Co/Pt 多層膜の磁気特性に及ぼす熱処理効果

Annealing Effects on Magnetic Properties of Co/Pt Multilayers

森田 昇・縄手雅彦・本多茂男

広島大学工学部, 東広島市鏡山 1-4-1 (〒724)

N. Morita, M. Nawate and S. Honda

Faculty of Engng., Hiroshima Univ., 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724

Co/Pt multilayers sputter-deposited with and without substrate bias V_B of -30 V were annealed in vacuum at 300 and 400°C . With annealing, the saturation magnetization M_s and the saturation Kerr rotation angle θ_K increased. On the other hand, the perpendicular anisotropy energy K_u decreased monotonically. The decrease of K_u was larger for -30 V films than for 0 V films because of the larger decrease of surface anisotropy K_s for -30 V films. This larger decrease of K_s was discussed by taking account of relaxation in the lattice strain due to annealing.

Key words: Co/Pt multilayers, negative substrate bias, annealing, perpendicular magnetic anisotropy, interfacial magnetic anisotropy, magnetoelastic anisotropy

1. はじめに

Co/Pt 多層膜は、光磁気記録材料として期待されており、垂直磁気異方性の起源や磁気光学効果などについて、多くの研究がなされている^{1)~3)}。Co/Pt 多層膜を真空中で熱処理したとき、1) 飽和磁化 M_s およびカー回転角 θ_K は増加し合金の値に近づいていく、2) 垂直磁気異方性エネルギー K_u は、界面磁気異方性エネルギー K_s の減少および反磁界エネルギー $2\pi M_s^2$ の増加により減少する、また、3) これらの磁気特性の変化は、層間の原子の拡散に起因するもので、その拡散機構は粒界拡散による、ということを以前筆者らは報告した⁴⁾。また、スパッタ中に基板に -30 V のバイアス電圧 V_B を印加して膜を作成した場合、積層界面は平坦でシャープになり、かつ保磁力は非常に小さくなること、更に、 -50 V 以上では層間での拡散が起こり、 K_u が減少することを示した⁵⁾。

本研究では、積層界面が最も平坦かつシャープである $V_B = -30$ V の膜を真空中で熱処理し、その膜構造および磁気特性の変化について調べ、 0 V の膜の場合との比較検討を行った。

2. 実験方法

Co/Pt 多層膜は、基板回転 2 元高周波スパッタ法を用いてガラス基板上に作成した。スパッタ装置内を 1.0×10^{-7} Torr 以下の圧力に排気した後、 10 mTorr のアルゴン圧力でスパッタを行った。基板バイアス電圧 V_B は 0 V と -30 V とした。基板回転速度を $0.5 \sim 6$ rpm の範囲で変化させることにより、積層周期 Λ を制御した。Co 層厚 d_{Co} と Pt 層厚 d_{Pt} の比 $d_{\text{Co}}/d_{\text{Pt}}$ は約 $1/1$ とし、全膜厚は 0 V 膜で約 660 Å、 -30 V 膜で約 500 Å とした。

熱処理は、 1×10^{-6} Torr 以下の真空中で行った。試料の温度を $40^\circ\text{C}/\text{min}$ の速さで熱処理温度 (300°C または 400°C) まで上げて、その温度で一定時間保持した後、約 6 分の時定数で室温まで自然冷却して、磁気特性および膜構造を調べた。

磁気特性は、VSM (最大磁場 15 kOe) およびカー効果測定装置 (最大磁場 16 kOe, 波長 780 nm) により室温にて測定した。膜構造は、X 線回折法 (Cu-K α) によって調べた。

3. 実験結果および考察

$\Lambda = 10.8$ Å ($d_{\text{Co}} = 5.5$ Å) の 0 V 膜と、 $\Lambda = 8.4$ Å ($d_{\text{Co}} = 4.1$ Å) の -30 V 膜の小角 X 線回折を Fig. 1 に示す。 -30 V の膜の方が回折ピークが大きく鋭くなっており、積層界面が平坦かつシャープになったものと考えられ

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Co/Pt multilayers with $V_B = 0$ V (a) and $V_B = -30$ V (b).

