エピタキシャル $[\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{Cu}]$ 多層膜の作製と磁性

Preparation and Magnetic Properties of Epitaxial $[\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{Cu}]$ Multilayers

来田 歩・松井正顯

名古屋大学工学部, 名古屋市千種区不老町 (〒464-01)

A. Kida and M. Matsui

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

The magnetic behavior of epitaxial $[\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{Cu}]$ multilayers on Cu(001) was studied. FeNi alloy layers on Cu(001) exhibit layer-by-layer growth and fct structure. The mean magnetic moment of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ atomic layers decreases to about $0.7 \mu_B$ at $X=0.1$ and increases to a value on the Slater-Pauling curve for $X \geq 0.2$ with increasing Ni composition. Mössbauer spectra (CEMS) at R.T. reveal that samples with $X=0.29$ and $X=0.14$ consist of two magnetic phases, ferromagnetic and non-magnetic, while a sample with 0.47 has a single ferromagnetic phase. The distributions of the hyperfine field of the ferromagnetic phase for $X=0.14$, 0.29, and 0.47 are very sharp, extremely broadened, and slightly broadened, respectively. The distributions are explained by the two-spin-state model.

Key words: epitaxial growth, Inver alloys thin films, $[\text{FeNi}/\text{Cu}]$ artificial lattice, two-spin-state model, hyperfine fields

1. はじめに

我々は、これまでに Cu(001) 単結晶基板上にエピタキシャル成長させ、その構造および磁性について調べてきた^{1)~5)}。我々の作製した fcc-Fe/Cu 多層膜は強磁性で Fe の平均磁気モーメントは $2.0 \mu_B \pm 0.2$ であった。なお、fcc-Fe は原子間隔を制御した高飽和磁化膜としての可能性もあり、工学的に興味をもたれる⁶⁾。また、基板が平坦な場合、表面原子の再配列が起こり、強磁性相と非磁性相が混合していること、構造的にも fcc 構造と $3D-(n \times 1)$ 構造の二相が混合していることがわかった⁷⁾。このことは、Fe の fcc 構造が非平衡状態であることに関連すると思われる。そこで、我々は Fe の fcc 構造を安定化させるために Ni を少量ドーブした多層膜を作製し、構造および磁性を調べた。また、インバー組成を含めて、fcc の $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($X=0 \sim 1.0$) 合金のエピタキシャル多層膜を作製した。これまでに、インバー合金薄膜の研究は、多くなされている。最近 Dumpich らは低温構造⁸⁾、メスバウアー⁹⁾、磁化測定¹⁰⁾の結果を報告している。しかし、従来の研究は微粒子も含めて fcc の領域は $X > 0.3$ に限られており、本研究では、純 Fe からインバー領域まで fcc で作製した。インバー問題の最も興味をもたれるのは、Weiss が提唱した 2 状態モデルである¹¹⁾。さらに最近の理論研究も強磁性の高スピン状態と非磁性の低スピン状態の 2 状態のエネルギー差が平均の電子数に強く依存していることが示唆されており¹²⁾、本論文ではメスバウアーの結果

から 2 状態について議論する。

2. 実験方法

MBE 装置 (VG-M80) により、Cu(001) 単結晶基板上に純度 99.99% の Fe, Ni を EB-gun で、Cu を K-cell によって蒸着させた。Cu(001) 単結晶基板の純度は 99.99% である。基板は、背面ラウエ法により方位を決定し、 $3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ に切り出した。さらにダイヤモンドペーストで機械研磨して、切り出しによる方位のズレを補正した。次に電解研磨を行い、アルゴン RF スパッタをした後、チャンバー内に導入し、650 K で 5 時間熱処理し、平坦な清浄表面を RHEED によって確認した。基板上に直接 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ を 7 原子層と Cu を 14 原子層を交互に 10 回積層し、最後に酸化防止のため、Cu 500 Å を保護層として蒸着した。蒸着速度を $1 \sim 2 \text{ Å/min}$ とし、膜厚を RHEED 強度振動のその場観察によって制御した。FeNi 合金層の組成は蒸着速度を変化させることによって制御した。成膜後、EPMA 分析によって組成を評価した。蒸着中の基板温度は約 330 K で、蒸着真空度は 2×10^{-11} Torr 以下であった。構造測定には RHEED 装置と X 線回析装置、磁気測定には VSM と SQUID 磁束計ならびに内部電子転換型メスバウアー効果測定装置を用いた。メスバウアー効果測定は室温、無磁場で一つの試料につき 1 カ月間行った。測定用の試料には Fe^{57} をエンリッチして作製し、 $X=0.47, 0.29, 0.14$ について測定した。

