The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Al2O3(0001)傾斜基板上に積層したFe薄膜の超薄膜領域における磁気特性とナノ構造
Author(s)	白土, 優
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/115
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

Al_2O_3(0001)傾斜基板上に積層した Fe 薄膜の超薄膜領域における磁気特性とナノ構造

2004 年

白土　優

目次

第1章　序論 ・・・ 1

1.1　研究の背景 ・・・ 1

1.2　磁性体超薄膜に関するこれまでの研究 ・・・ 1

1.3　磁性体超薄膜における島状成長と磁気特性 ・・・ 6

1.4　磁性体超薄膜の磁気異方性制御 ・・・ 10

1.5　本研究の目的 ・・・ 13

1.6　本論文の構成 ・・・ 14

参考文献 ・・・ 17

第2章　傾斜基板，磁性体超薄膜作製法および各種測定方法とその評価法 ・・・ 22

2.1　緒言 ・・・ 22

2.2　傾斜基板作製方法 ・・・ 23

2.3　磁性体超薄膜作製方法 ・・・ 26

(a)　製膜装置 ・・・ 26

(b)　試料設計と作製条件 ・・・ 27

2.4　各種評価方法 ・・・ 30

2.4.1　構造評価法 ・・・ 30

2.4.2　磁気特性評価法 ・・・ 36

参考文献 ・・・ 45

第3章　種々の膜厚をもつ Fe 超薄膜の磁気状態とナノ構造 ・・・ 48

3.1　緒言 ・・・ 48

3.2　種々の膜厚をもつ Fe 超薄膜の磁気状態 ・・・ 49

3.2.1　膜厚 5 ML 以下の Fe 超薄膜 ・・・ 51

3.2.2　膜厚 10 ML の Fe 超薄膜 ・・・ 55

3.2.3　膜厚 15 ML 以上の Fe 超薄膜 ・・・ 58

3.3　考察 ・・・ 60

3.3.1　Fe 超薄膜の結晶成長 ・・・ 60

3.3.2　超常磁性・強磁性遷移 ・・・ 73

3.4　結言 ・・・ 81

参考文献 ・・・ 83

第4章　Fe 超薄膜の超常磁性挙動とナノ構造　・・・ 85
4.1　緒言　・・・ 85
4.2　超常磁性挙動の成長温度依存性　・・・ 88
4.2.1　微粒子体積　・・・ 90
4.2.2　微粒子間の磁気的相互作用　・・・ 95
(a)　相互作用系における超常磁性挙動　・・・102
(b)　非相互作用系における超常磁性挙動　・・・105
4.3　考察　・・・110
4.4　結言　・・・116
参考文献　・・・117

第5章　超常磁性・強磁性遷移領域における Fe 超薄膜の磁気状態　・・・119
5.1　緒言　・・・119
5.2　超常磁性・強磁性混在状態に与える成長温度および基板傾斜の影響　・・・119
5.2.1　平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜　・・・125
5.2.2　傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜　・・・130
5.3　考察　・・・133
5.4　結言　・・・136
参考文献　・・・137

第6章　傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜の磁気異方性とナノ構造　・・・138
6.1　緒言　・・・138
6.2　Fe 超薄膜の磁気異方性に与える基板傾斜の影響　・・・139
6.3　考察　・・・149
6.4　結言　・・・159
Appendix　・・・160
参考文献　・・・162

第7章　総括　・・・162

謝辞　・・・165
本研究に関する成果　・・・166

第 1 章　序論

1.1　研究の背景

磁性体のサイズが減少し，磁壁幅，交換結合長といった磁性体の磁気特性を特徴付ける特性長程度となると，超常磁性 [1-1]などのバルクには現れない磁気状態が現れる．このような磁気状態の存在は, 1950 年頃から Néel らによって理論的に予測されていた [1-2]. また，実験的にも様々な系で超常磁性 [1-3], [1-4], spin vortex 構造 [1-5] – [1-8]などの微小磁性体特有の磁気状態が観測されている．従来，このような微小磁性体に関する研究は，主として物理的な興味に基づいて行われてきた．しかしながら，近年の磁気記憶（ストレージ）装置の急速な発展により，微小磁性体の磁気記録媒体への応用が期待されており [1-9], [1-10]，応用を視野に入れた研究も必要となっている．情報記憶装置の中でも，磁気ディスク装置の発展は著しく, その記録密度は 1990 年代以降, 年率 60%以上の成長率を維持している [1-10]. 記録密度の上昇にともない，磁気ディスク装置を構成する磁気記録媒体は，数十ナノメーター程度の微小磁性体により構成されるようになってきた．このため，今後の更なる磁気ディスク装置の高密度化には，数十ナノメーター，あるいはそれ以下のサイズをもつ微小磁性体の磁気特性についての理解が不可欠である．上記のような物理的な興味，応用上の必要性に加えて，近年の構造制御技術および物性評価技術の向上により，微小磁性体のより精密な構造制御と物性評価が可能になったことも，微小磁性体への注目を高める要因のひとつとなっている．

1.2　磁性体超薄膜に関するこれまでの研究

本節では，微小磁性体に関するこれまでの研究として，本研究で対象とする磁性体超薄膜に関する研究を中心に述べる. 超薄膜の磁性については, 古くから理論 [1-2], [1-11] – [1-18]，実験 [1-19] – [1-23]ともに様々な研究が行われてきた．理論的には，Mermin らによって，2 次元の等方的なハイゼンベルグモデルでは有限温度で強磁性や反強磁性といった磁気秩序が存在し得ないことが証明された [1-13]．実験的にも，1970 年，Liebermann らによって電着法で作製した Ni 薄膜において表面第 1 層は磁気モーメントが存在しない dead layer であるとの報告 [1-21] がなされた．これらの報告は，超薄膜の磁性に関する研究の契機となった報告である．しかしながら，後に，一軸磁気異方性や双極子相互作用の存在下では 2 次元系においても磁気的長距離秩序が安定化することが示され [1-16]，また，Liebermann らの実験結果における dead layer も表面の不純物によるものであることが示された．現在では，2

次元超薄膜においても dead layer は存在せず，膜厚が単原子層程度の超薄膜においてでも磁気モーメントが存在することが知られている [(1-24), (1-25)]. Liebermann らの実験に代表されるように，超薄膜に関する研究は表面構造，清浄度を制御することが難しく，超薄膜の磁性について詳細な知見が得られるようになったのは最近である．また，走査型プローブ顕微鏡 [(1-26) – (1-31)]などの表面観察技術，磁気光学カー効果 [(1-32), (1-33)]などの測定技術の向上も，近年の磁性体超薄膜に関する研究が躍進した要因となっている．最近では，薄膜作製技術，物性評価技術の向上により，磁性体超薄膜の研究は 2 次元薄膜 [(1-34) – (1-45)]，1 次元細線 [(1-46) – (1-53)]，0 次元ドット [(1-54) – (1-57)]および微粒子 [(1-58) , (1-59)] といった低次元構造を対象とした研究へと変遷している．

2 次元超薄膜に関する研究は，1980 年代から現在に至るまで多くの研究がなされており，巨大磁気モーメント [(1-34) – (1-36)]，有限サイズ効果 [(1-37), (1-38)]，垂直磁気異方性 [(1-39) – (1-42)] など，種々の興味深い現象が報告されている．最近では，物理現象の発現，解明を目指した研究とともに，デバイス素子への応用を視野に入れた研究が多くなされている．トンネル磁気抵抗効果に用いられる絶縁体上に作製した磁性体超薄膜 [(1-43)]，後述するスピントロニクスデバイスの実現を目指した基礎研究として半導体基板上に作製した磁性体超薄膜 [(1-44)]，スピンバルブ薄膜に用いられる反強磁性体超薄膜 [(1-45)] などに関する研究がこれに当たる．

構造制御技術の向上は，基板上に存在するステップを利用して 1 次元構造を作製することも可能にした [(1-46) – (1-54)]．ステップを利用した 1 次元構造の作製は，磁性体のステップエッジでの選択成長を利用する．このような成長は限られた系でしか観測されておらず，Cu [(1-48), (1-49)]，Pd [(1-50)] および W [(1-51) – (1-54)] 上に成長させた Fe は，ステップエッジで単原子細線を形成する限られた例である．中でも，W(110)基板上に作製した Fe 細線に関して，種々の研究が行われており，1 原子層以下で発現する dipolar superferromagnetism [(1-51)] など，1 次元構造特有の磁気状態も観測されている．また，Fe 膜厚が 1.5 原子層程度において膜面内磁化状態と垂直磁化状態が混在し，垂直磁化した Fe stripe における磁気的な不連続状態が観測されたとの報告 [(1-52) – (1-54)] もある．W(110)基板上に作製した膜厚 1.5 原子層の Fe における，磁気的不連続構造を示す実験結果を Fig. 1.1 [(1-54)] に示す．Fig. 1.1(a) に示すように，膜厚 1.5 原子層の Fe 超薄膜は，2 原子層厚さの Fe stripe と 1 原子層厚さの連続膜から構成される．このため，2 原子層厚さの Fe stripe は，構造上は連続膜である．このような連続膜に対して，トンネル電流スペクトル（*dI/dU* スペクトル）には Fe 超薄膜内でのスピンの分布が明瞭に現れ，磁気的な不連続性が観測される（Fig. 1.1(b), (c)）．Fig. 1.1(b)に示したように *dI/dU* スペクトルには，非磁性である W を tip として用いた場合，

原子層厚の違いによるスペクトル形状の違いのみが現れる．一方，磁性体である Gd を tip として用いた場合，原子層厚によるスペクトル形状の違いに加えて，垂直磁化した 2 原子層厚さの Fe stripe の磁化方向によるスペクトルの違いが明瞭に観測されている．また，*dI/dU* マップには Fe の磁化方向に対応するコントラストが現れており，2 原子層厚さの Fe stripe の垂直磁化状態および，1 原子層厚さの連続膜部分の面内磁化状態という Fe 超薄膜内でのスピン分布が観測されている（Fig. 1.1(c)）．Fig. 1.1(c)から，Fe stripe に対応するコントラストが Fe stripe 間で分離していることがわかる．このことは，構造上は連続膜である Fe stripe が磁気的に不連続であることを示している．これらの結果は，ステップフロー成長を巧みに利用して磁気状態を制御した非常に興味深い結果である．

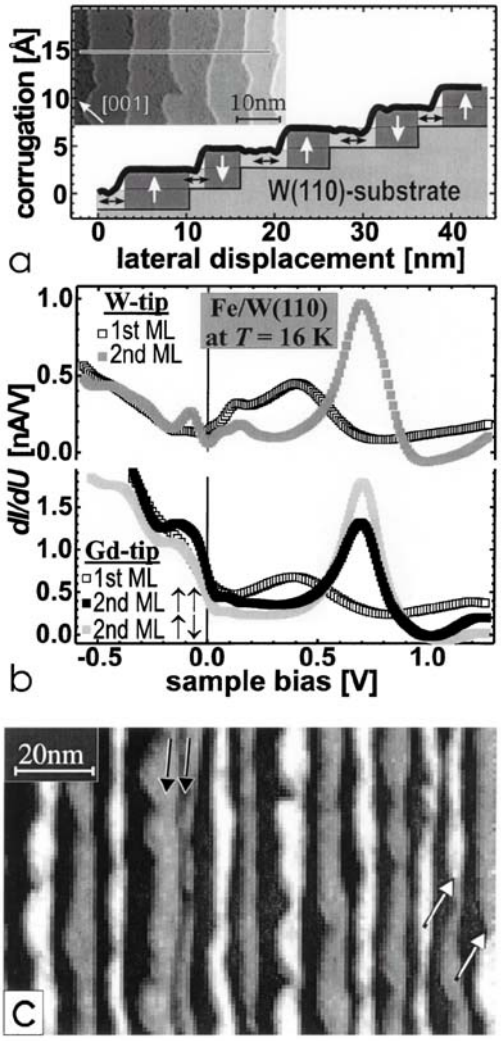


Fig. 1.1 (a) Cross sectional view and topography of 1.5 ML Fe film grown on W(110). (b) Tunneling spectra of single and double height Fe stripes. (c) Map of *dI/dU* signals [1-54].

磁性体ドット，磁性体微粒子といった 0 次元構造を作製する方法には，微細加工 [1-55]–[1-62]，グラニュラー薄膜の利用 [1-63]，化学合成法 [1-64] など種々の方法がある．これらの作製方法の中でも，近年，電子線リソグラフィー等の微細加工技術を駆使して，規則的に配列させた磁性体ドットに関する研究は数多く行われている．これらの研究は，規則的に配列させた磁性体ドット間の静磁気的相互作用 [1-55], [1-56]，spin vortex 構造の磁化状態および磁化過程の制御に関する研究 [1-57], [1-58]などの基礎研究から，応用を視野に入れた研究まで多岐に渡っている．応用を視野に入れた研究として，現在，特に活発に研究が行われているものには，現行の半導体メモリに対抗する磁気ランダムアクセスメモリ（Magnetic Random Access Memory : MRAM）[1-59], [1-60]，次世代の磁気記録媒体として期待されているパターンドメディア [1-61], [1-62] に関する研究が挙げられる．しかしながら，現在の微細加工技術を用いて作製することのできる磁性体ドットのサイズは，数十ナノメーターが限界であり，前節で述べたような，数ナノメーターのサイズをもつ磁性体微粒子を作製するには至っていない．このような状況において，磁性体超薄膜の成長初期過程で観測される島状成長（Volmer‐Weber 成長 ： V‐W 成長）[1-65] – [1-82] は，数ナノメーターのサイズをもつ磁性体微粒子を自己組織的に形成させることのできる方法として，近年注目を集めている．磁性体微粒子が注目を集めるひとつの理由は，磁性体微粒子は工学的応用上の種々の利点をもつことにある．例として，磁性体微粒子を磁気記録媒体として用いた場合，微粒子間の静磁気的相互作用を低減できるため，磁気デバイスにおける磁気ノイズを低減することができる [1-83] といったことが挙げられる．V‐W 成長を起こす磁性体超薄膜に関する研究は，本研究の中心となるテーマであるため，次節で詳細に述べる．

以上は，微小磁性体の磁化に関する研究である．最近では，微小磁性体のスピン偏極電流に関する研究も行われている．従来の半導体技術との融合により，電子のスピンと電荷（キャリア）の両方を利用し，新規デバイス素子の開発をめざすスピントロニクスという研究分野も確立された [1-84], [1-85]．この分野の研究は，強磁性体から放出されたスピン偏極電子のスピン拡散長を求める研究 [1-86], [1-87]，非磁性金属および半導体中へのスピン偏極した電子を注入し，非磁性金属をスピン偏極させる，あるいは磁性金属の磁化を反転させるといったスピン注入に関する研究 [1-88], [1-89] など多岐に渡っている．

1.3　磁性体超薄膜における島状成長と磁気特性

前節で述べたように，磁性体の島状成長（Volmer‐Weber 成長 ： V‐W 成長）を利用して作製した磁性体微粒子は，応用上の期待にもかかわらず，これまで限られた系において

しか研究がなされていない．V‐W 成長を起こす系としてこれまで，MgO(001) [1-65) – (1-72)], Al_2O_3(0001) [1-73) – (1-75)] などの酸化物基板および， GaAs(001) [1-76) – (1-78)]，InAs(001) [1-79)]，ZnSe(001) [1-80)]などの半導体基板上に作製した Fe 超薄膜についての研究が行われている．酸化物基板の中でも，MgO(001)基板上に作製した Fe 超薄膜は，MgO(001)基板上の Fe 単原子層が free standing な状態を実現できるという理論的予測 [1-90)]もあり，基礎的な立場から多くの研究が行われている．しかしながら，これらの研究はいずれも，磁性体膜厚が数 nm 以上と比較的厚い薄膜についての研究であり，数原子層程度の超薄膜領域にある磁性体超薄膜に関する研究は行われていない．また，これらの報告には，Fe 超薄膜の構造についての検討 [1-65), (1-67), (1-70), (1-71)] しか行われていない報告も多く，磁気特性と構造の相関についての詳細な知見を得るには至っていない．磁気特性に関する研究としては，Al_2O_3(0001)基板上に作製した Fe 超薄膜についての報告がある [1-73)]．この超薄膜では，比較的厚い膜厚領域まで島状構造が保たれ，この島状構造を利用してトンネル磁気抵抗効果が測定されている [1-73)]．この系に関しては，最近研究が始まったばかりであり研究例も少なく，不明な点が多い．

また，スピントロニクスデバイス素子への応用を目指した基礎研究として，GaAs(001)，InAs(001)などの半導体基板上に作製した Fe 超薄膜に関する研究も行われている．この中でも，GaAs(001)基板上に作製した単結晶 Fe 超薄膜では，膜厚による超常磁性・強磁性遷移など，V‐W 成長に起因する磁気状態の変化も観測されている [1-76)]．Fig. 1.2 に，GaAs(001)上に作製した Fe 超薄膜の各膜厚における磁化曲線を示す．

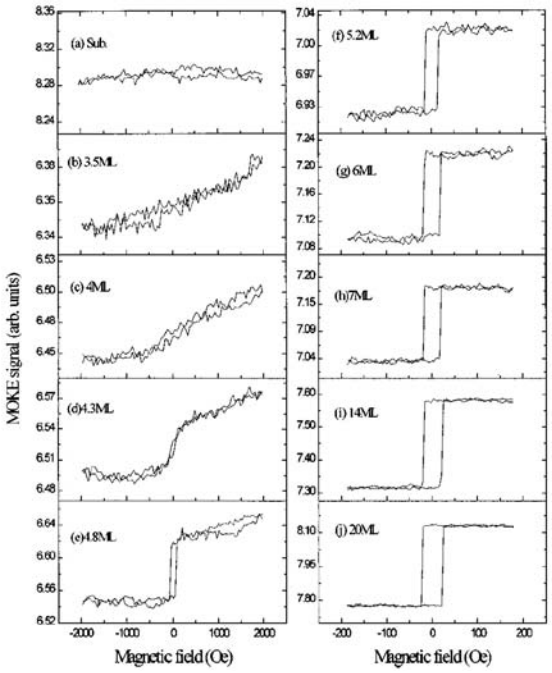


Fig. 1.2　Magnetization curves of ultrathin Fe films grown on GaAs(100) substrates. Fe thickness is (a) 0, (b) 3.5, (c) 4.0, (d) 4.3, (e) 4.8, (f) 5.2, (g) 6.0, (h) 7.0, (i) 14 and (j) 20 ML, respectively [1-76)].

Fe の磁気状態は，Fe 膜厚の増加にともない，Fe 膜厚 3.5‐4.3 原子層（Monolayer：ML）における超常磁性から Fe 膜厚 4.8 ML 以上での強磁性状態へと変化している．この報告は，磁性体膜厚の増加にともなう磁気状態の変化を検討した数少ない報告であるが，Fe 超薄膜の構造については検討していない．

磁気記録媒体への応用を目指した基礎研究として，MgO(001)基板上に作製した FePt 粒子に関する研究も行われている [1-82]．この系では，微粒子構造と磁化反転過程，異方性磁場などの諸物性が詳細に検討されており，磁気特性と構造の相関について検討した数少ない報告である．

これまでに報告されている研究結果を，Table 1.1 にまとめる．表からわかるように，これまで行われてきた研究は，そのほとんどが比較的厚い膜厚領域での研究であり，また，磁性体超薄膜の構造のみ [1-65], [1-67], [1-70], [1-71], [1-73], [1-74]，あるいは磁気特性のみ [1-75], [1-76], [1-79] の報告も多い．V‐W 成長を起こす磁性体超薄膜の磁気特性と構造の相関についての研究は，開始されたばかりである．

Table 1.1 Summary of previous reports on the ultrathin magnetic films which grow in V-W growth mode.

Group \ Contents	Substrate	Magnetic Materials (Thickness)	Growth Temperature	Structure	Investigation of magnetic properties	Reference
K. Thürmer et al.	MgO(001)	Fe (300 nm)	400-450 K	Pyramid like square islands.	×	(1-65)
S. M. Jordan et al.		Fe (5, 10 nm)	80-595 K	Sphere (low temp.). Square islands (high Temp.).	○	(1-66)
S. M. Jordan et al.		Fe (10 nm)	693-993 K	Continuous Film (693 K). Discontinuous square island (other).	×	(1-67)
A. Subagyo et. al		Fe (25 ML)	300-633 K	Sphere (low temp.). Square islands (high Temp.).	○	(1-68)
F. Cebollada et al.		Fe (20 nm)	RT-973 K	continuous film (low temp.). Discontinuous square islands (high temp.).	○	(1-69)
H. Oka et al.		Fe	550 K	Sphere islands with atomically flat terrace.	×	(1-70)
A. Subagyo et al.		Fe (5 nm)	550 K	Pyramid like square islands.	×	(1-71)
Z. Sefrioui et al.	Al_2O_3(0001)	Fe	973 K	Sphere islands.	○	(1-72)
J. L. Menendez et al.		Fe (1-200 nm)	973 K	Sphere islands.	×	(1-73)
Q. Quintana et al.		Fe (3-20 nm)	973 K	Sphere islands.	×	(1-74)
M. Gester et al.	GaAs(100) -(4×6)	Fe (16 – 230 Å)	R.T.		○	(1-75)
Y. B. Xu et al.		Fe (<40 ML)	308 K		○	(1-76)
S. J. Steinmuller et al.		Fe (3.2-20 ML)	R.T.	Islands	○	(1-77)
M. Tselepi et al.	InAs(100) -(4×2)	Fe (2.5-8.0 ML)	R.T.	Sphere islands	○	(1-78)
E. Reider et al.	ZnSe(001)	Fe (5.4 - 66 ML)	R.T.		○	(1-79)
K. R. Heim et al.	CaF2/Si(111)	Fe (3.3 ML)	R.T.	Discontinuous islands.	○	(1-80)
S. Padovani et al.	Au(111)	Co (<2 ML)	300 K	Sphere islands.	○	(1-81)
S. Okamoto et al	MgO(001)	FePt (0.5 - 3.0 nm)	973 K	Sphere islands	○	(1-82)

1.4　磁性体超薄膜の磁気異方性制御

磁性体超薄膜を磁気デバイスとして応用することを視野に入れた場合,磁化方向の制御,つまり磁気異方性の制御は不可欠である．磁性体超薄膜における磁気異方性を制御する方法として，以下に述べる 2 つの方法が用いられている．

ひとつは，結晶磁気異方性の起源であるスピン - 軌道相互作用の制御である．この方法では，表面・界面での結晶の対称性の低下 (1-38) –(1-41)，格子歪 (1-91), (1-92) 等を利用して，表面・界面で新たなスピン - 軌道相互作用を誘起させることにより, 表面磁気異方性（Surface Magnetic Anisotropy）を発現させる．表面磁気異方性は，1960 年 Néel によってその存在が理論的に予測され (1-93)，実験的にも多層膜 (1-94)，超薄膜 (1-40), (1-41)，微粒子 (1-95), (1-96) 等の様々な系において，その存在が確かめられている．結晶の膜厚方向の対称性の低下を利用して磁気異方性を発現させる代表的な例として，垂直磁気異方性（Perpendicular Magnetic Anisotropy : PMA）が挙げられる (1-39) –(1-42)．最近では，基板表面に存在するステップを利用して膜面内での結晶の対称性を低下させることにより，膜面垂直方向以外の磁気異方性を発現させる試みもなされている (1-97) – (1-107)．規則的なステップ構造をもつ Ag(001)基板上に作製した Fe 超薄膜の磁化曲線 (1-99)を Fig. 1.3 に示す. Fe は Ag(001)基板上で, bcc(001)構造を形成して成長するため，結晶磁気異方性は 4 回対称性を示す．しかしながら，(a)のステップ平行方向の磁化曲線と(b)のステップ垂直方向の磁化曲線とは一致せず，ステップにより誘起された磁気異方性（Step Induced Magnetic Anisotropy）は磁化曲線の形状に影響を与えていることがわかる．

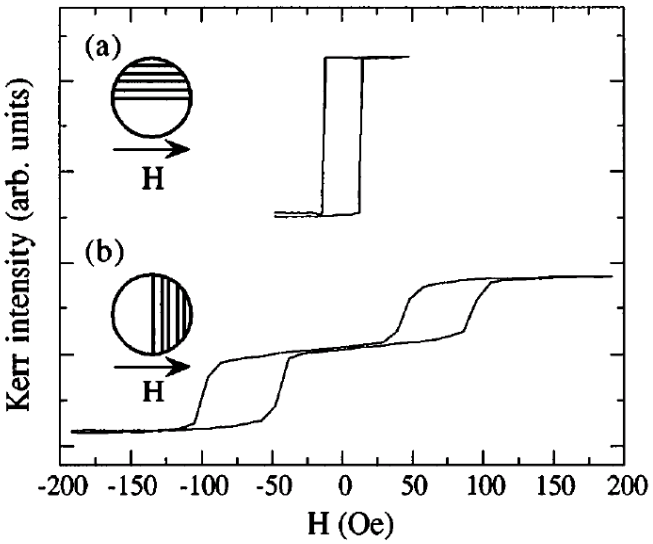


Fig. 1.3　Magnetization curves of Fe film grown on the stepped Ag(001) substrate (1-99).

このような Step Induced Magnetic Anisotropy は磁化反転機構[1-104]，スピンキャンティング[1-105]，スピン再配列転移[1-106), (1-107]などの基礎的な立場からの研究しか行われておらず，応用を視野に入れた研究は行われていない．この原因は，これらの磁気異方性は，その起源がスピン - 軌道相互作用にあるため，磁化容易軸方向の予測には表面・界面での詳細な電子構造の理解が必要となること，磁気異方性を有効的に発現させるには磁性体の単結晶化が必要であることなどによる．表面・界面における電子構造の予測は，理想的な構造をもつ系にしかなされておらず[1-108]，表面ラフネスなどが存在する現実に近い系において，磁化容易軸方向，磁気異方性エネルギーを予測することは，非常に困難である．

磁気異方性を制御するもうひとつの方法として，長距離双極子相互作用（形状磁気異方性）を利用する方法がある．磁性体薄膜において，一般に磁化容易軸が膜面内に存在するのはこの効果による．表面がステップなどによりラフネスをもつ場合，ステップエッジに磁極が現れ，反磁場が発生する[1-109]．Bruno によって指摘されたように，ステップがステップエッジに垂直に向いている場合，反磁場の効果により，磁化容易軸方向はステップ平行方向に向く[1-110), (1-111]．この方法を利用した場合，薄膜の微細構造から磁化容易軸方向を予測することが可能であり，また，磁性体の単結晶化も必要としないなどの応用上の利点がある．

1.5　本研究の目的

1.1 節で述べたように，磁気記憶装置の急速な発展により，磁気記録媒体を構成する磁性体の微小化は急速に進んでいる．しかしながら，膜厚が数原子層レベルの超薄膜領域において，磁気特性と薄膜構造について詳細に検討した例は非常に少なく，磁気特性と構造の相関についての完全な理解が得られたとは言えない状況にある．前節までの内容から，これまでの研究の問題点について整理すると，

(i) 薄膜の作製条件が狭い範囲でしか行われておらず，構造の変化が小さいため，薄膜構造を系統的に変化させた場合の，構造変化と磁気特性の関連に対する理解が十分でない．

(ii) 1.2 節で述べたように，磁性体薄膜の成長初期過程に形成される磁性体微粒子は，応用上の重要性にもかかわらず，これまで数ナノメートル以上の比較的厚い薄膜における研究しかなされておらず，数原子層程度の超薄膜に関する研究は非常に少な

い（Table 1.1）．このため，不連続領域，ならびに，連続・不連続遷移領域における研究は非常に限られており，磁気特性と構造の相関についての知見がほとんど得られていない．

(iii) 1.4 節で述べたように，磁性体薄膜を磁気デバイスとして利用する際には，その磁化方向の制御，つまり，磁気異方性の制御は必須である．しかしながら，従来，基礎研究として行われてきた，スピン - 軌道相互作用を制御する方法では，誘起される磁気異方性の磁化容易軸方向の予測が困難であり，また，薄膜の単結晶化が必要であるなどの問題がある．このため，スピン - 軌道相互作用の利用以外の方法での，超薄膜領域における磁化方向制御法を構築する必要がある．

これらの問題点に対して，本研究では，以下の検討を行う．

(1) 数原子層程度の膜厚を有する磁性体超薄膜および磁性体微粒子を作製し，連続膜から不連続膜といった大きな構造変化にともなう磁気特性の変化について検討し，そこから，磁気特性と構造の相関についての知見を得る．

(2) 応用上の利点を視野に入れた磁化方向制御方法として，磁化容易軸方向の予測が比較的容易である磁性体薄膜内での長距離双極子相互作用を利用して磁気異方性を誘起させ，また，超薄膜領域でより大きな磁気異方性を発現させる方法を構築する．

これらの課題に対して，本研究では以下のようなアプローチを試みる．

課題（1）を検討するに当たり，薄膜の成長過程の変化による膜構造の制御を試みた．成長様式の制御には，成長速度 (1-65) –(1-69)，成長温度 (1-73) 等のパラメータがあるが，これらパラメータのうち本研究では，膜構造を大きく変化させることができる方法として，成長温度及び膜厚を変化させることによる構造制御を試みた．種々の成長温度で，様々な膜厚を有する磁性体超薄膜を作製し，その磁気特性と構造との相関について明らかにする．

本研究では，不連続膜から連続膜への変化を検討するため，磁性体薄膜の V - W 成長を利用した．本研究では磁性体薄膜が V - W 成長する系として，磁性金属／酸化物基板系を選択した．磁性金属として Fe，酸化物基板として原子レベルで平坦な表面が得られる α-Al_2O_3(0001)基板を選択し，Fe 超薄膜の磁気特性と構造の相関についての知見を得る．

課題（2）に関しては，傾斜基板を用いることで，基板表面に数ナノメーターレベルの巨大ステップを形成させ，従来の方法とは異なる巨大ステップを利用した機構で，薄膜の膜

面内磁気異方性を制御することを試みた．これにより，1.4 節で述べたような Néel タイプの表面磁気異方性とは異なるタイプの磁気異方性を誘起させる．さらに，傾斜基板上に形成したステップにより誘起された磁気異方性の超薄膜領域における磁気異方性の有用性と，その発現機構を明らかにし，課題（2）に対する知見を得る．

以上のように，酸化物傾斜基板上に磁性体超薄膜を様々な条件で作製し，磁気特性と構造の相関についての知見を得ること，傾斜基板によって誘起された磁気異方性の超薄膜領域における有用性と，その発現機構について検討することが本研究の主な目的である．

1.6　本論文の構成

第 1 章では，本研究の背景として，今後の更なる磁気デバイスの発展のためには，微小磁性体についての研究が重要であることを述べた．本研究の中心的テーマとなる磁性体超薄膜に関するこれまでの研究として，磁性体の V - W 成長を利用して作製した微小磁性体と微小磁性体の磁気異方性制御を中心にまとめた．また，これまで報告されている結果から，従来の研究に対する問題点を整理し，それらに対する本研究でのアプローチについて述べた．

第 2 章では，本研究で用いた実験方法として，超薄膜作製のテンプレートとして用いる傾斜基板の作製方法，試料作製に用いた製膜装置，構造評価法，磁気特性評価法について述べる．特に，本章で述べた傾斜基板上に巨大ステップを形成させるための基板処理方法と，それぞれの処理法により形成されるステップ構造について述べる．試料作製方法として，本研究で用いた製膜方法である MBE 法と，超薄膜研究における MBE 法の重要性について説明する．構造評価法として，原子レベルでの分解能を持ち，また，表面構造の 3 次元情報を得ることができる原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy : AFM）を中心に説明する．AFM には種々の測定法があるが，その中でも特に，最高の分解能を持ち，非破壊観察が可能である非接触原子間力顕微鏡（Non-Contact AFM : NC-AFM）について，本研究における重要性を説明する．磁気特性評価法については，振動試料型磁力計（Vibrating Sample Magnetometer : VSM），磁気光学カー効果（Magneto-Optic Kerr Effect : MOKE）および超伝導量子干渉磁束計（Superconducting Quantum Interference Device : SQUID）といった高感度の測定法と，それらを用いた各膜厚に対する磁気状態の評価法を中心に説明する．

第 3 章では，前節に示した課題（1）に対する実験結果として、α-Al_2O_3(0001)傾斜基板上に作製した，様々な膜厚をもつ Fe 超薄膜の磁気状態の Fe 膜厚に対する変化について検討した結果について述べる．そこから，Fe 膜厚の増加にともなう，超常磁性・強磁性変態

についての知見を得る．また，基板傾斜の影響が Fe 膜厚に対する磁気状態の変化，磁気異方性に与える影響について検討する．

前節で述べた課題（1）に対する知見を得るために，第 4 章以下で，第 3 章で明らかにした各 Fe 膜厚における磁気状態において，成長温度と基板傾斜が磁気状態に与える影響，成長温度の変化に対する構造変化，構造変化に起因する磁気特性の変化について検討する．

具体的には，第 4 章では，超常磁性領域にある Fe 超薄膜の磁気特性に与える成長温度の影響について検討する．特に，これまでの超常磁性微粒子に関する研究において完全に明らかにされていない，超常磁性挙動に与える微粒子間相互作用の影響について詳細に検討する．その結果，超常磁性挙動を支配するパラメータは成長温度の増加により連続的に変化し，超常磁性微粒子は相互作用系から非相互作用系に変化することを示す．

第 5 章では，超常磁性･強磁性遷移領域にある Fe 超薄膜の磁気状態について検討を行う．この領域では，Fe 超薄膜の磁気状態は成長温度と基板傾斜の両方の影響を受けて，複雑な振る舞いをする．この複雑な振る舞いは，成長温度の変化にともなう Fe 微粒子体積の増加と実効的な磁気異方性エネルギーの変化の競合によって説明できることを示す．

第 6 章では，強磁性領域にある Fe 薄膜の磁気特性について検討する．特に，基板傾斜によって新たに膜面内に一軸磁気異方性が誘起されることを示す．また，この一軸磁気異方性の起源が，1.4 節で述べた Néel タイプの結晶の対称性の低下に起因する磁気異方性ではなく，傾斜基板上に存在する巨大ステップにより生じる有効的な反磁場に起因していることを示す．また，誘起された一軸磁気異方性の超薄膜領域における有用性について検討する．第 6 章で，前節に挙げた課題（2）に対する知見を得る．

第 7 章では，本研究で得られた知見をまとめ，総括とする．

参考文献

(1-1) A. H. Morrish, The Physical Principles of Magnetism, IEEE press, New York, 1965, pp. 360 - 363.

(1-2) L. Néel, C. R. Acs. Sci. Paris 228 (1949) 664.

(1-3) J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, Adv. Chem. Phys. XC - VIII (1997) 283.

(1-4) R. W. Chantrell, M. El - Hilo and K. O’Grady, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3570.

(1-5) R. P. Cowburn, D. K. Koltsov, A. O. Adeyeye, M. E. Welland and D. M. Tricker, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 1042.

(1-6) M. Schneider and H. Hoffmann, J. Appl. Phys. 86 (2000) 4539.

(1-7) K. Yu Guslienko, V. Novosad, Y. Otani, H. Shima and K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3848.

(1-8) R. Nakatani, N. Takahashi, T. Yoshida and M. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 7359.

(1-9) R. Wood, IEEE Trans. Magn. 36 (2000) 36.

(1-10) D. Weller and A. Moser, IEEE Trans. Magn. 35 (1999) 4423.

(1-11) W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys. 30 (1959) 130S.

(1-12) A. Corciovei, Phys. Rev. 130 (1963) 2223.

(1-13) N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17 (1966) 1133.

(1-14) L. Valenta, W. Haubenreisser and W. Brodkorb, Phys. Stat. Sol. 26 (1968) 191.

(1-15) D. S. Ritchie and M. E. Fisher, Phys. Rev. B 7 (1973) 480.

(1-16) M. Bander and D. L. Mills, Phys. Rev. B 38 (1988) 12015.

(1-17) C. L. Fu, A. J. Freemann and T. Oguchi, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2700.

(1-18) A. J. Freemann and R. Q. Ru, J. Magn. Magn. Mater. 100 (1991) 497.

(1-19) M. H. Seavey, Jr. and P. E. Tannenwald, J. Appl. Phys. 29 (1958) 292.

(1-20) C. A. Neugebauer, Phys. Rev. 116 (1959) 1441.

(1-21) L. N. Liebermann, D. R. Fredkin, and H. B. Shore, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 539.

(1-22) U. Gradmann, Appl. Phys. 3 (1974) 161.

(1-23) R. J. Celotta, D. T. Pierce, G. C. Wang, S. D. Bader and G. P. Felcher, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 728.

(1-24) T. Shijo, N. Hoshino, K. Kawaguchi, N. Nakayama, T. Takada and Y. Endo, J. Magn. Magn. Mater. 54 - 47 (1986) 737.

(1-25) R. Nakatani, A. Sakuma and Y. Sugita, IEEE Trans. Magn. 35 (1999) 3070.

(1-26) G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 40 (1982) 57.

(1-27) G. Binning and H. Rohrer, Surf. Sci. 126 (1983) 236.

(1-28) G. Binning, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.

(1-29) Y. Martin and H. K. Wickramasighe, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1455.

(1-30) M. Johnson and J. Clarke, J. Appl. Phys. 67 (1990) 6141.

(1-31) S. Heintz, M. Bode, A. Kubetzka, O. Pietzsch, X. Nie, S. Blugel and R. Wiesendanger, Science 288 (2000) 1805.

(1-32) E. R. Moog and S. D. Bader, Superlatteices and Microstructures 1 (1985) 543.

(1-33) Z. Q. Qiu and S. D. Bader, Rev. Sci. Inst. 71 (2000) 1243.

(1-34) W. Dürr, M. Taborelli, O. Paul, R. Gerber, W. Gudat, D. Pescia and M. Landolt, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 206.

(1-35) S. Mitani, A. Kida and M. Matsui, J. Magn. Magn. Mater. 126 (1993) 76.

(1-36) J. A. C. Bland, C. Daboo, B. Heinrich, Z. Celinski and R. D. Bateso, Phys. Rev. B 51 (1995) 258.

(1-37) C. Liu and S. D. Bader, J. Appl. Phys. 67 (1991) 5758.

(1-38) F. Huang, G. J. Mankey, M. T. Kief, and R. F. Wills, J. Appl. Phys. 73 (1993) 6760.

(1-39) P. F. Carcia, A. P. Meinhaidt and A. Suna, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 178.

(1-40) U. Gradmann, J. Korecki and G. Waller, Appl. Phys. A 39 (1986) 101.

(1-41) P. Bruno and J. P. Renard, Appl. Phys. A 49 (1989) 499.

(1-42) B. N. Egnel, M. H. Wiedemann, R. A. Van Leeuwen and C. M. Falco, J. Appl. Phys. 73 (1993) 6192.

(1-43) H. L. Meyerhem, R. Popescu, N. Jedrecy, M. Vedpathak, M. Sauvage - Simkin, R. Pinchaux, B. Heinrich and J. Kirschner, Phys. Rev. B 65 (2002) 144433.

(1-44) J. A. C. Bland, Ultrathin Magnetic Structures I, Springer - Verlag, New York, 1994, pp. 1 - 19.

(1-45) R. Thamankar, S. Bhagwat and F. O. Schumann, Phys. Rev. B 69 (2004) 054411.

(1-46) P. Gambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Kuhnke and K. Kern, Phys. Rev. B 61 (2000) 2254.

(1-47) P. Gambardella, A. Dallmayer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern and C. Carbone, Science 416 (2002) 301.

(1-48) J. Shen, M. Klaua, P. Ohresser, H. Jenniches, J. Barthel, Ch. V. Mohan and J. Kirschner, Phys. Rev. B 56 (1997) 11134.

(1-49) J. Shen, R. Skomski, M. Klaua, H. Jenniches, S. S. Monoharan and J. Kirschner, Phys. Rev. B 56 (1997) 2340.

(1-50) D. Li, B. R. Cuenya, J. Pearson and S. D. Bader, Phys. Rev. B 64 (2001) 144410.

(1-51) J. Hauschild, H. J. Elmers and U. Gradmann, Phys. Rev. B 57 (1998) R677.

(1-52) J. Hauschild, U. Gradmann and H. J. Elmers, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3211.

(1-53) H. J. Elmsers, J. Hauschild and U. Gradmann, Phys. Rev. B 59 (1999) 3688.

(1-54) O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode and R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 5212.

(1-55) R. P. Cowburn, J. Phys. D, Appl. Phys. 33 (2000) R1.

(1-56) V. Novosad, K. Yu Guslienko, H. Shima, Y. Otani, S. G. Kim, K. Fukamichi, N. Kikuchi, O. Kitakami and Y. Shimada, Phys. Rev. B 65 (2001) 060402(R).

(1-57) V. Novosad, M. Grimsditch, J. Darrouzet, J. Pearson, S. D. Bader, V. Metlushko, K. Guslienko, Y. Otani, H. Shima and K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3716.

(1-58) R. Nakatani, H. Asoh, N. Takahashi, Y. Kawamura and M. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 5024.

(1-59) J. M. Daughton, Thin Solid Films 216 (1992) 162.

(1-60) W. J. Gallagher, S. S. P. Parkin, Y. Lu, X. P. Bean, A. Marley, K. P. Roche, R. A. Altman, S. A. Rishton, C. Jahnes and T. M. Shaw, J. Appl. Phys. 81 (1999) 3741.

(1-61) J. G. Zhu, Y. Zheng and G. A. Prinz, J. Appl. Phys. 87 (2000) 6668.

(1-62) S. Y. Chou, M. Wei, P. R. Krauss and P. B. Fischer, J. Vac. Techol. B 12 (1994) 3695.

(1-63) C. L. Chein, J. Appl. Phys. 69 (1991) 5267.

(1-64) S. Sun C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, Science 287 (2000) 1989.

(1-65) K. Thürmer, R. Koch, M. Weber, and K. H. Reider, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1767.

(1-66) S. M. Jordan, J. F. Lawler, R. Schad, and H. van Kempen, J. Appl. Phys. 84 (1998) 1499.

(1-67) S. M. Jordan, R. Schad, A. M. Keen, M. Bischoff, D. S. Schmool, and H. van Kempen, Phys. Rev. B 59 (1999) 7350.

(1-68) A. Subagyo, K. Sueoka, K. Mukasa and K. Hayakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 3820.

(1-69) F. Cebollada, A. Hernando-Marneru, A. Hernando, C. Martinez-Boubeta, A. Cebollada and J. M. Gonzalez, Phys. Rev. B 66 (2002) 174410.

(1-70) H. Oka, A. Subagyo, M. Sawamura, K. Sueoka, and K. Mukasa, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 4334.

(1-71) A. Subagyo, H. Oka, G. Elilers, K. Sueoka, and K. Mukasa, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 3777.

(1-72) Z. Sefrioui, J. L. Medendez, E. Navaro, A. Cebollada, F. Bariones, P. Crespo, and A. Hernando, Phys. Rev. B 64 (2001) 224431.

(1-73) J. L. Menendez, G. Armrlles, C. Quintana, and A. Cebollada, Sur. Sci. 482 - 485 (2001) 1135.

(1-74) Q. Quintana, J. L. Menendez, Y. Huttel, M. Lancin, E. Navarro, and A. Cebollada, Thin Sold Films 434 (2003) 228.

(1-75) M. Gester, C. Daboo, R. J. Hicken, S. J. Ercole and J. A. C. Bland, J. Appl. Phys. 80 (1996) 347.

