図・本館

アモルファス希土類－鉄族合金薄膜の垂直磁気異方性に関する研究

名古屋大学図書
和 1086546

吉　野　誠　司

秘書課 乙第 3868 号

目　　次

第１章　緒論 …… 1
１．１　序 …… 1
１．２　光磁気メモリとＲＥ－ＴＭ薄膜研究の歴史 …… 2
１．３　光磁気記録の原理 …… 5
１．４　光磁気記録媒体に要求される性質 …… 7
１．５　ＲＥ－ＴＭ薄膜の磁性研究の概要 …… 9
１．５．１　飽和磁化 …… 10
（１）ＲＥ元素の磁気モーメント …… 10
（２）ＴＭ元素の磁気モーメント …… 12
（３）アモルファスＲＥ－ＴＭ合金の磁気構造 …… 14
（４）アモルファスＲＥ－ＴＭ合金の平均原子磁気モーメント　14
１．５．２　Ｃｕｒｉｅ温度と補償温度 …… 19
１．５．３　垂直磁気異方性 …… 22
（１）垂直磁気異方性の起源 …… 22
（２）方向性原子対配列による異方性 …… 23
（３）磁気ひずみの逆効果による異方性 …… 24
（４）１イオン異方性 …… 26
（５）柱状構造による形状異方性 …… 29
１．６　ＲＥ－ＴＭ合金の磁気ひずみ …… 30
１．７　本研究の目的 …… 32
参考文献 …… 34

第２章　実験方法 …… 39
２．１　序 …… 39
２．２　試料薄膜作製法と膜厚等の評価 …… 39
（１）スパッタ装置 …… 39
（２）ターゲット …… 40
（３）基板とその表面処理等 …… 41
（４）表面保護膜 …… 42
（５）膜厚測定法 …… 42
（６）膜構造と組成の分析 …… 42

２．３　磁気特性測定法　Ｉ　一般 …… 43
（１）飽和磁化、磁化曲線と保磁力 …… 43
（２）磁気異方性 …… 43
（３）補償温度 …… 44
２．４　磁気特性測定法　Ⅱ　磁気ひずみ関連 …… 45
（１）飽和磁気ひずみ定数 …… 45
（２）磁気弾性結合エネルギー定数 …… 54
（３）ヤング率 …… 57
（４）内部応力 …… 59
２．５　まとめ …… 60
参考文献 …… 61

第３章　アモルファスＧｄ－Ｃｏ，Ｆｅ薄膜 …… 63
３．１　序 …… 63
３．２　直流四極スパッタ装置による薄膜作製法 …… 64
３．３　実験結果と考察 …… 67
３．３．１　Ｇｄ－Ｃｏ薄膜の磁気異方性のバイアス依存性 …… 67
３．３．２　磁気特性の膜面内均一性 …… 70
３．３．３　膜特性の膜厚方向不均一性 …… 75
（１）異常ヒステリシスループと磁気特性の膜厚方向不均一性　75
（２）実験方法 …… 76
（３）補償温度の膜厚方向変化 …… 78
（４）ＡＥＳの結果 …… 80
（５）ＸＰＳの結果 …… 83
３．４　まとめ …… 87
参考文献 …… 90

第４章　アモルファスＴｂ－Ｃｏ薄膜 …… 92
４．１　序 …… 92
４．２　実験方法ー垂直磁気異方性の決定法 …… 92
４．３　垂直磁気異方性 …… 94
４．４　垂直磁気異方性に及ぼす磁気ひずみの逆効果の寄与 …… 98
４．５　まとめ …… 104
参考文献 …… 105

第５章　アモルファスＧｄ－ＦｅＣｏ薄膜の磁気ひずみと磁気異方性 ･･･ 108
５．１　序 ･･･ 108
５．２　実験方法 ･･･ 109
５．３　実験結果 ･･･ 110
５．３．１　ヤング率 ･････････････････････････････････････ 110
５．３．２　磁気ひずみ ･･････････････････････････････････ 111
５．３．３　垂直磁気異方性 ･･････････････････････････････ 116
５．３．４　飽和磁化 ･････････････････････････････････････ 118
５．４　考察 ･･･ 118
５．４．１　磁気ひずみ ･･････････････････････････････････ 118
（１）磁化と磁気ひずみの関係 ･･････････････････････････ 118
（２）各構成元素の磁気ひずみに及ぼす影響 ･･････････････ 120
５．４．２　垂直磁気異方性と磁気ひずみ ･････････････････ 123
５．５　まとめ ･･･ 127
参考文献 ･･･ 128

第６章　まとめ ･･ 131

謝辞 ･･ 139

本研究に関する発表 ･･････････････････････････････････････ 140

第1章 緒 論

1.1 序

本論文の対象としているアモルファス希土類ー鉄族（ＲＥ－ＴＭ）合金薄膜は、光磁気メモリの記録媒体として利用されている材料で、このメモリーは極めて高い記録密度と大きな容量を有し、外部補助メモリとして1988年に至り本格的な市販が始まっている。

この系の薄膜材料の研究の歴史を探ると、ＩＢＭの P. Chaudhari ら[1] が、1973年に、アモルファスＧｄ－Ｃｏスパッタ膜が垂直磁化の強磁性膜となり、微小な円筒状磁区を保持することができ、磁気バブルメモリ材料として有望なことを報告したことに始まる。また、彼らは同じ年に、アモルファス膜(Ｇｄ－Ｃｏ)による光磁気記録を最初に試み、ノイズが非常に少ないことを指摘した。[2] この研究に刺激されて、日本でも、磁気バブルメモリ材料としてのアモルファスＲＥ－ＴＭ系薄膜の研究が興ったが、まずアモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜では垂直磁化膜とする方法が不明で、二、三年の時が過ぎ、さらにその保磁力を下げることに困難を感じていた。この中にあって、国際電々（ＫＤＤ）研究所のグループは、アモルファスＲＥ－Ｆｅ系の磁性を研究し、Ｔｂ－Ｆｅの室温における保磁力が極めて大きい（$\simeq 10^6$ [A/m]（＝数10[kOe]））ことや、その Curie 温度が室温に近いことから、高密度の熱磁気書き込み材料に適していることを最初に指摘した。[3],[4] これとほぼ時を同じくして、大阪大学のグループによって、Ｔｂ－Ｆｅによる最初の熱磁気記録が行われた。[5] また、大阪大学の Y. Sakurai は研究代表者として文部省の特定研究「アモルファス材料・物性」を推進し、この中の一つの課題としてアモルファス磁性薄膜が取り上げられ、研究は加速的に進展した。これと並行して、ＫＤＤグループは、アモルファススＲＥ－Ｆｅ系薄膜の系統的な研究を進め、飽和磁化、Curie 温度、保磁力、垂直磁気異方性等の基礎的物性を明らかにし、[6] この成果は、その後の光磁気記録媒体の設計に大きな役割を果すこととなった。1980年に至ると、ＫＤＤの N. Imamura ら[7] は、光磁気ディスク装置を試作してその性能を発表したが、技術的な障害がほとんど克服されたことが分かって、企業による開発競争時代に一挙に突入することとなった。

光磁気メモリの性能は、記録媒体のいろいろの性質に依存しているが、記録密度を支配しているのは垂直磁気異方性である。研究の初期の段階では、注目の対象がＧｄ－Ｃｏであり、この薄膜の示す垂直磁気異方性があまり大きくなかったことから、垂直磁気異方性の起源に関して多くの研究が行われた。ところが、Ｇｄに

代わってＴｂあるいはＤｙが利用されるようになると、容易に大きな異方性が得られるようになり、開発の立場からは起源等についての興味は薄れ、基礎研究はその数を減らすこととなった。著者も1977年頃からＲＥ－ＴＭ系薄膜の研究に従事することとなったが、まずＧｄ－Ｃｏについて追試的な研究を行い、次いでＴｂ－Ｆｅと同様の特性が期待されながら垂直磁化が容易に得られなかったＴｂ－Ｃｏの研究に移り、垂直磁気異方性の一つの要因と考えられる磁気ひずみの逆効果による異方性の寄与を明らかとするために、当時全く実験データのなかったアモルファス薄膜の磁気ひずみの測定を始めた。本論文は、以来およそ10年にわたる垂直磁気異方性と磁気ひずみについての研究を取りまとめたものである。

以下に続くこの章では、まずアモルファスＲＥ－ＴＭ膜の研究の歴史を簡単に振り返り、次いで光磁気記録の原理と記録媒体に要求される性質を明らかとし、これと関連する基礎物性についての研究を、磁気異方性および磁気ひずみを中心として紹介し、本研究の目的と意義を明らかとし、最後に各章の内容のあらましを述べることとする。なお、本論文ではＳＩ単位系を採用するが、例えば、80［A/m］（＝１［Oe］）のようにｃｇｓガウス単位系も併記する。

１．２　光磁気メモリとＲＥ－ＴＭ薄膜研究の歴史

光磁気メモリが本格的な実用化の時代を迎えたのは1988年と非常に新しいが、その歴史をたどると1958年にまでさかのぼる。この年、L. Mayer[8] はＭｎＢｉ薄膜に熱ペンを用いて文字を書き込めること、そしてこの文字を磁気光学効果を用いて読み出せることを示し、 翌年には電子ビームを用いて直径およそ１［μm］の微小な磁区が書けることを実証し、大容量デジタルメモリへの光磁気記録応用の第一歩が踏み出されたのである。第二の技術革新は、発明間もないレーザを用いて、ガーネット薄膜にデジタル情報を熱磁気的に記録できることを示した研究で、[9] 1965年に J. T. Chang らによって報告された。 これらの技術を総合して、1968年に D. Chen ら[10] はＭｎＢｉ薄膜を記録媒体とした光磁気ディスクを作製し、レーザを搭載した光磁気ディスクメモリ装置を試作発表した。ところが、このメモリの再生信号のＳ/Ｎ比は３～４と極めて低く、 とても実用化は無理なことが分かった。この場合の雑音の原因が粒界雑音、つまりＭｎＢｉ薄膜が大きさ数ミクロン程度の結晶からなる多結晶薄膜であることに原因のあることが分かり、より大きな信号と小さな雑音を持つ別の媒体を求めた研究へと展開した。また当時のレーザがガスレーザで大型の装置であったことから、記録レーザパワーを下げるためにより低い Curie 温度を持った垂直磁化膜媒体を求めて、 世界的に活発な研究が進められていた。つまり、1965～1970年の数年間は、光磁気記メモリ研究の第

一期黄金時代であった。

ＭｎＢｉ薄膜の特性改善あるいは新材料開発の努力が、工業的立場からは余り実りのないままに数年が経過したが、これより少し前の1968年のこと、A. H. Bobeck[11]は、機械的可動部を持たない全固体の磁気バブルメモリの発明を国際会議で華々しく発表した。この後、企業に属する光磁気メモリ研究者はバブルメモリの研究に次第に転向し、光磁気メモリの研究は1972年頃を境として急速に衰退することとなった。

バブルメモリ材料は、最初のオルソフェライト単結晶膜からすぐ液相エピタキシャル（ＬＰＥ）成長磁性ガーネット単結晶膜へと変わったが、高価なＧＧＧ（ガドリニュウム ガリュム ガーネット $Gd_3Ga_5O_{12}$）基板を必要とすることから、より安価な媒体を求めた研究も進められていた。このような情勢の中で、1973年、ＩＢＭの P. Chaudhariら[1]はアモルファスＧｄ－Ｃｏ合金薄膜がバブル材料として極めて有望なことを発表して注目された。翌年には、B. R. Brown[12]（ＩＢＭ）が、液体窒素温度に冷却したＧａＡｓレーザを用いて、これまでの多結晶ＭｎＢｉ、ＰｔＣｏおよびアモルファスＧｄ－Ｃｏなど六つの材料について熱磁気記録を試み、アモルファスＧｄ－Ｃｏ膜は、P. Chaudhari ら[2]も指摘したように極めてノイズが少ないので、もし、Curie 温度を室温近くまで下げることができて、微小ビットを安定に保持できるならば、理想的な材料であると指摘した。しかし、当時の世間一般の関心はバブル材料に向けられていた。当然のこととして、日本でも幾つかのグループがＧｄ－Ｃｏの研究を開始したが、磁気バブル材料では膜の保磁力が 80［A/m］（＝１［Oe］）以下といった小さな値が求められているのに対して、日本ではこの要求をなかなか実現できず、バブル材料としては絶望的となっていた。しかし、やがて欧米と離れて日本独自の発展を見るようになった。

ＫＤＤグループは、バブル材料であるＧｄ－Ｃｏに固執することなく、Ｔｂ－Ｆｅや[13]Ｄｙ－Ｆｅ[14]をはじめとして広く二元系のＲＥ－Ｆｅ膜[6]の研究を行った。名古屋大学のグループは、信号の書き込み時に優れた性能をもつＴｂ－Ｆｅ膜と、読み出し時に適したＧｄ－Ｆｅ膜とを重ねた、交換結合二層膜を提案し、[15]さらに、読み出し時の Kerr 回転角の向上を目的として、三元系としては最初にＧｄ－（Ｆｅ,Ｃｏ）へと研究を展開した。[16]ＫＤＤグループも ＴｂＦｅ－Ｘ（Ｘ＝ＲＥまたはＴＭ）などの三元系ＲＥ－ＴＭ合金薄膜の物性研究へと発展させた。[17]またほぼ時を同じくして大阪大学のグループは、Ｔｂ－Ｆｅ[18]からＴｂ－ＦｅＣｏおよびＴｂＦｅ－Ｃｒ[19]へと研究を展開し、これらが光磁気記録に適した特性を持つ材料であることを発見し、この方面に日本の研究をリードすることとなった。これに対して米国のリーダーのＩＢＭ社では、磁気バ

ブル材料への応用に固執し、最後にはＧｄ－Ｃｏ－Ｍｏ薄膜を用いたバブル径 2［μm］、記憶容量 8［kbit］の小型のメモリチップの試作にまで及んだが、[20] 特に温度特性の点でガーネットに遥かに劣ることから、 やがてアモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜の研究をほとんど中止してしまった。ヨーロッパでも企業では Philips 社を除いてアモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜の研究を中止した。

前述の如く、1980年に至って、N. Imamura らは希土類－鉄族アモルファス膜を用いた光磁気ディスク装置を発表した。[7] これには、日本が世界に先駆けて実用化した光ディスクの自動トラッキング・フォーカス技術、半導体レーザ、それに光ヘッド装置を十二分に活用していて、極めてコンパクトな装置としてまとめられた。 しかもＭｎＢｉの経験からは想像もできない≃ 35［dB］という高Ｃ／Ｎ再生信号のニュースは日本中を衝撃波として伝わった。多くの企業が競って開発に参入することとなり、記録媒体、ディスク化技術、装置（特に光ヘッド）技術の進展により、Ｃ／Ｎは間もなく 40、50、55［dB］と向上し、現在では、市販品でも高性能なものは 60［dB］以上の値が得られている。 1988年に至って、シャープ、ソニー、キャノン、リコー ･･･ と相次いでワークステーションメモリ装置の市販が発表された。これらの第一世代の光磁気メモリの仕様の例を表 1－1 に示しておく。

表１－１光磁気メモリの仕様の例

ディスク直径	130mm, $5\frac{1}{4}$ インチ
回転制御方式	CAV
平均アクセスタイム	66.7ms(1/3フルストローク時間＋1/2回転待時間)
インターフェース	SCSI
データバッファメモリ	256kバイト
データ転送時間	SCSIインターフェース　1.4Mバイト/秒
	ディスクコントロール間 5.55Mビット/秒
エラーレート(SCSI 1/F)	10^{-12}ビット以下
記憶容量(フォーマット時)	バイト/セクター 1,024バイト
	セクター/面　315,392
	面容量 326Mバイト
	ディスク容量　652Mバイト
媒体寿命	10年以上

1.3 光磁気記録の原理

光磁気メモリへの記録・消去は、レーザと記録（消去）を助けるための外部磁界H_bを用いて行われる。図１－１の（ａ）に示すように、磁化が総て上向きに揃っている磁性媒体に、（ｂ）に示すようにレーザ光を集束して照射すると、その部分の温度が上昇し、Curie 温度以上になると磁化が消失する。照射が終わって膜の温度が下がると再び磁化が現れるが、その際、周囲の磁化からの浮遊磁界と、H_bとによって図（ｃ）のように下向きに磁化される。このようにして上向きの磁化の膜に下向きの磁化のビットが書き込まれる。消去はこの逆で、上向きにH_bを印加し、レーザ光によって加熱後、室温に戻すと上向きのビットが書き込まれる。即ち、消去が行われる。以上は Curie 点書き込みと呼ばれる方法で、膜の温度を Curie 温度以上あるいはこの付近にまで上げて記録・消去を行う。

これに対して、補償点書き込み法と呼ばれる記録法もある。ＲＥが重希土類の場合、ＲＥ－ＴＭ膜はフェリ磁性体となり、図１－２に示すように、組成によっては Curie 温度に達する前に磁化が零となる磁気補償点が存在する。[6] 磁化が小さければ保磁力が非常に大きくなって、磁化を反転させるためには大きな磁界が必要となる。そこで、室温付近に補償温度がくるように組成（これを補償組成と呼ぶ）を適当に調節すると、レーザ光で少し加熱しただけで保磁力は急速に減少することになって、比較的小さな外部磁界を印加するだけで磁化が反転し、記録・消去が行われるようになる。これが補償点書き込み法である。

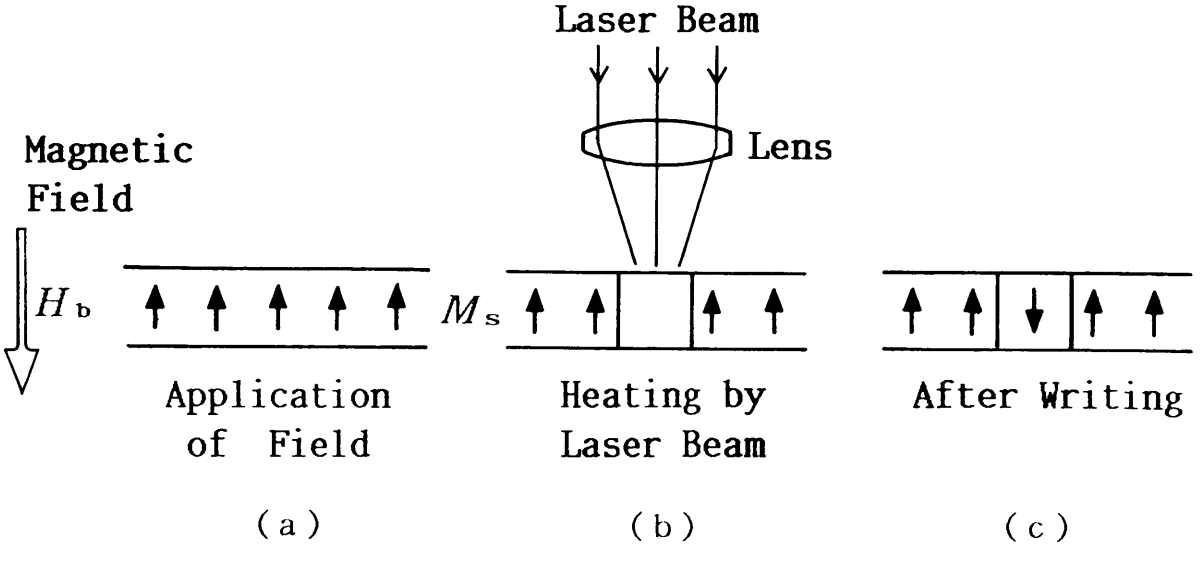


図 1-1 光磁気メモリ媒体への書き込み（Curie 点書き込み）.

光磁気メモリにおける情報の読み出しには磁気光学効果が用いられる。この読み出し装置を模式的に示したのが図１－３である。ＲＥ－ＴＭ膜は金属であり光を透過しにくいために、 通常反射光に対する磁気光学効果、即ち、Kerr 効果が利用される。まず光源からの光を偏光子で直線偏光にして媒体に照射する。この反射光の偏向面は最初の方向からわずかに回転するが、これが磁気光学 Kerr 効果と呼ばれる現象である。この回転方向は磁化が上向きか下向きかによって反対となるので、ハーフミラーを通って反射してきたレーザ光のうち一方の回転方向の光だけが透過するように検光子を調節しておけば、磁化の向きの違いが明暗の信号となって、ホト・ディテクタで電気信号に変換することができる。 これが Kerr 読み出し法の原理である。

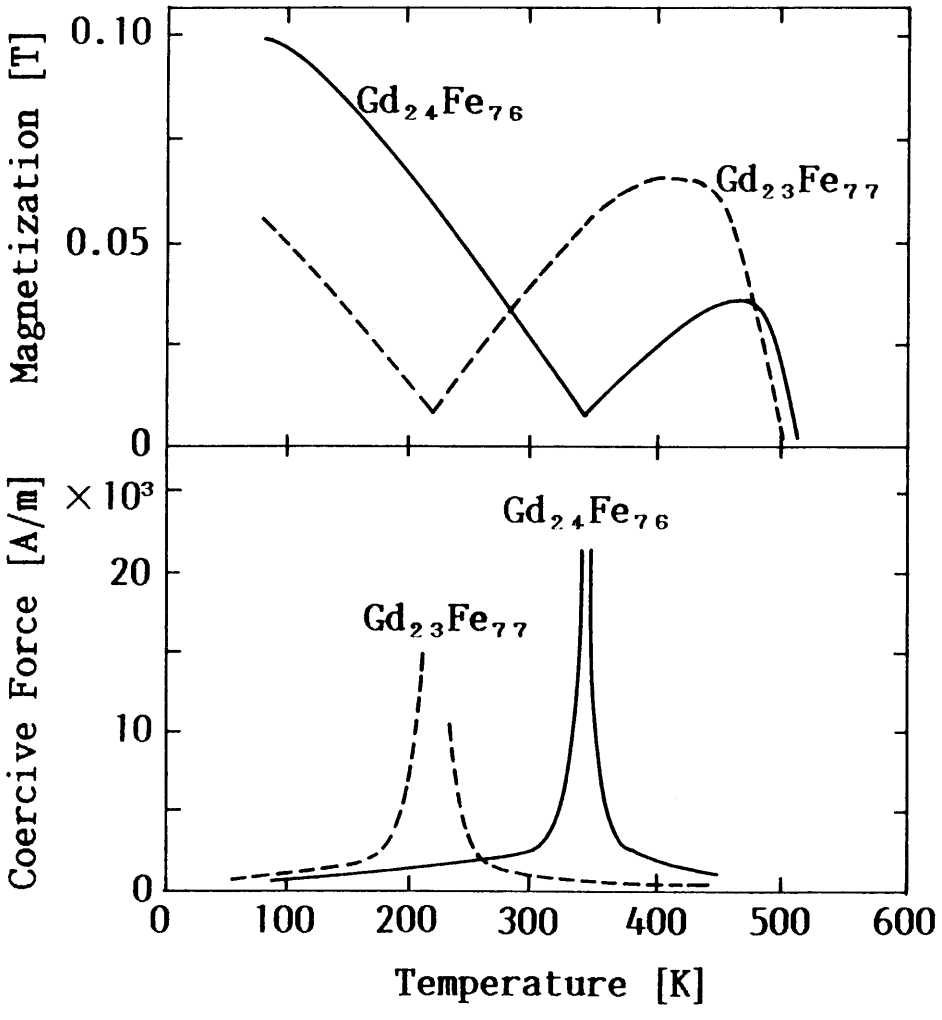


図 1-2 アモルファスGd-Fe薄膜の飽和磁化と保磁力の温度変化[6].

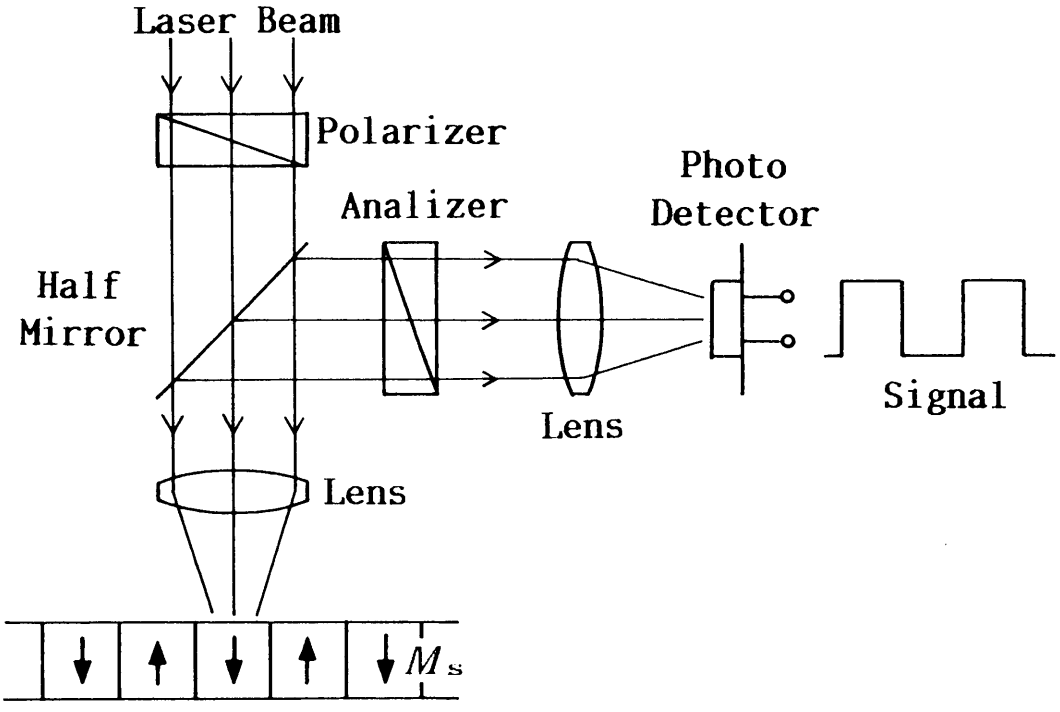


図 1-3 光磁気メモリ媒体からの読み出し（Kerr読み出し）

1.4 光磁気記録媒体に要求される性質

今日、光磁気記録が注目されている理由は、その記録密度が飛躍的に大きい点である。図 1－4 はこの点を明らかとしたもので、[21] コンピュータの外部補助記憶装置に利用されている磁気ディスク装置に比べておよそ百倍、フロッピーディスクと比べると実に千倍の記録密度が実現されている。このような高記録密度を達成するためには、記録媒体はまず何よりも垂直磁化膜でなければならない。さらに、記録された情報の光読み出しには極 Kerr 効果が用いられるところからも、垂直磁化が要求される。ここで、磁化を垂直とする物理的要因は垂直磁気異方性と呼ばれて、その大きさは垂直磁気異方性定数 K_u で表される。磁化が膜面に垂直となると、面内の場合よりも $M_s^2/2\mu_0$（$=2\pi M_s^2$：M_s は飽和磁化、μ_0 は真空の透磁率）だけ自由エネルギーを増すので、K_u がこれよりも大きくないと垂直磁化は実現しない。つまり、光磁気記録媒体に対する第一の要求は

$$K_u > M_s^2/2\mu_0 \ (=2\pi M_s^2) \qquad (1\text{-}1)$$

である。

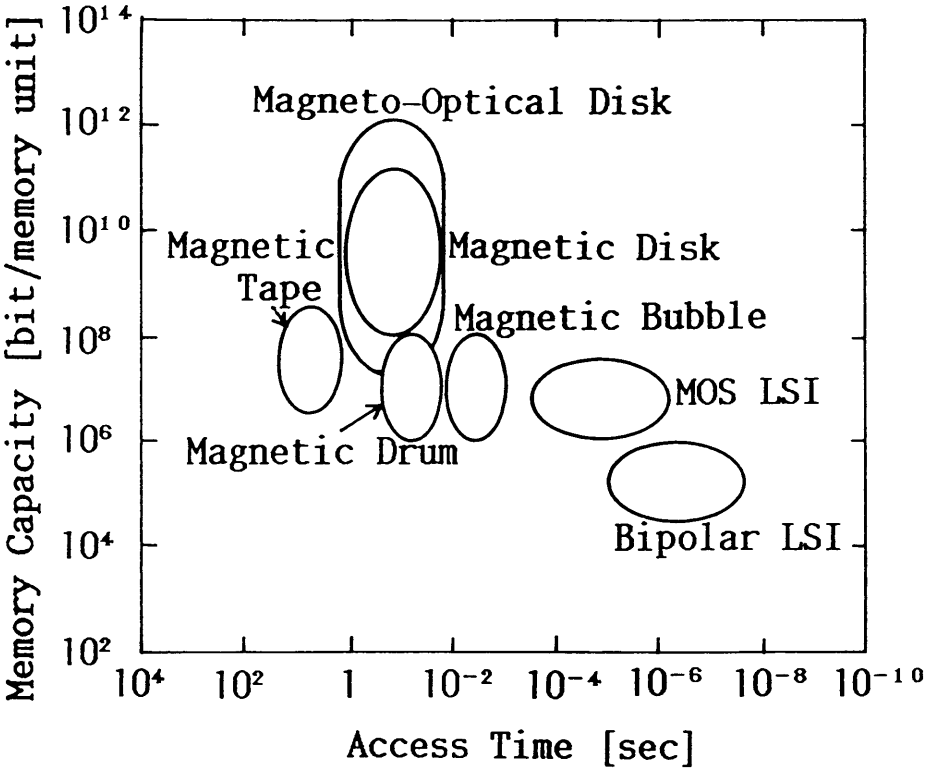


図 1-4 各種メモリの記憶容量とアクセス時間[21]

図１－５に示すように、垂直磁化膜の中に一つの円筒状磁区が存在する場合、その最小磁区の直径 d_{min} は、膜の保磁力H_c が十分大きい場合には、 次式でで与えられる。[22]

$$d_{min} = \frac{\sigma_w}{M_s H_c} \tag{1-2}$$

ここに、σ_w は磁壁のエネルギー面密度である。 この式は、もし d_{min} 以下の寸法の磁区が何らかの方法で過渡的に作られたとしても、磁気的な力で消滅することを意味している。現在の光磁気記録では、薄膜に記録される磁区の最小寸法はレーザビームの最小径により決められていて、材料により決められているわけではないが、これは (1-2) 式の d_{min} がビーム直径より小さいからである。換言すれば、 d_{min} がビーム直径より小さいときはビーム直径が、 逆の場合には (1-2) 式が磁区（ビット）寸法を与える。

光熱磁気記録では、 レーザビームの熱作用により記録媒体を Curie 温度T_c 以上に加熱する、いわゆる光熱磁気記録方式（Curie 点書き込み法）を用いてい

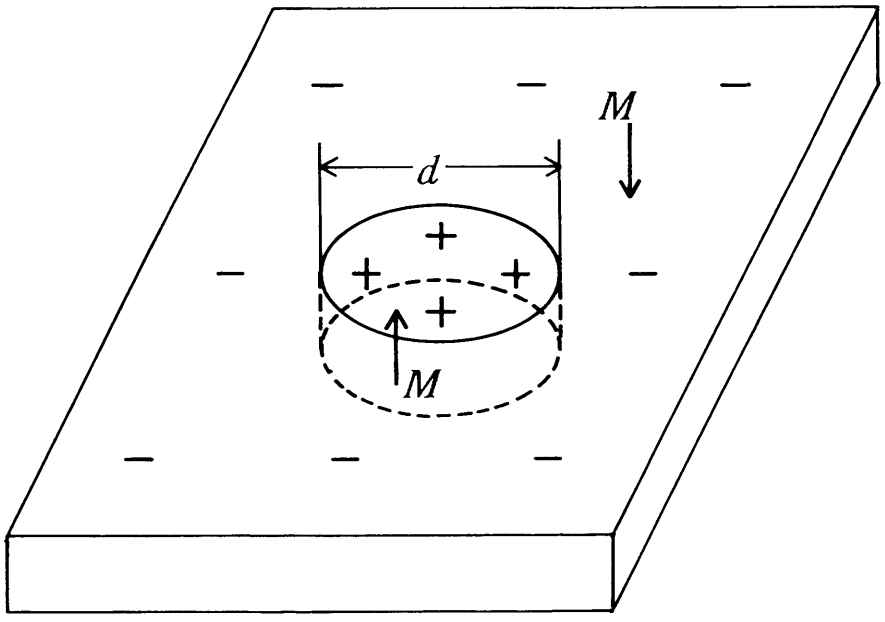


図 1-5 垂直磁化膜中の円筒状磁区

るので、T_c は室温に近いほど好ましくなるが、他方、温度変化に対して記録が安定に保持されるためには、あまり室温に近過ぎることは問題である。どの程度が適当かは原理的には示されず、100～200［℃］のT_cというのが一応の目安となっている。

情報の読み出しには磁気光学 Kerr 効果が用いられるので、 Kerr 回転角θ_kの大きい媒体が求められている。しかし、再生信号で重要なことは信号の大きさそのものではなくてＳ／Ｎ比であるので、同時に雑音の小さい媒体であることが必要である。

以上のほか、実用化という観点からは、周囲温度や湿度などに対して安定な媒体であること、大面積のディスクが容易に量産できること、安価に消費者に供給できることなども重要である。

1.5　ＲＥ－ＴＭ薄膜の磁性研究の概要

前節で述べたように、光磁気記録媒体には多くの性質が要求されているが、第一世代の媒体としてＲＥ－ＴＭ膜が合格ラインに達し、実用化に及んでいる。本研究は、 垂直磁化膜条件と関連の深い垂直磁気異方性と磁化を中心に、 数種のＲＥ－ＴＭ膜の磁性を調べてきた結果をまとめたものであり、本文における考察の理解のために、従来の研究の概要をまずここにまとめて示す。

1.5.1 飽和磁化

(1) RE元素の磁気モーメント

希土類元素はXe殻の外側に $(4f)^n(5s)^2(5p)^6(5d)^1(6s)^2$ という電子構造を持っており、 磁気モーメントの主な担い手である不完全殻の $(4f)^n$ は $(5s)^2(5p)^6$ の殻によって十分遮蔽されている。従って、その軌道角運動量がよく保存されており、磁気モーメントは各原子に局在していて、 Hund の法則がよく成り立っている。 このことを示したのが図1－6であって、実線で示す Hund の法則から予想される有効磁気モーメント

$$M_{eff} = g\,\mu_B\sqrt{J(J+1)} \qquad (1\text{-}3)$$

は、SmとEuを除いて白丸（3価イオン）あるいは黒丸（金属）で示す実測値とほぼ一致している。[23] ここで、μ_B は Bohr 磁子（$\mu_B = 1.165\times10^{-29}$[Wb・m]）、$J$ は全角運動量量子数、g は Landê の g 係数である。

実験に用いたGdからErまでの希土類元素の4f電子数とその磁性を表1－2にまとめておく。ここで、L は軌道角運動量量子数、S はスピン角運動量量子数である。Yは4d遷移元素に属するが、その外殻の電子構造が $(4d)^1(5s)^2$ と希土類元素に類似しているために希土類元素に分類されることが多い。また、本研究では、TMの磁気的な振る舞いを調べる目的でGdを非磁性Yで置換したので、比較の意味で掲載しておく。

Hund の法則によれば、4f電子殻の電子数が7個未満の元素（軽希土類元素）では J は L と S との差 $J = L - S$ になる。一方、7個以上の元素（重希土類）では $J = L + S$ となり、J と S とは同符号(同じ向き）となり、低温で強磁性を示す。ただ3d金属の強磁性とは異なり、温度の上昇に伴って強磁性から常磁性に転移する中間にらせん磁性が出現する。例えば、稠密六方格子の結晶構造を持つHoは、Néel 点 133 [K] と 20 [K] との間でスクリュー構造をとり、そのピッチは温度の低下と共に 50°/層から 35°/層に変化する。 20 [K] 以下ではスピンは c 面から c 軸方向に立ち上がり、しかもらせん構造をとるため、スピンは円錐面に沿って回り、c 軸方向に自発磁化を示す。[25]

希土類原子が集合して固体を形成すると、外殻電子の $(5d)^1(6s)^2$ は容易に遊離し、化合物では3価の陽イオンになる。金属ではこれら3個の電子は各原子に共有されて伝導電子になる。らせん磁性という珍しいスピン構造が現れる原因は、原子に局在する4f電子による磁気モーメントと隣接するそれとの間の交換相互作用

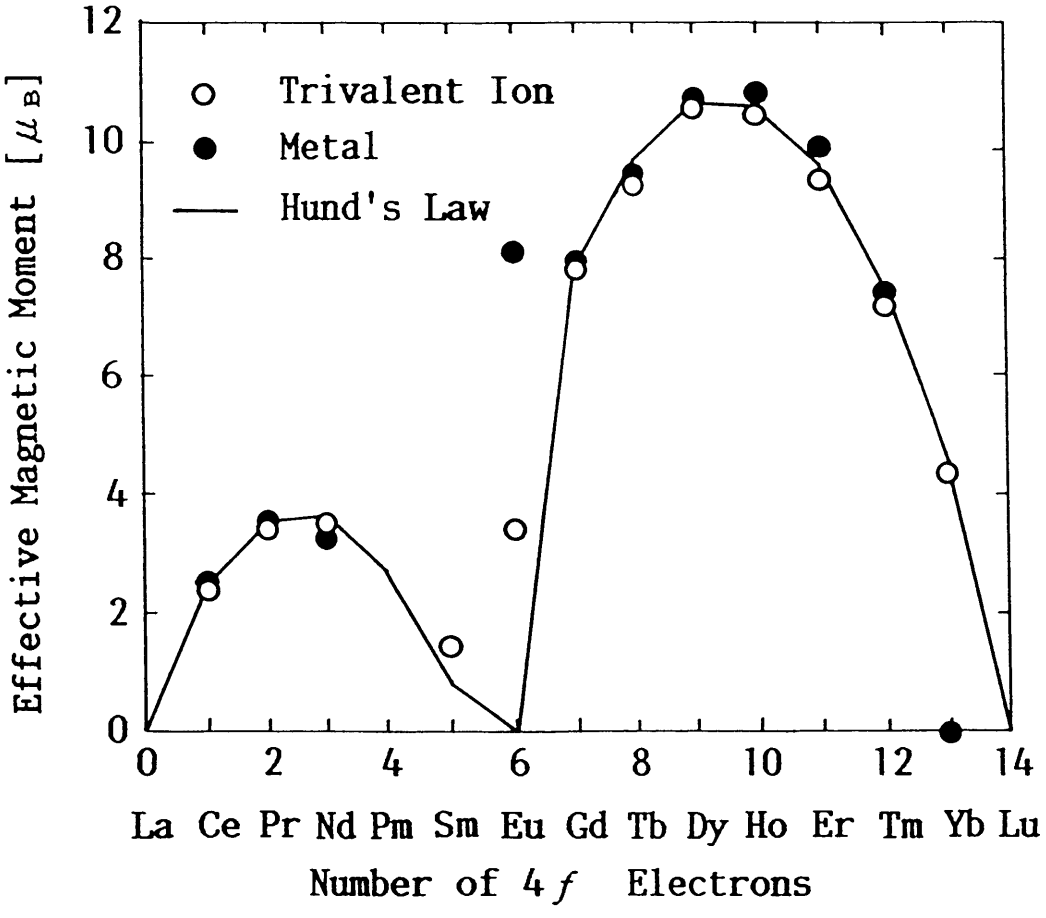


図 1-6 4f電子数に対する希土類3価イオンと希土類金属の有効磁気モーメントの変化.[23]

表1-2 希土類元素の4f電子数と磁性[24]

元素	4f電子数	S	L	J	g	磁気モーメント[μ_B] 理論値(Hund)	実験値 3^+イオン	実験値 金属
Y	0	0	0	0	0	0	0	0
Gd	7	7/2	0	7/2	2	7.94	7.80	7.98
Tb	8	3	3	6	3/2	9.72	9.74	9.77
Dy	9	5/2	5	15/2	4/3	10.64	10.5	10.65
Ho	10	2	6	8	5/4	10.60	10.6	11.2
Er	11	3/2	6	15/2	6/5	9.85	9.6	9.9

が伝導電子の分極を通じてなされることによるものである。希土類元素における交換相互作用は、この伝導電子を介したいわゆるＲＫＫＹ相互作用で、原子間の距離によって正になったり負になったりする。

(2) TM元素の磁気モーメント

遷移金属元素では磁気モーメントを担っている電子は３d電子であるが、結晶場の影響によってその軌道角運動量Lはほぼ消失している。このため図１－７に示すように、 Hund の法則から期待される $g\sqrt{J(J+1)}\,\mu_B$ とは一致せず、$2\sqrt{S(S+1)}\,\mu_B$ に近い値になっている。 すなわち、磁気モーメントはスピンSだけによると考えられる。

さらに、遷移金属元素のイオンの磁気モーメントは局在しているが、金属では３d電子は巡回電子となりバンド構造をとっていると考えられるので、 飽和磁気モーメントは２Sになっていない。表１－

表1-3 遷移金属の磁性[27]

元素	磁気モーメント	Curie 温度
	[μ_B]	[K]
Fe(bcc)	2.22	1042
Co(hcp)	1.71	
(fcc)	(1.75)	1388
Ni(fcc)	0.616	630

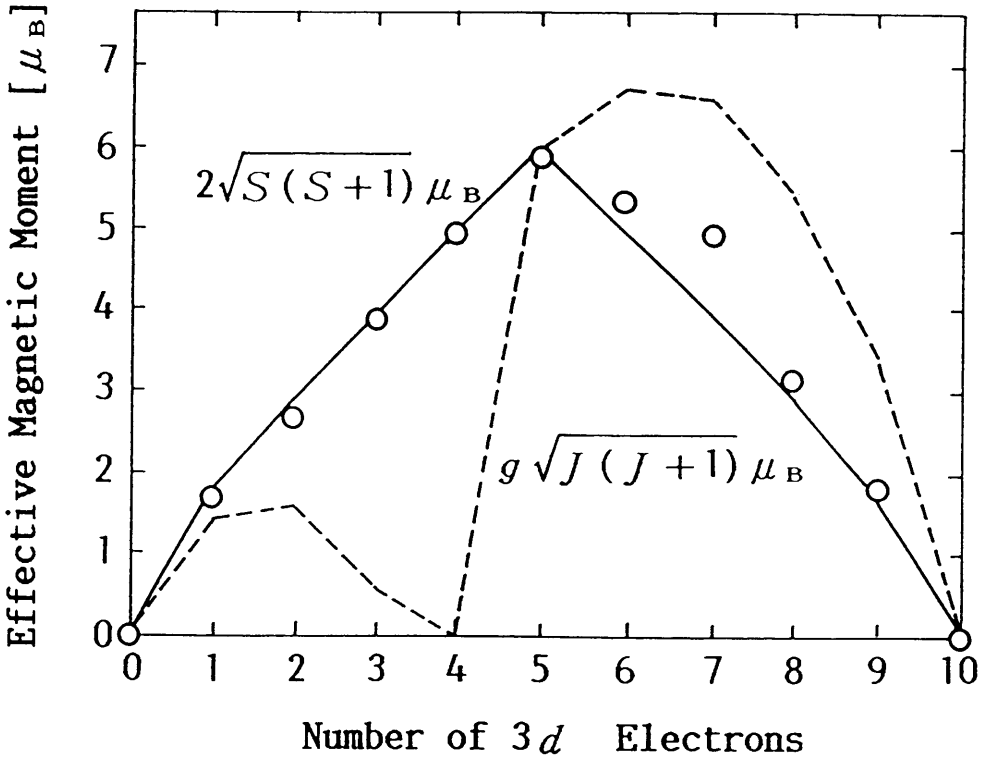


図 1−7 遷移金属合金の有効磁気モーメント.[26]

３に、遷移金属の飽和磁気モーメントと Curie 温度をまとめて示しておく。

遷移金属元素は単体ではアモルファス相が得られない。しかし、これらに15～25[at.％] のメタロイド元素を添加すると液体急冷法により容易にアモルファス相が得られ、これは強磁性を示す。 メタロイド元素としてＢとＰをそれぞれ 10 [at.％] 添加した擬二元系アモルファス遷移金属合金の飽和磁気モーメントを金属元素の平均外殻電子数Nに対してプロットしたものを図１－８に示す。[28] 結晶合金に対する同様のプロットも図中に破線で示す。これは Slater-Pauling 曲線としてよく知られているものである。結晶合金では$N \simeq 8.7$ 付近を境として、右側はｆｃｃ、左側はｂｃｃの結晶構造をとる。 この擬二元系アモルファス遷移金属合金ではＢとＰが添加されているために、結晶合金に比べて遷移金属の磁気モーメントは多少低くなっている。また、擬二元系アモルファス遷移金属合金では、$N>8$ 、即ち、 Ｆｅ－Ｃｏ、 Ｆｅ－Ｎｉ系アモルファス合金の平均磁気モーメントは、Slater-Pauling 曲線の下側をこれと平行に、 Nの増加と共に勾配 －１で直線的に減少している。 大まかにいって、この系では、Ｆｅ、Ｃｏ、

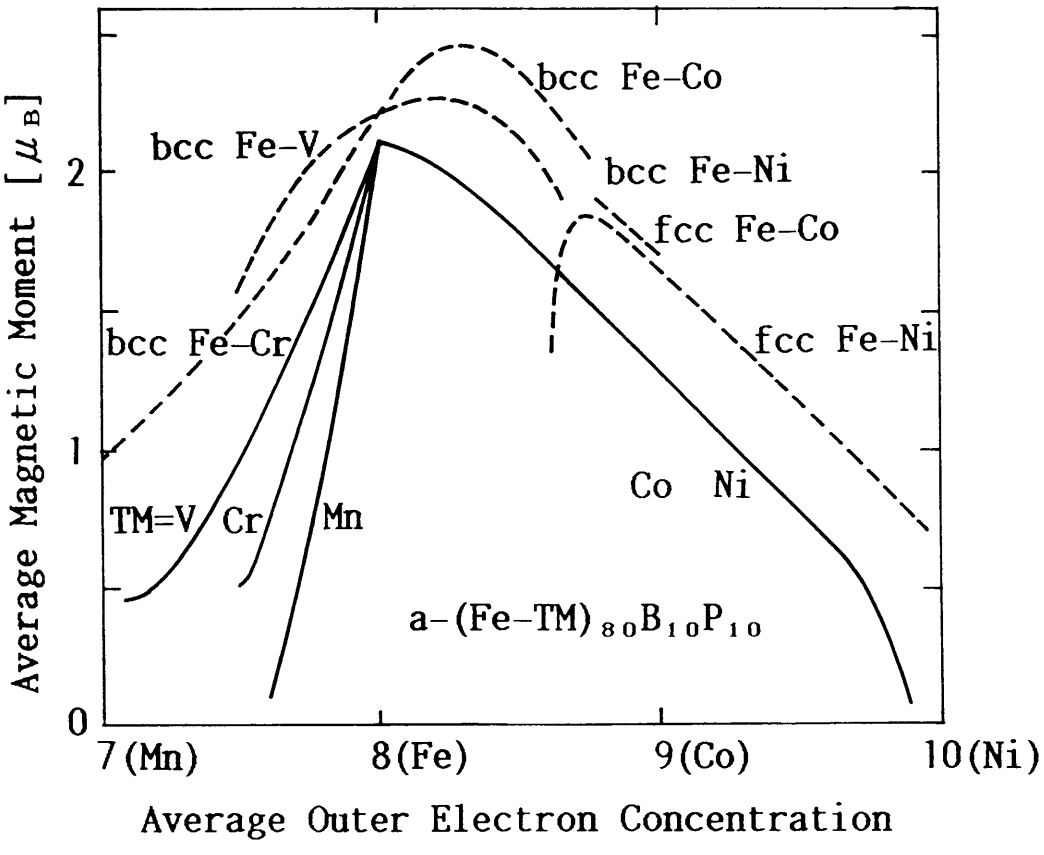


図 1-8 結晶質鉄族無秩序合金(破線;Slater-Pauling曲線)とアモルファス $(Fe,TM)_{80}B_{10}P_{10}$の磁気モーメントの組成依存性.[28]

Ｎｉはそれぞれ 2、1、0 ［μ_B］の磁気モーメントを持って強磁性的に結合していると考えられる。ここで注目すべきことは、ＦｅをＶ、Ｃｒ、Ｍｎで置換して行ったときの振る舞いである。この場合、平均の磁気モーメントは結晶合金の場合に比べて急激に減少する。これは単にＣｒやＶの磁気モーメントがＦｅに反平行であるということでは説明できない。Ｆｅの磁気モーメントが減少すると考えることもできるが、もしＦｅの磁気モーメントが不変だと仮定すると、この減少は一部のＦｅの磁気モーメントが反平行になっていると考えざるをえない。[29] このことは、ｂｃｃＦｅ（最近接原子数8個）は強磁性体であるのに対して、ｆｃｃＦｅ（最近接原子数12個）では原子間距離が近くなり反強磁性体になることおよびアモルファス合金の最近接原子数が約12個でｆｃｃ的であることからも理解できる。このことについては次の（３）項でも触れる。

（3） アモルファスＲＥ－ＴＭ合金の磁気構造

希土類－遷移金属合金では、結晶質、アモルファス相とを問わず、希土類原子と遷移金属原子のスピンは伝導電子を介して反平行に結合する。希土類原子のJは、軽希土類では$J=L-S$であるのでJとSとは反平行、重希土類では$J=L+S$であるのでJとSとは平行である。従って、希土類と遷移金属との磁気モーメントは軽希土類では平行（フェロ磁性）、重希土類では反平行（フェリ磁性）に結合する。その様子が図１－９に示されている。希土類原子のうちでもＧｄは球対称な電子雲をもつS状態（$L=0$）であるので結晶場の影響を受けにくく、ＧｄおよびＴＭの磁気モーメントは図１－９の上の中に示すようにほぼ平行に配列しているが、他の非S状態の原子では、アモルファス相によるランダムな結晶場の影響を受けて、ＲＥの磁気モーメントの方向は空間的に揺らいでいると考えられている。[30],[31] 遷移金属原子のうちでもＣｏは、Ｃｏ－Ｃｏ間の交換相互作用が強く[32] ほぼ平行に配列しているのに対して、Ｆｅは前に述べたようにある角度を持って分布しているか、あるいは一部反平行になっていると考えられている。[29] 遷移金属原子の交換エネルギーを原子間距離と３d殻の直径との比に対してプロットした図はBethe 曲線として有名であるが、これをアモルファス鉄族合金の各鉄族原子に対してプロットしたものを図１－１０に示す。[33] Ｆｅの交換エネルギーは零の付近に分布しており、このことがＦｅの磁気モーメントが図１－９の下に示すように空間的に揺らぐ原因となっている。

（4） アモルファスＲＥ－ＴＭ合金薄膜の平均原子磁気モーメント

図１－１１に室温におけるアモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜の飽和磁化M_sの組成依存性を示す。アモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜はフェリ磁性体であって、Ｃｏの濃

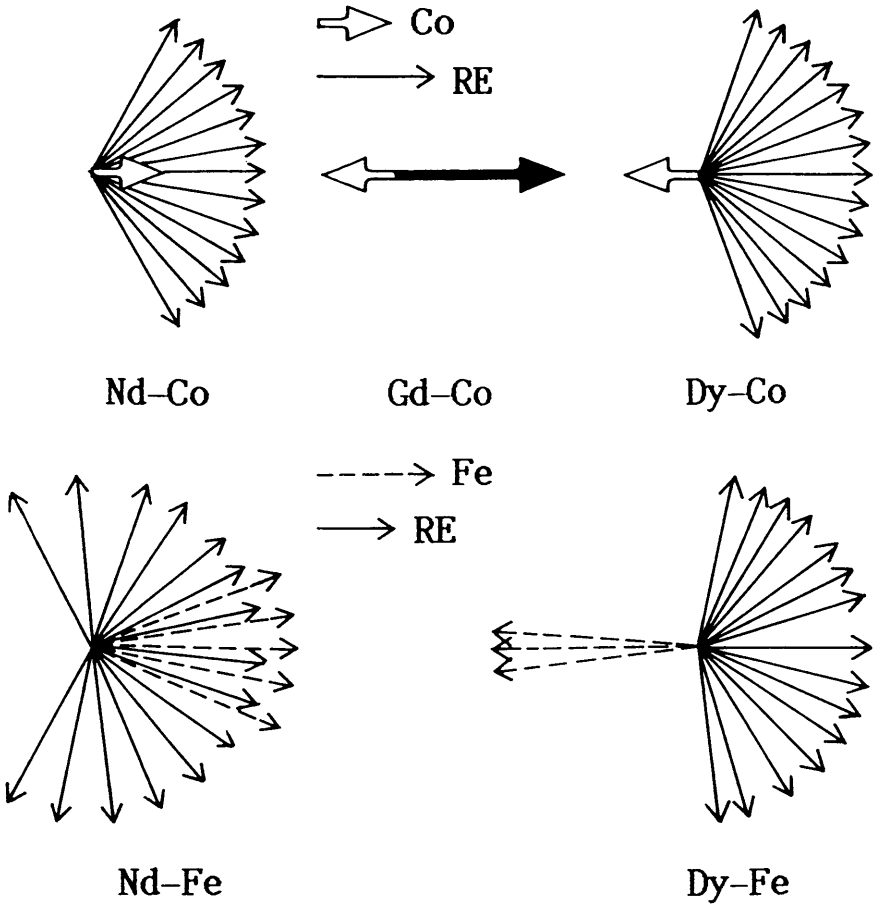


図 1-9 アモルファスRE-TM薄膜の磁気構造.[30],[31]

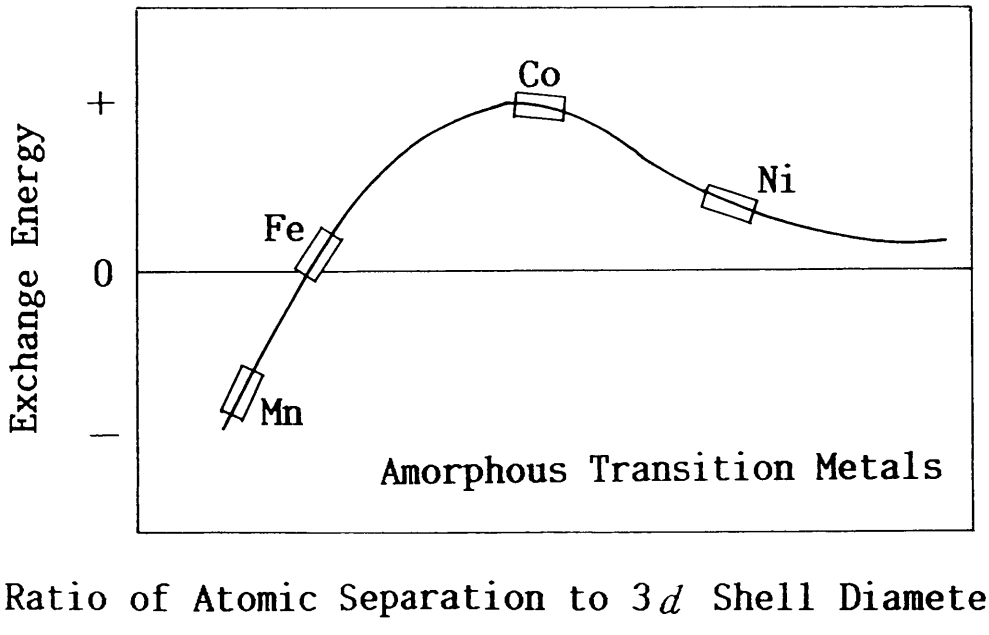


図 1-10 アモルファスTM原子の交換エネルギーと(原子間距離)/(3d殻の直径)の関係.[33]

度の増加に伴ってＧｄの副格子磁化との差が減少するために、全体のM_sは減少し、Ｃｏの濃度が 79［at.％］に達するとＣｏの副格子磁化とＧｄの副格子磁化が等しくなってM_sは零になる。この組成を補償組成という。更にＣｏの濃度が増加すると今度はＣｏの副格子磁化がＧｄのそれよりも大きくなって、再びM_sが増加する。このようにアモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜のM_sは補償組成を挟んでＶ字型の組成依存性を示し、ＲＥとＴＭの副格子磁化の一次式（(1-4)式参照）で表すことができる。

アモルファス希土類－鉄族合金薄膜の飽和磁化の温度依存性は、分子場モデルでよく説明できることが、$(Gd_{1-x}Co_x)_{1-y}Mo_y$薄膜について Hasegawa らによって示された。[32] 今、S_1をＧｄのスピン、S_2をＣｏのスピンとすると、合金膜の自発磁化M_sは温度の関数として

$$M_s(T)=\mu_B N|(1-y)(1-x)g_1\bar{S}_1(T) - x(1-y)g_2\bar{S}_2(T)| \qquad (1\text{-}4)$$

