

# Cu 下地層上にスパッタした Co-Pt 合金膜の結晶構造と垂直磁気異方性

## Crystal Structure and Perpendicular Anisotropy of Co-Pt Alloy Films Sputtered on Cu Underlayers

塩見 繁, 手島 大介, 中村 奈津夫

三重大学工学部, 津市上浜町 1515 (〒514-8507)

S. Shiomi, D. Teshima, and N. Nakamura

Faculty of Engineering, Mie University, 1515 Kamihama-cho, Tsu 514-8507

(2000年10月5日受理, 2001年1月24日採録)

Cu underlayers were sputtered on mica and glass substrates at substrate temperatures  $T_s^{\text{Cu}}$  ranging from 20 to 300°C. Then, at a substrate temperature of 100°C, Co<sub>75</sub>Pt<sub>25</sub> alloy layers were sputtered on them. The (111)-orientation of Cu underlayers on mica substrates was dramatically improved by elevating  $T_s^{\text{Cu}}$  above 200°C, while the Cu underlayers on glass substrates were hardly textured even at 300°C. Co-Pt alloy layers on highly (111)-oriented Cu underlayers were of (00.1)-oriented hcp structure, though a trace of (111)-oriented fcc phases was detected. In the Co-Pt/Cu/mica films, effective perpendicular anisotropy  $K_{\text{eff}}$  increased remarkably with rising  $T_s^{\text{Cu}}$ , in accordance with the development of (00.1)-oriented hcp phase. On the other hand,  $K_{\text{eff}}$  remained negative even at 300°C in the Co-Pt/Cu/glass films. No significant difference in  $K_{\text{eff}}$  was found between Co-Pt/Cu/mica and Co-Pt/Pt/mica films. The uniaxial anisotropy constants  $K_1$  and  $K_2$  were evaluated from torque curves. The enhancement of  $K_{\text{eff}}$  was due solely to the increase in  $K_1$ , and  $K_2$  varied only a little with the development of texture.

**Key words:** Co-Pt alloy, hcp structure, perpendicular anisotropy, X-ray diffraction, thin film

### 1. はじめに

(111)あるいは(100)配向したPt下地層上にCo-Pt合金膜をスパッタし, その垂直磁気異方性が結晶構造に強く依存することを報告した<sup>1)</sup>. すなわち, (111)配向したPt下地層上にスパッタしたCo-Pt合金膜は, Pt含有量が40%以下の領域でc軸が膜面垂直に配向したhcp構造をとる. そして, c軸が膜面垂直に配向したhcp構造の成長とともに垂直磁気異方性が大きくなる. したがって, hcp Co-Pt合金の結晶磁気異方性がCo-Pt合金膜の垂直磁気異方性に大きな寄与をしていると考えられる.

ところで, Pt(111)面における最近接原子間距離は0.2775 nmである<sup>2)</sup>. これに対して, hcp Co-Pt合金のc面における最近接原子間距離は, 垂直磁気異方性がもっとも大きくなるPt含有量25%付近において約0.26 nmである. このようなミスマッチがhcp Co-Pt合金のc軸配向性に不利に働い

ているのか, あるいはPt下地層とCo-Pt合金の界面で垂直磁気異方性の発現に何らかの寄与をしているのかは興味深い問題である. そこで, 本研究では, (111)面における最近接原子間距離が0.2556 nmであり, Co-Pt合金との格子整合性が高いCuを下地層に用いてCoPt合金膜(Pt含有量25%)を作製した. Cu下地層作製時の基板温度を変え, Cu下地層の(111)配向性の変化とともにCo<sub>75</sub>Pt<sub>25</sub>合金膜の結晶構造と垂直磁気異方性がどのように変化するかを調べた.

