

新物質開発に向けた遷移金属クラスターの物性と反応性の解明

豊田工大・クラスター研 近藤 保、寺寄 亨、市橋正彦、安松久登
東北大・金研 川添良幸

1. はじめに

粒径が 1 nm 以下の超微粒子であるクラスターでは、その構成原子数(サイズ)が 100 程度以下になる。特に構成原子数が 20 以下になるようなサイズ領域では、物性および反応性が構成原子の関数として特徴的に変化することが様々な実験や理論によって見出されている。このようなサイズ領域でのクラスターの物性・反応性の解明は、ナノメートルスケールでの機能性物質設計の指針として重要であり、かつ、物性および反応性の発現機構の解明という目標にとっても重要性を持っている。我々はサイズ選別した気相クラスターおよび担持クラスターの物性・反応性を実験的に研究するとともに、その実験結果を説明するために電子密度汎関数法を用いた理論的考察を行なった。ここでは特に、(1) Cr_3^+ の光解離分光による幾何・電子構造解明、および (2) Ti_4^+ と N_2 分子との反応に関して報告する。

2. 研究経過

実験は豊田工大・クラスター研の装置を用いて行ない、計算は東北大・金研のスーパーコンピュータを用いて行なった。

(1) レーザー蒸発法により、真空中に Cr_n^+ を生成し、飛行時間法により Cr_3^+ のみを選別した。この Cr_3^+ に波長可変レーザー(光子エネルギー 1.3–4.0 eV)を照射し、光吸収による解離生成イオン (Cr^+ , Cr_2^+) および未解離の Cr_3^+ を飛行時間法により質量分析し、強度比を測定した。この強度比から光解離断面積を算出し、 Cr_3^+ の光(吸収)解離スペクトルを求めた。一方、計算では、(時間依存)電子密度汎関数法(Gaussian03)を用いて、 Cr_3^+ の安定構造および振動子強度を求めた。基底関数には 6-311+G* を使い、交換・相関汎関数には BLYP を用いた。

(2) レーザー蒸発法を用いて、真空中に Ti_n^+ を生成し、ある特定のサイズのみを四重極質量選別器によって選別した。このようにしてサイズのそろったクラスターイオンを、一回衝突の条件下で窒素分子と衝突させた(衝突エネルギー 0.4 eV)。生成イオンおよび未反応の親イオンを高分解能の磁場・電場二重収束型質量分析器で質量分析し、この質量スペクトルから反応断面積を求めた。一方、計算では、反応の初期段階である衝突過程の特徴を見出すために、全電子混合基底第一原理計算(TOMBO)を用いて、構造最適化された Ti_4^+ に様々な衝突径数で N_2 を入射し、シミュレーションを行なった。

3. 研究成果

(1) 計算結果を図 1 に示す。構造最適化の結果、 C_{2v} の対称性を持つ安定構造が得られた。このクラスターは、原子当たり $4 \mu_B$ 以上の大きな局在スピンモーメントを持ち、強磁性的な底辺の 2 つの Cr 原子は長い結合距離をとることにより安定化し、かつ、残りの Cr 原子との反強磁性結合を維持している。この構造に対して振動子強度を計算し、光吸収スペクトルを求めた。計算結果は実験結果の傾向をよく再現しており、計算によって得られた構造の妥当性を示唆している。

(2) 実験においては、 Ti_n^+ への N_2 の吸着およ

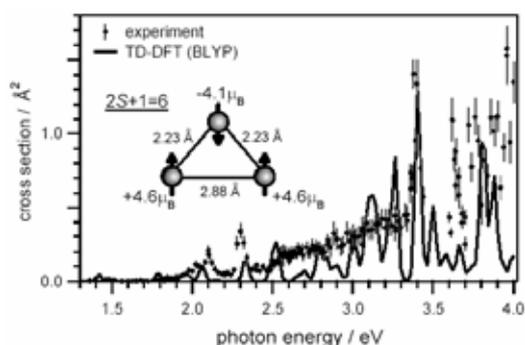


図 1: 計算によって求めた光吸収スペクトルと実験によって求めた光解離断面積。

びTi原子の脱離による $Ti_{n-1}N_2^+$ がの生成が観測され、反応断面積は 0.3 \AA^2 であった。このときの反応時間(衝突から生成物検出までの時間)は 100 \mu s 程度である。一方、シミュレーションでは図2に示すような初期配置を出発点として、 Ti_4^+ と N_2 との衝突過程(反応時間 300 fs 程度)のシミュレーションを行なった。 Ti_4^+ と N_2 との重心間距離の時間変化および $N=N$ 結合距離の時間変化を図3に表す。衝突径数が $1.2, 1.5, 2.0, 2.5 \text{ \AA}$ の場合には、 Ti_4^+ への N_2 の解離吸着が観測された。すなわち、反応の初期において、 N_2 の解離吸着が起こり、その後、 Ti_4NN^+ からのTiの脱離が進行することを示唆している。一方、衝突径数が $1.3, 3.0 \text{ \AA}$ の場合には N_2 は吸着せず、衝突により N_2 が散乱された。この衝突において、 N_2 はクラスターの $Ti(1), Ti(2), Ti(4)$ で構成される面から強い引力を受け、その方向に曲がっていくことが観測された。このため衝突径数が比較的大きな場合にも、 N_2 の解離吸着が起こるものと考えられる。これまでのところシミュレーションで観測された衝突の様式は以下の4つに分類できる。