と表される。ここで、μ_Bは Bohr磁子、Nは単位体積当たりの総原子数、gは

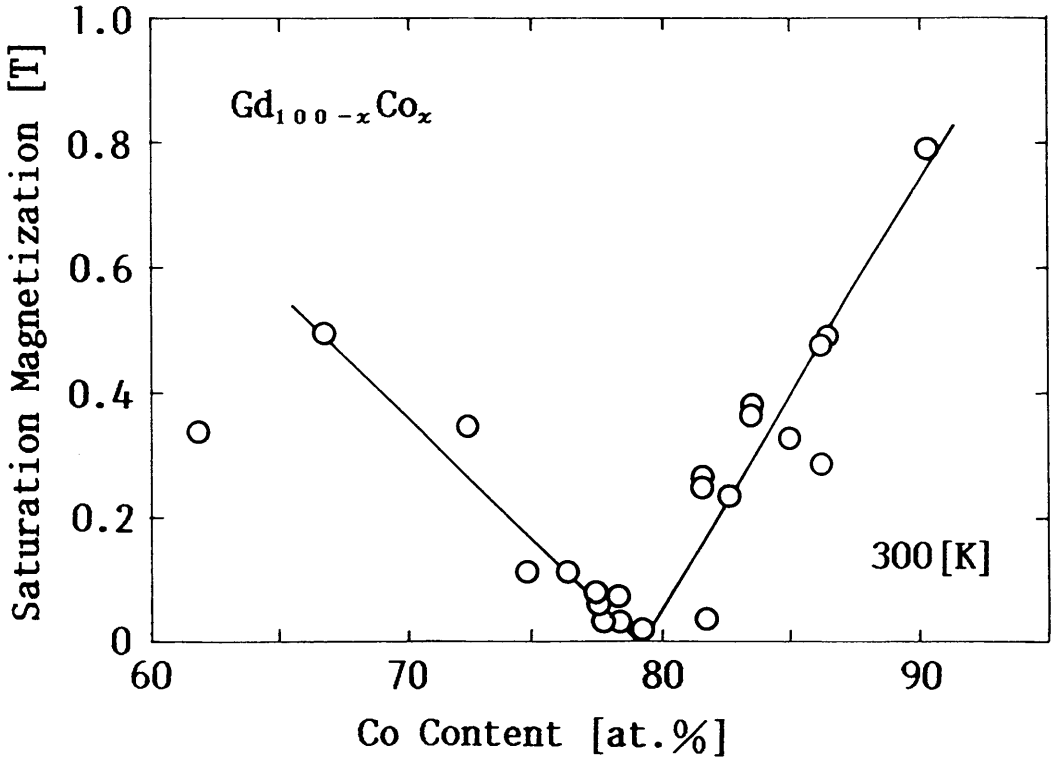


図 1-11 アモルファスGd-Co薄膜の室温における飽和磁化の組成依存性.[1]

ジャイロ磁気定数で（$g_1 = g_2 = 2$と仮定）、xとyはＣｏとＭｏの濃度で、Ｍｏの自由電子はＣｏの３dバンドを満たすと仮定している。スピンS_iの期待値$\bar{S}_i$はBrillouin 関数に従うものとして、次のように表わされる。

$$\bar{S}_i(T) = S_i \left[\frac{2S_i+1}{2S_i} \coth \left\{ \frac{(2S_i+1)\mu_B g_i H_i}{2k_B T} \right\} - \frac{1}{2S_i} \coth \left(\frac{\mu_B g_i H_i}{2k_B T} \right) \right] \qquad (1\text{-}5)$$

ここで、k_B は Boltzmann 定数、T は温度である、H_i はi原子の受ける実効的な磁界であり、近接原子の磁気モーメントによる分子磁界と外部磁界H_aとの和で

$$H_1 = \frac{2J_{11}Z_{11}\bar{S}_1}{g\mu_B} + \frac{2J_{12}Z_{12}\bar{S}_2}{g\mu_B} + H_a,$$

$$H_2 = \frac{2J_{21}Z_{21}\bar{S}_1}{g\mu_B} + \frac{2J_{22}Z_{22}\bar{S}_2}{g\mu_B} + H_a \qquad (1\text{-}6)$$

である。ここで、J_{11}、$J_{12} = J_{21}$およびJ_{22}は Ｇｄ－Ｇｄ、Ｇｄ－Ｃｏ、Ｃｏ－Ｃｏ間の交換積分、Z_{ij} はi（$i = 1, 2$）原子に対するj原子j（$j = 1, 2$)の最近接の数である。アモルファス相の場合、最近接数は約12個で、以下では、$Z_{11} = 12(1-y)(1-x) = Z_{21}$、$Z_{22} = 12x(1-y) = Z_{12}$と考える。

図１－１２は、アモルファス（$Gd_{100-x}Co_x)_{100-y}Mo_y$の飽和磁化の温度依存性を示した図である。ここで、丸印は実測値で、破線と一点鎖線はそれぞれ（1-5）式と（1-6）式とを用いて計算されたＧｄとＣｏの副格子磁化の温度特性である。 実線は（1-4）式を用いて計算された２つの副格子磁化の和の温度依存性である。磁化の計算過程において、JとSの値はフィッティングパラメータとして、実験値と最も良く適合するように選択されている。種々の組成に対するそれらの値を表１－４に示す。

ここで注目すべきことは、Ｃｏ－Ｃｏ間の交換相互作用が、Ｇｄ－Ｇｄ間とＧｄ－Ｃｏ間のそれに比べて非常に大きいことである。このためＧｄの副格子磁化は温度の上昇と共に急激に減少するのに対して、Ｃｏのそれは緩やかである。磁化は両者の和（反平行結合しているのでその差）であるので、補償温度を境にして低温側ではＧｄと全磁化が平行になるのに対して、高温側では逆にＣｏと全磁化が平行になる。Ｇｄ－Ｃｏ間の交換相互作用が比較的大きいことは、絶対零度の近

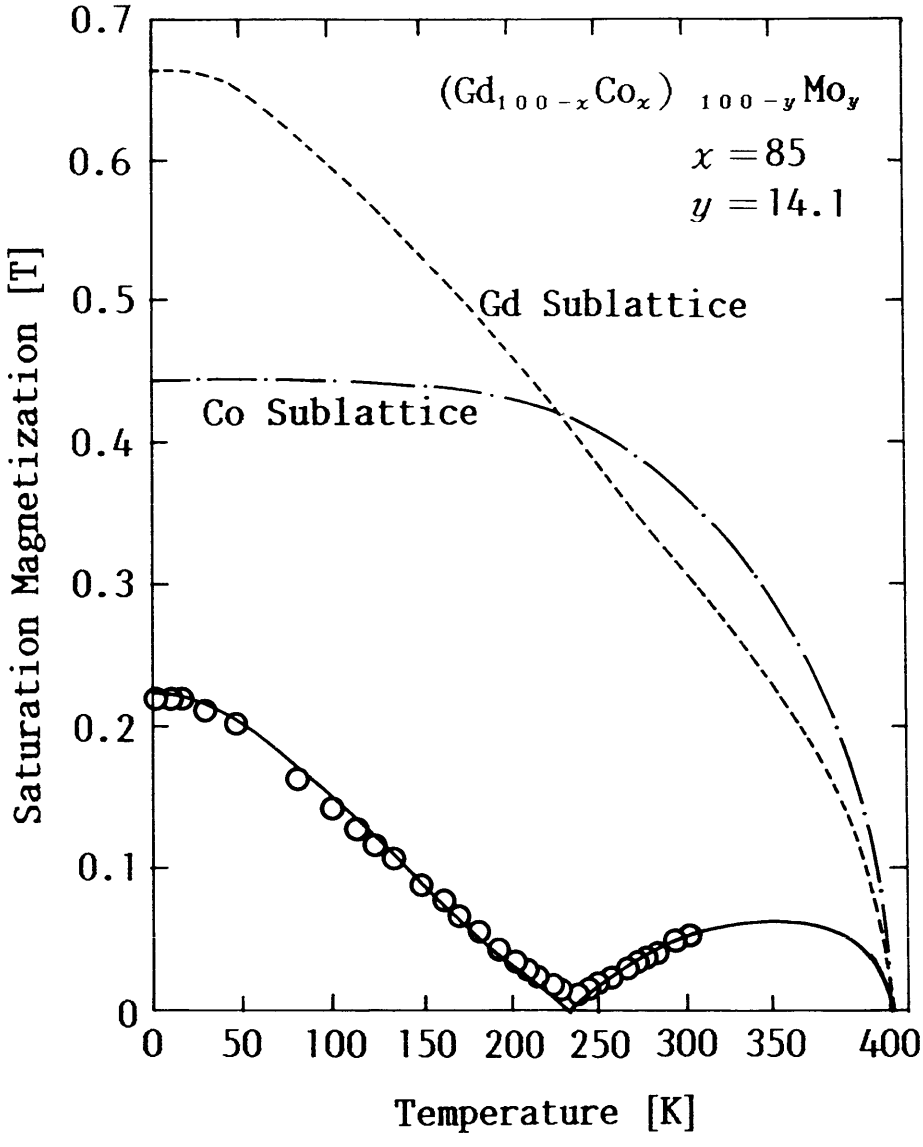


図 1-12 アモルファス(Gd, Co)-Mo薄膜のGd副格子磁化, Co副格子磁化および全磁化の温度特性:理論と実験の比較.[32]

表1-4 副格子磁化と交換積分の値に対するフィッティング・パラメータ[32]

Co濃度	Mo濃度	S_{Gd}	S_{Co}	J_{Gd-Gd} (10^{-16}erg)	J_{Gd-Co} (10^{-15}erg)	J_{Co-Co} (10^{-14}erg)
.798	.078	3.5	.577	2.0	−2.4	1.25
.835	.154	3.5	.387	2.0	−2.4	1.45
.850	.141	3.5	.413	2.0	−2.3	1.50
.875	.153	3.5	.419	2.0	−2.2	1.68

傍において、Ｇｄの副格子磁化が温度の上昇に伴ってそれほど急激に減少せず、正味の磁化が３d金属のそれと類似した結果となっているところに反映されている。

1.5.2 Curie温度と補償温度

光磁気記録の原理（１.３節）で述べたように、光磁気メモリ媒体への記録・消去には Curie 点書き込み法または補償点書き込み法が利用されており、光磁気記録材料の磁性を論ずる上から、Curie 温度T_cと補償温度T_{comp}は重要なパラメータである。

図１－１３に見られる補償温度 T_{comp} は、(1-4) 式で $(1-y)(1-x)\bar{S}_1=(1-y)x\bar{S}_2$となる温度であり、また、Curie 温度は$\bar{S}_1=\bar{S}_2=0$となる温度である。Curie 温度$T_c$は、(1-4) 式に示した平均分子場の理論より

$$T_c=A_{11}+A_{22}+\{(A_{11}-A_{22})^2+4A_{12}A_{21}\}^{1/2}/3k_B \qquad (1\text{-}7)$$

と与えられる。[34] ここに

$$A_{11}=(1-x)Z_1J_{11}S_1(S_1+1)$$

$$A_{22}=xZ_2J_{22}S_2(S_2+1)$$

$$A_{12}A_{21}=x(1-x)Z_1Z_2J_{12}^2S_1(S_1+1)S_2(S_2+1) \qquad (1\text{-}8)$$

である。ここで、添え字１および２は、ＲＥおよびＴＭに対応することを示しており、配位数Z_1、Z_2は全て12と仮定する。補償温度T_{comp}はこのような解析式では表せないが、平均分子場の理論より数値的に求めることができる。これらの理論と実験とを比較した例が、$RE_{100-x}Fe_x$について、図１－１３に示されている。[6] Ｈｏ－ＦｅおよびＥｒ－Ｆｅを除いて、ＲＥ－ＦｅのT$_c$はＦｅ濃度にあまり依存しないのに対して、補償温度は組成に非常に敏感である。従って、補償点記録の材料では組成を厳密に制御しなくてはならず、膜の作製が困難となる。

ＲＥ－Ｆｅ系のアモルファス相と結晶相のT_cの組成依存性を図１－１４に示す。[34] いずれの合金系においても結晶相のT_cの方がアモルファス相のそれよりも高い。また、結晶相のT_cは、アモルファス相のそれとは異なって、Ｆｅの濃度の増加と共に単調に減少している。

一方、アモルファスＲＥ－Ｃｏ系の場合、飽和磁化M_sの温度依存性を測定

すると、M_s が零になる前に結晶化が始まるために、ＲＥの多い組成を除いてT_c を直接測定することはできない。しかし、M_s の温度特性を外挿して求められたT_c の値は、表１－５に示すように、[29] いずれも結晶相のそれよりも高い。また、その組成依存性はＲＥ濃度の増加と共に急激に減少する。このようにアモルファスＲＥ－ＴＭ合金薄膜のT_c をそれらに対応する結晶相のT_c と比較すると、ＲＥ－Ｃｏ系とＲＥ－Ｆｅ系とでは全く対照的である。

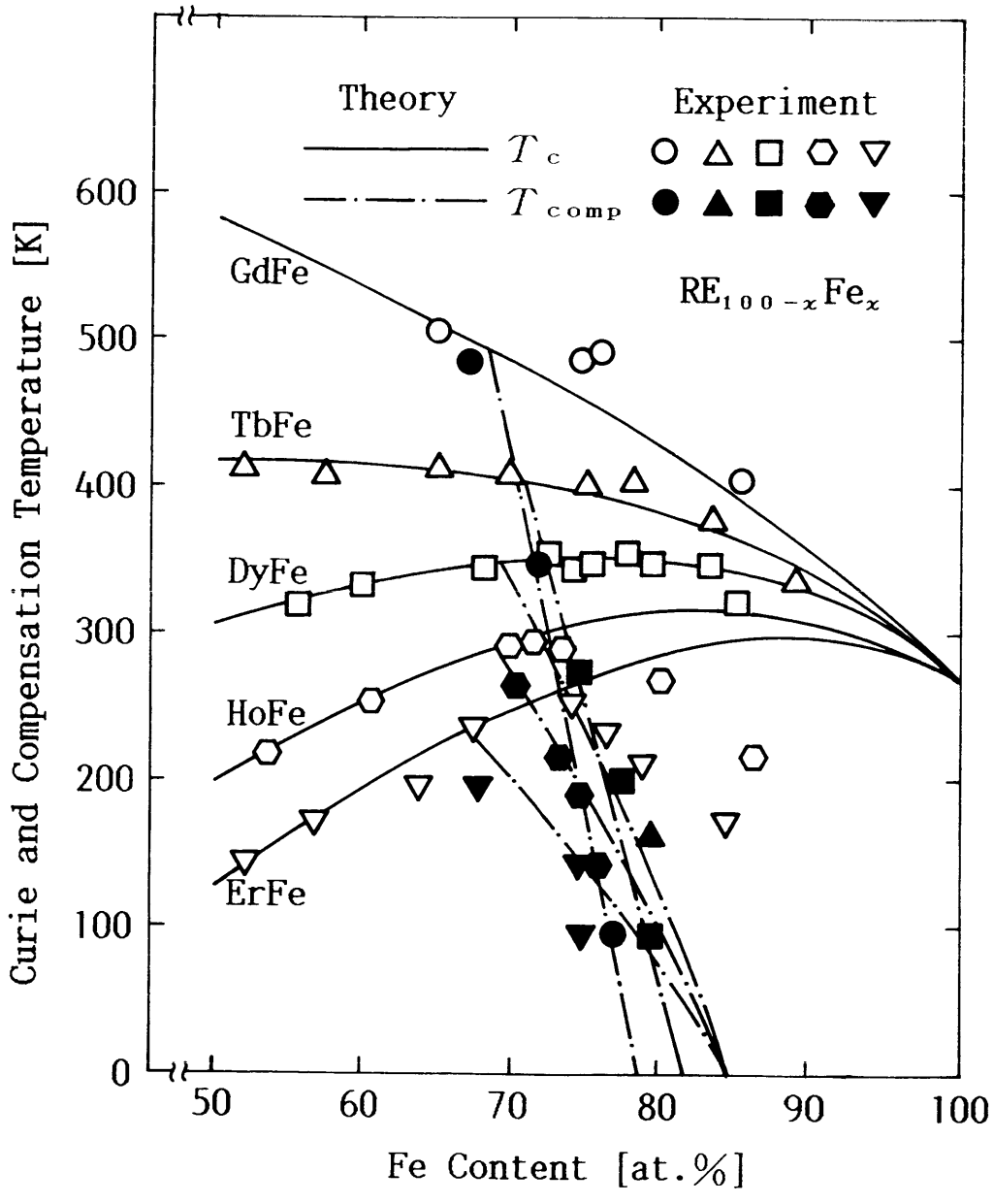


図 1-13 アモルファス$RE_{100-x}Fe_x$の Curie 温度T_cと補償温度T_{comp}の組成依存性. 白抜きの記号はT_c, 塗り潰した記号はT_{comp}の実験値. 実線はT_c, 一点鎖線はT_{comp}の理論値.[6]

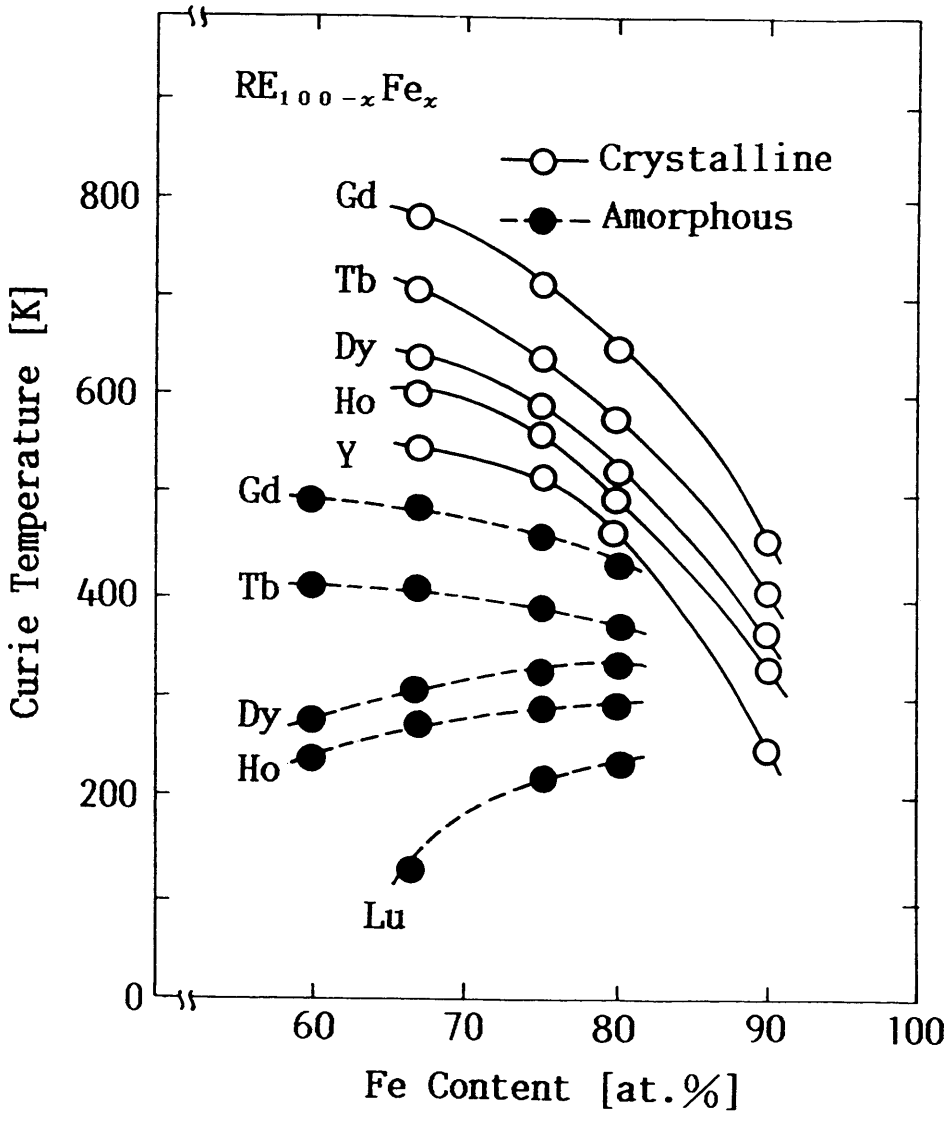


図 1-14 結晶質とアモルファス$RE_{100-x}Fe_x$の Curie 温度の組成依存性.[34]

表1−5 結晶質とアモルファス$RE_{100-x}Co_x$の Curie 温度と補償温度.[35]

Alloy	T_c[K]		T_{comp}[K]		Alloy	T_c[K]		T_{comp}[K]	
	X-tal	Amorp	X-tal	Amorp		X-tal	Amorp	X-tal	Amorp
$GdCo_2$	409	550	Gd Dom.	510	$TbCo_2$	256	>600	Tb Dom.	500
$GdCo_3$	612	750	Gd Dom.	400	$TbCo_3$	509	>600	Tb Dom.	250
$GdCo_5$	1008	>500	-	80	$TbCo_5$	980	>600	100	Co Dom.
$Ho_{45}Co_{55}$	-	375	-	Ho Dom.					
$HoCo_2$	85	>600	Ho Dom.	270					
$HoCo_3$	418	>600	350	150					

1.5.3 垂直磁気異方性

(1) 垂直磁気異方性の起源

アモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜は、補償組成の近傍では飽和磁化M_sが小さくなるので、(1-1) 式からも分かるように、光磁気記録媒体に要求される垂直磁化膜となり易い。しかし、高周波二極スパッタ法でＲＥ－ＴＭ膜を作製する場合、図１－１５に示すように、ＲＥ－Ｃｏ系では、基板に適当な大きさの負のバイアス電圧V_bを印加すると垂直磁化膜となるのに対して、ＲＥ－Ｆｅ系ではV_b＝０［V］で垂直磁化膜となる。[36] また、両者の垂直磁気異方性定数K_uのV_b依存性の様子は全く正反対である。このようにＲＥ－ＴＭ膜のK_uの大きさとその符号はV_bに強く依存するばかりでなく、Ａｒガス圧によっても大きく左右される。[37]

一方、真空蒸着法で作製すると、ほとんどのＲＥ－ＴＭ薄膜は垂直磁化膜となるが、Ｇｄ－Ｃｏだけは垂直磁化膜とならない。[38] しかし、真空蒸着法でも極微量のO_2を導入してＧｄ－Ｃｏを作製すると、垂直磁化膜となるという報告も

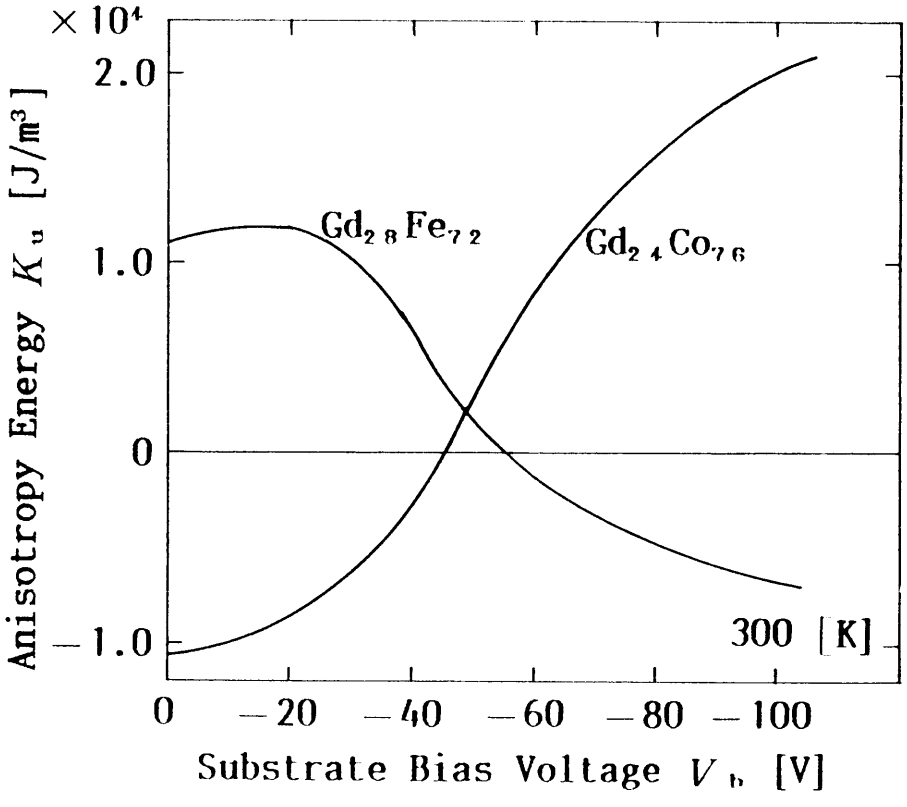


図 1-15 アモルファス$Gd_{28}Fe_{72}$と$Gd_{24}Co_{76}$の垂直磁気異方性定数K_uの基板バイアス電圧V_b依存性.[36]

ある。[39] これまでに真空蒸着法とスパッタ法とによって垂直磁化膜の得られているＲＥ－ＴＭ材料を表１－６にまとめて示しておく。ここで記号⊥は垂直磁化膜を、//は面内磁化膜を意味し，下添え字は発表年次を、上つき括弧内の数字は参考文献番号を表している。この表からも分かるように、ほとんどの材料の垂直磁気異方性の研究は、 1973年から 1978年の 5年の間にかけて手掛けられたが、著者らが行ったＴｂ－Ｃｏは、[45] Ｇｄ－Ｃｏの発見以来、 実に 11年の年月が経ってからのことであった。

表１６ 作製方法によるアモルファスRE-TM薄膜の垂直磁気異方性.

作製方法	元素	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
真空蒸着法	Fe	$\perp_{'76}$ [40]	$\perp_{'74}$ [41]		$\perp_{'74}$ [40]	
スパッタ法		$\perp_{'77}$ [36]	$\perp_{'76}$ [42]	$\perp_{'76}$ [43]	$\perp_{'78}$ [6]	$\perp_{'78}$ [6]
真空蒸着法	Co	$//_{'76}$ [38]	$\perp_{'74}$ [41]	$\perp_{'77}$ [44]	$\perp_{'74}$ [41]	
スパッタ法		$\perp_{'73}$ [1]	$\perp_{'84}$ [45]	$\perp_{'76}$ [46]	$\perp_{'76}$ [46]	$//_{'76}$ [46]

一般に、スパッタ法では、放電を起こさせる不活性気体としてＡｒガスが用いられるが、ＮｅやＫｒガス中でも垂直磁化膜が得られている。[47] また、ＤＣスパッタ法、[48] イオンビーム・スパッタ法、[49],[50] マグネトロン・スパッタ法、[51] などによっても垂直磁化膜が得られている。

上述の如く、アモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜の垂直磁気異方性は作製方法ばかりでなく、作製条件によってもその大きさや符号が大きく異なる。アモルファス(等方)材料であるにも拘わらず垂直磁気異方性の生じる原因として、（１）方向性原子対配列による異方性、（２）磁気ひずみの逆効果による異方性、（４）１イオン磁気異方性、（３）柱状構造による形状異方性などのモデルが提案されている。以下にこれらのモデルついて説明を加えることとする。

（２） 方向性原子対配列による異方性

アモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜の垂直磁気異方性を説明するために、疑似双極子相互作用や、[52],[53] 古典的な双極子ー双極子相互作用を考慮したモデルが提案されている。[54] アモルファスとはいっても原子配列が全くでたらめではなく、ある種の短距離規則性が存在する。[55] このために、原子対の方向性配列や組成のゆらぎに一部異方性的な部分が存在すると垂直磁気異方性の出現する可能性がある。同種原子間や異種原子間の異方的な原子対の生成されるメカニズムは、Ｇｄ

の選択的な再スパッタ[47],[56]やＧｄの優先的な酸化によるものとして説明されている。[57],[58] 原子対の方向性配列による垂直磁気異方性定数K_uへの寄与は次式のように表される。[54]

$$K_u=\frac{N l_0}{5}\cdot X_T Z_{TT} \Delta P_{TT} \qquad (1\text{-}9)$$

ここで、Nは単位体積あたりの原子の数、X_TはＴＭ原子の濃度、Z_{TT}はＴＭ原子対の平均の配位数、ΔP_{TT}は垂直方向と面内方向にＴＭ－ＴＭ原子対を見いだす確率の差で、l_0は原子対の双極子ー双極子相互作用によるものであり、$l_0=l_{TT}+l_{RR}-2l_{RT}$で表される。

T. Mizoguchi と G. S. Cargill Ⅲは、[54] フェリ磁性体の場合、古典的な双極子ー双極子相互作用に対して、l_0は次のように表されることを示した。

$$l_0=\frac{3}{4\pi\mu_0}\left(\frac{\mu_R^2}{r_{RR}^3}+\frac{\mu_T^2}{r_{TT}^3}+2\frac{\mu_R\mu_T}{r_{RT}^3}\right) \qquad (1\text{-}10)$$

ここで、μ_i（i＝R，T）はi番目の原子の磁気モーメントで、r_{ij}は$i-j$原子対の平均原子間距離である。そして、Ｇｄ－Ｃｏ膜はフェリ磁性体であるので、膜全体の平均磁化がＧｄとＣｏとの差となって小さくなり、原子対の異方的な方向性配列や組成のゆらぎがわずかであっても、古典的な双極子ー双極子相互作用によって垂直磁気異方性が誘起されると指摘している。

（3） 磁気ひずみの逆効果による異方性[59]

スパッタ膜には 10^8［N/m²］（＝10^9［dyn/cm²］）のオーダーの大きな内部応力が存在することや、Ｔｂ－ＴＭの磁気ひずみが 10^{-4} のオーダーにも達することから、[37] 垂直磁気異方性定数K_uの起源の一つとして磁気ひずみの逆効果が考えられる。[60]-[63]

立方晶の磁性体にσの張力が加わっているものとする。その張力の方向余弦を$(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$とすると、その応力成分は$\sigma_{ij}=\sigma\gamma_{ij}$で与えられ、その結果生じるひずみは

$$e_{xx}=-\sigma\{s_{11}\gamma_1^2+s_{12}(\gamma_2^2+\gamma_3^2)\},\cdots\cdots$$

$$e_{xy}=-\sigma s_{44}\gamma_1\gamma_2,\quad\cdots\cdots \qquad (1\text{-}11)$$

で与えられる。ここで、s_{11}、s_{12}、s_{44}は立方結晶における弾性定数である。

一方、この磁性体にひずみが加ったときの磁気弾性エネルギーは、ひずみのテンソル成分 e_{ij} とスピン対の方向余弦（$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$）とを用いて次のように表される。

$$E_{mage1}=B_1\left\{e_{xx}\left(\alpha_1{}^2-\frac{1}{3}\right)+e_{yy}\left(\alpha_2{}^2-\frac{1}{3}\right)+e_{zz}\left(\alpha_3-\frac{1}{3}\right)\right\}$$
$$+B_2\ (e_{xy}\alpha_1\alpha_2+e_{yz}\alpha_2\alpha_3+e_{zx}\alpha_3\alpha_1) \qquad (1\text{-}12)$$

(1-11)式を(1-12)式に代入すると、内部応力による磁気弾性エネルギーは

$$E_\sigma=-B_1\sigma(s_{11}-s_{12})\left(\alpha_1{}^2\gamma_1{}^2+\alpha_2{}^2\gamma_2{}^2+\alpha_3{}^2\gamma_3{}^2-\frac{1}{3}\right)$$
$$-B_2\sigma\ s_{44}(\gamma_1\gamma_2\alpha_1\alpha_2+\gamma_2\gamma_3\alpha_2\alpha_3+\gamma_3\gamma_1\alpha_3\alpha_1) \qquad (1\text{-}13)$$

となる。 ここで、B_1、B_2 は磁気弾性結合エネルギー定数である。 磁気弾性結合エネルギー定数 B_1、B_2 を次式の関係を用いて λ_{100}、λ_{111} で書き直すと

$$\lambda_{100}=\frac{2}{3}\frac{B_1}{c_{12}-c_{11}},$$

$$\lambda_{111}=\frac{1}{3}\frac{B_2}{c_{44}} \qquad (1\text{-}14)$$

となる。また、弾性定数と弾性率との間の次の関係

$$\left.\begin{aligned} c_{11}&=\frac{s_{11}+s_{12}}{(s_{11}-s_{12})(s_{11}+2s_{12})}, \\ c_{12}&=\frac{-s_{12}}{(s_{11}-s_{12})(s_{11}+2s_{12})}, \\ c_{44}&=\frac{1}{s_{44}} \end{aligned}\right\} \qquad (1\text{-}15)$$

を使うと

$$E_\sigma=-\lambda_{100}\sigma\left(\alpha_1{}^2\gamma_1{}^2+\alpha_2{}^2\gamma_2{}^2+\alpha_3{}^2\gamma_3{}^2-\frac{1}{3}\right)$$
$$-3\lambda_{111}\sigma(\gamma_1\gamma_2\alpha_1\alpha_2+\gamma_2\gamma_3\alpha_2\alpha_3+\gamma_3\gamma_1\alpha_3\alpha_1) \qquad (1\text{-}16)$$

となる。アモルファス材料のような等方磁気ひずみの場合、$\lambda=\lambda_{100}=\lambda_{111}$ で

あるから、内部応力による磁気弾性エネルギーは

$$E_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda\sigma(\alpha_1\gamma_1 + \alpha_2\gamma_2 + \alpha_3\gamma_3)^2 = -\frac{3}{2}\lambda\sigma\cos^2\theta \qquad (1\text{-}17)$$

となり、応力σの方向に(3/2)$\lambda\sigma$の一軸異方性を生じる。ここで、θは張力σと飽和磁化M_sとの間の角度である。

以上は、一軸性応力が磁性体に与えられ場合の関係式であるが、薄膜、特にアモルファス薄膜では、内部応力は膜面内で一様であると推定される。この場合の応力は、直交する二つの一軸性応力の重畳として表現できる。これは、薄膜の場合について言えば、膜面に垂直な方向に、符号の異なる一軸性応力が存在する場合と等価である。つまり、σを膜面内の等方応力、θを磁化と膜法線のなす角度として

$$E_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda_s(-\sigma)\cos^2\theta = \frac{3}{2}\lambda_s\sigma\cos^2\theta = \text{const} - \frac{3}{2}\lambda_s\sigma\sin^2\theta \qquad (1\text{-}18)$$

となる。これより、σが圧縮性で負（<0）の場合には、λ_sが正のときに垂直磁気異方性が、σが張力（>0）の場合には、$\lambda_s<0$のときに垂直磁気異方性がもたらされることになる。

（4）1イオン異方性

図1－16に示すように、アモルファスGd－Co薄膜のGdの一部を他の重希土類元素で置換して行くと、Tb、Dy、Hoは垂直磁気異方性定数K_uが増加するのに対して、Erは逆に減少することが報告されている。[64] Tbに至っては43［at.%］の置換で、K_uが実に4.2倍にも増加している。この現象は1イオン異方性によるものとして説明されている。

希土類金属は、1.5.1(1)でも述べたように、原子の内部の比較的内側にある4f電子が磁性を受け持っており、隣接原子の影響を受けにくいため軌道磁気モーメントがまともに生き残っている。このように軌道磁気モーメントが生きていると、自発磁化が向きを変えるに従って軌道磁気モーメントも結晶格子の中で向きを変えるため、軌道に伴う異方的な電子雲と格子（陽イオン）との静電的相互作用によって内部エネルギーが変わることが期待される。例えば、金属Tbの場合、Tbは他の強磁性希土類金属と同様に最密六方格子を形成するが、その4f電子雲は、図1－17（a）に示すようなパンケーキ形で、Jベクトルはz軸方向にあり、これが結晶のc面内に閉じ込められている。このためc面に平行に磁界を加えて磁化するときには比較的容易に飽和にまで磁化するが、c軸に平行

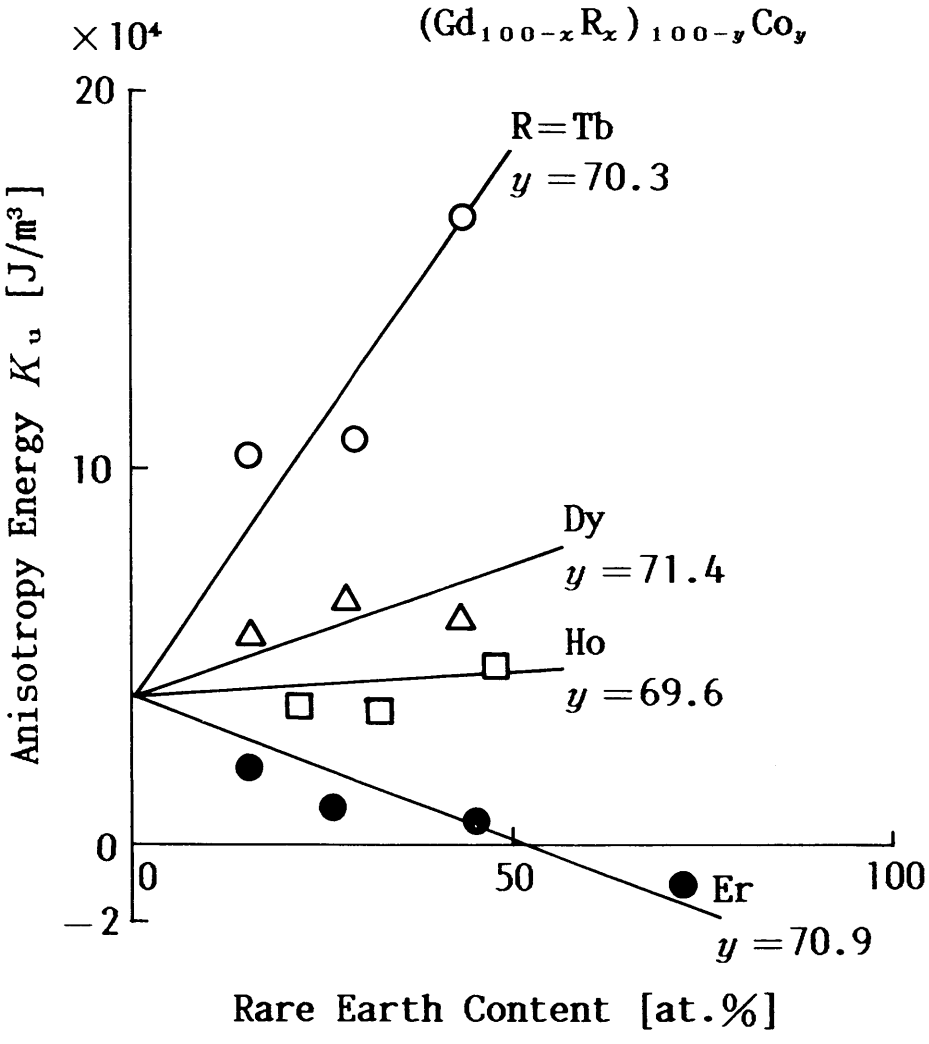


図1-16 アモルファス(Gd, R)-Co(R=Tb, Dy, Ho, Er)薄膜のK_uの組成依存性.[64]

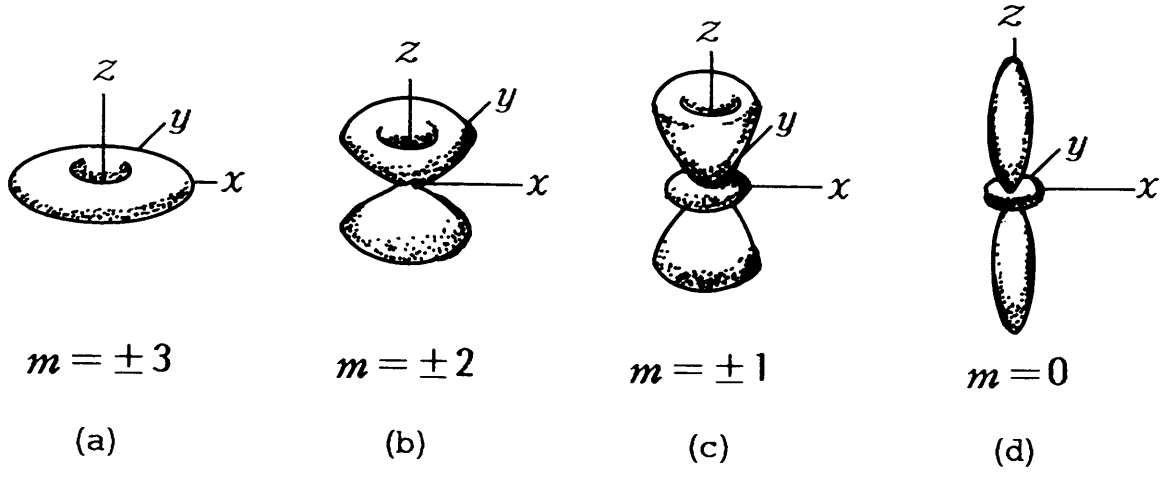


図 1-17 4 f電子数による磁気量子数mと4 f電子雲の形の変化.[65]

に磁界を加えるときには、32［MA/m］（＝400［KOe］）の強磁界を加えても飽和の80%程度までしか磁化することができない。[65] 一方、Ｅｒは、図１－１７（ｄ）に示すような葉巻形の４f電子雲をもち、c軸が容易軸となる。

アモルファス相の場合でも、膜厚方向と膜面内方向の隣接原子の分布に差があれば、結晶希土類金属の場合と同様に異方性を生ずることが期待される。[57]

同じ希土類の中でも４f電子数７のＧｄは軌道角運動量Lを持たないので、磁気的にはほぼ等方的である。この場合の異方性は主として疑似双極子相互作用によるものである。

垂直磁気異方性定数K_uへの希土類元素の種類に対する依存性は、Stevens Factor α_J と全角運動量 J とによって支配される。一軸異方性の場合、異方性エネルギーは結晶場の理論によって、磁化容易軸と飽和磁化との間の角度をθとして次のように表される。[67]

$$E_A = K_u\left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right)$$

$$= 2\alpha_J J\left(J - \frac{1}{2}\right) A_2{}^0 \langle r^2 \rangle \left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) \qquad (1\text{-}19)$$

ここで、$A_2{}^0$は一軸性の結晶場、$\langle r^2 \rangle$ は４f電子雲の軌道半径の２乗平均である。

Stevens Factor は、４f電子雲の形状が球対称からどの程度変形しているかを表す量である。これを表１－７に示しておく。[68] 重希土類元素の$A_2{}^0\langle r^2 \rangle$ の値はKasuya によって計算されており、[69] その結果を表１－８に示しておく。Stevens Factor の値は ＨｏとＥｒを境としてその符号が負から正に変わるが、$A_2{}^0\langle r^2 \rangle$ の値は希土類元素の種類によらずほぼ同じ大きさであることが分かる。

表1-7　重希土類イオンの Stevens Factor[68]

	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}
	$4f^8\ {}^7F_6$	$4f^9\ {}^6H_{15/2}$	$4f^{10}\ {}^5I_8$	$4f^{11}\ {}^4I_{15/2}$
$\alpha_J = \langle J \| \alpha \| J \rangle$	$\frac{-1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{-2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{2^2}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$

表 1-8 $A_2{}^0\langle r^2 \rangle$ の理論値（$\times 10^{-15}$ [erg/ion]）[69]

Tb：－26.9	Dy：－29.8	Ho：－29.9	Er：－29.4

(5) 柱状構造による形状異方性

アモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜においては、柱状で高密度の 50～250[Å] の領域があり、その周りを 10～25[Å] 厚の低密度のＧｄ酸化物が取り囲んでいるのが電子顕微鏡像に見られることや、[70] 明確な柱状構造がレプリカ像に見られ、その柱状構造の形状が基板バイアス電圧やアルゴンガス圧によって大きく変化することが報告されている。[71] また、膜厚方向にＧｄが選択的に酸化されることによって形状異方性が生じるとする説もある。[72] 従って、これらの柱状構造による形状異方性も垂直磁気異方性の起源となり得る。

今、飽和磁化M_s の強磁性体の中に、異方的な形状をもつ飽和磁化M_s'の部分が生じており、M_s とM_s'とが平行であるとする。このときの静磁エネルギーは、M_s'の体積比をv、反磁界係数をNとすると

$$E_{demag}=\frac{1}{2\mu_0}N(M_s-M_s')^2\,v \qquad (1\text{-}20)$$

で与えられる。もし、異方的な部分の形が軸対称の回転楕円体であり、z軸方向の反磁界係数をN_zとすれば、$N_x=N_y=(1/2)(1-N_z)$であるから、飽和磁化とz軸のなす角をθ、$x-y$ 面内で$M_s(M_s')$の投影が x軸となす角をφとすれば

$$\begin{aligned}E_{demag}&=\frac{1}{2\mu_0}(M_s-M_s')^2\,v\,(N_x\sin^2\theta\cos^2\varphi+N_y\sin^2\theta\cos^2\varphi+N_z\cos^2\theta)\\&=\frac{1}{4\mu_0}(M_s-M_s')^2\,v\,(3N_z-1)\cos^2\theta+\mathrm{const}\end{aligned} \qquad (1\text{-}21)$$

のように飽和磁化の向きθに関するエネルギーが得られる。[73] これは、z軸が容易方向の一軸異方性の表式であり、垂直磁気異方性定数K_u は

$$K_u=\frac{1}{4\mu_0}(M_s-M_s')^2\,v\,(3N_z-1) \qquad (1\text{-}22)$$

となって、飽和磁化の２乗に比例する。

この式は膜厚が考慮されていないが、膜厚を考慮した場合、柱状構造における柱の太さが一定であれば、E_{demag} はほぼ膜厚に比例することが分かっているので、[74] 膜が非常に薄いと垂直磁化膜になりにくくなるが、膜厚がわずか 100 [Å] でもＧｄ－Ｆｅの垂直磁化膜が得られていることや、[74] K_u が飽和磁化M_s の２乗に比例するという報告もないので、形状異方性だけで垂直磁気異方性を説明することは無理なようである。

1.6 RE－TM合金の磁気ひずみ

物質の磁気ひずみは磁気と弾性エネルギーとの相互作用から生じる。磁気ひずみは系の全自由エネルギーを極小にする条件から求めることができる。現象論的には、磁性体の全エネルギーはひずみの冪乗に展開される。第1次の項は通常の磁気弾性エネルギー

$$E_{\mathrm{magel}}=\sum_{i,j}\left(\frac{\partial E_{\mathrm{anis}}}{\partial e_{ij}}+\frac{\partial E_{\mathrm{exc}}}{\partial e_{ij}}+\cdots\cdots\right)e_{ij} \qquad (1\text{-}23)$$

である。ここで、e_{ij} はひずみのテンソル成分である。２つの支配的な項は異方性エネルギー E_{anis} と交換エネルギー E_{exc} で、古典的な双極子相互作用のような項は通常無視しうる大きさである。一般に、これらの磁気ー弾性結合は１イオン相互作用（例えば、結晶場）か多イオン相互作用（例えば、異方的交換相互作用）から生じる。[75]

磁気弾性エネルギーはひずみのテンソル成分 e_{ij} に関して１次式であり、これだけでは安定状態になるまでに結晶は限りなくひずんでしまうが、実際には弾性エネルギー（e_{ij} に関して２次式）があるためにこれと釣り合って適当な値だけひずむ。すなわち、磁気弾性エネルギーと弾性エネルギーとの和がひずみに関して極小になるまでひずむ。磁気ひずみの理論が、立方晶系や、[76] 六方晶系[77]などの種々の結晶系に対して導かれている。

磁気ひずみ定数λは磁化と共に温度依存性を持つ。その理論が１イオンの場合（希土類元素）に対して次のように導かれている。[77]

$$\lambda(T)=\lambda(T=0)\,\hat{I}_{l+1/2}\{\mathcal{L}^{-1}(m_{\mathrm{R}})\} \qquad (1\text{-}24)$$

ここで、$\hat{I}_{l+1/2}$ は規格化されたベッセル関数、l は多項式の次数（対称中心を持つ結晶に対して偶数の値）、$\mathcal{L}^{-1}$ は逆ランジュバン関数、m_{R} は絶対零度の値で規格化された磁化である。

六方晶系の希土類元素（Ｔｂ～Ｔｍ）の中でもＴｂとＤｙの磁気ひずみは１イオンモデルで比較的うまく説明できる。図１－１８に、Rhyne と Legvold [78] によって得られた単結晶Ｔｂの磁気ひずみ定数 $\lambda^{\gamma,2}(I_{5/2})$ および $\lambda^{\gamma,4}(I_{9/2})$ の温度依存性を示す。ここで上付きの添え字の２および４は（1 24）式の $l=2$、4 で、γ は六方対称から斜方晶への変形（$l=2$ に対して円柱から楕円柱）を意味する。この実験結果は、Ｔｂの磁気ひずみが１イオンに由来していることを端的

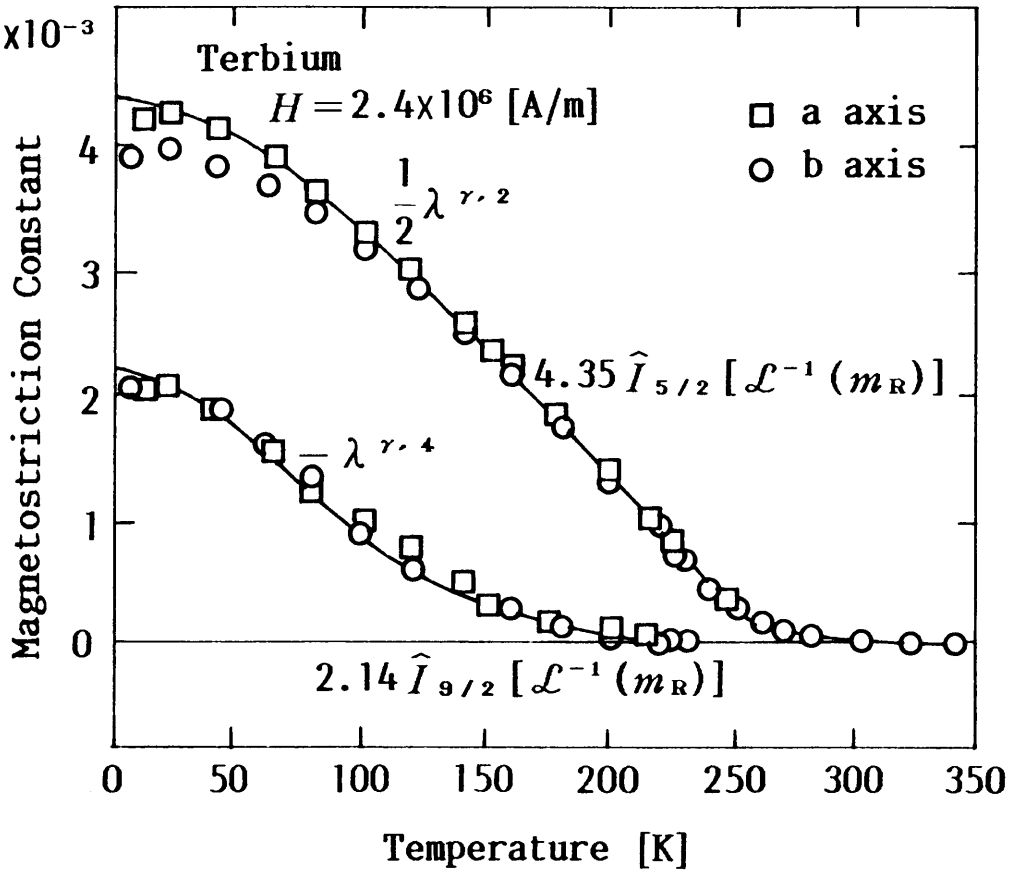


図 1-18　単結晶Ｔｂの磁気ひずみ定数の温度依存性[78]

に示している。

ＨｏとＥｒのスピンの温度に対する振る舞いは非常に複雑であるために、[79] 磁気ひずみ定数を決定することは容易でない。前節の１イオン異方性のところで述べたように、希土類元素の Stevens Factor の符号がＨｏとＥｒを境にして反転するので、Ｅｒの磁気ひずみ定数の符号は負になる。希土類元素の中でもＳ状態のＧｄの磁気ひずみは、他の大きな１イオン異方性を持つ希土類元素のそれらに比べて小さく、磁気ひずみの起源は２イオン異方性に由来する。

希土類－遷移金属間化合物の磁気ひずみは、Clark らによって精力的に調べられている。[80]-[82]　表１－９にいくつかの代表的な希土類－遷移金属合金および Ｎｉ，Ｃｏ，Ｆｅ，Ｃｏ－Ｆｅの室温で測定された飽和磁気ひずみ定数 λ_s の値を示す。これらのデータは、参考文献(34)、(45)、(63)、(80)-(84)から引用した。表の中で記号「ａ-」はアモルファスを意味する。 金属間化合物とアモルファス合金とを比較すると、ＲＥ－Ｃｏ系とＲＥ－Ｆｅ系では顕著な相違がみられる。金属間化合物のＲＥ－Ｆｅ系の磁気ひずみはアモルファスＲＥ－Ｆｅ系の磁気ひ

ずみに比べて数倍大きいのに対して、ＲＥ－Ｃｏ系ではその関係が逆になっている。室温での値が小さい原因の一つは、金属間化合物とアモルファス合金との間の Curie 温度T_cの相違によるものと考えられる。すなわち、アモルファスＲＥ－Ｆｅ系のT_cは金属間化合物のそれらよりも低いのに対して、[32] ＲＥ－Ｃｏ系ではその関係が逆である。[33] また、ＦｅとＣｏの磁気ひずみの符号が共に負であるのに対して、これら二つの元素を合金にしたＦｅ－Ｃｏは正の比較的大きな値を持つことは面白い現象である。

表1-9　室温における飽和磁気ひずみ定数λ_s[34],[45],[63],[80]-[84]

材　　料	$\lambda_s(10^{-6})$	材　　料	$\lambda_s(10^{-6})$
Ni	-33	$GdFe_2$	39
Co	-62	a-$GdFe_2$	7
Fe	-9	$TbFe_2$	1753
$Co_{60}Fe_{40}$	68	a-$TbFe_2$	308
YCo_3	0.4	$DyFe_2$	433
a-YCo_3	0.6	a-$DyFe_2$	38
a-$Y_{12}Co_{88}$	15	$HoFe_2$	80
$TbCo_3$	65	$ErFe_2$	-299
a-$TbCo_3$	200		

1.7　本研究の目的

光磁気メモリの記録媒体としてアモルファスＲＥ－ＴＭ合金薄膜が注目される大きな理由の一つは、これらの薄膜が垂直磁化膜となるために記録密度が格段に向上するからである。アモルファスＲＥ－ＴＭ合金薄膜は既に実用化の域に達しているとはいえ、その物性は長年の研究にも拘わらず不明な点も多い。その理由として、次の点を挙げることができる。

(1)フェリ磁性体であるために、各副格子磁化の温度特性をはじめ磁気的な振る舞いが複雑である。

(2)長距離秩序の欠如したアモルファスはその構造が明確でなく、その理論的な扱いは結晶に対するものよりはるかに困難である。

一般に、薄膜の場合、形状による反磁界の為に磁化容易方向が膜面内にあるほうがエネルギー的に安定であるが、ある種のアモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜ではそ

の垂直磁気異方性定数K_uが反磁界エネルギー$M_s^2/2\mu_0$（$=2\pi M_s^2$）よりも大きいために垂直磁化膜となる。しかし、ＲＥ－ＴＭ薄膜のK_uの大きさやその符号は構成元素や作製方法や作製条件によって大きく異なり、垂直磁気異方性の発生するメカニズムは単純ではない。

垂直磁気異方性の生じる原因として、１．５．３で述べたように、(１)原子対の方向性配列、(２)磁気ひずみの逆効果、(３)１イオン異方性、(４)微細構造による形状異方性などのモデルが考えられている。実用的な観点から垂直磁気異方性とか磁気光学効果に関する論文の数は非常に多いのに対して、磁気ひずみはアモルファス相の場合、結晶磁気異方性が（理想的には）存在しないのでその磁化過程を決める重要なファクターの一つであるにも拘わらず、ほとんど研究がなされていない。その理由として、次のことを挙げることができる。

(１)トランスの鉄心や磁気ヘッド材料のように磁気ひずみの無いのが望ましい材料や、逆に大きい磁気ひずみが要求される磁歪振動子や表面弾性波素子用の材料では、その必要性から盛んに研究されているのに対して、ＲＥ－ＴＭ薄膜では磁気ひずみの大きさが見かけ上問題にならない（実は垂直磁気異方性とも密接に関係している)。

(２)薄膜形状であるためにその測定が容易でない。

本研究では、アモルファス希土類－鉄族合金薄膜の垂直磁気異方性のメカニズムを解明することを最終目的とし、具体的には上述の観点から、主に下記の事項について研究を行った。

(１)アモルファス希土類－鉄族合金薄膜の垂直磁気異方性への磁気ひずみの果す役割を明らかにすること。

(２)アモルファス膜の磁気ひずみの測定法を確立すること。

(３)アモルファス希土類－鉄族合金薄膜の磁気ひずみの値の評価と、その由来について明らかにすること。

まず第２章では、本研究で行った実験方法について述べる。高周波二極スパッタ法によるアモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜の作製方法・条件について述べた後、基板とその表面処理の仕方、表面保護膜、膜厚の測定法、膜構造と組成分析について述べる。次いで、飽和磁化、磁気異方性、補償温度などの一般的な磁気特性の測定方法について簡単に述べた後、本研究を開始した当時、薄膜の磁気ひずみの測定法はほとんど確立されていなかったので、これについては詳述する。磁気ひずみは二つの方法により測定した。その一つは、膜面内に一軸ひずみを印加したときに誘導される異方性エネルギーを測定し、磁気弾性結合エネルギー定数から

飽和磁気ひずみ定数を評価する方法である。いま一つはカンチレバー・キャパシタンス法による方法である。飽和磁気ひずみ定数の値を評価する際、ヤング率の値を知る必要がある。そこで、ヤング率の測定方法についても述べる。磁気ひずみの逆効果によるK_uへの寄与分を評価するためには、内部応力の値が必要となるので、この測定方法についても述べる。

第３章は、筆者がアモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜の研究を開始した初期の成果をまとめたもので、直流四極スパッタ装置により当初の目的であったＧｄ－Ｃｏの垂直磁化膜が得られたことと、高周波二極スパッタ法により作製したＧｄ－ＣｏおよびＧｄ－Ｆｅ膜の基板表面の処理状態が膜厚方向の組成変化にいかに影響を及ぼすかについて述べる。

第４章では、アモルファスＴｂ－Ｃｏ薄膜の垂直磁気異方性定数の基板バイアス電圧依存性と組成依存性および磁気ひずみの組成依存性について述べる。また、この章では、内部応力を測定し、垂直磁気異方性への磁気ひずみの逆効果の寄与について調べる。

第５章では、アモルファスＧｄ－ＦｅＣｏ薄膜の磁気ひずみを系統的に測定した結果を述べる。また、それらの薄膜の磁気ひずみにＧｄが寄与しているのか、それともＴＭが寄与しているのか、あるいはその両者かを調べる目的で、Ｇｄを非磁性Ｙで置換したＹ－ＦｅＣｏと、ＴＭ元素を非磁性Ｃｕで置換したＧｄ－Ｃｕ薄膜の磁気ひずみをＧｄ－ＦｅＣｏの磁気ひずみと比較する。また、磁気ひずみの逆効果の垂直磁気異方性への寄与について議論する。

最後に第６章で全体のまとめを行う。

参考文献

(1) P. Chaudhari, J. J. Cuomo and R. J. Gambino : IBM J. Res.& Dev. 11 (1973) 66.

