

Mn-Ir-Pt 새로운 반강자성체를 사용한 스핀밸브 거대자기저항에 관한 연구

윤성용 · 김장현 · 전동민 · 김윤식 · 이두현 · 서수정*

성균관대학교 신소재 공학과, 수원시, 440-746

(2001년 6월 11일 받음, 2001년 7월 20일 최종수정본 받음)

Mn-Ir-Pt/Ni-Fe 교환이방성 이층박막은 계면에서 높은 교환결합자계(exchange bias field; H_{ex})를 가질 뿐만 아니라 뛰어난 열적안정성과 Mn-Ir에 비하여 좋은 내식성을 나타내므로 스핀밸브형 다층막 소자의 고정층의 재료로 적합하다고 생각되어진다. 열적안정성에 관한 평가인 blocking 온도(T_b)는 Mn-Ir이 240 °C로 Mn-Ir-Pt가 250 °C로 Mn-Ir에 비하여 Mn-Ir-Pt의 T_b 가 높은 것으로 평가되었으며, 내식성에 관한 평가인 부식전류밀도는 Mn-Ir-Pt가 10배 정도의 낮은 값을 가지므로 내식성 또한 Mn-Ir에 비해 우수한 것으로 평가된다. Mn-Ir에 Pt를 약 1.9 at%정도 첨가하였을 때 H_{ex} 가 가장 큰 값을 나타내었다. 본 연구에서 Ni-Fe/Mn_{78.3}Ir_{19.8}Pt_{1.9}의 고정층을 사용한 스핀밸브 다층막의 자기적, 구조적 특성을 연구한 결과 약 5%의 자기저항비를 얻을 수 있었다.

주제어 : 스핀밸브, Mn-Ir-Pt 반강자성체, 거대 자기저항, 교환결합력, 다층박막 소자

I. 서 론

최근 스핀밸브 다층박막은 비교적 간단한 구조와 높은 민감도를 가지므로 고밀도 기록헤드의 소자로 연구되어져 왔다[1]. 일반적인 스핀밸브 거대자기저항(giant magnetoresistance; GMR) 소자는 반강자성/강자성/비자성/강자성의 다층박막 구조를 가지며, 이때 고정층과 자유층의 자화 방향에 따라 자기저항현상이 발생한다. 이 구조는 반강자성/강자성의 교환결합 특성에 의해 자기저항 효과를 나타내기 때문에 높은 교환결합 자계(H_{ex})와 낮은 보자력(H_c)을 가지는 교환이방성 이층박막의 특성의 확립이 우선적으로 요구되어진다. 현재까지는 스핀밸브 거대자기저항 소자용 교환이방성 이층박막중 반강자성체막으로서 크게 세 가지 부류로 연구되어지고 있다.

1.1. 산화물계(NiO) [2]

우수한 내식성을 가지며 반강자성층이 부도체이므로 전류의 세어 흐름(shunt effect)이 작으나, 낮은 H_{ex} 와 교환결합 자계를 얻기 위한 NiO층의 임계두께가 커서 고밀도용 자기저항헤드로는 부적합하다.

1.2. 금속계중 FCC 구조(Pt-Mn, Ni-Mn) [3,4]

우수한 H_{ex} 와 높은 열적안정성을 가지나 H_{ex} 를 얻기 위해서는 증착후 반드시 부수적인 자장중 열처리가 필요

하다는 단점을 가진다. 이것은 스핀밸브 다층막의 증착후 고온에서 열처리시 각 층간 특히 비자성층인 Cu의 확산으로 인하여 자기저항비(magnetoresistance ratio; MR)의 감소를 초래한다.

1.3. 금속계중 FCC 구조(Fe-Mn, Ir-Mn) [5,6]

부수적인 열처리 없이 우수한 H_{ex} 를 가지나 이 H_{ex} 가 사라지는 T_b 가 FCC구조에 비해 낮으며 내식성 또한 Ni-Fe 보다 좋지 못한 단점을 가지고 있다.

