反応性クラスティオンビーム法により作製した 酸化鉄 (FeO_x) 薄膜の磁気光学的性質

Magneto-optical Properties of Iron Oxide (FeO_x) Films Prepared by Reactive Ionized Cluster Beam Technique

細野邦博・松原覚衛*・高岡 寛・高木俊宜

京都大学工学部, 京都市左京区吉田本町 (〒606)

*山口大学工学部, 宇部市常盤台 (〒755)

K. Hosono, K. Matsubara*, H. Takaoka, and T. Takagi

Dept. of Electronics, Faculty of Engng., Kyoto Univ.,
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606

*Dept. of Electronics, Faculty of Engng., Yamaguchi Univ.,
Tokiwadai, Ube, 755

The magneto-optical properties of iron oxide (FeO_x) films prepared by reactive ionized cluster beam (R-ICB) technique have been studied by the measurement of Faraday rotation angle (θ_F). Preparation of FeO_x films was made by the deposition of Fe clusters onto a glass substrate under an oxygen pressure 2×10^{-4} Torr. In this study, Fe clusters and oxygen partially were ionized and accelerated. The value of θ_F in the visible and near infrared region remarkably increased with increasing acceleration voltage (V_a), which is considered due to Fe^+ ions in FeO_x films. Also, the Faraday rotation loop in the field perpendicular to the film plane at 632.82 nm showed hysteretic phenomena for a certain value of which is related to the promotion of $\langle 111 \rangle$ orientation in the Fe_3O_4 phase. These results indicate that kinetic energies of Fe clusters and oxygen act effectively on the formation of FeO_x films of different composition (x), and that the magneto-optical properties of prepared films are controlled by adjusting the acceleration voltage.

1. はじめに

近年の磁性薄膜の著しい進歩の中で, 高密度磁気記録媒体およびコーティング材料として有望な鉄酸化物は, その磁気構造の多様性, 物理的, 化学的安定性の点から, 薄膜デバイスとしての開発が強く要請されている。

筆者らは, 反応性クラスティオンビーム法 (R-ICB 法)¹⁾ によって酸化鉄 (FeO_x ; $x \leq 1.3$) 薄膜の作製を行い, その電気的および光学的性質を調べてきた²⁾。この手法は, 薄膜の結晶構造, 組成とともに, 物理的諸性質を制御するのに適している。

本報告では, R-ICB 法により FeO_x ($x \geq 1.3$) 薄膜を作製し, 磁気光学的測定を行い, 薄膜作製時における蒸着物質のイオンの電荷および運動エネルギーがファラデー回転角 θ_F およびその磁場特性について述べる。

2. FeO_x 薄膜の作製と構造

Fig. 1 に, R-ICB 装置の概略図を示す。蒸着物質としての高純度 Fe (99.9%) を 1 mmφ のノズルをもつ

グラファイト製密閉型るつぼに入れ, 2100°C に加熱してノズルより噴出させる。このとき断熱膨張による過冷却現象によって, 500~2000 個の原子が互いに緩く結合した塊状原子集団 (クラスタ) を形成させ, 反応性ガス (酸素ガス) とともにイオン化部でこれを電子衝撃によって一部イオン化し, 加速蒸着する。

Fig. 1 Schematic diagram of reactive ionized cluster beam (R-ICB) deposition system.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of FeO_x films deposited at $V_a=0$ kV and 3 kV on a glass substrate.

