

酸化物単結晶基板を用いた CoCrPt 垂直単結晶薄膜の作製

Preparation of C-axis-oriented CoCrPt Single-crystal Thin Films on Oxide Single-crystal Substrates

寺山公太, 佐藤勝昭, 平山義幸*, 稲葉信幸**, 二本正昭*

東京農工大学 工学部, 東京都小金井市中町 2-24-16(〒184-8588)

*(株)日立製作所 中央研究所, 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280(〒185-8601)

**日立マクセル(株) 開発本部, 茨城県筑波郡谷和原村絹の台 6-20-1(〒300-2496)

K. Terayama, K. Sato, Y. Hirayama,* N. Inaba,** and M. Futamoto*

Faculty of Technology, Tokyo Univ. of Agri. & Tech., 2-24-16 naka-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588

*Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., 1-280 Higashi-koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo 185-8601

**Development and Technology Dev., Hitachi Maxell Ltd., 6-20-1 Kinunodai, Yawara-mura, Tsukuba-gun, Ibaraki 300-2496

(2000年10月6日受理、2000年12月6日採録)

CoCrPt single-crystal thin films were prepared on single-crystal substrates of Al_2O_3 , LaAlO_3 , and SrTiO_3 . A good single-crystal of c-axis-oriented $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}$ thin film was obtained on an $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrate when $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}$ film was deposited via a non-magnetic $\text{CoCr}_{25}\text{Ru}_{25}$ under layer. Structural analyses were carried out by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The epitaxial relationships between the magnetic layer and the substrate were determined for various oxide substrates. Results demonstrate that the substrate and the non-magnetic under layer play important roles for growth of a CoCrPt single-crystal thin film with good crystallographic quality.

Key words: oxide single-crystal substrate, Co-alloy film, epitaxial growth, single-crystal thin film

1. はじめに

高密度磁気記録媒体の設計には、媒体の結晶磁気異方性エネルギーなどの基本磁気物性を知ることが重要である。エピタキシャル成長技術により作製された一様な組成を持つ単結晶薄膜は基本磁気物性を正確に測定するために有用であり、面内に磁化容易軸を持つ Co 合金系単結晶薄膜が作製され、結晶磁気異方性エネルギーやガンピングコンスタントなどが決定されている¹⁾²⁾。また、磁化容易軸の c 軸を膜面に対して垂直方向に配向させた Co 合金系単結晶薄膜（以下、垂直単結晶薄膜）の作製が $\text{Si}(111)$ 基板や雲母基板を用いて試みられており、基板や下地の種類が単結晶薄膜の結晶性に影響を与えることが報告されている³⁾⁴⁾。本研究では良好な結晶性を持つ垂直単結晶薄膜を作製するため、格子定数の異なる各種酸化物単結晶基板を用いて CoCrPt 垂直単結晶薄膜の作製を試みた。

2. 実験方法

$\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}$ 垂直単結晶薄膜の作製には、酸化物単結晶基板 [$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{LaAlO}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(111)$, $\text{MgO}(111)$] を用いた。基板はエピタキシャル成長に重要な $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}$ 薄膜との格子整合性を考慮し選定した。下地層は磁性膜の c 軸

配向性向上のために広く用いられている $\text{Ti}(\text{TiCr}_{10})$ や、 $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}$ との格子整合性に優れる非磁性 Co 合金 (CoCr_{40} , $\text{CoCr}_{25}\text{Ru}_{25}$) を用いた。成膜は DC マグネトロンスパッタ装置により、到達真空度 5×10^{-8} Torr 以下、Ar ガス圧 3 mTorr、基板温度は 200~290 °C で行なった。薄膜試料の構造は X 線回折法により評価した。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) により膜平面および断面の TEM 像観察を行ない、同時に本装置に付属したエネルギー分散 X 線分光検出器 (EDX) により空間分解能 2 nm で微細組成分析を行なった。磁気特性は試料振動型磁束計 (VSM) により評価した。

