Study of the Pinning Assist Effect of $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL

H. Endo, M. Doi, N. Hasegawa*, and M. Sahashi

Department of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.,
Aza-Aoba 6-6-05, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

*Magnetic Devices Division, Alps Electric Co., Ltd., 1-3-5 Higashitakami, Nagaoka, Niigata 940-8572, Japan

In order to investigate the pinning assist effect of $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -nano-oxide layer (NOL), the MR performance of $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL specular spin-valves with a wide range of Fe contents was studied. Enhancement of both the MR ratio and the exchange bias field was confirmed by increasing the Fe content in the $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL. This might be due to the interdiffusion of Fe atoms from the nonequilibrium fcc $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ layer with high Fe content. Furthermore, a ferrimagnetic component is considered to be formed in Fe-rich $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL, which improves the degradation of the exchange bias field by the ferromagnetic coupling through the NOL.

Key words: giant magnetoresistance, spin-valve, nano-oxide layer, exchange bias, specular reflection

$\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOLのピンアシスト効果について

遠藤広明・土井正晶・長谷川直也*・佐橋政司

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻, 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05 (〒980-8579)

*アルプス電気(株)磁気デバイス事業部, 新潟県長岡市東高見 1-3-5 (〒940-8572)

1. はじめに

NOL(Nano-Oxide Layer)は電子のスペキュラ反射効果によりCIP(Current-In-Plane)-GMR(Giant Magnetoresistance)スピンバルブ膜のMR変化率を上昇させる手段として提案された¹⁾。また最近では、CPP(Current-Perpendicular-to-Plane)-GMRにおけるMR変化率向上のための電流狭窄の手段として²⁾、さらにスピン注入磁化反転における臨界電流密度低減の手段としても検討がなされるなど^{3),4)}、NOLのスピンロニクスデバイスへの応用が期待されている。しかしながら、NOLは複雑な微細構造をもっており、その上膜厚が非常に薄いため、その磁気構造解析は困難であった。そのため、NOLの磁性と構造はいまだに明らかにされていなかった。さらに、CIP-GMRスピンバルブ膜のピン層中に挿入することにより交換バイアス磁界が低下する問題も残されていたため、デバイスへの応用には至らなかった。

我々は、ピン層中に極薄のRu層を挿入した反平行結合ピン層構造を有するCo-rich $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL スペキュラスピンバルブ(SPSV:SPecular Spin-Valve)を用いて、磁界中冷却後の磁化測定とメスパウア分光法により $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOLの磁気構造解析を試みた⁵⁾⁻⁷⁾。その結果、 $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL中に反強磁性成分が存在することがわかり、その特性温度(ブロッキング温度)はFe濃度に比例して上昇するとの知見を得た。さらに $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ -NOL中にはCoOが支配的に存在し、NOLのFe濃度を増加させると、支配的な酸化物が Fe_2O_3 に変化していくことがわかった。これらの結果より、NOLによる交換バイアスが反強磁性層による交換バイアスをアシストすることが期待された。しかしながら、反平行結合ピン層構造では反強磁性層によるピン方向とNOLによるピン方向が逆向きになってしまうため、NOLによるピンアシストは確認することが出来なかった。

そこで本研究では、単純構造のスピンバルブ膜を用い、Fe濃度

をFe-richまで増加させた $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOLをピン層に挿入し、そのMR変化率と交換バイアス特性を調べ、NOLのピンアシスト効果について検討を行った。

2. 実験方法

試料はスパッタ法により熱酸化Si基板上に作製した。まずシード層とIr-Mnを積層し、Ir-Mnによる交換バイアスを一定に保つために第1ピン層の $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ を積層した。その上に酸化層となる $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ を積層し、その表面に自然酸化(N.O.:Natural Oxidation)処理を施した。その後、スピン依存散乱ユニット $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ とキャップ層のTaを積層した。具体的な膜構成はシード層/Ir-Mn 5.5/ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 1/ $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 1($x=10,30,40,50,60,70$)/N.O./ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 2/ Cu 2/ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 2/Ta 3 [nm]である。 $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 層表面の自然酸化は2 kLと10 kLで行った。ここで、1 L(Langmuir)は酸素分圧1 μTorr ×酸化時間1 secであり、酸素分圧を53 μTorr に固定し、酸化時間を2 kLの場合は38 sec、10 kLの場合は190 secとした。成膜後に270 °C、10 kOeで1.5 hの熱処理を施した。試料のR-H曲線は四端子法で測定し、磁化測定は振動試料型磁力計を用いて行った。また、試料の結晶構造解析にX線回折法(Cu-K線源)を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 室温におけるMR変化率と交換バイアス

まず室温において $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL SPSVのMR変化率と交換バイアス磁界 H_{ex} 、および交換バイアスエネルギー J_{ex} を調べた。

Fig.1(a),(b)に室温において測定した、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 及び $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ の通常のスピンバルブ膜とSPSV膜(N.O. 2 kL)のR-H曲線を示す。ここで、 H_{ex} はR-H曲線におけるピン層ヒステリシスの中心磁界

Fig. 1 MR curves for $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ conventional spin-valves and $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL SPSVs (N.O.2 kL) in (a) 10 at% and (b) 70 at% of Fe at room temperature.

