[Fe(Co)/Cu] 多層膜の膜構造と磁気抵抗効果

Structure and Magnetoresistance Effect of an [Fe(Co)/Cu] Superlattice

中林久直・木村伸宏・土井正晶・松井正顕

名古屋大学工学部, 名古屋市千種区不老町 (〒464-01)

H. Nakabayashi, N. Kimura, M. Doi, and M. Matsui

Dept. of Materials Science and Engineering, Nagoya Univ., Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

We have studied the relationship between the magnetoresistance effect and the structure of Cu and Fe(Co) in the preferred (001) orientation of [Fe(Co)/Cu] multilayers with various Cu and Fe(Co) layer thicknesses. The first peak of oscillation in the MR ratio is observed at a Cu thickness of 14 Å and a Fe(Co) thickness of 11 Å, respectively, where the in-plane lattice constant of Fe(Co) is expanded. The magnetic moment is considered to be stabilized in the plane with the positive magnetostriction λ_{100} . The MR ratio rises with the atomic percent of Co and with increasing magnetic moment. The maximum value of the MR ratio is 30% at 4.2 K and 15% at R.T. for 25 at%Co. The ratio decreases at 32 at%Co because of the poor preferred (001) orientation of Fe(Co) layer. We evaluate the effective interlayer exchange-coupling energy, taking account of the preferred orientation of Fe(Co) layer.

Key words: giant magnetoresistance (GMR) effect, multilayer, [Fe(Co)/Cu], film structure, MR oscillation, effective interlayer exchange-coupling energy

1. はじめに

金属人工格子における巨大磁気抵抗効果 (GMR) の研究は、磁性金属と非磁性金属を交互に積層した多層膜を中心として、数多くの系で盛んに行われている。従来の研究の代表的なものは、積層金属のバルクにおける結晶構造が同じとなる組み合わせである。例えば bcc/bcc の [Fe/Cr] や、fcc/fcc の [Co/Cu], [FeNi/Cu/Co/Cu] などがある。それに対して、以前、著者の一部は [Fe/Cu] のように bcc/fcc の多層膜では、成膜速度などの作製条件によって Fe 層の配向性が異なり、Fe の (001) 配向の場合には MR 比が大きくなることを報告した¹⁾。また [Fe/Cu] では MBE 法とマグネトロンスパッタリング法の作製方法の違いによって異なった配向性が得られ、MR 比が異なるという報告もある²⁾。一般に膜の設計が同じであっても膜の配向性や界面歪などの膜構造の違いによって GMR が大きく異なることはよく知られているが、特に bcc/fcc の組み合わせではそれが顕著である。一方、GMR の発現機構において、界面でのスピン依存散乱が重要であるとの理論的・実験的研究が多くなされているが^{3), 4)}、配向性や界面構造がスピン依存散乱に影響し、GMR に影響を与えるものと考えられている。また、交換結合型の [Fe/Cr] などでは Cr 膜厚を変化させたときに MR 比が振動することはよく知られている。これに対して最近、[Fe/Cr] におい

て Fe の膜厚を変化させたときも MR 比の振動が観測され、これも基本的には RKKY 相互作用によると解釈されている⁵⁾。

本研究では、bcc/fcc の組み合わせの多層膜における GMR と膜構造との関係を明らかにするために、bcc の Fe(Co) 合金と fcc の Cu で、Fe(Co) 膜厚あるいは Cu 膜厚を変化させ、結晶配向性またはスピン配向性および層間交換結合について検討した。また、バルクの Fe(Co) 合金は 33 at%Co までは Co 濃度とともに平均磁気モーメントが増加するので、磁気モーメントの増加と GMR との関連も調べた。

2. 実験方法

試料は、イオンビームスパッタリング法により MgO(001) 基板上に、基板温度を 50°C で作製した (到達真空度 5.0×10^{-7} Torr 以下)。ビーム電圧 1000 V、ビーム電流 40 mA で行った。膜の設計は、MgO(001)/Fe(Co) バッファ層/Cu/Fe(Co)/.../Fe(Co)/Cu キャップ層とし、バッファ層として Fe(Co)(50 Å)、キャップ層として Cu (50 Å) を積層し、多層膜の繰り返し回数は 20 回とした。また、Co の仕込み組成は、Fe ターゲット上に Co チップを乗せて調整し、EPMA で組成分析を行った。Cu および Fe(Co) の膜厚を変化させ、膜構造を X 線回折にて評価し、MR 比は四端子法で測定し、磁場は膜面内方向に電流と平行に最大 18 kOe まで印加した。磁化測定は VSM を使用した。

