

Annealing Effects on Film Structure and Magnetic Properties of Multilayered Co/Noble Metal Films

Taro Ishii, Rimika Koiwai, Masanobu Kobayashi and Haruki Yamane*

Metallurgical Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1, Tsudanuma, Narashino, Chiba, 275-0016, Japan,

Fax: +81-47-478-0329, e-mail: g9972001@cc.it-chiba.ac.jp, g9872005@cc.it-chiba.ac.jp, kobayasi@pf.it-chiba.ac.jp

*Akita Research Institute of Advanced Technology, 4-21 Sanuki, Araya, Akita 010-1623, Japan,

Fax: +81-18-866-5803, e-mail: yamane@ait.pref.akita.jp

Abstract: We annealed Co/Au, Co/Pt, and Co/Pd multilayered films and investigated changes in their film structures and magnetic properties with VSM (Vibrating Sample Magnetometer), XRD (X-Ray Diffractometer), and three step model calculation. With the annealing, perpendicular magnetic anisotropy decreased in the Co/Pt and Co/Pd multilayered films, but increased in the Co/Au multilayered films. The XRD peak intensity ratio between a main peak (0 order) and a satellite peak (+1 order) in Co/Pt and Co/Pd multilayered films decreased with the annealing, but increased in Co/Au multilayered films. The fact that the Co/Au multilayered film has much sharper interlayeres than Co/Pt and Co/Pd is explained by considering that Au-Co is a eutectic system while Pt-Co and Pd-Co are isomorphous systems. Moreover, we found the similar results by comparison among perpendicular magnetic anisotropy, XRD and our theoretical calculations.

Keywords: multilayered cobalt/noble film, multilayered structure, alloyed interface, X-ray diffraction

1. INTRODUCTION

Co/Au, Co/Pt, Co/Pd 多層膜は、垂直磁気異方性をもつ多層膜として知られており、光磁気ディスク、垂直記録ハードディスクといった高密度化磁気記録媒体へ期待されているため盛んに研究されている。¹⁾ これらの多層膜の垂直磁気異方性は、Co 層と貴金属層との積層界面から生じる界面磁気異方性が、その一因であると考えられている。²⁾ したがって、積層界面の構造について解析することは重要な検討課題である。一般に多層膜の構造評価には X 線回折法が用いられる。X 線回折法は、原子レベルでの試料構造を位相空間における情報として非破壊的に調べられ、多層膜の構造解析に対して有効な手法である。

本研究では、Co-Au 合金が非固溶系、Co-Pt、Co-Pd 合金が固溶系であることに着目し、Co/Au、Co/Pt、Co/Pd 多層膜の熱処理を行い、垂直磁気異方性の変化及び X 線回折の理論計算から、界面の構造変化について検討した。

X 線回折の理論計算では、小角域は光学薄膜モデルを用い、高角域では界面での組成変調の勾配変化を考慮した 3 ステップモデルを用いて理論計算を行った。

2. CALCULATION of X - RAY DIFFRACTION

一般に、小角域では光学薄膜モデルを基本とする多重散乱の干渉効果を考慮した動力学的回折理論を用い、高角域では結晶内で 1 回だけ散乱する X 線の干渉を取り扱う運動学的回折理論が用いられる。^{3,4)} 以下に、高角域についての理論である、運動学的理論による X 線回折の計算方法について示す。

2.1 理想モデル

物質 a、b を厚さ λ_a 、 λ_b で交互に N 回積み重ねた多層膜の X 線回折強度 $I(Q)$ は次式で与えられる。

$$I(Q) = L(Q) |F(Q)F^*(Q)| \quad (1)$$

ここで、

$$L(Q) = \left[\sin^2 \left(\frac{NQ\Lambda}{2} \right) / \sin^2 \left(\frac{Q\Lambda}{2} \right) \right] \quad (2)$$

$$|F(Q)F^*(Q)| = f_A^2(Q)L_A(Q) + f_B^2(Q)L_B(Q) + 2f_A(Q)f_B(Q)[L_A(Q)L_B(Q)]^{1/2} \times \cos \left(\frac{Q\lambda}{2} \right) \quad (3)$$

