

中央大学博士論文

CrMnPt 反強磁性膜と強磁性膜との交換結合に関する研究

添谷 進

博士（工学）

平成 28 年度

2017年3月

目次

第 1 章 序論

1.1 研究の背景	6
1.1.1 GMR 効果と GMR 再生ヘッド.....	8
1.1.2 スピンバルブ型 GMR ヘッド用反強磁性膜で必要とされる 6 つの特性	11
1.2 研究の目的	12
1.3 本論文の構成	14
1.4 纏め	15
1.5 参考文献	15

第 2 章 交換相互作用と交換結合特性を示す材料系

2.1 バルク材料における交換磁気異方性の発見	17
2.2 一方向性磁気異方性エネルギーと回転ヒステリシス損失	19
2.3 強磁性膜と反強磁性膜の交換結合	22
2.4 結合磁界と保磁力	24
2.5 交換結合モデル	25
2.6 CrMnPt 反強磁性膜の研究に至る経緯	28
2.7 磁性デバイス応用対応の反強磁性膜材料	33
2.8 纏め	34
2.9 参考文献	35

第 3 章 実験方法

3.1 序論	37
3.2 スパッタリング装置の概略	38
3.3 真空中磁場中熱処理装置	40
3.4 $M-H$ ループトレーサーによる磁化測定	41
3.5 振動試料型磁力計による磁化測定	42
3.6 マイクロカー効果装置によるブロッキング温度の測定	43
3.7 トルクメータによる一方向性磁気異方性エネルギー定数の測定	44

3.8	X線回折装置による結晶構造の評価	46
3.9	纏め	50
3.10	参考文献	51

第4章 CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜の交換結合特性

4.1	序論	52
4.2	実験方法	52
4.3	CrMnPt 反強磁性膜の研究着手に至った経緯	55
4.4	CrMnPt 反強磁性膜の耐食性	57
4.5	NiFe/CrMnPt 積層膜の製膜条件と結合磁界, ブロッキング温度との関係	58
4.6	NiFe/CrMnPt 積層膜における CrMnPt 膜の結晶構造	64
4.7	CrMnPt 反強磁性膜の Pt 組成の検討	66
4.8	CrMnPt 反強磁性膜中の Pt の役割, 及び NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性と Mn 最隣接原子間距離の関係	68
4.9	CrMnPt 反強磁性膜の薄膜化	73
4.10	CrMnPt 反強磁性膜に求められる 6 条件に対する検討	76
4.11	纏め	77
4.12	参考文献	79

第5章 Pt 以外の元素(M)を用いた

CrMnM 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜の交換結合特性

5.1	序論	81
5.2	実験方法	82
5.3	NiFe/CrMnM 積層膜の交換結合特性に及ぼす CrMnM 反強磁性膜の添加元素 M の効果の検討	84
5.4	各添加元素 M の磁気的な役割, 及び NiFe/CrMnM 積層膜の交換結合特性と Mn 最隣接原子間距離の関係	87
5.5	纏め	93
5.6	参考文献	94

第 6 章 CrMnPt 反強磁性膜と Co 強磁性膜の交換結合特性

6.1	序論	95
6.2	実験方法	96
6.3	GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギーと CrMnPt 反強磁性膜の結晶の対称性	100
6.3.1	GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー定数	100
6.3.2	Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造	103
6.3.3	熱処理による Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー定数の向上の要因	106
6.3.4	Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因	108
6.3.5	Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗	109
6.4	Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度	110
6.5	Co/CrMnPt 積層膜における CrMnPt 反強磁性膜の薄膜化	114
6.6	CrMnPt 反強磁性膜に求められる 6 条件に対する検討	116
6.7	纏め	117
6.8	参考文献	119

第 7 章 Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー定数

向上機構と CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因

7.1	序論	120
7.2	実験方法	120
7.3	Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー定数に及ぼす熱処理の影響	122
7.4	CrMnPt 反強磁性膜の格子歪に及ぼす熱処理の影響	123
7.5	Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー定数向上機構に及ぼす熱処理の影響	129
7.6	Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因	130
7.7	纏め	132
7.8	参考文献	132

第8章 結 言

8.1 結論	133
8.2 今後の課題	139

謝辞

第9章 付録

9.1 ブロッキング温度分布測定とブロッキング温度分布の解析方法	142
9.1.1 目的	142
9.1.2 実験方法と解析方法	142
9.1.3 結果と考察	144
9.1.4 纏め	145
9.1.5 参考文献	146
符号の説明	147
論文リスト	149
1. 本研究内容に関連する主要な査読論文	149
2. 本研究に関連するその他の査読論文	150

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

磁気ディスク装置は、コンピュータの主要な外部記憶装置であり、基幹製品である。情報化社会の進展に伴い、計算機の処理能力向上と大容量の情報記録に対する要求が強くなっている。特に、早い情報アクセス、及び転送速度を有し、かつ記憶容量あたりの費用が半導体などのメモリに比べて安価な磁気ディスク装置への期待が増大している。このような要求に応えるには、磁気ディスク装置の面記録密度を年率 60–100 %の割合で向上させることが必要とされている[1, 2]。磁気ディスク装置は、記録再生を行う磁気ヘッド、情報が記録される磁気ディスク、磁気ヘッドの位置決め機構、情報処理を行う半導体回路などの要素技術から構成されている。記録容量を増大するためには、磁気ヘッドなどの要素技術の性能向上が必要である。

図 1.1 に、磁気ディスク装置に適用されている磁気記録再生分離ヘッドを示す。記録は、電磁誘導型のインダクティブヘッドで行い[3]、再生は、磁気抵抗効果を利用した磁気抵抗効果型磁気ヘッドを用いて行う。面記録密度 100 Mb/in²以下の磁気ディスク装置では、記録再生共に、インダクティブヘッドで

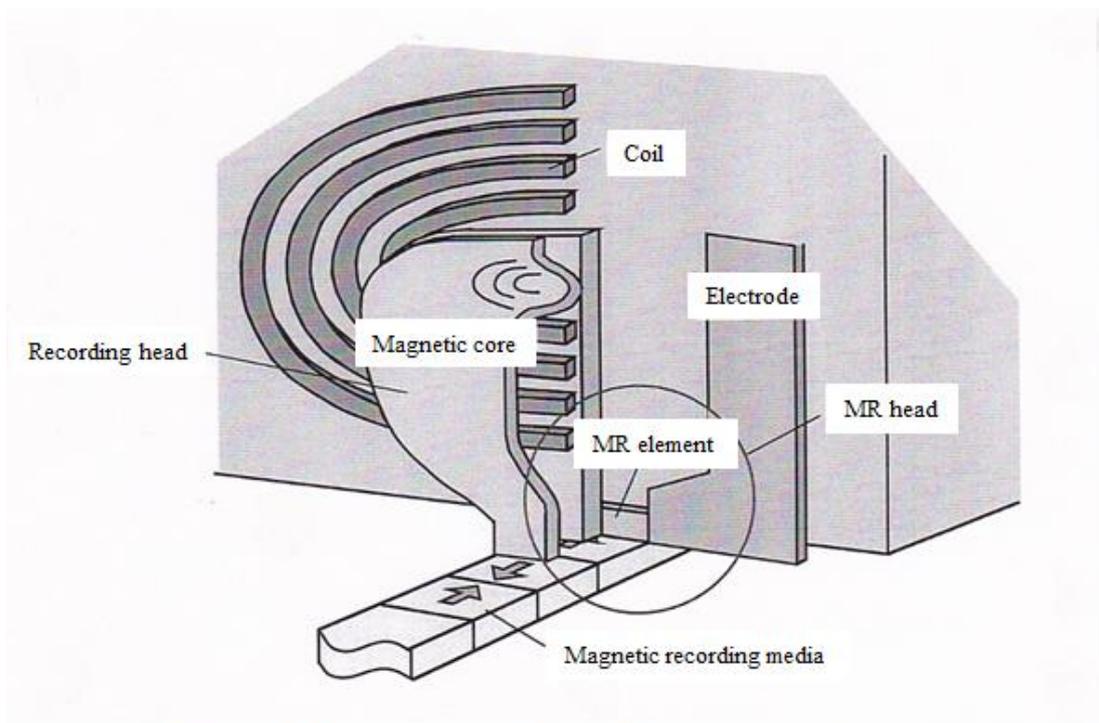


Fig. 1.1 Magnetic recording and reproducing head.

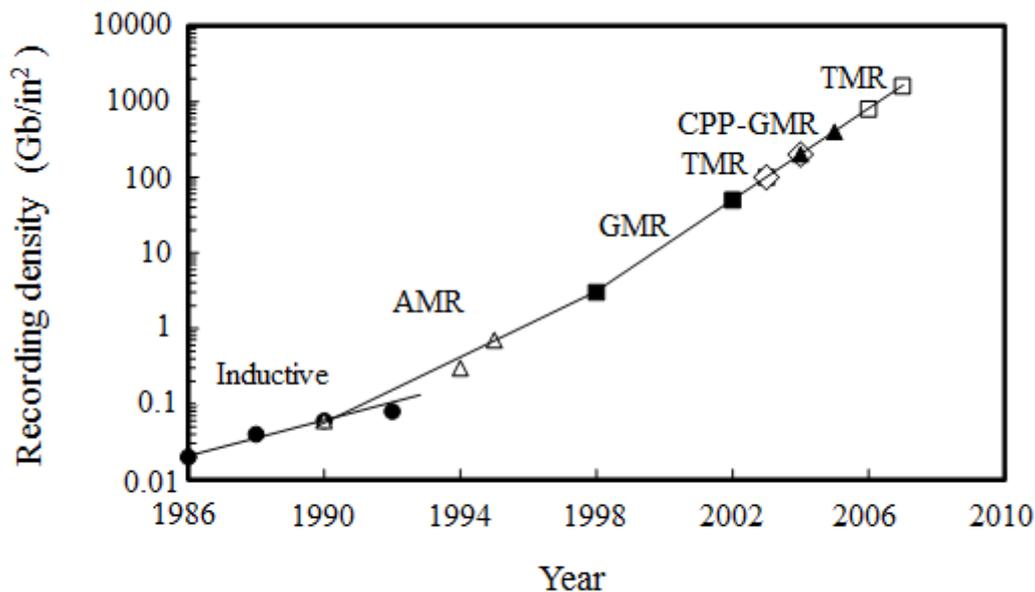


Fig. 1.2 Time trend of recording density.

行っていた。しかしながら、インダクティブヘッドでの再生は、媒体から漏洩する磁束がヘッドコイルを通過する速度に依存して発生する誘導起電力を検出することを原理とする。したがって、磁気ディスク径が小さくなると、磁気ディスクに対するヘッドの相対速度が減少し、再生出力が著しく低下してしまうという問題に直面する。小型磁気ディスクで高密度化を図るためには、再生出力が相対速度に依存せず、しかも大きな信号出力が得られる再生効率の高い磁気ヘッドが必要とされる。そこで、面記録密度 300 Mb/in² を境として、記録ヘッドと再生ヘッドとを分離した磁気記録再生分離ヘッドの適用に至っている。磁気記録再生分離ヘッドの再生ヘッドとして、再生出力が相対速度に依存せず、媒体からの磁束を直接読み込むことが出来る磁気抵抗型効果ヘッドが採用された[4, 5]。図 1.2 に、磁気抵抗効果型磁気ヘッド（再生ヘッド）の変遷を示す。面記録密度 300 Mb/in² 以上の磁気ディスク装置では、磁気抵抗効果型磁気ヘッドとして異方性磁気抵抗効果を利用した AMR (Anisotropic magneto resistive) ヘッドが開発された[6]。しかしながら、AMR ヘッドは、磁気抵抗変化率が 3 %程度以下と低いために面記録密度 1–3 Gb/in² が限界であった。面記録密度 3 Gb/in² 以上の磁気ディスク装置では、磁気抵抗効果型磁気ヘッドとして大きな磁気抵抗変化率の得られる巨大磁気抵抗効果を利用した GMR (Giant magneto resistive) ヘッドが開発された[7, 8]。しかしながら、実用可能な GMR ヘッドの磁気抵抗変化率は最大で 20 %程度であるため、100–150

Gb/in²の面記録密度まで活用されたが、それ以上の面記録密度に対応するために、磁気抵抗効果型磁気ヘッドとして 20 %以上の磁気抵抗変化率を達成できるトンネル型磁気抵抗効果ヘッドを利用した TMR (Tunneling magnetoresistive) ヘッドが開発された[9]。

さらに、面記録密度 200–500 Gb/in²以上の磁気ディスク装置対応の高感度再生ヘッドとして、強磁性膜 (自由層, 最下層) /非磁性層/強磁性膜 (固定層) /反強磁性膜 (最上層) の多層構造で構成され電流を面直方向に流して再生信号を検出する CPP (Current perpendicular to plane) -GMR ヘッド[10], 面記録密度 500–1000 Gb/in²以上磁気ディスク装置対応の高感度再生ヘッドとして、スピン分極率が 1 で飽和磁束密度の高い CoFeB 系の強磁性膜を自由層, 固定層に適用し, かつ MgO 膜を絶縁障壁層に適用した自由層/絶縁障壁層/固定層/反強磁性層の多層構造で構成され, 電流を面直方向に流して再生信号を検出する TMR ヘッドが採用されている。

本研究は, GMR ヘッドに関し, 特に反強磁性膜による強磁性膜 (固定層) の磁化を一方向に固定するための強磁性膜と反強磁性膜との交換結合に関わるものである。

1.1.1 GMR 効果と GMR 再生ヘッド

GMR 効果は, 1988 年に A. Fert と P. Grunberg により発見され[7], その後, 1991 年に B. Diney らにより, 数 Oe の飽和磁場で磁気抵抗変化率が約 5–10 %に達するスピバルブ型 GMR ヘッドが提唱された[8]。図 1.3 に, ス

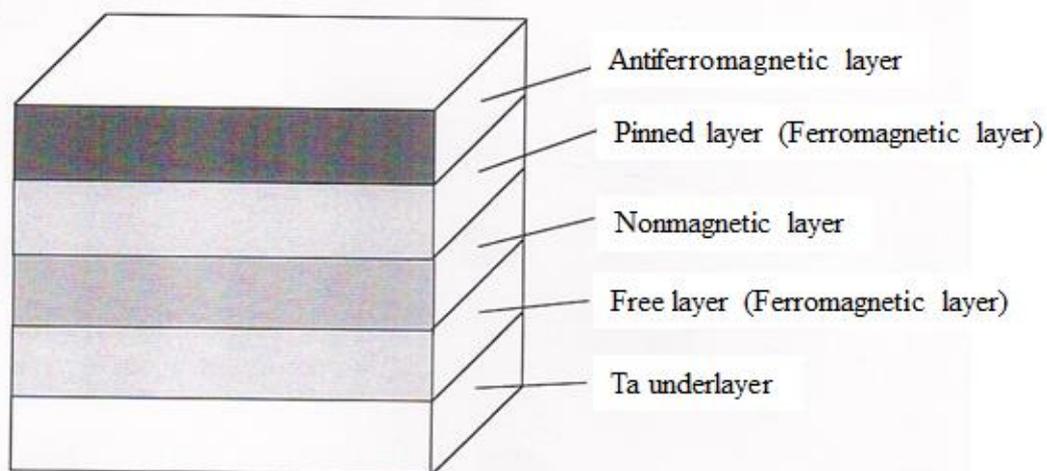


Fig. 1.3 Structure of spin-valve films for GMR head.

ピンバルブ型 GMR 膜の膜構造を示す。スピバルブ型 GMR 膜は、強磁性膜（自由層，下層）/非磁性層/強磁性膜（固定層）/反強磁性膜（最上層）の多層積層膜構造で構成される。

反強磁性膜に接している強磁性膜の磁化は，反強磁性膜との交換結合により固定され，一方，下層の強磁性膜の磁化は自由に回転できるようにしている。そのため，反強磁性膜に接している強磁性膜を固定層，接していない強磁性膜を自由層と呼んでいる。図 1.4 に GMR 効果の原理の概要を示す。図 1.4 に示すように，電気伝導に伴う電子はスピンを持っており，GMR 膜を通過する時に磁化と同じ向きのスピン電子はそのまま通過し，磁化と逆向きのスピンの電子は界面で強く散乱される。したがって，上記 2 層の強磁性膜の磁化が平行である場合にはそれと同じ向きのスピン電子は自由に層間を通過できるため抵抗が小さくなる。一方，上記 2 層の強磁性膜の磁化が反平行を向いているときには，何れのスピン電子も自由に層間を通過することができず，スピン電子散乱確率が增大するため抵抗が大きくなる。スピバルブ型 GMR ヘッドでは，この原理を応用し再生ヘッドとして用いる[12]。

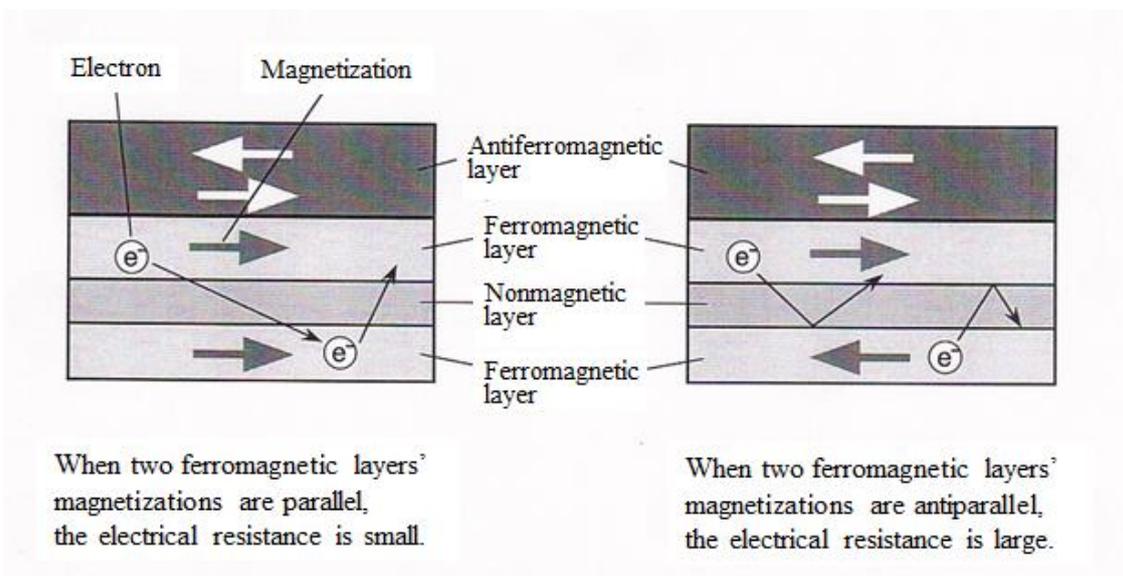


Fig. 1.4 Schematic illustration of GMR effect.

図 1.5 に，スピバルブ型 GMR ヘッドの動作原理を示す[8]。外部磁場零の状態では，固定層の磁化を反強磁性膜によりヘッド奥行き方向に向けておく。この固定層の磁化の固定は，反強磁性膜から付与される一方向性磁気異方性（交

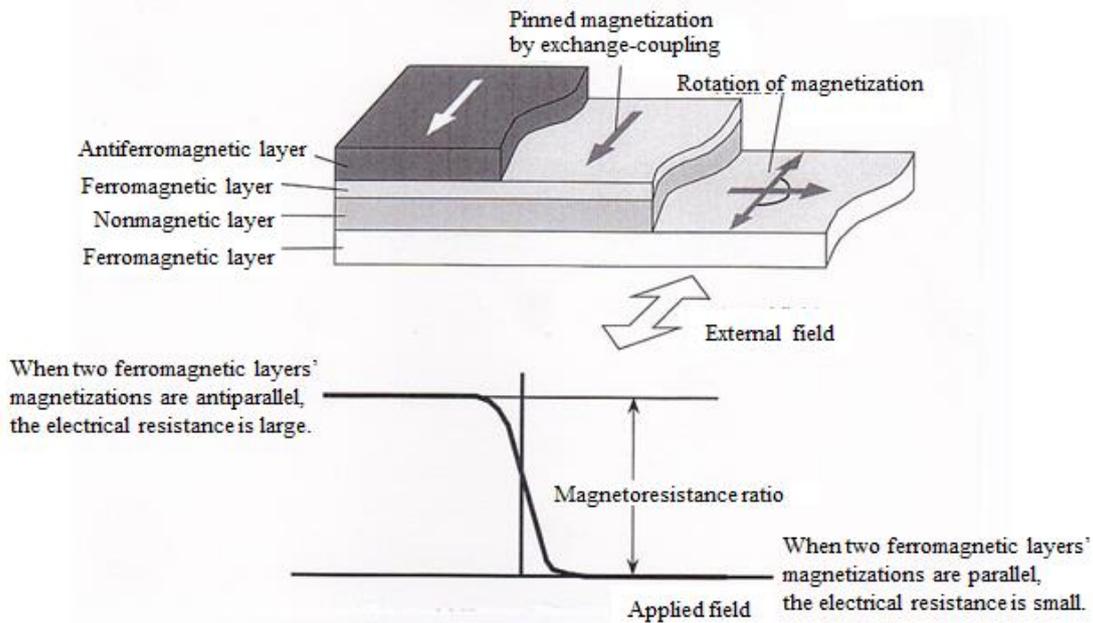


Fig. 1.5 Principle of spin-valve type GMR head.

換結合)を用いて行う。一方、自由層の磁化は、膜形成時の誘導磁気異方性(一軸異方性)の付与により、ヘッド長手方向に向けておく。自由層の磁化は、自由層として異方性磁場の小さな軟磁性膜を用いているので、外部磁場により自由に動くことができる。図 1.5 に示すように、媒体の記録磁化からの磁場によって GMR 膜の自由層の磁化が回転し、固定層と自由層の磁化方向が平行、反平行に変わることにより、抵抗変化が生じ、大きな再生出力変化として検出される。なお、外部磁場零の状態、固定層と自由層のなす角度を 90° としておくのは、媒体の記録磁化からの磁場が上下に変化するとき、それに対応する対称性のよい正負の再生波形を得るためである。

さらに、実際のデバイスとして動作させるためには、再生信号検出部の加工技術と、自由層を単磁区状態にしてバルクハウゼンノイズを抑制するための磁区制御技術が必要である。図 1.6 に硬磁性膜を磁区制御膜として用いたスピバルブ型 GMR ヘッドを示す。再生信号検出部、及び硬磁性膜は、半導体フォトリソグラフィーの技術を用い、再生信号検出部の両端に硬磁性膜が接触するように加工されている。再生信号検出部の両端に配置されている硬磁性膜から発生する磁場で自由層にヘッド長手方向のバイアス磁場を付与し、自由層の単磁区化を図り、バルクハウゼンノイズの発生を抑制している[13]。

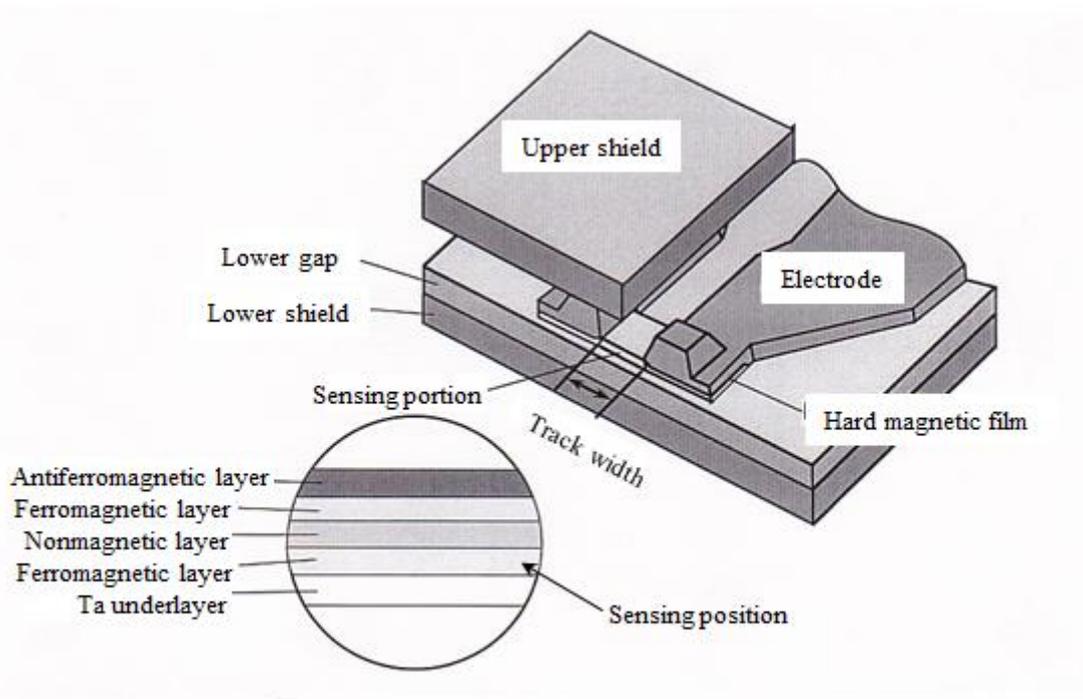


Fig. 1.6 Schematic drawings of spin-valve type GMR head.

1.1.2 スピンバルブ型 GMR ヘッド用反強磁性膜で必要とされる 6 つの特性

スピンバルブ型 GMR ヘッドの実用化のためには、固定層の磁化を一方向に固定するための反強磁性膜の開発が必要不可欠である。スピンバルブ型 GMR ヘッド用反強磁性膜として要求される特性は、以下の通りである。

(1) 高耐食性

GMR ヘッド加工では研磨が行われる。研磨ではダイヤモンド微粉末を用いた水溶液が用いられるが、この水溶液は弱酸性若しくは弱アルカリ性であり、反強磁性膜はこれらの水溶液に対して耐食性を有している必要がある。

(2) 大きな結合磁界 (H_{ex})

GMR ヘッドは隣接設置された記録ヘッドの漏洩磁場の影響を受ける。漏洩磁場の影響を受けても GMR ヘッドの固定層の磁化を安定に保つためには反強磁性膜との結合磁界 (H_{ex}) を大きく保つことが必要である。

(3) 高ブロッキング温度 (T_B)

磁気ディスク装置の動作環境温度は 80°C 程度である。さらに、静電気等により GMR ヘッドは最大 200°C まで上昇するとされている。固定層の磁化方向は、このような温度上昇に対しても安定化されていることが必要である。そのためには、 H_{ex} の消失温度であるブロッキング温度 (T_B) をできるだけ高くする必

要がある。

(4) 高比抵抗

磁気抵抗変化率は、GMR 膜を構成する強磁性膜（自由層，最下層）/非磁性層/強磁性膜（固定層）/反強磁性膜（最上層）において，自由層/非磁性層/固定層の積層部で得られる。反強磁性膜にも電流が流れるヘッド構造となっているため，反強磁性膜に電流が流れてしまうことに起因し，分流損が生じて磁気抵抗変化率が低下する。分流損を低減するためには，反強磁性膜の電気抵抗（比抵抗）を大きく（高く）することが必要である。

(5) 薄膜化

前述のように反強磁性膜である程度の分流損が生じ，GMR ヘッドの磁気抵抗変化率低下の原因となる。したがって，反強磁性膜の比抵抗を高め，分流損を低減するためには膜厚の低減が必要である。

(6) 結合磁界 H_{ex} を得るための熱処理温度が低いこと

GMR ヘッドにおける固定層の磁化固定では，磁場中熱処理と磁場中冷却処理が行われる。反強磁性膜による固定層の磁化固定を行い，大きな H_{ex} を実現するためには，反強磁性膜のネール温度 (T_N) 以上の熱処理温度が望ましいが，一方 GMR ヘッドは厚さ数 nm の積層膜で構成されており，230°C 以上に加熱すると層間で原子の相互拡散が生じる。そのため，熱処理温度は 230°C 以下に設定する必要がある。

スピバルブ型 GMR ヘッドの研究着手時（1994 年），反強磁性膜として，FeMn 反強磁性膜[14]，NiO 反強磁性膜[15]，NiMn 反強磁性膜[16] などが知られていた。しかしながら，これらの反強磁性材料は，前述の(1)~(6)の 6 つの要求特性を同時に満たすに至っていない。

NiO 反強磁性膜は耐食性には優れているが大きな H_{ex} を得ることが難しく，一方の FeMn 反強磁性膜，NiMn 反強磁性膜の場合は耐食性に問題が残されていた。Cr 合金系反強磁性材料は従来から耐食性に優れているため，本研究では，FeMn 反強磁性材料，NiMn 反強磁性材料の Fe 若しくは Ni を Cr で置換した CrMn 合金に着目した。さらに，一方向性磁気異方性増大の観点から Pt を添加した CrMnPt 反強磁性膜の研究に着手した。その結果，前述の(1)~(6)の 6 つの要求特性を同時に満たす CrMnPt 新材料反強磁性膜を見出すことができた。そして，AMR ヘッドから GMR ヘッドに移行した面記録密度 3 Gb/in² 磁気ディスク装置向けスピバルブ型 GMR ヘッドにおいて，CrMnPt 反強磁性膜が採用された。

1.2 研究の目的

本研究の目的は，スピバルブ型 GMR ヘッドの要の技術となっている前述

の(1)~(6)の6条件を同時に満たすCrMnPt反強磁性膜の実現可能性を研究し、さらにCrMnPt反強磁性膜と強磁性膜との交換結合特性を明らかにすることである。具体的な検討項目は以下の通りである。

(a) CrMnPt反強磁性膜のGMRヘッドへの応用の可能性

まず、試作試料を用いてその耐食性(1)を検討した。次いで、強磁性膜としてNiFe膜を使用したNiFe/CrMnPt積層膜を用い、CrMnPt反強磁性膜の製膜条件が結合磁界(H_{ex})、及びブロッキング温度(T_B)に及ぼす影響を調べた。その後、2種類の強磁性膜を用いたNiFe/CrMnPt積層膜、及びCo/CrMnPt積層膜を用いて前述の(1)~(6)の6条件を満たすCrMnPt反強磁性膜の実現可能性を検討すると共にNiFe/CrMnPt積層膜、及びCo/CrMnPt積層膜の交換結合特性を検討した。また、(1)~(6)の6条件に関連する考察を行った。

