

金属-非金属ナノグラニューラ膜のMR特性の磁界感度の向上

Enhancing the Low-Field-Magneto-resistive Response in Metal-Nonmetal Granular Films

小林 伸聖・大沼 繁弘・村上 進・増本 健・藤森 啓安*

電気磁気材料研究所, 仙台市太白区八木山南2-1-1〒982-0807

*東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平2-1-1〒980-8577

N. Kobayashi, S. Ohnuma, S. Murakami, T. Masumoto, and H. Fujimori*

The Research Institute for Electric and Magnetic Materials, 2-1-1 Yagiyama-minami, Taihaku-ku, Sendai 982-0807

*Institute for Materials Research, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

(1998年10月14日受理, 1999年1月21日採録)

The low-field-magneto-resistive (MR) response of the tunnel-type magneto-resistance (TMR) of metal-nonmetal granular film was examined. The MR ratio at 500 Oe of $(\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25})_0$ films prepared by a tandem deposition method increases with increasing Fe grain size and begins to decrease at more than 2.0 nm. This suggests that there is a limit to the improvement in the MR that can be obtained by controlling the film structure. On the other hand, the magneto-resistance of GIG (nano-Granular In Gap) film consisting of soft magnetic and granular TMR films exhibits a huge field response in a low magnetic field. The MR ratio of GIG film consisting of $\text{a-Co}_{77}\text{Fe}_5\text{Si}_9\text{B}_9$ and $\text{Co}_{39}\text{Y}_{14}\text{O}_{47}$ films at 2.5 Oe is more than 2.4%, which is about 250 times larger than that of a $\text{Co}_{39}\text{Y}_{14}\text{O}_{47}$ single-layered film. GIG film consisting of $\text{a-Co}_{77}\text{Fe}_5\text{Si}_9\text{B}_9$ film shows a larger response of the magneto-resistance in a low magnetic field than GIG film consisting of $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ film, because the coercivity of $\text{a-Co}_{77}\text{Fe}_5\text{Si}_9\text{B}_9$ film is lower than that of $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ film.

Key words: tunnel-type magneto-resistance, large magneto-resistive response, high electrical resistivity, nano-granular structure, thin film

1. はじめに

Co-Al-O系などの金属-非金属系ナノグラニューラ膜は、スピン依存トンネル伝導に起因する巨大磁気抵抗効果(TMR)を示す。これらの薄膜は、粒径が数nmの磁性金属微粒子とそれを取り囲む酸化物の粒界からなるグラニューラ構造を有しており、 $1 \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ 以上の高い電気比抵抗を有する¹⁾²⁾。そして、これらの膜のTMRは、金属微粒子間の酸化物粒界を通過するトンネル電流が、磁性微粒子の磁化の向きによって変化することによって発現する³⁾⁴⁾。

MRヘッドなどの磁界センサ用材料には、弱磁界において高い磁界感度が求められる。上記のナノグラニューラ膜は、作製が容易で再現性が良いことや、大きな電気比抵抗を有するなどの特徴があるが、磁界感度が非常に小さい。

グラニューラ構造膜の磁気抵抗効果(MR)は、その磁化過程とよく対応することが知られている⁵⁾⁶⁾。そしてこれらの薄膜は、超常磁性的磁化挙動を示すため、必然的に低磁界におけるMRの感度が小さくなる。

我々は、Co-RE-O(RE=Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)系グラニューラ構造膜⁷⁾のMRの磁界感度を向上させるために、成膜時の基板温度を変えて膜構造を制御することによって磁界感度を向上させることを試みた⁸⁾。その結果、基板温度を上げて成膜することによって、弱磁界でのMR比($\Delta\rho/\rho_0$)は少し改善された。これは、膜中のCoグラニューラが成長し、薄膜の磁化過程が変化するためである。しかし、実用に十分な特性は得られなかった。また我々は、タンデム法で成膜することによって、グラニューラ膜中のグラニューラの粒径が膜組成を変えずに任意に制御可能であることを見出した⁹⁾¹⁰⁾。従来、ナノグラニューラ膜の作製法として使用されている反応性スパッタ法あるいは複合ターゲット法では、膜構造は組成に大きく依存し、膜構造とMR特性の関係を系統的に議論することはできなかった。また、先に述べた基板温度を上げた場合でも、グラニューラの成長の他にグラニューラの酸化が起こり⁸⁾、単純に粒径とMR特性を比較できない。このことから、タンデム法で膜構造を制御し、弱磁界でのMR磁界感度と膜構造の関係を明らかにすることによって、さらなる特性の改善に結びつく可能性がある。