3. Cu 膜厚変化と配向性

[Fe/Cu] では、Fe 層が (001) 配向した方が MR 比が大きくなることが報告されているが、この場合、膜面内の Fe の格子定数がバルク値より大きくなり、Fe の磁歪定数 $\lambda_{100} > 0$ を考慮すると、Fe スピンが膜面内に安定化され、これがより安定な反強磁性結合を生じさせているためと考えられた¹⁾。

本研究においても、まず、[Fe(Co)/Cu] の Fe(Co) 層の (001) 配向性を X 線回折によって調べた。そのためには、(002) ピークの強度と ω スキャンプロファイルの半値幅を測定すれば良いが、それでは膜面内の歪が分からないので、(112) ピーク強度で配向性と面内および膜面に垂直方向の格子の歪を調べた。Fig. 1(a) の逆格子で膜面を X-Y 面とすると、試料を Z 軸のまわりに回転して (110) 面を二軸 X 線回折装置の焦点円を含む面に一致させると (112) と $(\bar{1}\bar{1}2)$ の ω スキャンが可能となる。Fig. 1(b) に、25 at%Co で [Fe(Co)(10 Å)/Cu(5.4 Å)] の結果を

Fig. 1 (a) Schematic illustration of an ω -scan for Fe(Co){112} peaks. (b) X-ray ω -scan pattern of Fe(Co){112} peaks for $[\text{Fe}(\text{Co})(10\text{\AA})/\text{Cu}(5.4\text{\AA})]_{20}$.

示す。 2θ の値を固定したときに、 $\omega = \pm 35^\circ$ 付近にて観測された (112) と $(\bar{1}\bar{1}2)$ ピークが示されている。 なおこのピークの角度はフラットトップ法によって得られている。 FeCo(001) の配向度はピークの強度は対応しており、面内および膜面に垂直方向の格子の歪はピーク的位置から見積ることができる。 (112), $(\bar{1}\bar{1}2)$ の散乱ベクトルの大きさは 2θ の値を固定したことから定まっており、その面内 (X - Y) および垂直方向 (Z) への投影がそれぞれの散乱ベクトルの大きさに対応しているの、 Fe(Co) の面内および面に垂直方向の格子定数を得ることができる。 その結果、以下で示してある MR 比が最大値となる Cu 厚の $14\text{\AA}$ の時において、 Fe(Co) の格子定数は約 1% 程度バルクよりも面内に伸びているという値が得られた。

FeCo(001) 配向は同時に、 Cu の構造に影響を与えている。 Fig. 2 は 25 at%Co 試料の X 線回折における θ - 2θ スキャンの Fe(Co)(002) および Cu の (002) と (220) の面間隔を Cu 膜厚に対してプロットしたものである。 Cu のピークは Cu 膜厚が薄くなるに従い、それぞれ fcc-Cu(002), fcc-Cu(220) の面間隔から bcc-FeCo(002) の面間隔に一致するように近づいており、 Cu は膜厚が薄くなると fcc 構造から bcc 構造へ徐々に変化する bct 構造であることが分かる⁶⁾。 このように Cu は Fe(Co) の格子の影響を受けて、 bct に歪んでおり、そうした構造を取ることで、 Fe(Co) 層を繰り返し (001) 配向して積層できるものと考えられる。

4. Cu 膜厚変化と磁気抵抗効果

まず Fe(Co) 膜厚を $10\text{\AA}$ と固定し、 Cu 膜厚 (d_{Cu}) を変化させて MR 比を測定した。 ここで fcc/fcc の $[\text{Co}_9\text{Fe}_1(10\text{\AA})/$

Fig. 2 Interplanar lattice spacing for Cu(002), (220) and Fe(Co)(002) as a function of the thickness of the Cu layer.

Fig. 3 MR ratio as a function of the thickness of the Cu layer for various atomic percentages of Co at (a) R.T. and (b) 4.2 K.

