Co/Rh(111)多層膜の層間磁気結合と磁気異方性

Interlayer Coupling and Magnetic Anisotropy of Co/Rh(111) Multilayers

戸叶洋之・柳原英人・喜多英治

筑波大学理工工学系, つくば市天王台 1-1-1 (〒305-8573)

H. Tokano, H. Yanagihara, and E. Kita

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

It is known that a Co/Rh multilayers system show strong interlayer exchange coupling and perpendicular magnetic anisotropy. In this study, we fabricated two series of Co/Rh(111) multilayers: one with a wedge-shaped Rh layer and a Co layer of constant thickness, and the other with Rh layers constant thickness and wedge-shaped Co layers. The former were used for investigation of the interlayer coupling and the latter for investigation of magnetic perpendicular anisotropy. For the Rh wedged multilayers, spin flip was observed in the M-H curve, indicating the coexistence of anti-ferro magnetic coupling and perpendicular anisotropy. The Co wedged multilayers exhibited the perpendicular magnetic anisotropy for Co layer thicknesses less than 12 Å. From the Co layer thickness dependence of the magnetic perpendicular anisotropy, we found that the perpendicular anisotropy of Co/Rh(111) can be dominated by the strain produced by lattice mismatch.

Key words: multilayers, magnetic interlayer exchange coupling, magnetic perpendicular anisotropy

1. はじめに

金属人工格子に見られる特長的な物性として, 層間結合の振動現象, 垂直磁気異方性ならびに巨大磁気抵抗(GMR)等が良く知られている. 典型的な GMR 物質である Co/Cu, Fe/Au 系の層間結合の強さは 0.3 erg/cm² 程度であるが, Co/Rh, Co/Ir 系では 1~2 erg/cm² と強い層間結合が報告されている¹⁾²⁾.

Co/Ir 系で成長方位が(111)の多層膜において, Co, Ir ともに 3 原子層とした時, その反強磁性結合の強さ J_{AF} は最大となり, $J_{AF} = 2.5$ erg/cm² を示す. また, その垂直磁気異方性は, Co/Pt 系より大きく, 強い層間結合と垂直磁気異方性が共存することが報告されている³⁾. この Co/Ir 系の大きな垂直磁気異方性の発現機構として, 界面における非対称性に起因した Néel 型の界面結晶磁気異方性⁴⁾の他に, Co と Ir の 8% に及ぶ大きな格子ミスフィットによる磁気弾性異方性の効果⁵⁾, また界面における合金化によるその弾性効果の増加⁶⁾等が考えられるがその機構は明確ではない.

層間結合について Co/Ir 系では良好なエピタキシャルを成長した試料が作製されており, 実験と理論の比較がなされているが²⁾⁷⁾, この系に次いで強い層間結合を持つ系とされる Co/Rh 系は, まだ十分に定量的な検討がなされたとは言えない. Parkin らの報告では, スパッタ法で作製された Co/Rh 多層膜の結合の強さは 1.6 erg/cm² で振動周期は 9 Å であるとしている¹⁾. また, Zoll らは fcc(111)の多層膜で Rh 層厚が 4.8 Å のとき 34 erg/cm² と非常に大きな結合定数を報告している⁸⁾. しかしながら, この結果は面内に磁場を印加しており, 垂直磁気異方性の影響を考慮しておらず,

結合の大きさを大きく見積もっている可能性がある. また, 磁気異方性についての報告例は少なく, Oikawa らが Rh/Co/Rh サンドイッチ膜を作製し, (111)方向では Co 厚が約 3 Å 以下で垂直磁気異方性を示すことを報告している⁹⁾.

本研究では Co/Rh(111)多層膜を作製し, その層間結合と磁気異方性を検討する. Co/Rh 系は 7% の大きな格子ミスフィットを持っているため, その界面異方性, 弾性効果の大きさや合金化層の厚さ等を検討することにより垂直磁気異方性について新たな知見を得ることも期待される.

