

# 希土類-Coアモルファス薄膜の飽和磁化の温度依存性

## Temperature Dependence of Saturation Magnetization in Amorphous Rare Earth - Cobalt Films

内 山 晉

Susumu Uchiyama

**ABSTRACT** The temperature dependences of the saturation magnetization together with the subnetwork magnetizations are calculated for various RE-Co amorphous alloy films with RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb based on the mean field theory. In order to fit the simulation results to experimental data so far reported, the following assumptions are required as for the magnetic structure: (1) the magnetic moment  $\mu_{RE}$  of RE atom must be smaller than the theoretical value for the RE<sup>3+</sup> ion except for RE=Gd, (2) especially in cases of RE=Ce and Sm  $\mu_{RE}$  must be zero as in La, and (3) the compositional dependence of the Co magnetic moment  $\mu_{Co}$  is almost the same independent of the RE species except RE=Ce. The Curie temperature as well as the compensation temperature are shown for a whole RE-Co system.

### 1. はじめに

希土類 (RE) - 鉄族 (TM) アモルファス薄膜は、アモルファス強磁性体はどんな特性を示すかという物理的興味から研究が始められたが、膜面に垂直な方向を磁化容易軸とする磁気異方性が誘導されて垂直磁化膜となることが見いだされ、磁気バブルや光磁気メモリ媒体への応用が期待されるに至って、工学的見地から極めて多数の研究が行われるようになった。この結果、光磁気記録媒体には Tb-FeCo を主体とするアモルファス薄膜が用いられることとなった。ところで、これらの多くの研究が実用面を重視して行われたため、RE種としては Gd, Tb, Dy, 組成としては RE 20% 程度の材料の研究が多

く、系全体の磁性についての知見となると決して詳らかにされたわけではない。筆者は、標題の RE-Co 系について、これまでに報告された研究をまとめ、飽和磁化の温度依存性の解析より、その磁気構造、副格子磁化、交換積分などについての知見を総合して報告した。<sup>1)</sup> 本論文では、この総合報告で示した物性定数を用い、RE-Co系全体について、飽和磁化及び副格子磁化の温度依存性を、平均場理論に基づいて計算した結果について報告する。

### 2. 飽和磁化の温度依存性のシミュレーション

強磁性体の飽和磁化の温度依存性の理論は、20世紀初頭に提唱された P. Weiss の理論に始まった。この理論は実験事実を大変良く説明したが、最も基本になっている仮説の分子磁界の起源が明らかでな

く、広い物理学者の支持を受けることができなかった。その後20年ほどたって、W. Heisenbergは分子磁界の源が交換相互作用によることを明らかにしたことから広く認知されることとなり、P. Néelはこの理論をフェリ磁性体に拡張し、これが実験事実によって裏付けされ、ノーベル賞受賞の対象研究となった。1974年には、アモルファスRE-TM系にもこの理論が良く適用されることをR. Hasegawaら<sup>2)</sup>が示し、バブルメモリの動作特性の温度依存性や、光熱磁気記録過程の解析などに広く用いられてきた。その方法を簡単に示すと、次のようである。

絶対零度におけるTMおよびREの原子磁気モーメントをそれぞれ $\mu_T$ および $\mu_R$ とし、温度が上昇してこれらのモーメントの向きに乱れが生じたときの平均のモーメントを $\langle\mu_T\rangle$ および $\langle\mu_R\rangle$ と $\langle\rangle$ で囲んで表すこととする。平均場の理論では、

$$\langle\mu_T\rangle/\mu_T = B_{JT} [ \{ 24(1-x)J_{TT}S_T^2\langle\mu_T\rangle/\mu_T + 24xJ_{TR}S_T S_R \langle\mu_R\rangle/\mu_R \} / kT ] \quad (1)$$

$$\langle\mu_R\rangle/\mu_R = B_{JR} [ \{ 24(1-x)J_{TR}S_T S_R \langle\mu_T\rangle/\mu_T + 24xJ_{RR}S_R^2\langle\mu_R\rangle/\mu_R \} / kT ] \quad (2)$$

という二つの式を連立させて解いて $\langle\mu_T\rangle$ と $\langle\mu_R\rangle$ を定めると、TMとREの副格子磁化 $M_T$ と $M_R$ および全体の飽和磁化 $M_S$ が次のように求められる。

$$M_S = M_T \pm M_R = \{ (1-x)\langle\mu_T\rangle \pm x\langle\mu_R\rangle \} N \quad (3)$$

これらの式において、 $x$ はREの組成、 $J_{TT}$ 、 $J_{TR}$ 、および $J_{RR}$ はTM-TM間、TM-RE間およびRE-RE間の交換積分、 $S_T$ 、 $S_R$ はそれぞれTM、REのスピン量子数、 $k$ はBoltzmann定数 ( $1.38 \times 10^{-23}$  [J/deg]),  $T$ は絶対温度、 $N$ は単位体積当たりの原子数で、 $B_J$ は次式に示すBrillouin関数である。

$$B_J(y) = \{ (2J+1)/2J \} \coth\{ (2J+1)y/2J \} - (1/2J) \coth(y/2J) \quad (4)$$

(1)、(2)式の $B_J$ につけられている添字のTとRは、Brillouin関数の中に現れる全角運動量子数 $J$ に関して、TMかREのいずれを採用するかを明らかにしたものである。つまり、(1)式ではTMの $J =$

$J_T$ を、(2)式ではREに対応する $J = J_R$ を用いることを示している。これらは交換積分の $J_{TT}$ など大変にまぎらわしいが、慣用の記号のためそのまま用いた。実際にこの計算に使用した $S_T$ 、 $S_R$ 、 $J_T$ 、 $J_R$ の値は、まとめて表1に示されている。

(3)式に見られる複号士では、REがLaからEuに至る軽希土類の場合に+、GdからYbに至る重希土類では-を用いる。また、単位体積当たりの原子数 $N$ は、モル分子数  $N_M = 6.025 \times 10^{26}$  [1/mol]、密度 $d$ 、原子量 $A$ より次式で計算される。

$$N = N_M d / A \quad (5)$$

ところが、アモルファス合金の密度 $d$ が知られていないので、次の式より計算した値を用いた。

$$d = (1-x)d_T + x d_R \quad (6)$$

ここに $d_T$ と $d_R$ はそれぞれTMとREの密度である同様に、平均原子量 $A$ も次の(5)式で計算した。

$$A = (1-x)A_T + x A_R \quad (7)$$

表1 平均場理論シミュレーションの諸定数

RE	$S_R$	$J_R$	$d_R$	$A_R$	$g_R$
			[kg/m <sup>3</sup> ]		
La <sup>3+</sup>	0	0	$6.15 \times 10^{23}$	139	0
Ce <sup>4+</sup>	0	0	6.66	140	0
Pr <sup>3+</sup>	1.0	4.0	6.71	141	0.800
Nd <sup>3+</sup>	1.5	4.5	6.9	144	0.727
Sm <sup>3+</sup>	2.5	2.5	7.46	150	0.288
Gd <sup>3+</sup>	3.5	3.5	7.90	157	2.000
Tb <sup>3+</sup>	3.0	6.0	8.23	159	1.500
Dy <sup>3+</sup>	2.5	7.5	8.55	163	1.333
Ho <sup>3+</sup>	2.0	8.0	8.80	165	1.250
Er <sup>3+</sup>	1.5	7.5	9.07	167	1.200
Tm <sup>3+</sup>	1.0	6.0	9.32	169	1.167
Yb <sup>3+</sup>	0.5	3.5	9.75	173	1.143
TM	$S_T$	$J_T$	$d_T$	$A_T$	$g_T$
Co	*	*	8.71	58.9	2.22

