

傾斜基板上に自己組織化した微小磁性体の表面構造と磁気特性

大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル科学専攻 白土 優, 山本 雅彦, 遠藤 恭

1. はじめに

近年, 磁気記録媒体の記録密度は, 年率 100%で上昇している. このような, 記録密度の上昇は記録媒体として用いられる磁性体体積の減少の基に成り立っている. 記録密度が上昇し, 磁性体体積が減少すると, 磁性体は熱エネルギーによる磁化の不安定性を招き(熱擾乱), ある体積以下では磁化を安定に保つことができなくなる. この状態を超常磁性状態という. このため, 磁気記録媒体の記録密度をさらに上昇させるには, 磁性体の超常磁性挙動や熱擾乱による磁化反転機構を理解することは非常に重要である. また, このような超常磁性限界を回避することのできる材料・系を探索することも非常に重要である. 前者に関しては, 超常磁性挙動の理解を目的として, 本研究では Fe 超薄膜における超常磁性挙動について研究を行った. 後者の超常磁性限界の回避に関しては, 近年, 次の可能性が提案されている. (1)高磁気異方性材料を有する材料の探索, (2)磁性体体積分散の低減, (3)表面磁気異方性の付与. (1)に関しては, 磁性微粒子として高い磁気異方性を持つ材料を選択することにより, 磁化反転のエネルギー障壁を高くするというのが狙いで, 近年, L_1_0 構造を有する FePt, CoPt, FePd などが研究されている^[1,2]. また, 磁気記録媒体の構成粒子の粒径に分散がある場合, 小さな粒子から熱揺らぎの影響を受け, 磁化反転してしまうため, 粒径に分散がない場合に比べて, 熱的に不安定となる. (2)はこの影響を小さくすることが狙いであるが, 平均粒径そのものが非常に小さくなった場合, 本質的な解決とはならない. 次に(3)についてであるが, 構成粒子の体積が小さくなると表面の効果が大きくなり, 大きな表面磁気異方性を付与することにより, 熱擾乱を抑制できる可能性がある. 本研究では, 上記の3つのアプローチのうち, 表面磁気異方性という外部パラメータの付与に着目した. 前述のように, 磁性体体積の減少による, 表面効果を効率よく利用し, 大きな表面磁気異方性を付与することで, 大きな磁気異方性を発現することが出来れば, 超常磁性限界の回避に画期的な進歩をもたらすことが期待できる. このような表面磁気異方性に関して, 近年, 磁性体/酸化物界面で大きな表面磁気異方性が発現すること^[3], 基板表面に存在するステップを利用することで, 表面磁気異方性を局在化させることが出来ること^[4]が示された. 後者の結果は, 構造上は連続膜であっても, 磁氣的にディスクリットした磁性体を作製することが出来ることを示している. これら2つの実験結果を組み合わせること, さらに, 本研究では, 微小磁性体の形状を制御することによる形状磁気異方性の制御に着目し, 酸化物基板上での磁性細線・磁性ドットの作成, 磁気特性に関して研究することを目的とした. 本成果報告では, 酸化物 α - Al_2O_3 (0001)傾斜基板上に作製した Fe 薄膜について, これまでに得られた結果を報告する.

2. 実験方法

酸化物傾斜基板として, α - Al_2O_3 (0001)傾斜基板を用いた. α - Al_2O_3 (0001)傾斜基板を選択した理由は, 適切な熱処理を施すことにより, 原子レベルで平坦なテラスが得られること,