(2) P. Chaudhari, J. J. Cuomo and R. J. Gambino : Appl. Phys. Lett. 22 (1973) 337.

(3) 三村、今村、小林：第７回日本応用磁気学会学術講演概要集 (1975) 5pA-8.

(4) Y. Mimura and N. Imamura : Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 746.

(5) S. Matsushita, K. Sunago and Y. Sakurai : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 713.

(6) Y. Mimura, N. Imamura, T. Kobayashi, A. Okada and Y. Kushiro : J. Appl. Phys. 49 (1978) 1208.

(7) N. Imamura and C. Ota : Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L731.
(8) L. Mayer : J. Appl. Phys. 29 (1958) 1003.
(9) J. T. Chang, J. F. Dillon and U. F. Gianola : J. Appl. Phys. 36 (1965) 110.
(10) D. Chen, J. F. Ready and E. Bernal : J. Appl. Phys. 39 (1968) 3916.
(11) A. H. Bobeck : IEEE Trans. Magn. MAG-4 (1968)
(12) B. R. Brown : Appl. Optics 13 (1974) 761.
(13) N. Imamura, Y. Mimura and T. Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 179.
(14) Y. Mimura, N. Imamura and T. Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 933.
(15) S. Tsunashima, H. Tsuji, T. Kobayashi and S. Uchiyama : IEEE Trans. Magn. MAG-17 (1981) 2840.
(16) S. Tsunashima, S. Masui, T. Kobayashi and S. Uchiyama : J. Appl. Phys. 53 (1982) 8175.
(17) N. Imamura, S. Tanaka, F. Tanaka and Y. Nagao : IEEE Trans. Magn. MAG-21 (1985) 1607.
(18) S. Matsushita, K. Sunago and Y. Sakurai : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 713.
(19) H. Tsujimoto, M. Shouji, A. Saito, S. Matushita and Y. Sakurai : J. Magn. Magn. Mat. 35 (1983) 199.
(20) M. H. Kryder, K. Y. Ahn and J. V. Powers : IEEE Trans. Magn. MAG-11 (1975) 1145.
(21) 光メモリー光磁気メモリー総合技術集成（サイエンスフォーラム、1983) Part Ⅱ Chap. 2 p. 238.
(22) B. G. Huth : IBM J. Res.& Dev. 18 (1974) 100.
(23) 近角："強磁性体の物理(上)"(裳華房、1975) Chap.2, p.71.
(24) 近角："強磁性体の物理(上)"(裳華房、1975) Chap.4, p.156.
(25) 近角："強磁性体の物理(上)"(裳華房、1975) Chap.4, p.199.
(26) 太田："磁気工学の基礎Ⅰ"(共立出版、1973) Chap.2, p.107.
(27) 太田："磁気工学の基礎Ⅰ"(共立出版、1973) Chap.4, p.181.
(28) T. Mizoguchi : AIP Conf. Proc. 34 (1976) 286.
(29) R. C. Taylor and A. Gangulee : Phys. Rev. B 22 (1980) 1320.
(30) J. M. D. Coey : J. Appl. Phys. 49 (1978) 1646.

(31) R. C. Taylor, T. R. McGuire, J. M. D. Coey and A. Gangulee : J. Appl. Phys. 49 (1978) 2885.

(32) R. Hasegawa, B. E. Argyle and L-J. Tao : AIP Conf. Proc. 24 (1974) 110.

(33) R. C. Taylor and A. Gangulee : J. Appl. Phys. 53 (1982) 2341.

(34) N. Heiman, K. Lee and R. I. Potter : AIP Conf. Proc. 29 (1975) 130.

(35) K. Lee and N. Heiman : AIP Conf. Proc. 24 (1974) 108.

(36) T. Katayama, M. Hirano, Y. Koizumi, K. Kawanishi and T. Tsushima : IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977) 1603.

(37) H. Takagi, S. Tsunashima, S. Uchiyama and T. Fujii : J. Appl. Phys. 49 (1979) 399.

(38) R. C. Taylor and A. Gangulee : J. Appl. Phys. 47 (1976) 4666.

(39) A. Brunsch and J. Schneider : J. Appl. Phys. 48 (1977) 2641.

(40) R. C. Taylor : J. Appl. Phys. 47 (1976) 1164.

(41) N. Heiman, A. Onton, D. F. Kyser, K. Lee and C. R. Guarnieri : AIP Conf. Proc. 24 (1974) 573.

(42) Y. Mimura and N. Imamura : Appl. Phys. Lett. 28 (1976) 746.

(43) Y. Mimura and N. Imamura : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 933.

(44) G. E. Roberts, W. L. Wilson Jr. and H. C. Bourne Jr. : IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977) 1535.

(45) S. Yoshino, H. Takagi, S. Tsunashima, M. Masuda and S. Uchiyama : Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 188.

(46) H. Jouve, J. P. Rebouillat and R. Meyer : AIP Conf. Proc. 29 (1976) 97.

(47) R. J. Gambino and J. J. Cuomo : J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 296.

(48) M. Masuda K. Uchida and S. Yoshino : Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 204.

(49) M. Naoe, Y. Hoshi and S. Yamanaka : J. Appl. Phys. 53 (1982) 7807.

(50) S. Okamine, N. Ohta and Y. Sugita : IEEE Trans. Magn. MAG-21 (1985) 1641.

(51) K. Onishi, Y. Shibata, S. Matsushita and Y. Sakurai : IEEE Trans. Magn. MAG-17 (1981) 3070.

(52) R. J. Gambino, P. Chaudhari and J. J. Cuomo : AIP Conf. Proc. 18 (1973) 578.

(53) P. Chaudhari and D. C. Cronemeyer : AIP Conf. Proc. 29 (1976) 113.

(54) G. S. Cargill Ⅲ and T. Mizoguchi : J. Appl. Phys. 49 (1978) 1753 ; T. Mizoguchi and G. S. Cargill Ⅲ : J. Appl. Phys. 50 (1979) 3570.
(55) 米沢：電子通信学会誌 68 (1985) 104.
(56) Y. Nishihara, T. Katayama, Y. Yamaguchi, S. Ogawa and T. Tsushima : Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 1083.
(57) F. Stobiecki, H. Hoffmann and W. Pamler : IEEE Trans. Magn. MAG-16 (1980) 1206.
(58) D. H. Shen, Y. Mizokawa, H. Iwasaki, D. F. Shen, T. Numata and S. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L757.
(59) 近角："強磁性体の物理（下）" (裳華房、1985) Chap. 5, p.139.
(60) R. Zwingman, W. L. Wilson Jr. and H. C. Bourne Jr. : AIP Conf. Proc. 34 (1976) 334.
(61) S. Tsunashima, H. Takagi, K. Kamegaki, T. Fujii and S. Uchiyama : IEEE Trans. Magn. MAG-14 (1978) 844.
(62) A. Itoh, H. Uekusa, Y. Tarusawa, F. Inoue and K. Kawanishi : J. Magn. Magn. Mat. 35 (1983) 241.
(63) S. Yoshino, S. Tsunashima, M. Masuda and S. Uchiyama : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 1247.
(64) R. Sato, N. Saito and Y. Togami : Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L266.
(65) 近角："強磁性体の物理（下）" (裳華房、1985) Chap. 5, p.30.
(66) Y. Suzuki, S. Takayama, F. Kirino and N. Ohta : IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987) 2275.
(67) J. J. Rhyne : "Magnetic Properties of Rare Earth Metals" ed. R. J. Elliott (Plenum Press, London and New York, 1972) Chap. 4, p. 157.
(68) M. T. Hutchings : "Solid State Physics" ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York and London, 1964) Vol.16, p.252.
(69) T. Kasuya : "Magnetism" eds. G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York, 1966) Vol. Ⅱ B through J. J. Rhyne : "Magnetic Properties of Rare Earth Metals" ed. R. J. Elliott (Plenum Press, London and New York, 1972) Chap. 4, p. 157.
(70) A. G. Dirks and H. J. Leamy : IEEE Trans. Magn. MAG-14 (1978) 835.
(71) T. Kusuda, S. Honda and M. Ohkoshi : J. Appl. Phys. 53 (1982) 2338.
(72) F. Stobiecki, H. Hoffmann and W. Pamler : IEEE Trans. Magn. MAG-16 (1980) 1206.
(73) 近角："強磁性体の物理（下）" (裳華房、1985) Chap. 5, p.10.

(74) S. Tsunashima, T. Shinoda, H. Miyatake and S. Uchiyama : J. Appl. Phys. 51 (1980) 5901.

(75) J. J. Rhyne : "Magnetic Properties of Rare Earth Metals" ed. R. J. Elliott (Plenum Press, London and New York, 1972) Chap. 4, p. 167.

(76) A. E. Clark : "Ferro-Magnetic Materials" ed. E. P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1980) Vol. 1, Chap.7, p.535.

(77) E. R. Callen and H. B. Callen : Phys. Rev. 129 (1963) 578; E. Callen and H. B. Callen : Phys. Rev. 139 (1965) A455 ; E. Callen : J. Appl. Phys. 39 (1968) 519.

(78) J. J. Rhyne and S. Legvold : Phys. Rev. 138 (1965) A507.

(79) 近角 : "強磁性体の物理（上）" (裳華房、1975) Chap. 4, p.198.

(80) A. E. Clark : AIP Conf. Proc. 18 (1974) 1015 ; "Ferromagnetic Materials" ed. E.P.Wohlfarth (North-Holland Amsterdm, 1980) Vol.1, Chap.7, pp.540-543.

(81) A. E. Clark, H. T. Savage and M. L. Spano : IEEE Trans. Magn. MAG-20 (1984) 1443.

(82) J. P. Teter and A. E. Clark : J. Appl. Phys. 61 (1987) 3787.

(83) S. Yoshino, H. Takagi, S. Tsunashima, M. Masuda and S. Uchiyama : Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 1527.

(84) S. Yoshino, M. Masuda, H. Takahashi, S. Tsunashima, and S. Uchiyama : J. Appl. Phys. 64 (1988) 5498.

第2章　実験方法

2.1　序

本章は、次章以下に示される種々の薄膜の作製法、磁気異方性・磁気ひずみ等の磁気的特性の測定法など、各章に共通な実験方法をまとめた章である。ある章のみに関係する特殊な実験手法については、関係する章で述べることとする。

2.2　試料薄膜作製法と膜厚等の評価

(1) スパッタ装置

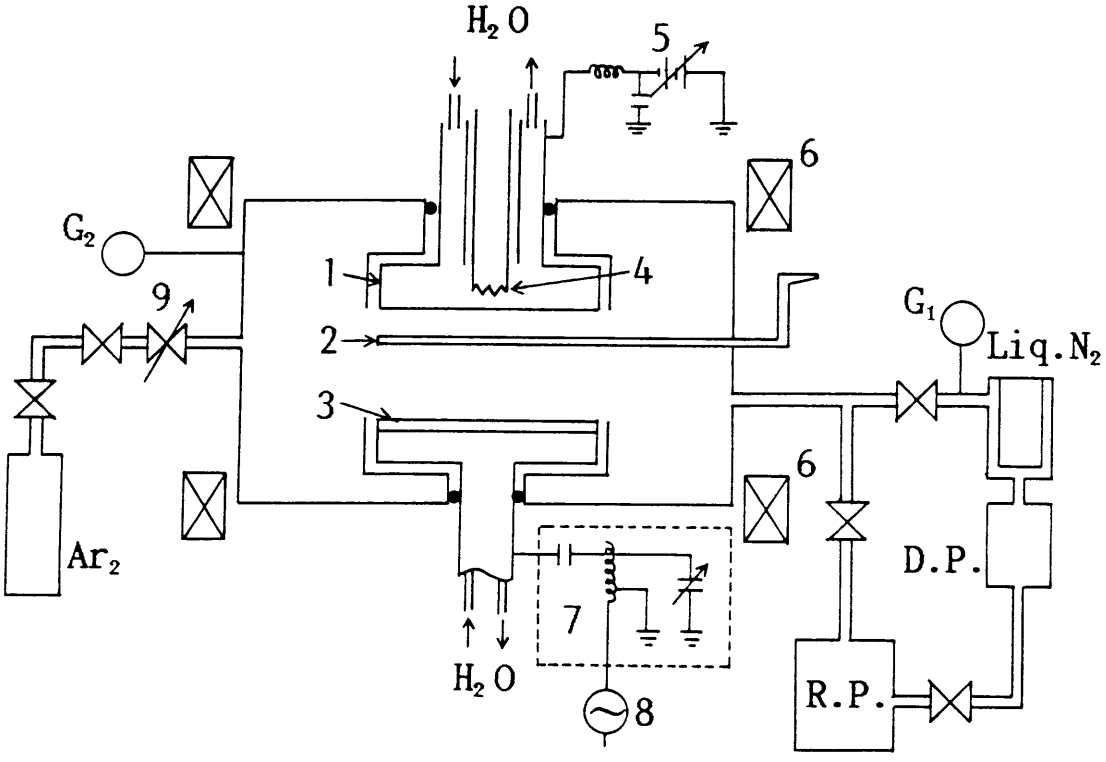
本研究で用いた試料は、次の第３章を除いてすべて高周波二極スパッタ法により作製した。装置は日電バリアン製（ＮＥＶＡ　ＳＰＡ－２１０Ａ）で、その概要は図２－１に示す如くである。ここで、通常の薄膜作製の場合と少し異なって、基板がベルジャー（真空チャンバー）に対して負となるようにバイアス電圧が印加できるように工夫されている。

スパッタリングによる膜作製において、重要なパラメータとなる作製条件は色々あるが、垂直磁気異方性に最も影響を与えるパラメータが基板バイアス電圧であることが知られている。本研究ではこれを適宜変化させた。

次に重要なパラメータはスパッタガス（Ａｒ）の圧力であるが、特に断らない限り 8.0 [Pa]（＝6×10^{-2} [Torr]）一定とした。アルゴンガスの圧力を下げる場合、あまり下げると放電の継続が困難となるが、図２－１に示されている磁界コイルによって 7.2 $\times10^{3}$ [A/m]（＝90 [Oe]）の磁界を与えてプラズマを集束させることにより、標準値より約１桁Ａｒ圧力を下げることができる。その他のスパッタ条件は、今述べたＡｒ圧力も含めて、代表的な値が表２－１に示されている。

表 2－1スパッタ条件

スパッタ時間	1 時間
プリスパッタ時間	1 時間
アルゴンガス圧	8.0 Ｐａ
進行波	60 W
反射波	2 W
陽極電圧	1 ｋＶ
陽極電流	89 ｍＡ
コイル電流	5 Ａ
バイアス電圧	0～－100 Ｖ
スパッタ速度	130 Å/分



1. Substrate Holder (Anode) 2. Shutter 3. Target (Cathode)
4. Heater 5. Substrate D.C. Bias Supply 6. Field Coil
7. Matching Network 8. R.F. Power Supply 9. Variable Leak Valve G_1 : B-A Gauge G_2 : Schulz Gauge

図 2-1 高周波二極スパッタ装置の概略図

(2) ターゲット

スパッタターゲットには、大別して（1)合金ターゲット、(2) 焼結ターゲット、(3) 複合ターゲットの3種類がある（図2－2）。工業的には、合金ターゲットが最も好ましいことが早くから分かっていたが、 極めて割れやすく、数cm 以上に達する直径のものはごく最近まで入手できなかった。焼結ターゲットは、工場における量産のように真空中に常に保存できる場合は別として、充分緻密なものでないと内部まで酸化が起こるので、研究用には不向きである。

複合ターゲットは、鉄族のターゲットの上に、希土類のチップ（ 5［mm］× 5［mm］程度のもの）や、扇状の薄板を図2－2のように配置したもので、この研究では前者（鉄族ターゲットの直径は 80［mm］）を用いた。 この複合ターゲットは、配置する希土類のチップ数を変えることにより膜組成を自由に変えられる

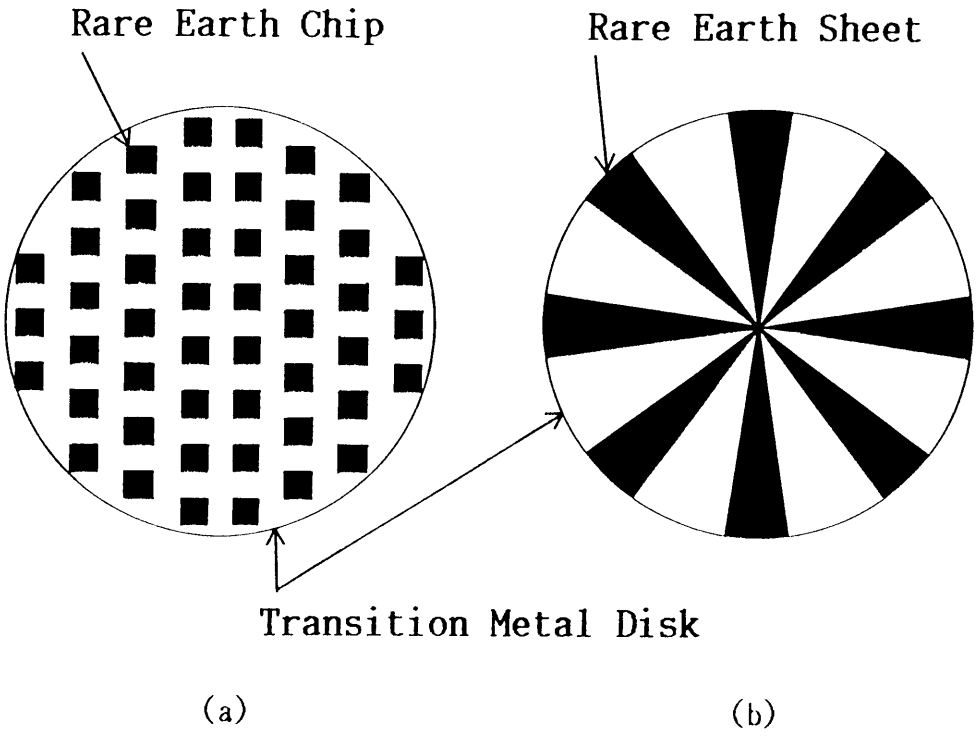


図 2-2 鉄族円板上に希土類(a)チップ，(b)扇形薄板を配した複合ターゲット.

点で、後者より研究向きである。

希土類のチップは、使用しないときは真空中に保存されているが、スパッタ前後は大気にさらされるので、スパッタに際しては 30 分ないし 1 時間のプリスパッタを行い、表面の酸化層を取り除いた。

(3) 基板とその表面処理等

実際の光磁気ディスクには、最近はほとんどポリカーボネート（PC）基板が用いられているが、研究用基板にはガラスが普通使用されている。本研究では、飽和磁化、磁気異方性、磁気ひずみ等の測定用には 50×40×0.15［mm^3］、ヤング率の測定用には 30×30×0.07［mm^3］の寸法の薄いガラス板を基板として用いた。膜特性の評価に際しては、作製された薄膜より、評価に適当な形状・寸法の試料が切り出された。例えば、膜の内部ひずみ測定用では、4×40［mm^2］の寸法の試料を使用した。特に基板から薄膜をはがして測定する場合には、光学顕微鏡用のスライドガラス（厚さ 1［mm］）の表面にポリビニールピロリドンをコートした基板を使用した。膜の剥離には、基板をエチルアルコール中に入れてポリビニールピロリドンを溶解し、薄膜を浮遊させる方法を用ている。

ガラス基板の表面は、弱アルカリ性の洗浄剤（スキャト20-Xの 5% 溶液)、脱イオン水、エチルアルコールの順で、それぞれ 15 分間超音波洗浄した。

スパッタ中の基板(膜)表面は、入射原子の運動エネルギーの吸収やプラズマおよびターゲットからの輻射熱により、かなり高い温度に上昇するのが普通である。このことは、アモルファス膜作製に有害であること以上に、磁気的性質の制御には一層複雑な困難をもたらすことが予想された。そこで、基板の裏面に低融点でかつ蒸気圧の低いＧａを塗布し、水冷された基板ホルダーと良い熱接触が得られるようにした。このＧａは、スパッタ初期における基板バイアスの均一な印加にも役立っている。

（4）表面保護膜

希土類元素は酸素との親和力が強く、わずかに空気に触れただけでも表面層に酸化層が形成され、これが磁気特性に影響を及ぼすことが考えられる。[1] このため、本来ならスパッタ・チャンバー内で保護膜を蒸着すべきであるが、後述するカンチレバー・キャパシタンス法で磁気ひずみを測定する場合、試料の一部を電極として用いるために、試料の全面に保護膜を蒸着することができない。そこで、スパッタ装置で試料を作製後、直ちに真空蒸着装置に移し、保護膜としてＳｉＯを約 600［Å］蒸着した。アルゴンガス圧を 8.0［Pa］（$=6\times10^{-2}$［Torr］）程度として試料を作製したときの酸化層の厚さは高々 150［Å］であるので、[2] 膜厚（≃1.0〜0.8［μm］）を考慮すると、酸化層による磁化や磁気ひずみへの影響はほとんどないと考えられる。

（5）膜厚測定法

膜厚は、光学式の多重干渉計（溝尻光学工業　繰り返し反射干渉計 Ⅱ型)、または機械式の薄膜段差測定器（小坂研究所　ＥＴ－１０）により測定した。

（6）膜構造と組成の分析

膜構造がアモルファスであるか否かは、Ｘ線回折装置（理学電機　ＳＧ－７）により、回折パターンがハローとなっているか否かによって判定した。その一例を図２－３に示す。これは、ＣｏＫα 線を用いて、$Y_x(Fe_{100-y}Co_y)_{100-x}$ について測定したもので、Ｙ濃度の少ない$Y_7Fe_{65}Co_{28}$ には、$2\theta\simeq52.3°$のところに bcc Ｆｅ(110)の鋭い回折ピークが現れているのに対して、$Y_{13}Fe_{60}Co_{27}$はハローとなっている。全般的傾向として、希土類元素の濃度が 9.5〜70［at.％］の範囲でアモルファス構造となっていた。膜の組成は、名古屋大学工学部のＥＰＭＡ（Ｘ線マイクロアナライザ：日本電子ＪＣＸＡ－７３３）を用い、安達氏に測定して頂いた。

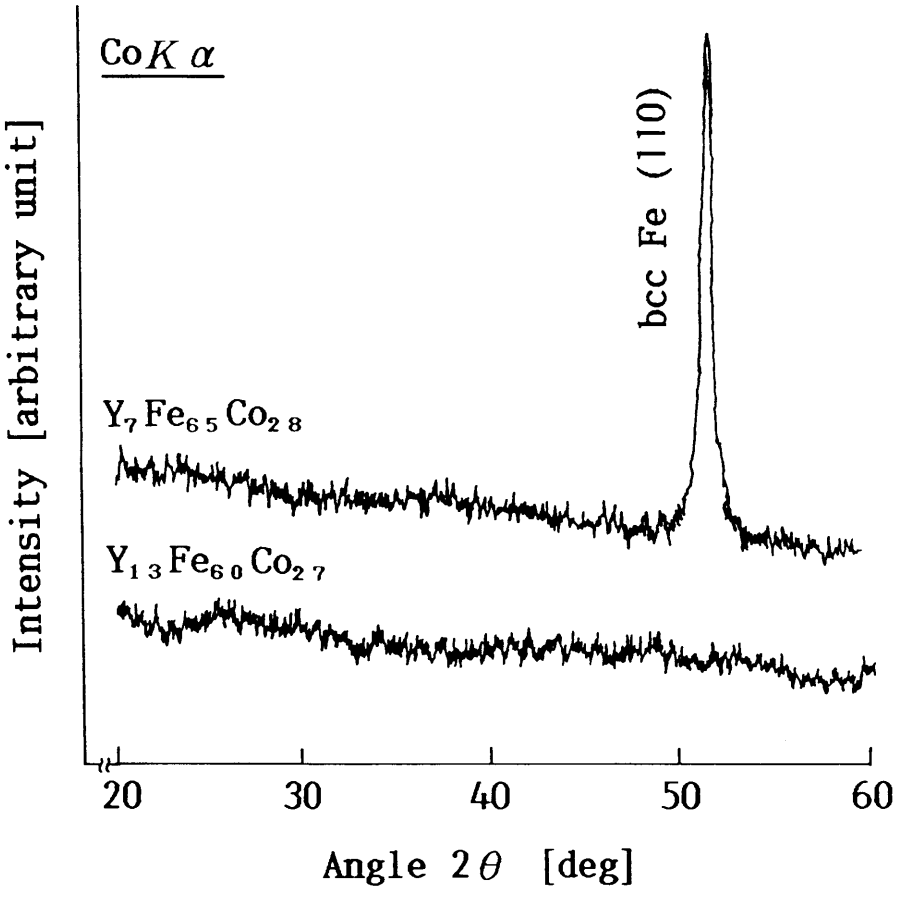


図 2-3 $Y_x(Fe_{100-y}Co_y)_{100-x}$ 薄膜のX線回折パターン

2.3 磁気特性測定法 I 一般

(1) 飽和磁化、磁化曲線と保磁力

飽和磁化と保磁力は、振動試料型磁力計（Princeton Applied Research Model 155）を用い、磁化曲線（B－H）を描かせて求めた。この装置で印加できる最大磁界は 1.04×10^6 [A/m]（＝13 [kOe]）であり、補償組成（≃21 at.%Tb）近傍のTb系では十分に磁化を飽和できない場合があるが、問題のある場合には当該の部分で説明を加える。

(2) 磁気異方性

磁気異方性の測定には、薄膜用磁気トルクメータ（東英工業　TRT－2型）を使用した。異方性磁界があまり大きくなく、本装置の最大磁界 1.2×10^6 [A/m]（＝15 [kOe]）で図2－4に示すような正弦的なトルク－角度曲線が得られると

きには、この振幅から直ちに異方性定数が 7.1×10⁴ [N・m/m³] (=7.1×10⁵[dyn・cm/cm³]) と求められる。しかし、補償組成近傍のＴｂ系膜ではなかなか正弦的にならないので、この場合には外挿法が必要となる。

トルク磁力計で直接求められる垂直磁気異方性定数は、薄膜の形状異方性$M_s^2/2\mu_0$ ($=2\pi M_s^2$) を含んでいるので、測定された飽和磁化M_s の値を用いて補正する必要がある。垂直磁気異方性の磁化容易方向は垂直か面内のいずれかであるが、後者の場合には慣例によって異方性定数を－（負）として表す。

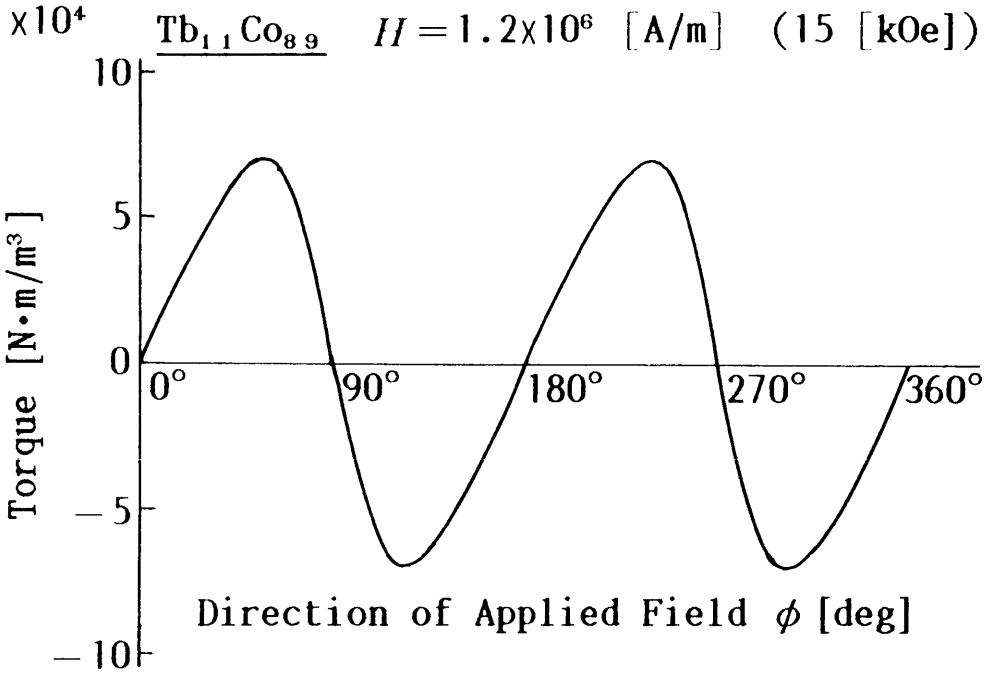


図 2-4 アモルファス$Tb_{11}Co_{89}$薄膜から得られた代表的なトルク曲線

(3) 補償温度

アモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜には大きなホール効果の生じることが見い出されている。[3] その Hall 電圧は磁化過程に良く対応して、いわゆる異常ホール効果と呼ばれている効果からから生じる。また、Hall 電圧の極性は、副格子磁化の方向によって決まることから補償温度を境にして反転する。この現象を利用することにより、Hall 効果の温度依存性から補償温度を求めることができる。その一例を図２－５に示す。この図から、この試料の補償温度は約 140 [℃] であることが分かる。

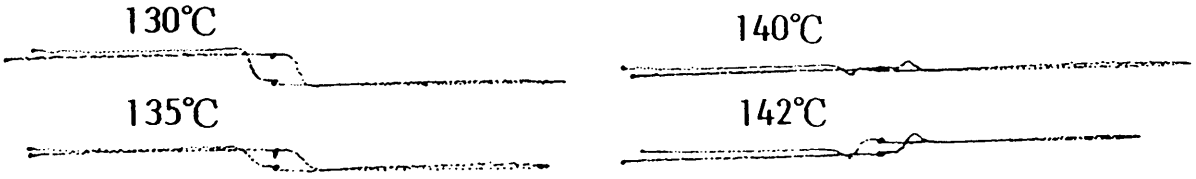


図 2-5 Hall電圧の温度依存性による補償温度の決定法. 試料の補償温度は約140[℃].

2.4 磁気特性測定法 II 磁気ひずみ関連

磁気ひずみの値の評価には二つの方法を用いた。その一つは、磁性薄膜が外部磁界によってひずむとき、磁性薄膜をコンデンサの一方の電極としておけば、この変位（磁気ひずみ）を、他の電極との間の静電容量の変化として検出することができる。この方法を以下カンチレバー・キャパシタンス法と呼ぶことにする。[(4)-(6)] いま一つは、薄膜に強制的にひずみを加えたときに誘導される磁気異方性をトルク磁力計によって測定することにより、磁気弾性結合エネルギー定数Bを求め、その値から飽和磁気ひずみ定数λ_sを算出する方法である。[(7)-(9)] いずれの方法を用いるにせよ、飽和磁気ひずみ定数λ_sの値を算出するためには膜のヤング率とポアソン比の値を知る必要がある。しかしながら、薄膜形状の試料のヤング率の測定は困難で、今までに測定された例は非常に少なく、薄膜を基板から剥離する前後の異方性エネルギーの変化量がBと面内応力σの積に比例するという関係から導かれたヤング率の値や、[(7)-(9)] バルク値から予想される値を仮定してλ_sの値を算出しているのが現状である。そこで、振動リード法によるヤング率の測定[(10),(11)] を試みた。ポアソン比νについては、ほとんどの金属材料が約 0.3という値を持つので、$\nu=0.3$と仮定した。

(1) 飽和磁気ひずみ定数

まず、カンチレバー・キャパシタンス法による磁気ひずみの測定原理について述べる。試作した磁気ひずみ測定装置のブロックダイヤグラムは図２－６に示す如くである。試料を 50×40×0.15［mm³］の寸法を持つ薄いガラス基板上に作製し、これを 40×7［mm²］の短冊状に切り出して用いたが、カンチレバーに取り付けるために、実効寸法は 30×7［mm²］である。試料の一方の端を膜面側を下に向けてカンチレバーに取り付けると、対向電極との間に平行平板コンデンサが形成される。この平行平板コンデンサは約 11.5［MHz］の発振周波数を持つクラップ

発振器のタンク回路に接続されている。

試料に外部磁界が印加されると、磁気ひずみによって生じる基板の弾性変形は試料の自由端に変位Δdをもたらす。この変位は静電容量の変化ΔCとなって、クラップ発振器の周波数をΔfだけ変化させる。発振周波数の安定化を図るために、クラップ発振器の周波数を第一水晶発振器の 1.5［MHz］と混合し、 さらに、これと第二水晶発振器の 10［MHz］とを混合し、低域フィルターを介して約 20［kHz］程度の差の周波数だけを取り出す。これを周波数ー電圧変換器によって直流電圧に変換し、X－Yレコーダーの Y 軸に接続する。一方、外部磁界の大きさを Hall 素子によって検出し、これをX軸に接続すれば、磁気ひずみの外部磁界依存性を測定することができる。周波数の安定化を図るために、図２－６の三つの発振器などは室温よりやや高めの温度に保たれた恒温槽の中に収められ、カンチレバーの部分は静電的にシールドされている。 このことによって、5.4×10^{-7}／hour の周波数安定度が達成された。

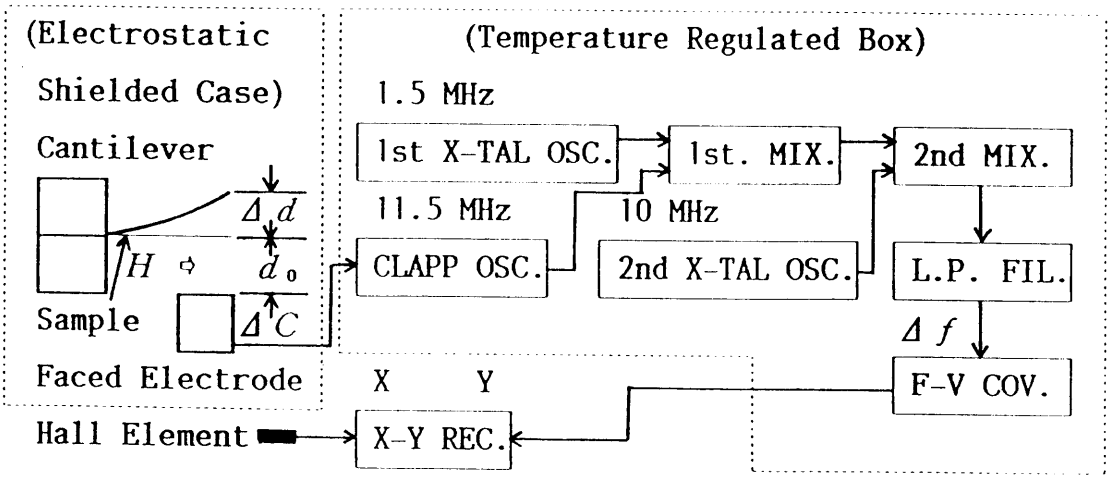


図 2-6 磁気ひずみ測定装置のブロック・ダイヤグラム

一般に、磁気ひずみの測定は消磁状態から始めなければならないが、保磁力の大きな薄膜試料の場合、非常に困難な場合が多い。そこで、飽和磁気ひずみ定数λ_sは、試料の長手方向に外部磁界を印加して磁化を飽和させた後、これと直角方向に磁界を回転させることによって測定した。変位Δdは磁気的な応力σ、すなわち、磁気ひずみλに比例する。体積磁気ひずみは小さいものと仮定すると、σの正味の変化量はひずみとフックの法則とから導くことができる。

いま、座標を図２－７のようにとり、印加磁界の方向を $x-y$ 面内に限るものとする。* 自由な状態にある等方材料の膜を磁化したとき、ひずみ e_{ij} は磁化の方向余弦（α, β）および飽和磁気ひずみ定数 λ_s を用いて次のように表される。

$$e_{xx}=\frac{3}{2}\lambda_s\left(\alpha^2-\frac{1}{3}\right)$$

$$e_{yy}=\frac{3}{2}\lambda_s\left(\beta^2-\frac{1}{3}\right) \qquad (2\text{-}1)$$

また、(2-1)式と同じ量だけ変形させる応力を σ とすると、ひずみ e_{ij} はフックの法則から

$$e_{xx}=\{\sigma_{xx}-\nu_f(\sigma_{yy}+\sigma_{zz})\}/Y_f$$

$$e_{yy}=\{\sigma_{yy}-\nu_f(\sigma_{zz}+\sigma_{xx})\}/Y_f \qquad (2\text{-}2)$$

と書くことができる。ここで、ν_f は薄膜のポアソン比で、Y_f は薄膜のヤング率である。

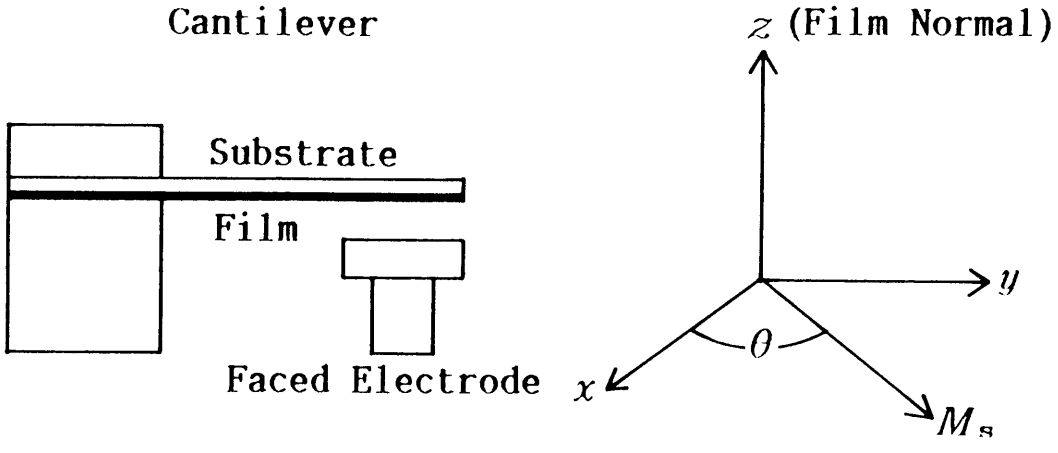


図２７ 測定系の座標軸

*後で述べるように、外部磁界の z 成分は試料にトルクを作用させ、測定結果に大きな誤差をもたらす。

磁化がxおよびy方向にあるときのσ_{xx}は、(2-1) 式を (2-2)式に代入して、$\sigma_{zz}=0$とおくと

$$\sigma_{xx}(\theta=0)=\frac{2-\nu_f}{1-\nu_f^2}\cdot\frac{\lambda_s Y_f}{2}$$

$$\sigma_{xx}(\theta=\pi/2)=\frac{2\nu_f-1}{1-\nu_f^2}\cdot\frac{\lambda_s Y_f}{2} \qquad (2\text{-}3)$$

となる。そこで、磁化をy方向からx方向に変化させたときのσ_{xx}の変化は

$$\sigma_{xx}(\theta=0)-\sigma_{xx}(\sigma=\pi/2)=\frac{3\lambda_s Y_f}{2(1+\nu_f)} \qquad (2\text{-}4)$$

で与えられる。一方、梁のたわみの理論により[4]、Δdは次のように表される。

$$\Delta d=\frac{3L^2\sigma_{xx}t_f(1-\nu_s)}{Y_s t_s^2} \qquad (2\text{-}5)$$

ここで、添え字fとsはそれぞれ薄膜と基板を表し、Lは試料の長さ、tは厚さである。平行平板コンデンサの静電容量Cは、極板間隔をd、面積をSとすると周知のごとく

$$C=\frac{\varepsilon_0 S}{d} \qquad (2\text{-}6)$$

で与えられ、間隔dに反比例するが、静電容量の変化ΔCは、変位Δdが最初に設定したd_0よりも非常に小さい場合、Δdに比例するとみなして良い。これらの諸量と周波数の変化分Δfとの間の関係は、C_0をカンチレバー部を除く発振器のタンク回路の静電容量、C_1をカンチレバ部の静電容量とすると

$$\Delta f=\frac{1}{2}\cdot\frac{\Delta d}{d_0}\cdot\frac{C_1}{(C_0+C_1)}\cdot f_0 \qquad (2\text{-}7)$$

となる。[4] ここで、添え字0は周波数変化の生じる前の状態を意味する。(2-4)、(2-5)、(2-7) 式をλ_sについて整理すると

$$\lambda_s=\frac{2}{3}\{\lambda(\theta=0)-\lambda(\theta=\pi/2)\}$$

$$=\frac{4}{9}\cdot\frac{Y_s(1+\nu_f)}{Y_f(1-\nu_s)}\cdot\frac{t_s^2 d_0}{t_f L^2}\cdot\frac{C_0+C_1}{C_1}\cdot\frac{\Delta f(\theta=0)-\Delta f(\theta=\pi/2)}{f_0} \qquad (2\text{-}8)$$

となる。

原理的には、右辺に現れる総ての量の値が分かれば、λ_s を求めることができるが、それらの値が分からなくても標準試料を用いることによってλ_s の値を簡単に知ることができる。今、測定しようとしている薄膜の基板と同じパラメータを持つ基板上に、λ_s の値の既知の磁性材料を蒸着したとすると、次の関係が得られる。

$$\lambda_s=\frac{Y_f^* t_f^*(1+\nu_f)}{Y_f t_f(1+\nu_f^*)}\cdot\frac{\Delta f(\theta=0)-\Delta f(\theta=\pi/2)}{\Delta f^*(\theta=0)-\Delta f^*(\theta=\pi/2)}\cdot\lambda_s^* \qquad (2\text{-}9)$$

ここで、星印「*」は標準試料を表す。

標準試料として、本研究ではＮｉを採用した。以下にこの経緯について述べる。図２－８にスパッタ法で作製した膜厚 6000[Å] の多結晶Ｎｉ薄膜の磁気ひずみの外部磁界依存性が示されている。図中の$\theta=0°$は磁界を試料の長手方向に印加した場合で、$\theta=90°$はそれに対して 90° 回転させた方向に印加した場合である。Ｎｉ薄膜の磁気ひずみは磁化が飽和する約 2.1×10^5 [A/m] (＝2.6 [kOe]) の磁界で飽和し、約 490 [Hz] という比較的大きな周波数変化が得られる（試料と対向電極との間の初期間隔 $d_0=$ 0.5 [mm]）。原理的には磁気ひずみの大きさは、2/3 $\{\lambda(\theta=0°)-\lambda(\theta=90°)\}$ から求めることができるが、後で述べるように、磁化を飽和させた後、磁界を回転させた方がよい。

一般的に、薄膜を真空蒸着法やスパッタ法で作製すると、ある結晶面を優先的に拆出させて配向するいわゆる繊維構造となる。[12] 例えば、常温でｆｃｃ構造のＮｉやｂｃｃＦｅの優先方位は [111] である。そのため結晶軸によってλ_sの値の異なるＦｅやＮｉなどの測定に際しては注意が必要である。そこでさらに、標準試料として等方磁気ひずみ材料である$Fe_{40}Ni_{60}$薄膜（膜厚1300 [Å]）を真空蒸着法で作製した。この薄膜の周波数の変化としての磁気ひずみの外部磁界の角度依存性が、多結晶Ｎｉ（真空蒸着膜）と共に図２－９に示されている。両曲線とも $\theta=0°\sim360°$で２回振動する正弦波状となっており、$\lambda=3\lambda_s(\cos^2\theta-1/3)/2$の関係をよく反映している。ここで注目すべきことは、$Fe_{40}Ni_{60}$の曲線とＮｉの曲線の位相が丁度 90° ずれていることである。この現象は、Fe_{40}

Ni_{60} の磁気ひずみの符号が正であるのに対して、Ｎｉのそれは負であることに起因する。このようにカンチレバー・キャパシタンス法は磁気ひずみの符号の判定が容易に行えるという特徴をもつ。標準試料$Fe_{40}Ni_{60}$の周波数の変化は35［Hz］、Ｎｉ（膜厚 1300［Å］）のそれは 75［Hz］である。標準試料Fe_{40}

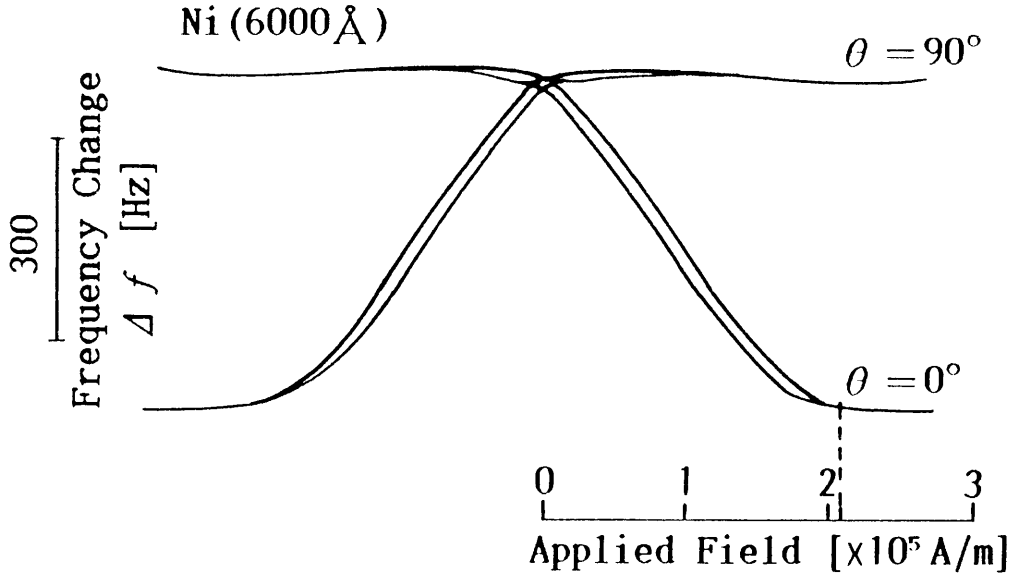


図 2-8 多結晶Ｎｉ薄膜の磁気ひずみの外部磁界依存性

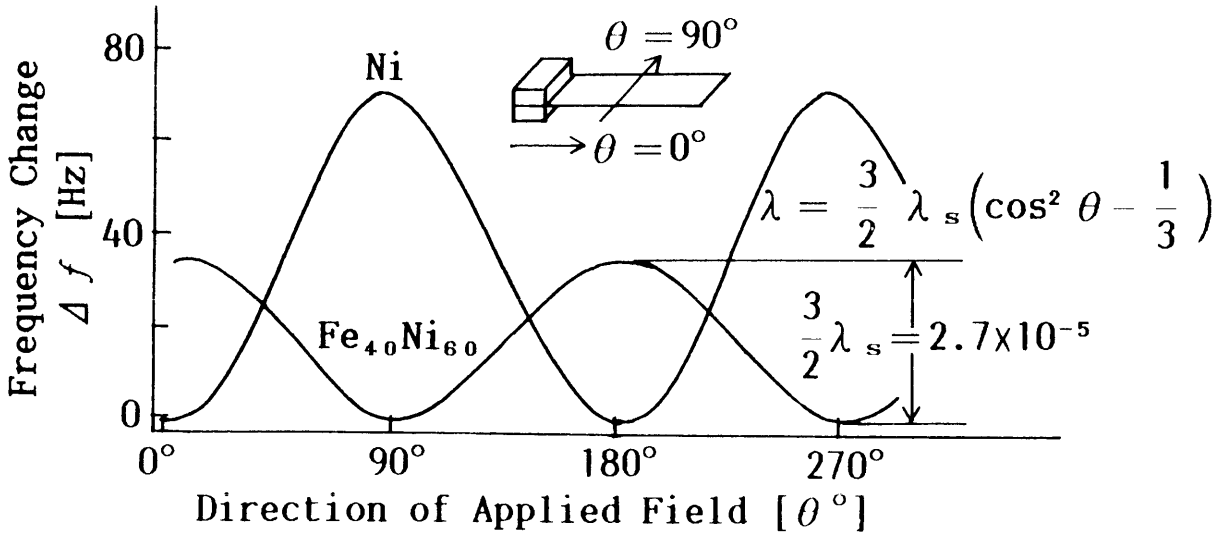


図 2-9 多結晶$Fe_{40}Ni_{60}$およびNi薄膜の磁気ひずみの外部磁界の角度依存性

Ni_{60}の振幅が $3\lambda_s/2=2.7\times10^{-5}$ のひずみ量に相当している。これをもとにNiのλ_s の値を (2-9)式を用いて評価してみると、-3.6×10^{-5} となり、多結晶Niのλ_s の値(-3.3×10^{-5}) とほぼ一致している。ここで、ヤング率とポアソン比はバルクの値、2×10^{11} [N/m²] (=2×10^{12}[dyn/cm²]) および 0.3 を用いた。測定感度を上げるために、厚い$Fe_{40}Ni_{60}$ をスパッタ法で作製すると、磁気的に非常に硬くなること、またNiの方が化学的に安定であることから標準試料としてNiを採用した。

前述の如くカンチレバー・キャパシタンス法による磁気ひずみの測定は有用な方法であるが、測定に際しては、以下の各点に細心の注意を払はないとかなり大きな誤差を生じる。

(a)試料に働くトルク

試料面が外部磁界Hに対して図2－10に示すようなある小さな角度δを持つ場合、飽和磁化をM_s、θをHとM_s との間の角度とすると、試料には次のようなトルクTが働く。[13]

$$T=M_sH\sin\theta\simeq M_sH\theta \qquad (2\text{-}10)$$

磁化の方向とHとの間の角度θは、この系のエネルギーE、すなわちゼーマンエネルギーと反磁界エネルギーを極小にする条件 ($\partial E/\partial\theta=0$) より求まる。系のエネルギーは

$$E=-M_sH\cos\theta+M_s^2\sin^2(\delta-\theta)/2\mu_0$$

$$\simeq-M_sH\left(1-\frac{\theta^2}{2}\right)+M_s^2(\delta^2+\theta^2-2\delta\theta)/2\mu_0 \qquad (2\text{-}11)$$

で与えられる。これより

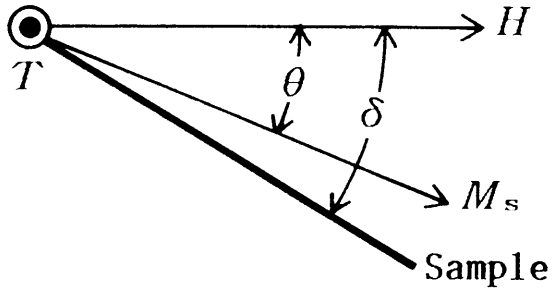


図 2-10 ずれ角δにより試料に働くトルク

$$\frac{\partial E}{\partial \theta}=M_s H\theta+\frac{M_s^2(\theta-\delta)}{\mu_0}=0 \qquad (2\text{-}12)$$

$$\theta=\frac{M_s}{\mu_0 H+M_s}\cdot\delta \qquad (2\text{-}13)$$

が得られる。これを（2-10）式に代入すると

$$T\simeq\frac{M_s^2 H}{\mu_0 H+M_s}\cdot\delta$$

$$\simeq M_s H\delta \qquad (\mu_0 H\ll M_s)$$

または

$$\simeq M_s^2\delta/\mu_0 \qquad (\mu_0 H\gg M_s) \qquad (2\text{-}14)$$

となる。

このトルクは無視できないほど大きい。その典型的な例として、アモルファス$Gd_{25}Fe_{57}Co_{18}$薄膜の垂直磁化膜から得られた磁気ひずみの外部磁界依存性が図２－１１に示されている。磁界の正の側と負側とで非対称となっているのは、磁気ひずみに今説明したトルクが重畳されているためである。

図２－１２は代表的な磁気ひずみλのヒステリシス曲線を示した図である。この図は磁界の方向と試料面とができる限り平行になるように注意して測定されたアモルファス$Gd_{11}Fe_{27}Co_{62}$薄膜から得られた結果で、磁気ひずみのヒステリシス曲線が左右対称になっている。また、Gd[14]やGd－Fe薄膜[15]には大きな強制磁気ひずみの存在することが報告されている。そこで、これらの影響を極力少なくするために、磁気ひずみ（磁化）が飽和する磁界よりも僅かに大きい磁界を印加し、それを回転させることによって飽和磁気ひずみ定数λ_sを測定した。

(b)平行平板コンデンサーの間隔

平行平板コンデンサーの間隔d_0は、(2-6)式に示すように、飽和磁気ひずみ定数λ_sの大きさを評価する際に大きなファクターとなる。この間隔d_0をλ_sの値の小さい、あるいは膜厚の薄い試料については狭く、その逆の場合は広くすることによって適当な周波数変化を得ることができるが、感度を上げるために狭くし過ぎると測定精度が落ちる。図２－６に示す対向電極の形状は円筒で、そのまわりに細目ネジが切られている。光学顕微鏡下で、このネジを回転させることによって、$d_0=$ 0.1～0.5［mm］に調節した。

(c)試料の取り付け方

試料をカンチレバーに取り付ける際、きつく締め付けないと大きな誤差を生じる。これは、カンチレバーの加工精度に関係しており、試料支持面の平滑度が悪いと締め付けた際にガラス基板が割れる。通常のフライス盤で得られる二つの三角記号（＞12［μm］）の程度では上述の要求は満たされないので、研磨剤を用いて支持面をすり合わせた。

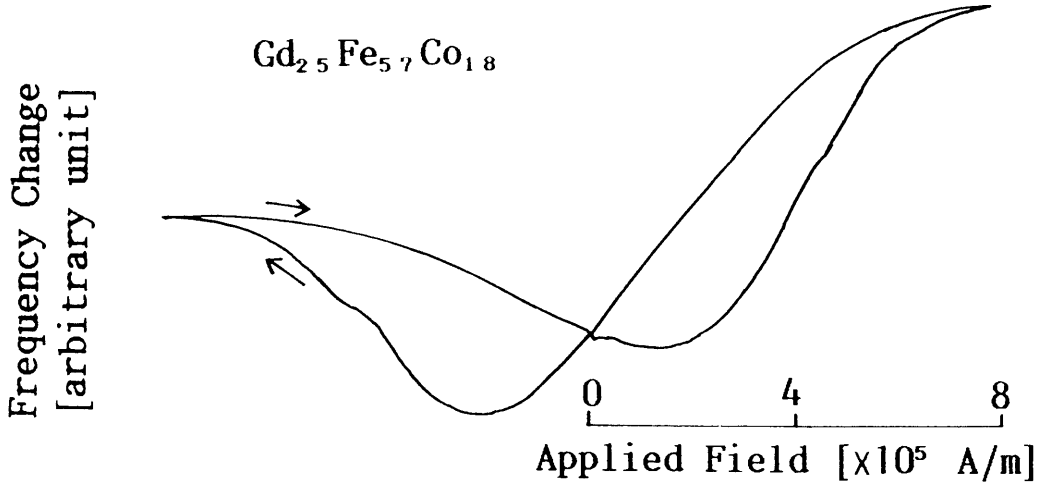


図 2-11 アモルファス$Gd_{25}Fe_{57}Co_{18}$薄膜の磁気ひずみの外部磁界依存性．試料が外部磁界に対して傾でいるために磁気ひずみにトルクが重畳された典型的な例．