一方、膜の構造制御とは別に、グラニューラ膜を軟磁性薄膜と複合化することによって、MR磁界感度を向上させることを検討した。ところがグラニューラ膜は、超常磁性的磁化挙動を示すため、軟磁性膜との多層化による磁性層間の交換相互作用を利用する磁化過程のコントロールができない。そこで我々は、軟磁性膜にギャップを作製し、そのギャップ部分にグラニューラ膜を配置し

GIG (nano-Granular In Gap) film

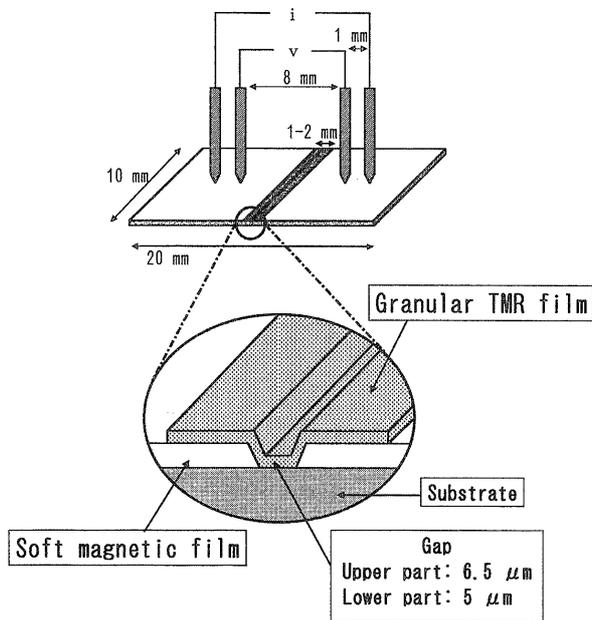


Fig.1 Schematic diagram of the GIG film.

た構造を有するGIG (nano-Granular In Gap)膜¹¹⁾を考案した。GIG膜のMR特性は、用いる軟磁性膜の磁化過程に対応する¹¹⁾。このことから軟磁気特性の優れた膜を用いることによって、より磁界感度の高いGIG膜が得られる可能性がある。

本論文では、金属-非金属ナノグラニューラー膜の弱磁界でのMR磁界感度のさらなる改善を目的とし、1) タンデム成膜法によって膜構造制御した(Fe₇₅Al₂₅)-O膜を作製し、膜構造と弱磁界でのMR特性の関係を明らかにすること、2) 軟磁性膜にアモルファス(a)-Co₇₇Fe₅Si₉B₉膜¹²⁾、グラニューラー膜にCo₃₉Y₁₄O₄₇膜⁷⁾⁸⁾を用いたGIG膜について検討した結果について報告する。

2. 実験方法

(Fe₇₅Al₂₅)-O膜は、RFスパッタ装置を用いたタンデム法によって作製した。基板ホルダーの回転数は、1.86～11.54 rpmの範囲で変化させた。ターゲットは純Fe円板とAl₂O₃円板を用い、8 mTorrのArガス雰囲気中でスパッタした。薄膜の堆積速度は0.07nm/sec.で、膜厚は約1 μmである。

