

透過電子顕微鏡による Co/Pd 人工格子膜の格子歪解析

Transmission Electron Microscopy Analysis of Lattice Strain in Co/Pd Multilayers

前坂明弘・大森広之 ソニー(株)

A. Maesaka and H. Ohmori, Sony Corporation

We investigated the lattice strain in epitaxially grown [001]-oriented Co/Pd superlattices on MgO (001) single-crystal substrates, using high-resolution transmission electron microscopy. We observed the elastic deformation of the lattice arrangement from cubic to tetragonal, due to lateral coherency strain, and an intermixed Co-Pd layer with a thickness of 0.5 nm. The tetragonal deformation in the Co-Pd intermixed layer caused by stretching strain from the Pd layer induces high negative magneto-elastic energy *via* positive magnetostriction, resulting in a high negative contribution to perpendicular magnetic anisotropy energy. In a Co layer less than 0.5 nm thick, the perpendicular anisotropy is enhanced by the relaxation of the lattice strain resulting from the selection of a sinusoidal composition distribution in the modulated direction. We found that post-deposition annealing of [001]-oriented Co/Pd superlattices can improve the perpendicular magnetic anisotropy through the effect of interfacial mixing, which can relax the coherency strain.

Key words: Co/Pd multilayer, lattice strain, magneto-elastic energy, transmission electron microscopy

1. はじめに

Co と Pd を原子レベルで交互に積層した Co/Pd 人工格子膜において垂直磁気異方性を発現することが、1985 年に Carcia らによって見いだされて以来¹⁾、本材料を記録媒体として応用しようとする研究が多数行われてきた。Co/Pd 人工格子膜は、全膜厚が数十 nm 以下のときに磁化曲線の角型比が 1 となること、大きな磁気光学効果を有することから^{2), 3)}、1990 年代は、本材料を光磁気記録媒体として応用しようとする研究が盛んに行われた。特に、青色の短波長光源に対して、Co/Pd 人工格子膜は、従来材料の TbFeCo 膜に比べて 2 倍のカー回転角をもつことから⁴⁾、次世代の高密度光磁気ディスク材料としての応用が期待された。懸念されたノイズ特性においても、結晶学的に良質で連続な微細構造を作製することにより、DC 消去時の媒体ノイズを小さく抑えられることが示された⁵⁾。

2000 年代に入って、Co/Pd 人工格子膜を垂直磁気記録媒体として応用する研究が注目を集めている。垂直磁気記

録材料と光磁気記録材料とでは、支配的なノイズ要因が異なるために、材料に要求される微細・結晶構造も異なる。Co/Pd 人工格子膜を垂直磁気記録材料へ応用する上でのキーとなる技術は、結晶粒子を孤立化させ、記録磁区の不規則な形状に起因した遷移ノイズを低減させることである。我々は、グラニューラ下地の採用や、Co/Pd 膜への B、O 元素添加によって、遷移ノイズを低減させることができることを報告した^{6), 7)}。しかし、これらの材料では、結晶粒の孤立化は促進されるものの、結晶粒子の配列が無配向となるために、結晶配向が異方性分散に与える影響が懸念事項であった。

Co/Pd 人工格子膜における垂直磁気異方性の結晶配向依存性は、最初に Broeder らによって報告された⁸⁾。彼らは、MgO 単結晶基板上にエピタキシャル Co/Pd 膜を作製し、垂直磁気異方性エネルギーを評価した結果、[001] 配向膜の垂直磁気異方性エネルギーは、[111] 配向膜よりも小さく、ほとんどの Co 層厚に対して面内異方性を示すことを報告した。また、この原因として、Co/Pd 界面における格子歪の関与の可能性を言及した。本結果は、無配向 Co/Pd メディアでは、[001] 配向領域において磁区が不安定になる可能性があることを示唆している。その後、Co/Pd 膜の界面構造を明らかにするために、X 線を用いた解析が行われた。偏光広域 X 線吸収微細構造 (PEXAFS) を用いた Kim らの研究では、Co/Pd 界面において数 Å 程度の界面拡散層が存在する証拠が示され、Co/Pd 人工格子膜における垂直磁気異方性の主要因が、急峻な界面を起源とするネールの界面異方性エネルギーではなく、Co-Pd 界面合金層の格子歪を起源とする磁気弾性エネルギーである可能性が指摘された⁹⁾。しかし、界面における格子歪に関する研究は十分でなく、磁気弾性効果を定量的に評価するまでには至っていない。

