



Title	超薄膜における磁気物性とナノ構造の相関
Author(s)	白土, 優; 山本, 雅彦
Citation	まりあ. 2005, 44(11), p. 891-897
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/89986
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

超薄膜における

磁気物性とナノ構造の相関

白土 優* 山本 雅彦**

1. はじめに

薄膜の構造は一般に2次元構造であるが、膜厚・成長温度・基板などの種々のパラメータによって変化する。特に、薄膜の成長初期過程では、島状成長による微粒子、ステップエッジでの選択成長による1次元細線などの低次元構造が現れることがある。これらの低次元構造では、超常磁性などの特有の磁気状態が現れることが予測され、実験的にも種々の系で超薄膜に特有の磁性が観測されている。

従来、磁性超薄膜に関する研究は、主として基礎研究としての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いる。特に、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。記録密度の上昇に伴ない、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。上記のような基礎物理的興味、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。

本稿では、磁性薄膜の超薄膜領域で現れる低次元体の表面構造と磁性の関連について概説する。第2節では、超薄膜の磁性に関する研究として、これまで行われてきた磁性超薄膜の研究について興味深い報告を紹介する。第3節では、

近年注目を集めつつある磁性超薄膜の島状成長と、島状成長を起こす磁性超薄膜の磁気状態と表面構造の関連について、著者らが行った実験結果を中心に説明する。第4節では、ナノ構造制御による磁気特性制御の例として、表面構造制御による磁気異方性制御について紹介し、そのメカニズムについて概説する。

2. 磁性超薄膜に関するこれまでの研究

超薄膜の磁性については、古くから理論・実験ともに多くの研究が行われてきている。これらの中でも、MerminとWagnerによる1,2次元の等方的なハイゼンベルグモデルでは有限温度で磁気秩序が存在し得ないという理論的予測⁽¹⁾、Liebermannらによる膜厚数原子層で磁化が消失するdead layerに関する報告⁽²⁾は有名である。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の例である。しかしながら、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のことである。超薄膜磁性の詳細な研究を可能にした薄膜作製技術、物性評価技術の向上により、従来の2次元薄膜から細線、微粒子といった低次元構造を対象とした研究などにも発展し、多岐に渡っている。

構造制御技術の向上により、基板上に存在するステップ構造を利用した1次元構造の作製も可能になった。ステップを利用した1次元構造の作製は、ステップフロー成長⁽³⁾、ステップエッジでの選択吸着⁽⁴⁾⁽⁵⁾などの特殊な成長を利用する。これまでに報告されている例として、前者の成長様式ではW(110)上のFe細線⁽³⁾、後者の成長様式ではCu(111)基

* 大阪大学助手；大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)

** 大阪大学教授；大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

Correlation of Magnetism and Nano-Structure in the Ultrathin Films; Yu Shiratsuchi*, Masahiko Yamamoto** (Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: ultrathin magnetic film, Volmer-Weber growth, nano-structure, magnetic state, magnetic anisotropy

2005年9月1日受理

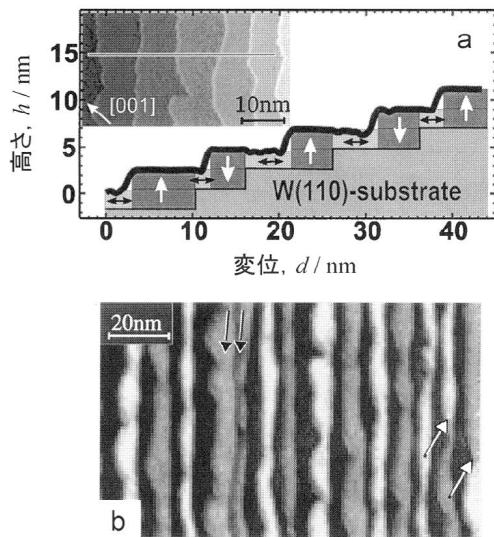


図1 W(110)傾斜基板上に作製したFe細線の表面構造とスピノ偏極STM像⁽⁶⁾.

板上でのFe細線⁽⁴⁾、Pt(111)基板上でのFe細線⁽⁵⁾などが報告されている。1次元細線構造に関する興味深い報告として、W(110)基板上に作製したFe細線に関する報告がある。W(110)基板上でのFeのステップフロー成長を利用して、単原子細線のみならず、膜厚1.5原子層において、2原子層厚さのFeストライプと1原子層厚さの連続膜からなる特徴的な低次元構造が作製されている。また、この特徴的な構造と膜厚に依存する格子歪に起因して、ステップエッジでの歪の局在化による磁性細線の磁気的細分化が実現している⁽⁶⁾(図1)。この結果は、歪による磁気異方性変化を巧みに利用した結果であり、局所構造を極めて正確に制御することにより、薄膜内で磁気異方性(歪)を膜面内で周期的に局在化させることができることを示している。

