

MnIr/CoCr 交換結合膜における交換結合磁界 H_{ex} の時間変化Time dependence of exchange coupling field H_{ex} in MnIr/CoCr exchange coupled film山内飛輝^{a)†}・遠藤拓^{b)}・鈴木良夫^{b)}^{a)} 日本大学大学院工学研究科, 福島県郡山市田村町徳定字中河原 1 (〒963-8642)^{b)} 日本大学工学部, 福島県郡山市田村町徳定字中河原 1 (〒963-8642)T. Yamauchi^{a)†}, H. Endo^{b)}, and Y. Suzuki^{b)}^{a)} Graduate School of Engineering, Nihon University, Koriyama, Fukushima 963-8642, Japan^{b)} College of Engineering, Nihon University, Koriyama, Fukushima 963-8642, Japan

Exchange coupling field H_{ex} was found to increase with time when MnIr/CoCr exchange coupling films were left at room temperature in air. The exchange field H_{ex} of samples prepared with the substrate heated up to 50°C or 100°C was greatly reduced. In addition, while the exchange field H_{ex} of the sample deposited at the substrate temperature of 50°C increased with time, it did not increase when the sample was deposited at the substrate temperature of 100°C. TOF-SIMS data taken from samples immediately after deposition, after H_{ex} was saturated, and after deposition at the substrate temperature of 100°C showed that the element profiles were quite similar, except for a decrease of Mn composition at the MnIr/CoCr interface in the sample deposited at the substrate temperature of 100°C. From these results, a model is proposed to explain what causes the increase of H_{ex} by Mn diffusion. It was found that the direction of the field when the sample was left at room temperature after deposition had a great effect on the resultant H_{ex} . No change in crystal structure was observed, indicating that the time dependence of H_{ex} was caused by a change in the magnetic structure.

Key-words: magnetic recording, exchange coupled film, exchange coupling field, Mn diffusion

1. はじめに

ハードディスクの再生ヘッドである GMR ヘッド, TMR ヘッドでは, 強磁性層と反強磁性層で構成される交換結合膜が利用されている. 交換結合膜では強磁性層の磁化方向が一方向に固定され, 固定される強さを交換結合磁界 H_{ex} で表す. 種々の応用分野で H_{ex} を大きくすることが求められる.

本研究では, 試料の作製条件を変化させることや, 作製後の試料に磁場中熱処理を施すことで H_{ex} の値を増大させることを目標に研究を行った. その中で, 作製した交換結合膜を室温・大気中で保存すると, 時間の経過と共に H_{ex} が増加する特異な現象が見られた. 通常は交換結合膜に熱を加えた後, 磁界を印加しながら冷却しなければ H_{ex} は増加しない. また, 室温で交換結合膜に対してエネルギー障壁を超えるような磁界などのエネルギーが与えられた場合, 交換結合膜のエネルギーがより安定な状態に遷移することで H_{ex} が減少するトレーニング効果という現象があることが知られている^{1,2)}. しかしながら, これら二つの機構では, 室温・大気中という条件で H_{ex} が増加する理由を説明できない. これまで, H_{ex} が時間経過と共に増加したといった報告はなく, その原因を予想した報告もない. この新しい現象の全貌が解明されれば, 交換結合磁界を向上させる新しい方法が提案できる可能性がある. そこで本研究では室温・大気中における H_{ex} の増加現象の原因を探り, 妥当な発現モデルを立てることを目的とした.

まず初めに考えられる原因として, 保護膜が機能しないことによる試料の酸化の可能性を考え, 保護膜材料の違いによる影響を調べた. また, 試料作製中の基板加熱が, H_{ex} 増加現象に及ぼす影響を調べ, この結果から H_{ex} 増加現象を説明できる Mn の拡散モデルを考案した. Mn の試料深さ方向への拡散を検証するため

TOF-SIMS による元素分析も行った. また, 作製後の試料に磁界を印加し, 室温・大気中での磁界印加の有無とその方向が H_{ex} 増加現象へ与える影響を検証した.

2. 実験方法

本研究では, 全ての試料を DC マグネトロンスパッタ法によって作製した. Fig. 1 に作製した交換結合膜の構成を示す. 交換結合膜試料は面内方向に約 120 Oe の磁界を印加しながら, Si(111)基板の上に NiCr 下地層 20 nm, MnIr 反強磁性層 20 nm, CoCr 強磁性層 10 nm, Ta 保護膜 10 nm の順に製膜した. この試料を基本とし, 比較試料として一部の材料や, 作製条件を変えて交換結合膜を作製した. スパッタ時の共通の作製条件と, 使用した合金ターゲットの組成を Table 1, Table 2 に示す.

