

이차 열처리가 PtMn계 스핀밸브의 거대자기저항 특성에 미치는 영향

김민정 · 김희중 · 김광윤*

한국과학기술연구원 박막기술연구센터, 서울시 성북구 하월곡동 39-1

(2001년 3월 20일 받음, 2001년 4월 9일 최종수정본 받음)

DC 마그네트론 방식으로 제조한 PtMn 계 상부층형(top) 스핀밸브 박막을 반강자성층인 PtMn의 fcc (111) 구조에서 fct (111) 구조 천이를 위하여 270 °C에서 3 kOe의 외부 자장을 가해주면서 일차적인 열처리를 한 후, 이차적으로 무자장 열처리를 하여 상온에서 자기적 특성을 조사하였다. Si/Al₂O₃ (500 Å)/Ta (50 Å)/NiFe (40 Å)/CoFe (17 Å)/Cu (28 Å)/CoFe (30 Å)/PtMn (200 Å)/Ta (50 Å) top 스핀밸브 시료에서 자기저항비를 조사한 결과 열처리 온도가 높아질수록 자기저항비가 완만히 감소하나 325 °C 이상에서 급격히 감소하여 1 %까지 감소하는 것을 확인하였으며, 이것은 열처리 온도가 높아질수록 반강자성층과 피고정층사이의 교환 결합력이 약해지는 것에 기인하는 것으로 판단하였다. 열처리 온도 증가에 따른 교환 바이어스 자장은 325 °C 이상에서 급격히 감소하였고, 고정층과 자유층사이의 상호 결합 세기(interlayer coupling field, H_m)는 325 °C 이상에서 크게 증가하였는데, 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 Mn의 상호 확산(inter-diffusion)이 증가하여 계면에서의 거칠기(roughness)가 커지기 때문이라고 생각하였다. 이와 같은 결과에서 PtMn 스핀밸브의 급격한 자기적 특성변화가 일어나는 열처리 온도가 PtMn 계 스핀밸브 박막의 블로킹 온도(blocking temperature, T_b)와 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

I. 서 론

기록밀도의 고밀도화가 진행됨에 따라서 재생전용헤드로 사용되는 스핀밸브의 구조도 이와 같은 추세에 대응하여 센서의 크기가 작아지며, 각 층의 두께가 점점 얇아지고, 열적 특성이 우수한 구조로 변화하고 있다. 초기의 FeMn 계 스핀밸브 구조에서, 내식성 및 높은 교환 이방성을 갖는 IrMn 계 스핀밸브 구조를 거쳐, 최근에는 높은 교환 이방성 및 블로킹 온도(blocking temperature, T_b)를 가지며 내식성도 우수한 PtMn 계 스핀밸브 구조가 고밀도 자기기록 헤드재료로 많이 연구되고 있다[1, 2]. 이와 같은 PtMn계 스핀밸브 구조는 열적 거침(thermal asperity) 및 ESD(Electro Static Discharge)의 특성도 우수한 것으로 보고되고 있다[2]. 기존의 FeMn, IrMn 계 스핀밸브 구조는 시료를 제조 후 자장중 열처리를 하지 않고서도 일방향 교환 이방성을 갖는 반면에 PtMn 계 스핀밸브 구조는 시료 성장 후 고온에서 자장중 열처리를 하여 PtMn의 구조를 비정렬(disordered) fcc 구조에서 정렬(ordered)된 fct 구조로 천이가 수반되어야 일방향 교환 이방성을 가질 수 있다고 한다[3-5]. 이와 같은 특수성으로 인하여 PtMn 계 스핀밸브의 블로킹 온도(T_b)의 분포 및 장기적 열적 안정성, 그리고 구조 천이에 따른 TEM 분석 등도 보고되고 있다[5]. 하지만 대부분의 연구는 열적 안정성 및 구조 천이에 초점이 맞추어져 있고 블로킹 온도

주변에서 열처리시 자기적 전도 특성의 변화에 관하여 체계적인 조사가 되어 있지 않다.

따라서 본 실험에서는 문헌에서 제시하는 블로킹 온도를 제시하는 방법을 따르지 않고, 단지 무자장 열처리만을 하여 자기적 특성 및 전도 특성을 조사하였고, PtMn 계 스핀밸브의 블로킹 온도와 상관 관계를 설명하고자 하였다.

