

磁性金属人工格子とナノ構造の成長と磁性

竹下 弘人[†]・鈴木 義茂

アトムテクノロジー研究体-産業技術融合領域研究所 ㊟ 305 茨城県つくば市東 1-1-4

(1996年8月7日受理)

Fabrication and Magnetic Properties of Nano-Scaled Magnetic Structures

Hiroto TAKESHITA[†] and Yoshishige SUZUKI

Joint Research Center for Atom Technology — National Institute for Advanced Interdisciplinary Research

1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received August 7, 1996)

Artificially layered metallic and magnetic films have offered one of the most exciting and available fields in modern thin film magnetism. Recent discoveries of the remarkable magnetic features such as a giant magnetoresistance (GMR) effect, etc. have stimulated a great deal of the research activities. The recent advance in thin film growth techniques enabled us to synthesize high-quality metallic ultrathin layered heterostructures within monatomic layer accuracy, and consequently make possible to see quantum confinement effects obviously. Now, nano-structured magnetic systems with in-plane artificial periods are becoming to attract much attention as the next concept for the multilayered films. Here, we introduce the current topics of the magnetic nano-structures. First, a quantum size effect and an interlayer exchange coupling in multilayered structures are presented, and we consider the effects of lateral nano-scaling and lower dimensionality. Next, we introduce fabrication methods of the nano-structures. Finally, we review our results on the magnetic properties of nano-scaled two dimensional Co dots array formed on the reconstructed Au (111) surface.

1. ま え が き

物質を求める特性とともに自由に設計し作製することは、材料科学の最終目標であろう。この観点から、ナノメートルまたはオングストロームオーダーで原子または分子を人工的に積層した人工格子（超格子）は近年の薄膜研究に新しい局面を開いたといえる。磁性薄膜の分野でも、主に強磁性3d遷移金属と貴金属とを組み合わせた人工格子の研究が1980年頃から始まり、従来の合金や金属間化合物とは異なる新しい磁性材料として、実験的、理論的または応用の立場から現在も精力的に研究が進められている。このような人工格子では、その構造の2次元性や界面の存在に起因して、バルクのものには見られない新しい特性が得られている¹⁻⁴⁾。その典型的な例は量子サイズ効果である。いま人工格子の基本構造として、Fig. 1に示したような非磁性のAuを強磁性のFeで

はさんだ3層膜を考えると、中間層であるAu超薄膜の膜面に垂直な方向の電子状態は、Fe層が障壁として働くため、その周期性が破れ、エネルギーは量子化され不連続になる。これは量子井戸準位と呼ばれる。さらにこの場合は、障壁層が強磁性体であるため、量子井戸準位はスピン偏極したものとなる。

こうした量子井戸準位の生成が磁性に及ぼす影響を示した代表的なものとして、磁性層間の交換結合の問題がある。2つの強磁性層を非磁性層で隔てた人工格子において、強磁性層間の交換結合が、非磁性中間層の厚みとともに、平行（強磁性的結合）と反平行（反強磁性的結合）の間で振動することが1990年にParkinらによって発見された²⁾。Fig. 2には、Fig. 1で説明したものと同一構造のFe/Au/Fe3層膜について、磁気結合の強さのAu中間層厚による変化を調べた例³⁾を示した。磁気結合の強さがAu層厚に対して振動していることがわかる。このような非磁性中間層を介した磁性層間相互作用の振動現象は、中間層内に生成したスピン偏極量子井戸準位によつ

[†] 現住所 日本大学大学院理工学研究科 ㊟ 274 千葉県船橋市市志野台7-24-1

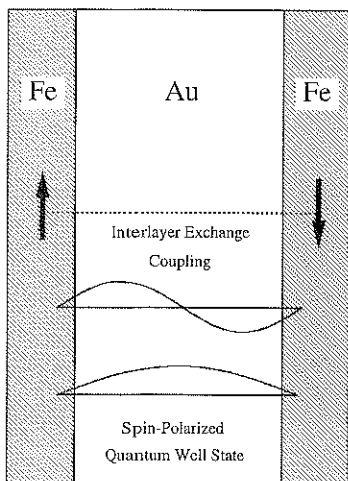


Fig. 1 A schematic representation of the Fe/Au/Fe trilayered structure. Since ferromagnetic Fe layers play a role of energy barriers, spin polarized quantum well states are formed in the Au layer.