$\text{Cu}(10\text{\AA})]_6$ において $H=0$ で Co_9Fe_1 層間に反強磁性結合が生じ、 80% の MR 比 (77 K) を得たとの報告⁷⁾があり、 Fe(Co) 膜厚を $10\text{\AA}$ と固定した。 Fig. 3 に 4.2 K および R.T. の MR 比を示す。 図では Co 組成を変化させた結果を Cu 膜厚に対して、 まとめてある。 また磁気モーメントは 0, 5, 25, 32 at%Co でそれぞれ 4.2 K において、 220, 232, 242, 233 emu/g を示し、 32 at%Co ではバルクで予想された値より小さい値となった。 MR 比は $d_{\text{Cu}} = \text{約 } 14\text{\AA}$ のときに最大となり、 最大 MR 比を示した試料の d_{Cu} は Co 組成によらずほぼ一定である。 MR 比の最大値は、 25 at%Co まで組成の増加に伴って上昇し、 25 at%Co で、 4.2 K で 30%, R.T. で 15% の最大 MR 比が得られており、 磁気モーメントの上昇との対応が見られる。 32 at%Co の磁気モーメントは、 0 at%Co より磁気モーメントが大きいが、 5 at%Co とほぼ同じである。 それにもかかわらず、 32 at%Co の MR 比は他より小さくなっている。 これは後述のように、 Fe

Fig. 4 MR ratio (a) and $\Delta\rho$ (b) at R.T. as a function of the thickness of the Fe(Co) layer.

(Co)(001) 配向性の低下によるものと考えられる。

5. Fe(Co) 膜厚変化と磁気抵抗効果

次に、25 at%Co の多層膜において Fe(Co) の膜厚 (d_{FeCo}) を変化させた場合の MR 効果について示す。Fig. 4 は、Fig. 3 で最大 MR 比を示した Cu 膜厚付近で $d_{\text{Cu}}=13\text{\AA}$ と固定した時の MR 比および $\Delta\rho$ (R.T.) の値を Fe(Co) 膜厚に対してプロットしたものである。MR 比と $\Delta\rho$ は $d_{\text{FeCo}}=11\text{\AA}$ のとき、最大値 15% が得られ、これが MR 比の振動の第 1 ピークと考えられ第 2 ピークはほとんど見られない。また MR 比と $\Delta\rho$ の変化は互いに対応していることが分かる。

ここで Fe(Co)(001) 配向性は膜厚の増加とともに良くなっていった。すなわち ω スキャンの (112) ピーク強度は d_{FeCo} の増加に対して単調増加し、半値幅は単調減少した。このように d_{FeCo} が大きいとき配向性が改善されているにもかかわらず、第 2 ピークがほとんど観測されない理由は次のように考えられる。Fig. 5 に Fe(Co) 層の面内の格子定数 (a) と面に垂直の格子定数 (c) の比を示す。図で、Fe(Co) 膜厚の増加とともに c/a は $c/a < 1$ から $c/a \approx 1$ へと変化していく様子から、Fe(Co) 層は正方晶に歪んだ構造から bcc 構造に変化することが分かる。MR 比の第 1 ピークに当たる膜厚では、面内で格子が伸びており前述のように Fe(Co) の磁歪定数 $\lambda_{100} > 0$ のために磁気モーメントが面内に安定化され、容易軸は [100], [010] であると考えられるのに対して、Fe(Co) 層の厚い膜では立方晶に近いために [001] 方向の容易軸も存在し、スピンの安定方向は膜面内だけでなく、平均の磁気モーメントの面内への成分が小さくなるものと考えられる。すなわち [Fe/Cr] で報告されているような MR 比の振動の二つのピーク⁵⁾ は顕著でなかったのは、もともと第 2 ピークは第 1 ピークより小さいのに加えて、このような Fe(Co) の結晶構造の変化に伴う磁気モーメントの面内成分の減少によることが考えられる。

6. 層間交換結合エネルギーと磁気抵抗効果

GMR 効果は $H=0$ で層間の磁気モーメントの向きが反平行となること (反強磁性結合) により現れるため、その結合が強

Fig. 5 Dependence of c/a on the thickness of the Fe(Co) layer.

く、また磁気モーメントが面内に安定なほど、その効果は大きいと考えられる。Fe(Co) 層の (001) 配向は、磁歪定数 λ_{100} が正であることと面内での格子定数の伸びに伴い、磁気モーメントを面内に安定化させる。ここで MR 変化 ($\Delta\rho$) を、配向性を考慮に入れた次式で示される実質的層間交換結合エネルギー E_{12} に比較して見ることにする⁸⁾。

