

## 金属超薄膜の磁気光学効果に関する研究

### Magneto-optical effect for metallic ultrathin films

代表研究者	東北大学工学部教授 Prof., Faculty of Engng., Tohoku Univ. Terunobu MIYAZAKI	宮崎 照宣
協同研究者	東北大学工学部助手 Assist., Faculty of Engng., Tohoku Univ. YASUO ANDO	安藤 康夫
	東北大学工学部・日本学術振興会特別研究員 Spec. Res. & Japan Promotion of Scientist, Faculty of Engng., Tohoku Univ. Kentarou NAKAJIMA	中島 健太郎

An *in-situ* measurement system of surface magneto-optical Kerr effect spectroscopy has been newly developed. The system consists of the ultrahigh vacuum deposition and measurement chambers and the apparatus of magneto-optical Kerr effect. The deposition chamber mounts three MBE cells, quartz thickness monitors and a RHEED apparatus. We added new improvement to the conventional measurement scheme of Kerr rotation angle. The sensitivity is  $5 \times 10^{-4}$  degrees and spectra of the Kerr rotation and ellipticity can be measured in the photon energy range from 2.0 eV to 4.6 eV.

*In-situ* Kerr effect measurement was used to investigate the magneto-optical properties of polycrystalline Co films deposited on fused quartz substrates. The AFM observation and ellipsometry measurement showed that Co made islands on the substrates in early stages of deposition and that the film became continuous in an optical sense when their thickness was above 60Å. A new peak appeared in the spectra of the off-diagonal parts of conductivity tensor at around 3-4 eV for the films less than 60Å thick. The dependence of the energy corresponding to the peak on the film thickness was well explained by the concept of surface plasma resonance.

The magneto-optical properties of ultrathin fcc Co films epitaxially grown on Cu(001) surfaces were investigated. The growth conditions were optimized and RHEED patterns of the Co ultrathin films reveal sharp streaks reflecting the symmetry of the fcc Cu(001) surfaces. Longitudinal Kerr rotation and ellipticity spectra were measured repeatedly after each of the Co coverages deposition in 1-30Å thick steps. These spectra taken in the range of 5 to 50Å showed essentially the same features, which means, ultrathin films of Co on Cu(001) have a bulk like electronic structure with no evidence for any significant changes in the exchange splitting as the film thickness is reduced.

---

#### 研究目的

近年、薄膜作製技術の進展とともに、組成、膜厚、結晶性などを高度に制御して強磁性超薄膜を作製することが可能となりつつある。さらに半導体超格子に代表される積層化技術を用い、強磁性超薄膜と非磁性超薄膜とを交互に積層した磁性人

工格子が作製され、研究が盛んに行われている。これら磁性人工格子に関する研究により、層間相互作用の振動現象およびそれに付随した巨大磁気抵抗効果、また垂直磁気異方性の出現、磁気光学効果の増大など新たな現象が数多く発見され、基礎的、応用的両観点から強い関心を集めるように

なった。磁性人工格子の作製は、強磁性体の超薄膜化、層状の繰り返し構造といった構造を人為的に制御することによって、自然界では存在しない物質を生成し、新しい磁性の発現を目指したものである。したがって、それら新現象の発現機構を明らかにし、また積極的に制御するためには、人工格子の構造の特異性がその磁氣的性質へ与える影響を明らかにすることが重要である。特に磁性人工格子において磁性層に多く用いられている遷移金属強磁性体では、磁性を担う3d電子は配位原子数や隣接不純物原子の存在などの局所的な環境に敏感である。そのため、その磁氣的性質は、膜厚の減少とともに、バルクのそれとは異なってくると予想される。新現象の発現機構には、この強磁性超薄膜の特異な性質が強く関与していると考えられており、このような観点から、強磁性超薄膜の磁性およびその電子状態に関する系統的な研究が待望されている。