- ①非解離吸着を経由する解離吸着 (衝突径数 1.2 \AA および 2.5 \AA)。
- ②非解離吸着を経由しない解離吸着 (衝突径数 1.5 \AA および 2.0 \AA)。
- ③ N_2 の振動励起を伴う非弾性散乱 (衝突径数 1.3 \AA)。
- ④ N_2 の振動励起を伴わない弾性散乱 (衝突径数 3.0 \AA)。

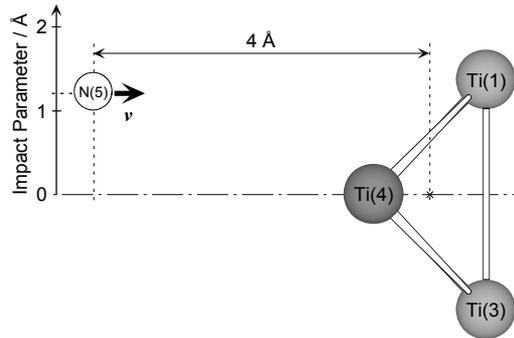


図2: 時刻0における Ti_4^+ と N_2 との相対的な配置。紙面が対称面となるように配置され、 $Ti(2)$ は $Ti(4)$ の陰に、 $N(6)$ は $N(5)$ の陰に置かれている。

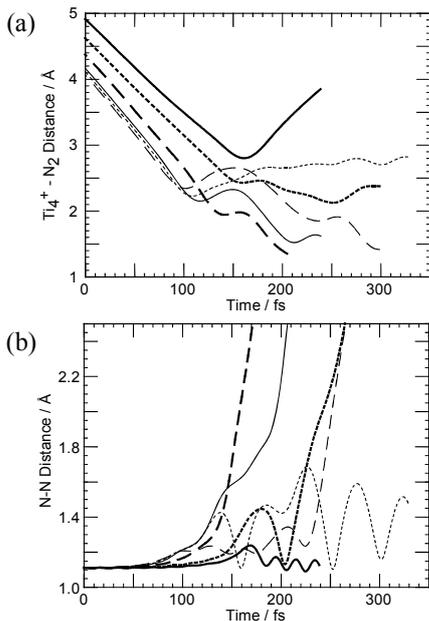


図3: Ti_4^+ と N_2 との重心間距離の時間変化(a)、および、 N_2 の核間距離の時間変化(b)。衝突径数は 1.2 \AA (細破線)、 1.3 \AA (細点線)、 1.5 \AA (細実線)、 2.0 \AA (太破線)、 2.5 \AA (太点線)、 3.0 \AA (太実線)。

4. まとめ

実験で得られた結果を、計算結果と比較することによって、 Cr_3^+ の幾何・電子構造を明らかにした。これにより、金属クラスターの複雑な磁気構造の一端を明らかにした。また、 Ti_n^+ と N_2 との反応のシミュレーションでは、衝突径数の違いに対して、反応過程が敏感に変化することが明らかとなった。

5. 発表(投稿)論文

- [1] “Weak Metal-Metal Bonding in Small Manganese Cluster Ions, Mn_N^+ ($N \leq 7$)”, K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **123**, 174314/1-174314/6 (2005).
- [2] “Size-Specific Reactions of Copper Cluster Ions with a Methanol Molecule”, M. Ichihashi, C.A. Corbett, T. Hanmura, J.M. Lisy and T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **109**, 7872-7880 (2005).
- [3] “Polymerization of Ethylene Molecules Chemisorbed on $CrOH^+$ as a Model System of Chromium-Containing Catalyst”, T. Hanmura, M. Ichihashi, T. Monoi, K. Matsuura and T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **109**, 6465-6470 (2005).

窒化鉄/窒化クロム多層膜の RBS 法による研究

山口大・工 中山則昭・芳野正治 東北大・金研 永田晋二

1. はじめに

遷移金属窒化物は一般に侵入型窒化物と呼ばれ、金属的伝導性を示す。しかし、TiN, CrN などの岩塩型構造を有する 4,5,6 属元素 (M) の窒化物においては、正規組成 MN より窒素が過剰な M_3N_4 あるいは M_3N_5 相が生成され、これらは半導体的あるいは絶縁体的な電気伝導性を示すことが知られている。特に、反応スパッタリング法で作成した薄膜では、岩塩型を保った窒素過剰相が生成されることが明らかになっている。以前の研究で、窒化クロム薄膜において反応スパッタリング法によって窒素過剰岩塩型相が生成されることを明らかにしている。(Tsuchiya et al., 1996 Materials Trans., JIM, 37(2), 121-129) 本研究では、強磁性窒化鉄とこれら窒素組成過剰岩塩型相からなる多層膜を反応スパッタリング法により作成し、その磁気的性質と電気伝導性の検討を進めている。製膜条件により窒素組成をコントロールし、スペーサー層の電気伝導性を変化させ、多層膜の物性に対する効果を検討することを目的としている。

2. 研究経過

山口大学工学部において、高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した試料 (FeNx 単層膜および FeNx/CrN 多層膜) について、東北大学金属材料研究所において、RBS スペクトルの測定を行なった。

3. 研究成果

窒化鉄単層膜については、Glassy Carbon 基板上に製膜した試料について測定を行い、スパッタガス (Ar/N₂ 混合ガス) 中の N₂ 流量による組成の違いを評価した。図 1 では総流量 20sccm, 窒素流量 4sccm で製膜した試料の RSB スペクトルを示した。組成 x=0.33 であった。X線回折法により、この条件下で生成される試料は hcp 構造を有することが明らかになっているが、格子定数から求めた組成とほぼ一致した。この条件で作成した FeNx/CrN 多層膜のスペクトルも示した。X線回折では、小角域の超格子反射だけが見られるノンエピタクシャルな周期多層膜が得られた。RBS スペクトルからは設計膜厚との実際の膜厚に幾分差が見られたので、製膜条件の再検討を行なっている。磁気的には、図 2 のように、5Kにおける磁場中冷却磁化曲線は CrN の反強磁性に起因すると考えられる交換バイアスシフトを示した。

