単結晶 MgO 基板上的 Co/Pd 人工格子膜の磁気特性 Magnetic Properties of a Co/Pd Artificial Super-lattice Deposited on Single-Crystal MgO

大森広之, 前坂明弘

ソニー(株)コアテクノロジー&ネットワークカンパニー コアテクノロジー開発本部
横浜市保土ヶ谷区新桜ヶ丘 2-1-1 (〒240-0036)

H. Ohmori and A. Maesaka

Sony Corporation Core Technology & Network Company Core Technology Development Center
2-1-1, Shinsakuragaoka, Hodogaya-ku, Yokohama 240-0036

To study the effects of crystal orientation in a Co/Pd multilayer film, we measured the magnetic properties of a sample deposited on a single-crystal MgO substrate. A [100]-oriented Co/Pd multilayer film with thick Co-sublayer deposited on MgO(100) has a negative perpendicular anisotropy. However, the perpendicular anisotropy increases in the [100]-oriented specimen and the difference of the anisotropy energy between [111] and [100]-oriented multilayer films decreases as the Co-sublayer thickness decreases. Reduction of Co-sublayer thickness in Co/Pd multilayer film is effective for reducing the perpendicular anisotropy distribution in random crystal orientation.

Key words: Co/Pd multilayer, single-crystal MgO, perpendicular anisotropy, magnetostriction

1. はじめに

次世代の高密度記録媒体として垂直磁気記録媒体が注目されている¹⁾. 特に Co と Pd, Pt を積層した人工格子系の垂直磁気記録媒体は, 大きな垂直磁気異方性を容易に得られることから高密度記録用の媒体として期待されている²⁾. しかし, Co/Pd, Pt 人工格子系の垂直磁気記録媒体は Co-Cr 系の垂直磁気記録媒体に対して媒体ノイズが大きく, 低ノイズ化が課題とされてきた³⁾. 低ノイズ化には結晶粒の微細化と結晶粒の磁気的分離が効果的で, C, Si 等の下地層の適用⁴⁾や高ガス圧による成膜⁵⁾, さらに Co 層に粒界に偏析しやすい Cr や B 等の元素を添加することで, ノイズの低減が可能であることが知られている^{6,7)}. 我々は, Co/Pd 積層垂直媒体の下地として Au, Pd 等の貴金属と SiO₂ 等の酸化物とで構成されるグラニューレー膜を用いたり, 粒界に析出しやすい B と O₂ の添加によって低ノイズ化できることを報告した⁸⁾. しかしながら, これらの方法はどれも膜の結晶配向を乱す方向であり, 異方性分散の増加が懸念される. Co/Pd, Pt 人工格子膜は結晶の配向によって垂直磁気異方性の大きさに違いがあることが知られており⁹⁾, 結晶粒間の磁気的分離を進めていくと, 粒子間の磁気的結合によって平均化されていた各結晶粒の磁気異方性が, 異方性

分散として顕在化し, 記録の熱安定性等に問題が生じる可能性がある. したがって, 高密度記録のためには結晶配向による異方性分散をできるだけ小さくする必要がある. そこで, 我々は単結晶 MgO 基板上に Co/Pd 人工格子膜を成膜して, 結晶配向と異方性の関係を調べ, 異方性分散に対する結晶配向の影響を小さくする条件を探索した.

2. 実験方法

基板は鏡面研磨した単結晶 MgO 基板を用いて, Ar プラズマで 30 秒間エッチングした後, マグネトロンスパッタ装置を用いて, Pd バッファ層, 人工格子層を成膜した. 人工格子膜の作製は Co を DC マグネトロンスパッタリング, Pd を RF マグネトロンスパッタリングで放電しながら, 基板ホルダーを一定の回転数で公転させながら成膜を行った. 各層の膜厚は基板ホルダーの回転数と投入電力により制御した. 基板温度は室温で行った. 成膜ガス圧は通常 2Pa とした. 磁化特性の測定は試料振動型磁力計(VSM)を用いた.

3. 実験結果と考察

3.1 配向と磁気特性

Fig. 1 に(111), (110), (100)それぞれの面で切り出した MgO 単結晶基板に成膜した[Co (0.4 nm)/Pd (1.2 nm)] 20 周期の人工格子膜の磁化曲線を示す. (111)面上の膜では非常に大きな垂直磁気異方性を示すのに対して, (100)面上の膜は垂直磁気異方性よりも反磁界が強く, 面内磁化膜となっている. (110)面上の膜は(111)と(100)の中間的な特性となっている.

Fig. 1 M-H loops of [Co (0.4 nm)/Pd (1.2 nm)] x 20 deposited on single-crystal MgO(111), (110), and (100).

