

レーザーアブレーションとスパッタリングを併用して作製した Co/Cu 膜の構造と磁性

Structure and Magnetism in Co/Cu Multilayers Prepared by Laser Ablation and Sputtering

太田尾 寿・棚原 学・山本伸矢・大越正敏

九州工業大学情報工学部, 飯塚市川津 680-4 (☎820-0067)

H. Ohtao, M. Tanahara, S. Yamamoto, and M. Ohkoshi

Faculty of Computer Science, Kyushu Institute of Technology, 680-4 Kawazu, Izuka 820-0067

Co/Cu multilayers were prepared by a combination of laser ablation with rf sputtering. The layer structure was observed for Co and Cu layers of more than 4\AA thickness, where the films exhibit ferromagnetic behavior with low coercivity and high remanence. In Co/Cu films with Co and Cu thicknesses of less than 2\AA , ferromagnetic $M-H$ curves with high coercivity and anisotropic magnetoresistance were observed when the Co composition is more than 50%, while superparamagnetic $M-H$ curves and no observable granular-type giant magnetoresistance were observed when the Co composition is less than 50%. The granular-type giant magnetoresistance was observed in Co/Cu films with a Co thickness of about 2\AA and a Cu thickness of more than 4\AA , which exhibit superparamagnetic behavior due to the discontinuous Co layers. Co/Cu films with Co and Cu thicknesses of 2.5\AA showed a shifted hysteresis loop at low temperatures, in which a transient structure between a granular and layered structure was observed.

Key words: laser ablation, sputtering, Co/Cu multilayers, magnetoresistance

1. はじめに

磁性金属と非磁性金属との人工格子やグラニュー型相分離合金における巨大磁気抵抗効果 (GMR) は多くの研究がなされてきた。人工格子型 GMR における層構造の乱れや界面の効果, グラニュー型 GMR (GGMR) における磁性金属粒子のサイズや粒子間距離との関係にはまだ不明な点が多く, 反強磁性結合による GMR の発現は作製方法にも依存することが知られている^{1)~4)}。

レーザーアブレーションは結晶性の良い膜を低基板温度で作製できることが知られているが, 付着粒子のエネルギーがあまり高いと積層構造を壊すおそれがあり, 人工格子研究にはあまり用いられていない。我々はレーザーアブレーションによる薄膜作製条件を種々検討し, レーザーエネルギーや雰囲気の影響を研究してきた^{5)~6)}。ここでは, このレーザーアブレーション法と通常のスパッタリング法とを組み合わせることによって, Co 層と Cu 層が数原子層の厚さ付近の Co/Cu 積層膜を作製し, 層の連続性や Co 粒子あるいは Cu 粒子の大きさや配向性が磁性と電気伝導に及ぼす寄与を明らかにしようとした。

2. 実験方法

真空槽内を 10^{-8} Torr 以下に排気した後, Ar 3 mTorr の条件で Co 層と Cu 層を室温のガラス基板に交互に付着させ, 厚さ約 1000\AA の Co/Cu 薄膜を作製した。装置の都合上, Co 層厚および Cu 層厚が 2\AA 以下の場合には Co をレーザーアブレーションで, Cu は RF スパッタで, 2\AA 以上の場合には Co 層を RF スパッタで, Cu 層をレーザーアブレーションで作製した。

アブレーションは KrF エキシマレーザー (波長 248 nm , パルス幅 27 ns) を用い, エネルギーと繰り返し周波数を変えることにより成長速度 $0.2\sim 2\text{\AA}/\text{pulse}$ で制御した。アブレーションでの付着粒子のエネルギーは Ar 3 mTorr とすることにより数十 eV 以下に抑えられている⁵⁾。スパッタリングは膜成長速度を $1\text{\AA}/\text{s}$ とし, シャッターの開閉により層厚を制御した。

Co/Cu 膜の構造は X 線回折 (Cu- K_{α} 線) により解析した。磁気的性質は VSM により 80 から 300 K の範囲で 15 kOe までの磁場を印加して測定した。磁気抵抗は 10 から 300 K にわたって 4 端子法により 5 kOe まで印加して測定した。本論文の磁気抵抗のデータは電流と磁場が平行の場合である。ゼロ磁場での比抵抗は ρ_0 で表し, 磁気抵抗変化率は $\Delta\rho/\rho_{\max}$ で表した。ここで $\Delta\rho$ は $\rho(H) - \rho_{\max}$ であり, ρ_{\max} はゼロ磁場近傍において比抵抗が極大を示す値である。

