

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651144

研究課題名（和文） 原子層厚スペーサーを用いたフルメタル CPP スピンバルブの作製と磁気抵抗効果

研究課題名（英文） Fabrication of full metal CPP-spin valves with atomic order spacer layer and their magnetoresistance effect

研究代表者

角田 匡清 (TSUNODA MASAKIYO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80250702

研究成果の概要（和文）：

原子層程度の極薄膜厚内で急峻な磁気モーメントの方向変化が生じる積層膜材料系を開発すべく、超高真空スパッタリング法を用いて、Co 基強磁性材料と Ru スペーサーからなる垂直電流通電(CPP)型磁気抵抗薄膜素子を作製し、その伝導特性について調査した。また、Mn-Ir/強磁性積層膜の界面非補償スピンの強磁性層材料依存性を調査し、積層界面の交換相互作用と強磁性層の結晶構造が大きな交換磁気異方性の誘導に重要であることを明らかとした。

研究成果の概要（英文）：

In order to develop a multilayer material in which magnetic moments steeply change their direction within atomic-order thickness, current-perpendicular to plane (CPP) magnetoresistance thin-film devices, consisted of Co based ferromagnetic layer and Ru spacer layer, were fabricated with UHV-sputtering method, and their transport properties were investigated. The interfacial uncompensated spins of Mn-Ir/ferromagnetic bilayers were also investigated with changing the ferromagnetic material. As a result, the exchange interaction at the interface and crystal structure of the ferromagnet were found to be important for large exchange anisotropy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：磁性、磁気抵抗効果、スピントロニクス、交換磁気異方性、スピンバルブ

1. 研究開始当初の背景

近年、磁性多層膜等の人工構造体における電子スピン伝導の物理（スピントロニクス）を応用したストレージ・メモリ技術の発展が著しい。すでに実用化されているハードディスク（HDD）再生ヘッドや MRAM セルに加え、微細加工技術の進展によりサブミクロンサイズの素子化が可能となった結果、電子スピン流による磁化反転やマイクロ波発振のような新しい物理現象が見出され、Spin-RAM や新規なマイクロ波デバイスなどへの応用研究が盛んに行なわれている。これらのスピン

トロニクスデバイスを支える重要な物理現象の一つが磁気抵抗（MR）効果であり、スピンバルブ型 MR 薄膜の磁気抵抗変化率（MR 比）を増大させることが、実用上極めて重要な課題となっている。スピンバルブ薄膜は、当初、電流を膜面内に通電する（CIP 型）巨大磁気抵抗効果（GMR）薄膜が用いられてきたが、現在では、電流を膜面垂直に通電する（CPP 型）トンネル磁気抵抗効果（TMR）薄膜に移行している。さらに、将来の動向を見据えると、素子の低抵抗化は必須であり、フルメタル CPP 型 GMR 薄膜へと移行すると考えられる。

フルメタル CPP-GMR スピンバルブ薄膜は、その MR 比が高々数%と低いことがネックである。その向上のための方策として、2枚の強磁性層を分離しているスペーサー金属膜を薄くすることが考えられる。CPP-GMR の磁気抵抗効果を良く説明できる Valet-Fert 理論 (Phys. Rev. B, 48, 7099 (1993)) に基づいて、実験 (H. Yuasa et al., J. Magn. Soc. Jpn., 26, 942 (2002)) で得られたパラメータを用いて MR 比のスペーサー層厚依存性を計算すると、MR 比はスペーサー層の膜厚低減に伴って著しく増大することが判る。しかしながら、現実の CPP-GMR スピンバルブ薄膜においては、スペーサー層厚はおよそ 3 nm であり、それ以下への低減は、界面ラフネスによる 2枚の強磁性層間の顕著な強磁性的結合 (Neel coupling) を生じるため、実現されていない。

研究代表者らのグループでは近年、強磁性層を微結晶化もしくはアモルファス化しやすい材料とし、スペーサー材料に Ru を選択することで、強磁性層材料によっては、およそ 1 原子層 (モノレイヤー: ML) のスペーサー厚 (~0.2 nm) でも、2枚の強磁性層磁化の反平行配列化が可能であることを見出した (A. Hashimoto et al., Appl. Phys. Lett., 89, 032511 (2006))。スペーサー層厚に対して、磁氣的層間結合が振動的に変化する現象自体は、RKKY 的相互作用として以前より知られており新しくはないが、その下限スペーサー厚は、Cu でおよそ 4 ML (0.8~0.9 nm), Ru でおよそ 2 ML で不変と考えられていた (S. S. P. Parkin et al., Phys. Rev. Lett., 67, 3598 (1991))。すなわち、スペーサー層材料のみならず、強磁性層材料との組み合わせ選定により、積層構造の著しい平坦化が達成できることを新たに見出した成果である。