保護膜の種類や保護膜の有無が H_{ex} 増加現象へ与える影響を調べるため, 基本構成試料から Ta 保護膜の厚さを 20 nm に増加した試料, 保護膜を製膜しない試料を作製し, H_{ex} の経時変化を比較した. また, 保護膜材料を Pt に変更し, Ta の場合と同様に厚さを変更した試料も作製し, H_{ex} の経時変化を比較した. 基板加熱が

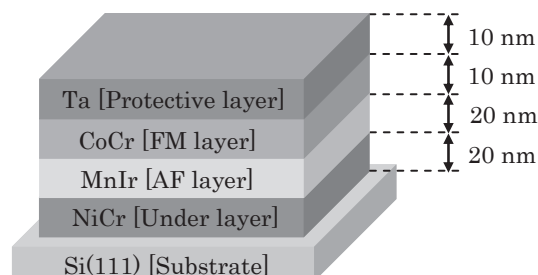


Fig. 1 Structure of exchange coupled film.

Table 1 Deposition conditions.

	Value	Unit
Base pressure	8.0×10^{-4} or under	Pa
Ar gas pressure	2.00	Pa
Sputtering power	50	W
Pre-sputtering time	10	Min
Applied field	120	Oe

Table 2 Target composition.

Co ₈₀ Cr ₂₀ (at%)
Mn ₈₀ Ir ₂₀ (at%)
Ni ₆₀ Cr ₄₀ (at%)

H_{ex} 増加現象に及ぼす影響を探るため、Fig. 1の基本構成の試料を、基板温度 50°C および、100°C で作製した試料を用意した。基板加熱を行わない試料は約 23°C での作製となる。

時間経過による Mn の拡散を検証するため、TOF-SIMS による元素分析も行った。作製直後の試料と作製から二週間以上経過した試料、100°C で基板加熱しながら作製した試料の三種類を分析し、比較した。

また、室温での磁界印加が H_{ex} に与える影響を調べるため、Fig. 1の基本構成試料作製後に作製中の磁界印加方向と同方向に磁界 (120 Oe) を印加し続けた試料と、逆方向に磁界 (120 Oe) を印加し続けた試料を用意した。作製中の磁界印加方向を 0° として面内方向に -90° から 90° の範囲で H_{ex} の角度依存性を測定した。この測定法で同一の試料を作製直後から 2 日後まで測定し、 H_{ex} の角度依存性の変化を確認した。

作製した全ての試料の磁気特性は試料振動型磁力計 (VSM) で測定した。一部の試料は X 線回折装置 (XRD) を用いて結晶構造の解析を行った。

3. 実験結果

3.1 H_{ex} の増加および保護膜の有無・厚さ・材料の違いによる影響

Ta 保護膜 10 nm の基本構成試料において、成膜後に室温・大気中に置いた時の H_{ex} の経時変化を Fig. 2 に示す。室温であるにもかかわらず H_{ex} の著しい増加が見られた。このような H_{ex} の増加はこれまで報告されておらず、従来の理論で説明することが難しい。

試料の酸化によって H_{ex} が時間と共に増加したという可能性について調べるため、保護膜の厚さや材料を変えた試料を作製し、比較した。Fig. 3 に Pt 保護膜の有無および厚さを変えて成膜した試料を室温で放置した際の H_{ex} の経時変化を示す。保護膜の厚さ、有無に関わらず、 H_{ex} は作製から 1 日後までの間に急激に増加し、時間の経過と共に飽和した。この時、飽和磁化は膜作製直後から、 H_{ex} 増加後まで変化はなく一定であった。これらの結果から、 H_{ex} 増加現象の原因は膜の酸化によるものではないと推測される。

なお、Fig. 2, Fig. 3 を見ると、保護膜の厚さによって H_{ex} の値が変わるように見える。しかし、本研究では、同条件で作製した試料の場合でも H_{ex} の初期値に数十 Oe のばらつきが生じることがあったため、Fig. 2, Fig. 3 に見られる H_{ex} の違いは保護膜の厚さに依存するのではなく、試料作製直後の H_{ex} の値がばらついて

いることによるものであると考えられる。

3.2 試料作製中の基板加熱が H_{ex} 増加現象に与える影響

膜作製中の熱が H_{ex} 増加現象へ与える影響を調べるため、基板加熱 (50°C, 100°C) を行いながら試料を作製した。Fig. 4 に基板温度を変えて作製した試料の H_{ex} の変化を示す。基板温度の上昇にともない、試料の H_{ex} は減少した。この原因として、MnIr の組成変