(b) CrMnPt反強磁性膜中のPtの磁氣的役割

CrMnPt反強磁性膜の T_B のMn最隣接原子間距離依存性を、Mn系局在型反強磁性体の交換相互作用定数(J)のMn原子間距離依存性と対比検討することにより、CrMnPt反強磁性膜の磁性の種類、CrMnPt反強磁性膜内でのPtの磁氣的な役割を検討した。

(c) NiFe/CrMnPt積層膜の交換結合特性とCrMnPt反強磁性膜のMn最隣接原子間距離の関係

上記(b)と同様の方法で、NiFe/CrMnPt積層膜の交換結合特性とCrMnPt反強磁性膜のMn最隣接原子間距離との関連性を検討した。

(d) Pt以外の添加元素Mの検討(M: Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Au)

Pt以外の添加元素MとしてCu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及びAuを選択し、前述の(2)の条件に対応する一方向性磁気異方性エネルギー定数 0.10 erg/cm^2 以上を満たすCrMnM反強磁性膜の実現の可能性、及びNiFe/CrMnM積層膜の交換結合特性を検討した。また、上記(b)と同様にCrMnM反強磁性膜の T_B のMn最隣接原子間距離依存性を、Mn系局在型反強磁性体の交換相互作用定数 J のMn原子間距離依存性と対比検討を行うことにより、CrMnM反強磁性膜の磁性の種類、CrMnM反強磁性膜内での添加元素Mの磁氣的な役割、及びNiFe/CrMnM積層膜の交換結合特性とCrMnM反強磁性膜のMn最隣接原子間距離との関連性を検討した。

(e) 熱処理に伴うCo/CrMnPt積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー定数向上機構の検討

Co/CrMnPt積層膜では、熱処理により一方向性磁気異方性エネルギー定数が向上する。磁性体においては結晶の立方対称性が破れると磁気異方性エネルギーが増大する[17, 18]。本研究では、一方向性磁気異方性エネルギー定数とCrMnPt反強磁性膜の結晶格子の格子歪との関係を調べることによって、熱処理

に伴う一方向性磁気異方性エネルギー一定数の向上機構を検討した。

(f) Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因

Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜について結晶構造，及び磁気構造を検討し，格子歪を引き起こしている要因を考察した。

1.3 本論文の構成

第 1 章で，研究の背景，目的，及び本論文の構成を述べる。

第 2 章では，本研究の学術的背景と意義，本研究に関連する基本磁気物性，及び本研究を始めるに至った経緯について述べる。具体的には，バルクの交換磁気異方性や FeMn 反強磁性膜を用い薄膜分野において交換結合が見出された当時の交換結合膜の特性，一方向性磁気異方性エネルギーとこれに伴って発生する回転ヒステリシス損失，及び一方向性磁気異方性エネルギーと回転ヒステリシス損失の観測条件，結合磁界とこれに伴って発生する保磁力，及び結合磁界と保磁力の観測条件，これまでに提唱されている強磁性/反強磁性交換結合積層膜の交換結合モデル，CrMnPt 反強磁性膜の研究着手に至った経緯，及び磁性デバイス応用対応の反強磁性膜材料等について述べる。第 3 章で，本研究に用いた主な実験装置とその活用方法について説明する。

第 4～6 章で，磁性デバイス対応の CrMnPt 反強磁性膜の研究内容を述べると共に NiFe/CrMnPt 積層膜，NiFe/CrMnM (添加元素 M: Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au) 積層膜，及び Co/CrMnPt 積層膜の交換結合特性を論じる。第 4 章では，NiFe/CrMnPt 積層膜を用い CrMnPt 反強磁性膜をスピバルブ型 GMR ヘッドとして活用するための前述の(1)～(6)の 6 条件を満たす CrMnPt 反強磁性膜の実現可能性の検討を行うと共に，CrMnPt 反強磁性膜の作製条件と関連特性，NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性，NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造，CrMnPt 反強磁性膜の磁性の種類，CrMnPt 反強磁性膜内における Pt の磁気的な役割，及び NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性と CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離との関連性を論じる。第 5 章では，Pt 以外の添加元素 M として Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au を取り上げ，前述の(2)の条件を満たす CrMnM 反強磁性膜の実現可能性の検討を行うと共にこれらの添加元素 M が交換結合特性に及ぼす影響を論じる。また，CrMnM 反強磁性膜の磁性の種類，CrMnM 反強磁性膜内における添加元素 M の磁気的な役割，及び NiFe/CrMnM 積層膜の交換結合特性と CrMnM 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離との関連性を論じる。第 6 章では，Co/CrMnPt 積層膜を用い，前述の(1)～(6)に記したスピバルブ型 GMR ヘッド用反強磁性膜で必要とされる 6 特性を満たす CrMnPt 反強磁性膜の研究開発内容を述べると共に，Co/CrMnPt 積層膜の交換結合特性，Co/CrMnPt 反強磁性膜の一方向性磁気異

方性エネルギー一定数と結晶の対称性との関係、及び Co/CrMnPt 積層膜の交換結合特性と CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離との関連性について論じる。

第 7 章で、熱処理に伴う Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数の向上機構、及び Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因について論じる。

第 8 章では、以上の検討結果を纏め、結言を記載する。

1.4 纏め

本研究の背景、目的、及び構成の概要を以下に纏める。

- (1) GMR 効果は、1988 年に A. Fert と P. Grunberg により発見され、その後、スピバルブ型 GMR ヘッドが、1991 年に B. Diney らにより提唱された。
- (2) 面記録密度 3 Gb/in² 以上対応の磁気抵抗効果ヘッドとして、GMR 効果を利用した巨大磁気抵抗効果型磁気ヘッド (スピバルブ型 GMR ヘッド) が開発された。
- (3) スピバルブ型 GMR ヘッドの実用化のためには、固定層用強磁性膜の磁化を一方向に固定するための反強磁性膜を見出すことが必要である。そのためのスピバルブ型 GMR ヘッド用反強磁性膜に要求される 6 特性を述べた。高耐食性、大きな結合磁界、高ブロッキング温度、高比抵抗、薄膜化、及び一方向性磁気異方性エネルギー一定数を得るための熱処理温度が低いこと、である。
- (4) 本研究の目的は、CrMnPt 反強磁性膜が上記要求特性を同時に満たすことを示すと共に CrMnPt 反強磁性膜と強磁性膜との交換結合特性を明らかにすることである。
- (5) 本研究の具体的な検討事項を述べた。CrMnPt 反強磁性膜の GMR ヘッドへの応用の可能性、CrMnPt 反強磁性膜内における Pt の磁氣的役割、NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性と CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離の関係、Pt 以外の添加元素 M の検討 (M : Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Au)、熱処理に伴う Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数の向上機構、Co 強磁性膜上で CrMnPt 反強磁性膜が格子歪を引き起こしている要因、である。
- (6) 本論文の構成を述べ、各章検討事項の概要を説明した。

1.5 参考文献

- [1] 林 和彦 監修 : MR/GMR ヘッド技術, pp. 9–15 (トリケップス, 1996).
- [2] E. Grochowski and D. A. Thompson : *IEEE Trans. Magn.* **30**, p. 3797

- (1994).
- [3] M. Hanazono, S. Narishige, K. Kawakami, N. Saito, and N. Takagi : *J. Appl. Phys.* **53**, p. 2608 (1982).
 - [4] R. Hunt : *IEEE Trans. Magn.* **MAG-7**, p. 150 (1971).
 - [5] C. Tsang : *J. Appl. Phys.* **55**, p. 2226 (1984).
 - [6] T. R. Mcguire and R. I. Potter : *IEEE Trans. Magn.* **MAG-11**, p. 1018 (1975).
 - [7] M. Baibich, J. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas : *Phys. Rev. Lett.*, **61**, p. 2472 (1988).
 - [8] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri : *Phys. Rev. B.* **43**, p. 1297 (1991).
 - [9] J. J. Sun, K. Shimazawa, N. Kasahara, K. Sato, S. Saruki, T. Kagami, O. Redon, S. Araki, H. Morita, and M. Matsuzaki : *Appl. Phys. Lett.* **76**, p. 2424 (2000).
 - [10] 佐橋 政司, 岩崎 仁志, 高岸 雅幸, 湯浅 裕美, 船山 知己, 吉川 将寿 : 日本応用磁気学会誌, **26**, p. 979 (2002).
 - [11] M. Johnson and R. H. Silsbee : *Phys. Rev. Lett.* **55**, p. 1790 (1985).
 - [12] 井上 順一郎 : 日本応用磁気学会誌, **25**, p. 1384 (2001).
 - [13] D. Hannon, M. Krounbi, and J. Christner : *TMRC'93*, 1993, paper B2.
 - [14] C. Tsang and K. Lee : *J. Appl. Phys.* **53**, p. 2605 (1982).
 - [15] S. Soeya, S. Tadokoro, T. Imagawa, M. Fuyama, and S. Narishige : *J. Appl. Phys.* **74**, p. 6297 (1993).
 - [16] T. Lin, D. Mauri, N. Staud, C. Hwang, J. K. Howard, and G. L. Gorman : *Appl. Phys. Lett.* **65**, p. 1183 (1994).
 - [17] 近角 聰信 : 強磁性体の物理 (上), pp. 66–72 (物理学選書 4, 裳華房, 1987) .
 - [18] 近角 聰信 : 強磁性体の物理 (下), pp. 21–30 (物理学選書 18, 裳華房, 1987) .

第 2 章 交換相互作用と交換結合特性を示す材料系

2.1 バルク材料における交換磁気異方性の発見

W. H. Meiklejohn と C. P. Bean は、直径 10–100 nm の金属コバルト (Co) の微粒子の表面を少しだけ酸化して酸化コバルト (CoO) 状態とし、この状態で強磁場中で 77 K にまで冷却すると、冷却中の磁場の向きに金属 Co の磁化が揃い固定されることを見出した。CoO と Co 間の交換磁気異方性の発見である [1, 2]。以下、Co–CoO 系で交換磁気異方性が得られる過程を簡単に説明する。

(1) Co 表面を覆っている CoO のネール温度 (T_N) は室温である ($T_N=300$ K)。したがって、室温では CoO は常磁性状態にあり、常磁性状態の CoO は強磁性状態にある Co に磁気的な影響を及ぼさない。

(2) 温度 T が $T < T_N$ のとき、CoO は反強磁性状態になる。一方の Co は強磁性状態が維持されている。

(3) したがって、RT から 77 K まで強磁場中冷却を行うと、CoO 反強磁性体により、Co 強磁性体の磁化が磁場中冷却時の磁場方向に揃えられて磁化固定がなされ、Co に交換磁気異方性が付与される。

更に、詳細を説明する。

上記試料は、金属 Co 表面が薄い CoO 層の皮殻で覆われた構造になっている。77 K では金属 Co は強磁性状態に維持されているため、Co 強磁性体単体としては何の変態も生じていないが、その表面を覆っている CoO 層の反強磁性変態点、すなわち、ネール温度 T_N が 300 K であるため、この反強磁性変態点を磁場中で通過するということがこの現象の要点になっている。図 2.1 に金属 Co と CoO 層被殻のスピンの配列を示すが、もし、金属 Co 表面と CoO 層との接触する境界面で両材料の磁化 (スピン) の向きが同じ場合、 T_N で CoO 層の反強磁性配列が確立するとき、図 2.1 (a) のように、CoO 層の内表面のスピンの配列が金属 Co の磁化方向と平行になるような配列をとった方がエネルギー的に有利になる。そこで、十分低温にしてから外部磁場を加えると、同図 (b) のように、CoO 層は反強磁性のため磁場から大きな回転力も受けず、しかも 5×10^6 erg/cm³ 程度の大きな反強磁性の結晶磁気異方性エネルギー定数があるため、そのスピンは方向を変えず、金属 Co のスピンだけが回転を起こす。その結果、境界面での交換エネルギーを増して

$$E = -K_d \cos \theta. \quad (2.1)$$

のような磁気異方性エネルギーを生じるようになる。(2.1) 式の K_d は、一方向

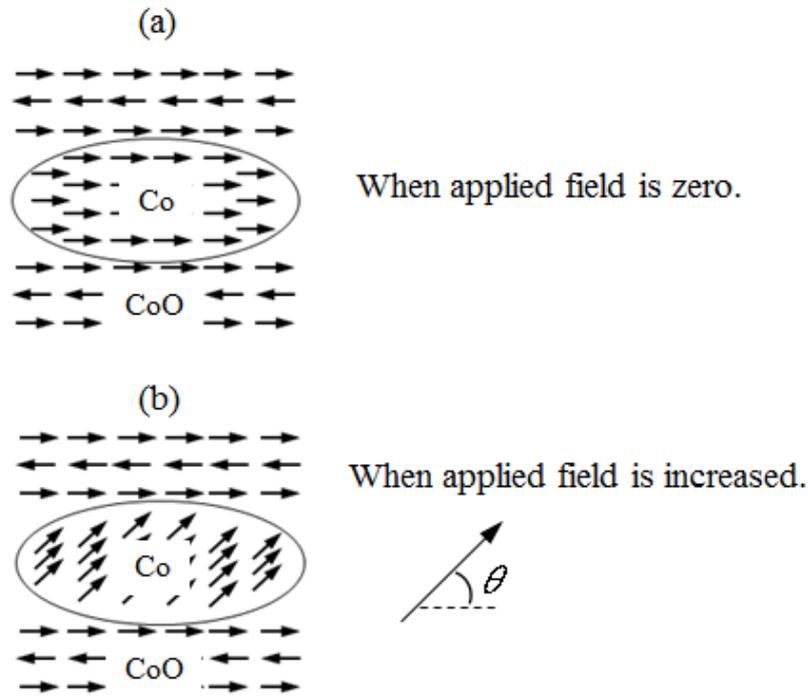


Fig. 2.1 Spin arrangements of Co metal and CoO layer shell. Here, these figures are cited from Ref. 2.

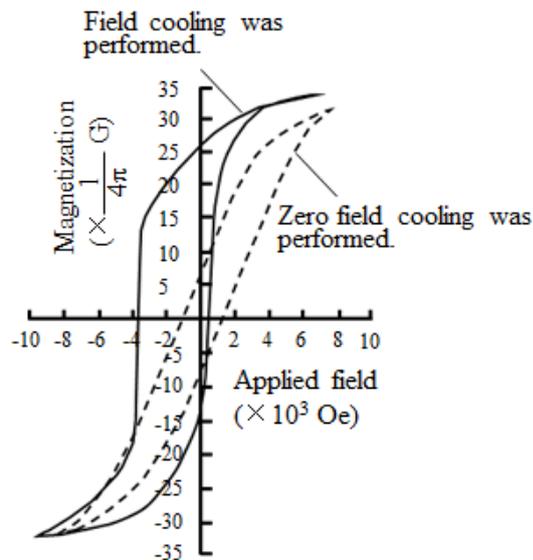


Fig. 2.2 Magnetization curves obtained as a result of exchange magnetic anisotropy between Co metal and CoO layer shell (Ref. 2).

性磁気異方性エネルギー一定数である。C. P. Bean らの測定によると、この K_d の値は $1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ と大きな値となることが示されている。このような機構で生じる磁気異方性を交換磁気異方性と呼んでいる（これに対し、薄膜、交換結合膜の分野では、一方向性磁気異方性と呼んでいる）。

図 2.2 に金属 Co と CoO 層皮殻との間で生じる交換磁気異方性の結果生じる磁化曲線を示す。交換磁気異方性を有する材料の磁化曲線は、同図に示すように非常に興味のある形になる。この図で、点線で示した特性は、磁場を印加しない状態で CoO のネール温度 ($T_N=300 \text{ K}$) を通過した CoO 層で表面が被覆されている金属 Co の 77 K での磁化曲線である。これに対し、実線で示した特性は、金属 Co 表面と CoO 層との接触する境界面で両材料の磁化（スピン）の向きが同じになるよう 10^4 Oe の磁場を印加しながら CoO のネール温度 T_N を通過した 77 K での磁化曲線である。実線の磁化曲線は点線で示した磁化曲線に比べて負の磁場方向に移動している。この磁化曲線の移動量が交換磁気異方性を反映している。

バルクの交換磁気異方性は、上で述べた Co-CoO 系の他に、Fe-FeO 系[3]、反強磁性交換相互作用の存在する NiMn 合金[4]、FeAl 合金[5]などで観測されている。

2.2 一方向性磁気異方性エネルギーと回転ヒステリシス損失

交換磁気異方性を有する系では、トルク測定に回転ヒステリシス損失 (W_r) が伴い、しかもどんなに外部磁場を強くしても消失しない、という特異な現象が観測される[2]。これは、強磁性体の自発磁化の回転に伴って、反強磁性体のスピンの一部も非可逆的に回転するためとされる[2]。

図 2.3 に、 77 K でのバルク材料の Co-CoO 系の W_r の測定例を示す[6]。 W_r は、強磁性体の自発磁化がトルクメータの磁場回転に可逆的に追従できない時に生じるエネルギー損失量で定義される。 W_r は、まず、測定時の磁場回転を $0 \rightarrow 2\pi$ まで行ってその時のトルク曲線を測定し、次いで、磁場回転を反転して $2\pi \rightarrow 0$ まで戻した時のトルク曲線を測定し、これら 2 つのトルク曲線に挟まれた $0 \rightarrow \pi$ までの面積を算出することにより求められる。図 2.3 に示すように、Co-CoO 系のトルク曲線においては、一方向性磁気異方性を示す $\sin \theta$ 曲線が観測されると共に、磁場回転を反転させるとそのトルク曲線は前のものとは一致せず、ヒステリシスが観測される。このヒステリシスにハッチングを施した面積に相当するエネルギー量が W_r である。図 2.4 に、Co-CoO 系の W_r の印加磁場依存性を示す[7]。同図(a)は $T > T_N$ の温度領域 (T : 温度, T_N : ネール温度), 同図(b)は $T < T_N$ の温度領域での W_r の印加磁場依存性である。(a)の $T > T_N$ の温度領域では、Co 単体の W_r を観測していることになるから、

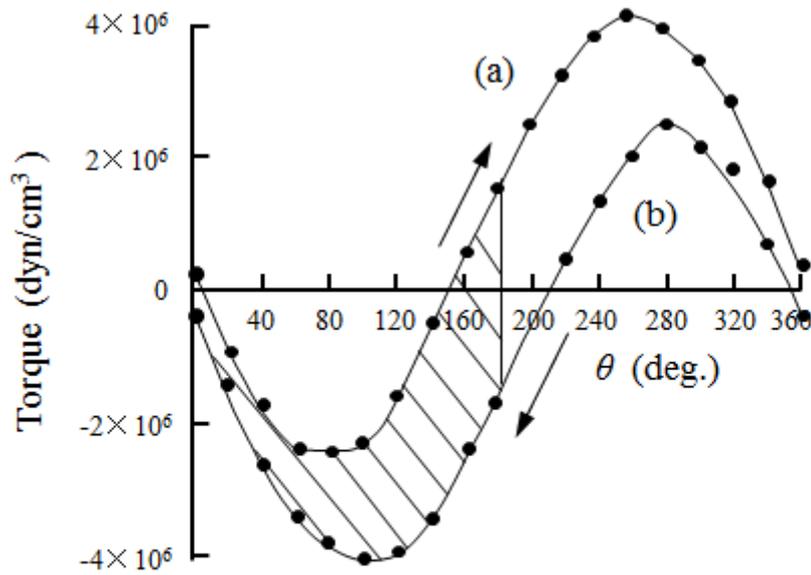


Fig. 2.3 Torque-curves of bulk Co-CoO system with exchange magnetic anisotropy: (a) $0 \rightarrow 2\pi$ and (b) $2\pi \rightarrow 0$ (Ref. 6).

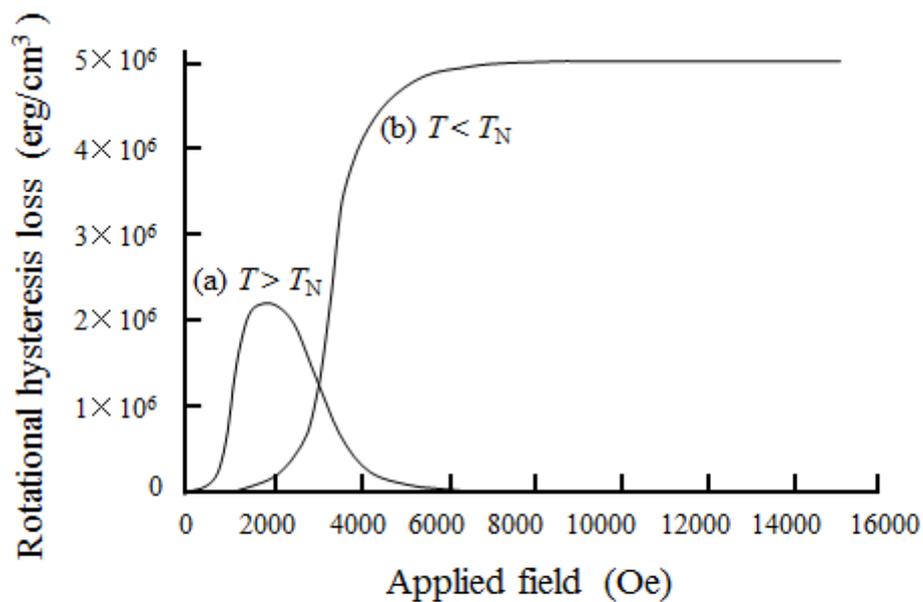


Fig. 2.4 Applied field dependence of rotational hysteresis loss for bulk Co-CoO system with exchange magnetic anisotropy: (a) $T > T_N$ and (b) $T < T_N$. The T_N means Neel temperature (Ref. 7).

Co の磁壁移動が終わる磁場で W_r は消失する。一方、(b) の $T < T_N$ の温度領域では、交換磁気異方性を有する Co-CoO 系の W_r を観測しており、どんなに外部磁場を強くしても消失しない、という特異な現象が観測される。

以上のように、交換磁気異方性を有する系においては、一方向性磁気異方性エネルギーと回転ヒステリシス損失が共存する。

さらに、I. S. Jacobs と C. P. Bean は、交換磁気異方性を持つ物質に関し、半定量的に K_d と W_r が観測される条件を明らかにしている。文献[8]では、反強磁性体の結晶磁気異方性エネルギーに対する交換磁気異方性エネルギーの比を以下(1)~(3)の3通りに半定量的に分類し、 K_d と W_r の観測される条件が示されている。

(1) 反強磁性体の結晶磁気異方性エネルギーが交換磁気異方性エネルギーより大きい場合、 K_d のみが観測される。

この場合、強磁性体の磁化がトルク測定時の磁場に追随し、かつ強磁性の磁化容易方向と反強磁性体の磁化軸の磁化容易方向を保つことができるので、トルク曲線は $\sin \theta$ 関数となり、 K_d が出現する。

(2) 反強磁性体の結晶磁気異方性エネルギーが交換磁気異方性エネルギーよりかなり小さな場合、 K_d 、 W_r とともに観測されない。

この場合、強磁性/反強磁性のスピンの結合は形成できるものの、反強磁性体の結晶磁気異方性エネルギーが非常に小さいため、磁化機構はほとんど強磁性体と同様となる。そのため、反強磁性体も強磁性体と同様に一軸異方性を持つこととなり、トルク曲線は $\sin 2\theta$ 関数となって K_d は出現しない。また、反強磁性体の磁化軸と強磁性体の磁化が、両方ともトルク測定時の磁場に追随できるため、 W_r も出現しない。

(3) 反強磁性体の結晶磁気異方性エネルギーと交換磁気異方性エネルギーが同等の大きさの場合、 W_r のみが観測される。

この場合、トルク測定時、反強磁性体の磁化軸がその磁化容易方向から徐々にずれはじめるが、ある臨界角度で 180° 近い磁化軸の反転が反強磁性体内部で不可逆的に生じるため W_r が出現する。また、この場合、系は2つの磁化容易方向を持つことになることからトルク曲線は $\sin 2\theta$ 関数となって K_d は出現しない。

上記で説明した K_d と W_r が観測される条件は交換磁気異方性を持つバルク材料で提唱されたモデルであるが、積層膜からなる交換結合膜系にも適用可能であることを確認済である[9]。

多結晶の強磁性/反強磁性の交換結合膜の場合、反強磁性膜の結晶粒毎に交換結合に分布が存在するため[10]、交換結合膜に適用した場合には、 K_e と W_r の観測される条件は、以下の通りとなる。(K_e : 交換結合膜の一方向性磁気異

方性エネルギー一定数。バルクの K_d は単位体積あたりの一方向性磁気異方性エネルギー一定数であるのに対し、交換結合膜の K_e は単位面積あたりの一方向性磁気異方性エネルギー一定数である。したがって、以下、このように記号を区別してある。) K_{AFi} , V_{AFi} , K_{ei} , A_i を、それぞれ、反強磁性結晶粒の有する結晶磁気異方性エネルギー一定数、反強磁性結晶粒の体積、反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間で生じている局所一方向性磁気異方性エネルギー一定数、反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間の界面積とすると、 K_e と W_r の観測される条件は、以下の通りとなる。

(a) K_e は、前述の(1)を満足する局所交換結合領域、すなわち、反強磁性膜の局所結晶磁気異方性エネルギー ($K_{AFi} V_{AFi}$) が局所一方向性磁気異方性エネルギー ($K_{ei} A_i$) よりも大きい局所交換結合領域で発生する。 $K_{AFi} V_{AFi} > K_{ei} A_i$ を満足する局所交換結合領域で発生する。そして、 K_e は、強磁性膜に一方向性磁気異方性を付与できる局所交換結合領域の存在を示す[9]。

(b) 一方の W_r は、前述の(3)を満足する局所交換結合領域、すなわち、反強磁性膜の局所結晶磁気異方性エネルギーと局所一方向性磁気異方性エネルギーとが同等な大きさを所有する局所交換結合領域で発生する。 $K_{AFi} V_{AFi} \doteq K_{ei} A_i$ を満足する局所交換結合領域で発生する。そして、 W_r は、交換結合が存在していても強磁性膜に一方向性磁気異方性を付与できない局所交換結合領域の存在を示す[9]。

(c) 前述の(2)を満足する局所交換結合領域、すなわち $K_{AFi} V_{AFi} < K_{ei} A_i$ を満足する局所交換結合領域では、 K_e も W_r も観測されない。

交換結合に分布があること、及びその実験方法と解析方法については、付録として第9章で補足説明する[10, 11]。

2.3 強磁性膜と反強磁性膜の交換結合

図 2.5 に、C. Tsang らが世界で初めて薄膜交換結合膜として報告した $Ni_{81}Fe_{19}$ (40 nm, 下層)/ $Fe_{50}Mn_{50}$ (20 nm, 上層) (組成: at. %) 積層膜の磁化曲線を示す[12]。同図(a)が容易軸方向、同図(b)が困難軸方向の磁化曲線である。容易軸方向の磁化曲線は正の磁場方向に移動していることが分かる。横軸方向に対応する印加磁場方向の原点からの移動量は結合磁界 (H_{ex}) と定義されており、その大きさは約 25 Oe である。一方の困難軸方向の磁化曲線は、NiFe 単層膜の異方性磁界 (H_k) 約 5 Oe に比較して大きくなっている。これは、交換結合の結果、NiFe 強磁性膜の磁気モーメントが回転しにくくなったためである。図 2.6 は、 $Ni_{81}Fe_{19}$ (40 nm)/ $Fe_{50}Mn_{50}$ (50 nm) (組成: at. %) 積層膜の H_{ex} の温度依存性である[12]。 H_{ex} は温度上昇とともに小さくなり、約 155°C で消失している。 H_{ex} [或いは、一方向性磁気異方性 (K_e)] の消失する温度は、ブ

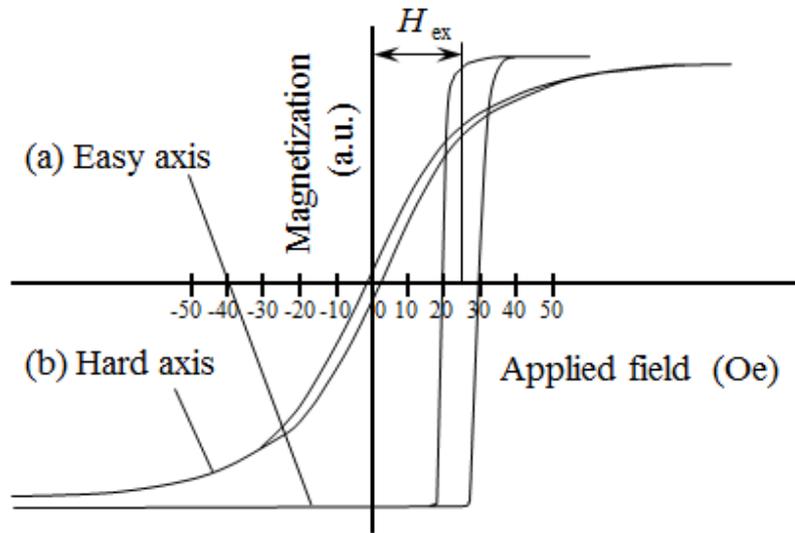


Fig. 2.5 Magnetization curves of the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(40 \text{ nm})/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}(20 \text{ nm})$ laminated films with the exchange-coupling (Ref. 12).