ここで、 Q は散乱ベクトル、 $L(Q)$ はラウエ関数、 $F(Q)$ は層構造因子である。また、各原子層が、それぞれ原子面数 n_a 、 n_b 、面間隔 d_a 、 d_b 、であるとする人工周期 Λ は、

$$\Lambda = \lambda_a + \lambda_b = n_a d_a + n_b d_b \quad (4)$$

となる。

2.2 3 step model

多層膜作製過程では積層界面に混合層が形成されていると考えられる。Fig.1 に3ステップモデルの積層構造を示す。Fig.1 のように積層界面の混合層が、原子面数 n_c 、面間隔 d_c 、で結晶質であるような場合、人工周期 Λ は、

$$\Lambda = \lambda_a + \lambda_b = (n_a d_a + n_c d_c) + (n_b d_b + n_c d_c) \quad (5)$$

となり、層構造因子 $F(Q)$ は、

$$\begin{aligned} |F(Q)F^*(Q)| = & f_a^2(Q)L_a(Q) + f_c^2(Q)L_c(Q) \\ & + 2f_a(Q)f_c(Q)L_a^{1/2}(Q)L_c^{1/2}(Q)\cos(Q\Lambda_a/2) \\ & + f_b^2(Q)L_b(Q) + f_c^2(Q)L_c(Q) \\ & + 2f_b(Q)f_c(Q)L_b^{1/2}(Q)L_c^{1/2}(Q)\cos(Q\Lambda_b/2) \\ & + 2f_a(Q)f_b(Q)L_a^{1/2}(Q)L_b^{1/2}(Q)\cos(Q\Lambda/2) \\ & + 2f_c^2(Q)L_c(Q)\cos(Q\Lambda_a) \\ & + 2f_a(Q)f_c(Q)L_a^{1/2}(Q)L_c^{1/2}(Q)\cos(Q\Lambda_a/2) \\ & + 2f_b(Q)f_c(Q)L_b^{1/2}(Q)L_c^{1/2}(Q) \\ & \times \cos(Q\Lambda_a + Q\Lambda_b/2) \end{aligned} \quad (6)$$

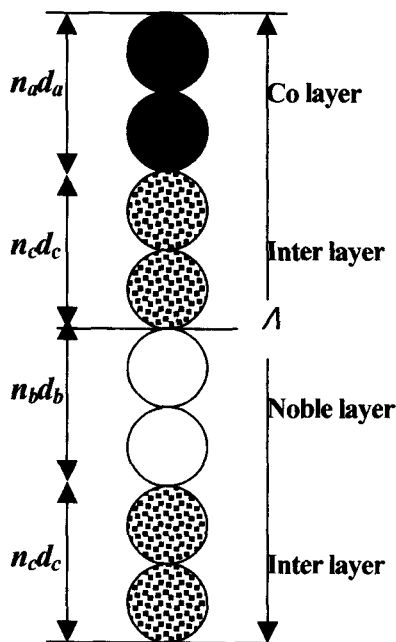


Fig. 1 Schematic view of 3 step model .

となる。ここで、

$$d_c = (d_a + d_b)/2 \quad (7)$$

$$f_c = (f_a + f_b)/2 \quad (8)$$

とした。

3. EXPERIMENTS

Co/Au、Co/Pt、Co/Pd 多層膜は、2元 RF マグネトロンスパッタリング装置により作製した。そして、その多層膜試料を、真空度 1×10^{-6} Torr、保持温度 $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ にて、各 0.5h の条件で熱処理した。その結果をもとに熱処理温度を求め、Co/Au 多層膜は 300°C 、Co/Pt、Co/Pd 多層膜は 400°C にて 0.5h から最大 48hr まで熱処理を施した。熱処理前後の試料は、振動試料型磁力計 (VSM) を用い、最大印加磁界 15 kOe、測定方向は膜面に対して垂直及び平行で、磁気測定し、垂直磁気異方性の変化を求めた。また、走査角度 $2\theta = 1.3^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で X 線回折を行い、構造変化を検討した。さらに、小角域については光学薄膜モデル、高角域については3ステップモデルによる理論計算を行い、X 線回折強度 $I(Q)$ を導いた。フィッティングは、小角域のフィッティングを行い、次に、3ステップモデルを用いた高角域のフィッティングを行うことにより、積層界面の構造変化について検討した。