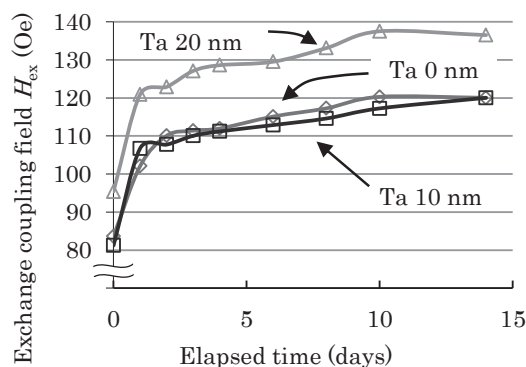


Fig. 2 Time dependence of H_{ex} for films with Ta capping layer of different thickness.

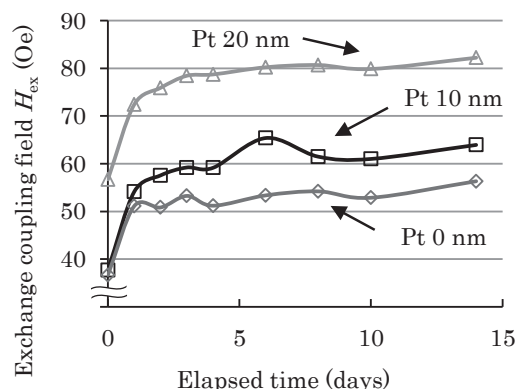


Fig. 3 Time dependence of H_{ex} for films with Pt capping layer of different thickness.

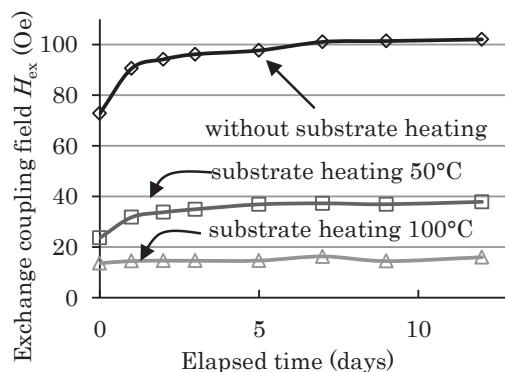


Fig. 4 Time dependence of H_{ex} for films deposited at different substrate temperatures.

化が考えられる。MnIrの結晶は、面心立方構造を基本とした規則構造Mn₃Irになりやすく、Mn₃Ir(111)面内にてMnのスピンが互いに120°ずつ異なる方向に向くことで反強磁性が生じる⁴⁾。また、交換結合膜にMnIrを使用する場合、Mn₈₀Ir₂₀ at%の組成で試料を作製するとH_{ex}が最も大きくなり、Mnに対するIrの割合が数パーセント増加するだけでH_{ex}が30%程低下することが報告されている⁵⁾。基板加熱により高温になるほどMnが交換結合界面から拡散し、反強磁性のスピン配列を保てなくなることで、H_{ex}が低下したと考えられる。また、H_{ex}が時間と共に増加する現象に関しては、基板加熱なしの試料と基板加熱50°Cの試料では見られたが、基板加熱100°Cの試料では数Oeの上昇しか見られなかった。

基板加熱によるH_{ex}減少を説明するために、MnIr/CoCr界面での結晶粒も考慮したモデルをFig. 5に示す。ここで、Irを黒丸、移動前のMnを点線白丸、時間経過後のMnを白丸で示した。まず、基板加熱なしの状態を考える。交換結合作用が発現するのは反強磁性層と強磁性層が接する微小な界面であり、その接点におけるMnIrの組成が変化した場合H_{ex}を変化させる大きな要因となる。本研究で作製した試料は、DCマグネトロンスパッタ法により作製しており、薄膜は多結晶で形成されている。そのため、結晶粒子間に隙間が存在し、粒界においては組成材料の拡散があると考えられる。また、異なる材料の界面では、組成勾配があるため拡散が促進される。これらを踏まえて、スパッタ時と作製後のMnの拡散について説明する。ターゲットの組成はMn₃IrよりもMnが過剰な状態である。そのため、製膜されたばかりのMnIr結晶粒表面にMnが拡散する。作製後、一部のMnがより濃度の低いCoCr強磁性層へ拡散すると考えられる。その結果、MnIr/CoCr界面においては、Mn₃Irという理想組成に近づく。

