鉄族遷移金属フロライド垂直磁化膜の磁気光学特性

Magneto-Optical Properties of Perpendicular Magnetic 3d Transition-Metal Fluoride Films

菅原英州・片山利一*・増本 健**

東北金属工業(株)第一開発本部, 宮城県仙台市郡山 6-7-1 (☎982)

*電子技術総合研究所, 茨城県つくば市梅園 1-1-4 (☎305)

**東北大学金属材料研究所, 宮城県仙台市片平 2-1-1 (☎980)

E. Sugawara, T. Katayama* and T. Masumoto**

Res. & Development Div., Tokin Corp., 7-1, Koriyama 6-chome, Sendai, Miyagi, 982

*Electrotechnical Lab., 1-4, Umezono 1-chome, Tsukuba, Ibaraki, 305

**Inst. for Materials Res., Tohoku Univ., 1-1, Katahira 2-chome, Sendai, Miyagi, 980

Magneto-optical properties of Fe-F, Co-F and Ni-F films have been investigated. The films were produced by rf-sputtering using compressed powder targets of FeF_3 , CoF_3 and NiF_2 . The structure of films was confirmed to be amorphous, containing a small amount of crystalline fluoride. Some of the films showed perpendicular magnetic anisotropy, high coercivity (600~2000 Oe), fairly high remanence ratio (~ 0.7), and saturation magnetization of 5~50 emu/g. The films also exhibited Faraday rotation coefficient of $\sim 10^4$ deg/cm in low wavelength range and depended smoothly on wavelength for 500~2000 nm. Optical absorption coefficient was also at the level of $\sim 10^4$ cm $^{-1}$ for 400~1500 nm. Both Kerr rotation angle and reflection spectrum varied depending on wavelength in the transparent films. The electronic structure of films was measured by soft X-ray spectroscopy and thought to be in an intermediate state between metallic and compound states.

1. はじめに

フッ素と Fe, Co 及び Ni はイオン結合性の化合物を形成し, 良好な透光性を示すが, 寄生強磁性であり, 飽和磁化が小さく, キュリー温度が常温以下であるものが多いために, これらの化合物は応用上あまり注目されていない。しかし, 筆者らは反応性スパッタリングによる Fe-B 合金へのフッ素の添加によりその構造がアモルファス化し, 同一鉄組成比では, Fe-B 合金と変わらない飽和磁化の大きな透光性強磁性膜となることを見いだした^{1)~4)}。

更に, 筆者らは, FeF_3 , CoF_3 , NiF_2 の化合物を rf スパッタリングで成膜することにより, その膜構造がアモルファスと微結晶の混合体となり, その 3d 元素の化学結合状態が化合物から金属的なものになり, その結果, 強磁性で透光性を有し, 垂直磁気異方性を示す透光

性垂直磁化膜となることを見いだした^{5)~7)}。

透光性は一般にはガス元素を含有することで生じる。しかし, 窒化物では垂直磁化膜^{8), 9)}となるが, 透光性は示さない。一方, 酸化物の場合には透光性垂直磁化膜が得られており, 光磁気記録への試みがいくつか報告されている。例えば, CoFe_2O_4 多結晶膜¹⁰⁾の場合は高温基板上へ rf スパッタリングで成膜した後, もう一度加熱することで透光性垂直磁化膜となる。また, エピタキシャル成長で GGG 基板上に Bi 置換ガーネット膜の垂直磁化膜が成長できる¹¹⁾。更に, スパッタ法により Bi, Al 置換 YIG 及び GdIG の垂直磁化膜が得られている¹²⁾。

しかし, これらの膜では, 実用上, 次のような改良すべき点が残されている。すなわち, 1) アモルファス酸化物では高温処理 ($\sim 650^\circ\text{C}$) するために使用する基板材料が制約される。2) 結晶粒界及び表面クラック発生により光学的, 磁気的不均一性が起こりやすい。3) エピタキシャル成長の場合には高価な GGG 基板を必要とする。4) M - H 曲線の角型性及び保磁力が希土類金属系垂直磁化膜に比較して低い。以上の点から, これらの酸化物系の透光性垂直磁化膜は良好な磁気光学特性や化学的安定性を有するにもかかわらず応用には未だ至っていない。