本研究では、MgO 単結晶基板上に作製したエピタキシャル Co/Pd 膜の格子歪を、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) を用いて直接観察し、格子歪に起因した磁気弾性エネルギーが垂直磁気異方性に与える影響を考察した¹⁰⁾。さらに、無配向 Co/Pd メディアにおいて、[001] 配向領域の垂直磁気異方性を改善するための方法を議論した。

2. 実験方法

本研究では、Co と Pd の層厚比を 1.5 に固定した Co (t nm)/Pd (1.5 t nm) 人工格子膜 (t は Co 層厚) を、1 Pa の Ar ガス雰囲気中で dc スパッタリングにより成膜した。すべてのサンプルについて、Co/Pd の全層厚は 25 nm に固定した。成膜時の基板加熱は行っていない。エピタキシャル膜は、MgO(001) および MgO(111) 単結晶基板上に Pd (10 nm) 下地層を成膜した後、Co/Pd 人工格子膜を成膜した。記録再生評価を行うサンプルとして、Co(0.4 nm)/Pd (0.6 nm) および CoBO(0.4 nm)/PdBO(0.6 nm) をガラスディスク上に成膜した。後者の B, O 元素を添加したサンプルは、Co, Pd ターゲット上に B チップを配置させ、2 Pa の (Ar+O₂) 混合雰囲気中でスパッタ成膜した。

磁気特性評価は振動試料型磁力計 (VSM) により行い、磁化容易軸および困難軸方向の磁化曲線から、垂直磁気異方性エネルギー (K_u) を求めた。 K_u^{Co} は、Co 層体積当たりの垂直磁気異方性エネルギーとして換算した量である。磁区観察は、磁気力顕微鏡 (MFM) により行った。

構造解析は、400 kV の加速電圧で駆動した透過電子顕微鏡 (TEM: JEM-4000EX) により行った。TEM 観察のためのサンプリング (薄片化) は、機械研磨の後、最終的に低角度 Xe イオンミリング (Gatan-PIPS) により行った。我々は、HRTEM を用いて金属多層膜の結晶構造や界面構造の解析を行ってきた^{11), 12)}。これらの HRTEM 観察では、電子線がサンプルを透過する際に生じる色収差の影響を軽減するために、薄片化したサンプルの最も薄い領域 (50 nm 厚以下) を観察したが、本研究では、50~100 nm 厚の比較的厚い領域を選んで構造解析を行うことにより、Co/Pd 人工格子膜の格子歪の直接観察に成功した。50 nm 厚以下の薄いサンプリング領域を TEM 解析した場合は、格子歪が緩和されるのが観察された。この原因として、格子整合応力のバランスが崩れた効果や、薄片の表面応力効果などが考えられる。今までにも、Co/Pd および Co/Pt 人工格子膜を TEM により構造解析した結果は多数報告されているが、界面の格子歪が観察されるに至らなかった理由は、薄片化したサンプルの観察領域に問題があった可能性がある。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 は、ガラスディスク上に作製したサンプルの平面 TEM 像と電子回折図形を、(a) Co/Pd ディスクと (b) CoBO/PdBO ディスクで比較して示す。平面 TEM 像からは、Co/Pd 膜に B, O 元素を添加することによって、結晶粒界に B-O が析出し³⁾、結晶粒子の孤立性が向上しているのがわかる。電子回折図形のリングパターンの回折強度に注目すると、Co/Pd ディスクでは 220 リングの強度が非常に強いことから、[111] 配向していることがわかる。一

