

熱処理したMnPt膜の結晶配向と膜厚依存性

Thickness Dependence of Crystal Orientation
for Annealed MnPt Films

星屋裕之, 目黒賢一, 濱川佳弘

(株)日立製作所・中央研究所STR分室
神奈川県小田原市国府津2880 (〒256-8510)

H. Hoshiya, K. Meguro, and Y. Hamakawa

STR Office, Central Research Lab., Hitachi, Ltd., 2880 Kozu, Odawara 256-8510, Japan

(2000年10月4日受理, 2001年1月24日採録)

The crystal structure in MnPt antiferromagnetic films used in spin-valve films was investigated. The as-deposited MnPt film has strongly (111)-oriented disordered face center cubic structure; the (111) orientation decreases significantly with MnPt film thickness increase after thermal annealing, resulting in a CuAu-I ordered antiferromagnetic MnPt film. We found, through cross-sectional TEM, that the MnPt film thickness also affects the grain structure in the annealed spin-valve films.

Key words: MnPt, spin-valve, thin film, exchange coupling field, order, disorder, annealing

1. はじめに

MnPt反強磁性膜は強い交換結合磁界と良好な温度特性を示すことから、スピバルブ膜への応用への研究が盛んに行われている²³⁾。MnPtは、室温で常磁性の不規則相と反強磁性を示す規則相の2相が存在し⁴⁾、熱処理による規則化の挙動が良好な交換結合特性を得るためのポイントとなる。MnPt膜の構造については、形成条件の異なるMnPt膜で結晶方位が異なる⁵⁾ことや、スピバルブでのMnPt膜のbottom, top配置での格子整合と規則化の関係について⁶⁾報告されており、膜の構造と規則化挙動の関連が指摘されている。一方、これまでの研究で、スピバルブ膜の反強磁性膜の厚さと抵抗変化率⁷⁾、交換結合磁界⁸⁾の耐熱性との関係が見いだされており、スピバルブ膜において反強磁性膜厚さが一つの重要なパラメータであることがわかっている。

そこで本研究では、MnPtスピバルブ膜のMnPt膜の厚さを変えて磁気特性、膜構造について調べ、MnPt膜の規則化挙動との関連について検討を行った。

2. 実験方法

スピバルブ膜の作製は、7元マグネトロンスパッタ装置にて行った。磁気抵抗は直流4端子法にて測定した。構造解析はCuK α 線を用いた $\theta-2\theta$ 法および面内回折法¹¹⁾によるX線回折、および断面透過電子顕微鏡(TEM)観察にて行った。本報告では、他報⁵⁾²⁾に準じて不規則相のf.c.c格子を基準としたX線回折及び結晶方位の指数の表記を行った。

熱処理は真空磁場中で、250℃、9時間保持の条件で検討した。

Fig. 1に実験に用いたスピバルブ膜の基本構成を示す。下地膜および保護膜としてTa膜、磁性層として、Co₉₀Fe₁₀およびNi₈₀Fe₂₀膜を用い、反強磁性膜としては、Mn₄₈Pt₅₂膜を用いた。

3. 結果

Fig. 2にMnPt膜の厚さとスピバルブ膜の抵抗変化率(MR ratio)および交換結合磁界の関係を示す。抵抗変化率は12 nmより厚いところでMnPt膜の厚さと共に低下しているがこれは単純にMnPt膜の分流のためと考えられる。MnPt膜が10 nm以下では交換結合磁界が急激に低下するために抵抗変化率も低下するが、12 nm以上で700 Oe以上の交換結合磁界が安定して得られていることがわかる。そこで大きな交換結合磁界が得られているMnPt 12.5 nm, 30 nm, および100 nmの厚さの試料についてX線回折により構造を調べた。Fig. 3にMnPt膜が100 nmの試料の熱処理なし及び熱処理後のX線回折曲線を示す。熱処理なしのX線回

(nm)
Ta 5
MnPt (t)
CoFe 2
Cu 2.5
NiFe 5
Ta 5
Glass

Fig. 1 Standard layered structure.