強磁性超薄膜の構造の特異性がその磁性に与える影響を調べるためには、膜の構造を十分に把握しつつその磁氣的性質の膜厚依存性を評価することが最も望ましい。このためには、作製した超薄膜の磁性を超高真空中その場で評価する必要がある。本研究では、この条件を満たし、かつ超薄膜の磁性およびその電子状態を評価する上で十分な感度の得られる測定手段として、表面磁気光学カー効果スペクトルの測定に注目した。表面磁気光学効果の測定は、数原子層程度の超薄膜の磁性を評価し得る十分な感度を持ち、またその表面状態に敏感である。さらにこの測定は、大きな立体角を必要とせず、また測定装置を真空槽外におくことができるために、薄膜作製装置および反射高速電子線回折法などの結晶評価装置との両立が容易であり、超薄膜の磁性をその場観察する手段として有力である。そのため近年、超薄膜の磁性をその場で評価する有力な手段として磁気光学効果の測定は強い関心を集めるようになり、He-Neレーザーを光源に用いた単波長での測定が、すでにいくつかの磁性薄膜のその場観察に適用され、垂直磁気異方性、キュリー温度の膜厚依存性などについて興味ある報告がなされている。

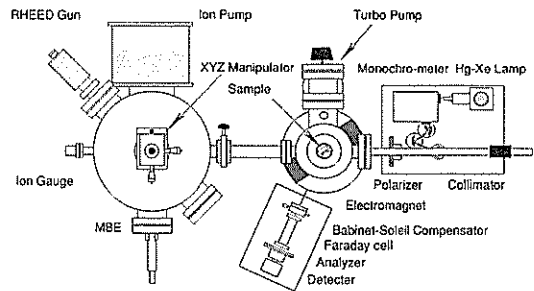


Fig. 1. Schematic illustration of the top view of the vacuum system that incorporates MBE, RHEED and surface magneto-optical Kerr effect spectroscopy.

一方、磁気光学効果は古くから知られた現象であり、バルクの試料については、その起源についていくつかの研究がなされている。強磁性体の磁気光学効果は、磁化の存在による一軸異方性により、伝導率テンソルに非対角項が生じることに起因する。伝導率テンソルの非対角項の大きさは、左右円偏光に対して非対称な磁気光学吸収の大きさを表し、またそのスペクトルは強磁性体の磁性にかかわる電子状態を反映する。そのため、磁気光学効果の起源である伝導率テンソル非対角項は、その電子状態を知るのに適した物理量の一つである。しかし現在のところ、強磁性超薄膜の磁気光学スペクトルをその場観察する試みはなされていない。

本研究ではこれらの点をふまえ、従来の測定技術をさらに発展させ超高真空中で強磁性超薄膜の磁気光学スペクトルを測定できる装置を製作し、さらにその測定法を確立し、強磁性超薄膜の磁氣的性質およびそれにかかわる電子状態の変化を系統的に研究することを目的とする。

#### 研究経過

本研究では、強磁性超薄膜の磁氣的性質およびそれにかかわる電子状態の変化を研究することを目的とし、超高真空中での表面磁気光学スペクトルその場測定装置の開発を行った。ついで具体的な適用例として、基本的な強磁性物質であるCoについてその表面磁気光学カー効果の膜厚依存性を調べ、膜の構造との対比を通じて膜厚の減少がその磁性ひいては電子状態に及ぼす影響の検討を

行った。以下、製作した装置の概要および多結晶 Co 薄膜、ならびに単結晶 Co 超薄膜について行った実験の概略を述べる。

### 1. 磁気光学スペクトルその場測定装置の製作

Fig. 1 に測定装置の上面図を模式的に示す。装置は、超高真空装置、膜の構造を評価する反射高速電子線回折装置および磁気光学効果測定系から構成されている。超高真空装置は、ゲートバルブで区切られた成膜室と測定室からなる。真空を破らずに、二つのマニピュレータにより成膜した試料を測定室に移動して実験できるように装置を設計した。これにより、測定の際できるだけ高い磁界を印加でき、入射角等の測定時の自由度を大きくすることができる。測定室下部に、二つの真空窓を備えたチャンパーが取り付けられており、ここから光を導入する。磁界は真空槽外から電磁石で印加する。電磁石は 360° 回転が可能であり、その最大印加磁界は 2.5 kOe である。