2. 実験方法

試料は EB-gun による高真空蒸着 (到達真空度 4×10^{-9} Torr, 蒸着中の真空度 4×10^{-8} Torr) で作製した. 基板にはサファイア (1102) 研磨基板 (10 × 20 mm²) を用いた. 膜厚は水晶振動子でモニターしている. チャンバー内で基板を 700 °C で 30 min 熱処理した後, Pt 20 Å, Rh 500 Å を蒸着しバッファ層とした. その上に Co 層と Rh 層を成膜速度 0.1 Å/s, 基板温度 70 °C で交互に蒸着した. 積層周期は 20~50 周期である.

試料作製時には基板長手方向に可動式のマスクを一定速度で動かすことで層厚を変化させ, くさび状の多層膜を作製した. 試料はくさび方向に対して垂直方向にダイヤモンドカッターを用いて 8 等分に分割しそれぞれの膜厚で評価を行った. 本手法は全く同一の作製条件で膜厚の異なる試料を得られる利点がある. Table 1 に作製された試料を示す. 今回は Co 層厚を 6.14 Å (3 ML) に固定し, Rh 層厚を 3~21 Å で変化させた Rh ウェッジ多層膜の試料と, Co 層厚を 3~23 Å で変化させ Rh 層厚を 13.2 Å (6 ML) に固定した Co ウェッジ多層膜の 2 種類の試料を作製した. 一層あたりのウェッジの勾配は Rh ウェッジ膜で 10 Å/20 mm で, Co ウェッジ膜では 8 Å/20 mm である. Rh ウェッジ多層膜は層間結合の Rh 層厚による変化を, Co ウェッジ多層膜は磁気異方性の Co 膜厚による変化を評価することを目的として作製した.

前述のように, Co/Rh 系の格子不整合は 7% と大きい. そこで, Rh 上の Co, あるいは Co 上の Rh の面内の格子緩和を定量的に解

Table 1 Wedge multilayer samples.

Co/Rh wedge multilayers	[Co 6.14Å/Rh 3-13Å] ₅₀
	[Co 6.14Å/Rh 11-21Å] ₅₀
Co wedge/Rh multilayers	[Co 3-11Å/Rh 13.2Å] ₃₀
	[Co 9-17Å/Rh 13.2Å] ₃₀
	[Co 15-23Å/Rh 13.2Å] ₂₀

析するために蒸着中は反射高速電子線回折(RHEED)によって、格子定数の変化および膜の平坦性をその場で観察した。磁気特性の評価にはSQUID 磁束計を用い、最大 ± 5 Tの磁場を膜面垂直方向ならびに面内方向に印加し室温で評価を行った。成膜後の構造解析にはCu-K α を線源とする2軸X線回折を行った。

3. 実験結果

3.1 構造解析

Fig.1の(a)にRhバッファ層蒸着後、(b)、(c)にCoとRh層それぞれの50周期目蒸着後のRHEEDパターンを示す。すべて $\langle 101 \rangle$ 方向からの観察である。バッファ層のRhは明確なストリーク状のパターンを示し、fcc(111)で成長している良質なバッファが得られた。多層膜の蒸着中もストリークを保ったまま成長し、積層周期の増加とともに多少スポット的になり膜の平坦性は若干損なわれるが、図のように50周期積層してもCo, Rh共にストリークを維持しており、良質な多層膜が得られていることが分かる。

Fig.2にCo層厚 t_{Co} を一定とし、Rhをウェッジ状に成長させ、 t_{Rh} を変化させた多層膜のX線回折パターンの一例を示す。横軸は散乱ベクトル $Q = 2\pi \times 2\sin\theta/\lambda$ で表示している。いずれの試料においても、黒丸で示したピークを基本反射として、小角領域から高角領域に渡って超格子反射が認められ、試料は良好なエピタキシャル成長をしているものと思われる。 $Q = 2.87$ 付近の反射はバッファ層のRh(111)からの反射である。一周あたりの設計膜厚の増加とともに超格子反射の間隔は狭くなっており、この間隔から一周の厚み $\Lambda = t_{Co} + t_{Rh}$ を算出した。少数点第2位まで示しているが、ウェッジ形状のため、実際には ± 0.63 Åの幅を持っている。Rhウェッジ多層膜についてFig.3に Λ の設計値を横軸に、超格子反射の間隔より見積もった Λ を縦軸にプロットした。設計値はウェッジの平均の厚みである。結果は、ほぼ傾きが1の直線に乗っており、設計値と実験値が約 ± 1.2 %以内で一致していることが分かる。以上より多層膜をウェッジ状にしても良好なエピタキシャル多層膜を得ることができ、その膜厚も精度よく作製するこ

Fig. 1 RHEED patterns of (a) a Rh(111) buffer layer, (b) the fiftieth Co layer and (c) the fiftieth Rh layer.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of [Co 6.14 Å / Rh wedge 3-21 Å]₅₀.

