金属人工格子の作製法の最近の進歩

新 庄 輝 也*

1. は じ め に

「人工格子は新物質の宝庫である」という口上が功を奏して予算獲得に成功し、金属元素を組合せた人工格子の研究を始めてから約15年が経過した。人工格子は各層の厚さを原子層単位で制御して積層した人工的多層膜であり、平衡状態では存在しえない新物質である。現在では国内外で多くのグループが種々の角度から人工格子の研究に取り組んでおり、その全容に触れる余裕はないが、ここでは新物質創製という観点から研究の流れを振り返り、主として技術的見地から最近の成果の紹介をしてみたい⁽¹⁾。人工格子の各層の構造を結晶学的に見ると、アモルファス、多結晶、エピタクシャル(単結晶)に分類できる。新物質を創製しようとすれば、異質の金属を組合せた人工格子に興味を持たれるが、室温の基板上に作製した人工格子はアモルファス多層構造を持つことが多い。薄いアモルファス層が果たして二次元的形状を保持するのかどうか、は元素の種類と成膜条件に依存するが、アモルファス層を含んでいても非常に短い周期性を持つ人工格子の作製が可能であることが実証された。2種類の金属を5 nm ずつ積層し、10 nm 程度の組成変調構造を作製することは(内容は多様ではあるが)、試みたほとんどの金属の組合せについて可能であり、場合によっては周期を1.0 nm 近くまで短くすることができた。このように人工格子の作製によって新物質を手に入れる可能性は実験開始前の予想よりもかなり広いことがわかった。

たとえば液相でも分離するFeとMgを組合せて作製したアモルファス積層構造の人工格子は新物質の典型といえよ

う⁽²⁾。しかし、アモルファス金属人工格子の研究は最近はまだ進展が見られていない。その原因は、X線光学素子を除くと実用的価値のある性質が見出されていないためであろう。アモルファス構造では抵抗は増加する一方、キュリー温度は低下してしまうため、後に述べるような磁気抵抗効果材料には適当ではない。また、熱的にかなり不安定な物質であることは避けられない。一方、基礎研究の対象としては、アモルファスの界面構造が微視的に非常に複雑である点が短所である。しかしながらアモルファス人工格子が新物質であることは明らかであり、まだ十分な検討が行われていないのが現状である。適当な研究課題が見出されれば脚光を浴びる対象になるであろう。

磁性体分野の最近の話題のひとつは、人工格子の巨大磁気抵抗効果(GMR)である。1988年にフランスのグループは、Fe/Cr人工格子の抵抗が外部磁場によって著しく減少することを見出した⁽³⁾。この現象の原因は磁気構造にあり、Cr層を通しての層間結合によって反平行に向いていたFe層の磁化が磁場によって平行に整列し、それとともに抵抗が減少する。磁気構造の乱れが電気抵抗を増加させること自体は不思議ではないが、数10%にも及ぶ抵抗変化は予想をはるかに越えるものであった。この結果によって我々は伝導性に対して磁性が大きな影響を与えることを認識させられた。その後その他の組合せの人工格子にも類似のGMR現象が見つかり、目下研究は多方面に広がっている。磁気抵抗(MR)効果は実用的にも重要であり、その観点からは、室温で大きな抵抗変化を、しかも小さな磁場で作り出そうという努力がされている⁽⁴⁾。電気伝導性に及ぼす磁性の寄与を大きくさせるには、その他の原因による抵抗は相対的に小さくしなければ

* 京都大学教授；化学研究所(〒611 宇治市五ヶ庄)

Recent Progress in Preparation of Metallic Multilayers; Teruya Shinjo (The Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

Keywords: *metallic multilayers, giant magnetoresistance, epitaxial films, wedge samples, microfabrication, current-perpendicular-to-the plane (CPP-MR), current-at-an-angle-to-the-plane (CAP-MR)*

