

論文の内容の要旨

論文題目 「金属薄膜・多層膜の成長制御と磁気物性に関する研究」

氏名 神子公男

薄膜作製技術の著しい進歩に伴い、物質を単原子層レベルで薄膜化し、あるいは積層することで多くの新しい物性が発見され、機能材料として用いられるようになった。金属多層膜の分野においては、巨大磁気抵抗効果 (GMR) や垂直磁気異方性等の特異な性質が発見されて以来、世界中でこれら物性の解明、特性の向上、機能材料への応用に関する研究が続けられている。

金属多層膜に現れる物性をデバイスへ応用しようとするとき、多層膜界面の構造が物性にどのように影響を与えるかを知ることが極めて重要である。従って、多層膜の界面構造の詳細な研究と原子レベルでの制御が必要となる。金属薄膜の成長様式を原子レベルで制御することが可能ならば、多層膜の物性と構造との相関関係について新たな知見が得られるとともにそれら物性の向上にもつながると考えられる。薄膜の構造制御の手法としては、近年、薄膜の結晶構造を制御する手法である Seeded Epitaxy (SEE) と、薄膜の成長様式を島状成長から層状成長に変化させる手法である Surfactant Mediated Epitaxy (SME) が注目を集めている。SEE 法は、多層膜の下地層を制御する際に長年にわたって広く用いられてきた手法であるが、多くは経験的なものに頼り、そのメカニズムに関して詳細な説明が施されたことがなく、用いる際の指針となるべきものが存在しない。一方、SME 法に関しては、今まで多くの研究が成されてきたが、そのメカニズムに関しては諸説入り乱れており、解

明されていないのが現状である。

本研究では、本研究では、これら SEE 法、SME 法のメカニズムを解明するとともに、これら手法を用いて金属多層膜の異種物質界面の構造を制御し磁気特性の向上をはかることを目的としている。

本論文は全 8 章で構成されており、構成内容は以下の通りである。

第 1 章は、緒論であり、金属薄膜・多層膜に関するこれまでの研究を主に物性研究の観点から概観し、本研究の目的と論文の構成について記述した。

第 2 章では、金属多層膜の垂直磁気異方性や GMR 効果に関するこれまでの研究成果、及びその理論について記述した。

第 3 章では、SME 法について、実験及び理論的結果を詳細に記述した。

第 4 章では、本研究で用いた金属薄膜の作製手法と構造ならびに物性の解析手法について説明した。

第 5 章では、Co シード層を用いたシーディッドエピタキシー法による Co/Au(111) 多層膜の構造制御と垂直磁気異方性に関する結果と考察である。

第 6 章は、SME 法を用いた金属薄膜の成長制御について詳細に記述した。サーファクタント元素として Bi、Pb、Ag を用い、Fe(100) 面上の Fe 薄膜、Fe(100) 面上の Cr 薄膜、Au(111) 面上の Au 薄膜、Au(111) 面上の Co 薄膜等、多数の系について主として RHEED (反射高速電子線回折法) 強度の時間的振動の測定により系統的に薄膜成長の研究を行った結果である。

第 7 章は、サーファクタントを用いた Fe/Cr(100)、Co/Au(111) 多層膜の構造解析、磁気抵抗、垂直磁気異方性の結果を記載するとともに、Fe/Cr 多層膜における GMR 効果と界面構造、Co/Au 多層膜における垂直磁気異方性と界面・結晶構造との相関関係について議論した。

第 8 章は本研究の総括であり、金属多層膜の構造制御と物性に関して議論した。

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶基板上に Co シード層を用いないで作製した Au バッファー層の場合、基板に対し(111)配向しているが、膜面内に対しては配向性が悪く、二次元的な多結晶状態である。一方、Co シード層 (膜厚 4 Å 以上) を用いて作製した Au バッファー層は二次元多結晶ではなく、良質の結晶配向性と表面構造を有する。この理由は、Co の最外殻 3d 軌道電子が Al_2O_3 の酸素原子の 2p 軌道と軌道混成した場合の結合エネルギーが大きいいため、Co がエピタキシャル成長するからであると説明される。一方 Au の場合は、基板との格子のミスマッチは小さいが (格子のミスマッチは Au が 4.89% で Co が 9.70%)、最外殻の 5d 軌道が閉殻構造をしているため酸素原子の 2p 軌道と軌道混成できず、Au と Al_2O_3 の間の結合力が弱いいためエピタキシャル成長できないと考えられる。この様に、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上の Au、並びに Co シード層の成長メカニズムは格子定数の差では説明できず、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板と Au、

Co との結合力の差で説明されることが判明した。

(2) 本研究結果を基に、単結晶酸化物基板上に金属薄膜をエピタキシャル成長させる場合の金属シード層選択の指針を提示し実証した。即ち、酸化物基板の酸素イオンとの結合を強めるため、シード層を構成する金属元素の最外殻電子軌道の d 軌道が開殻構造になっていること、そして酸化物基板とシード層との間の格子のミスマッチが小さいものがシード層として効果があると言える。