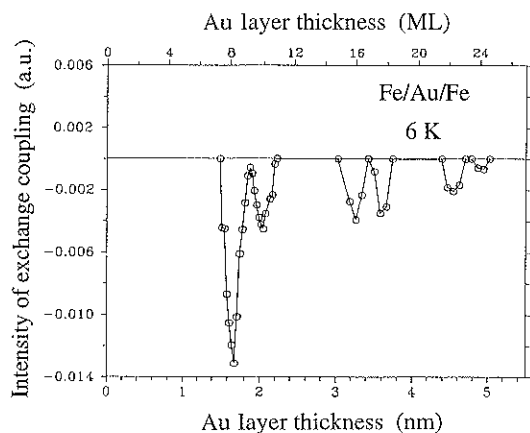


Fig. 2 Au spacer thickness dependence of the interlayer exchange coupling in the Fe/Au/Fe (001) trilayered film. The exchange coupling oscillates with 2 different periods. (After A. Fuß *et al.*⁹⁾)

て、フェルミ面における状態密度が振動すること起因すると説明されている。また、この結果生じた反平行な強磁性層磁化の配列を外部磁場で平行に揃えることにより、巨大な磁気抵抗効果が生ずる¹⁰⁾ことから、これらの系の研究は、現在最も重要な研究テーマの1つとなっている。

ところで、量子井戸準位の生成は、Fig. 1とは反対の構造、すなわち強磁性体を非磁性体ではさんだ場合にも起るはずである。筆者らは、Au(001)面上に成長したFe超薄膜で、新しい磁気光学効果が現われることを発見し、

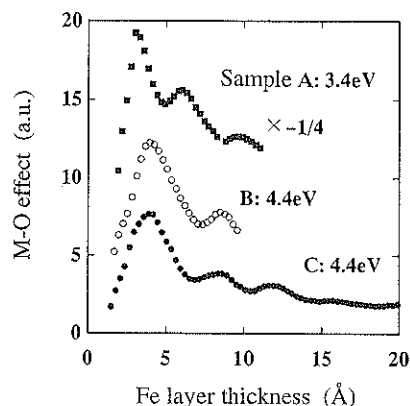


Fig. 3 Fe layer thickness dependence of the magneto-optical (M-O) Kerr effect in the Au/Fe/Au(001) trilayered film. The M-O effect oscillates with a period of 2~3 ML. (After W. Geerts *et al.*⁷⁾)

これがFe超薄膜内部に生成した量子井戸準位を終状態とする磁気光学遷移であることを示した⁹⁾。Fig. 3には、Au/Fe/Au(001)3層膜について磁気光学Kerr効果の大きさのFe層厚による変化を示した。Fig. 3を見ると、2~3原子層 (monatomic layers: 以下MLと略)の周期で、明らかに磁気光学Kerr効果が振動しているのがわかる⁹⁾。最近では、強磁性層中の量子井戸準位が交換結合の振動として観察されたり⁸⁾、同じく、Fe/Au系多層膜で各層の膜厚を1 MLにした人工規則合金が作られる⁹⁾など、この分野の研究はさらに進展している。