따라서 증착후 추가적인 열처리 없이 높은 교환이방성 자계를 나타내는 γ -Mn 구조를 가지며, 또한 뛰어난 열적안정성을 확보할 수 있으며 내식성도 향상시킬 수 있는 새로운 반강자성체를 얻기 위하여 기존의 Mn-Ir 반강자성체에 Pt를 첨가하면서 자기적, 구조적 특성 및 열적 안정성 [7]과 내식성 [4,8]에 관한 연구를 진행하였다.

II. 실험방법

Mn-Ir-Pt 반강자성체를 사용한 다층박막을 제작하기 위하여 D.C. 마그네트론 스퍼터링을 사용하였으며, 3 inch Mn 타겟 위에 Ir과 Pt칩을 원주 상으로 배열한 복합 타겟을 사용하여 증착하였다. Ir과 Pt칩의 개수를 조절하여 조성을 제어하였다. 초기 진공도는 5×10^{-7} Torr 이하였고, 플라즈마 형성을 위하여 99.999%의 초고순도 Ar 가스를 사용하였다. 시편의 이방화를 위하여 Nd-Fe-B 영구자석을 이용하여 시편의 양쪽에 300 Oe의 자장을 인가한

*Tel: 031-290-7356, E-mail: suhsj@yurim.skku.ac.kr

상태에서 증착하였다. Mn-Ir-Pt는 4 mTorr의 압력에서 D.C. 40 W로 증착하였으며 T-S 거리는 10 cm로 하였고, Ni-Fe는 4 mTorr의 압력에서 D.C. 33 W로 하였다. 우선 방위와 미세구조는 Cu K α 선을 사용하는 XRD(x-ray diffractometer)을 이용하였다. 조성분석은 RBS(rutherford back-scattering spectrometer)와 EPMA(electron probe microscopy analyser)을 이용하였다.

열적안정성에 관한 평가는 T_b 로 평가하였으며, 그 실험 방법은 대기 중에서 증착도중 인가한 자장방향과 동일한 방향으로 약 200 Oe의 자장을 가하면서 목적온도까지 승온시킨 후 목적온도에서 30분간 유지시킨 다음 자장을 180° 역방향으로 인가하여 10분간 목적온도에서 유지한 후에 상온까지 냉각시켰다. 이 시편을 상온에서 vibrating sample magnetometer(VSM)를 사용하여 H_{ex} 를 평가하는 방법으로 진행하였다[7].

내식성에 대한 평가로 electrochemical 테스트를 시행하였다[10]. 이때 표준 전극으로는 calomel 전극을 반대 전극으로는 탄소 전극을 사용하였으며, scan 범위는 -250 mA~300 mA까지 측정하였고, 0.166 mA/sec의 속도로 25 °C NaCl 0.001 M 용액을 사용하여 부식전류 밀도를 측정하였다. 사용한 각 시편은 두께를 500 nm로 증착하여 부식전류 밀도를 측정하였다.

MR 곡선은 4단자법을 사용하여 측정하였다.

III. 실험결과

3.1. 교환결합자계(exchange bias field: H_{ex})

일반적으로 Mn계 합금은 Mn-Mn 원자간의 거리에 따라 교환적분(exchange integral: J_{ex}) 값이 변하게 되고, 교환결합의 크기에 직접적인 영향을 미치게 된다. 따라서 Mn계 합금일 경우 Mn-Mn 원자간의 거리에 따라 H_{ex} 와 T_b 에 영향을 주게 된다[9].

3.1.1. 조성

Mn 타겟에 Ir과 Pt의 칩 개수를 조절하여 반강자성의 조성을 변화시켜가면서 각 조성에서 H_{ex} 의 크기를 평가하였다. 그 결과 Mn의 양이 약 80 at%이고 Ir과 Pt의 합이 약 20 at%일 때 거대자기저항 소자에 적용할 수 있는 우수한 H_{ex} 가 얻어졌다. 그림 1은 Ta(3 nm)/Mn₈₀Ir_{20-x}Pt_x(10 nm)/NiFe(10 nm)/Ta(5 nm)/Si 다층박막에서 Mn의 양을 약 80 at%로 고정 후 Ir과 Pt의 양에 따른 H_{ex} 를 나타낸 그래프이다. Pt가 Ir을 소량 약 1~2 at% 정도 치환하였을 때 가장 큰 교환결합 자계가 발생함을 알 수 있다.