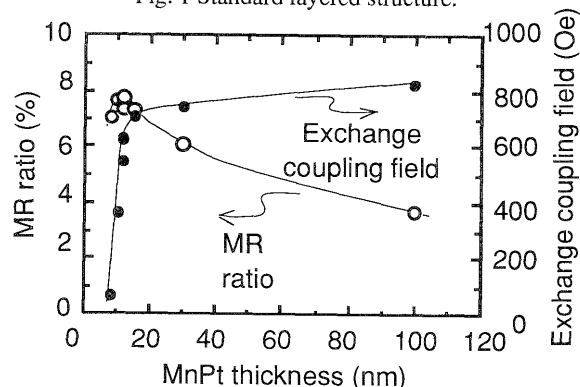


Fig. 2 MR ratio and exchange coupling field of spin-valve films with several thick MnPt films.

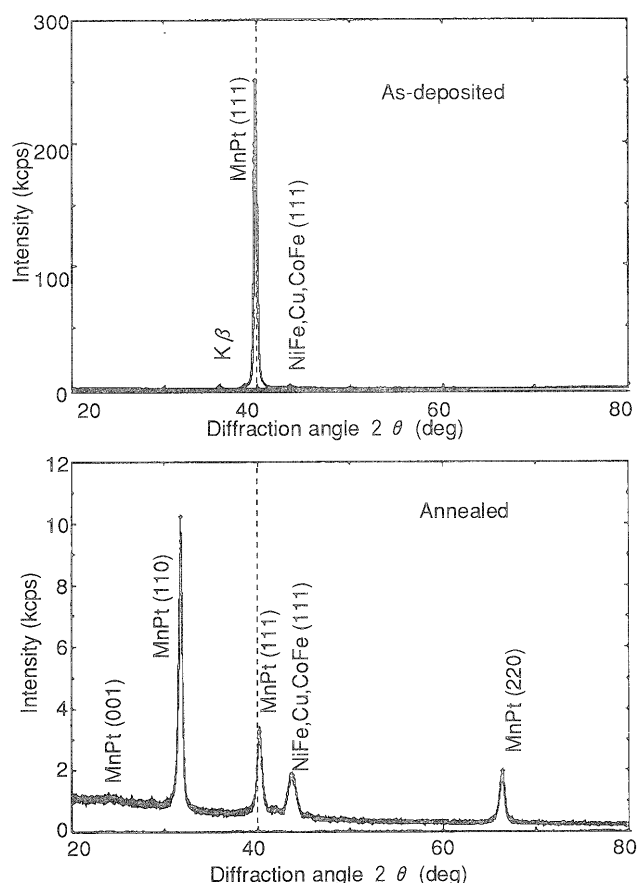


Fig. 3 X-ray diffraction profiles of the spin-valve films with 100-nm-thick MnPt films, as-deposited and annealed.

折曲線は強く(111)配向したMnPt膜およびNiFe/Cu/CoFe膜のピークのみが観察されるのに対して、熱処理後のX線回折曲線ではMnPt(111)のピーク位置が熱処理前は熱処理前より高角側にシフトし、ピークの強度はおおよそ1/100と極端に弱くなり、代わりに(001), (110)などの規則線が認められている。この変化から、(111)配向したMnPt膜の不規則相が熱処理によって(110)などの他の方位を持つ規則相に変態したことがわかる。

一方、Fig. 4はMnPt膜が12.5 nmの試料の熱処理なし及び熱処理後のX線回折曲線である。Fig. 3の場合と異なり、熱処理なし、熱処理後共に強く(111)配向したMnPt膜およびNiFe/Cu/CoFe膜のピークのみが観察されることがわかる。詳細に熱処理前後の曲線を比較すると、熱処理後のMnPt(111)ピーク強度は熱処理前に比べて2割ほど低下し、また、ピーク位置が熱処理後は熱処理前より高角側にシフトしていることがわかる。Fig. 5はMnPt膜厚とMnPt(111)ピークのピーク強度およびピーク位置を示した図である。熱処理なしの試料のピーク強度はMnPt膜厚の増加に対応して単調に増大しているが、熱処理後のピーク強度はMnPt膜厚が12.5 nmでは熱処理なしとほぼ同じなのに対してMnPt膜厚が厚くなると熱処理なしより低下し、MnPt膜厚が100 nmでは熱処理後は熱処理なしのおおよそ1/100に低下していることがわかる。一方、(111)ピークの位置は熱処

