

氏 名	かた やま とし かず 片 山 利 一
授 与 学 位	工 学 博 士
学位 授与年月日	昭和 61 年 1 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 40 年 3 月 東京都立大学工学部工業化学科卒業
学位論文題目	非晶質 Gd-3d 強磁性金属合金膜の磁気および磁気光学特性に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 後藤 公美 東北大学教授 齋藤 好民 東北大学教授 藤森 啓安 東北大学教授 本間 基文

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

重希土類金属(R)と 3d 強磁性金属(T)からなる非晶質垂直磁化膜は、光磁気メモリーをはじめ磁気バブルメモリー、磁気転写、ホール素子、表示素子などの応用が期待されているが、これらの中で光磁気メモリーが最も有望視され、応用研究が盛んに行われている。しかし、これらの膜の垂直磁気異方性の生成条件やその起因、磁気光学効果の原因、構造と磁性の関係、熱処理による磁気特性の変化などに関する基本的な問題の多くは、物性および材料開発の指針を得るために重要であるにも拘わらず、未だ未解決のまま取り残されている。

現在、光磁気記録メモリー材料としては、保磁力 H_c の高い Tb-Fe 系合金が多く研究されている。しかし Gd と 3d 強磁性金属の非晶質合金膜、特に Gd-Co や Gd-Fe 系合金は、 H_c は小さいが、他の R-T 合金に比べて優れた磁気光学特性を持っているため応用上重要である。また、希土類金属の中では、Gd 金属の磁気特性が最もよく調べられており、非晶質 R-T 膜の磁気特性や磁気光学効果を調べるためには、Gd をベースとした R-T 合金が基本的な合金系であると考えられる。

本論文は、光磁気メモリー材料開発の指針を得ることを目的として、Gd-Co, Gd-Fe, Gd-Ni 非晶質合金膜を中心に、スパッタリング法による膜作製法、垂直磁気異方性の生成条件とその起因、磁気特性の温度依存性、熱処理による磁気特性の変化、磁気光学 Kerr 効果とそれに及ぼす Tb, Dy, Ag, Cu, Mg 等の添加効果などを調べたものである。

第2章 スパッタリング法による非晶質Gd-Co, Gd-Fe, Gd-Ni 合金膜の作製法

高周波スパッタリング法による非晶質Gd-Co, Gd-Fe, Gd-Ni 膜並びにこれらの膜と他の非晶質膜との多層膜の作製法, および基板バイアス電圧, アルゴン圧, 電極間距離, 高周波電圧等を変化させた場合の膜組成や膜堆積速度を詳細に検討した。その結果, 均質で一様な非晶質R-T膜を作製するには, スパッタ真空槽の到達真空度, 雰囲気ガスの純度, 拡散ポンプからの油蒸気の逆流, 予備スパッタ, 基板ホルダの形状, 基板回転, 基板の導電性等に留意する必要がある, 更に基板バイアス電圧やアルゴン圧によって膜堆積速度だけでなく膜構造や組成も著しい影響を受ける事がわかった。図1には, 一例として, 非晶質GdCo膜におけるX線回折図形の基板バイアス電圧(V_b)依存性を示したが, V_b を変えることにより, 単一構造よりハローのピーク位置の異なった2つの非晶質構造を持った膜が生成される。

