Pd/Co 多層膜の構造と磁気特性への下地膜の影響

Structure and Magnetic Properties of Pd/Co Multilayered Films with Various Buffer Layers

長谷川雅俊・綱島 滋・中村公夫・内山 晋

名古屋大学工学部, 名古屋市千種区不老町 (〒464-01)

M. Hasegawa, S. Tsunashima, K. Nakamura and S. Uchiyama

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

Pd/Co multilayered films were prepared by rf sputtering method with a buffer layer of Pt, Pd, Cu or SiAlON in between the multilayers and the glass substrates. The buffer layers were found to have effects on the structure as well as on the perpendicular magnetic anisotropy and coercive force of the multilayers. Pt buffer layers improve the layer structure and $\langle 111 \rangle$ orientation and increase the anisotropy, while SiAlON and Cu do not improve the layer structure but increase the coercivity.

Key words: Pd/Co, multilayered film, perpendicular magnetic anisotropy, coercive force

1. はじめに

Pd/Co や Pt/Co などの貴金属/コバルト多層膜は、大きな垂直磁気異方性をもち、また短波長で大きな磁気光学効果を示すため、将来の短波長レーザーを用いた高密度光磁気記録材料として期待されている^{1)~3)}。これらの多層膜の垂直磁気異方性の起源は非常に興味深いが、界面での結晶の対称性の消失に伴う界面異方性その原因とされている^{4)~6)}。我々はこれまで、Pd/Co 多層膜においては、層界面に生じる磁気ひずみ定数の大きい合金と格子定数の大きい Pd との格子不整合に伴うひずみ誘導異方性の寄与が大きいことを指摘してきた^{7), 8)}。

今回は、さらに垂直磁気異方性の起源を追求するとともに、磁気異方性や保磁力の増大をはかる目的で、Pd/Co 多層膜と基板との間に格子定数の異なる fcc 金属の下地膜を設け、Pd/Co 多層膜の構造や磁気特性への影響を調べた。また、光磁気記録材料への応用を考え、透明な誘電体の下地膜についても調べた。その結果、構造の変化とともに、異方性や保磁力に顕著な変化がみられたので報告する。

2. 実験方法

Pd/Co 多層膜は、rf 2 極スパッタ法により、Pd と Co のターゲット上で基板を回転させて作製した。Ar ガス

圧は 30 mTorr, rf 電力は 50~70W とした。基板にはガラスを用い、膜の堆積前に rf 電力 100 W で 5 分間、逆スパッタエッチングをした。試料は、基板の上に各種下地膜を 0~1000 Å 程度つけた後、真空を破らずに多層膜を 650 Å つけた。下地膜には、Pd, Cu, Pt および誘電体の SiAlON (サイアロン) を用いた。サイアロンは、 $\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.5}$ ターゲットを用いて作製した。組成および構造は、それぞれ EPMA および Cu-K_α を用いた X 線回折によって調べた。磁気特性の測定には、VSM とトルク磁力計を用いた。保磁力は、カーヒステリシスループから読み取った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に、各種の下地膜上に作製した Pd/Co 多層膜の磁化曲線の例を示す。実線は垂直方向の、点線は面内方向の磁化曲線である。(a) は基板に直接多層膜をつけたもの、(b) は下地膜に格子定数の大きな Pt ($d_{111} = 2.273$) をつけたもの、(c) は下地膜に格子定数が多層膜とほぼ同じである Pd ($d_{111} = 2.242$) をつけたもの、(d) は下地膜に格子定数の小さな Cu ($d_{111} = 2.083$) をつけたものである。(a) では保磁力が 1.2 kOe 程度であるが、(b) では 2.7 kOe, (c) では 4.9 kOe, (d) では 3.6 kOe に増大している。

Fig. 2 に、実効的な垂直磁気異方性定数 K_{eff} と保磁力 H_c の下地膜厚依存性を示す。 K_{eff} はトルク曲線の振幅から読み取った値で、反磁界エネルギーを含んでおり、多層膜全体の体積当たりで評価してある。

保磁力は、どの下地膜の場合も、下地が厚くなるほど増加している。一方異方性は、下地膜が Pt の場合は増加、Pd の場合はやや減少し、Cu, SiAlON の場合は減少する傾向がある。

Fig. 3~5 には、Pt, Pd および Cu を下地膜とした多層膜の X 線回折パターンを示す。(a) は fcc (111) のピーク付近、(b) は多層膜の (111) ピークのロッキングカーブ、(c) は 1 次の小角散乱ピーク付近である。当初、下地

Fig. 1 Hysteresis loops of Pd/Co multilayered films deposited on (a) glass substrate directly, and (b) Pt, (c) Pd, and (d) Cu buffer layers.

