Perpendicular Magnetic Anisotropy in Ni/Pt Quadrilayers

X. T. Gao, Y. Nagaie, H. Kawasaki*, S. Aoki**, M. Munakata**, and M. Ohkoshi

Faculty of Computer Science, Kyushu Institute of Technology, 680-4 Kawazu, Iizuka City, Fukuoka 820-8502, Japan

*Sasebo National College of Tech., 1-1 Okishin, Sasebo City, Nagasaki 857-1193, Japan

**Sojo Univ., 4-22-1 Ikeda, Kumamoto City, Kumamoto 860-0082, Japan

Ni/Pt quadrilayers were deposited by excimer laser ablation in a sequence of Ni/Pt/Ni/Pt and a reversed sequence of Pt/Ni/Pt/Ni. Perpendicular magnetization was observed in Ni/Pt/Ni/Pt films, while in-plane magnetization was observed in Pt/Ni/Pt/Ni films. The perpendicular magnetic anisotropy observed in Ni/Pt/Ni/Pt films is ascribed to Ni_3Pt generated by an interlayer mixing.

Key words: Ni-Pt, perpendicular magnetic anisotropy, multilayer, laser ablation

Ni/Pt 4 層膜における垂直磁気異方性

高 興涛・長家慶尚・川崎仁晴*・青木振一**・宗像 誠**・大越正敏

九州工業大学・情報工学部, 福岡県飯塚市川津 680-4 (〒820-8502)

*佐世保高専, 長崎県佐世保市沖新町 1-1 (〒857-1193)

**崇城大・エネルギーエレクトロニクス研究所, 熊本県熊本市池田 4-22-1 (〒860-0082)

1. はじめに

Fe-Pt や Co-Pt における L_{10} 型規則相は高い結晶磁気異方性を示すことから多層膜を含め多くの研究が行われているが, Ni/Pt 多層膜に関する研究は少ない. Ni-Pt は fcc 全率固溶体であり, キュリー点 T_c は Pt 濃度が増えると Ni の 353 °C から単調に減少して 30 at% Pt 付近で室温になる¹⁾. Krishnan 等は電子ビーム蒸着により Ni/Pt 多層膜を作製して 5 K において垂直磁気異方性を見出し, 高い基板温度 (200 °C) では垂直磁気異方性が増大して垂直磁化膜となることを報告した²⁾. 界面のシャープな Ni/Pt 多層膜では室温においても垂直磁気異方性を生じることが知られている³⁻⁶⁾. 垂直磁気異方性の原因としては主として Ni 層と Pt 層間の大きな格子不整合 (〜10 %) による逆磁歪効果によると考えられるが⁴⁾, MBE で作製した Ni/Pt 多層膜では Ni 層中の応力は欠陥を生じることによって解放されているとの報告もある⁵⁾. Ni/Pt 多層膜の磁化に関しても議論のあるところであり, 界面での合金化による磁化の減少も指摘されている⁶⁾.

本研究ではパルス・レーザー・アブレーション法により Ni/Pt/Ni/Pt4 層膜と積層順を逆にした Pt/Ni/Pt/Ni4 層膜を作製した. ナノ秒パルス幅のレーザー・アブレーションで放出された粒子ビームには原子, イオン, クラスタなどが含まれており運動エネルギーが数 10 eV と高いため, 低い基板温度でも結晶性の良い薄膜を作製できることが知られている⁷⁾. 我々は Co/Cu 多層膜を作製して数原子層まで良好な積層構造を示すこと等を報告してきたが⁸⁾, レーザー・アブレーションで作製した Ni/Pt4 層膜の磁気異方性は積層順により異なることが分かったので報告する.