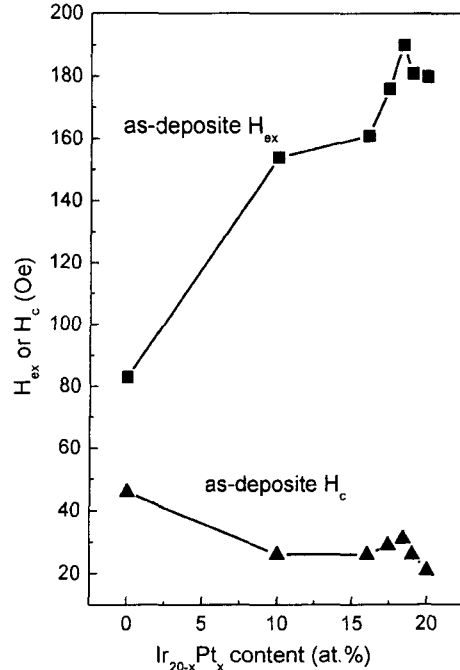


Fig. 1. Exchange bias field of varying Mn-Ir-Pt contents in Mn₈₀Ir_xPt_{20-x}(10 nm)/NiFe(10 nm) multilayers.

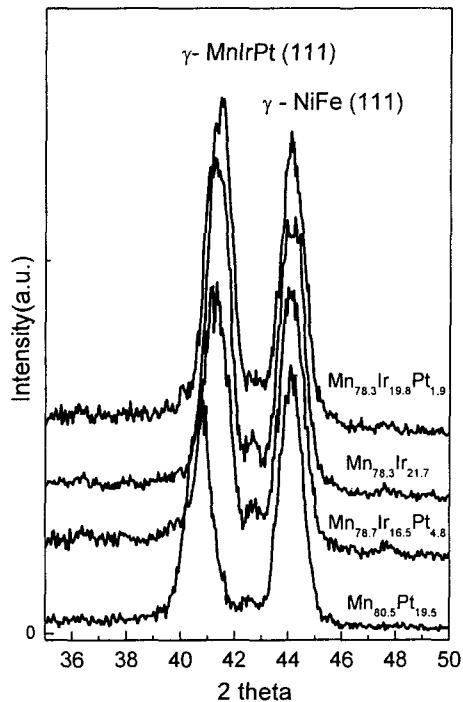


Fig. 2. XRD intensity of various contents Mn-Ir-Pt alloy thin films.

3.1.2. 미세구조

최대의 교환결합자계를 형성한 $Mn_{78.3}Ir_{19.8}Pt_{1.9}$ 의 조성에서 Mn 원자간의 거리를 구하기 위해 XRD 회절(그림 2)에서 γ -MnIr γ -MnPt과 γ -MnIrPt의 (111) 면의 회절각도를 Bragg 회절법칙에 넣어 각각의 면간거리를 계산한 결과 γ - $Mn_{78.3}Ir_{21.7}$ 의 (111)의 면간 거리가 0.218 nm 이므로 최인접 원자간의 거리와 두 번째 인접원자간의 거리는 각각 0.267 nm와 0.378 nm였으며, γ - $Mn_{80.5}Pt_{19.5}$ 의 (111) 면간 거리는 0.221 nm 이므로 최인접 원자간의 거리는 각각 0.271 nm와 0.383 nm였으며, $Mn_{78.3}Ir_{19.8}Pt_{1.9}$ 의 (111)의 면간 거리가 0.217 nm 이므로 최인접 원자간의 거리와 두 번째 인접원자간의 거리는 각각 0.266 nm와 0.376 nm의 값으로 계산된다. Mn-Ir-Pt의 합금의 경우 $Mn_{78.3}Ir_{19.8}Pt_{1.9}$ 의 조성에서 Mn-Mn 원자간의 거리가 0.266 nm일 때 최고의 교환적분 값을 가지며, 따라서 가장 큰 값의 H_{ex} 를 나타내는 것을 알 수 있다.