3. FeNi 合金超薄膜と $[\text{FeNi}/\text{Cu}]$ 多層膜の構造

まず、FeNi 合金超薄膜の構造について述べる。成膜中の表面構造を RHEED 装置によって観察し、FeNi 合金超薄膜のすべての組成で fcc 構造の対称性を持っていることを RHEED 像によって確認した。Fig. 1 に Cu(001) 上の FeNi 合金の RHEED 強度振動を示す。FeNi 超薄膜は良好な層状成長が数十原子層にわたって継続することがわかる。なお Cu(001) 上の Fe の成長においては、歪んだ fcc 構造から bcc 構造への転移に伴う強度の急激な減少¹³⁾が報告されているが、そのような減少は見られなかった。また Cu(001) 上の $[\text{Fe}/\text{Cu}]$ 多層膜の Fe 層は、基板が平坦であるとき原子が $[11]$ 方向に変位した $3D-(n \times 1)$ 原子再配列構造になる⁷⁾。しかし、 $[\text{FeNi}/\text{Cu}]$ 多層膜の FeNi 膜では fcc 構造の安定化元素である Ni を少量ドーブすることにより、原子再配列を阻止することができた。

次に、 $[\text{FeNi}/\text{Cu}]$ 多層膜の X 線回析の結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 1 RHEED intensity oscillation for $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($X=0.28$) film grown on $\text{Cu}(001)$ at R.T. A shutter was opened at 180 s.

Fig. 2 XRD patterns of $[7\text{ML Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/14\text{ML Cu}]_{10}$ on $\text{Cu}(001)$. ($X=0.47$) at (a) low angles, and (b) medium angles.

Fig. 2(a) に見られるように小角の人工周期性を示すピークが2次まで観測されたので、界面はかなりシャープと考えられる。また、Fig. 2(b) の中角のサテライトのピーク強度は非対称で、 $(002)^-$ が、 $(002)^+$ のピークよりも大きい。これは、FeNi 層の膜面垂直方向の平均原子間隔が Cu の原子間隔に比べて、縮んでいることを示している。ステップモデルを用いて、サテライトピークから、膜面垂直方向の FeNi 層の平均の原子間隔を見積もった。膜面内の原子間隔は Cu 原子と同じであると仮定して、FeNi 合金各組成の平均原子容を Cu の原子容を 1 としてプロットした結果を Fig. 3 に示す。a を Cu の格子定数とする縦軸は $V=ca^2/a^3=c/a$ である。FeNi 合金超薄膜は面垂直方向に Cu に比べて 1~2% 縮んだ fct 構造であることが分かった。バルクの $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金は、 $X=0.35$ で fcc 構造から bcc 構造に移転するが、本研究の $[\text{FeNi}/\text{Cu}]$ 多層膜はすべての組

Fig. 3 Mean atomic volume (V) of an $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloy atomic layer normalized by an atomic volume of Cu ($V=47.05\text{\AA}^3$). The atomic constant (c) perpendicular to the film plane of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ is estimated from the satellite peaks by using a step model, while the in-plane lattice constant (a) is assumed to be equal to the lattice constant of Cu ($=3.614\text{\AA}$).

Fig. 4 Mean magnetic moment of $[7\text{ML Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/14\text{ML Cu}]_{10}$ artificial superlattices; closed circles (●) indicate experimental results and open squares (□) and open triangles (△) results from refs. 2 and 7, respectively.

成で fcc からわずかに歪んだ fct 構造になった。

4. $[\text{FeNi}/\text{Cu}]$ 多層膜の磁性

Fig. 4 に、磁化測定から得られた 4.4 K (Fig. 4(a)) と室温 (Fig. 4(b)) の各組成における平均磁気モーメントの値を示す。

Fig. 5 Ratio of the saturation magnetization, M_s (R.T.)/ M_s (4.4 K) as a function of the Ni composition X , where M_s (R. T.) and M_s (4.4 K) are the saturation magnetizations measured at R. T. and 4.4 K, respectively.

Fig. 6 Magnetization curves of $[\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{Cu}]_{10}$ on Cu (001). (a) $X=0.47$; (b) $X=0.29$; (c) $X=0.14$.

