TbFeCo/(Pt, Pd, NdCo)多層膜の磁気及び磁気光学特性

非会員 伊藤 祐介 (豊田工業大学)

正員 鈴木 孝雄 (豊田工業大学)

Magnetic and Magneto-optical Properties of TbFeCo/(Pt, Pd, NdCo) Multilayers
Yusuke Itoh, Non-member, Takao Suzuki, Member (Toyota Technological Institute)

The magnetic and magneto-optical properties of TbFeCo/(Pt, Pd, NdCo) multilayer films and a NdTbFeCo alloy film prepared by sputter-deposition are discussed in conjunction with the multilayer structure. A monotonic decrease in the coercivity and perpendicular magnetic anisotropy of the multilayers is observed as the thickness for Pt, Pd, and NdCo layers is increased. The saturation magnetization of TbFeCo/(Pt, Pd) multilayers dramatically increases with the thickness of Pt and Pd up to 12 Å. It is most likely that Pt, Pd, and NdCo play a part in increasing the moment of the transition metals in their sub-lattices. The effect of the Pt layers on the polar Kerr spectra is significant at ultraviolet photon energies. The Kerr rotation and ellipticity are enhanced with Pt layer thickness and become saturated at 12 Å. The Kerr spectra of samples with Pd layers differ significantly from those of samples with Pt layers, although the thickness dependences of the magnetic properties for both multilayers are nearly the same. In a comparison between a TbFeCo/NdCo multilayer and a NdTbFeCo alloy film, the coercivity and the perpendicular magnetic anisotropy of the multilayer sample are much better than those of the alloy film, nevertheless, both films show similar Kerr spectra.

キーワード：磁気光学効果、多層膜、TbFeCo, Pt, Pd, NdCo

1. はじめに

記録密度の向上を目的とした光磁気記録の短波長化には、短波長域で磁気光学効果の大きな材料、さらに磁気特性も考慮してその組成、作製条件の最適化が必要である。現用アモルファス TbFeCo 膜では短波長で Kerr 回転角が低下する⁽¹⁾ため、短波長記録に対応させるには、他の元素添加により、短波長域における磁気光学効果のエンハンスメントを引き出すことが必須である。一方で、Co/Pt, Co/Pd 多層膜は、高い垂直磁気異方性を有するとともに、Pt, Pd を磁気的に分極させることで、短波長において大きな磁気光学効果が得られることが知られている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。また、軽希土類の Nd を含んだ NdFeCo をはじめとするアモルファス希土類-遷移金属材料も、短波長域で TbFeCo 以上の Kerr 回転角を示す⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。このように、TbFeCo をベースに Pt, Pd あるいは Nd を添加した材料は、将来の短波長レーザ対応記録膜となることが期待される。しかしながら、アモルファス希土類-遷移金属薄膜中に Pt や Pd を添加して検証を行った例は少なく⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾、その Kerr スペクトルも狭い波長範囲 (400~800 nm) についてしか測定されていなかった⁽⁹⁾。また、Nd を含む希土類-遷移金属薄膜についても、その垂直磁

気異方性は基板温度、Nd 濃度や膜厚に強く依存する^{(9),(10)}のため、単層膜で垂直磁気異方性を得るのは容易ではない。短波長での大きな磁気光学効果と高い垂直磁気異方性、高い抗磁力の両方を得る目的で、多層膜にして検討を行った例もあるが、わずかである^{(13),(14)}。

本研究では、Pt, Pd 及び NdCo 添加による TbFeCo の短波長域での可能性を検討するために、TbFeCo/(Pt, Pd, NdCo)多層膜、及び NdTbFeCo 合金膜を作製した。特に、Pt, Pd, NdCo 各層の厚さに着目し、それが磁気及び磁気光学特性にどのような影響を与えるかを系統的に調べ、添加元素間で比較を行った。極 Kerr スペクトルは紫外領域 (~ 6.8 eV) まで測定し、紫外領域におけるスペクトルの相違を明らかにした。本論文では、上記 Pt, Pd, NdCo 各層の厚さ依存性を中心に報告する。

2. 実験方法

TbFeCo/(Pt, Pd, NdCo)多層膜、及び NdTbFeCo 合金膜試料は、マグネトロンスパッタ法により Ar ガス雰囲気中でガラス基板上に作製した。到達真空度は 5×10^{-6} Torr 以下、Ar 圧は 5 mTorr である。成膜速度は、TbFeCo, NdCo については 5 Å/s、Pt, Pd は 1 Å/s とした。EPMA により