GIG膜に用いた a-Co₇₇Fe₅Si₉B₉膜は、RFマグネトロ

ンスパッタ装置を用いCo₇₇Fe₅Si₉B₉合金円板を3 mTorrのArガス雰囲気中でスパッタして作製し、成膜状態で用いた。a-Co₇₇Fe₅Si₉B₉膜の膜厚は、約2 μmである。Co₃₉Y₁₄O₄₇膜は、RFスパッタ装置を用い、Co円板上にY₂O₃チップを配置した複合ターゲットを30 mTorrのArガス雰囲気中でスパッタすることによって、約0.3 μmの膜厚に成膜した。上記のいずれの膜の成膜に際しても、基板には、水冷したコーニング社製#7059ガラスを用いた。Fig.1に、本実験に用いたGIG膜の概略図を示す。始めに、a-Co₇₇Fe₅Si₉B₉の軟磁性膜を作製した。次に、その膜にフォトリソグラフィおよびイオンミリングによって約5 μmのギャップを形成し、最後にギャップの部分にCo₃₉Y₁₄O₄₇グラニューラー膜を作製した。

電気比抵抗(ρ)および $\Delta\rho/\rho_0$ は、直流4端子法で測定した。薄膜の磁気特性は、試料振動型磁力計(VSM)で測定した。膜の構造解析には、Cu-K α 線を用いたX線回折法(XRD)を用いた。また、薄膜の組成分析は、エネルギー分散型分光分析法(EDS)およびラザフォード後方散乱法(RBS)を用いた。上記の各測定は、室温で行った。

3. 結果および考察

3.1 膜構造制御によるMR磁界感度の向上

タンデム成膜法によって任意に金属グラニューラーの粒径を制御した薄膜を作製し、膜構造とMR磁界感度の関係を系統的に検討した。実験には、(Fe₇₅Al₂₅)-O膜を選んだ。Co-RE-O系やCo-Al-O系グラニューラー膜はfccとhcp構造が混在することを示すXRD図形が観察され、XRD図形からは粒径の評価が困難である⁷⁾⁹⁾。これに対し、Fe-Al-O系はCo系に比べて $\Delta\rho/\rho_0$ は小さいものの、bcc-Fe(110)の回折ピークから粒径が求めることが可能であり、XRDによって容易に膜構造の変化を調べることができる⁹⁾。

タンデム成膜法とは、FeターゲットとAl₂O₃ターゲットの直上を基板が交互に通過するように基板ホルダーを回転させて薄膜を作製する方法である。この成膜法では、基板ホルダーの回転数、すなわち基板がターゲット直上を通過する時間を変えることによって、膜組成を変えずに、膜中の金属微粒子の粒径をコントロールできる⁹⁾¹⁰⁾。

Fig.2には、タンデム法で作製した(Fe₇₅Al₂₅)-O膜の膜中のFe平均粒径と、10 kOeおよび500 Oeにおける $\Delta\rho/\rho_0$ の関係を示す。ここでは弱磁界の目安として、永久磁石で印加可能な500 Oeを採用した。10 kOeでの $\Delta\rho/\rho_0$ は、粒径が2.1 nm程度まではほぼ一定であるが、それ以上では大きく減少する。一方、500 Oeでの $\Delta\rho/\rho_0$ は、粒径が大きくなると増加するが、2.1 nm以上で減少する。これは、膜中のグラニューラーの粒径が大き

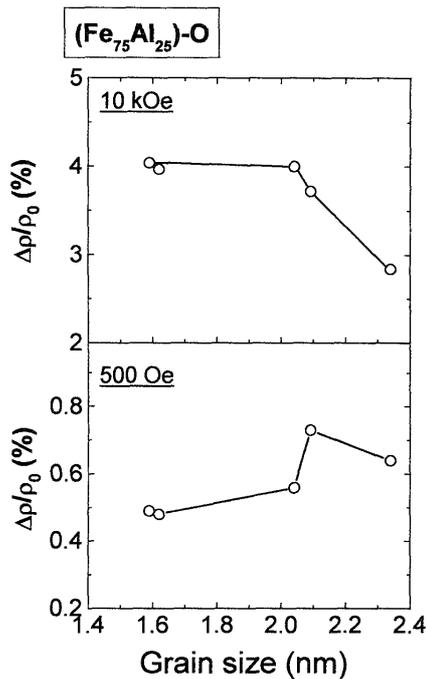


Fig.2 Dependence of the grain size of Fe on $\Delta\rho/\rho_0$ at 10 kOe and 500 Oe for $(\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25})\text{-O}$ films.

