Ni-Fe/25 at%Ni-Mn 積層膜の交換磁気異方性 Magnetic Properties of Exchange-Coupled Ni-Fe/25 at%Ni-Mn Films

角田匡清・土屋芳弘・高橋 研・脇山徳雄

東北大学工学部電子工学科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980-77)

M. Tsunoda, Y. Tsuchiya, M. Takahashi, and T. Wakiyama

Dept. of Electronic Engineering, Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-77

Ni-Fe/25 at%Ni-Mn/Ni-Fe trilayer films were prepared on Si(100) substrate by the facing-targets sputtering method. Unidirectional magnetic anisotropy, induced by exchange coupling at the interface between the Ni-Fe and Ni-Mn layers, was observed in the Ni-Fe layer. The strength of the exchange coupling, J_k , was about 0.07 erg/cm² at R. T. and fell to 0 when the film was heated above 170°C (blocking temperature, T_B). As a result of field cooling in the direction opposite to the easy direction initially induced, the sign of J_k changed from positive to negative, even at temperatures less than T_B . This change in J_k suggests that the Néel temperatures of grains at the interface were broadly distributed.

Key words: unidirectional anisotropy, exchange bias, 25 at%Ni-Mn, Ni-Fe, γ -manganese, magnetoresistance

1. はじめに

Ni-Fe 膜上に反強磁性膜を積層すると, Ni-Fe 膜に一方向異方性が生じることが知られている¹⁾. このような交換結合膜は, AMR ヘッドにおける磁区制御¹⁾, スピンバルブ膜ヘッドにおける磁化の固定²⁾に有効であり, FeMn^{1), 2)}, NiO³⁾, NiO/CoO 超格子⁴⁾, Co-Mn⁵⁾, NiMn⁶⁾, Fe₂O₃⁷⁾などを反強磁性膜とした研究がなされている. 一方向異方性は, 磁界中で冷却された表面を少し酸化した Co 微粒子で発見され⁸⁾, CoO のネール温度を磁界中で通過するとき, Co と接触している CoO の内表面スピンの, Co の磁化方向に平行もしくは反平行に配列することに起因すると考えられている. したがって, 強磁性膜と反強磁性膜との積層膜において, 一方向異方性を最も有効に働かせるためには, 積層界面における反強磁性層のスピンの配列が, 界面に平行で, 強磁性的な配列をしていることが望ましいと考えられる. しかしながら, 先に挙げた反強磁性体のなかで, 現在最も広く用いられている FeMn の場合, 単位胞の 4 個の部分格子のスピンの, それぞれ異なった $\langle 111 \rangle$ 方向を向くスピン配列構造を持ち⁹⁾, 必ずしも積層界面に平行な強磁性的スピン配列となっていない. また, 積層膜作製時における成膜条件, 強磁性膜と反強磁性膜との積層順序などを変えた場合にも, 界面に働く交換結合が変化することが報告されており^{10), 11)}, 積層膜における一方向異方性発現の機構は, 現在までに十分に明らかとはなっていない.

Mn リッチの Ni-Mn 合金は, 高温安定相である γ 相¹²⁾が室温

で凍結でき, 反強磁性を示す¹³⁾. 室温において安定な結晶構造は, Ni 量が, 0~13 at% で正方晶 ($c/a < 1$), 13~18 at% で斜方晶, 18~21 at% で正方晶 ($c/a > 1$), 21 at% 以上で立方晶になる¹⁴⁾. また, 正方晶領域におけるスピン配列は, $c/a < 1$ のとき, c 面内の各スピンは c 軸方向を向いて強磁性的に配列し, 隣合う c 面同士が反平行に配列している. また, $c/a > 1$ のときは, a 面内の各スピンが, 強磁性的に配列した同様なスピン構造をもつ¹⁵⁾. このように, Mn リッチの Ni-Mn 合金は, 組成により, 結晶構造およびスピン配列が変化し, Ni-Fe 膜と積層した場合に, 界面でのスピンの結合状態をさまざまに変化させることができ, 積層膜における一方向異方性を検討する上で興味もたれる.

そこで, 本報告では, この系の第一報として, 25 at%Ni-Mn を反強磁性層に用い, Ni-Fe 層との交換磁気異方性について基礎的な検討を行った.