超薄膜の作製法としては、高融点金属を用いる場合を考慮して電子ビーム加熱蒸着法を採用した。成膜室には、3 基のルツボをもった電子ビーム加熱蒸発源を備え付けてある。膜厚測定には水晶振動子膜厚計を用い、2 基のシャッターにより膜厚を制御する。基板ホルダーには加熱用のヒータが取り付けられており、基板温度を 800°C にまで上げることができる。超薄膜作製時には、その結晶構造、平坦性を結晶成長中その場で把握し、制御する必要がある。反射高速電子線回折法は、電子線の膜面への入射角が非常に小さく、また試料と電子銃また蛍光スクリーンとの距離を長くとることができるため、このような結晶構造、平坦性のその場観察の手段として最適である。本装置には、反射高速電子線回折を観察するために、電子銃、蛍光スクリーン、および入射角、結晶方位を決定するためのマニピュレータを成膜室に備え付けてある。

次に表面磁気光学効果の測定法について簡単に述べる。現在、表面磁気光学効果の測定法として多く用いられているのは、磁界を変化させた時の反射光の偏光面の変化を光強度の変化に変換し直接記録する、直流法と呼ばれる方法である。しか

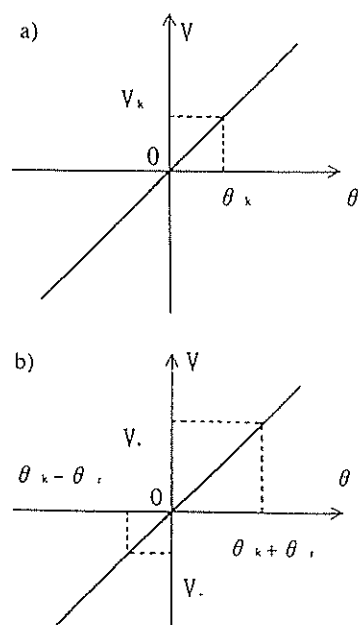


Fig. 2. Schematic illustrations of the process for the measurement of rotation angle. (a): conventional modulation method, (b): present method.

しこの方法では、変調法を用いていないため漏れ光と信号光の分離ができず、絶対値の校正がむずかしくかつ十分な感度が得られない。そのためスペクトルの測定には不向きであると考えられる。そこで本研究では基本的にはファラデーセル偏光面変調法を用い、これに新たな改良を加えた。

ファラデーセル偏光面変調法では、反射光の偏光面をファラデーセルを用いて変調し、ロックインアンプで同期検波を行う。したがって漏れ光を分離でき感度を十分に向上させることができる。またロックインアンプ出力電圧は、反射光の偏光面のクロスニコル状態からの回転角に比例しており、通常はこの比例関係を校正することにより絶対値の測定を行う。しかしロックインアンプ出力電圧は、偏光面の回転角と同時に反射光強度および測定系のゲインにも強く依存する。これら反射光強度や測定系のゲインは波長によって大きく変動し、またその変化は再現性に乏しいため、校正の際の系統誤差の原因になりやすい。Fig. 2(a), (b) に新しい測定原理を従来のそれと比較して模

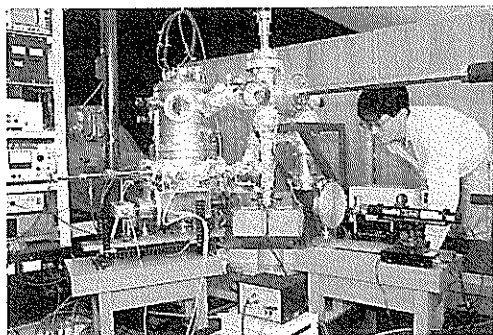


Fig. 3. Whole view of the apparatus developed.