(1-76) Y. B. Xu, T. M. Koernohan, D. J. Freeland, A. Ercole, M. Tselepi, and J. A. C. Bland, Phys. Rev. B 58 (1998) 890.

(1-77) S. J. Steinmuller, M. Tselepi, V. Storm, and J. A. C. Bland, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8679.

(1-78) M. Tselepi, Y. B. Xu, D. J. Freeland, T. A. Moore and J. A. C. Bland, J. Magn. Magn. Mater. 226 - 230 (2001) 1585.

(1-79) E. Reiger, E. Reinward, G. Garreau, M. Ernst, M. Zolfl, F. Bensch, S. Bauer, H. Preis and G. Bayreuther, J. Appl. Phys. 87 (2000) 5923.

(1-80) K. R. Heim, G. G. Hembree, K. E. Schmidt, and M. R. Sheinfein, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2878.

(1-81) S. Padovani, I. Chado, F. Schurer, and J. P. Bucher, Phys. Rev. B 59 (1999) 11887.

(1-82) S. Okamoto, O. Kitakami, N. Kikuchi, T. Miyazaki and Y. Shimada, Phys. Rev. B 67 (2003) 094422.

(1-83) 田中陽一郎, 彦坂和志, 市原勝太郎, 応用磁気学会誌 22 (1998) 1301.

(1-84) G. A. Prints, Science 282 (1998) 1660.

(1-85) M. Johnson, J. Magn. Magn. Mater. 140 (1995) 21.

(1-86) Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukawa, H. Ohno and D. D. Awshalom, Nature 402 (1999) 790.

(1-87) Y. Chye, M. E. White, E. Johnston-Halperin, B. D. Gerardot, D. D. Awschalom, and P. M. Petroff, Phys. Rev. B 66 (2002) 201301(R).

(1-88) J. E. Wegrowe, Phys. Rev. B 68 (2003) 214414.

(1-89) T. Y. Chen, Y. Li and C. L. Chein, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 380.

(1-90) C. Li and A. J. Freemann, Phys. Rev. B 43 (1991) 780.

(1-91) O. Durand, J. R. Childress, P. Gautier, R. Bisaro and A. Schuhl, J. Magn. Magn. Mater. 145 (1995) 117.

(1-92) O. Thomas, Q. Shen, P. Sheiffer, N. Tournerie and B. Lepine, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 017205.

(1-93) L. Néel, J. de Phys. Radium 15 (1954) 225.

(1-94) J. W. Cai, S. Okamoto, O. Kitakami and Y. Shimada, Phys. Rev. B 63 (2001) 104418.

(1-95) C. Chen, O. Kitakami and Y. Shimada, J. Appl. Phys. 84 (1998) 2184.

(1-96) E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chaneac, M. Nogues, H. kachkachi, D. Fiorani, A. M. Testa, J. M. Greneche and J. P. Jolivet, J. Magn. Magn. Mater. 221 (2000) 63.

(1-97) A. Berger, U. Lincle and H. P. Oepen, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 839.

(1-98) J. Chen and J. L. Eriskine, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1212.

(1-99) R. K. Kawakami, E. J. Escorcia - Aparicio and Z. Q. Qiu, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 2570.

(1-100) E. J. Escorcia - Aparicio, H. J. Choi, W. L. Ling, R. K. Kawakami and Z. Q. Qiu, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 2144.

(1-101) H. J. Choi, Z. Q. Qiu, J. Pearson, J. S. Jiang, D. Li and S. D. Bader, Phys. Rev. B 57 (1998) R12713.

(1-102) R. K. Kawakami, M. O. Brown, H. J. Choi, E. J. Escorcia - Aparicio and Z. Q. Qiu, Phys. Rev. B 58 (1998) R5924.

(1-103) H. J. Choi, R. K. Kawakami. E. J. Escorcia - Aparicio, Z. Q. Qiu, J. Pearson, J. S. Jiang, D. Li, R. M. Osgood III and S. D. Bader, J. Appl. Phys. 85 (1999) 4958.

(1-104) R. A. Hyman, A. Zangwill and M. D. Stiles, Phys. Rev. B 58 (1999) 9276.

(1-105) S. S. Dhesi, H. A. Durr and G. van der Laan, Phys. Rev. B 59 (1999) 8408.

(1-106) U. Bovensiepen, H. J. Choi, Z. Q. Qiu, Phys. Rev. B 61 (2000) 3235.

(1-107) Y. Park, E. E. Fullerton and S. D. Bader, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 2140.

(1-108) D. S. Chuang, C. A. Ballentine and R. C. O'Handley, Phys. Rev. B 49 (1994) 15084.

(1-109) J. H. Wolfe, R. K. Kawakami, W. L. Ling, Z. Q. Qiu, R. Arias and D. L. Mills, J. Magn. Magn. Mater. 232 (2001) 36.

(1-110) P. Bruno, J. Appl. Phys. 64 (1988) 3153.

(1-111) Y. P. Zhao, G. Palasantzas, G. C. Wang and J. Th. M. De Hosson, Phys. Rev. B 60 (1999) 1216.

第 2 章　傾斜基板，磁性体超薄膜の作製および各種測定方法とその評価法

2.1 緒言

第 1 章で述べたように, 本研究は磁性体超薄膜に関する研究である. 超薄膜の研究には, テンプレートとなる基板の選定が重要となる．超薄膜の微細な表面構造を観察するためには，基板表面は原子層レベルで平坦である必要があり，このような基板の作製には，基板表面の適切な処理が必要となる．また，本研究では，磁気特性に与える巨大ステップの影響を調べるため，傾斜基板を用いる．本節では，超薄膜を作製するための基板の表面処理方法および，傾斜基板上にステップを規則的に配列させるための基板表面処理方法について述べ，その後，磁性体超薄膜の作製方法について述べる.

また，作製した磁性体超薄膜の構造および磁気特性評価には，いずれも高感度の測定が必要となる．表面構造評価には，原子レベルでの分解能をもつ観察手法が必要となり，磁気特性評価には，数原子層程度の膜厚をもつ磁性体超薄膜からのシグナルを検出する高感度の測定が必要となる．2.4 節では，このような高感度の測定法とその評価方法について述べる.

2.2　傾斜基板作製方法

前節で述べたように，超薄膜の作製には，原子層レベルで平坦な表面をもつ基板が必要となる．このような表面を実現できる基板として，本研究ではα-Al_2O_3(0001)傾斜基板を用いた．基板傾斜角は，0°（平坦）と 4°（傾斜基板）とし，傾斜基板の傾斜方向は，$\langle 11\bar{2}0 \rangle$方向とした. 傾斜方向が$\langle 11\bar{2}0 \rangle$方向の場合, 基板上には直線状のステップが形成される [2-1]. これらの基板は，未処理の状態では，表面ラフネスが大きく超薄膜の作製には適さない．このため，基板を平坦化し，基板上に規則的なステップ構造を形成させるため，大気中での熱処理を行った．熱処理前の基板上に油などの不純物が付着している場合，基板上で不規則なステップのピニングが起こり, 規則的なステップ配列が形成されない可能性がある. このため, 熱処理前の処理として, アセトンとエタノールを用いてそれぞれ 10 分の超音波洗浄を行い，油分・水分を除去した．熱処理条件は，ステップ形成の最適条件を見つけるため，熱処理温度を 1273 K から 1473 K，熱処理時間を 1 時間から 10 時間と変化させた．その結果，Table 2.1 に示すように，傾斜角 0°の平坦な基板に対しては 1273 K，傾斜角 4°の傾斜基板に対しては 1473 K の熱処理温度において直線的なステップが得られ, それらの

温度がそれぞれの基板に対して最適な熱処理温度であることがわかった．また，Table 2.1 には，熱処理時間を 1 時間とした場合の結果を示したが，熱処理時間の変化に対しては，ステップ構造に大きな変化が見られなかったため，全ての基板に対して 1 時間の熱処理を行うこととした．このような熱処理によって形成されたステップ間のテラスは，非常に平坦であり，超薄膜の作製に適した基板が作製されている（Fig. 2.1）．形成されたステップの高さは，傾斜角 0° の平坦な基板上では，α–Al_2O_3(0001)の単原子層間隔に対応する 0.21 nm である．これに対して，傾斜角 4° の基板上ではステップバンチング [2-2] を起こした結果，3.9 nm の巨大ステップが形成されており，前章 1.5 節で述べた目的に適した基板が作製されたことがわかる．以後，傾斜角 0° 基板を平坦な基板，傾斜角 4° の基板を傾斜基板と称する．

Table. 2.1 Summary of step formation and morphology of steps for α-Al_2O_3(0001) substrates by the annealing.

Type of substrate (Inclined angle) / Annealing temperature	Flat (0 deg.)		Inclined (4 deg.)	
	Step formation	Morphology of step edges	Step formation	Morphology of step edges
1273 K	○	Straight	×	×
1373 K	○	Wavy	△	Straight
1473 K	△	Wavy	○	Straight

○ : regularly aligned steps, △ : partially disturbed steps, × : non – formation of steps

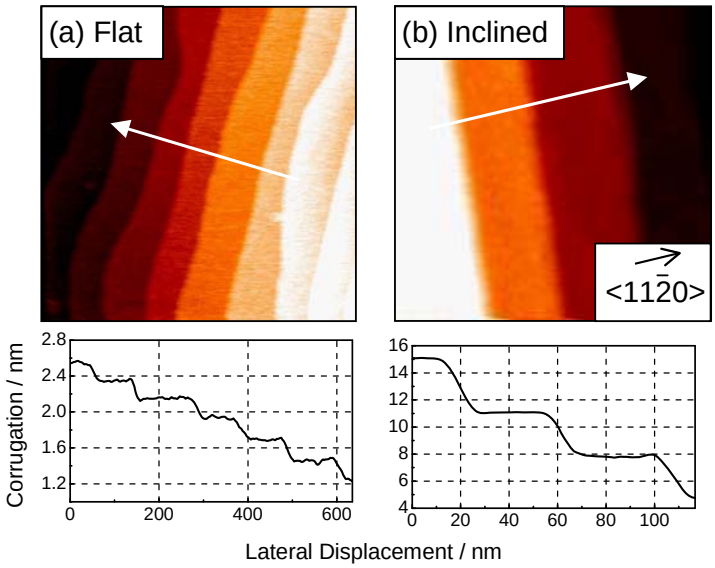


Fig. 2.1 Surface morphologies and cross sectional views of α-Al_2O_3(0001) substrates after the optimum annealing : (a) for 1h at 1273 K and (b) for 1h at 1473 K. Type of the substrates is (a) flat and (b) inclined, respectively.

2.3　磁性体超薄膜作製方法

(a)　製膜装置

磁性体超薄膜の作製には，分子線エピタクシー（Molecular Beam Epitaxy : MBE）法を用いた．MBE 法とは、超高真空（10^{-10} Torr 以下）で分子線を基板（下地結晶）にあて，その表面上に，基板（下地結晶）と一定の方位関係をもった薄膜（エピタクシアル成長膜）を作製する方法である．この方法は，超高真空を実現することにより，

- 結晶性の良い薄膜が作製できる，
- 極めて薄い単原子層レベルの膜厚制御に適している，

などの特徴をもつ．超薄膜の研究を行う際には，単原子層単位での膜厚制御が非常に重要となるため，MBE 法は本研究に適した製膜法であるといえる．本研究で用いた装置は，Vacuum Generator 社製 V80M システムである．装置の概観図を Fig. 2.2 に示す．本装置は，ゲートバルブで区切られた 3 つの真空室と，超高真空を保つための排気系および，制御系からなっている．3 つの真空室は，成長室，試料準備室，および SPM 室である．基板は Mo 製ホルダー上に設置され，試料導入室にセットされる．ダイヤフラムポンプ，ソープションポンプ，ターボ分子ポンプを用いて，10^{-7} Torr 以下に排気した後，試料準備室に搬入する．搬入した Al_2O_3 基板には，表面に付着している不純物を除去する目的で，超高真空中で 1023 K で 1 時間の熱処理を行った．この熱処理による基板表面の構造変化はない．このことは，後述の原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope : AFM）により確認した．真空中での表面処理が終了した後，基板を成長室に搬入した．成長室・試料準備室はイオンポンプにより排気されており，通常 10^{-10} Torr 台の真空度を保っている．試料作製時には，成長室の壁面を液体窒素で冷却し，Ti サブリメーションポンプによる排気を行うことで，10^{-11} Torr 台の真空を得ることができる．成長室には，Fe などの高融点材料蒸着用電子銃（E‐gun）2 機と，Au などの低融点材料蒸着用のクヌードセン・セル（K‐Cell）4 機を備えている．E‐gun は，最高出力 10 kV，0.8 A である．K‐Cell は，最高使用温度 1573 K で，るつぼはグラファイトである．蒸着材料には，全て 4N 以上の高純度材料を用いた．成長速度の制御は，E‐gun による蒸着には，EIES（Electron Impact Emission Spectroscopy）センサーによるフィードバック制御を用いた．K‐Cell による蒸着では，成長速度は蒸着材料の各温度における飽和蒸気圧によって決まるため，温度一定の条件で製膜を行った．超薄膜の膜厚測定には，0.01 nm 単位での測定が可能な水晶振動子膜厚計を用い，水晶振動子の校正は，Fe / Au 人工格子膜の人工周期により行った．基板加熱は，基板直上に備え付けられた Ta ヒーターを用いて行った．

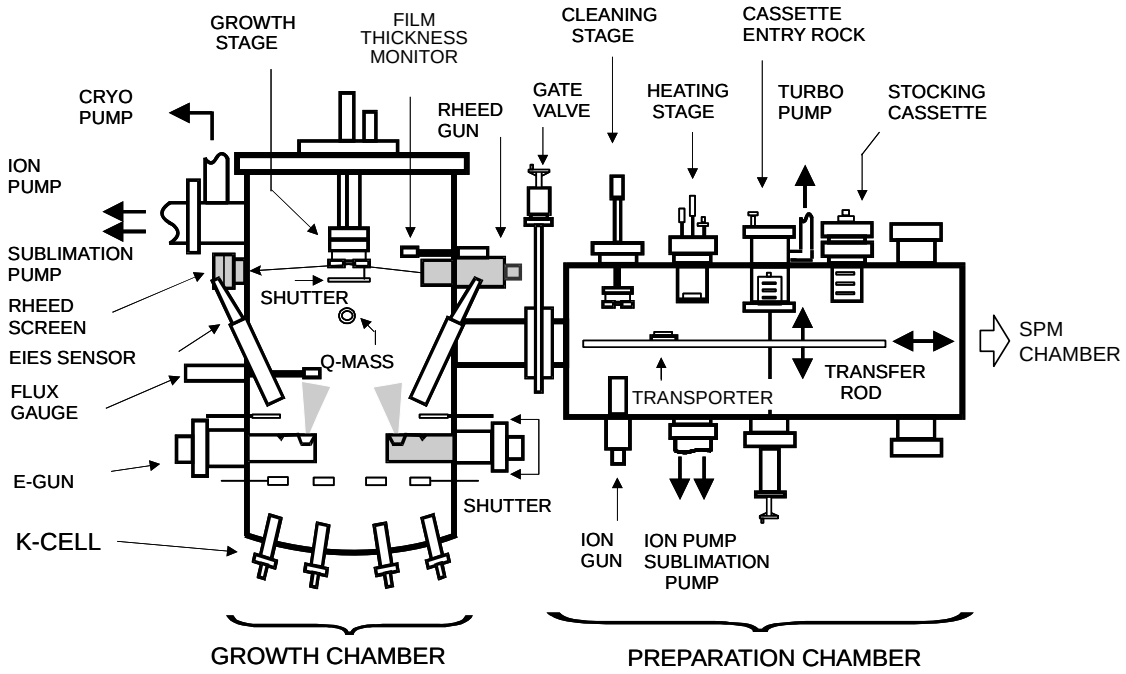


Fig. 2.2　Illustration of MBE system (V80 M MBE system).

(b)　試料設計と作製条件

基板上に形成する磁性体として，Fe を選択した．これは，以下の理由による．

（1）　原子層レベルで平坦な表面をもつα-Al_2O_3(0001)基板上で島状成長（Volmer-Weber 成長：V‐W 成長）し，磁性ドットを形成することができる．

（2）　前章 1.4 節で述べたように，基板傾斜によって誘起された磁気異方性の評価を容易にするためには，磁性体本来の結晶磁気異方性が小さく，飽和磁化が高いことが望ましい．

（3）　超薄膜領域で現れる可能性のある熱力学的準安定相（fcc Fe など）の磁性について，既に多くの知見が得られている [(2-3) – (2-9)].

作製した Fe 超薄膜の膜厚は，2‐25 原子層（Monolayer : ML）とした．原子層の定義は，第 3 章の実験結果で示すように，Fe はα-Al_2O_3(0001)上で bcc 構造の(110)を形成して成長することから，1 ML = 0.202 nm としている．成長速度は，本研究で用いた製膜装置で制御可能な最も遅い速度とし，0.005 nm/s（≈ 0.25 ML / s）とした．これは，(1)原子層単位での正

確な膜厚制御を可能にする，(2)成長様式や膜構造の変化に与える成長温度の効果を最大限に利用する，(3)基板との合金化による dead layer の形成を抑制するためである．前章 1.5 節でも述べたように，本研究では薄膜の成長様式と構造を制御するためのパラメーターとして，成長温度を 323 K から 773 K で変化させた．

磁気特性を評価する際，試料を大気にさらす必要がある．大気にさらした際の表面酸化の影響を除去するため，試料を真空から取り出す前に，酸化防止膜として厚さ 10 nm の Au を積層した．Au の蒸着は，室温で行った．Fe 超薄膜が酸化されていないことは，磁場中冷却後の 10 K における磁化曲線から確認した．磁性体が部分的に酸化されている場合，磁場中冷却後の磁化曲線は強磁性金属と反強磁性酸化膜との間に生じる交換バイアスにより，磁場軸に対するシフトが観測される [(2-10)]．本研究で作製した Fe 超薄膜では，Fig. 2.3 に示すように，10 kOe の磁場中冷却後と零磁場中冷却後の磁化曲線は同一であり，交換バイアスによるシフトは観測されない．このことから，10 nm の Au は酸化防止膜として機能しており，Fe 超薄膜に酸化の影響がないことがわかる．また，以前の Fe / Au 人工格子膜および Au 上に成長させた Fe 超薄膜に関する研究から，室温で成長させた場合，Fe と Au の界面は非常に平坦であり，界面での相互拡散および合金化を起こさないことが知られている [(2-11), (2-12)]．このため，Fe 超薄膜の構造は，Au 層の影響を受けて変化することはないと考えられる．

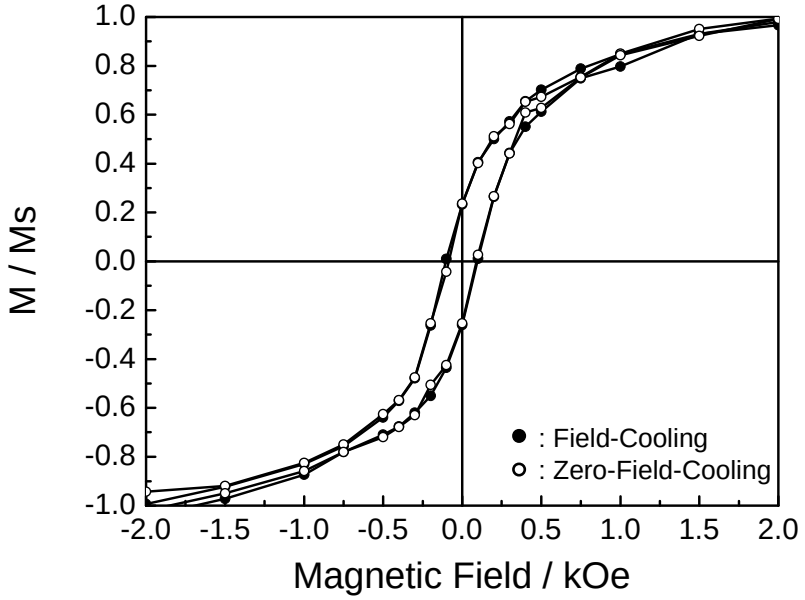


Fig. 2.3 Magnetization curves of 5 ML Fe film measured at 10 K. The open and closed circles represent the curves measured after zero-field-cooling and field-cooling, respectively.

2.4　各種評価方法

2.4.1　構造評価法

本研究で行った構造評価は，表面構造観察，結晶構造評価の 2 つである．表面構造観察には，原子スケールの分解能を持ち，表面の 3 次元情報が得られる原子間力顕微鏡を用いた．結晶構造評価には，表面近傍の構造に敏感な反射高速電子線回折と膜厚方向の構造評価に適する X 線回折を用いた．以下にそれぞれの測定方法について説明する．

(a)　表面構造観察

基板および，作製した薄膜の表面構造観察には，原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope : AFM）を用いた．AFM の測定方法には様々なモードがあるが [2-13]，本研究では，非接触モードを用いて測定を行った．非接触 AFM は，種々の測定モードの中で最も高い分解能をもち，かつ，非破壊で試料の表面構造を観察することができる．接触型 AFM を用いて Fe 超薄膜の表面構造を観察した例を Fig. 2.4 に示す．接触型 AFM を用いて Fe 超薄膜の表面構造を観察した場合，α−Al_2O_3 基板上に積層した Fe は基板との付着力が弱いため，積層された Fe 原子はカンチレバーの走査に対して，基板上に安定に存在しない（Fig. 2.4(a)）．このため，同一箇所の走査を重ねるにつれて，Fe 原子は走査範囲外へ排除される．Fig. 2.4(a)-(c)に示したように，走査回数を重ねるにしたがい，(c)の挿入図に示した蒸着前の基板の表面構造と同様の表面構造が現れる．つまり，接触型 AFM では Fe 超薄膜の表面構造を破壊する．これに対して，Fig. 2.4(d)に示すように，非接触 AFM を用いた場合，1 原子層以下の膜厚をもつ Fe 超薄膜に対してもステップエッジに吸着した Fe 原子を観察することができ，Fe 超薄膜の表面構造を破壊することなく観察することができる．

本研究で用いた AFM（Omicron 社製 UHV AFM/STM）は，Fig. 2.2 に示した MBE システムとゲートバルブを介して接続されている．このため，試料を大気にさらすことなく，*in-situ* で表面構造を観察することができる．AFM 室はイオンポンプにより真空排気しており，通常 10^{-9} Torr 以下の高真空に保たれている．測定および，試料の搬送は，10^{-9} Torr 以下の高真空で行った．このため，試料表面の酸化や，不純物の吸着による表面構造の変化の問題を除去することができる．測定に使用したカンチレバーは，Si 製カンチレバーを用いた．非接触 AFM 観察では，カンチレバー表面が汚染されていると，カンチレバーの Q 値を下げノイズの原因になり分解能の低下につながる [2-14]．このため，測定前にカンチレバー表面を Ar イオンでスパッタすることにより，カンチレバー表面を清浄化した．

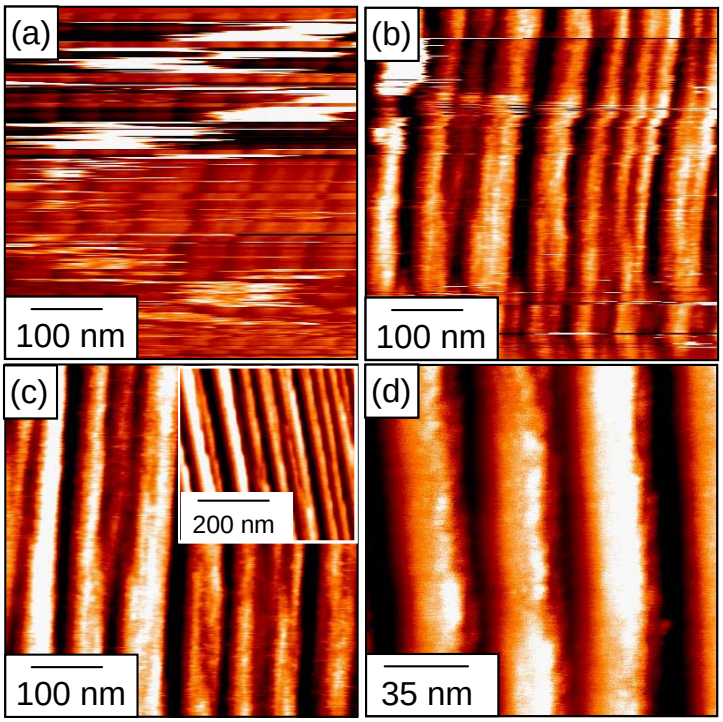


Fig. 2.4 AFM image of 0.5 ML Fe film. AFM is operated by contact mode. Fe atoms eliminated by contact mode AFM scan after (a) 1st, (b) 2nd and (c) 3rd scan. After 3rd scan, Fe atoms are completely eliminated and bare surface of inclined substrate (inset of (c)) appeared. On the other hand, AFM image obtained by a non-contact mode shows the surface structure of ultrathin Fe film without destroying the surface structure (Fig. 2.4(d)).

(b) 結晶構造評価

作製した薄膜の結晶構造評価には，反射高速電子線回折（Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED，エイコー社製，MB-1000）と X 線回折（X-ray Diffraction : XRD，株式会社リガク製，ATX - E システム）測定を用いた．本研究で用いた RHEED は，Fig. 2.2 に示した MBE システム内に備え付けられたものである．このため，薄膜の成長過程を *in-situ* で観察することができる．代表的な表面構造と，対応する RHEED パターンを Fig. 2.5 に示す [2-15]．図からわかるように，RHEED パターンから薄膜の結晶構造に加えて，平坦性，膜面内の結晶の対称性（基板とのエピタクシアル方位関係）などがわかる．本研究で得られた RHEED パターンの例として，表面処理を行った後のα–Al_2O_3(0001)基板の RHEED パターンを Fig. 2.6 に示す．RHEED パターンは，細いストリーク状であり，基板表面は非

常に平坦である．本研究では RHEED を用いて，作製した薄膜の結晶構造および基板と薄膜とのエピタクシアル方位関係の同定を行った．測定の際の電子銃加速電圧は 20 kV であり，電子線の入射角度は約 2°とした．電子線の入射方向は，基板マニピュレータを回転させることで変化させることができる．RHEED パターンは，蛍光スクリーンにより観察し，得られたパターンは CCD カメラを通してビデオテープに録画した．

RHEED では，薄膜の膜面垂直方向の結晶構造および結晶性について調べることが困難である．このため，薄膜の膜面垂直方向の構造を調べるために，XRD 測定を行った．測定は，X 線源として Cu - Kα線を用い，電圧 50 kV，電流 300 mA の条件で行った．測定法には，θ / 2θ 法を用い，測定範囲は 2θ = 20°から 100°とした．傾斜基板では，基板のテラス面は基板面から 4°傾いている．このため，傾斜基板上に作製した薄膜の XRD 測定を行う際には，傾斜基板のテラス面が垂直になるように面を出し，X 線の回折ベクトルがテラス面に垂直になる条件で測定を行った（Fig. 2.7）．

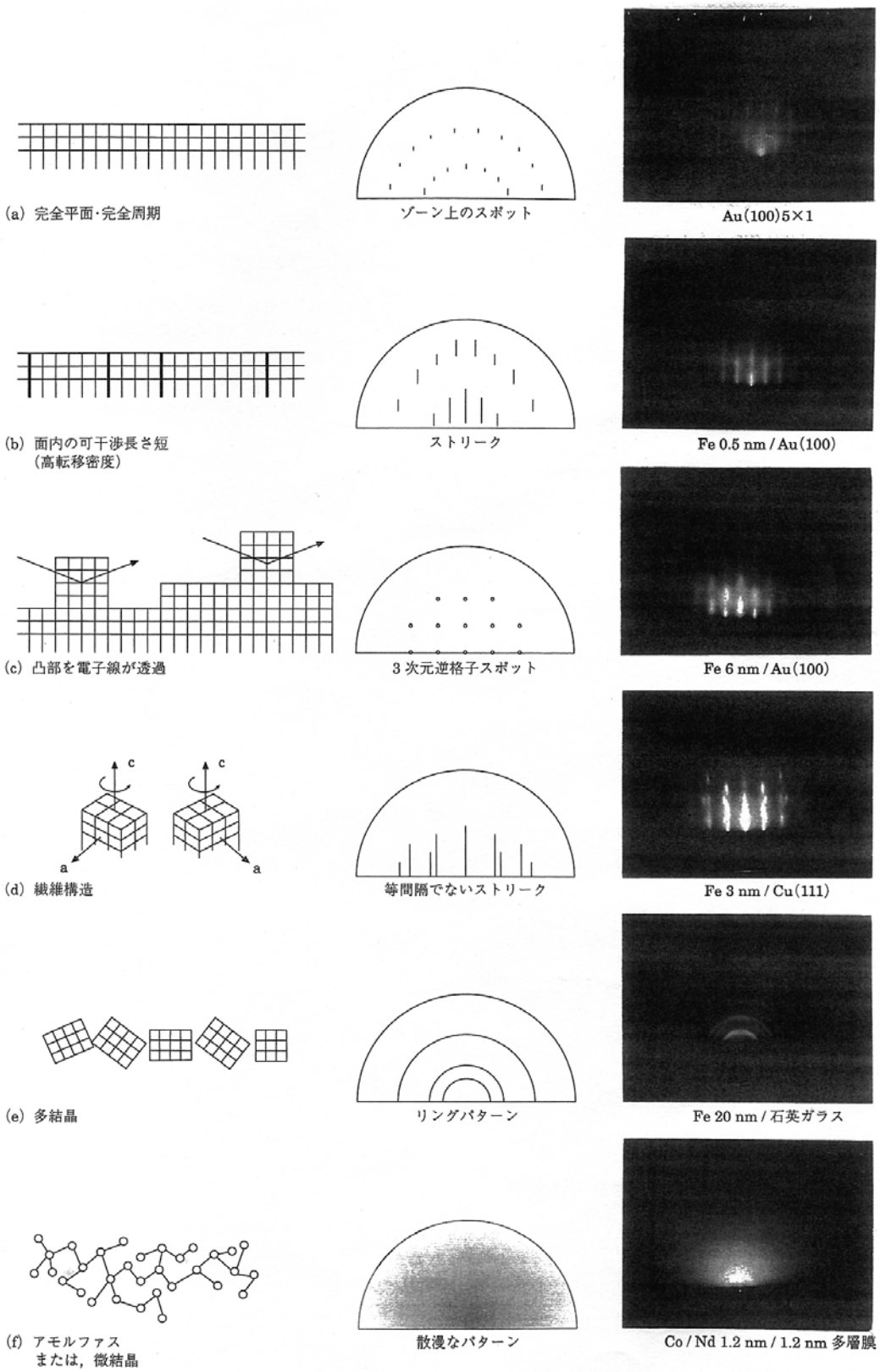


Fig. 2.5 Representative RHEED patterns for several types of surface structures [2-15].

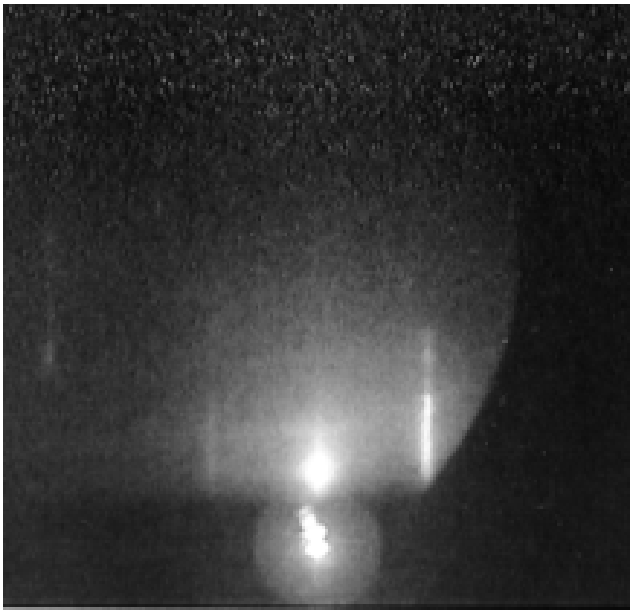


Fig. 2.6 Representative RHEED pattern of α-Al_2O_3(0001) substrate. The incident direction of electron beam is $<1\bar{1}00>$ of α-Al_2O_3.

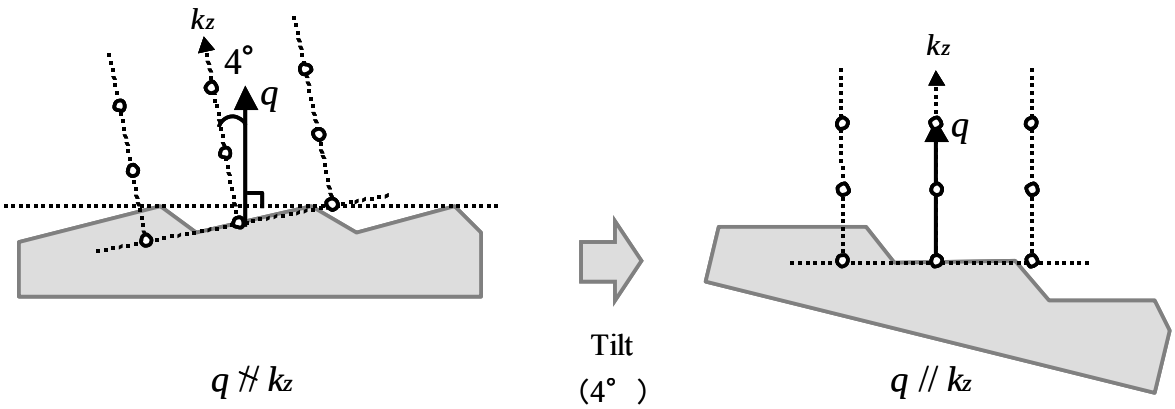


Fig. 2.7 The method to perform XRD measurement for the inclined substrate.

2.4.2　磁気特性評価法

本研究では，磁気特性評価として，磁化測定と強磁性共鳴測定を行った．以下にこれらの測定法および，解析方法について記す．

(a)　各種測定方法

作製した薄膜の飽和磁化（*Ms*），残留磁化比（*Mr* / *Ms*），保磁力（*Hc*），飽和磁場（*Hs*）は，磁化曲線から評価した．室温での磁化曲線は，振動試料型磁力計（Vibrating Sample Magnetometer : VSM，理研電子株式会社製，BHV - 55）を用いて測定した．最大磁場は，5 kOe（磁場//膜面），20 kOe（磁場⊥膜面）とした．測定に用いた試料サイズは，約 5×5 mm^2 である．本研究で用いた VSM の測定感度は，約 10^{-5} emu であるため，Fe 膜厚が 2.0 nm（10 ML）以下の Fe 超薄膜の磁化曲線を測定することは困難となる．このため，Fe 膜厚 2.0 nm 以下の Fe 超薄膜に関しては，磁気光学カー効果（Magneto-Optic Kerr Effect : MOKE，ネオアーク社製，BH - 620ST - VL）を用いた磁気光学効果測定を行い，磁化曲線と同等の意味をもつ曲線を得た．磁気光学効果は，円偏光変調法 [2-16] を用いて測定した．測定に用いた光源は，波長 670 nm の He-Ne レーザーであり，偏光方向は p 偏光とした．測定配置は，磁場を膜面平行に印加する縦カー効果と，膜面垂直に印加する極カー効果とした．最大磁場は，飽和磁場に依存して 1.5, 3.0, 4.5 kOe の中から，最適な値を選択した．MOKE シグナルの強度は，レーザーの波数ベクトルと磁化ベクトルのスカラー積に比例するため [2-17]，縦カー効果では大きな入射角（Fig. 2.8），極カー効果では垂直入射に近い小さな入射角が，それぞれ大きな MOKE シグナルを与える．本研究で用いた測定装置は，レーザーの入射角および，ディテクター位置を 8°から 30°で連続的に変化させることができる．傾斜角 4°の傾斜基板を用いた場合，ディテクター位置はレーザーの鏡面反射位置から，最大 4°程度ずれることが予想される．このため，縦カー効果測定では，入射角は最大値の 30°から 5°余裕を与え，25°とした．一方，極カー効果測定では，レーザー入射角は小さいほうが好ましい．このため，入射角は最小値の 8°とした．極カー効果測定では，基板の傾斜方向をレーザーの入射面に垂直となるように基板を配置することで，反射角の鏡面反射からのずれが生じないように調整することができる．

低温での磁化曲線と高磁場必要とする場合の磁化曲線は，超伝導量子干渉磁束計（Superconducting Quantum Interference Device : SQUID，Quantum Design 社製，MPMS-5）を用いて測定した．測定温度は 10, 50, 100, 150, 290 K とし，最大磁場は 30 kOe とした．

また，作製した超薄膜の磁気状態の同定を行うために，SQUID 磁束計を用いて磁化の温

度依存性を測定した. 測定温度範囲は, 10 - 300 K とした. 測定磁場は, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 kOe （初期磁化測定），10 kOe（飽和磁化測定）とした．初期磁化の温度依存性から，ブロッキング温度を測定した．ブロッキング温度測定（初期磁化の温度依存性）は，まず 300 K で交流消磁し, 消磁状態を保ったまま 10 K まで無磁場中冷却（Zero - Field - Cooling : ZFC）する．次に，所定の磁場を印加し，一定磁場の下で昇温する.（以下，ZFC 曲線と呼ぶ.）300 K までの測定後，磁場を印加した状態で，再度 10 K まで冷却する（磁場中冷却，Field - Cooling : FC）．その後，一定磁場下で，再度，昇温過程の磁化を測定する.（以下，FC 曲線と呼ぶ.）磁性体が超常磁性状態にある場合, Fig. 2.9 に示すように, FC,および ZFC 曲線には, 低温領域で明らかなスプリットが観測され, また, ZFC 曲線に極大が存在する. 本研究では，超常磁性ブロッキング温度は，ZFC 曲線のピーク温度と定義した.

作製した超薄膜の膜面内磁気異方性を評価するために，強磁性共鳴（Ferromagnetic Resonance : FMR，日本電子株式会社製，クライストロン型マイクロ波共鳴装置）測定を行った．測定に用いた周波数帯は，X - Band（9.4 GHz）である．測定は室温で行い，最大磁場は 2.0 kOe，磁場の印加方向は膜面平行方向とした.

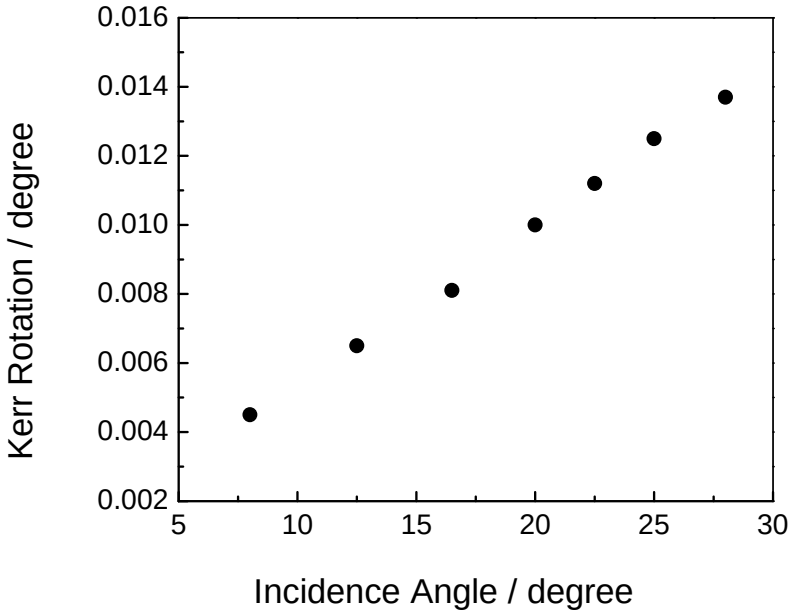


Fig. 2.8　Dependence of Kerr rotation on the incident angle of Laser.

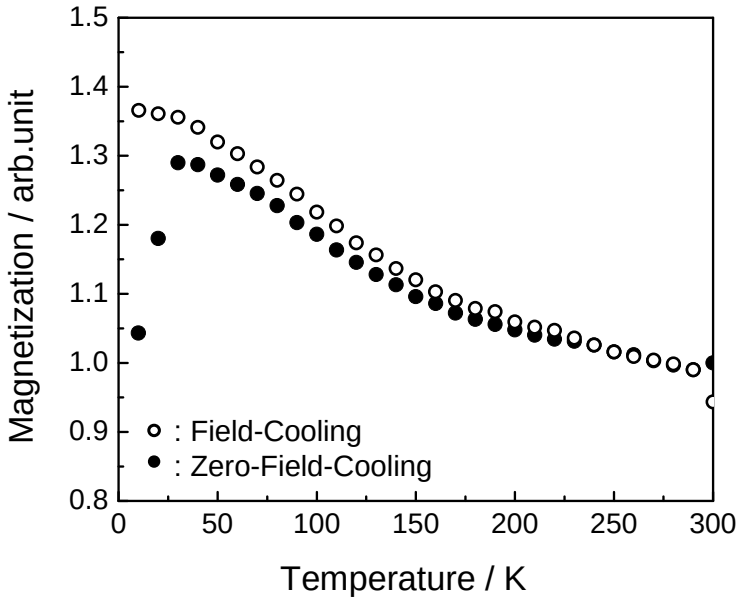


Fig. 2.9　Changes in magnetization with temperature.　The open and closed circles represent the values after field-cooling and zero-field-cooling, respectively.

(b)　解析方法

本研究で用いた解析方法のうち，特筆すべきものについて説明する．

(b-1)　超常磁性状態にある Fe 超薄膜の磁化曲線を用いた Fe 微粒子体積の算出方法．

超常磁性状態にある磁性体微粒子の磁化曲線は，次式に示す Langevin 関数により表すことができる [2-18]．

$$L(a) = \coth a - \frac{1}{a},\ \ a = \frac{M_S V}{k_B T} \tag{2-1}$$

ここで，Ms は飽和磁化，V は微粒子体積，k_B はボルツマン定数（= 1.38×10^{-23} J / K），T は絶対温度である．実験で得られた磁化曲線を Langevin 関数でフィッティングすることで，微粒子体積 V を見積もった．このとき，Fe 微粒子体積に体積分布があることを考慮した．体積分布関数として対数正規分布を仮定し，確率密度関数として次式を用いた．

$$F(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ln\sigma}\exp\left[(\ln V - \ln V_m)/(2\ln\sigma)\right]^2 \tag{2-2}$$

ここで，V_m は体積分散のピーク位置，σ は標準偏差を表し，Fe 微粒子体積の平均値は $\exp(\ln V_m + \ln\sigma^2/2)$ で与えられる．フィッティングに用いた定数として，（2-1）式中の飽和

磁化 *Ms* は Fe のバルク値である 2.16 T，温度 *T* は測定温度である室温として 290 K を用いた．磁気異方性が無視できない場合の磁化曲線は，Langevin 関数からの偏倚があることが指摘されている [2-19]．しかしながら，Fig. 2.10 に示すように，本研究で得られた実験結果は Langevin 関数を用いてよく再現されており，磁気異方性の効果は無視できるものと考えられる．フィッティングによって得られた微粒子体積の詳細については，実験結果として第 4 章で述べる．

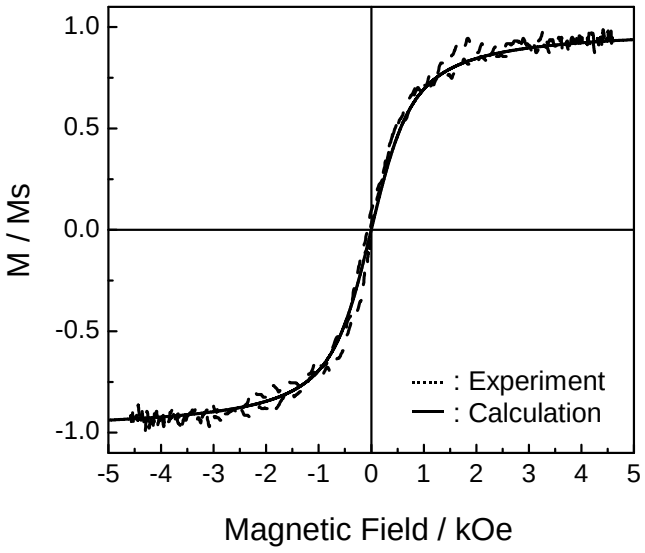


Fig. 2.10　Magnetization curves of superparamagnetic Fe particles.　The solid and dotted lines represent the calculated and experimentally obtained curves, respectively.