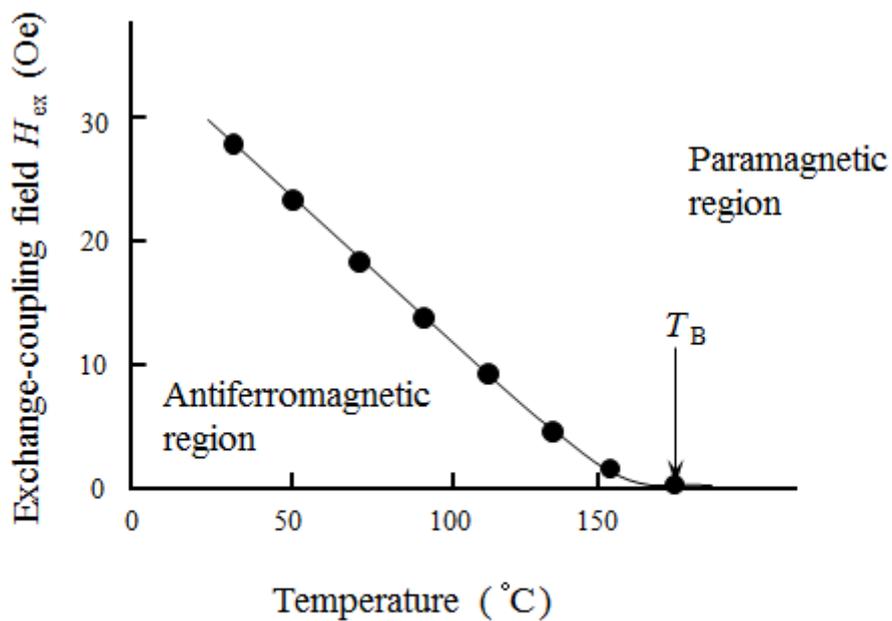


Fig. 2.6 Temperature dependence of exchange-coupling field (H_{ex}) for the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(40 \text{ nm})/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}(20 \text{ nm})$ laminated films (Ref. 12).

ロッキング温度 (T_B) と定義されている。 T_B 以上では、FeMnが反強磁性状態から常磁性状態となるため、この温度以上で H_{ex} が消失すると解釈される。

2.4 結合磁界と保磁力

多結晶の強磁性/反強磁性の交換結合膜においては、 H_{ex} が観測されると同時に、保磁力 (H_{ce}) 増大が観測される。この H_{ce} 増大は、結晶磁気異方性エネルギーの小さな反強磁性結晶粒と交換結合している強磁性スピンの、磁化過程のとき、反強磁性スピンを引きずるように磁化するためとされる[13, 14]。

これまでに提唱されている H_{ex} と H_{ce} が観測される条件[13, 14]を以下に纏める。

(1) H_{ex} は、 $k_{\text{B}} T < K_{\text{ei}} A_i < K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}}$ を満足する反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間で生じている局所交換結合領域で発生する。ここで、 k_{B} , T , K_{ei} , A_i , K_{AFi} , 及び V_{AFi} は、ボルツマン定数、温度、反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間で生じている局所一方向性磁気異方性エネルギー定数、反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間の界面積、反強磁性結晶粒の有する結晶磁気異方性エネルギー定数、及び反強磁性結晶粒の体積である。また、前述の $k_{\text{B}} T$, $K_{\text{ei}} A_i$, $K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}}$ は、それぞれ熱エネルギー、局所一方向性磁気異方性エネルギー、反強磁性膜の局所結晶磁気異方性エネルギーに対応する。

$k_{\text{B}} T < K_{\text{ei}} A_i < K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}}$ を満足する局所交換結合領域では、反強磁性結晶粒の局所結晶磁気異方性エネルギーである $K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}}$ の方が局所一方向性磁気異方性エネルギーである $K_{\text{ei}} A_i$ よりも大きくなるので、この関係を満足する反強磁性結晶粒の反強磁性スピンは強磁性結晶粒と強く交換結合する。そのため、 $k_{\text{B}} T < K_{\text{ei}} A_i < K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}}$ を満足する局所交換結合領域で、 H_{ex} が発生する。

(2) H_{ce} は、 $k_{\text{B}} T < K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}} < (\text{and or } \rightleftharpoons) K_{\text{ei}} A_i$ を満足する反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間で生じている局所交換結合領域で発生する。

この領域では、反強磁性結晶粒の局所結晶磁気異方性エネルギーである $K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}}$ の方が熱エネルギー $k_{\text{B}} T$ より大きいため、この関係を満足する反強磁性結晶粒の磁性は反強磁性であり、交換結合は生じる。しかし、局所一方向性磁気異方性エネルギー $K_{\text{ei}} A_i$ の方が反強磁性の結晶磁気異方性エネルギー $K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}}$ より大きいので、この関係を満足する反強磁性結晶粒の反強磁性スピンは、外部磁場により強磁性結晶粒に引きずられるように不可逆的に動いてしまう。そのため、 $k_{\text{B}} T < K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}} < (\text{and or } \rightleftharpoons) K_{\text{ei}} A_i$ を満足する局所交換結合領域は、交換結合に起因した H_{ce} を発生させ増大させる。しかし、反強磁性スピンの動いてしまうことから H_{ex} を発生させることはできない。

(3) $K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}} < k_{\text{B}} T$ を満足する反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間で生じている局所交換結合領域では、 H_{ex} も H_{ce} も発生しない。

この領域では、熱エネルギー $k_{\text{B}} T$ の方が反強磁性結晶粒の局所結晶磁気異方性エネルギー $K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}}$ より大きくなるので、この関係を満足する反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との交換結合は超常磁性的となる。そのため、観測される磁

気特性は強磁性単層膜と同じであり、交換結合に起因する H_{ex} 、及び H_{ce} の増大はない。

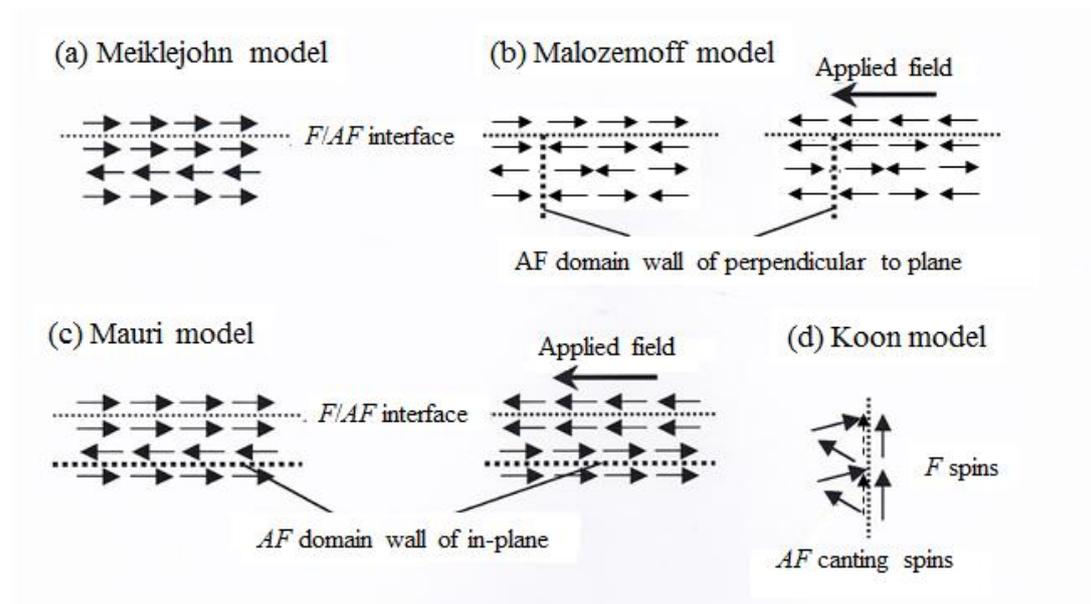


Fig. 2.7 Exchange-coupling model: (a) Meiklejohn model (Ref. 15), (b) Malozemoff model (Ref. 16), (c) Mauri model (Ref. 17), and (d) Koon model (Ref. 18).

2.5 交換結合モデル

強磁性/反強磁性の交換結合膜の交換結合モデルとして、Meiklejohn モデル (Identical-interfacial-coupling model) [15], Malozemoff モデル (Interfacial-roughness model) [16], Mauri モデル (Planar-domain-wall model) [17], Koon モデル (Antiferromagnetic-canting model) [18] が提唱されている。図 2.7 に、Meiklejohn モデル、Malozemoff モデル、Mauri モデル、及び Koon モデルの概要を示す。

Meiklejohn モデルは、強磁性/反強磁性界面での反強磁性スピン配列が磁化非補償状態（強磁性的スピン配列状態）にあるとし、反強磁性スピンが一様に強磁性スピンと交換結合するとしたモデルである [図 2.7 (a)]。

Malozemoff モデルは、界面での反強磁性スピン配列が磁化補償状態（反強磁性的スピン配列状態）にあるとし、反強磁性膜の表面凹凸に起因して反強磁性膜表面で強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用の競合が起こり、平均として強磁性的相互作用が強磁性/反強磁性界面に発生し、この強磁性的相互作用を持った反強磁性膜側のスピン配列が強磁性スピンに一方向性磁気異方性を付与

するとしたモデルである。また、交換結合が生じた際に大きくなりすぎる静磁エネルギーを低減するため、反強磁性膜内に面直方向に磁壁が生じることを提案したモデルである [図 2.7 (b)]。一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e は、反強磁性膜の面直方向に取り入れた磁壁固定に必要なエネルギーの程度とされる。

Mauri モデルは、強磁性/反強磁性界面での反強磁性スピン配列が磁化非補償状態（強磁性的スピン配列状態）にあるとし、界面で強磁性的スピン配列をしている反強磁性スピンが強磁性スピンに一方向性磁気異方性を付与するとしたモデルである。また、交換結合が生じた際に大きくなりすぎる静磁エネルギーを低減するため、反強磁性膜内の面内方向に磁壁が生じることを提案したモデルである [図 2.7 (c)]。一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e は、反強磁性膜の面内方向に取り入れた磁壁固定に必要なエネルギーの程度とされる。

Koon のモデルは、反強磁性スピンの熱的擾乱の結果生じている反強磁性膜側の強磁性的スピン成分が強磁性スピンと交換結合するとしたモデルである [図 2.7 (d)]。

以下、各モデルの交換結合ハミルトニアン H と、 $H \Psi = E \Psi$ の固有値問題を解くことにより算出されている一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e の大きさを纏めておく。ここで、 Ψ は固有状態、 E はエネルギー固有値であり K_e に対応する。

交換結合ハミルトニアンは、(2.2)式で記述される。

$$\begin{aligned}
 H_{\text{Total}} &= H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 + H_6 \\
 &= \sum_{i,j \text{ in FM}} J_{ij}^{\text{FM}} S_i \cdot S_j + \sum_{i \text{ in FM}} K_i^{\text{FM}} (S_i) + \sum_{i \text{ in FM}} H \cdot S_i \\
 &+ \sum_{i,j \text{ in AFM}} J_{ij}^{\text{AFM}} S_i \cdot S_j + \sum_{i \text{ in AFM}} K_i^{\text{AFM}} (S_i) \\
 &+ \sum_{i \text{ in FM}, j \text{ in AFM}} J_{i,j}^{\text{INTERFACE}} S_i \cdot S_j.
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

$H_{\text{Total}}, H_1, H_2, H_3, \dots$: ハミルトニアン

J : 交換積分

S : スピン

K : 結晶磁気異方性エネルギー定数

H : 外部印加磁場

FM : 強磁性体

AFM : 反強磁性体

INTERFACE : 強磁性/反強磁性界面

(a) Meiklejohn モデル (Identical-interfacial-coupling model)

Meiklejohn モデルでは, (2.2)式の中で, H_3 項と H_6 項のみを考慮しており, このモデルに対応する交換結合ハミルトニアンは, (2.3)式で記述される。

$$\begin{aligned} H_{\text{Total}} &= H_3 + H_6 \\ &= \sum_{i \text{ in FM}} H \cdot S_i + \sum_{i \text{ in FM}, j \text{ in AFM}} J_{i,j}^{\text{INTERFACE}} S_i \cdot S_j. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Meiklejohn モデルからの一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e は, (2.4)式のように定式化されている。

$$\begin{aligned} K_e &= 2 J^{\text{INTERFACE}} S_{\text{FM}} \cdot S_{\text{AFM}} / a^2 \\ &\doteq 2 J^{\text{FM}} S_{\text{FM}}^2 / a^2 \text{ (and or } 2 J^{\text{AFM}} S_{\text{AFM}}^2 / a^2). \end{aligned} \quad (2.4)$$

a : 格子定数

(b) Malozemoff モデル (Interfacial-roughness model)

Malozemoff モデルでは, (2.2)式の中で, H_3 , H_6 , H_4 , 及び H_5 項を考慮しており, このモデルに対応する交換結合ハミルトニアンは, (2.5)式で記述される。

$$\begin{aligned} H_{\text{Total}} &= H_3 + H_6 + H_4 + H_5 \\ &= \sum_{i \text{ in FM}} H \cdot S_i + \sum_{i \text{ in FM}, j \text{ in AFM}} J_{i,j}^{\text{INTERFACE}} S_i \cdot S_j \\ &\quad + \sum_{i,j \text{ in AFM}} J_{ij}^{\text{AFM}} S_i \cdot S_j + \sum_{i \text{ in AFM}} K_i^{\text{AFM}}(S_i). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Malozemoff モデルからの一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e は, (2.6)式のように定式化されている。

$$K_e = 4 z A_{\text{AF}} / (\sqrt{\pi}) L. \quad (2.6)$$

z : ある原子を囲んでいる最隣接原子の数

A_{AF} : 反強磁性膜の交換ステフィネス定数

L : 反強磁性膜中の磁壁の幅 = $\pi \sqrt{A_{\text{AF}} / K_{\text{AF}}}$

(c) Mauri モデル (Planar-domain-wall model)

Mauri モデルも、(2.2)式の中で、 H_3 , H_6 , H_4 , 及び H_5 項を考慮しており、このモデルに対応する交換結合ハミルトニアンは、(2.7)式で記述される。

$$\begin{aligned} H_{\text{Total}} &= H_3 + H_6 + H_4 + H_5 \\ &= \sum_{i \text{ in FM}} H \cdot S_i + \sum_{i \text{ in FM}, j \text{ in AFM}} J_{i,j}^{\text{INTERFACE}} S_i \cdot S_j \\ &\quad + \sum_{i,j \text{ in AFM}} J_{ij}^{\text{AFM}} S_i \cdot S_j + \sum_{i \text{ in AFM}} K_i^{\text{AFM}}(S_i). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Mauri モデルからの K_e は、(2.8)式のように定式化されている。

$$K_e = 2\sqrt{A_{\text{AF}} K_{\text{AF}}} . \quad (2.8)$$

(d) Koon モデル (Antiferromagnetic-cantting model)

Landau-Lifshits-Gilbert (LLG) 方程式による計算機シミュレーションを用いて解かれるものであり、定式化はなされていない。

なお、上で述べた Meiklejohn モデル、Malozemoff モデル、Mauri モデルにおいては、いずれのモデルも H_1 項と H_2 項が無視されている。これは、一般に $J_{\text{F}} \ll J_{\text{AF}}$, $K_{\text{F}} \ll K_{\text{AF}}$ の関係が成立しているためと推察される。

Meiklejohn モデルからの理論式である(2.4)式、Malozemoff モデルからの理論式である(2.6)式、Mauri モデルからの理論式である(2.8)式に、代表的な材料物性値を代入し、一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e の値について試算してみると、いずれの材料系も実験値は理論値の $1/10^2 - 1/10^4$ 倍であり小さい。多結晶の交換結合膜には、交換結合に分布があったり、未結合領域があったりするものが、その主原因とされる[9-11, 13, 14]。交換結合の分布については、付録として第9章で補足説明する。

2.6 CrMnPt 反強磁性膜の研究に至る経緯

第1章 1.1 節 1.1.2 項で述べたとおり、スピンバルブ型 GMR ヘッドでは反強磁性膜を再生信号検出部に採用することから、反強磁性膜には(1) 高耐食性、(2) 大きな結合磁界 (H_{ex})、(3) 高ブロッキング温度 (T_{B})、(4) 高比抵抗 (ρ)、(5) 薄膜化、(6) H_{ex} を得るための熱処理温度が出来るだけ低いこと、の6特性が要求される。これらの要求を満足させるため、反強磁性膜として、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (組成: at. %)反強磁性膜[19]、 NiO 反強磁性膜[20-23]、 $(\text{CoMn})_{100-x}\text{Pt}_x$ (Co : Mn = 1 : 1 in at. %)反強磁性膜、 $\text{Mn}_{80}\text{Ir}_{20}$ 反強磁性膜[24] を検討した。しかしながら、これらの反強磁性膜は、上述の(1)~(6)の6つの要求特性を同時に満た

することができなかつた。以下に、各々の反強磁性材料の特徴を説明する。

NiMn 反強磁性膜は、1994 年、T. Lin らにより開発された[19]。NiMn 反強磁性膜の最大の特徴は、非常に大きな H_{ex} が得られる点であり、Ni₈₁Fe₁₉/NiMn 積層膜の H_{ex} は、NiFe/FeMn 積層膜の約 3.4 倍にも及ぶ。この大きな H_{ex} は、NiMn 反強磁性膜内に CuAu-I 型の規則相である bct (Body-centered-tetragonal) 構造を有する θ 相と呼ばれる反強磁性体が析出するために生じると説明されている。しかし、この θ 相の反強磁性体を得るためには、270°C 以上の高温熱処理が必要であり、この高温熱処理は、厚さが数 nm で構成されている GMR 膜の各層間での相互拡散を引き起こし、磁気抵抗変化率を著しく低下させてしまう。そのため、NiMn 反強磁性膜はスピンバルブ型 GMR ヘッドには適用できないと判断した。

NiO 反強磁性膜は、1991 年、AMR ヘッド磁区制御用反強磁性膜として開発された[20-23, 25]。図 2.8 は、NiO (50 nm)/Ni₈₁Fe₁₉ (40 nm) (組成 : at. %) 積層膜の磁化曲線である[20]。同図から、NiO/NiFe 積層膜の H_{ex} は約 25 Oe で

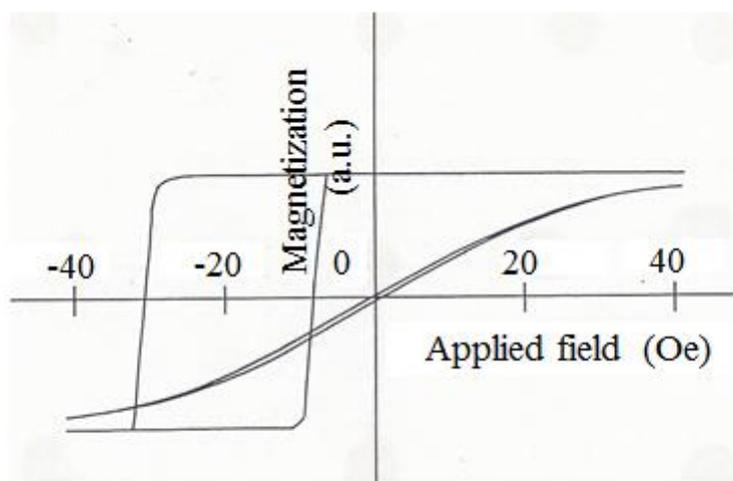


Fig. 2.8 Magnetization curves for the NiO(50 nm)/Ni₈₁Fe₁₉(40 nm) laminated films with the exchange-coupling (Ref. 20).

あることが分かり[23, 24]、この値は C. Tsang ら[12]が報告した NiFe (40 nm)/FeMn (50 nm)積層膜と同程度である[20-23, 25]。図 2.9 は、NiO (50 nm)/Ni₈₁Fe₁₉ (40 nm) (組成 : at. %)積層膜の H_{ex} の温度依存性である[20]。 H_{ex} が消失する温度である T_B は、約 230°C であることが分かり、NiFe/FeMn 積

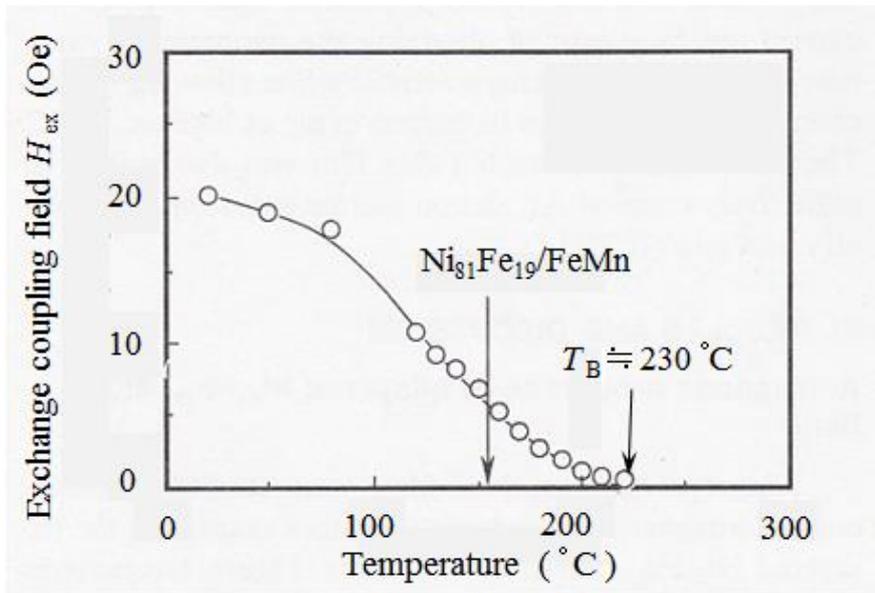


Fig. 2.9 Temperature dependence of exchange-coupling field (H_{ex}) for the NiO(50 nm)/Ni₈₁Fe₁₉(40 nm) laminated films (Ref. 20).

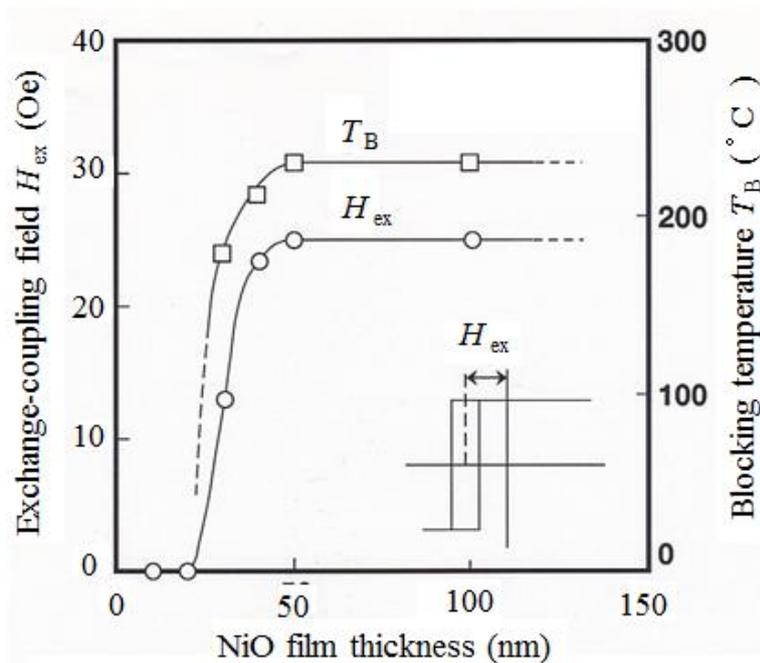


Fig. 2.10 NiO film thickness dependence of exchange-coupling field (H_{ex}) and blocking temperature (T_B) for the NiO(50 nm)/Ni₈₁Fe₁₉(40 nm) laminated Films (Ref. 20).

層膜の約 155°C と比べ高いことが分かる[23, 24]。NiO 反強磁性膜の最大の特徴は、絶縁体であることから反強磁性膜に電流が流れることにより生じる分流損がなく、他の導電性反強磁性膜に比べて磁気抵抗変化率を大きく出来る点にある。しかし、図 2.10 に NiO (50 nm)/Ni₈₁Fe₁₉ (40 nm) (組成 : at. %) 積層膜の H_{ex} , 及び T_{B} の NiO 膜厚依存性[20]を示すが、安定な H_{ex} , 及び T_{B} を得るためには NiO 膜厚 50 nm 以上が必要であり、狭ギャップを要求するスピバルブ型 GMR ヘッドの要求に応えることが出来なかった。そのため、NiO 反強磁性膜もスピバルブ型 GMR ヘッドには適用できないと判断した。

文献[24]にある通り、CoMnPt 反強磁性膜、MnIr 反強磁性膜は、1994 年に開発された。NiFe/CoMnPt 積層膜の H_{ex} は、NiFe 膜厚 40 nm のとき約 30 Oe であり、NiFe/FeMn 積層膜と同程度である。一方、NiFe/MnIr 積層膜の H_{ex} は、NiFe 膜厚 40 nm のとき約 45 Oe であり、比較的大きな値が得られている。これら CoMnPt 反強磁性膜、及び MnIr 反強磁性膜の最大の特徴は、5–10 nm 程度までの薄膜化が可能であり、分流損を低減できることにある。薄膜化が可能な理由は、CoMnPt 反強磁性膜、及び MnIr 反強磁性膜は不規則相合金膜でありかつ fcc (Face-centered-cubic) の結晶構造を有していることから、fcc の結晶構造で構成されている自由層/非磁性層/固定層の積層膜上に、これらの反強磁性膜が fcc の結晶構造としてエピタキシャル成長するためと考えられる。しかしながら、CoMnPt 反強磁性膜、及び MnIr 反強磁性膜は、Mn 含有量が多いため FeMn 反強磁性膜と同様に耐食性に問題があり、ダイヤモンド微粉末を弱酸性、若しくは弱アルカリ性の水溶液に懸濁させたスラリー水溶液を用いて研磨加工を行っている磁気ヘッド浮上面加工のプロセスをクリアすることが出来なかった。そのため、CoMnPt 反強磁性膜、MnIr 反強磁性膜もスピバルブ型 GMR ヘッドには適用できないと判断した。

そこで、前述の(1)~(6)の 6 つの要求特性を同時に満足する新しい反強磁性膜を見出すことが必要となり、従来、全く研究が行われていなかった CrMn 系反強磁性体を検討した。図 2.11 にバルクの CrMn, CrRe, 及び CrRu 反強磁性体のネール温度 (T_{N}) と磁気モーメント量の Mn, Re, 及び Ru 添加量が及ぼす影響を示す[26]。図から分かるように、Cr は T_{N} が約 30°C の反強磁性体であるが、Cr に Mn を添加すると T_{N} , 及び磁気モーメント量が上昇し、30–50 at. % Mn の範囲でそれぞれ約 800 K (約 527°C), 及び約 0.8 μ_{B} になることが知られている[26]。CrMn は、(a) 不規則相の反強磁性体である[26]ことから、高温熱処理プロセスが不要である、(b) T_{N} が高いことから高 T_{B} が期待される、(c) Cr をベースとした合金であり高耐食性が期待される、等の長所がある。しかしながら、当初、CrMn は bcc (Body-centered-cubic) の結晶構造を有しており[27]、かつスピ密度波と呼ばれている複雑な磁気構造[28]を持っている

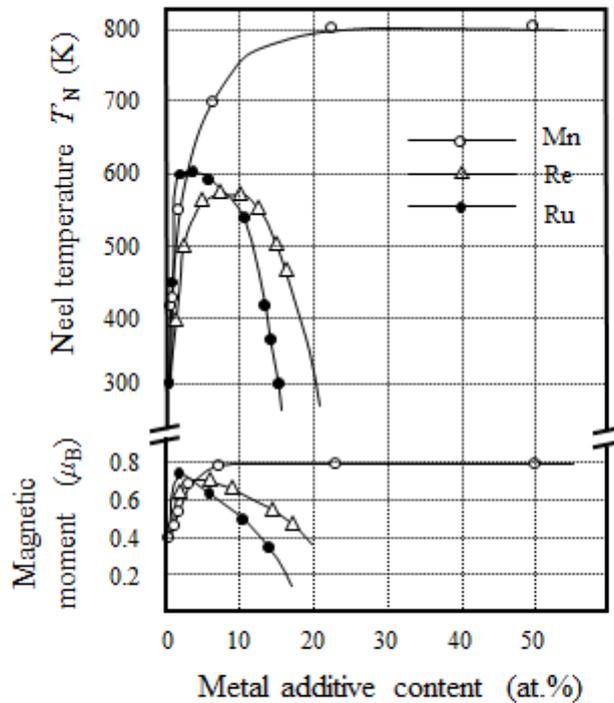


Fig. 2.11 Influence of Mn, Re, and Ru element's addition on Neel temperature (T_N) and magnetic moment for the bulk CrMn, CrRe, and CrRu antiferromagnets (Ref. 26).