\*  $S_T = J_T = \mu_T / g_T$

ここに、 $A_T$ と $A_R$ はそれぞれTMとREの原子量である。本研究に使用したこれらの諸定数は、表1にまとめて示されている。

実際の計算に当たって、 $S_T$ 、 $S_R$ 、 $x$ 、 $T$ および $N$ の諸定数はここまで示したようにして与えることができる。RE<sup>3+</sup>のモーメント $\mu_R$ は、 $g$ 因子を $g_R$ として

$$\mu_R = g_R J \mu_B \quad (8)$$

と理論的に与えられる。ここに $\mu_B$ はボーア磁子で、その大きさは $1.165 \times 10^{-29} [\text{Wb} \cdot \text{m}]$ である。この式はRE金属や化合物の場合には実験値と非常に良く一致するが、RE-Coアモルファス合金では、(8)式の理論値では実験結果を説明できない場合のあることが指摘された。TMの金属・合金の場合、 $\mu_T$ 値を理論的に計算することは非常に煩雑で容易でない。そこで、この論文では、理論的に計算が困難である三つの交換積分 $J_{TT}$ 、 $J_{TR}$ 、 $J_{RR}$ とともに、二つの原子磁気モーメント $\mu_T$ 、 $\mu_R$ を、実験結果をもっとも良く表すように定めるフィッティングパラメータとしている。

ところで、これらのパラメータを一義的に決定することができないことが多く、人によって決定されたパラメータ値に違いが起こるが、その中には無視できないものがあるように思われる。例えば著者の経験では、先に報告したTm-Coの場合<sup>3)</sup>、測定された範囲80~600[K]の飽和磁化の温度依存性は、Tmの原子磁気モーメントを理論値の $7\mu_B$ からその約70%の $5\mu_B$ と変えても、他のパラメータを適当に選ぶことによって良くシミュレートできる。これは磁気構造でいえば、純粋なフェリ磁性体であるかあるいはスペリ磁性であるかという基本的な磁性の問題にも繋がるので、看過できないものとする。

ところで、いま述べたようなパラメータ決定における曖昧さは、RE-TM系全体として眺めたときには、かなりに取り除かれるものと思われる。つまり、REの種類だけを変えた場合には、 $\mu_R$ 以外のパラメータはそれほど大きく変化することはないと推定される。そこで、もし特別なRE種においてパラメータに大きな変化が見いだされたとすると、そこには何らかの物理的原因が潜んでいるか、あるいは単なるシミュレーション上の問題かのいずれかであり、新しい研究課題が発掘できる筈である。

そこで本研究では、最近の報告<sup>1)</sup>と同様にフィッ

ティングパラメータの決め方について次のような思想を入れて解析を行い、全体の系を矛盾なく説明できるか否かを調べた。

- ① REの原子磁気モーメント $\mu_R$ は、RE組成にはほとんど依存しない。
- ② Coの原子磁気モーメント $\mu_{Co}$ は、RE組成には依存するが、REの種類にはあまり依存しない。
- ③ 交換積分 $J_{TT}$ 及び $J_{TR}$ は、RE種にあまり大きくは依存しない。
- ④  $J_{RR}$ は非常に小さくてシミュレーションにほとんど影響を与えないが、これまでの研究との比較のために、一定値 $2 \times 10^{-23} [\text{J}]$ であるとした。

以上の仮定は原則的なもので、実際のシミュレーションに当たっては、実験データとの一致がなるべく良くなるように、各パラメータに微小な調整を行っている。この点については、あとの考察で個別に触れることとする。

### 3. シミュレーション結果

#### 3.1 概要

平均場の理論によりシミュレートされた飽和磁化の温度依存性を、研究が最も多く行われているRE 20%の組成の膜について、RE種を変えた場合について比較したのが図1である。REは全部で14種類あるが、Pmは半減期が極めて短い放射性元素であること、Euは酸化が極めて激しいことから、いずれも薄膜の作製が困難で実験データが得られないの

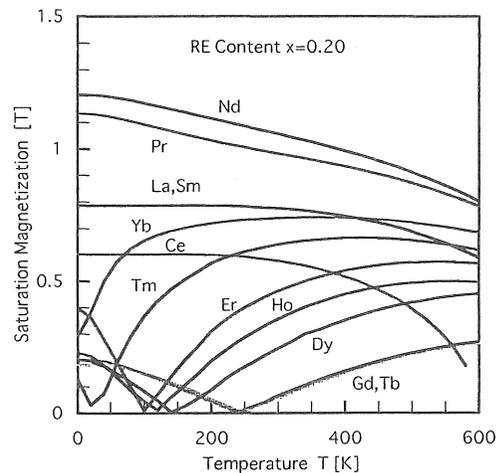
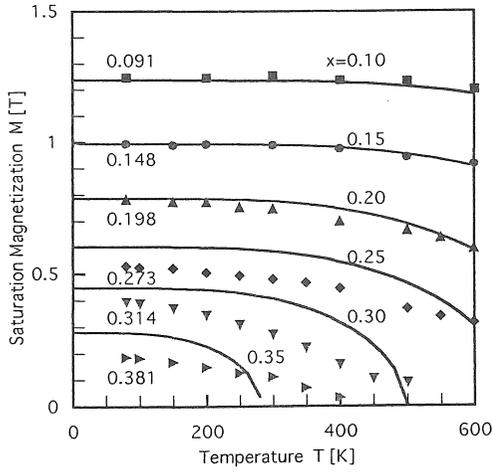
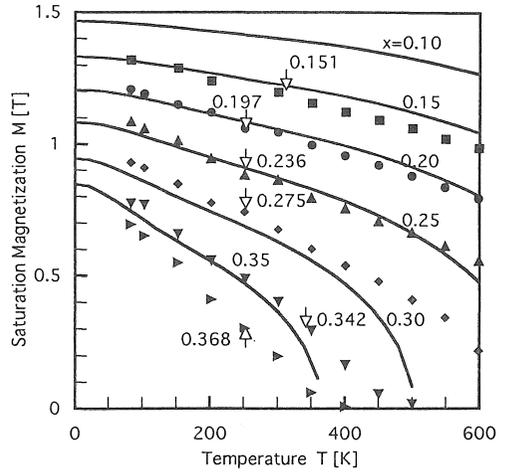