2. 研究の目的

本研究では、上記発見を発展利用し、従来実現不可能とされてきた極薄スペーサー層によるフルメタル CPP-GMR 薄膜の磁気抵抗効果について研究を行うこととした。スピントロニクス研究の発端といえる 1980 年代後半における GMR 効果の発見以来、これまでに行われてきた CIP-GMR, TMR, CPP-GMR の研究の中で、本研究が対象とする極薄スペーサー領域は全くといってよいほど研究が行われてこなかった。その理由は前述の通り、1~2 ML のスペーサー厚で、強磁性結合以外の 2枚の強磁性体の層間結合が得られなかったことによる。その意味で本研究は未踏領域での萌芽的な磁気抵抗効果研究と位置づけられる。

また、極薄スペーサー層フルメタル CPP-GMR 薄膜を実用素子として応用する場合には、極薄スペーサー層の RKKY 相互作用による大きな反強磁性結合に抗して、2枚の強

磁性層の磁化回転を伴わない安定反平行配列を低磁界域で実現する為に、片方の強磁性層に大きな交換磁気異方性を付与する必要がある。そこで、本研究では反強磁性層材料に金属材料である Mn-Ir を用いた場合の交換磁気異方性を大きくするための技術的方策開発と、大きな交換磁気異方性の発現メカニズムの解明を行うこととした。

3. 研究の方法

(1) Ru スペーサー層を用いた CPP-GMR 素子の作製とその磁気抵抗効果

原子層程度の極薄膜厚内で急峻な磁気モーメントの方向変化が生じる積層膜材料系を見出すべく、RKKY 振動を示す貴金属スペーサー材料と 3d 遷移強磁性金属材料との組み合わせで材料探索を行った。超高真空スパッタリング法を用いて、主に Co 基強磁性材料を用いて貴金属スペーサー材料 (Au, Ag, Pt, Ru, Cu) の膜厚を変化させたスピンバルブ型積層膜を作製し、2枚の強磁性層磁化の反平行配列の成否について検討した。その結果、1~2 原子層の厚み範囲で反平行配列が実現できるスペーサー材料は Ru だけであることが明らかとなった。そこで Ru スペーサー中における伝導電子のスピン情報の損失の程度を調べる為に、2 nm 程度の厚みの Ru をスペーサーとした Co 基合金/Ru/Co 基合金の積層構造を有する垂直電流通電型磁気抵抗薄膜素子を作製し、その伝導特性について調査した。

(2) 反強磁性層に Mn-Ir を用いた強磁性/反強磁性積層膜の交換磁気異方性

反強磁性層に Mn-Ir を用いた場合の交換磁気異方性は積層界面に誘導される非補償 Mn スピンの大きさと相関することから、非補償 Mn スピンの強磁性層材料依存性について放射光 XMCD の手法で系統的な調査を行い、第一原理計算により求めた積層界面の電子構造との比較検討を行った。さらに極薄スペーサー層フルメタル CPP-GMR 素子の実用段階を想定し、磁化方向が膜面垂直方向の場合の交換磁気異方性についても検討を行った。

4. 研究成果

(1) Ru スペーサー層を用いた CPP-GMR 素子の作製とその磁気抵抗効果

1~2 原子層の厚みの極薄の Ru スペーサーを用いて、隣接する 2枚の強磁性層の磁化を反平行配列させるためには六方最密充填構造を有する Ru を c 面配向させる必要がある。強磁性層に微結晶もしくはアモルファス構造となる材料を選んだ場合には Ru は優先配向面である c 面に自発的に配向するが、Ru の下地となる強磁性材料が結晶質の場合には、その結晶構造ならびに配向を制御する必要がある。そこで、本研究では六方最密充填構

造を有する Co 基合金 (Co-Ir, Co-Ru) を強磁性層材料に選び 2 nm 程度の厚みの Ru をスペーサーとした GMR 膜を作製し、電子ビームリソグラフィ+イオンミリング法で微細素子加工を行い、その磁気抵抗効果について検討を行った。

