

ナノグラニューラー磁性薄膜材料の微細構造解析と物性発現メカニズム

Microstructure and Magnetic Properties of Metal-Nonmetal Nanogranular Films

大沼正人・宝野和博 物質・材料研究機構 材料研究所

M. Ohnuma and K. Hono, National Institute for Materials Science

The magnetic and electron transport properties of metal-nonmetal nanogranular films vary depending on microstructural parameters such as the volume fraction, distribution, and average scale of ferromagnetic particles. This paper gives an overview of the microstructure-property relationships observed in various metal-nonmetal nanogranular films studied by a combination of transmission electron microscopy (TEM), high-resolution electron microscopy (HREM), and small-angle X-ray and neutron scattering (SAXS and SANS).

Key words: granular structure, soft magnetic properties, electron tunneling, giant magnetoresistance, transmission electron microscopy, high-resolution electron microscopy, small-angle X-ray scattering, small-angle neutron scattering

1. はじめに

ナノスケールの粒径を有する金属粒子と酸化物や窒化物などの非金属相からなるナノグラニューラー薄膜の研究は古く、1970年代にRCAのグループが精力的に研究を行った^{1)~4)}。この一連の研究は主として電気伝導現象に重点が置かれていたが同時に電子顕微鏡による組織観察も行われており、電気伝導と組織との定性的な関係の理解が進んだ。Fig. 1は金属-非金属グラニューラー構造の模式図である。金属粒子の体積分率が高い場合はFig. 1(a)のように非金属相が金属相の中に埋め込まれた組織となるため、電気伝導は金属的であり、抵抗率の温度係数は正となる。反対に、非金属相の体積分率が高い場合、金属相が非金属相に埋め込まれた組織となる(Fig. 1(c))。この場合、金属粒子が完全に孤立しているため金属伝導はもはや生じず、粒子間の電子のトンネリングによる伝導となる。この過程は基本的に熱活性過程であり、電気抵抗の温度係数は負となり、電気抵抗は温度の $T^{-1/2}$ に従うことが知られている^{3), 4)}。Fig. 1(b)は両者の中間状態であり、いくつかの隣接粒子は接触し金属伝導も生じているが隣接粒子が孤立している部分も存在し、その部分ではトンネルによる伝導が起こると考えられる。このような状態では電気抵抗の温度依存性に極小点が現れる³⁾。

この金属相を磁性金属とし、粒子サイズ、分散状況を変化させると種々の磁気特性が得られる。実際に金属-非金属グラニューラー膜では試料組成により、軟磁気特性⁵⁾やトンネル型の磁気抵抗(TMR)⁶⁾といった実用への展開が期待できる特性が得られている。TMR特性の発現は上述の一連の研究の中ですでに報告されているが、当時得られたMR比は低温(80 K)でも2%と非常に小さな値であった⁷⁾。しかし、1995年Fujimoriら⁶⁾によりCo-Al-Oグラニューラー膜で室温でも7%を超えるMR比が報告されてからは基礎的な興味にとどまらず実用化の視点からも大きな注目を集めている。一方、グラニューラー膜の軟磁気特性についてはKaramonらにより1985年に報告されたFe-B-N膜まで遡ることができる⁸⁾。しかし、当時は微細組織観察が不完全であり、この膜の軟磁性は2相の非晶質相に原因があると報告されていた。グラニューラー構造での軟磁気特性の発現がナノ結晶の異方性の平均化にあると考えられるようになったのは1988年に吉沢ら⁹⁾によりFe-Si-B-Cu-Nbナノ結晶合金の軟磁気特性が報告され、それをHerzerら¹⁰⁾がランダム異方性モデルを用いて説明した後である。大沼らにより報告されたCo-Al-N¹¹⁾およびCo-Al-O⁵⁾グラニューラー膜の軟磁性はランダムに配向したナノ結晶構造で説明されている。

上述のように電気伝導は微細組織により大きく変化するがそれに伴い磁気特性にも大きな変化が現れる。すなわち、隣接粒子間に磁気的な結合が生じ、磁性金属粒子の平均粒子径が大きいFig. 1(a)のような場合には強磁性膜と

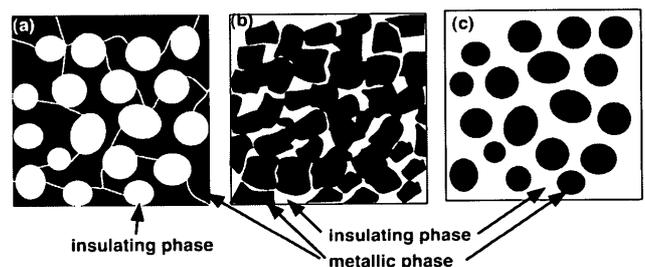


Fig. 1 Microstructural features of metal-nonmetal granular films in (a) a metallic regime, (b) a transition regime, and (c) a dielectric regime.

なる。Fig. 1(b)のように粒子径が小さく、隣接粒子が磁氣的に結合しているような場合には軟磁気特性の発現が期待できる。一方、Fig. 1(c)のように粒子径が小さい孤立粒子の場合、TMR 特性発現のための必要条件である超常磁性膜となる。Fig. 1(b)は(a)と(c)との境界(遷移領域と呼称されている)で1970年当時の微細組織のキャラクタリゼーションでは特徴づけが難しかった領域である。また、(c)で特徴づけられるグラニューラ膜の場合でも磁気抵抗の発現量を表すMR比が組成により大きく異なっている¹²⁾。したがって、粒子サイズや粒子の分散状況といった微細構造を特徴づけるスケールを定量的に評価しなくてはこれらの磁気特性やTMR特性と微細組織との関係を正しく評価することはできない。本稿では著者らのグループで1998年以来系統的行っている各種の磁気特性を有するグラニューラ膜の微細構造の解析結果を紹介し、磁気特性に及ぼす組織の影響について解説し、現在までに明らかになってきた構造と磁気特性との関係を述べる。

2. Co-Al-O グラニューラ膜の基本微細構造

Fig. 2に示したようにCo-Al-Oグラニューラ膜は組成によりTMRと軟磁気特性の両方が出現し、どちらの特性についても三谷ら、大沼らのグループを中心に詳細な研究がなされている系である^{5), 6), 11)~13)}。この系を例に微細構造とTMR、軟磁気特性との関係を見ていこう。

Fig. 3にはCo/Al比を固定し、酸素濃度を变化させた場合の電気抵抗とMR比の変化およびそれに対応する微

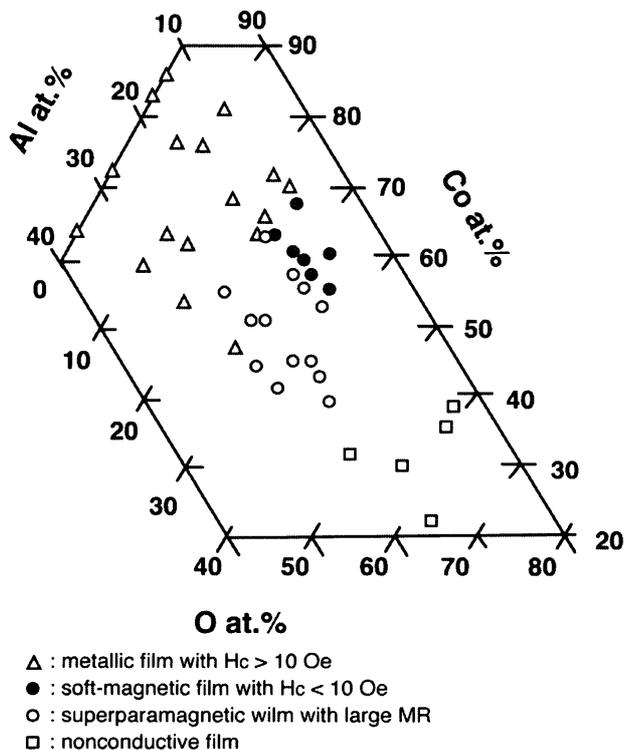


Fig. 2 Magnetic features obtained from various compositions of Co-Al-O granular films.

