

NiO/Co/Cu/Co/CoNbZr スピンバルブの磁気特性と耐熱性

Magnetic Properties and Thermal Stability of NiO/Co/Cu/Co/CoNbZr Spin-Valves

上田文臣・趙 海 錫・侯 春洪・楊 徳華・藤原英夫
アラバマ大学, MINT センター

F. Ueda, H. S. Cho, C. Hou, D. Yang, and H. Fujiwara
Center for Materials for Information Technology, University of Alabama,
Box 870209, Tuscaloosa, Alabama 35487-0209, U.S.A.

The magnetic properties and thermal stability of NiO/Co/Cu/(Co)/CoNbZr spin-valves were investigated. Pinned Co with NiO has a coercivity of about 600 Oe and a pinned field of about 100 Oe. On the other hand, free-layer CoNbZr or Co/CoNbZr has a coercivity of less than 100 Oe, and the inter-layer coupling between the pinned and free layers is less than 5 Oe. Therefore the system NiO/Co/Cu/Co/CoNbZr works as a spin-valve using different coercivities between the two layers. With only amorphous CoNbZr as a free layer, a 5% GMR effect from the spin-valve was observed. Inserting Co into the free layer enhances the GMR effect by about 2 times. The spin-valves can endure heat treatment of up to 300°C. The deterioration that occurs with annealing at temperatures higher than 300°C is caused by the inter-diffusion of Ni from the NiO antiferromagnetic layer.

Key words: spin-valve, GMR, coercivity, NiO, Co, CoNbZr, thermal stability, interdiffusion

1. はじめに

近年磁気抵抗効果を発現するスピンバルブ膜は外部磁界に対する応答性に優れるために、その応用として再生用磁気ヘッド¹⁾やメモリ素子²⁾用材料として開発が試みられている。高い磁気抵抗効果を得るために、効果を発現する固定層、分離 Cu 層、自由層の界面部分以外への電流の分流を抑えることを狙いとして、綱島・神保らは反強磁性磁性膜に絶縁材料である NiO、自由層には比抵抗の高い Co 系アモルファスの CoFeB

を選定して比較的高い磁気抵抗効果を得^{3)~5)}、同様な系で金井らは実際にヘッドとしても高い出力と良好な耐熱性を報告している⁶⁾。また、與田らは磁気ヘッド材料として実績のある CoNbZr⁷⁾を用いた CoNbZr/NiFe/CoFe 積層自由層と IrMn または FeMn 反強磁性膜を用いて高抵抗変化率、ヘッド出力、および良好な耐熱性を報告している⁸⁾。

本研究では CoNbZr 単層を直接自由層に用い、さらに Cu の両側に極薄 Co (~2 nm) を配することによって⁹⁾高い磁気抵抗効果と高いプロセス耐熱性の実現を狙った。以下はこうして得た NiO/Co/Cu/Co/CoNbZr スピンバルブの諸特性と耐熱性に関する検討結果である。

2. 実験方法

Fig. 1 にサンプルの構造を示す。スピンバルブ膜は自由酸化膜のある状態の Si 基板上に磁気異方性を付与するための静磁界を印加しながら NiO(40 nm)/Co(2 nm)/Cu(3 nm)/Co(0

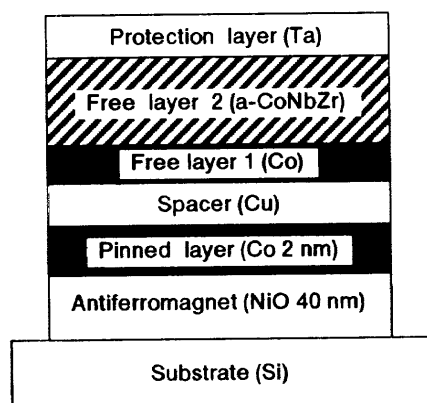


Fig. 1 Schematic illustration of the sample structure.

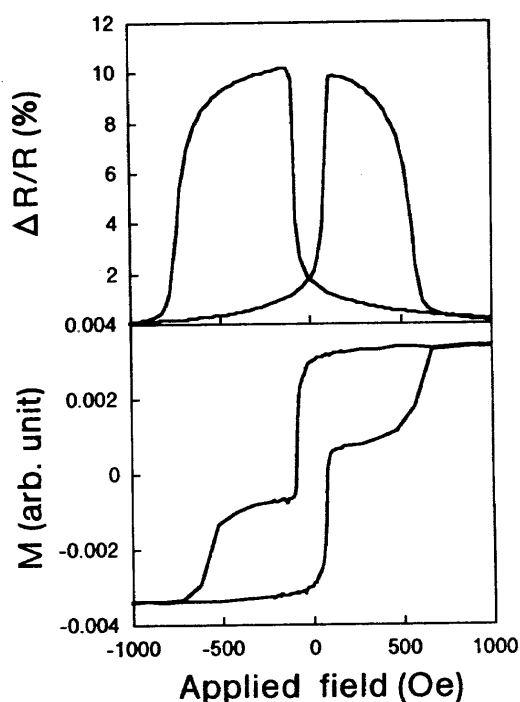


Fig. 2 Typical RH loop (a) and BH loop (b) of a sample.