図 1 には基板/下地電極/Ta(10nm)/Ru(10nm)/[Co-Ru/Ru(2nm)]₄/Co-Ru/Ru(7nm)の構造の GMR 膜の磁化曲線を示す。Co-Ru 層は Co_{93.8}Ru_{6.2} の組成であり、同膜厚を 2~10nm の間で変化させた。Ru 層で隔てられた 2 枚の Co-Ru 層の磁化は RKKY 相互作用により零磁場近傍で反平行に配列し、磁場印加に伴って平行配列する磁化過程であることが理解される。また、平行配列に達する磁場の大きさは、Co-Ru 層の膜厚増大に伴って低下することも同図より判る。

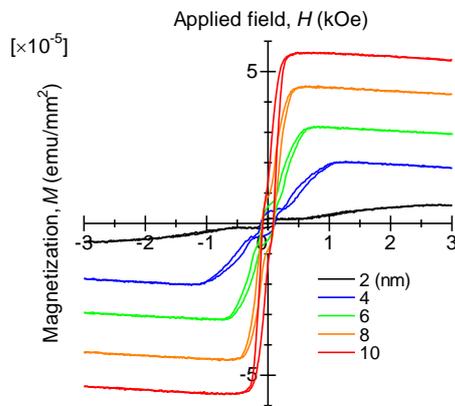


図 1. Co-Ru/Ru 多層膜の磁化曲線

図 2 には、図 1 に示した GMR 膜のうち Co-Ru 層厚が 2, 6, 8nm のものを微細加工した素子の抵抗値 (R) ならびに磁気抵抗変化 (ΔR) の素子面積 (A) の逆数依存性を示す。図中には磁気抵抗曲線の測定例もあわせて示した。R ならびに ΔR が $1/A$ に対して直線的に変化していることから微細素子加工が設計どおりにできており、同直線の傾きから面積抵抗 (RA) ならびに面積磁気抵抗変化 ($A \Delta R$) を求めることができる。求めた RA ならびに $A \Delta R$ は図中に併記した。[Co-Ru/Ru]-CPP-GMR 素子の $A \Delta R$ は、スペーサー層を Cu とした一般的な CPP-GMR 素子のおよそ 1/10 の値となっている。このことは、Cu スペーサー層に比較して Ru スペーサー層のスピンドiffusion長が短く、伝導電子のスピンドiffusion情報が Ru スペーサー中で消失しやすいことを意味している。

図 2 に例示した面積抵抗ならびに面積磁気抵抗変化の値から、Valet-Fert 理論に基づいてバルク散乱のスピンドiffusion係数 (β) および界面散乱のスピンドiffusion係数 (γ) を求めると、表 1 の通りとなった。参考値として示した [Co-Fe/Cu]-CPP-GMR 素子の場合と比較して、Ru スペーサーを用いた CPP-GMR 素子で

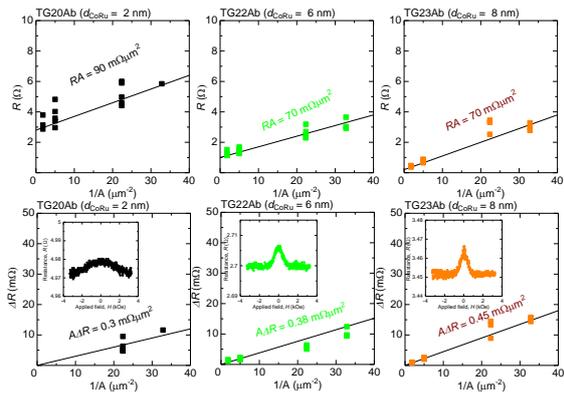


図 2. [Co-Ru/Ru]-CPP-GMR 素子の抵抗ならびに磁気抵抗変化の素子面積依存性

は β および γ とともに低い値であることがわかる。このことは、本研究で選択した Co-Ru ならびに Co-Ir 合金は、Ru スペーサーに対する強磁性層材料として必ずしも適したものではなかったことが明らかとなった。

表 1. 各 CPP-GMR 素子のスピンドiffusion係数

	[Co-Ru/Ru]	[Co-Ir/Ru]	[Co-Fe/Cu]
β	0.1	0.06	0.62
γ	0.41	0.41	0.72

(2) 反強磁性層に Mn-Ir を用いた強磁性/反強磁性積層膜の交換磁気異方性

これまでの研究から、反強磁性層に Mn-Ir を用いた積層膜の交換磁気異方性の大きさは、強磁性層の材料組成に依存し、体心立方格子を有する Co リッチ組成の強磁性材料 (Co₇₀Fe₃₀) を用いた場合に大きな交換磁気異方性が誘導されることが明らかとなっている (M. Tsunoda, IEEE Trans. Magn., 45 (2009) 3877)。本研究では、界面誘起非補償反強磁性スピンドiffusionと交換磁気異方性の相関の観点からこの現象のメカニズムを解明することならびに、本技術知見の垂直磁化膜への適用性について検討した。

