TbFeCo 薄膜における有効元素量と磁気物性の相関

原 亮 介^{1,*} 山 根 治 起² 伊佐地育圭³ 小 林 政 信⁴
森 迫 昭 光⁵ 劉 小 晰⁵ 安 川 雪 子⁶

¹千葉工業大学工学研究科電気電子情報工学専攻

²秋田県産業技術センター電子光応用開発部

³千葉工業大学工学研究科工学専攻

⁴千葉工業大学工学部先端材料工学科

⁵信州大学工学部電子情報システム工学科

⁶千葉工業大学工学部電気電子工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 5 (2018), pp. 140–146

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Correlation between the Effective Amounts of Elements in TbFeCo Thin Films and Their Magnetic Properties

Ryosuke Hara^{1,*}, Haruki Yamane², Yasuyoshi Isaji³, Masanobu Kobayashi⁴, Akimitsu Morisako⁵, Xiaoxi Liu⁵ and Yukiko Yasukawa⁶

¹Graduate School of Engineering, Department of Electrical, Electronics and Computer Engineering, Chiba Institute of Technology, Chiba 275–0016

²Division of Electronic Light Application and Development, Akita Industrial Technology Center, Akita 010–1623

³Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology, Chiba 275–0016

⁴Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, Chiba 275–0016

⁵Department of Electrical and Computer Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University, Nagano 380–8553

⁶Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, Chiba 275–0016

In this study, TbFeCo thin films were prepared using DC-magnetron sputtering technique utilizing a conventional batch-type sputtering machine. The magnetic properties such as magnetic hysteresis loops and magneto-optical properties of the obtained films were measured. Furthermore, we precisely evaluated the “effective” amounts of elements, i.e., the amounts of constituents released by oxidation, in TbFeCo thin films. We also attempted to control the amounts of effective elements by changing the pre-sputtering condition before film preparation. This is because the pre-sputtering process greatly affected the effective amounts of elements in the prepared TbFeCo thin films, such that the magnetic properties were drastically different from sample to sample by altering the pre-sputtering condition. Insufficient pre-sputtering led to a relatively high oxygen content in the films in comparison with those prepared with sufficient pre-sputtering. Outstanding perpendicular magnetic anisotropy in the out-of-plane direction was observed in a film prepared after 60 min of pre-sputtering, which exhibited a coercivity ($H_{c\perp}$) value of 6.4 kOe from magnetic hysteresis measurements and 8.2 kOe from magneto-optical polar Kerr hysteresis measurements at an incident light of wavelength 700 nm. The saturation value of the polar Kerr rotation angle (θ_K) of this film was approximately 0.3° , which is comparable to the theoretically optimized value. Therefore, we demonstrated that high-quality TbFeCo films can be obtained with high reproducibility by using a simple batch-type sputtering machine and that there is a strong correlation between effective amounts of elements in TbFeCo thin films and their magnetic properties. [doi:10.2320/jinstmet.J2017041]

(Received September 14, 2017; Accepted January 25, 2018; Published March 2, 2018)

Keywords: *terbium iron cobalt magnetic thin film, magnetic property, magneto-optical polar Kerr effect, effective amounts of elements, oxidation*

1. 緒 言

TbFeCo 薄膜は室温で高保磁力の優れた垂直磁気異方性を示すアモルファス材料であり、他の磁性材料と比較し室温において大きな Kerr 回転角(θ_K)を示す¹⁾ことから、かつて光磁気記録媒体用材料として広く研究され、実用されてきた²⁾。

TbFeCo 薄膜は4f元素である Tb と、3d 元素である Fe および Co の反平行の磁気モーメントの大きさが揃う補償点近傍組成において垂直磁気異方性が発現する³⁾が、補償組成からずれると垂直磁気異方性や保磁力(H_c)が劣化する^{3,4)}。補償点近傍組成の垂直磁化膜を作製するには綿密な組成制御が不可欠であり、様々な方法による組成制御がこれまでに試みられてきた^{1,4)}。TbFeCo 薄膜は近年ではスピントロニクスデバイスへの応用を目指した強磁性ナノワイヤ^{5,6)}や、垂直磁気ランダムアクセスメモリの開発⁷⁾に向け垂直磁気トンネル接合などに

* 千葉工業大学大学院生 (Graduate Student, Chiba Institute of Technology)

用いられている材料である。我々は TbFeCo 薄膜と貴金属ナノ粒子の複合材料について研究しており、貴金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴による効果を利用して TbFeCo 薄膜の磁気物性の変調と制御・向上に関する研究を行っている。