次に、基板加熱50°CでのモデルをFig. 6に示す。スパッタ時に基板加熱することにより、Mnの拡散が進み、交換結合に関与しているMn₃Ir反強磁性性が弱まる。その結果、H_{ex}が低下する。その後、室温で保存するとMnIr/CoCr界面近傍のMnIr結晶粒表面に拡散したH_{ex}に関与していなかったMnが、室温の熱とCoCr強磁性層からの磁界を受け、Mn₃Ir結晶のMnが不足した部分に取り込まれることによりH_{ex}が増加したと考えている。これにより、H_{ex}が時間と共に上昇すると推測した。なお、CoCr強磁性層からの磁界のH_{ex}上昇への関与については、3.4節で詳しく考察する。基板加熱100°Cの試料では、50°Cの場合よりもさらに多くのMnが界面からより離れた位置まで拡散し、界面における反強磁性が弱まり、H_{ex}が大きく減少する。界面から離れた位置まで拡散したMnはその位置で安定してしまい、界面でのMnの不足を補うことができなかつたために時間経過後のH_{ex}の変化がなかったと考えられる。

また、基板加熱なし(基本構成)試料の作製直後とH_{ex}飽和後の磁化曲線をFig. 7に示し、基板加熱50°Cの試料の作製直後とH_{ex}飽和後の磁化曲線をFig. 8に示す。H_{ex}飽和後の磁化曲線は作製から12日後のものとなる。3.1の結果と同じく、試料作製直後と時間経過後で飽和磁化の変化が見られなかつたため、モデルで述べたMnの拡散は飽和磁化の値に影響するほどのものではないと考えられる。

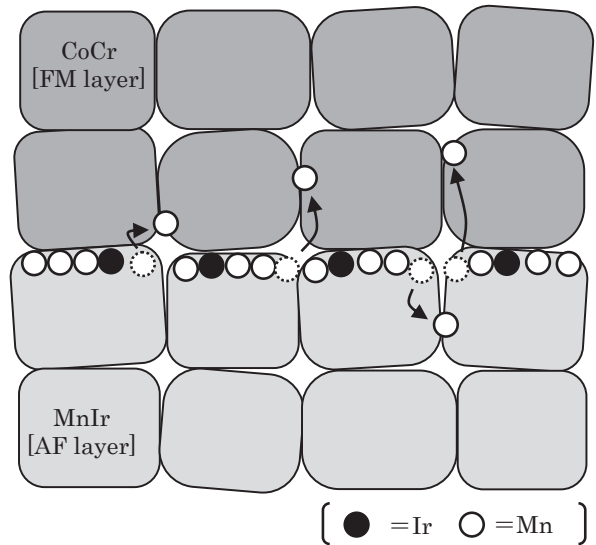


Fig. 5 Model of Mn diffusion in exchange coupled films without substrate heating.

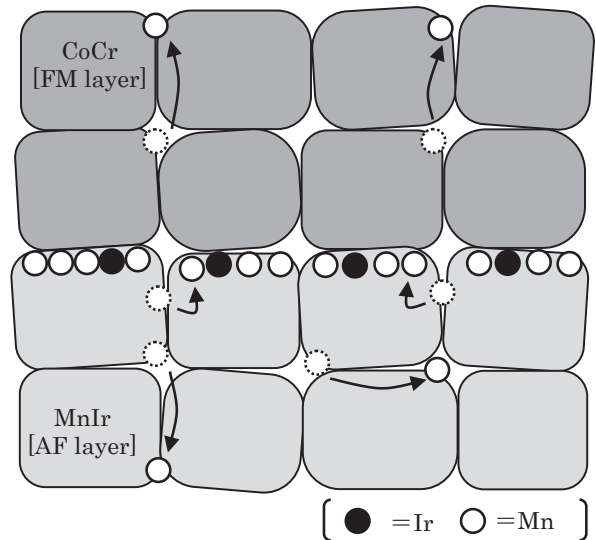


Fig. 6 Model of Mn diffusion in exchange coupled films deposited at substrate temperature of 50°C.

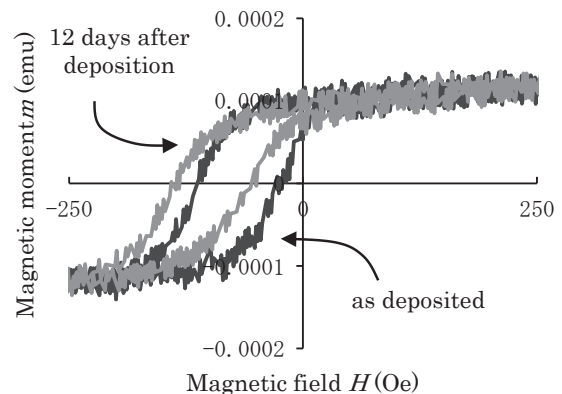


Fig. 7 Magnetization curve of exchange coupled films deposited without substrate heating.

