Au-Co 合金膜の磁気および磁気光学特性

Magnetic and Magneto-Optical Properties of Au-Co Alloy Films

山本哲弘・山口 淳・岩田 聡・綱島 滋・内山 晋*

名古屋大学工学部, 名古屋市千種区不老町 (〒464-01)

A. Yamamoto, A. Yamaguchi, S. Iwata, S. Tsunashima, and S. Uchiyama*

Dept. of Electronics, Nagoya Univ., Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

Au_{1-x}Co_x ($x=0.01-0.94$) alloy films were prepared by rf magnetron sputtering onto water-cooled glass substrates. It was found that a non-equilibrium fcc phase appeared in the compositional range of $x < 0.48$. Au-Co non-equilibrium alloy films exhibit Kerr spectra with two peaks at 1.4 eV and 3.5 eV. Their spectral shape is completely different from that for the Au/Co multilayered film with nearly the same Co content, which implies Au and Co atoms in sputtered Au-Co alloy films are mixed each other in atomic scale.

Key words: Au-Co non-equilibrium alloy, magneto-optical effect, θ_K and η_K spectra, multilayered film, plasma enhancement

1. はじめに

Pt/Co, Pd/Co などの貴金属と遷移金属との多層膜は短波長域で大きな磁気光学効果を示すとともに、垂直磁気異方性が高いため、次世代の光磁気材料として盛んに研究がなされている^{1,2)}。しかしこれらの系では界面における合金層のために多層膜や超薄膜における Co 層のみの磁気光学特性を評価することが困難であった。そこで我々は非固溶の系である Au と Co を選んで Au/Co/Au サンドウィッチ膜の磁気光学特性について報告してきたが^{3,4)}、Au で挟んだ Co 超薄膜の極カー効果は、Co 層が 10 Å 以下になると、Co バルクの光学定数を用いた計算では説明できなくなることがわかった。これはサンドウィッチ膜の Co の電子状態を反映しているとも考えられるが、スパッタ法で成膜を行っているため、界面において原子層間のミキシングが起きてその影響を受けている可能性もある。例えば、イオンビームスパッタにより作製した Au/Co 多層膜は界面で原子が混ざりあっており、アニールすることによって逆拡散が起こり界面がシャープになり、垂直磁気異方性が増大することが報告されている⁵⁾。また Ag/Co, Ag/Fe, Fe/Cu などの非固溶系においてもスパッタ法によって非平衡合金膜が得られることが隅山らによって報告されている^{6,7)}。ここでは、Au-Co 非平衡合金をスパッタ法で成膜し、その構造と磁気光学特性を評価した。またその磁気光学特性をサンドウィッチ膜

および多層膜と比較検討した。

2. 実験方法

試料は rf 2 極マグネトロンスパッタ装置を用いて水冷した石英ガラス基板上に作製した。Co 濃度の低い膜の作製には、純度 99.9% の Au 円板 (4 インチ) 上に同 99.9% の Co チップをのせた複合ターゲットを使用し、Co 濃度の高い膜の作製には Co 円板上に Au チップをのせたものを使用した。ターゲット投入電力は 60 W とした。到達真空度は 8×10^{-7} Torr 以下、Ar 圧力は 30 mTorr とした。光学測定用には石英ガラス基板を使用した。合金膜の膜厚は約 2000 Å とし、保護膜として SiO₂ を約 500 Å つけた。

試料の組成分析には EPMA を用い、膜の構造は広角 X 線回折と TEM により評価した。用いた X 線源は Cu-K α である。カー効果の測定法には偏光面変調法を用い、基板側から測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 構造解析

成膜したままの Au-Co スパッタ膜の広角 X 線回折パターンを Fig. 1 に、X 線の回折ピーク位置から求めた格子面間隔と組成の関係を Fig. 2(a) に示す。Co 組成の少ない Au₈₂Co₁₈ の試料 (Fig. 1(a)) では、 2θ の 38° 付近に大きなピークと、45° 付近に非常に小さいピークが観察される。これらのピーク位置から求めた格子面間隔は、Co 組成が 48 at% 以下の範囲では Fig. 2(a) に示すように、Co 組成の増加とともに減少しており、図中に示した fcc Au と fcc Co の組成平均値 d_{111} と d_{200} よりやや大きいもののおおむね一致している。また、Fig. 3 は TEM による回折像を示しているが、Au₇₄Co₂₆, Au₆₅Co₃₅ の両試料ともに内側から fcc 特有の (111), (002), (022) の回折環が見られ、fcc 相以外のものは見られない。以上より、Co 組成 48 at% 付近までの試料は fcc の Au-Co 非平衡合金相となっているものと考えられる。

一方、Fig. 1(c) に示すように Co の多い Au₆Co₉₄ の試料では、 2θ の 41.7° と 44.0° に二つのピークが現れるが、回折強度が非常に小さくなっていることから結晶粒が微細化していることが分かる。これらのピーク位置は Co 100% の試料に見られる hcp(100) と hcp(002) のものにほぼ一致しており、Co の多い組成範囲では hcp の Au-Co 非平衡合金相となっているもの

* 現所属: 愛知工業大学, 豊田市八草町八千草 1247 (〒470-03)

* Present address: Aichi Institute of Technology, 1247, Yakusa-cho, Yachikusa, Toyota 470-03

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of as-deposited (a) $\text{Au}_{82}\text{Co}_{18}$, (b) $\text{Au}_{30}\text{Co}_{70}$, and (c) $\text{Au}_6\text{Co}_{94}$ films.