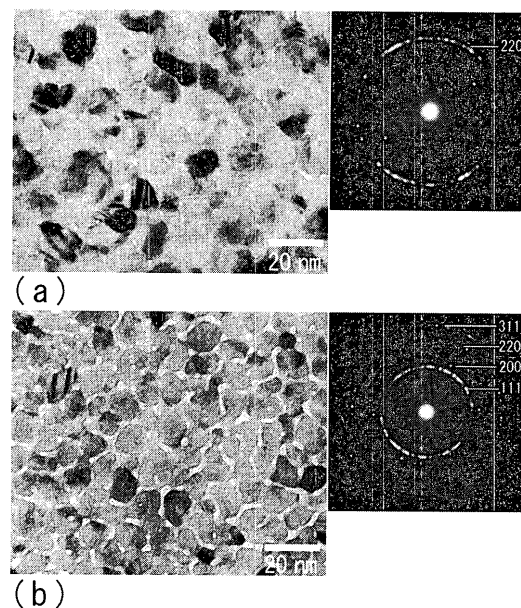


Fig. 1 Plan-view TEM images and electron diffraction patterns of (a) a Co/Pd disk and (b) a CoBO/PdBO disk.

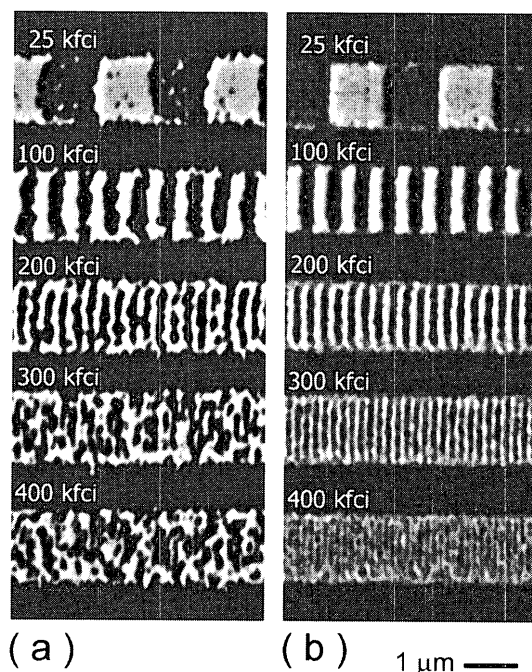


Fig. 2 MFM images of magnetic domains written on (a) a Co/Pd disk and (b) a CoBO/PdBO disk.

方、CoBO/PdBO ディスクでは無配向時の回折強度分布を示す。これらの結果から、Co/Pd 膜に B, O 元素を添加することによって、結晶粒子の孤立性は促進されるものの、結晶粒子の配列が無配向となるために、垂直磁気異方性の分散が磁区構造に与える影響が懸念される。

Fig. 2 は、リングヘッドを用いて記録した磁区の MFM 像を、(a) Co/Pd ディスクと (b) CoBO/PdBO ディスクで比較して示す。Co/Pd ディスクでは、磁区の遷移領域の形

状が鋸刃状で不規則であるのに対し、CoBO/PdBO ディスクでは、磁区境界がシャープな直線状となり、その結果、 $0.5\ \mu\text{m}$ 長以下の磁区が安定に記録されているのがわかる。一方、 $1\ \mu\text{m}$ 長の磁区の内部に注目すると、CoBO/PdBO ディスクにおいて、数十 nm 程度の反転磁区が Co/Pd ディスクよりも多く観察される。この非常に小さな反転磁区は、[001] 配向した結晶粒子に起因することが推測される。この微小な反転磁区をなくすことを最終目的として、面内異方性の起源と考えられる [001] 配向領域の格子歪に