3.1.3. Blocking 온도

그림 3은 Mn의 양을 약 80 at%로 고정시킨후 다양한 Ir과 Pt의 조성의 변화에 따라 측정된 blocking 온도 곡선이다. 이 곡선 역시 Ir을 Pt가 약 1.9 at% 치환한 경우가 Mn-Ir 보다 온도에 따른 교환결합 자계의 감소가 안정적

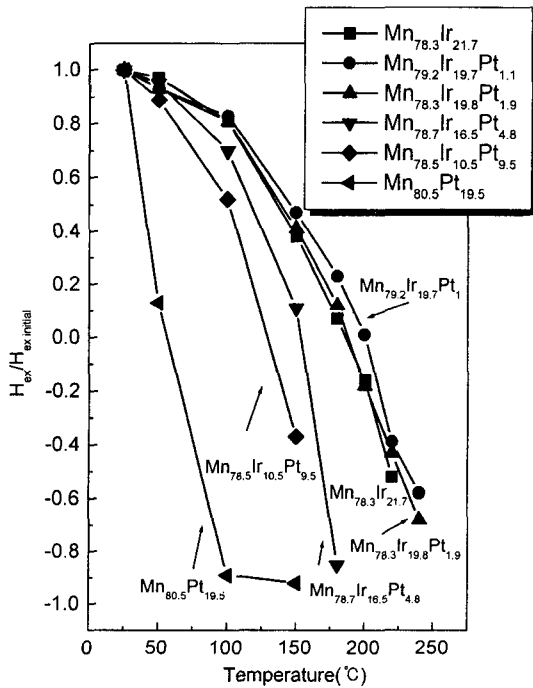


Fig. 3. Blocking temperature curves of various Mn-Ir-Pt/NiFe bilayers.

인 곡선을 나타내는 것으로 나타났다. 즉 150 °C까지 교환결합 자계의 감소가 약 40 %정도로 안정한 곡선을 나타내고 있다. Mn-Ir은 240 °C에서 그 교환결합자계가 모두 사라졌으며, Mn-Ir-Pt는 Mn-Ir보다 높은 250 °C에서 그 교환결합 자계가 모두 사라진 것을 보아 Mn-Ir-Pt를 사용한 교환결합 층의 blocking 온도가 Mn-Ir을 사용한 것에 비해 다소 높은 것으로 평가되어진다. 이와 같은 blocking temperature의 차이는 Mn내의 Ir과 Pt의 양에 의한 교환적분값의 차이가 발생하기 때문인 것으로 사료된다.

3.1.4. 부식특성 (내식성)

박막에서의 부식은 국부부식(localized corrosion), pitting 부식 또는 crevice 부식이 발생하며 이것은 자기헤드의 신뢰성에 부정적인 영향을 미친다. 또한 Ni-Fe에 비하여 반강자성체 특히 Mn을 기본으로 한 반강자성체에 있어서 그 내식성은 매우 열악하다. 그러나 Mn을 기본으로 한 반강자성체중 FCT구조를 가지는 Mn-Pt 반강자성체는 그 내식성이 매우 뛰어나므로 본 실험에서는 Mn-Ir에 Pt를 첨가함으로써 그 내식성의 향상을 얻고자하였다.

그림 4는 Si/MnIr_{20-x}Pt_x(500 nm)와 Si/NiFe(500 nm)의 potentiodynamic 분극 곡선이며, 표 1은 이때의 부식 전류밀도를 나타낸 표이다. 이 실험 결과 Ni-Fe 보다는 Mn-Ir-Pt가 부식전류밀도가 높으나 Mn-Ir에 비해 Pt를 첨