しかし構成元素のうち特に Tb は非常に酸化されやすく、高品位な TbFeCo の成膜条件が安定しない。すなわち酸化による薄膜の H_c や θ_K の減少をはじめとする磁気物性の劣化は、材料として克服すべき課題の一つである。そのため TbFeCo や TbFe 系薄膜では元素添加^{8,9)}や保護膜¹⁰⁾による垂直磁気異方性の安定化が研究されてきた。また垂直磁気異方性の安定した発現には、ロードロック方式を用いた高真空環境下での薄膜の酸化抑制が必須とされ、プロセスコストが高い点も課題の一つである。さらに TbFeCo を含む希土類-遷移金属アモルファス合金系薄膜の垂直磁気異方性の発現メカニズムは複雑である。これらの問題点により TbFeCo 薄膜の磁気物性の厳密制御は困難で、試行錯誤を経て最適に近い成膜条件を採用するため、研究グループによる実験環境の違いに起因した結果のばらつき^{11,12)}も問題として挙げられる。

本研究は単層の TbFeCo 薄膜に焦点を絞った研究である。ターゲットと組成調整用の Tb チップに対する成膜前のプレスパッタ条件の違いにより、膜中の酸化されていない元素(O と未結合で、純粋な単体として存在する元素、これを「有効元素」と表記する)の量の変化を厳密に制御・評価した。すなわち元素添加や保護膜形成などの外因的な手段ではなく、プレスパッタ条件の制御のみで TbFeCo 薄膜の酸化抑制をとおした有効元素量の制御を試みた。その上で、有効元素量と磁気物性の相関を実験的に検証し議論した。

従来の研究では、酸化されて O と結合した元素も、O と未結合の有効元素も区別されず、一緒に膜中の元素として見なされてきた。つまり一緒に膜中の元素量と磁気物性の相関に関する研究であるのに対し、我々は磁気物性、特に TbFeCo の本質的な磁気光学特性に寄与するのは薄膜中の有効元素のみであることに着目した。具体的には成膜前のプレスパッタ条件のみをパラメータとして TbFeCo 薄膜を作製し、磁気特性と磁気光学特性の結果から有効元素量について包括的に議論し、磁気物性と有効元素量の相関を考察した。この視点に基づく研究は我々が知る限り本研究が初めてである。

また本研究ではプロセスコストの低減を目指し、簡便・安価で汎用性の高いパッチ式一源スパッタ装置を用いて優れた磁気物性を示す TbFeCo 薄膜の成膜条件の確立も目的とした。TbFeCo 薄膜の革新的な応用を目指した材料設計を行う上では、有効元素量の制御、有効元素量と磁気物性の関係の解明および容易に再現性良く高品位な成膜条件を確立することがキーポイントである。

2. 実験方法

2.1 試料作製

パッチ式一源マグネトロンスパッタ装置((株)ULVAC, SBR-1104をカスタマイズ)を用いて TbFeCo 薄膜をガラス基板(Corning Inc., EAGLE XG, 33~35 mm×25 mm×0.5 mm)上に成膜した。成膜に先立ちガラス基板は超純水で2回、イソ

プロピルアルコールで1回、各10分間ずつ計30分間、超音波を照射して洗浄した。スパッタチャンバーの到達圧力は1.33~2.67×10⁻⁴ Paであり、成膜前のターゲットと Tb チップの洗浄を目的としたプレスパッタ時間を様々に変化させて TbFeCo 薄膜を作製した。プレスパッタ時の Ar ガス圧とスパッタパワー密度はそれぞれ 4.00×10⁻¹ Pa, 0.12 W/cm²とし、プレスパッタ時間を3~120分の間で変化させた。

プレスパッタを施した後、TbFeCo 合金ターゲット(豊島製作所(株), Tb:Fe:Co=22:66:12 at%)上に Tb チップ(日本イットリウム(株), 10 mm×10 mm×1 mm)を配置した複合ターゲット方式により膜厚 65 nm の薄膜を成膜した。Tb チップはアセトンで1回、イソプロピルアルコールで1回、各10分間の超音波洗浄の後に使用した。DC スパッタ法(200~250 V, 0.04~0.05 A, 10 W)で Ar ガス圧 4.00×10⁻¹ Pa の環境下において、成膜速度 0.02~0.04 nm/s にて薄膜を作製した。なおプレスパッタと同様、成膜時のスパッタパワー密度は 0.12 W/cm²とした。本研究では成膜前のプレスパッタ時間以外はすべての試料において同一条件下で薄膜を成膜した。