### 2. 実験方法

試料の作製にはRFマグネトロンスパッタ装置を用いた. 大気中でへき開したマイカ基板とスライドガラス基板上に試料を作製した. およそ $5 \times 10^{-4}$  Paまで排気した後, 0.8 PaのArガス圧でスパッタを行った. まず, 基板温度を室温から300°Cまで変えて, 厚さ約100 nmのCu下地層を作製した. その後, 基板温度を100°Cに下げ, Co<sub>75</sub>Pt<sub>25</sub>合金ターゲットを用いて厚さ約100 nmのCo-Pt合金層をスパッタした. 堆積速度はCu下地層が毎分9 nm, Co-Pt合金層が毎分5 nm程度である. シャッターを用いてCo-Pt合金層だけをガラス基板上に堆積させ, 触針式段差形を用いてその厚さを測定した.

試料の結晶構造はX線回折(Cu-K $\alpha$ 線)によって調べた. 通常の $\omega$ -2 $\theta$ スキャンの他に,  $\psi$ スキャン( $\psi$ は散乱ベクトルと膜法線の間の角)と $\phi$ スキャン( $\phi$ は膜法線のまわりの回転角)も行っており, 結晶構造を同定した. 磁気特性の測定には振動試料型磁力計(VSM)とトルク磁力計を用いた.

### 3. 実験結果と検討

Cu下地層スパッタ時の基板温度 $T_s^{\text{Cu}}$ を300°Cにしてマイカ基板上に作製したCo-Pt/Cu/mica膜のX線回折パターンをFig. 1(a)に示す. Cu(111)の強いピークとともにCo-Pt合金層の非常に強い回折ピークが $2\theta=42.6^\circ$ に見られる. この回折ピークはhcp(00.2)面あるいはfcc(111)面によるものと思われる. Cu下地層とCo-Pt合金層の結晶配向性は基板温度の上昇とともに著しく向上する. Fig. 1(b)はロッキングカーブの半値幅 $\Delta\omega$ を基板温度 $T_s^{\text{Cu}}$ に対して示す. Cu(111)の $\Delta\omega$ は基板温度 $T_s^{\text{Cu}}$ の上昇とともに小さくなり, 300°Cでは

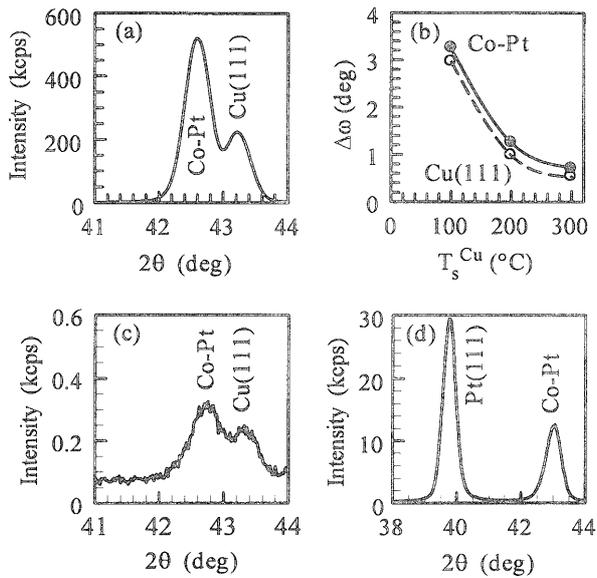


Fig. 1 (a) XRD pattern of Co-Pt/Cu/mica at  $T_s^{\text{Cu}}=300^\circ\text{C}$ . (b) Rocking curve half-width  $\Delta\omega$  versus  $T_s^{\text{Cu}}$  in Co-Pt/Cu/mica films. (c) XRD pattern of Co-Pt/Cu/glass at  $T_s^{\text{Cu}}=300^\circ\text{C}$ . (d) XRD pattern of Co-Pt/Pt/glass at  $T_s^{\text{Pt}}=200^\circ\text{C}$ .

