

Mn-Pt 系合金，人工格子膜の 磁気および磁気光学特性

加藤剛志

名古屋大学図書	
和	1277618

名古屋大学

1997 年

目次

第1章 序論	1
§ 1.1 はじめに	1
§ 1.2 光磁気記録媒体	4
1.2.1 光磁気記録方式	4
1.2.2 光磁気記録媒体に要求される特性	6
§ 1.3 磁気光学効果	7
1.3.1 磁気光学 Kerr 効果の現象論	7
1.3.2 磁気光学効果の起源	14
1.3.4 磁気光学スペクトルのバンド計算	18
§ 1.4 金属系材料の磁気光学効果	20
1.4.1 各種光磁気記録材料	20
1.4.2 貴金属－遷移金属系合金	21
1.4.3 Mn 系化合物・合金	25
1.4.4 Mn－貴金属系合金	27
§ 1.5 多層膜，人工格子膜と磁気光学効果	29
1.5.1 界面構造と磁気特性	29
1.5.2 多層膜の磁気光学効果	36
1.5.3 人工格子構造をもつ磁気光学材料	41
§ 1.6 本研究の目的と本論文の構成	44
1.6.1 本研究の目的	44
1.6.2 本研究の概要	48

第2章 実験方法	54
§ 2.1 成膜方法	54
2.1.1 マグネトロンスパッタ法による成膜	54
2.1.2 MBE法による成膜	57
§ 2.2 構造解析	59
2.2.1 X線回折法による構造評価	59
2.2.2 RHEEDによる表面構造観察	61
§ 2.3 磁気および磁気光学特性	63
2.3.1 磁気特性の測定	63
2.3.2 光学定数の測定	63
2.3.3 磁気光学 Kerr 効果の測定	65
第3章 MnPt₃規則合金膜の磁気光学特性	69
§ 3.1 序	69
§ 3.2 試料の作製	71
§ 3.3 膜構造	73
§ 3.4 飽和磁化	78
§ 3.5 磁気光学特性	81
3.5.1 Kerr スペクトル	81
3.5.2 誘電率, 導電率スペクトル	83
§ 3.6 バンド計算との比較	88
§ 3.7 他の Mn 系合金との比較	90

第4章 MnPt₃系擬二元合金膜の磁気光学効果	95
§ 4.1 序	95
§ 4.2 試料の作製	97
§ 4.3 (Mn _{1-x} M _x)Pt ₃ 規則合金膜(M=Fe, Co)	98
4.3.1 膜構造と磁気特性	98
4.3.2 (Mn _{1-x} Fe _x)Pt ₃ の磁気光学スペクトル	103
4.3.3 (Mn _{1-x} Co _x)Pt ₃ の磁気光学スペクトル	107
§ 4.4 Mn(Pt _{1-x} Pd _x) ₃ 規則合金膜	108
4.4.1 膜構造と磁気特性	108
4.4.2 磁気光学スペクトル	112
§ 4.5 まとめ	113
第5章 MnPt₃/Co 人工格子膜の垂直磁気異方性および磁気光学効果	116
§ 5.1 序	116
§ 5.2 MnPt ₃ 規則合金膜	117
5.2.1 MBE 法による合金膜の作製	117
5.2.2 膜構造	118
5.2.3 飽和磁化	124
5.2.4 磁気光学スペクトル	125
§ 5.3 MnPt ₃ /Co 人工格子膜	127
5.3.1 人工格子膜の作製	127
5.3.2 人工格子膜の構造評価	128
5.3.3 運動学的回折理論に基づく多層構造解析	132
5.3.4 磁気特性	141
5.3.5 磁気光学効果	143
§ 5.4 まとめ	147

第6章 Mn-Pt/Co-Pt系人工格子膜の作製とその磁気光学スペクトル	151
§ 6.1 序	151
§ 6.2 MnPt ₃ /CoPt ₃ 人工格子膜	153
6.2.1 膜の作製	153
6.2.2 膜構造	154
6.2.3 磁気特性	162
6.2.4 磁気光学スペクトル	165
§ 6.3 Mn/Pt/Co/Pt人工的規則合金膜	169
6.3.1 膜の作製	169
6.3.2 膜構造	170
6.3.3 磁気特性	174
6.3.4 磁気光学スペクトル	176
§ 6.4 まとめ	178
第7章 結論	181
§ 7.1 まとめ	181
§ 7.2 総括と今後の課題	185
謝辞	187

第1章 序論

本章では、本研究の背景とその目的および、本論文に関する予備知識を述べる。第1節ではMn-Pt系磁性材料の磁気光学効果を検討するに至った経緯を示す。第2節では光磁気記録方式の原理と光磁気記録媒体について述べ、第3節では磁気光学効果の現象論やその起源についてまとめる。第4節では本研究と関連のある合金系材料に関する現在までの研究結果を、また第5節では磁性人工格子に現れる興味深い磁気および磁気光学的性質についての報告例を示す。最後に、第6節では本研究の目的と本論文の構成について述べる。

§ 1.1 はじめに

磁気光学効果を応用したデバイスはエレクトロニクスの発展を支える通信、ストレージ技術に大きく貢献している。光ファイバー通信における光アイソレータ、高密度ストレージメディアとしての光磁気ディスクなどがそれである。このような応用開発に関する研究は磁気光学効果に対する関心を高め、世界的規模で多くの研究が発表されるに至っている。

磁気光学効果に関する最初の報告は、1846年にイギリスの科学者 Faraday により行われた [1]。Faraday は、磁界をかけた鉛ガラスを透過した直線偏光の偏光面（電磁波

第1章

の進行方向と磁界ベクトルを含む面)が回転する現象を発見した。この効果は“磁気光学 Faraday 効果”と呼ばれている。また、1876年にイギリスの科学者 Kerr は磁性体によって反射された光にも同じような偏光面の回転現象があること(磁気光学 Kerr 効果)を報告した。Faraday 効果と Kerr 効果はともに“磁性をもった物質と光(電磁波)との相互作用”により生じる効果であり、その後の研究で種々の物質の磁気光学効果が調べられ、現象論的な説明が加えられた。1950年代半ばになると磁気光学効果の量子論的な取り扱いが行われ[2], 磁性体の電子状態を探る手段として、主に基礎的な観点から磁気光学効果に関する研究が行われた[3, 4]。しかしながら、1980年代になるとコンピュータの大容量記憶デバイスとして光磁気記録が注目され、磁気光学効果についての関心が急速に高まることとなる。この後、磁気光学効果は光磁気記録や光通信分野への応用のために数多くの研究が行われるようになった。

光磁気記録は、レーザ光照射による熱磁気記録と、磁気光学 Kerr 効果による読み出しを基本原理とした記録システムである。記録媒体としては面内磁化膜を利用する長手記録のオーディオ用磁気テープ、コンピュータ用ハードディスクやフロッピーディスクとは異なり、垂直磁化膜を記録媒体としているため、記録磁区を微細化した場合でもそれに作用する反磁界が増加せず、高密度記録性に優れている。このため光磁気記録方式は書き換え可能な大容量メモリとして、コンピュータ用、オーディオ記録用のシステムが実用化され、普及が進んでいる。しかしながら、文字、音声、画像などの情報を全てデジタル化し、処理を行うマルチメディア時代においては、光磁気記録の一層の高密度化、高速化、および高信頼性化という要請がある。この要請に応えるべく、記録材料の分野においては、飛躍的な高密度化を可能とするような新材料の開発が重要な研究課題となっている。近年の薄膜作製技術は、分子線エピタキシー技術に代表されるように、異種原子を一原子層オーダーで組み合わせたような人工超格子の作製を可能としている。異なる材料が積層された多層膜などの人工格子膜は、もと

もと自然界に存在しない材料であり、バルク材料から予想される特性とは大きく異なる特性を示す場合がある。例えば、磁気モーメント、磁気異方性、磁気抵抗効果、磁気光学効果などにおいてバルク材料にはない新奇な性質を示すことが報告されており、磁性人工格子は大きな可能性を秘めた材料であると言える。このような特異な物性は今までにはない新たなデバイスの実用化に発展する可能性があり、磁性人工格子の研究は今後が大いに期待される分野となっている。

本研究は、大きな磁気光学効果を示す新材料の模索に関するものである。大きな磁気光学効果を有する材料の開発は、光磁気記録材料として魅力的であるばかりでなく、基礎物性の面においても大変興味深いテーマである。このような材料に対する模索は、光磁気の研究が始められて以来続けられてきたのであるが、室温でKerr回転角が1 degを超えるような材料はMnBi[5]とPtMnSb[6]以外に見い出されていない。これらの材料は、現在実用化されているTbFeCoアモルファス合金薄膜(780nmでKerr回転角0.3deg程度)と比較して非常に大きな磁気光学効果を示すことから、光磁気記録媒体として以前から研究されてきた材料であるが、磁気特性などに問題があるため実用化には至っていない。本研究では、大きな磁気光学効果を示す新材料の探索に対する試みとして、MnとPtの系に注目し、その合金薄膜、人工格子膜を研究対象とした。この系を選んだ理由の1つは、MnBiやPtMnSbなどのMnを含んだ金属間化合物や合金が大きな磁気光学効果を示すことから、Mnを含んだ合金系に大きなKerr効果を示す未発見の材料があるのではないかと考えたためである。もう1つは、磁気光学効果の大きさはスピン偏極とスピン軌道相互作用に大まかに比例することから、大きなスピン軌道相互作用を有する材料であるPtとの合金系が有望と考えたためである。

第1章

§ 1.2 光磁気記録媒体

1.2.1 光磁気記録方式

光磁気記録は、磁気記録の特徴である“反復使用の可能性”と“不揮発性”だけでなく、光記録の特徴である“非接触性”，“媒体可換性”，“高密度記録性”および“ランダムアクセス性”をも兼ね備えた極めて優れた記録方式である。記録方法としてここでは現在主流となっているCurie温度記録について概説する。光磁気記録は他の磁気記録と同様、磁性体の中における磁化の向きによって、デジタル化された二値情報を記憶している。記録媒体としては、図1-1に示すような、磁化が膜面に対して垂直方向を向いた垂直磁化膜が利用される。情報の記録には、まずレンズで絞られたレーザー光で膜を照射し、この部分の温度をCurie温度 T_c 以上に加熱する。強磁性体の自発磁化は、Curie温度 T_c 付近で急激に減少して0になり、 T_c 以上の温度では長距離の磁気秩序がなくなって常磁性となる。ここで、レーザー光照射を停止すると温度が下がり、Curie温度以下となったときに、再び磁化が現われる。このとき磁化の向きは、外部から加

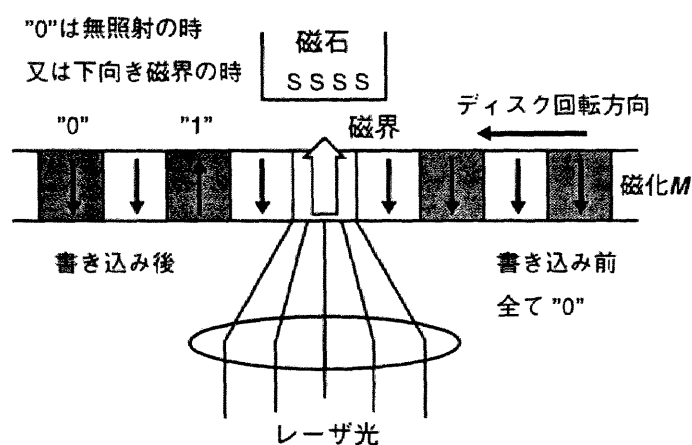


図1-1 光磁気記録・消去の原理

えたバイアス磁界の方向となる。バイアス磁界の向きを上向きとすれば情報の“1”が記録され、下向きとすれば情報は“0”となり、消去が行われる。

情報の再生は磁気光学Kerr効果を用いて、図1-2に示すように、光学的に読み出す。再生時のレーザ光は、記録の場合に比べて1桁程度弱いものが用いられる。レーザ光は偏光子とビームスプリッターを通して直線偏光化され、媒体面に集光される。磁性薄膜表面から反射された光は磁気光学効果により偏光面の回転を受ける。この反射光はビームスプリッターで入射方向と直角方向に反射されて光検出系へ導かれる。この光が検光子を通過すると、磁化の向きの違いが光強度の差となり、フォトダイオードで電気信号に変換される。光磁気ディスクの読み出しにおいて、出力信号の大きさはKerr回転角 θ_K と反射率 R の積 $\theta_K \cdot R$ に、そしてノイズはショットノイズが主である場合は \sqrt{R} に比例する。すなわちS/N比は $\theta_K \cdot \sqrt{R}$ に比例するので、この値は光磁気記録媒体の性能指数と呼ばれ媒体の評価に用いられる。

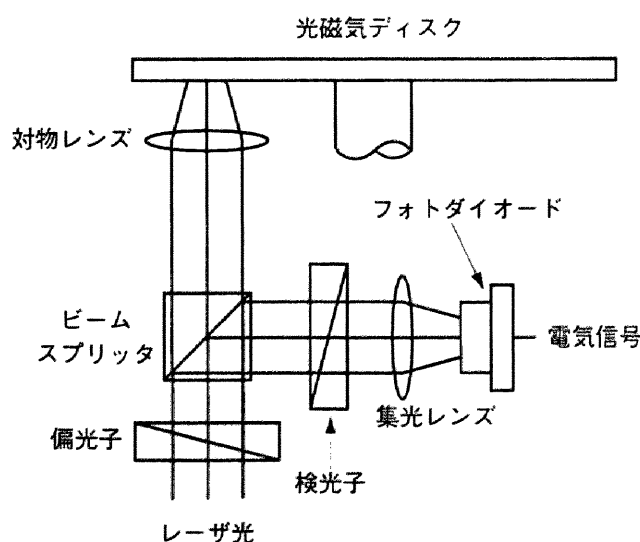


図1-2 磁気光学Kerr効果を用いた読み出し原理

第1章

1.2.2 光磁気記録媒体に要求される特性

これまで述べてきたように光磁気記録媒体としては垂直磁化膜であることとある程度大きな磁気光学効果を示すことが必須条件であるが、実用的な材料開発のためには、以下の要求も満たす必要がある。

- (1) 角型磁気ヒステリシスをもつ垂直磁化膜であること
- (2) 保磁力が室温では大きく、温度上昇によって急減すること
- (3) 磁気光学効果が大きく、光学的不均一性が小さいこと
- (4) 結晶粒界などによる媒体ノイズが小さいこと
- (5) 適度な光吸収係数と反射率を有すること
- (6) 結晶変態、結晶化などに対して熱的に安定であること
- (7) 酸化、腐食などに対して化学的に安定であること
- (8) 大量生産が容易で価格が適当であること

光磁気記録材料の研究は、1957年に Williams らが提案した多結晶金属の MnBi から始まった [7]。この材料は、NiAs 型構造に起因する大きな結晶磁気異方性と非常に大きな磁気光学効果という光磁気記録に適した特性を持っている。しかしながら、媒体ノイズの原因となる比較的大きな結晶粒を持つことや、Curie 点付近において低温相から急冷高温相へ相変化し [8]、特性が劣化するといった問題点があるため、現在では主役の座を降りてしまった。その後、この欠点を改善するために添加元素を加えた MnBiAl 膜 [9] などが研究されているが、実用化には至っていない。

一方、酸化物材料である希土類鉄ガーネットは、ファラデー効果の性能指数が高く、磁気光学効果による再生の能率がよいという点から注目された。しかしながら、近赤外の波長領域で光の吸収が極めて小さいため、光の吸収効率が悪く、記録感度が低く

なる。また、補償温度が高いといった欠点もあり、光磁気記録材料として用いるのは困難である。

現在実用化されている記録媒体は、TbFeCoなどの希土類-鉄族合金アモルファス薄膜である。この材料は、構造がアモルファスであることから媒体雑音が小さく、広い面積の薄膜もスパッタリング法などで比較的容易に作製できることから、上記(4)、(8)の要求を満たしている。また、容易に垂直磁化膜が得られ、Curie温度も200°C程度と適当であるなど上記の条件の多くを満たしている。しかしながら、読み出し性能の面ではKerr回転角が0.3deg程度と小さく、短波長側ではKerr回転角がさらに小さくなることから、今後の短波長レーザを用いた記録の高密度化には不利である[10]。今後、より微小な記録マークを十分なS/N比で読み出すためには、より大きな磁気光学効果を示す材料を開発する必要がある。新材料に関する多くの研究が行われている。その中で、Co/Pt多層膜[11]やNdGd/FeCo多層膜[12]は青色レーザに対応した光磁気記録媒体として注目されている材料である。

§ 1.3 磁気光学効果

1.3.1 磁気光学 Kerr 効果の現象論

光は真空中では静磁場の影響を受けないが、物質中を伝わる光や、物質の表面で反射された光は磁気（物質中の磁束）の影響を受ける。物質の持つ「光と磁気を結びつける作用」が広い意味での磁気光学効果である。このうちの物質の磁氣的性質が光の偏り（偏光）に及ぼす作用としてFaraday効果、Kerr効果、Voigt効果などと呼ばれる現象がある。ここでは本論文に関連のある磁気光学 Kerr 効果について説明する[13]。

光は電磁波（電界と磁界の振動が伝搬する現象）であり、進行方向と磁界及び電界

第1章

の振動方向はそれぞれ互いに直交している。電界ベクトルが一定の平面内で振動する光を直線偏光といい、電界ベクトルに垂直な平面を偏光面という。また、ある位置で見た電界ベクトルが時間とともに円または楕円の軌跡を描いて回転するような偏向は、それぞれ円偏向または楕円偏向と呼ばれる。本論文では光の進行方向に進む右ネジの回る向きに電界ベクトルが回転する場合を右円偏向と定義する。

一般に、磁気光学 Kerr 効果は、強磁性体表面で反射した光が磁性体の磁化方向に応じて偏光状態が変化する現象である。Kerr 効果には、磁性体の磁化ベクトル \mathbf{M} と入射光（波数ベクトル \mathbf{K} ）の入射面に対する位置関係から極（polar）、縦（longitudinal）、横（transverse）Kerr 効果の3種類があるが、このうち本研究で取り扱うのは図 1-3 に示す極 Kerr 効果である。極 Kerr 効果では、反射面の法線方向 \mathbf{K} と磁化方向 \mathbf{M} が平行となっており、直線偏光が垂直に入射したとき、主軸の向きが入射直線偏光の向きから傾いた楕円偏向が反射してくる。この主軸の傾き角を Kerr 回転角 θ_k 、楕円偏向の短軸と長軸の比を Kerr 楕円率 η_k と呼ぶ。本論文では磁気光学極 Kerr 効果のみ取り扱うため、以後、これを単に Kerr 効果と呼ぶ。

光の伝搬は Maxwell 方程式で記述される。一般的に固体中を伝搬する光の電界ベクトル \mathbf{E} と電束密度ベクトル \mathbf{D} あるいは電流密度ベクトル \mathbf{J} の関係は、

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \mathbf{E} \\ \mathbf{J} &= \tilde{\sigma} \mathbf{E} \end{aligned} \tag{1.1}$$

で与えられる。ここで、 ε_0 は真空の誘電率であり、 $\tilde{\varepsilon}$ は比誘電率テンソル、 $\tilde{\sigma}$ は導電率テンソル（2階のテンソル量）である。今、 z 軸方向に磁化し、 xy 面内では等方的な磁性体を考えると、その対称性から、この媒体の比誘電率テンソル $\tilde{\varepsilon}$ は

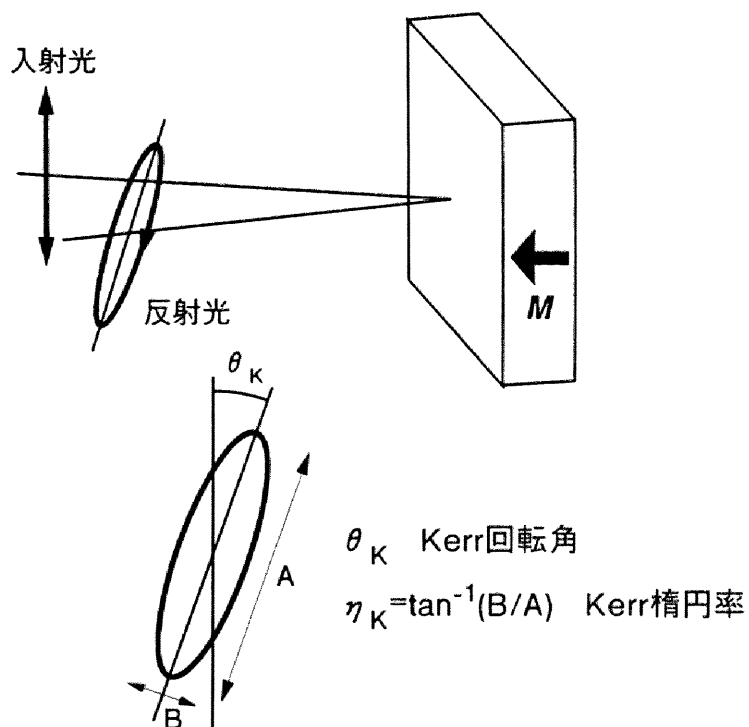


図 1-3 磁気光学 Kerr 効果による偏光状態の変化

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} \hat{\epsilon}_{xx} & \hat{\epsilon}_{xy} & 0 \\ -\hat{\epsilon}_{xy} & \hat{\epsilon}_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \hat{\epsilon}_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

と表わすことができる。ここで各要素は一般に複素数で $\hat{\epsilon}_{ij} = \epsilon'_{ij} + i\epsilon''_{ij}$ と定義する。 $\hat{\epsilon}_{xx}$ は対角成分と呼ばれ、通常の屈折や反射などの光学的性質を決める項であり、 $\hat{\epsilon}_{xy}$ は非対角成分と呼ばれ、Kerr効果などの光学活性を与える項である。また、 $\hat{\epsilon}_{zz}$ は磁気複屈折を生じる Voigt 効果に關与する項である。

Maxwell 方程式の解として z 方向に伝搬する平面波を考える。(1.2) 式のような誘電率を持つ媒質中を伝搬する電磁波は、左右円偏光が固有モードとなっており、これは複素表示で次のように表わされる。

第1章

$$E_{\pm} = \frac{E_0}{2}(i \pm ij)\exp\{-i\omega(t - N_{\pm}\frac{z}{c})\} \quad (1.3)$$

ここで、 E_+ が右円偏光に E_- が左円偏光に対応し、 i および j はそれぞれ x, y 方向の単位ベクトルを表している。また、 c は光速 (3×10^8 m/s)、 ω は光の角周波数である。 N_{\pm} は左右円偏光に対する複素屈折率であり、誘電率テンソルの要素を用いて、

$$N_{\pm}^2 = \hat{\epsilon}_{xx} \pm i\hat{\epsilon}_{xy} \quad (1.4)$$

と表される。また、複素屈折率 N_{\pm} は屈折率 n_{\pm} と消光係数 k_{\pm} を用いて、

$$N_{\pm} = n_{\pm} + ik_{\pm} \quad (1.5)$$

とも表される。屈折率と消光係数はまとめて光学定数と呼ばれ、 n は電磁波の位相速度に、 k は電磁波の短波長あたりの減衰にそれぞれ関係する量である。

磁気光学 Kerr 効果は上述した左右円偏光に対する物質の応答の差により生じる。入射直線偏光は図 1-4(a) のように、2つの固有モードである左右円偏光の和で表わされる。もし反射光の左右円偏光に位相差が生じると、(b) のように合成光はもとの直線偏光から傾いたものとなる (旋光性)。また、左右円偏光に対する反射率に差が生じると、反射光は (c) のような楕円偏光となる (円二色性)。一般に、旋光性と円二色性は独立ではなく、Kramers-Kronig の関係によって結びつけられているため、磁性体表面からの反射光は (d) のように主軸の傾いた楕円偏光となり、これが Kerr 効果である。

次に上述の Kerr 回転角 θ_K と楕円率 η_K を与える関係式を導く。図 1-5 のように、屈折率 n_0 の非吸収性 ($k=0$) の媒質 1 から、界面に対して垂直に磁化した磁性体の媒質 2

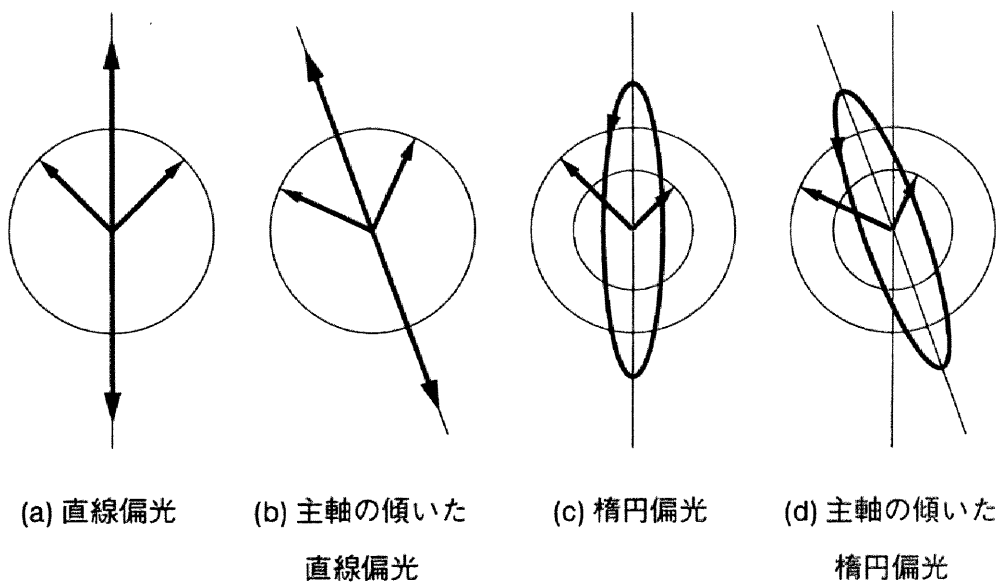


図1-4 磁気光学 Kerr 効果（旋光性と円二色性）の起源

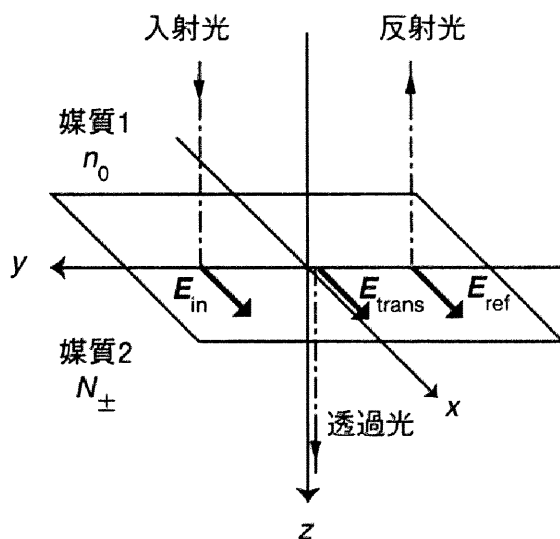


図1-5 媒質1から媒質2へ平面波が入射するときの反射と透過

第1章

へ直線偏光

$$\begin{aligned} E_{\text{in}} &= E_0 \exp(-i\omega t) i = E_+ + E_- \\ &= \frac{E_0}{2} (i + i j) \exp(-i\omega t) + \frac{E_0}{2} (i - i j) \exp(-i\omega t) \end{aligned} \quad (1.6)$$

が垂直入射した場合を考える。(ここでは、境界面上すなわち $z=0$ での電界ベクトルのみを考える。) 左右円偏光に対する複素振幅反射率は

$$\hat{r}_{\pm} = \frac{N_{\pm} - n_0}{N_{\pm} + n_0} = \frac{\sqrt{\hat{\epsilon}_{xx} \pm i\hat{\epsilon}_{xy}} - n_0}{\sqrt{\hat{\epsilon}_{xx} \pm i\hat{\epsilon}_{xy}} + n_0} \quad (1.7)$$

で与えられるから、反射光 E_{ref} は、

$$E_{\text{ref}} = \hat{r}_+ E_+ + \hat{r}_- E_- \approx \hat{r}_0 \exp(-i\omega t) [i + \hat{\Psi}_K j] \quad (1.8)$$

となる。ここで、 \hat{r}_+ と \hat{r}_- の差は一般には大きくないので、

$$\hat{r} = \frac{\sqrt{\hat{\epsilon}_{xx}} - n_0}{\sqrt{\hat{\epsilon}_{xx}} + n_0} \approx \frac{\hat{r}_+ + \hat{r}_-}{2} \quad (1.9)$$

と置き換えた。(1.8)式は図1-4(d)のような主軸の傾いた楕円偏光を表している。こ

こで、複素数 $\hat{\Psi}_K$ は、

$$\hat{\Psi}_K = i \frac{\hat{r}_+ - \hat{r}_-}{\hat{r}_+ + \hat{r}_-} = i \frac{n_0 \left(\sqrt{\hat{\epsilon}_{xx} + i\hat{\epsilon}_{xy}} - \sqrt{\hat{\epsilon}_{xx} - i\hat{\epsilon}_{xy}} \right)}{\sqrt{\hat{\epsilon}_{xx} + i\hat{\epsilon}_{xy}} \sqrt{\hat{\epsilon}_{xx} - i\hat{\epsilon}_{xy}} - n_0^2} \quad (1.10)$$

であり, Kerr 回転角 θ_K および Kerr 楕円率 η_K が微小角度の場合は $\Psi_K \approx \theta_K + i\eta_K$ と近似できる. 一般の磁性体では, $\hat{\epsilon}_{xx} \gg \hat{\epsilon}_{xy}$ が成り立つので, (1.10) 式を展開して,

$$\hat{\Psi}_K \approx \theta_K + i\eta_K \approx \frac{n_0 \hat{\epsilon}_{xy}}{\sqrt{\hat{\epsilon}_{xx}} (\hat{\epsilon}_{xx} - n_0^2)} \quad (1.11)$$

が得られる. この式から磁気光学 Kerr 効果は, 磁性体が磁化して誘電率テンソルの非対角項 $\hat{\epsilon}_{xy}$ が有限の値をもつときに生じることが理解される. また, θ_K, η_K は非対角項 $\hat{\epsilon}_{xy}$ に比例するとともに, $\sqrt{\hat{\epsilon}_{xx}}$ と $(\hat{\epsilon}_{xx} - n_0^2)$ に逆比例している. このため, $\hat{\epsilon}_{xx}$ が 0 あるいは n_0^2 に近いときには, θ_K および η_K が大きくなることもあり得ることがわかる.

以上の議論はすべて比誘電率テンソルを用いてのものであるが, 金属では導電率テンソル $\hat{\sigma}$ による記述が一般的である. これは金属の場合 $\omega \rightarrow 0$ の極限すなわち直流においては, $\hat{\epsilon}$ が伝導電子の遮蔽効果のため発散してしまうためである. $\hat{\sigma}$ テンソルと $\hat{\epsilon}$ テンソルの各成分はクロネッカーのデルタ δ_{ij} を用いて

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{i\sigma_{ij}}{\omega\epsilon_0} \quad (1.12)$$

という関係で結びついている.

第1章

1.3.2 磁気光学効果の起源

磁気光学 Kerr 効果は巨視的には導電率（誘電率）テンソルの非対角成分から生じることを既に述べた。ここでは導電率テンソルの非対角成分と微視的性質との関連について、(a) バンド内遷移と (b) バンド間遷移を以下に述べる。

(a) バンド内遷移

金属の導電率テンソルの非対角成分は、バンド内遷移とバンド間遷移という2つの寄与により生じる。一般に、バンド内遷移による寄与は主に低エネルギー領域 (< 1 eV) において、バンド間遷移による寄与は高エネルギー側において支配的となる。非磁性金属におけるバンド内遷移は、伝導電子の集団運動である Drude 項によって記述されるが、強磁性金属においては伝導電子のスピン-軌道相互作用に基づく散乱を考慮に入れる必要がある。Erskine と Stern はこの効果を考慮に入れて、 $\hat{\sigma}_x$ スペクトルへの伝導電子の寄与を検討し、 $\omega \rightarrow \infty$ の極限において以下の関係式を導出した [14]。

$$\begin{aligned}\sigma'_x &\propto \eta \frac{\omega_T^2}{\omega^2} \\ \sigma''_x &\propto \eta \frac{\omega_T}{\omega}\end{aligned}\tag{1.13}$$

ここで、 η はスピン軌道相互作用の大きさと伝導電子のスピン分極に比例するパラメータである。(1.13) 式は、 σ''_x が光の角周波数 ω に逆比例することを示している。このため、磁性金属の磁気光学スペクトルは、 σ''_x に ω を乗じた $\omega\sigma''_x$ のスペクトルが示されることが多い。

(b) バンド間遷移

次に、導電率テンソルの非対角成分の吸収項 σ''_n を量子論的な光学遷移の考えに基づいて表わす。一般に、金属磁性体のバンド構造は複雑であることから、磁気光学効果の定量的な議論のためには、バンド計算によりバンド間遷移に対する寄与を計算する必要がある。しかし、ここでは定性的理解のため、Erskine らによる手続きに従って、磁気光学効果とバンド間遷移の関係を述べることにする [14]。

導電率テンソルの非対角成分の吸収項 σ''_n は up スピンと down スピンの電子状態からの寄与の和として以下のように表わされる。

$$\sigma''_n(\omega) = \sigma''_{n\uparrow}(\omega) + \sigma''_{n\downarrow}(\omega) \quad (1.14)$$

さらに、up スピンの電子状態からの寄与は時間に依存する摂動論により、

$$\begin{aligned} \sigma''_{n\uparrow}(\omega) = & \frac{\pi e^2}{4\hbar\omega m^2 \Omega} \sum_{\alpha\beta} \left\{ \left| \langle \beta \uparrow | \boldsymbol{\pi}^\dagger | \alpha \uparrow \rangle \right|^2 - \left| \langle \beta \uparrow | \boldsymbol{\pi} | \alpha \uparrow \rangle \right|^2 \right\} \\ & \times \delta(\omega_{\alpha\beta\uparrow} - \omega) \end{aligned} \quad (1.15)$$

と与えられる [15]。ここで、 Ω は試料の体積、 $|\alpha \uparrow\rangle, |\beta \uparrow\rangle$ はそれぞれ up スピンの占有、非占有状態であり、 $\hbar\omega_{\alpha\beta\uparrow}$ は始状態と終状態の間のエネルギー差である。また、演算子 $\boldsymbol{\pi}^\dagger = \boldsymbol{\pi}_x \pm i\boldsymbol{\pi}_y$ は運動量演算子 \boldsymbol{p} とスピン-軌道相互作用の寄与 $\boldsymbol{s} \times \nabla V$ によって以下のように定義される。

第1章

$$\boldsymbol{\pi} = \boldsymbol{p} + \frac{\hbar}{4mc^2} \boldsymbol{s} \times \nabla V \quad (1.16)$$

厳密には、演算子 $\boldsymbol{\pi}$ へのスピン-軌道相互作用の寄与は up スピンと down スピンの状態を結び付け、 σ''_{xy} は (1.14) 式のように up スピン, down スピンの電子状態からの寄与の和として表わされない。しかしながら、Erskine らはスピントロップ遷移はスピンを保存した遷移に対して無視できると考え、 σ''_{xy} を定性的に理解しやすい式に書き改めた [14].

(1.15) 式を積分形に直すと次式を得る.

$$\begin{aligned} \omega \sigma''_{xy}(\omega) &= \omega (\sigma''_{xy\uparrow}(\omega) + \sigma''_{xy\downarrow}(\omega)) \\ &= \frac{\pi e^2}{4\hbar m^2} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int F_{\alpha\beta}(\omega) \delta(\omega_{\alpha\beta} - \omega) d^3k \end{aligned} \quad (1.17)$$

ここで,

$$\begin{aligned} F_{\alpha\beta}(\omega) &= |\langle \beta \uparrow | \boldsymbol{\pi}^+ | \alpha \uparrow \rangle|^2 - |\langle \beta \uparrow | \boldsymbol{\pi}^- | \alpha \uparrow \rangle|^2 \\ &\quad + |\langle \beta \downarrow | \boldsymbol{\pi}^+ | \alpha \downarrow \rangle|^2 - |\langle \beta \downarrow | \boldsymbol{\pi}^- | \alpha \downarrow \rangle|^2 \end{aligned} \quad (1.18)$$

である。もし、平均の行列要素 $\bar{F}_{\alpha\beta}(\omega)$ を,

$$\int F_{\alpha\beta}(\omega) \delta(\omega_{\alpha\beta} - \omega) d^3k = \bar{F}_{\alpha\beta}(\omega) \int \delta(\omega_{\alpha\beta} - \omega) d^3k \quad (1.19)$$

によって定義すると, (1.17)式は簡単に,

$$\omega\sigma_{xy}''(\omega) = \frac{\pi e^2}{4\hbar m^2} \bar{F}_{\alpha\beta}(\omega) J_{\alpha\beta}(\omega) \quad (1.20)$$

となる. ここで, $J_{\alpha\beta}(\omega)$ は連結状態密度であり, 占有状態と非占有状態の状態密度のたたみこみを表わしている. 上式から, もし, \bar{F} が ω に対して一定, すなわち, $\bar{F}_{\alpha\beta}(\omega) = \bar{F}_{\alpha\beta}$ ならば, $\omega\sigma_{xy}''$ は連結状態密度に比例することが分かる.

図1-6は物質中の電子が左右円偏光によりバンド間遷移をする様子を模式的に示している. 最も簡単なモデルとして軌道角運動量 $l=0$ の状態から $l=1$ の状態への遷移を考える. スピン軌道相互作用が存在する場合には, $l=1$ の状態は磁気量子数 $m_l = 0, \pm 1$ に準位が分裂する. 物質内の電子は入射光を吸収することにより, 基底状態から励起状態へ遷移するが, 右円偏光に対しては $\Delta m_l = +1$ の遷移が, 左円偏光に対しては $\Delta m_l = -1$

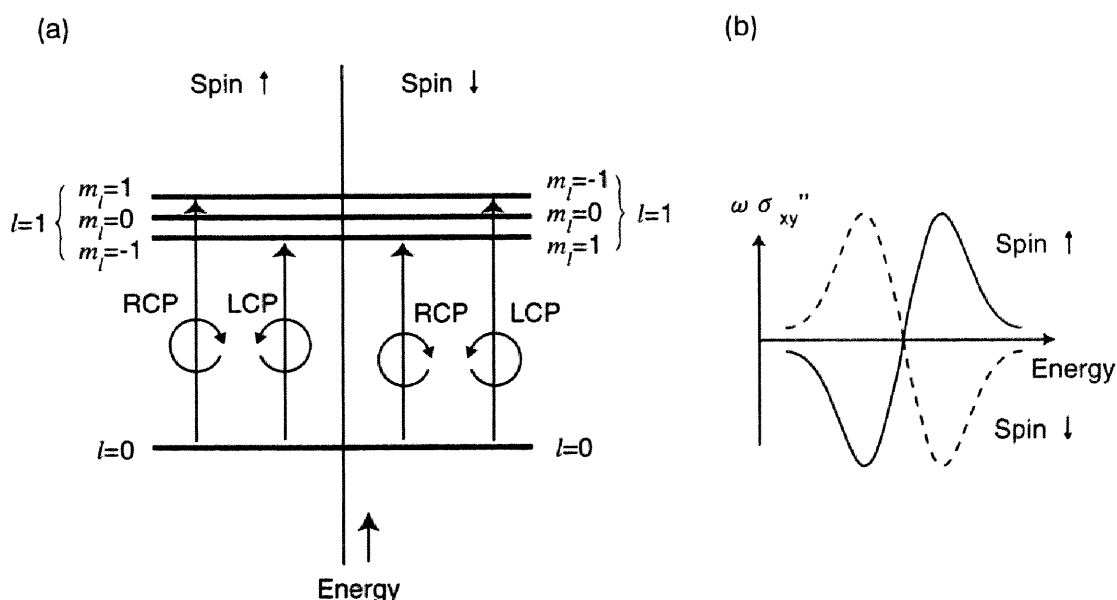


図1-6 磁気光学スペクトルをもたらすバンド間遷移

第1章

の遷移が許される。図中(a)に示すように、スピン軌道相互作用によって準位が分裂すると、左右円偏光に対する遷移のエネルギーに差が生じる。これらの遷移の和および差が導電率テンソルの対角および非対角項にそれぞれ対応する。ここで注意すべきことは、遷移を起こすupスピンとdownスピンの電子の数が全く同じであれば、図(b)に示すように両者の $\omega\sigma_{xy}$ 成分への寄与が互いに打ち消しあうため、磁気光学効果が生じないということである。しかしながら、強磁性体においてはupスピンの状態密度がdownスピンのそれよりも大きいため、downスピンの遷移に対する寄与が減少し、磁気光学効果が生じることになる。また、固体中では図1-6に示した準位はエネルギー的に広がったバンド状態になっている。このため、左右円偏光に対する遷移にはある程度の打ち消し合いが起こり、磁気光学スペクトルのピークはブロードなものとなる。

1.3.4 磁気光学スペクトルのバンド計算

前節では、磁気光学効果を生じさせるメカニズムについて述べた。上述した寄与のうちバンド内遷移についてはある程度の見積もりが可能であるが、Fe, Co, Niといった多くの興味ある強磁性材料においてはこれらの寄与は非常に小さいことが知られている。そこで、金属磁性体の磁気光学スペクトルを説明するためにはバンド計算によりバンド間遷移に対する寄与を計算する方法に頼らざる終えない。しかし、1.3.3(b)において述べたように、Kerr効果は左右円偏光に対するバンド間遷移の打ち消し合いの結果生じる微小な効果であるため、非常に正確なバンド構造の計算が要求される。最近では、相対論的なバンド計算により、実験結果をよく説明できる計算結果が得られるようになってきている。図1-7は(a) Feおよび(b) CoのKerrスペクトルの実験値[16]とOppeneerらによる理論計算[17, 18]との比較を示している。ここでは、同一条件で比較するために膜面側からの値を示した。ChoeによるFe, CoのKerrスペクトルは石英ガラス基板側から測定されたものであるため、石英ガラスの屈折率 $n_s(\omega)$ で割る

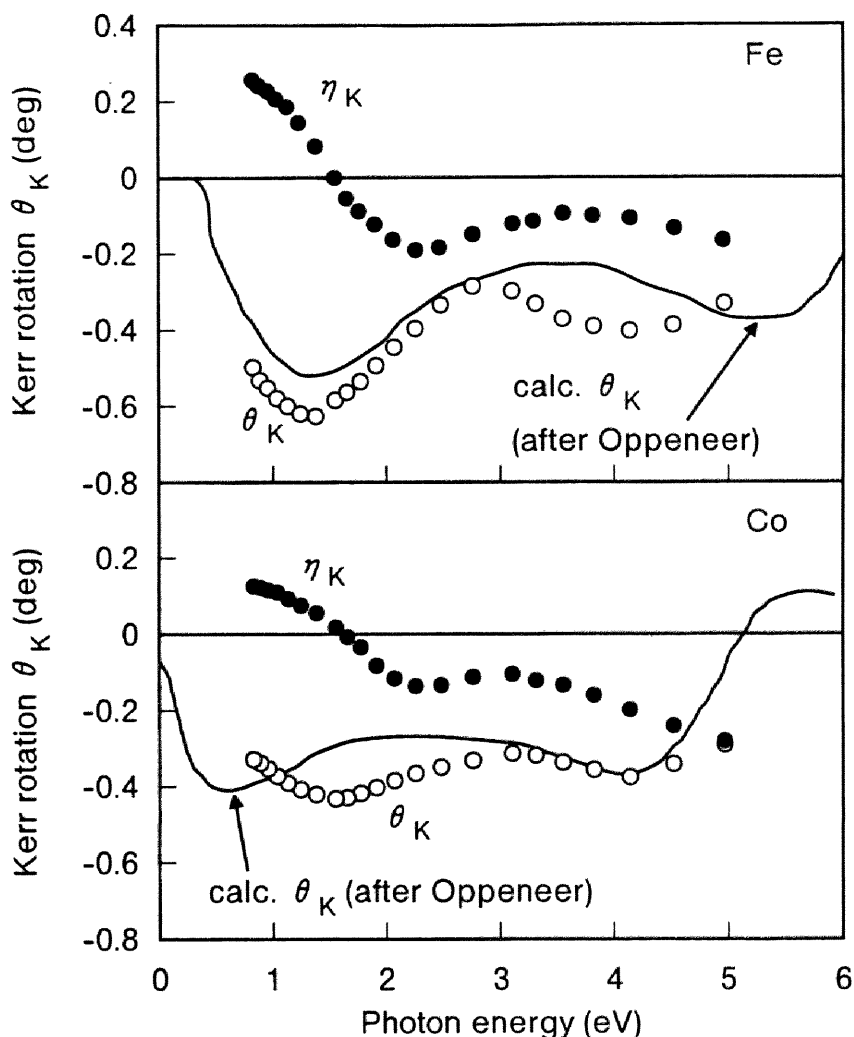


図1-7 Fe, Coの磁気光学スペクトルに関する理論と実験の比較 [16, 17, 18]

ことにより膜面側からのデータに換算した。これは、(1.11)式から分かるように、磁気光学効果は磁性体である媒質2に接する媒質1の屈折率 n_0 にほぼ比例することによる。スペクトル形状やKerr回転角の値など、実験値と理論計算の結果は非常に良く一致しており、バンド計算の精度がかなり向上したことがわかる。バンド理論では、特定のバンド間遷移の寄与を消去した磁気光学スペクトルの計算が可能であるため、金属磁性体のような複雑なバンド構造を有する材料の磁気光学スペクトルを理解するの

第1章

に非常に有用である。

§ 1.4 金属系材料の磁気光学効果

1.4.1 各種光磁気記録材料

§ 1.2で述べたように、現在の光磁気記録には、希土類-遷移金属 (RE-TM) アモルファス合金膜が主に利用されている。この中で、Tb, Gd, DyとFe, Coとの合金は容易に垂直磁化膜となり、Curie温度も200℃程度と適当であるためCurie温度記録用媒体の主流となっている。しかしながら、これらの材料のKerr回転角は0.3~0.4deg程度と小さく(図1-8)、読み出し性能の面では十分であるとは言えない。このため、より大きな磁気光学効果を示す材料あるいは青色レーザーの波長域でKerr回転角の大きい材料という観点から、様々な研究が行われている。なかでも、Buschowらは、室温で強磁性を示す200以上の物質について系統的な磁気光学的研究を1983年に発表し、PtCoやPdCo合金のKerr回転角が短波長域で増大し、0.4~0.6degの値を示すことを明らかにした[19]。その後、Pt/Co多層膜が大きな垂直磁気異方性を示すことが見いだされたことから、Co-Pt系材料は青色レーザーに対応した次世代光磁気記録媒体として世界的規模で研究が行われるようになってきている。また、FePtやNiPtなど遷移金属とPtの合金系も短波長でKerr回転角が増大することが見いだされており[19]、遷移金属と貴金属の合金系には磁気光学的に見て興味深い材料が多い。一方、Mnを含む金属間化合物にはMnBi[5]のように非常に大きなKerr回転角を示す物質が存在することが知られており、遷移金属の1つであるMnは大きな磁気光学効果を得るための鍵となる金属であると言える。本研究では、Mnを含む遷移金属と貴金属の系を取り上げるが、以下ではその背景となるMn系材料および貴金属-遷移金属合金の磁気光学効果に関して現在ま

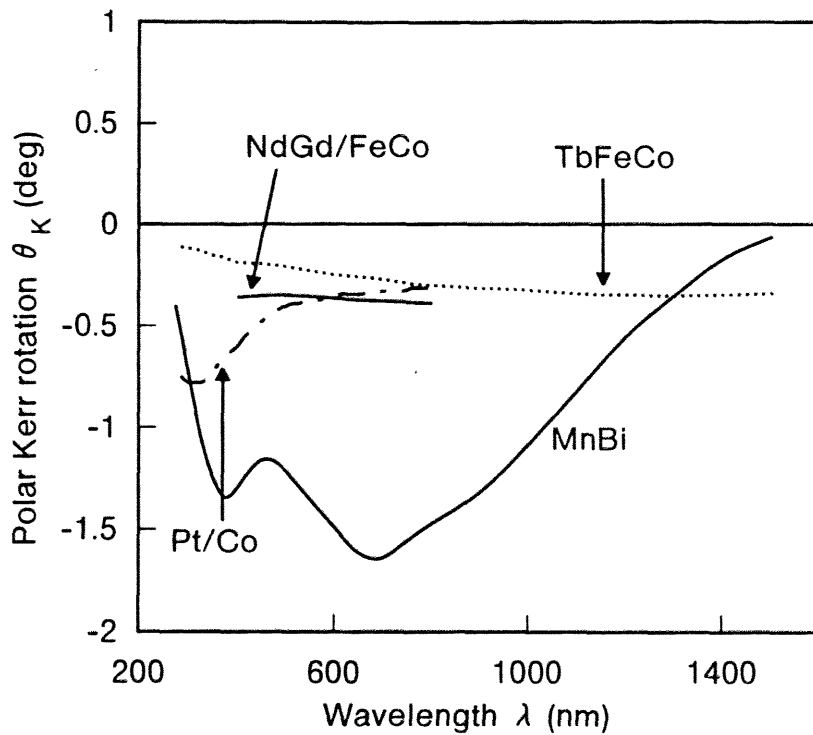


図1-8 代表的な光磁気記録材料のKerrスペクトル [5, 10, 11, 12]

でに得られている研究結果について簡単にまとめる。さらに、古くから研究されている Mn - 貴金属系合金の磁性に関する研究結果についても述べる。

1.4.2 貴金属-遷移金属系合金

貴金属-遷移金属系材料で興味深い磁気光学特性を示すものには、Pt-Co, Pt-Fe等がある。これらの材料の格子定数、室温における磁化、波長633 nm, 830 nmでのKerr回転角を表1-1にまとめる[19]。これらの材料は、Pt組成が増加することによって、飽和磁化は減少するが、Kerr回転角は大きく減少しないという共通点があることがわかる。図1-9にバルクPt-Co合金のKerrスペクトルを示す。比較のためCo単体のスペクトルも同図に示す。Pt-Co合金のKerrスペクトルは高エネルギー側で増大し、4 eV

第1章

表1-1 貴金属-遷移金属系合金の格子定数, 室温における磁化,

波長 633 nm, 830 nm での Kerr 回転角 [19]

Alloy	Lattice constant (nm)	Magnetization at 300 K (Am ² /kg)	Kerr rotation (deg)	
			$\lambda = 633$ nm	$\lambda = 830$ nm
Fe	$a = 0.2867$	213	-0.41	-0.53
Fe ₈₅ Pt ₁₅	$a = 0.2936$	172	-0.53	-0.62
Fe ₆₅ Pt ₃₅	$a = 0.3779$	107	-0.52	-0.68
Co	$a = 0.2497, c = 0.4059$	156	-0.30	-0.36
Co ₉₀ Pt ₁₀	$a = 0.2550, c = 0.4122$	123	-0.37	-0.39
Co ₇₅ Pt ₂₅	$a = 0.3668$	83	-0.36	-0.37
Co ₇₀ Pt ₃₀	$a = 0.3694$	76	-0.40	-0.43
Co ₅₈ Pt ₄₂	$a = 0.3745$	—	-0.34	-0.37
Co ₅₀ Pt ₅₀	$a = 0.3776$	—	-0.29	-0.32
Co ₃₀ Pt ₇₀	$a = 0.3842$	29	-0.25	-0.25

付近で最大値に達する。また, 1.5 eV 付近の近赤外でなだらかなピークを持つ。4 eV 付近の θ_K の値は Co 組成が 50 at.% 付近のものが最も大きく, これは Co 単体と比べてもかなり大きくなっている。Buschow らは 4 eV 付近での Kerr 回転角の増大はスピン分極した Pt 原子が関与した光学遷移により生じるのではないかと論じている [19]。このような Kerr 回転角の増大は Co-Pd, Fe-Pt, Fe-Pd といった材料においても観測されているが [19], Pt-Co が最も顕著な増大を示す。

貴金属-遷移金属合金のうちいくつかのものは, 特定の化学組成において規則及び不規則相の両状態をとることが知られている。表1-2に本研究と関連のある Co-Pt系, および Fe-Pt系規則合金の磁性をまとめておく。この規則 ↔ 不規則変態に伴って, 飽和磁化, Curie 温度, 磁気異方性などの電子状態に起因していると考えられる諸物性が変化する。例えば, Fe₂₅Pt₇₅ 不規則合金は強磁性を示すが, Cu₃Au 型の FePt₃ 規則合金は反強磁性を示すことが知られている。また, Co₂₅Pt₇₅ 不規則合金の Curie 温度は室温以

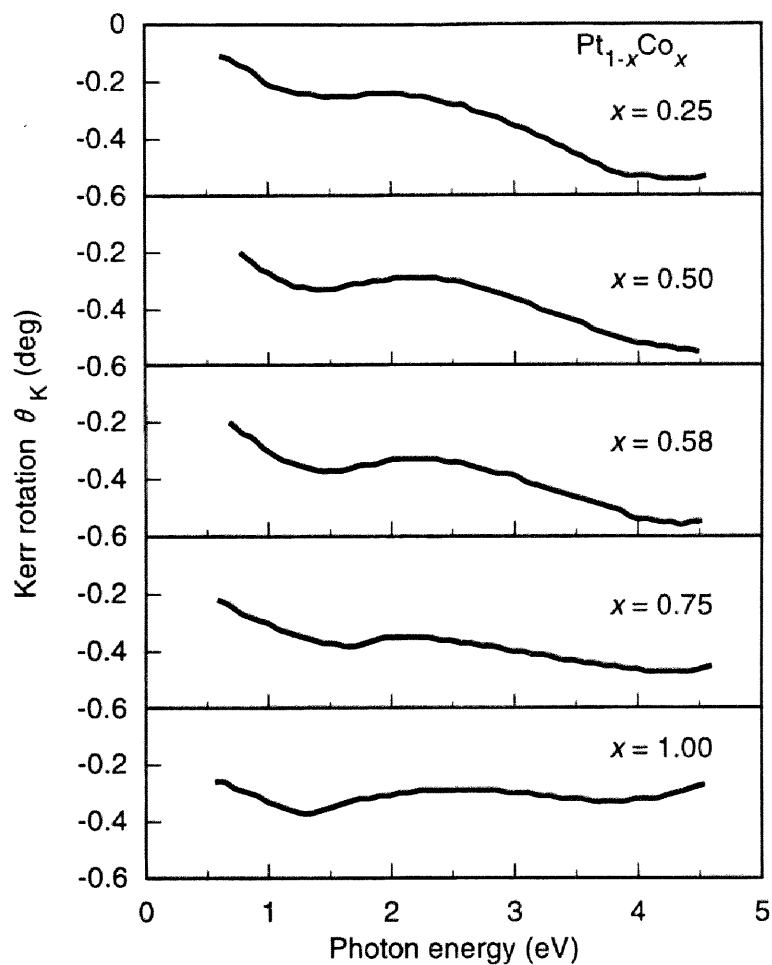


図1-9 バルク Co-Pt 合金の Kerr スペクトル [19]

表1-2 Co-Pt系およびFe-Pt系規則合金の磁性 [22]

物質	状態	磁性	磁氣的転移点 (K)	0 Kにおける式量当りの磁化 (emu/g)
Fe ₃ Pt	秩序	強磁性	430	138
	無秩序	強磁性	290	
FePt	秩序	強磁性	750	33.8
	無秩序	強磁性	530	
FePt ₃	秩序	反強磁性	170	—
	無秩序	強磁性	425	122
CoPt	秩序	強磁性		44.2 [R. T.]
	無秩序	強磁性		44.7 [R. T.]
CoPt ₃	秩序	強磁性	290	
	無秩序	強磁性	590	

第1章

上であるが、CoPt₃ 規則合金の Curie 温度は 290 K と室温以下になっている。

磁気光学効果は前節で述べたように物質の電子状態と密接な関係があることから、Kerr スペクトルにおいてもこの変態に伴う変化が観測されている。図 1-10 は FePt 規則および不規則合金膜の Kerr スペクトルを示している [20]。FePt 規則合金膜の Kerr スペクトルは不規則合金のそれに比べて 2 eV, 5 eV でのピークが増加しており、特に 2 eV のピーク値は不規則合金の 2 倍以上の大きさを持っている。また、規則化によって大きな結晶磁気異方性が誘導されることも分かっている。このような規則合金系材料は結晶構造がはっきりしていることから、バンド理論による Kerr スペクトルの計算が比較的容易であり、実験と良く一致した結果も得られている [21]。

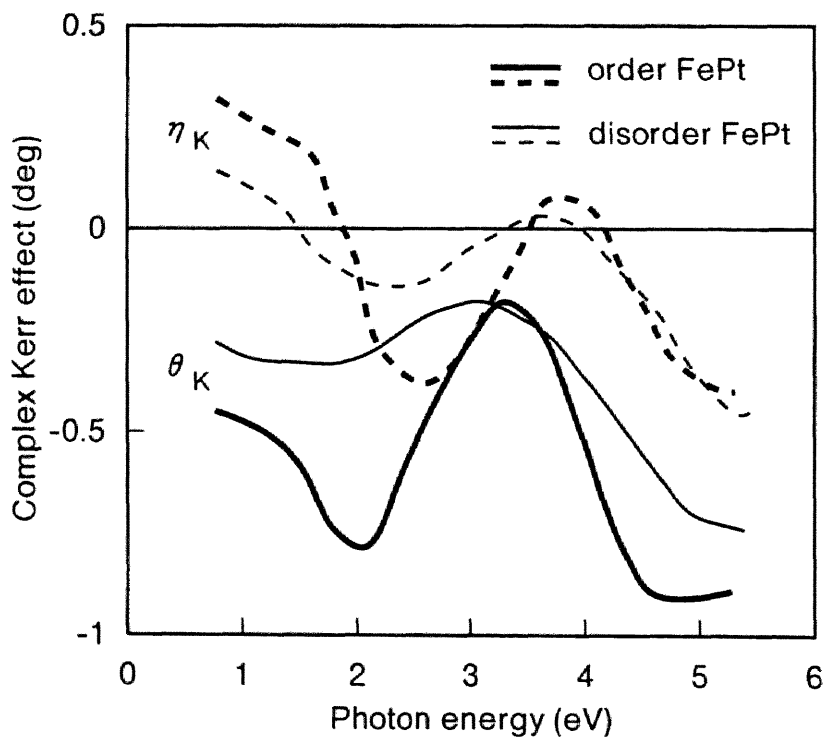


図 1-10 FePt 合金膜の規則 ↔ 不規則変態に伴う Kerr スペクトルの変化 [20]

1.4.3 Mn系化合物・合金

Mn系材料の中で磁気光学スペクトルがよく研究されているのは、MnBiを代表とするMnとV族の金属間化合物と、PtMnSbを代表とするホイスラー合金である。前者としてMnBi[5]、MnSb[23]を、後者としてPtMnSbとNiMnSb[6]のKerrスペクトルを図1-11に示す。ここでは、同一条件で比較するために石英ガラス基板側からの値を示した。なお、材料表面からの測定値には石英ガラスの屈折率 $n_s(\omega)$ を乗じた。また、これらの材料の結晶構造、飽和磁化、Curie温度を表1-3にまとめる[6, 24]。Mn系磁性材料の中でもMnBiとPtMnSbは特に大きなKerr効果を示す材料であり、光磁気記録材料として魅力的である。しかしながら、これらの材料は以下に示す欠点があり、実用化

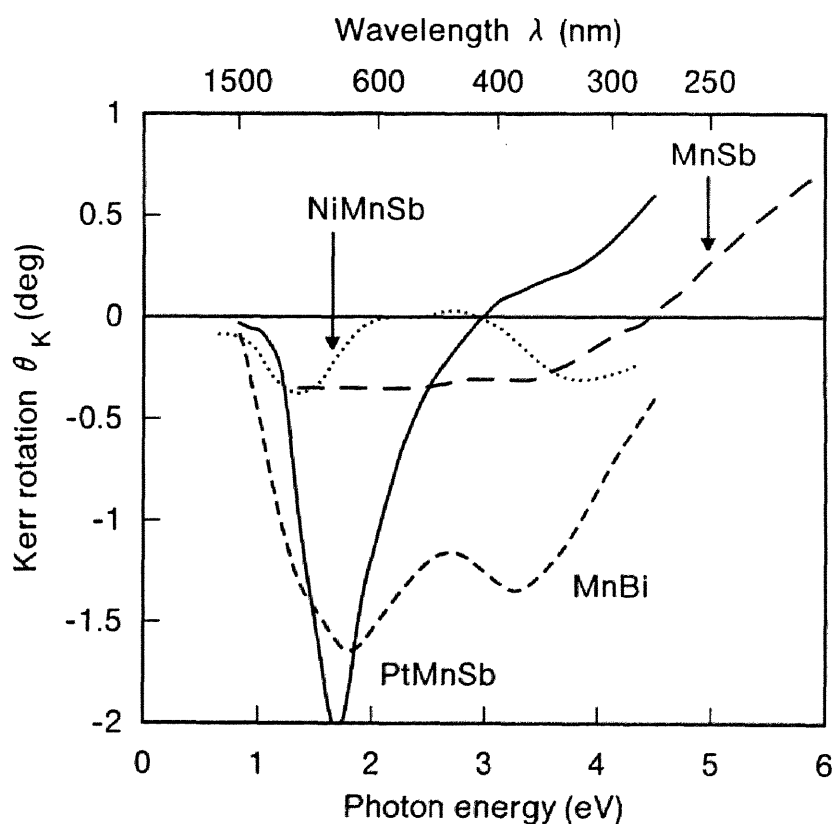


図1-11 Mn系磁性材料の磁気光学スペクトル [5, 6, 23]

第1章

表 1 - 3 Mn 系材料の結晶構造, 飽和磁化, Curie 温度 [6, 24]

	Crystal structure	Lattice const. (nm)	M_s (T)	T_c (K)
PtMnSb	$C1_b$ (cubic)	$a = 0.6210$	0.77 [4.2 K]	582
NiMnSb	$C1_b$ (cubic)	$a = 0.5920$	0.86 [4.2 K]	730
MnBi	NiAs (hexagonal)	$a = 0.4286, c = 0.6116$	0.85 [0 K]	630
MnSb	NiAs (hexagonal)	$a = 0.4128, c = 0.5789$	0.89 [300 K]	587

には至っていない。MnBi は室温で 1 deg を超える Kerr 回転角を有し, NiAs 型構造に起因する大きな結晶磁気異方性を示すことから光磁気記録材料として 1960 年代から検討された材料である。しかしながら, 媒体ノイズの原因となる比較的大きな結晶粒を持つことや, Curie 点付近において低温相が急冷高温相へ相変化し, 特性が劣化するといった問題点をもつ。一方, PtMnSb は He-Ne レーザの波長 633 nm 付近で大きな磁気光学 Kerr 効果を示すが, 構造が立方晶系であるため, 光磁気記録媒体として必要な垂直磁気異方性を誘導するのが困難であるといった欠点をもつ。

MnBi や PtMnSb は, 実用上の観点から数多くの研究がなされてきた材料であるが, 磁気光学スペクトルの起源に関する理解は不十分なものであった。しかし最近, バンド計算などの手法の発展により, 理論面の研究も大幅に進展している。MnBi の磁気光学効果と電子構造の関係は Coehoorn らにより研究されている [25]。彼らはスピン軌道相互作用を考慮したバンド計算を行い, 光学遷移と磁気光学スペクトルとの対応関係を示した。また, Oppeneer らは MnBi, MnAs, MnSb などの Kerr スペクトルを第一原理によるバンド計算により求め, MnBi の大きな磁気光学効果は, 大きなスピン軌道相

相互作用を有する Bi と、Mn の電子状態が非常に強く混成していることにより生じると主張している [26]. PtMnSb については、その大きな Kerr 回転角に対して幾つかの異なった見解がある。まず、de Groot らは PtMnSb の電子状態を ASW (Augmented Spherical Wave) 法により計算し、磁気光学効果の起源は PtMnSb の半金属的な性質に由来すると主張した [27]. また、Feil らは PtMnSb の $\hat{\epsilon}_x$ を見積もり、Kerr 効果の起源はプラズマ端付近の共鳴効果であるという de Groot らと全く異なる説明をしている [56]. また、Oppeneer らは Pt の大きなスピン軌道相互作用が重要な役割を果たしていると述べている [28].

