

## 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

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 ( $H_{\text{ex}}$ ) [一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ( $K_e$ ) 換算で  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  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 ( $\rho$ ), (5) 薄膜化 (反強磁性膜厚  $\leq 20 \text{ nm}$ ), (6) 結合磁界  $H_{\text{ex}}$ , 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。Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (組成: at. %) 強磁性膜と交換結合している CrMnPt 反強磁性膜は、上述の(1), (3), (4), 及び(6)を満たすが、(2)と(5)が応用課題として残っている (第4章)。

本章では、CrMn 合金への添加元素 M として Pt 以外の Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au を取り上げ、第4章で応用課題として残っており、前述の(2)の一方向性磁気異方性エネルギー一定数約  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  を満たす CrMnM 反強磁性膜を得ることを目的とし、CrMnM 反強磁性膜の応用の可能性、及び CrMnM 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合特性を検討する。以下に本検討に至った経緯と本章の検討内容の詳細を述べる。

第4章では、CrMn 系反強磁性膜の研究初期段階で、不純物ガス (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 等) 混入の要因が多いバッチ方式のスputタリング装置を用いて NiFe/CrMnM 積層膜 (M: 添加元素) の交換結合特性を検討していたにもかかわらず、添加元素 M として貴金属元素 Pt を含め Rh, Pd, Pt, 及び遷移金属元素 Cu を添加した場合でも比較的大きな  $H_{\text{ex}}$  約 16, 18, 17, 及び 16 Oe が示されている。(NiFe 強磁性膜厚 40 nm のとき)。一方、前述の不純物ガスの低減が図れているロードロック方式のスputタリング装置を用いた検討では、CrMnPt 反強磁性膜の製膜条件が NiFe/CrMnPt 積層膜の  $H_{\text{ex}}$  に及ぼす影響を調べ、大きな  $H_{\text{ex}}$  が得られる製膜条件として大きなスputタリングパワー密度 ( $P_W$ ) 約  $1.54 \text{ W/cm}^2$ , 高い Ar ガス圧 ( $P_{\text{Ar}}$ ) 約  $15 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  が示されている。この製膜条件で CrMnPt 反強磁性膜を製膜したときの NiFe/CrMnPt 積層膜の  $H_{\text{ex}}$  は約 22 Oe (NiFe 強磁性膜厚 40 nm のとき) で、この値はバッチ方式のスputタリング装置で得られている前述の  $H_{\text{ex}}$  約 17 Oe の値と比べ大きいことが示されている。したがって、NiFe/CrMnM 積層膜を、ロードロック方式のスputタリング装置を用いて作製し、そのときの CrMnM 反強磁性膜の製膜

条件として NiFe/CrMnPt 積層膜で大きな  $H_{\text{ex}}$  が示されている前述の製膜条件を採用すれば、バッチ方式のスパッタリング装置で得られている  $H_{\text{ex}}$  よりも大きな  $H_{\text{ex}}$  が得られる可能性が高く、NiFe/CrMnM 積層膜で大きな  $H_{\text{ex}}$  が得られる可能性がある。

本章では、添加元素 M として NiFe/CrMnM 積層膜の結合磁界  $H_{\text{ex}}$  を大きくできる可能性のある Pt 以外の Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au を取り上げる。NiFe/CrMnM 積層膜を不純物ガス ( $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  等) 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を用いて形成し、そのときの CrMnM 反強磁性膜の製膜条件として NiFe/CrMnPt 積層膜で大きな結合磁界  $H_{\text{ex}}$  が示されているスパッタリングパワー密度  $P_{\text{W}}$  約  $1.54 \text{ W/cm}^2$ , Ar ガス圧  $P_{\text{Ar}}$  約  $15 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  を採用する。本方法を用いて作製した NiFe/CrMnM 積層膜の交換結合特性を調べることにより、Pt 以外の前述の元素を CrMn 合金に添加することによる結合磁界  $H_{\text{ex}}$  (一方向性磁気異方性エネルギー定数  $K_{\text{e}}$ ) の向上の可能性を検討する。また、NiFe/CrMnM 積層膜における CrMnM 反強磁性膜の添加元素 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係を考察する。

## 5.2 実験方法

$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/(\text{CrMn})_{100-x}\text{M}_x$  (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %,  $x$  at. %, M : 添加元素) 積層膜の製膜には、表 3.1 に記載してあるアルバック製、NH-6764 型のロードロック方式の高周波 (Radio-frequency : rf) マグネトロンスパッタリング装置を用いた。真空雰囲気中で NiFe 強磁性膜と CrMnM 反強磁性膜の 2 種類の薄膜を連続して形成し、NiFe/CrMnM 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 CrMnM ターゲットは以下の構成で準備した。Cr<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> (組成 : at. %) の焼結ターゲットのエロージョン領域に Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 若しくは Au のいずれかの材料のチップ (10 mm × 10 mm × 1 mm 程度) 試料をペレット配置し、CrMnM ターゲットを構成して使用した。これらの材料チップの中で Cu, Ag, Ir, 及び Au は、CrMn 焼結ターゲット上にペレット配置しただけでは、CrMn ターゲットとの接触が悪く、このことに起因してスパッタリング室に残存している不純物ガスである CO や  $\text{CO}_2$  により表面が炭化されてしまったため、CrMn 焼結ターゲット上にターゲットボンダーを用いて貼り付けた。なお、CrMn 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。表 5.1 に、製膜条件を示す。基板には、76.2 mm  $\phi$  × 1 mm のコーニング製、#7059 のガラス基板を使用した。CrMnM 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合膜製膜時の基板温度 ( $T_{\text{S}}$ ) は室温とした。CrMnM 反強磁性膜形成時の

**Table 5.1** Sputter-deposition conditions of  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  and  $(\text{CrMn})_{100-X}\text{M}_X$  films for the  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (40 nm)/ $(\text{CrMn})_{100-X}\text{M}_X$ (50 nm) laminated films with the exchange-coupling. The M means metal additive.

Film forming apparatus	Ultimate vacuum (Torr)	Target	Target size (mm $\phi$ )	Ar gas pressure (Torr)	Power (W)
Load-lock system	$4 \times 10^{-7}$	$\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$	304.8	$0.6 \times 10^{-3}$	100
		(CrMn) $_{100-X}\text{M}_X$ (Cr : Mn=1 : 1 in at. %) (M : Metal additive)	203.2	$15 \times 10^{-3}$	500

スパッタリングスパッタリングパワー密度 ( $P_W$ ), Ar ガス圧 ( $P_{Ar}$ ) を, NiFe/CrMnPt 積層膜で大きな結合磁界 ( $H_{ex}$ ) が示されている  $P_W$  約 1.54 W/cm<sup>2</sup>,  $P_{Ar}$  約  $15 \times 10^{-3}$  Torr に固定して製膜を行った (第 4 章 4.5 節)。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を行った。磁場印加は, 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コイルを用いて行った。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 CrMnM 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。

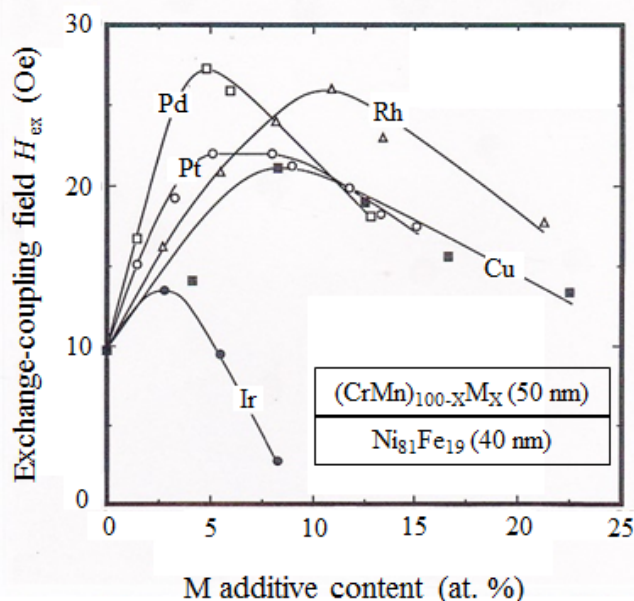
形成した膜の組成は, 誘導結合型プラズマ (Inductively coupled plasma: ICP) 発光分光分析装置 [日立マテリアルエンジニアリング製 (日立協和エンジニアリング製)] を用いて決定した。交換結合膜 (NiFe/CrMnM 積層膜) の磁気特性は,  $M-H$  ループトレーサー (理研電子製, ACBH-100K 型) を用い測定した。磁化容易軸方向の磁化曲線の移動量を測定し, 結合磁界  $H_{ex}$  の大きさを評価した。また,  $H_{ex}$  の温度依存性の測定を行って  $H_{ex}$  が消失する温度を調べブロック温度 ( $T_B$ ) 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, 任意の温度での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。

膜の結晶構造を, 薄膜 X 線回折装置 (リガク製, RU-300 型) を用い,  $2\theta$  スキャンの方法を用いて検討した。回折ピーク位置の決定には, 重心法を用いた。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,  $2\theta$  スキャンを行った。X 線出力は 50 kV, 200 mA とした。 $2\theta$  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  $2\theta$  スキャンを行った。本条件で計測の結果示された X 線回折図形の

各々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 CrMnM 反強磁性膜の格子定数  $a_0$  を算出した。上記の薄膜 X 線回折装置を用い  $2\theta$  スキャンの計測に用いた試料構成は、NiFe (20 nm)/CrMnM (100 nm) 積層膜である。CrMnM 反強磁性膜を 100 nm と NiFe 強磁性膜の 20 nm と比べ厚く形成した理由は、CrMnM 反強磁性膜の(110)回折ピーク位置と NiFe 強磁性膜の(111)回折ピーク位置がほぼ同じ位置 ( $2\theta = 44$  deg. 付近) にあり回折ピークが重なるためで、CrMnM 反強磁性膜の(110)回折ピーク位置を正確に測定するためである。

### 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

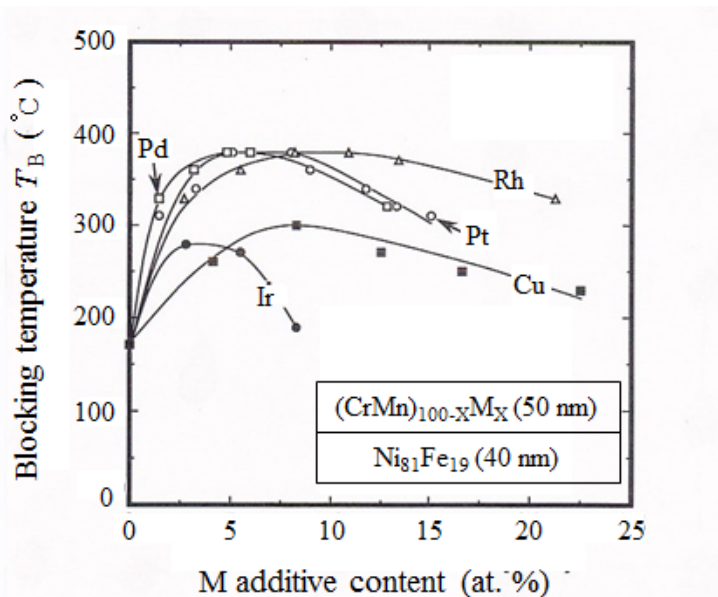
本節では、CrMn 合金への添加元素 M として Pt 以外の Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au を取り上げ、第 4 章で応用課題として残っており、5.1 節(2)記載の一方向性磁気異方性エネルギー一定数約  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  を満たす CrMnM 反強磁性膜の実現可能性、及び CrMnM 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合特性を検討する。



**Fig. 5.1** Influence of M additive content on the exchange-coupling field ( $H_{ex}$ ) for the  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(40 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{100-x}\text{M}_x(50 \text{ nm})$  laminated films. The M studied is Cu, Rh, Pd, and Ir. Influence of Pt additive content on the exchange-coupling field  $H_{ex}$  for the  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(40 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{100-x}\text{Pt}_x(50 \text{ nm}, x=0-15.1 \text{ at. \%})$  laminated films is also shown for comparison, which is depicted as Fig. 4.10 in chapter 4.

図 5.1 (c),  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(40 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{100-x}\text{M}_x(50 \text{ nm})$  (Cr:Mn=1:1 in at. %, )

$x$  at. %, M : Cu, Rh, Pd, 及び Ir)積層膜の結合磁界 ( $H_{ex}$ ) に及ぼす M 添加量の影響を示す。同図には、第 4 章 4.7 節に記載してある  $Ni_{81}Fe_{19}$  (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  $H_{ex}$  に及ぼす Pt 添加量の影響を併せ示してある。図 5.1 を見ると、NiFe/CrMnM 積層膜で大きな  $H_{ex}$  を得るための添加元素 M としての Cu, Rh, Pd, 及び Pt 濃度は、約 8, 11, 5, 及び 5~8 at. % である。また、これらの濃度に対応する NiFe/CrMnCu 積層膜, NiFe/CrMnRh 積層膜, NiFe/CrMnPd 積層膜, 及び NiFe/CrMnPt 積層膜の  $H_{ex}$  は、約 21, 26, 28, 及び 22 Oe である。CrMn 合金に Ir を添加した NiFe/CrMnIr 積層膜に関しては、 $H_{ex}$  は Ir 濃度が増えるにしたがって約 3 at. % の Ir 濃度までわずかに大きくなる ( $H_{ex}\doteq 13$  Oe) が、更に Ir 濃度が増えると急激に小さくなる。上記検討から、NiFe/CrMnM 積層膜において大きな  $H_{ex}$  を得るため効果的な添加元素 M は Pd であり、その効果的な Pd 濃度は約 5 at. % であることが分かる。



**Fig. 5.2** Influence of M additive content on the blocking temperature ( $T_B$ ) for the  $Ni_{81}Fe_{19}$ (40 nm)/(CrMn) $_{100-x}M_x$ (50 nm) laminated films. The M studied is Cu, Rh, Pd, and Ir. Influence of Pt additive content on the blocking temperature  $T_B$  for the  $Ni_{81}Fe_{19}$ (40 nm)/(CrMn) $_{100-x}Pt_x$ (50 nm,  $x=0\sim 15.1$  at. %) laminated films is also shown for comparison, which is depicted as Fig. 4.10 in chapter 4.

図 5.2 は、 $Ni_{81}Fe_{19}$  (40 nm)/(CrMn) $_{100-x}M_x$  (50 nm) (Cr : Mn=1 : 1 in at. %,  $x$  at. %, M : Cu, Rh, Pd, 及び Ir)積層膜のブロッキング温度 ( $T_B$ ) に及ぼす M 添加量の影響を示す。同図には、第 4 章 4.7 節に記載してある  $Ni_{81}Fe_{19}$  (40

nm)/(CrMn)<sub>100-x</sub>Pt<sub>x</sub> (50 nm) (Cr : Mn=1 : 1 in at. %,  $x=0\sim 15.1$  at. %)積層膜のブロッキング温度  $T_B$  に及ぼす Pt 添加量の影響を併せ示してある。高い  $T_B$  が得られる Cu, Rh, Pd, Ir, 及び Pt 濃度は, 約 8, 11, 5, 3, 及び 5~8 at. % であり, 図 5.1 で大きな  $H_{ex}$  が得られている濃度と一致する。また, これらの濃度に対応する NiFe/CrMnCu 積層膜, NiFe/CrMnRh 積層膜, NiFe/CrMnPd 積層膜, NiFe/CrMnIr 積層膜, 及び NiFe/CrMnPt 積層膜の  $T_B$  は, 約 300, 380, 380, 280, 及び 380°C である。Rh 濃度が約 11 at. % である NiFe/CrMnRh 積層膜, Pd 濃度が約 5 at. % である NiFe/CrMnPd 積層膜, 及び Pt 濃度が 5~8 at. % である NiFe/CrMnPt 積層膜は同一の高い  $T_B$  約 380°C を示しており, このことから高い  $T_B$  を得るため効果的な添加元素 M は, Rh, Pd, 及び Pt であることが分かる。上記検討から, NiFe/CrMnM 積層膜において高い  $T_B$  を得るため効果的な添加元素 M は Rh, Pd, 及び Pt であり, その濃度は約 11 at. %, 5 at. %, 及び 5~8 at. % である。

前述の  $H_{ex}$  に及ぼす M 添加量の影響に関わる検討では, 大きな  $H_{ex}$  を得るため効果的な添加元素 M は Pd でありその Pd 濃度は約 5 at. % であることが分かっており, この結果を踏まえると大きな  $H_{ex}$  を得つつ高い  $T_B$  を得るため効果的な添加元素 M は Pd でありその Pd 濃度は約 5 at. % であることが分かる。この Pd 濃度に対応する NiFe/CrMnPd 積層膜の  $H_{ex}$  は約 28 Oe (NiFe 膜厚 40 nm のとき) であり,  $T_B$  は 380°C である。

そのほか, 添加元素 M を Ag, Au で構成し, Ag 濃度, Au 濃度の異なる NiFe/CrMnAg 積層膜, NiFe/CrMnAu 積層膜を 2~3 種類作製して交換結合特性を検討したが, 上述の Pd 濃度が約 5 at. % である NiFe/CrMnPd 積層膜の  $H_{ex}$  (28 Oe, NiFe 膜厚 40 nm のとき), 及び  $T_B$  (380°C) には及ばなかったことを確認済である。

以上の 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 の影響の検討結果から, NiFe/CrMnM 積層膜で大きな結合磁界  $H_{ex}$ , かつ高いブロッキング温度  $T_B$  を得るための CrMnM 反強磁性膜における効果的な添加元素 M は Pd であり, その効果的な Pd 濃度は約 5 at. % である。この Pd 濃度に対応する NiFe/CrMnPd 積層膜の結合磁界  $H_{ex}$ , 及びブロッキング温度  $T_B$  は, 約 28 Oe (NiFe 膜厚 40 nm のとき), 及び約 380°C である。

しかしながら, NiFe/CrMnPd 積層膜の上述の結合磁界  $H_{ex}$  約 28 Oe を一方向性磁気異方性エネルギー定数 ( $K_e$ ) に換算すると約 0.09 erg/cm<sup>2</sup> であり, 5.1 節(2)に記載してある要求特性 ( $K_e \geq 0.10$  erg/cm<sup>2</sup>) を達成できていない。この課題に対する対応を第 6 章で検討する。

#### 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

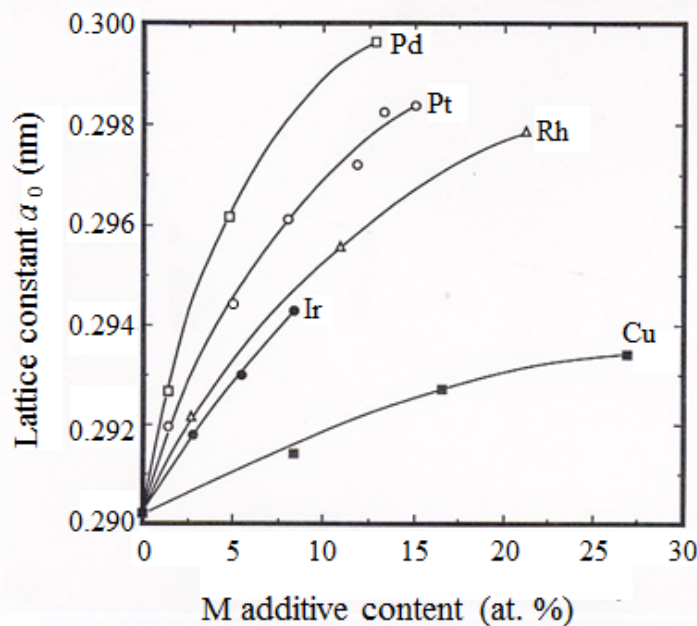
第 4 章 4.8 節では, NiFe/CrMnPt 積層膜における CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離 ( $d'_{\text{Mn-Mn}}$ ) とブロッキング温度 ( $T_B$ ) の関係を, Mn 系局在型反強磁性体における Mn 原子間距離 ( $d_{\text{Mn-Mn}}$ ) と Mn 原子間交換相互作用定数 ( $J$ ) の関係と対比するため, これら 2 つの関係を同一の図に示し, 両者の関係を検討することにより, CrMnPt 反強磁性膜は局在型反強磁性体であると考察した。また, CrMnPt 反強磁性膜に含まれている Pt は, Mn 原子の磁気モーメントを局在化させる作用を有していると共に 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察した。更に, Pt 濃度が約 5~8 at. % である NiFe/CrMnPt 積層膜で良好な交換結合特性を示している理由は, その濃度に対応する CrMnPt 反強磁性膜の  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  が  $J$  が負の最大値を示す  $d_{\text{Mn-Mn}}$  になっているためと考察した。本節でもこの解釈と同様に, NiFe/CrMnM 積層膜 (M: Cu, Rh, Pd, 及び Ir) における CrMnM 反強磁性膜の  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  と  $T_B$  の関係を, Mn 系局在型反強磁性体における  $d_{\text{Mn-Mn}}$  と  $J$  の関係と対比するため, 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, CrMnM 反強磁性膜の磁性の種類を考察する。また, CrMnM 反強磁性膜の添加元素 M の磁気的な役割を考察する。更には, 添加元素 M が Rh, Rd である場合, Rh 濃度, Rd 濃度がそれぞれ約 11 at. %, 5 at. % である NiFe/CrMnRh 積層膜, NiFe/CrMnPd 積層膜で同一の高ブロッキング温度  $T_B$  約 380°C が示されているが (図 5.2), この理由を考察する。

ここで,  $T_B$  は, 図 5.2 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 Mn 原子間距離  $d_{\text{Mn-Mn}}$  と Mn 原子間交換相互作用定数  $J$  との関係も遠藤, 石川著の文献[2]から分かっているが, CrMnM 反強磁性膜における Mn 最隣接原子間距離  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  が分かっていない。この  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  を得るためには, CrMnM 反強磁性膜が bcc (Body-centered-cubic) 構造を有していることを確認し, その上で格子定数  $a_0$  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  $2\theta$  スキャンを行い, CrMnM 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 CrMnM 反強磁性膜の  $a_0$  を算出した。

薄膜 X 線回折装置を用い  $2\theta$  スキャンを実施し計測された X 線回折図形より, 今回検討した各々の添加元素 M の M 濃度の範囲内では, NiFe 強磁性膜上に形成された CrMnM 反強磁性膜は, Ir 濃度が約 8 at. % の CrMnIr 反強磁性膜の場合を除き, Cu 濃度が約 8~27 at. % の CrMnCu 反強磁性膜, Rh 濃度が約 2~22 at. % の CrMnRh 反強磁性膜, Pd 濃度が約 2~13 at. % の CrMnPd 反強磁性膜, 及び Ir 濃度が約 3~6 at. % の CrMnIr 反強磁性膜は, 第 4 章 4.6 節で

述べた Pt 濃度が約 8 at. % の CrMnPt 反強磁性膜と同様の bcc 構造（反強磁性相， $\alpha$ 相）を有することを確認済である。Ir 濃度が約 8 at. % の CrMnIr 反強磁性膜の場合は，反強磁性相である  $\alpha$ 相のほかに非磁性相である  $\sigma$ 相が析出することを確認済である。したがって，図 5.1 で，Ir 濃度が約 8 at. % の NiFe/CrMnIr 積層膜の  $H_{ex}$  が小さくなっている理由は，CrMnIr 合金が一部非磁性相である  $\sigma$ 相になっていて NiFe 強磁性結晶粒/CrMnIr 非磁性結晶粒で構成される界面が出現し，この結果，NiFe 強磁性/CrMnIr 反強磁性界面における交換結合している面積割合が減少したためと考えられる。

Cu 濃度が約 8~27 at. % の CrMnCu 反強磁性膜，Rh 濃度が約 2~22 at. % の CrMnRh 反強磁性膜，Pd 濃度が約 2~13 at. % の CrMnPd 反強磁性膜，及び Ir 濃度が 3~6 at. % の CrMnIr 反強磁性膜は，bcc 構造を有することを確認できたため，次にこれらの反強磁性膜において計測された X 線回折図形の各々のピーク値の回折角度に対し，Nelson-Riley 関数法[1]を適用し，これらの反強磁性膜の格子定数  $a_0$  を算出した。



**Fig. 5.3** M additive content dependence of lattice constant ( $a_0$ ) for the antiferromagnetic  $(\text{CrMn})_{100-x}\text{M}_x$  (100 nm) film sputter-deposited on the ferromagnetic  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (20 nm) film. The M studied is Cu, Rh, Pd, and Ir. Pt content dependence of lattice constant  $a_0$  for the antiferromagnetic  $(\text{CrMn})_{100-x}\text{Pt}_x$  (100 nm,  $x=0-15.1$  at. %) film sputter-deposited on the ferromagnetic  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (20 nm) film is also shown for comparison, which is depicted as Fig. 4.13 in chapter 4.