0.5°になる。Co-Ptの $\Delta\omega$ はCu(111)の $\Delta\omega$ よりも若干大きいものの、Cu(111)の $\Delta\omega$ の減少とともに小さくなる。Ptを下地層に用いた場合には基板温度 $T_s^{\text{Pt}}$ が200°CのときPt(111)とCo-Ptの $\Delta\omega$ が2.5°から3°程度であり、Cu下地層上の場合よりも配向性が悪い。Fig. 1(c)は基板温度 $T_s^{\text{Cu}}$ を300°Cにしてガラス基板上に作製したCo-Pt/Cu/glass膜のX線回折パターンである。ガラス基板上では基板温度 $T_s^{\text{Cu}}$ を高くしてもCu下地層がほとんど配向しない。このため、Co-Pt合金層もほとんど配向しない。しかし、Ptを下地層に用いると、Fig. 1(d)に示すように結晶配向性がかなり高くなる。ここで、Pt下地層の基板温度 $T_s^{\text{Pt}}$ は200°Cである。Pt(111)とCo-Ptのロックングカーブの半値幅 $\Delta\omega$ は7°程度である。これらの結果から、ガラス基板上のCu下地層、ガラス基板上のPt下地層、マイカ基板上のPt下地層、マイカ基板上のCu下地層の順に下地層の(111)配向性が高くなることがわかる。Co-Pt合金層の配向性も同じ順序で高くなる。

Co-Pt/Cu/mica膜のCo-Pt合金層がhcp構造であるかfcc構造であるかを調べるために、 $\psi$ スキャンと $\phi$ スキャンを行った。測定の手順は、先に報告したCo-Pt/Pt/mica膜の場合と同様である<sup>1)</sup>。

hcp構造であることの確認は{10.1}面からの回折を測定することによって行った。格子定数の比 $c/a$ がhcp Coと同じ1.62であると仮定すると、 $c$ 軸が膜面垂直に配向したhcp単結晶では膜面から62°傾いた{10.1}面が6回対称で存在する。(00.2)面の $2\theta$ が42.6°であれば、{10.1}面の $2\theta$ は45.6°になる。 $2\theta$ を45.6°、 $\omega$ を22.8°、散乱ベクトルと膜法線の間角 $\psi$ を62°に保ち、膜法線のまわりに回転して(方位角 $\phi$

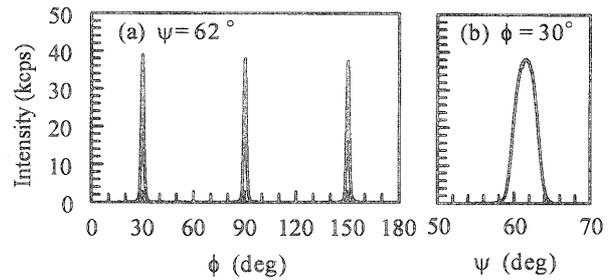


Fig. 2  $\phi$  and  $\psi$  scans of Co-Pt {10.1} in Co-Pt/Cu/mica film prepared at  $T_s^{\text{Cu}}=300^\circ\text{C}$ .  $2\theta$  and  $\omega$  are fixed at  $45.6^\circ$  and  $22.8^\circ$ , respectively.

を変えて)測定した結果をFig. 2(a)に示す。Cu下地層スパッタ時の基板温度 $T_s^{\text{Cu}}$ は300°Cである。60°ごとにかなり鋭いピークが見られる。Fig. 2(b)は $\phi$ を回折ピークが見られる30°に固定し、 $\psi$ を変えた測定の結果である。 $\psi$ が62°の付近にピークが見られる。したがって、この試料のCo-Pt合金層は $c$ 軸が膜面垂直に配向したhcp構造をもち、膜面内でも配向性が高いことがわかる。なお、hcp Co-Pt合金の $c/a$ が組成に依らずほぼ1.62であることがKikuchiらによって報告されている<sup>3)</sup>。また、Co-Pt/Cu/mica膜のCo-Pt{10.1}面の回折強度はCo-Pt/Pt/mica膜よりも高く、 $\phi$ スキャンや $\psi$ スキャンのピークの幅が狭い。これは、Cu下地層のほうがPt下地層よりも配向性が高いことに起因している。