図 3 には、放射光 XMCD 法により測定した Mn-Ir(10nm)/(Ni-Co, Co-Fe, Fe-Ni)(4nm) 積層膜の Mn-L 端位置での X 線吸収スペクトル (XAS) と X 線磁気円二色性 (XMCD) スペクトルを示す。強磁性層材料の組成変化に対して、XAS スペクトルに変化は見られないことは自然であるが、一方で、XMCD スペクトルは大きく変化し、Mn-L₃ 位置 ($h\nu \sim 640$ eV) のピークの符号ならびに大きさが系統的に変化していることがわかった。このことは、Mn-Ir と強磁性層の界面に誘起される非補償 Mn スピンドiffusionが、強磁性層の材料・組成によって影響を受け、強磁性層磁化に対する方向ならびに大きさが変化することを意味している。

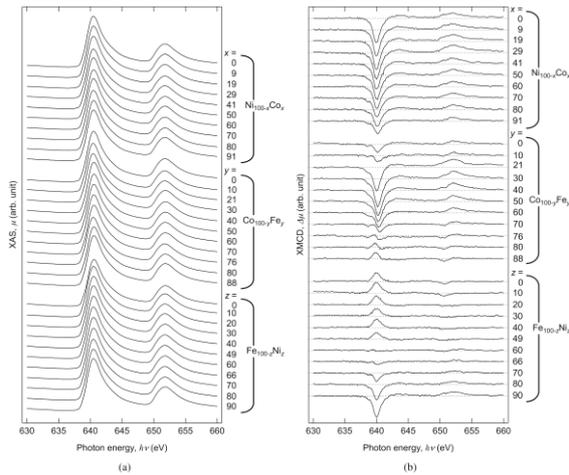


図 3. Mn-Ir/(Ni-Co, Co-Fe, Fe-Ni) 積層膜の Mn-L 端における XAS および XMCD スペクトル

本現象を理解するために行った第一原理による界面スピン構造の理論計算結果は、実験結果と定性的によく一致し、界面誘起非補償反強磁性スピンの強磁性層材料・組成依存性が、界面における強磁性スピンと Mn スピンとの間の交換結合によって支配されていることが判った。すなわち、Co もしくは Ni に隣接した Mn スピンは、バルク Mn-Ir の本来の反強磁性磁気構造 (3Q もしくは T1 構造) の安定方向からスピン方向をずらし、強磁性スピンと平行に近づくように回転する。他方 Fe に隣接した Mn スピンは反平行に向くように回転することが判った。また、界面誘起非補償スピンの大きさと誘導される交換磁気異方性の大きさとの間に直接的な対応関係は存在せず、両者を同時に変化させている主原因は、界面における Mn スピンと強磁性スピンとの間の交換結合の大きさであり、その影響の仕方は界面の原子配列すなわち強磁性層の結晶構造により変化することが、ハイゼンベルグモデルによる交換結合膜の磁化過程シミュレーションから明らかとなった。

図 4 には、Mn-Ir/Fe-Co 積層膜の交換磁気異方性の大きさ (一方向異方性定数, J_K) の強磁性層組成依存性を示す。図中には実験により決定した強磁性層の結晶構造 (fcc もしくは bcc) をあわせて示した。 J_K^{in} は従来研究同様に膜面内磁化の場合であり、 J_K^{perp} は本研究で行った膜面垂直磁化膜 (Mn-Ir (5 nm)/Fe-Co (1.2 nm)/Pt (1 nm)/[Co (0.6 nm)/Pt (1 nm)]₄) の場合の結果である。膜面垂直磁化の場合にも交換磁気異方性の大きさは隣接強磁性層の結晶構造ならびに組成に依存し、Co₇₀Fe₃₀ を配することで大きな J_K が誘導できることを明らかとした。このことから、磁化の方向が膜面内、膜面垂直のいずれの場合においても、Mn-Ir により誘導される交換磁気異方性の起源は同じであると考えられる。