本研究においては, 先に報告した⁷⁾フロライド系透光性垂直磁化膜の有用性を調べるために, 成膜条件, 構造及び化学結合状態, 磁気光学特性について検討した。

2. 試料及び実験方法

フロライド膜は, マグネトロンタイプの rf スパッタ法を用いて, 水冷したガラス基板上に堆積した。ターゲットには FeF_3 , CoF_3 , NiF_2 粉末 (-80μ) をそれぞれ 100 kg/cm 2 のプレス圧でステンレス金型 (75 mm ϕ) に成型し, その後粉末に吸着している水分を除去する目的で 10^{-6} Torr の真空中で 100°C , 24 hr の脱水処理を

行ったものを用いた。基板には 50 mm 角で 0.7 mm 厚のスライドガラスを使用した。

膜特性の評価には以下の方法を用いた。

- 1) 構造解析には X 線回折装置、透過電子顕微鏡を使用した。
- 2) 組成分析には EPMA を用い、それぞれの組成比は、 $K\alpha$, $L\alpha$ 及び $L\beta$ 線の強度比から定量分析した。
- 3) 状態分析には軟 X 線分光法を用いた。
- 4) 磁気特性は VSM により、 K_u (垂直磁気異方性定数)、 H_c (保磁力)、 M_s (飽和磁化) を求めた。
- 5) 磁気光学特性としては、ファラデー回転角及びカー回転角の波長依存性と磁場依存性、吸収係数及び反射率の波長依存性を求めた。
- 6) 膜厚測定には表面段差計を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 成膜条件

フロライド系透光性垂直磁化膜の作製にはターゲットの前処理が必要である。その成膜条件を Table 1 に示してある。まず、前処理として FeF_3 , CoF_3 , NiF_2 の各圧粉ターゲットを、Ar 流量及び分圧を 10 cc/min, 1×10^{-2} Torr に調整した雰囲気中で rf 出力 50~100 W で 10~20 hr の予備スパッタリングをした。このようにしたターゲットは長時間のスパッタリングで侵食され変色するので、この圧粉ターゲットを粉碎後再プレスしスパッタリングする工程を数回繰り返して成膜時のターゲットとした。次に、本スパッタリングに先だち rf 出力を少しずつ上昇させ、目的の出力に到達後約 1 hr プレススパッタリングを行った。実験試料の成膜は 3 cc/min, 3×10^{-3} Torr の Ar 流量及び分圧下で行った。なおガス流量がこれより多すぎるとフロライドの垂直磁化膜は得られなかった。

Table 1 Sputtering conditions.

Pretreatment of targets	
Target:	FeF_3 , CoF_3 , NiF_2 powder (−80#)
Ar partial pressure:	1×10^{-2} Torr
Ar flow rates:	10 cc/min/ 1×10^{-2} Torr
rf power:	(50~100 W) × (10~20) hrs
(Repeat to press and sputter, time after time)	
Presputtering	
rf power:	50 W × 1 hr + 100 W × 1 hr + 250 W × 1 hr
Sputtering	
Ar partial pressure:	3×10^{-3} Torr
Ar flow rates:	3 cc/min/ 3×10^{-3} Torr
rf power:	(250~300 W)/3 inch diameter
Target-substrate:	45~55 mm
Deposition rate:	3~5 nm/min

れなかった。

Fig. 1 は、rf 出力 250 W 一定で成膜した Fe-F 膜の K_u 及び膜面に平行方向と垂直方向の H_c の Ar 分圧依存性を示している。 2×10^{-3} Torr 以下の分圧では、プラズマの発生が弱くなり基板の上に堆積しない。また $(3 \sim 4) \times 10^{-3}$ Torr 以上では、 H_c が垂直、平行方向とも低下して、 K_u も非常に小さくなる。 K_u が正の値を示すのは分圧が $(2 \sim 3) \times 10^{-3}$ Torr という狭い範囲に制限される。

このような成膜条件を検討した結果、スパッタ時の rf 出力は 3 インチ直径のターゲットの場合に 250~300 W が最適であった。これは、Fig. 2 に示すように、 H_c , M_s , θ_F の rf 出力依存性が 250~300 W ですべて最大値を示し、 K_u の値もこの rf 出力で正となることからである。3 インチ圧粉ターゲットに 250~300 W を加えるとスパッタの際のターゲット表面は加熱され、一部リング状に赤熱する部分が生じるのが観察された。ガラス基板へのスパッタ膜の堆積速度は rf 出力 250 W (3 インチターゲット) で 3~5 nm/min であった。