2.2 試料評価

成膜後、直ちに振動試料型磁力計(VSM: 東英工業(株), C7-10A)を用いて室温における磁気特性を評価した。最大印加磁界を±10 kOe とし、磁化校正には高純度ニッケル(東英工業(株))を用い、試料は高純度ニッケルと同じ形状・サイズになるよう 8 mm×8 mm に切断して測定した。蛍光 X 線分析法(XRF: エポリードサービス(株), SEA1200VX)より、特に薄膜中の Tb 含有量を中心として膜の組成を定量した。膜厚は原子間力顕微鏡(AFM: KEYENCE Corp., VN-8010)で測定した。X 線光電子分光法(XPS: ULVAC-PHI Inc., PHI5000 Versa Probe)を用いて加速電圧を 1 kV とし、試料表面から1回につき約 0.66 nm ずつスパッタエッチングと元素の測定を21回繰り返し、薄膜の深さごとの元素の化学結合状態を検証した。XPS スペクトルの面積は専用解析ソフトウェア Multi-Pak V9(ULVAC-PHI Inc.)から算出した。また、最大印加磁界±15 kOe, 250~900 nm の入射光に対する θ_K を紫外分光式磁気特性評価装置(ネオアーク(株), BH-M800UV-HD-10)で測定し、磁気光学特性を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 結晶性および磁気特性

プレスパッタを60分施した膜厚 65 nm の TbFeCo 薄膜の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。一般的に TbFeCo はアモルファスであるが、成膜条件によっては結晶化することがある。しかし本研究では結晶に由来する回折ピークは観察されずハローパターンのみが観察されたため、試料はアモルファスである。

成膜前のプレスパッタ時間をパラメータとした際の磁気特性を Fig. 2 に示す。この結果は膜面に対して垂直方向に外部磁界を印加した際の磁化(M)変化であり、規格化した M で表している。TbFeCo 薄膜の成膜条件が同一にもかかわらず、成膜前のプレスパッタ時間を3~120分に変化させた結果、磁気

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of a TbFeCo film with a thickness of 65 nm.

Fig. 2 Out-of-plane magnetic hysteresis loops of TbFeCo films measured at room temperature. The pre-sputtering time before film preparation was (a) 3, (b) 20, (c) 60, and (d) 120 min. After the pre-sputtering, TbFeCo films were prepared under the same experimental conditions for all samples; namely, a sputtering power density of 0.12 W/cm^2 and an Ar gas pressure of $4.00 \times 10^{-1} \text{ Pa}$. Note that the y-axis represents the normalized values.

特性に明瞭な違いが見られた。プレスパッタ 3 分 (Fig. 2(a)), 20 分 (Fig. 2(b)) の試料では $H_{c\perp}$ が約 3.7 kOe であったが、プレスパッタ 60 分 (Fig. 2(c)), 120 分 (Fig. 2(d)) の試料では $H_{c\perp}$ がそれぞれ約 6.4 kOe, 5.7 kOe であり、プレスパッタ時間の伸長に伴い $H_{c\perp}$ が増大し優れた垂直磁気異方性を発現する傾向が見られた。20 分, 120 分の試料において磁化曲線に僅かなねじれが観察された。TbFeCo 薄膜では低スパッタパワーで成膜した際にねじれが報告されており¹³⁾、本研究では 0.12 W/cm^2 と非常に低いスパッタパワーで成膜したため磁化曲線にねじれが見られたのではないかと考える。

TbFeCo の磁気特性は特に薄膜中の Tb 量によって著しく変化することが知られている³⁾ ため、Fig. 3(a) にプレスパッタ時間に対する蛍光 X 線分析法で求めた薄膜中の Tb 含有量 (●) と、Fig. 2 から求めた $H_{c\perp}$ (△) の関係を示す。いずれの試料においても膜中の Tb 量は約 26 at% であった一方で、60 分以上プレスパッタを施すと $H_{c\perp}$ が増加しており、60 分以上のプレスパッタは TbFeCo 薄膜の垂直磁気異方性の発現に有効なことがわかる。また飽和磁化 (M_s) の値は、プレスパッタ時間とともに薄膜垂直方向 (△) も面内方向 (●) も減少した (Fig. 3 (b))。一般的に相反する磁気モーメントの大きさが揃う TbFeCo の補償点では、膜全体の M の値が 0 になる一方で

Fig. 3 (a) Dependence of Tb contents (●) in the films and out-of-plane coercivity ($H_{c\perp}$) values (△) on the pre-sputtering time. (b) Changes in the saturation magnetization values as a function of pre-sputtering time. △: Out-of-plane, and ●: in-plane magnetizations.