る。透過電子顕微鏡観察および X 線極点図解析から単結晶 MgO 基板上に成膜した人工格子膜は (111), (110), (100), 何れの結晶面上でもエピタキシャル成長していて, それぞれ [111], [110], [100] に配向した fcc 構造の膜であることが確認できた。これらの中で磁気特性の差が最も大きい (111) と (100) それぞれの面の MgO 基板上を用いて, Co 層, Pd 層の膜厚を変えた Co/Pd 人工格子膜を作製し, 垂直磁気異方性エネルギー (K_u) のマッピングを示す。試料は MgO 基板上に Pd バッファ層と総膜厚 30nm の人工格子膜を成膜したものである。バッファ層は 5nm から 30nm まで変えてみたが, K_u の大きさに顕著な変化は無かったので, 厚さを 10nm とした。これらの試料の面内磁化曲線は, 垂直磁化膜では原点付近を除いてほぼ直線になるので, 飽和するものは磁化曲線の飽和点を, 飽和しないものは直線部分を外挿した値を異方性磁界 (H_k) とした。面内磁化膜の H_k は, 垂直磁化の飽和点もしくは外挿値に反磁界係数を補正して求めた。 K_u は H_k と飽和磁化 (M_s) から $K_u = M_s H_k / 2$ として求めた。MgO(111) 上に成膜した [111] 配向膜は広い範囲で大きな垂直磁気異方性が得られるが, MgO(100) 上の [100] 配向膜では Co 層厚 0.5nm 以上の試料で異方性が垂直から面内になり, 垂直磁気異方性が見られない。 [100] 配向膜では, [111] 配向膜よりも Co 層厚に対する K_u の変化が大きいので, Co 層厚が薄いところで, [100] 配向膜の K_u が増加し, [111] 配向膜との差は小さくなる。 Fig. 3 に [111], [100] それぞれの配向膜の K_u の平均およびその差を Co 層厚に対して示す。 Co/Pd の垂直磁気異方性は後で述べるが, 磁歪と関係が深いので, 異方性エネルギーの平均として単結晶の磁歪と多結晶の磁歪の関係をもとに, $K_{us} = \{3K_u[111] + 2K_u[100]\} / 5$ の関係を定義した¹⁰⁾。異方性エネルギーの差 (ΔK_u) は Co 層厚が減ると減少し, Co 層厚 0.2nm 以下でほぼ一定になる。異方性エネルギーの平均 (K_{us}) は Co 層厚 0.2~0.3nm で最大となる。ランダム配向の膜では K_{us} が大きい方が異方性が大きく, ΔK_u が大きい方が異方性の分散が大きいと考えられるので, 異方性分散を抑えるには ΔK_u が小さく, K_{us} が大きい 0.2nm 程度の薄い Co 層厚で用いる必要がある。

人工格子膜の垂直磁気異方性はいくつかの起源の異なる異方性の組み合わせで表され, Co 層あたりの異方性エネルギーを K_{Co} とすると

$$K_{Co} \cdot t_{Co} = K_v \cdot t_{Co} + 2K_s \quad (1)$$

$$K_v = 2\pi M_s^2 + K - \frac{3}{2} \lambda \sigma \quad (2)$$

の関係があることが知られている¹¹⁾。 t_{Co} は Co 層の厚さ, K_s は Co と Pd の界面の数に比例して増える異方性 (界面異方性), K_v は Co 層自体が持っている異方性 (体積異方性) であり, 結晶磁気異方性 (K), 磁歪係数を通して応力により逆磁歪効果として発生する異方性 ($-2/3 \cdot \lambda \sigma$) および反磁界 ($2\pi M_s^2$) の効果に分けられる。 Co/Pd 人工格子膜の結晶構造は fcc 構造な

Fig. 2 Mapping of anisotropy energy by the sub-layer thickness of Co and Pd in a Co/Pd multilayer deposited on single-crystal MgO(111) and (100).

Fig. 3 Co-sublayer thickness dependence of the average and difference of $K_u[111]$ and $K_u[100]$.