3. 実験結果および考察

Co と Cu は低温基板に同時スパッタリングで作製した場合

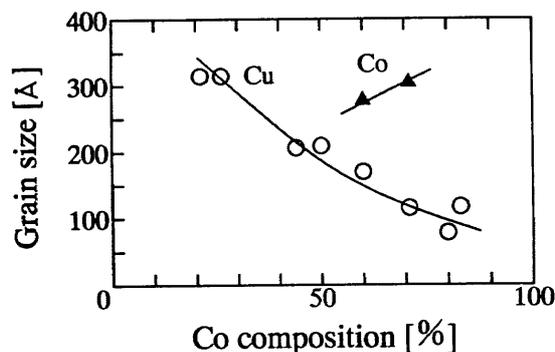


Fig. 1 Dependence of the grain size on the Co composition.

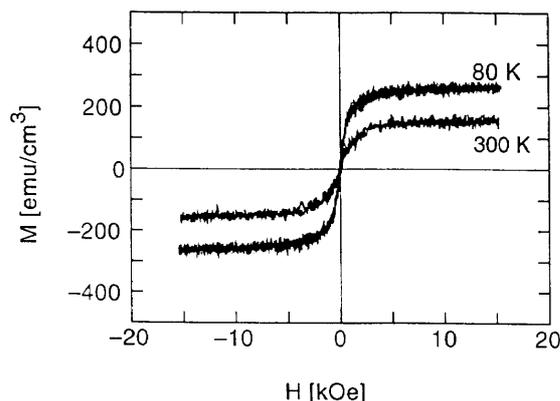


Fig. 2 Magnetization curves for the Co(0.8)/Cu(1.7) film at 300 K and 80 K.

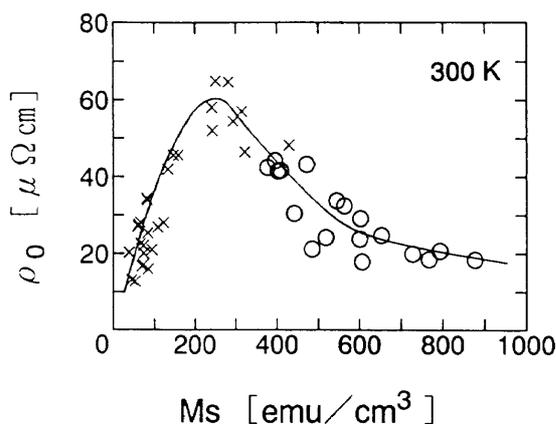


Fig. 3 Relation between the resistivity ρ_0 and the saturation magnetization M_s at 300 K in Co/Cu multilayers. The symbol \times is for d_{Co} and d_{Cu} of less than 2 Å, while the symbol \circ is for d_{Co} and d_{Cu} of more than 2 Å.

には強制固溶することが知られている⁷⁾. 本作製法においても Co 層と Cu 層の厚さ d_{Co} , d_{Cu} が共に 1 原子層以下で作製した場合には、層構造をとらず、Co と Cu が混ざった膜になることが予想される。しかし、X 線回折の結果、Co と Cu はほぼバルクの格子定数をもって分離し、共に (111) 配向した fcc 構造をとることがわかった⁸⁾. Co 組成 (付着速度から見積もった Co の体積含有率) が増加するほど、fcc Cu(111) ピークの強度は減少して幅が広がり、fcc Co の (111) ピーク強度は強くなる。これらピークの半値幅から Scherrer の式を用いて見積もった粒径の Co 組成依存性を Fig. 1 に示す。Co 組成が減少すると、Cu の粒径は 100 Å から 300 Å へと大きくなる。Co 粒子は、Co 組成が低い膜では Co の X 線回折ピークが小さいため粒径を評価できていないが、Co 組成が減少すると Cu マトリクス中で非常に小さくなると考えられる。

