

Co/bcc-Cr, Ni/bcc-Cr 人工格子の磁気抵抗効果

Magnetoresistance Effect of Co/bcc-Cr, Ni/bcc-Cr Artificial Superlattices

鎌田康寛・杉本浩一・松井正顕

名古屋大学工学部, 名古屋市千種区不老町 (〒464-01)

Y. Kamada, K. Sugimoto, and M. Matsui

Department of Material Science and Engineering, Nagoya Univ., Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

Epitaxial Co/Cr and Ni/Cr superlattices were prepared by using MBE. The crystal structure, interlayer exchange coupling, and magnetoresistance are discussed. The crystal structure of the Co and Ni grown on the bcc-Cr(001) were distorted hcp(11 $\bar{2}$ 0) and, fcc(110), respectively. In the Co/Cr system, an oscillatory exchange coupling, similar to that in an Fe/Cr system was observed, and the MR ratio was 2% at most. On the other hand, antiferromagnetic coupling was not observed in the Ni/Cr system, and the MR ratio was less than 0.1%. These differences are discussed from the viewpoint of mixing (alloying) at interfaces.

Key words: Co/Cr and Ni/Cr superlattices, magnetoresistance, exchange coupling, epitaxial growth, MBE

1. 緒言

巨大磁気抵抗効果(GMR)¹⁾および、磁性層間の交換結合の非磁性層膜厚による振動現象²⁾は、Fe/Cr人工格子での発見以来、基礎的・応用的観点から関心がもたれ、磁性人工格子研究の大きなテーマの一つとなっている。これまで磁性層、非磁性層の元素をさまざまに変えたものについて研究が行われ、その性質の違いが報告されてきた。初期の研究では、同じ系でも研究者により異なる結果が得られたりしたが、その一つの原因として、配向度など含めた膜の結晶構造の評価が不十分であったことが挙げられる。最近、エピタキシャル成長のFe/Cr人工格子で220% (1.5 K)の大きなMR比が報告されている³⁾が、このように、良質な人工格子を作製しその結晶構造を十分に評価することが、GMRおよび層間結合を考える上で必要不可欠な条件である。ここで、Fe/Cr系において磁性層をCo, Niに変えたときのGMR、層間結合の違いについても興味もたれる。しかし、Fe/Cr系と異なり、Co, Niはバルクでそれぞれhcp, fcc構造をとり、bcc構造のCrの整合性が悪いいため良質な試料の作製が困難である。Co/Cr系では、Parkinらが最初に2.5%のMR比を報告しているが²⁾、結晶構造については詳しく触れていない。Zeidlerらはエピタキシャル膜の作製を行い、層間結合や磁気異方性について報告を行っている⁴⁾。Fe/Crと同様のCr膜厚でAFカップリングが生ずることを報告しているが、振動現象は確認されていない。またバッファ層が厚く磁気抵抗の測定は行っていない。一方、エピタキシャルNi/Cr人工格子の作製および、磁気抵抗・層間結合に関する報告はこれまでにない。本研究では、分子線エピタキシー(MBE)法を用い、エピタキシャルCo/bcc-Cr, Ni/bcc-Cr人工格子を作製し、構造解析、磁化測定、磁気抵抗測定を行い、結晶構造、層間結合、

磁気抵抗効果について検討した。

2. 試料の作製および実験方法

試料作製はVG社製V80Mシステムを用い、到達真空度は 1×10^{-11} Torr、成膜真空度は 5×10^{-11} Torrの超高真空下で行った。Co, Niはeb-gunで蒸着し、膜厚制御に水晶振動式膜厚計を用いた。Crの蒸着にはグラファイトのつぼを装着した高温K-cellを用いた。蒸着速度はいずれも約3~5Å/minである。また、Co, Ni, Crとも4Nの純度のものを使用した。Crは特に高純度のものでも酸素などが含まれていることがあるので、酸素ガスなどの含有量の少ない材料を使用した。基板にはMgO(001)を使用して、チャンバー内に導入する前に酸素雰囲気中900°Cで熱処理を施した。最初に基板温度500°CでCrバッファ層を100Å積層した。そのときのCr膜面はbcc(001)面であった。その上に基板温度90°Cで[TM xÅ/Cr yÅ] (TM=Co, Ni)を繰り返し20周期積層させ、最後に50ÅのCrキャップ層を蒸着させた。x, yはそれぞれ約5~30Åの設計とした。

