

## Yb-Coアモルファス薄膜の磁氣的性質

### Magnetic Properties of Yb-Co Amorphous Films

谷合徹也\* 内山 晋\*\*

Tetsuya TANIAI Susumu UCHIYAMA

Magnetic properties of Yb-Co amorphous alloy films prepared by rf magnetron sputtering are studied. Compositional and temperature dependencies of saturation magnetization are measured. Based on the mean field analysis of these data, it is strongly suggested that Yb becomes 2+ ions instead of 3+ in the alloy and lose their magnetic moment. The decrease of Co atomic moment by the addition of Yb is well coincident with the theory based on the virtual bound model. The perpendicular magnetic anisotropy as measured is found to be mainly from the shape anisotropy and the intrinsic perpendicular anisotropy could not be separated.

#### 1. まえがき

Yb-Coアモルファス合金薄膜は、現在光磁気メモリ媒体として実用化されているTb-FeCoなどと同種の材料で、まとめて希土類(RE)-鉄属(TM)合金薄膜と呼ばれている。この系の材料の磁気及び磁気光学的性質は、工学的に興味の深い(Gd,Tb,Dy)-(Fe,Co)系の2~4元系合金については、1978-1983年の約5年間にわたって膨大な研究が行われた<sup>1)</sup>。しかし、実用とは縁の少ないRE種については、1985年頃の時点では研究の数があまり多くなかった。著者の一人は、過去10年あまりにわたりRE-Coの磁性の系統的な研究を進めて来たが<sup>2)~6)</sup>、今回はYb-Coを取り上げて研究を行ったものである。

#### 2. 実験方法

##### 2・1 試料作製法

Yb-Coアモルファス薄膜は、本学の超薄膜作製室にある、高周波二極マグネトロンスパッタリング装置(島津製作所製SLC-29)により作製された。

ターゲットとしては、直径10[cm]のCo円盤上に、1[cm]×1[cm]のYb金属チップを置いた複合ターゲットを用い、チップ数を変えて色々の組成の膜を作製した。基板は顕微鏡用のスライドガラスで、特別な加熱や冷却は行っていない。スパッタ条件は表1にまとめて示されている通りで、真空槽を $5 \times 10^{-7}$  [Torr]程度以下に排気した後、ターゲット表面の酸化層を取り除くために60分間のプリスパッタを行った。スパッタ時のAr圧力は、予備実験では5~50[mTorr]の間で色々に変えたが、この論文に示すデータは5[mTorr]のAr圧力で作製した膜のものである。投入電力を65[W]としたとき、膜成長速度は0.14[nm/s]となり、60[min]間のスパッタリングで膜厚は約500[nm]となった。

成膜後いったん試料を取り出して半分に切り、一方は膜厚測定、膜組成分析等に使用し、他方には表面の酸化を防ぐために窒化シリコン膜をスパッタした。

##### 2・2 特性測定法

薄膜の磁気特性としては、振動試料形磁力計(名古屋大学工学部綱島研究室保有PAR社製)を用いて、磁化曲線と、温度78~600[K]の間の飽和磁化の温度依存性を測定した。また、磁気トルクメ

\*愛知工業大学大学院電気電子工学専攻 学生

\*\*愛知工業大学 情報通信工学科 (豊田市)

ータ(同綱島研究室保有 東英工業製)を用いて磁気異方性を, 本学の磁気光学カー効果測定装置(日本科学エンジニアリンク社製)によりカー回転角をそれぞれ測定した。

その他の特性としては, 膜組成は主に名古屋大学工学部に依頼してEPMAにより測定され, 膜厚方向の組成分布は本学基礎工学研究所のESCAを用いたXPS法により一つの膜についてのみ測定, 結晶性はX線回折法により調べた。膜厚は本学超薄膜作製室の段差膜厚計を用いて測定した。

### 3. 実験結果

#### 3・1 結晶性

スパッタリング法で作製されたRE-TM薄膜は, REがおよそ10[at.%] 以上でほとんどの場合アモルファスとなるが, 実際に確かめた結果の例を図1に示した。これはX線による $\theta$ - $2\theta$ スキャンの回折パターンであり, 膜厚は500[nm]と十分に厚いにもかかわらず, 結晶を示す回折線は見い出されず, アモルファス特有のハローパターンが見られるのみである。