(111)配向したfcc構造であることの確認は膜面から傾いた{111}面からの回折を測定することによって行った。(111)配向したfcc単結晶では膜面に平行な(111)の他に、膜面から約70°傾いた{111}面が3回対称で存在する。 $2\theta$ を42.6°、 $\omega$ を21.3°、散乱ベクトルと膜法線の間角 $\psi$ を70°に保ち、膜法線のまわりに回転して(方位角 $\phi$ を変えて)測定した結果をFig. 3(a)に示す。試料はFig. 2と同じであり、Cu下地層スパッタ時の基板温度 $T_s^{\text{Cu}}$ は300°Cである。3回対称を示す120°毎ではなく、6回対称を示す60°毎に回折ピークが見られる。回折ピークが見られる30°に $\phi$ を固定し、 $\psi$ を変えて測定した結果がFig. 3(b)である。 $\psi$ が70°の付近に

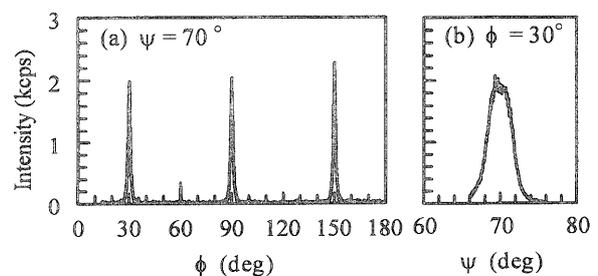


Fig. 3  $\phi$  and  $\psi$  scans of Co-Pt {111} in Co-Pt/Cu/mica film prepared at  $T_s^{\text{Cu}}=300^\circ\text{C}$ .  $2\theta$  and  $\omega$  are fixed at  $42.6^\circ$  and  $21.3^\circ$ , respectively.

ピークが見られる。この結果は(111)配向した fcc Co-Pt 合金が双晶として存在することを示す。なお、図には示していないが、(111)配向した Cu 下地層も同様に双晶であり、Cu 下地層の面内の方位は(111)配向した fcc Co-Pt 合金の方位と同じである。

Fig. 2 と Fig. 3 の結果から、基板温度  $T_s^{\text{Cu}}$  を  $300^\circ\text{C}$  にして作製した Co-Pt/Cu/mica 膜には(00.1)配向した hcp Co-Pt 合金相と(111)配向した fcc Co-Pt 合金相が共存することがわかる。しかし、Fig. 2 に示す hcp {10.1}面の回折強度は、Fig. 3 に示す fcc {111}面の回折強度よりも 20 倍も高い。したがって、この試料では大半の部分が(00.1)配向した hcp Co-Pt 合金相であると思われる。hcp Co-Pt 合金相と fcc Co-Pt 合金相の混在は Co-Pt/Pt/mica 膜でも同様に見られる<sup>1)</sup>。

Fig. 4 は、通常の $\omega$ -2 $\theta$ スキャン (散乱ベクトルと膜法線の間の角 $\psi=0^\circ$ ) で測定した Co-Pt と Cu(111)、 $\psi=62^\circ$ で測定した Co-Pt{10.1}、 $\psi=70^\circ$ で測定した Cu{111}と Co-Pt{111}の回折強度を Cu 下地層スパッタ時の基板温度  $T_s^{\text{Cu}}$  に対して示す。 $T_s^{\text{Cu}}$ の上昇とともに Cu 下地層の配向性が高くなり、Cu(111)の強度が急激に大きくなる。それとともに、他の面からの回折強度も急激に高くなる。しかし、 $\psi=70^\circ$ の Co-Pt{111}の回折強度の増加率は他の面に比べ低い。したがって、 $T_s^{\text{Cu}}$ が  $200^\circ\text{C}$  以上では Co-Pt 合金層はほぼ(00.1)配向した hcp Co-Pt 合金相で占められていると思われる。

