日本応用磁気学会誌 22,541-544 (1998)

[bcc-Fe(M)/Cu] (M=Co, Ni) 多層膜の磁気抵抗効果とその熱処理効果

Effect of Annealing on Magnetoresistance in [bcc-Fe(M)/Cu] (M=Co, Ni) Multilayers

土井正晶・清水信義・松井正顕 名古屋大学大学院工学研究科,名古屋市千種区不老町 (**零**464-8603)

M. Doi, N. Shimizu, and M. Matsui

Graduate School of Engineering, Nagoya Univ., Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

The influence of annealing on the giant magnetoresistance effect in [bcc-Fe(Co, Ni)/Cu] multilayers was investigated from the standpoint of the structure, especially the preferred orientation of magnetic layers. Samples were prepared on an MgO(001) single crystal with an Fe (Co) or Fe(Ni) alloy buffer layer by an ion-beam sputtering (I.B.S.) method. The MR ratio of both [Fe(Co)/Cu] and [Fe(Ni)/Cu] multilayers increased to 53.6% and 42.3% after annealing at 200°C for 28 hours and 300°C for 2 hours, respectively. It should be emphasized that the preferred oriention of Fe(M) is (001) and that Cu shows a bct structure. The MR ratio of [bcc/fcc] multilayers increased as a result of annealing bacause of the increase in the preferred orientation of the magnetic layer.

Key words: giant magnetoresistance effect, [bcc-Fe(Co, Ni)/Cu] multilayers, annealing effect, ion-beam sputtering method, preferred orientation

1. はじめに

巨大磁気抵抗効果 (GMR) の発見¹¹以来,スピンに依存した 伝導現象に関して,金属人工格子,トンネル接合,グラニュ ラー薄膜のようにさまざまな研究が盛んに行われている. ここ で、金属多層膜においては磁気抵抗効果に対して大きく分けて 結合型と非結合型の二つの系で盛んに研究が行われてきた、結 合型の多層膜の磁気抵抗効果は非結合型に比べて磁気抵抗 (MR)変化率と飽和磁場が共に大きいことが特徴である。結合 型の多層膜の研究では Co/Cu のように fcc 磁性層と fcc 非磁 性層および Fe/Cr のように bcc 磁性層と bcc 非磁性層の組み 合わせの多層膜について数多く報告されている. これに対して bcc/fccの組み合わせでは報告例は非常に少なく、磁気抵抗 (MR)変化率は fcc/fcc 系に比べて小さい値が報告されてい る2~5).また結合型磁気抵抗効果は磁性層間の交換相互作用に 起因するために磁性層間の結晶配向性が交換相互作用に影響す ることが予想される.我々はこれまでに bcc-Fe(Co, Ni)/Cu 多 層膜, すなわち bcc 磁性層と fcc 非磁性層の組み合わせの多層 膜の磁気効果について研究し^{3)~5)}, bcc/fcc の多層膜の磁気抵 抗効果は結晶配向性および格子ひずみに強く依存することを報 告した。そこで本研究では bcc-Fe(Ni, Co)/Cu 多層膜の磁気 抵抗効果に対する熱処理効果を調べ、結晶配向性や界面のミキ シングなどの膜構造との関係を検討した.

2. 試料作製および実験方法

試料はイオンビームスパッタ(I.B.S.)法により作製し,ス

日本応用磁気学会誌 Vol. 22, No. 4-2, 1998

パッタガスは Ar を用いた. 到達真空度 2×10⁻⁷ Torr 以下で MgO (001)単結晶基板上に室温で Fe(M) (M=Co, Ni) を buffer 層として 50 Å 積層し, その上に [Fe(M)/Cu]を 20 周 期積層し,最後に酸化防止層として Cu を 50Å 積層させた. 試料の設計はそれぞれ [Fe(Co)(11Å)/Cu(13Å)]20, [Fe(Ni)(16 Å)/Cu(14Å)]20 とした. このCu 層厚は我々が以前報告した MR 変化率の振動の 1st ピークの層厚である^{2,3}. イオンビー ム電流, 電圧はそれぞれ 38 mA, 1000 V とし, 成長速度は Cu が 1.5Å/s, Fe(Co), Fe(Ni) は 0.8Å/s である. また, 基板温 度(T_s)は 30℃ とした. EPMA による組成分析の結果, Fe (Co) および Fe(Ni)の組成はそれぞれ 14 at%Co と 14 at%Ni であった.これらの多層膜に真空中で Ta=200, 300, 400℃× 1 h $\geq T_a = 200^{\circ}C \times 1$ h, 3 h, 8 h, 28 h ([Fe(Co)/Cu]) $\geq T_a =$ 300℃×2 h. 7 h([Fe(Ni)/Cu])の熱処理を行った. 膜構造(結 晶配向性,格子ひずみ,人工周期性)をX線回折法(Cu-Ka 線回転対陰極型)により調べ,磁気抵抗効果は直流四端子法に より測定し、磁場は膜面内方向に電流と平行に最大 18 kOe ま で印加した. MR 変化率は Δρ/ρ_s (ρ_s: 飽和比抵抗) で定義し た. また、VSM によって磁化測定を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 磁気抵抗効果の熱処理温度依存性