分析された TbFeCo, NdCo 層単体膜の組成はそれぞれ $\text{Tb}_{23}\text{Fe}_{69}\text{Co}_8$, $\text{Nd}_{58}\text{Co}_{42}$ であり, NdCo 単体膜は飽和磁化 $M_s = 21 \text{ emu/cm}^3$ の面内磁化膜であった。多層膜試料については, TbFeCo 層厚 ($= t_{\text{TbFeCo}}$) を $30 \text{ \AA}$ に設定し, Pt, Pd, NdCo の各層厚 ($= t_{\text{Pt}}, t_{\text{Pd}}, t_{\text{NdCo}}$) を $0.5 \sim 30 \text{ \AA}$ の間で変化させた。多層膜は, 成膜の際に基板ホルダーを所望のターゲット間で移動させるとともに, 各ターゲット直上のシャッターをコンピュータ制御により交互に開閉させて作製した。

磁気特性の評価には VSM、トルク磁力計を用いた。測定には, 多層膜 (単層膜) $500 \sim 550 \text{ \AA}$ 積層の後, 保護膜 (Pt, Pd 又は SiN_x) $30 \text{ \AA}$ を付けた試料を用いた。極 Kerr スペクトルの測定は, 光弾性変調器を用いた円偏光変調法により, 印加磁場 20 kOe の下 $1.4 \sim 6.8 \text{ eV}$ ($\lambda = 182 \sim 886 \text{ nm}$) の広帯域で行った⁽¹⁵⁾。試料は, 反射膜 (Pt 又は Pd) $750 \text{ \AA}$ の上に全体で $250 \sim 300 \text{ \AA}$ の多層膜を積層, 保護膜のないそのままのものを準備した。酸化が光学特性に与える影響を考え, 成膜直後に試料面から測定を行った。

3. 結果及び考察

〈3・1〉 磁気特性 図 1 に TbFeCo/(Pt, Pd, NdCo) 各多層膜に対する, 膜面垂直方向の抗磁力 H_c と Pt, Pd, NdCo 各層厚 t の関係を示す。極 Kerr 回転角のヒステリシス曲線を調べたところ, 図中にあるように TbFeCo 単層膜 ($t = 0$) のみが希土類リッチの極性を示し, 多層膜は全て遷移金属リッチの極性を示した。したがって, 各添加元素の層厚 t の非常に薄いところ ($\sim 0.5 \text{ \AA}$) にいわゆる補償組成があり, それに伴い抗磁力のシャープなピークが存在すると思われる。事実, TbFeCo/Pt 多層膜の Pt 層厚 $t_{\text{Pt}} = 0.5 \text{ \AA}$ の試料は 20 kOe 以上の H_c を示した (矢印) ため, これを裏付けている。各 H_c は, 層厚 t が $1 \text{ \AA}$ を越えると単調に減少する。Pt, Pd による多層膜の H_c の変化は全範囲にわたって極めて良く一致しており, $t_{\text{Pt, Pd}} > 10 \text{ \AA}$ においてほぼゼロになる。一方, NdCo による多層膜は全体にその減少が緩やかである。Pt, Pd の場合, 非磁性層の増加により, TbFeCo 層どうしの結合が薄くなって抗磁力がゼロになると考えられるが, NdCo のように磁性層を挟んだ場合は厚さを増しても抗磁力を保つように働いていることが分かる。このように, Pt, Pd, NdCo による多層膜においては多層構造にすることで, 全ての場合で極性が希土類リッチから遷移金属リッチに変化した。Pt, Pd の場合, その理由について可能性としては, 界面にある Tb の酸化, あるいはそれ以外の原因により実効的な Tb 組成が減少したか, TbFeCo 層の Fe, Co 原子に Pt, Pd 原子が接することで実質的な遷移金属副格子磁化が増加したかの 2 つが考えられるが, ここでこれらを区別することは難しい。

図 2 は垂直磁気異方性定数 K_u と Pt, Pd, NdCo 各層厚 t の関係を示したものである。単位体積あたりの K_u を算

図 1 抗磁力 H_c と Pt, Pd, NdCo 各層厚 t の関係
Fig. 1. Coercivity as a function of Pt, Pd, and NdCo thicknesses.

図 2 垂直磁気異方性定数 K_u と Pt, Pd, NdCo 各層厚 t の関係

Fig. 2. Perpendicular magnetic anisotropy constant as a function of Pt, Pd, and NdCo thicknesses.