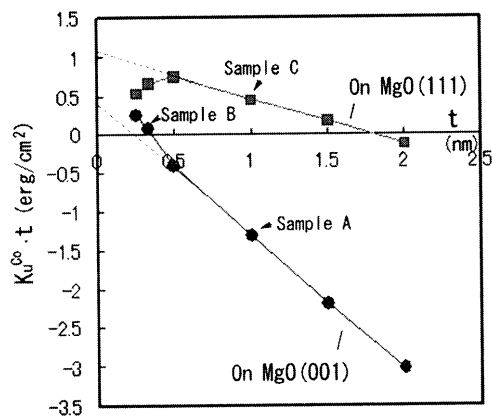


Fig. 3 Co thickness (t) dependency of the product $K_u^{\text{Co}} t$ on [001] and [111]-oriented Co/Pd superlattices, in which K_u^{Co} is the perpendicular anisotropy energy per unit volume of Co.

ついて、HRTEM により解析を行った。格子歪の詳細な解析を行うために、我々は Co/Pd 人工格子膜を MgO(001), MgO(111) 単結晶基板上にエピタキシャル成長させた「結晶学的に単純化した系」を作製し、比較検討した。

Fig. 3 は、MgO(001), (111) 単結晶基板上に作製したエピタキシャル Co/Pd 膜の $K_u^{\text{Co}} t$ を Co 層厚 (t) に対してプロットした結果を、[001] 配向膜と [111] 配向膜で比較して示す。ここで、MgO 基板と Co/Pd 人工格子膜のエピタキシャル関係は $[001]_{\text{MgO}} // [001]_{\text{Co/Pd}}$, $[111]_{\text{MgO}} // [111]_{\text{Co/Pd}}$ であった。[111] 配向膜は、 $1.8\ \text{nm}$ 以下の Co 層厚に対して垂直磁気異方性を示すのに対し、[001] 配向膜が垂直磁気異方性を示す Co 層厚は、 $0.4\ \text{nm}$ 以下に限られる。

この垂直磁気異方性エネルギーの違いの原因を明らかにするために、現象論的な関係式 $K_u^{\text{Co}} t = K_v t + 2K_s^{14)}$ から、 K_u^{Co} を界面異方性エネルギー (K_s) と体積異方性エネルギー (K_v) に分離した。その結果を Table 1 に示す。ここで K_v は、反磁界エネルギー ($-2\pi M_s^2$)、結晶磁気異方性エネルギー (K_{crys})、磁気弾性エネルギー ($-2/3\lambda\sigma$) の要素から構成される。Table 1 から、[001] 配向膜における面内異方性は、巨大な負の K_v と、[111] 配向膜よりも小さい K_s に起因しているのがわかる。Fig. 3 における注目すべき現象として、 $0.5\ \text{nm}$ 以下の Co 層厚に対して、[111] 配向膜の $K_v t$ は減少するのに対し、[001] 配向膜の $K_v t$ は増大しているのが観察される。同様の現象は、Broeder らによって

Table 1 Interface anisotropy energy (K_s) and volume contribution (K_v) of [001] and [111] superlattices. K_v is composed of the demagnetization energy ($-2\pi M_s^2$), magneto-crystalline anisotropy (K_{crys}), and magneto-elastic energy ($-2/3\lambda\sigma$).

Orientation	K_s (erg/cm ²)	K_v (erg/cm ³) =	($-2\pi M_s^2$) + ($K_{\text{crys}} - 2/3\lambda\sigma$)	
[001]	0.35	-17.6×10^6	-13.0×10^6	-4.6×10^6
[111]	1.1	-5.4×10^6	-13.0×10^6	$+7.6 \times 10^6$