$$E_{12} = I_{12} \times \cos \theta \quad (1)$$

$$I_{12} = H_s M_s d / 4 \quad (2)$$

ここで、 H_s は飽和磁場、 M_s は飽和磁化、 θ は Cu 膜を挟んだ二つの Fe(Co) 層の磁気モーメントのなす平均角度、 d は Fe(Co) 層膜厚であり、 I_{12} は層間交換結合エネルギーである。Fig. 6 に Fig. 3 に示した各組成の最大 MR 比を与える $\Delta\rho$ (4.2 K) と I_{12} および E_{12} の関係を示す。ここで最大 MR 比を与える試料は、3 の [Cu 膜厚変化の配向性] で述べたように、すべての組成で面内の格子定数が伸びている。そのため、Fe(Co) 層のスピンの面内の成分は、(001) 配向による膜面内の [100] 方向を持つ結晶粒の数に依存して大きくなると考えられる。つまり、(001) 配向性が良い場合は容易軸 [100], [010] が面内にあり $c/a < 1$ により $\theta \approx \pi$ と考えられるが、配向性が良くない場合はスピンの平均的な方向が膜面内 (X - Y 面) から Z 方向に立ち上がっていると考えられる。(1) 式の $\cos \theta$ はほぼ完全に配向していると考えられる 25 at%Co の X 線の ω -スキャンの (112) ピークの

Fig. 6 Dependence of $\Delta\rho$ and I_{12} (a) and E_{12} (b) at 4.2 K on the atomic percentage of Co.

強度と各組成の(112)ピークの強度比に比例していることにより見積もった。Fig. 6(a)の $\Delta\rho$ と I_{12} には相関が見られないのに対し、Fig. 6(b)の E_{12} では一致する傾向が得られ、32 at%Coの E_{12} が大きく減少している。このように32 at%Coでの $\Delta\rho$ の減少はFeCo(001)配向性の劣化によるものと考えられる。

7. ま と め

バルクではbcc構造となるFe(Co)合金とfcc構造のCuとの多層膜[Fe(Co)/Cu]のMR比を調べ、またその膜構造との関係を検討し、以下のような結果を得た。

(1) Fe(Co)層を10Åに固定し、Cu膜厚を変化させると、層間交換結合に対応したMR比の振動が観測され、Cu層が14Åの時に最大値を示した。

(2) Co組成を変化させ、磁気モーメントの増大とともに、MR比は上昇し、25 at%Coのとき4.2 Kで30%、R.T.で15%の最大値が得られた。

(3) これは結晶配向により、Fe(Co)層がbct構造となり、Cuとの界面で正の界面歪が生じ、正の磁歪定数のためにスピンの面内に安定化され、強磁性層間のスピンの角度が180°に近くなったためと考えられる(このときの容易軸は[100], [010])。そして、Cu層はfccでなく、bct構造となる。

(4) 32 at%CoのMR比は減少した。これはFe(Co)の(001)配向性が悪くなったためと考えられ、 $\Delta\rho$ と実質的層間結合エネルギー E_{12} との相関から示される。

(5) Fe(Co)層膜厚を変化させた結果、層間交換結合に対応したMR比の振動が観測され、11Åの時MR比がR.T.で15%の最大値を示したが、第2ピークはほとんど観測されなかった。これはFe(Co)層の結晶配向性は改善されるが、結晶構造がbctからbccに近づくことで、磁気モーメントが面内に安定しなくなり、完全な反平行状態をとれないものによるものと考えられる(このときの容易軸は[100], [010], [001]になる)。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費一般研究B(課題番号06452311)の援助により行われた。

文 献

- 1) M. Doi, T. Kanbe, and M. Matsui: *J. Magn. Magn. Mat.*, **126**, 443 (1993).
- 2) W. F. Egelhoff, Jr. and M. T. Kief: *Phys. Rev. B*, **45**, 7795 (1992).
- 3) S. S. P. Parkin: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3749 (1992).
- 4) J. Inoue, H. Itoh, and S. Maekawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 1149 (1992).
- 5) S. N. Okuno and K. Inomata: *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1553 (1994).
- 6) S. Pizzini, F. Bandelet, D. Chandesris, A. Fontaine, and H. Magnan, J. M. Geoge, F. Petroff, A. Fert, R. Loloce, and P. A. Schroeder: *Phys. Rev. B*, **46**, 1253 (1992).
- 7) K. Inomata and Y. Saito: *J. Magn. Magn. Mat.*, **126**, 425 (1993).
- 8) F. Nguyen Van Dau, A. Fert, P. Etienne, M. N. Baibich, J. M. Broto, J. Chazelas, G. Creuzet, A. Friedrich, S. Hadjoudj, H. Hurdenquit, J. P. Redoules, and J. Massies: *J. Phys. (Paris), Coll.*, **49**, C8-1633 (1988).

1995年10月16日受理, 1996年1月12日採録