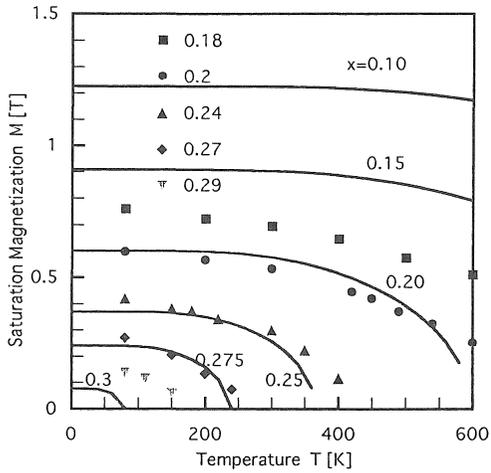
図1 RE-Co薄膜における飽和磁化の温度依存性：RE種による変化の概要



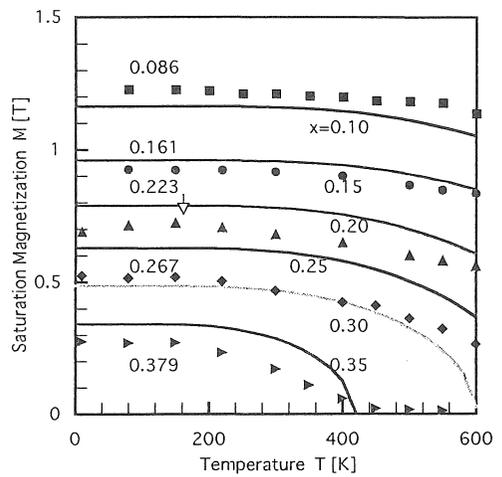
(a) La-Co



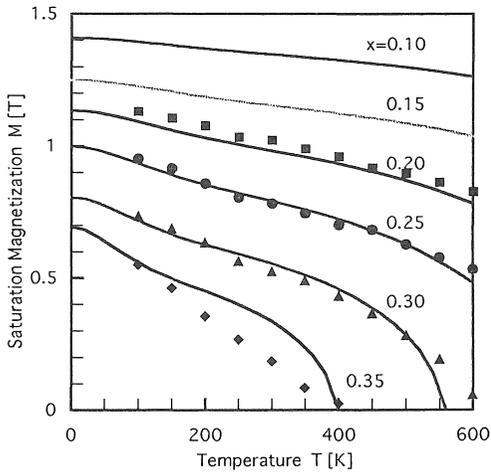
(d) Nd-Co



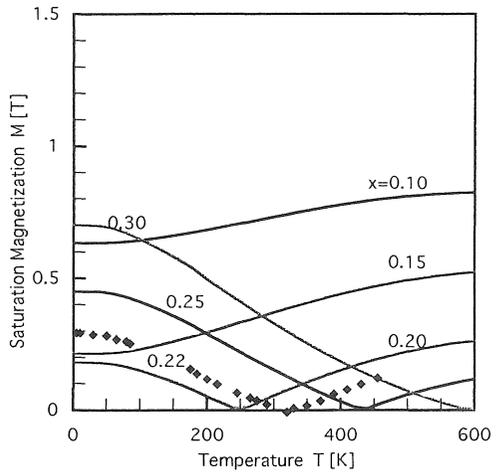
(b) Ce-Co



(e) Sm-Co



(c) Pr-Co



(f) Gd-Co

図2 RE-Co薄膜の飽和磁化のRE種および組成依存性 (a)~(f)

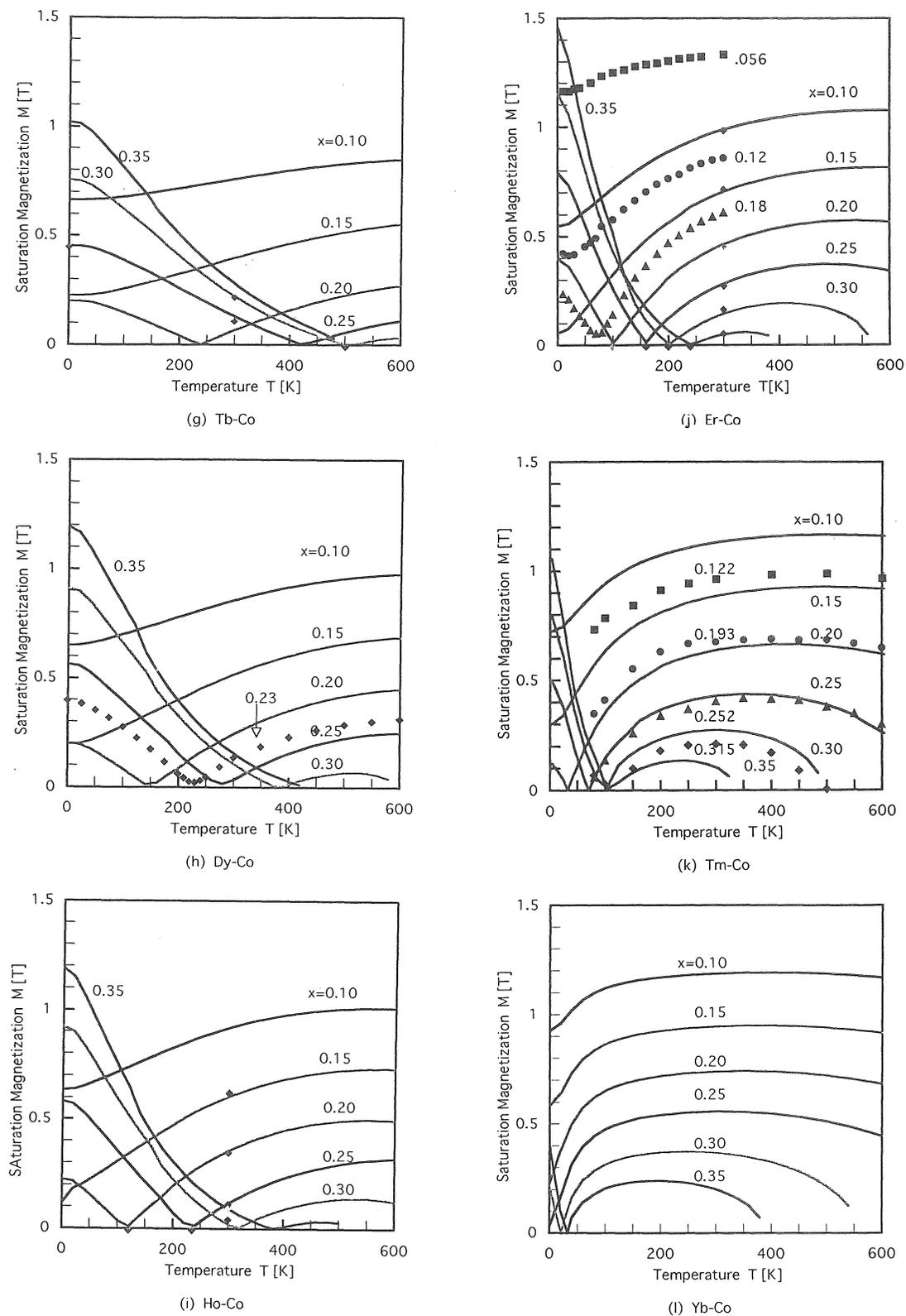


図2 RE-Co薄膜の飽和磁化のRE種および組成依存性 (g)~(l)

