

Co₃Pt 合金薄膜における垂直磁気異方性の起源Origin of Large Perpendicular Anisotropy in Co₃Pt Alloy Thin Film

山田芳靖・鈴木孝雄

豊田工業大学情報記録機能材料研究室, 名古屋市天白区久方 2-12-1 (☎468-8511)

Y. Yamada and T. Suzuki

Information Storage Materials Laboratory, Toyota Technological Institute,
2-12-1 Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya, Aichi 468-8511

The origin of a magnetic anisotropy of the order of 10^7 erg/cm³ observed in Co₃Pt alloy thin films deposited onto Al₂O₃(00·1) substrates is investigated. The magnetic anisotropy constant K_u increases with the substrate deposition temperature T_s , which exhibits a maximum at $T_s \approx 400^\circ\text{C}$. The Co₃Pt ordered phase is found to exist in these films. The order parameter S estimated by X-ray diffraction reaches a maximum at $T_s \approx 400^\circ\text{C}$. The behaviors of K_u and S with respect to T_s are similar when T_s is greater than about 380°C . The samples show a larger K_u with higher S . However, K_u still remains 10^7 erg/cm³ at $S=0$. Both K_u and S can be enhanced by reducing the deposition rate at $T_s \approx 330^\circ\text{C}$. On the basis of these experimental results, a model is proposed to account for the dependence of K_u on S . In this model, the observed K_u is assumed to include two components of the disordered and ordered phases. The contributions of the disordered and ordered phases to the total magnetic anisotropy can be reasonably well quantified on the basis of the model.

Key words: perpendicular magnetic anisotropy, Co₃Pt ordered phase, order parameter, magneto-crystalline anisotropy, surface diffusion

1. はじめに

Co-Pt および Fe-Pt 合金薄膜は高い垂直磁気異方性定数 K_u をもつことが知られており, 以前より多くの研究が行われている. 例えば Visokay ら¹⁾ はスパッタで成膜した CoPt と FePt 薄膜が L1₀ 規則構造を形成し, 10^7 erg/cm³ 以上の K_u を示すことを報告している. また, Lairson ら²⁾ は Co/Pt 多層膜をアニールすることにより L1₀ 規則構造が形成されることを示し, アニールした試料において 1.9×10^7 erg/cm³ という高い K_u を確認している. これらの系においては, 光磁気効果にも顕著な向上が見られることが報告されている^{3,4)}. Co-Pt 系で大きな K_u が得られる理由として, さまざまな説が提案されている⁵⁻⁷⁾. Harp ら⁸⁾ は Al₂O₃(00·1) 基板上に電子線蒸着法により成膜した Co₃Pt 膜中に, 新規な規則構造が存在することを明らかにした. また, これらの薄膜が光磁気スペクトル中に特有のピークをもつことを報告している. しかし彼らは, 規則構造と磁気特性, 特に K_u との関係について明らかにしていなかった. 最近筆者ら⁹⁾ は, 電子線蒸着した Co₃Pt 薄膜が 10^7 erg/cm³ 以上の非常に高い K_u を示すことを報告し, X 線回折測定の結果から, これらの膜中に Co₃Pt 規則構造が存在することを確認し

た. しかしその K_u の起源については, まだ不明な点が多い. 本報は, Co₃Pt 合金薄膜のもつ垂直磁気異方性の起源について報告する.

2. 実験条件

実験に用いた Co-Pt 合金薄膜試料は, 電子線蒸着法によって成膜した. 薄膜の組成は Co_{1-x}Pt_x ($0 \leq x \leq 0.5$) とし, Pt の成膜速度を毎秒 0.05~0.5 Å の範囲内で, Co の成膜速度を毎秒 0.11~3.34 Å の範囲内で変化させることにより, 組成を制御する方法を用いた. 基板としては Al₂O₃(00·1) を用いた. 成膜時の基板温度はチャンバー内のヒーターを用いることにより, 室温から 550°C まで変化させた. また基板は, 成膜中毎分 20 回転させた. 真空度は, 成膜前は 5×10^{-9} Torr 以下, 成膜中は 5×10^{-7} Torr 以下を保持した. 膜厚は触針式膜厚計を用いて測定した. 本報における膜厚は, 750~1,150 Å であった. 磁気特性は, 振動試料型磁力計 (VSM: 最大磁場 15 kOe, 感度 10^{-4} emu), トルク磁力計 (最大磁場 15 kOe, 感度 10^{-3} dyn·cm) を用いて行った. 薄膜の構造解析には, 高分解能電子顕微鏡 (加速電圧: 400 kV) および X 線回折装置 (Cu-K α), 薄膜の組成分析には EPMA を用いた.