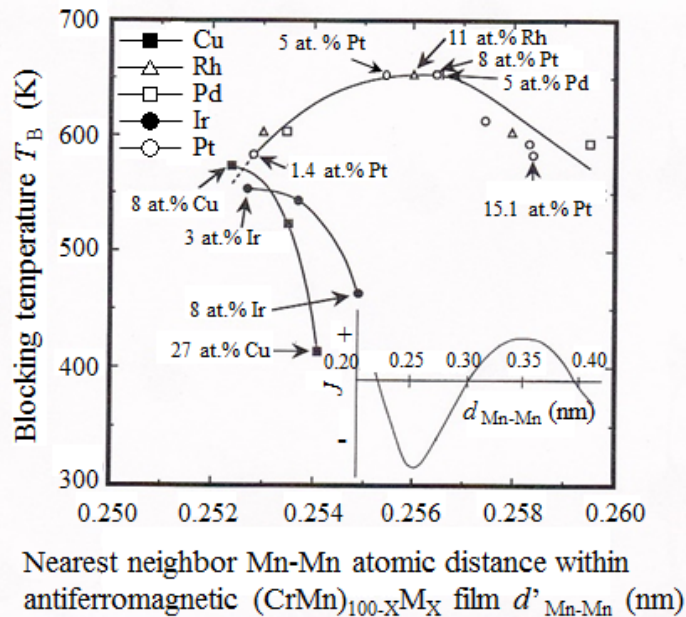


図 5.3 に、 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (20 nm) 強磁性膜上に形成した  $(\text{CrMn})_{100-x}\text{M}_x$  (100 nm) ( $\text{Cr} : \text{Mn} = 1 : 1$  in at. %,  $x$  at. %,  $\text{M} : \text{Cu}, \text{Rh}, \text{Pd}$ , 及び  $\text{Ir}$ ) 反強磁性膜の格子定数  $a_0$  の  $\text{M}$  濃度依存性を示す。同図には、第 4 章 4.8 節記載の  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (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  $\text{Pt}$  濃度依存性を併せ示してある。 $\text{CrMnCu}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnRh}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnPd}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnIr}$  反強磁性膜、及び  $\text{CrMnPt}$  反強磁性膜の  $a_0$  は、 $\text{Cu}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ir}$ , 及び  $\text{Pt}$  濃度の増大に伴い単調に伸張している。これらの反強磁性膜の  $a_0$  の  $\text{Cu}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ir}$ , 及び  $\text{Pt}$  濃度増大に伴う伸張は、 $\text{Cr}$  (0.127 nm) や  $\text{Mn}$  (0.126 nm) の原子半径と比べ、原子半径が長い  $\text{Cu}$  (0.128 nm),  $\text{Rh}$  (0.134 nm),  $\text{Pd}$  (0.137 nm),  $\text{Ir}$  (0.136 nm), 及び  $\text{Pt}$  (0.139 nm) が  $\text{CrMn}$  に固溶していることによる。

図 5.3 に示されている  $\text{CrMnCu}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnRh}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnPd}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnIr}$  反強磁性膜、及び  $\text{CrMnPt}$  反強磁性膜の格子定数  $a_0$  を用いることにより、 $\text{CrMnCu}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnRh}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnPd}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnIr}$  反強磁性膜、及び  $\text{CrMnPt}$  反強磁性膜の  $\text{Mn}$  最隣接原子間距離  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  を算出することができる。

図 5.4 に算出された  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (20 nm)/ $(\text{CrMn})_{100-x}\text{M}_x$  (100 nm) ( $\text{Cr} : \text{Mn} = 1 : 1$  in at. %,  $x = \text{at.} \%$ ,  $\text{M} : \text{Cu}, \text{Rh}, \text{Pd}$ , 及び  $\text{Ir}$ ) 積層膜における  $\text{CrMnM}$  反強磁性膜の  $\text{Mn}$  最隣接原子間距離  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  とその  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  に対応し図 5.2 に示されている  $\text{NiFe/CrMnM}$  積層膜のブロッキング温度  $T_B$  との関係を示す。同図には、第 4 章 4.8 節に記載してある  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (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  $\text{CrMnPt}$  反強磁性膜の  $\text{Mn}$  最隣接原子間距離  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  とその  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  に対応する  $\text{NiFe/CrMnPt}$  積層膜のブロッキング温度  $T_B$  との関係を併せ示してある。ここで、縦軸の  $T_B$  を絶対温度  $\text{K}$  で示してあるのは、ブロッキング温度  $T_B$  の単位である  $\text{K}$  (ケルビン) と  $\text{Mn}$  原子間交換相互作用定数  $J$  の単位である  $\text{erg}$  (エルグ,  $\text{MKSA}$  単位系ではジュール) とはエネルギー換算が可能のためであり、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、 $\text{CrMnCu}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnRh}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnPd}$  反強磁性膜、 $\text{CrMnIr}$  反強磁性膜、及び  $\text{CrMnPt}$  反強磁性膜の  $\text{Cu}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ir}$ , 及び  $\text{Pt}$  濃度を矢印で記してある。また、添加元素  $\text{M}$  を含まない  $\text{CrMn}$  反強磁性膜の実験データは示していない。以下の検討では、 $\text{CrMnPt}$  反強磁性膜と  $\text{Mn}$  系局在型反強磁性体との磁気物性を比較検討するが、添加元素  $\text{M}$  を含まない  $\text{CrMn}$  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[2]。

ここで、第 4 章 4.8 節では、 $\text{NiFe/CrMnPt}$  積層膜における  $\text{CrMnPt}$  反強磁



**Fig. 5.4** Relationship between the nearest neighbor Mn-Mn atomic distance within antiferromagnetic  $(\text{CrMn})_{100-X}\text{M}_X$  film ( $d'_{\text{Mn-Mn}}$ ) and the blocking temperature of the  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(20 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{100-X}\text{M}_X(100 \text{ nm})$  laminated films ( $T_B$ ). The M studied is Cu, Rh, Pd, and Ir. Relationship between the nearest neighbor Mn-Mn atomic distance  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  within antiferromagnetic  $(\text{CrMn})_{100-X}\text{Pt}_X$  ( $x=1.4-15.1 \text{ at. \%}$ ) film and the blocking temperature  $T_B$  of the  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(20 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{100-X}\text{Pt}_X(100 \text{ nm}, x=1.4-15.1 \text{ at. \%})$  laminated films is also shown, which is obtained in Fig. 4.14. 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.

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 反強磁性膜は局在型反強磁性体であると考察した。また、CrMnPt 反強磁性膜に含まれる 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共に 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察した。更に、Pt 濃度が約 5~8 at. % 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  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  が  $J$  が負の最大値を示す  $d_{\text{Mn-Mn}}$  になっているためと考察した。本節でもこの解釈と同様に、NiFe/CrMnM 積層膜 (M : Cu, Rh, Pd, 及び Ir) における CrMnM 反強磁性膜の  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  と  $T_B$  の関係を、Mn 系局在型反強磁性体における  $d_{\text{Mn-Mn}}$  と  $J$  の関係と対比するため、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、CrMnM 反強磁性膜の磁性の種類を考察する。また、CrMnM 反強磁性膜に含まれる添加元素 M の磁気的な役割を考察する。更には、添加元素 M が Rh, Rd である場合、Rh 濃度, Rd 濃度がそれぞれ約 11 at. %, 5 at. % である NiFe/CrMnRh 積層膜, NiFe/CrMnPd 積層膜で同一の高ブロッキング温度  $T_B$  約 380°C が示されているが (図 5.2), この理由を考察する。

図 5.4 を見ると、NiFe/CrMnRh 積層膜, NiFe/CrMnPd 積層膜, 及び NiFe/CrMnPt 積層膜の Mn 最隣接原子間距離  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  に対応する  $T_B$  の観測値は同一の  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  対  $T_B$  曲線上にあることが分かる。また、第 4 章 4.8 節記載の NiFe/CrMnPt 積層膜のみならず、NiFe/CrMnRh 積層膜, 及び NiFe/CrMnPd 積層膜の  $T_B$  も  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  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 積層膜のみならず、NiFe/CrMnRh 積層膜, 及び NiFe/CrMnPd 積層膜の交換結合特性も Mn 最隣接原子間距離と密接に関係しているのが分かる。図 5.4 右下に、遠藤, 石川著の文献[2]による 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  $J$  との関係を説明する。 $J$  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  $T_B$  が高くなることが報告[3, 4]されており、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 (ケルビン) と Mn 原子間相互作用定数  $J$  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、 $T_B$  と  $|J|$  を比較検討することは可能である。図 5.4 から以下のことが分かる。

- (1)  $0.252 \text{ nm} \leq (d'_{\text{Mn-Mn}} \text{ or } d_{\text{Mn-Mn}}) \leq 0.259 \text{ nm}$  の範囲で、NiFe/CrMnRh 積層膜, 及び NiFe/CrMnPd 積層膜における  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  対  $T_B$  曲線は Mn 系局在型反強磁性体における  $d_{\text{Mn-Mn}}$  対  $J$  曲線とよく似ている。しかも、最大の  $T_B$  を示す  $d'_{\text{Mn-Mn}} \doteq 0.255 \sim 0.256$  nm は、最大の  $|J|$  を示す  $d_{\text{Mn-Mn}} \doteq 0.255$  nm とよく一致する。
- (2)  $0.252 \text{ nm} \leq (d'_{\text{Mn-Mn}} \text{ or } d_{\text{Mn-Mn}}) \leq 0.259 \text{ nm}$  の範囲で、NiFe/CrMnRh 積層膜, 及び NiFe/CrMnPd 積層膜の最小の  $T_B$  ( $d'_{\text{Mn-Mn}} \doteq 0.259$  nm) に対する最大の  $T_B$  の比約 1.09 は、最小の  $|J|$  ( $d_{\text{Mn-Mn}} \doteq 0.259$  nm) に対する最大の  $|J|$  の比約 1.04 によく一致する。

これらのことから、第 4 章 4.8 節で述べた NiFe/CrMnPt 積層膜における CrMnPt 反強磁性膜のみならず、NiFe/CrMnRh 積層膜における CrMnRh 反強磁性膜, NiFe/CrMnPd 積層膜における CrMnPd 反強磁性膜の  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  対  $T_B$  の関係も、Mn 系局在型反強磁性体における  $d_{\text{Mn-Mn}}$  対  $J$  の関係に類似しているこ

とが分かる。したがって、CrMnPt 反強磁性膜のみならず、CrMnRh 反強磁性膜、及び CrMnPd 反強磁性膜も局在型反強磁性体と考察される。したがって、CrMnPt 反強磁性膜の Pt のみならず、CrMnRh 反強磁性膜の Rh、及び CrMnPd 反強磁性膜の Pd も、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。また、Rh、及び Pd 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 のみならず Rh、及び Pd も 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。更に、図 5.4 では、最大の  $T_B$  を示す CrMnRh 反強磁性膜の Rh 濃度、CrMnPd 反強磁性膜の Pd 濃度は、それぞれ 11 at. %, 5 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、Rh 濃度 11 at. % 程度の CrMnRh 反強磁性膜、及び Pd 濃度 5 at. % 程度の CrMnPd 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、これらの Rh 濃度、及び Pd 濃度を含む CrMnRh 反強磁性膜、及び CrMnPd 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。

また、図 5.4 を見ると、Cu 濃度が約 8 at. % の CrMnCu 反強磁性膜、及び Ir 濃度が約 3 at. % の CrMnIr 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  に対応するブロッキング温度  $T_B$  の観測値は、添加物元素である Rh、Pd、及び Pt が 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た NiFe/CrMnRh 積層膜、NiFe/CrMnPd 積層膜、及び NiFe/CrMnPt 積層膜の  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  対  $T_B$  の関係に関わる実験値において、これらの実験値が構成している  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  対  $T_B$  曲線上にあることが分かる。したがって、Cu 濃度が約 8 at. % の CrMnCu 反強磁性膜、及び Ir 濃度が約 3 at. % の CrMnIr 反強磁性膜は、局在型反強磁性体と考察される。したがって、Cu 濃度が約 8 at. % の CrMnCu 反強磁性膜の Cu、及び Ir 濃度が約 3 at. % の CrMnIr 反強磁性膜の Ir は、CrMnRh 反強磁性膜の Rh、CrMnPd 反強磁性膜の Pd、及び CrMnPt 反強磁性膜の Pt と同様に Mn 原子の磁気モーメントを局在化させ、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。しかしながら、図 5.1, 図 5.2, 及び図 5.4 に示すように NiFe/CrMnCu 積層膜、NiFe/CrMnIr 積層膜の結合磁界  $H_{\text{ex}}$  とブロッキング温度  $T_B$  は、CrMnCu 反強磁性膜の Cu 濃度、CrMnIr 反強磁性膜の Ir 濃度がそれぞれ約 8 at. %, 3 at. % より増えると  $H_{\text{ex}}$  が小さくなり  $T_B$  が低くなる傾向が認められる。これは CrMnCu 反強磁性膜の Cu、及び CrMnIr 反強磁性膜の Ir が不純物元素に転じるため、このため CrMnCu 反強磁性膜、及び CrMnIr 反強磁性膜の Mn 原子間交換相互作用定数や結晶磁気異方性エネルギーが減少しているためと考察され

る。

## 5.5 纏め

CrMn 合金への添加元素 M として Pt 以外の Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au を取り上げ, 第 4 章で応用課題として残っており, 5.1 節(2)記載の一方向性磁気異方性エネルギー一定数約  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  を満たす CrMnM 反強磁性膜を得ることを目的とし, CrMnM 反強磁性膜の応用の可能性, 及び CrMnM 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合特性を検討した。

本章では, NiFe/CrMnM 積層膜を第 4 章で述べたバッチ方式の高周波マグネトロンスパッタリング装置から不純物ガス ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  等) の低減が図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に移行して製膜を実施し, そのときの CrMnM 反強磁性膜の製膜条件として第 4 章の NiFe/CrMnPt 積層膜の検討で大きな結合磁界, 高いブロッキング温度が示されているスパッタリングパワー密度約  $1.54 \text{ W/cm}^2$ , Ar ガス圧約  $15 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  を採用した。本方法を用いて製膜した NiFe/CrMnM 積層膜の交換結合特性を調べることにより, Pt 以外の前述の元素を CrMn 合金に添加することによる一方向性磁気異方性エネルギー一定数の向上の可能性を検討した。また, NiFe/CrMnM 積層膜における CrMnM 反強磁性膜の添加元素 M の磁気的な役割を考察した。更には, 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係を考察した。以下の結論を得た。下記の(3)においては, 5.1 節(2)記載の条件に即して記述する。

- (1) NiFe/CrMnM 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 CrMnM 反強磁性膜における効果的な添加元素 M は Pd であり, その効果的な Pd 濃度は約 5 at. % である。
- (2) Pd 濃度約 5 at. % を含む NiFe/CrMnPd 積層膜の結合磁界 (NiFe 膜厚 40 nm のとき) は約 28 Oe, ブロッキング温度は約  $380^\circ\text{C}$  である。
- (3) 上述の NiFe/CrMnPd 積層膜の結合磁界約 28 Oe を一方向性磁気異方性エネルギー一定数に換算すると約  $0.09 \text{ erg/cm}^2$  である。この結果は, 実用化のため必要な 5.1 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  $\geq 0.10 \text{ erg/cm}^2$ ) 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。
- (4) CrMnRh, CrMnPd は局在型反強磁性体と考察される。また, CrMnRh 反強磁性膜の Rh, CrMnPd 反強磁性膜の Pd は, CrMn 合金の 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, CrMnRh 反強磁性膜の Rh, CrMnPd 反強磁性膜の Pd 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。

- (5) CrMnCu 反強磁性膜, CrMnIr 反強磁性膜も, Cu, Ir 濃度がそれぞれ約 8, 3 at. %と少量の濃度の場合は, 局在型反強磁性体と考察される。また, Cu, Ir は, それぞれ約 8, 3 at. %と少量の濃度では, Mn 原子の磁気モーメントを局在化させ, 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が, それ以上の濃度では, 交換結合特性を低下させる不純物元素に転じると考察される。
- (6) Rh 濃度が約 11 at. %の NiFe/CrMnRh 積層膜, Pd 濃度が約 5 at. %の NiFe/CrMnPd 積層膜で良好な交換結合特性が示されている理由は, これらの濃度に対応する CrMnRh 反強磁性膜, CrMnPd 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離が Mn 原子間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。

## 5.6 参考文献

- [1] カリティ著, 松村 源太郎訳: X線回折要論, pp. 325-326 (アグネ社, 1977) .
- [2] 遠藤 康夫, 石川 義和: 固体物理, **5**, p. 316 (1970).
- [3] K. Takano, R. H. Kodama, and A. E. Berkowitz: *Phys. Rev. Lett.* **79**, p. 1130 (1997).
- [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. 54 (朝倉書店, 1975) .

## 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

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 ( $H_{\text{ex}}$ ) [一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ( $K_e$ ) 換算で  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  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 ( $\rho$ ), (5) 薄膜化 (反強磁性膜厚  $\leq 20 \text{ nm}$ ), (6) 結合磁界  $H_{\text{ex}}$ , 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, 第4章の NiFe/CrMnPt 積層膜を用いた検討, 第5章の NiFe/CrMnPd 積層膜を用いた検討で応用課題として残っており, 上述の(2)の条件である  $K_e$  を  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  以上に大きくすること, (5)の条件である CrMnPt 反強磁性膜厚を  $20 \text{ nm}$  以下へ薄膜化することを含め, CrMnPt 反強磁性膜をスピバルブ型 GMR ヘッドへ採用するための(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 反強磁性膜と Co 強磁性膜との交換結合特性の検討を行う。第4章, 第5章では, NiFe/CrMnPt 積層膜, NiFe/CrMnM (添加元素 M: Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au) 積層膜の2層構成から成る薄膜を用いて検討したが, 本章では Co/CrMnPt 積層膜を含むスピバルブ型 GMR 膜を用いて検討する。以下に本検討に至った経緯と本章の検討内容の概要を述べる。

第4章で述べたとおり  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  (組成: at. %) 強磁性膜と交換結合している CrMnPt 反強磁性膜は, 前述の(1), (3), (4), 及び(6)の条件を満たすことが分かっている。しかしながら, NiFe/CrMnPt 積層膜の  $K_e$  は約  $0.07 \text{ erg/cm}^2$  であり, この場合, (2)の条件が満たされていない。スピバルブ型 GMR ヘッドに CrMnPt 反強磁性膜を採用するためには  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  以上まで  $K_e$  を大きくする必要がある。また, 安定的に大きな  $H_{\text{ex}}$  ( $K_e$ ) を得るため CrMnPt 反強磁性膜厚は  $30 \text{ nm}$  以上必要で, この場合, (5)の条件が満たされていない。スピバルブ型 GMR ヘッドに CrMnPt 反強磁性膜を採用するためには,  $20 \text{ nm}$  以下への薄膜化が必要である。

第5章では, 前述の(2)の条件に対応する  $K_e$  の向上の可能性を調べるため, CrMn 反強磁性膜への Pt 以外の添加元素 M (M: Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au) の検討を行い, 添加元素 M が Pd で, その Pd 濃度が約  $5 \text{ at. \%}$  である NiFe/CrMnPd 積層膜で大きな  $K_e$  約  $0.09 \text{ erg/cm}^2$  が示された。しかしながら,

(2)の条件である  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  以上を達成できていない。

したがって、前述の(2)、及び(5)の条件を満たすことが CrMnPt 反強磁性膜の応用課題として残っている。これら(2)と(5)の条件を満たしつつ、前述の 6 条件すべてを満たすためには更なる工夫が必要である。しかしながら、反強磁性膜として CrMnPt 反強磁性膜を採用した強磁性膜（自由層）/非磁性層/強磁性膜（固定層）/CrMnPt 反強磁性膜で構成されるスピバルブ型 GMR ヘッドにおいて、大きな磁気抵抗変化率を得ることの要請から、非磁性層に接している一部の強磁性膜（自由層）、及び強磁性膜（固定層）に採用する強磁性材料をスピン分極率を大きくさせる観点から第 4 章で述べた NiFe から Co へ変更し、さらに Co 強磁性膜（固定層）/ CrMnPt 反強磁性膜の交換結合積層膜部分に対して  $230^\circ\text{C}$  で 3 h の熱処理を付与することにより、この Co 強磁性膜（固定層）/CrMnPt 反強磁性膜の交換結合積層膜部分で、前述の(2)の条件である  $K_0$  約  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  以上、及び前述の(5)の条件である 20 nm 以下への CrMnPt 反強磁性膜の薄膜化を達成することができた。更には、前述のその他の 4 条件 [(1), (3), (4), 及び(6)] も満たすことが分かり、前述の 6 条件すべてを達成することができた。

そこで、本章では、前述の 6 条件すべてを満たす CrMnPt 反強磁性膜を得ることを目的に、スピバルブ型 GMR ヘッドの強磁性膜（固定層）/反強磁性膜の交換結合積層膜部分を第 4 章で述べた NiFe/CrMnPt 積層膜から Co/CrMnPt 積層膜に変更し、さらにこの Co/CrMnPt 積層膜に対し  $230^\circ\text{C}$  で 3 h の熱処理を付与することに着目し、CrMnPt 反強磁性膜をスピバルブ型 GMR ヘッドの反強磁性膜として活用するための Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数、Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造、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一定数の向上の要因、Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因、Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗、Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度、及び Co/CrMnPt 積層膜における CrMnPt 反強磁性膜の薄膜化についての検討結果を述べる。最後に、本章で得られた実験データ、及び前章までに得られた実験データを総括し、前述の 6 条件に対する検討結果を述べる。本章では、上記の内容に即して検討を行っており、前述の(1)～(6)の 6 条件については、(2)、(6)、(4)、(3)、(5)、及び(1)の順番で各々の条件を満たすか否かの可能性の検討を行うと共にその検討結果の詳細を述べてある。

## 6.2 実験方法

はじめに、本研究で用いた交換結合特性を調べるために用いた GMR 多層膜、結晶構造を調べるために用いた多層膜と積層膜の膜構成を説明する。



交換結合特性を調べるために用いた GMR 多層膜の膜構成を説明する。第 4 章、第 5 章では交換結合特性を調べるため、NiFe/CrMnPt 積層膜、NiFe/CrMnM 積層膜 (M : 添加元素) で構成される 2 層膜から成る薄膜を用いたが、本章ではスピンバルブ型 GMR ヘッドの再生信号検出部を構成している GMR 多層膜を用いた。

Co/CrMnPt 積層膜の交換結合特性を調べるため、Co/CrMnPt 積層膜を含み Ta/(Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/Co)/Cu/Co/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (Cr : Mn=1 : 1 in at. %)/Ta 膜で構成される GMR 多層膜を用いた。最下層の Ta 膜はシード層、括弧 [( )] の中の NiFe/Co 強磁性 2 層膜は強磁性膜 (自由層)、Cu は非磁性層、Co は強磁性膜 (固定層)、CrMnPt 膜は反強磁性膜、最上層の Ta 膜は保護膜である。Ta, NiFe, Co, Cu, Co, CrMnPt, 及び Ta (積層順) 膜の膜厚は、CrMnPt 反強磁性膜厚を変えて検討した GMR 多層膜以外は、5, 5, 1, 2.5, 3, 30, 及び 5 nm とした。以下では、この Ta/(NiFe/Co)/Cu/Co/CrMnPt/Ta 膜で構成される GMR 多層膜を Ta/(NiFe/Co)/Cu/Co/CrMnPt/Ta-GMR 多層膜と呼ぶ。また、記述簡略化のため、Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜と記述する。

上述の Co/CrMnPt 積層膜の交換結合特性と比較するため、NiFe/CrMnPt 積層膜を含み Ta/(Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/Co)/Cu/NiFe/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (Cr : Mn=1 : 1 in at. %)/Ta 膜で構成される GMR 多層膜を用いた。最下層の Ta 膜はシード層、括弧 [( )] の中の NiFe/Co 強磁性 2 層膜は強磁性膜 (自由層)、Cu は非磁性層、NiFe は強磁性膜 (固定層)、CrMnPt 膜は反強磁性膜、最上層の Ta 膜は保護膜である。Ta, NiFe, Co, Cu, NiFe, CrMnPt, 及び Ta の膜厚は、5, 5, 1, 2.5, 5, 30, 及び 5 nm とした。以下では、この Ta/(NiFe/Co)/Cu/NiFe/CrMnPt 膜で構成される GMR 多層膜を Ta/(NiFe/Co)/Cu/NiFe/CrMnPt/Ta-GMR 多層膜と呼ぶ。また、記述簡略化のため、NiFe/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜と記述する。

次に、結晶構造を調べるために用いた多層膜と積層膜の膜構成を説明する。Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を調べるため、Ta/Co/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (Cr : Mn=1 : 1 in at. %)/Ta 多層膜を用いた。結晶構造を調べるためこの多層膜を用いた理由は 6.3.2 項で述べる。最下層の Ta 膜、最上層の Ta 膜は、それぞれシード層、保護膜である。Ta, Co, CrMnPt, 及び Ta の膜厚は、5, 10, 40, 及び 5 nm とした。

一方、上述の Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造と比較するため、NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を調べた。そのための試料として Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (20 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (100 nm) (Cr : Mn=1 : 1 in at. %) 積層膜を用いた。結晶構造を調べるためこの積層膜を用いた理由は 6.3.2 項で述べる。NiFe, 及び CrMnPt の膜厚は、20, 及び 100 nm とした。

Ta/(NiFe/Co)/Cu/Co/CrMnPt/Ta-GMR 多層膜, Ta/(NiFe/Co)/Cu/NiFe/CrMnPt/Ta-GMR 多層膜, Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜, 及び NiFe/CrMnPt 積層膜を, 表 3.1 に記載してある日立製作所国分工場製 (日立ハイテクフィールディング製), G2 型のロードロック方式の高周波 (Radio-frequency : rf) マグネトロンスパッタリング装置を用いて作製した。真空雰囲気中で各々の薄膜を連続して形成し, 上述の GMR 多層膜, 多層膜, 及び積層膜を作製した。NiFe 合金ターゲットには, 組成が 81:19 (in at. %)である溶解ターゲットを用いた。CrMnPt ターゲットは以下の構成で準備した。まず, CrMn ターゲットとして, Cr<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> (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 焼結ターゲット上のエロージョン領域に Pt チップ (10 mm×10 mm×1 mmt 程度) をペレット配置し, CrMnPt ターゲットとして使用した。表 6.1 に製膜条件を示す。

**Table 6.1** Sputter-deposition conditions of Ta, Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>, Co, Cu, and (CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> films for Ta(5 nm)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(5 nm)/Co(1 nm)/Cu(2.5 nm)/Co(3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(30 nm)/Ta(5 nm)-GMR multilayered films, Ta(5 nm)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(5 nm)/Co(1 nm)/Cu(2.5 nm)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(5 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(30 nm)/Ta(5 nm)-GMR multilayered films, Ta(5 nm)/Co(10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(40 nm)/Ta(5 nm) multilayered films, and Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(20 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(100 nm) laminated films.