or 1.2 nm)/a-Co88Nb8Zr4(X)/Ta(0 or 5 nm); X=3, 10, 20 nm をスパッタリング法で作製した。磁気特性は VSM にて、MR 特性はシート膜を 4 端針法にて測定した。熱処理による磁気特性の変化は真空磁場中で 100~350°C の範囲を 50°C 間隔で各温において 1 時間保持した後、室温において測定した。深さ方向の組成分析は逆スパッタエッチングを用いた XPS によって測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 成膜時の磁気特性

Fig. 2 に本実験で作製したスピバルブに対して外部磁界として ± 1000 Oe を印加した場合の、磁化容易軸方向における代表的な RH ループ (a) と BH ループ (b) を示す。これらの結果から、固定層 Co の保磁力は約 600 Oe で、NiO との結合により一方向へ 100 Oe 程度のシフトを起こしていること、自由層は約 100 Oe のところで磁化反転を起こしていること、そしてこの系は保磁力の異なったスピバルブとして動作していることがわかる。

Fig. 3 には代表的な MR カーブのマイナーループを示す。(a) が磁化容易軸方向、(b) が磁化困難軸方向のループである。自由層の磁化反転に伴う磁気抵抗効果が観察される。また、この磁化容易軸方向のループのシフトから固定層と自由層の間に働く結合磁界は約 3 Oe 程度であることがわかる。磁化容易軸方向のループは、メモリ素子に用いることができると考えられるが、磁化困難軸方向のループはこのまま磁気ディスク用の再生ヘッドに採用するには保磁力が大きいのと思われる。この保磁力の増大は、固定層の磁化が永久磁石のように面内分散が大きく、その影響で自由層の異方性分散が大きくなっているためと考えられる。

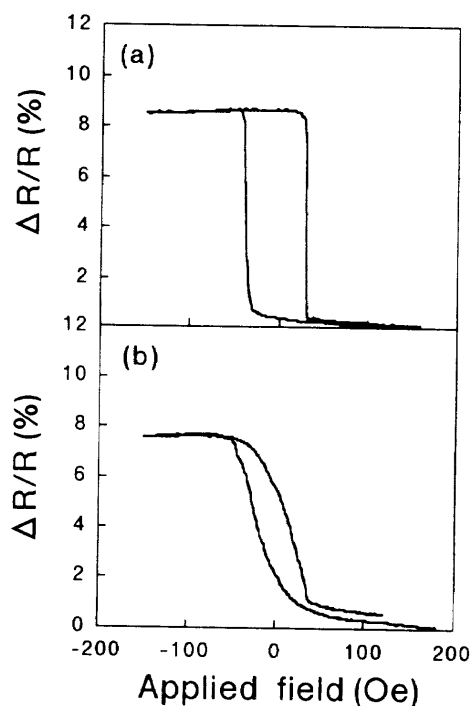


Fig. 3 Typical minor RH loops along the easy axis (a) and the hard axis (b).

Fig. 4 に自由層の界面側に Co 層を挿入する効果を示す。自由層が CoNbZr 膜のみの場合にはほぼ 5% であった磁気抵抗効果が、界面に Co 層を約 1 nm 入れることによって約 2 倍である 10% 以上を示す。この磁気抵抗効果の増加は CoNbZr 膜の主成分が Co であることから、界面の成分が Co のみになったことに加えて、結晶系とアモルファス系の電子の散乱状態が異なるという効果もあると考えられる。

Fig. 5 に磁気抵抗効果および固定層-自由層間の結合磁界の分離層 Cu 膜厚の依存性を示す。電流の分流効果から、磁気抵抗効果は Cu 膜厚の減少とともに増大するが、さらに Cu 膜厚が 2 nm 付近以下になると急激に減少し測定されなくなる。また、マイナーループのシフトから測定した固定層-自由層間の結合磁界はこの 2 nm 付近で急激に増大している。したがって今回作製した系では Cu 膜厚 2 nm 付近以下で固定層と自由層が直接強磁性的な結合をしていると考えられる。