こと等から、CrMn 反強磁性膜を NiFe 強磁性膜と積層しても交換結合は生じないものと考えていた。実際に予備検討を行ったところ、CrMn 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との H_{ex} は、NiFe 膜厚 40 nm の時、数 Oe であり、極めて小さかった。しかしながら、本研究の初期段階において[29]、Cr : Mn の組成を 1 : 1 (in at. %) とし、かつ CrMn 反強磁性膜に Pt を添加した CrMnPt 反強磁性膜とすることにより、比較的大きな H_{ex} が得られることを見出した。そのときの H_{ex} は、NiFe 膜厚 40 nm のとき約 17 Oe であった。そこで、上記(1)~(6)の 6 つの要求特性を同時に満足する CrMnPt 反強磁性膜の研究に着手した。

なお、上で述べたように H_{ex} を NiFe 膜厚 40 nm の時という条件付きで比較する必要があったのは、以下の理由による。

交換結合の物理量は、交換結合モデルを記載した 2.5 節からも明らかのように、 H_{ex} ではなく、一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e である[15-18]。そして、磁性体の磁気異方性エネルギー定数の単位は J/m^3 (MKSA 単位系), erg/cm^3 (CGS 単位系) であるが、一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e は面で 2 種類の膜 (強磁性膜と反強磁性膜) が結びついている強さに対応することから、その単位は J/m^2 (MKSA 単位系), erg/cm^2 (CGS 単位系) である。

K_e から H_{ex} への換算は、以下の関係式によりなされる[30]。

$$\begin{aligned} K_e &= t_F \cdot M_S \cdot H_{ex}, \\ H_{ex} &= K_e / (M_S \cdot t_F). \end{aligned} \quad (2.9)$$

M_S : 強磁性膜の飽和磁化

t_F : 強磁性膜の膜厚

したがって、(2.9)式より、 H_{ex} で交換結合の大小を比較するためには、 M_S と t_F の値を同じ値にして比較する必要があることが分かる。言いかえると、 H_{ex} で交換結合の大小を比較するためには、強磁性材料とその強磁性膜厚を統一して比較しなくてはならない。以上が、 H_{ex} を NiFe 膜厚 40 nm の時という条件付きで比較した理由である。なお、一方向異方性磁気異方性エネルギー定数 K_e で交換結合の大小を比較する際には、その必要はない。

さらに一般論を述べると、 H_{ex} で交換結合の大小を比較するためには、まず物理量である K_e を算出し、 M_S と t_F の値をある同じ値に統一し（例えば、強磁性材料、及び強磁性膜厚を、Co、及び 3 nm といった具合に、ある材料、及び膜厚に統一し）、次いで(2.9)式の換算式を用い、 K_e をその $(M_S \cdot t_F)$ 積で割ることによる方法を用いた比較が必要である。

2.7 磁性デバイス応用対応の反強磁性膜材料

CrMnPt 反強磁性膜が見出された後、NiMn 反強磁性膜と同一の結晶構造を有しかつ規則相の(PdPt)₅₀Mn₅₀ (組成 : at. %) 反強磁性膜[31]、及び Pt₄₈Mn₅₂ 反強磁性膜[32]、fcc (Face-centered-cubic) 構造を有しかつ不規則相の Mn₈₀Ir₂₀ 反強磁性膜[33]、及び Mn₈₀Rh₂₀ 反強磁性膜[34] が、スピンバルブ型 GMR ヘッドの固定層用反強磁性膜として有力材料であることが見出された。

表 2.1 に、磁性デバイス応用対応の反強磁性膜材料の特性比較を纏めてある[31-34]。なお、表 2.1 において、交換結合の大きさを結合磁界 H_{ex} ではなく一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e で比較してあるのは、各参考文献では固定層用強磁性膜に Ni₈₁Fe₁₉ 膜、Co 膜、Co₉₀Fe₁₀ 膜といった具合に M_S 値の異なる材料を用いているためである。前節で述べたように、 H_{ex} で反強磁性膜による交換結合の特性比較を行なう際には、まず物理量である一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e を算出し、 M_S と t_F の値をある同じ値に統一して(2.9)式の換算式を用い、一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e をその $(M_S \cdot t_F)$ 積で割る方法を用いた比較が必要である。しかしながら、一方向性磁気異方性エネルギー定数 K_e で比較する場合には、これらの換算が不要であり、直接比較が可能である。したがって、表 2.1 では、交換結合の大きさを H_{ex} ではなく

一方向性磁気異方性エネルギー一定数 K_e で纏めてある。

Table 2.1 Characteristic comparison of antiferromagnetic films for practical application of spin-valve type GMR head.

Antiferromagnetic film	Order or disorder	Unidirectional magnetic anisotropy (erg/cm ²)	Blocking temperature (°C)	Required film thickness (nm)	Resistivity ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	Corrosion resistance	Thermal annealing (°C, h)
NiO	Order	0.080	230	50	$\sim 10^6$	⊙	As-dep.
CrMnPt	Disorder	0.163	330	20	320	⊙	230, 3
CrMnPt (Stress-induced)	Disorder	0.345	300	20	320	⊙	230, 3
(PdPt) ₅₀ Mn ₅₀	Order	0.112	320	20	—	○	230, 3
Pt ₄₈ Mn ₅₂	Order	0.320	380	20	210	○	230, 3
Mn ₈₀ Ir ₂₀	Disorder	0.192	260	7	180	△	As-dep.
Mn ₈₀ Rh ₂₀	Disorder	0.143	240	10	—	△	As-dep.

2.8 纏め

バルク材料における交換磁気異方性の発見，一方向性磁気異方性エネルギーと回転ヒステリシス損失，強磁性膜と反強磁性膜の交換結合，結合磁界と保磁力，交換結合モデル，CrMnPt 反強磁性膜の研究着手に至った経緯，及び磁性デバイス応用対応の反強磁性膜材料について検討した。本章で述べた内容を要約すると以下の通りである。

- (1) W. H. Meiklejohn と C. P. Bean により，バルク材料の Co—CoO 系において，交換磁気異方性が発見された。
- (2) 交換磁気異方性を有する系においては，一方向性磁気異方性エネルギーと回転ヒステリシス損失が共存する。また，一方向性磁気異方性エネルギー，及び回転ヒステリシス損失が出現する条件を明らかにすると共に回転ヒステリシス損失が現れる理由を明らかにした。
- (3) C. Tsang により，NiFe/FeMn 積層膜において，薄膜でも一方向性磁気異方性が得られることが見出された。
- (4) 一方向性磁気異方性を有する系においては，結合磁界と共に保磁力増大が観測される。また，結合磁界，及び保磁力が出現する条件を明らかにすると共に保磁力が現れる理由を明らかにした。

- (5) 強磁性/反強磁性積層膜の交換結合モデルとして、Meiklejohn モデル、Malozemoff モデル、Mauri モデル、及び Koon モデルの 4 つが提唱されている。
- (6) 本研究着手時、反強磁性膜として、FeMn 反強磁性膜、NiMn 反強磁性膜、NiO 反強磁性膜、CoMnPt 反強磁性膜、及び MnIr 反強磁性膜が知られていたが、熱処理温度や耐食性、薄膜化の観点でこれらの反強磁性材料は GMR ヘッドに適用できないと判断し、CrMnPt 反強磁性膜の研究着手に至った経緯を述べた。
- (7) CrMnPt 反強磁性膜が見出された後、磁性デバイス応用対応の反強磁性膜材料がいくつか見出された。(PdPt)Mn 反強磁性材料、PtMn 反強磁性材料、MnIr 反強磁性材料、及び MnRh 反強磁性材料、である。

2.9 参考文献

- [1] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean : *Phys. Rev.* **102**, p. 1413 (1956).
- [2] 近角 聰信 : 強磁性体の物理 (下), pp. 91–92 (物理学選書 18, 裳華房, 1984) .
- [3] W. H. Meiklejohn : *J. Appl. Phys.* **29**, p. 454 (1958).
- [4] J. S. Kouvel, C. D. Graham Jr., and I. S. Jacobs : *J. Phys. Radium* **20**, p. 198 (1959).
- [5] J. S. Kouvel : *J. Appl. Phys.* **30**, p. 313 (1959).
- [6] I. S. Jacobs and C. P. Bean : Magnetism- III, edited by H. Suhl and G. T. Rado (Academic Press, New York, 1963), p. 325.
- [7] I. S. Jacobs and C. P. Bean : Magnetism- III, edited by H. Suhl and G. T. Rado (Academic Press, New York, 1963), p. 327.
- [8] I. S. Jacobs and C. P. Bean : Magnetism- III, edited by H. Suhl and G. T. Rado (Academic Press, New York, 1963), pp. 323–332.
- [9] S. Soeya, S. Nakamura, T. Imagawa, and S. Narishige : *J. Appl. Phys.* **77**, p. 5838 (1995).
- [10] S. Soeya, T. Imagawa, K. Mitsuoka, and S. Narishige : *J. Appl. Phys.* **76**, p. 5356 (1994).
- [11] 添谷 進 : 日本応用磁気学会誌, **24**, p. 1319 (2000).
- [12] C. Tsang and K. Lee : *J. Appl. Phys.* **53**, p. 2605 (1982).
- [13] T. Lin, C. Tsang, R. E. Fontana, and J. K. Howard : *IEEE Trans. Magn.* **31**, p. 2585 (1995).
- [14] S. Soeya, M. Fuyama, S. Tadokoro, and T. Imagawa : *J. Appl. Phys.* **79**, p. 1604 (1996).

- [15] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean : *Phys. Rev.* **102**, p. 1413 (1956).
- [16] A. P. Malozemoff : *J. Appl. Phys.* **63**, p. 3874 (1988).
- [17] D. Mauri, H. C. Siegmann, P. S. Bagus, and E. Kay : *J. Appl. Phys.* **62**, p. 3047 (1987).
- [18] N. C. Koon : *Phys. Rev. Lett.* **78**, p. 4865 (1997).
- [19] T. Lin, D. Mauri, N. Staud, C. Hwang, J. K. Howard, and G. L. Gorman : *Appl. Phys. Lett.* **65**, p. 1183 (1994).
- [20] S. Soeya, S. Tadokoro, T. Imagawa, M. Fuyama, and S. Narishige : *J. Appl. Phys.* **74**, p. 6297 (1993).
- [21] S. Soeya, T. Imagawa, K. Mitsuoka, and S. Narishige : *J. Appl. Phys.* **76**, p. 5356 (1994).
- [22] S. Soeya, S. Nakamura, T. Imagawa, and S. Narishige : *J. Appl. Phys.* **77**, p. 5838 (1995).
- [23] S. Soeya, M. Fuyama, S. Tadokoro, and T. Imagawa : *J. Appl. Phys.* **79**, p. 1604 (1996).
- [24] K. Hoshino, R. Nakatani, H. Hoshiya, Y. Sugita, and S. Tsunashima : *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, p. 607 (1996).
- [25] 添谷 進, 田所 茂, 今川 尊雄, 府山 盛明, 成重 真治 : 第 15 回日本応用磁気学会学術講演概要集, 29pB-4 (1991).
- [26] 近角 聡信, 太田 恵造, 安達 健五, 津屋 昇, 石川 義和 編 : 磁性体ハンドブック, pp. 385-397 (朝倉書店, 1975) .
- [27] Y. Hamaguchi and N. Kunitomi : *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, p. 1849 (1964).
- [28] 金森 順次郎 : 磁性, pp. 231-233 (新物理学シリーズ, 培風館, 1968) .
- [29] 田所 茂, 今川 尊雄, 光岡 勝也, 成重 真治, 添谷 進, 府山 盛明 : 日本応用磁気学会誌, **20**, p. 357 (1996).
- [30] C. Tsang, N. Heiman, and K. Lee : *J. Appl. Phys.* **52**, p. 2471 (1981).
- [31] 岸 均, 清水 豊, 長坂 恵一, 田中 厚志, 押木 満雅 : 日本応用磁気学会誌, **21**, p. 521 (1997).
- [32] 斎藤 正路, 柿原 芳彦, 渡辺 利徳, 長谷川 直也 : 日本応用磁気学会誌, **21**, p. 505 (1997).
- [33] H. N. Fuke, K. Saito, Y. Kamiguchi, H. Iwasaki, and M. Sahashi : *J. Appl. Phys.* **81**, p. 4004 (1997).
- [34] 瀧口 雅史, 菅原 伸浩, 岡部 明彦, 林 和彦 : 第 20 回日本応用磁気学会学術講演概要集, 21aC-6 (1996).

第3章 実験方法

3.1 序論

第4章から第8章で検討した個別検討課題における実験方法は、各章の実験方法の項目に記述する。本章では、共通的に使用した実験装置の概要、測定原理、及び評価方法の概要について説明する。まず、本節では実験方法の概要を述べる。

本研究で検討した交換結合膜の作製には3台の高周波マグネトロン (Radio-frequency : rf) スパッタリング装置を用いた。一定の製膜条件で膜形成をした場合の時間と膜厚の関係から求めた膜形成速度を参照して目的の膜厚を持つ試料の作製を行った。膜形成速度の算出における膜厚測定には触針式表面形状測定装置を使用した。膜の組成を、誘導結合型プラズマ (Inductively coupled plasma : ICP) 発光分光分析装置を用い決定した。交換結合膜製膜後の一方向性磁気異方性付与のための熱処理は、真空中磁場中熱処理装置を用いて行った。結合磁界 (H_{ex}) の測定を $M-H$ ループトレーサー (M : 磁化, H : 磁場), 振動試料型磁力計 (Vibrating sample magnetometer : VSM), 及びマイクロカー効果装置を用いて行った。磁化容易軸方向の磁化曲線の移動量を算出し、結合磁界 (H_{ex}) を求めた。ブロッキング温度 (T_B) の測定をマイクロカー効果装置, 及び VSM を用いて行った。マイクロカー効果測定装置, 及び VSM では、昇温時の任意の温度における交換結合積層膜の磁化容易軸方向の磁化曲線の移動量を測定し, H_{ex} の消失する温度から T_B を決めた。一方向性磁気異方性エネルギー一定数 (K_e) と回転ヒステリシス損失 (W_r) の測定をトルクメータを用いて行った。得られたトルク曲線の一回対称成分より, 交換結合積層膜の K_e を算出し, 評価した。また, 測定時の磁場回転を $0 \rightarrow 2\pi$ まで行ってその時のトルク曲線 (一回対称成分) を測定し, 次いで磁場回転を反転して $2\pi \rightarrow 0$ まで戻した時のトルク曲線 (一回対称成分) を測定し, これら2つのトルク曲線に挟まれた $0 \rightarrow \pi$ までの面積を算出することにより, W_r を評価した。膜の比抵抗 (ρ) は, 接触式抵抗測定装置を用いシート抵抗値から算出した。膜の結晶構造を, X線回折装置, 薄膜X線回折装置, 及び3軸X線回折装置の3種類のX線回折装置を用いて評価した。表3.1に本研究で使用した実験装置を纏めて示す。

次に、製膜に用いた主な装置の概略、及び特徴などを説明する。

Table 3.1 Experimental apparatus, manufacturing company, and model.

Experimental apparatus	Manufacturing company	Model
Rf magnetron sputtering apparatus	Ulvac Tokuda (Shibaura Eltetec) Hitachi Kokubu (Hitachi High-Tech Fielding)	NH-6764 CFS-4ES G2
Stylus-type surface shape measuring instrument (Dektak)	Ulvac	—
Inductively coupled Ar plasma atomic emission spectrometer	Hitachi Material Engineering (Hitachi-Kyowa Engineering)	—
Heat treatment apparatus in vacuum environment with magnetic field	Tesla	—
<i>M-H</i> loop tracer	Riken Denshi	AC-BH100
Vibrating sample magnetometer (VSM)	EG&G Princeton Research	155
Micro kerr effect apparatus	Japan Scientific Engineering	BH-918
Torque magnetometer	Toei industry	TRT-2
Contact type resistance measurement	Napson	RG-8
X-ray diffractometry	Rigaku	RU-200
Thin film x-ray diffractometry	Rigaku	RU-300
3 axes x-ray diffractometry	Philips (PANalytical)	X'pert-MRD

3.2 スパッタリング装置の概略

膜形成には、主にアルバック製、NH-6764型のrfマグネトロンスパッタリング装置を用いた。図3.1に、そのスパッタリング装置の概略図を示す。本装置は、ロードロック方式であり、基板出し入れ室（ロードロック室）とスパッ

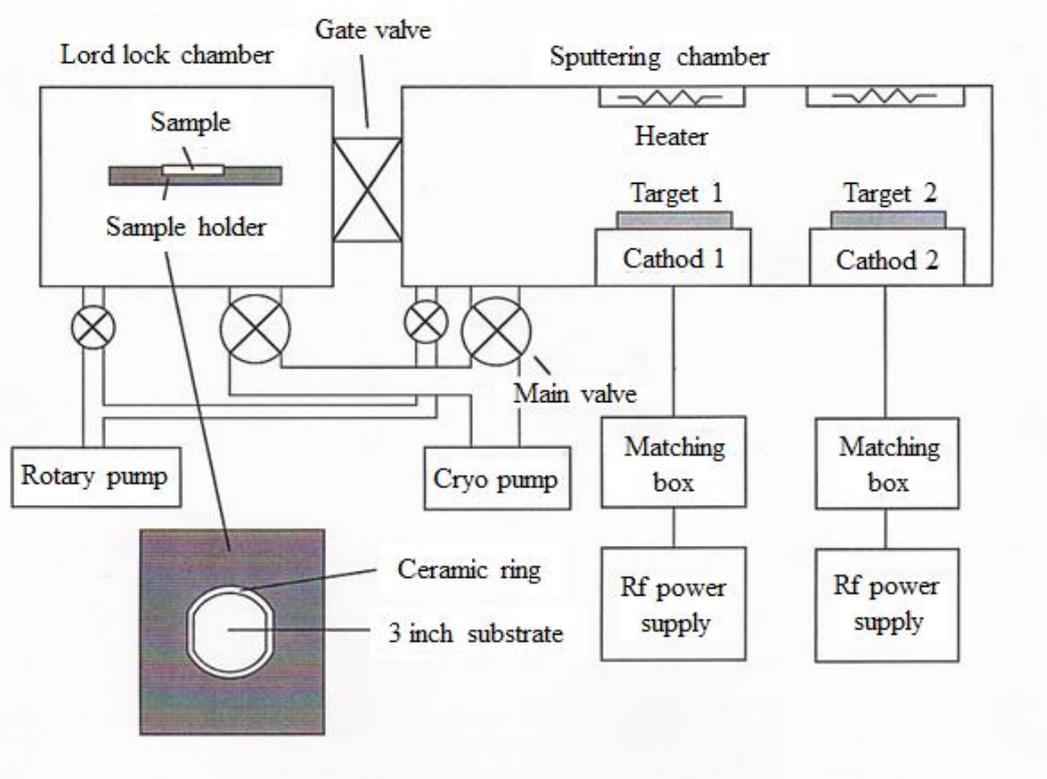


Fig. 3.1 Schematic of rf magnetron sputtering apparatus.

タリング室が仕切り弁により分離された構造となっている。そのため、スパッタリング室は高い到達真空度を容易に達成できる。スパッタリング室の真空排気には、クライオポンプを用いている。薄膜形成用の基板は、基板ホルダーに設置されており、基板ホルダーは搬送系で往復移動が可能である。スパッタリング室には2つのカソード電極が設置されており、真空中で2種類の材料の連続薄膜形成が可能な構造となっている。本実験では、カソード1に $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (組成: at. %) ターゲット、カソード2に $\text{Cr}_{50}\text{Mn}_{50}$ を取り付けている。カソード1、及びカソード2上方には、基板加熱ヒータが設置されており、製膜時の基板温度を室温から 350°C の範囲で自由に変えられるようになっている。また、図には示していないが、スパッタリング室の外部にはヘルムホルツコイルが設置されており、直流磁場を基板に印加できる構造となっている。スパッタリングガスとしては、純度 99.99995% の Ar ガスを用いている。また、本装置の特徴として、Ar ガス圧 $0.3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ の低いガス圧力下での放電が可能であり、一方スパッタリング室のメインバルブに設けられている背圧調整バルブを調節することにより $20 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ までの高いガス圧力下での放電が可能な構造とな

っている。

その他、3元カソード電極が設置されているバッチ方式（ロードロック室の無い方式）の高周波マグネトロンスパッタリング装置〔徳田製作所製（芝浦エレクトック製）、CES-4ES型〕、5元カソード電極が設置されているロードロック方式の高周波マグネトロンスパッタリング装置〔日立製作所 国分工場製（日立ハイテクフィールドディング製）、G2型〕を用いている。これらの製膜装置はいずれも高周波スパッタリング現象を活用して膜形成を行う方式を用いる点で類似性がある。

3.3 真空中磁場中熱処理装置

図 3.2 に、真空中磁場中熱処理装置〔(株) テスラ製〕の概略を示す。高真空ポンプとしてターボポンプを用いている。一対の電磁石の間に真空槽が配置されており、ターボポンプにより排気される。その排気能力は、到達真空度 2×10^{-6} Torr 以下である。一対の電磁石の間の中央部（真空槽の中）にサンプルホルダーを設置できるようになっている。サンプルホルダーは、76.2 mm ϕ \times 1 ~ 2 mm の基板を最大 10 枚まで収容でき、電磁石から発生する磁場の方向が基板面内と平行になるように構成されている。サンプルホルダーには最大約 6 kOe の一様磁場が印加可能であり、真空槽外部に設置されている加熱ヒータを用いて 350°C まで加熱できる構造となっている。

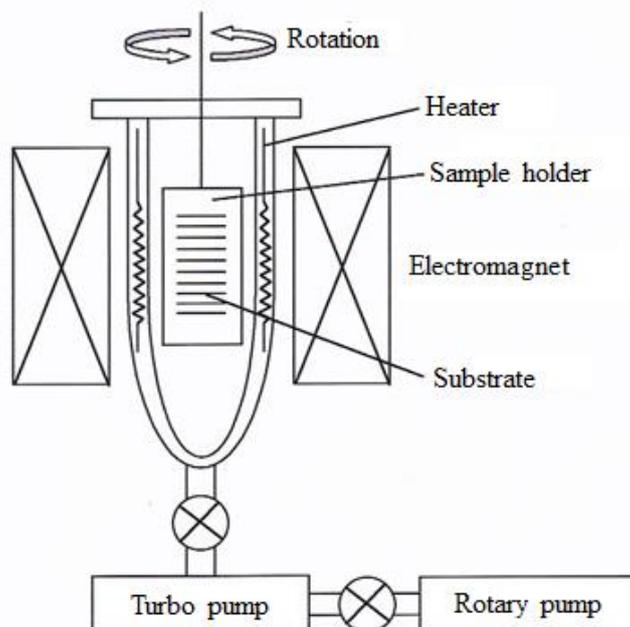


Fig. 3.2 Schematic of heat-treatment apparatus in vacuum environment with magnetic field.

3.4 $M-H$ ループトレーサーによる磁化測定

試料の磁化を飽和させるための磁場が弱くてもよい場合、数十 Hz 程度の交流磁場で磁化測定する方法がある。本方法が $M-H$ ループトレーサーによる磁化測定である[1]。

図 3.3 に、 $M-H$ ループトレーサーの概略を示す（理研電子製，AC-BH100 型）。励磁を 1 対のヘルムホルツコイルで行い，検出コイルが試料を囲う構造になっている。励磁周波数は 15~50 Hz であり，最大印加磁場は 60 Oe である。測定可能な最大基板サイズは 76.2 mm ϕ \times 4 mm t である。この $M-H$ ループトレーサーは，Ni₈₁Fe₁₉（組成：at. %）膜厚 5 nm 程度までの磁化を測定できる感度を有している。また，基板は 360° 回転可能であり，磁化容易軸を含め，任意の方向の磁化曲線を測定できる構造になっている。 $M-H$ ループトレーサーでは，試料の磁化の強さの変化によって検出コイルに発生する起電力は同一周波数の交流となる。この交流起電力を積分してオシログラフの縦軸に入れ，一方横軸を磁場の出力で掃引し，オシログラフ上に $M-H$ ループを描かせる。これをパソコンに取り込み，磁化容易軸方向の磁化曲線から結合磁界 (H_{ex})，及び容易軸保磁力 (H_{ce})，磁化困難軸方向の磁化曲線から異方性磁界 (H_k)，及び困難軸保磁力 (H_{ch}) を算出し，交換結合膜の磁気特性を評価した。

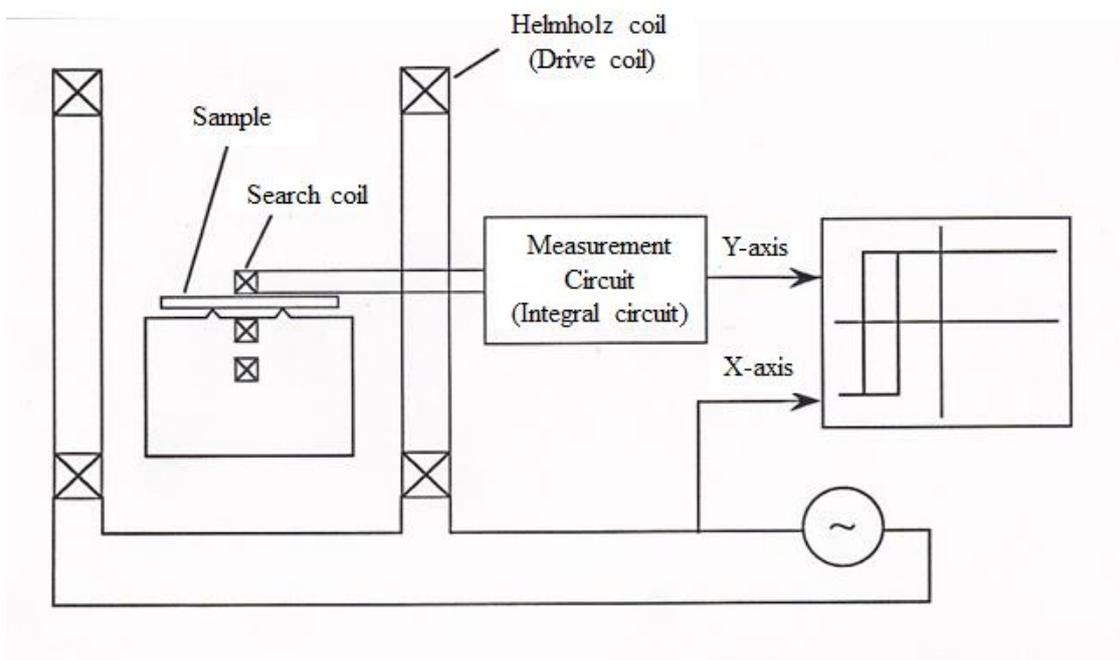


Fig. 3.3 Block diagram of $M-H$ loop tracer.

3.5 振動試料型磁力計による磁化測定

図 3.4 に、振動試料型磁力計 (VSM) の概略を示す (EG&G Princeton Research 製, 155 型) [2]。一对の電磁石の間にサンプルホルダーを設置できるようにしており、サンプルホルダーは上部から円柱棒でつるされ加振器に接続されている。最大印加磁場は 15 kOe である。サンプルホルダーに設置できる最大の基板サイズは 10 mm×10 mm×1 mm であり、測定試料には反磁界係数をなくすため 8 mm φ の形状にパターンニングしたものをを用いている。VSM では、電磁石により試料を磁化させ、それを加振器によって振動させておいて検出コイルに発生する誘導起電力をロックインアンプで増幅して X-Y レコーダーの Y 軸に入れ、一方ホール素子で測定した磁場強度を X 軸に入れ、X-Y レコーダーに記録して磁化曲線を描かせる。磁化の絶対値は、既知の磁化値を持つ Ni 標準試料との比較により決める。磁化容易軸方向の磁化曲線から結合磁界 (H_{ex})、及び容易軸保磁力 (H_{ce})、磁化困難軸方向の磁化曲線から異方性磁界 (H_k)、及び困難軸保磁力 (H_{ch}) を算出し、交換結合膜の磁気特性を評価した。

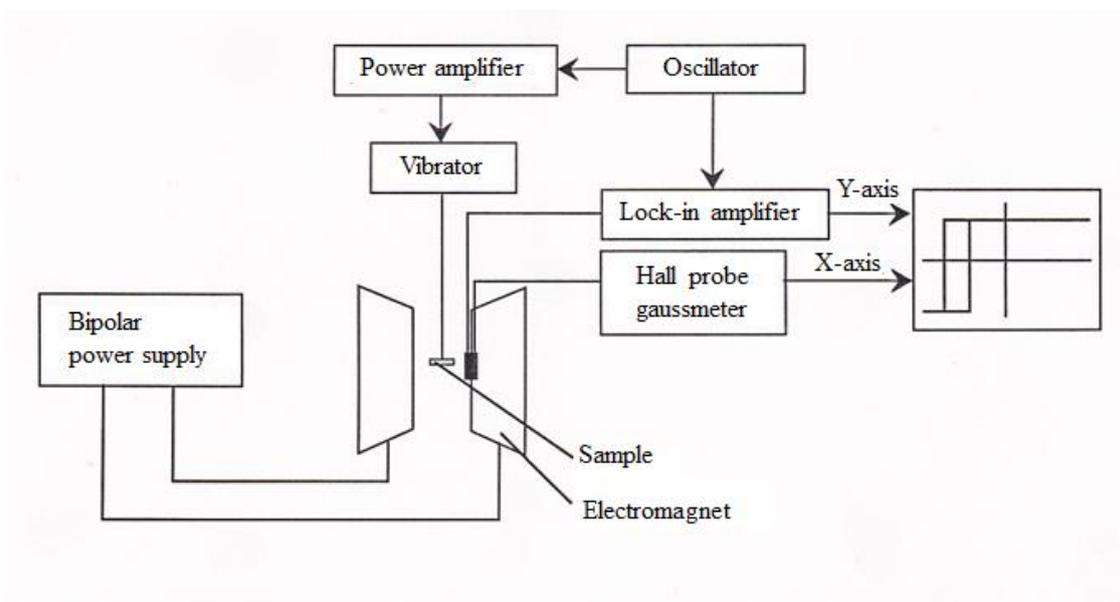


Fig. 3.4 Block diagram of vibrating sample magnetometer.