1.3.3 節でも述べたように、磁気光学効果は左右円偏光に対するバンド間遷移の打ち消し合いの結果生じる微小な効果であるため、その起源を説明することは容易ではない。しかし最近では、第一原理からの精密な電子状態計算がなされるようになり、実験結果を良く説明できるようになってきている。さらに、理論計算から大きな磁気光学効果を示す可能性のある磁性人工格子を設計し、実験的にこれを検証する試みも一部で行われている [29].

1.4.4 Mn - 貴金属系合金

金属 Mn は単体では反強磁性 (Néel 点は 95 K) であるにもかかわらず、Mn を含んだある種の合金、化合物には強磁性が現われる。このため数多くの Mn 系合金、化合物について中性子回折、核磁気共鳴などの実験が行われ、各種の Mn 系合金、化合物が極めて多彩な磁性を示すことが明らかにされている。

Mn と貴金属の合金系には、表 1-4 に示すような多くの規則合金が知られている。このうち、MnPt, MnPd, MnPd₃ など多くは反強磁性であるが、MnPt₃, MnAu₄ 規則相は強磁性を示す [30]. このような Mn を含む合金の磁性の変化に対する定性的な理解を与えるものとして、Yamada らは Mn 原子間に働く交換相互作用曲線 (図 1-12) を導

第1章

入した[31]. 図1-12はMn原子間距離の変化に対するMn原子間に働く交換相互作用の変化を示したものであり, いわゆるBethe-Slater相互作用曲線[32]に類似したものである. これによると, Cu_3Au 型の結晶構造を持つ MnPt_3 は第一隣接原子間距離が 3.89 \AA で交換相互作用が正の所にあるため強磁性になると考えられている. この相互作用曲線にのっとり議論はMnの磁気モーメントを局在的なものと見なし, その局在磁気モーメント間の相互作用を考慮したものである. しかしながら, Mn合金, 化合物に見られる多彩な磁性を完全に理解するためには, この局在モデルでは不十分であり, 基本的には遍歴電子磁性の立場から考察する必要がある.

表1-4 Mn-貴金属規則合金の磁性 [30]

物質	結晶構造	磁性	磁氣的転移点 (K)	0 Kにおける原子磁気モーメント (μ_B)
Mn_3Au	正方晶	常磁性		
MnAu_5	単斜晶	反強磁性	348	
MnAu	正方晶	反強磁性	383	$M_{\text{Mn}}=4.2$
MnAu_2	正方晶	メタ磁性	370	$M_{\text{Mn}}=3.49$
MnAu_3	正方晶	メタ磁性	150	
MnAu_4	Ni_4Mo	強磁性	371	
MnPd	CuAu	反強磁性	825	$M_{\text{Mn}}=4.4$
MnPd_3	Cu_3Au	反強磁性	170	$M_{\text{Mn}}=4.0, M_{\text{Pd}}=0.2$
Mn_3Pt	Cu_3Au	反強磁性	495	$M_{\text{Mn}}=3.0$
MnPt	CuAu	反強磁性	975	$M_{\text{Mn}}=4.3$
MnPt_3	Cu_3Au	強磁性	370	$M_{\text{Mn}}=3.64, M_{\text{Pt}}=0.26$

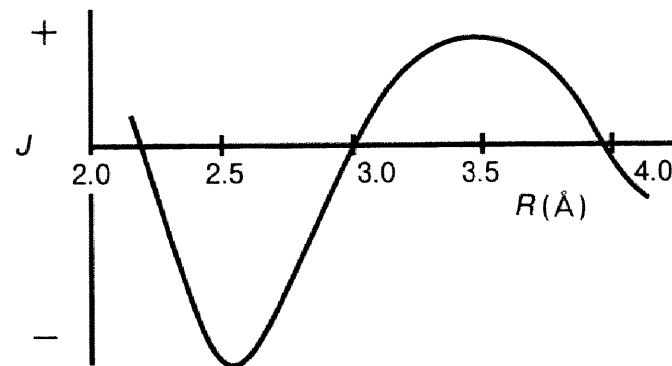


図1-12 Mn原子間相互作用の距離依存性[31]

§ 1.5 多層膜，人工格子膜と磁気光学効果

1.5.1 界面構造と磁気特性

人工格子とは、2種類以上の物質を人工的に数原子層～数十原子層づつ周期的に並べていった構造をさす。周期性には一次元，二次元，三次元の3通りが考えられるが，現在の技術では二次元，三次元の人工周期構造をもつ材料の作製は困難であり，一次元の人工格子（面内の二次元的な自然構造と面垂直方向の一次元的な人工構造を有する材料）に関する研究がほとんどである。金属人工格子の構造を人工周期性の立場から分類すると図1-13のように3種類に分けられる[33]。まず，(a)1原子層づつ交互に繰り返して積層する人工超格子である。これは自然界に存在する層状化合物やCuAuのような層状構造を持つ規則合金に相当する。次に，(b)1つの元素で構成される層の厚さを数原子層として反復積層した長周期人工格子である。すなわち，各原子層内の結晶構造に人工的長周期が加わった構造となる。これらは2つともエピタキシャル成長を

第1章

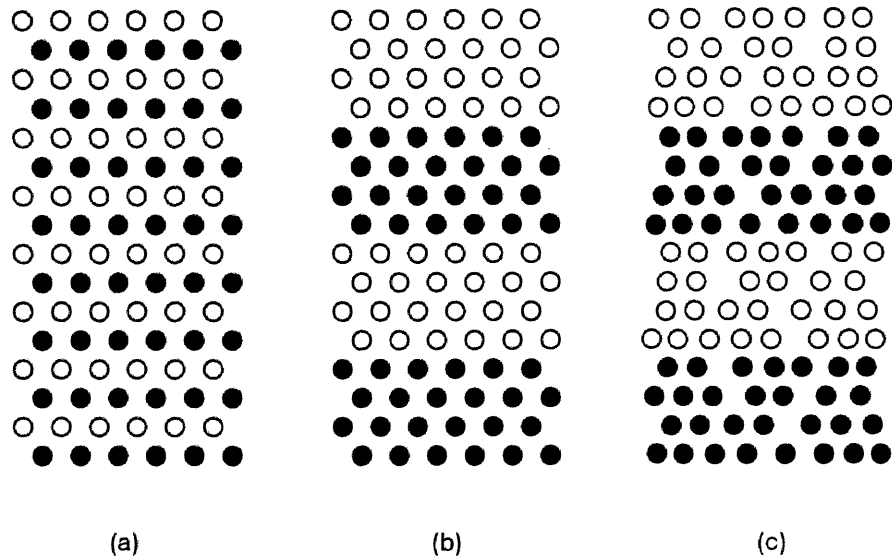


図1-13 金属人工格子の積層構造の種類 [33]

前提とした単結晶構造である。3番目は、(c)エピタキシャル成長膜ではなく、各原子層内が多結晶あるいはアモルファスとなったもので、多層構造膜と言うべきものである。本論文ではこれを多層膜と呼ぶこととし、(a)、(b)のような人工格子膜と区別する。

表面、界面にある金属原子の電子状態は結晶中に位置する原子のものとは異なることから、多層膜、人工格子膜は厚膜とは異なった磁気特性を示し、応用上でも注目されているものがある。このため、今日では様々な多層膜、人工格子膜の研究が世界的規模で行われている。代表的なものとして、Pd/Co, Pt/Co多層膜を中心とした貴金属／遷移金属多層膜におけるの垂直磁気異方性の発現[11]や、Fe/Cr[34], Co/Cu[35]多層膜の巨大磁気抵抗効果などが挙げられる。また、磁気光学効果についても Au/Fe/Au サンドウィッチ膜の量子サイズ効果[36]やFeとAuを1原子層ずつ積層したFe/Au人工格子[37]の特異な磁気光学スペクトルなどの報告がある。以下、本研究に関連のある多層膜、人工格子膜の磁氣的性質として巨大磁気モーメント、垂直磁気異方性につい

て簡単にふれる。磁気光学効果については次節で述べる。

(1) 表面・界面における磁気モーメントの変化

磁性人工格子に対する関心が高まったのは、二次元格子が強磁性にならないという Bloch の理論的指摘 [38] を実験的に確かめようとしたことに端を発する。しかし、当時の実験技術では原子層単位で制御された薄膜を作製することが困難であったため、この問題を実験的検証はできなかった。その後、Liebermann らは Fe, Ni の電着膜で表面第一層は磁気モーメントを持たない dead layer であるとした [39]。これに対し、新庄 らは Fe/Mg 人工格子を作製し、Fe 層の厚さが単原子層程度であっても Fe は低温で強磁性であることを示した [40]。一方、Freeman らは Fe, Co, Ni の単原子層、サンドイッチ膜、オーバーレイヤー膜のバンド計算を行い、単原子層、最表面原子層、および界面の第一原子層はバルクよりも大きな磁気モーメントを示すことを予測した [41]。

図1-14にPd(001)表面上に遷移金属原子を一層積み重ねたときの遷移金属磁気モーメントの計算結果を示す[42]。Feの場合を見てみると単原子層の磁気モーメントは $3.2 \mu_B$ とバルク値 $2.2 \mu_B$ に比べて50%も増大している。また、CrやMnでは一原子当たり $4 \mu_B$ 近い磁気モーメントとなっている。表面や単原子層で磁気モーメントが増大する理由は簡単なモデルで以下のように説明される。強磁性体の磁気モーメントは図1-15(a)のようにupスピンとdownスピンのバンド分極により出現する。表面や単原子層では隣接原子数が減少するためにバンド幅が狭くなり、その結果、状態密度が図1-15(b)のように変化する。これによりupスピン電子数が増加し、磁気モーメントの増大につながる。

上述のような理論的予測に対して実験的な検証には、まだ検討の余地が多いが、最近のAg(001)上の数原子層のFeについての磁気モーメントの直接測定[43]など、Fe表面では磁気モーメントの増大があると考えてよいようである。また、本来高温相であ

第1章

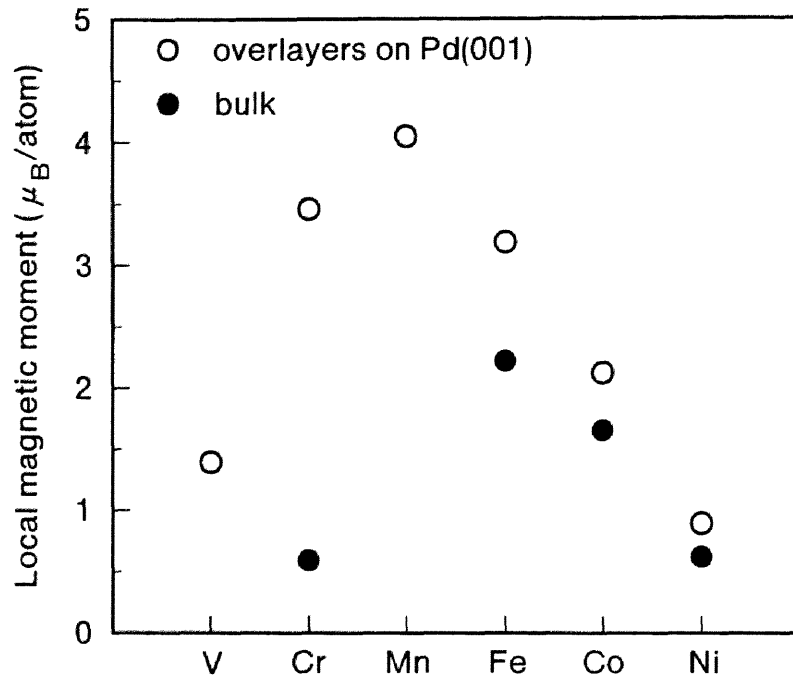


図1-14 Pd(001)上の単原子層遷移金属原子の磁気モーメントの第一原理計算の結果 [42]

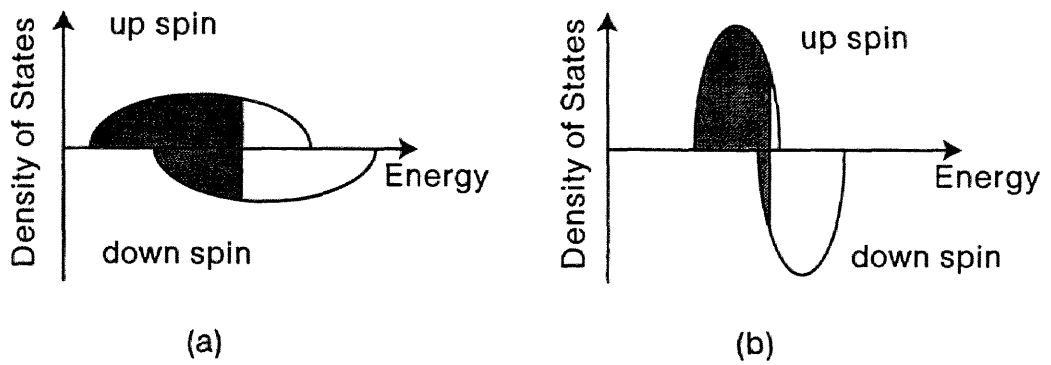


図1-15 3d 遷移金属の状態密度の変化

る fcc Fe の磁気モーメントが bcc Fe の $2.2 \mu_B$ より大きくなるという実験結果も得られている [44].

理論上、表面一原子層の Cr や Mn が非常に大きな磁気モーメントを持つことは図 1-14 に示したが、これらの磁気構造が強磁性的か反強磁性的かについては一概には言えない。Ag(001), Pd(001) 上の Mn や Cr 単原子層が反強磁性的に配列するという理論計算 [42] がある一方、Au(001) や Ag(001) で挟まれた Mn や Cr が強磁性的になるという報告もある [45]。本来反強磁性体の Mn を強磁性にすることができれば新材料として利用できる可能性があることから、このような理論的予測は非常に興味深い。このため、Mn 系人工格子に関する実験的研究もいくつか行われており、Mn/Ag(001) 人工格子膜で Mn が強磁性を示さないという報告 [46] や Co 上の Mn が強磁性を示すという報告がなされている [47].

(2) 垂直磁気異方性

新庄らは、Fe/Mg 人工格子の磁化容易軸が低温において膜面垂直方向となる、すなわち垂直磁化膜となることを報告した [48]。一般に強磁性薄膜は、その形状に由来する減磁エネルギーのために、これに打ち勝つだけの垂直磁気異方性エネルギーがなければ、膜面内方向が容易磁化方向となる。このため、Fe/Mg 人工格子の垂直磁気異方性は大きな関心を呼んだ。その後、Pd/Co [49] や Pt/Co [11] 多層膜が室温において大きな垂直磁気異方性を示し、垂直磁化膜となることが Carcia らにより報告された。Pd/Co 多層膜の磁化曲線の積層周期依存性を図 1-16 に示す。面内 (\parallel) と面直 (\perp) 方向の磁化曲線より、積層周期が短くなるに従って、多層膜が面内磁化膜から垂直磁化膜へと変化している様子が分かる。また、Pt/Co 多層膜は図 1-8 に示したように短波長域で大きな Kerr 効果を示すことから、青色レーザーを利用した光磁気記録に適した材料として関心が急速に高まることとなった。

第1章

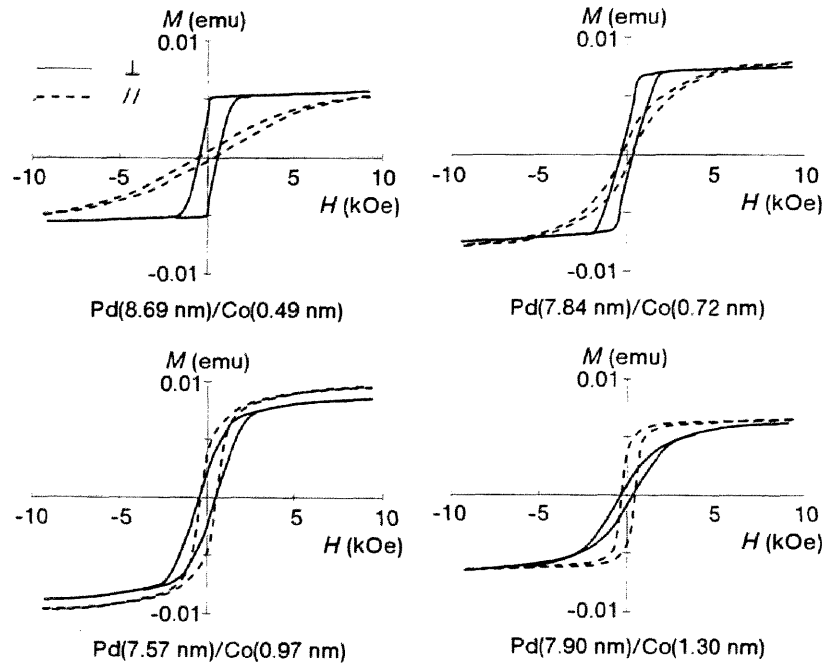


図 1 - 16 Pd/Co 多層膜の磁化曲線 [49]

磁性多層膜の垂直磁気異方性は Fe/Ag, Fe/Pt, Ni/Pd など多くの貴金属/遷移金属多層膜で観測されている. このような磁性層/非磁性層からなる多層膜の垂直磁気異方性は体積効果と表面 (界面) 効果を分離することによって, 現象論的に次式のように表わされる [49].

$$K_{\text{eff}}t_M = 2K_S + K_Vt_M \quad (1.21)$$

ここで, K_{eff} は磁性層単位体積当たりの実効的な垂直磁気異方性エネルギーで, 反磁界エネルギーの寄与を含んだ実際に測定される量である. K_{eff} が正であれば垂直磁化膜, 負であれば面内磁化膜となる. t_M は磁性層の厚さ, K_S は界面単位面積当たりの表面 (界面) 異方性エネルギー, K_V は磁性層単位体積当たりの実効的な体積磁気異方性エネルギー

ギーで、磁性層の反磁界エネルギーや結晶磁気異方性の和である。

図1-17はPt/Co蒸着膜について、Co層の厚さ t_{Co} の関数として $K_{eff}t_{Co}$ を示したものである[50]。 t_{Co} の減少とともに直線的に $K_{eff}t_{Co}$ が増大しており、この傾きから K_V が、また $t_{Co}=0$ へ外挿することにより K_S がそれぞれ求められる。Pt/CoやPd/Co多層膜の界面磁気異方性 K_S の起源は、まだ十分に明らかにされているとは言えないが、界面における原子配列の対称性の低下に伴って生じる結晶異方性的なもの(界面結晶磁気異方性)あるいは、界面における格子のミスフィットから生じる磁気ひずみの逆効果(界面磁気弾性異方性)が考えられている。界面結晶磁気異方性は、第一原理に基づくバンド計算によって理論的にその値が求められており、Au/Co, Pt/Co, Pd/Coの系で垂直磁気異方性が大きくなる点など、ある程度、実験との一致が得られている[51, 52, 53]。一方、界面磁気弾性エネルギーの寄与については、磁歪定数の大きなPd/Co, Pd/Ni系に

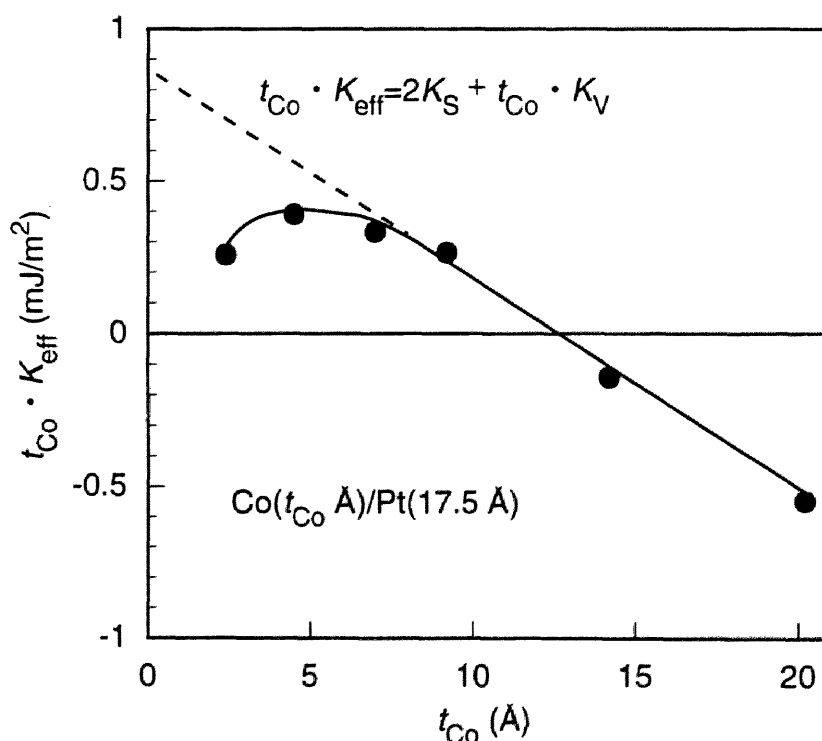


図1-17 Pt/Co多層膜の $K_{eff}t_{Co}$ のCo層厚依存性[50]

第1章

ついて良く調べられており、界面における格子歪みと界面磁気異方性の間に強い相関があることが知られている [54, 55].

1.5.2 多層膜の磁気光学効果

多層構造を形成したときにその磁気光学効果に期待される効果は、多重反射や干渉といった巨視的な光学現象によるものと人工格子に特有な微視的な光学現象によるものに大別される。ここでは、巨視的現象によるものとしてプラズマエンハンス、微視的現象によるものとして近接効果について述べる。

(1) 多層膜におけるプラズマエンハンス

金属において、誘電率テンソルの対角項 $\hat{\epsilon}_{xx}$ は古典的には伝導電子の集団運動を記述する Drude の自由電子モデルで表現される。磁場中の自由電子に対する $\hat{\epsilon}_{xx}$ はプラズマ周波数 ω_p 、衝突頻度 ω_τ 、サイクロトロン周波数 ω_c を用いて

$$\hat{\epsilon}_{xx} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega} \cdot \frac{\omega + i\omega_\tau}{(\omega + i\omega_\tau)^2 - \omega_c^2} \quad (1.22)$$

と表される。一般に金属中では $\omega_p \gg \omega_\tau, \omega_c$ が成り立つので、 $\omega = \omega_p$ プラズマ周波数付近においては $\epsilon_{xx} \rightarrow 0$ となる。これは (1.11) 式の分母を 0 に近づけ、Kerr 効果の増強につながる。Feil と Haas は、PtMnSb の θ_k が 2 eV 付近で増大するのは、プラズマ共鳴により $\hat{\epsilon}_{xx}$ が小さくなるためであると指摘している [56]。しかしながら、多くの金属は 2~4 eV におけるバンド間遷移により ϵ''_{xx} がある程度大きな値を示すため、この効果は緩和される。しかし、磁性体と貴金属の多層膜を作ると、人工的に似た状況を作ることができる。このような現象は Katayama らによって最初に Fe/Cu 多層膜において発見さ

れ[57], 巨視的な光学理論(仮想屈折率法)で説明された[58]. 図1-18(a)はFe/Cu多層膜の磁気光学スペクトルの実験値を示しているが, Cuの吸収端600 nm (2 eV)付近でKerr回転角の増強が起きていることがわかる. また, 表面にCuが来る場合とFeが来る場合とでKerr回転角の大きさが異なっている. このような巨視的な効果は仮想屈折率法[59]によって計算することができる. 図1-18(b)は, Fe/Cu多層膜のKerrスペクトルの計算値を示しているが, 実験結果を良く再現できている. ただ, 変調周期の小さいところでは実験結果からのずれがあることが報告されている[58]. これはFe層

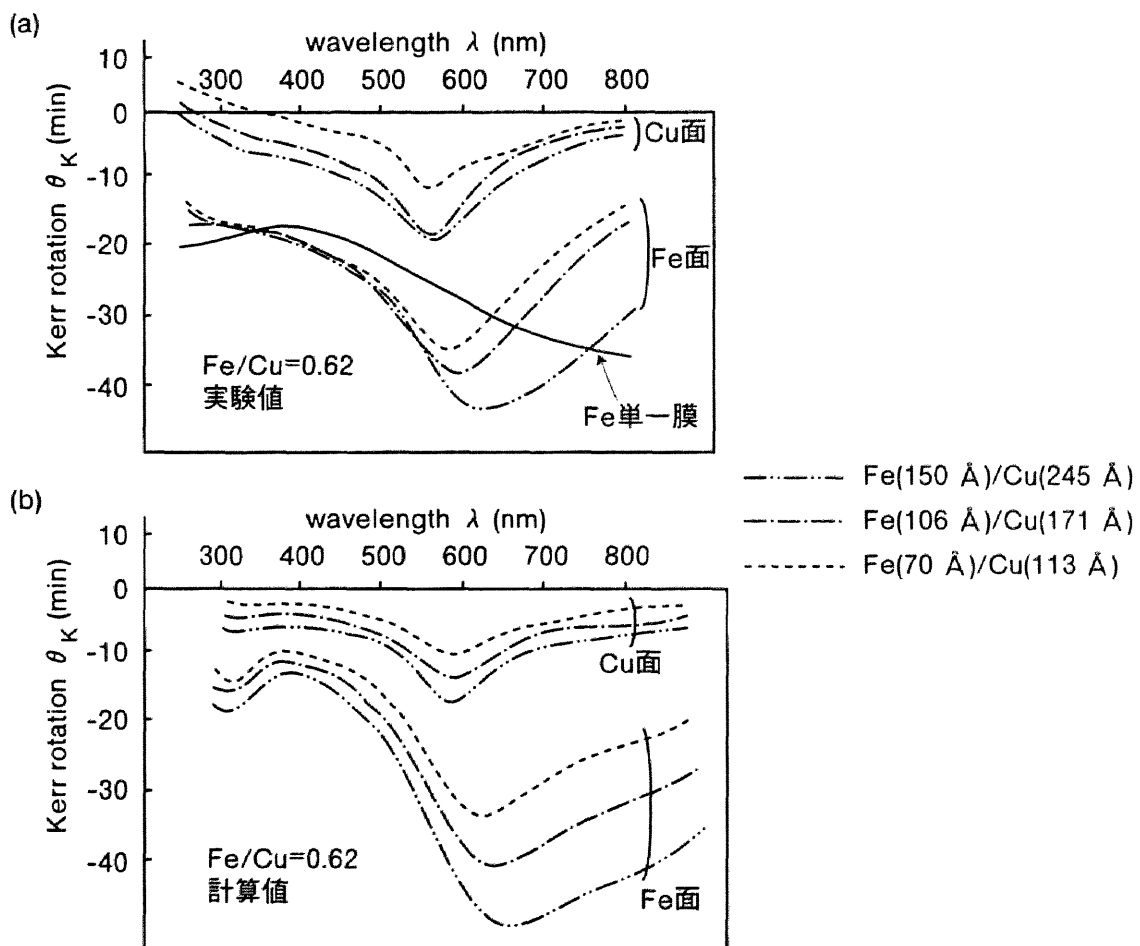


図1-18 Fe/Cu多層膜の磁気光学スペクトル[58]

第1章

とCu層の間に2原子層程度の混じりが起きているためと推定されている。

次に仮想屈折率法について概説する[59]。図1-19のようなN層からなる多層膜に対して、光が第N層の側から垂直入射した場合について考える。各層の層厚及び左右円偏光に対する屈折率をそれぞれ d_j, \hat{n}_j^\pm とし、j層とj+1層の界面における複素振幅反射率を \hat{r}_{j+1}^\pm とする。 \hat{r}_{j+1}^\pm と \hat{n}_j^\pm の間には、

$$\hat{r}_{j+1}^\pm = \frac{\hat{n}_{j+1}^\pm - \hat{n}_j^\pm}{\hat{n}_{j+1}^\pm + \hat{n}_j^\pm} \quad (1.23)$$

の関係がある。第j+1層目から第1層側を見たときの、光の多重干渉を考慮した複素振幅反射率を \mathfrak{R}_j^\pm とすると、 \mathfrak{R}_j^\pm は \mathfrak{R}_{j-1}^\pm を用いて次のように表わされる。

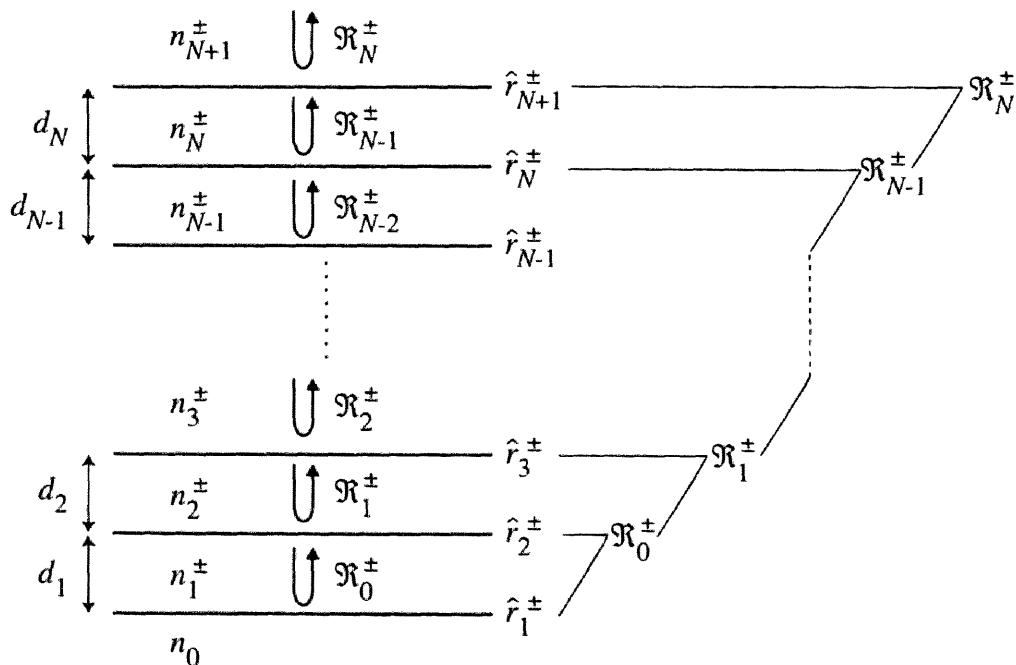


図1-19 N層多層膜の反射率と透過率

$$\mathcal{R}_j^\pm = \frac{\hat{r}_{j+1}^\pm + \mathcal{R}_{j-1}^\pm \exp(-2iK_j^\pm)}{1 + \hat{r}_{j+1}^\pm \mathcal{R}_{j-1}^\pm \exp(-2iK_j^\pm)} \quad (1.24)$$

ここで、 $2K_j^\pm$ は j 層内を光が一往復したときの位相差であり、

$$2K_j^\pm = \frac{4\pi}{\lambda} n_j^\pm d_j \quad (1.25)$$

である。(1.24)式で与えられる漸化式を $j=1$ から N まで順次計算することにより、 N 層多層膜の反射率を求めることができる。磁気光学効果は(1.24)式を(1.10)式へ代入することにより評価できる。

この多重干渉による磁気光学効果の増強は、反射率を犠牲にし、光を膜に閉じこめるという光に対する一種のインピーダンス整合であり、特定の磁気光学遷移を反映したものではない。しかしながら、一般に多層膜、人工格子膜に特有の微視的な物理現象は小さな効果であり、巨視的な光学現象にマスクされて観測することが難しい。このため、微視的效果を抽出するためには、上述のような巨視的光学現象の寄与を取り除いて解析することが必要である。

(2) 界面における近接効果

Pt/Co や Pd/Co 多層膜の磁気光学スペクトルは Zeper らや Nakamura らにより調べられ、3~4 eV 付近で大きな Kerr 回転角を示すことが報告されている [60, 61]。図 1-20 は様々な層厚比の Pt/Co 多層膜の Kerr スペクトルを示しているが、4 eV 付近においてバルク Co を上回る Kerr 回転角を示し、PtCo 合金のスペクトルに大きさや形が近いものとなっている (図 1-9)。このような大きな Kerr 効果はバルク Pt とバルク Co の光

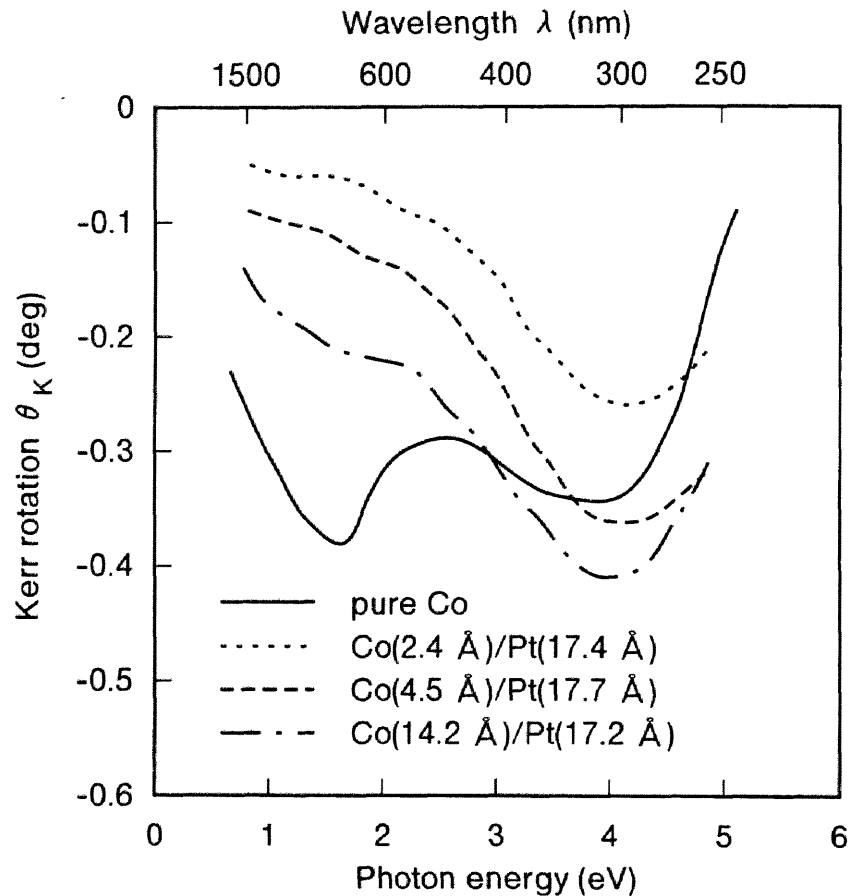


図1-20 Pt/Co多層膜のKerrスペクトル [60]

学定数を仮定して仮想屈折率で計算した結果には現われず, Zeperらは界面での合金化を示唆している [60]. § 1.4.2で述べたように, 合金膜のスペクトルはPt原子がCoに近接配位することによってPtに磁気分極が誘導され, 磁気光学効果に寄与するのではないかと考えられている. 多層膜界面においてもPtとCoが近接し電子状態が変化していると考えられ, この効果は界面にPt-Co合金があるとして近似的に表すことができる. SatoらはPtCo合金膜の磁気光学定数をあらかじめ実験的に求めた後, 多層膜界面にこの合金層が存在すると仮定し, 合金層の厚みをパラメータとして仮想屈折率法によりフィッティングを行った[62]. この結果, 界面で3~4原子層程度のPt-Co合金層が

存在しているのではないかとしている。しかしながら、理論的予測では、最近接原子としてCoをもたない第2隣接Pt層も分極し、 $0.1\mu_B$ 程度の磁気モーメントを持つことから[63]、実際の合金層は2~3原子層程度以内と考えられている。

以上、多層膜に期待される磁気光学効果とこれを解釈するための現象論的な説明について述べたが、最近では理論計算から大きな磁気光学効果を示す可能性のある磁性多層膜を設計し、実験的にこれを検証する試みも行われるようになってきている[29]。Victraらは種々の多層膜について磁気異方性と磁気光学スペクトルをバンド計算により求め、Tb/Bi/FeCo、Tb/Pb/FeCo多層膜が光磁気記録媒体に適した材料であることを予測した。この予測をもとに、彼らはこれらの多層膜をスパッタ法により作製し、これらが理論計算の結果と良く一致した磁気光学効果を示すことを報告している。特に、Tb/Bi/FeCo多層膜は大きな垂直磁気異方性を示すとともに、波長400~800 nmにおいて実用材料であるTbFeCoアモルファス合金膜の1.7倍の性能指数を示すことが報告されている。

1.5.3 人工格子構造をもつ磁気光学材料

磁性多層膜、人工格子膜には垂直磁気異方性や巨大磁気抵抗効果など多くの興味深い現象が見い出されているが、異種原子が近接した結果生ずる電子状態の変化を通じた磁気光学効果の研究も大きなテーマの1つとなっている。既に述べたように、Pt/Coは、多層構造を持つ磁気光学材料の代表的なものであるが、ここでは人工格子構造を持つ磁気光学材料についての研究結果を述べる。

Takanashiらは非常に大きな磁気光学効果を示すPtMnSbと同じ結晶構造と近い格子定数を持つ異種の $C1_0$ 型ホイスラー合金を選び、その人工格子の作製を試みている[64, 65]。彼らはスパッタ法を用いて加熱基板の上にPtMnSb/AuMnSb, PtMnSb/CuMnSb等を

第1章

作製し、その磁気及び磁気光学特性を検討した。これらの人工格子の磁気光学効果は、バルクPtMnSbから期待されるものよりかなり小さなKerr回転角を示すに留まった。しかしながら、PtMnSb/CuMnSb人工格子の磁化が、CuMnSbが反強磁性体であるにも拘わらず、バルクPtMnSbのそれより異常に増大することなど興味深い結果を報告している。

電子のde Broglie波長と試料の厚みが同程度以下になると伝導電子のエネルギーは量子化されて、離散的なエネルギーをとるようになる。半導体の分野では、この現象は量子井戸、量子細線、量子ドットなどに閉じこめられた電子の振る舞いとして良く知られ、盛んに研究されている。しかしながら、磁性金属における伝導電子の量子サイズ効果についてはほとんど議論されることがなかった。

図1-21はSuzukiらにより報告されたMgO(100)基板上にエピタキシャル成長したAu(2 nm)/Fe(d nm)/Au(200 nm)サンドイッチ膜の磁気光学スペクトルのFe層厚(d)依存性を示している[66]。図中の2.5 eV付近の構造はAuのプラズマエンスによるものであるが、矢印で示した部分の構造はバルクのFeには見られない構造であり、 d の増加とともに高エネルギー側に移動している。また、4 eVにおけるFe膜厚当たりのKerr楕円率がFe層厚に対して振動する現象も観察された[67]。これらの現象はHimpselによる逆光電子分光によるAu下地層上のFe超薄膜の量子サイズ効果の発現[68]とも対応することから、量子井戸効果であると解釈された。よく似た現象はAu/Co/Auサンドイッチ膜においても報告されている[36]。これらの結果は、人工的な構造を作製することによって、磁性金属の電子状態を制御できる可能性を示しており、新しい材料開発につながることを期待されている。

近年の成膜技術は、モノレイヤー単位での積層構造を有する人工格子の作製を可能としている[37]。従来から知られている規則合金の中には自然の単原子層積層構造を有するものがあるが、Takanashiらは、MBE法で精密な膜厚制御を行うことにより、平

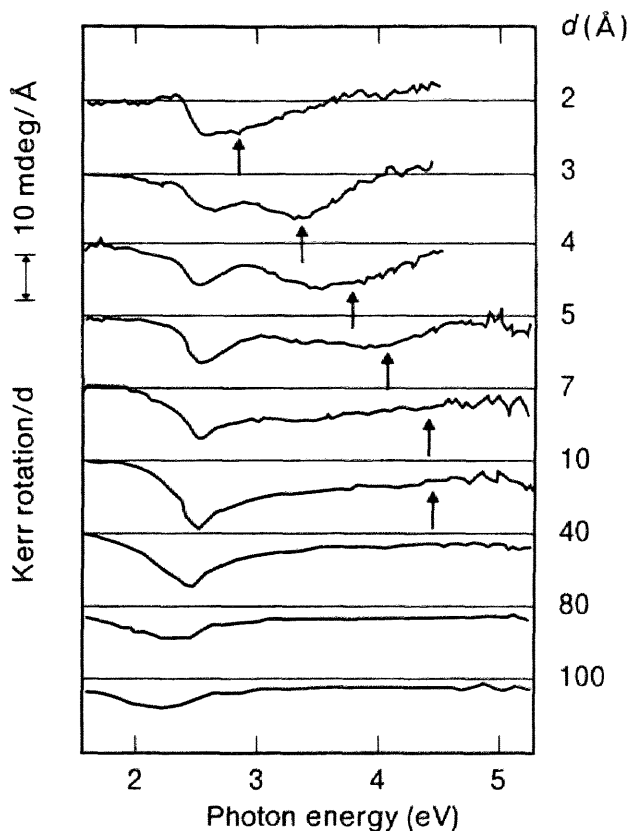


図1-21 Au/Fe/Au サンドイッチ膜における磁気光学スペクトルのFe層厚依存性 [66]

平衡状態図では存在しない Fe(1 ML)/Au(1 ML) 人工規則合金の合成を試みた。作製された Fe/Au 人工規則合金は $L1_0$ 型構造を有し、その結晶構造に起因する垂直磁気異方性を示すことが報告されている。Fe/Au 人工規則合金の磁気光学スペクトルを図1-22に示す [69]。2.5 eV 付近に見られる θ_k のピークは、Au のプラズマ吸収端に基づく増大効果によるものであるが、4 eV 付近に現れているピークはバルクの Fe および Au の光学定数、磁気光学定数からは説明できないものである。特に、Fe(1 ML)/Au(1 ML) の Kerr スペクトルはバルクから予想される形状と全く異なっており、全体として新しい電子状態を持つ規則合金になっていることを示している。

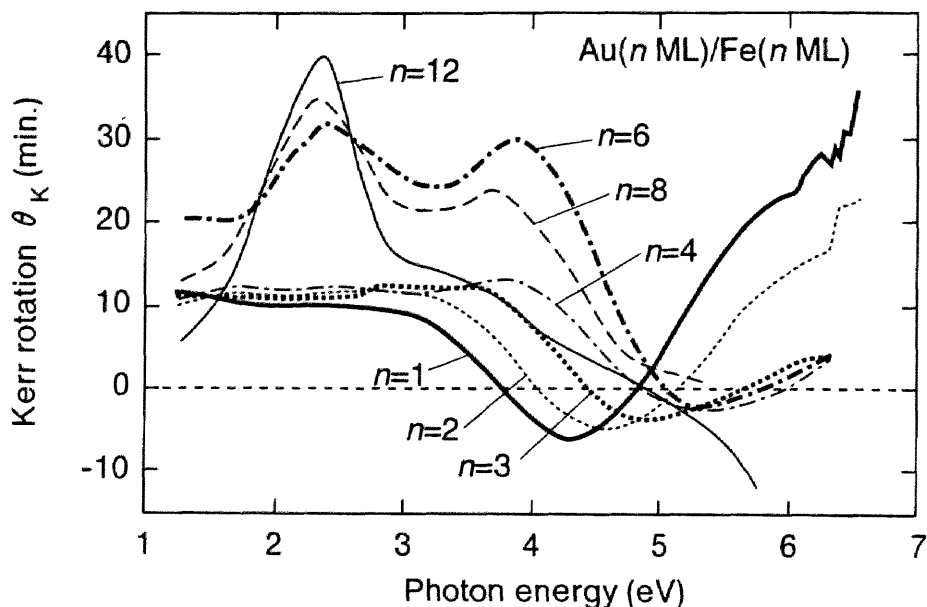


図1-22 [Fe(n ML)/Au(n ML)] (n=1, 2, 4, 6, 8, 12)の θ_K スペクトル [69]

以上、金属人工格子を利用した新しい磁気光学材料の可能性の一面を例示した。本研究の後半も、新しいMn系人工格子材料の開発という観点から行った研究である。

§ 1.6 本研究の目的と本論文の構成

1.6.1 本研究の目的

光磁気記録は、TbFeCoアモルファス合金膜を利用することによって、すでに実用化され、データ記録用や音楽用として広く普及が進んでいる。しかし、デジタル化した映像情報などの大容量ストレージに対する要求が近年ますます高まっており、光磁気記録も一層の高密度化に対応する必要に迫られている。高密度化のための方法としては、磁気超解像やレーザー光の短波長化などが検討されているが、多くの場合より小さい記録磁区を読み出すことになるため、信号レベルの低下を招く。したがって、信号

の読み出しに利用する磁気光学Kerr回転角の大きな材料を開発することは、今後の光磁気記録の発展のために非常に重要である。

大きな磁気光学効果を示す材料の探索は、光磁気記録の研究の初期より続けられてきたが、室温でKerr回転角が1 degを超えるような材料はMnBiとPtMnSb以外に見出されていない。また、短波長で大きな磁気光学効果を示す材料としてはPt-Co合金やPt/Co多層膜などの貴金属-遷移金属系の材料が知られており、青色レーザーを用いたときの記録媒体として期待されている。

磁気光学材料を開発するための一般的かつ有効的な指針は、今のところ知られていないが、本研究では最近のバンド計算の結果なども参考に次のように方針を立てた。磁気光学Kerr効果は巨視的には導電率（誘電率）テンソルの対角および非対角成分から生じるが、金属磁性体における導電率の非対角項を生じさせる微視的起源の重要な要素として、

- (1) スピン偏極率
- (2) スピン軌道相互作用

が挙げられる。この観点から大きなKerr効果を示す材料を見てみると、上に挙げた材料にはPtやBiといったスピン軌道相互作用が大きい原子が含まれていることが分かる。また、Pt原子はCoなどの強磁性金属と接することによりスピン分極することも知られている。そこで、大きな磁気光学効果を示す新材料を探す試みとして、CoやFeと同じ3d遷移金属であるMnと大きなスピン軌道相互作用を有するPtの系に注目し、その合金薄膜の磁気光学スペクトルを調べることにした。Mn-貴金属合金材料はその磁性に関しては過去に盛んに研究されているが、その磁気光学効果に関する報告は非常に少ない。強磁性を示すMn-貴金属系規則合金であるMnPt₃のKerr回転角については

第1章

Buschowらがバルク材料で測定し、波長633nmおよび830nmにおいてともに0degと報告している[19]。しかし、その磁気光学スペクトルについては調べられていない。本研究では、この MnPt_3 規則合金と、そのMnあるいはPtの一部をそれぞれ他の3d遷移金属および貴金属で置換した擬二元合金の磁気光学スペクトルを系統的に調べ、その磁気光学遷移の起源を探ることを1番目の目的とした。

新しい磁性材料の開発という観点において非常に興味深いのは、今日世界的規模で研究が行われている多層膜、人工格子膜の分野である。これまでに、Pd/Co, Pt/Co多層膜を中心とした貴金属/遷移金属多層膜は大きな垂直磁気異方性と優れた磁気光学特性を示すことから、次世代光磁気記録媒体として数多くの研究がなされている。このような人工格子においては、異種原子が近接したことにより生じる電子状態の変化が磁気異方性や磁気光学スペクトルに影響を及ぼしており、物理的にも大変興味深い。これまでの多層膜、人工格子膜に対する研究の多くは、真空蒸着やスパッタ法により2種類の金属を積層した多層膜構造のものであり、今後はMBE等によって、より精密に人工格子の成長を制御し、その構造と諸物性の関係を明らかにしてゆく必要がある。また、2種類の純金属を積層したものばかりでなく、上述した規則合金を含む人工格子など、3種類以上の金属元素を含む人工格子の研究も新材料開発のための1つの方向と考えられる。

第3章で明らかにするが、 MnPt_3 規則合金は室温で1 degを超える非常に大きな磁気光学効果を示す材料である。しかしながら、 MnPt_3 規則合金は立方晶系の Cu_3Au 構造であるため、六方晶系の MnBi のように膜の結晶方位を制御することによって垂直磁気異方性を誘導することは困難であり、 MnPt_3 単層膜では光磁気記録媒体として応用することはできない。そこで、 MnPt_3 規則合金とCoを多層化することにより界面垂直磁気異方性を誘起し[11, 49]、垂直磁化膜とすることができないかを検討することとした。また、よりシャープな界面を有する MnPt_3/Co 人工格子膜を作製するために、秩序化温度

の高い MnPt_3 規則相の成膜温度をできるだけ低温化することも目的の1つとした。

上述の人工格子は、結晶構造の異なる Cu_3Au 型の MnPt_3 と fcc の Co を積層したもので、格子ミスマッチも9%と大きい。そこで次に、膜全体が同じ Cu_3Au 型の構造をもち、Au サイトの原子のみが膜厚方向に周期的に変化する $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ 人工格子の作製を試みることにした。この組み合わせを選んだのは、高エネルギー側で大きな Kerr 効果を示す Co-Pt 系材料と [19]、低エネルギー側で大きな Kerr 回転角を示す MnPt_3 を積層することにより、両者の特徴を活かすことができるのではないかと考えたためである。また、 MnPt_3 合金は規則化してはじめてフェロ磁性となるが、人工格子とすることでその磁性がどのような影響を受けるかについても非常に興味をもたれる。

人工格子の積層周期を非常に短くし、単原子層の積層構造をもつ人工格子は、もはや一種の人工的規則合金と見なすことができる。このような材料の物理的特性は、それを構成する元素のバルク材料のときの性質からは予想できないものへと変化すると考えられる。最近、Takanashi らによる $\text{Fe}(1 \text{ ML})/\text{Au}(1 \text{ ML})$ 人工的規則合金の生成など、このような人工格子に関する報告も行われるようになってきたが [37]、研究対象となる人工格子は主に磁性元素として Fe, Co を含んだものであり、Mn を含んだ人工格子についての報告は非常に少ない。これは、Mn が反強磁性的な磁気秩序をとりやすく、Mn と非磁性金属を多層化しても強磁性を示すことがほとんどないためである。しかし、最近のバンド計算によれば、Au などの貴金属で挟まれた Mn モノレイヤーが強磁性的な振る舞いをする事が報告されており [45]、MBE 等によって精密に成長を制御すれば Mn を含む新しい人工格子材料を開発できる可能性もある。そこで、平衡状態図に存在しないような Mn を含む人工的規則合金を作製することを目的に、Mn, Co, Pt を1原子層ずつ積層した Mn/Pt/Co/Pt 人工超格子を成膜し、その構造と磁気および磁気光学特性に関する検討も行うこととした。

第1章

1.6.2 本研究の概要

本論文の第1章では本研究の背景、およびその予備知識となる事柄、また本研究の目的、概要について述べた。第2章では成膜方法として用いたスパッタおよびMBE装置について概説し、その作製条件等を示す。また、膜構造や磁気および磁気光学特性を評価するために用いた測定装置と測定原理などを明記する。研究結果については第3章以下にまとめた。

第3章においては、Mn-Pt系合金材料として強磁性を示す MnPt_3 規則合金膜についての検討を行った。一般に規則合金の作製には秩序化温度以下での熱処理が必要であり、この熱処理条件の確立を行うために、まず膜構造の詳細な検討を行った。このように作製された MnPt_3 規則合金膜の磁気光学スペクトルを調べ、この材料が非常に大きなKerr効果を示す材料であることを明らかにした。さらに、 MnPt_3 規則合金膜の磁気光学効果を詳しく調べるために、誘電率および導電率スペクトルを導出し、検討を行った。

第4章では MnPt_3 規則合金の電子状態を人為的に変化させた場合の磁気光学スペクトルの変化を検討するために、Mn系擬二元合金膜を作製した。ここでは、平均3d電子数を増加する目的でMnの一部をFe、Coで置換した $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ および $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ 規則合金を作製し、その磁気光学スペクトルの変化を調べた。また、Ptと同族でよりスピン軌道相互作用が小さいPdで貴金属原子を置換した $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 規則合金についても磁気光学スペクトルの置換率依存性を検討した。これらの系統的な結果をもとに、電子状態の変化に対する磁気光学スペクトルの変化の傾向を考察した。

第5章では MnPt_3 規則合金に垂直磁気異方性を誘導する試みから、 MnPt_3/Co 人工格子を作製しその磁気及び磁気光学特性を検討した。 MnPt_3 規則相の生成には800℃という高温での熱処理を必要とするが、この温度でCoとの人工周期構造を作製するのは困難であると考えられる。このため、MBE法により比較的低温で MnPt_3 規則合金膜の作製を試みた。これは、MBE法には、蒸着速度を非常に遅くすることにより比較的

温で結晶性の良い薄膜が作製できるという利点があるためである。この結果をもとに MnPt_3/Co 人工格子膜を作製し、その構造と垂直磁気異方性について検討を行った。

第6章では、新材料の開発という観点から $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ 人工格子膜の作製を試みた。この人工格子は、同じ結晶構造を有する2種類の規則合金を多層化したものであり、このような人工構造を有する材料を作製するために、作製条件を変化させた場合の膜構造について検討を行った。また、 $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ 人工格子膜の磁気および磁気光学特性について系統的に調べた。さらに、人工周期が非常に薄くなった場合に対応する Mn/Pt/Co/Pt 人工的規則合金膜についても同様の検討を行った。

第7章では研究結果の総括を行った。

参考文献

- [1] 例えば、佐藤勝昭：光と磁気（現代人の物理1），p. 1（朝倉書店，東京，1988）。
- [2] P. N. Argyres: Phys. Rev., **97** (1955) 334.
- [3] G. S. Krinchik and V. A. Artemjev: J. Appl. Phys., **39** (1968) 1276.
- [4] J. L. Erskine and E. A. Stern: Phys. Rev. **B 8** (1973) 1239.
- [5] G. Q. Di, S. Iwata, S. Tsunashima, and S. Uchiyama: J. Magn. Magn. Mat., **104** (1992) 1023.
- [6] P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur, and M. Erman: Appl. Phys. Lett. **42** (1983) 202.
- [7] H. J. Williams, R. C. Sherwood, F. G. Foster, and E. M. Kelley: J. Appl. Phys. **28** (1957) 1181.
- [8] B. W. Roberts: Phys. Rev. **104** (1956) 607.
- [9] Y. J. Wang, J. X. Shen, and O. Tang, J. de Phys. **c8** (1988) 1725.

第1章

- [10] 兪祥游：名古屋大学博士学位論文
- [11] P. F. Carcia: *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 5066.
- [12] 兪祥游, 綱島滋, 内山晉：日本応用磁気学会誌, **16** (1992) 547.
- [13] 佐藤勝昭：光と磁気（現代人の物理1），p. 22（朝倉書店，東京，1988）。
- [14] J. L. Erskine and E. A. Stern: *Phys. Rev.*, **B 8** (1973) 1239.
- [15] H. S. Bennett and E. A. Stern: *Phys. Rev.* **137** (1965) 448.
- [16] Y. J. Choe: Dr. thesis of Nagoya University.
- K. H. J. Buschow: *Ferromagnetic Materials*, edited by E. P. Wohlfahrt and K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam, 1988), Vol. 4, pp 493-595.
- [17] P. M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht, and J. Kübler: *Phys. Rev.*, **B 45** (1992) 10924.
- [18] P. M. Oppeneer, T. Kraft, H. Eschrig: *J. Magn. Magn. Mat.* **148** (1995) 298.
- [19] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur: *J. Magn. Magn. Mat.*, **38** (1983) 1.
- [20] A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, R. Savoy, and J. C. Scott: *Phys. Rev.*, **B 50** (1994) 3419.
- [21] I. Osterloh, P. M. Oppeneer, J. Sticht, and J. Kübler, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6** (1994) 285.
- [22] 中村陽二, 目片守：磁性体ハンドブック，近角聡信，大田恵造，安達健五，津屋昇，石川義和（編），p. 336（朝倉書店，東京，1975）。
- [23] K. Sato, Y. Tosaka, and H. Ikekame: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **19 S1** (1995) 255.
- [24] 飯田修一，大野和郎，神前熙，熊谷寛夫，沢田正三（編）：新版 物理定数表（朝倉書店，東京，1978） p. 88.
- [25] R. Coehoorn and R. A. de Groot: *J. Phys. F: Met. Phys.*, **15** (1985) 2135.
- [26] P. N. Oppeneer, V. N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A. N. Yaresko, and A. Ya. Perlov: *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 1.