構造評価は*in-situ*でRHEED(反射高速電子線回折)を用いて表面構造を観察し、試料作製後にX線回折装置(Cu-K α)を用いて θ -2 θ スキャン法で $2\theta=1.5\sim 20^\circ$ および $45\sim 90^\circ$ の範囲を測定した。磁化測定は主に試料振動型磁力計(最大印加磁場13 kOe)を使用し、4.5 Kでの測定にはSQUIDを用いた。磁気抵抗効果の測定(最大印加磁場17 kOe)では、直流四端子法を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 構造解析

Fig. 1に[Co 8Å/Cr 29Å]₂₀の小角および中角X線回折パターンを示す。サテライトピークが多数見られることから、良好な人工周期性を持つ人工格子が作製されたことがわかる。[Co xÅ/Cr 18Å]₂₀の中角X線回折パターンから、ステップモデルを用いて膜面垂直方向の面間隔を評価したものをFig. 2に示す。Cr層の面間隔はCo層膜厚によらずほぼバルクのbcc-Cr, $d_{(002)}$ に近い値となり、またRHEED観察とあわせてbcc(001)構造であることを確認した⁵⁾。一方、Co層の面間隔はCr層のものより小さくなっており、Co層膜厚が増加するに従い、バルクのhcp-Co, $d_{(11\bar{2}0)}$ に漸近することがわかった。実際、Cr(001)上に300ÅのCoを積層させた単層膜のX線回折パターンにはhcp-Co, $d_{(11\bar{2}0)}$ のみピークが観察され、RHEEDパターンの観察結果⁵⁾とあわせると、Cr(001)上のCoは膜厚が増

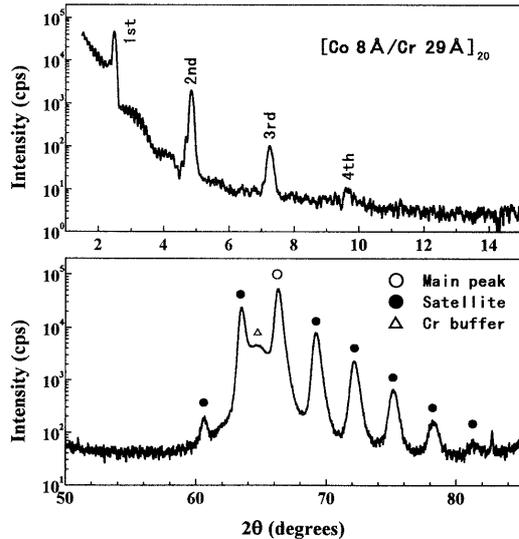


Fig. 1 The low- and high-angle X-ray diffraction patterns of a $[\text{Co } 8\text{Å}/\text{Cr } 29\text{Å}]_{20}$ superlattice.

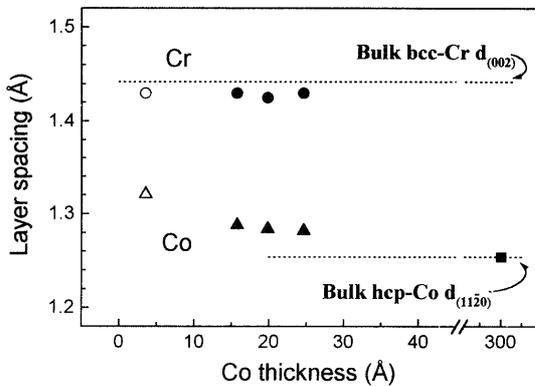


Fig. 2 Variation of the layer spacing of Cr and Co as a function of the Co layer thickness. \circ, \triangle : $[\text{Co } 4\text{Å}/\text{Cr } 9\text{Å}]_{20}$, \bullet, \blacktriangle : $[\text{Co}/\text{Cr } 18\text{Å}]_{20}$, \blacksquare : Co 300Å/Cr film.

