Tb/Fe 人工格子膜の磁気特性

Magnetic Properties of Tb/Fe Multilayers

木村 司・大津雅人・縄手雅彦・本多茂男・楠田哲三

広島大学工学部, 東広島市鏡山 1-4-1 (〒724)

T. Kimura, M. Ohtsu, M. Nawate, S. Honda and T. Kusuda

Faculty of Engng., Hiroshima Univ., 1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724

Tb/Fe multilayers whose thickness ratios of Fe to Tb layers were 1/1 and 1/2, were prepared on glass substrate by means of rf sputtering method. Fe layer was polycrystalline state when its thickness (d_{Fe}) was greater than 17 Å. For $d_{Fe} \leq 17$ Å, the Fe layer became amorphous. Films of $d_{Fe} \approx 17$ Å exhibited small magnetizations and spin glass-like magnetization curves, because of the antiferromagnetic nature of amorphous Fe. Owing to the change in the crystallographic structure, the magnetic properties also varied.

Key words: Tb/Fe multilayer, amorphous Fe, crystallographic transition, spin glass, superparamagnetism, perpendicular magnetic anisotropy, interfacial anisotropy

1. 序 論

新しい機能材料開発の観点から、希土類と遷移金属を交互に積層した人工格子の研究が、近年、多く報告されている^{1)~6)}。筆者らは、Dy/Fe^{4), 6)}や DyFe/Fe⁴⁾人工格子膜において、Fe層の層厚が約 20 Å 以下になると、Fe層は結晶質から非結晶質に変化することを電子線回折の結果から見だし、この転移領域で磁化は極小になることを示した。

ここでは、スパッタ法で作成した Tb/Fe 人工格子膜の結晶造と磁気特性の関係について報告する。

2. 実験方法

基板回転二元高周波スパッタ装置を用いて水冷ガラス基板上に Tb/Fe 人工格子膜を作成した。スパッタ前の真空度は 1.0×10^{-7} Torr で、スパッタ中の Ar ガス圧は 6 mTorr とした。投入電力は、Tb ターゲットのとき 30 W および 50 W とし、Fe ターゲットのとき 200 W とし、Fe 層の層厚 (d_{Fe}) と Tb 層の層厚 (d_{Tb}) の比 (d_{Fe}/d_{Tb}) を 1/1 および 1/2 とした。また、全膜厚は約 1500 Å 一定とした。積層周期 (Λ) は基板ホルダーの回転速度

を 6.0~0.3 rpm の範囲で変えることによって制御した。層厚比が 1/2 の膜においては、保護膜として約 500 Å の SiO₂ 膜をコーティングした。

膜の積層構造の確認には、X 線 (Cu-K_α) 小角散乱法を用いた。また、結晶構造は X 線回折法で、膜全体の組成は RBS で調べた。 $d_{Fe}/d_{Tb} = 1/1$ のとき Tb 組成は、約 20 at%, $d_{Fe}/d_{Tb} = 1/2$ のとき約 33 at% であった。磁化曲線の測定には VSM を用い、面内磁化曲線と垂直磁化曲線に囲まれた面積から垂直磁気異方性エネルギー K_u を求めた。カー回転角 θ_K はカー・ルーブトレサを用いて光波長 $\lambda = 780$ nm で測定した。酸化の効果などを考慮して、測定はガラス基板側から行った。

3. 実験結果

各層のスパッタ速度から計算した積層周期の設計値 (Λ_d) と X 線小角散乱法により求めた値 (Λ_x) との関係を図 1 に示す。 Λ_d と Λ_x とは直線関係によくのことがわかる。本論文では Fig. 1 を考慮して、 $\Lambda \geq 17$ Å に対しては Λ_x の値を積層周期 Λ として用い、RBS の組成分析結果とスパッタ速度を考慮して各層厚 d_{Fe} および d_{Tb} を見積った。また、 $\Lambda < 17$ Å に対してはスパッタ速度と Fig. 1 の直線関係から計算した値を Λ , d_{Fe} , d_{Tb} として用

Fig. 1 Comparison between designed (Λ_d) and observed periods (Λ_x) of compositional modulation.

Fig. 2 Fe layer thickness dependence of X-ray diffraction patterns.