磁性ドット、磁性微粒子などの0次元構造を作製する手法には、微細加工、非磁性マトリクス中への微粒子分散(グラニュラー化)、化学合成法など種々の手法がある。中でも、電子線リソグラフィー等の微細加工技術による作製手法は、近年著しく発展した手法の1つである。しかしながら、現在の微細加工技術を駆使して作製される磁性ドットのサイズは、数十ナノメートル以上であるため、数ナノメーターのサイズをもつ磁性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、薄膜の成長初期過程で観測される島状成長は、数ナノメーターのサイズをもつ磁性微粒子を自己組織的に作製する手法として、注目を集め始めている。島状成長を利用した興味深い試みとして、Au(111)表面上に形成する $22 \times \sqrt{3}$ 表面再構成(herringbone reconstruction)を利用した、Coドットの作製⁽⁷⁾が挙げられる。この手法は、Voigtländerらによる先駆的な研究の後、成長条件の最適化など改良が加えられ、現在ではサイズの揃ったCoドットを非常に規則的に配列させることに成功している⁽⁸⁾(図2)。最近では、希ガスバッファーを用いた低温成長による微粒子のサイズと間隔の独立制御⁽⁹⁾など、磁性微粒子構造の詳細な制御が可能になりつつある。

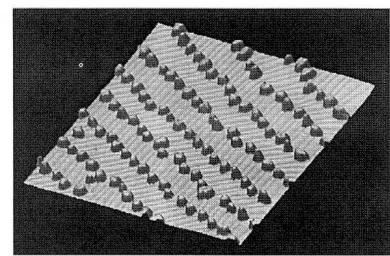


図2 Au(111) $22 \times \sqrt{3}$ 表面再構成基板上に作製したCoドット⁽⁸⁾.

3. 島状成長を起こす磁性超薄膜の磁気状態

本節では、島状成長を起こす磁性超薄膜の成長、構造と磁気状態について、著者らが得た結果を中心に紹介する。それらの結果から、磁性超薄膜の島状成長を支配する因子および、構造変化に対する磁気特性の変化について説明する。ここでは、Fe、Co/ α -Al₂O₃(0001)の結果を中心として、議論を進める。この系では、磁性元素が顕著な島状成長を起こし、後に述べるようにその不連続構造が比較的安定に存在し得る。Fe/ α -Al₂O₃(0001)系のFe膜厚、成長温度に対する磁気状態をまとめて、表1に示す。Feの磁気状態は、Fe膜厚・成長温度に依存して変化し、磁気特性を支配する因子は、薄膜の成長様式・構造と密接に関連している。以下の議論では、(1)磁性体膜厚および、(2)成長温度を変化させた場合の磁気特性の変化について説明する。

(1) 膜厚依存性⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾

Fe超薄膜の表面構造は、膜厚に依存して島状成長による不連続構造から、連続膜構造へ変化する。Fe膜厚が十分に小さい領域(1.0 nm)では、Fe薄膜表面は平坦ではなく、表面ラフネスは平均膜厚より大きい(図3(a))。このことは、Feは連続膜ではなく、島状成長による微粒子構造を形成していることを示している。Fe膜厚が増加すると、個々のFe微粒子サイズは大きく変化しないが、微粒子間の不連続性は

表1 α -Al₂O₃(0001)基板上に積層したFe超薄膜の磁気状態。

Fe膜厚, t_{Fe} /nm	成長温度, T_g /K	323	373	473	573	673	773	
1.0		ZFC曲線に現れる磁化 (平坦、傾斜基板上)						
		緩和時間 ←————→ 平衡磁化						
2.0	超常磁性的振舞 (平坦基板上)	強	→	弱	→	強		
	超常磁性的振舞 (傾斜基板上)	弱	————→	強				
>3.0		強磁性						
	一軸磁気異方性 (傾斜基板上)	強	————→	消失				
成長様式		2次元的 ————→ 3次元的						

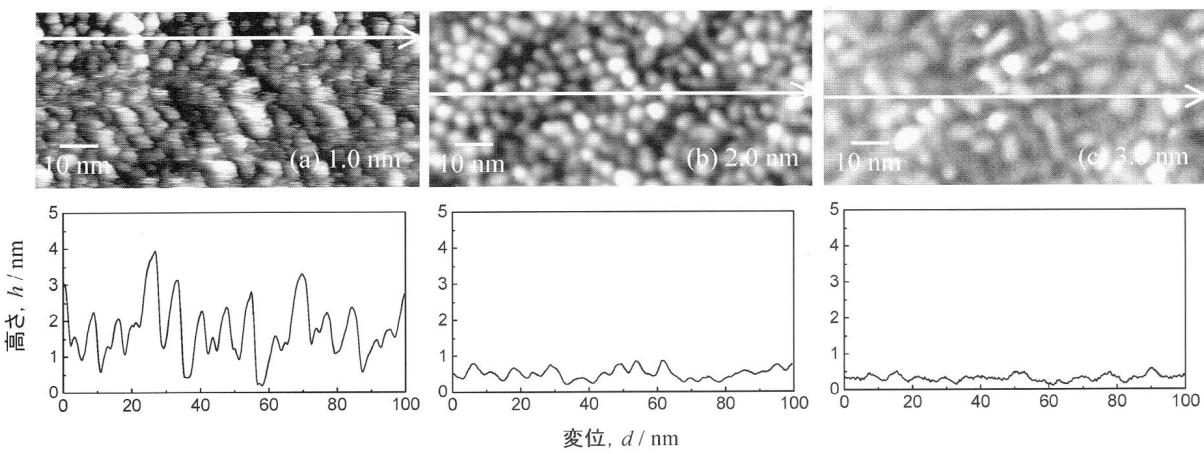


図3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に積層したFe超薄膜のAFM像. Fe膜厚は(a) 1.0, (b) 2.0, (c) 3.0 nm.