Fig. 6 に自由層の Cu 側との界面側に 1.2 nm の Co 層を形成した場合と Co を挿入しなかった場合それぞれにおける保磁

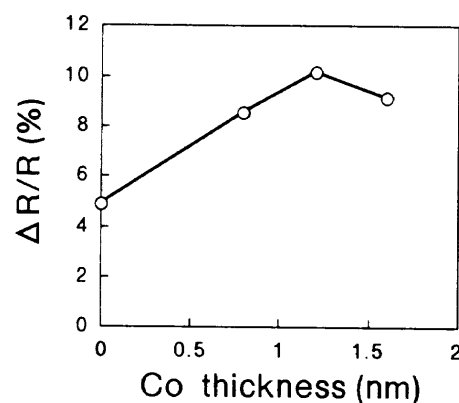


Fig. 4 Effect of Co insertion on MR ratio. The sample structure is NiO(40)/Co(2)/Cu(3)/Co(X)/CoNbZr(3)/Ta(5).

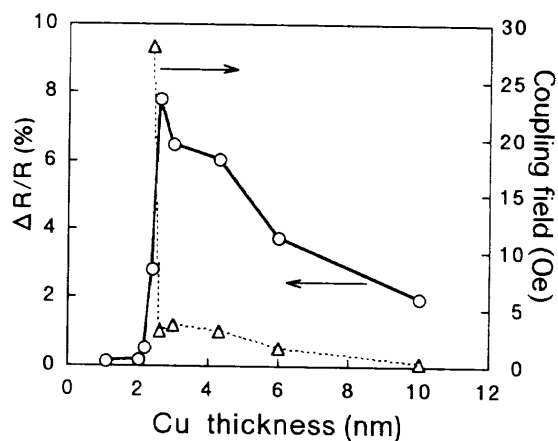


Fig. 5 Effects of the Cu thickness on MR ratio and interlayer coupling field. The sample structure is NiO(40)/Co(2)/Cu(X)/Co(1.2)/CoNbZr(20).

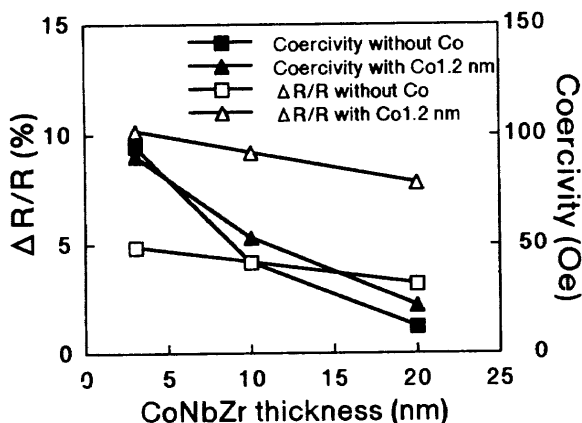


Fig. 6 Effects of the CoNbZr thickness on MR ratio and coercivity. The sample structure is NiO(40)/Co(2)/Cu(3)/Co(X)/CoNbZr(Y).

力と磁気抵抗効果に対する CoNbZr の膜厚効果について示す。

保磁力の小さい CoNbZr 膜厚の増加に伴って自由層の保磁力を下げるができるが、分流により磁気抵抗効果は例えば Co ありのサンプルで 10% 強から 8% 程度まで下がる。

3.2 耐熱性

NiO(40 nm)/Co(2)/Cu(3)/Co(1.2)/CoNbZr(X)/Ta(Y) の熱処理による磁気抵抗効果の変化を Fig. 7 に示す。300°C までの熱処理ではすべてのサンプルで磁気抵抗効果はほぼ一定に保持されるが、350°C まで熱処理を加えると一部に特性の劣化するものが見られた。

Fig. 8 に、このうち 350°C の熱処理によって磁気抵抗効果が約 11% から 5% に低下したサンプル (X=3 nm, Y=5 nm) の MH ループの熱処理前後の変化を示す。点線が 350°C での熱処理後、実線が熱処理前であり、自由層の保磁力はほとんど変化していないにもかかわらず、固定層の保磁力のみが増大していることがわかる。この変化は外部印加磁界が 0 近傍での固定層内の磁化の分散が大きくなっていることを示しており、このことが磁気抵抗効果の劣化をひき起こしていると考えられる。

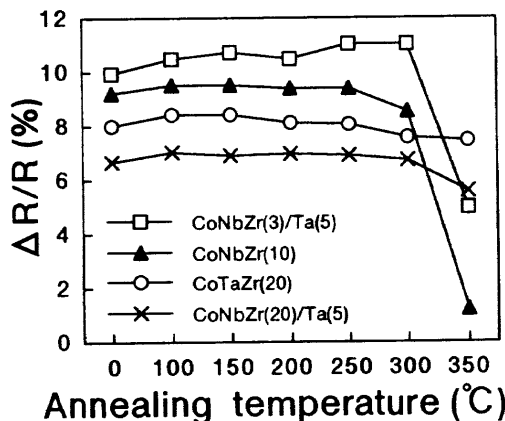


Fig. 7 Effect of annealing on MR ratio. The sample structure is NiO(40)/Co(2)/Cu(3)/Co(1.2)/CoNbZr(X)/Ta(Y).