(b-2)　膜面内磁気異方性エネルギーの算出方法

膜面内の磁気異方性エネルギーは，磁化曲線と FMR 共鳴磁場を用いた 2 つの方法で算出した．磁化曲線から算出する場合，磁気異方性エネルギー*K* は次式で表され，磁化容易軸方向と磁化困難軸方向の 2 つの磁化曲線の面積差となる [2-20]（Fig. 2.11）．

$$K = \left(\int_{Mr}^{Ms} HdM \right)_{hard} - \left(\int_{Mr}^{Ms} HdM \right)_{easy} \tag{2-3}$$

FMR 共鳴磁場から磁気異方性エネルギーを算出する場合，磁場を膜面内の様々な方向に印加し，磁場印加方向に対する共鳴磁場の変化を利用する [2-21] – [2-25]．その際，数値計算により求められた共鳴磁場の変化と対応させ，実験で得られた値をフィッティングすることにより，磁気異方性エネルギーを算出した．以下に，数値計算方法について説明する．

FMR における共鳴条件は，次式で表される [2-21]．

$$\frac{\omega}{\gamma} = \frac{1}{M_S \sin\theta_e}\left(E_{\theta_e\theta_e}E_{\varphi_e\varphi_e} - E_{\theta_e\varphi_e}{}^2\right)^{1/2} \tag{2-4}$$

ここで，ωは共鳴周波数，γはジャイロ磁気回転比（$= g\frac{\mu_0 e}{2m_e} = 1.105\times10^5 g\ m/As$），$E$ は磁気異方性エネルギー，θ_e，φ_e は極座標系における磁化の安定方向である．E_{ij} は磁気異方性エネルギーの i，j による微分を表す．(2-4) 式を各磁場における磁化の安定解に対して計算し，実験で用いた周波数と一致する磁場を共鳴磁場とした．(2-4) 式の計算および，磁化の安定解の算出には，磁気異方性エネルギーE を定義する必要がある．本研究では，磁気エネルギーとして，次式を仮定した．

$$\begin{aligned} E = &-M_S H(\sin\theta_H \sin\theta\cos(\varphi-\varphi_H) + \cos\varphi_H \cos\theta) \\ &+ K_\perp \sin^2\theta \\ &- 2\pi Ms^2 \sin^2\theta \\ &- K_{u1}\sin^2\theta\cos^2\varphi \end{aligned} \tag{2-5}$$

(2-5) 式中の各項は，それぞれ順に，Zeemann エネルギー，垂直磁気異方性エネルギー，薄膜形状に起因する反磁界エネルギー，膜面内一軸磁気異方性エネルギーに対応する．詳細は第 6 章で述べるが，本研究では膜面内磁気異方性として，一軸磁気異方性のみを考慮する. 計算に用いた座標系および変数を, Fig. 2.12 に模式図として示す．数値計算において，飽和磁化はバルク Fe の飽和磁化値 (2.16 T = 1715 G) とし, g 因子は 2.09 として計算した．磁化曲線から算出した磁気異方性エネルギーは，系の平均の磁気異方性エネルギーに直接対応することに対し，FMR の共鳴磁場は，(2-4) 式からもわかるように，磁気異方性エネルギーの 2 次微分に対応している．このため，上述した 2 つの方法は精度が異なる．しかしながら，Fig. 2.13 に示すように，両者の値は誤差範囲（エラーバー）の範囲内で一致しており，磁化曲線を用いた算出でも適切な磁気異方性エネルギーが得られるといえる．

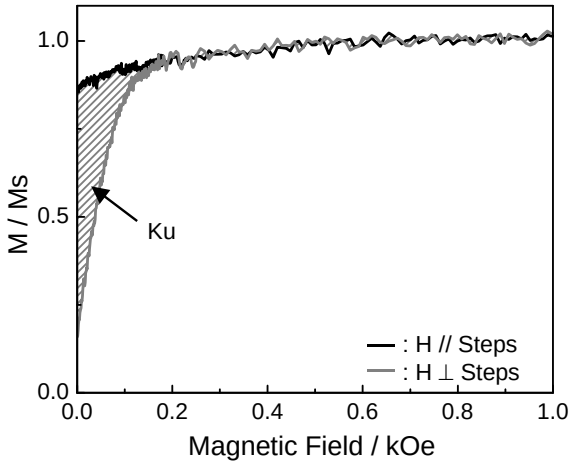


Fig. 2.11 The method to estimate the in-plane magnetic anisotropy energy, K_u from the magnetization curves. The black and gray lines represent the curves for applied field to magnetic easy and hard directions, respectively.

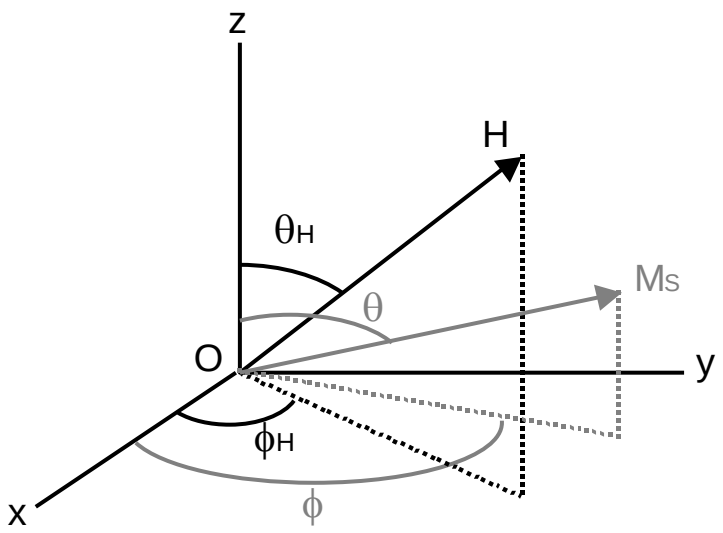


Fig. 2.12 The Cartesian coordinate system, *x*, *y*, *z* for the calculation of K_u from the angular dependence of FMR resonance field.

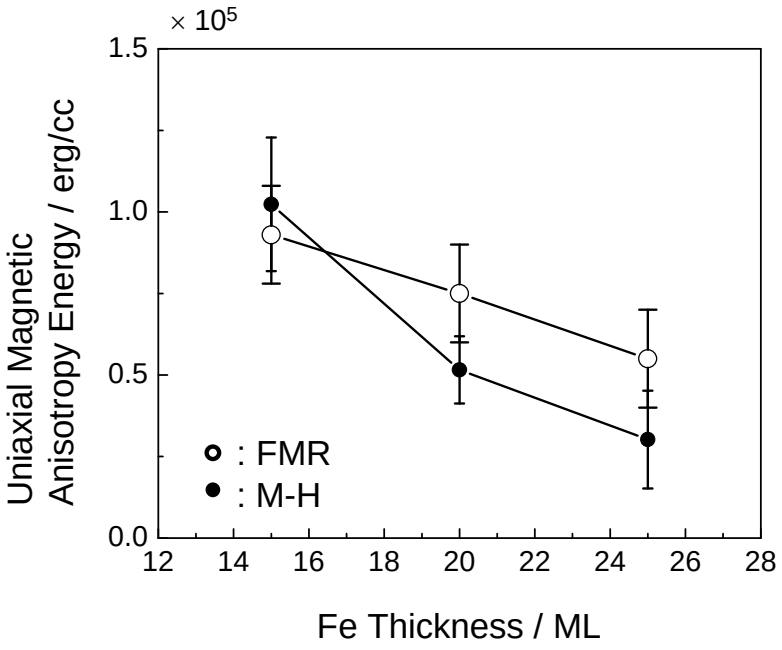


Fig. 2.13 The uniaxial magnetic anisotropy energy estimated from magnetization curves (closed circles) and angular dependence of FMR resonance field (open circles).

参考文献

(2-1) Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto, and Y. Kamada, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 5719.

(2-2) 西永頌, 結晶成長の基礎, 培風館, 東京, 1997, pp. 82 - 86.

(2-3) W. Keune, T. Ezawa, W. A. A. Macedo, U. Glos, K. P. Schletz and U. Kirschbaum, Physica B 161 (1989) 269.

(2-4) T. Ezawa, W. A. A. Macedo, U. Glos, W. Keune, K. P. Schletz and U. Kirschbaum, Physica B 161 (1989) 281.

(2-5) R. F. Willis, J. A. C. Bland and W. Schawarzacher, J. Appl. Phys. 63 (1988) 4501.

(2-6) S. Mitani, A. Kida and M. Matsui, J. Magn. Magn. Mater. 126 (1993) 76.

(2-7) D. Li, M. Freitag, J. Pearson, Z.Q. Qiu and S. D. Bader, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3112.

(2-8) J. Shen, M. Klaua, P. Ohresser, H. Jenniches, J. Barthel, Ch. V. Mohan and J. Kirschner, Phys. Rev. B 56 (1997) 11134.

(2-9) P. Ohresser, J. Shen, J. Barthel, M. Zheng, Ch. V. Mohan, M. Klaua and J. Kirschner, Phys Rev. B 59 (1999) 3696.

(2-10) W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. 105 (1957) 904.

(2-11) S. D. Bader and E. R. Moog, J. Appl. Phys. 61 (1989) 3729.

(2-12) K. Sano and T. Miyajima, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1990) 1434.

(2-13) R. Wiesendanger, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Cambridge University Press, Camprigde, 1994, pp. 210 - 264.

(2-14) S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer, Noncontact Atomic Force Microscopy, Spriger, Berlin, 2002, pp. 15 - 18 and 398 - 399.

(2-15) 鈴木義茂, まてりあ 35 (1996) 53.

(2-16) 佐藤勝昭, 光と磁気 [改訂版], 朝倉書店, 東京, 2001, pp. 95 - 99.

(2-17) 佐藤勝昭, 光と磁気 [改訂版], 朝倉書店, 東京, 2001, p. 15.

(2-18) 大田恵造, 磁気光学の基礎 II, 共立全書, 東京, 1973, pp. 334 - 337.

(2-19) M. Respaud, J. Appl. Phys. 86 (1999) 556.

(2-20) 近角聰信, 大田恵造, 安達健吾, 津屋昇, 石川義和, 磁性体ハンドブック, 朝倉書店, 東京, 1975, pp. 769 - 770.

(2-21) J. Smit and H. G. Beljers, Phipls Res. Rep. 10 (1955) 113.

(2-22) Y. Q. He and P. E. Wigen, J. Magn. Magn. Mater. 53 (1985) 115.

(2-23) C. Surig and K. A. Hempel, J. Magn. Magn. Mater. 117 (1992) 411.

(2-24) Z. J. Wang, K. Takanashi, S. Mitsudo, K. Himi, S. Mitani, K. Watanabe, M. Motokawa, and H. Fujimori, J. Magn. Magn. Mater. 188 (1998) L269.

(2-25) Y. Zhai, Y. X. Xu, J. G. Long, Y. B. Xu, M. Lu, Z. H. Lu, H. R. Zhai, and J. A. C. Bland, J. Appl. Phys. 93 (2003) 7622.

第 3 章　種々の膜厚をもつ Fe 超薄膜の磁気状態とナノ構造

3.1　緒言

第 1 章で述べたように, 磁性ドットや磁性体微粒子などの 0 次元構造をもつ磁性体では, 超常磁性，spin vortex 構造などの低次元系特有の現象が発現することが期待でき，基礎研究の立場から種々の研究がなされている．また，工学的応用面からも，(1)微粒子間の静磁気的相互作用を低減することができることから，磁気記録媒体として利用した場合，磁気ノイズの低減が期待できる，(2)次世代の磁気記録媒体として期待されているディスクリート媒体として利用できる可能性がある等，様々な利点があるため興味がもたれている．

従来，0 次元構造を作製する方法として，グラニュラー薄膜が多く利用されてきた．グラニュラー薄膜中に形成される微粒子は，薄膜中に 3 次元的に分散する．最近では，薄膜の V‐W 成長 [3-1) - (3-7)]，化学合成法 [3-8), (3-9)]といった手法を利用して，基板上に 2 次元的に配列させた微粒子を作製し，粒子配列の均一性・制御性および，磁気特性に関する研究も行われている．第 1 章で述べた磁気ディスク装置の記録密度上昇にともなう磁気記録媒体の超薄膜化と，上述のような工学的応用上の利点から，2 次元的に配列した磁性体微粒子は，次世代の超高密度磁気記録媒体材料として期待されている．本研究では，このような 2 次元配列磁性体微粒子を作製することができる手法として，磁性体超薄膜の V‐W 成長に着目した．

V‐W 成長を起こす磁性体薄膜の構造および，磁気特性に関する研究は，数多く行われてきている．しかしながら，これらの研究のほとんどは，比較的厚い膜厚領域での研究であり，磁性体膜厚が数原子層の超薄膜領域での研究は，極めて限られている．また，構造あるいは，磁気特性のみに着目した報告も多く，磁気特性と薄膜構造を関連させて検討した報告は，限られた系においてしかなされていない．このため，超常磁性などの超薄膜領域における磁気状態および，薄膜構造の変化にともなう超常磁性・強磁性遷移などの磁気状態の変化についてはほとんど検討されておらず，超薄膜領域での薄膜構造と磁気状態の相関についての知見はほとんど得られていない．本章では，α−Al_2O_3(0001)基板上に種々の膜厚をもつ Fe 超薄膜を作製し，Fe 膜厚の増加による磁気状態の変化について，詳細に検討した．そこから，Fe 超薄膜の磁気特性と構造の相関についての知見を得る．

磁性体微粒子の工学的応用には，微粒子の規則的配列，超常磁性の回避など，種々の検討課題がある．また，磁化方向の制御も必須である．本研究では，これらの検討課題のうち，超常磁性の回避と磁性体の磁化方向の制御が期待できる方法として，傾斜基板の利用

について検討した．本章では，Fe 膜厚の増加にともなう Fe 超薄膜の磁気状態の変化に与える基板傾斜の影響についても検討する．本章では，Fe 超薄膜の磁気状態は Fe 膜厚の増加にともない，超常磁性状態から強磁性状態へと変化し，その遷移領域において，超常磁性と強磁性の混在状態が現れることを示す．また，基板傾斜の影響は，超常磁性と強磁性の混在領域から現れ，基板傾斜の影響により強磁性成分が安定に存在し得ることを示す．

3.2　種々の膜厚をもつ Fe 超薄膜の磁気状態

本節では，種々の膜厚をもつ Fe 超薄膜の室温での磁気状態と，基板傾斜が磁気状態に与える影響について検討する．まず，Fe 超薄膜の室温における磁化曲線から得られる種々のパラメータの，Fe 膜厚による変化を整理し，Fe 膜厚を 3 つの領域に分ける．その後，それぞれの膜厚領域において，得られたパラメータから予測される磁気状態を明確にするために，磁化に与える熱エネルギーの影響について，磁化の温度依存性から検討する．これらの結果から，各膜厚における磁気状態を明らかにする．

室温における残留磁化比，保磁力，飽和磁場の Fe 膜厚依存性を，Fig. 3.1 に示す．図からわかるように，Fe 膜厚 5 ML 以下では，残留磁化比，保磁力は 0 となる．後述するように，この領域では，室温における磁化は 4.5 kOe 以下の磁場では飽和しない．Fe 膜厚が増加し 10 ML 以上となると，残留磁化比，保磁力が現れ，磁化は飽和する．また，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜に対する上記の 3 つのパラメータが, ステップ平行方向とステップ垂直方向で異なり，基板傾斜の影響が現れていることがわかる．Fe 膜厚 15 ML 以上では残留磁化比，保磁力が増加し，飽和磁場は減少する．以下では，Fe 膜厚領域を 5 ML 以下，10 ML，15 ML 以上の 3 つの領域に分け，それぞれの膜厚における磁気状態と，基板傾斜が磁気状態に与える影響について述べる．

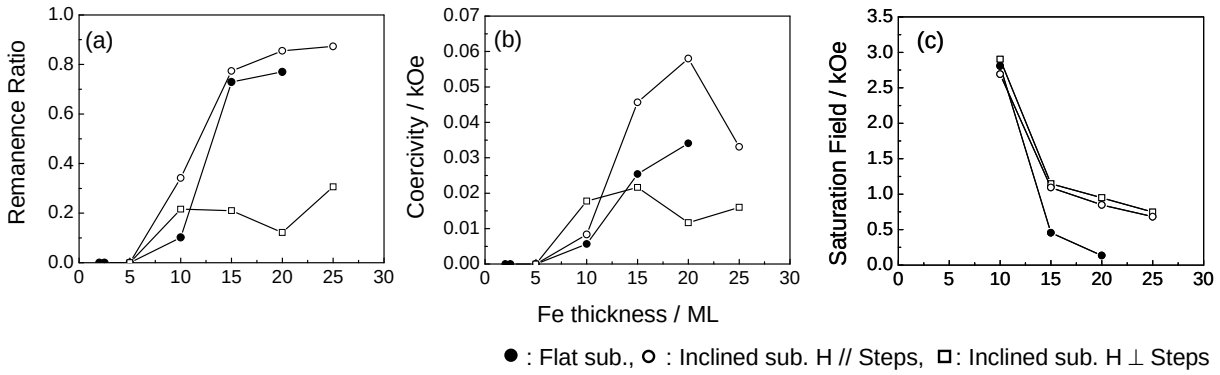


Fig. 3.1　Fe thickness dependence of (a) remanence ratio, (b) coercivity and (c) saturation field.

3.2.1　膜厚 5 ML 以下の Fe 超薄膜

平坦な基板上に作製した膜厚 5 ML の Fe 超薄膜の室温における磁化曲線を，Fig. 3.2 に示す．磁場の印加方向は膜面内で，α−Al_2O_3(0001)基板の〈$1\bar{1}00$〉方向である．磁化は最大磁場 4.5 kOe でも飽和せず，残留磁化，保磁力ともに 0 であることがわかる．これらの磁化曲線は，磁場の印加方向が膜面内の場合，磁場の印加方向に依存せず同一のものとなる．また, 図中の実線に示すように, 磁化曲線は Langevin 関数を用いて再現することができる．このような特徴は, 傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜についても同様である．傾斜基板上に作製した場合でも, 膜面内での磁場印加方向の変化に対する磁化曲線の相違は観測されず, この膜厚領域では，基板傾斜は磁気特性に影響しない．

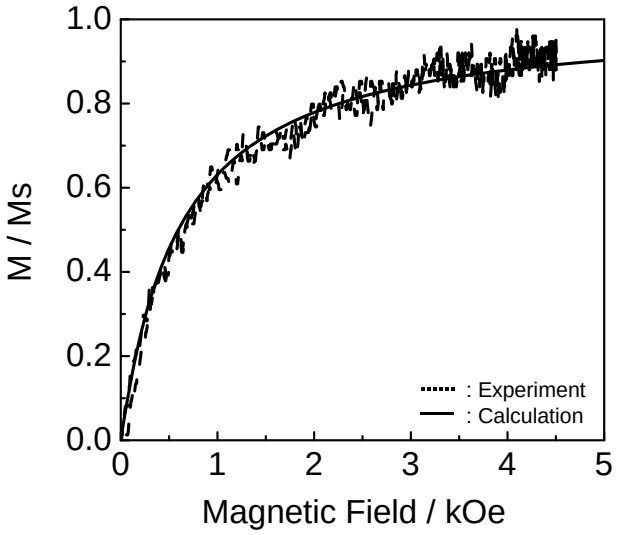


Fig. 3.2　Magnetization curves of 5 ML Fe film measured at R.T.　The dotted and solid lines represent the experimental and calculated results, respectively.　The calculation was performed using Langevin function with Fe volume distribution.

5 ML のような低膜厚領域では, 垂直磁気異方性が発現する可能性がある. この場合にも, 膜面内に磁場を印加した場合の磁化曲線は上述のような特徴を示す場合がある．垂直磁気異方性の存在について調べるために，膜面垂直方向に磁場を印加し，磁化曲線を測定した結果を Fig. 3.3 に示す．図からわかるように，膜面垂直方向に磁場を印加した場合，磁化曲線はより飽和しにくい．このことから，本研究で作製した Fe 超薄膜では，大きな垂直磁気異方性は発現しておらず，磁化容易方向は膜面内にあることがわかる．

磁性体超薄膜の磁化状態は，熱エネルギーの影響を強くうけるため，室温での測定のみでは，磁気状態を完全に理解することはできない．磁気状態を明確にするには，熱エネル

ギーの影響の少ない，低温領域での磁化の挙動について検討する必要がある．Fig. 3.4 に 0.10 kOe の一定磁場下で測定した磁化の温度依存性を示す. 約 70 K 以下の極低温領域において，零磁場中冷却（Zero – Field – Cooling : ZFC）後と磁場中冷却（Field – Cooling : FC）後の磁化が異なっていることがわかる．また，ZFC 後の磁化の温度依存性にピークが現れることから，この現象は低温での磁化のブロッキング現象であるものと考えられる．Fig. 3.2，Fig. 3.4 に示した 2 つの現象は，超常磁性状態にある磁性体に現れる特徴的なものである. このことから, Fe 膜厚 5 ML の Fe 超薄膜は超常磁性状態になっていると考えられる.

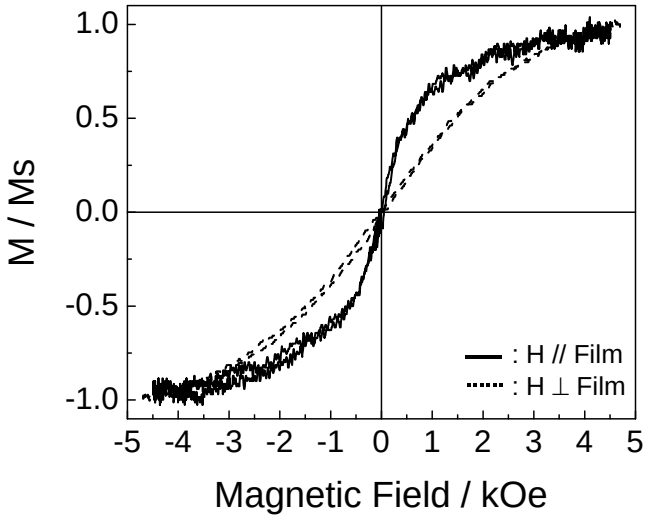


Fig. 3.3 Magnetization curves of 5 ML Fe film measured at R.T. The solid and dotted lines represent the curves with the applied field parallel and perpendicular to the film plane, respectively.

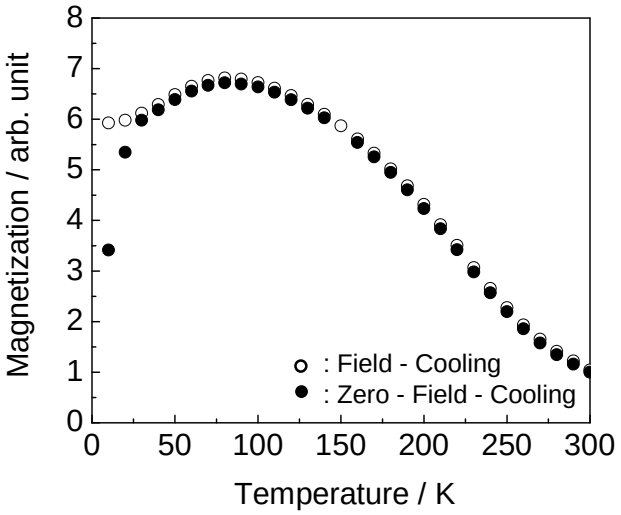


Fig. 3.4 Changes in magnetization with temperature of 5 ML Fe film. The open and closed circles represent the values after field-cooling and zero-field-cooling, respectively.

3.2.2　膜厚 10 ML の Fe 超薄膜

Fe 膜厚が増加し 10 ML となると，室温での磁化曲線に残留磁化と保磁力が現れ，磁化は 3 kOe 以下の磁場で飽和する．これは，Fe 超薄膜が強磁性に遷移していることを示している．しかしながら，Fig. 3.1 に示したように，残留磁化比は約 0.1 と非常に小さく，飽和磁場は 2.5 kOe 以上でありバルク Fe の異方性磁場（$2K_1 / Ms \approx 0.55$ kOe）[3-10] に比べて非常に大きい．このことから，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜は，完全な強磁性状態ではないものと考えられる．Fe 超薄膜の磁気状態を明確にするために，低温での磁化の挙動について検討した．0.10 kOe の一定磁場下で測定した FC，ZFC 後の磁化の温度依存性を，Fig. 3.5 に示す．FC，ZFC 後の磁化は，Fe 膜厚 5 ML の場合と同様に，極低温領域で相違がある．これは，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜においても，磁化が室温で熱エネルギーによる擾乱を受けていることを示しており，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜中に，超常磁性成分が存在することを意味している．しかしながら，上述のように，磁化曲線に残留磁化，保磁力が現れること，磁化の温度依存性には ZFC 曲線に明確なピークが現れず，高温での磁化の減衰も観測されないことから，磁気状態は完全な超常磁性状態ではない．以上の結果から，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜は，超常磁性と強磁性の混在状態にあるものと考えられる．このような混在状態は，膜厚 10 ML において，Fe 超薄膜が超常磁性・強磁性遷移領域にあることを示している．

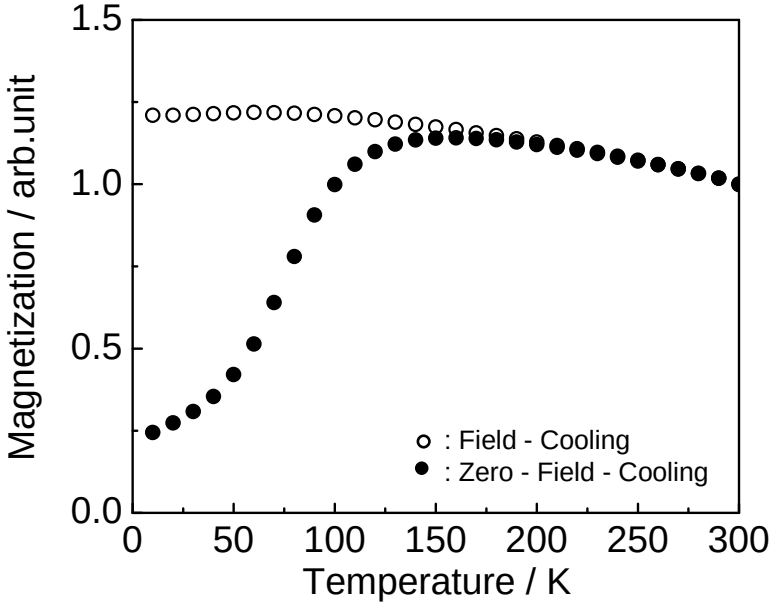


Fig. 3.5　Changes in magnetization with temperature of 10 ML Fe film grown on the flat substrate. The open and closed circles represent the values after field-cooling and zero-field-cooling, respectively.

超常磁性領域では，基板傾斜は磁気状態に影響を与えないことを 3.2.1 節で述べた．ここでは，強磁性状態への遷移領域で，基板傾斜が Fe 超薄膜の磁気状態に与える影響について検討する．まず，室温での磁化曲線から予想される基板傾斜の影響について述べる．Fig. 3.1 に示したように，傾斜基板上に作製した Fe 薄膜では，磁場の印加方向がステップ平行方向の場合，ステップ垂直方向と比較して，残留磁化比が大きく，飽和磁場が小さい．これは，傾斜基板上に作製した場合，ステップ平行方向に一軸磁気異方性が発現していることを示している．基板傾斜によって誘起された一軸磁気異方性の強度，発現機構などの詳細については，第 6 章で述べる．一軸磁気異方性は，薄膜の有効磁気異方性エネルギーを変化させ,超常磁性成分と強磁性成分の存在比に影響を与えることが予想される.実際に，Fig. 3.6 に示すように，平坦な基板上に作製した場合と，傾斜基板上に作製した場合で，ZFC 後の 10 K における磁化に違いがある．これらの値は，系に含まれる強磁性成分の割合を反映しているものと考えられる．つまり，この相違は，傾斜基板上では，平坦な基板上に作製した場合と比較して，多くの強磁性成分が含まれることを意味している．超常磁性と強磁性の混在状態における基板傾斜の影響と，両成分の成分比については，第 5 章で詳細に検討する．

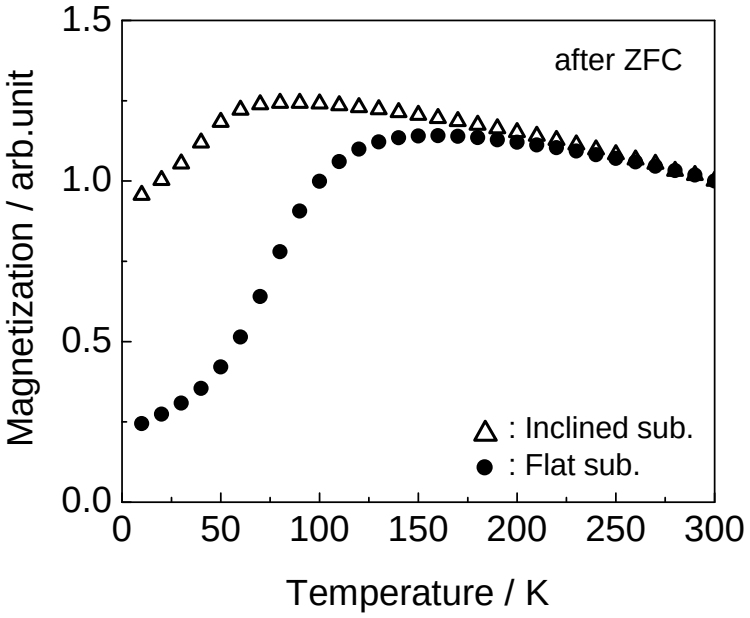


Fig. 3.6 Changes in magnetization with temperature after ZFC of 10 ML Fe films. The open and closed symbols represent the values for Fe film grown on the inclined and flat substrates, respectively.

3.2.3 膜厚 15 ML 以上の Fe 超薄膜

Fig. 3.1 に示したように，Fe 膜厚が 15 ML 以上となると，飽和磁場が減少し，残留磁化，保磁力が大きい値を示すことから，磁気状態は完全な強磁性である．この領域では，基板傾斜は磁気特性に顕著な変化を与え，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜では，明らかな一軸磁気異方性が発現する（Fig. 3.7）．ステップ平行方向に磁場を印加した場合の残留磁化，保磁力は，平坦な基板上に作製した場合と比較して増大しており，一軸磁気異方性が系の有効磁気異方性エネルギーの増加に寄与していることがわかる．

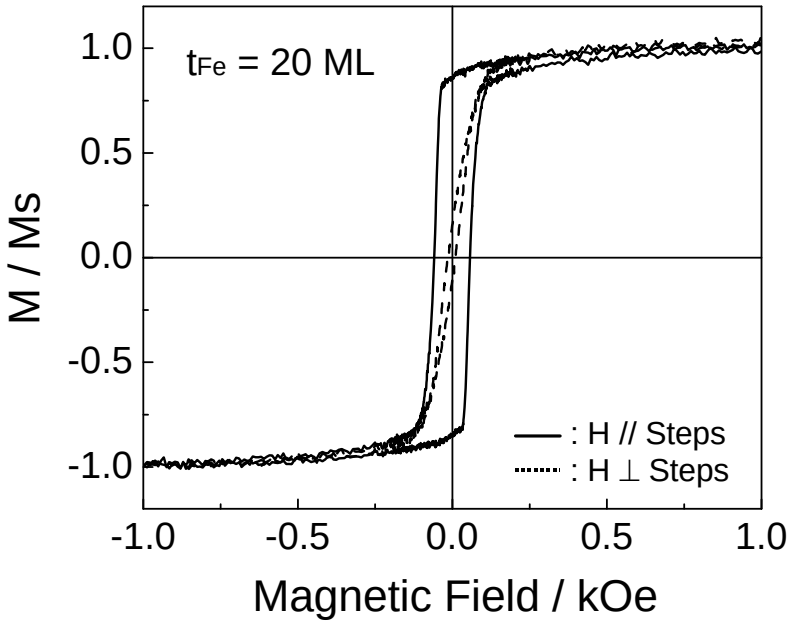


Fig. 3.7 Magnetization curves of 20 ML Fe film grown on the inclined substrate. The solid and dotted lines represent the curves with applied field parallel and perpendicular to the steps, respectively.

3.3 考察

3.2 節では，Fe 超薄膜の磁気状態が Fe 膜厚の増加にともない，超常磁性状態から強磁性状態へと変化することを述べた．しかしながら，Fe 超薄膜の磁気状態と基板傾斜が磁気特性に与える影響についてのみ検討を行い，Fe の結晶構造については言及しなかった．つまり，前節で行った議論は，Fe の結晶構造は 5 ML 程度の低膜厚領域においても変化せず、Fe が複数の結晶構造を持つ複相ではなく，単相で構成されているということを前提にしている．3.3.1 節では，この仮定の妥当性について，Fe 超薄膜の磁気特性と結晶成長の点か

ら考察を行い，膜厚 5 ML 以上の超薄膜領域および，強磁性領域では，Fe は bcc 構造を形成して成長していることを示す．

また，3.2 節では，超常磁性状態から強磁性状態への遷移過程において，超常磁性と強磁性の混在状態が現れることを示した．超常磁性・強磁性の混在状態は，これまでの磁性体超薄膜に関する研究で観測された例は少ない．これは，従来の磁性体超薄膜における超常磁性・強磁性遷移が，5 ML 以下の薄い膜厚で完結することによる．本研究で作製した Fe 超薄膜の磁気状態は，膜厚 5 ML でも超常磁性であり，超常磁性・強磁性遷移は 5 ML から 15 ML という広い膜厚範囲でおこる．3.3.2 節では，この広い膜厚範囲での超常磁性・強磁性遷移について，薄膜構造の変化との相関の点から考察する．これにより，本研究で作製した Fe 超薄膜における超常磁性・強磁性遷移は，Fe とα–Al_2O_3(0001)の濡れ性に支配されていることを示す．

3.3.1　Fe 超薄膜の結晶成長

本節では，Fe 超薄膜がα−Al_2O_3(0001)基板上で，どのような結晶構造をもって成長するかについて，磁気特性と基板とのエピタクシアル方位関係の 2 点から検討する．超薄膜領域においては，常温・常圧での熱力学的準安定相が形成されることがある．fcc Fe（γ - Fe）[(3-11) – (3-19)]はその代表的な例である．fcc Fe は，Cu [(3-13) – (3-17)]，Au [(3-18)]，Diamond [(3-19)]など，fcc 構造をもつ基板上で形成されることが報告されている．本研究で用いたα-Al_2O_3 基板は，hcp 構造をベースとするコランダム構造をもち [(3-20)]，その基底面である(0001)面は，本質的に fcc(111)と同様の細密構造である．このため，α−Al_2O_3(0001)基板上に作製した Fe 超薄膜は，数原子層の膜厚領域で，fcc Fe を形成する可能性がある．fcc Fe の磁気状態は，Fe のウイグナー・ザイツセル径に大きく依存し，Fig. 3.8 に示すように，非磁性状態，反強磁性状態，low spin state の強磁性状態および，high spin state の強磁性状態といった様々な磁気構造をとることが知られている [(3-11) – (3-17), (3-21)]．fcc Fe が比較的形成しやすい Cu(111)基板上に作製した Fe 超薄膜の場合，fcc 構造から bcc 構造への変態膜厚，つまり，fcc Fe の臨界膜厚は，作製方法などの様々な条件に依存するが，一般的に 2 – 4 ML である [(3-13) – (3-17)]．このため，本節では，特に 5 ML 以下の膜厚をもつ Fe 超薄膜において，fcc Fe が形成している可能性について検討する．なお，本節に限り，Fe 超薄膜の構造が，bcc 構造と fcc 構造の両方の可能性を考慮し，膜厚の単位は nm とする．前節で用いた 1 ML は，bcc Fe(110)の面間隔で，1 ML = 0.202 nm に対応する．

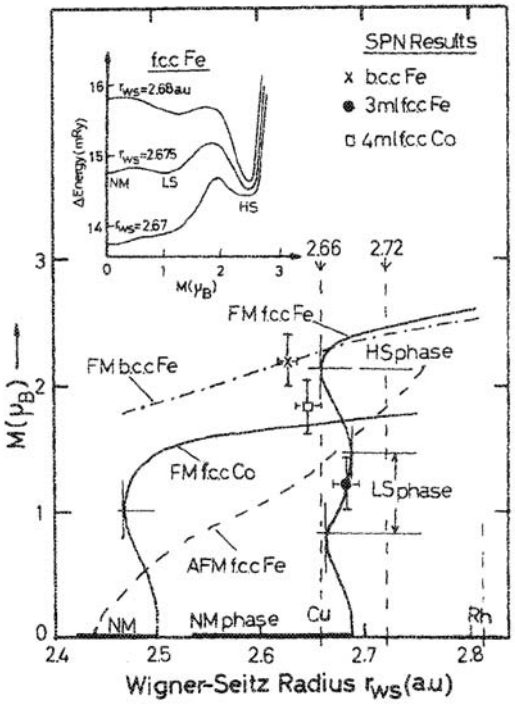


Fig. 3.8 Change in atomic magnetic moment with Wigner-Seitz radius of Fe having various crystal structure [3-11]. 1 a.u. is corresponding to atomic unit, 0.53 nm.

膜厚 0.5 nm の Fe 超薄膜の室温における磁化曲線と飽和磁化の温度依存性を，Fig. 3.9 に示す．磁場の印加方向は膜面内とした．Fe は 0.5 nm 程度の膜厚でも，室温で磁化を失わず磁気秩序を保っていることがわかる．このため，仮に Fe 超薄膜が fcc 構造を形成するとした場合でも，上述した fcc Fe の様々な磁気状態のうち，非磁性状態の可能性は排除することができる．また，Fig. 3.9(a)に示した磁化曲線の零磁場付近での磁化率が大きいことから，Fe 超薄膜中に反強磁性成分が含まれる可能性も低い．しかしながら，これらの実験結果のみでは，Fe 超薄膜が反強磁性成分を含む可能性を完全に排除することができない．磁化に対する熱エネルギーの効果を詳細に検討することにより，反強磁性状態と強磁性状態に特徴的な現象が現れることが予想される．このため，低磁場で測定した磁化の温度依存性から，膜厚 0.5 nm の Fe 超薄膜の磁気状態について，検討を行う．0.10 kOe の一定磁場で測定した FC, ZFC 後の磁化の温度依存性を Fig. 3.10(a)に示す. 極低温領域において FC, ZFC 後の磁化に相違があり，ZFC 曲線は極大をもつ．また，Fig. 3.10(b)に示すように，ブロッキング温度は Fe 膜厚に対して，ほぼ直線的に増加する．この特性は，膜厚 0.4 nm 程度でも，Fe 超薄膜は強磁性秩序を保っていることを示唆している．この結果から，Fe 超薄膜が，反強磁性状態である可能性は低いものと考えられる．

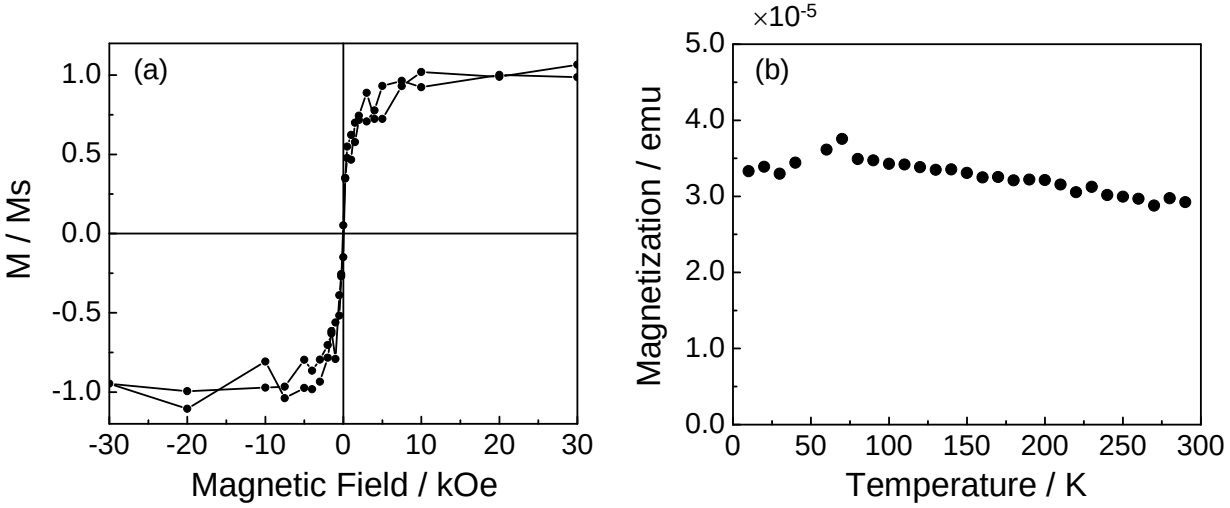


Fig. 3.9 (a) Magnetization curve measured at R.T. and (b) change in saturation magnetization with temperature of 0.5 nm Fe film.

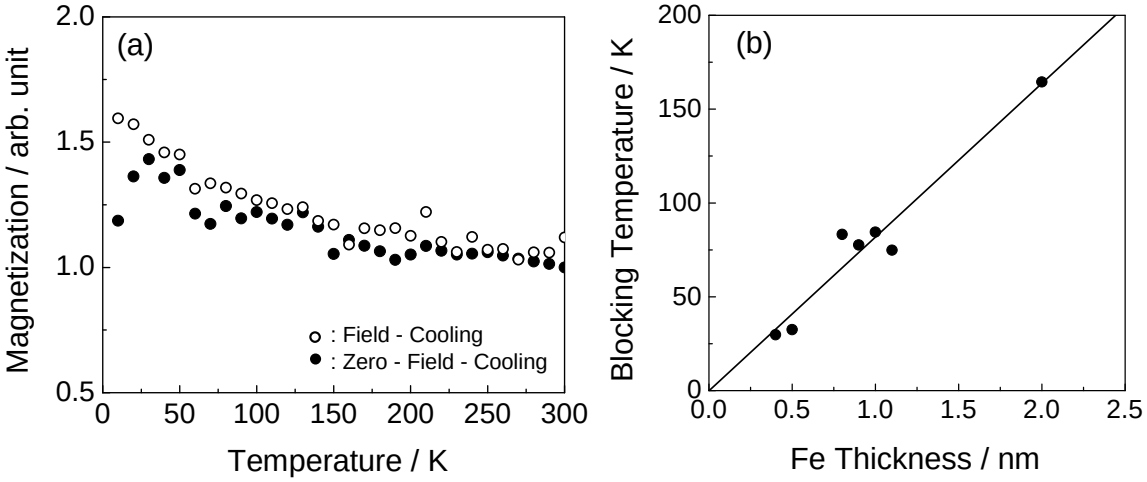


Fig. 3.10 (a) Change in magnetization with temperature upon applied field of 0.1 kOe. The open and closed circles represent the values after field-cooling and zero-field-cooling, respectively. (b) Change in blocking temperature with Fe thickness.