NiにFeをドーピングしていくと、FeNi合金の平均の磁気モーメントはFe濃度とともにスレーター・ポーリング曲線（点線に沿って、増加し、インバー領域で急激に減少する。これは、バルクのFeNi合金とはほぼ一致している。FeNi合金薄膜の場合、インバー組成付近の磁気モーメントの減少は $X=0.2$ まで続くが、バルクFeNi合金に比べ、急峻である。さらにFe濃度を増すと $X<0.1$ で、磁気モーメントの変化は減少から増加に変わる。Fig. 5に、各組成4.4 Kでの磁化と室温での磁化の比を示す。FeNi合金膜の磁化の温度変化は他の薄膜と同様に、温度の上昇とともにほぼ直線的に減少していく^{14), 15)}と考えられ、4.4 Kと室温の磁化の比の変化は、 T_c の変化に対応する。

次にFig. 4(b)に示したA, B, Cの試料について組成 $X=0.47$, 0.29, 0.14の試料について内部電子転換型メスパワー効果測定を室温、無磁場中で行った。磁化曲線(Fig. 6)から分かるように、A, B, Cそれぞれの試料は室温で強磁性を示す。Fig. 7にメスパワー効果測定の結果を、Fig. 8にスペクトルの解析によって得られた内部磁場分布を示す。試料Aは強磁性単相であり、試料Bは非磁性相と内部磁場が非常にブロードに分布した強磁性相の2相が存在し、試料Cは小さい分布の強磁性相と非磁性相の2相が存在することが分かる。ここで非磁性相は、室温での測定のため、低温での測定におけるCu(001)上成長のFe膜で報告されているような反強磁性¹⁶⁾なのか常磁性なのかは明らかでない。メスパワー効果の結果は2状態モデルを踏まえて以下のように考えることができる。

fcc(fct)-FeNi合金薄膜の磁性は電子数の変化に依存してい

Fig. 7 CEMS spectra of $[7\text{ML Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{Cu}]$ measured at R.T. for (a) $X=0.47$, (b) $X=0.29$, and (c) $X=0.14$.

る。電子数の多い時（試料A）は、高スピン状態のエネルギーが低スピン状態のエネルギーより低く、高スピン状態が安定である。試料Bの $X=0.29$ では、低スピン状態の方がわずかにエネルギーが低く、強磁性が何らかの理由で存在しても不安定である。 $X=0.14$ （試料C）になると低スピン状態が安定になる。このような電子数の変化に伴う高スピン状態と低スピン状態の相対的なエネルギー変化は、Abrikosovら¹²⁾のバルクFeNi合金のバンド計算によって明らかである。ここで、試料BとCにおいて強磁性相と非磁性相の2相が存在することが実験で明らかになったが、その理由を考えると次のようになる。試料BとCは、基底状態がCuより原子容が小さな低スピン状態であるため、Cuとの相互作用が弱い部分は安定な低スピン状態になり、Cuとの相互作用が強くCuと同じ原子容である部分は高スピン状態を保っている。言い換えると、Cu基板はRHEED振動が見られるものの完全に平坦ではなく、局所的には平坦な部分と凹凸がある部分とがある。Cu上のFeでは平坦な部分は凹凸の部分より最近接のCuの原子数が少なく原子再配列を起こし低スピン状態となり、凹凸の部分では原子容がCuと同程度で高スピン状態になると考えられている⁷⁾。この時の凹凸は最大で3原子程度である。FeNiの場合も同様に平坦な部分は

Fig. 8 Distribution of hyperfine fields estimated by fitting the CEMS spectra of [7ML $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{Cu}$]. (a) $X=0.47$; (b) $X=0.29$; (c) $X=0.14$.

安定な低スピン状態になり、凹凸の部分では高スピン状態が維持されていると考えられる。そしてNiをドーピングしたので再配列は阻止できたが、平均原子間隔が膜面垂直方向に縮んだfcc構造になる。(ここで、膜内に異なる二つの原子容を仮定したがX線回析では分離できず、平均の原子間隔が見積もられると考えられる。)一方、Mullerら¹⁷⁾や、Bayerら¹⁸⁾が指摘したように、膜厚に伴い各原子層の体積が異なるという考え方もありうる。次に高スピン状態の強磁性相について考察する。試料A、Cに比べて試料Bの内部磁場分布が大きくなる理由は、試料Bでは先述のように高スピン状態と低スピン状態のエネルギー差が非常に小さいことに関連する。Mohnら¹⁹⁾の計算からも分かるようにfcc-Feおよび試料AとCは体積の変化に対して高スピン状態から低スピン状態に一次変態的に変化するが、 $X=0.29$ (試料B)の時は高スピン状態から低スピン状態への変化がほぼ連続的となる。高スピン状態のFeの体積は先述のようにその環境(最近接Cuの原子数)によって多少変化し、その両状態のほぼ連続的な変化に対応して、内部磁場分布が非常に大きくなると考えられる。

