Ho-Co スパッター薄膜の磁気特性と構造

Magnetic Properties and Microstructure of Ho-Co Sputtered Films

鈴木孝雄 東北大学工学部応用物理学科, 仙台市荒巻字青葉 (〒980)
T. Suzuki Dept. of Appl. Phys., Tohoku Univ., Aza, Aoba, Aramaki, Sendai, 980

An experimental study of perpendicular magnetic anisotropy and microstructure of Ho-Co sputtered films fabricated at various bias voltages has been carried out. The perpendicular magnetic anisotropy constant K_u is not much changed by negative bias voltage ($-V_b$). However, a detailed examination of the cross-sectional structure made by high voltage electron microscopy and using a "micro-micro diffraction" technique reveals a strong dependence of film structure on ($-V_b$). The films made at $V_b=0$ consist of fine columns of 100 to 200 Å diameter surrounded by a network of less dense materials of about 30 Å thickness. With increasing ($-V_b$), a region near one side of film surface, giving rise to a spotty diffraction pattern, appears. With further increasing ($-V_b$), a highly porous region is found on one side of the film cross-section, but a columnar structure still exists on the other side.

The present result implies that a columnar structure is responsible for the perpendicular magnetic anisotropy for films made at no bias voltage, but other mechanisms must be taken into account for higher bias voltages.

1. 序 論

スパッター法により作製した希土類-遷移金属薄膜の磁性については、今まで数多くの研究が行われて来ており、特に垂直磁気異方性のアルゴン圧力依存性¹⁾、基板に印加する負バイアス電圧依存性²⁾ などについては多くの議論がなされている。この異方性の原因としては、i) Gd-Co 膜などの場合、バイアス電圧印加により Gd 原子が再スパッターされその結果 Co-Co 原子対が異方的に分布するという原子対配列モデル^{3),4)} ii) void あるいは柱状構造に起因する形状異方性モデル⁵⁾、iii) 希土類原子の局所的異方性のモデル⁶⁾ 及び iv) ひずみによるモデル⁷⁾ などが提唱されているが、詳細においては個々の合金系に応じてどれが支配的であるか不明の点が多い。

一方 Ho-Co スパッター合金膜の磁性特に垂直磁気異方性についての系統的な実験は少なく、その起因についてもはっきりしていない。最近、筆者らは Ho-Co スパッター膜における微小バブルの磁化分布について詳細な電子顕微鏡観察を行った結果、直径 1000~3000 Å のバブルの磁化分布には4種類あり、磁区内でいずれも磁化は渦巻状に分布していることを報告した⁸⁾⁻¹⁰⁾。しかしながら、そのような磁化分布が Ho 原子のもつ大きな局所的異方性磁界を反映したものかどうかははっきりせず、異方性の原因と関連して解明すべき点である。

このような観点において、本研究は Ho-Co 合金膜の微細構造を調べ、垂直磁気異方性との関連、ひいては磁化分布との関連についても知見を得ることを目的としている。

2. 実験方法

試料作製方法の詳細については既に報告してある^{8),9)}。試料 $\text{Ho}_x\text{Co}_{100-x}$ ($15 \leq x \leq 30$) は高周波スパッター法により Ar 雰囲気中で作製し、膜の組成は非分散型 XMA 法により測定した。Ar 導入前の真空度は $1 \sim 4 \times 10^{-7}$ Torr、スパッター蒸着中の Ar 圧力 P_{Ar} は $(5 \sim 7) \times 10^{-2}$ Torr であり、負バイアス電圧は最大 300 V まで基板に印加した。下地としては磁気測定用試料の場合スライドガラス、電子顕微鏡用試料の場合はへき開した岩塩を用いた。また断面構造観察用試料は次のように作製した。まず岩塩上にスパッターした膜を水中で下地からはく離し、アクリル樹脂に埋め込みアロンアルファで固めてからダイヤモンド刃のミクロトームで厚さ数百~2000 Å に切り取り、その後樹脂を溶かして電顕用試料とした。

垂直磁気異方性定数 K_u 及び飽和磁化 M_s はトルクメーターを用い膜面より法線方向に 45° の角度に磁場を印加し (最大 20 kOe)、トルク振幅の磁場依存性から求めた¹¹⁾。