II. 실험방법

본 연구에 사용된 스핀밸브 다층박막의 구조는 500 Å 두께의 Al₂O₃층이 증착된 4인치 Si 웨이퍼에 Ta (50 Å)/NiFe (40 Å)/CoFe (17 Å)/Cu (28 Å)/CoFe (30 Å)/PtMn (200 Å)/Ta (50 Å)을 dc 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층시킨 구조이다. 이때 스핀밸브 다층박막은 자유층(free layer)방향과 고정층(pinned layer)의 방향이 평행하도록 제조되었다.

PtMn의 경우 상온 증착된(as-deposited) 상태에서는 비정렬(disorder)구조이며 반강자성을 나타내지 않으므로 PtMn 스핀밸브를 적층시킨 후 250 °C 이상에서 후열처리(post-deposition annealing)를 하면 정렬(order)구조로 천이가 일어나며 반강자성을 나타내게 된다[3-5]. 본 시료는 270 °C에서 3 kOe의 외부 자장을 걸어주면서 후열처리(post-deposition annealing)를 해주었다.

이 시료를 $10 \times 5 \text{ mm}^2$ 크기로 절단하였으며, 절단 시에는 자유층과 고정층의 자화 용이 방향(easy축)이 10 mm 길이의 장축 방향이 되도록 하여 용이축과 곤란축을 구분하였다. 이차 열처리는 무자장 열처리로써 시편을 알루미늄 보트에 고정시켜 석영 튜브에 장착 후 진공도가 5×10^{-6} Torr 이하의 진공상태에서 하였다. 열처리는 150~400 °C의 온도 범위에서 25 °C 간격으로, 30분간 일정하게 하였고 열처리 후 석영 튜브를 꺼내어 공기 중에서 15분간 급랭하였다.

각 온도에서 열처리에 따른 열적 자기적 특성을 조사하기 위해 상온에서 직류 4단자 탐침법으로 자기저항 곡선(R-H 곡선)을, 진동 시편 자력계를 이용하여 M-H 곡선을 측정하였다. M-H 곡선을 분석함으로써 교환 바이어스 자장(H_{ex})을 조사하였고, 자기저항 곡선을 통해 피고정층과 자유층 사이의 상호 결합 세기(interlayer coupling field, H_{int})와 자기저항비를 구하였다.

M-H 곡선에서 CoFe/PtMn 층의 계면에서의 교환 이방성 때문에 한쪽으로 이동되어 나타나는 고정층(CoFe layer)의 히스테리시스 곡선의 최저 자화값과 최고 자화값의 1/2에 해당하는 성분과 만나는 자장 값의 1/2이 교환 바이어스 자장(H_{ex})이라고 정의하여 값을 구하였다[6].

자유층과 고정층이 서로 영향을 받지 않도록 하기 위해 비자성체인 Cu가 자유층과 고정층 사이에 위치한다. 하지만 실제적으로는 자유층과 고정층 사이에 정자기에 의한 상호작용이 있게 되는데 이로 인해 자유층의 히스테리시스 곡선이 약간 이동하게 된다. 이때의 히스테리시스 곡선의 최저 자화값과 최고 자화값의 반에 해당하는 성분과 만나는 자장 값의 반을 상호 결합세기(H_{int})라고 하였다[6].

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 PtMn 계 스핀밸브 시료의(시료 제조 후 자장중 열처리한 시료) M-H 및 R-H 곡선을 나타낸 것이다. 그림 1(a)에서 보는 바와 같이 본 시료의 교환 바이어스 값은 약 500 Oe이며, PtMn에 고정된 자성층의 보자력은 약 350 Oe이다. 교환 바이어스 값은 일반적으로 고정된 자성층의 두께 및 자화값에 따라 변화하지만, 500 Oe를 갖는 본 시료는 250 Oe 정도의 교환 바이어스를 갖는 FeMn에 비해서는 높은 값이며, 680 Oe를 갖는 IrMn계 스핀밸브 보다는 낮은 값을 나타내고 있다. 그러나 문헌상에 의하면 PtMn 계 스핀밸브의 교환 바이어스값도 690 Oe 정도이며, 교환 이방성 세기도 IrMn과 PtMn은 비슷한