- [27] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 2151.
- [28] P. N. Oppeneer, V. N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A. N. Yaresko, and A. Ya. Perlov: *Solid State Comm.*, **94** (1995) 255.
- [29] R. H. Victra, C. F. Brucker, T. K. Hatwar, J. E. Hurst, B. Uryson, and D. Karns: *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 3833.
- [30] 中川康昭：磁性体ハンドブック，近角聡信，大田恵造，安達健五，津屋昇，石川義和（編），p. 371（朝倉書店，東京，1975）。
- [31] T. Yamada, N. Kunitomi, Y. Nakai, D. E. Cox, and G. Shirane: *J. Phys. Soc. Jpn.* **28** (1970) 615.
- [32] 例えば，太田恵造：磁気工学の基礎I，p. 132（共立出版，東京，1973）。
- [33] 松井正顕：金属人工格子，藤森啓安，新庄輝也，山本良一，前川禎通，松井正顕（編），p. 165（アグネ，東京，1995）。
- [34] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Greuzet, A. Friederich, and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 2472.
- [35] S. S. Parkin, R. Bhadra, and K. P. Roche: *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 2152.
- [36] T. Katayama, Y. Suzuki, W. Geerts: *J. Magn. Magn. Mat.*, **158-162** (1996) 5364.
- [37] K. Takanashi, S. Mitani, M. Sano, H. Fujimori, H. Nakajima, and A. Osawa: *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 1016.
- [38] 例えば，金属人工格子，藤森啓安，新庄輝也，山本良一，前川禎通，松井正顕（編），p. 171（アグネ，東京，1995）。
- [39] L. N. Liebermann, J. Clinton, D. M. Edwards, and J. Mathon: *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970) 232.

第 1 章

- [40] T. Shinjo, N. Hosoito, K. Kwaguchi, N. Nakayama, T. Takada, and Y. Endoh: *J. Magn. Magn. Mat.*, **54-57** (1986) 737.
- [41] A. J. Freeman and R. Wu: *J. Magn. Magn. Mat.*, **100** (1991) 497.
- [42] S. Brügel, M. Weinert, and P. H. Dederichs: *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 1077.
- [43] J. A. C. Bland, C. Daboo, B. Heinrich, Z. Celinski, and R. D. Bateson: *Phys. Rev.* **B 51** (1995) 258.
- [44] S. Mitani, A. Kida and M. Matui: *J. Magn. Magn. Mat.*, **126** (1993) 1997.
- [45] M. E. McHenry, J. M. MacLaren, and D. P. Clougherty: *J. Appl. Phys.*, **70** (1991) 5932.
- [46] B. T. Jonker, J. J. Krebs, and G. A. Prinz: *Phys. Rev.*, **B 39** (1988) 1399.
- [47] W. L. O'Brien and B. P. Tonner: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 5468.
- [48] T. Shinjo, K. Kawaguchi, R. Yamamoto, N. Hosoito, and T. Takada: *Solid State Comm.*, **52** (1984) 257.
- [49] P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt, and A. Suna: *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 178.
- [50] W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus, and P. F. Carcia: *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 3764.
- [51] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans: *Phys. Rev.* **B 42** (1990) 7270.
- [52] K. Kyuno, R. Yamamoto, and S. Asano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 2099.
- [53] P. J. Kelly and G. H. O. Daalderop: *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** (1993) 728.
- [54] H. Takahashi, S. Fukatsu, S. Tsunashima, S. Uchiyama: *J. Magn. Magn. Mat.* **104-107** (1992) 1831.
- [55] B. N. Engel, C. D. England, R. A. van Leeuwen, M. H. Wiedmann, and C. M. Falco: *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 5873.
- [56] F. Feil and C. Haas: *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 65.
- [57] T. Katayama, H. Awano, and N. Koshizuka: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55** (1986) 2539.

- [58] K. Sato, H. Kida, and T. Katayama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L237.
- [59] K. Ohta, A. Takahashi, T. Deguchi, T. Hyuga, S. Kobayashi, and H. Yamaoka: *Proc. Optical Data Storage, USA, SPIE*, **382** (1983) 252.
- [60] W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus, P. F. Carcia, and C. R. Fincher: *J. Appl. Phys.*, **65** (1989) 4971.
- [61] K. Nakamura, S. Tsunashima, S. Iwata, and S. Uchiyama: *IEEE Trans. Magn.*, **25** (1989) 3758.
- [62] K. Sato, H. Hongu, H. Ikekame, J. Watanabe, K. Tsuzukiyama, Y. Togami, M. Fujisawa, and T. Fukazawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 3603.
- [63] H. Ebert, S. Ruegg, G. Schütz, R. Wienke, and W. B. Zeper: *J. Magn. Magn. Mat.*, **93** (1991) 601.
- [64] K. Takanashi, H. Fujimori, M. Watanabe, M. Shoji, and A. Nagai: *Proc. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.* **10** (1989) 397.
- [65] K. Takanashi, M. Watanabe, and H. Fujimori: *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 393.
- [66] Y. Suzuki, T. Katayama, S. Yoshida, and K. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 3355.
- [67] W. Geerts, Y. Suzuki, T. Katayama, K. Tanaka, K. Ando, and S. Yoshida: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 12581.
- [68] F. J. Himpsel: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 5966.
- [69] K. Takanashi, S. Mitani, H. Fujimori, K. Sato, and Y. Suzuki: *J. Magn. Magn. Mat.* (1998) to be published.

第2章 実験方法

この章では、本研究で用いた試料の作製方法、並びに作製した試料の構造、磁気特性及び磁気光学効果の評価方法について述べる。

§ 2.1 成膜方法

2.1.1 マグネトロンスパッタ法による成膜

本研究で用いた分子線エピタキシー (MBE) 法、およびスパッタリング法は薄膜作製において現在さまざまな分野で利用されている技術であり、磁性薄膜や金属人工格子膜の成膜にも多用されている。両者を比較すると、MBE法においてはスパッタ法に比べて基板に到達する原子のエネルギーが小さいため、人工格子作製において積層原子間の拡散や界面の乱れが少ない単結晶状の試料が作製可能であり、成長を1原子層単位で制御可能である。また、MBE法では 10^{-8} Pa前後の超高真空を使用することにより基板の清浄表面を長時間保持し、さらに薄膜中への不純物の取り込みを極力抑えることができる。人工格子など新しい材料を設計、作製するという観点からすると、MBE法は理想的な成膜法であると言える。これに対し、スパッタリング法は原料の利用効率が低いこと、堆積速度が安定で多層膜作製において周期や組成の制御が比較的容易であることなど、工業的に実用性が高い薄膜作製法である。

第3および第4章で述べる MnPt_3 規則合金膜および $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Pt}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) 擬二元合金膜は、まずマグネトロンスパッタ法により $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x/\text{Pt}$ 多層膜を作製し、それを真空中で熱処理することにより作製した。使用した3元RF2極マグネトロンスパッタリング装置（島津HSR-522）の構成を図2-1に示す。このスパッタ装置は2つの独立した電源RF1, RF2を持ち、多層膜作製のために2つのターゲットを同時に放電させることができる。 $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x/\text{Pt}$ 多層膜はMn-M複合ターゲットとPtターゲットを用いて作製した。ターゲットと基板との間は2枚のシャッターで仕切られており、成膜時に2つ

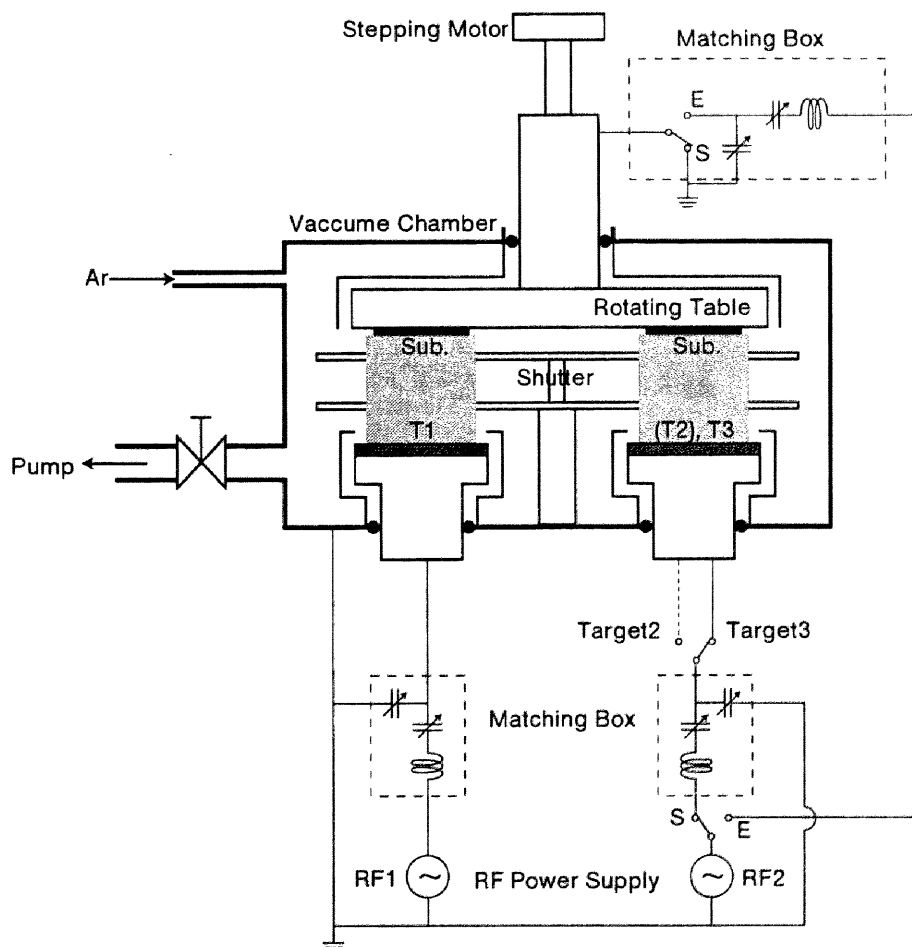


図2-1 RFマグネトロンスパッタ装置概略図

第2章

のターゲットからスパッタされた原子が混合しないように工夫されている。基板は、回転機構を備えた基板ホルダーに取り付け、回転に伴って基板が2つのターゲット上を通過することにより多層膜を作製した。多層膜成膜後に、試料を熱処理用の真空容器に移し、熱拡散による合金化を行った。スパッタ条件および熱処理条件は表2-1に示す通りである。

磁気光学効果は試料表面の酸化の影響を防ぐため、基板側から測定を行った。このため、測定波長領域において高い透過率を有する基板として、石英ガラス (76×26×0.3 mm) を用いた。なお、石英ガラスは耐熱性にも優れており、高温での熱処理を必要とする規則合金膜の作製に適している。

試料の膜厚はX線回折測定より求めた積層周期を積層回数で掛けたものとしている。

表2-1 スパッタ成膜条件

スパッタ条件	到達真空度		1.2×10^{-4} Pa以下	
	Arスパッタガス圧		4 Pa	
	投入電力	Mn _{1-x} M _x		30~70 W
		Pt		30 W
	堆積速度			~0.1 nm/sec
	全膜厚			150 nm
熱処理条件	到達真空度		3.0×10^{-5} Pa以下	
	熱処理温度		600~900 °C	
	熱処理時間		5~60 min	
	降温速度		10 °C/min	

また、膜の化学的組成はX線マイクロアナライザー（EPMA, 日本電子JCXA-733）を用いて測定している。

2.1.2 MBE法による成膜

第5および第6章で述べる MnPt_3 系人工格子膜の作製はMBE法により行った。MBE法は単原子層オーダーでの膜厚、組成の制御が可能であり、急峻なヘテロ接合を有する人工格子膜といった平衡状態図に存在しない新材料の作製に適した方法である。

使用したMBE装置は試料導入室および成長室の2室から構成されており、成長室の超高真空 (1.0×10^{-7} Pa以下) を維持したまま試料の交換が行えるようになっている。成長室内の構成は図2-2に示す通りである。成長にあたっては、4つのセルに入った蒸発源を独立した電子銃によって加熱、蒸発させることができ、その蒸発速度は、各々の水晶振動子膜厚モニターからの信号に基づき一定に制御することができる。また、基板付近にも膜厚モニターが取り付けられており、基板に付着した膜厚を測定している。分子線のオンオフは、分子線源及び基板付近のシャッターの開閉によって行った。基板にはヒーター線が取り付けられており、任意の成長温度で成膜することができる。蒸発速度、シャッターの開閉および基板温度は全てコンピューターにより制御されており、精密な人工格子設計を可能としている。さらに、成長室内に取り付けられたRHEED（反射高速電子線回折装置）により、成長前後、あるいは成長中の表面構造を観測できるようになっている。

基板にはエピタキシャル成長を行うため $\text{MgO}(100)$ 、及び (111) 単結晶基板を用いている。 MgO 基板と人工格子との格子定数のミスマッチが大きく、膜がエピタキシャル成長しない場合には、 Ag などの緩衝層を設けた。成膜条件は表2-2に示す通りである。

第2章

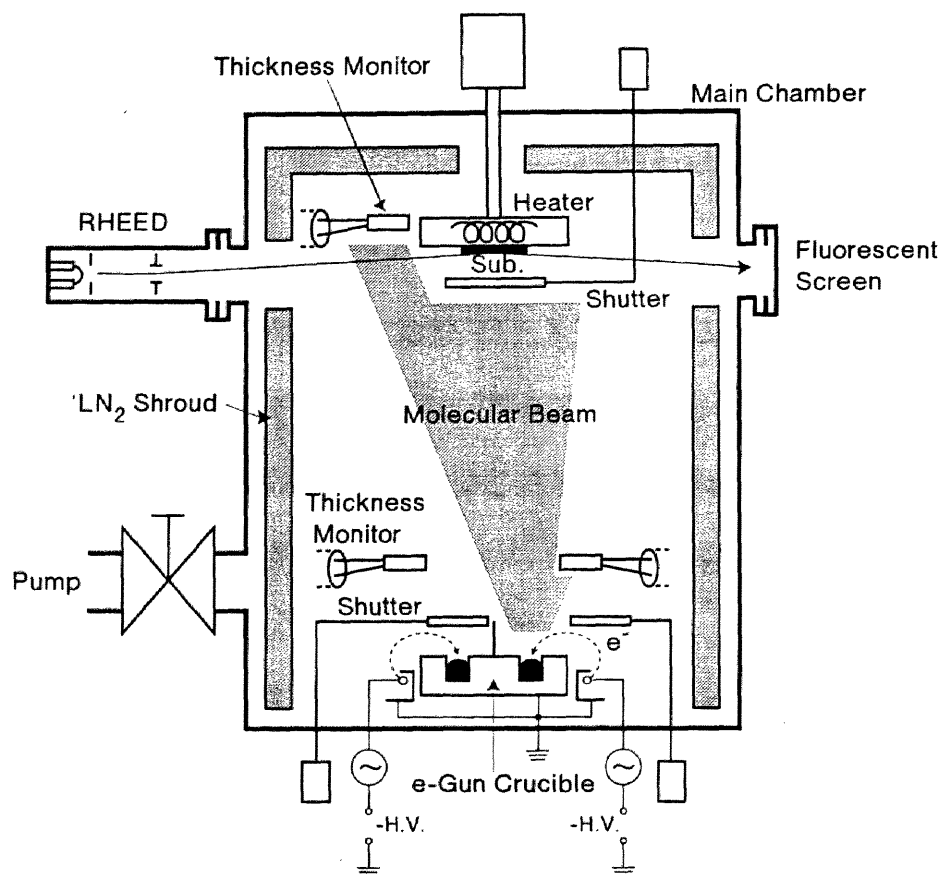


図 2-2 MBE 装置成長室概略図

表 2-2 MBE 成膜条件

到達真空度	1.0×10^{-7} Pa以下
成膜中の真空度	2.0×10^{-7} Pa以下
成膜速度	Ag: 0.6 nm/min Pt: 0.6~1.1 nm/min Mn: 0.3~0.6 nm/min Co: 0.3~0.6 nm/min
基板温度	室温~500 °C
MgO基板の前処理	O ₂ 1atm中で1000 °C, 1 hour 成長室に導入後, 真空中850 °Cでフラッシュ

§ 2.2 構造解析

2.2.1 X線回折法による構造評価

X線回折法を用いて試料の結晶構造，配向性および多層構造を調べた。測定に用いたX線回折装置は日本電子製JDX-8020で，線源はCuK α （波長 $\lambda_x=0.15418$ nm）である。測定は図2-3に示すように散乱ベクトル Q が(1)膜面に垂直な場合（ $\theta-2\theta$ スキャン）と(2)膜法線方向から傾いた場合（ ω スキャン）について行った。以下それぞれについて簡単に解説する。

(1) $\theta-2\theta$ スキャン

$\theta-2\theta$ スキャンは薄膜の構造解析で最もよく利用される方法で，膜面垂直方向の長距離秩序を反映した情報が得られる。一般に，この回折プロファイルは小角域（ $2\theta < \sim 15^\circ$ ）と，広角域（ $2\theta > \sim 15^\circ$ ）に分けられる。小角域には人工周期構造に起因した n 次の回折線が現れ，そのピーク位置 θ_n は近似的に，

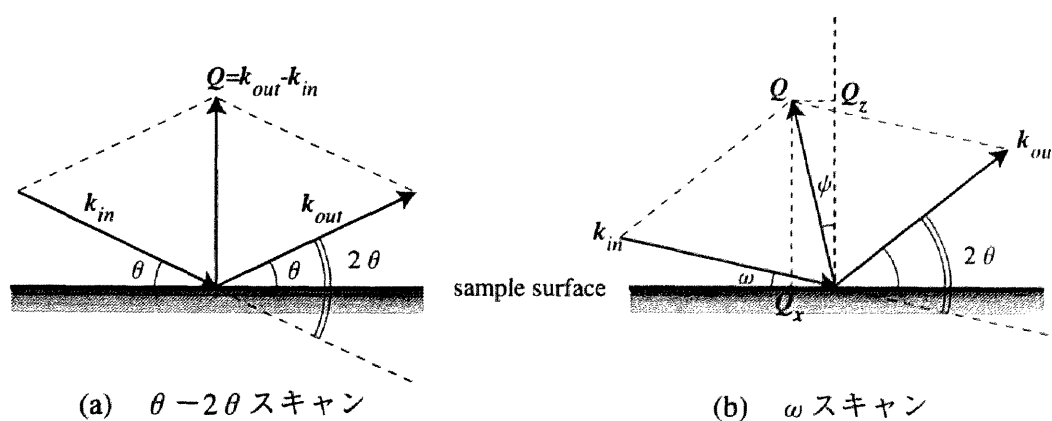


図2-3 反射型X線回折の幾何学図

第2章

$$\sin^2\theta_n = \left(\frac{n\lambda_x}{2\Lambda}\right)^2 + 2\delta \quad (2.1)$$

と表される。ここで Λ は人工周期、 $1-\delta$ は膜の屈折率の実数部である。 δ の値は 10^{-5} のオーダーであるため、 Λ が数nm以下の場合には屈折率の影響を考慮しなくても大幅な誤差は生じないが、 n と $(n+1)$ 次の回折線が観察される場合は、(2.1)式から屈折率を消去した関係式、

$$\Lambda = \frac{\lambda_x}{2} \sqrt{\frac{(n+1)^2 - n^2}{\sin^2\theta_{n+1} - \sin^2\theta_n}} \quad (2.2)$$

を用いて人工周期を見積もることができる。

広角域での回折パターンは結晶構造と人工積層構造の2つの周期構造の組み合わせを反映するものであり、結晶構造のコヒーレンス長 ξ に強く依存する。 $\xi < \Lambda$ の場合には、人工格子を構成する各々の材料の格子定数に相当する位置に回折線が現れるが、 $\xi > \Lambda$ の場合には広角域まで(2.1)式で求められる位置の一部に回折線が現れる。 $\xi > \Lambda$ の場合の回折線の位置のより一般的な表式としては、

$$2\frac{\sin\theta_n}{\lambda_x} = \frac{1}{d} \pm \frac{n}{\Lambda} \quad (2.3)$$

が用いられる。ここで、 n はメインピーク周辺のサテライトピークの次数、 \bar{d} は平均格子面間隔で、A原子およびB原子の1周期の原子面数（それぞれ N_A 、 N_B とする）を用いて $\bar{d} = \Lambda(N_A + N_B)$ と表される。(2.3)式から2つのサテライトピークの位置からも人工周期 Λ が求められることが分かる。

(2) ω スキャン

ω スキャンは膜の配向性などを評価するためによく用いられるが、この場合の回折線は散乱ベクトル Q が Laue 条件を満たす位置で生じるため、より広い範囲でスキャンを行えば逆格子点の2次元的なマッピングを行うことができる。MBE法によるエピタキシャル膜では、膜面内方向においても結晶軸がそろっているため、逆格子点のマッピングを行うことにより、膜面内方向を含めたより厳密な構造解析を行うことができる。ただし、入射X線は石英ガラスおよびMgO基板をほとんど透過しないため、 ω スキャンでは $\omega < 0^\circ$ および $\omega > 2\theta$ (図2-3) の測定ができず、測定領域が制限される。また、装置上の問題で散乱ベクトルの長さ $|Q|$ にも制限が加えられる。

2.2.2 RHEED による表面構造観察

MBE法により成膜した試料については、反射高速電子線回折 (RHEED) による成膜中の表面構造の観察を行った。X線回折パターンが膜全体の構造を反映するのに対し、RHEEDでは電子の加速電圧は高いものの視照角が小さいので、電子線の試料内部への実効的な進入深さは小さく、表面近傍の原子配列の情報を得ることができる。本研究で用いたRHEED装置は、最大加速電圧30 kVの電子銃、対物レンズ、偏向コイル、蛍光スクリーンからなる。実際の観察においては電子線の加速電圧を25 kV (電子線の波長は約0.008 nm) とした。また、試料を回転させ、電子線の入射方向を変化させて観測を行った。

RHEEDによって観察される回折パターンは、結晶の逆格子点とEwald球との交点をスクリーン面へ投影したものとなる。原子層レベルで完全に平坦な表面においては、入射電子線は結晶の深さ方向にほとんど進入しないため、逆格子は結晶表面に垂直な線 (ロッド) となる。このため、逆格子ロッドとEwald球との交点は点となり (図2-4(a)左図)、回折パターンは(a)右図のように半円状に強い回折斑点が並んだものとな

第2章

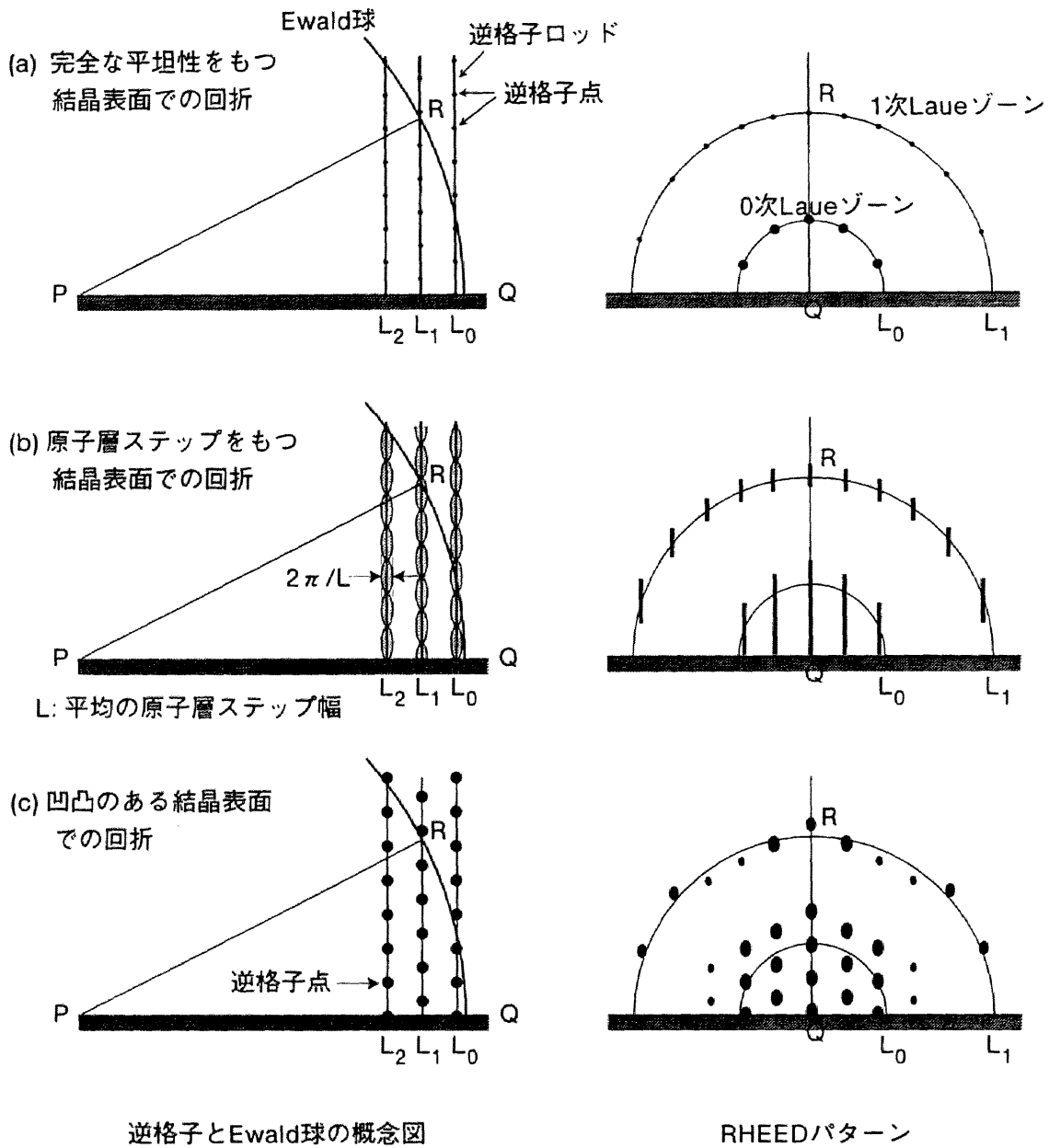


図2-4 表面形状による RHEED パターンの変化

る。なお、図中の L_0 , L_1 ... は、逆格子点列が現われる位置を示している。表面に原子層程度のステップが存在するようになると、膜面内方向のコヒーレント長が短くなり、逆格子ロッドが面内方向に幅を持つようになる。このため、Ewald球との交点は縦方向

に長く伸び、図2-4(b)右図に示すようなストリーク状のパターンを示すようになる。膜表面で3次元的な成長が起こり、表面に凹凸がある場合には、電子線は凸の部分の結晶内部を透過するため、逆格子は有限の大きさの点列となる。Ewald球の半径は逆格子間隔の数10倍もあるため、点Qの近傍ではほぼ平面と見なすことができる。したがって、スクリーン上の回折パターンは図2-4(c)右図に示すように、近似的に逆格子の2次元像が投影されたものとなる。

§ 2.3 磁気および磁気光学特性

2.3.1 磁気特性の測定

膜の飽和磁化および保磁力は、振動試料型磁力計（VSM, Princeton Applied Research, Model 155）によって測定した磁化曲線から見積もった。本研究で用いたVSMの最大印加磁場は1050 kA/m (13.2 kOe)であり、測定温度範囲は、クライオスタットおよび高温測定用オープンを用いることにより77~500 Kであった。

2.3.2 光学定数の測定

試料の光学定数は、分光光度計（日立340S）で測定した膜の反射率および透過率（波長範囲190~2600 nm）から算出した。測定される反射率はAlの反射率を基準とした相対反射率であるため、ハンドブックに与えられているAlの光学定数[1]をもとに、膜の絶対反射率を見積もった。光学定数の算出方法は以下に示す通りである。

図2-5に示すような膜厚 d_F の単層膜（複素屈折率 \hat{n}_F ）に基板側（基板厚 d_S ）から光が入射する場合を考える。光の多重干渉を考慮することにより、基板から膜を見たときの複素振幅反射率 \hat{r}_{SF} 、複素振幅透過率 \hat{t}_{SF} はそれぞれ、

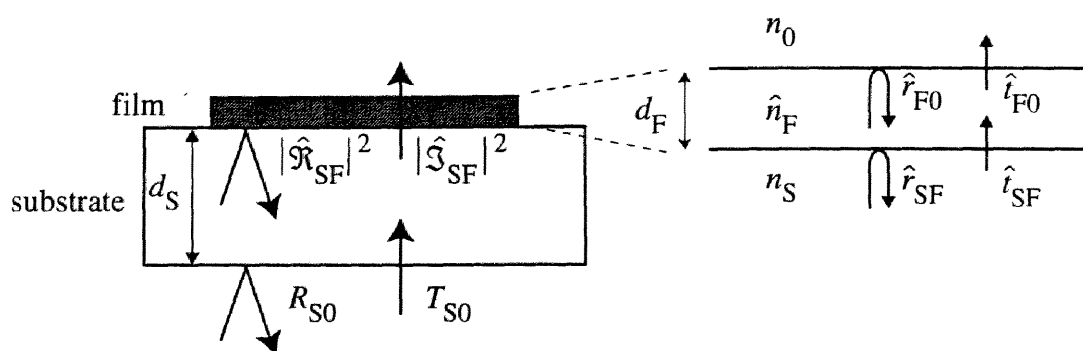


図2-5 単層膜において観測される反射率, 透過率

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{R}}_{SF} &= \frac{\hat{r}_{SF} + \hat{r}_{F0} \exp(i2\hat{K}d_F)}{1 + \hat{r}_{SF}\hat{r}_{F0} \exp(i2\hat{K}d_F)} \\ \hat{\mathcal{S}}_{SF} &= \frac{\hat{i}_{SF}\hat{i}_{F0} \exp(i2\hat{K}d_F)}{1 + \hat{r}_{SF}\hat{r}_{F0} \exp(i2\hat{K}d_F)} \end{aligned} \quad (2.4)$$

となる。ここで、 \hat{r}_{SF} , \hat{i}_{SF} は基板から膜へ光が入射するときの振幅反射率, および振幅透過率をそれぞれ表し, \hat{r}_{F0} , \hat{i}_{F0} は膜側から空気(真空)へ光が入射するときの振幅反射率, および振幅透過率をそれぞれ表している。また, \hat{K} は膜内部を光が一往復したときの位相差であり, (1.25)式で与えられる。

実際に測定されるのはエネルギー反射率であるが, これには基板の効果が入っている。基板厚 d_S は 0.3 mm であるため, 光の多重干渉は起こらないが, 基板内での多重反射は考慮に入れる必要がある。本研究で用いた石英ガラス基板内の光の吸収はないと見なせるので, 測定されるエネルギー反射率 R および透過率 T は, 基板表面でのエネルギー反射率を R_{os} を用いて,

$$R = R_{0S} + \frac{(1 - R_{0S})^2 |\hat{\mathcal{R}}_{SF}|^2}{1 - R_{0S} |\hat{\mathcal{R}}_{SF}|^2}$$

$$T = \frac{(1 - R_{0S})(n_0/n_S) |\hat{\mathcal{S}}_{SF}|^2}{1 - R_{0S} |\hat{\mathcal{R}}_{SF}|^2} \quad (2.5)$$

と書ける。ここで、 n_0 および n_S はそれぞれ空気および基板の屈折率である。

以上述べたように膜の複素屈折率、基板の屈折率および膜厚が分かっているならば、エネルギー反射率、透過率を計算することができる。本研究では、逆に、測定した反射率、透過率および膜厚の値を(2.5)式に代入し、コンピュータを用いた求根解析により複素屈折率 $N (=n+ik)$ を求めた。この方法においては反射率と透過率が同程度の値となっているとき、精度良く複素屈折率を求めることができるため、光学定数測定用として膜厚約 20 nm の試料を作製した。しかし、膜厚が薄くなると、その測定誤差が大きくなって、複素屈折率にも誤差が生じる。このため、求めた複素屈折率から(2.5)式を用いて計算した膜厚 100 nm の膜の反射率と別に作製した膜厚約 100 nm の膜の反射率の測定値とを比較して、両者が一致するように薄い膜の膜厚をフィッティングした。

2.3.3 磁気光学 Kerr 効果の測定

本研究で用いた磁気光学 Kerr 効果測定装置の概略を図 2-6 に示す。Kerr 回転角 θ_K および Kerr 楕円率 η_K は偏光面変調法 [2] により、0.8~4.5 eV (波長 275~1500 nm) のエネルギー範囲で測定した。電磁石の最大印加磁場は 1300 kA/m (16 kOe) である。光源には Xe アークランプ (500 W) および W ランプ (300 W) を用い、分光器で単色化

第2章

した後、air-gap Glan Thomson プリズムによって直線偏光を得ている。試料への光の入射角度は約 5° であり、ほぼ極 Kerr 配置と見なすことができる。試料からの反射光は Faraday セルを透過した後、偏光子と直交するように配置された検光子を通過して、光検出器へ導かれる。Faraday セルの外周にはコイルが巻かれており、このコイルに直流及び 510 Hz の交流電流を流すことにより、セルを透過する光の偏光面をシフトさせるとともに交流的に変調させている。なお、Faraday セルとしては、3.1 eV 以上の測定では SiO_2 を、3.1 eV 以下では常磁性ガラス (FR-5) をそれぞれ用いた。また、光検出器にはフォトマルチプライヤー (1.6~4.5 eV) および PbS セル (0.8~1.6 eV) を用いている。この装置による Kerr 効果の測定原理は以下のとおりである。

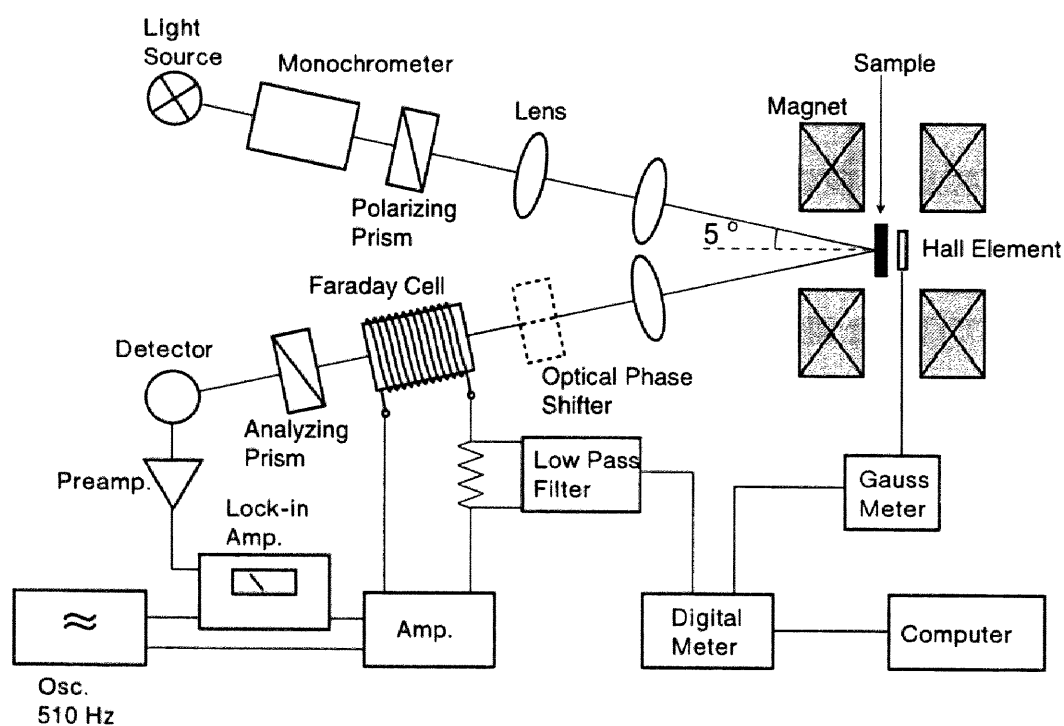


図 2-6 磁気光学 Kerr 効果測定装置の概略図

磁性薄膜への入射光の偏光面が x 軸方向とすると、反射光は§ 1.3で述べたように主軸方向が x 軸から傾いた楕円偏光となっており、これは(1.8)式の $\hat{\Psi}_K \approx \theta_K + i\eta_K$ で表わすことができる。この反射光がFaradayセルを通過する際、直流的および交流(周波数 ω_0)的に偏光面が $-\varphi + \alpha \sin \omega_0 t$ だけ回転を受けるとする。ここで、 φ は回転角度の直流分、 α は変調振幅である。Faradayセルを通過した反射光 E'_{ref} は、

$$E'_{\text{ref}} = \hat{r}E_0 \exp(-i\omega t) \left[i + \left\{ \hat{\Psi}_K + \sin(-\varphi + \alpha \sin \omega_0 t) \right\} j \right] \quad (2.6)$$

と与えられるが、 $-\varphi + \alpha \sin \omega_0 t$ は微小角度であるから、

$$E'_{\text{ref}} \approx \hat{r}E_0 \exp(-i\omega t) \left[i + \left(\hat{\Psi}_K - \varphi + \alpha \sin \omega_0 t \right) j \right] \quad (2.7)$$

と近似できる。ここで、 \hat{r} は(1.9)式によって与えられ、 i, j は x 方向および y 方向の単位ベクトルである。クロスニコル直交条件を満たすように配置された検光子を通過した光の強度は、(2.6)式の j 成分の絶対値の2乗となるため、比例係数 I_0 を用いて、

$$\begin{aligned} I &\approx I_0 \left\{ (\theta_K - \varphi + \alpha \sin \omega_0 t)^2 + \eta_K^2 \right\} \\ &= I_0 \left\{ (\theta_K - \varphi)^2 + \eta_K^2 + 2\alpha(\theta_K - \varphi)\sin \omega_0 t + \alpha^2 \sin^2 \omega_0 t \right\} \end{aligned} \quad (2.8)$$

と表される。これより、Faradayセルの回転角の直流分 φ がKerr回転角 θ_K に等しいとき、光検出器の出力の ω_0 成分が0になることがわかる。したがって、出力の ω_0 成分をロックインアンプで検出し、それが0になるように直流フィードバック電流をFaraday

第2章

セルに通電すれば、その電流値から θ_k を測定することができる。また、反射光の経路上に $\lambda/4$ 補償板を挿入すると、電界ベクトルの j 成分の位相が 90° 進み、複素 Kerr 回転角は等価的に $\hat{\psi}_k = -\eta_k + i\theta_k$ となるため、上述と同様の方法で Kerr 楕円率 η_k を測定することができる。 η_k 測定のための $\lambda/4$ 補償板には、Babinet-Soleil 補償板を用いた。実際の測定では $\lambda/4$ 板のわずかな角度のずれによって測定される η_k に誤差が生ずるため、 $\lambda/4$ 板を 90° ごと回転させて楕円率を4回測定し、その平均をとる方法で、測定誤差を低減した。

本測定装置においては、電磁石からの漏れ磁場が Faraday セルに若干の影響を及ぼし、 θ_k の測定値が小さい場合にはその影響が無視できない。そこで、非磁性の Al 膜について測定した Kerr ループをバックグラウンドとして試料のループから差し引き、できるだけ正確な Kerr 回転角を求めた。

また、一部の試料については、試料をクライオスタット内にセットし、液体窒素で冷却することにより低温での測定を行った。この場合、クライオスタット挿入のため、電磁石のギャップ幅を広げる必要があり、最大印加磁場は 880 kA/m (11 kOe) となった。なお、試料の温度は熱電対 (AuFe-Chromel) により確認したところ、 $80\sim 85 \text{ K}$ の範囲であった。

参考文献

- [1] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series **III-15b** (1985) p. 228.
- [2] J. L. Erskine and E. A. Stern: *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 1239.

第3章 MnPt_3 規則合金膜の 磁気光学特性

§ 3.1 序

CoとPtからなる多層膜[1, 2]や合金[3]は短波長域で大きな磁気光学効果を示すことから、青色レーザーを用いた次世代の光磁気記録媒体の候補とされ、数多くの研究が行われている。また、Co以外の3d遷移金属とPtの系についてはFe-Pt, Ni-Pt合金[3], Fe/Pt多層膜[4]などにおいても短波長域でKerr回転角が増大することが知られている。しかしながら、3d遷移金属の1つであるMnと、Ptを組み合わせた系の磁気光学特性についてはほとんど報告がない。これは、Mn-Pt合金が不規則状態においては強磁性を示さないためである。この系は規則状態となると反強磁性か強磁性になり、 MnPt , Mn_3Pt が反強磁性を、 MnPt_3 が強磁性を示す[5]。MnPt₃についてはBuschowらがバルク材料でKerr回転角を調べ、633および830 nmいずれにおいても0 degと報告している[3]。しかし、薄膜を作製し、Kerrスペクトルを測定したという報告例はない。大きな磁気光学効果を示すことで知られるMnBi[6], PtMnSb[7]には、PtやBiといったスピントラッキング相互作用の大きな原子が含まれていることから、Ptの配位の多いMnPt₃規則合金の磁気光学スペクトルには興味を持たれる。そこで、大きな磁気光学効果を有する材料の模索という観点からMnPt₃規則合金膜を作製し、その磁気光学特性を調べる

第3章

こととした。

一般に、規則合金膜の作製には秩序化温度付近での熱処理を必要とする。バルク材料の相図（図3-1）を見ると、1000°C程度の熱処理により MnPt_3 規則合金が生成されることが分かる [8]。しかし、バルク材料と薄膜材料とでは、原子の拡散プロセスが異なり熱処理条件に相違が見られることも考えられる。そこで、 MnPt_3 規則合金薄膜を作製するための熱処理条件を明らかにするため、第2~4節では、試料の熱処理温度を変化させて、その構造および飽和磁化について検討を行った。第5節では MnPt_3 規則合金薄膜の磁気光学特性について検討した結果を述べる。

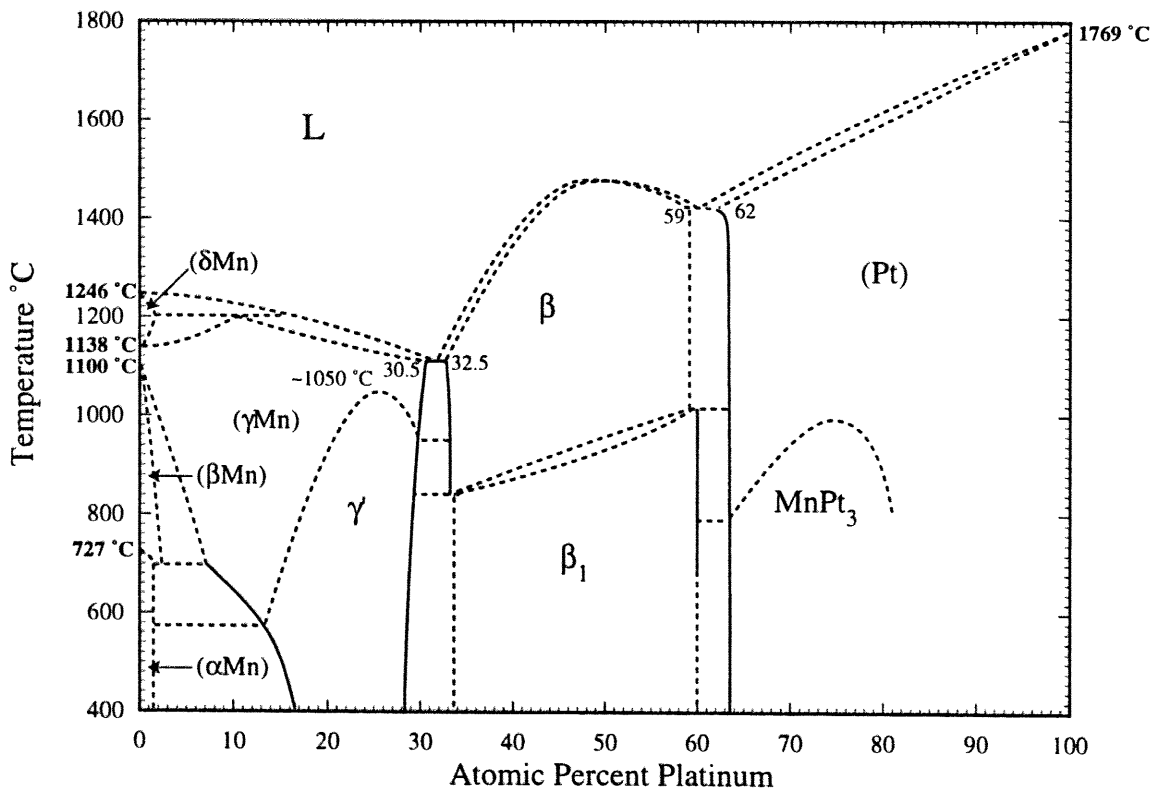


図3-1 Mn-Ptの平衡状態図 [8]

§ 3.2 試料の作製

MnPt₃合金膜を作製するためには、正確な組成制御を行って、MnとPtの原子数比を1:3にする必要がある。本章のMnPt₃膜作製には、スパッタ法を用いることとしたが、Ptターゲット上に適当な数のMnチップを配置して膜組成を制御する方法では、組成を正確に目標値に合わせることは難しい。そこで、一旦、Mn/Pt多層膜を作製した後、熱処理を行うことによって合金化する方法を採用した。試料の作製は、まず石英ガラス基板上にMn(0.3 nm)/Pt(x nm)多層膜 ($x=0.6\sim 1.8$ nm) をスパッタすることにより行った(図3-2)。多層膜中のPt濃度は、Mn層厚を0.3 nmに固定して、Pt層厚を変化させることによって制御し、積層数 N は全膜厚が100 nm程度になるように調節した。試料の膜厚は小角X線回折により求めた組成変調周期を N 倍することにより算出した。成膜後に、Mn/Pt多層膜を 3×10^{-5} Pa以下の真空中で熱処理することによってMn-Pt合金膜を作製した。

Mn-Pt合金は、Cu₃Au型のMnPt₃規則相が発達することにより大きな自発磁化を示すようになることから[9]、飽和磁化の値が秩序度の1つの指針となる。図3-3は、Mn

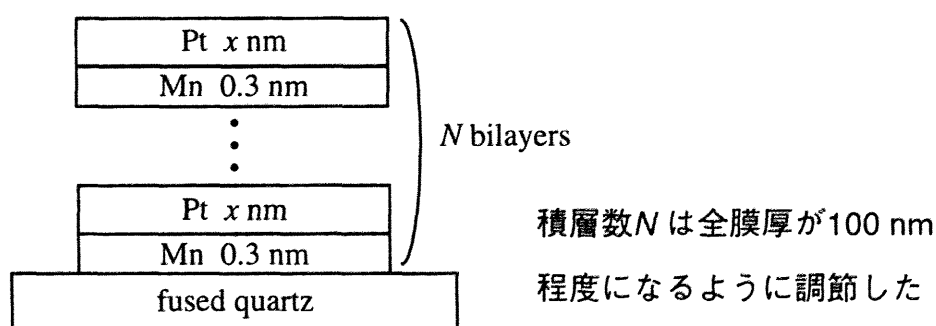


図3-2 Mn/Pt多層膜の構成

第3章

の平均組成 25 at.% の多層膜を 1 時間熱処理した後の室温における飽和磁化 M_s の値を示している。 $Mn_{25}Pt_{75}$ 膜の飽和磁化は熱処理温度の増加とともに増大し、800 °C の熱処理において最大値を示している。 また、熱処理温度 900 °C においては飽和磁化が消失している。 これは、熱処理温度が秩序化温度を超え、膜構造が無秩序状態となったためではないかと推察される。 以上の結果から熱処理温度としては 800 °C が適当であると考え、次に熱処理時間を検討した。 図 3 - 4 は熱処理温度を 800 °C 一定としたときの飽和磁化 M_s の熱処理時間依存性を示している。 10 min 以上の熱処理において M_s の値はほぼ飽和値に達している。 これらの結果から、以後の熱処理条件として 800 °C, 30 min (または 15 min) を選び、この条件により作製した合金膜の諸特性を評価した。

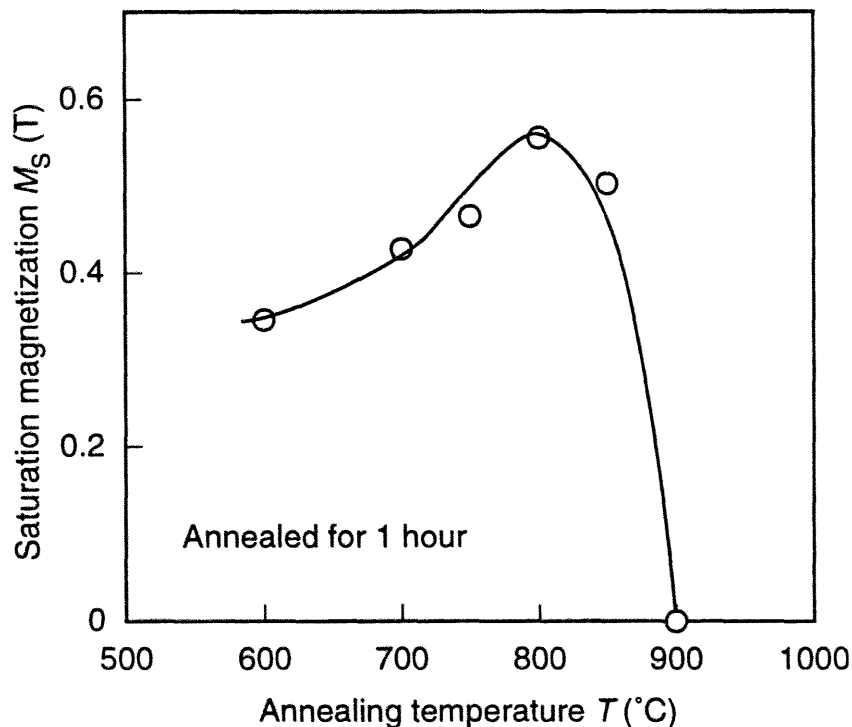


図 3 - 3 $Mn_{25}Pt_{75}$ 合金膜における飽和磁化の熱処理温度依存性

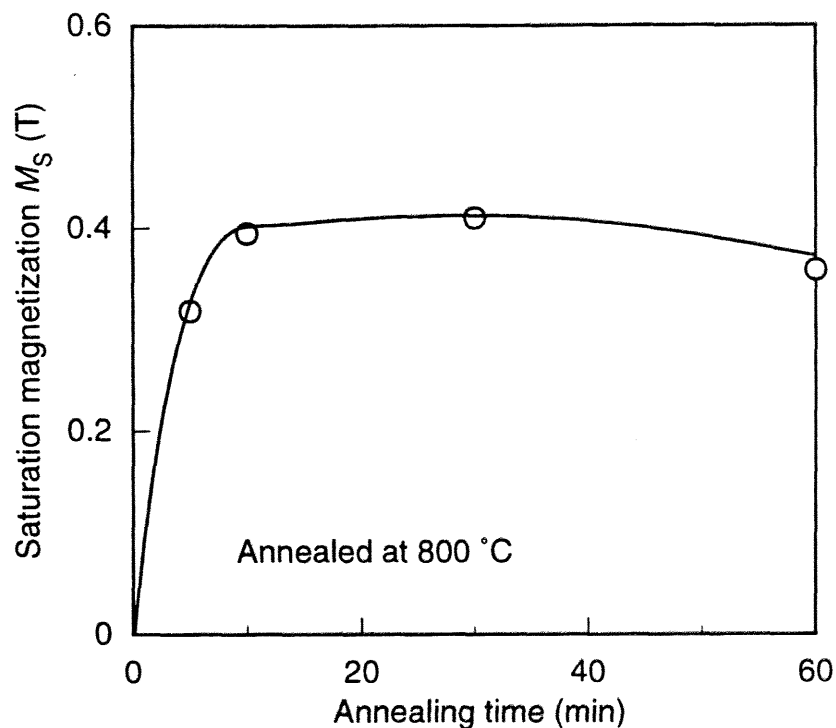


図3-4 $Mn_{24}Pt_{76}$ 合金膜における飽和磁化の熱処理時間依存性

§ 3.3 膜構造

前節で述べた熱処理による結晶構造の変化を観測するため、X線回折法による膜構造の評価を行った。 $MnPt_3$ 規則相の結晶は図3-5に示すような Cu_3Au 構造、すなわち面心の位置にPtが入る立方晶である[8]。この規則相の格子面 $\{hkl\}$ からの反射に対する結晶構造因子 F は、

$$F_{hkl} = f_{Mn} + f_{Pt} \left[e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right] \quad (3.1)$$

となる。ここで f_{Mn} , f_{Pt} はそれぞれMnおよびPt原子の原子散乱因子を示している。一

第3章

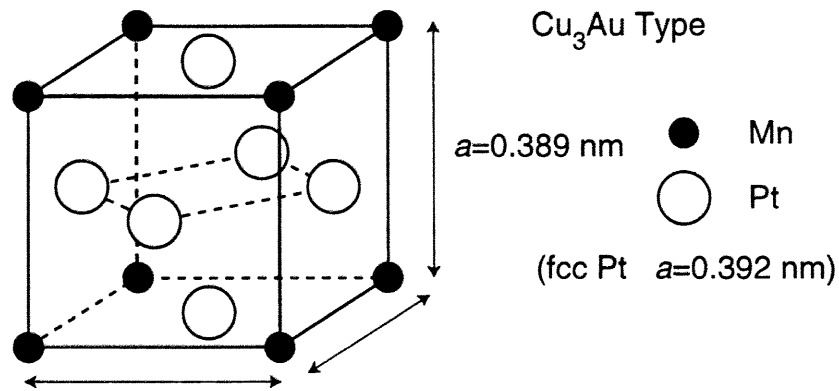


図3-5 MnPt₃の結晶構造

方，無秩序状態であれば結晶構造因子 F は面心立方格子 (fcc) のそれと同様の，

$$F_{hkl} = \left(\frac{1}{4} f_{\text{Mn}} + \frac{3}{4} f_{\text{Pt}} \right) \left[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right] \quad (3.2)$$

となる。式(3.1)，(3.2)から分かるように， $\{100\}$ ， $\{110\}$ といった偶数と奇数の混ざった面指数の回折線は無秩序状態では消滅するが，Cu₃Au構造では現れることになる。

図3-6は成膜直後のMn/Pt多層膜と800℃で熱処理後の合金膜の広角X線回折パターン ($\theta-2\theta$ スキャン) を示している。成膜直後の試料においてはfcc Pt $\{111\}$ および $\{200\}$ のピークが観測され，膜面垂直方向に $\{111\}$ 面が優先配向した多結晶となっていることが分かる。一方，熱処理後の試料では配向性に乱れが生じていると考えられる。また，熱処理後のパターンには， $\{100\}$ ， $\{110\}$ ， $\{210\}$ ， $\{211\}$ といった規則格子線が明瞭に観測され，規則格子が生成していることが分かる。回折パターンに見られる全ての回折線の位置からNelsonとRileyが提案した外挿法[10]に従い格子定数を算出し

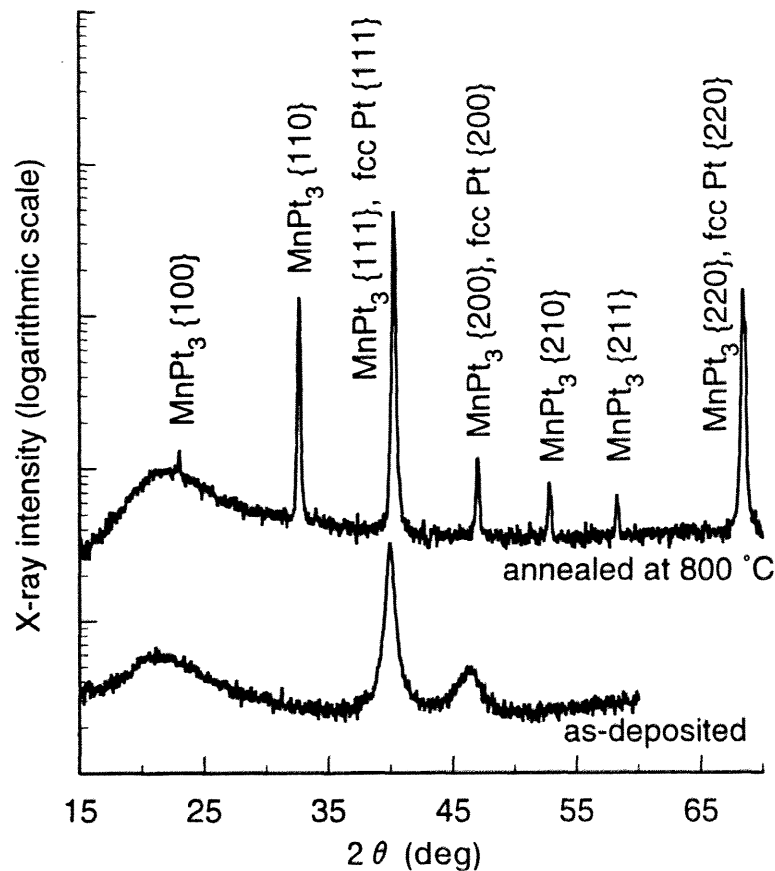


図3-6 成膜直後の $[\text{Mn}(0.3 \text{ nm})/\text{Pt}(1.1 \text{ nm})]_{100}$ 多層膜と
800 °Cで熱処理後の Mn-Pt 合金膜の X線回折パターン

た結果、0.388 nm というバルク値 (0.389 nm[11]) とほぼ一致した値が得られた。

図3-6の{110}規則格子線と{220}基本線の積分強度比 I_{110}/I_{220} から膜面垂直方向の遠距離秩序度 S を算出し、作製した試料がどの程度秩序化しているかを検討した。この方法では、 $\langle 110 \rangle$ 軸が膜面垂直方向を向いた結晶粒に対して秩序度を評価することになるため、 S は厳密には膜全体の値ではない。しかしながら、同一試料中において、配向性の異なる結晶粒間で S の値が大きく異なることはないと考えられる。

遠距離秩序度 S は次のように定義される [12].