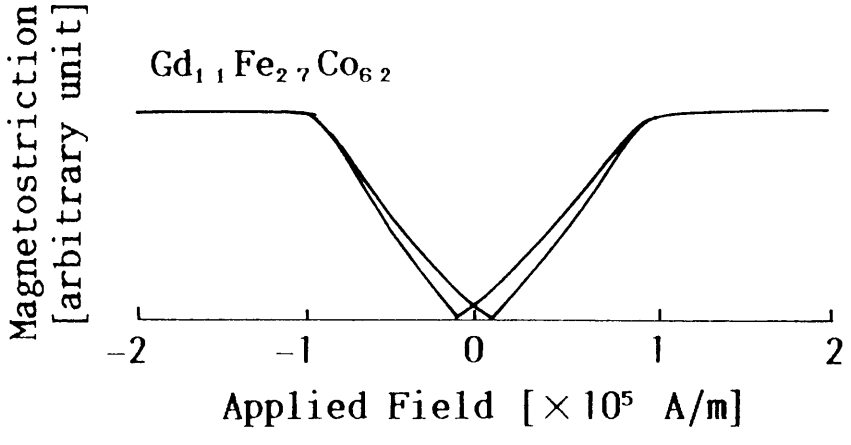


図 2-12 アモルファス$Gd_{11}Fe_{27}Co_{62}$の試料を外部磁界に対してできる限り平行に保って測定した磁気ひずみ曲線．

試料をスパッタ法で作製する場合、スパッタ条件（特にＡｒガス圧）によっては膜中に大きな圧縮、あるいは引っ張り応力を生じ、[7],[8],[16] 試料が反るために平行平板コンデンサーの平行度が悪くなる。そこで、丁度枕のように、カンチレバーの下の部分に薄く剥いだマイカを挿入することによってできる限り平行度を保った。

（2） 磁気弾性結合エネルギー定数

磁性材料に強制的にひずみを加えると磁気異方性が誘導される。それを測定すれば磁気弾性結合エネルギー定数B、すなわち、飽和磁気ひずみ定数λ_sの値を知ることができる。磁性体にひずみが加わったときの立方結晶における磁気弾性エネルギーは、ひずみのテンソル成分e_{ij}とスピン対の方向余弦($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$)とを用いて次のように表される。[17]

$$E_{mage1}=B_1\left\{e_{xx}\left(\alpha_1{}^2-\frac{1}{3}\right)+e_{yy}\left(\alpha_2{}^2-\frac{1}{3}\right)+e_{zz}\left(\alpha_3{}^2-\frac{1}{3}\right)\right\}$$

$$+B_2(e_{xy}\alpha_1\alpha_2+e_{yz}\alpha_2\alpha_3+e_{zx}\alpha_3\alpha_1) \qquad (2\text{-}15)$$

スピン対模型（２イオンモデル）を用いた場合、B_1とB_2は、アモルファス構造に近い最隣接原子数 12 を持つ面心立方格子に対して

$$B_1=\frac{1}{2}N\left\{6l+\left(\frac{\partial l}{\partial r}\right)r_0\right\},\quad B_2=N\left\{2l+\left(\frac{\partial l}{\partial r}\right)r_0\right\} \qquad (2\text{-}16)$$

となる。ここで、Nは単位体積中に含まれる原子数、r_0はスピン対間の距離で、lは疑似双極子相互作用によるエネルギーである。等方性あるいはアモルファスの場合、$B_1=B_2=B$と考えてよい。

いま、図２－１３のように厚さt_sの基板上に蒸着された薄膜からなる系が曲率半径rで曲げられている場合を考える。座標軸を図のようにとると、基板表面のひずみ成分e_{ij}は、(2-2) 式のフックの法則から

$$e_{xx}=t_s/2r\equiv e,\quad e_{yy}=-\nu_s e,\quad e_{zz}=-\nu_s e,$$

$$e_{xy}=e_{yz}=e_{zxy}=0, \qquad (2\text{-}17)$$

となる。ここで、ν_sは基板のポアソン比である。磁性材料の膜厚が基板のそれに比べて十分薄ければ、薄膜は基板に拘束されているので、膜に加わる$x-y$面内のひずみは上式と同じになる。[9]

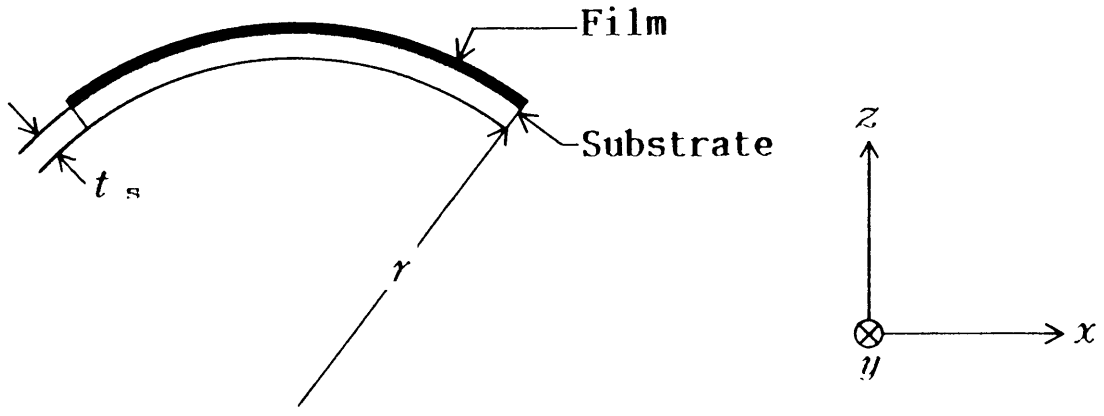


図 2-13 基板を曲率半径rに曲げ、薄膜に引っ張り応力（ひずみ）を加えた状態

外部磁界Hが膜面内（$x-y$面）に印加されており、それが十分大きいとき、（2-15）式の磁化の方向余弦を極座標で表すと、$\theta=\pi/2$ であるので

$$E_{magel}=Be(1+\nu_s)\cos^2\varphi+\text{const.} \qquad (2\text{-}18)$$

となる。

本実験では、 試料を50×40×0.15［mm³］という薄いガラス基板上に作製し、これを 4×7［mm²］に切り出したものを用いた。基板の厚さが長さおよび幅に比べて非常に薄い場合、y方向のひずみは近似的に零とみなせるので、（2-18）式はさらに簡単になって

$$E_{magel}=Be\cos^2\varphi+\text{const.}=K_u\cos^2\phi+\text{const.} \qquad (2\text{-}19)$$

となる。この式は一軸異方性エネルギーK_uを与える式にほかならない。

図２－１４に示すような、凸形と凹形の円筒曲面をもつアクリル製の試料ホルダーに試料を挟みつけることによって、試料にひずみを加えた。試料に一軸ひずみを加えたときに誘導される異方性エネルギーK_uをトルク磁力計によって測定した。試料にひずみを加えていないときと、 伸びる方向（tension）および縮む方向 （compression）のひずみを加えたときの代表的なトルク曲線の例が図２－１５に示されている。この図（Free）でもみられるように、一般に薄膜はひずみを加えなくても異方性をもっている。そこで実際には、縮む方向のひずみeによるトルク曲線と、伸びる方向$-e$によるトルク曲線の両方を測定し、その差を求めた。これを図２－１５中の破線で示す。この曲線は異方性エネルギーの差

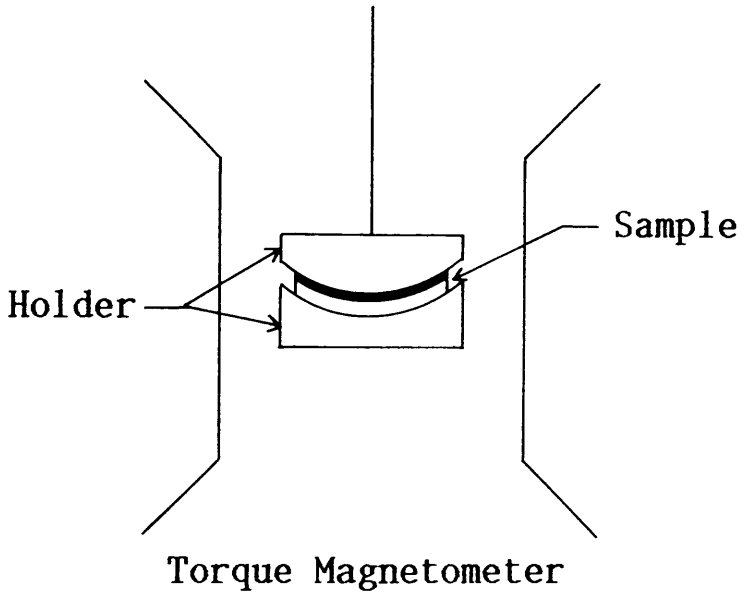


図 2-14 凸形と凹形の円筒曲面を持つ試料ホルダー

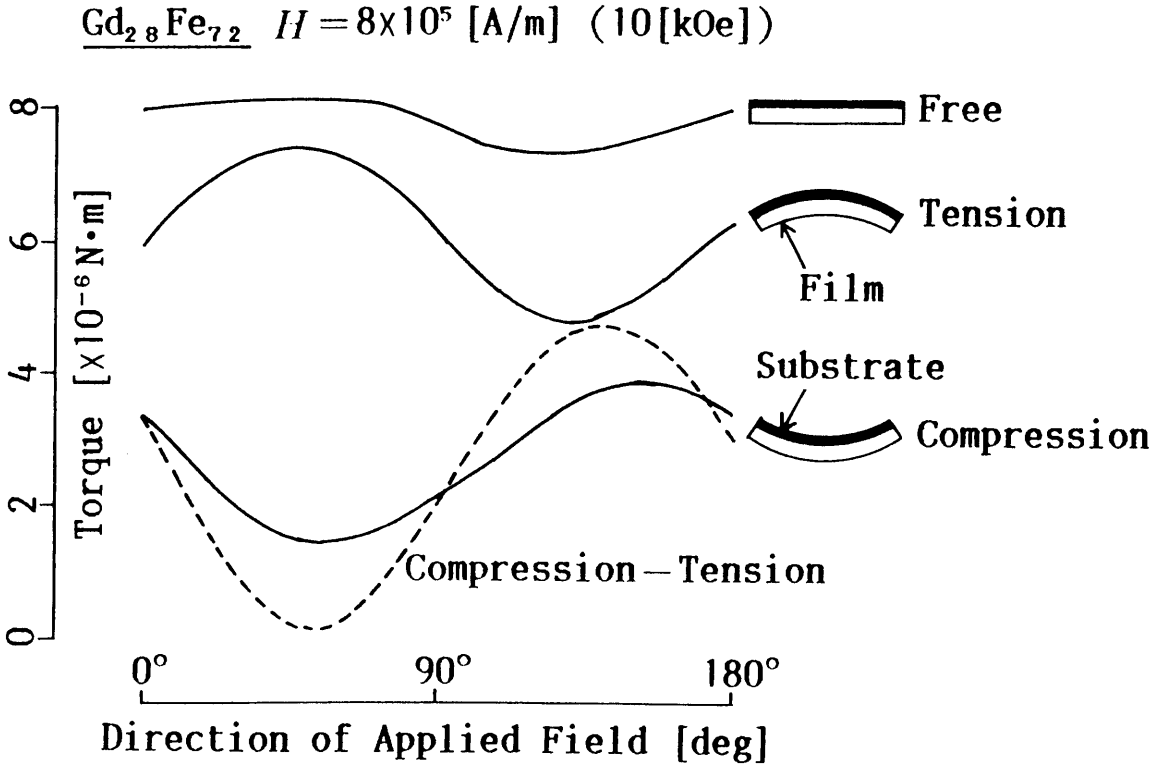


図 2-15 アモルファス$Gd_{28}Fe_{72}$の試料をひずませたときに得られる代表的なトルク曲線

$$K_{ue}=K_{comp}-K_{ten}=-2Be \qquad (2\text{-}20)$$

によって生じるものであるから、その振幅からBの値が評価できる。ここで、標準試料としてＮｉを用い、その磁気弾性結合エネルギー定数をB^*、トルク曲線の振幅をA^*、膜厚をt_f^*とすると、未知の試料のBは

$$B=\frac{A\,t_f^*}{A^*\,t_f}\cdot B^* \qquad (2\text{-}21)$$

となる。一方、試料のヤング率をY_f、ポアソン比をν_fとすると、飽和磁気ひずみ定数λ_sは次の式で与えられる。

$$\lambda_s=-\frac{2B(1+\nu_f)}{3Y_f}. \qquad (2\text{-}22)$$

カンチレバー・キャパシタンス法による飽和磁気ひずみ定数λ_sの測定法では、比較的広い面積（本研究では、7×30［mm²］）にわたって組成が均一な試料を必要としたが、ひずみ誘導異方性からλ_sを算出する方法では、比較的小さい試料（4×7［mm²］）でも十分である。このため、故意に組成勾配を持たせた試料から数個のデータを得ることができて能率的である。

しかし、面内に大きな異方性をもつ試料を測定する場合、この異方性がひずみ誘導異方性に重畳されるために、引っ張りひずみおよび圧縮ひずみを加えK_uの差を測定する際、面内異方性の方向が二つの測定で同じ方向になるように注意して試料をホルダーにセットする必要がある。この注意を怠ると、大きな測定誤差を生じる。

(3) ヤング率

二重梁が共振したときの薄膜のヤング率Y_fは、膜を除去する前後の共振周波数をそれぞれf_b、f_aとし、その差を$\Delta f=f_b-f_a$とすると

$$Y_f=\frac{1}{3}\cdot\left(\frac{2\Delta f\,d_s}{f_a d_f}+\frac{\rho_f}{\rho_s}\right)Y_s \qquad (2\text{-}23)$$

で表される。[10] ここで、添え字ｆとｓは薄膜および基板を表し、dとρは厚さおよび密度で、Y_sは基板のヤング率である。基板のヤング率はその長さをL、共振周波数をf_aとすると

$$Y_s = \frac{48\pi^2 L^4 \rho_s}{\alpha_0{}^4 d_s{}^2} \cdot f_a{}^2 \qquad (2\text{-}24)$$

で与えられる。[11] ここで、α_0は定数で、0次の基本振動モードの場合、$\alpha_0 = 1.875$ である。従って、基板上に蒸着された薄膜をカンチレバーに支持して、何らかの方法で強制的に振動を与え、薄膜を基板から剥離する前後の共振周波数を測定すればヤング率の値を知ることができる。

試料は 30×30×0.07［mm³］という非常に薄いガラス基板上に作製し、これを30×4［mm²］に切り出した。ここで測定精度に最も影響を及ぼすのは、(2-24)式から分かるように試料の長さである。そこで「コ」の字型の治具を作り、これによって試料をカンチレバーにセットした。このときの実効寸法は 1.93×4［mm²］であった。

ヤング率測定装置のブロック・ダイヤグラムを図２－１６に示す。まず、試料の磁性膜面側を上にしてカンチバーに支持する。試料をカンチレバーにきつく締め付けないと磁気ひずみの測定と同様に大きな誤差を生じる。また、試料表面の湿気も測定精度にかなりの影響を及ぼすのでドライヤーで完全に乾燥させる必要がある。低周波発振器の信号を増幅してスピーカーを駆動すると、音波によって試料が振動する。発振器の周波数を変えていくと、ある周波数で共振する。これ

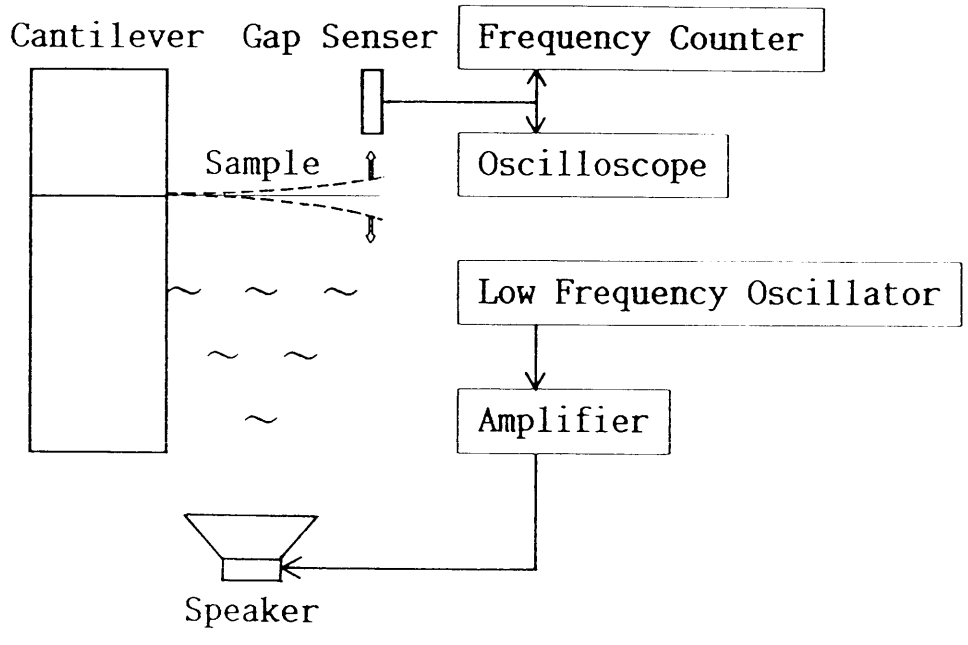


図 2-16 ヤング率測定装置のブロックダイヤグラム

をギャップ・センサー（電子応用　ＡＥＣ－５５０５）で検出し、周波数カウンターで読み取った。ここで共振点はオシロスコープで信号をモニターし、その振幅が最大になることにより確認した。次に、磁性膜を硝酸でエッチングし、同様の測定を行った。

ここで用いたギャップ・センサーの動作原理は、ピックアップ・コイルの磁界内に磁性体（あるいは導体）が近づいたとき、磁性体による透磁率（導体による渦電流）の変化によりインダクタンス（Ｑ）が変化することを利用したもので、これによって 3［μm］ 程度までの変位を非接触で検出することができる。

振動リード法によるヤング率の測定は、空気抵抗の影響を避けるために、通常真空槽の中で行われている。また、試料の反りの影響を避けるために、基板の両面に試料を蒸着することが行われている。しかし、本研究では、スピーカーで試料に強制振動を与える方法を取ったので、測定が比較的容易であった。

（4）内部応力

磁気ひずみの逆効果から異方性の大きさを見積もるためには、内部応力（面内の等方応力）σの値を知る必要がある。図２－１７にカンチレバーによる内部応力測定の概念図を示す。試料を 50×40×0.15［mm³］という薄いガラス基板上に作製したが、これをカンチレバーに取り付けるために、このときの試料の実効寸法は 3×30［mm²］であった。 基板が薄いために内部応力によって試料に反りが

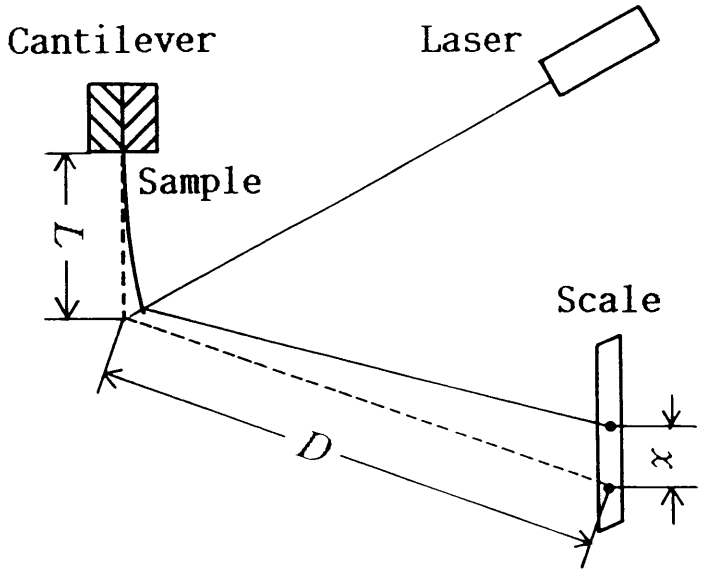


図 2-17 内部応力測定の概略図

生じる。試料の自由端にレーザー光を照射すると、スケール上に反射光によるスポットが生じる。化学エッチングによって磁性膜を除去すると、基板の復元力によりスポットが距離xだけ移動する。このとき、内部応力σは、薄膜と基板をそれぞれ添え字ｆおよびｓを付けて区別すると、次の式で表される。[18]

$$\sigma=\frac{Y_s t_s^2}{6L t_f(1-\nu_s)}\cdot\frac{x}{2D} \qquad (2\text{-}25)$$

ここで、Yはヤング率、νはポアソン比、tは厚さ、Lは試料の長さで、Dは試料からスケール迄の距離である。

2.5 まとめ

本章では、この研究を遂行するために使用した実験法をまとめた。この中で、２．２の薄膜作製法と、２．３の磁気特性測定法Ｉは、世間で慣用されているものである。

２．４の磁気特性測定法Ⅱでは、磁気ひずみの逆効果による磁気異方性を研究するために、特別に製作した実験装置等について詳細な説明を行った。以下、これらの装置についてのまとめを示すこととする。

(1) 飽和磁気ひずみ定数λ_sの値の評価には、二つの方法を用いた。その一つは、カンチレバー・キャパシタンス法であり、いま一つは、ひずみ誘導異方性を測定し、磁気弾性結合エネルギー定数を求め、これからλ_sを算出する方法である。

(2) カンチレバー・キャパシタンス法の場合、磁気ひずみを静電容量の変化として検出し、これを発信周波数の変化として測定する方法であるので、発振周波数の安定なクラップ発振器を用い、ダブルヘテロダイン方式を採用して発振周波数の安定化を図った。さらに、これらの発振器を室温よりやや高めの温度に保たれた恒温槽に収納して温度によるドリフトを防いだ。また、カンチレバーの部分は静電的にシールドした。これらの対策をとることにより、5.4×10^{-7}／hour の周波数安定度が達成された。

(3) 飽和磁気ひずみ定数λ_sの校正は、標準試料を用いて行った。標準試料としては、$Fe_{40}Ni_{60}$などの等方磁気ひずみ材料が望ましいが、これをスパッタ法で作製すると磁気的に硬くなるので、真空蒸着法で作製し、この膜をもとにＮｉのλ_sを求めたところ、バルクのＮｉの値とほとんど同じ結果を得たので、化学的にも安定なＮｉを採用した。

(4) 標準試料を用いることによって、E. Klokholm の方法よりも測定が非常に簡便になった。またこの方法は、磁気ひずみの符号の判定が容易に行えるという特徴がある。

(5) 測定に際しては、次のような注意を怠ると大きな誤差を招くので、細心の注意を払って測定した。(1)試料面が印加磁界に対してある角度をもつと、磁気ひずみ量と同程度のトルクが働くので、試料面を印加磁界に対してできる限り平行に保つ。(2)平行平板コンデンサの間隔を磁気ひずみの大きさと膜厚に応じて適当に選ぶ。(3)試料をカンチレバーにきつく締め付ける。(4)試料と対向電極との間をできる限り平行にする。

(6) カンチレバー・キャパシタンス法では、40×7［mm²］程度の比較的広い面積の試料が必要であるために、40×50［mm²］の大きさの試料から一つのデータしか得られない。これに対して、磁気弾性結合エネルギー定数からλ_sを求める方法は、4×7［mm²］程度の大きさの試料で十分であるので能率的であった。この方法では、試料の面内に異方性のある場合、引っ張りひずみと圧縮ひずみを加える際に、異方性の方向が同じになるように注意する必要があった。

(7) ヤング率は振動リード法によって測定した。測定に際しては、次のことに細心の注意を払った。(1)試料をカンチレバーにきつく締め付ける。(2)試料表面の湿気を完全に除去する。これらの対策によって、第4章および第5章で示すように、ほぼ妥当な結果が得られた。

参考文献

(1) S. Tsunashima, T. Shinoda, H. Miyatake and S. Uchiyama : J. Appl. Phys. 51 (1980) 5901.

(2) Y. Togami, K. Kobayashi and I. Yanagida : Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 1663.

(3) K. Okamoto, T. Shirakawa, S. Matsushita and Y. Sakurai : IEEE Trans. Magn. MAG-10 (1974) 799.

(4) E. Klokholm : IEEE Trans. Magn. MAG-12 (1976) 819.

(5) S. Yoshino, H. Takagi, S. Tsunashima, M. Masuda and S. Uchiyama : Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 1527.

(6) S. Yoshino, H. Takagi, S. Tsunashima, S. Shiomi, M. Masuda and S. Uchiyama : Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ. 10 (1985) 27.

(7) S. Tsunashima, H. Takagi, K. Kamegaki, T. Fujii and S. Uchiyama : IEEE Trans. Magn. MAG-14 (1978) 844.

(8) H. Takagi, S. Tsunashima, S. Uchiyama and T. Fujii : J. Appl. Phys. 50 (1979) 1642.

(9) H. Takagi, S. Tsunashima, S. Uchiyama and T. Fujii : Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 399.

(10) A. Kinbara, S. Baba, N. Matuda and K. Takamisawa : Thin Solid Films 84 (1981) 205.

(11) K. Uozumi, H. Honda and A. Kinbara : Thin Solid Films 37 (1976) L49.

(12) C. S. Barrett and T. B. Massalski : "Structure of Metals" 3rd ed. (McGraw-Hill, New York, 1966) Chap.19 p.540.

(13) S. Yoshino, S. Tsunashima, M. Masuda and S. Uchiyama : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 1247.

(14) R. M. Bozorth and T. Wakiyama : J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 97.

(15) K. I. Iwanaga, A. Itoh, M. Seiki and K. Kawanishi : J. Appl. Phys. 64 (1988) 5504.

(16) S. Yoshino, H. Takagi, S. Tsunashima, M. Masuda and S. Uchiyama : Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 188.

(17) 近角："強磁性体の物理(下)" (裳華房、1985) Chap. 5 p.114.

(18) 生地：応用物理 56 (1987) 923.

第3章　アモルファスGd－Co,Fe薄膜

3.1　序

本研究を開始した当時、アモルファス希土類ー鉄族（ＲＥ－ＴＭ）合金薄膜の研究と言えば、世界的に見てその対象はほとんどＧｄ－ＣｏかＧｄ－Ｆｅであった。これは、磁気バブル材料としての利用という工学的な興味と共に、垂直磁気異方性の起源を中心とした物性に大きな関心が持たれたからである。すなわち、Ｇｄ－Ｃｏ薄膜の場合には、通常の作製法である真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法等では垂直磁化膜が得られず、基板に負の電圧を加えたバイアススパッタ法の場合のみに大きな垂直磁気異方性が得られるが、[1],[2] この理由は何か、また同様の系のＧｄ－Ｆｅでは逆に通常の薄膜作製法で垂直磁化膜が得られるにもかかわらず、バイアススパッタを行うと磁気異方性が減少する[3] のは何故か等の疑問が、一つの興味ある研究課題となっていた。この疑問に対して、T.Mizoguchi ら[4] あるいは Y. Nishihara ら[5] により、再スパッタによるＣｏ－Ｃｏ原子対の異方的配列が原因であるとするモデルが提案されているが、これだけですべてを解釈できるまでには至っていない。

Ｇｄ－Ｃｏの応用の目標が磁気バブル材料から光磁気記録媒体へと変化するにつれて、種々の新しい研究課題が現れた。その第一は、光磁気読み出しに関係した磁気光学効果である。第二は、Curie 温度の問題であって、バブル材料では温度特性を良好なものとするために Curie 温度はできるだけ高い方が望ましいのに対して、光熱磁気書き込みのためには 100［℃］程度の Curie 温度が望まれている。さらに、保磁力についても、バブル材料では 80［A/m］（＝1［Oe］）以下であることが求められているのに対して、光磁気記録媒体では 10^5［A/m］（1≃［kOe］）以上であることが要求されている。光磁気ディスクを作製するという技術的側面からは、広面積化に伴ってより均一性の良い薄膜の作製法の開発が課題となってきた。また、補償組成近くのＧｄ－Ｃｏ膜では、磁気光学 Kerr 効果を利用してヒステリシス曲線を描かせると、図３－１に示すような異常ループがしばしば得られ、これは膜厚方向に発生する組成の不均一性によるものと推定されたが、[6] 光磁気記録特性はこのような異常膜のほうが優れていることも興味ある現象として注目された。[7]

本章は、筆者がアモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜の研究を開始した初期の成果をまとめたものである。当初の目標は、なによりもまず垂直磁化のＧｄ－Ｃｏ膜を作

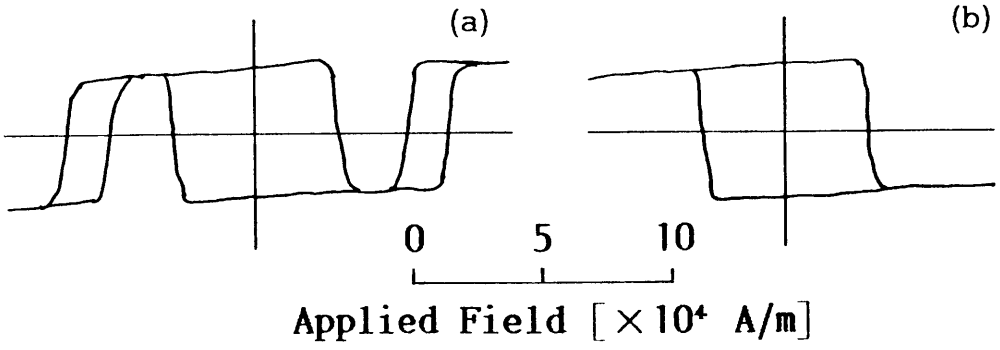


図 3-1 アモルファスGd-Co薄膜にしばしば見られる異常 Kerrループ(a)と正常 Kerrループ(b)の例.[6]

製することであったが、直流四極スパッタ装置により基板にバイアスを加えると目的の達成されることが分かり、その理由について考察を行った。次いで、直径50［mm］程度の広面積の試料を作製し、磁気特性の均一性を調べた。この結果、得られた膜の面内均一性が高周波二極スパッタ装置よりむしろ悪いことが分かったために、以後は高周波二極スパッタ装置により膜を作製することとした。そして、この章の最後に、Ｇｄ－ＣｏおよびＧｄ－Ｆｅ膜の膜厚方向の磁気特性や組成の不均一性についての研究成果を示した。

3.2 直流四極スパッタ装置による薄膜作製法

高周波二極スパッタ法で基板に負の電圧を印加して作製されたアモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜にバブル磁区の生じることが、P. Chaudhari ら[1] によって最初（1973年）に見い出されているが、彼らはまた、直流スパッタ法によっても作製を試みている。 また、N. Funakoshi も直流スパッタ法でも容易にアモルファスＧｄ－Ｃｏ垂直磁化膜が得られることを発表している。[8] 直流スパッタ装置は高周波電源を必要としないため、研究室レベルで容易に試作できる。このため、筆者が研究を開始するに当たって、図３－２に示すような、当時研究室（三重大学工学部増田研究室）で作製された直流四極スパッタ装置を用いて膜を作製した。この装置はＧｄとＣｏターゲットに別々に直流電圧を加えることができ、また基板にも任意のバイアスが印加できて、組成と垂直磁気異方性が別々に制御できることを狙ったもので、次のような構成と特徴を持っている。

図３－２において、左側に熱陰極があって、これを加熱して熱電子を放出させる。スパッタ室には適当な圧力約 0.1［Pa］ （数［mTorr］）のＡｒガスを導入し、右側の陽極に数 10［V］の直流電圧を与えると、グロー放電が起こる。陰極

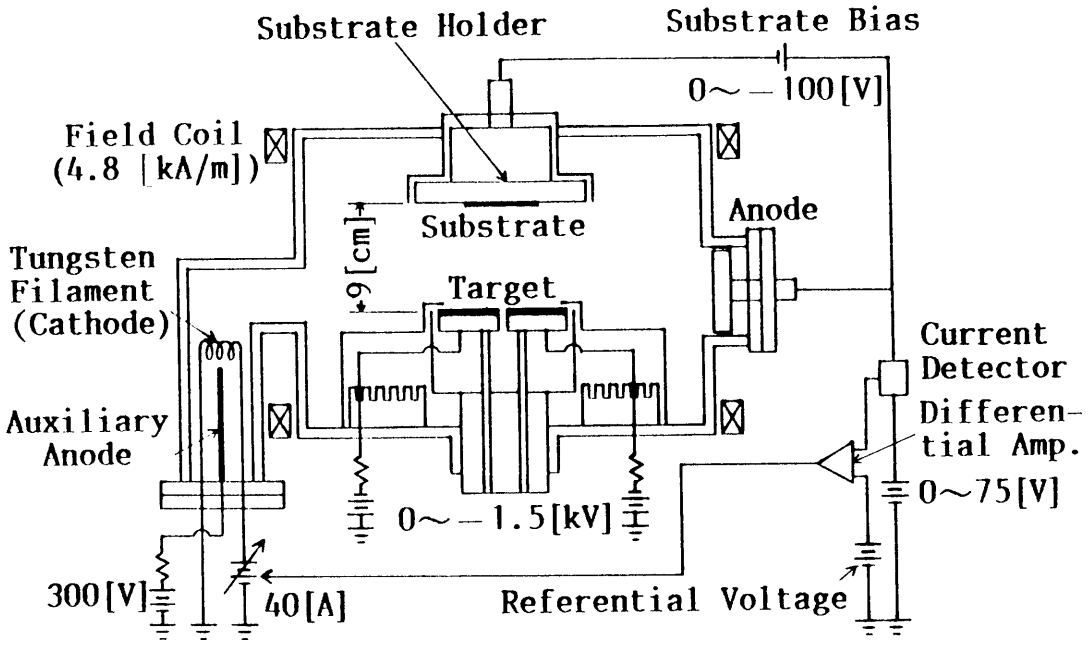
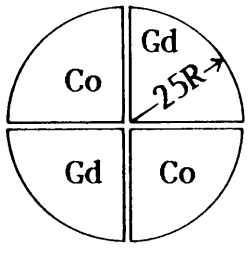
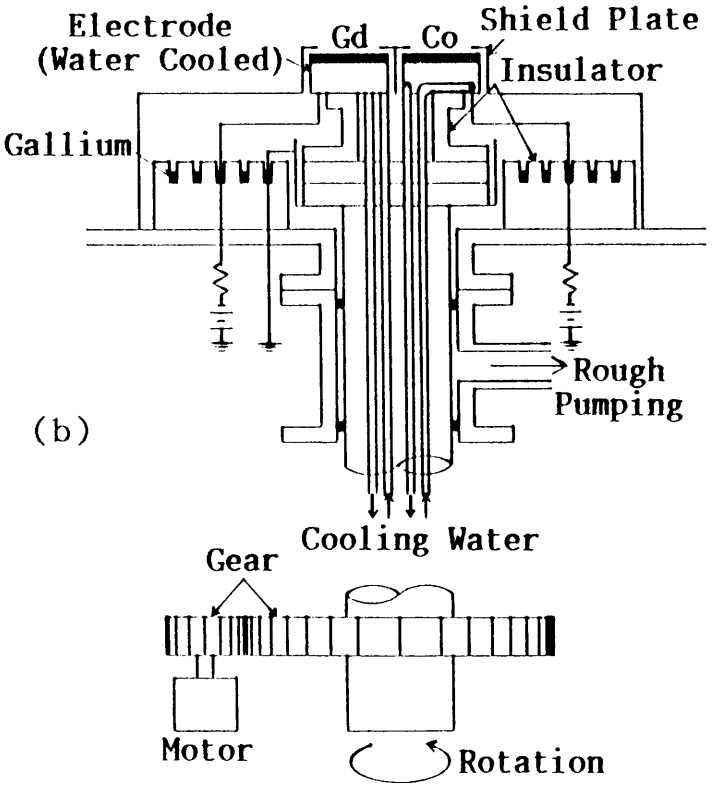


図 3-2 直流四極スパッタ装置の概略図



(a)



(b)

図 3-3 4分割ターゲット(a)とその回転機構,直流高電圧印加電気回路(b)の概要.

の近くには補助陽極があるが、これは空間電荷制限領域においても十分大きな電流が得られるように設けられたものである。この状態でターゲットに負の直流高電圧（－１[kV]）を加えるとプラズマ中のＡｒ$^{+}$がターゲットを叩いてターゲット材の中の原子をスパッタし、これが基板に達して基板上に薄膜を形成する。この際ターゲットおよび基板の温度はかなり上昇するので、これを押えるために双方とも水冷できるように準備されている。図に示されているヘルムホルツコイルは、電子を収束してガス分子との衝突機会を増やし、電離効率を高めるための磁界を与える目的で装備されたものである。

図３－３は、ターゲットの構造を示したものである。半径 25［mm］の四分割された扇形の銅電極の上に、同じ寸法の扇形のＧｄとＣｏの金属板をＩｎで貼り付けてターゲットとした。ＧｄとＣｏには独立に電圧を加えることができ、この大きさを変えることによって膜組成を制御できるのが、この装置の一つの特徴である。特性の膜面内均一性を向上させるために、このような複合ターゲットを用いる場合には基板を回転させるのが普通であるが、この装置ではターゲットに回転機構が備えられている。

薄膜のスパッタ条件は、表３－１にまとめて示されているが、以下簡単に、薄膜作製の手順を説明する。まずスパッタ室を 6.7×10^{-5}[Pa]（$=5\times10^{-7}$［Torr]）程度の真空に至るまで排気し、この後高純度（99.999%）のＡｒガスを導入し、その圧力が 0.8[Pa]（$=6\times10^{-3}$[Torr]）となるように調節した。この圧力は通常の高周波二極スパッタ装置より約一桁低く、あとで考察するように磁気異方性およびその均一性に影響を及ぼしている。次いで陽極と補助陽極にそれぞれ 55［V］、300［V］の電圧を加え、引き続いて陰極のタングステンフィラメントに 30［A］の電流を流して陽極と陰極の間に放電を起こさせたが、この際の放電電流は 10［A］であった。ＧｄターゲットとＣｏターゲットにそれぞれ１[kV]と 0.6［kV]の直流電圧を印加すると、膜組成を補償組成（Ｇｄおよそ 80［at.%]）近くに合わせることができ、この時の薄膜の成長速度はおよそ 0.1[nm/sec]であった。なお、スパッタ開始より30分間は、基板表面近くに設置したシャッターを閉じ、ターゲット表面の酸化層を取り除くためのプリスパッタ

表 3-1 スパッタ条件

残留ガス圧	6.7×10^{-5} Ｐａ
アルゴンガス圧	0.8Ｐａ
放電電力	55Ｖ，10Ａ
Ｃｏターゲット電圧	0.6ｋＶ
Ｇｄターゲット電圧	1.0ｋＶ
基板バイアス電圧	－18～－92Ｖ
プリスパッタ時間	30分
スパッタ時間	40分
ターゲット回転速度	7.5回/分

の時間とし、この後シャッターを開いて成膜を開始した。また、スパッタ中は、基板に －18～－92［V］の直流バイアス電圧を印加し、垂直磁気異方性に及ぼす影響を調べた。基板には、78×24×1［mm³］のガラスを用い、これより 4×7［mm²］の寸法の試料を切り出して特性の評価に使用した。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 Gd－Co膜の磁気異方性のバイアス依存性

最初に述べたように、Gd－Co薄膜の場合には、垂直磁気異方性の発現にバイアススパッタが深くかかわっていることが報告されたので、[9],[10] 直流四極スパッタではどのようになるかをまず調べた。この結果をまとめて示したのが図3－4である。この図において、磁気異方性定数K_uが正の場合が、磁化容易軸が膜面に垂直であるいわゆる垂直磁気異方性であり、負の場合は容易軸が膜面内にあることを意味している。図中の破線は、T. Katayama ら、[3] 一点鎖線は N. Heimanら[8] によってそれぞれ測定された、高周波二極スパッタ法の場合の結果である。

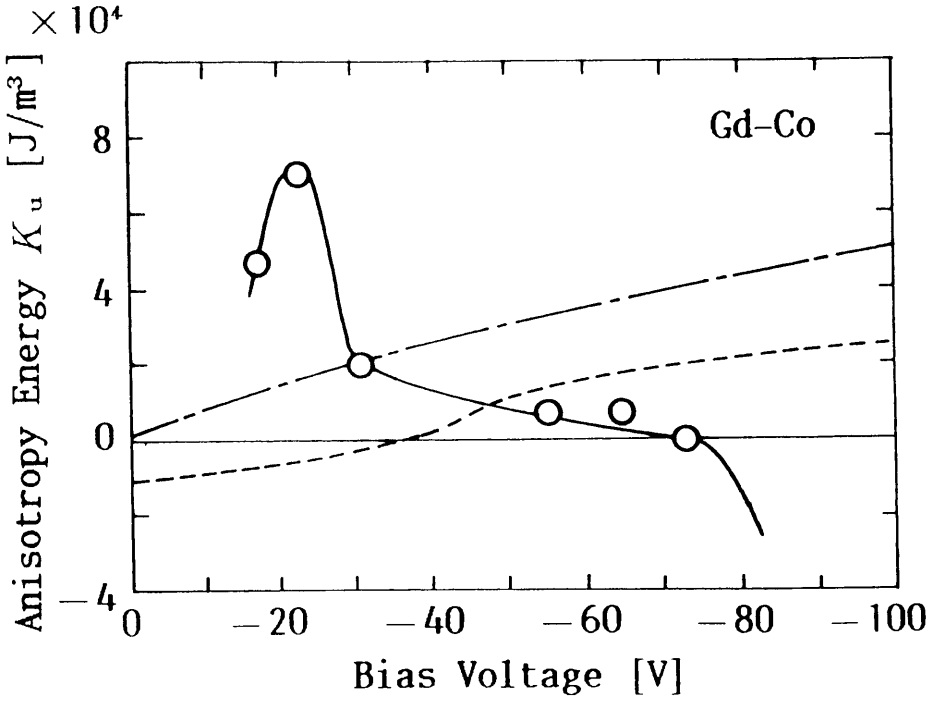


図 3-4 アモルファスGd-Coスパッタ膜の垂直磁気異方性定数K_uのバイアス電圧V_b依存性.（破線[3]と一点鎖線[8]は高周波二極スパッタ法の場合）

この図より、四極スパッタの場合には、僅か −20［V］のバイアスでかなり大きな垂直磁気異方性が誘導され、これよりバイアスの大きさを増すと、垂直磁気異方性はむしろ減少し、−70［V］を越えると面内異方性に変わり、高周波二極スパッタ法の場合と事情が大きく異なっていることが分かる。

バイアススパッタにより垂直磁気異方性が誘導される機構は、次のように説明されている。[5] 基板に負のバイアスを加えると、スパッタガスのＡｒイオンが基板側にも引かれて、堆積されつつある基板上の膜を叩いて再スパッタするようになる。この際Ｇｄの方がＣｏよりも多くスパッタされて、膜面内のＣｏ−Ｃｏ原子対の方が、膜面に垂直方向の原子対よりも多くなるような原子配列が形成される。この原子対の異方的配列によって、垂直磁気異方性が誘導される。

以上の説明を直接実験的に確かめることは難しいが、再スパッタ現象を確かめるために、バイアスの大きさを除いては同じ条件で作製されたＧｄ−Ｃｏスパッタ膜について、膜組成と厚さのバイアス依存性を測定した。この結果は図３−５に示す如くである。

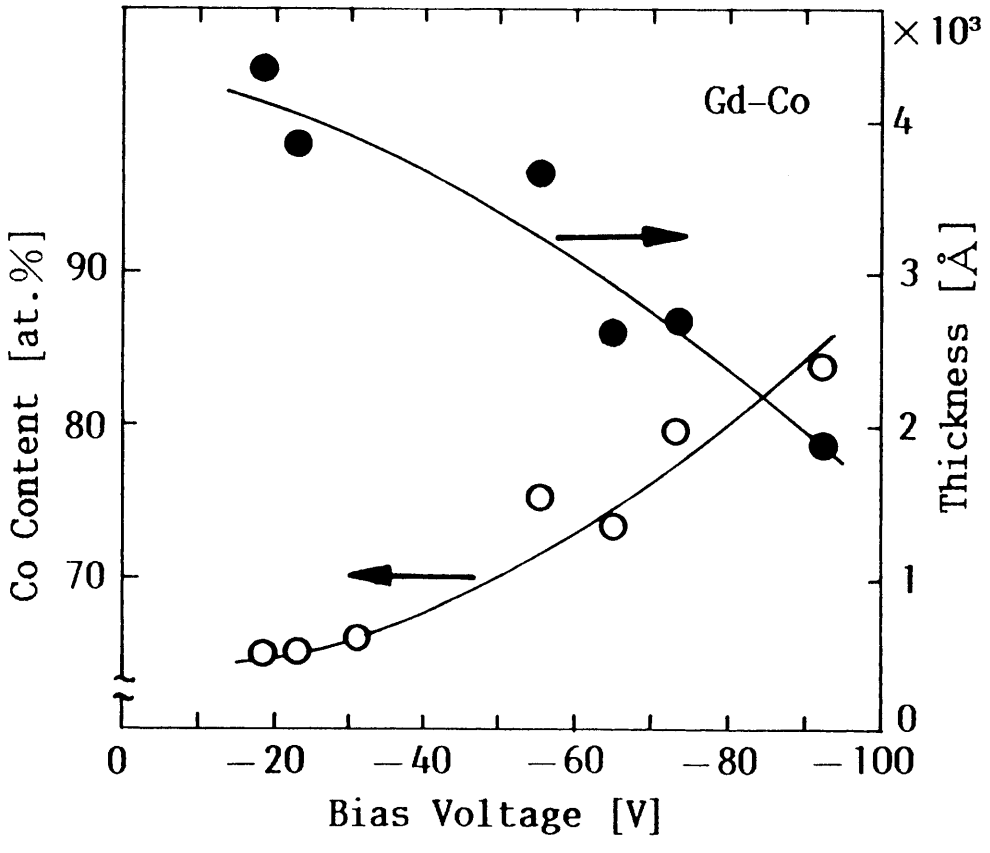


図 3-5 アモルファスGd-Coスパッタ膜のCo濃度と膜厚のV_b依存性.

この図から、確かに基板バイアスの大きさが増えるにつれて膜厚が減少していて、再スパッタが顕著に現れていることを示し、またＣｏ組成が増してＧｄがより多く再スパッタされていることが示されていて、上記説明を支持している。しかしながら、Ｃｏ組成の増加および膜厚の減少は、基板バイアスに対して単調な変化をしているのに対して、 磁気異方性はバイアスの大きさが－20［V］を越えると減少に転じる点で、矛盾が存在しているようにも考えられる。さらに、高周波二極スパッタの場合との相違についても、考察する必要があると思われる。

Ａｒイオンが薄膜を叩く効果は、バイアスの大きさに依存するものではなく、叩くイオンのエネルギーによるものである。したがって、イオンの平均自由行程と電界の積が重要なパラメータとなる。希薄気体分子の平均自由行程Lは、気体圧力をp［Torr］、気体分子の半径をδ［nm］、温度をT［K］として

$$L=8\times10^{-6}T/p\delta^{2}\ [\mathrm{m}] \qquad (3\text{-}1)$$

と与えられる。[12] Ａｒガスでは、温度を 27［℃］＝300［K］として、5［mTorr］では$L\simeq1$［cm］、50［mTorr］では≃ 0.1［cm］となる。

基板バイアスの作る電界E_bを正確に知ることは困難であるため、基板とターゲットの間隔は大差がないところから、 基板バイアスと平均自由行程の積$V_b\times L$と垂直磁気異方性の関係を図示すると、図３－６に示すようになる。この図を見ると、高周波二極スパッタの場合には$V_b\cdot L$が約－35［V･cm］、直流四極スパッタでは約－19［V･cm］となるまでは垂直磁気異方性は直線的に増加し、ここで最大値を示した後減少に転じている。Ｇｄ－Ｆｅの場合には、垂直磁気異方性は最初正で、バイアスの大きさの増加と共に減少して負に転じ、$V_b\cdot L$がおよそ－43[V･cm]で最小値（絶対値は最大値）を示した後、僅かに増加している。これは、Ｇｄ－ＦｅではＦｅ－Ｆｅ対の方向が磁化容易方向で、Ｃｏ－Ｃｏ対と反対であると考えれば、全く同じ機構で説明される。このように、基板バイアスが低いところでの垂直磁気異方性の直線的な増加あるいは減少は、Ａｒイオンによる再スパッタ効果によりＴＭ原子対が形成されるというモデルで矛盾なく説明される。磁気異方性が最大値（Ｆｅの場合は最小値）を示した後の変化については、詳細な機構は明らかにされていないが、Ａｒを大量に膜中に取り込むことによる膜構造の乱れによるものと考えられる。

以上を総括すると、本実験に用いた直流四極スパッタ装置の場合にも、基板に負のバイアスを加えると垂直磁気異方性が誘導され、その最大値は高周波二極スパッタの場合とかなり異なっているが、これはスパッタガス圧が異なることによるもので、Ａｒイオンのエネルギー値で整理するとほとんど同じであることが分

かった。 これらの事実からして、 本実験の結果も、再スパッタ効果によってＣｏ－Ｃｏ原子対が形成され、垂直磁気異方性が誘導されるものとして説明される。

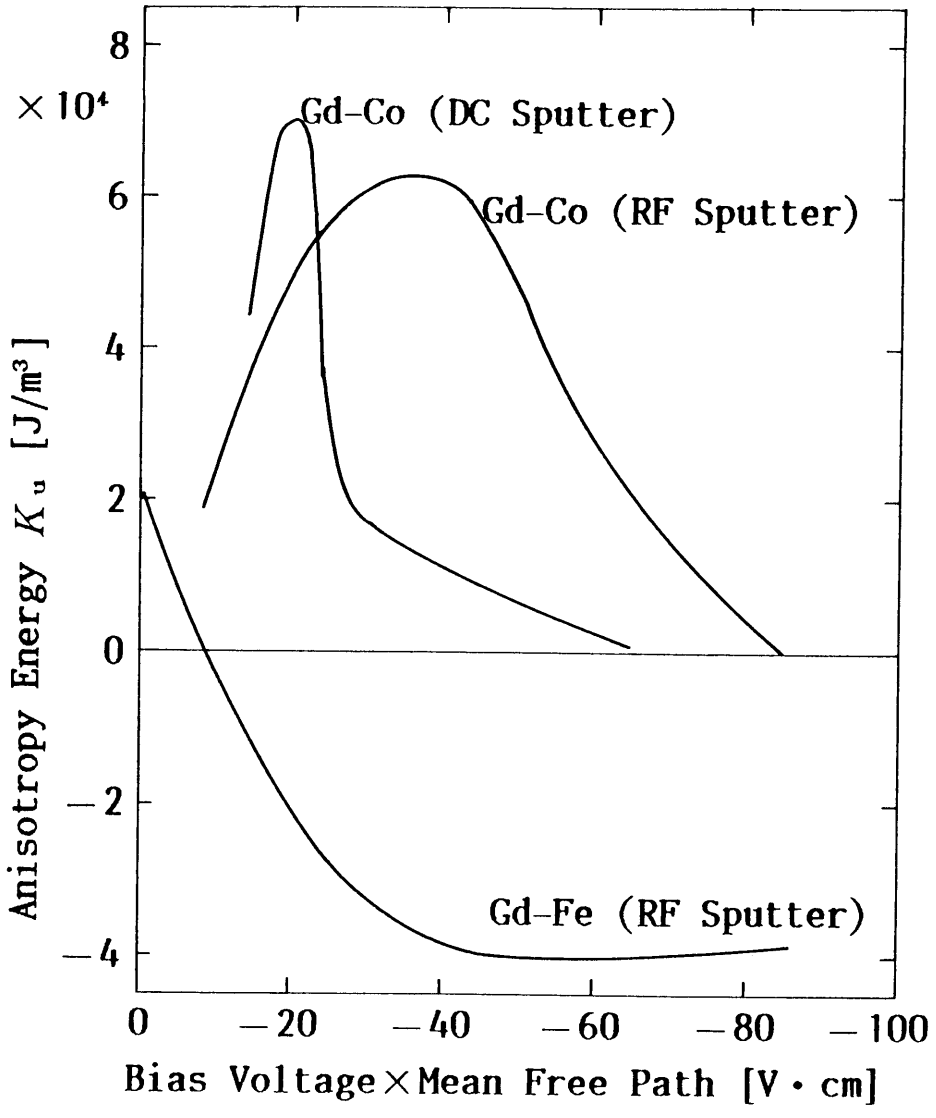


図 3-6 アモルファスGd-CoDCスパッタ膜およびGd-Co, Gd-FeRFスパッタ膜[11]の K_uの$V_b \cdot L$依存性(Lは平均自由行程).