これまでに [bcc/fcc] 多層膜である [Fe/Cu], [Fe(Co)/Cu], [Fe(Ni)/Cu] 多層膜の構造と磁気抵抗効果の関係は以下のよう に考えられている^{3)~5}.

[bcc/fcc]多層膜では MR 効果が結晶配向性と格子歪みに強 く依存している. まず MgO(001)面上の Fe(Co, Ni) バッ ファー層は Fe(Co, Ni)[001] 方向と MgO[001] 方向が平行で Fe(Co, Ni)[100] 方向と MgO[110] 方向が平行に配向して成長 する、このとき MgO と Fe(Co, Ni)の面内の格子ミスマッチは 約 4% であり,バッファー層は膜面内方向に引き延ばされて 成長する.このバッファー層上の多層膜の Cu は bct に歪み bcc 強磁性層と整合性良く成長する.このとき,bct-Cu を介 して磁性層間の結晶方位がそろい、かつ磁性層の格子定数は膜 面内の方向に延び,面に垂直方向に縮んでいる.ここで Fe (Co, Ni)[001] 方向の磁歪定数 λ_[100] が正の値であるために膜面 内に磁気モーメントの方向が安定し、磁性層間のスピン相対角 が反強磁性結合により零磁場で180°となり、MR変化率は大 きな値となる。結晶配向性が悪い場合には磁気モーメントの方 向は膜面内に安定せずに磁性層間のスピン相対角が180°から ずれるために MR 変化率の値は小さくなると考えられる.



Fig. 1 MR ratio as a function of the annealing temperature for (a) [Fe(Co)/Cu] and (b) [Fe(Ni)/Cu] multilayers.

次に多層膜に熱処理を施すと界面でのミキシングと結晶配向 性などの膜構造の変化により MR 変化率が変化すると考えら れる. [fcc/fcc] 多層膜では約 300℃ までの熱処理では MR 変 化率は一定もしくはわずかに増加し、それ以上では急激に減少 することが報告されている^{61.7}.

Fig. 1 に (a)[Fe(Co)/Cu] と (b)[Fe(Ni)/Cu] 多層膜の室温と 77 K での磁気抵抗 (MR) 変化率の熱処理温度 (T_a) 依存性を示 す. MR 変化率は両系で熱処理温度の増加によりいったん増加 し,その後減少する. [Fe(Co)/Cu] 多層膜では $T_a = 200^{\circ}$ で MR 変化率が最大を示し, [Fe(Ni)/Cu] 多層膜では $T_a = 300^{\circ}$ で MR 変化率が最大を示す.

Fig. 2 に各熱処理温度での (a) [Fe(Co)/Cu] と (b)[Fe(Ni)/Cu] 多層膜の低角域の X 線回折パターンを示す. 低角域では 人工周期に対応する回折ピークが観察され,中角域では fcc-Cu(002) と Fe(Co), Fe(Ni)(002) の回折ピークが観察され, [Fe(Co)/Cu] 多層膜で熱処理温度の低い試料では bct-Cu に対 応したブロードなピークが観察される. [Fe(Co)/Cu] 多層膜で は MR 変化率が最大を示す $T_a = 200^{\circ}$ で人工周期に対応する ピーク強度が増加し, $T_a = 300^{\circ}$ 以上で減少する. このこと から $T_a = 200^{\circ}$ では Fe と Co が共に Cu と非固溶系であるた めに界面がいったん急唆になり, 300° 以上ではミキシング により急咳でなくなると考えられる. また中角域のパターンか ら $T_a = 200, 300^{\circ}$ で Fe(Co)(002) のピーク強度が増加してい ることから, 結晶の配向性が良くなることがわかる.