2. 実験方法

試料作製には, 対向ターゲット式 DC スパッタリング法を用い, Si(100) 単結晶基板上に, 多層膜を作製した. 基板温度は室温とし, 成膜時の基板表面位置には, 基板面内に, 約 30 Oe の漏れ磁界が存在していた. 以下便宜上, 漏れ磁界の方向を 0° 方向, 反対方向を 180° 方向と定義する.

2×10^{-9} Torr 以下に排気後, Ar ガス圧を 1 mTorr としてスパッタリングを行った. 強磁性層には, 78.5 wt%Ni-Fe を, 反強磁性層には, 25 at%Ni-Mn をターゲットに用い, 堆積速度は, 約 3 Å/s で一定とし, スパッタリング時間により膜厚の制御を行った. 積層順序が, 一方向異方性に及ぼす影響を調べる目的で, Si(100)/強磁性層/反強磁性層/強磁性層の三層の膜構成とした. 磁化曲線上における上層と下層の強磁性層の挙動を区別するために, 膜厚比を常に, 上層:下層=3:2 とした.

試料の構造解析には, X 線ディフラクトメーター (Co-K α) を用い, $2\theta = 40 \sim 120^\circ$ の範囲で測定を行った. 磁化測定には, 振動試料型磁力計 (VSM) を用いた.

熱処理は, 1×10^{-5} Torr 以下の真空中で行った. 昇温, 降温速度は 100°C/h とし, 保持時間は 30 分間とした.

3. 実験結果および考察

3.1 三層膜の構造と磁化曲線

Fig. 1 に, 反強磁性層厚を 1000 Å で一定とし, 下層の Ni-

Fig. 1 Changes in the XRD profiles of Si/Ni-Fe/Ni-Mn 1000Å/Ni-Fe trilayer films for various Ni-Fe layer thickness, d_F .

Fig. 2 M - H loop of Si/Ni-Fe 200Å/Ni-Mn 1000Å/Ni-Fe 300Å trilayer film.

Fe 層厚を 0~1000Å の範囲で変化させて作製した三層膜の X 線回折プロファイルを示す。Ni-Fe の fcc(111) 面からの回折線の他に、 $2\theta=49.5^\circ$ 付近に、Ni-Mn の (111) 面によると考えられる回折線が認められる。バルクの格子定数 ($a=3.70\text{\AA}$)¹⁴⁾ との一致、および、後で述べるブロッキング温度の測定から、反強磁性相として、fcc 構造を持つ γ -Ni-Mn が形成されているものと考えられる。Ni-Mn 層を単層で作製した場合には、回折線はほとんど認められないのに対して、下地層である下層の Ni-Fe 層の層厚の増加に伴って、Ni-Mn(111) 回折線の強度が増大し、その結晶性が向上していくことが分かる。

Fig. 2 に作製した三層膜の磁化曲線の一例を示す。成膜直後の試料に室温で、 0° 方向を正として磁界を掃引した場合の磁化曲線である。上下二層の Ni-Fe 層は、各層で磁化が一斉に磁化反転しているものとして、磁化の比が 3:2 となっていることから区別される。上下層共に Ni-Fe 層は角型比の良い磁化曲線を示しており、測定方向が磁化容易方向であることが分かる。また、上層の Ni-Fe 層では磁化曲線のシフトがほとんど観測されないのに対して、下層の Ni-Fe 層では、負の磁界方向に磁化曲線のシフトが認められ、成膜時の漏れ磁界の方向に、一方向異方性が付与されていることが分かる。本報において作製したすべての試料で、成膜直後に付与されていた一方向異方性の方向は、成膜時の漏れ磁界の方向に一致していた。このような磁化曲線から、各 Ni-Fe 層の交換結合磁界 H_{ex} (磁化曲線の中心のシフト量の絶対値)、およびトータル磁気モーメント M_t を決定した。

3.2 一方向異方性の強磁性層厚および反強磁性層厚依存性

Fig. 3 に、各層の Ni-Fe 層厚に対する、 H_{ex} および M_t の変化を示す。上層の Ni-Fe 層においては、 H_{ex} は、Ni-Fe 層厚に

Fig. 3 Exchange-coupled field, H_{ex} , and total magnetic moment, M_t , of Si/Ni-Fe/Ni-Mn 1000Å/Ni-Fe trilayer films as functions of the Ni-Fe layer thickness.