3.3.2 磁気特性の膜面内均一性

光磁気ディスクは、 開発の段階では 30 [cm] 、20 [cm] などと種々の直径のものが作製されたが、 近年、12 [cm] あるいは 5.25 [inch] のものについて統一規格が定められ、量産が始まっている。いずれにしても、10^2 [cm²] 程度の面

積にわたって、記録媒体の特性が均一であることが要求されている。ここで、光磁気ディスクとして最も重要な特性は、高い記録密度と大きな再生信号のＳＮ比（低い誤り率）である。このためには、膜全体にわたって垂直磁化となることと、記録されたビットの寸法が充分小さく、しかも安定にコントロールできることが必要である。熱磁気記録法によって書き込まれたビットが安定に存在し得る半径Rが B. G. Huth によって次式のように計算されている。[13]

$$\left|\frac{\sigma_w(R)}{2R}+\frac{1}{2}\frac{\partial\sigma_w(R)}{\partial R}-|M(R)|H_d-|M(R)|H_a\right| = |M(R)|H_c(R). \qquad (3\text{-}2)$$

ここで、Mは磁化、H_d は反磁界、H_a は外部磁界、H_c は保磁力で、σ_w は磁壁エネルギーの面密度で、垂直磁気異方性定数K_u との間に

$$\sigma_w=4(K_uA)^{\frac{1}{2}} \qquad (3\text{-}3)$$

という関係がある。ここで、Aは交換スティフネス定数である。(3-2)式と(3-3)式から分かるように、ビット寸法のばらつきは主にH_c とσ_w すなわちK_u のばらつき（均一性）に関係している。

出力信号に関係する媒体の特性は、磁気光学 Kerr 効果と光反射率であるが、これは膜組成などの不均一性には比較的鈍感である。媒体に起因する雑音は、角形比の問題もあるが、主にビット寸法のばらつきから来ていて、均一性に関してこの問題が最も重要である。Ｇｄ－Ｃｏ、Ｔｂ－Ｃｏのような高 Curie 点媒体で補償温度書き込みを利用する場合には、補償温度のばらつきがビット寸法のばらつきに関係するので、補償温度が敏感に依存する膜組成の均一性が重要な問題となって来る。

以上のような観点から、垂直磁気異方性定数、飽和磁化、保磁力、膜組成、補償温度の均一性について調べた。この結果は、図３－７（基板バイアス－65［V］）にまとめて示されている。この図を見ると、各種の特性は、およそ基板中心に対して対称的に変化していることが分かる。垂直磁気異方性は、基板中心からの距離がおよそ 20［mm］までは一定であるが、それより遠くでは増大している。組成は、中心付近でＣｏ含有量が最も低く、周辺に向かって徐々にＣｏ濃度が増えている。ターゲットの周辺に相当する 25［mm］の位置と中心部とのＣｏ濃度の差は 2～3［at.％］であり、普通の意味ではそれほど大きな変化ではない。しかしながら、膜組成が補償組成近くにあるため飽和磁化が極めて小さく、これと反

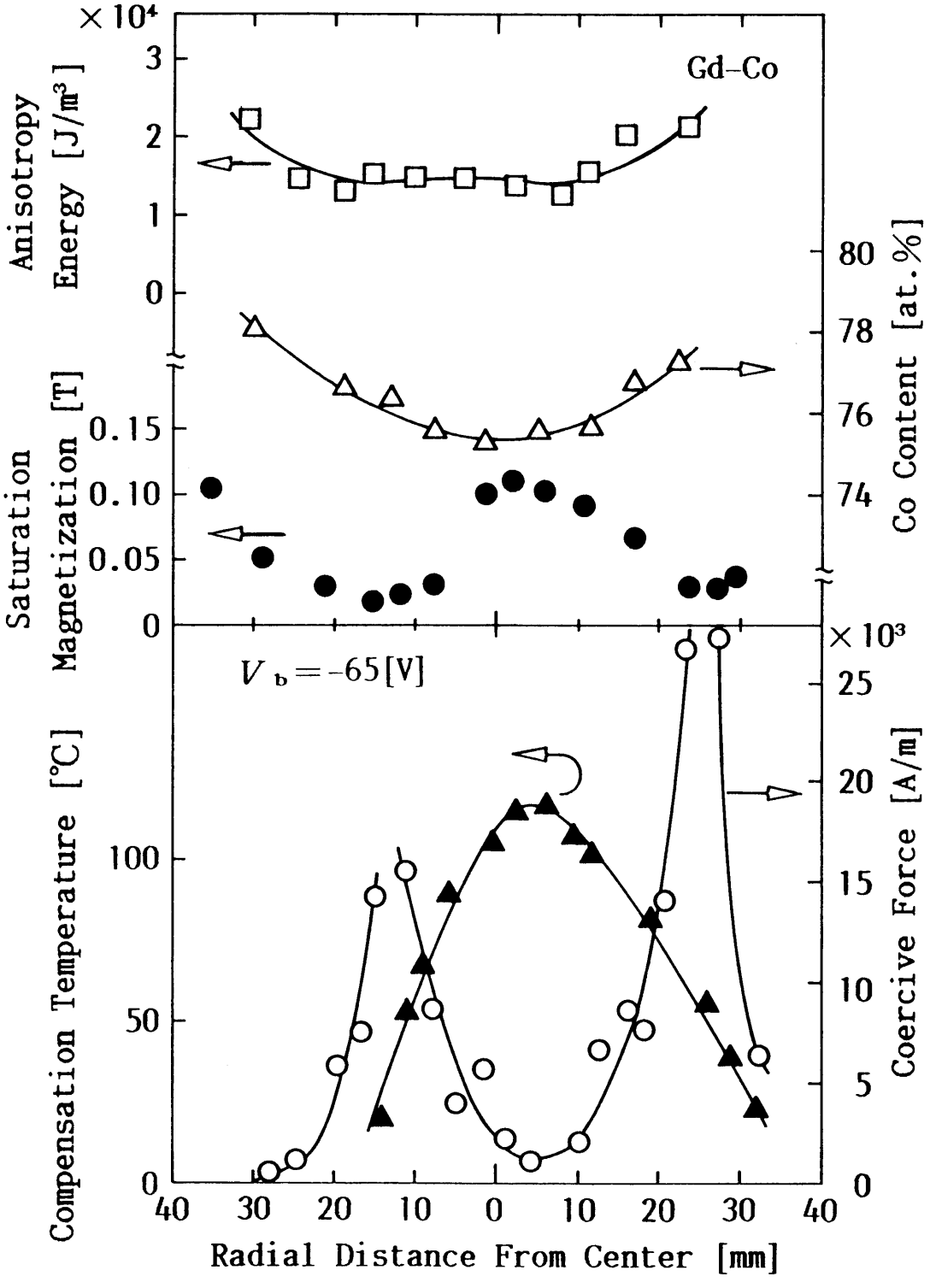


図 3-7 直流四極スパッタ装置により作製されたアモルファスGd-Co薄膜の組成、磁気特性の均一性.（基板バイアス −65[V]）

比例関係にある保磁力は、僅かな組成変化によって激しい変化をしていることが見られる。また補償温度も組成に極めて敏感な量であり、 僅か 2［at.％］の組成変化に対して 100［℃］程も変化しているのが分かる。このような膜特性の不均一性は記録媒体として好ましくない。補償温度書き込みでは、補償温度を室温に一致させて大きな保磁力を持った膜を作成し、レーザ光で照射して部分的に温度を上げ、この部分の保磁力を反転磁界より小さくすることにより書き込みが行われる。したがって、図に示されたような大きな補償温度と保磁力の変化は、到底実用に耐えるものではない。

一般的に、スパッタ膜の均一性はアスペクト比（ターゲット半径に対する基板半径の比）に依存する。アスペクト比が１より大きければ、当然均一性に優れた膜が得られるが、経済的理由によりこれが１より小さいのが普通である。この場合、膜厚は中心部が厚く、周辺程薄くなる。合金あるいは化合物薄膜を作製する場合には、スパッタされた原子の放出角度の分布が原子の種類によって異なるために、アスペクト比が１より小さいことは組成ゆらぎの原因ともなる。ここで、Ｇｄ－Ｃｏ膜では、基板バイアスが零のとき中心部ではＧｄ濃度が高く、[14] 図３－７（基板バイアス－65［V］）とは逆の傾向となっているので、 基板バイアスに適当な値を用いることにより、組成の不均一性を改善できそうである。この考えに基づいて行った一連の実験結果が、図３－８～３－１０にまとめて示されている。

まず図３－８(a)より、 負バイアスによる再スパッタは膜全面に一様に行われていることが伺われ、このために、 同図(b)に示されているように$V_b \simeq -20$［V］で組成均一性に優れた膜が得られる。そして、図３－９に見られるように、組成の良い均一性を反映して飽和磁化の均一性も良い。垂直磁化膜とするために不都合な飽和磁化の大きいことは、ターゲットの組成を変えれば調整できることで、実用上問題とならない。 ところが、図３－１０に示されているように、この$V_b \simeq -20$［V］の場合には、磁気異方性の均一性が非常に悪くなっている。 これは、図３－４に示されているように、この付近でK_uのV_b依存性が大きいことに由来しているものと考えられる。

以上、本項で示した結果を見ると、直流四極スパッタ装置ではＣｏとＧｄターゲットそれぞれに独立に電圧が加えられ、組成の制御が容易であるという特徴を持ってはいるが、作製された膜特性の面内均一性があまり良くない。基板バイアス値を適当に選ぶことにより、この均一性をある程度改善できるが、光磁気記録媒体に要求されるすべての特性について満足できる程度まで改善することは困難であった。この均一性を高周波二極スパッタ法で作製した膜と比べると、かえって劣っていることが判明した。これは、スパッタガス圧が低くてスパッタ原子の

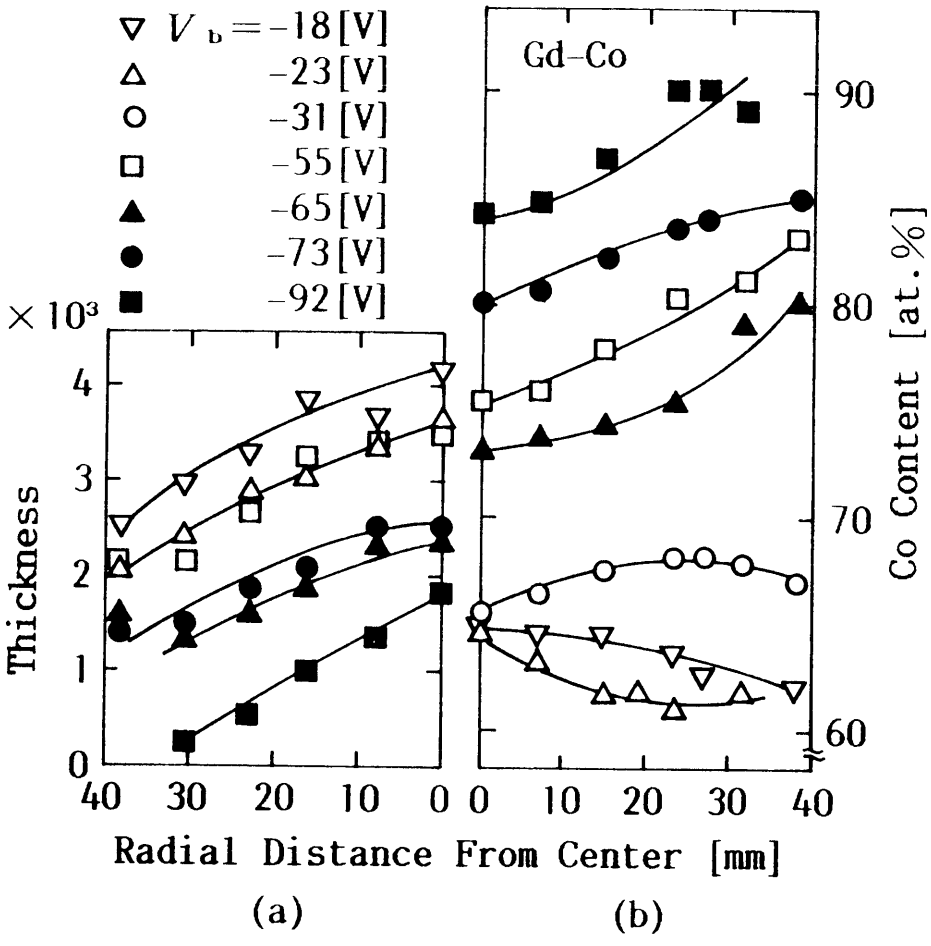


図 3-8 直流四極スパッタ装置で作製されたアモルファスGd-Co薄膜の膜厚(a)および組成(b)の均一性のバイアス電圧依存性.

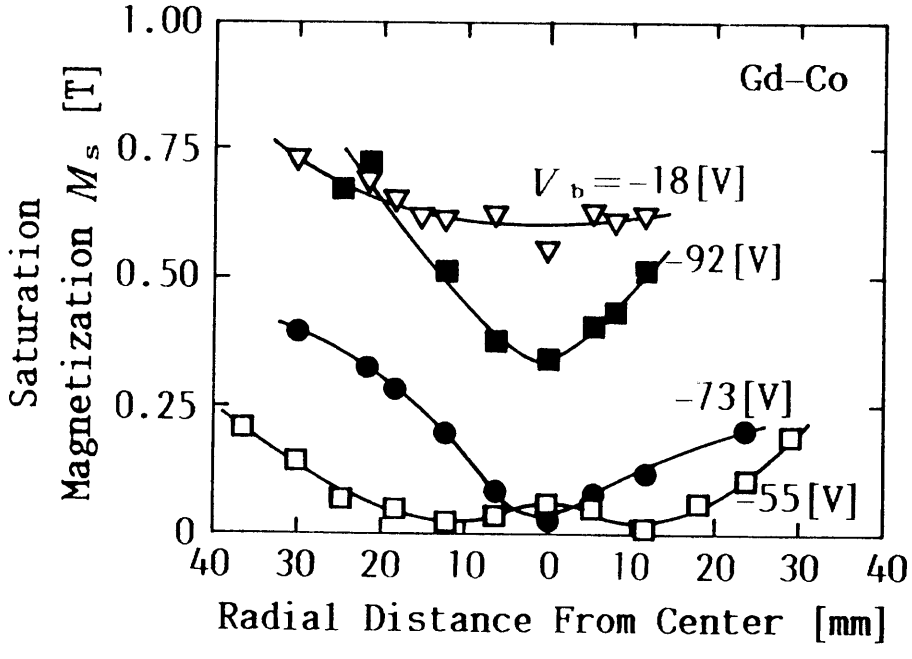


図 3 9 飽和磁化の均一性に及ぼすバイアス電圧の影響.

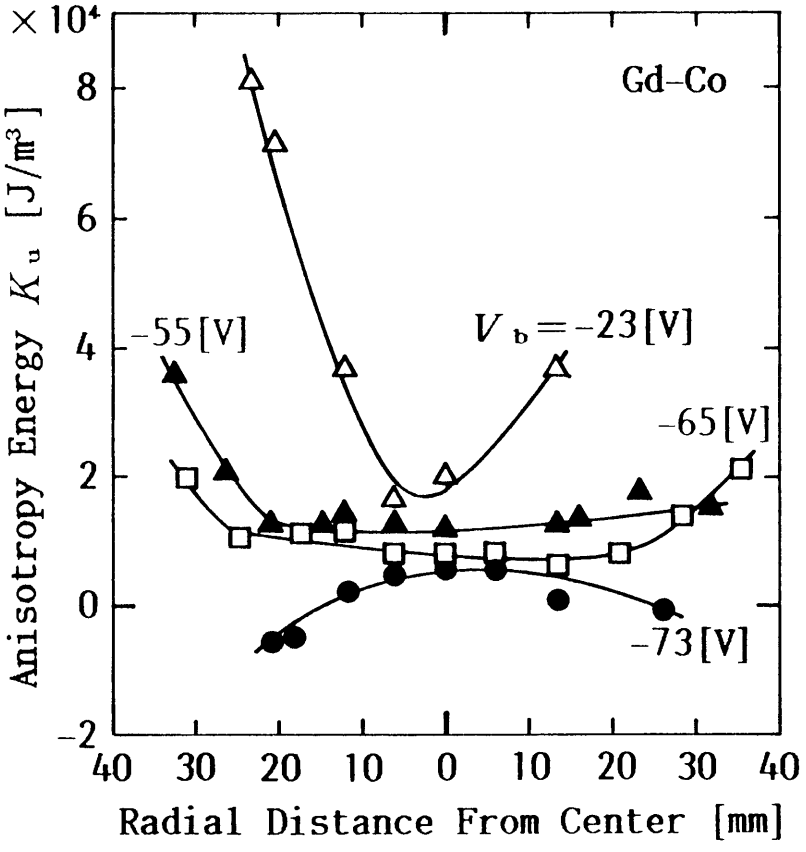


図 3-10 垂直磁気異方性に及ぼすバイアス電圧の影響.

平均自由行程が長いため、ターゲットの性質がスパッタ膜により忠実に現れて、アスペクト比が小さいと均一性が悪化することを示唆している。

この項の結果より、この後は高周波二極スパッタ装置で試料を作製することとした。

3.3.3 膜特性の膜厚方向不均一性

(1) 異常ヒステリシスループと磁気特性の膜厚方向不均一性

アモルファスＧｄ－Ｃｏあるいは Ｇｄ－Ｆｅ薄膜では、磁気光学 Kerr 効果を用いて測定したヒステリシスループに、図３－１に示したような異常ループや、[6],[15],[16] 異常なトルク曲線[17] がしばしば観測される。このような異常ループや曲線は、補償組成を挟んで、Ｇｄ過剰の層とＣｏまたはＦｅ過剰の層が積層された二層構造膜となっているものとして説明されている。[6],[17] そして、このような二層構造膜が現れるのは、基板表面に吸着されている酸素の除去が不

十分であるか、ターゲットのプリスパッタが不十分の場合に、Ｇｄ過剰の膜を作製しようとしたとき、スパッタ初期の膜がＧｄの選択酸化によってＴＭ過剰となるためとされている。光磁気記録媒体としては、このような異常ヒステリシスループの現れる膜の方がかえって良いことが指摘され、[7] また最近は積極的に二層膜の利用が進められているが、[18]-[20] この原因を明らかとし、均一な膜の作製法を明らかにすることは、学術的にも工業的にも重要なことと考えられる。本項の研究はこのような観点から進められたものである。

(2) 実験方法

本項の実験に用いた膜は、すべて高周波二極スパッタ法により作製され、その詳細は表２－１に示した通りである。

薄膜の厚さ方向の化学的な組成の変化に対しては、Ａｒイオンで膜をエッチングしながら行う Auger（オージェ）電子分光法（ＡＥＳ：日本電子製　ＪＡＭＰ－１０）、あるいはＸ線電子分光法（ＸＰＳまたはＥＳＣＡ：島津製　ESCA７５０）を利用した。前者からは主に膜表面に存在する原子の種類に関する情報を、後者はこれらの原子の結合状態やイオン価についての情報を得ることができる。

物理的な特性の膜厚方向の変化を測定することは容易ではないが、本研究では薄膜作製の途中で Hall 効果を測定し、補償温度T_{comp}を求めて、これを指標として用いた。ＲＥ－ＴＭ合金の示す Hall 効果は、異常効果部分が支配的であり、測定される Hall 電圧V_Hは副格子磁化Mに比例する。したがって、印加磁界HとV_Hの関係は磁化曲線と相似形になる。そこで、温度を変えてV_H－H曲線を求めると、図２－５に例を示したようになって、V_Hが零となる（極性が反転する）温度から補償温度が求められる。この方法で測定されるT_{comp}の誤差はおよそ±１[℃]である。ただし、このT_{comp}は膜全体の平均値と考えられ、特定の膜深さ位置の補償温度が求められるものではない。しかし、図１－１３に見られるように、補償温度はＲＥ－ＴＭ膜では組成にもっとも敏感な量であるので、これより組成や物性定数の飽和磁化、Curie 温度などをかなり正確に知ることができる。

Hall 効果の測定装置は図３－１１に示すようにスパッタ装置内に組み込まれていて、膜を 30 [nm] 蒸着する毎にスパッタを中断し、二枚のシャッターを閉じ、基板に密接して置かれたヒーターを作動させて昇温し、それぞれの温度におけるV_H－H曲線を求め、T_{comp}を決定した。シャッターⅡはステンレス製で、普通の意味でのシャッターであるが、シャッターⅠは鉄製で、これを閉じたとき磁気回路の一部を形成し、試料面に対して垂直方向に 2.4×10^5 [A/m]（3 [kOe]）の磁界を発生する。一回の測定に要する時間はおよそ１時間で、この間Ａｒガス

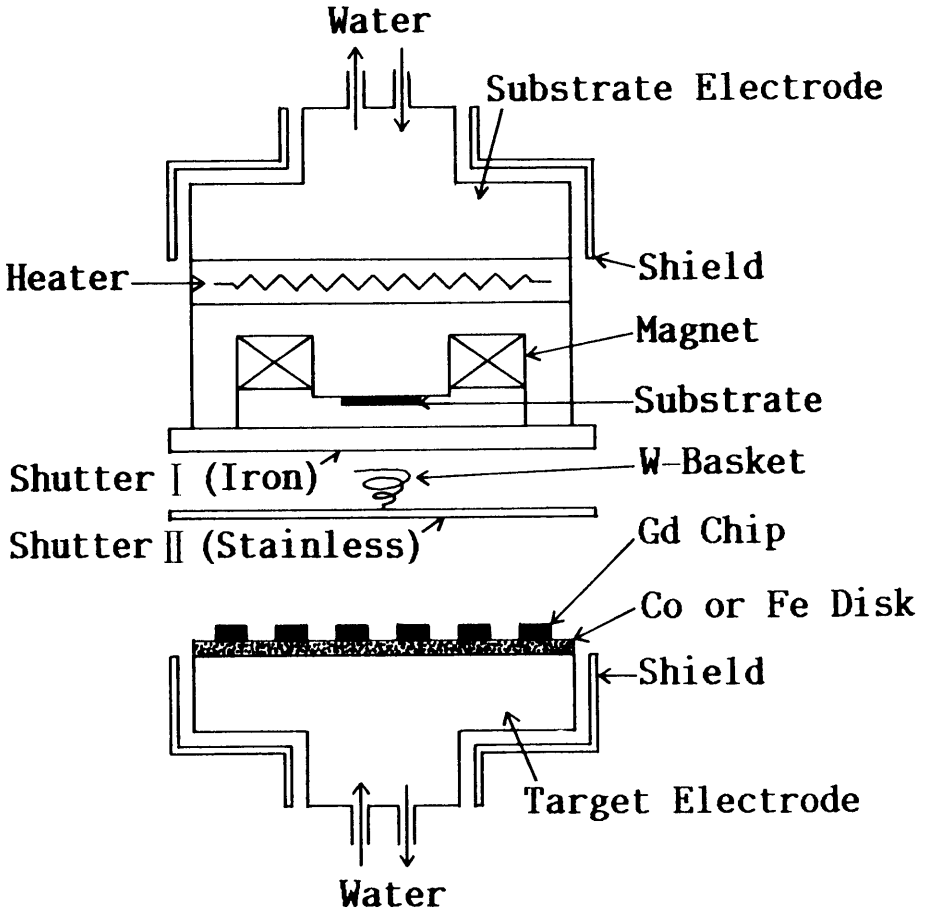


図 3-11 スパッタ装置内に組み込まれた Hall 効果測定装置の概略図

にさらされており、後で示すように、この間にもかなり酸化されていることが分かった。一枚の膜につて測定を６回行っており、全膜厚は 180 [nm] となっている。 基板には、20×4×1 [mm³] の寸法のスライドガラスを用い、あらかじめ Hall 効果測定用の電極を取り付けた。

異常膜の発生の原因の一つとして、基板と膜の界面における酸化が考えられるので、スパッタ開始の直前に、次に示すような種々の基板表面処理についてその効果を比較した。

(a) アルカリ洗剤（ＳＣＡＴ２０－Ｘ、5 vol.%）中で 30分、 脱イオン水中で 30分間それぞれ超音波洗浄　以下(b)～(e)の処理はこの処理に加えて行った。

(b)スパッタ装置に装着後、真空排気、200[℃]に加熱

(c) 逆スパッタにより、40分間スパッタクリーニング

(d) 基板表面にＷバスケットよりＳｉＯ蒸着

(e) 基板表面にガラス蒸着

(3) 補償温度の膜厚方向変化

図３－１２は、Ｇｄ－ＣｏおよびＧｄ－Ｆｅの補償温度T_{comp}の膜厚依存性を示した図である。図中で、(a)～(e)の記号は、前出の基板表面処理方法に対応した記号である。いずれの表面処理の場合においても、膜厚が増加するにつれてT_{comp}は増加しており、図３－１３を参照すれば分かるように、ＴＭ含有量が低下していること、したがって、酸化して磁気モーメントを失ったＧｄが膜厚の増加と共に段々少なくなるということが伺える。Ｇｄ－Ｆｅの場合についてもう少し詳細に見ると、T_{comp}の変化の最も激しいのは基板表面処理として洗浄だけを行った（a）の場合で、(b)、(c）の基板加熱と逆スパッタの二つの場合がこれに次いで両者ではほとんど差がなく、(d）のＳｉＯ蒸着では若干ではあるがさらに改善されている。これらに比べると（e）のガラス蒸着の場合には効果が顕

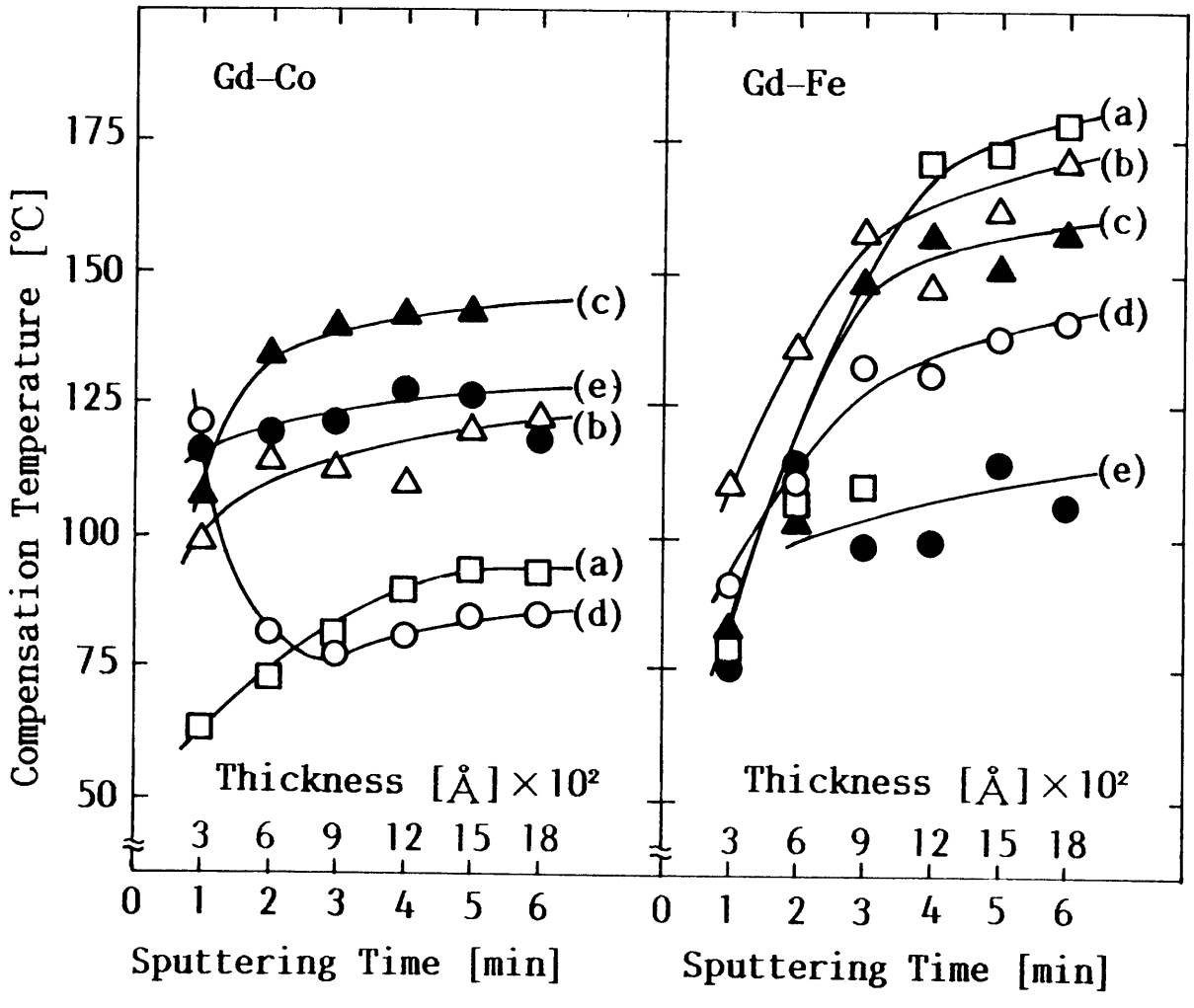


図 3-12 アモルファスGd-CoおよびGd-Fe薄膜の補償温度T_{comp}の膜厚依存性.

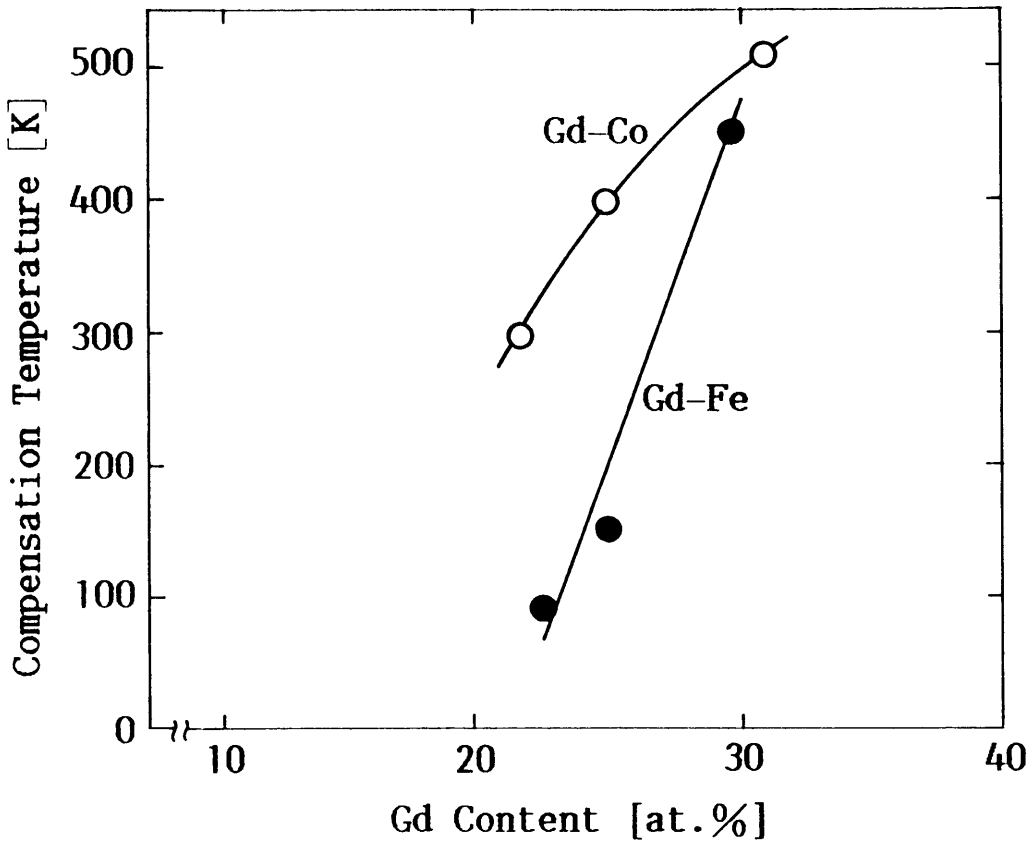


図 3-13 アモルファスGd-Co[21]およびGd-Fe薄膜[22]のT_{comp}の組成依存性.

著であるように見える。Ｇｄ－Ｃｏの場合にも、定性的にはＧｄ－Ｆｅの場合とあまり違いがないが、T_{comp} の変化がゆるやかな点は、図３－１３に示すように、Ｇｄ－ＣｏのT_{comp} の方が、組成変化に対して緩やかに変わるという事情を反映しているためと解釈される。Ｇｄ－Ｃｏの（d）の曲線、すなわちＳｉＯ蒸着では、最初T_{comp}の低下が見られるが、これがどの程度意味を持つか明らかでない。

図３－１２を見ると、膜の酸化が非常に大きいように見えるが、実は最も悪い基板を洗浄しただけの場合でも、初期に付着した部分の膜と、180［nm］付着した後の膜との組成の変動は 2［at.%］以下である。実際の膜では、これよりも組成変動の小さいことが推定される。それは、この実験では、Hall 効果の測定のためにスパッタを中断しており、この間に酸化がかなり進んでいるからである（次の項参照）。

図３－１２に示した実験では、シャッターを接地していたので、Hall 効果測定を終えて次のスパッタを行うためにシャッターを開いたとき、プラズマの状態に乱れが生じ、この間に通常のスパッタ時とは異なる事態が発生している恐れが

ある。そこで、シャッターにも基板と同じ −80［V］の電圧を加えて実験を繰り返した。この結果は図３－１４に示すようになって、今述べた心配が実際に起こっていることを裏付けることとなった。つまり、シャッターに負のバイアスを与えるとT_{comp}の変動は小さくなり、連続スパッタ膜では組成変化は図３－１２から推定されるよりも小さい可能性を示唆している。これは、すぐ前に述べたスパッタ中断時の酸化の影響とは逆であり、実際起こっている状況をこのような方法で推定することの困難さを示している。

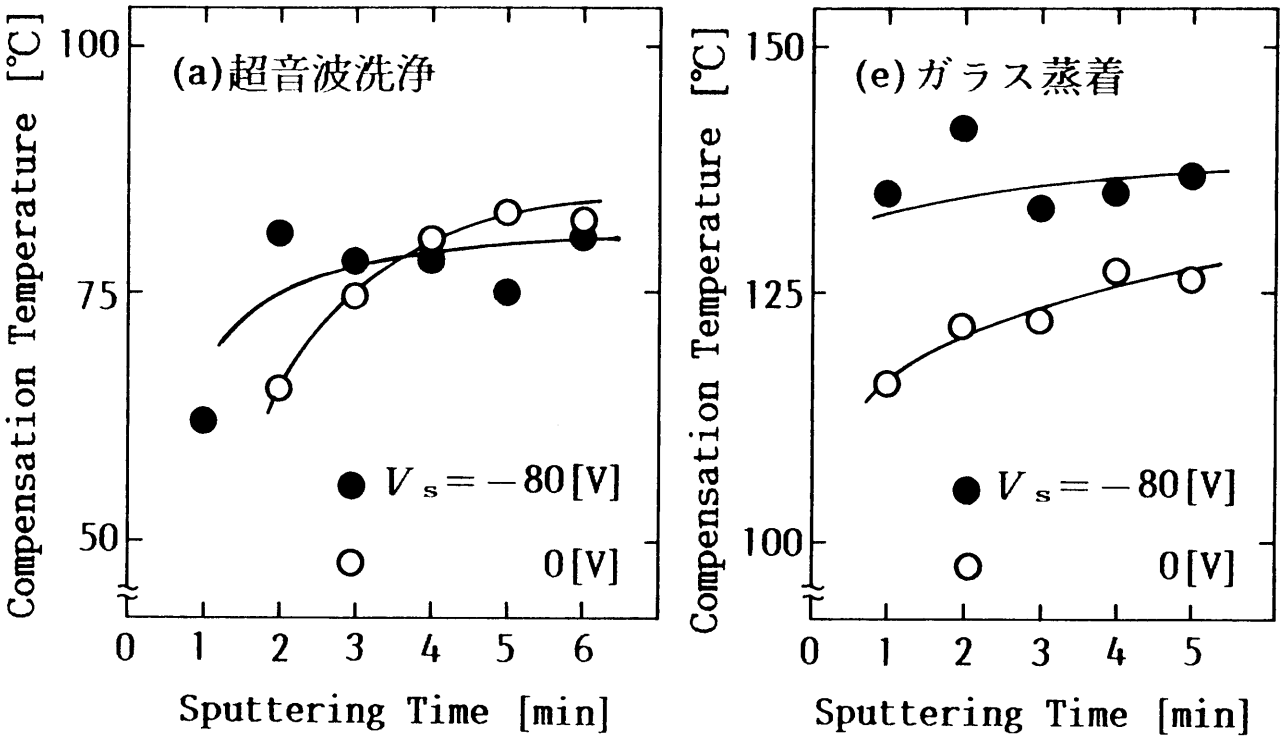
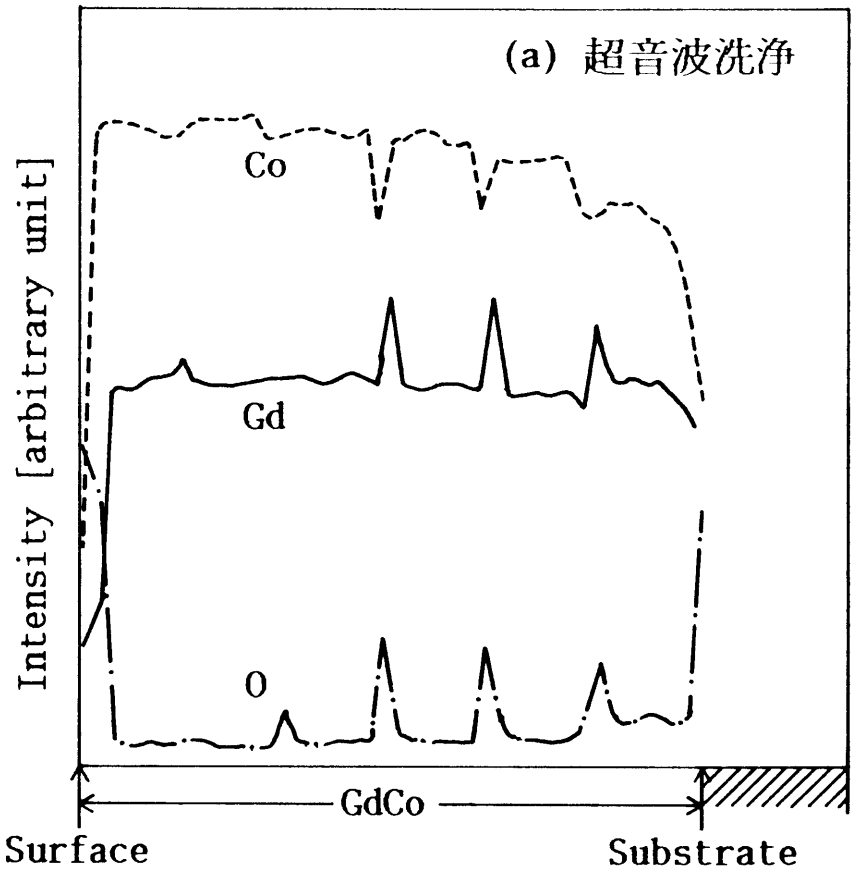


図 3-14 シャッターにバイアスを与えた場合(-80[V])と与えていない場合のT_{comp}の膜厚(スパッタ時間)依存性. (a)超音波洗浄基板, (b)ガラス蒸着基板.

(4) ＡＥＳの結果

よく知られているように、Auger 電子の脱出深さは数［nm］程度であるので、これより得られる情報は表面層の特性に限られる。そこで、Ａｒイオンでエッチングしながら Auger 電子のエネルギー分析を行うことにより、膜の厚さ方向の組成分析が行える。前の(３)で用いた試料と同時に作製した試料についてのＡＥＳの結果の例が図３－１５である。この図において、縦軸は任意単位で示され、横軸はスパッタ時間であって膜の深さ方向の寸法に比例している。この図の左端が膜表面で、右端の酸素量が急峻に立ち上がっているところがガラス基板表面に対応



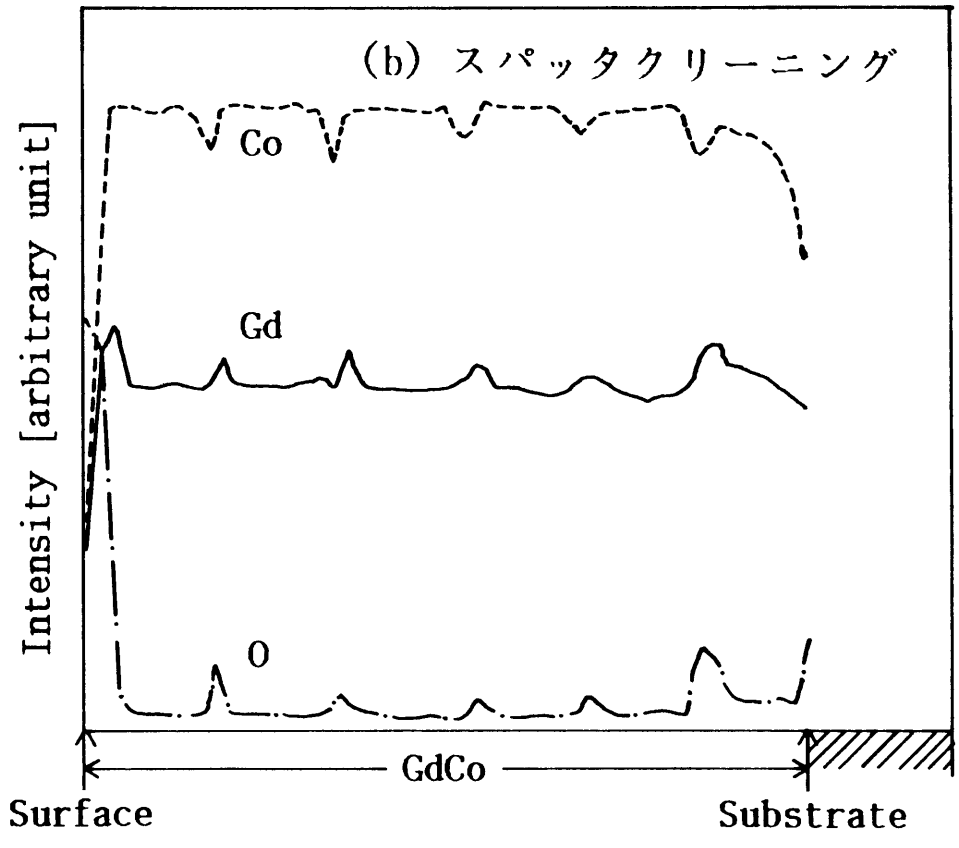


図 3-15 アモルファスGd-Co薄膜のAES結果. (a)超音波洗浄基板, (b)逆スパッタ処理基板.

している。図の(ａ)と(ｂ)は基板表面処理の方法の異なる場合に対応し、図中の実線がＧｄ、破線がＣｏ、そして一点鎖線がＯの濃度になっている。酸素濃度の高いところでＧｄ濃度も高くなっており、これと対応してＣｏ濃度には低下が認められる。酸素のピークは５つあり、これは Hall 効果測定のためにスパッタを中断した部分である。したがって、この間隔は 30［nm］に相当している。この図から、次のような結論が得られる。

(1) 酸素濃度からは明確ではないが、ＣｏおよびＧｄ濃度の変化からすると、基板表面から 10～15[nm] の厚さの部分はある種の遷移層となっている。

(2) 基板表面を逆スパッタ処理した場合には、洗浄だけした場合より基板・膜界面の酸素量が少なくなっている。

(3) 第１層目の酸素含有量が最も高く、以後順次その濃度が減少して行く。

(4) 膜中の酸素量は、逆スパッタ処理をした基板の方が少ない。

(5) 一度大気中に取り出した場合、膜表面には、およそ 10［nm］程度の厚さの酸化層ができている。この結果は S. Tsunashima ら[23] の結果と良く一致するものである。

(6) スパッタ中断の間は、8［Pa］（＝6×10^{-2}［Torr］）の圧力の純Ａｒ中に保たれているにもかかわらず、１時間の間には膜表面にかなりの酸素が吸着されている。ただし、その侵入の深さは数［nm］程度のようである。

次に、ターゲット表面のプリスパッタ効果についての実験結果について述べる。図３－１６に示すのは、ターゲットのプリスパッタを行わずに作製した場合の結果で、他の膜作製条件はこれまでと同様である。この図の上には、膜作製時の合計のスパッタ時間が示されている。この図から分かるように、基板との界面の酸素濃度は極端に高く、この高濃度酸素の部分の厚さはおよそ 15［nm］である。このことは、ターゲットの表面でも、10［nm］オーダの部分に酸素が集中して吸着ないしは化合物層を形成していることを示唆している。スパッタ中断の間の酸化も、プリスパッタした場合に比べて数倍も大きく、ターゲット表面に存在していた酸素がスパッタによりスパッタ室に解放され、これが排気されずに膜表面に到達して酸化を促進しているものと推測される。このピークは、次第に減少して、25分後のピークと連続スパッタ部の酸素量は共に図３－１５の場合と同程度となっており、プリスパッタ時間としては約 30分で大体良いことを示唆している。

以上の結果をまとめると、ターゲットおよび基板の表面をスパッタ処理した後に膜を作製すると、膜中の酸素含有量を減少させることができる。膜中に含まれる酸素は、スパッタ容器表面に吸着されていた酸素、Ａｒガス中の不純物、あるいはターゲット内部の含有酸素というよりは、ターゲットおよび基板の表面に吸着されていた酸素が支配的であることを示している。

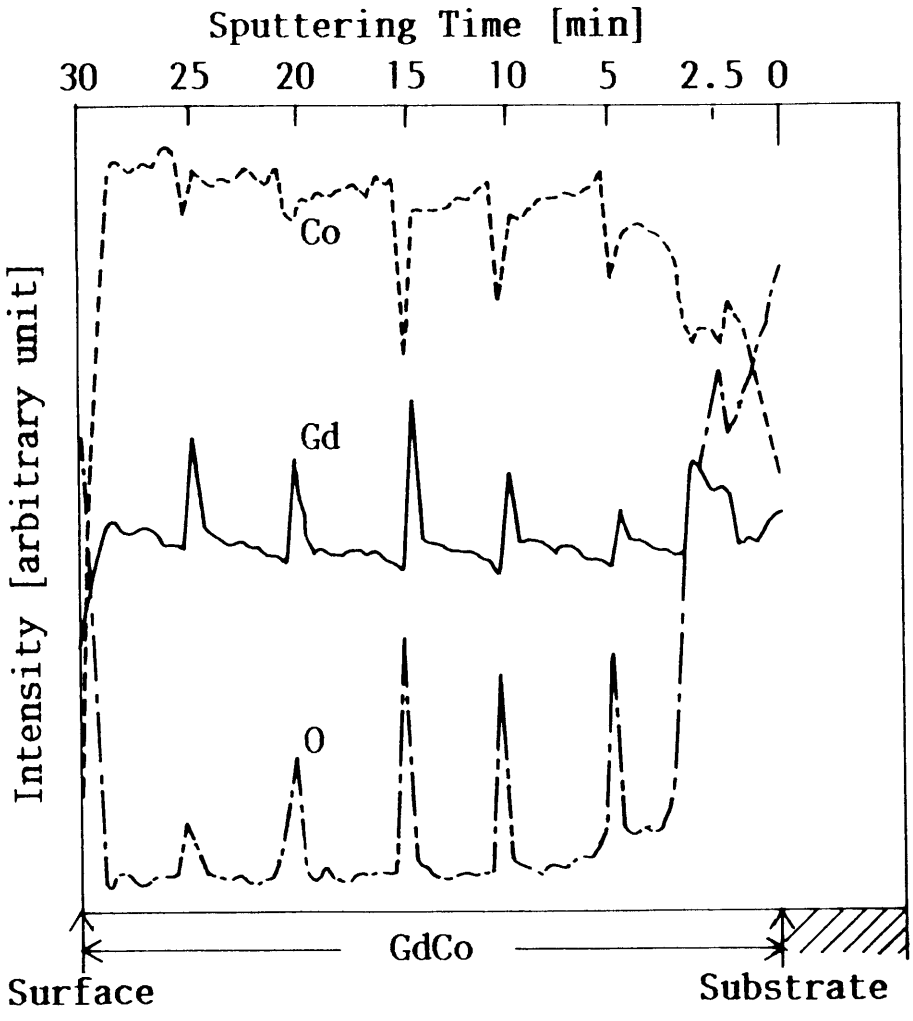


図 3-16 ターゲットのプリスパッタを行わなかったときのAES分析結果.

(5) ＸＰＳの結果

ＡＥＳでは、膜厚さ方向の組成の変化を知ることができるが、例えば酸素が遊離状態にあるか、ＦｅあるいはＧｄと酸化物を形成しているかなど、その結合状態についての情報を得ることはできない。そこで、ここでは原子のイオン価や結合状態についての情報の得られるＸＰＳの結果について述べる。

ＸＰＳで分かるのは原子の結合エネルギーであり、この研究で注目した結合エネルギーを表３－２に示す。

図３－１７(ａ)および(ｂ)は、それぞれ基板を超音波洗浄しただけの膜およびガラス蒸着処理した膜の、Ｆｅ$2p_{3/2}$光電子スペクトルを示したものである。これらの図で、縦軸は任意単位となっており、横軸は結合エネルギーである。膜厚方向の変化は、ＡＥＳの場合と同様にＡｒイオンでエッチングしてスペクトルの変化を調べたが、図中に示されている時間はこのエッチング時間である。なお、

表3-2 Fe、Gd、O の結合エネルギーの表（単位は［eV］）

Fe[24]		Gd[25]				O[24]
	$2p_{3/2}$		$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$		$1s$
Metal	756.9±0.10	Metal	147.0	141.6	純酸素	532
FeO	709.5±0.2	Oxide	148.0	143.1		530.2±0.2
Fe_2O_3	711.0±0.15					530.0±0.1

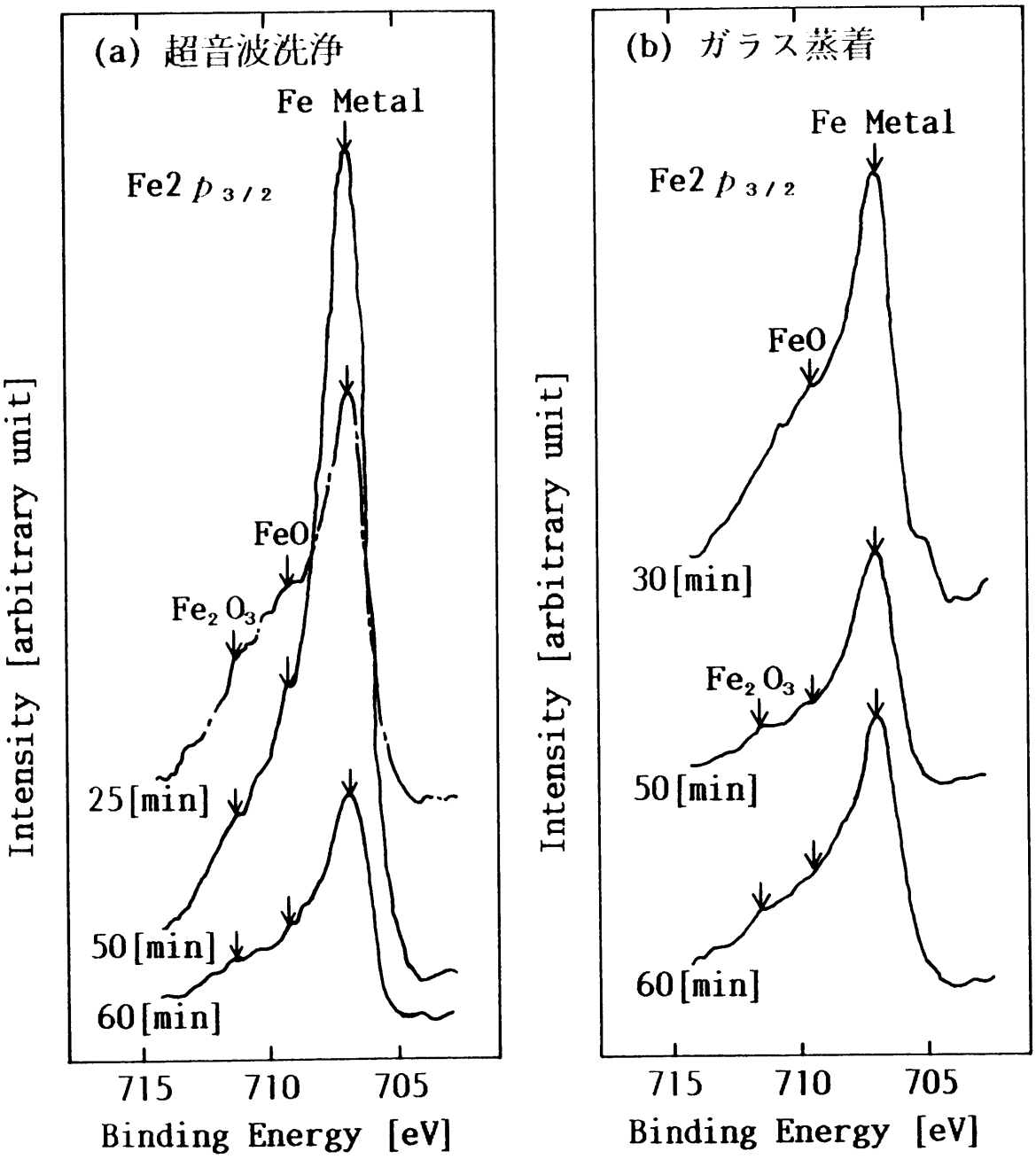


図 3-17 アモルファスGd-Fe薄膜における種々の膜深さ位置のFeの XPSスペクトル:(a)超音波洗浄基板, (b)ガラス蒸着基板.

膜は連続して 60［nm］の厚さにスパッタ蒸着したものであり、ＸＰＳ測定の際のエッチング速度は 0.7～0.8［nm/min］である。図中に矢印で示されているのは、表３－２に与えられているＦｅ Metal、ＦｅＯとＦｅ$_2$Ｏ$_3$ の位置である。

図に見られるように、Ｆｅ Metal の位置に鋭いピークが見られ、Ｆｅの大部分が金属鉄の状態にあることを示している。ＦｅＯとＦｅ$_2$Ｏ$_3$の部分にも小さなピークが認められ、Ｆｅの一部は酸化していて、酸化物としてはＦｅＯの方がＦｅ$_2$Ｏ$_3$より優先していることも伺える。このような定性的な特性は、基板の相違や膜厚方向の位置で大きな差はない。しかしながら、超音波洗浄をしただけの試料では、膜の中央部で金属鉄の部分が多くなっているようである。

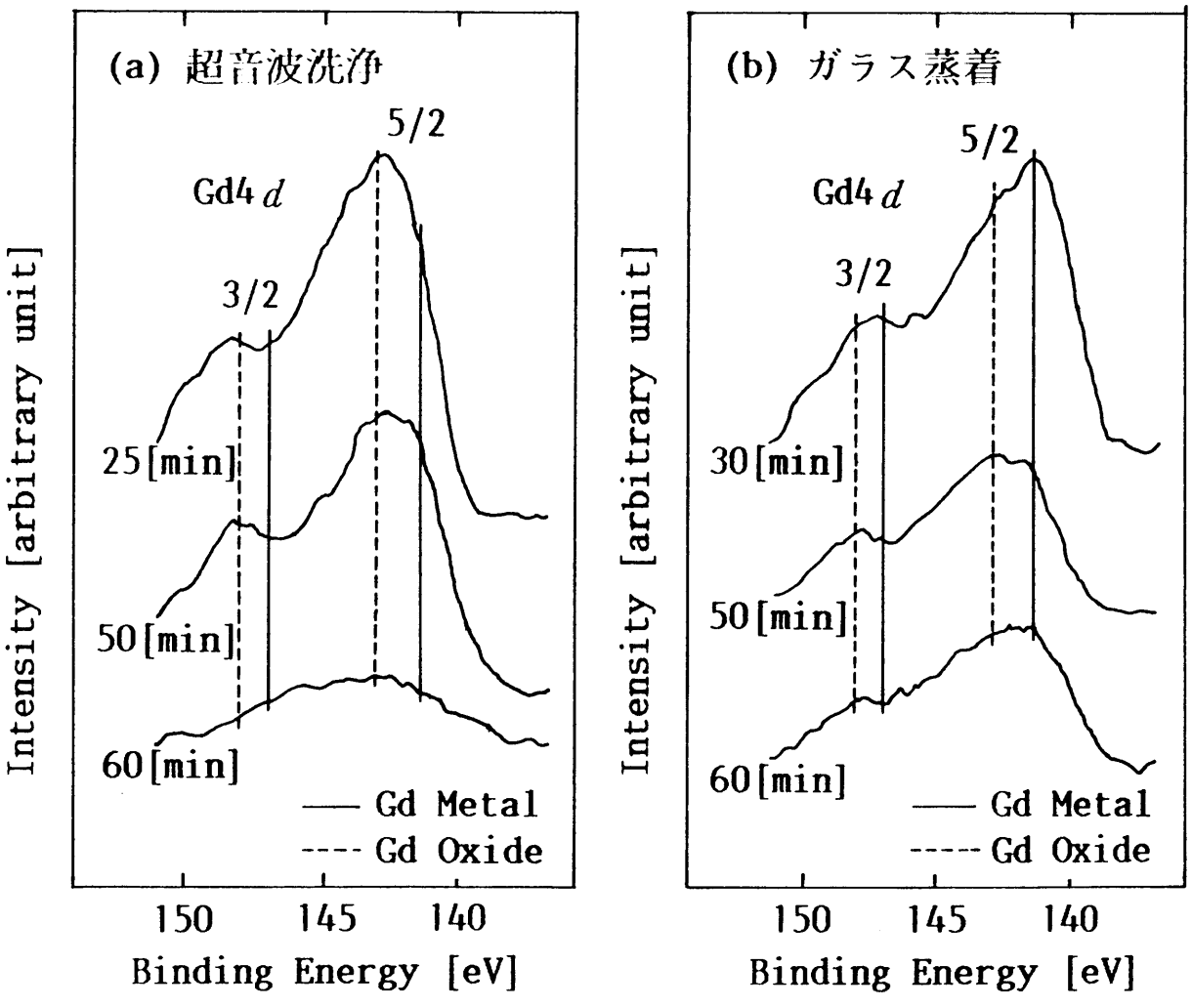


図 3-18 アモルファスGd-Fe薄膜における種々の膜深さ位置のGdのXPSスペクトル:(a)超音波洗浄基板, (b)ガラス蒸着基板.

図３－１８は、Ｇｄ$4d_{3/2}$ および $4d_{5/2}$ の光電子スペクトルであり、図の(ａ)と(ｂ)は、図３－１７の場合と同様に、基板表面処理の効果を明らかとするために示した図である。図中にはＧｄ Metal に相当する結合エネルギーの位置が実線で、またＧｄ酸化物に相当する位置は破線でそれぞれ示されている。この図で特徴的なことは、超音波洗浄をしただけの基板に作製した膜(ａ)の場合には、Ｇｄ Metal に相当するピークよりも酸化物に相当するピークの方が大きく、相当の部分が酸化されていることを示している。これに対して、ガラス蒸着した基板上に作製した場合には、酸化物のピークは金属に対するピークよりも低く、ガラス蒸着の効果が明確に示されている。

図３－１９は、Ｏ１ｓに相当する光電子スペクトルを示した図であり、この中で 530 [eV] におけるピークが金属と結合した酸化物状態に対応し、532 [eV]

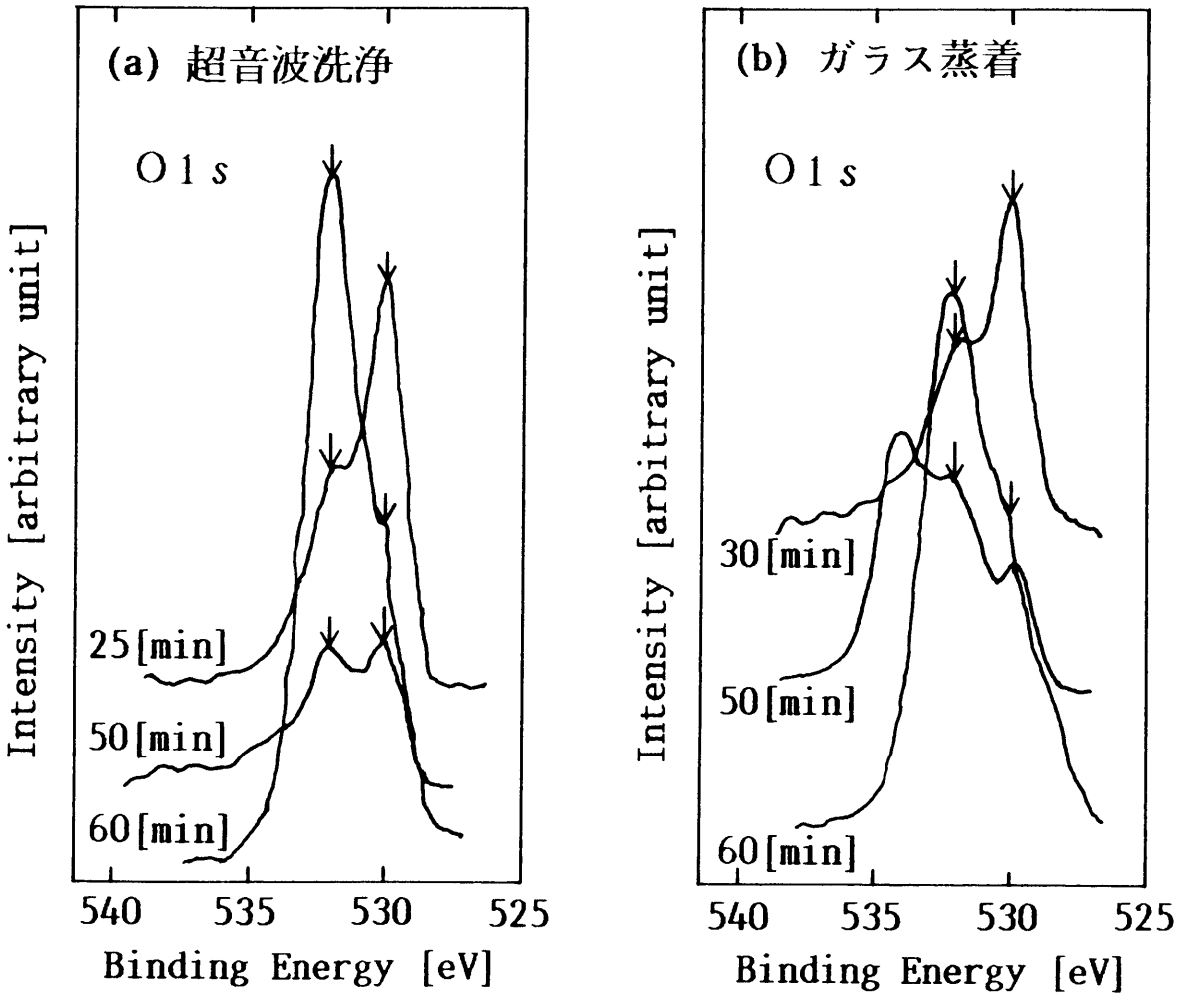


図 3-19 アモルファスGd-Fe薄膜における種々の膜深さ位置の酸素のXPSスペクトル:(a)超音波洗浄基板, (b)ガラス蒸着基板.

