酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の磁気特性

Magnetic Properties of Co/Pr Artificial Superlattice Thin Films Evaporated in O₂ Atmosphere

高橋 研・武田宗治・渡辺 洋*・脇山徳雄

東北大学工学部, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980)

*三井石油化学工業(株)機能材研究所, 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦字拓 2 号 (〒299-02)

M. Takahashi, T. Takeda, H. Watanabe* and T. Wakiyama

Faculty of Engng., Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980

*High Performance Materials and Products Lab., Mitsui Petrochemical Ind., Ltd.,

Nagaura, Sodegaura-machi, Kimitsu-gun 299-02

Artificial superlattice of Co/Pr was prepared by electron beam evaporation in O₂ gas. Magnetic properties such as (i) the dependence of saturation magnetization, M_s , on temperature, (ii) the dependence of perpendicular magnetic anisotropy constant, $K_{\perp}$, on temperature and (iii) the dependence of polar Kerr rotation angle, θ_K , on wavelength were systematically investigated. For Co/Pr artificial superlattice prepared in O₂ gas, all the hysteresis loops were symmetric at 300K, but a loop shift was observed for Co/Pr artificial superlattice prepared in 1×10^{-5} Torr O₂ gas when the films were cooled to 77 K in the presence of a magnetic field. The maximum amount of the loop shift was about 1.4 kOe. The dependence of θ_K on wavelength of Co/Pr prepared in O₂ gas is different from that of Co. Polar Kerr rotations were large, and the maximum value of θ_K was -0.77 degrees.

1. はじめに

近年, 原子レベルで異種原子を交互に積層した人工格子膜(多層膜)は, 人工周期性あるいは相互界面の効果により新たな磁気特性出現への期待から盛んに研究が行われており, 膜構造, 磁気構造, 界面磁性などについて多数の報告がある¹⁾. 一方, 磁気光学効果に関する報告はまだ少ないが, 片山らは Co/Cu, Fe/Cu などの多層膜において Cu の光吸収端に相当する波長において極カー一回転角がエンハンスを受けピークを持つことを報告している^{2,3)}. 筆者らは前回, Co-(Pr, Nd) 人工格子薄膜に関する研究において, Co 層に挟まれた軽希土類が界面で Co と強磁性的に結合し, Co 単体より高い磁気モーメントが誘導され, 垂直磁気異方性定数が正となることを明らかにした⁴⁾.

今回, 希土類元素が酸化する割合によりその光学スペクトルを変えることに着目し, 酸素雰囲気中での蒸着を試

み, 選択的に希土類を酸化させた 3d 遷移金属-希土類酸化物人工格子薄膜を作製し, 新たな磁気特性の可能性について検討を行った. 今回は一例として, 前回に引き続いて Co と Pr との組み合わせを採用し, 酸素雰囲気中で Co/Pr 人工格子薄膜を作製し, その磁気特性 (i) 飽和磁化, M_s の温度および人工周期依存性 (ii) 垂直磁気異方性定数, $K_{\perp}$ の温度および人工周期依存性) および磁気光学特性 (極カー一回転角, θ_K の波長および人工周期依存性) について系統的に調べ, これまでの結果とあわせて比較, 検討を行った.

2. 実験方法

薄膜の作製は, 5×10^{-8} Torr 以下に排気した後, 高純度酸素ガスを導入し, 1×10^{-6} および 1×10^{-5} Torr の酸素雰囲気中で電子ビーム蒸着法によりガラス基板上に行なった. Co 層と希土類層との厚さの比を約 1:1 と一定に保ち, 全体の膜厚を約 2000 Å とし, 保護膜はない. また, 基板の冷却, 加熱等は行っていない. 各薄膜の飽和磁化は V. S. M. により, 垂直磁気異方性定数はトルク法により, それぞれ 77~300 K の温度範囲で求め, 極カー一回転角は偏波面変調法を用いて印加磁場 7 kOe, 400~1,000 nm の波長範囲で基板側より測定した.

3. 実験結果

(1) 磁気特性

Fig. 1 に酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜における 300 K での飽和磁化, M_s の人工周期依存性を示す. ここで M_s は全膜厚で平均した値である. 図中の破線は理想的な界面を持った Co/Pr 人工格子薄膜から予想される M_s である. 図より 1×10^{-6} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の M_s は, 人工周期, $D=20$ Å の 414 emu/cm³ から人工周期の増加に

Fig. 1 Saturation magnetization, M_s , at 300 K for Co/Pr artificial superlattice evaporated in O_2 gas as a function of artificial period, D .