3. 実験結果および考察

3.1 垂直磁気異方性定数 K_u の Co 組成比および成膜温度 T_s に対する依存性

Fig. 1 に, 垂直磁気異方性定数 K_u の Co 組成比に対する依存性を示す*. このときの成膜速度 γ は, Pt を 0.5 Å/s に固定し, それに対して Co の γ を変えることにより, 膜の組成を変化させた. この図には, 成膜温度 T_s が 25°C , 230°C , および 400°C の 3 条件の場合について, 組成に対する K_u の変化を示している. これによると, $T_s=25^\circ\text{C}$ のときは明確な傾向は見られないが, $T_s=230^\circ\text{C}$ および 400°C のときには明らかな組成依存性が現れ, 膜の組成が Co 75at% 付近で最大値をとることがわかった. またそのときの K_u の値は, $T_s=400^\circ\text{C}$ のときに約 1.7×10^7 erg/cm³, 230°C の場合でも約 1.2×10^7 erg/cm³ に達した. これらはバルクの hcpCo の K_{u1} に比べておよそ 3 倍に匹敵する大きな値である. Fig. 2 には, K_u が最大値を示した組成である Co₇₅Pt₂₅ における, T_s に対する K_u の依存性を示している. 成膜速度 γ は, Pt を 0.5 Å/s, Co を 1.1 Å/s とした. こ

* $K_u = 2\pi M_s^2 + L_{2\theta}$ ($L_{2\theta}$: 磁場 $H \rightarrow \infty$ に外挿したときのトルク曲線の 2 回対称成分の振幅値).

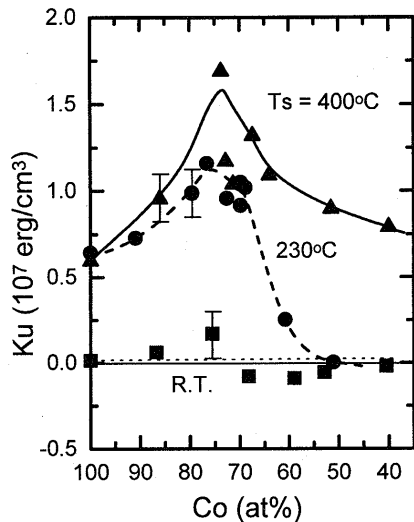


Fig. 1 Perpendicular magnetic anisotropy constant K_u as a function of the Co content at various substrate deposition temperatures. The substrates are $\text{Al}_2\text{O}_3(00\cdot1)$.

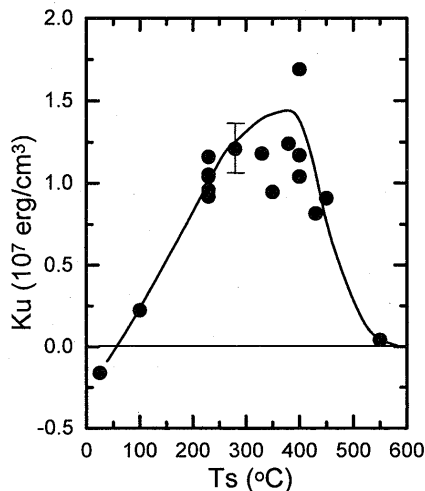


Fig. 2 K_u as a function of the substrate deposition temperature T_s for Co_3Pt alloy thin films.

れを見ると、 T_s が室温から上昇するに従って K_u が増加していき、 $T_s > 230^\circ\text{C}$ で 10^7 erg/cm^3 以上となる。そして $T_s \geq 300^\circ\text{C}$ でややブロードなピーク形状を示し、約 400°C で最大値をとる。しかしながら、 400°C を超えると今度は急に減少し始め、 500°C 付近ではほぼ0になる。

3.2 X線回折による構造解析

Fig. 3に 400°C で成膜した Co_3Pt 合金薄膜試料の、 θ - 2θ 法によるX線回折スペクトル(Cu- $K\alpha$)を示す。 $2\theta = 40 \sim 45^\circ$ と $90 \sim 95^\circ$ 付近に強いピークが見られるが、これらはそれぞれ $\text{Al}_2\text{O}_3(00\cdot1)$ 基板、 Co_3Pt のhcp(00·2)および(00·4)基本ピークである。この薄膜がhcp構造をとった理由は後述する。これらの基本ピークは大きな K_u を示す試料すべてに見られ、他の配向性を示すピークが見られなかった。このことから、 c 軸が膜面に垂直方向に配向していることがわかった。またこれらのピークとは別に、低角側において $2\theta = 21^\circ$ 付近にもピークが存在する。このピーク位置に対応する面間隔は、前述した

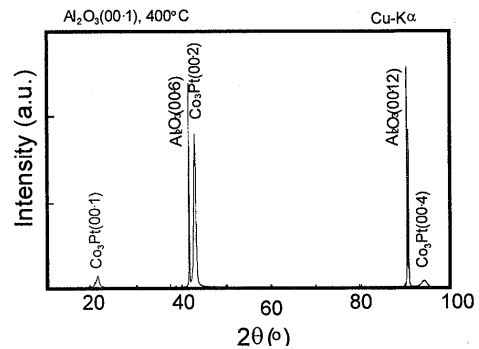


Fig. 3 XRD spectrum for a Co_3Pt film deposited onto $\text{Al}_2\text{O}_3(00\cdot1)$ at $T_s = 400^\circ\text{C}$ ($S = 0.42$).