3. 実験結果

単結晶基板上的エピタキシャル成長における配向制御下地層の効果を調べるため、下地層の構成を変えた試料を $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に形成した。CoCr₁₉Pt₁₀ 磁性層の膜厚は 25 nm、下地層の膜厚は 50 nm、成膜時の基板温度は 260 °C とした。Fig. 1 にそれぞれ (a) 下地層なし、(b) $\text{CoCr}_{25}\text{Ru}_{25}$ 下地、(c) Ti 下地、とした試料の X 線回折スペクトル、および Co 合金系(0002)のロッキングカーブより得られた $\Delta\theta_{50}$ の値を示す。全ての試料について基板の $\text{Al}_2\text{O}_3(0006)$ 回折ピークと Co 合金系(0002)回折ピークが観察され、 $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}$ 薄膜は c 軸が膜面に垂直に配向していることがわかる。下地層の $\text{CoCr}_{25}\text{Ru}_{25}$ と磁性層の $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}$ は格子定数が非常に近く ($\text{CoCrRu} : d_{(0002)} = 0.207$ nm, $\text{CoCrPt} : d_{(0002)} = 0.205$ nm), 回折ピークもほぼ重なっている。 $\text{CoCr}_{25}\text{Ru}_{25}$ 下地層の導入により Co 合金系(0002)回折ピークの強度が増大するとともに、 $\Delta\theta_{50}$ 値が減少した。また、Ti 下地層を用いた試料よりも、 $\text{CoCr}_{25}\text{Ru}_{25}$ 下地層を用いた場合の方が、小さい $\Delta\theta_{50}$ 値が得られた。この結果、結晶性に優れた CoCrPt 薄膜を得るためには Ti 下地よりも $\text{CoCr}_{25}\text{Ru}_{25}$ 下地の方が望ましいことが明らかになった。

次に単結晶基板のエピタキシャル成長に及ぼす影響を調べるため、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, $\text{LaAlO}_3(0001)$, $\text{SrTiO}_3(111)$, $\text{MgO}(111)$ の酸化物単結晶基板上に $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}$ 薄膜試料を形成した。 LaAlO_3 は菱面体構造であるが、本研究では簡略のため六方晶構造とした指数付けで記述する⁵⁾⁶⁾。膜構成は、

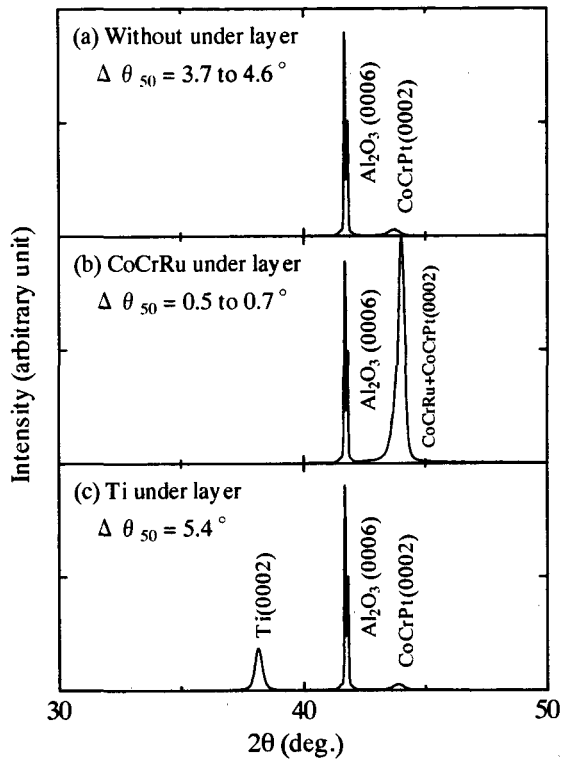


Fig. 1 X-ray diffraction spectra of CoCrPt thin films grown on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ substrates: (a) without under layer, (b) with CoCrRu under layer, (c) with Ti under layer.

