⁹⁾。

$$RA = \frac{\left(\frac{2}{\alpha} \frac{AR_{\text{CoFe}}^*}{AR_{\text{IrMn/CoFe}} + \frac{AR_{\text{CoFe}}^*}{AR_{\text{CoFe}}(t_p, \text{CoFe}) + \frac{AR_{\text{Cu}}^*}{AR_{\text{Cu}}(t_{\text{Cu}}, \text{Cu}) + 3AR_{\text{CoFe/Cu}}^*}} \right)^2}{AR_{\text{IrMn/CoFe}} + \frac{AR_{\text{CoFe}}^*}{AR_{\text{CoFe}}(t_p, \text{CoFe}) + \frac{AR_{\text{Cu}}^*}{AR_{\text{Cu}}(t_{\text{Cu}}, \text{Cu}) + 3AR_{\text{CoFe/Cu}}^*}} \quad (1)$$

ここで, $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (以下 CoFe と記載) バルクの非対称

Fig. 2. R and R for conventional type (a-1) and Ru cap type (a-2) CPP-GMRs and MR ratio (b) as a function of the pillar size. Dotted line denotes the results for ΔR calculated by using the V-F model.

パラメータ ($\text{CoFe} = 0.65$)⁹⁾, は CoFe/Cu 界面における非対称パラメータ ($\text{CoFe/Cu} = 0.75$)⁹⁾である。また, $AR_{\text{IrMn/CoFe}} \sim AR_{\text{FeMn/CoFe}} = 0.95 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ ²⁹⁾と仮定した。 $AR^*_{\text{CoFe/Cu}} = AR_{\text{CoFe/Cu}} / (1 - \beta^2) = 0.52 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ ⁹⁾ は界面抵抗, $\beta^2 = \beta / (1 - \beta^2)$, $\text{CoFe} = 15.4 \mu\Omega\text{-cm}$ および $\text{Cu} = 4.5 \mu\Omega\text{-cm}$ はそれぞれ CoFe および Cu の比抵抗を示す。(1)式より, $RA = 1.70 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ と計算される。Fig.2 (a-1)中の破線は、V-F モデルから得られた計算値であり、実験値と計算値がほぼ一致していることがわかる。また、 RA は $0.23 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ が得られた。さらに、MR 比はサイズに依存せず $\text{MR} = 0.7\%$ 程度で一定値を示している。これらは、一般に報告されているスピンバルブ型 CPP-GMR 素子と同様の結果⁶⁾である。

3.2 Ru cap タイプにおける CPP-GMR 特性

Figs.2 (a-2)および(b)に、Ru cap タイプの CPP-GMR 素子における、 R 、 R および MR 比の素子サイズ依存性を示す。 $t_{\text{free}} = 5 \text{ nm}$ とし、ピンド層厚、スペーサーCu厚および Ru 厚はそれぞれ $t_p = 3 \text{ nm}$, $d_{\text{Cu}} = 2.5 \text{ nm}$, $d_{\text{Ru}} = 0.2 \text{ nm}$ とした。 R の素子サイズ依存性には conventional タイプと同様の傾向が見られ、傾き-1の直線から RA を算出すると、 $RA = 12.6 \text{ m}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$ であり、conventional タイプに比べ桁大きな値を示した。また、同様に R の素子サイズ依存性から、 $RA = 0.39 \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ が得られた。さらに、MR 比は素子サイズによらず 3.2%程度であることがわかる。以上より、Ru cap タイプにおいて conventional タイプに比べ約 5 倍の MR 比のエンハンスが観測された。次にこの MR 比エンハンスのメカニズムを明らかにする。

Fig. 3 (a) MR ratio and (b) RA (), RA () as functions of the Ru thickness (d_{Ru}) for Ru cap-type CPP-GMRs.

Fig.4 ΔRA as a function of the free layer thickness for conventional-type CPP-GMRs. Dot lines denote the results for ΔRA calculated by using the V-F model.