Fig. 4 Unidirectional anisotropy constant J_k of Si/Ni-Fe/Ni-Mn 1000Å/Ni-Fe trilayer films as a function of the Ni-Fe layer thickness.

よらず、ほぼ 0 である。これに対して、下層の Ni-Fe 層においては、 H_{ex} は、Ni-Fe 層厚の増加に対して、層厚に反比例するように単調に減少している。トータル磁気モーメント M_t は、上下層共に、Ni-Fe 層厚の増加に対して直線的に増加するが、この直線の外挿は、層厚がごく薄い領域で横軸を横切る。このことは、上下の Ni-Fe 層で、それぞれ、8.9Å および 16.7Å の部分が強磁性を失うことを示している。このような Ni-Fe 層のデッドレイヤーは、Si 基板との反応、反強磁性層との反応、あるいは表面での酸化などによって生じたものと考えられる。

Fig. 4 には、一方向異方性定数 J_k の Ni-Fe 層厚依存性を示す。 J_k は、Fig. 3 の H_{ex} および M_t を用い、

$$J_k = M_t \cdot H_{ex} / \text{膜面積}$$

により算出した。上層の Ni-Fe 層と反強磁性層との界面においては、 J_k は H_{ex} に対応して、Ni-Fe 層厚によらず、ほぼ 0 であり、界面における結合が存在しないことを示している。一方、下層の Ni-Fe 層と反強磁性層との界面においては、Ni-Fe 層厚 20Å 以上の範囲で、層厚の増加に伴って J_k は増大していき、Ni-Fe 層厚約 200Å 以上においては、 J_k は 0.06~0.07 erg/cm² でほぼ一定値を示すことが分かる。 J_k が一定値を示すこと

Fig. 5 Unidirectional anisotropy constant J_k of Si/Ni-Fe 200Å/Ni-Mn/Ni-Fe 300Å trilayer films as a function of the Ni-Mn layer thickness.

は、一方向異方性の起源が Ni-Fe 層と反強磁性層の界面における結合であることを示し、反強磁性層に Ni-Mn を用いた場合にも、Ni-Fe 層との界面に、交換結合が生じることが分かった。また、Ni-Fe 層厚 200Å 以下の範囲での J_k の減少は、Fig. 1 で見られたような、下地 Ni-Fe 層の結晶性の低下に伴う、反強磁性層の γ -Ni-Mn の結晶性の低下に起因すると考えられる。

Fig. 5 には、同様に求めた J_k の Ni-Mn 層厚依存性を示す。下層の Ni-Fe 層と反強磁性層との界面においては、反強磁性層厚 50~200Å の範囲では、層厚の増加に伴って J_k は増大し、層厚 200Å 以上で 0.06~0.07 erg/cm² でほぼ一定値を示す。一方、上層の Ni-Fe 層と反強磁性層との界面においても、反強磁性層厚 50~200Å の範囲では、層厚の増加に伴って、下層の界面と同様の傾向で J_k は増大し、下層の界面の半分程度の値の交換結合が生じている。しかしながら、層厚 200Å 以上では J_k は逆に減少する傾向を示し、層厚 1000Å では、交換結合がほとんど失われることが分かる。このような交換結合の、積層順序による大きさの違い、および反強磁性層厚依存性は、界面における Ni-Mn 層の結晶構造が異なっていることによるものと考えられる。すなわち、下地の Ni-Fe 層の上に形成される Ni-Mn 層が、層厚の薄い範囲では、Ni-Fe 層の結晶形を踏襲して fcc の γ 相を形成するが、層厚の増加により、下地 Ni-Fe 層の影響が小さくなり、 γ 相以外の相が形成されやすくなるためと考えられる。