Fig. 2 Effective perpendicular magnetic anisotropy K_{eff} and coercive force H_c of Pd/Co multilayers as a function of buffer layer thickness.

膜をつけることにより多層膜にひずみが入るのではないかと考えていたが、多層膜の(111)面間隔が変化しているようすは見られなかった。一方、多層膜による回折強度、配向性、小角散乱強度は、下地処理によって大きな変化が見られる。Pt下地膜が90, 250Åのときに、 $2\theta = 4^\circ$ 付近にピークが見られるのは、下地膜の干渉の高次ピークと思われる。また、各下地膜(厚さ約1000Å)の(111)ピークを見ると、Ptのピークは非常に高く、Pd, Cuの順に低くなっている。

Fig. 6に、(a)多層膜の(111)ピークの強度、(b)多層膜(111)ピークのロッギングカーブの半値幅、および(c)小角散乱の第1ピークの強度の下地膜厚依存性を示す。これらの図から、下地膜にPtをつけた場合、下地が厚くなるにつれ(111)ピーク強度が高くなり、ロッギングカーブが鋭くなるとともに、小角散乱のピークもはっきりしてくるのが分かる。下地膜にPdをつけた場合はあまり変化が現れず、CuやSiAlONをつけた場合は、Pt

Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of Pd/Co multilayered films with Pt buffer layer, whose thickness is shown as a parameter.

とは逆の傾向となっている。

下地膜の効果は、下地の結晶性が上の多層膜の構造に影響を与えるためと考えられる。先にFig. 3~5で示したように、Pt下地の(111)回折線はPdやCuよりも強度が高くシャープになっており、PtのX線散乱因子が大きいことを考えても、他より(111)配向性のよい下地が形成されているものと推定される。このような下地膜の差は、Fig. 6(b)に示されたPd/Co多層膜の配向性に受け継がれているものと考えられる。これと類似した下地膜の効果は、Au/Co多層膜においても報告されている。⁹⁾

SiAlON下地の場合、下地からの回折ピークは観測されなかったため、アモルファスの下地が形成されているものと考えられる。ガラスもアモルファスであるにもかかわらず、SiAlON下地を設けると多層膜の配向性が悪くなるのは、下地の表面状態に差があるためではないかと思われるが、今後検討を要する問題である。

Fig. 6に示したX線回折の結果をFig. 2の異方性の変化と比較すると、小角散乱強度が高くなるほど、また、配向性が良くなり、(111)ピーク強度が強くなるほど異方性が大きくなる傾向が見られる。これらの結果は、界面の状態や配向性が異方性に強く結び付いていることを示しているが、ここでは後者について考察する。

Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of Pd/Co multilayered film with Pd buffer layer, whose thickness is shown as a parameter.

Fig. 5 X-Ray diffraction patterns of Pd/Co multilayered films with Cu buffer layer, whose thickness is shown as a parameter.

Fig. 6 Buffer layer thickness dependences of (a) fcc (111) peak intensity, (b) half width of rocking curves of fcc (111) peak, and (c) the 1st peak intensity of small angle scattering for Pd/Co multilayers.

Pd/Co 多層膜では、界面の結晶方位によって異方性のようなすが異なり、(111)界面ではCoが3原子層程度まで垂直磁化になるのに対して、(001)界面の場合は1原子層の場合にのみ垂直磁化となることが報告されている¹⁰⁾。したがって界面の配向性も異方性の大きさを決める重要な因子と考えられる。

格子のミスフィットに伴うひずみ誘導異方性を考える場合も配向性が重要となる。PdCo合金は、Co 30 at.%付近で λ_{111} が約 -2×10^{-4} という負の大きな値をとる¹¹⁾。〈111〉配向した合金層に、膜面方向に平面応力 σ が加えられれば、

$$K_{ue} = -\frac{3}{2} \lambda_{111} \sigma \quad (1)$$

の垂直磁気異方性が生じる。Pd/Co多層膜においては、CoあるいはPdCo合金とPdとの間には数%程度の格子のミスフィット($\sigma \sim 10^{10} \sim 10^{11}$ dyn/cm²に相当)があり(1)式から $10^6 \sim 10^7$ erg/cc程度の垂直磁気異方性が見積られる。