Fig. 3 Comparison of the designed and measured Λ values.

とができた。

蒸着中にRHEEDパターンのストリーク間隔を観察することにより、面内の格子定数の膜厚による変化を検討した。結果をFig.4に示す。Co膜厚50 Å, Rh膜厚は30 Åを成膜したときの面内の格子間隔の変化を調べている。格子定数の絶対値はバッファ層のRhが500 Åと十分に厚いため、完全にRhのバルク値に緩和しているものと仮定して定め、蒸着中のストリーク間隔との比から格子定数を決定する。この結果からCo層を蒸着し始めるとすぐには

Fig. 4 In-plane lattice constant as a function of the layer thickness in a Co/Rh multilayer.

Co の格子定数には緩和せず、約 30 Å 程まで格子緩和が続いていることが分かる。格子緩和について Chappert らは、転位が入らず、格子緩和の起こらない臨界膜厚 t_c を定め、膜厚 t が $t_c < t$ では格子ひずみ ε は $\varepsilon \propto 1/t$ で緩和が進むというモデルを示している⁹⁾。本実験での Co 層の t_c は 3 Å 程で、 $1/t$ では緩和が早くなってしまい、このモデルでは実験結果を上手く再現できなかった。一方、Rh 層は Co 層よりも早くバルク Rh の格子定数に緩和している。これより 7% の格子ミスフィットにより Co/Rh 多層膜は Rh 層では界面付近にひずみが集中するのに対し、Co 層内では緩和が遅く約 30 Å までひずみの分布が存在し、比較的に広い膜厚の範囲で面内方向に引っ張られていることが明らかとなった。

3.2 層間磁気結合

Fig. 5 に Co 層厚を 6.14 Å とし、Rh 層厚を変化させた Rh ウェッジ多層膜の磁化曲線を示す。磁場印加方向は膜面垂直方向である。磁化測定の結果から、Co 層厚 6.14 Å では垂直磁化膜となった。Rh 層厚 9 Å 以下では 50 kOe の外部磁場でも磁化は飽和せず、非常に強い反強磁性結合が生じている。図に示した Rh 層厚 7.37 ± 0.63 Å の試料は、最も大きい飽和磁場 H_s を持つものと考えられるが、低い磁場で磁化曲線が立ち上がってしまっている。この原因として Rh 層をウェッジ形状にし、さらに 3 原子層程度の厚さとしたため界面でラフネスが生じ、合金化と同等な影響が存在することを否定できない。また Rh 層厚 7.37 ± 0.63 Å 以下では、膜厚の減少とともに立ち上がりが顕著となり解析はさらに難しい。これらの問題により Rh 層厚の薄い領域で反強磁性結合の強さを定量的に求めることは困難であるが、飽和磁化 M_s を Co のバルク値として仮定して磁化曲線を外挿することにより H_s は約 200 kOe と見積もることができる。反強磁性結合の強さ J_{AF} は積層数が十分に大きく、磁性層厚 t の場合 $J_{AF} = M_s H_s t / 4$ で表すことができる¹⁰⁾。この式から結合の強さを見積もると $J_{AF} = 5$ erg/cm² 程であると推定される。Rh 層厚 10~15 Å では磁化曲線は強磁性的になり、Rh 層厚 16 Å 以上では再び反強磁性的となった。さらに Rh 層厚 16 Å 以上ではスピントリップが認められ、明らかにこの系において面垂直方向の一軸異方性と反強磁性結合が共存していることを示している。

Fig. 6 に M_s と残留磁化 M_r との角形比 M_r/M_s と H_s の Rh 層厚依

Fig. 5 Magnetization curves of [Co 6.14 Å / Rh wedge] ₅₀.