$\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上で最も高いCo合金系(0002)回折ピーク強度が得られ、かつ最も小さい $\Delta \theta_{50}$ 値が得られた $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}/\text{CoCr}_{25}\text{Ru}_{25}/\text{sub.}$ とし、基板温度は 260°C とした。Fig. 2に各酸化物単結晶基板およびガラス基板上に形成した薄膜試料のX線回折スペクトル、およびCo合金系(0002)のロッキングカーブより得られた $\Delta \theta_{50}$ 値を示す。

各試料とも、基板からの回折ピークとCo合金系(0002)回折ピークのみが観察された。特に $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板試料では、他の基板に比べてCo合金系(0002)回折ピーク強度が約30倍に増大した。これは $\text{CoCr}_{25}\text{Ru}_{25}$ 下地層の回折強度への寄与を考慮しても明らかな増大である。また、 $\Delta \theta_{50}$ の値はglass, $\text{MgO}(111)$, $\text{SrTiO}_3(111)$, $\text{LaAlO}_3(0001)$, $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板の順で減少した。この関係は、 $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}$ の格子定数 a と単結晶基板の格子定数 a (または $\sqrt{2}a$)とのミスマッチの減少傾向とほぼ対応している。しかし $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板試料の場合、マッチングが一番良いはずの $\text{LaAlO}_3(0001)$ 基板試料よりもさらに小さい $\Delta \theta_{50}$ 値が得られた。

これらの試料についてCoCrPt層の膜面内の結晶方位と単結晶基板の方位関係を調べるために、X線極点図形の測定を行なった。Fig. 3に(a) $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, (b) $\text{LaAlO}_3(0001)$, (c) $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上に形成した $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}$ 薄膜試料のX線極点図形を示す。 $\text{LaAlO}_3(0001)$ 基板と $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板では、

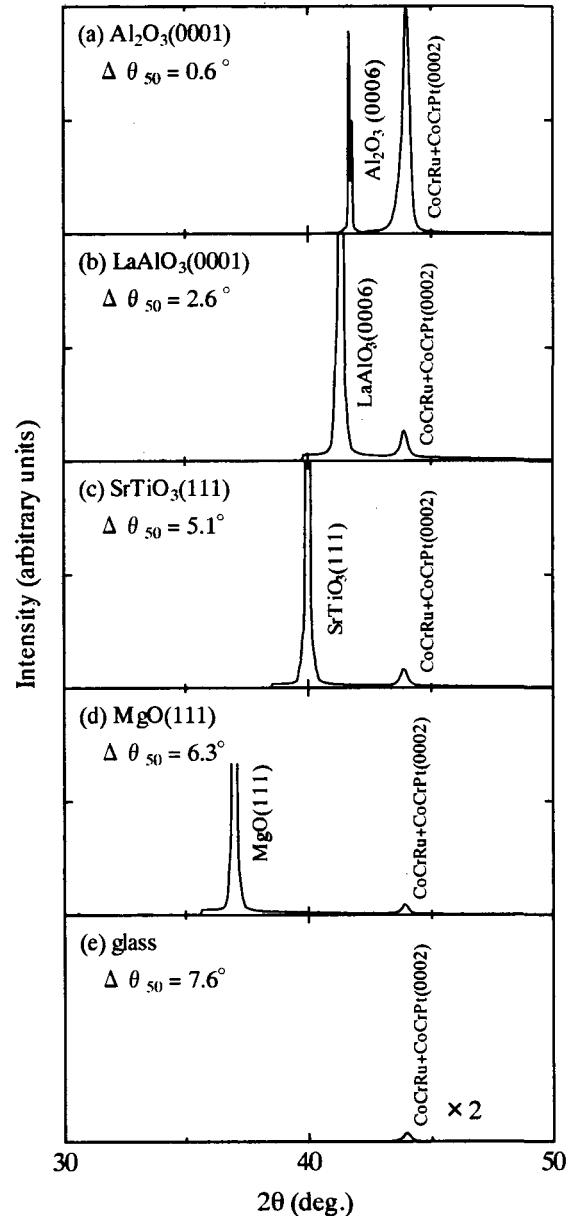


Fig. 2 X-ray diffraction spectra of CoCrPt thin films grown on (a) $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, (b) $\text{LaAlO}_3(0001)$, (c) $\text{SrTiO}_3(111)$, (d) $\text{MgO}(111)$, and (e) glass substrates.