式的に示す。本装置では (b) に示すように、クロスニコルからの回転角  $\theta_k$  をさらに  $\pm\theta_r$  だけ回転させた二つの偏光状態での出力電圧  $V_+$ 、 $V_-$  を測定する。このとき  $\theta_k$  は次式で表される。

$$\theta_k = \frac{V_+ - V_-}{V_+ + V_-} \theta_r.$$

ここで、 $\theta_r$  をあらかじめ校正しておけば  $\theta_k$  の絶対値を知ることができる。 $\theta_r$  はファラデーセルで発生させるが、その変化は唯一ファラデーセルのベルデ定数にのみ依存する。また  $\theta_r$  の係数は出力電圧を互いに割り算した形になっているので、結果から反射光強度や測定系のゲインの変動の影響を取り除くことができる。

磁気光学効果測定系は、この新たに改良を加えた差動測定法に基づき製作した。光源には、500 W の Hg-Xe ランプを 200mm シングルパスの分光器、コリメートミラーと組み合わせて用いた。ミラーを取り外すことにより、He-Ne レーザーを光源として使うこともできる。ファラデーセルには、紫外域の透過率を考え、長さ 200 mm の合成石英のロッドを用いた。カー楕円率スペクトルの測定の際には、光路にバビネソレイユ位相板を挿入する。ロックインアンプをはじめ測定機器はすべてコンピューターで制御されており、測定の多数回平均処理を行い、S/N を向上させることが可能である。

Fig. 3 に製作した装置全体の写真を示す。装置の性能については、その後、試験を行い、エネルギー範囲 2.0~4.6 eV でカー回転角、楕円率スペ

クトルが測定可能であり、最小検出感度が  $5 \times 10^{-4}$  程度であることを確認した。

## 2. 多結晶 Co 薄膜の成長初期における磁気光学スペクトル

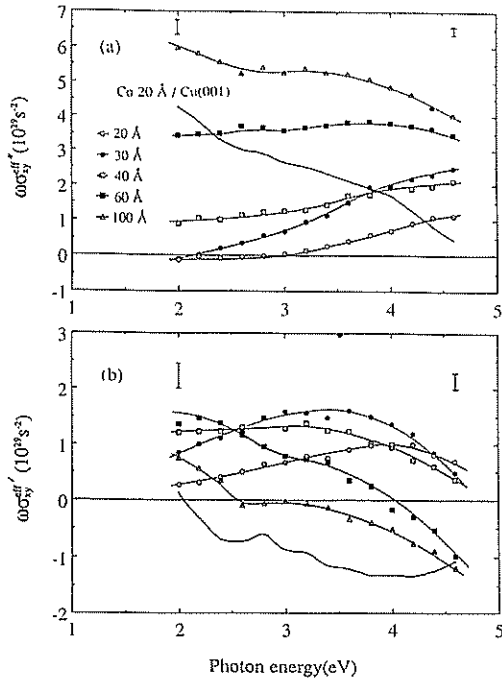
ガラスのような非晶質基板上に金属を蒸着する場合、膜は成長初期に不連続な島状構造を取り、膜厚の増加とともに、島の合体、網目構造を経て連続膜に転移することが知られている。島状膜のように孤立微粒子の集合体からなる膜では、光の電界が金属微粒子を分極した結果生じる表面プラズマが重要な役割を果たすようになる。金属のプラズマ振動数は通常 10 eV 付近の紫外域に存在する。しかし島状膜では粒子の充填率、形状により可視、近紫外域で表面プラズマ共鳴が生じる可能性がある。実際に Au, Ag などの貴金属の非常に薄い蒸着膜では、膜が島状構造をとることにより表面プラズマ共鳴が生じ、その吸収スペクトルに異常が生じることが報告されている。しかし表面プラズマ共鳴が強磁性体の磁気光学効果に及ぼす影響は明らかになっていない。

そこで本研究では、製作した装置を用い、ガラス基板上に蒸着した多結晶 Co 薄膜の成長過程における伝導率テンソル非対角項のスペクトルを測定し、その膜厚依存性および膜表面の構造との対応を比較、検討した。