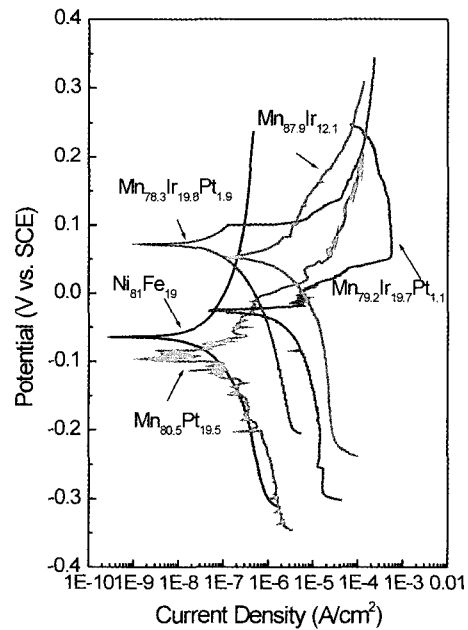


Fig. 4. Effect of Pt content on the anodic polarization of Mn-Ir-Pt antiferromagnetic films in 0.001 M NaCl solution.

Table I. Currents density of Mn-Ir-Pt alloy thin films, together with Ni₈₁Fe₁₉ for comparison.

Sample	Current density (A/cm ²)
Ni ₈₁ Fe ₁₉	0.18×10 ⁻⁶
Mn _{78.3} Ir _{21.7}	7.70×10 ⁻⁶
Mn _{79.2} Ir _{19.7} Pt _{1.1}	1.08×10 ⁻⁶
Mn _{78.3} Ir _{19.8} Pt _{1.9}	0.89×10 ⁻⁶
Mn _{80.5} Pt _{19.5}	0.08×10 ⁻⁶

가할수록 그 부식전류밀도가 낮아지는 것을 알 수가 있다. 이는 Pt의 내식성이 Ir에 비해 우수하기 때문인 것으로 사료된다. Mn-Ir에 Pt를 약 1.9 at% 정도 첨가한 경우 Mn-Ir에 비해 전류밀도가 10배 정도가 감소한 것을 알 수 있으며, 따라서 Pt의 양이 1~2 at%인 교환결합자계가 가장 크게 발생한 조성에서 Mn-Ir에 비하여 내식성이 향상되어지는 것으로 보인다. 그러나 아직 Ni-Fe보다는 전류밀도

가 큰 것으로 보아 내식성은 Ni-Fe에 비해 떨어지는 것으로 평가되어진다.

3.2. 거대자기저항

그림 5는 Mn-Ir-Pt를 반강자성체로 사용한 스핀밸브 다층막의 자기저항 곡선을 나타낸 것이다. 그림 5의 결과는 각 층의 두께를 최적화 하였을 때의 자기저항비를 보여준다. (a)의 top 구조에서는 약 3 %의 자기저항비가 발생하였으며 (b)의 bottom 구조에서는 2.3 %의 자기저항비가 발생하였다. 또한 H_{ex}의 크기에도 많은 차이가 발생하였음을 알 수 있다. 이는 Mn-Ir-Pt를 반강자성체로 사용하였을 때 bottom 구조에서의 낮은 H_{ex}의 발생에 의한 것으로 사료된다. 한편 (c)와 (d)의 경우에서처럼 자유층과 고정층을 Ni-Fe/Co-Fe를 사용한 경우에는 계면에서의 산란(interface scattering)이 증가하여 (a)와 (b)의 경우 보다 자기저항비가 증가한 것으로 사료된다.