Film forming apparatus	Ultimate vacuum (Torr)	Target	Target size (mm $\phi$ )	Ar gas pressure (Torr)	Sputter-deposition rate (nm/sec.)
Rf magnetron sputtering apparatus (Load-lock system using G2 model)	$4 \times 10^{-7}$	Ta	152.4	$3 \times 10^{-3}$	0.248
		Ni <sub>81</sub> Fe <sub>19</sub> (Content : at. %)	152.4	$3 \times 10^{-3}$	0.085
		Co	152.4	$3 \times 10^{-3}$	0.167
		Cu	152.4	$3 \times 10^{-3}$	0.396
		(CrMn) <sub>91</sub> Pt <sub>9</sub> (Cr : Mn=1 : 1 in at. %)	152.4	$15 \times 10^{-3}$	0.693

基板には, 76.2 mm  $\phi$  × 1 mmt のコーニング製, #7059 のガラス基板を使用した。前述の GMR 多層膜, 多層膜, 及び積層膜の製膜時の基板温度 ( $T_s$ ) は, 室温とした。GMR 多層膜の場合, GMR 多層膜構造に含まれている強磁性膜 (固定層) に対応する Co 膜, 若しくは NiFe 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 100 Oe の直流磁場を印加しながら製膜を行った。多層膜, 及び積層膜の場合も同様であり, 多層膜, 及び積層膜構造に含まれている強磁性膜に対応する Co 膜, 及び NiFe 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 100 Oe の直流磁場を印加しながら製膜を行った。直流磁場の印加は, 基板ホルダー両側に設置されている永久磁石を用いて

行った。

以上に述べた Ta/(NiFe/Co)/Cu/Co/CrMnPt/Ta-GMR 多層膜, Ta/(NiFe/Co)/Cu/NiFe/CrMnPt/Ta-GMR 多層膜, Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜, 及び NiFe/CrMnPt 積層膜について, (株) テスラ製の真空中磁場中熱処理装置を用い, 230°C の温度で 3 h の熱処理を行った。GMR 多層膜, 多層膜, 及び積層膜に対して印加した直流磁場の大きさは 3 kOe であった。印加磁場の方向は, GMR 多層膜の場合には, GMR 多層膜構造に含まれている強磁性膜 (固定層) に対応する Co 膜, 及び NiFe 膜製膜時と同一方向とし, 室温まで磁場を印加しながら冷却した。多層膜, 及び積層膜の場合も同様であり, 多層膜構造, 及び積層膜構造に含まれている強磁性膜に対応する Co 膜, 及び NiFe 膜製膜時と同一方向とし, 室温まで磁場を印加しながら冷却した。

形成した膜の組成は, 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) の誘導結合型プラズマ (Inductively coupled plasma: ICP) 発光分光分析装置を用いて決定した。GMR 多層膜構造に含まれている Co/CrMnPt 積層膜, 及び NiFe/CrMnPt 積層膜に対応する結合磁界 ( $H_{ex}$ ), 及び容易軸保磁力 ( $H_{ce}$ ) を, 第 3 章 3.5 節で説明した方法を用いて磁気抵抗変化曲線 ( $MR-H$  曲線,  $MR$ : 磁気抵抗変化,  $H$ : 印加磁場) を計測し, Co 強磁性膜 (固定層), 及び NiFe 強磁性膜 (固定層) の一方向性の磁化の動きを反映している  $MR-H$  曲線部の移動量, 及びヒステリシスの幅から算出した。GMR 多層膜の中に配置されている Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度 ( $T_B$ ) を, EG&G Princeton Research 製, 155 型の振動試料型磁力計 (VSM) (Vibrating sample magnetometer) を用い, Co 強磁性膜 (固定層) の磁化容易軸方向の磁化曲線の移動量に対応する  $H_{ex}$  を計測しながら, 測定温度を上げ,  $H_{ex}$  の消失する温度から求めた。多層膜構造, 及び積層膜構造に含まれている Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜, 及び NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を Philips (PANalytical) 製, X'pert-MRD 型の 3 軸 X 線回折装置を用い,  $\omega-2\theta$  スキャン, 及び非対称  $2\theta$  スキャンの方法を用いて検討した。回折ピーク位置の決定には, ピークトップ法を用いた。 $\omega-2\theta$  スキャンを行っている時の X 線出力は, 55 kV, 40 mA であった。 $2\theta$  の走査範囲, 走査速度, 及びサンプリング間隔を, 40-46 deg., 0.6 deg./min., 及び 0.005 deg. に設定し,  $\omega-2\theta$  スキャンの計測を行った。この条件で測定した X 線回折図形では,  $2\theta = 43.0-43.5$  deg. 付近に CrMnPt(110) 回折ピークが観測されたが, このピーク位置に対応する回折角度をブラッグの式 [(3.1) 式] に代入することにより, CrMnPt(110) 面間隔 ( $d_{110}$ ) を算出した。一方, 非対称  $2\theta$  スキャンを行っている時の X 線出力は, 55 kV, 40 mA であった。 $2\theta$  の走査範囲, 走査速度, 及びサンプリング間隔を, 40-46 deg., 0.1 deg./min., 及び 0.02 deg. に設定

し、非対称  $2\theta$  スキャンの計測を行った。この非対称  $2\theta$  スキャンは、第 3 章 3.8 節(c)で述べた方法に対応するが、この方法を用いることにより、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。実際、この条件で測定した X 線回折図形では  $2\theta = 43.0 - 43.5$  deg.付近に CrMnPt(101)回折ピークが観測されたが、このピーク位置に対応する回折角度をブラッグの式 [(3.1)式] に代入することにより、CrMnPt(101)面間隔 ( $d_{101}$ ) を算出した。また、前述の  $\omega - 2\theta$  スキャンの計測、解析の結果得られた  $d_{110}$ 、及び上述の非対称  $2\theta$  スキャンの計測、解析の結果得られた  $d_{101}$  を(3.4)式に代入することにより、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子定数  $a$ 、 $c$  を算出した。

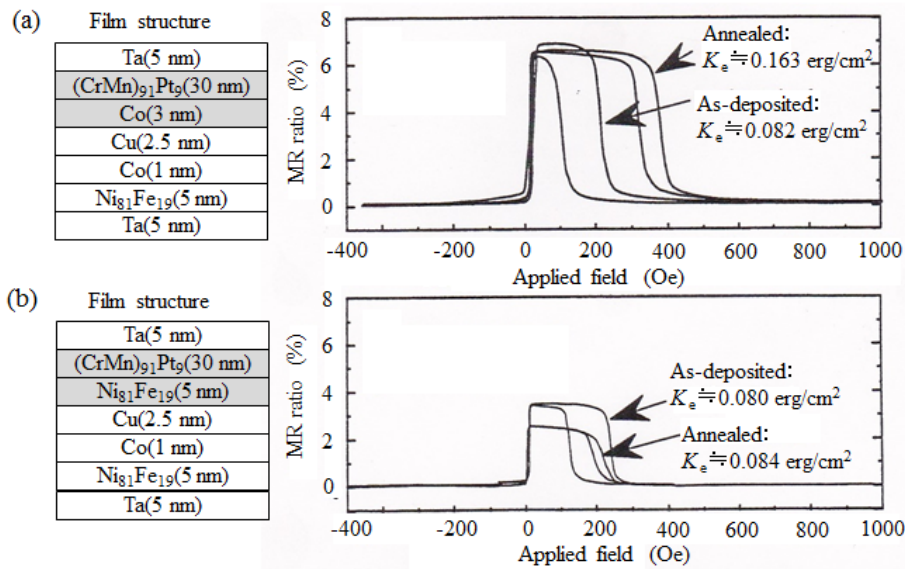
### 6.3 GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギーと CrMnPt 反強磁性膜の結晶の対称性

#### 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一定数

本項では、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜が 6.1 節(2)記載の条件 [一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ( $K_e$ )  $\geq 0.10$  erg/cm<sup>2</sup>], 及び 6.1 節(6)記載の条件 (熱処理温度 230°C 以下) を満たすことの可能性の検討を行うと共に Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $K_e$  の検討結果の詳細を述べる。

まず、Ta/(NiFe/Co)/Cu/Co/CrMnPt/Ta-GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の交換結合特性を検討する。次いで、比較のため、積層膜として第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜を含む Ta/(NiFe/Co)/Cu/NiFe/CrMnPt/Ta-GMR 多層膜中の NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性を検討する。

図 6.1 (a)に、Ta (5 nm)/(Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (5 nm)/Co (1 nm))/Cu (2.5 nm)/Co (3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (30 nm) (Cr : Mn=1 : 1 in at. %)/Ta (5 nm)-GMR 多層膜の磁気抵抗変化曲線 ( $MR-H$  曲線) ( $MR$ : 磁気抵抗変化,  $H$ : 印加磁場) の計測結果を示す。同図には、製膜直後の場合、及び 230°C で 3 h の熱処理を行った場合の  $MR-H$  曲線の計測結果を示してある。ここで、GMR 多層膜構造に含まれている Co (3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (30 nm)積層膜が GMR 多層膜中の強磁性膜 (固定層) /反強磁性膜の交換結合積層膜に対応し、GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜に対応する。図 6.1 (a)では、Co 強磁性膜 (固定層) の一方向性の磁化の動きを反映している曲線部が正の磁場方向に移動している。この移動量が GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の結合磁界 ( $H_{ex}$ ) に対応し、その大きさは製膜直後の場合約 190 Oe, 230°C で 3 h の熱処理を行った場合約 380 Oe と計測されている。これら製膜直後の場合、及び 230°C で 3 h の熱処理を行った場合の  $H_{ex}$  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 0.082 erg/cm<sup>2</sup>、及び 0.163 erg/cm<sup>2</sup> である。230°C で 3 h



**Fig. 6.1** Magnetoresistive (MR) curve for GMR multilayered films: (a) the Ta(5 nm)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(5 nm)/Co(1 nm)/Cu(2.5 nm)/Co(3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(30 nm)/Ta(5 nm)-GMR multilayered films and (b) the Ta(5 nm)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(5 nm)/Co(1 nm)/Cu(2.5 nm)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(5 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(30 nm)/Ta(5 nm)-GMR multilayered films. Here, the part of Co(3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(30 nm) laminated films corresponds to the exchange-coupled films within the former GMR-multilayered films, and that of Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(5 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(30 nm) laminated films corresponds to the exchange-coupled films within the latter GMR-multilayered films.

の熱処理を行った場合の  $K_e$  約  $0.163 \text{ erg/cm}^2$  は、製膜直後の場合の  $K_e$  約  $0.082 \text{ erg/cm}^2$  と比べ、約 2 倍で、 $230^\circ\text{C}$  で 3 h の熱処理を行うことにより、 $K_e$  が約 2 倍に向上していることが分かる。また、第 4 章で検討した (製膜後熱処理を行っていない) NiFe/CrMnPt 積層膜の場合の  $K_e$  は約  $0.07 \text{ erg/cm}^2$  であるが、これと比べても、約 2 倍で、 $K_e$  が約 2 倍に向上していることが分かる。

一方、図 6.1 (b) に、Ta (5 nm)/(Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (5 nm)/Co (1 nm)/Cu (2.5 nm)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (5 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (30 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)/ Ta (5 nm) - GMR 多層膜の  $MR-H$  曲線の計測結果を示す。同図にも、製膜直後の場合、及び  $230^\circ\text{C}$  で 3 h の熱処理を行った場合の  $MR-H$  曲線の計測結果を示してある。ここでも、GMR 多層膜構造に含まれている Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (5 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (30 nm) 積層膜が GMR 多層膜中の強磁性膜 (固定層) / 反強磁性膜の交換結合積層膜に対応し、GMR 多層膜中の NiFe/CrMnPt 積層膜に対応する。図 6.1 (b) でも、NiFe 強磁性膜 (固定層) の一方向性の磁化の動きを反映している曲線部が正の磁場方向に移動している。この移動量が GMR 多層膜中の NiFe/CrMnPt 積層膜の  $H_{\text{ex}}$  に対応し、その大きさは製膜直後の場合約 200 Oe、 $230^\circ\text{C}$  で 3 h の熱処理を行った場合約 210 Oe と計測されている。これら製膜直後の場合、及び  $230^\circ\text{C}$  で 3 h の熱処理を行った場合の  $H_{\text{ex}}$  を  $K_e$  に換算すると、約  $0.080 \text{ erg/cm}^2$ 、及び  $0.084 \text{ erg/cm}^2$  である。 $230^\circ\text{C}$  で 3 h

の熱処理を行った場合の  $K_e$  約  $0.084 \text{ erg/cm}^2$  は、製膜直後の場合の  $K_e$  約  $0.080 \text{ erg/cm}^2$  と比べ、同程度であり、 $230^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ h}$  の熱処理を行っても  $K_e$  はほとんど向上していないことが分かる。また、第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜の場合の  $K_e$  は約  $0.07 \text{ erg/cm}^2$  であるが、これと比べても同程度であり、 $K_e$  はほとんど向上していないことが分かる。

上記検討から、 $230^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ h}$  の熱処理を行った場合の Co/CrMnPt 積層膜を含む 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一定数  $K_e$  は約  $0.163 \text{ erg/cm}^2$  であり、製膜直後の場合の約  $0.082 \text{ erg/cm}^2$  と比べ、約 2 倍で、 $230^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ h}$  の熱処理を行うことにより一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $K_e$  は約 2 倍に向上する。また、第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜の場合の一方性磁気異方性エネルギー一定数  $K_e$  約  $0.07 \text{ erg/cm}^2$  と比べても、約 2 倍で、一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $K_e$  は約 2 倍に向上する。また、 $230^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ h}$  の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む 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一定数  $K_e$  約  $0.163 \text{ erg/cm}^2$  は、6.1 節(2)記載の条件 (一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $K_e \geq 0.10 \text{ erg/cm}^2$ ) を満たす。この値は、第 4 章記載の NiFe/CrMnPt 積層膜 ( $K_e$  約  $0.07 \text{ erg/cm}^2$ )、及び第 5 章記載の Pd 濃度が約  $5 \text{ at. \%}$  である NiFe/CrMnPt 積層膜 ( $K_e$  約  $0.09 \text{ erg/cm}^2$ ) でも達成できなかった値である。更に、熱処理温度は  $230^\circ\text{C}$  であることから、6.1 節(6)記載の条件 (熱処理温度  $\leq 230^\circ\text{C}$  以下) も満たしている。

一方、 $230^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ h}$  の熱処理を行った場合の NiFe/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の NiFe/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $K_e$  は約  $0.084 \text{ erg/cm}^2$  であり、製膜直後の場合の約  $0.080 \text{ erg/cm}^2$  と比べ、同程度で、 $230^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ h}$  の熱処理を行っても一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $K_e$  は向上しない。また、第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜の場合の一方向性磁気異方性エネルギー一定数約  $0.07 \text{ erg/cm}^2$  と比べ、同程度で、一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $K_e$  は向上しない。

また、上で述べたとおり、GMR 多層膜中の強磁性膜 (固定層) / 反強磁性膜の交換結合積層膜を Co/CrMnPt 積層膜で構成した場合には、 $230^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ h}$  の熱処理を行うことにより、6.1 節(2)記載の条件 ( $K_e \geq 0.10 \text{ erg/cm}^2$ ) を満たす大きな  $K_e$  約  $0.163 \text{ erg/cm}^2$  を示すが、第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜で構成した場合には、 $230^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ h}$  の熱処理を行っても  $K_e$  は大きくならない。したがって、6.1 節(2)記載の条件 ( $K_e \geq 0.10 \text{ erg/cm}^2$ ) を満たす大きな  $K_e$  を得るためには、GMR 多層膜中の交換結合積層膜を第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜から Co/CrMnPt 積層膜に変更し、さらに Co/CrMnPt 積層膜を  $230^\circ\text{C}$  で  $3 \text{ h}$  の熱処理を行うことが必要と考えられる。

上記検討から、6.1 節(2)記載の条件 (一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $K_e$ )

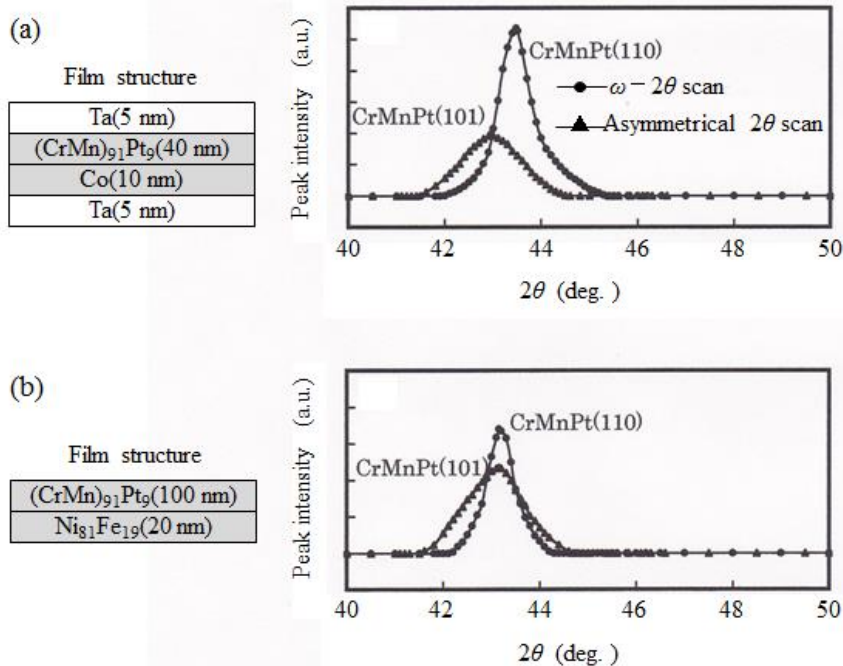
$\geq 0.10 \text{ erg/cm}^2$ ) を満たす大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $K_e$  を得るためには、GMR 多層膜中の強磁性膜（固定層）/反強磁性膜の交換結合積層膜を第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜から Co/CrMnPt 積層膜へ変更し、さらに Co/CrMnPt 積層膜を 230°C で 3 h の熱処理を行うことが必要と考えられる。

### 6.3.2 Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造

本項では、一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ( $K_e$ ) の向上には、CrMnPt 反強磁性膜の結晶対称性が関与すると考え、CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造の検討を行う。まず、230°C で 3 h の熱処理を行うことにより  $K_e$  に向上効果が認められた Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を検討する。次いで、230°C で 3 h の熱処理を行っても  $K_e$  に向上効果が認められなかった NiFe/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の NiFe 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を検討する。

まず、230°C で 3 h の熱処理を行うことにより  $K_e$  に向上効果が認められた Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を検討する。

図 6.2 (a)に、230°C で 3 h の熱処理を行った Ta (5 nm)/Co (10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (40 nm) (Cr : Mn=1 : 1 in at. %)/Ta (5 nm)多層膜について 3 軸 X 線回折装置を用い  $\omega - 2\theta$  スキャン、及び非対称  $2\theta$  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、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を調べるため、230°C で 3 h の熱処理を行った Ta (5 nm)/Co (10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (40 nm)/Ta (5 nm)多層膜を用い、かつ Co 強磁性膜と比べ CrMnPt 反強磁性膜を厚く形成している理由は、Co(111)回折ピークと CrMnPt (110)回折ピークが重なるため、CrMnPt(110)回折ピーク位置に対応する回折角度を正確に測定するためである。230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜においては、CrMnPt 反強磁性膜の下地積層膜に対応する Ta シード層上の(NiFe/Co)/Cu/Co 下地積層膜（下地積層膜の最表面の下地膜：Co 強磁性膜）はすべて fcc (Face-centered-cubic) の結晶構造を有し、かつ(111)配向を有していることを確認済みであり、同じく 230°C で 3 h の熱処理を行った Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜においても、CrMnPt 反強磁性膜の下地膜に対応する Ta シード層上の Co 強磁性膜は fcc の結晶構造を有し、かつ(111)配向を有していることを確認済みである。したがって、230°C で 3 h の熱処理を行った Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜を用い、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を検討することにより、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層



**Fig. 6.2** XRD profiles of  $\omega - 2\theta$  scan using XRD apparatus and asymmetrical  $2\theta$  scan using 3-axes XRD apparatus while setting  $\omega$  and  $\chi$  axes at 0 deg. and about 60 deg. for (a) the Ta(5 nm)/Co(10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(40 nm)/Ta(5 nm) multilayered films annealed at 230 °C for 3 h and (b) the Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(20 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(100 nm) laminated films annealed at 230 °C for 3 h. The circles and triangles are on the results of the  $\omega - 2\theta$  scan and the asymmetrical  $2\theta$  scan, respectively. The detailed asymmetrical  $2\theta$  scan method is shown in Fig. 3.7 (c).