1995年11月27日受理

ならず、試料の結晶性が高いことが要求される。したがって、GMRの研究はほとんどの場合、基本的にエピタクシーが可能な人工格子系を対象としている。

人工格子の高品質化がどの程度のところまで達しているかを次に述べる。GMR研究に関連して始まった層間結合の研究は近年の磁性物理分野のトピックスのひとつである。第3章では層間結合の研究に威力を発揮した“Wedge”型多層試料について述べ、最後に微細加工法による構造制御の三次元化について紹介し、今後の方向を洞察したい。

2. エピタクシャル人工格子の高品質化

無配向基板上に作製した場合でも金属超薄層の表面には最稠密結晶面が現れ、面垂直方向についてはかなりの程度配向した、いわゆるテクスチャ構造を持つ人工格子が形成されることは珍しくはない。しかし面内方向にも整列した単結晶状人工格子の作製や、異なった結晶配向面の人工格子を意図的に造るには単結晶基板が必要である。半導体、イオン結晶、あるいは金属単結晶の中から、研究目的も考慮して基板として適当なものを選択する。結晶としては良質であっても、原子レベルでフラットでかつ清浄な表面を得ることは容易ではない。便法としてよく用いられるのはあらかじめバッファ層を作製する手法である。ベル研グループは、サファイヤ基板上にまずNbバッファ層を生成し、その上にエピタクシャル稀土類金属人工格子を作製することに成功し、周期構造の制御によって磁気構造を変調できることを示した⁽⁵⁾。

RKKY相互作用といえば稀土類金属や、非磁性金属中の磁性不純物原子間に働く長距離相互作用として古くからよく知られてきた。しかし、3d金属と非磁性金属からなる人工格子において長距離相互作用の影響を具現させようとする試みは稀土類よりはかなり遅れ、GMR発見の副産物のかたちで研究が始まった。非磁性金属を介して3d磁性層間に働く結合が非磁性層厚に鋭敏に依存し、その符号さえ変わることが明らかとなって、あらためて高品質エピタクシャル人工格子による研究の必要性が認識された⁽⁶⁾。

一例として、われわれの行った3d/Au人工格子の結果を紹介する⁽⁷⁾。まず、GaAs(001)単結晶基板上にAuを約50 nm蒸着してバッファ層とする。基板温度を約570 Kに保ってバッファ層を作製すると、配向性が非常によく、かつRHEEDでみて原子レベルでフラットな表面が得られる。しかも新たに作製された表面であり、真空度さえよければ化学的にも清浄な表面が保持される。なお、バッファ層作製以前に基板上にシード層と称して単原子層程度の3d金属層を付着させておくことが重要であるという説があり、その有効性を実証する例も多いが、かならず必要というわけではなく、メカニズムはさだかではない。人工格子をバッファ層上に作製する時の基板温度は室温付近に保つ。

fcc Au(100)面の上にbcc Fe(100)面を45°回転させると

ほとんどミスフィットなく接合できるので、AuとFeからきれいな積層構造が形成できる。RHEED表面観察の結果では、Fe層表面ではやや平坦性が劣化するが、Au層でカバーすると平坦性を回復させる効果があり、たとえばFe層1.0 nmとAu層2.0 nmを交互に蒸着して人工周期を作ると、数10回繰り返しても最初の表面の平坦性が保持される。

Au/Co人工格子でも事情は同じで、Co層が非常に薄い時はbcc構造をとっているとみられ、2.0 nm程度の厚さのAu層と非常にきれいな周期構造を作るが、Co層が1.0 nmを越えると周期構造の品質は悪くなる。図1に3d/Au人工格子の構造の概念図とX線回折パターンの一例を示す。全角度領域にシャープなピークが見られることは試料中の界面がフラットで、周期性に乱れないことを証明している。半導

図1 (a) エピタクシャル3d/Au人工格子の構造概念図。
(b) Co/Au人工格子のX線回折パターン⁽⁷⁾。

体や酸化物超格子の場合は、結晶全体の骨格が単一の元素によって形成されており、その中に組成変動が作られるので結晶性のよい周期構造が得やすい。したがって、図1に類似したX線パターンがしばしば見られている。一方、金属人工格子は種類の異なる元素を接合するので、結晶性の高いエピタキシャル周期構造は得にくいのが当然で、このようなX線回折パターンは限られた元素の組合せで、限られた周期についてしか得られない。