で, シミュレーションも省略されている。

図1に関して, RE種による依存性の詳しい考察は別途触れるので, ここでは概要説明だけを行う。まず, RE = La, Ce, Sm の三つの場合では,  $\mu_{RR} = 0$  と推定されていて, 飽和磁化はすべてCo から来ており, その温度依存性も通常の強磁性体と同じである。そこで, 図に示されている軽希土類でモーメントをもっているのはPrとNdだけである。このモーメントはCoのモーメントと平行になっているので, 飽和磁化は常にLa-Coより大きく, また希土類の副格子磁化 $M_R$ は温度上昇に伴って常にCo副格子磁化 $M_T$ より低温で急速に減少するところから, 全体の飽和磁化 $M_S$ の温度依存性も大きくなる。Gdより原子番号の大きい重希土類では,  $M_R$ は $M_T$ と反平行に結合している。ここで, 重REの $\mu_R$ は $\mu_{Co}$ より大きいので, Ybの場合を除いてRE 20%のところでも $M_R$ の方が $M_T$ より大きくなっている。そこで, 低温で $M_R$ の減少の激しいところで $M_S$ も急速に減少して, ある温度で $|M_R| = |M_T|$ となって $M_S$ は0となる。これが磁化補償と呼ばれ, この温度は補償温度と呼ばれている。組成が一定の場合, 補償温度を決めている主な因子は(2)式右辺の(1)内の第一項であるので, REに関する定数としては $J_{TR} S_R$ となる。 $S_R$ は重REでは原子番号と共に小さくなるので, 補償温度もこの順序で下がっているのが見られる。

次に, このような飽和磁化の温度依存性が組成によってどのように変化するかを, すべてのRE種について調べた。この結果が図2(a)~(l)に示されている。その中で, 実線がシミュレーションの結果で, RE組成は図中に示されているように, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35となっている。また種々の記号で示されているのが実験データで, 組成はそれぞれの図に説明されている。これらの図において, 温度の上限が600[K]とされているのは, 結晶化温度がおよそこの程度であるためである。またRE組成の上限が35%となっているのは, これ以上ではほとんどの場合強磁性を示さず, 実験データが存在しないからである。

以下では, 示されている実験データ比較しながら, 個別に考察と議論を行うこととする。

### 3.1 La-Co, Ce-Co, Sm-Co

La-Coの磁性に関する研究はかなりの数存在す

るが, 飽和磁化の温度依存性を測定したデータは板倉<sup>4)</sup>によるものだけであるので, これが図2(a)の中に引用されている。Ce-Co についての実験は少なく, 図2(b)に示したのはT. Moriらによって測定されたデータである。<sup>5)</sup> Sm-Coの実験については, M. Takahashiらのもの<sup>6)</sup>が古いのが図面が小さくて利用し難いことと, 板倉の実験<sup>4)</sup>には液体He温度での測定が行われているところから, 後者のデータがプロットされている。

図2(a)のLa-Coの合金ではLaは3+イオンとなっているが,  $La^{3+}$ は磁性を持たず, 磁化はすべてCoだけに由来する。理由は異なるが, Ce-CoおよびSm-Coの場合も, REは磁気モーメントを持たないものと判断され<sup>5) 7)</sup>,  $\mu_R = 0$ である。従って, これら3種の薄膜の飽和磁化の温度依存性は, 単純なフェロ磁性体と同じになる。(図2(a)及び(e)参照) 前論文<sup>1)</sup>で指摘したように, すべてのRE-Co薄膜において, Co-Co間の交換積分 $J_{TT}$ の大きさはほとんど変わらないので, これら3種の膜全体を通じて図3に示すように一定としている。そして $\mu_{Co}$ のみをパラメータとし, フィッティングを行っている。ここで用いた $\mu_{Co}$ の組成依存性は, 前論文<sup>1)</sup>で指摘したように Virtual Bound Model<sup>8)</sup>にほとんど従うもので, それを示したのが図4である。

飽和磁化が0となるキュリー温度近傍では, 実験とシミュレーションの差異が著しいが, これはアモルファス強磁性体一般に見られるところで, 構造が

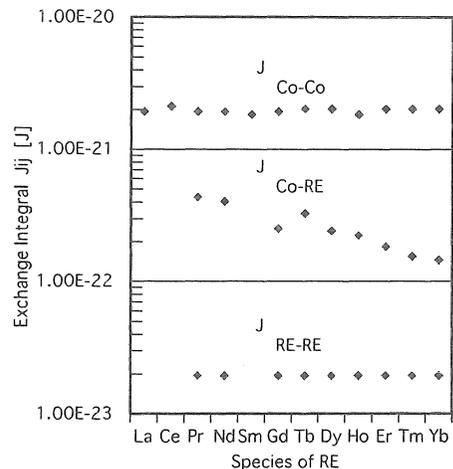


図3 フィッティングパラメータとして決められた交換積分 $J_{TT}$ ,  $J_{TR}$ ,  $J_{RR}$ のRE種依存性

アモルファスのために交換積分にゆらぎがあることとから来ていると考えられている。さらに、RE-TM膜には膜厚方向に組成の不均一性のあることが指摘されており、これも不一致の原因となるものである。このような事情から、この問題に関してはもう少し詳しく検討する必要がある、別の論文で取り扱いたいと考えている。

### 3. 2 Pr-Co, Nd-Co

図2(c), (d)に示されているように、PrとNdの原子番号が隣り合っているため、飽和磁化の温度依存性は良く似たものとなっている。この系の実験は、R. Taylor<sup>9)</sup>らあるいはM. Takahashi<sup>6)</sup>らによっても行われているが、図には板倉<sup>4)</sup>によるデータが引用されている。この図のシミュレーションでは $\mu_{Co}$ の組成依存性はLa-Coの場合と同じとしている。すると、 $\mu_{Pr}$ 、 $\mu_{Nd}$ はそれぞれ $1.8\mu_B$ 、 $2.3\mu_B$ となり、図5に◆印で示されているRE<sup>3+</sup>に対する理論値 $3.20\mu_B$ 、 $3.27\mu_B$ より小さく選ばなくてはならなくなる。逆に、理論値通りに $\mu$ 値を選んで、実験誤差程度の不一致が目をつぶれば、シミュレーションができないというわけではない。R. Taylorら<sup>9)</sup>は、これと同様のシミュレーションよりNd-Coがスベリ磁性であると結論しているが、この物質単独の研究から結論に至るのにやや飛躍がある。後にでてくるEr-Coの場合には、高磁界磁化率が非常に大きいことが確かめられているので、磁化の温度依存性の結果と合わせると、スベリ磁性である可能性が一層高くなる。Dy-Coの場合には、メスパワー効果