膜を含む GMR 多層膜中の Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を検討することが可能である。

図 6.2 (a)を見ると、 $\omega - 2\theta$  スキャンの計測結果からは、CrMnPt (110)回折ピーク、非対称  $2\theta$  スキャンの計測結果からは、CrMnPt(101)回折ピークが観測されている。CrMnPt(110)回折ピーク位置に対応する回折角度、CrMnPt(101)回折ピーク位置に対応する回折角度は、それぞれ  $2\theta \doteq 43.47 \text{ deg.}$ 、 $2\theta \doteq 42.93 \text{ deg.}$ であり、CrMnPt(110)回折ピーク、CrMnPt (101)回折ピークは、それぞれ相対的に高角度側、低角度側に移動していることが分かる。この結果は、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れており、CrMnPt 結晶格子が CrMnPt[110]方向に収縮し、CrMnPt[101]方向に伸張していることを示す。ここで、X 線表面回折法という測定方法を用いることにより、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は bct (Body-centered-tetragonal) の結晶構造を有することが報告[\*1]されている。前述の CrMnPt(110)回折ピーク位置に対応する回折角度、及び CrMnPt(101)回折ピーク位置に対応する回折角度をブラッグの式 [(3.1)式] に代入すると、



CrMnPt(110)面間隔 ( $d_{110}$ ), 及び CrMnPt(101)面間隔 ( $d_{101}$ ) は,  $d_{110} \doteq 0.208$  nm, 及び  $d_{101} \doteq 0.210$  nm と算出される。これらの  $d_{110}$ , 及び  $d_{101}$  の値を正方晶の場合の面間隔と格子定数  $a, c$  との関係を示す(3.4)式に代入すると, CrMnPt 反強磁性膜の格子定数  $a, c$  は  $a \doteq 0.294$  nm,  $c \doteq 0.301$  nm と算出される。詳細は, 第 7 章 7.4 節で説明するが,  $c$  軸は CrMnPt(110)面内方向 (CrMnPt 反強磁性膜面内方向) にあり,  $a$  軸はそれとは 45 deg.傾いた方向にある。上記検討のように, 230°C で 3 h の熱処理を行った Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜中の Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜においては, CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れており, CrMnPt 反強磁性膜は  $a \doteq 0.294$  nm,  $c \doteq 0.301$  nm の bct 構造 (体心正方晶) を有する。したがって, 230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜においても, CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れており, CrMnPt 反強磁性膜は上記と同様の  $a, c$  値を有する bct 構造を有していると解釈される。

次に, 230°C で 3 h の熱処理を行っても  $K_e$  に向上効果が認められなかった NiFe/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の NiFe 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を検討する。

図 6.2 (b)に, 230°C で 3 h の熱処理を行った Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (20 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (100 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)積層膜について 3 軸 X 線回折装置を用い  $\omega - 2\theta$  スキャン, 及び非対称  $2\theta$  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, NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を調べるため, 230°C で 3 h の熱処理を行った Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (20 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (100 nm)積層膜を用い, かつ NiFe 強磁性膜と比べ CrMnPt 反強磁性膜を厚く形成している理由は, NiFe(111)回折ピークと CrMnPt(110)回折ピークが重なるため, CrMnPt(110)回折ピーク位置に対応する回折角度を正確に測定するためである。230°C で 3 h の熱処理を行った NiFe/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜においては, CrMnPt 反強磁性膜の下地積層膜に対応する Ta シード層上の (NiFe/Co)/Cu/NiFe 下地積層膜 (下地積層膜の最表面の下地膜: NiFe 強磁性膜) はすべて fcc (Face-centered-cubic) の結晶構造を有し, かつ(111)配向を有していることを確認済みであり, 同じく 230°C で 3 h の熱処理を行った NiFe/CrMnPt 積層膜においても, CrMnPt 反強磁性膜の下地膜に対応する NiFe 強

---

\*1 平野 辰巳 : 未発表。図 3.7 (c)において,  $\omega \doteq 0$  deg.,  $\chi \doteq 0$  deg. に設定し, 非対称  $2\theta$  スキャンを行い, 面直方向に平行な結晶面からの回折ピークを検出する測定方法。原理上検出される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。

磁性膜は fcc の結晶構造を有し、かつ(111)配向を有していることを確認済である。したがって、230°C で 3 h の熱処理を行った NiFe/CrMnPt 積層膜を用い、NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を検討することにより、230°C で 3 h の熱処理を行った NiFe/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の NiFe 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を検討することが可能である。

図 6.2 (b)を見ると、 $\omega-2\theta$  スキャンの計測結果からは、CrMnPt (110) 回折ピーク、非対称  $2\theta$  スキャンの計測結果からは、CrMnPt(101) 回折ピークが観測されている。CrMnPt(110) 回折ピーク位置に対応する回折角度、CrMnPt(101) 回折ピーク位置に対応する回折角度共に、 $2\theta \doteq 43.15 \text{ deg.}$  と同じである。この結果は、NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子は立方対称性を維持していることを示す。前述の CrMnPt(110) 回折ピーク位置に対応する回折角度、及び CrMnPt(101) 回折ピーク位置に対応する回折角度をブラッグの式 [(3.1)式] に代入すると、 $d_{110} \doteq d_{101} \doteq 0.209 \text{ nm}$  と算出される。この  $d_{110}$ 、 $d_{101}$  を用い、CrMnPt 反強磁性膜の格子定数  $a_0$  を算出すると  $a_0 \doteq 0.296 \text{ nm}$  である。上記検討のように、230°C で 3 h の熱処理を行った NiFe/CrMnPt 積層膜中の NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子は立方対称性を維持しており、CrMnPt 反強磁性膜は  $a_0 \doteq 0.296 \text{ nm}$  の bcc 構造 (Body-centered-cubic, 体心立方晶) を有する。したがって、230°C で 3 h の熱処理を行った NiFe/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の NiFe 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜においても、CrMnPt 結晶格子は立方対称性を維持しており、CrMnPt 反強磁性膜は上記と同様の  $a_0$  値を有する bcc 構造を有していると解釈される。

以上の検討から、NiFe/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜に熱処理 (230°C  $\times$  3 h) を行った NiFe 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子は立方対称性を維持しており、CrMnPt 反強磁性膜は bcc 構造を有しているが、Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜に熱処理 (230°C  $\times$  3 h) を行った Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れており、CrMnPt 反強磁性膜は bct 構造を有していると解釈される。

### 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一定数の向上の要因

本項では、磁性体では、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ことに着目し、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜で大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ( $K_e$ ) 約  $0.163 \text{ erg/cm}^2$  が得られる理由を考察する。

磁性体では、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[1]。6.3.2 項から、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れていることが分かっている。したがって、上述の GMR 多層膜中の Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れることにより、磁気異方性エネルギーが増大していると考えられる。磁気異方性エネルギーが結晶の対称性を反映している場合、磁気異方性エネルギーは結晶磁気異方性エネルギーに対応する[2]。したがって、上記の磁気異方性エネルギーの増大は、CrMnPt 結晶格子の対称性低下（立方対称性が破れることに対応）起因で生じる CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーの増大に対応すると考えられる。したがって、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れ、このことに伴い CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーが増大していると考えられる。一方、6.3.1 項からは、上述の GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の  $K_e$  は約 0.163 erg/cm<sup>2</sup> であり、製膜直後の場合（約 0.082 erg/cm<sup>2</sup>）や第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜の場合（約 0.07 erg/cm<sup>2</sup>）と比べ、 $K_e$  が約 2 倍に向上し、大きな  $K_e$  が得られることが分かっている。したがって、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜で大きな  $K_e$  約 0.163 erg/cm<sup>2</sup> が得られる理由は、CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れ、このことに伴い CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーが増大するためと考えられる。

一方、6.3.2 項から、230°C で 3 h の熱処理を行った NiFe/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の NiFe 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子は立方対称性を維持していることが分かっている。CrMnPt 結晶格子が立方対称性を維持している場合、CrMnPt 反強磁性膜の磁気異方性エネルギーが増大する要因が無い。このため、6.3.1 項に記載したように、上述の GMR 多層膜中の NiFe/CrMnPt 積層膜の  $K_e$  は約 0.084 erg/cm<sup>2</sup> であり、製膜直後の場合（約 0.080 erg/cm<sup>2</sup>）や第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜の場合（約 0.07 erg/cm<sup>2</sup>）と同程度の結果が示されていると考察される。

上記検討から、Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜に熱処理（230°C × 3 h）を行った Co 強磁性膜（固定層）と CrMnPt 反強磁性膜との Co/CrMnPt 積層膜で大きな一方向性磁気異方性エネルギー定数  $K_e$  約 0.163 erg/cm<sup>2</sup> が得られる理由は、Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れ、このことに伴い CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーが増大するためと考えられる。

ここで、CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーは  $\sum_i K_{AFi} V_{AFi}$  で表される ( $K_{AFi}$  : 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,  $V_{AFi}$  : 反強磁性結晶粒の体積) [3]。前述の CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れることによる CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーの増大は、CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れることに伴い CrMnPt 結晶格子にいわゆる格子歪が生じるが、この格子歪の発生に伴い CrMnPt 反強磁性結晶粒子が持つ  $K_{AFi}$  が大きくなって  $K_{AFi}$  の平均値に対応する CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギー一定数 ( $K_{AF}$ ) が大きくなっていることによると考える。格子歪が増大し、このことにより  $K_{AF}$  が大きくなることの検討結果については、第 7 章 7.5 節で説明する。

#### 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

230°C で 3 h の熱処理を行った NiFe/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の NiFe 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子は立方対称性を維持しているが、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れており、いわゆる格子歪が発生している (6.3.2 項)。そこで、本項では、後者の GMR 多層膜中の Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜において、格子歪が発生する要因を考察する。

NiFe 強磁性膜を構成する元素と CrMnPt 反強磁性膜を構成する Pt 貴金属元素を除いた元素の組み合わせは Ni (NiFe 強磁性膜側) - Cr (CrMnPt 反強磁性膜側), Ni-Mn, Fe-Cr, 及び Fe-Mn の 4 通りである。これら二元合金系は固溶体系と金属間化合物が析出する系が混在しているが、Ni 遷移金属

(NiFe 強磁性膜側) への Cr 遷移金属 (CrMnPt 反強磁性膜側) の固溶度が比較的高く、また、Ni 遷移金属 (NiFe 強磁性膜側) への Mn 遷移金属 (CrMnPt 反強磁性膜側) の固溶度も比較的高い。更には、Mn 遷移金属 (CrMnPt 反強磁性膜側) への Fe 遷移金属 (NiFe 強磁性膜側) の固溶度も比較的高い。このように NiFe 強磁性膜を構成する遷移金属と CrMnPt 反強磁性膜を構成する遷移金属との間には固溶度が比較的高い遷移金属原子同士の組み合わせが存在する。一方 Co 強磁性膜を構成する元素と CrMnPt 反強磁性膜を構成する Pt 貴金属元素を除いた元素の組み合わせは、Co (Co 強磁性膜側) - Cr (CrMnPt 反強磁性膜側), Co-Mn の 2 通りである。これらの系は、固溶体系であるが、Co-Cr, Co-Mn 双方共に数 at. % の範囲で固溶相が存在するだけであり、Co 強磁性膜を構成する遷移金属と CrMnPt 反強磁性膜を構成する遷移金属との間には固溶度の高い遷移金属原子同士の組み合わせが無い。固溶度が比較的高

い遷移金属同士の組み合わせが存在する NiFe—CrMnPt 系の場合は、固溶度が比較的高いことに起因し、NiFe 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の CrMnPt 結晶格子はその下方にある NiFe 結晶格子に束縛されて自由に歪めないことが考えられる。一方固溶度が高い遷移金属原子同士の組み合わせの無い Co—CrMnPt 系の場合は、固溶度が低いことに起因し、Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の CrMnPt 結晶格子はその下方にある Co 結晶格子に束縛されることなく自発歪が生じる方向に比較的自由に歪むことができると考えられる。

以上の検討から、Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜に熱処理（230°C×3 h）を行った Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜において格子歪が発生する要因は、Co 強磁性膜を構成する遷移金属（Co）と CrMnPt 反強磁性膜を構成する遷移金属（Cr、及び Mn）との間には固溶度の高い遷移金属原子同士の組み合わせが無いことに起因し、CrMnPt 結晶格子がその下方にある Co 結晶格子に束縛されることなく、自発歪が生じる方向に比較的自由に歪むことができるためと考えられる。CrMnPt 結晶格子の自発歪の方向について検討を行った結果は、第 7 章 7.6 節で説明する。

### 6.3.5 Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗

本項では、230°C で 3 h の熱処理を行った Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜が 6.1 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と共に Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗の検討結果の詳細を述べる。

230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 反強磁性膜は高い比抵抗（ $\rho$ ）約 320  $\mu\Omega\text{cm}$  を有していることを確認済である。この  $\rho$  約 320  $\mu\Omega\text{cm}$  は、6.1 節(4)記載の条件（高比抵抗）を満たす。また、この値は、第 4 章 4.7 節で述べた NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の  $\rho$  約 350  $\mu\Omega\text{cm}$  と比べると低い。そこで、上述の GMR 多層膜中の Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の  $\rho$ （ $\rho$  約 320  $\mu\Omega\text{cm}$ ）が、第 4 章 4.7 節記載の NiFe/CrMnPt 積層膜中の NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の  $\rho$ （ $\rho$  約 350  $\mu\Omega\text{cm}$ ）と比べ低い理由を考察する。

6.3.2 項で述べたが、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜においては、Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜は、CrMnPt[110]方向に収縮し、CrMnPt[101]方向に伸張している。また、CrMnPt 反強磁性膜の  $c$  軸は CrMnPt(110)面内方向（CrMnPt 膜面内方向）にあり、 $a$  軸はそれとは約 45 deg.傾いた方向にある。CrMnPt 反強磁性膜に格子歪が発生すると、CrMnPt

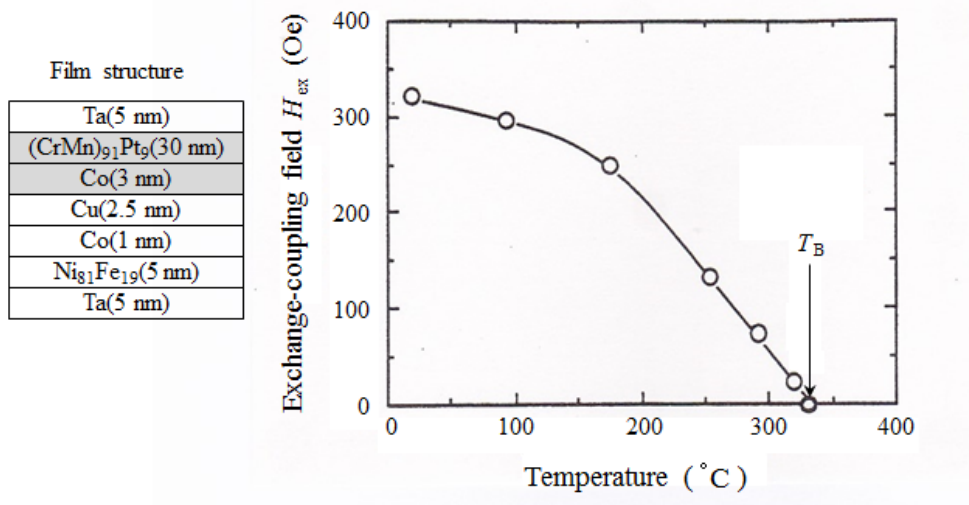
膜面内方向にある  $c$  軸が伸張するので、CrMnPt 結晶粒径が増大することが考えられる。CrMnPt 結晶粒径が増大すれば、電気抵抗を大きくする要因である粒界の数が減少するので  $\rho$  が低くなることが考えられる。したがって、 $230^{\circ}\text{C}$  で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜における Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗  $\rho$ （約  $320\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ ）が、第 4 章 4.7 節で述べた NiFe/CrMnPt 積層膜における NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗  $\rho$ （ $\rho$  約  $350\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ ）と比べ低い理由は、Co 強磁性膜（固定層）上での CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の発生に伴い、CrMnPt 結晶粒径が増大し、このことにより電気抵抗を大きくする要因である粒界の数が減少するためと考えられる。

以上の検討から、Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜に熱処理 ( $230^{\circ}\text{C} \times 3\ \text{h}$ ) を行った Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜は高い比抵抗  $\rho$  約  $320\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$  を有する。この比抵抗  $\rho$  約  $320\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$  は 6.1 節(4)記載の条件（高比抵抗）を満たす。また、上述の Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗  $\rho$ （ $\rho$  約  $320\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ ）が、第 4 章 4.7 節で述べた NiFe/CrMnPt 積層膜における NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗  $\rho$ （ $\rho$  約  $350\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ ）と比べ低い理由は、Co 強磁性膜（固定層）上での CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の発生に伴って CrMnPt 結晶粒径が増大し、このことにより電気抵抗を大きくする要因である粒界の数が減少するためと考えられる。

#### 6.4 Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度

本節では、 $230^{\circ}\text{C}$  で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜が 6.1 節(3)記載の条件 [高ブロッキング温度 ( $T_B$ )  $\geq 230^{\circ}\text{C}$ ] を満たすことの可能性の検討を行うと共に Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度の検討結果の詳細を述べる。

図 6.3 に、 $230^{\circ}\text{C}$  で 3 h の熱処理を行った Ta (5 nm)/((Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (5 nm))/Co (1 nm))/Cu (2.5 nm)/Co (3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (30 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)/Ta (5 nm) - GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の結合磁界 ( $H_{\text{ex}}$ ) の温度依存性を示す。 $H_{\text{ex}}$  は、測定温度を上げるにしたがって小さくなり、約  $330^{\circ}\text{C}$  で消失している。したがって、 $230^{\circ}\text{C}$  で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度  $T_B$  は約  $330^{\circ}\text{C}$  である。また、6.3.2 項では、上述の GMR 多層膜中の Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜は、bct 構造 (Body-centered-tetragonal, 体心正方晶) を有することが示されている。一方、NiFe/CrMnPt 積層膜の  $T_B$  は約  $380^{\circ}\text{C}$  で、NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は bcc 構造 (Body-centered-cubic) を有することが示されている (第 4 章)。したがって、上述の GMR 多層膜中の



**Fig. 6.3** Temperature dependence of exchange-coupling field ( $H_{ex}$ ) for the Co(3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(30 nm) laminated films within the Ta(5 nm)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(5 nm)/Co(1 nm)/Cu(2.5 nm)/Co(3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(30 nm)/Ta(5 nm)-GMR multilayered films annealed at 230 °C for 3 h.

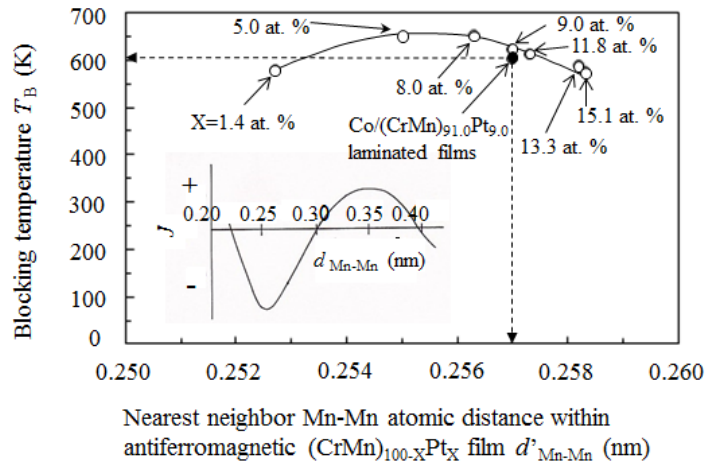
Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜は bct 構造を有するが、Co/CrMnPt 積層膜は高い  $T_B$  約 330°C を維持していることが分かる。

次に、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜においては、Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜は bct 構造を有するが、Co/CrMnPt 積層膜が高い  $T_B$  約 330°C を維持する理由を考察する。

図 4.14 では、NiFe/CrMnPt 積層膜における CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離 ( $d'_{Mn-Mn}$ ) とブロッキング温度 ( $T_B$ ) との関係、Mn 系局在型反強磁性体における Mn 原子間距離 ( $d_{Mn-Mn}$ ) と Mn 原子間相互作用定数 ( $J$ ) の関係と対比するため、これら 2 つの関係を同一の図に示し、両者の関係を比較検討することにより、CrMnPt 反強磁性膜の磁性の種類、NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性における CrMnPt 反強磁性膜の Pt の磁気的な役割、及び Pt 濃度が約 5~8 at. % である NiFe/CrMnPt 積層膜で高  $T_B$  約 380°C が得られる理由を考察した。

本節では、図 4.14 で説明した NiFe/CrMnPt 積層膜における  $d'_{Mn-Mn}$  対  $T_B$  曲線、及び Mn 系局在型反強磁性体における  $d_{Mn-Mn}$  対  $J$  曲線を再度図示し、同じ図に 230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の  $T_B$  の観測値 [図 6.3, 330°C (603 K)], 及びこの  $T_B$  の観測値に対応し、6.3.2 項で検討した CrMnPt 反強磁性膜の格子定数  $a$ ,  $c$  値 ( $a \doteq 0.294$  nm,  $c \doteq 0.301$  nm) から得られる CrMnPt 反強磁性膜の

$d'_{\text{Mn-Mn}}$  の算出値を図示する。そして、 $d'_{\text{Mn-Mn}}$  の算出値が、Mn 系局在型反強磁性体における  $d_{\text{Mn-Mn}}$  対  $J$  曲線において、 $J$  が負の最大値を示す  $d_{\text{Mn-Mn}}$  と近い距離になっていることを示すことにより、Co/CrMnPt 積層膜が高い  $T_B$  約 330°C を維持する理由を考察する。



**Fig. 6.4** Relationship between the nearest neighbor Mn-Mn atomic distance within the 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 left for comparison. In the same figure, the observed  $T_B$  value of the Co/CrMnPt laminated films within the Ta(5 nm)/NiFe(5 nm)/Co(1 nm)/Cu(2.5 nm)/Co(3 nm)/ $(\text{CrMn})_{91.0}\text{Pt}_{9.0}(30 \text{ nm})/\text{Ta}(5 \text{ nm})$ -GMR multilayered films annealed at 230 °C for 3 h and the estimated  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  value within the antiferromagnetic  $(\text{CrMn})_{91.0}\text{Pt}_{9.0}$  film corresponded to its  $T_B$  observed value are shown with the dotted arrows.