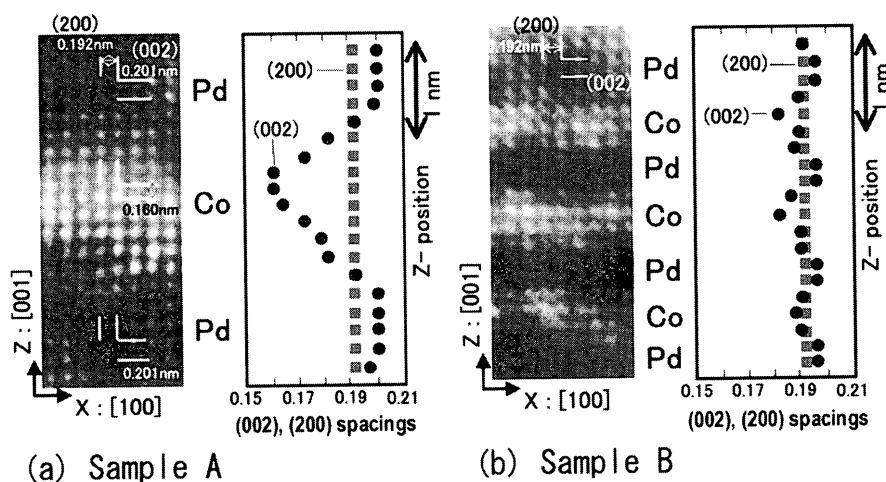


Fig. 4 Cross-sectional high-resolution TEM images and plots of d -spacing of (200) and (002) planes obtained from an HRTEM image vs. Z -position along the modulation direction of (a) Sample A and (b) Sample B. Samples A and B are shown in Fig. 3.

も報告されている⁸⁾。我々は、0.5 nm 以下の Co 層厚で観察される [001] 配向膜の K_u の増大に着目し、そのメカニズムを明らかにするために、Fig. 3 中に示す Sample A ($t = 1$ nm) と Sample B ($t = 0.33$ nm) の断面構造を HRTEM より解析した。

Fig. 4(a) は、Sample A ($t = 1$ nm) の断面 HRTEM 像と、格子FRINGE間隔から計測した (200) と (002) の面間隔を Z 軸方向 (膜垂直方向) の位置に対してプロットした結果を示す。HRTEM 観察は、MgO 単結晶基板の [010] 晶帯軸方向から行った。HRTEM 像から、Co と Pd の (200) 面は面内で格子整合しているのが観察される。ここで、Co 層は格子定数の大きい Pd 層から引張応力を受けている。この格子整合応力によって塑性変形を起こし、(002) 面は Co 層で伸び、Pd 層では縮んで、各層で正方晶化しているのが観察される。Co/Pd 界面に注目すると、(002) 面間隔は 0.5 nm 幅にわたって緩やかに変化している。Fig. 5 は、界面における原子配列の模式図を、(a) ステップモデルと (b) 界面拡散モデルで比較して示す。塑性変形によって歪んだ (002) と (200) の面間隔の比は、ポアソン比で決定される材料固有の値をもっているため、Co/Pd 界面における (002) 面間隔の緩やかな変化は、Fig. 5(b) に示すような界面合金層の存在を示唆している。Co/Pd 界面における界面合金層の存在は、Kim らによっても報告されている⁹⁾。Co-Pd 合金は、 10^{-4} 台の大きな磁歪定数 (λ) を有することが知られており、その符号は、{001} 方向には負の値 (Co 組成が約 40% 以上のとき)、{111} 方向に正の値をもつ^{15), 16)}。したがって、Co-Pd 界面合金層では、面内の [100] 方向の引張応力 ($\sigma > 0$) によって、正の磁歪定数 ($\lambda > 0$) のもとで、巨大な負の磁気弾性エネルギー ($-2/3\lambda\sigma$) を生じる。この ($-2/3\lambda\sigma$) の負の効果が、[001] 配向膜の垂直磁気異方性エネルギーを低下させていると考えられる。Co 層の結晶磁気異方性エネルギー (K_{crys}) は fcc のときに 10^5 erg/cm³ オーダーの値を有することを考慮すると¹⁷⁾、Table 1 中に示した ($K_{\text{crys}} - 2/3\lambda\sigma$) の値は、主に磁気弾性エネルギー項 ($2/3\lambda\sigma$) に帰するといえる。

