Co/Ir 人工格子の構造と磁気特性 Structure and Magnetic Properties of Co/Ir Superlattices

柳原英人・高橋靖彦*・大嶋建一*・喜多英治

筑波大学物理工学系, TARA センター, 305-8573 つくば市天王台 1-1-1

*筑波大学物理工学系, 305-8573 つくば市天王台 1-1-1

H. Yanagihara, Y. Takahashi*, K. Ohshima*, and E. Kita

Institute of Applied Physics and TARA Center, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8573

* Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba 305-8573

(1998 年 10 月 14 日受理, 1998 年 12 月 4 日採録)

Superlattice structures and interlayer coupling between Co layers in Co/Ir superlattices were investigated. Co/Ir(001) superlattices were grown by means of an MBE system. X-ray diffraction patterns show that the superlattices have good coherency, good periodicity and low interdiffusion between Co and Ir layers. The easy axis of magnetization of the superlattices was parallel to $\langle 110 \rangle$ in the plane. Ir-thickness-dependent interlayer coupling was observed even at an Ir thickness of $5\text{\AA}$, and showed unperiodical oscillation. This anomalous oscillation could be considered as the result of multiperiodicity of the interlayer coupling in the Co/Ir(001) superlattice.

Key words: interlayer coupling, Co/Ir superlattice, epitaxial growth

1. はじめに

強磁性層とスペーサ層である金属層とを交互に積層したような金属人工格子において, その強磁性層間に間接的に交換結合が生じ, この層間結合がそのスペーサ層厚に依存して強磁性的(F)に働いたり, 反強磁性的(AF)に働いたりといったように振動しながらその強さがスペーサ層厚と共に減少するという現象はこれまでに様々な磁性層, 非磁性層の組み合わせについて報告されている¹⁾.

なかでも隣り合う強磁性層の磁化を反平行に配列させる AF 的な磁性層間結合は, 結合型金属人工格子においては巨大磁気抵抗効果(GMR)を生じるために不可欠な条件である. スペーサ層を構成する金属のフェルミ面間を張る定常的な波数ベクトルを $q_{\parallel}$ とすると, 層間結合の振動周期は $2\pi/|q_{\parallel}|$ で与えられることが, 理論的にも確認されている²⁾. ただし, $q_{\parallel}$ は膜の成長方向に平行なベクトルであり, その結果一般に, 同じスペーサ層であっても膜の配向によってその層間結合の振動周期が異なる. したがって層間結合に関する知見を得るためには, 配向を良く制御したようなエピタキシャル人工格子が不可欠である. 今日までに多層膜や人工格子の場合, 多くの元素でおおよそ $10\text{\AA}$ 前後の振動周期が見出されており, サンドイッチ膜では 2 原子層程度の短い周期の振動も同時に現れることが知られている.

層間結合を示す多くの金属の中でもとりわけ貴金属をスペーサとした試料に関する研究は数多く報告されている. Au/Fe あるいは Ag/Fe のような貴金属と強磁性金属の組み合わせでは GMR 効果が大きく現れしかもその格子定数の不整合は小さく歪みの少ない膜として取り扱うことができる. したがって実験的にも取り扱いが容易である上, 貴金属の電子構造が自由電子のそれと近いことから, 理論との比較を行うのに有利な系であり今日までに様々な研究がなされている. しかしながら遷移金属, 特に 4d や 5d 金属をスペーサ層とした場合, 強磁性層である bcc-Fe や fcc-Co との間の格子不整合は大きく, したがって人工格子は歪んだものになる. また bulk 状態での Fermi 面は遷移金属では複雑であることが知られている. 層間結合の発見からまもなく, スパッタ法を用いて見いだされた各元素と層間結合に関する研究では 4d や 5d 金属をスペーサ層としたとき貴金属に比べて一桁以上強い層間結合が生じることが明らかになってきたが³⁾, 4d や 5d 金属の常磁性遷移金属をスペーサとしてエピタキシャル人工格子を成長させ層間結合に注目して行われた研究は少ない. なかでも Ir をスペーサとした研究はスパッタ法を用いたものはいくつか報告されているが⁴⁾, MBE 法によるエピタキシャル人工格子は皆無であり, Ir の成長方位と振動周期の関係は理解されていない.

Co と Ir の格子不整合は比較的大きく, ともに fcc 構造を仮定した場合約 8% であり, エピタキシャル成長の条件を決定することはあまり容易ではないかと予想されたが, 今回我々は MBE 法を用いて良好な Co/Ir 人工格子のエピタキシャル膜を成長することができた. また Ir 層厚に依存した少々特異な振動現象も見いだされたので報告したい.