Fig. 5(a)と(b)は、基板温度  $T_s^{\text{Cu}}$  を  $300^\circ\text{C}$  にして Cu 下地層をスパッタした Co-Pt/Cu 膜の磁化曲線である。実線は垂直磁化曲線、点線は面内磁化曲線である。縦軸は飽和磁化  $M_s$  (約  $1000 \text{ emu/cm}^3$ ) で規格化してある。Co-Pt/Cu/mica 膜は垂直磁化膜であるが、Co-Pt/Cu/glass 膜は面内磁化膜である。Co-Pt/Cu/mica 膜でも基板加熱しない場合には Fig. 5(b)に似た磁化曲線になる。Fig. 5(c)と(d)は Pt 下地層を基板温度  $T_s^{\text{Pt}}=200^\circ\text{C}$  でスパッタした Co-Pt/Pt 膜の磁化曲線である。Co-Pt/Pt/mica 膜の磁化曲線は Co-Pt/Cu/mica 膜とほとんど同じである。しかし、Co-Pt/Pt/glass 膜は Co-Pt/Cu/glass

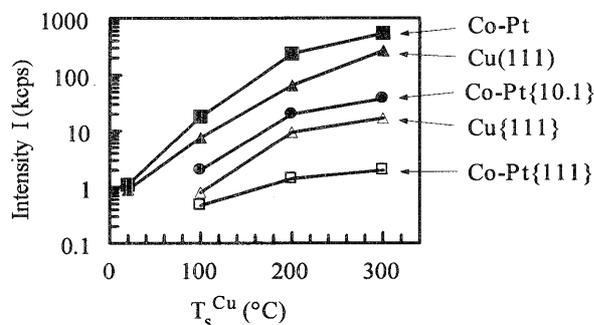


Fig. 4 Diffraction intensities versus  $T_s^{\text{Cu}}$ . The intensities of Co-Pt and Cu(111) were obtained by  $\omega$ -2 $\theta$  scans, while the intensities of Co-Pt {10.1}, Cu{111}, and Co-Pt{111} were obtained by  $\phi$  scans.

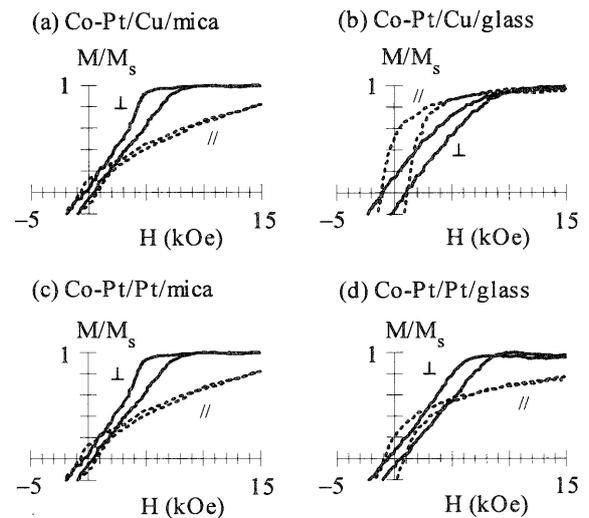


Fig. 5 Magnetization curves of (a) Co-Pt/Cu/mica, (b) Co-Pt/Cu/glass, (c) Co-Pt/Pt/mica, and (d) Co-Pt/Pt/glass.  $T_s^{\text{Cu}}$  is  $300^\circ\text{C}$  for (a) and (b), while  $T_s^{\text{Pt}}$  is  $200^\circ\text{C}$  for (c) and (d). Magnetic field is applied perpendicular (solid curves) or parallel (dotted curves) to the film plane.

膜よりもかなり大きな垂直磁気異方性をもつことがわかる。

実効的な垂直磁気異方性定数  $K_{\text{eff}}$  を Cu 下地層スパッタ時の基板温度  $T_s^{\text{Cu}}$  に対して Fig. 6 に示す。ここで、 $K_{\text{eff}}$  は

$$E_a = K_{\text{eff}} \sin^2\theta, \quad (1)$$

の磁気異方性エネルギー密度を仮定してトルク曲線から算出した。Co-Pt/Cu/glass 膜の  $K_{\text{eff}}$  は基板温度  $T_s^{\text{Cu}}$  の上昇とともに緩やかに増加するものの、 $300^\circ\text{C}$  でも負の値である。Co-Pt/Pt/glass 膜の  $K_{\text{eff}}$  (■) と比べると、Co-Pt/Cu/glass 膜の  $K_{\text{eff}}$  が非常に小さいことが注目される。Co-Pt/Cu/mica 膜の  $K_{\text{eff}}$  も  $T_s^{\text{Cu}}$  が  $100^\circ\text{C}$  までは負である。しかし、 $200^\circ\text{C}$  で  $K_{\text{eff}}$  が急激に大きくなり、 $1.6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  の値になる。これ