また、昇温時の任意の温度での交換結合膜の磁化容易軸方向の磁化曲線を測定し、 H_{ex} の温度依存性を観察しながら H_{ex} の消失する温度を決めて、ブロッキング温度 (T_B) を評価した。昇温は、 2×10^{-6} Torr 以下の真空中で行った。

更に、VSMの電磁石を利用し、一部、 $\Delta V-H$ 曲線 (V : 測定電圧, H : 測定磁場) を描かせることにより、 H_{ex} , 及び H_{ce} を評価した。この評価方法に限り、測定試料として交換結合膜を含むスピバルブ型 GMR 膜を用いている。一对の電磁石の中央部に、先端部において直流 4 端子法による電気特性が評価可能なプローブを挿入して配置する。直流 4 端子法により測定した V を X-Y レコーダーの Y 軸に入れ、一方ホール素子で測定した磁場強度を X 軸に入れ、X-Y レコーダーに記録して $\Delta V-H$ 曲線を描かせる。その後、 ΔV を $\Delta V / V \times 100 \%$ に換算する。試料に流している電流は一定のため $\Delta V / V \times 100 \%$ は、 $\Delta R / R \times 100 \%$ に対応する (R : 電気抵抗)。 $\Delta R / R \times 100 \%$ は磁気抵抗効果に由来しているため磁気抵抗変化率 (MR) (MR : Magnetoresistive) に対応し、磁気抵抗変化曲線 ($MR-H$ 曲線) を示す。磁化容易軸方向の $MR-H$ 曲線の移動量より、結合磁界 (H_{ex}), 及び容易軸保磁力 (H_{ce}) を算出し、スピバルブ型 GMR 膜の中に配置されている交換結合膜の磁気特性を評価した。

3.6 マイクロカー効果装置によるブロッキング温度の測定

マイクロカー効果による磁化測定方法は、ビーム径を数 μm に絞ったレーザー光を用い、カー効果を利用し微小領域の磁化測定を行う方法である [3, 4]。

図 3.5 に、マイクロカー効果装置 (日本科学エンジニアリング製, BH-918 型) の概略図を示す。光源には 5 mV の He-Ne レーザー光を用いている。試料面でのビーム径は約 5 μm である。対物レンズには、S/N が最も良かった 40 倍を採用している。励磁を一对のヘルムホルツコイルで行い、磁化検出方向でありかつレーザー光の入射面と平行方向に磁場を発生させる。励磁周波数は 50 Hz である。試料は、一对のヘルムホルツコイル中央部に配置される。反射光を偏光ビームスプリッターで分割し、検光子を通過させた後、差動アンプで増幅させてこれをオシロスコープの縦軸に入れ、一方の横軸を磁場の出力で掃引することにより、オシロスコープ上に磁化曲線を描かせる。磁化容易軸方向の磁化曲線から結合磁界 (H_{ex}), 及び容易軸保磁力 (H_{ce}) を算出し、交換結合膜の磁気特性を評価した。

また、マイクロカー効果装置を用いブロッキング温度 (T_{B}) を評価した。一对のヘルムホルツコイル中央部に加熱用サンプルホルダーを配置した。 T_{B} 測定用の試料は、加熱用サンプルホルダー内部にある温度制御試料台に膜面が接するようにして配置した。図には示さなかったが、温度制御試料台は温度コントローラーに接続されており、昇温速度の設定、温度保持機構等を備えている。また、加熱用サンプルホルダーの内部は、試料の熱酸化防止のため、不活性 Ar ガス等を流せる構造となっている。昇温時の任意の温度での磁化容易軸方向の磁化曲線を測定し、 H_{ex} の温度依存性を観察しながら H_{ex} の消失する温度を決

めて、 T_B を評価した。

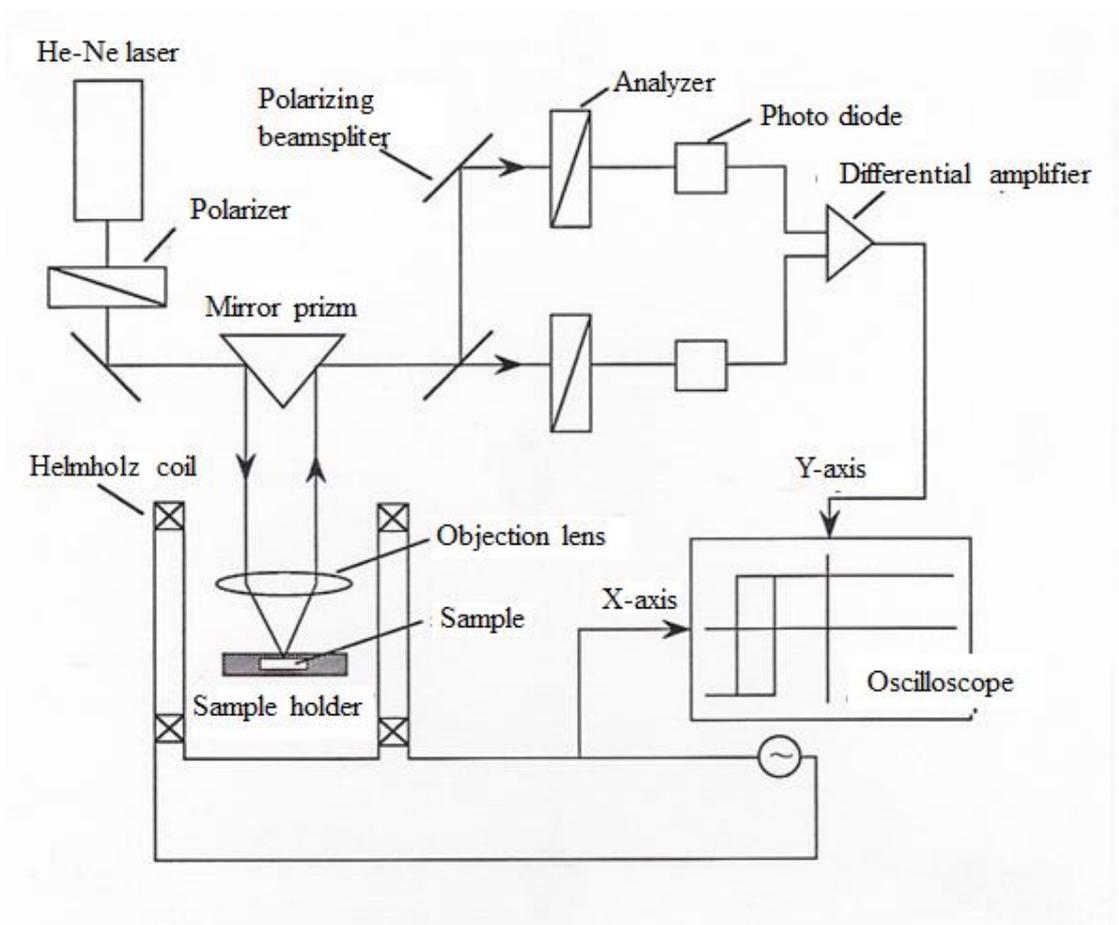


Fig. 3.5 Block diagram of micro Kerr effect apparatus.

3.7 トルクメータによる一方向性磁気異方性エネルギー定数の測定

図 3.6 にトルクメータ（東英工業製，TRT-2 型）の概略図を示す[5, 6]。鉛直軸のまわりを回転する一対の電磁石が配置されている。最大印加磁場は 20 kOe である。電磁石の磁極片の間にサンプルホルダーを設置できるようになっており，サンプルホルダーは上部から円柱棒でつるされている。面内方向のトルクを計測する場合のサンプルホルダーに設置できる最大の基板サイズは 10 mm×10 mm×1 mm であり，測定試料には反磁界係数をなくすために 8 mm φ の形状にパターンニングしたものをを用いている。円柱棒の途中にはバランシングコイルがある。永久磁石の生じる磁場の中に配置されているため，バランシングコイルに直流電流を流すと鉛直軸のまわりにトルクが生じる仕組みになっ

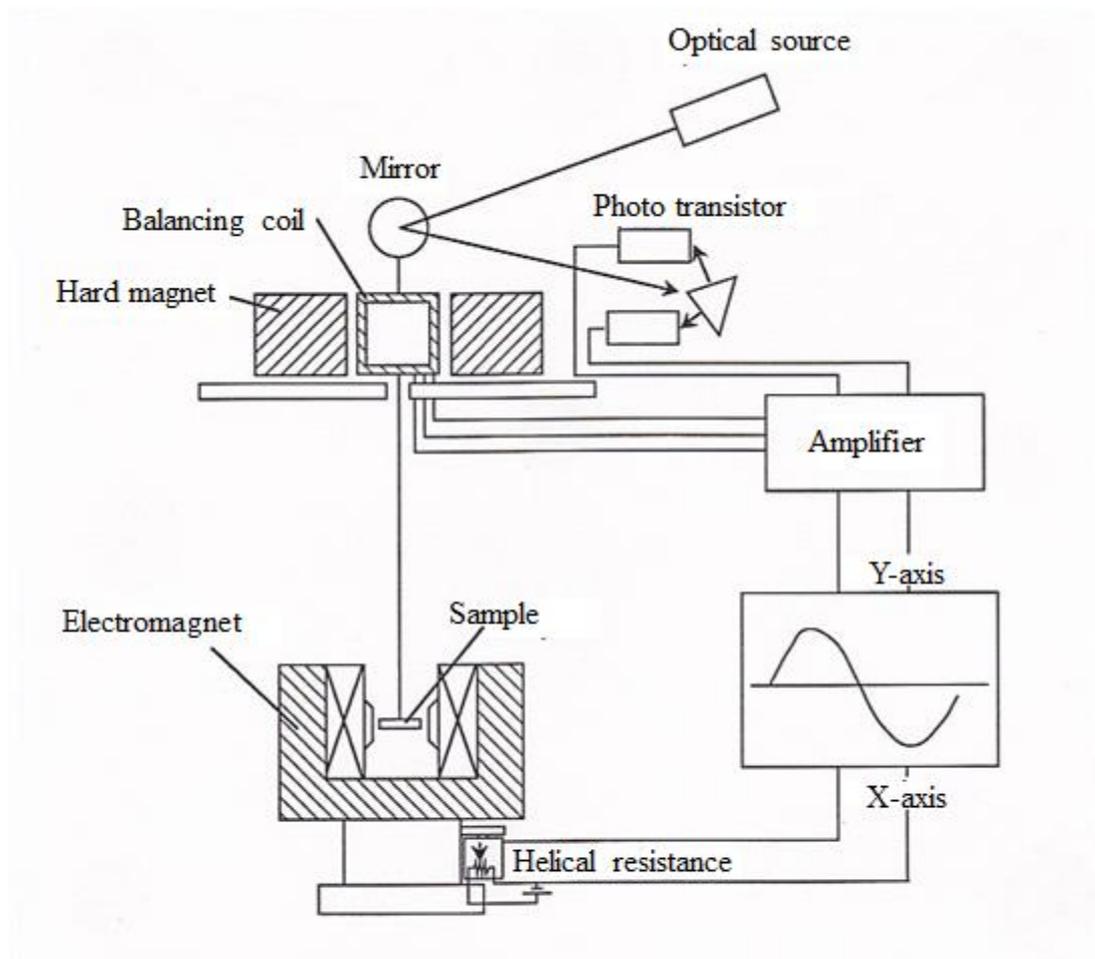


Fig. 3.6 Block diagram of torque magnetometer.

ている。

円柱棒の上部には小さなミラーが取付けられており、ランプからの光がこれで反射し、トルクがかかっていない状態では、2つの並んだフォトトランジスタの両方に等量の反射光が入るようになっている。この状態で試料にトルクがかかると、ミラーが回転して反射光が振れるので2つのフォトトランジスタの出力の釣り合いが破れる。トルクメータでは、これら2つのフォトトランジスタの出力差の直流電圧を増幅器で増幅し、バランシングコイルに試料のトルクを打ち消す大きさの直流電流を流す仕組みになっている。バランシングコイルに流した直流電流は試料にかかっているトルクに比例するので、この直流電流に比例する直流電圧をX-YレコーダーのY軸に入れ、電磁石の回転角度に比例する信号をX軸に入れると、X-Yレコーダーにトルク曲線を描かせることができる。これをパソコンに取り込みフーリエ解析を行う。

測定されたトルク曲線の一回対称成分より、交換結合膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数 (K_e) を算出し、評価した。また、測定時の磁場回転を $0 \rightarrow 2\pi$ まで行ってその時のトルク曲線 (一回対称成分) を測定し、次いで磁場回転を反転して $2\pi \rightarrow 0$ まで戻した時のトルク曲線 (一回対称成分) を測定し、これら 2 つのトルク曲線に挟まれた $0 \rightarrow \pi$ までの面積を算出することにより、回転ヒステリシス損失 (W_r) を評価した。

このトルクメータは、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (組成 : at. %) 膜厚 3 nm 程度までの K_e を測定できる感度を有している。

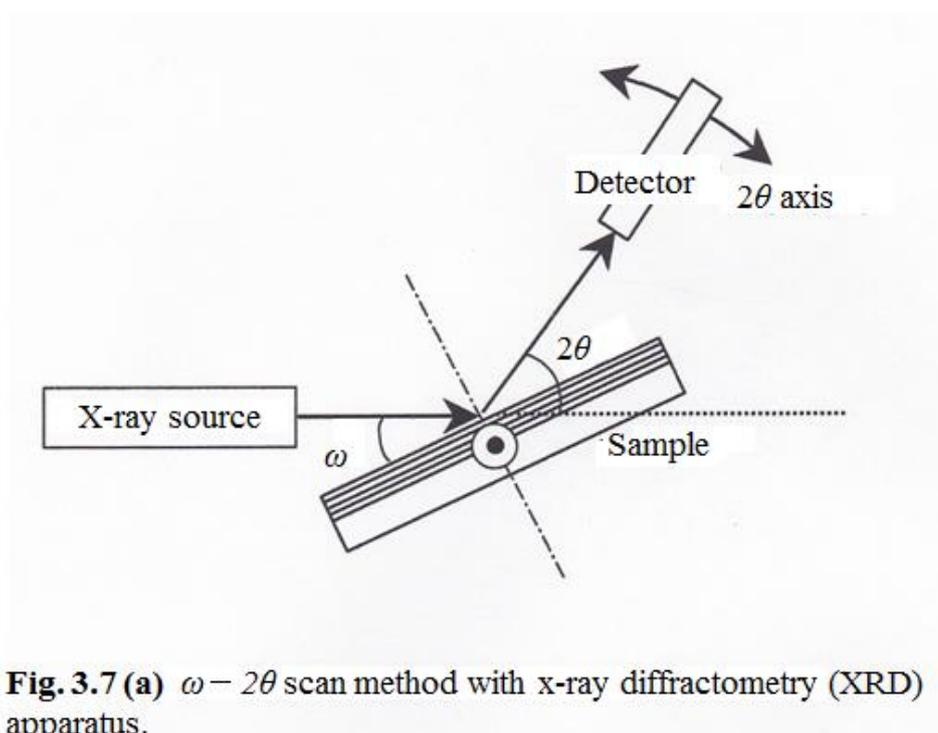


Fig. 3.7 (a) $\omega - 2\theta$ scan method with x-ray diffractometry (XRD) apparatus.

3.8 X線回折装置による結晶構造の評価

膜の結晶構造は、3種類のX線回折装置を用いて調査した。X線回折装置を用いた通常の $\omega - 2\theta$ スキャンの他、薄膜X線回折装置を用いた 2θ スキャン、及び3軸X線回折装置を用いた非対称 2θ スキャンを行った。3軸X線回折装置を用いた非対称 2θ スキャンにおいては、 ω 軸、 χ 軸をある値に固定しての非対称 2θ スキャンを行った。以下、各々の測定方法について、簡単に述べる。

(a) X線回折法 ($\omega - 2\theta$ スキャン)

図 3.7 (a)に、 $\omega - 2\theta$ スキャン ($\omega - 2\theta$ 連動スキャン) の原理図を示す。回

折 X 線が強めあう条件は、ブラッグの回折式で与えられる[7]。

$$2d \sin \theta = n \lambda. \quad (3.1)$$

d : ある結晶面の面間隔

n : 自然数

λ : X 線の波長

本方法は、最もよく用いられる方法である。 $\omega-2\theta$ スキャンでは、基板面と平行方向の結晶面からの回折 X 線を検出できる。したがって、 $\omega-2\theta$ スキャンの結果からは、結晶の配向性等が議論できる。

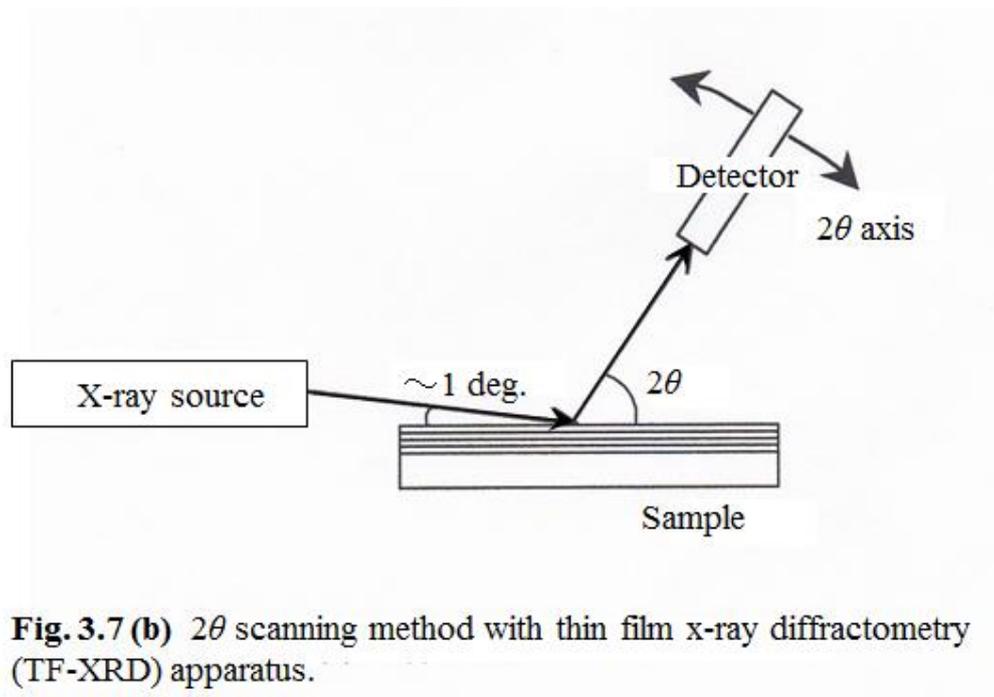


Fig. 3.7 (b) 2θ scanning method with thin film x-ray diffractometry (TF-XRD) apparatus.

(b) 薄膜 X 線回折法 (2θ スキャン)

図 3.7 (b)に、薄膜 X 線回折法 (2θ スキャン) の原理図を示す。X 線の入射角度を基板面に対して約 1 deg. と低角度に設定し、 2θ スキャンを行う。薄膜の分野では、よく用いられる方法である。前述の $\omega-2\theta$ スキャンでは、基板面と平行方向の結晶面からの回折 X 線しか検出できないが、 2θ スキャンでは、基板面に対して色々な方向の結晶面からの回折 X 線を検出することが可能である。この原理からも分かるように、 2θ スキャンでは、結晶の配向性は議論できない。しかしながら、色々な回折ピーク [(hkl)回折ピーク] を検出できるため、あらかじめ結晶構造が分かっている場合には、精密な格子定数を算出する

ため都合が良い。本研究では、fcc (Face-centered-cubic) の結晶構造を有する NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は bcc (Body-centered-cubic) の結晶構造を有していたが、NiFe(111)面上に CrMnPt (110)面がエピタキシャル成長していたため、 $\omega-2\theta$ スキャンでは、CrMnPt(110)回折ピークのみしか観測されなかった。CrMnPt(110)回折ピークは 43.5 deg.付近にあり、高角度ではないことから、この回折角度から算出される格子定数は厳密ではない[8]。一方薄膜 X 線回折法 (2θ スキャン) では、色々な回折ピーク [CrMnPt(hkl)回折ピーク] が得られる。NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は bcc (体心立方晶) の結晶構造を有していたことから、以下に説明する Nelson-Riley 関数法を用いて[8], NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子定数 a_0 を算出した。

Nelson-Riley 関数を用いると、 a を各々の(hkl)回折ピークから算出される格子定数として、格子定数 a_0 と Nelson-Riley 関数とは、以下の関係式で示される[8]。

$$\frac{a-a_0}{a_0} = K \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right). \quad (3.2)$$

K : 定数

()の中 : Nelson-Riley 関数

(3.2)式を変形すると(3.3)式が得られる。

$$a = a_0 + a_0 K \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right). \quad (3.3)$$

Nelson-Riley 関数 [(3.3)式の中で、()の中の値] を X 軸にプロットし、各々の(hkl)回折ピーク位置に対応する回折角度から算出される a 値を Y 軸にプロットすると、Y 切片である a_0 が作図により算出できる。NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜、及び CrMnM 反強磁性膜 (添加元素 M : Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au) の格子定数 a_0 は、以上の Nelson-Riley 関数法を用いて算出した。

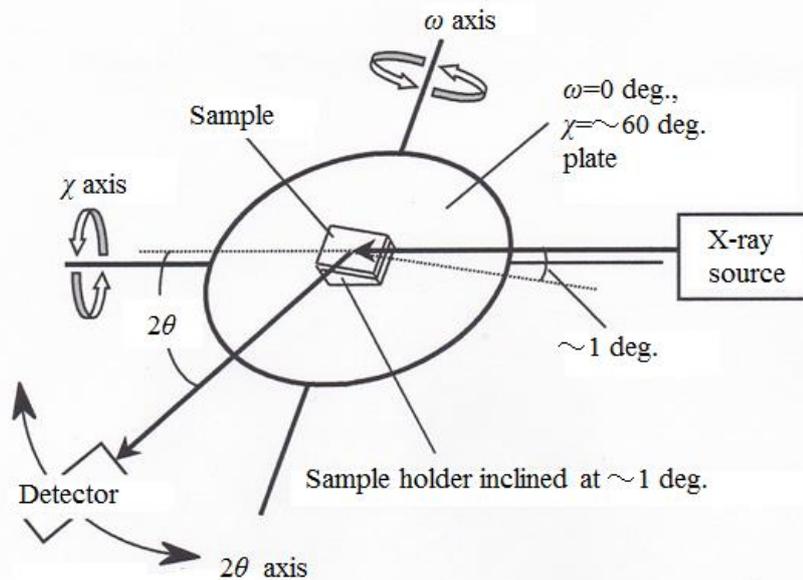


Fig. 3.7 (c) Asymmetrical 2θ scanning method of 3-axes x-ray diffractometry (XRD) apparatus while setting ω and χ axes at 0 deg. and about 60 deg.

(c) 非対称 X 線回折法 (非対称 2θ スキャン)

3 軸 X 線回折装置を用いた非対称 X 線回折法の原理図を図 3.7 (c)に示す。Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は、別途、X 線表面回折法を用いた研究により bct (Body-centered-tetragonal) の結晶構造を取ることが報告[*1]されている。X 線表面回折法が実施可能な装置がなかったため、非対称 X 線回折法を用いることにより、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子定数 a , c を決めた。

前述の $\omega-2\theta$ スキャンでは、CrMnPt(110)回折ピークのみが観測された。そこで、この回折ピーク位置に対応する回折角度を(3.1)式に示したブラッグの回折式に代入することにより d_{110} を算出した。一方、図 3.7 (c)に示すように、 $\omega=0 \text{ deg.}$, $\chi \approx 60 \text{ deg.}$ に固定し、非対称 2θ スキャンを行うことにより、CrMnPt(110)面から約 60 deg.傾いている CrMnPt(101)面からの回折ピークを検出できる。そこで、この回折ピーク位置に対応する回折角度を(3.1)式に示し

*1 平野 辰巳：未発表。図 3.7 (c) において、 $\omega \approx 0 \text{ deg.}$, $\chi = 0 \text{ deg.}$ に設定し、非対称 2θ スキャンを行い、面直方向に平行な結晶面からの回折 X 線を検出する測定方法。原理上検出される回折ピーク強度が弱くなってしまうため、非常に大きな X 線出力が必要とされる。

たブラッグの回折式に代入することにより d_{101} を算出した。算出した d_{110} , 及び d_{101} を,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

に代入し, Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子定数 a , c を決めた。

表 3.2 に, 本研究で用いた, X 線回折装置, 薄膜 X 線回折装置, 非対称 X 線回折装置 (3 軸 X 線回折装置) の仕様と実験条件を纏めてある。

Table 3.2 Specification and experimental conditions of x-ray diffractometry, thin film x-ray diffractometry, and 3 axes x-ray diffractometry.

	X-ray diffractometry	Thin film x-ray diffractometry	3 axes x-ray diffractometry	
X-ray resource	Cu	Cu	Cu	
X-ray power	50 kV, 150 mA	50 kV, 200 mA	55 kV, 40 mA	
Scanning method	Symmetrical $\omega - 2\theta$ scanning	Asymmetrical 2θ scanning	Symmetrical $\omega - 2\theta$ scanning	Asymmetrical 2θ scanning ($\omega=0$ deg., $\chi=60$ deg.)
Scanning mode	Continuous scan	Continuous scan	Continuous scan	Continuous scan
Scanning range	20 - 90 deg.	30 - 120 deg.	40 - 46 deg.	40 - 46 deg.
Scanning speed	1 deg./min.	0.5 deg./min.	0.6 deg./min.	0.1 deg./min.
Sampling interval	0.02 deg.	0.01 deg.	0.005 deg.	0.02 deg.

3.9 纏め

本研究で使用した主な実験装置の概要, 測定原理, 及び評価方法の概要を述べた。内容を要約すると以下の通りである。

- (1) 交換結合膜の作製に使用した 3 種類の高周波マグネトロンスパッタリング装置を説明し, 交換結合膜の作製に主に活用したアルバック製装置の構成と動作原理を述べた。
- (2) 交換結合膜への一方向性磁気異方性を付与する熱処理に用いた加熱装置の

構成と原理を説明した。

- (3) 交換結合膜の結合磁界, 磁化容易軸と困難軸方向の保磁力, 異方性磁界の計測に使用した $M-H$ ループトレーサー, 振動試料型磁力計の構成を説明し, 動作原理と測定法を述べた。
- (4) 交換結合膜のブロッキング温度計測に使用したマイクロカー効果装置の構成と測定原理を説明した。
- (5) 一方向性磁気異方性エネルギー定数, 及び回転ヒステリシス損失の計測に使用したトルクメータの構成と測定原理を説明した。
- (6) 強磁性/CrMnPt 反強磁性交換結合膜に含まれている CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造評価に X 線回折装置, 薄膜 X 線回折装置, 及び非対称 X 線回折装置を用いた。また, 各々の X 線回折装置を用いて行った $\omega-2\theta$ スキャン, 2θ スキャン, 及び非対称 2θ スキャンの測定原理と特徴を説明した。

3.10 参考文献

- [1] 近角 聡信: 磁気, pp. 209-211 (実験物理学講座 17, 共立出版, 1968) .
- [2] 近角 聡信: 強磁性体の物理 (上), pp. 48-53 (物理学選書 4, 裳華房, 1978) .
- [3] C. G. Harrison : *IEEE Trans. Magn.* **MAG-16**, p. 861 (1980).
- [4] 成重 真治: 学位論文 (北海道大, 1985) .
- [5] 近角 聡信: 磁気, pp. 308-310 (実験物理学講座 17, 共立出版, 1968) .
- [6] 近角 聡信: 強磁性体の物理(下), pp. 10-13 (物理学選書 18, 裳華房, 1984) .
- [7] 青木 昌治: 応用物性論, pp. 78-82 (基礎工業物理講座 6, 朝倉書店, 1969) .
- [8] カリティ著, 松村 源太郎 訳: X 線回折要論, pp. 320-327 (アグネ, 1977) .

第4章 CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜の交換結合特性

4.1 序論

スピバルブ型 GMR ヘッドでは反強磁性膜を再生信号検出部に適用する。このため、反強磁性膜には(1) 高耐食性、(2) 大きな結合磁界 (H_{ex}) [一方向性磁気異方性エネルギー一定数 (K_e) 換算で 0.10 erg/cm^2 以上 : $K_e \geq 0.10 \text{ erg/cm}^2$]、(3) 高ブロッキング温度 (T_B) ($T_B \geq 250^\circ\text{C}$)、(4) 高比抵抗 (ρ)、(5) 薄膜化 (反強磁性膜厚 $\leq 20 \text{ nm}$)、(6) 結合磁界 H_{ex} 、若しくは一方向性磁気異方性エネルギー一定数 K_e を得るための熱処理温度が低いこと (熱処理温度 $\leq 230^\circ\text{C}$)、が要求される。

本章では、CrMnPt 反強磁性膜をスピバルブ型 GMR ヘッドに活用することを目的とし、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{CrMnPt}$ 積層膜 (組成 : at. %) を用い、上述の(1)~(6)の6条件を満たす CrMnPt 反強磁性膜の実現可能性、及び CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合特性を検討する。

まず、新しい CrMnPt 反強磁性膜の研究着手に至った経緯を述べる。次いで、試作試料を用いて前述の(1)の条件に対応する CrMnPt 反強磁性膜の耐食性を検討する。次いで、CrMnPt 反強磁性膜の製膜条件、及び Pt 濃度が NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性に及ぼす影響を論じる。その後、NiFe 強磁性膜上で良好な交換結合特性を得るため効果的な製膜条件で効果的な Pt 濃度を有する CrMnPt 反強磁性膜を作製し、NiFe/CrMnPt 積層膜に対して前述の(2)~(6)の条件に対する検討を行うと共に NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性の詳細を論じる。最後に以上の検討結果を纏める。

4.2 実験方法

$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/(\text{CrMn})_{100-x}\text{Pt}_x$ (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %, x at. %) 積層膜の製膜には、2台の高周波マグネトロン (Radio-frequency : rf) スパッタリング装置を用いた。一台は、3元カソード電極が設置されているバッチ方式の高周波マグネトロンスパッタリング装置 [徳田製作所製 (芝浦エレテック製), CFS-4ES 型] であり、材料探索を目的として用いた。もう一台は、2元カソード電極が設置されているロードロック方式の高周波マグネトロンスパッタリング装置であり (アルバック製, NH-6764 型)、CrMnPt 反強磁性膜の製膜条件が交換結合特性に及ぼす影響の検討、前述の(1)~(6)の6条件を同時に満たす CrMnPt 反強磁性膜の実現可能性の検討、及び CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合特性の検討を目的として用いた。

材料探索、製膜条件が交換結合特性に及ぼす影響の検討、CrMnPt 反強磁性

膜の応用の可能性の検討, 及び CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜の交換結合の検討で使用した 2 種類の高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いた製膜では, 真空雰囲気中で 2 種類の薄膜を連続して形成し, NiFe/CrMn 積層膜, NiFe/CrMnM 積層膜 (M: 添加元素), NiFe/CrMnPt 積層膜の作製を行った。NiFe ターゲットには, 組成が 81:19 (in at.%) である溶解ターゲットを用いた。一方の CrMn, CrMnM, CrMnPt ターゲットは, 以下の構成で準備した。材料探索目的のバッチ方式のスパッタリング装置を用いた検討では, Cr ターゲット上に金属材料のチップを置く方式を採用した。ベースとなる Cr ターゲットのエロージョン領域に第 2 元素の Mn チップ, 第 3 元素 M としての Al, Ti, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Sb, Ta, 若しくは Pt (原子番号順) のいずれかの材料チップ (10 mm×10 mm×1 mm 程度) をターゲットボンダーを用いて貼り付け, CrMn 或いは CrMnM ターゲットを構成して使用した。ロードロック方式のスパッタリング装置を用いた CrMnPt 反強磁性膜の組成と製膜条件の検討, 前述の(1)~(6)の 6 条件を満たす CrMnPt 反強磁性膜の実現可能性の検討, 及び CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合特性の詳細検討では, Cr₅₀Mn₅₀ (組成: at.%) の焼結ターゲットを用いた。焼結ターゲットを用いた理由は, 溶解ターゲットの製作が困難であったためである。CrMn 焼結ターゲットのエロージョン領域に Pt チップ (10 mm×10 mm×1 mm 程度) をペレット配置し, CrMnPt ターゲットとして使用した。表 4.1 に, 各々の高周波マグネトロンスパッタリング装置の製膜条件を示す。基板には, 76.2 mm φ×1 mm のコーニング製, #7059 のガラス基板を使用した。交換結合膜 (NiFe/ CrMnPt 積層膜) 製膜時の基板温度 (T_s) は, 室温とした。NiFe 強磁性膜に一方向性磁気異方性を付与するため, 基板面と平行方向に約 40 Oe の直流磁場を印加しながら製膜した[*1]。磁場印加は, バッチ方式のスパッタリング装置の場合, 基板の両側に設置されているアルニコ磁石を用いて行い, ロードロック方式のスパッタリング装置の場合には, スパッタリング室の外部に設置されているヘルムホルツを用いて行った。NiFe 強磁性膜厚は, 特に断らない限り 40 nm と一定にした。一方 CrMnPt 反強磁性膜厚は, 特に膜厚を変えて検討した試料以外は 50 nm とした。

*1 NiFe 強磁性膜への一方向性磁気異方性の付与は, 以下の過程を経て行われる。基板面と平行方向に約 40 Oe の直流磁場を印加しながら製膜することで, まず, NiFe 強磁性膜の磁気モーメントが印加磁場の方向に一方向に揃えられる。この状態で CrMnPt 反強磁性膜を上方に形成すると, NiFe 強磁性膜の磁気モーメントを一方向に揃えるよう NiFe/CrMnPt 積層膜界面で数百 kOe に及ぶ内部磁場が働き CrMnPt 反強磁性スピンの整列する。

Table 4.1 Sputter-deposition conditions for respective rf magnetron sputtering apparatuses.