第3章

$$S = \frac{r_{\text{Mn}} - y_{\text{Mn}}}{1 - y_{\text{Mn}}} = \frac{r_{\text{Pt}} - y_{\text{Pt}}}{1 - y_{\text{Pt}}} \quad (3.3)$$

ここで、 $y_{\text{Mn(Pt)}}$ は Mn (Pt) 原子の試料中の比率であり、 $r_{\text{Mn(Pt)}}$ は Mn (Pt) 原子で占められるべき格子点が、正当な原子で占められている比率である。遠距離秩序が完全ならば、 $r_{\text{Mn(Pt)}} = 1$ であるから、 $S = 1$ となり、無秩序状態なら、 $r_{\text{Mn(Pt)}} = y_{\text{Mn(Pt)}}$ であるから、 $S = 0$ となる。

一方、回折積分強度の計算には Lorentz 因子 L 、偏光因子 P 、結晶構造因子 F 、多重度因子、吸収因子 A を決定する必要がある。このうち多重度因子は等価な面の相対的比率を補正する因子であることから、本研究のような場合には省略できる。これらのパラメータを用いて、積分強度 I は以下のように表される [13].

$$I_{hkl} \propto LPA |F_{hkl}|^2 \quad (3.4)$$

図3-6の回折パターンから合金膜中の結晶粒の配向はランダムな状態に近いと考えられる。そこで、Lorentz 因子としては無配向試料に対するものが適当と考え、

$$LP = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \quad (3.5)$$

を用いた。ここで、 α は単結晶モノクロメータでの反射角を表わし、本研究で用いた装置では $\alpha = 13.3 \text{ deg}$ である。吸収因子 A は厚さ t の板状試料に対する式、

$$A = 1 - \exp\{-2\mu t / \sin \theta\} \quad (3.6)$$

を用いた。ここで、 μ は線吸収係数の平均値であり、文献[14]にある Mn および Pt の質量吸収係数から算出した。Cu₃Au 型規則合金に対する結晶構造因子 F_{hkl} は式(3.1)で与えられるが、式中の原子散乱因子 f は θ の関数として以下のように表わされるものとした[15]。

$$f(\sin\theta/\lambda_x) = \exp[-DW(\sin\theta/\lambda_x)^2] [f_0(\sin\theta/\lambda_x) + \Delta f' + i\Delta f''] \quad (3.7)$$

ここで、DW は Debye-Waller 係数、 f_0 は原子散乱因子で θ に強く依存する。また、 $\Delta f'$ および $\Delta f''$ は原子散乱因子の異常分散項であり、 θ には依存しないものとした。また、これらの値は全て International Tables for X-ray Crystallography から引用した[16]。

上述した因子から完全に規則化した場合の積分強度比 $(I_{110}/I_{220})^*$ を計算し、実測値 I_{110}/I_{220} と、

$$I_{110}/I_{220} = S^2 (I_{110}/I_{220})^* \quad (3.8)$$

という関係を満たすように S を決定した。

積分強度比の計算に用いた各因子の値を表3-1に示す。これらを用いて評価した遠距離秩序度 S は、800 °C の熱処理をした試料で $S = 0.9 \pm 0.1$ となり、MnPt₃ 合金膜は、ほぼ完全に規則化していることがわかる。

第3章

表3-1 遠距離秩序度の計算に用いたパラメータ

Miller indices	Bragg angle	Integrated intensity	Atomic scattering factor		Anomalous dispersion	
$\{hkl\}$	2θ (deg)	I (cps deg)	f_{Mn}	f_{Pt}	$\Delta f'_{Mn} + i\Delta f''_{Mn}$	$\Delta f'_{Pt} + i\Delta f''_{Pt}$
{110}	32.66	426.38	19.6	67.7	-0.568+2.828 i	-5.233+6.925 i
{220}	68.36	727.48	14.0	54.2	-0.568+2.828 i	-5.233+6.925 i
Linear absorption coefficient $\mu = 3.82 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$					Film thickness $t = 163 \text{ nm}$	
Debye-Waller coefficient			$DW_{Mn} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$			
			$DW_{Pt} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$			

§ 3.4 飽和磁化

Mn-Pt合金は $MnPt_3$ 規則相が生成することにより自発磁化を持つようになることから、飽和磁化の値は、遠距離秩序度 S と同様に、秩序度を評価するための指針となる。そこで本節では、作製した Mn-Pt 合金膜の飽和磁化について検討した結果を示す。

まず、800 °C で熱処理した $Mn_{25}Pt_{75}$ 合金膜の室温における磁化曲線を図3-7に示す。磁化曲線は膜面内を容易方向とする形状となっている。これは、 Cu_3Au 型構造は図3-5に示すように、立方対称な結晶構造であることから、垂直磁気異方性を生じる要因がなく、反磁界エネルギーのために面内磁化膜となったものと考えられる。室温における飽和磁化および保磁力の値はそれぞれ 0.56 T, 8.0 kA/m であった。

図3-8は800 °C で熱処理した Mn-Pt 合金膜の飽和磁化 M_s の Mn 濃度依存性を示している。飽和磁化の値は室温で測定したヒステリシスループ (例えば図3-7) から読

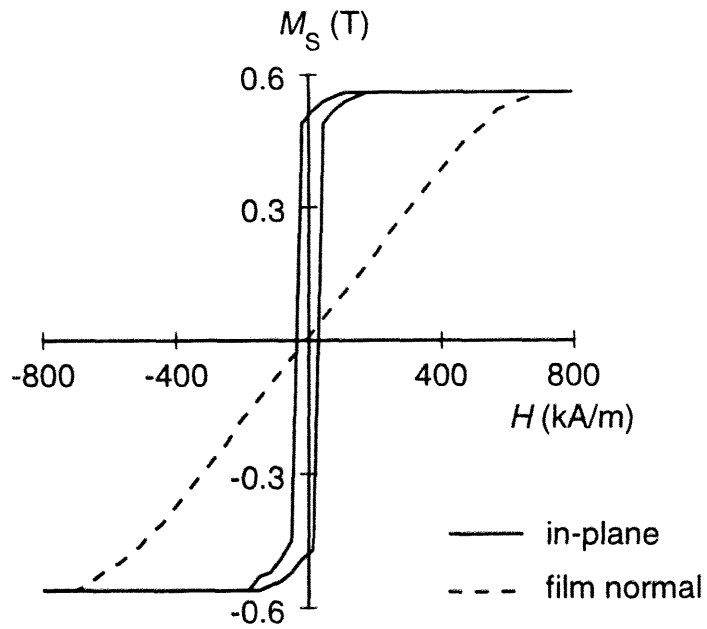


図3-7 $Mn_{25}Pt_{75}$ 合金膜の磁化曲線

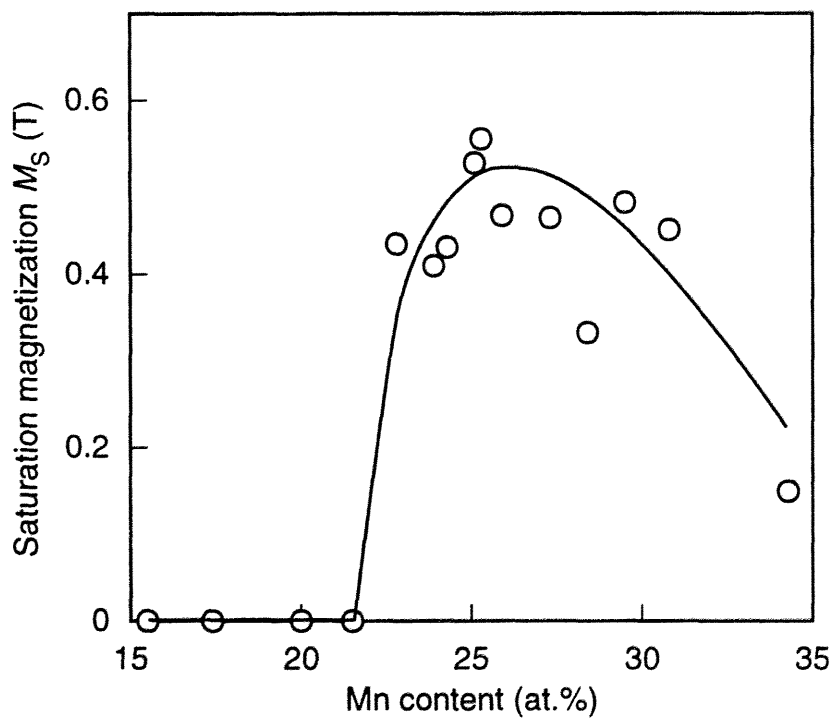


図3-8 Mn-Pt 合金膜の飽和磁化のMn濃度依存性

第3章

み取ったものである。 M_s の値は Mn 濃度約 25 at.% のところで最大値を示しており、これは強磁性を示す $MnPt_3$ 相の組成に一致している。また、室温における M_s の最大値 0.56 T は、Auwärter らによる結果 (0.38 T) に比べてかなり大きな値となっている [9]。

磁気特性を更に詳しく調べるため、飽和磁化の温度依存性を測定した。図 3-9 は $Mn_{25}Pt_{75}$ 合金膜の飽和磁化 M_s の温度依存性を示している。白丸は測定結果、黒丸は Pickart らによる中性子回折の結果 [17]、黒三角は Auwärter らによる磁化測定の結果 [9] をそれぞれ示している。ただし、文献値は全てバルクにおいて測定されたものである。作製した $Mn_{25}Pt_{75}$ 合金膜の M - T カーブはフェロ磁性的なものであり、 $MnPt_3$ がフェロ磁性体であることと対応している。また、液体窒素温度での M_s (0.74 T) は文献値と近い値が得られている。しかしながら、Curie 点は約 420 K であり、Auwärter らが報告し

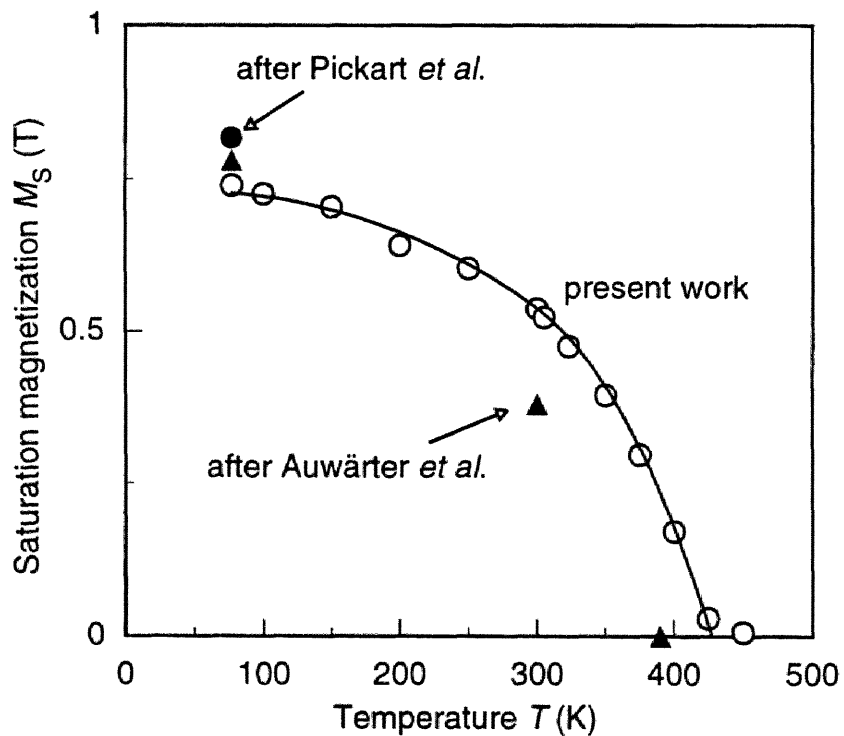


図 3-9 $Mn_{25}Pt_{75}$ 合金膜の飽和磁化の温度依存性 [9, 17]

ている値に比べてやや高くなった。これは、室温における M_s の値の差と対応している。

上述した結果から、飽和磁化を秩序度の一つの指針と考えた場合においても、今回作製した合金膜は、ほぼ完全に規則合金化していると考えられる。

§ 3.5 磁気光学特性

3.5.1 Kerr スペクトル

800 °Cの熱処理により作製した $Mn_{25}Pt_{75}$ 合金膜のX線回折、および飽和磁化に関する検討から、ほぼ完全な $MnPt_3$ 規則合金膜が得られたと考えられる。そこで、以後この膜を $MnPt_3$ 規則合金膜と呼ぶことにする。図3-10は $MnPt_3$ 規則合金膜のKerrスペクトルを示しており、白丸がKerr回転角 θ_k を、黒丸がKerr楕円率 η_k を表わしている。 θ_k および η_k は、室温において基板側から測定した。 θ_k は1.24 eVにおいて最大値-1.18 degに達しており、 $MnPt_3$ 規則合金が非常に大きな磁気光学効果を示す材料であることがわかる。高エネルギー側では2.6 eVと3.9 eVで符号が反転し、3.1 eVで小さな正のピーク（ピーク値0.24 deg）が見られる。また、 η_k は θ_k のほぼ微分形となっており、2.26 eVで-0.8 degのピークを示している。

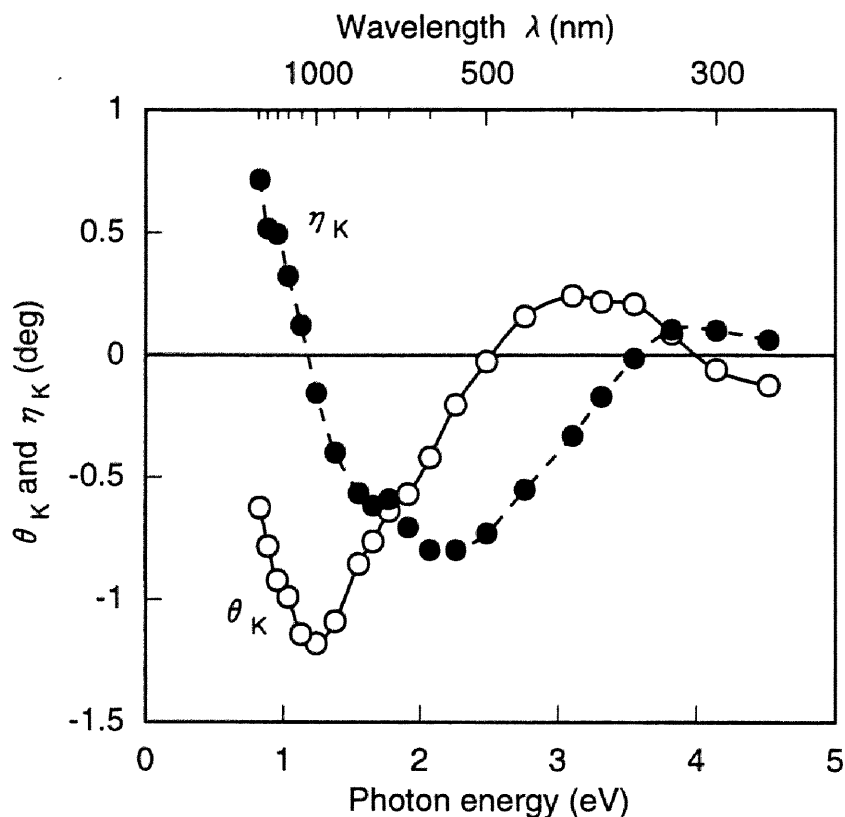


図3-10 MnPt₃規則合金膜のKerrスペクトル

図3-11は80 Kで測定したMnPt₃規則合金膜のKerrスペクトルを室温の値と比較して示している。また、同図中に1.24 eVで測定したKerrヒステリシスループも示す。Kerrループは最大印加磁場720 kA/m (9 kOe)において飽和していないため、VSMにより測定された磁化曲線をもとに、外挿法により θ_K の飽和値を見積もった。なお、VSMの測定では、80 Kにおける膜面垂直方向の磁化曲線は約800 kA/m (10 kOe)で飽和した。80 Kにおける θ_K の値は室温と比べ全体的に増加しており、1.24 eVにおける最大値は-1.3 degに達している。全節で述べたように、液体窒素温度で飽和磁化は室温に比べて1.3倍程度の値を示す。これに対し、80 Kにおける θ_K は室温と比べ1.1倍程度と、 M_s の増加から期待されるより小さな増加率となっている。

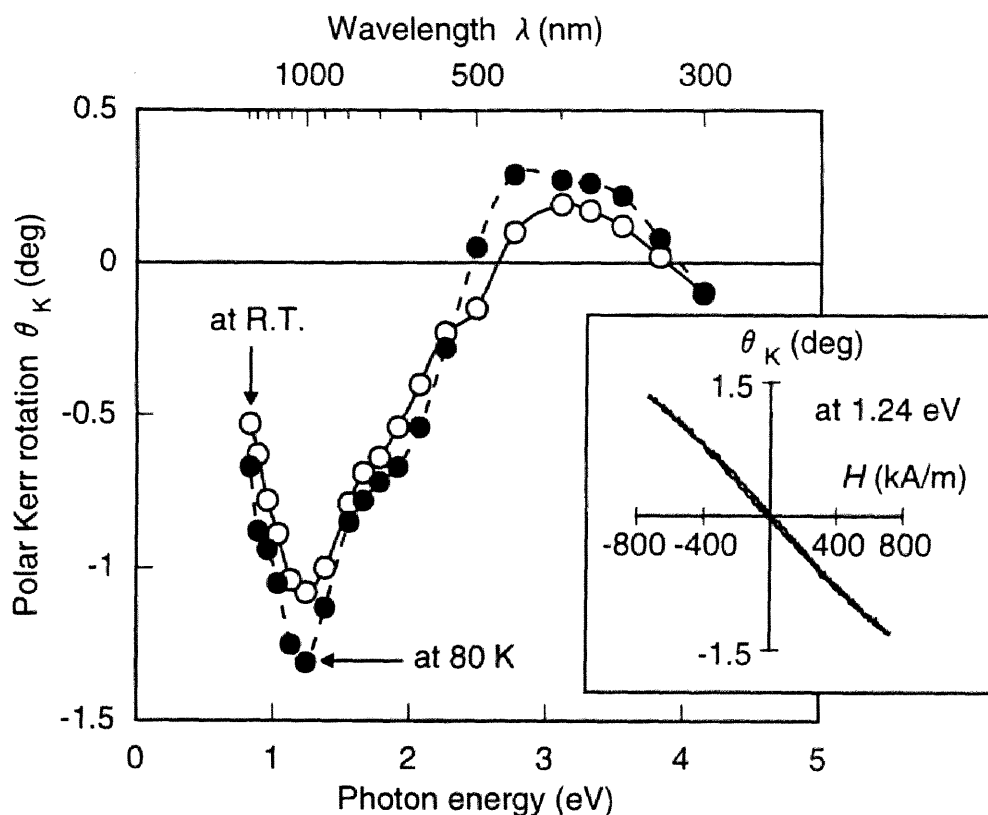


図3-11 室温および80 KにおけるMnPt₃規則合金膜のKerrスペクトル

3.5.2 誘電率，導電率スペクトル

MnPt₃規則合金膜が大きな磁気光学効果を示す原因を考察するために、その誘電率および導電率スペクトルを導出した。まず、MnPt₃規則合金の複素屈折率を評価するために、十分な透過率が得られる程度に薄いMnPt₃規則合金膜を別途作製し、その反射率、透過率スペクトルを測定した。これらのスペクトルから2.2.5節で述べた方法に従い、膜の複素屈折率 ($N=n+ik$) を数値解析により求めた。図3-12 (a)は膜厚15.0 nmのMnPt₃規則合金膜の基板側から測定した反射率 (実線) および透過率 (破線) を示しており、(b)はこれらのスペクトルから算出した膜の複素屈折率スペクトル (実線: 屈折率 n , 破線: 吸収係数 k) を示している。反射率スペクトルはAl膜に対する相対反射率であり、

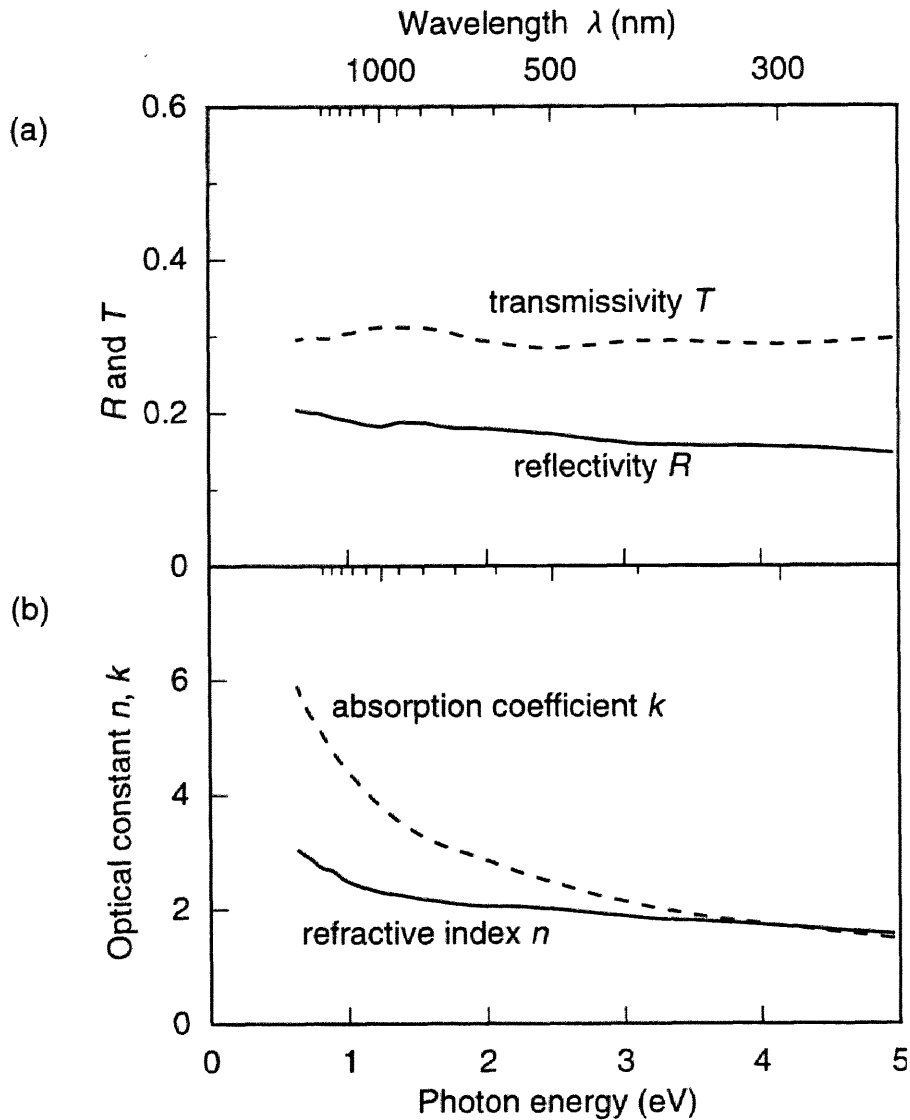


図3-12 MnPt₃規則合金膜の反射率、透過率スペクトルと複素屈折率スペクトル

膜の絶対反射率は、Al膜の絶対反射率の文献値[18]をもとに校正した。膜の屈折率および吸収係数はエネルギーの増大と共に単調に減少し、全体的に吸収係数のほうが屈折率より大きな値をとるといふ、金属的な傾向を示している。

膜の誘電率、導電率スペクトルは図3-12に示した光学定数(n, k)と、図3-10に示した θ_k および η_k を用いて、式(1.4), (1.11), (1.12)から求めた。図3-13は誘電

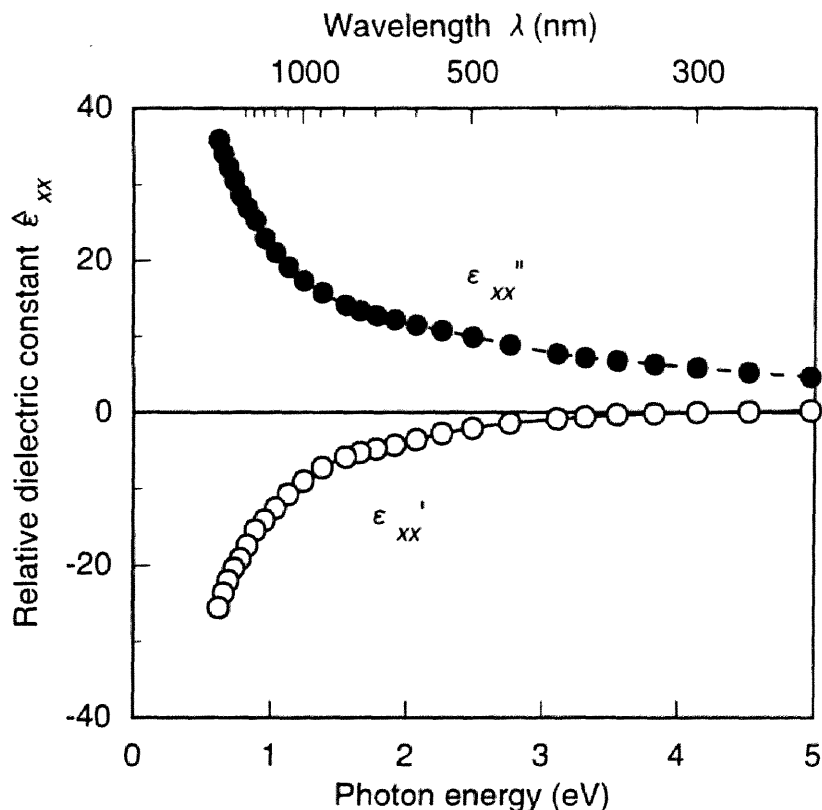


図3-13 MnPt₃規則合金膜の $\hat{\epsilon}_{xx}$ スペクトル

率テンソルの対角成分 $\hat{\epsilon}_{xx}$ スペクトルを示している。エネルギーの増加に伴って、虚数部 ϵ''_{xx} は単調に減少し、実数部 ϵ'_{xx} は単調に増加しており、これはいわゆるDrude型のスペクトル形状である。 ϵ'_{xx} は常に負の値をとっているが、 θ_K が最大値を示す1.2 eV付近では $|\hat{\epsilon}_{xx}|$ の値は1に比べてある程度大きな値をとっている。これは、MnPt₃規則合金膜の大きな磁気光学効果の原因が、(1.11)式の分母 $\sqrt{\hat{\epsilon}_{xx}(\hat{\epsilon}_{xx} - n_0^2)}$ が0に近づくことによるプラズマエンハンス[19]ではないことを示している。

図3-14に導電率テンソルの対角成分 $\hat{\sigma}_{xx} (= \sigma'_{xx} + i\sigma''_{xx})$ のスペクトルを示す。導電率テンソルの実数部 σ'_{xx} および虚数部 σ''_{xx} は、それぞれ吸収項および分散項に対応する。光学的な吸収を表わす σ'_{xx} は2.5 eV付近でゆるやかなピークを示しており、これは

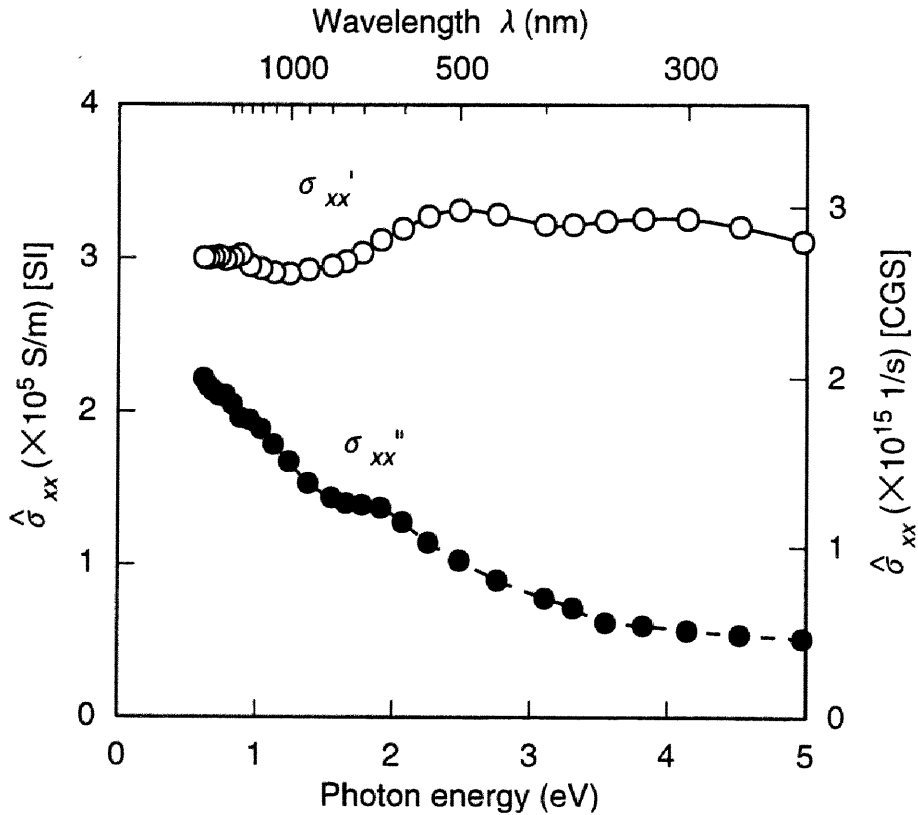


図3-14 MnPt₃規則合金膜の $\hat{\sigma}_{xx}$ スペクトル

MnPt₃のKerrスペクトル(図3-10)に見られる η_k のピーク位置と一致している。しかし、 θ_k が極大を示す1.2 eV付近においては、 σ'_{xx} スペクトルに特に目立った構造は見られない。

図3-15にMnPt₃規則合金膜の導電率テンソルの非対角成分 $\hat{\sigma}_n (= \sigma'_n + i\sigma''_n)$ のスペクトルを示す。対角項とは異なり $\hat{\sigma}_n$ の実数部 σ'_n が分散項に、虚数部 σ''_n が吸収項に対応する。磁気光学的な吸収を表わす σ''_n は1.2 eV付近で最大値をとり、 θ_k の1.24 eVにおける大きなピークと対応している。すなわち、MnPt₃規則合金の大きな磁気光学効果の起源は左右円偏光に対するバンド間遷移の強度差が大きいことから生じていることが分かる。一般に金属のバンド構造は非常に複雑であることから、 σ''_n が大きくなる理

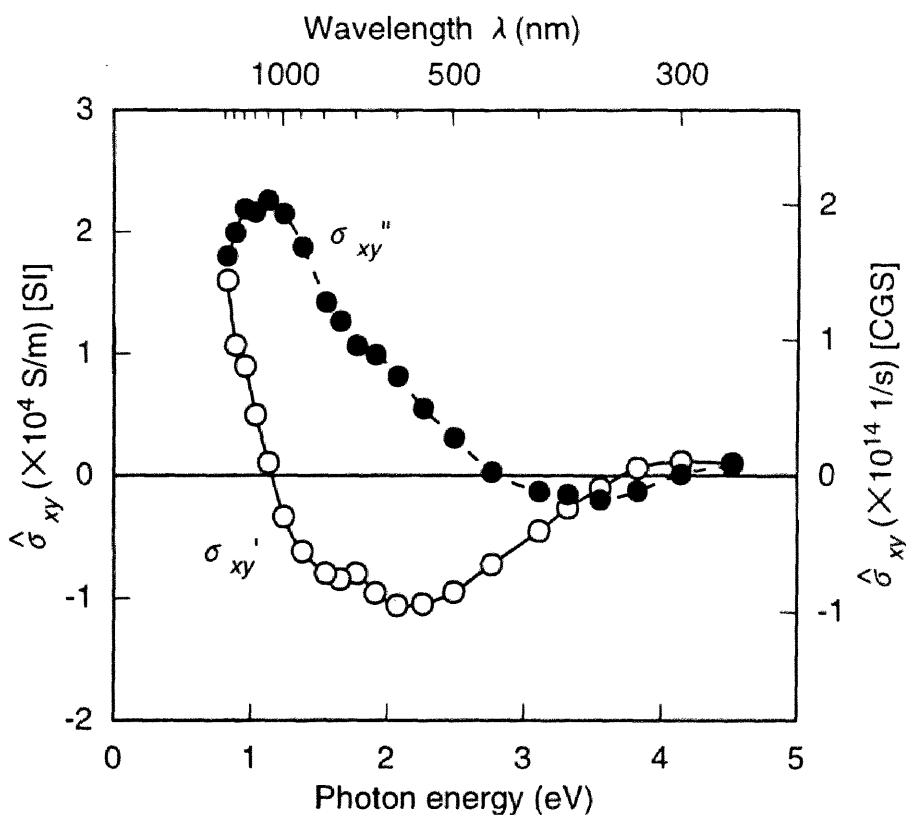


図3-15 MnPt₃規則合金膜の $\hat{\sigma}_{xy}$ スペクトル

由については単純に解釈することは困難である。しかし、その理由の1つとして、規則合金を作ることによってPt原子が磁気的に分極する効果が考えられる。実際に中性子回折の結果から、MnPt₃規則合金中のPt原子は0.17~0.26 μ_B 程度の磁気モーメントをもつことが報告されており [11, 17], このPt原子は、大きなスピン-軌道相互作用を通して磁気光学効果に寄与していると考えられる。このようにPt原子の分極が磁気光学効果に影響を与えることはPtCo合金でも指摘されている [20].

§ 3.6 バンド計算との比較

前節では, MnPt_3 規則合金の大きな磁気光学効果の起源は, プラズマ端近傍での光学的エンハンスによるものではなく, バンド間遷移によるものであることを実験的に示した. しかしながら, 金属のバンド構造は非常に複雑であるため, バンド間遷移の詳細について議論することは困難であった. ところが最近, 第一原理によるバンド計算による計算結果を実験結果と比較し, さらに磁気光学効果の微視的起源を特定することが可能となってきた [21].

図3-16は MnPt_3 規則合金の Kerr スペクトルの実験結果と第一原理によるバンド計算の結果 [22] を比較して示している. 実線および破線がバンド計算による Kerr スペクトルであり, それぞれ Pt のスピン軌道相互作用を考慮した場合および無視した場合を示している. 黒丸で示したのは, 今回の測定結果 (室温) である. 実線で示した θ_k スペクトルは 0.9 eV 付近で負のピークを示すことなど, 低エネルギー側の傾向は実験結果とかなり良く一致している. θ_k の最大値は実験値に比べて大きくなっているが, この理由としては計算にはバンド間遷移のみが考慮されており, バンド内遷移による寄与を考慮していないこと, また計算値が絶対零度であるのに対し, 実験値は室温の値であることが考えられる. 高エネルギー側においても, θ_k の極性が正となった後, 再び負になる点などは似ているが, 値にはかなり差がある. η_k スペクトルは 1~5 eV のエネルギー範囲において, 実線と実測値の両者のスペクトル形状が良く一致している. 最後に, 破線で示した Pt のスピン-軌道相互作用を無視した場合の Kerr スペクトルを見ると, θ_k , η_k ともにその値が非常に低いレベルまで激減している. この結果から, Oppeneer らは MnPt_3 規則合金の大きな磁気光学効果の起源は Pt のスピン-軌道相互作用にあると述べている [22].

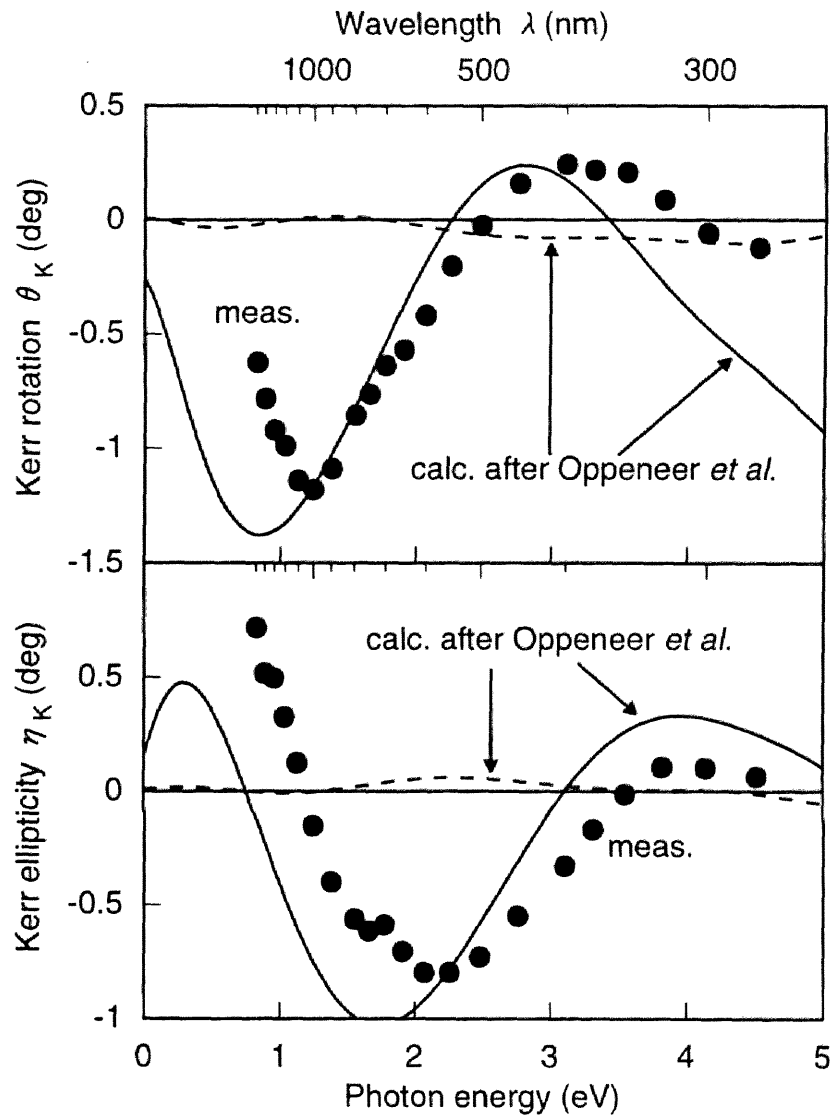


図3-16 バンド計算による MnPt_3 規則合金の Kerr スペクトルと実験値との比較 [22]

(黒丸は室温において基板側から測定した結果である。また、実線および破線はバンド計算による Kerr スペクトルであり、それぞれ Pt のスピン軌道相互作用を考慮した場合および無視した場合を示している。)

第3章

§ 3.7 他の Mn 系合金との比較

MnPt₃ 規則合金膜が非常に大きな Kerr 効果を示すことが明らかとなったが、そのスペクトルを以前から知られている Mn 系磁気光学材料の PtMnSb [7], MnBi [6], MnSb [23] と比較して示したのが図 3-17 である。また、これら Mn 系材料の結晶構造、飽和磁化、Curie 温度を表 3-2 にまとめる。MnPt₃ の Kerr 回転角 θ_K は基板側から測定したため、材料表面からのデータである PtMnSb (C1b 型) と MnSb には、石英ガラスの屈折率 $n(\lambda)$ を乗じてほぼ同条件で比較できるようにした。MnPt₃ の θ_K は 1.24 eV において最大値 -1.18 deg を示すが、この値は PtMnSb (C1b 型) と MnBi に次ぐ値である。スペクトル形状についても、これらの3者は低エネルギー側で負の大きな極大を示すという共通点があることが分かる。なお、MnPt₃ 規則合金の Curie 温度は、表 3-2 に示した Mn 系材料の中では最も低い値となっている。

表 3-2 Mn 系光磁気材料の結晶構造、飽和磁化、Curie 温度 [6, 7, 24]

	Crystal structure	Lattice const. (nm)	M_s (T)	T_c (K)	Ref.
MnPt ₃	Cu ₃ Au (cubic)	$a = 0.389$	0.74 [77 K]	420	
PtMnSb	C1 _b (cubic)	$a = 0.6210$	0.77 [4.2 K]	582	[7]
MnBi	NiAs (hexagonal)	$a = 0.4286, c = 0.6116$	0.85 [0 K]	630	[24]
MnSb	NiAs (hexagonal)	$a = 0.4128, c = 0.5789$	0.89 [300 K]	587	[24]

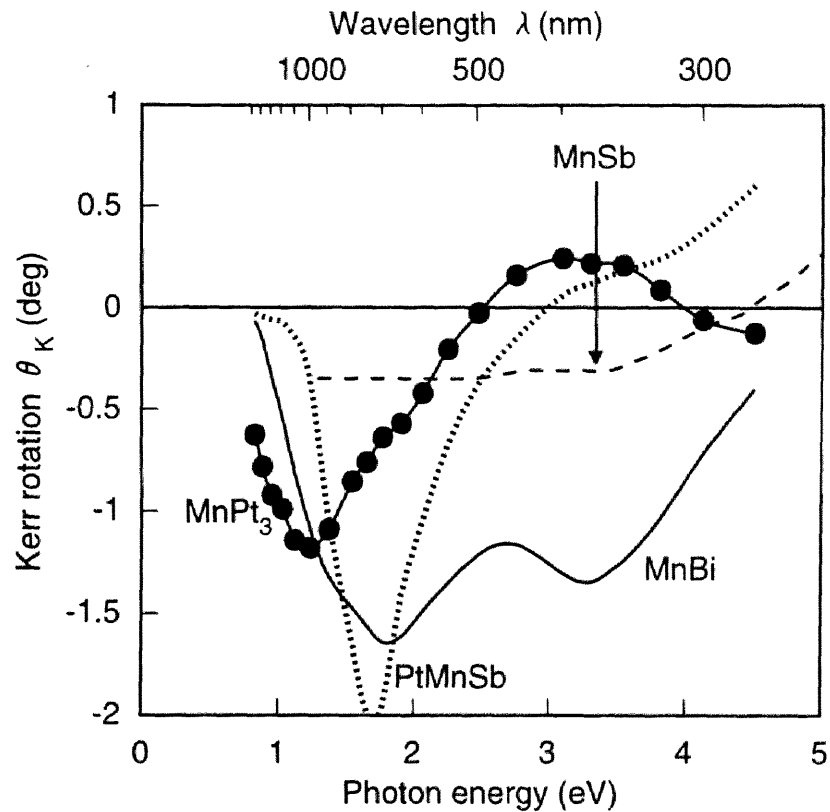


図3-17 MnPt₃ 規則合金および他の Mn 系光磁気材料の Kerr スペクトル [6, 7, 23]

§ 3.8 まとめ

本章では、スパッタ法により作製した Mn/Pt 多層膜を真空中で熱処理することで強磁性の MnPt₃ 規則相の生成を試みた。

800 °C で熱処理した試料の X 線回折パターンから求めた遠距離秩序度 S が、 $S = 0.9 \pm 0.1$ という値であったことから、試料はほぼ完全に規則合金化していると考えられる。

作製した Mn₂₅Pt₇₅ 合金膜の飽和磁化 M_s は室温で 0.56 T, 80 K で 0.74 T を示し、液体窒素温度における飽和磁化の値はバルクの文献値とおおむね一致した。この結果も作

第3章

製した合金膜が高い規則度を有していることを示している。

MnPt₃規則合金膜の磁気光学効果を調べた結果、室温でPtMnSb, MnBiに次ぐ非常に大きな磁気光学効果を示すことがわかった。Kerr回転角 θ_k は1.24 eVで最大値-1.18 degを示した。また、高エネルギー側では2.6, 3.9 eVで θ_k の符号が反転し、3.1 eVで小さな正のピーク（ピーク値0.24 deg）を示した。

MnPt₃規則合金膜の $\hat{\epsilon}_{xx}$ スペクトルにおいて、 $|\hat{\epsilon}_{xx}|$ が1.2 eV付近で n_0^2 (~2)よりかなり大きな値をとることは、大きなKerr回転角がプラズマエンハンスによるものではないことを示している。さらに、MnPt₃規則合金膜の σ''_x スペクトルには1.2 eV付近で極大が観察されるが、これは1.24 eVにおける θ_k のピークがバンド間遷移によるものであることを強く示唆している。このバンド間遷移の微視的起源としては、PtCo合金などで指摘されているのと同様に、規則合金を構成することで磁気分極したPt原子のスピン-軌道相互作用による寄与と考えられる。

参考文献

- [1] W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus, P. F. Carcia, and C. R. Fincher: J. Appl. Phys. **65** (1989) 4871.
- [2] K. Nakamura, S. Tsunashima, S. Iwata, and S. Uchiyama: IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 3758.
- [3] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur: J. Magn. Magn. Mat. **38** (1985) 1.
- [4] T. Sugimoto, T. Katayama, Y. Suzuki, and Y. Nishihara: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L2333.
- [5] 中川康昭：磁性体ハンドブック，近角聡信，太田恵造，安達健五，津屋昇，石川義和（編），p.371（朝倉書店，東京，1975）

- [6] G. Q. Di, S. Iwata, S. Tsunashima, and S. Uchiyama: *J. Magn. Magn. Mat.* **104** (1992) 1023.
- [7] P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur, and M. Erman: *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 202.
- [8] T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. (Metals Information Society, Metals Park, OH, 1990), p. 2589.
- [9] V. M. Auwärter and A. Kußmann: *Ann. Physik*, **7** (1950) 169.
- [10] J. B. Nelson and D. P. Riley: *Proc. Phys. Soc. London*, **57** (1945) 160.
- [11] B. Antonini, F. Lucari, F. Menzinger, and A. Paoletti: *Phys. Rev.* **187** (1969) 611.
- [12] B. E. Warren, *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1969), p. 208.
- [13] A. Guinier (著), 高良和武, 細谷資明, 土井健治, 新関暢一 (訳): *X線結晶学の理論と実際*, (理学電機図書出版社, 東京, 1960) p. 105.
- [14] B. D. Cullity (著), 松村源太郎 (訳): *カリテイ X線回折要論*, ((株) アグネ, 東京, 1972) p. 471.
- [15] 菊田惺志: *X線回折・散乱技術 (上)*, (東京大学出版会, 東京, 1992) p. 78.
- [16] K. Lonsdale: *International Tables for X-ray Crystallography*, vol.3 Physical and Chemical Tables (Kynoch Press), Birmingham, England.
- [17] S. J. Pickart and R. Nathans: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) 1336.
- [18] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series **III-15b** (1985) p. 228.
- [19] H. Feil and C. Haas: *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 65.
- [20] G. Schütz, R. Wienke, W. Wilhelm, W. B. Zeper, H. Ebert, K. Spärt: *J. Appl. Phys.*, **67** (1990) 4456.
- [21] P. M. Oppeneer, T. Maurer, J. Sticht, and J. Kübler: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 10924.

第3章

[22] P. M. Oppeneer, V. N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A. N. Yaresko, A. Y. Perlov: Solid State Commun., **94** (1995) 255.

[23] 登坂保弘, 池亀弘, 近藤剛, 菊地文男, 佐藤勝昭: 日本応用磁気学会誌, 19 (1995) 201.

[24] 飯田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷寛夫, 沢田正三 (編): 新版 物理定数表 (朝倉書店, 東京, 1978) p. 88.

第4章 MnPt₃系擬二元合金膜の 磁気光学効果

§4.1 序

前章では、MnPt₃規則合金膜が1.24 eVで-1.18 degという大きなKerr効果を示すこと、また、その大きな磁気光学効果がプラズマ端付近でのエンハンスによるものではなく、バンド間遷移によるものであることを示した。このようなバンド間遷移は、フェルミ面近傍の電子密度と密接な関係にあるため、平均3d電子数などを変えて、電子状態を変化させることによりKerrスペクトルのピーク位置等を制御できる可能性がある。そこで、本章ではまず、MnPt₃のMnの一部を他の3d遷移金属で置換した擬二元合金膜を作製し、その磁気光学スペクトルを検討することとした。3d遷移金属としては、3d電子が5個のMnに対して、電子数6個のFeと7個のCoを選んだ。(Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃および(Mn_{1-x}Co_x)Pt₃擬二元合金は、置換によって結晶構造が変化せず、置換率 x の広い範囲で強磁性を示すことが知られている[1, 2]。図4-1はこれらの合金の磁気相図を示しているが、(Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃の場合は、強磁性のMnPt₃から強磁性と反強磁性が混在した領域(FAF)を経て、反強磁性であるFePt₃に至ることが分かる。また、置換率 x が0.5以下においてはCurie点が室温以上となっている。(Mn_{1-x}Co_x)Pt₃の場合は、一部の低温域でスピングラスを示すことがあるが、全組成範囲で強磁性を示す。しかし、Curie点はほ

第4章

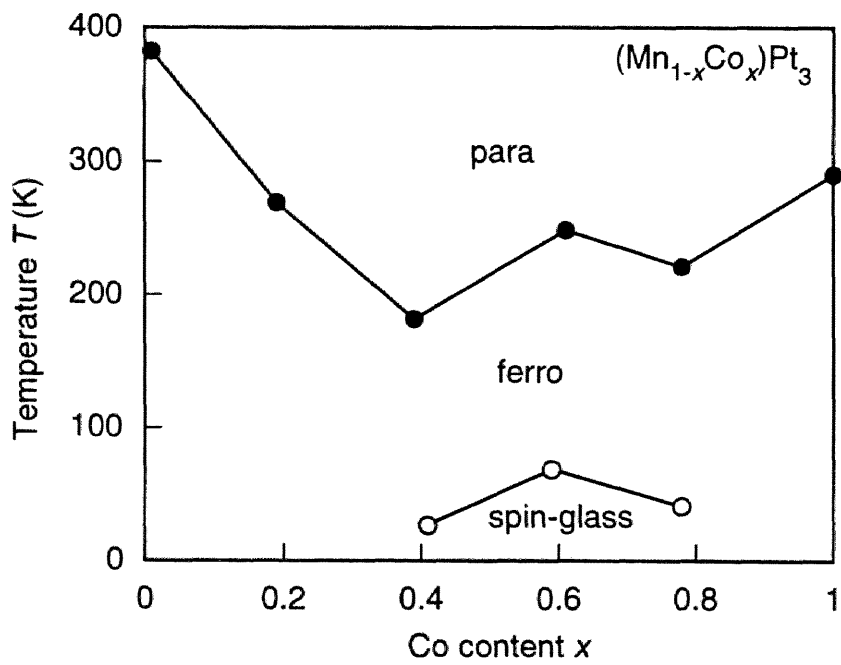
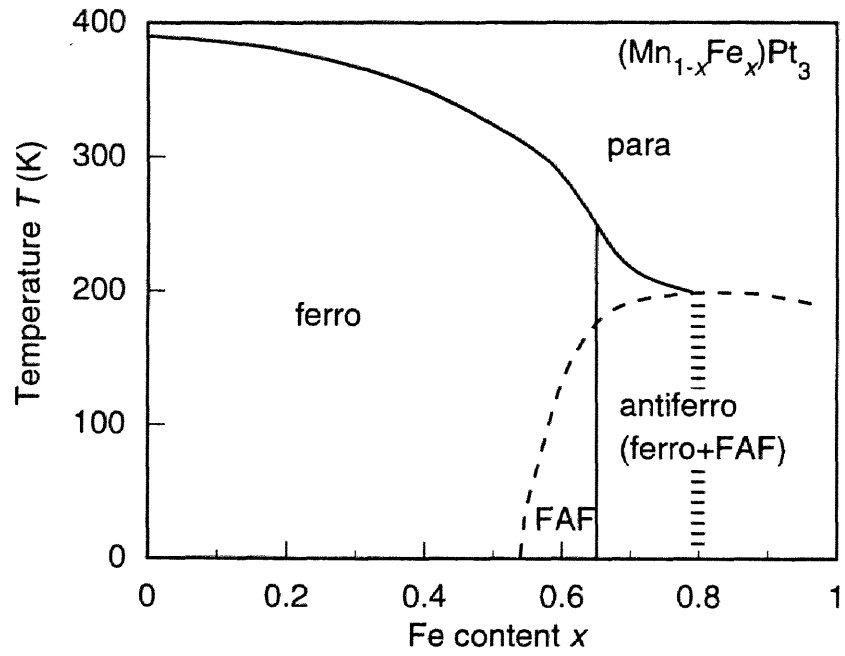


図4-1 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Pt}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) 擬二元合金の磁気相図 [1, 2]

とんど室温以下である。

Oppeneerらは、 MnPt_3 の磁気光学効果には、Ptのスピナー軌道相互作用が非常に大きく寄与していると報告している[3]。本章の後半では、Ptのスピナー軌道相互作用の大きさを变化させることを目的に、Ptの一部を同じ白金族のPdで置換した $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 擬二元合金膜を作製し、その磁気光学スペクトルを調べた。なお、 $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 合金については、非常に報告例が少ないため、その磁気特性についても検討した。

§ 4.2 試料の作製

まず、石英ガラス基板の上に $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)/\text{Pt}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) および $\text{Mn}/(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)$ 多層膜をスパッタ法により作製した(図4-2)。多層膜中の遷移金属と貴金属の組成比は、遷移金属層の厚さを0.4 nmに固定し、貴金属層厚を变化させることにより制御した。また、多層膜の積層数 N は全膜厚が150 nm以上になるようにした。以下に示す試料の膜厚は

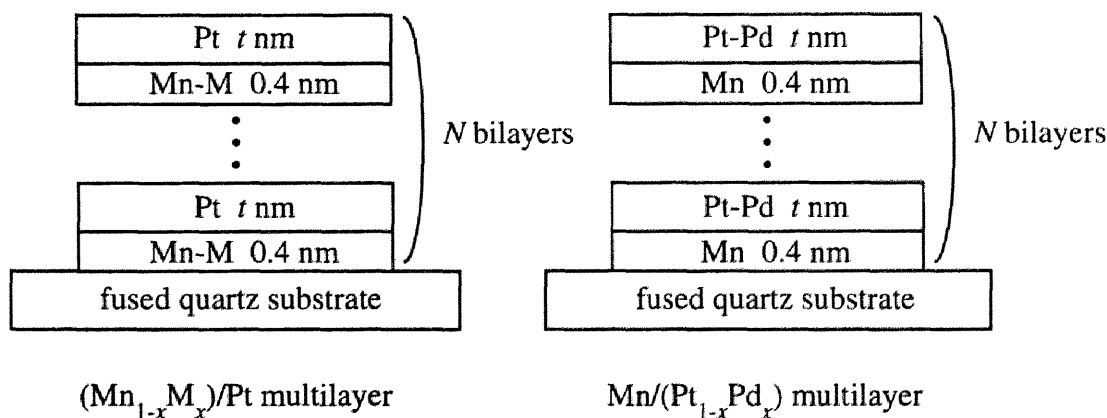


図4-2 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)/\text{Pt}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) および $\text{Mn}/(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)$ 多層膜の構成

第4章

X線回折によって評価した組成変動周期を N 倍した値である。 $\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x$ 合金層および $\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x$ 合金層は複合ターゲットを用いて作製し、置換率 x は複合ターゲット上のチップの数を調節することにより変化させた。次に、これらの多層膜を 3×10^{-5} Pa以下の真空中で熱処理することにより $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Pt}_3$ および $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 擬二元合金膜を作製した。熱処理条件は、 MnPt_3 規則合金の作製時と同様に 800°C 、 15 minとした。なお、 800°C からの降温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。

§ 4.3 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Pt}_3$ 規則合金膜 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$)

4.3.1 膜構造と磁気特性

図4-3に MnPt_3 、 $(\text{Mn}_{0.76}\text{Fe}_{0.24})\text{Pt}_3$ 、 $(\text{Mn}_{0.66}\text{Co}_{0.34})\text{Pt}_3$ 合金膜のX線回折パターン ($\theta - 2\theta$ スキャン) を示す。パターンには $\{111\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{220\}$ 基本線のほかに、 Cu_3Au 規則相の生成にともなう $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{210\}$ 、 $\{211\}$ 規則格子線が明瞭に観察される。 MnPt_3 規則合金と同様に、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜も規則化して Cu_3Au 構造をとっていることが分かる。また、回折パターンの $\{220\}$ 基本線と $\{110\}$ 規則格子線の積分強度比から、3.3節と同様に遠距離秩序度 S を見積もった。ただし、 Cu_3Au 構造のAuサイトに位置する遷移金属の原子散乱因子 f_{TM} を、

$$f_{\text{TM}} = (1-x)f_{\text{Mn}} + x f_{\text{M}} \quad (\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}) \quad (4.1)$$

とした。回折積分強度比から評価した S の値は表4-1に示すように作製した全ての擬二元合金膜において0.8以上となった。よって、Pt原子は、ほぼ完全に Cu_3Au 規則相のCuサイトを占めていると考えられる。しかしながら、MnとM ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$)とは原子散

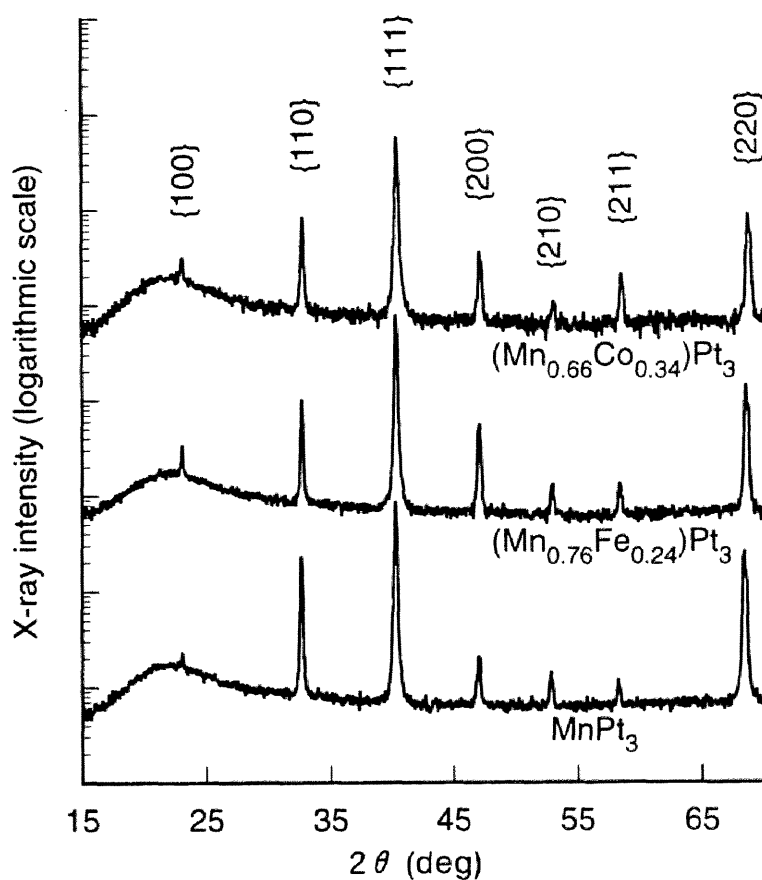


図4-3 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Pt}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) 合金膜のX線回折パターン

表4-1 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Pt}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) 合金膜の遠距離秩序度 S ,
格子定数 a , 飽和磁化 M_s , および Curie 温度 T_c

Film construction	Long-range order parameter S	Lattice const. a (nm)	M_s at R. T. (T)	M_s at 80 K (T)	T_c (K)
$\text{Mn}_{25.4}\text{Pt}_{74.6}$	0.9	0.3879	0.56	0.74	420
$(\text{Mn}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_{24.5}\text{Pt}_{75.5}$	0.9	0.3877	0.54	0.68	477
$(\text{Mn}_{0.76}\text{Fe}_{0.24})_{24.4}\text{Pt}_{75.6}$	0.8	0.3877	0.51	0.73	433
$(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})_{24.3}\text{Pt}_{75.7}$	1.0	0.3875	0.60	0.80	465
$(\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{24.4}\text{Pt}_{75.6}$	0.9	0.3867	0.47	0.75	378
$(\text{Mn}_{0.38}\text{Fe}_{0.62})_{24.9}\text{Pt}_{75.1}$	0.9	0.3865		0.30	254
$(\text{Mn}_{0.66}\text{Co}_{0.34})_{25.7}\text{Pt}_{74.3}$	1.0	0.3869		0.57	200
$(\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.58})_{24.1}\text{Pt}_{75.9}$	0.9	0.3861		0.44	170

第4章

乱因子の差が小さいため、X線回折パターンからMn原子とM原子が規則的に配列しているかどうかを判別することはできない。Gasnikovaらは、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金の中性子回折を測定し、MnとFeがランダムにAuサイトを占めていることを示しており[1]、本研究で作製した試料の構造も同様ではないかと考えられる。なお、置換率 x を1とした CoPt_3 規則相についても作製を試みたが、 S が0の膜しか得られず規則合金膜を生成するための熱処理条件を見い出すことができなかった。

図4-4 (a)および(b)はそれぞれ、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ および $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の格子定数

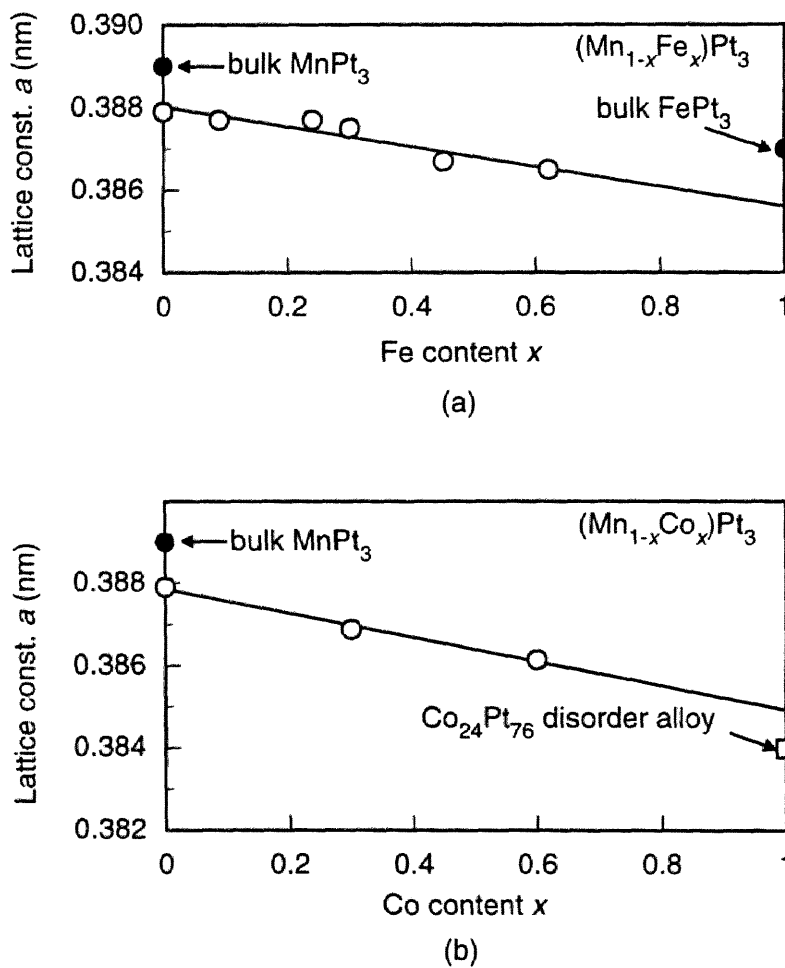


図4-4 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Pt}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$)合金膜の格子定数 a の置換率 x 依存性

(黒丸は MnPt_3 [5]と FePt_3 [6]のバルク値を示している。)

の置換率依存性を示している。格子定数はX線回折パターン上の全ての回折線位置から Nelson と Riley により提案された外挿法に従って見積もった[4]。ここで、白丸は測定値を示し、置換率 $x = 0, 1$ における黒丸は MnPt_3 [5] と FePt_3 [6] のバルク値を示している。また、図4-4 (b)の四角は、本研究で作製した $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{76}$ 合金の格子定数を示している。(Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃ 合金膜の格子定数 a は図4-4 (a) に示すように、Fe の置換率 x の増加に伴って、直線的に減少しており、その傾きは MnPt_3 と FePt_3 のバルク値を結んだ直線の傾きとよく一致している。また、 $x = 0$ および 1 における格子定数はバルク値に比べやや小さくなっている。(Mn_{1-x}Co_x)Pt₃ 合金膜の場合も、図4-4 (b) に示すように、(Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃ 合金膜と同様に Co 置換率 x の増加に伴い、格子定数が単調に減少していく傾向が見られる。また、直線の傾きは (Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃ 合金膜の場合とほぼ同程度となっている。

図4-5 は (Mn_{1-x}M_x)Pt₃ (M=Fe, Co) 合金膜の 80 K における飽和磁化 M_s と Curie 温度 T_c の置換率依存性を示している。また、バルク MnPt_3 [7], CoPt_3 [8] の液体窒素温度における飽和磁化の値も同図中に示す。(Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃ の飽和磁化は $x < 0.4$ の範囲でほとんど変化せず、ほぼ一定値 (0.74 T 程度) を示しているが、 $x = 0.6$ では大幅に低下している。室温における飽和磁化は、表4-1 に示したが、80 K の値と同様に、 $x < 0.4$ においてはほぼ一定値 (0.56 T) を示している。Curie 温度は、 $x > 0.4$ で低下が見られ、この結果は、Gasnikova らによるもの (図4-1) とほぼ一致している [1]。一方、(Mn_{1-x}Co_x)Pt₃ の Curie 温度は、Co 置換率の増加とともに急激に低下して室温以下となり、80 K における飽和磁化の値も x に対して単調に減少している。このような Curie 温度の室温以下への低下は、図4-1 に示した Kim らによる結果にも見られる [2]。

以上、作製した (Mn_{1-x}M_x)Pt₃ (M=Fe, Co) 擬二元合金膜の膜組成、遠距離秩序度 S 、格子定数 a 、飽和磁化 M_s 、および Curie 温度 T_c を表4-1 にまとめて示す。

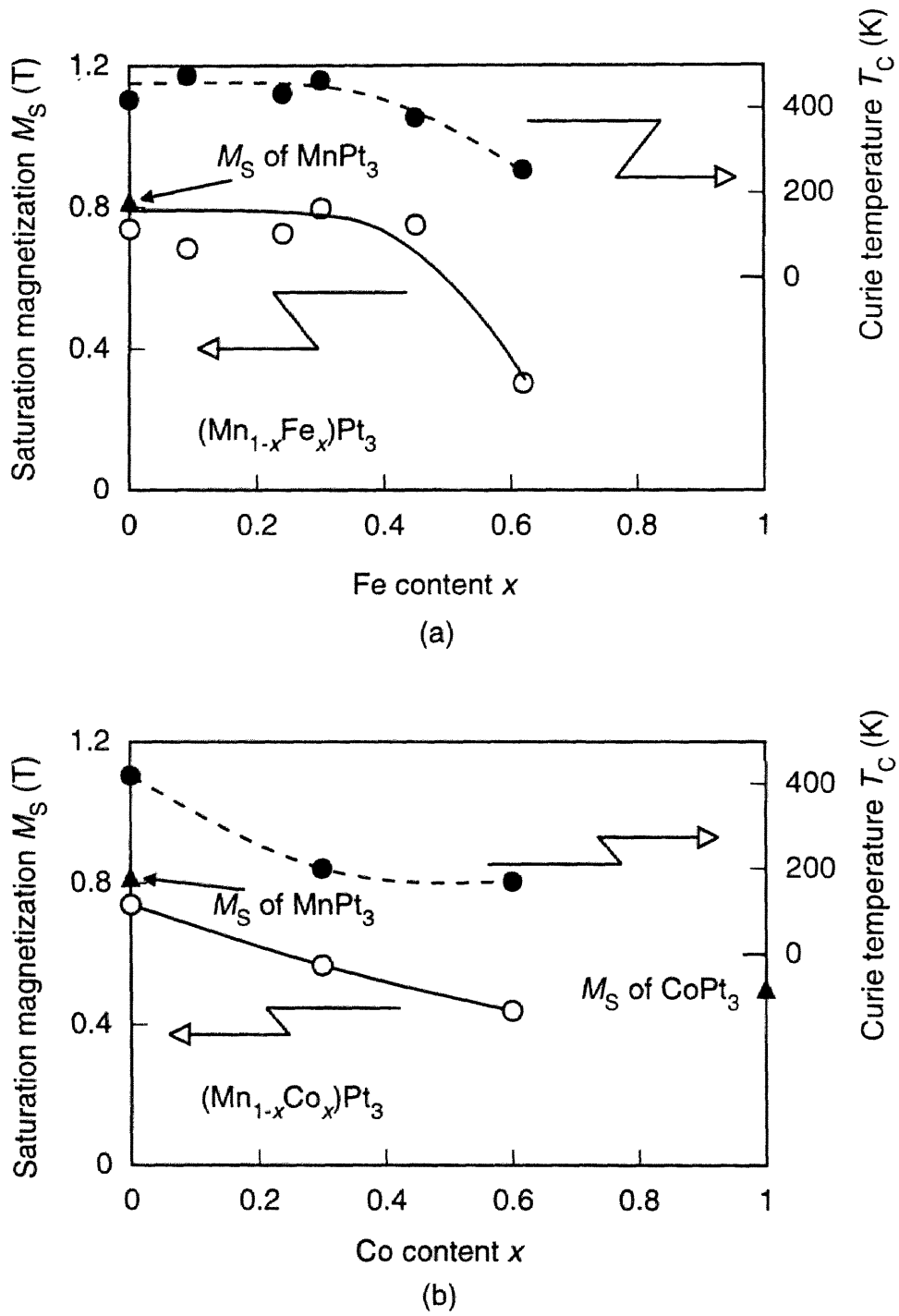


図4-5 $(Mn_{1-x}M_x)Pt_3$ ($M=Fe, Co$) 合金膜の飽和磁化 M_S (80 K) および Curie 温度 T_C の置換率 x 依存性
 (バルク $MnPt_3$ [7], $CoPt_3$ [8] の 77 K における飽和磁化の値も示す.)