出したが, その体積の対象にしたのは Pt, Pd, NdCo 層を含む多層膜全体の体積である。図 2 に示されるように, 多層膜の K_u は TbFeCo 単層膜と同程度であり, Pt, Pd, NdCo 各層厚の増加にしたがって単調に, かつ緩やかに減少する。しかも, K_u の減少曲線は, Pt, Pd の間で良く一致している。層厚 $t \leq 2 \text{ \AA}$ の試料の K_u はむしろ低下

しているが、これは補償組成近傍における希土類と遷移金属副格子の間のキャンティング⁽¹⁶⁾により起こる。層厚 t の薄い領域で K_u が増加する理由としては、試料の高異方性磁界に加え、多層構造に起因する表面磁気異方性が寄与していることが挙げられる。逆に、 t の増加とともに K_u が減少するのは、補償組成からのシフト、及び表面磁気異方性の低下によると考えられる。

図3に飽和磁化 M_s の Pt, Pd, NdCo 各層厚 t に対する依存性を示す。この単位体積あたりの M_s の算出も K_u と同様、多層膜全体を体積の対象にした。図3について、Pt, Pd による多層膜の M_s は $t_{\text{Pt, Pd}} = 12 \text{ \AA}$ まで著しく増加し、それ以上では緩やかに減少することが分かる。これに対して、NdCo による多層膜の M_s は $t_{\text{NdCo}} = 15 \text{ \AA}$ まで増加するが、その変化は Pt, Pd の場合に比べて小さい。ここで、NdCo 層単体膜と TbFeCo 層単体膜の磁気モーメントは互いに逆方向を向いていることを考えると、 M_s は NdCo 層厚が増えるほど減少するはずであり、増加することはいかなる。したがって、この M_s の増加は多層膜の界面に起因していることが分かる。図3の TbFeCo/NdCo 多層膜において、 M_s が 113 emu/cm^3 と最も大きい $t_{\text{NdCo}} = 15 \text{ \AA}$ の試料全体の組成は EPMA 分析で $\text{Nd}_{16}\text{Tb}_{16}\text{Fe}_{48}\text{Co}_{16}$ であった。これに近い組成で界面をもたない $\text{Nd}_{22}\text{Tb}_{18}\text{Fe}_{54}\text{Co}_6$ 合金膜の M_s は、遷移金属リッチの 53 emu/cm^3 である。全体組成の近い多層膜と合金膜でもさらに M_s に著しい差があることから、 M_s の増加は積層中基板を移動する間に、すなわちスパッタを行っている間に界面が酸化したことが有力な理由であると考えられる。一方で、Pt, Pd による多層膜の M_s は NdCo による多層膜のそれ以上に増加しているが、両者で M_s の増加に違いがあることについては、1 つに Pt, Pd に強磁性が発現していることが挙げられる。しかし、Fe や Co 原子が隣接することで誘起される Pt, Pd の磁気モーメントの大きさは $0.3 \sim 0.5 \mu_B$ とされる⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ ため、この M_s の著しい増加を Pt, Pd の強磁性の発現のみで説明するには至らない。そこで、TbFeCo 層と Pt, Pd 層の界面に、大きな磁気モーメントを有する Fe, Co を中心とした合金層が出来ていることが考えられるが、詳細は今のところ不明である。今後、多層膜の構造、特に界面の状態についての解析が必要である。

<3.2> 磁気光学特性 図4に TbFeCo/Pt 多層膜の極 Kerr 回転角 θ_K と極 Kerr 楕円率 η_K のスペクトルを示す。図中の TbFeCo 単層膜のスペクトルと比較して、 θ_K の増加は紫外領域 ($> 3.5 \text{ eV}$) で顕著であり、約 5 eV に極大値を有することが分かる。楕円率スペクトルについては、 5 eV 以下では正方向にシフトし、 5 eV 以上では負のピークを示している。Pt 層の厚さとの関係では、 $t_{\text{Pt}} = 3 \text{ \AA}$ すなわち Pt 1 原子層程度でもスペクトルに変化が現れ、 $t_{\text{Pt}} = 12 \text{ \AA}$ まではその変化量の絶対値が θ_K , η_K とともに Pt の層厚にしたがって増加している。しかし、それ以上の増加は見られない。さらに磁気光学効果の起源を

図3 飽和磁化 M_s と Pt, Pd, NdCo 各層厚 t の関係
Fig. 3. Saturation magnetization as a function of Pt, Pd, and NdCo thicknesses.