2. 実験方法

試料は 2 源超高真空蒸着装置で作製した. 到達真空は 1×10^{-9} Torr 程度であり, 成膜中は $\sim 10^{-8}$ Torr 台であった. 基板にはエピタキシャル成長用に研磨された $5 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の MgO(001)基板を用いた. 成長チャンバー導入前には特別な前処理は行わなかった. 膜成長を行う前に, 真空槽内で基板温度を 600°C で 3 時間程度加熱し基板表面の清浄化を行

った。その後基板温度はそのままバフア層として Fe を 12Å, Pt を 50Å 成長させた。さらにシード層として Ir を 550Å 積層した。シード層を積層した後、基板温度を 60°C に下げ Co 層から成長をはじめ、 $[\text{Co}7\text{\AA}/\text{Ir}(t_{\text{Ir}})]$ を一周期とし交互に 50 周期積層した。Co 層厚は良好なエピタキシャル成長が可能となるよう 7Å として固定し、Ir 層厚(t_{Ir})は 5~40Å の範囲で成長させた。なお 50 周期目の Ir 層は酸化防止のためにすべての試料において 50Å 積層した。

膜成長中は反射高速電子線回折(RHEED)を用いて表面観察を行った。また成膜後には Cu-K α 線源を用いて 2 軸 X 線回折(XRD)および 4 軸 XRD を行い構造評価をした。また室温において SQUID 磁力計を用いて膜面内に 50kOe までの磁場を印加し磁化測定を行った。また同様に室温にて 90kOe まで磁場を印加し磁気抵抗(MR)の測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 構造

基板加熱を行ってから 3 時間程度で MgO(001)面からの RHEED パターンはストリークとなった。その上にバフア層として Fe12Å を成長させると、スポット状のパターンになった。このことは Fe 層の島状成長を意味している。つづいて Pt を 50Å 積層すると大きくにじんでいるもののストリーク状のパターンに変化し、2 次元的な層状成長になっていることを確認した。またシード層の Ir 層からの RHEED 反射は層厚が 200Å を越えるとはっきりとしたストリークパターンになった。そのパターンは MgO(001)基板から得られたものと比較してストリーク幅は広くその間隔も若干広がっているように思われた。Co/Ir 人工格子成長時の RHEED パターンも最終のキャップ層までどの試料でも全過程でストリークパターンを示した。Co 層の成長時は強度は弱くなりストリークはにじんだ。一方 Ir 層の成長時にはストリークの強度は強くなりはっきりとしたパターンになった。基本的には Co, Ir 層共に基板 MgO の面方位を保ちつつ 2 次元的な層成長をしていることが確認された。

いくつかの試料の 2 軸 X 線回折の結果を Fig.1 に示す。矢印で示したピークはバフア層、或いはシード層からの寄与である。 $2\theta \approx 47.4^\circ$ にはシャープな Ir(002)反射がある。 $2\theta \approx 23^\circ$, $2\theta \approx 73^\circ$ 付近には幅の多少広いピークが見られるが、これはバフア層に Pt を用いたときに現れることからこれらのピークもバフア層から反射であることが分かる。なお $2\theta \approx 42.9^\circ$ には基板である MgO(002)の反射があり、この付近の測定はおこなっていない。2 軸 XRD プロファイルを見ると測定を行った全領域に超格子反射が見られ、また強度が(002)反射を中心にして広がっていることから成長方向に(002)配向していることが分かる。超格子反射は高次に渡

Fig. 1 XRD patterns of $[\text{Co}7\text{\AA}/\text{Ir}(t_{\text{Ir}})]_{s/n}(001)$ superlattices. Arrows indicate the peaks of the buffer and seed layers. Dots indicate fundamental peaks.

Fig. 2 X-ray diffraction intensity contour plot of a $\text{Co}7\text{\AA}/\text{Ir}14\text{\AA}$ (001) superlattice near Ir(113) in the $(010)^*$ reciprocal plane.

って観測されしかも大変線幅の狭いピークであることから周期性とコヒーレンスが良く、界面での拡散の少ない人工格子が成長していることが分かる⁹⁾。

Fig2 は Co7Å/Ir14Å に関して 4 軸 XRD を用いて測定した結果であり、シード層の Ir (113) 反射近傍の q_x - q_z スキャンをおこなったものである。シード層 Ir(113) 反射やその周りの超格子反射は逆格子原点を中心に若干広がっているのがわかるが、成長した人工格子は texture 構造ではなく、3 次的に配向して成長した単結晶様エピタキシャル膜であることが確認された。したがって良好なエピタキシャル人工格子であることが分かった。

3.2 磁気的性質

Fig3 にいくつか典型的な試料の室温における磁化曲線を示す。 $t_{Ir}=9\text{\AA}$ の試料では 50kOe の磁場では Co 層の磁化を飽和しなかった。 $5\text{\AA} \leq t_{Ir} < 9\text{\AA}$ の領域では残留磁化もほぼ 0 であったことから非常に強い AF 結合が働いているものと考えられる。

Fig. 3 Ir-thickness-dependent MH curves of Co/Ir(001) superlattices at room temperature. The curves on the left show ferromagnetical coupling and those on the right show antiferromagnetical coupling.