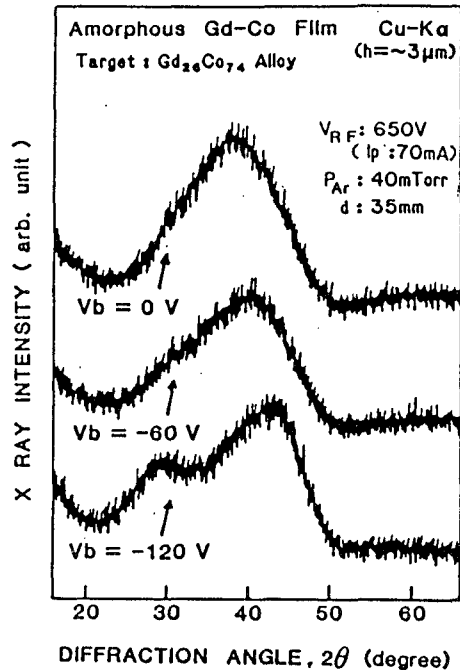


図1 基板バイアス電圧(V_b)を変えて作成した非晶質Gd-Co膜のX線回折図形。

第3章 非晶質Gd-Co, Gd-Fe, Gd-Ni 合金膜の基本的磁気特性

非晶質Gd-Co, Gd-Fe, Gd-Ni 膜の磁化曲線と飽和磁化 $4\pi M_s$ のスパッタ条件による変化及びその温度依存性と熱処理効果を調べた。その結果, $4\pi M_s$ はアルゴン圧と基板バイアス電圧により顕著に変化するが, これはGd原子の選択的再スパッタ効果による組成変化に原因している事, この再スパッタ効果を引き起こすイオン源には2種類あって, その1つはアルゴンイオンであり, 他の1つはターゲットから飛ばされてくるGdやCo, Feなどの原子 (またはイオン) である事を明らかにした (図2, 図3の $4\pi M_s$ の変化参照)。また, $4\pi M_s$ の温度依存性はフェリ磁性体の温度変化と同じであり, 200℃から300℃の熱処理によって $4\pi M_s$ が増加する。

第4章 Gd-Co, Gd-Fe 合金膜における垂直磁気異方性

非晶質Gd-Co, Gd-Fe 膜の垂直磁気異方性 K_u の生成条件およびその温度変化を明らかにするために, スパッタ条件による K_u の変化と77~320Kにおける K_u の温度依存性を調べた。図2と図3に, 非晶質Gd-Co, Gd-Fe膜の K_u と $4\pi M_s$ の基板バイアス電圧(V_b)依存性およびアルゴン圧(P_{Ar})依存性を示した。図の様に, 非晶質Gd-CoとGd-Fe膜とでは, $4\pi M_s$ の基板バイアス, アルゴン圧に対する依存性は同じであるが, K_u のそれは全く逆である。即ち, $4\pi M_s$ の変化から判る様に, 非晶質Gd-Co膜では $V_b = -50 \sim -120$ Vを印加したり, P_{Ar} を10mTorr以下にして, Gdの選択的再スパッタ効果を起こすことによって K_u が誘起されるが, 非晶質Gd-Fe膜では逆に選択

的再スパッタ効果の少ない条件下で K_u が誘記されることが明らかになった。

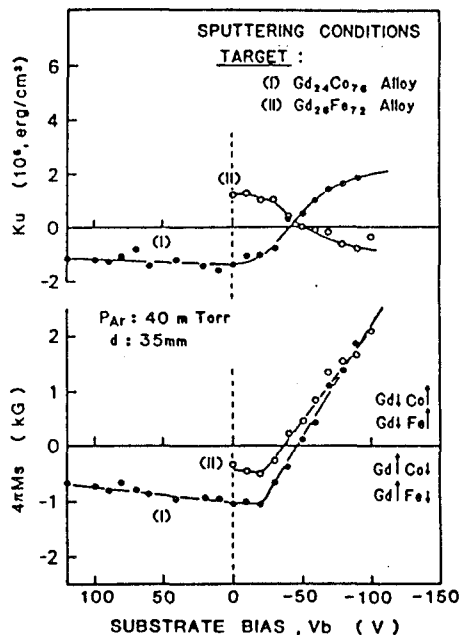


図2 非晶質Gd-Co, Gd-Fe膜の K_u と $4\pi M_s$ の基板バイアス電圧(V_b)依存性。 $4\pi M_s > 0$ はCoまたはFeの副ネットワーク磁化がGdのそれよりも優位であることを示し、 $4\pi M_s < 0$ は逆にGdの副ネットワーク磁化が優位であることを示す。