のピークは純酸素に対応する結合エネルギーである。この図から、エッチング時間の短い場合、すなわち膜面から 20[nm] 以内では酸素の大部分が酸化物形成に預かっているのに対して、エッチング時間が長くなる、すなわち膜の中央部ではむしろ純酸素の部分が優勢となっていることが分かる。

ＸＰＳの結果から、定量的な知見を得るためには、シュミレーションによる波形のフィティングが要求される。実際に、G. M. Bancroft らの手法[26] に従って解析を試みたが、この結果によると、例えばＦｅの半分程度が酸化されているというような直ちには信用できない結論が導かれるので、今後の検討課題として残し、ここでは議論を省略することとした。

3.4 まとめ

本章では、アモルファスＧｄ－ＣｏおよびＧｄ－Ｆｅスパッタ膜の垂直磁気異方性に関する研究成果を示した。スパッタ法による薄膜の作製は、高周波二極スパッタ装置を使用するのが普通となっている。しかし、アモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜では基板に負のバイアス電圧を印加した場合にのみ垂直磁気異方性が得られ、アモルファスＧｄ－Ｆｅ薄膜では逆に負のバイアスを与えると面内磁気異方性が現れるなど、磁気異方性は作製法あるいは作製装置による依存性が大きい。そこで本研究では、まず当時研究室で所有していた直流四極スパッタ装置によりアモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜を作製して、磁気異方性について調べた。この結果次のような結論得が得られた。

(1) 基板に負のバイアス電圧を印加すると、高周波二極スパッタの場合と同様に垂直磁気異方性が得られる。
(2) この場合、垂直磁気異方性が最大になるバイアスの値は－20［V］で、 高周波二極スパッタの場合より著しく低い値となった。
(3) この低い最適バイアス値は、垂直磁気異方性が再スパッタによるＣｏ－Ｃｏ原子対形成により生じるものであり、再スパッタがＡｒイオンのエネルギーに関係するとすれば、二つのスパッタ装置のスパッタガス圧の違いで説明できることを明らかにした。

次に、この直流四極スパッタ装置で作製されたアモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜の磁気異方性の均一性について調べた。この結果をまとめると次のようである。

(4) 磁気異方性を含めて、種々の膜特性は基板中心に対して対称的な分布を示す。
(5) 垂直磁気異方性は、負のバイアスの低い方（－23 ［V］）を除いて、ターゲットの大きさの範囲ではほとんど一定となった。

(6) 膜組成は、基板バイアスの大きさによってその分布の様子が異なり、バイアス電圧が－20［V］程度のときには中心部の方がＣｏ濃度が高いが、 分布が最も小さくなり、バイアスをさらに大きくすると、中心部のＣｏ濃度の方が低くなり、分布が大きくなる。

(7) 膜組成の変化は、 この研究の最大のバイアス値 －92［V］で約 3［at.％］程度である。

(8) 実用的に重要な補償組成近傍の膜では、組成で言えば僅かな変化であるが、保磁力、補償温度には極めて大きな変化となって現れる。 つまり(7)で示した 3［at.％］の組成変化は、全く実用に耐えられるものではない。

(9) バイアスを変えることによって膜の均一性をある程度改善できるが、光磁気記録媒体に要求される多くの特性を同時に改善することは困難であった。

(10)直流四極スパッタ装置で作製した膜の均一性が、高周波二極スパッタ装置に比べてむしろ悪いことは、スパッタガス圧が低く、ターゲットの性質が薄膜により忠実に反映されるためであるとして理解される。

以上のように、直流四極スパッタ装置では膜特性の均一性に問題があることが分かったので、以後の実験には高周波二極スパッタ装置により作製された試料を使用した。本章の後半では、アモルファスＧｄ－ＣｏおよびＧｄ－Ｆｅ薄膜の、補償温度と組成の膜厚方向の不均一性について調べた結果が示されている。ここで得られた結果を次に要約する。

(11)膜を 30［nm］スパッタ蒸着しては蒸着を中断し、Hall 効果を測定し、補償温度を決定するという手続きを６回繰り返して、膜厚方向の特性変化を調べた。この結果、スパッタ初期に比べて補償温度が次第に増加する傾向のあることが分かった。

(12)この結果は、スパッタの進行と共に膜中の有効なＧｄ濃度が増加することを示すものである。

(13)この組成変化は、基板の表面処理により大きく変わり、超音波洗浄をしただけの基板の場合に変化が最も大きく、洗浄に加えて基板の表面にガラス膜蒸着処理した場合に最小となった。 ここでの、最大の組成変化はおよそ 2［at.％］と見積もられる。

(14)基板表面近くの組成変化の範囲は、表面無処理の場合には 100［nm］にも達するが、ガラス蒸着基板では 30［nm］程度である。

(15)以上の結果は、スパッタを中断して測定を行っているために、実際とは事情が違うことが推測される。その一つとして、シャッターを開いた直後のプラズマの乱れが考えられるので、シャッターにも負バイアスを与えて実験を繰

り返したところ、組成変化がかなり抑制されることが確かめられた。

組成の膜厚方向変化については、ＡＥＳ法による直接測定も行った。この結果を次にまとめる。

(16)基板表面におけるＣｏ濃度の減少は 15［nm］の範囲である。

(17)基板表面の酸素量は、超音波洗浄しただけの基板よりも逆スパッタによりスパッタクリーリングした基板のほうが少なくなり、 Hall 効果測定の結果とよく対応していることが分かった。

(18)膜中の酸素量は、スパッタ時間と共に減少するが、絶対値はやはり基板表面処理に依存しており、基板によりもたらされた酸素の重要性を明らかにしている。

(19)ターゲットのプリスパッタを行わない場合には、極めて多量の酸素が膜中に取り込まれるが、約 30 分のプリスパッタでこの酸素量はある定常値に落ち着く。このことは、プリスパッタ時間としておよそ 30 分は必要なことを示すものである。

(20)膜表面近くには当然多量の酸素が存在するが、 その深さはおよそ 10［nm］である。

(21)スパッタ中断時に対応した部分にも多量の酸素が含有されている。これが中断時に酸化されたものか、その後のスパッタ再開初期に酸化されたものかは不明である。しかし、この酸素量は、基板表面処理やターゲットのプリスパッタ状況に依存することから、その多くの部分が基板およびターゲットから来ていることが推定された。

ＡＥＳでは、酸素がどのような状態で膜中に含有されているか明らかでないため、ＸＰＳにより結合状態を調べた。ここから得られた知見は次のようである。

(22)Ｆｅについては、 金属Ｆｅのピークが最も強く、 次にＦｅＯとなり、Fe_2O_3のピークが最も弱い。

(23)Ｇｄの場合には、ガラス蒸着処理基板では金属Ｇｄのピークが酸化物のそれよりも強いが、超音波洗浄処理のみの基板では、酸化物に対するピークの方が強くなっている。

(24)Ｏの場合、膜表面近くでは酸化物形成に預かっていることを示すピークが最も強くなっているのに対して、膜内部あるいは基板表面近くでは純酸素のピークが非常に強くなっている。

(25)ＸＰＳスペクトルを解析することにより、金属、化合物、純酸素などの割合を定量的に評価できるはずである。しかし、実際に慣用されている解析法を

用いた場合、例えばＦｅのほとんど半分が酸化されているなど、実際に推定されている状況とは著しく異なった結論が導かれたので本論文では省略した。

以上に示した本章の結論をさらに総括すると次のようになる。アモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜を直流四極スパッタ法で作製したところ、基板に負の数十Ｖの電圧を加えると垂直磁化膜となることが分かった。この垂直磁気異方性の起源は、高周波二極スパッタ法の場合と同様に、再スパッタによりもたらされるＣｏ－Ｃｏ原子対の異方的配列によるものと推定された。このようにして得られた膜の磁気特性の膜面内均一性を調べたところ、慣用のスパッタ法に比べてむしろ悪いことが分かった。これは直流四極スパッタではスパッタガス圧力が低いという本質的なものと考えられる。そこで、これ以降は慣用のスパッタ法で膜作製を行った。

最後に、膜厚方向の特性、特に組成の変化および膜の酸化状態を、ＡＥＳおよびＸＰＳを用いて調べた。この中で、膜中の酸素の多くの部分が、基板およびターゲットの表面に吸着ないしは化合物として存在していたものであることが推定されたことが注目される。これと関連して、ターゲットのプリスパッタの最小時間として約30 分必要なことが指摘された。

参考文献

(1) P. Chaudhari, J. J. Cuomo and R. J. Gambino : IBM J. Res. & Dev. 17 (1973) 66.

(2) H. C. Bourne, Jr., R. B. Goldfarb, W. L. Wilson, Jr.and R. Zwingman : IEEE Trans. Magn. MAG-11 (1975) 1332.

(3) T. Katayama, M. Hirano, Y. Koizumi, K. Kawanishi and T. Tsushima : IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977) 1603.

(4) T. Mizoguchi and G. S. Cargill Ⅲ : J. Appl. Phys. 50 (1979) 3570.

(5) Y. Nishihara, T. Katayama, Y. Yamaguchi, S. Ogawa and T. Tsushima : Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 1281.

(6) S. Esho : Proc. 7th Conf. Solid State Devices, Tokyo, 1975, Suppl. to Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 93.

(7) Y. Togami : Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 673.

(8) N. Funakoshi : Jpn. J. Appl. Phys. 14 (1975) 565.

(9) R. J. Gambino and J. J. Cuomo : J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 296.

(10) Y. Nishihara, T. Katayama, Y. Yamaguchi, S. Ogawa and T. Tsushima : Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 1083.

(11) N. Heiman, N. Kazama, D. F. Kyser and V. L. Minkiewicz : J. Appl. Phys. 49 (1978) 366.

(12) 日本学術振興会　薄膜第１３１委員会編“薄膜ハンドブック”（オーム社、1983) chap.2, p.50.

(13) B. G. Huth : IBM J. Res. & Dev. 18 (1974) 100.

(14) Y. Togami and K. Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 1457.

(15) B. E. Argyle, R. J. Gambino and Y. Ahn : AIP Conf. Proc. 24 (1974) 564.

(16) M. Amatsu, S. Honda and T. Kusuda : IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977) 1612.

(17) S. Tsunashima, K. Imamura, T. Fujii, S. Uchiyama and M. Masuda : Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 1051.

(18) S. Tsunashima, H. Tsuji, T. Kobayashi and S. Uchiyama : IEEE Trans. Magn. MAG-17 (1981) 2840.

(19) T. Kobayashi, H. Tsuji, S. Tsunashima and S. Uchiyama : Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 2089.

(20)小林：希土類ー鉄族非晶質合金薄膜およびその複合膜の磁性と磁気光学効果に関する研究（博士論文、名古屋大学、1985)

(21) R. J. Gambino, P. Chaudhari and J. J. Cuomo : AIP Conf. Proc. 18 (1973) 578.

(22) N. Heiman, K. Lee and R. I. Potter : AIP Conf. Proc. 29 (1975) 130.

(23) S. Tsunashima, T. Shinoda, H. Miyatake and S. Uchiyama : J. Appl. Phys. 51 (1980) 5901.

(24) N. S. McIntyre and D. G. Zetaruk : Anal. Chem. 49 (1977) 1521.

(25) P. Terzieff and K. Lee : J. Appl. Phys. 50 (1979) 3565.

(26) G. M. Bancroft, I. Adams, L. Coatsworth, C. D. Bennewitz, J. D. Brown and W. D. Westwood : Anal. Chem. 47 (1975) 586.

第4章　アモルファスＴｂ－Ｃｏ薄膜

4.1 序

希土類－鉄族非晶質合金薄膜の磁気的性質および磁気光学的性質は、光磁気記録媒体への応用といった工業的期待から、数多くの人々により詳しく研究が行われて来た。[1],[2] しかしながら、ここで取り上げているアモルファスＴｂ－Ｃｏ薄膜の研究はほとんど行われて来なかった。真空蒸着法、スパッタ法のいずれによって薄膜を作製しても、容易に垂直磁化膜が得られなかったのが第一の原因である。さらに、Ｃｏ系は Curie 温度が高く、[3] 第一世代の光磁気メモリに用いられる光変調 Curie 温度書き込み法が適用できないことも、第二の理由として挙げられる。第三の理由として、実用化に最も有望な材料として、アモルファスＴｂ－Ｆｅ薄膜[4]-[9] が現れ、この膜の磁気光学特性の改善、あるいは耐食性の向上等に研究が集中し、[10]-[16] その他の材料は忘れ去られたことも挙げられる。

以上の理由の中で、第二の Curie 温度書き込みの問題は、別の補償温度書き込み法を用いれば解決できるので、Ｔｂ－Ｆｅと比較すればより大きな磁気光学 Kerr 効果と耐食性を持つＴｂ－Ｃｏは、[17]-[19] 垂直磁化膜さえ容易に作製できるようになれば、実用面から極めて興味ある材料といえる。さらに学術的見地からしても、アモルファス希土類－鉄族合金薄膜の物性を体系的に明らかにするためには、欠かすことのできない材料である。[20]-[23]

以上のような見地に立って、本研究ではまずＴｂ－Ｃｏ垂直磁化膜の作製に挑んだ。ＲＥ－Ｆｅ膜は、真空蒸着法でもスパッタ法でも比較的容易に垂直磁化膜が得られるが、[24] Ｇｄ－Ｃｏ膜は基板に負の電圧を加えてスパッタを行ういわゆるバイアススパッタ法によってのみ垂直磁化膜が得られる。これらの前例をヒントとして、Ｔｂ－Ｃｏ膜をバイアススパッタ法で作製したところ、基板バイアスを－70［V］以下とすれば、容易に垂直磁化膜となることを発見した。[25] 本章は、このようにして作製されたＴｂ－Ｃｏ垂直磁化膜の磁性、特に垂直磁気異方性についての研究成果を取りまとめたものである。

4.2　実験方法－垂直磁気異方性の決定法

薄膜作製法、膜組成・磁性等の測定法の大部分は、第２章で説明した通りである。垂直磁気異方性の測定法についても、一般的な方法は第２章で説明したが、

Ｔｂ－Ｃｏ薄膜の場合には異方性が極めて大きいことから、以下に述べる特別な注意を払った。

トルク磁力計で測定されたトルク曲線の振幅から直ちに異方性が決定できるのは、磁気異方性定数Kに比べてゼーマンエネルギーMHが充分大きいことが必要である。Ｔｂ－ＣｏのKは後で述べるように 10^5 [J/m³] (＝10^6 [erg/cm³]) オーダの大きさを持つので、本研究に用いたトルク磁力計の最大磁界 1.2×10^6 [A/m] (＝15 [kOe]) では、磁化Mが 0.1 [T] (≃100 [G]) ($4\pi M$≃1000 [G]) に比べて十分大きいことが必要である。しかしながら、補償組成付近（補償温度書き込みのためにはこの付近の特性が必要である）では、磁化はこの値よりもむしろ小さくなる。

図４－１は、補償組成近傍の組成を持つ、垂直磁化Ｔｂ－Ｃｏ膜のトルク曲線の一例であるが、磁界が不十分であることを反映して、正弦曲線から外れた鋸歯状波的な曲線となっている。さらに磁化が小さいと、より鋸歯状波的曲線となる。さて、この図からも分かるように、周期は 180° で磁気異方性が一軸性であることは明確であるので、異方性定数をK_u、飽和磁化をM_s、印加磁界をH、磁化容易軸と磁化とのなす角をθ、および磁界と容易軸とのなす角をϕとすると、θを決めるために必要な自由エネルギーEは次の式となる。

$$E=K_u\sin^2\theta-M_sH\cos(\phi-\theta) \tag{4-1}$$

磁化方向θは、このエネルギーを極小とする条件$dE/d\theta=0$ より

$$K_u\sin 2\theta=M_sH\sin(\phi-\theta) \tag{4-2}$$

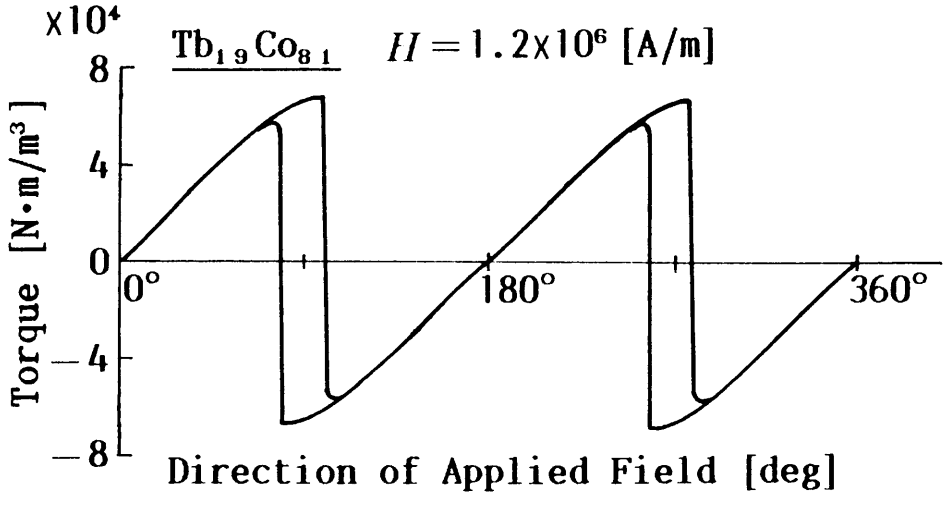


図 4-1 磁化が飽和しないために得られる鋸歯状波的なトルク曲線

なる関係を満たす。測定されるトルク$L(\phi)$は，Vを試料の体積とすると

$$L(\phi)=M_sHV\sin(\phi-\theta) \tag{4-3}$$

と与えられるので、θは

$$\theta=\phi-\sin^{-1}\frac{L(\phi)}{VM_sH} \tag{4-4}$$

と書くことができ、この関係と（4-2）および（4-3）式より

$$L(\phi)=K_uV\sin 2\left[\phi-\sin^{-1}\left\{\frac{L(\phi)}{VM_sH}\right\}\right] \tag{4-5}$$

となる。

最初に述べたように、Hが充分大きくて、$VM_sH\gg L$が成り立つときには、トルクの振幅は$K_u\cdot V$となるので、試料の体積Vを求めればK_uが直ちに算出できる。(4-5) 式の右辺の{ }内の第２項が無視できない場合でも、$VM_sH>L$であれば種々のK_u決定法が考えられる。現在は手軽にパソコンが利用できるので、Hを一定としてK_uをパラメータに取り、$L(\phi)$を計算して実験結果をベストフィットするようにK_uを決めることができる。同様のことは、ϕを一定としてHを変える場合にも適用される。

以上の計算は、磁化が試料中で一定方向を向いていること、つまり単磁区構造を仮定した場合で、磁界が弱い場合はこの仮定は必ずしも成り立たないし、また、磁界が磁化と反対方向に近付くと磁壁移動が起こってやはり前提とする仮定が破れる。

4.3 垂直磁気異方性

最初４．１で述べたように、バイアススパッタ法により垂直磁化膜が得られるかどうかを知るために、興味のある補償組成近傍の$Tb_{20}Co_{80}$を目標組成とし、基板バイアス電圧を変えて薄膜を作製し、磁気異方性の変化を調べた。得られた膜の組成は分析の結果目標値より若干外れたことが分かったが、磁気異方性の変化は図４－２に示すようになった。この図において、磁気異方性定数K_uが負の場合は磁化容易軸が膜面内にある場合であり、正の場合は膜面に垂直方向が磁化容易軸であることを示している。比較のために、Ｇｄ－Ｃｏ(破線)とＧｄ－Ｆｅ（一点鎖線)[26]の結果も同じ図の中に示されているが、縦軸（右側）のスケールは 1/10 に変えられている。

この図から、基板バイアスとして負の 70 [V] 以上の電圧を印加すると、Ｇｄ－Ｃｏの場合と同様に、垂直磁気異方性が誘導されることが分かる。さらにこの図から、Ｔｂ－Ｃｏの垂直磁気異方性が極めて大きく、Ｇｄ－ＣｏやＧｄ－Ｆｅに比べると数倍から一桁近くも大きいことが分かる。さらに、これまで知られている最大の垂直磁気異方性を持つＴｂ－Ｆｅに比べても[27] 50 %程度大きい。

図４－３は、垂直磁気異方性K_uと飽和磁化M_s（一点鎖線）の補償組成近傍における組成依存性である。ここで、薄膜作製に用いた基板バイアス電圧V_bは－100 [V]である。測定点を見ると、Ｔｂが 16～23 [at.%] の範囲でK_uが著しく減少している。しかし、これまで知られている垂直磁気異方性の原因からはこのような変化は期待されないことと、前節４．２で説明したように、磁化が著しく小さくなって測定法に問題があることから、この部分の実際の変化を推定して破線で示した。この図には減磁エネルギー$M_s^2/2\mu_0$（μ_0は真空の透磁率）が二点鎖線で示されている。垂直磁気異方性定数K_uがこの曲線より上方にあれば垂直磁化膜となることを意味する。この図から、測定した組成範囲では垂直磁化膜となっていることが明らかである。

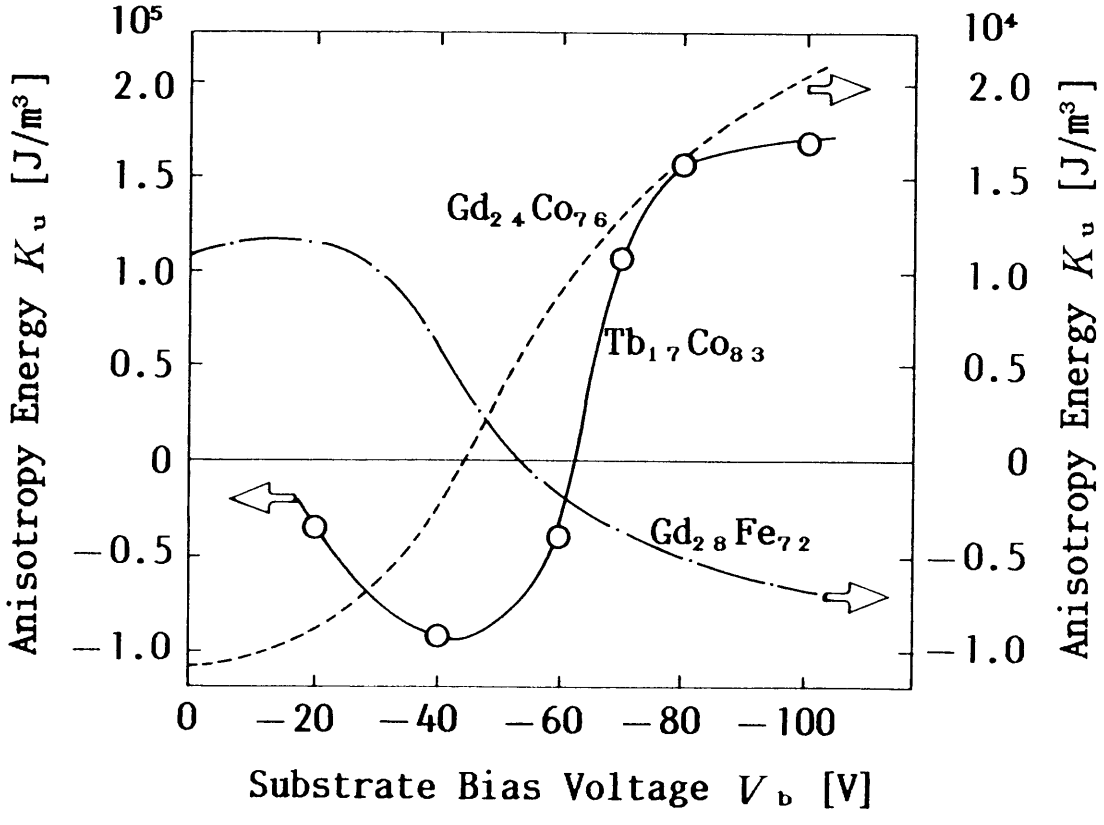


図 4-2 アモルファスTb-Co, Gd-Co,[26] Gd-Fe[26] 薄膜の磁気異方性定数K_uの基板バイアス電圧V_b依存性.

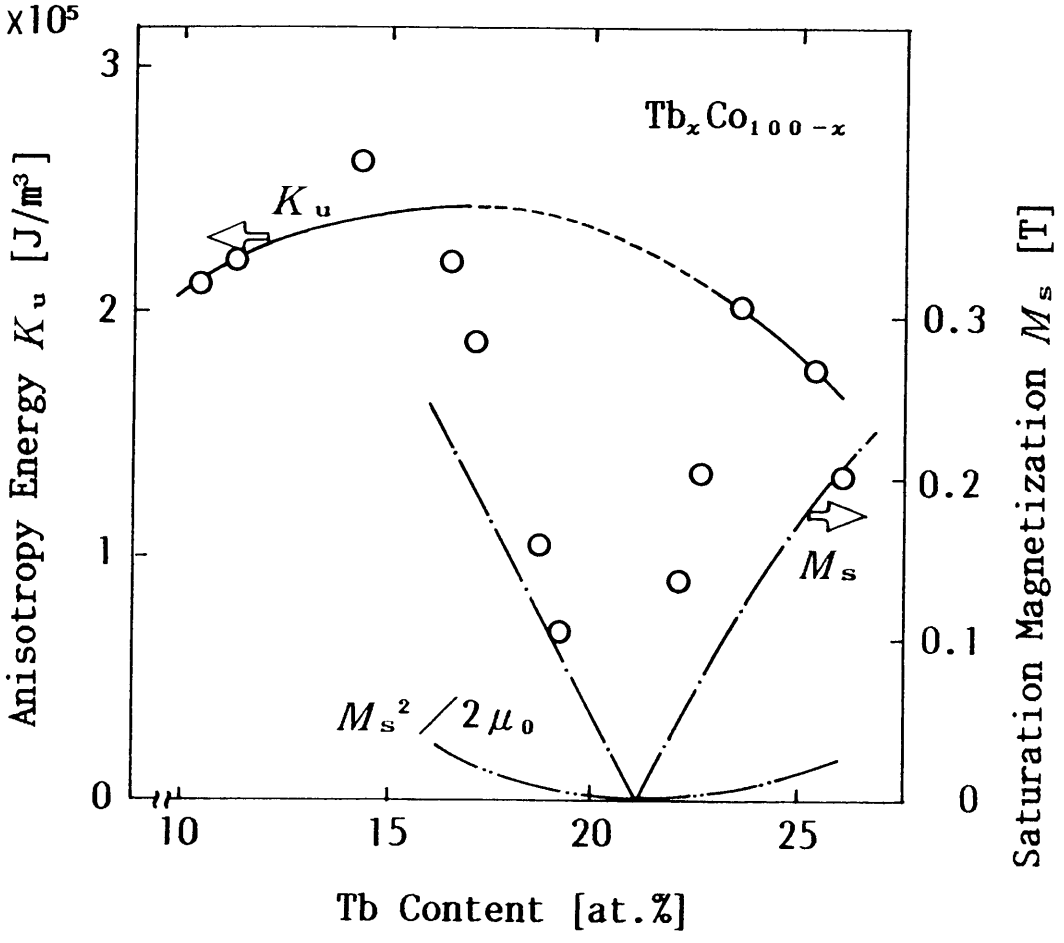


図4-3 アモルファスTb_xCo_{100-x}の磁気異方性定数K_uと飽和磁化M_sのTb組成依存性.

図４－４は、垂直磁気異方性の等時焼鈍特性を示した図である。実際の光磁気記録では、局部的ではあるが、レーザ光で繰り返し加熱されるので、異方性の熱的安定性は重要な問題である。また、異方性の焼鈍過程の活性化エネルギーが分かれば、その起源の考察にも役立つことが期待される。周知のように、アモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜は非常に酸化され易く、そのまま焼鈍すれば直ちに酸化膜となってしまう。そこで、スパッタ蒸着後直ちにＡｒガスを排気して真空とし、表面保護のために厚さ 200［nm］程度のＳｉＯ膜を蒸着した。試料は 1.33×10^{-4}［Pa］（＝ 10^{-6}［Torr］)より良い真空中に保持して、 室温より 100［℃］まで速やかに上昇させて１時間放置し、この後再び速やかに室温に戻して垂直磁気異方性を測定した。次は 200［℃］、最後は 300［℃］でそれぞれ１時間焼鈍しては室温に戻して垂直磁気異方性を測定した。焼鈍中に外部磁界は印加されていない。

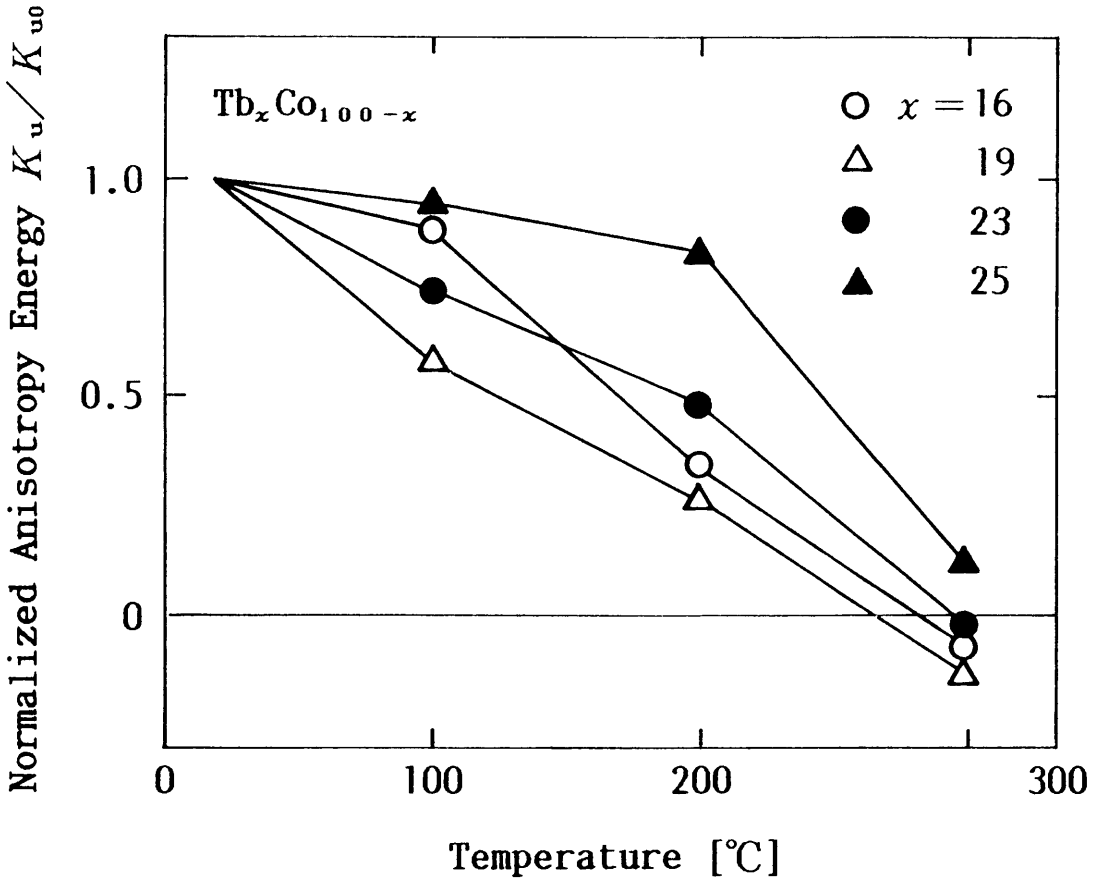


図 4-4 アモルファスTb_xCo_{100-x}薄膜の垂直磁気異方性の等時焼鈍特性.

図４－４の縦軸は、比較のために焼鈍する前の異方性で規格化してある。この図を見ると、膜組成によって焼鈍特性にかなりの違いが見られ、Ｔｂ濃度の高いほど異方性の変化が緩やかになっている。全体としての傾向をまとめて述べると、焼鈍温度が 100［℃］では、垂直磁気異方性は初期値のおよそ 80%程度、200［℃］では約 50%と減少し、300［℃］ではほとんど完全に消失する。なお、ここに示した焼鈍特性は、Ｇｄ－ＣｏやＧｄ－Ｆｅについての研究結果とほとんど同じである。[26],[28]

図４－５は、垂直磁気異方性に寄与している磁気ひずみの逆効果の部分を知る目的で、膜を基板につけたままと基板から剥がした後の垂直磁気異方性、およびその変化分ΔK_uの組成依存性を示したものである。この実験結果から、大ざっぱに言えば、 全体のおよそ 20～35%が、 絶対値にしておよそ 5×10^4［J/m³］（$=5\times10^5$［erg/cm³］）が磁気ひずみの逆効果によるものと推定された。

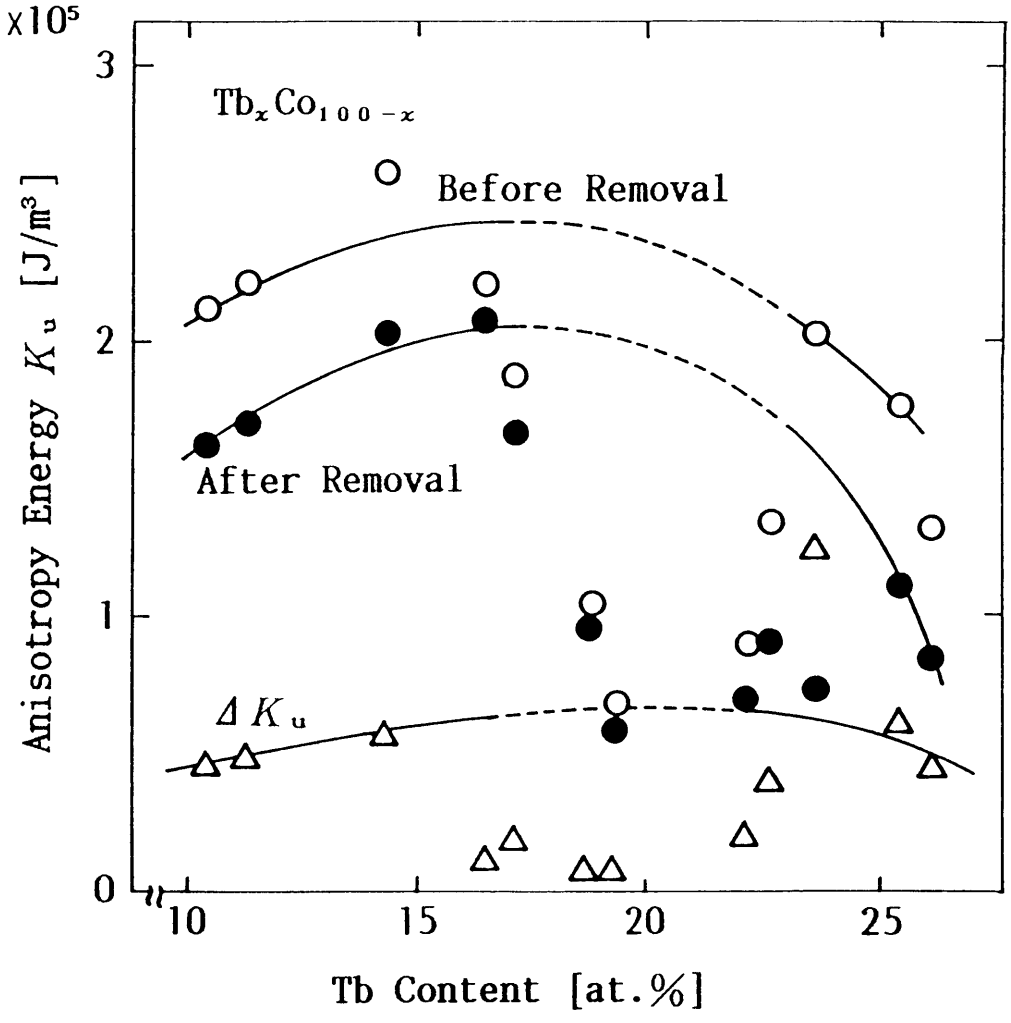


図 4-5 アモルファスTb_xCo_{100-x}薄膜を基板から剥離する前後の垂直磁気異方性K_uの組成依存性, ΔK_uは剥離前後の差.

4.4 垂直磁気異方性に及ぼす磁気ひずみの逆効果の寄与

前節で示した垂直磁気異方性の主要な起源は、Ｔｂの４ｆ電子雲の形状から来るいわゆる１イオン異方性と推定される。

磁気異方性の原因として、古典的な磁性材料であるＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉおよびこれらの間の合金・化合物において重要な位置を占めていたのは、結晶磁気異方性と磁気ひずみの逆効果による磁気異方性である。アモルファス材料では結晶磁気異方性は存在しないから、アモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜の垂直磁気異方性の起源を探るためには、まずなによりも磁気ひずみの逆効果の寄与を分離することが重

要である。このような観点から、前節の実験（図４－５）で示したΔK_uを磁気ひずみの逆効果によるものと結論して良いか、さらに確かめる実験を行った。すなわち、強磁性体に一軸性の張力σを加えてひずませたとき、磁性体内部に現れる磁気異方性の定数$K_{u\sigma}$は

$$K_{u\sigma}=\left(\frac{3}{2}\right)\lambda_s\sigma \qquad (4\text{-}6)$$

と与えられる。ここに、λ_sは飽和磁気ひずみ定数である。薄膜の場合には、膜面内方向に一様な張力（または圧縮力）σが働くが、これは互いに直交した一軸性の張力（圧縮力）として表現され、これはまた膜面に垂直方向の一軸性の圧縮力（張力）と等価である。したがって、磁気ひずみの逆効果による垂直磁気異方性は、（4-6）式とほとんど同じ

$$K_{u\sigma}=-\left(\frac{3}{2}\right)\lambda_s\sigma \qquad (4\text{-}7)$$

となる。スパッタ膜では、通常の条件では膜内応力は圧縮性で、$\sigma<0$であるから、λ_sが正の場合には、膜面に垂直方向を容易軸とする異方性となる。

そこで、ここではλ_sとσを独立に測定し、$K_{u\sigma}$を算出することを試みた。薄膜のλ_sの測定法には第２章で説明したように、カンチレバー・キャパシタンス法と磁気弾性結合エネルギー定数Bから求める方法などがあるが、ここでは後者の磁気弾性結合エネルギー定数Bとヤング率Yを測定し、ポアソン比νを仮定してλ_sを求める方法を用いた。

測定されたTb_xCo_{100-x}スパッタ膜の磁気弾性結合エネルギー定数Bの組成依存性は図４－６に示す如くである。Bの測定法には、第２章で示したように磁気異方性の測定を伴うので、補償組成近傍ではやはりトルク曲線が飽和しないという問題があって、正確な評価が困難であった。Bが補償組成のところで急激にその大きさを減少しているのは、この事情を反映しているものと考えられる。このような補償組成近傍の急激な変化を無視するならば、BはＴｂ濃度の増加と共に緩やかに増加（絶対値）しており、およそ $-2\sim-2.5\times10^7$ [J/m³]（$=-2\sim-2.5\times10^8$ [erg/cm³]）となっている。

測定されたTb_xCo_{100-x}スパッタ膜のヤング率Yの組成依存性は、図４－７に示す如くである。ヤング率Yは、Ｔｂ濃度が 33 [at.%] でおよそ 8×10^{10} [N/m²]（$=8\times10^{11}$ [dyn/cm²]）の大きさを持ち、Ｔｂ濃度の増加と共に緩やかに減少する傾向を示している。これとほとんど同じバルク結晶$TbCo_2$の測

定データは 8.2×10¹⁰ [N/m²] (=8.2×10¹¹ [dyn/cm²]) となっているので、[29] ヤング率は薄膜とバルクとでほとんど同じであることが分かった。

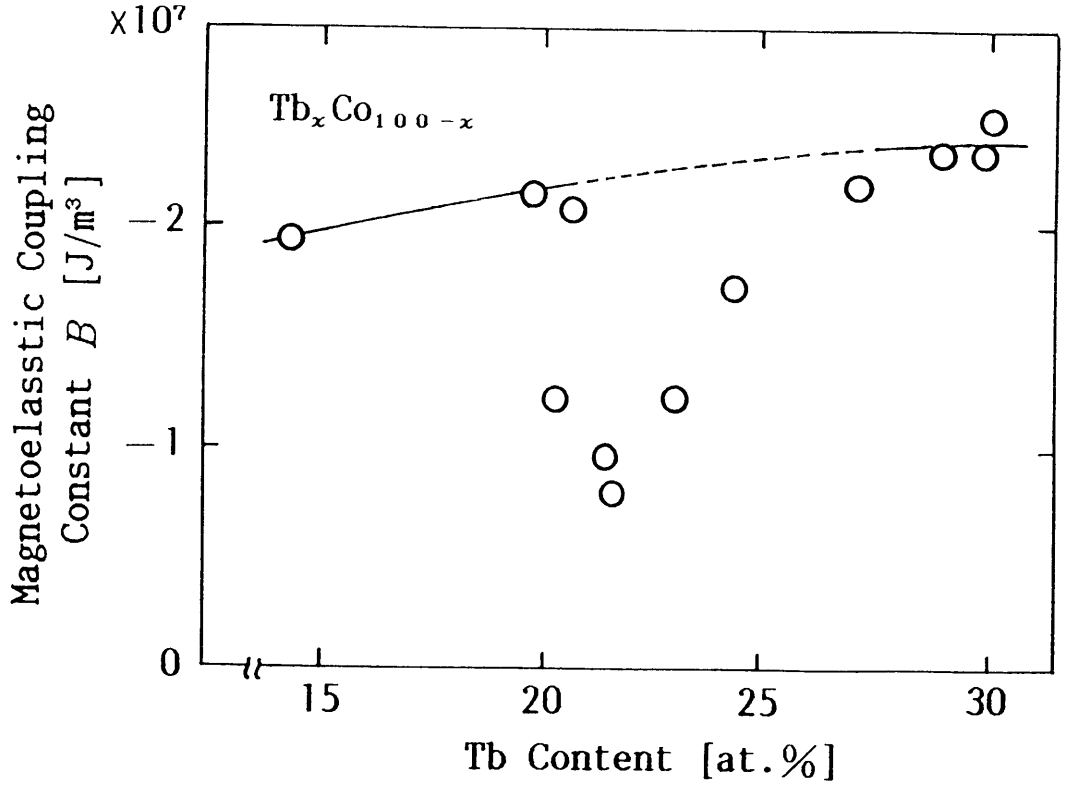


図 4-6 アモルファスTb$_x$Co$_{100-x}$ 薄膜の磁気弾性結合エネルギー定数Bの組成依存性.

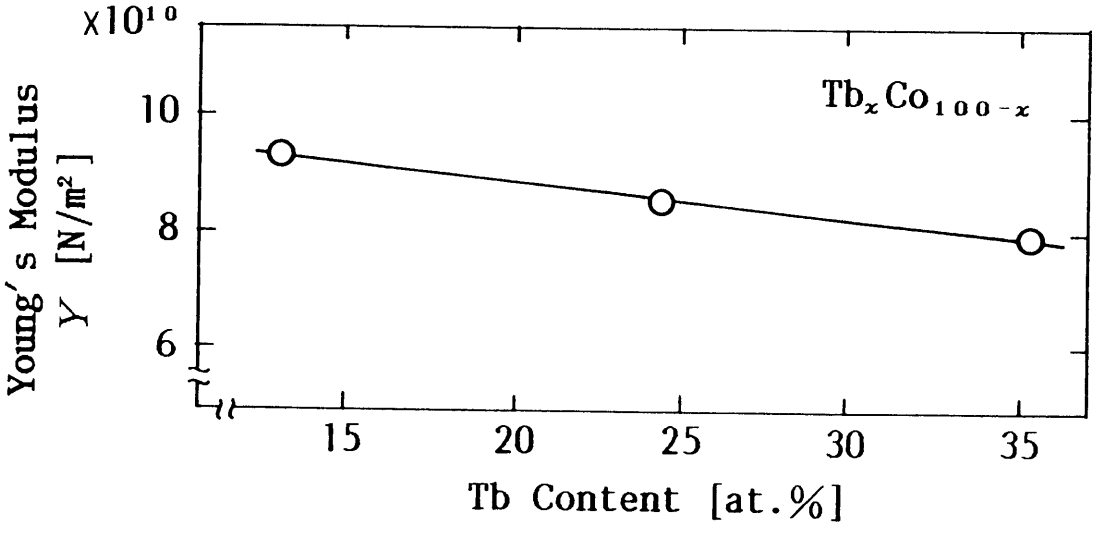


図 4-7 アモルファスTb$_x$Co$_{100-x}$ 薄膜のヤング率Yの組成依存性.

アモルファスがその代表である等方性材料では、飽和磁気ひずみ定数λ_sは、磁気弾性結合エネルギー定数Bとヤング率Yを用いて、次の式で計算される。

$$\lambda_s = -\frac{2}{3} \cdot \frac{B\,(1+\nu)}{Y} \qquad (4\text{-}8)$$

図4－6の測定結果と（4-8）式を用いてλ_sの組成依存性を求めた結果が、図4－8に示されている。この式でνはポアソン比で測定されていないが、物質によらずほぼ一定の値（≃0.3）を持つので、ここでもこの値を用いた。測定結果は、補償組成近傍にあいまいさを残しているが、15～30［at.%］Ｔｂの間でＴｂの増加と共にλ_sも緩やかに増加し、その大きさは$1.8 \sim 2.3 \times 10^{-4}$であることが分かる。通常の磁性体の$\lambda_s$は$10^{-6}$のオーダであるので、Ｔｂ－Ｃｏは非常に大きな磁気ひずみを持った物質であることが見い出された。

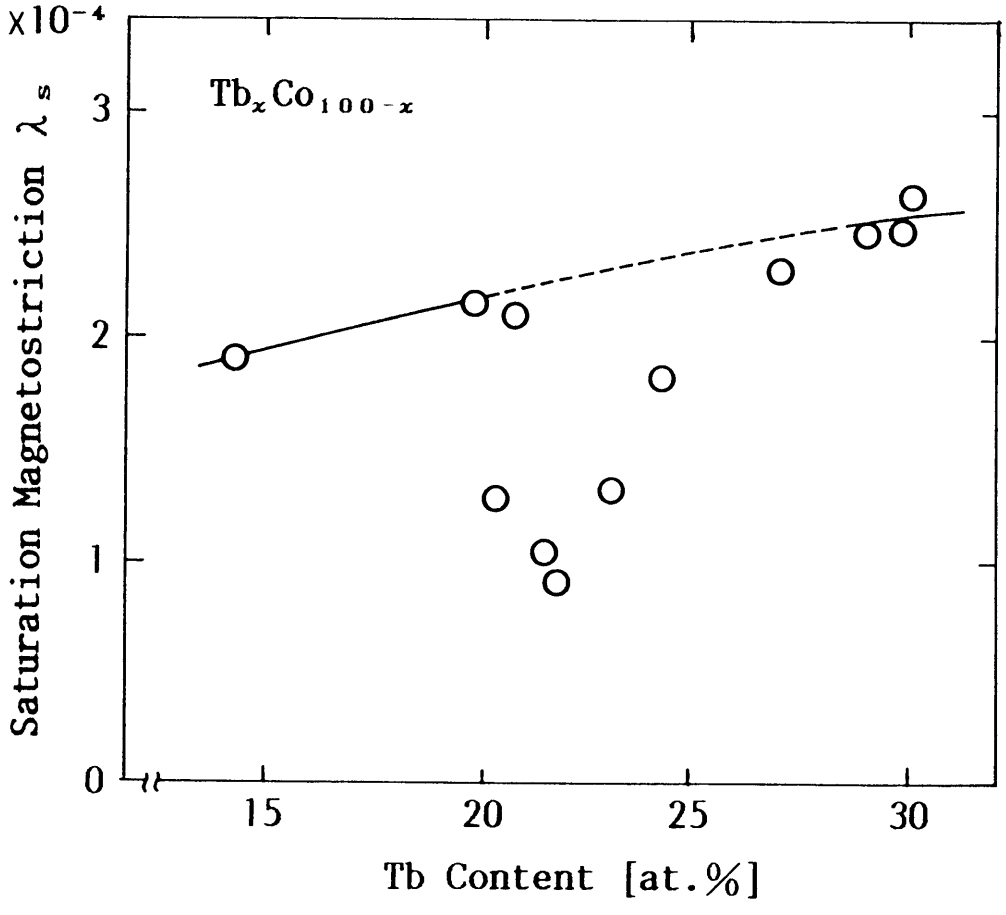


図 4-8 アモルファスTb_xCo_{100-x}薄膜の飽和磁気ひずみ定数λ_sの組成依存性.

内部応力σは、第２章で述べたように、薄膜を基板からはがす前と後における基板の曲がりの変化より、次式より算出した。[30]

$$\sigma=\frac{Y_s t_s^2}{6L t_f(1-\nu_s)}\cdot\frac{x}{2D} \qquad (4\text{-}9)$$

ここに、添え字ｓおよびｆは基板と薄膜を意味し、Yはヤング率、νはポアソン比、tは厚さ、xはスケール上で光の移動した距離、Lは試料の長さで、Dは試料からスケールまでの距離である。

内部応力は膜の作製条件により大幅に変わることが報告されているので、[9],[22],[31] ここで測定した試料薄膜の作製条件を表４－１に掲げておく。

表 4-1 スパッタ条件

スパッタ時間	1 時間
アルゴンガス圧	8.0 Pa
バイアス電圧	0 V
進行波	60 W
反射波	2 W
陽極電圧	1 kV
陽極電流	89 mA
コイル電流	5 A
スパッタ速度	130 Å/分

結果は図４－９に示す如くで、膜の作製条件が同じであれば組成にはほとんど依存せずに、およそ 5×10^8[N/m²]（$=5\times10^9$[dyn/cm²]）の大きさの圧縮力であることが分かった。（応力については、張力の場合を＋、圧縮力の場合を－で表すのが慣例となっているので図４－９もこの慣例にならって表示されている。）

最後に、図４－８に示すλ_sと図４－９のσより、（4-7）式を用いて計算した$K_{u\sigma}$と前節に示したΔK_uを図４－１０に比較して示す。この図を見ると、λ_sとσから求めた磁気ひずみの逆効果による異方性は、測定値ΔK_uと大きさのオーダは同じであるが、およそ２倍となることが判明した。

この相違は、測定誤差を最大限に見積もっても大き過ぎるので、別に原因があるものと考えられる。それは、磁気ひずみ定数は物質定数であるし、ヤング率もバルクの値とほとんど同じで、膜の作製条件に依存しない定数と結論して良さそうである。これに対して、膜の内部応力はスパッタ条件、特にスパッタガス（Ａｒ）の圧力の僅かな差に敏感であるので、これが主な原因ではないかと推測される。即ち、ΔK_uの測定には膜を基板からはがす必要があり、普通のガラス基板の表面をアルコールに溶けるポリビニールピロリドン膜で塗布したものを使用しているので、その他の特性測定の試料とは別個に作製した。この基板表面とスパッタ条件の僅かな相違が、内部応力の大きな違いとなったものと推測している。この推測を確かなものとするためには、同時にスパッタした膜について、これと同じ

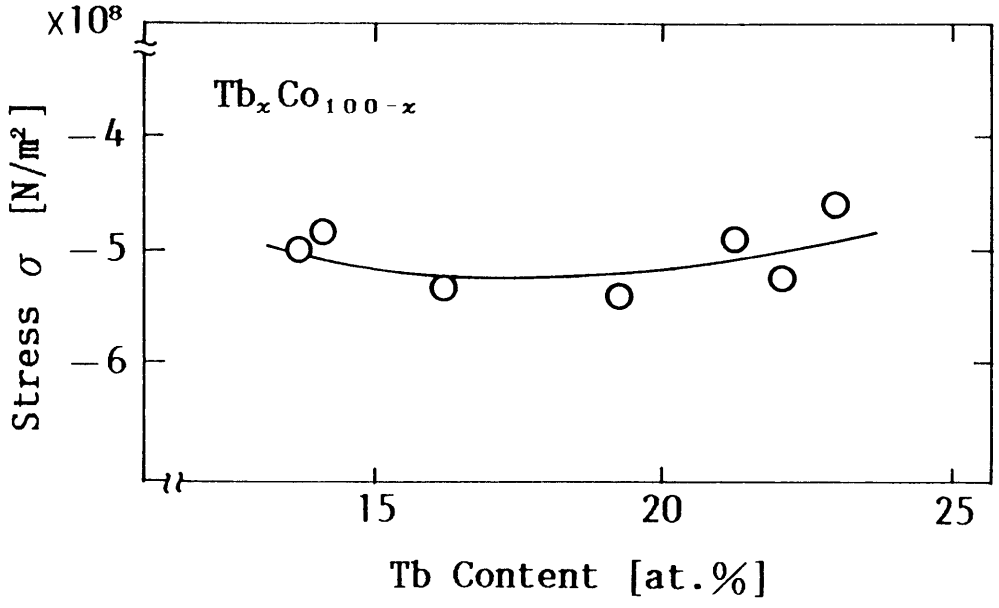


図 4-9 アモルファスTb_xCo_{100-x}薄膜の内部応力σの組成依存性.

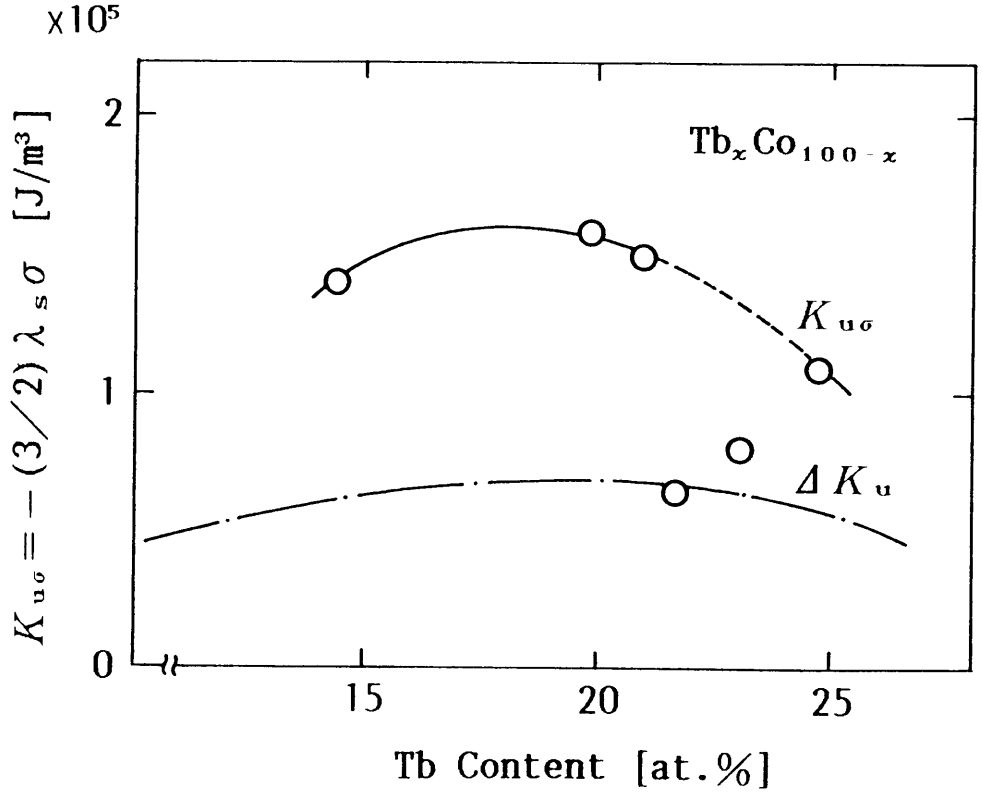


図 4-10 アモルファスTb_xCo_{100-x}薄膜の 磁気ひずみの逆効果による垂直磁気異方性の計算値$K_{u\sigma}$と薄膜を基板から剥離する前後の垂直磁気異方性の差ΔK_u.