Fig. 2. Hysteresis loops of Co/Pt multilayers with $V_B = 0$ V (a) and $V_B = -30$ V (b).

Fig. 3. Hysteresis loops of the films of Fig. 2 after annealing at 400°C for 4 hours.

る。また、断面 TEM 法の観察によると⁵⁾、0 V 膜では基板に垂直にコラムが成長し、層界面が湾曲してコラム境界で不連続になっている。他方、-30 V 膜では層界面が平坦で連続になっていることが確認されている。

Fig. 1 の膜の磁化曲線を Fig. 2 に示す。0 V 膜の飽和磁化は $M_s = 520$ emu/cm³ で、Co 層当たりに換算すると $M_{Co} = 1040$ emu/cm³ となり、バルクの値の約 2/3 である。これは断面 TEM によって確認されたように、コラムが成長し膜構造が粗になっていることに起因するものと思われる。他方、-30 V 膜では $M_s = 720$ emu/cm³ で、 $M_{Co} = 1440$ emu/cm³ と見積られ、バルクの値に近いことを示している。垂直磁気異方性 K_u は、0 V 膜のとき 1.3×10^6 erg/cm³ で、-30 V 膜のとき 3.1×10^5 erg/cm³ と見積られる。この K_u の中には反磁界エネルギーの項が含まれているので、これを補正すると、 $K'_u = K_u + 2\pi M_s^2$ は、0 V 膜のとき $K'_u = 3.0 \times 10^6$ erg/cm³、-30 V 膜のとき $K'_u = 3.6 \times 10^6$ erg/cm³ となり、両者はほぼ同じであることが分かる。また、0 V 膜では、不連続で湾曲した積層界面が磁壁移動に対するピン

Fig. 4. Change in saturation magnetization M_s (a), Kerr rotation angle θ_k (b) and perpendicular anisotropy K_u (c) for the 0 V film of $\Lambda = 10.8$ Å and $d_{Co} = 5.5$ Å.

Fig. 5. Change in M_s (a), θ_k (b) and K_u (c) for the -30 V film of $\Lambda = 8.4$ Å and $d_{Co} = 4.1$ Å due to annealing.

グ効果として働くため保磁力が高くなっている。これに対し、-30 V の膜の場合、積層界面は連続かつ平坦であり、磁壁に対するピンニング効果が弱く、保磁力が非常に小さくなっている。

これらの膜を、真空中 400°C で 4 時間熱処理した後の磁化曲線を、それぞれ Fig. 3(a), (b) に示す。0 V 膜、-30 V 膜ともに熱処理により、 M_s は増加し、 K_u は減少

Fig. 6. $\Lambda \cdot K_u$ versus d_{Co} for films of as-deposited state and after annealing for 4 hours at 400°C.

Table 1. Perpendicular anisotropy energy

		K_s (erg/cm ²)	K_v (erg/cm ³)
$V_B = 0$ V	as dep.	0.15	3.4×10^5
	400°C	0.12	5.6×10^6
$V_B = -30$ V	as dep.	0.15	7.4×10^6
	400°C	0.0	9.2×10^6

する。これらの磁気特性、すなわち M_s , K_u および基板側から測定したカー回転角 θ_K の、熱処理時間に対する変化を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。0 V 膜 (Fig. 4)、-30 V 膜 (Fig. 5) とともに、熱処理により M_s , θ_K は増加し、 K_u は減少することが分かる。特に、初期の熱処理での変化が大きく、その後の変化はゆるやかになっている。熱処理による M_s の増加は、界面での合金化により、界面の Pt が磁気分極するためであると考えられる。この増加に起因して、カー回転角 θ_K も増加する。なお、-30 V 膜の場合、400°C 熱処理で 2 時間以降、 M_s が減少しているが、この原因については現時点では不明である。一方、 K_u の変化は、0 V 膜に比べて、-30 V 膜の方が大きいことが分かる。