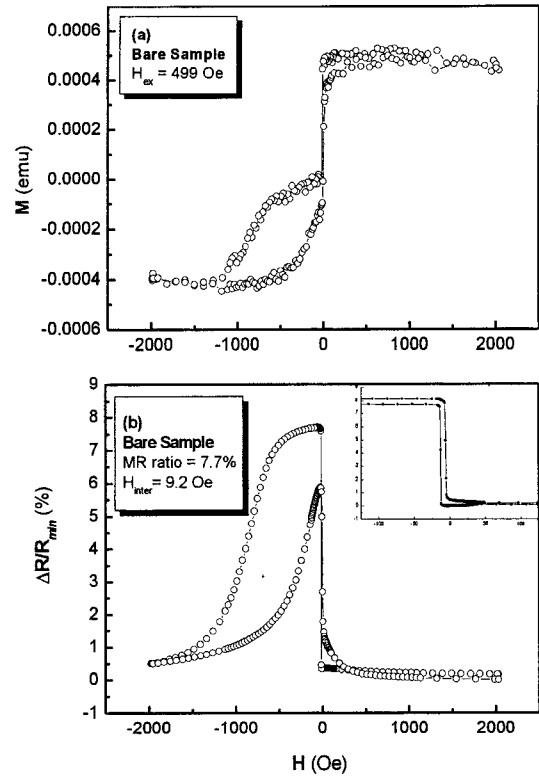


Fig. 1. M-H curve (a) and R-H curve (b) for spin valve with the structure Ta (50 Å)/NiFe (40 Å)/CoFe (17 Å)/Cu (28 Å)/CoFe (30 Å)/PtMn (200 Å)/Ta (50 Å).

크기를 가진다고 보고하므로 본 시료가 문헌[1]에서 제시하는 시료보다는 교환 바이어스가 조금 낮게 얻어지고 있다. 이와 같은 이유는 여러 가지 있을 수 있으나, 현재로는 피고정층으로 사용된 CoFe의 두께가 비교 시료보다 두꺼운 것으로 판단되어지고 있다. PtMn계 스핀밸브의 또 다른 특징은 IrMn 혹은 FeMn 계 스핀밸브 보다 피고정층의 보자력이 높다는 것이다. 이것의 이유로는 PtMn 반강자성의 결정자기 이방성의 크기가 크기 때문인 것으로 제시되고 있으나[1], 명확하게 설명되지 않고 있다. 그림 2(b)는 전형적인 PtMn 스핀밸브의 R-H 곡선이며, 자기저항이 7.7%, H_{int} 가 9.2 Oe로 비교적 우수한 특성을 보여주고 있다. 또한 그림 2(b)의 삽입그림에는 저자장에서 측정된 R-H 곡선으로 우수한 스위칭 특성과 낮은 자유층의 보자력(3.5 Oe)을 보여주고 있다.

앞에서 언급한 것처럼 본 시료는 시료제조 후 자장중 열처리를 실시하여 PtMn의 반강자성을 부여하여 교환 이방성을 갖게 한다. 그러므로 본 열처리는 단순한 구조 천이를 유도하는 것이지 시료의 열적 특성을 조사하는 것은

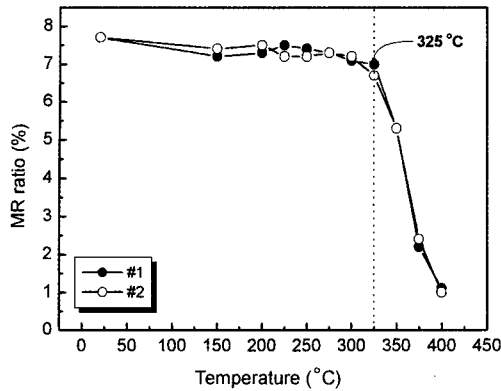


Fig. 2. The annealing temperature dependence of the magnetoresistance ratio in PtMn based spin valves. (#1(-●-) and #2(-○-) are the two samples annealed at same temperature).