それぞれ $\text{LaAlO}_3(0001)$ 基板の(01.2)面、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板の(100)面の回折スポットと、Co合金薄膜の(10.1)面の回折スポットの方位が一致する関係を保って、エピタキシャル成長していることが確認された。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板では、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板の(01.2)面の回折スポットから 30° 回転した方位にCo合金薄膜の(10.1)面の回折スポットがあり、 $\text{CoCr}_{19}\text{Pt}_{10}/\text{CoCr}_{25}\text{Ru}_{25}$ 薄膜は膜面内で a 軸が基板に対して 30° 回転して $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上にエピタキシャル成長し、単結晶膜となっていることが明らかになった。X線極点図形の測定結果より、それぞれの基板とCoCrPt単結晶薄膜の膜面内での結晶方位関係は以下の通りであることがわかった。

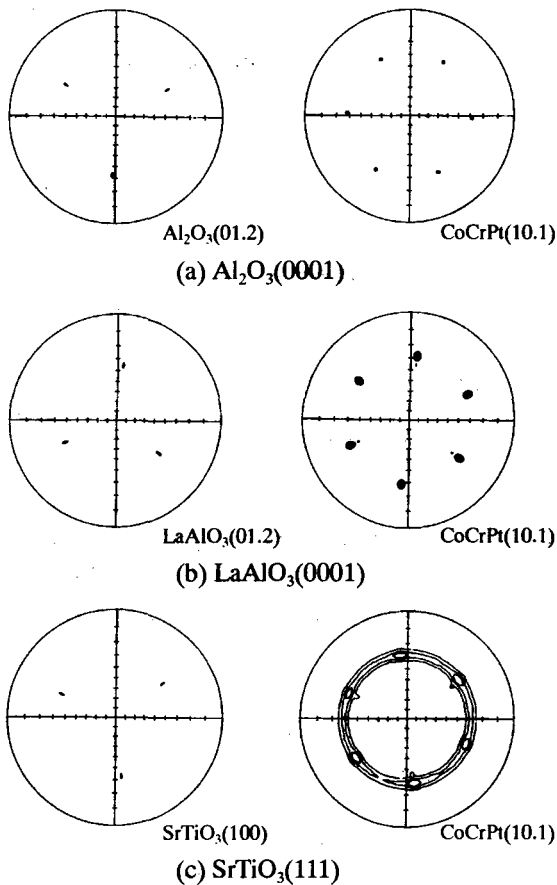


Fig. 3 X-ray pole figures of CoCrPt single-crystal thin films grown on oxide single-crystal substrates.

- (a) Al₂O₃ 基板
CoCrPt(0001)[21.0]//Al₂O₃(0001)[10.0]
- (b) LaAlO₃ 基板
CoCrPt(0001)[10.0]//LaAlO₃(0001)[10.0]
- (c) SrTiO₃ 基板
CoCrPt(0001)[10.0]//SrTiO₃(111)[1-10]

Al₂O₃(0001)基板上では六方最密(hcp)構造を持つ Ti が、Al₂O₃(0001)基板の a 軸に対して hcp-Ti 膜の a 軸が 30° 回転してエピタキシャル成長することが報告されている⁷⁾。同様に hcp 構造を持つ CoCrPt/CoCrRu 単結晶薄膜の場合も、hcp-Ti 膜と同様の方位関係でエピタキシャル成長することが確認された。

また、これらの単結晶薄膜は結晶構造や格子定数の異なるヘテロエピタキシャル膜であるので、格子のミスフィットによる歪みや格子欠陥があると思われる。X 線極点図形で観察された Co 合金薄膜の(10.1)面の回折スポットの広がり、Co 合金系(0002)の $\Delta\theta_{50}$ 値の結果とほぼ一致している。Al₂O₃(0001)基板を用いた場合は回折点が非常にシャープであるが、SrTiO₃(111)基板上に形成した膜では裾の広がりが見受けられ、エピタキシャル成長が若干劣化していると推定される。一方で、MgO(111)基板上に作製した

CoCr₁₉Pt₁₀ 薄膜は多結晶となった。

Fig. 4 に CoCr₁₉Pt₁₀/CoCr₂₅Ru₂₅/Al₂O₃(0001) 試料の CoCr₁₉Pt₁₀ 膜の平面 TEM 像と電子線回折図形を、Fig. 5 に断面 TEM 像を示す。Fig. 4 に示される様に hcp(0001)面の原子配列に対応した格子像が観察され、電子線回折図形は hcp 構造の[0001]から観察した回折図形と一致した。一方、fcc 構造に起因した回折図形は認められず、CoCrPt 薄膜は単一の hcp 構造から成っていることが確認された。電子顕