いた。

層厚比 1/2 の膜における X 線回折スペクトルを Fig. 2 に示す。 $d_{Fe} = 56.6 \text{ Å}$ では、Tb 層は hcp 構造をとり、(100), (002), (112) 面の回折ピークが現れている。また、Fe 層は bcc 構造をとり、(110) 面の回折ピークが現れている。 d_{Fe} の減少とともにこれらのピークはブロードになり、 $d_{Fe} = 17 \text{ Å}$ では Tb 層 ($d_{Tb} \approx 34 \text{ Å}$) の弱い回折ピークが認められるが、Fe の回折ピークはほとんど認められず、Fe 層は微結晶または非晶質になったことを示している。また、 $d_{Fe} \leq 10.4 \text{ Å}$ 、すなわち $d_{Tb} \leq 20 \text{ Å}$ では Tb のピークも認められず、Tb 層も微結晶または非晶質になったことを示唆している。なお、 30° 付近のブロードなピークは、ガラス基板によるものである。

$d_{Fe}/d_{Tb} = 1/2$ における磁化曲線を Fig. 3 に示す。ここに、実線は垂直磁化曲線で、破線は内面磁化曲線である。 $d_{Fe} = 40.8 \text{ Å}$ (a) では、垂直磁化曲線に比べて内面磁化曲線の立ち上がりが非常に急峻で内面磁化膜となっている。 $d_{Fe} = 23.2 \text{ Å}$ (b) では垂直保磁力の方が内面保磁力に比べて大きく、垂直磁気異方性が誘起されたことを示している。また、このとき外部磁界 6 kOe 以上で、垂直および内面磁化曲線は磁界とともに徐々に増大しており、15 kOe においても飽和しないことが分かる。 $d_{Fe} = 17 \text{ Å}$ (c) では、垂直、内面磁化曲線ともに保磁力が非常に小さく、また、外部磁界 15 kOe でも飽和せず、超常磁性的またはスピングラス的な磁化曲線を示し、キュリー温度 T_C が室温に近いことを暗示している。実際、磁化曲線の温度依存性から T_C は室温付近であることが確認されている。Fe 層が更に薄くなり、 $d_{Fe} \leq 15 \text{ Å}$ では、再び垂直磁気異方性が誘起され、(d) に示すように $d_{Fe} = 3.5 \text{ Å}$ で

Fig. 3 Fe layer thickness dependence of magnetization curves. (a) $d_{Fe} = 40.8 \text{ Å}$, (b) $d_{Fe} = 23.2 \text{ Å}$, (c) $d_{Fe} = 17.0 \text{ Å}$, (d) $d_{Fe} = 3.5 \text{ Å}$.

Fig. 4 Fe layer thickness dependence of saturation magnetization M_s .

は 9 kOe の保磁力をもつ角形性のよい垂直磁気ヒステリシス特性が得られる。

飽和磁化または自発磁化 M_s の d_{Fe} 依存性を Fig. 4 に示す。Fig. 3(b), (c) のように飽和しない膜についてはアロット・プロットによって M_s を求め、飽和する膜については 15 kOe における磁化の値を M_s として用いた。なお、 M_s の符号は、 θ_K の極性に基づいており、 θ_K が Fe 単層膜と同じ極性 ($\theta_K < 0$) の場合を正にとっており、逆の場合 ($\theta_K > 0$) を負にとっている。 $d_{Fe}/d_{Tb} = 1/2$ の場合、 d_{Fe} の減少とともに M_s は減少し、 17 Å 付近で 0 を通って負の値になる。 d_{Fe} がさらに減少すると平均組成 (33 at% Tb) と同一組成の Fe-Tb 合金非晶質膜の M_s の値⁷⁾ (▲) に近づいていく。一方、 $d_{Fe}/d_{Tb} = 1/1$ の場合、 40 Å 以下で d_{Fe} の減少とともに M_s は減少し、 $d_{Fe} = 17 \text{ Å}$ で極小値をとり、再び磁化は増加して、同じ組成 (約 20 at% Tb) をもつ合金非晶質膜の M_s の値⁷⁾ (●) に近づく。

M_s の d_{Fe} 依存性に対応して θ_K も d_{Fe} とともに変化する。垂直磁界 15 kOe におけるカー回転角の値 (θ_K) と d_{Fe} の関係を Fig. 5 に示す。1/1 の場合 (a)、 $d_{Fe} \geq 40 \text{ Å}$ で $-\theta_K$ は 0.6° 以上の値を示す。しかし、 20 Å 付近で急激に $-\theta_K$ は減少し、 17 Å 付近で極小値 ($\approx 0.2^\circ$) をとり、 15 Å 以下では再び増加し約 0.3° の値をとる。 $d_{Fe}/d_{Tb} = 1/$

Fig. 5 Fe layer thickness dependence of Kerr rotation angle θ_K . (a) $d_{Fe}/d_{Tb}=1/1$, (b) $d_{Fe}/d_{Tb}=1/2$.

2の場合 (b), $d_{Fe} \geq 20 \text{ \AA}$ ではほぼ一定の値 0.35° であるが, $d_{Fe} \approx 17 \text{ \AA}$ で急激に減少し, 0 を通って極性が変わる.