以上の考察から，Fe 超薄膜は膜厚 0.4, 0.5 nm 程度でも，強磁性状態を保っている可能性が高い．しかしながら，fcc Fe は種々の磁気状態をもつことができるため，この結果から fcc Fe の存在を否定することはできない．このため，原子磁気モーメントの Fe 膜厚依存性から，fcc Fe が形成している可能性について，さらに検討する．Fig. 3.8 に示したように，Fe の原子磁気モーメントは，結晶構造，ウイグナー・ザイツセル径に依存して変化する．このため，Fe の原子磁気モーメントについて検討することにより，Fe 超薄膜の磁気状態に

関する知見が得られると考えられる．10 K における，原子磁気モーメントの Fe 膜厚依存性を，Fig. 3.11 に示す． Fe 膜厚 5 ML 以上では，ほぼ bcc Fe のバルク値（2.2 μ_B）[3-22] と一致していることから，Fe 膜厚 1.0 nm 以上では，bcc Fe が形成していると考えられる．Fe 膜厚 5 ML 以下では，原子磁気モーメントは誤差範囲内で，bcc Fe あるいは，強磁性 fcc Fe の値と一致する．Fig. 3.11 中に点線で示したように，反強磁性 fcc Fe あるいは，low spin state の強磁性 fcc Fe が形成された場合，その原子磁気モーメントは 0 K においてそれぞれ，0.76 – 1.50 μ_B，1.40μ_B 程度の小さな値を示すことが予想される．このため，膜厚 1.0 nm 以下という薄い Fe 超薄膜でも，反強磁性 fcc Fe および low spin state の強磁性 fcc Fe が形成している可能性は排除することができる．以上の考察から，膜厚 1.0 nm 以上の Fe 超薄膜は bcc 構造の強磁性状態であるが，依然として，膜厚 1.0 nm 以下の Fe 超薄膜が high spin state の強磁性 fcc Fe と bcc Fe のどちらであるかを区別することはできない．

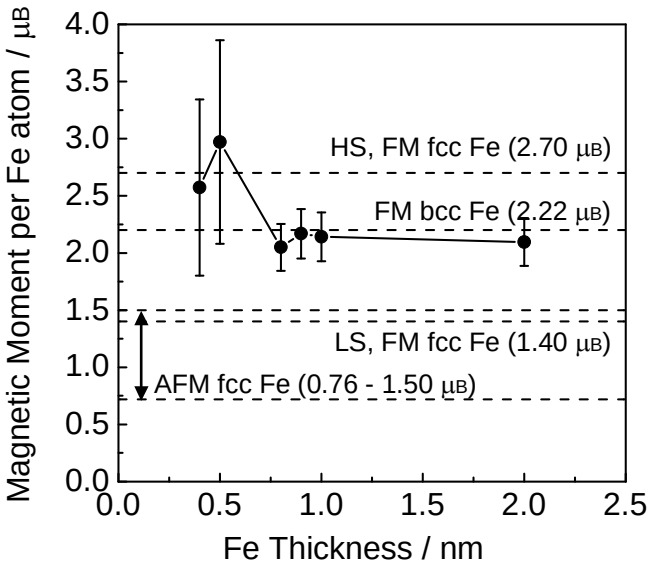


Fig. 3.11 Change in magnetic moment per Fe atom with Fe thickness. The lines represent the typical values for Fe having various crystal structures and magnetic states.

fcc Fe の形成は，系の磁気異方性にも変化を与えることが予想される．Cu(111)基板上に作製した fcc Fe(111)では，2 ML 以下の膜厚領域で，垂直磁気異方性が発現する．この垂直磁気異方性は， bcc 構造への変態にともない消失する [3-16], [3-17]．ここで，本研究で作製した Fe 超薄膜の垂直磁気異方性について検討する．磁化容易方向について検討する際は，熱エネルギーの影響がないことが望ましため，10 K における磁気異方性について検討する．膜厚 0.5 nm の Fe 超薄膜の 10 K における磁化曲線を，Fig. 3.12 に示す．磁場の印加方向は

(a)膜面内，(b)膜面垂直方向である．磁場を膜面内に印加した場合の磁化曲線は，垂直方向の磁化曲線より飽和しやすい．このことから，本研究で作製した Fe 超薄膜の磁化容易方向は膜面内にあり，大きな垂直磁気異方性は発現していないことがわかる．しかし，この結果は本研究で作製した Fe 超薄膜中での fcc Fe の存在を否定するものではない．種々の理論計算によると，fcc Fe(111)は垂直磁気異方性を発現するという予測 [3-23]と，磁化容易方向が膜面内に存在する [3-24]という，相反する予測がなされており，未だ統一的な見解は得られていない．

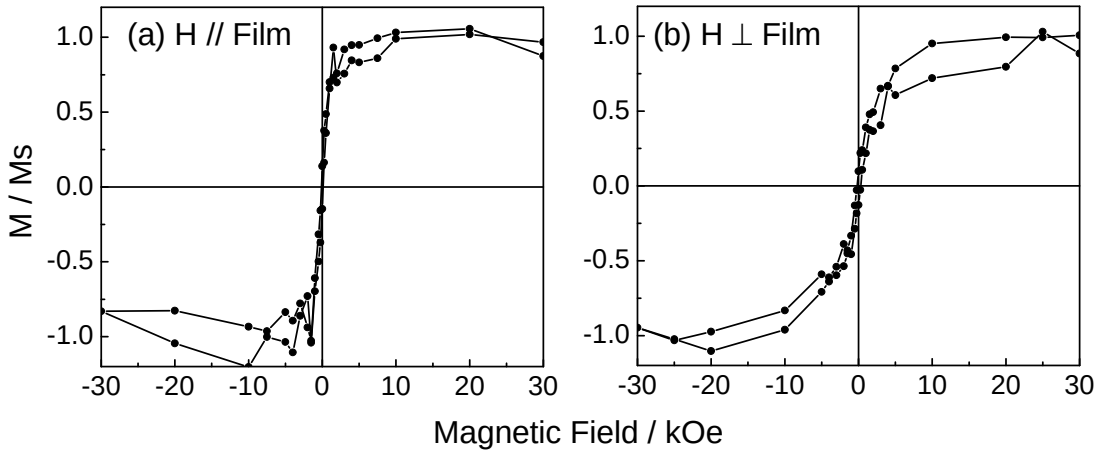


Fig. 3.12 Magnetization curves at 10 K of 0.5 nm Fe film. The magnetic field applied (a) parallel and (b) perpendicular to films plane, respectively.

以上のように，本研究で得られた磁気特性からの評価のみでは，膜厚 1.0 nm 以下の Fe 超薄膜の磁気状態が，high spin state の強磁性 fcc Fe と bcc Fe のどちらであるかを区別することは困難である．このため，本研究で作製した Fe 超薄膜において，これら 2 つの結晶相のどちらが成長しているかを検討するために，α-Al_2O_3(0001)表面上での Fe のエピタクシアル方位関係について考察する．

まず，Fe とα-Al_2O_3(0001)の格子ミスマッチについて考える．Fe が fcc 構造あるいは，bcc 構造となる場合のエピタクシアル関係を，Fig. 3.13 に示す．ここで，Fe は fcc 構造となるときは(111)が，bcc 構造となるときは(110)が形成するとした．これらは，それぞれの結晶構造における最低表面エネルギー面であり，薄膜成長の際に最も形成されやすい面である．Fe が fcc 構造となる場合，バルク fcc Fe の格子定数 a = 0.3561 nm を考慮すると，格子ミスフィットは -7.7 %となる．このとき，Fig. 3.13(a) から明らかなように，膜面内でのエピタクシアルバリアントは形成されない．一方，Fe が bcc 構造となる場合，bcc Fe(110)と

α-Al_2O_3(0001)のエピタクシアル方位関係は，Fig. 3.13(b), (c)に示すように，N - Wの方位関係およびK - Sの方位関係の2通りが考えられる．このとき，バルクbcc Feの格子定数a = 0.2866 nmを考慮すると，格子ミスフィットは，それぞれの方位関係に対して+4.0 %, -1.7 %となり，いずれの場合もfcc Feが形成される場合よりも格子ミスフィットは小さくなる．実際に，膜厚3.0 nmのFe超薄膜のRHEEDパターン（Fig. 3.14）に，Fe(110)の回折パターンが現れることからも，比較的厚い膜厚をもつFe超薄膜はα-Al_2O_3(0001)基板上でbcc Fe(110)を形成して成長するといえる．

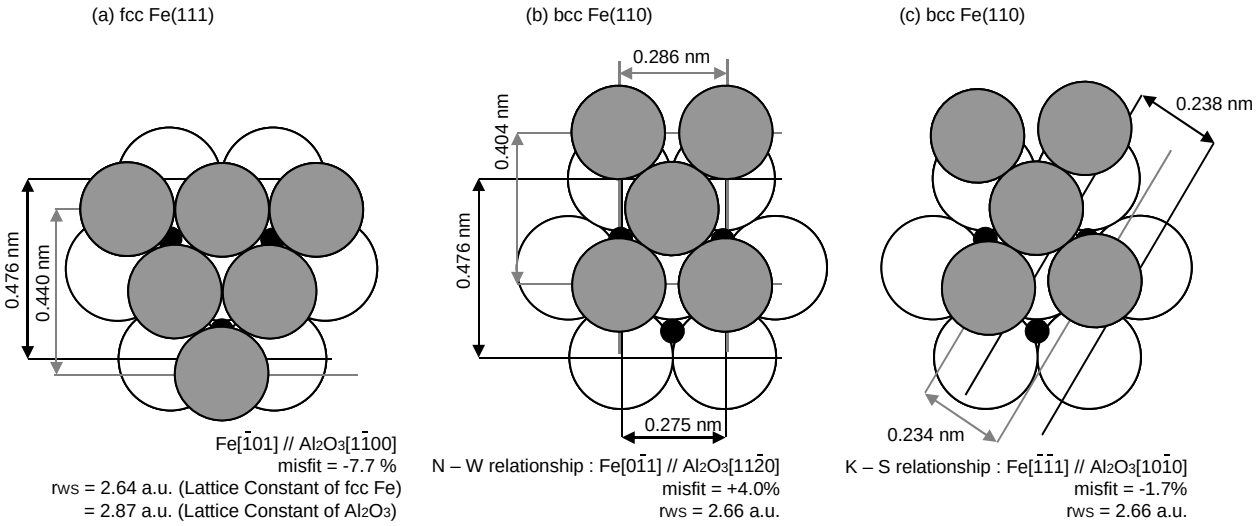


Fig. 3.13 Epitaxial relationships between Fe film and α-Al_2O_3(0001) substrate. The crystal structure of Fe is (a) fcc and (b), (c) bcc structure, respectively. For bcc Fe, two epitaxial relationships can exist. One is (b) N – W and the other is (c) K – S relationship.

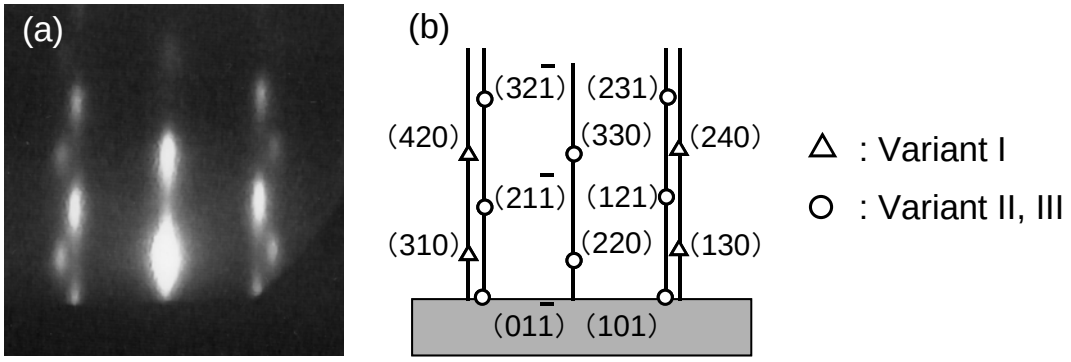


Fig. 3.14 (a) RHHED pattern of 3.0 nm Fe film grown on the flat substrate and (b) corresponding diagram of reciprocal lattice.

以上の考察では，Fe 超薄膜が基板上第一層目から，バルクの格子定数をもって成長すると仮定している．超薄膜においては，基板上第一層などの基板直上の原子は，バルクの格子定数をもたず，基板の格子定数をもって成長することがある．そこで，α-Al_2O_3(0001)表面上の数原子層は fcc 構造をとり，その後 fcc - bcc 変態膜厚（fcc Fe 臨界膜厚）において，bcc 構造に遷移すると仮定する．以下では，0.4, 0.5 nm の Fe 超薄膜において，fcc Fe が形成している可能性について，fcc Fe 臨界膜厚の点から，過去の研究結果と対比させて考察する．

Cu(111)基板上に成長させた Fe は，数原子層程度の膜厚で fcc Fe を形成し，その後 bcc Fe に変態する．その変態膜厚（以下，fcc Fe 臨界膜厚と称する.）は，製膜方法に依存しており，E-beam evaporation 法では 2.3 - 2.7 ML [3-16]，MBE 法では 2 ML 以下 [3-17]，PLD 法では約 6 ML [3-17]の値が得られている．この相違は，成長速度の相違に起因している．前の 2 つの方法で作製した場合の成長速度は約 0.2 ML / min，PLD 法で作製した場合は，1 パルス当たり 10^{-2} - 10^{-3} ML（1 パルスあたりの時間から換算すると，10^5 - 10^6 ML / min となる.）である．成長速度が遅い場合，Fe は十分な拡散距離を得て島状成長を起こしやすい．島状成長を起こす場合，Fe 微粒子の有効的な膜厚が増加するため，平均膜厚が小さい領域で bcc 構造に変態する．一方，PLD 法のように，成長速度が速い場合，層状成長が促進される．その結果，膜面垂直方向の格子緩和が起こりにくく，高膜厚領域まで fcc 構造が安定に存在する．この成長様式の違いは，磁気特性にも顕著に現れ，MBE 法で作製した fcc Fe 超薄膜は，格子緩和が起こりやすく，low spin state の強磁性状態となる．PLD 法で作製した fcc Fe 超薄膜は，層状成長により Cu(111)基板の影響を強く受け，high spin state の強磁性状態となる [3-16], [3-17].

本研究で作製した Fe 超薄膜の成長速度は，0.005 nm / sec であり，fcc Fe(111)が成長することを仮定した場合，1.45 ML / min となる．また，製膜方法が MBE 法であるため，PLD 法の断続的な成長とは異なり，Fe は連続的に成長する．このため，本研究で作製した Fe 超薄膜の成長様式は，前述の E-beam evaporation 法，MBE 法の成長様式に近いものと考えられる．Fe 超薄膜の成長様式は表面構造観察から直接的に調べることができる．膜厚 1.0 nm の Fe 超薄膜の表面構造を Fig. 3.15 に示す．Fig. 3.15(a), (b) に示すように，本研究で作製した Fe 超薄膜は，膜厚 1.0 nm においても不連続構造を形成し，島状成長をしていることがわかる．Fe が島状成長する場合．Fe 微粒子の有効膜厚は Fe 超薄膜の平均膜厚とは異なる．本研究で作製した Fe 超薄膜のうち，最小膜厚をもつ膜厚 0.4 nm の Fe 超薄膜の平均膜厚は 1.93 ML となるが，上述のように，Fe はα−Al_2O_3(0001)基板上で島状成長することから，Fe 微粒子の有効的な膜厚は 1.93 ML より厚い．ここで，膜厚 1.0 nm の Fe 超薄膜を例

に，Fe 微粒子の有効膜厚を見積もる． Fig. 3.15(c)に示したように，Fe は V - W 成長により微粒子を形成し，Fe 微粒子の高さは 1.0 nm より厚く，平均高さは 2.3 nm となる．Fe 微粒子の形状は，α−Al_2O_3 基板との濡れ性で決まるため，0.4 nm の Fe 超薄膜においても，Fe 微粒子のアスペクト比は変化しないと考えると，膜厚 0.4 nm の Fe 超薄膜の有効膜厚は 0.92 nm となる．この有効膜厚は，fcc Fe(111)の約 4.4 ML に対応する．fcc Fe 臨界膜厚は，作製方法以外にも，薄膜内の応力の影響 [3-25] などを受けて様々な値をとるため，他の報告から予測することは困難である．しかしながら，報告されている fcc Fe 臨界膜厚は，最大でも 7 ML 程度 [3-14] であることから，本研究で作製した，膜厚 1.0 nm（Fig. 3.15 から，有効膜厚 2.3 nm であり，fcc Fe(111)の約 11 ML に対応.）の Fe 超薄膜では，完全に bcc 構造に変態していると考えられる．この結果は，Fig. 3.11 の原子磁気モーメントの膜厚依存性から予測される結果とも一致する．

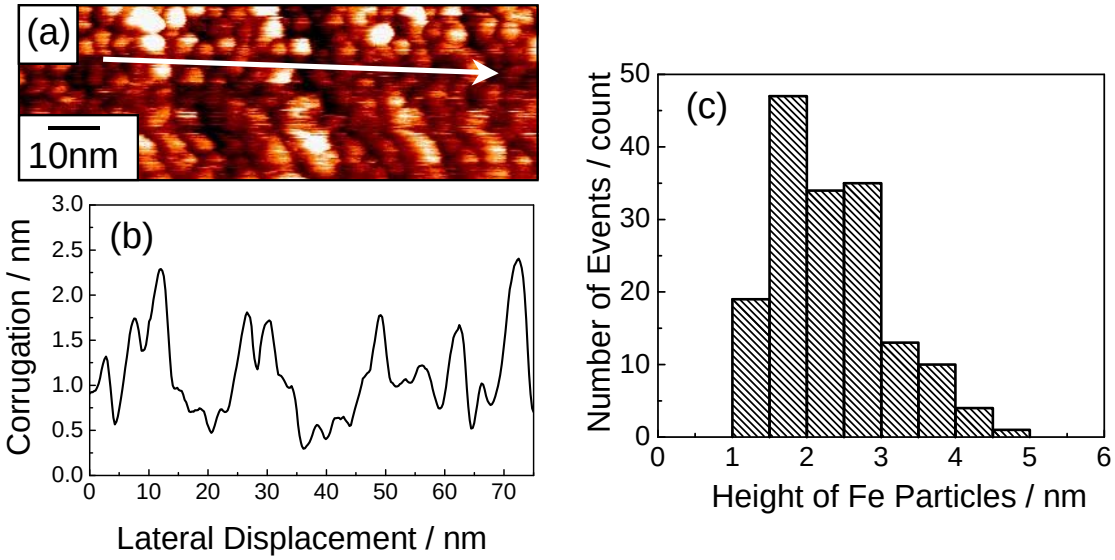


Fig. 3.15 (a) NC-AFM image of 1.0 nm Fe film on the flat substrate and (b) corresponding cross-sectional view indicated by the arrow in (a). (c) Distribution of the height of Fe particles.

以上の考察から，本研究で作製した Fe 超薄膜において，膜厚 0.4, 0.5 nm の Fe 超薄膜については，Fe とα-Al_2O_3 基板との格子ミスフィットから bcc Fe が形成している可能性が高いが，high spin state の強磁性 fcc Fe と bcc Fe を区別できる明確な実験結果はなく，この 2 つのいずれかの構造をとると考えられる．しかしながら，膜厚 1.0 nm 以上では，Fe は完全に bcc 構造に変態しており，薄膜中に fcc Fe が形成している可能性はないと考えられる．このため，3.2 節で述べた膜厚 5 ML 以上における Fe 超薄膜の磁気状態が，膜厚の増加に

ともない超常磁性から強磁性へと変化することに対する妥当性は証明されたといえる．

3.3.2　超常磁性・強磁性遷移

3.2 節で，Fe 超薄膜の磁気状態は，Fe 膜厚の増加にともない，超常磁性状態から強磁性状態へと変化することを述べた．また，その遷移過程において，超常磁性状態と強磁性状態の共存領域があることを示した．磁性体超薄膜における，超常磁性状態から強磁性状態への変化は Fe / GaAs(001) [3-1), (3-6)]，Fe / InAs(100) [3-3]，CoFe / amorphous Al_2O_3 多層膜 [3-4]，Co / Au(111) [3-2]など，種々の系において観測されている．しかしながら，Table 3.1 にまとめたように，従来の磁性体超薄膜では，超常磁性・強磁性遷移は通常，5 ML 以下の膜厚で起こり，遷移に要する膜厚幅も非常に狭い．このため，磁性体超薄膜において，超常磁性と強磁性の混在状態が観測された報告はない．本研究では，膜厚 5 ML での超常磁性状態から，膜厚 15 ML での強磁性状態への遷移という比較的広い膜厚範囲で，超常磁性・強磁性遷移が観測された．本節では，このような広い膜厚領域で超常磁性・強磁性遷移が起こった原因について考察する．考察に先立ち，超常磁性状態から強磁性状態への遷移領域で予想される現象について考える．超常磁性状態にある磁性体微粒子が，強磁性状態に遷移する際におこる現象には，大きく次の 2 つの現象が考えられる．

（1）　微粒子の体積増加にともなう，薄膜構造の不連続・連続変態，

（2）　超常磁性微粒子間の双極子相互作用による磁気的相関．

（1）の連続・不連続変態は，磁性体超薄膜の V‐W 成長により作製した超常磁性微粒子が，磁性体膜厚の増加とともに，強磁性状態へ遷移する過程で観測される．代表的な例として，GaAs(001)基板上に作製した Fe 超薄膜が挙げられる [3-1), (3-5)]．一般に，構造上の連続・不連続変態によって観測される超常磁性・強磁性遷移は，遷移領域の膜厚幅が非常に小さい．これまで報告されてきた，磁性体超薄膜における超常磁性・強磁性遷移は，このような連続・不連続変態に起因している．一方，（2）の磁気的相関による超常磁性・強磁性遷移は，磁性体微粒子が 3 次元的に分散したグラニュラー薄膜において多く観測されている [3-26) – (3-28)]．この場合，Table 3.2 に示すように，超常磁性・強磁性遷移は比較的広い微粒子濃度範囲で起こり，超常磁性と強磁性の混在状態も観測されている．（2）のタイプの超常磁性・強磁性遷移は，磁性体超薄膜の V‐W 成長を利用した系では報告されていない．この違いは，超常磁性微粒子が，2 次元的に分散しているか，3 次元的に分散しているかに起因している．磁性体超薄膜のように，磁性体微粒子が 2 次元的に分散している場合，磁性体膜厚の増加により粒径が増加すると，粒子間隔が急激に減少する．結果として，構

造上の不連続・連続変態が狭い膜厚範囲で起こることになる．このため，構造上の不連続領域で磁気的相関が起こる膜厚範囲が非常に狭いため，微粒子間の磁気的相関による強磁性が観測されないと考えられる．これに対して，3 次元的に配列した磁性体微粒子では，薄膜中に含まれる磁性体微粒子の含有率の増加は，微粒子間隔の急激な変化をもたらさない．このため，微粒子同士の構造上の合体が起こる前に，隣接する微粒子同士の双極子相互作用による磁気的な相関がおこる．一般に，このような双極子相互作用による磁気的相関の強度は弱いため，磁性体微粒子含有率の増加にともなう超常磁性・強磁性遷移は，広い体積率範囲で起こる．

Table 3.1 Transition from superparamagnetic to ferromagnetic state of ultrathin magnetic films. The reason for the unit of $Co_{80}Fe_{20}$ / Al_2O_3 of nm (namely, not ML) is that the structure of $Co_{80}Fe_{20}$ is poly-crystal because of amorphous Al_2O_3 so that 1 monolayer for $Co_{80}Fe_{20}$ cannot be defined.

Contents / Group	System	Thickness for superparamagnetic state	Thickness for ferromagnetic state	Reference
Y. B. Xu et al.	Fe / GaAs(100) - 4×6	3.5 ML	4.8 ML	(3-1)
S. J. Steimuller et al.		3.4 ML	4.2 ML	(3-6)
S. Padovani et al.	Co / Au(111)	0.4 ML	2.0 ML	(3-2)
M. Tslepi et al.	Fe / InAs(100) - 4×2	3.0 ML	3.5 ML	(3-3)
G. N. Kakazei et al.	$Co_{80}Fe_{20}$ / Al_2O_3 multilayer	<1.0 nm	1.4 nm	(3-4)

Table 3.2 Transition from superparamagnetic to ferromagnetic state for granular films containing magnetic particles.

Contents / Group	System	Volume fraction for superparamagnetic state	Volume fraction for ferromagnetic state	reference
S. Honda et al.	Fe – SiO_2	< 16 at%	> 37 at%	(3-26)
S.Sanker et al.	Co – SiO_2	< 38 at%	> 46 at%	(3-27)
A. Y. Vovk et al.	$Co_{80}Fe_{20}$ – SiO_2	9 at%	50 at%	(3-28)

本研究で作製した Fe 超薄膜では，V‐W 成長により磁性体微粒子が形成しているにも関わらず，これまでの報告と比較して，非常に広い膜厚領域で超常磁性・強磁性遷移が起こる．この原因は，Fe とα−Al_2O_3(0001)基板との濡れ性と関連しているものと考えられる．Fe とα−Al_2O_3(0001)の表面エネルギーはそれぞれ，2.89 J / m^2 (3-29)，1.97 J / m^2 (3-30)であり，基板であるα−Al_2O_3(0001)の方が低い表面エネルギーをもつ．このため，Fe はα−Al_2O_3(0001)基板上で V‐W 成長し，Fe 微粒子を形成する．また，Fe とα−Al_2O_3 は濡れ性が非常に悪く，100° 前後の接触角を持つことが知られている．これは，Fe とα−Al_2O_3 の界面エネルギーが高いためである．α−Al_2O_3(0001)の低い表面エネルギーと，Fe とα−Al_2O_3 の界面での高い界面エネルギーにより，Fe は比較的厚い膜厚までα−Al_2O_3(0001)との接触を避け，界面の面積を減少させる．このため，10 ML という厚い膜厚でも Fe 薄膜は不連続性を保っており，超常磁性成分が残存しているものと考えられる．膜厚 10 ML の Fe 超薄膜の表面構造を，Fig. 3.16 に示す．Fe は粒径約 5 nm の微粒子を形成している．これらの微粒子は，完全に分離しておらず，一部で接触し，膜面内の長さが 20 nm 程度の連続構造を形成している．このため，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜において，粒子の合体による連続領域と，不連続領域が混在していることがわかる．以上の Fe と Al_2O_3(0001)基板の界面エネルギーに関する考察は，Fe 超薄膜の表面構造の超真空中熱処理による変化によって，検証することができる．熱処理は，10^{-10} Torr 以下の超高真空中で行ったため，熱処理による Fe 超薄膜の酸化の影響は無い．また，第 2 章で述べたように，Al_2O_3(0001)基板には Fe 超薄膜の積層前に 1023 K で長時間の超高真空中熱処理を行っているため，基板からの酸素などのガスの放出はないものと考えられる．膜厚 15 ML の Fe 超薄膜の表面構造の超高真空中熱処理（773 K，10 分）による変化を，Fig. 3.17 に示す．熱処理前の Fe 超薄膜は，薄膜の全ての部分で接触しており連続膜を形成している．（Fig. 3.17(a)）これに対して，熱処理後の Fe 超薄膜には，膜厚程度の高さ（≈ 3 nm）の多数のボイドが存在しており，基板表面が露出していることがわかる．熱処理によって，表面構造は系の表面エネルギーを最小にする形状へ変化することを考慮すると，この結果は，Fe と Al_2O_3(0001)の界面エネルギーが高く，界面の面積が少ないことが望ましいことを示している．これまで報告されてきた As 終端 GaAs(001)基板上の Fe 超薄膜でも，GaAs 基板の表面エネルギーは< 2.0 J / m^2 (3-31)と低いが，界面エネルギーが比較的低いため，Fe 薄膜の不連続・連続変態が容易に起こるものと考えられる．以上の考察から推察されるα−Al_2O_3(0001)基板上での Fe 超薄膜の成長様式の模式図を，Fig. 3.18 に示す．図中には，膜厚 10 ML において，種々のサイズをもつ Fe が存在することを模式的に示した．Fig. 3.16 の AFM 像からもわかるように，微粒子の合体によって形成された島状構造のサイズは，均一ではなく大きな分散をもつ．このサイズ分散が，超常磁性状態

と強磁性状態が共存する原因であると考えられる．また，連続領域の間隔は狭く，上述の（2）に挙げた連続構造間の双極子相互作用による磁気的相関は無視できない．このような超常磁性・強磁性混在領域において，磁気状態を支配する因子については，第 5 章で詳細に検討する．

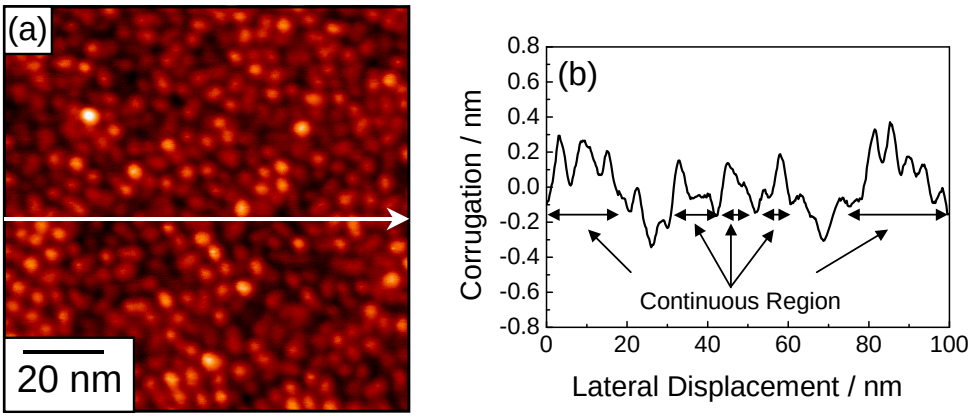


Fig. 3.16 (a) NC-AFM image of 10 ML Fe film on the flat substrate and (b) corresponding cross-sectional view indicated by the arrow in (a).

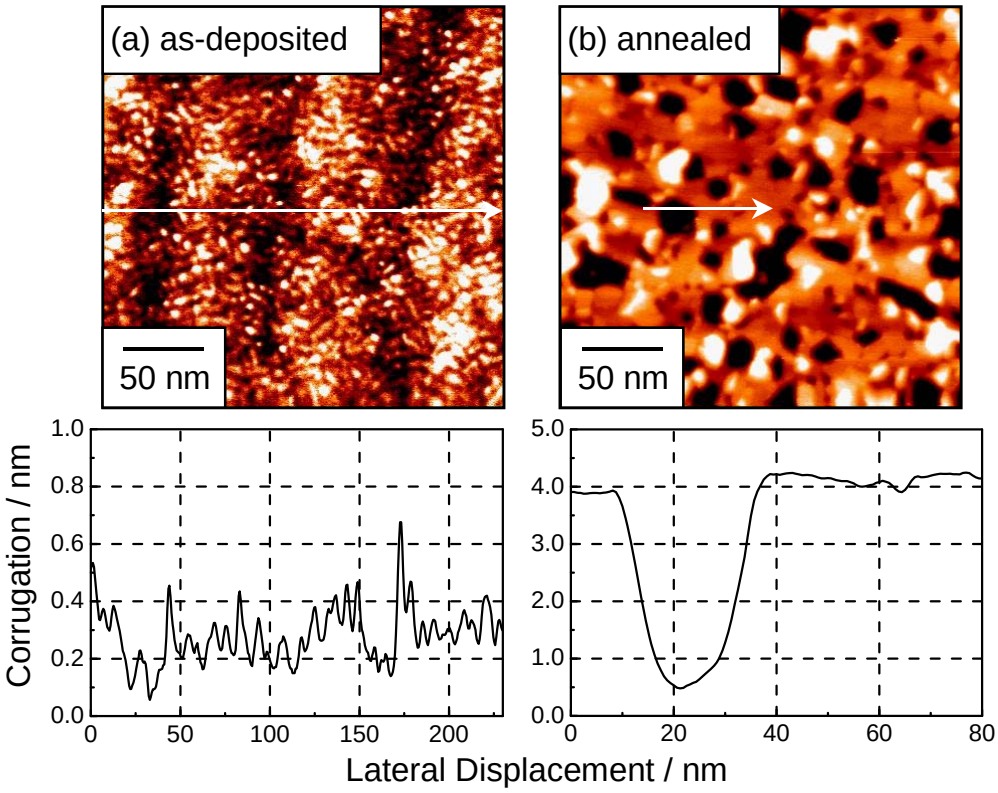


Fig. 3.17 Surface structures of 15 ML Fe film on the flat substrate (a) before and (b) after annealing for 10 min at 773 K in UHV.

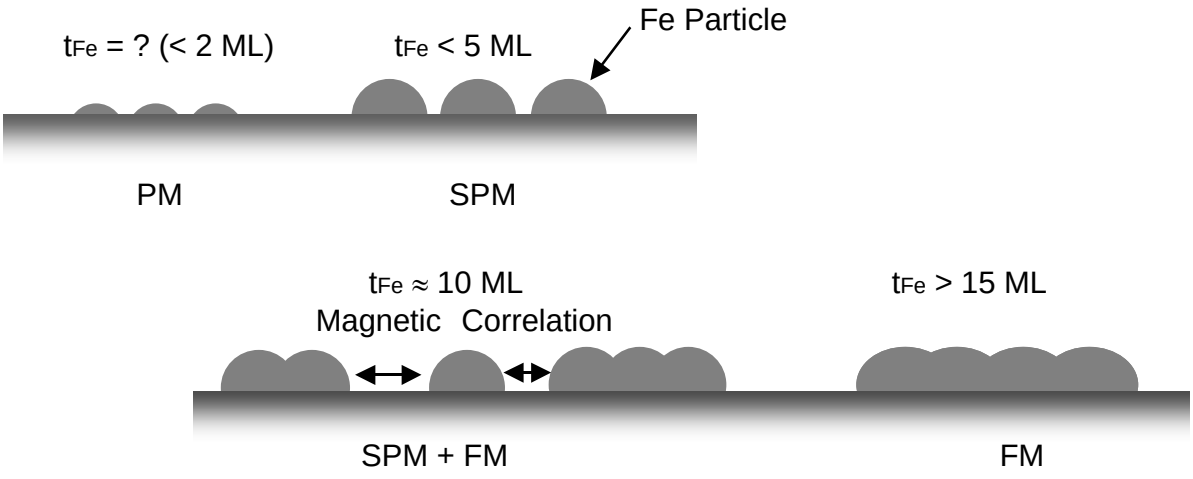


Fig. 3.18 Schematic representation of change in magnetic state and structure of Fe film with Fe thickness. PM, SPM and FM mean that the magnetic state is paramagnetic, superparamagnetic and ferromagnetic, respectively.

3.4 結言

V‐W 成長する磁性体超薄膜の磁気状態が，磁性体膜厚に対してどのように変化するかを調べるため，α-Al_2O_3(0001)基板上に種々の膜厚をもつ Fe 超薄膜を作製し，各膜厚における磁気状態について検討した結果，以下の知見を得た．

（1） Fe 超薄膜の室温での磁気状態は，Fe 膜厚の増加にともない，超常磁性から強磁性へと変化した．この超常磁性・強磁性遷移は，比較的広い膜厚範囲でおこる．各膜厚における磁気状態は，以下のようになる．

$t_{Fe} \leq 5$ ML : 超常磁性状態．

$t_{Fe} \approx 10$ ML : 超常磁性と強磁性の混在状態．

$t_{Fe} \geq 15$ ML : 強磁性状態．

（2） 基板傾斜の影響は，超常磁性・強磁性遷移領域から現れ，傾斜基板上に作製した膜厚 10 ML 以上の Fe 超薄膜は，ステップ平行方向に一軸磁気異方性を発現した．一軸磁気異方性は，Fe 超薄膜の有効磁気異方性エネルギーを増加させ，超常磁性・強磁性遷移領域において，Fe 超薄膜中の強磁性成分を安定化させる．

（3） Fe 超薄膜の室温での磁気秩序は，膜厚 2 ML 程度の非常に薄い領域でも保たれる．

この磁気秩序は，反強磁性ではなく強磁性である．この膜厚領域での Fe 超薄膜の構造は，high spin state の強磁性 fcc Fe，あるいは，bcc Fe であると考えられる．

これらの結果から，Fe 超薄膜は 5 ML という薄い膜厚から，バルク Fe の結晶構造と同じ bcc 構造をもち，5 ML 以上の膜厚では，fcc Fe は存在しないことがわかった．

Fe 超薄膜の超常磁性・強磁性遷移は，Fe 超薄膜の成長過程と密接に関連している．本研究で作製した Fe 超薄膜の成長過程は，Fe と α-Al_2O_3(0001)基板の濡れ性，つまり α-Al_2O_3(0001)基板の低い表面エネルギーおよび，Fe と α-Al_2O_3(0001)界面の高い界面エネルギーに支配されることがわかった．

本節では，Fe 膜厚の増加による磁気状態の変化と，磁気状態の変化に与える基板傾斜の影響に着目し，それぞれの磁気状態を支配する因子については検討しなかった．それぞれの磁気状態が，どのような因子に支配されるかについては，以下の章で検討する．第 4 章では Fe 超薄膜の超常磁性挙動について，第 5 章では超常磁性・強磁性遷移領域における 2 つの磁気状態の存在比と，成長温度，基板傾斜の影響について検討する．Fe 超薄膜の磁気特性に与える基板傾斜の影響については，第 6 章で検討する．

参考文献

(3-1) Y. B. Xu, E. T. M. Kernohan, D. J. Freeland, A. Ercole, M. Tselepi and J. A. C. Bland, Phys. Rev. B 58 (1998) 890.

(3-2) S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer and J. P. Bucher, Phys. Rev. B 59 (1999) 11887.

(3-3) M. Tselepi, Y. B. Xu, D. J. Freeland, T. A. Moore and J. A. C. Bland, J. Magn. Magn. Mater. 226 - 230 (2001) 1585.

(3-4) G. N. Kakazei, Yu. G. Pogorelov, A. M. Lopes, J. B. Sousa, S. Cardoso, P. P. Freitas, M. M. Pereira de Azevedo and E. Snoeck, J. Appl. Phys. 90 (2001) 4044.

(3-5) Z. Sefrioni, J. L. Menendez, E. Navarro, A. Cobollada, F. Briones, P. Cerspo and A. Hernando, Phys. Rev. B 64 (2001) 224431.

(3-6) S. J. Steinmuller, M. Tselepi, V. Strom and J. A. C. Bland, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8679.

(3-7) C. Quintana, J. L. Medendez, Y. Huttel, M. Lancin, E. Navarro and A. Cebollada, Thin Solid Films 434 (2003) 228.

(3-8) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, Science 287 (2000) 1989.

(3-9) G. A. Held, G. Grinstein, H. Doyle, S. Sun and C. B. Murray, Phys. Rev. B 64 (2001)

012408.
(3-10) 太田恵造, 磁気工学の基礎 II, 共立全書, 東京, 1973, p. 220.
(3-11) W. Keune, T. Ezawa, W. A. A. Macedo, U. Glos, K. P. Schletz and U. Kirschbaum, Physica B 161 (1989) 269.
(3-12) T. Ezawa, W. A. A. Macedo, U. Glos, W. Keune, K. P. Schletz and U. Kirschbaum, Physica B 161 (1989) 281.
(3-13) R. F. Willis, J. A. C. Bland and W. Schawarzacher, J. Appl. Phys. 63 (1988) 4051.
(3-14) S. Mitani, A. Kida and M. Matsui, J. Magn. Magn. Mater. 126 (1993) 76.
(3-15) D. Li, M. Freitag, J. Pearson, Z.Q. Qiu and S. D. Bader, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3112.
(3-16) J. Shen, M. Klaua, P. Ohresser, H. Jenniches, J. Barthel, Ch. V. Mohan and J. Kirschner, Phys. Rev. B 56 (1997) 11134.
(3-17) P. Ohresser, J. Shen, J. Barthel, M. Zheng, Ch. V. Mohan, M. Klaua and J. Kirschner, Phys. Rev. B 59 (1999) 3696.
(3-18) P. Ohresser, N. B. Brooks, S. Padovani, F. Scheurer and H. Bulou, Phys. Rev. B 64 (2001) 104429.
(3-19) D. Li, D. J. Keavney, J. Pearson, J. S. Jiang, S. D. Bader and W. Keune, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 2326.
(3-20) F. S. Galasso, 加藤誠軌, 植松敬三訳, ファインセラミックスの結晶化学, アグネ研究センター, 東京, 1997, pp. 267 - 270.
(3-21) T. Asada and K. Takekura, Phys. Rev. B 46 (1992) 13599.
(3-22) 大田恵造, 磁気工学の基礎 I, 共立全書, 東京, 1973, p. 181.
(3-23) P. Bruno, Phys. Rev. B 39 (1989) 865.
(3-24) R.Lorenz and J. Hafner, Phys. Rev. B 54 (1996) 15937.
(3-25) J. Shen, C. Schmidthals, J. Woltersdorf and J. Kirschner, Surf. Sci. 407 (1998) 90.
(3-26) S. Honda, T. Okada, M. Nawate and M. Tokumoto, Phys. Rev. B 56 (1997) 14566.
(3-27) S. Sanker, A. E. Berkowitz and D. J. Smith, Phys. Rev. B 62 (2000) 14273.
(3-28) A. Y. Vovk, J. Q. Wang, W. Zhou, J. He, A. M. Poporiliy, O. V. Shypil, A. F. Kravets and H. R. Khan, J. Appl. Phys. 91 (2002) 10017.
(3-29) L. Z. Mezey and J. Giber, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 1569.
(3-30) R. D. Felice and J. E. Northrup, Phys. Rev. B 60 (1999) R16287.
(3-31) G. X. Qian, R. M. Martin and D. J. Chadi, Phys. Rev. B 38 (1988) 7649.