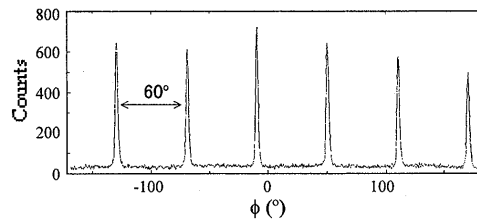


Fig. 4 Spectrum obtained by a so-called ϕ scan for (10·0) planes of a Co_3Pt film deposited onto $\text{Al}_2\text{O}_3(00\cdot1)$ at 400°C .

(00·2)ピークの2倍であり、通常のCo-Pt合金では消滅則により出現しないはずの超格子ピークであり、明らかに規則構造の存在を示すものである。Harpら⁸⁾は Co_3Pt 合金薄膜においてhcp規則構造を提案した。彼らの提案した規則構造は、hcpの c 軸方向に向かってCoのみの層と、CoとPtの原子が同じ量だけ存在する層が交互に積層された構造をもっている。X線回折で観察された超格子ピークは 4.2 \AA の面間隔に対応し、この規則構造の2原子層分に当たるので、この試料内にはこの Co_3Pt 規則構造が存在していると結論できる。

膜法線軸を回転軸として試料を回転させてX線回折を行う、いわゆる ϕ スキャンと呼ばれる手法により膜面に垂直な面の対称性を調べた。X線を試料側から照射して測定した。その結果、 60° ごとにFig. 4に示すような急峻なピークが現れ、6回対称であることが確かめられた。このことは、試料全体にわたって、結晶配向性が非常に高いことを示している。また、この6回対称を示す面の面間隔を測定した結果、 2.26 \AA であることがわかった。バルクCo-Pt合金において組成Co 75at%付近はhcp構造とfcc構造の境界領域であり、この薄膜試料も両方の結晶構造をとる可能性がある。そこで次のような考察を行った。 θ - 2θ 法で得られた基本ピーク的位置からは、このピークhcp(00·2)かfcc(111)のどちらかの面に対応していると考えられる。そこで、これらの面に垂直で6回対称を示す面を考えると、hcp(10·0)とfcc(1 $\bar{1}$ 0)が挙げられる。これらの面間隔を、 $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ 合金の最近接原子間距離約 2.6 \AA ¹⁰⁾を用いて求めると、hcp(10·0)が約 2.26 \AA であるのに対し、fcc(1 $\bar{1}$ 0)が約 2.61 \AA を得た。したがってこのことから、本実験で得られた Co_3Pt 合金薄膜はhcp構造をとっており、6回対称を示す面が(10·0)面であることが確かめられた。

規則構造における規則度 S について考察する。hcpの構造因

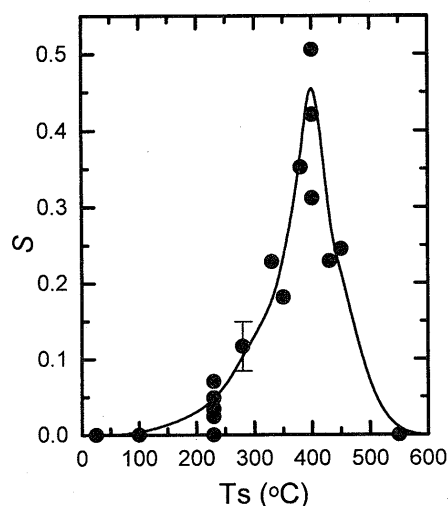


Fig. 5 Dependence of the order parameter S on T_s for Co_3Pt alloy thin films deposited onto $\text{Al}_2\text{O}_3(00\cdot1)$.

子 F は次の式により求められる。

$$F = \frac{f_{\text{Co}} + f_{\text{Pt}}}{2} + f_{\text{Co}} e^{2\pi i g}, \quad (1)$$

ここで $g = (h+2k)/3 + (l/2)$, f は原子散乱因子¹¹⁾である。 Co_3Pt 規則構造の $(00\cdot1)$ 面と $(00\cdot2)$ 面の構造因子はそれぞれ、

$$F_{00\cdot1} = (f_{\text{Co}} + f_{\text{Pt}})/2 - f_{\text{Co}}, \quad (2)$$

$$F_{00\cdot2} = (f_{\text{Co}} + f_{\text{Pt}})/2 + f_{\text{Co}}, \quad (3)$$

と表される。

Co_3Pt 規則構造の規則度 S と X 線回折で得られる (hkl) 面の積分強度 I_{hkl} とは、ローレンツ偏光因子、温度因子、吸収因子、重複因子を考慮して、この構造因子から得られる基本および超格子回折ピークの積分強度を用いて、次のような関係で示される。

$$\left| \frac{I_{00\cdot1}}{I_{00\cdot2}} \right|_{\text{ideal}} = S^2 \left| \frac{I_{00\cdot1}}{I_{00\cdot2}} \right|_{\text{measured}} = 0.728 \quad (4)$$

$$\therefore S = \left(\frac{|I_{00\cdot1}/I_{00\cdot2}|_{\text{measured}}}{0.728} \right)^{1/2} = 1.17 |I_{00\cdot1}/I_{00\cdot2}|_{\text{measured}}^{1/2}.$$