細組織を示す。酸素を含まない試料では結晶粒が大きく、互いに完全に接触した形態を示し、電気抵抗値は通常の金属と変わらない大きさである(Fig. 3(a)). 酸素を含有しないこの膜の主構成相はCoAl相であるが酸素を含有するとAlが選択的に酸化され、CoAl相の体積分率は減少するとともに組織は著しく微細化する(Fig. 3(b)). 電気抵抗が急上昇する組成付近で回折リングは微細なfcc/hcp-Coからのdiffuseな回折リングのみとなる¹⁴⁾。この状態の微細組織はTEM像で暗く結像している数nm程度の微細なCoと明るく結像しているAl-Oを主成分とした絶縁相の2相からなる典型的なグラニューラ構造となり、パーコレーション濃度($x \sim 0.2$)を超え、電気抵抗値が $10^4 \Omega\text{cm}$ の領域では伝導は隣接金属粒子間の電子のトンネリングにより生じる(Fig. 3(c), (d)). このとき、Co-Al-Oグラニューラ膜は超常磁性状態であり、ゼロ磁場中では隣接粒子のスピンの方位はランダムである。この状態のトンネル確率は磁場中で隣接粒子のスピンのそろった状態よりも低い。このため、外部磁場により電気抵抗が減少するトンネル型の磁気抵抗を示す^{4), 15)}。この典型的なグラニューラ構造を有する領域ではX線および電子回折からはfcc-Coの(111)およびhcp-Coの(100), (002), (101)に相当する角度領域にdiffuseな回折リングが観測されるのみであった。この理由はFig. 4(a)の高分解能電子顕微鏡像に見られるように粒子を取り囲む領域が非晶質構造を有することとCo結晶粒内に積層欠陥が存在し、個々の結晶粒がfccとhcpの両方の特徴を有するためである。したがって、以後はこの粒子をfcc/hcp-Coもしくは単にCo結晶粒と呼称する。この粒子のEDXスペクトル(Fig. 4(b))からはAlのシグナルは観測されず、Co粒子中にはAlは含有されていないことがわかる。一方、非晶質絶縁相からのEDXスペクトルにはAlおよびOからの強いシグナルが現れ、この相がAl-Oを主成分としていることがわかる(Fig. 4(c)). Coからの弱いシグナルも検出されるがこれは粒子からのシグナルが多少混入している影響とも考えられ、実際にどの程度のCoがAl-Oを主成分とする非晶質絶縁相に含まれているかをTEM/EDS法で評価するのは困難である。さらに酸素濃度を増加させるとCo粒子の体積分率は大きく減少し、粒子間の距離が大きくなる(Fig. 3(e)). 同時にCo粒子の一部も酸化されCoOからの回折リングが観測される¹⁴⁾。この状態では粒子間の距離が非常に離れているため、トンネル伝導の確率も低く、電気抵抗はTMR膜よりさらに数桁大きな値となる。

以上のように、Co-Al-Oグラニューラ膜では濃度変化により微細組織とその構成相の両方が変化する。どちらも伝導現象、磁気特性に大きな影響を与えられらるが幸いなことにここで着目する典型的なグラニューラ構造を有する組成領域では構成相がいずれもfcc/hcp-CoとAl-Oを主成分とした非晶質絶縁相の2相である。したがっ

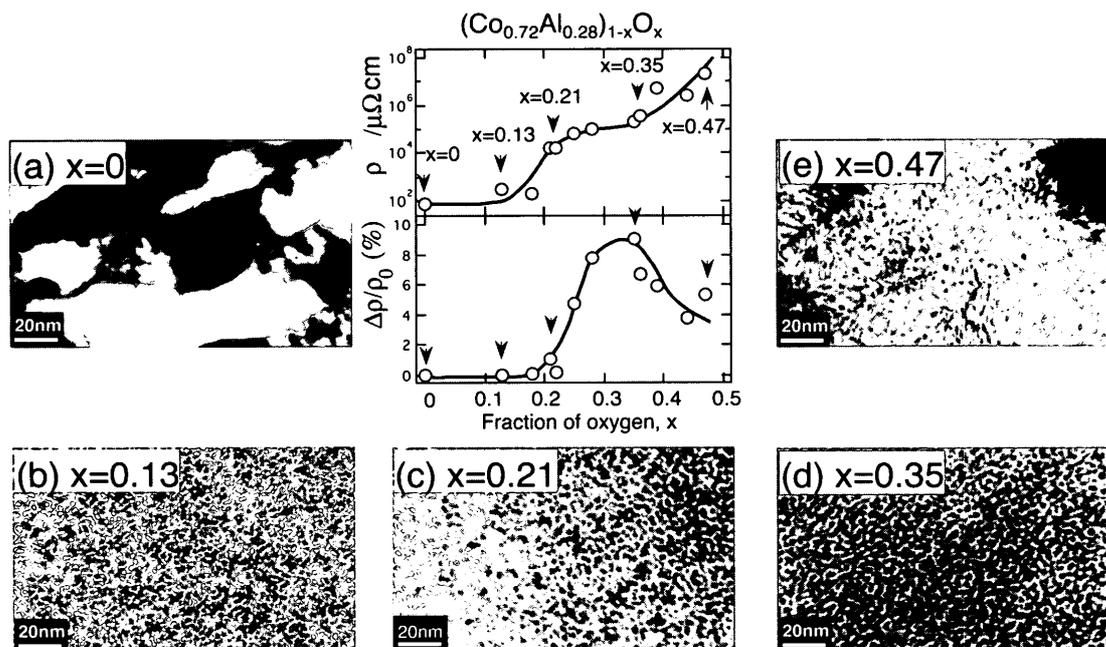


Fig. 3 Electrical resistivity, ρ , MR and TEM bright-field images of $(\text{Co}_{0.72}\text{Al}_{0.28})_{1-x}\text{O}_x$ ((a) $x=0$, (b) 0.13, (c) 0.21, (d) 0.35, and (e) 0.47) metal-nonmetal granular films.