次に [Fe(Ni)/Cu] 多層膜では人工周期に対応するピーク強度 は熱処理温度の増加とともに減少し、MR 変化率の最大を示す $T_a = 300^{\circ}$ においても界面でのミキシングが起きていると考 えられる. [Fe(Ni)/Cu] 多層膜では Ni が Cu と全率固溶系で



 $\label{eq:Fig.2} Fig. 2 \quad Low- \mbox{ and high-angle X-ray diffraction patterns of (a), (b) [Fe(Co)/Cu] \mbox{ and (c), (d) [Fe(Ni)/Cu] multilayers.} \label{eq:Fig.2}$



Fig. 3 MR ratio as a function of the annealing time for (a) [Fe(Co)/Cu] ($T_a = 200^{\circ}$ C) and (b) [Fe(Ni)/Cu] ($T_a = 300^{\circ}$ C) multilayers.



Fig. 4 High-angle X-ray diffraction patterns of [Fe(Co)/Cu] multilayers after each annealing time.

あるためにミキシングが起こりやすいと考えられる.また中角 域での回折パターンから MR 変化率の最大を示す $T_a = 300^{\circ}$ において Fe(Ni)(002) ピーク強度が急激に増加し,fcc-Cu の ピークも観測されないことから Cu は Fe(Ni) とエピタキシャ ルに近い状態で積層し,Fe(Ni)の結晶配向性が非常に良く なっていると考えられる.

これらのことから結晶配向性と界面のミキシングの相乗効果 により MR 変化率が熱処理温度の変化に対してピークをとる と考えられる。

3.2 磁気抵抗効果の熱処理時間依存性

次に MR 変化率が増加した熱処理温度において磁気抵抗効 果の熱処理時間依存性を調べた. [Fe(Co)/Cu] 多層膜の $T_a =$ 200° と [Fe(Ni)/Cu] 多層膜の $T_a = 300°$ における MR 変化 率の熱処理時間依存性を Fig. 3 に示す. [Fe(Co)/Cu] 多層膜 では MR 変化率は熱処理時間とともに増加し、28 時間の熱処 理で最大 52.7% (77 K) となる. このときの中角域での X 線 回折パターンを Fig. 4 に示す. 熱処理時間の増加とともに Fe (Co)(002) の回折強度が増加し、bct-Cu(002) と bct-Cu(200)



Fig. 5 MR ratio as a function of (a) the intensity and (b) the half-width of the ω -scan peak. Dashed lines are guides for the eye.

のピーク位置が Fe(Co)(002) のピーク位置に近づくことがわか る. つまり Fe(Co) によって狭まれた Cu が Bain の変形と対応 して bct に歪み, 熱処理時間とともにより bcc に近づいてい ると考えられる. 前節で述べたように Cu が歪み格子整合性が 良くなることで Fe(Co) 層の結晶配向性が良くなり MR 変化率 が増加すると考えられる^{3)~5)}. 次に [Fe(Ni)/Cu]多層膜では $T_a = 300 ° ℃$ 1時間の熱処理で MR 変化率が 36.7% に増加 し, さらに熱処理すると MR 変化率は減少する. この系では 低角域の回折強度は熱処理時間とともに減少しており,時間と ともに界面でのミキシングが増加し, MR は減少する.

3.3 結晶配向性変化と磁気抵抗効果

X線回折の 0-20 スキャンの測定では Fe(Co), Fe(Ni) 層の膜 面内の配向性がわからないので各熱処理での面内と面に垂直方 向の結晶配向性を調べるために X線回折によりω-スキャンを 行った. 各磁性層の(112)面の散乱ベクトルに 20を固定し, ω-スキャンを行った. Fig. 5 に [Fe(Co)/Cu] と [Fe(Ni)/Cu] 多層膜それぞれのピーク強度および半値幅に対する MR 変化 率の変化を示す。このときのピーク強度および半値幅は磁性層 の[100]と[001]方向の配向性に対応している^{3)~5)}. ピーク強 度が強く、半値幅が狭いほど結晶配向性が良いと考えられる. Fig. 5 からピーク強度が強く、半値幅が狭いほど MR 変化率 が大きいことがわかる. つまり結晶配向性が良くなることによ り MR 変化率が増加する.また,Fe(Co) 層に比べ Fe(Ni) 層が 配向性が良いことがわかる.しかし、Fe(Ni)層の配向性が良 いにもかかわらず MR 変化率は小さい値となっている.これ は 3.1, 3.2 節で述べたように [Fe(Ni)/Cu] 多層膜では界面での ミキシングが多いことに起因していると考えられる. 飽和磁化



Fig. 6 Variation of the MR ratio as a function of the electron number of the magnetic layer. ○□: after annealing, ○□: before annealing in the present work.
I: ref. 8, 9, A: ref. 8, •: ref. 10. The solid lines are guides for the eye, while the dashed line is the calculated result from ref. 12.

も減少しておりミキシングを裏付けている.界面でのミキシン グは飽和抵抗値 (ρ_s)を増加させ,磁性層間の距離が不均一にな るために反強磁性の交換相互作用を減少させることで MR 変 化率を減少させると考えられる.