3. 実験結果及び考察

i) 垂直磁気異方性及び磁区観察

Fig. 1 に K_u 及び飽和磁化 M_s のバイアス電圧 ($-V_b$) 依存性を示す。($V_b=0$ のときの組成は $\text{Ho}_{15}\text{Co}_{85}$ 、膜厚 1500~3000 Å)。この図でみるように K_u 及び M_s は V_b に対してわずかに増加する傾向を示し、あまり強い依存性を示さない¹⁰⁾。これは Gd-Co における K_u の ($-V_b$)

Fig. 1

Dependence of K_u and M_s on bias voltages ($-V_b$) for Ho-Co films made at $P_{Ar}=(5-7)\times 10^{-2}$ Torr. ($x=19$ for $V_b=0$)

Fig. 2

Temperature dependence of reduced perpendicular magnetic anisotropy constant $K_u/K_u(300)$ for various bias voltages.

Fig. 3

Domain patterns of a $\text{Ho}_{10}\text{Co}_{81}$ film at a) 300 K and b) 140 K observed by high voltage electron microscopy.

依存性に比較し顕著に異なる傾向である。XMA による組成分析の結果、膜の組成は ($-V_b$) とともに 19 at% Ho ($V_b=0$) から 15 at% Ho ($-V_b=200$ V) まで減少し、それ以上の ($-V_b$) に対しては再び増加することがわかった。

K_u の温度変化の結果をそれぞれの ($-V_b$) 値に対して Fig. 2 に示す。ここで $K_u(300)$ は 300 K における K_u の値である。この図からわかるように、 $-V_b=200$ V 付近の膜を除いては K_u は温度とともに減少する傾向を示しているが、 $-V_b=200$ V 付近の膜は逆に温度とともに増加していることがわかる。膜の組成がバイアス電圧とともに変化することは前に述べたが 77 K における K_u の値を $K_u(300)$ で規格して組成依存性をプロットした結果を Fig. 2 の挿入図に示す。Ho の組成が 16 at% 付近で $K_u(77)/K_u(300)$ が最小となり、その以下で急峻に増加する傾向がみられる。

このような膜の磁区構造の温度変化の一例を $V_b=0$ の場合について Fig. 3 に示す。磁区観察は超高压電子顕微鏡 (加速電圧 1000 kV) を用いた。室温と 140 K 付近の磁区構造は本質的に同じであり、垂直異方性を反映したストライプ磁区から成っており、また矢印で示すように室温で観察される渦巻き状の磁化分布をもつ Type 1 のバブルも 140 K 付近においても観察されている⁷⁾。

ii) 膜 構 造

Fig. 4 にバイアス電圧を変化させて作製した膜の透過電顕像を回折像とともに示す。試料はすべて Ar 圧力が $5\sim 7\times 10^{-2}$ Torr で作製し、膜厚は $1500\sim 2000\text{\AA}$ である。a) の場合、膜は約 $200\text{\AA}$ の大きさの領域から成っており、それらの境界領域は比較的密度の小さい層であり、いわゆる Network pattern をくんでいる。回折環は非晶質構造に特有なハローであり、2本の回折環は

$k(=4\pi \sin \theta/\lambda)=2.20$ 及び $3.14\text{\AA}^{-1}$ に対応している。 $(\theta$: ブラッグ角, λ : 電子線波長), このような構造は Gd-Co 膜においても Dirks と Leamy によって報告されており¹²⁾, 同じように大きさ $50\sim 250\text{\AA}$ の領域から成っており、境界層は $10\sim 25\text{\AA}$ であるが、Ho-Co と本質的に同じであるといえる。このような特徴は $-V_b=100$ V の場合も同じである。 $-V_b=235$ V の場合は構造は大きく変化した Network 構造はくずれて非常に細かい領域に分かれ微視的に多孔質的な状態になっている。回折環の方もハローではなく細かいスポットから成ってい

Fig. 4

Transmission electron micrographs of the films made at various bias voltages.