$H_{c\perp}$ は無限大となる^{3,4)}。従ってプレスパッタを 60 分以上施してから成膜した試料は $H_{c\perp}$ が 5.7~6.4 kOe (Fig. 3(a)) と大きい。が、 $M_{\perp}$ と $M_{\parallel}$ が 25~50 emu/cm^3 と相対的に小さいため (Fig. 3(b))、補償点近傍組成の薄膜であると推測できる。

この結果は成膜条件そのものではなく、ターゲットと Tb チップを清浄化するプレスパッタにより薄膜中の Tb の酸化状態が影響されて磁気特性が顕著に変化したと考えられる。プレスパッタを 60 分以上施した試料はターゲットと Tb チップが十分に清浄化され、Tb をはじめとする薄膜中の元素が有効元素の状態が多く存在し、補償点近傍の組成が得られたと考えた。しかし TbFeCo は薄膜中の有効 Tb 量が約 22 at% で補償組成を実現する³⁾ ことを考えると、Fig. 3(a) より明らかとなった Tb 量 (26 at%) は補償組成の有効 Tb 量より多いことになる。そこで次に薄膜の有効元素量について詳細な実験を行った。

3.2 薄膜中の有効元素量

XPS により 1 回につき約 0.66 nm (約 0.59 nm/min) のスパッタエッチングを繰り返し、各層ごとの元素の化学結合状態を調べた。Tb 4d, Fe 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2} の XPS ピーク面積の合算値 (△) と、O 1s のピーク面積 (●) の比較を Figs. 4(a), 4 (b) に示す。Fig. 4(a) はプレスパッタ 3 分、Fig. 4(b) は 60 分の結果を表す。ここでは絶対値ではなく規格化した値で比較を行った。いずれも膜深部では薄膜中の金属元素 (Tb, Fe, Co) が増加し、O が減少する傾向が見られ、膜深部で有効元素量が増加している。Fig. 4(c) には専用解析ソフトウェア Multi-Pak V9 を用いた O 1s のピーク面積の算出例を示す。本研究では得られたピークのバックグラウンドを差し引いた上で面積をソフトウェアで計算した。プレスパッタ 60 分の試料について、Fe 2p_{3/2} (●) と Co 2p_{3/2} (△) のピーク面積の比較を Fig. 5 に示す。どちらのピーク面積も膜深部になるにつれて増加し

Fig. 4 Changes in the chemical bonding states of TbFeCo films measured by X-ray photoelectron spectroscopy as a function of the sputtering cycle, i.e., film depth. ●: Normalized peak areas of O 1s, △: normalized peak areas of the sum of Tb 4d, Fe 2p_{3/2}, and Co 2p_{3/2}. The pre-sputtering time was (a) 3 and (b) 60 min. (c) Example for the determination of the XPS peak area of O 1s using the "MultiPak V9" software.

た。これは膜の深部になるほど O と未結合の有効 Fe 量と有効 Co 量が増加することを示し、この結果は膜深部で O が減少する Fig. 4 の結果と一致する。さらに Fe 2p_{3/2} はスパッタエッチング 10 層目から、Co 2p_{3/2} はスパッタエッチング 9 層目からピーク面積がほぼ一定となった。すなわち O と未結合の Fe と Co が存在しているのは、それぞれスパッタエッチング 10 層目と 9 層目より膜深部であることを示唆する。これはそれぞれ膜表面から約 6.6 nm と約 5.9 nm に相当する。逆に、膜表面から Fe は約 6.6 nm、Co は約 5.9 nm が部分的に酸化していると考えられる。

Fig. 5 Peak areas of Fe 2p_{3/2} (●) and Co 2p_{3/2} (△) as a function of film depth obtained by XPS measurements.

Fig. 6 XPS spectra of Tb 4d for various depths of TbFeCo films. The pre-sputtering time was (a) 3 min and (b) 60 min.