低下し、随所にFe微粒子同士が合体した領域が確認される。表面ラフネスは、カンチレバーの進入可能深さに依存するため、膜厚変化に対する定量的比較は困難であるが、膜厚の増加に伴ない、減少する。この結果は、Fe膜厚の増加に対する表面構造の変化は、わずかなFe微粒子の粒径増加はあるものの、主たる原因が微粒子の合体にあることを示している。微粒子径の増加を伴なわない成長は、均一核生成のためであると考えられる。均一核生成とは、磁性微粒子の核形成サイトが基板上の任意の位置で起こる成長を指す。これに対して、 $\text{Au}(111)-22 \times \sqrt{3}$ 再構成表面上で作製したCoドットにおいては、核生成サイトが限定される。このような不均一核生成を伴なう成長では、膜厚増加に伴なう微粒子粒径の増加が観測されている⁽¹²⁾。

Feの室温における磁気状態は、膜厚増加に伴なう表面構造の変化に対応して、顕著な変化を示す。残留磁化・保磁力は、膜厚の増加に伴ない、零(膜厚<1 nm)から徐々に増加し、やがて一定となっている(図4)。保磁力は、約2.5 nmで最大となった後、減少する。この変化は、表面構造の変化(図3)と良く対応している。つまり、FeおよびCo超薄膜の磁気状態は、膜厚1 nm以下では、磁性体の不連続構造に起因する超常磁性状態であり、膜厚増加に伴ない、強磁性状態へ変化している。ここで超常磁性状態および強磁性状態は、室温(300 K)において測定時間(約100 s)内で熱エネルギーによる磁化反転の有無によって判別した。これらの磁気状態は、磁場中冷却(Field Cooling, FC)・零磁場中冷却(Zero Field Cooling, ZFC)中の磁化の温度依存性、保磁力・残留磁化の温度依存性により検討した。判別の根拠として、(1) FC, ZFC後の磁化が低温領域で異なり、ZFC曲線にピークが存在すること、(2) 残留磁化比、保磁力が温度上昇に伴ない減少し、ZFC曲線のピーク温度付近で0となることとした。なお、FCおよびZFC曲線は、300 Kで消磁後、10 K/60 sで10 Kまで冷却し、300 Kまでの昇温過程で測定している。図4において、特筆すべきは、FeとCoはバルクでの結晶磁気異方性エネルギーが大きく異なるにも関わらず、若干、Coの強磁性状態への遷移が早いが、両者に大きな差異がないことである。形成される微粒子のサイズが粒径5 nm以下と非常に小さいため、バルクで大きな結晶磁気異方

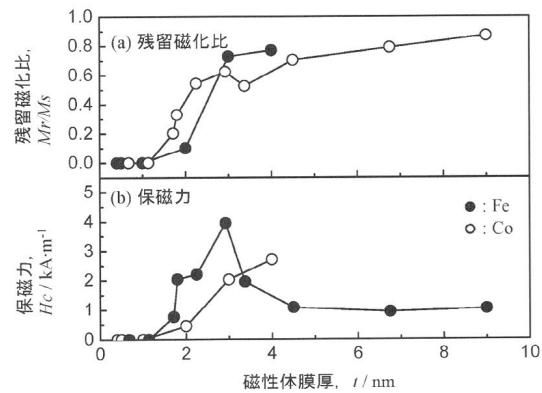


図4 Fe(●)およびCo(○)超薄膜の(a) 残留磁化と(b) 保磁力の膜厚依存性⁽¹¹⁾.

性をもつCoにおいても超常磁性状態にあり、また、膜厚が増加しても個々の微粒子粒径の増加が観測されていないことから(図3)、孤立した微粒子は超常磁性状態を保っていると思われる。つまり、強磁性状態は、微粒子の合体した領域に限定されていると考えられる。磁化の熱安定性の向上には、磁性微粒子の体積増加が必要であるが、均一核生成を起こす $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ においては、基板上でランダムに生成した微粒子の合体により進行する。一方、不均一核生成を起こす $\text{Co}/\text{Au}(111)-22 \times \sqrt{3}$ では、不均一核生成による微粒子径の増加とCoの規則的配列に起因する、一方向に限定された双極子粒子間相互作用により室温での強磁性が発現することが示されている⁽¹²⁾。

ここで、磁気状態の遷移膜厚について議論する。ここで、遷移膜厚は超常磁性のみが観測される最大膜厚から、強磁性が観測される最小膜厚の差として定義する。磁気状態の変化は、FeおよびCo膜厚が1~3 nm(遷移幅 ≈ 2 nm)で起こっており(図4)、この値は、他の系において報告されている値と比較して極めて大きい。表2に、島状成長を起こす種々の系を選び、観測されている磁気状態の変化と、超薄膜の成長に影響する一部のパラメータをまとめた。GaAs, Auなどの半導体や金属上に作製した場合、超常磁性状態から強磁性状態への変化は、4.8原子層(約1 nm)以下で起こり、遷移幅も1.6原子層(約0.3~0.4 nm)以下と非常に小さい。