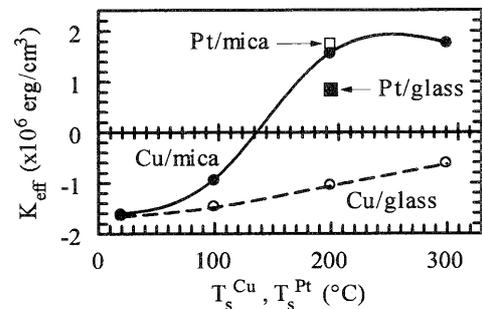


Fig. 6 Effective perpendicular anisotropy constant  $K_{\text{eff}}$  versus  $T_s^{\text{Cu}}$  in Co-Pt/Cu films. The anisotropy of Co-Pt/Pt films is also shown for comparison.

らの垂直磁気異方性の大小関係は、結晶配向性の高低とよく対応している。すなわち、hcp Co-Pt 合金の c 軸が膜面垂直に配向することによって垂直磁気異方性が大きくなることを強く示唆する。反磁界エネルギー $-2\pi M_s^2$ を補正して一軸異方性定数  $K_u$  を計算すると、マイカ基板上に 200°C 以上の基板温度で作製した Co-Pt/Cu/mica 膜では  $8 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> 程度になる。hcp Co-Pt バルク合金の結晶磁気異方性は Bolzoni らによって報告されている<sup>4)</sup>。平衡状態では Pt が 20% 程度までしか hcp 相が安定でないが、Pt が 20% の合金は  $1 \times 10^7$  erg/cm<sup>3</sup> 程度の  $K_u$  をもつ。Pt が 25% の合金も同程度の大きさの磁気異方性をもつとすれば、本研究で得られた垂直磁気異方性を説明できる。しかし、Co-Pt/Cu/mica 膜の配向性が Co-Pt/Pt/mica 膜の配向性より高いにもかかわらず、Co-Pt/Pt/mica 膜の  $K_{\text{eff}}$  (□) は Co-Pt/Cu/mica 膜の  $K_{\text{eff}}$  とほとんど同じである。この原因として、①結晶配向性がある程度以上高くなれば垂直磁気異方性がほとんど増加しなくなる、②Co-Pt 合金層と Cu 下地層の界面が垂直磁気異方性に負の寄与をしている、が考えられる。これについては、結晶配向性をもっと高い Co-Pt/Pt/mica 膜を作製し、Co-Pt/Cu/mica 膜と比較することが必要である。

垂直磁気異方性をより詳しく解析するために、

$$E_a = (K_1 - 2\pi M_s^2) \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta, \quad (2)$$

の磁気異方性を仮定して、Co-Pt/Cu/mica 膜と Co-Pt/Cu/glass 膜の一軸磁気異方性定数  $K_1$  と  $K_2$  をトルク曲線から算出した。なお、解析の前に