Film forming apparatus	Ultimate vacuum (Torr)	Target	Target size (mm ϕ)	Ar gas pressure (Torr)	Power (W)
Batch method	2×10^{-6}	Ni ₈₁ Fe ₁₉	76.2	3×10^{-3}	300
		(Content : at. %)			
		CrMn _x (CrMn) _{100-x} M _x (Cr : Mn=1 : 1 in at.%) (M : Metal additive)	76.2 76.2	3×10^{-3} 3×10^{-3}	300 300
Load-lock system	4×10^{-7}	Ni ₈₁ Fe ₁₉	304.8	0.6×10^{-3}	100
		(CrMn) _{100-x} Pt _x (Cr : Mn=1 : 1 in at.%)	203.2	$0.3 \sim 20 \times 10^{-3}$	100~700

形成した薄膜の組成は、誘導結合型プラズマ (Inductively coupled plasma: ICP) 発光分光分析装置 [日立マテリアルエンジニアリング製 (日立協和エンジニアリング製)] を用いて決定した。交換結合膜の磁気特性は、 $M-H$ ループトレーサー (理研電子製, ACBH-100K 型) を用い測定した。磁化容易軸方向の磁化曲線の移動量を測定し、結合磁界 (H_{ex}) の大きさを評価した。また、 H_{ex} の温度依存性の測定を行って H_{ex} が消失する温度を調べロック温度 (T_B) を求めた。 H_{ex} の温度依存性の測定には、マイクロカー効果装置 (日本科学エンジニアリング製, BH-918 型) を用いた。試料を専用の温度制御試料台にのせてガラス基板にレーザー光を照射して温度を上昇させ、任意の温度における磁化容易軸方向の磁化曲線を測定した。交換結合膜の酸化防止のため、昇温の際には加熱用サンプルホルダー内部に不活性ガスである Ar を流した。一方向性磁気異方性エネルギー定数 (K_e)、及び回転ヒステリシス損失 (W_r) をトルクメータを用い測定した (東栄工業製, TRT-2 型)。CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗 (ρ) を、接触式抵抗測定装置 (NAPSON 製, RG-8 型) を用い、シート抵抗値から算出した。

膜の結晶構造を、X 線回折装置 (リガク製, RU-200 型)、薄膜 X 線回折装置 (リガク製, RU-300 型) を用い、 $\omega-2\theta$ スキャン、 2θ スキャンの方法を用いて検討した。回折角度の決定には、 $\omega-2\theta$ スキャンの場合はピークトップ法、 2θ スキャンの場合には重心法を用いた。X 線回折装置を用いた計測ではよく用いられている $\omega-2\theta$ スキャンを行った。X 線出力は 50 kV, 150 mA とした。 2θ の走査範囲は 20-90 deg. であり、走査速度、及びサンプリング間隔を、1 deg., 及び 0.02 deg. に設定し $\omega-2\theta$ スキャンを行った。本条件で測定した X 線回折図形のピークから NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶配向性を検討した。一方薄膜 X 線回折装置を用いた計測では、X 線の入射角

度を基板面に対して約 1 deg. と低角度に設定し、 2θ スキャンを行った。X 線出力は 50 kV, 200 mA とした。 2θ の走査範囲は 30–120 deg. であり、走査速度、及びサンプリング間隔を、0.1 deg./min., 及び 0.01 deg. に設定し 2θ スキャンを行った。本条件で測定した X 線回折図形のピーク値の回折角度に対し Nelson-Riley 関数法[1]を適用し、NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子定数 a_0 を算出した。

CrMnPt 反強磁性膜の耐食性は、浸漬試験を実施することにより評価した。酸性側では塩化水素 (HCl) 水溶液、アルカリ性側では水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液に浸漬した。水溶液の PH (酸性度または塩基性度) 調整は PH メータを用い測定値を参照しながら行った。浸漬試験用の試料には、厚く形成した CrMnPt 反強磁性膜を用いた。はじめに、試料を約 10 mm × 40 mm の短冊状にガラス切りを用いて切り出した。次いで、CrMnPt 反強磁性膜の膜面半分を HCl 水溶液、及び NaOH 水溶液にさらされないようアピエゾンワックスで覆った。次に、その試料を PH 調節した各々の水溶液に 3 時間浸した。浸漬中はマグネチックスターラーを用い、水溶液の濃度、及び温度が均一になるよう水溶液を攪拌した。浸漬終了後試料を取り出し、超音波洗浄機を用いてエチルアルコール中で CrMnPt 反強磁性膜の半分を覆っていたアピエゾンワックスを取り除いた。アピエゾンワックスを除去後、アピエゾンワックスで覆われていたところ (CrMnPt 反強磁性膜面が保護されていたところ) と浸漬されたところとの段差を触針式表面形状測定装置 Dektak (アルバック製) を用いて測定した。最後に、浸漬していた時間と段差の関係から単位時間あたりの CrMnPt 反強磁性膜の腐食速度を算出し、CrMnPt 反強磁性膜の耐食性を評価した。

4.3 CrMnPt 反強磁性膜の研究着手に至った経緯

図 4.1 にバルクの CrMn_x 反強磁性体のネール温度 (T_N) [2] と Mn 添加量との関係を示す。 T_N は Mn 添加量を増やすと高くなり約 25 at. % 以上添加することにより約 500°C と高い温度を示している。そこで、Cr 反強磁性膜への Mn 添加を試みた。同図には、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ CrMn_x (40 nm) (組成: at. %) 積層膜の結合磁界 (H_{ex}) と Mn 添加量との関係を示してある。 NiFe/CrMn 積層膜の H_{ex} は CrMn の Mn 組成が 25 at. % 以上に増大すると観察され始め、45 at. % で約 3.8 Oe を示している。この値は、C. Tsang らが世界で初めて交換結合膜において報告[3]した $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ (20 nm) (組成: at. %) 積層膜の H_{ex} 約 25 Oe と比べると極めて小さい。したがって、この H_{ex} の値では実用化はできない。

そこで、CrMn 反強磁性膜への第 3 元素添加が結合磁界 H_{ex} に及ぼす影響を

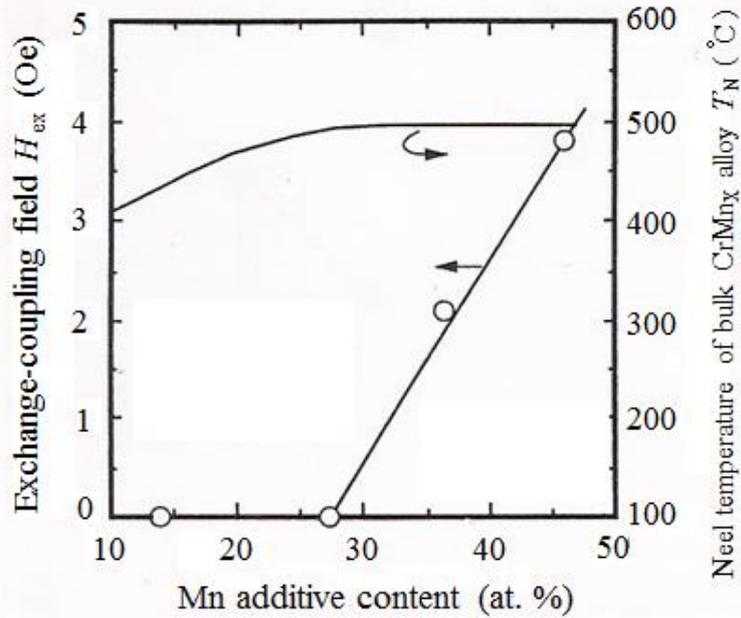


Fig. 4.1 Relationship between Neel temperature (T_N) of the bulk antiferromagnetic CrMn_x and Mn additive content. Relationship between exchange-coupling field (H_{ex}) of the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ CrMn_x (40 nm) laminated films and Mn additive content is also shown. Here, the former relationship is cited from Ref. 2.

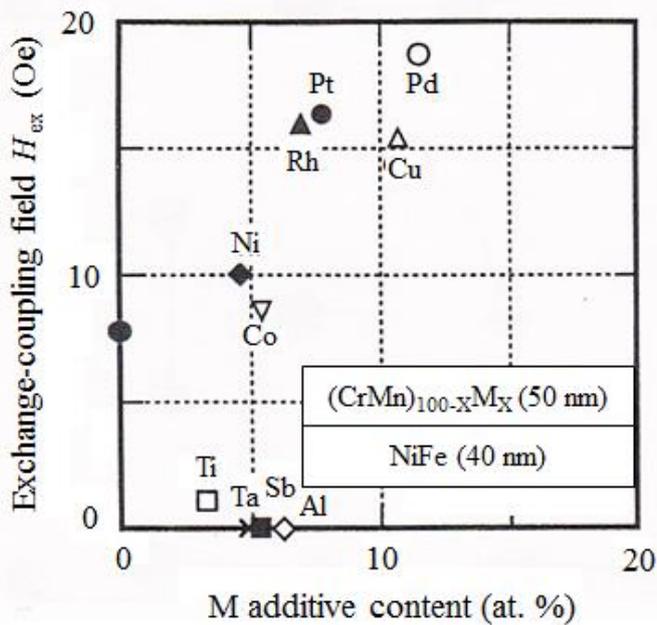


Fig. 4.2 Influence of M additive content on the exchange-coupling field (H_{ex}) for the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ $(\text{CrMn})_{100-x}\text{M}_x$ (50 nm) laminated films. The M is Al, Ti, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Sb, Ta, or Pt.

検討した。前述の H_{ex} の結果から、Mn は 50 at. % 程度添加するのが望ましいと判断し、Cr : Mn の組成を約 1 : 1 (in at. %) として検討した。10mm × 10mm × 1mm の Mn チップ、及び種々の添加物チップをターゲットボンダーを用いて Cr ターゲットに貼り付け、製膜を行った。図 4.2 に、 $Ni_{81}Fe_{19}$ (40 nm)/(Cr Mn)_{100-x} M_x (50 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %, x at. %, M : Al, Ti, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Sb, Ta, 及び Pt) 積層膜の結合磁界 (H_{ex}) に及ぼす M 添加量の影響を示す。バッチ方式のスパッタリング装置を用いて検討を行ったため、 H_{ex} の測定値に誤差が生じた。そのため、図 4.2 の H_{ex} 値においては、各々の添加元素 M において計測されている最大値を観測値として図示してある。CrMn 反強磁性膜に、Al, Ti, Sb, Ta をそれぞれ約 6, 3, 6, 5 at. % 添加すると、 H_{ex} が消失している。バルクの Cr 反強磁性体の場合、添加元素 Al, Sb は、Mn と同様にネール温度 T_N を上昇させる元素として知られているが [4, 5], CrMn 反強磁性膜にこれらの元素を添加した場合には H_{ex} を小さくさせる結果に至っている。この原因は、Al, Sb は酸素との標準生成自由エネルギーが大きく、そのため製膜中にスパッタリング室に残存している不純物ガス (H_2O , CO, CO_2 , O_2 等) により膜が酸化されて、CrMnAl 膜、CrMnSb 膜が反強磁性になっていないためと考察される。一方 CrMn 反強磁性膜に、Cu, Rh, Pd, Pt を添加した場合には、比較的大きな H_{ex} 約 16~18 Oe が示されている (Cu の場合約 16 Oe, Rh の場合約 16 Oe, Pd の場合約 18 Oe, Pt の場合約 17 Oe)。中でも、CrMnPt 反強磁性膜は、バッチ方式のスパッタリング装置を用いて製膜しているにもかかわらず、安定的に比較的大きな結合磁界 H_{ex} 約 17 Oe が示されている。

CrMnPt は、既知の材料には無いため、新しい反強磁性材料に対応する。 $NiFe$ (40 nm)/CrMnPt (50 nm) 積層膜で計測された H_{ex} 約 17 Oe という値は、C. Tsang らが報告 [3] した $Ni_{81}Fe_{19}$ (40 nm)/ $Fe_{50}Mn_{50}$ (20 nm) 積層膜の H_{ex} 約 25 Oe と比較すると小さい。しかしながら、不純物 (前述の H_2O , CO, CO_2 , O_2 等の不純物ガス) 混入の要因が多いバッチ方式のスパッタリング装置で作製しているにもかかわらず比較的大きな H_{ex} 約 17 Oe が安定的に計測されているという前述の実験結果は、不純物混入の低減が図れているロードロック方式のスパッタリング装置で作製すれば、更に H_{ex} を大きくできることを示唆している。そこで、以下、ロードロック方式のスパッタリング装置を用い CrMnPt 反強磁性膜のスピンバルブ型 GMR ヘッドへの応用の可能性を検討した。

4.4 CrMnPt 反強磁性膜の耐食性

最初に、CrMnPt 反強磁性膜が 4.1 節(1)記載の条件 (高耐食性) を満たすことの可能性の検討を行うと共に CrMnPt 反強磁性膜の耐食性に関わる検討結

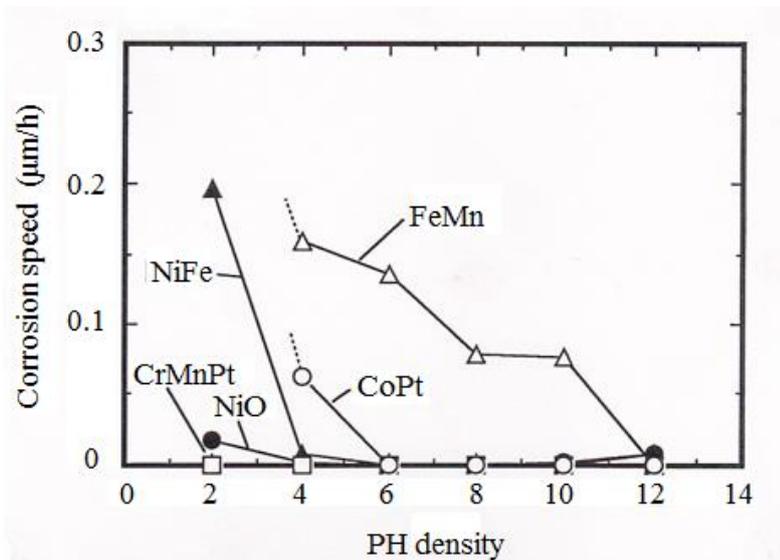


Fig. 4.3 Relationship between corrosion speed of antiferromagnetic $(\text{CrMn})_{90}\text{Pt}_{10}$, NiO, FeMn films, soft-magnetic NiFe film, hard-magnetic CoPt film and PH density of HCl water solution (acid side) and that of NaOH water solution (alkaline side) .

果の詳細を述べる。

耐食性の実験では、ロードロック方式のスputタリング装置で製膜した Cr MnPt 膜試料を使用した。

図 4.3 に、 $(\text{CrMn})_{90}\text{Pt}_{10}$ (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %) 反強磁性膜の腐食速度と HCl 水溶液 (酸性側), 及び NaOH 水溶液 (アルカリ性側) の PH 濃度との関係を示す。比較試料として用いた NiO 反強磁性膜, FeMn 反強磁性膜, NiFe 軟磁性膜, 及び CoPt 硬磁性膜の測定結果も併せて示してある。CrMnPt 反強磁性膜は既知の反強磁性膜である NiO 反強磁性膜, FeMn 反強磁性膜と比べ、酸性側, アルカリ性側共に腐食速度が遅く, CrMnPt 反強磁性膜は、耐食性に優れていることが分かる。Cr を約 50 at. % 含んでいることが、耐食性に優れている理由と考察される。

以上の検討から, CrMnPt 反強磁性膜は, 酸性側, アルカリ性側双方共に腐食速度が遅く, 耐食性に優れている。この結果は, 4.1 節(1)記載の条件 (高耐食性) を満たす。また, 耐食性に優れている理由は, Cr を約 50 at. % 含んでいるためと考察される。

4.5 NiFe/CrMnPt 積層膜の製膜条件と結合磁界, ブロッキング温度との関係

4.3 節の CrMn 系反強磁性膜の製膜は, 実用化向け反強磁性膜の探索を目的

としているため、スループットの良いバッチ方式のスパッタリング装置で実施している。バッチ方式のスパッタリング装置では大気雰囲気から直接真空雰囲気にしており、かつ製膜開始までの真空引きの時間が短い。このため、スパッタリング室の脱ガスが不十分であり、到達真空度もあまり高くない (2×10^{-6} Torr)。したがって、バッチ方式のスパッタリング装置では、スパッタリング室に比較的多量の不純物ガス (H_2O , CO , CO_2 , O_2 等) が残存している。これらの不純物ガスが混入された状態で製膜が行われた場合には、不純物ガスにより強磁性膜/反強磁性膜の界面が酸化されることが考えられ、結合磁界 (H_{ex}) を低下させる要因となる。一方ロードロック方式のスパッタリング装置では、スパッタリング室を常時真空状態に保持しているため、スパッタリング室の不純物ガスの低減が図れており到達真空度も高い (4×10^{-7} Torr 以下)。したがって、ロードロック方式のスパッタリング装置で製膜を行えば、バッチ方式のスパッタリング装置で製膜を行った場合と比べ、より大きな結合磁界 H_{ex} が得られる可能性が高い。そこで、ロードロック方式のスパッタリング装置を用い CrMnPt 反強磁性膜の製膜条件が交換結合特性に及ぼす影響を検討した。

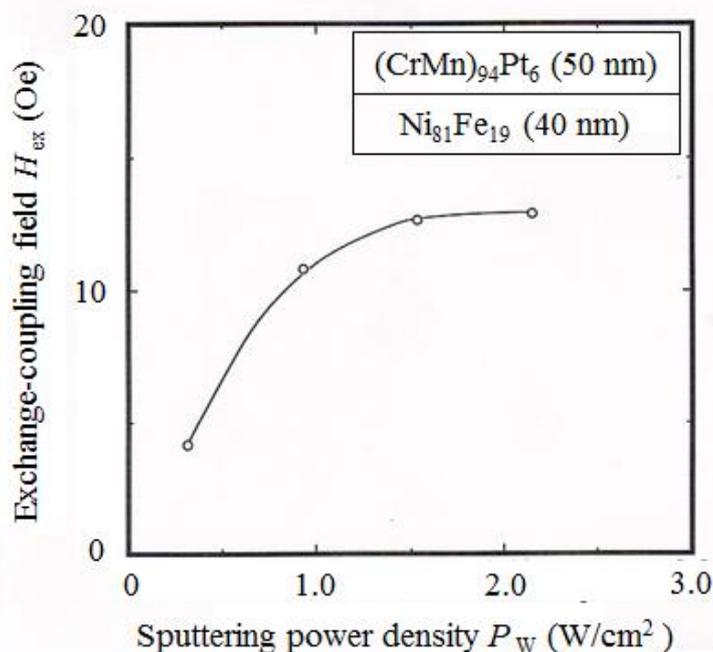


Fig. 4.4 Relationship between exchange-coupling field (H_{ex}) of the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ $(\text{CrMn})_{94}\text{Pt}_6$ (50 nm) laminated films and sputtering power density (P_w) density during the antiferromagnetic $(\text{CrMn})_{94}\text{Pt}_6$ film being sputter-deposited.

図 4.4 に、Pt 濃度が 6 at. % である $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ $(\text{CrMn})_{94}\text{Pt}_6$ (50 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %) 積層膜の結合磁界 (H_{ex}) と CrMnPt 反強磁性膜製膜時のスパッタリングパワー密度 (P_{W}) との関係を示す。ここでは、Ar ガス圧 (P_{Ar}) を 1×10^{-3} Torr に固定し検討している。また、CrMnPt 反強磁性膜厚を 50 nm とその膜厚を厚くして検討している理由は、 H_{ex} 、及びブロッキング温度 (T_{B}) が、30 nm 以上で安定になるためである (4.9 節)。 H_{ex} は、 P_{W} を大きくするにしたがって大きくなり、約 1.54 W/cm^2 以上で一定となって約 12 Oe を示している。図 4.5 は、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ $(\text{CrMn})_{94}\text{Pt}_6$ (50 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %) 積層膜の結合磁界 H_{ex} と測定温度との関係である。CrMnPt 反強磁性膜形成時のスパッタリングパワー密度 P_{W} を変えて計測された各々の測定温度での H_{ex} の測定結果を示してある。図 4.5 に示すように、 H_{ex} は、測定温度に対して直線状に小さくなりブロッキング温度 T_{B} で消失している[*2]。 T_{B} も、 P_{W} を大きくするにしたがって高くなっており、約 1.54 W/cm^2 で約 300°C を示している。

以上のように、大きな結合磁界 H_{ex} 、高ブロッキング温度 T_{B} を得るためには、CrMnPt 反強磁性膜形成時のスパッタリングパワー密度 P_{W} は大きい方がよい。スパッタリングパワー密度 P_{W} を大きくすると製膜速度が速くなることから、製膜速度は速い方がよいことが分かる。製膜速度が速い方がよい理由は、スパッタリング室に残存している不純物ガス (H_2O , CO , CO_2 , O_2 等) の混

*2ブロッキング温度は、第3章記載のマイクロカー効果装置を用いて測定している。この装置に設置した加熱用サンプルホルダーの昇温可能温度は 250°C である。 NiFe/CrMnPt 積層膜の結合磁界は、測定温度に対し直線状に小さくなるが (図 4.5, 4.8), 昇温可能温度である 250°C では結合磁界が消失していない試料があり、それらの試料についてはブロッキング温度を決められない。そこで、本章のマイクロカー効果装置を用いたブロッキング温度の測定に限り、 250°C で結合磁界が消失していなかった試料については、室温～ 250°C まで直線状に小さくなっていた結合磁界に関わる実験データを、結合磁界が消失する温度まで外挿し、ブロッキング温度を決めている。結合磁界が測定温度に対して直線状に小さくなっていて、かつブロッキング温度が上述のサンプルホルダーの昇温可能温度 (250°C) 以下である NiFe/FeMn 積層膜 ($T_{\text{B}} \doteq 155^\circ\text{C}$, T_{B} : ブロッキング温度), NiO/NiFe 積層膜 ($T_{\text{B}} \doteq 230^\circ\text{C}$), NiFe/MnRh 積層膜 ($T_{\text{B}} \doteq 240^\circ\text{C}$), 及び NiFe/MnIr 積層膜 ($T_{\text{B}} \doteq 250^\circ\text{C}$) においては、結合磁界はブロッキング温度まで直線状に小さくなっていたことを確認済みであり、上述の外挿法を適用したブロッキング温度の決定には問題は無いものと考えられる。

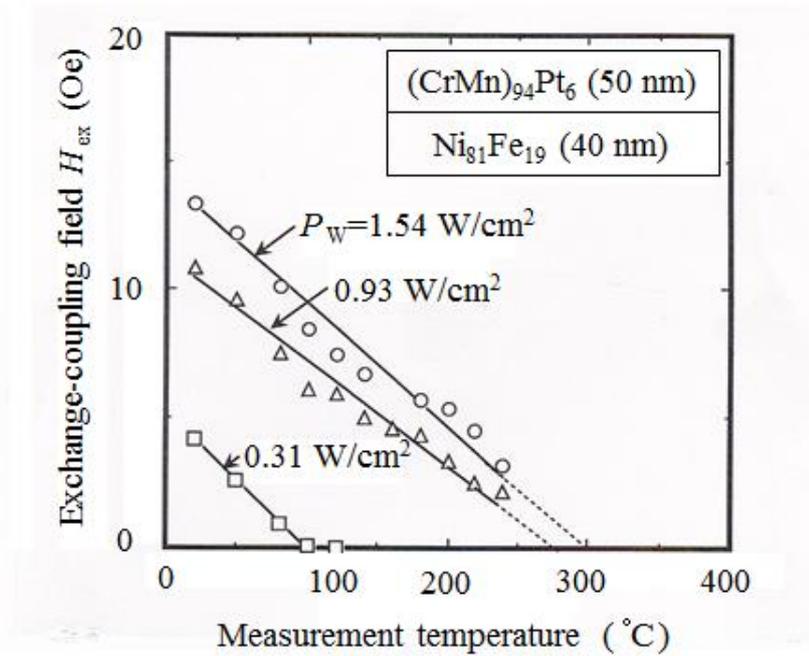


Fig. 4.5 Relationship between exchange-coupling field (H_{ex}) of the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ $(\text{CrMn})_{94}\text{Pt}_6$ (50 nm) laminated films and measurement temperature when sputtering power density (P_w) during the antiferromagnetic $(\text{CrMn})_{94}\text{Pt}_6$ film being sputter-deposited is changed.

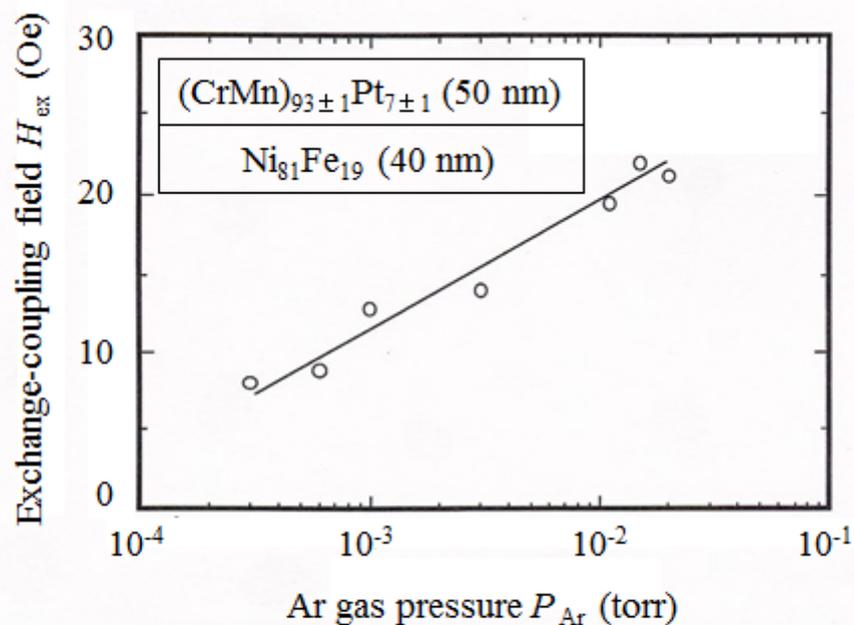


Fig. 4.6 Relationship between exchange-coupling field (H_{ex}) of the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ $(\text{CrMn})_{93\pm 1}\text{Pt}_{7\pm 1}$ (50 nm) laminated films and Ar gas pressure (P_{Ar}) during the antiferromagnetic $(\text{CrMn})_{93\pm 1}\text{Pt}_{7\pm 1}$ film being sputter-deposited.

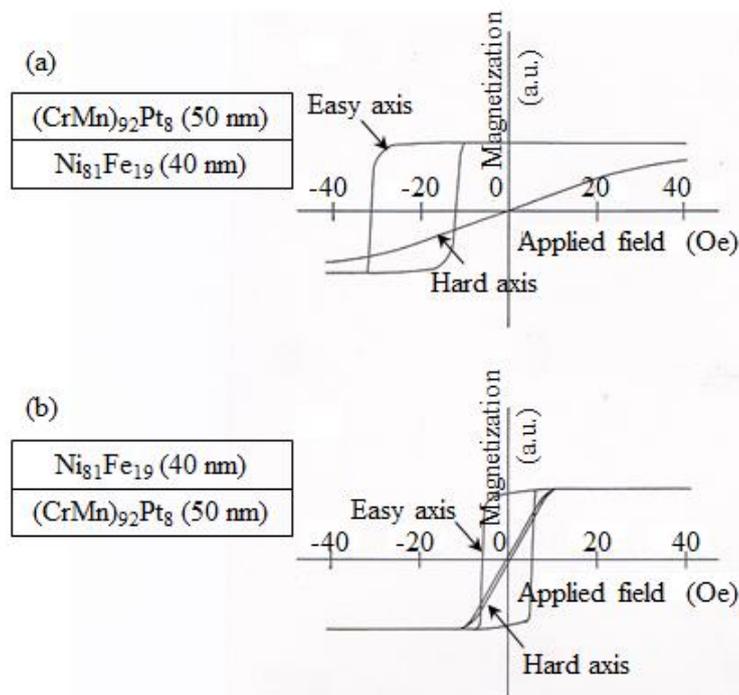


Fig. 4.7 Magnetization curves of (a) the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(40 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{92}\text{Pt}_8(50 \text{ nm})$ laminated films with the exchange-coupling and (b) the $(\text{CrMn})_{92}\text{Pt}_8(50 \text{ nm})/\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(40 \text{ nm})$ laminated films with the non-exchange-coupling.