垂直保磁力 $H_{c(\perp)}$ の d_{Fe} 依存性を Fig. 6 に示す. $d_{Fe}/d_{Tb}=1/2$ の場合, $20 \text{ \AA} \sim 17 \text{ \AA}$ で不連続性を示し, $17 \text{ \AA}$ ではほぼ 0 の極小値をとり, Fe 層の減少とともに $H_{c(\perp)}$ は急峻に増加する. Fe-Tb 合金非晶質膜の場合, $M_s=0$ となる補償点で $M_{c(\perp)}$ は極大になるが, この積層膜では, $M_s=0$ となる Fe 層厚 ($d_{Fe} \approx 17 \text{ \AA}$) で $H_{c(\perp)}$ は非常に小さい値となる点が特徴的である. 他方, $d_{Fe}/d_{Tb}=1/1$ の場合, $1/2$ のときのような不連続性は認められないが, $17 \text{ \AA}$ 以下で $1/2$ の場合と同様, d_{Fe} の減少とともに $H_{c(\perp)}$ は急峻に増加する.

Λ と K_u との積 $\Lambda \cdot K_u$ の d_{Fe} 依存性を Fig. 7 に示す. ここで, K_u は反磁界エネルギーを含む実効的な全体積

Fig. 6 Fe layer thickness dependence of perpendicular coercive force $H_{c(\perp)}$.

平均異方性エネルギーである. 単層 Tb 膜の場合, その T_C は室温以下なので, 磁性に与える層は Fe 層のみであると仮定すると, $\Lambda \cdot K_u$ と d_{Fe} の間には次式の関係が成り立つ.

$$\Lambda \cdot K_u = 2K_s + K_v \cdot d_{Fe} \quad (1)$$

ここで, K_s および K_v は, それぞれ Fe 層と Tb 層との境界における界面異方性エネルギーおよび Fe 層の体積異方性エネルギーである. Fe 層が結晶質である $d_{Fe} \geq 20 \text{ \AA}$ では, $\Lambda \cdot K_u$ と d_{Fe} との間に直線関係が成立し, (1) 式が適用できるものと考えられる. この直線から $K_s=2.3 \text{ erg/cm}^2$, $K_v=-2.1 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ が得られる. この領域では Fe 層は結晶質でその飽和磁化を $M_s=1700 \text{ erg/cm}^3$ とすると反磁界エネルギーは $2\pi M_s^2=1.8 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ と見積られる. したがって, この K_v は主に反磁界によるものと考えられる.

4. 考 察

$d_{Fe} \approx 17 \text{ \AA}$ で磁化 M_s およびカー回転角 θ_K は極小になり, 磁化曲線は超常磁性的またはスピングラス的な特性を示し, この Fe 層厚を境に, 磁気特性が大きく変化することがわかった. $d_{Fe} \leq 17 \text{ \AA}$ で Fe 層の X 線回折ピークがほとんど認められなくなることから, このような磁気特性の変化は Fe 層の結晶性の変化に起因するものと考えられる. Dy/Fe や DyFe/Fe の場合^{4), 6)} と同様に, $d_{Fe} \approx 17 \text{ \AA}$ 以下で Fe 層は非晶質構造に変化するものと推定され, また非晶質 Fe のキュリー温度は室温近傍にある⁸⁾ ことから, $d_{Fe} \approx 17 \text{ \AA}$ における超常磁性的またはスピングラス的磁化曲線や, T_C の低下は, Fe 層の大部

Fig. 7 Fe layer thickness dependence of $\Lambda \cdot K_u$.

Fig. 8 Model of the structure of Tb/Fe multi-layer.

分がこの層厚で非晶質に変化したことに起因するものと思われる。

積層周期 Λ が $14\text{\AA}$ 以下で小角回折ピークが確認できなくなることから、層間の界面では厚さ約 $7\text{\AA}$ の合金層が形成されているものと考えられる。合金スパッタ膜と同様に、この合金層は非晶質になっており、その上に堆積した Fe 層や Tb 層の初期層も非晶質になっているものと推定される。これらのことから、膜の断面構造は Fig. 8 のように模式化される。Fig. 8 において、 α は非晶質 Fe 層の厚さで、 $\beta + \gamma$ は合金層の厚さである。bccFe 層の磁化を $M_1 (=1700 \text{ emu/cm}^3)$ 、非晶質 Fe 層の磁化を M_2 、合金層の磁化を M_3 とすると平均磁化 M は

$$M = [(d_{\text{Fe}} - \alpha - 2\beta)M_1 + \alpha M_2 + 2(\beta + \gamma)M_3] / \Lambda \quad (2a)$$