人工格子の構造に関する究極的目標のひとつは、2種類の単原子層を交互に積層した単原子層人工格子の作製である。われわれは経験上、2種類の成分を積層するとき、一方を数nmの厚さに保てば他方は(少なくとも名目的には)単原子層にすることが可能であっても、双方を単原子層にすることは困難であるとみなしてきた。単原子層周期構造を作製したとの報告は既に存在するが、完成度は低く、ごく部分的に形成されたものであった⁽⁸⁾。最近、東北大グループはFe単原子層とAu単原子層からなる周期構造の作製に成功したと発表した⁽⁹⁾。この結果によると、構造解析によって2原子層周期が観測されているばかりでなく、磁気特性も目標の周期構造に合致するものであり、単原子層を交互に積層した構造がかなりの程度実現していることを示している。各単原子層の組成が100%、0%と交互に変化する理想的な単原子層人工格子の構造と比較すれば、現実の試料の完全度はまだかなり低いものと思われるが、明瞭な組成変化が1層毎に起きていることは確かであり、人工的構造制御がかなりの程度まで実現できることを示している。この場合もバッファ層の利用が成功のひとつのカギとなっている。

15年前には、界面での組成の乱れは3原子層以内の範囲に抑えられると主張しても容易には信じてもらえなかったことを思うと、隔世の感がある。FeとAuは化合物や規則合金を作らない系であり、その意味でもAu/Fe単原子層人工格子はまさしく新物質といえる。単原子層人工格子が実現できる元素の組合わせが極めて限定されていることは明らかではあるが、まだ新しい組合せを検討する余地はかなり残されているように思われる。

われわれのAu/3d人工格子の研究はGMRに関連して始めたものであり、図2はFe層は1.0 nm一定とし、Au層の厚さを変化させたときのMR比を示している。この場合のMR効果は磁気構造が外部磁場によって変化することに伴う抵抗変化であり、MR効果の出現はAu層を通じてFe層間に反強磁性的結合が働いていることを意味する。図からわかるようにMR比はAu層の変化に対して敏感に変化し、シャープなピークを形成している。すなわち、Au層の厚さが非常に限られた範囲にある時のみ反強磁性層間結合が働いてMR効果を示す。またそのMR効果のピークは1 nm余の間隔をおいて周期的に現れ、7.0 nm程度の長距離にまで相互作用が存在することを示す。層間相互作用の議論は本稿の目的ではないが、非磁性層厚が0.1 nm変わっても大きな

図2 Fe/Au人工格子のMR比のAu層厚依存性⁽⁷⁾。(図中に示すように、ガラス基板上に作製された(111)テクスチャ試料の結果は著しく異なっている。)

変化が生じることを示しており、そのような結果が現れること自体、試料中で0.1 nmの精度の構造制御が実現している証明であることを強調しておきたい。このように、物性面から見てもかなり品質の高い人工格子が得られるようになってきているが、研究目的に即した理想的な試料が得られるとは限らない。図中のMR効果は室温で数%の値であるが、これらの試料は上に説明したとおりバッファ層上に作製したものであり、伝導性のよいAu層のシャント効果がなければ2倍以上のMR効果を示したはずである。しかし、良質の人工格子を作製する必要条件がバッファ層であれば見かけのMR比が減少することは避けられない。われわれは都立大グループの協力を得て、GMRと類似の大きな磁場依存性が熱伝導性にも見られることを世界にさきがけて発表した⁽¹⁰⁾。単結晶人工格子を試料に用いてさらに進んだ検討を行うことが望まれるが、熱伝導性に対しては、バッファ層の存在ばかりでなく、単結晶基板(かりに絶縁体であっても)が大きな寄与をすることを阻止できない。したがって、単結晶人工格子の熱伝導性に対する磁場効果の測定はほとんど絶望的である。