図 6.4 に、図 4.14 で説明した  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(20 \text{ nm})/(\text{CrMn})_{100-x}\text{Pt}_x(100 \text{ nm})$  ( $\text{Cr} : \text{Mn} = 1 : 1$  in at. %,  $x = 1.4 \sim 15.1$  at. %) 積層膜における  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  対  $T_B$  曲線、及び Mn 系局在型反強磁性体における  $d_{\text{Mn-Mn}}$  対  $J$  曲線を示す ( $d'_{\text{Mn-Mn}}$ : CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離,  $T_B$ : ブロッキング温度,  $d_{\text{Mn-Mn}}$ : Mn 系局在型反強磁性体における Mn 原子間距離,  $J$ : Mn 系局在型反強磁性体における Mn 原子間相互作用定数)。図 4.14 で説明したように  $T_B$  の縦軸を K (ケルビン) で示してあるのは、ブロッキング温度  $T_B$  の単位である K は Mn 原子間相互作用定数  $J$  の単位である erg (エルグ, MKSA 単位系ではジュール) に、Mn 原子間相互作用定数  $J$  の単位である erg はブロッキング温度  $T_B$  の単位である K にエネルギー換算が可能なためであり、ブロッキング温度  $T_B$  と Mn 原子間相互作用定数  $J$  との比較検討を可能にするためである。また、図 6.4 では縦軸の原点を絶対温度 0 K に取ってある。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、更に長くなるにしたがって低くなる。一方  $J$  の絶対値は、 $d_{\text{Mn-Mn}}$  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、更に長くするにしたがって弱くなる。更に、図 4.14 で詳細を説明したが、NiFe/CrMnPt 積層膜における  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  対  $T_B$  曲線は Mn 系局在型反強磁性体における  $d_{\text{Mn-Mn}}$  対  $J$  曲線と概ね定量的に一致する。このことから、NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は局在型反強磁性体であると考察された。Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜も局在型反強磁性体と考えられることから、Co/CrMnPt 積層膜の  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  対  $T_B$  に関わる実験点を NiFe/CrMnPt 積層膜の実験データが構成している  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  対  $T_B$  曲線上に図示しても問題は無いと考えられる。ここで、図 6.3 で、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の  $T_B$  は約 330°C (603 K) であることが示されている。一方、6.3.2 項では、上述の GMR 多層膜においては、Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜は、 $a \doteq 0.294$  nm,  $c \doteq 0.301$  nm の bct (Body-centered tetragonal) の結晶構造を有することが示されており、これらの値から Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  を算出すると約 0.257 nm である。したがって、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の  $T_B$  の観測値は約 330°C (603 K) で、この  $T_B$  の観測値に対応する CrMnPt 反強磁性膜の  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  の算出値は約 0.257 nm であることが分かる。この  $T_B$  の観測値約 330°C (603 K)、及びこの  $T_B$  の観測値に対応する  $d'_{\text{Mn-Mn}}$  の算出値約 0.257 nm を図 6.4 に黒丸印で図示するが、 $d'_{\text{Mn-Mn}}$  の算出値約 0.257 nm は、 $J$  が負の最大値を示す  $d_{\text{Mn-Mn}}$  約 0.255 nm に近いことが分かる。

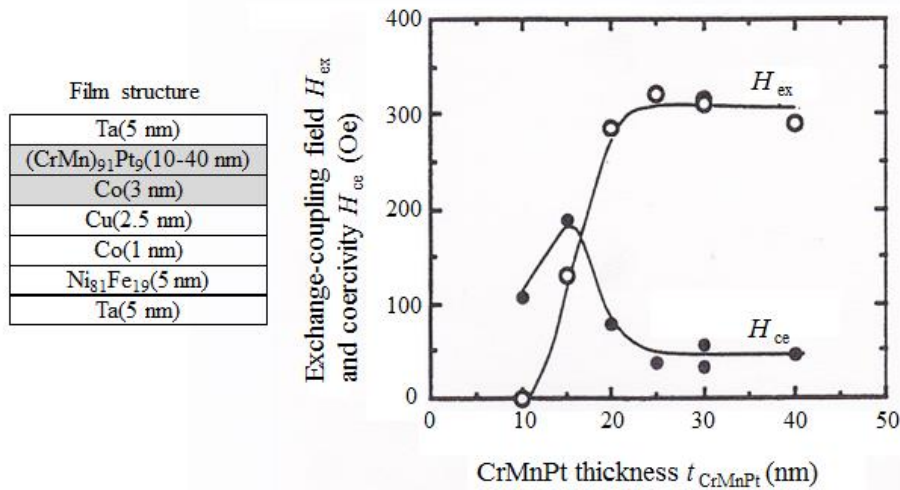
以上の検討から、Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜に熱処理 (230°C × 3 h) を行った Co 強磁性膜 (固定層) と CrMnPt 反強磁性膜との Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度  $T_B$  は約 330°C である。このブロッキング温度  $T_B$  約 330°C は 6.1 節(3)記載の条件 ( $T_B \geq 250^\circ\text{C}$ ) を満たす。また、上述の Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜は bct 構造を有しているが、Co/CrMnPt 積層膜が高いブロッキング温度  $T_B$  約 330°C を維持する理由は、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  $d_{\text{Mn-Mn}}$  と近い距離になっているためと考察される。

更に、第 4 章で述べた NiFe/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度  $T_B$  が約 350°C (623 K) であり、一方 230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度  $T_B$  が 330°C (603 K) であり、差があるのは、NiFe 強磁性膜と Co 強磁性膜との間

で  $S_F$  (強磁性スピン) の大きさが異なることに起因していると考えられる。この原因を調べるためには、強磁性スピン  $S_F$  の大きさがブロッキング温度  $T_B$  に及ぼす影響の詳細検討を行う必要がある。

### 6.5 Co/CrMnPt 積層膜における CrMnPt 反強磁性膜の薄膜化

本節では、安定で良好な結合磁界 ( $H_{ex}$ ) を得るための Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の必要最小膜厚が 6.1 節(5)記載の条件 (反強磁性膜厚  $\leq 20$  nm) を満たすことの可能性の検討を行うと共に Co 強磁性膜上での CrMnPt 反強磁性膜の薄膜化に関わる検討結果の詳細を述べる。



**Fig. 6.5** Antiferromagnetic (CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> film thickness ( $t_{CrMnPt}$ ) dependence of exchange-coupling field ( $H_{ex}$ ) and coercivity ( $H_{ce}$ ) for the Co(3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (30 nm) laminated films within the Ta(5 nm)/Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(5 nm)/Co(1 nm)/Cu(2.5 nm)/Co(3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(30 nm)/Ta(5 nm)-GMR multilayered films annealed at 230 °C for 3 h.

図 6.5 に、230°C で 3 h の熱処理を行った Ta (5 nm)/((Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> (5 nm)/Co (1 nm))/Cu (2.5 nm)/Co (3 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (10–40 nm) (Cr : Mn=1 : 1 in at. %)/Ta(5 nm)–GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜の結合磁界 ( $H_{ex}$ ), 及び磁化容易軸方向の保磁力 ( $H_{ce}$ ) の CrMnPt 反強磁性膜厚依存性を示す。 $H_{ex}$  は、CrMnPt 反強磁性膜厚を厚くするにしたがって大きくなり、約 20 nm 以上で約 320 Oe と一定値を示している。一方  $H_{ce}$  は、CrMnPt 反強磁性膜厚を厚くするにしたがって大きくなり、10 nm 付近で最大値を示し、その後小さくなって約 20 nm 以上で約 50 Oe と一定値を示している。

したがって、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜においては、Co 強磁性膜 (固定層) 上で CrMnPt 反強磁性膜厚を約 20 nm まで薄膜化できることが分かる。

次に、上述の GMR 多層膜において Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜厚を約 20 nm 以下まで薄膜化できる理由を考察する。第 2 章 2.4 節で述べたように、 $H_{\text{ex}}$ 、及び  $H_{\text{ce}}$  は、以下の条件を満たす局所交換結合領域で発生する。

$$H_{\text{ex}} : k_B T < K_{\text{ei}} A_i < K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}}. \quad (6.1)$$

$$H_{\text{ce}} : k_B T < K_{\text{AFi}} V_{\text{AFi}} < (\text{and or}) K_{\text{ei}} A_i. \quad (6.2)$$

$k_B$  : ボルツマン定数

$T$  : 温度

$K_{\text{ei}}$  : 反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間で生じる局所一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

$K_{\text{AFi}}$  : 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

$V_{\text{AFi}}$  : 反強磁性結晶粒の体積

CrMnPt 反強磁性膜厚が 30 nm であり図 6.1 (a) の一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ( $K_e$ ) 検討時の Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜を用い、Ta シード層上の (NiFe/Co)/Cu/Co/CrMnPt 積層部の微細構造を TEM を用いて調べた結果、Ta シード層上の (NiFe/Co)/Cu/Co/CrMnPt 積層部は柱状構造の組織を持っていることが確認されている [4]。したがって、CrMnPt 反強磁性膜厚を 10~40 nm に変えている図 6.5 の CrMnPt 反強磁性膜厚検討用の Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜においても、Ta シード層上の (NiFe/Co)/Cu/Co/CrMnPt 積層部は柱状構造の組織を持っていると解釈される。したがって、上述の CrMnPt 反強磁性膜厚を変えている図 6.5 の CrMnPt 反強磁性膜厚検討用の GMR 多層膜においては、Co 強磁性結晶粒子上の CrMnPt 反強磁性結晶粒子は、以下の (6.3) 式を満たしていると考えられる。

$$V_{\text{AFi}} \doteq A_i t_{\text{AF}} (\doteq V_{\text{AF}}). \quad (6.3)$$

$t_{\text{AF}}$  : 反強磁性膜厚

$V_{\text{AF}}$  : 反強磁性結晶粒の平均の体積

(6.3) 式を (6.1) 式に代入すると、 $H_{\text{ex}}$  の出現条件は、以下のように記述される。

$$H_{\text{ex}} : (k_B T) / A_i < K_{\text{ei}} < K_{\text{AFi}} t_{\text{AF}}. \quad (6.4)$$

6.3.3 項では、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co 強磁性膜(固定層)上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れることに伴い CrMnPt 結晶格子に格子歪が発生するが、この格子歪により CrMnPt 反強磁性結晶粒子が持つ  $K_{AFi}$  が大きくなって  $K_{AFi}$  の平均値に対応する CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギー一定数 ( $K_{AF}$ ) が大きくなることの考察結果を得ている。Co 強磁性膜(固定層)上の CrMnPt 反強磁性膜の CrMnPt 結晶格子に格子歪が発生し、その格子歪によって CrMnPt 反強磁性結晶粒子の持つ  $K_{AFi}$  が大きくなればその分  $t_{AF}$  が薄くなっても(6.4)式の  $H_{ex}$  の出現条件は維持される。このことが、Co 強磁性膜(固定層)上で CrMnPt 反強磁性膜厚を約 20 nm まで薄膜化できる理由と考察される。 $H_{ce}$  が 10 nm 付近で最大値を示している理由は、CrMnPt 反強磁性厚膜側から CrMnPt 反強磁性膜厚を薄くするにしたがい  $V_{AFi}$  が小さくなるが、 $V_{AFi}$  が小さくなることに伴い、10 nm 付近で(6.1)式における  $K_{ei} A_i$  と  $K_{AFi} V_{AFi}$  との大小関係が逆転し、CrMnPt 反強磁性厚膜側で (6.1)式を満たしていた局所交換結合領域が 10 nm 付近で(6.2)式を満たす局所交換結合領域に転じるためと考察される。

以上の検討から、Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜に熱処理 (230°C×3 h) を行った Co 強磁性膜(固定層)上の CrMnPt 反強磁性膜においては、CrMnPt 反強磁性膜厚を約 20 nm まで薄膜化できる。このことは、6.1 節(5)記載の条件(反強磁性膜厚 ≤ 20 nm)を満たす。また、上述の Co 強磁性膜(固定層)上の CrMnPt 反強磁性膜において、CrMnPt 反強磁性膜厚を約 20 nm 以下まで薄膜化できる理由は、CrMnPt 反強磁性膜の CrMnPt 結晶格子には格子歪が発生するが、その格子歪により CrMnPt 反強磁性結晶粒子が持つ結晶磁気異方性エネルギー一定数が大きくなるためと考察される。

## 6.6 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、及び前章までに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 6.1 節(1)～(6)記載の 6 条件に対する検討を行う。

第 4 章 4.4 節では CrMnPt 反強磁性膜は耐食性に優れることが示されており、6.1 節(1)記載の条件(高耐食性)を満たすことが分かっている。6.3.1 項では、CrMnPt 反強磁性膜が Co 強磁性膜(固定層)に与え得る一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ( $K_e$ ) を検討しており、230°C で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜においては、6.1 節(2)記載の条件 ( $K_e \geq 0.10 \text{ erg/cm}^2$ ) を満たす大きな  $K_e$  約  $0.163 \text{ erg/cm}^2$  が得られることの結論を得ている。6.4 節では、CrMnPt 反強磁性膜が Co 強磁性膜(固定層)に与え得るブロッキング温度  $T_B$  を検討しており、上述の GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜においては、6.1 節

(3)記載の条件 ( $T_B \geq 250^\circ\text{C}$ ) を満たす高い  $T_B$  約  $330^\circ\text{C}$  が得られることの結論を得ている。6.3.5 項では, Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗を検討しており,  $230^\circ\text{C}$  で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜においては, 6.1 節(4)記載の条件 (高比抵抗) を満たす高比抵抗 ( $\rho$ ) 約  $320 \mu\Omega\text{cm}$  が得られることの結論を得ている。6.5 節では, Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の薄膜化を検討しており, 上述の GMR 多層膜中の Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜においては, 6.1 節(5)記載の条件 (反強磁性膜厚  $\leq 20 \text{ nm}$  以下) を満たす約  $20 \text{ nm}$  以下への薄膜化が可能であることの結論を得ている。更に, 6.3.1 項からは,  $230^\circ\text{C}$  で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜においては, 大きな  $K_0$  を得るため必要な熱処理温度は  $230^\circ\text{C}$  であることが示されており, 6.1 節(6)記載の条件 (熱処理温度  $\leq 230^\circ\text{C}$ ) を満たすことが分かっている。このように,  $230^\circ\text{C}$  で 3 h の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜中の Co/CrMnPt 積層膜においては, Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜は, その CrMnPt 反強磁性膜をスピバルブ型 GMR ヘッドに活用するため必要な 6.1 節(1)~(6)記載の 6 条件すべてを満たす。

以上の検討から, Co/CrMnPt 積層膜を含む GMR 多層膜に熱処理 ( $230^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ ) を行った Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜は, スピバルブ型 GMR ヘッドに活用するため必要な 6.1 節(1)~(6)記載の 6 条件すべてを満たす。この研究を通して見出された CrMnPt 反強磁性膜は面記録密度  $3 \text{ Gb/in}^2$  の磁気ディスク装置の再生用のスピバルブ型 GMR ヘッドに採用され, 磁気記録装置の高密度化に貢献した。

## 6.7 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, GMR 多層膜構造に含まれる Co/CrMnPt 積層膜を用いて, 6.1 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 Co 強磁性膜の交換結合特性を検討した。

まず, 大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数を得るためには, スピバルブ型 GMR ヘッドの強磁性膜 (固定層) /反強磁性層の交換結合積層膜部分を第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜から Co/CrMnPt 積層膜に変更し, さらに Co/CrMnPt 積層膜に対し熱処理 ( $230^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ ) を行うことの必要性を検討した。次いで, 熱処理 ( $230^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ ) を行った GMR 多層膜構造に含まれる Co/CrMnPt 積層膜を用い, Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数, Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造, 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一定数の向上の要因, Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因, Co 強磁性膜

(固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗, Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度, 及び Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の薄膜化について検討を行った。最後に, 本章で示された実験データ, 及び前章までに示された実験データを参照し, 6.1 節(1)~(6)記載の 6 条件に対する検討を行った。熱処理 (230°C×3 h) を行った GMR 多層膜構造に含まれる Co/CrMnPt 積層膜, NiFe/CrMnPt 積層膜について, 以下の結論を得た。下記の(2)のみ, CrMnPt 単層膜についての検討結果を記述する。また, 下記の(2)~(7)においては, 6.1 節(1)~(6)記載の 6 条件に即して記述する。更に, 下記の(12)~(15)においては, 6.1 節(2)~(5)記載の磁気物性, 電気物性について検討して得られた考察事項をその順番に即して記述する。

- (1) 大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数を得るためには, GMR 多層膜構造に含まれている強磁性膜 (固定層) /反強磁性膜の交換結合積層膜を第 4 章で検討した NiFe/CrMnPt 積層膜から Co/CrMnPt 積層膜に変更することが必要と考えられる。
- (2) CrMnPt 反強磁性膜は耐食性に優れる。この結果は, 6.1 節(1)記載の条件 (高耐食性) を満たす。
- (3) Co/CrMnPt 積層膜は大きい一方向性磁気異方性エネルギー一定数約 0.163 erg/cm<sup>2</sup> を示す。この結果は, 6.1 節(2)記載の条件 (一方向性磁気異方向性エネルギー一定数 $\geq$ 0.10 erg/cm<sup>2</sup>) を満たす。
- (4) Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度は約 330°C である。この結果は, 6.1 節(3)記載の条件 (高ブロッキング温度 $\geq$ 250°C) を満たす。
- (5) Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗は約 320  $\mu\Omega\text{m}$  である。この結果は, 6.1 節(4)記載の条件 (高比抵抗) を満たす。
- (6) Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜は, 約 20 nm まで薄膜化できる。この結果は, 6.1 節(5)記載の条件 (反強磁性膜厚 $\leq$ 20 nm) を満たす。
- (7) Co/CrMnPt 積層膜で大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数を得るため必要な熱処理温度は 230°C である。この結果は, 6.1 節(6)記載の条件 (熱処理温度 $\leq$ 230°C 以下) を満たす。
- (8) Co 強磁性膜 (固定層) 上の CrMnPt 反強磁性膜は, その CrMnPt 反強磁性膜をスピバルブ型 GMR ヘッドに活用するため必要な 6.1 節(1)~(6)記載の 6 条件すべてを満たす。
- (9) 上記検討結果を受け, CrMnPt 反強磁性膜は, 面記録密度 3 Gb/in<sup>2</sup> の磁気ディスク装置の再生用のスピバルブ型 GMR ヘッドに採用され, 磁気記録装置の高密度化に貢献した。
- (10) Co 強磁性 (固定層) 膜上の CrMnPt 反強磁性膜は bct の結晶構造を有す

る。一方、NiFe 強磁性（固定層）膜上の CrMnPt 反強磁性膜は bcc の結晶構造を維持する。

- (11) Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜で格子歪が発生する要因は、CrMnPt 結晶格子がその下方にある Co 結晶格子に束縛されることなく CrMnPt 結晶格子の自発歪が生じる方向に比較的自由に歪むことができるためと考えられる。
- (12) Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー定数が約  $0.163 \text{ erg/cm}^2$  まで向上する理由は、Co 強磁性膜（固定層）上で CrMnPt 反強磁性膜の CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れ、CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーが増大するためと考えられる。
- (13) Co/CrMnPt 積層膜が高いブロッキング温度約  $330^\circ\text{C}$  を示す理由は、CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離が、Mn 原子間相互作用定数が負の最大値を示す Mn 原子間距離と近い距離になっているためと考察される。
- (14) Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗（約  $320 \mu \Omega \text{ cm}$ ）が、NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗（約  $350 \mu \Omega \text{ cm}$ ）と比べ低くなっている理由は、Co 強磁性膜（固定層）上での CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の発生に伴い、CrMnPt 結晶粒径が増大し、電気抵抗を大きくする要因である粒界の数が減少するためと考えられる。
- (15) Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜厚を約  $20 \text{ nm}$  まで薄膜化できる理由は、CrMnPt 結晶格子の格子歪の発生に伴い、CrMnPt 反強磁性結晶粒子が持つ結晶磁気異方性エネルギー定数が大きくなっているためと考察される。

## 6.8 参考文献

- [1] 近角 聡信：強磁性体の物理（下），pp. 21–28（物理学選書 18，裳華房，1984）。
- [2] 近角 聡信：強磁性体の物理（下），pp. 1–2（物理学選書 18，裳華房，1984）。
- [3] T. Lin, C. Tsang, R. E. Fontana, and J. K. Howard: *IEEE Trans. Magn.* **31**, p. 2585 (1995).
- [4] H. Hoshiya, S. Soeya, Y. Hamakawa, R. Nakatani, M. Fuyama, H. Fukui, and Y. Sugita : *IEEE Trans. Magn.* **33**, p. 2878 (1997).

## 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

前章では、Co/CrMnPt 積層膜（交換結合膜）を含む GMR 多層膜において、Co 強磁性膜（固定層）上の CrMnPt 反強磁性膜は、スピバルブ型 GMR ヘッドに活用するため必要な第6章6.1節(1)~(6)記載の6条件を満たすことが分かった。このことを受け、AMR ヘッドから GMR ヘッドに移行した最初のスピバルブ型 GMR ヘッドで CrMnPt 反強磁性膜が採用された。一方、第6章6.3節6.3.1項、6.3.3項で説明したように Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー定数 ( $K_e$ ) は熱処理で大きくなったがその理由が明確ではない。また、第6章6.3節6.3.4項で説明したように、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜では熱処理により格子歪が発生したが格子歪が  $K_e$  に与える影響、及び格子歪の発生原因も解明されるに至っていない。

Co/CrMnPt 積層膜の交換結合モデルとして、 $K_e$  が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であることを理由とし、Mauri のモデルが妥当であることの報告[1]がある。第6章6.3節6.3.1項、6.3.4項で説明したように、Co/CrMnPt 積層膜の  $K_e$ 、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪 ( $\Delta a_0/a_0$ ) 双方共に熱処理 (230°C×3 h) を行うことにより大きくなることの実験結果を得ている。そこで、本章では、 $\Delta a_0/a_0$  を取り入れた Mauri のモデルの理論式を用い、得られた実験データに対し、 $\Delta a_0/a_0$  と  $K_e$  との因果関係を考察することにより、熱処理に伴う Co/CrMnPt 積層膜の  $K_e$  の向上機構を検討する。また、Mauri のモデルでは、強磁性膜/反強磁性膜の界面（結晶面）の反強磁性膜側のスピン配列が、磁化非補償状態（強磁性的スピン配列）であることを要求する。また、この場合、反強磁性膜においては、界面と平行な結晶面ではスピン配列は強磁性的スピン配列、隣接する面直方向の結晶面同士ではスピンの向きが互いに反平行（磁化補償状態、反強磁性的スピン配列）となる磁気構造を要求する。そこで、本章では、Mauri のモデルが示唆する反強磁性膜の磁気構造を考慮して Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因を検討する。

#### 7.2 実験方法

検討用試料として Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta (5 nm)/Co (10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (40 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)/Ta (5 nm) 多層膜を作製した。最下層の



Ta 膜はシード層, Co 膜は強磁性膜, CrMnPt 膜は反強磁性膜, 最上層の Ta 膜は保護膜である。Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜の製膜を, 表 3.1 に記載してある日立製作所国分工場製 (日立ハイテクフィールディング製), G2 型のロードロック方式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て行った。真空中で前述の 4 種類の薄膜を連続形成した。CrMnPt ターゲットは以下の構成で準備した。CrMn ターゲットとして, Cr<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> (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) をペレット配置して CrMnPt ターゲットを構成し, 使用した。表 7.1 に製膜条件を示す。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

**Table 7.1** Sputter-deposition conditions of Ta, Co, and (CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> films for Ta(5 nm)/Co(10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(40 nm)/Ta(5 nm) multilayered films.

Film forming apparatus	Ultimate vacuum (Torr)	Target	Target size (mm φ)	Ar gas pressure (Torr)	Sputter-deposition rate (nm/sec.)
Rf magnetron sputtering apparatus (Load-lock system using G2 model)	4 × 10 <sup>-7</sup>	Ta	152.4	3 × 10 <sup>-3</sup>	0.248
		Co	152.4	3 × 10 <sup>-3</sup>	0.167
		(CrMn) <sub>91</sub> Pt <sub>9</sub> (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)	152.4	15 × 10 <sup>-3</sup>	0.693

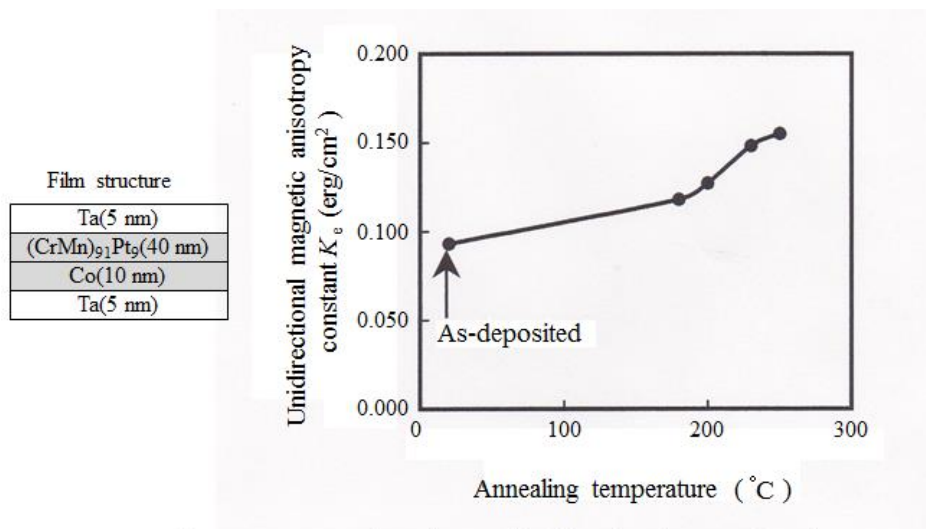
用いた。Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜製膜中の各々の薄膜の製膜時の基板温度 ( $T_s$ ) は, 室温とした。Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜構造における Co 強磁性膜に一方向性磁気異方性を付与するため, 基板面と平行方向に約 100 Oe の直流磁場を印加しながら製膜を行った。直流磁場の印加は, 基板ホルダーの両側に設置されている永久磁石を用いて行った。製膜後, (株) テスラ製の真空中磁場中熱処理装置を用い, 180, 200, 230, 及び 250°C の各温度で熱処理を行った。熱処理時間は 5 min. とした。3 kOe の直流磁場を印加しながら熱処理を行った。印加磁場の方向は, Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜構造に含まれる Co 強磁性膜に付与されている一方向性磁気異方性の方向と同一方向とした。室温まで磁場を印加しながら冷却した。

膜の組成は, 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) の誘導結合型プラズマ (Inductively-coupled-plasma : ICP) 発光分光分析装置を用いて決定した。Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜構造に含まれている Co/

CrMnPt 積層膜の結合磁界 ( $H_{\text{ex}}$ ) を EG&G Princeton Research 製, 155 型の振動試料型磁力計 (VSM) (Vibrating sample magnetometer) を用いて測定した。磁化容易軸方向の磁化曲線の移動量を測定することにより, Co/CrMnPt 積層膜の  $H_{\text{ex}}$  を求めた。 $H_{\text{ex}}$  から,  $K_e = t_F M_S H_{\text{ex}}$  の換算式を用いることにより, Co/CrMnPt 積層膜の  $K_e$  を算出した ( $t_F$ : 強磁性膜厚,  $M_S$ : 強磁性膜の飽和磁化) [2]。Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜構造に含まれる Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造をリガク製, RU-200 型の X 線回折装置, 及び Philips (PANalytical) 製, X'pert-MRD 型の 3 軸 X 線回折装置を用い, 第 3 章 3.8 節(a)で説明した  $\omega-2\theta$  スキャン, 及び第 3 章 3.8 節(c)で説明した非対称  $2\theta$  スキャンの計測を行うことにより検討した。回折ピーク角度の決定には, ピークトップ法を用いた。 $\omega-2\theta$  スキャンの計測を行っている時の X 線出力は, 55 kV, 40 mA であった。 $2\theta$  の走査範囲, 走査速度, 及びサンプリング間隔を, 20-90 deg., 1 deg./min., 及び 0.02 deg. に設定し,  $\omega-2\theta$  スキャンの計測を行った。この条件で測定した X 線回折図形を用いて, Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶配向性を調べた。また, 前述の条件で測定した X 線回折図形では  $2\theta = 43.5$  deg. 付近に CrMnPt(110) 回折ピークが観測されたが, このピーク位置に対応する回折角度をブラッグの式 [(3.1)式] に代入することにより, CrMnPt(110) 面間隔 ( $d_{110}$ ) を算出した。一方, 非対称  $2\theta$  スキャンを行っている時の X 線出力は, 55 kV, 40 mA であった。 $2\theta$  の走査範囲, 走査速度, 及びサンプリング間隔を, 40-46 deg., 0.1 deg./min., 及び 0.02 deg. に設定し, 非対称  $2\theta$  スキャンの計測を行った。この非対称  $2\theta$  スキャンは, 第 3 章 3.8 節(c)で説明した方法に対応するが, 同章同節で説明した非対称  $2\theta$  スキャンの方法を用いることにより, 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。実際, 前述の条件で測定した X 線回折図形では  $2\theta = 43.5$  deg. 付近に CrMnPt(101) 回折ピークが観測されたが, このピーク位置に対応する回折角度をブラッグの式 [(3.1)式] に代入することにより, CrMnPt(101) 面間隔 ( $d_{101}$ ) を算出した。上で述べた  $\omega-2\theta$  スキャンの計測, 解析の結果示された  $d_{110}$ , 及び非対称  $2\theta$  スキャンの計測, 解析の結果示された  $d_{101}$  を(3.4)式に代入することにより, Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子定数  $a, c$  を算出した。

### 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

図 7.1 に, Ta (5 nm)/Co (10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (40 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)/Ta(5 nm) 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 ( $K_e$ ) の熱処理温度依存性を示す。Co/CrMnPt 積層膜の  $K_e$  は熱処理



**Fig. 7.1** Annealing temperature dependence of unidirectional magnetic anisotropy constant ( $K_u$ ) for the Co(10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(40 nm) laminated films within the Ta(5 nm)/Co(10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(40 nm)/Ta(5 nm) multilayered films.