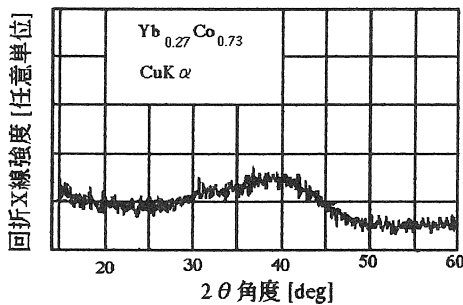


図1 Yb-Coスパッタ膜のX線回折パターン

#### 3・2 組成の膜厚分布

図2に示すのは, XPSにより組成の膜厚分布を調べた結果である。ESCA装置はマシンタイムが十分に得られず, 最近の膜についてのデータはない。図の分析はスパッタリング速度が遅かった初期の膜についての結果である。横軸はエッチング時間で膜の深さ方向と関連する量であり, 縦軸は各元素についての光電子強度をその最大値で規格した値となっている。Ybについての分析はSiと重なって区別できなかった。

エッチング時間およそ10[min]までは窒化シリコンの保護膜で, NとSiが多量に検出されているのは当然であるが, ここに含まれているOの量が多いことが注目される。エッチング時間が10~75 [min]の部分はYb-Co膜中に対応しているが, OとNが保護膜中に比べると激減はしているものかなりの濃度で検出されている。本論文に示されている諸特性を測定した膜は, スパッタリング時間がこの図の膜に比べて一桁は短くなっているため, O含有量はこの図のものより下がっているものと想像しているが, 分析には成功していない。膜中の部分にも強いSiの存在が示されているが, 実はこれはYbによるものと解釈される。エッチング時間75[min]以後の基板部分になると, OとSiが増加しているのは当然であるが, 検出されない筈のCoが存在するのは, 多分エッチングでスパッタした筈のCoが膜面上に再堆積したためではないかと想像している。この分析結果で注意したいのは, 本研究で示したYb-Co薄膜には, その程度は不明なものの, Ybが部分的に酸化されているという点である。

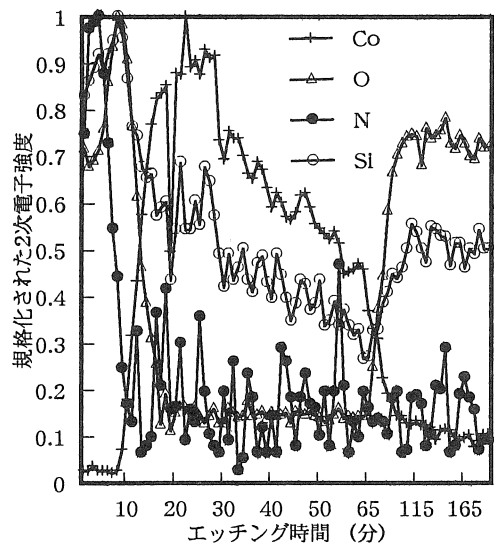


図2 Yb-Co スパッタ膜のXPS測定結果 (組成の深さ方向分布分析)

### 3・3 磁化曲線

図3に示すのは、磁化曲線の代表的な例であり、この膜の組成はYbが23[at.%]、 $\parallel$ と示す曲線は磁界を膜面内に印加した場合、 $\perp$ は磁界を膜面に垂直に加えた場合のものである。 $\parallel$ の場合には $10^4$ [A/m]程度の磁界で飽和に達しており、保磁力が $5 \times 10^3$ [A/m]程度の典型的な軟磁性特性を示している。磁界を膜に垂直に加えた場合には、磁化は磁界に対してほとんど比例して増加し、磁界がおおよそ $6 \times 10^5$ [A/m]で飽和に達しており、これは典型的な一軸磁気異方性膜の特性である。磁気異方性の源については、後に示すようにほとんどが膜の形状異方性によるものである。

