TbFe/SiO 組成変調膜の磁気異方性と磁気光学特性

Magnetic Anisotropy and Magneto-Optical Property of TbFe/SiO Compositionally Modulated Films

佐藤龍二・古川憲志*・斎藤信雄

日本放送協会放送技術研究所, 東京都世田谷区砧 1-10-11 (☎157)

*日大大学院, 船橋市習志野台 7-24-1 (☎274)

R. Sato, K. Furukawa* and N. Saito

NHK Science and Technical Res. Lab., 10-11, Kinuta 1-chome, Setagaya-ku, Tokyo 157

*College of Sci. & Tech., Nihon Univ., 24-1, Narashinodai 7-chome, Funabashi-shi 274

Magnetic anisotropy of a TbFe/SiO compositionally modulated film was studied. Magnetic anisotropy energy increases with the number of TbFe layers. Magnetic interaction between TbFe layers contributes to magnetic anisotropy even when the distance between TbFe layers is 10 nm or more. Magnetic properties and ESCA analysis of annealed samples show preferred oxidation of Tb. Energy spectra of Si2p electron specify coexistence of SiO and pure Si. A concentration of pure Si becomes denser at interfaces than at the center of a layer. Reduction of θ_K after annealing can be compensated for by combining TbFe layers with different Fe concentrations, some of which are at the Tb-rich side and others are at the Fe-rich side.

Key words: compositionally modulated film, magnetic anisotropy, magneto-optical property, TbFe, ESCA

1. 目 的

TbFe/SiO 組成変調膜 (CMF) は, その組成変調構造 (CMS) を変えることで, カー回転角 (θ_K) や θ_K の波長依存性などの磁気光学特性を自由に設計できることが, 計算から, また実験的にも分かっている¹⁾.

一方, 膜面と垂直な方向に磁化容易軸をもつ磁気異方性 (垂直磁気異方性) を示し得る合金と非磁性材料を交互に積層した組成変調膜の磁気特性に関しては, RF マグネトロンスパッタ法で作製した TbFe/SiO₂ CMF が実験的に調べられている²⁾. また, TbFe/SiO CMF では各 TbFe 層が 4 nm 程度の厚さでも垂直磁気異方性が得られ, 磁気異方性定数 (K_u) は同じ組成比の TbFe 一様合金膜よりも大きいことを, 我々は報告した³⁾. しかし, CMS と磁気特性の関係について上記のような現象論的な報告はあるものの, CMS による θ_K のエンハンスメン

トにおける「干渉効果」のようなはっきりしたメカニズムや, それに基づく「仮想屈折率」のような, 磁気特性面からの材料設計の手法は確立されていない. CMF の磁気特性に寄与する要素としては, 単位膜厚当たりの界面密度が高いことの他に, 各磁性層が薄くかつ磁性層間距離がある程度短い場合, 磁性層間相互作用が考えられる. 本研究の目的の一つは, CMS による磁気特性の制御のため, これらの効果と磁気異方性の関係を解析することである. 第二の目的は, X 線小角散乱および ESCA (X 線光電子分光) によって CMS と層内の微視的構造を調べた結果から, 磁気特性や磁気光学特性の熱による変化の原因を探ることである.

2. 実 験

2.1 試料作成

試料は, 1×10^{-7} Torr まで排気した後, 液体窒素で冷却したガラス基板上に電子銃加熱による交互蒸着法で作製した. その他の作製条件と試料作製装置および試料の構造については, 以前の報告⁴⁾で述べたので省略する. 構造パラメータとして, 試料最表面の SiO 層の厚さを d_p , TbFe 層の厚さを d_m , TbFe 層間 SiO 層の厚さを d_s , TbFe 層数を N_m で表す.

2.2 測定

K_u は, 磁気トルクメータで求めた磁気異方性定数に, 試料振動型磁力で測定した飽和磁化を用いて補正を施すことによって決定した. 磁歪定数 (λ_s) の評価には Cantilever Capacitance 法を用いた. θ_K の測定は 633 nm の波長で膜面側より行い, 10 kOe の磁界を印加した後の残留磁化状態での値を測定値とした. CMS および層内の微視的構造の解析には, X 線小角散乱と ESCA を用いた. 磁気特性および磁気光学特性の変化を調べるために, 1×10^{-5} Torr で 200°C, 1 時間の熱処理を行った.