3.3 一方向異方性の温度依存性

Fig. 6 に、Si/Ni-Fe 100Å/Ni-Mn 1000Å/Ni-Fe 150Å の膜構成の三層膜における、 J_k の温度変化を示す。200°C までの昇降温過程における各温度で、最大 1 kOe の磁界を掃引して磁化曲線を測定し、これまでと同様にして、 J_k を求めた。昇降温時には、0° 方向に 1 kOe の直流磁界を印加した。下層の界面では、温度の上昇とともに J_k は単調に減少し、約 170°C で 0 となることが分かる。この J_k が消失する温度（ブロッキング温度）は、バルクにおける γ -25 at % Ni-Mn のネール温度 (150°C)¹³⁾ とほぼ一致する。この後、200°C まで温度を上昇させた後、磁界中で冷却することにより、 J_k は再び 170°C 付近から現れ、温度の低下とともに増加することが分かった。これは、ネール温度以上からの磁界中冷却により、界面における Ni-Mn の結晶粒が、再び Ni-Fe 層と交換結合をするためであると

Fig. 6 Temperature dependence of J_k for Si/Ni-Fe 100Å/Ni-Mn 1000Å/Ni-Fe 150Å trilayer film.

Fig. 7 Changes in J_k with temperature at only the lower interface for Si/Ni-Fe 200Å/Ni-Mn 1000Å/Ni-Fe 300Å trilayer film. Heating and cooling treatment with (B→C, B→A') and without (A→B, C→B) magnetic field.

考えられる。降温時の J_k が、昇温時よりも若干小さい値を示すのは、200°C での熱処理により、界面における Ni-Mn と Ni-Fe が部分的に反応を起こしたためであると考えられる。一方、上層の界面では、200°C までの昇降温過程を通して、 J_k は、ほぼ 0 のままであり、界面の Ni-Mn が、 γ 相を形成していないものと考えられる。

さらに、磁界中冷却の効果を詳しく調べるために、印加する磁界の方向を変えて実験を行った。上層の界面における J_k は、この後の実験の一連の手順を通じて 0 のまま変化が見られなかったもので、以下では、下層の界面に限って議論を行う。Fig. 7 に結果を示す。Si/Ni-Fe 200Å/Ni-Mn 1000Å/Ni-Fe 300Å の膜構成の三層膜を、無磁場中で 120°C まで昇温すると、Fig. 6 同様に、 J_k が減少し、下層の Ni-Fe 層の磁化曲線のシフト量が約 1/7 程度に小さくなった (A→B)。この後、180° 方向に、1 kOe の直流磁界を印加して室温まで冷却すると、 J_k の符号が変わり、磁化曲線は正の磁界側にシフトすることが観測された (B→C)。再び、無磁場中で、120°C まで昇温すると、先に 120°C で観測された磁化曲線とほぼ同様な磁化曲線が得られた (C→B)。次に 0° 方向に 1 kOe の直流磁界を印加して室温まで冷却すると、若干の減少は見られるが、 J_k は再び回復した (B→A')。以上のような磁界中冷却による J_k の変化は、以下に述べるように、Ni-Fe 層との界面における Ni-Mn 結晶粒のネール温度に、分布があると考えたことで説明される。

Fig. 8 に、Fig. 7 の結果を説明する模式図を示す。Ni-Fe 層との界面にある Ni-Mn 結晶粒のネール温度が一定でなく、分

Fig. 8 Schematic model of the exchange-coupled interface between the Ni-Mn and Ni-Fe layers.

布を持っているような試料を考える。室温において、交換結合は、単位面積当たりの大きさ J_k で、 0° 方向に生じている。この試料を 120°C まで昇温すると、Ni-Mn の結晶粒の半数以上が、ネール温度を超えて常磁性となり、Ni-Fe 層との交換結合を失う。これにより、全体としての J_k の大きさは小さくなる。この状態から、 180° 方向に磁界を印加して室温まで冷却すると、 120°C でネール温度を超えていた結晶粒では、Ni-Fe 層の磁化の向きに合わせて、 180° 方向に一方異磁性が誘導され、全体として、 J_k は 180° 方向に生じることになる。再び 120°C まで昇温した場合は、先の 120°C の場合と同じ状態となり、そこから 0° 方向に磁界を印加して冷却すると、元の室温での状態に戻ると考えられる。このような Ni-Mn 層におけるネール温度の分布を調べるために、各温度からの磁界中冷却による J_k の変化を測定した。