## 3. エピタキシャル成長 fcc-Co(001) 超薄膜の磁気光学スペクトル

超薄膜の電子状態はその二次元性などの影響を受けて、バルクの電子状態とは異なってくると考えられる。このような超薄膜化による電子状態の変化は、膜厚が薄くなるほど顕著に現れてくると予想される。したがって、この超薄膜の二次元性とその電子状態に及ぼす影響を検討するためには、非磁性基板上への成長初期において膜が平坦な層状構造をとることが必要であり、また解析の容易さを考えると単結晶であることが望ましい。そのためには強磁性体と基板として用いる非磁性金属との格子不整合、固溶度が小さいことが必要である。

このような条件を満たす組み合わせとしては、bcc Fe/Ag, fcc Fe/Cu, fcc Co/Cu などが考えら



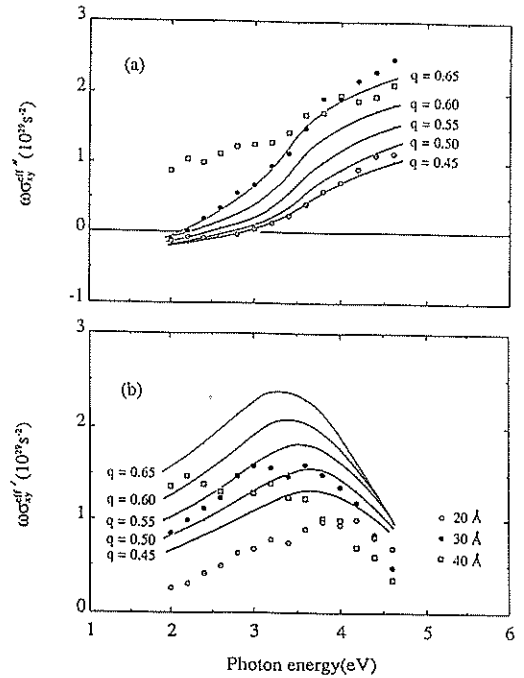
**Fig. 4.** Spectra of the  $xy$  component of the conductivity tensor for  $\text{Co}(d\text{\AA})$  deposited on fused quartz substrates. (a): imaginary part  $\omega\sigma'_{xy}$ , (b): real part  $\omega\sigma''_{xy}$ . The solid lines show experimental data for  $\text{Co}(20\text{\AA})$  epitaxially grown on  $\text{Cu}(001)$  surface.

れる。そこで本研究では、まず  $\text{Cu}$  単結晶基板の作成法および  $\text{Cu}$  単結晶基板上への  $\text{fcc Co}$  のエピタキシャル成長条件の検討を行った。これらの検討は、基板温度、蒸着速度について、反射高速電子線回折および原子間力顕微鏡を用いて膜の結晶構造および平坦性を評価して行った。ついでで製作した  $\text{fcc Co}/\text{Cu}(001)$  超薄膜の磁気光学カー回転角、楕円率のスペクトルを測定し、その膜厚依存性を検討した。

## 研究成果

### 1. 強磁性超薄膜の磁気光学効果その場測定装置の製作

本研究で製作した装置は、超高真空中に試料を保持したまま波長範囲  $2.0\sim 4.6$  eV でカー回転角、楕円率スペクトルを測定でき、その最小検出感度は  $5\times 10^{-4}$  程度である。また本装置は、電子ビーム加熱を用いた成膜装置および結晶評価装

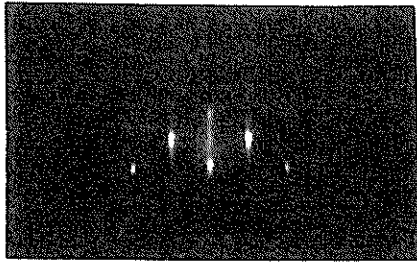


**Fig. 5.** Calculated spectra of (a) the real and (b) imaginary part of  $\omega\sigma_{xy}$  for various packing factor  $q$ . The dots show experimental results for 20, 30 and 40Å thick  $\text{Co}$  deposited on fused quartz substrates.