るが、全体的に広がったパターンである。このようにバイアス電圧を大きくすると多孔質的構造となり、密度も減少することが Gd-Co 膜の場合も Esho らによって報告されている⁵⁾。

Fig. 5 に膜断面構造写真を示す。a) の $V_b=0$ の時は非常に細いすじが膜面に垂直方向に入っており、その間隔は数十 $\sim$ 100Å 程度である。また右上の回折環は直径約 250Å の局所領域からのマイクロマイクロ回折環であり、Fig. 4 で示した制限視野回折環と同じようにハローパターンである。このようなハローパターンは全断面領域ではほぼ同じであり、特に表面及び内部で構造の変化は見られなかった。Fig. 4 の写真と総合して考えると $V_b=0$ の膜は膜面に垂直にのびた直径約 100 $\sim$ 200Å 程度の柱状構造から成っており、その境界領域は幅数 10Å 以下の比較的低密度の層であることがわかる。($-V_b$) = 100 V の膜は同じように柱状構造が見えるが境界層はあまりはっきりしていない。この膜断面試料の局所領域からの回折パターンを Fig. 6 に示す。この図でわかるように、領域①、②はほとんどハローパターンであるが、③、④、⑤と移るに伴ってスポットが見え始めることがわかる。すなわち試料面の一方の領域は非晶質構造であるが他方の表面側では結晶化が進んでいる状態といえる。このような傾向は 235 V の場合により顕著である。Fig. 5(c) では片側表面付近には柱状構造を示す模様がたて方向に見えるが、下側の領域ではこの構造は見えずかなり細い模様になっており、Fig. 4(c) と定性的に対応している。このような膜断面の局所領域からの回

Fig. 5

Fig. 5 Transmission electron micrographs of a cross-section of the films made at various bias voltages.

Fig. 6 Micro-micro diffraction patterns of the films given in Fig. 5. Each photograph corresponds to the region given in Fig. 5.

Fig. 6

折環は Fig. 6(b) であるが、上側領域①ではほぼハローであるが、② $\rightarrow$ ⑤へと移行するにつれてスポットを含む回折環となり、この領域は結晶状態となっていることがわかる。これらのスポットはほぼ HoCo_5 で同定できるが f.c.c. あるいは h.c.p. Co もしくは HoCo_2 も若干含むことがわかった。

以上のことをまとめて膜構造を模式的に表すと Fig. 7 のようになる。バイアス電圧を印加しない時は柱状構造が膜内部に一様に存在していて柱状構造の直径は 100 $\sim$ 200 Å である。ここで注意すべき点はこの大きさはレプリカ法で観察される大きさより約 1 けたの違うが、レプリカ法の場合は柱状構造の個々を見ていないで破断面の構造を反映している可能性があり、簡単に比較できないものと考えられる¹²⁾。負バイアス電圧を基板に印加すると柱状構造は存在するが基板と反対側の膜面側から局所的に結晶化が起きてくるものと考えられる。この局所的な結晶化は Ar イオンが基板をたたき、Ho 原子の再スパッターが行われ、それによって試料表面付近の温度上昇をきたすものと思われる。更にバイアス電圧を増加すると、Ho のみならず Co 原子の再スパッターも当然起きるものと考えられ、膜表面付近は柱状構造が完全に破壊されて多孔質状態になっているものと考えられる。一方、基板側の膜面付近には柱状構造がまだ残っている状態である。

以上のような実験結果をもとにして垂直異方性との関連について次に述べる。

垂直異方性と柱状構造との関連については以前から多くの議論があるが大きく分けて i) 柱状構造の境界領域を非磁性層とするモデル¹³⁾と強磁性層とするモデル¹⁴⁾の二つになる (Fig. 8)。前者は鉄蒸着膜の異方性を説明するために提唱されたモデルであり柱状領域が非磁性層によって囲まれている場合

$$K_u \approx 2\pi M_s^2 \cdot d \cdot (a^{-1} - b^{-1}) \quad (1)$$

として近似される。ここで a 及び b は柱状領域の直径

Fig. 7 Schematic description of film structure for various bias voltages.

Fig. 8 Models accounting for a perpendicular magnetic anisotropy.

及び高さ (=膜厚), d は非磁性層の厚さ, M_2 は柱状構造の飽和磁化である. 今 Ho-Co 膜にこの結果を適用すると $a=100 \text{ \AA}$, $b=1000 \text{ \AA}$, $d=30 \text{ \AA}$, $M_2=400 \text{ G}$ として $K_u=3 \times 10^5 \text{ erg/cc}$ を得る. この結果は実験結果と比較的良好一致をしている. 一方 ii) のモデルは柱状領域の境界層は酸素が侵入しやすく Gd などの希土類原子が選択的に酸化されその結果 Co の磁化が境界層で支配的であるという考え方であるが, このモデルに基づく K_u は