構成元素のうち最も酸化されやすいのは Tb であるため¹⁴⁾、O と Tb の結合状態を詳細に解析した。プレスパッタ 3 分と 60 分の試料について、Tb 4d の XPS プロファイルを実際のスパッタエッチング層ごとに比較した結果を Figs. 6(a), 6(b) に示す。図中に矢印で示す Tb 4d のピークは O と未結合で純粋な Tb 元素を表すピークであり、MultiPak V9 を用いてこのピークの面積を計算することにより膜中の酸化されていない有効 Tb 量を評価できる。図中の破線はデータベース¹⁵⁾に基づく Tb 4d のピーク位置を表す。Tb 4d のピークは、いずれの試料・層においても低エネルギー側へのシフトが見られた。Fe 2p_{3/2} と Co 2p_{3/2} のプロファイルについても同様に低エネルギー側へのシフトが観察されたため、このシフトは試料のチャージアップが原因と考えられる。Figs. 6(a), 6(b) より、どちらの試料も膜表面側であるスパッタエッチング 4 層目は Tb 4d のピークは不明瞭である。これは測定前に試料を大気曝露したことによる膜表面の自然酸化が原因と思われる。一方、明瞭な Tb 4d のピークを確認できたのはどちらの試料もスパッ

タエッチング8層目, すなわち表面から約 5.3 nm より深部であった. 特にスパッタエッチング12層目(表面から~7.9 nm)より膜深部では, Tb 4*d* 本来のプロファイル形状¹⁵⁾と類似している. よってOと未結合なTbが存在するのはスパッタエッチング12層目より深部であると判断した. この結果よりTbは表面から約 7.9 nm が部分酸化されていると考えられる.

次に Tb 4*d* と O 1*s* のピーク面積を比較した(Fig. 7). Fig. 7(a)において, Tb 4*d* についてプレスパッタ 3分(●)と60分(△)の試料のピーク面積を比較すると, どちらもスパッタエッチング回数の増加に伴い有効 Tb 量が増加したため, 膜深部になるにつれ有効 Tb 量は増加する. Fig. 7(a)の挿入図は, XPS のスパッタエッチング 8 層目(表面から~5.3 nm)から21層目(表面から~13.9 nm)までの Tb 4*d* のピーク面積を表す. 挿入図から求めたプレスパッタ 3 分の近似関数(破線)は $y = 1.76x + 3.28$ で表され, 相関係数 $|r|$ は0.756であった. 一方, プレスパッタ 60 分では破線で表した近似関数は $y = 2.33x + 1.20$ で $|r|$ は0.926であった. 図よりプレスパッタ 60 分の方が 3 分の試料よりも Tb のピーク面積が大きく, これは近似関数を比較しても明らかである. 従ってプレスパッタ 60 分の方が 3 分の試料よりも有効 Tb 量が多いことが明らかとなった. 以上より, プレスパッタ 3 分ではターゲットと Tb チップ表面の清浄化が不十分なため膜中に Tb₂O₃が存在すると考えられ, その結果プレスパッタ 3 分と 60 分の試料では Figs. 2(a), 2(c)に示したように磁気特性に大きな相違が見られたと考えられる.

同様に O 1*s* の面積についてもプレスパッタ 3 分(●)と 60 分

(△)の試料を比較した結果を Fig. 7(b)に示す. Fig. 7(a)と同様, 挿入図は XPS のスパッタエッチング 8 層目から 21 層目までの O 1*s* のピーク面積を表す. どちらの試料もスパッタエッチング回数の増加に伴い O の顕著な減少が見られた. プレスパッタ 3 分の場合, 挿入図より算出した近似関数(破線)は $y = 7856.4e^{-0.13x}$ で $|r| = 0.895$ となり, プレスパッタ 60 分では近似関数(破線)は $y = 6966.7e^{-0.14x}$ で $|r| = 0.807$ であった. 図と近似関数を比較すると, プレスパッタ 3 分の方が 60 分の試料よりもピーク面積が大きく, 従ってプレスパッタ 3 分の試料の方が膜中の O 量が多い. Fig. 7より明らかとなった膜深部になるほど O が減少する結果は, Fig. 4の結果と一致する. ピーク幅, ピーク強度ともに Tb 4*d* の方が O 1*s* より遥かに小さいため, Fig. 7では Tb 4*d* の面積の絶対値が O 1*s* のそれに比べ著しく小さくなっている.

一連の XPS の結果よりプレスパッタ 3 分と 60 分の試料では, Tb, Fe, Co に対する O の結合状態が異なることが明らかとなった. 特に容易に酸化される Tb については, ターゲットと Tb チップを十分に清浄化すると有効 Tb 量が増加する(Figs. 6, 7). 本研究の成膜条件下では, 成膜後にチャンバーを大気開放して試料を取り出し, 次の成膜のため再びチャンバーを真空引きする. この間にターゲットと Tb チップが酸化されると推測する. そのため短時間のプレスパッタではターゲットと Tb チップの酸化部分を除去しきれないが, 60 分以上のプレスパッタでは除去することができ, その結果, プレスパッタ時間によって膜中の有効 Tb 量が異なると考えられる.