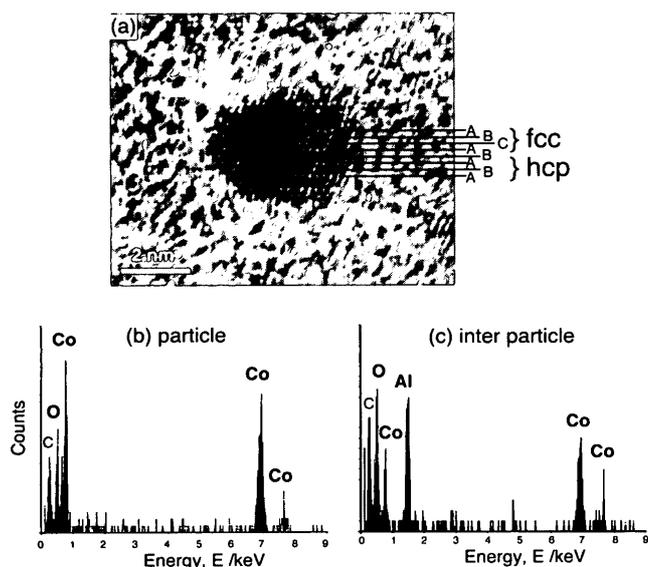


Fig. 4 HREM image of Co particles with a stacking fault and of micro-beam EDS spectra of particles and inter-particle regions in a Co-Al-O TMR film. The upper part of the HREM image has hcp features, while the lower part shows fcc stacking.

て、この組成範囲では微細組織のスケールと分散状況が膜の特性の支配因子と考えられる。

3. 磁気特性と粒子の分散状況

前述のような基本構造を有するグラニューラ膜で粒子の体積分率と分散状況は膜組成に依存して大きく変化する。それらの差異が磁気特性を決定する支配因子であることを明瞭に示すのが Fig. 5 および Fig. 6 である。Fig. 5, 6 いずれにおいてもそれぞれ (a) $H_c > 10$ Oe の強磁性膜, (b)

$H_c < 10$ Oe の軟磁性膜, (c) TMR 膜である。電気伝導が金属的である Fig. 5(a) では暗く結像している Co 粒子が明るく結像する非晶質絶縁相を取り囲んだ形態であり、金属相は分断されておらず、金属伝導が可能な経路が存在している。また、一つの結晶粒が複雑な形状で広い領域に広がっていることと非晶質絶縁相が球に近い形状で分布しているため、単位領域当たりの（異なる結晶方位を有する）Co 結晶粒数が少なく、結晶磁気異方性の平均化が生じない。これに対し、Fig. 5(c) では明るく見える非晶質絶縁相が暗く結像している Co 粒子を完全に取り囲んでいる。そのため金属的な電気伝導は生じず、伝導は隣接粒子間のトンネリングにより生じる。また、個々の粒子が非晶質絶縁相により隔てられているため、隣接粒子は磁気的にも孤立しておりかつ粒子径が 3 nm 程度と小さいため超常磁性となる。Fig. 5(b) は両者の中間的な微細構造となっており、非晶質絶縁相中に 3~5 nm の粒子が埋め込まれた構造をとっている。Fig. 5(c) よりも金属相の体積分率が高く、非晶質絶縁相の占めていた空間をより多く充填するために形状は球形から大きく外れ多面体的な形態に変化している。また、明るく見える非晶質絶縁相が薄く、隣接粒子が互いに接触している部分も多く存在している。電子顕微鏡はこのような粒子分散状況の定性的な把握に極めて有効であり、特に (a) と (c) には極めて明瞭な差異を見いだすことができる。しかし、(b) と (c) の差異を特徴づけることは容易ではない。これに対し、Fig. 6 に示した X 線小角散乱では (a) と (c) の SAXS プロファイルはともにピークをもった形状で類似しているのに対し、(b) は全く異なったプロファイルとなる。(a) は非晶質絶縁相間の粒子間干渉によるピーク、(c) は Co 結晶粒間の粒子間干渉による

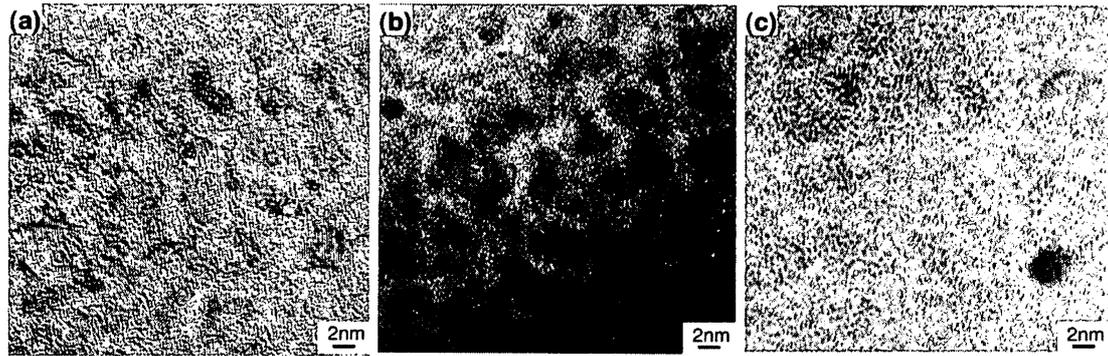


Fig. 5 HREM images of Co-Al-O films in (a) a metallic regime, (b) a transition regime, and (c) a dielectric regime. The corresponding magnetic properties are (a) ferromagnetism with $H_c > 10$ Oe (triangle in Fig. 2), (b) ferromagnetism with $H_c < 10$ Oe (filled circle in Fig. 2), and (c) superparamagnetism (open circles in Fig. 2).

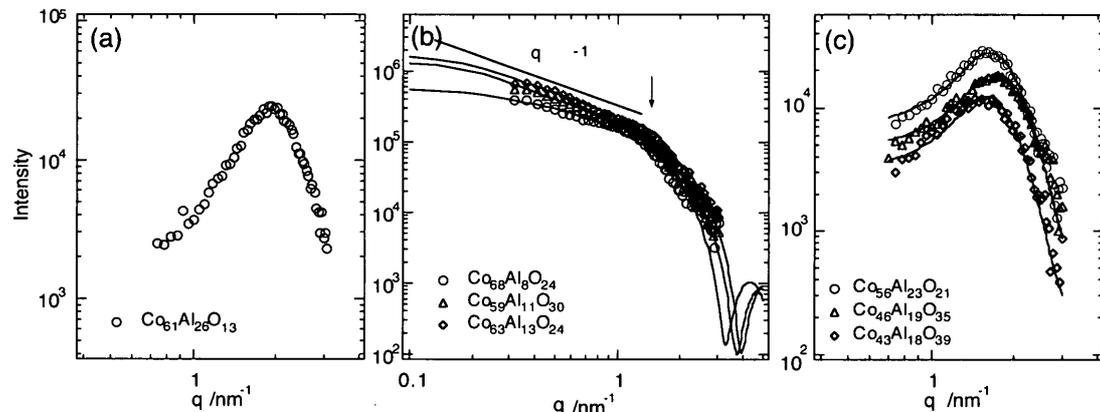


Fig. 6 SAXS profiles of Co-Al-O films in (a) ferromagnetism with $H_c > 10$ Oe (triangle in Fig. 2), (b) ferromagnetism with $H_c < 10$ Oe (filled circle in Fig. 2), and (c) superparamagnetism (open circles in Fig. 2).