理後は熱処理前より0.3 deg程度高角である反面、MnPt膜厚によらずにはほぼ一定である。このピークのシフトは熱処理後の(111)ピークが規則相の回折強度であることを示しており、MnPt膜厚によらずに熱処理後のMnPt膜が規則相からなっていることを示唆していると考えられる。

そこでMnPt膜が12.5 nmの厚さの試料のより詳細な構造を調べるために面内X線回折法による測定を行った。Fig. 6にMnPt膜厚が12.5 nmの試料の熱処理なし及び熱処理後の面内X線回折曲線を示す。熱処理なしの回折曲線ではMnPt(220)の単独のピークが、熱処理後では(220), (202)の二つに分離して観測され、また、MnPt(001), (110), (002)などの規則線が明瞭に認められて、膜厚12.5 nmのMnPt膜が熱処理によって規則相に変態していることがわかった。

以上の結果から12.5 nmから100 nmの厚さのMnPt膜は熱処理によってほぼ規則相になっていることがわかった。また、この規則相の結晶配向はMnPt膜の厚さによって異なり、MnPt膜が厚い場合は(110)などの方位を含む規則相が形成され、一方MnPt膜が薄い場合には熱処理前の(111)配向を保存して規則相が形成されることがわかった。そこで、配向以外の構造を調べるため透過電子顕微鏡による観察を行った。Fig. 7に熱処理したMnPt 12.5 nmの試料の断面TEM像を示す。MnPt膜中には結晶粒の大きさは幅およそ10 nm、高さは膜厚と同じ柱状の粒が並んでおり、ま

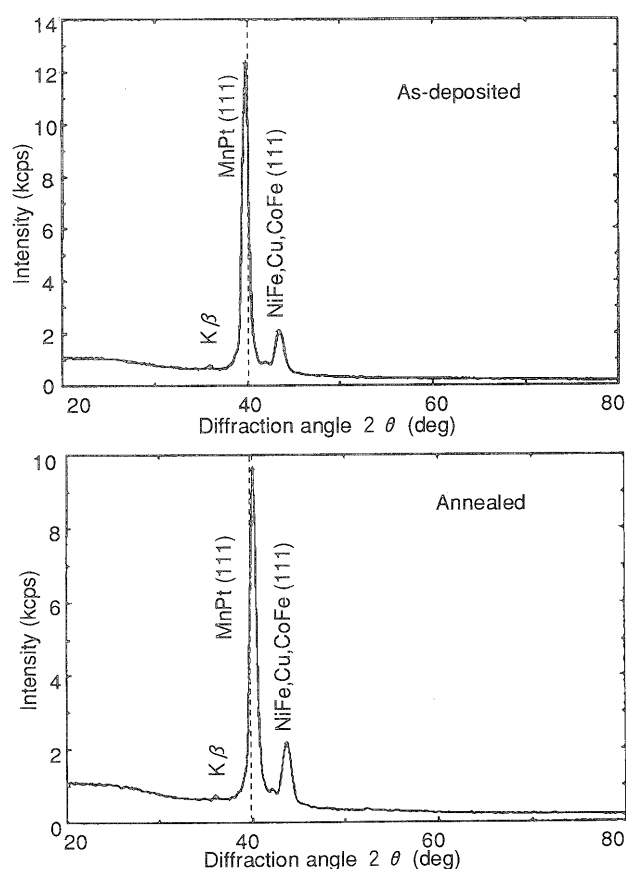


Fig. 4 X-ray diffraction profiles of the spin-valve films with 12.5-nm-thick MnPt films, as-deposited and annealed.