Fig. 4(b) は、Sample B ($t = 0.33$ nm) の断面 HRTEM 像と、(200) と (002) の面間隔を Z 軸方向 (膜垂直方向) に対してプロットした結果を示す。Co と Pd の (200) 面は、Sample A と同様に面内で格子整合しているのが観察されるが、塑性変形による (002) 面の変化は、Sample A よりもかなり小さい。Sample B の Co および Pd 層厚は、Fig. 4(b) から見積もられた界面拡散層厚 (0.5 nm) よりも小さいことを考慮すると、Sample B は、Co-Pd 合金の組成が緩やかに変調した積層構造を有していると考えられる。このような構造では、格子整合応力が著しく弱められるために、($-2/3\lambda\sigma$) が垂直磁気異方性エネルギーに与える負の効果は減少し、その結果、Fig. 2 中に示す K_u^{Co} の増大がもたらされる。

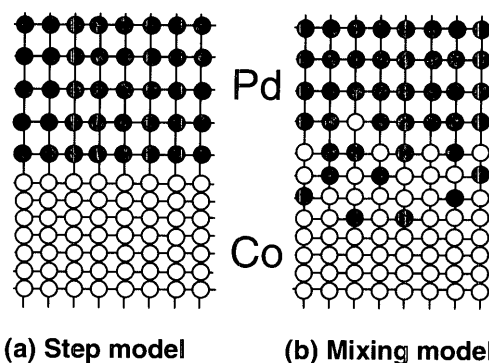


Fig. 5 Schematic drawings of lattice arrangements in (a) the step model and (b) the intermixing model.

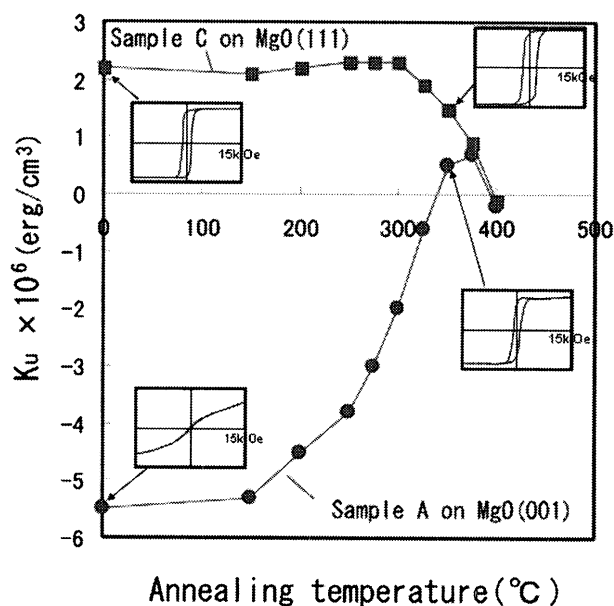


Fig. 6 Comparison of annealing temperature dependency of the perpendicular magnetic anisotropy energy K_u in the [001]-oriented film (Sample A) and the [111]-oriented film (Sample C). Samples A and C are shown in Fig. 3.

これらの解析結果より、我々は、[001] 配向膜の垂直磁気異方性を向上させる方法として、熱処理の有効性を思いつくに至った。すなわち、熱処理によって、Co/Pd 界面における界面拡散が進行することで格子整合応力が緩和され、その結果、($-2/3\lambda\sigma$) の負の効果が減少し、垂直磁気異方性エネルギーが増大することが期待される。