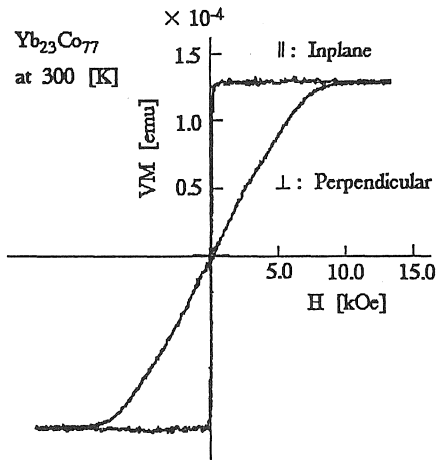


図3 Yb-Co 薄膜の代表的な磁化曲線

### 3・4 飽和磁化

図4に示すのは、飽和磁化の組成依存性で、縦軸の飽和磁化の単位は[T]である。測定のばらつきが大きいのが気掛かりであるが、これは組成分析と膜厚測定の見誤差、それにYbの酸化程度の違いなどの諸要因によるものと推定されるが、そのいずれが主な原因か同定するには至っていない。しかし、Ybの増加と共に飽和磁化は急激な減少を示しており、Ybおよそ50%で磁性が失われることを示唆している。Yb40%以上のデータが得られていないのは、角形のYbチップで可能な限りCoターゲットを覆って得られる膜の組成がYb40%ということで、これ以上のYb組成の膜を得るためには、ターゲット構造を変える必要がある。本実験結果の解釈は、考察の節で行う。

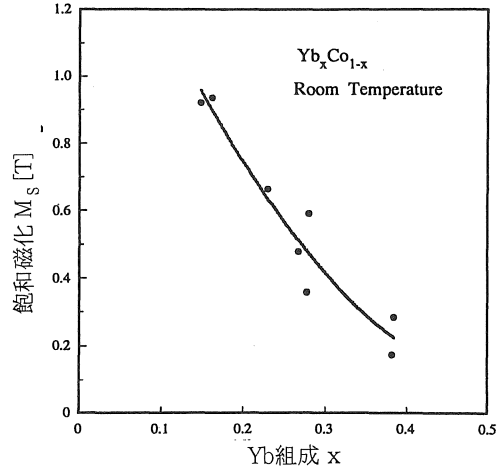


図4 室温における飽和磁化の組成依存性

図5は、飽和磁化の温度依存性で、最低温度は液体窒素温度であり、最高温度の600[K]は、

膜の結晶化開始温度である。図に示されている最高のYb組成の28[at.%]の場合には、室温以上で温度の上昇に伴って磁化の減少するのが観測され、最高温度の600[K]では磁化はほとんど0となっている。しかし、Yb23[at.%]と15[at.%]の試料では、測定温度範囲内での飽和磁化の変化は非常に小さい。

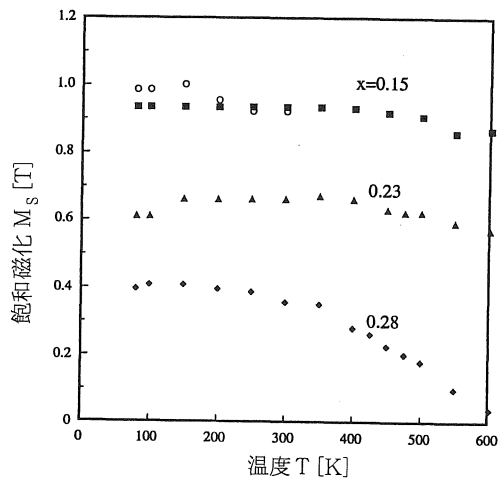


図5 飽和磁化の温度依存性

3・5 磁気異方性

図6に示すのは、膜面に垂直な面内で磁界を360°回転させたときのトルク曲線である。曲線の形は非常に正弦波に近いが、これより少し歪んでいるのは、使用した装置の最大の印加磁界  $1.2 \times 10^6$  [A/m] では磁界が未だ十分でないことを示している。しかし、異方性定数の測定には、振幅が磁界により変化しなければ良く、この条件は十分に満たしている。図に見られるように、磁界の360度の回転に対して2周期が含まれているのは、異方性が一軸性であることを示すものである。