Fig. 6 Dependence of H_s and M_r/M_s on the Rh layer thickness.

存性を示す。 M_r/M_s は H_s と同様に M_s を Co のバルク値と過程して Rh 層厚 5.2 ± 0.63 Å まで求めることができた。図より M_r/M_s と H_s は Rh 層厚の変化により振動的に変化していることが確認できる。振動周期は、Parkin らの結果 9 Å と矛盾しないが、結合の大きさは彼らの報告より大きい。これより Co/Ir 系よりも Co/Rh 系の方が J_{AF} は大きい値を示すのではないかと考えられる。さらに定量的な解析を進めるためには、Rh 層の薄い領域で均一な厚みの膜の作製が必要であり、今回の様なウェッジ型の膜は不适当であるかもしれない。より Rh 層の厚い領域での層間結合の振動を確認し、フェルミ面との相関を検討することも今後の課題となる。

3.3 垂直磁気異方性

Co ウェッジ多層膜の磁化測定の結果から、試料は Co 層厚が薄い領域で垂直磁気異方性を示した。Co 層厚の増加とともにその強さは減少し、12 Å 以上では面内磁化膜となった。 M_s はすべての試料で実験精度の範囲内で Co のバルク値に近い値を示している、これは、Co/Ir 系や Co/Pd 系が界面で合金化し、Co の膜厚が薄い領域で M_s が減少してしまうのに比べ、Co/Rh 系では界面での合金化が少ないことを示している。Rh 層をウェッジ状にし、膜厚を数原子層まで薄くした場合、界面でのラフネスや合金化の影響が現われると考えられるが、Rh が 13.2 Å と十分に厚い場合では平坦な界面が得られていると考えられる。この結果は、Co/Rh 系の垂直

磁気異方性には合金化の影響、すなわち合金化に伴う磁気弾性効果の増加はあまり寄与していないことを示唆する結果である。

実効的な垂直磁気異方性 K_{eff} は、以下のような現象論的な式

$$tK_{eff} = (K_v - 2\pi M_s^2)t + 2K_s \quad (1)$$

で表されることが良く知られている⁹⁾。ここで K_v は結晶磁気異方性などを含む体積依存成分の項であり、 $-2\pi M_s^2$ は薄膜の形状磁気異方性の項である。この二項は膜厚 t に依存する。 K_s は膜厚には依存しない界面磁気異方性成分である。磁性層両界面分で $2K_s$ と定義している。この式の傾きから体積に依存する成分 K_v 、切片から K_s を求めることができる。Co ウェッジ多層膜の面垂直方向と面内方向の磁化曲線の面積差から、異方性エネルギーを計算し Co 膜厚に対してプロットした結果を Fig.7 に示す。図より 12 Å 以下では界面の異方性が支配的となり、垂直磁気異方性が現われることが見て取れる。7 Å 未満では単純な直線には乗らず減少し、上式では表すことができなかった。この傾向は他の多くの系でも現われている¹⁰⁾。Co 膜厚 7 Å 以上の領域では直線で表すことができた。(1)式から得られた K_v は $6.58 \pm 1.11 \times 10^6$ erg/cc となった。これは、fcc-Co の結晶磁気異方性¹²⁾よりも一桁程度大きな値となっており、hcp-Co の一軸異方性(4.53×10^6 erg/cc)と比べても同等かそれ以上の値を示している。Co 層が hcp か fcc であるかは、本実験から判断することはできないが、RHEED 像の解析から Co 層は明らかにひずんでおり、fcc 構造の結晶磁気異方性が増加している可能性もある。直線から外挿し求めた K_s は 0.58 ± 0.07 erg/cm² となった。この値は、典型的な垂直磁気異方性を示す系である Co/Pd や Co/Pt 等¹³⁾と同等の値で Co/Rh(111) が大きな垂直磁気異方性をもつことが明らかとなった。

Co 層の薄い領域の垂直磁気異方性が減少する傾向は界面の合金化やラフネスによる磁化の減少による影響ではなく、 K_s が膜厚によらない Néel 型の界面結晶磁気異方性の項と、界面の格子の不整合に起因する Co 層の格子ひずみによる磁気弾性異方性による項から成るため¹⁰⁾¹⁴⁾、このような単純でない傾向を示すのではないかと考えられる。以上の結果から Co/Rh 系は界面合金化の影響は少なく、7%の格子ミスマッチより Co 層がひずんでおり、垂直磁気異方性の機構を解明するのに適した系であると考えられる。今後の検討課題として、垂直磁気異方性の界面異方性と弾性異方性の定量的な評価を詳細に行うことがあげられる。

Fig. 7 Dependence of $t_{Co}K_{eff}$ on the Co layer thickness.