2. 実験方法

波長 248 nm, パルス半値幅 27 ns の KrF エクシマレーザーを用いて, Ni と Pt のターゲットを切り替えることにより, 真空度 10^{-7} Torr, 基板温度 200 °C において, ガラス基板上に Pt から順に Pt/Ni/Pt/Ni とした 4 層膜 (Pt/Ni4 層膜と呼ぶ) と, Ni から順に Ni/Pt/Ni/Pt とした 4 層膜 (Ni/Pt4 層膜と呼ぶ) を作製した. 1 層目と 3 層目, および 2 層目と 4 層目の厚さは等しくなるように

した. レーザー・エネルギーは 300 mJ, 繰り返し周波数は 1 Hz であった. ターゲット-基板間距離は 25 mm である. Ni の成長速度は 1.0 Å/pulse であり Ni 層厚 t_{Ni} は 200–1000 Å, Pt の成長速度は 0.85 Å/pulse であり, Pt 層厚 t_{Pt} は 400 Å 以下とした.

磁気特性は振動試料型磁力計を用いて室温で測定し, 結晶構造は X 線回折装置 (Cu-K α 線) によって調べた.

3. 実験結果と考察

3.1 磁気特性

Pt/Ni4 層膜と Ni/Pt4 層膜の飽和磁化 M_s を全膜厚に対する Pt 層厚の割合 $t_{\text{Pt}}\% = t_{\text{Pt}}/(t_{\text{Ni}} + t_{\text{Pt}})$ に対して整理して Fig. 1(a) に示す. Pt 層厚の割合 $t_{\text{Pt}}\%$ が大きくなると, Pt/Ni4 層膜と Ni/Pt4 層膜の M_s はほぼ単調に減少する. 図中の破線は, Ni 層と Pt 層が合金化せずにそれぞれ存在し, Ni はバルクの飽和磁化を保っているとしたものである. $t_{\text{Pt}}\%$ の増加による M_s の減少は図中の破線より激しいので, Ni 層と Pt 層とはかなり混ざって合金化していることが示唆される. Ni と Pt とが層構造をとらずに完全に合金化しているとする, Ni と Pt の密度としてバルク値 8.85 g/cm³ と 21.37 g/cm³ を用いれば, Ni_3Pt 組成に対応する Pt 層厚割合 $t_{\text{Pt}}\%$ は 31.5 % である. $t_{\text{Pt}}\% = 31.5\%$ の Pt/Ni4 層膜の M_s は, Ni_3Pt 単層膜で報告されている値⁹⁾ に近い. しかしながら, Fig. 1(a) からわかるように Pt 層厚割合 $t_{\text{Pt}}\%$ が 38 % (T_c が室温となる 30 at% Pt に対応) 以上でも室温で磁化を保っている, 膜全体が合金化するには至っていないと考えられる.

Fig. 1(b) に膜面垂直方向の保磁力 $H_{c\perp}$ を Pt 層厚の割合 $t_{\text{Pt}}\%$ に対して示す. Pt/Ni4 層膜の $H_{c\perp}$ はすべて数 10 Oe であり磁化容易方向は膜面内であった. Ni/Pt4 層膜では $t_{\text{Pt}}\% \sim 30\%$ において垂直方向の保磁力が顕著に増大し, 大きな $H_{c\perp}$ を示す膜では垂直磁気異方性が誘導されていることがわかった. $t_{\text{Pt}}\% = 29\%$ の Ni/Pt4 層膜の磁化曲線を Fig. 2 に示す. (a) は膜面内での, (b) は膜面垂直方向の磁

Fig. 1 Saturation magnetization M_s (a) and perpendicular coercive force $H_{c\perp}$ (b) as functions of the Pt-layer-thickness ratio t_{Pt}/t .