伴って大きくなり、 $D=100\text{Å}$ で 629 emu/cm^3 となり、その後はほぼ一定値をとる。一方、 1×10^{-5} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の M_s は、 $D=20\text{Å}$ での 53 emu/cm^3 から人工周期の増加に伴って大きくなり $D=200\text{Å}$ で 436 emu/cm^3 となり、 1×10^{-6} Torr の場合と比べて M_s の値が小さいことがわかる。このことは Co の酸化によるものと考えられる。

Fig. 2 に、酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜における垂直磁気異方性定数、 $K_{\perp}$ の温度依存性を示す。ここで $K_{\perp}$ は、人工格子薄膜の形状異方性を $2\pi M_s^2$ と仮定し、トルク法により実験的に得られた一軸異方性定数、 K_u に各薄膜の $2\pi M_s^2$ を加えて得られた異方性定数である。図より、 1×10^{-5} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の $K_{\perp}$ は、77 K での負の値から温度の上昇にともなって単調に増加し、240 K 付近で極大となった後減少する傾向にある。一方、 1×10^{-6} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の $K_{\perp}$ は、全温度範囲で、負のほぼ一定値をとることがわかる。この $K_{\perp}$ の温度依存性は Co の $K_{\perp}$ の温度依存性と非常に似ており、また Co-Pr 系非晶質合金膜のそれ⁵⁾とも異なることから界面における Co と Pr の拡散は少ないものと考えられる。 1×10^{-5} および 1×10^{-6} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の $K_{\perp}$ の温度依存性は筆者らによる真空中において作製した Co/Pr, Co/Nd 人工格子薄膜の $K_{\perp}$ の温度依存性⁴⁾とも非常に異なっている。

Fig. 3 には、300 K と 77 K で測定した膜面内における磁化曲線の一例を示す。この場合、まず 300 K におい

Fig. 2 Perpendicular magnetic anisotropy constant, $K_{\perp}$, for Co/Pr artificial superlattice evaporated in O_2 gas as a function of temperature.

て磁化曲線を測定し、その後試料に 18 kOe の磁場を印加したままで 300 K より液体窒素を用いて冷却し、77 K で磁化曲線を測定したものである。図より、 1×10^{-6} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の磁化曲線 (Fig. 3(a)) では、300 K および 77 K のどちらの温度においても磁気履歴曲線のシフト、 ΔH は見られないことがわかる。一方、 1×10^{-5} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の磁化曲線 (Fig. 3(b)) では、300 K においてループシフトが見られないが、77 K においてはすべての薄膜についてループシフトが見られた。シフトする方向は初めに印加した磁場方向と逆方向であった。保磁力、 H_c は 300 K における 950e 程度から 77 K での 2.4 kOe へと大きく変化することがわかった。Fig. 4 に、磁場中冷却を行った場合の 77 K におけるループシフト、 ΔH の人工周期依存性を示す。図より、 1×10^{-6} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜のループシフトはないことがわかる。一方、 1×10^{-5} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜のループシフト量は $D=20\text{Å}$ での小さな値から人工周期の増加とともに大きくなり、 $D=100\text{Å}$ で 1.4 kOe と極大値をとった後、緩やかに減少する傾向にある。

(2) 磁気光学特性

Fig. 5 には、 1×10^{-5} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜における θ_K の波長依存性を示した。図より、長波長側で θ_K は大きくなる傾向を示してお

Fig. 3 Examples of magnetization hysteresis loops measured at 300 K and at 77 K cooled in 18 kOe.

Fig. 4 The result of ΔH as a function of artificial period, D .

り、最大で -0.77 deg. をとることがわかる。これは、Co 単体の θ_K の波長依存性（図中の破線）と全く異なっており、 θ_K の値も Co の約 2 倍と大きい。さらに、筆者らによる Co-Pr 非晶質合金薄膜および人工格子薄膜の θ_K の大きさおよび波長依存性^{4),5)}とも全く異なっていることがわかる。 $D = 40 \text{ Å}$ 以下の人工格子薄膜の θ_K については周期的な波長依存性を示しており膜内部で多重反射を起こしている可能性もある。また、人工周期が 20 Å の場合を除き人工周期が短くなるに従って θ_K の値は大きくなる傾向にある。これは、Fig. 1 に示した M_s の人工周期依存性を考慮した場合、人工周期が短くなるに従って M_s は小さくなる傾向にあることから、 θ_K の大きさはこれら人工格子薄膜の M_s だけでは説明ができない。 θ_K が大きくなる理由としては、大きなスピン軌道相

Fig. 5 Polar Kerr rotation angle, θ_K , for Co/Pr artificial superlattice evaporated in O_2 gas as a function of wavelength.