表2 島状成長する磁性超薄膜の磁気状態と遷移膜厚、表面エネルギー、格子ミスフィット。

系	膜 厚			表面エネルギー(J/m ²)			格子ミスフィット(%)**	文献
	超常磁性	強磁性発現	遷移幅(Δt)	Fe or Co ⁽¹⁶⁾	基板*	エネルギー差		
Fe/Al ₂ O ₃ (0001)	≈1.0 nm	≈3.0 nm	≈2.0 nm	bcc(110)	2.66	1.97 ⁽¹⁷⁾	0.69	+4.0*** (10)
Co/Al ₂ O ₃ (0001)	≈1.1 nm	≈3.0 nm	≈2.0 nm	fcc(111)	2.74	1.97 ⁽¹⁷⁾	0.77	-8.7*** (11)
Fe/GaAs(100)-4×6	3.5 ML	4.8 ML	1.3 ML			1.69 ⁽¹⁸⁾	0.49	-1.2 (13)
Fe/GaAs(100)-4×6	3.4 ML	4.2 ML	0.8 ML	bcc(100)	2.18	1.69 ⁽¹⁸⁾	0.49	-1.2 (14)
Fe/InAs(100)-4×6	3.0 ML	3.5 ML	0.5 ML			1.12 ⁽¹⁸⁾	1.06	+5.4 (15)
Co/Au(111)-22× $\sqrt{3}$	0.4 ML	2.0 ML	1.6 ML	hcp(0001)	2.70	0.79-1.39 ⁽¹⁹⁾	1.31-1.91	+13.0 (12)

* (1×1)表面に対する値

** バルクの格子定数を用いた計算値

*** RHEED から予測されるエピタクシアル方位関係に基づいて算出

上記の原因について、超薄膜の成長の点から以下のように説明することが出来る。薄膜成長に対する吸着元素の運動エネルギーを無視すると、吸着粒子の安定形状は、大まかには次式を用いて議論される。

$$\gamma_{\text{sub}} = \gamma_M + \gamma_{\text{interface}} \cos \theta \quad (1)$$

ここで、 γ_{sub} と γ_M は基板および磁性体の表面エネルギー、 $\gamma_{\text{interface}}$ は界面エネルギー、 θ は接触角である。これらのパラメータのうち、均一核生成が起こる系(Fe/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Fe/GaAs, Fe/InAs)の、磁性体と基板の表面エネルギーを比較すると、いずれの場合も磁性体の表面エネルギーは基板の値よりも大きい(表2)。このため、式(1)の接触角 θ が90°以上となり、磁性体は超薄膜領域で島状成長を起こす。また、 $\cos \theta$ は磁性体と基板の表面エネルギーの差に比例するが、この値は表に示した種々の系に対して大きな違いではなく、接触角、間接的には磁性体が基板を被覆する程度に、大きな差は無いと予測される。これは、島状成長した磁性体の表面構造の変化には、表面エネルギーのみならず、式(1)中の界面エネルギーも考慮にいれる必要があることを意味している。しかしながら、界面エネルギーの直接的な評価は難しく、定量的な議論は現時点では困難である。

界面エネルギーの評価として、ここでは磁性元素と基板間の格子ミスフィットを考える。表2中に示したように、著者らが扱った Fe/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ は、他の系と比較して格子ミスフィットが大きく、島状成長がより顕著に起こったものと考えられる。実際の薄膜成長は、成長温度・成長速度などを考慮した運動論的解釈が必要であるが、本研究で対象とした Fe/ α -Al₂O₃(0001)においては、323 K から 773 K で成長温度を変化させて、飛来粒子の運動エネルギーを変化させた場合でも、超常磁性から強磁性へ変化する膜厚に違いは観測されていない⁽²⁰⁾。このため、本研究で対象とした系については、以上の議論のように、大まかには表面エネルギーと格子ミスフィットを用いて説明することができると考えられる。

(2) 成長温度依存性⁽²¹⁾

本節では、磁性超薄膜の磁気特性が成長温度に対してどのように変化するかを、著者らが明らかにした Fe 超薄膜を例にして、表面構造との相関について説明する。

超常磁性状態の程度を定性的に表すパラメータとして、ブロッキング温度を用いることが出来る。ここでは、ブロッキング温度は、ZFC 後の磁化の温度依存性(以下、ZFC 曲線と記す。)におけるピーク温度をとっている。ZFC 曲線のピーク温度はブロッキング温度と必ずしも一致しないが、定性的な議論は可能である。ZFC 曲線のピーク温度は、成長温度の増加とともに減少し 473 K で最小となった後、再度増加する(図5(●))。この特徴的な変化は、成長温度が 473 K を境に超常磁性挙動に何らかの変化が生じている可能性を示している。ZFC 曲線のピーク温度を近似的に平均のブロッキング温度と仮定すると、ZFC 曲線のピーク温度は、微粒子体積に依存する。Fe 微粒子体積は、成長温度の増加に伴ない、単調に増加し、成長温度 773 K では約2.5倍にまで増加する(図5(○))。しかしながら、成長温度 323 K と 773 K では、ZFC 曲線のピーク温度はほぼ同じ値である。この相違は、両者の超常磁性を支配しているパラメータが大きく異なることを示している。

両者の超常磁性挙動の違いは、ZFC 曲線を支配するパラメータの違いによって明らかになる。成長温度 323 および 773 K で作製した場合、測定磁場に対する ZFC 曲線のピーク温度は異なる挙動を示す(図6)。成長温度が低い場合、測定磁場の増加に伴ない、ピーク温度は減少するのに対して、成長温度が高い場合、ピーク温度は増加する。前者は、一般に知られている ZFC 曲線のピーク温度が緩和時間の温度依存性によると仮定した議論と一致する。この意味を磁気エネルギーを用いて説明すると(図7)，上記の変化は、測定磁場の増加に伴なって、磁化反転の際に越える磁気エネルギー障壁(ΔE_2)が減少することで理解される。同様に考えると、高い成長温度で作製した場合に観測されるピーク温度の上昇は、測定磁場の上昇に伴ない磁化反転のエネルギー障壁が増加していることになる。しかしながら、図7に示した模式図と明らかに矛盾する。つまり、ピーク温度の測定磁場に対する増加は、緩和時間の温度依存性から説明することは出来ない。