4.3.2 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ の磁気光学スペクトル

図4-6は、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の Kerr スペクトルを Fe 置換率 x をパラメータとして示している。 θ_K および η_K は、室温で基板側から測定した。3.5.1 節でも述べたように、 MnPt_3 規則合金の θ_K スペクトルは、1.24 eV で -1.18 deg と非常に大きな負のピークを示し、3.2 eV 付近で正のピークを示す。Fe 置換率 x が増加すると、1.2 eV 付近の θ_K のピーク値は減少し、そのピーク位置は低エネルギー側へシフトしている。 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の室温での飽和磁化の値は、室温においては $0 < x < 0.4$ の範囲でそれほど減少して

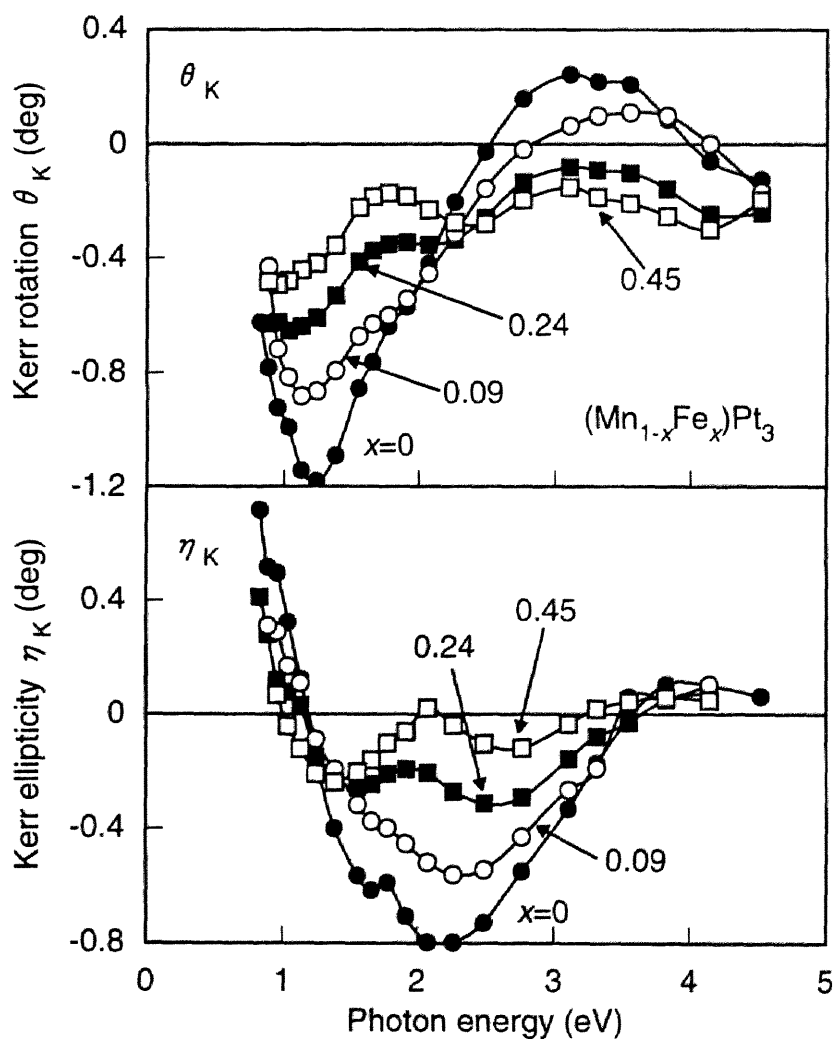


図4-6 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の室温における Kerr スペクトル

第4章

いないことから、1.2 eV付近における θ_k のピーク値の減少は、飽和磁化の減少によるものではないことが分かる。一方、3.2 eV付近の θ_k の正のピークはFe置換率 x の増加に伴い減少していき、 $x > 0.24$ においては高エネルギー側で θ_k の符号の反転が見られなくなり、測定エネルギー範囲において θ_k は常に負の値をとるようになる。また、 $x = 0.24$ では2.3 eV付近に負のピークが現われ始め、 $x = 0.45$ ではこのピークが明瞭に観察されるようになる。なお、 η_k スペクトルは θ_k スペクトルのほぼ微分形になっており、 $x > 0.24$ では2.3 eV付近で η_k が極小を示すことなど θ_k のピークと対応している。

Fe置換によるKerrスペクトルの変化をより詳細に検討するために、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の室温における誘電率、導電率スペクトルの導出を行った。これらの導出手順は3.5.2節に示したものと同一である。図4-7はFe置換率 $x = 0, 0.30, 0.45$ について $\hat{\epsilon}_{xx}$ のスペクトルを示している。測定エネルギー範囲において、実数部 ϵ'_{xx} は常に負の値を、

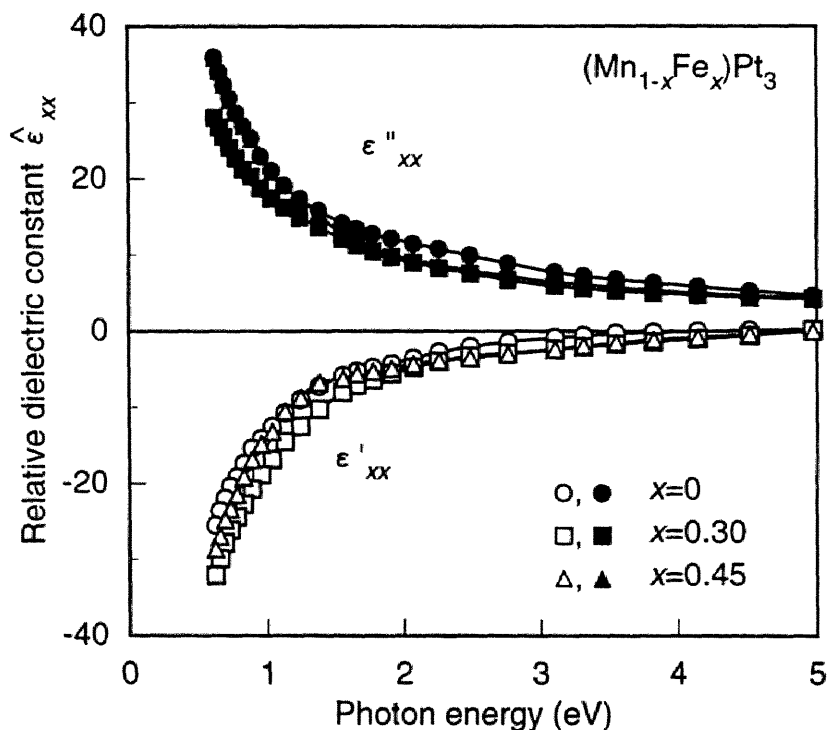


図4-7 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の $\hat{\epsilon}_{xx}$ スペクトル

虚数部 ϵ''_{xx} は常に正の値を示し、これらのスペクトル形状はFe置換率 x にほとんど依存していない。また、全ての試料において、 θ_k がピークを示す 1.2 eV 付近で $|\hat{\epsilon}_{xx}|$ は 1 よりかなり大きな値を示している。すなわち、1.2 eV 付近の θ_k のピークの起源は、 $\sqrt{\hat{\epsilon}_{xx}(1-\hat{\epsilon}_{xx})}$ が 0 に近づくことにより生じるプラズマエンハンスではないと考えられる [9]。同様の理由により、 $x > 0.24$ において 2.3 eV 付近に現われた θ_k のピークもプラズマ端付近でのエンハンスによるものではないと考えられる。

次に、導電率テンソルの非対角成分の吸収項 σ''_{xy} に光の角周波数 ω を乗じた $\omega\sigma''_{xy}$ のスペクトルを評価した。 $\omega\sigma''_{xy}$ は磁気光学遷移に直接結び付く量であり、1.3.2 で示したように、左右円偏光に対するバンド間遷移の連結状態密度の差に比例することが知られている [10]。図4-8はFe置換率 x をパラメータとしたときの $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の $\omega\sigma''_{xy}$ スペクトルを示している。 $x=0$ の場合は、1.2 eV 付近に極大を示し、これは MnPt_3 の

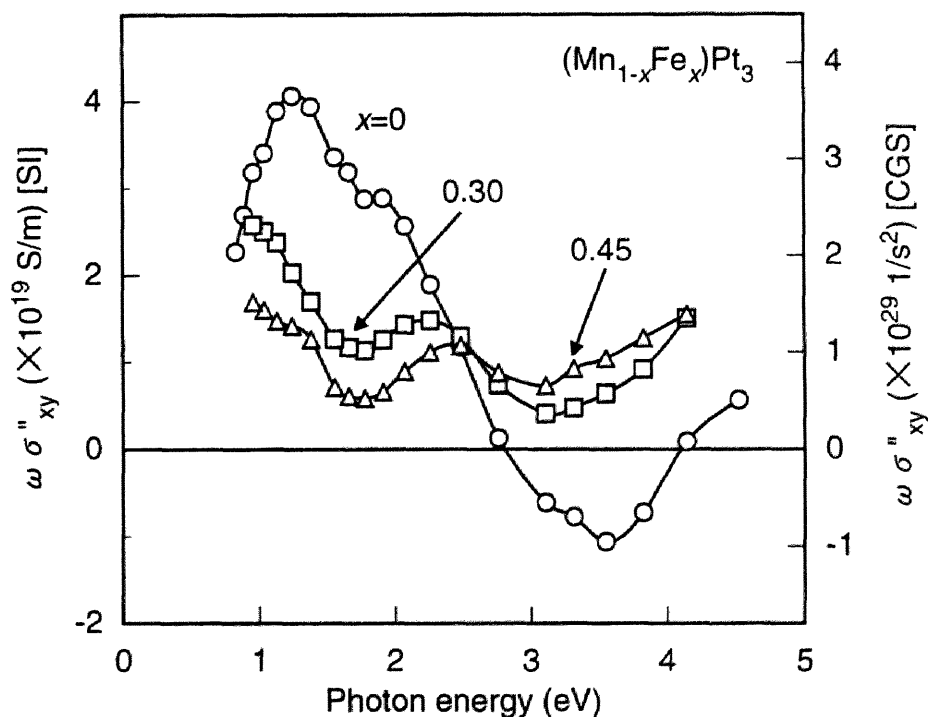


図4-8 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の $\omega\sigma''_{xy}$ スペクトル

第4章

大きなKerr回転角に対応している。xが増加することにより、1.2 eV付近の $\omega\sigma_x''$ のピーク値は減少し、ピーク位置は低エネルギー側へシフトしている。また、 $x \geq 0.3$ では2.3~2.5 eV付近にもう1つのピークが現われている。このようなスペクトル形状の変化は全て、 θ_K スペクトルに見られた変化に対応している。これから、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の θ_K スペクトルに見られたピークは、左右円偏光に対するバンド間遷移強度の差が極値を示すことに起因していると考えられる。

図4-9は80 Kで測定した $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の θ_K スペクトルを示している。Kerrループの形状は、どの試料においても最大印加磁場 720 kA/m (9 kOe) で飽和に達していなかったため、VSMにより測定された磁化曲線をもとに、 θ_K の飽和値を見積もった。80 Kにおける θ_K は室温に比べて全体的に値が大きくなっているが、スペクトル形状のFe置換率に対する変化の様子は、室温での測定結果と同様の傾向を示している。ただ、

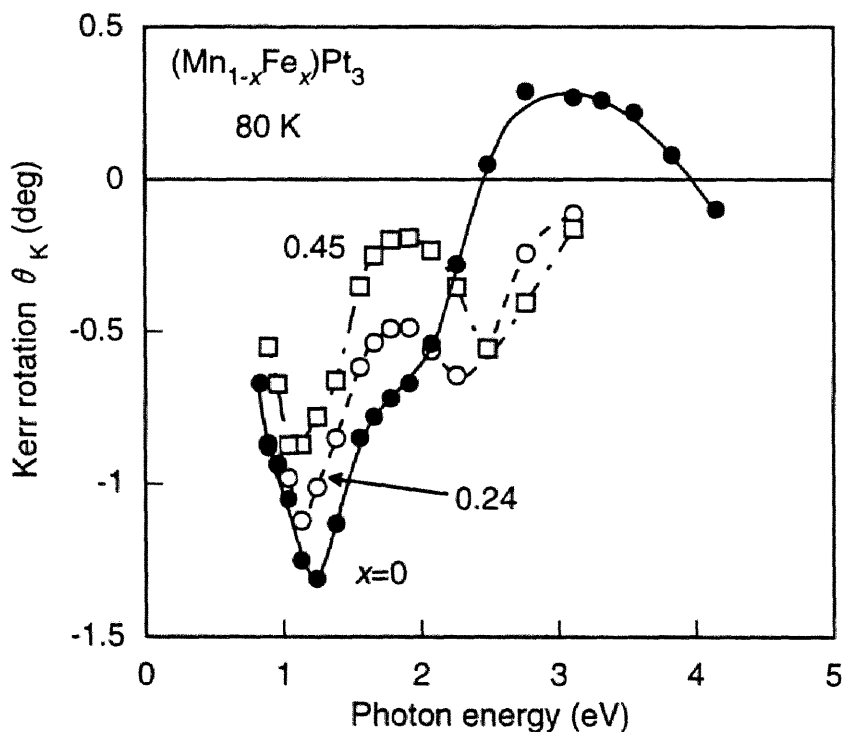


図4-9 80 Kにおける $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の θ_K スペクトル

$x > 0.24$ の試料で見られる 2.3-2.5 eV 付近の θ_K のピークは、80 K においてより明瞭になっている。なお、飽和磁化は、80 K においても $x < 0.4$ の範囲でおおむね一定値 (図 4-5) をとっている。

4.3.3 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ の磁気光学スペクトル

80 K における $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の θ_K スペクトルを図 4-10 に示す。また、比較のため、室温で測定した $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{76}$ 不規則合金の θ_K スペクトルも図中に破線で示す。80 K においては、最大印加磁場 720 kA/m (9 kOe) で Kerr ループが飽和しなかったため、VSM により測定された磁化曲線をもとに、 θ_K の飽和値を見積もった。MnPt₃ 規則合金に見られる 1.24 eV のピークは、Co 置換率 x の増加とともにその大きさが急激に減少し、ピーク位置が低エネルギー側へシフトしている。また、 $x = 0.58$ の場合には、高エ

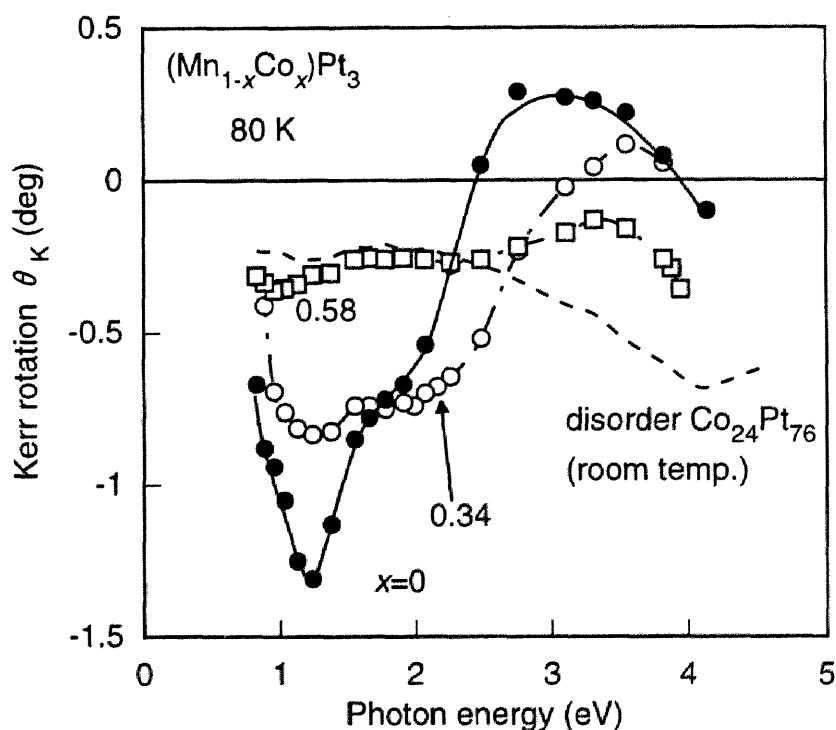


図 4-10 80 K における $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜の θ_K スペクトル

第4章

エネルギー側で符号の反転が見られなくなり、 θ_K は測定エネルギー範囲で常に負の値をとるようになる。これは、 $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{76}$ 合金が高エネルギー側で大きな負の θ_K を示すことと関連があるのではないかと考えられるが詳しいことは不明である。

上述したCo置換率 x の増加に伴うスペクトル形状の変化は、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜のそれ（図4-6, 図4-9）と似た傾向を示している。Mnの一部をFeやCoで置換することは、両者とも平均3d電子数を増加させることになる。このような電子構造の変化が、両者のKerrスペクトルの変化に類似点をもたらす理由ではないかと考えられる。しかしながら、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ のKerrスペクトルには、 $x > 0.24$ の $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ のKerrスペクトルで見られた2 eV付近に新しいピークが観測されないなど、固定バンドモデルでは説明できない点がある。

§ 4.4 $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 規則合金膜

4.4.1 膜構造と磁気特性

MnPt_3 合金のPtの一部をPdで置換した $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 合金膜のX線回折パターン（ $\theta-2\theta$ スキャン）を図4-11に示す。 $x=0.37$ のパターンでは{111}のピーク強度が最も強く、試料はランダム配向に近い状態であると考えられる。しかし、 $x=0.14$ では、{111}より{220}の方がピーク強度が強く、配向性に違いが見られている。一方、規則相の生成を示す{100}、{110}などの規則格子線は、置換率 $x=0.14$ および0.37のパターンにおいて明瞭に観察されることから、 MnPt_3 合金膜と同様に Cu_3Au 構造が生成されていることが分かる。回折パターンの{220}基本線と{110}規則格子線の積分強度比から3.3節と同様に長距離秩序度 S を見積もったところ、0.8以上の値が得られ、試料中のMn原子はほぼ完全に Cu_3Au 構造のAuサイトを占めていることが分かった。また、回折パ

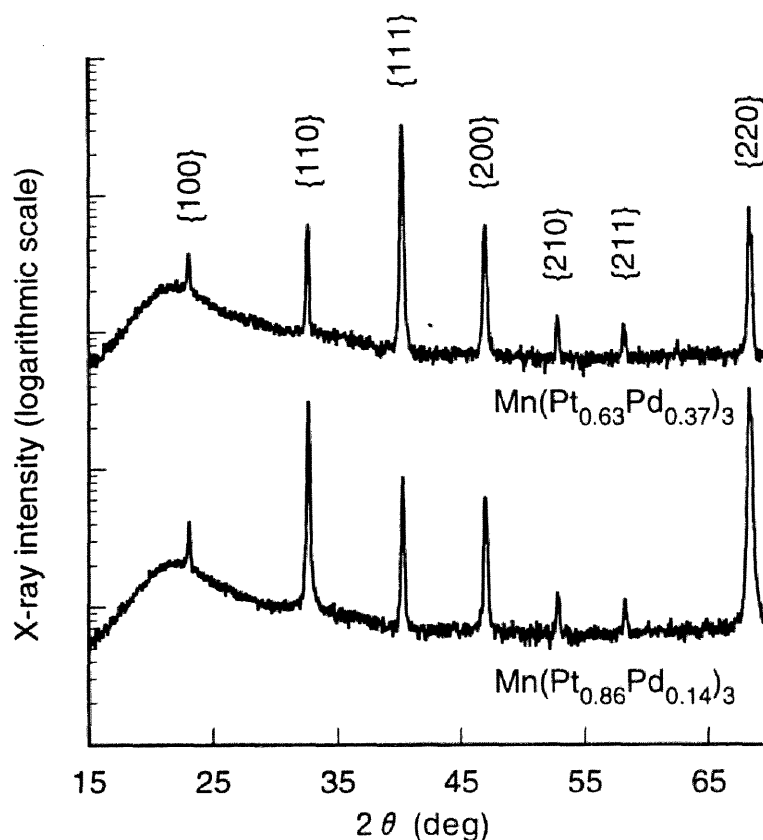


図4-11 $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 合金膜のX線回折パターン

ターンに、PtとPd原子が互いに規則的に配列していることを示すようなピークは観測されず、これらの原子はランダムにCuサイトを占めていると考えられる。

X線回折パターン上の全ての回折角度からフィッティングした $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 合金膜の格子定数を図4-12に示す[4]。Pd置換率 $x=0$ および1に相当する MnPt_3 [5]と MnPd_3 [11]規則合金のバルク値、および無秩序状態の $\text{Mn}_{25}\text{Pd}_{75}$ 合金[12]のバルク値も比較のため示す。作製した $0 < x < 0.37$ の範囲では、格子定数はPd置換率に対してほぼ一定で、約0.388 nm という値を示している。

第4章

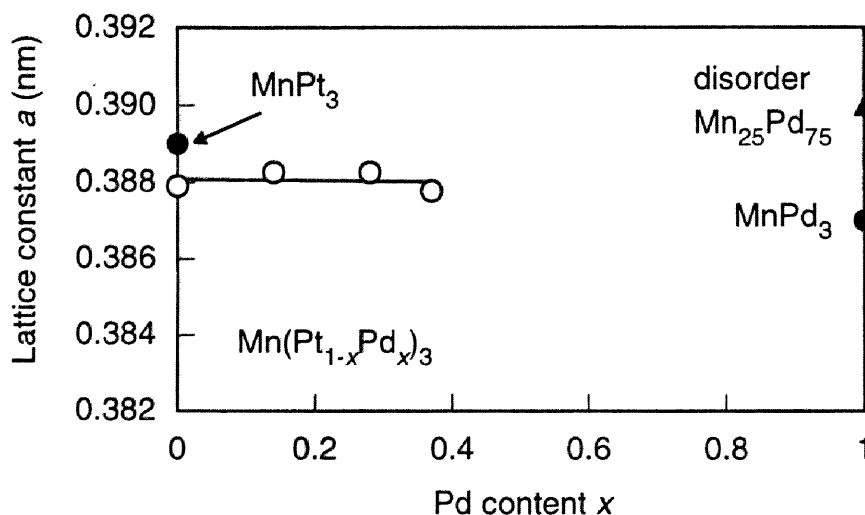


図4-12 $\text{Mn(Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 合金膜の格子定数 a のPd置換率 x 依存性

(MnPt_3 [5]と MnPd_3 [11]規則合金のバルク値, および $\text{Mn}_{25}\text{Pd}_{75}$ 無秩序合金[12]のバルク値も比較のため示す.)

$\text{Mn(Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 合金膜の飽和磁化 M_s の温度依存性を図4-13に示す. 作製した試料は, どの測定温度においても面内磁化膜であったため, 飽和磁化 M_s の値は膜面内方向に磁場を印加した場合の磁化曲線の飽和値とした. 飽和磁化の温度依存性は, 全ての試料においてフェロ磁性的な振る舞いを示し, 飽和磁化およびCurie温度は, Pd置換率の増加にともない減少している. なお, $x=0.28$ の試料の飽和磁化が $x=0.37$ のものよりいくらか小さくなっているのは, 表4-2に示すように $x=0.28$ の試料の規則度がやや低くなっているためではないかと考えられる.

作製した $\text{Mn(Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 擬二元合金膜の膜組成, 遠距離秩序度 S , 格子定数 a , 飽和磁化 M_s , およびCurie温度 T_C を表4-2にまとめて示す.

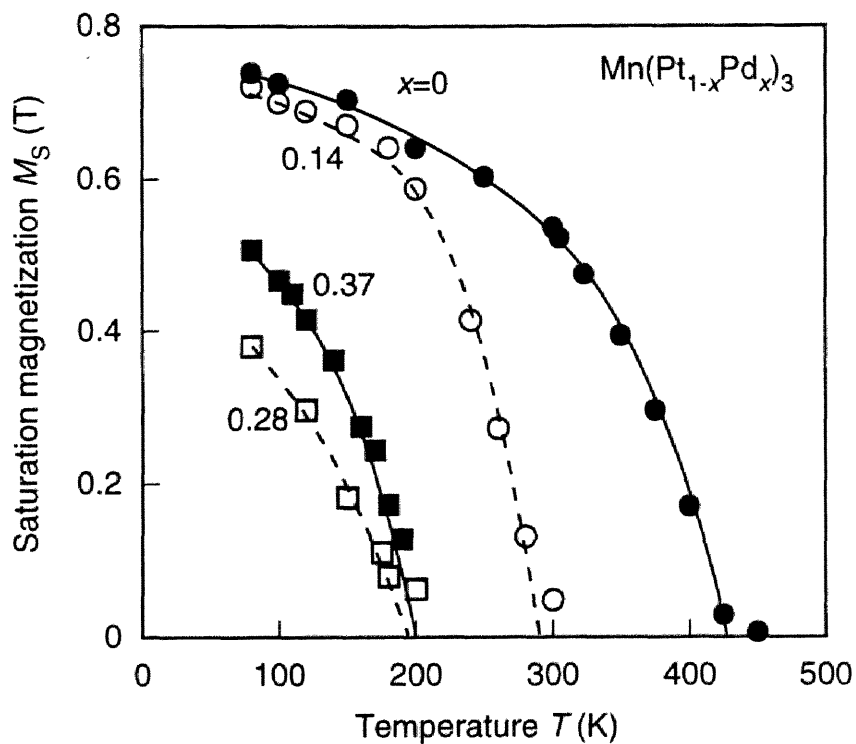


図4-13 $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 合金膜の飽和磁化 M_s の温度依存性

表4-2 $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 合金膜の長距離秩序度 S , 格子定数 a ,

80 K における飽和磁化 M_s , および Curie 温度 T_c

Film construction	Long-range order parameter S	Lattice const. a (nm)	M_s at 80 K (T)	T_c (K)
$\text{Mn}_{25.4}\text{Pt}_{74.6}$	0.9	0.3879	0.74	420
$\text{Mn}_{25.7}(\text{Pt}_{0.86}\text{Pd}_{0.14})_{74.3}$	0.9	0.3883	0.72	280
$\text{Mn}_{26.3}(\text{Pt}_{0.72}\text{Pd}_{0.28})_{73.7}$	0.8	0.3883	0.38	180
$\text{Mn}_{25.1}(\text{Pt}_{0.63}\text{Pd}_{0.37})_{74.9}$	1.0	0.3878	0.50	200

4.4.2 磁気光学スペクトル

図4-14は、80 Kにおいて基板側から測定した $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 合金膜の Kerr スペクトルを示している。Kerr ループは最大印加磁場 720 kA/m (9 kOe) においても飽和しないため、VSMにより測定された磁化曲線をもとに、 θ_K の飽和値を見積もった。 MnPt_3 に特有の1.2 eVにおける θ_K のピークは、Pd置換率の増加にともない、その値が減少している。この θ_K の減少は、80 Kにおける M_S の減少とは対応していない。例えば、 $x=0$ と比較して $x=0.14$ の場合には、 M_S はほとんど減少していないのに対し (表4-2)、 θ_K のピーク値は約25%減少している。また、この θ_K のピーク位置は、Pd置換率の増加に対して全く変化しておらず、4.3.2および4.3.3節で述べた $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Pt}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) の Kerr スペクトルとは異なる傾向を示している。

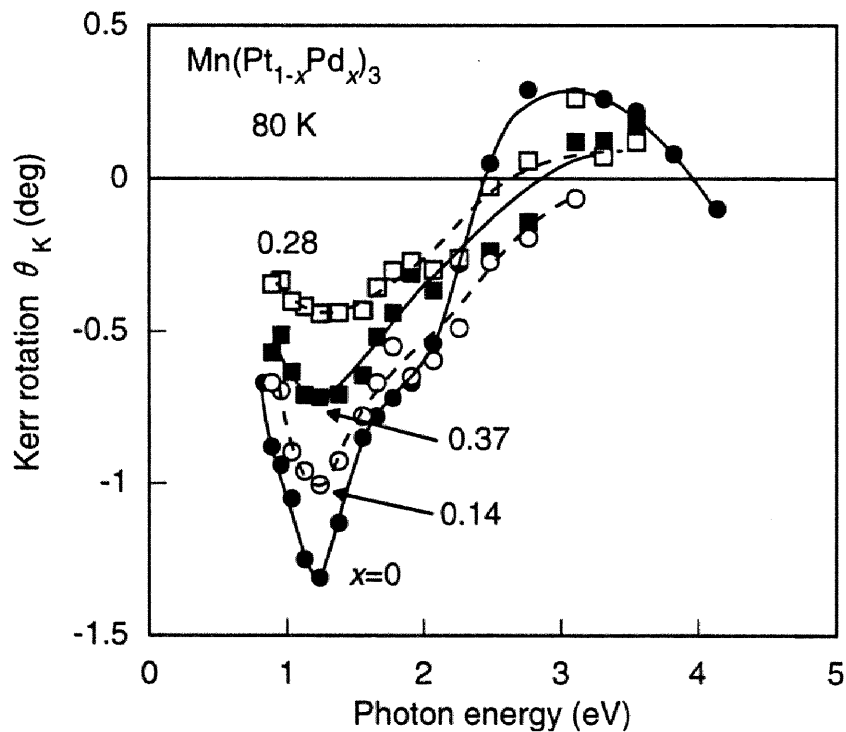


図4-14 80 Kにおける $\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ 合金膜の Kerr スペクトル

(Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃ および (Mn_{1-x}Co_x)Pt₃ においては、置換率 x の増加は平均 3d 電子数の増加をもたらす。一方、Mn(Pt_{1-x}Pd_x)₃ においては、置換率 x の変化は Pt の大きなスピン-軌道相互作用の寄与を変化させることに相当すると考えられる。これが、両者のスペクトルの変化の仕方に差を生じる理由と思われるが、より詳しい機構の解明にはバンド計算による理論的検討などが必要であろう。

§ 4.5 まとめ

MnPt₃ 規則合金の電子状態を人為的に変化させるために、Mn あるいは Pt 原子の一部を他の原子で置換した MnPt₃ 系擬二元合金を作製し、置換による磁気光学スペクトルの変化を検討した。

スパッタ法により作製した (Mn_{1-x}M_x)/Pt (M=Fe, Co) および Mn/(Pt_{1-x}Pd_x) 多層膜を 800 °C で熱処理することにより、ほぼ完全な (Mn_{1-x}M_x)Pt₃ および Mn(Pt_{1-x}Pd_x)₃ 規則合金膜を作製することができた。これらの合金膜の磁気特性および磁気光学特性を以下にまとめる。

(Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃

Fe 置換率 $0 < x < 0.6$ において強磁性を示し、Curie 温度の Fe 組成依存性は Gasnikova らにより報告された磁気相図 [1] とほぼ一致した。

MnPt₃ に特有の 1.24 eV における θ_k のピークは、Fe 置換率 x の増加に伴ってピーク値が減少し、ピーク位置が低エネルギー側へシフトした。また、 $x > 0.24$ においては、2.3 eV 付近に新しいピークが現われた。この θ_k のピークは、80 K においてより明瞭に観察された。(Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃ 合金膜の誘電率、導電率スペクトルを導出した結果、このよう

第4章

な Kerr スペクトルに見られたピークは、プラズマエンハンスによるものではなく、バンド間遷移に起因していることが分かった。

$(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$

$(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ 合金膜は作製した組成範囲 $0 \leq x \leq 0.58$ において強磁性を示し、Curie 温度の Co 組成依存性は Kim らにより報告されている磁気相図 [2] と定性的に一致した。

MnPt_3 の 1.2 eV における θ_k のピークは、Co 組成の増加に伴い、低エネルギー側へシフトするとともに、ピーク値も低下しており、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ の Kerr スペクトルの変化と類似している。Mn の一部を Fe や Co で置換することは、両者とも平均 3d 電子数を増加させることに対応するため、両者の Kerr スペクトルの変化に類似性が見られるのではないかと考えられる。しかしながら、 $x > 0.24$ の $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ 膜に観測された 2.3 eV 付近のピークは、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ 膜の Kerr スペクトルには見られなかった。

$\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$

本研究で作製した Pd 置換率 $0 \leq x \leq 0.4$ の範囲の合金膜は強磁性的であり、80 K における飽和磁化および Curie 温度は Pd 組成の増加とともに減少する傾向が見られた。

Pd 組成を増すとともに、 MnPt_3 の 1.2 eV における θ_k のピーク値は減少したが、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ および $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ の場合とは異なり、ピーク位置の変化は観測されなかった。この θ_k のピーク値の減少は、飽和磁化の減少だけでは説明できないものである。

上述のように、 MnPt_3 系擬二元合金の磁気光学スペクトルには、置換元素の種類によって様々な変化が観察された。これを大別すると以下のような傾向があると結論づけられる。Mn の一部を Fe, Co で置換した場合は、 MnPt_3 の 1.2 eV における θ_k のピークは、置換量の増加にともない低エネルギー側へシフトするとともに、ピーク値も低

下する。Ptの一部をPdで置換した場合は、ピーク値は低下するが、ピーク位置は変化しない。このように磁気光学スペクトルの変化の仕方に差が見られたのは、前者が平均3d電子数を増加させるような置換であるのに対し、後者はPtのスピン-軌道相互作用の寄与を低下させるような置換であることに起因するためと考えられる。

参考文献

- [1] G. P. Gasnikova and A. Z. Men'shikov: *Phys. Met. Metallogr.* **74** (1992) 241.
- [2] T. H. Kim, A. Dinia, and M. C. Cadeville: *J. Magn. Magn. Mat.* **140-144** (1995) 1791.
- [3] P. M. Oppeneer, V. N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A. N. Yaresko, and A. Y. Perlov: *Solid State Commun.* **94** (1995) 255.
- [4] J. B. Nelson and D. P. Riley: *Proc. Phys. Soc. London* **57** (1945) 160.
- [5] B. Antonini, F. Lucari, F. Menzinger, and A. Paoletti: *Phys. Rev.* **187** (1969) 611.
- [6] J. Crange and J. A. Shaw: *Philos. Mag.* **7** (1962) 207.
- [7] S. J. Pickart and R. Nathans: *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1336.
- [8] F. Menzinger and A. Paoletti, *Phys. Rev.* **143** (1966) 365.
- [9] H. Feil and C. Haas: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 65.
- [10] J. L. Erskine and E. A. Stern: *Phys. Rev. B* **8** (1973) 1239.
- [11] E. Kren and G. Ladar: *Phys. Lett.* **29A** (1969) 340.
- [12] D. K. Saha, K. Ohshima, M. Y. Wey, R. Miida, and T. Kimoto: *Phys. Rev. B* **49** (1994) 15715.

第5章 MnPt_3/Co 人工格子膜の 垂直磁気異方性および磁気光学効果

§ 5.1 序

第3章では、 MnPt_3 規則合金膜が1.24 eVで-1.18 degと非常に大きな磁気光学効果を示すことを明らかにした。このような大きなKerr回転角を示す材料を光磁気記録媒体に応用すれば、情報の読み出し信号を増大させることができ、記録技術の発展に寄与できるのではないかと考えられる。記録媒体へ応用するためには、§ 1.2で述べたように、いくつかの条件を満たさなければならないが、まず第1に、膜面垂直方向に磁気異方性を誘導して垂直磁化膜とする必要がある。 MnPt_3 規則合金は、立方晶系の Cu_3Au 構造であるため、立方対称な結晶磁気異方性を示すが一軸磁気異方性は示さないものと考えられる。したがって、六方結晶の MnBi のように膜の結晶方位を制御することによって垂直磁気異方性を誘導することは原理的に困難である。そこで、 MnPt_3 規則合金膜をCoと多層化することにより、界面垂直磁気異方性を誘起し[1, 2]、垂直磁化膜とすることができないかを検討することとした。

第3章で述べた MnPt_3 規則合金膜は、スパッタ法により石英ガラス基板上に成膜したMn/Pt多層膜を、800 °Cという高温で熱処理することによって得られた。しかしながら、 MnPt_3 規則合金層の作製にこのような高温の熱処理を伴っては、界面拡散の少ない

MnPt₃/Co 人工格子膜の作製は困難であると考えられる。そこでまず、MnPt₃ 規則相の低温成膜技術を開発するために、本章では、MBE法を用いて成膜後の熱処理なしでMnPt₃ 規則合金層を生成する方法を検討した。このような貴金属-3d遷移金属系の規則合金膜の低温成長に関しては、1994年にCebolladaらによる報告がある[3]。彼らは、バルク材料では1300 °C程度の熱処理が必要なL1₀型FePt規則合金[4]を、MBE法を用いることによって500 °Cで生成することに成功している。

本章では、第2節でMBE法によりMnPt₃規則合金層の低温成膜を試みた結果を述べ、第3節で積層周期の異なる数種のMnPt₃/Co人工格子膜の作製を試み、その磁気特性および磁気光学特性を調べた結果を述べる。

§ 5.2 MnPt₃ 規則合金膜

5.2.1 MBE法による合金膜の作製

MnPt₃合金膜はMnとPtを同時蒸着することにより作製した。MnおよびPtは独立した電子銃によって加熱蒸発させた。それぞれの蒸着源付近に設置した水晶振動子膜厚モニターからの出力によって蒸発速度が一定になるようフィードバック制御した。同時蒸着においては、基板付近に配置された膜厚モニターによって、基板に付着するMnとPtの成膜速度を独立に計測することができない。このため、各々の材料について、あらかじめ蒸着源と基板の位置での分子線強度比を測定しておき、成膜時には基板位置での成膜速度をMnが0.3 nm/min、Ptが1.1 nm/minとなるようにした。

試料の構成は図5-1に示すとおりである。MgO(111)基板の前処理として、アセトン洗浄した後、表面吸着物の除去のため酸素雰囲気中で1000 °C、1 hourの熱処理を行った。さらに、MBE室に導入後、成膜直前に真空中で850 °C、3minのフラッシュを

第5章

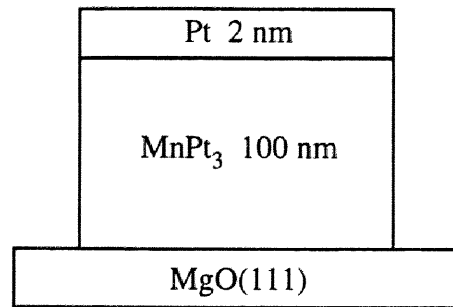


図 5-1 MnPt₃ 合金膜の構成

行った. このように処理した基板の上に MnPt₃ 合金層 100 nm を基板温度 300 °C で成長させた. MnPt₃ 層成膜中の真空度は 2.1×10^{-7} Pa 以下である. その後, 表面の酸化防止のため Pt 保護層 2 nm を 150 °C 以下において蒸着し, 試料とした. MnPt₃ 層成長時の基板温度は, バルク材料の秩序-無秩序転移温度 ~ 1000 °C [5], および第 3 章で述べた熱処理条件 800 °C に比べ, かなり低い 300 °C に留めた.

5.2.2 膜構造

作製した MnPt₃ 合金膜の構造は, 成膜中の RHEED と成膜後の XRD によって評価した. 図 5-2 は MgO 基板, および MnPt₃ 合金層を 2 nm, 10 nm, 50 nm 蒸着した時点の RHEED 像を示している. 電子線の入射方向は $[11\bar{2}]$ である. MgO(111) 基板のパターンには, 菊地パターンが見られ, 表面の平坦性と結晶性が良いことを示している [6]. MnPt₃ 合金を蒸着し始めると, この菊地パターンは消滅して, ストリーク状のパターンへ変化する. これは, MnPt₃ 層の成長表面が原子層ステップ程度の平坦性を維持していることを意味する. また, パターン形状から, MnPt₃ 合金膜は MgO(111) 基板の配向性を受け継いで, エピタキシャル成長していることが分かる. さらに, MnPt₃ 層の成長時には fcc 構造に対応する基本線のストリークの中に, 弱いストリークが観察される.

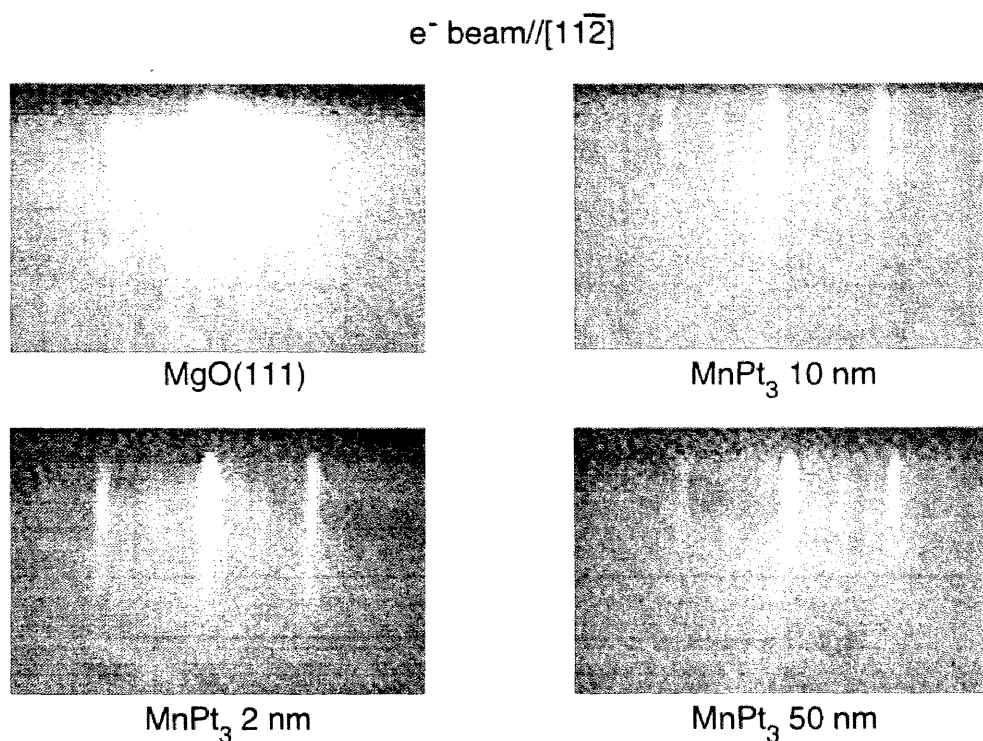


図5-2 Pt(2 nm)/MnPt₃(100 nm)/MgO(111)のRHEED像

(電子線の入射方向:[11 $\bar{2}$])

これは、Cu₃Au構造を有するMnPt₃規則相の生成によって生じた規則格子線と考えられる。この規則格子線はMnPt₃層の成膜中に、常に観測されており、as-grownですでに規則合金が生成していることを示している。なお、最後に保護膜としてfccのPtを蒸着した後には、この規則格子線は消滅した。

次に、X線回折によって構造評価を行った。図5-3はMnPt₃合金膜のX線回折パターン($\theta-2\theta$ スキャン)を示している。MgO基板の(111)および(222)の回折線とともに、 $2\theta=40^\circ$ 付近にMnPt₃、Ptの{111}回折線が、 86° 付近に同じく{222}回折線が非常に強い強度で観測される。MnPt₃膜が基板の配向性を受け継いで{111}配向していることは、RHEEDの観察結果とも一致している。なお、回折角度から見積もった膜面垂直方

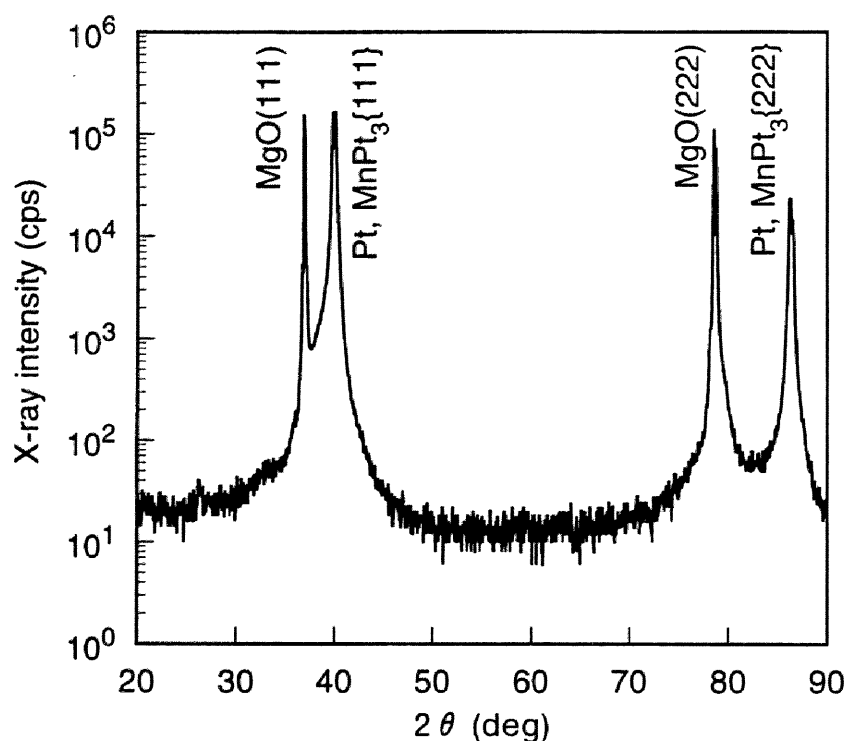
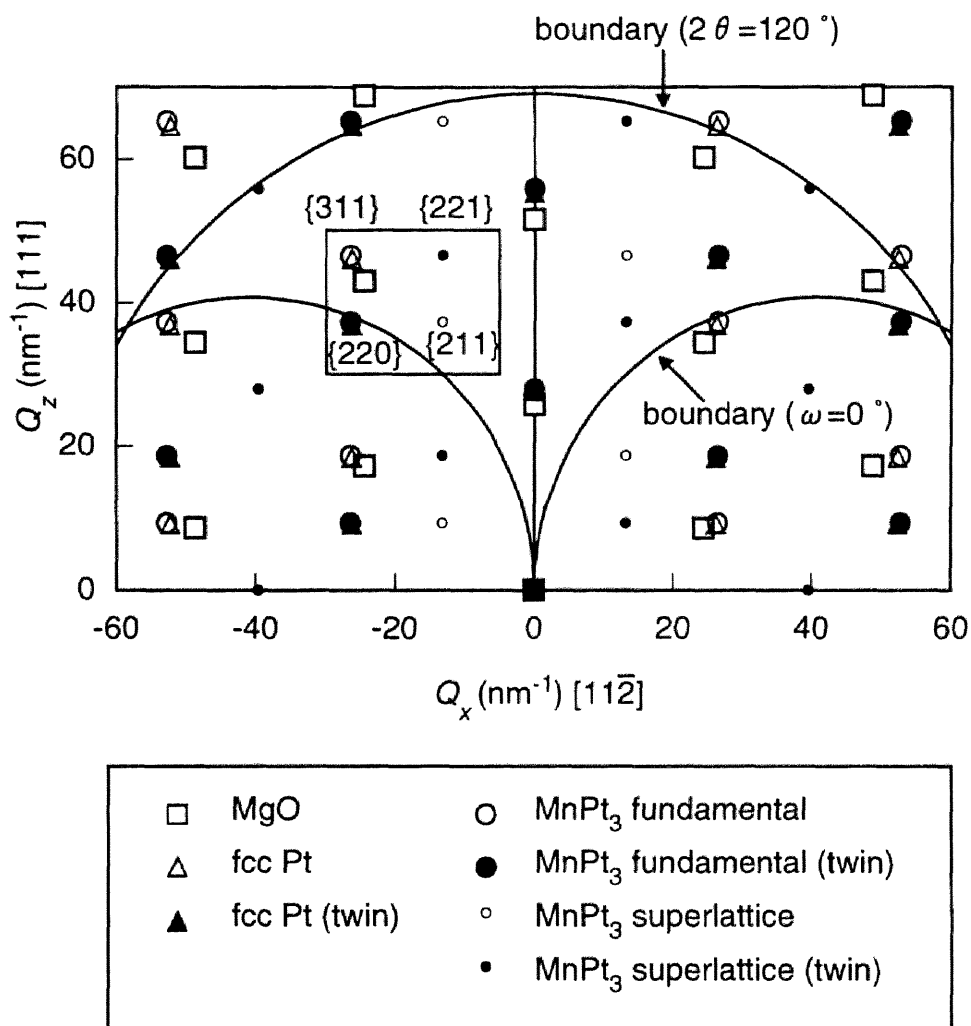


図5-3 MnPt₃合金膜のX線回折パターン ($\theta-2\theta$ スキャン)

向の格子定数は0.391 nmであり、バルクの0.389 nm[7]およびスパッタ法により作製したMnPt₃合金膜の0.388 nmに比べ、わずかに大きな値となっている。

ここで作製したMnPt₃膜は{111}配向しているため、 $\theta-2\theta$ スキャンによる回折パターン上には規則格子線が現われない。そこで、MnPt₃規則相の生成を確認するため、X線の散乱ベクトルが基板の面垂方向から傾いた方向にもスキャン (ω スキャン)を行い、逆格子空間のマッピング図形を作製した。図5-4はMgO(111)単結晶上にMnPt₃とPtがエピタキシャル成長したと考えた場合の(1 $\bar{1}$ 0)逆格子面を示している。ここで、z方向を[111]、x方向を[11 $\bar{2}$]としている。また、MnPt₃およびPtについては、[111]軸の周りに180°回転した双晶についても示した。X線回折装置による制限のため、測定は図中に示した扇形の内部でのみ可能である。そこで、今回は、MgO(311)、Pt(311)、

図5-4 MgO, Pt, MnPt₃の(1 $\bar{1}$ 0)逆格子面

MnPt₃{311}, {211}, {221}の回折ピークが含まれる図中に長方形で示した範囲について測定を行った。図5-5に示すように測定結果には、MgO(311)のピークおよび基本線のMnPt₃{311}とPt{311}が重なったピークが強く観測される。さらに、規則線のMnPt₃{211}, {221}ピークも明瞭に観測され、MnPt₃規則合金相の生成を示している。また、{221}と{211}ピークが上下に並んで現われることから、MnPt₃合金膜は双晶構造となっていると考えられる。

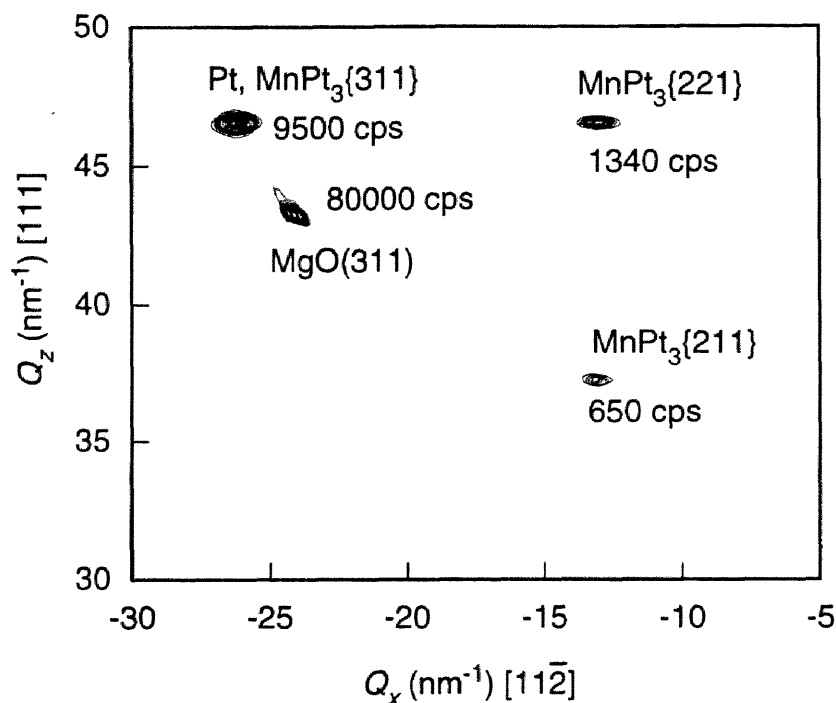


図5-5 MnPt₃合金膜の(1 $\bar{1}$ 0)逆格子面マッピング

ω スキャンにより規則合金の生成を確認することができたので、次に、作製した MnPt₃ 合金膜の長距離秩序度 S を見積もった。MnPt₃ 膜は、前述のように双晶を形成しているが、{311} と {211} は双晶のうち一方の結晶粒からの回折ピークであることから、これらの積分強度を比較することによって3.3節と同様に S を算出することが可能である。積分強度は、計数管位置を固定 (2θ を固定) して、試料のみ回転 (ω を変化) することにより得られる回折強度曲線 (ロッキングカーブ) から求めた。また、実験条件が3.3節と異なるため、Lorentz 因子、吸収因子などを以下のように修正した。

MBEにより作製したMnPt₃合金膜は基板の配向性を受け継いだエピタキシャル膜と考えられるので、Lorentz 因子 LP は単結晶試料に対するものが適当と考え、

$$LP = \frac{1}{\sin 2\theta} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \quad (5.1)$$

とした。また、吸収因子 A は、 ω スキャンの幾何学的非対称性により、

$$A = S_{\text{slit}} \frac{\sin \chi}{\sin \omega + \sin \chi} \left[1 - \exp\{-\mu t(\operatorname{cosec} \omega + \operatorname{cosec} \chi)\} \right] \quad (5.2)$$

と修正した[8]。ここで、 χ は $2\theta - \omega$ である。 S_{slit} は入射線と回折線の幅を制限するスリットによる効果を補正する因子である。図5-6のように、入射側、反射側にそれぞれ幅 d_{in} , d_{out} のスリットがある場合を考えると、反射側スリットを通過して計数管に入る X 線強度は、

$$S_{\text{slit}} = \frac{d_{\text{out}} \sin \omega}{d_{\text{in}} \sin \chi} \quad (5.3)$$