$t_{Ir}=9\text{\AA}$ 或いは $t_{Ir}=14\text{\AA}$, $t_{Ir}=31\text{\AA}$ の試料では残留磁化は大変小さく、飽和磁場の高いことから Co 層間に AF 的な相互作用の働いている事が分かる。また一方 $t_{Ir}=11\text{\AA}$ や $t_{Ir}=23\text{\AA}$ の試料では残留磁化が大きく飽和磁場が小さい磁化曲線に

なった。このことは Co 層間に F 的な相互作用が働いているか、或いは非結合の人工格子である事が分かる。これらの非結合或いは F 的結合を示す試料では零磁場で 70% 程度のモーメントが面内に揃っていることから容易軸は膜面内にあることが分かった。したがって Broeder らによって報

Fig. 4 MH curves of a Co/Ir(001) superlattice with $t_{Ir} = 31\text{\AA}$ along two axes in the film plane.

告されているような垂直磁気異方性⁹⁾は今回作成した試料では見られなかった。

AF 結合している試料では $t_{Ir}=14\text{\AA}$ 付近のものと $t_{Ir}=31\text{\AA}$ 付近の試料に関して低磁場での磁化過程に構造が見られた。作成した Co/Ir(001) 人工格子は面内に 4 回の対象軸を持つため $\langle 100 \rangle$ 方向か或いは $\langle 110 \rangle$ 方向に容易軸が観測される可能性がある。そこで面内の印加磁場の方向を $H/\langle 100 \rangle$ と $H/\langle 110 \rangle$ の 2 方向で磁化曲線を測定をおこなった。 $t_{Ir}=14\text{\AA}$ の試料では 2 方向に磁場を印加して得られた磁化曲線に有意な差は見られなかったが、 $t_{Ir}=31\text{\AA}$ の試料では明らかな差が現れた。この結果を Fig4 に示す。 $H=500\text{Oe}$ 程度では磁化過程に差は見られないが、 $H/\langle 100 \rangle$ で得られた磁化曲線は $H/\langle 110 \rangle$ で得られたものと比べて大きな飽和磁場が必要であることが分かる。このように Ir 層厚の薄い試料においては面内 2 方向の磁化過程に差が見られず、Ir 層厚の厚い試料において差が見られたという事は、二つの試料の間で異なるのが Ir 層厚のみであり Co の膜構造に大きな差がないと仮定すれば、磁化が飽和する過程において Ir 層厚の薄い試料では Co 層間の強い AF 的結合が支配的であり、一方 Ir 層厚の厚い試料では、AF 的層間結合が弱くなった結果、膜面内の磁気的な異方性が相対的にある程度大きくなり強磁性層間の AF 的相互作用と面内の異方性と両方が競合しているものと解釈できる。

50kOe 以上の飽和磁場を持つと考えられる $5\text{\AA} \leq t_{Ir} < 9\text{\AA}$ の試料については MR を測定した。 $t_{Ir}=6\text{\AA}$ では $H=85\text{kOe}$ で MR が飽和した。またヒステリシスはほとんどなく、低磁場で

の MR 曲線は丸いことから AF 結合を示す人工格子での理想的な形に近いと考えられる⁹⁾。しかしながらさらに Ir 層厚の薄い $t_{\text{Ir}}=5\text{\AA}$ の試料では $H=90\text{kOe}$ の磁場でも飽和しなかった。したがって層間結合はとても強いものと考えられる。AF 的な層間結合がみられた試料の MR 比は $t_{\text{Ir}}=6\sim 10\text{\AA}$ で $\sim 1.1\%$ また $t_{\text{Ir}}=14\text{\AA}$ でも $\sim 1.1\%$, $t_{\text{Ir}}=31\text{\AA}$ で $\sim 0.4\%$ であった。磁化曲線から F 的あるいは非結合とみられるような試料の MR 比はどれも 0.1% 程度であった。なおここでの MR 比は $MR = 1 - R(H = H_S)/R(H = 0)$ で定義している。

Fig. 5 Ir layer thickness dependence of the saturation field.