4. まとめ

RBS 法を用いて、窒化鉄単層膜および窒化鉄/窒化クロム多層膜の組成分析を行い、X線回折法など他の評価手法による結果と比較検討した。今後、本研究による研究に基づき、製膜法の最適化を行なっていく計画である。

5. 発表 (投稿) 論文 なし

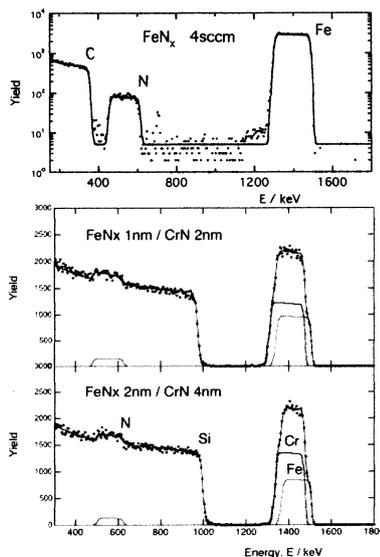


図 1 RBS スペクトル

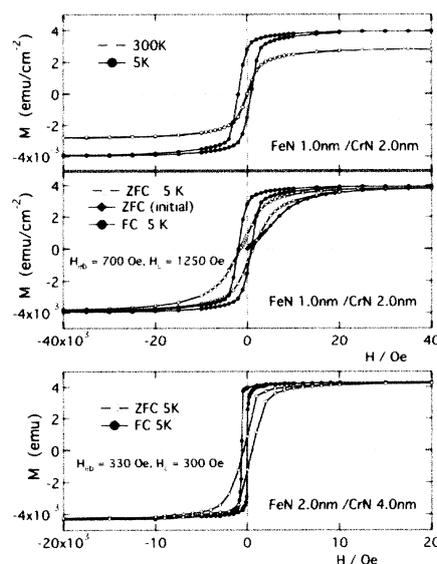


図 2 磁化曲線

単結晶基板中にイオン注入された原子のクラスター形成過程 — X線光電子分光による粒子サイズ評価 II —

東北大・金研 永田 晋二, 土屋 文
京都工繊大・工芸 高廣 克己, 大泉 信之助, 川面 澄

1. はじめに

透明誘電体中に埋め込まれた金属および半導体ナノ粒子は、優れた光学非線形性を示すことから光スイッチ等光学デバイスへの応用が期待されている。これまで、ナノ粒子作製法としてゾルゲル法、イオン交換法、熔融法、スパッタリング同時蒸着法、イオン注入法が用いられてきたが、どの作製法においても粒子サイズの制御が最大の課題である。その課題を克服するためには、ナノ粒子形成過程（核生成およびクラスター成長）を明らかにする必要がある。本研究では、濃度の制御が比較的容易で、マトリックスが制限されないイオン注入法を用いて、単結晶基板に注入された原子の拡散、濃度分布、粒子サイズ等を系統的に調べ、粒子サイズと濃度を制御するための最適な条件を見出すことを目的とする。前年度と本年度は、X線光電子分光法（XPS）を用いて誘電体中のナノ粒子のサイズを測定する方法を確立することを目標にした。ナノ粒子に対するXPSでは、内殻準位結合エネルギーのシフト量、および価電子帯スペクトルの電子スピン-軌道分裂幅が粒子サイズに依存することが知られている。したがって、スパッタエッチングを用いて深さ方向にXPSスペクトルを計測することで、粒子サイズの深さ分布を得ることが可能である。

2. 研究経過

前年度は、導電性のガラス状炭素GC中にAuイオン注入を行い、生成されたAuナノ粒子に対してXPSを用いて粒子サイズを評価した。その際、Au 4f内殻準位結合エネルギーのシフト量から粒子サイズを見積もった。本年度は絶縁体であるサファイア α -Al₂O₃および石英ガラスSiO₂基板中に生成されたAuナノ粒子に対して粒子サイズ評価を行った。絶縁体中のナノ粒子のXPSでは、結合エネルギーを正確に求めることが困難であるため、Au 5d価電子帯スペクトルの電子スピン-軌道分裂幅から粒子サイズを評価した。

1.7 MVタンデム加速器を用いて、単結晶サファイア α -Al₂O₃および石英ガラスSiO₂に500 keV Au⁺イオンを注入した。注入温度は室温、注入量は 4×10^{16} ions/cm²である。 α -Al₂O₃およびSiO₂に対してAuは非固溶元素であり、イオン注入されたAuはクラスターやナノ粒子を形成するものと考えられる。実際、Auイオン注入された α -Al₂O₃およびSiO₂の可視光領域における光吸収測定では、Auナノ粒子の存在を示すAu表面プラズモン共鳴吸収が観測された。XPSはX線光電子分光装置JPS-9010を用いて測定した。励起X線源には非単色Mg K α 線 ($h\nu=1253.6$ eV)を用いた。また、0.8 keV Arイオンを用いたスパッタエッチングにより、深さ方向の分析を行った。さらに、Auイオン注入試料に対して断面TEM観察も行った。TEM観察には透過型電子顕微鏡JEM-2000EX (加速電圧 200 kV)を用いた。