Si/Ni-Fe $130\text{\AA}$ /Ni-Mn $1000\text{\AA}$ /Ni-Fe $195\text{\AA}$ の膜構成の三層膜に、 200°C から 1 kOe の直流磁界を印加して室温まで冷却し、 0° 方向に一方異磁性を誘導した。この試料に対して、 200°C までの各温度に昇温し、 180° 方向に 1 kOe の直流磁界を印加しながら室温まで冷却して、室温で磁化曲線を測定する操作を、低温側から順次繰り返して行った。Fig. 9 に結果を示す。磁界中冷却を開始する温度の上昇に対して、 J_k は単調に減少する。およそ 110°C で、 J_k は 0 となり、先のモデルに従えば、約半分の Ni-Mn 結晶粒のネール温度が、この温度以下であることを示している。さらに、 $170\sim 180^\circ\text{C}$ 以上で、 J_k は飽和し、ほぼすべての結晶粒がネール温度を超えたものと考えられる。この温度は、Fig. 6 で求めたブロッキング温度とほぼ対応していることが分かる。このような、結晶粒ごとのネール温度の分布を引き起こす要因としては、 γ -Ni-Mn の組成のばらつきが考えられる。しかしながら、25 at% Ni-Mn の組成近傍における、 100°C 以上のネール温度の変化は、およそ 20 at% 以上の組成ずれに相当し¹³⁾、組成のばらつきが唯一の原因であるとは考えにくい。ネール温度の結晶粒径による依存性などを、今後さらに考慮する必要があると考えられる。

4. ま と め

25 at% Ni-Mn を反強磁性層、78.5 wt% Ni-Fe を強磁性層として、Si(100) 単結晶基板上に、対向ターゲット式 DC スパッタリング法を用いて、強磁性層/反強磁性層/強磁性層の三層膜を作製し、その構造および磁気特性を調べた結果、以下のこと

Fig. 9 Change in J_k resulting from successive field cooling from temperature (T_a) to room temperature for Si/Ni-Fe $130\text{\AA}$ /Ni-Mn $1000\text{\AA}$ /Ni-Fe $195\text{\AA}$ tri-layer film. The field was applied in the direction opposite to the easy direction initially induced.

が明らかになった。

- ① 強磁性層/反強磁性層界面には、一方異磁性が誘導され、その大きさは室温で、 $J_k = 0.06\sim 0.07\text{ erg/cm}^2$ であった。
- ② 誘導された一方異磁性のブロッキング温度はおよそ 170°C であった。
- ③ 作製された反強磁性層中の Ni-Mn 結晶粒のネール温度には分布がある。

謝 辞 スパッタリングターゲットの作製・提供で御協力頂いた、(株)ジャパンエナジー磯原工場新素材開発センターの諸氏に、感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. D. Hempstead, S. Krongelb, and D. A. Thompson: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-14**, 521 (1978).
- 2) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri: *Phys. Rev. B*, **43**, 1297 (1991).
- 3) M. J. Carey and A. E. Berkowitz: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3060 (1992).
- 4) M. J. Carey and A. E. Berkowitz: *J. Appl. Phys.*, **73**, 6892 (1993).
- 5) 安宅豊路, 大久保恵司, 長野 恵, 佐渡直彦, 松崎孝二: 日本応用磁気学会誌, **17**(Suppl.), 80 (1993).
- 6) T. Lin, D. Mauri, N. Staud, C. Hwang, J. K. Howard, and G. L. Gorman: *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1183 (1994).
- 7) W. C. Cain, W. H. Meiklejohn, and M. H. Kryder: *J. Appl. Phys.*, **61**, 4170 (1987).
- 8) W. H. Meiklejohn and C. P. Bean: *Phys. Rev.*, **105**, 904 (1957).
- 9) Y. Endoh and Y. Ishikawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **30**, 1614 (1971).
- 10) C. Tsang, N. Heiman, and K. Lee: *J. Appl. Phys.*, **52**, 2471 (1981).
- 11) C. Tsang and K. Lee: *J. Appl. Phys.*, **53**, 2605 (1982).
- 12) K. E. Tsiplakis and E. Kneller: *Z. Metallkd.*, **60**, 433 (1969).
- 13) T. J. Hicks, A. R. Pepper, and J. H. Smith: *J. Phys. C*, **1**, 1683 (1968).
- 14) N. Honda, Y. Tanji, and Y. Nakagawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **41**, 1931 (1976).
- 15) H. Uchishiba: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **31**, 436 (1971).

1995 年 10 月 16 日受理, 1996 年 1 月 12 日採録