ところで、こうした多層構造を基本とした人工格子における量子サイズ効果や磁氣的相互作用に代表される物性は、細線やドットといったナノメートルレベルでさらに膜の面内方向にも低次元化された微細構造 (以下ナノ構造と呼ぶ。)にも見られるはずである。Eiglerらは、Fig. 4に示したように、Cu(111)面上に走査型トンネル顕微鏡 (STM) による原子マニピュレーションの技術を用いて、48個のFe原子を円形に配列し、それにより閉じ込められた電子が形成する定在波をSTMにより極低温で直接観察した¹⁰⁾。これはFe原子を人工的に配列させた構造という意味で、究極の磁性人工格子である。こうしたナノ構造1つ1つをさらにナノメートルレベルで周期的に配列させることができれば、Fig. 5に模式的に示したように、横方向での電子の閉じ込めに加えナノ構造間の磁氣的相互作用により、面内方向での磁気秩序など、さらに新しい磁性が得られることが期待される。このようなナノ構造の磁性を調べることは、磁性人工格子の研究分野における今後のトピックの1つと考えられており、すでに現在いくつかの研究機関で試みられている¹¹⁾。ここでは、こうした磁性ナノ構造の作製法やその磁気特

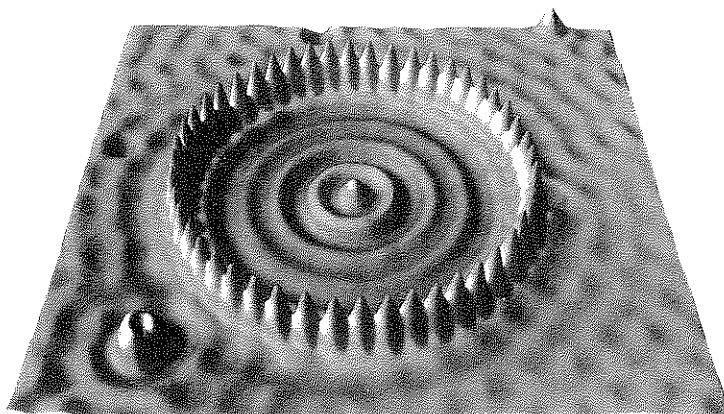


Fig. 4 Quantum corrals of surface state electrons confined by energy barriers built from 48 Fe adatoms aligned on a Cu(111) surface utilizing STM. (After M.F. Crommie *et al.*¹⁰⁾)

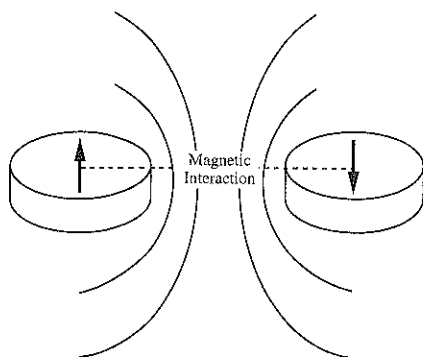


Fig. 5 A schematic representation of a lateral magnetic interaction between the nano-structures. Aligned nano-structured system is expectable to indicate novel magnetic features, e.g., an in-plane quantum confinement effect, a lateral magnetic ordering, etc.

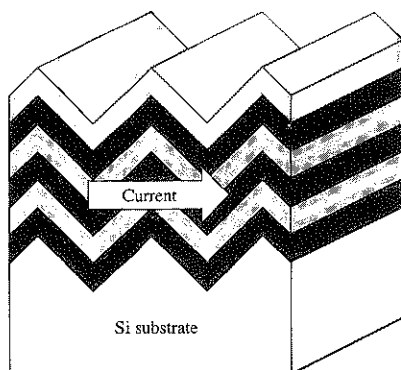


Fig. 6 A schematic drawing of a GMR multilayer grown on a micro-fabricated triangular shaped Si substrate. Since current flows towards about 55° from film plane, larger MR can be obtained. (After T. Ono *et al.*¹²⁾)

性について、関連事項も含めて概要を紹介したい。

2. ナノ構造磁性体の作製法

磁性体のナノ構造の作製法として、まず考えられるのが微細加工技術の利用である。例えば、新庄らは、数 μm の3角型の溝を形成させた基板上に人工格子膜を作製し、磁気抵抗効果を測定している¹²⁾。Fig. 6はその模式図である。この場合は、電流は膜面に対し約 55° の角度で流れ、電子が効率的に人工格子界面を通過するので、より大きな磁気抵抗効果が得られる。また、高分子膜の100 Å程度の細孔に人工格子膜を電着法で成膜することで柱状にし、膜面に垂直に磁気抵抗効果を測定した例もある¹³⁾。これらの方式は、比較的容易に実験ができるため世界的に注目されている。しかし、これらの方法では、

