TbCo 組成変調膜の磁気特性及び磁気光学特性

Magnetic and Magneto-Optic Properties in Compositionally Modulated TbCo Films

米田幹生*・霊山雅俊・本多茂男・大越正敏・楠田哲三

広島大学工学部, 東広島市西条町下見 (〒724)

*ダイセル化学総合研究所, 兵庫県姫路市網干区新在家 (〒671-12)

M. Yoneda*, M. Yoshiyama, S. Honda, M. Ohkoshi and T. Kusuda

Faculty of Engng., Hiroshima Univ.,
Shitami, Saijo-cho, Higashi-Hiroshima, 724

*DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, R & D Center,
1239, Shinzaike, Aboshi-ku, Himeji, Hyogo, 671-12

Magneto-optic and magnetic properties on compositionally modulated TbCo films were studied. Films were prepared on glass substrates using RF sputtering method by modulating substrate bias voltage with a sequence of $-200\text{ V}/0\text{ V}/\dots/0\text{ V}$ or $-250\text{ V}/0\text{ V}/\dots/0\text{ V}$. Single layered films of 0 V have high perpendicular magnetic anisotropy (K_u), small Kerr rotation angle (θ_K) and good chemical stability, while high biased films have low K_u , large θ_K and poor chemical stability. The period of modulation was changed to between $1500\text{ \AA}$ and $40\text{ \AA}$ and was confirmed by Rutherford backscattering spectrometry and X-ray small angle scattering method. The modulated films showed higher K_u and resistivity to oxidation. High θ_K and high reflectivity can be obtained at glass side by this multi-layered structure.

1. ま え が き

非晶質希土類-遷移金属合金薄膜の研究は盛んに行われており、数多くの発表がなされている¹⁾。最近、多元蒸着法や、多元スパッタ法などにより作成した積層磁性膜が注目され、垂直磁気異方性や保磁力の起因についての解明が試みられている²⁾。

TbCo 膜を作成する際、スパッタ時に基板に印加したバイアス電圧 V_B により膜の組成が変化することが知られている^{3), 4)}。我々はこのことに着目し、1 ターゲットのスパッタ装置で V_B を周期的に変化させることにより組成変調膜を作製することを試みている⁵⁾。

光磁気記録媒体にはカー回転角 θ_K 及び反射率が高いこと、また磁気特性及び光学特性の経時変化が少ないことなどが要求される。TbCo スパッタ膜において、負のバイアス電圧 ($-V_B$) の印加により膜の耐酸化特性は悪化するが⁶⁾、 θ_K は増加することが知られている^{3), 4)}。

本研究では基板側に θ_K の大きい $-V_B$ 印加層、膜表面側に経時変化の少ない 0 V となるように基板バイアス電圧 V_B を変調して、TbCo 組成変調膜を作製し、磁気特性及び光学特性とそれらの経時変化を調べた。

2. 実験方法

組成変調膜の作製には RF2 極スパッタ法を用い、基

板バイアス電圧 V_B を周期的に変化させた。スパッタには直径 100 mm の Co ディスク上に Tb チップを配した複合ターゲットを使用し、到達真空度 $8 \times 10^{-7}\text{ Torr}$ 以下、スパッタ Ar 圧 30 mTorr 、投入電力 100 W 、ターゲット-基板間距離 38 mm とした。基板にはスライドガラスを用いた。

積層構造としては、Table 1 に示す様に A, B2 種の組合せを考え、 $0\text{ V}/-V_B/\dots/-V_B/\text{Glass}$ とした。OV 層及び $-V_B$ 印加層のスパッタ時間はお互に等しく、両者の膜厚比は $1:1$ で、全膜厚を約 $3000\text{ \AA}$ とした。また、同表に本実験に用いた 0 V 層、 $-V_B$ 印加層の、それぞれ単層膜の場合の磁気特性、及びラザフォード後方散乱法 (RBS) により求めた膜組成 (at%) をも示す。

磁気特性の測定には、振動試料型磁力計 (VSM) を用い、垂直磁気異方性エネルギー K_u は面内磁化ループの面積から求めた。 θ_K は波長 $\lambda = 780\text{ nm}$ 、反射率は $\lambda = 190 \sim 900\text{ nm}$ の範囲で測定をした。膜構造の解析には RBS 法、及び X 線小角散乱法 (CuK_α 線) を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 磁気特性及び磁気光学特性

0 V 層、及び $-V_B$ 印加層の各層の厚さはほぼ等しくこれを d とすると積層周期は $2d$ で与えられる。 $d > 200\text{ \AA}$ の膜では RBS 法、 $d < 150\text{ \AA}$ の膜では X 線小角散乱法で

Table 1 Conditions for film preparation, and magnetic properties of single layered films.