の解析からDyの実効的な原子磁気モーメントが理論値よりかなり小さいという結論を導き、これよりスベリ磁性を結論している。<sup>10)</sup> このようなスベリ磁性は、REイオンの4f電子雲の形状による1イオン異方性の局所的な無秩序さから来ると考えられているが、<sup>11)</sup> NdでもDyやErと同様に大きな局所異方性をもっているため、これら全体の状況を合わせれば、Nd-Coが本当にスベリ磁性であることは間違いないものと考えられる。

3. 1項でも触れたが、低温において温度上昇に伴う飽和磁化の低下がLaの場合より著しいのは、図5に示されているようにPr及びNdの副格子磁化の減少によるものである。これらの場合にも、 $\mu_{Co}$ をもう少しきめこまやかに調整すれば、理論と実験結果を殆ど完全に合わせることができるが、ここではその努力は省略されている。またここでもCurie温度近傍での不一致が目立つが、その原因はLa等の場合と同じである。

ここでもう一つ指摘したいことは、R. Taylorら<sup>9)</sup>は $J_{TK}$ の値が $9 \times 10^{-23}$ という小さな値となることを示し、その理由について考察しているが、本研究ではGd-Coなどに比べてむしろ大きな値を仮定する必要があった。この差異については現在理由が明らかでないが、R. Taylorら<sup>9)</sup>の論文における何らかの単純ミスによるものと想像している。

### 3. 3 Gd-Co, Tb-Co, Dy-Co, Ho-Co

これらの合金は実用材料に近いので、多くの研究者によりその磁性が報告されているが、飽和磁化の温度依存性となるとGd-CoとDy-Coを併せても僅

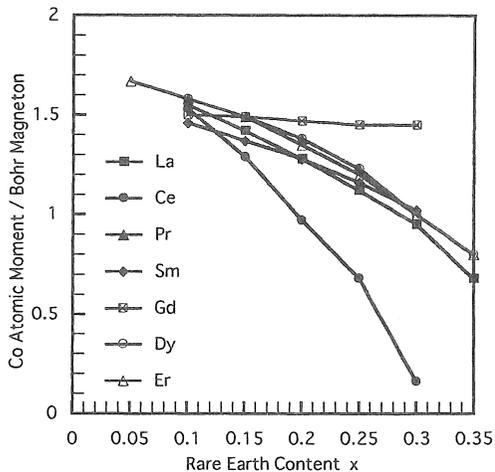


図4 Co原子磁気モーメント $\mu_{Co}$ の組成依存性

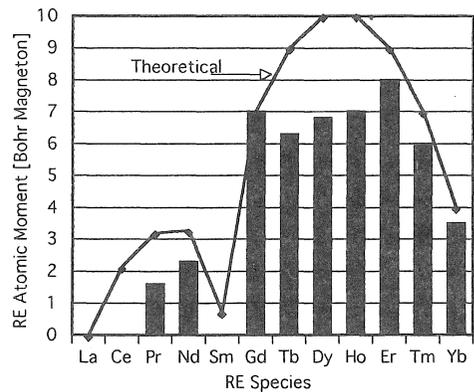


図5 フィッティングパラメータとして決められたREのモーメント $\mu_{RE}$ と理論値(◆印)の比較

かに三つの論文があるだけである。<sup>12)~14)</sup>しかし、室温および低温における飽和磁化及び補償温度の組成依存性の報告がこのほかにもあるので<sup>15)~18)</sup>、それらのデータすべてを併せて飽和磁化の温度依存性を推定した結果が図2(f)~(h)に示されているものである。ここで、Gdの場合だけは、これまでの報告の通りに、その原子磁気モーメントが理論値の $\mu_{Gd} = 7\mu_B$ に一致するものと仮定して $\mu_{Co}$ を決めているが、その他については逆に $\mu_{Co}$ をLaの場合に近いものとして $\mu_{RE}$ を決めていて、その結果は図5に棒グラフとして示されている。Dy-Coについては、すでに3.2項で触れたように、 $\mu_{Dy}$ の値が理論値より小さいことがメスパワー効果の解析より推論されていて<sup>10)</sup>、これはDyの原子磁気モーメントの方向が空間的ゆらいているためとして説明され、この磁気構造に対してスペリ磁性という名前がつけられた経緯があるが<sup>11)</sup>、このシミュレーションの結果もそれと一致するものである。

Tb-Coも、REの1イオン異方性によると思われる大きな垂直磁気異方性を示すところから、やはりスペリ磁性と想像されていた。今回のシミュレーションでは、図2(g)に示されているように、低温及び室温の飽和磁化と補償温度の僅か四つのデータをもとにしているのみであるが、スペリ磁性を仮定した方が矛盾なく全体を説明できる。Ho-Coでは垂直磁気異方性が小さいので、磁性はGd-Coのように単純なフェリ磁性であると想像していたが、今回のシミュレーションによると、やはりスペリ磁性と考えた方がよいようである。

ここの図2(f)~(h)に示されているように、補償温度を持つ組成の場合には、 $J_{TR}$ や $\mu_{Co}$ を組成によってこまやかに調整しないと、補償温度あるいは室温の飽和磁化を一致させることはできない。しかし、この $J_{TR}$ の調整量はたかだか±10%であるので、図3には示されていない。 $\mu_{Co}$ についても、その調整はGdを除けば±10%程度であるが、これは図4の中に見られる通りである。このように、系を全体として辻褄を合わせる、つまりフィッティングパラメータを変えてもその変化量は必要最小限に止めるようにして描いたのが図2(f)~(h)である。

ここでとくに注目されるのは、Gd-CoではRE 30%において $\mu_{Co}$ の値がかなり大きい方にずれていることである。このずれは、 $\mu_{Co}$ にもう少し小さい値を仮定することにより解消される上に、 $J_{TR}$ につ

いても、図3に見られる全体の傾向からのずれが解消される。つまり、Gd-Coもスペリ磁性ではないかと疑わせる状況証拠があることになるが、この妥当性については今後の研究課題として残すこととする。

### 3.4 Er-Co

Er-Coについては、A. Dirksら報告<sup>16)</sup>のほかに、最近かなり詳細なデータも発表されたが<sup>19)</sup>、その全体を矛盾なくシミュレーションすることは困難なことが分かった。図2(j)に示されている実験データは、文献19)の中でシミュレーション結果と良く合う都合の良いものだけである。矛盾のある実験データ、つまり図3~5に示されているフィッティングパラメータからかなり大きく変更する必要性のあるデータもあるので、今後この論文を当該実験データの報告者に送って検討を依頼し、原因を追及したいと考えている。