すなわち、 S は基本ピークと超格子ピークの積分強度比の平方根に比例する。そこで、積分強度比から S を算出し、 T_s との関係性を調べた。Fig. 5 に Co_3Pt 合金薄膜試料での、規則度 S の T_s 依存性を示す。これを見ると室温から T_s が上がるに伴い S も上昇し、 $T_s \sim 400^\circ\text{C}$ において、非常に急峻なピークを示すことがわかる。 T_s が 400°C を超えると S は急激に減少する。このように S は T_s に対して、 K_u と似た挙動を示しており、 S と K_u の関連性が示唆された。

3.3 電子顕微鏡による構造解析

高分解能電子顕微鏡 (JEOL 4000FXII, 加速電圧 400 kV) を用いて構造解析を行った。Fig. 6 は、 380°C ($S=0.33$) で成膜した Co_3Pt 合金薄膜の平面 TEM 試料の電子線回折像である。電子線は $[00\cdot2]$ 方向から照射している。これに hcp 構造に基づいて指数付けを行うと、図に示すような $(1/2\ 1/2\ 0)$ などの超格子スポットが存在することがわかる。これは、この試料が c 軸に平行な方向 (面直方向) のみならず、 c 軸に垂直な方向 (面内方向) にも規則性をもっていることを示している。そこで

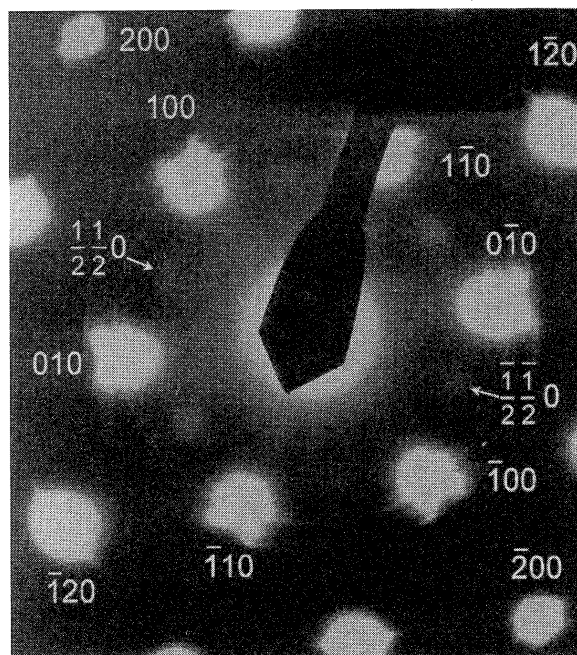


Fig. 6 Electron diffraction pattern for a Co_3Pt film deposited onto $\text{Al}_2\text{O}_3(00\cdot1)$ at 380°C , whose zone axis is $[00\cdot1]$ ($S=0.33$).

Fig. 7(a), (b) に示すような構造を仮定した。この構造は、Co と Pt が同量存在する層において、それぞれの原子が交互に一直線上に並ぶ、横方向の規則性をもつと仮定した。この構造で注目すべきことは、規則構造が不規則構造とは別の単位格子をもつことである。規則構造の格子定数は不規則構造の 2 倍の大きさをもっていることが Fig. 7(b) を見るとわかる。このようなモデルから計算した回折像 (Fig. 7(c)) を実際の回折像 (Fig. 6) と比較すると、Fig. 6 で測定された $(1/2\ 1/2\ 0)$ スポットが Fig. 7(c) にも見られ、Fig. 7(a), (b) で仮定したと同様の構造が実際の試料にも存在することがわかった。Fig. 7(c) では $(1/2\ 1/2\ 0)$ スポットが 2 回対称で存在するが、実際の回折像 (Fig. 6) では 6 回対称で現れている。計算により求めた回折図形から、 $(1/2-1/2\ 0)$ スポットが存在することが期待されるが、今回の回折像では確認できなかった。これらについては、電子線束が実際の結晶粒より大きいなどの原因が考えられるが、現在のところ詳細は不明である。上記の結果から X 線回折の結果とも照らし合わせると、 380°C で成膜した試料は“3 次的に”規則化した構造をなしているといえる。

3.4 規則化の反応機構

Farrow ら¹²⁾ は FePt 合金薄膜が成膜時に規則化する反応について、試料表面での拡散反応によるものと仮定して、 $1/T_s$ に対して $\ln(S)$ をプロットすることにより規則化反応の活性化エネルギーを計算し、約 0.2 eV を得た。この値は、他で報告されている原子の表面拡散の活性化エネルギーに近いものである¹³⁾。これと同様の解析を本研究の試料に対して行った。Fig. 8 にその $\ln(S)$ と $1/T_s$ の関係を示す。この図から、 $T_s=230\sim 400^\circ\text{C}$ の領域において両者がほぼ直線関係を示していることがわかる。この直線の傾きから求めた規則化反応の活性化エネルギーは約 0.4 eV であった。Pierron-Bohnes ら¹⁴⁾ も Co_3Pt の表