本実験では、反応性ガスとして高純度酸素 (99.0%) をベルジャー内に 2×10^{-4} Torr 程度導入した。基板としては、ガラスおよび Si 基板を用い、 240°C 程度に加熱した。イオン化パラメータとして、イオン化用電子電流を $I_e=100$ mA とし、加速電圧を $V_a=0$ kV (るつぼからの蒸気噴射速度のみを利用) および 3 kV とした。比較として $I_e=0$ mA (中性クラスタ蒸着) についても行った。膜厚は 60 分間蒸着して $2000 \text{ \AA} \sim 5000 \text{ \AA}$ であった。

Fig. 2 に、ガラス基板上に作製した FeO_x 薄膜の X 線回折パターンを示す。 $V_a=0$ kV で蒸着した FeO_x 薄膜では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末の最大ピークに対応する (104) 面および (110) 面からの回折ピークが認められた。また、 $V_a=3$ kV で作製した薄膜では Fe_3O_4 に関連したピークが現れ、特に (222) 面からの回折ピークが粉末の最強ピークである (311) 反射の 2 倍以上の強さで現れている。

3. 磁気光学的特性

Fig. 3 に、加速電圧を $V_a=0$ kV, 3 kV と変化させて蒸着した試料について、室温で測定したファラデー回転角 θ_F を示す。入射光は 632.82 nm の He-Ne レーザーを用い、印加磁場として 5 kOe の磁界を基板と垂直方向に加えた。比較として、中性クラスタ蒸着で作製した試料の θ_F も示した。図より明らかなように、中性クラスタ蒸着の場合に、 θ_F が 0 あるいは負の値を示すのに対して、 $I_e=100$ mA の一定のイオン化量で $V_a=3$ kV まで加えて蒸着することによって、 θ_F の値は $1 \sim 2 \times 10^4$ deg/cm に増加している。この結果は、得られた薄膜中に含まれる 2 種の鉄イオン (Fe^{2+} , Fe^{3+}) に関係していると考えられる。

薄膜中の Fe^{2+} , Fe^{3+} イオンの電子構造を調べるため、可視光領域における光吸収係数 α およびファラデー回転

Fig. 3 Faraday rotation at 632.82 nm for FeO_x films deposited at $V_a=0$ kV and 3 kV. "Neutral" is a film deposited by neutral clusters.

Fig. 4 Absorption spectra in the visible region for FeO_x films deposited at $V_a=0$ kV and 3 kV.

角 θ_F の分光特性を調べた。Fig. 4 は、 $V_a=0$ kV と 3 kV で蒸着した FeO_x 薄膜の $400 \sim 900$ nm における光吸収特性である。測定は室温で行った。 $V_a=0$ kV で蒸着を行った薄膜の光吸収特性は、 $\lambda=530$ nm および 660 nm 付近に肩を有し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の Fe^{3+} イオンの電子遷移による吸収を反映しているものと考えられる。また、可視光領域から近赤外領域にかけて光吸収が急に減少しており、得られた薄膜は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の性質を示している。一方、 $V_a=3$ kV で作製した FeO_x 薄膜のスペクトルは、近赤外領域にまで比較的大きな吸収を示し平坦である。これらの結果は、加速電圧を加えることにより基板射突粒子の運動エネルギーが大きくなり、薄膜中の Fe^{2+} イオンが増加することによって考えられる。得られた薄膜の色については、 $V_a=0$ kV の薄膜は透明な赤茶色を示しているのに対し、 $V_a=3$ kV の薄膜は濃茶色を呈している。

Fig. 5 は、 $V_a=0$ kV で蒸着した FeO_x 薄膜に対するファラデー回転角 θ_F のエネルギー分散特性である。図

Fig. 5 Faraday rotation as a function of photon energy for a FeO_x film deposited at $V_a=0$ kV.

Fig. 6 Faraday rotation as a function of wavelength for a FeO_x film deposited at $V_a=3$ kV. A broken line shows absorption spectrum.

Fig. 7 Faraday rotation loop at 632.82 nm for FeO_x films deposited at $V_a=0$ kV and 3 kV.