この挙動を説明するために、ZFC 曲線にピークが生じる主因について検討する。ZFC 曲線にピークが現れる原因については、既に解説⁽²²⁾⁽²³⁾があるので詳細には触れないが、要点のみを記述すると、ZFC 曲線に現れる磁化(率)は、

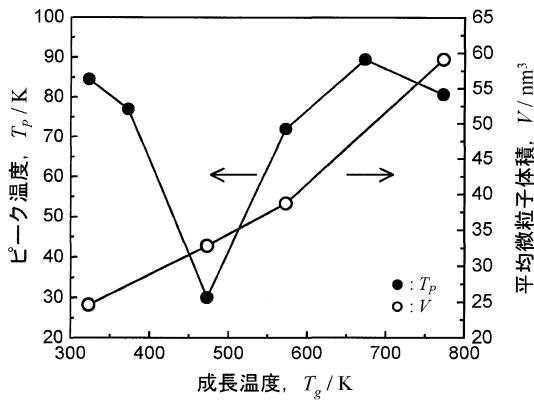


図5 膜厚1.0 nmのFe超薄膜に対するZFC曲線のピーク温度(●), 微粒子体積(○)の成長温度依存性⁽²⁰⁾.

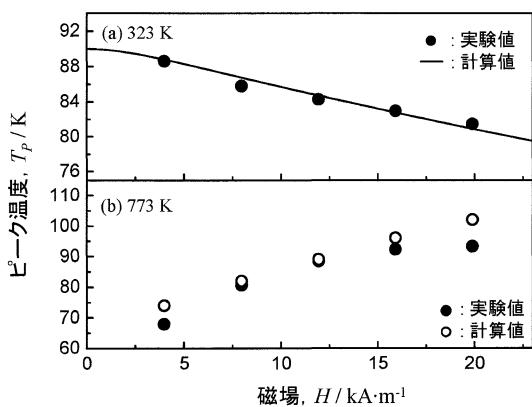


図6 膜厚1.0 nmのFe超薄膜に対するZFC曲線のピーク温度の測定磁場依存性⁽²¹⁾. 成長温度は, (a) 323 K, (b) 773 K.

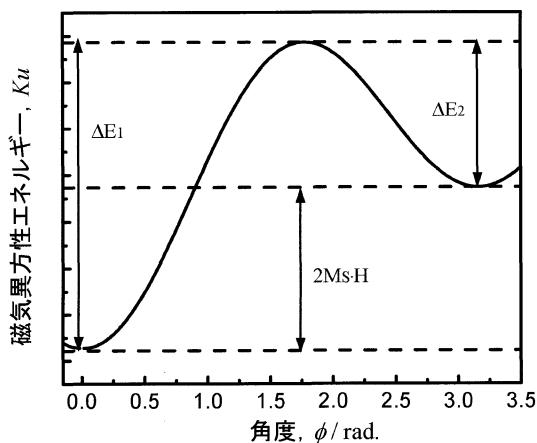


図7 一軸磁気異方性を仮定した場合の全磁気エネルギーの磁化方位依存性.

$M_{ZFC}(H, T) = M_{eq}(H, T) \cdot [1 - \exp(t_m/\tau(H, T))] \quad (2)$

で表される平衡磁化 M_{eq} と緩和時間 τ の温度依存性による。結論から示すと、図6に示した結果は、ZFC曲線を支配している項が、 τ から M_{eq} へ変化していることを示している。この意味を以下に示す。

測定磁場に対するピーク温度の減少を説明するために、緩和時間として、図7中の ΔE_1 を介した緩和と ΔE_2 を介した緩和の両方を考慮し、次式を仮定する⁽²⁴⁾.

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &= \frac{1}{2} f_0 \{ (1 + h_{eff}) \cdot \exp[-a_{eff}(1 + h_{eff})^2] \\ &\quad + (1 - h_{eff}) \cdot \exp[-a_{eff}(1 - h_{eff})^2] \} \quad (3) \\ f_0 &= \sqrt{a_{eff} \cdot \gamma_0 \cdot H_K} / \sqrt{\pi} \\ h_{eff} &= H / H_K \\ a_{eff} &= (K \cdot V + \delta) / k_B \cdot T \end{aligned}$$

ここで、フィッティングの際のパラメータは、磁化反転のエネルギー障壁の補正 δ である。その他の値は、全てバルク値を用いた。ただし、異方性磁場 H_K は、磁化容易軸が2次元ランダムに分散した場合を仮定している。これは、323 Kで作製したFe超薄膜は(110)配向で成長しており、西山の方位関係で表される6回対称性から仮定している。式(3)による計算結果を、図6(a)に実線で示しており、実験結果を概ね再現している。これは、上述のように、323 Kで作製した場合、ZFC曲線に現れる磁化挙動は緩和時間の温度依存性に支配されていることを意味している。また、実験結果を再現することの出来るエネルギー障壁として、式(3)中の δ に有限の値を仮定する必要があり、磁化反転のエネルギー障壁が幾分増加している可能性がある。エネルギー障壁の増加には種々の原因があるが、低い成長温度では微粒子間隔が非常に小さく、微粒子間相互作用が無視できないためであると考えている。実際に、室温における磁化曲線からランジュバン関数を用いて見積もった微粒子体積は、図5に示した値より大きく⁽²¹⁾、磁気的相互作用による見かけ上のFe微粒子体積の増加が観測⁽²⁵⁾されている。この件に関する詳細な検討は、エネルギー障壁の見積もりなど、更に詳細な議論⁽²⁶⁾が必要であるため、本稿では立ち入らない。