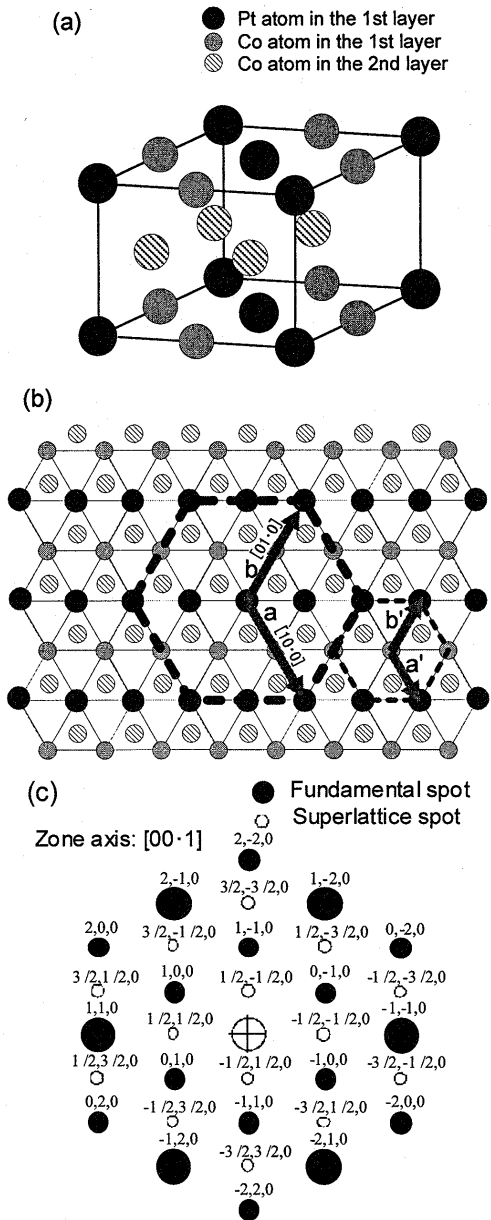


Fig. 7 (a) Model of the ordered Co_3Pt structure. (b) Plan view of the model along the $[00\cdot 1]$ direction of the ordered Co_3Pt structure. (c) Simulated diffraction spots obtained from the structure shown in (a) and (b).

面拡散反応について活性化エネルギーが 0.39 eV であるとの報告をしている。この値は本研究における活性化エネルギーと良い一致を示している。このことから Co_3Pt 合金薄膜の規則化反応の律速段階は表面拡散であると考えられる。また彼らは、 $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$ における規則構造の生成に関しては、成膜時における表面拡散とバルク拡散の相反する作用により、規則度 S の成膜温度依存性が説明できるとしている¹⁴⁾。すなわち、成膜中表面においては、原子半径が大きく異なる二つの原子が存在する場合 ($r_{\text{Co}}(1.25 \text{ \AA}) < r_{\text{Pt}}(1.39 \text{ \AA})$)、表面近傍の弾性張力を緩和するために最表面には原子半径の大きい原子が集まる傾向がある。さらに、表面には2原子層ずつ (つまり Pt を多く含む層 (CoPt) と Co のみの層) 積層される (bilayer-by-bilayer growth mode)。

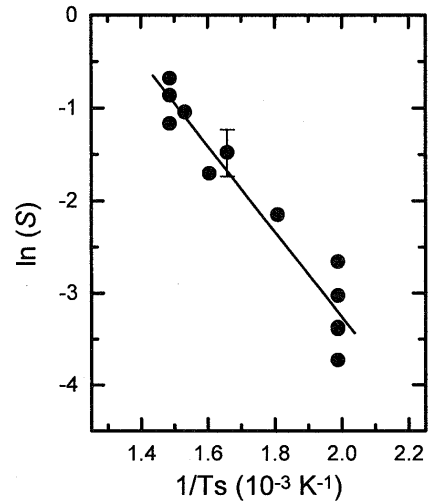


Fig. 8 Arrhenius plot of $\ln(S)$ and $1/T_s$ for Co_3Pt alloy thin films deposited onto $\text{Al}_2\text{O}_3(00\cdot 1)$.

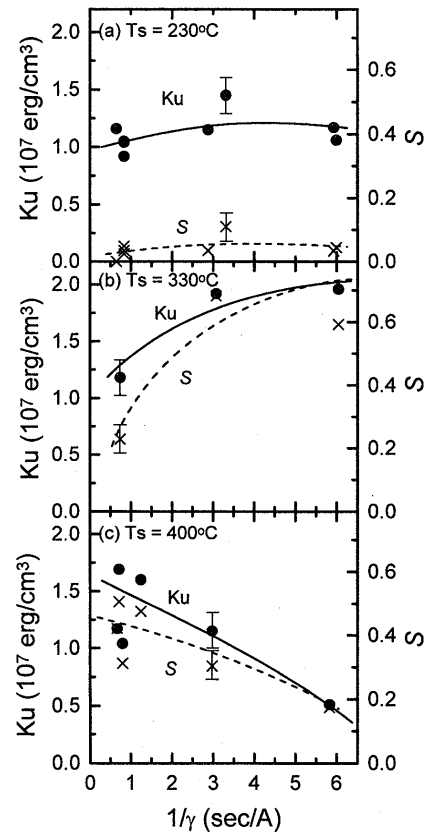


Fig. 9 Dependence of K_u and S on the $(\gamma = \text{deposition rate})^{-1}$ at $T_s = 230^\circ\text{C}$, 330°C , and 400°C .