3. 新しいタイプの構造制御

(1) Wedge型試料

図2の結果から層間相互作用が非磁性層厚に非常にデリケートに依存することがわかる。その系統的研究のためには非磁性層厚を少しずつ変えた大量の人工格子試料が必要で、しかもそれぞれの試料内での層厚の変動を0.1 nm以下に抑えた高品質試料でなければならない。非常に労力が要求される。一方、電気抵抗はさておき、層間結合の研究だけを行うのであれば、磁性・非磁性・磁性の3層サンドイッチ構造試料でこと足りる。しかも非磁性層の厚さに傾斜があり、くさび(Wedge)型にできればひとつの試料によって系統的な

結果が一気に得られる。Unguris らは図 3(a) のように Fe ホイスター (001) 面上に Cr Wedge 層を作り、さらに Fe 層で被覆した。Fe 層表面の磁化の方向をスピン分極走査電子顕微鏡法で観測したところ、正負の方向が交互に現れ、Cr 層の厚さにしたがって結合が変動していることが確認された⁽¹¹⁾。Wedge 層の作製は通常はシャッターをゆっくりと移動させる方法を用いる。この手法は世界中で多くのグループによって採用され、原子層単位で層間相互作用が変化することを示す多くの結果が得られている⁽¹²⁾。

非磁性層を介しての結合の強さは非磁性層の厚さに依存するばかりでなく、磁性層の厚さにも依存し、やはり振動型の変化を示すと東芝グループが主張している⁽¹³⁾。この結果は磁性層を原子層単位の階段状 Wedge 構造にして観測されたものであるが、オランダのグループは図 3(b) のように 2 重 Wedge 構造を提案し、非磁性層、磁性層の厚さによる磁性の変化を系統的に一気に測定可能にした⁽¹⁴⁾。彼らはさらに、

図 3 (a) Fe/Cr-wedge/Fe whisker 試料の Fe 表面の
スピン方向の観測。
(b) 二重 Wedge 構造⁽¹⁴⁾。

磁性層を分割し、一定の厚さの Ni 層に厚さが変化する Co 層を重ね、界面効果の詳細を検討する試みも行っている。同様の手法は非磁性層の研究にも応用可能であり、2 種類の非磁性金属を厚さを変えながら複合した効果を調べることができる。さらに、多層からなる人工格子の性質を調べる場合にも、組成の異なる試料を大量に作らなくても Wedge 構造をとりいれれば効率良く望みの特性を示す構造を決定できる可能性があり、今後の利用を検討する価値があろう。Wedge 試料に対して、カー効果や電子線分光のように微小領域のスピン方向が検出できる手段を用いれば磁性の挙動の観測が可能であり、一つの試料を用いて組成変化に対する磁気特性の変化を系統的に調べることができる。しかし、それぞれの場所について、個々に電気伝導性の測定を可能にするにはもう一段の工夫が必要である。