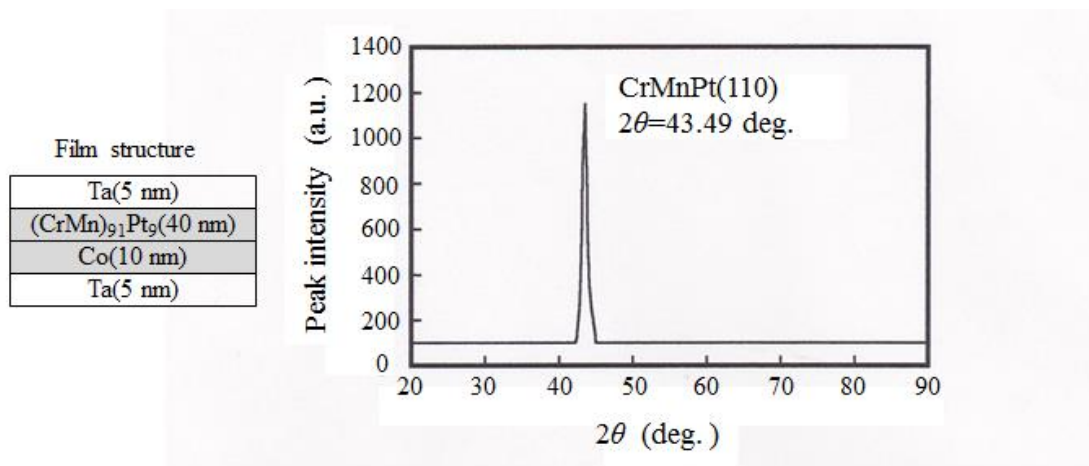
温度の上昇に依存して大きくなっている。また、比較的低い温度での短時間熱処理 (180°C×5 min.) でも  $K_u$  が大きくなっている。CrMnPt 反強磁性膜が 180°C という比較的低い温度で不規則—規則相変態を起こすことは考えにくい。一方、最大熱処理温度は 250°C であるが、熱処理時間が 5 min. 間と短いため、やはり、不規則—規則相変態が起こっていることは考えにくい。したがって、以上の結果は Co/CrMnPt 積層膜の熱処理に伴う  $K_u$  向上機構に不規則—規則相変態が関与していないことを示唆する。

上記検討から、Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー定数  $K_u$  は、熱処理温度が上昇すると大きくなる。

#### 7.4 CrMnPt 反強磁性膜の格子歪に及ぼす熱処理の影響

本節では、Co/CrMnPt 積層膜中の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪 ( $\Delta a_0/a_0$ ) に及ぼす熱処理の影響を検討する。そのためには、CrMnPt 反強磁性膜の格子定数  $a$ ,  $c$  を算出する必要がある。そこで、第 3 章 3.8 節(a)記載の  $\omega$ — $2\theta$  スキャンの計測、及び第 3 章 3.8 節(c)記載の非対称  $2\theta$  スキャンの計測を行った。

図 7.2 に、250°C で 5 min. 間の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta (5 nm)/Co (10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (40 nm) (Cr : Mn=1 : 1 in at. %)/Ta(5 nm) 多層膜の  $\omega$ — $2\theta$  スキャンの X 線回折図形を示す。 $2\theta \doteq 43.49$  deg. に回折ピークが観測されている。Ta シード層、Ta 保護膜は、非晶質であることから、回折ピークを所有しない。 $2\theta = 43.5$  deg. 付近は、Co(111)回折ピーク、及び CrMnPt(110)回折ピークがある回折角度であることに着目する。この試料において

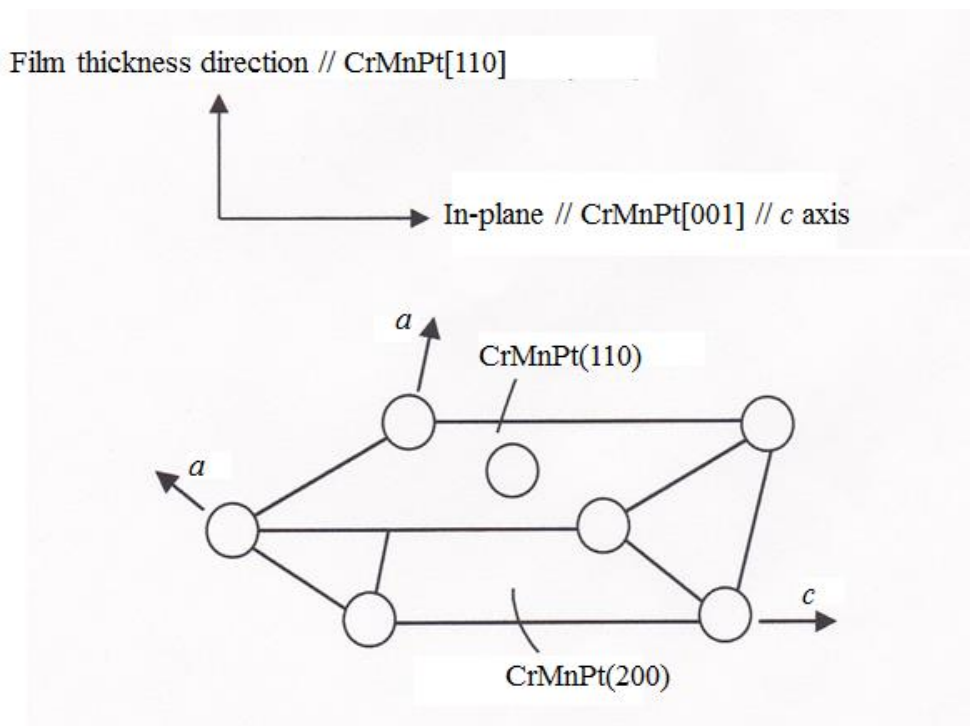


**Fig. 7.2** XRD profile of  $\omega$ - $2\theta$  scan using XRD apparatus for the Co(10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(40 nm) laminated films within the Ta(5 nm)/Co(10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(40 nm)/Ta(5 nm) multilayered films annealed at 250 °C for 5 min.

は、Co 強磁性膜厚、及び CrMnPt 反強磁性膜厚は 10 nm、及び 40 nm であり、Co 強磁性膜と比べ CrMnPt 反強磁性膜が厚く構成されている。したがって、 $2\theta \approx 43.49 \text{ deg.}$ に観測されている回折ピークは、CrMnPt(110)回折ピークに対応すると解釈される。また、このことから Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は、CrMnPt(110)配向を所有していることが分かる。更に、以上の検討結果は、250°C で 5 min.間の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜試料の結果であるが、製膜直後の Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜試料、及びその他の熱処理温度（180, 200, 及び 230°C）で 5 min.間の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜試料も上と同様の結果を示すことを確認済である。

ここで、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は bct (Body-centered-tetragonal) 構造の結晶構造を有することが報告[\*1]されている。一方、前述のとおり、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は CrMnPt(110)配向を所有することが分かっている。したがって、ここで Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を描くことができる。図 7.3 に、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の結晶構造を示す。同図に示すように、CrMnPt 反強磁性膜の *c* 軸は

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

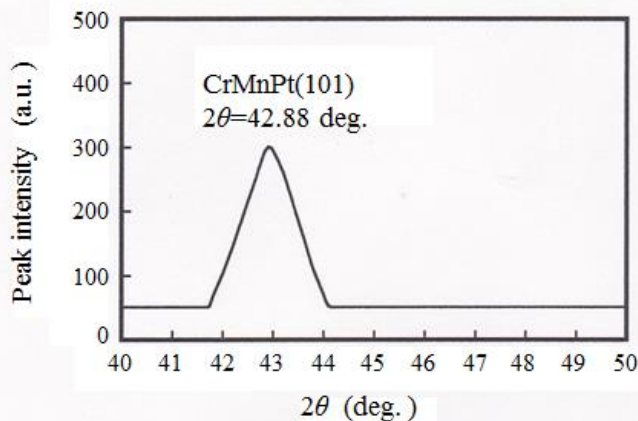


**Fig. 7.3** The crystalline structure of the antiferromagnetic CrMnPt film on the ferromagnetic Co film. The  $c$  axis is parallel to the CrMnPt(110) plane and in-plane, and perpendicular to the CrMnPt[110] direction. In contrast, the  $a$  axis is parallel to the CrMnPt(200) plane and is tilted about 45 deg. from the CrMnPt(110) plane.

CrMnPt(110)面内方向（膜面内方向）にあり，CrMnPt 反強磁性膜の  $a$  軸は CrMnPt (110)面とは約 45 deg.傾いている CrMnPt(200)面内方向にある ( $a, c$ : 格子定数)。

図 7.4 に、250°C で 5 min.間の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta (5 nm)/Co (10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (40 nm) (Cr : Mn=1 : 1 in at. %)/Ta(5 nm)多層膜について、3 軸 X 線回折装置を用い非対称  $2\theta$  スキャンを実施し計測された X 線回折図形を示す。この非対称  $2\theta$  スキャンは、第 3 章 3.8 節(c)で説明した方法に対応するが、同章同節で説明した非対称  $2\theta$  スキャンの方法を用いることにより、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することができる。図 7.4 を見ると、 $2\theta \doteq 42.88$  deg.に回折ピークが観測されている。 $2\theta = 42.5$  deg.付近は、CrMnPt(101)回折ピークのみが検出される回折角度である。したがって、 $2\theta \doteq 42.88$  deg.に観測されている回折ピークは、CrMnPt(101)回折ピークに対応すると解釈される。また、このように CrMnPt(101)回折ピーク角度は  $2\theta \doteq 42.88$  deg. であるが、一方、

Film structure
Ta(5 nm)
(CrMn) <sub>91</sub> Pt <sub>9</sub> (40 nm)
Co(10 nm)
Ta(5 nm)

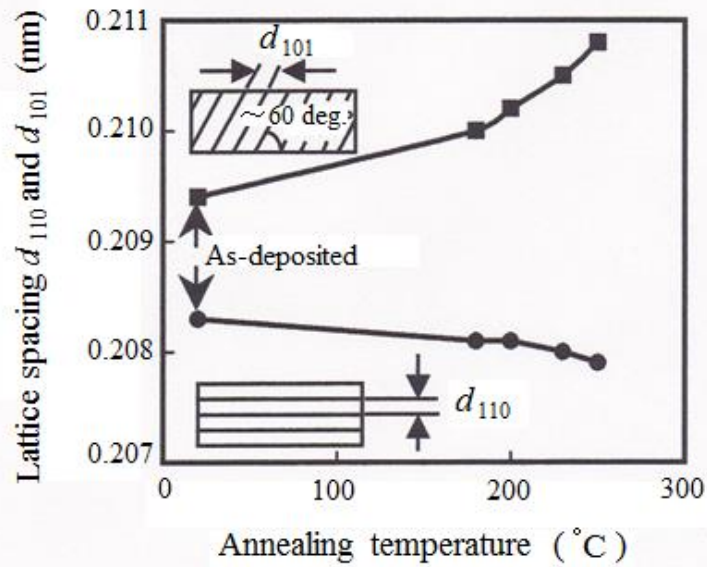


**Fig. 7.4** XRD profile of asymmetrical  $2\theta$  scan using 3-axes XRD apparatus while setting  $\omega$  and  $\chi$  axes at 0 deg. and about 60 deg. for the Co(10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(40 nm) laminated films within the Ta(5 nm)/Co(10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(40 nm)/Ta(5 nm) multilayered films annealed at 250 °C for 5 min.

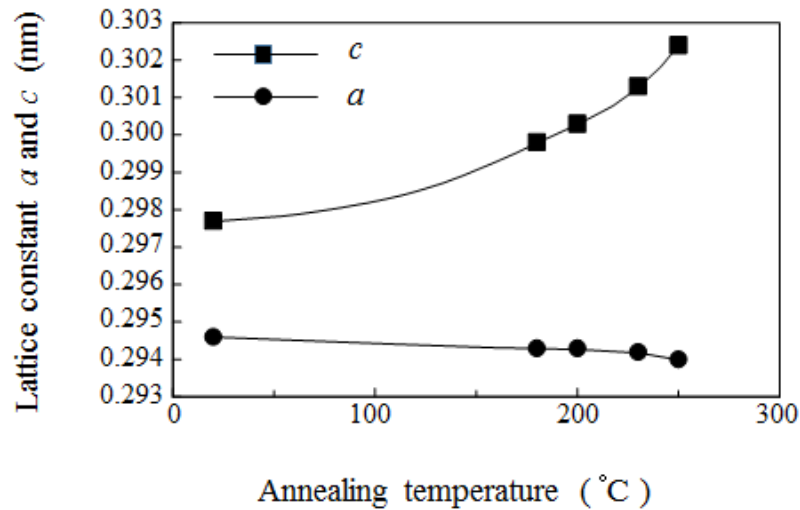
既述の  $\omega-2\theta$  スキャンの計測の結果から示されている CrMnPt(110) 回折ピークの回折角度は  $2\theta \doteq 43.49$  deg. である。したがって、CrMnPt(101) 回折ピークの回折角度、及び CrMnPt(110) 回折ピークの回折角度は相対的に低角度側、及び高角度側に移動していることが分かる。更に、以上の検討結果は、250°C で 5 min. 間の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜試料の結果であるが、製膜直後の Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜試料、及びその他の熱処理温度 (180, 200, 及び 230°C) で 5 min. 間の熱処理を行った Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta/Co/CrMnPt/Ta 多層膜試料においても上と同様の結果を示すことを確認済である。

既述の  $\omega-2\theta$  スキャン、及び上述の非対称  $2\theta$  スキャンの計測を行うことにより示されている CrMnPt(110) 回折ピークの回折角度、及び CrMnPt(101) 回折ピークの回折角度をブラッグの式 [(3.1)式] に代入することにより、CrMnPt(110) 格子面間隔 ( $d_{110}$ )、及び CrMnPt(101) 格子面間隔 ( $d_{101}$ ) を算出することができる。図 7.5 に、Ta (5 nm)/Co (10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (40 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)/Ta (5 nm) 多層膜構造に含まれている Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の CrMnPt(110) 格子面間隔 ( $d_{110}$ )、及び CrMnPt(101) 格子面間隔 ( $d_{101}$ ) の熱処理温度依存性を示す。 $d_{110}$ 、 $d_{101}$  は、熱処理温度の上昇に依存して、それぞれ、収縮、伸張している。

図 7.5 に示されている  $d_{110}$ 、及び  $d_{101}$  を(3.4)式に代入することにより、CrMnPt 反強磁性膜の格子定数  $a$ 、 $c$  を算出することができる。図 7.6 に、Ta (5 nm)/Co (10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (40 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)/Ta(5 nm) 多層膜構造に



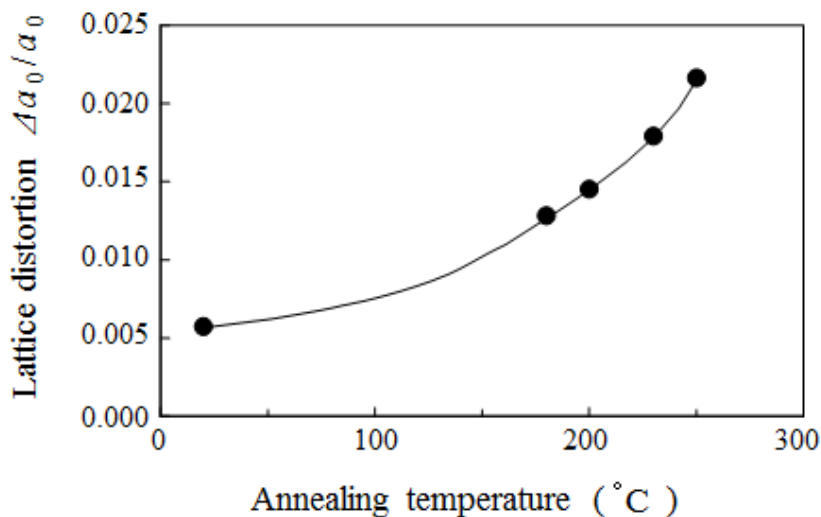
**Fig. 7.5** Annealing temperature dependence of  $(\text{CrMn})_{91}\text{Pt}_9$  lattice spacing  $d_{110}$  and  $d_{101}$  for the antiferromagnetic  $(\text{CrMn})_{91}\text{Pt}_9$  film on the ferromagnetic Co film within the Ta(5 nm)/Co(10 nm)/ $(\text{CrMn})_{91}\text{Pt}_9$ (40 nm)/Ta(5 nm) multilayered films.



**Fig. 7.6** Annealing temperature dependence of  $(\text{CrMn})_{91}\text{Pt}_9$  lattice constants  $a$  and  $c$  for the antiferromagnetic  $(\text{CrMn})_{91}\text{Pt}_9$  film on the ferromagnetic Co film within the Ta(5 nm)/Co(10 nm)/ $(\text{CrMn})_{91}\text{Pt}_9$ (40 nm)/Ta(5 nm) multilayered films.

含まれている Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子定数  $a, c$  の熱処理温度依存性を示す。格子定数  $a, c$  は、熱処理温度の上昇に依存して、それぞれ収縮、伸張している。

Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の  $a, c$  が分かったため、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪を算出することができる。本章では、格子歪を  $\Delta a_0/a_0$  で示しているが、この定義は次のとおりである。CrMnPt 反強磁性膜の  $c$  軸方向への  $a$  軸の長さの変化  $\Delta a_0$  を無歪の状態での  $a_0$  で割った値で定義して用いている [無歪の状態：CrMnPt 反強磁性膜が bcc 構造 (Body-centered-cubic) の状態,  $a_0$  : CrMnPt 反強磁性膜が bcc 構造のときの格子定数]。ここで、本検討の CrMnPt 反強磁性膜の組成は  $(\text{CrMn})_{91}\text{Pt}_9$  (組成 : at. %) であり、第 6 章 6.3 節 6.3.2 項の NiFe 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子定数の検討結果から  $a_0 \doteq 0.296 \text{ nm}$  であることが分かっている。一方、図 7.6 から Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の  $c$  軸の長さが分かる。したがって、前述の  $a_0 \doteq 0.296 \text{ nm}$ 、及び図 7.6 に示されている  $c$  軸の長さの値を用いることにより、 $\Delta a_0/a_0$  を算出することができる。図 7.7 に、Co/CrMnPt 積層膜を含む Ta (5 nm)/Co (10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub> (40 nm) (Cr : Mn = 1 : 1 in at. %)/Ta (5 nm) 多層膜構造に含まれている Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪 ( $\Delta a_0/a_0$ ) の熱処理温度依存性を示す。Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性



**Fig. 7.7** Annealing temperature dependence of lattice distortion  $\Delta a_0/a_0$  for the antiferromagnetic  $(\text{CrMn})_{91}\text{Pt}_9$  film on the ferromagnetic Co film within the Ta(5 nm)/Co(10 nm)/(CrMn)<sub>91</sub>Pt<sub>9</sub>(40 nm)/Ta(5 nm) multilayered films.