図4 TbFeCo/Pt 多層膜の極 Kerr 回転角 θ_K と極 Kerr 楕円率 η_K スペクトルの Pt 層厚依存性

Fig. 4. Polar Kerr rotation angle and ellipticity of TbFeCo/Pt multilayers for various Pt thicknesses as a function of photon energy.

明らかにするために、伝導率テンソル非対角成分の虚数部である $\omega \sigma_{xy}$ についても計算を行った⁽²⁰⁾。その結果、多層膜の $\omega \sigma_{xy}$ スペクトルは 5 eV 付近にピークを有し、そのエンハンスメントに効果的な Pt 層は Kerr スペクトル

ル同様、12 Å 程度までであることが分かった。以上から、Pt 層添加によるエンハンスメントは分極した Pt に起因するものであり、TbFeCo 層に挟まれた Pt 層の約 12 Å、すなわち界面から 6 Å 程度までの Pt 原子が分極され、それが磁気光学効果のエンハンスメントに寄与していると考えられる。

図 5 は TbFeCo/Pd 多層膜の極 Kerr 回転角 θ_K と極 Kerr 楕円率 η_K のスペクトルである。 θ_K は 3.7 eV 以下では正方向に、3.7 eV 以上では負の方向にシフトしている。 η_K の絶対値は、全範囲で Pd 層厚とともに減少している。Pt, Pd による多層膜は同様の磁気特性を示したが、図 4, 5 において比べられるように、それらの磁気光学特性は明らかに違う。Pd 層による短波長域 Kerr 回転角の増加は、Pt 層の場合に比べると極めて小さい。

図 6 は $\text{Nd}_{22}\text{Tb}_{18}\text{Fe}_{54}\text{Co}_6$ 合金膜と TbFeCo30Å/NdCo15Å 多層膜の極 Kerr 回転角 θ_K と極 Kerr 楕円率 η_K のスペクトルである。多層膜において、スペクトルを変化させるのに効果的な NdCo 層の厚さは、図に示される $t_{\text{NdCo}} = 15 \text{ Å}$ までであった。また、図 6 の多層膜と合金膜は、スペクトルの特徴が測定域全体にわたりよく似ている。しかし、両者の Nd 組成や磁気的性質には大きな違いがある。すなわち、多層膜は膜全体に対する Nd 組成が低

く(18 at%)、磁気特性は優れている($K_u = 1.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$, $H_c = 1.2 \text{ kOe}$) のに対し、合金膜は Nd 組成が高く(22 at%)、磁気特性は劣っている($K_u = 1.6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, $H_c = 0.6 \text{ kOe}$)。

4. まとめ

本論文では、Pt, Pd 及び軽希土類の Nd 添加による TbFeCo の短波長域での可能性を検討するために、TbFeCo/(Pt, Pd, NdCo)多層膜、及び NdTbFeCo 合金膜を作製した。膜特性の評価において、多層膜の Pt, Pd, NdCo 各層の厚さ依存性に着目し、その特性に及ぼす影響について系統的に調べるとともに、添加元素間で比較を行った結果、明らかになったことをまとめると以下のようになる。

- (1) 多層膜の膜面垂直方向の抗磁力は Pt, Pd, NdCo 各層厚の増加にしたがって減少する。Pt, Pd, NdCo は全て、遷移金属副格子磁化を増加させるように作用する。
- (2) Pt, Pd による多層膜の M_s は、層厚 12 Å まで著しく増加し、それ以上では緩やかに減少する。
- (3) TbFeCo/Pt 多層膜の極 Kerr 回転角の増加は紫外領域(> 3.5 eV)で顕著であり、約 5 eV に極大値を有す

図 5 TbFeCo/Pd 多層膜の極 Kerr 回転角 θ_K と極 Kerr 楕円率 η_K スペクトルの Pd 層厚依存性

Fig. 5. Polar Kerr rotation angle and ellipticity of TbFeCo/Pd multilayers for various Pd thicknesses as a function of photon energy.

図 6 NdTbFeCo 合金膜と TbFeCo/NdCo 多層膜の極 Kerr 回転角 θ_K と極 Kerr 楕円率 η_K スペクトル

Fig. 6. Polar Kerr rotation angle and ellipticity of a NdTbFeCo alloy and a TbFeCo/NdCo multilayer as a function of photon energy.