### 3.5 Tm-Co

Tm-Coについては、最近の著者の論文<sup>9)</sup>で、 $\mu_{Tm}$ が理論値の $7\mu_B$ として説明できると述べたが、この値を $5\mu_B$ まで小さくしてもシミュレーションできることがその後判明した。<sup>1)</sup>もちろん、 $\mu_{Tm}$ の値を変えるとそれに伴って他のパラメータも変更する必要がある。このとき、 $\mu_{Co}$ はLaの場合とあまり変わらないこと、 $J_{Co, Tm}$ は隣接する $J_{Co, Ho}$ とあまり変わらないことなどの要請を入れると、 $\mu_{Tm} \sim 6\mu_B$ とするのが無難であるように思われる。図2(k)に示されているシミュレーション結果は、 $\mu_{Tm} = 6\mu_B$ とした場合である。しかし、 $\mu_{Tm}$ の値は、低温で飽和磁化の測定が行えれば確かめることができるので、確かな結論は今後の課題ということにしたい。

### 3.6 Yb-Co

Yb-Co薄膜は、実用とは遠いことから来ているのか、あるいは薄膜作製が困難なためか、著者の調査では研究報告が見当たらない。したがって、図2(l)に示す飽和磁化の温度依存性は全くの予測である。ここで、 $\mu_{Co}$ にはLa-Coの場合の値を用いている。 $\mu_{Yb}$ については、隣のTmでは $\mu_{Tm}$ の推定値 $6\mu_B$ と理論値 $7\mu_B$ の比が約0.9であることから、この比が大体等しくなるものと仮定して、理論値 $4\mu_B$ の約0.9に相当する $3.5\mu_B$ を選んだ。 $J_{Yb, Co}$ は図3

に見られる  $J_{Pr-Co}$  から  $J_{Tm-Co}$  までの傾向の外挿値を用いている。この推定が正しいか否かも、今後の研究課題として行きたい考えている。

4. 副格子磁化の温度依存性

副格子磁化の温度依存性については、これまでにグラフとして公表されたものは極めて僅かである。しかし、磁気光学Kerr効果やHall効果では、副格子磁化に比例する二つの寄与の和となると考えられているので、その解析には副格子磁化についての知識が不可欠である。この意味で、RE-Co全系についてシミュレーションにより求められた、副格子磁化の温度依存性をここに示す。

図3に示されているように、RE-Co系では、Co-Co間の交換積分  $J_{T-T}$  がRE種にはほとんど依存せず、またCo-RE間の交換積分  $J_{T-R}$  よりおよそ一桁大きいところから、RE種の違いはほとんどCo副格子磁化の温度依存性に影響を与えないことは理論から予測できることである。実際にこのことを示した例が図6である。ここではRE組成は20%である。RE組成を変えたときの変化は、図2(a)のLaあるいは図2(e)のSmを参照すれば良い。

RE組成を20%としたとき、RE副格子磁化  $M_{RE}$  の温度依存性のRE種による変化の様子は、図7に示されているようである。 $J_{Co-RE}$  のRE種による変化が小さいところから、このRE種依存性は主にスピン量子数  $S_R$  によるものである。すなわち、 $S_R$  の一番大きなGdの場合に、温度上昇にともなう副格

子磁化の減少がもっともゆるやかで、重REでは原子番号の順  $Tb \rightarrow Dy \rightarrow Ho \rightarrow Er \rightarrow Tm \rightarrow Yb$  と  $S_R$  が減少するので、この減少が低温側で起こる。軽REの場合には、この原子番号の逆  $Nd \rightarrow Pr$  と  $S_R$  が減少し、 $M_{RE}$  も早く減少するようになる。

RE組成を変えた場合の  $M_{RE}$  の変化は、代表的な数例を図8(a)~(d)に示したので、この図をもとに簡単に説明する。(a)図のGd-Coの場合には、0[K]における  $M_{RE}$  で規格化した温度依存性はあまり組成にはよらない。しかし、Gd以外のREでは、RE組成を増やすとCoのモーメントの低下の影響が大きく、これによりCurie温度が低下するので、高温における  $M_{RE}$  の低下はRE組成の高いほど著しい。 $M_{RE}$  が著しい低下を始める温度は、 $J_{T-R}$  のRE依存性が小さいところから、すでに述べたように  $S_R$  によってほとんど決められ、 $S_R$  の小さいほど低温で起こっている。(表1参照) 0[K]における  $M_{RE}$  がRE組成  $x$  に比例して増加しないのは、REの原子半径がCoのそれより大きくて、単位体積当たりのRE原子数が  $x$  に比例して増加しないためである。軽REと重REでは、 $M_{RE}$  の温度依存性については定性的な差はない。例えば、図8(c)のHo-Coと(d)のPr-Coを比較すると、 $S_R J_{T-R}$  積の値がほとんど同じであるため、規格化された  $M_{RE}$  の温度依存性は互いによく似たものとなっているのが分かる。