3. 研究成果

Fig. 1は、Auイオン注入 α -Al₂O₃について、Au 5d_{5/2}と5d_{3/2}価電子帯準位間の分裂幅 (●)とAu濃度 (△)を深さ (スパッタリング時間)に対してプロットしたグラフである。Au濃度が高いほど5d分裂幅は広くなり、バルクAuの分裂幅2.7 eVに近づいた。例えばAu濃度3 at. %程度となる深さ60および150 nm

近傍では分裂幅 1.6 ± 0.2 eV が得られ, Au 濃度 6~7 at. % となる深さ 100 nm 近傍では分裂幅は 2.4 ± 0.1 eV となった。このように, 5d 分裂幅において Au 濃度との強い相関が見出された。次に, 文献値[1,2]から 5d 分裂幅と Au ナノ粒子サイズの関係性を導出し, それを用いて深さ方向のサイズ分布を求め, 断面 TEM 観察の結果と比較した (Fig. 2)。サイズ 1~2 nm の Au ナノ粒子に対して, XPS と TEM から得られたサイズ分布の結果は良く一致した。また, 深さ 60~70 nm および 130~150 nm においては, TEM では Au ナノ粒子は観察されなかったが, 価電子帯スペクトルでは, そのサイズを 0.8 ± 0.1 nm と評価することができた。

Au イオン注入 SiO₂ では, サイズ 1.5~5 nm の Au ナノ粒子が観察された。サイズ 2 nm 以下については, XPS と TEM の結果は誤差の範囲内で良い一致を示した。一方, サイズ 2~5 nm については, サイズ評価の精度が低くなった。これは導出した 5d 分裂幅-サイズの関係性において, サイズ 2 nm 以上では, 分裂幅に対してサイズが急激に変化するため, 分裂幅の測定誤差が微小であってもサイズ評価に大きな不確定性を伴うことに起因する。

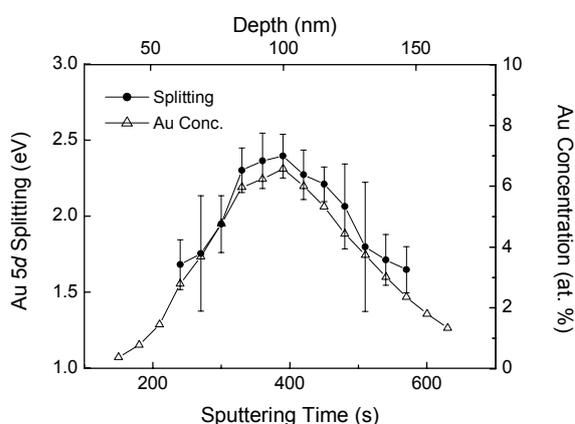


Fig. 1. Au 5d spin-orbit splitting and Au concentration as a function of sputtering time (or depth in Al₂O₃).

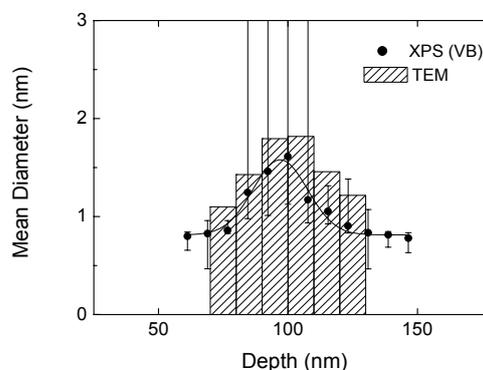


Fig. 2. Mean diameters of Au nanoparticles obtained by XPS and TEM as a function of depth in Al₂O₃.

4. まとめ

イオン注入で形成されるナノ粒子・クラスターのサイズ評価法として X 線光電子分光を適用し, その有用性を検討した。5d 分裂幅と粒子サイズの関係性を導出することにより, 光電子スペクトルから粒子サイズを見積もることができた。また本研究により, XPS 5d 分裂幅測定によるサイズ評価法は 2 nm 以下の Au ナノ粒子, 特に TEM では観察が困難となるサブナノメートルサイズの Au ナノ粒子・クラスターに対して有用であることが分かった。

参考文献 [1] S. B. DiCenzo et al., Phys. Rev. B **38** (1988) 8465. [2] H.-G. Boyen et al., Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 016804.

5. 発表 (投稿) 論文

“Core-level and valence-band photoemission spectra of Au clusters embedded in carbon”,

K. Takahiro, S. Oizumi, A. Terai, K. Kawatsura, B. Tsuchiya, S. Nagata, S. Yamamoto, H. Naramoto, K. Narumi, M. Sasase, J. Appl. Phys. 投稿中

酸化物ヘテロ界面における電気伝導特性

東北大・金 研 川崎雅司、 東京大学・物性研究所 Lippmaa, Mikk

1. はじめに

The collaboration between Lippmaa group at ISSP and Kawasaki group at IMR has continued as scheduled. The support from this collaborative research program has been used to organize several joint research seminars at IMR and at ISSP to discuss details of oxide heteroepitaxy, thin film growth control and thin film and device characterization. This has provided an excellent open path for scientific exchange between our groups. The main research subjects are related to the analysis of the electronic structure of thin heterointerface layers, probed by transport measurements of superlattices and in field-effect transistor geometries.

2. 研究経過

Our work is progressing on several fronts. The most important aspects has been the exchange of results, since we work on similar issues, but using different material systems. While the ISSP groups has characterized field-effect transistors built of $\text{SrTiO}_3/\text{CaHfO}_3$ heterostructures, The IMR group has focused on ZnO, and a ternary $\text{SrTiO}_3/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ system. Sample characterization has been done using three-terminal device measurements, to determine parameters like field-effect mobility and by more traditional techniques, like measuring carrier concentrations and mobilities in Hall-bar setups.