ピークである。これに対し (b) は断面直径が 2~3 nm, 長さが 10 nm 以上で長軸の方向がランダムである柱状の粒子からの散乱と考えると測定プロファイルをよく説明できる^{16~18)}。Fig. 5 で得られた情報と総合すると Fig. 6(b) は次のように解釈できる。すなわち, 粒子が球状から大きく異なり, ファセットをもつ形態となり, 隣接粒子と面で接触 (もしくはごく近接) している。回折コントラストを基本とする電子顕微鏡では粒子が接触していても結晶方位が異なっていれば別々の粒子と識別できるのに対し, SAXS は 2 相間の電子密度の差にのみ敏感であり, 隣接する粒子の結晶方位が異なっても両者が接触していれば一つの粒子に見えるため, TEM で観察されない柱状粒子が SAXS で観察される。また, ファセットをもつて近接している形態では球状粒子に比べ, 粒子間に絶縁相が存在していても粒子サイズに多少の分布があれば粒子間干渉によるピークは観測しにくくなる¹⁹⁾。このことも明瞭なピークが観測されない理由である。ただし, 図中に矢印を付した領域では柱状粒子モデルで計算したプロファイルとの不一致が大きくなっており, これはわずかに観測される粒子間干渉によるピークの影響であると考えられる。したがって, このデータは隣接粒子が一体化はしていないことも同時に

示している。このように粒子の接触による粒子集団の形状が柱状で近似可能であることは個々の粒子形状が特定方向に伸びた形状をもっていることを示している。Co-Al-O 軟磁性グラニューラ膜でも積層欠陥が存在し, fcc と hcp が混在した状態であるが超常磁性膜に比べると X 線回折プロファイルがより hcp 的な特徴を有しており¹⁸⁾, このことは個々の粒子形状の異方性に関係しているかもしれない。後述するが他の軟磁性膜でも同様な粒子集団による大きな構造が観測されるものの, Co-Al-O 軟磁性膜のようにその粒子集団が柱状といった異方性のある形態をとるのは Co-Al-O 軟磁性膜以外では観測されていない。

4. 微細組織スケールと各種特性

4.1 TMR と微細組織スケール

TMR 膜は Fig. 6(c) に示したように X 線小角散乱測定において明瞭なピークをもつ。このピーク位置から粒子間隔に相当する距離 L (粒子中心から粒子中心までの距離) を求めることができる。Fig. 3 に示した $(\text{Co}_{0.72}\text{Al}_{1.28})_x\text{O}_{1-x}$ 系グラニューラ膜では非晶質絶縁相に Co 粒子が埋め込まれた形態をもつ $0.2 < x < 0.4$ の組成範囲においてこの粒子間隔 L が最小となる膜で MR 比が最大となっていること

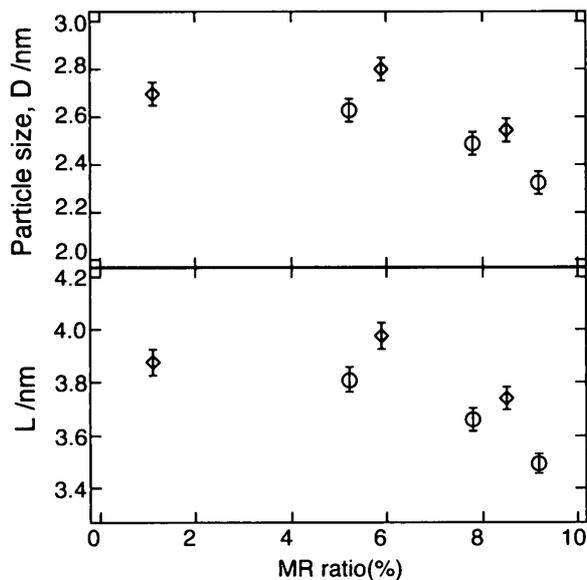


Fig. 7 Relationship between inter-particle distance L and magnetoresistance ratio of Co-Al-O with different compositions. Circles: specimens with different Co/Al ratios prepared at a constant oxygen flow rate. Diamonds: specimens prepared by using the same target with different oxygen flow rates.

がわかっている¹⁴⁾. この MR 比が最大となる組成の $\text{Co}_{46}\text{Al}_{19}\text{O}_{35}$ 膜を 300°C で等温熱処理を行った試料では熱処理とともに MR 比が減少するが²⁰⁾, それに伴い粒子間隔 L が増加することがわかっている²¹⁾. さらに異なる組成の Co-Al-O TMR 膜についても検討を行った結果を合わせ, MR 比に対してプロットしたものを Fig. 7 に示す. ここでは球状粒子のランダムパッキングとして粒子間の干渉効果を取り入れたモデルを使用することで粒子径 D の評価も行っている¹⁸⁾. 粒子径 D , 粒子間隔 L ともに右下がりの傾向を示し, 大きな MR 比を得るためには組織の微細化が有効であることを示している. このようにスケールと MR 比との間に相関があることは明らかであるが, ほぼ等しい微細組織スケールでも異なる MR 比を示していることから, 微細組織スケール以外にも MR 比の大きさを支配する因子が存在していることもこの図は示している.

Fig. 7 に示した試料の微細組織は X 線小角散乱プロファイル形状からほぼ相似であり, 粒子径 D , 粒子間隔 L が小さい試料では粒子間の最近接部の絶縁相厚さも小さいと考えられる. トンネル伝導の基本的なモデルにおいてもトンネル確率そのものは当然, 絶縁相厚さに依存するわけ^{3), 4), 15)}だが, ゼロ磁場中の電気抵抗率で規格化した MR 比が絶縁相厚さに依存することは説明できない. そこで著者らは次のようなモデルを提案している¹⁴⁾. すなわち, 非晶質絶縁相はある程度 Co を含有しており, トンネル伝導を起す電子のスピンの絶縁相中に固溶している Co により

散乱され, 元の方向と異なってしまう. 超常磁性状態にある TMR 膜ではゼロ磁場中で隣接粒子のスピンはランダムであり, トンネル伝導中にスピン散乱が生じるか否かはゼロ磁場中では電気抵抗率に影響しない. 一方, 磁場中で隣接粒子のスピンのそろっている場合にはトンネル伝導中にスピンの保存されるか否かで電気抵抗率は変わってくる. スピンが保存される確率は絶縁相中の Co との会合確率に依存し, この会合確率は絶縁相中の Co 濃度とトンネル距離すなわち絶縁相の厚さに依存する. したがって, 絶縁相中の Co 濃度がほぼ同じであれば絶縁相の厚さが薄いほどスピンの保存される確率は高くなり, 大きな MR 比が出現すると考えられる.

4.2 軟磁気特性と微細組織スケール

ランダム異方性モデルでは保磁力が粒子サイズ D の 6 乗に比例するとされており, 実際に多くの系で $H_c \propto D^6$ の関係が観測されている²²⁾. ただし, これは交換結合領域中に異なる方位に容易磁化方向を有する強磁性粒子がいくつか存在しているかという視点で単相のナノ結晶組織を仮定して導かれた関係である. これに対しグラニューラ膜では磁性粒子のサイズ変化は体積分率の変化も伴うため, サイズ変化と交換結合領域中の粒子数の変化とは 1 対 1 には対応しない. したがって, $H_c \propto D^6$ の関係は成立せず, 体積分率の変化を含んだ D の依存性が現れてくるはずである. 一方, 微細組織のサイズと電気伝導性の間には, 3 章で述べた柱状粒子モデルを使って見積もられる断面粒子径が小さくなるほど電気抵抗値が大きくなるのが Co-Al-O 軟磁性膜で見いだされている¹⁸⁾.