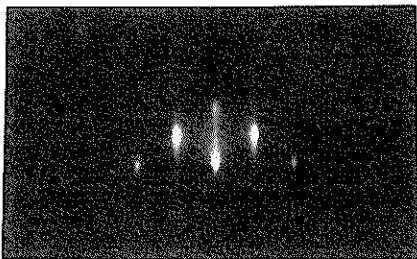
置として反射高速電子線回折装置を備え付けており、組成、膜厚、結晶性などを高度に制御して強磁性超薄膜を作製することが可能である。したがって、本装置により、表面磁気光学カー効果の測定を通じて、強磁性超薄膜の磁気的性質およびそれにかかわる電子状態の変化を系統的に研究することが可能となった。このような測定装置は、現在のところ国内外ともに無く、本研究における大きな成果である。

### 2. 多結晶 $\text{Co}$ 薄膜の成長初期における磁気光学スペクトル

**Fig. 4** にガラス基板上に蒸着した  $\text{Co}$  薄膜の成長過程における伝導率テンソルの非対角項  $\omega\sigma_{xy}$  スペクトルを示す。原子間力顕微鏡による観察およびエリプソメトリーの結果から、膜は膜厚  $60\text{\AA}$  以下で不連続な島状構造をとっていることが分かった。この領域では、膜厚の減少に伴い  $\omega\sigma_{xy}$  スペクトルの形状が大きく変化している。膜厚  $40\text{\AA}$



(a) Cu (001) surface



(b) Co 10Å / Cu (001)

Fig. 6. RHEED patterns of (a) Cu(001) surface and (b) 10Å Co epitaxially grown on Cu(001) surface. The primary energy of the electron beam is 15 kV.

以下では、 $\omega\sigma'_{xy}$  スペクトルにピークが生じており、それに対応して $\omega\sigma''_{xy}$  スペクトルは分散型の構造を示している。ピーク的位置は、膜厚の減少とともに低エネルギー側に移動する。

この膜厚 40Å 以下のスペクトルに見られる構造が表面プラズマ共鳴に起因したものであるかを検討するために、三次元的な強磁性微粒子集合体の磁気光学効果に関する理論を用い、伝導率テンソルのシュミレーションを試みた。結果を Fig. 5 に示す。図中の数字は、計算の際パラメーターとして用いた膜の充填率であり、質量膜厚と光学膜厚との比で定義される。また測定結果との対比のため膜厚 20Å, 30Å, 40Å のスペクトルも併せて示した。計算結果は、膜厚 20Å, 30Å の測定結果を良く再現している。また、実験および計算結果のいずれも、理論から予測される充填率の増加に伴う共鳴振動数の低下を、良く再現していることが分かる。

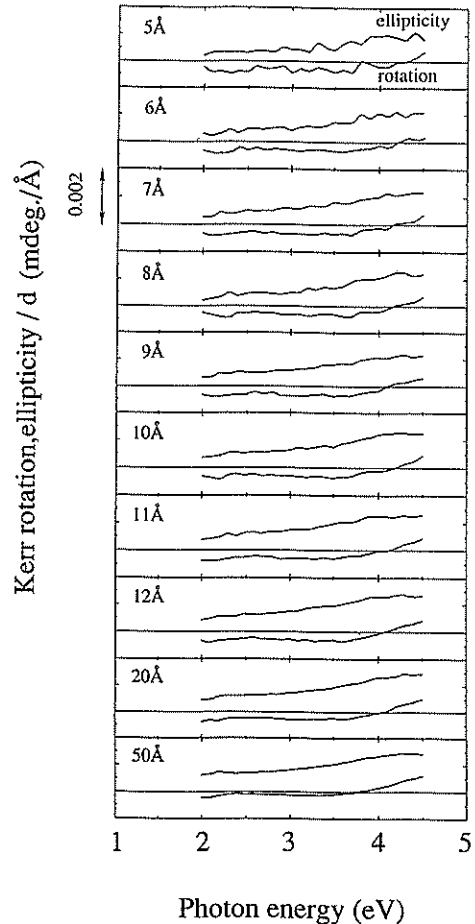


Fig. 7. Normalized Kerr rotation and ellipticity spectra for Co/Cu(001) ultrathin films.