ので、結晶磁気異方性 K はそれほど大きくなく、配向による飽和磁化の違いもほとんどないので、 K_v 項の中で配向の影響を最も受けるのは逆磁歪効果項である。Fig. 4 に $K_{u_{Co}}$ と Co 層厚の積と Co 層厚との関係を示す。Co と Pd 層厚比が 1:1, 1:2, 1:4 の3種類の場合について示す。上記の式によると傾きが K_v 、定数項が $2K_s$ になる。Co 層厚が薄いところでは、直線関係からはずれて減少してくるが、[111]配向膜で、より厚い Co 層厚から減少が始まる。[100]配向膜では Co 層厚 0.3 nm 以上が、[111]配向膜では Co 層厚 0.5 nm 以上が、おおよそ直線領域であるので、その傾きから K_v を求めると、[100]配向膜と[111]配向膜とでは、明らかに K_v の大きさが異なり、配向の影響が見られる。 K_v の値は[111]配向膜で $-4 \sim -5 \times 10^6$ erg/cm³、[100]配向膜で -15×10^6 erg/cm³ である。さらに、直線領域を延長した外挿値 $2K_s$ は[100]配向膜と[111]配向膜で完全には一致しないため、界面磁気異方性にも配向の影響があることが判る。 K_s の値は[111]配向膜で $0.5 \sim 0.6$ erg/cm²、[100]配向膜で $0.4 \sim 0.55$ erg/cm² となり、 K_v の配向依存よりずっと小さい。Co と Pd の層厚比 (t_{Pd}/t_{Co}) を変えると、Co 層厚の大きな直線部分では、 t_{Pd}/t_{Co} の大きさによらずほぼ平行である。従っての t_{Pd}/t_{Co} 比は K_v よりも K_s に対する影響の方が大きい。薄い Co 層厚では、 t_{Co} が小さくなるにつれた t_{Pd}/t_{Co} の違いによる $t_{Co} \cdot K_{u_{Co}}$ の差が広がる傾向にあり、 t_{Pd}/t_{Co} が大きい方が薄い Co 層厚で $t_{Co} \cdot K_{u_{Co}}$ の減少は少ない。

3. 2 Co 層への Ni 添加効果

前述の結果から Co 層厚の薄いところで Co/Pd 人工格子膜を作製すれば、配向による異方性の影響をある程度低減できることが判ったが、薄い層厚の制御は難しく、成膜速度も下げなければならないため生産性が低下する。そこで、厚い Co 層厚でも配向による異方性の影響を減らせないか検討してみた。Co 層が厚いときには逆磁歪効果による異方性が支配的であるので、磁歪を減らす効果のある添加元素を Co 層に加えれば、配向の影響を抑制できると期待される。そこで、Co の磁歪を減少させる元素として Ni を添加し、配向による垂直磁気異方性の変化を調べてみた。Fig. 5 に Co-Ni と Pd の人工格子の Co-Ni 組成と垂直磁気異方性磁界 H_k との関係を示す。Co-Ni 層厚、Pd 層厚ともに 0.5nm の膜の結果を(a)に、1nm の膜の結果を(b)に示す。人工格子膜の総膜厚は 30nm とした。何れの場合も Co 量が増えると H_k は[111]配向膜で増加し、[100]配向膜で減少している。Co-Ni, Pd 各層厚が 0.5nm の膜では[111]と[100]配向膜の H_k が同じになる組成は Co を含まない Ni のみの場合で、[111]の H_k は Co のみの膜に比べてかなり小さくなる。Co-Ni, Pd 各層厚が 1nm の膜では Co が 15%付近で[111]と[100]の H_k が交差するが、そのとき H_k はほとんどゼロである。以上の結果から Co 層への Ni の添加によって[111]と[100]の配向による垂直磁気異方性の差は小さくできるが、垂直磁気異方性自体も減少してしまい、効果的ではない。

3. 3 ガス圧依存性

Co/Pd 人工格子膜の垂直磁気異方性は成膜ガス圧に依存することが知られており¹²⁾、垂直磁気異方性の配向依存にも成膜ガス圧の影響があると思われるので、ガス圧に対しての磁気異方性の変化を調べてみた。Fig. 6 に [111], [100]それぞれの配向膜の異方性エネルギーの平均(K_u)と差(ΔK_u)の成膜ガス圧依存を示す。膜構成は[Co (0.5 nm)/Pd (1 nm)] X20 である。異方性エネルギーの平均は成膜ガス圧 2Pa までは急激に増加し、それ以上では若干低下する。異方性のエネルギーの差は 2Pa まではほぼ一定で、それ以上で減少する。ガス

Fig. 4 Relationship between $K_{u_{Co}}$, t_{Co} and t_{Co} in the direction of [111] and [100]

Fig. 5 Co-Ni composition dependence of the anisotropy field in Co-Ni/Pd multilayer films.