として求めた。Fig.1(a)の $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ の場合、NOLの挿入によりスベキュラ反射効果が得られ、MR変化率が上昇している一方で、Ir-Mnの交換バイアスが弱められ、 H_{ex} が低下しているのわかる。また、NOLの挿入によりピン層ヒステリシスが增大している。しかしながら、Fig.1(a),(b)の二つのNOL無しの場合の R - H 曲線を比較すると、ピン層ヒステリシスは $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 層のFe濃度の増加によってもその増大は認められることから、ピン層ヒステリシスの増大はNOLの挿入による特異な現象とは言えない。一方 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ の場合、NOLの挿入の有無でヒステリシスはほとんど変化しておらず、MR変化率だけが上昇している。

Fig.2(a)に $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ のFe濃度を变化させたときの室温におけるMR変化率を示す。NOL無しの場合、Fe30～40 at%でMR変化率が階段状に低下している。また、 $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 層の上にCr 0.08 nmを積層した場合、図に示すようにMR変化率が大幅に減少した。これはCr原子が拡散し、強磁性層/非磁性層/強磁性層のスピン依存散乱ユニットに影響を与えてMR変化率を減少させているためであると考えられる。したがって、Cr原子と同様にFe原子が $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 層から拡散し、Fe濃度が高くなるとその拡散量が增大するため、MR変化率が低下したのと考えられる。一方NOLを挿入した場合、全Fe濃度においてMR変化率が上昇していることから、NOLによるスベキュラ反射効果が確かに得られていることがわかる。またN.O.10 kLで酸化した場合、未酸化のNOL無しの場合にみられるMR変化率の低下がなくなっており、酸化によりFe原子の拡散が抑制されていると考えられる。

Fig.2(b),(c)にそれぞれ室温における H_{ex} および J_{ex} のFe濃度依存性を示す。 H_{ex} はすべて R - H 曲線から求めた。ここで、 J_{ex} は H_{ex} と、磁化測定により求めたピン層の飽和磁化 M_s 、およびピン

Fig. 2 (a) MR ratio, (b) exchange bias field, and (c) exchange bias energy at room temperature as a function of the Fe content of $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$.

層の膜厚 t を用いて、 $J_{\text{ex}} = H_{\text{ex}} \cdot M_s \cdot t$ の式より算出した。NOL無しの場合も、酸化してNOLを挿入した場合も、Fe濃度に対して H_{ex} 、 J_{ex} ともに単調に増加している。ここで、Ir-Mn/ $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ の二層膜においては、 $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ のFe濃度の増加に対して J_{ex} はFe30～40 at%で最大となり、よりFe高濃度では減少することが報告されている⁸⁾。また、バルクの $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ はFe30～40 at%に結晶構造の遷移境界が存在し、それよりもFe濃度が低い場合はfcc構造をとり、Fe濃度が高い場合はbcc構造をとる。したがって、Ir-Mn/ $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 二層膜における J_{ex} はFe濃度増加に対して、 $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ のfcc領域で増加しbcc領域で減少すると考えられる。一方本研究で用いた試料のピン層構造はIr-Mn/ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ / $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ であることから、 $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 層からFe原子が拡散し、Ir-Mn/ $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 界面のFe濃度が増加することにより、Fe濃度の増加に伴い H_{ex} および J_{ex} が上昇しているものと考えられる。また、Fig.2(a)のNOL無しの場合にMR変化率の低下するFe30～40 at%において、NOL無しの場合の H_{ex} および J_{ex} が急激に上昇している。我々の試料においては、 $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 層は膜厚が1 nmと薄く、上下をfccの $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ ではさまれた構造をとっている。したがってFe濃度が40 at%以上においてもbcc構造をとることができず、非平衡なfcc構造をとり、その結果Fe原子の拡散が顕著になり、 H_{ex} および J_{ex} が大幅に上昇したものと考えられる。

$\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 層の結晶構造がFe濃度によって変化しているかを確認するため、Fe10, 60 at%のNOL無し試料、およびFe50, 70 at%

Fig. 3 XRD profiles of $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL SPSVs with various Fe contents.