加すると $(11\bar{2}0)$ 配向した hcp-Co を形成することが確認された。

同様に、Ni/Cr 人工格子の構造解析を行った結果、Cr (001) 上の Ni は膜厚が増加すると (110) 配向した fcc-Ni の双晶を形成することがわかった。Fig. 3 に膜厚が厚い場合の Co, Ni の bcc-Cr(001) に対する方位関係を示す。Co, Ni ともにミスフィットが最小となるように、bcc-Cr(001) $[110]$ 方向に配列するために、このような成長面、成長方位が生じたものと考えられる。Fig. 2 に示したように、膜厚が薄い場合はこのような方位関係のもとでかなり歪んだ構造をとっているものと思われる。なお、RHEED パターンの解析および、Ni/Cr 人工格子の構造解析の詳細については他で報告する⁵⁾。

3.2 層間結合の Cr 膜厚依存性

Fig. 4 に Co/Cr 人工格子の室温での磁化曲線を示す。膜面内と垂直の両方向に磁場を印加し測定を行った。Fig. 4(a)~(c) から、Cr 膜厚を一定にして Co 膜厚を薄くしていくと、磁化容易軸は膜面内から膜面垂直方向に変化することがわかる。Fig. 4(c) の $[\text{Co } 8\text{Å}/\text{Cr } 18\text{Å}]_{20}$ は垂直磁化膜となっており、残留磁化も大きいことから Co 層間は強磁性結合をしていると考えられる。一方、Fig. 4(d) の $[\text{Co } 8\text{Å}/\text{Cr } 9\text{Å}]_{20}$ では同じく垂直磁化

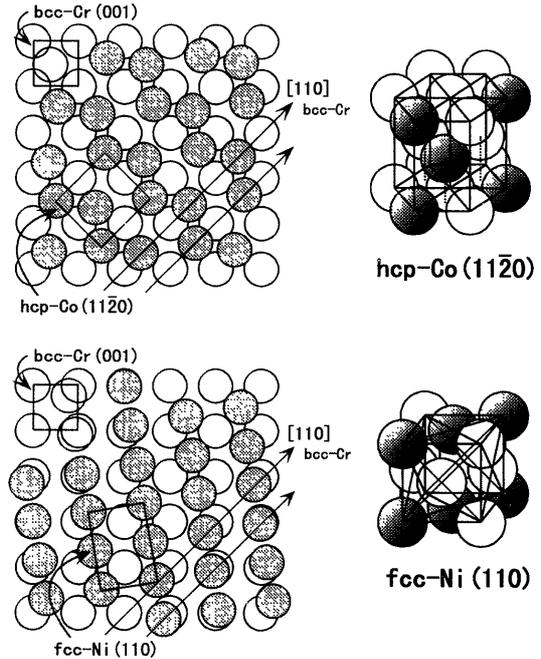


Fig. 3 Growth relationship of hcp-Co and fcc-Ni on bcc-Cr(001).

膜であるが、残留磁化がなく、9 kOe 付近でスピンフリップを起こしている。Co 層間はスピンの膜面に垂直に向いて、反強磁性結合をしていると考えられる。残留磁化を見積もることにより、Co 層間の結合状態を評価することができるので、Cr 膜厚と飽和磁化 M_s で規格化した残留磁化 (M_r/M_s) の関係を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a) に本実験から得られた Co/Cr, Ni/Cr の値を、Fig. 5(b) に Fe/Cr 系で報告されている値⁶⁾を示す。Co/Cr 系では層間結合の振動現象が観察され、その周期と位相は Fe/Cr 系とはほぼ同様の振動であることがわかる。一方、Ni/Cr 系では M_r/M_s の Cr 膜厚に対する依存性に振動は見られず、残留磁化は大きいことから、Ni 層間の明確な反強磁性結合は確認されなかった。この原因について次節で考察する。