아니다. 본 연구에서는 이와 같은 일차 열처리된 시료를 무자장에서 이차 열처리를 하여 본 시료의 열적 특성을 조사하고자 하였으며, 그에 따른 자기적 특성과의 상관 관계를 조사하고자 하였다. Fig. 2는 이차 진공중 무자장하에서 열처리한 시료의 온도에 따른 자기저항비의 변화를 나타낸 것이며, 여기서 자기저항비는 열처리 후 시료의 온도를 상온으로 한 후 측정된 것이다. 열처리 온도가 증가하면서 자기저항비는 완만히 감소하나 325 °C 이상에서는 급격히 감소하여 400 °C에서는 거의 1 % 까지 감소하고 있다. 즉 325 °C를 전후로 온도 변화에 따른 자기저항비의 기울기가 크게 변화함을 알 수 있다. 열처리시 시료를 두 개씩 장입하여 조사한 결과 그림에서 보는 바와 같이 자기저항비의 변화가 동일한 거동을 보이고 있으므로 재현성이 우수하다고 생각된다. Fig. 3은 동일한 시료를 사용하여 교환 바이어스의 세기를 열처리 온도 변화에 따라 나타낸 것이다. 열처리 온도를 상온에서부터 200 °C까지 증가시키면 교환 바이어스는 조금 증가하는 경향을 보이고 있는 반면에 열처리 온도를 더욱 증가시키면 교환 바이어스는 계속 감소하여 400 °C에서는 300 Oe 이하로 감소하고 있다. 여기서 주목하여야 할 것은 교환 바이어스는 3단계 과정을 보이고 있다는 것이다. 즉 1단계는 200 °C까지 교환 바이어스의 증가이며 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, PtMn계 스핀밸브의 경우 다층박막을 적층시킨 후에 250 °C이상에서 후열처리를 해야 한다. 왜냐하면 상온에서 적층된 상태의 PtMn은 비정렬(disorder) 상태이며 반강자성 특성을 나타내지 않기 때문이다. 그러나 250 °C 이상의 온도에서 열처리를 하면 CuAu-I-type order 상태가

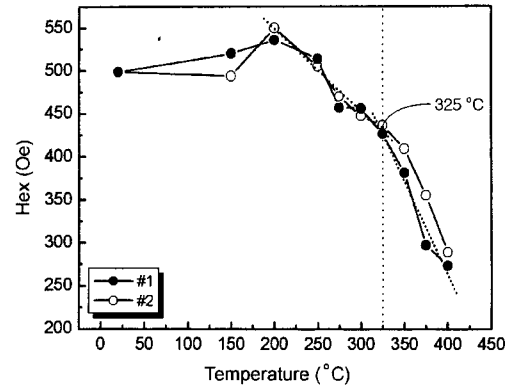


Fig. 3. The annealing temperature dependence of the exchange-biased field (H_{ex}) in PtMn based spin valves.

되며 반강자성 특성을 나타낸다[3-5]. 이 시료의 경우 스핀밸브를 제조한 후에 후열처리를 하여 정렬 구조로 변하게 하려고 했으나 완전하게 정렬이 되지 않은 관계로 PtMn에 비정렬 구조가 남아있을 것으로 사료된다. 따라서 본 실험에서 150~250 °C에서 열처리를 하는 동안에는 계속해서 비정렬-정렬 천이가 일어나므로 교환 바이어스 자장이 증가하게 될 것이다. 하지만 정량적인 결과를 얻기 위해서는 세밀한 분석 실험이 요구되고 있다. 200 °C에서 325 °C까지 2단계 구간으로 교환 바이어스의 감소하는 기울기가 급격한 상태는 아닌 반면에 325 °C부터 400 °C까지는 교환 바이어스의 감소가 매우 급격히 이루어지고 있다. 언급하고 싶은 재미있는 사실은 교환 바이어스의 급격한 감소가 열처리 온도인 325 °C를 전후로 일어나고 있다는 것이다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 H_{int} 의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도를 증가시키면 따라 H_{int} 는 325 °C까지 큰 변화가 없으나 열처리 온도를 350 °C로 증가시 50 Oe 이상 증가하며 그 이후의 온도에서는 급격히 H_{int} 가 증가하고 있음을 관찰할 수 있다.