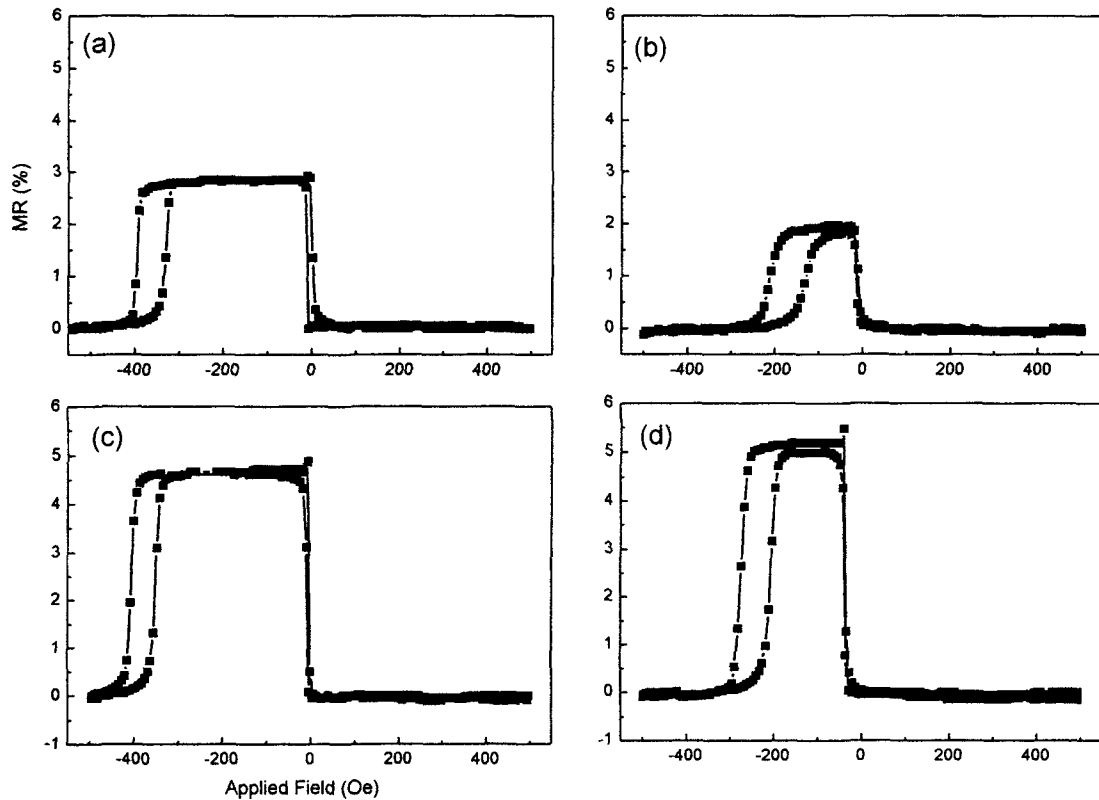


Fig. 5. MR hysteresis loops for (a) top spin-valve Ta(3 nm)/NiFe(7.5 nm)/Cu(2.5 nm)/NiFe(6 nm)/ MnIrPt(10 nm)/Ta(1.5 nm), (b) bottom spin-valve Ta(3 nm)/NiFe(3 nm)/MnIrPt(7 nm)/Cu(2.5 nm)/NiFe(7.5 nm)/Ta(1.5 nm), (c) top spin-valve Ta(3 nm)/NiFe(6 nm)/CoFe(1.5 nm)/Cu(2.5 nm)/CoFe(1.5 nm)/NiFe(3.5 nm)/CoFe(1 nm)/MnIrPt(10 nm)/Ta(1.5 nm), and (d) bottom spin-valve Ta(3 nm)/NiFe(3 nm)/MnIrPt(7 nm)/CoFe(1 nm)/NiFe(5 nm)/Cu(2.5 nm)/CoFe(1.5 nm)/NiFe(6 nm)/Ta(1.5 nm).