ため、MR 比の磁性層および非磁性層厚 (t_p , t_f , d_{Cu} , d_{Ru}) 依存性を調べた。

3.3 Ru cap タイプにおける MR 比の磁性および非磁性厚依存性

3.3.1 MR 比の Ru 厚依存性

Fig.3 に Ru cap タイプにおける MR 比および RA の Ru 厚依存性を示す。Ru 厚は 0.1~0.7 nm の範囲で変化させ、他の磁性層および非磁性層膜厚は、 $t_p = 3 \text{ nm}$, $d_{\text{Cu}} = 2.5 \text{ nm}$, $t_f = 5 \text{ nm}$ で一定とした。MR 比は、Ru 厚が 0.2 ~ 0.45 nm と極薄い範囲で最大値を示し、0.45 nm 以上では Ru 厚の増加に伴い減少することがわかる。Ru cap に伴う RA のエンハンスは CoFe/Ru 界面で生じることを考慮すると、この MR 比の減少は、スピン依存散乱に寄与しない Ru 厚の増加による RA の減少に起因し、0.15 nm 以下の MR の減少は Ru の不連続膜による RA の減少が原因であると考えられる。

Fig. 5 (a) MR ratio and (b) RA as functions of the free and pinned layer thicknesses for Ru cap type CPP-GMRs.

3.3.2 MR 比の磁性層厚依存性

まず初めに, conventional タイプにおいて CoFe のスピン拡散長を推定した. Fig.4 に conventional タイプにおける RA のフリー層厚依存性を示す. 破線が CoFe のスピン拡散長を無限大と仮定して得られる V-F モデルによる計算値, 各点 () が実験値を示している. 実線は見やすくするため実験値を滑らかに繋いだ線である. Fig.4 より, フリー層厚が 15 nm 以上でも ΔRA が増加傾向を示し, また 10~12 nm において実験値が V-F モデルからはずれていることがわかる. 以上より, CoFe のスピン拡散長は 10 ~12 nm と推定できる. この結果は他の報告⁹⁾とほぼ一致している. Fig.5 に MR 比, RA のフリー層厚およびピンド層厚依存性を示す. フリー層厚依存性に関しては $t_F = 3$ nm で固定して t_F を 2~9 nm まで変化させ, ピンド層厚依存性については $t_F = 5$ nm で固定し, $t_P = 3 \sim 9$ nm とした. また他の非磁性層厚は, $d_{Cu} = 2.5$ nm, $d_{Ru} = 0.45$ nm で一定とした. Fig.5 より, MR 比と RA のフリー層厚およびピンド層厚依存性は同様の傾向を示し, 磁性層が厚くなるにつれて MR と ΔRA ははじめ増加し, 6~7 nm で最大値をとり, それ以上では減少している. はじめの増大はスピン依存パルク散乱の寄与であり, その後の減少は磁性層中でのスピン緩和が原因であると考えられる. また, ピンド層厚の増加に伴う MR 比の減少には, ピンド層の一方方向異方性磁界の減少も影響していると考えられる.

以上より Ru cap タイプは conventional タイプの傾向とは異なり, MR 比および RA の最大値が 6~7 (nm) で得られていることから, CoFe/Ru 界面における majority スピンの散乱(反射)による, スペースとフリー層間でのスピン依存多重散乱が示唆される. これを調べるため, 現象論的な次式¹⁰⁾を用いて計算を行った.

$$R/R_0 = (R/R_0)_{\max} [1 - \exp(-t_F/l_{sf})] / (1 + t_F/t_{rest}) \quad (2)$$

ここで, t_F はフリーまたはピンド層厚, l_{sf} はスピン拡散長

Fig. 6 Calculation of the relative CPP-GMR as a function of the thickness of the (a) free and (b) pinned layers for Ru cap-type CPP-GMR.

(CoFe : 12 nm), t_{rest} は t_F 以外の抵抗に關与する膜厚である. Fig.6 に(2)式から得られた MR 比のフリー層厚(a) およびピンド層厚(b)依存性を示す. 計算は, CoFe/Ru 界面におけるスピン依存散乱(反射)を仮定し, majority スピンがフリー層を 1 回伝導した場合を 1 層 (t_F), CoFe/Ru 界面で散乱(反射)され再びフリー層に戻る場合を 2 層 ($2 t_F$), そのスピンのピンド層/スペース層間でスピン依存散乱を受け, もう一度フリー層を伝導する場合を 3 層 ($3 t_F$) と仮定して計算を行った. Fig.6 より, MR 比および RA が最大値を示すフリー層厚およびピンド層厚 6~7 nm に着目すると, どちらの場合も 2 層を仮定して計算を行った結果が実験とほぼ一致している. これから, CoFe/Ru 界面における majority スピンの散乱(反射)が MR エンハンスの原因であると考えられる.