5. その他のグラニューラ軟磁性膜

前述のように Co-Al-O グラニューラ軟磁性膜では粒径 $2\sim 3\text{ nm}$ の粒子がごく近接し, 複数の粒子からなる粒子集合体を形成している. この中で結晶磁気異方性の平均化が生じ, 軟磁気特性を発現すると考えられる. Fig. 8 に示したように Co-Zr-O, Co-Mg-O 膜でも X 線小角散乱の q の小さい領域に強度の強い散乱が現れ, 大きな構造すなわち粒子集団の存在が観測される (ただし, Co-Al-O 膜のように柱状ではない). したがって, これらの軟磁性膜でも粒子同士の面接触による交換結合とそれによる粒子集団内での結晶磁気異方性の平均化が生じていると考えられる.

一方, Fig. 9(a) に示したように Co-Pd-Si-O 軟磁性膜では散乱プロファイル形状が大きく異なっている. この膜では散乱プロファイルは Co-Al-O グラニューラ TMR 膜と同様, X 線小角散乱プロファイルにピークが現れる. Fig. 9(b) の電子顕微鏡組織もおおむね球形といえる粒子が分布しており, TEM で観測される粒子同士の接触頻度も低い. ただし, SAXS プロファイルの極大から副極大へ向かう手前で強度の極小を与える q (Fig. 9 中に矢印で示した) から見積もった粒子サイズ D とピーク位置から見

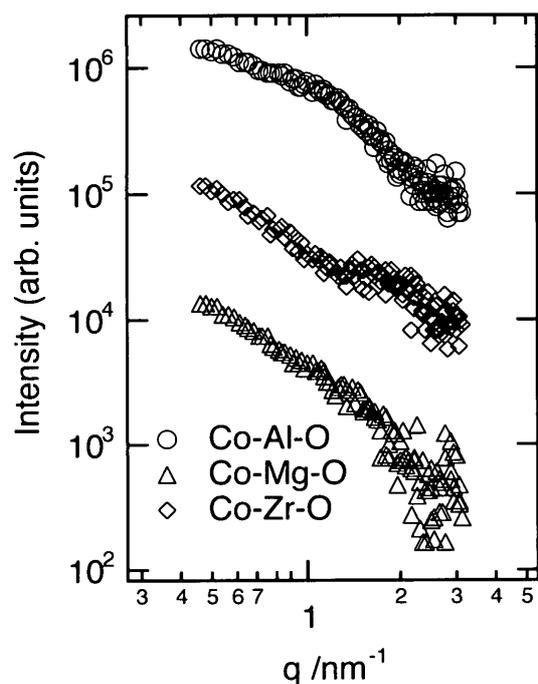


Fig. 8 SAXS profiles for Co-Al-O, Co-Zr-O, and Co-Mg-O soft-magnetic films.

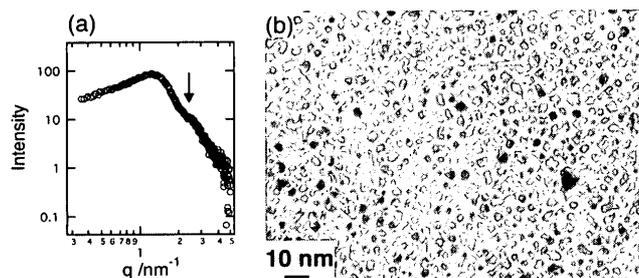


Fig. 9 (a) SAXS profile and (b) TEM micrograph for $\text{Co}_{55}\text{Pd}_6\text{Si}_8\text{O}_{31}$ soft magnetic film.

積もられる粒子間隔 L の比が TMR 膜より小さく、かなりの粒子が接触していることを示唆している²³⁾。したがって、Co-Pd-Si-O 系では「マトリックスを介して隣接粒子が磁氣的に結合している」か「球状粒子の点接触により隣接粒子が磁氣的に結合している」かのどちらかであり、他の軟磁性膜の「隣接粒子同士が面（もしくは積み木細工的に）接触している」という状況とは大きく異なることが特徴的である。現在、Co-Pd-Si-O 系についてはより詳細な検討を行っている。

以上の軟磁性グラニューラー膜はいずれも個々の金属粒子が数 nm であった。粒子同士の接触頻度は高いが、個々の粒子は非晶質絶縁相に埋め込まれた形態の微細組織を有しており、それゆえ、絶縁相の体積分率は比較的高く、Co-Al-O 膜の場合は非磁性元素が 30 at% 以上含まれていた。このため、飽和磁化が 1.0 T 前後の値にとどまっていた。最近になって大沼らは (FeCo)-Zr-O グラニューラー膜において非磁性元素が 15 at% 以下の領域で飽和磁化が 2.0 T 以上の軟磁性膜が得られることを報告している²⁴⁾。Fig. 10

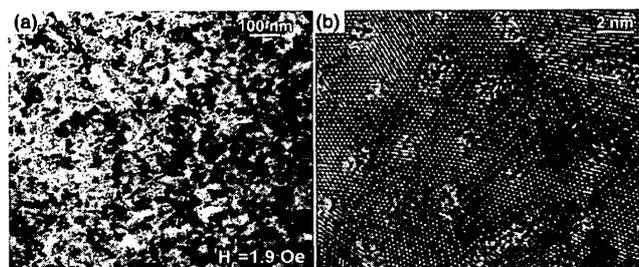


Fig. 10 Microstructure of $(\text{FeCo})_{84.4}\text{Zr}_{3.6}\text{O}_{12}$ high- B_s soft magnetic films ($B_s=2.0$ T, $H_c=1.9$ Oe). (a) TEM micrograph; (b) HREM micrograph.

に $H_c=1.9$ Oe で $B_s=2.1$ T の $(\text{FeCo})_{84.4}\text{Zr}_{3.6}\text{O}_{12}$ の TEM 像および HREM 像を示す。Fig. 10(a) に示した TEM 像では典型的なグラニューラー構造 (Fig. 3 中 $0.2 < x < 0.4$ の組成範囲のグラニューラー膜) とは異なり、酸化物相に相当する明るく結像した領域がほとんど観測されず、金属相のみからなるナノ結晶合金に類似した微細組織を有する。各金属相同士は密に接触しており、粒径も 20 nm 以下で Fe-Si-B-Nb-Cu ナノ結晶合金と同レベル⁹⁾ であり、強磁性相のみからなるランダム異方性モデルで説明可能な組織である。ではこのようなナノ結晶組織が Zr と O の添加によりなぜ現れるのであろうか? Fig. 10(b) に示したように個々の粒子を HREM で観察すると各金属結晶粒に内包される非晶質相の存在が確認できる。この非晶質相は EDS 分析の結果、Zr と O を主成分とすることがわかっており、この相が成膜中に形成されることにより結晶相粒の成長が抑制されると考えられている。この種の飽和磁化の高い軟磁性膜は新しいタイプのグラニューラー膜として磁気ヘッドなどへの実用化も含め、より詳細な研究が進行中である。

6. 異方性磁界と微細組織

現在、ナノグラニューラー軟磁性膜が注目を集めている大きな理由として高周波領域まで良好な μ - f 特性を示すことが挙げられる。これはナノグラニューラー軟磁性膜の電気抵抗値が大きいことと磁場中熱処理などにより大きな異方性磁界を付与できることによる。ここまで見てきたように大きな電気抵抗の原因は絶縁相と金属相とがナノスケールで混在した微細組織に起因するものである。では大きな異方性磁界 H_k と微細組織との関係はどのようなものであろうか? 異方性磁界を付与するために大沼らは 1. 磁界中成膜, 2. 成膜後磁場中焼鈍を行っている^{25), 26)}。磁界中成膜で形成された膜では絶縁相の体積分率が低い組成域で異方性のある組織が観測されることがあるが本稿で議論している典型的なナノグラニューラー構造を形成する組成域では現在までのところ透過電子顕微鏡, X 線小角散乱ともに微細組織の異方性は確認できていない。しかしながら、100 Oe 以上の大きな異方性を示す試料と 100 Oe 以下の試料とに