このような成膜機構により、いわゆる Co_3Pt 規則構造が生成されることが期待される。しかし、成膜温度がある程度大きくなり、膜内部のバルク拡散が無視できなくなると本来の平衡状態が回復し、安定構造でない Co_3Pt 規則構造が消滅すると考えられる。このような反応機構のモデルを確かめるために、成膜速度を変えたときに K_u および S がどのように変化するかを調べた。Fig. 9 に K_u と S の γ^{-1} に対する依存性を、 $T_s = 230^\circ\text{C}$, 330°C , 400°C について示す。膜全体の γ を $0.16 \sim 1.6 \text{ \AA/s}$ と変化させて、 Co_3Pt 合金薄膜を成膜した。その結果

T_s によって、 γ の変化に対する K_u と S の挙動が違うことがわかる。 $T_s=230^\circ\text{C}$ のときは、 γ の変化に対して K_u, S ともにあまり大きな変化を示さないが、 $T_s=330^\circ\text{C}$ のときには、 γ を小さくすることによって K_u, S とも顕著に増加する。すなわち $T_s=330^\circ\text{C}$ 程度になると、表面での拡散反応が促進され bilayer-by-bilayer growth mode によって Co_3Pt 規則構造にみられる交互積層構造が生成する。しかも 330°C 付近ではまだバルク拡散は顕著でないで、規則構造がそのまま維持されるものと考えられる。一方、 $T_s=400^\circ\text{C}$ のときは、 γ の低下により双方とも減少している。このような挙動の原因としては、 400°C においては表面拡散のみならずバルク拡散も顕著になり、成膜時間が長くなるに従ってバルク拡散の影響により、 Co_3Pt 規則構造が平衡状態である不規則構造に変化してしまったか、あるいは Co のhcpからfccへの相変態温度が 400°C 付近であることから、hcpからfccへの相変態がより促進された結果によるものと考えられる。

3.5 高い K_u が得られる原因

磁気異方性の起源に関しては、さまざまな説が提案されている。例えば、結晶磁気異方性、応力誘導磁気異方性、形状磁気異方性、表面(界面)誘導磁気異方性、原子対モデルなどが挙げられる。ここで、本研究で高い磁気異方性が観測された原因を考察する。

応力誘導磁気異方性は、基板とその上に成膜した薄膜の熱膨張係数が大きく違うときに発生すると考えられる。本研究において用いた、 $\text{Al}_2\text{O}_3(00\cdot1)$ 基板の熱膨張係数は $10^{-6}/\text{K}$ 台であり、 Co-Pt 合金のそれは $10^{-5}/\text{K}$ 台である。もし熱膨張係数の差によって内部応力が膜内に生じたとすると、 $K_0=(3/2)\lambda\sigma$ の関係から $\sigma\approx 1.3\times 10^{11}\text{ dyn/cm}^2$ の内部応力が生じていることになる。本研究においては Al_2O_3 上に成膜した場合の σ の測定は行っていないが、熱膨張係数が Co-Pt 合金と同じ $10^{-5}/\text{K}$ 台である $\text{MgO}(111)$ 基板を用いて実験を行った。この場合 σ は Al_2O_3 に比べて1桁近く小さくなるにもかかわらず 10^7 erg/cm^3 以上の垂直磁気異方性が観測された。このことから、熱膨張係数の差によって生じた内部応力によって 10^7 erg/cm^3 以上の K_u を説明することは困難である。したがって、応力誘導磁気異方性が高い K_u の起源である可能性は低い。

形状磁気異方性に関して考察してみる。この薄膜の結晶粒径はTEM観察の結果約 200 \AA であり、もし柱状構造をとっているとして膜厚が $1,000\text{ \AA}$ であることから期待される磁気異方性を計算すると、 10^6 erg/cm^3 以下であった。しかしながら断面TEMの結果からはそのような柱状構造は観察されなかった。したがって形状磁気異方性によっては、観測された K_u は説明できないと考えられる。

一方、結晶磁気異方性に関しては、Bolzoniら¹⁵⁾がバルクのhcp(六方最密格子)構造の Co-Pt 合金($80\leq\text{Co(at}\%\leq 100)$)の結晶磁気異方性について、 78 K で組成が $80\text{ at}\%\text{Co}$ において $K_u=1.1\times 10^7\text{ erg/cm}^3$ であると報告している。ただし、彼らは $K_u=K_{u1}+2K_{u2}$ として求めているが、本研究では K_u の測定値は $K_u=K_{u1}+K_{u2}$ と定義しているので、そのことを考慮すると彼らの値は約 $0.9\times 10^7\text{ erg/cm}^3$ 程度であると考えられる。バルクにおいては、 $75\text{ at}\%\text{Co}$ のときにはhcpは実現されず

fcc構造をとるが、本研究においてはhcp構造を維持するのに適した $\text{Al}_2\text{O}_3(00\cdot1)$ 基板を用いることにより、この組成付近でもhcp単相構造を実現することができている。hcp Co_3Pt バルクの結晶磁気異方性定数は不明であるが、Bolzoniらの実験値に近い値を期待することは妥当である。