倍になることがわかる。ただし、入射 X 線が試料を照射する面積 ($d_{\text{in}}/\sin \omega$ に相当) が試料の面積を超える場合には、照射面積は試料面積に等しいとした。 $\omega = \theta$ ($\theta - 2\theta$ スキャン) とおくと、 S_{slit} には角度依存性がなくなり、 A は(3.6)式と同じ形となる。な

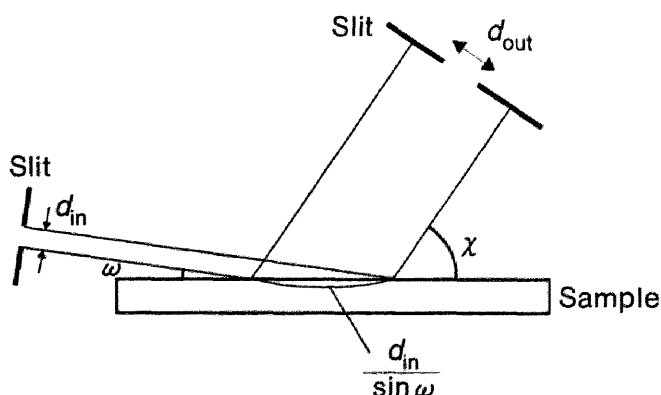


図5-6 X線非対称反射に対するスリットの影響

第5章

お、本研究で用いたスリットの幅は $d_{in} = 1.5 \text{ mm}$, $d_{out} = 0.2 \text{ mm}$ である。

以上のような修正を行って, $\text{MnPt}_3\{311\}$, $\{211\}$ の積分強度比から, 長距離秩序度 S を見積もったところ, 作製した MnPt_3 合金膜の S は 0.9 以上の値となった。以上より, MBE法を用いることにより, 300°C の基板温度で秩序度の高い MnPt_3 合金膜が作製できることがわかった。

5.2.3 飽和磁化

Mn-Pt合金系は MnPt_3 規則相が発達することにより大きな自発磁化を示すようになることから[9], 飽和磁化の値を秩序度の1つの尺度と考えることができる。そこで, MBE法により作製した MnPt_3 合金膜(MBE膜と呼ぶ)と, 第3章で述べたスパッタ法と熱処理により作製したもの(スパッタ膜と呼ぶ)の飽和磁化の値を比較した。図5-7は(a)スパッタ法, および(b)MBE法による MnPt_3 合金膜の室温で測定した磁化曲線を示している。スパッタ膜の磁化曲線は, 第3章で述べたように膜面内を容易軸とする形

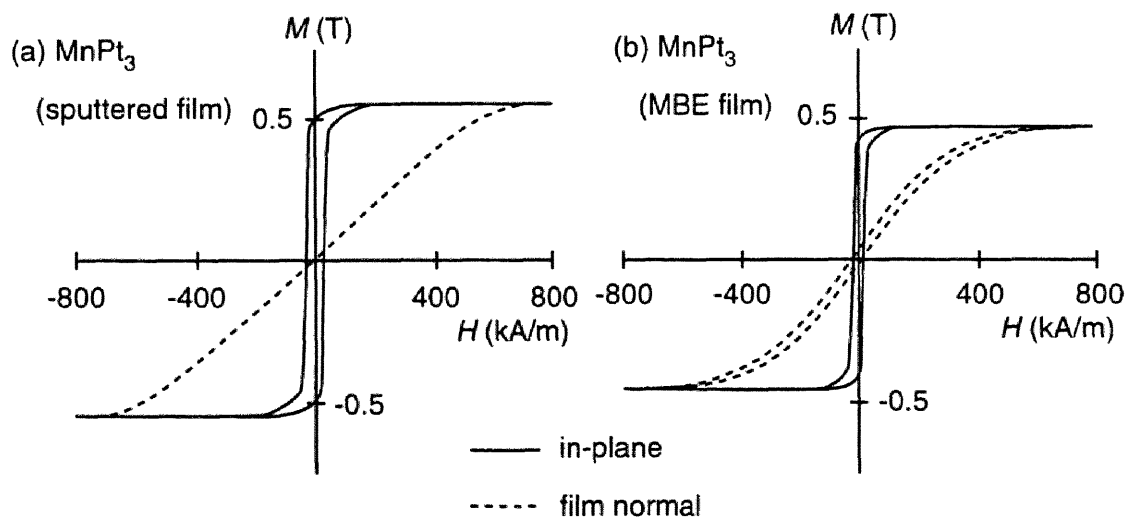


図5-7 (a)スパッタ法, および(b)MBE法により作製した MnPt_3 合金膜の磁化曲線

状であり、飽和磁化は0.56 Tである。一方、MBE膜は、スパッタ膜と同様に面内磁化膜であるが、飽和磁化は0.42 Tと、スパッタ膜の75%程度の値となった。

5.2.4 磁気光学スペクトル

図5-8はMBE法による MnPt_3 合金膜のKerrスペクトルを、第3章で述べたスパッタ膜のものと比較して示している。MBE膜のKerr回転角 θ_K は2 nmのPt保護膜を通して膜表面側から測定されたのに対し、スパッタ膜の θ_K は石英ガラス基板を通して測定されている。このため、両者を同一条件で比較できるようにスパッタ膜の θ_K を次のように換算した。スパッタ膜の導電率テンソルの対角および非対角成分は3.5.2節で導出した。この値とPtの導電率テンソルの対角成分の値[10]を用いて、仮想屈折率法[11]

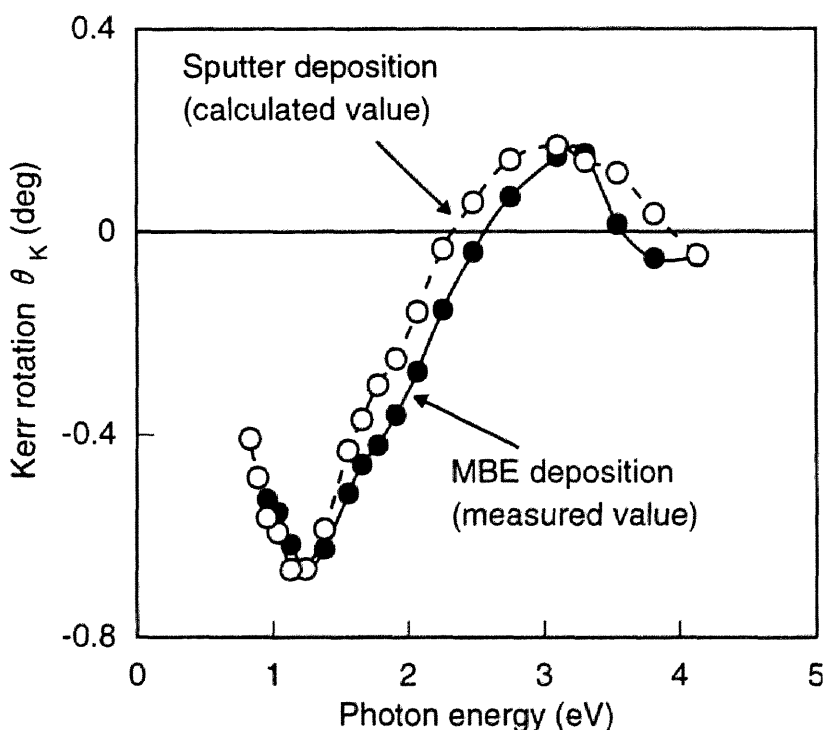


図5-8 MBE法およびスパッタ法により作製した MnPt_3 合金膜のKerrスペクトル

第5章

によって、2 nmのPt層を通して膜面側から測定した時の θ_K の値を求め、これをスパッタ膜の値とした。MBE膜のKerrスペクトルは1.24 eVで負の極大値をもつ MnPt_3 規則合金の特徴的なスペクトルとなり、スパッタ膜のKerrスペクトルと良く一致している。

MBE膜の飽和磁化の値がスパッタ膜の75%程度であるのに対し、Kerrスペクトルがスパッタ膜と良く一致した理由は不明であるが、可能性のあるものとして以下の事が挙げられる。まず、第一にスパッタ膜のKerrスペクトルの見積り誤差である。スパッタ膜のスペクトルは3.5.2節で導出した MnPt_3 の導電率テンソルを用いて計算したものであるが、その導電率テンソルの対角項には10~20%程度の誤差があると考えられる。Kerr回転角は導電率テンソルの非対角項と対角項から求められるが、対角項は一般に非対角項より1~2桁大きく、対角項の誤差はKerr回転角の大きさに大きく影響する。第二に、Kerr回転角は光が侵入できる膜表面から高々50 nm程度からの情報であるのに対し、飽和磁化は膜全体の情報を反映していることが挙げられる。すなわち、MBE膜は、膜表面付近ではスパッタ膜と同様ほぼ完全な規則相となっているものの、基板付近では何らかの構造上の原因で飽和磁化が低下しているのではないかと考えられる。X線回折により見積もった膜全体の長距離秩序度は1に近いことから、この M_s の低下は基板と MnPt_3 膜のミスマッチ(8%)などによる膜内部の応力が関係しているのではないかと推測される。

§ 5.3 MnPt₃/Co 人工格子膜

5.3.1 人工格子膜の作製

前節で述べたように、MBE法を用いることにより、基板温度300℃というかなり低い温度で、秩序度の高いMnPt₃規則合金膜を作製できることが分かった。300℃程度の成膜温度であれば、比較的シャープな界面を有するMnPt₃/Co人工格子膜の作製が可能であると考え、以下の条件で人工格子膜の作製を試みた。

前節と同様の前処理を行ったMgO(111)基板の上に図5-9に示すような人工格子膜を、MBE法によって作製した。まず、MgO基板上に40℃以下においてバッファ層のPtを30nm蒸着し、その後、膜表面の平坦化のため基板を300℃まで昇温した。次にCo層とMnPt₃層を交互に蒸着することにより、MnPt₃/Co人工格子膜を作製した。MnPt₃層は前節と全く同じ条件でMnとPtを同時蒸着することにより形成し、Co層は成膜速度0.6nm/minで成膜した。人工格子膜作製後、表面の酸化防止のため、150℃以下においてPt保護層を2nm蒸着した。なお、成膜中の残留ガス圧は 2.4×10^{-7} Pa以下であっ

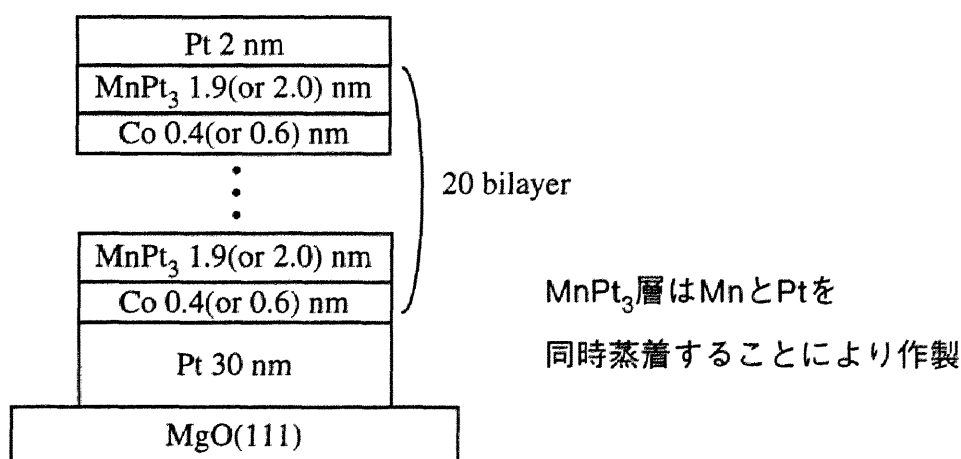


図5-9 MnPt₃/Co人工格子膜の構成

第5章

た. ここで, 作製した人工格子膜は, $[\text{MnPt}_3(2.0 \text{ nm})/\text{Co}(0.6 \text{ nm})]_{20}$ および $[\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})]_{20}$ の2種類である.

5.3.2 人工格子膜の構造評価

作製した2種類の人工格子膜の構造解析を行った結果, 両者に特に大きな相違点が見られなかったため, ここでは $[\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})]_{20}$ 人工格子膜についてのみ示す. 図5-10は電子線を $[11\bar{2}]$ 方向から入射したときの成膜中のRHEEDパターンを示している. 基板の $\text{MgO}(111)$ には菊地パターンが現われており, 基板表面の平坦性と結晶性が良いことを示している. MgO 基板上に Pt バッファ層を 30 nm 蒸着した後のパターンから, Pt が基板の配向性を受け継いでエピタキシャル成長していることが分かる. また, RHEED のストリーク間隔から面内方向の格子定数を見積もったところ, Pt 層表面の値はほぼバルクの格子定数に一致した. Pt バッファ層を蒸着後, 基板温度を $300 \text{ }^\circ\text{C}$ に上昇すると, RHEED パターンはややスポット状のものからシャープなストリーク状のものに変化した. これは, 膜表面が原子層ステップ程度の平坦性を有していることを示している. Pt 層上に MnPt_3 層と Co 層を順に積み重ねていっても, RHEED 像はストリーク状のパターンを維持しており, これらの層の成長表面の平坦性は良好であると考えられる. また, MnPt_3 層の成膜中には, 基本線の間際に規則格子線が観測されるが, Co 層の成長中には消滅している. これは MnPt_3 層の成長中に, 規則相が生成していることを示しているが, 規則格子線の強度は5.2.2節で述べた単層膜の場合と比べて弱く, MnPt_3 層の規則化が不十分であると推察される.

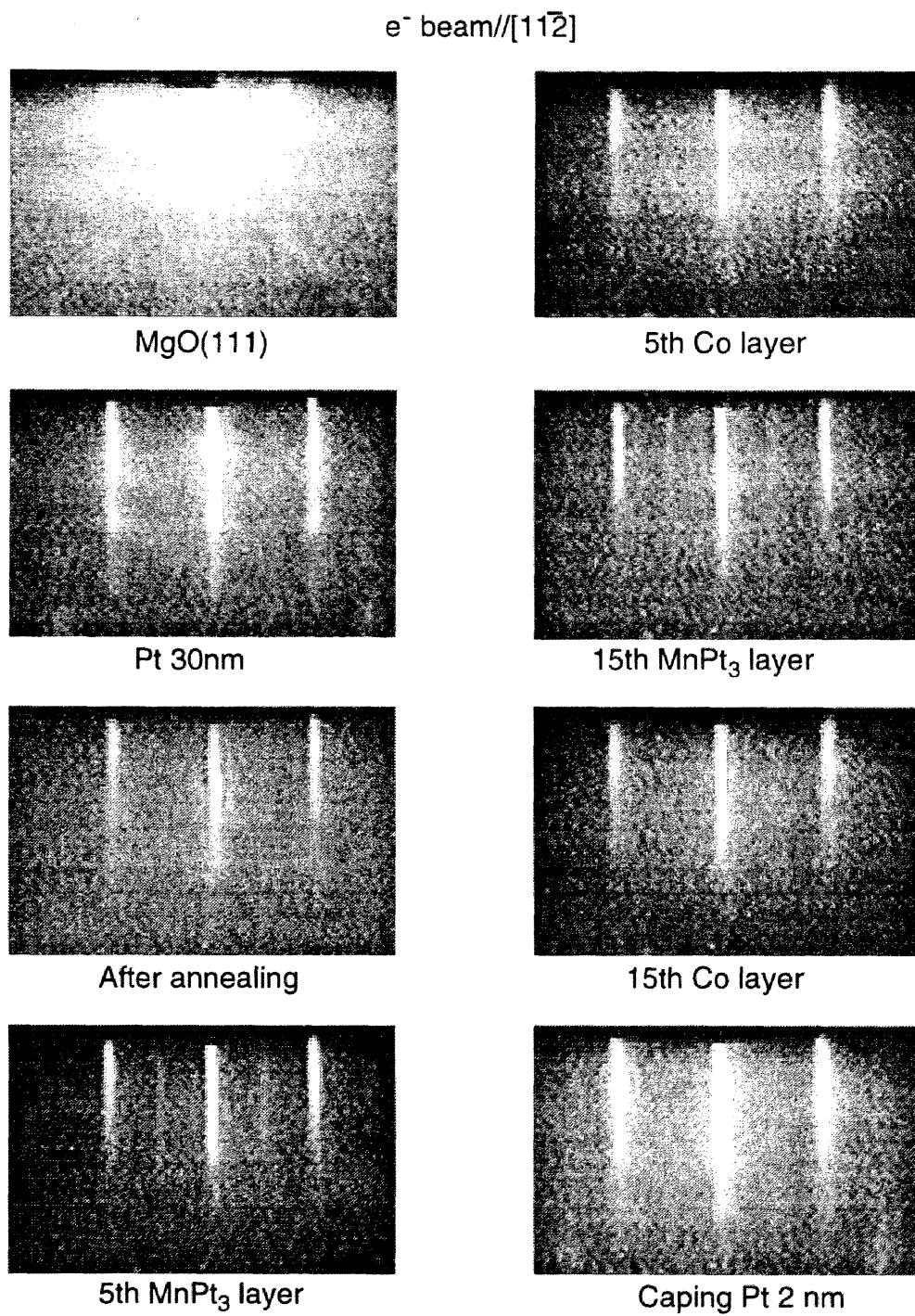


図5-10 $[\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})]_{20}$ 人工格子膜の RHEED 像

(電子線の入射方向:[11 $\bar{2}$])

第5章

次に、X線回折による構造解析を行った。図5-11は $[\text{MnPt}_3(1.9\text{ nm})/\text{Co}(0.4\text{ nm})]_{20}$ 人工格子膜の(a)小角および(b)広角X線回折パターン($\theta-2\theta$ スキャン)を示している。小角から広角域にかけて、膜の積層構造に起因する1次から3次のピークが明瞭に観察されている。これらのピーク位置から(2.2)式を用い、人工周期を見積もったところ、 $\Lambda=2.26\text{ nm}$ という設計値(2.3 nm)と非常によく一致した値が得られた。広角領域においては、 $2\theta=37\sim 43^\circ$ においてMgO基板、Ptバッファ層、および人工格子膜の強い{111}回折線が見られる。また、人工格子の{111}回折線の両側には、人工周期構造に起因する多数の衛星反射が観測される。

MnPt_3 層が規則合金化しているかどうかを調べるため、§5.2と同様に ω スキャンに

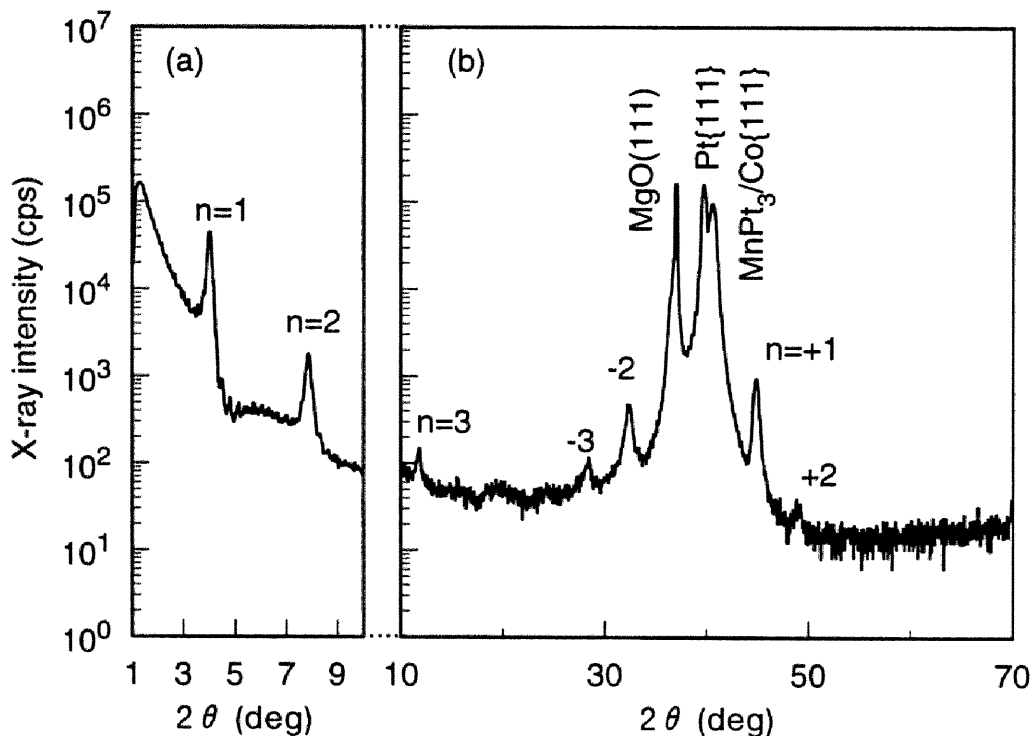


図5-11 $[\text{MnPt}_3(1.9\text{ nm})/\text{Co}(0.4\text{ nm})]_{20}$ 人工格子膜の(a)小角および

(b)広角X線回折パターン($\theta-2\theta$ スキャン)

よる(1 $\bar{1}$ 0)逆格子面のマッピングを行った。図5-12に[MnPt₃(1.9 nm)/Co(0.4 nm)]₂₀人工格子膜のMnP₃{311}, {221}回折ピークが含まれる領域の(1 $\bar{1}$ 0)逆格子面マップを示す。ここで、z方向を[111], x方向を[11 $\bar{2}$]としている。図中には人工格子膜の{311}および{220}基本回折線がPtバッファ層のものと重なって観察されるとともに、MnP₃規則相の生成を示す{221}規則格子線も明瞭に見られる。これからMnP₃層は規則化していることが分かるが、基本回折線はPtバッファ層の寄与を含んでいるため、MnP₃層の規則度を評価することはできない。なお、MnP₃単層膜で観察された双晶構造に由来する{211}回折ピーク(図5-5参照)は現われておらず、人工格子膜は双晶構造をとっていないものと考えられる。図5-12中の{221}回折ピークはMnP₃層からのみ生じるものであるため、このピーク位置からMnP₃合金層の膜面内方向の格子定数を見積もることができる。得られた面内の最近接原子間距離は0.272 nmとなり、バルク値(0.275 nm) [7]と比べやや小さな値であった。これから、MnP₃層はそれ自身

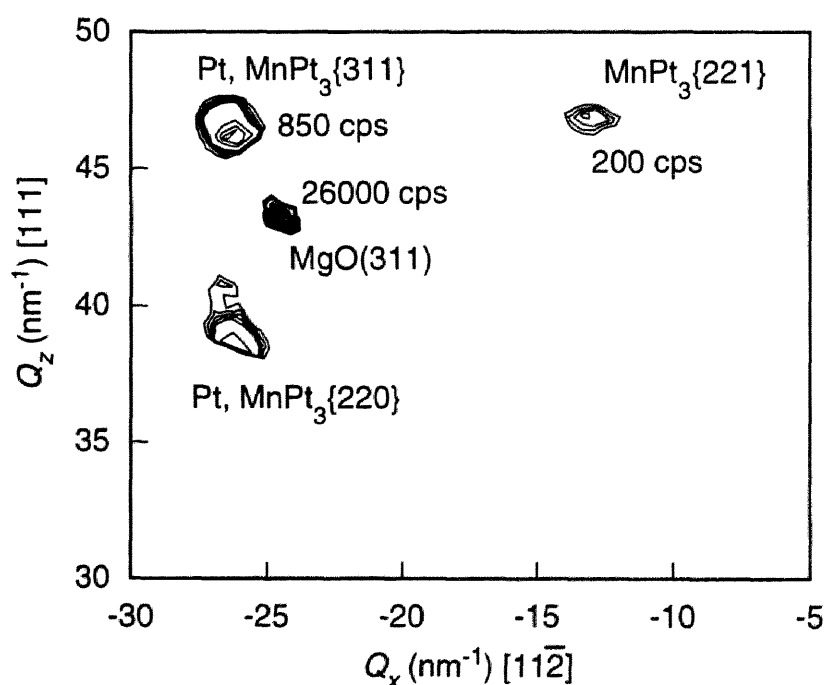


図5-12 [MnP₃(1.9 nm)/Co(0.4 nm)]₂₀人工格子膜の(1 $\bar{1}$ 0)逆格子面マッピング

第5章

より格子定数の小さいCoと多層化されることで、膜面内方向に圧縮歪みを受けていることが考えられる。

5.3.3 運動学的回折理論に基づく多層構造解析

人工格子膜の磁気特性や磁気光学特性は、格子歪みや多層構造の乱れ、界面における合金化などによって大きく影響を受ける。本節ではX線回折プロファイル（図5-11(b)）のシミュレーションを行い、パラメータフィッティングすることにより、 MnPt_3/Co 人工格子膜の構造をより詳細に検討する。シミュレーションに用いたのは、Fullertonらにより提案された運動学的回折理論に基づく回折強度式であり、人工格子における種々の乱れが考慮されている[12]。以下シミュレーション計算に用いた多層構造のモデルとフィッティングパラメータについて概説する。

図5-13に示すように、2種類の結晶性の材料A、Bが多層化された構造を考える。本研究で対象としているエピタキシャル人工格子は、界面に1~2原子層程度のステッ

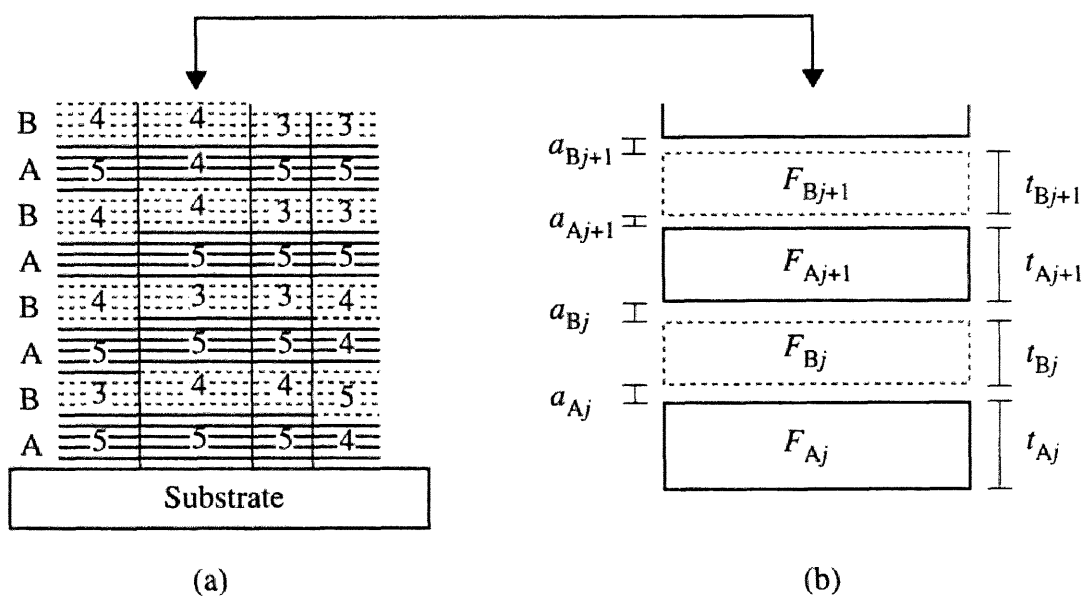


図5-13 シミュレーションで仮定された多層構造モデル

プが存在する構造をとっていると考えられる. このような構造を(a)に示すように膜厚方向にコラムが成長したモデルで近似し, 隣り合うコラム間の可干渉性を無視すれば, (b)のような1つのコラムについて計算した回折強度をすべてのコラムについて統計的な和をとることにより回折強度が得られる.

コラム内の構造は次の各パラメータで定義する. A, B各層内の原子面間隔を d_A, d_B , j 層目のそれぞれの層の原子面数を N_{A_j}, N_{B_j} および j 層目のA層の上にB層が積まれるときのAB層間距離を a_{A_j} , j 層目のB層の上に $(j+1)$ 層目のA層が積まれるときのAB層間距離を a_{B_j} とする. したがって, j 層目のA, B各層の層厚 t_{A_j}, t_{B_j} は, それぞれ $d_A N_{A_j}, d_B N_{B_j}$ となる. このコラムのモデルに構造のゆらぎを取り入れるため, 整数値であるA, B各層の原子面数 N_{A_j}, N_{B_j} が離散的に分布するとともに, A, B層界面の格子不整合によって層間距離 a_{A_j}, a_{B_j} は連続的に分布しているとした. なお, 両者とも分布関数 P はGauss分布に従うとして以下のように表わした.

$$P(N_{A_j}) = \frac{1}{K} \exp\left\{-\frac{(N_{A_j} - N_A)^2}{2\omega_A^2}\right\}, \quad K = \sum_j P(N_{A_j}) \quad (5.4)$$

$$P(a_{A_j}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}c} \exp\left\{-\frac{(a_{A_j} - a_A)^2}{2c^2}\right\}. \quad (5.5)$$

ここで, N_A はA層内の原子面数の平均値, ω_A はそのゆらぎ幅を示す標準偏差である. また, a_A は層間距離の平均値, c はそのゆらぎ幅を表わす. なお, N_{B_j}, a_{B_j} についても全く同様に定義した.

結晶層からなる人工格子においては, j 層目のA層の膜面垂直方向の結晶構造因子 F_{A_j} は,

第5章

$$F_{A_j}(q) = \eta_A f_A(q) \frac{1 - \exp(iqN_{A_j}d_A)}{1 - \exp(iqd_A)}, \quad (5.6)$$

となる。ここで、 q は散乱ベクトル、 $f_A(q)$ は(3.7)式のように表わされる原子散乱因子、 η_A は膜面内の原子密度である。B層に対する F_{B_j} についても同様である。また、面内の原子密度 η は、各層が面心立方格子をとり、その面内の格子間隔が5.3.2節で図5-12から見積もったように0.385 nmであるとして算出した。なお、Co層内の面内の格子間隔は、MnPt₃層と同じとした。以上から、 M 層からなる人工格子膜の構造因子 F_{SL} は、

$$F_{SL}(q) = \sum_{j=1}^M \exp(iqx_j) \left\{ F_{A_j} + \exp[iq(t_{A_j} + a_{A_j})] F_{B_j} \right\}, \quad (5.7)$$

となる。ここで、 x_j は j 番目のA層の位置で、

$$x_j = \sum_{s=1}^{j-1} (t_{A_s} + a_{A_s} + t_{B_s} + a_{B_s}) \quad (5.8)$$

である。これから、回折強度 $I(q)$ は

$$I(q) = LPA \langle F_{SL}(q) F_{SL}^*(q) \rangle \quad (5.9)$$

より計算することができる。ここで、 LP 、 A はそれぞれ(5.1)、(5.2)式で与えられる。また、ブラケットは N_{a_j} 、 N_{b_j} 、 a_{A_j} 、 a_{B_j} がGauss分布しているとして統計学的平均値

をとることを表わす。Fullertonらは、人工格子膜の各層が統計学的に独立であるという Hendricks-Teller 法 [13] と同様の仮定のもとで、 $I(q)$ を解析的に求めている [12]。本節では彼らの関係式 (Ref. [12] の eq. (7)) を用いて回折強度 $I(q)$ を計算した。

用いたフィッティングパラメータは、 MnPt_3 と Co 層についての平均面間隔 d_{MnPt_3} , d_{Co} , 平均原子面数 N_{MnPt_3} , N_{Co} , その離散的ゆらぎ幅 ω_{MnPt_3} , ω_{Co} , そして、層間距離のゆらぎ幅 c である。層間距離 a_{Aj} , a_{Bj} の平均値はともに a で、 a は d_{MnPt_3} と d_{Co} の平均値とした。さらに界面拡散によって A 層と B 層の原子が混ざる効果を取り入れるため、A 層 (B 層についても同様) 内の面間隔 d_A と各原子面の散乱因子 f_A を図 5-14 のようにモデル化した。A 層を構成する N 個の原子面のうち、下側の界面から n 番目の原子面の散乱因子 f_n は、その原子面における A 原子の組成を x_{An} として、

$$f_n(q) = x_{\text{An}} f_A(q) + (1 - x_{\text{An}}) f_B(q) \quad (5.10)$$

と表わすことができる。また、この界面拡散に伴って n 番目と $n+1$ 番目の原子面間隔 $d_{n,n+1}$ も変化すると考え、これを、

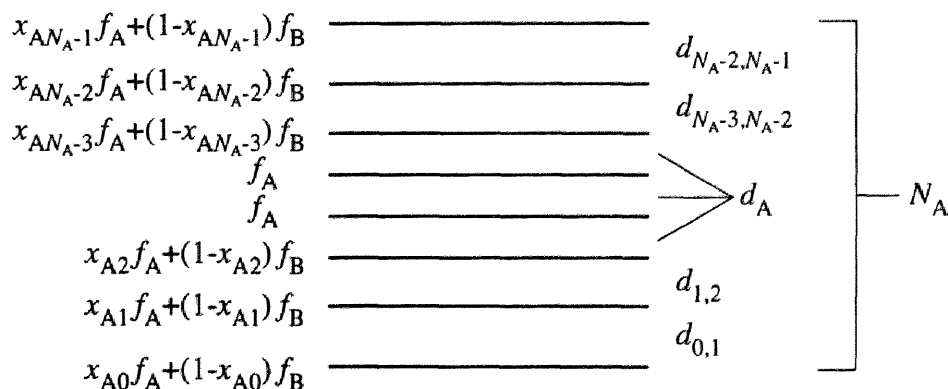


図 5-14 A 層内に歪みおよび拡散を考慮したモデル

第5章

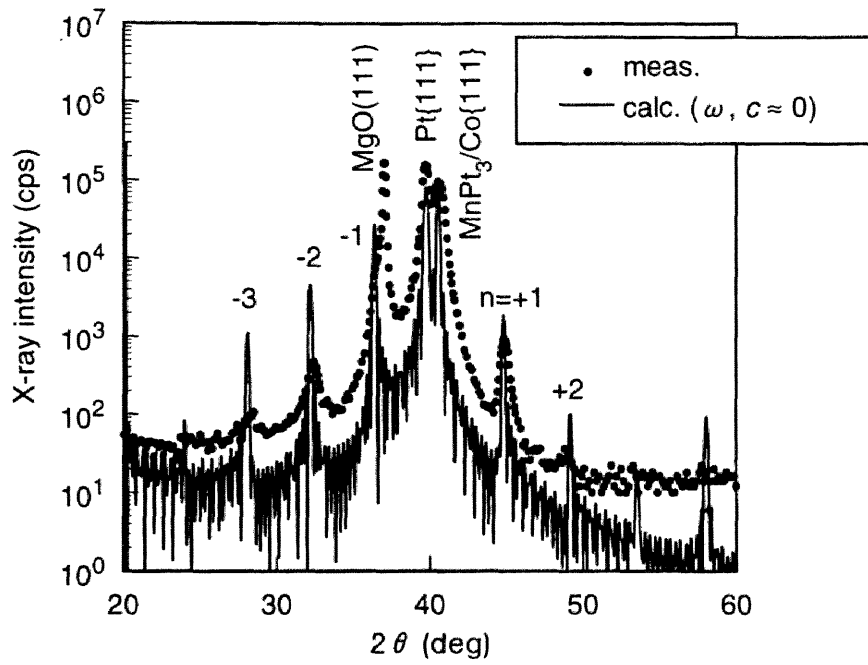
$$d_{n,n+1} = \frac{x_{A_n}d_A + (1-x_{A_n})d_B + x_{A_{n+1}}d_A + (1-x_{A_{n+1}})d_B}{2} \quad (5.11)$$

で与えた。界面拡散は界面から3原子層前後に広がっているとして、そのプロファイルを仮定して計算を行った。以上より、各層内の結晶構造因子 $F_j(q)$ を、

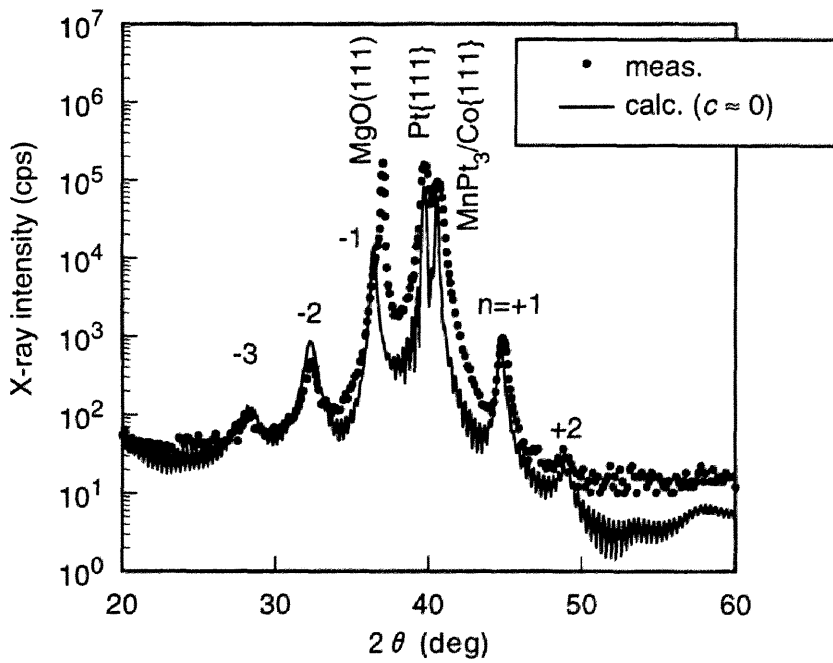
$$F_j(q) = f_0(q) + \sum_{n=1}^{N-1} f_n(q) \exp\left\{iq \left(\sum_{l=1}^n d_{l-1,l} \right)\right\} \quad (5.12)$$

と修正した。

図5-15は、上に述べてきた各パラメータを変化させて $[\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})]_{20}$ 人工格子膜の広角X線回折プロファイルのフィッティングを行った結果であり、実線が計算結果を、黒丸が実測値を示している。ここでは、各パラメータの効果を示すために、計算条件の異なる4つの場合について示しておく。まず、図(a)は $\omega_A, \omega_B, c \approx 0$ 、すなわち層厚のゆらぎ、層間距離のゆらぎが共がない理想的な人工格子についての計算結果を、図(b)は $\omega_A = 0.8, \omega_B = 0.4, c \approx 0$ 、すなわち層厚のゆらぎのみ考慮にいった計算結果をそれぞれ示している。理想的な人工格子に対する計算結果は実測値と比べて、メインピーク、サテライトピーク強度が強く、ピークの半値幅は非常に小さい。一方、層厚のゆらぎを考慮することによって、サテライトピーク強度が減少し、半値幅も増加することが分かる。しかしながら、メインピークの半値幅は実測値と比べてかなり小さい。次に、図(c)は層間距離のゆらぎを取り入れるため $c = 0.01 \text{ nm}$ として計算した結果を示している。これにより、メインピークの半値幅が増加し、メインピークについては実測値とよく一致しているが、低角側のサテライトピーク強度が、実測値と一致していない。最後に、図(d)に図5-16に示すような界面拡散プロファイルを



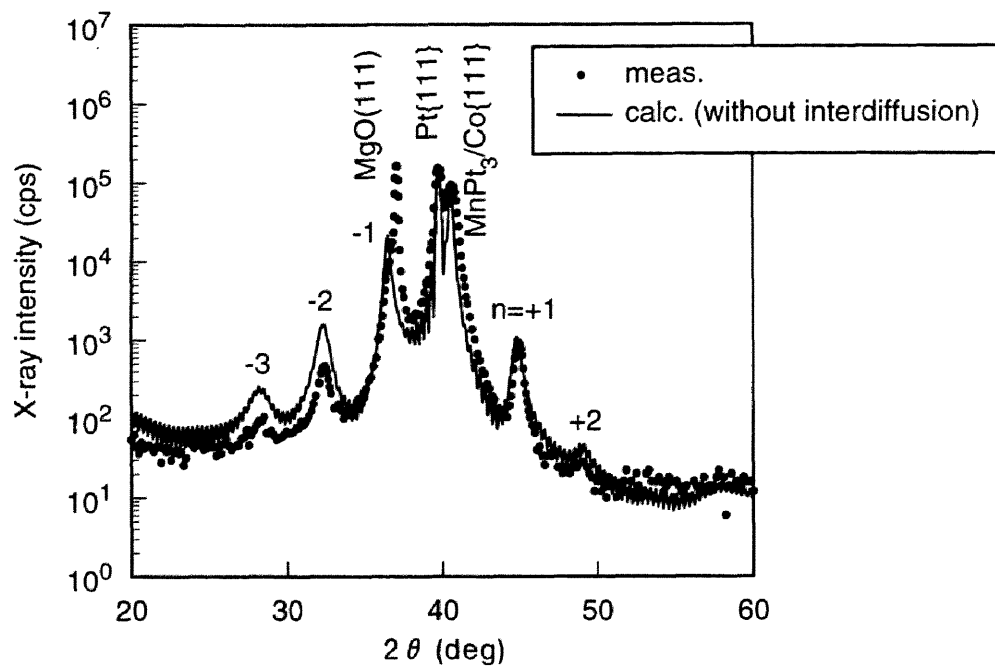
(a)



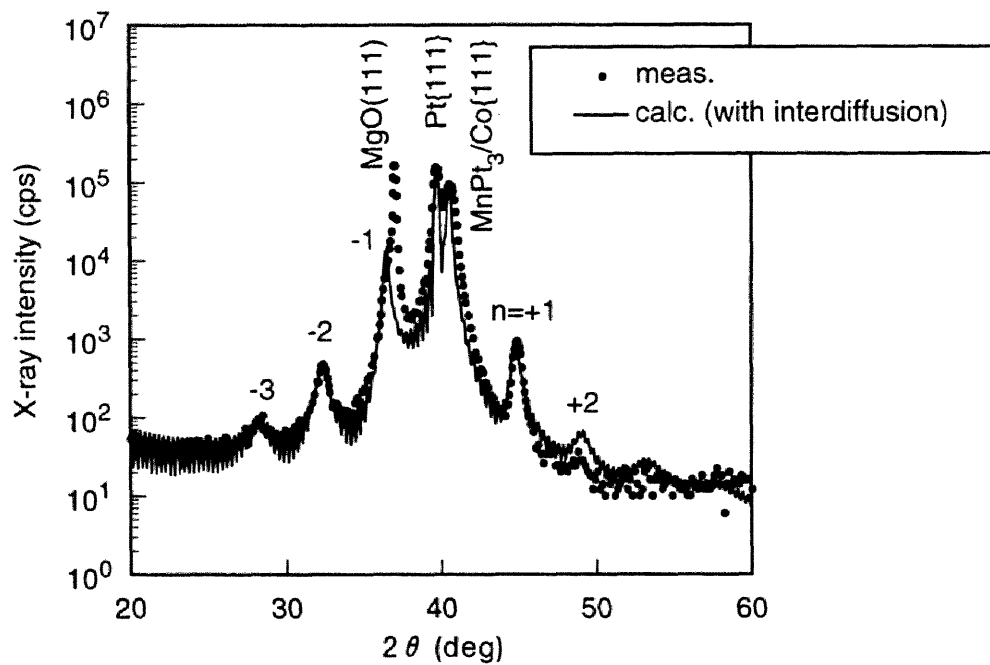
(b)

図5-15 [MnPt₃(1.9 nm)/Co(0.4 nm)]₂₀人工格子膜の広角X線回折プロファイルの

フィッティング結果 ((a) $\omega, c \approx 0$ の場合, (b) $\omega_a = 0.8, \omega_b = 0.4, c \approx 0$ の場合)



(c)



(d)

図5-15 $[\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})]_{20}$ 人工格子膜の広角X線回折プロファイルの

フィッティング結果 ((c) 界面拡散なし, (d) 界面拡散を考慮)

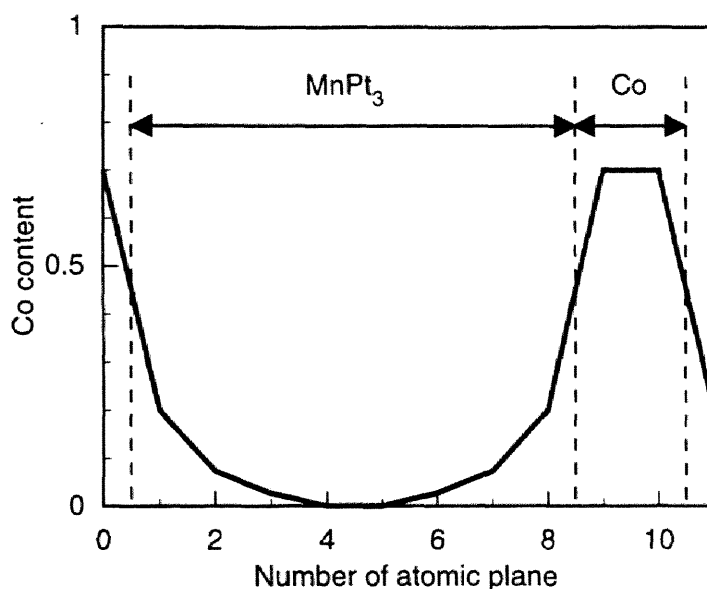


図 5-16 X線回折パターンのフィッティングにおいて仮定された拡散プロファイル

仮定して計算した結果を示す。界面拡散を考慮しない場合には、低角側のサテライトピーク強度が、実測値と一致していないのに対し、拡散を考慮した場合には、プロファイル全体が非常によく一致していることが分かる。界面拡散を考慮することにより低角側のサテライトピーク強度が減少し、X線プロファイルがメインピークに対して対称的な形になるのは、合金化によって各 bilayer 内の散乱能、原子面間隔が平均化されるためである。この傾向は、ステップモデルによる Pd/Co 多層膜の X線プロファイルシミュレーションにおいても見られている [14]。

この最適なフィッティングに用いた各パラメータの値を表 5-1 に示す。MnPt₃ 層の {111} 面間隔 d_{MnPt_3} は 0.2298 nm となり、バルク値 (0.2245 nm[7]) に比べやや大きく、Co 層の d_{Co} は 0.193 nm でバルク値 (0.205 nm) より小さい。これは、格子定数の大きい MnPt₃ と小さい Co がエピタキシャル成長するときに MnPt₃ 層は面内方向に圧縮歪みを受け、弾性変形して面垂方向には格子間隔が伸びるためと考えられる。Co 層は逆方向に歪みを受ける。MnPt₃ 層の面内に圧縮歪みが存在することは、XRD

第5章

表5-1 X線回折パターンのフィッティングに用いたパラメータ

(層厚 N , 格子面間隔 d , 層厚のゆらぎ $S = \omega \cdot d$, 層間距離のゆらぎ c)

Thickness (ML)		Lattice spacing (nm)		Roughness (nm)		
\bar{N}_{MnPt_3}	\bar{N}_{Co}	d_{MnPt_3}	d_{Co}	S_{MnPt_3}	S_{Co}	c
8.1	2.1	0.2298±0.0003	0.193±0.001	0.18	0.08	0.01

による逆格子面マップから5.2.2節ですでに指摘した。

次に、各層の原子面数のゆらぎ $\omega_{A(B)}$ に平均面間隔 $d_{A(B)}$ を乗じたものを各層厚のゆらぎ $S_{A(B)}$ とし、その値を表5-1に示した。MnPt₃層の層厚のゆらぎは0.18 nmで1原子層程度、Co層のゆらぎは0.08 nmで1原子層の半分以下であり、比較的小さな値となった。MnPt₃層のゆらぎ幅がCo層のそれに比べて倍以上の大きさとなったのは、MnPt₃層の蒸着速度 (1.4 nm/min) をCo層のそれ (0.6 nm/min) に比べて速くしたためと考えられる。また、層間距離の揺らぎ幅 c は0.01 nmと非常に小さな値となった。

界面拡散についてはすでに述べたように図5-16のようなCo組成プロファイルを仮定したときに、広角X線パターンを最もよく再現することができた。図より、拡散は、ほぼ界面の第1原子層に限られ、しかもMnPt₃層の第1原子層のCo濃度は20%に留まっている。

以上の結果から、作製したMnPt₃/Co人工格子膜の構造は次のようになっていると考えられる。

- (1) 格子定数の違うMnPt₃とCoがエピタキシャル成長することによって、MnPt₃層は面内に圧縮歪みをCo層は拡張歪みを受けている。
- (2) 人工格子膜の周期性は、各層厚のゆらぎが0.4~0.9原子層程度というかなりコピー

レンスの高いものとなっている。

(3) 層間距離のゆらぎ幅は0.01 nm程度しかないことから、欠陥などの存在による界面の乱れは非常に小さい。

(4) 300 °Cという室温よりかなり高い温度で成膜したにもかかわらず、界面における拡散は1原子層内におさまっており、シャープな界面が実現している。

5.3.4 磁気特性

図5-17にMBE法で作製した(a)MnPt₃合金膜, (b)MnPt₃(2.0 nm)/Co(0.6 nm), および (c) MnPt₃(1.9 nm)/Co(0.4 nm)人工格子膜の室温で測定した磁化曲線を示す。MnP₃合金

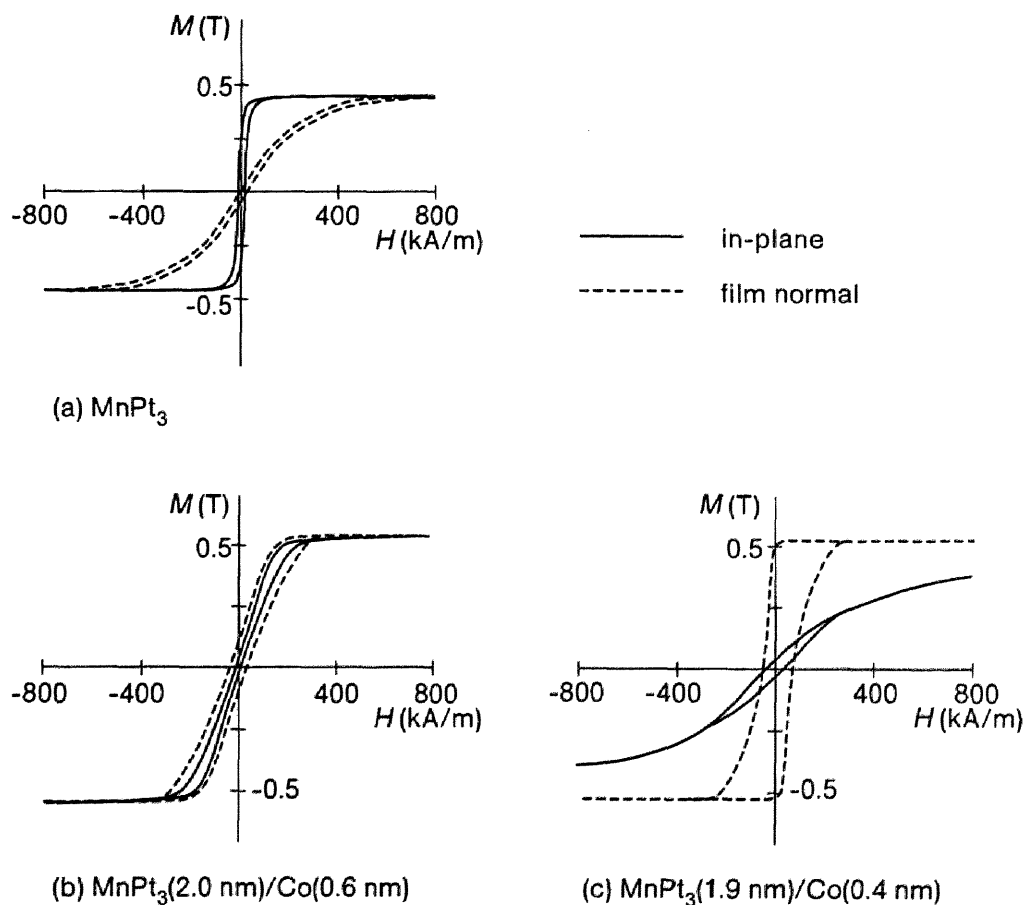


図5-17 MnPt₃合金膜およびMnPt₃/Co人工格子膜の室温における磁化曲線

第5章

膜の磁化曲線は形状異方性のため面内磁化膜となっており、飽和磁化 M_s および保磁力 H_c の値はそれぞれ0.42 T, 4.0 kA/mである。MnPt₃(2.0 nm)/Co(0.6 nm)人工格子膜の場合は、膜面内方向と膜面垂直方向のヒステリシスループの形状がほぼ重なっており、垂直磁気異方性が誘導されていることを示している。この膜の平均の飽和磁化(0.54 T)は、MnPt₃合金膜のそれに比べて大きいことから、磁化特性の変化は反磁界の減少によるものではない。Co層を0.4 nmに薄くしたMnPT₃(1.9 nm)/Co(0.4 nm)人工格子膜においては、膜面垂直方向が容易軸となり、角型比もほぼ1となっている。この膜の飽和磁化は0.51 Tであり、単層膜と比べ大きな値を示している。ヒステリシスループから膜平均の実効垂直磁気異方性を見積もったところ $K_{\text{eff}} = 1.6 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ となり、これは、Zeperらにより測定された[Co(0.45 nm)/Pt(1.77 nm)]₂₂多層膜の $K_{\text{eff}} = 1.75 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ [15]と同程度の値である(図1-17)。これらの結果から、MnPt₃とCoを多層化し、Co

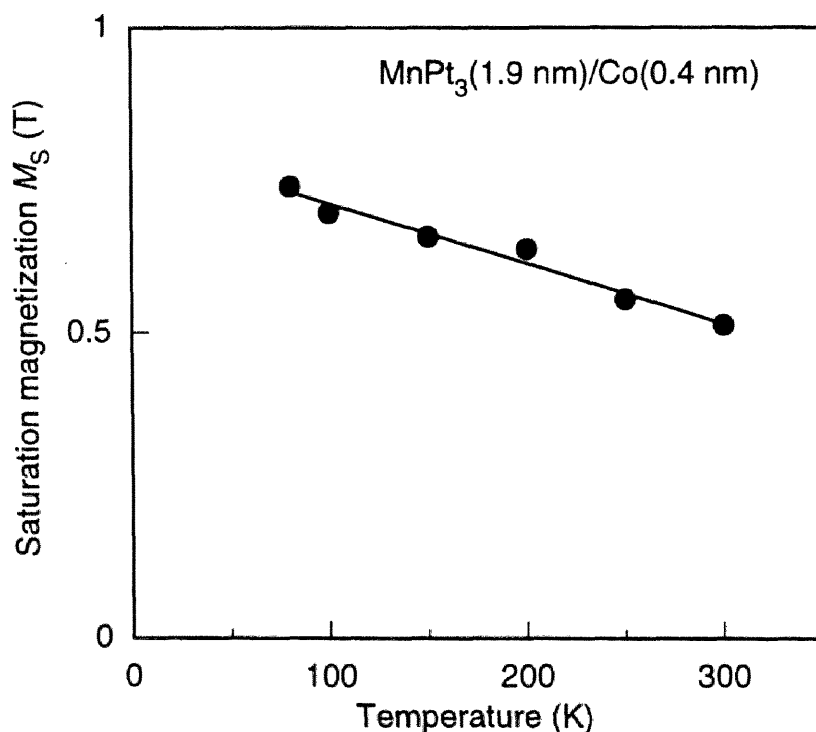


図5-18 MnPt₃(1.9 nm)/Co(0.4 nm)人工格子膜の飽和磁化 M_s の温度依存性

層を薄くすることによって大きな垂直磁気異方性を誘導できることが分かった。

図5-18は $\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})$ 人工格子膜の飽和磁化 M_s の温度依存性を示している。人工格子膜の M_s は温度の低下に伴い単調に増加して、80 Kでは0.74 Tと、室温での値0.51 Tの1.5倍程度の値に達した。次に MnPt_3 層が人工格子の M_s に寄与しているかどうかを調べるため、Co層の M_s をバルク値と等しいと仮定して、 MnPt_3 層の M_s を見積もった。バルク Co の M_s は室温、80 Kとも1.8 Tとした。その結果、 MnPt_3 層の M_s は室温で0.23 T、80 Kで0.51 Tとなり、これらはスパッタ膜のそれぞれ約40%、約70%に対応する。したがって、 MnPt_3 層は1.9 nmと非常に薄いにもかかわらず、ある程度規則合金化して自発磁化を生じていることが分かるが、膜全体の M_s の値はバルク値からの計算値より低くなっている。この M_s の低下は、 MnPt_3 層における規則合金化の不完全性、Co層の膜厚が非常に薄いことによる Curie 点の低下および界面における Mn-Co-Pt 合金層の形成などの理由が考えられる。

5.3.5 磁気光学効果

図5-19は $\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})$ 人工格子膜の Kerr スペクトルを室温において保護膜の Pt 側から測定した結果である。また、 MnPt_3 層と Co 層の Kerr 回転角への寄与を評価するため、仮想屈折率法 [11] を用いて人工格子の Kerr スペクトルのシミュレーションを行った結果も示してある。破線 calc. (A) は、室温における MnPt_3 (第3章) と Co [16, 17] の光学および磁気光学定数を用いて計算した MnPt_3/Co 人工格子膜の Kerr スペクトルを示している。Kerr スペクトルには、実測、計算ともに MnPt_3 規則相に特徴的な 1.2 eV 付近の θ_k のピークが観察されるが、このピークの実測値は計算から期待される値の50%程度の値に留まっている。これは、 MnPt_3 層の規則化が不十分なためと考えられる。そこで、前節で述べたように室温における MnPt_3 層の飽和磁化の値がスパッタ膜の40%程度であることを考慮し、 MnPt_3 層の導電率テンソルの非対角項の値

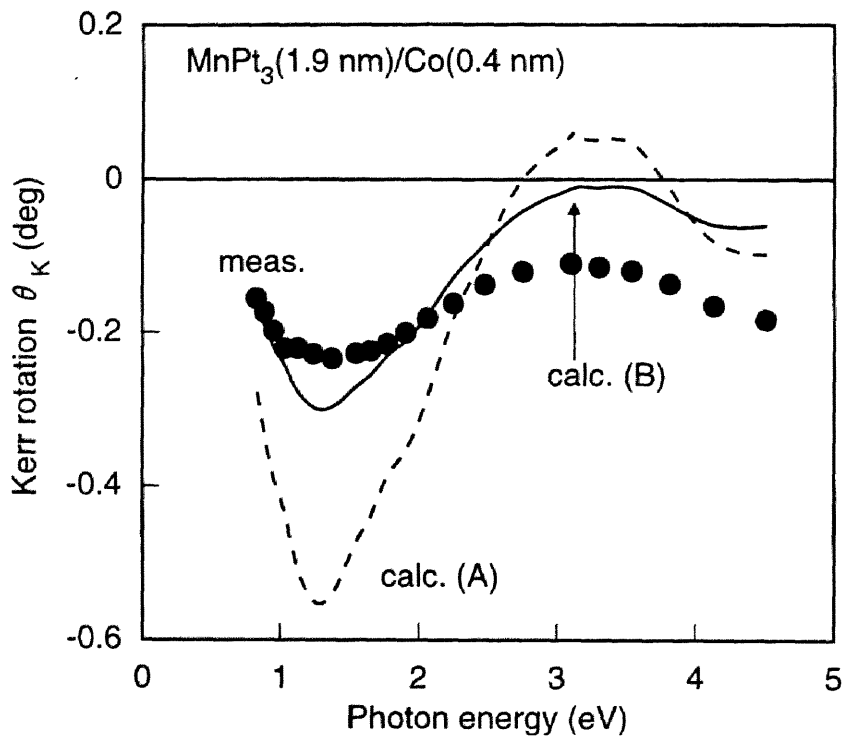


図5-19 MnPt₃(1.9 nm)/Co(0.4 nm)人工格子膜の室温における Kerr スペクトル。破線 calc. (A)は MnPt₃, Co[16, 17]の光学および磁気光学定数から計算された MnPt₃/Co 多層膜の Kerr スペクトル。実線 calc. (B)は MnPt₃層の磁気光学定数をパッタ膜の40%に減少した場合の Kerr スペクトル。

のみをスパッタ膜の40%と置き直して同様の方法で計算した結果が、図中の実線 calc. (B)である。実測値と実線(B)を比較すると、低エネルギー側の傾向はかなり一致しているのに対し、高エネルギー側では実測値が計算値を大幅に上回っている。この高エネルギー側での θ_K の増大は、短波長域で大きな Kerr 効果を示す Pt/Co 多層膜 [18, 19] と同様、MnPt₃/Co 界面で Pt 原子と Co 原子が近接するために生じているのではないかと推測される。そこで、この影響を検討するために次のようなモデルを立てて、その Kerr スペクトルを計算した。