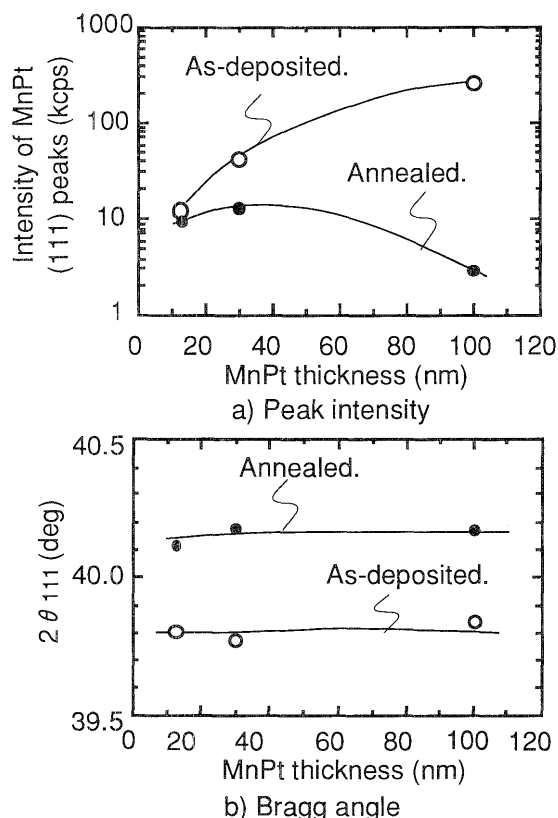


Fig. 5 MnPt film thickness dependence of the (111) peak intensity and Bragg angle.

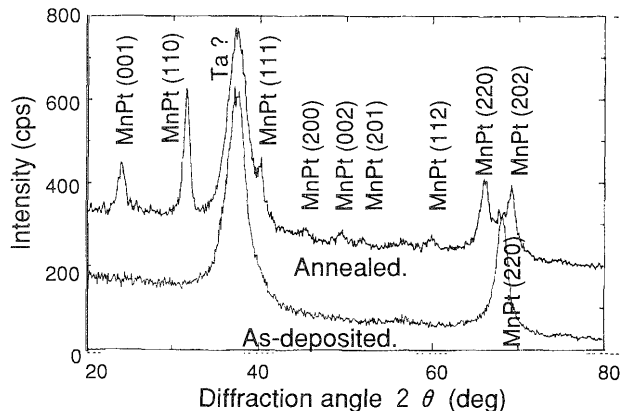


Fig. 6 In-plane diffraction profiles of the spin-valve films with 12.5-nm-thick MnPt films, as-deposited and annealed.

た、図中矢印で示したように積層欠陥と思われるコントラストなどが膜厚方向に貫いた構造となっていることがわかる。同様にFig. 8に熱処理したMnPt 100 nmの試料の断面TEM像を示す。Fig. 7とは異なって柱状の構造は見られず、矢印部にみられるように、膜の上部および下部まで並ぶ直径20 nm以上の粗大な球状の結晶粒から構成されている。これらの断面像から、MnPt膜が薄い場合には(111)に配向して2次元であった膜構造が、MnPt膜が厚い場合には3次元ランダムに近い配向になっていることがわかった。すなわち、MnPt膜が厚い場合には規則化変態はバルク的で結晶粒の方位と形状は任意であるが、MnPt膜が薄

い場合には何らかの要因によって結晶粒の方位が(111)に選択され、結晶粒の形態も2次元的になると考えられる。単純に厚さが異なるだけの構成の違いでこのような結晶形態に違いがでる原因としては、(1)変態に伴う弾性エネルギーの低減(2)ミスフィットなど界面の影響¹⁰⁾が考えられる。後者の場合、規則相の方位によって(111)配向した固定層との界面でのミスフィット発生によるエネルギー増加が異なり、薄いMnPt膜においてはこの効果が規則相の方位として不規則相と同じ(111)の結晶方位を選択すると考えられる。一方で前者の場合、<111>方向は正方晶と立方晶とを比較した場合に変位の小さい方位であること、また(111)面が規則相の双晶面であると考えられる¹¹⁾ことから、薄くて2次元的な形状のMnPt膜内の弾性エネルギーを最小にする方位として選択されている可能性がある。MnPt膜の厚い場合の断面像で界面付近と表面側で組織の差異が認められないところから、固定層界面の影響よりむしろ弾性エネルギー支配の可能性が高いと考えられる。