We are also collaborating on developing methods for performing thin film growth and characterization experiments more efficiently. For this purpose we are developing software that allows us to share and distribute experimental data results on line using a Web-based data management system. The software development is done at ISSP, with installations also operating in IMR.

3. 研究成果

As a result of this collaboration we have developed a variety of novel field-effect device structures. While some of these junctions may be useful for transparent electronics, the main advantage is that these devices can be used to probe the interface states in heterostructures. Since the layers that we are probing are only one or two unit cells thick, and the density of defect or trap states is very low, traditional electronic state analysis methods, like optical absorption or photoemission spectroscopy, cannot be directly applied. We have shown, however, that transport measurements of heterojunctions are useful for characterizing defect and trap states at oxide heterointerfaces.

We have also installed and are using a software package for performing distributed materials science research. A web-based database system has been developed that lets our, and other, research groups quickly share raw measurement data

4. まとめ

We are thankful for the support granted by IMR and believe that this type of collaborative research is an excellent mechanism for building and maintaining collaborative research between laboratories. We will continue our joint projects in the area of oxide heterostructures and will likely tighten our links in the area of developing software tools to support distributed research projects.

5. 発表（投稿）論文

1. "Sr surface segregation and water cleaning for atomically controlled SrTiO₃ (001) substrates studied by photoemission spectroscopy", D. Kobayashi, R. Hashimoto, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, **M. Lippmaa**, K. Ono, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 144-147, 2005, 443.
2. " Spectral evidence for inherent "dead layer" formation at La_{1-x}Sr_yFeO₃/ La_{1-x}Sr_xMnO₃ heterointerface", R. Hashimoto, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, T. Ohnishi, **M. Lippmaa**, H. Wadati, A. Fujimori, K. Ono, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 144-147, 2005, 479.
3. " In situ angle-resolved photoemission study on La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films grown by laser MBE", A. Chikamatsu, H. Wadati, M. Takizawa, R. Hashimoto, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, N. Hamada, T. Ohnishi, **M. Lippmaa**, K. Ono, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 144-147, 2005, 511.
4. " Hard X-ray photoemission study of Mn 2p core-levels of La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films", K. Horiba, M. Taguchi, N. Kamakura, K. Yamamoto, A. Chainai, Y. Takata, E. Ikenaga, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Awaji, A. Takeuchi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, H. Kumigashira, M. Oshima, **M. Lippmaa**, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, K. Kobayashi, S. Shin, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 144-147, 2005, 557.
5. " In situ photoemission study of La_{1-x}Sr_xFeO₃ epitaxial thin films", H. Wadati, D. Kobayashi, A. Chikamatsu, R. Hashimoto, M. Takizawa, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima, **M. Lippmaa**, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, J. Electron Spec. Rel. Phenom., 144-147, 2005, 877.
6. " Manifestation of correlation effects in the photoemission spectra of Ca_{1-x}Sr_xRuO₃", M. Takizawa, D. Toyota, H. Wadati, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, Z. Fang, **M. Lippmaa**, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, Phys. Rev. B, 72, 2005, 060404.
7. " In vacuo photoemission study of atomically controlled La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films: Composition dependence of the electronic structure", K. Horiba, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, **M. Lippmaa**, K. Ono, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, Phys. Rev. B, 71, 2005, 155420.
8. " Hole-doping-induced changes in the electronic structure of La_{1-x}Sr_xFeO₃: Soft x-ray photoemission and absorption study of epitaxial thin films", H. Wadati, D. Kobayashi, H. Kumigashira, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Horiba, M. Oshima, N. Hamada, **M. Lippmaa**, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, Phys. Rev. B, 71, 2005, 035108.
9. "Thickness-dependent electronic structure of ultrathin SrRuO₃ films studied by in situ photoemission spectroscopy", D. Toyota, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, **M. Lippmaa**, M. Takizawa and A. Fujimori, K. Ono, **M. Kawasaki**, H. Koinuma, Phys. Rev. Lett., 87, 2005, 162508.

未来型磁気記録メディア PtFe 薄膜のフォノン

早大理工 角田 頼彦、秀島 真舟
東北大金研 嶋 敏之、高梨 弘毅

1. はじめに

L1₀(CuAu I)型構造の PtFe 合金は、高いキュリー温度と強い磁気異方性を持ち、スピンの C 軸を向いているため、次世代の超高密度垂直磁気記録媒体として注目されており、応用分野で多くの研究がなされている。磁気異方性に重大な影響を及ぼす格子歪との関係を調べる目的で、フォノンの状態密度を調べることを試みた。特に、応用材としての薄膜試料についての情報を得ることが目的である。これまでの実験で、薄膜のフォノン状態密度をバルクのそれと比較し、次のような特徴があることが判明した。

1) 薄膜のフォノンはバルクに比べて全体にソフトである。2) Pt と Fe の質量差から生じるフォノンバンドギャップにも、薄膜では有限の状態密度が存在する。今回は2)の原因を解明するため、原子秩序度の低い、粉末試料を用いて測定し、薄膜試料と比較した。

2. 研究経過

PtFe 合金は秩序化しやすく、バルクでは熱処理だけでは無秩序の試料は作成できないためバルクの試料をダイヤモンドやすりでファイルして粉末試料を作成した。X線回折から、この粉末試料は無秩序系であることを確かめた。散乱効率を高めるために⁵⁷Feを30%にenrichしたPtFe合金を用いた。フォノン状態密度を測定する核共鳴非弾性散乱実験はBL11XUビームラインにおいて、高温用電気炉を用いて300Kから750Kの数点の温度で測定を行った。