図5-16に示したように、MnPt₃/Co 界面では2原子層程度の厚さの Co-Pt-Mn 合金層

が形成されていると考えられる。この合金層の存在を Kerr スペクトルの計算に取り入れるため、界面に Co-Pt 合金層が存在していると仮定した。Mn 原子の数は Pt 原子の3分の1であり、Mn 濃度の低い Co-Pt-Mn 合金層と考えられることから、合金層中の Mn の存在を無視した。図5-20の破線 calc. (C) は $\text{Co}_{48}\text{Pt}_{52}$ 無秩序合金の光学および磁気光学定数 [20] を用いて計算した $\text{MnPt}_3(1.5 \text{ nm})/\text{Co}_{48}\text{Pt}_{52}(0.8 \text{ nm})$ 人工格子膜の Kerr スペクトルを示したものである。実験値と高エネルギー側ではよく一致しているが、1.2 eV 付近のピーク値は計算値の方がかなり大きい。そこで、 MnPt_3 層の導電率テンソルの非対角項の値をスパッタ膜の 50% と置いて Kerr スペクトルを計算した (calc. (D))。非対角項を 50% とした理由は人工格子膜の平均飽和磁化を実測値 (0.51 T) と等しくする

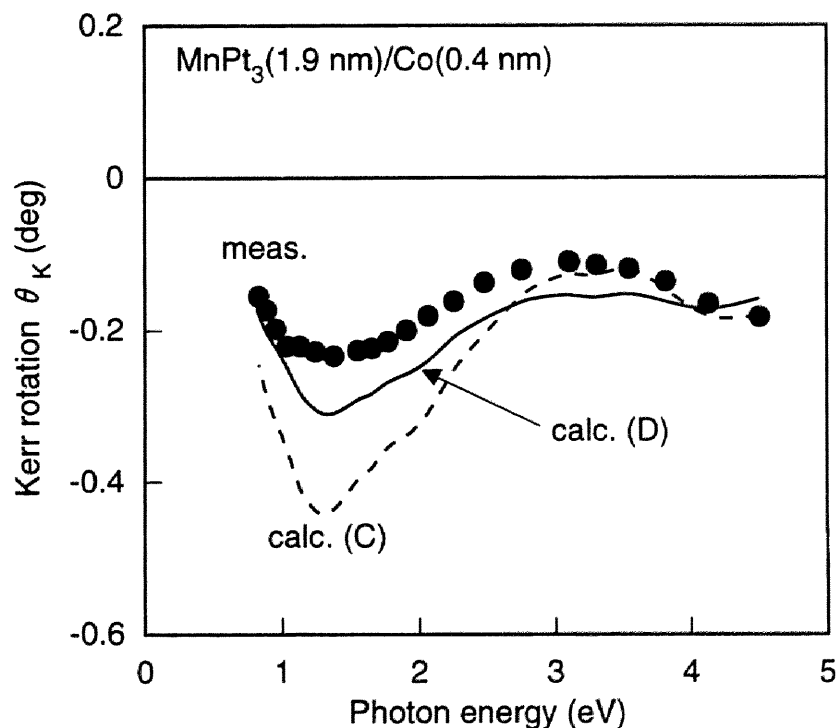


図5-20 $\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})$ 人工格子膜の Kerr スペクトル (測定値) とシミュレーション

により求めた $\text{MnPt}_3(1.5 \text{ nm})/\text{Co}_{48}\text{Pt}_{52}(0.8 \text{ nm})$ 人工格子膜の Kerr スペクトル (calc. (C))。

calc. (D) は MnPt_3 層の磁気光学定数をスパッタ膜の 50% に減少した場合の Kerr スペクトル。

第5章

ためである。ただし、 $\text{Co}_{48}\text{Pt}_{52}$ 合金層の飽和磁化の値を 0.9 T [14, 21] とした。実線は、測定した Kerr スペクトルを測定エネルギー範囲全体でかなり良く再現している。

図 5 - 21 は室温および 80 K における $\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})$ 人工格子膜の Kerr スペクトルを示している。 80 K では、 1.2 eV 付近のピーク値が増大し、 MnPt_3 規則合金からの寄与が顕著になっている。しかしながら、 80 K における θ_K の最大値は 1.24 eV で -0.285 deg であり、室温における -0.24 deg の 1.2 倍程度に留まっている。これは図 5 - 18 に示した飽和磁化の増加 (1.5 倍) に対応していない。

図 5 - 20 の計算では、界面に 2 原子層の合金層を仮定したが、図 5 - 16 に示したように MnPt_3 の第 2, 第 3 原子層にも Co 原子が一部拡散して $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ 合金が形成して

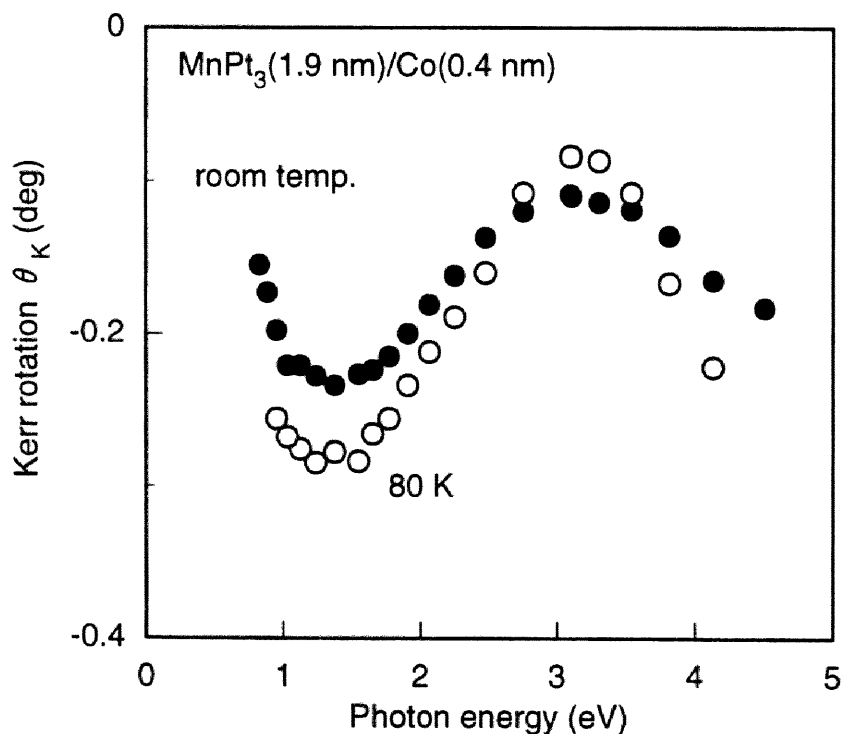


図 5 - 21 室温および 80 K における $\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})$

人工格子膜の Kerr スペクトル

いる可能性がある。第4章で述べたように $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ 規則合金は x の増加とともに M_s も低エネルギー側の θ_k も減少するが、 θ_k の減少の方が顕著である。80 Kにおける $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ 規則合金の誘電率テンソルの評価が困難であったことから、人工格子膜の θ_k スペクトルのこれ以上の解析は難しい。

§ 5.4 まとめ

本章では、まず MnPt_3 規則相の低温成膜技術を開発するため、MBE法を用いて単結晶基板上に MnPt_3 規則合金層を成膜し、試料の膜構造、飽和磁化、磁気光学スペクトルについて検討を行った。次に、界面垂直磁気異方性を誘起することを目的に、 MnPt_3/Co 人工格子膜の作製を試み、その構造と磁気および磁気光学特性の検討を行った。

MnPt_3 合金膜

$\text{MgO}(111)$ 基板上に300 °CにおいてMnとPtを同時蒸着することにより MnPt_3 合金膜を作製した。成膜中のRHEEDパターンから膜は基板上にエピタキシャル成長し、原子層ステップ程度の平坦性を有していることが分かった。また、基本ストリークの間際に規則格子線が観測され、 MnPt_3 規則相が成膜中に生成されていることが分かった。この規則相の生成は、X線回折による $(1\bar{1}0)$ 逆格子面マッピングからも確かめられた。 $(1\bar{1}0)$ 逆格子面に見られた $\text{MnPt}_3\{311\}$ と $\{211\}$ 回折ピークの積分強度比から、長距離秩序度 S を見積もったところ、0.9以上の値が得られ、秩序度の高い MnPt_3 合金膜を作製できたことがわかった。

MBE法により作製した MnPt_3 合金膜の磁化曲線はスパッタ法によるものと同様に膜面内を容易軸とする形状となった。室温で保護膜側から測定したKerr回転角は1.24 eV

第5章

で -0.66 degという大きな値を示し、そのKerrスペクトルはスパッタ法によるものとよく一致した。

MnPt₃/Co 人工格子膜

基板温度 300 °CにおいてCoとMnPt₃合金を交互に積層することにより、MnPt₃/Co人工格子膜を作製した。RHEEDによる成膜中の試料表面構造観察からMnPt₃およびCo層はPt{111}バッファ層上にエピタキシャル成長し、原子層ステップ程度の平坦性を有していることが分かった。さらに、MnPt₃層蒸着中には規則格子線が観測され、Cu₃Au構造を有するMnPt₃規則相が生成していることが確認された。

広角X線回折パターンには、MgO基板、Ptバッファ層、および人工格子の強い{111}回折線が見られ、この{111}回折線の両側に人工周期構造に起因する多数の衛星反射が観測された。広角X線回折プロファイルのパラメータフィッティングによって、人工格子膜の構造評価を行ったところ、エピタキシャル成長に伴う格子歪みが存在すること、各層厚のゆらぎが 0.4 ~ 0.9 原子層であることなどの結果を得た。また、人工格子の界面2原子層でCo層とMnPt₃層が互いに拡散しているという結果が得られた。

MnPt₃(2.0 nm)/Co(0.6 nm)人工格子膜の磁化曲線は、膜面内方向と膜面垂直方向のループ形状がほぼ一致したものとなり、MnPt₃(1.9 nm)/Co(0.4 nm)人工格子膜においては、膜面垂直方向を容易軸とし、角型比が1の磁化曲線となった。これから、MnPt₃とCoを多層化し、Co層を薄くすることにより、大きな界面垂直磁気異方性が誘導できることが分かった。

MnPt₃(1.9 nm)/Co(0.4 nm)人工格子膜のKerrスペクトルは 1.4 eV付近で -0.24 degのピークを示した。このピークはMnPt₃規則相に由来するものであるが、ピーク値は仮想屈折率法による計算値よりかなり小さく、これは、規則相の形成が不完全であることを示唆している。高エネルギー側の実験値は、理想的な界面を持つとして計算した

Kerr スペクトルと大きく異なる傾向を示した。これは、 MnPt_3/Co 界面において合金層の生成などにより Pt 原子と Co 原子が近接することに起因すると考えられる。人工格子の界面に PtCo 合金が存在すると仮定することにより、 $\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})$ 人工格子膜の Kerr スペクトルの全体的な傾向を説明することができた。

参考文献

- [1] P. F. Carcia, A. D. Meinhardt, and A. Suna: *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 178.
- [2] P. F. Carcia: *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 5066.
- [3] A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, R. Savoy, and J. C. Scott: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 3419.
- [4] T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. (Metals Information Society, Metals Park, OH, 1990), p. 1755.
- [5] T. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. (Metals Information Society, Metals Park, OH, 1990), p. 2589.
- [6] 宮崎栄三：表面科学の基礎と応用，日本表面科学会（編），p. 206（（株）NTS，東京，1991）。
- [7] B. Antonini, F. Lucari, F. Menzinger, and A. Paoletti: *Phys. Rev.* **187** (1969) 611.
- [8] 上垣外修己：結晶評価技術ハンドブック，小川智哉，高須新一郎，坂部知平（編），p. 118（朝倉書店，東京，1993）。
- [9] V. M. Auwärter and A. Kußmann: *Ann. Physik*, **7** (1950) 169.
- [10] Landolt Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series **III-15b** (1985) 294.

第5章

- [11] K. Ohta, A. Takanashi, T. Deguchi, T. Hyuga, S. Kobayashi, and H. Yamaoka: Proc. SPIE **382** (1983) 252.
- [12] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, and Y. Bruynseraede: Phys. Rev. **B 45** (1992) 9292.
- [13] S. Hendricks and E. Teller: J. Chem. Phys. **10** (1942) 147.
- [14] 高橋洋志：名古屋大学博士学位論文（1993）。
- [15] W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus, P. F. Carcia: IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 3764.
- [16] Landolt Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series **III-15b** (1985) 237.
- [17] Y. J. Choe: 名古屋大学博士学位論文（1989）。
- [18] W. B. Zeper and F. J. A. M. Greidanus, P. F. Carcia, C. R. Fincher: J. Appl. Phys. **65** (1989) 4971.
- [19] K. Nakamura, S. Tsunashima, S. Iwata, and S. Uchiyama: IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 3758.
- [20] 小林浩：名古屋大学修士学位論文（1991）。
- [21] F. Bolzoni, F. Leccabue, R. Panizzieri, and L. Pareti: IEEE. Trans. Magn. **20** (1984) 1625.

第6章 Mn-Pt/Co-Pt系人工格子膜の作製 とその磁気光学スペクトル

§ 6.1 序

近年, MBE法に代表される新しい成膜技術を利用することにより, 平衡状態図に存在しないような新しい機能性磁性材料を開発しようとする試みが行われている. 例えば, Takanashiらは, MBE法で精密な膜厚制御を行うことにより, 平衡状態図では存在しないFe(1 ML)/Au(1 ML)人工規則合金の生成に成功している [1]. このような人工格子においては, 異種原子が近接したことによる電子状態の変化が磁気異方性や磁気光学スペクトルに見られる可能性があり, 事実Fe(1 ML)/Au(1 ML)人工格子では4 eV付近の新しい磁気光学遷移の存在が報告されている [2]. 前章では, 結晶構造の異なるMnPt₃とCoを積層した人工格子について検討したが, 本章では, 新しい機能性磁性材料の開発の可能性を探るため, Mn-Pt系とCo-Pt系を組み合わせた人工格子膜のMBE成長を試み, その磁気および磁気光学特性を調べる.

第3章で, Cu₃Au構造のMnPt₃規則合金膜が低エネルギー側の1.24 eVで-1.18 degという非常に大きな磁気光学効果を示すことを述べた. また, 次世代の光磁気記録媒体として多くの研究が行われているCo-Pt系材料は高エネルギー側で大きなKerr効果を示すことが知られている [3]. そこで, 第2節では, 同じCu₃Au型構造をもつMnPt₃と

第6章

CoPt₃を積層することによって、大きな磁気光学効果と人工周期構造に起因する垂直磁気異方性の誘導を期待し、MnPt₃/CoPt₃人工格子膜を検討することとした。これは、図6-1に示すようにCu₃Au構造のAuサイトの原子をMnとCoで交互に置き換えた人工格子であり、全体がCu₃Au規則相でかつ格子ミスマッチが1.5%と小さいことから、より理想に近いエピタキシャル成長が期待できる。

次に、第3節では、平衡状態図に存在しないような人工的規則合金を生成する試みとして、Mn, Co, Ptを1原子層ずつ積層したMn/Pt/Co/Pt人工超格子を作製した。最近IwataらによってMgO(111)基板上に300℃で成長したCoPt合金膜が菱面晶のCuPt型構造をもつことが報告されている[4]。この膜は図6-2(a)に示すような膜面垂直方向に[111]軸が向き、CoとPtが1原子層ずつ積み重なった層状構造をとっている。ここで作製を試みた(111)配向のMn/Pt/Co/Pt人工超格子は、図6-2(b)に示すように、こ

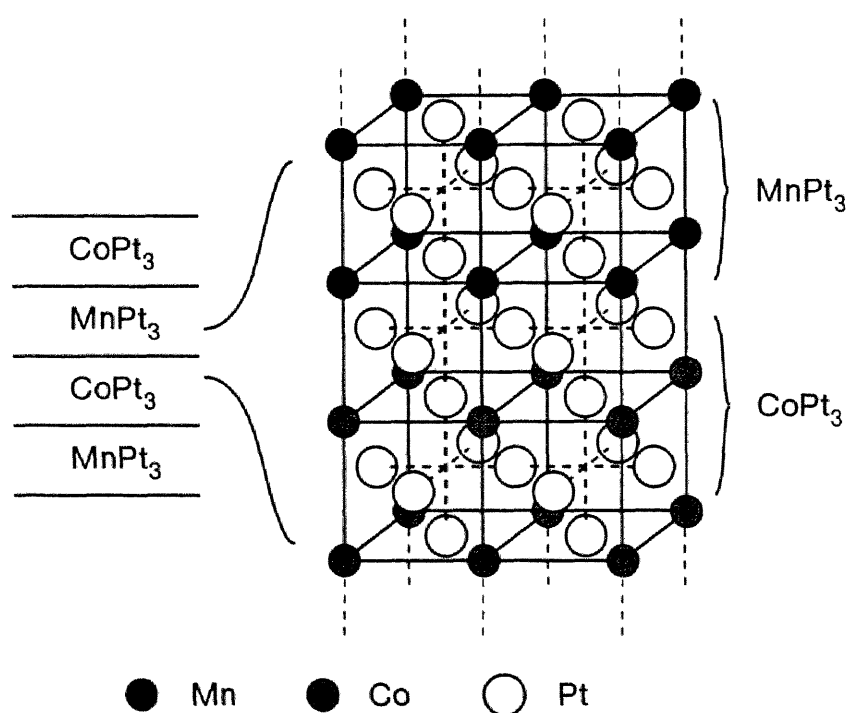


図6-1 MnPt₃/CoPt₃人工超格子

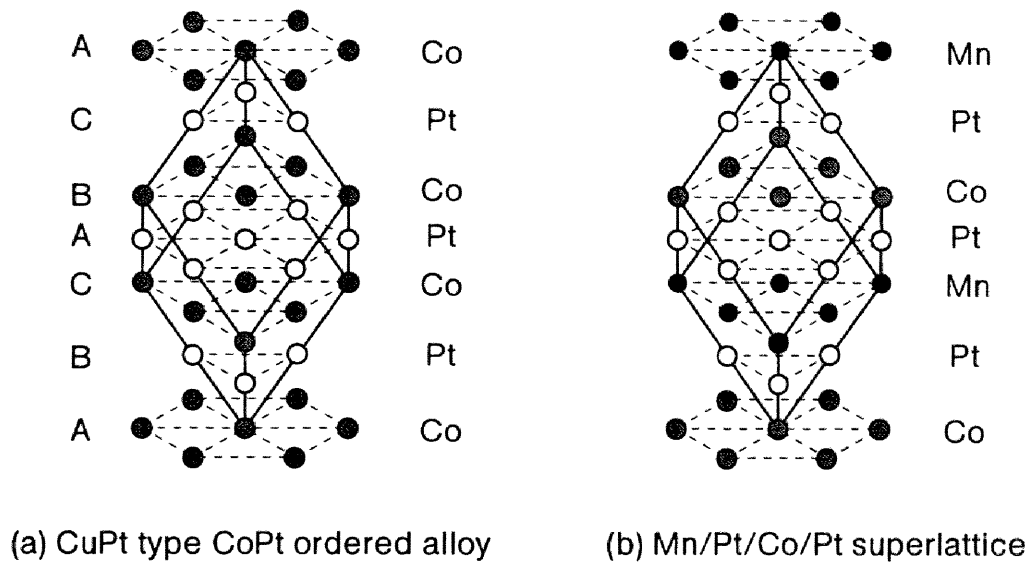


図6-2 CuPt型CoPt規則合金[4]とMn/Pt/Co/Pt人工的規則合金

のCoPt規則合金のCoを1層ごとにMn層で置換したものであり、自然界には存在しない人工的規則合金と考えることができる。

§ 6.2 MnPt₃/CoPt₃人工格子膜

6.2.1 膜の作製

MBE法により作製したMnPt₃/CoPt₃人工格子膜の構成を図6-3に示す。基板に使用したMgO(100)は、アセトン洗浄した後、表面吸着物除去のため酸素雰囲気中で1000°C、1 hourの熱処理を行った。さらに、成膜直前に成長室で850°C、3 minのフラッシュを行っている。その後、MgO基板に40°C以下においてバッファー層を蒸着した。PtはMgO(100)基板にエピタキシャル成長しにくいことから、まずMgO(100)上にAg

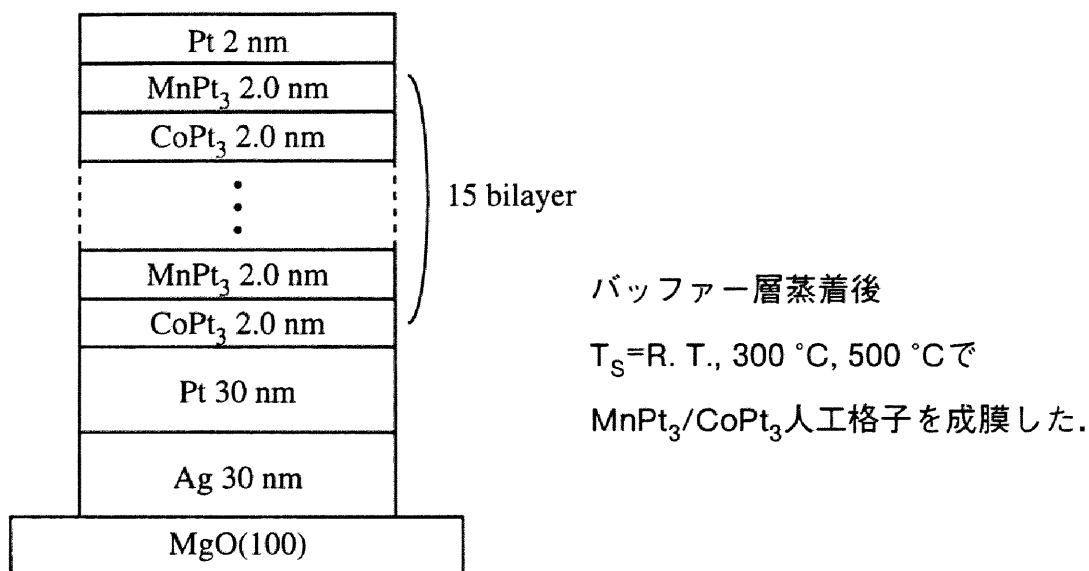


図6-3 MnPt₃/CoPt₃人工格子膜の構成

層を設け、その上に{100}配向したPtを成長させた。Ag, Ptバッファ層厚はともに30 nmとした。Ptバッファ層の成膜後、室温、300 °C, 500 °Cの各温度でMnPt₃ 2 nmとCoPt₃ 2 nmを交互に15層積層して、人工格子を作製した。(100)配向した膜における層厚2 nmは5 unit cellに相当する。MnPt₃およびCoPt₃層は、それぞれMnとPtおよびCoとPtを同時蒸着することにより作製した。これら合金層の形成においては、基板位置での成膜速度がMn : 0.3 nm/min, Co : 0.3 nm/min, Pt : 1.1 nm/minとなるように、各原料の蒸発速度を独立に制御した。人工格子作製後、酸化防止のため、150 °C以下の温度においてPt保護層を2 nm蒸着した。なお、成膜は 2.7×10^{-7} Pa以下の真空度で行った。

6.2.2 膜構造

図6-4は[MnPt₃(2 nm)/CoPt₃(2 nm)]₁₅の15層目のMnPt₃およびCoPt₃層成長中のRHEEDパターンを基板温度 T_s が(a)室温, (b)300 °C, (c)500 °Cの場合について示している。電

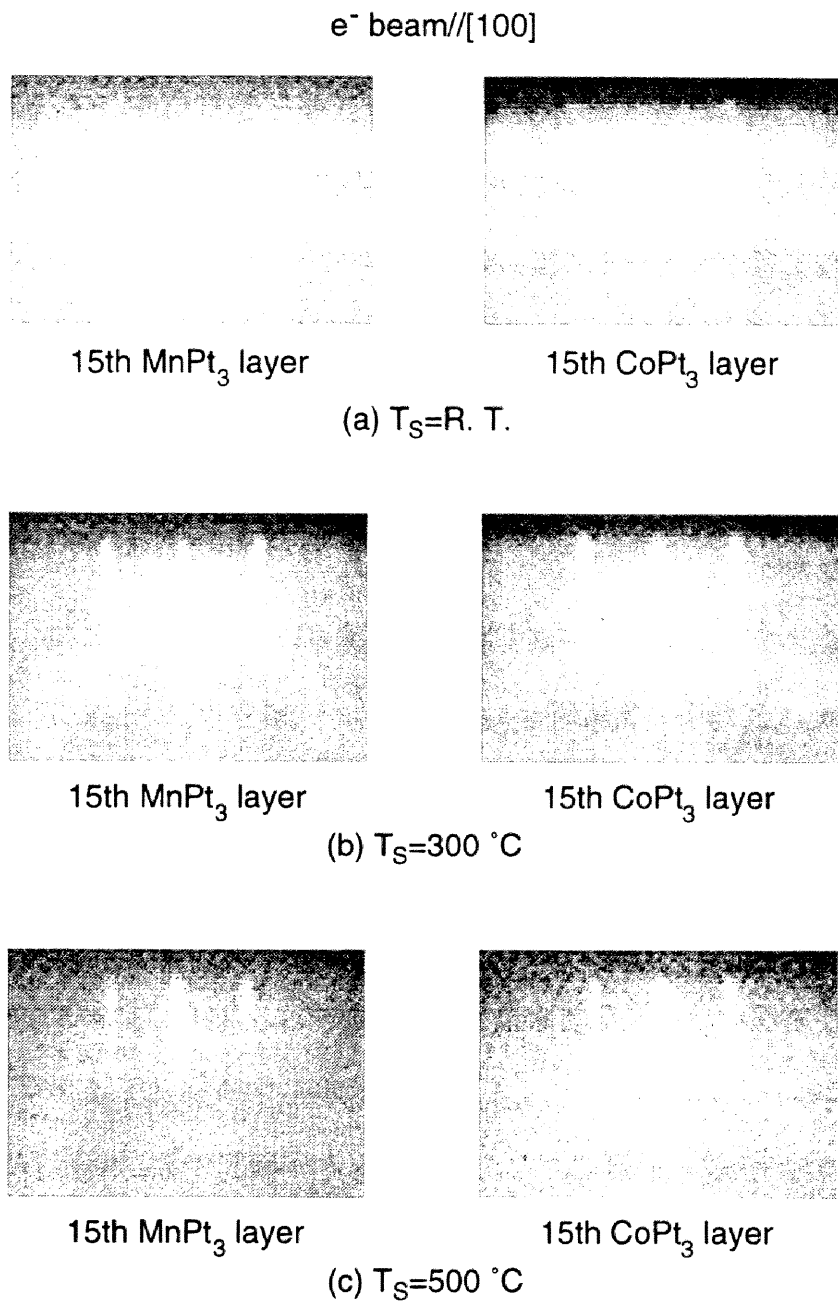


図6-4 (a)室温, (b)300 °C, (c)500 °Cで成膜した $[\text{MnPt}_3(2\text{ nm})/\text{CoPt}_3(2\text{ nm})]_{15}$ 人工格子の成膜中のRHEEDパターン(電子線の入射方向:[100])

電子線の入射方向は[100]である。室温で成膜した試料のパターンはスポット状であり、成長表面には凹凸が存在すると考えられる。これに対し、300 °C以上で成膜した試料のパターンはストリーク状となっており、膜が原子層ステップ程度の平坦性をもって

第6章

成長していると考えられる。このように基板温度によって膜の平坦性に差が見られることが分かった。なお、全ての基板温度で、人工格子膜はMgO(100)基板の配向性を受け継いでエピタキシャル成長していることを確認している。さらに、 $T_s=300^\circ\text{C}$ の試料では、 MnPt_3 層の成長中(左側の図)に規則相の生成を示す弱い規則格子線が基本ストリークの間で観測された。この規則格子線は CoPt_3 層蒸着中(右側の図)には消滅しており、 CoPt_3 層は Cu_3Au 型構造をとっていないと考えられる。 $T_s=500^\circ\text{C}$ においては、基板ヒーターからの光によってRHEEDパターンが全体的に不明瞭となり、規則格子線は確認できなかった。

次に、X線回折による構造評価を行った。図6-5は室温、 300°C 、 500°C で成膜した $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ 人工格子のX線回折パターン($\theta-2\theta$ スキャン)を示している。小角領域における多層構造を反映するピークがやや不明瞭であるが、これは、 MnPt_3 のX線散乱能が CoPt_3 のそれと非常に近いためである。広角領域では $2\theta=43\sim 47^\circ$ にかけて、基板のMgO(002)、下地層のAg{200}、Pt{200}および $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ {002}の回折ピークが見られ、膜が基板の結晶配向性を受け継いで成長していることが分かる。同様に、 $2\theta=94\sim 108^\circ$ には、下地層の{400}、人工格子の{004}回折線が現われている。また、人工格子の{002}回折線の両側にサテライトピークが確認でき、試料が人工格子構造を形成していることを示している。特に、 $T_s=300^\circ\text{C}$ の試料では高次まで多数のピークが観測され、膜がシャープな界面をもっていることが分かる。これらのサテライトピーク的位置から見積もった人工周期は3.7~3.9 nmであり、設計値の4.0 nmとほぼ一致した値となった。上述したピークの他に、 $T_s=300^\circ\text{C}$ と 500°C の膜では $2\theta=23^\circ$ 、 75° 付近にそれぞれ $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ {001}、{003}規則格子線が見られており、人工格子の層内に規則相が生成していることを意味している。次にその秩序度を見積もるために、{001}、{002}回折線の積分強度比から3.3節と同様に膜厚方向の長距離秩序度 S を求めた。ただし、Lorentz因子は単結晶試料に対する(5.1)式を用い、 Cu_3Au 構造のAuサ

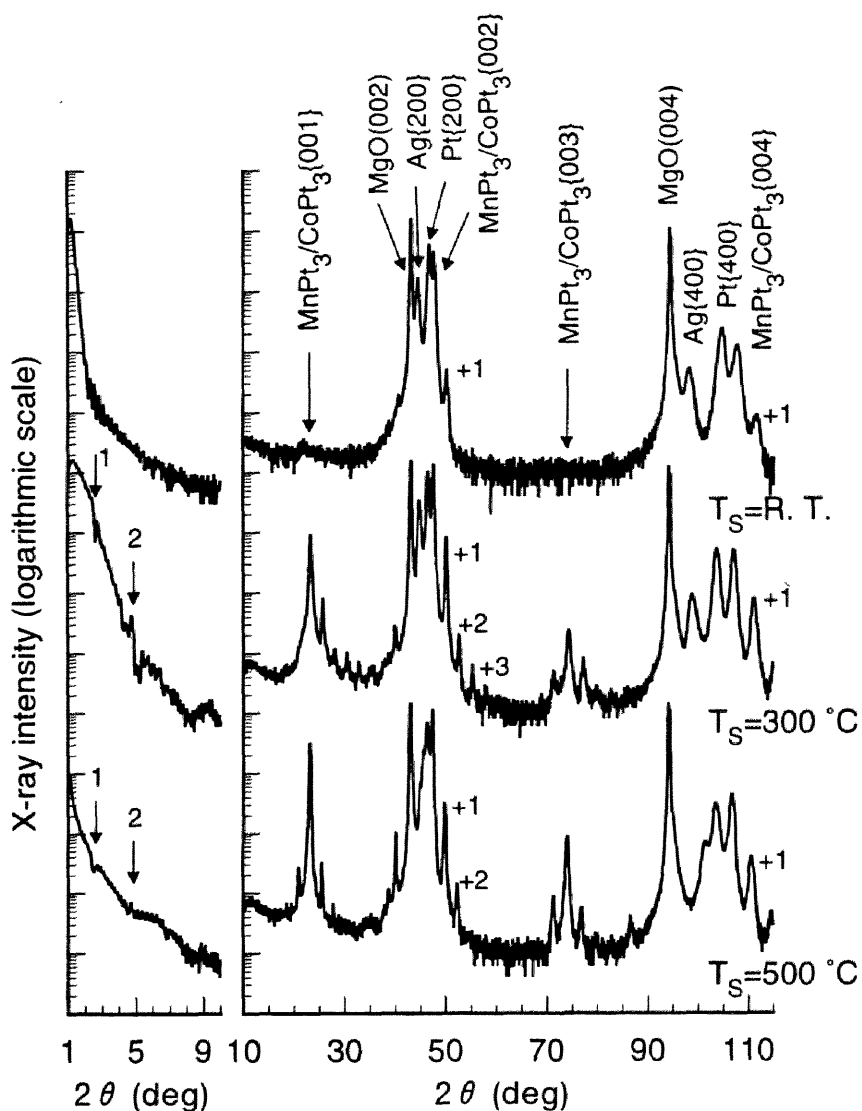


図6-5 室温, 300 °C, 500 °Cで成膜した $[\text{MnPt}_3(2 \text{ nm})/\text{CoPt}_3(2 \text{ nm})]_{15}$ 人工格子の

X線回折パターン ($\theta - 2\theta$ スキャン)

イトを占める遷移金属の原子散乱因子 f_{TM} を,

$$f_{\text{TM}} = \frac{f_{\text{Mn}} + f_{\text{Co}}}{2} \quad (6.1)$$

とした. S の値は $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ の試料では 0.6, $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ の試料では 1.0 となり, 500

第6章

°Cで成膜したものは、膜厚方向に高い秩序度を示すことが分かった。

膜面内方向の結晶構造に関する情報を得るために、 ω スキャンにより膜の(010)逆格子面のマッピングを行った。図6-6にMgO, Ag, Pt, およびMnPt₃/CoPt₃人工格子の(010)逆格子面を示す。ここで、z方向を[001], x方向を[100]とた。また、MnPt₃/CoPt₃はCu₃Au構造を形成しているとし、MnPt₃およびCoPt₃規則合金の格子定数はそれぞれ0.389 nm[5]および0.383 nm[6]であるので、MnPT₃/CoPt₃人工格子の格子定数はそれらの平均値0.386 nmであるとして回折ピーク的位置を定めた。図中に白丸で示した{003}, {104}, {103}, {102}, および{203}がCu₃Au構造に由来する規則格子線である。

図6-7は基板温度が(a)室温, (b)300 °C, (c)500 °Cで成膜したMnPt₃/CoPt₃人工格子の(010)逆格子面マップを示している。室温で成長した試料では、{103}, {203}といった

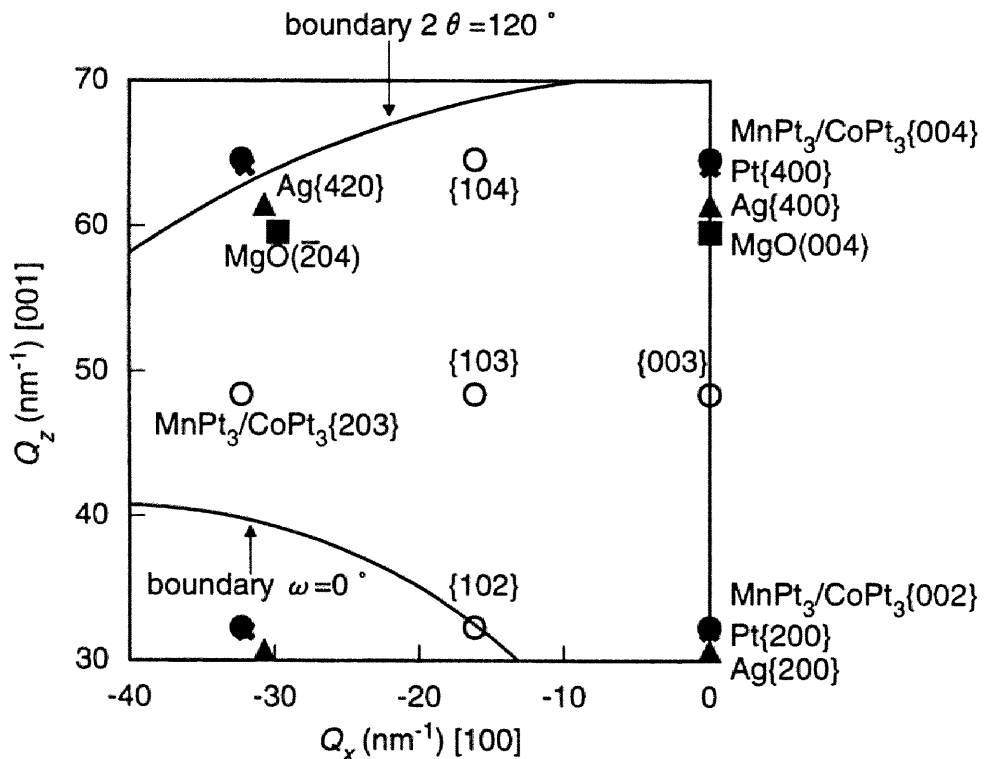


図6-6 MgO, Ag, Pt, およびCu₃Au構造を形成した場合の

MnPt₃/CoPt₃人工格子の(010)逆格子面

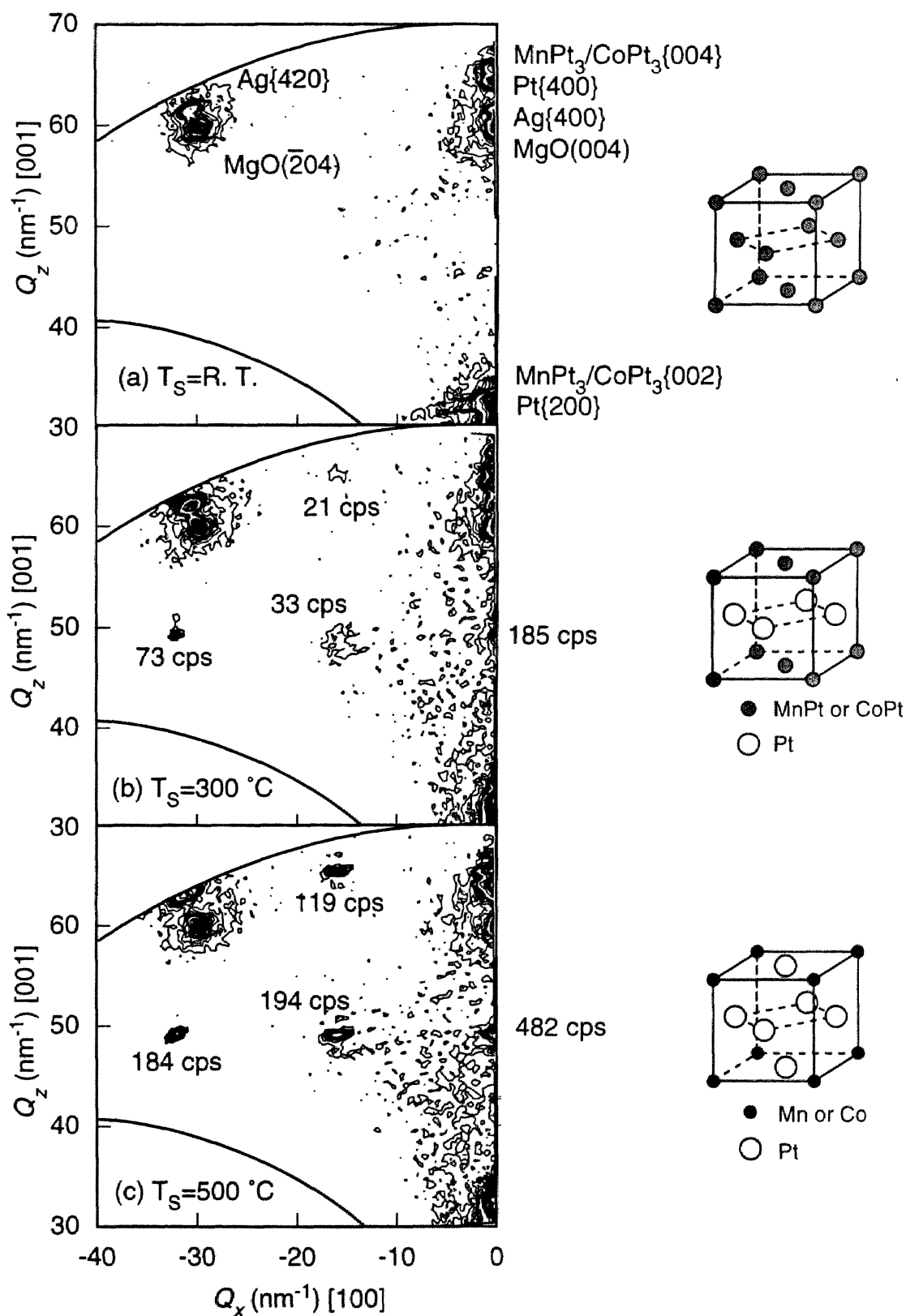


図6-7 室温, 300 °C, 500 °Cで成膜した $[\text{MnPt}_3(2 \text{ nm})/\text{CoPt}_3(2 \text{ nm})]_{15}$

人工格子の(010)逆格子面マッピング

第6章

規則合金の生成を示すピークは見られず、人工格子は disorder の fcc 構造をとっているものと考えられる。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ の場合には、室温の場合と異なり、規則合金の生成に起因する $\{203\}$ ピークなどが観測されている。また、これらのうち、 $\{003\}$ および $\{203\}$ 回折ピークは明瞭に確認できるものの、 $\{103\}$ および $\{104\}$ 回折ピークはその強度が弱い。これは、膜厚方向 ($[001]$ 方向) に比べて膜面内方向 ($\langle 100 \rangle$ 方向) の規則度が低いことを示している。fcc ベースの構造で、 $[001]$ 方向にのみ規則性がある構造としては c 軸配向した CuAu 型構造がある。Mn (あるいは Co) と Pt が 1:3 の組成比であることを考慮すると、CuAu 型に似た構造として図の右側に示したような、Pt のみからなる原子面と Mn (Co) と Pt が 1:1 でランダムに配位した原子面が層状に積み重なった構造が考えられる。 300°C で成膜した人工格子はこのような CuAu 型に似た構造と Cu_3Au 構造が混在しているものと考えられる。さらに、図 6-4(b) に示した RHEED 像も考慮すると、 MnPt_3 層は Cu_3Au 型に近い構造を、 CoPt_3 層は CuAu 型に近い構造をとっていることが推察される。成膜温度が最も高い $T_s = 500^\circ\text{C}$ の膜においては、全ての規則格子線の回折強度が $T_s = 300^\circ\text{C}$ のものと比べて強くなっている。また、 $\{203\}$ と $\{103\}$ 回折ピーク強度がほぼ等しいこと、および $\theta - 2\theta$ スキャンにおいて長距離秩序度が 1.0 と見積もられることから、人工格子中の Pt 原子はほぼ完全に Cu_3Au 構造の Cu サイトを占めていると考えられる。なお、 $\{203\}$ および $\{003\}$ 回折ピーク位置から見積もった膜面内方向の格子定数は 0.384 nm となり、バルク MnPt_3 [5]、 CoPt_3 [6] 規則合金の平均値 0.386 nm よりわずかに小さい。

次に、人工格子の各層内の構造や界面の乱れについて調べるため、広角 X 線回折パターンを 5.3.3 節で述べたパラメータフィッティングにより解析した。図 6-8 は (a) 300°C 、(b) 500°C で成膜した $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ 人工格子の広角 X 線回折プロファイルのフィッティング結果を示している。 MnPt_3 、 CoPt_3 の X 線散乱能に大きな差がないため、格子定数の差がサテライトピークを生じる原因となっており、界面拡散は計算結果にほと

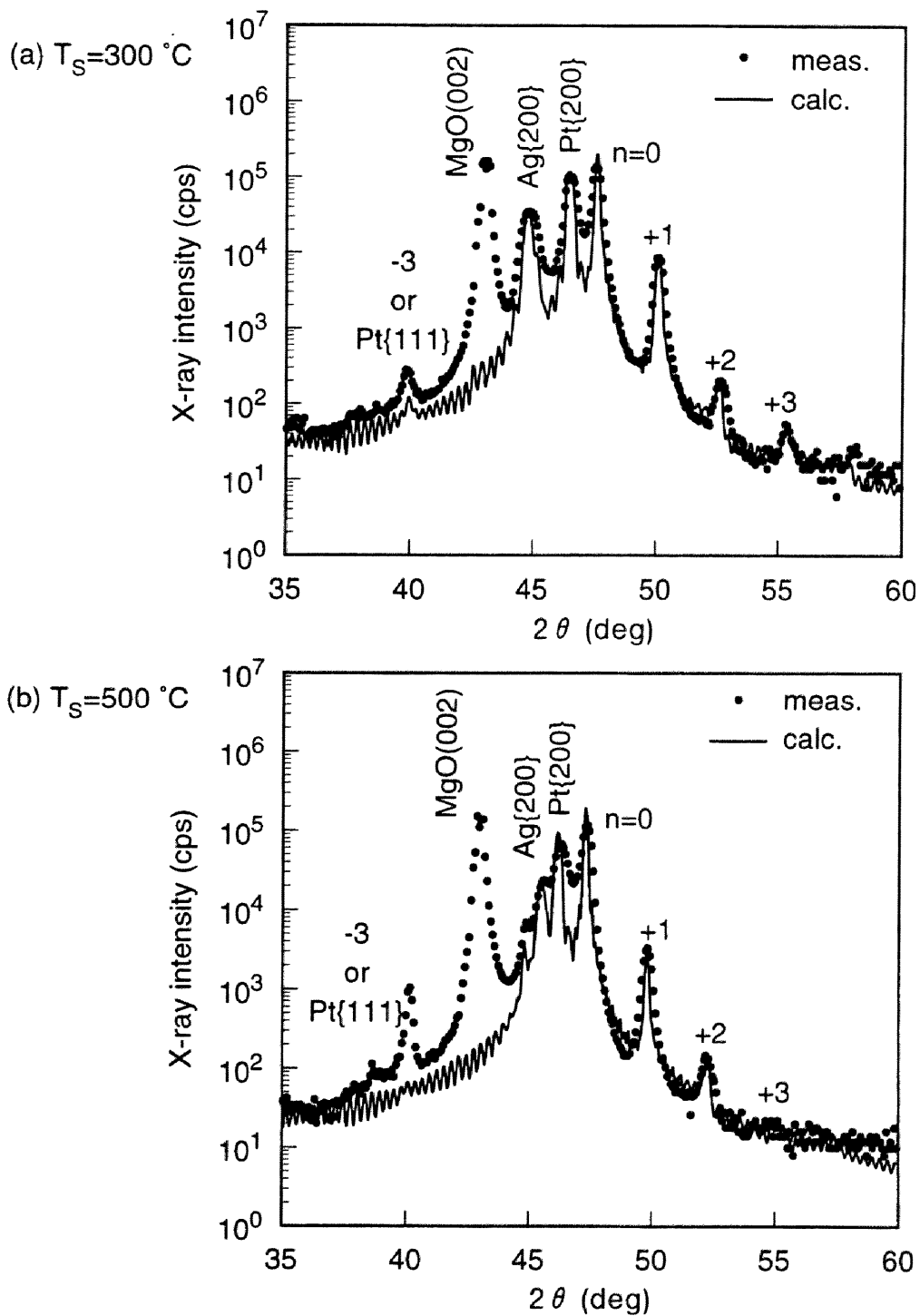


図6-8 300 $^\circ\text{C}$ 、500 $^\circ\text{C}$ で成膜した $[\text{MnPt}_3(2\text{ nm})/\text{CoPt}_3(2\text{ nm})]_5$ 人工格子の

広角X線回折プロファイルのフィッティング結果

第6章

表6-1 X線回折パターンのフィッティングに用いたパラメータ

(層厚 N , 格子面間隔 d , 層厚のゆらぎ S , 層間距離のゆらぎ c)

Substrate temp. (°C)	Thickness (ML)		Lattice spacing (nm)		Roughness (nm)		
	\bar{N}_{MnPt_3}	\bar{N}_{CoPt_3}	d_{MnPt_3}	d_{CoPt_3}	S_{MnPt_3}	S_{CoPt_3}	c
300	10.4	9.6	0.194±0.001	0.188±0.001	0.14	0.13	0.07
500	11.6	8.5	0.194±0.001	0.190±0.001	0.16	0.15	0.06

んど影響しない。したがって、ここではフィッティングに界面拡散を考慮しなかった。実験値とシミュレーション結果はサテライトピーク位置やその強度などよく一致していることが分かる。このフィッティングにより得られた各パラメータの値を表6-1に示す。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ の試料では、 MnPt_3 層の $\{002\}$ 面間隔 d_{MnPt_3} は0.194 nm, CoPt_3 層の d_{CoPt_3} は0.188 nmとなり、それぞれバルク値の0.1945 nmおよび0.1915 nmとほぼ一致している。 $T_s = 500^\circ\text{C}$ の試料についてもほぼ同様である。人工格子の各層厚のゆらぎについては、 MnPt_3 , CoPt_3 層ともに1原子層以下の比較的小さな値が得られている。また、層間距離のゆらぎ幅も0.1 nm以下と小さく、 $T_s = 300^\circ\text{C}$, 500°C の膜において、これらのゆらぎ幅に差は見られていない。以上より、界面における乱れの少ない人工格子が作製できていることが分かる。

6.2.3 磁気特性

図6-9は基板温度 T_s が(a)室温, (b)300°C, (c)500°Cで成膜した $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ 人工格子の磁化曲線を示している。室温で成長した試料は膜面内と膜面垂直方向のヒステリシスループがほぼ重なっており、垂直磁気異方性がある程度誘導されていることが分かる。前節で述べたように室温の試料は MnPt_3 , CoPt_3 両層とも disorder の fcc 構造で

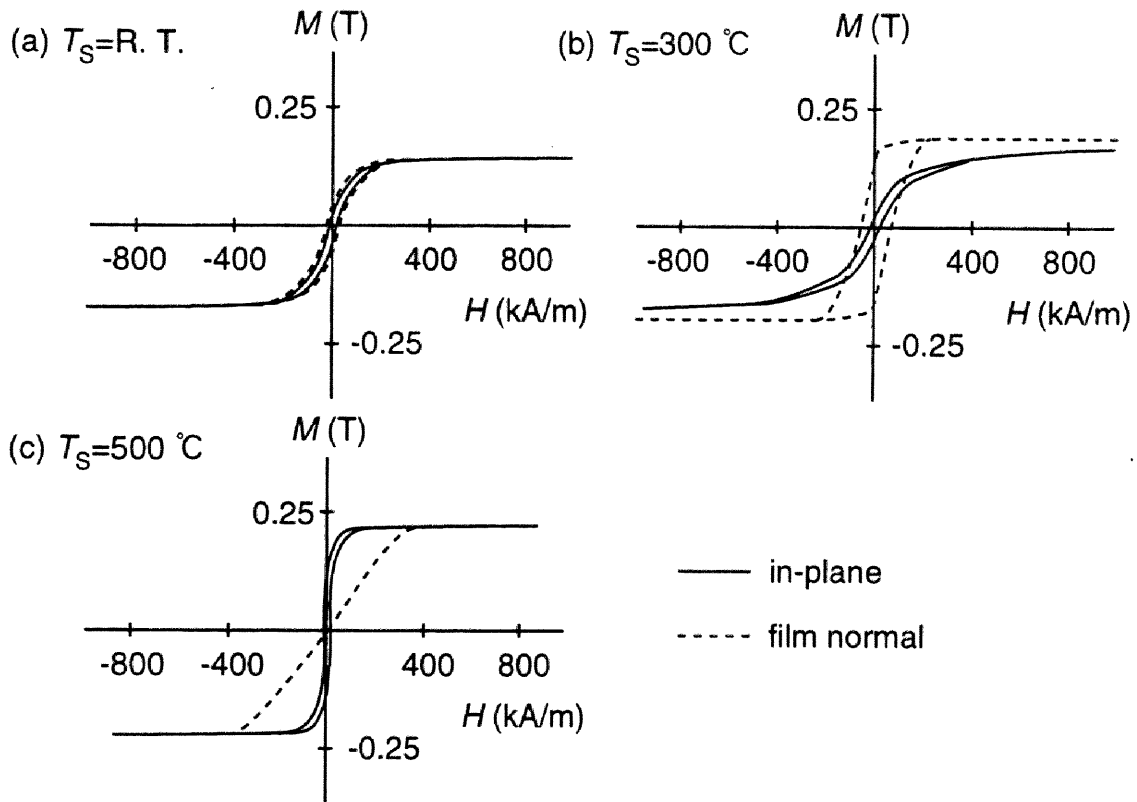


図6-9 室温, 300 °C, 500 °Cで成膜した

$[\text{MnPt}_3(2 \text{ nm})/\text{CoPt}_3(2 \text{ nm})]_{15}$ 人工格子の磁化曲線

あることから、垂直磁気異方性は多層構造に起因していると考えられる。また、人工格子の平均の飽和磁化は0.14 Tである。300 °Cの試料では、膜面垂直方向を容易軸とし、角型比がほぼ1の磁化曲線となっている。膜平均の飽和磁化は0.18 Tであり、室温の場合より増加している。この大きな磁気異方性は多層構造の形成にあわせ、前節で示したように CoPt_3 層内における CuAu 型の層状構造が寄与しているためと考えられる [7, 8]。 $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ の場合は、膜面内方向を容易軸とする磁化曲線が得られ、平均の飽和磁化は0.24 Tと最も大きな値を示している。成膜温度500 °Cにおいても比較的乱れの少ない多層構造が形成されていることと、500 °Cでは CoPt_3 層を含め Cu_3Au 型

第6章

の規則相がほぼ膜全体で形成されていることを考慮すると、300 °Cにおける垂直磁気異方性の誘導には、多層化よりもCoPt₃層内の結晶構造が大きく寄与していると考えられる。

次に得られた飽和磁化の値について検討する。前節で述べたように室温で成膜した試料では、規則合金相は生成されておらず、人工格子の各層はdisorderのfcc構造となっている。disorder Mn₂₅Pt₇₅合金は強磁性を示さないことから、disorder Co₂₅Pt₇₅合金のみが磁化(0.41 T)をもつと仮定すると、人工格子膜の平均の飽和磁化は0.21 Tと見積もることができる[9]。実験値は0.14 T(図6-9(a))であり、見積もった値よりやや小さな値となっている。T_s = 300 °Cでは、MnPt₃、CoPt₃層の秩序度を独立に評価することができないため、飽和磁化の値を定量的に議論することは困難である。T_s = 500 °Cの膜では、前節で述べたように人工格子の各結晶層内の構造はCu₃Au型となっていると考えられる。バルクCoPt₃規則合金のCurie点は290 K程度[10]であることから、MnPt₃層の飽和磁化0.56 T(第3章)のみを考慮し、室温における人工格子の飽和磁化の体積平均値を見積もると0.28 Tとなる。図6-9(c)から得られた実験値0.24 Tは、この値より14%ほど小さい。

図6-10は基板温度300 °C、500 °Cで成膜したMnPt₃/CoPt₃人工格子の飽和磁化の温度依存性を示している。また、第3章で述べたMnPt₃規則合金膜の結果も比較のため図中に示す。T_s = 300 °Cの試料では、飽和磁化の温度変化は、比較的緩やかで、MnPt₃規則層のものとは大きく異なっている。また、M_s-T曲線をM_s → 0に外挿したCurie温度もMnPt₃のものより高い。このことは、試料のM_sに対してMnPt₃層からの寄与よりもCoPt₃層からの寄与が大きいことを示している。また、CoPt₃層はCurie温度が室温以下のCu₃Au相ではなく、室温以上のdisorderとCuAu型の相が混ざったものではないかと考えられる。これに対し、500 °Cの試料では、M_sの値は温度を下げるとともに大幅に増大しており、80 Kでは0.70 Tに達している。MnPt₃、CoPt₃層がともに完全に規則化

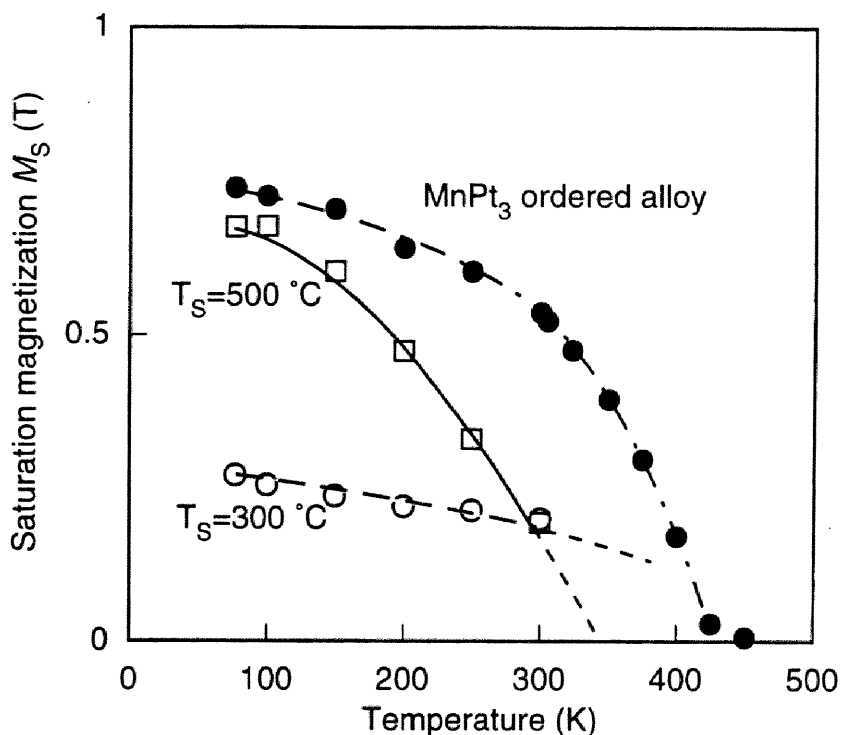


図6-10 300 °C, 500 °Cで成膜した $[\text{MnPt}_3(2 \text{ nm})/\text{CoPt}_3(2 \text{ nm})]_{15}$

人工格子の飽和磁化の温度依存性

(比較のため第3章で述べた MnPt_3 規則合金膜の結果も示す.)

しているとすると人工格子の平均の M_S は 80 K において 0.62 T となるが [11], 実験値はこれよりやや大きな値となっている. また, M_S - T 曲線を外挿して見積もった Curie 温度は 350 K で, MnPt_3 相のものより低い. これは, CoPt_3 層の Curie 温度が 290 K であることに加え, MnPt_3 層の層厚が 5 unit cell と非常に薄いことから Curie 温度が低下したためと考えられる.