実験を行う必要がある。

本章に関する論文を発表した後、Y. Suzuki ら[32] も基板の有無による異方性の変化を、$(Tb_{75}Gd_{25})_{19}Co_{91}$の組成を持つ膜について測定し、$\Delta K_u$ として 1.8×10⁴ [J/m³] (=1.8×10⁵ [erg/cm³])と、本実験の約 40%の値を得ている。この膜は本来異方性の小さなGdを 25 [at.%] 含むため、全体の異方性も約 5.5×10⁴ [J/m³] (=5.5×10⁵ [erg/cm³]) と小さく、変化率とすれば33%となっていて、本実験の場合と同程度となっている。この変化率における類似点は、磁気ひずみも4 f電子雲の形を反映して異方性と同様に変化するものとすれば理解される。

4.5 まとめ

この章では、バイアススパッタ法で作製されたアモルファスTb－Co薄膜の磁性を、磁気異方性を中心に調べた結果を示した。主な結果をまとめると次のようである。

(1) アモルファスTb－Co薄膜を高周波二極スパッタ法で作製するとき、基板に負で 70 [V] 以上の電圧を印加すると垂直磁気異方性が誘導され、補償組成近傍で垂直磁化膜となる。

(2) 基板バイアス－100 [V] の場合の垂直磁気異方性は、補償組成近傍でおよそ 2×10⁵ [J/m³] (=2×10⁶ [erg/cm³])という大きな値となる。この値はアモルファスRE－TM薄膜の中で最大級のものである。

(3) 膜を基板からはがすと垂直磁気異方性は 20～35%減少した。この減少分は、磁気ひずみの逆効果によるものと推定された。

(4) 前項の推定を確かめるために、磁気弾性結合エネルギー定数B、ヤング率Y、膜の内部応力σの測定を行った。

(5) 磁気弾性結合エネルギー定数B は、 Tb組成 15～30 [at.%] の範囲でTb濃度の増加と共に緩やかに増加し、 その大きさは、－ (2～2.5)×10⁷ [J/m³] (=2×10⁸ [erg/cm³])である。

(6) ヤング率Yは、前項と同じ組成範囲で、Tb濃度の増加と共に緩やかに減少し、その大きさは 9～8×10¹⁰ [N/m²] (=9～8×10¹¹ [dyn/cm²])である。この値は、バルクの$TbCo_2$のヤング率とほとんど同じである。

(7) ポアソン比を 0.3 と仮定し、B とYより飽和磁気ひずみ定数λ_s を算出した結果、その大きさはおよそ 2×10⁻⁴となり、通常の磁性体に比べて二桁程度大きいことが分かった。また、Tb濃度の増加と共に緩やかに増加することも見い出された。

(8) 膜の内部応力は、スパッタ条件によって敏感に変わるが、本実験で採用した条件では圧縮性で、その大きさは組成にはほとんど依存せず約 5×10^8 [N/m²] (＝5×10^9 [dyn/cm²]) であった。

(9) 飽和磁気ひずみ定数と内部応力から計算した磁気ひずみの逆効果による磁気異方性は、大きさのオーダと定性的な組成依存性において、基板から膜を剥離する前後の異方性の差と一致したが、定量的には前者の方が後者より２倍程大きくなった。

(10)前項の定量的な不一致の原因は今後の研究を待つ必要があるが、スパッタ条件の相違による内部応力の変化が原因ではないかと推察された。

(11)垂直磁気異方性の熱的安定性を焼鈍時間１時間の等時焼鈍法で調べた結果、100 [℃] で80%、200 [℃] で50%、300 [℃] ではほとんど零となることが分かった。しかし、この変化はＧｄ－Ｃｏ等と同程度のもので、実用上特に問題とはならない程度のものである。

参考文献

(1) P. Chaudhari, J. J. Cuomo and R. J. Gambino : Appl. Phys. Lett. 22 (1973) 337.

(2) Y. Mimura, N. Imamura, T. Kobayashi, A. Okada and Y. Kushiro : J. Appl. Phys. 49 (1978) 1208.

(3) K. Lee and N. Heiman : AIP Conf. Proc. 24 (1974) 108.

(4) N. Imamura, Y. Mimura and T. Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 179.

(5) S. Matsushita, K. Sunago and Y. Sakurai : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 713.

(6) Y. Mimura, N. Imamura and T. Kobayashi : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 933.

(7) K. Sunago, S. Matsushita and Y. Sakurai : IEEE Trans. Magn. MAG-12 (1976) 776.

(8) Y. Mimura, N. Imamura and T. Kobayashi : IEEE Trans. Magn. MAG-12 (1976) 779.

(9) H. Takagi, S. Tsunashima and S. Uchiyama : J. Appl. Phys. 50 (1979) 1642.

(10) R. Allen and G. A. N. Connell : J. Appl. Phys. 53 (1982) 2353.

(11) K. Aratani, T. Kobayashi, S. Tsunashima and S. Uchiyama : J. Appl. Phys. 57 (1985) 3903.

(12) M. Kobayashi, M. Asano, K. Kawamura and S. Ohno : A Digest of Technical Papers Presented at the Topical Meeting on Optical Data Storage, October 15-17, 1985, Washington Hilton Hotel, Washington D.C., WAA3-1.

(13) T. Habara, M. Okada, H. Yokota and H. Gokan : IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987) 2605.

(14) T. Iijima and I. Hatakeyama : IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987) 2626.

(15) E. E. Marinero, D. C. Miller, A. E. Bell, A. Gupta, R. N. Payne and H. Notarys : IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987) 2629.

(16) P. J. Grundy, E. T. M. Lacey and C. D. Wright : IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987) 2632.

(17) K. Ichikawa, K. Taira, S. Shimanuki and N. Yasuda : A Digest of Technical Papers Presented at the Topical Meeting on Optical Data Storage, October 15-17, 1985, Washington Hilton Hotel, Washington D.C., WAA2-1.

(18) P. Hansen, N. Hartmann and K. Witter : Advances in Magneto-Optics, Proc. Int. Symp. Magneto-Optics, J. Magn. Soc. Jpn. 11 Supplement, No.S1 (1987) 257.

(19) Y. J. Choe, S. Tsunashima and S. Uchiyama : Advances in Magneto-Optics, Proc. Int. Symp. Magneto-Optics, J. Magn. Soc. Jpn. 11 Supplement, No.S1 (1987) 273.

(20) T. Katayama, M. Miyazaki, H. Arimine, A. Itoh and K. Kawanishi : J. Mag. Soc. Japan 8 (1984) 149 [in Japanese].

(21) M. Ohkoshi, M. Harada, T. Tokunaga, S. Honda and T. Kusuda : IEEE Trans. Magn. MAG-21 (1985) 1635.

(22) T. Niihara, S.Takayama and Y. Sugita : IEEE Trans. Magn. MAG-21 (1985) 1638.

(23) S. Okamine, N. Ohta and Y. Sugita : IEEE Trans. Magn. MAG-21 (1985) 1641.

(24) Y. Sakurai and K. Onishi : J. Magn. Magn. Mat. 35 (1983).

(25) S. Yoshino, H. Takagi, S. Tsunashima, M. Masuda and S. Uchiyama : Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 188.

(26) T. Katayama, M. Hirano, Y. Koizumi, K. Kawanishi and T. Tsushima : IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977) 1603.

(27) T. Katayama, M. Miyazaki, Y. Nishihara and T. Shibata : J. Magn. Magn. Mat. 35 (1983) 235.

(28) T. Katayama, K. Hasegawa, K. Kawanishi and T. Tsushima : J. Appl. Phys. 49 (1978) 1759.

(29) H. Klimker and M. Rosen : J. Magn. Magn. Mat. 7 (1978) 361.

(30) 日本学術振興会 薄膜第131委員会編 "薄膜ハンドブック" (オーム社、1983) Chap.2, p.335.

(31) Y. Hoshi, M. Naoe and S. Yamanaka : J. Appl. Phys. 53 (1982) 2344.

(32) Y. Suzuki, S. Takayama, F. Kirino and N. Ohta : IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987) 2275.

第5章　アモルファスＧｄ－ＦｅＣｏ薄膜の磁気ひずみと磁気異方性

5.1　序

アモルファス希土類ー鉄族合金薄膜を光磁気記録媒体という立場から眺めると、最初に提案されたＧｄ－Ｃｏ[1] では、実用上問題とならない程度に補償温度の揃った垂直磁化膜を得るためには、 0.1%以下の厳密な組成制御が要求され、実用化するには問題が多かった。しかし、Ｔｂ－Ｆｅ膜が発見され、[2],[3] この膜の垂直磁気異方性がＧｄ－Ｃｏのそれより一桁近くも大きいことから、垂直磁化膜を得るための組成制御は数パーセントの程度で十分となった。このＴｂ－Ｆｅ膜では、(1-2) 式で与えられる最小磁区寸法が 100 [nm] 程度と極めて小さく、記録密度という面からみた場合には、現在実用化されている光磁気メモリより二桁高い記録密度を実現することが可能である。（この実現を阻んでいる理由は、記録ではなく再生の困難さ、すなわち、光の最小スポット径が波長で決まるために、再生信号のＳ／Ｎが低い点にある。）さらに、このＴｂ－Ｆｅ膜の Curie 温度は約 130 [℃] で、[4] 比較的低いレーザパワーで容易に光熱磁気記録ができる。このように、１．４節で説明した媒体に対する材料要求の内、 記録に関する項目について考えると、Ｔｂ－Ｆｅはほとんど理想的な材料であることが分かる。しかし、再生（読み出し）性能についてみると、 Kerr 回転角が室温でＧｄ－Ｃｏのおよそ 60%しかなく、 これは再生信号のＣ／Ｎとしておよそ 5 [dB] の低下につながっている。　このため、Ｔｂ－Ｆｅの優れた記録に関する特性を残したままで、Ｇｄ－Ｃｏあるいはこれより優れた再生特性を実現するために、いろいろの提案が行われ、多数の研究が行われた。

第一の提案は、 膜表面にＺｎＳのような透明な光学膜を約 1/4 波長の厚さに蒸着し、この光学膜内で繰り返し反射を起こさせて、実効的な Kerr 回転角を増加させる方法である。[5] この方法では、理論的には実効 Kerr 回転角をいくらでも大きくすることができる。しかしながら、再生信号のＳ／Ｎには反射光の強度も寄与し、膜特性として表現すれば反射率が関係していて、この方法では反射率が下がることから、Ｓ／Ｎの改善には限度がある。さらに、反射光は自動フォーカス、トラッキングのサーボ信号としても利用され、サーボ機構が作動するためにあるしきい値以上の反射光強度が必要である。現状技術での要求を膜反射率で表すと 10%となり、 この場合のＣ／Ｎの向上はおよそ 6 [dB] と見積もられる。[6]

第二の提案は Tsunashima ら[7] によってなされた記録機能と再生機能を別々に受け持つ二層構造媒体で、最初の提案では記録層にＴｂ－Ｆｅ、再生層にＧｄ－Ｆｅを用い、Ｃ／Ｎとしておよそ 6 [dB] の改善が図られることを示している。

第三の提案は、擬二元系のＲＥ－ＴＭアモルファス薄膜の利用である。その最初の提案はＧｄＴｂ－Ｆｅ[8] であったが，Ｔｂ－ＦｅＣｏが見い出されてからは、これが光磁気記録媒体の主流となっている。ＲＥ－ＴＭ薄膜の示す Kerr 効果は、ＲＥおよびＴＭそれぞれの副格子磁化に比例する寄与の和となっていることが知られているが、 Ｔｂ－ＦｅのＦｅの一部をＣｏで置換すると Curie 温度が上昇し、室温におけるＴＭの飽和磁化が増大することが、このＴｂ－ＦｅＣｏ系の Kerr 回転角増大の主な機構である。[10] 現在の半導体レーザの出力を考えて Curie 温度の上限を 200 [℃] とすれば、 この方法によるＣ／Ｎの向上もおよそ 6 [dB] 程度が限界である。

以上のような発展過程を経て、現在の光磁気記録媒体の標準構成は、基板／保護膜／光学膜／Ｔｂ－ＦｅＣｏ／反射膜／保護膜となっていて、初期のＴｂ－Ｆｅ時代のＣ／Ｎ≃35 [dB] より現在の 55～60 [dB] まで改善された。[11]

第二の二層膜媒体では、 再生層の Curie 温度には特に制約がないので、さらに性能の向上を図ることができる。再生層には保磁力の小さなＧｄ系の方が好ましく、またＲＥ－ＴＭ膜におけるＲＥの Kerr 効果への寄与は、赤外領域では小さいものの、短波長側ではＧｄを用いるとかなりの大きさとなり、[12] この意味でＧｄ－ＦｅＣｏは興味ある物質である。 Tsunashima らは早くからこの点に注目し、Ｇｄ－ＦｅＣｏ系の磁気光学効果の研究を行っているが、[13] 磁気異方性については研究を行っていない。

本章の研究は、 Tsunashima らと共にこのＧｄ－ＦｅＣｏ系の未知の物性を補完することを目的として始められたものであり、特に実験データの少ない磁気ひずみに関する研究成果を示すと共に、磁気ひずみ逆効果の垂直磁気異方性への寄与について議論する。

5.2 実験方法

実験方法は第２章で詳細に述べたので、ここでは要点のみを述べる。

薄膜の作製は、高周波二極スパッタにより、必要に応じて適当な大きさの基板バイアスを加えた。

磁気ひずみは、直接法であるカンチレバー・キャパシタンス（ＣＣ）法と、間接法である磁気弾性結合エネルギー定数より求める（ＭＥ）法のいずれかにより測定した。いずれの方法も、 磁気ひずみの絶対値の算出には、（2-9）式あるい

は（2-22）式に見られるように、ヤング率の値が必要である。しかし、薄膜のヤング率の値はほとんど知られていないため、ここで代表的な組成の膜について測定を行い、 その他は補間法で推定した。ヤング率の測定法は２．４（３）で述べられているが、ここでは膜の密度を知る必要がある。この測定は、膜を基板から剥離する前後の重さをマイクロ天秤で秤量してその差から重量を求め、別に膜の面積と厚さを求めて体積を算出して行った。ここで、重量および膜厚の測定精度を上げるために、 約 5［μm］という厚い膜を約５時間かけてスパッタして作製した試料を用いた。 （この場合、基板に約－30［V］のバイアスを加えたが、これは膜断面の電子顕微鏡観察により最も緻密な構造が得られることが報告されており、また酸素含有量も最低となることが知られているからである。） このように、密度の測定には特別厚い試料を用意する必要があり、非常に手間がかかるところから、ヤング率の場合と同様に代表的組成についてのみ実測を行い、その他は補間法により推定した値を用いている。

膜厚、組成、磁気特性の測定法は第２章に示した通りである。

5.3 実験結果

5.3.1 ヤング率

二元系合金であるＧｄ－Ｃｏ、Ｇｄ－Ｆｅ、Ｙ－Ｃｏ、Ｙ－ＦｅおよびＴｂ－Ｃｏについてのヤング率の測定結果は、図５－１に示すようである。この図から、ＲＥ－ＴＭ系スパッタ膜のヤング率は、補償組成近傍では $7\sim10\times10^{10}$［N/m²］（＝ $7\sim10\times10^{11}$［dyn/cm²］）の大きさを持ち、 ＲＥ濃度の増加と共に緩やかに減少することが分かる。バルク材料の鋳造Ｃｏと電解Ｆｅのヤング率は共に 21×10^{10}［N/m²］（＝21×10^{11}［dyn/cm²］）の値を持っているので、ＲＥが 20%加わったことによりヤング率は 1/2 ないし 1/3 に減少したことになる。ＲＥの種類による依存性は小さいが、 ランタン族の代わりにＹとすると 10～30%程度小さくなる。また、ＲＥ－ＦｅとＲＥ－Ｃｏでは、前者のヤング率の方が後者より10～20%小さくなっている。

バルク化合物ＲＥ－TM_2 とこれに近い組成のアモルファス薄膜のヤング率が、表５－１に比較して示されている。[14],[15] この表を見ると、Ｃｏ系ではアモルファスと化合物結晶の間にはあまり差がないのに比べて、Ｆｅ系の薄膜では結晶の値の 70%以下に減少していることが分かる。 しかし、ここに示した実験例は少ないので、一般的傾向として指摘できるかどうかは不明である。

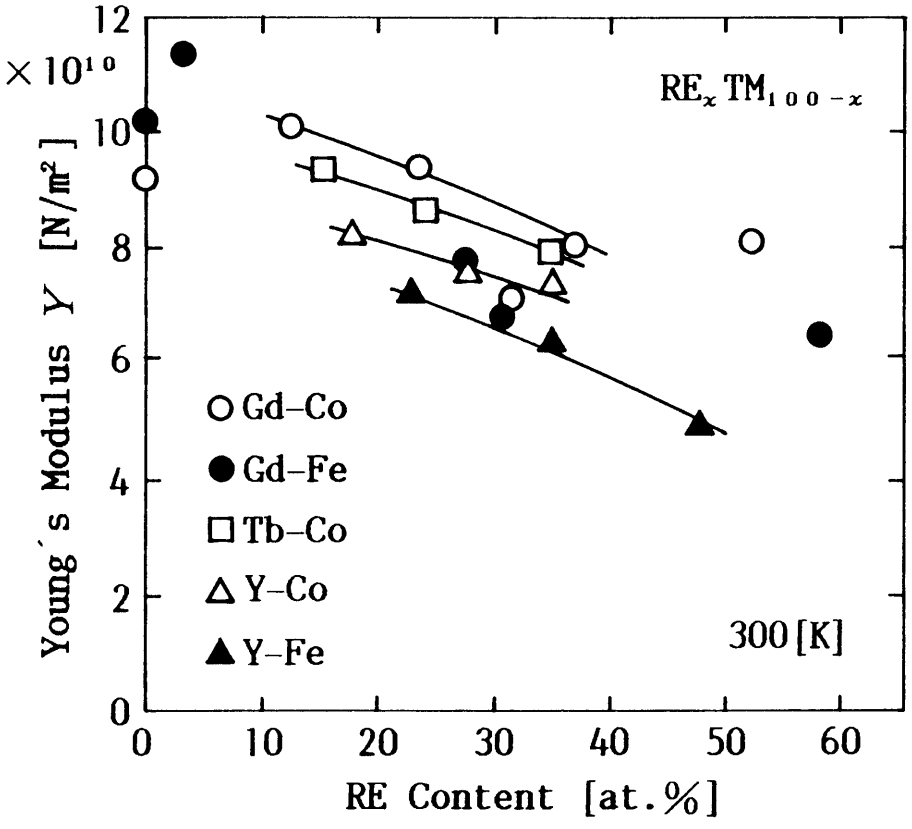


図 5-1 種々のアモルファス希土類ー鉄族合金薄膜のヤング率の組成依存性（室温）

表 5-1 RE-TM$_2$結晶[14],[15]とアモルファスRE-TM$_2$薄膜のヤング率の比較
（表中の単位は10^{10}[N/m^2]である）

Sample	Crystal	Amorphous	Sample	Crystal	Amorphous
$GdCo_2$	7.227	8.5	$GdFe_2$	10.58	6.9
$TbCo_2$	8.117	8.1	$TbFe_2$	7.63	
$DyCo_2$			$DyFe_2$	11.03	
$ErCo_2$	9.629		$ErFe_2$	10.50	
YCo_2	9.118	8.5	YFe_2	11.15	7.5

5.3.2 磁気ひずみ

図５－２は、Ｇｄ－ＦｅＣｏ薄膜において、磁界を膜面内に加えた場合の、磁化Mと磁気ひずみλの磁界依存性の測定例である。$M-H$曲線を見ると二段の変化をしていて、磁界が小さいところでの急速な磁化の増加は面内磁化成分によるものと考えられ、全体の約13%に達している。 磁界が約 1.6×10^4[A/m](＝200[Oe])

以上では、MはHに対して直線的に増加し、ここでは膜面に垂直な磁化が磁界方向に回転していることを示している。

磁気ひずみは、HよりもむしろMと強い相関関係を持っていることが知られている。このことを明らかにするために、この図に示す実験結果より、$H>0$ の部分について、λとMの関係を求めて図示すると、図５－３のようになる。この図において、○はHを増加した場合、×はHを減少した場合に対応し、実線は曲線$(3/2)(M/M_s)^2$である。 この図から分かるように、磁気ひずみλはほとんどM^2に比例している。

擬二元系のＲＥ－ＴＭアモルファス膜において、所定の組成の膜を作成することが困難なため、作成された膜について組成とその飽和磁気ひずみ定数λ_sを測定し、これを図示したのが図５－４である。図中に示されている数字は、10^{-6}を単位としたときのλ_sの値である。図中の実線は、この測定結果より等磁気ひずみ線を描いたものである。この図より、一定のＣｏとＦｅ組成比の場合について、λ_sのＧｄ濃度依存性を求めて示したのが図５－５、Ｇｄ濃度をパラメータとして、λ_sのＣｏ濃度依存性を示したのが図５－６である。

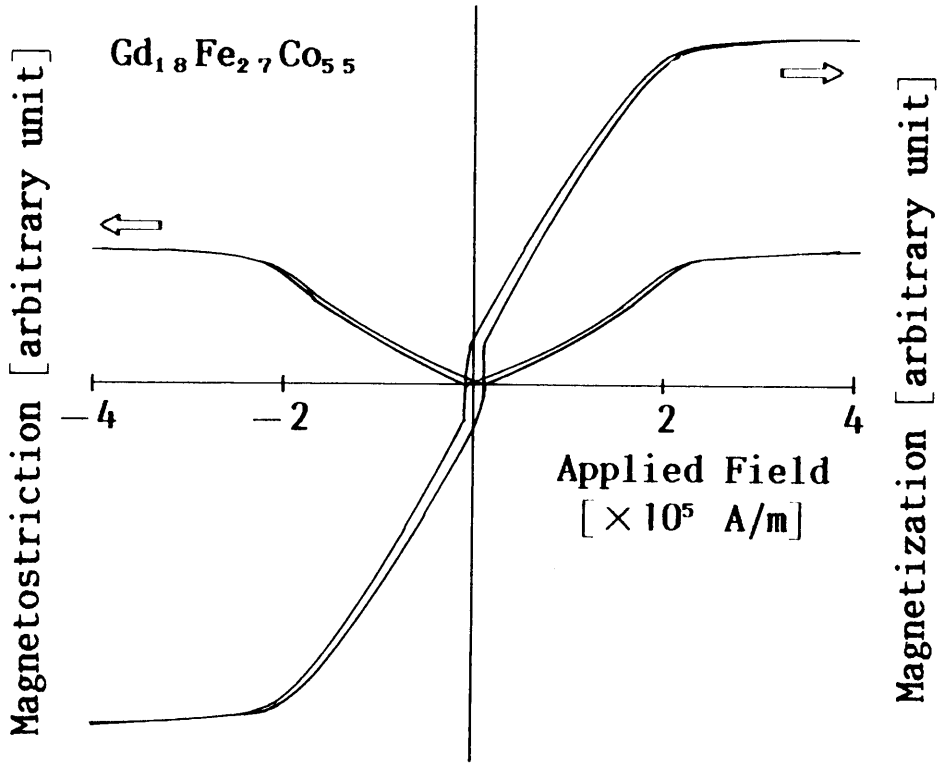


図 5-2 アモルファスGd-FeCo薄膜の磁気ひずみと磁化の磁界依存性.

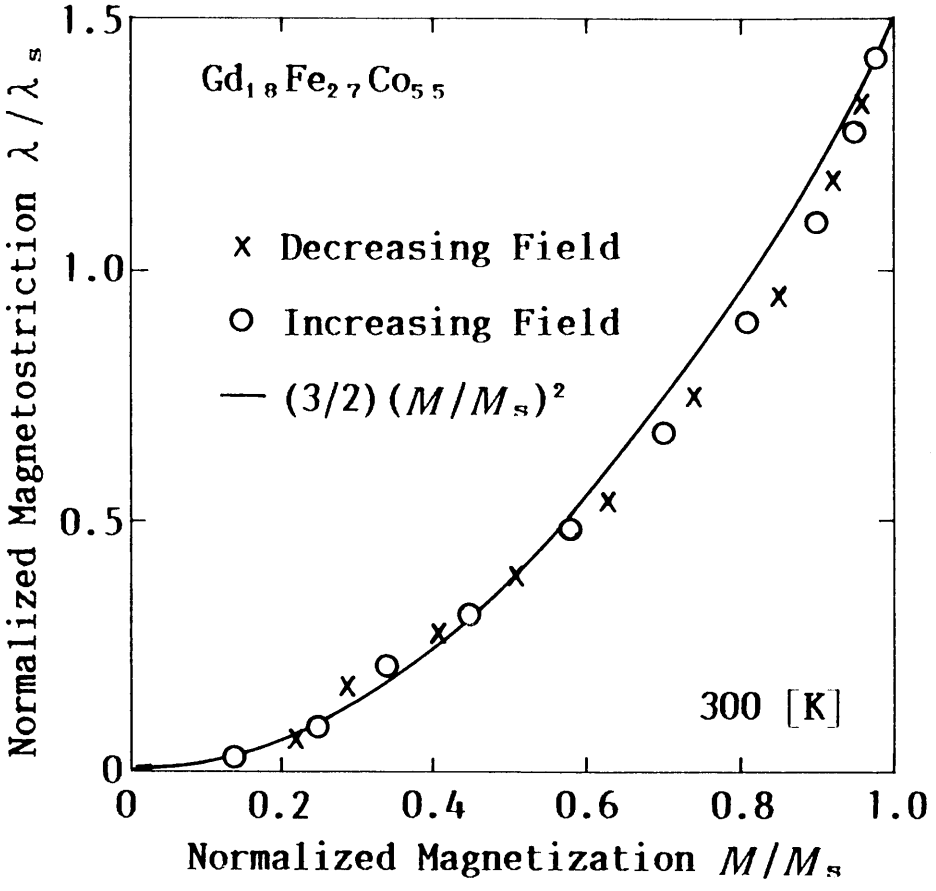


図 5-3 アモルファスGd-FeCo薄膜の磁気ひずみの磁化依存性.

これらの図より、二元系のＧｄ－Ｃｏでは、最初Ｇｄの添加によりλ_sは急速に増加し、Ｇｄ約 12［at.％］のところで最大値約 20×10^{-6} に達し、この後はＧｄの増加と共に急速にλ_sは減少するのが見られる。これに対して、Ｇｄ－Ｆｅでは、λ_sは組成に対して余り変化しない。三元系では、アモルファスとなる最低限のＧｄ濃度（約 10［at.％］）付近でλ_sが最大となっていて、ＣｏをＦｅで置換すると最初λ_sが増加し、Ｆｅ約 30［at.％］で最大値約 33×10^{-6} を示した後減少に転じていることが見られる。しかし、Ｇｄが 15［at.％］程度では、ＣｏにＦｅを置換して行くとλ_sは単純に減少して行くだけであり、Ｇｄが 20［at.％］程度では、逆にＦｅ添加でλ_sは一旦減少した後Ｆｅ濃度の高いところで増加に転じている。Ｇｄが 25［at.％］を越えると、Ｇｄ－Ｆｅのλ_sの方がＧｄ－Ｃｏより大きくなり、ＣｏのＦｅ置換によりλ_sは単純に増加するようになる。

磁気ひずみ定数は物質定数であり、試料作製条件により変化することはない筈である。しかし、スパッタ膜では、Ａｒガス圧と基板バイアスに依存して膜構造や膜中のＡｒ含有量が変わることが知られており、λ_s に影響を与えることも予想される。このために念のため行った実験結果が図５－７に示されている。バイアス電圧を変えると、同一のターゲットを用いた場合には膜組成が変わるが、膜組成に対して磁気ひずみ定数を描いてみると分かるように（図５－７）、　０～－90［V］の範囲では λ_s は構造にはほとんど依存しない。

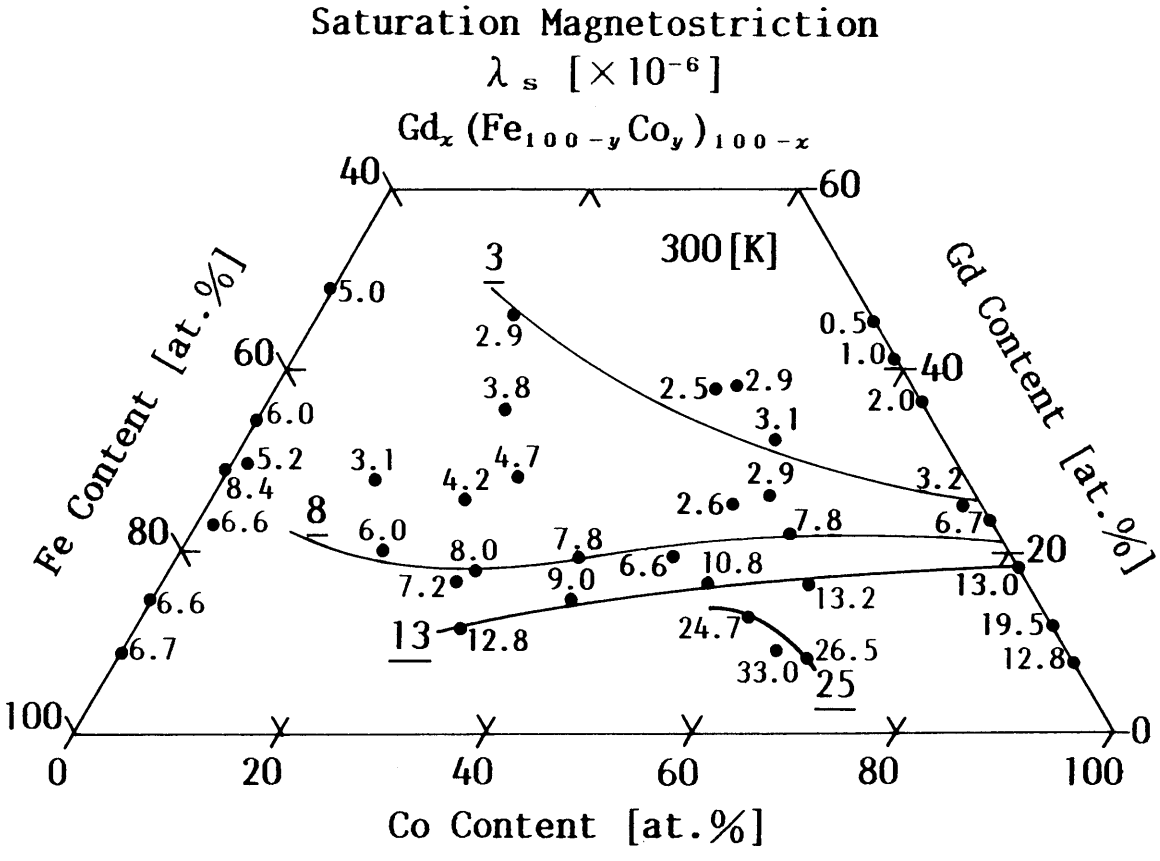


図 5-4 アモルファスGdFeCo薄膜の室温における飽和磁気ひずみ定数 λ_s の組成依存性.
実線は等磁気ひずみ線で、上から順に $\lambda_s = 3,\ 8,\ 13,\ 25 \times 10^{-6}$.

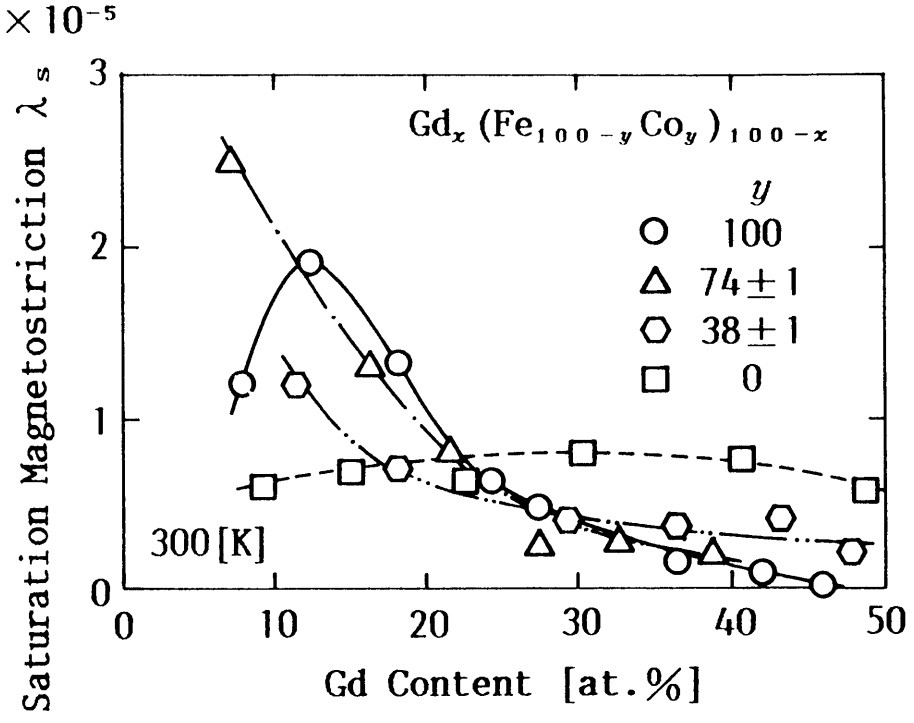


図 5-5 アモルファス$Gd_x(Fe_{100-y}Co_y)_{100-x}$薄膜の飽和磁気ひずみ定数$\lambda_s$の Gd濃度依存性.(室温)

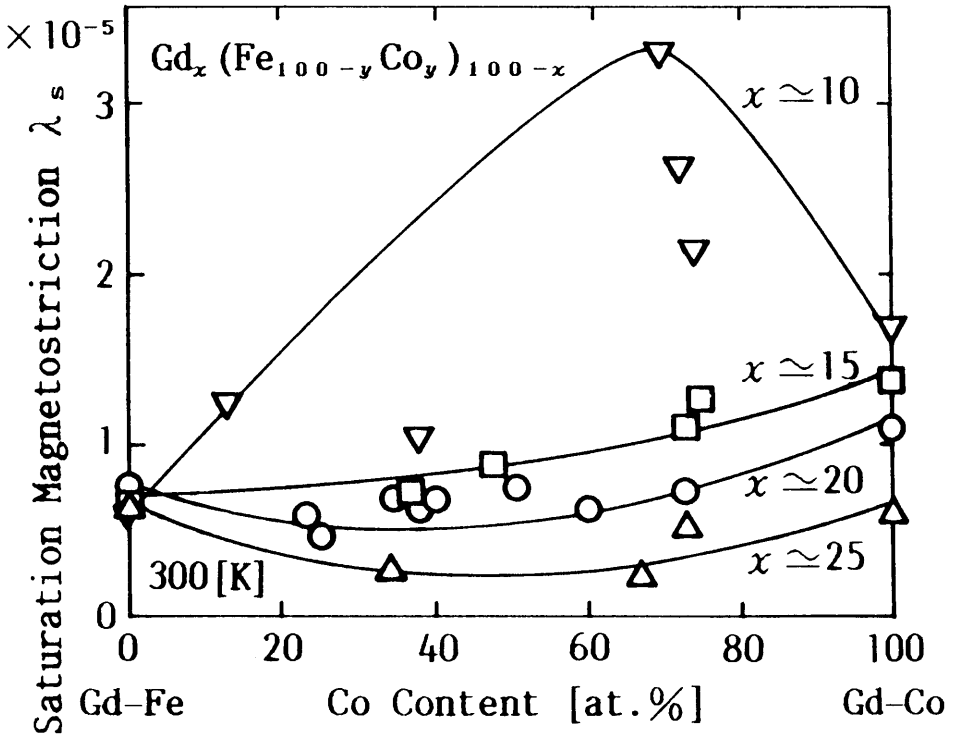


図 5-6 アモルファス$Gd_x(Fe_{100-y}Co_y)_{100-x}$薄膜の飽和磁気ひずみ定数$\lambda_s$の Co濃度依存性.(室温)

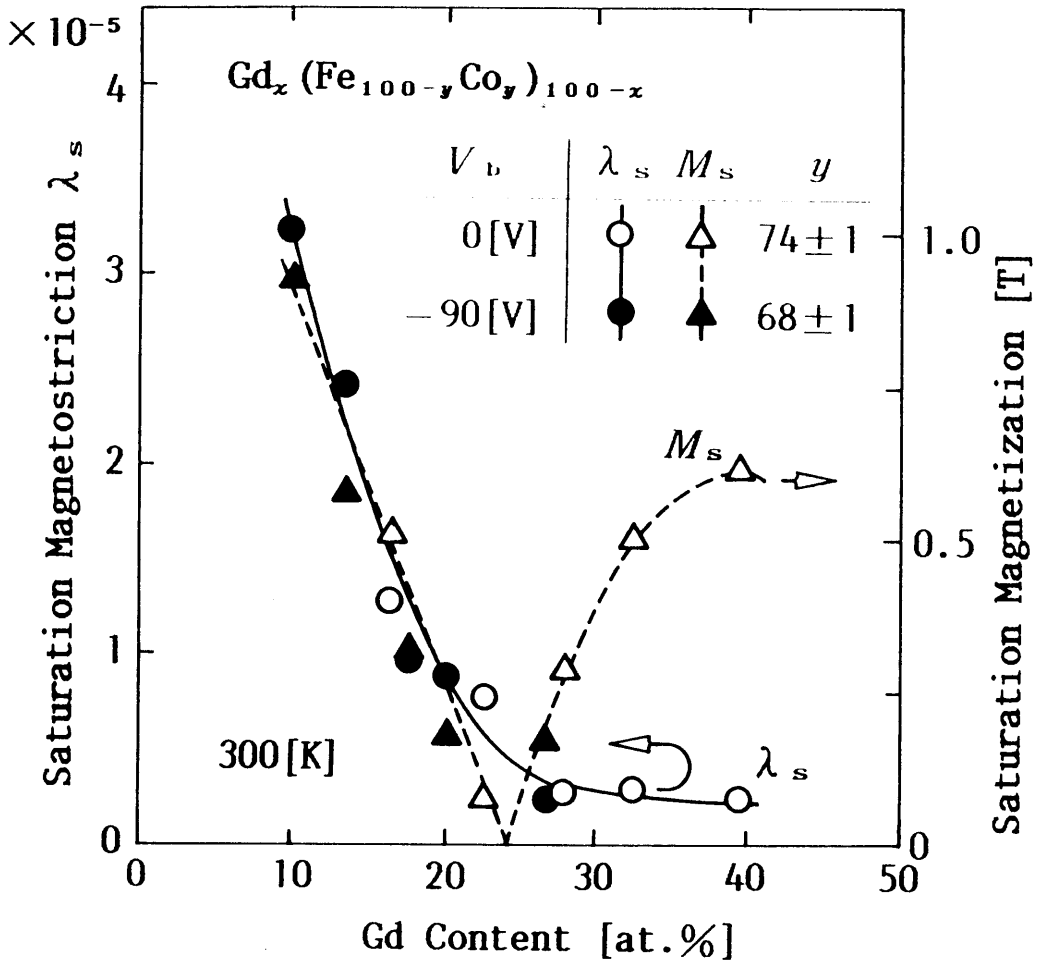


図 5-7 アモルファスGd-FeCoスパッタ膜の飽和磁化M_sと磁気ひずみ定数λ_sのGd濃度依存性.

5.3.3 垂直磁気異方性

図5－8は、擬二元系アモルファス$Gd_x(Fe_{100-y}Co_y)_{100-x}$スパッタ膜の、垂直磁気異方性定数の組成依存性である。この図において、$y \simeq 70$ の膜については、基板バイアスV_bとして－90[V] を加えた場合（●）とバイアスなしの場合（○）のデータが示されている。また、Gd－Fe（一点鎖線[16]と二点鎖線[17]および△[18]）とGd－Co（破線[19]、▽[20]および□[21]）の場合のデータは文献からの引用であるが、Gd－Coについてはおよそ $V_b \simeq -100$ [V] の場合、Gd－Feは真空蒸着の場合の結果である。この図を見ると、擬二元系のGd－FeCoでも、Co≃68 [at.%] とCo濃度が高い場合には、基板に負のバイアスを加えることによって容易に垂直磁気異方性が得られる。図に示す $y \simeq 74$ の例では、Gd濃度を増して 30 [at.%] 以上とするとバイアスなしでも垂直磁気異方性となっている。バイアスを与えた場合（－45～－65 [V]）については、古く W. T. Chen ら[22] のデータがあるが、ここに示したデータとほと

んど同じ大きさとＧｄ濃度依存性を示している。図中にドットで示す放物線は、$y \simeq 70$ に対する減磁エネルギー($M_s^2/2\mu_0$)を示し、K_u がこの曲線より上方にあれば垂直磁化膜となることを示すものである。 この図の場合、およそ $18 < x < 27$ であれば垂直磁化膜となることが分かる。

Ｇｄ－Ｆｅの場合は、真空蒸着法で作成された膜であるが、異方性のＧｄ濃度依存性がＧｄ－ＦｅＣｏと良く似ている点が注目される。Ｇｄ－ＣｏのＫｕは、第３章で述べたように基板バイアスに依存するだけでなく、Ａｒガス圧力、残留酸素（基板、ターゲットより来る分を含む）およびその他の不純物ガス種と量など、僅かなスパッタ条件の違いが大きく影響して、著者間のデータのばらつきがかなり大きい。しかし、ここに引用したデータを見ると、その大きさのオーダと組成依存性は、Ｇｄ－Ｆｅに類似しているように見える。

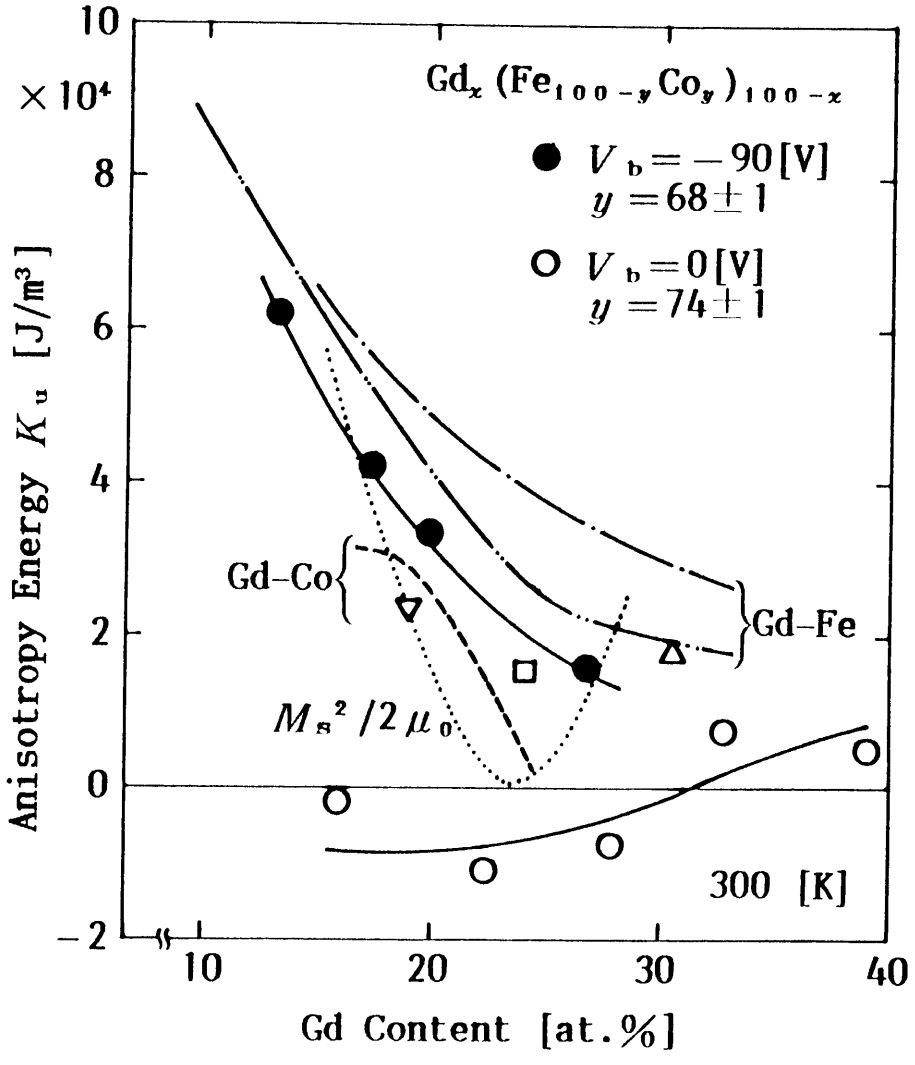


図 5-8 擬二元系Gd-FeCoスパッタ膜の垂直磁気異方性とその組成依存性.
一点鎖線,[21] 二点鎖線,[16],[17] ▽,[18] □,[19] △.[20]

5.3.4 飽和磁化

図5－9は、Ｇｄ－ＦｅＣｏの飽和磁化（室温）のＧｄ濃度依存性を示した図である。ＲＥ－ＴＭ系の典型的なＶ字曲線が見られ、M_s が零となる補償組成はＧｄ－ＣｏのＧｄ≃22［at.％］から、Ｆｅ濃度の増加によって僅かにＲＥリッチ側に移り、Ｇｄ－Ｆｅの補償組成Ｇｄ≃25［at.％］に至っている。

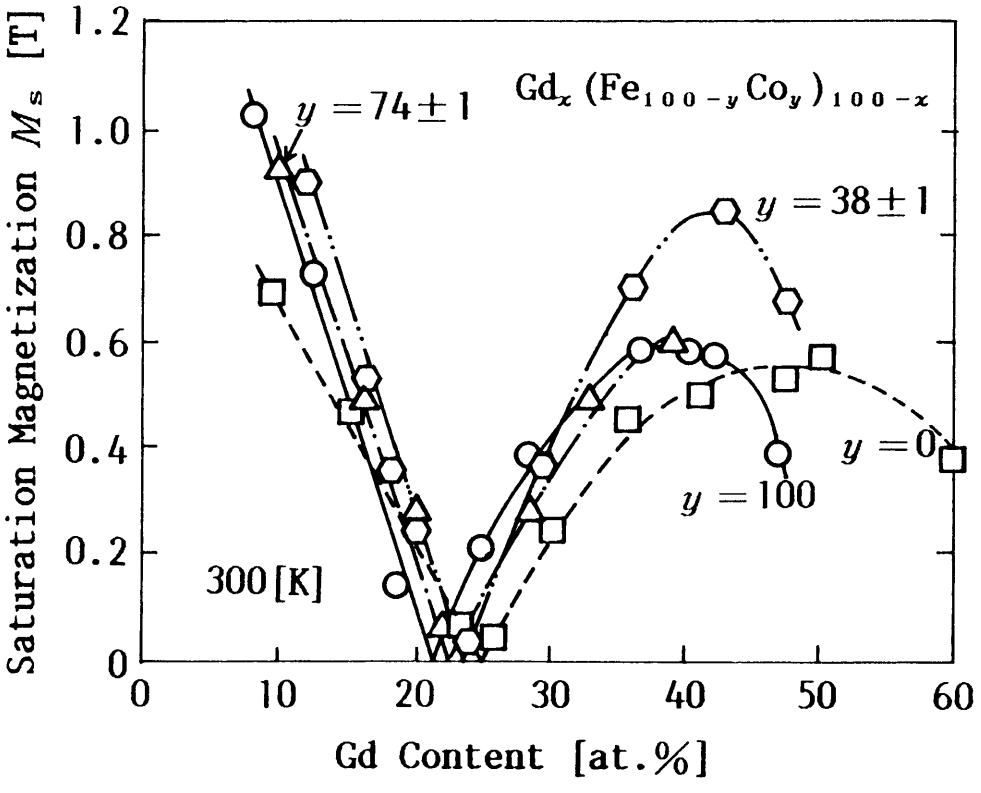


図 5-9 アモルファスGd-FeCo薄膜の室温における飽和磁化の組成依存性.

5.4 考察

5.4.1 磁気ひずみ

（1）磁化と磁気ひずみの関係

よく知られているように、立方晶の単結晶磁性試料の磁気ひずみは、磁化の方向余弦を（α_1，α_2，α_3）、ひずみの測定方向の方向余弦を（β_1，β_2，β_3）とするとき

$$\lambda = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\alpha_1^2\beta_1^2+\alpha_2^2\beta_2^2+\alpha_3^2\beta_3^2-\frac{1}{3}\right)$$

$$+3\lambda_{111}(\alpha_1\beta_1\alpha_2\beta_2+\alpha_2\beta_2\alpha_3\beta_3+\alpha_3\beta_3\alpha_1\beta_1) \quad (5\text{-}1)$$

と与えられる。ここに、λ_{100}は〈100〉方向、λ_{111}は〈111〉方向の磁気ひずみ定数である。アモルファスでは、$\lambda_{100}=\lambda_{111}=\lambda_s$ のいわゆる等方性磁気ひずみとなり、磁化とひずみの測定方向の間の角度をθとすると、(5-1) 式は次の式に変形される。

$$\lambda = \frac{3}{2}\lambda_s\left(\cos^2\theta-\frac{1}{3}\right) \quad (5\text{-}2)$$

この式において、右辺括弧内の 1/3 は、磁界が零のときに磁化が空間的に等方的に分布（消磁状態）しているとすると $\cos^2\theta$ の平均が 1/3 となるので、このときを基準として磁気ひずみが 0 となるように付加されている項である。垂直磁化膜で、膜面内に磁界を加えたこの研究の場合には、$H=0$ で $\theta=\pi/2$ となるので、ここでのひずみを基準として 0 とするためには、この 1/3 は不必要である。この研究では、ひずみの測定方向が磁界方向であるので、$M=M_s\cos\theta$ と書くことができて、(5-2) 式は

$$\lambda = \frac{3}{2}\lambda_s\left(\frac{M}{M_s}\right)^2 \quad (5\text{-}3)$$

となる。これが図５－３に示した実線であり、実験結果と非常に良く一致しているのが見られる。

ここで、磁化過程に磁壁移動が含まれる場合を考えると、180°磁壁では磁気ひずみが起こらないので、図５－３に見られる一致は、180°磁壁移動がほとんど関与していないことを示すものである。

ところで、図５－２の試料には面内磁化の部分の存在が示唆されるので、これが磁気ひずみ定数の算出に及ぼす影響について考察する。面内で等方性であるとすると、(5-2) 式の $\cos^2\theta$ の平均は 1/2 となるので、消磁状態より磁化飽和での磁気ひずみは $3\lambda_s/4$ となる筈である。この面内磁化の存在を無視して算出したλ_s^* は、面内磁化の部分の割合をrとすると

$$\frac{3}{2}\lambda_s^* = \frac{3}{2}(1-r)\lambda_s+\frac{3}{4}r\lambda_s \quad (5\text{-}4)$$

の関係で真のλ_sと関係付けられる。これを整理して

$$\lambda_s^* = \left(1 - \frac{r}{2}\right)\lambda_s \qquad (5\text{-}5)$$

となる。 $M-H$ 曲線より$r \simeq 0.13$ 程度と見積もると、誤差は 10%程度に達することになる。 そこで、この影響を避けるために、２．４（１）（図２－９参照）で述べたように、実際にはまず試料の長手方向に磁気ひずみが飽和するまで磁界を印加し、これを膜面内で回転して測定した。この方法では磁化は常に印加磁界の方向に飽和しており、磁壁移動による誤差は生じないはずである。

（2）各構成元素の磁気ひずみに及ぼす寄与

アモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜の磁気ひずみについては、これまでに研究があまり行われていないので、はじめに二元系から考察することとする。

図５－１０は、Ｇｄ－Ｃｏの飽和磁気ひずみ定数λ_sをＧｄあるいはＣｏと比較的電子構造は似ているが非磁性のＹあるいはＣｕで置換したＹ－Ｃｏ、Ｇｄ－Ｃｕのλ_sと比較した図である。 ただし、Ｇｄ－ＣｕのCurie 温度が室温より低いので、測定はすべて 80［K］で行われている。Ｙ－Ｃｏでは、磁性はＣｏだけが担っているので、磁気ひずみもＣｏの寄与だけと考えられ、Ｙ－Ｃｏはアモルファスであるから、このＹ－Ｃｏの磁気ひずみはアモルファス状態にあるＣｏの磁気ひずみと解釈される。したがって、Ｇｄが 10～35［at.％］の部分におけるＧｄ－ＣｏとＹ－Ｃｏの磁気ひずみが極めて類似した変化を見せていることは、この部分では主にアモルファスＣｏが寄与していることを示している。同様にして、Ｇｄ－Ｃｕの磁気ひずみはGdだけが受け持っていると考えられ、Ｇｄ濃度が約 35［at.％］を越えてくると、Ｃｏからの寄与は少なくなり、磁気ひずみは主にＧｄによることもこの図から分かる。

図５－５において、 Ｇｄ－Ｆｅ系ではλ_sの組成変化の小さいことを示したが、Ｇｄ－Ｃｏ系と同様の比較実験を行った結果を図５－１１に示した。Ｙ－Ｆｅはスピングラスとなるために磁化が飽和し難く、正確にλ_sを測定することはできないが、アモルファスＦｅのＲＥ－ＴＭ中におけるλ_sへの寄与についてのある程度の知見を得ることはできる。図５－１１を見ると、Ｙ－Ｆｅのλ_sの組成依存性はＹ－Ｃｏに比べると小さくなっているが、これはＹ≃ 20［at.％］におけるλ_sの極大値が約半分となっていることや、Ｙが 50［at.％］近くまでλ_sが零とならないことが原因であるように見える。さらに、Ｇｄ－Ｃｏのλ_sはＹ－ＣｏとＧｄ－Ｃｕのλ_sの和とあまり変わらないが、 Ｇｄ－ＦｅではＧｄが 10～40

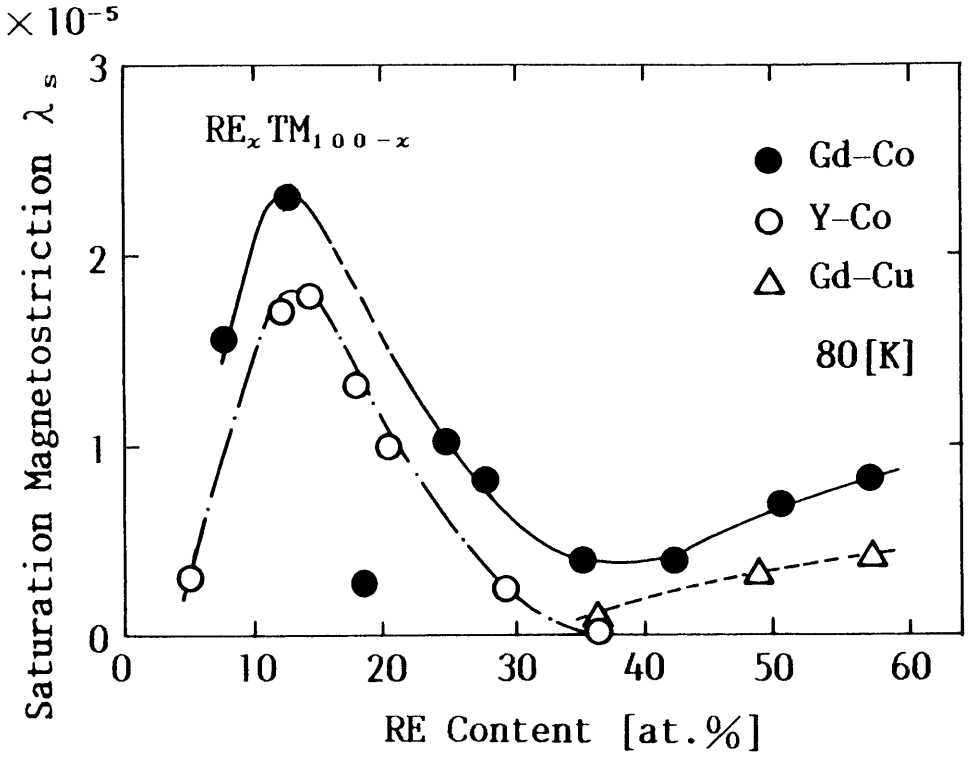


図 5-10 アモルファスGd-Co, Y-Co, Gd-Cu薄膜の磁気ひずみのRE濃度依存性.