4.まとめ

Rh 層厚を変化させた Rh ウェッジと Co 層厚を変化させた Co ウェッジ形状をもつ Co/Rh(111)エピタキシャル多層膜を作製し、その層間結合と垂直磁気異方性について検討を行った。結果をまとめると以下ようになる。

- (1) RHEED 像の観察から、7%のミスフィットにより Co 層は約 30 Å の厚みまで面内にひずんでエピタキシャル成長をしていることが分かった。
- (2) Rh ウェッジ多層膜の磁気測定の結果から、Rh 層厚が 7.37 ± 0.63 Å の試料で最も強い反強磁性結合を示し、推定される結合の大きさは $J_{AF} = 5$ erg/cm² 程の値となった。これは Co/Ir 系よりも大きい値である。
- (3) Rh 層厚の変化に伴う層間磁気結合の振動を確認した。振動周期は 9 Å 程であった。
- (4) Co 層厚が 12 ± 0.5 Å 以下の試料で垂直磁気異方性を示した。また、垂直磁気異方性を体積依存成分 K_v と界面成分 K_s とに分離し、 $K_v = 6.58 \pm 1.11 \times 10^6$ erg/cc、 $K_s = 0.58 \pm 0.07$ erg/cm² を得た。
- (5) 垂直磁気異方性の Co 層厚依存性は、Co 層の薄い領域で単純な体積依存を示さなかった。今回作製された試料は、界面における合金化の影響は少ないと考えられるため、この傾向を説明するには Co 層のひずみによる磁気弾性異方性を考慮する必要があると考えられる。

文 献

- 1) S. S. P. Parkin: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3598 (1991).
- 2) H. Yanagihara, E. Kita, M. B. Salomon: *Phys. Rev. B*, **60**, 12957 (1999).
- 3) H. Itoh, H. Yanagihara, K. Suzuki, E. Kita: *J. Magn. Magn. Mat.*, **257**, 184 (2003).
- 4) U. Gradmann: *J. Magn. Magn. Mat.*, **54-57**, 733 (1986).
- 5) C. Chappert, and P. Bruno: *J. Appl. Phys.*, **64**, 5736 (1988).
- 6) S. K. Kim, V. A. Chernov, and Y. M. Koo: *J. Magn. Magn. Mat.*, **170**, L7 (1997).
- 7) Y. Luo, M. Moske, and K. Samwer: *Europhysics Lett.*, **42**, 565 (1998).
- 8) S. Zoll, A. Dinia, M. Gester, D. Stoeffler, H. A. M. van den Berg, A. Herr, R. Poinot, and H. Rakoto: *J. Magn. Magn. Mat.*, **165**, 442 (1997).
- 9) S. Oikawa, A. Shibata, S. Iwata, S. Tsunashima: *J. Magn. Magn. Mat.*, **177**, 1273 (1998).
- 10) S. S. P. Parkin, A. Mansour, G. P. Felcher: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1473 (1991).
- 11) F. J. A. den Broeder, W. Hoving, P. J. H. Bloemen: *J. Magn. Magn. Mat.*, **93**, 562 (1991).
- 12) T. Suzuki, D. Weller, C. A. Chang, R. Savoy, T. Huang, B. A. Gruney, V. Speriosu: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2736 (1994).
- 13) W. J. M. de Jonge, P. J. H. Boleman, and F. J. A. den Broeder: *Ultrathin Magnetic Structures I*, ed. by J. A. C. Bland, B. Heinrich, p. 80 (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- 14) T. Kingetsu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1658 (1997).

2003 年 10 月 23 日受理, 2003 年 12 月 19 日採録