Fig. 6 は、垂直磁気異方性エネルギー (K_u) の熱処理温度依存性を、[001] 配向膜 (Sample A) と [111] 配向膜 (Sample C) で比較して示す。ここで、Sample A および Sample C の Co 層厚 (t) は 1 nm で、Fig. 3 中に示された Sample A および Sample C と同一の膜構成である。また、Fig. 6 中には、各熱処理温度における磁化曲線が挿入されている。熱処理は、真空チャンバー内 (10^{-5} Pa) で 1 時間行った。熱処理前の状態では、[111] 配向した Sample C

は正の値をもつものに対し, [001] 配向した Sample A は負の値をもち, 面内磁気異方性を示す. 熱処理によって, Sample C では, 300°C まで K_u が一定に保たれ, その後減少し始めるのに対し, Sample A の K_u は, 150°C 以上で上昇し始め, 340°C 以上では正の値を示し垂直磁気異方性を得るに至る.

熱処理の別の効果として, Co-Pd 合金層内での Pd の分極¹⁸⁾に起因した磁化の増大が挙げられる. この磁化の増大が K_u に与える影響は留意すべき点である. Sample A は, 熱処理前は 580 emu/cm³ の飽和磁化を有しているが, 350°C の熱処理によって, 磁化が 640 emu/cm³ まで増大する. これにより反磁界エネルギーは, -0.5×10^6 erg/cm³ だけ増加し, K_u を弱める効果を与える. しかし, この効果は, 熱処理によって得られる K_u の増大効果 ($+6 \times 10^6$ erg/cm³) の 1/10 程度の大きさにすぎない. これらの結果を総合して考えると, Co/Pd 人工格子膜の垂直磁気異方性に対して最も影響力のある要因は, Co-Pd 界面合金層における磁気弾性効果であることが結論される. これまでは, 急峻な界面を起源としたネールの界面異方性エネルギー¹⁹⁾が垂直磁気異方性の主要因であると信じられてきただけに, 界面拡散によって垂直磁気異方性が増大する本現象は, たいへん興味深い.

今までの議論は, 磁気弾性エネルギー ($-2/3\lambda\sigma$) の相対的な増減に基づいていたが, [001] 配向膜が熱処理によって垂直磁気異方性を得るに至った理由については, 説明されていない. 注目すべき現象として, 綱島らの論文では, Co 組成が 40% 以下では, 磁歪定数 (λ) が負の値をもつことが示されている^{15), 16)}. [001] 配向膜で垂直磁気異方性が得られる熱処理温度では, Co と Pd の相互拡散が著しく, Pd-rich な組成を中心に組成変調していると考えられる. その結果, Co-Pd 界面合金層の ($-2/3\lambda\sigma$) は, 負の磁歪定数 ($\lambda < 0$) のもとで, 正の値をもつようになる. これが, [001] 配向膜における垂直磁気異方性の起源ではないかと, 我々は考えている.

最後に, ディスク基板上に作製した無配向 Co/Pd メディアの異方性分散を改善する方法について考察する. [001] と [111] 配向領域の垂直磁気異方性エネルギーの差を縮めるには, 適度の界面拡散を促進するような, 成膜後熱処理や成膜中基板加熱が有効であると考えられる. Fig. 6 から, 熱処理によって K_u が変化し始める温度は, [001] 配向膜と [111] 配向膜で異なり, 150~300°C では, [111] 配向領域の K_u を一定に保ったまま, [001] 配向領域の K_u を増大させることが可能である. 今後, Co, Pd の各層厚や熱処理温度を最適化することにより, 微細な反転磁区が抑制されたメディアを作製できることが期待される.