Fig. 1 The dependence of K_u of CMF on the Fe concentration (C_{Fe}). The parameter is the TbFe layer thickness (d_m).

3. 結果および考察

3.1 磁気異方性の組成変調構造に対する依存性

Fig. 1 に K_u の Fe 組成比 (C_{Fe}) 依存性を示す。 C_{Fe} が 55 at.% から 60 at.% の範囲で、TbFe 層 1 層の厚さが薄くなるほど K_u が大きくなっている。このことから、界面において正の垂直磁気異方性が誘起されていることが分かる。 $C_{Fe}=60$ at.% のところの K_u を $1/d_m$ に対してプロットし、磁気異方性エネルギーに対する界面単位面積当たりの寄与 K_s を求めると、 0.34 erg/cm^2 となる。一方、 $1/d_m$ を零に外挿したときの K_u は、 $-1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ となり、電子銃蒸着法で作製した TbFe 膜は界面の存在が無視できる程度に厚いときには、垂直磁化をもたないこともあり得る。我々が求めた λ_s は 1×10^{-4} 程度であり、また蒸着法で作製した膜には引張りの内部応力が存在するので、応力誘導による磁気異方性は負となり、ある程度厚い場合の K_u が小さくなると考えられる。TbFe 合金よりも磁歪定数が 2 桁小さい GdFe 合金を用いた、 $C_{Fe}=67$ at.%, $d_m=3.3 \text{ nm}$, $N_m=10$ の膜は面内に磁化容易軸を持つ磁気異方性を示した。これに対し、同じ Fe 組成比の TbFe/SiO CMF は、GdFe/SiO CMF の磁性層の 2.5 倍の厚さの $d_m=8.4 \text{ nm}$ でも 1 軸的垂直磁気異方性を示した。したがって、界面における磁気異方性誘起の原因は逆磁歪効果と考えられる。

C_{Fe} - d_m 平面における 1 軸的垂直磁気異方性の分布範囲は、 N_m が大きいほど広がった。すなわち、界面の効果だけが磁気異方に寄与しているのではなく、各 TbFe 層間の磁氣的相互作用の可能性もある。磁氣的相互作用が K_u の値にどのように寄与しているかを調べた結果を Fig. 2 に示す。 K_u の値は N_m が大きいほど大きくなっている。相互作用のメカニズムについて考える。

Fig. 2 The dependence of K_u on the number of TbFe layers.

10 nm 程度に近接した面内磁化膜の間の相互作用の起源としては、界面での磁化のゆらぎや、界面の凹凸によって誘起される磁極が提案されている。しかし、積層されている層が垂直磁気異方性を示す場合、界面が完全な平面だとしても磁性層間の相互作用は存在し得る。それは、ある磁性層のつくる磁界が他の磁性層に到達し、その層の磁化と静磁的に結合するからである。静磁結合によって各磁性層の磁化は膜面と垂直な方向に強く束縛され、結果として磁気異方性エネルギーは増す。熱的に安定である³⁾ TbFe/SiO CMF の CMS に依存する磁氣的相互作用によっても K_u が増加することは、高密度光磁気記録材料としての応用を考えた場合有利な特徴である。

3.2 磁気特性の熱による変化

TbFe/SiO CMF の CMS は、CMS そのものがなくならないという意味で安定であるが、 200°C 、1 時間の真空中熱処理で、 $d_m=11.2 \text{ nm}$, $d_s=10 \text{ nm}$ の膜は、組成変調周期としては 4.7%、TbFe 層としては 5% 縮むことが X 線小角散乱測定の結果から分かった。また、ESCA 分析によれば、TbFe 層中に 10~20 at.% 程度の酸素が存在している。構造変化と酸化の進行によって熱処理後の磁気特性がどのように変化するかを調べた。