熱処理前の成膜状態における K_u および 400°C で 4 時間熱処理した後の K_u に積層周期 Λ をかけた積 $\Lambda \cdot K_u$ を、 d_{Co} の関数として Fig. 6 に示す。 $d_{Co} > 5$ Å の領域では、それぞれの実験値はよく直線にのっており、関係式

$$\Lambda \cdot K_u = 2K_s + d_{Co} \cdot (K_v - 2\pi M_s^2) \quad (1)$$

で与えられることが分かる。ここに、 K_s は界面異方性エネルギーで、 K_v は Co 層の体積異方性エネルギーである。Fig. 6 の直線より見積られた K_s および K_v を Table 1 に示す。 K_v の値は、バルクの値 $K_{u1} = 4.61 \times 10^6$ erg/

Fig. 7. Change in X-ray diffraction spectra for the -30 V film of $\Lambda = 8.4$ Å and $d_{Co} = 4.1$ Å.

Fig. 8. Change in intensity of small-angle XRD peak (I/I_0) due to annealing. ($\circ$, $\square$, $V_B = -30$ V; $\Lambda = 8.4$ Å; $\bullet$, $\blacksquare$, $V_B = 0$ V; $\Lambda = 10.8$ Å.)

cm³ と同程度で -30 V 膜、0 V 膜ともに、熱処理により K_v は若干増加している。一方、 K_s は、0 V 膜では 400°C、4 時間の熱処理後に 0.12 erg/cm² の値をもつのに対して、-30 V の膜ではほぼ 0 となっており、この K_s の減少により K_u が大きく減少したものと考えられる。

Fig. 7 に -30 V 膜の熱処理前と、400°C で 4 時間熱処理した後の X 線回折図形を示す。熱処理により、積層構造に起因する小角散乱回折ピークは減少しており、層間で拡散が起きていることを示している。また、fcc Pt (111) 面と fcc Co (111) 面の干渉効果による回折ピークは、熱処理により広角側にシフトしている。熱処理による X 線小角散乱回折ピークの強度 I の変化を Fig. 8 に示す。図において、 I_0 は熱処理前のピーク強度である。熱処理により、ピーク強度 I は減少しており、層間で拡散が起きていることが分かる。この層間の拡散により K_s が減少したものと考えられるが、 $\Lambda = 10.8$ Å ($d_{Co} = 5.5$ Å) の 0 V 膜に対する、4 時間の熱処理によるピーク強度 I の減少 ($\bullet$, $\blacksquare$) は、-30 V 膜とほぼ等しく拡散に大きな差はないものと考えられる。したがって、0 V 膜と -30 V 膜の K_s の減少の違いを、層間の拡散によって説明することはできない。

一方、Fig. 9 に示すように、fcc(111) 面のピーク位置は、熱処理により、0 V 膜ではほとんど変化しないのに対し、-30 V 膜では広角側にシフトする。-30 V 膜で

Fig. 9. Change in peak position of X-ray diffraction 2θ due to annealing. ($\square$, $V_B = -30$ V; $\Lambda = 8.4$ Å; $\blacksquare$, $V_B = 0$ V; $\Lambda = 10.8$ Å.)