$$L = M_s H \sin(\phi - \theta), \quad (3)$$

の関係式を用いて、磁化の遅れを補正した<sup>5)</sup>。ここで、 $\phi$  は磁界の方向、 $\theta$  は磁化の方向であり、印加磁界  $H$  は 15 kOe、飽和磁化  $M_s$  は 1000 emu/cm<sup>3</sup> 程度である。このようにして求めた  $K_1$  と  $K_2$  を Fig. 7 に示す。 $K_2$  は基板温度  $T_s^{\text{Cu}}$  にほとんど依存せず、Co-Pt/Cu/mica 膜では  $1 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> 程度の値を、Co-Pt/Cu/glass 膜では  $5 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> 程度の値をとる。Co-Pt/Cu/glass 膜の  $K_1$  は  $4 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> 程度であり、 $T_s^{\text{Cu}}$  の上昇とともにわずかに増える。Co-Pt/Cu/mica 膜の  $K_1$  は 200°C 以上で急激に大きくなり、 $7 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> 程度の値をとる。したがって、垂直磁気異方性の向上はもっぱら  $K_1$  の増大によるものである。垂直磁気異方性の起源が結晶磁気異方性であれば、 $K_1$  だけでなく  $K_2$  も増えると考えられる。そうであれば、Co-Pt 合金膜の垂直磁気異方性に結晶磁気異方性以外の大きな寄与があることになる。最近、Kikuchi らは c 軸が膜面平行に配向した hcp Co-Pt 単結晶膜を作製し、Pt 含有量が 25% では  $K_1$  が  $3 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> 程度、 $K_2$  が  $2 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup> 程度と報告している<sup>3)</sup>。彼らの結果と比べると、 $K_2$  の値が小さいにもかかわらず  $K_1$  の値が異常に

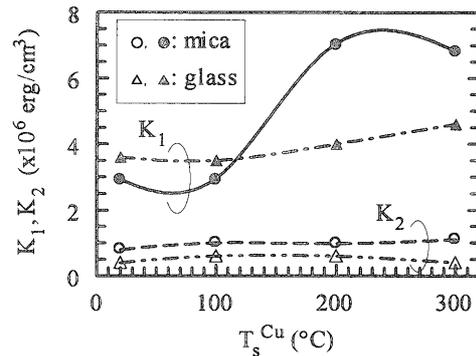


Fig. 7 Uniaxial anisotropy constants  $K_1$  and  $K_2$  versus  $T_s^{\text{Cu}}$  in Co-Pt/Cu/mica and Co-Pt/Cu/glass films.

大きい。ただし、Kikuchi らの磁気異方性の値は Bolzoni らの値よりもかなり小さい。Co-Pt 合金膜の垂直磁気異方性の起源として、大きな垂直磁気異方性をもつ Co<sub>3</sub>Pt 規則合金の生成が指摘されている<sup>6-8)</sup>。しかし、本研究で作製した試料では Co<sub>3</sub>Pt 規則合金の生成を示す X 線回折ピークは見られない。

本研究の結果、Co-Pt 合金膜の垂直磁気異方性が結晶配向性の向上とともに著しく大きくなることがわかった。この結果は、垂直磁気異方性の起源として hcp Co-Pt 合金の結晶磁気異方性を示唆する。しかし、結晶磁気異方性の寄与だけでは実験結果を十分説明できないと思われる。

謝辞 本研究にご協力頂いた三重大学工学部増田守男教授、小林正助教授、藤原裕司助手、前田浩二技官に感謝致します。

## 文 献

- 1) 塩見繁, 原野秀之, 前田浩二, 増田守男: 日本応用磁気学会誌, 24, 35 (2000).
- 2) 日本金属学会編: 金属データブック, p. 39 (丸善, 東京, 1993).
- 3) N. Kikuchi, O. Kitakami, S. Okamoto, Y. Shimada, A. Sakuma, Y. Otani and K. Fukamichi: *J. Phys.: Condens. Matter*, 11, L485 (1999).
- 4) F. Bolzoni, F. Leccabue, R. Panizzieri and L. Pareti: *IEEE Trans. Magn.*, 20, 1625 (1984).
- 5) 近角聰信: 強磁性体の物理 (下), p. 16 (裳華房, 東京, 1984).
- 6) G. R. Harp, D. Weller, T. A. Rabedeau, R. F. C. Farrow and M. F. Toney: *Phys. Rev. Lett.*, 71, 2493 (1993).
- 7) Y. Yamada, T. Suzuki and E. N. Abarra: *IEEE Trans. Magn.*, 33, 3622 (1997).
- 8) Y. Yamada, T. Suzuki, G. L. Lauhoff and H. Kanazawa: *IEEE Trans. Magn.*, 35, 2988 (1999).