高い成長温度、つまり成長温度773 Kで作製した場合のZFC曲線が示す変化について、緩和時間の温度依存性を主因と考えるとピーク温度の上昇を説明することは出来ない。この説明のために、式(2)中の平衡磁化 M_{eq} の変化を考慮する。各温度・磁場における平衡磁化 M_{eq} を次式で考える⁽²⁷⁾。微粒子径を x 、粒径分布関数を $f(x)$ 、ランジュバン関数 $L(a)$ を用いて、

$$\begin{aligned} M(x) &= M_s \cdot \frac{\pi}{6} x^3 \cdot f(x) dx \cdot L(a) \\ a &= M_s \cdot \frac{\pi}{6} x^3 \cdot H / k_B \cdot T \quad (4) \end{aligned}$$

式(4)では、ブロックされていない粒子の磁化のみを考慮している。ここで、 $V_{max}(x_{max})$ をブロックされていない粒子の最大体積(粒径)と定義すると、 V_{max} は測定に要する時間 t (≈ 100 s)を用いて、次式で表される。

$$t = f_0 \exp\left(\frac{K_{eff} \cdot V_{max}}{k_B \cdot T}\right) \quad (5)$$

これらを用いて、温度 T 、磁場 H における平衡磁化を次式で表す。

$$M_{eq}(H, T) = \int_0^{x_{max}} M(x) = \int_0^{x_{max}} M_s \cdot \frac{\pi}{6} x^3 \cdot f(x) dx \cdot L(a) \quad (6)$$

式(6)には、ブロックされた粒子からの磁化は考慮されていないため、式(6)で表される磁化の温度依存性は、ピーク温度以下の低温領域で実験値と計算値に差異はあるが、実

験で得られたZFC曲線をほぼ再現することができる。また、式(6)で記述される曲線のピーク温度と磁場の関係は、実験結果と同様に測定磁場に対して上昇し(図6(b)), 実験結果を概ね再現できる。この結果は、ZFC曲線に現れる磁化が、緩和時間の温度依存性を反映したものではなく、平衡磁化 M_{eq} の温度変化によるものであることを示している。つまり、図5に示したピーク温度の成長温度依存性は、Fe微粒子の磁化反転のエネルギー障壁の変化ではなく、平衡磁化の温度変化に主たる原因があることを示している。なお、通常、平衡磁化 M_{eq} の温度変化はFC曲線として実験的に得られるが、ここで説明した平衡磁化 M_{eq} には、式(5)を介して緩和時間の効果が考慮されているため、FC曲線とは一致しない。また、この場合、FC曲線にもZFC曲線同じ温度でピークが観測される。

本節の最後の議論として、上記の成長温度に対する変化が生じた原因について、Fe超薄膜の結晶性の点から考察する。Feの結晶構造は、膜厚1.0 nm以上ではbcc構造であるが、結晶配向性は成長温度に依存する。成長温度が473 K以下では良好な(110)配向を示すが、573 K以上では徐々に多結晶へ変化する。このような結晶性の低下により実効的な磁気異方性が低下し、結果として、磁化反転のエネルギー障壁の低下および、緩和時間の減少につながる。この結果、式(2)中の緩和の影響が減少したものと考えている。また、成長温度の増加に伴ない微粒子体積は増加するため(図5)、平衡磁化の影響は増大する。つまり、ZFC曲線が示す磁化は、平衡磁化と緩和時間の競合で表されるため、成長温度の増加に伴ない、前者の効果が大きく、後者の影響が小さくなつたものと考えられる。

また、詳細は省略するが、結晶性の変化、結果として現れる実効的な磁気異方性エネルギーの変化は、超常磁性から強磁性への遷移領域においても、磁気状態に顕著な影響を与える。強磁性状態の割合[†]は、表1に示したように、結晶性の変化とFe微粒子体積の変化の競合として、特徴的な成長温度依存性を示す⁽²⁷⁾ことを見出している。

4. 表面構造制御による磁気異方性制御

磁性超薄膜の磁気異方性もまた、表面構造と密接に関連している。本節では、表面構造制御による磁気異方性制御として、薄膜表面のステップ構造を利用した磁気異方性の制御とそのメカニズムについて概説する。磁気異方性のメカニズムには、スピーン-軌道相互作用および、双極子相互作用の2種類がある。これらそれぞれのメカニズムを利用して、ステップ構造による磁気異方性の制御が報告されている。前者は、薄膜内に単原子層高さのステップを導入し、膜面内での結晶の対称性を低下させることによって、表面・界面で結晶内部とは異なるスピーン-軌道相互作用を発現させる方法である⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾。この手法によって発現する磁気異方性は、Step Induced Magnetic Anisotropyとして知られており、磁性体

の結晶構造・ステップの導入方位・ステップ密度を変化させることで、磁気異方性の方位・強度を変化させることが可能であることが報告されている⁽³⁰⁾⁻⁽³²⁾。しかしながら、この手法の問題点として、薄膜の単結晶化あるいは高配向化が必要であること、磁気異方性が発現する低膜厚領域におけるキュリー温度の低下などが挙げられる。