(3) Co シード層を用いて作製した Au(111)バッファー層上の Co/Au(111)多層膜は、成長の初期段階に於いて層状成長していることが分かった。一方、Co シード層を用いない Au(111)バッファー層上の Co/Au(111)多層膜はステップフロー成長する。Co/Au(111)多層膜の構造解析と表面構造解析の結果から、Co シード層を用いた Au バッファー層上に作製した Co/Au(111)多層膜の方が、良質の表面及び界面構造を有していることが判明した。

(4) Co シード層を用いて作製した Co/Au(111)多層膜の膜面垂直方向の残留磁化と膜面内方向の残留磁化の比は、Co シード層を用いないものに比べて減少した。この結果から、良質の結晶構造と界面構造を有する Co/Au(111)多層膜は垂直磁化膜にならないということが判明した。この理由として、シード層を用いた多層膜の磁区構造が、シード層を用いないものに比べて大きいことが考えられる。一方、垂直磁気異方性エネルギーに関しては、Co シード層を用いて作製した Co/Au(111)多層膜の方が Co 膜厚全般にわたって増大した。

(5) Bi、Pb、Ag をサーファクタントとして用い、Fe(100)表面上の Fe、Cr、及び Au(111)表面上の Au、Co の成長制御を行った。SME 法に関して次の①～④の結論が得られた。

① Bi、Pb 等のサーファクタントは Fe(100)表面上の Fe のホモエピタキシャル成長、Cr のヘテロエピタキシャル成長、Au(111)表面上の Co ヘテロエピタキシャル成長に於いて層状成長を促進させる働きがある。

② 薄膜の層状成長に効果的に働くサーファクタントの量には最適値が存在する。またその最適値もサーファクタントの種類、基板温度等の条件によって変化する。

③ Bi、Pb は金属薄膜成長中に表面偏析し、サーファクタントとして効果的に働くが、Bi、Pb よりも表面エネルギーが大きく、原子半径の小さい Ag は表面偏析せず、サーファクタントとして効果的に働かない。サーファクタントとして最も効果的に働くのは、これらの元素の中で表面エネルギーの一番小さい Bi である。

④ SME 法のメカニズム、及びサーファクタントの量に最適値が存在するメカニズムは、サーファクタント原子が蒸着原子の表面拡散を妨げ、表面拡散の活性化エネルギーを増加させることによる、ステップでの付加的な拡散の活性化エネルギー障壁の減少と、島のサイズの微小化（微細島の高密度化）であるとして説明される。

(6) Bi サーファクタントを用いて、Fe/Cr(100)多層膜の成長中に RHEED 観察を行った結果、

Bi サーファクタントは Fe/Cr 多層膜の層状成長を促進させる働きがある事が分かった。また、Fe/Cr 多層膜の界面のラフネスや不均一性は Bi サーファクタントを用いて作製した多層膜の方が小さい。

(7) Bi サーファクタントを用いた Fe/Cr 多層膜の磁化測定を行った結果、反強磁性結合の割合が増大した。また、それに伴い磁気抵抗比も 7.8%から 10.1%へと向上した。サーファクタントを用いて界面構造をより急峻にした多層膜の磁気抵抗比が上昇した。この GMR 効果増大の要因は、膜厚の均一性による反強磁性結合の増大と、界面でのスピン依存散乱の割合が減少したことによるものと考えられる。

(8) Bi サーファクタントを用いて、Co/Au(111)多層膜の成長中に RHEED 観察を行った。その結果、Bi サーファクタントは層状成長を促進させる働きに関して効果的に働かず、むしろ島状成長を促進させる働きがある事が判明した。この理由は、Bi が Au の拡散エネルギー障壁を減少させて Au がステップフロー成長するためであると推測される。また、X 線回折、及び X 線反射率測定の結果から、Bi を用いた場合の界面のラフネスは大きい事が分かった。

(9) サーファクタントを用いて作製した Co/Au(111)多層膜の膜面垂直方向の残留磁化と膜面内方向の残留磁化の比はサーファクタント層を用いないものに比べて増加した。この原因は、サーファクタントによる多層膜界面での高密度転位の発生と、界面ラフネスによる微小粒界の形成によって、磁壁のピンニング効果が大きいためであると考えられる。一方、垂直磁気異方性エネルギーに関しては、サーファクタントを用いて作製した Co/Au(111)多層膜の方が Co 膜厚全般にわたって減少した。この結果とシード層の結果から、良質な結晶構造及び界面構造を有する金属多層膜は、垂直磁気異方性エネルギーは増大するが、零磁場では面内磁化膜である。逆に、結晶構造や界面構造の乱れが多い金属多層膜の垂直磁気異方性エネルギーは小さいが、零磁場で垂直磁化膜となることが分かった。