Fe/Cu 多層構造中の Fe 原子周辺局所構造の蛍光 EXAFS 法による解析

Fluorescence EXAFS Study on Local Structures around Fe Atoms in Fe/Cu Multilayers

田淵雅夫・隈元隆行・伊沢喜弘・早藤哲典・大淵博宣・竹田美和・山田朋広・松井正顕

名古屋大学工学部材料機能工学科, 名古屋市千種区不老町 (〒464-01)

M. Tabuchi, T. Kumamoto, Y. Izawa, T. Hayafuji, H. Ofuchi, Y. Takeda, T. Yamada, and M. Matsui

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

The magnetic moment of fcc-Fe was expected to be changed by controlling the lattice constant, since it has been suggested that the magnetic moment of Fe atoms in fcc-Fe depends on their interatomic distance. We investigated the molecular beam epitaxy (MBE)-grown fcc-Fe samples by fluorescence extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). The lattice constants of the Fe layers in these samples were controlled by doping (or not doping) the buffer layers with Au or Ni. The results show that in all the samples there are two fcc-Fe phases: one having a longer bond length with a higher magnetic moment (about $2.4 \mu_B$) and the other having shorter bond length with a lower magnetic moment (about $0 \mu_B$). Since the volume ratio of these two phases was almost the same, the measured magnetic moment was $1.0 \mu_B$ for all the samples.

Key words: fcc-Fe, fluorescence EXAFS, magnetic moment, MBE, multilayer

1. はじめに

Cu 中に過飽和に固溶した Fe 原子が析出することで得られる fcc-Fe 相は、反強磁性を示すことが知られていた^{1), 2)}. 近年これに対し, MBE (molecular beam epitaxy) 法で Fe 薄膜を Cu 単結晶基板上にエピタキシャル成長させて得られる fcc-Fe は、強磁性を示す例があることが明らかとなってきた^{3)~6)}. このような磁気的性質の変化を理論的に説明し得るモデルは、Weiss らによって提唱された⁷⁾. その後、Moruzzi らによって、強磁性と非磁性状態の差の生じる理由が数値計算により説明されている⁸⁾. すなわち、Fe 原子間距離と磁気モーメントをパラメータにして計算した fcc-Fe の自由エネルギーは、いくつか

の極小点を持つ. Fe 原子間距離を決めると、最低のエネルギーを与える磁気モーメントも決まるが、その値は原子間距離によって異なる. したがって fcc-Fe の磁気モーメントの大きさは、Fe 原子間距離変化に依存する. このため fcc-Fe は大まかに二つの強磁性状態 (高スピン状態と低スピン状態)、および、一つの反強磁性状態をとりうる. しかしながら、原子間距離を制御しようとしたとき、実際の Fe 原子間距離がいくらになるかは明らかでなく、これまで、実験的に原子間距離と磁気モーメントの関係を明らかにすることは困難であった.

我々の研究グループでも、MBE 法によって Cu 単結晶基板上に fcc-Fe 試料を作製する際、Cu 基板上に Fe/Cu 層を直接成長せず、Au もしくは Ni を添加し格子定数を制御した Cu 層または無添加 Cu 層を介在させることで成長層中の Fe 原子間距離を制御し、ひいてはその磁性を制御する実験を行ってきた⁹⁾. しかし、作製された試料の磁化率は必ずしも中間層の格子定数に依存しない結果となった⁹⁾. このような現象の原因を明らかにするため、本研究では蛍光 EXAFS 法を用いた測定を行った. 蛍光 EXAFS 法は、試料中の特定原子種を中心として、その周辺に存在する原子種、原子間距離、原子数などを測定することが可能な方法である.

本研究では、Au 添加、Ni 添加または無添加のバッファ層上に Fe/Cu 層を成長した試料の内、いずれも $1 \mu_B$ 程度の磁化率を示したものを測定の対象とした. この磁化率の値は、設計上の原子間距離から予想されるものとは異なる. EXAFS 法でこのような試料の Fe 原子間距離を測定することで、原子間距離の制御を行った Fe/Cu 試料で予想に反して磁化率の制御が困難なことの原因を明らかにできると期待される.

Fig. 1 Layer structures of the measured Fe/Cu samples. Fe/Cu superlattice layers were grown on buffer layers with different lattice constants. The Fe(7ML)/Cu(14ML) structure was repeated 10 and 20 times for the sample with the Au-doped buffer layer and for the other samples, respectively.

2. 試料の準備

3種類の試料をMBE法により作製した。試料構造の概略をFig. 1に示す。基板にはすべてCu(100)を使用し、各試料はバッファ層の組成が異なる。すなわち、Auを添加したCu層、Niを添加したCu層、Cuのみの層を、それぞれバッファ層として400Å成長した。AuおよびNiの添加された層は、臨界膜厚を超えて十分に緩和し、Cuよりも格子定数の長い(Au添加の場合)または短い(Ni添加の場合)基板として働き、この上に成長するFe/Cu層の格子定数を制御する役割をする。Auの添加された層はおおよそ+1%、Niの添加された層はおおよそ-1%格子定数が変化している。これらの層の上に、7 ML (monolayer)のFe層と、バッファ層と同じ組成のCu層14 MLが交互に積層した構造を作製した。Au添加の試料では繰り返し回数は10、Ni添加および、無添加の試料では繰り返し回数は20である。最後に成長層の保護と酸化防止のためのキャップ層として400ÅのCuを成長した。すべての試料について成長温度は60~90°C、成長速度は1.2~2.2Å/minとした⁹⁾。

