電析による Pt/Co 多層膜の作製

柏原 智*, 常光 幸美*, 林 安徳*

Preparation of Pt/Co Multilayers by Electrodeposition

Satoshi KASHIWABARA*, Yukimi JYOKO* and Yasunori HAYASHI*

Key Words : Electrodeposition, Pt/Co Multilayer, TEM

1. 緒 言

異種金属を原子層オーダーで人工的に積層する金属人工格子・多層膜は、その新しい物性および特有の構造に対する興味から多くの研究がなされている。特に垂直磁化膜や巨大磁気抵抗効果に関する論文は数多く報告されている¹⁾。従来多層膜の作製は MBE やマグネトロンスパッタなどの物理的气相法によるものが多いが²⁾、電析による多層膜作製も様々な方法で試みられている^{3)~5)}。作製される多層膜の結晶構造、界面における整合性が物性と強く関連していることを考えると、新しい多層膜の作製法の探索は意味の深いことであると言える。本研究では、以上のことを踏まえ、強い垂直磁気異方性を示すことで知られている Pt/Co 多層膜を電析により作製し、膜構造の解析と磁気特性の測定を行った。その結果について報告する。

2. 実験方法

多層膜は以下のような方法で作製した。セルを支持電解質のみを含む溶液 (0.05mol/L H_2SO_4) で満たし、基板となる作用電極を一定電位 -1.8V (vs. Ag/AgCl) で保持し、そこに Co および Pt イオンを含む溶液 ($1 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ CoSO_4 , $1 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ H_2PtCl_6 をそれぞれ含む 0.05mol/L H_2SO_4) を滴下すると、金属イオンは拡散、電位勾配による移動で基板表面に到達し、還元により金属として析出する。滴下するイオンを交互に変えることにより多層膜を作製する方法である。作用電極 (積層基板) には $10 \times 10\text{mm}$ のグラッシカーボンを用いた。作製した多層膜は、X線回折 (測定条件: $\text{CoK}\alpha$, グラファイトモノクロメータ, 40kV , 80mA , 2θ 走査速度 $0.25^\circ/\text{min}$, 時定数 5s) により構造を解析するとともに超格子の周期を決定した。また、積層構造の確認のため、透過電子顕微鏡 (TEM) による試料断面方向からの組織観察を行った。断面試料はエメリー紙

で 0.15mm 程度まで研磨した後、ディンプレーおよびイオンミリングを用い作製した。磁気特性は、振動試料型磁力計 (VSM) を用い、試料の垂直および面内に外部磁場をかけた際のヒステリシスループを測定することにより評価した。

3. 結果および考察

電極を支持電解質のみを含む溶液 (0.05mol/L H_2SO_4) 中で、カソード電位 -1.8V (vs. Ag/AgCl) で保持すると、水素の還元によるカソード電流が流れる。そこに金属イオンを含む溶液を滴下すると、この水素の還元電流をバックグラウンドとして、金属イオンの還元に起因したカソード電流が重畳して観察された。得られた電流-時間曲線を図 1 に示す。このカソード電流をモニターしながら積層を行った。また、この電流の電気量より Co, Pt 各層の積層周期は $[\text{Co} (1\text{nm})/\text{Pt} (3\text{nm})]$ と見積もられた。低角域における X線回折プロファイルでは超格子の周期に起因する回折ピークが $2\theta = 2.4^\circ$ 付近に見られた。このピーク位置から積層周期を計算すると 4.2nm となり、電気量からの見積もりと良い一致を示した。

図 2 はこの試料から得られた断面 TEM 像である。この像から積層構造による縞模様が観察された。白黒のコントラストは各々 Co, Pt に対応している。この TEM

Fig. 1 Time-Current curve during electrodeposition.

*九州大学 工学部 (〒812 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1)
Fac. of Eng., Kyushu Univ. (10-1, Hakozaki 6-chome,
Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812)

Fig. 2 Cross-section TEM image of electrodeposited multilayer.

像より得られる積層周期は4～5 nmで、X線回折プロフィールから見積もられる積層周期に近い値である。しかし、物理的気相法で得られている多層膜とは異なり⁶⁾、積層周期の不均一さ、積層構造の乱れが場所により見られる。電子回折パターンから、この多層膜はfcc構造をとり、[111]優先配向していることがわかる。また、界面において合金相が形成されている可能性も強く、更に詳細な検討が必要であると考えている。

図3(a)と図3(b)に、この多層膜より得られたヒステリシスループおよび同一条件にて電析で作製したCo単層膜のヒステリシスループを示す。図中に示す実線および破線は、それぞれ試料の垂直および面内に外部磁場を印加した際に得られたヒステリシスループである。多層膜試料では(図3(a))、面内および垂直方向の保磁力は、それぞれ $H_c(\parallel) = 210\text{Oe}$ 、 $H_c(\perp) = 200\text{Oe}$ であり、物理的気相法のものに比べ²⁾小さな値となっている。しかし、同一条件にて電析で作製したCo単層膜のヒステリシスループ(図3(b))に比べ垂直方向の磁化は大きくなっており、多層化の効果が現れていると言える。物理的気相法により作製される多層膜では、Co層の厚さが0.8nm以下でなければ有効磁気異方性定数 K_{eff} は正の値を取らないという報告がされている⁷⁾。今回作製した多層膜はCo層の厚さが～1 nmであり、垂直磁気異方性を示さない原因の1つと考えられる。また断面TEM像に見られるように、磁性層であるCo層が、非磁性層であるPtにより完全に分断されていないことも大きく磁気特性に関与していると思われる。

Fig. 3 Magnetization curves taken with the applied field perpendicular (—) and parallel (---) to the plane of (a) electrodeposited multilayer and (b) Co film.

4. 結 言

電析により、Pt/Co多層膜の作製を試みた。TEMによる断面観察および、低角域におけるX線回折プロフィールより、Pt/Co多層構造が得られることが明らかとなった。しかし、その積層構造は従来物理的気相法で作製されているものとは異なる。またその磁気特性は、Co単層膜試料との比較により、積層の効果が確認された。今回作製した多層膜の積層周期は数nmという非常に薄いものであり、電析によっても原子層オーダーの多層膜作製は十分な可能性があると考えられる。

(Received March 7, 1995 ; Accepted April 24, 1995)

文 献

- 1) 例えば、網島 滋 ; 日本金属学会報, 31, 806 (1992)
新庄輝也 ; 日本金属学会報, 31, 796 (1992)
- 2) P. F. Garcia ; *J. Appl. Phys.*, 63, 5066 (1988)
- 3) 常光幸美, 柏原 智, 林 安徳 ; 表面技術, 44, 1128 (1993)
- 4) D. S. Lashmore and R. Thomson ; *J. Mater. Res.*, 7, 2379 (1992)
- 5) 渡辺 徹 ; 表面技術, 45, 1244 (1994)
- 6) S. J. Greaves, A. K. Petford-Long, Y. -H. Kim, R. J. Pollard and J. P. Jakubovics ; *J. Magn. Magn. Mater.*, 113, 63 (1992)
- 7) C. J. Lin, G. L. Gorman, C. H. Lee, R. F. C. Farrow, E. E. Marinero, H. V. Do, H. Notary and C. J. Chin ; *J. Magn. Magn. Mater.*, 93, 194 (1991)