以上のように[FeNi/Cu]多層膜の磁性は2状態モデルでは説明できるが、今後、CPAなどによる各組成の薄膜のバンド計算による詳細な説明が期待される。

4. ま と め

本研究の結果をまとめると、次のようになる。

1. Cu(001)単結晶基板上の $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($X=0\sim 1$)はすべての組成で良好な層状成長であった。
2. FeNi超薄膜は膜面垂直方向に1~2%縮んでおり、純Fe ($X=0$)を除いて、表面原子再配列のないfcc構造であった。
3. $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 超薄膜は、すべての組成において強磁性である。
4. $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 超薄膜の平均の磁気モーメントは、Fe濃度が高くなるに従って、スレーター・ポーリング曲線に沿って増加していき、 $X=0.35$ で急激に鋭く減少し、 $X=0.1\sim 0.2$ で約 $0.7\mu_B$ となり、 $X<0.1$ で再び増加する。 T_c も同じ傾向である。
5. $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 超薄膜は組成によって特徴的な内部磁場分布をもち、 $X=0.47$ は多少の内部磁場分布を持つ強磁性相のみ、 $X=0.29$ は非磁性相と大きな内部磁場分布を持つ強磁性相の2相共存、 $X=0.14$ は非磁性相とシャープな内部磁場分布を持つ強磁性相の2相共存となった。これらは2状態モデルで定性

的に説明できる。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費特別研究員奨励費(課題条号50000204)と一般研究(B)(課題条号06452311)の助成により行われた。

文 献

- 1) M. Matsui, S. Mitani, K. Doi, and M. Doyama: *IEEE Trans. Magn.*, **6**, 307 (1991).
- 2) M. Doyama, M. Matsui, H. Matsuoka, S. Mitani, and K. Doi: *J. Magn. Magn. Mat.*, **93**, 374 (1991).
- 3) S. Mitani, H. Toyoda, M. Doi, and M. Matsui: *IEEE Trans. Magn.*, **8**, 333 (1993).
- 4) S. Mitani, A. Kida, and M. Matsui: *J. Magn. Magn. Mat.*, **126**, 76 (1993).
- 5) M. Matsui, S. Mitani, and A. Kida: *New Functionality Materials*, **C**, 125 (1993).
- 6) 松井正顯, 来田 歩, 鎌田康寛, 山田保誠: 日本応用磁気学会誌, **19**, 767 (1995).
- 7) A. Kida and M. Matsui: to be published in *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65** (1996).
- 8) G. Dumpich, J. Kästner, U. Kirschbaum, H. Mühlbauer, J. Liang, Th. Lübeck, and E. F. Wassermann: *Phys. Rev. B*, **46**, 9258 (1992).
- 9) E. Becker, G. Dumpich, C. Meier, U. Kirschbaum, and E. F. Wassermann: *Vacuum*, **41**, 1416 (1990).
- 10) G. Dumpich, E. Becker, K. Schletz, W. Keune, W. Kiauka, S. Murayama, and W. Stamm: *J. Magn. Magn. Mat.*, **74**, 237 (1988).
- 11) R. J. Weiss: *Proc. Phys. Soc.*, **82**, 281 (1963).
- 12) I. A. Abrikosov, O. Eriksson, P. Söderlind, H. L. Skriver, and B. Johansson: *Phys. Rev. B*, **51**, 1058 (1995).
- 13) M. Wuttig, B. Feldmann, J. Thomassen, F. May, H. Zillgen, A. Brodde, H. Hannemann, and H. Neddermeyer: *Surf. Sci.*, **291**, 14 (1993).
- 14) D. Pescia, M. Stamparoni, G. L. Bona, A. Vaterlaus, R. F. Willis, and F. Meier: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2126 (1987).
- 15) D. L. Mills: *Phys. Rev. B*, **3**, 3887 (1971).
- 16) W. Keune, R. Halbauer, U. Gonser, J. Lauer, and D. L. Williamson: *J. Appl. Phys.*, **48**, 2976 (1977).
- 17) S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen, and M. Wuttig: *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 765 (1995).
- 18) P. Bayer, S. Müller, P. Schmailzl, and K. Heinz: *Phys. Rev. B*, **48**, 17611 (1993).
- 19) P. Mohn, K. Schwarz, and D. Wagner: *Phys. Rev. B*, **43**, 3318 (1991).

1995年10月16日受理, 1996年1月12日採録