従来, フリー層との静磁結合を低減させるため, 反強磁性層の上にピンド層として CoFe/Ru/CoFe 反平行結合膜を設けているが, この場合には CPP-GMR のエンハンスはない¹¹⁾. これは反平行結合した CoFe/Ru/CoFe ピンド層内の複雑なスピン依存散乱によって実効的なスピン分極率が低下し, R が小さくなるためと考えられている¹¹⁾. 尚, 本研究で示した Ru cap による CPP-GMR のエンハンスは, 最近我々が見出した Ru cap によるスピン注入磁化反転の電流密度低減効果⁵⁾とコンシステントである.

3.3.3 MR 比のスペース (Cu) 膜厚依存性

3-3-2 と同様に, まず初めに conventional タイプにおいて Cu のスピン拡散長を推定した. Fig.7 に ΔRA のスペース-Cu 厚依存性の実験および現象論的な(3)式¹⁰⁾によるフィッティングを示す.

$$\Delta RA = (\Delta RA)_{\max} \exp(-t_{\text{NM}} / l_{\text{sf}}) \quad (3)$$

ここで、 t_{NM} は Cu 膜厚、 l_{sf} は Cu のスピン拡散長である。Fig.7 より、(3)式を用いたフィッティングから Cu のスピン拡散長は 25 nm と求められる。スピン拡散長は、自由電子モデルを仮定すると(4)式¹²⁾で示される。

$$l_{\text{sf}} = C \sqrt{\lambda_{\text{sf}} / \rho_{\text{Cu}}} \quad C = \sqrt{mv_F / 6ne^2} \quad (4)$$

ここで、 $C = 1.048 \times 10^{-8}$ ($1/2$ m), λ_{sf} はスピンフリップ長 (Cu の場合、室温で 350 nm¹¹⁾), m は電子の質量、 n は電荷密度、 v_F はフェルミ速度、 e は電荷を示す。(4)式と実験値である $\rho_{\text{Cu}} = 4.5 \mu \cdot \text{cm}$ より $l_{\text{sf}} = 29 \text{ nm}$ が得られる。この計算は実験結果とほぼ一致している。

Fig.8 に、MR 比のスペーサー (Cu) 膜厚依存性を示す。Cu 層厚 (d_{Cu}) を 2.5 ~ 6 nm、フリー層厚 (t_f) を 2 ~ 3 nm まで変化させ、他の磁性層、非磁性層膜厚は、 $t_p = 3$ (nm)、 $d_{\text{Ru}} = 0.45 \text{ nm}$ で一定とした。Fig.8 より、MR 比は Cu 膜厚が増加するにつれて減少し、フリー層膜厚が厚い程、Cu 膜厚に対する MR 比の減少が大きいことがわかる。これは、CoFe/Ru 界面における majority スピンの散乱(反射)により Cu/CoFe(free)でスピン依存多重散乱が生じ、Cu 層厚が厚くなるにつれて Cu 中でのスピン緩和が増加すること、およびフリー層厚がスピン拡散長に近づく程 Cu 層中でスピン

Fig. 7 ΔRA as a function of the spacer (Cu) layer thickness and calculation of the relative ΔRA as functions of the thickness of the spacer (Cu) layer for conventional-type CPP-GMRs.

Fig. 8 MR ratio as a function of the spacer (Cu) layer thickness and calculation of the relative CPP-GMR as functions of the thickness of the spacer (Cu) layer for Ru cap-type CPP-GMRs with a free layer thicknesses of 2 nm (), and 3 nm ().