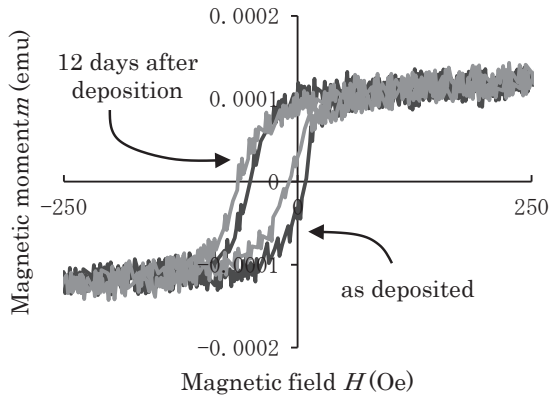


Fig. 8 Magnetization curve of exchange coupled films deposited at substrate temperature of 50°C.

3.3 TOF-SIMSによる元素分析

時間経過による Mn の拡散を検証するため、基板加熱なしで作製直後の試料及び、作製から二週間以上経過し H_{ex} が飽和している試料、基板加熱 100°C で作製し、作製から二週間以上経過した試料の三種類に対して TOF-SIMS による元素分析を行った。Fig. 9 に基板加熱なしの試料の SIMS 分析結果を、Fig. 10 に基板加熱 100°C で作製した試料の SIMS 分析結果を示す。どちらの試料も作製から 2 週間以上経過している。分析結果のグラフは、横軸の Data point の 0 点側が膜表面の Ta 保護膜側となる。分析結果から、Mn は CoCr 側、NiCr 側共に拡散しており、その勾配からも他の原子よりも拡散しやすいということが分かる。上述で提案した Mn 拡散モデルの検証をするために、MnIr/CoCr 交換結合界面での Mn^{+} のプロファイル調べた。基板加熱なしの試料の MnIr/CoCr 交換結合界面の拡大図を Fig. 11(a) に示し、基板加熱 100°C の試料の拡大図を Fig. 11(b) に示す。どちらの試料でも Mn 原子が CoCr 側に拡散していることが確認できる。また、基板加熱 100°C の試料の方が MnIr/CoCr 界面における Mn^{+} の強度の傾きが急になっており、基板加熱によって界面での Mn の量が少なくなることが分かる。このことが、Fig. 4 における基板加熱 100°C の試料の H_{ex} を基板加熱なしの場合に比べて大きく減少させている原因であると考えている。SIMS 分析で MnIr/CoCr 界面での Mn 量が少なくなった点と、 H_{ex} の経時変化が見られなかった点から、基板加熱 100°C では Mn の拡散量が多く、MnIr/CoCr 界面において Mn が不足している状態であり、界面の MnIr の組成を変化させる Mn が残っていなかったことを示唆している。

作製直後の試料と作製から時間が経過して H_{ex} が飽和している試料の SIMS 分析結果の比較では MnIr/CoCr 界面での Mn^{+} の傾きに違いが見られず、時間が経過した試料は作製直後の試料に対して SIMS で確認できるほど広い深さ範囲での Mn の拡散がないことが確認できた。経過時間の違いからは、SIMS 分析結果に期待した Mn の拡散は見られなかった。室温での Mn の拡散に関しては、Fig. 5 で述べたように MnIr/CoCr 界面での微小な拡散であると考えた。本研究で作製した交換結合膜は MnIr/CoCr 界面において、粒子間に隙間が多い状態であると考えられる。このような

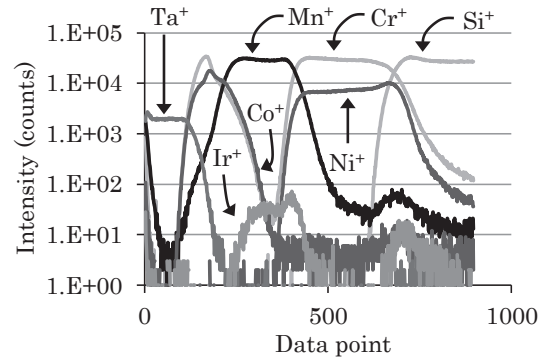


Fig. 9 TOF-SIMS profile of exchange coupled film without substrate heating.