第 4 章　Fe 超薄膜の超常磁性挙動とナノ構造

4.1　緒言

第 3 章で述べたように，Fe 超薄膜の磁気状態は Fe 膜厚の増加にともない，膜厚 5 ML 以下での超常磁性状態から，膜厚 15 ML 以上での強磁性状態へと変化する．本章では，超常磁性状態となった膜厚 5 ML の Fe 超薄膜において，磁化の超常磁性挙動を支配するパラメータについて，詳細に検討を行う．

磁性体微粒子の超常磁性に関する研究は，1949 年の Néel の思考実験 [4-1] に始まり，その後，理論・実験ともに，多くの研究が行われている [4-2] – [4-21]．理論的には，超常磁性微粒子の磁化の緩和過程について，種々の理論が提案されている [4-7] – [4-11]．しかしながら，これらの理論は単純化した系においてしか検討されておらず，現実に近い系での磁化の緩和過程についての検討は行われていない．これは，現実の系を仮定すると，表面磁気異方性，歪などによる磁気異方性の対称性の変化，微粒子体積分散，磁気異方性分散，微粒子間の磁気的相互作用などが，状況を非常に複雑にするためである [4-12]．また，微粒子エッジ部分での non - collinear なスピン配列など，微粒子内とエッジ部でのスピン配列の違い [4-12] も，微粒子の磁化挙動の理論的予測を困難にする要因となる．このため，未だ，現実の系における磁化の緩和を完全に再現する理論は確立されておらず，磁化の緩和過程を理論的に予測するには至っていない．実験的には，グラニュラー薄膜 [4-13], [4-14]，磁性体超薄膜 [4-15] – [4-17]，磁性流体 [4-18] – [4-21] などを利用して磁性体微粒子を作製し，その超常磁性挙動に関して，多くの研究が行われている．実験においても，理論と同様に，微粒子内の磁気異方性，微粒子間の磁気的相互作用などの種々のパラメータが状況を複雑にする．これらのパラメータの中でも，微粒子間の磁気的相互作用の制御は，工学的応用上の重要性にもかかわらず，その超常磁性挙動に与える影響について，未だ統一的な見解は得られていない．微粒子間の磁気的相互作用について統括的に理解するには，非相互作用系から相互作用系へと連続的に変化させた系を作製し，その磁気特性について検討することが不可欠である．しかしながら，このような研究が行われた例は極めて少ない．これは，同一の作製条件で非相互作用系から相互作用系を包括する，種々の試料を作製することが非常に困難であるためである．

本章では，種々の成長温度で作製した，Fe 超薄膜の超常磁性挙動について詳細な検討を行う．具体的には，成長温度によって Fe 微粒子のサイズを制御し，Fe 微粒子サイズの変化にともなう超常磁性挙動の変化について検討を行う．結果として，成長温度の増加にと

もない，超常磁性挙動を支配する因子が，微粒子間の磁気的相互作用から，個々の Fe 微粒子の磁化挙動へと連続的に変化することを示す．つまり，成長温度により超常磁性微粒子系を相互作用系から非相互作用系へと連続的に変化させることができることを示す．上述のように，微粒子間の磁気的相互作用を制御し，相互作用系から非相互作用系を包括する一連の超常磁性挙動について詳細に検討した報告は，極めて限られている．

本章では，上記の検討を行うにあたり，基板傾斜をもたない平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜についての実験結果を用いて議論する．第 3 章で示したように，Fe 膜厚 5 ML 以下の超常磁性領域では，基板傾斜は磁気特性に影響を与えない．傾斜基板上に作製した膜厚 5 ML の Fe 超薄膜の磁化曲線は，Fig. 4.1 に示すように，熱エネルギーの影響の少ない 10 K においても，ステップ平行方向とステップ垂直方向で同一となる．このことから，低温領域においても，基板傾斜は磁気特性に影響を与えないことがわかる．本章で示す実験結果は，平坦な基板上，傾斜基板上のどちらに作製した場合でも同様の結果となる．

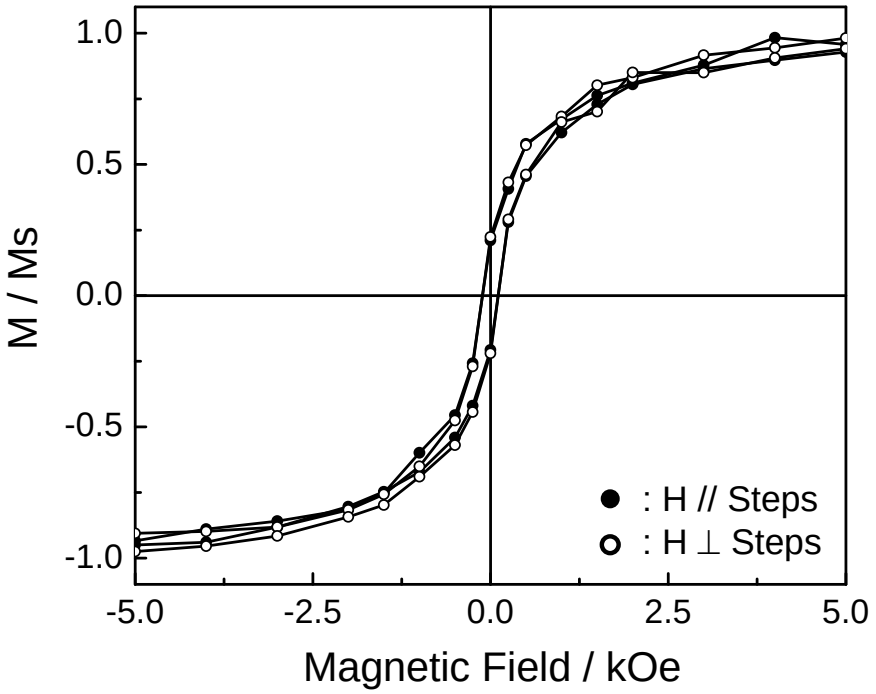


Fig. 4.1 Magnetization curves of 5 ML Fe film grown on the inclined substrate. The direction of applied field is (a) parallel and (b) perpendicular to steps, respectively. The measurements were performed at 10 K.

4.2　超常磁性挙動の成長温度依存性

膜厚 5 ML の Fe 超薄膜の室温における磁気状態は，超常磁性状態であることを第 3 章で述べた．Fe の磁気状態が超常磁性状態であることは，(1) 磁化曲線が Langevin 関数によって再現することができる (Fig. 2.10)，(2) 低磁場で測定した磁化の温度依存性において，FC 曲線および ZFC 曲線に低温領域でのスプリットがあり，ZFC 曲線に極大がある (Fig. 2.9)，などの実験事実から判別されたものである．4.1 節で述べたように，本章では成長温度をパラメータとして，Fe 微粒子の超常磁性挙動について検討する．超常磁性挙動に対する成長温度の影響を検討するに先立ち，上記の 2 つの特徴は，323 K から 773 K のいずれの成長温度で作製した Fe 超薄膜についても同様であり，膜厚 5 ML の Fe 超薄膜の磁気状態は，成長温度に依存せず超常磁性状態であることを付記する．

Fe 超薄膜の超常磁性挙動を定量的に議論するために，超常磁性状態を定量的に表すパラメータが必要となる．このパラメータとして，ZFC 曲線のピーク温度に着目した．0.1 kOe の一定磁場下で測定した，ZFC 曲線のピーク温度の成長温度依存性を Fig. 4.2 に示す．成長温度の増加にともない，ZFC 曲線のピーク温度は減少し，成長温度 473 K で最小となった後，再度増加する．この傾向は，超常磁性状態が複数のパラメータの影響をうけており，各成長温度で作製した Fe 超薄膜の磁化の挙動が，種々のパラメータの競合により決定されることを示している．次に，超常磁性挙動を支配するパラメータについて検討を行う．

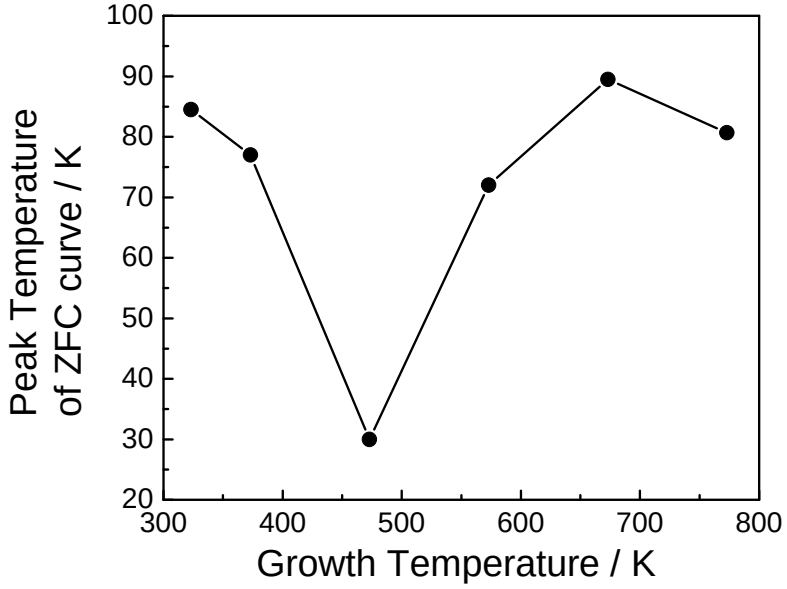


Fig. 4.2 Change in the peak temperature of ZFC curve with growth temperature. The measurement was performed upon the constant magnetic field of 0.1 kOe.

磁性体微粒子の磁化の緩和時間が，Arrhenius - Néel の理論 [4-1] に従うと仮定する．このとき，磁化測定に要する時間を 100 s とすると，ブロッキング温度 T_B は次式で表される．

$$T_B = \Delta E / 25\ k_B = K_{eff} \cdot V / 25\ k_B \tag{4-1}$$

ここで，ΔE は磁化反転に要するエネルギー障壁，K_{eff} は表面磁気異方性などを含む，系の有効磁気異方性エネルギー，V は磁性体微粒子の体積，k_B はボルツマン定数である．(4-1) 式から明らかなように，ブロッキング温度は，磁化反転に要するエネルギー障壁 ΔE に依存する．ΔE は微粒子体積 V と有効磁気異方性エネルギー K_{eff} の積となる．以下では，上述した超常磁性挙動を支配するパラメータとして，Fe 微粒子体積 V と有効磁気異方性エネルギー K_{eff} を考える．Fe 微粒子体積 V と有効磁気異方性エネルギー K_{eff} が，成長温度に対してどのように変化するかについて検討し，それらの結果から，それぞれのパラメータが超常磁性挙動に与える影響についての知見を得る．

4.2.1 微粒子体積

Fe 微粒子体積の成長温度による変化について議論するために，種々の成長温度で作製した Fe 超薄膜の表面構造について検討した．種々の成長温度で作製した Fe 超薄膜の表面構造を，Fig. 4.3 に示す．成長温度はそれぞれ，(a)，(b) 323 K，(c)，(d) 473 K，(e)，(f) 773 K である． Fe は α-Al_2O_3(0001)基板上で V - W 成長し，微粒子を形成していることがわかる．このため以下では，膜厚 5 ML の Fe 超薄膜を Fe 微粒子といい換えて記述する．図のように成長温度の増加にともない，Fe 微粒子の粒径（体積）が増加していることがわかる．Fe 微粒子体積の変化は，本研究の主要な検討課題であるため，後に詳細に記述する．Fig. 4.3 (b)，(d)，(f) に示した断面図からわかるように，Fe 微粒子間隔は，成長温度の増加にともない増加する．成長温度が 323 K の場合，Fe 微粒子間隔は他の温度で作製した場合と比較して小さく，約 5 nm となる．Fe 微粒子の形状も成長温度に対して変化し，成長温度が 473 K の場合，Fig. 4.3 (d) から明らかなように，微粒子は完全に分離している．また，Fe 微粒子の形状は，成長温度の増加とともに成長温度 473 K 以下での球状構造から，573 K 以上での膜面内で偏平化したディスク状へと変化する．

(4-1) 式で示したように，Fe 微粒子体積は Fe 微粒子の超常磁性挙動に大きな影響を与えるパラメータである．ここで，成長温度の増加にともなう，Fe 微粒子体積の変化について検討する．Fe 微粒子体積は，AFM 像から直接見積もることができる．また，第 2 章で述べたように，磁性体微粒子が超常磁性状態にある場合，その微粒子体積は磁化曲線を Langevin 関数を用いてフィッティングすることにより見積もることもできる．これら 2 つ

の方法から見積もられたFe微粒子の平均体積の成長温度による変化を，Fig. 4.4に示す．ここで，平均体積と称するのは，Fe微粒子体積にFe微粒子の体積分散が存在しているためである．磁化曲線からFe微粒子体積を見積もる場合も，体積分散を考慮したLangevin関数を用いている．AFM像から見積もられたFe微粒子体積は，成長温度の増加とともに，単調に増加していることがわかる．これは，成長温度の増加にともない，Feの表面拡散長が増加することで理解できる．これに対して，磁化曲線から見積もられたFe微粒子体積は，Fig. 4.2に示したZFC曲線のピーク温度と類似した成長温度依存性を示し，成長温度473 Kで極小値をもつ．また，Fig. 4.4から明らかなように，323 K程度の成長温度が低い領域で，両者には大きな相違がある．この相違は，Fe微粒子間の磁気的相互作用に起因していると考えられる．Strickmanらは，微粒子間の磁気的相互作用が強い場合，磁気特性に影響を与える磁性体微粒子体積は，磁気的に結合した有効体積によって表されることを予測した[4-22]．Strickmanらによる報告を考慮すると，本研究で得られた結果は，低い成長温度で作製した場合，Fe微粒子間に強い磁気的相互作用が働いていることを示している．つまり，磁化曲線から見積もられたFe微粒子体積は，この相互作用によって磁気的に相関のあるFe微粒子体積を反映しているものと考えられる．微粒子間の磁気的相互作用については，4.2.2節で詳細に検討する．

成長温度が573 K以上の場合，磁化曲線から見積もられたFe微粒子体積と，AFM像から見積もられたFe微粒子体積はほぼ一致している．これは，構造上のFe微粒子体積と，磁気的有効体積が等しいことを示している．上述のように，Fig. 4.4に示したFe微粒子体積は，それぞれの方法から見積もった平均値を示している．このため，この結果は，構造上のFe微粒子体積と磁気的有効体積が完全に同一であるかを示す結果ではない．このため，Fe微粒子体積分布から，構造上のFe微粒子体積と，磁気的有効体積の同一性について検討する．AFM像から見積もったFe微粒子体積分布と，磁化曲線のLangevin関数によるフィッティングから得られたFe微粒子体積分布を，Fig. 4.5に示す．両者の一致は良く，構造上のFe微粒子体積と磁気的有効体積は，平均値のみならず，体積分布もよく一致していることがわかる．これは，2つ方法から見積もられたFe微粒子体積が，完全に一致していることを示している．この結果は，573 K以上の成長温度で作製した場合，Fe微粒子間には磁気的相互作用がなく，系の磁気特性は，個々のFe微粒子の磁化の挙動を反映していることを意味している．次節では，Fe微粒子間に働く磁気的相互作用について，さらに詳細に検討を行う．

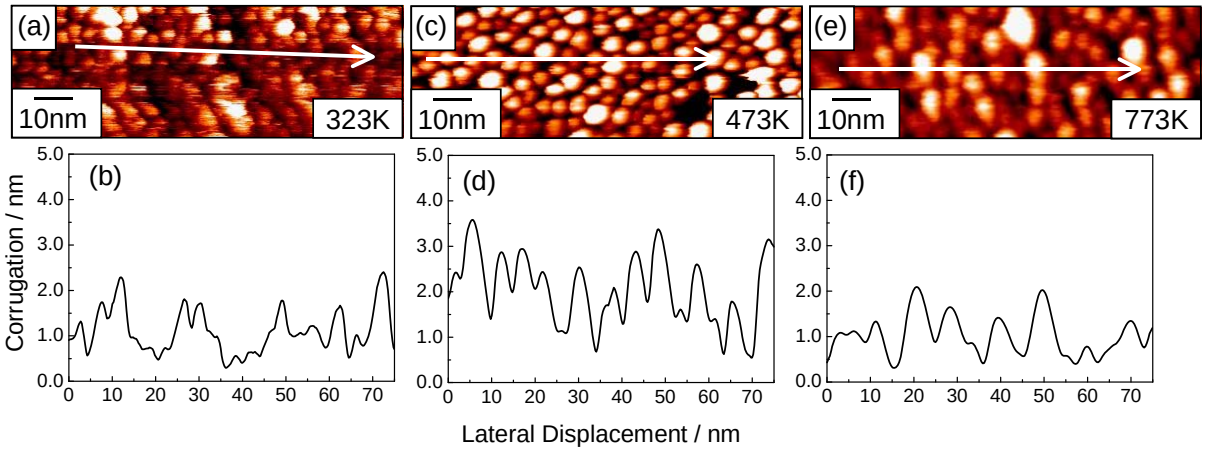


Fig. 4.3 NC-AFM images and cross-sectional views of 5 ML Fe films grown at the various growth temperature. The growth temperature is (a), (b) 323, (c), (d) 473 and (e), (f) 773 K, respectively. The cross-sectional views are corresponding to the line indicated by the arrows in NC-AFM images.

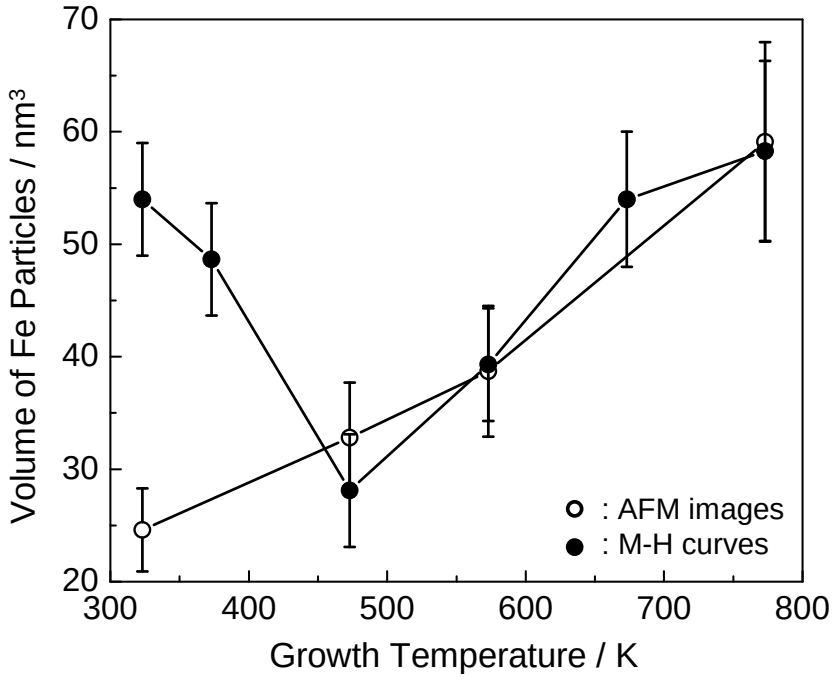


Fig. 4.4 Changes in the volume of Fe particles with growth temperature. The open and closed circles represent the values obtained from NC-AFM images and magnetization curves, respectively.

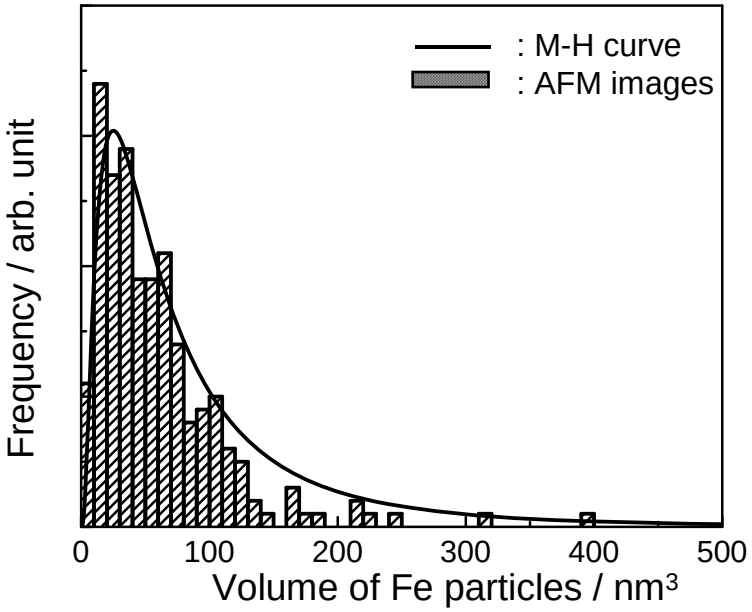


Fig. 4.5 Distributions of the volume of Fe particles grown at 773 K. The solid line and columns represent the distributions obtained form magnetization curve fitted by Langevin function and NC-AFM images, respectively.

4.2.2 微粒子間の磁気的相互作用

本研究で作製した Fe 微粒子は，Fe 超薄膜の V - W 成長を利用して作製しているため，Fe 微粒子は，基板上に 2 次元的に配列する．このため，Fe 微粒子間に磁気的相互作用が働いている場合，磁場の印加方向を膜面内，膜面垂直方向とした場合の磁化曲線に顕著な相違が現れることが予想される．磁場の印加方向を膜面内，膜面垂直方向とした場合の磁化曲線を Fig. 4.6 に示す．成長温度はそれぞれ，(a) 323 K，(b) 473 K，(c) 773 K である．成長温度 323 K で作製した Fe 微粒子において，膜面平行方向に磁場を印加した場合，垂直方向より零磁場付近での磁化の立ち上がりが大きいことがわかる．これは，Fig. 4.3 (a)，(b) に示したように，Fe 微粒子のサイズが非常に小さく，隣接微粒子間の距離が約 5 nm と近いことから,膜面内で微粒子間に強い磁気的相互作用が働いていることを示している．成長温度が 473 K の場合，2 つの磁化曲線は同一となり，磁化の挙動は 3 次元的に等価であることがわかる．これは，Fe 微粒子の形状が球状であり，また，個々の Fe 微粒子が構造的にも磁気的にも孤立した状態であることを意味している．この結果は，Fig. 4.3 (c)，(d) に示した表面構造の観察結果とも一致する．成長温度が 773 K の場合，成長温度 323 K の場合と同様に，膜面内に磁場を印加した場合の磁化曲線において，零磁場付近での磁

化の立ち上がりは膜面垂直方向の磁化曲線と比較して大きい．この結果のみでは，微粒子間の磁気的相互作用の効果を否定することはできない．しかしながら，前節で述べたように，573 K 以上の高い成長温度では，構造上の Fe 微粒子体積と磁気的な有効体積が一致しており，Fe 微粒子間の磁気的相互作用は無視できる．このため，膜面内と膜面垂直方向の磁化曲線の相違は，Fe 微粒子の形状に起因しており，Fig. 4.3（e），（f）に示した微粒子の偏平化によって生じた形状磁気異方性よるものであると考えられる．573 K 以上の成長温度で作製した場合，Fe 微粒子間の磁気的相互作用が無視できることは，後の（b）非相互作用系の超常磁性挙動の項でさらに詳細に述べる．

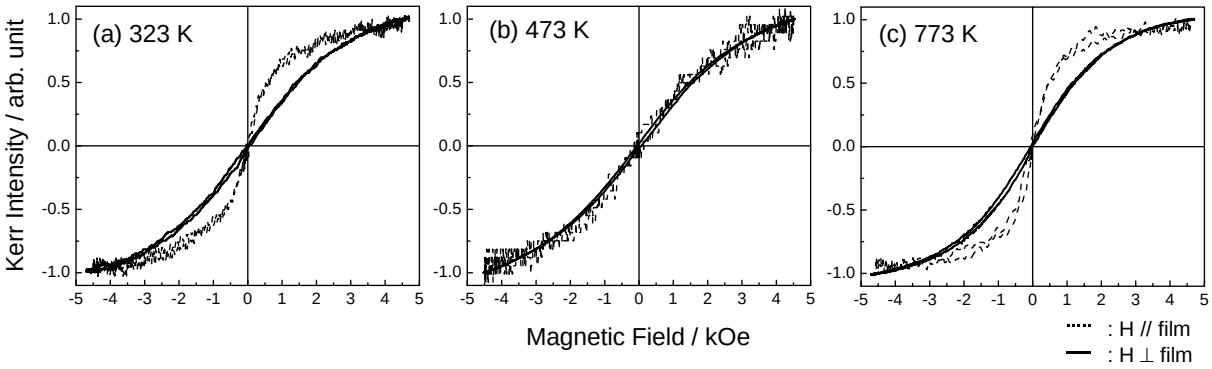


Fig. 4.6 Magnetization curves of Fe particles. The growth temperature is (a) 323, (b) 473 and (c) 773 K, respectively. The solid and dotted lines represent the curves for the applied field perpendicular and parallel to the film plane, respectively.

成長温度の増加にともなう Fe 微粒子間の磁気的相互作用の変化は，Fe 微粒子体積の増加に起因していると考えられる．本研究で作製した Fe 微粒子は，磁性体超薄膜の V - W 成長を利用しおり，Fe 膜厚は 5 ML と一定であるため，Fe 微粒子体積の増加は，Fe 微粒子の数密度の減少につながる．このため，高い成長温度で大きな Fe 微粒子が形成されると，Fe 微粒子間の間隔が増加し，結果として，Fe 微粒子間の磁気的相互作用が減少したものと考えられる．成長温度の増加にともなう Fe 微粒子間隔の増加は，Fig. 4.3 に示した表面構造にも顕著に現れている．

以下では，Fe 微粒子間の磁気的相互作用について，さらに詳細な検討を行う．（4-1）式で示したように，ブロッキング温度は磁化反転のエネルギー障壁に比例する．ここで，磁化反転のエネルギー障壁を次のように考える．

$$\Delta E = K_{eff} \cdot V + E_{int} \tag{4-2}$$

ここで，第一項は磁気異方性エネルギー，第二項は微粒子間の磁気的相互作用エネルギーである．前節では，第二項の磁気的相互作用エネルギーによるエネルギー障壁の増加を，磁気的有効体積の増加と考え，

$$\Delta E = K_{eff} \cdot V + E_{int} = K_{eff} \cdot V_{eff} \tag{4-3}$$

として議論した．AFM 像から見積もられる Fe 微粒子体積は，（4-2）および（4-3）式中の V に対応し，磁化曲線から見積もられる Fe 微粒子体積は，（4-3）式中の V_{eff} に対応する．本節では，（4-3）式の $K_{eff} \cdot V_{eff}$ を（4-3）式で示したように，磁気異方性エネルギーと磁気的相互作用エネルギーという 2 つの項に分離し，種々の成長温度で作製した Fe 微粒子における微粒子間相互作用の存在について検討する．結果として，323 K 程度の低い温度で作製した Fe 微粒子間には磁気的相互作用が働いており，4.2.1 節で示した V_{eff} の増加が，微粒子間相互作用エネルギー E_{int} に起因する増加であることを明らかにする．

（4-3）式からわかるように，V_{eff} の増加は，E_{int} のみならず系の有効磁気異方性エネルギー K_{eff} の変化によっても起こりうる．一般に，磁性体微粒子の有効磁気異方性エネルギーは，

$$K_{eff} = K_{eff\text{-}V} + 6 / D \cdot K_{eff\text{-}S} \tag{4-4}$$

として，体積項と表面項の和で表される．これらのうち，体積項 $K_{eff\text{-}V}$ は微粒子体積によって大きく変化しないと考えられる．一方，表面項 $6 / D \cdot K_{eff\text{-}S}$ は，（4-4）式からわかるように，微粒子粒径 D の減少にともない増加する．このため，表面磁気異方性エネルギーは微粒子体積の減少にともない増加するため，V_{eff} の増加を引き起こす可能性がある．しかしながら，大きな表面磁気異方性が存在している場合，極低温領域において磁化曲線に大きな保磁力が観測され [4-23]，その値は粒子サイズの増加ともない減少することが予想される．本研究で作製した Fe 微粒子において，このような実験事実は観測されない．このため，有効磁気異方性エネルギーに与える表面磁気異方性エネルギーの影響は小さいものと考え，表面磁気異方性エネルギーが有効磁気異方性エネルギーに与える影響は無視する．

本研究では，Fe 微粒子間の磁気的相互作用を，ZFC 曲線のピーク温度の測定磁場依存性から検討する．実験結果を示す前に，測定原理について述べる．磁性体微粒子が超常磁性状態にある場合，ZFC 曲線のピーク温度（ブロッキング温度）は，磁化の緩和時間の温度依存性に支配される．磁化の緩和が Arrhenius - Néel 理論 [4-1] に従うと仮定すると，磁化の緩和時間は次式で表される．

$$\tau = \tau_0 \exp (\Delta E / k_B T) \tag{4-5}$$

簡単のために，印加磁場方向と磁化容易軸方向は平行であるとすると，磁場を印加した状態での磁気エネルギーは，磁気異方性として一軸磁気異方性を仮定した場合，次式で表さ

れる．

$$E = K_{u\text{-}eff} \cdot V \cdot \sin^2\theta - M_S \cdot H \cdot \cos\theta \tag{4-6}$$

ここで，第一項は磁気異方性エネルギー，第二項はゼーマンエネルギーである．θは，磁化Mと磁場 H あるいは，磁化容易軸 K_u の成す角である．θに対する E の変化を図示するとFig. 4.7 のようになる．図中の 2 つのエネルギー障壁のうち，ZFC 曲線を支配するエネルギー障壁は，ΔE_2 である．ΔE_2 は，有効一軸磁気異方性エネルギー$K_{u\text{-}eff}$，磁場 H を用いて，次式で表される．

$$\Delta E_2 = K_{u\text{-}eff} \cdot V - M_S \cdot H + (M \cdot H)^2 / 4\, K_{u\text{-}eff} \cdot V = K_{u\text{-}eff} \cdot V\,(1 - H / H_K)^2 \tag{4-7}$$

$$H_K = 2\, K_{u\text{-}eff} / M_S$$

磁化測定に要する時間をτ_m とすると，（4-5）および（4-7）式から，ブロッキング温度 T_B は次式で表される．

$$T_B = -\,\Delta E / k_B \ln(\tau_0 / \tau_m) \propto (1 - H / H_K)^2 \tag{4-8}$$

（4-8）式から，T_B は測定磁場 H の 2 乗で減少することが予測される．しかしながら，この関係は，磁化の緩和時間が（4-5）式に従うことを前提にしている．（4-5）式は，$\Delta E / k_B T$ » 3 の範囲でのみ有効であることが知られている [4-24]．(4-6)式を考慮すると，この条件は，低い印加磁場範囲でのみ実現される．これに対して，El – Hilo らは，広い印加磁場範囲で，次式で表される緩和時間を用いて算出される T_B が，実験値を良く再現することを報告した [4-25]．

$$\tau^{-1} = \frac{1}{2} f_0\,(1 - h_{eff}^2)\{(1 + h_{eff}) \cdot \exp[-a_{eff}\,(1 + h_{eff})^2] + (1 - h_{eff}) \cdot \exp[-a_{eff}\,(1 - h_{eff})^2]\} \tag{4-9}$$

$f_0 = \sqrt{a_{eff}} \cdot \gamma_0 \cdot H_K / \sqrt{\pi}$ ： Lamor 周波数

$h_{eff} = H / H_K$ ： 外部磁場 / 異方性磁場

（本研究では，計算に用いた系の異方性磁場の表式として，磁化容易軸が 2 次元ランダムに分散した場合を仮定し，$H_K = 0.96\, K_{eff} / M_S$ を用いた．）

$a_{eff} = (K \cdot V_m + \delta) / k_B \cdot T$ ： 磁化反転のエネルギー障壁／熱エネルギー

$\delta = \xi\, M_S^4 \cdot V_m^2 / 3 \cdot k_B \cdot T$ ： 双極子相互作用エネルギー

$\xi = \langle n_1 \rangle \langle (3\cos^2\psi - 1)^2 \rangle V_m^2 / \langle d_1 \rangle^6$ ： 双極子相互作用エネルギーの強度パラメータ

磁化測定に要する時間として $\tau_m = 100$ s を仮定して（4-9）式を解くことにより，T_B が得られる．（4-9）式中には，T_B の明らかな磁場依存性は現れないが，各磁場に対して T_B を計算すると，

$$T_B \propto H^2 \qquad H \ll H_K \tag{4-10a}$$

$$T_B \propto H^{2/3} \qquad H < H_K \tag{4-10b}$$

となる[(4-5), (4-25), (4-26)]．計算の際に重要となるパラメータは，微粒子間相互作用の大きさを表すξであり，種々のξを用いて計算した T_B と実験値を比較することで，微粒子間相互作用の大きさを見積もることができる[(4-25)]．しかしながら，本研究では，個々の Fe 微粒子の磁気異方性エネルギー，異方性分散など，不明なパラメータが多く存在するため，磁気的相互作用エネルギーの強度についての定量的な議論は信憑性を欠く．このため，本研究では，微粒子間の磁気的相互作用の有無についての議論にとどめる．

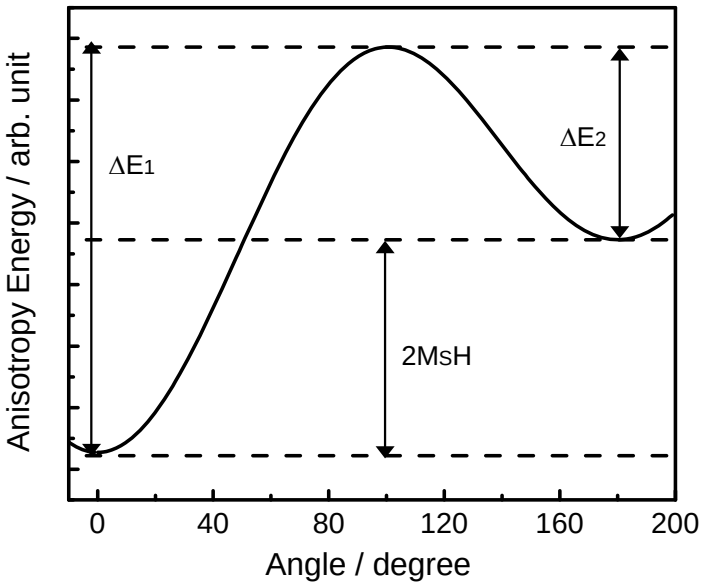


Fig. 4.7 Schematic representation of magnetic anisotropy energy as a function of angle between magnetization and magnetic easy axis. The magnetic field is assumed to be applied to magnetic easy axis (0 degree).

実験により得られた，ZFC 曲線のピーク温度の測定磁場依存性を Fig. 4.8 に示す．成長温度はそれぞれ，(a) 323 K，(b) 473 K，(c) 773 K である．成長温度が 323 K の場合，ZFC 曲線のピーク温度は，測定磁場の増加にともない減少する（Fig. 4.8(a)）．上述の議論を考慮すると，この現象は，ZFC 曲線が磁化の緩和時間の温度依存性を反映していることを示している．一方，成長温度が 773 K では，測定磁場の増加とともに，ZFC 曲線のピーク温度が増加していることがわかる（Fig. 4.8(c)）．この傾向は，573 K 以上の成長温度で作製した，いずれの Fe 微粒子についても観測される．ZFC 曲線のピーク温度の測定磁場に対する増加は，ZFC 曲線が磁化の緩和過程に支配されているのではないことを意味して

おり, ZFC 曲線が異なるメカニズムに支配されていることを示している. 詳細は後述の (b) 非相互作用系の超常磁性挙動の項に譲るが，このような測定磁場の増加にともなうピーク温度の増加は，非相互作用系に特有の現象である [(4-5), (4-27)]．このことからも，573 K 以上の成長温度で作製した Fe 微粒子間には，磁気的相互作用が働いていないことがわかる．

以下では，ZFC 曲線のピーク温度の測定磁場に対する変化を詳細に検討し，これらの挙動を支配するパラメータについて検討する．

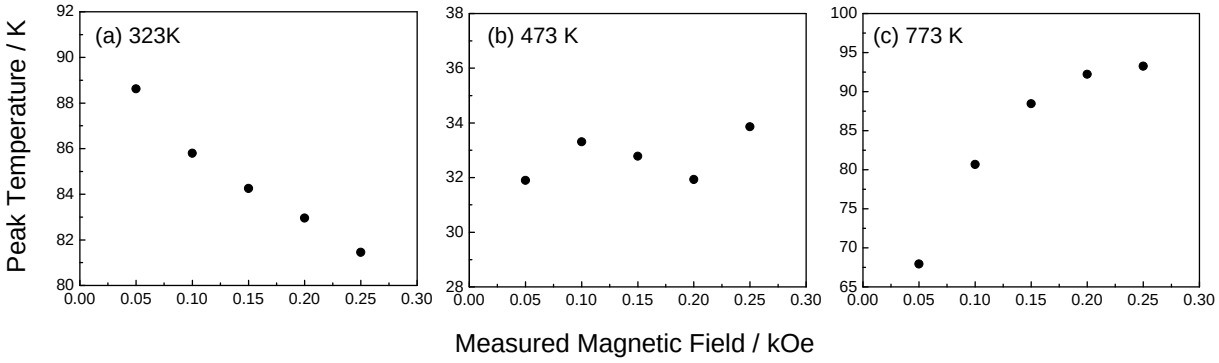


Fig. 4.8 Magnetic field dependence of peak temperature of ZFC curve. The growth temperature is (a) 323, (b) 473 and (c) 773 K, respectively.

(a) 相互作用系における超常磁性挙動

ここでは，測定磁場の増加にともなう ZFC 曲線のピーク温度の減少から，Fe 微粒子間の磁気的相互作用について詳細に検討する．(4-10) 式で示したように，ZFC 曲線が磁化の緩和時間の温度依存性を反映している場合，そのピーク温度であるブロッキング温度は，測定磁場の増加にともない，H^2 あるいは，$H^{2/3}$ で減少する．成長温度 323 K で作製した Fe 微粒子の，ブロッキング温度の $H^{2/3}$ に対する変化を，Fig. 4.9 に示す．図中には，(4-9) 式を用いて計算した結果も合わせて示す．計算に用いたパラメータを，Table 4.1 に示す．計算に用いたパラメータのうち，飽和磁化（Ms），g 因子および磁気異方性定数（K）としてバルク Fe の値を用い，平均体積として AFM から見積もられた値を用いた．Fig. 4.9 に示したように，実験値は $H^{2/3}$ に比例して減少していることがわかる．この傾向を，(4-9) 式による計算結果と比較すると，点線で示した微粒子間相互作用がない場合（(4-9) 式において，$\xi = 0$ とした.），計算結果は明らかに実験値を再現することができない．これに対して, 実線で示したように, Fe 微粒子間に磁気的相互作用が働いていると仮定した場合（(4-9) 式において，$\xi = 0.15$ とした.），計算値は実験値をよく再現していることがわかる．この

結果からも，低い温度で作製した Fe 微粒子には，微粒子間に磁気的相互作用が働いていることがわかる．Fe 微粒子間に磁気的相互作用が働いている場合，（4-2）式からわかるように，微粒子間相互作用エネルギーE_{int}によって，磁化反転のエネルギー障壁ΔEが増加する．（4-1）式に示したように，T_BはΔEに比例するため，ΔEが増加するとT_Bが増加する．また，4.2.1 節で述べたように，Fe 微粒子間に磁気的相互作用が働いている場合，Fe の磁気的有効体積は増加する．これらの結果から，Fig. 4.2 に示した低い成長温度でのT_Bの上昇および，Fig. 4.4 に示したV_{eff}の増加は，Fe 微粒子間の磁気的相互作用により現れた効果であると結論付けることができる．

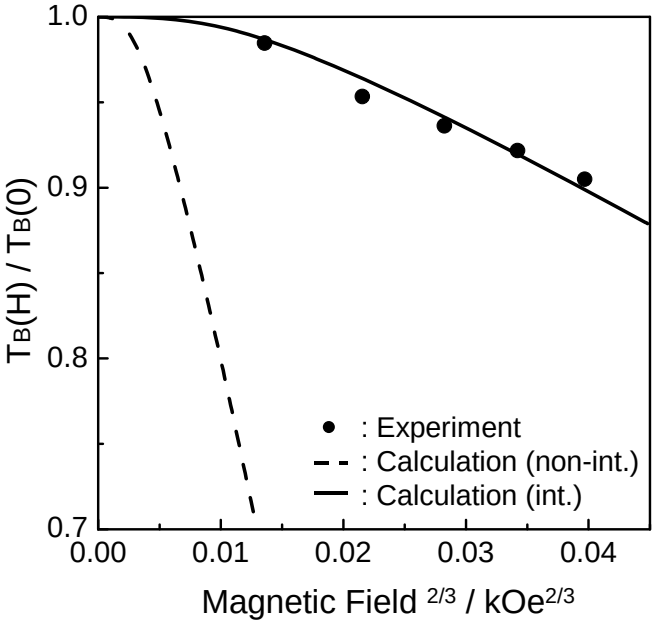


Fig. 4.9 Magnetic field dependence of blocking temperature. The closed circles represent the experimentally obtained values for Fe particles grown at 323 K. The lines represent the calculated values using equation (4-9) in the text. The solid and dotted lines are corresponding to the interacting (ξ = 0.15) and non-interacting (ξ = 0) case, respectively.

Table 4.1 Parameters in calculating equation (4-9).