膜内部の異方的な原子結合分布により、あるいは多層膜のような積層構造によりそのような異方的な原子分布が生じて、磁気異方性が誘起される例がある。Gambinoら¹⁶⁾は Gd-Co アモルファス合金において、成膜中に Co-Co 結合が、膜面に平行方向に異方的に分布する(いわゆるpair-ordering)ことにより垂直磁気異方性が生じると指摘している。彼らによると一つの Co-Co 結合によりその結合の垂直方向に $10^{-15}\sim 10^{-16}\text{ erg}$ 程度の異方性が誘起されるという。 Co_3Pt 規則構造では、完全に規則化したときには膜面に平行方向に約 $1.1\times 10^{22}\text{ pairs/cm}^3$ の Co-Co 結合が存在する。したがって、全体では $10^6\sim 10^7\text{ erg/cm}^3$ 程度の垂直磁気異方性定数が期待でき、本研究の実験値に近い値を示す。またHarrisら¹⁷⁾は垂直磁気異方性を有する Tb-Fe 膜をEXAFS(extended X-ray absorption fine structure)によって測定し、膜内部では Fe-Fe および Tb-Tb 結合が膜面に平行方向に、 Tb-Fe 結合が膜面に垂直方向により多く分布することを報告し、このような異方的な原子対分布が垂直磁気異方性の原因であるとした。またTysonら⁷⁾は $\text{Co}_{28}\text{Pt}_{72}$ 薄膜について同様にEXAFS測定を行い、膜面内に Co-Co 結合が多く存在して2次元的なクラスターを形成し、この特定原子結合の異方的分布が垂直磁気異方性を誘起する原因であるとしている。このことは、やはり 10^7 erg/cm^3 程度の垂直磁気異方性定数をもつことが知られている Co/Pt 多層膜と同様に、 Co リッチな領域と Pt リッチな領域の界面が存在することを意味している。本研究の Co_3Pt 規則構造は、 $1\text{ ML CoPt}/1\text{ ML Pt}$ 多層膜という構造であり、 Co リッチな領域と Pt が比較的リッチな領域が積層している構造であるので、この構造的な要因で K_u が誘起されることが考えられる。MacLarenら¹⁸⁾は Co/Pt 多層膜について電子構造の*ab initio*計算により、 Co/Pt 界面の乱れによる磁気異方性の大きさを計算している。 Co_3Pt 規則構造もこのような $\text{Co/Co}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{Co}\cdots$ という構造をとっているため、規則度 S も磁気異方性の大きさに影響するといえる。しかし本研究中で 230°C 付近で成膜した試料は、 S が極めて小さいにもかかわらず 10^7 erg/cm^3 以上の大きな K_u を示したので、この積層構造の存在によってのみ観測された K_u を説明することはできない。

以上のことを総合すると、今回の試料で観測された大きい K_u は規則化していない Co_3Pt 合金のもつ磁気異方性と、規則化した Co_3Pt 合金のもつ磁気異方性の二つの機構によって生じていると考えられる。Fig. 10に、 $230^\circ\text{C}\leq T_s\leq 400^\circ\text{C}$ の範囲における K_u と S の関係を示す。 S が上昇するに従って K_u も向上していることがわかる。このことは、完全な不規則構造の K_u を K_u^D 、完全な規則構造の K_u を K_u^O と表すことにすると、 K_u^O は K_u^D よりも大きいことを示している。 K_u の起源からこの点を考察すると、 K_u^D はBolzoniらの実験結果にあるように、結晶磁気異方性によるものと考えられる。 K_u^O に関しては結晶磁気異方性が存在し、かつ規則構造内の Co-Co 結合の異

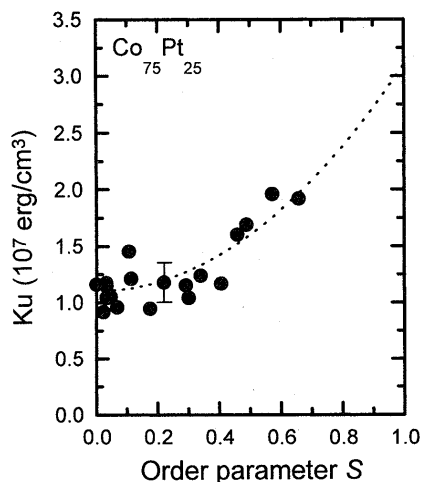


Fig. 10 Relation between K_u and S for Co_3Pt alloy thin films deposited onto $\text{Al}_2\text{O}_3(00\cdot1)$.