膜の  $\Delta a_0/a_0$  は、熱処理温度の上昇に依存して増大している。

上記検討から、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪  $\Delta a_0/a_0$  は、熱処理温度が上昇すると増大する。

### 7.5 Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数向上機構に及ぼす熱処理の影響

磁気異方性エネルギーは、格子歪  $\Delta a_0/a_0$  の一次に比例することが知られている[3]。ここで、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の場合、磁気異方性エネルギーは結晶磁気異方性エネルギーに対応する (6.3.3 項)。その CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーは  $K_{AF} V_{AF}$  ( $K_{AF}$  : 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,  $V_{AF}$  : 反強磁性結晶粒の体積) で表される。したがって、 $K_{AF} V_{AF}$  と  $\Delta a_0/a_0$  とは以下の(7.1)式で示される。

$$K_{AF} V_{AF} = \zeta \times \frac{\Delta a_0}{a_0} \quad (\zeta: \text{定数}). \quad (7.1)$$

(7.1)式から、CrMnPt 反強磁性膜の  $K_{AF}$  は、以下の(7.2)式で示される。

$$K_{AF} = \frac{\zeta \times \frac{\Delta a_0}{a_0}}{V_{AF}} \quad (7.2)$$

ここで、Co/CrMnPt 積層膜の交換結合モデルとして Mauri のモデルが妥当であることの報告[1]がある。Mauri のモデルでは、一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ( $K_e$ ) は、(7.3)式で示される。

$$K_e = 2\sqrt{A_{AF} K_{AF}} \quad (7.3)$$

$K_{AF}$  : 反強磁性結晶粒の結晶磁気異方性エネルギー一定数

$A_{AF}$  : 反強磁性結晶粒の交換ステフィネス定数

(7.2)式を(7.3)式に代入することにより、Mauri のモデルで  $K_e$  を表す式は以下の(7.4)式で示される。

$$K_e = 2 \sqrt{A_{AF} \left[ \frac{\zeta \times \frac{\Delta a_0}{a_0}}{V_{AF}} \right]} \quad (7.4)$$

(7.4)式を見ると、 $\Delta a_0/a_0$ が増大すると、 $K_{AF}$ の項に対応する $(\zeta \times \Delta a_0/a_0)/V_{AF}$ の項が大きくなり、このことにより  $K_e$ が大きくなることが分かる。

ここで、7.4 節から、熱処理温度の上昇に依存して  $\Delta a_0/a_0$ が増大することが分かっている。一方、7.1 節から、熱処理温度の上昇に依存して  $K_e$ が大きくなることが分かっている。このように、熱処理温度の上昇に依存して  $\Delta a_0/a_0$ が増大するが、一方で  $K_e$ も大きくなる。そこで、前述の(7.4)式に着目し、 $\Delta a_0/a_0$ と  $K_e$ との因果関係を考察する。熱処理温度の上昇に依存してまず  $\Delta a_0/a_0$ が増大する。次いで、 $K_{AF}$ の項に対応する $(\zeta \times \Delta a_0/a_0)/V_{AF}$ の項が大きくなる。最後に、このことにより熱処理温度の上昇に依存して  $K_e$ が大きくなると考察される。したがって、熱処理に伴い Co/CrMnPt 積層膜の  $K_e$ が大きくなる理由は、CrMnPt 反強磁性膜の  $\Delta a_0/a_0$ が増大し、このことにより CrMnPt 反強磁性膜の  $K_{AF}$ が大きくなるためと考察される。

以上の検討から、熱処理に伴い Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー定数  $K_e$ が大きくなる理由は、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪  $\Delta a_0/a_0$ が増大し、このことにより CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギー定数  $K_{AF}$ が大きくなるためと考察される。

## 7.6 Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因

本節では、Mauri のモデルが示唆する反強磁性膜内の磁気構造を考慮して Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因を検討する。

Mauri のモデルでは、強磁性膜/反強磁性膜の界面（結晶面）での反強磁性膜側のスピン配列が、磁化非補償状態（強磁性的スピン配列）であることを要求する（第 2 章 2.5 節）。また、反強磁性膜においては、界面と平行な結晶面ではスピン配列は強磁性的スピン配列、隣接する面直方向の結晶面同士ではスピンの向きが互いに反平行（磁化補償状態、反強磁性スピン配列）となる磁気構造

を要求する。

ここで、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は CrMnPt(110)配向を有することが分かっている (図 7.2)。したがって、Co/CrMnPt 積層膜の界面での CrMnPt 反強磁性膜の結晶面は CrMnPt(110)面で、かつこの CrMnPt(110)面内では強磁性的スピン配列を有していると解釈される。また、各々の CrMnPt(110)面内ではスピン配列は強磁性的スピン配列を、隣接する面直方向の CrMnPt(110)面同士では反強磁性的スピン配列を有していると解釈される。

上述の磁気構造は、NiO と類似している[4]。NiO は、各々の NiO(111)面内では強磁性的スピン配列、隣接する NiO(111)面同士ではスピンの向きが互いに反平行となる反強磁性的スピン配列を有している。NiO では、この磁気構造に起因し、隣接する NiO(111)面間にクーロン引力が働き、NiO[111]方向に自発歪 (圧縮歪) として収縮することが報告[4]されている。また、このクーロン引力起因で生じる NiO[111]方向の自発歪 (圧縮歪) のことは、交換歪と呼ばれている[4]。CrMnPt 反強磁性膜においても、隣接する CrMnPt(110)面間で NiO(111)面間に働いているクーロン引力と同様の力が働き、CrMnPt[110]方向に自発歪 (圧縮歪) としての収縮が生じ、この方向に交換歪が発生していると考察される。図 7.5 では、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜において CrMnPt(110)格子面間隔 ( $d_{110}$ ) が相対的に短く計測され、格子歪が発生しているが、これは交換歪によるものと考察される。また、上で述べたが、交換歪に対応する自発歪 (圧縮歪) の方向は CrMnPt[110]方向に収縮する方向であることから、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜において自発歪 (圧縮歪) が生じる方向は、 $d_{110}$  が収縮する方向と考察される。

また、図 7.5 では、熱処理温度の上昇に依存して CrMnPt 反強磁性膜の  $d_{110}$  が収縮しているが、これは製膜直後の場合が CrMnPt 反強磁性膜の交換歪にとって準安定状態にあり、十分に高い温度の熱処理を付与した場合が安定状態にあるためと考えられる。更に、熱処理温度の上昇に依存して、CrMnPt(110)面から約 60 deg.傾いている結晶面に対応する CrMnPt(101)面の格子面間隔

( $d_{101}$ ) が伸張している (図 7.5)、CrMnPt(110)面内方向にある格子定数  $c$  が伸張している (図 7.6)、CrMnPt 反強磁性膜の  $c$  軸方向への  $a$  軸の長さの変化率に対応する格子歪  $\Delta a_0/a_0$  が増大する (図 7.7)、ことが示されている。これらは、いずれも CrMnPt 反強磁性膜の  $d_{110}$  が収縮することによるポアソン効果に伴い生じていると考えられる。

以上の検討から、Co 強磁性膜上で CrMnPt 反強磁性膜に発生している格子歪の要因は、交換歪であると考察される。また、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜において自発歪 (圧縮歪) が生じる方向は、CrMnPt(110)格子面間隔  $d_{110}$  が収縮する方向と考察される。

## 7.7 纏め

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を明らかにするため、格子歪を取り入れた Mauri のモデルの理論式を用い、得られた実験結果に対して格子歪と一方向性磁気異方性エネルギー一定数との因果関係を考察した。また、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因を明らかにするため、Mauri のモデルが示唆する反強磁性膜の磁気構造を考慮して検討を行った。下記の結論を得た。

- (1) Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数は、熱処理温度が上昇すると大きくなる。
- (2) Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪は、熱処理温度が上昇すると増大する。
- (3) 熱処理に伴い Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数が大きくなる理由は、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪が増大し、このことにより CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギー一定数が大きくなるためと考察される。
- (4) Co 強磁性膜上で CrMnPt 反強磁性膜に発生している格子歪の要因は、交換歪にあると考察される。
- (5) Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜において自発歪（圧縮歪）が生じる方向は、CrMnPt(110)格子面間隔が収縮する方向と考察される。

## 7.8 参考文献

- [1] H. Xi and R. M. White: *J. Appl. Phys.* **87**, p. 410 (2000).
- [2] C. Tsang and K. Lee: *J. Appl. Phys.* **53**, p. 2605 (1982).
- [3] 金森 順次郎：磁性，p. 123（培風館，東京，1968）。
- [4] 西山 善次：マルテンサイト変態基本編，p. 84（丸善，1971）。

## 第 8 章 結 言

### 8.1 結論

本研究では、CrMnPt 反強磁性膜をスピバルブ型 GMR ヘッドに活用するため、(1) 高耐食性、(2) 大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ( $0.10 \text{ erg/cm}^2$  以上)、(3) 高いブロッキング温度 ( $250^\circ\text{C}$  以上)、(4) 高比抵抗、(5) 薄膜化 ( $20 \text{ nm}$  以下)、(6) 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 ( $230^\circ\text{C}$  以下) の 6 条件を満たす CrMnPt 反強磁性膜の実現可能性、及び CrMnPt 反強磁性膜と強磁性膜との交換結合特性を検討した。本研究の結果、スピバルブ型 GMR ヘッドに適用可能な上記 6 条件を満足する CrMnPt 反強磁性膜の形成条件を明らかにした。また、CrMnPt 反強磁性膜内における Pt の磁気的な役割、NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性と CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離との関係、Pt 以外の添加元素 M (Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au) の役割、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一定数向上機構、及び Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因を明らかにすることができた。以下に各章の纏めを記す。

第 1 章では、研究の背景、本研究の目的、及び本論文の構成を述べた。

本研究の第 1 の目的は、スピバルブ型 GMR ヘッドの要の技術である固定層の磁化を一方向に固定するための CrMnPt 新材料反強磁性膜の実現の可能性を検討することにある。具体的には、

- (1) 高耐食性、
- (2) 大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数 ( $0.10 \text{ erg/cm}^2$  以上)、
- (3) 高いブロッキング温度 ( $250^\circ\text{C}$  以上)、
- (4) 高比抵抗、
- (5) 薄膜化 ( $20 \text{ nm}$  以下)、
- (6) 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 ( $230^\circ\text{C}$  以下)、

の 6 条件を同時に満たす CrMnPt 新材料反強磁性膜の実現可能性を検討することである。本研究の第 2 の目的は、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。具体的には、CrMnPt 反強磁性膜内における Pt の磁気的な役割、NiFe/CrMnPt 積層膜の交換結合特性と CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離との関係、Pt 以外の添加元素 M の検討 (M: Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au)、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一定数向上機構、及び Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の要因を明らかにすることである。

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を述べた。バルクの交換磁気異方性が発見された当時のCo-CoO系の交換磁気異方性の特徴、及び、薄膜分野で交換結合が発見された当時のNi<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/FeMn積層膜(組成: at. %)の特徴を述べた。また、交換磁気異方性(バルク)、一方向性磁気異方性(薄膜)を有する系においては、一方向性の磁化が反映されて磁化曲線が一方向に移動すること、一方向性磁気異方性エネルギー観測時には必ず回転ヒステリシス損失観測が伴うこと、結合磁界と共に保磁力増大が観測されること、等の特徴を有することを述べた。また、一方向性磁気異方性エネルギー定数と回転ヒステリシス損失の観測条件、及び結合磁界と保磁力の観測条件を示した。また、これまでに提唱されている強磁性/反強磁性積層膜の交換結合機構としてMeiklejohnのモデル、Malozemoffのモデル、Mauriのモデル、Koonのモデルの4つがあるが、それぞれのモデルの概要を説明した。更に、既知のNiMn, NiO, CoMnPt, 及びMnIr反強磁性膜の特徴を述べ、耐食性、スピンバルブ型GMRヘッドの狭ギャップ化の要請等からCrMnPt反強磁性膜を研究着手することに至った経緯、及び本研究のCrMnPt反強磁性膜を見出した後に報告があった磁性デバイス対応の反強磁性材料を述べた。

第3章では、本研究に用いた主な実験装置、測定原理、及び評価方法の概要を述べた。強磁性/反強磁性積層膜の作製に主に活用したアルバック製の高周波マグネトロンスパッタリング装置の構成と動作原理を説明した。また、強磁性/CrMnPt反強磁性積層膜構造に含まれる強磁性膜に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。また、強磁性/CrMnPt反強磁性積層膜の結合磁界、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、及び振動試料型磁力計の構成を説明し、動作原理と測定法を説明した。また、強磁性/CrMnPt反強磁性積層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。また、強磁性/CrMnPt積層膜の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。更に、強磁性/CrMnPt反強磁性積層膜におけるCrMnPt反強磁性膜の結晶構造評価に用いたX線回折装置による $\omega-2\theta$ スキャン、薄膜X線回折装置による $2\theta$ スキャン、及び非対称X線回折装置による非対称 $2\theta$ スキャンの測定原理と特徴を説明した。

第4章では、NiFe/CrMnPt積層膜を用いCrMnPt反強磁性膜をスピンバルブ型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、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。

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、Crターゲット上でCr:Mnの比率が1:1 (in at. %)となるようMnチップを貼り付け、その上で種々の添加物元素チップを貼り付けて材料探索を行うことにより、既知の材料には無い新しい反強磁性材料に対応するCrMnPt反強磁性膜を見出すことができたことを示した。

次いで、試作用試料を用いて、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、耐食性に優れることを示し、前述の(1)の条件（高耐食性）を満たすことを示した。次いで、製膜装置を、強磁性/CrMnPt反強磁性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へ移行し、CrMnPt製膜条件が交換結合特性に及ぼす影響、Pt濃度が交換結合特性に及ぼす影響を検討した。大きい結合磁界、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で形成すること、高いArガス圧で形成すること、及びCrMnPt反強磁性膜に含まれるPt濃度を約5~8 at. %として構成することが重要であることを示した。

これらの効果的な条件で製膜したCrMnPt反強磁性膜とNiFe強磁性膜との交換結合膜の磁気物性、電気物性を検討した結果、NiFe/CrMnPt積層膜の一方方向性磁気異方性エネルギー一定数は約 $0.07 \text{ erg/cm}^2$ 、ブロッキング温度は約 $380^\circ\text{C}$ 、NiFe強磁性膜上のCrMnPt反強磁性膜の比抵抗は約 $350 \mu\Omega\text{cm}$ 、安定で良好な交換結合特性を得るためのNiFe強磁性膜上でのCrMnPt反強磁性膜の必要最小膜厚は約 $30 \text{ nm}$ であることを示した。これらブロッキング温度約 $380^\circ\text{C}$ 、比抵抗約 $350 \mu\Omega\text{cm}$ は、前述の(3)の条件（高いブロッキング温度 $250^\circ\text{C}$ 以上）、(4)の条件（高比抵抗）を満たすが、一方方向性磁気異方性エネルギー一定数約 $0.07 \text{ erg/cm}^2$ は、(2)の条件（一方方向性磁気異方性エネルギー一定数 $0.10 \text{ erg/cm}^2$ 以上）には要求特性未達で、第5章、第6章でこの課題に対応することを述べた。また、NiFe強磁性膜上のCrMnPt反強磁性膜の必要最小膜厚約 $30 \text{ nm}$ も、(5)の条件（薄膜化 $20 \text{ nm}$ 以下）には要求特性未達であり、第6章でこの課題に対応することを述べた。(6)の条件に対応する一方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（ $230^\circ\text{C}$ 以下）については、要求特性を満たしていることを明らかにした。

以上のようにCrMnPt反強磁性膜は前述の(1)、(3)、(4)、及び(6)の条件を満たすが、(2)の条件（一方方向性磁気異方性エネルギー一定数 $0.10 \text{ erg/cm}^2$ 以上）、(5)の条件（薄膜化 $20 \text{ nm}$ 以下）には要求特性未達で、これらの課題に対する検討をそれぞれ第5章、第6章で検討することを述べた。

CrMnPt反強磁性膜が、前述の(1)の条件（高耐食性）を満たしている理由として、Crを約50 at. %含んでいるためと考察した。また、(2)の条件（一方方向性磁気異方性エネルギー一定数 $0.10 \text{ erg/cm}^2$ 以上）に関連するが、NiFe/CrMnPt

積層膜が比較的大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数約  $0.07 \text{ erg/cm}^2$  を示す理由は、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であると考察した。また、(3)の条件（高いブロッキング温度  $230^\circ\text{C}$  以上）に関連するが、Pt 濃度が 5~8 at. % である NiFe/CrMnPt 積層膜で高いブロッキング温度約  $380^\circ\text{C}$  を示している理由は、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した。また、(4)の条件に対応するが、NiFe 強磁性膜上で CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗約  $350 \mu\Omega\text{cm}$  がバルクの CrMn 合金の約  $120 \mu\Omega\text{cm}$  と比べ高い値を有している理由は、Pt が Mn 原子の磁気モーメントを局在化させているため、このことにより電気伝導に伴う電子が散乱されやすくなったためと考察した。また、(5)の条件の 20 nm 以下への薄膜化に対し、NiFe 強磁性膜上で CrMnPt 反強磁性膜の必要最小膜厚として約 30 nm 必要な理由は、約 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ためであると考察した。

更に、CrMnPt 反強磁性膜は局在型反強磁性体であると考察した。更にまた、CrMnPt 反強磁性膜の 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、CrMn 合金の結晶磁気異方性エネルギー一定数を大きくさせる作用を有していると考察した。

第 5 章では、CrMn 合金への添加元素 M として Pt 以外の Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, 及び Au を取り上げ、第 4 章で CrMnPt 反強磁性膜の応用課題として残っており、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一定数  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  以上を満たす CrMnM 反強磁性膜の実現可能性、及び CrMnM 反強磁性膜と NiFe 強磁性膜との交換結合特性を検討した。

大きい結合磁界を得つつ高いブロッキング温度を得るための効果的な添加元素 M は Pd であり、その効果的な Pd 濃度は約 5 at. % であることを示した。Pd 濃度が約 5 at. % である NiFe/CrMnPd 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数は約  $0.09 \text{ erg/cm}^2$  であり、(2)の条件（一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  以上）には要求特性未達であることを示すと共にこの課題に対する対応を第 6 章で検討することを述べた。

また、大きい結合磁界、高いブロッキング温度を得るための添加元素 M として Rh もあり、Rh 濃度が約 11 at. % である NiFe/CrMnRh 積層膜の交換結合特性は、Pd 濃度が約 5 at. % である NiFe/CrMnPd 積層膜に準ずることを示した。

更に、CrMnPd 反強磁性膜、CrMnRh 反強磁性膜も、CrMnPt 反強磁性膜と同様に局在型反強磁性体であると考察した。また、CrMnPd 反強磁性膜の Pd、CrMnRh 反強磁性膜の Rh も、CrMnPt 反強磁性膜の Pt と同様に Mn 原



子の磁気モーメントを局在化させる作用を有し、CrMn合金の結晶磁気異方性エネルギー一定数を大きくさせる作用を有していると考察した。また、Pd濃度が約5 at. %であるNiFe/CrMnPd積層膜、Rh濃度が約11 at. %であるNiFe/CrMnRh積層膜で良好な交換結合特性を示す理由は、これらの濃度に対応するCrMnPd反強磁性膜、CrMnRh反強磁性膜のMn最隣接原子間距離がMn原子間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した。

第6章では、第4章のNiFe/CrMnPt積層膜を用いた検討、第5章のNiFe/CrMnPd積層膜の検討でCrMnPt反強磁性膜の応用課題として残っており、前述の(2)の条件である一方向性磁気異方性エネルギー一定数 $0.10 \text{ erg/cm}^2$ 以上を満たすこと、(5)の条件であるCrMnPt反強磁性膜厚を20 nm以下へ薄膜化することの目的を含め前述の6条件を満たすCo強磁性膜上でのCrMnPt反強磁性膜の実現可能性、及びCo強磁性膜とCrMnPt反強磁性膜との交換結合特性を検討した。第4章、及び第5章では、NiFe/CrMnPt積層膜、及びNiFe/CrMnM積層膜の2層膜を用いて検討したが、第6章ではCo/CrMnPt積層膜を含むGMR多層膜を用い検討した。

まず、大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数を得るためには、NiFe/CrMnPt積層膜をCo/CrMnPt積層膜に変更し、かつこのCo/CrMnPt積層膜に対し熱処理( $230^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ )を行うことが必要であることを示した。そこで、熱処理( $230^\circ\text{C} \times 3 \text{ h}$ )を行ったCo強磁性膜上のCrMnPt反強磁性膜について前述の(1)~(6)の6条件に対する検討を行った。

第4章の検討結果を引用し、CrMnPt反強磁性膜は、耐食性に優れていることを示し、前述の(1)の条件を満たすことを示した。また、Co/CrMnPt積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数は約 $0.163 \text{ erg/cm}^2$ 、ブロッキング温度は約 $330^\circ\text{C}$ 、Co強磁性膜上のCrMnPt反強磁性膜の比抵抗は約 $320 \mu\Omega\text{cm}$ 、安定で良好な交換結合特性を得るためCo強磁性膜上のCrMnPt反強磁性膜の必要最小膜厚は約20 nm、Co/CrMnPt積層膜で大きい一方向性磁気異方性エネルギー一定数を得るため必要な熱処理温度は $230^\circ\text{C}$ であることを示した。これら一方向性磁気異方性エネルギー一定数約 $0.163 \text{ erg/cm}^2$ 、ブロッキング温度約 $330^\circ\text{C}$ 、比抵抗約 $320 \mu\Omega\text{cm}$ 、CrMnPt反強磁性膜の必要最小膜厚約20 nm、及び大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数を得るため必要な熱処理温度 $230^\circ\text{C}$ は、それぞれ、(2)の条件（一方向性磁気異方性エネルギー一定数 $0.10 \text{ erg/cm}^2$ 以上）、(3)の条件（高いブロッキング温度 $250^\circ\text{C}$ 以上）、(4)の条件（高比抵抗）、(5)の条件（薄膜化20 nm以下）、(6)の条件（熱処理温度 $230^\circ\text{C}$ 以下）を満たしていることを述べた。以上のように、Co強磁性膜上のCrMnPt反強磁性膜は、第4章のNiFe/CrMnPt積層膜を用いた検討、第5章のNiFe/CrMnPd

積層膜を用いた検討で応用課題として残っていた、(2)の条件に対応する一方向性磁気異方性エネルギー一定数  $0.10 \text{ erg/cm}^2$  以上を満たし、(5)の条件に対応する  $20 \text{ nm}$  以下への薄膜化も満たしつつ、スピバルブ型 GMR ヘッドとして活用するための前述の 6 条件すべてを満たすことを示した。

CrMnPt 反強磁性膜が、前述の(1)の条件の高耐食性を満たす理由として、Cr を約  $50 \text{ at. \%}$  含んでいるためと考察した。また、(2)の条件に関連するが、Co/CrMnPt 積層膜が大きな一方向性磁気異方性エネルギー一定数約  $0.163 \text{ erg/cm}^2$  を示す理由は、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の CrMnPt 結晶格子の立方対称性が破れることにより、CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギーが増大するためと考察した。また、(3)の条件に対応するが、Co/CrMnPt 積層膜が高いブロッキング温度約  $330^\circ\text{C}$  を示す理由は、CrMnPt 反強磁性膜の Mn 最隣接原子間距離が、Mn 原子間相互作用定数が負の最大値を示す Mn 原子間距離と近い位置になっているためと考察した。また、(4)の条件に対応するが、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の比抵抗が約  $320 \mu\Omega \text{ cm}$  と NiFe 強磁性膜上での約  $350 \mu\Omega \text{ cm}$  と比べ低く計測されている理由は、Co 強磁性膜上での CrMnPt 反強磁性膜の格子歪の発生に伴って CrMnPt 結晶粒径が増大し、電気抵抗を大きくする要因である粒界の数が減少するためと考察した。また、(5)の条件に対応するが、Co 強磁性膜上で CrMnPt 反強磁性膜厚を約  $20 \text{ nm}$  まで薄膜化が可能な理由は、CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギー一定数が大きくなっているためと考察した。

第 7 章では、第 6 章で基礎研究課題として浮上した、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の検討を行った。

熱処理に伴い Co/CrMnPt 積層膜の一方向性磁気異方性エネルギー一定数が大きくなる理由は、Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜の格子歪が増大し、このことにより CrMnPt 反強磁性膜の結晶磁気異方性エネルギー一定数が大きくなるためと考察した。また、Co 強磁性膜上で CrMnPt 反強磁性膜に発生している格子歪の要因は、交換歪であると考察した。

第 8 章では、第 4 章から第 7 章までの検討結果を纏め、結言を述べた。

以上の検討から、スピバルブ型 GMR ヘッドとして活用するための前述の 6 条件を同時に満たす CrMnPt 新材料反強磁性膜を見出した。また、CrMnPt 反強磁性膜と強磁性膜との交換結合特性を明らかにした。本研究を通して見出された CrMnPt 反強磁性膜は、面記録密度  $3 \text{ Gb/in}^2$  の磁気ディスク装置の再生用のスピバルブ型 GMR ヘッドに採用され、磁気記録装置の高密度化に貢献した。

## 8.2 今後の課題

現在、再生ヘッドとして TMR ヘッド、及び CPP-GMR ヘッドが適用されている。これら TMR ヘッド、及び CPP-GMR ヘッドの基本構造は、本研究のスピバルブ型 GMR ヘッドと同様であるが、自由層、非磁性層、固定層、及び反強磁性膜の膜堆積順序が逆になっている。すなわち、TMR ヘッド、及び CPP-GMR ヘッドの基本構造は、反強磁性膜（下層）/固定層/絶縁障壁層/自由層（上層）、及び反強磁性膜/固定層/非磁性層/自由層で構成されている。また、反強磁性膜/固定層の部分は、積層フェリ構造と呼ばれる反強磁性膜/強磁性層/非磁性層/強磁性膜で構成される磁性多層膜が採用されている。

これら TMR ヘッド、及び CPP-GMR ヘッドの反強磁性膜に接する側の強磁性膜の磁化を一方向に固定するための反強磁性膜として、不規則相である MnIr 反強磁性膜が広く使われている。しかしながら、MnIr 反強磁性膜は耐食性の観点から、望ましいとは言えない。一方、本研究で得られた CrMnPt 反強磁性膜は Cr を主成分とする反強磁性材料であり、耐食性に優れる。MnIr 反強磁性/Co 強磁性積層膜から成る交換結合膜を到達真空度が  $10^{-7}$  Torr 台前半であ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を用いて製膜を行った場合、その一方向性磁気異方性エネルギー一定数は約  $0.192 \text{ erg/cm}^2$  であり、また良好で安定な交換結合特性を得るために必要な MnIr 反強磁性膜の必要最小膜厚は約 7 nm であることを確認済である。しかしながら、その後の検討で、製膜装置を反強磁性/強磁性界面の酸化の低減を更に図れ、到達真空度が  $10^{-10}$  Torr 台前半である超高真空高周波マグネトロンスパッタリング装置に変更するだけで、一方向性磁気異方性エネルギー一定数を約  $0.70 \text{ erg/cm}^2$  にまで向上させることができることを確認済である。また、MnIr 反強磁性膜は fcc (face-centered-cubic, 面心立方晶) の結晶構造を有するが、良好な(111)配向を持たせるため Ta/Cu/Ru/Cu 多層膜で構成される効果的なシード層の配置により約 5~6 nm までの薄膜化が実現されている。CrMnPt 反強磁性膜においても、超高真空高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて製膜を行うことにより、更なる一方向性磁気異方性エネルギー一定数の向上が期待される。また、CrMnPt 結晶粒径を増大させることができる効果的なシード層を見出すことができれば更なる薄膜化が期待される。これら大きい一方向性磁気異方性エネルギー一定数、及び薄膜化を実現できれば、現在の TMR ヘッド、及び CPP-GMR ヘッドにおいて耐食性に課題が残されている MnIr 反強磁性膜を CrMnPt 反強磁性膜に置き換えられる可能性がある。