V. 결 론

새로운 반강자성 재료로 다양한 조성에서의 Mn-Ir-Pt/NiFe 교환결합층에 관한 H_{ex} 를 평가한 결과 $Mn_{79.7}Ir_{18.4}Pt_{1.9}$ 의 반강자성체를 사용한 Mn-Ir-Pt/NiFe 교환결합층에서 계면교환결합 에너지는 0.146 erg/cm^2 로 Mn-Ir/NiFe 교환결합층의 0.138 erg/cm^2 보다 크게 나타났다. 또한 $Mn_{79.7}Ir_{18.4}Pt_{1.9}$ 의 반강자성체를 사용한 경우 교환결합층의 열적안정성 역시 뛰어난 것으로 평가되어진다. 내식성 면에서는 Mn-Ir에 Pt의 양을 증가시킬수록 부식전류 밀도가 낮아지는 것으로 보아 내식성이 Pt의 양의 증가에 따라 좋아지는 것으로 평가되지만 Pt의 양이 많아질수록 H_{ex} 와 열적안정성이 낮아지므로 $Mn_{79.7}Ir_{18.4}Pt_{1.9}$ 의 조성이 스핀밸브형 거대 자기소자로서 적합하다고 생각되어진다. 미세구조적 측면에서는 Mn-Ir과 비교하여 (111) γ -Mn type과 큰 차이가 발생하지 않았으며, Pt가 첨가되어짐으로써 H_{ex} 가 향상되어지는 것은 Mn 계 합금에서의 Mn-Mn 원자간의 거리에 따라 교환적분 J_{ex} 의 값이 변하게 되고, 이것이 반강자성/강자성 계면에서의 교환결합에 직접적인 영향을 미치게 되는 것으로 사료되며 이는 Blocking 온도와 H_{ex} 에 영향을 준 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구에 많은 도움을 주신 기초과학연구원 연구소의 박찬수 박사님께 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhit and D. Mauri, Phys. Rev., B **43**, 1297(1991).
- [2] H. Hoshiya, T. Komuro and Y. Sugita, J. Magn. Soc. Jpn., **18**, 355(1994).
- [3] Masamichi Saito, Naoya Hasegawa, et al, J. Appl. Phys., **85**, 4928(1999).
- [4] T. Lin, D. Mauri, N. Staud, C. Hwang, J. K. Howard and G. L. Gornom., Appl. Phys. Lett., **65**, 1183 (1994).
- [5] H. Kishi, Y. Kitade, Y. miyske, A. Tanaka, and K. Kobayashi, IEEE Trans. Magn. Mag., **32**, 3380 (1994).
- [6] C. Tsang, N. Heiman and Kenneth Lee, J. Appl. Phys., **52**(3), 2471 (1991).
- [7] R. F. C. Farrow, R. F. Marks, S. Gider, A. C. Marley, S. S. P. Parkin and D. Mauri, J. Appl. Phys., **81**, 4986(1998).
- [8] Anabela Veloso, Paulo P Freitas, et al. IEEE. Trans. Magn., **34**(4), 2343(1998).
- [9] Takashi Yamaoka, J. phys. Soc. Japan., **36**(2), 445(1974).
- [10] M. Lederman, IEEE. Trans. Magn., **35**(2), 794(1999).

Study on the Spin Valve Giant Magnetoresistance With a New Mn-Ir-Pt Antiferromagnetic Material

S. Y. Yoon, J. H. Kim, D. M. Jeon, Y. S. Kim, D. H. Lee and S. J. Suh*

Dept. of Advanced Material Engineering, SungKyunKwan Univ., Suwon 440-746, Korea

(Received 11 June 2001, in final form 20 July 2001)

The $Mn_{80}Ir_{18.1}Pt_{1.9}$ exchange bias layers (EBLs), which have a small amounts of Pt, exhibit a high value of H_{ex} . The Si/Ni-Fe/ $Mn_{80}Ir_{18.1}Pt_{1.9}$ EBL shows the largest H_{ex} of 187 Oe, which is equivalent to a exchange energy (J_{ex}) of 0.146 erg/cm^2 . $Mn_{80}Ir_{18.1}Pt_{1.9}$ EBLs are estimated to have blocking temperature of about 250 °C, which is higher than those of Mn-Ir EBLs and Mn-Ir-Pt EBLs with higher Pt contents. This result implies that a little addition of Pt element promotes thermal stability in the Mn-Ir-Pt EBLs. The chemical stability of Mn-Ir-Pt EBLs was characterized by potentiodynamic test, which was performed in 0.001 M NaCl solution. The current density of Mn-Ir-Pt films was gradually reduced with increasing Pt content. The present results indicate that the Mn-Ir-Pt with a small amount of Pt is suitable for an antiferromagnetic material for a reliable spin valve giant magnetoresistance device.

Key words: spin value, Mn-Ir-Pt, GMR, exchange energy, multilayers device