方的分布の効果によって誘起された磁気異方性が足し合わされたために、 K_u^D より大きくなったのではないかと考えられる。 K_u^D の値は、Fig. 10の実験値から約 1×10^7 erg/cm 3 程度であることがわかる。Bolzoniらの実験値から見積もられた K_u 値のデータ(0.9×10^7 erg/cm 3)は78 Kにおける値であるが、Curie温度がこの組成付近では1,100 Kと高いため、室温付近でも78 Kのそれと大きく異なるとは考えられないことから、不規則構造の K_u とすることができ、 K_u^D の値にほぼ一致する。また K_u^0 の値に関しては、Fig. 10の実験値における K_u と S の関係を、滑らかに $S=1$ まで外挿することによって、約 3×10^7 erg/cm 3 と見積もられると考えられる。しかし、これらのさらに正確な値を得るためには、より高い S 値をもった試料を作製して、 K_u との関係を検証する必要がある。

Pierron-Bohnesらによると¹⁴⁾、 Co_3Pt 合金薄膜で規則化が進むと c/a の値が減少することが観察された。本研究においては a の値を系統的に測定していないが、 c 値を S に対して比較したところ明確な依存性は得られなかった。この関係を明らかにするには、さらに詳細な検討が必要と考えられる。また最近FePt合金においても、その薄膜で観測される垂直磁気異方性定数 K_u と、 $L1_0(\text{fct})$ 構造の規則度 S との間に関連があることがわかってきている¹⁹⁾。このように、最近いくつかの合金薄膜において規則構造のもつ垂直磁気異方性が、不規則構造のそれに比較して非常に大きいことが、実験的に明らかになってきている。このことは大変興味深い課題といえる。

4. 結 論

電子線蒸着法により成膜した Co_3Pt 合金薄膜は、室温において 10^7 erg/cm 3 以上の非常に大きい垂直磁気異方性定数 K_u を示した。この大きな K_u は、規則化していないhcp Co_3Pt の結晶磁気異方性と、 Co_3Pt 規則構造の膜内部に存在するCo-Co結合の異方的な分布により誘起された誘導磁気異方性の組み合わせで説明できる。またhcp Co_3Pt における規則化反応は、活

性化エネルギーが約0.4 eVの表面拡散によって律速されていると結論づけられる。

謝 辞 本研究の一部は、SRC (Storage Research Consortium) および NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization: No. 8C-039-1) の助成により行われました。また、X線解析測定、EPMA測定、およびTEM試料作製に多大なご支援をいただいた、(株)デンソー基礎研究所に深謝の意を表します。また ϕ スキャンに関して、測定と有意義な討論をしていただいた、(株)日立製作所日立研究所の宇佐美勝久氏に感謝いたします。

文 献

- 1) M. R. Visokay and R. Sinclair: *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1692 (1995).
- 2) B. M. Lairson, M. R. Visokay, E. E. Marinero, R. Sinclair, and B. M. Clemens: *J. Appl. Phys.*, **74**, 1922 (1993).
- 3) B. M. Lairson and B. M. Clemens: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1438 (1993).
- 4) A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, R. Savoy, and J. C. Scott: *Phys. Rev. B*, **50**, 3419 (1994).
- 5) C. J. Lin and G. L. Gorman: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1600 (1992).
- 6) S. E. Park, P. Y. Jung, and K. B. Kim: *J. Appl. Phys.*, **77**, 2641 (1995).
- 7) T. A. Tyson, S. D. Conradson, R. F. C. Farrow, and B. A. Jones: *Phys. Rev. B*, **54**, R3702 (1996).
- 8) G. R. Harp, D. Weller, T. A. Rabedeau, R. F. C. Farrow, and M. F. Toney: *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2493 (1993).
- 9) Y. Yamada, T. Suzuki, and E. N. Abarra: *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 3622 (1997); Y. Yamada, T. Suzuki, and E. N. Abarra: *IEEE Trans. Magn.*, **34**, 343 (1998); Y. Yamada, W. P. Van Drent, T. Suzuki, and E. N. Abarra: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22** (Suppl. No. S2), 81 (1998); Y. Yamada, W. P. Van Drent, E. N. Abarra, and T. Suzuki: *J. Appl. Phys.*, **83**, 6527 (1998); Y. Yamada and T. Suzuki: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **517**, 299 (1998).
- 10) K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur: *J. Magn. Magn. Mat.*, **38**, 1 (1983).
- 11) B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Ed., p. 125 (Addison-Wesley, Massachusetts, 1978).
- 12) R. F. C. Farrow, D. Weller, R. F. Marks, M. F. Toney, S. Hom, G. R. Harp, and A. Cebollada: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 116 (1996).
- 13) H. Brune, K. Bromann, and K. Kern: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **399**, 213 (1996).
- 14) V. Pierron-Bohnes, M. Maret, L. Bouzidi, and M. C. Cadeville: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **527**, 279 (1998).
- 15) F. Bolzoni, F. Leccabue, R. Panizzieri, and L. Parati: *IEEE Trans. Magn.*, **20**, 1625 (1984).
- 16) R. J. Gambino, P. Chaudhari, and J. J. Cuomo: *AIP Conf. Proc. (USA)*, *AIP Conference Proceeding*, No. 18, Part 1, p. 578 (1973).
- 17) V. G. Harris, K. D. Aylesworth, B. N. Das, W. T. Elam, and N. C. Koon: *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1939 (1992).
- 18) J. M. MacLaren and R. H. Victora: *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3377 (1995).
- 19) 金澤 博, J. Österman, 山田芳靖, 鈴木孝雄: 第22回日本応用磁気学会学術講演会, 講演番号22aA-4.

1998年10月15日受理, 1999年5月12日採録