Co 組成が 50% 以下では、飽和磁化、残留磁化とも非常に小さく磁化曲線にはヒステリシスがほとんどない。Co 微粒子が Cu で分離されているため、超常磁性を示すと考えられる。Fig. 2 は Co の厚さ $d_{Co}=0.8\text{Å}$ で Cu の厚さ $d_{Cu}=1.7\text{Å}$ の Co(0.8)/Cu(1.7) 膜の 300 K と 80 K での磁化曲線である。ランジュバン関数でよくフィッティングでき、Co 粒子の直径は約 80 Å と評価することができる。以後、飽和磁化 M_s はランジュ

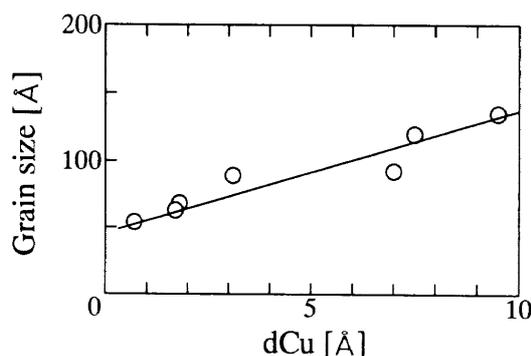


Fig. 4 Dependence of the grain size on the Cu layer thickness in Co/Cu multilayers with a 2.5-Å-thick Co layer.

バン・フィットから求めた値を用いることにする。300 K での飽和磁化は 160 emu/cm³ で、これは膜全体の磁化であるから、Co 粒子の磁化は 500 emu/cm³ と小さいことになる。温度の低下に伴い、磁化はやや下に凸で 80 K まで単調に増加する。Co 組成が 50% 以下の Co/Cu 膜では、300 K での磁気抵抗変化率は、5 kOe で 0.1% 以下と小さい。Co 粒子の磁化が小さい、あるいはサイズや粒子間距離が適当でないため巨大磁気抵抗効果を示さないと推測される。

Co の粒径は Co 組成が増加すると大きくなり、70% では 300 Å になることが Fig. 1 からわかる。Co 組成が 50% を超えると、Co 粒子同士がつながって強磁性結合を生じると考えられ、飽和磁化、残留磁化とも急に増大して強磁性的な磁化曲線となる⁸⁾. 保磁力は約 50 Oe と大きい。しかし、Co 80% でも M_s は 500 emu/cm³ と、バルク Co の磁化から期待される単純希釈された飽和磁化よりはかなり低く、Co 粒子の結合は Cu チャネルのため完全ではないと考えられる。磁気抵抗効果は通常の異方性磁気抵抗効果 (AMR) を示す。

これらグラニューラ構造膜の 300 K、ゼロ磁場での比抵抗 ρ_0 を飽和磁化 M_s に対してプロットすると Fig. 3 の \times 印のようになる。Co 組成が 50% 以下では、 M_s は 200 emu/cm³ 以下と小さく超常磁性を示し、Cu 粒子が膜厚方向にもつながっていて、電流はおもに Cu マトリクスを流れるため比抵抗が低くなると考えられる。Co 組成が 50% を超えると、強磁性になって M_s は 200 emu/cm³ 以上に大きくなり電流は Cu マトリクスのみを流れることができないため比抵抗が高くなると考えられる。

Co, Cu 層厚とも 4 Å 以上の厚い場合には、X 線回折パターンの小角領域に周期構造による回折が見られるので積層構造になっていることが確認できる。層厚が 4 Å より薄くなると層は不連続になり、2 Å 以下ではグラニューラ構造になると考えられる。

Fig. 3 中の \circ 印は Co 層厚と Cu 層厚が共に 2 Å 以上の場合で、300 K での飽和磁化 M_s は 400 emu/cm³ 以上と大きい。Cu 層厚が一定であれば Co 層厚が厚いほど M_s は大きくなる。 M_s が増えるに従って比抵抗が低くなっているのは、Co 層が厚くなるほど結晶性が良くなる、あるいは層の連続性が良くなるためと考えられる。X 線回折パターンの広角域には fcc 構造の (111) ピークが、fcc Cu の (111) と fcc Co の (111) ピーク位置