$N_m=10$ の膜の熱処理前後の磁気特性を横軸に C_{Fe} をとって Fig. 3 に示す。熱処理後の飽和磁化 (M_s) は $C_{Fe}=68$ at.% で最小になり、これと対応して保磁力 (H_c) は最大になっている。このことは、TbFe 層内で組成ずれが起き、磁性に寄与する組成が設定値よりも Fe-rich になり、この組成付近が補償組成になっていることを示す。

Fig. 3 The effect of annealing to magnetic properties, where $d_p=65$ nm, $d_m=10$ nm, $d_s=10$ nm, and $N_m=10$. Open marks are as-deposited samples and closed are annealed.

保護膜付きの、厚さ 30 nm の TbFe 単層膜を ESCA で分析したときの Fe のエネルギースペクトルは、熱処理前後でほとんど変化していない。また、保護膜のない厚さ 50 nm の Fe 膜の場合、熱処理を行っても Fe のエネルギースペクトルに変化は見られず、かつ、膜中に酸素は存在しなかった。また $d_p=65$ nm の CMF は、2 年間室温で大気中に放置しても磁気トルク波形に変化はなかった。したがって熱処理後の組成ずれは、膜成長段階で TbFe 層に取り込まれている酸素によって Tb が選択的に酸化されたためである。同様 TbFe 合金膜の室温補償組成はほぼ 78 at.% であるので、熱処理によって約 10 at.% の Tb が酸化されたことになる。組成ずれのために、熱処理前は 60~70 at.% の組成領域でほとんど変化していない K_u は、熱処理後に補償組成付近で零になっている。熱処理後の 60 at.% の K_u と熱処理前の 70 at.% の K_u を比較すると、後者は前者の 2 倍になっている。TbFe 層の縮みが 5% であることから、この縮みが空間的に等方的に起きているとして TbFe 層の体積を補正しても、熱処理後の K_u は 17% しか増えない。したがって、熱処理後の K_u の減少は、界面での逆磁歪効果の緩和と、TbFe 層が縮んだことによる内部応力の変化のためである。

3.3 磁気光学特性の熱による変化

前節で、熱処理による構造および組成の変化によって磁気特性がどのように変わるかについて述べたが、これら二つの変化は、当然 Kerr 効果にも影響する。それは、組成変動膜の磁気光学特性を定める干渉効果は波長を固

Fig. 4 Observed θ_K before and after annealing. CMS is same with that in Fig. 4. KL's are those at $C_{Fe}=68$ at.%.

定すれば、層厚（比）と各層の屈折率の関数になるからである。我々は以前、TbFe/SiO CMF では、界面で多重反射した光の干渉効果によって θ_K が大きくエンハンスされることを報告した¹⁾。多数の層および界面を持つ CMF で、干渉効果すなわちエンハンス効果はどのように変わるのだろうか（問題 1）。Fig. 3 では、熱処理によって M_s は小さくなっているが、 M_s の減少がそのまま θ_K の減少につながるとは限らない。しかし、Tb の選択的酸化が進行し、垂直磁化に寄与しない Fe 原子が存在するようになれば、polar Kerr 効果における θ_K は減少する。TbFe/SiO CMF のエンハンス効果に、磁性の変化に起因する θ_K の減少を補償する効果はあるのだろうか（問題 2）。これら二つの問題に答えるために、熱処理による θ_K の変化を調べた。

TbFe/SiO CMF の θ_K は TbFe 層の組成比よりも CMS に強く依存するが、Fig. 3 の各点との対応をとるために、熱処理前後の θ_K の変化を、横軸に C_{Fe} をとって Fig. 4 に示す。Fig. 4 から TbFe/SiO CMF の θ_K は熱処理によって増えたり減ったりすることが分かる。TbFe 層で組成ずれが進行し、TbFe 層の光学定数が変化することは容易に推測されるので、SiO 層の Kerr 効果に対する影響を調べるために、SiO 層の化学的結合状態を ESCA で分析した。 $N_m=2$ の TbFe/SiO CMF の Si2p のエネルギースペクトルを Fig. 5 に示す。104 eV 付近の SiO を反映するピークより 3 eV 程度低エネルギー側

Fig. 5 The energy spectrum of Si2p electron, where $d_p=65$ nm, $d_m=23$ nm, $d_s=5$ nm, and $N_m=2$.