る。この増加に効果的な Pt 層は 12 Å までである。

(4) Pt, Pd による多層膜は同様の磁気特性を示したが、それらの磁気光学特性は明らかに違う。特に、Pt による多層膜に紫外領域で Kerr 効果の増大が見られる。

(5) Kerr スペクトルの特徴が測定域全体にわたりよく似ている TbFeCo/NdCo 多層膜と NdTbFeCo 合金膜でも、磁気的性質には大きな違いがある。多層膜は合金膜に比べて垂直磁気異方性も抗磁力も大きい。

最後に、修士論文として本実験の一部に従事された Royal Institute of Technology の J. Weissenrieder 君に謝意を表します。なお、本研究の一部は、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO, 8C-039-1)、HOYA (株)、東ソー(株)、及びトヨタ自動車(株)の援助による。

(平成 10 年 6 月 24 日受付, 平成 10 年 11 月 16 日再受付)

文 献

- (1) D. Weller, J. Hurst, H. Notarys, H. Brandle, R. F. C. Farrow, R. Marks and G. Harp, J. Magn. Soc. Jpn. 17-S1, 72 (1993).
- (2) P. F. Carcia, J. Appl. Phys. 63, 5066 (1988).
- (3) W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus, P. F. Carcia and C. R. Fincher, J. Appl. Phys. 65, 4971 (1989).
- (4) W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus and P. F. Carcia, IEEE Trans. Magn. 25, 3764 (1989).
- (5) S. Hashimoto, Y. Ochiai and K. Aso, J. Appl. Phys. 67, 2136 (1990).
- (6) T. Suzuki and T. Katayama, IEEE Trans. Magn. 22, 1230 (1986).
- (7) 鈴木孝雄・片山利一・村上 明・吉田直樹, 日本応用磁気学会誌 11, 193 (1987).
- (8) 崔 英俊・長瀬和義・網島 滋・内山 晋, 日本応用磁気学会誌 12, 207 (1988).
- (9) H. Awano, T. Niihara and M. Ojima, J. Magn. Magn. Mater. 126, 550 (1993).
- (10) H. Lassri, R. Krishnan and M. Baran, J. Magn. Magn. Mater. 153, 5 (1996).
- (11) Y. Itoh, W. P. Van Drent, M. Birukawa and T. Suzuki, J. Magn. Soc. Jpn. 22, Suppl. S2, 205 (1998).
- (12) Y. Itoh, W. P. Van Drent and T. Suzuki, J. Appl. Phys. 83, 6753 (1998).
- (13) T. Kanaizuka, T. Ohwada, Y. Morihara, T. Katayama and T. Suzuki, J. Magn. Soc. Jpn. 11, Suppl., 333 (1987).
- (14) S. Tsunashima, T. Otani, X. Y. Yu and S. Uchiyama, J. Magn. Magn. Mat. 104-107, 1021 (1992).
- (15) W. P. Van Drent and T. Suzuki, J. Magn. Magn. Mat. 175, 53 (1997).
- (16) T. H. Wu, Hong Fu, R. A. Hajjar, T. Suzuki and M. Mansuripur, J. Appl. Phys. 73, 1368 (1993).

- (17) H. Akai, M. Akai, S. Blugel, B. Dittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller and P. H. Dederichs, Prog. Theor. Phys. Suppl. 101, 11 (1990).
- (18) T. Sugimoto, T. Katayama, Y. Suzuki, T. Koide, T. Sidara, M. Yuri, A. Itoh and K. Kawanishi, Phys. Rev. B 48, 16432 (1993).
- (19) T. R. McGuire, J. A. Aboaf and E. Klokholm, J. Appl. Phys. 55, 1951 (1984).
- (20) 伊藤祐介・鈴木孝雄, 信学技報 Vol. 97, No. 573, 9-15 (1998).

伊藤 祐介

(非会員) 1970 年 9 月 2 日生まれ。95 年 3 月名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻修士課程修了、同年トヨタ自動車(株)入社。96 年 10 月豊田工業大学大学院極限材料専攻博士課程に派遣され、現在に至る。主として光磁気記録材料の研究に従事。

鈴木 孝雄

(正員) 1938 年 10 月 13 日生まれ。69 年カリフォルニア工科大学大学院博士課程修了、同年マックスプランク研究所研究員、72 年東北大学工学部応用物理学助手、75 年同助教授、88 年米国 IBM アルマデン研究所上級研究員、95 年豊田工業大学大学院教授、IEEE Fellow、現在に至る。主として磁性材料の研究に従事。Ph. D.