Parameter	Value
Saturation magnetization, *Ms*	1716 G
Mean volume, *Vm*	24.6 ± 3.7 nm^3 = 24.6 ± 3.7 × 10^{-21} cc
g factor	2.09
Magnetic anisotropy constant, *K*	4.7 × 10^5 erg / cc
Interparticle interaction parameter, ξ	0 (non-interacting) 0.15 (interacting)

(b) 非相互作用系における超常磁性挙動

4.2.1 節で，573 K 以上の成長温度で作製した Fe 微粒子では，AFM 像から見積もった体積と磁化曲線から見積もった磁気的有効体積が一致することを示し，Fe 微粒子間に磁気的相互作用が働いていないことを示した．また，このような磁気的に孤立した Fe 微粒子において，ZFC 曲線のピーク温度は，測定磁場の増加にともない増加することを，Fig. 4.8(c)で示した．この現象は，ZFC 曲線が前項の(a)相互作用系における超常磁性挙動で述べた磁化の緩和過程を反映しているのではなく，異なるメカニズムを反映していることを示している．本項では，測定磁場の増加にともなう ZFC 曲線のピーク温度の増加が，非相互作用系に特有の現象であり，個々の Fe 微粒子の磁化の挙動を反映した結果として生じたものであることを示す．

測定磁場の増加にともなう ZFC 曲線のピーク温度の増加は，これまでほとんど観測されておらず， Luo らによる Fe_3O_4 微粒子での最初の観測以来 [4-27]，Fe - C 微粒子で観測された例 [4-28], [4-29]があるのみである．Hanson らは，この現象に対して定量的な考察を行った [4-29]．以下に，ZFC 曲線のピーク温度の増加に対する Hanson らの取り扱いについて説明し，同様の方法を用いて，本研究で得られた実験結果に対する考察を行う．

磁性体微粒子が粒径分散（体積分散）をもち，その分布が確率密度関数 $f(D)$を用いて表されるとする．本研究では，Fe 微粒子の粒径分散を表す確率密度関数として，対数正規分布関数を用いた．Fig. 4.5 に示したように，AFM から見積もられた微粒子体積分散，磁化曲線のフィッティングの際に用いた体積分散はともに，対数正規分布を用いて表されていることから，この仮定は妥当であるものと考えられる．

粒径 $D = x$ の微粒子が unblocked 状態にあるとき，微粒子の磁気モーメントの磁場方向の成分 $M(x)$は，Langevin 関数を用いて以下の式で表される．

$$M(x) = M_S \cdot \frac{\pi}{6} x^3 \cdot f(x)\, dx \cdot \mathrm{L}(a) \tag{4-11}$$

$$\mathrm{L}(a) = \coth(a) - 1 / a, \qquad a = M_S \cdot \frac{\pi}{6} x^3 \cdot H / k_B \cdot T \quad : \quad \text{Langevin 関数}$$

V_{max} を，unblocked 状態にある微粒子の最大体積と定義すると，温度 T における V_{max} は微粒子の磁化の緩和時間 τとして磁化測定に要する時間 τ_m を用いて次式で表される．

$$\tau_m = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V_{max}}{k_B T} \right) \tag{4-12}$$

体積 V_{max} をもつ粒子の粒径 x_{max} は，次のようになる．

$$x_{max} = \sqrt[3]{\frac{6V_{\max}}{\pi}} \tag{4-13}$$

このとき，温度 T における，unblocked 状態にある微粒子の磁気モーメントの磁場方向成分の総和 $M_{unblocked}$ と，系の磁気モーメントの総和 M_{total} は，それぞれ次のように表せる．

$$M_{unblocked}(T) = \int_0^{x_{max}} M(x) = \int_0^{x_{max}} M_S \frac{\pi}{6} x^3 f(x) \mathrm{L}(a) dx \tag{4-14}$$

$$M_{total} = \int_0^{\infty} M_S \frac{\pi}{6} x^3 f(x) dx$$

これらを用いて，温度 T における，磁化を次式で表す．

$$M(T) = M_{unblocked}(T) / M_{total} = \int_0^{x_{max}} M_S \frac{\pi}{6} x^3 f(x) \mathrm{L}(a) dx \ / \ \int_0^{\infty} M_S \frac{\pi}{6} x^3 f(x) dx \tag{4-15}$$

（4-15）式を，各温度に対して計算することにより，ZFC 後の M - T 曲線が得られる．つまり，非相互作用系における ZFC 曲線は，各温度での unblocked 状態にある Fe 微粒子のみの磁化を反映している，と考える．

実験および，計算により得られた M - T 曲線と，M - T 曲線のピーク温度の磁場依存性を，Fig. 4.10 に示す．実験結果は，成長温度 773 K で作製した Fe 微粒子に対する結果であり，ピーク温度の測定磁場依存性は，Fig. 4.8(c)に示した結果と同一のものである．計算には，飽和磁化（Ms）として室温におけるバルク Fe の値，平均体積（V_m）および体積分散（σ）は AFM 像から見積もられた値を用い，磁気異方性エネルギーをフィッティングパラメータとして計算した．計算に用いたパラメータおよび得られた磁気異方性エネルギーを，Table 4.2 に示す．Fig. 4.10(a)から，（4-15）式によって得られた計算値は，ピーク温度以上の温度領域で，実験値をよく再現していることがわかる．（4-15）式を用いた計算は，本質的に各温度における Langevin 関数を計算しているに過ぎない．Langevin 関数の導出には，Zeeman エネルギーしか考慮されておらず，微粒子間の磁気的相互作用の効果は考慮されていない．いい換えると，広い温度範囲で Langevin 関数を用いて実験値が再現されることは，成長温度 773 K で作製した Fe 微粒子では，微粒子間に磁気的相互作用が働いていないことを意味している．また，Langevin 関数には，磁気異方性エネルギーの効果も考慮されていない．つまり，本研究で得られた計算値と実験値の一致は，unblocked 状態にある Fe 微粒子内の有効磁気異方性エネルギーの影響が小さいことを示唆している．さらに，フィッティングにより得られた Fe 微粒子の磁気異方性エネルギーは，$4.7 \pm 0.3 \times 10^5$ erg / cc であり，バルク Fe の値とほぼ一致する．これは，本研究で作製した Fe 微粒子では，表面磁気異方性などの付加的な磁気異方性が無視できることを示している．しかしながら，Hanson らは，

10^6 erg / cc 程度の磁気異方性が存在する場合，M_SVH / $k_BT \approx 3$ となる領域で磁化の挙動は，Langevin 関数からの偏倚が生じることを指摘した [4-30]．バルク Fe の結晶磁気異方性エネルギーは 4.7×10^5 erg / cc [4-31]であるが，磁性体微粒子や磁性体超薄膜では，格子歪などの影響を受けてさらに大きな値をもつことがある．本研究で作製した Fe 微粒子では，Table 4.2 に示したように（4-15）式を用いた計算で実験値を再現することのできる有効磁気異方性エネルギーは $4.7 \pm 0.3\times10^5$ erg / cc であるため，上記の効果は無視できない．上記の効果が現れる磁場領域を簡単に見積もると，飽和磁化等にバルク Fe の値を用いた場合，M_SVH / $k_BT \approx 3$ となる磁場 H は，$T \approx 90$ K で $H \approx 0.35$ kOe となる．Fig. 4.10（b）に示した，ZFC 曲線のピーク温度と磁場の関係において，0.20 kOe 以上の磁場領域で生じる実験値と計算値の相違は，このような効果が現れたためであると考えられる．

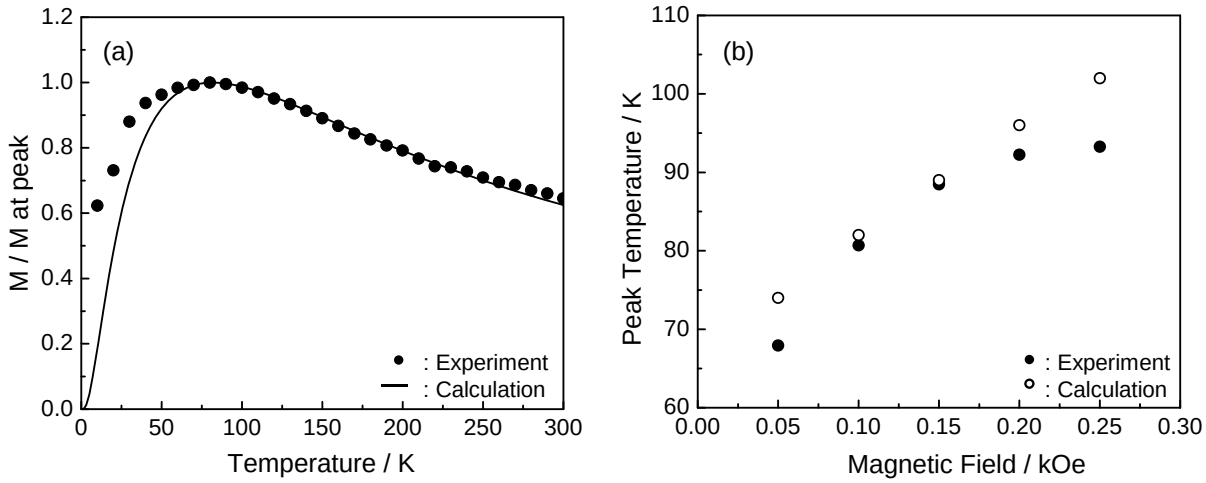


Fig. 4.10 (a) Changes in magnetization with temperature after ZFC for the non-interacting Fe particles. The closed circles represent the experimentally obtained values upon the constant magnetic field of 0.1 kOe for Fe particles grown at 773 K. The line represents the calculated values using equation (4-15) in the text. (b) Changes in the peak temperature of M-T curves with magnetic field. The open and closed circles represent the calculated and experimentally obtained values, respectively.

Table 4.2 Parameters in calculating equation (4-15).

Parameter	Value
Saturation magnetization, M_S	1716 G
Median in volume distribution, V_m	40.5 ± 6.0 nm^3
Standard deviation in volume distribution, σ	10.5 ± 1.6 nm^3
Magnetic anisotropy constant, K	$4.7 \pm 0.3 \times 10^5$ erg / cc

4.3　考察

Fig. 4.2，4.6 に示したように，成長温度 323 K と 773 K で作製した Fe 微粒子の室温での磁気状態は磁気特性のみからでは区別できない．しかしながら，これらの Fe 微粒子の磁気状態は，低温領域で明らかな違いが生じることが予想される．上述のように，323 K 程度の低い成長温度で作製した場合, ZFC 曲線に磁化のブロッキング現象が観測されており，Fe 微粒子の磁気状態は測定温度範囲で blocked 状態から unblocked 状態へ変化している．つまり，低い成長温度で作製した Fe 微粒子は，ZFC 曲線のピーク温度（ブロッキング温度）以下の温度領域で blocked 状態にある．一方，573 K 以上の成長温度で作製した Fe 微粒子の磁気状態は，本研究で行った全ての温度範囲で，unblocked 状態である．このため，Fig. 4.10 で示したように，ZFC 曲線の挙動が広い温度範囲で Langevin 関数を用いて記述される．このように，低温と高温で作製した Fe 微粒子の磁気状態は，低温領域において blocked 状態と unblocked 状態という明らかな違いがある．本節では，低温領域での Fe 微粒子の磁化の挙動について検討することにより, 上述した Fe 微粒子の磁気状態の妥当性について検証する．

Fe 微粒子の低温での磁気状態での成長温度による違いは, Fe 微粒子間の磁気的相互作用に起因しており，この磁気的相互作用は，成長温度の増加にともない減少することをすでに述べた．(4-2) 式で示したように，磁気的相互作用の変化は，磁性体微粒子の磁化反転のエネルギー障壁に影響を与える．磁性体微粒子間の磁気的相互作用がない場合，磁化反転のエネルギー障壁は磁気異方性エネルギー$K_{eff} \cdot V$のみで決まる．ZFC 曲線のピーク温度の測定磁場依存性の計算から見積もられる有効磁気異方性エネルギー $K_{eff} = 4.7 \times 10^5$ erg / cc を用いると，573 K 以上の高い成長温度で作製した Fe 微粒子のブロッキング温度は，(4-1) 式が成り立つと仮定すると約 8 K 以下となる．これは，本研究での最小測定温度である 10 K より低い．これは，573 K 以上の成長温度で作製した Fe 微粒子の磁化の緩和時間は，10 K でも磁化測定に要する時間と比べて十分に短く，Fe 微粒子の磁気状態は，unblocked 状態として観測されることを意味している．このため, 本研究での測定温度領域では，磁化の緩和時間に測定時間（≈ 100 s）を横切るほどの大きな変化がなく，ZFC 曲線に磁化の緩和時間の効果が現れなかったものと考えられる．したがって，本研究で得られた ZFC 曲線のピーク温度は，磁化の緩和時間の変化を反映しているものではなく，超常磁性ブロッキング温度を表しているのではない．

このように，ZFC 曲線のみから Fe 微粒子の磁気状態を決定することは，危険性を含んでいることがわかる．これは，ZFC 曲線に現れる磁化が，本質的に直流磁化率を表してい

るためである．これに対して，FC 曲線は，冷却時に外部磁場が存在するため，冷却過程における磁化の動的な挙動を反映し，磁化緩和の影響を強く受ける．このため，ZFC 曲線に現れなかった Fe 微粒子の低温での磁気状態の相違は，FC 曲線に明らかな違いを生じさせることが予想される．種々の成長温度で作製した Fe 微粒子の FC 後の磁化の温度依存性を，Fig. 4.11 に示す．図中には，参考のため，ZFC 曲線もあわせて示す．上述のように，ZFC 曲線にはピーク温度およびピーク温度の幅に違いは見られるが，その他の大きな変化は観測されない．一方，FC 曲線には，70 K 以下の低温領域において特徴的な変化が観測される．成長温度が 323 K の場合，FC 曲線には，ZFC 曲線と同様のブロードなピークが観測される．また，そのピーク幅は，他の成長温度で作製した Fe 微粒子と比較して大きい．FC 曲線にピークが現れる理由には，種々の理由があり，そのひとつに冷却速度と昇温速度の相違 [4-12] がある．上述のように，FC 曲線は磁化の動的挙動を反映しているため，冷却・昇温速度の影響を受けやすく，両者の違いにより，FC 曲線にピークが生じることがある．しかしながら，Fig. 4.11(b)に示すように，成長温度 473 K で作製した Fe 微粒子においては，FC 曲線にピークは観測されない．これらの測定は，全て同条件で行われているため，323 K で作製した試料の FC 曲線のピークは，上述の原因とは異なる原因で生じたものであると考えられる．FC 曲線にピークが出現する他の原因として，Chantrell らによって指摘されたように，磁性体微粒子間の磁気的相互作用がある [4-5]．また，彼らは磁気的相互作用の存在下では，磁化反転のエネルギー障壁の分散が増加することを指摘した [4-5]．エネルギー障壁の分散は，ブロッキング温度の分散につながり，ZFC 曲線のピーク幅が増加する．このため，323 K で作製した Fe 微粒子における，FC 曲線のピーク温度と，FC・ZFC 曲線のピーク幅の増加は，Fe 微粒子間の磁気的相互作用に起因していると考えられる．

一方，成長温度が 773 K の場合にも，FC 曲線にピークは観測される．しかしながら，成長温度 323 K の場合と異なり，30 K 以下の温度領域で，温度の増加にともなう磁化の減少も観測される．この傾向は，573 K 以上の成長温度で作製した全ての Fe 微粒子で観測される．FC 曲線の複雑な挙動は，次のように説明できる．上述のように，成長温度 773 K で作製した Fe 微粒子のブロッキング温度は，約 8 K 付近に存在するものと考えられる．このとき，10 K 以下の温度領域では，FC 曲線に現れる Fe 微粒子の磁化は，緩和時間の増加にともない，指数関数的に減少する．10 K から 30 K における磁化の減衰は，この効果によるものと考えられる，30 K 以上の領域では，4.2.2 節で示した unblocked 状態の Fe 微粒子の非線形な磁化挙動が顕著に現れる．FC 曲線の複雑な挙動は，両者の重ね合わせにより生じるものと考えられる．

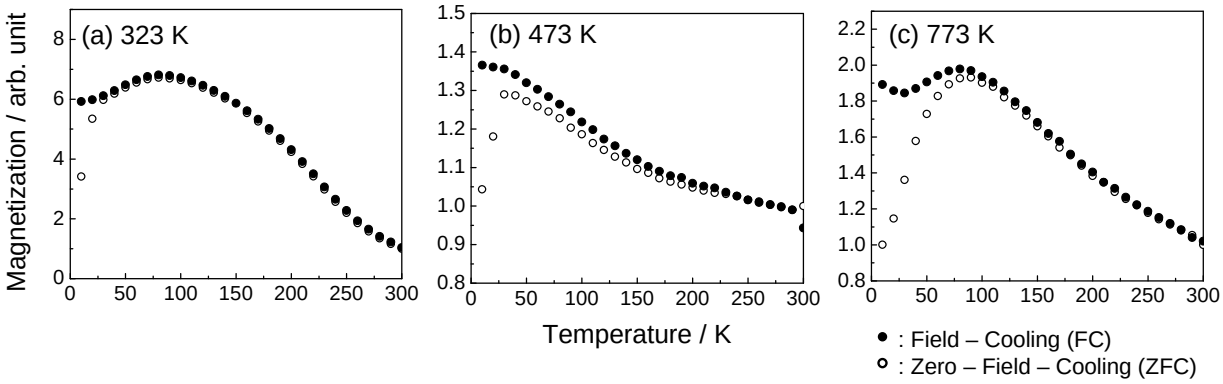


Fig. 4.11 Changes in magnetization with temperature. The growth temperature is (a) 323, (b) 473 and (c) 773 K, respectively. The open and closed symbols represent the magnetizations after field-cooling and zero-field-cooling, respectively. The measurements were performed upon the constant magnetic field of 0.10 kOe.

低温領域における磁気状態の変化は，FC 曲線のみならず，磁化曲線にも影響を与える．上述のように,成長温度 323 K で作製した Fe 微粒子は 10 K において blocked 状態であり，通常の強磁性体と同様の振る舞いをする．一方，573 K 以上の成長温度で作製した場合，Fe 微粒子の磁気状態は，10 K においても unblocked 状態である．このため，Fe 微粒子の磁化は，10 K においても Langevin 関数を用いて記述できる．10 K における磁化曲線から測定した残留磁化比の成長温度による変化を，Fig. 4.12 に示す．低い成長温度で作製した場合，上述のように Fe 微粒子は blocked 状態にあるため，比較的大きい残留磁化比を示す．一方，573 K 以上の高い成長温度で作製した場合，残留磁化比は 0.2 以下となる．このような残留磁化比の変化は，本章で得られた Fe 微粒子の磁気状態を支持する結果である．

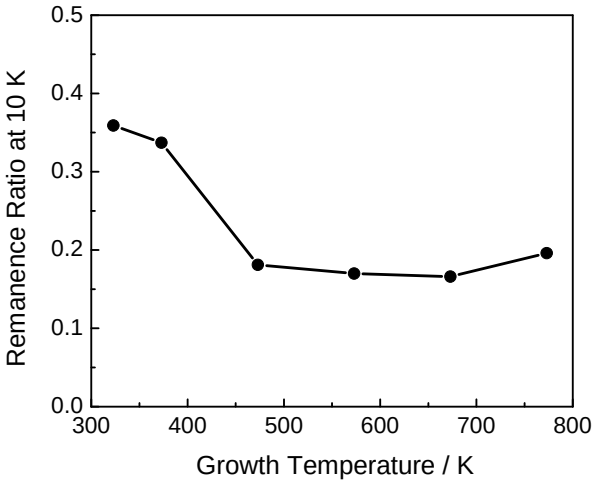


Fig. 4.12 Remanence ratio at 10 K for Fe particles grown at the various growth temperature.

4.4　結言

Fe 超薄膜の超常磁性挙動について調べるため，α-Al_2O_3(0001)基板上に種々の成長温度で作製した膜厚 5 ML の Fe 超薄膜の超常磁性挙動について検討した結果，以下の知見を得た．

（1）　Fe 微粒子の ZFC 曲線のピーク温度は，特徴的な成長温度依存性を示した．ZFC 曲線のピーク温度は，成長温度の増加にとともに減少し，成長温度 473 K で極小を示した後，再度，増加する傾向を示した．

（2）　Fe 微粒子の体積は，成長温度の増加にともない，単調に増加した．一方，磁化曲線から見積もられる Fe 微粒子の体積は，（1）で述べた ZFC 曲線のピーク温度と同様の成長温度依存性を示した．これは，磁化曲線から見積もられた Fe 微粒子体積は，微粒子間の磁気的相互作用の影響を強く受け，磁気的有効体積を反映しているためである．323 K 程度の低い成長温度領域では，両者に明らかな相違が観測され，Fe 微粒子間に磁気的相互作用が働いていることがわかった．一方，573 K 以上の高い成長温度で作製した Fe 微粒子の体積は，磁気的有効体積と一致し，Fe 微粒子の磁気特性は，個々の Fe 微粒子の磁化の挙動を反映したものであることがわかった．

（3）　（2）で述べたように，成長温度の増加にともない，磁化の超常磁性挙動を支配する因子は，低い成長温度領域での磁気的相互作用から，高い成長温度領域での単一 Fe 微粒子の磁化挙動へと連続的に変化することがわかった．この変化は，成長温度の増加にともなう Fe 微粒子体積の増加に起因している．また，この連続的変化は，Fe 超薄膜が相互作用系から非相互作用系に連続的に変化したことを示している．

（4）　成長温度の増加にともなう，Fe 微粒子間の磁気的相互作用の変化は，低温領域における Fe の磁気状態に顕著な変化を与えることがわかった．磁気的相互作用が強い場合，磁化反転のエネルギー障壁の増加により，低温領域で磁化は blocked 状態となる．一方，磁気的相互作用が弱く，磁化反転のエネルギー障壁が小さい場合，低温領域においても unblocked 状態が保たれる．

本章で報告した非相互作用系の超常磁性挙動は，これまでほとんど報告されていない．また，相互作用系から非相互作用系へ連続的に変化させた系において，超常磁性挙動を詳細に検討した例は極めて少なく，本研究で得られた結果は，磁性体超薄膜の超常磁性挙動に対する理解を深めるものである．工学的応用上も，本章で示した成長温度により微粒子間相互作用を制御できるという結果は，興味のもたれる結果であるといえる．

参考文献

(4-1) L. Néel, C. R. Acs. Sci. Paris 228 (1949) 664.

(4-2) J. L. Dormann, L. Bessais and D. Fiorani, J. Phys. C 21 (1988) 2015.

(4-3) H. Preiffer and R. W. Chantrell, J. Magn. Magn. Mater. 120 (1993) 203.

(4-4) Y. Park, S. Adenwalla, G. P. Felcher and S. D. Bader, Phys. Rev. B 52 (1995) 12779.

(4-5) R. W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore and M. Maylin, Phys. Rev. B 63 (2000) 024410.

(4-6) S. I. Woods, J. R. Kirtley, S. Sun and R. H. Koch, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 137205.

(4-7) W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys. 30 (1959) 130S.

(4-8) W. F. Brown, Jr., J. Appl. Phys. 34 (1963) 1319.

(4-9) W. F. Brown, Jr., Phys. Rev. 130 (1963) 1677.

(4-10) A. Aharoni, Phys. Rev B 46 (1964) 5434.

(4-11) W. T. Coffey, P. J. Cregg, D. S. F. Crothers, J. T. Waldron and A. W. Wickstead, J. Magn. Magn. Mater. 131 (1994) L301.

(4-12) J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, Adv. Chem. Phys. XC – VIII (1997) 283.

(4-13) R. H. Kodama, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 359.

(4-14) H. Casalta, P. Scheger, C. Bellouard, M. Hennion, I. Mirebeau, G. Ehlers, B. Farago, J. L. Dormann, M. Kelsch, M. Linde and F. Phillipp, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1301.

(4-15) M. El – Hilo, K. O'Grady and R. W. Chantrell, J. Magn. Magn. Mater. 248 (2002) 360.

(4-16) Y. B. Xu, T. M. Kornohan, D. J. Freeland, A. Ecorle, M. Tselepi and J. A. C. Bland, Phys. Rev. B 58 (1998) 890.

(4-17) S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer and J. P. Bucher, Phys. Rev. B 59 (1999) 11887.

(4-18) Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto, Y. Endo, D. Li and S. D. Bader, J. Appl. Phys. 94 (2003) 7675.

(4-19) F. Soffge and E. Schmidbauer, J. Magn. Magn. Mater. 24 (1981) 54.

(4-20) C. Johasson, M. Hanson, P. V. Hendrikesn and S. Mørup, J. Magn. Magn. Mater. 122

(1993) 125.

(4-21) S. Mørup and E. Tronc, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3278.

(4-22) S. Shtrickman and E. P. Wohlfarth, Phys. Lett. 85A (1981) 467.

(4-23) J. W. Cai, S. Okamoto, O. Kitakami and S. Shimada, Phys. Rev. B 63 (2001) 104418.

(4-24) W. T. Coffey, D. S. F. Crothers, Yu. P. Kalmykov, E. S. Massawe and J. T. Waldron, Phys. Rev. E 49 (1994) 1869.

(4-25) M. El – Hilo, K. O'Grady and R. W. Chantrell, J. Magn. Magn. Mater. 114 (1992) 307.

(4-26) J. L. Dormann, D. Fiorani and M. El Yamani, Phys. Lett. A 120 (1987) 95.

(4-27) W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum and R. E. Rsensweig, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 2721.

(4-28) S. Linderoth, L. Balcells, A. Labarta, J. Tejada, P. V. Hendrisken and S. A. Sethi, J. Magn. Magn. Mater. 124 (1993) 269.

(4-29) M. Hanson, C. Johansson and S. Mørup, J. Phys. Condens. Mater. 7 (1995) 9263.

(4-30) M. Hanson, C. Johansson and S. Mørup, J. Phys. Condens. Mater. 5 (1993) 725.

(4-31) R. H. Bozorth, Ferromagnetism, IEEE Press, New Jersey, 1951, p. 567.

第 5 章　超常磁性・強磁性遷移領域における Fe 超薄膜の磁気状態

5.1　緒言

第 3 章で述べたように，Fe 超薄膜の磁気状態は，Fe 膜厚の増加にともない超常磁性状態から強磁性状態へと遷移し，その遷移過程において，超常磁性と強磁性の混在状態が観測される．これまで，磁性体超薄膜の超常磁性・強磁性遷移において，2 つの磁気状態の混在状態が観測された報告はない．磁性体超薄膜の超常磁性・強磁性遷移は，これまで種々の系において観測されている [(5-1) – (5-4)]．しかしながら，これまで報告されている超常磁性・強磁性遷移は，Table 3.1 に示したように，約 1.5 ML という狭い膜厚範囲で完結する [(5-1) – (5-4)]．このため，超常磁性と強磁性の混在状態は観測されておらず，その磁気状態について検討するには至っていない．

これに対して本研究で作製した Fe 超薄膜では，Fe 膜厚 10 ML において，超常磁性状態と強磁性状態の混在状態が観測される．したがって本研究で作製した試料の磁気特性について検討することにより，超常磁性・強磁性遷移領域にある磁性体超薄膜の磁気状態を支配するパラメータを明らかにすることができると考えられる．そこで本章では，超常磁性・強磁性遷移領域における，Fe 超薄膜の磁気状態について検討する．具体的には，超常磁性と強磁性の混在状態において，成長温度と磁気異方性が磁気状態に与える影響について検討を行う．本論文では，Fe 超薄膜の磁気異方性を制御する方法として，傾斜基板を利用することを第 1 章で述べた．第 3 章で述べたように，基板傾斜は Fe 超薄膜の超常磁性挙動に影響を与えないが，基板傾斜は強磁性成分の磁気異方性に影響し，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜では，ステップ平行方向に一軸磁気異方性が発現する．一軸磁気異方性の強度，発現機構などの詳細については第 6 章で述べる．本章では，基板傾斜によって誘起された一軸磁気異方性が，超常磁性成分と強磁性成分の存在比に与える影響について検討する．また，上述のように，基板傾斜は強磁性成分のみに影響を与える．このため，薄膜中に存在する強磁性成分の割合について調べることにより，磁気状態に与える基板傾斜の影響についての知見も得られるものと考えられる．

5.2　超常磁性・強磁性混在状態に与える成長温度および基板傾斜の影響

第 3 章で述べたように，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜の室温における磁気状態は，超常磁性と強磁性の混在状態である．本章では，超常磁性と強磁性の混在状態を記述するパラメータとして，超常磁性成分と強磁性成分の成分比について検討する．しかしながら，両者の

成分比を直接決定することは非常に困難であるため，2 つの成分の成分比を反映するパラメータが必要となる．超常磁性成分と強磁性成分の存在比は，磁化曲線の残留磁化比と保磁力に影響する．まず，磁化曲線から得られるこれらの値が，超常磁性・強磁性成分の成分比を反映するパラメータとして適当であるかについて検討する．

磁性体の磁気状態が超常磁性と強磁性の混在状態にある場合，磁化曲線は両者の磁化の重ねあわせとして表されるものと仮定する [5-5), (5-6]．このとき，検出される残留磁化比は次式で表される．

$$Mr / Ms_{\ measure} = x \cdot (Mr / Ms_{\ for\ FM}) + (1\text{-}x) \cdot (Mr / Ms_{\ for\ SPM})$$
$$= x \cdot (Mr / Ms_{\ for\ FM}) \qquad (5\text{-}1)$$

ここで，第一項は強磁性成分の残留磁化比，第二項は超常磁性成分の残留磁化比（= 0）である．x は両成分の成分比（FM / SPM）を表す．（5-1）式からわかるように，検出される残留磁化比は，強磁性成分の残留磁化比と，強磁性成分の成分比の積となる．詳細は第 6 章で述べるが，室温で完全な強磁性状態となる膜厚 15 ML 以上の Fe 超薄膜では，残留磁化比は成長温度の増加にともない緩やかに減少する．このため，残留磁化比の成長温度依存性から，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜中に含まれる強磁性成分の成分比に関する定性的な議論は可能である．

一方，検出される保磁力は，超常磁性成分と強磁性成分の単純な比とはならない．検出される保磁力は，次式に示すように，超常磁性成分と強磁性成分の磁化の和が 0 になる磁場となる．

$$M_{\ measure} = (M_{\ for\ FM}) + (M_{\ for\ SPM}) = 0 \text{ at } Hc_{measure} \qquad (5\text{-}2)$$

この式の意味を，Fig. 5.1 に模式的に示す．図からわかるように，検出される保磁力は，超常磁性成分と強磁性成分の両方の磁化を反映している．この値は，微粒子の体積，強磁性成分の磁化過程などの影響をうけるため，超常磁性成分と強磁性成分の存在比を直接反映するパラメータではない．また，保磁力は磁化反転過程に依存する．本章で検討する膜厚 10 ML の Fe 超薄膜においても，強磁性成分の存在比に依存して，磁化反転過程が異なる．Fig. 5.2 に示すように，異なる成長温度で作製した Fe 超薄膜では，保磁力の温度依存性が明らかに異なる．この結果は， Fe 超薄膜の磁化反転過程が異なることを示唆している．このため，保磁力は本章で検討する超常磁性状態と強磁性状態の存在比を表すパラメータとして適当ではないものと考えられる．

以上の議論から，本章では，超常磁性状態と強磁性状態の混在状態を記述するパラメータとして，残留磁化比に着目する．また，第 4 章で詳細に述べたように，系に超常磁性成分が存在する場合，系の磁気状態について検討するには，磁化の温度変化についての検討

が不可欠である．Fig. 3.5 で示したように，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜においても，磁化の温度依存性は，低温領域において FC 後と ZFC 後の磁化に相違がある．また，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜では，いずれの成長温度で作製した場合でも，ZFC 曲線のピーク温度は測定磁場の増加にともない減少する．第 4 章での議論を考慮すると，この結果は，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜に含まれる超常磁性成分の磁気状態は，いずれの成長温度で作製した場合でも，10 K で blocked 状態にあることを示している．この場合，超常磁性成分は 10 K において blocked 状態にあるため，ZFC 後の 10 K における磁化は，強磁性成分のみの磁化を反映する．このため，ZFC 後の 10 K における磁化は，薄膜中に存在する強磁性成分の割合を示すパラメータとなる．

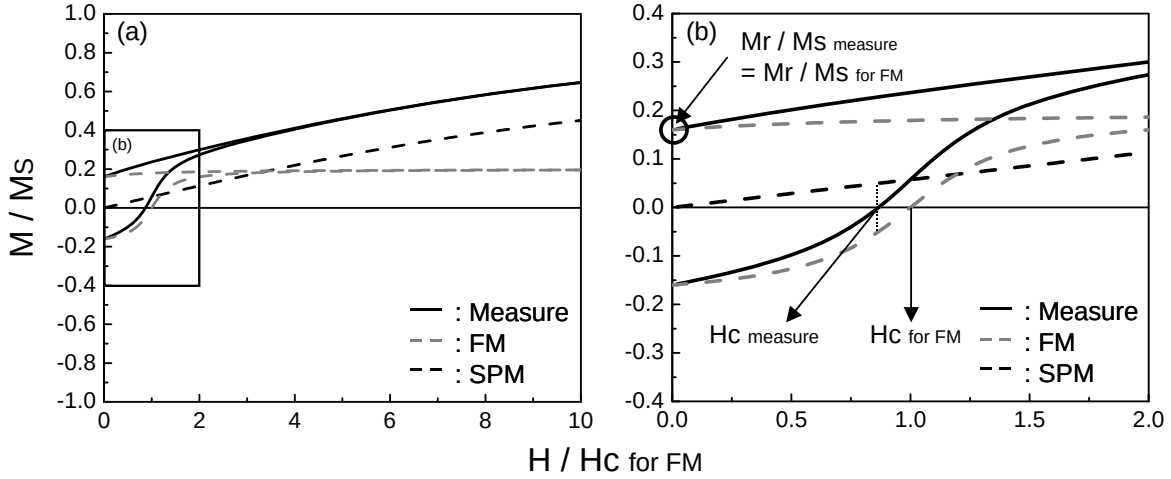


Fig. 5.1 Schematic representations of superimposed magnetization curve of ferromagnetic and superparamagnetic components. (b) Enlarged curve of (a).

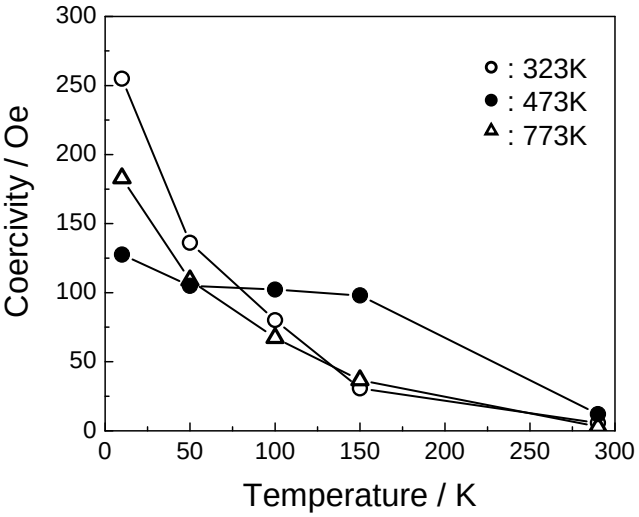


Fig. 5.2 Temperature dependence of coercivity for 10 ML Fe films grown on the flat substrates. The growth temperature is 323 (○), 473 (●) and 773 K (△).

室温における残留磁化比およびZFC後の10 Kにおける磁化の成長温度依存性を，Fig. 5.3に示す．ZFC 後の磁化は，FC 後の磁化で規格化した値を示した．磁場の印加方向は，α-Al_2O_3(0001)基板の<$1\bar{1}00$>方向とした．この方向は，傾斜基板のステップ平行方向に対応する．(a) 残留磁化比および，(b) ZFC 後の 10 K における磁化は，成長温度の増加に対して，互いに類似した傾向をもつことがわかる．これらの値はいずれも，平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜では，成長温度 473 K で最大となる．一方，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜では，残留磁化比および ZFC 後の磁化は，成長温度の増加にともない単調に減少する．上述のように，これら 2 つの値は，系に含まれる強磁性成分の磁化を反映しているため，上記の傾向は，Fe 超薄膜中に含まれる強磁性成分の存在比の成長温度依存性を表している．以下では，強磁性成分の存在比の成長温度依存性を，平坦な基板，傾斜基板上に作製した場合のそれぞれについて，考察する．

第 4 章で述べたように，Fe 微粒子の室温での磁気状態は，次式を満たす場合，強磁性状態となる．

$$K_{eff} \cdot V \gg 25 \cdot k_B \cdot T \approx 1.0 \times 10^{-12}\ \mathrm{erg} \quad (T_B = 300\ \mathrm{K}) \tag{5-3}$$

上式から明らかに，強磁性成分の存在比は，K_{eff} および V の増加にともない増加する．以下では，成長温度によって変化するパラメータとして，第 4 章と同様に，有効磁気異方性エネルギーK_{eff} と Fe 微粒子体積 V を用いて，Fe 超薄膜の磁気状態の成長温度依存性について考察する．

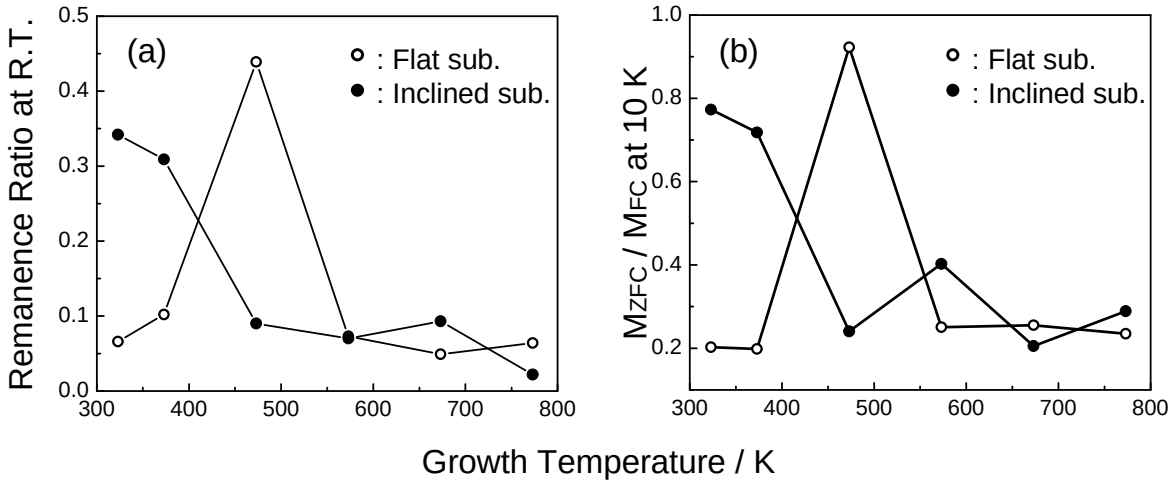


Fig. 5.3 Growth temperature dependence of (a) remanence ratio at R.T. and (b) normalized magnetization value at 10 K after zero - field - cooling. The magnetization values in (b) are normalized by the magnetization value at 10 K after field - cooling. The open and closed circles represent the values for 10 ML Fe films grown on the flat and inclined substrates, respectively.

5.2.1　平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜

Fig. 5.3 に示したように強磁性成分の存在比は，平坦な基板上に作製した場合，成長温度 473 K で極大をもつ．この挙動について，Fe の成長様式と結晶性の成長温度による変化から考察する．第 3 章で述べたように，膜厚 10 ML の Fe 超薄膜は，連続膜構造を形成しやすい低温成長においても，不連続な島状構造を形成する．このとき，Fe 微粒子のサイズは，323 K 程度の成長温度で作製した場合，約 5 nm 以下であり，微粒子の合体により形成された連続部分は，面内のサイズが 10 - 20 nm と小さい（Fig. 5.4）．バルク Fe の結晶磁気異方性エネルギー4.7×10^5 erg / cc [5-7] を仮定した場合，（5-3）式から，Fe 微粒子が強磁性状態となる臨界粒径は約 16 nm となるため，上記のサイズをもつ Fe は強磁性遷移領域にある．しかしながら，Fe 微粒子の合体によって形成された連続部分の体積は，膜厚が 10 ML（2.0 nm）と薄いため，粒径 16 nm の球の体積には満たない．このため，低い成長温度領域では，超常磁性成分が多く残存していると考えられる．

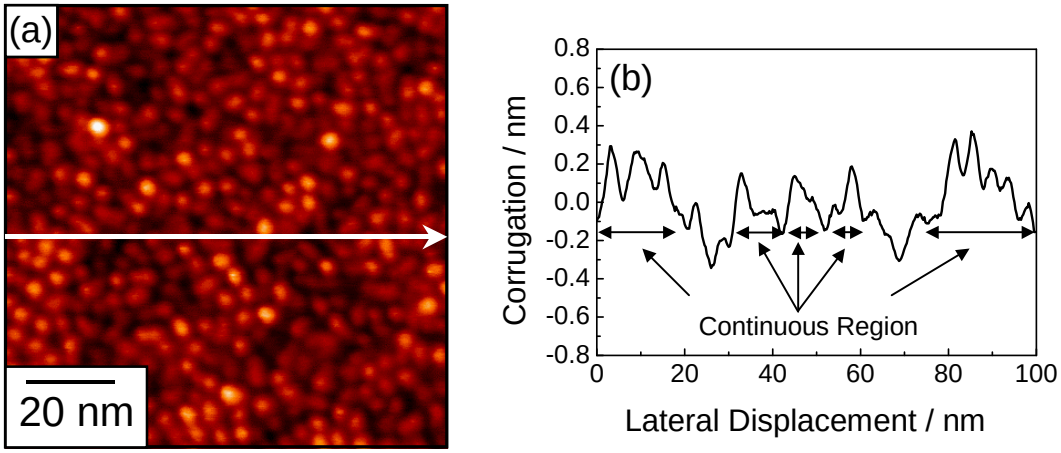


Fig. 5.4　NC-AFM image and corresponding cross sectional view of 10 ML Fe film grown on the flat substrate. The growth temperature is 323 K. The cross sectional view is represented the line corresponding to the arrow indicated by (a).

Fig. 5.3 に示したように，平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜では，成長温度が 323 K から 473 K へ増加するにともない，強磁性成分の存在比が増加する．これは，成長温度の増加にともなう，Fe 微粒子体積の増加に起因しているものと考えられる．実際に，Fig. 5.5 に示したように，成長温度 473 K で作製した Fe 超薄膜では，島状構造がより顕著になり，また，Fe 粒子は凝集し，粗大化していることがわかる．このため，成長温度 473 K で作製した Fe 超薄膜では，強磁性成分が多く存在すると考えられる．

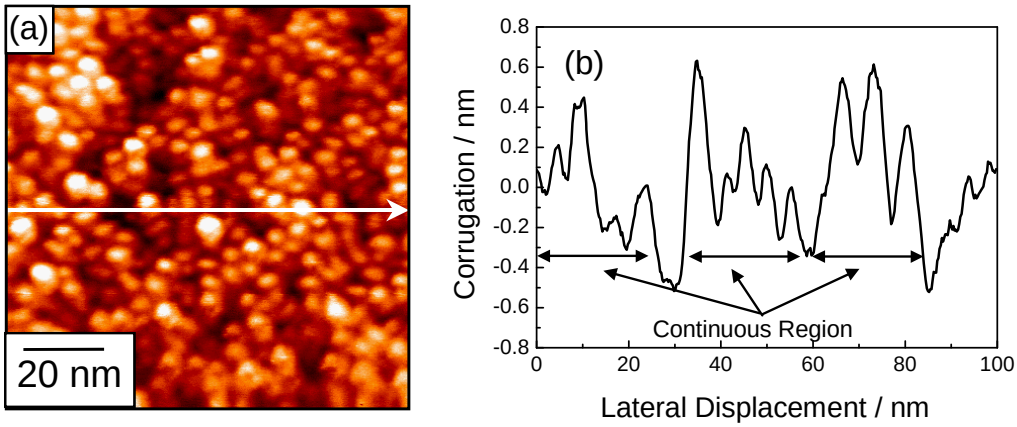


Fig. 5.5 NC-AFM image and corresponding cross sectional view of 10 ML Fe film grown on the flat substrate. The growth temperature is 473 K. The cross sectional view is represented the line corresponding to the arrow indicated by (a).