3. RESULTS and DISCUSSION

3.1 垂直磁気異方性

Fig.2 に熱処理による垂直磁気異方性の変化を示す。Co/Pt、Co/Pd 多層膜では両者とも垂直磁気異方性の減少傾向がみられた。一方、Co/Au 多層膜では熱処理による垂直磁気異方性の大幅な増加がみられた。

これは、固溶系である Co/Pd、Co/Pt が熱処理により積層界面で混合層を形成し、積層界面の混合が進んだ結果、垂直磁気異方性が減少したと考えられる。

しかし、非固溶系である Co/Au が熱処理によって積層界面の混合層が、非固溶系のため、むしろ減少し積層界面がよりシャープになり、その結果垂直磁気異方性が増大したと考えられる。

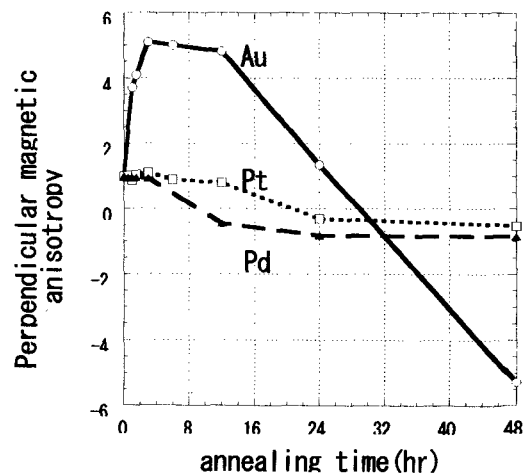


Fig. 2 Perpendicular magnetic anisotropy of Co/Noble multilayered films after annealing .

3.2 X線回折

X線回折の結果、各多層膜は、積層構造に起因したピークが高次まで観測でき、良好な周期構造が形成されていることがわかった。また、熱処理による高角域（1次/0次）のピーク強度比の変化を Fig.3 に示す。その結果、Co/Au 多層膜でピーク強度比は増加していることがわかる。これは、積層界面がシャープになってきていることを意味している。一方、Co/Pt、Co/Pd 多層膜では減少傾向がみられた。これは、Co/Au 多層膜とは逆に積層界面の混合化が進み混合層の厚さが増したと考えられる。

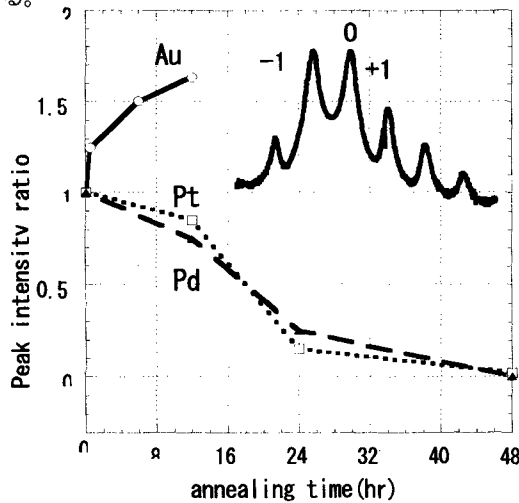


Fig. 3 X-ray peak intensity ratio of Co/Noble multilayered films after annealing.

3.3 フィットting

小角域のピークは、多層膜中の周期的な組成変調に起因する。そのためまず光学薄膜モデルによる小角域のフィッティングを行い、アズスパッタ試料の人工周期を求めた。Fig. 4(a), (b)に Co/Au、Co/Pd 多層膜の光学薄膜モデルによる小角域のフィッティング結果を示す。フィッティングの結果 Co/Au 多層膜では、Co が 4 原子層、Au が 24 原子層であることがわかった。また同様に、Co/Pd 多層膜では Co が 5 原子層、Pd が 22 原子層であることがわかった。次に、小角域のフィッティングで求めたこれらの人工周期をもとに、3 ステップモデルによる高角域のフィッティングを行った。Fig. 5(a), (b)、Fig. 6(a), (b)に Co/Pd、Co/Au 多層膜の 3 ステップモデルによる高角域のフィッティング結果を示す。Fig. 5(a), (b)、Fig. 6(a), (b)より、Co/Pd 多層膜では、アズスパッタで混合層数が 3 原子層であったのに対し、熱処理後では 5 原子層になり、混合層数が増加していることがわかった。