H_{int} 는 계면에서의 거칠기(roughness)의 영향을 받는데, 거칠기가 커지면 H_{int} 가 증가한다. 이와 같은 증가는 Mn의 상호 확산이 급격히 증가하게 되며, 계면에서의 거칠기가 커지기 때문이다. 즉 Mn과 같은 구성원자들이 혼히 입계를 통해 상호 확산되기 때문이라고 생각된다[4, 5]. Mn의 확산은 PtMn의 구조를 통해 설명할 수 있다. 상온 증착된 상태의 PtMn은 fcc 구조(비정렬)이며, 자유층의 NiFe의 결정 구조도 fcc (111)이다. 그러나 후열처리를 하면 PtMn은 fct 구조(정렬)를 나타낸다. fct 구조에서 (111)면은 fcc (111)면에 대해 약간 기울어져 있으므로

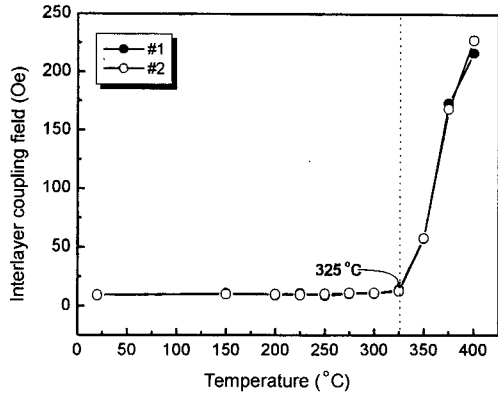


Fig. 4. The annealing temperature dependence of the H_{int} (interlayer coupling field) in PtMn based spin valves.

PtMn의 fct (111)면이 경사짐에 따라 PtMn이 아래층으로 침투 확산되고, 열처리 시간이 길어질수록 fct (111)은 fcc (111)에 대해 더욱 큰 각도로 기울게 되고 PtMn은 아래층으로 더 깊이 침투하게 된다고 보고하고 있다[5]. 그러나 본 연구에서는 열처리 시간을 일정하게 하고 온도를 변화시켰으므로 온도에 의한 영향만을 고려한다면 온도가 상승하면서 PtMn의 fct (111)면은 fcc (111)에 약간씩 경사지고 325 °C 이상에서는 경사 각도가 급격히 증가, 아래층으로 깊이 침투 확산하여 계면에서의 거칠기가 커지고 따라서 H_{int} 가 급격히 증가하는 것이라고 생각되며, 또한 이러한 확산에 의해 반강자성층과 고정층사이의 교환 결합이 급격히 약화되어 자기저항비(MR ratio)도 감소하게 된다고 판단된다. 이러한 구조 변화를 증명하기 위해서는 본 연구에서도 고분해능 TEM(high resolution tunneling electron microscope)작업이 요구되고 있다.

앞에서 열처리 온도에 따른 자기저항비, 교환 바이어스, H_{int} 의 변화를 조사한 결과 325°C를 전후하여 각 특성이 급격히 변화함을 관찰하였다. PtMn 계 스핀밸브 구조에서의 열적 특성을 조사한 논문에 의하면 블로킹 온도(교환 바이어스가 영이 되는 온도, T_b)를 310 °C임을 제시하고 있고, 이 온도는 본 실험에서 제시한 325°C와 비슷한 온도를 보이고 있다. 그러므로 PtMn 스핀밸브 구조에서는 단지 열처리 온도 변화에 의해서도 T_b 를 추정할 수 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 매우 흥미가 있는 결과로 다른 FeMn, IrMn, NiMn계에서도 비슷한 거동을 보이는지 조사되어야 할 필요가 있어 이와 같은 실험이 진행중이며 곧 보고할 예정이다.