は微細組織の特徴にいくつかの差異が見つかっている。粒子形状が球形近似可能な Co-Pd-Si-O 膜の場合には粒子間隔が $H_k > 100$ Oe の方が接近もしくは近接頻度が高い状態にある。一方、粒子集団を構成するタイプの Co-Zr-O では $H_k > 100$ Oe を示す膜で粒子が完全に接触した状態ではなく粒子間に絶縁相がある程度残存している状態であることを示すことが SAXS プロファイルに現れる²³⁾。これらの結果は李ら²⁷⁾により提案されているモデル、「粒子間に残存する絶縁相の変化により磁気的な結合距離に異方性が生じ、これが形状異方性を誘起する」ことに大きな異方性磁界の起源の一つを求められることを示唆している。しかし、異方性磁界の起源を正確に理解するには絶縁相マトリックスに固溶する Co 元素濃度を正確に調べることや、残存ひずみの有無など、今後より詳細な解析が必要である。

7. 中性子小角散乱によるグラニューラー超常磁性膜の磁気構造

ここまで見てきたのはグラニューラー膜の電子密度分布、すなわち濃度分布であり、化学的な粒子の分散状況とサイズである。同一試料内の各結晶粒の濃度は等しいと考えられるから、隣接する粒子は化学的には全く同じものであり、そのために X 線小角散乱プロファイルにはピークま

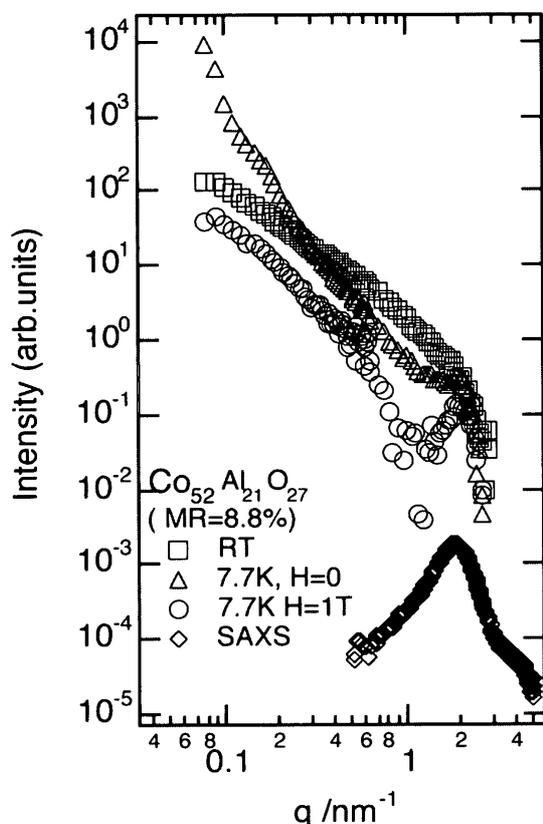


Fig. 11 SANS profiles of $\text{Co}_{52}\text{Al}_{21}\text{O}_{27}$ granular film measured at room temperature and 7 K without a field and in a field of 1 T. The SAXS profile of $\text{Co}_{52}\text{Al}_{21}\text{O}_{27}$ granular film is also shown.

たは粒子集団の存在を意味する小角側の強い散乱が観測される。では、磁気的には隣接する粒子は同じものであろうか？ 中性子小角散乱 (SANS) を使うと隣接する粒子のスピンのどの程度またどのような相関があるかを知ることができる。Fig. 11 に室温および 7 K でゼロ磁場および 1 T の磁場中で測定した $\text{Co}_{52}\text{Al}_{21}\text{O}_{27}$ グラニューラー膜 (室温では超常磁性) の中性子小角散乱プロファイルを示す。本試料では中性子に対する Co 粒子と非晶質絶縁相の散乱長の差が小さく、核散乱成分の寄与が小さいため、ここに示すプロファイルはほぼすべて磁気散乱の寄与のみからなっている。したがって、隣接粒子間の磁気モーメントの向きが完全にランダムであれば粒子間干渉によるピークは現れず孤立粒子からの散乱になると考えられる。しかし、得られた散乱プロファイルは超常磁性状態にある室温でも小角領域に強い強度が観測され、同じく Fig. 11 に示した SAXS から見積もられる粒子径より大きな相関距離をもつ構造が存在することを示している。隣接粒子のモーメントの方向が完全にそろっていれば 7 K, 1 T の測定結果や SAXS プロファイルに見られるように相関はピークとして現れるがゼロ磁場で観測されるプロファイルにはピークは観測されず、隣接粒子のスピンの相関はあるが完全に同じ向きにそろっているわけではないことがわかる。具体的な形態については環流磁区なども含め現在検討中である。超常磁性グラニューラー膜の中性子小角散乱測定はほかにも報告があるがいずれも粒子サイズよりも大きなスケールに及ぶ相関の存在が観測されており、50 nm 以上の周期構造を有するものも報告されている^{28)~30)}。今後は発展が著しい位相差顕微鏡など磁気構造の直接観察と合わせて超常磁性膜にとどまらず軟磁性膜との境界組成付近での磁性粒子間の相関をより詳細に検討し、グラニューラー膜の磁気構造と微細組織との理解をさらに深めることが期待される。

8. 磁気記録メディアとしてのグラニューラー膜

ハードディスクに使われる磁気記録媒体の主流は CoCr 基の合金薄膜である。保磁力やノイズ特性を向上させるためにさまざまな合金元素が加えられ、現在 Cr 下地上にスパッタ成膜した CoCrPt や CoCrTa 薄膜などが使われるようになっている^{31), 32)}。CoCr が基本合金系となっている理由は成膜中に相分離を進行させることにより Cr リッチな非磁性相が結晶粒界に沿って形成され、そのために個々の粒子が磁気的に孤立して保磁力が増加するとともにノイズ特性が改善されるためである。Pt を添加するのは Co 合金相の結晶磁気異方性を高めるためであり、Ta は CoCr の相分離傾向を促進する効果がありこのためにノイズ特性が向上するためである。最近ではこれらの合金膜に B を添加して、B リッチな相を結晶粒界に形成させてナノスケールの磁性粒子を完全に孤立させるような媒体も現れて