これに対して、後者の双極子相互作用(形状磁気異方性)を利用する方法⁽³³⁾⁽³⁴⁾では、導入されるステップは数ナノメータースケールのバンチングを起こしたステップを利用する。巨大なステップにより薄膜の表面構造を長周期の波状構造、つまり、薄膜内に周期的かつ一方向に揃ったラフネスを導入することにより薄膜内に形成される反磁場が磁気異方性の起源となる(図8(a))。実際に、この方法を用いて、磁性薄膜中に規則的なステップ構造を導入することにより(図8(b))、ステップ平行方向に一軸磁気異方性が現れる⁽³³⁾。このモデルでは、ステップ構造による磁化分布は表・界面付近で、その影響が大きく、膜厚の増加に伴ない、その割合は減少する。実際に、FeおよびCoのいずれに対しても、膜厚減少に伴ない、指数関数的に増加する傾向が観測される(図9(a))。一軸磁気異方性エネルギーの指數関数的変化は、Encinas-Oropesaらによる報告⁽³⁴⁾も同様である。また、この手法による一軸磁気異方性は、その起源がステップ構造にあるため、ステップ構造の崩壊とともに減少、消失する。膜厚3 nm以下のCo薄膜に対して、磁気異方性エネルギーが減少しているのは、前節で示した島状成長により連続膜構造が崩壊したためである。また、ステップ構造の形成は成長様式にも依存する。成長温度の増加により、不均一な表面ラフネスが増加、結果としてステップ構造が崩壊し、一軸磁気異方性エネルギーは減少する(図9(b))。成長温度の増加による表面構造の変化は、表面構造観察により確認されている⁽³⁴⁾。この手法による磁気異方性は、上記のように、その起源が形状磁気異方性であるため、薄膜の単結晶化を必要とせず、また、膜厚が数ナノメーター程度においても、磁気異方性が消失することはない。

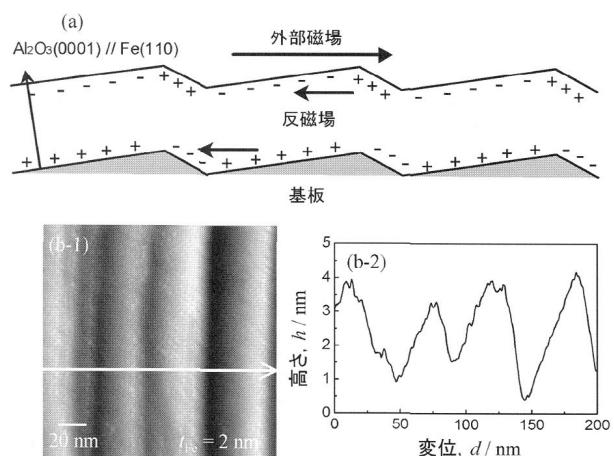


図8 4°の傾斜角をもつ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に積層したFe超薄膜の表面構造と、一軸磁気異方性の模式図⁽³³⁾。

[†] 強磁性状態の存在は、直接的な評価が難しいため、極低温から室温における残留磁化比を用いて間接的に評価した。

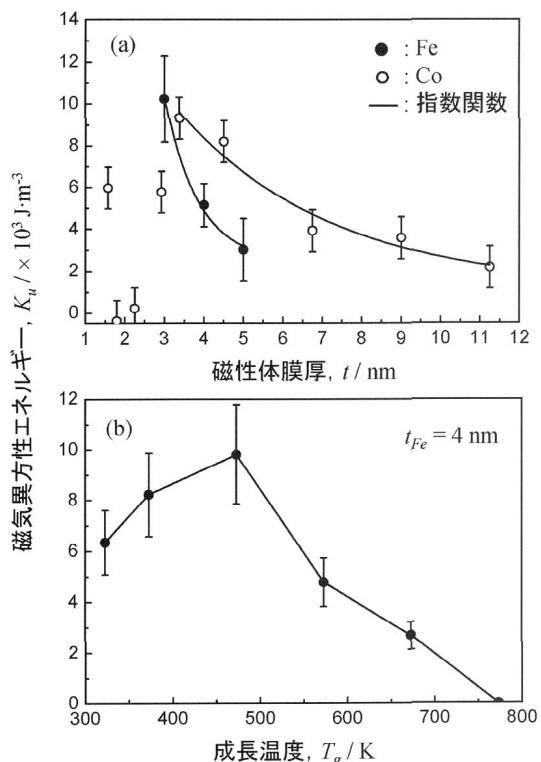


図9 一軸磁気異方性エネルギーの(a)磁性体膜厚、(b)成長温度依存性。図中の(●)および(○)は、それぞれ、Fe および Co に対する値を示す⁽³³⁾。

5. おわりに

磁性超薄膜の構造変化に対する磁気特性の変化として、島状成長を起こす系の磁気状態、表面構造変化による磁気異方性制御について概説した。ここに述べた以外にも、磁性超薄膜の磁気状態を支配するパラメータは有限サイズ効果、表面磁気異方性、微粒子間相互作用など種々あり、本稿で記述したパラメータは一部である。今後、この研究分野においても、表面構造に加えて結晶構造、界面構造などのより詳細な微細構造と磁気的性質の関係が明らかになることを期待する。