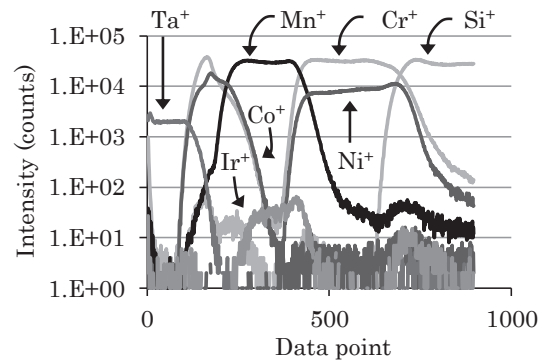


Fig. 10 TOF-SIMS profile of exchange coupled film with substrate heating of 100°C.

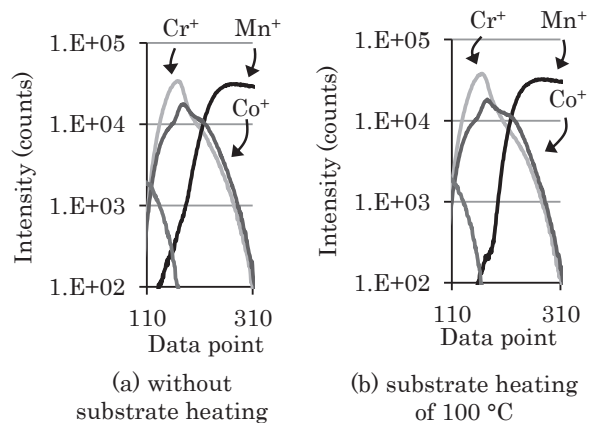


Fig. 11 Enlarged view of TOF-SIMS profile.

状態において、交換結合界面の接点に Mn が析出もしくは移動すると、 H_{ex} を劇的に変化させることが予想できる。SIMS の測定は深さ方向の平均的な原子プロファイルを測定しているため、提案したモデルのような界面近傍の Mn の微小な移動を捉えることができなかったと考えている。

3.4 室温・大気中での磁界印加が H_{ex} 増加現象に与える影響

室温・大気中での磁界印加が H_{ex} に与える影響を調べるために、基本構成で作製した膜に室温・大気中で約 120 Oe の磁界印加を行った。なお、膜作製は H_{ex} が最大であった

基板加熱なしの条件で行った。磁界印加を行った試料は面内方向に -90° から 90° の範囲で磁化曲線を測り、これから H_{ex} の角度依存性を求めた。試料作製中の磁界印加方向を 0° の位置とした。比較のため、Fig. 12に作製後の磁界印加を行わない場合の H_{ex} の角度依存性を示す。Fig. 12から、作製時の磁界印加方向である 0° 付近の方向に H_{ex} が生じており、 90° の方向に近づくほど H_{ex} が減少していくことがわかる。その結果、縦軸を中心とするような円状の分布が観測され、時間経過と共に円状分布が増大した。厳密には、縦軸は円の中心ではなく、 -10° の線が中心線であるが、この原因については不明である。

次に、作製時の磁界印加方向と同方向に磁界を印加した試料の H_{ex} の角度依存性を Fig. 13 に示す。 H_{ex} の増加は Fig. 12 と同じように円状の分布をとっているが、増加量は異なる結果となった。 0° の点で比較すると、磁界印加なしの試料では作製直後から1日後にかけて約5 Oe 増加しているのに対して、作製中と同方向に磁界を印加した試料では約12 Oe 増加している。他の角度においても磁界を印加した試料は H_{ex} が大きく増加する傾向があり、室温・大気中での磁界の印加のみで H_{ex} が大きく増加することが確認できた。このことから、 H_{ex} の増加現象には磁界が関係していると考えられ、作製後に磁界を印加していない基本構成試料(Fig. 12)でも H_{ex} が増加するのはCoCr強磁性層の自発磁化によるものではないかと考えている。

最後に、作製時の磁界印加方向とは逆方向に磁界を印加した試料の H_{ex} の角度依存性を Fig. 14 に示す。逆方向に磁界を印加した試料は磁界印加なし、同方向磁界印加ありの H_{ex} の分布とは異なり、磁界の印加方向に応じて初期とは逆方向に H_{ex} が変化する分布となった。全ての角度で H_{ex} を減少させ、逆方向の H_{ex} を増加させる方向に変化しているのがわかる。これらの結果から、本研究で作製した交換結合膜は外部磁界に対して敏感で、容易に磁化状態が変化するほど、薄膜を形成しているMnIr多結晶粒子の大きさが小さいことを示唆している。このため、粒子一つの持つ異方性エネルギーが小さくなり、外部磁界や自発磁化に対して、交換結合に関わるスピンの向きが変化しやすい状態であると考えている。