3.3 界面 mixing の考察

本研究で作製された Co/Cr, Ni/Cr 人工格子の強磁性層当たりの磁化の大きさは、強磁性層膜厚が薄いとき、バルクの値に比べかなり減少していた。ここで、バルク合金では CoCr で Cr 25%, NiCr では Cr 12% の低濃度で非磁性になることが知られている。このことから、Co/Cr, Ni/Cr 人工格子は界面で mixing による合金層が形成されている可能性が考えられる。ここで Fig. 6 のようなモデルに基づいて界面での mixing を評価した。すなわち強磁性層をつくる原子の積層方向での濃度分布が、Fig. 6 のように台形状になっているとする。このとき各原子層の持つ磁化の大きさは、Co, Ni 濃度が 100% の領域ではバルクの hcp-Co, fcc-Ni と同様の磁化を持つとし、Cr と mixing を起こしている領域では組成によって磁化が異なりと仮定する。その結果観察される Co あるいは Ni 当たりの飽和磁化の大きさを次式で表すことができる。

$$\text{Co/Cr について: } M_s = M_{s, \text{hcp-Co}}(t_{\text{Co}} - 0.75t_{\text{mix}})/t_{\text{Co}}$$

$$\text{Ni/Cr について: } M_s = M_{s, \text{fcc-Ni}}(t_{\text{Ni}} - 0.88t_{\text{mix}})/t_{\text{Ni}}$$

上式に従って、 $t_{\text{Co(Ni)}}$ に対して $M_s \cdot t_{\text{Co(Ni)}}$ をプロットし、直線が

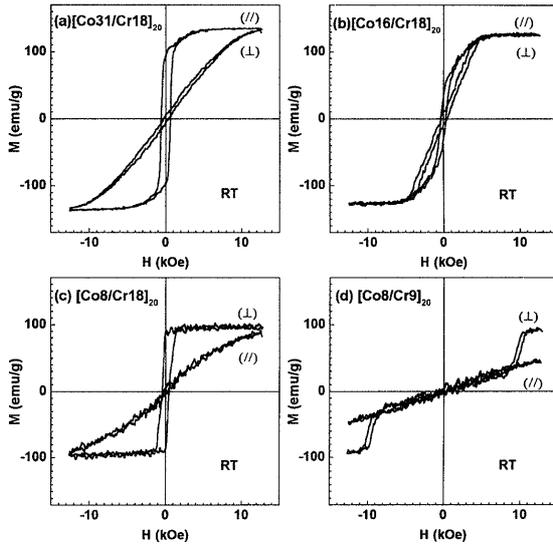


Fig. 4 M - H curves measured for the Co/Cr superlattices with an applied field H oriented parallel ($//$) and perpendicular (\perp) to the film plane. (a) [Co 31Å/Cr 18Å]₂₀, (b) [Co 16Å/Cr 18Å]₂₀, (c) [Co 8Å/Cr 18Å]₂₀, (d) [Co 8Å/Cr 9Å]₂₀.

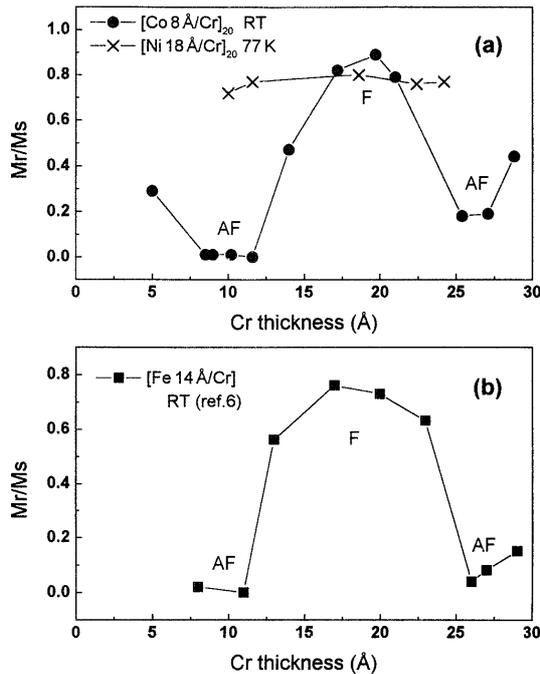


Fig. 5 Variation of the M_r/M_s ratio of TM/Cr (TM = Co, Ni, Fe) as a function of the Cr layer thickness, where M_r is the remanent magnetization and M_s is the saturation magnetization.