最後に熱処理による結晶配向の変化と交換結合磁界との関係について述べる。Fig. 9はMnPt膜の厚さと交換結合磁界と固定層の保磁力およびMnPt膜の(111)回折強度比の関係を示した図である。MnPt膜の(111)回折強度比は熱処理なしのピーク強度に対する熱処理後のピーク強度の比とした。交換結合磁界はMnPt膜厚が10 nm以下で低下し、固定層の保磁力も同様である一方でMnPt膜が配向の変化を示す30 nm以上では交換結合磁界は一割程度増加する程度であり、さらに固定層の保磁力はほぼ一定である。したがって本実験で調べた12 nm～100 nmの膜厚のMnPt膜を用いたスピンバルブ膜で見られた熱処理後の配向変化は交換結合特性と直接には関連がないと考えられる。MnPt膜の交換結合特性およびその交換結合が低下する臨界膜厚を改善するには、本検討で薄いMnPt膜の構造解析に用いた面内X線などの極薄膜測定手段を用いて12 nm以下の厚さのMnPt膜

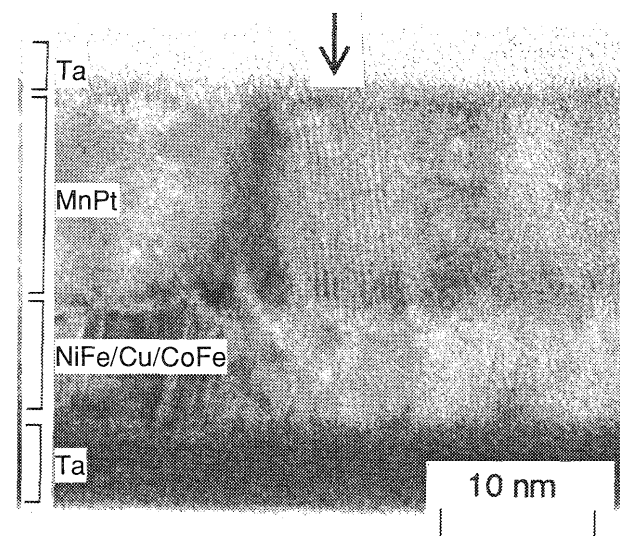


Fig. 7 Cross-sectional TEM image of the annealed spin-valve films with 12.5-nm-thick MnPt.

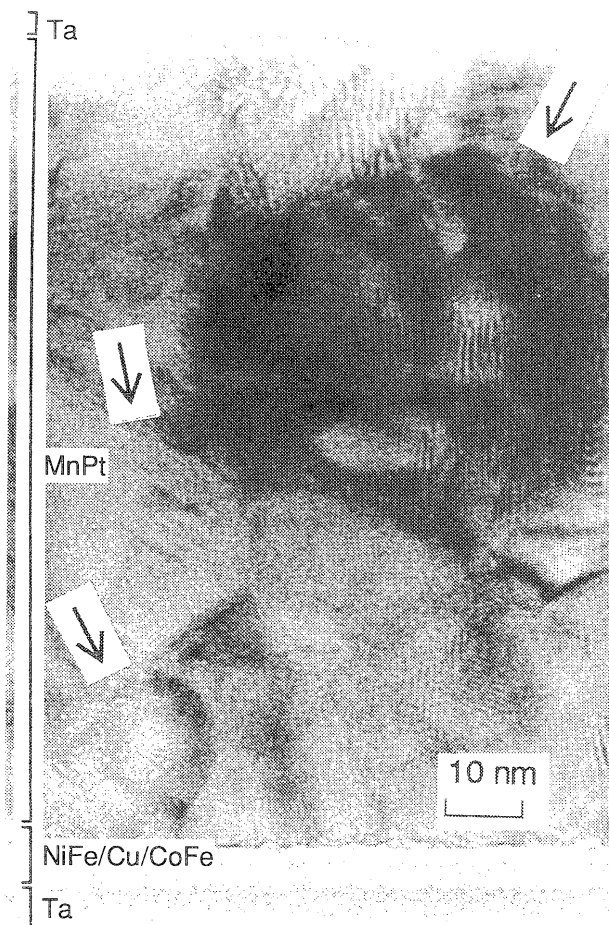


Fig. 8 Cross-sectional TEM image of the annealed spin-valve films with 100-nm-thick MnPt.