したがって、今後の第 1 の課題は、一方向性磁気異方性エネルギー一定数の向上と更なる薄膜化である。

また、第 6 章 6.4 節で今後の課題として述べたが、NiFe/CrMnPt 積層膜の

ブロッキング温度は約 350°C (623 K)であり、一方、(230°C で 3 h の熱処理を行った) Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度は約 330°C (603 K)である。NiFe, 及び Co の原子飽和磁気モーメントは約 1.0  $\mu_B$ , 及び 1.8  $\mu_B$  であり、原子飽和磁気モーメントと強磁性スピンの関係を示す式を用いることにより、Co 強磁性スピンの大きさは NiFe 強磁性スピンの大きさの約 1.8 倍と算出される。一方、前述のように、NiFe/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度と Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度は同程度であり差異が無い。Co/CrMnPt 積層膜の交換結合モデルとして Mauri のモデルが妥当であることの報告が数件ある。Mauri のモデルからの一方向性磁気異方性エネルギー定数の理論式は、 $K_e=2\sqrt{A_{AF} K_{AF}}$  ( $K_e$  : 一方向性磁気異方性エネルギー定数,  $A_{AF}$  : 反強磁性結晶粒の交換ステフィネス定数,  $K_{AF}$  : 反強磁性結晶粒の結晶磁気異方性エネルギー定数) であり、一方向性磁気異方性エネルギー定数は、強磁性膜側の磁気物性には依存しない数式となっている。このことから、強磁性膜側の強磁性スピンの大きさが約 1.8 倍になっても、ブロッキング温度に差異が生じない理由が分からなくもない。しかしながら、強磁性膜側の強磁性スピンの大きさは、強磁性/反強磁性交換結合積層膜の界面の交換相互作用に影響を及ぼし、このことによりブロッキング温度にも影響を及ぼすことが考えられる。

したがって、今後の第 2 の課題は、交換結合機構の詳細を検討することである。

更に、CrMnPt 反強磁性膜は既知には無い新しい反強磁性材料であること、CrMnPt 反強磁性膜は高いブロッキング温度を有することの結果を得ている。他にも、CrMnPt 反強磁性膜は局在型反強磁性体であること、CrMnPt 反強磁性膜内においては、膜面と平行方向にある CrMnPt(110)面内ではスピンは強磁性的スピン配列をしており、隣接する CrMnPt(110)面同士ではスピンは反強磁性的スピン配列をしていること、及び Co 強磁性膜上の CrMnPt 反強磁性膜は交換歪を有すること等の考察結果が示されている。これらは学術的に興味深い。

したがって、今後の第 3 の課題はバルクの CrMnPt 反強磁性体を作製し、基本磁気物性の検討が必要である。具体的には、磁気天秤や SQUID を用いることによる CrMnPt 反強磁性体のネール温度の評価、スピンプリップ実験や第一原理計算を行うことによる CrMnPt 反強磁性体の結晶磁気異方性エネルギー定数の検討、及びメスbauer分光や中性子回折を用いることによる CrMnPt 反強磁性体の磁気構造の検討が必要と考えられる。

## 謝 辞

本論文をご指導頂き、激励下さった、中央大学大学院理工学研究科電気電子情報通信工学専攻の二本正昭教授に心から感謝の意を表します。また、本論文の副査をご担当頂き、拙稿に対するご指導を下さった、中央大学大学院理工学研究科電気電子情報通信工学専攻の庄司一郎教授、中央大学大学院理工学研究科物理学専攻の佐藤博彦教授、工学院大学工学研究科電気・電子工学専攻の赤城文子教授に感謝の意を表します。

本研究は、(株)日立製作所中央研究所、日立研究所、ストレージシステム事業部(現在、ウエスタン・デジタル・コーポレーション)で実施されたものである。本研究の機会を与えて頂くと共に、本研究を遂行するにあたり有益なご討論、ご援助を頂いた当時、東北大学電気通信研究所の杉田愷教授、(株)日立製作所中央研究所の福井宏博士、府山盛明博士、星屋裕之氏、高橋宏昌博士、(株)日立製作所ストレージシステム事業部の成重真治博士、田所茂氏に深謝申し上げます。

また、(株)日立製作所中央研究所、日立研究所、ストレージシステム事業部の磁気ヘッド研究開発グループ、磁気ヘッド設計グループの各位には実験で多大な援助を頂きました。厚く御礼を申し上げます。

最後に、筆者の博士号取得活動に理解を示し、支援してくれた家族に心からの感謝の意を送ります。

## 第9章 付録

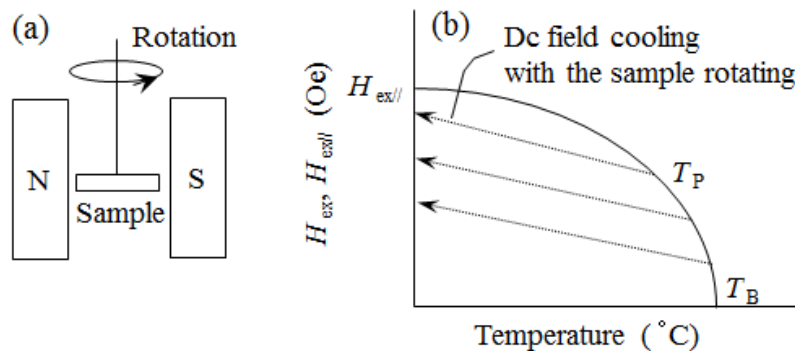
### 9.1 ブロッキング温度分布測定とブロッキング温度分布の解析方法

#### 9.1.1 目的

ブロッキング温度には分布があることが示されている[1-3]。本節では、ブロッキング温度の分布を定量評価するための実験方法、解析方法を確立すると共に代表的な NiO/NiFe 積層膜、及び Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度の分布を明らかにすることを目的とする[1-3]。

#### 9.1.2 実験方法と解析方法

まず、実験方法を述べる。図9に、ブロッキング温度の分布を調べるために行った実験方法の概略を示す。図9.1 (a)に示すように、直流磁界の方向と膜面内方向とが平行になるよう真空中磁場中熱処理装置内に試料(交換結合積層膜)を設置した。次に、直流磁界中で試料を回転させながら、冷却開始温度 ( $T_P$ ) まで加熱し、約5分間  $T_P$  の温度に維持した。最後に、同磁場中で試料を室温まで冷却した [図9.1 (b)]。



**Fig. 9.1** Schematic illustration of dc field cooling performed with the sample rotating in order to estimate the distribution of local blocking temperatures. (a) Experimental method for field cooling, and (b) methods to estimate the exchange-coupling field ( $H_{ex}$ ) and the exchange-coupling field after cooling to RT ( $H_{ex//}$ ).  $T_P$  and  $T_B$  are the cooling starting temperature and the blocking temperature, respectively.

次に、解析方法を述べる。図9.1 (b)に示すように、各  $T_P$  からの回転磁場中冷却後の結合磁界を  $H_{ex//}$  とすると、 $H_{ex//}$  は  $T_P \sim T_B$  ( $T_B$ : ブロッキング温度) の温度範囲に局所ブロッキング温度を有する結合の室温での結合磁界の大きさ

に対応する ( $H_{\text{ex}}, T_{\text{P}} \sim T_{\text{B}}$ )。

$$H_{\text{ex}/} = H_{\text{ex}}, T_{\text{P}} \sim T_{\text{B}} \quad (9.1)$$

ここで,  $H_{\text{ex}}$  (結合磁界) は, 室温から  $T_{\text{B}}$  の温度範囲に局所ブロッキング温度を有する結合の室温での結合磁界の大きさと言い換えることができる ( $H_{\text{ex}}, RT \sim T_{\text{B}}$ )。

$$H_{\text{ex}} = H_{\text{ex}}, RT \sim T_{\text{B}} \quad (9.2)$$

$H_{\text{ex}}$  と  $H_{\text{ex}/}$  は実験値として与えられる。 $H_{\text{ex}}$  から  $H_{\text{ex}/}$  を差し引いた値が, 室温から  $T_{\text{P}}$  の温度範囲に局所ブロッキング温度を有する結合の室温での結合磁界に対応し, この値を求める ( $H_{\text{ex}}, RT \sim T_{\text{P}}$ )。

$$H_{\text{ex}} - H_{\text{ex}/} = H_{\text{ex}}, RT \sim T_{\text{P}} \quad (9.3)$$

次に,  $H_{\text{ex}}, RT \sim T_{\text{P}}$  を  $H_{\text{ex}}$  で割った値が, 室温から  $T_{\text{P}}$  の温度範囲に局所ブロッキング温度を有する結合の室温での結合磁界への寄与率 ( $R$ ) に対応し, この値を求める。

$$R = \frac{H_{\text{ex}}, RT \sim T_{\text{P}}}{H_{\text{ex}}} \quad (9.4)$$

$R$  は, 交換結合が不可能な比率 (unblockable 比) を意味し, この unblockable 比は一パラメータとしての認知が広まっていることから[4], ここでも  $R$  と呼び使用することにする。 $R$  を温度微分した値が,  $T_{\text{Bi}}$  ( $T_{\text{Bi}}$ : 局所ブロッキング温度) の温度に局所ブロッキング温度を有する結合の室温での結合磁界への寄与

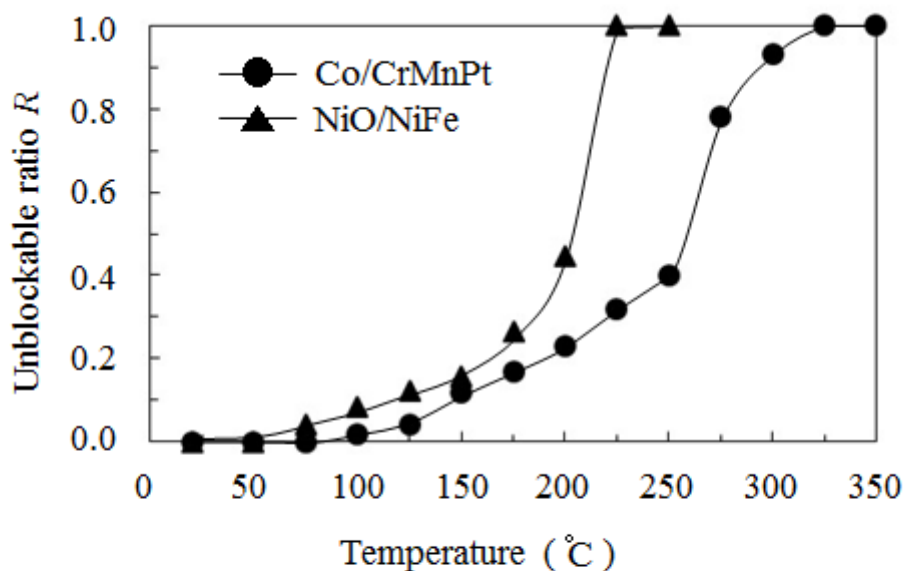
率に対応し、局所ブロッキング温度  $T_{Bi}$  の分布  $[P(T_{Bi})]$  に対応する。

$$P(T_{Bi}) = \frac{dR}{dT} \quad (9.5)$$

本研究では、以上の実験、解析を、NiFe/NiO 積層膜、及び Co/CrMnPt 積層膜について実施して  $R$ 、及び  $P(T_{Bi})$  を算出し、ブロッキング温度の分布について検討した。

### 9.1.3 結果と考察

図 9.2 に、NiO/NiFe 積層膜、及び Co/CrMnPt 積層膜についての unblockable 比  $R$  と温度との関係を示す。NiO/NiFe 積層膜の  $R$  は、磁気ディスク装置の動作温度である  $80^{\circ}\text{C}$  付近で約 0.05、静電気等による交換結合積層膜の最大上昇温度とされる  $200^{\circ}\text{C}$  付近で約 0.8 である。一方の Co/CrMnPt 積層膜の  $R$  は、 $80^{\circ}\text{C}$  付近で約 0.01、 $200^{\circ}\text{C}$  付近で約 0.2 である。NiO/NiFe 積層膜、及び Co/CrMnPt 積層膜の  $80^{\circ}\text{C}$  付近の  $R \approx 0.05$ 、及び  $R \approx 0.01$  からは、磁気ディスク

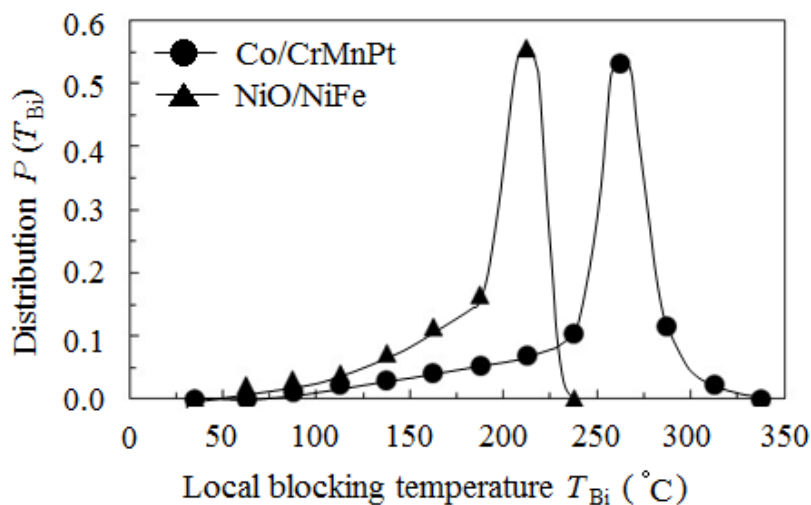


**Fig. 9.2** Relationship between unblockable ratio ( $R$ ) and temperature measured for the NiO/NiFe, and the Co/CrMnPt laminated films with magnetic exchange-coupling.



装置の動作温度環境 80°C 付近では結合磁界は維持されることが分かる。NiO/NiFe 積層膜, 及び Co/CrMnPt 積層膜の 200°C 付近の  $R \approx 0.8$ , 及び  $R \approx 0.2$  からは, 静電気等により 200°C 付近まで加温されその状態で記録ヘッドや磁気記録媒体から無秩序な磁界を受けて室温まで冷却された場合には, NiO/NiFe 積層膜の  $H_{ex}$  の値は, その約 8 割を失い, 一方の Co/CrMnPt 積層膜は約 2 割しか失わないことが分かる。Co/CrMnPt 積層膜について言い換えると, 200°C からの無秩序な磁場中冷却があったとしても約 8 割の  $H_{ex}$  の値で一方向性磁気異方性が維持されるため, 熱的な安定性に優れる。

図 9.3 に, NiO/NiFe 積層膜, 及び Co/CrMnPt 積層膜の局所ブロッキング温度  $T_{Bi}$  の分布  $P(T_{Bi})$  を示す。NiO/NiFe 積層膜の  $P(T_{Bi})$  は 200°C 付近にピーク中心がある。このことは, 上記静電気等により, 結合磁界が失われることを意味している。一方の Co/CrMnPt 積層膜の  $P(T_{Bi})$  は 260°C 付近にピーク中心があり, 200°C では約 0.05 である。  $\int_{RT}^{TB} P(T_{Bi}) dT_{Bi} = 1$  に対して約 0.05 である。このことは, 静電気等による温度上昇があったとしても結合磁界は失われないことを意味する。



**Fig. 9.3** Distribution of local blocking temperature,  $P(T_{Bi})$ , measured for the NiO/NiFe and the Co/CrMnPt laminated films.

#### 9.1.4 纏め

NiO/NiFe 積層膜, 及び Co/CrMnPt 積層膜のブロッキング温度の分布について検討した。その結果, 下記の結論を得た。

- (1) NiO/NiFe 積層膜, 及び Co/CrMnPt 積層膜ともに, ブロッキング温度に分布がある。
- (2) NiO/NiFe 積層膜, Co/CrMnPt 積層膜の局所ブロッキング温度は, それぞれ約 200°C, 260°C にピーク中心を有する。
- (3) 交換結合積層膜は, 静電気等により最大 200°C 程度までの温度上昇があるが, Co/CrMnPt 積層膜はこの影響を受けず, 熱的な安定性に優れる。

#### 9.1.5 参考文献

- [1] S. Soeya, T. Imagawa, K. Mitsuoka, and S. Narishige : *J. Appl. Phys.* **76**, p. 5356 (1994).
- [2] 添谷 進 : 日本応用磁気学会誌, **24**, p. 1319 (2000)。
- [3] S. Soeya, H. Takahashi, and Y. Takahashi : *Appl. Phys. Lett.*, **86**, p. 082508-1 (2005).
- [4] S. Araki, M. Sano, M. Ota, Y. Tsuchiya, K. Noguchi, H. Morita, and M. Matsuzaki: *IEEE Trans. Magn.*, **34**, p. 1426 (1998).

## 符号の説明

$A_{AF}$  : 反強磁性膜の交換ステフィネス定数

AFM : 反強磁性体

$A_i$  : 反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間の界面積

$a_0, a, c$  : 格子定数

$d_{Mn-Mn}$  : Mn 系局在型反強磁性体の Mn 原子間距離

$d'_{Mn-Mn}$  : Mn 最隣接原子間距離

FM : 強磁性体

$H$  : 測定磁場

$H_{ce}$  : 容易軸保磁力

$H_{ch}$  : 困難軸保磁力

$H_{ex}$  : 結合磁界

$H_k$  : 異方性磁界

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

INTERFACE : 強磁性/反強磁性界面

$J$  : Mn 原子間交換相互作用定数

$J^{AFM}$  : 反強磁性体の交換積分

$J^{FM}$  : 強磁性体の交換積分

$J^{INTERFACE}$  : 強磁性/反強磁性積層膜における交換結合の交換積分

$K$  : 結晶磁気異方性エネルギー定数

$K_{AF}$  : 反強磁性体の結晶磁気異方性エネルギー定数

$K_{AFi}$  : 反強磁性結晶粒の結晶磁気異方性エネルギー定数

$k_B$  : ボルツマン定数

$K_d$  : 一方向性磁気異方性エネルギー定数 (バルク)

$K_e$  : 一方向性磁気異方性エネルギー定数 (薄膜)

$K_{ei}$  : 反強磁性結晶粒と強磁性結晶粒との間で生じる局所一方向性磁気異方性エネルギー定数

$K_F$  : 強磁性体の結晶磁気異方性エネルギー定数

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

$M$  : 磁化

$MR$  : 磁気抵抗変化

$M_S$  : 強磁性膜の飽和磁化

$P_{Ar}$  : Ar ガス圧

$P_W$  : スパッタリングパワー密度

$\rho$  : 比抵抗

$S$  : スピン

$S_{\text{AFM}}$  : 反強磁性スピン  
 $S_{\text{FM}}$  : 強磁性スピン  
 $t_{\text{AF}}$  : 反強磁性膜厚  
 $T_{\text{B}}$  : ブロッキング温度  
 $T_{\text{C}}$  : キュリー温度  
 $t_{\text{CrMnPt}}$  : CrMnPt 反強磁性膜厚  
 $t_{\text{F}}$  : 強磁性膜の膜厚  
 $T_{\text{N}}$  : ネール温度  
 $t_{\text{NiFe}}$  : NiFe 強磁性膜厚  
 $T_{\text{S}}$  : 基板温度  
 $V$  : 測定電圧  
 $V_{\text{AF}}$  : 反強磁性結晶粒の平均の体積  
 $V_{\text{AFi}}$  : 反強磁性結晶粒の体積  
 $W_{\text{r}}$  : 回転ヒステリシス損失  
 $z$  : ある原子を囲んでいる最隣接原子の数

## 論文リスト

### 1. 本研究内容に関連する主要な査読論文

- 1-1. S. Soeya, S. Tadokoro, T. Imagawa, M. Fuyama and S. Narishige,  
“Magnetic exchange coupling for bi-layered Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/NiO and  
tri-layered Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/NiFeNb/NiO films” ,  
Journal of Applied Physics. Vol. 74, No.10, 6297-6301 (1993).
- 1-2. S. Soeya, T. Imagawa, K. Mitsuoka and S. Narishige,  
“Distribution of blocking temperature in bi-layered Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/NiO  
films” ,  
Journal of Applied Physics. Vol. 76, No.9, 5356-5360 (1994).
- 1-3. S. Soeya, M. Fuyama, S. Tadokoro and T. Imagawa,  
“NiO structure-exchange anisotropy relation in the Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/NiO  
films and thermal stability of its NiO film” ,  
Journal of Applied Physics. Vol. 79, No.3, 1604-1610 (1996).
- 1-4. 田所 茂, 今川 尊男, 光岡 勝也, 成重 真治, 添谷 進, 府山 盛  
明,  
“CrMn 系反強磁性膜と Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> 膜の交換結合”,  
日本応用磁気学会誌 Vol. 20, No.2, 357-360 (1996).
- 1-5. S. Soeya, H. Hoshiya, M. Fuyama and S. Tadokoro,  
“Exchange coupling between ferromagnetic fcc Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> and  
antiferromagnetic bcc CrMnPt films” ,  
Journal of Applied Physics. Vol. 80, No.2, 1006-1011 (1996).
- 1-6. S. Soeya, H. Hoshiya, R. Arai and M. Fuyama,  
“Effect of metallic additives (M) on the exchange coupling of  
antiferromagnetic CrMnM<sub>x</sub> films to a ferromagnetic Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> film” ,  
Journal of Applied Physics. Vol. 81, No.9, 6488-6490 (1997).
- 1-7. H. Hoshiya, S. Soeya, S. Tadokoro, H. Fukui and Y. Sugita,  
“Spin-valve films using exchange-coupled CrMnPt/Co structure” ,  
IEEE Transactions on Magnetics. Vol.33, No.5, 2878-2880 (1997).

- 1-8. 添谷 進,  
“NiO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoO 反強磁性膜と NiFe 膜との交換結合”,  
日本応用磁気学会誌 Vol. 24, No.10, 1319-1322 (2000).
- 1-9. S. Soeya,  
“Exchange coupling mechanism of polycrystalline Co/CrMnPt films”,  
Journal of Applied Physics. Vol. 91, No.4, 2197-2201 (2002).
- 1-10. S. Soeya, H. Takahashi and Y. Takahashi,  
“Distribution of blocking temperature in exchange-coupled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-  
CrMnPt system”,  
Applied Physics Letters. Vol. 86, No.8, 082508-1-082508-3 (2005).

## 2. 本研究に関連するその他の査読論文

- 2-1. S. Soeya, S. Nakamura, T. Imagawa and S. Narishige,  
“Rotational hysteresis loss study on exchange coupled Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>/NiO  
films”,  
Journal of Applied Physics. Vol. 77, No.11, 5838-5842 (1995).
- 2-2. S. Soeya, H. Hoshiya, K. Meguro and H. Fukui,  
“Enhanced unidirectional anisotropy of the CoFe/CrMnPt system by  
the NiO capping layer”,  
Applied Physics Letters. Vol. 71, No.23, 3424-3426 (1997).
- 2-3. 添谷 進,  
“bcc-FeCoNi/bcc-like-CrMnPt 膜の交換結合特性と CrMnPt 膜の格子歪”,  
日本応用磁気学会誌 Vol. 22, No.9, 1262-1267 (1998).
- 2-4. 添谷 進,  
“CrMnPt 反強磁性膜の応力誘導磁気異方性”,  
日本応用磁気学会誌 Vol. 26, No.9, 1009-1013 (2002).
- 2-5. 添谷 進,  
“CrMnPt 反強磁性膜を用いた Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 膜への交換磁気異方性の付与”,  
日本応用磁気学会誌 Vol. 27, No.8, 910-911 (2003).

- 2-6. S. Soeya and H. Takahashi,  
“Exchange coupling in a half-metallic and hard-magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ —  
antiferromagnetic CrMnPt system, and unidirectional anisotropy  
enhancement with the induction of stress-induced anisotropy in the  
CrMnPt film”,  
Journal of Applied Physics. Vol. 95, No.3, 1323-1330 (2004).
- 2-7. S. Soeya, H. Takahashi and H. Hoshiya,  
“Proposal of a suitable antiferromagnetic film for pinning  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  film :  
CrMnPt”,  
Transactions of the Magnetism Society of Japan. Vol. 4, No.3, 94-97  
(2004).