열처리 온도에 따른 자기저항비의 변화는 구조 분석을 통하여 알 수도 있지만 자기저항비를 구성하고 있는 R(시

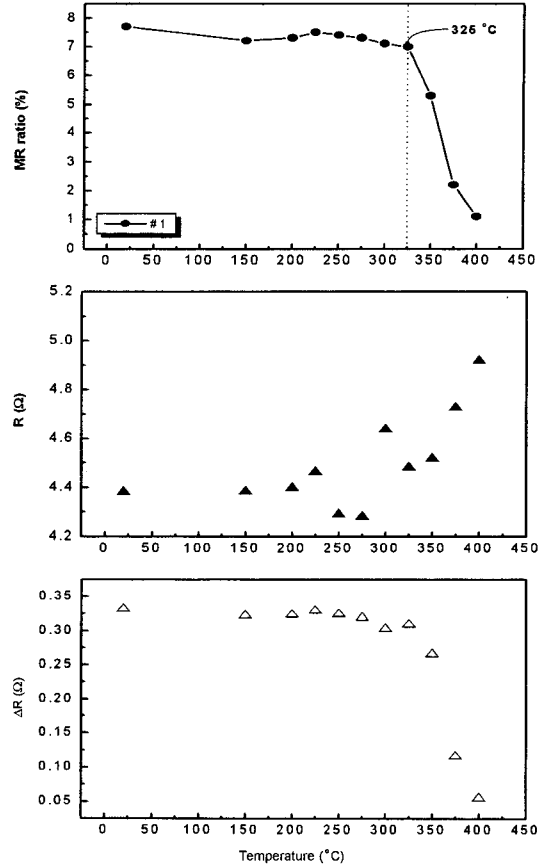


Fig. 5. The annealing temperature dependence of the resistance (R) and ΔR ($R_{max} - R_{min}$) in PtMn based spin valves.

료의 미세구조 변화를 반영함)과 ΔR (피고정층과 자유층의 자화 방향의 차이를 의미)을 조사하여서도 어느 성분에 의해서 자기저항비가 변화하는지를 알 수 있다. Fig. 5는 열처리 온도에 따른 자기저항비, 자기저항(R), 자기저항차(ΔR)의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 앞에서 언급한 325 °C 근처에서 급격한 변화를 보이는 것은 ΔR 이지 R은 완만하게 변하고 있음을 알 수 있다. 즉 이것은 열처리 온도에 따라 미세구조의 큰 변화보다는 피고정층과 자유층이 이루는 각도가 더욱 빠르게 변화함을 의미한다. 이것은 미세구조를 조사한 논문에 의하면 열처리 온도의 증가에 따른 Mn의 상호 확산이 증가하여 교환 결합이 약해지고 그러므로 피고정층의 자화 방향이 변하므로 자기저항비가 감소하는 것으로 설명되어 질 수 있다. 한편 325 °C 이상에서는 그림에서 보는 바처럼 ΔR 의 감소뿐만 아니라 R도 급격히 증가하므로 자기저항의 감소 및 자기저항 특성의 변화는 앞에서 언급한 Mn의 상호 확산 외

에 CoFe와 Cu간의 상호 확산 및 NiFe와 CoFe의 상호 확산에 기인할 수도 있다고 생각된다.

IV. 결 론

반강자성층으로 PtMn을 사용한 상부층형(top) 스핀밸브 구조를 dc 마그네트론 방식으로 제조하여, 이차 열처리 온도 변화에 따른 자기저항비 및 교환 바이어스 자장과 H_{int} (interlayer coupling field)의 변화를 상온에서 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Si/Al₂O₃ (500 Å)/Ta (50 Å)/NiFe (40 Å)/CoFe (17 Å)/Cu (28 Å)/CoFe (30 Å)/PtMn (200 Å)/Ta (50 Å) 상부층형 스핀밸브 시료에서 열처리 온도가 증가에 따른 자기저항비 변화를 조사한 결과 자기저항비는 325 °C 이하에서는 완만히 감소하였으며, 325 °C 이상에서는 급격히 감소하였는데, 이것은 열처리 온도가 높아짐에 따라 반강자성층과 피고정층 사이의 교환 결합이 약해졌기 때문인 것으로 판단된다.

2. 열처리 온도가 높아짐에 따라 교환 바이어스 자장은 감소하였는데 특히 325 °C 이상에서는 크게 감소하고 있으며, 이것은 위에서 자기저항비가 급격히 변하는 온도와 동일하였다.