傾斜方向を変化させることにより, ステップエッジの形状を直線状, ファセットによる三角形の連続体状と変化させることが出来ることである^[5]. 本研究では, 磁性細線の作製と磁気特性の評価を年頭に置き, ステップエッジが直線状となる傾斜方向が $\langle 1120 \rangle$ 方向である基板を用いて実験を行なった. また, 本研究で用いた傾斜基板の傾斜角は, 0° と 4° である. 磁性体として, Fe を選択し, 磁性体薄膜の作製には分子線エピタクシー法(MBE法)を用いた MBE法を用いることにより, 原子層以下のレベルでの膜厚制御が可能となり, 膜厚が数原子層である超薄膜領域での研究が可能となる. Fe 膜厚は 1.0nm と 2.0nm とし, 成長温度は 323K から 773K まで変化させた. 構造評価には, 反射高速電子線回折(RHEED)と非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)を用いた. これらの構造評価は, どちらも超高真空中でその場観察を行なった. 磁気特性の評価には, 磁気光学カー効果(MOKE)測定と磁化の温度依存性測定を行なった. MOKE測定は, 磁場を膜面内に印加し, 縦カー効果の測定配置で測定を行なった. 磁気光学効果測定は, 室温で行なった. 磁化の温度依存性は, 超伝導量子干渉磁束計(SQUID)により測定した. 測定温度は 10K から 300K とし, 測定磁場は 100 Oe とした. 測定は, 磁場中冷却(FC)と零磁場中冷却(ZFC)後の, 昇温過程で行なった. 磁気特性の評価のためには, 試料を一度大気にさらす必要がある. 試料を大気にさらした際に, 試料の酸化の影響を除去するために, 試料に真空中から取り出す前に酸化防止膜として 10nm の Au を積層した.

3 実験結果および考察

3-1 傾斜角 0° の Al_2O_3 (0001)基板上に作製した Fe 超薄膜の超常磁性挙動

Fe 膜厚が 1.0nm の場合, Fe は成長温度によらず, 室温で超常磁性状態となることが明らかになった. 以下に超常磁性を示す2つの実験結果を示す. 1つ目として, 室温での磁化曲線を, 2つ目として磁化の温度依存性を示す. 1つ目の実験結果として, 図 1(a)に成長温度 323K で作成した膜厚 1.0nm の Fe 薄膜について, 磁気光学効果の測定結果(磁化曲線に相当)を示す. 第2節で述べたように, Fe 薄膜は成長温度 323K から 773K で作製しているが, いずれの成長温度においても, 磁化曲線は飽和せず, 保磁力, 残留磁化比は 0 であった. この曲線は, 膜面内のどの方向に磁場を印加しても同一であった. 磁性体が超常磁性状態にある場合, その磁化曲線は Langevin 関数で記述できることが知られている. MOKE 測定により得られた曲線は磁化曲線と同様の意味を持ち, また, 磁化曲線を Langevin 関数でフィッティングすることにより, 磁氣的に結合した Fe 微粒子の体積を見積もることが出来るため, 得られた曲線を Langevin 関数でフィッティングすることを試みた. 図 1(b)にフィッティング結果を示す. 実験により得られた磁化曲線は, Langevin 関数によって, 良く再現されることが分かる. フィッティングにより見積もった Fe 微粒子の体積は, 成長温度 323K では約 $75nm^3$ となった. 成長温度に対して, Fe 微粒子体積は変化するが, Langevin 関数から見積もった Fe

微粒子体積と成長温度の関係については、図3で後述する。

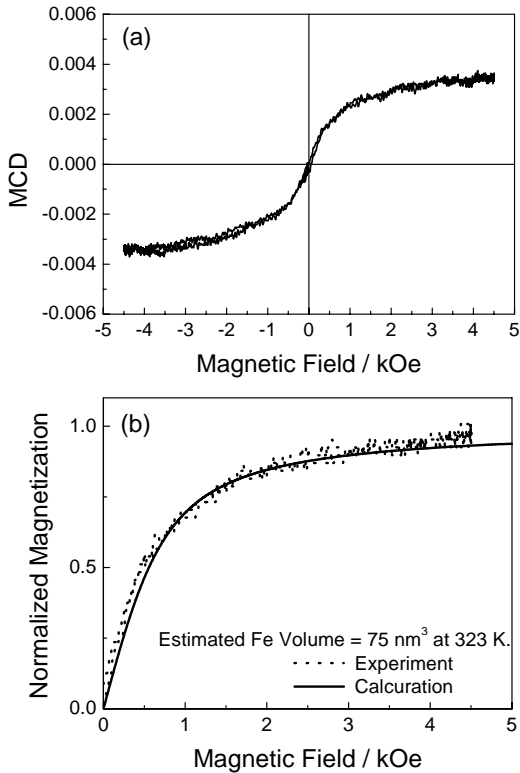


図1 Fe 薄膜 (1.0nm) の磁化曲線。成長温度は 323K(a)磁気光学効果測定結果 (磁化曲線に相当), (b)磁気光学効果測定結果と Langevin 関数による磁化曲線の再現。