	A Type	B Type
Target comp. (area %)	Tb:Co=32:68	Tb:Co=28:72
Bias Voltage (V)	$V_{B1}=0, V_{B2}=-250$	$V_{B1}=0, V_{B2}=-200$
V_{B1}	Tb ₂₁ Co ₇₉ (Tb-rich) 	Tb ₇₇ Co ₂₃ (Co-rich)
V_{B2}	Tb ₁₄ Co ₈₆ (Co-rich) 	Tb ₁₄ Co ₈₆ (Co-rich)

Fig. 1 X-ray small angle scattering for modulated TbCo films (a: 82-layers, b: 150-layers).

積層構造を確認した。Fig. 1 に 82 層膜 (a), 150 層膜 (b) の X 線小角散乱スペクトルを示す。それぞれ $2\theta = 1.4^\circ$, 2.4° に一次ピークが観察され、これより周期 $2d = 74\text{Å}$, 37Å の積層構造が形成されていることが確認できる。この値は全膜厚を層数で除した値 $d = 38\text{Å}$, 18Å から得られる周期 $2d$ とよく一致する。

Fig. 2 に A タイプ膜の磁化曲線を示す (単層膜については Table 1 参照)。 $500\text{Å} < d < 1500\text{Å}$ (2 層, 4 層, 6 層膜) では (a) のようなループを示すが、さらに積層数が増加し $d < 300\text{Å}$ (10 層以上の膜) では層間の交換相互作用により (b) のような単層膜に類似したループを示すようになる。

Fig. 3 に A タイプ膜のカー・ループを示す。2 層膜 (a) に見られるように d の値が十分に大きい場合には単層膜の性質を反映し、膜面側で Tb-rich 特性 (左上り)、基板側で Co-rich (右上り) とループの極性が異なる。6 層膜 (b), 及びそれ以上の層数 (c) では膜面側と基板側で同じ極性を示すようになる。

カー回転角 θ_K の積層数 (すなわち層厚 d) による変化を Fig. 4 に示す。2 層膜では膜面側、及び基板側から測定した値はそれぞれ 0V, -250V 単層膜と同じ値を示す。層数が増加、すなわち層厚 d が減少すると層間の磁

Fig. 2 VSM loops of modulated TbCo films.

Fig. 3 Kerr loops of modulated TbCo films.

氣的相互作用、光の侵入深さの寄与により、膜面側と基板側の θ_K はお互いに漸近してくる*).

3.2 経時変化

膜の経時変化は V_B により大きく変化する⁶⁾。ここでは比較的安定な 0V 層と経時変化の大きい -200V 層の組合せである B タイプ積層膜について、保護膜を設けずに $50^\circ\text{C} 90\text{RH}$ 環境下で加速テストを行い経時変化を調べた。

Fig. 5 に 10 層膜 ($d = 300\text{Å}$) の磁気ヒステリシス曲線の経時変化を示す。(a), (b) はそれぞれ VSM 及びカー効果により測定したものである。(a) に示すように、as depo. 状態では角形の垂直磁化曲線 (実線) を示すが、4 時間後にはその角形比が悪化し、面内磁化成分が増加する。さらに 40 時間後には面内磁化成分が大部分を占めるようになり、面内磁化曲線 (破線) の残留磁化は飽和値の約 80% を示すようになる。一方、カー・ループ (b) は膜面側の方が変化が速く、表面層より酸化が進行していることを示している。劣化の進行に伴って、 θ_K は純 Co の値 0.5° ⁷⁾ に近づくことから、Tb が選択的に酸化されていると考えられる。

垂直磁気異方性エネルギー K_u 及び飽和磁化 M_s の経時変化を種々の積層数に対して調べた結果を Fig. 6 に示す。 M_s は Tb が選択的に酸化されることにより増加し、 K_u は面内磁化成分をもつ酸化層の増加のために減少する。 K_u の変化は 4 層膜及び 6 層膜で最も遅く、磁氣的性質が安定であることを示している。10 層, 16 層, 26 層の順で K_u の変化が速くなること分かる。

Fig. 7 に 800 nm における正反射率の積層数依存性を as depo. 状態及び 10 時間について示した。なお 10 時

*基板屈折率の影響の補正は行っていない。

Fig. 4 Kerr rotation angle (θ_K) versus number of layers (A type).

Fig. 5 Change of VSM loops (a) and Kerr loops (b) by accelerating test (B type, 10-layers).

間後の膜について、膜面側から測定した拡散反射率 (= 全反射率 - 正反射率) をも示した。as depo. 状態では 6 層膜 ($d=500\text{\AA}$) まで、膜面側およびガラス面側はそれぞれ 0V, -200V 単層膜とほぼ同じ正反射率を示すが、10 層以上 ($d>300\text{\AA}$) になると両者は互に漸近してくる。この傾向は Fig. 4 のカー回転角と類似している。

加速テスト 10 時間後では、ガラス面側の正反射率変化はわずかに減少しているが、膜面側では 30% 近くも減少する。特に 4 層膜での変化は大きく 40% 以上も減少する。as depo. 状態では、膜表面は全て鏡面状で、拡散反射率はほぼ 0 である。しかし、加速テスト後では後述のように、表面に多くの腐食ビットが形成されるために、拡散反射率が増加する。特に 2 層膜、4 層膜で大きな値を示し、表面の荒れ状態が大きいことを示している。これは、これらの膜で正反射率が大きく減少することに対応している。また、波長 190 nm~900 nm の範

Fig. 6 Changes in M_s and K_u by accelerating test (B type, 50°C90% RH, no coated).