$t_{Co(Ni)}$ 軸と交わる点から t_{mix} を見積もることができる。これらの結果を Fig. 7 に示す。得られた t_{mix} は、Co/Cr で約 5Å, Ni/Cr で約 12Å となった。このモデルでは mixing のない ($t_{mix}=0$) 理想的な人工格子の場合、飽和磁化はバルクと同じ大きさとなる。

一方、バンド計算によると mixing のない場合でも、界面付近の Co, Ni は Cr の影響によって磁化が減少する。したがってこのような効果を考慮に入れると、前述の解析結果では t_{mix} を

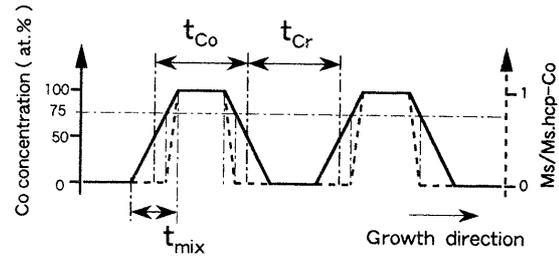


Fig. 6 Mixing model in a Co/Cr superlattice.

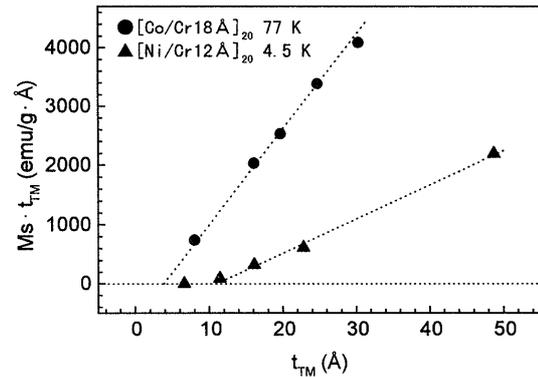


Fig. 7 Variation of $M_s \cdot t_{TM}$ as a function of t_{TM} (TM = Co, Ni).

やや大きめに見積もっている可能性もある。しかし、Co/Cr に比べて Ni/Cr での mixing 量が多いという結果は変わりないものと思われ、この違いが層間結合の違いに現れていると言える。すなわち、界面での mixing のために実質的な非磁性層の厚さに分布ができてしまい、特に Ni/Cr 系でそれが大きいことから、反強磁性的層間結合が弱められた可能性が考えられる。その他に、非磁性層が Cr 層、合金層と 2 種類あることにより振動に寄与するフェルミ面の波数ベクトルが不連続になった可能性も考えられるが、フェルミ面の構造がわからないため詳細については不明である。

3.4 磁気抵抗効果

Fig. 8 に [Co 8Å/Cr]₂₀, [Ni 18Å/Cr]₂₀ の 77 K での磁気抵抗の測定結果を示す。Co/Cr に関しては膜面垂直方向に磁場を印加している。Co/Cr 系では Fig. 5 で示した振動と同様な磁気抵抗変化率 (MR 比) の振動が確認され、最大で約 2% の MR 比が得られた。我々は、同様に作製条件のもとで Fe/Cr 人工格子を作製し磁気抵抗を測定したが、[Fe 9Å/Cr 9Å]₂₀ において、4.2 K で最大値 116% の MR 比を得た⁵⁾。Fe/Cr と Co/Cr の違いは、井上らの理論計算の結果⁷⁾から理解できる。井上らは、人工格子界面での磁性原子位置と非磁性位置を置換したときの原子のポテンシャルエネルギーの差が伝導電子の散乱源 (random exchange potential) になると考え、Fe, Co に対してさまざまな遷移金属元素を組み合わせたときの MR 比を計算している。Fe に対して非磁性層として Cr を用いたとき、ダウンスピンの伝導電子が Fe のフェルミ面で感じるポテンシャルと、Cr のフェルミ面で感じるポテンシャルとがほぼ一致すると報告している。その結果、ダウンスピン電子の抵抗が下がり、MR 比が最大になる。一方、Fe を Co に変えると、この二つのポテンシャルに差が生じ、MR 比が下がると予想している。こ