上述のように，成長温度の増加にともない，Fe 微粒子体積は増加する．このため，さらに成長温度を増加させると，強磁性成分の存在比は増加することが予想される．しかしながら，Fig. 5.3 に示したように，573 K 以上の成長温度では，強磁性成分の存在比は減少する．（5-3）式を考慮すると，V の増加に反する強磁性成分の減少は，有効磁気異方性エネルギーK_{eff}の著しい減少を示唆している．K_{eff}が減少する原因のひとつとして，Fe の結晶子サイズの変化が挙げられる．成長温度の増加に対する Fe 結晶子サイズの変化について検討するため，Fe 超薄膜の X 線回折パターンを測定した結果を Fig. 5.6 に示す．473 K 以下の成長温度で作製した Fe 超薄膜では，基板であるα-Al_2O_3(0006)に起因する回折ピークの他に，Fe(110)と酸化防止膜である Au(111)に起因する回折ピークが観測される．このため，成長温度 473 K 以下では，Fe 超薄膜の結晶性は良く，実効的な磁気異方性エネルギーの低下は抑制されているものと考えられる．また，Fe(110)の回折ピークの強度が大きく変化していないことから，K_{eff}の変化も小さいと考えられる．このため，473 K 以下の成長温度における強磁性成分の存在比は，Fe 微粒子体積の成長温度依存性に支配され，成長温度の増加にともない増加したと考えられる．成長温度が 573 K 以上となると，Fe(110)および，Au(111)の回折ピークの強度はともに，減少していることがわかる．特に，Fe(110)の回折ピーク強度の減少は著しい．この結果は 573 K 以上の成長温度で作製した場合，Fe の配向性は低下しており，また，その結晶子のサイズが小さいことを示している．Fe の結晶子サイズが減少すると，結果として実効的な結晶磁気異方性エネルギーが減少する [5-8]．このた

め，Fig. 5.3 に示した 573 K 以上の成長温度で作製した Fe 超薄膜における強磁性成分の存在比の減少は，Fe 超薄膜の結晶子サイズの低下に起因する実効的な結晶磁気異方性エネルギーの減少に起因していると考えられる．

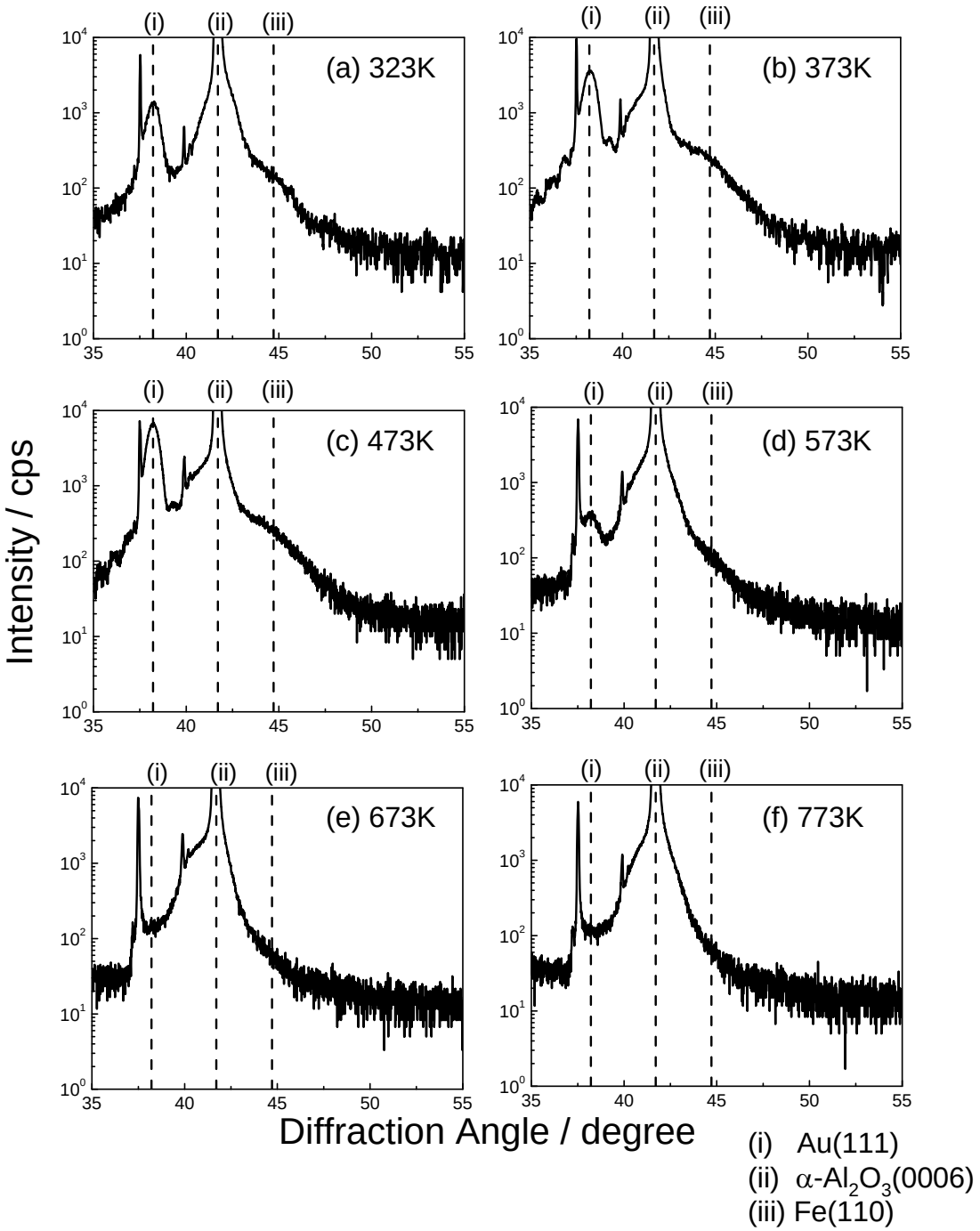


Fig. 5.6 XRD profiles of 10 ML Fe films grown on the flat substrate grown at various temperature. The growth temperature is (a) 323, (b) 373, (c) 473, (d) 573, (e) 673 and (f) 773 K, respectively.

5.2.2　傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜

傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜では，薄膜中に存在する強磁性成分の割合は，成長温度の増加にともない，単調に減少する．これまでの議論と同様に，強磁性成分の存在比を決めるパラメータとして，V と K_{eff} を用いて強磁性成分の存在比の成長温度依存性について検討する．Fe 微粒子体積は成長温度の増加にともない単調に増加するため，（5-3）式を考慮すると，強磁性成分は増加することが予想される．このため，成長温度の増加にともなう強磁性成分の減少は，前節の議論と同様に，実効的な磁気異方性エネルギーK_{eff} の減少に起因している可能性がある．K_{eff} が減少した原因として，成長温度の増加にともなう Fe の結晶子サイズの変化について検討する．傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜の XRD プロファイルを Fig. 5.7 に示す．傾斜基板上に作製した膜厚 10 ML の Fe 超薄膜では，いずれの成長温度で作製した場合でも Fe に起因する回折ピークが観測されない．このことから，傾斜基板上では，Fe の結晶子サイズは非常に小さく，実効的な結晶磁気異方性エネルギーも小さいものと考えられる．つまり，成長温度の増加にともなう強磁性成分の減少は，実効的な結晶磁気異方性エネルギーの減少からは説明できない．傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜の磁気異方性として，傾斜基板上に作製した磁性体に特有の磁気異方性を考える．第 3 章で述べたように，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜は，ステップ平行方向に一軸磁気異方性をもつ．詳細は第 6 章で述べるが，この一軸磁気異方性は，Fe の結晶構造および結晶性には依存せず，2 次元連続膜あるいは，3 次元島状構造といった表面構造のみに依存する．低い成長温度で作製した Fe 超薄膜は，比較的連続膜構造を形成しやすいため，一軸磁気異方性エネルギーは大きい．これに対して，高い成長温度で作製した場合，3 次元島状成長を起こしやすいため，一軸磁気異方性エネルギーは小さい．Fig. 5.8 に示すように，成長温度の増加にともない，ステップ平行方向とステップ垂直方向の残留磁化比の差が小さくなる．これは，一軸磁気異方性が減少していることを示している．この傾向は，Fig. 5.3 に示した強磁性成分の割合の成長温度依存性と類似している．このことから，成長温度の増加にともなう強磁性成分の存在比の減少は，一軸磁気異方性の減少に起因しているものと考えられる．

上述のように，一軸磁気異方性は，基板傾斜の影響が磁気特性に現れた結果である．573 K 以上の成長温度で作製した Fe 超薄膜では，Fig. 5.8 に示したように，一軸磁気異方性がほぼ消失し，基板傾斜は磁気状態に影響しない．この結果は，Fig. 5.3 にも現れており，成長温度が 573 K 以上となると，平坦な基板上と傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜に対する残留磁化比と ZFC 後の磁化がほぼ一致している．

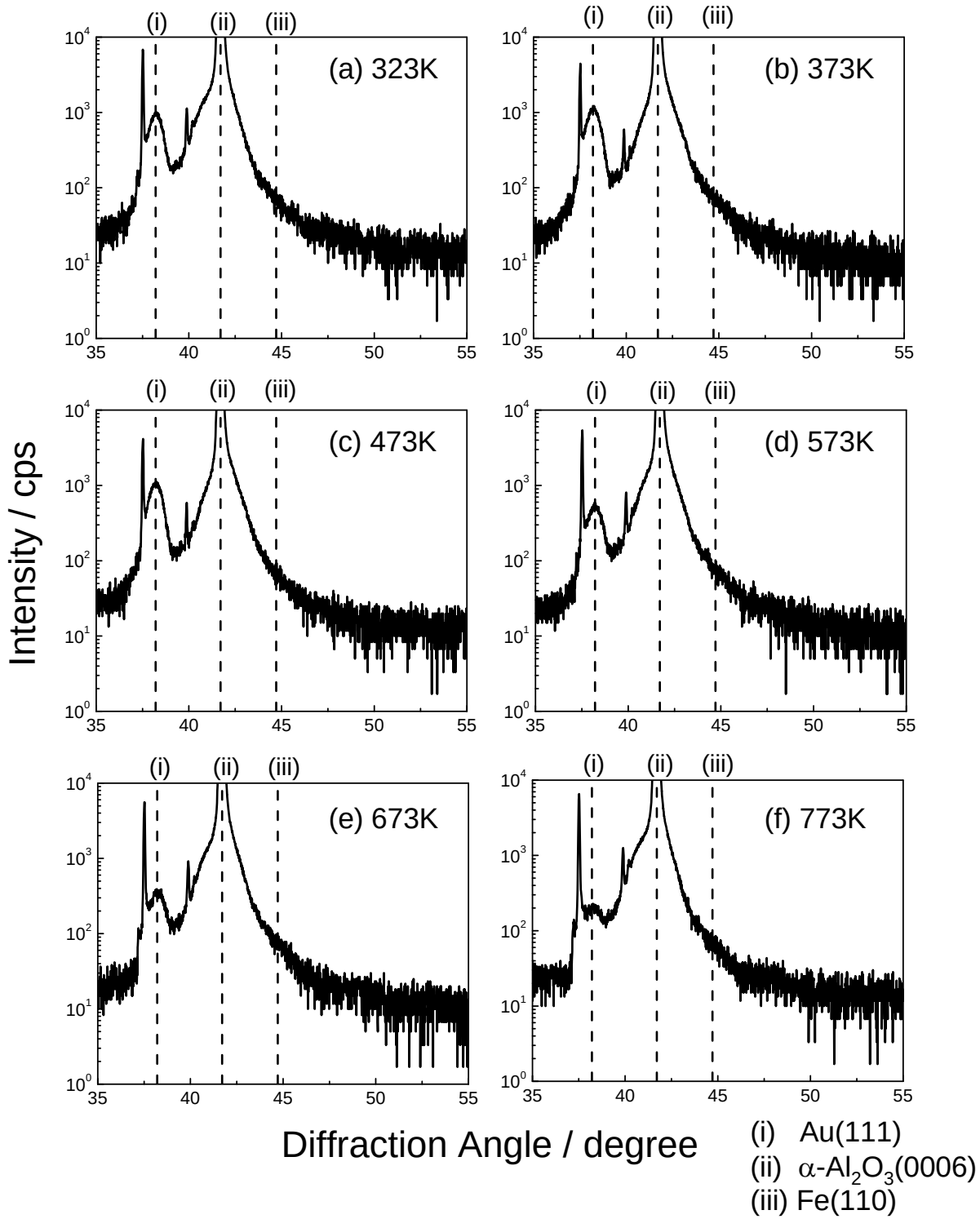


Fig. 5.7 XRD profiles of 10 ML Fe films grown on the inclined substrate grown at various temperature. The growth temperature is (a) 323, (b) 373, (c) 473, (d) 573, (e) 673 and (f) 773 K, respectively.

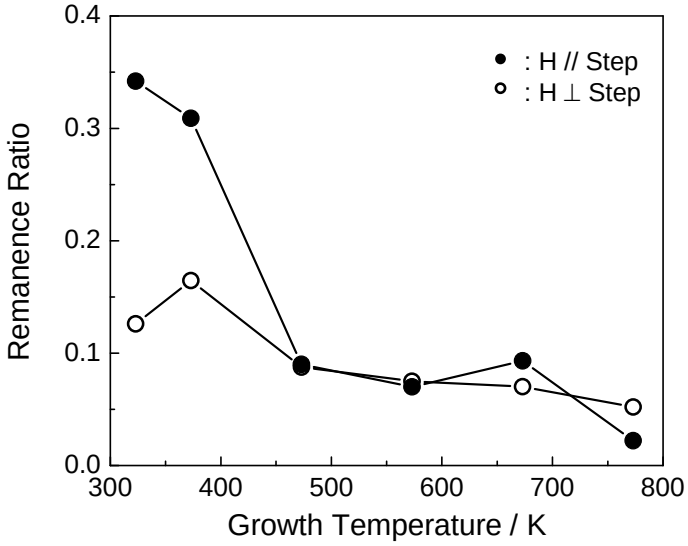


Fig. 5.8 Growth temperature dependence of remanence ratio of 10 ML Fe films grown on the inclined substrate. The open and closed circles represent the values for the directions of applied magnetic field perpendicular and parallel to steps, respectively.

5.3 考察

前節では, 膜厚 10 ML の Fe 超薄膜の磁気状態は, 超常磁性と強磁性の混在状態にあり, 超常磁性成分と強磁性成分の成分比は，成長温度に依存することを示した．また，超常磁性成分と強磁性成分の成分比の成長温度依存性は，基板傾斜の影響を強く受けることを示した．平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜では，強磁性成分の成分比は，成長温度 473 K で最大となった後，573 K 以上の成長温度で減少する．これは，成長温度の増加にともなう，Fe 微粒子体積の増加および, 結晶子サイズの減少に起因する実効的な磁気異方性エネルギーの減少という，2 つの支配因子の競合によるものであると考えられる．一方，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜では，強磁性成分の割合は，成長温度の増加にともない単調に減少することを示した．この原因は，Fe 超薄膜の磁気状態は基板傾斜によって誘起された一軸磁気異方性に支配されており，一軸磁気異方性エネルギーが，成長温度の増加にともない単調に減少するためであると考えられる．本節では，上記の考察に基づいて，Fe 微粒子体積と有効磁気異方性エネルギーの成長温度依存性と, 両者の関係から予測される Fe 超薄膜の磁気状態について，定性的な説明を加える．

成長温度の増加にともなう，微粒子体積 V と実効的な磁気異方性エネルギーK_{eff} の変化を同じ次元で考察するため，実効的な磁気異方性エネルギーを以下のように取り扱う．

実効的な磁気異方性エネルギーK_{eff}をもつ微粒子の磁気状態が，室温で強磁性状態になる条件を，次式で仮定する．

$$K_{eff} \cdot V_{crit} = 25 \cdot k_B \cdot T_B \quad (T_B = 300\ \mathrm{K}) \tag{5-4a}$$

$$V_{crit} \propto K_{eff}^{-1} \tag{5-4b}$$

ここで，V_{crit}は強磁性発現体積であり，$V < V_{crit}$の体積をもつ微粒子は，超常磁性状態となり，$V > V_{crit}$の体積をもつ微粒子は強磁性状態となる．このため，成長温度の増加にともなう強磁性成分の割合の変化は，各成長温度におけるVとV_{crit}の大小関係について検討することに等しい．

まず，強磁性成分の割合が，成長温度に対して単純な傾向を示した傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜について考察する．5.2.2 節で述べたように，Vは成長温度の増加にともない増加し，K_{eff}は減少する．（5-4b）式から明らかなように，K_{eff}の減少は，V_{crit}の増加を意味する．簡単のため，V および，V_{crit} が成長温度の増加にともない，直線的に変化すると仮定する．Vおよび，V_{crit}の成長温度に対する変化を模式的に，Fig. 5.9(a)に示す．本節で議論しているFe超薄膜の磁気状態は,超常磁性と強磁性の混在状態であるため,Vあるいは，V_{crit} に分散を考える必要があるが，ここでは簡単のため，これらの分散は考えない．図中に示した矢印は，成長温度 T_1，T_2における Fe 超薄膜の磁気状態が，超常磁性状態，あるいは強磁性状態であることを示している．図からわかるように，成長温度の増加にともない，Fe 超薄膜の磁気状態は，強磁性状態から超常磁性状態へと変化する．この傾向は，Fig. 5.2 に示した傾向と一致する．

次に，平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜における強磁性成分の割合について考察する．平坦な基板上に作製した場合，強磁性成分の割合は成長温度 473 K で最大となる．5.2.1 節では，この傾向は，成長温度の増加にともなう Vの増加と，Fe の結晶子サイズの変化に起因する K_{eff}の変化の競合による可能性があることを示した．成長温度の増加にともなう Vの増加は，上述の議論と同様に，直線的であると仮定する．K_{eff}（V_{crit}）の変化は，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜と異なり，Fe の実効的な結晶磁気異方性の変化に関連する．前節で述べたように，成長温度 473 K 以下では，成長温度の増加にとともに，Fe の結晶子サイズは増加する．このため，成長温度 473 K 以下では，V_{crit}は一定あるいは，減少傾向にあると考えられる．成長温度が 573 K 以上となると，Fe 結晶子サイズの減少により実効的な磁気異方性エネルギーは減少し，V_{crit} は増加するものと考えられる．以上の考察に基づいて，成長温度の増加にともなう V および V_{crit}の変化を模式的に，Fig. 5.9(b)に示す．Fe の磁気状態は，ある成長温度 T_2付近（本研究で得られた実験結果から，473 K 付近にあるものと考えられる.）で，強磁性状態となり，その前後では，超常磁性状態となる．この傾

向は，Fig. 5.3 に示した傾向と一致しており，上記の議論により，実験結果を定性的に説明することができる．

本節で行った考察では，超常磁性状態と強磁性状態の混在状態についての議論は行わなかった．これは，微粒子体積分散および，各微粒子における磁気異方性エネルギーの分散を考慮しなかったためである．微粒子体積分散および，磁気異方性エネルギーの分散を考慮した場合，Fig. 5.9 に示した模式図中の，V および V_{crit} の線幅を考慮することで議論される．このため，上記の議論とは，本質的に相違がない．

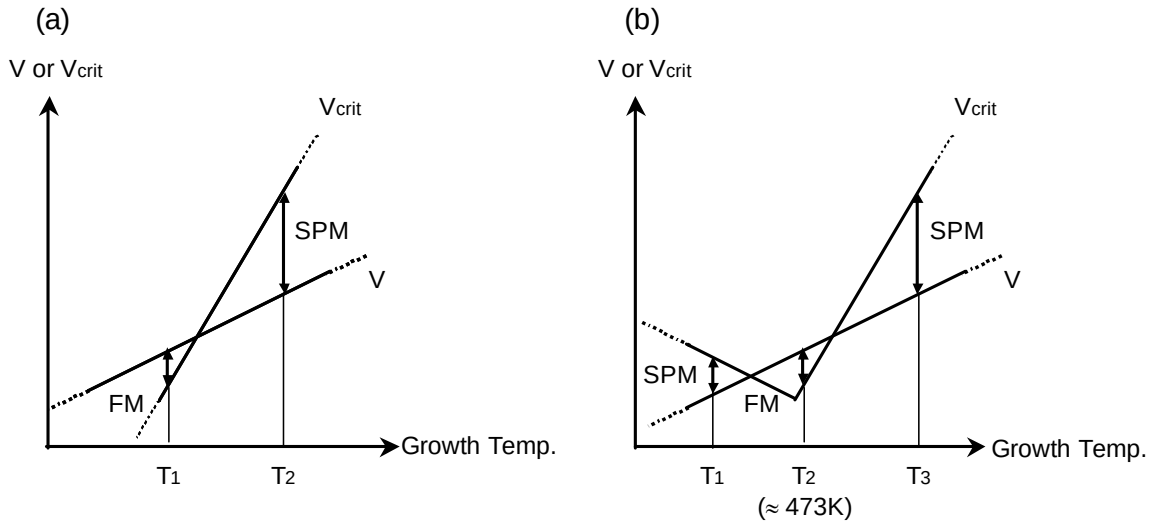


Fig. 5.9 Schematic representations of growth temperature dependence of V and V_{crit}. (a) and (b) are corresponding to the cases of Fe films grown on the inclined and flat substrate, respectively. SPM and FM mean that the magnetic state is superparamagnetic and ferromagnetic state, respectively.

5.4 結言

平坦な基板および傾斜基板上に，種々の成長温度で膜厚 10 ML の Fe 超薄膜を作製し，その磁気状態について検討した．超常磁性・強磁性遷移領域において，成長温度および基板傾斜が Fe 超薄膜の磁気状態の影響について検討した結果，以下の知見を得た．

（1） 膜厚 10 ML の Fe 超薄膜の磁気状態は，超常磁性状態と強磁性状態の混在状態となった．2 つの磁気状態の存在比は成長温度に依存し，また，平坦な基板上および，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜では，異なる成長温度依存性を示した．

（2） 平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜では，強磁性状態にある Fe の割合は，成長温度 473 K で最大となった．この傾向は，成長温度の増加にともなう，Fe 微粒子体積の増加と，Fe の結晶子サイズの変化に起因しているものと考えられる．成長温度 473 K 以下では，Fe の結晶性が比較的良く，実効的な磁気異方性エネルギーの低下が抑制されており，強磁性成分の存在比は，成長温度の増加にともなう Fe 微粒子体積の増加に支配される．これに対して，高い成長温度では，Fe の配向性が低下し，結晶子サイズが小さいことから，実効的な結晶磁気異方性が低下しているため，強磁性成分の存在比が減少したと考えられる．

（3） 傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜では，強磁性成分の割合は成長温度の増加にともない，単調に減少した．平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜と異なる成長温度依存性は，傾斜基板上に作製した場合に特有の一軸磁気異方性に起因している．強磁性成分の割合の成長温度依存性は，一軸磁気異方性エネルギーの成長温度依存性と一致しており，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜の磁気状態は，一軸磁気異方性の変化に支配されると考えられる．

参考文献

(5-1) Y. B. Xu, E. T. Kernohan, D. J. Freeland, A. Ecore, M. Tselepi and J. A. C. Bland, Phys. Rev. B 58 (1998) 890.

(5-2) S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer and J. P. Bucher, Phys. Rev. B 59 (1999) 11887.

(5-3) S. J. Steinmuller, M. Tselepi, V. Storm and J. A. C. Bland, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8679.

(5-4) A. Y. Vovk, J. Q. Wang, W. Zhou, J. He, A. M. Pogoriliy, O. V. Shypil, A. F. Kravets and H. R. Khan, J. Appl. Phys. 91 (2002) 10017.

(5-5) M. B. Streams and Y. Cheng, J. Appl. Phys. 75 (1994) 6894.

(5-6) A. G. Prieto, M. L. Frez - Gubeida, C. Meneghini and A. Garcia - Arribas, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8569.

(5-7) R. H. Bozorth, Ferromagnetism, IEEE Press, New Jersey, 1951, p. 567.

(5-8) 中谷亮一，小林俊夫，大友茂一，熊坂登行，応用物理, 59 (1990) 688.

第 6 章　傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜の磁気異方性とナノ構造

6.1　緒言

磁性体薄膜を磁気デバイスとして応用することを視野に入れた場合，磁性体薄膜を磁化方向の制御することは非常に重要である．磁化方向の制御は，磁気異方性の制御により実現される．磁気異方性を任意に制御するには，磁気異方性の発現機構に立ち返って考える必要がある．磁気異方性の発現機構には，以下に述べる 2 つが挙げられる．

I.　スピン - 軌道相互作用

II. 長範囲双極子相互作用（形状磁気異方性）

前者には，結晶磁気異方性および磁気弾性効果による磁気異方性が含まれる．磁性体薄膜において，スピン - 軌道相互作用を制御することにより磁化容易軸方向を制御する試みは種々の方法でなされている [(6-1) – (6-10)]．磁性体膜厚が数原子層程度で発現する垂直磁気異方性 [(6-1) – (6-4)]，および，傾斜基板上での Step Induced Magnetic Anisotropy [(6-5) – (6-10)] がこれにあたる．この方法はいずれも，表面，界面での結晶の対称性の低下により，表面・界面で新たなスピン - 軌道相互作用を発現させるものである．このため，磁気異方性の制御には，表面，界面での電子状態を理解し，予測することが不可欠である．しかしながら，現在においても表面，界面における電子状態を予測することは非常に困難であり，磁化容易軸方向の理論的予測には至っていない．また，スピン - 軌道相互作用を利用して磁気異方性を制御する場合，磁気異方性エネルギーを増加させるには，磁性体の単結晶化あるいは高配向化が必要となる．このような要請は，磁気デバイスへの応用を視野に入れた場合不都合であり，スピン - 軌道相互作用の利用以外の方法で磁化容易軸方向を制御できる方法を構築する必要がある．

これに対して，長範囲双極子相互作用を利用した場合，磁化容易方向は磁性体の形状を制御することにより容易に制御することができる．一般に，磁性体薄膜において磁化容易方向が膜面内に存在することは，この代表的な例である．また，Bruno らによって指摘されたように [(6-11), (6-12)]，表面にステップ（ラフネス）が存在する場合，ステップにより膜面内で有効的な反磁場が発生する．この反磁場は，磁化容易方向をステップ平行方向に向けるため，表面ステップにより磁性体薄膜の磁化容易方向を制御することができると考えられる．

第 1 章で述べたように，本研究では，傾斜基板上に形成された巨大ステップを利用して磁化容易方向を制御することを試みた．前章までに，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜にお

いて，ステップ平行方向に一軸磁気異方性が発現することを示した．しかしながら，一軸磁気異方性の強度，発現機構などの詳細については，検討しなかった．本章では，室温で強磁性状態となった膜厚 15 ML 以上の Fe 超薄膜を中心に，Fe 超薄膜の膜面内磁気異方性について詳細に検討する．その結果，傾斜基板上に形成されたステップによって誘起された一軸磁気異方性は，膜面内での有効的な反磁場に起因していることを示す．

6.2　Fe 超薄膜の磁気異方性に与える基板傾斜の影響

本節では，平坦な基板および傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜の膜面内磁気異方性について検討する．これらの基板上に成長温度 323 K で作製した，膜厚 20 ML の Fe 超薄膜の磁化曲線を Fig. 6.1 に示す．基板は（a）平坦および（b）傾斜基板である．磁場の印加方向は，α-Al_2O_3(0001)基板の<$\bar{1}100$>および<$11\bar{2}0$>方向とした．これらの結晶方位はそれぞれ，傾斜基板のステップ平行，垂直方向に対応する．Fig. 6.1(a)からわかるように，平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜では磁場印加方向の異なる 2 つの磁化曲線は同一となる．Fig. 6.1(a)に示した 2 つの磁化曲線のみでなく，磁化曲線は膜面内の磁場印加方向に依存せず同一となり，平坦な基板上に作製した場合，磁化の挙動は膜面内で等価である．これは，Fe の α-Al_2O_3(0001)基板上でのエピタクシアル成長に起因している．Fe のエピタクシアル成長は，RHEED および AFM によって明瞭に観測される．Fig. 6.2 に平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜の RHEED パターンと AFM 像を示す．Fig. 6.2(a-1)に示した RHEED パターンには等間隔でないスポットが観測されている．この RHEED パターンは Fig. 6.2 (a-2)に示すように指数付けでき，これらの結果から，膜面内で Fe(110)の 3 つの等価なバリアントが形成していることがわかる．また，Fig. 6.2 (b)に示した AFM 像には 3 つの Fe(110)バリアントに起因する構造が現れており，Fe は図中に矢印で示した 3 方向に成長していることがわかる．このように，平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜では，3 つの等価な Fe(110)バリアントが存在するため，薄膜全体の膜面内での対称性は 6 となる．Gradmann らによって指摘されたように，膜面内での対称性が 3 以上の場合，膜面内に一軸磁気異方性は現れない [6-13]．このため，平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜では膜面内で磁化容易で磁気エネルギーが一定であり（Appendix 参照），磁化容易方向が観測されない．

一方，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜では，Fig. 6.1 (b)に示すようにステップ平行，垂直方向の磁化曲線に明らかな相違がある．これは，磁化の挙動が膜面内で等価でないことを示している．Fig. 6.1(b)に示した磁化曲線は磁場の印加方向がステップ平行，垂直方向のみであるため，この結果のみから磁気異方性の対称性を決めることはできない．このため，

磁気異方性の対称性について調べるために，膜面内で磁場印加方向を変化させた場合の残留磁化比の変化について検討した．結果を Fig. 6.3 に示す．図からわかるように，残留磁化比はステップ平行方向（0°，180°）で最も大きく，ステップ垂直方向（90°）で最も小さい．また，膜面内での印加磁場方向による変化は 2 回対称性を示している．このことから，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜では，ステップ平行方向に一軸磁気異方性が発現していることがわかる．次に，傾斜基板によって誘起された一軸磁気異方性の発現機構について調べるために，一軸磁気異方性の Fe 膜厚依存性について検討する．

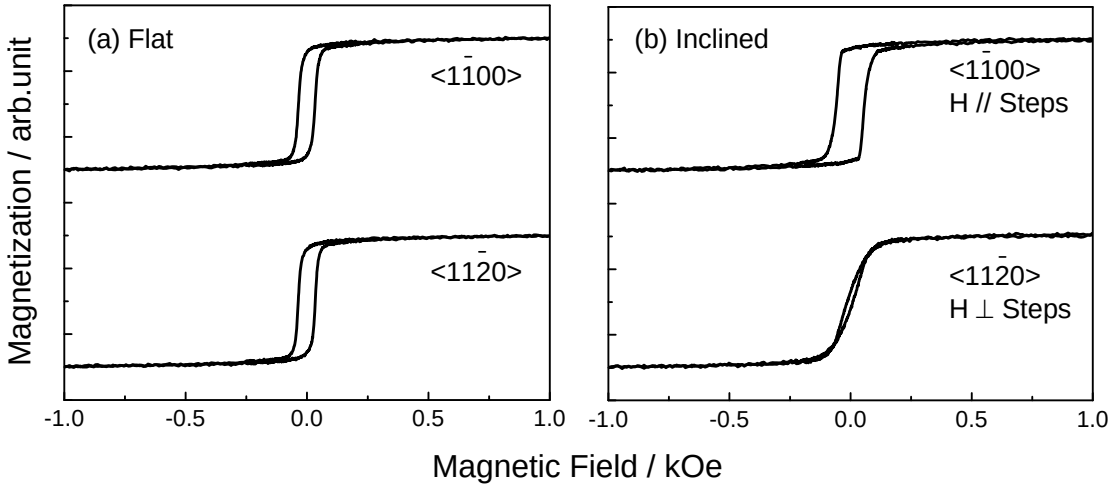


Fig. 6.1 Magnetization curves of 20 ML Fe films grown on the (a) flat and (b) inclined substrates. The direction of applied field is <1$\bar{1}$00> and <11$\bar{2}$0> of α-Al_2O_3(0001) substrate for upper and lower curves, respectively.

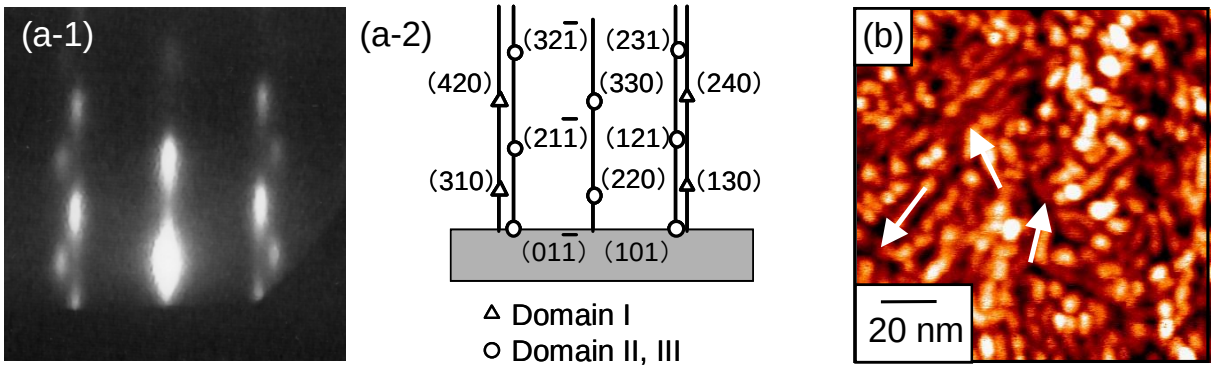


Fig. 6.2 Surface structures of ultrathin Fe film grown on the flat substrate. (a-1) RHEED pattern and (a-2) corresponding scheme of reciprocal lattice. (b) NC-AFM image.

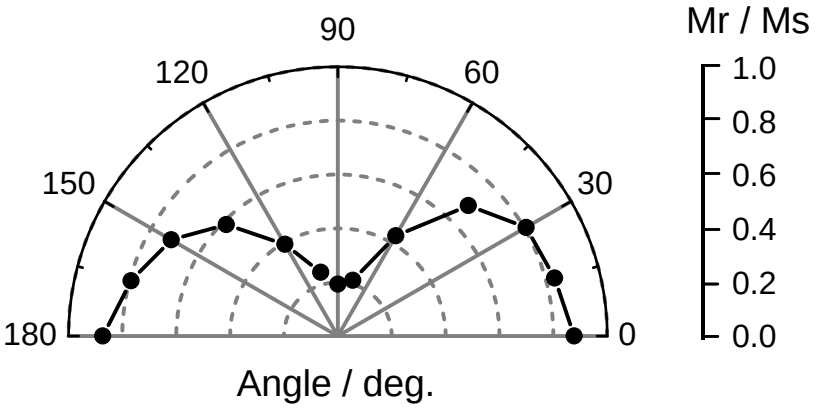


Fig. 6.3 Applied field direction dependence of remanence ratio of 20 ML Fe film grown on the inclined substrate at 323 K. The angle of 0 degree is corresponding to the direction parallel to steps.

磁性体薄膜において発現する磁気異方性の多くは，表面あるいは界面での現象に基づいている．表面，界面で起こる現象について検討する際，磁性体膜厚による変化について検討することは不可欠である．本研究においても，基板傾斜により誘起された磁気異方性の起源を明確にするために，一軸磁気異方性エネルギーの Fe 膜厚による変化について検討した．傾斜基板上に成長温度 323 K で作製した Fe 超薄膜における，一軸磁気異方性エネルギーの Fe 膜厚依存性を Fig. 6.4 に示す．図からわかるように，一軸磁気異方性エネルギーは，Fe 膜厚の増加にともない減少する．これは，基板傾斜によって誘起された一軸磁気異方性が表面あるいは界面で生じる磁気異方性であることを示唆している．表面あるいは界面で生じる磁気異方性を定量的に評価する場合，次のような実効的な磁気異方性を用いて現象論的な記述を行うことが多い [(6-14) - (6-16)].

$$K_{eff} = K_V + 2K_S / t_M \tag{6-1}$$

ここで，K_V は磁性層単位体積あたりの実効的な体積磁気異方性エネルギー，K_S は界面単位面積あたりの表面（界面）磁気異方性エネルギー，t_M は磁性層の厚さである．（6-1）式において，K_V および K_S をフィッティングパラメータとして計算した一軸磁気異方性エネルギーは，Fig. 6.4 中に点線で示すように，高膜厚領域で実験値と大きな偏倚がある．この偏倚は，FMR 共鳴磁場から見積もられた一軸磁気異方性エネルギーに対してより顕著である．このことから，（6-1）式を用いた現象論的な表面効果では，本研究で得られた実験結果を説明できない．これに対し，Encinas-Oropesa らは，ステップバンチングを起こした Si(111) 基板上に作製した NiFe および Co 薄膜で発現する一軸磁気異方性は，磁性体膜厚の増加に

対して指数関数的に減少することを示した[6-17]．このため，本研究で得られた一軸磁気異方性エネルギーを，次式に示す指数関数を用いて再現することを試みた．

$$K_u = K_{u0} \exp(-t_M / t_0) \tag{6-2}$$

ここで，K_{u0} および t_0 はフィッティングパラメータである．（6-1）および（6-2）式によるフィッティングにより得られた各パラーメータを Table 6.1 にまとめる．Fig. 6.4 中に実線で示すように，（6-2）式を用いてフィッティングした結果は，磁化曲線から見積もられた値をよく再現している．また，FMR 共鳴磁場から見積もられた値との偏倚も小さい．このため，本研究で得られた一軸磁気異方性エネルギーは，Encinas-Oropesa らによって示された一軸磁気異方性と同様の機構で発現したものと考えられる．次に，彼らによって提唱された一軸磁気異方性の発現機構について説明し，本研究で観測された一軸磁気異方性に対する適用性について検討する．

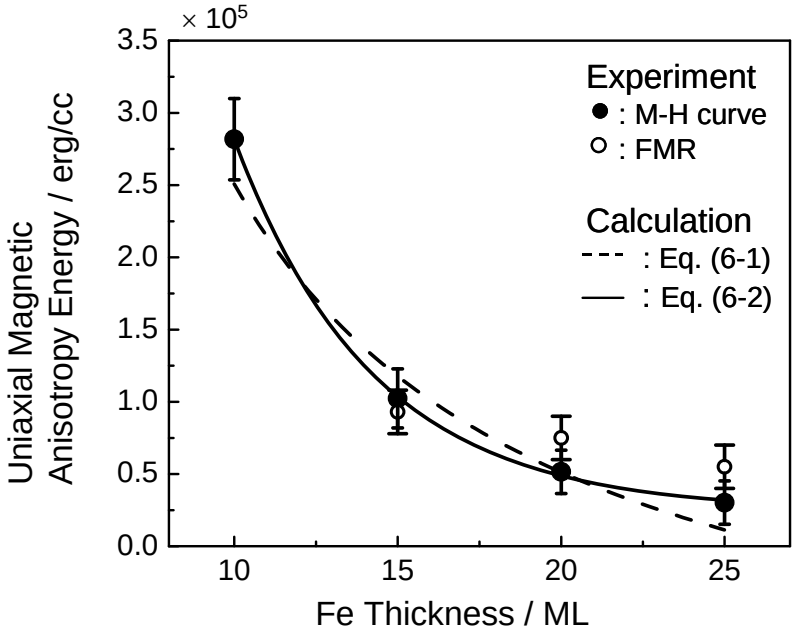


Fig. 6.4 Fe thickness dependence of uniaxial magnetic anisotropy energy. The open and closed circles represent the experimental values estimated from FMR resonance field and M-H curves, respectively. The dotted and solid lines represent the calculated values using equations (6-1) and (6-2), respectively.

Table 6.1 Parameters obtained from fitting by Equation (6-1) or (6-2).

Parameter / Equation	K_V or K_{u0} ($\times 10^6$ erg/cc)	K_S ($\times 10^7$ erg /cm^2) or t_0 (ML)
(6-1)	K_V = -0.15 ± 0.03	K_S = 8.6 ± 1.1
(6-2)	K_{u0} = 2.0 ± 0.3	t0 = 5.0 ± 0.5

ステップバンチングを起こした傾斜基板上に，磁性体薄膜を積層させた場合の模式図を Fig. 6.5 に示す．磁性体薄膜の表面構造は，傾斜基板のステップ構造を反映してステップを形成する．この場合，ステップ垂直方向に磁場を印加するとステップエッジに磁荷が現れ，磁性体内部に反磁場が発生する．この反磁場によりステップ垂直方向の磁化は飽和しにくくなり，結果としてステップ平行方向に一軸磁気異方性が発現する．Fig. 6.5 中に，この状態を模式的に示した．つまり，傾斜基板によって誘起された一軸磁気異方性は，磁性体薄膜のステップ構造に起因する形状磁気異方性である．この場合，ステップ平行方向に一軸磁気異方性が発現するには，磁性体薄膜は基板のステップ構造を反映して成長する必要がある．本研究で作製した Fe 超薄膜の表面構造は，成長温度 323 K で作製した場合，Fig. 6.6 に示すように，基板のステップ構造を反映して成長していることがわかる．このことから，上記のモデルは，本研究で観測された一軸磁気異方性についても適用することができるものと考えられる．Fig. 6.5 に示した構造に対する反磁場係数が得られれば，一軸磁気異方性エネルギーについての定量的な考察が可能となり，このモデルの妥当性についての定量的な検証が可能となる．しかしながら，このような複雑な構造の反磁場係数を解析的に求めることは不可能である．このため，次節では一軸磁気異方性の成長温度依存性から，上述したモデルの妥当性に対する検証を行う．

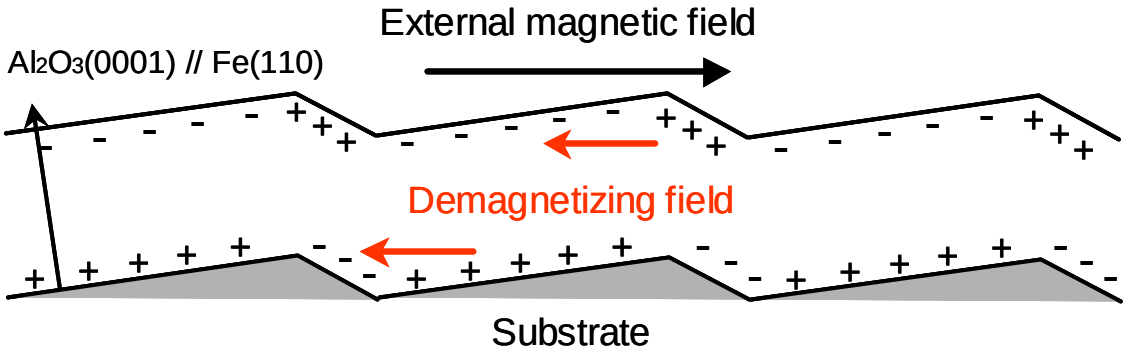


Fig. 6.5 Schematic representation of structure of Fe film grown on the inclined substrate and magnetic charge distribution at the corrugated surface when the magnetization is saturated perpendicular to the steps.

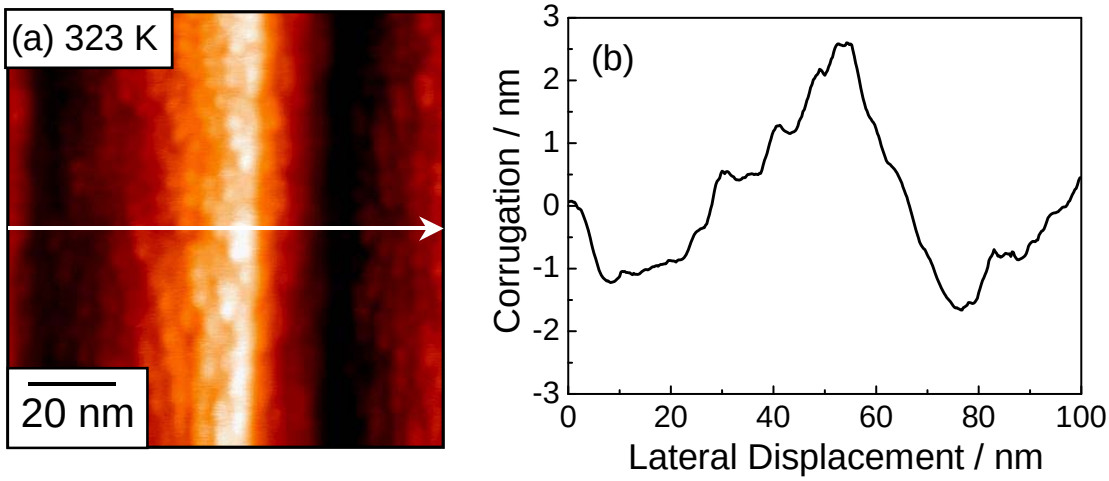


Fig. 6.6　Surface structure of ultrathin Fe film grown on the inclined substrate at 323 K. (a) AFM image and (b) cross sectional view corresponding to the line indicated by the arrow in (a).