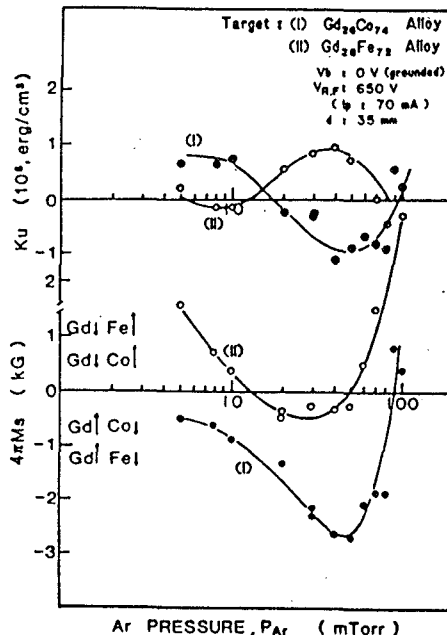


図3 非晶質Gd-Co, Gd-Fe膜の K_u と $4\pi M_s$ のスパッタアルゴン圧(P_{Ar})依存性。 $4\pi M_s$ の正、負は図2の場合と同じである。

また、非晶質Gd-Co膜の K_u はほとんど温度変化を示さないが、Gd-Fe膜の K_u は低温になど増加した。更に、 K_u の安定性を調べるために、 K_u の熱処理による変化を測定した。実験結果の一例として、図4に非晶質Gd-Co膜の $4\pi M_s$ と K_u の熱処理温度依存性を示したが、Gd-Co膜の K_u は300℃の熱処理で消失するのに対し、同じ熱処理でもGd-Fe膜の K_u は約60%減少するだけで、比較的安定である。

また、 K_u の起因を明らかにするために、膜を基板から剥離することによって基板からの応力の K_u への影響(逆磁歪-応力効果)を調べた。その結果を表1にまとめて示した。表1から判る様に、Cd-Fe

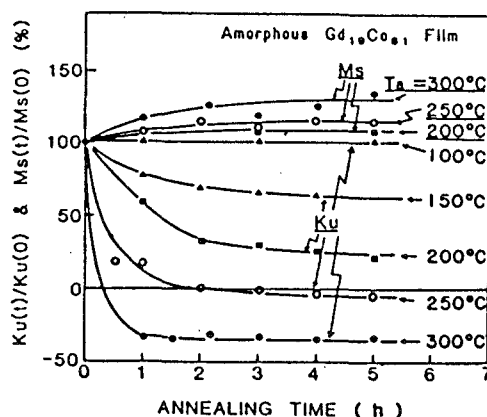


図4 非晶質 $Gd_{19}Co_{81}$ 膜における K_u と $4\pi M_s$ の熱処理による変化。縦軸は熱処理の K_u と $4\pi M_s$ で規格化してあり、負の値は面内磁化膜($K_u < 0$)になった事を示している。

膜では膜を基板から剥離することにより K_u は約60%減少するが、Gd-Co膜では影響はほとんどない。このことはGd-Fe膜の K_u の主な起因が歪誘起の磁気異方性である事を示している。

表1 非晶質 $Gd_{19}Co_{81}$, $Gd_{22.5}Co_{77.5-x}Mo_x$, $Gd_{27}Fe_{73}$ 合金膜の K_u に及ぼす基板からの応力(逆磁歪-応力効果)の影響。(A-C)/Aは基板からの応力によって誘起された K_u の比率を示している。

Film	Ku/Substrate	Ku (10^4 , erg/cm ³)			(A-C)/A (%)
		glass (A)	Ag coated glass (B)	Removed film from Ag coated glass (C)	
GdCo		14.5	14.7	14.0	3
	Mo : 8	8.7	----	7.5	14
GdCoMo	Mo : 11	6.1	----	3.8	38
	Mo : 14	8.3	----	4.7	43
GdFe		12.2	8.1	5.0	59

さらに、非晶質Gd-Co膜の K_u の起因を調べるために、Gdの選択的再スパッタ効果によって起こる非晶質合金中のCo-Co原子対の膜面に平行と垂直方向の差を、Gdの再スパッタ率が周りの環境によって変わると仮定して、求めた。その結果、Coで囲まれたGdのみが再スパッタされると、膜面に平行なCo-Co原子対が垂直方向のそれより約1.2%多くなる事が判った。この原子対の数の差でGd-Co膜の 10^5 erg/cm²程度の K_u を説明する事ができる。