のピークは、Si の存在を示す。したがって「SiO 層」は実際には SiO と Si が混合した状態となっている。界面付近ほど Si のピークは強く、TbFe 層間の厚さ 5 nm 程度の SiO 層になると Si のピーク強度は SiO のピーク強度より強くなっている。したがって界面付近に Si が単独で存在するのは、SiO から O が離れ、Tb と結合するためと考えられる。Fig. 5 は、実際の膜では「SiO」層の屈折率は 2 より高く、吸収も大きいことを示している。界面付近の Si のピークは熱処理によって大きくなった。このことと 4% の縮みのために「SiO」層の光学定数が変化し、 θ_K が増減する。

Fig. 4 で注目すべきは、 $C_{Fe}=68$ at.% のところで熱処理後の θ_K が 2 倍に増えていることである。図中に示すように、このときのカーヒステリシスループ (KL) は、各 TbFe 層に対応する KL の極性が揃わないタイプ (N タイプ) から揃ったタイプ (A タイプ) へ変化し、KL 全体の極性が反転している。Fig. 3 から分かるようにこの組成の付近で、熱処理後の M_s , H_c は組成が補償組成を横切ったように変化している。したがって、熱処理による組成ずれのためにいくつかの TbFe 層の組成が補償組成を横切り各 TbFe 層に対応する KL の極性が変化し、膜全体の KL が N タイプから A タイプに変わり、残留磁化状態での θ_K が大きくなったものである。Tb は

酸化されやすい元素であり、保護膜 (非磁性膜) として SiO を用いても、膜成長時に取り込まれる酸素による Tb の酸化は避けられない。しかし前述のように、逆にこの酸化を利用し、CMF に補償組成を挟んで異なる組成の TbFe 層を組み込むことで、酸化が原因で起こる磁気特性や光学定数の変化に依存した θ_K の劣化を、補償することができる。

4. 結 論

磁気カー効果を大きくエンハンスできる TbFe/SiO CMF の磁気異方性と CMS の関係について調べた。その結果磁気異方性には、TbFe 層厚が薄くなるほど効果が増す界面での逆磁歪効果の他に、TbFe 層間距離が 10 nm 程度の場合、TbFe 層間の磁氣的相互作用が寄与することが分かった。磁氣的相互作用によって、 K_u は大きくなる。

ESCA 分析および熱処理後の磁気特性から、TbFe 層では Tb が選択的に酸化されていることが分かった。SiO 層には単独の Si も存在しており、その濃度は界面付近ほど高い。これら 2 点を光磁気記録材料を設計する際に考慮しなければならない。

Tb は選択的に酸化されるので、Fe-rich と Tb-rich の層を組み合わせると、熱処理による θ_K の劣化を補償できる。これは、巨大カー効果、 K_u 増大と併せて、一様 TbFe 合金膜にない、TbFe/SiO CMF の大きな特徴である。

最後に、日頃組成変調膜の研究についてご指導いただきました当研究所梶浦主任研究員、ならびに、この論文をまとめるに当たり深い物理的見地からのご議論をいただきました、東大物性研究所安藤恒也助教授に感謝いたします。

文 献

- 1) R. Sato, N. Saito and T. Morishita: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-24**, 2458 (1988).
- 2) Y. Togami, F. Otaki, T. Morishita and K. Tsushima: *Proc. of ISPM '87*, Sendai, 275 (1987).
- 3) R. Sato, N. Saito, T. Morishita and M. Kajiura: *Proc. of JIMIS-5: Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys*, Supplement to *Trans. JIM*, **29**, 321 (1988).
- 4) 佐藤龍二, 森下忠隆, 斎藤信雄, 梶浦正子, 佐藤勝昭, 貴田弘之, 千葉圭一: 日本応用磁気学会誌, **13**, 513 (1989)

1990 年 1 月 8 日受理, 1990 年 1 月 30 日採録