3.3 磁気光学特性

プレスパッタ 3 分および 60 分の試料について, 磁気 Kerr 効果に起因する極 Kerr 回転角 θ_K を測定した. TbFeCo 薄膜の極 Kerr 効果は光源波長 700 nm 近傍で応用されるため^{10,13,16)}, 入射光 700 nm での外部磁界に対する θ_K の変化を Figs. 8(a), 8(b)に示す. Fig. 8(a)は薄膜表面から, Fig. 8(b)はガラス基板側から光を入射した結果である. Fig. 8(a)より, プレスパッタ 3 分と 60 分の試料の飽和 θ_K 値はそれぞれ 0.05° と 0.1° 程度であり, 一般的な TbFeCo の飽和 θ_K 値(0.3°)^{10,13)} よりも小さい. これは膜表面の各元素が部分的に酸化したことによる θ_K の減少である. 特に~700 nm 程度の長波長光を入射した際の θ_K は主に有効 Co 元素に支配されるため¹⁷⁾, Fig. 8(a)に見られる理論値より小さな飽和 θ_K 値は特に膜中の Co の一部が酸化していることを示唆している. これは Fig. 5の XPS の結果とも一致する. 一方 Fig. 8(b)では, 3 分の試料は飽和 θ_K 値が約 0.04° 程度となった. これは基板側からの測定結果であり, 膜表面から膜厚 65 nm の薄膜の基板付近まで O が拡散するとは考えがたい. 従って先に述べたように, 酸化したターゲットと Tb チップの清浄化が不十分なまま成膜したために, 成膜の初期段階から薄膜中に O が混入して θ_K 値が小さくなったと考察できる. プレスパッタ時間による磁気光学特性の相違は, 膜中の僅かな O 量の差異(Fig. 7)によるものと考えられる. Fig. 8(b)よりプレスパッタ 60 分の試料の飽和 θ_K 値は 0.3° 程度で, Kerr ヒステリシス曲線より $H_{c\perp}$ は 8.2 kOe であった. 大気曝露による酸化の影響を受けがたい基板側薄膜中の

Fig. 7 XPS peak areas of (a) Tb 4*d* and (b) O 1*s* as a function of film depth. TbFeCo films were prepared after 3 (●) and 60 min (△) of pre-sputtering in both figures. The insets show the partial results for sputtering cycles from 8 times up to 21 times. The broken lines show the mathematical approximations mentioned in the text.

Fig. 8 Comparisons of the magneto-optical properties of TbFeCo films after 3 and 60 min of pre-sputtering. Polar Kerr hysteresis loops measured at (a) the film surface and (b) the substrate side at an incident light wavelength of 700 nm. Changes in θ_K values as a function of incident light wavelength for measurements at (c) the film surface and (d) the substrate side.

元素は、60分のプレスパッタによる十分な清浄化によりOと未結合の有効元素で構成されていると考察できる。これは膜深部においてOと未結合の純粋な金属元素が存在するXPSの結果(Fig. 5およびFig. 7)と一致している。

さらに外部印加磁界が0のときの θ_K 値を θ_r と定義し、波長250~900 nmの入射光に対する θ_r の値をFigs. 8(c), 8(d)に示す。プレスパッタ3分(●)および60分(△)の試料の表面(Fig. 8(c))は、いずれも短波長側で極性が正で、波長450 nmで極性が負に転じた。これは薄膜表面に形成された酸化層による干渉効果の影響¹²⁾による θ_r の反転と考えられる。これに対し基板側(Fig. 8(d))では、プレスパッタ3分についてFig. 8(c)と同様の傾向が見られた。プレスパッタ3分の試料は膜表面と同様に350~500 nmで θ_r の反転が見られ、基板側の膜にも構成元素の部分的酸化による干渉効果の影響が見られる。一方、プレスパッタ60分の試料は θ_r の極性が常に負で、 θ_r の絶対値は波長400 nm以上では0.3°であった。従ってプレスパッタ60分の試料の基板側には膜中にOが非常に少なく、構成元素がOと未結合のため理論値である0.3°の θ_r が得られたと考えられる。