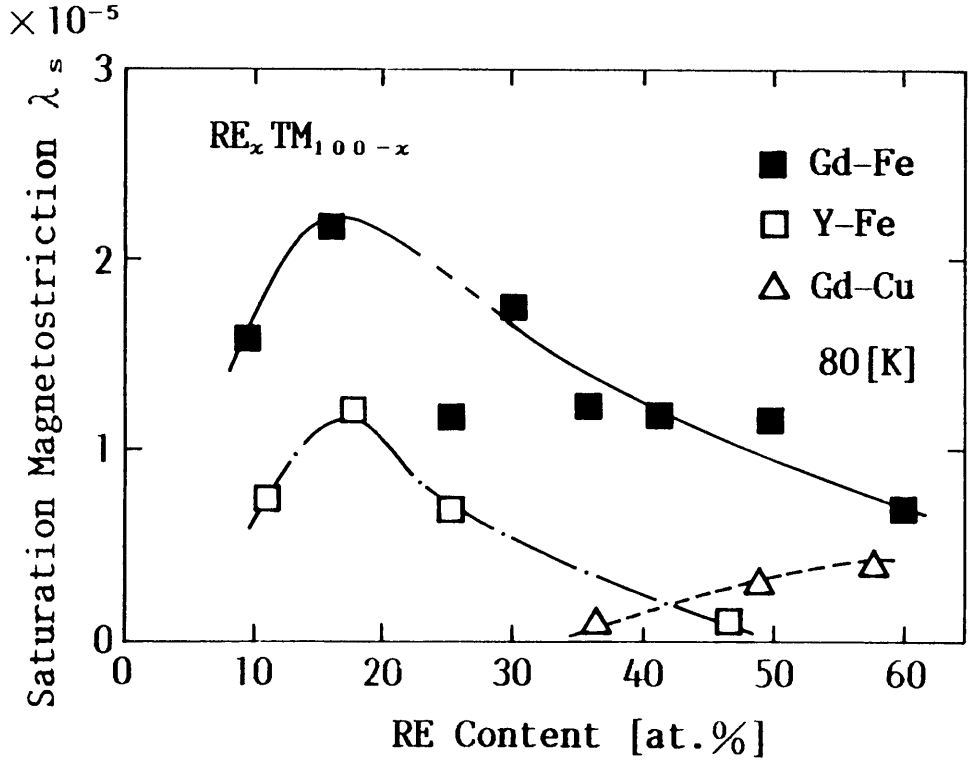


図 5-11 アモルファスGd-Fe, Y-Fe, Gd-Cu薄膜の磁気ひずみのRE濃度依存性.

[at.%] の領域でかなりの差を見せている。２イオンモデル[23] の立場に立てば、この差の原因は、ＧｄとＦｅの間の相互作用が磁気ひずみにかなり大きく寄与しているためと解釈できる。一方、Ｇｄ－ＣｏではＧｄ組成の増加と共にＣｏのモーメントが急激に低下し、[24] ＧｄとＣｏ間の２イオン相互作用が消失していると考えられる。いずれにしても、室温でのＧｄ－Ｆｅのλ_sの組成依存性がＧｄ－Ｃｏと大きく異なる原因が、アモルファス状態のＦｅとＣｏの性質の違いにあることは間違いなさそうである。

図５－６によると、Ｇｄ濃度が約 10[at.%]と低い場合、Ｇｄ－ＣｏとＧｄ－Ｆｅの間にλ_sの極大が現れている。この原因を探るために、Ｆｅ－Ｃｏ系（結晶）およびＹ－ＦｅＣｏ系（アモルファス）のλ_sを測定した結果を、それぞれ図５－１２および図５－１３に示した。いずれの場合にもＣｏ≃70 [at.%]にλ_sの

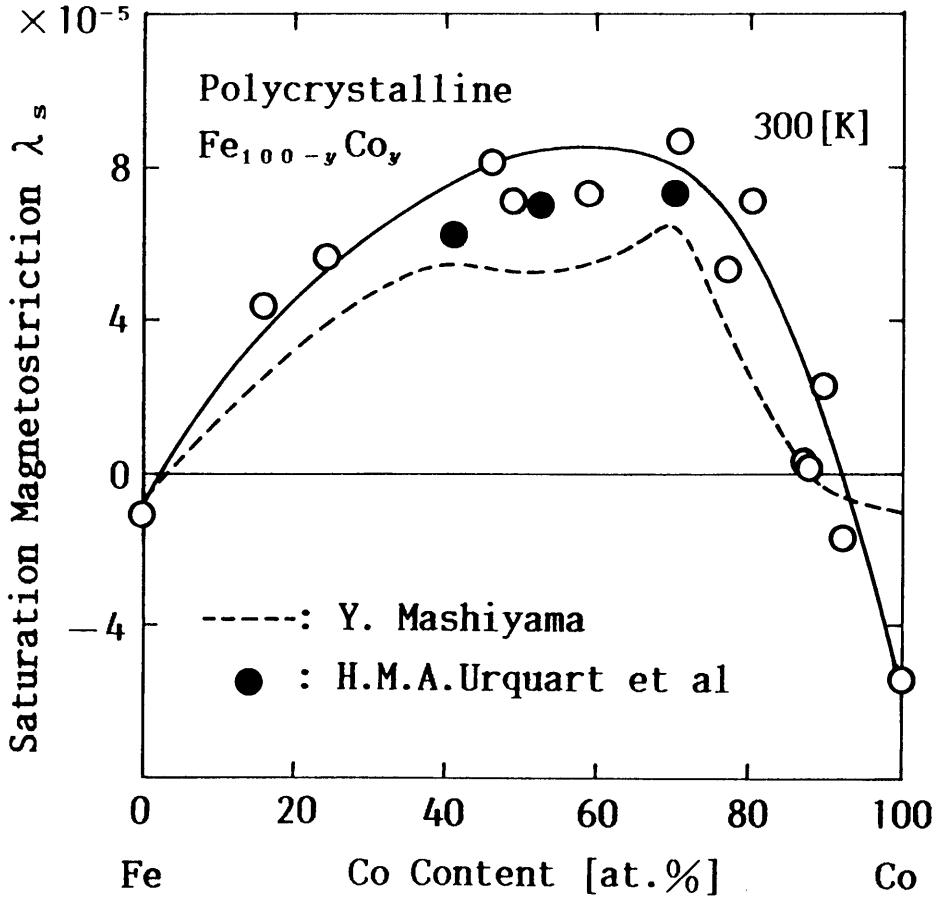


図 5-12 多結晶FeCo合金薄膜の飽和磁気ひずみ定数λ_sの組成依存性.（室温）破線はバルク結晶,[25] ●は単結晶に対するデータ[26] からの計算値.

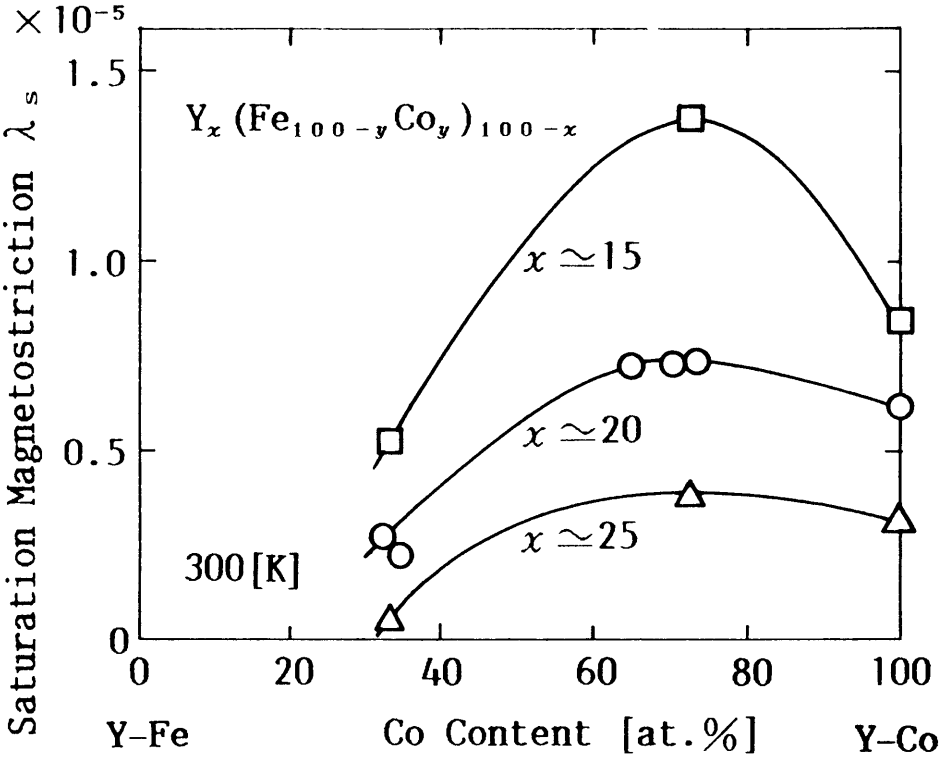


図 5-13 アモルファスY-FeCo薄膜のλ_sのCo濃度依存性.(室温)

極大が現れており、$Gd_{10}(Fe_{100-y}Co_y)_{90}$ に見られる$y \simeq 70$ [at.%]のλ_s の極大は、FeCoアモルファス合金の特性を反映したものであると結論されよう。

5.4.2 垂直磁気異方性と磁気ひずみ

図5－5と図5－8を比較すると、Gd－FeCoのλ_s とK_u のGd濃度依存性は良く似ていて、両者の間に強い相関関係のあることを示唆している。このことを確かめた結果が図5－14である。この図を見ると、バイアススパッタ法で作製したCo量の多い（≃70 [at.%]）Gd－FeCo薄膜では、K_u がλ_s におよそ比例しているのが分かる。Gd－Coでは、バイアススパッタ膜についてはやはり比例関係が認められるが、[19] イオンビームスパッタ法で作製した膜[27] ではむしろ2次関数的に関係しているのが見られる。

磁気ひずみの逆効果による磁気異方性は、(1-18) 式より

$$K_u = -\frac{3}{2}\lambda_s \sigma \qquad (5\text{-}6)$$

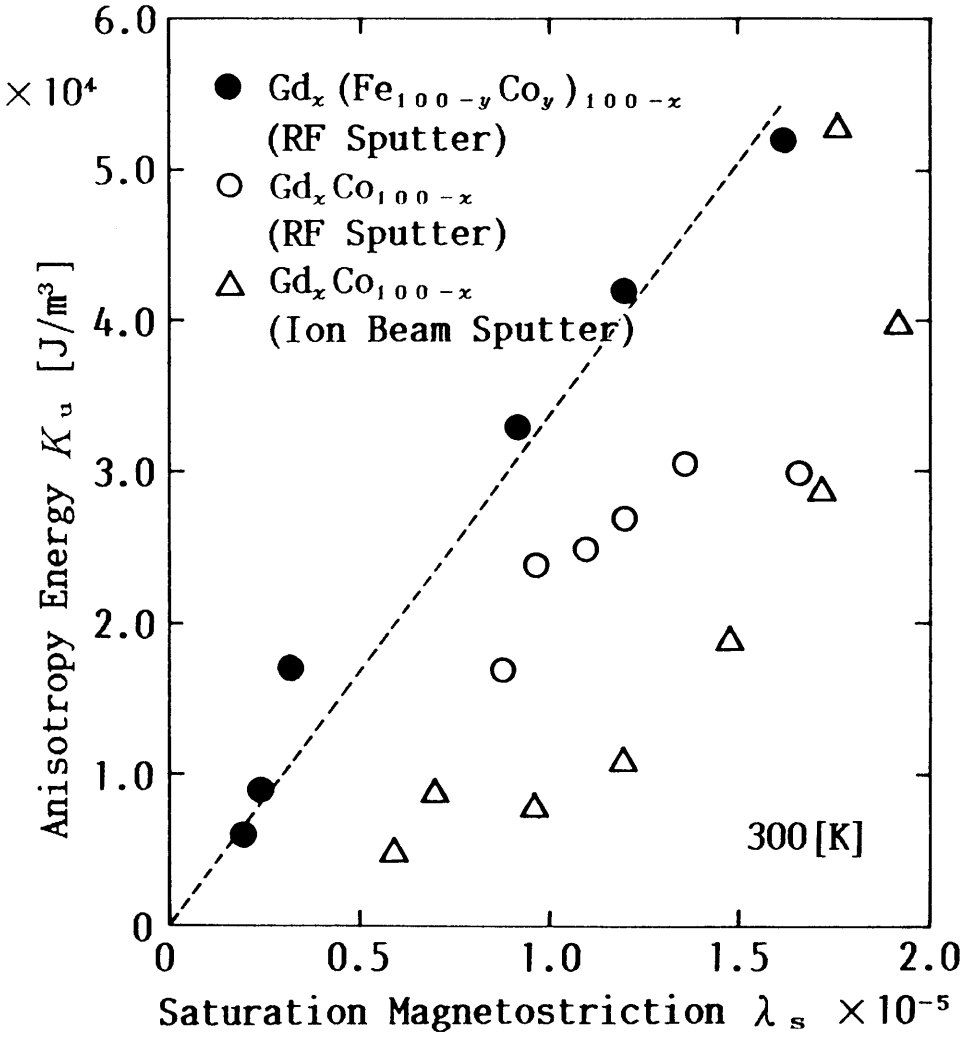


図 5-14 アモルファスGd-FeCoおよびバイアススパッタGd-Co薄膜[19], イオンビームスパッタ薄膜[27]の垂直磁気異方性と磁気ひずみ定数の関係.

と与えられるので、この式を用いて図５－１４の直線の勾配より内部応力σを計算すると、$\sigma \simeq -2.3\times10^{9}$ [N/m²] （$=-2.3\times10^{10}$ [dyn/cm²] ）が得られる。ここで得られた膜についてはσの直接測定を行っていないが、図４－９ではＴｂ－Ｃｏについて$\sigma \simeq -5\times10^{8}$ [N/m²] （$=-5\times10^{9}$ [dyn/cm²] ） であることが示されているし、この実験と同様の条件で作製したＧｄ－Ｆｅ、Ｇｄ－Ｃｏ膜についても、 $\sigma \simeq -2\sim-8\times10^{8}$ [N/m²] （$=-2\sim-8\times10^{9}$ [dyn/cm²] ）であることが報告されている。[28],[29] つまり、λ_s とK_u の間には良い比例関係が見られるが、これから直ちにこの異方性が磁気ひずみの逆効果によるものとは結

論できない。これまで測定されてきたσとここで測定されたλ_sより、全異方性のおよそ10～30%程度が磁気ひずみの逆効果によるもので、主要な部分は別の起源によると結論される。

磁気ひずみを生じる要因は、磁気弾性エネルギーであるが、これは結晶をひずませた場合の磁気異方性エネルギーにほかならない。したがって、磁気ひずみのミクロ的機構は本質的には磁気異方性のそれと同じである。この観点から、2イオンモデルに基づいて、磁気ひずみの逆効果以外の部分の磁気異方性ついて考察を行う。第1章の1.5.3（2）で述べたように、Gd－Coバイアススパッタ膜の垂直磁気異方性は原子対の方向性配列によることが主張され、またこの主張に対して強い反論はない。この場合の異方性定数は(1-9)式に示されたように、双極子相互作用による係数l_0に比例している。ここで、l_0はAB合金に対して

$$l_0 = l_{AA} + l_{BB} - 2\,l_{AB} \tag{5-7}$$

と表される。他方、磁気ひずみも、擬双極子相互作用により説明され、面心立方の単結晶では

$$\lambda_{100} = \frac{1}{3}\,\frac{N}{c_{12}-c_{11}}\left\{6\,l + \left(\frac{\partial l}{\partial r}\right) r_0\right\} \tag{5-8}$$

$$\lambda_{111} = -\,\frac{1}{3}\,\frac{N}{c_{44}}\left\{2\,l + \left(\frac{\partial l}{\partial r}\right) r_0\right\} \tag{5-9}$$

と与えられる。[30] ここに、Nは単位体積中の磁性原子数、c_{11}、c_{12}、c_{44}は弾性定数、r_0は磁性原子間の距離、lは擬双極子相互作用の係数である。多結晶試料における磁気ひずみ定数λ_sは、無秩序に配向した単結晶の集まりとして

$$\lambda_s = \frac{2}{5}\,\lambda_{100} + \frac{3}{5}\,\lambda_{111} \tag{5-10}$$

と与えられる。さらに、等方弾性とすると、$c_{12} - c_{11} = -2\,c_{44}$であるから、$\lambda_s$は次の式のように表すことができる。

$$\lambda_s = -\frac{4}{5}\,\frac{N}{c_{44}}\left\{l + \frac{1}{3}\left(\frac{\partial l}{\partial r}\right) r_0\right\} \tag{5-11}$$

AB二元合金では、A、Bそれぞれの成分比をC_A、C_Bとすると、A－A、A－B、B－B原子対を見出す確率はそれぞれ$C_A{}^2$、$2\,C_{AB}$、$C_B{}^2$に比例するか

ら、平均の l は

$$\bar{l} = C_A^2\, l_{AA} + 2\, C_A C_B\, l_{AB} + C_B^2\, l_{BB} \qquad (5\text{-}12)$$

となる。$\partial l / \partial r$ についても同様に表される。さらに、アモルファス金属では、再隣接原子の配位数および原子間距離は面心立方より僅かに大きいだけで、面心立方に極めて類似した構造となっていることが、X線回折の結果より知られている。つまり、アモルファス金属は面心立方クラスターが無秩序配向した構造であるとして、(5-11) 式を利用しても良さそうである。

図5－14に示すように、高周波二極スパッタ法で作製された Gd_xCo_{100-x} の K_u の λ_s 依存性には比例関係が見られる。K_u の l_0 と λ_s の $\bar{l}$ とは異なるが、もし、$l_{Co\text{-}Co}$ が支配的であれば、(1-9)式と(5-11)式から分かるように、K_u と λ_s の比例関係が導かれることになる。このことは、表1－4に示したように、Gd－Coの交換積分の値、$J_{Co\text{-}Co}$ が $J_{Gd\text{-}Co}$ に比べて一桁、さらに $J_{Gd\text{-}Gd}$ と比較すると二桁も大きいことから予想できる。しかしながら、$l_{(R,\ T)}$ は組成に強く依存し、例えば、REリッチのRE－Coでは、RE濃度の増加に伴って $l_{Co\text{-}Co}$ の値が零に漸近する。したがって、実験結果の計算機シュミレーションによる定量的な吟味は、フィッティングパラメータが多くなり困難なものとなる。

Coリッチの $Gd_x(Fe_{100-y}Co_y)_{100-x}$ 膜についてもおおむね上述の議論が適用できると思われる。しかし、イオンビームスパッタ膜では様子が異なっていて、むしろ2次関数的に関係しているのが見られが、イオンビームスパッタ膜ではその垂直磁気異方性の起源が高周波二極スパッタ膜と異なるかといえば、それは有りそうにないことである。ここでこれ以上議論できるだけのデータがなく、今後の課題であろう。

以上のように、Coリッチでかつ補償組成近傍のGd－FeCo系アモルファス薄膜の磁気異方性は、その 10～30%が磁気ひずみの逆効果によってもたらされており、残りの主要部分は磁性原子対の異方的配列によっているものと思われる。

ところで、真空蒸着されたGd－Fe膜についても、図5－8に見られるように、K_u のGd濃度依存性はGd－Co膜やCoリッチのGd－FeCo膜と大変良く似ている。他方、図5－5よりは、Gd－Fe膜の λ_s はGd濃度に依存せずほとんど一定で、結局 K_u と λ_s の間には関係がないという結果になっている。しかし、膜を基板から剥がした前後における磁気異方性の差 ΔK_u は λ_s に比例し確かに磁気ひずみの逆効果によることが報告されている。[28] さらにこの報告では、Gd 25～30 [at.%] の範囲における磁気異方性のほとんど全部が、磁気ひずみの逆効果によることを示している。Katayama らも、Gd ≃28[at.%]

のＧｄ－Ｆｅ膜において、磁気異方性の起源が磁気ひずみの逆効果として矛盾のないことを指摘している。[31] そこで、この部分を除いた、Ｇｄ10～20[at.％]の部分のλ_sに無関係の磁気異方性は何かが疑問として残る。この起源を示唆するような実験結果は得られていない。しかしながら、Ｇｄ－Ｆｅ膜ではＧｄとＦｅ間の相互作用が強く、$J_{Fe-Fe} \simeq J_{Gd-Fe} > J_{Gd-Gd}$[32] であるから、$l_{Fe-Fe} \simeq l_{Gd-Fe}$となって、$K_u$と$\lambda_s$との間の比例関係は成立しなくなる。したがって、Ｇｄ10～20[at.％]の範囲の磁気異方性は原子対の異方的配列によるものと思われる。このことは（２）項で、10～40［at.％]の範囲のＧｄ－Ｆｅの磁気ひずみにＧｄとＦｅ間の相互作用がかなり大きく寄与していると解釈したことと矛盾するものではない。

5.5 まとめ

本章では、ＲＥ－ＴＭ系アモルファス薄膜の中では保磁力が小さく、かつ磁気光学 Kerr 効果の大きくて、二層膜光磁気記録媒体の再生（読み出し）層に最適であると考えられているＧｄ－ＦｅＣｏ系薄膜について、磁気ひずみと磁気異方性の研究を行った結果を示した。ここに得られた成果をまとめて示すと、次のようである。

(1) 磁気ひずみ定数を求めるため、まず必要なヤング率の測定をＧｄ－ＣｏおよびＧｄ－Ｆｅについて行った。この結果、ＲＥ組成≃33[at.％]において、Ｇｄ－Ｃｏは≃8.5×10^{10}[N/m²]（＝8.5×10^{11}[dyn/cm²]）、Ｇｄ－Ｆｅは≃7×10^{10}［N/m²］（＝7×10^{11}［dyn/cm²］）のヤング率を持ち、いずれもＧｄ濃度の増大と共に緩やかに減少する。（図５－１）

(2) 対応する組成のバルク化合物のヤング率と比較すると、Ｃｏ系はバルク値に近いが、Ｆｅ系はバルク値の≃70％に減少している。（表５－１）

(3) 垂直磁化膜において、膜面内に磁界を加えて測定した磁気ひずみは磁化の２乗比例する。（図５－３）

(4) 磁気ひずみ定数λ_sの組成依存性はやや複雑で、測定結果のすべては図５－４にまとめて示されているが、その大きさのオーダーは、一部の組成を除いて 10^{-6} である。

(5) λ_sのＧｄ組成依存性は図５－５に示され、Ｇｄ－Ｃｏでは最初Ｇｄ濃度の増加と共に急激に増加し、Ｇｄ≃15［at.％］で$\lambda_s=2\times10^{-5}$の最大値を示した後、Ｇｄ濃度の増加と共に急激に減少する。

(6) ＣｏリッチのＧｄ－ＦｅＣｏでは、アモルファスの現れるＧｄ≃10［at.％］でλ_sは最大値を示し、Ｇｄ組成の増大と共に急速に小さくなる。

(7) 前項で述べた変化は、Ｆｅ濃度の増加と共に緩やかになり、Ｇｄ－Ｆｅではλ_sはＧｄ濃度にあまり依存しない。

(8) Ｇｄ濃度の最も少ない≃10［at.％］の場合について、λ_sのＣｏ濃度依存性に注目すると、Ｇｄ－Ｃｏより出発してＣｏの一部をＦｅにて置換したとき、初めλ_sは増加してＣｏ≃70［at.％］にて最大値≃3×10^{-5}を示し、その後Ｇｄ－Ｆｅの値≃0.7×10^{-5}に向けて滑らか減少していく。

(9) 以上のλ_sの組成依存性は、およそ補償組成（Ｇｄ≃23［at.％］）よりＧｄの少ないところではλ_sが主にＦｅＣｏの寄与によっており、またＧｄが≃30［at.％］を越えると、Ｇｄが主に寄与するようになるとして理解される。

(10) 垂直磁気異方性定数K_uは、Ｃｏ濃度の多い部分では、基板に負のバイアス電圧を加えてスパッタしないと誘導されない。

(11) バイアススパッタにより誘導されたK_uは、図５－１４に示すようにλ_sにおおむね比例することが見い出された。この比例関係は、$l_{Co\text{-}Co}$の寄与が大きいことによるものであろう。

(12) この比例関係から、K_uのすべてが磁気ひずみの逆効果によりもたらされるものとして内部応力を計算すると、実測値の 3～10 倍になる。逆に言えば、磁気ひずみにより誘導されるK_uは全体の 10～30％に過ぎない。

(13) Ｇｄ－Ｆｅ系では、Ｇｄ25～30[at.％］の磁気異方性はほどんど磁気ひずみの逆効果による寄与として説明でき、Ｇｄ10～20［at.％］の範囲の磁気異方性の起源については、ＧｄとＦｅ間の強い相互作用による原子対の異方的配列によるものと思われる。

(14) 飽和磁化の組成依存性の測定結果は、従来の研究と一致するものである。

参考文献

(1) P. Chaudhari, J. J. Cuomo and R. J. Gambino : Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 337.

(2) K. Sugano, S. Matsushita and Y. Sakurai : IEEE Trans. Magn. MAG-12 (1976) 776.

(3) Y. Mimura, N. Imamura and T. Kobayashi : IEEE Trans. Magn. MAG-12 (1976) 779.

(4) Y. Mimura, N. Imamura, T. Kobayashi, A. Okada and Y. Kushiro : J. Appl. Phys. 49 (1978) 1208.

(5) G. A. N. Cornell : Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 212.

(6) 嵯峨崎，小林，綱島，内山：日本応用磁気学会誌 9 (1985) 105.
(7) S. Tsunashima, H. Tsuji, T. Kobayashi and S. Uchiyama : IEEE Trans. Magn. MAG-17 (1981) 2840.
(8) N. Imamura and C. Ota : Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L731.
(9) 辻本，庄司，斎藤，松下，桜井：日本応用磁気学会誌 7 (1983) 119.
(10) 内山 晋：固体物理 20 (1985) 633.
(11) 今村修武："磁気記録最新技術と装置・機器" (総合技術出版、1984) P.376.
(12) S. Tsunashima, M. Nakamura, T. Ishida and S. Uchiyama : IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987) 3205.
(13) S. Tsunashima, S. Masui, T. Kobayashi and S. Uchiyama : J. Appl. Phys. 53 (1982) 8175.
(14) H. Klimker, M. Rosen, M. P. Dariel and U. Atzmony : Phys. Rev. B 10 (1974) 2968.
(15) H. Klimker and M. Rosen : J. Magn. Magn. Mat. 7 (1978) 361.
(16) G. E. Roberts, W. L. Wilson, Jr. and H. C. Bourne, Jr. : IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977) 1535.
(17) R. C. Taylor : J. Appl. Phys. 47 (1976) 1164.
(18) A. Gangulee and R. C. Taylor : J. Appl. Phys. 49 (1978) 1762.
(19) S. Tsunashima, H. Takagi, K. Kamegaki, T. Fujii and S. Uchiyama : IEEE Trans. Magn. MAG-14 (1978) 844.
(20) Y. Suzuki, S. Takayama, F. Kirino and N. Ohta : IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987) 2275.
(21) S. Esho and S. Fujiwara : AIP Conf. Proc. 34 (1976) 331.
(22) W. T. Chen, W. L. Wilson, Jr. and G. E. Roberts : J. Appl. Phys. 43 (1978) 1756.
(23) H. Szymczak : phys.stat. sol. (b) 88 (1978) K97.
(24) K. Fukamichi, T. Goto, T. Sakakibara, S. Todo, K. Aoki and T. Masumoto : J. Magn. Magn. Mat. 54-57 (1986) 239.
(25) Y. Mashiyama : Sci. Rep. Tohoku Univ. 21 (1932) 394 ; 26 (1937) 65 : "磁性体ハンドブック (朝倉書店、東京、1978) Chap.13, p.846 を通しての引用.
(26) H. M. A. Urquart and J. E. Goldman : Phys. Rev. 87 (1952) 210 : 上と同じく磁性体ハンドブックを通しての引用.
(27) S. Okamine, N. Ohta and Y. Sugita : IEEE Trans. Magn. MAG-21 (1985) 1641.

(28) H. Takagi, S. Tsunashima, S. Uchiyama and T. Fujii : J. Appl. Phys. 50 (1979) 1642.

(29) A. Ito, H. Uekusa, Y. Tarusawa, F. Inoue and K. Kawanishi : J. Magn. Magn. Mat. 35 (1983) 241.

(30) 近角聡信："強磁性体の物理(下)"（裳華房、1985) Chap.5 pp.117～124.

(31) T. Katayama, M. Hirano, Y. Koizumi, K. Kawanishi and T. Tsushima : IEEE Trans. Magn. MAG-13 (1977) 1603.

(32) S. Tsunashima, S. Masui, T. Kobayashi and S. Uchiyama : J. Appl. Phys. 53 (1982) 8175.

第6章　まとめ

この論文は、光磁気記録媒体として現在実用に供されているアモルファス希土類ー鉄族合金薄膜に関して、超高密度記録に不可欠な垂直磁化状態をもたらす原因、すなわち垂直磁気異方性の起源を探る一助として、磁気ひずみ定数を測定し、磁気ひずみの逆効果の寄与を明らかにしたもので、全体は６章よりなっている。

第１章は緒論である。まず、光磁気記録の歴史を簡単に振り返った後、光磁気記録の原理を解説し、光磁気記録媒体に要求される性質を明らかにした。アモルファス希土類ー鉄族合金薄膜、特にＴｂ－ＦｅＣｏ薄膜では、超高密度記録に不可欠な垂直磁化膜が容易に作製され、比較的低いレーザパワーで光熱磁気記録が行え、さらにアモルファスのために再生信号のＳＮ比も比較的良いなど、基本的な媒体要求が良く満たされていて、今日の実用化に至ったものである。しかしながら、垂直磁化膜をもたらす垂直磁気異方性の起源となると、極めて多数の研究が行われて来たにもかかわらず、おおよその理解にとどまっていて、完全な解明に至っていない。最も古くから知られている磁気ひずみの逆効果による磁気異方性の寄与が分離されていないことが一つの原因である。ここで、磁気ひずみの効果の分離が行われていないのは、薄膜の磁気ひずみ定数の測定が厄介であるという理由によるもので、これが本研究の動機となっている。

なお緒論では、これまでのアモルファス希土類ー鉄族合金薄膜の研究成果が、垂直磁化膜の条件に関連した飽和磁化と磁気異方性を中心にして示され、本文の理解に役立てると共に、本研究の位置を明らかにしている。

第２章は、本研究を通して用いられている共通の実験方法を解説した章である。前半の薄膜作製法、あるいは飽和磁化、磁気異方性などの磁気特性の測定法は、慣用のものがほとんどである。しかしながら、磁気ひずみ定数の測定には、購入できる市販品の装置が存在せず、この研究のために特別に設計・製作したものである。以下にこれらの測定装置および測定法を要約する。

(2.1) 磁気ひずみ定数λ_sの測定は、カンチレバー・キャパシタンス法かひずみ誘導異方性の測定より算出する方法のいずれかによった。

(2.2) カンチレバー・キャパシタンス法では、磁気ひずみにより生じる基板の曲がりを静電容量の変化に変換し、これを発振周波数の変化として検出する。発振器としてクラップ発振回路を作製し、ダブルヘテロダイン方式により発

振周波数のいっそうの安定化を図っている。この発振器は恒温槽の中に収容されていて、温度による周波数ドリフトを抑えている。以上の対策により、5.4×10^{-7}／hour の周波数安定度が得られた。

(2.3) 磁気ひずみ定数の絶対値は、標準試料によって校正することにより決定した。

(2.4) 標準試料として種々の材料を検討した結果、Ｎｉスパッタ膜を使用することとした。但し、ヤング率は別に求める必要がある。

(2.5) この方法でλ_sを測定するためには、次の諸点に十分注意する必要がある。
試料面と完全に平行となるように磁界を印加すること。
試料と対向電極の極板の平行度を最高度に保つこと。
コンデンサの極板の間隔は、λ_sの大きさにより適当に調節すること。

(2.6) ひずみ誘導磁気異方性を測定する方法では、膜を基板に付けたままで一定の曲率を持った二枚の凹凸の試料ホルダーの間にはさみ、磁気異方性の変化を測定して磁気弾性結合エネルギー定数Bをまず決定し、別に測定されたヤング率Yとポアソン比ν_f（0.3と仮定）を用いてλ_sを算出している。

(2.7) ヤング率は振動リード法により測定した。特に留意した点としては、試料表面の湿気を完全に除去し、カンチレバーにしっかり取り付けたことである。

(2.8) 試料に振動を与えるにはスピーカーを用い、周波数を変えて共振周波数を求めた。共振点の検出にはオシロスコープを用いた。

(2.9) 膜の内部応力は、基板に膜を付けたままの状態と、膜を基板から剥がした後の状態における基板の曲がりの変化を、光てこ法により求めて算出した。

第３章は、Ｇｄ－Ｃｏ及びＧｄ－Ｆｅ薄膜に関する研究、特に磁気異方性と不均一性に関する研究を示した章で、前半は慣用の高周波二極スパッタ法とは異なった直流四極スパッタ法により作製された薄膜についての成果が示されている。ここで、特に違った膜作製装置を用いた理由は、Ｇｄ系では垂直磁気異方性が膜作製法に強く依存し、高周波二極スパッタ法では基板に負の電圧を印加することが不可欠で、真空蒸着法では垂直磁化膜は得られていないことなどが知られていた。本研究で使用した直流四極スパッタ装置では、４分割の複合ターゲットを用いており、ＧｄとＣｏに別々の直流電圧が印加でき、また基板にも任意のバイアスが印加できて、組成と垂直磁気異方性が別々に制御できることを狙ったものである。ここで得られた成果は次の如くである。

(3.1) 基板に負のバイアス電圧を印加すると、高周波二極スパッタ法の場合と同様に垂直磁気異方性が得られる。

(3.2) この場合、垂直磁気異方性が最大になるバイアスの値は≃－20［V］で、高周波二極スパッタ法の場合より著しく低い値となった。

(3.3) この低い最適バイアス値V_bは、垂直磁気異方性が再スパッタによるＣｏ－Ｃｏ原子対形成により生じるものであり、再スパッタがＡｒイオンのエネルギーに関係するとすれば、二つのスパッタ装置のスパッタガス圧の違いで説明できることを明らかにした。

この直流四極スパッタ装置で作製されたアモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜の磁気異方性の均一性について調べた結果をまとめると次のようである。

(3.4) 磁気異方性を含めて、種々の膜特性は基板中心に対して対称的な分布を示す。

(3.5) 垂直磁気異方性は、負のバイアスの低い方（－23［V］）を除いて、ターゲットの大きさの範囲内でほとんど一定となった。

(3.6) 膜組成は、基板バイアスの大きさによってその分布の様子が異なり、－20［V］程度のときには中心部の方がＣｏ濃度が高いが、分布が最も小さくなる。バイアスをさらに大きくすると、中心部のＣｏ濃度の方が低くなり、分布が大きくなる。

(3.7) 膜組成はの変化は、この研究の最大のバイアス値－92［V］で、約 3［at.%］である。

(3.8) 実用的に重要な補償組成近傍の膜では、組成変化としては僅かであっても、保磁力や補償温度には極めて大きな変化となって現れる。つまり(3.7)で示した 3［at.%］の変化は、全く実用に耐えるものではない。

(3.9) バイアスを変えることによって膜の均一性をある程度改善できるが、光磁気記録媒体に要求される多くの特性を同時に改善することは困難であった。

(3.10) 直流四極スパッタ装置で作製した膜の均一性が、高周波二極スパッタ法に比べてむしろ悪いことは、スパッタガス圧が低く、ターゲットの性質が薄膜により忠実に反映されるためであるとして理解される。

以上のように、直流四極スパッタ装置では膜特性の均一性に問題があることが分かったので、以後の実験には高周波二極スパッタ装置により作製された試料を使用した。本章の後半では、アモルファスＧｄ－Ｃｏおよび Ｇｄ－Ｆｅ薄膜の、補償温度と組成の膜厚方向の不均一性について調べた結果が示されている。ここで得られた結果を次に要約する。

(3.11) 膜を 30［nm］スパッタ蒸着しては蒸着を中断し、Hall 効果を測定し、補償温度を決定するという手続きを６回繰り返して、膜厚方向の特性変化を調べた。この結果、スパッタ初期に比べて補償温度が次第に増加する傾向のあることが分かった。

(3.12) この結果は、スパッタの進行と共に膜中の有効なＧｄ濃度が増加することを示すものである。

(3.13) この組成変化は、基板の表面処理により大きく変わり、超音波洗浄しただけの基板の場合に変化が最も大きく、洗浄に加えて基板の表面にガラス膜蒸着処理した場合に最小となった。ここでの、最大の組成変化はおよそ 2［at.%］と見積もられる。

(3.14) 基板表面近くの組成変化の範囲は、表面無処理の場合には 100［nm］にも達するのに対して、ガラス蒸着基板では 30［nm］程度である。

(3.15) 以上の結果は、スパッタを中断して測定を行っているために、実際とは事情が違うことが推測される。その一つとして、シャッターを開いた直後のプラズマの乱れが考えられるので、シャッターにも負バイアスを与えて実験を繰り返したところ、組成変化がかなり抑制されることが確かめられた。

組成の膜厚方向変化については、ＡＥＳ法による直接測定も行った。この結果を次にまとめる。

(3.16) 基板表面におけるＣｏ濃度の減少は約 15［nm］の範囲である。

(3.17) 基板表面の酸素量は、超音波洗浄しただけの基板よりも逆スパッタによりスパッタクリーンした基板の方が少なくなり、Hall 効果の結果と良く対応していることが分かった。

(3.18) 膜中の酸素量は、スパッタ時間と共に減少するが、絶対値はやはり基板表面処理に依存しており、基板によりもたらされた酸素の重要性を明らかにしている。

(3.19) ターゲットのプリスパッタを行わない場合には、極めて多量の酸素が膜中に取り込まれるが、約 30分のプリスパッタでこの酸素量はある定常値に落ち着く。このことはターゲットのプリスパッタ時間としておよそ 30分は必要なことを示すものである。

(3.20) 膜表面近くには当然多量の酸素が存在するが、その深さはおよそ 10［nm］である。

(3.21) スパッタ中断時に対応した部分にも多量の酸素が含有されている。これが中断時に酸化されたものか、その後のスパッタ再開時に酸化されたものかは不明である。この酸素量は、基板表面処理やターゲットのプリスパッタ状況に依存することから、その多くの部分が基板およびターゲットから来ていることが推定された。

ＡＥＳでは、酸素がどのような状態で膜に含有されているか明らかでないため、ＸＰＳにより結合状態を調べた。ここから得られた知見は次のようである。

(3.22) Ｆeについては、金属Ｆｅのピークが最も強く、次にＦｅＯとなり、Fe_2O_3のピークが最も弱い。

(3.23) Ｇｄの場合には、ガラス蒸着処理基板では金属Ｇｄのピークが酸化物のそれよりも強いが、超音波洗浄処理のみの基板では、酸化物に対するピークの方が強くなっている。

(3.24) Ｏの場合、膜表面近くでは酸化物形成に預かっていることを示すピークが最も強くなっているのに対して、膜内部あるいは基板表面近くでは純酸素のピークが非常に強くなっている。

(3.25) ＸＰＳスペクトルを解析することにより、金属、化合物、純酸素などの割合を定量的に評価できるはずである。しかし、実際に慣用されている解析法を用いた場合、例えばＦｅのほとんど半分が酸化されているなど、実際に推定されている状況とは著しく異なった結論が導かれたので、本論文では省略した。

以上に示した本章の結論をさらに総括すると次のようになる。アモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜を直流四極スパッタ法で作製したところ、基板に負の数十Ｖの電圧を加えると垂直磁化膜となることが分かった。この垂直磁気異方性の起源は、高周波二極スパッタ法の場合と同様に、再スパッタによりもたらされるＣｏ－Ｃｏ原子対の異方的配列によるものと推定された。このようにして得られた膜の磁気特性の膜面内均一性を調べたところ、慣用のスパッタ法に比べてむしろ悪いことが分かった。これは直流四極スパッタではスパッタガス圧が低いという本質的なものと考えられる。そこで、これ以降は慣用のスパッタ法で膜作製を行った。

最後に、膜厚方向の特性、特に組成の変化を、補償温度の変化、ＡＥＳ、ＸＰＳを用いて調べた。この中で、膜中の酸素の多くの部分が、基板およびターゲットの表面に吸着ないしは化合物として存在していたものであることが推定されたことが注目される。これと関連して、ターゲットのプリスパッタの最小時間として約30 分必要なことが指摘された。

第４章は、アモルファスＴｂ－Ｃｏ薄膜の磁気異方性に関する研究成果をまとめた章で、主な結果を列記すると次のようになる。

(4.1) アモルファスＴｂ－Ｃｏ薄膜を高周波二極スパッタ法で作製するとき、基板に負で 70［V］以上の電圧を印加すると垂直磁気異方性が誘導され、補償組成近傍で垂直磁化膜となる。

(4.2) 基板バイアス－100［V］の場合の垂直磁気異方性は、補償組成近傍でおよそ2×10^5［J/m³］（＝2×10^6［erg/cm³］）という大きな値となる。この値はアモルファスＲＥ－ＴＭ薄膜の中で最大のものである。

(4.3) 膜を基板からはがすと垂直磁気異方性は 20～35%減少した。この減少分は、磁気ひずみの逆効果によるものと推定された。

(4.4) 前項の推定を確かめるために、磁気弾性結合エネルギー定数B、ヤング率Y、膜の内部応力σの測定を行った。

(4.5) 磁気弾性結合エネルギー定数B は、Ｔｂ組成 15～30［at.%］の範囲でＴｂ濃度の増加と共にゆるやかに増加し、その大きさは、－（2～2.5）×10^7［J/m³］（＝－（2～2.5）×10^8［erg/cm³］）である。

(4.6) ヤング率Yは、前項と同じ組成範囲で、Ｔｂ濃度の増加と共に緩やかに減少し、その大きさは 9～8×10^{10}［N/m²］（＝9～8×10^{11}［dyn/cm²］）である。この値は、バルクの$TbCo_2$のヤング率とほとんど同じである。

(4.7) ポアソン比を 0.3 と仮定し、B とYより飽和磁気ひずみ定数λ_sを算出した結果、その大きさはおよそ 2×10^{-4}となり、通常の磁性体に比べて２桁程度大きいことが分かった。また、Ｔｂ濃度の増加と共に緩やかに増加することも見い出された。

(4.8) 膜の内部応力は、スパッタ条件によって敏感に変わるが、本実験で採用した条件では圧縮性で、その大きさは組成にはほとんど依存せず約 5×10^8［N/m²］（＝5×10^9［dyn/cm²］）であった。

(4.9) 磁気ひずみ定数λ_sと内部応力σから計算した磁気ひずみの逆効果による磁気異方性は、大きさのオーダと定性的な組成依存性において、基板から膜を剥離する前後の異方性の差と一致したが、定量的には前者の方が後者より２倍程大きくなった。

(4.10) 前項の定量的な不一致の原因は今後の研究を待つ必要があるが、スパッタ条件の相違による内部応力の変化が原因ではないかと推察された。

(4.11) 垂直磁気異方性K_uの熱的安定性を焼鈍時間１時間の等時焼鈍法で調べた結果、100［℃］で80%、200［℃］で50%、300［℃］ではほとんど零となることが分かった。しかし、この変化はＧｄ－Ｃｏ等と同程度のもので、実用上特に問題とはならない程度のものである。

第５章では、アモルファスＲＥ－ＴＭ系薄膜の中では保磁力が小さく、かつ磁気光学 Kerr 効果が大きくて、二層膜光磁気記録媒体の再生（読み出し）層に最適であると考えられているＧｄ－ＦｅＣｏ系薄膜について、磁気ひずみと磁気異方性の研究を行った結果を示した。ここに得られた成果をまとめて示すと、次の

ようである。

(5.1) 磁気ひずみ定数を求めるため、まず必要なヤング率の測定をＧｄ－Ｃｏおよびｇｄ－Ｆｅについて行った。この結果、ＲＥ組成≃33［at.％］において、Ｇｄ－Ｃｏは約 8.5×10^{10}［N/m²］（＝8.5×10^{11}［dyn/cm²］）、Ｇｄ－Ｆｅは約 7×10^{10}［N/m²］（＝7×10^{11}［dyn/cm²］）のヤング率を持ち、いずれもＧｄ濃度の増大と共に緩やかに減少する。（図５－１）

(5.2) 対応する組成のバルク化合物のヤング率と比較すると、Ｃｏ系はバルク値に近いが、Ｆｅ系はバルク値の約 70％に減少している。（表５－１）

(5.3) 垂直磁化膜において、膜面内に磁界を加えて測定した磁気ひずみは磁化の２乗比例する。（図５－３）

(5.4) 磁気ひずみ定数 λ_s の組成依存性はやや複雑で、測定結果のすべては図５－４にまとめて示されているが、その大きさのオーダーは、一部の組成を除いて 10^{-6} である。

(5.5) λ_s のＧｄ組成依存性は図５－５に示され、Ｇｄ－Ｃｏでは最初Ｇｄ濃度の増加と共に急激に増加し、Ｇｄ≃15［at.％］で $\lambda_s=2\times10^{-5}$ の最大値を示した後、Ｇｄ濃度の増加と共に急激に減少する。

(5.6) Ｃｏリッチのｇｄ－ＦｅＣｏでは、アモルファスの現れるＧｄ≃10［at.％］で λ_s は最大値を示し、Ｇｄ組成の増大と共に急速に小さくなる。

(5.7) 前項で述べた変化は、Ｆｅ濃度の増加と共に緩やかになり、Ｇｄ－Ｆｅでは λ_s はＧｄ濃度にあまり依存しない。

(5.8) Ｇｄ濃度の最も少ない約 10［at.％］の場合について、λ_s のＣｏ濃度依存性に注目すると、Ｇｄ－Ｃｏより出発してＣｏの一部をＦｅにて置換したとき、初め λ_s は増加してＣｏ≃ 70［at.％］にて最大値≃3×10^{-5}を示し、その後ｇｄ－Ｆｅの値、約 0.7×10^{-5}に向けて滑らか減少していく。

(5.9) 以上の λ_s の組成依存性は、およそ補償組成（Ｇｄ≃ 23［at.％］）よりＧｄの少ないところでは λ_s が主にＦｅＣｏの寄与によっており、またＧｄが約 30［at.％］を越えると、Ｇｄが主に寄与するようになるとして理解される。

(5.10) 垂直磁気異方性定数 K_u は、Ｃｏ濃度の多い部分では、基板に負のバイアス電圧を加えてスパッタしないと誘導されない。

(5.11) バイアススパッタにより誘導された K_u は、図５－１４に示すように λ_s におおむね比例することが見い出された。この比例関係は、$l_{co\text{-}co}$ の寄与が大きいことによるものであろう。

(5.12) この比例関係から、K_u のすべてが磁気ひずみの逆効果によりもたらされるものとして内部応力を計算すると、実測値の 3～10 倍になる。逆に

言えば、磁気ひずみにより誘導されるK_uは全体の 10～30%に過ぎない。

(5.13) Ｇｄ－Ｆｅ系では、Ｇｄ25～30［at.%］の磁気異方性はほどんど磁気ひずみの逆効果による寄与として説明でき、Ｇｄ10～20［at.%］の範囲の磁気異方性の起源については、ＧｄとＦｅ間の強い相互作用による原子対の異方的配列によるものと思われる。

(5.14) 飽和磁化の組成依存性の測定結果は、従来の研究と一致するものである。

謝　辞

本研究の遂行及び本論文の作製にあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜った名古屋大学教授　工学博士 内山　晋 先生並びに三重大学教授 工学博士 増田守男 先生に心から感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、 数々の御教示を頂きました名古屋大学教授 工学博士 毛利佳年雄 先生並びに本研究の遂行にあたり、終始懇切な御指導と御教示を頂きました名古屋大学助教授　工学博士 綱島　滋 先生に深く感謝致します。また、本研究の遂行にあたり、数々の有益な御討論と叱咤激励を頂きました三重大学名誉教授（現 大同工業大学教授）理学博士 富田　宏　先生、三重大学助教授 工学博士 塩見　繁 先生、名古屋大学助教授 工学博士 岩田聡 先生並びに名古屋大学大学院生 高木博嗣 氏（現 キャノン）に心から感謝致します。

本研究を進めるにあたり、 数々の御協力を頂きました名古屋大学技官 熊沢正幸 氏、安達幸雄 氏、 三重大学技官前田浩二 氏、 澤井秀樹 氏、　玉井 徹 氏（現 石川県庁）をはじめ名古屋大学内山研究室及び 三重大学　増田研究室の諸氏に深く感謝致します。

また、第２章では、磁気ひずみ関連測定装置の製作にご協力賜った名古屋大学大学学部生 高橋康博 氏（現 日立エンジニアリング）、中村栄治 氏（現　電気化学工業）、名古屋大学大学院生 片寄恭一 氏、第３章では、三重大学大学院生 加藤義明 氏（現 東芝）、田中裕幸 氏（現 愛知製鋼）、内田　清 氏（現 松下電器）、前田照彦 氏（現東芝）、伊藤清隆 氏（現 三洋電機)、第４章では、名古屋大学大学院生 高木博嗣 氏（現 キャノン）、 第５章では、名古屋大学大学院生高橋洋志 氏、に御協力、御討論を頂きましたことに、 ここに記して感謝の意を表します。

最後に、母をはじめ妻、家族、諸先輩、友人達の暖かい励ましに感謝します。

本研究に関する発表

(1)本論文の内容に関する学術論文

論　文　題　目	発　表　誌　名	共　著　者
Effect of Substrate Surface State on Homogeneity of Compensation Temperature through Film Thickness in GdCo Films	Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L248	H.Tanaka T.Katoh M.Masuda
Measurement of Magnetostriction of Amorphous Dy-Fe by Cantilever Capacitance Method <S.N>	Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 1527	H.Takagi S.Tsunashima M.Masuda S.Uchiyama
Uniaxial Anisotropy in Gd-Co Amorphous Films Prepared by Tetrode Sputtering <S.N>	Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 204	M.Masuda K.Uchida
Perpendicular Magnetic Anisotropy of TbCo Films	Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) 188	H.Takagi S.Tsunashima M.Masuda S.Uchiyama
Magnetostriction and Perpendicular Magnetic Anisotropy of Amorphous GdFeCo Thin Films	Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 1247	S.Tsunashima M.Masuda S.Uchiyama
Magnetostriction of Amorphous GdFeCo and YFeCo Thin Films	J. Appl. Phys. 64 (1988) 5498	H.Takahashi S.Tsunashima M.Masuda S.Uchiyama

(2)本論文に関連する学術論文

論　文　題　目	発　表　誌　名	共　著　者
Magnetic and Galvanomagnetic Properties of Amorphous Co-Metal Films	IEEE Trans. Magn. MAG-22 (1987) 1104	K.Shiba S.Tsunashima S.Uchiyama

(3)その他の論文

論　文　題　目	発　表　誌　名	共　著　者
Magnetic Properties of Gd-Co Amorphous Films Prepared by means of Tetrode Sputter	Res. Rep. Fac. Egn. Mie Univ. 7 (1982) 93	K.Uchida M.Masuda
Perpendicular Magnetic Anisotropy in Amorphous Rare Earth-Transition Metal Films	Res. Rep. Fac. Egn. Mie Univ. 10 (1985) 27	H.Takagi S.Tsunashima S.Shiomi M.Masuda S.Uchiyama

(4)国際会議発表(ポスター・セッション)

題　目	学　会　名	共同発表者
Magnetostriction of Amorphous GdFeCo and YFeCo Thin Films	The 4th Joint MMM-Intermag Conference, July, 12-15,1988 BQ-09 Vancouver Canada	H.Takahashi S.Tsunashima M.Masuda S.Uchiyama

(5)学会発表（口頭）

題　目	学　会　名	共同発表者
Ｇｄ－Ｃｏ薄膜の磁化特性	電気関係学会東海支部連合大会 (1977) 113	増田守男 富田　宏
静電容量法による非晶質磁性薄膜の磁気歪の測定	日本応用磁気学会 (1979) 135	高木博嗣 綱島　滋 内山　晋
静電容量法による非晶質磁性薄膜の磁気歪の測定	電子通信学会半導体・材料部門全国大会 (1979) 170	高木博嗣 綱島　滋 内山　晋

題　　目	学　会　名	共同発表者
Ｔｂ－Ｃｏスパッタ膜の垂直磁気異方性	日本応用磁気学会（1980）139	高木博嗣 綱島　滋 内山　晋
アモルファスＧｄ-Ｃｏスパッタ膜の磁気特性	日本応用磁気学会（1980）141	加藤義明 増田守男
Ｔｂ－Ｃｏスパッタ膜の垂直磁気異方性	電気関係学会東海支部連合大会（1980）67	高木博嗣 綱島　滋 増田守男 内山　晋
Ｄ.Ｃ.４極二元スパッタ法によるアモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜の製作	日本応用磁気学会（1981）108	内田　清 増田守男
アモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜における磁気的性質の膜厚方向に関する不均一性	日本応用磁気学会（1981）110	内田　清 田中裕幸 増田守男
静電容量法によるアモルファス磁性薄膜の磁気ひずみの測定	電子通信学会総合全国大会（1981）200	綱島　滋 増田守男 内山　晋
Ｇｄ－Ｃｏスパッタ膜の磁気的性質に対する基板表面状態の影響	電気関係学会東海支部連合大会（1981）229	田中裕幸 増田守男
Ｄ.Ｃ.４極スパッタ法によるＧｄ－Ｃｏアモルファス磁性薄膜の製作及び磁気的性質の均一性	電気関係学会東海支部連合大会（1981）230	内田　清 増田守男
Ｇｄ－Ｃｏアモルファス薄膜の成長過程における不均一性	電子通信学会研究会資料 CPM81-16（1981）75	内田　清 増田守男
Ｄ.Ｃ.四極スパッタ法によるアモルファスＧｄ－Ｃｏ薄膜の磁気的性質の均一性	日本応用磁気学会（1982）13	伊藤清隆 前田照彦 増田守男
アモルファスＧｄ－Ｆｅ,Ｇｄ－Ｃｏ薄膜における磁気的性質の膜厚方向に関する不均一性	日本応用磁気学会（1982）21	田中裕幸 増田守男

題　　目	学　会　名	共同発表者
Ｇｄ－Ｃｏアモルファス磁性薄膜の成長過程における不均一性	電気学会研究会資料 MAG-82-29 (1982) 19	内田　清 田中裕幸 増田守男
Ｄ.Ｃ.四極スパッタ法によるアモルファスＧｄ－Ｃｏ磁性薄膜の垂直磁気異方性	電気関係学会東海支部連合大会 (1982) 225	内田　清 前田照彦 増田守男
Ｇｄ－Ｆｅスパッタ膜の磁気的性質に対する基板表面状態の影響	電気関係学会東海支部連合大会 (1982) 227	田中裕幸 増田守男
非晶質ＧｄＦｅＣｏ薄膜の磁気ひずみ	日本応用磁気学会 (1983) 61	綱島　滋 増田守男 内山　晋
アモルファスＧｄＦｅＣｏ薄膜の磁気ひずみ	電気関係学会東海支部連合大会 (1983) 256	綱島　滋 増田守男 内山　晋
アモルファスＧｄＦｅＣｏ薄膜の磁気ひずみ	日本応用磁気学会 (1985) 298	綱島　滋 増田守男 内山　晋
磁性薄膜のヤング率の測定	電気関係学会東海支部連合大会 (1985) 198	綱島　滋 塩見　繁 増田守男 内山　晋
アモルファスＧｄＦｅＣｏ薄膜の磁気ひずみⅡ	日本応用磁気学会 (1986) 40	綱島　滋 増田守男 内山　晋
アモルファスＧｄＦｅＣｏ薄膜の磁気ひずみ	電気関係学会東海支部連合大会 (1986) 272	綱島　滋 増田守男 内山　晋
アモルファスＧｄＦｅＣｏ薄膜とＹＦｅＣｏ薄膜の磁気ひずみ	日本応用磁気学会 (1987) 53	綱島　滋 増田守男 内山　晋

題　　目	学　会　名	共同発表者
アモルファスＧｄＦｅＣｏ薄膜とＹＦｅＣｏ薄膜の磁気ひずみ	電気関係学会東海支部連合大会（1987）231	綱島　滋 増田守男 内山　晋
アモルファスＧｄＦｅＣｏ，ＹＦｅＣｏ及びＧｄＣｕ薄膜の磁気ひずみ	日本応用磁気学会（1988）46	高橋洋志 綱島　滋 増田守男 内山　晋
ＥｒＣｏスパッタ膜の磁気異方性と磁気ひずみ	日本応用磁気学会（1988）45	高橋洋志 綱島　滋 内山　晋
アモルファスＲＥ－ＴＭ（ＲＥ＝Ｇｄ，Ｙ，ＴＭ＝Ｆｅ，Ｃｏ，Ｃｕ）薄膜の磁気ひずみ	電気関係学会東海支部連合大会（1988）226	高橋洋志 綱島　滋 増田守男 内山　晋
アモルファスＥｒＣｏスパッタ膜の垂直磁気異方性と磁気ひずみ	電気関係学会東海支部連合大会（1988）227	高橋洋志 綱島　滋 内山　晋