化曲線である。膜面内では残留磁化が殆ど無いのに対して垂直方向では残留磁化が大きく、 $H_{c\perp}$ は480 Oeであった。磁化容易方向は膜面垂直であることがわかる。面内、面直の磁化曲線の面積の差から磁気異方性エネルギーを評価した結果、垂直磁気異方性の大きさは反磁界エネルギー $2\pi M_s^2$ を越える程度 $\sim 10^6$ erg/cm³と見積もられる。

3.2 膜構造

エキシマレーザ・アブレーションで作製した Ni 単層膜は fcc(111) 配向しており格子定数はバルク値に等しく、磁化容易方向は膜面内であった。Pt 単層膜も fcc(111) 配向しており格子定数はバルク値に等しかった。Pt/Ni4 層膜の X 線回折パターンを Fig. 3 に示す。Pt(111) と Ni(111) のピークが認められ、これらの面間隔は単層膜のものとはほぼ等しいが、それらの間にブロードな強いピークが存在する。このブロードなピークは Ni-Pt 合金によるものと考えられ、Pt 層が厚いほど強度が増して低角側にシフトする。これらの回折ピークから求めた Pt, Ni, Ni-Pt の格子定数を、全膜厚に対する Pt 層厚の割合 t_{Pt}/t に対して Fig.4 に示す。Pt と Ni はバルクの格子定数を保ったまま残っているが、Ni-Pt の格子定数は t_{Pt}/t とともに大きくなる。バルクの格子定数を保っている Pt と Ni はおのおの1層目の Pt、4層目の Ni によるものと考えられる。2層目の Ni と3層目の

Fig. 2 Magnetization curves (a) in the film plane and (b) perpendicular to the film plane in an Ni300Å/Pt120Å/Ni300Å/Pt120Å film.

Pt は混ざって Ni-Pt 合金となり、 t_{Pt}/t とともに Pt 濃度が増えて格子定数が大きくなる。すなわち、Ni 上の Pt は相互拡散しやすいとすれば説明できる。Pt/Ni 4 層膜の磁化容易方向はすべて膜面内であった。

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Pt/Ni 4-layers.

Fig. 4 Lattice constants of Pt (○), Ni (□), and Ni-Pt (△) in Pt/Ni 4-layers as functions of the Pt-layer-thickness ratio $t_{Pt}\%$. The line shown is a guide to the eye.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns in Ni/Pt 4-layers.

Fig. 6 Dependence of the lattice constants of Pt (○) and Ni (□) on the Pt-layer-thickness ratio $t_{Pt}\%$ in Ni/Pt 4-layers.

Ni/Pt4 層膜の X 線回折パターンを Fig. 5 に示す. Pt(111) ピークは Pt 層厚の割合 $t_{Pt}\%$ が小さくなると高角側にシフトして強度が小さくなる. Ni(111) ピークは $t_{Pt}\%$ が大きくなると低角側にシフトし, Ni の格子定数が大きくなる. Ni と Pt の格子定数を $t_{Pt}\%$ に対して Fig. 6 に示す. 図中の破線は Pt/Ni4 層膜における Ni-Pt の格子定数 (Fig. 4 の実線) である. Ni 格子定数の増加は, 1 層目の Ni に 2 層目の Pt が合金化し, 3 層目の Ni に 4 層目の Pt が合金化したためと考えられる. この合金化により Pt 格子定数も減少すると考えられる. 磁化容易方向が膜面垂直となるのは $t_{Pt}\%$ ~ 30 % の Ni/Pt4 層膜であり, Pt の格子定数が ~3.80 Å まで縮み, Ni の格子定数が ~3.65 Å に伸びた場合であった.

3.3 垂直磁気異方性と膜構造

垂直方向保磁力 $H_{c\perp}$ と格子定数との関係を Fig. 7 に示す. Ni/Pt 4 層膜における $H_{c\perp}$ と Pt の格子定数との関係を □ で, Ni の格子定数との関係を ■ で示した. Ni/Pt 4 層膜において垂直方向保磁力が大きくなり垂直方向が磁化容易となるのは, Pt の格子定数が 3.80 Å 付近, Ni の格子定数が 3.65 Å 付近であることがわかる. Pt/Ni 4 層膜における $H_{c\perp}$ と Pt, Ni, Ni-Pt の格子定数との関係は ○ で示したが, Pt/Ni 4 層膜の保磁力はすべて数 10 Oe であった.