のNOL挿入試料のX線回折プロファイルを測定した。その結果をFig.3に示す。今回測定した精度においてはNOL無しの場合の二つのプロファイルに明確な違いはみられなかった。したがって、本研究の測定試料における構造中では、 $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 層はFe濃度が増加してもfcc構造を保っているものと考えられる。

一方、NOLを挿入した場合も H_{ex} 、 J_{ex} がFe濃度に対して単調に増加する傾向は変わらないことから、下層へのFe原子の拡散は酸化により抑えられていないことがわかる。また、NOL無しの場合とNOLを挿入した場合の H_{ex} の差が、Fe40 at%で最大となり70 at%では0に近づく傾向がみられた。この原因は $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOLの磁気構造がFe濃度の増加により変化することにあるものと思われるが、詳細は次節で考察する。

NOLの挿入によりNOL無しの場合の交換バイアスを上回ることができず、室温におけるNOLのピンアシスト効果を確認することはできなかったが、Fe70 at%においてNOL無しの場合と同等の、800 Oe以上の大きな H_{ex} ($J_{\text{ex}} = 0.48 \text{ erg/cm}^2$)を得ることができ、同時に13.2%の高いMR変化率を得ることができた。

3.2 NOL挿入による交換バイアス磁界の変化

Fig.2(b)に示した H_{ex} の $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 層のFe濃度依存性について、NOLの挿入による H_{ex} の変化を調べ、 $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOLのFe濃度の変化に伴う磁気と構造の変化について考察し、Fe70 at%においてNOL無しの場合と同等の H_{ex} を得ることができた起源について考える。

Fig.4に、NOLを挿入した場合の H_{ex} からNOLを挿入しない場合の H_{ex} を引いた値(ΔH_{ex} とする)を、Fe濃度に対してプロットした結果を示す。すなわち、 ΔH_{ex} はNOLの挿入による H_{ex} の劣化を表している。その結果、Fe濃度の増加に伴いFe40 at%で H_{ex} の劣化が最も大きくなり、さらにFe濃度を増加させると劣化が回復していく傾向がみられた。ここで、 ΔH_{ex} を変化させる要因として主に二つが挙げられる。ひとつはNOLの磁性である。NOLが常磁性であればピン層の交換結合はNOLによって妨げられ、 H_{ex} は低下してしまう。また、NOLがフェリ磁性を示せばピン層はNOLを介して強磁性結合することにより H_{ex} を保つことができる。反強磁性の場合には、成膜方法や酸化条件、熱処理条件によっては交換結合をアシストし、 H_{ex} を上昇させることができる。また、

Fig. 4 Difference between the exchange bias fields of $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL SPSVs and those of non-oxidized spin-valves as a function of the Fe content of $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$.

Fig. 5 Temperature dependence of the MR ratio for $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ conventional spin-valve and $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$, $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ -NOL SPSV (N.O.2 kL) after field cooling (FC) at 10 kOe in the pinned direction.

二つ目としてはNOL中に存在する未酸化のメタルブリッジが挙げられる。Fe濃度の変化によりメタルブリッジが増減すれば、それに応じてメタルブリッジを介した強磁性結合も変化し、 H_{ex} が変化する。

Fig.4における ΔH_{ex} の増減が、以上に述べたNOLの磁性とメタルブリッジの増減のどちらによるものかを明確にするため、磁界中冷却後のMR特性の温度変化から、NOLの磁性について調べた。

Fe10 at%のNOL無し、およびFe10,70 at%のNOL挿入試料(N.O.2 kL)に対して、10 kOeの磁界を印加しながら室温から~4 Kまで磁界中冷却した後、各温度でR-H曲線を測定しMR変化率を見積もった。その結果をFig.5に示す。3つのMR変化率の温度変化はほぼ一致しており、明確な差異はみられない。したがって、NOLによるスペキュラリティは温度によらず一定であることがわかった。

次に、同様の方法でFe10,50,70 at%のNOL無しおよびNOL挿入試料(N.O.2 kL)の H_{ex} の温度変化を見積もった結果をFig.6(a)~(c)に示す。まず $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ の場合、図中の矢印(~180 K)より低温で、NOLの無い場合のIr-Mnによる H_{ex} の変化に、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ -NOLによる H_{ex} の変化が重畳しており、NOLがIr-Mnのピンをアシストしていることがわかる。また、NOLによる交換バイアスが働き

Fig. 6 Temperature dependence of the exchange bias field for $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ conventional spin-valve and $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL SPSV (N.O.2 kL) in (a) 10 at%, (b) 50 at%, and (c) 70 at% of Fe after field cooling (FC) at 10 kOe in the pinned direction.