本来、Niを添加した試料は、Fe原子間距離を縮めることによって非磁性のfcc-Feを得ることを目的とし、Auを添加した試料は、逆に原子間距離を伸ばすことで強磁性の試料を得ることを目的に作製された。しかし、得られた三つの試料について、VMS法およびSQUID法で磁気測定を行った結果、全試料でFe原子1個当たりの磁気モーメントに大きな差はなく、その値は約1.0 μ_B 程度であった⁹⁾。

Fig. 2 Measured EXAFS spectra. Since the total thickness of the Fe layer was thinner for the sample with the Au-doped buffer layer than for the other samples, the difference between the X-ray absorption coefficients below and above the absorption edge was smaller for the sample with the Au-doped buffer layer.

3. EXAFS 測定とデータ解析

EXAFS測定は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL4CおよびBL12Cにおいて行った。Fe層は総膜厚が400Å(無添加またはNi添加のバッファ層を有する試料)または200Å(Au添加バッファ層を有する試料)と薄く、さらに、これらの層は約3 mm厚のCu基板上に成長されている。この

Fig. 3 Normalized $\chi(k)$ spectra. The spectra of the sample with non-doped and Ni-doped buffer layers were similar to each other. The amplitude of the spectrum of the sample with the Au-doped buffer layer was smaller than that of the other spectra.

Fig. 4 Fourier-transformed $k\chi(k)$ spectra. The spectra of the samples with non-doped and Ni-doped buffer layers were similar to each other, even in r -space. Peaks corresponding to the nearest-neighbor atoms and farther atoms were clearly observed.

中にはいずれも、結合距離の長い相と短い相がある。試料が異なっても、それぞれの結合距離はほとんど変化しない。特に、短い方の結合距離は、エネルギーが最低となる点のまわりに集まっている。いずれの試料中でも、結合距離の長い相は磁気モーメント $2.4 \mu_B$ 程度を示し、結合距離の短い相の磁気モーメントは $0 \mu_B$ となる。この結果は、基板の格子定数などを操作し fcc-Fe の原子間距離を制御しようとしても、格子定数が小さくエネルギーの小さな相と、格子定数の大きい相に分離し、意図した格子定数の相を得るのがむずかしいことを意味する。

EXAFS 測定から得られた長短の結合距離を持つ相の体積比はおおよそ 1:1 である。この結果から、試料全体の平均の磁気モーメントは $1.2 \mu_B$ 程度になると予想される。実際、VMS および SQUID 測定から求められた試料の磁化率は、 $1 \mu_B$ 前後の値を示している⁹⁾。

したがって、測定された試料は、格子定数を制御し磁化率を変化させることを目的に作製されたが、実際には相分離が起こり高磁気モーメントの相と低磁気モーメントの相が共存するために格子定数の変化に関わらず $1 \mu_B$ 前後の磁気モーメントを示したものと考えられる。

5. ま と め

MBE 法により Cu 基板上に成長させることで得られた fcc-Fe 層について EXAFS 測定を行い、Fe 原子間距離の測定を行った。試料は、Cu 基板上に Ni または Au を添加した Cu 層を成長させることで、格子定数の異なる基板として働かせ、Fe 層の原子間距離を制御することを意図して作製された。し

かし、EXAFS 測定を行った結果、試料中には、結合距離が長く ($2.55 \sim 2.57 \text{ \AA}$) 磁気モーメントの大きな ($2.4 \mu_B$) 相と、結合距離が短く ($2.43 \sim 2.45 \text{ \AA}$) 磁気モーメントの小さな ($0 \mu_B$) 相が共存しており、基板によらず、平均の磁気モーメントは $1 \mu_B$ 程度となっていることが明らかになった。

謝 辞 本研究の EXAFS 測定は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設共同利用実験 94G241 により行った。

文 献

- 1) S. C. Abrahams, L. Guttman, and J. S. Kasper: *Phys. Rev.*, **127**, 2052 (1962).
- 2) U. Gonser, C. J. Meechan, A. H. Muir, Jr., and H. Wiedersich: *J. Appl. Phys.*, **34**, 2373 (1963).
- 3) J. G. Wright: *Phil. Mag.*, **24**, 217 (1971).
- 4) D. Pescia, M. Stampanoni, G. L. Bona, A. Vaterlaus, R. F. Wills, and F. Meier: *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2126 (1987).
- 5) W. A. A. Macedo and W. Keune: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 475 (1988).
- 6) R. Rochow, C. Carbone, Th. Dodt, F. P. Johnen, and E. Kisker: *Phys. Rev. B*, **41**, 3426 (1990).
- 7) R. J. Weiss: *Proc. Phys. Soc.*, **82**, 281 (1963).
- 8) V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz, and P. Mohn: *Phys. Rev. B*, **34**, 1784 (1986).
- 9) 松井正順, 来田 歩, 鎌田康寛, 山田保誠: 日本応用磁気学会誌, **19**, 767 (1995).
- 10) J. J. Rehr and R. C. Albers: *Phys. Rev. B*, **41**, 8139 (1990).
- 11) A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S.-K. Chan, and G. S. Knapp: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3763 (1988).

1996 年 8 月 30 日受理, 1996 年 10 月 30 日採録