Ni-Pt 合金において格子定数が 3.80 Å になる組成は 60 at% Pt 付近であり, 3.65 Å になるのは 25 at% Pt 付近, すなわち Ni_3Pt である¹⁰⁾. エピタキシャル(111) Ni_3Pt 薄膜において, 成長誘導による垂直磁気異方性 (室温において $1.3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) が報告されているので⁹⁾, Ni/Pt 4 層膜における垂直磁気異方性は Ni_3Pt により生じていると考えられる.

Fig. 7 Relation between the perpendicular coercive force $H_{c\perp}$ and lattice constants of Ni, Pt, and Ni-Pt.
□ : Pt, ■ : Ni in Ni/Pt 4-layers.
○ : Pt, Ni, and Ni-Pt in Pt/Ni 4-layers.

Ni と Pt の膜厚方向分布を XPS で評価した結果、合金化の進んでいることは判明しているが、詳細な検討は今後の研究課題である。NiO 等の酸化物の存在は X 線回折からも確認されていないが、垂直磁気異方性と膜構造との関係をより明らかにする必要がある。

4. まとめ

エキシマレーザー・アブレーションで 200 °C のガラス基板に作製した Pt/Ni/Pt/Ni₄ 層膜の磁化容易方向は膜面内であり、2 層目の Ni と 3 層目の Pt は混ざって Ni-Pt 合金になっていると考えられる。積層順が逆の Ni/Pt/Ni/Pt₄ 層膜においては 1 層目の Ni に 2 層目の Pt が合金化し、3 層目の Ni に 4 層目の Pt が合金化すると考えられる。膜厚に対する Pt 層厚の割合が 30 % 付近の Ni/Pt/Ni/Pt₄ 層膜では Ni₃Pt を生じて垂直磁気異方性が誘導され、膜面垂直方向が磁化容易になって大きな垂直方向保磁力を示す。

References

- 1) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism*, p.414 (Nostrand Co., Princeton, 1978).
- 2) R. Krishnan, H. Lassri, S. Prasad, M. Porte, and M. Tessier: *J. Appl. Phys.* **73**, 6433 (1993).
- 3) F. Wilhelm, P. Pouloupoulos, G. Ceballos, H. Wende, and K. Baberschke, P. Srivastava, D. Benea, H. Ebert, M. Angelakeris, N. K. Flevaris, D. Niarchos, A. Rogalev, and N. B. Brookes: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 413 (2000).
- 4) Young-Soek Kim, Sung-Chul Shin: *Phys. Rev. B* **59**, R6597 (1999).
- 5) W. Staiger, A. Michel, V. Pierron-Bohnes, N. Hermann, and M. C. Cadeville: *J. Mater. Res.*, **12**, 161 (1997).
- 6) P. Pouloupoulos, F. Wilhelm, H. Wende, G. Ceballos, K. Baberschke, D. Benea, H. Ebert, M. Angelakeris, N. K. Flevaris, A. Rogalev, and N. Brookes: *J. Appl. Phys.*, **89**, 3874 (2001).
- 7) P. R. Willmott: *Prog. Surf. Sci.* **76**, 163 (2004).
- 8) K. Tagashira, A. Sakaue, S. Tomoeda, H. Ohtao, and M. Ohkoshi: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23**, 1253 (1999).
- 9) D. Vasumathi, A. L. Shapiro, B. B. Maranville, F. Hellman: *J. Magn. Mater.*, **223**, 221 (2001).
- 10) U. Kumar, K. G. Padmalenkha, P. K. Mukhopadhyay, D. Paudyal, and A. Mookerjee: *J. Magn. Mater.*, **292**, 234 (2005).

2006 年 10 月 9 日受理, 2006 年 12 月 7 日再受理, 2007 年 1 月 23 日採録