と思われる。しかし、Au が完全に固溶しているか、また fcc 相が混入しているかどうかといった詳細についてはこのデータからだけでは分からない。

Fig. 1(b) に示すように (a) と (c) 両者の中間の組成をもつ $\text{Au}_{30}\text{Co}_{70}$ の場合には、 39° と 43° 付近に二つのピークをもつ回折パターンが現れる。前者の格子面間隔はいくらか小さいものの Au の d_{111} の値に近く、後者は hcp Co の d_{002} の値より少し大きな値となっている (Fig. 2(a))。したがって、Co 組成 49~84 at% では、Au と Co が相分離しているものと考えられるが、それぞれの相の格子定数が Au と Co のバルクの値より、Au は Co 寄りに、Co は Au 寄りにずれていることから、Au に Co が少し固溶した fcc の Au-Co 相と、Co に Au が少し固溶した hcp あるいは fcc の Co-Au 相の混相となっているのではないと思われる。

以上を Au-Co スパッタ膜の相図としてまとめたのが Fig. 2 (b) である。

3.2 磁気光学特性

成膜した Au-Co 非平衡合金は、常温においては Co 20 at% 以上で強磁性を示し、面内磁化膜であった。これらの膜について、磁気光学スペクトルを測定した。Fig. 4 は室温で測定した θ_K と η_K のスペクトルを示している。図中の計算値は、Au と Co バルクの誘電率テンソルを組成で加重平均し、その値から θ_K, η_K を求めたものである。薄膜中の Au と Co が相分離し、それぞれの微結晶あるいはクラスタの大きさが光の波長に比べて十分小さく、またバルクの Au, Co と同じの誘電率をもっているとすれば、この計算値と一致するはずである⁹⁾が測定値はこ

Fig. 2 (a): Lattice spacing of Au-Co sputtered films. Solid and dashed lines show average values of fcc d_{111} and fcc Co d_{200} weighted with the composition, respectively. (b): Phase diagram of Au-Co sputtered films.

Fig. 3 Electron diffraction patterns of as-deposited $\text{Au}_{74}\text{Co}_{26}$ and $\text{Au}_{65}\text{Co}_{35}$ films.

の計算値とは全く異なっている。計算値においては、2.4 eV 付近に Au のプラズマ端による大きな θ_K の極大が現れるが、測定値ではそれは全く見られず、3.5 eV 付近のブロードなピークと、1.4 eV 付近のもう一つのゆるやかなピークをもつようなスペクトルが得られた。このことは、ここで作製した $\text{Au}_{53}\text{Co}_{47}$ 膜の構造が Au と Co に相分離したようなものではなく、電子状態が変化するほど Au と Co が混ざり合った状態にあること

Fig. 4 Kerr spectra of an as-deposited $\text{Au}_{53}\text{Co}_{47}$ film, where the θ_K spectrum for Co bulk is also shown. Dotted lines are calculated from the averaged values of the dielectric constants for bulk Au and Co including off-diagonal components.

を示唆している。一方, hcp Co は図中に示すように 1.5 eV と 4.2 eV に二つのピークをもつカーブスペクトルを示す。AuCo 合金のそれは、低エネルギー側と高エネルギー側にピークをもつ点でよく似ているが、高エネルギー側のピーク位置が 3.5 eV と低エネルギー側にシフトしている。

Fig. 5 は成膜したままの Au-Co 合金の Co 組成を変えたときの θ_K のスペクトルの変化を示している。Co 濃度が小さくなるとカー回転角の値は小さくなるが、ピークの位置は Co 30 at% から 47 at% ではほとんど変化していない。なお、 θ_K の組成依存性は、室温における飽和磁化 M_s の値に対応しており、Co 30, 47 at% の試料の M_s の値はそれぞれ 0.378, 0.839 T であった。

次に以上の結果を、 $\text{Au}1000\text{\AA}/\text{Co}/\text{Au}20\text{\AA}$ のサンドウィッチ膜と Au/Co 多層膜のカーブスペクトルと比較してみよう。Fig. 6 はスパッタ成膜した Au/Co/Au サンドウィッチ膜のカーブスペクトルを Co 層厚 t_{Co} をパラメータとして示したものである。やはり、Au と Co のバルクの光学定数を用いて仮想屈折率法によって計算した結果（図中の破線）と比較すると、 $t_{\text{Co}} = 20\text{\AA}$ の場合には 2.5 eV 付近のプラズマエンハンスによるピークの大きさ、形状を含め、よく一致している。Co 層厚が薄くなるにつれ θ_K のピーク値は、計算値より大幅に小さくなっていくが、高エネルギー側では計算値との差はさほど顕著ではない。

Fig. 7 は、同様にスパッタ成膜した Au/Co 多層膜のカーブスペクトルを仮想屈折率法による計算値と比較して示しているが、Co 層厚 t_{Co} が 8 Å 以下の場合についてより詳しく調べたものである。計算値のスペクトル形状は、積層周期が光の波長および光の侵入深さより十分小さいため、Fig. 4 の誘電率テンソ

Fig. 5 Kerr spectra of AuCo non-equilibrium (as-deposited) alloy films.