3.2 薄膜の構造

FeF_3 , CoF_3 , NiF_2 の各粉末の圧粉ターゲットから作製された膜の構造は rf 出力により変化する。一例として、Fig. 3 に rf 出力 100~350 W で作製した Co-F 系の X 線回折パターンを示す。X 線源には $\text{FeK}\alpha$ 線を用い、回折角度 $2\theta = 5 \sim 150^\circ$ の範囲で測定した。得られた Co-F フロライド膜の構造は低出力側 (100~200 W) では

Fig. 1 Ar partial pressure dependence of K_u (erg/cc) and H_c (Oe) for Fe-F films.

Fig. 2 rf-power dependence of H_c , M_s and θ_F at 633 nm for Fe-F, Co-F and Ni-F films.

CoF₂の回折線のみが見られるが、出力の上昇に伴ってこれら回折線は消えてアモルファス化し、更に新たな相の回折線が現れる。このピークは正方晶の Hull-Davey チャートで指数付けできる構造であるが、知られている Co の各種フロライドのピーク及び純金属のピークとは一致せず、未知の相である。これらの薄膜の中で垂直磁化を示した試料は多相組織となる rf 出力 250~300 W の場合であった。

このことは X 線回折同様、透過電顕観察からも 2 相構造であることが裏づけられる⁷⁾。すなわち rf 出力 250 W で作製した垂直磁化膜の透過電顕写真には 3~5 nm 径の小さい粒子が細かく分散した組織が見られた。また、電子回折図形には低角度側にブロードな強い回折リングがみられ、膜のかかなりの部分がアモルファス化していることを示している。また、高角度側の結晶のリングもかなりブロードになっていることから、非常に微細な結晶相も含まれていると考えられる。したがって、垂直磁化特性を示した薄膜の構造はアモルファス相と微粒状正方晶相組織からなると考えられる。以上のことは、

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of films deposited from CoF₃ target under various rf power.

Fe-F, Ni-F 系の薄膜においても同様であった。

3.3 薄膜の軟 X 線分光分析及び組成

3d 遷移金属とフッ素の化学結合の状態分析を軟 X 線分光法によって行い、化合物の結合状態の定性的な特徴を明らかにすることを試みた。

一般に、軟 X 線スペクトル分析から X 線を放出する原子に関する電子の局所的エネルギー分布（状態密度）の知見が得られる。このため、本方法はイオン結合の電子状態を調べるのに適している。本研究では、3d 金属の $L\alpha$, $L\beta$ 線のピーク位置、及び $HL\beta/HL\alpha$ 比、更に自己吸収法により 3d 金属元素のフェルミ準位、 E_F 、を 3d $L\alpha$

Fig. 4 Soft X-ray emission spectrum profiles of pure metals, sputtered films and compounds.

Fig. 5 rf-power dependence of peak position of $L\alpha$ spectrum and peak height ratio, $HL\beta/HL\alpha$, for Fe-F, Co-F and Ni-F films.

スペクトルから求めた。

Fig. 4 には、純金属 Fe, Co, Ni と Fe-F, Co-F, Ni-F 系フロライドスパッタ膜及びそれらの化合物の $L\alpha$, $L\beta$ の X 線スペクトルプロファイル及び E_F を示した。ここで、各プロファイルは $L\alpha$ のピーク高さ(強度)を 100% に規格化してある。この図から、 $L\alpha$ のピーク位置と E_F の変化及び $HL\beta/HL\alpha$ 比が求まり、純金属、フロライドスパッタ膜と各化合物の各状態がそれぞれ比較できる。図に見るように、垂直磁化膜の E_F は純金属とそのフロライド化合物との中間位置にあるのが分かる。

Fig. 5 は、上記の各値について、rf 出力を 100~350 W と変えて成膜した試料の測定結果である。 $HL\beta/HL\alpha$ 比は化合物と純金属の間で rf 出力の増加に伴い低下する傾向にあり、 $L\alpha$ のピーク位置も純金属と化合物の中間範囲で低下する。