いほどMR磁界感度が優れているが、 $\Delta\rho/\rho_0$ の飽和値が減少するために、2.1 nm以上の粒径では弱磁界の $\Delta\rho/\rho_0$ も減少することを示している。

この結果は、タンデム成膜法による膜構造の制御によってMR磁界感度は向上するが、膜構造の制御だけでは特性の改善に限界があることを示唆している。

3.2 a-Co₇₇Fe₅Si₉B₉膜とCo₃₉Y₁₄O₄₇膜を用いたGIG膜のMR磁界感度

軟磁性薄膜に非常に狭いギャップを形成し、そのギャップにグラニューラーTMR膜を配置したGIG膜は、数Oeの極めて小さな磁界において、非常に大きなMR磁界感度を示す¹¹⁾。ここで用いたCo₃₉Y₁₄O₄₇グラニューラー膜は、 $(\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25})\text{-O}$ 膜よりも大きな $\Delta\rho/\rho_0$ (6.3%)⁷⁾と、 $1.4 \times 10^5 \mu\Omega\text{cm}$ の高い ρ ⁷⁾を示し、良好な耐熱性⁸⁾を有する。GIG膜は、フォトリソグラフィの手法によって作製されるため、その作製過程において、レジストの硬化など数回の加熱処理が施される。よって、用いるグラニューラー膜には良好な耐熱性が必要である。

GIG膜において、低磁界でMR効果が発現する機構は、以下の通りである。小さな磁界を印加した場合、わずかな磁界で軟磁性膜は磁化し飽和する。このとき、印加磁界の方向がFig.1における膜の長手方向である場合、軟磁性膜はギャップ部分にその飽和磁束密度程度の大きな漏れ磁界を発生させる。ギャップでは、空間の部分よりもグラ

ニューラー膜の部分の方が磁束は通りやすいので、軟磁性膜からの磁束のほとんどがグラニューラー膜に作用し、グラニューラー膜の磁化は飽和に近づき大きなMR効果を生じる。

ここで、軟磁性薄膜が金属であり磁界の検出の他に電極も兼ねていることが重要である。金属-非金属ナノグラニューラー膜は、高い ρ を有しているため、GIG膜の電気抵抗の大部分がギャップに位置するグラニューラー膜によって生じる。また、高い ρ のためにギャップからはみ出したグラニューラー膜は、電気伝導にほとんど寄与しない。このように、グラニューラー膜が高い ρ を有することで、グラニューラー膜を正確にギャップ部分だけに配置する必要がないことや、軟磁性膜を電極として利用できることなど、素子化する際の製作工程や構造が簡略化できる¹¹⁾。

GIG膜に用いる軟磁性膜には、良好な軟磁気特性と同時に、その磁化過程で磁束を利用するため、高い飽和磁化($4\pi\text{Ms}$)を有することが望ましい。我々は、軟磁性膜にパーマロイ合金の中で高い $4\pi\text{Ms}$ を有する $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 合金膜を用いたGIG膜について報告した¹¹⁾。しかし、そのMR曲線は、 $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 膜の保磁力を反映し、弱磁界でヒステリシスが観察される。これは、実用的には好ましい特性ではない。そこで、この欠点を改善するために、さらに良好な軟磁気特性を有し、かつ高い $4\pi\text{Ms}$ を有するa-Co₇₇Fe₅Si₉B₉膜¹²⁾を用いた。実験に用いたa-Co₇₇Fe₅Si₉B₉膜のHcおよび $4\pi\text{Ms}$ を、Table1に示す。表には、比較のために $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 膜の値も合わせて示した。両者を比較すると、 $4\pi\text{Ms}$ は $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 膜が高く、Hcはa-Co₇₇Fe₅Si₉B₉膜が $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 膜の1/7と小さいのが特徴である。GIG膜の作製に際しては、a-Co₇₇Fe₅Si₉B₉膜の $4\pi\text{Ms}$ が $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 膜と比較して低いことを考慮し、Co₃₉Y₁₄O₄₇膜に有効に磁束を作用させるため、Co₃₉Y₁₄O₄₇膜の膜厚を $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ を用いた場合の約1/3の0.3 μm とした。