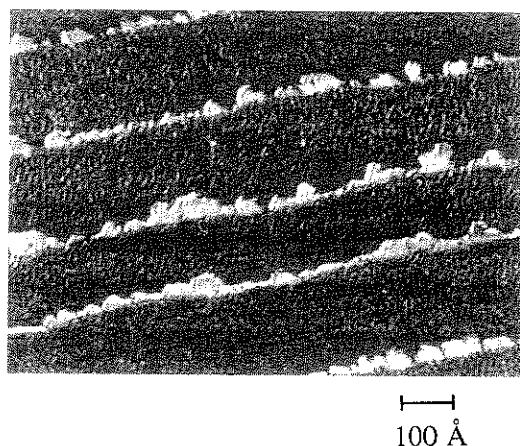


Fig. 7 A STM image of Cu nano-wires formed along step edges of the W (110) substrate with residual miscut angle of about 1.5° . White areas indicate Cu sites. (After F.J. Himpsel *et al.*¹⁴⁾)

サブミクロンから数10 nm程度までしか微細化できないため、金属の量子サイズ効果を実現することは困難である。

さらに小さなナノ構造磁性体の作製法として、いくつか提案されている中の1つに自己組織化がある。これは、結晶成長機構を巧みに利用して、構成原子自身に所望の構造を形成させる方法である。このうち、下地膜をテンプレートとして、その表面構造に沿って自己組織化させ、ナノ構造を作製した例がいくつか報告されている。

Himpselらは、(110)面から約1.5°傾斜させたW単結晶基板に数回の表面処理を施し、階段上にステップが配列する表面構造を作製し、この上にCuをステップフロー成長させ、ナノ細線を作った¹⁴⁾。Fig. 7はそのSTM像の

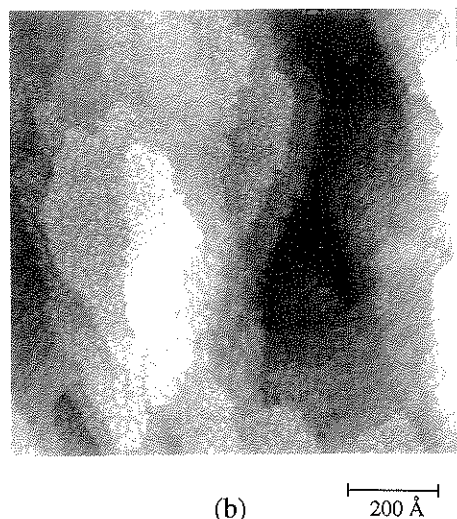
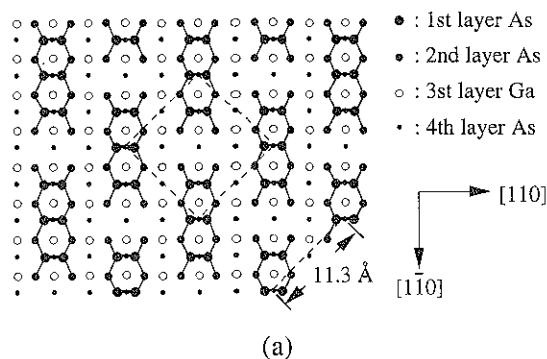


Fig. 8 (a) A crystal structure of the GaAs (001)-c(4×4) surface, and (b) a 100×100 nm² STM image of 0.8 ML Fe grown on the c(4×4) reconstructed GaAs (001) surface. In fig. (b), Fe clusters (average size: 15 Å) are visible. (After H. Takeshita *et al.*¹⁵⁾)