もし結晶がランダム配向であれば、(1)式の λ_{111} は、

$$\bar{\lambda} = \frac{2}{5} \lambda_{100} + \frac{3}{5} \lambda_{111} \quad (2)$$

に置き換えられるが、PdCo合金の λ_{100} はCoが多い組成では λ_{111} と逆符号になり、¹¹⁾ $\bar{\lambda}$ は小さくなる。したがってCuやSiAlON下地の場合は、配向性低下とともにひずみ誘導異方性が小さくなったとも解釈される。この点についてはさらに詳細な検討が必要であろう。

保磁力は、Fig. 2に示したようにSiAlONを含むほとんどの場合、下地膜厚の増加とともに大きくなる。この変化とX線回折の結果からみた構造の変化との関係はあまりはっきりしないが、異方性の場合とは非常に異なっている。すなわちCuやSiAlONのように結晶性や配向性を低下させる下地においても、保磁力が増加する効果が大きいという傾向がみられる。これは、結晶の乱れが磁壁を動きにくくしているためと解釈することもできる。また、SiAlONのように磁気光学効果をエンハンスする物質を下地膜にしても、保磁力が増大することは、応用上非常に興味深いことである。

4. ま と め

Pd/Co 多層膜における垂直磁気異方性と保磁力への下地膜の影響について調べ、X線回折による構造解析の結果と比較した。その要点を以下にまとめる。

(1) Ptを下地膜とした場合、Ptが厚くなるにつれて異方性が増加する。一方、CuおよびSiAlONを下地膜にした場合は、異方性は減少する。

(2) Ptを下地膜とした場合、Pd/Co多層膜の配向性が向上し、小角散乱がより明瞭になる。Pdを下地膜とした場合は、あまり変化がみられず、CuやSiAlON下地膜では、Pt下地膜の場合と逆の傾向になる。異方性の変化と比較すると、多層膜の結晶性、配向性、界面の規則性の向上と、垂直磁気異方性の増加に強い相関がみられる。

(3) Pt, Pd, CuおよびSiAlONを下地膜にすると保磁力が増大する。下地が薄い場合、CuやSiAlONのように界面の状態や配向性に乱れを生じさせるものの方が効果的である。

謝 辞 本研究を進めるに当たり、EPMAによる組成分析をしていただいた本学材料機能工学科安達幸男

氏、実験や結果の検討において有益なご教示ご討論いただいた本学先端技術共同開発センター岩田聡氏、研究室縄手雅彦氏に深く感謝します。なお、本研究は文部省科学研究費一般研究の補助により行われたものである。

文 献

- 1) W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus, P. F. Carcia and C. R. Fincher: *J. Appl. Phys.*, **65**, 4971 (1989).
- 2) S.-C. Shin and A. C. Palumbo: ISOM '89 TECHNICAL DIGEST, p. 5 (1989).
- 3) S. Hashimoto, Y. Ochiai and K. Aso: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 29 (1989).
- 4) P. F. Carcia, A. D. Meinhardt and A. Suna: *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 178 (1985).
- 5) P. F. Carcia: *J. Appl. Phys.*, **63**, 5067 (1988).
- 6) H. J. G. Draaisma, W. J. M. de Jonge and F. J. A. den Broeder: *J. Magn. Magn. Mat.*, **66**, 351 (1987).
- 7) S. Tsunashima, K. Nagase, K. Nakamura and S. Uchiyama: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-25**, 3761 (1989).
- 8) 中村公夫, 網島 滋, 岩田 聡, 内山 晋: 日本応用磁気学会誌, **13**, 319 (1989).
- 9) 荒木 悟, 高畑 努, 新庄輝也: 日本応用磁気学会誌, **13**, 339 (1989).
- 10) F. J. A. den Broeder, D. Kuiper and H. C. Donkersloot: *J. de Phys.*, **C8**, 1663 (1988).
- 11) T. Tokunaga, M. Kohri, H. Kadomatsu and H. Fujiwara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**, 1411 (1981).

1990年1月8日受理, 1990年3月13日採録