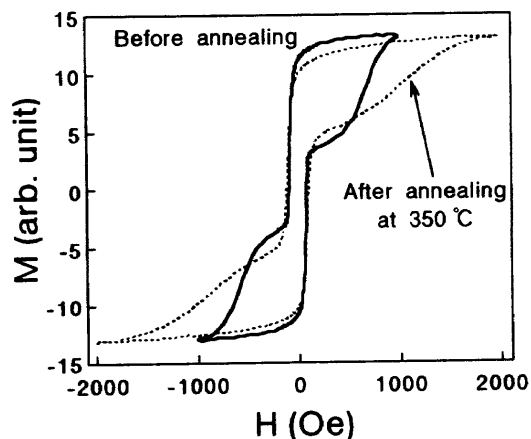


Fig. 8 Comparison of the MH loops before and after annealing.

この変化の原因を調査するために XPS による組成の深さ方向分析をおこなった。Fig. 9(a) には Fig. 8 の同一ウェハの熱処理を施さなかったサンプル片の、(b) には熱処理を行ったサンプル片の分析結果を示す。この結果を比較すると明らかに熱処理後で右側の反強磁性膜 NiO の中にあった Ni が左方(膜表面側)に拡散していることがわかる。この拡散が原因となって前述した固定層の保磁力の増大が起こっていると考えられる。

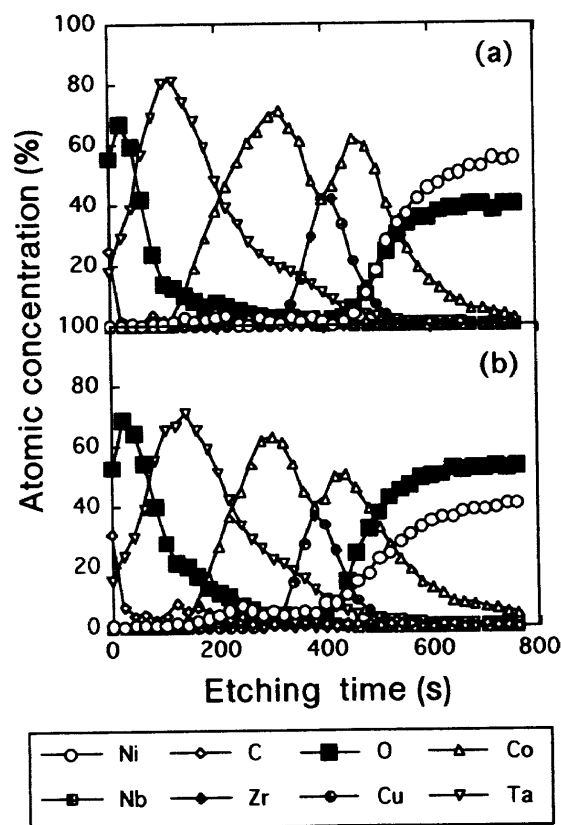


Fig. 9 XPS results before (a) and after (b) annealing.

4. ま と め

スピンバルブ NiO/Co/Cu/a-CoNbZr において、約 5% の磁気抵抗効果を得た。また、自由層を Co/a-CoNbZr の 2 層に変更することによって Co 層のない場合に対し磁気抵抗効果を約 2 倍の 10% にすることができた。また、a-CoNbZr 膜厚を増加させることによって GMR 比をあまり減少させずに自由層の保磁力を小さくすることができた。

これらのスピンバルブの耐熱性を調査したところ 300°C までは特性を保持できるが、350°C 以上で劣化を始める。この劣化は NiO 中の Ni がスピンバルブ層の中に拡散していくことによって引き起こされていることがわかった。

謝 辞 本研究は米国 National Science Foundation の支援のもとに行われた。

文 献

- 1) C. Tsang *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 3801 (1994).
- 2) B. Dieny *et al.*: *J. Magn. Magn. Mat.*, **93**, 101 (1991).
- 3) M. Jimbo *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L112 (1995).
- 4) M. Jimbo *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **79**, 6237 (1996).
- 5) J. Tsunashima *et al.*: *J. Magn. Magn. Mat.*, **165**, 111 (1997).
- 6) H. Kanai *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 2872 (1997).
- 7) H. Sakakima: *IEEE Trans. Magn.*, **19**, 131 (1983).
- 8) H. Yoda *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 3363 (1996).
- 9) S. S. P. Parkin: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1358 (1992).

1997 年 10 月 28 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録