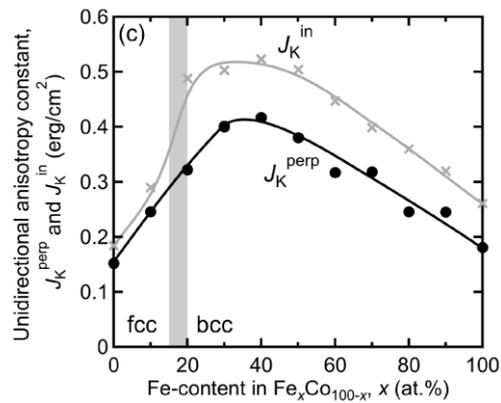


図 4. Mn-Ir/Fe-Co 積層膜の交換磁気異方性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1. C. T. Chao, C. Y. Kuo, L. Horng, M. Tsunoda, M. Takahashi, and J. C. Wu, "Current-induced switching of exchange bias in nano-scaled magnetic tunnel junctions with a synthetic antiferromagnetic pinned layer", Journal of Applied Physics, 査読有, 111 巻, 2012 年, 07B103-1 - 3 (DOI: 10.1063/1.3673811)
2. C. Mitsumata, M. Tsunoda, H. Takahashi, and A. Sakuma, "An atomic model calculation of exchange anisotropy and uncompensated spin element in antiferromagnetic layer: An effect of exchange coupling with various ferromagnetic materials", Europhysics Letters, 査読有, 99 巻, 2012 年, 47006-1 - 4 (DOI: 10.1209/0295-5075/99/47006)
3. 高橋宏和, 角田匡清, 高橋研, "Mn-Ir/[Co/Pt]_n 積層膜における磁化の熱揺らぎが垂直交換磁気異方性に与える影響", Journal of Magnetism Society of Japan, 査読有, 36 巻, 2012 年, 313 - 317 (DOI: 10.3379/msjmag.1207R001)
4. H. Takahashi, M. Tsunoda, and M. Takahashi, "Perpendicular Exchange Anisotropy in Mn-Ir/Fe-Co/[Pt/Co]₄ Multilayers", IEEE Transaction on Magnetism, 査読有, 48 巻, 2012 年, 4347 - 4350 (DOI: 10.1109/TMAG.2012.2196760)
5. C. T. Chao, C. Y. Kuo, C. C. Chen, L.

Horng, Y. J. Chang, T. Wu, S. Isogami, M. Tsunoda, M. Takahashi, and J. C. Wu, "Coupling strength with off-axial external field in magnetic tunnel junction cells", Journal of Applied Physics, 査読有, 109 巻, 2012 年, 07B911-1 - 3 (DOI: 10.1063/1.3560047)

6. H. Takahashi, Y. Kota, M. Tsunoda, T. Nakamura, K. Kodama, A. Sakuma, M. Takahashi, "Uncompensated antiferromagnetic moments in Mn-Ir/FM (FM=Ni-Co, Co-Fe, Fe-Ni) bilayers: Compositional dependence and its origin", Journal of Applied Physics, 査読有, 110 巻, 2011 年, 123920-1 - 9 (DOI: 10.1063/1.3672450)

7. T. Nakamura, Y. Narumi, T. Hirono, M. Hayashi, K. Kodama, M. Tsunoda, S. Isogami, H. Takahashi, T. Kinoshita, K. Kindo, and H. Nojiri, "Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism of a CoFe/MnIr Exchange Bias Film under Pulsed High Magnetic Field", Applied Physics Express, 査読有, 4 巻, 2011 年, 066602-1 - 3 (DOI: 10.1143/APEX.4.066602)

[学会発表] (計 2 件)

1. H. Takahashi and M. Tsunoda, "Orientational Dependence of Perpendicular Exchange Anisotropy in Mn-Ir/Co-Fe/Pd/[Co/Pd]₄ Multilayers", The 2nd International Conference of AUMS, 2012 年 10 月 02 日~2012 年 10 月 05 日, 奈良

2. H. Takahashi, M. Tsunoda, and M. Takahashi, "Perpendicular Exchange Anisotropy in Mn-Ir/Fe-Co/[Pt/Co] Multilayers", IEEE International Magnetism Conference, 2012 年 05 月 07 日~2012 年 05 月 11 日, バンクーバー(カナダ)

[その他]

ホームページ

http://www.ecei.tohoku.ac.jp/ecei_web/Laboratory/takahashi_j_index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

角田 匡清 (TSUNODA MASAKIYO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80250702

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし

(4) 研究協力者

高橋 宏和 (TAKAHASHI HIROKAZU)

東北大学・大学院工学研究科・博士後期
課程