3.4 有効元素量と磁気モーメントの相関に関する考察

Fig. 2(c)よりプレスパッタ60分の試料の $H_{c\perp}$ は6.4 kOeであり、磁気光学特性から得られたこの試料の $H_{c\perp}$ の値(8.2 kOe)と異なる。両特性から得られた $H_{c\perp}$ の違いは、薄膜全体の磁気モーメントを評価するVSMと、膜表面の反射光を評価するKerr測定の違いによるものと考えられる。またKerrヒステリシス曲線は磁気特性のヒステリシス曲線と反転した。この反転の原因としては、TbFeCo薄膜の組成が(i) 3d元素(FeCo)が優位¹⁰⁾, (ii) 4f元素(Tb)が優位¹³⁾, (iii) 膜の不均質が引き起こす異常ループ¹⁸⁾など様々な報告がこれまでになさ

Fig. 9 Correlations between the out-of-plane coercivity ($H_{c\perp}$), saturation magnetization ($M_{s\perp}$), and the effective Tb content. The figures are based on Reference 3). The dash-dot lines indicate the behavior of $H_{c\perp}$ and the broken lines show $M_{s\perp}$. The compensation composition of TbFeCo is indicated by arrows. (a) represents the case when the effective 4f (Tb) magnetic moments are dominant in the film rather than the effective 3d (FeCo) magnetic moments. On the other hand, (b) represents the case when the effective 3d magnetic moments are dominant in the film. ●: 3 and △: 60 min of pre-sputtering in both figures.

れており、見解が一致していない。これに加え、本論文に結果は示さないが、我々の実験では同じチャンバー内において同一ターゲットから同時に同条件下で成膜したTbFeCo薄膜でも、薄膜の下地構造の違いなどによりKerrヒステリシス曲線の反転/非反転に差異があることを確認している。従って磁気光学特性のヒステリシス曲線の反転/非反転のみに基づいて薄膜組成が4f元素優位、あるいは3d元素優位であると結論するのは、必ずしも適切ではないと考える。Fig. 3(a)の結果からは、本研究で作製した試料は4f元素の磁気モーメントの方が3d元素の磁気モーメントより優位な組成であると推測されたが、ここではこれまでの議論から包括的に有効Tb量と磁気モーメントの関係について考察する。

プレスパッタ3分、60分の試料について、有効Tb量に対する $H_{c\perp}$ と $M_{s\perp}$ の相関をFigs. 9(a), 9(b)に示す。Fig. 9(a)は本研究で作製した薄膜の有効4f元素(Tb)の磁気モーメントが優位な場合、Fig. 9(b)は作製した薄膜の有効3d元素(FeとCo)の磁気モーメントが優位な場合を、それぞれ文献³⁾に基づいて作成した。我々の試料について有効4f元素の方が優位と仮定すると、プレスパッタ3分(●)と60分(△)の試料の磁気特性を基にプロットした $H_{c\perp}$ および $M_{s\perp}$ はFig. 9(a)となるはずである。この場合、プレスパッタ3分の方が60分よりも有効Tb量が多いことになるが、これまでの結果と議論より、プ

レスパッタ 3 分の方が 60 分より有効 Tb 量が少ないのは明らかである。従って Fig. 9(a) の相関は考えがたい。逆に試料の有効 3d 元素の磁気モーメントの方が優位と仮定すると、Fig. 9(b) となる。この場合はプレスパッタ 60 分の方が 3 分より補償組成に近く、有効 Tb 量は 60 分の試料の方が多くなる。これは先に議論したこれまでの実験結果とも合致しており、本研究で作製した試料は Fig. 9(b) の相関、すなわち 3d 元素の磁気モーメントの方が 4f 元素の磁気モーメントよりも優位な組成にあると考えられる。

従って Fig. 3(a) は膜中に存在する Tb の全体量、すなわち Tb₂O₃ の状態で存在する Tb 量と有効 Tb 量の合算値が 26 at% であることを示している。26 at% は補償組成よりも Tb 量が多いため、Fig. 3(a) の結果のみを考えると 4f 元素の磁気モーメントが優位になると予測された。しかし磁気特性、磁気光学効果、XPS の結果を総合的に考慮すると、プレスパッタ 60 分の試料は有効 Tb 量が補償組成の 22 at% 近傍であり、Fig. 9(b) の関係が成り立つと結論することができる。

4. 結 論

バッチ式一源スパッタ装置を用いて TbFeCo 薄膜を成膜する際、薄膜中の各元素の酸化状態が如何にプレスパッタによって影響を受けるか、また磁気物性が構成元素の僅かな酸化状態の違いによって多大な影響を受けることを実験的に明らかにした。本研究では磁気特性と磁気光学特性および XPS の結果を基に、有効元素と磁気物性について詳細に議論した。