には、Fig. 3 に示した 660 nm および 530 nm 付近の肩に対応するエネルギー分散が、1.86 eV および 2.31 eV 付近に現れている。これらのエネルギー分散を示す電子構造は、歪んだ八面体構造における 6 配位の O^{2-} をもった Fe^{3+} (FeO_6) の立方対称性および三方対称性によるものと考えられる。すなわち、Fig. 5 中に示したように、三方対称性により T_{2g} が 4A_1 と 4E のエネルギー準

位に分裂することにより、立方対称性による $^6A_1 \rightarrow ^4T_{2g}$ 遷移が $^6A_1 \rightarrow ^4A_1$, $^6A_1 \rightarrow ^4E$ という 2 種の遷移に分離する。このとき、それぞれの遷移エネルギーの理論値は、1.99 eV, 2.29 eV であり³⁾、観測された 1.86 eV, 2.31 eV における分散はこれらに対応するものと考えられる。

Fig. 6 は、 $V_a=3$ kV で蒸着した FeO_x 薄膜のファラデー回転角 θ_F の分光波長特性である。破線は光吸収係数を示す。 θ_F は 740 nm 付近にブロードなピークをもち、その値は $V_a=0$ kV の場合と比較してはるかに大きい。740 nm 付近の正のピークは、スピネル構造における酸素 6 配位をもつ Fe^{2+} イオンの電子遷移 ($3d^6 \rightarrow 3d^5$ ($^4T_{1g}$) $4s$ orbital promotion process) に起因する⁴⁾と考えられる。近赤外波長領域に大きなファラデー回転を示し、かつ性能指数もこの領域で最大になる。

Fig. 7 は、632.82 nm におけるファラデー回転角の室温での磁場特性を示す。破線は $V_a=0$ kV、実線は $V_a=3$ kV で蒸着した FeO_x 薄膜に対応する。 $V_a=0$ kV の場合、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相のみであり θ_F も小さく磁場特性は履歴をもたない。一方、 $V_a=3$ kV で作製した薄膜は Fe_3O_4 相が成長し、 θ_F の値は大きくなるだけでなく、磁場特性は履歴特性を示す。この場合、磁場特性は基板に垂直な方向にも履歴特性をもちフェリ磁性的な挙動を示す。これは、基板面に対し薄膜中の Fe_3O_4 微結晶の $\langle 111 \rangle$ 軸が垂直に配向しているためと考えられる。

以上の結果から、蒸着時の基板射突粒子の運動エネルギーを調節することにより、 FeO_x 薄膜の構造とともに磁気光学的特性を制御できることがわかった。

4. 考 察

Fe_3O_4 の磁気異方性定数 K_1 , K_2 は、室温においてそれぞれ $-3 \times 10^4 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$, $-11 \times 10^4 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度であり、 $\langle 111 \rangle$ 軸方向の磁気異方性エネルギーが最も小さい。結晶磁気異方性のみを考慮すれば、光磁気記録に適した垂直磁化を得るためには、基板に垂直方向に Fe_3O_4 膜の $\langle 111 \rangle$ 軸が優先的に配向することが必要である。

Table 1 に、作製した FeO_x 薄膜について、それぞれ特徴的な X 線回折パターンのピーク強度 (任意単位) を示す。比較のため 1.0×10^{-4} Torr および 1.5×10^{-4} Torr 酸素中で作製した FeO_x 薄膜についても示してある。 2.0×10^{-4} Torr 雰囲気で作製した薄膜に関しては、前述のように、 V_a を加えることにより、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から (222) 面が優先的に成長する Fe_3O_4 薄膜へ変化する。一方、 1.5×10^{-4} Torr 雰囲気で作製した FeO_x 薄膜は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 が混在している。特に、 Fe_3O_4 相に関しては (220) 面が優先的に現れており、 V_a を増加させること

Table 1 Peak intensity of X-ray diffraction patterns for FeO_x films deposited under oxygen environment of 2.0×10^{-4} Torr, 1.5×10^{-4} Torr and 1.0×10^{-4} Torr. Intensity is shown in an arbitrary unit.