磁化曲線で AF 結合の見られた試料に関してのみ小さいながらも MR が得られ、この MR は電流と磁場の向きに関わらず負の磁気抵抗であることからいわゆる GMR 効果の結果得られた MR であると考えられる。これまでに報告されているスパッタ法により作成された試料の MR と比べると、本研究で用いた試料では厚いシード層があるにもかかわらず大きな MR 比であることが分かる。GMR における MR 比の大きさはいわゆる非対称パラメータ(α)の大きさが目安となる。Co マトリックス中に Ir を不純物として添加した場合の残留抵抗から得られている α は 0.33 である⁹⁾。したがって MR 比 はあまり大きくないと期待されるが、実際に Co/Ir 系の人工格子ではエピタキシャルの膜を用いても大きな MR は得られなかった。

Ir 層厚に依存した層間結合の様子を Fig.5 に示す。これは磁化曲線と MR 曲線から見積もった飽和磁場(H_s)の変化を Ir 層厚に対してプロットしたものである。 t_{Ir} に依存して H_s が大きく振動していることが分かる。 M_r も H_s と同様に t_{Ir} に依存して振動していた。 $t_{\text{Ir}}=5\text{\AA}$ の試料では Ir 層はたった 2 ～ 3 原子層であるにもかかわらずはっきりとした強い AF 結合が認められたということは Co 層は薄い Ir 層で十分に隔てられており、Co 層間での接触等による直接結合は無視できる程度にしか存在しないことを意味している。層間結合定数は

$$J_{\text{AF}} = H_s M_s t_{\text{Co}} / 4 \quad (1)$$

であらわされる。ここで M_s は強磁性層の飽和磁化である。

Co の磁気モーメントはバルクの値を仮定して $t_{\text{Ir}}=5\text{\AA}$ のとき J_{AF} は 2.2erg/cm^2 以上であることが分かる。この値はスパッタで報告されている値よりも大きい⁹⁾。

一般に多層膜や人工格子でみられる層間結合の振動現象はその周期が $10\text{\AA}$ 程度であるが、本研究ではその振動は周期的ではなかった。貴金属をスペーサに用いた系では、人工格子の試料では界面の乱れが大きく 2 原子層程度の振動周期はみられないが、よく制御された構造を持つサンドイッチ膜では、貴金属の Fermi 面の形状を反映して、短周期の振動と長周期の振動が同時に観測されており、理論からの予測と良い一致を見ている。Ir(001)をスペーサとした場合の振動周期の理論的な予測は Stiles によってなされているが、遷移金属は貴金属に比べ複雑な Fermi 面を持ち、[001] 方向に張る $q_{\parallel}$ は数多く、しかも格子不整合が 8% あることによって生じる格子歪みによって電子状態が変化することを考えると簡単に比較はできない。観測された非周期的な振動現象はいくつかの $q_{\parallel}$ できまる層間結合振動の重ね合わせの結果ではないかと期待されるが、詳細は不明であり今後の課題としたい。

謝 辞 90kOe までの磁気抵抗測定の際、測定装置を利用させて下さいました金属材料技術研究所の中谷功博士並びに谷山智康博士に感謝いたします。本研究の一部は文部省科学研究費、特定領域研究「微少領域磁性」(10130204)の援助により行った。

文 献

- 1) 例えば, J. A. C. Bland, B. Heinrich 編 Ultrathin Magnetic Structures II, 藤森啓安, 新庄輝也, 山本良一, 前川禎通, 松井正顕 編 金属人工格子
- 2) P. Bruno and C. Chappert: *Phys. Rev. B*, **46**, 261 (1992).
- 3) S. S. P. Parkin: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3598 (1991).
- 4) A. Dinia, M. Stoeffel, K. Rahmouni, D. Stoeffler and H. A. M. van den Berg: *Europhys. Lett.*, **42**, 331 (1998), Y. Luo, M. Moske and K. Samwer: *ibid.* **42**, 565 (1998).
- 5) 藤森啓安, 新庄輝也, 山本良一, 前川禎通, 松井正顕 編 金属人工格子
- 6) F. J. A. den Broeder, W. Hoving, and P. J. H. Bloemen: *J. Magn. Magn. Mater.*, **93**, 562 (1994).
- 7) A. Fert and P. Bruno: Ultrathin Magnetic Structures II, p82. ed. J. A. C. Bland, B. Heinrich
- 8) S. S. P. Parkin: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3598 (1991), Y. Luo, M. Moske and K. Samwer: *Europhys. Lett.* **42**, 565 (1998).
- 9) J. Unguris, R. A. Celotta and D. T. Pierce: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2734 (1998).