以上の状態分析によると、フロライド系透光性垂直磁化膜の化学結合状態は化合物と金属の中間状態にあり、化合物からより金属の状態に近づいていることを示唆している。なお、これらのフロライド系透光性垂直磁化膜の組成は EPMA により得た $K\alpha$ 値を ZAF 補正して求めたが、Co-F 系では Co と F の $K\alpha$ スペクトルを分離しにくい場合もあるために、 $HL\beta/HL\alpha$ のピーク高さ比から推定する方法も採用した。

3.4 薄膜の磁気光学特性

Fig. 6 は rf 出力 250 W で成膜した $Fe_{41}F_{59}$, $Co_{53}F_{47}$, $Ni_{78}F_{22}$ スパッタ膜の磁化のヒステリシス曲線 ($M-H$) とファラデー回転角のヒステリシス曲線 (θ_F-H) を示す。

Fig. 6 Magnetic hysteresis loops (room temperature) measured parallel and perpendicular to the film plane, and Faraday rotation hysteresis loops at 633 nm for Fe-F, Co-F, and Ni-F films.

なお、本実験の磁気光学特性の測定に使用した試料の成膜条件はすべて rf 出力 250 W, Ar 分圧 3×10^{-3} Torr であり、各膜厚はそれぞれ $0.49 \mu m$, $0.88 \mu m$, $0.57 \mu m$ である。図中の $M-H$ 曲線は膜面に垂直方向 ($M_{\perp}$) と平行方向 ($M_{\parallel}$) について測定した結果である。 $M_{\perp}$ 曲線は $M_{\parallel}$ 曲線に比べて 3 種類の各薄膜ともより高い保磁力と角型比 (M_r/M_s) を有しており、しかも正の垂直磁気異方性を示す。各膜の K_u (erg/cc) の値は、それぞれ、 $Fe_{41}F_{59}$: 4×10^4 , $Co_{53}F_{47}$: 8×10^4 , $Ni_{78}F_{22}$: 1×10^4 である。垂直磁化膜の成因には、基板上の膜の歪、内部歪、Ar プラズマの平均自由行程と基板への衝突の速度、柱状晶の生成及びアモルファスと立方晶構造の混合相などがその要因と考えられるが、いずれが主要因子であるかは現段階では明らかでない。

一般に、膜面に垂直方向の θ_F-H 曲線は $M-H$ 曲線の $M_{\perp}$ と相似形を示し、特に $Fe_{41}F_{59}$, $Ni_{78}F_{22}$ 膜は H_c 角型比ともよく一致している。しかしながら、図に示すように、Co-F 膜の θ_F-H 曲線には相似性が見られない。このような Co-F 系の異常な θ_F-H 曲線は 200 W 以上で作製した M_s の大きな膜のすべてに観察された。そこで、Co-F 膜についてファラデー回転のヒステリシス曲線を解析したところ、二つの別々のカーブに分離することができた。これは Co-F 膜の微細組織が 2 相構造であることに起因していると考えられる。つまり、この膜はアモルファス相と立方晶相の二つの混相組織を有しており、そのためこれらの 2 相を通過した光が 2 種類のファラデー効果を受け、それらが加算された結果異常なファラデー回転角のヒステリシス曲線となったと考えられる。

次に、フロライド系透光性垂直磁化膜の透光性を調べ

Fig. 7 θ_F for Fe-F, Co-F and Ni-F films plotted as a function of wavelength.

Fig. 8 Optical absorption coefficient α for Fe-F, Co-F and Ni-F films plotted as a function of wavelength.

Fig. 9 Wavelength dependence of reflection, R , θ_K at 7 kOe and Kerr rotation hysteresis loop at 500 nm.