Fig. 6 Kerr spectra of $\text{Au}(1000\text{\AA})/\text{Co}/\text{Au}(20\text{\AA})$ sandwiched films measured from the surface side of $\text{Au}(20\text{\AA})$. Broken lines are calculated from the dielectric constants for bulk Au and Co.

ルを組成で加重平均したスペクトルに非常に似たものになっている。多層膜のカーブスペクトルは、サンドウィッチ膜と同じように t_{Co} が薄くなると、プラズマエンハンスによるピークの値が計算値より小さくなり、ピーク位置も計算値の 2.3 eV から 2.6 eV 付近にずれてくる。また高エネルギー側においては、3.0 eV から 4.0 eV にかけて実験値の方が計算値より大きくなっており、これは、測定した三つの試料に共通している。この多層膜のスペクトルをスパッタ合金膜と比較してみよう。 $\text{Au}_{31}\text{\AA}/\text{Co}_{8}\text{\AA}$ と $\text{Au}_{70}\text{Co}_{30}$ 合金は化学組成がかなり近いが、前者は Au のプラズマ端付近にピークをもつに対して後者ではそれが全くみられず、スペクトル形状は全く異なっている。これは、両者の原子配位の違いを反映したもので、構造解析から推定されたようにスパッタ合金膜においては Au と Co が原子スケールで混ざり合っていることを示唆している。

また多層膜において、 θ_K の実験値が計算値より大きくなる範囲の中心は約 3.5 eV であり、この値は Au-Co 非平衡合金において観察された θ_K スペクトルのピーク位置 3.5 eV とよく一致

Fig. 7 Calculated and measured Kerr spectra of Au/Co multilayered films. Broken lines are calculated from the dielectric constants for bulk Au and Co.

している。したがって Au/Co 多層膜では界面に Au と Co のミキシング層が存在するか、界面の Co 電子状態が Au と接することによって変化しているのではないかと考えられる。

4. ま と め

高周波 2 極マグネトロンスパッタ法により、Au-Co 合金膜を製膜し、その構造と磁気光学特性を調べ、以下の結果を得た。

(1) Au-Co 非平衡合金膜は、Co 約 48 at% 以下では fcc 構造、Co 約 85 at% 以上では hcp 構造の非平衡合金となり、その中間では Au リッチな Au-Co 合金相と Co リッチな Au-Co 合金相に分離している。

(2) Au-Co 非平衡合金膜は、常温においては Co 20 at% 以上で磁化をもつ、面内磁化膜である。

(3) Au-Co 非平衡合金膜のカーブスペクトルは、Au/Co 多層

膜とは全く異なったスペクトル形状を示し、1.4 eV と 3.5 eV 付近にピークを持つものとなった。これは、両者の原子配位の違いに起因し、合金膜においては Au と Co が原子スケールで混ざり合っていることを示唆していると考えられる。

(4) Au/Co 多層膜のカーブスペクトルにおいて、3.5 eV 付近で θ_K が Au と Co のバルクの光学定数から計算した値より大きくなっているのは、界面にミキシング層が形成されているためか、界面の Co の電子状態が変化しているためであると考えられる。

謝 辞 EPMA により組成分析をして頂いた、名古屋大学材料機能工学科 安達幸夫氏に謝意を表します。TEM の測定でお世話になった 100 万 V 電子顕微鏡研究室の皆様および大同工業大学の神保睦子講師に感謝いたします。また本研究の一部は文部省科学研究費補助金（重点領域研究）の助成により行った。

文 献

- 1) P. F. Carcia, A. D. Meinhardt, and A. Suna: *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 178 (1985).
- 2) F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, H. C. Donkersloot, and W. Hoving: *Appl. Phys. A*, **49**, 507 (1989).
- 3) A. Yamaguchi, S. Iwata, S. Tsunashima, and S. Uchiyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1599 (1992).
- 4) A. Yamaguchi, S. Iwata, S. Tsunashima, and S. Uchiyama: *J. Magn. Magn. Mat.*, **121**, 542 (1993).
- 5) F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, A. P. van de Mosselaer, and W. Hoving: *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2769 (1988).
- 6) K. Sumiyama, N. Kataoka, and Y. Nakamura: *Mater. Sci. Eng.*, **98**, 343 (1988).
- 7) 隅山兼治: 日本金属学会会報, **25**, 615 (1986).
- 8) Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Springer) New Series III-15b (1985).
- 9) 佐藤勝昭, 貴田弘之: 日本応用磁気学会誌, **12**, 329 (1988).

1994 年 10 月 14 日受理, 1995 年 1 月 20 日採録