1例である。彼らは、さらにこのCuナノ細線の電子状態を逆光電子分光を用いて調べ、そのスペクトルにCuに起因した構造が現われることを報告している。

筆者らは、GaAs(001)-c(4×4)再配列表面上でのFeの初期成長過程をSTMを用いて調べ、蒸着量が1 ML以下の非常に初期の過程で、Feがナノメートルスケールの粒子を形成することを見出した¹⁵⁾。Fig. 8には、GaAs(001)-c(4×4)再配列表面の結晶構造とSTM像の1例を示した。Fig. 8 (a) に示したように、GaAs(001)-c(4×4)再配列構造は、[110]方向に平行な3つのAsのダイマー構造により構成され、基本構造の大きさは11.3 Åである。Fig. 8 (b) に見られるFe粒子の大きさは約15 Åである。他の再配列面上でもFeは粒子を形成するが、その密度や分布はGaAs(001)-c(4×4)再配列面上の場合と大きく異なっており、GaAs表面の再配列構造がFe粒子の形成に大きく関与している。

Voigtländerらは、平坦なAu(111)面上にCoを蒸着すると、そのエピタキシャル成長の非常に初期の過程で、CoがAuの長周期の再配列構造に沿って配列した、ナノメートルスケールのドットを形成することを発見した¹⁶⁾。Fig. 9に、その形成様式を模式的に示した。波状のパターンを描く2本を一对とした縞状の構造は、herringboneと呼ばれるAu(111)面特有の再配列パターンで、再表層のAu原子配置がfcc(111)面のものとhcp(0001)面のものの2つが共存するため起こる $22 \times \sqrt{3}$ 再配列構造を基本と

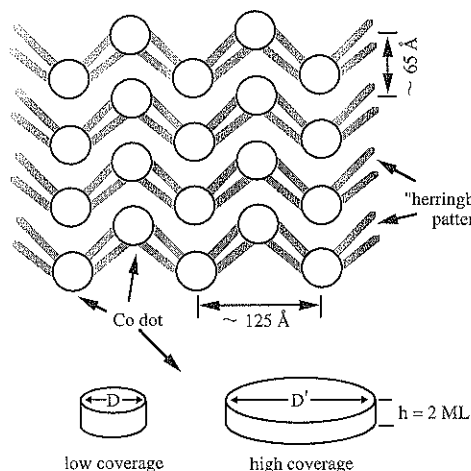
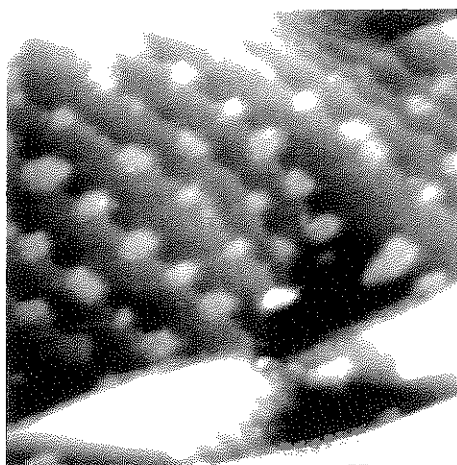
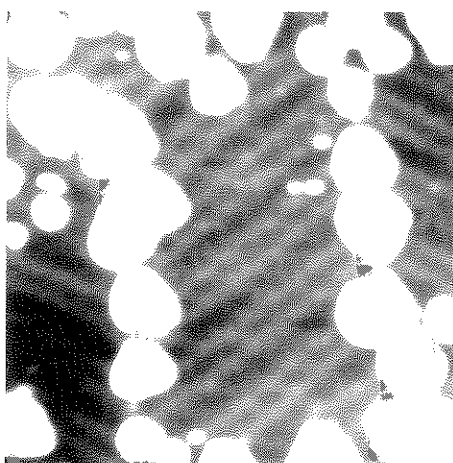


Fig. 9 A schematic illustration of the reconstructed Au (111) surface decorated with the Co dots array. Double wavy rows, so-called “herringbone” pattern which is composed of a $22 \times \sqrt{3}$ reconstruction of Au (111) surface are visible. Bilayered Co dots nucleated at the elbow sites of the herringbone pattern, and formed a regular array.