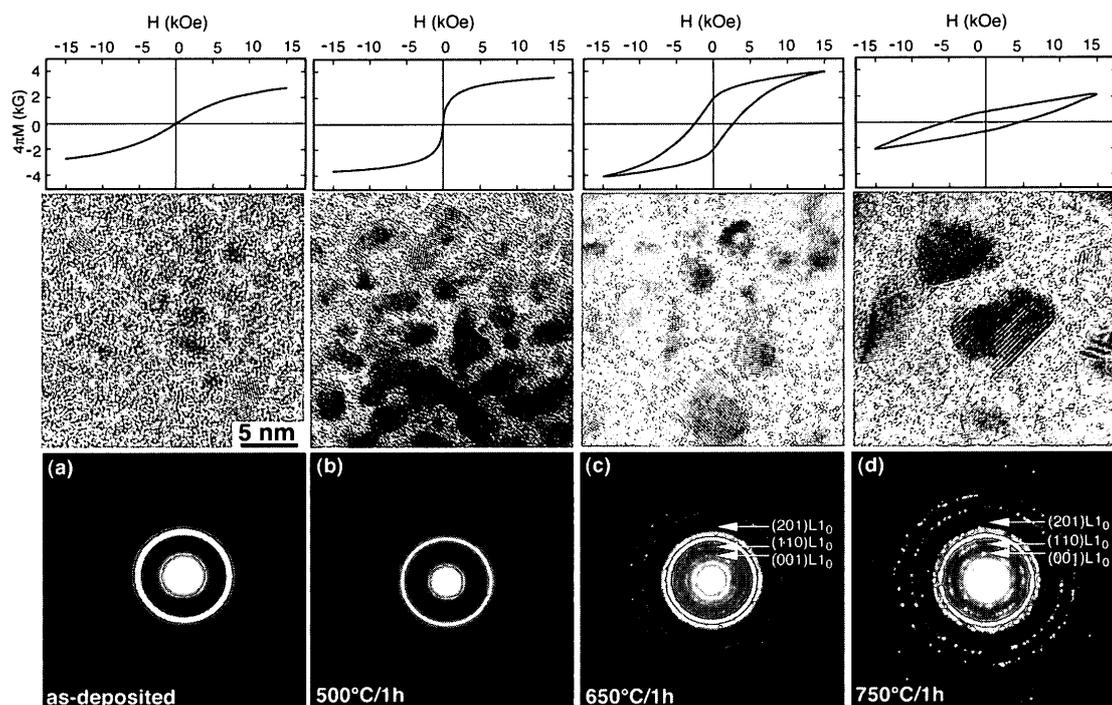


Fig. 12 Magnetization curves, TEM micrographs, and selected area diffraction patterns of $(\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45})_{63}\text{Al}_{37}\text{O}$ granular films. (a) As-sputtered sample; (b), (c), and (d) annealed for 1 h at 500°C, 650°C, and 750°C, respectively.

きた³³⁾. このように磁気記録媒体ではナノスケールの強磁性粒子を孤立して分散させ、さらに面内または垂直の磁気異方性を与えるために結晶配向させる必要がある. 近年の記録密度の向上により記録単位の様子は急速に微細化されており、近い将来に 100 Gbit/in² を超える記録密度が実現されるとすると、個々の強磁性粒子のサイズは 10 nm 程度にまで微細化されなければならない. このような微細な強磁性粒子を磁気的に孤立させて分散させれば熱的に不安定になり、体積分率の小さなグラニューラ膜で見られたように超常磁性的になってくる. 微粒子の磁化を 5 年以上安定に保持するためには一軸異方性定数を K_u 、磁性粒子の体積を V とすると、 $K_u V/k_B T > 55$ という条件が満たされる必要があると提案されており³⁴⁾、このような条件を満たす強磁性相としては $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ などの希土類系磁石相または L_{10} 構造をもつ FePt または CoPt 相がある. しかし、希土類系磁石相は耐酸化性、耐食性、耐熱性に問題があり、ナノスケールで安定に用いることができる K_u の高い強磁性相としては FePt または CoPt など L_{10} 構造をもつ強磁性合金相に限定される. これらの相の一軸磁気異方性 K_u は $7 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ 、 $5 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ であり、通常の Co 合金相が $2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ であるのに比べて 1 桁以上高い結晶磁気異方性を有している. このような理由で現在 FePt または CoPt のグラニューラ薄膜が次世代の記録媒体として注目されている³⁵⁾.

工業的に現実的なグラニューラ膜の製法はスパッタ法であり、これまでに C 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlN 、 BN 、 Ag などさまざまな非磁性相との組み合わせで FePt 、 CoPt 系グラニュー

ラ膜がスパッタ法により作製されてきた^{36)~43)}. スパッタ法で FePt 、 CoPt 膜を作製すると、気相からの急冷プロセスであるので、熱的に準安定な fcc 相が形成される. これを平衡状態の L_{10} 相に変態させるために加熱する必要があるが、規則化変態を進行させるためには原子の体拡散が起こる温度 ($\sim 0.5 T_M$) に加熱する必要がある. その際に粒成長が起こる. Ag などの金属を母相として使った場合、低温で母相自体も粒成長を起こし、さらに Ag に過飽和に固溶していた Fe が母相の結晶粒界に不均一核生成して析出するために、ナノ粒子を均一に金属母相中に分散することが困難であることが最近の研究により示されている⁴⁴⁾. 一方酸化物を母相とする FePt グラニューラ膜では比較的熱的安定性の良い孤立粒子を分散できると期待されていた. Fig. 9 は Ping らにより観察された FePt-Al-O グラニューラ膜の熱処理による微細構造の変化とそれに伴う磁化曲線の変化である⁴⁴⁾. 成膜後の膜は 2 nm 程度の fcc FePt 粒子がアモルファス酸化物母相に分散し非常に微細なナノグラニューラ構造を有している. 各粒子の間に磁気的な相互作用がないことと fcc 相で K_u が低いために、この状態の膜は超常磁性的に振舞う. 500°C の熱処理で磁性相粒子の粒成長が観察される. 個々の粒子の形状から粒子の成長は粒子同士の合体により進行しているように観察される. 実際、熱処理で成長した粒子の中には逆位相界面が観察されており、これは熱処理により粒子の合体が進行したことを示唆している⁴⁰⁾. 粒成長とともに FePt は超常磁性的振舞から強磁性的に変化するが、この段階では規則化反応が進行していないので、磁化挙動は軟磁性的である.

制限視野回折像から 650°C の熱処理で fcc 相は L1₀ 規則相に変態したことが観察され、それに伴い保磁力が増加してハード的になる。750°C では 15 kOe では飽和できないほど保磁力が高くなっている。このように高温の熱処理で fcc FePt 相を L1₀ 相に変態させることはできるが、それと同時に結晶粒の合体成長が起こること、さらにこのような高温の熱処理が必要とされると媒体としての製造工程に適用できないこと、また単に規則化させるだけでなく、各結晶粒の方位をそろえることも必要である。FePt を合金化することによって規則化温度を下げるなどの試みも行われて、いくつかの規則化温度を低減させる元素も見いだされているが⁴⁵⁾、これらは現在のところ連続膜についての研究であり、グラニューラ膜での規則化温度を低減させるまでには至っていない。また規則化温度を低下させると、より低温で粒成長が起こる傾向にあり⁴⁶⁾、規則化のみを進行させて、粒成長を拘束するような方法も模索していかなくてはならない。さらにグラニューラ構造をもちながら結晶配向制御する必要もあり、今後の技術的課題は多い。

9. まとめ

本稿では金属-非金属グラニューラ膜の微細構造を透過電子顕微鏡などの直接観察と X 線小角散乱法とを併用して評価し、金属粒子の構造、組成、サイズ、分散状況と磁気特性との関係についての最新の研究を紹介した。ここでは微細構造と磁気特性との関係に重点をおいて解説し、粒子サイズや分散状況と磁気特性とに密接な関係があることを紹介した。もちろん、微細構造以外のパラメータがグラニューラ膜の磁気特性に影響を及ぼしていることも疑いの余地はなく、軟磁性膜の大きな異方性磁界の起源なども含め、未だ不明な点も少なくない。これらを明らかにしていくために金属相と非金属相との界面構造、非金属相中に含有される磁性元素濃度、グラニューラ膜に残留するひずみ量の評価なども微細構造という観点からは必要であろう。新たなグラニューラ膜設計への指針を与えることを目指し、これらのパラメータを含め今後もより詳細な微細構造解析を進めていくことが今後の課題である。

謝辞 本稿で紹介した内容は電気磁気材料研究所の大沼繁弘、渡辺雅人両博士、東北大金研の三谷誠司助教授、藤森啓安名誉教授（現 電気磁気材料研究所）、物質・材料研究機構 平徳海主任研究員との共同研究によるものであり、ここに謝意を表します。また本研究は文部科学省振興調整費総合研究「ナノヘテロ金属材料の機能発現メカニズムの解明に基づく新金属材料創製に関する研究」の一環として行われているものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) R. W. Cohen and B. Abeles: *Phys. Rev.*, **168**, 444 (1968).