第5章 非晶質Gd-Co, Gd-Fe, Gd-Ni合金膜の磁気光学Kerr効果

非晶質Gd-Co, Gd-Fe, Gd-Ni膜の基本的な磁気光学効果を明らかにするために、極磁気Kerr回転角(θ_K)の波長依存性を波長250~750nmの範囲で測定した。その結果を図5に示した。Gd-Ni膜の $|\theta_K|$ は小さく、短波長側でしか現われないが、GdCo, GdFe膜では $|\theta_K|$ が比較的大きく長波長になるにつれて単調に増加することがわかった。また、これらの θ_K 波長依存性における各原子の寄与を調べるために、Gd, Co, Fe, Niの各単体とGdCo₅, GdFe₂金属間化合物結晶で θ_K の波長依存性を測定し、非晶質膜のそれと比較した。その結果、結晶質では θ_K

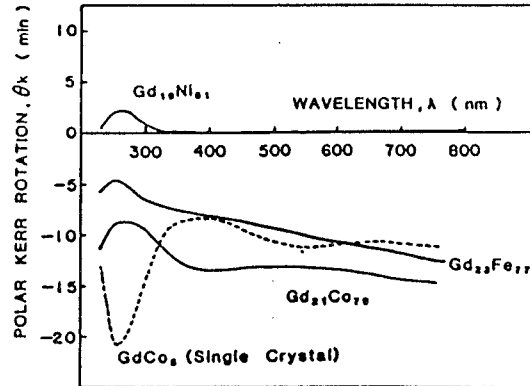


図5 非晶質 $Gd_{21}Co_{78}$, $Gd_{27}Fe_{73}$, $Gd_{19}Ni_{81}$ 膜における θ_K の波長依存性。比較のために、結晶の例として $GdCo_5$ 単結晶における θ_K 波長依存性も示した。結晶ではブロードなピークが現われている。

の波長依存性にいくつかのブロードなピーク（構造）が現われること、Gd-Co, Gd-Fe膜においては紫外光領域でGd等の希土類金属の寄与が大きく、可視から近赤外にかけての長波長側では3d強磁性金属の寄与が大きいことを明らかにした。このように非晶質Gd-Co, Gd-Fe膜の θ_K 波長依存性がなだらかで、700 nm以上の長波長領域で高い値（負）を示すことは半導体レーザーを使用する光磁気メモリーにとっては有利なことである。結晶と非晶質の θ_K 波長依存性の違いの原因を調べるために、非晶質Gd-Co膜とGdCo₅単結晶での光電子分光（XPS）スペクトルを測定した。その結果、非晶質膜の3dバンドの幅が結晶のそれよりも広いことがわかった。両者における θ_K 波長依存性の違いはこのために起きるものと考えられる。

第6章 磁気光学効果に及ぼす添加元素，多層膜化の影響

非晶質Gd-Co, Gd-Fe膜を中心に、 θ_K に及ぼす添加元素の影響を調べ、 $|\theta_K|$ を増加させる方法について検討した。その結果、Dy, Tb, Ag, Cu, Mgを添加すると $|\theta_K|$, H_c 共に増加するが、Pt, Au, Pd, Sb等を添加した時は $|\theta_K|$ はほとんど変化せず、 H_c は減少する事が判った。次に、Gd系非晶質合金膜の高い $|\theta_K|$ を利用する一手段として、第1層に H_c の高い非晶質Tb-Fe合金膜を用い、その上に θ_K の高い非晶質Gd-Co合金膜または非晶質Gd-Tb-Co-Fe膜を積層した多層膜を作製し、磁化曲線 K_u , H_c , θ_K の変化を調べた。その結果の一例を図7に示した。図から判る様に、Tb-Fe膜とGd-Co膜のCoとFeまたはGdとTbの副ネットワーク磁化が上下に互いに逆向きとなった逆センス多層膜では、Gd-Co膜が薄い時は正常な θ_K ヒステリシス曲線となるが、ある厚みの範囲で異常な θ_K ヒステリシス曲線が現わ