バッチ式一源スパッタ装置を用いた場合、成膜前の十分なプレスパッタは、ターゲットと Tb チップ表面の清浄化に有効であり、 $M-H$ 曲線による $H_{c\perp}$ が 6.4 kOe、 θ_K-H 曲線による $H_{c\perp}$ が 8.2 kOe の優れた垂直磁気異方性を示す補償近傍組成の TbFeCo 薄膜の成膜条件を確立することができた。最適なプレスパッタ時間は本研究の実験条件下では 60 分以上であった。ターゲットと Tb チップの清浄化が不十分なまま成膜すると、特に Tb の一部が酸化されて Tb₂O₃ となり、その結果として膜中の有効 Tb 量が減少して垂直磁気異方性が弱まることが明らかとなった。

また非ロードロック式の簡便なバッチ式一源スパッタ装置でも、構成元素の酸化状態、すなわち有効元素量をプレスパッタのみで簡便に制御可能なことを示した。これはバッチ式一源スパッタ装置を用いても、プレスパッタにより磁気物

性を制御できることを示している。薄膜の酸化を抑制することによって有効元素量の減少を抑制し、補償近傍組成の高品位な TbFeCo 薄膜を作製することができた。汎用性の高い簡便な装置を用いて元素添加などの外因的な手段ではなく、プレスパッタ条件の制御だけで再現性良く高品位な TbFeCo 薄膜を成膜し、その磁気物性も制御することができれば、従来にはない TbFeCo の新たな材料応用が拓けるものと考えられる。

本研究は JSPS 科研費 JP16K06273 の助成ならびに一般財団法人田中貴金属記念財団の研究助成を受けました。また本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(微細構造解析)の支援により、東京大学で実施されました。

文 献

- 1) M. Y. Teng, C. Y. Hsu, K. S. Liu and I. N. Lin: J. Magn. Magn. Mater. **239**(2002) 338-342.
- 2) T. Chen, D. Cheng and G. B. Charlan: IEEE Trans. Magn. **MAG-16**(1980) 1194-1196.
- 3) M. Mochida and T. Suzuki: IEEE Trans. Magn. **38**(2002) 2096-2098.
- 4) M. T. Rahman, X. Liu, M. Matsumoto and A. Morisako: IEEE Trans. Magn. **41**(2005) 2568-2570.
- 5) D. Bang and H. Awano: J. Appl. Phys. **115**(2014) 17D512.
- 6) S. Li, H. Nakamura, T. Kanazawa, X. Liu and A. Morisako: IEEE Trans. Magn. **46**(2010) 1695-1698.
- 7) M. Nakayama, T. Kai, N. Shimomura, M. Amano, E. Kitagawa, T. Nagase, M. Yoshikawa, T. Kishi, S. Ikegawa and H. Yoda: J. Appl. Phys. **103**(2008) 07A710.
- 8) T. Iijima and I. Hatakeyama: IEEE Trans. Magn. **MAG-23**(1987) 2626-2628.
- 9) T. Niihara, F. Kirino, N. Ogihara, E. Koyama, R. Sudou, K. Shigematsu and N. Ohta: IEEE Trans. Magn. **24**(1988) 2437-2442.
- 10) T. Kanaizuka, T. Ohwada, Y. Morihara, T. Katayama and T. Suzuki: J. Magn. Soc. Jpn. **11**(1987) 333-335.
- 11) T. K. Hatwar, A. C. Palumbo and D. G. Stinson: IEEE Trans. Magn. **24**(1988) 2775-2777.
- 12) E. E. Marinero, D. C. Miller, A. E. Bell, A. Gupta, R. N. Payne and H. Notarys: IEEE Trans. Magn. **MAG-23**(1987) 2629-2631.
- 13) K. Wang, Y. Huang, Z. Xu, S. Dong and R. Chen: J. Magn. Magn. Mater. **424**(2017) 89-92.
- 14) F. Kirino, N. Ohta and F. Kugiya: J. Japan Inst. Metals **58**(1994) 359-367.
- 15) D. D. Sarma and C. N. R. Rao: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **20**(1980) 25-45.
- 16) C. Xu, Z. Chen, X. Yang, S. Li, D. Chen, S. Zhou and T. Lai: J. Magn. Magn. Mater. **324**(2012) 2034-2038.
- 17) H. Tsujimoto, M. Shouji and Y. Sakurai: IEEE Trans. Magn. **MAG-19**(1983) 1757-1759.
- 18) T. Chen and R. Malmhäll: IEEE Trans. Magn. **MAG-20**(1984) 1025-1026.