一方、Co/Au 多層膜のアズスパッタでは混合層数が 2 原子層であったのに対し、熱処理後では 0 原子層になり、混合層数が減少していることがわかった。

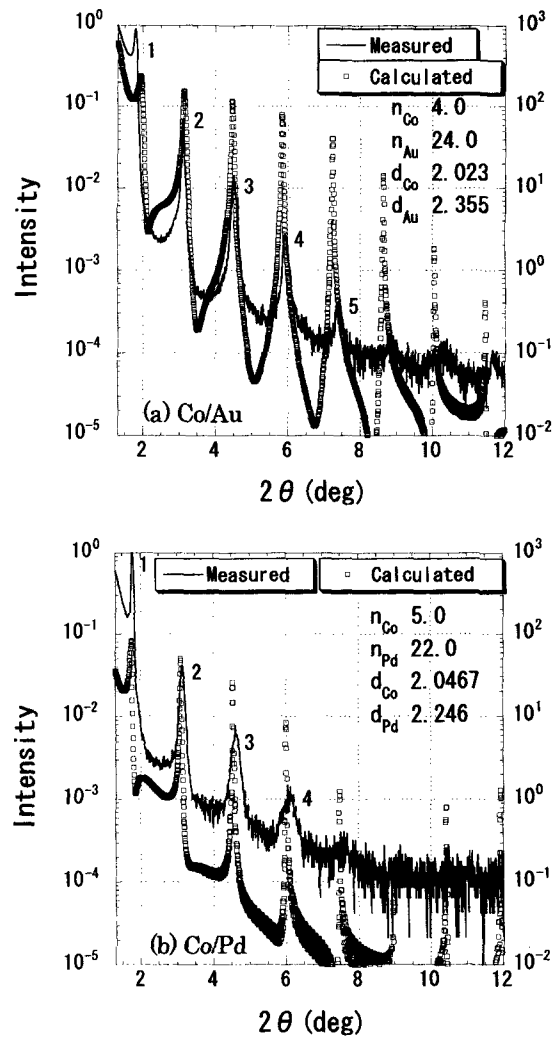


Fig. 4 X-ray diffraction low angle pattern for (a) Co/Au multilayered film, and (b) Co/Pd multilayered film. The solid line shows experimental results and the circle results calculated by the dynamical theory.

フィッティングの結果からも、固溶系である Co/Pt、Co/Pd 多層膜では、熱処理により積層界面で混合層を形成し、積層界面の混合化が進んだという結果が得られた。

また逆に、非固溶系である Co/Au 多層膜では熱処理によって積層界面で混合層を形成せず、むしろ積層界面がよりシャープになっているという結果が得られた。

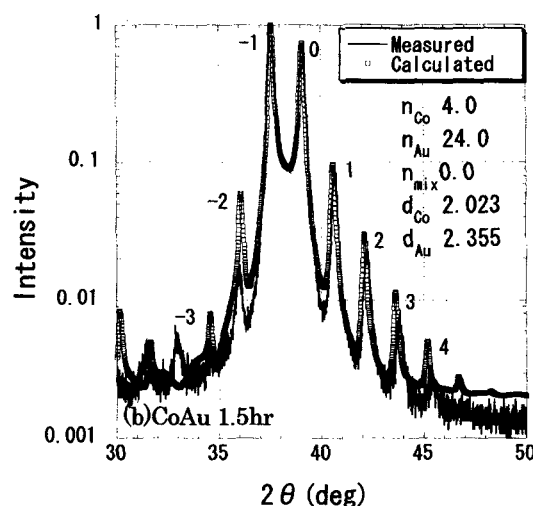
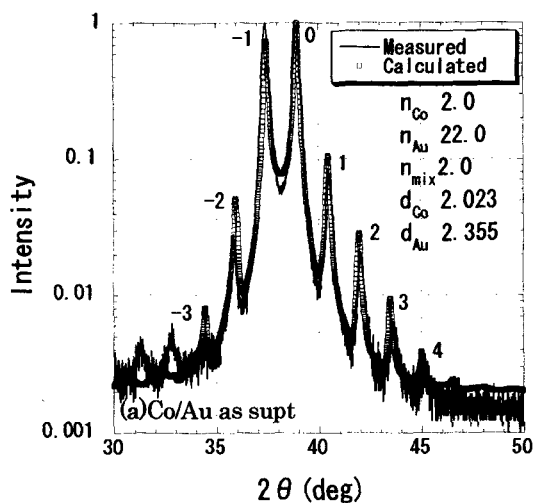