以上の検討により、膜が島状構造をとる領域では、表面プラズマ共鳴により磁気光学スペクトルが変化していることが初めて明らかになった。表面プラズマ共鳴が磁気光学効果に及ぼす影響を明確に示したことは、本研究における重要な成果である。このような膜の不均一性に伴う表面プラズマ共鳴は、最近報告されている人工格子の磁気光学カー効果を解析するうえで考慮されるべき点であると考えられる。

### 3. エピタキシャル成長 fcc Co/Cu(001) 超薄膜の磁気光学スペクトル

Cu 単結晶基板としては、通常バルク単結晶から切り出したものが多く使われている。しかしこ

の方法では、その研磨および表面処理過程が複雑であり、良好な表面を得ることがむずかしい。そこで本研究では、容易に清浄な表面が得られる蒸着法により Cu 単結晶基板を作成した。800°C の基板加熱により表面を清浄化した MgO(001) 単結晶基板上に格子不整合を緩和するための Ag のバッファ層を介して Cu 単結晶膜を作成した。Fig. 6(a), (b) に、作成した Cu 単結晶膜および Cu 上にエピタキシャル成長した膜厚 10 Å の Co 超薄膜の反射高速電子線回折パターンを示す。シャープなストリークパターンが見られ、Co 超薄膜が良好にエピタキシャル成長していることが分かる。原子間力顕微鏡による観察では、膜表面には一辺 1000 Å 程度のテラスが広がっており、テラス内部での表面粗さは 5 Å 以下であった。

Fig. 7 にエピタキシャル成長 fcc Co/Cu(001) 超薄膜のカー回転角、楕円率のスペクトルをそれぞれ膜厚で規格化して示す。膜厚 50 Å のスペクトルでは、楕円率スペクトルが 4 eV 付近にピークをもち、それに対応して回転角スペクトルが分散型の構造を示す。この構造は膜厚が減少しても大まかには変化しない。このことは、Co のフェルミ面近傍のスピンの偏極率が変化していないことを意味しており、Co 超薄膜では磁気モーメントが大きくは変化しないとした理論計算の結果および光電子分光によるフェルミ面近傍の状態密度の実験結果と矛盾しない。

#### 今後の課題と発展

強磁性超薄膜の持つ構造の特異性とその磁気的性質および電子状態に及ぼす影響を研究するため

には、対象とする元素並びに基板の組み合わせを積極的に変化させ、異なった電子状態を持つ超薄膜の磁気光学スペクトルを系統的に測定することが必要である。また同時に、表面、界面における膜の局所的な構造を十分に把握し、制御する必要がある。

現在超薄膜、人工格子の作成法としては蒸着法のほか、スパッタ法が多く用いられている。スパッタ法では、基板に飛来する原子のもつエネルギーが蒸着法でのそれに比べ 100 倍以上高く、結晶成長の過程が蒸着法のそれとは大きく異なっていると考えられている。結晶成長過程の違いは特にその表面、界面の構造に顕著に現れてくると予想される。このような膜の局所的な構造の差がその電子状態に及ぼす影響を明らかにすることは、応用および理論の両観点から非常に興味深く、また大きな成果が得られると期待される。本研究で確立した磁気光学スペクトルのその場測定法は、スパッタ法による成膜装置にも容易に適用可能であり、今後この分野における研究も併せて行う予定である。

#### 発表論文リスト

- 1) 中島健太郎, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, 16, 580 (1992).
- 2) 中島健太郎, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, 17, 820 (1993).
- 3) 中島健太郎, 宮崎照宣: 日本応用磁気学会誌, 18, (1994) 投稿中.
- 4) K. Nakajima and T. Miyazaki: *J. Magn. Mater.*, in preparation.