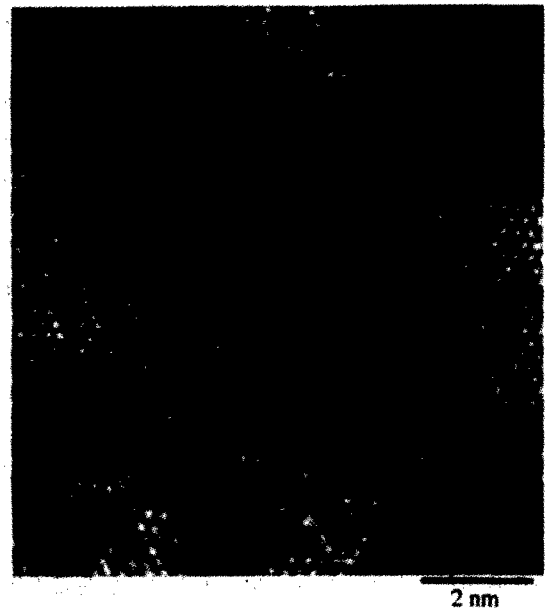


Fig. 4 Plan-view high-resolution lattice image of CoCrPt single-crystal magnetic layer.

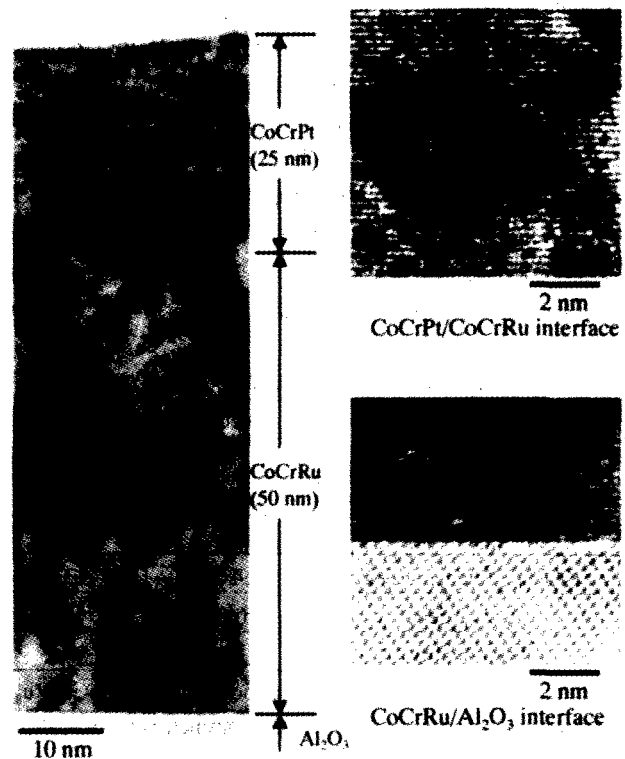


Fig. 5 Cross-sectional TEM micrograph of CoCrPt/CoCrRu thin film grown on Al₂O₃(0001) substrate.

微鏡観察の結果、微細構造レベルで良好な CoCrPt 単結晶薄膜が形成されていることが分かった。Fig. 5 の断面 TEM 像から、界面において格子像レベルで良好な結晶性を持ち、かつ急峻な界面が形成されていることが分かる。

CoCr₁₉Pt₁₀/CoCr₂₅Ru₂₅/Al₂O₃(0001)試料の微細組成分析を電子顕微鏡に付属した EDX で行った結果、膜面内において元素の平均組成からのゆらぎは Co および Cr については ±4%, Pt については ±1.5% であった。Pt はほぼ様な組成となっているが、Co および Cr については若干の組成偏析が認められた。また断面方向の組成分析では、Co と Cr に関して、平面観察と同程度の組成ゆらぎが認められた。界面付近の Pt と Ru の拡散は、組成分析の分解能 (2 nm) を考慮すると 4 nm 以下であり、組成的に急峻な界面が形成されていることが確認された。