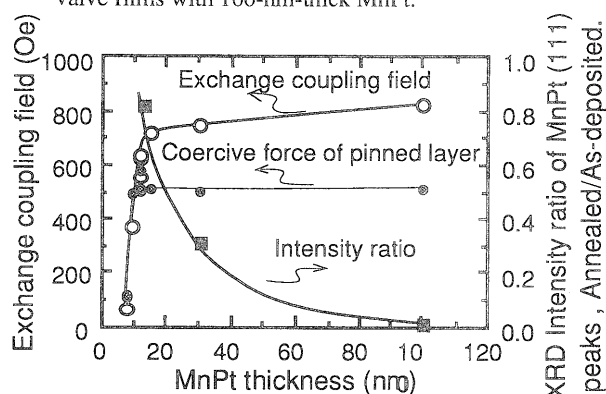


Fig. 9 Relationship of exchange coupling field, coercive force of pinned layer, and XRD intensity ratio of MnPt (111) peaks to MnPt film thickness.

について調べることで今後知見が得られると期待できる。

4. まとめ

スピンバルブ膜のMnPt膜の熱処理前後の結晶構造について検討し、以下の結果を得た。

(1)交換結合磁界の得られる厚さの12.5~100 nmのMnPt膜についてX線回折で規則相のピークが明瞭に観測され、最

も薄い膜厚のMnPt膜でも熱処理によって規則相となっていることがわかった。

(2)単純に12.5~100 nmと厚さを変えただけで熱処理したMnPt膜の規則相は熱処理前の(111)配向を保つ場合と、(110)や他の方位の結晶粒からなる場合に変化する。

(3)同様に結晶粒の形態も、膜厚方向に連続した柱状もしくは板状の構造から粗大な球状の結晶粒からなる構造に変化する。

(4)上記のMnPt膜厚依存性は固定層との界面の影響によって規則変態時の優先成長方位の選択が起きていると考えられるが、MnPt膜の規則相の配向変化が生じても交換結合特性はほぼ一定であって、上記現象は交換結合磁界と直接関連がないものと考えられる。

謝辞 構造解析に関する討論および面内X線回折法の測定をしていただいた日立研究所の平野辰巳氏、上田和宏氏、MnPt反強磁性膜についてご討論いただいた日立・ストレージシステム事業部の西岡浩一氏に深謝いたします。本研究の一部は、通産省プロジェクト「超先端電子技術促進事業」の一環としてASETがNEDOより委託された研究として実施されました。

文献

- 1) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit and D. Mauri: Phys. Rev. B, 43, 1297 (1991).
- 2) 岸均, 清水豊, 長坂恵一, 田中厚志, 押本満雄: 日本応用磁気学会誌, 21, 521 (1997).
- 3) 齊藤正路, 柿原芳彦, 渡辺利徳, 小池文人, 関博, 長谷川直也, 佐藤清, 栗山年弘: 日本応用磁気学会誌, 21, 525 (1997).
- 4) E. Kren, G. Kadar, L. Oal, J. Solym, P. Szabo, and Tarnoczi: Phys. Rev. 171, 171 (1968).
- 5) 前坂明弘, 石井聡, 岡部明彦, 板橋昌夫: 第23回日本応用磁気学会学術講演概要集, 184 (1999).
- 6) 長谷川直也, 齊藤正路, 小池文人, 大湊和也, 山本直也, 畑内隆史, 栗山年弘: 第23回日本応用磁気学会学術講演概要集, 413 (1999).
- 7) 星屋裕之, 目黒賢一, 濱川佳弘, 中谷亮一, 福井宏: 日本応用磁気学会誌, 22, 489 (1998).
- 8) 星屋裕之, 目黒賢一, 濱川佳弘, 福井宏: 日本応用磁気学会誌, 23, 1241 (1999).
- 9) 齊藤和宏, 福家ひろみ, 岩崎仁志, 佐橋政司: 第22回日本応用磁気学会学術講演概要集, 197 (1998).
- 10) G. Thomas and J. Nutting: Phase Transformations in Metals. Inst. of Metals, p.57 (1956).
- 11) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho: J. Appl. Phys., 50, p. 6927 (1979).
- 12) 宮島豊生, 後藤康之, 上田修, 清水豊, 田中厚志: 第24回日本応用磁気学会学術講演概要集, 415 (2000).