Fig. 7 Reflectivity of as deposited films and films after 10 hr. of accelerating test (B type, 50°C90%RH).

囲で正反射率は波長とともに単調に増加するが、拡散反射率は 300, 550, 830 nm 付近にピークを示す。これらのピークは、腐食状態が島形状を示すため、Ag の島状薄膜に見られる透過率の波長依存性⁸⁾と同様の現象が生じているものと思われる。

以上の光学特性及び、Fig. 6 の磁気特性の経時変化を考慮すると、10 層膜が光磁気記録媒体としての応用に適していると考えられる⁵⁾。

Fig. 8 に膜表面の光学顕微鏡による観察結果を示す。0V 単層膜 (a) では微細なビットが発生し、面内方向には広がらず、膜厚方向に進行することを示している。これは、0V-GdCo スパッタ膜と同様⁹⁾、コラム境界に沿って深さ方向に腐食が進行するためであると推測される。一方、-200V 単層膜 (b) では、腐食は時間経過とともに表面全体に広がる。これは、GdCo 膜の場合と同様⁹⁾、-200V 層は多孔質構造であるため⁶⁾、膜全体にわたり酸化が進行したものと考えられる。積層膜 (c, d) においては、表面が 0V 層であるため、面内方向への広がりは少

Fig. 8 Microscopic photographs of TbCo films during accelerating test (B type, 50°C 90%RH).

なく、-200 V 単層膜より安定性が向上している。また、ビット径は 0V 単層膜より大きくなっており、 d の減少とともにビットが面内方向に広がりやすくなることを示している。

加速テスト前後の構造変化を RBS により調べた結果を 6 層膜 ($d=500\text{\AA}$) について Fig. 9 に示す。as depo. の膜では表面より Tb-rich/Co-rich/.../Co-rich と組成が変調されていることが明瞭に観察される。Ar のピークは -200V 層に混入したものでありこれも変調されていることが分かる¹⁰⁾。Si, O はガラス基板中の成分である。加速テスト 20 時間後では、この変調構造が崩れ、Ar のピークも消失し、膜中に酸素 (図中の矢印) が混入したことが分かる。300°C, 10^{-6} Torr 中で 5 時間アニールした場合⁵⁾には、層境界における変化はほとんど観察されないで、変調構造の崩れは酸素と Tb との化学反応により Tb の拡散が促進されることによると推察される。

4. ま と め

1 電源、1 ターゲットの RF スパッタリング装置を用い、基板バイアス電圧を周期的に変化させて組成変調膜の作製を行った。その結果、次の事項が分かった。

- 1) RBS 法、及び X 線小角散乱法により変調構造を確認することができた。
- 2) 磁気特性は $d > 500\text{\AA}$ では異常ループを示し、 $d <$

Fig. 9 RBS profiles of a 6-layers film ($d=500\text{\AA}$) before and after accelerating test (B type).

300Å では層間の磁氣的相互作用により角形性のよい単層膜的な性質を示すようになる。

3) 磁気特性、光学特性、経時変化などから光磁気記録媒体として 10 層膜 ($d=300\text{\AA}$) が優れていることが分かった。

文 献

- 1) 例えば、桜井良文、龍岡静夫、監修：“光メモリー・光磁気メモリー総合技術集成”サイエンスフォーラム (1983)。
- 2) 風間典明：日本応用磁気学会誌，**10**, 449 (1986)。
- 3) 片山利一、宮崎美津夫、有宗久雄、伊藤彰義、川西健次：日本応用磁気学会誌，**8**, 149 (1984)。
- 4) S. Honda, M. Nawate, M. Ohkoshi and T. Kusuda: *Adv. Ceramics*, **16**, 213 (1986)。
- 5) S. Honda, M. Ohkoshi and T. Kusuda: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 1221 (1986)。
- 6) 徳永隆志、原田光昭、本多茂男、大越正敏、楠田哲三：電子通信学会論文誌，**J69-C**, 1166 (1986)。
- 7) 近角聡信、他編：“磁性体ハンドブック”，p.1015, 朝倉書店 (1975)。
- 8) 金原 繁、藤原英夫：“薄膜”，p. 220, 裳華房 (1979)。
- 9) S. Honda, M. Ohkoshi, K. Inoue and T. Kusuda: *Proc. Rapidly Quenched Metal*, **4**, 893 (1982)。
- 10) T. Tokunaga, M. Harada, M. Ohkoshi, S. Honda and T. Kusuda: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 940 (1986)。

1986 年 12 月 22 日受理，1987 年 2 月 23 日採録