この CoCr₁₉Pt₁₀/CoCr₂₅Ru₂₅/Al₂O₃(0001)単結晶薄膜試料について、VSM により磁気特性を測定した。Fig. 6 にその結果を示す。非磁性 CoCr₂₅Ru₂₅層の膜厚は 50 nm, CoCr₁₉Pt₁₀磁性層の膜厚は 6 nm である。6 nm 厚の極薄膜においても磁化容易軸を垂直方向に持つ薄膜が得られている。これは非磁性 CoCr₂₅Ru₂₅膜界面直上から、c 軸を膜面に垂直に持つ良好な単結晶薄膜が得られていることの反映と考えられ、断面 TEM 像で観察された結果と対応するものである。

4. まとめ

酸化物単結晶基板に CoCrPt 垂直単結晶薄膜の作製を試み、良好なエピタキシャル単結晶薄膜を得るための条件について検討した。各酸化物単結晶基板に形成した CoCr₁₉Pt₁₀薄膜試料について、得られた結果を Table 1 にまとめて示す。Al₂O₃(0001)基板に非磁性 CoCr₂₅Ru₂₅下地層を導入することで、エピタキシャル成長により $\Delta\theta_{50}$ 値の小さい CoCr₁₉Pt₁₀垂直単結晶薄膜が得られた。X 線極点図測定の結果、結晶方位関係は CoCrPt(0001)[21.0]//Al₂O₃(0001)[10.0]であり、膜面内方向にも結晶方位が揃っていることを確認した。TEM による格子像観察および電子線回折像で、ミクロレベルで良好な単結晶薄膜が得られていることを確認した。これらの CoCrPt

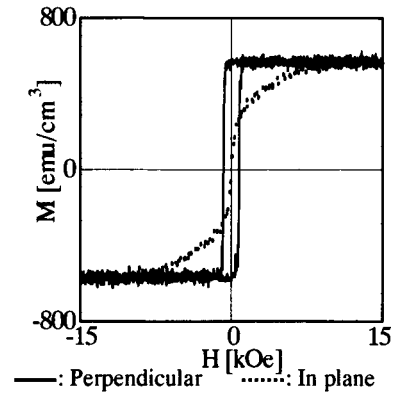


Fig. 6 M-H loops of single crystalline CoCrPt thin film.

垂直単結晶薄膜は基本磁気物性を測定するのに有効であり、今後は温度依存性、組成依存性等を含めて飽和磁化、一軸磁気異方性定数などを測定していく予定である。

謝辞

本研究の一部は NEDO/ASET プロジェクトの一環として行なわれた。

文献

- 1) A. Nakamura and M. Futamoto, Jpn. J. Appl. Phys., **32** L1410 (1993).
- 2) N. Inaba, Y. Uesaka, and M. Futamoto, IEEE Trans. Magn., **36** 54 (2000).
- 3) K. M. Krishnan, Y. Honda, Y. Hirayama, and M. Futamoto, Appl. Phys. Lett., **64** 1499 (1994).
- 4) H. Gong, M. Rao, D. E. Laughlin, and D. N. Lambeth, J. Appl. Phys., **85** 4699 (1999).
- 5) ASTM card 9-72.
- 6) S. Geller and V. B. Bala, Acta. Cryst., **9** 1019 (1956).
- 7) T. Suzuki, S. Hishita, K. Oyoshi, and R. Souda, Surf. Sci., **437** 289 (1999).

Table 1 Summary of epitaxial growth of CoCr₁₉Pt₁₀ thin films on various substrates.

Substrate material	Al ₂ O ₃	LaAlO ₃	SrTiO ₃	MgO	Glass
Orientation	(0001)	(0001)	(111)	(111)	—
Lattice parameter (nm)	0.475	0.537	$\sqrt{2} a = 0.552$	$\sqrt{2} a = 0.595$	—
Mismatch (%) †	-6.7*	-4.7	-7.2	-13.9	—
(0002) _{Co} Intensity (cps)	99200	13200	8300	4600	1900
$\Delta\theta_{50}$ (deg)	0.6	2.6	5.1	6.3	7.6
Film quality	◎	○	△	×	×

Sample structure : CoCr₁₉Pt₁₀(25 nm)/non-magnetic CoCr₂₅Ru₂₅(50 nm)/substrate

† Mismatch is estimated for the lattice parameter of CoCr₁₉Pt₁₀. (2a=0.512 nm)

* This value is estimated by taking into account of the film growth relationship : CoCrPt(0001)[21.0]//Al₂O₃(0001)[10.0].