は、熱処理により膜面に平行な面の面間隔が縮んで、ひずみが緩和されたものと考えられ、熱処理によるひずみの緩和が、 K_s の減少に関与しているものと考えられる。ここでは、界面に $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ の合金層があり、この合金層のひずみが K_s に寄与していると仮定して、ひずみが緩和した場合の K_s の変化を導出した。ひずみのない状態での面間隔を d_0 とし、それが d に変化したときの面内方向の内部応力 σ は

$$\sigma = \frac{1-\nu}{2\nu} \frac{d_0-d}{d_0} \cdot E \quad (2)$$

で表される⁷⁾。ここで、 E , ν はそれぞれ $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ 合金層のヤング率およびポアソン比である。また、磁気ひずみによる垂直磁気異方性エネルギー K_o は

$$K_o = -\frac{3}{2} \lambda \cdot \sigma \quad (3)$$

で与えられる。 λ は $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ 合金層の磁気ひずみ定数である。ひずみが緩和されて、面間隔が d_1 から d_2 に変化したとすると、(2), (3)式より K_o の変化は

$$\Delta K_o = -\frac{3}{2} \lambda \cdot \Delta \sigma \quad (4)$$

で表される。ここで

$$\Delta \sigma = \frac{1-\nu}{2\nu} \frac{d_1-d_2}{d_0} \cdot E \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 $\lambda = 3.6 \times 10^{-5}$, $E = 1.8 \times 10^{12}$ dyn/cm²とし²⁾, ν は金属では0.3~0.4の値を持つから⁸⁾ $\nu = 0.3$ とおくと、面間隔は400°Cの熱処理により $d = 2.188$ Å から 2.165 Å に変化したので、合金層の格子定数の変化が平均面間隔の変化と等しいと仮定すると(4), (5)式より ΔK_o は、 $\Delta K_o = -1.2 \times 10^6$ erg/cm³と求まる。合金層の厚さ t_a を4.3 Å (2原子層)とすると、 K_s

の変化 $\Delta K_s (= t_a \cdot \Delta K_o)$ は -0.05 erg/cm²となり、400°C, 4時間の熱処理後の0 V膜と-30 V膜の K_s の差(-0.12 erg/cm²)の1/2程度となる。このように、-30 V膜での大きな減少は、ひずみの緩和を考慮することによって説明できる。

4. まとめ

基板にバイアス電圧 $V_B = -30$ Vを印加して作成した膜について、磁気特性および膜構造の真空中熱処理による変化を調べ、0 Vの膜の場合と比較検討した。得られた結果は以下のとおりである。

- 1) -30 V膜, 0 V膜ともに、熱処理により M_s , θ_K は増加し、 K_u は減少した。
- 2) 0 V膜に比べて、-30 V膜の K_u , K_s は大きく減少した。
- 3) 0 V膜ではfcc(111)面のピーク位置はほとんど変化しなかったが、-30 V膜では広角側へシフトした。
- 4) -30 V膜の K_s の減少は、層間の拡散だけでなく、ひずみの緩和の寄与を考えることにより説明された。

最後に、本研究を始めるに当たり御指導頂いた、楠田哲三名誉教授(現、鈴鹿医療科技大教授)に感謝します。なお、本研究は、文部省科学研究費重点領域(I)(課題番号03240105)の援助のもとに行われた。

文 献

- 1) P. F. Garcia: *J. Appl. Phys.*, **63**, 5066 (1988).
- 2) S. Hashimoto, Y. Ochiai and K. Aso: *J. Appl. Phys.*, **66**, 4909 (1989).
- 3) W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus, P. F. Garcia and C. R. Fincher: *J. Appl. Phys.*, **65**, 4971 (1989).
- 4) S. Honda, N. Morita, M. Nawate and T. Kusuda: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **15** (Suppl. No. S1), 45 (1991).
- 5) 谷本浩之, 吾郷純也, 縄手雅彦, 本多茂男, 楠田哲三: 日本応用磁気学会誌, **15**, 423 (1991).
- 6) S. Tsunashima, K. Nakamura and S. Uchiyama: *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 2724 (1990).
- 7) B. D. Cullity (松村源太郎 訳): 「新版 X線回折要論」, アグネ, 東京(1980), p. 412.
- 8) 東京天文台 編纂: 「理科年表」, 丸善, 東京(1987), p. 438.

1991年11月12日受理, 1992年1月30日採録