緩和し易いことが原因であると考えられる。この MR 比の Cu 膜厚依存性について、Cu スペース中でのスピン緩和と同時に、磁性層中でのスピン緩和を考慮した現象論的な(5)式¹⁰⁾を用いて計算を行った。このとき磁性層厚依存性と同様の考えで 2 層 ($2t_F$) を仮定した。

$$R/R = (R/R)_{\max} \frac{\exp(-t_{\text{NM}}/l_{\text{sf,Cu}}) \exp(1-t_F/l_{\text{sf,CoFe}})}{(1+t_{\text{NM}}/t_{\text{rest1}})(1+t_F/t_{\text{rest2}})} \quad (5)$$

ここで、 t_{NM} は Cu 膜厚で、そのスピン拡散長は $l_{\text{sf}}(\text{Cu}) = 25 \text{ nm}$ 、CoFe のスピン拡散長は $l_{\text{sf}}(\text{CoFe}) = 12 \text{ nm}$ を用いた。Fig.8 に、 $(\Delta R/R)_{\max}$ を変数とし、上記計算から得られた MR 比の Cu 膜厚依存性を示す。MR 比は、Cu 膜厚が 2.5 ~ 6 (nm) の範囲で減少するという実験を再現しており、また、Cu 膜厚の増加に対する MR 比の減少は、CoFe の膜厚 3 nm の方が 2 nm より大きいことがわかる。以上より、CoFe/Ru 界面における majority スピンの散乱(反射)とスピン拡散長を考慮することで、MR 比のスペーサー厚依存性が説明できる。

4. まとめ

極薄 Ru cap を用いたスピンバルブ型 CPP (Current Perpendicular to Plane) -GMR 素子を作製した結果、その GMR 特性について以下の知見を得た。

CPP-GMR は最大で約 4.3% が得られ、Conventional タイプと比較して約 5 倍のエンハンスを示した。

CPP-GMR の最大値は、Ru 厚が 0.2 ~ 0.45 nm と極薄い膜厚において得られた。

スペーサー (Cu) 厚 (2.5 ~ 6 nm) の増加に伴い MR 比は減少し、フリー層厚が増加するとともにその減少率は増加した。

これらの結果は、Co₉₀Fe₁₀/Ru 界面による majority スピンの散乱(反射)を考慮することで説明できる。

謝辞 本研究は科研費補助金特定領域研究 B (14076202)、基盤研究 A (15206074)、平成 15 年度産業技術研究助成および文部科学省の IT プログラム RR2002 の研究助成により行われた。

References

- 1) J.C. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.* **159**, L1 (1996).
- 2) J.A.Katine, F.J.Albert, R.A.Buhrman, E.B.Myers, and D.C.Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3149 (2000).
- 3) F.J.Albert, J.A.Katine, R.A.Buhrman, and D.C.Ralph, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3809 (2000).
- 4) J.Grollier, V. Cros, A.Hamzic, J. M. George, H. Jaffres, A.Fert, G.Faini, J.Ben Youssef and H.Legall, *Appl. Phys.Lett.* **78**, 3663 (2001).
- 5) Y. Jiang, S. Abe, T. Ochiai, T. Nozaki, A. Hirohata, N. Nezuaka and K. Inomata, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 167204 (2004).
- 6) H.Yuasa, H.Fukuzawa, H.Iwasaki, M.Yoshikawa, K.Koi, M.Takagishi and M.Sahashi : *J. Magn. Soc. Jpn.* **26**, 942 (2002).
- 7) I.A.Campbell and A.Fert : *Ferromagnetic Materials* Vol.3, North-Holland Publishing Co., 1982.
- 8) Y.Jiang, S.Abe, .Nozaki, N.Tezuka, and K.Inomata, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2874 (2003), *Phys. Rev. B* **68**, 224426 (2003).
- 9) A.C.Reilly, W.Park, R.Slater, B.Ouaglal, R.Loloe, W. P. Pratt Jr., and J. Bass : *J. Magn. Magn. Mater.* **195**, L269 (1999).
- 10) N.Stelkov, A.Vedyaev and B. Dieny : *J. Appl. Phys.* **94**, 3278 (2003).
- 11) N. C. Emley, F. J. Albert, E. M. Ryan, I. N. Krivorotov, D. C. Ralph and R. A. Buhman, *Cond-mat/0401483*, 24 Jan. (2004).
- 12) B.Voegeli, A.Blondel, B. Doudin, J.-Ph. Ansermet : *J. Magn. Magn. Mater.* **151**, 388 (1995).