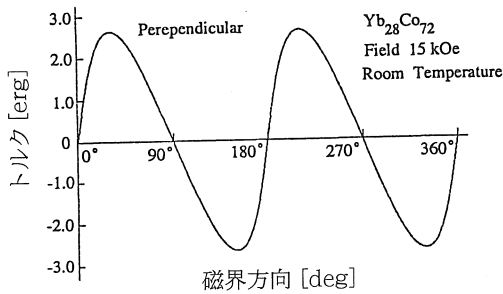


図6 膜面に垂直な面内で磁界を回転したときのトルク曲線

4. 考察と討論

4・1 飽和磁化の温度依存性

RE-TM薄膜の飽和磁化の温度依存性は、Neelのフェリ磁性理論を拡張した平均場の理論により良く説明されることが知られている<sup>7)</sup>。この詳細は一昨年の本学研究報告に述べたので省略する<sup>8)</sup>。その中で、著者の一人は、これまで報告されているすべてのRE-TM薄膜における飽和磁化の温度依存性をこの平均場の理論を用いて解析し、全体が矛盾なく説明できるように三つの交換積分  $J_{ij}$  の値を決めている。この研究をYbの場合に外挿して、次の値を仮定した。

$$J_{CoCo} = 2 \times 10^{-21} [J]$$

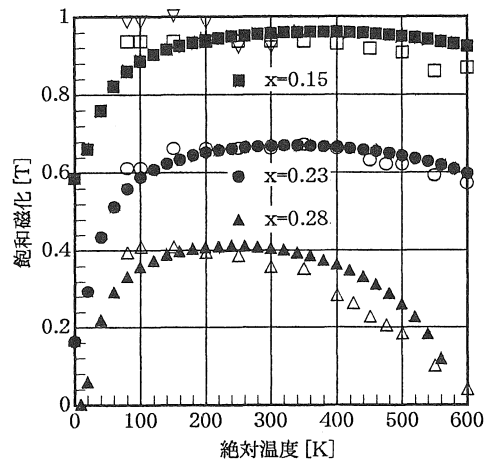
$$J_{YbCo} = 1.5 \times 10^{-22} [J]$$

$$J_{YbYb} = 2 \times 10^{-23} [J]$$

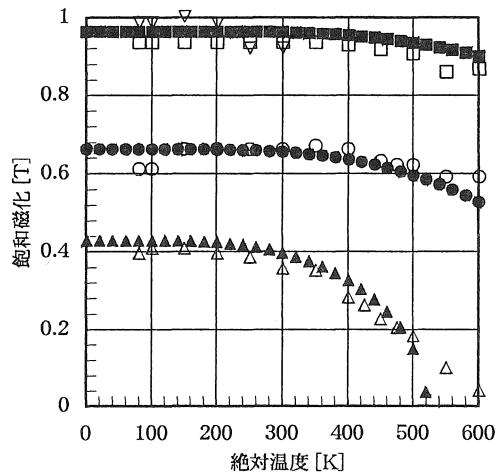
REは化合物あるいは合金中で通常は3+イオンとして振舞う。そこで、Ybを3+イオンとする

と、スピン量子数  $S_{Yb} = 0.5$ 、全角運動量子数  $J_{Yb} = 0.5$ 、g因子  $g_{Yb} = 3.5$  となる。しかし、Ybは希土類の中で最も原子番号が大きく、3+イオンとなって非閉殻の4f殻を残すよりも、2+イオンとなって4f殻を閉殻とする方が安定化するので、しばしば2+イオンにもなる。この場合には、 $S_{Yb} = J_{Yb} = 0$  となって、Ybは磁性を失う。Coの磁気モーメントは、REの組成に依存して変わるので、実験結果をもっとも良くシミュレートするようなフィッティングパラメータとして決めた。

図7において、(a)に示す曲線はYbを3+イオンと仮定した場合、(b)は2+イオンとした場合の理



(a) Ybを3+イオンと仮定(計算 ■●▲)



(b) Ybを2+イオンと仮定(□○△は実験値)

図7 平均場理論による飽和磁化の温度依存性

論曲線で、種々の記号で示されている点は、すでに図5で示した実験結果を比較のために記入したものである。Yb<sup>3+</sup>では、 $S_{Yb}$ が小さいために、Ybの副格子磁化は温度上昇とともに急激に減少し、室温ではほとんど0となっており、磁化がいったん0となる補償温度は、最も高いものでも50[K]程度である。室温から温度を下げた場合を考察すると、Yb組成の高い(30%またはそれ以上)場合に、100 [K]以下で飽和磁化減少がするはずであるが、実験結果はそれと異なったものとなっている。Ybを2+イオンとした場合には、磁性はCoのみから来るフェロ磁性となるので、低温になればなる程飽和磁化は大きくなる。