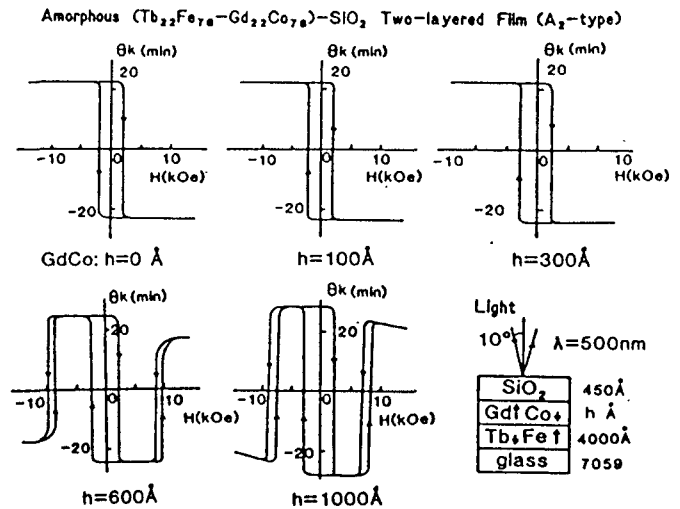


図6 非晶質Tb₂₂Fe₇₈膜(4000Å)に逆センスのGd₂₂Co₇₈膜(Vb:-70V)を積層した多層膜の波長500nmにおける θ_K ヒステリシス曲線の変化。Gd-Co膜が400Å以上で異常ヒステリシス曲線が現われる。

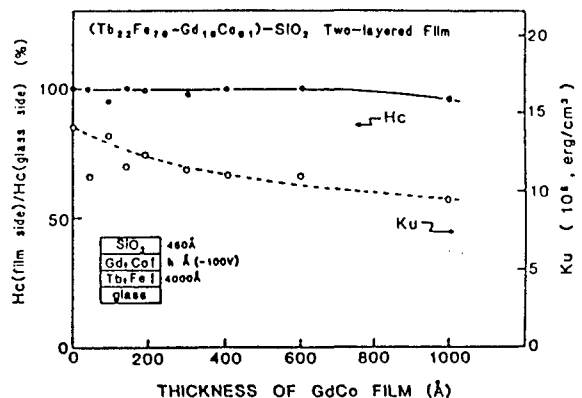


図7 非晶質Tb₂₂Fe₇₈膜に同センスのGd₁₉Co₈₁膜を積層した多層膜の K_u と H_c の変化。Gd-Co膜の H_c はTbFeの膜の H_c で規格化してある。

れること、更にこのような多層膜では $|\theta_K|$ は増加しない事を明らかにした。

一方、各々の膜の同族元素の副ネットワーク磁化が同じ向きになっている同センス多層膜では、磁化曲線の形はTb-Fe膜とほとんど変わらず、 $|\theta_K|$ の値が増加する。また、図7に、Tb-Fe膜にGd-Co膜を積層した時の H_c と K_u の変化を示した。図から判る様に、膜全体の K_u はいくらか減少するが、Gd-Co膜の H_c はTb-Fe膜の H_c と同じである。この様に、多層膜では、磁氣的に交換結合されているため、全体の H_c は基本のTb-Fe膜によって支配される。

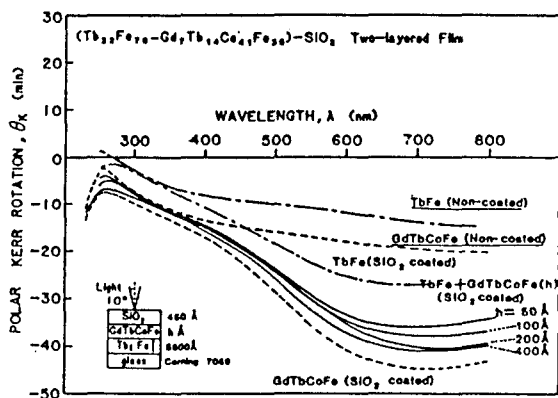


図8 非晶質 $Tb_{22}Fe_{78}$ 膜に $Gd_7Tb_{14}Co_{41}Fe_{38}$ 膜(同センス)を積層した多層膜の θ_K の波長依存性。膜面に SiO_2 約 450\AA で被覆してあるので、 700nm 付近にエンハンスピークが現われている。比較のために、 $Tb_{22}Fe_{78}$ 膜と $Gd_7Tb_{14}Co_{41}Fe_{38}$ 膜の θ_K 波長依存性も示した。