H_{ex} が経時変化する際に、試料の結晶構造にも経時変化が生じているかを確認するためにXRDによる測定を行った。本研究で使用した基本構成試料の結晶構造を作製直後から1日毎に測定した結果を Fig. 15 に示す。MnIrのピークがあまり大きく観測されていないことから、Fig. 10で述べたように粒子の向きが揃わずに隙間が多くなっていることが予想できる。作製直後から2日後までの全てのXRDパターンでMnIr(111)とNiCr(111)のピークが確認できるが、日数の経過による変化は確認できなかった。 H_{ex} が増加しても回折ピークの強度・位置が変化せず、結晶構造の変化がないことから、 H_{ex} 変化の原因は、CoCr強磁性層の自発磁化であり、MnIrの磁氣的構造を自発磁化の方向に変化させることによって、 H_{ex} の経時変化や H_{ex} の角度依存

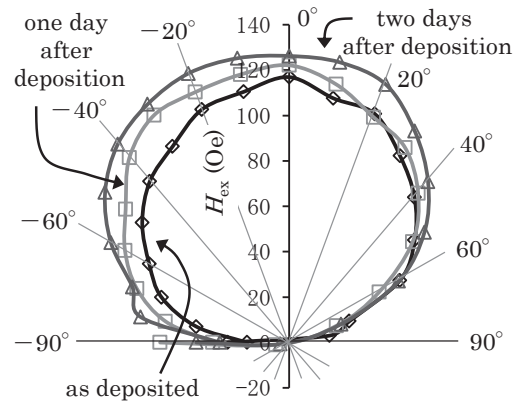


Fig. 12 Time dependence of H_{ex} angle dependence without applied field.

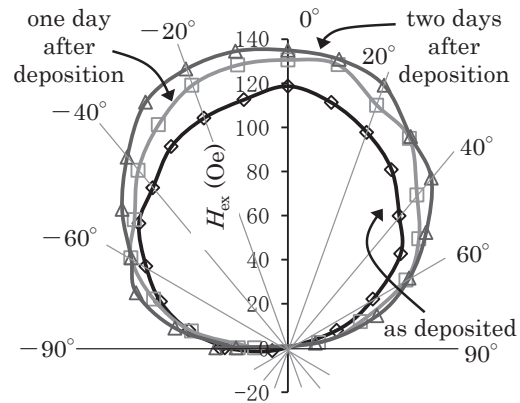


Fig. 13 Time dependence of H_{ex} angle dependence in the case of applied field in the same direction as that applied during deposition.

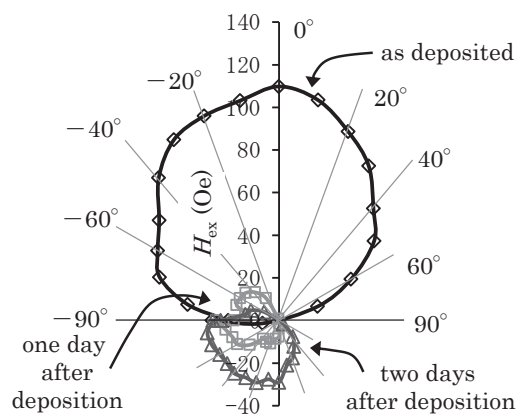


Fig. 14 Time dependence of H_{ex} angle dependence in the case of applied field in the opposite direction to that applied during deposition.

性の経時変化が生じていると考えられる。また、Fig.12～14の試料は基板加熱を行っていない試料であるため、作製直後の時点で交換結合界面における Mn の量が H_{ex} に対して最適な組成よりも多い状態であり、Fig.5 のように MnIr/CoCr 界面の過剰な Mn が CoCr 側へ拡散し、界面の MnIr が最適組成へ近づいていくと考えている。3.2 節で述べたが、MnIr 合金で反強磁性を発現するのは $Mn_3Ir(111)$ 面における Mn 原子のスピンの 120° ずつ異なる 3 方向に向く時である。Fig. 16 に $Mn_3Ir(111)$ 面のスピン配列を示す。Ir を黒丸、Mn を白丸とした。Fig. 12～14 の試料は作製直後の時点で界面における Mn が多いため、Fig. 16 のような最適な構造に余分な Mn のスピンの加わっている状態あると考えられる。そのため、理想的な反強磁性が得られていないと考えられる。その後、室温の熱や印加磁界、もしくは CoCr 強磁性層の自発磁化によって Mn の組成が理想に近づき、Fig. 16 のような反強磁性配列に変化し、 H_{ex} が変化すると考えている。また、上述のように、本研究で作製した試料の MnIr 結晶粒は、各実験データから非常に小さいことが予想され、結晶粒の反強磁性の異方性エネルギーが小さくなっていると思われる。その結果、磁界の印加方向に応じて Fig. 16 の Mn のスピンと強磁性層のスピンの結合する方向が変化し、 H_{ex} の角度依存性が変化していると考えている。