6.3　考察

前節では，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜において，ステップ平行方向に一軸磁気異方性が発現することを示した．また，その発現機構は，ステップ構造によって磁性体薄膜中に現れる有効的な反磁場であることを予測した．この機構で一軸磁気異方性が発現するには，磁性体薄膜は基板のステップ構造を保ったまま成長する必要がある．第 4 章で述べたように，Fe 超薄膜の表面構造は成長温度の増加にともない，微粒子の合体による擬 2 次元成長から大きな粒子の形成による 3 次元成長へと変化する．前節の議論から，傾斜基板上に形成した巨大ステップによって誘起される一軸磁気異方性は，このような表面構造の変化にともない減少することが予測される．このため，成長温度の変化にともなう一軸磁気異方性の変化について検討することにより，一軸磁気異方性の発現機構を明確にすることができるものと考えられる．そこで本節では，一軸磁気異方性の成長温度依存性について検討する．

まず，成長温度の変化にともなう残留磁化比，保磁力の変化について検討する．傾斜基板上に作製した膜厚 20 ML の Fe 超薄膜に対するステップ平行，垂直方向の残留磁化比および保磁力の成長温度依存性を Fig. 6.7 に示す．これらの値はいずれも，成長温度の増加にともない，ステップ平行（垂直）方向に対して，緩やかに減少（増加）していることがわかる．その結果，ステップ平行，垂直方向の残留磁化比，保磁力の差は小さくなる．ま

た，Fig. 6.8 に示すように，残留磁化比，保磁力の印加磁場方向依存性は，成長温度の増加にともない 2 回対称から同心円状へと変化する．これらの結果は，傾斜基板によって誘起された一軸磁気異方性は，成長温度の増加にともない弱くなることを示している．一軸磁気異方性がステップ構造に起因する形状磁気異方性である場合，一軸磁気異方性の減少は Fe 超薄膜の構造変化に起因する．このため，成長温度の増加にともなう Fe 超薄膜の構造変化について検証することにより, Fig. 6.5 に示したモデルの妥当性をより明確にすることができる．

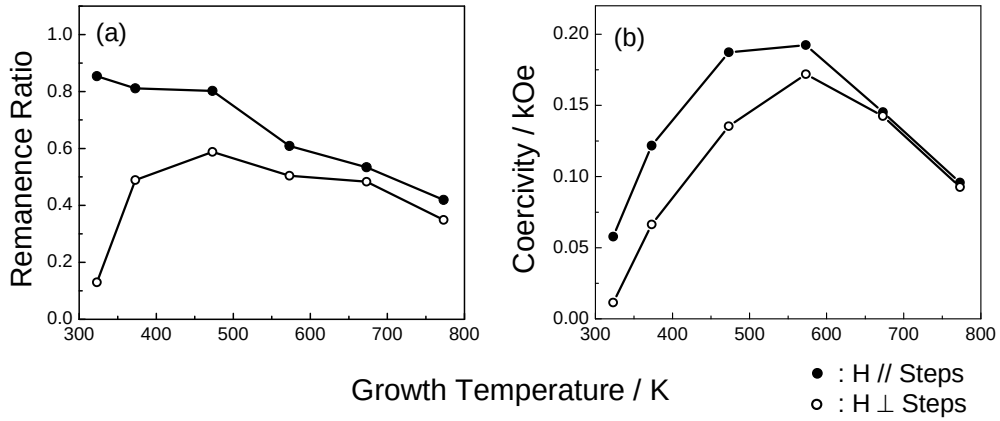


Fig. 6.7 Growth temperature dependence of (a) remanence ratio and (b) coercivity of 20 ML Fe films grown on the inclined substrates. The closed and open circles represent the values for the applied field parallel and perpendicular to the steps, respectively.

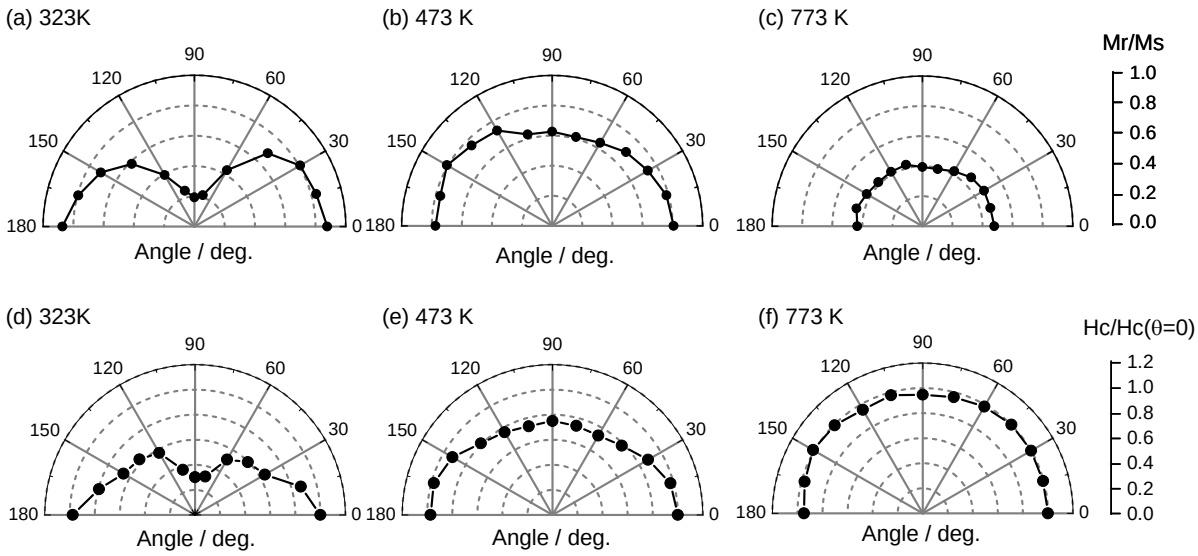


Fig. 6.8 Applied field direction dependence of (a)–(c) remanence ratio and (d)–(f) coercivity of 20 ML Fe films grown on the inclined substrates. The growth temperature is (a), (b) 323, (c), (d) 473 and (e), (f) 773 K, respectively. The angle of 0 degree is corresponding to the direction parallel to the steps.

Fe 超薄膜の構造として表面構造の変化について検討する．上述したように，Fe 超薄膜の表面構造は，成長温度の増加にともない擬 2 次元成長から 3 次元成長へと変化する．このような変化は膜厚 15 ML 以上の Fe 超薄膜についても同様に起こる．しかしながら，Fig. 6.9 に示すように，3 次元成長を起こしやすい成長温度 773 K で作製した Fe 超薄膜でも，膜面内方向および膜面垂直方向に磁場を印加した場合の飽和磁場はそれぞれ，約 1 kOe および約 12 kOe であり，膜面内方向で飽和しやすく磁化容易方向が膜面内方向にある．このことから，15 ML 以上の膜厚では 3 次元成長した Fe は膜面内で接触しており，連続膜を形成しているものと考えられる．いずれにしても，成長温度の増加は Fe 超薄膜の表面構造を大きく変化させる．このような表面構造の変化は，Fe の磁化の挙動に顕著な変化を与える．ここでは，その変化として，膜面内に磁場を印加した場合の保磁力，膜面垂直方向の磁化曲線の変化について検討する．

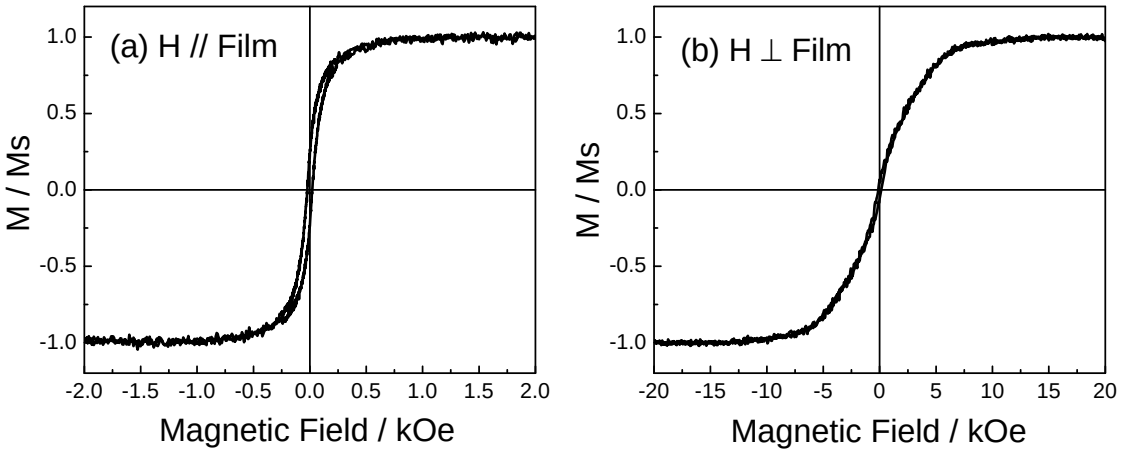
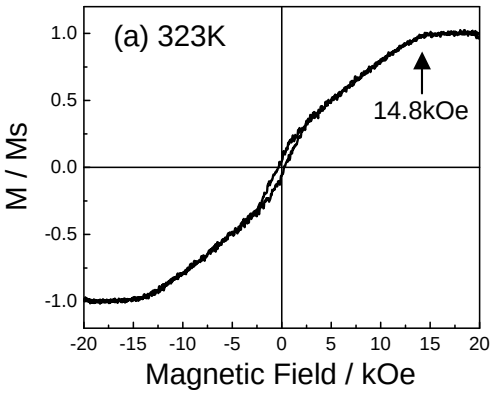


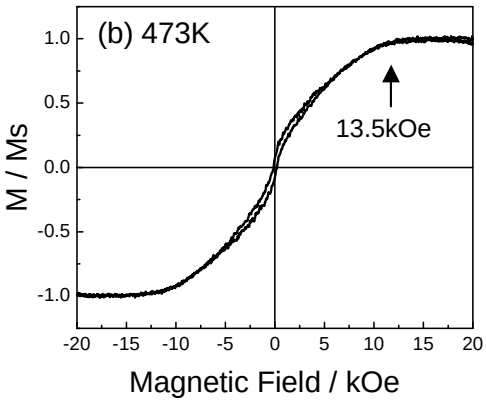
Fig. 6.9 Magnetization curves of 15 ML Fe films grown on the inclined substrate at 773 K. The applied field is (a) parallel and (b) perpendicular to the film plane, respectively.

まず，保磁力の成長温度依存性について検討する．膜面内方向の保磁力は，Fig. 6.7(b) に示したように，成長温度の増加にともない増加し，573 K で最大となる．673 K 以上の成長温度では保磁力の減少が観測される．これは，後述するように，673，773 K 程度の高い成長温度では Fe の結晶子サイズが減少しており，このため，実効的な磁気異方性エネルギーが減少していることに起因しているものと考えられる． 次に，膜面垂直方向の磁化曲線の変化について検討する．磁性体薄膜の磁化容易方向は，一般に膜面内に存在する．これ

は，磁性体薄膜が 2 次元構造を形成しているため，膜面垂直方向の反磁場が大きいことによる．上述したような擬 2 次元構造から 3 次元構造への変化は膜面垂直方向の反磁場を減少させるため，磁場を膜面垂直方向に印加して測定した磁化曲線には，Fe 超薄膜の表面構造の変化が顕著に現れることが予測される．Fig. 6.10 に磁場印加方向を膜面垂直方向として測定した磁化曲線を示す．成長温度が 323 K の場合，Fe は擬 2 次元構造を形成するため膜面垂直方向の反磁場が大きく，磁化は飽和しにくい．これに対して，高い成長温度で作製した Fe 超薄膜では，飽和磁場は減少している．これは，膜面垂直方向の反磁場が減少していることを意味している. Fig. 6.7(b)および Fig. 6.10 に示した保磁力および膜面垂直方向の磁化曲線の成長温度に対する変化はいずれも，Fe 超薄膜の構造変化に起因するものであり，Fe 超薄膜の表面構造は成長温度の増加にともない，擬 2 次元成長から 3 次元成長へと変化しているものと考えられる．

このような表面構造の変化は，AFM により観察することができる．成長温度 473 K で作製した Fe 超薄膜の表面構造を Fig. 6.11 に示す．傾斜基板に起因するステップ構造は明瞭に観察されるが，Fig. 6.6 に示した成長温度 323 K で作製した Fe 超薄膜の表面構造と比較すると，Fe 微粒子がより明瞭に観察されている．これは，成長温度の増加にともない，Fe 超薄膜の構造が 3 次元成長へ変化していることを示す直接的な結果である．





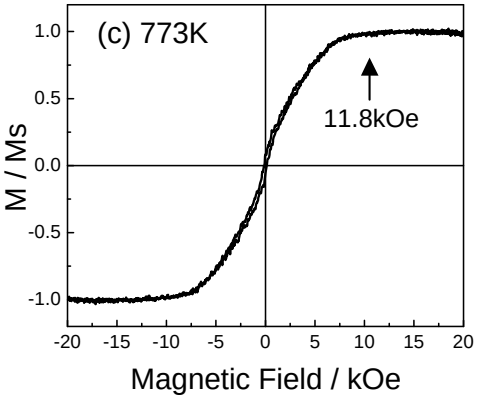


Fig. 6.10 Magnetization curves of 20 ML Fe films grown on the inclined substrates. The growth temperature is (a) 323, (b) 473 and (c) 773 K, respectively. The applied field is perpendicular to the film plane.

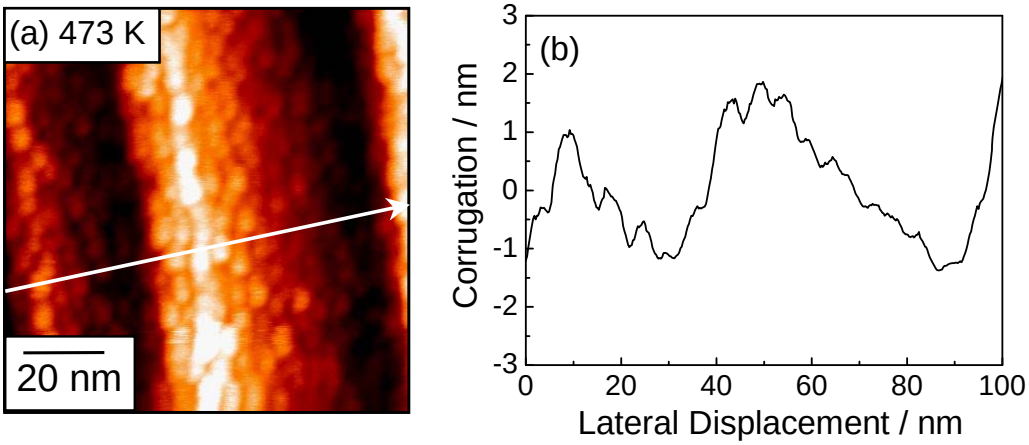


Fig. 6.11　Surface structure of ultrathin Fe film grown on the inclined substrate at 473 K.　(a) AFM image and (b) cross sectional view corresponding to the line indicated by the arrow in (a).

以上の考察では，一軸磁気異方性の Fe 超薄膜の表面構造のみに着目し，一軸磁気異方性の変化を形状磁気異方性の変化として議論した．しかしながら，6.1 節で述べたように，磁気異方性の起源は形状磁気異方性以外に，スピン - 軌道相互作用がある．スピン - 軌道相互作用は，磁性体の結晶性と密接に関連しているため，成長温度の増加にともなう Fe 超薄膜の結晶構造の変化について検討することにより，本研究で得られた一軸磁気異方性に与えるスピン - 軌道相互作用の影響について間接的に検討することができるものと考えられる．このため，以下では，成長温度の増加にともなう Fe 超薄膜の結晶構造の変化に着目し，結晶構造と一軸磁気異方性の関連について考察する．

膜厚 20 ML の Fe 超薄膜の XRD プロファイルを Fig. 6.12 に示す．基板である α-Al_2O_3(0006) に起因する回折ピークの他に，Fe(110)および酸化防止膜である Au(111)に起因する回折ピークが観測される．Fe(110)に起因する回折ピークは成長温度 473 K で最も大きく，この成長温度領域で Fe の結晶性が最も良いことがわかる．また，673 K 以上の成長温度では，Fe(110)に起因する回折ピークとともに Au(111)に起因する回折ピークの強度も減少していることから，673 K 以上の高い成長温度では，Fe の配向性は低下し，結晶子サイズも小さいと考えられる．このように，Fe 超薄膜の結晶性は 473 K から 573 K 付近の温度で最良となる．これに対して Fig. 6.7 および Fig. 6.8 に示したように，一軸磁気異方性は成長温度の増加にともない単調に減少する．このことから，基板傾斜によって誘起された一軸磁気異方性と Fe の結晶構造に明確な相関はない．これは，基板傾斜によって誘起された一軸磁気

異方性が，表面磁気異方性を含む結晶磁気異方性に起因する磁気異方性ではないことを示唆している．つまり，結晶磁気異方性の起源であるスピン - 軌道相互作用は，本研究で観測された一軸磁気異方性の発現機構である可能性は低い．これは，平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜において,膜面内で磁化容易方向が観測されないという実験結果とも対応する.

以上で述べた成長温度による一軸磁気異方性の変化についてまとめる．成長温度の増加にともない，基板傾斜によって誘起された一軸磁気異方性は弱くなる．このとき，Fe 超薄膜の構造は，擬 2 次元構造から 3 次元島状構造へと変化している．つまり，基板傾斜によって誘起された一軸磁気異方性は，Fe 超薄膜の表面構造が 2 次元構造から 3 次元構造へ変化するにともない弱くなることがわかった. これらの結果から, 一軸磁気異方性の起源は, Fig. 6.5 に示した磁性体超薄膜のステップ構造による有効的な反磁場の効果であるといえる. 上述の議論を考慮すると, この効果は磁性体の種類によらず発現するものと考えられ, 種々の系への応用が期待される．また，Fig. 6.4 に示した一軸磁気異方性の Fe 膜厚依存性の(6-2)式によるフィッティングから得られる K_{u0} および t_0 の値はそれぞれ，$2.0 \pm 0.3 \times 10^6$ erg /cc，5.0 ± 0.5 ML であることから，この一軸磁気異方性は，膜厚 5 ML 以下の超薄膜領域で非常に大きな磁気異方性を発現できる可能性をもつ.

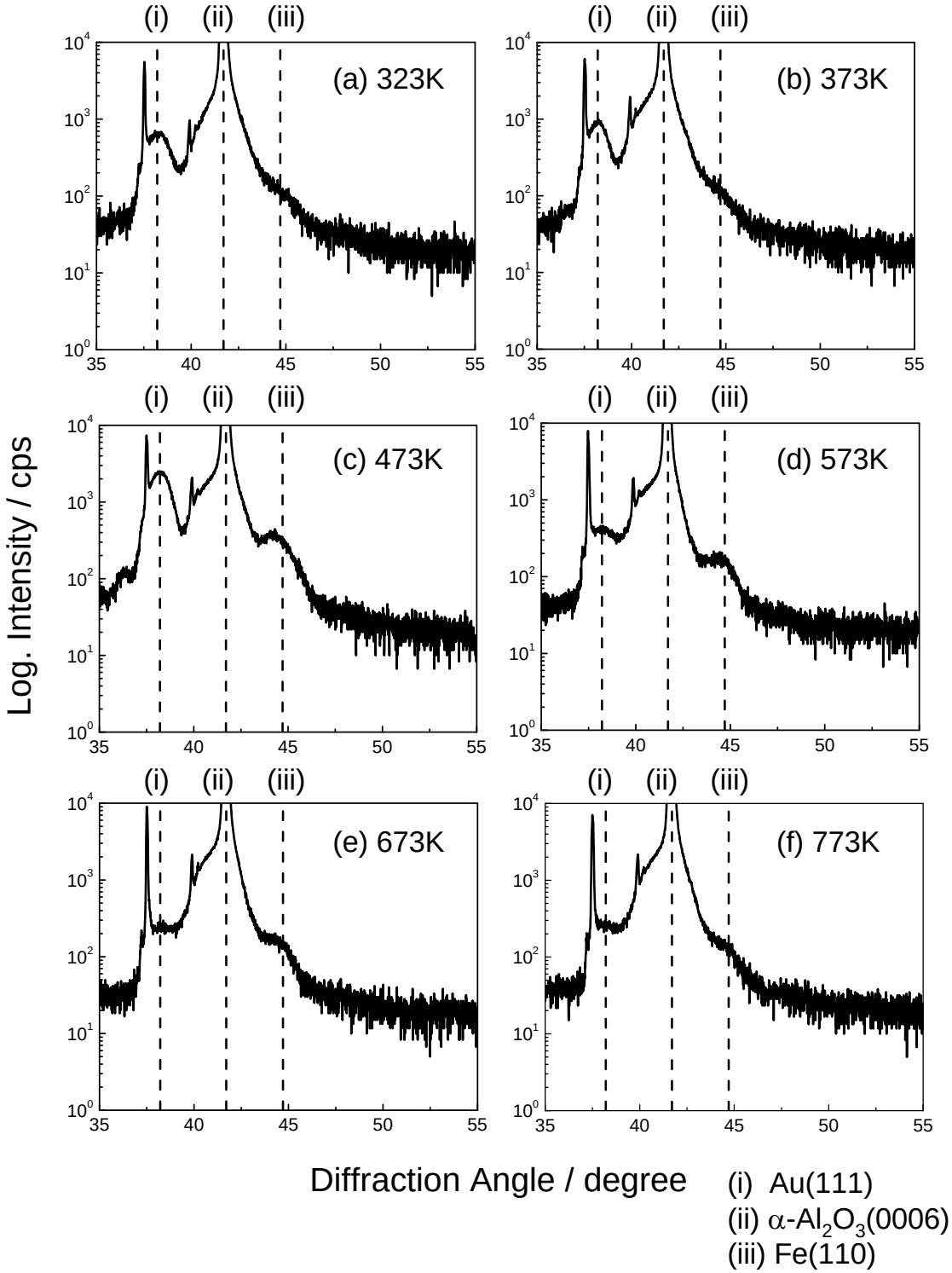


Fig. 6.12 XRD profiles of 20 ML Fe films grown on the inclined substrates. The growth temperature is (a) 323, (b) 373, (c) 473, (d) 573, (e) 673 and (f) 773 K, respectively.

6.4　結言

平坦な基板および傾斜基板上に種々の成長温度で作製した，Fe 超薄膜の膜面内磁気異方性について検討した．膜面内磁気異方性に与える基板傾斜の影響について検討した結果，以下の知見が得られた．

(1) 平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜では，磁化の挙動は膜面内で等価であった．これは，Fe のエピタクシアル成長に起因しており，膜面内で 3 つの等価な Fe(110) バリアントが形成されていることによる．

(2) 傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜では，ステップ平行方向に磁化容易軸をもつ一軸磁気異方性が発現した．この一軸磁気異方性は，Fe 膜厚および成長温度の増加にともない減少した．一軸磁気異方性の Fe 膜厚に対する減少から，傾斜基板によって誘起された一軸磁気異方性は表面あるいは界面で生じる磁気異方性であり，表面および界面に存在する有効的な反磁場に起因していることがわかった．この場合，一軸磁気異方性は成長温度の増加にともない弱くなる．これは，Fe 超薄膜の表面構造が擬 2 次元構造から 3 次元島状構造へ変化するため，一軸磁気異方性の起源となる反磁場が減少するためである．

(3) （2）に示した一軸磁気異方性の発現機構から，巨大ステップによって誘起された一軸磁気異方性は，Fe 超薄膜固有の現象ではないものと考えられ，種々の系への応用が期待される．また，一軸磁気異方性エネルギーの Fe 膜厚による変化から，数原子層程度の膜厚をもつ磁性体超薄膜において，大きな磁気異方性を発現させる可能性をもつ．

Appendix　平坦な基板上に作製した場合の膜面内磁気異方性エネルギー

3 つの等価な Fe(110)バリアントが，全て結晶磁気異方性定数 K をもつものと仮定する．それぞれのバリアントに対する一軸磁気異方性の方向と印加磁場方向の模式図を Fig. 6.14 に示す．図から系の磁気異方性エネルギーE は，次式で表せる．

$$E = K\sin^2\theta + K\sin^2(\theta - \frac{\pi}{3}) + K\sin^2(\frac{2\pi}{3} - \theta)$$

$$= K\sin^2\theta + K(\frac{1}{2}\sin\theta - \frac{\sqrt{3}}{2}\cos\theta)^2 + K(\frac{1}{2}\sin\theta + \frac{\sqrt{3}}{2}\cos\theta)^2$$

$$= K\sin^2\theta + K(\frac{1}{4}\sin^2\theta - \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta\cos\theta + \frac{3}{4}\cos^2\theta) + K(\frac{1}{4}\sin^2\theta + \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta\cos\theta + \frac{3}{4}\cos^2\theta)$$

$$= K(\sin^2\theta + \frac{1}{4}\sin^2\theta + \frac{3}{4}\cos^2\theta + \frac{1}{4}\sin^2\theta + \frac{3}{4}\cos^2\theta)$$

$$= \frac{3}{2}K$$

以上の考察より，磁気エネルギーは膜面内で一定となる．つまり，平坦な基板上に作製した Fe 超薄膜では，磁化の挙動は膜面内で等価となる．

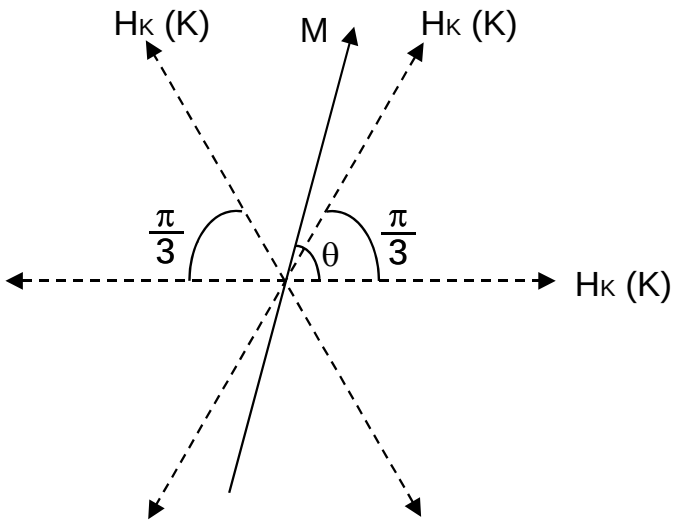


Fig. 6.14　Schematic representation of three equivalent magnetic anisotropy and arbitrary magnetization direction.

参考文献

(6-1) P. F. Carcia, A. P. Meinhaidt and A. Suna, Appl. Phys. Lett. 47 (1985) 178.

(6-2) U. Gradmann, J. Korecki and G. Waller, Appl. Phys. A 39 (1986) 101.

(6-3) P. Bruno and J. P. Renard, Appl. Phys. A 49 (1989) 499.

(6-4) B. N. Egnel, M. H. Wiedemann, R. A. Van Leeuwen and C. M. Falco, J. Appl. Phys. 73 (1993) 6192.

(6-5) A. Berger, U. Lincle and H. P. Oepen, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 839.

(6-6) J. Chen and J. L. Eriskine, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1212.

(6-7) R. K. Kawakami, E. J. Escorcia - Aparicio and Z. Q. Qiu, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 2570.

(6-8) H. J. Choi, Z. Q. Qiu, J. Pearson, J. S. Jiang, D. Li and S. D. Bader, Phys. Rev. B 57 (1998) R12713.

(6-9) R. K. Kawakami, M. O. Brown, H. J. Choi, E. J. Escorcia - Aparicio and Z. Q. Qiu, Phys. Rev. B 58 (1998) R5924.

(6-10) H. J. Choi, R. K. Kawakami. E. J. Escorcia - Aparicio, Z. Q. Qiu, J. Pearson, J. S. Jiang, D. Li, R. M. Osgood III and S. D. Bader, J. Appl. Phys. 85 (1999) 4958.

(6-11) P. Bruno, J. Appl. Phys. 64 (1988) 3153.

(6-12) Y. P. Zhao, G. Palasantzas, G. C. Wang and J. Th. M. De Hosson, Phys. Rev. B 60 (1999) 1216.

(6-13) U. Gradmann, J. Korecki and G. Waller, Appl. Phys. A 39 (1986) 101.

(6-14) C. Chappart and P. Bruno, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5736.

(6-15) M. T. Johnson, R. Jungblut, P. J. Kelly and F. J. A. den Broader, J. Magn. Magn. Mater. 148 (1995) 118.

(6-16) T. Ozeki, Y. Kondo, B. Sadeh, A. Kida and M. Matsui, Tran. Magn. Soc. Jpn. 1 (2001) 11.

(6-17) A. Encinas - Oropesa and F. Nguyen Van Dau, J. Magn. Magn. Mater. 256 (2003) 301.

第 7 章　総括

島状成長（Volmer – Weber 成長 ：V – W 成長）を起こす磁性体超薄膜は，その工学的応用への期待にもかかわらず, これまで限られた系についての研究しか行われてこなかった. また，従来行われてきた研究は，構造についての検討しか行われていない，磁性体の構造と系統的に変化させた系における磁気特性について詳細な検討が行われていないなどの理由から，V – W 成長を起こす磁性体超薄膜の磁気特性と構造の関連については不明な点が多い.

本研究では，V – W 成長を起こす系として Fe / α-Al_2O_3(0001)系を選択し，Fe 膜厚による磁気状態の変化，各磁気状態において磁気特性に与える成長温度の影響について検討を行った．また，超薄膜領域において磁気異方性を容易に制御できる方法を構築することを目的として，傾斜基板上に形成される巨大ステップの利用について検討した．その結果，以下に示す知見を得た.

[1]　Fe 超薄膜の構造変化にともなう磁気特性の変化

[1-a]　Fe 膜厚の増加にともなう磁気状態の変化

Fe 超薄膜の磁気状態は, Fe 膜厚の増加にともない超常磁性状態から強磁性状態へと変化した. また, その遷移過程において, 超常磁性状態と強磁性状態の混在状態が観測された. 超常磁性・強磁性遷移は，他の系においても観測されている．しかしながら，本研究で観測した超常磁性・強磁性遷移は，従来の報告と異なり，5 ML から 15 ML という広い膜厚範囲で発現した．広い膜厚範囲での超常磁性・強磁性遷移は，Fe とα-Al_2O_3(0001)基板との濡れ性と関連しており，Fe の高い表面エネルギー，α-Al_2O_3(0001)基板の低い表面エネルギーおよび，Fe とα-Al_2O_3(0001)基板との高い界面エネルギーが Fe 超薄膜の連続・不連続変態を遅らせることに起因している．この結果から，α-Al_2O_3(0001)基板上では Fe 超薄膜の不連続状態が高膜厚まで保たれることがわかった.

また，膜厚 5 ML 以下の Fe 超薄膜において，Fe の結晶構造は常温・常圧での熱力学的安定構造である bcc 構造から，熱力学的準安定構造である fcc 構造へ変化している可能性があることを示した．しかしながら，その磁気状態は膜厚 5 ML 以下においても強磁性秩序を保っており，Fe 超薄膜は膜厚 2 ML においても，キュリー点は室温以上にあると考えられる.

Fe 超薄膜の磁気状態に与える基板傾斜の影響は，強磁性状態にある Fe 超薄膜のみに現

れ，傾斜基板上に作製した Fe 超薄膜の強磁性成分には，ステップ平行方向に一軸磁気異方性が発現した．この一軸磁気異方性は，超常磁性・強磁性遷移領域において強磁性成分を安定化させることがわかった．

[1-b]　Fe 超薄膜の超常磁性挙動に与える成長温度の影響

Fe 超薄膜の超常磁性挙動は，成長温度の変化に対して特徴的な変化を示した．成長温度が低い場合，Fe 微粒子体積が小さく，Fe 微粒子間の磁気的相互作用が大きい．このため，超常磁性挙動は Fe 微粒子間の磁気的相互作用によって支配されることがわかった．成長温度の増加にともない，Fe 微粒子体積は増加し，Fe 微粒子間隔も増加する．このため，微粒子間の磁気的相互作用は小さくなる．高い成長温度で作製した Fe 超薄膜においては，磁気的に結合した有効体積と構造上の Fe 微粒子体積が完全に一致し，Fe 微粒子間に磁気的相互作用が働いていないことがわかった．しかしながら，高い成長温度で作製した場合の Fe 微粒子の形状は膜面内に偏平化しており，磁化の挙動は 3 次元ランダムにはならなかった．これに対して，中間温度領域で作製した Fe 超薄膜では，Fe は完全に孤立した球状の微粒子を形成し，磁気的にも相互作用のない孤立系が実現できることがわかった．このような Fe 微粒子体積の増加にともなう超常磁性挙動の連続的変化は，磁性体微粒子を 2 次元的に配列させた磁性体超薄膜特有の現象であるものと考えられる．

[1-c]　超常磁性・強磁性遷移領域にある Fe 超薄膜の磁気状態

膜厚 10 ML の Fe 超薄膜において，超常磁性と強磁性の混在状態が観測された．この領域における Fe 超薄膜の磁気状態を，強磁性成分と超常磁性成分の存在比によって議論した．平坦な基板上に作製した場合，強磁性成分の存在比は，成長温度の増加にともない増加し，成長温度 473 K で最大となった後，再度減少した．この挙動は，成長温度の増加にともなう Fe 微粒子体積の増加と，実効的な磁気異方性エネルギーの変化という 2 つの因子の競合によって起こったものと考えられる．成長温度が低い場合，成長温度の増加にともなう磁気異方性エネルギーの変化は小さく，強磁性成分の存在比は Fe 微粒子体積の増加に支配される．一方，高い成長温度では，Fe の配向性が低下し結晶子サイズが減少することから，実効的な磁気異方性エネルギーが急激に減少する．このため，Fe 微粒子体積が増加するにもかかわらず，強磁性成分の存在比が減少したと考えられる．

一方，傾斜基板上に作製した場合，強磁性成分の存在比は，傾斜基板に形成した巨大ステップによる一軸磁気異方性に支配されることがわかった．傾斜基板上に作製した場合の Fe の結晶子サイズは成長温度に依存せず非常に小さい．このため，実効的な結晶磁気異方

性エネルギーは小さく，系の磁気異方性エネルギーは基板傾斜によって誘起された一軸磁気異方性に支配される．成長温度の増加にともない，基板傾斜によって誘起された一軸磁気異方性は弱くなり，このため，Fe 超薄膜中に存在する強磁性成分は減少したと考えられる．

[2]　傾斜基板の利用による磁気異方性の制御

Fe 超薄膜を平坦な基板上に作製した場合，磁化の挙動は膜面内の全ての方位で等価であった．これは，Fe のエピタクシアル成長に起因しており，膜面内に 3 つの等価な Fe(110) バリアントが形成するためである．これに対して，Fe 超薄膜を傾斜基板上に作製した場合，ステップ平行方向に一軸磁気異方性が発現した．一軸磁気異方性エネルギーは，Fe 膜厚の増加にともない指数関数的に減少する．いい換えると，Fe 超薄膜の膜厚の減少にともない，一軸磁気異方性エネルギーは指数関数的に増加する．このため，基板傾斜によって誘起された一軸磁気異方性は，超薄膜領域にある磁性体の磁気異方性エネルギーを増加させる可能性がある．一軸磁気異方性の Fe 膜厚に対する挙動から，一軸磁気異方性は表面・界面で生じる磁気異方性であることがわかった．また，Fe 超薄膜が傾斜基板のステップ構造を保ったまま成長していることから，一軸磁気異方性の発現機構は，表面・界面に局在する有効的な反磁場であると結論付けた．成長温度の増加にともない，Fe 超薄膜の表面構造は擬 2 次元構造から 3 次元構造へと変化し，この構造変化に起因して，一軸磁気異方性が弱くなることから一軸磁気異方性の発現機構についての妥当性を示した．また，この一軸磁気異方性は，Fe 超薄膜の結晶性と明確な相関を示さず，結晶磁気異方性などの起源となるスピン - 軌道相互作用の影響は小さいと考えられる．

以上，結論をまとめたが，今後の更なる磁気デバイスの発展には，磁性体超薄膜を含む微小磁性体の磁気特性に関する理解は不可欠であり，本研究で得られた成果が今後の研究の指針になることを期待して終章を閉じる．

謝辞

本研究の遂行並びに本論文をまとめるにあたり，終始丁寧な御指導と激励を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻　山本雅彦教授に心より感謝し，厚く御礼を申し上げます.

本論文の作製にあたり，貴重な御教示，御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻　掛下知行教授，白井泰治教授，中谷亮一教授，弘津禎彦教授に深く感謝いたします.

本研究を遂行するにあたり，大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻　遠藤恭助手には終始熱心な御指導を賜り，また，深夜にわたる熱心な御討論を賜りました．心より深く感謝し，厚く御礼申し上げます.

大阪大学工学部在籍時および博士前期課程在籍時の 2 年間に渡って御指導を賜り，その後も MBE による試料作製に関する御指導，御教示を賜りました岩手大学工学部附属材料保全工学研究センター　鎌田康寛助教授に心より感謝し，厚く御礼申し上げます．MBE による試料作製に関して，日新製鋼株式会社　金月俊樹博士には，多大な御助言を賜りました．厚く御礼申し上げます.

本研究で得られた実験結果に対して貴重な御討論を頂きましたアメリカ合衆国　アルゴンヌ国立研究所　Samuel D. Bader 博士，　Dongqi Li 博士に心より感謝し，厚く御礼申し上げます.

本研究における強磁性共鳴測定に関して，御協力を賜りました大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻　福住俊一教授に厚く感謝いたします．また，強磁性共鳴測定に際して，大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻　末延知義講師に多大な御協力を賜りました．ここに厚く御礼申し上げます.

本研究を遂行するにあたり，御協力を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻　川村良雄技官に感謝し，厚く御礼申し上げます．また，本研究を遂行するにあたり，御協力を賜りました Cho Gyu-Bong 博士（現慶尚大学（韓））を始めとする山本研究室の皆様に厚く感謝いたします.

最後に，大学，大学院の 8 年以上にわたり，勉強，研究に励むという著者の選択を快く受け入れ，また，日常陰ながら支えてくれた両親，姉に心より厚く感謝し，御礼申し上げます.

白土　優

本研究に関する成果

研究論文（筆頭著者論文）

1. Surface Structure of Self-Organized Sapphire (0001) Substrate with Various Inclined Angles
   Yu Shiratsuchi, Masahiko Yamamoto and Yasuhiro Kamada
   Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 42, Part 1, No. 9 (2002) 5719.

2. Superparamagnetic behavior of ultrathin Fe films grown on Al_2O_3(0001) substrates
   Yu Shiratsuchi, Masahiko Yamamoto, Yasushi Endo, Dongqi Li and S. D. Bader
   Journal of Applied Physics, Vol. 94, No.12 (2003) 7675.

3. Thickness dependence of magnetic state of Fe thin films grown on Al_2O_3(0001) substrates with an inclined angle
   Yu Shiratsuchi, Yasushi Endo and Masahiko Yamamoto
   Science Technology and Advanced Materials, Vol. 5, Issue 1 - 2 (2004) 73.

4. Magnetic phase transition and anisotropy of ultrathin Fe films grown on inclined Al_2O_3(0001) substrates
   Yu Shiratsuchi, Yasushi Endo, Masahiko Yamamoto, Dongqi Li and S. D. Bader
   Journal of Applied Physics, Vol. 95, No. 11 (2004) 6897.

5. Transition from superparamagnetic to ferromagnetic state of ultrathin Fe films grown on inclined Al_2O_3(0001) substrates
   Yu Shiratsuchi, Yasushi Endo and Masahiko Yamamoto
   Thin Solid Films (2004) in press.

研究論文（共著論文）

1. Magnetic Property and Morphology of Fe Film Grown on Self-Organized $SrTiO_3$ (001) Substrate with Inclined Angle
   Gyu-Bong Cho, Masahiko Yamamoto, Yasushi Endo, Yu Shiratsuchi, Yasuhiro Kamada and Katsuaki Sato
   Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 42, Part 1, No. 10 (2003) 6543.

学会発表（国際会議）

1. Self-Organized $SrTiO_3$ and Sapphire Substrates with Inclined Angles for Fabrication of Magnetic Wire and Dot Arrays
   Cho Gyu-Bong, Yu Shiratsuchi, Yasuhiro Kamada and Masahiko Yamamoto
   International Conference on Trends in Nanotechnology (TNT2000), Toledo (Spain), October, 2000.

2. Surface Structure of Self-Organized Sapphire Substrates with Various Inclined Angles
   Yu Shiratsuchi, Masahiko Yamamoto and Yasuhiro Kamada
   8th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy and Asian SPM (3), Shizuoka (Japan), December, 2000.

3. Magnetic State and Magnetic Anisotropy of Fe Thin Films Grown on Al_2O_3 (0001) Inclined Substrates
   Yu Shiratsuchi, Masahiko Yamamoto and Yasushi Endo
   8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, Yokohama (Japan), October, 2003.

4. Transition from superparamagnetic to ferromagnetic state of ultrathin Fe films grown on Al_2O_3(0001) inclined substrates
   Yu Shiratsuchi, Masahiko Yamamoto and Yasushi Endo
   7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-7), Nara (Japan), November, 2003.

5. Magnetic phase transition and magnetic anisotropy of ultrathin Fe films grown on Al_2O_3(0001) inclined substrates
   Yu Shiratsuchi, Yasushi Endo, Masahiko Yamamoto, Dongqi Li and S. D. Bader
   9th Joint MMM / INTERMAG Conference, Anaheim (U.S.A.), January, 2004.

学会発表（国内会議）

1. サファイア(0001)傾斜基板におけるステップとテラスの AFM 観察
   山本雅彦，白土　優，鎌田康寛
   第 126 回日本金属学会春期大会，横浜国立大学（横浜市），2000 年 3 月.

2. サファイア(0001)傾斜基板における自己組織化した表面構造の AFM 観察
   山本雅彦，白土　優，鎌田康寛
   第 61 回応用物理学会学術講演会，北海道工業大学（札幌市），2000 年 9 月.

3. 微小磁性体作製用テンプレートとしての自己組織化したサファイア傾斜基板
   山本雅彦，白土　優，鎌田康寛
   第 24 回日本応用磁気学会学術講演会，早稲田大学（東京都新宿区），2000 年 9 月.

4. Al_2O_3(001)傾斜基板上に積層した Fe 超薄膜の表面構造と磁性の成長温度依存性
   白土　優，山本雅彦，遠藤　恭
   第 63 回応用物理学会学術講演会，新潟大学（新潟市），2002 年 9 月.

5. Al_2O_3(001)傾斜基板上に積層した Fe 超薄膜の磁性
   白土　優，山本雅彦，遠藤　恭
   第 131 回日本金属学会秋期大会，大阪大学（吹田市），2002 年 11 月.

6. Fe 超薄膜の超常磁性挙動と成長メカニズム
   白土　優，山本雅彦，遠藤　恭
   第 51 回応用物理学関係連合講演会，神奈川大学（横浜市），2002 年 3 月.

7. Al_2O_3(001)傾斜基板上に積層した Fe 超薄膜の磁性の Fe 膜厚依存性
   白土　優，山本雅彦，遠藤　恭
   第 132 回日本金属学会春期大会，千葉大学（千葉市），2002 年 3 月.

8. Fe 超薄膜の超常磁性挙動における微粒子間相互作用
   白土　優，山本雅彦，遠藤　恭
   第 64 回応用物理学会学術講演会，福岡大学（福岡市），2003 年 8 月.

9. Fe 超薄膜の超常磁性挙動の成長温度依存性

白土　優，山本雅彦，遠藤　恭

第 27 回日本応用磁気学会学術講演会，大阪大学（吹田市），2003 年 9 月.

10. 超常磁性・強磁性遷移領域における Fe 薄膜の磁性

白土　優，遠藤　恭，山本雅彦

第 133 回日本金属学会秋期大会，北海道大学（札幌市），2003 年 11 月.

11. Al_2O_3(001)傾斜基板上に積層した Fe 超薄膜の磁気状態の Fe 膜厚による変化

白土　優，遠藤　恭，山本雅彦

第 52 回応用物理学関係連合講演会，東京工科大学（八王子市），2004 年 3 月.