3. 研究成果

無秩序粉末による核共鳴フォノンスペクトルから、多重散乱の補正をして得られたフォノンの状態密度曲線を実験で求めた。原子秩序度の低い粉末試料のフォノン状態密度をバルク試料のそれとくらべて次のような特徴が認められる。1) 高エネルギー領域に観測されるFeのフォノンのバンド幅が粉末の方が広い。2) バルクの試料で観測された13meV付近の顕著なフォノンバンドギャップがほとんど見えず、台地状になっている。

これらの特徴はPt₃Fe合金で報告されている原子秩序による影響と定性的に一致している。また、2)の結果は薄膜試料でギャップの領域にも状態密度が存在する原因が、原子秩序度がバルクに比べて低いことに由来していることを証明している。しかし、薄膜では高エネルギー側のバンド幅はバルクのそれよりも狭く、粉末のそれとは更にその違いが顕著である。これは、薄膜試料は全領域にわたってC面が揃っており、multi-domainのバルク試料や粉末とは異なって、ある方向（実験条件からC面内）のフォノンが優先的に観測されたためと考えられる。

4. まとめ

PtFe 薄膜は磁気記録材料として重要な物質であるが、製法によっては原子秩序度が十分でなく、記憶素子としての性能を良くするためには原子秩序度の高い薄膜を作成し、磁気異方性を向上させることが重要であると考えられる。核共鳴非弾性散乱法によるフォノンDOSの測定はこの原子秩序度に敏感であるため試料の状態を調べるのに適している。

5. 発表（投稿）論文

M.Hideshima: "Phonons in PtFe thin films as a high-density magnetic recording media"
SPRING-8 Research Frontiers 2005 in printing.

貴金属に挟まれた鉄単原子層の磁化過程と磁区構造の温度変化

阪大基礎工 今田 真、渡辺智健、菅 滋正、 東北学院大工 嶋 敏之、 東北大金研、高梨 弘毅

1. はじめに

層状規則合金FePtの薄膜ならびに微粒子は、高密度記録媒体への応用が有望視されている磁性ナノ材料である。FePtの結晶構造はFeとPtが1原子層ずつ積層したL1₀構造である。磁化容易方向が積層面に垂直である(垂直磁気異方性)ことが高密度記録媒体の有力な候補と考えられる理由のひとつである。

Ptに挟まれたFe単原子層は、大気中でも安定である。さらにFe層の上下が対称であるので比較的理想的な2次元磁性体と見ることができ、基礎的観点からも重要な知見が期待される。本研究ではさらにFe単原子層を二種類の貴金属PtとAuで挟んだ際の特性の違いも解明することを目指す。

本研究では、Fe 3d 電子のスピン及び軌道角運動量状態を探るためにFeの2p内殻から3d軌道への光吸収を、円偏光のスピンと試料にかける磁場の向きが同じときと逆のときについて測定する「軟X線磁気円二色性測定(XMCD)」を行う。この手法は試料の表面(あるいは表面付近)にあるFeが1原子層の数分の1でも、1原子あたりの磁気モーメントを検出できるので、磁化の絶対値が小さいため検出が困難な鉄単原子層の磁気モーメントの測定に適用できる。

2. 研究経過

前年度までに、Ptで挟まれたFePt薄膜の磁性の膜厚依存性を調べることを目的に、Pt基板上にFe、Pt単原子層交互蒸着n周期膜を成長しPt保護膜を施した試料 (PtPt / [Fe 1ML / Pt 1ML]_n / Pt)を作製して、XMCDを用いたスピン・軌道磁気モーメントの見積もり並びに磁場中磁化と残留磁化の温度依存性測定を行ってきた。その結果、周期数nを小さくしていったときに、n = 3 以上では室温で磁場中磁化、残留磁化ともにバルクのFePtからの減少が見られなかったが、n = 2 では磁場中磁化は室温で3割程度減少し残留磁化は室温以上で消失することが分かった。n = 1 ではさらに磁場中磁化も100 Kから室温にかけて緩やかに消失し、残留磁化は170 K 以上で消失することが分かった。

3. 研究成果

以上を踏まえて本研究では、Ptに挟まれたFe単原子層の磁化過程の温度依存性を調べて強磁性転移温度(T_c)を見積もること、さらにAuに挟まれたFe単原子層でも同様の研究を行って両者を比較することを目指した。

磁化過程の解明は、XMCDスペクトルのピーク強度の磁場依存性を測定して磁化曲線を求めることで行った。なお、FePtの垂直磁気異方性から、貴金属で挟まれたFe単原子層も垂直磁気異方性を持つと予想されるので、まず垂直磁場下での磁化過程調べた。低温の25 Kにおいては、PtおよびAuに挟まれたFe単原子層は2.8および2.7 μ_Bの大きな飽和磁化を持ち、いずれも顕著な残留磁化を持って0.3 T程度の低磁場で飽和磁化するヒステリシスを示した。

次に、25 Kと室温の間で磁化曲線の温度依存性を測定した。温度を上昇させると、飽和磁気モーメントが減少するとともに、低磁場領域の磁化曲線の傾きが小さくなった。このことから強磁性状態から常磁性状態への変化が起こっていることがわかる。磁場Hに対する磁化Mの変化からH/Mに対するM²の変化を求めた図(アロットプロット)を作り、これより各温度での自発磁化を見積もった。自発磁

化は昇温とともにほぼ直線的に減少し、自発磁化が消失する温度(キュリー温度)はPtで挟まれたFe単原子層の場合は245 K付近で、Auで挟まれたその場合は290 K付近でゼロになることが明らかになった。