し、その歪を解消するため全体として形成されるジグザグ構造である¹⁹⁾。この再配列パターンの周期は、紙面縦方向が約65 Å、横方向は約125 Åである。この再配列面上にCoを蒸着すると、Co原子はその角の部分に選択的に吸着し、それを核として配列したドットを形成する。筆者らも、Au(111)再配列面上にCoドット配列を作製し、その磁化過程および磁気光学スペクトルを詳細に調べ、それぞれがドットのサイズや形状に依存して大きく変化することを明らかにした¹⁰⁾。以下では、Coドット配列の成長過程とその磁気特性について簡単に紹介する。



(a)

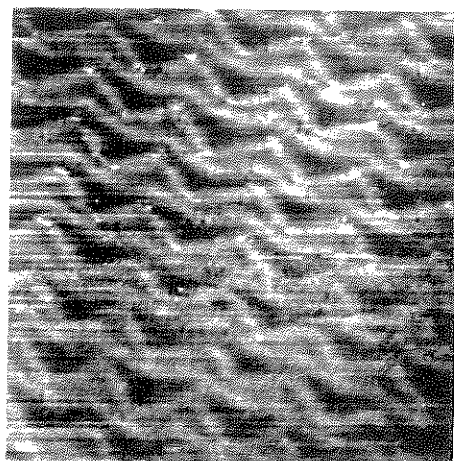


(b)

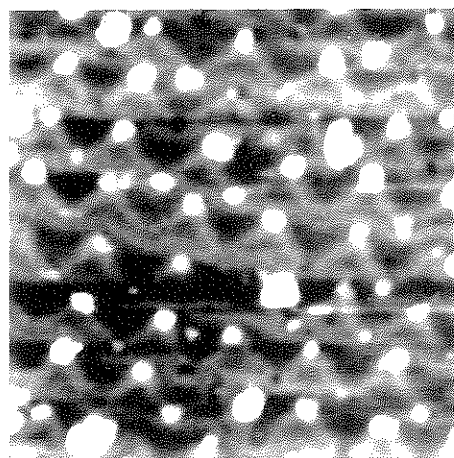
Fig. 10 STM images of 0.5 ML coverage of Co on the Au(111) layer surface, with (a) high and (b) low step densities. Substrate is an oxidized Si(111) wafer.

3. ナノスケールCoドット配列

筆者らは、Coの自己組織化のためのAu(111)膜の成長用の基板として、表面酸化したSi(111)ウェハーおよびmica劈開面を用いて、下地膜構造の違いによるCoドットの形成模式の変化を調べた。まず、基板に表面酸化し



(a)



(b)

Fig. 11 (a) A STM image of the reconstructed Au (111) surface. Double wavy rows, so-called, "herringbone" pattern are visible. (b) A STM image of the reconstructed Au (111) surface decorated with the Co dots array. Bilayered Co dots (the average diameter: 34 Å, the height: 2 ML (4.0 Å)) nucleated at the elbow sites of the "herringbone" pattern, and formed a regular array of the Co dots.

たSi(111)ウェハを用いた場合には、Au下地膜は、膜面内方向の配向性はランダムで垂直方向に(111)配向した多結晶、いわゆるtexture構造をとる。このため、300～500 Å幅のテラスの周辺にAuのステップが非常に高い密度で凝集した構造となる。Fig. 10には、0.5 MLのCoを蒸着させた膜表面のSTM像を示した。下地膜のステップ密度の高い(a)では、約30 Åの間隔で並んだAuのステップのエッジにCoの成長核が優先的に形成していることがわかる。また(b)に示されたように、比較的広いテラス上では、Auのherringboneパターンが見られ、Coはその角の部分に核を形成している。下地表面で、ステップ密度の高い部分とフラットなテラス上でCoドットの形成様式やサイズまたはその周期が全く異なっていることがわかる。すなわち、構造的に均一なドット配列を作製するためには、そのテンプレートとなる下地表面の平滑性の制御が非常に重要であることがわかる。