2つめの実験結果として、図2に磁化の温度依存性を示す。磁性体が超常磁性状態にある場合、磁化の温度依存性にブロッキング現象が観察される。この場合、FC, ZFC 後の磁化の温度依存性は同一の曲線にはならず、図2に示すように FC, ZFC 後の2つの曲線は、低温領域で互いに相違が見られる。このことから、Fe 超薄膜はブロッキング現象を起こしている可能性がある。また、ZFC 後の曲線の極大値から、超常磁性状態の程度を示すブロッキング温度を求めることが出来る。成長温度が 50 の場合、ZFC 後の曲線のピーク位置から、ブロッキング温度は、84.5Kであることが分かった。前述の Fe 微粒子の体積と同様に、超常磁性ブロッキング温度も成長温度に依存する。ブロッキング温度と成長温度の関係を、図3にまとめる。

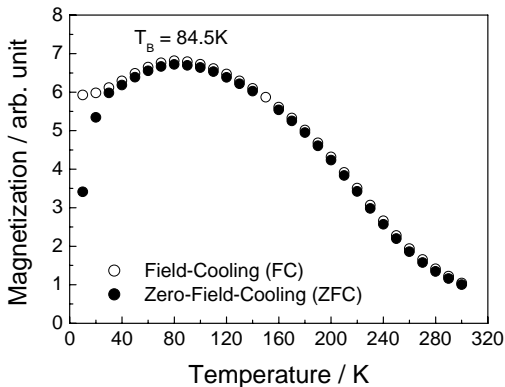


図2 Fe 薄膜 (1.0nm) の磁化の温度依存性。成長温度は 323K. 成長温度 FC, ZFC 後の2つの曲線には、低温領域での明確な相違が見られる。

磁化曲線から見積もった Fe 微粒子体積とブロッキング温度の成長温度に対する変化を、図3にまとめて示す。Fe 微粒子体積、ブロッキング温度はともに、成長温度 473K で極小値をとる。この変化は、成長温度による Fe 薄膜の成長メカニズムの変化によると考えられる。成長温度が低い場合、Fe は非常に小さな微粒子を形成し、Fe 薄膜はこれらの微粒子が2次的に結合した、擬2次元成長をする。このため、磁気的に結合した Fe 体積は結晶学的な Fe 体積よりも大きくなる。一方、成長温度が高い場合、Fe は比較的大きな粒子を形成し、3次的に成長する。このため、磁気特性に寄与する Fe 微粒子の体積も大きくなる。成長温度が 473K 付近の中間領域は、この擬2次元成長から3次元成長への遷移過程にあると考えられる。このため、磁気的に結合したクラスターサイズが小さくなることにより、ブロッキング温度が低下したと考えられる。この結果は、磁気的に結合した磁性クラスターサイズを成長温度により制御することが出来ることを示唆している。また、図からブロッキング温度と磁化曲線から見積もった Fe 微粒子の体積は、成長温度に対して、非常に良く似た変化をすることが分かる。このことは、Fe の有効磁気異方性エネルギーは Fe 微粒子の体積に依存しないことを示唆している。