4. ま と め

Co/Pd 人工格子膜の垂直磁気異方性エネルギー (K_u) に

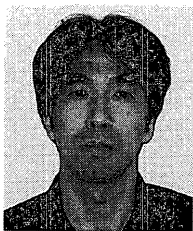
対して最も影響力のある要因は, Co-Pd 界面合金層で発生する磁気弾性エネルギー ($-2/3\lambda\sigma$) である. [111] 配向膜と [001] 配向膜の垂直磁気異方性エネルギーの違いは, 主に磁歪定数の符号に起因する. [001] 配向膜の面内異方性は, 正の磁歪定数 ($\lambda > 0$) のもとで, 格子整合応力 (引張応力: $\sigma > 0$) により誘起された ($-2/3\lambda\sigma$) の負の効果に起因するものである. 熱処理によって, 界面拡散を促進させ, 格子整合応力を緩和させることにより, [001] 配向膜の K_u は増大し, 垂直磁気異方性が得られるようになる. 無配向 Co/Pd メディアにおいて, 異方性分散を改善するためには, 熱処理によって [001] 配向領域の K_u を増大させることが有効であると考えられる.

謝 辞 TEM 観察のためのサンプリングを手伝っていただいた松坂友子さん, 長澤美智子さんに感謝いたします.

参 考 文 献

- 1) P. F. Carcia, A. D. Meinhalt, and A. Suna: *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 178 (1985).
- 2) Y. Ochiai, S. Hashimoto, and K. Aso: *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3755 (1989).
- 3) S. Hashimoto, Y. Ochiai, and K. Aso: *J. Appl. Phys.*, **67**, 2136 (1990).
- 4) 中村, 綱島, 岩田, 内山: 日本応用磁気学会学術講演会概要集, **12**, 299 (1988).
- 5) A. Maesaka, K. Bessho, and S. Hashimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3160 (1993).
- 6) H. Ohmori and A. Maesaka: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 2384 (2000).
- 7) H. Ohmori and A. Maesaka: *J. Magn. Magn. Mat.*, **235**, 45 (2001).
- 8) F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, H. C. Donkersloot, and W. Hoving: *Appl. Phys. A*, **49**, 507 (1989).
- 9) S.-K. Kim, V. A. Chernov, and Y.-M. Koo: *J. Magn. Magn. Mat.*, **170**, L7 (1997).
- 10) A. Maesaka and H. Ohmori: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2676 (2002).
- 11) A. Maesaka, N. Sugawara, A. Okabe, and M. Itabashi: *J. Appl. Phys.*, **83**, 7628 (1998).
- 12) A. Maesaka, S. Ishii, and A. Okabe: *J. Appl. Phys.*, **88**, 3982 (2000).
- 13) A. Maesaka and H. Ohmori: *Materia Japan*, **40**(12), 1016 (2001).
- 14) F. J. A. den Broeder, H. C. Donkersloot, H. J. G. Draaisma, and W. J. M. de Jonge: *J. Appl. Phys.*, **61**, 4317 (1987).
- 15) S. Tsunashima, K. Nagase, K. Nakamura, and S. Uchiyama: *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3761 (1989).
- 16) H. Takahashi, S. Tsunashima, S. Iwata, and S. Uchiyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1328 (1993).
- 17) W. D. Doyle: *J. Appl. Phys.*, **35**, 929 (1964).
- 18) R. M. Bozorth, P. A. Wolff, D. D. Davis, V. B. Compton, and J. H. Wernick: *Phys. Rev.*, **122**, 1157 (1961).
- 19) P. M. L. Néel: *J. Phys. Rad.*, **15**, 225 (1954).

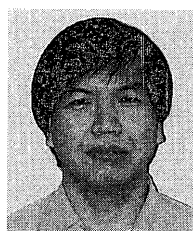
(2002 年 12 月 17 日受理)



前板明弘 まえさか あきひろ

平 1 慶応義塾大学理工学研究科修士課程修了，同年 ソニー(株)に入社，以来，磁気デバイスの研究開発，電子顕微鏡を用いた構造解析に従事，現在に至る。

専門 磁性材料，透過電子顕微鏡 (TEM)



大森広之 おおもり ひろゆき

昭 62 東北大学理学研究科物理専攻修了，同年 ソニー(株)に入社，以来，薄膜磁性材料，磁気デバイスの開発，およびそれらの解析手法の開発に従事，現在に至る。

専門 磁性材料，磁気デバイス (工博)