$$K_u \approx 2\pi M_1(M_1 - M_2)(d/a - M_2/M_1) \quad (2)$$

で与えられる. ここで M_1 は境界層の飽和磁化である. 今 M_1 として Co の M_s を用い $M_2=400 \text{ G}$, a 及び d に上記の値を用いると $K_u=1.2 \times 10^5 \text{ erg/cc}$ となり実験値と同じオーダーを与えるが d 及び M_2 の値に非常に敏感であることを考えるとどちらのモデルがより妥当であるかははっきりしない. しかしながら, i) $V_b=0$ のときの局所的な “micro-micro diffraction” パターンに関する限り, 膜は一樣にハローな回折環を示し, 少なくとも境界層において Ho 原子の酸化が進んでいることを積極的に示唆する情報は得られなかったこと, ii) XMA の分析の結果約数%の Ar が膜に含まれていること, 及び iii) 境界層はかなり低密度の領域であることを考え併わせると境界層は Ar などを含んだ非磁性層であると考えするのが妥当なようである. また K_u の起因としてのひずみの影響について調べるために岩塩基板上にスパッターした $\text{Ho}_{19}\text{Co}_{81}$ 膜の K_u を a) 基板につけた状態, b) 基板よりはく離れた状態で測定した結果, b) の場合の K_u は a) より約 10% しか減少していないことがわかった. このことからひずみの寄与は小さいと結論づけられ, 同じような報告は Leamy 及び Dirks¹⁵⁾ によってもなされている.

しかしながらバイアス電圧を増加した場合, 柱状構造領域が少なくなり結晶領域が増えるにもかかわらず K_u が若干増加することは明らかに異方性の起因として柱状構造の他に, 別の機構が関与していることを示唆している. 特に $(-V_b) > 200 \text{ V}$ のとき, 膜が部分的に多孔質状態になっていることを考えると Ho の再スパッターによる Co-Co 原子対の異方的分布による寄与及び HoCo_2 の寄与も考慮されるべきである.

最後にバブルの渦巻き状磁化分布と膜構造とについてふれてみる. Fig. 2 で示したような Type 1 のバブルの中心部の “core” は $100 \sim 200 \text{ \AA}$ であることは前に述べたが⁹⁾ この大きさは柱状領域とほぼ同じである. この

core のまわりを磁化は渦巻き状に分布しているわけであるが, 詳細にこの分布を柱状領域と対応づけて観察すれば, 磁氣的に柱状構造の果たす役割についての知見を得ることができ, ひいては磁気異方性の起因についても情報を得ることができる.

本研究を遂行するに当たり有益な助言を与えて下さいました高橋実教授に心から感謝申し上げます. また断面観察用試料作製に労力をおします協力して下さいました東北大科学計測研究所矢田慶治教授, 柴田吉郎技官に厚く感謝致します.

文 献

- 1) T. Katayama, Y. Koizumi, M. Hirano, and T. Tsushima: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **42**, 1057 (1977).
- 2) 井上孝司, 大越正敏, 本多茂男, 楠田哲三: 日本応用磁気学会誌, **6**, 51 (1982).
- 3) R. J. Gambino, P. Chaudhari, and J. J. Cuomo: *AIP Conf. Proc.*, **18**, 578 (1973).
- 4) Y. Nishihara, T. Katayama, Y. Yamaguchi, S. Ogawa, and T. Tsushima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, 1083 (1978).
- 5) S. Esho and S. Fujiwara: *AIP Conf. Proc.*, **34**, 331 (1976).
- 6) N. Heiman and K. Lee: *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 778 (1974).
- 7) R. Zwingman, W. L. Wilson Jr and H. C. Bourne Jr.: *AIP Conf. Proc.*, **34**, 334 (1976).
- 8) T. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 2079 (1981).
- 9) 鈴木孝雄: 日本応用磁気学会誌, **6**, 74 (1982).
- 10) T. Suzuki: to be published in *J. Mag. and Mag. Mat.* (1983) (ICMFS 10).
- 11) H. Miyajima, K. Sato, and T. Mizoguchi: *J. Appl. Phys.*, **47**, 4669 (1976).
- 12) A. G. Dirks and H. J. Leamy: *IEEE Trans.*, **MAG-14**, No. 5 835 (1978).
- 13) H. Fujiwara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **20**, 2092 (1965).
- 14) F. Stobiecki, H. Hoffmann, and W. Pamler: *IEEE Trans.*, **MAG-16**, No. 5, 1206 (1980).
- 15) H. J. Leamy and A. G. Dirks: *J. Appl. Phys.*, **50**(40), 2871 (1979).

1982年12月20日受理, 1983年2月17日採録