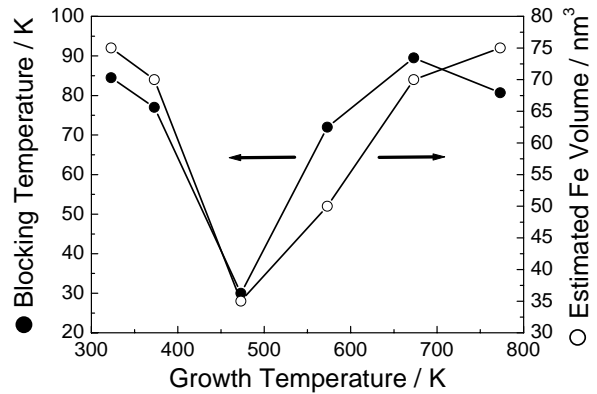


図3 超常磁性ブロッキング温度と Fe 微粒子体積の成長温度に対する変化。ブロッキング温度と、Fe 微粒子体積は、ともに成長温度 473K で極小値をとる。

Fe 膜厚を増加させ 2.0nm とした場合でも、成長温度による磁気特性の変化が見られた。図4に成長温度 323, 473, 773K で作製した Fe 薄膜の磁化曲線を示す。成長温度が 323, 773K の場合、磁化曲線は磁場の印加方向に依存せず、高磁場でも飽和しない。しかし、保磁力、残留磁化は0ではなく、非常に小さな値を示している。成長温度が 473K の場合、低磁場で飽和する磁化曲線となり、室温での強磁性を発現していることが分かる。

室温で飽和しにくい磁化曲線となった Fe 薄膜について、超常磁性となっている可能性を考慮し、磁化の温度依存性を測定した。結果を図5に示す。膜厚 1.0nm の Fe 超薄膜と同様に、FC, ZFC 後の曲線は低温領域で明らかな相違を示す。しかし、膜厚 1.0nm の Fe 薄膜での結果のように、ブロッキング温度以上で、磁化の大きな減衰は観察されなかった。この結果は、膜厚 2.0nm の Fe 薄膜では、超常磁性成分と強磁性成分が混在している可能性を示している。この結果も、前述の膜厚 1.0nm の Fe 薄膜についての結果と同様、成長温度により、Fe 薄膜の磁気状態が変化していることを示している。