(2) 微細加工技術の応用

これまでの人工格子は平滑な基板上に作製され、できるだけ完全な二次元構造を目指してきた。その場合の構造制御は膜成長方向についてであり、膜に垂直の方向について人工的構造を単原子層の精度で実現しようという努力がされてきた。今後もこの方向の研究が進展することは疑いのないところである。一方、膜面内方向についても構造制御を行い、三次元的人工格子を作ることは一つの夢である。この方向へのチャレンジとして、半導体分野で発展してきたいわゆる微細加工技術を磁性体に応用した先駆的研究が報告され始めていることを紹介する。三次元化を促進したひとつの要因はやはり GMR 研究にある。人工格子薄膜の GMR を測定する時、薄膜形状であれば当然のこととして、膜面内に流れる電流について行われる (Current-in-plane についての MR を CIP-MR という)。ところで、GMR は界面を横切って移動する伝導電子についての現象であり、人工格子面に垂直の電流に対して測定できればもっと大きな変化が起きることは容易に想像できる (Current-perpendicular-to-the plane, CPP-MR とよぶ)。しかし薄膜の CPP-MR の測定は、抵抗値が非常に小さいために容易ではない。この困難を解決するためにフィリップスグループは微細加工技術を導入し、人工格子薄膜から $1 \mu\text{m}$ 程度のサイズの微細カラムを形成した。そのような試料を用いて膜面垂直方向の電流についての測定を行い、CPP-MR は CIP-MR よりかなり大きいという結果を得た⁽¹⁵⁾。このように、微細加工技術を利用すれば MR 効果を増加させる可能性があることが明らかになったが、微細加工装置は高価であり、既存の装置を磁性体加工に利用するのは困難である。微細カラムによる追試は日本の企業グループが行っているが、大学では行われていない⁽¹⁶⁾。ベルギーのグループは、メンブレンフィルターにあらかじめナノメートル径の穴をあけておき、その中に人工格子 (たとえば Co/Cu) を電着法によって生成し、CPP-MR 測定を行った⁽¹⁷⁾。電着法によって作製した人工格子は組成変調の完全性に限度があ

と思われるが、試料の形状としては見事なナノワイヤが実現している。人工格子の GMR を別にしても、電着法によるナノワイヤは興味深い試料であり、諸外国では活発な研究が始まっているが、筆者の知る限り日本での研究はまだ発表されていない。

われわれは、微細加工技術をより簡便に利用する方法として、あらかじめ微細加工を施した基板上への人工格子の作製を試みた⁽¹⁸⁾。図 4(a) のような V 字溝構造を基板表面に形成することは半導体分野では確立された技術となっている。Si(001) 表面にミクロな縞状パターンを電子線描画し、異方性エッチングによって安定な Si(111) が現れる原理を利用する。ここで使用した試料における溝の間隔は、最小 0.5 μm である。このような V 字溝基板上に膜を作製すると、蒸着方向によって図 4(b), (c), (d) のような試料が得られることになる。まず GMR を示す人工格子を (b) のような構造に、やや厚く作製し、MR 測定を行うと、もとの基板面の方向で、かつ紙面に平行に流れる電流は、人工格子界面とは一定の角度(54.7°)を持つことになる。同じ試料で、電流方向を紙面に垂直にとると、人工格子界面とは平行となり、従来の CIP-MR が測定される。この両者の MR を比較したのが図 5 であり、新しい配置(Current-at-an-angle-to-the-plane,

図 4 (a) 微細加工法によって作製された V 字溝基板。
(b) 微細加工基板上の人工格子膜の構造(蒸着方向はもとの基板面に垂直)。
(c), (d) 同(斜め方向の入射)。

図 5 微細加工基板上の非結合型人工格子の CAP-MR⁽¹⁸⁾ (CIP-MR と比較)。

CAP-MR) は CIP-MR よりもかなり大きいことがわかった。角度の点からは、CAP は CIP と CPP の中間に位置するが、CAP-MR は CIP-MR よりも顕著に増加しており、試料作製が簡単な長所もあって、今後さらに利用する価値があると思われる。

蒸着方向に角度を付けて、図 4(c), (d) のような細線状の試料の作製を試みているが、磁性体膜の場合には新しい異方性を付加する効果が見られている⁽¹⁹⁾。異方性の制御はいろいろな方向に利用できる可能性が考えられる。基板の微細構造をさらに変化させることができれば、新しいタイプの構造制御を磁性体に与えることが期待される。

4. お わ り に

半導体分野で発達してきた微細加工技術が、磁性体にいろいろの形で応用されつつあり、人工格子に対しても、GMR 研究に関連してその利用が始まっている。三次元的な構造制御に興味を持たれるのは当然であり、人工格子への微細加工技術の応用がさらに進められることを予想している。一方、従来の平面的人工格子に対しても、さらに地道で、注意深い研究をすすめる必要がある。GMR、特に層間結合の研究を通じてわれわれは、薄膜の品質がその特性に大きく影響することを学んだ。たとえば、膜厚について非常によく制御された試料を使わなければその本質に迫る測定結果が得られない場合があることがわかってきた。今後の研究にはさらに高品質の試料が求められている。