次に、mica上にエピタキシャル成長させた単結晶Au(111)下地膜の表面をSTMで観察した結果、表面のほとんどの部分が、1500～2000 Å程度の幅の広いテラスと1原子層のステップのみで構成されており、このAu表面は、非常に平滑で均一であった。Fig. 11(a)は、そのテラスの部分を観察した写真である。上述のherringbone再配列パターンが確認される。この再配列パターンの周期は、紙面縦方向が約65 Å、横方向は約125 Åであった。次に、このAu(111)再配列表面上に0.2 MLのCoを蒸着させた試料のSTM像をFig. 11(b)に示す。(a)と同様のAuの再配列パターンが見られ、Co原子はその角の部分に選択的に核生成し、ドットとなる(この場合の平均直径: 34 Å、高さ: 2 ML)。この特異な成長様式は、hcp-Coとfcc-Auの約14%という大きな格子定数差によるものと解釈され¹⁹⁾、下地再配列表面をテンプレートとした、いわゆる自己組織化現象である。

以下では、mica基板上に作製した試料における、Coドット配列のサイズや形状が磁気特性に及ぼす影響について述べる。

Fig. 12に磁気ヒステリシス曲線の解析から求めた独立した磁気単位の大きさと蒸着量との関係を示す。レマネンスのKerr楕円率(残留磁化に対応)も併せて示した。Co蒸着量が0から0.5 MLまでの間で、磁気単位の体積と蒸着量の間に直線関係があることがわかる。これは、1つ1つのドットが独立した磁気単位となっており、その体積が蒸着量に比例することを示している。実際に、この解析結果から高さ2 MLのドットを仮定して、蒸着量0.2 MLの場合のドットの直径を見積もってみると、32 Åとなり、STM観察から得られたドットの直径の実測値34 Åとよく一致する。この直線関係は、蒸着量が0.5 ML

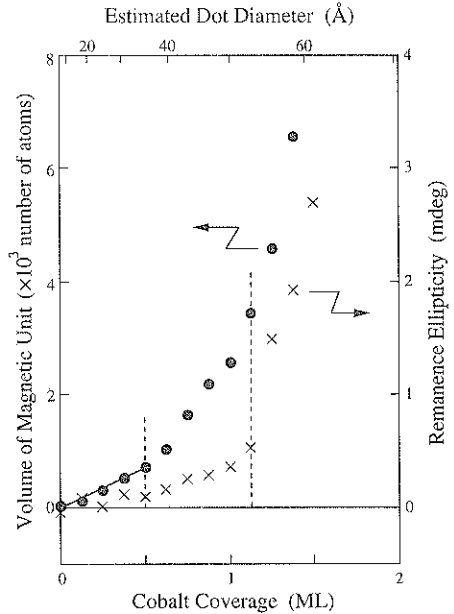


Fig. 12 The estimated volume of the magnetic unit from analysis of the hysteresis loops, and the observed remanence Kerr ellipticity as a function of Co coverage. A linear relation between the magnetic unit and the Co coverage is visible up to 0.5 ML, which is consistent with above described growth manner of the Co dots array. Ferromagnetic transition of the whole system is visible above about 1.1 ML.

を過ぎた辺りからずれ始めることがわかる。またレマネンスの値もこの領域で現われ始めている。これは、ドット間の磁氣的相互作用により、いくつかのドットが協調して磁場に応答するためと推測される。また、1.1 MLを過ぎた辺りから磁気単位の体積とレマネンスの値に急激な増大が見られる。これは、ドットが(磁氣的に)結合し、膜全体が強磁性へ転移¹⁹⁾したためと解釈される。

4. む す び

以上、磁性ナノ構造の作製法を中心にその磁気特性も含めて概要を述べた。ナノメートルスケールの細線やドットといった微細構造の作製については、現在いくつかの研究機関で試みられているものの、構造制御の点で、超薄膜の場合と比べると技術的に困難な点も多く、その磁性まで調べたという報告はほとんどないのが現状である。今後、作製法の確立のためには、薄膜成長技術の進展に加え表面処理技術の応用が必須であり、本稿を読まれた表面科学の研究者の方々がこの分野に興味を持っていただければ幸いである。