入を少なく抑えられるためと考察される。

CrMnPt 反強磁性膜形成時のスパッタリングパワー密度 P_W は大きい方が良いことが分かったので、次に、CrMnPt 反強磁性膜形成時の Ar ガス圧 P_{Ar} について検討した。図 4.6 に、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(40 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{93\pm 1}\text{Pt}_{7\pm 1}(50 \text{ nm})$ (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %) 積層膜の結合磁界 H_{ex} と CrMnPt 反強磁性膜形成時の Ar ガス圧 P_{Ar} との関係を示す。Pt 濃度が 6~8 at. % と変動しているのは、Pt チップのスパッタリング効率が P_{Ar} により変動するためと考察される。ここでの P_W は、図 4.5 で大きな H_{ex} 、高い T_B が示されている 1.54 W/cm^2 に固定して検討している。 H_{ex} は、 P_{Ar} が高くなるにしたがって大きくなっており、 $15 \times 10^{-3} \text{ torr}$ で約 22 Oe という値が得られている。図 4.7 (a) に、結合磁界 H_{ex} 約 22 Oe が得られている $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(40 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{92}\text{Pt}_8(50 \text{ nm})$ (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %) 積層膜の磁化曲線を示す。 $\text{NiFe}(40 \text{ nm})/\text{CrMnPt}(50 \text{ nm})$ 積層膜の磁化容易軸方向に磁場を印加して測定した磁化曲線は、負の印加磁場方向に平行移動している。容易軸保磁力 (H_{ce}) は約 8 Oe と比較的小さく、困難軸保磁力 (H_{ch}) もほぼ零であり、良好な交換結合特性を示している。同図(b)には、CrMn

Pt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との層構成を逆転させた $(\text{CrMn})_{93\pm 1}\text{Pt}_8$ (50 nm)/ $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %) 積層膜の磁化曲線を併せ示してある。磁化容易軸方向の磁化曲線の印加磁場方向への移動はなく、 $H_{\text{ex}} \doteq 0$ Oe である。したがって、CrMnPt 反強磁性膜は NiFe 強磁性膜上に形成したときのみ比較的大きな H_{ex} が得られることが分かる。図 4.8 に、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ $(\text{CrMn})_{93\pm 1}\text{Pt}_{7\pm 1}$ (50 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %) 積層膜のブロッキング温度 T_B と CrMnPt 反強磁性膜形成時の Ar ガス圧 P_{Ar} との関係を示す。 T_B も、 P_{Ar} を高くするにしたがって高くなり、 15×10^{-3} Torr で約 380°C と高 T_B を示している。

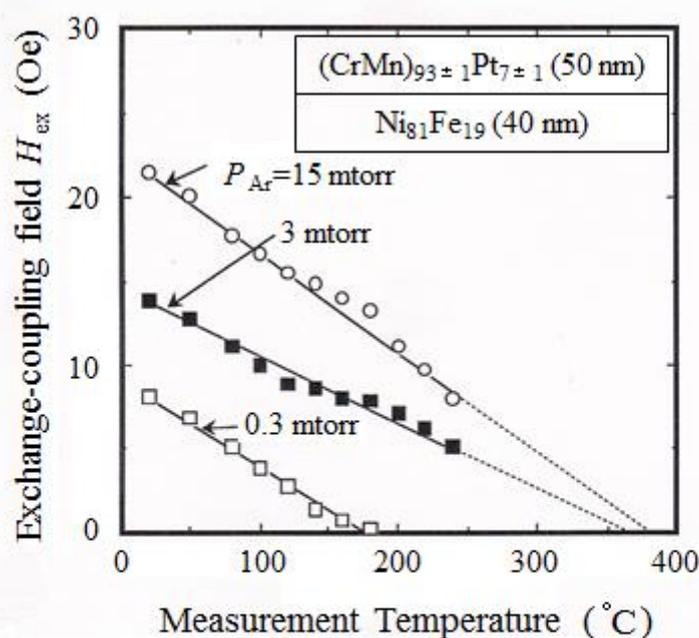


Fig. 4.8 Relationship between blocking temperature (T_B) of the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ $(\text{CrMn})_{93\pm 1}\text{Pt}_{7\pm 1}$ (50 nm) laminated films and Ar gas pressure (P_{Ar}) during antiferromagnetic $(\text{CrMn})_{93\pm 1}\text{Pt}_{7\pm 1}$ film being sputter-deposited.

以上のように、大きな結合磁界 H_{ex} 、高ブロッキング温度 T_B を得るためには、CrMnPt 反強磁性膜形成時の Ar ガス圧 P_{Ar} は高い方がよい。

高 P_{Ar} がよい理由は、製膜時の P_{Ar} が高くなると CrMnPt 反強磁性膜を構成する結晶格子の歪 (格子歪) に影響を与えるが、この格子歪が大きな結合磁界 H_{ex} 、高いブロッキング温度 T_B に関連していることが推測される。

詳細は、第 7 章の 7.5 節、及び 7.6 節で後述するが、Co/CrMnPt 積層膜の交換結合特性と CrMnPt 結晶格子の格子歪に対応する交換歪との間には密接な関係がある [6-8]。ここで、交換歪とは、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜

は CrMnPt(110)配向を有しているが (第 7 章 7.4 節), CrMnPt(110)面間に働くクーロン引力起因で生じる格子歪のことを指す (第 7 章 7.6 節)。交換歪の方向は CrMnPt [110]方向 (面直方向) であり, この方向に自発歪 (圧縮歪) が生じる。そして, 交換歪の増大に依存して交換結合特性が向上する[7]。 P_{Ar} が高い条件 (15×10^{-3} Torr) で製膜した場合, CrMnPt 結晶粒界の幅が広がっていることを確認済みであり, この粒界の幅を利用して, 前述の方向の交換歪が生じやすく, 大きな H_{ex} を得やすい[7]。一方 P_{Ar} が低い条件 (0.6×10^{-3} Torr) で製膜した場合, CrMnPt 結晶粒は結晶粒界が見えないほど緻密であることを確認済みであり, 前述の方向の交換歪が生じにくくなって, 大きな H_{ex} が得難くなる[7]。以上は, Co/CrMnPt 積層膜で確認されている現象であるが[8], NiFe/CrMnPt 積層膜においても, このような現象が少なからずあり, CrMnPt 膜形成時の Ar ガス圧 P_{Ar} は高い方がよいという結果に至っていると考察される。

以上の検討から, NiFe/CrMnPt 積層膜で大きな結合磁界 H_{ex} , 及び高ブロッキング温度 T_B を得るためには, CrMnPt 反強磁性膜は速い製膜速度, 高い Ar ガス圧 P_{Ar} で形成することが重要である。本研究の検討範囲内で良好な交換結合特性を得るため効果的な CrMnPt 反強磁性膜の製膜条件であるスパッタリングパワー密度 $P_W \doteq 1.54$ W/cm², Ar ガス圧 $P_{Ar} \doteq 15 \times 10^{-3}$ Torr で形成した場合は, 比較的大きな結合磁界 $H_{ex} \doteq 22$ Oe (NiFe 膜厚 40 nm のとき), 高ブロッキング温度 $T_B \doteq 380^\circ\text{C}$ が示されている。

4.6 NiFe/CrMnPt 積層膜における CrMnPt 膜の結晶構造

本節に限り, 分かり易く説明するため, これまで CrMnPt 反強磁性膜と呼んでいた膜を CrMnPt 膜と呼ぶことにする。

(CrMn)₉₂Pt₈膜を 15×10^{-3} Torr と高 Ar ガス圧で形成した Ni₈₁Fe₁₉ (40 nm)/(CrMn)₉₂Pt₈ (50 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)積層膜について X 線回折装置を用いて $\omega - 2\theta$ スキャンを行ったところ, $2\theta = 44$ deg. 付近に CrMnPt (110) 回折ピークのみが観測された。なお, CrMnPt(110)回折ピークは NiFe (111)回折ピークを含んでいた。

そこで, 薄膜 X 線回折装置を用いて 2θ スキャンを行い, NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 膜の結晶構造を検討した。図 4.9 (a)に, Ni₈₁Fe₁₉ (20 nm)/(CrMn)₉₂Pt₈ (100 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)積層膜において 2θ スキャンを実施し計測された X 線回折図形を示す。CrMnPt 膜厚を 100 nm と NiFe 強磁性膜厚である 20 nm と比べ厚く形成している理由は, CrMnPt 膜の回折ピーク位置を正確に検出するためである。図 4.9 (a)からは, NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 膜は bcc (Body-centered cubic) の結晶構造を有する CrMnPt 反強磁性相で構成されていることが分かる。同図では, この反強磁性相を α 相と呼び各ピークの指

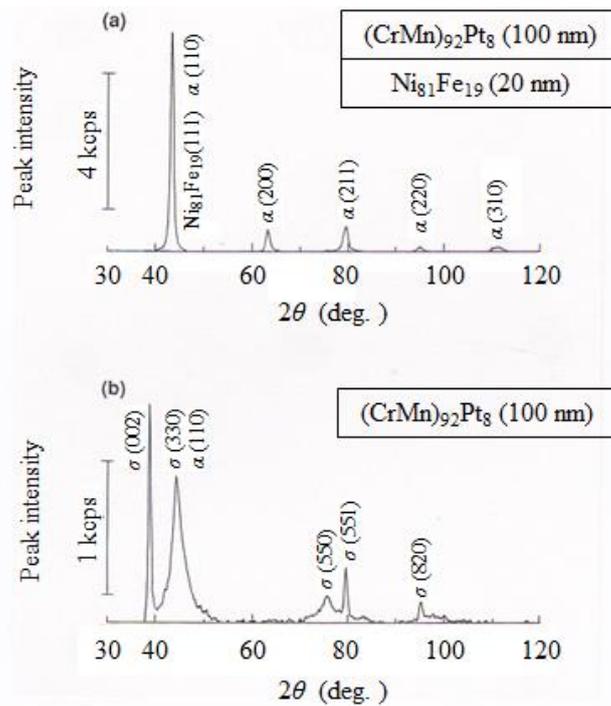


Fig. 4.9 XRD profiles of 2θ scan measured by using thin film XRD (TF-XRD) apparatus for (a) the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (20 nm)/ $(\text{CrMn})_{92}\text{Pt}_8$ (100 nm) laminated films with the exchange-coupling and (b) the single-layered $(\text{CrMn})_{92}\text{Pt}_8$ (100 nm) film.

数付けを行ってある。一方、図 4.9 (b)は、ガラス基板上に製膜した $(\text{CrMn})_{92}\text{Pt}_8$ (100 nm) (Cr : Mn=1 : 1 in at. %)膜において 2θ スキャンを実施し計測された X 線回折図形を示す。図 4.9 (b)からは、ガラス基板上の CrMnPt 膜は主として bct (Body-centered-tetragonal) 構造を有する CrMn_3 非磁性相で構成されていることが分かる。同図では、この非磁性相を σ 相と呼び各ピークの指数付けを行ってある。 $\sigma(330)$ 回折ピーク位置と $\alpha(110)$ 回折ピーク位置とが重なっていることから、 α 相の存在の可能性はあるが他の α 相の回折ピークが検出されていないことからその存在はわずかであると考えられる。したがって、4.5 節の図 4.7 において CrMnPt 膜と NiFe 強磁性膜との層構成を逆転させた CrMnPt/NiFe 積層膜で結合磁界 (H_{ex}) が得られず、NiFe/CrMnPt 積層膜で比較的大きな H_{ex} が得られている理由は、CrMnPt 膜が NiFe 強磁性膜上で反強磁性相になっているためと考察される。また、CrMnPt 膜が bcc の結晶構造を有していることから、前述の NiFe/CrMnPt 積層膜の $\omega-2\theta$ スキャンにおいて CrMnPt(110)回折ピークしか観測されなかった理由は、bcc 構造を有する CrMnPt 膜の CrMnPt(110)面が fcc (Face-centered-cubic) 構造を有する NiFe 強磁性膜の NiFe(111)面上にエピタキシャル成長しているためである。

以上の検討から、NiFe 強磁性膜上に CrMnPt 膜を形成した NiFe/CrMnPt 積層膜で比較的大きな結合磁界 H_{ex} , 及び高ブロッキング温度 T_B が示されている理由は、CrMnPt 膜が fcc 構造を有する NiFe 強磁性膜上で反強磁性相である bcc 構造を有し、かつエピタキシャル成長するためと考察される。

4.7 CrMnPt 反強磁性膜の Pt 組成の検討

本節では、Pt 濃度が交換結合特性に及ぼす影響を検討し、次いで効果的な Pt 濃度を有する NiFe/CrMnPt 積層膜が 4.1 節(2)記載の条件 [一方向性磁気異方性エネルギー一定数 (K_e) ≥ 0.10 erg/cm²], 及び 4.1 節(3)記載の条件 [高ブロッキング温度 (T_B) $\geq 250^\circ\text{C}$] を満たすことの可能性、NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜が 4.1 節(4)記載の条件 (高比抵抗) を満たすことの可能性の検討を行う。

4.5 節では、CrMnPt 反強磁性膜を大きなスパッタリングパワー密度 (P_W) 約 1.54 W/cm², 高い Ar ガス圧 (P_{Ar}) 約 15×10^{-3} Torr で形成することにより、比較的大きな結合磁界 (H_{ex}) 約 22 Oe (NiFe 膜厚 40 nm のとき), 及び高ブロッキング温度 (T_B) 約 380°C が示されている。したがって、CrMnPt 反強磁性膜を上述の良好な交換結合特性を得るため効果的なスパッタリングパワー密度 P_W である約 1.54 W/cm², 及び Ar ガス圧 P_{Ar} である約 15×10^{-3} Torr で形成し、この製膜条件下で同特性を得るため Pt 濃度を効果的な濃度にする事ができれば、更に大きな H_{ex} , 及び高い T_B が得られる可能性がある。そこで、CrMnPt 反強磁性膜の製膜時のスパッタリングパワー密度 P_W , Ar ガス圧 P_{Ar} を、それぞれ約 1.54 W/cm², 及び 15×10^{-3} Torr に固定し、CrMnPt 反強磁性膜の Pt 濃度が交換結合特性に及ぼす影響を検討した。

図 4.10 は、Ni₈₁Fe₁₉ (40 nm)/(CrMn)_{100-x}Pt_x (50 nm) (Cr:Mn=1:1 in at. %, $x=0\sim 15.1$ at. %)積層膜の結合磁界 H_{ex} , 及びブロッキング温度 T_B の CrMnPt 反強磁性膜の Pt 濃度依存性である。 H_{ex} は、Pt 濃度が増えるにしたがって大きくなり、約 $5\sim 8$ at. %で約 22 Oe を示し、さらに Pt 濃度が増えると小さくなっている。 T_B も、Pt 濃度が増えるにしたがって高くなり、約 $5\sim 8$ at. %で約 380°C を示し、さらに Pt 濃度が増えると低くなっている。したがって、大きな H_{ex} , 及び高い T_B を得るための CrMnPt 反強磁性膜の効果的な Pt 濃度は、約 $5\sim 8$ at. %である。しかしながら、本方法では本節の目的である $H_{ex} \cong 22$ Oe, $T_B \cong 380^\circ\text{C}$ を上回る交換結合特性を得ることができていない。これは、4.5 節で検討した CrMnPt 反強磁性膜の Pt 濃度約 8 at. %が、良好な交換結合特性を得るため効果的な Pt 濃度の範囲内 (約 $5\sim 8$ at. %) にあったことによるものと解釈する。交換結合特性の向上化対策の一つに CrMn 合金に Pt 以外の他の添加元素 M (M : Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au) の検

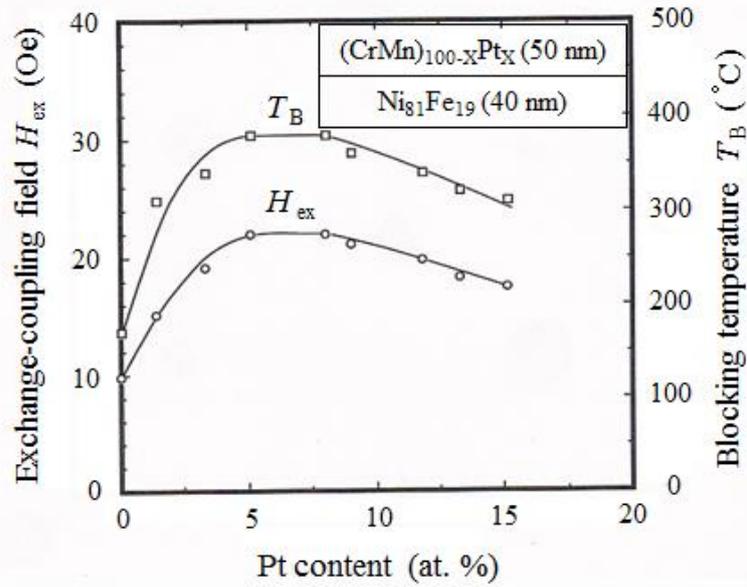


Fig. 4.10 Pt content dependences of exchange-coupling field (H_{ex}) and blocking temperature (T_B) measured for the $Ni_{81}Fe_{19}(40\text{ nm})/(CrMn)_{100-x}Pt_x(50\text{ nm})$ laminated films for the Pt composition (x) range of 0-15.1 at. %.

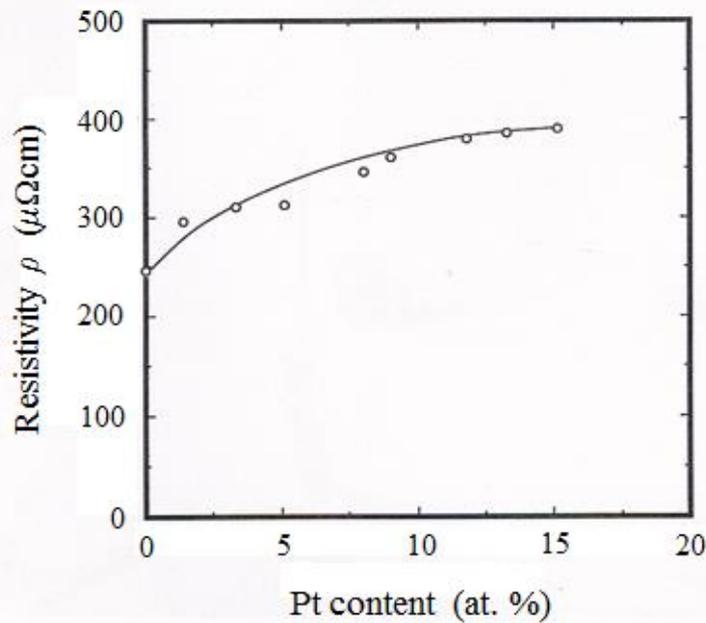


Fig. 4.11 Pt content dependence of resistivity (ρ) for the antiferromagnetic $(CrMn)_{100-x}Pt_x(100\text{ nm})$ film sputter-deposited on the ferromagnetic $Ni_{81}Fe_{19}(20\text{ nm})$ film. The Pt composition, x, is varied from 0 to 15.1 at. %.

討がある[9]。これらの添加元素 M が交換結合特性に及ぼす影響についての詳細は、第 5 章で検討する。

図 4.11 は、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (20 nm) 強磁性膜上に形成した $(\text{CrMn})_{100-x}\text{Pt}_x$ (100 nm) ($\text{Cr} : \text{Mn} = 1 : 1$ in at. %, $x = 0 \sim 15.1$ at. %) 反強磁性膜の比抵抗 (ρ) の Pt 濃度依存性である。CrMnPt 反強磁性膜を 100 nm と厚く形成している理由は、 ρ を正確に測定するため、CrMnPt 反強磁性膜厚を NiFe 強磁性膜厚に対して厚くする必要があったためである。本検討の測定では、NiFe (20 nm)/CrMnPt (100 nm) 積層膜の ρ の測定値から NiFe 強磁性膜の ρ を $26 \mu\Omega\text{cm}$ と仮定し [10]、CrMnPt 反強磁性膜の ρ を算出してある。図 4.11 を見ると、CrMnPt 反強磁性膜の ρ は、バルクの CrMn 合金の約 $120 \mu\Omega\text{cm}$ と比較すると [11]、高いことが分かる。また、 ρ は、Pt 濃度が増えるにしたがって単調に高くなっている。大きな H_{ex} 、及び高い T_{B} が得られている Pt 濃度が約 5~8 at. % の場合には (図 4.10)、CrMnPt 反強磁性膜の ρ は約 $350 \mu\Omega\text{cm}$ と高い比抵抗を有していることが分かる。CrMnPt 反強磁性膜が高い ρ を示す理由は、CrMnPt 反強磁性膜の Pt が Mn 原子の磁気モーメントを局在化させているため、このことにより電気伝導に伴う電子が強く散乱されやすくなったためと推測される [12]。

以上の検討から、大きい結合磁界 H_{ex} 、及び高ブロッキング温度 T_{B} を得るための CrMnPt 反強磁性膜の効果的な Pt 濃度は約 5~8 at. % である。その CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合膜は、比較的大きな H_{ex} 約 22 Oe (NiFe 膜厚 40 nm のとき)、高 T_{B} 約 380°C を示し、かつ NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は高比抵抗 ρ 約 $350 \mu\Omega\text{cm}$ を示す。 T_{B} 約 380°C 、 ρ 約 $350 \mu\Omega\text{cm}$ は、4.1 節(3)記載の条件 ($T_{\text{B}} \geq 250^{\circ}\text{C}$)、4.1 節(4)記載の条件 (高比抵抗) を満たす。しかしながら、NiFe/CrMnPt 積層膜の $H_{\text{ex}} \doteq 22$ Oe を一方向性磁気異方性エネルギー一定数 (K_{e}) に換算すると約 0.07 erg/cm^2 であり、4.1 節(2)に記載してある要求特性 ($K_{\text{e}} \geq 0.10 \text{ erg/cm}^2$) に達していない。CrMnPt 反強磁性膜の実用化のためには、 H_{ex} (K_{e}) を更に大きくすることが必要であり、この課題に対する対応を第 5 章と第 6 章で検討する。

4.8 CrMnPt 反強磁性膜中の Pt の役割、及び NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性と Mn 最隣接原子間距離の関係

MnPd, MnPt 等の Mn 系局在型反強磁性体の Pd, Pt 等の貴金属元素は、Mn 原子の磁気モーメントを局在化させることが知られている [12]。したがって、CrMnPt 反強磁性膜の Pt も Mn 原子の磁気モーメントを局在化させている可能性がある。そこで、本節では CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離 ($d'_{\text{Mn-Mn}}$) とブロッキング温度 (T_{B}) の関係を、Mn 系局在型反強磁性

体における Mn 原子間距離 ($d_{\text{Mn-Mn}}$) と Mn 原子間交換相互作用定数 (J) の関係[12]と対比するため、これら 2 つの関係を同一の図に示し、両者の関係を検討することにより、CrMnPt 反強磁性膜の Pt の磁気的な役割を考察する。更に、Pt 濃度が約 5~8 at. % である NiFe/CrMnPt 積層膜で大きな結合磁界 (H_{ex})、及び高いブロッキング温度 (T_B) が示されている理由を考察する。

ここで、 T_B は、図 4.10 でその結果が分かっており、Mn 系局在型反強磁性体における $d_{\text{Mn-Mn}}$ と Mn 原子間交換相互作用定数 J との関係も遠藤、石川著の文献[12]から分かっているが、CrMnPt 反強磁性膜における Mn 最隣接原子間距離 $d'_{\text{Mn-Mn}}$ が分かっている。CrMnPt 反強磁性膜の $d'_{\text{Mn-Mn}}$ を算出するためには CrMnPt 反強磁性膜の格子定数 (a_0) を算出する必要がある。そこでまず薄膜 X 線回折装置を用いて 2θ スキャンを行い CrMnPt 反強磁性膜が bcc 構造を有していることを確認し、次いで Nelson-Riley 関数法を適用して CrMnPt 反強磁性膜の a_0 を算出した。

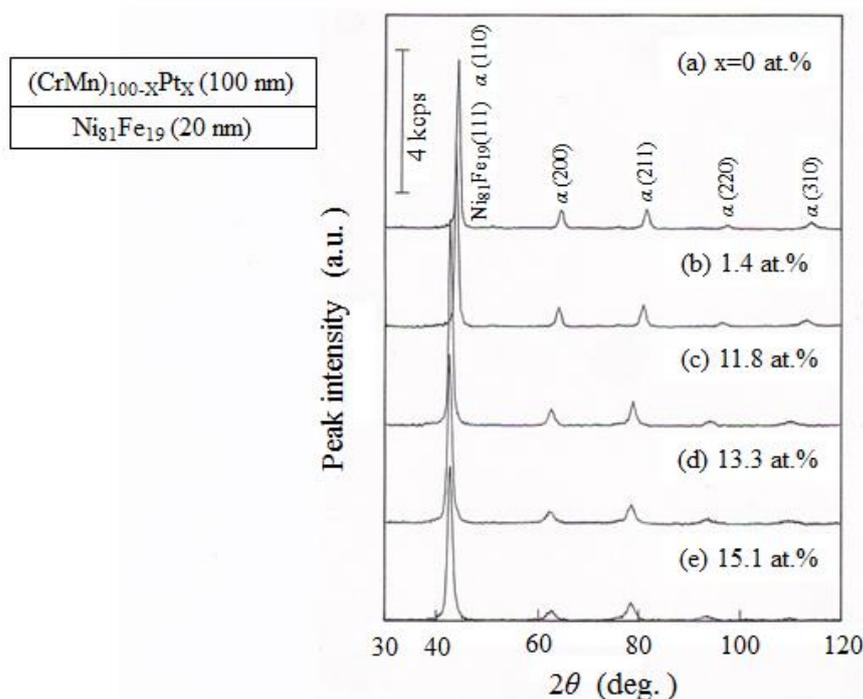


Fig. 4.12 XRD profiles of 2θ scan measured by using thin film XRD (TF-XRD) apparatus for the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(20 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{100-x}\text{Pt}_x (100 \text{ nm})$ laminated films with the exchange-coupling. The Pt composition, x , is varied from 0 to 15.1 at. %.

図 4.12 に、Pt 濃度 x を 0~15.1 at. % と変化させた $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19} (20 \text{ nm})/(\text{Cr}$

$(\text{Mn})_{100-x}\text{Pt}_x$ (100 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %, $x=0\sim 15.1$ at. %)積層膜において薄膜 X 線回折装置を用い 2θ スキャンを実施し計測された X 線回折図形を示す。ここで、CrMnPt 反強磁性膜厚を 100 nm と NiFe 強磁性膜厚の 20 nm に対し厚く形成している理由は、CrMnPt 反強磁性膜の回折ピーク位置を正確に測定するためである。図 4.12 (a), (b), (c), (d), 及び(e)は、それぞれ、 $x=0, 1.4, 11.8, 13.3$, 及び 15.1 at.%と変化させたときの X 線回折図形であるが、 x が $0\sim 15.1$ at. %の範囲では、CrMnPt 反強磁性膜は図 4.9 (a)の $x=8$ at. %の膜と同じ bcc (Body-centered-cubic) 構造 (反強磁性相) を有しており、他の相は検出されていないことが分かる。図示していないが、 $x=5$ at. %の膜も同じ bcc 構造 (反強磁性相) を有しており、他の相は検出されていないことを確認済である。

NiFe 強磁性膜上に形成した CrMnPt 反強磁性膜は、Pt 濃度を $0\sim 15.1$ at. %と変化させても、bcc 構造を有していることが確認できたため、次に、図 4.12 (a), (b), (c), (d), (e), 及び図 4.9 (a), 及び $x=5$ at. %の X 線回折図形のピーク値の回折角度に対し、Nelson-Riley 関数法を適用し[1], Pt 濃度が $0\sim 15.1$ at. %である CrMnPt 反強磁性膜の格子定数 a_0 を算出した。

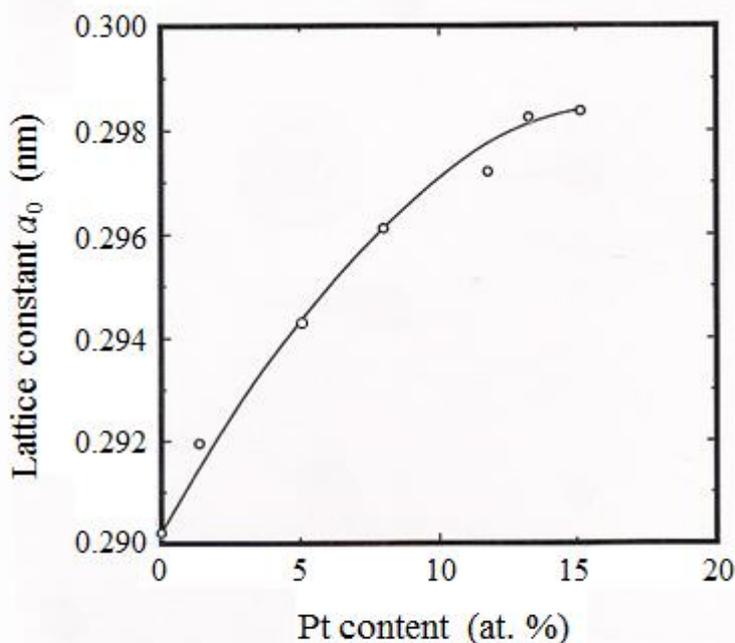


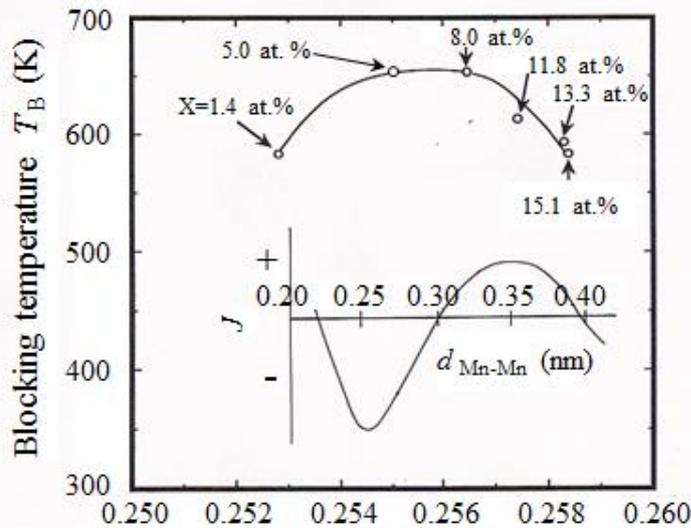
Fig. 4.13 Pt content dependence of lattice constant (a_0) for the antiferromagnetic $(\text{CrMn})_{100-x}\text{Pt}_x$ (100 nm) film sputter-deposited on the ferromagnetic $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (20 nm) film. The Pt composition, x , is varied from 0 to 15.1 at. %.