始める温度が ~ 180 Kで、 CoO のブロッキング温度 (膜厚 $1 \sim 2$ nm で $150 \sim 200$ K)⁹⁾とほぼ一致していることから、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ -NOL中には CoO が支配的に存在していると考えられる。したがって、室温では $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ -NOLは常磁性であり、 H_{ex} を低下させていることがわかった。

次に $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ の場合、温度を変えてもNOLによる H_{ex} の低下は変化していない。先に述べたように、Fe濃度の小さい $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOLでは CoO が支配的であるが、Fe濃度の増加に伴い Fe_2O_3 が支配的になっていくことが既に報告されている⁷⁾。したがって、 $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -NOL中には Fe_2O_3 が存在していると思われるが、そのネール温度はバレルにおいて 950 Kであることから、薄膜においても熱処理温度 270 (543 K)よりも高いために一方向性の交換結合が生じていないことが考えられる。あるいは、 Fe_2O_3 特有の弱強磁性の出現により、交換バイアス磁界が発現していないことも考えられる。これらのどちらが主因であるかは定かではないが、いずれかの原因で H_{ex} を低下させているものと

考えられる。最後に $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ の場合、 150 K以下において若干の H_{ex} の低下が見られるが、NOLのフェリ磁性による強磁性的結合のために、NOL挿入試料においてもNOL無しの場合とほぼ等しい H_{ex} の温度依存性を示すものと考えられる。また、 150 K以下での H_{ex} の若干の低下は、 Fe_3O_4 特有のVerwey温度と良く一致している。

以上より、Fig.4 の ΔH_{ex} の変化の原因を考察する。Fe濃度 $10 \sim 40$ at%では形成される酸化物は変化するものの、室温においては常磁性および交換バイアスを生じない反強磁性である。したがって、この領域で H_{ex} の劣化が大きくなるのはメタルブリッジが減少し、強磁性的結合が弱まっているためと考えられる。それよりFe濃度を増加させていくとフェリ磁性成分が形成され始め、 H_{ex} の劣化が回復していくものと考えられる。

4. まとめ

$\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ -NOL SPSV膜における、NOLのピンアシスト効果の検討を行った。室温においてNOLのピンアシストを得ることはできなかったが、 $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ -NOLの挿入によって高い $\Delta R/R$ (13.2%)と大きな $H_{\text{ex}} (> 800 \text{ Oe})$ を同時に実現することに成功した。これは非平衡なfcc構造をもつ $\text{Co}_{100-x}\text{Fe}_x$ 層からのFe原子拡散により上昇した交換バイアスを、NOL中のフェリ磁性成分が強磁性的結合により上のピン層まで保ち、一方で酸化によるスペキュラ反射効果でMR変化率が上昇したためであると考えられる。

謝辞 本研究の一部は Storage Research Consortium (SRC)の助成のもとに行われた。

References

- 1) Y. Kamiguchi, H. Yuasa, H. Fukuzawa, K. Koi, H. Iwasaki, and M. Sahashi: Digest of INTERMAG'99, Korea, No.DB-01 (1999).
- 2) M. Takagishi, K. Koi, M. Yoshikawa, T. Funayama, H. Iwasaki, and M. Sahashi: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2277 (2002).
- 3) H. Meng and J. P. Wang: *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 2612 (2005).
- 4) T. Hoang Yen Nguyen, H. Yi, W. H. Park, S. J. Joo, and K. H. Shin: Digest of INTERMAG2005, Nagoya, No.BA-07 (2005).
- 5) M. Doi, M. Izumi, H. N. Fuke, H. Iwasaki, and M. Sahashi: *IEEE Trans. Magn.*, **40**, 2263 (2004).
- 6) M. Doi, M. Izumi, Y. Abe, H. Fukuzawa, H. N. Fuke, H. Iwasaki, and M. Sahashi: *J. Magn. Magn. Mat.*, **287**, 381 (2005).
- 7) M. Doi, M. Izumi, H. Endo, H. N. Fuke, H. Iwasaki, and M. Sahashi: *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 2932 (2005).
- 8) M. Tsunoda, K. Nishikawa, T. Damm, T. Hashimoto, and M. Takahashi: *J. Magn. Magn. Mat.*, **239**, 182 (2002).
- 9) P. J. van der Zaag, Y. Ijiri, J. A. Borchers, L. F. Feiner, and R. M. Wolf: *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 6102 (2000).

2005年10月19日受理, 2006年1月16日採録