Fig.3(a)に、a-Co₇₇Fe₅Si₉B₉膜を用いたGIG膜のMR曲線を示す。比較のために、 $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 膜を用いた場合のMR曲線をFig.3(b)に示しておいた。 $\Delta\rho/\rho_0$ は、わずか2.5 Oeの外部磁界で約2.4%を示し、非常に大きなMR磁界感度を有することがわかる。これは図中に点線で示したCo₃₉Y₁₄O₄₇単層膜⁷⁾の約250倍の値である。 $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 膜を用いた場合と比較すると、MR曲線には1つのピークしか観察されず、 $\Delta\rho/\rho_0$ の磁界に対する変化はより急

Table 1 Hc and $4\pi\text{Ms}$ of $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ and a-Co₇₇Fe₅Si₉B₉ films.

Film	Hc (Oe)	$4\pi\text{Ms}$ (kG)
a-Co ₇₇ Fe ₅ Si ₉ B ₉	0.07	11.8
$\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$	0.49	16.2

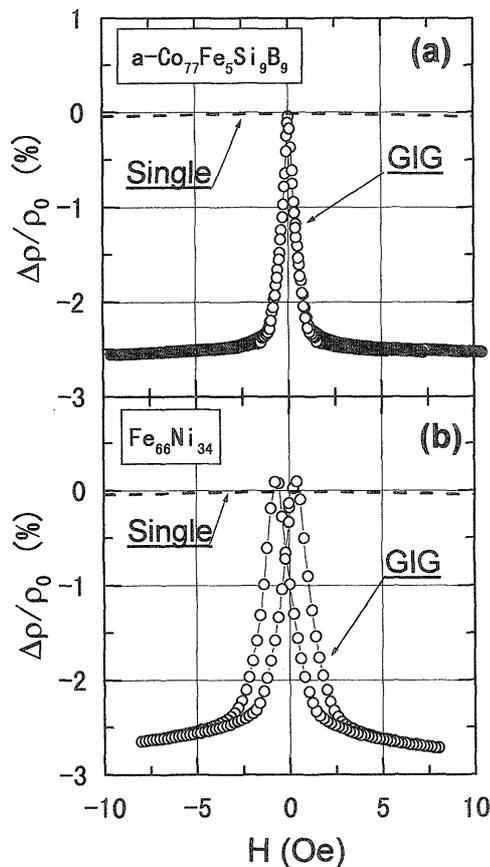


Fig.3 MR curves of a GIG film consisting of $a\text{-Co}_{77}\text{Fe}_5\text{Si}_9\text{B}_9$ and $\text{Co}_{39}\text{Y}_{14}\text{O}_{47}$ films (a), a GIG film consisting $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ and $\text{Co}_{39}\text{Y}_{14}\text{O}_{47}$ films (b), and a $\text{Co}_{39}\text{Y}_{14}\text{O}_{47}$ single layered film (dotted line).