圧を高くすると Ku_s に対する ΔKu の比率が小さくなるので、異方性分散を抑えるには有効と考えられる。しかしながら、3Pa 以上の成膜ガス圧では膜質の劣化によると思われる飽和磁化の減少が観測されたので、2Pa 程度で成膜するのが妥当と考えられる。

3. 4 ランダム配向膜の特性

配向による垂直磁気異方性の差は成膜条件により変わること述べてきたが、実際のランダム配向膜に応用した場合、どの程度の効果があるかを調べてみた。ガラス基板上に 10nm の Ti 及びランダム配向になる Au-SiO₂ 膜を下地として 20nm 成膜し⁸⁾、その上に Co 層厚を変えた Co/Pd 人工格子膜を成膜した。Co と Pd の膜厚比は 1:2 とし、人工格子膜の膜厚は 30nm とした。異方性分散を直接測定することはできないので、はじめに異方性分散の影響を受けると考えられるパラメータとして磁化曲線の保磁力位置における磁化曲線の傾斜 α と初磁化曲線から求めた保磁力分散 ΔHc と保磁力 Hc の比を用いた。しかし、Co 層厚を変えると人工格子膜の異方性磁界が大きく変わってしまい、 α や $\Delta Hc/Hc$ のパラメータに影響を与えてしまう。そこで、Co 層厚 t_{Co} を変えながら、 Hk と α 及び Hk と $\Delta Hc/Hc$ をプロットしてみた。Fig.7 に α と Hk のプロットを、Fig.8 に $\Delta Hc/Hc$ と Hk のプロットを示す。Co 膜厚を 0.16nm から増やしていくと Hk が増加し、 α は減少するが、Co 層厚 0.33nm で Hk は最大となりその後減少に転じ、 α は増加に転じるが、同じ Hk で比較した場合、Co 層厚の厚い方が α は小さくなる。一方、 $\Delta Hc/Hc$ は、同じ Hk ならば Co 層厚が厚い方が $\Delta Hc/Hc$ は大きくなる。結果として薄い Co 層厚の人工格子膜では α が大きく、 $\Delta Hc/Hc$ が小さくなっていることから、異方性分散が低下していると結論できる。

4. 結論と今後の課題

Co/Pd 人工格子膜は[111]配向と[100]配向で垂直磁気異方性に差があり、特に Co 層が厚いときに差が大きい。配向による異方性の影響は Co 層厚 0.2 nm 以下のところでは小さくなる。Co 層厚の薄い人工格子膜をランダム配向膜に用いると α の増加と $\Delta Hc/Hc$ の減少が見られ、異方性分散の低減に効果があることが確認できた。しかし、単結晶 MgO 基板を用いた配向膜で見られた Co 層厚に対する Ku_s や ΔKu の急激な変化から比べると、ランダム配向膜の異方性の大きさや分散の変化は比較的小さい。この原因としては結晶粒間の相互作用の低減がまだ不十分である、あるいは結晶粒を微細にすると Co 層にかかる応力が緩和し、磁歪の寄与による異方性分が低下することで、異方性の大きさ、分散とも低下している可能性もあり、これらの解明が今後の課題である。

Fig. 6 Sputtering gas pressure dependence of the average and difference of $Ku[111]$ and $Ku[100]$.

Fig. 7 Change in the relationship between α and Hk when the Co-sublayer thickness increases.

Fig. 8 Change in the relationship between $\Delta Hc/Hc$ and Hk when the Co-sublayer thickness increases.

文 献

- (1) K. Ouchi, and N. Honda: *IEEE Trans. Magn.* 36, 16 (2000).
- (2) G-L Chen: *J. Appl. Phys.* 87, 6887 (2000).
- (3) R. Yoshino, T. Nagaoka, R. Terasaki, and C. Baldwin: *Jour. Mag. Soc. Jpn.*, 18, S1, 103 (1994).
- (4) T. Asahi, K. Kuramochi, J. Kawaji, T. Onoue, and T. Osaka: *J. Magn. Soc. Japan*, 25, 575 (2001). (in Japanese)
- (5) L. Wu, S. Yanase, N. Honda, and K. Ouchi: *IEEE Trans. Magn.* 33, 3094 (1997).
- (6) B. M. Lairson, J. Perez and C. Baldwin: *Appl. Phys. Lett.* 64 2891 (1994).
- (7) K. Ho, B. M. Lairson, Y. K. Kim, G. I. Noyes, and S. Sun: *IEEE Trans. Magn.* 34 1854 (1998).
- (8) H. Ohmori, and A. Maesaka: *J. Magn. Soc. Japan*, 25, 535 (2001). (in Japanese)
- (9) F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, H. C. Donkersloot, and W. Hoving: *Appl. Phys. A* 49, 507 (1989).
- (10) S. Chikazumi, "Physics of Ferromagnetism (2nd edition)" (Oxford, Newyork, 1997).
- (11) H. J. G. Draaisma, F. J. A. Den Broeder, W. J. M. De Jonge: *J. Magn. Magn. Mater.* 66, 351 (1987).
- (12) S. Y. Jeong, Z. S. Shan, P. He, J. X. Shen, Y. B. Zhang, J. A. Woollam, and D. J. Sellmyer: *J. Appl. Phys.* 76, 6084 (1994).

2001年10月5日受理, 2002年1月17日採録