謝 辞

実験にご協力または有益なコメントをいただいた、電総研の片山利一、安藤功児ならびに吉田貞史の各博士、JRCAT-融合研の秋永広幸、水谷 亘、田中一宜の各博士、ヴェルツブルグ大学のM. K. Ehinger博士、パリ南大のC. ChappertならびにP. Brunoの各博士、および日大の伊藤彰義教授に感謝いたします。本研究は、NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization) の援助のもとに行われたものである。

文 献

- 1) M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- 2) S.S.P. Parkin, N. More and K.P. Roche: *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
- 3) Y. Suzuki, T. Katayama, S. Yoshida, K. Tanaka and K. Sato: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3355 (1992); Y. Suzuki, T. Katayama, A. Thiaville, K. Sato, M. Taninaka and S. Yoshida: *J. Magn. Magn. Mater.* **121**, 539 (1993).
- 4) R. Mégy, A. Bounouh, Y. Suzuki, P. Beauvillain, P. Bruno, C. Chappert, B. Lecuyer and P. Veillet: *Phys. Rev. B* **51**, Rapid Commun., 5586 (1995).
- 5) A. Fuß, S. Demokritov, P. Grünberg and W. Zinn: *J. Magn. Magn. Mater.* **103**, 221 (1992).
- 6) 巨大磁気抵抗効果の解説には、例えば、猪俣浩一郎: *応用物理* **63**, 1198 (1994)がある。
- 7) W. Geerts, Y. Suzuki, T. Katayama, K. Tanaka, K. Ando and S. Yoshida: *Phys. Rev. B* **50**, 12581 (1994).
- 8) S.N. Okuno and K. Inomata: *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1553 (1994).
- 9) K. Takanashi, S. Mitani, M. Sato, H. Fujimori, H. Nakajima and A. Ozawa: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1016 (1995).
- 10) M.F. Crommie, C.P. Lutz and D.M. Eigler: *Science* **262**, 218 (1993).
- 11) H.-J. Elmers, J. Hauschild, G. Liu, H. Fritzsche, U. Köhler and U. Gradmann: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **384**, 157 (1995); J. Camarero, J. de la Figuera, L. Spendeler, X. Torrellas, J. Alvares, S. Ferrer, J.J. de Miguel, J.M. García, O. Sánchez, J.E. Ortega, A.L. Vázquez de Parga and R. Miranda: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **384**, 49 (1995); W. Weber, C.H. Back, U. Ramsperger, A. Vaterlaus and R. Allenspach: *Phys. Rev. B* **52**, Rapid Commun., 14400 (1995).
- 12) T. Ono and T. Shinjo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 363 (1995).
- 13) L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela and A. Fert: *Appl. Phys. Lett.*, **65** 2484 (1994).
- 14) F.J. Himpsel and J.E. Ortega: *Phys. Rev. B* **50**, Rapid Commun., 4992 (1994); Y.W. Mo and F.J. Himpsel: *Phys. Rev. B* **50**, 7868 (1994).
- 15) H. Takeshita, H. Akinaga, M. Ehinger, Y. Suzuki, K. Ando and K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 1119 (1995).
- 16) B. Voigtländer, G. Meyer and N.M. Amer: *Phys. Rev. B* **44**, 10354 (1991).
- 17) Ch. Wöll, S. Chiang, R. Wilson and P. Lippl: *Phys. Rev. B* **39**, 7988 (1989); J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl and R.J. Behm: *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- 18) H. Takeshita, Y. Suzuki, H. Akinaga, W. Mizutani, K. Tanaka, T. Katayama and A. Itoh: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3040 (1996); H. Takeshita, Y. Suzuki, H. Akinaga, W. Mizutani, K. Ando, T. Katayama, A. Itoh and K. Tanaka, to be published in *J. Magn. Magn. Mater.* (Proc. E-MRS '96 Strasbourg).
- 19) C. Chappert, K. Le Dang, P. Beauvillain, H. Hurdequint and D. Renard: *Phys. Rev. B* **34**, 3192 (1986).