この図に示された理論と実験との比較から、Ybは2+イオンとなっていることが強く示唆されるが、この判定に重要な0~80[K]間の実験データがないので、結論として述べることは見送りたい。4.2[K]における磁化測定を東北大学に依頼したが、ここでは基板ガラスの反磁性が薄膜の磁性より大きくなって、分離が困難であるとの返答があった。

すべてのREは極めて酸化し易く、この酸化物は常磁性を示す。つまり、Ybのすべてが酸化していたとすると、Yb-Co合金と考えていた試料が実はYb酸化物を不純物として含むCo金属となり、この場合にも、やはりフェロ磁性を示すと考えられる。XPSの結果によると、薄膜中に酸素がかなり含まれているので、Ybを2+イオンと推定した結果に疑問を挟まれるかも知れない。しかしながら、同じスパッタリング装置を使って作製したGd-Co薄膜では磁化補償現象が現われ、明らかなフェリ磁性の特徴を示しているので、すべてのYbが酸化したとは考え難い<sup>9)</sup>。Gd-Coにおける補償組成のずれから概算すると、REの酸化の割合は20%程度である。

#### 4・2 Co原子磁気モーメントの組成依存性

前項で行った理論計算の過程では、Coの副格子磁化の値をフィッティングパラメータとして決めている。これまでの多くの論文との比較のために、Coのg因子を2.22とすると、Co原子一個当たりの磁気モーメントが計算される。これをボーア磁子で割って無次元化してボーア磁子数とし、Yb組成の関数として図示したのが、図8の○□で示

た記号である。Co副格子磁化を決めているのは室温の飽和磁化の値であり、この温度ではYbを3+イオンとしてもその寄与は小さいために、結局Coの原子磁気モーメントはYbを2+としても3+としてもほとんど変わらない。図の実線で示す直線は、擬束縛モデル(virtual bound model)に基づいてMalozemoffらが導いた理論直線である<sup>10)</sup>。ここに見られるように、実験結果と理論の一致は、実験誤差を考慮すると大変良いと結論できる。これまでも、色々のRE-Co薄膜において行われた実験結果が良くこの理論式で記述されると報告されており、今回の結果もそれを支持している。ちなみに、例としてREをLa, Nd, Dyとした実験結果が記号●▲▼で示されている。

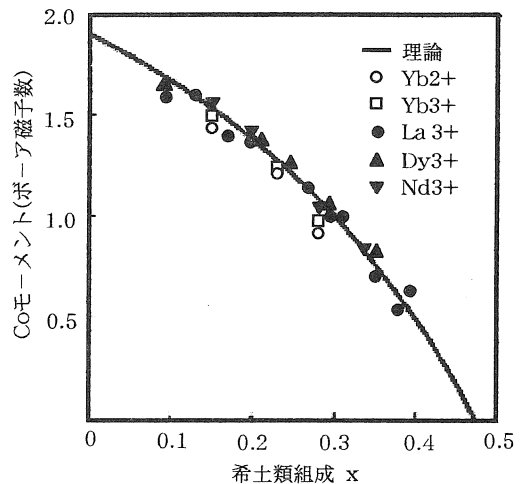


図8 Yb-Co薄膜中のCo原子磁気モーメントのYb組成依存性

#### 4・3 垂直磁気異方性

図3に示したトルク曲線の振幅から、垂直磁気異方性定数を求めることができる。これを膜組成の関数として示したのが図9の白丸で示す結果である。この異方性には薄膜の形状異方性が加わっているため、先に示した飽和磁化の値から形状異方性定数( $M_s^2/2\mu_0$ )を計算し、これをプロットしたのが黒丸のデータである。この両者を比較すると、Yb~15%のところを除いてほとんど一致している。膜固有の垂直磁気異方性は形状異方性に比べるとかなり小さいことが分かる。逆に、Yb-Co