次に、図8に非晶質Tb-Fe膜に同センスの非晶質Gd-Tb-Co-Fe膜を積層した多層膜における θ_K の波長依存性を示した。この場合、膜面に SiO_2 が 450\AA 被覆してあるので波長約 700nm に θ_K のエンハンスピークがある。図8から判る様に、Gd-Tb-Co-Fe膜を約 50\AA 付けただけで θ_K は著しく増加する。

更に、Tb-Fe膜に約 200\AA のGd-Tb-Co-Fe膜を積層した多層膜の光磁気メモリア媒体としての性能指数を評価した結果、波長 700nm での性能指数は 0.37 度となり、Tb-Fe膜を用いた従来の材料の性能指数より優れている事が判った。

第7章 結 論

第1章から第6章までの結果を要約して、本論文の結論としてまとめた。

審 査 結 果 の 要 旨

重希土類金属と3d強磁性金属からなる非晶質垂直磁化膜は、光磁気メモリー材料としての応用が期待され、Gd-Co系およびTb-Fe系などについて現在活発な応用的研究が行われている。しかし、これらの薄膜における垂直磁気異方性の発生機構、磁気光学効果の原因、薄膜構造と磁性の関係などに関する基本的問題は未解決である。著者はこれらの点に着目し、Gd-Co, Gd-Fe およびGd-Ni系非晶質合金膜をとり上げ、垂直磁気異方性の生成条件とその発生機構、磁気特性の温度依存性、熱処理による磁気特性の変化、磁気光学Kerr効果などについて、光磁気メモリー材料開発の指針を得るべく実験研究を行った。本論文はそれらの成果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、Gd-Co, Gd-Fe, Gd-Ni系について種々のスパッタリング条件を検討し、高周波スパッタリング法による非晶質膜の作製法を確立したことを述べている。

第3章は、Gd-Co, Gd-Fe, Gd-Ni系非晶質膜の飽和磁化の作製条件による依存性、飽和磁化の温度変化と熱処理効果について述べたものである。飽和磁化は、スパッタリングにおけるアルゴン圧力と基板バイアス電圧により著しく変化するが、この変化はGd原子の選択的再スパッタリング効果による薄膜の組成変化に起因することを明らかにしている。

第4章では、Gd-Co系およびGd-Fe系非晶質膜に誘起される垂直磁気異方性の生成条件を詳細に検討し、その発生機構の解析を行っている。Gd₂₄Co₇₆, Gd₂₆Co₇₄非晶質膜およびGd₂₇Fe₇₃, Gd₂₈Fe₇₂非晶質膜においては、正または負の $1\sim 2\times 10^5$ erg/cm³程度の垂直磁気異方性が誘起されること、またGd-Co系の正の異方性はGd原子の再スパッタリングにより誘起されるが、Gd-Fe系の正の異方性は、薄膜と基板の間における歪みにより誘起されることを明らかにしている。これは重要な知見である。

第5章では、Gd-Co, Gd-Fe, Gd-Ni系非晶質膜の極磁気光学Kerr回転角の波長依存性を、250~750nmの波長範囲で測定した結果について述べている。Gd-Co系のKerr回転角の絶対値は、Gd-Fe系のそれよりも大であることを見出している。これは応用上有用な知見である。

第6章では、Gd-Co系およびGd-Fe系非晶質膜の磁気光学Kerr効果に及ぼす添加元素と多層膜化の影響を調べ、Tb-Fe非晶質膜にGd-Tb-Co-Fe系非晶質膜を積層した多層膜においては、光磁気メモリーにおける性能指数が増加することを見出している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、Gd-Co, Gd-Fe およびGd-Ni系非晶質膜の作製法を確立するとともに、これらの薄膜の磁気特性、磁気光学特性の測定と解析を行い、光磁気メモリー材料への応用上有用な知見を得たもので、磁気物性工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。