Deposition condition $I_a = 100$ mA	Fe_3O_4			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (104)
	(400)	(220)	(222)	
2.0×10^{-4} Torr $V_a = 0$ kV				13.6
2.0×10^{-4} Torr $V_a = 3$ kV			11.3	
1.5×10^{-4} Torr $V_a = 0$ kV		8.0		15.6
1.5×10^{-4} Torr $V_a = 3$ kV		9.3		10.4
1.0×10^{-4} Torr $V_a = 0$ kV	10.0			
1.0×10^{-4} Torr $V_a = 3$ kV	9.7			

により $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の減少とは相対的にその傾向が強くなっている。また、 1.0×10^{-4} Torr 酸素雰囲気中で得た FeO_x 薄膜は Fe_3O_4 相のみから成るが、他の薄膜と比較すると (400) 面が観察される。この場合、表中には示されていないが、 V_a の増加に伴って、粉末試料の最強ピークである (311) 面からの反射が 1/2 程度に弱まる傾向にある。以上のように、 2.0×10^{-4} Torr 酸素雰囲気においてイオン化し加速電圧を加えて蒸着した薄膜のみ、基板に対して垂直に $\langle 111 \rangle$ 軸方向が優先的に配向している。したがって、 θ_F の磁場特性に履歴をもつのは上の条件で得た FeO_x 薄膜のみであり、他の条件で作製した薄膜はほとんど履歴特性を示さなかった。

次に、 2.0×10^{-4} Torr 酸素雰囲気中で作製した薄膜について、その化学結合状態を調べるために赤外吸収分光測定を行った。Fig. 8 に $V_a = 0$ kV, 3 kV で Si 基板上に蒸着した薄膜の赤外透過率を示す。中性クラスタ蒸着の場合と比較して、 $V_a = 0$ kV で得た薄膜は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の TO フォノンに起因すると考えられる 520 cm^{-1} 付近の吸収が増大している。 $V_a = 3$ kV の場合に観察される 550 cm^{-1} 付近のピークは、スピネルフェライト特有の伸縮振動および変角振動による吸収ピークである。これらの結果より、加速電圧を加えなくても基板に到来した粒子のエネルギーによって薄膜成長面での吸着原子の表面拡散エネルギーは増大し、さらに、基板射突粒子の運動エネルギーの増大とともに、吸着原子の物理的・化学的スパッタリングの過程が薄膜の組成・構造の変化に寄与すると考えられる。

Fig. 8 Infrared transmittance ($400 \text{ cm}^{-1} \sim 800 \text{ cm}^{-1}$) for FeO_x films deposited under oxygen environment of 2×10^{-4} Torr.

5. まとめ

R-ICB 法を用いて $1 \sim 2 \times 10^{-4}$ Torr 酸素雰囲気中で FeO_x 薄膜を作製し、その構造を X 線回折、光学測定によって調べ、また磁気光学的測定を行った。本報告で得られた結果をまとめると、作製した FeO_x 薄膜の可視光領域におけるファラデー回転角は、蒸着中の加速電圧 V_a を増加させることにより 10^4 deg/cm 以上に増加した。また、加速電圧 $V_a = 3$ kV, イオン化用電子電流 $I_a = 100$ mA で蒸着した FeO_x 薄膜のファラデー回転角の垂直磁場特性は履歴特性を示した。蒸着した薄膜は Fe_3O_4 相の $\langle 111 \rangle$ 軸が優先的に配向した。

以上のように、薄膜作製時における蒸着物質のイオンの電荷や運動エネルギーは、 FeO_x 薄膜の磁気光学特性に影響を及ぼす。R-ICB 法では、加速電圧やイオン化用電子電流を変えることによって、組成の異なる FeO_x 薄膜が得られることがわかった。

文 献

- 1) T. Takagi, K. Matsubara, and H. Takaoka: *J. Appl. Phys.*, **51** (10), 5419 (1980).
- 2) K. Hosono, K. Matsubara, H. Takaoka, and T. Takagi: in proceeding of ISAT'83, p. 1237.
- 3) L. A. Marusaku, R. Messier, and W. B. White: *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 981 (1980).
- 4) X. Zhang, J. Schoenes, and P. Wachter: *Solid State Commun.*, **39**, 189 (1981).

1984 年 12 月 17 日受理, 1985 年 2 月 19 日採録