はフェロ磁性的で飽和磁化が大きく, それによって発生する形状異方性が膜本来の磁気異方性を大きく凌駕していると言うことができる。

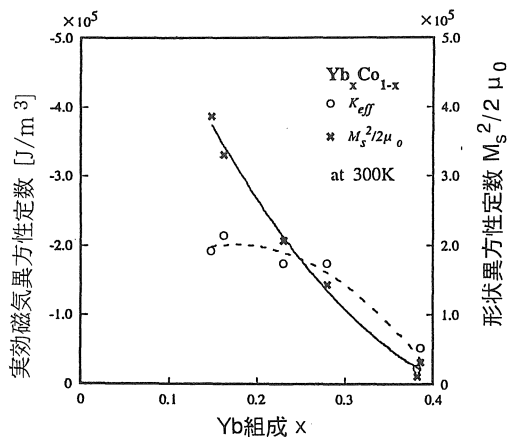


図9 実効磁気異方性と形状異方性の比較 (室温)

## 5. 結論

本研究は, 希土類-Co系アモルファス合金薄膜の中で, これまでに研究例のないYb-Coの薄膜をスパッタリング法で作製し, その磁気特性を調べた。

飽和磁化の温度依存性と組成依存性を平均場の理論と比較し, Ybはこの薄膜の中で2価イオンとなって磁性を失っているものと推定された。この際のフィッティングパラメータからCo一原子当たりの磁気モーメントがYbの増加と共に減少するが, これは擬束縛モデルによる理論と良く一致することを確かめた。

垂直磁気異方性の測定も行ったが, その大部分は形状異方性によるもので, 膜が固有して保持している磁気異方性はこれより一桁は小さいものと推定された。

## 謝辞

本研究の遂行に当たって協力を頂いた卒業研究生の赤堀正人, 飯田稔之, 中島義和, 丹羽雅英, 田添誠大, 間瀬喜彦の諸氏にまず謝意を表します。磁気測定のはほとんどは名古屋大学工学部網島研究室の装置によって行われたものであり, 網島

滋教授を始め, 指導頂いた岩田聡助教授, 兪祥游助手, 熊澤正幸技官に感謝の言葉を贈ります。EPMAによる組成分析も名古屋大学で行って頂いたものであり, 担当された安達技官に御礼申し上げます。本学では, スパッタ装置及びESCAの管理を頂いている電気工学科の落合先生を始め, 取扱の指導を頂いた大学院の先輩の方々に感謝します。

なお, 本研究は平成7~8年度の文部省科学研究費補助金, 基盤研究Bの援助によって行われたものである。

(受理 平成9年3月20日)

## 文献

- 1986年以前の文献は, 次の本のpp.167-177参照  
内山晉, 伊藤彰義調査執筆: 光磁気記録媒体データブック, 昭和62年3月, 日本電子工業振興協会発行
- S.Uchiyama, T.Mori, and S.Tsunashima: Magnetic properties of Ce-Co amorphous films, Proc. 2nd Intern. Symp. on Phys.Magn. Mat., (1992) pp.416-422
- S.Uchiyama, A.Itakura, T.Mori, H.Kurusumi, and S.Tsunashima: Magnetic properties of Sm-Co films, 6th MMM-IntermagConf., (1994) CR-13
- 内山晉, 板倉昭宏, 中山久志: Tm-Coアモルファス薄膜の磁性, 日本応用磁気学会誌, 19, 313-316 (1994)
- S.Uchiyama: Magnetic Properties of rare earth-cobalt films, Materials Chemistry and Physics, 42, 38-44 (1995)
- S.Uchiyama, X.Y.Yu, and S.Tsunashima: Magneto-optical Kerr effect of rare earth - transition metal amorphous alloy and multilayer films, J.Phys.Chem.Solids, 56, 1557-1562 (1995)
- R.Hasegawa, B.E.Argyle, and L.J.Tao: AIP Conf.Proc., 24 (1974) 110
- 内山晉: 希土類-Coアモルファス薄膜の飽和磁化の温度依存性, 愛知工業大学研究報告, 30, 81-92 (1995)
- 南川裕行, 内山晉: Gd-Coアモルファス薄膜の磁気光学カー効果, 愛知工業大学研究報告, 32 (1997)
- A.P.Malozemoff, A.R.Williams, K.Terakura, V.L. Moruzzi, and K.Fukamichi: Magnetism of amorphous metal-metal alloys, J.Magn. Magn. Mat., 35, 192-198 (1983)

(受理 平成9年3月21日)