3.4 [bcc/fcc] 多層膜の磁気抵抗効果

前節の結果から bcc/fcc 多層膜の磁気抵抗効果は磁性層間 の結晶配向性に強く依存することがわかった、本研究で得られ た [bcc/fcc] 多層膜の MR 変化率の 4.2 K での値を今までに報 告されている[fcc/fcc]多層膜^{8~11)}と比較して磁性層の電子数 についてまとめると Fig. 6 のようになる. ここで他の報告と 比較するため Δρ/ρ₀(ρ₀: 零磁場での比抵抗) でプロットし た. 熱処理することで [Fe(Co)/Cu] と [Fe(Ni)/Cu] 多層膜でそ れぞれ Δρ/ρ₀は 35.1% と 28.8% となり, [fcc/fcc] 多層膜と ほぼ同等の MR 変化率を示すことが明らかとなった。以前報 告された Inoue らの計算値¹¹⁾では電子数の増加とともに Δρ/ ρ₀は増加し、電子数が26.6付近で最大値を取り、さらに増加 すると減少している.この傾向は実験結果と一致している.し かし、 $\Delta \rho / \rho_0$ の大きさは実験値とかなり異なっていた. この 図中で点線はその後,界面ラフネスを考慮に入れたときの[fcc-CoNi/Cu]多層膜の計算結果であり¹²,以前報告¹¹された傾向 が界面ラフネスを考慮した計算と同じであれば本研究で取り 扱った [bcc/fcc] 多層膜の $\Delta \rho / \rho_0$ の大きさは理論値とほぼ一致 すると考えられる.

4. まとめ

I.B.S. 法によって MgO(001) 単結晶基板を用い, bcc-Fe(Ni, Co)/Cu 多層膜を作製し, 熱処理による磁気抵抗の変化に関して以下の結果を得た.

1. I.B.S 法により [bcc-Fe(Co)/Cu] 多層膜および [fcc-Fe (Ni)/Cu] 多層膜を作製し, MR 効果の熱処理効果を調べた. その結果, [bcc-Fe(Co)/Cu] 多層膜では $T_a = 200$ °C, 28 h の熱 処理により最大 53.6% (4.2 K) まで増加し, [bcc-Fe(Ni)/Cu] 多層膜では $T_a = 300$ °C, 2 h の熱処理で MR 変化率は最大 42.3% (4.2 K) に増加した.

2. [bcc-Fe(Co)/Cu], [bcc-Fe(Ni)/Cu] 両多層膜において熱 処理により MR 変化率が大きく増加するのは,結晶の配向性 が向上した結果であると考えられる.

3. [bcc 強磁性体/Cu] 多層膜においても [fcc 強磁性体/Cu] 多層膜と同程度の MR 変化率を示すことがわかった.

謝辞本研究の一部は文部省科学研究費奨励研究(A)(課題番号:09750729),創成的基礎研究「表面・界面-構造の解析と制御」(課題番号:09NP1201),および文部省科学研究費重点領域研究「相変態」(課題番号:6499240)の助成により行われた.

文 献

- M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Greuzet, A. Friderich, and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2472 (1988).
- F. Petroff, A. Barthelemy, D. H. Mosca, D. K. Lottis, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. Pratt Jr., R. Loloee, and S. Lequien: *Phys. Rev. B*, 44, 5355 (1991).
- M. Doi, T. Kanbe, and M. Matsui: J. Magn. Magn. Mat., 126, 443 (1993).
- 4) 中村久直,木村伸宏,土井正晶,松井正顯:日本応用磁気学会
 誌, 20, 373 (1996).
- 5)向山直樹,中村久直,土井正晶,浅野秀文,松井正顯:日本応 用磁気学会誌,21,573 (1997).
- 近藤城二,熊谷静似,久保田均,宮崎照宣:日本応用磁気学会 誌,19,385 (1995).
- 7) 神田達哉,神保睦子,綱島 滋,後藤章二,熊沢正幸,内山 晋:日本応用磁気学会誌,17,359 (1993).
- 8) 久保田 均, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, 18, 335 (1994).
- 9) Y. Saito and K. Inomata: J. Appl. Phys., 30, L1733 (1991).
- M. Sato, S. Isiho, and T. Miyazaki: J. Magn. Magn. Mat., 126, 460 (1993).
- J. Inoue, A. Oguri, and S. Maekawa: J. Magn. Magn. Mat., 104-107, 1883 (1992).
- J. Inoue: J. Magn. Magn. Mat., 164, 273 (1996).
 1997年10月29日受理, 1998年2月2日採録