峻になり、磁界感度がさらに改善されているのがわかる。これは、 $a\text{-Co}_{77}\text{Fe}_5\text{Si}_9\text{B}_9$ 膜の H_c が非常に小さく、 $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 膜に比べて軟磁気特性が優れていることによる。

一方、5 Oeでの $\Delta\rho/\rho_0$ は、いずれの場合も約2.5%で違いはない。これらのGIG膜の10 kOeでの $\Delta\rho/\rho_0$ は、約5%であり¹¹⁾、 $\text{Co}_{39}\text{Y}_{14}\text{O}_{47}$ 単層膜とほぼ同じ値を示す。このことから弱磁界においては、ギャップ部分の $\text{Co}_{39}\text{Y}_{14}\text{O}_{47}$ 膜が飽和するまでの十分な磁束が導入されていないことが考えられる。ギャップ部分に導入される磁束は、ギャップの幅や形状によって、大きく変化することが予想される。したがって、弱磁界でさらに大きな $\Delta\rho/\rho_0$ を得るためには、ギャップの幅や形状などの最適化を行う必要があり、今後検討していく予定である。

4. まとめ

金属-非金属系ナノグラニューラー膜の弱磁界でのMR磁界感度を向上することを目的とし、1) タンデム法による膜構造制御、2) 軟磁性膜に $a\text{-Co}_{77}\text{Fe}_5\text{Si}_9\text{B}_9$ 膜、グラニューラー膜に $\text{Co}_{39}\text{Y}_{14}\text{O}_{47}$ 膜を用いたGIG膜について検討し、そのMR特性を調べた。その結果、以下の結論が得られた。

1) $(\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25})\text{-O}$ 膜の弱磁界での $\Delta\rho/\rho_0$ は、粒径が大きくなると約1.5倍程度に増加するが、2.1 nm以上で減少する。この結果は、膜構造の制御によって $\Delta\rho/\rho_0$ の磁界感度は向上するが、特性の向上には限界があることを示唆している。

2) 軟磁性膜に $a\text{-Co}_{77}\text{Fe}_5\text{Si}_9\text{B}_9$ 膜、グラニューラー膜に $\text{Co}_{39}\text{Y}_{14}\text{O}_{47}$ 膜を用いたGIG膜の $\Delta\rho/\rho_0$ は、わずか2.5 Oeの外部磁界で約2.4%の非常に大きな磁界感度を有する。また、 $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 膜を用いた場合と比較すると、弱磁界でのMR曲線はより急峻な変化を示し、ヒステリシスはほとんど観察されない。これは、 $\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{34}$ 膜に比べて $a\text{-Co}_{77}\text{Fe}_5\text{Si}_9\text{B}_9$ 膜の軟磁気特性が優れているためである。

謝辞 本研究は、日本学術振興会未来開拓推進事業(JSPS-RFTF96P00106)の一環として行われた。

文献

- 1) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma : *Mat. Sci. Eng.*, B31, 219 (1995).
- 2) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma : *J. Magn. Magn. Mater.*, 156, 311 (1996).
- 3) S. Maekawa, and U. Gäfvert : *IEEE Trans. Mag.*, 18, 707 (1982).
- 4) J. C. Slonczewski : *Phys. Rev.*, B, 39, 6995 (1989).
- 5) C. L. Chien, J. Q. Xiao, and J. S. Jiang : *J. Appl. Phys.*, 73, 5309 (1993).
- 6) S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma : *J. Magn. Magn. Mat.*, 165, 141 (1997).
- 7) 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本健, 三谷誠司, 藤森啓安 : *日本応用磁気学会誌*, 21, 461 (1997).
- 8) N. Kobayashi, S. Ohnuma, T. Masumoto, and H. Fujimori : *Materials Transactions, JIM*, 39, 679 (1998).
- 9) 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本健, 藤森啓安 : *日本応用磁気学会誌*, 22, 581 (1998).
- 10) N. Kobayashi, S. Ohnuma, T. Masumoto, and H. Fujimori : *J. Magn. Soc. Japan*, 23, 76 (1999).
- 11) N. Kobayashi, S. Ohnuma, S. Murakami, T. Masumoto, S. Mitani, and H. Fujimori : *J. Magn. Magn. Mater.*, 188, 30 (1998).
- 12) 白川究, 村上進, 岩佐忠義, 三寺正雄, 増本健 : *日本応用磁気学会誌*, 22, 865 (1998).