膜厚 2.0nm の Fe 薄膜は、超常磁性から強磁性への遷移過程にあり、この膜厚領域では未だ不明な点は多く、成長温度に

よる薄膜構造の変化，薄膜構造と磁気特性との相関，低次元化によるキュリー温度の低下等を詳細に調べることが必要である．

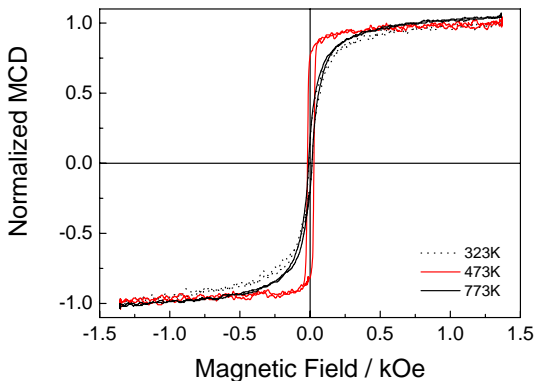


図4 Fe 薄膜 (2.0nm) の磁化曲線．成長温度が 473K の場合，他の温度で作成した薄膜と異なり，低磁場で飽和している．

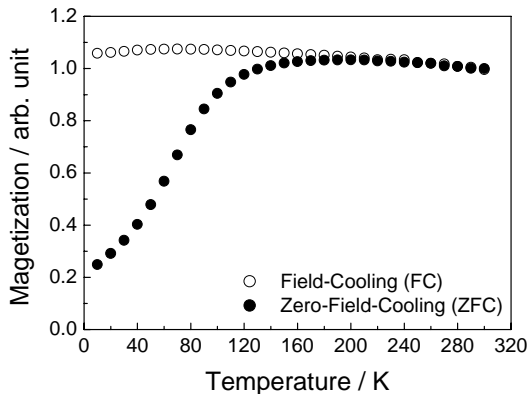


図5 Fe 薄膜 (2.0nm) の磁化の温度依存性．成長温度は 773K . 2 つの曲線は，ブロッキング温度以上でもほとんど減衰していない．

傾斜角 0° の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に作製した Fe 薄膜における，超常磁性挙動について研究した結果，成長温度の増加とともに，Fe 薄膜の構造が擬 2 次元薄膜から，3 次元微粒子に変化することが明らかになった．これにより，膜厚 1.0nm の Fe 薄膜において，成長温度によって磁気的に結合した Fe 微粒子体積を制御することに成功した．Fe 薄膜は，成長温度が 323, 373K の低温では，2 次元薄膜を形成し，成長温度が 673, 773K の高温では，3 次元微粒子を形成する．成長温度が 473, 573K の領域は，2 次元成長から 3 次元成長への遷移過程にあると考えられ，この温度領域における Fe 薄膜の膜厚に対する構造，磁気特性の変化には，今後のより詳細な検討が必要である．

3-2 傾斜角 4° の $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 傾斜基板上に作製した Fe 薄膜の一軸磁気異方性

傾斜角 4° の基板上に作製した Fe 薄膜についての実験結果を示す．傾斜角 4° の基板上には，適切な熱処理を施すことにより規則的に配列したステップを形成させることが出来る^[5]．図 6 に，傾斜角 4° の基板上に作製した膜厚 1.0nm, 2.0nm の Fe 薄膜の表面構造を示す．成長温度は 323K である．い

れの Fe 膜厚においても，Fe は島状成長していることが分かる．膜厚に対する表面構造の変化を見ると，Fe 膜厚 1.0nm では Fe はテラス上でランダムに分散しているが Fe 膜厚 2.0nm では，Fe 微粒子は，ステップエッジに沿って配列する傾向を示している．より詳細に Fe 薄膜の構造を評価するため，膜厚 2.0nm の Fe 薄膜の断面図から Fe 薄膜の構造を検討した．図 7 に膜厚 2.0nm の Fe 薄膜の断面図を示す．断面図から，Fe はステップエッジの下部に選択的に成長し，ステップ平行に細線形状をしていることが分かる．この Fe 細線は，Fe 微粒子が，ステップエッジに平行に配列し，配列した Fe 微粒子の合体によって形成された結果であると考えられる．また，膜厚 1.0nm の Fe 薄膜と比較すると，テラス上が平坦になっていることから，膜厚 2.0nm の薄膜では，蒸着された Fe 原子の全てが，ステップエッジ下部に存在するのではなく，2.0nm の Fe の数原子層は，テラス上で連続膜を形成し，残りの数原子層が下地 Fe 連続膜上で Fe 細線を形成していると考えられる．つまり，傾斜角 4° の基板上で，Fe は最初の数原子層はシード層として機能しており，このため，膜厚 1.0nm の Fe 薄膜では，ステップエッジへの選択成長は確認できなかったと考えられる．どれほどの厚さの Fe がシード層として機能しているかは，今後の検討課題である．

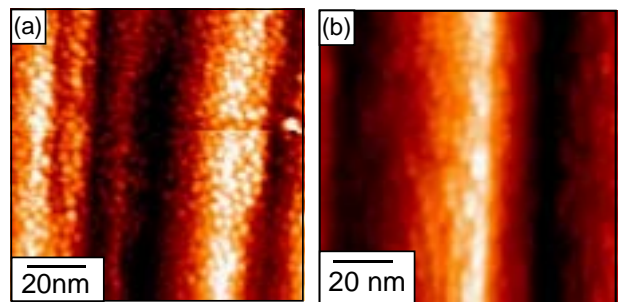


図6 Fe 薄膜の表面構造．Fe 膜厚は(a)1.0nm ,(b)2.0nm .成長温度は 323K .