4. まとめ

交換結合膜を室温で放置すると H_{ex} が時間の経過と共に増加した。保護膜として Ta を使用した試料と Pt を使用した試料、保護膜を製膜しない試料を作製した。しかし、保護膜の材料、厚さ、有無に関わらず H_{ex} の経時変化が見られたため、 H_{ex} 増加現象の原因が試料の酸化によるものではないといえる。

試料作製中の基板加熱により H_{ex} は大きく低下した。基板温度 50°C の試料では時間経過に伴って成膜後の H_{ex} の増加が見られたが基板温度 100°C の試料では見られなかった。TOF-SIMS による分析では、作製直後の試料と H_{ex} が飽和した試料、基板加熱 100°C の試料を比較したが、基板加熱 100°C の試料のみ MnIr/CoCr 界面の Mn が減少するという違いが見られた。これらの結果から、交換結合界面近傍での結晶粒表面への Mn 拡散モデルを仮定し、 H_{ex} の増加現象のメカニズムが説明できることを示した。

室温・大気中での磁界印加では、 H_{ex} の角度依存性の分布が磁界の印加方向に応じて変化した。本研究の基本構成とした交換結合膜試料は H_{ex} が増加しても XRD の結晶構造の変化は見られず、MnIr/CoCr 界面の磁気的な構造の変化によって H_{ex} の経時変化が引き起こされていると考えられる。本研究で得られたデータと、考案したモデルは、MnIr の粒子の大きさが非常に小さいと仮定すると説明できる。

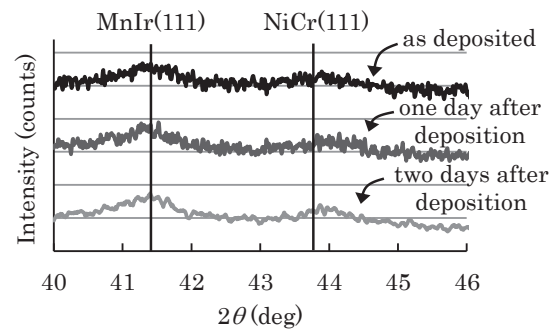


Fig. 15 XRD pattern of the standard sample.

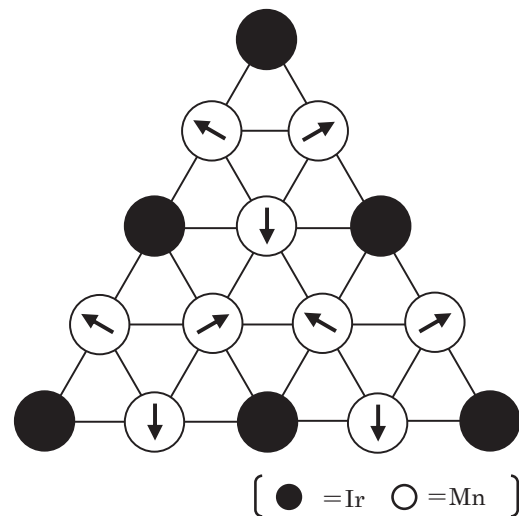


Fig. 16 Spin arrangement of $Mn_3Ir(111)$ plane.

謝辞 本研究の TOF-SIMS による分析にあたり、東北大学多元物質科学研究所無機材料部門ナノスケール磁気デバイス分野の北上修教授、東北大学多元物質科学研究所技術室の宍戸理恵氏に分析を行っていただいた。ここに謝意を表します。

References

- 1) D. Paccard, C. Schlenker, O. Massenet, R. Montmory and A. Yelon: *Phys. Status Solidi*, **16**, 301-311(1966).
- 2) K. Zhang, T. Zhao and H. Fujiwara: *J. Appl. Phys.*, **89**, 6910-6912(2001).
- 3) Ch. Binek, S. Polisetty, Xi He and A. Berger: *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 067201(2006).
- 4) I. Tomeno, H. N. Fuke, H. Iwasaki, M. Sahashi and Y. Tsunoda: *J. Appl. Phys.*, **86**, 3853(1999).
- 5) K. Hoshino, R. Nakatani, H. Hoshiya, Y. Sugita and S. Tsunashima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 607-612(1996).

2016年10月11日受理, 2016年12月2日再受理, 2017年1月10日採録