人工格子の研究を開始した時、創製すべき新物質のイメージとして描いたものには、たとえば非磁性元素を組合せた界面に発生する強磁性相、常伝導どうしの界面に超伝導相を発生させる、などがあつたが、ふりかえって見れば、はかばか

しい結果を得るにはいたっていない。界面の制御をより高度化した試料を用いて検討すべき多く課題がまだまだ残されているのが現状である。

本稿で紹介した研究は、文献リストにおける共著者の方々のご協力によるものであり、謝意を表する。研究の一部は文部省科学研究費(試験研究)の援助によって行われた。

文 献

- (1) 参考書としては例えば、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，アグネ研究センター，(1994)。
- (2) K. Kawaguchi, R. Yamamoto, N. Hosoi, T. Shinjo and T. Takada: J. Phys. Soc. Jpn., **55**(1986), 2375.
- (3) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: Phys. Rev. Lett., **61**(1988), 2472.
- (4) 例えば T. Shinjo and H. Yamamoto: J. Phys. Soc. Jpn., **59**(1990), 3061.
- (5) 総説としては，C. F. Majkrzak, J. Kwo, M. Hong, Y. Yafet D. Gibbs, C. L. Chien and J. Bohr: Adv. Phys., **40**(1991), 99.
- (6) S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche: Phys. Rev. Lett., **64**(1990), 2304.
- (7) K. Shintaku, Y. Daitoh and T. Shinjo: Phys. Rev., **B47**(1993), 14584; L. Wu, T. Shinjo and N. Nakayama: J. Magn. & Magn. Mater., **125**(1993), L14.
- (8) J. L. Makous and C. M. Falco: Solid State Commun., **68**(1988), 375.
- (9) K. Takanashi, S. Mitani, M. Sano, H. Fujimori, H. Nakajima and A. Osawa: Appl. Phys. Lett., **67**(1995), 1016.
- (10) H. Sato, Y. Aoki, Y. Kobayashi, H. Yamamoto and T. Shinjo: J. Phys. Soc. Jpn., **62**(1993), 431.
- (11) J. Unguris, R. J. Celotta and D. T. Pierce: Phys. Rev. Lett., **67**(1991), 140.
- (12) A. Fuss, S. Demokritov, P. Grünberg and W. Zinn: J. Magn. & Magn. Mater., **103**(1992), L221; Z. Q. Qui, J. Pearson, A. Berger and S. D. Bader: Phys. Rev. Lett., **68**(1992), 1398; S. T. Purcell, M. Y. Johnson, N. W. E. McGee, R. Coehoorn and W. Hoving: Phys. Rev., **B45**(1992), 13064.
- (13) S. N. Okuno and K. Inomata: Phys. Rev. Lett., **72**(1994), 1553.
- (14) P. J. H. Bloemen, M. T. Johnson, M. T. H. van de Vorst, R. Coehoorn, J. J. de Vries, R. Jungblut, J. aan de Stegge, A. Reinders and W. J. M. de Jonge: Phys. Rev. Lett., **72**(1994), 764.
- (15) M. A. M. Gijs, S. K. J. Lenczowski and J. B. Giesbers: Phys. Rev. Lett., **70**(1993), 3343.
- (16) 入江庸介，榊間 博，里見三男，川分康博，粉体および粉末冶金，**42**(1995)，1151；前田篤志，久米 実，黒木和彦：粉体および粉末冶金，**42**(1995)，1156.
- (17) L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela and A. Fert: Appl. Phys. Lett., **65**(1994), 2484.
- (18) T. Ono and T. Shinjo: J. Phys. Soc. Jpn., **64**(1995), 363.
- (19) 杉田康成，小野輝男，新庄輝也：投稿準備中。