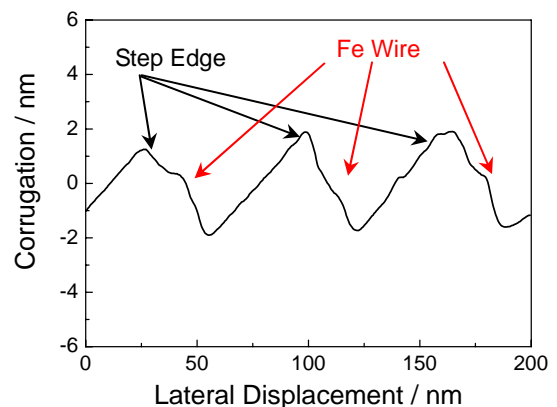


図7 Fe 薄膜の表面構造 (断面図) . Fe 膜厚は 2.0nm . 成長温度は 323K . Fe はステップエッジ下部で細線を形成している．

次に，Fe 細線の磁気特性について述べる．図 8 に磁気光学効果の測定結果を示す．膜厚 1.0nm の Fe 薄膜については，傾斜角 0° の基板上と同様，超常磁性であると考えられる結果が得られた．形成された Fe 微粒子体積も，成長温度 473K で極小を持ち，傾斜角 0° の基板上に作製した膜厚 1.0nm の Fe 薄膜と同様の結果となった．本節では，傾斜角 0° の基板

上に作製した Fe 薄膜とは、明らかに異なる結果が得られた膜厚 2.0nm の Fe 薄膜について、詳細に述べる。図 8 に示すように、傾斜角 4° の基板上に作製した Fe 薄膜の場合、成長温度 323K で作成した Fe 薄膜のみ、室温で明らかな強磁性を発現している。成長温度が上昇すると、磁化曲線は磁場の印加方向に依存せず飽和し難い曲線となった。これは、強磁性と超常磁性の混在を示唆している。一方、傾斜角 0° の基板上に作製した膜厚 2.0nm の Fe 薄膜の場合、3-1 節で述べたように、成長温度 473K の場合のみ、室温で明らかな強磁性を発現し、その他の成長温度で作製した Fe 薄膜は超常磁性と強磁性の混在した状態を示唆する結果となった。この相違は、傾斜角 0° と 4° の基板上で、各成長温度に対する Fe の成長メカニズムが異なることを示唆しており、基板上に吸着元素の核形成サイト(ここでは、基板上のステップ)を与えることで、成長メカニズムを制御できる可能性があることを示している。

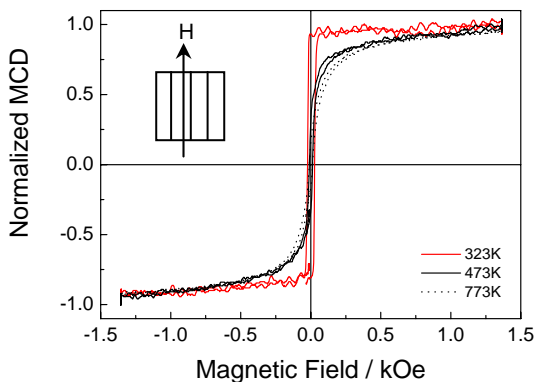


図 8 Fe 薄膜 (2.0nm) の磁化曲線。磁場の印加方向は全て、ステップに平行。成長温度は 323K。他の温度で作成した薄膜と異なり、低磁場で飽和している。

次に、室温で明らかな強磁性を示した、成長温度 323K で作製した Fe 薄膜について、膜面内での磁気異方性について検討した。傾斜角 0° の基板上に作製した Fe 薄膜の場合、Fe は $Al_2O_3(0001)$ 基板上で 3 つの等価なバリエーションを形成して成長するため、膜面内での磁気異方性は存在しない。これは、Fe 薄膜が、 $Al_2O_3(0001)$ 基板上でエピタキシャル成長し、bcc(110)を形成することによる。傾斜角 4° の基板上に作製した Fe 薄膜の場合、上述のように、傾斜角 0° の基板上に作製した場合は、構造、成長メカニズムが変化している事が予想され、磁気特性にも変化が生じることが期待される。図 9 に、傾斜角 4° の基板上に作製した Fe 薄膜について、磁場の印加方向をステップ平行方向とステップ垂直方向で変化した磁化曲線を示す。ステップ平行方向に磁場を印加した場合、残留磁化比が 1、飽和磁場が 0 の磁化容易軸方向の磁化曲線を示している。一方、ステップ垂直方向に磁場を印加した場合、残留磁化比は低下し、飽和磁場が増加していることから、磁化困難軸方向の磁化曲線となっていることが分かる。この 2 つの磁化曲線から、傾斜角 4° の基板上に作製した Fe 薄膜は、ステップ平行方向に磁化容易軸をもつ一軸磁気異方性を有していることがわかる。この一軸磁気異方性の原因は、Fe 薄膜の構造に起因している。図 7 で示したように、Fe がステップ平行方向に細線形状をしていることによる形状磁気異方性であると考えられる。本研究で作成することに成功した Fe 細線における一軸磁気異方性定数は、飽和磁化値としてバルク値 (2.16 Wb/m^2) を仮定すると、 $2.0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ となる。こ