4. まとめ

貴金属(PtならびにAu)に挟まれた鉄単原子層について、他の手法では検出が困難な磁気モーメントを、軟X線磁気円二色性測定を用いて測定することに成功し、磁化曲線の温度依存性を実験的に明らかにした。低温では単体の鉄を大きく上回りバルクのFePtに匹敵する大きな磁気モーメントを示し、顕著な垂直残留磁化を持った。磁化曲線は昇温とともに強磁性的な振る舞いから常磁性的な振る舞いに変化し、アロットプロットを用いて見積もった自発磁化は昇温とともに直線的に減少した。また、自発磁化が消失する温度からキュリー温度(T_C)を見積もり、Fe単原子層を挟む貴金属がPtとAuとでは50 K程度後者の T_C が高いという結果を得た。もしこの違いが本質的であれば、PtとAuの電子状態の違いに起因している可能性がある。

5. 発表論文

“Ferromagnetism of a few atomic layers thick $L1_0$ FePt films” S. Imada, T. Shima, K. Takanashi, S. Suga, in preparation.

“Ferromagnetism of Fe atomic layers sandwiched by noble metals” S. Imada, T. Shima, K. Takanashi, S. Suga, in preparation.

岩手大工 池部 学、藤代博之
 東北大金研 小尾俣久

1. はじめに

現在磁性体薄膜系に於いては巨大磁気抵抗効果(GMR)を応用した所謂スピバルブ型膜（則ち反強磁性体(AF)／強磁性体(F)／非磁性体(N)／強磁性体(F)の4層構造）においてMRヘッドやセンサー等の素子としての開発が盛んに行われている。その開発ポイントとして（1）S/N比が良い事、（2）応答性、リニアリティの良い事、（3）低磁場応答性の良い事、等の因子を満たす必要がある。上記の場合に於いて、非磁性体を超伝導体に変えれば、更にS/N比の高いスイッチングの出来る可能性のあることを1999年Tagirov(Phys. Rev. Lett. 1999)またBuzdin等(Europhys. Lett 1999)は理論的に予測した。即ち、スピバルブ膜と同様にAF/F/S/Fの4層構造膜を作成した場合、ある条件下では両層の強磁性体のスピンの互いに反平行状態(AP)を取った時の方が平行状態(P)を取った時よりも高いTcを持つ可能性がある事を示唆した。そのような場合、ある条件のもとではフリーF層の磁化の反転に伴いS層は常伝導状態から超伝導状態へと転移し、従ってその場合磁気抵抗は有限の値から零へと変化し実際上非常に小さい磁場変化に対して高いS/N比を持った素子が実現される事になる。我々はこれについて2001年頃から色々研究を行って来たが結局実現しなかった。現在まで実験的にはGu等の報告(Phys. Rev. Lett. 2002, J. Appl. Phys. 2003)が有るのみである。しかし彼らのデータもP状態とAP状態とで僅か6mKのTcの違いを見いだしたにすぎない。しかし理論的には1999年以降かなり研究されてきた。例えばKhusainov等(JETP Lett. 2001)、Proshin等(Phys. Rev. 2001)、Bozovic等(Phys. Rev. 2002)、Baladie等(Phys. Rev. 2003)、Fominov等(JETP Lett. 2003)、Krunavakarn等(Physica C 2004)、Tollis等(Phys. Rev. 2004)等でありその結果実験的にも押さえるべきパラメータが段々分かってきた。例えば、F層磁化の強さ及び層厚、S層厚のコントロール、interface transparency、S層のcoherence length等々である。中でも最も重要な因子はF層の厚さ制御でありTcの違いの大きい試料を作るためには、TcのdF（F層厚）依存性においてS/F二層膜に現れるTc異常の最も顕著な時のdFの値付近を用いることが必要である。又dSについてもdFの変化により、より大きなminをもたらすdSを選ぶ必要がある。これらのことより作製試料に課すべき条件のより深い吟味をすることによって我々は今年度新たにAF/F/S/F 4層膜においてフリーF層のスピンの反転によって惹き起こされるTcの変化を見出し、それによる巨大磁気抵抗の出現、即ち超伝導スピンスイッチの可能性を見極めるべく研究を進める。

従来より我々は超伝導／強磁性多層膜（数層膜も含む）の超伝導臨界温度（Tc）の強磁性層層厚（dF）に依存した振動現象について系統的に研究を行ってきた。これまでRadovicやTagirovの理論にもあるように基本的には振動は隣接する超伝導対関数の間の位相が0-phaseであっても π -phaseであっても生ずるが、振動の山、谷の位置が異なってくる。我々が行ってきた三層膜Co/Nb/Coと五層膜Co/Nb/Co/Nb/Coにおいて興味ある結果を得ることができた。即ちdNbを300Åに固定した両者の系に於いて、dCo \sim 26Å辺りで五層膜ではTcにピークを生じ一方三層膜では極少を取るという結果が得られた。この事はまさに隣接する超伝導対関数の間の位相が0-phaseであるか（三層膜の場合） π -phaseであるか（五層膜の場合）を反映しており、Tcの振動の0-phase及び π -phaseの違いを初めて見いだしたと言える。この結果を踏まえるとAF/F/S/Fからなるスピバルブ膜ではS層は一層なので0-phaseしか取り得ないため、その時Tcの制御に本質的に関わってくるdFの大きさが本質的に重要になってくるのである。

2. 研究経過

四層構造AF/F/S/Fスイッチング素子の作成には、昨年度に引き続いて片方のF層の磁化方向を固定するAF層として先ずFeMnを選び、F層としては保磁力の小さいパーマロイFeNiCoを選び、FeMn/FeNiCo/Nb/FeNiCoからなる四層構造膜（スピバルブ膜）を作製した。まずスピバルブ膜に於いてはF層に一軸異方性をつける必要がある。そのため基板治具を加工し基板両側にNdFeB磁石を取り付ける。これにより基板には数100Oeの磁場が印加される。その上でAF/F/S/F 4層膜の作製を行っ