図 4.13 に $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (20 nm) 強磁性膜上に形成した $(\text{CrMn})_{100-x}\text{Pt}_x$ (100 nm) ($\text{Cr} : \text{Mn} = 1 : 1$ in at. %, $x = 0 \sim 15.1$ at. %) 反強磁性膜の格子定数 a_0 の Pt 濃度依存性を示す。CrMnPt 反強磁性膜の a_0 は Pt 濃度の増大に伴い単調に伸張している。Pt 濃度を $0 \sim 15.1$ at. % と変化させても CrMnPt 反強磁性膜は反強磁性相 (α 相) 単相であることが分かっているため (図 4.9, 図 4.12), CrMnPt 反強磁性膜の a_0 の Pt 濃度増大に伴う伸長は, 原子半径の大きな Pt (Pt の原子半径: 0.139 nm) が CrMn に固溶していることによる (Cr の原子半径: 0.127 nm, Mn の原子半径: 0.126 nm)。

図 4.13 に示されている CrMnPt 反強磁性膜の格子定数 a_0 を用いることにより, CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離 $d'_{\text{Mn-Mn}}$ を算出することができる。

図 4.14 に算出された $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (20 nm)/ $(\text{CrMn})_{100-x}\text{Pt}_x$ (100 nm) ($\text{Cr} : \text{Mn} = 1 : 1$ in at. %, $x = 1.4 \sim 15.1$ at. %) 積層膜における CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離 $d'_{\text{Mn-Mn}}$ とその $d'_{\text{Mn-Mn}}$ に対応し図 4.10 に示されている NiFe/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度 T_B との関係を示す。縦軸の T_B を絶対温度 K で示している理由は, ブロッキング温度 T_B の単位である K (ケルビン) と Mn 原子間交換相互作用定数 J の単位である erg (エルグ, MKSA 単位系ではジュール) とはエネルギー換算が可能のため, 後述する T_B と J との比較検討を可能にするためである。また, 図中, CrMnPt 反強磁性膜の Pt 濃度を矢印で記してある。また, $x = 0$ at. % である CrMn 反強磁性膜のデータは示していない。以下の検討では, CrMnPt 反強磁性膜と Mn 系局在型反強磁性体との磁気物性を検討するが, Pt を含まない CrMn 合金は間隙型反強磁性体として知られているためである[12]。

図 4.14 を見ると, NiFe/CrMnPt 積層膜の T_B は $d'_{\text{Mn-Mn}}$ が長くなるにしたがって高くなり, $d'_{\text{Mn-Mn}} \doteq 0.255 \sim 0.256$ nm 付近で最大値 653 K を示し, さらに長くなるにしたがって低くなっている。このことから, NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性は Mn 最隣接原子間距離と密接に関係していることが分かる。図 4.14 右下に, 遠藤, 石川著の文献[12] による Mn 系局在型反強磁性体の Mn 原子間距離 $d_{\text{Mn-Mn}}$ と Mn 原子間交換相互作用定数 J との関係を示してある。反強磁性膜を論じているため, J が負の領域にある $d_{\text{Mn-Mn}} < 0.3$ nm の $d_{\text{Mn-Mn}}$ と J との関係の説明する。 J の絶対値である $|J|$ は $d_{\text{Mn-Mn}}$ が長くなるにしたがって強くなり, $d_{\text{Mn-Mn}} \doteq 0.255$ nm 付近で最大値を示し, さらに長くなるにしたがって弱くなっている。 $|J|$ が強いほど T_B が高いことが報告されており[13-15], かつ前述のようにブロッキング温度 T_B の単位である K と Mn 原子間交換相互作用定数 J の単位である erg とはエネルギー換算が可能のため, T_B と $|J|$ とを比較検討することが可能である。図 4.14 から以下のこと



Nearest neighbor Mn-Mn atomic distance within antiferromagnetic $(\text{CrMn})_{100-X}\text{Pt}_X$ film $d'_{\text{Mn-Mn}}$ (nm)

Fig. 4.14 Relationship between the nearest neighbor Mn-Mn atomic distance within antiferromagnetic $(\text{CrMn})_{100-X}\text{Pt}_X$ film ($d'_{\text{Mn-Mn}}$) and the blocking temperature of the $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(20 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{100-X}\text{Pt}_X(100 \text{ nm})$ laminated films (T_B). The Pt composition, x , is varied from 1.4 to 15.1 at. %. Relationship between the Mn-Mn distance ($d_{\text{Mn-Mn}}$) and the exchange interaction (J) within localized magnetic moment-type antiferromagnet is inserted on the lower right for comparison.

が分かる。

(1) $0.252 \text{ nm} \leq (d'_{\text{Mn-Mn}} \text{ or } d_{\text{Mn-Mn}}) \leq 0.258 \text{ nm}$ の範囲で、 $d'_{\text{Mn-Mn}}$ 対 T_B 曲線は $d_{\text{Mn-Mn}}$ 対 J 曲線とよく似ている。しかも、最大の T_B を示す $d'_{\text{Mn-Mn}} \doteq 0.255 \sim 0.256 \text{ nm}$ は、最大の $|J|$ を示す $d_{\text{Mn-Mn}} \doteq 0.255 \text{ nm}$ とよく一致する。

(2) $0.252 \text{ nm} \leq (d'_{\text{Mn-Mn}} \text{ or } d_{\text{Mn-Mn}}) \leq 0.258 \text{ nm}$ の範囲で、最小の T_B ($d'_{\text{Mn-Mn}} \doteq 0.258 \text{ nm}$) に対する最大の T_B の比約 1.08 は、最小の $|J|$ ($d_{\text{Mn-Mn}} \doteq 0.258 \text{ nm}$) に対する最大の $|J|$ の比約 1.04 とよく一致する。

これらのことから、NiFe/CrMnPt 積層膜における CrMnPt 反強磁性膜の $d'_{\text{Mn-Mn}}$ 対 T_B の関係は、Mn 系局在型反強磁性体における $d_{\text{Mn-Mn}}$ 対 J の関係と類似していることが分かる。したがって、CrMnPt 反強磁性膜は局在型反強磁性体であると考察される。また、Pt は Mn 原子の磁気モーメントを局在化させる作用を有していると考察される。更に、Pt が Mn 原子の磁気モーメントを局在化させている可能性があるため、Pt は CrMn 合金の結晶磁気異方性エネルギーを増大させる作用を有している可能性がある。また、図 4.14 では、最

大の T_B を示す CrMnPt 反強磁性膜の Pt 濃度は 5~8 at. % 程度であることが分かる。このことと、最大の T_B を示す $d'_{\text{Mn-Mn}}$ (0.255~0.256 nm) と最大の $|J|$ を示す $d_{\text{Mn-Mn}}$ (0.255 nm) とが一致していることから、Pt 濃度 5~8 at. % 程度の CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合膜で高いブロッキング温度 T_B が示されている理由は、この濃度に対応する CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離 $d'_{\text{Mn-Mn}}$ が Mn 原子間相互作用定数 J が負の最大値を示す Mn 原子間距離 $d_{\text{Mn-Mn}}$ になっているためと考察される。

上記検討から、CrMnPt 反強磁性膜は局在型反強磁性体であると考察される。また、Pt は Mn 原子の磁気モーメントを局在化させる作用を有していると考えられる。また、Pt は CrMn 合金の結晶磁気異方性エネルギーを増大させる作用を有していると考えられる。更に、Pt 濃度が 5~8 at. % 程度である NiFe/CrMnPt 積層膜で良好な交換結合特性が示されている理由は、この濃度に対応する CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離が Mn 原子間交換相互作用定数が負の最大値を示す Mn 原子間距離になっているためと考察される。

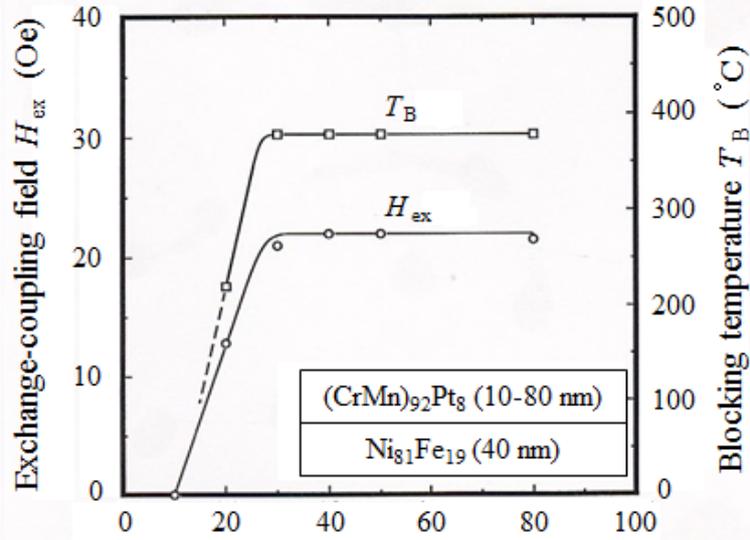
4.9 CrMnPt 反強磁性膜の薄膜化

本節では、まず NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜が 4.1 節(5)記載の条件(反強磁性膜厚 ≤ 20 nm)を満たすことの可能性の検討を行う。次いで、NiFe 強磁性膜上での CrMnPt 反強磁性膜の必要最小膜厚は約 30 nm であるが、約 30 nm 未満で結合磁界 (H_{ex}) が小さくなり、ブロッキング温度 (T_B) が低くなる理由を考察する。

図 4.15 は、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/(CrMn) $_{92}$ Pt $_8$ (10–80 nm)積層膜(Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)の結合磁界 H_{ex} 、及びブロッキング温度 T_B の CrMnPt 反強磁性膜厚 (t_{CrMnPt}) 依存性である。 H_{ex} は、 t_{CrMnPt} を厚くするにしたがって大きくなり、30 nm 以上で一定となって比較的大きな約 22 Oe を示している。 T_B も、 t_{CrMnPt} を厚くするにしたがって高くなり、30 nm 以上で一定となって約 380°C を示している。

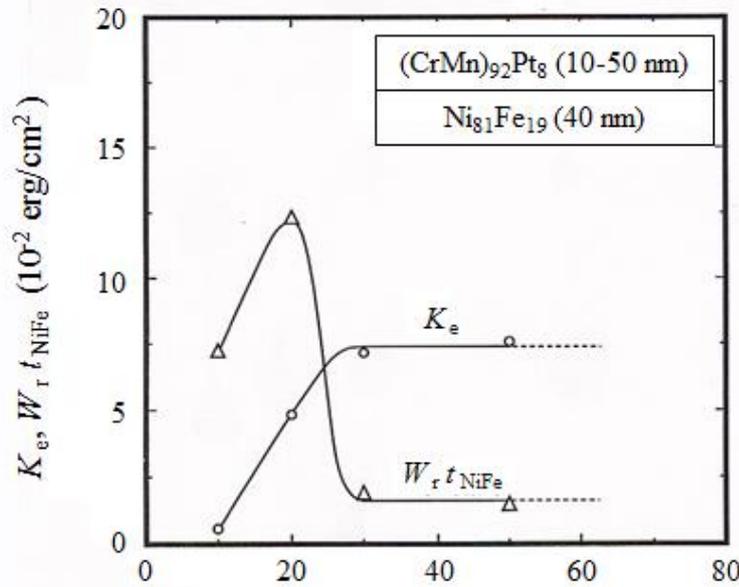
以上の検討から、安定で良好な交換結合特性を得るためには CrMnPt 反強磁性膜厚は 30 nm 以上必要である。しかしながら、CrMnPt 反強磁性膜の必要最小膜厚 30 nm という結果は、4.1 節(5)に記載してある要求特性(反強磁性膜厚 ≤ 20 nm)を満たしていない。CrMnPt 反強磁性膜の実用化のためには、更なる薄膜化が必要であり、この課題に対する対応を第 6 章で論ずる。

次に、CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 未満で H_{ex} が小さくなり、 T_B が低くなる原因について考察する。第 2 章 2.2 節に一方向性磁気異方性エネルギー一定数 (K_e)、及び回転ヒステリシス損失 (W_r) が観測される条件を記載しており、 K_e と W_r を詳細検討することにより、その原因を考察する。



Antiferromagnetic (CrMn)₉₂Pt₈ film thickness t_{CrMnPt} (nm)

Fig. 4.15 Antiferromagnetic (CrMn)₉₂Pt₈ film thickness (t_{CrMnPt}) dependences of exchange-coupling field (H_{ex}) and blocking temperature (T_B) for the Ni₈₁Fe₁₉(40 nm)/(CrMn)₉₂Pt₈(10-80 nm) laminated films.



Antiferromagnetic (CrMn)₉₂Pt₈ film thickness t_{CrMnPt} (nm)

Fig. 4.16 Antiferromagnetic (CrMn)₉₂Pt₈ film thickness (t_{CrMnPt}) dependences of unidirectional magnetic anisotropy constant (K_e) and rotational hysteresis loss ($W_r t_{\text{NiFe}}$) for the Ni₈₁Fe₁₉(40 nm)/(CrMn)₉₂Pt₈(10-50 nm) laminated films.

図 4.16 に、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 nm)/ $(\text{CrMn})_{92}\text{Pt}_8$ (10–50 nm)積層膜(Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)の一方方向性磁気異方性エネルギー一定数 K_e 、及び回転ヒステリシス損失 $W_r t_{\text{NiFe}}$ (t_{NiFe} : NiFe 強磁性膜厚) の CrMnPt 反強磁性膜厚依存性を示す。 $W_r t_{\text{NiFe}}$ をパラメータとして用いている理由は、交換結合膜の W_r は K_e と同様に界面での現象により生じているため、単位面積当たりのエネルギーで論じる必要があるためである。 K_e と H_{ex} とは、 $K_e / t_{\text{NiFe}} = M_S H_{\text{ex}}$ (M_S : 強磁性膜の飽和磁化) の関係があるため[16]、 K_e は、図 4.15 の H_{ex} の CrMnPt 反強磁性膜厚依存性と同様の傾向を示していることが分かる。 K_e は、CrMnPt 反強磁性膜厚を厚くするにしたがって大きくなり、30 nm 以上で一定となって約 $7.6 \times 10^{-2} \text{ erg/cm}^2$ を示している。一方の $W_r t_{\text{NiFe}}$ は、CrMnPt 反強磁性膜厚 10 nm で約 $7.24 \times 10^{-2} \text{ erg/cm}^2$ を示し、20 nm 付近で急激に大きくなり、さらに膜厚を厚くするにしたがって小さくなり、30 nm 以上で一定となって約 $1.52 \times 10^{-2} \text{ erg/cm}^2$ を示している。

CrMnPt 反強磁性膜厚を 50 nm から薄くするにしたがい $W_r t_{\text{NiFe}}$ が CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 未満で急激に大きくなっている理由を以下に考察する。第 2 章 2.2 節で、I. S. Jacobs と C. P. Bean らが提唱した K_e と W_r の出現条件[17] は交換結合膜にも適用可能なことを記載しており[18]、NiFe/CrMnPt 積層膜に適用した場合には、 K_e と $W_r t_{\text{NiFe}}$ は、以下の条件で発生する。

(1) K_e は、CrMnPt 反強磁性膜の局所結晶磁気異方性エネルギー ($K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}}$) が局所一方方向性磁気異方性エネルギー ($K_{\text{ei}} A_i$) よりも大きな NiFe/CrMnPt 局所交換結合領域で発生する。すなわち、 $K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}} > K_{\text{ei}} A_i$ を満たす局所交換結合領域で発生する。

(2) $W_r t_{\text{NiFe}}$ は、CrMnPt 反強磁性膜の局所結晶磁気異方性エネルギーと一方方向性磁気異方性エネルギーとが同等な大きさである NiFe/CrMnPt 局所交換結合領域で発生する。すなわち、 $K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}} \doteq K_{\text{ei}} A_i$ を満たす局所交換結合領域で発生する。

K_{AFi} : 反強磁性結晶粒の結晶磁気異方性エネルギー一定数

V_{AFi} : 反強磁性結晶粒の体積

K_{ei} : 反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間で生じている
局所一方方向性磁気異方性エネルギー一定数

A_i : 反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間の界面積

なお、別途 TEM 観察で個々の NiFe 強磁性結晶粒の上に個々の CrMnPt 反強磁性結晶粒が形成されていることを確認済である。

したがって、 $W_r t_{\text{NiFe}}$ が CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 未満で急激に大きくなっている理由は、CrMnPt 反強磁性膜厚を 50 nm から薄くするにしたがい 30 nm 付近で $K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}} \doteq K_{\text{ei}} A_i$ を満足する局所交換結合領域が増加してい

るためである。この $K_{AFi} V_{AFi} \doteq K_{ei} A_i$ を満足する局所交換結合領域の増加は、CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 以上で K_e に寄与し $K_{AFi} V_{AFi} > K_{ei} A_i$ を満足していた局所交換結合領域において、個々の $K_{AFi} V_{AFi}$ が減少するか、個々の $K_{ei} A_i$ が増大するか、のいずれかによりなされる。 K_e が CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 未満で CrMnPt 反強磁性膜厚を薄くするにしたがって小さくなっていることを考慮すると、個々の $K_{ei} A_i$ は CrMnPt 反強磁性膜厚を薄くすることにより減少していると考える必要があり、 $K_{AFi} V_{AFi} \doteq K_{ei} A_i$ を満足する局所交換結合領域の増加は、個々の $K_{AFi} V_{AFi}$ が減少することによりなされると考える必要がある。このように CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 未満での $K_{AFi} V_{AFi} \doteq K_{ei} A_i$ を満足する局所交換結合領域の増加は、個々の $K_{AFi} V_{AFi}$ が減少することによりなされる。CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーは $\sum_i K_{AFi} V_{AFi}$ で記述できるが、CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 未満では個々の $K_{AFi} V_{AFi}$ が減少するため、CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 未満では CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーが減少する。更に、結晶磁気異方性エネルギーの減少は、CrMnPt 反強磁性膜は初期成長層の無い柱状構造を有していることを確認済みであり [19]、このことは CrMnPt 反強磁性膜厚を薄くしても個々の $K_{AFi} V_{AFi}$ の中で K_{AFi} に変化が無いことを示唆している。したがって、個々の $K_{AFi} V_{AFi}$ の減少は、個々の V_{AFi} の減少によりなされていると考えられる。したがって、CrMnPt 反強磁性膜の CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 未満での結晶磁気異方性エネルギーの減少は、CrMnPt 反強磁性結晶粒の体積減少によるものと考えられる。

以上のように、CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーは CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 未満で減少する。このことから、CrMnPt 反強磁性膜厚が 30 nm 未満で結合磁界 H_{ex} が小さくなり、ブロッキング温度 T_B が低くなるのは (図 4.15)、CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーが減少するためである。また、この結晶磁気異方性エネルギーの減少は、CrMnPt 反強磁性結晶粒の体積減少によるものと考えられる。

4.10 CrMnPt 反強磁性膜に求められる 6 条件に対する検討

本節では、本章で示されている実験データを参照して CrMnPt 反強磁性膜をスピバルブ型 GMR ヘッドとして活用するため必要な 4.1 節(1)~(6)記載の 6 条件に対する検討を行う。

4.4 節では、CrMnPt 反強磁性膜は耐食性に優れていることが示されており、4.1 節(1)記載の条件 (高耐食性) を満たすことが分かっている。4.7 節では、CrMnPt 反強磁性膜が NiFe 強磁性膜に与え得る一方向性磁気異方性エネルギー一定数 (K_e)、ブロッキング温度 (T_B) の検討、及び NiFe 強磁性膜上の CrMnPt

反強磁性膜の比抵抗 (ρ) の検討を行っており、約 0.07 erg/cm^2 、約 380°C 、及び約 $350 \mu \Omega \text{ cm}$ であることが示されており、4.1 節(2)記載の要求特性 ($K_e \geq 0.10 \text{ erg/cm}^2$) には未達であること、4.1 節(3)記載の条件 ($T_B \geq 250^\circ\text{C}$) を満たすこと、及び4.1 節(4)記載の条件 (高比抵抗) を満たすこと、が分かっている。4.8 節では、NiFe 強磁性膜上での CrMnPt 反強磁性膜の薄膜化の検討を行っており、安定で良好な交換結合特性を得るため必要最小膜厚は約 30 nm であることが示されており、4.1 節(5)記載の要求特性 (反強磁性膜厚 $\leq 20 \text{ nm}$) に未達であることが分かっている。更に、前述の比較的大きな K_e 値約 0.07 erg/cm^2 は、室温で製膜した NiFe/CrMnPt 積層膜に対して示されている結果である。したがって、4.1 節(6)記載の条件 (熱処理温度 $\leq 230^\circ\text{C}$ 以下) は満たしている。

以上の検討のように、NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は、4.1 節(1)、(3)、(4)、及び(6)記載の 4 つの条件 (高耐食性、ブロッキング温度 $\geq 250^\circ\text{C}$ 、高比抵抗、及び熱処理温度 $\leq 230^\circ\text{C}$) を満たすが、4.1 節(2)記載の要求特性 (一方向性磁気異方性エネルギー一定数 $\geq 0.10 \text{ erg/cm}^2$)、及び4.1 節(5)記載の要求特性 (反強磁性膜厚 $\leq 20 \text{ nm}$) を達成できていない。前者の課題に対する対応を第 5 章、第 6 章で検討する。後者の課題に対する対応を第 6 章で検討する。

4.11 纏め

CrMnPt 反強磁性膜をスピバルブ型 GMR ヘッドに活用することを目的とし、NiFe/CrMnPt 積層膜を用いて、4.1 節(1)~(6)記載の 6 条件を満たす CrMnPt 反強磁性膜の実現可能性、及び CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜の交換結合特性を検討した。

まず、バッチ方式の高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて CrMn 系反強磁性膜の材料探索を行った。CrMn に Pt を添加した CrMnPt 反強磁性膜において良好な結合磁界が得られたことから、次に、試作試料を用いて4.1 節(1)記載の条件に対応する CrMnPt 反強磁性膜の耐食性を検討した。また、製膜装置を強磁性/CrMnPt 反強磁性膜界面の酸化の要素が少ないロードロック方式の高周波マグネトロンスパッタリング装置に移行し、CrMnPt 反強磁性膜の製膜条件が NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性に及ぼす影響、及び CrMnPt 反強磁性膜に含まれている Pt 濃度が NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性に及ぼす影響を検討した。その後、効果的な製膜条件で効果的な Pt 濃度を有する CrMnPt 反強磁性膜を製膜し、CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合膜 (NiFe/CrMnPt 積層膜) を用い、4.1 節(2)~(6)記載の条件を満たす CrMnPt 反強磁性膜の実現可能性、及び CrMnPt 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合特性を検討した。以下の結論を得た。下記の(5)以降は、効果的

な製膜条件で CrMnPt 反強磁性膜を製膜し、かつ効果的な Pt 濃度を有する CrMnPt 反強磁性膜に対して記述する。また、下記の(5)～(10)においては、4.1 節(1)～(6)記載の 6 条件に即して記述する。更に、下記の(11)～(15)においては、4.1 節(1)～(5)記載の金属特性、磁気物性、及び電気物性について検討して示された考察事項をその順番に即して記述する。

- (1) 既知の材料には無い新しい反強磁性材料である CrMnPt を見出した。
- (2) NiFe/CrMnPt 積層膜で大きな結合磁界、高いブロッキング温度を得るためには、CrMnPt 反強磁性膜は速い製膜速度、高い Ar ガス圧で形成することが重要である。
- (3) NiFe/CrMnPt 積層膜で大きな結合磁界、高いブロッキング温度を得るため CrMnPt 反強磁性膜の効果的な Pt 濃度は約 5～8 at. % である。
- (4) CrMnPt 反強磁性膜は fcc 構造を有する NiFe 強磁性膜上で反強磁性相である bcc 構造を有し、かつエピタキシャル成長する。
- (5) CrMnPt 反強磁性膜は、既知の NiO 反強磁性膜、FeMn 反強磁性膜と比べ、酸性側、アルカリ性側双方共に腐食速度が遅く、耐食性に優れる。この結果は、4.1 節(1)記載の条件（高耐食性）を満たす。
- (6) NiFe/CrMnPt 積層膜は、比較的大きな結合磁界約 22 Oe（NiFe 強磁性膜厚 40 nm のとき）を示す。しかしながら、一方向性磁気異方性エネルギー一定数に換算すると約 0.07 erg/cm² であり、実用化のために必要な 4.1 節(2)記載の要求特性（一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ≥ 0.10 erg/cm²）に達していない。この課題に対する対応を第 5 章、第 6 章で検討する。
- (7) NiFe/CrMnPt 積層膜は、高ブロッキング温度約 380°C を示す。この結果は、4.1 節(3)記載の条件（ブロッキング温度 $\geq 250^\circ\text{C}$ ）を満たす。
- (8) NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は、高比抵抗約 350 $\mu\Omega\text{cm}$ を示す。この結果は、4.1 節(4)記載の条件（高比抵抗）を満たす。
- (9) NiFe/CrMnPt 積層膜で大きな結合磁界、高いブロッキング温度を得るための NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の必要最小膜厚は約 30 nm である。しかしながら、必要最小膜厚 30 nm は、実用化のために必要な 4.1 節(5)記載の要求特性（反強磁性膜厚 ≤ 20 nm）に達していない。この課題に対する対応を第 6 章で検討する。
- (10) NiFe/CrMnPt 積層膜は、4.1 節(6)記載の条件（熱処理温度 $\leq 230^\circ\text{C}$ ）を満たす。
- (11) CrMnPt 反強磁性膜が高耐食性を示す理由は、Cr を約 50 at. % 含むためと考察される。
- (12) NiFe/CrMnPt 積層膜で比較的大きな結合磁界、高ブロッキング温度が得られる理由は、CrMnPt 反強磁性膜が fcc 構造を有する NiFe 強磁性膜上

で反強磁性相である bcc 構造を有し、かつエピタキシャル成長するためと考察される。

- (13) Pt 濃度が約 5~8 at. % である NiFe/CrMnPt 積層膜で高いブロッキング温度が示されている理由は、CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離が Mn 原子間交換相互作用定数が負の最大値を示す Mn 原子間距離になっているためと考察される。
- (14) NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜が高い比抵抗を示す理由は、Pt が Mn 原子の磁気モーメントを局在化させているためで、このことにより電気伝導に伴う電子が強く散乱されやすくなったためと推測される。
- (15) CrMnPt 反強磁性膜厚 30 nm 未満で結合磁界が小さくなり、ブロッキング温度が低くなる理由は、CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーが減少するためである。また、この結晶磁気異方性エネルギーの減少は CrMnPt 反強磁性結晶粒の体積減少によるものと考えられる。
- (16) CrMnPt は局在型反強磁性体であると考察される。また、Pt は Mn 原子の磁気モーメントを局在化させる作用を有していると考えられる。更に、Pt は CrMn 合金の結晶磁気異方性エネルギーを増大させる作用を有していると考えられる。

4.12 参考文献

- [1] カリティ著, 松村 源太郎訳: X 線回折要論, pp. 320-327 (アグネ社, 1977) .
- [2] 近角 聡信, 太田 恵造, 安達 健五, 津屋 昇, 石川 義和 編: 磁性体ハンドブック, pp. 385-397 (朝倉書店, 1975) .
- [3] C. Tsang and K. Lee : *J. Appl. Phys.* **53**, p. 2605 (1982).
- [4] 近角 聡信, 太田 恵造, 安達 健吾, 津屋 昇, 石川 義和: 磁性体ハンドブック, p. 389 (朝倉書店, 1975) .
- [5] T. Hirone, S. Maeda, I. Tsubokawa, and N. Tsuya : *J. Phys. Soc. Jpn.* **11**, p. 1083 (1956).
- [6] S. Soeya, H. Hoshiya, K. Meguro, and H. Fukui : *Appl. Phys. Lett.* **71**, p. 3424 (1997).
- [7] 添谷 進: 日本応用磁気学会誌, **22**, p. 1262 (1998) .
- [8] S. Soeya : *J. Appl. Phys.* **91**, p. 2197 (2002).
- [9] S. Soeya, H. Hoshiya, R. Arai, and M. Fuyama : *J. Appl. Phys.* **81**, p. 6488 (1997).
- [10] 田島 康成, 今川 尊雄, 光岡 勝也, 成重 真治: 日本応用磁気学会誌, **19**, p. 305 (1995).

- [11] Y. Hamaguchi and N. Kunitomi : *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, p. 1849 (1964).
- [12] 遠藤 康夫, 石川 義和 : 固体物理, **5**, p. 316 (1970).
- [13] K. Takano, R. H. Kodama, and A. E. Berkowitz : *Phys. Rev. Lett.* **79**, p. 1130 (1997).
- [14] 近角 聡信, 太田 恵造, 安達 健吾, 津屋 昇, 石川 義和 : 磁性体ハンドブック, p. 54 (朝倉書店, 1975) .
- [15] F. T. Parker, K. Takano, and A. E. Berkowitz : *Phys. Rev. B* **61**, R866 (2000).
- [16] C. Tsang, N. Heiman, and K. Lee, *J. Appl. Phys.* **52**, p. 2471 (1981).
- [17] I. S. Jacobs and C. P. Bean : Magnetism – III, edited by G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York, 1963), pp. 323–332.
- [18] S. Soeya, S. Nakamura, T. Imagawa, and S. Narishige : *J. Appl. Phys.* **77**, p. 5838 (1995).
- [19] H. Hoshiya, S. Soeya, Y. Hamakawa, R. Nakatani, M. Fuyama, H. Fukui, and Y. Sugita : *IEEE Trans. Magn.* **33**, p. 2878 (1997).