の値は、バルク Fe の結晶磁気異方性定数 $4.7 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ よりも大きい値となり、磁性細線において、大きな磁気異方性が実現できることを示している。しかし、細線形状が理想的な一次元細線である場合、磁化困難軸方向に磁場を印加した場合の飽和磁場は約 10kOe となり、形状磁気異方性による一軸磁気異方性定数は 10^6 J/m^3 オーダーも大きな値となることが予想される。本研究で得られた磁気異方性定数は、この値には達していない。このため、本研究で作成した Fe 細線は、理想的な一次元細線を形成しているとは考えられず、さらに大きな有効磁気異方性を実現するには、今後、さらに細線形状を洗練する必要がある。

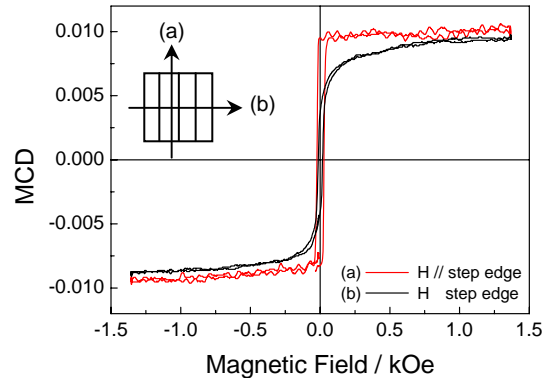


図 9 Fe 薄膜 (2.0nm) の膜面内磁気異方性。成長温度は 323K である。磁場の印加方向がステップに平行の場合、磁化容易軸方向の磁化曲線を、磁場の印加方向がステップに垂直の場合、磁化困難軸の磁化曲線となっている。

4 終わりに

今回報告した研究は、酸化物傾斜基板上での磁性体薄膜に関する研究である。本研究は、次世代高密度磁気記録媒体への利用を年頭においた基礎研究であり、磁性体薄膜の超薄膜領域で予測されている超常磁性現象に関する理解、超常磁性限界を回避するために必要とされる高磁気異方性の実現を主眼としている。今回の研究成果において、前者においては、超常磁性プロッキング温度は、成長温度に強く依存し、磁気的に結合した Fe 微粒子体積は、成長温度によって制御できる可能性があることを示した。後者に関しては、傾斜基板上で磁性体細線を作成することにより、形状制御による磁気異方性の制御の可能性を示した。今後は、Fe 薄膜と $Al_2O_3(0001)$ 基板界面での表面磁気異方性の存在についての検討、超高真空磁気光学効果測定装置の開発による磁性体超薄膜の磁気特性の評価を中心に研究を遂行する予定である。また、膜厚変化による磁性体薄膜の磁気状態の変化、成長温度との相関についても研究を行なう。

文献

[1] S. H. Liu, H. Hung, R. D. Kirby and Y. D. Yao, J. Appl. Phys., Vol.85 (1999), 4334.
 [2] R. A. Ristau, K. Barner, L. H. Lewis, K. R. Coffey and J. K. Howard, J. Appl. Phys., Vol.86 (1999), 4523.
 [3] C. L. Chein, J. Appl. Phys., Vol.59 (1991), 5267.
 [4] O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode and R. Wiesendanger, Phys. Rev. Lett., Vol.84, No.3 (2000), 2254.
 [5] Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto and Y. Kamada, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.41, Pt.1, No.9 (2002), 5719.