るために、ファラデー係数、 θ_F 、吸収係数、 α 、の波長依存性を測定した。Fig. 7 は各膜のファラデー係数、 θ_F 、の 400～2000 nm での波長依存性である。Fe₄₁F₅₉ では 800 nm 付近にピークがあり、一方 Co₅₃F₄₇ と Ni₇₈F₂₂ 膜では 700～800 nm 付近で係数の正負が逆転し、短波長域で大きなファラデー係数を示している。

Fig. 8 は rf 出力 250 W で作製した膜の吸収係数の 400～1500 nm での波長依存性である。Fe₄₁F₅₉ 膜は 800～900 nm に Fe³⁺ のウィンドー領域があり、ここで吸収が少なくなり、その後 1500 nm まで $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ の値を示す。また、Co₅₃F₄₇ 及び Ni₇₈F₂₂ 膜の吸収係数は 500～1500 nm まで単調に低下して、 $(1 \sim 8) \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

の値を示す。このように、フロライド透光性垂直磁化膜は短波長域では透光性が良くない。

また、膜の反射率及びカー回転角の波長依存性を測定した。Fig. 9 に Fe₄₁F₅₉、Co₅₃F₄₇、Ni₇₈F₂₂ の各膜のカー回転角、 θ_K 、及び反射率、 R 、の波長依存性を示す。図中に見るように、 θ_K 及び R は 300～800 nm で周期的な波形を示し、膜内部で多重反射を起こしていることを示している。この結果から、フロライド透光性垂直磁化膜の θ_K には、2 相中の強磁性的で大きな保磁力を有する相が大きな寄与をしていると予想される。

4. ま と め

FeF₃, CoF₃, NiF₂ の各フロライド圧粉ターゲットを用いたマグネトロン rf スパッタ法により、フロライド系透光性垂直磁化膜の作製を試みた。

(1) 得られたフロライド透光性垂直磁化膜は 10⁴ erg/cc 程度の垂直磁気異方性定数を示す。なお、その作製にはターゲットの前処理が必要である。また、垂直磁化膜の成膜条件は Ar 分圧 (2~3) × 10⁻³ Torr, rf 出力 250~300 W と非常に狭い条件範囲であることが分かった。

(2) 垂直磁化を示す膜の構造は主として数 nm の微細なフロライドの結晶を含有するアモルファス相からなり、その化学結合状態は化合物と金属のほぼ中間状態にあると推定される。

(3) 垂直磁化膜の磁気光学特性は大きなファラデー係数と保磁力を示す。また、ファラデー係数と吸収係数の波長依存性はアモルファス金属的ななだらかな減少曲線を示す。

(4) カー回転角及び反射率の波長依存性は 400 nm 以上で透光性膜内部の多重反射により周期的波形を示す。

最後に、本論文をまとめるに当たり、有意義な御指導を頂いた電総研磁性材料研究室の腰塚室長はじめ皆様に感謝申し上げます。なお、この研究は創造科学、新技術

開発事業団増本特殊構造物質プロジェクト基礎物性研究グループにおいて行われたものである。

文 献

- 1) E. Sugawara, T. Nakayama and T. Masumoto: *Abstract of Japan Inst. Met. Meeting*, **98**, 292 (1986).
- 2) E. Sugawara, T. Nakayama, T. Masumoto and K. Suzuki: *Abstract of Japan Inst. Met. Meeting*, **99**, 549 (1986).
- 3) E. Sugawara, K. Shirakawa, T. Masumoto and K. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **61**, 3250 (1987).
- 4) E. Sugawara, T. Katayama and T. Masumoto: *Advances in Magneto-Optics*, Proc. Int. Symp. Magneto-Optics, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **11**, Suppl. S1, 277 (1987).
- 5) E. Sugawara, K. Shirakawa, K. Suzuki and T. Masumoto: *Abstract of Japan Inst. Met. Meeting*, **99**, 549 (1986).
- 6) 創造科学、増本特殊構造物質プロジェクト研究概要集、新技術開発事業団、1986 年 11 月 4 日。
- 7) E. Sugawara, K. Shirakawa, T. Masumoto and T. Nakayama: *J. Appl. Phys.*, **61**, 3253 (1987).
- 8) M. Matsuoka, K. Ono and T. Inukai: *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 977 (1986).
- 9) M. Matsuoka, K. Ono and T. Inukai: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2788 (1987).
- 10) J. W. D. Martins and A. B. Voermans: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 1007 (1984).
- 11) 横山侑子, 田中敏雄, 塚原園子: 電子通信学会 MR 82-29.
- 12) M. Gomi, T. Tanida and M. Abe: *J. Appl. Phys.*, **57**, 3888 (1985).

1987 年 12 月 22 日受理, 1988 年 2 月 12 日採録