文 献

- (1) N. D. Mermin and H. Wagner: Phys. Rev. Lett., **17**(1966), 1133–1136.
- (2) L. N. Liebermann, D. R. Fredkin and H. B. Shore: Phys. Rev. Lett., **22**(1969), 539–541.
- (3) H. J. Elmers, J. Hauschild, H. Höche, U. Gradmann, H. Bethge, D. Heuer and U. Köhler: Phys. Rev. Lett., **73**(1994), 898–901.
- (4) J. Shen, R. Skomski, M. Klaua, H. Jenniches, S. S. Manoharan and J. Kirschner: Phys. Rev. B, **56**(1997), 2340–2343.
- (5) R. Cheng, K. Y. Guslienko, F. Y. Fradin, J. E. Pearson, H. F. Ding, D. Li and S. D. Bader: Phys. Rev. B, **72**(2005), 014409.
- (6) O. Pietzka, A. Kubetzka, M. Bode and R. Wiesendanger: Phys. Rev. Lett., **84**(2000), 5212–5215.
- (7) B. Voigtlander, G. Meyer and N. M. Amer: Phys. Rev. B, **44**(1991), 10354–10357.
- (8) I. Chado, S. Padovani, F. Scheurer and J. P. Bucher: Appl. Surf. Sci., **164**(2000), 42–47.

- (9) J. P. Pierce, M. A. Torija, Z. Gai, J. Shi, T. C. Shulthess, G. A. Farman, J. F. Wendelken, E. W. Plummer and J. Shen: Phys. Rev. Lett., **92**(2004), 237201–1–237201–4.
- (10) Y. Shiratsuchi, Y. Endo and M. Yamamoto: Sci. Tech. Adv. Mater., **5**(2004), 73–78.
- (11) Y. Shiratsuchi, T. Murakami, Y. Endo and M. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **44**(2005), in press.
- (12) S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer and J. P. Bucher: Phys. Rev. B, **59**(1999), 11887–11891.
- (13) Y. B. Xu, E. T. M. Kernohan, D. J. Freeland, A. Ercole, M. Tselepi and J. A. C. Bland: Phys. Rev. B, **58**(1998), 890–896.
- (14) S. J. Steimuller, M. Tselepi, V. Storm and J. A. C. Bland: J. Appl. Phys., **91**(2002), 8679–8681.
- (15) M. Tsepeli, Y. B. Xu, D. J. Freeland, T. A. Moore and J. A. C. Bland: J. Magn. Magn. Mater., **226–230**(2001), 1585–1587.
- (16) M. Alden, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard and B. Johansson: Phys. Rev. B, **46**(1992), 6303–6312.
- (17) R. D. Felice and J. E. Northrup: Phys. Rev. B, **60**(1990), R16287–R16290.
- (18) X. Su, R. Kalia, A. Nakano, P. Vashista and A. Madhukar: J. Appl. Phys., **94**(2003), 6762–6773.
- (19) Z. Criljen, P. Lazic, D. Sokcevic and R. Brako: Phys. Rev. B, **68**(2003), 195411–195419.
- (20) Y. Shiratsuchi, Y. Endo and M. Yamamoto: Thin Solid Films, **464–465**(2004), 141–145.
- (21) Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto, Y. Endo, D. Li and S. D. Bader: J. Appl. Phys., **94**(2003), 7675–7679.
- (22) J. L. Dorman, D. Fiorani and E. Tronc: Adv. Chem. Phys., **XCVIII**(1997), 283–494.
- (23) 間宮広明, 中谷功, 古林孝夫: 日本応用磁気学会誌, **27**(2003), 59–67.
- (24) M. El-Hilo, K. O’Grady and R. W. Chantrell: J. Magn. Magn. Mater., **114**(1992), 307–313.
- (25) J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Parkhomov, H. Liu and X. X. Zhang: Phys. Rev. B, **65**(2002), 064422–1–064422–8.
- (26) 岡本聰, 北上修, 指宿隆弘, 島田寛: までりあ, **42**(2003), 475–480.
- (27) M. Hanson, C. Johansson and S. Mørup: J. Phys. Condens. Mater., **7**(1995), 9263–9268.
- (28) S. S. Dhesi, G. van der Laan, E. Dudzik and A. B. Shick: Phys. Rev. Lett., **87**(2001), 067201–1–067201–4.
- (29) R. A. Hyman, A. Zangwill and M. D. Stiles: Phys. Rev. B, **58**(1998), 9276–9286.
- (30) D. S. Chuang, C. A. Ballentine and R. C. O’andley: Phys. Rev. B, **49**(1994), 15084–15095.
- (31) R. K. Kawakami, E. J. Escoria-Aparicio and Z. Q. Qiu: Phys. Rev. Lett., **77**(1996), 2570–2573.
- (32) H. J. Choi, Z. Q. Qiu, J. Pearson, K. S. Jiang, D. Li and S. D. Bader: Phys. Rev. B, **57**(1998), R12713–R12716.
- (33) Y. Shiratsuchi, Y. Endo, M. Yamamoto and S. D. Bader: J. Appl. Phys., **97**(2005), 10J106.
- (34) A. Encinas-Oropeca and F. Nguyen Van Dau: J. Magn. Magn. Mater., **256**(2003), 301–305.

★★
白土 優
2004年7月 大阪大学大学院工学研究科博士後期課程終了

同年8月より現職

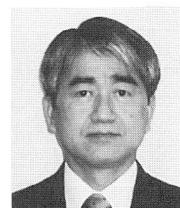
専門分野: 磁性材料

磁性超薄膜、微粒子、多層膜の作製と応用に従事。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



白土 優



山本雅彦