た。各層厚の選択としては $d_{AF}=500\text{\AA}$ 、 d_S に関しては先に述べた条件により $d_S=200\sim 300\text{\AA}$ 程度を選び、 d_F としては0-phaseでの T_c の変動を考慮して $20\sim 40\text{\AA}$ 程度に選んだ。また基板としては石英並びにSi基板を用いた。磁化測定は T_c の上、10Kに於いてSQUIDにより行い両F層のP、AP状態を確認しその磁場の値をチェックした。その上で今確認したP、AP状態においてその磁場下での磁化測定および電気抵抗測定を行いそれにより T_c の差が出るかどうかを調べた。

3. 研究成果

前に述べたように四層膜(AF/F/S/F)におけるスピンスイッチについては実験的に是迄余り報告がなく現在までGu等によってP状態とAP状態とで僅か6mKの T_c の違いを見いだしたと言う報告があるのみである。我々のこれまでの結果の一部をここに示す。我々は d_S として200、250、275、300 \AA を選択したが、 $d_S=200\text{\AA}$ では1.8K迄超伝導転移は起こらず、 $d_S=275\text{\AA}$ の試料において僅かながら T_c の違いが認められた結果をFeMn(500 \AA)/FeNiCo(30 \AA)/Nb(275 \AA)/FeNiCo(30 \AA)四層膜についてFig.1に示す。Fig.1aに $T=10\text{K}$ における磁気ヒステリシスを、Fig.1bにP状態($H=50\text{Oe}$)及びAP状態($H=-50\text{Oe}$)における磁化の温度変化を示した。Fig.1aに示したように磁化は飽和状態($H>1000\text{Oe}$)から下げてくると $H=0\text{Oe}$ 辺りで落ち始め $H=-20\text{Oe}$ 辺りから $H=-80\text{Oe}$ 辺りまでおおそ0状態を保つ。即ち両F層の磁化は平行(P)状態から反平行(AP)状態に切り替わる。Fig.1aに矢印で示したこの両状態における磁化の温度変化を見たのがFig.1bである。図で見られるようにP、AP両者で T_c は僅かの差($\Delta T_c=100\text{mK}$ 程度)が見られる。しかし磁化測定では T_c 近傍で曖昧さが残り厳密には電気抵抗の測定を行う必要があり現在準備中である。

4. まとめ

超伝導/強磁性体多層膜ではRadovicやTagirov等によって理論的に予言されたように隣接した超伝導体の波動関数の位相のずれにより T_c の磁性層厚依存性に振動が現れるという非常に興味ある現象の生ずる可能性があり、我々も三層膜、五層膜に於いて0-phase、 π -phaseを反映したと見られる振動を見いだした。一方四層膜におけるスピンスイッチングの問題は、これまでの研究から試料作製が重要なポイントであることを痛感した。理論的には差が明確に現れるためにはS、F両層界面における電子のtransparencyの高い事が重要である事を示唆しているが、実験的には先ずNb層の厚さの選択、それに加えて d_F の変化に最も T_c の敏感な d_F の値の選択が重要であると考えられる。今回現れたP状態とAP状態における T_c の差が確実なものかどうかをより厳密な実験により更に検討する必要がある今準備中である。

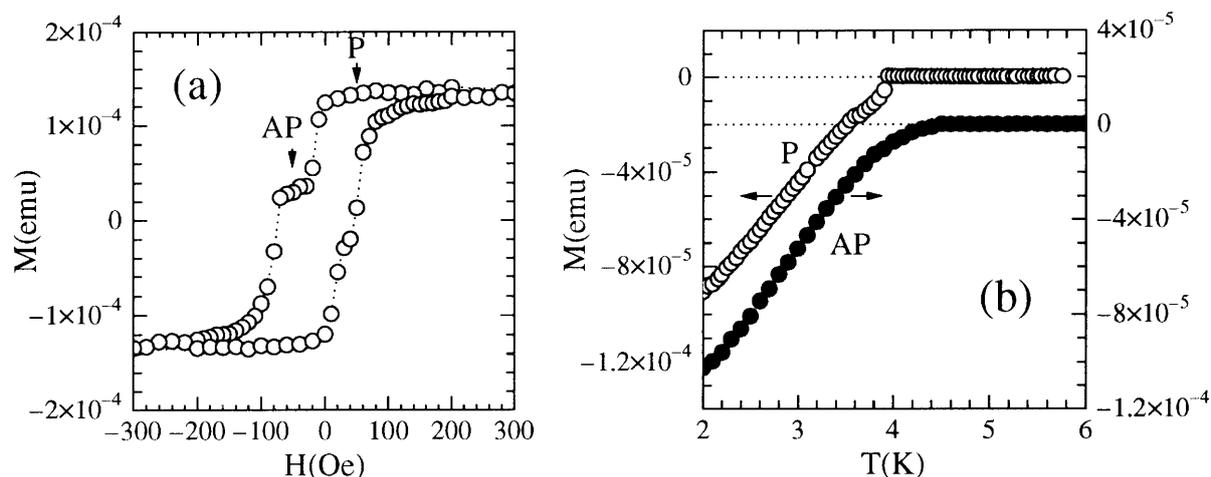


Fig.1 (a) Magnetization curve at 10K, and (b) temperature dependence of magnetization under the applied field of $\pm 80\text{Oe}$ of the present AF/F/S/F layer.