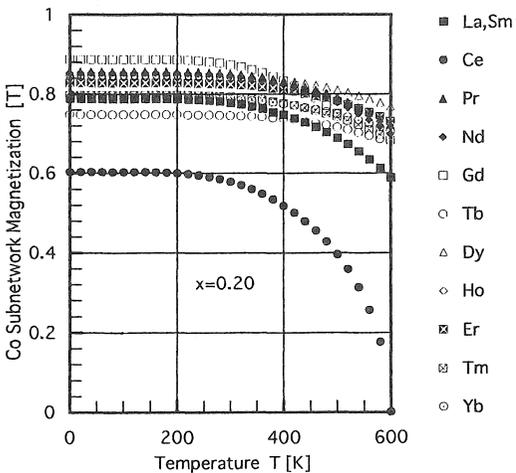


図6 Co副格子磁化  $M_{Co}$  の温度依存性

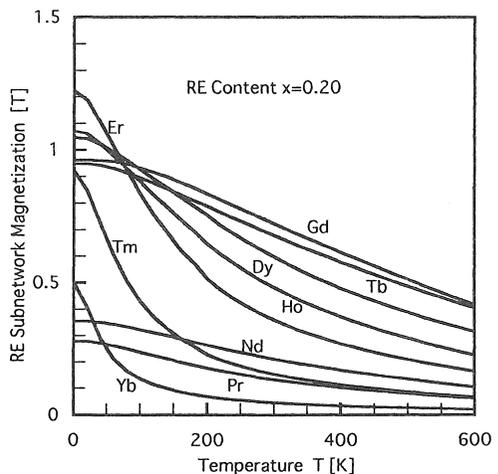


図7  $M_{RE}$  温度依存性のRE種による変化

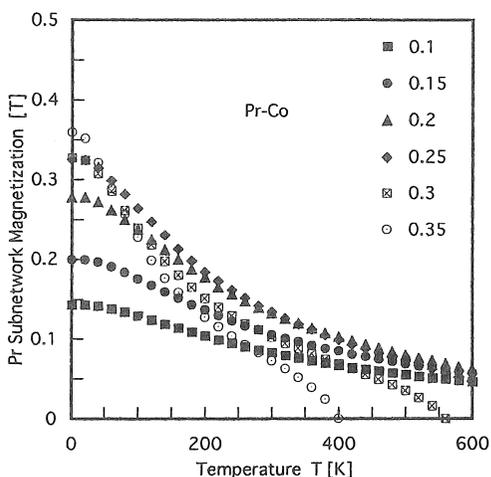
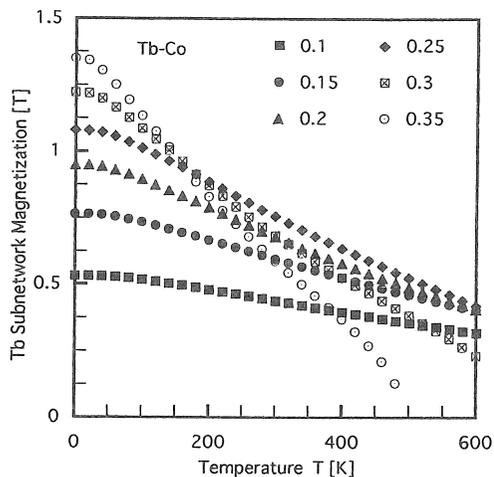
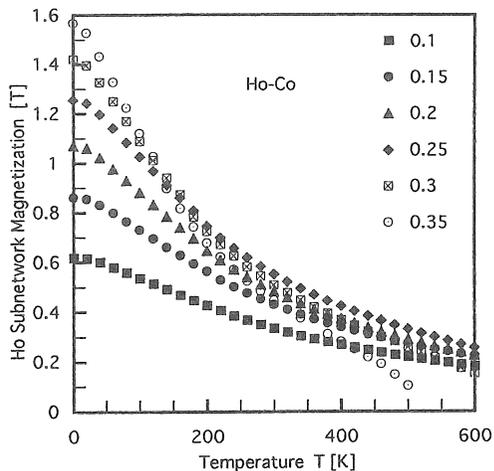
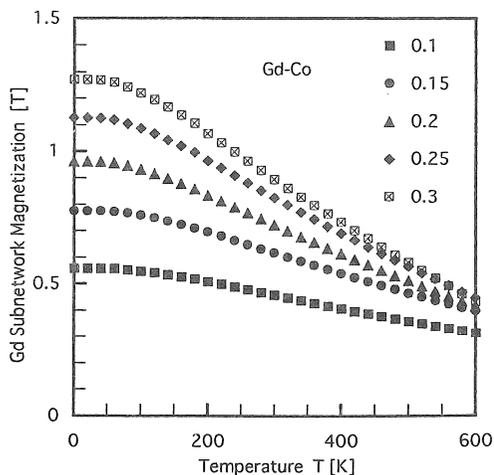


図8  $M_{RE}$ 温度依存性のRE組成による変化の例  
(a) Gd-Co (上) (b) Tb-Co (下)

図8  $M_{RE}$ 温度依存性のRE組成による変化の例  
(c) Ho-Co (上) (d) Pr-Co (下)

### 5. Curie温度

RE-Co系アモルファス合金のCurie温度 $T_c$ はその結晶化温度 $T_x$ より高い場合が多いので、 $T_c$ が実測されるのはRE組成が0.3~0.4といった極めて狭い範囲に限られている。しかし、シミュレーションによれば推測は簡単であり、これをまとめると図9に示すようになる。この図に示されている $T_c$ については、あまり物理的あるいは工学的な意味はないが、強磁性体では最も基本的な物性値であるということでここに示した。Ce-Coの場合を除いて、 $T_c$ がRE種にはあまり依存しないのは、交換積分に $J_{TT} \gg J_{TR}$ という関係があることを反映したものである。

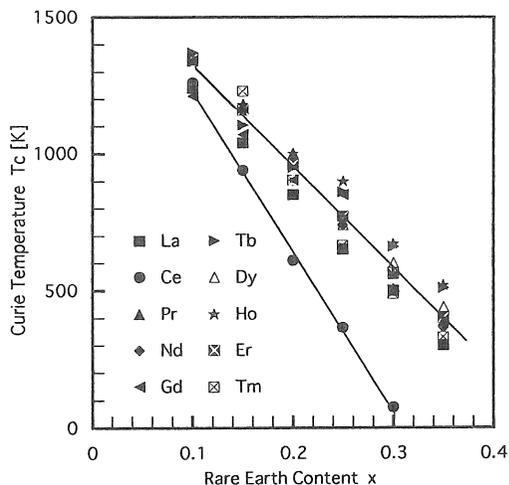


図9 Curie温度  $T_c$  のRE組成依存性

## 6. 補償温度

重希土類、すなわちREがGd以上の原子番号のときには、 $M_{Co}$ と $M_{RE}$ の向きが反対となるので、ある温度で見かけの飽和磁化が0となる現象の現れることがあり、これが補償温度である。組成と補償温度の関係を、種々のREについて示すと図10のようになる。光磁気記録媒体では、垂直磁化膜を得るためには、この補償温度が室温近傍にあることが重要である上に、高いSN比の信号として記録できるためには、この補償温度が室温と200~350°CのCurie温度の中間となることが好ましい。RE-Coでは $T_c$ が高すぎて光磁気記録媒体としては実用化されていないが、この補償温度の制御は工学的には極めて重要な技術となっている。

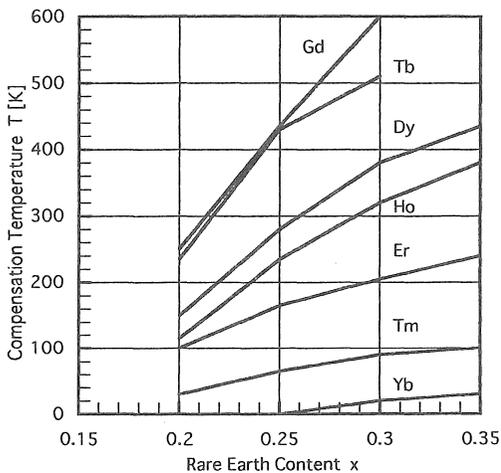


図10 補償温度 $T_{comp}$ のRE種・組成依存性

## 7. むすび

強磁性体における最も基本的な磁性は、原子磁気モーメントの大きさ、磁気構造、飽和磁化の大きさとその温度依存性、Curie温度などである。RE-TM薄膜は、今日では光磁気ディスクに利用されている工学的に重要な強磁性体の一種であるが、系全体で見るとこの基本的な磁性すら詳らかではない。本著者は、RE-Coについてこれまでに報告されている知る限りのデータを用い、平均場理論によるシミュレーションで飽和磁化の温度依存性を解析し、原子磁気モーメントや磁気構造を調べた。このシミュレーションにより得られた新しい結論の主なもの