- 2) J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski: *Phys. Rev. B*, **5**, 3609 (1972).
 3) B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie: *Adv. Phys.*, **24**, 407 (1975).
 4) J. S. Helman and B. Abeles: *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1429 (1976).
 5) 例えば S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani, and T. Masumoto: *J. Appl. Phys.*, **79**, 5130 (1996).
 6) 例えば H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: *Mater. Sci. Eng.*, **B31**, 219 (1995).
 7) J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski: *Phys. Rev. B*, **5**, 3609 (1972).
 8) H. Karamon, T. Masumoto, and Y. Makino: *J. Appl. Phys.*, **57**, 3527 (1985).
 9) Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi: *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988).
 10) G. Herzer: *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3327 (1989).
 11) S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Furukawa, S. Mitani, and T. Masumoto: *J. Alloy and Compounds*, **222**, 167 (1995).
 12) S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma: *J. Magn. Magn. Mat.*, **165**, 141 (1997).
 13) S. Ohnuma, S. Furukawa, F. Matsumoto, H. Fujimori, K. Takahiro, S. Nagata, S. Yamaguchi, and T. Masumoto: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **18**, 303 (1994).
 14) M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, S. Mitani, and H. Fujimori: *J. Appl. Phys.*, **82**, 5646 (1997).
 15) J. Inoue and S. Maekawa: *Phys. Rev. B*, **53**, R11927 (1996).
 16) L. A. Feigin and D. I. Svergun: "Structure Analysis by X-ray and Neutron Scattering" (Plenum Press, New York, 1987).
 17) J. S. Pedersen: *Adv. Colloid & Interface Sci.*, **70**, 171 (1997).
 18) M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, S. Ohnuma, H. Fujimori, and J. S. Pedersen: *J. Appl. Phys.*, **87**, 817 (2000).
 19) 大沼, 宝野, 小野寺: 未発表, **38**, 982 (1999).
 20) J. G. Ha, S. Mitani, K. Takanashi, M. Ohnuma, K. Hono, and H. Fujimori: *J. Magn. Magn. Mat.*, **198-199**, 21 (1999).
 21) M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, S. Mitani, J. G. Ha, and H. Fujimori: *Nanostruc. Mater.*, **12**, 573 (1999).
 22) G. Herzer: *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3327 (1989).
 23) M. Ohnuma, S. Ohnuma, and K. Hono: to be published.
 24) S. Ohnuma, H. Fujimori, T. Masumoto, X. Y. Xiong, D. H. Ping, and K. Hono: submitted to *Appl. Phys. Lett.*
 25) S. Ohnuma, N. Kobayashi, T. Masumoto, S. Mitani, and H. Fujimori: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **23**, 240 (1999).
 26) S. Ohnuma, S. Mitani, H. Fujimori, and T. Masumoto: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **19**, 425 (1995).
 27) W. D. Li, K. Kato, O. Kitakami, and Y. Shimada: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, 449 (1998).
 28) I. Mirebeau, C. Bellouard, M. Hennion, J. L. Dormann, C. Djega-Mariadassou, and M. Tessier: *J. Magn. Magn. Mat.*, **104-107**, 1560 (1992).
 29) C. Bellouard, I. Mirebeau, and M. Hennion: *Phys. Rev. B*, **53**, 5570 (1996).
 30) S. Sankar, D. Dender, J. A. Brchers, D. J. Smith, R. W. Erwin, S. R. Kline, and A. E. Berkowitz: *J. Magn. Magn. Mat.*, **221**, 1 (2000).
 31) T. Yogi and T. A. Nguyen: *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 307 (1993).
 32) R. D. Fisher, J. C. Allan, and J. L. Pressesky: *IEEE Trans. Magn.*, **22**, 352 (1986).

- 33) M. Doerner *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 1052 (2001).
- 34) S. H. Charap, P.-L. Lu, and Y. He: *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 978 (1997).
- 35) D. J. Sellmyer, C. P. Luo, M. L. Yan, and Y. Liu: *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 1286 (2001).
- 36) S. Stavroyiannis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, J. A. Christodoulides, Y. Zhang, and G. C. Hadjipanayis: *J. Appl. Phys.*, **85**, 4304 (1999).
- 37) M. Yu, Y. Liu, A. Moser, D. Weller, and D. J. Sellmyer: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3992 (1999).
- 38) C. P. Luo, S. H. Liou, and D. J. Sellmyer: *J. Appl. Phys.*, **87**, 6941 (2000).
- 39) M. Yu, Y. Liu, and D. J. Sellmyer: *J. Appl. Phys.*, **87**, 6956 (2000).
- 40) M. Watanabe, T. Masumoto, D. H. Ping, and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3971 (2000).
- 41) J. A. Christodoulides, Y. Huang, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, I. Panagiotopoulos, and D. Niarchos: *J. Appl. Phys.*, **87**, 6938 (2000).
- 42) C. Chen, O. Kitakami, S. Okamoto, and Y. Shimada: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3218 (2000).
- 43) S. C. Chen, P. C. Kuo, C. T. Lie, and J. T. Hua: *J. Magn. Magn. Mat.*, **236**, 151 (2001).
- 44) D. H. Ping, M. Ohnuma, K. Hono, M. Watanabe, T. Iwasa, and T. Masumoto: *J. Appl. Phys.*, **90**, 4708 (2001).
- 45) T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase, and J. Akiyama: *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2147 (2002).
- 46) Y. K. Takahashi, M. Ohnuma, and K. Hono: *J. Magn.*

Magn. Mat., in press.

(2002年4月25日受理)



大沼正人 おおぬま まさと

平6 室蘭工業大学大学院物質工学専攻
博士(工学), 同年 科学技術庁金属材料技
術研究所, 平12 金属材料技術研究所主
任研究官を経て現在は物質・材料研究機構
材料研究所ナノ組織解析グループ主任研究
員
専門 金属材料 博士(工学)



宝野和博 ほうの かずひろ

昭63 ペンシルベニア州大院金属工学専
攻Ph.D., 同年 カーネギーメロン大材料
科学科ポストドック, 平2 東北大金属材
料研究所助手, 平7 科学技術庁金属材料
技術研究所主任研究官, 平10 同物性解
析研究部第3研究室長を経て現在は物質・
材料研究機構材料研究所ナノ組織解析グ
ループディレクター.
専門 金属材料 (Ph.D.)