3. 열처리 온도가 높아질수록 H_{int} 는 서서히 증가하였고 이것은 마찬가지로 325 °C 이상에서 크게 증가하고 있는데, 열처리 온도가 상승함에 따라 Mn과 같은 원자가 주로 입계를 통해 상호 확산되어 계면에서의 거칠기(roughness)가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

4. 이와 같이 PtMn계 상부층형 스핀밸브에서 열처리 온도가 증가할수록 자기적 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 PtMn의 구조적인 변화를 통해 설명된다. PtMn은 250 °C 이상에서 열처리를 하면서 비정렬된 fcc (111)에서 정렬된 fct (111) 구조로 천이되고 fct (111)면

은 fcc (111)면에 대해 특정 기울기를 가지고 경사지게 되는데, 325 °C 이상에서는 더욱 큰 각도로 기울게 되면서 아래층으로 침투 확산이 일어나 계면의 거칠기(roughness)가 증가하여 H_{int} (interlayer coupling field)가 증가하고 반강자성층과 피고정층 사이의 교환 결합이 약화되어 피고정층의 자화 방향이 변해 ΔR 이 감소하여 자기저항비가 감소하는 것으로 설명될 수 있다.

5. 자기저항비, 교환 이방성, 피고정층과 자유층 사이의 상호 결합 세기(H_{int})의 온도 의존성을 조사한 결과 325 °C에서 모든 특성이 급격히 변화함을 확인하였으며, 이 온도는 PtMn계 스핀밸브의 블로킹 온도(T_b)와 거의 유사함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부의 NRL의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J. P. Noieres, S. Jaren, Y. B. Zhang, A. Zeltser, K. Pentek, and V. S. Speriosu, *J. Appl. Phys.*, **87**, 3920(2000).
- [2] G. W. Anderson, Yiming Huai, and Mahendra Pakala, *J. Appl. Phys.*, **87**, 5726(2000).
- [3] Masamichi Saito, Naoya Hasegawa, Fumihito Koike, Hiroshi Seki, and Toshihiro Kuriyama, *J. Appl. Phys.*, **85**, 4928(1999).
- [4] Masafumi Takiguchi, Satore Ishii, Eiji Makino, and Akihiko Okabe, *J. Appl. Phys.*, **87**, 2469(2000).
- [5] Akihiro Maesaka, Satoru Ishii and Akihiko Okabe, *J. Appl. Phys.*, **88**, 3982(2000).
- [6] 장성호, 강 탁, 김민정, 김희중, 김광윤, *J. of Kor. Mag. Soc.*, **10**, 196(2000).
- [7] N. J. Oliveira, J. L. Ferreira, J. Pinheiro, A. M. Fernandes, O. Redon, S. X. Li, P. ten Berge, T. S. Plaskett, and P. P. Freitas, *J. Appl. Phys.*, **81**, 4903(1997).

The Second Annealing Effect on Giant Magnetoresistance Properties of PtMn Based Spin Valve

M. J. Kim, H. J. Kim and K. Y. Kim*

*Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
39-1 Hawolgok-dong Seungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea*

(Received 20 March 2001, in final form 9 April 2001)

Top spin valve films with PtMn antiferromagnetic layers were deposited using a multi-target dc magnetron sputtering in (100)Si substrates overcoated with 500 Å of Al₂O₃. Firstly, the post-deposition annealing was performed at 270 °C in a unidirectional magnetic field of 3 kOe to induce the crystallographic transformation of the PtMn layer from a fcc (111) to a fct (111) structure. Secondly, the spin valve films were annealed without magnetic fields and magnetic properties were measured. In Si/Al₂O₃ (500 Å)/Ta (50 Å)/NiFe (40 Å)/CoFe (17 Å)/Cu (28 Å)/CoFe (30 Å)/PtMn (200 Å)/Ta (50 Å) top spin valve samples, the MR ratio decreased slowly with increasing annealing temperature up to 325 °C. But above 325 °C, the MR ratio decreased rapidly to 1 %, due to a collapse of the exchange coupling between an antiferromagnetic layer and a pinned layer with increasing annealing temperature. Also above 325 °C, the exchange biased field rapidly decreased and the interlayer coupling field rapidly increased with increasing annealing temperature. A change in the interlayer coupling field was resulted from the increase in interface roughness due to Mn-interdiffusion through the grain boundaries. We confirmed the temperature in changing magnetic properties agreed well with the blocking temperature of PtMn based spin valve structure.