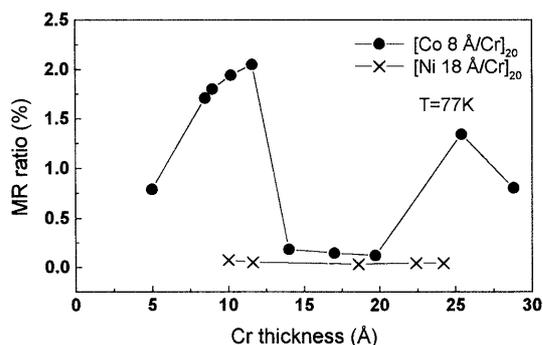


Fig. 8 Variation of the MR ratio of Co/Cr and Ni/Cr superlattices as a function of the layer thickness.

の計算では、界面における mixing を 1 原子層とし、界面以外の磁性層内での散乱や、スピン依存性のない散乱などを無視し簡略化しているので、定量的に比較することはむずかしい。しかし、本実験で得られた Fe/Cr と Co/Cr の MR 比の差は定性的に井上らの議論で説明できるものと考えられる。

Ni/Cr 人工格子の MR 比は Cr 膜厚依存性がなく、Ni 層間が反強磁性結合していないので、0.1% 程度の小さな値となったと考えられる。

4. 結 言

MBE 法を用い、エピタキシャル Co/bcc-Cr, Ni/bcc-Cr 人工格子を作製し、結晶構造、層間結合、MR 比を比較した。膜厚が厚いとき、bcc-Cr(001) 上に Co は hcp(11 $\bar{2}$ 0) 面、Ni は fcc(110) 面が成長することがわかった。[Co 8Å/Cr] 人工格子で垂直磁気異方性が観察され、Cr 層厚を変えたとき、Fe/Cr と同

様の層間結合の振動現象が観察された。一方、Ni/Cr 人工格子では Ni 層間に明確な反強磁性結合は見られなかった。その原因として、界面での合金層の形成が考えられる。MR 比は Co/Cr において最大でも 2% 程度であり、Fe/Cr の MR 比と比較してかなり小さいことがわかった。この傾向は、井上らの理論計算⁷⁾と定性的に一致する。Ni/Cr の MR 比は 0.1% 程度であった。

謝 辞 金属人工格子の磁気抵抗効果について多くの有益な議論をして頂いた、名古屋大学工学部の井上順一郎助教授、伊藤博介博士に御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 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**, 2472 (1988).
- 2) S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche: *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2304 (1990).
- 3) R. Schad, C. D. Potter, P. Belien, G. Verbanck, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3500 (1994).
- 4) T. Zeidler, W. Donner, N. Metoki, F. Schreiber, A. Schreyer, J. F. Ankner, C. F. Majkrzak, and H. Zabel: *J. Magn. Magn. Mat.*, **148**, 211 (1995).
- 5) Y. Kamada, K. Sugimoto, Y. Saza, and M. Matsui: to be published.
- 6) E. E. Fullerton, M. J. Conover, J. E. Mattson, C. H. Sowers, and S. D. Bader: *Phys. Rev. B*, **48**, 15755 (1993).
- 7) 井上順一郎, 前川禎通: 日本応用磁気学会誌, **16**, 623 (1992); Itoh, J. Inoue, S. Meakawa: *Phys. Rev. B*, **47**, 5809 (1993).

1996 年 10 月 15 日受理, 1997 年 1 月 16 日採録