互作用、強い振動子強度を持つ遷移の存在、あるいは多重反射の効果などが考えられるが、いずれが主要因子であるかは現段階では明らかではなくさらに検討を要する。

4. 考 察

酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の磁気および磁気光学特性は、Co/Pr 非晶質合金薄膜および高真空中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の磁気および磁

Fig. 6 Proposed models for Co/Pr artificial superlattice evaporated in O_2 gas.

気光学特性^{4),5)}と大きく異なる。さらに、酸素分圧のわずかな差が磁気および磁気光学特性に多大な影響を及ぼすことがわかった。Fig. 3, 4 に示したように 1×10^{-5} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜の場合、磁場中冷却により磁化曲線にループシフトが見られ、 $D \geq 100 \text{ \AA}$ において人工周期が長い程ループシフト ΔH は小さくなる傾向にあり、単位体積当たりの界面の数が ΔH の大きさに対応している。ここでは、磁性の変化を誘導する原因が、酸素雰囲気中における蒸着により得られる特異な界面構造に存在するものと考え、界面の状態に着目して検討を行った。

酸素雰囲気中で Co/Pr 人工格子薄膜を作製する場合、界面について二つの場合が考えられる。すなわち、Co 層の上に Pr を蒸着する場合と Pr 層の上に Co を蒸着する場合である。Fig. 6(a) に示すように Co 層の上に Pr を蒸着する場合、Co 層の表面に酸素が吸着しているが、Co は酸化しにくく Co 層が酸素に侵されることは少ないと考えられる。一方、Pr 層の上に Co を蒸着する場合、Pr は酸素と反応しやすいため Pr 層内では相当酸化が進んでいると考えられ、さらに Pr 層の表面に吸着している酸素の量も多いと考えられる。そこに Co を蒸着するとはじめの数原子分の Co が酸素により取り囲まれて見かけ上酸化したのと同様となり、初めの数原子分の Co の磁気モーメントが消失するものと考えられる。つまり、Pr 層の上に Co を蒸着する場合の界面においての

み乱れが生じていると考えられる。酸素分圧が 1×10^{-6} Torr の場合は上述の考え方でよいが、 1×10^{-5} Torr とさらに酸素分圧が高い場合、Fig. 6(b) に示すように Pr 層の上に Co を蒸着する際、酸素の量が多いため酸化される Co の量も多く界面近傍で CoO が形成され、Co-CoO の交換相互作用によりループシフトが生じると考えられる。さらに、Co 層の上に Pr を蒸着する際にも Co 層の表面で Co の酸化が起こり、界面が乱れているものと考えられる。このように、酸素分圧により界面状態、特に Co を取り巻く酸素原子の環境に微妙な違いが生じ磁気および磁気光学特性に多大な影響を及ぼしているものと解釈できる。

5. ま と め

1) 1×10^{-5} Torr の酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜は磁場中冷却を行い 77K で磁化曲線を測定すると、Co-CoO の交換相互作用により初めに印加した磁場方向と逆方向に磁気履歴曲線がシフトし、その最大量は 1.4 kOe 程度である。

2) 酸素雰囲気中で作製した Co/Pr 人工格子薄膜において、 θ_K の波長依存性は酸素分圧、人工周期の違いにより大きく異なり、Co 単体の θ_K の波長依存性とも大きく異なっている。 θ_K の大きさは最大で -0.77 deg. をとる。

3) 酸素分圧により界面状態、特に Co を取り巻く酸素原子の環境に微妙な違いが生じ、磁気および磁気光学特性に多大な影響を及ぼしている。

文 献

- 1) 例えば、T. Sinjo, N. Hosoito, K. Kawaguchi, T. Takada, Y. Endoh, Y. Ajiro and M. Friedt: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 3154 (1983).
- 2) T. Katayama, H. Awano and Y. Nishihara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 2539 (1986).
- 3) T. Katayama, H. Awano, Y. Nishihara and N. Koshizuka: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2949 (1987).
- 4) 高橋 研, 島守巧美, 宮崎照宣, 脇山徳雄: 日本応用磁気学会誌, **12**, 193 (1988).
- 5) 高橋 研, 島守巧美, 宮崎照宣, 林 和孝, 脇山徳雄: 日本応用磁気学会誌, **11**, 181 (1987).
- 6) W. H. Meiklejohn and C. P. Bean: *Phys. Rev.*, **102**, 1413 (1956).

1988 年 11 月 21 日受理, 1989 年 2 月 10 日採録