6.2.4 磁気光学スペクトル

図6-11(a)に MnPt_3 規則合金膜 (第3章) と $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{76}$ (disorder) 合金膜の室温における Kerr スペクトルを, 図6-11(b)に室温, 300 °C, 500 °Cで成膜した $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ 人工

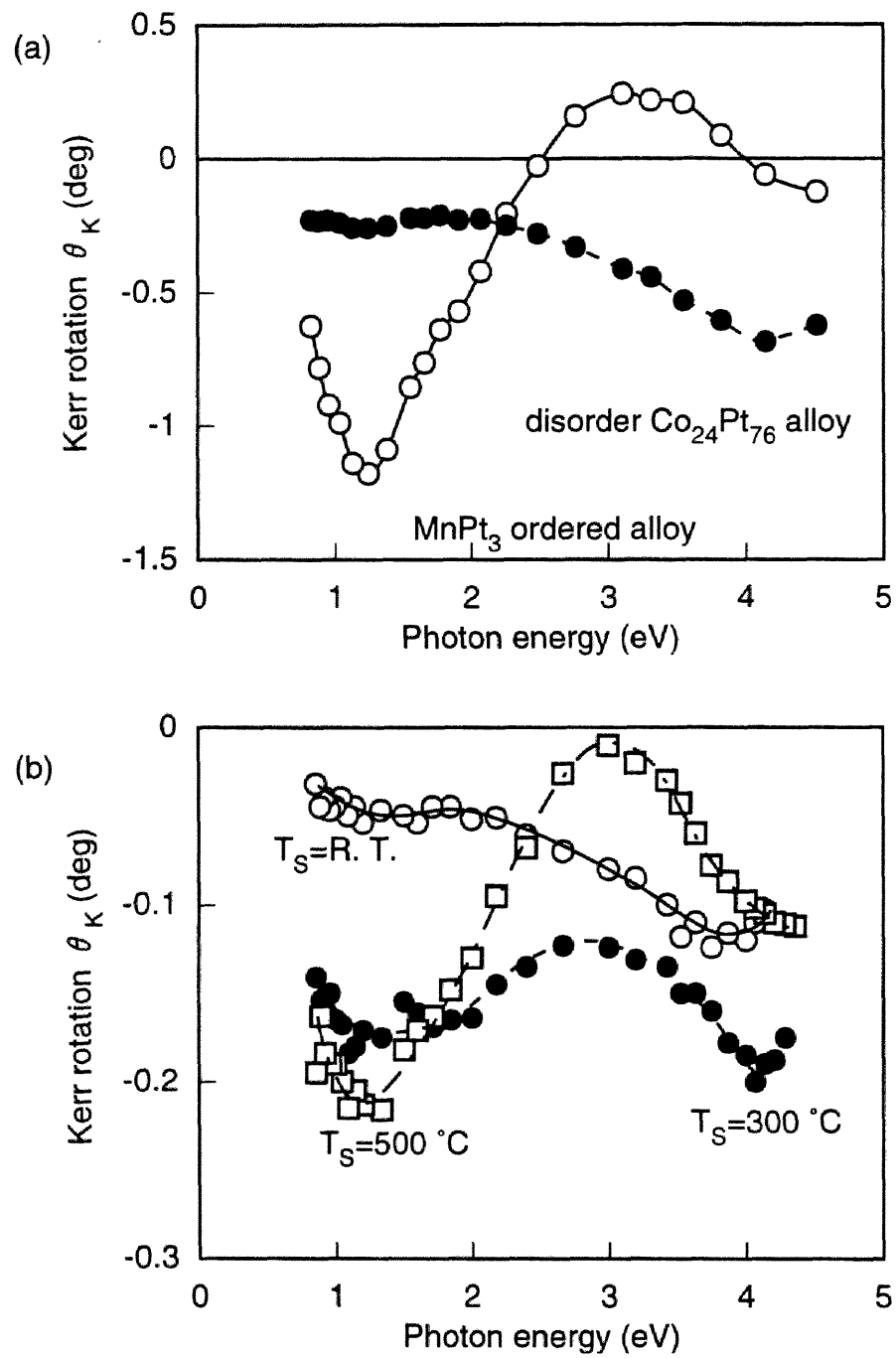


図6-11 (a) MnPt_3 規則合金膜と disorder $\text{Co}_{24}\text{Pt}_{76}$ 合金膜, (b)室温, $300\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ で成膜した $[\text{MnPt}_3(2\text{ nm})/\text{CoPt}_3(2\text{ nm})]_{15}$ 人工格子の Kerr スペクトル

格子の Kerr スペクトルを示す。MnPt₃/CoPt₃ 人工格子の Kerr 回転角 θ_k は、保護膜の Pt 2 nm を通して、MnPt₃ 合金膜および Co₂₄Pt₇₆ 合金膜は石英ガラス基板側から測定した結果である。室温で成膜した人工格子の Kerr スペクトルは、1.3 eV に小さな負のピークと 3.8 eV 付近に負の極大をもち、Co₂₄Pt₇₆ 合金の Kerr スペクトルと似た形状を示している。これは、成膜温度が低いため MnPt₃ 規則相が生成されず、Co₂₅Pt₇₅ 不規則相だけが θ_k に寄与しているためと考えられる。T_s = 300 °C の膜の Kerr スペクトルは 1.4 eV 付近と 4.0 eV 付近に 2 つのピークをもち、MnPt₃ 規則合金と Co₂₄Pt₇₆ disorder 合金の両者の特徴を有している。これは、一部秩序化した MnPt₃ 規則相と規則化が不十分で室温で磁化をもつ CoPt₃ 層がともに θ_k に寄与しているためと考えられる。T_s = 500 °C の場合は、1.3 eV 付近で θ_k がピークを示すことや、高エネルギー側の θ_k が小さいことなど、人工格子の Kerr スペクトルの形状は MnPt₃ 規則合金のものとよく似ている。これは、CoPt₃ 層が規則化することにより Kerr 回転角への寄与が小さくなっているためと考えられる。

図 6-12 は室温および 80 K で測定した MnPt₃/CoPt₃ 人工格子 (T_s = 300 °C および 500 °C) の Kerr スペクトルを示している。T_s = 300 °C の試料では 80 K で測定した Kerr 回転角は室温で測定した値と比べスペクトル全体にわたって約 1.5 倍に増加している。これは、図 6-10 に示したように、80 K では飽和磁化が約 40 % 増加していることに対応している。一方、500 °C で成膜した試料の場合には、図 6-10 で示したように、80 K で CoPt₃ 層が強磁性を示し、飽和磁化の値が室温の 3 倍程度となることから、80 K における θ_k の大きさやスペクトル形状に大きな変化が予想される。ところが、500 °C の試料の 80 K で測定した Kerr スペクトルは室温のものに比べその形状と大きさにほとんど変化が見られない。第 4 章で述べたように、(Mn_{1-x}Co_x)Pt₃ 合金膜はある程度の大きさの M_s を示すのに対し、 θ_k は小さく、T_s = 500 °C の試料と似た傾向を示している。すなわち、MnPt₃/CoPt₃ 界面で Mn と Co が拡散し、合金層を形成している可能性がある。

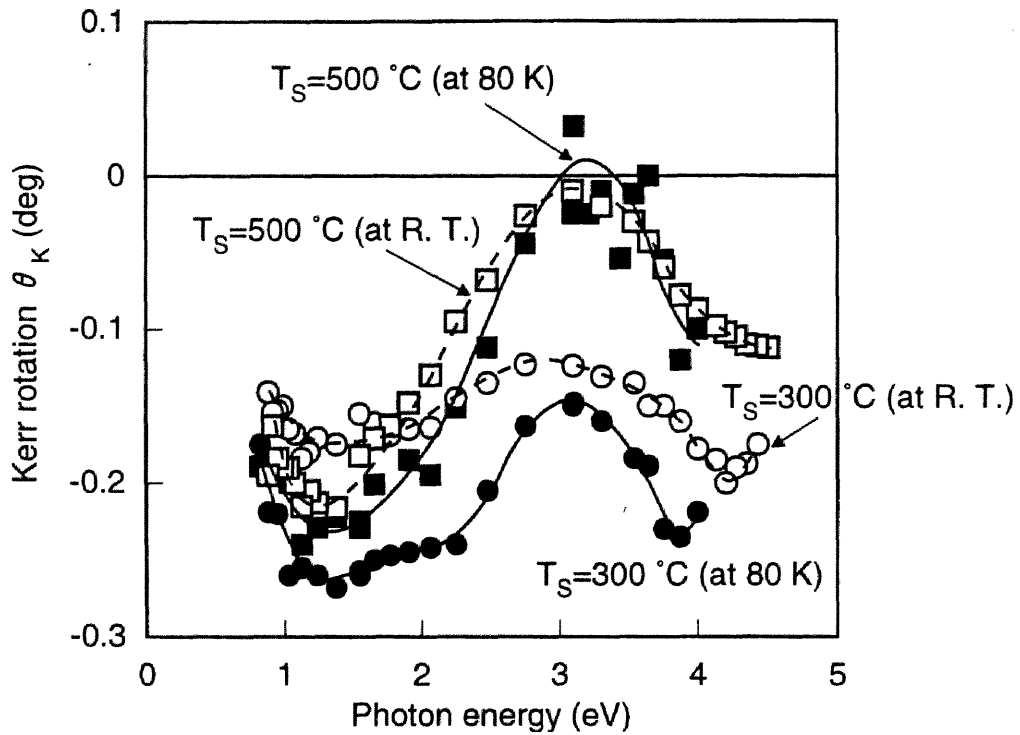


図6-12 300 °C, 500 °Cで成膜した $[\text{MnPt}_3(2 \text{ nm})/\text{CoPt}_3(2 \text{ nm})]_{15}$ 人工格子の
室温および80 Kで測定した Kerr スペクトル

考えられる。この可能性を含めて $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ の Kerr スペクトルを検討するためには、まず80 Kにおける CoPt_3 規則合金の磁気光学スペクトルを知る必要があるが、その報告例はない。また、本研究でもスペクトル測定のための CoPt_3 規則合金膜の作製を試みたが成功していない。これについては、今後さらに検討を進める必要がある。

§ 6.3 Mn/Pt/Co/Pt 人工的規則合金膜

6.3.1 膜の作製

試料の作製はMBE法を用い、3台の電子ビーム加熱蒸発源から同時に3種類の金属(Mn, Co, およびPt)を一定速度で蒸発させ、それぞれの蒸発源の直上に配置した3つのシャッターにより、基板に到達する元素の種類を切り換えた。原子層オーダーでの膜厚制御を行うために、基板付近に配置した水晶振動子膜厚モニターの信号に基づいて、シャッターの開閉をコンピュータにより精密の制御した。基板位置での蒸着速度はすべての原料について0.6 nm/minとし、成膜は 2.7×10^{-7} Pa以下の真空度で行った。

試料の構成は図6-13に示すとおりである。前節と同様の前処理を行ったMgO(111)基板上に40 °C以下の温度でPtバッファ層を30 nm蒸着し、その後、膜表面の平坦化のため基板温度を200 °Cまで上昇した。Mn/Pt/Co/Pt人工格子膜はこのバッファ層

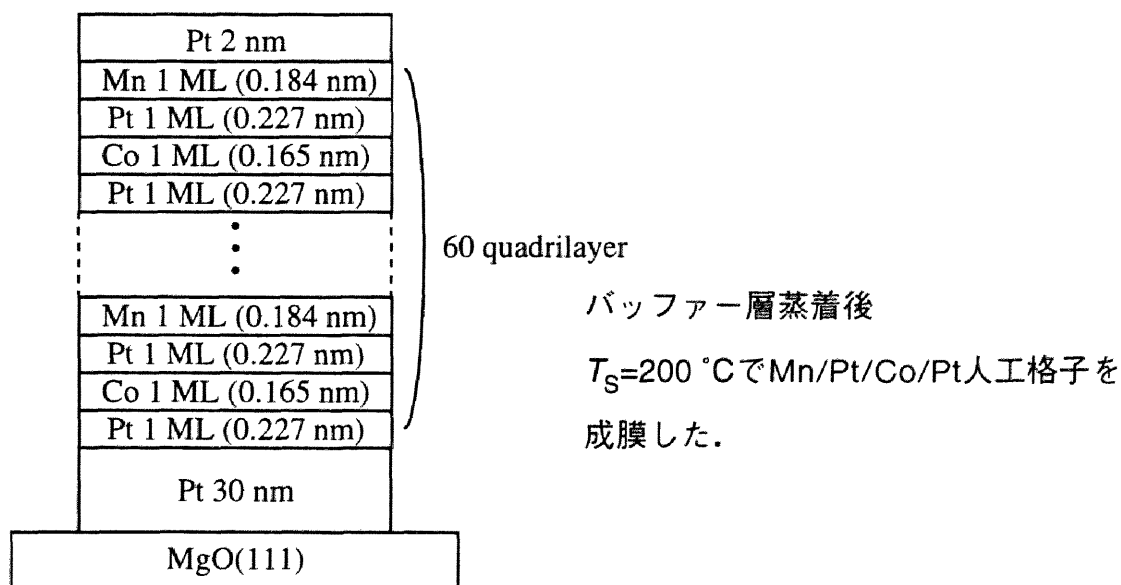


図6-13 Mn/Pt/Co/Pt 人工的規則合金膜の構成

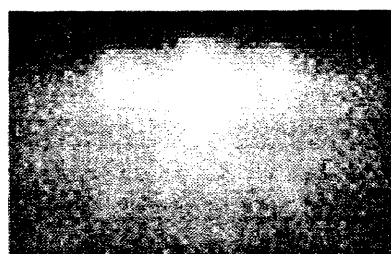
第6章

上に 200 °C において Pt, Co, Pt, Mn, Pt, Co… という順序でこれらを 1 原子層ずつ 60 周期積層した。1 原子層に対応する蒸着量は、バルク換算の厚みとして図 6-13 のように決めた。この値は、各層が (111) 面上にエピタキシャル成長して、(111) 面内の原子密度が Pt のそれと等しくなるとして求めた。最後に、試料の酸化防止のため 150 °C 以下の温度で Pt 保護層を 2 nm 蒸着した。

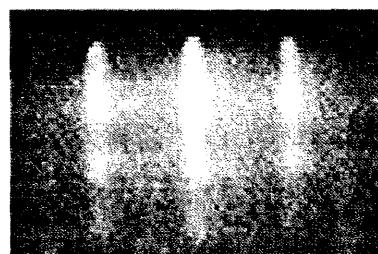
6.3.2 膜構造

図 6-14 は Mn/Pt/Co/Pt 人工格子の MgO(111) 基板の成膜直前の RHEED パターンおよび Pt バッファ層、20 層目の各元素成膜直後のパターンを示している。電子線の入射方向は $[11\bar{2}]$ である。MgO(111) 基板のパターンには、菊地パターンが観測され、表面の平坦性と結晶性が良いことが分かる。Pt バッファ層を蒸着することにより、菊地パターンは消滅するが、パターン形状から、Pt が基板の配向性を受け継いでエピタキシャル成長していることが分かる。バッファ層の蒸着後に基板温度を 200 °C に上昇すると、パターンはややスポッティなものからストリーク状に変化しており、膜表面の平坦性が向上していると考えられる。このバッファ層上への Mn/Co/Pt/Co 人工格子の成長中、RHEED パターンは終始ストリーク状を維持しており、これらの層の表面は原子層ステップ程度の平坦性を有していることが分かる。この他に RHEED 像に見られる顕著な特徴は、Mn 層とその上に蒸着した Pt 層の成長中に規則格子線が観察されることである。これは Mn 原子と Pt 原子が表面で規則的に配置するために生じるものであり、膜表面で規則的配列を伴った Mn-Pt 合金層が生成していると考えられる。一方、Co 層蒸着中にはこのような規則格子線は観測されない。

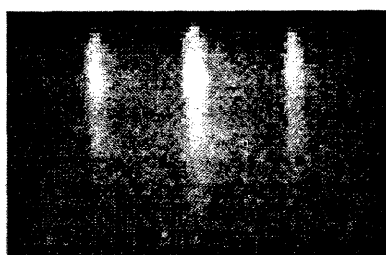
e^- beam// $[11\bar{2}]$



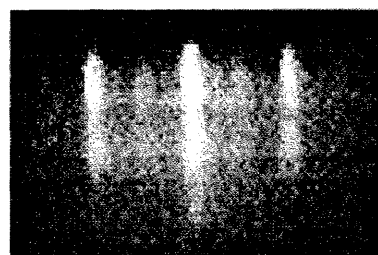
(a) MgO(111)



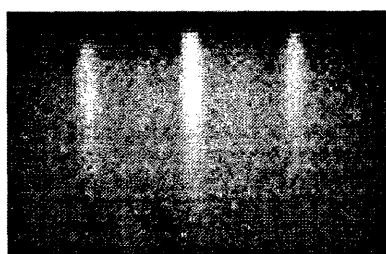
(b) Pt 30 nm



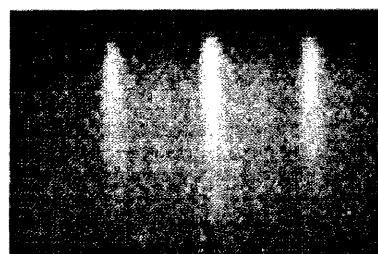
(c) After annealing



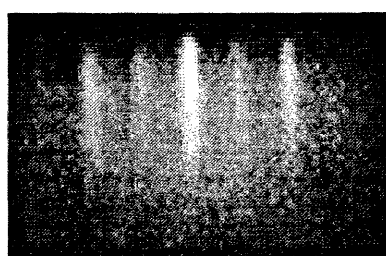
(d) 20th lower Pt layer



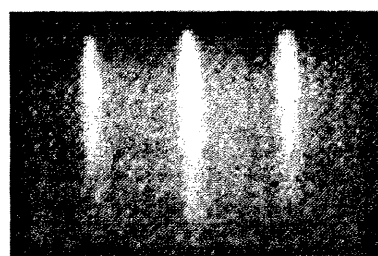
(e) 20th Co layer



(f) 20th upper Pt layer



(g) 20th Mn layer



(h) capping Pt 2 nm

図6-14 $[\text{Mn}(1 \text{ ML})/\text{Pt}(1 \text{ ML})/\text{Co}(1 \text{ ML})/\text{Pt}(1 \text{ ML})]_{60}$ 人工格子の

成膜中の RHEED パターン (電子線の入射方向： $[11\bar{2}]$)

第6章

$\theta-2\theta$ スキャンにより、膜面垂直方向の結晶構造の評価を行った結果を図6-15に示す。 $2\theta=37\sim 43^\circ$ において、基板のMgO(111)、バッファ層のfcc Pt{111}およびMn/Pt/Co/Pt人工格子{111}といった回折線が明瞭に観測されている。これ以外の配向を示す回折線は見られず、膜が基板の配向性を受け継いで成長していることが分かる。さらに、人工格子の{111}回折線の両側には人工的周期構造に起因するサテライトピークが現われている。これは、人工的規則合金の生成の結果生じた規則格子線と見ることもできる。これらのピーク位置から人工周期を見積もったところ0.91 nmとなり、これはPt{111}面上にMn/Pt/Co/Ptが1原子層ずつ積層した時に予想される周期0.80 nm、すなわち図6-13に示した設計周期よりいくらか大きい。

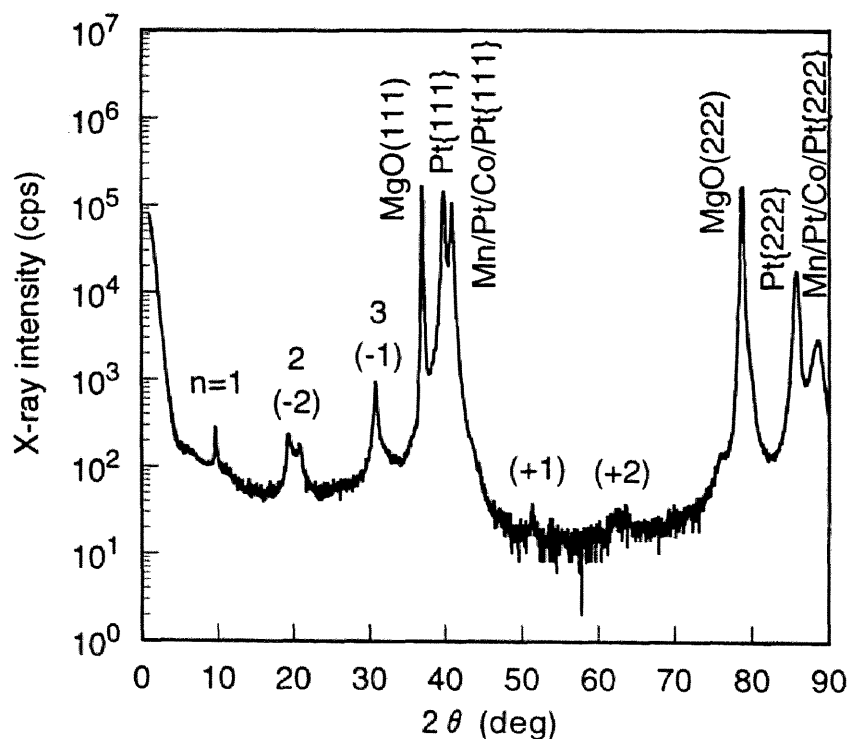


図6-15 $[\text{Mn}(1 \text{ ML})/\text{Pt}(1 \text{ ML})/\text{Co}(1 \text{ ML})/\text{Pt}(1 \text{ ML})]_{60}$ 人工格子の

X線回折パターン ($\theta-2\theta$ スキャン)

次に膜面内方向の情報を調べるため、 ω スキャンにより作製した試料の $(1\bar{1}0)$ 逆格子面マッピングを行った。図6-16はMn/Pt/Co/Pt人工格子についての測定結果を示したものであり、 x 方向を $[11\bar{2}]$ 、 z 方向を $[111]$ としている。MgO(311)、(133)回折ピーク、Ptバッファ層と人工格子が重なった $\{311\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{331\}$ 回折ピークに加えて、規則合金の生成を示す $\{221\}$ 、 $\{211\}$ 回折ピークが明瞭に観測されている。これらのピークは、図6-2に示したCuPt型規則相からの規則線ではなく、 Cu_3Au 型あるいはCuAu型からのものであるが、このデータからどちらであるかを判別することはできない。しかし、これらの規則格子線はRHEEDパターンから推測するとMnとPtが一部合金化して生じた規則合金相からのものであると考えられる。また、規則格子線には $[111]$ 軸に対する

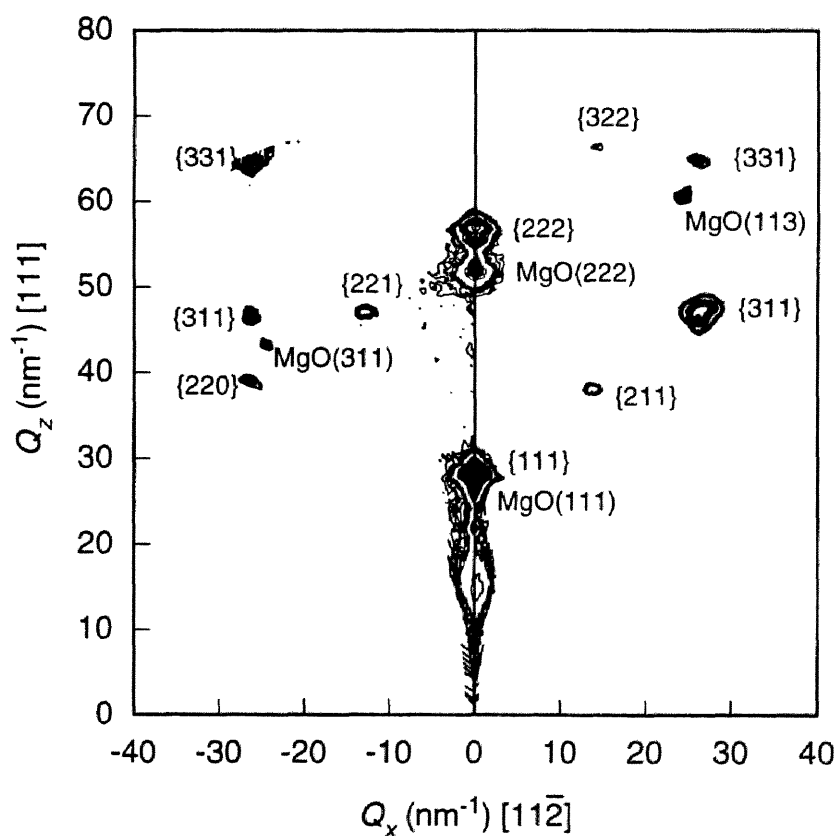


図6-16 $[\text{Mn}(1\text{ ML})/\text{Pt}(1\text{ ML})/\text{Co}(1\text{ ML})/\text{Pt}(1\text{ ML})]_{60}$ 人工格子の

$(1\bar{1}0)$ 逆格子面マッピング

第6章

180°の面内の回転対称性が見られず、規則合金相は双晶構造となっていないと考えられるが、その理由は不明である。

6.3.3 磁気特性

図6-17は室温で測定したMn/Pt/Co/Pt人工格子の磁化曲線を示している。ヒステリシスループは膜面垂直方向を容易軸とする形状を示しており、人工格子が角型比1の垂直磁化膜であることが分かる。飽和磁化および保磁力の値はそれぞれ0.33 T, 100 kA/mである。飽和磁化がCo層だけから生じているするとCo層の磁化は1.63 Tと見積もられ、バルク値1.8 Tよりやや小さな値となる。したがって、人工格子中のMn原子が強磁性的に振る舞っているかどうかを判断することはできない。そこで、図6-18に示すように飽和磁化 M_s の温度特性を測定した。Mn/Pt/Co/Pt人工格子の M_s は、室温から150 K程度までは温度の減少にともない増加するが、150 K以下では温度の減少とともに減少するというフェリ磁性的な依存性を示している。ただし、冷却は零磁場のも

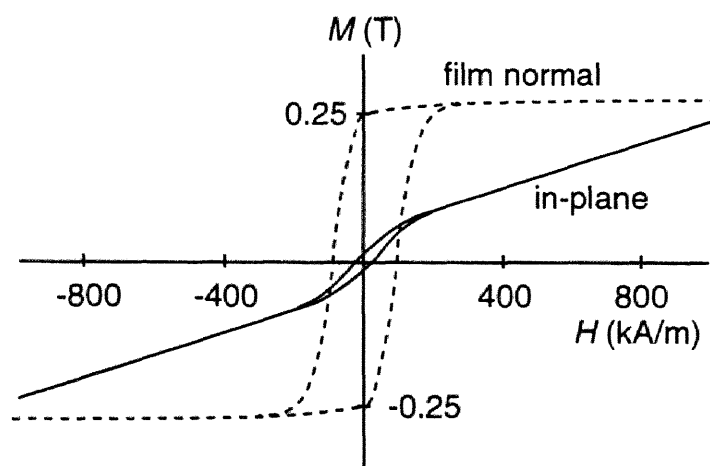


図6-17 [Mn(1 ML)/Pt(1 ML)/Co(1 ML)/Pt(1 ML)]₆₀人工格子の

室温における磁化曲線

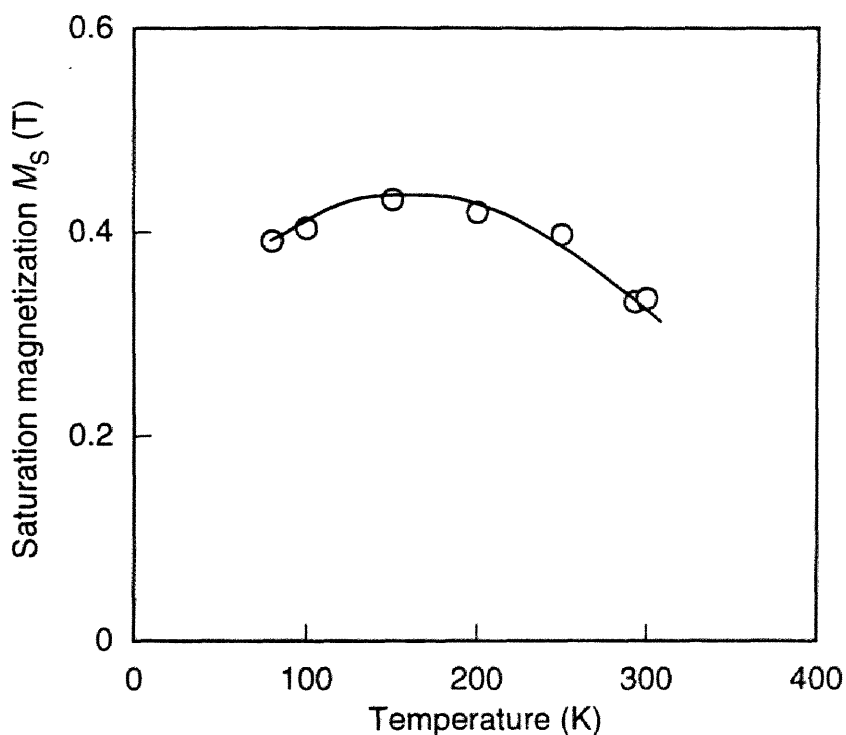


図6-18 $[\text{Mn}(1 \text{ ML})/\text{Pt}(1 \text{ ML})/\text{Co}(1 \text{ ML})/\text{Pt}(1 \text{ ML})]_{60}$ 人工格子における

飽和磁化 M_s の温度依存性

とで行った。150 Kにおいて M_s の値は0.42 Tに達しており、この値はCo層だけがバルクの磁気モーメントをもっているときの値0.37 Tより大きい。この M_s の増大は、Mn層からの寄与を考慮しなくても、Co-Pt合金やCo/Pt多層膜において報告されているPtの分極によるものと考えられる。しかし、150 K以下での M_s の減少はフェリ磁性的なスピン配列が存在する可能性を示唆しており、これにはMn層が何らかの寄与をしているのではないかと考えられる。

第6章

6.3.4 磁気光学スペクトル

図6-19はMn/Pt/Co/Pt人工格子膜のKerrスペクトルをMnPt₃, CuAu型CoPt, CuPt型CoPt規則合金膜のものと比較して示している。MnPt₃規則合金のKerr回転角 θ_K は第5章で述べたものであり, CoPt規則合金膜の θ_K はIwataらにより報告された結果を引用した[4]。これらは全てMBE法により成膜されたものであり, θ_K もすべて同一条件で(室温で2nmの保護膜Ptを通して)測定されたものである。Mn/Pt/Co/Pt人工格子膜のKerr回転角は全体的に小さいが, スペクトル形状はCuPt型のCoPt規則合金[4]のそれと似たものとなっている。これは, ここで作製したMn/Pt/Co/Pt人工格子が, 膜厚

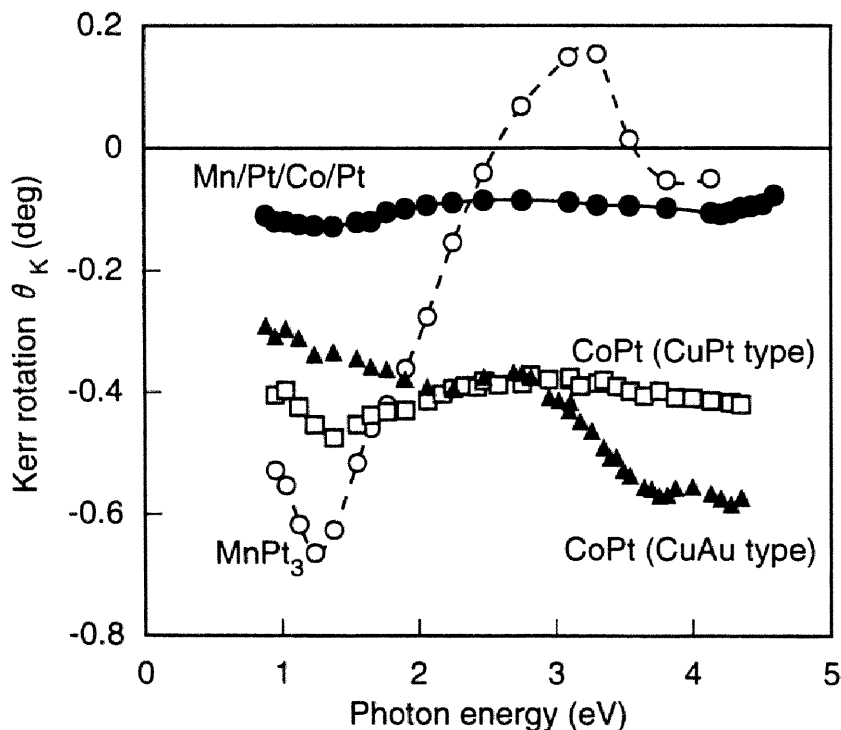


図6-19 [Mn(1 ML)/Pt(1 ML)/Co(1 ML)/Pt(1 ML)]₆₀人工格子の室温におけるKerrスペクトル

比較のためMnPt₃, CuAu型CoPt[4], およびCuPt型CoPt[4]規則合金膜のKerrスペクトルも示す。

方向に Co 層と Pt 層が交互に積層した層状構造をもつ CuPt 型 CoPt 合金 (図 6-2 (a)) と部分的に似た構造をもっていることによるものではないかと考えられる。

Mn/Pt/Co/Pt 人工格子の飽和磁化の温度特性から、液体窒素温度では室温と異なる磁気的構造をもっていることが推測される。この影響が磁気光学スペクトルに反映されるかどうかを調べるため、80 K で人工格子の Kerr 回転角を測定した。図 6-20 は室温および 80 K で測定した Mn/Pt/Co/Pt 人工格子膜の Kerr スペクトルを示している。80 K では、 θ_K の値は全体的に増加し、1~2 eV において室温での θ_K と比べ 1.5 倍程度に増加している。この増加率は、飽和磁化の増加率 1.2 倍を上回っている。さらに、低エネルギー側のピーク位置は、室温の 1.4 eV から 80 K では 1.0 eV へシフトする傾向が見ら

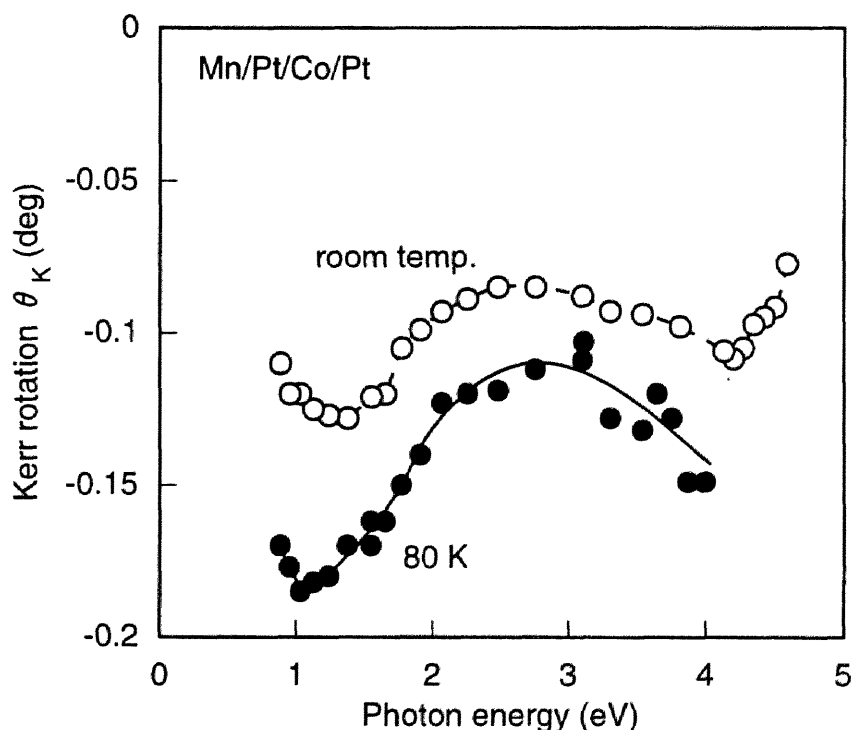


図 6-20 室温および 80 K で測定した $[\text{Mn}(1 \text{ ML})/\text{Pt}(1 \text{ ML})/\text{Co}(1 \text{ ML})/\text{Pt}(1 \text{ ML})]_{60}$

人工格子の Kerr スペクトル

第6章

れる。Kerrスペクトルに見られるこれらの変化は、Mn層の影響によるものである可能性もあるが、これを確かめるにはより詳細な検討が必要である。

§ 6.4 まとめ

本章では、MBE法による新しいMn-Pt-Co系磁性材料の開発の可能性を探る試みとして、異種の規則合金を多層化したMnPt₃/CoPt₃人工格子膜、および単原子層の積層構造を有するMn/Pt/Co/Pt人工的規則合金膜の成長を試みた。

MnPt₃/CoPt₃人工格子膜

室温、300 °C、500 °Cの基板温度で成膜したMnPt₃(2 nm)/CoPt₃(2 nm)人工格子は、全て基板の配向性を受け継いだエピタキシャル成長し、人工周期構造を形成していることが分かった。

室温で成膜した人工格子はdisorderのfcc構造となった。膜の室温における飽和磁化は0.14 Tであり、これはdisorderのCo₂₅Pt₇₅層のみが磁化をもつとしてほぼ説明できた。また、Kerrスペクトルもdisorder Co₂₅Pt₇₅合金のスペクトルと似た形状を示した。

$T_s = 300$ °Cの試料は、Cu₃AuとCuAu構造が混在した結晶構造を有していると考えられる。室温における飽和磁化は0.18 Tであり、膜は垂直磁化膜となった。この垂直磁気異方性にはCuAu型の異方的構造が寄与していると考えられる。KerrスペクトルはMnPt₃規則合金とdisorder Co₂₅Pt₇₅合金の中間的なスペクトルとなった。

$T_s = 500$ °Cの試料は、Cu₃Au構造をとっていると考えられる。室温における飽和磁化は0.24 Tであり、これは規則化したMnPt₃層のみが磁化をもつとして見積もった値とほぼ一致した。80 Kでは、飽和磁化は0.70 Tまで増加するが、この温度ではMnPt₃,

CoPt₃層ともに飽和磁化に寄与していると考えられる。Kerr スペクトルはMnPt₃規則合金のスペクトルと似た形状を示した。

Mn/Pt/Co/Pt 人工的規則合金

Mn/Co/Pt/Co 人工格子成膜中のRHEEDパターンは常にストリーク状をであり、これらの層の表面が原子層ステップ程度の平坦性を有していることを示している。また、Mn層とその上のPt層蒸着中には規則格子線が観測され、膜表面でMnとPtが何らかの規則的配列をもった合金層を形成していると考えられる。また、X線回折により膜面垂直方向に0.91 nmの人工周期構造が確認された。

Mn/Pt/Co/Pt人工格子の磁化曲線から、人工格子が角型比1の垂直磁化膜であることが分かった。室温における飽和磁化および保磁力の値はそれぞれ0.33 T, 100 kA/mとなり、飽和磁化がCo層だけから生じているとして説明できる程度の値となった。また、飽和磁化の温度特性から、80 Kでは室温と異なるフェリ磁性的な磁氣的構造をもっていると推測される。

室温におけるKerr回転角は全体的に小さいが、1.3 eVと4.2 eVに2つのピークを示した。また、スペクトル形状は、測定エネルギー範囲ではCuPt型CoPt規則合金膜のものと似た傾向を示している。80 Kにおいては、 θ_k の値は全体的に増加し、1~2 eVにおいては室温での θ_k と比べ1.5倍程度に増加した。さらに、低エネルギー側のピーク位置は1.0 eVとなり、室温の1.4 eVからシフトする傾向が見られた。

参考文献

- [1] K. Takanashi, S. Mitani, M. Sano, H. Fujimori, H. Nakajima, and A. Osawa: Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1016.

第6章

- [2] K. Sato, J. Abe, H. Ikekame, K. Takanashi, S. Mitani, and H. Fujimori: *J. Magn. Soc. Jpn.* **20** Supplement S1 (1996) 35.
- [3] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, R. Jongebreur: *J. Magn. Magn. Mat.* **38** (1983) 1.
- [4] S. Iwata, S. Yamashita, and S. Tsunashima: *IEEE Trans. Magn.* **33** (1997) 3670.
- [5] B. Antonni, F. Lucari, F. Menzinger, and A. Paoletti: *Phys. Rev.* **187** (1969) 611.
- [6] A. H. Geisler and D. L. Martin: *J. Appl. Phys.* **23** (1952) 375.
- [7] P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt, and A. Suna: *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 178.
- [8] P. A. McCurrie and P. Gaunt: *Proc. International Conference on Magnetism* (1964) 780.
- [9] 高橋洋志：名古屋大学博士学位論文（1993）。
- [10] A. W. Simpson, and R. H. Tredgold: *Proc. Phys. Soc.* **B 67** (1950) 38.
- [11] F. Menzinger, and A. Paoletti: *Phys. Rev.* **143** (1966) 365.

第7章 結論

§ 7.1 まとめ

本研究は、新しい磁気光学材料を探る試みとして Mn と Pt の系に注目し、その合金および人工格子膜を作製して磁気特性と磁気光学効果を調べたものである。

Mn-Pt 合金系材料としては、まず強磁性を示す MnPt_3 規則合金を取り上げ、その磁気光学スペクトルを検討した。次に、 MnPt_3 規則合金の電子状態を変化させるために、Mn あるいは Pt 原子の一部を他の原子で置換した MnPt_3 系擬二元合金膜を作製し、その磁気光学スペクトルを調べた。

次に、垂直磁気異方性を人工的に誘導することを目的として MnPt_3/Co 人工格子膜を、さらに、平衡状態図に存在しない全く新しい人工超格子の可能性を探ることを目的として $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ 人工格子と $\text{Mn}/\text{Pt}/\text{Co}/\text{Pt}$ 人工的規則合金をエピタキシャル成長させ、それらの構造、磁気特性、および磁気光学効果を調べた。以下、本研究で試みた合金、人工格子膜について得られた結果をまとめる。

[MnPt_3 規則合金膜]

スパッタ法で成膜した Mn/Pt 多層膜を 800 °C で熱処理することにより、高い秩序度を有する MnPt_3 規則合金膜を作製することができた。

MnPt_3 規則合金膜の Kerr 回転角 θ_K は 1.24 eV で最大値 -1.18 deg を示し、 MnPt_3 が非

第7章

常に大きな磁気光学効果を示す材料であることを見出した。また、高エネルギー側の Kerr スペクトルは、2.6, 3.9 eV で θ_K の符号が反転し、3.1 eV で小さな正のピーク (ピーク値 0.24 deg) を示すものとなった。MnPt₃ 規則合金膜の $|\hat{\epsilon}_{xx}|$ は、 θ_K がピークを示す 1.2 eV 付近で 1 よりかなり大きな値をとり、大きな Kerr 回転角がプラズマエンハンスによるものではないことを示している。一方、MnPt₃ 規則合金膜の σ''_{xy} スペクトルには 1.2 eV 付近で極大が観察されることから、1.24 eV における θ_K のピークはバンド間遷移によるものと考えられる。

[MnPt₃系擬二元合金膜]

スパッタ法により作製した (Mn_{1-x}M_x)/Pt (M=Fe, Co) および Mn/(Pt_{1-x}Pd_x) 多層膜を 800 °C で熱処理することにより、ほぼ完全な (Mn_{1-x}M_x)Pt₃ および Mn(Pt_{1-x}Pd_x)₃ 規則合金膜を作製することができた。

(Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃

MnPt₃ の特徴である 1.24 eV における θ_K のピークは、Fe 置換率 x の増加によりピーク値が減少し、ピーク位置が低エネルギー側へシフトした。また、 $x > 0.24$ においては、2.3 eV 付近に別のピークが現われた。膜の誘電率、導電率を評価した結果、この θ_K のピークはプラズマエンハンスによるものではなく、バンド間遷移により生じていることが分かった。

(Mn_{1-x}Co_x)Pt₃

Co 組成の増加に伴う Kerr スペクトルの変化は (Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃ の場合と類似していた。しかしながら、 $x > 0.24$ の (Mn_{1-x}Fe_x)Pt₃ 膜に観測された 2.3 eV 付近のピークは、(Mn_{1-x}Co_x)Pt₃ 膜の Kerr スペクトルには見られなかった。

$\text{Mn}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$

Pd組成を増すとともに、 MnPt_3 の1.2 eVにおける θ_K のピーク値は減少したが、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Pt}_3$ および $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Pt}_3$ の場合とは異なり、ピーク位置の変化は観測されなかった。

[MnPt_3/Co 人工格子膜]

MBE法を用いて、加熱基板上にMnとPtを同時蒸着することにより MnPt_3 合金膜を作製した。試料の構造や磁気光学特性を検討した結果、秩序化温度よりかなり低い300 °Cで秩序度の高い MnPt_3 合金膜を作製できることがわかった。

この結果をもとに基板温度300 °CにおいてCoと MnPt_3 合金を交互に蒸着することにより、 MnPt_3/Co 人工格子膜を作製した。試料の広角X線回折プロファイルのフィッティングを行った結果、人工格子は層厚のゆらぎが小さく、シャープな界面をもっていることが分かった。また、界面でCo層と MnPt_3 層が互いに拡散し、2原子層程度の合金層を形成しているという結果が得られた。Co層厚を0.4 nmと薄くした $\text{MnPt}_3(1.9 \text{ nm})/\text{Co}(0.4 \text{ nm})$ 人工格子膜は、かなり大きな垂直磁気異方性を示し、角型比1の垂直磁化膜となった。しかし、この膜のKerr回転角は、予想したほど大きな値とはならず、1.4 eV付近で-0.24 degのピーク値を示した。一方、高エネルギー側では、理想的な構造をもつ場合に期待されるKerrスペクトルと大きく異なる傾向を示した。これらの結果は、 MnPt_3 層の一部が不規則状態になっていること、および人工格子の界面で合金層が形成されていることによると考えられる。

[$\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ 人工格子膜]

室温、300 °C、500 °Cの基板温度で成長した $\text{MnPt}_3(2 \text{ nm})/\text{CoPt}_3(2 \text{ nm})$ 人工格子は、全て基板の配向性を受け継いだエピタキシャル膜であり、人工周期構造をもった膜であることを確認した。

第7章

$T_s =$ 室温の試料は, disorder の fcc 構造をとっていると考えられる. 室温における飽和磁化は 0.14 T であり, これは disorder の $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ 層のみが磁化をもっているとしてほぼ説明ができた. また, Kerr スペクトルも disorder $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ 合金のものと似た形状を示した.

$T_s = 300^\circ\text{C}$ の試料は, Cu_3Au と CuAu 構造が混在した結晶構造を有していると考えられる. 室温における飽和磁化は 0.18 T であり, 膜は垂直磁化膜となった. Kerr スペクトルは MnPt_3 規則合金と disorder $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$ 合金のスペクトルの中間的なものであった.

$T_s = 500^\circ\text{C}$ の試料は, Cu_3Au 構造をとっていると考えられる. 室温における飽和磁化は 0.24 T であり, 80 K では, 飽和磁化が 0.70 T まで増加した. Kerr スペクトルは MnPt_3 規則合金のスペクトルと似た形状を示した.

[Mn/Pt/Co/Pt 人工的規則合金]

Mn/Pt/Co/Pt 人工的規則合金膜の X 線回折パターン上には, 膜面垂直方向の人工的周期構造を示すピークが多数観測され, 0.91 nm の人工周期構造が形成されていることが分かった. しかしながら, Mn 層蒸着中の RHEED パターンには規則格子線が観測され, Mn 層は隣接した Pt 層と合金化して, 膜面内で規則的な配列をとっていると考えられる.

Mn/Pt/Co/Pt 人工格子の磁化曲線から, 人工格子が角型比 1 の垂直磁化膜であることが分かった. また, 飽和磁化の温度特性から, 液体窒素温度では室温と異なる磁気的構造をもっていることが推測された.

室温における Kerr 回転角は全体的に小さいが, 1.3 eV と 4.2 eV に 2 つのピークを示した. 80 K では, θ_k の値は全体的に増加し, 特に 1~2 eV においては, 室温での θ_k と比べ 1.5 倍程度に増加した.

§ 7.2 総括と今後の課題

光磁気記録技術の研究開発が始められて以来、より大きな磁気光学効果を示す材料の探索が続けられてきたが、室温で1 degを超える Kerr 回転角を示す材料はあまり多く見い出されていない。本研究で取り上げた MnPt_3 規則合金膜は室温で-1.18 degのKerr 回転角を示し、大きな磁気光学効果を示す材料であることが明らかとなった。また、 MnPt_3 規則合金のMnをFe、CoあるいはPtをPdで置換した場合には、 MnPt_3 の1.2 eVにおける θ_K のピークは置換量とともに単調に減少する結果となり、置換によってKerr 回転角やKerrスペクトルを光磁気記録材料として有利な方向に変化させることはできなかった。

光磁気記録材料への応用を考えた場合、この MnPt_3 規則合金を垂直磁化膜とする必要がある。これに対する一つのアプローチとして作製した MnPt_3/Co 人工格子膜は人工周期構造を有し、この積層構造に起因する垂直磁気異方性を示すことが分かった。しかしながら、磁気光学効果は予想したほど大きな値とはならなかった。これは、 MnPt_3 層が完全には規則合金化していないこと、多層膜界面で合金層が形成されていることなどが原因ではないかと思われる。磁気光学特性の改善には、より理想的な構造をもつ人工格子膜を作製する必要があると考えられるが、規則合金層を含んだ人工格子膜の作製では、規則化をより完全にするために成膜温度を上げると界面拡散を起こしやすくなるという問題を解決する必要がある。現在のところ理想的な人工格子膜を得るには至っていない。このため、成膜温度等の作製条件のいっそうの検討が必要である。

平衡状態図に存在しないような新しい機能性磁性材料を開発する試みとして作製した $\text{MnPt}_3/\text{CoPt}_3$ 人工超格子は、作製した試料の積層周期が長いことから現時点ではバルク材料の組み合わせ的な磁気光学スペクトルしか得られていない。このため、さらに積層周期の短い人工格子を作製し、その磁気光学スペクトルについて検討を行う必要

第7章

がある。また、Mn/Pt/Co/Pt 人工的規則合金については、Mn層とPt層が一部合金化しており、現時点では1原子層ずつの層状構造を有する膜の作製には至っていない。理想的な構造に近い人工的規則合金を作製するためには、組み合わせる原子の種類、積層の順序、下地層の面方位および成膜条件などについて工夫を重ねる必要がある。

最後に、本研究で得られた実験結果、即ち磁化と磁気光学スペクトルは膜全体からの情報を反映したものであり、検討した合金、人工格子膜を構成する個々の原子の磁気状態などについては言及することは困難である。構成元素個々の元素選択的な情報を得るためには、広域X線吸収微細構造 (EXAFS) およびX線吸収磁気円二色性 (XMCD) などの実験手段を用いる必要があり、これにより得られる実験結果は構造、磁性のより明確な理解につながると考えられる。

謝辞

本研究の遂行ならびに論文の作製にあたり、終始熱心な御指導、御鞭撻を頂きました名古屋大学大学院工学研究科教授 網島滋先生に心から感謝し、厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり多くの有益な御教示を頂きました名古屋大学大学院工学研究科教授 松井正顯先生に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、終始懇切な御指導、御教示を頂きました名古屋大学大学院工学研究科助教授 岩田聡先生に心より感謝し厚く御礼申し上げます。

多くの御指導を頂きました名古屋大学大学院工学研究科助手 兪祥游先生に深く感謝いたします。

有益な御示唆、御討論を頂きました愛知工業大学教授 内山晉先生、東京農工大学教授 佐藤勝昭先生、大同工業大学助教授 神保睦子先生、ドレスデン工科大学 Oppeneer博士に深く感謝し、御礼申し上げます。

実験装置の保守等でお世話になった名古屋大学大学院工学研究科技官 熊沢正幸氏、EPMAによる組成分析をしていただいた名古屋大学大学院工学研究科技官 安達幸夫氏に感謝いたします。

本研究の一部は、名古屋大学大学院工学研究科博士課程 国立峰人氏（現：三洋電機）、同 深江文博氏、名古屋大学工学部電子工学科 菊沢央忠氏（現：東邦ガス）、同 安井雅泰氏、同 府川仁彦氏（現：キャノン）と共同で行ったものであり、この場を借りて感謝いたします。

本研究に対して日頃から御討論、御支援をいただいた、三洋電機株式会社ハイパーメディア研究所 山口淳氏、名古屋大学工学研究科研究生 Z. T. Diao氏、同博士課程 及川壮一氏、藤原裕司氏（現：三重大学）をはじめとする名古屋大学大学院工学研究科 網島研究室の皆様我心から感謝いたします。

最後に、家族、友人の理解なしには本研究を成し遂げることができなかったことを記し、ここに感謝いたします。

1. 学会誌等 ○：本論文関連

題 目	公表の方法および時期	著 者
①. Magneto-optical effect in MnPt ₃ alloy films	J. Magn. Magn. Mat. 140-144 (1995) 713-714.	T. Kato, H. Kikuzawa, S. Iwata, S. Tsunashima, S. Uchiyama
②. MnPt ₃ 合金薄膜の磁気および磁気光学特性	日本応用磁気学会誌 19 (1995) 205-208.	加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋, 内山晋
③. Magneto-optical spectra of MnPt ₃ and Mn _{1-x} Fe _x Pt ₃ alloy films	J. Magn. Soc. Jpn. 20 Suppl. S1 (1996) 427-432.	S. Iwata, T. Kato, M. Kokuryu, S. Tsunashima
④. Magneto-optical spectra of Mn _{1-x} Fe _x Pt ₃ ordered alloy films	J. Appl. Phys. 81 (1997) 5438-5440.	T. Kato, S. Iwata, M. Yasui, S. Tsunashima
⑤. Magnetic and magneto-optical properties of MnPt ₃ /Co multilayer	J. Appl. Phys. 81 (1997) 4779-4781.	M. Kokuryu, T. Kato, S. Iwata, S. Tsunashima
⑥. Magneto-optical spectra of (Mn _{1-x} M _x)Pt ₃ (M=Fe, Co) ordered alloy films	J. Magn. Magn. Mat. (<i>in printing</i>)	T. Kato, S. Iwata, M. Yasui, K. Fukawa, S. Tsunashima
⑦. Perpendicular magnetic anisotropy and magneto-optical spectra of MBE grown MnPt ₃ /Co multilayers	J. Magn. Soc. Jpn. (<i>to be published</i>)	T. Kato, S. Iwata, M. Kokuryu, S. Tsunashima

1. 学会誌等 ○：本論文関連

題 目	公表の方法および時期	著 者
8. Magneto-optical spectra of ultrathin Co films sandwiched by Pt layers	J. Magn. Soc. Jpn. (to be published)	T. Kato, S. Oikawa, S. Iwata, J. Yamada, S. Tsunashima
⑨. MnPt ₃ /CoPt ₃ 人工格子膜の磁気および磁気光学特性 解説, その他	日本応用磁気学会誌 (掲載決定)	深江文博, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
①. MnPt ₃ 規則合金薄膜の大きな磁気光学効果	日本応用磁気学会誌 20, No. 1 (1995) 27-32.	岩田聡, 加藤剛志, 綱島滋
②. MnPt ₃ 系規則合金薄膜の作製とその磁気光学スペクトル	電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-95-201 (1995).	加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
③. MnPt ₃ /Co多層膜の垂直磁気異方性および磁気光学効果	電子情報通信学会信学技報, MR96-100, CPM96-141 (1997-03).	国立峰人, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
④. MnPt ₃ /CoPt ₃ 人工格子膜の磁気異方性と磁気光学効果	電気学会マグネティックス研究会資料, MAG-97-140 (1997).	深江文博, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋

2. 国際会議 ○：本論文関連

題 目	公表の方法および時期	著 者
① Magneto-optical effect in MnPt_3 alloy films	International Conference on Magnetism, Warsaw, Poland, CP.72 (1994).	T. Kato, H. Kikuzawa, S. Iwata, S. Tsunashima, S. Uchiyama
② Magneto-optical spectra of MnPt_3 and $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Pt}_3$ alloy films	Magneto-Optical Recording International Symposium, Noordwijkerhout, Netherland, Tha.2 (1996).	S. Iwata, T. Kato, M. Kokuryu, S. Tsunashima
③ Magneto-optical spectra of $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Pt}_3$ ordered alloy films	41st Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, Atlanta, USA, GD-13 (1996).	T. Kato, S. Iwata, M. Yasui, S. Tsunashima
④ Magnetic and magneto-optical properties of MnPt_3/Co multilayer	41st Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, Atlanta, USA, DT-13 (1996).	M. Kokuryu, T. Kato, S. Iwata, S. Tsunashima
⑤ Magneto-optical spectra of $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Pt}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$) ordered alloy films	International Conference on Magnetism, Cairns, Australia, Q2-68 (1994).	T. Kato, S. Iwata, M. Yasui, K. Fukawa, S. Tsunashima
⑥ Structure and magneto-optical properties of MBE-grown Co/Pt and $\text{Mn}/\text{Pt}/\text{Co}/\text{Pt}$ superlattices	15th International Colloquium on Magnetic Films & Surfaces, Sunshine Coast, Australia, 6-P22 (1997).	T. Kato, F. Fukae, S. Iwata, S. Tsunashima
⑦ Perpendicular magnetic anisotropy and magneto-optical spectra of MBE grown MnPt_3/Co multilayers	Magneto-Optical Recording International Symposium, Yamagata, Japan, We-P-04 (1997).	T. Kato, S. Iwata, M. Kokuryu, S. Tsunashima

2. 国際会議 ○：本論文関連

題 目	公表の方法および時期	著 者
8. Magneto-optical spectra of ultrathin Co films sandwiched by Pt layers	Magneto-Optical Recording International Symposium, Yamagata, Japan, Th-Q-27 (1997).	T. Kato, S. Oikawa, S. Iwata, J. Yamada, S. Tsunashima

3. 学会発表

題 目	公表の方法および時期	著 者
1. Mn/Pt 多層膜の磁気及び磁気光学特性	第 17 回日本応用磁気学会 学術講演会, 13aC-5, 日本大学 (1993).	加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋, 内山晉
2. Mn-Pt 多層膜及び合金膜の磁気光学特性	電気関係学会 東海支部連合大会, 322, 信州大学 (1993).	加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋, 内山晉
3. MnPt ₃ 合金薄膜の磁気光学効果	第 41 回日本応用物理学会関 係連合講演会, 29a-MD-3, 明治大学 (1994).	加藤剛志, 菊沢央忠, 岩田聡, 綱島滋, 内山晉
4. MnPt ₃ 合金薄膜の磁気及び磁気光学特性	第 18 回日本応用磁気学会 学術講演会, 15pA-2, 東北学院大学 (1994).	加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋, 内山晉
5. MnPt ₃ 合金薄膜における磁気光学特性	電気関係学会 東海支部連合大会, 323, 岐阜大学 (1994).	加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋, 内山晉
6. MnPt ₃ 合金薄膜の MBE 成長	電気関係学会 東海支部連合大会, 313, 名城大学 (1995).	國立峰人, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
7. MnPt ₃ 系規則合金膜の作製とその磁気光学スペクトル	電気学会マグネティックス 研究会, MAG-95-201, 静岡厚生年金休暇センター (1995).	加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋

3. 学会発表

題 目	公表の方法および時期	著 者
8. MnPt ₃ 合金及び MnPt ₃ /Co 人工格子の磁気光学効果	第 43 回日本応用物理学会関係連合講演会, 27p-PD-21, 東邦大学 (1996).	国立峰人, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
9. MnPt ₃ 合金及び MnPt ₃ /Co 多層膜の磁気特性	第 20 回日本応用磁気学会学術講演会, 23aC-4, 東邦大学 (1996).	国立峰人, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
10. (Mn _{1-x} Fe _x)Pt ₃ 合金薄膜の磁気光学特性	第 20 回日本応用磁気学会学術講演会, 23pE-1, 東邦大学 (1996).	加藤剛志, 安井雅泰, 岩田聡, 綱島滋
11. Co/Pt 及び Mn/Pt/Co/Pt 人工的規則合金膜の作製	電気関係学会東海支部連合大会, 324, 豊田工業高等専門学校 (1996).	深江文博, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
12. MnPt ₃ 合金及び MnPt ₃ /Co 多層膜の磁気特性	電気関係学会東海支部連合大会, 319, 豊田工業高等専門学校 (1996).	国立峰人, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
13. Co/Pt 及び Mn/Pt/Co/Pt 人工格子膜の MBE 成長とその構造および磁気特性	電気学会東海支部「マグネティックス」若手セミナー, 名古屋大学 (1997).	深江文博, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
14. MnPt ₃ /Co 多層膜の垂直磁気異方性および磁気光学効果	電子情報通信学会・磁気記録研究会, 信学技報 MR-96-100, CPM96-141, 名古屋大学 (1997).	国立峰人, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋

3. 学会発表

題 目	公表の方法および時期	著 者
15. MBE成膜したMnPt ₃ /CoPt ₃ 人工格子膜の構造と磁気光学効果	日本金属学会, S ₁ ・21 東北大学 (1997).	加藤剛志, 深江文博, 岩田聡, 綱島滋
16. MnPt ₃ /CoPt ₃ 人工格子の磁気及び磁気光学特性	第 21 回日本応用磁気学会 学術講演会, 4aC-4, 名古屋工業大学 (1997).	深江文博, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
17. (Mn _{1-x} M _x)Pt ₃ (M=Fe, Co) 規則合金膜の磁気光学効果	第 21 回日本応用磁気学会 学術講演会, 4pG-2, 名古屋工業大学 (1997).	加藤剛志, 岩田聡, 安井雅泰, 府川仁彦, 綱島滋
18. MnPt ₃ /CoPt ₃ 人工格子の結晶構造及び磁気光学特性	電気関係学会 東海支部連合大会, 421, 愛知工業大学 (1997).	深江文博, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋
19. MnPt ₃ /CoPt ₃ 人工格子膜の磁気異方性と磁気光学効果	電気学会マグネティックス 研究会, MAG-97-140, 千里ライフサイエンス センター (1997).	深江文博, 加藤剛志, 岩田聡, 綱島滋