はすでに最近の国際会議で報告しているが、その後得られた知見も加えて示すと、次のようである。

- ① Co原子磁気モーメントのRE組成依存性はRE種にあまり依存しない。ただし、REがCeとGdは例外である。
- ② Ce-Coの場合には、Ceが4価イオンとなることでこの例外性は説明されている。
- ③ Gdの場合にはこの例外性は説明できない。この原因はGdの原子磁気モーメントを理論値の7 Bohr磁子と仮定しているためとも考えられ、今後の問題を提供している。
- ④ REの原子磁気モーメントは、ほとんどの場合理論値を下回っており、Ce, Sm, Gd以外はスベリ構造によるとして説明される。
- ⑤ 以前報告したように、Ceは4価イオンとなって磁気モーメントは0となる。
- ⑥ Smでは、REモーメントが反強磁性構造となつて、実効的なモーメントが0となる。  
(口頭発表のみで、論文としての公表は予定中)
- ⑦ Gdモーメントも、③で示したように理論値より低下していると推測される。
- ⑧ 交換積分 $J_{TR}$ はRE種によらず、およそ $2 \times 10^{21}$  [J]の値をもっている。
- ⑨ 交換積分 $J_{TR}^{\downarrow}$ は、RE=Prのときにもっとも大きくておよそ $4.5 \times 10^{22}$  [J]の大きさを持ち、原子番号の増加とともに線形的に減少し、RE=Tmで $1.5 \times 10^{22}$  [J]となる。
- ⑩  $J_{TT}$ が $J_{TR}$ より約一桁大きいことを反映して、Co副格子磁化の温度依存性はほとんどRE種には依存しない。
- ⑪ 同じ交換積分についての関係から、Curie温度もRE種にはほとんど依存せず、RE組成だけに依存している。
- ⑫  $J_{TR}$ のRE種依存性が小さいことから、RE副格子磁化の定性的な温度依存性は、RE種のスピ量子数Sによって決まっている。

## 謝辞

RE-Coについての文献の整理と、シミュレーションの一部は、情報通信工学科の卒業研究として田中宏実さん、中島広子さんに行って戴いたものであり、ここにその名を記載して謝意を表します。

最後に、この研究は愛知工業大学の特別研究費の援助によって遂行されたものである。

## 文献

- 1) S. Uchiyama : Magnetic Properties of Rare Earth - Cobalt Amorphous Films, Materials Chemistry and Physics (Proc. IUMRS-ICEM' 94, to be published) (1995)
- 2) R. Hasegawa, B. E. Argyle, and L. J. Tao : AIP Conf. Proc., 24, 110 (1974)
- 3) 内山晋, 板倉昭宏, 中山久志 : Tm-Coアモルファス薄膜の磁性, 日本応用磁気学会論文誌, 19, No. 3 (1995) (印刷予定)
- 4) 板倉昭宏 : 軽希土類コバルト薄膜の磁気的性質, 名古屋大学修士論文(1993年)
- 5) S. Uchiyama, T. Mori, and S. Tsunashima : Magnetic Properties of Ce-Co Amorphous Films, Proc. 2nd Intn. Symp. Phys. Magn. Mat. (ISPMM), Intn. Academic Publishers, Beijing, Vol. 1, 416-422 (1992)
- 6) M. Takahashi, A. Yoshihara, T. Shimamori, T. Wakiyama, T. Miyazaki, K. Hashi, and S. Yamaguchi ; Magnetization, Curie Temperature and Perpendicular Magnetic Anisotropy of Evaporated Co-Rare Earth Amorphous Alloy Films, J. Magn. Magn. Mat., 35, 252-262 (1983)
- 7) S. Uchiyama, A. Itakura, T. Mori, H. Kurusumi, and S. Tsunashima : Magnetic Properties of Sm-Co Amorphous Films, 6th MMM-Intermag Conf. CR-13 (Albuquerque, USA, 1994)
- 8) A. P. Malozemoff, A. R. Williams, K. Terakura, V. Moruzzi, and K. Fukamichi : J. Magn. Magn. Mat., 35, 192-198 (1983)
- 9) R. C. Taylor, T. R. McGuire, J. M. D. Coey, and A. Gangulee : Magnetic Properties of Amorphous Neodimium - Transition Metal Films, J. Appl. Phys., 49, 2885-2893 (1978)
- 10) J. M. D. Coey, J. Chappert, J. P. Rebouillat, and T. S. Wang ; Phys. Rev. Lett., 36, 1063 (1976)
- 11) R. Harris, M. Plischke, and M. J. Zuckermann: Phys. Rev. Lett., 31, 160 (1973)
- 12) P. Chaudhari, J. J. Cuomo, and R. J. Gambino ; Amorphous Metallic Films for Magneto-optical Applications, J. Appl. Phys. Lett., 22, 337 (1973)
- 13) R. C. Taylor and A. Gangulee ; Magnetization and Magnetic Anisotropy in Evaporated GdCo Amorphous Films, J. Appl. Phys., 47, 4666-4668 (1976)
- 14) J. P. Rebouillat, A. Linard, J. M. D. Coey, A. Arrese-Boggiano, and J. Chappert; Magnetic Structures and Properties of the Amorphous Alloys, DyT<sub>3</sub>:T=Fe, Co, Ni, Physica 86-88B, 773-774 (1977)
- 15) K. Lee and N. Heiman ; Magnetism in Rare Earth - Transition Metal Amorphous Alloy Films, AIP Conf. Proc., 24, 08-109 (1975)
- 16) A. G. Dirks, J. W. M. Biesterbos, and K. H. J. Buschow ; Magnetic Compensation Temperatures of Amorphous Rare Earth - Cobalt Alloys, Physica, 86-88 B, pp. 761-763 (1977)
- 17) G. E. Roberts, W. L. Wilson, Jr., and H. C. Bourne, Jr., Magnetic Properties of Ho-Co, Dy-Co, and Gd-Fe Amorphous Films Prepared by Dual Source Evaporation, IEEE Trans. Magn., MAG-13, pp. 1535-1537 (1977)
- 18) Mu Lu, Y. J. Choe, S. Tsunashima, and S. Uchiyama; Magnetic Anisotropy and Magneto-Optic Kerr Spectra of Amorphous Ho-Co Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., 26, pp. 1073-1076 (1987)
- 19) L. Driouch, M. Seddat, R. Krishnan, V. Korenivski, and K. V. Rao : Magnetic and Magneto-optic Properties of Amorphous Co-Er Films, Technical Digests of MORIS' 94, Paper 28-P-28 (1994)

(受理 平成7年3月20日)