Fig. 5 X-ray diffraction high angle pattern for Co/Au (a) as sputt (b) 1.5 hour after annealing. The solid line shows experimental results and the circle results calculated by 3 step model.

4. CONCLUSION

Co/Au, Co/Pt, Co/Pd 多層膜に熱処理を施すことにより、Co/Au 多層膜の垂直磁気異方性は増加し、Co/Pt、Co/Pd 多層膜の垂直磁気異方性は、減少と一致した。

また、熱処理後の Co/Au 多層膜のピーク強度比は増加し、Co/Pt、Co/Pd 多層膜のピーク強度比は、減少した。

さらに、光学薄膜モデルによる小角域のフィッティング、3 ステップモデルによる高角域のフィッティングの結果 Co/Au 多層膜では熱処理により混合層数が減少し、Co/Pd 多層膜では、混合層数が増加した。

よって、VSM、X線回折、フィッティングの結果を総合すると、熱処理によって、非固溶系の Co/Au 多層膜は混合層が減少し、界面はさらにシャープになり、逆に、

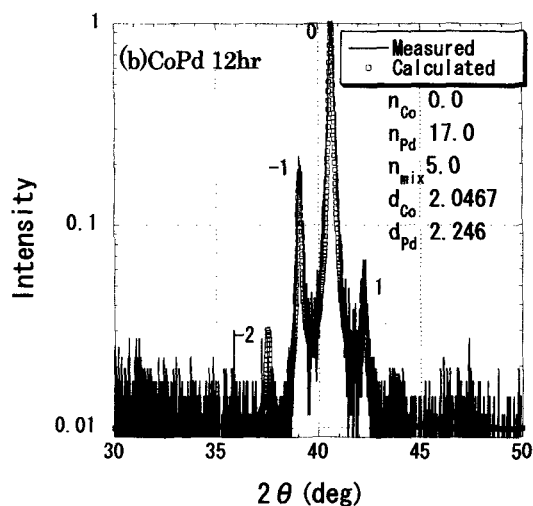
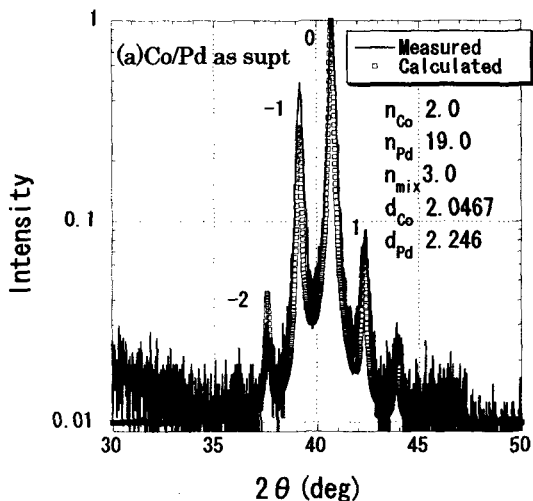


Fig. 6 X-ray diffraction high angle pattern for Co/Pd (a) as sputt (b) 12 hour after annealing. The solid line shows experimental results and the circle results calculated by 3 step model.

固溶系の Co/Pt、Co/Pd 多層膜の界面では混合層が増す傾向があると考えられる。

REFERENCES

- 1) 藤森啓安、新庄輝也、山本良一、前川慎通、松井正顕：新素材を拓く金属人工格子 (1995)
- 2) 山根治起、前野仁典、小林政信：日本金属学会誌第 58 巻第 11 号 pp1233~1238 (1994)
- 3) 藤井保彦：日本金属学会会報第 27 巻第 3 号 pp173~182 (1988)
- 4) 山根治起：磁性金属人工格子の記録媒体及びセンサーへの応用に関する研究 (1996)