$(d_{\text{Fe}} \geq 17\text{\AA})$

$$M = [(d_{\text{Fe}} - 2\beta)M_2 + 2(\beta + \gamma)M_3] / \Lambda \quad (2b)$$

$(2\beta \leq d_{\text{Fe}} \leq 17\text{\AA})$

で与えられる。 α, β, γ が Λ に依存せず一定で、Table 1 で与えられるものとする。この場合、 M の計算値は Fig. 4 の一点鎖線および破線で示すようになる。 $d_{\text{Fe}} \leq 17\text{\AA}$ ではこのモデルにより実験値がよく説明できるが、 $d_{\text{Fe}} > 20\text{\AA}$ では実験値との違いがかなり大きい。これは α, β, γ が Λ に依存しないと仮定したことに起因するものと考えられる。実際には、 Λ の大きいところでは、スパッタ中の熱処理効果により結晶化が進み、 α は 0 に近づくものと考えられ、このことを考慮すると、実験値は定性的に説明できる。

Table 1 Values of $\alpha, \beta, \gamma, M_1, M_2$ and M_3 in Eqs. (2a), (2b) and (3)

$d_{\text{Fe}}/d_{\text{Tb}}$	β	γ	M_1	M_2	M_3
	(Å)		(emu/cm ³)		
1/1	3.5	3.5	1700	100	100
1/2	2.5	5			-300

$d_{\text{Fe}} \geq 17\text{\AA}$ における K_u は TbFe 合金層の体積異方性エネルギー $K_v(\text{TbFe})$ に起因するものと仮定すると、 K_u は

$$K_u = [2(\beta + \gamma)/\Lambda] \cdot K_v(\text{TbFe}) + [(d_{\text{Fe}} - 17\text{\AA})/\Lambda] \cdot K_v(\text{Fe}) \quad (3)$$

$(d_{\text{Fe}} \geq 17\text{\AA})$

となる。Fig. 7 から $2(\beta + \gamma) \cdot K_v(\text{TbFe}) \approx 1 \text{ erg/cm}^2$ が見積られ、 $2(\beta + \gamma) \approx 14\text{\AA}$ とすると $K_v(\text{TbFe}) \approx 7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ が得られる。合金スパッタ膜の異方性エネルギーは組成に依存するが、 $1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ 程度であり^{7), 9)}ここに求めた値はそれよりもかなり大きく、積層効果が無視できないものと思われる。

Fig. 8 を用いて、磁化 M_s の d_{Fe} 依存性が定性的に説明できた。しかし、実際には、界面における組成勾配を考慮して、層間の Fe と Tb との交換相互作用を取り入れた分子場近似によって M_s の d_{Fe} 依存性を計算することが必要であると思われる。

5. まとめ

スパッタ法で作成した Tb/Fe 人工格子膜の、磁気特性は、Fe 層厚に大きく依存することが分かった。これを以下に要約する。

- 臨界層厚 $d_{\text{Fe}} \approx 17\text{\AA}$ において、 M_s は 0 に近い値をとる。
- θ_K は、 M_s と同様の d_{Fe} 依存性を示す。
- $H_{c(1)}$ は、 $d_{\text{Fe}} < 17\text{\AA}$ で急峻に増加する。
- $d_{\text{Fe}} > 17\text{\AA}$ では、 $\Lambda \cdot K_u$ と d_{Fe} は直線関係によくのる。

最後に、RBS の測定に際して御助力いただいた本学共通講座 西山文隆助手に謝意を表します。

文 献

- 1) T. Morishita, Y. Togami and K. Tsuchida: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 37 (1985).
- 2) N. Sato: *J. Appl. Phys.*, **59**, 2514 (1986).
- 3) Z. S. Shan, S. Nafis, K. D. Aylesworth and D. J. Sellmyer: *J. Appl. Phys.*, **63**, 3218 (1988).
- 4) 本多, 西村, 大津, 楠田: マグネティックス研究会資料, MAG-88-198, 9 (1988).
- 5) Z. S. Shan and D. J. Sellmyer: *J. Appl. Phys.*, **67**, 5713 (1990).
- 6) S. Honda, S. Nishimura and T. Kusuda: *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 4027 (1989).
- 7) Y. Mimura and N. Imamura: *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 746 (1976).
- 8) N. Heiman, K. Lee, R. I. Potter and S. Kirkpatrick: *J. Appl. Phys.*, **47**, 2634 (1976).
- 9) 縄手, 神戸, 大越, 本多, 楠田: 日本応用磁気学会誌, **9**, 117 (1985).

1990年12月7日受理, 1991年2月28日採録