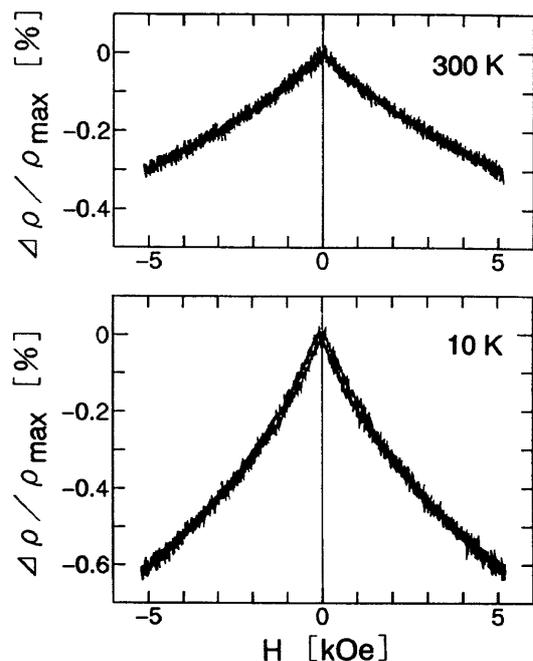


Fig. 5 MR curves for the Co(2.0)/Cu(7.0) film at 300 K and 10 K.

の間に見られる。Co 層厚を 2.5\AA とし、Cu 層厚を変化させた Co/Cu 膜において、fcc (111) ピーク半値幅から見積もった粒径の Cu 層厚依存性を Fig. 4 に示す。Cu 層厚が厚くなると粒径は大きくなるのがわかる。Co 層厚と Cu 層厚が 2\AA 以下のグラニューラ構造膜に比べて粒径が小さくなっているのは、膜厚方向への粒子の連続した成長が妨げられて積層構造に近づくためと考えられる。

Co 層厚が 2.5\AA 以上では強磁性を示し、角型比が大き

なって保磁力は約 15 Oe と減少する。磁気抵抗曲線には、低磁場で AMR がみられ、高磁場では強制効果と思われる抵抗の減少が見られる。低温では磁化が大きくなるのに伴って AMR が大きくなり、強制効果は小さくなる。この高磁場での比抵抗の減少は、Co 層厚が 2.5\AA 以下と薄く、かつ Cu 層厚が 4\AA 以上に厚くなるに従って大きくなり、グラニューラ型巨大磁気抵抗効果 (GGMR) を示すようになる。Fig. 5 に Co(2.0)/Cu(6.0) 膜の GGMR 曲線を示す。印加磁場が増えると比抵抗は磁化の 2 乗に比例して減少する (電流と磁場が垂直の場合も同様である)。磁化曲線は超常磁性を示して、300 K の比抵抗 ρ_0 は $45.4\ \mu\Omega\text{cm}$ と高い。Co は連続層になっていないと考えられる。

Co 層厚が 2.5\AA で Cu 層厚が $2\sim 8\text{\AA}$ の Co/Cu 膜では、磁化曲線の角型比が大きい強磁性を示すが、300 K から磁場を印加して低温に冷却すると、ヒステリシスループが印加磁場方向とは逆にシフトすることがわかった。Fig. 6 に示すように Co(2.5)/Cu(3.8) 膜では 80 K において 95 Oe シフトした。このヒステリシスループは 15 kOe まで印加したメジャーループの拡大図であり、 ± 600 Oe で磁化の絶対値が等しくなっていることからマイナーループではないことがわかる。同図にはこの膜の磁気抵抗曲線も示したが、300 K では AMR が観察されていて、10 K では 120 Oe のシフトが生じている。磁気抵抗曲線において磁場を + から - に掃引したときのピークの方が、- から + へ掃引したときのピークより大きいのは、磁化曲線において磁場を + から - に掃引したときの磁化反転の方が急峻なのに対応している。シフト量は磁化が飽和していれば冷却時の印加磁場の大きさによらない。このループシフトは磁場冷却によって誘導された一方向異方性の結果であり、強磁性と反強磁性の共存を示唆している。したがって、この膜の飽和磁化

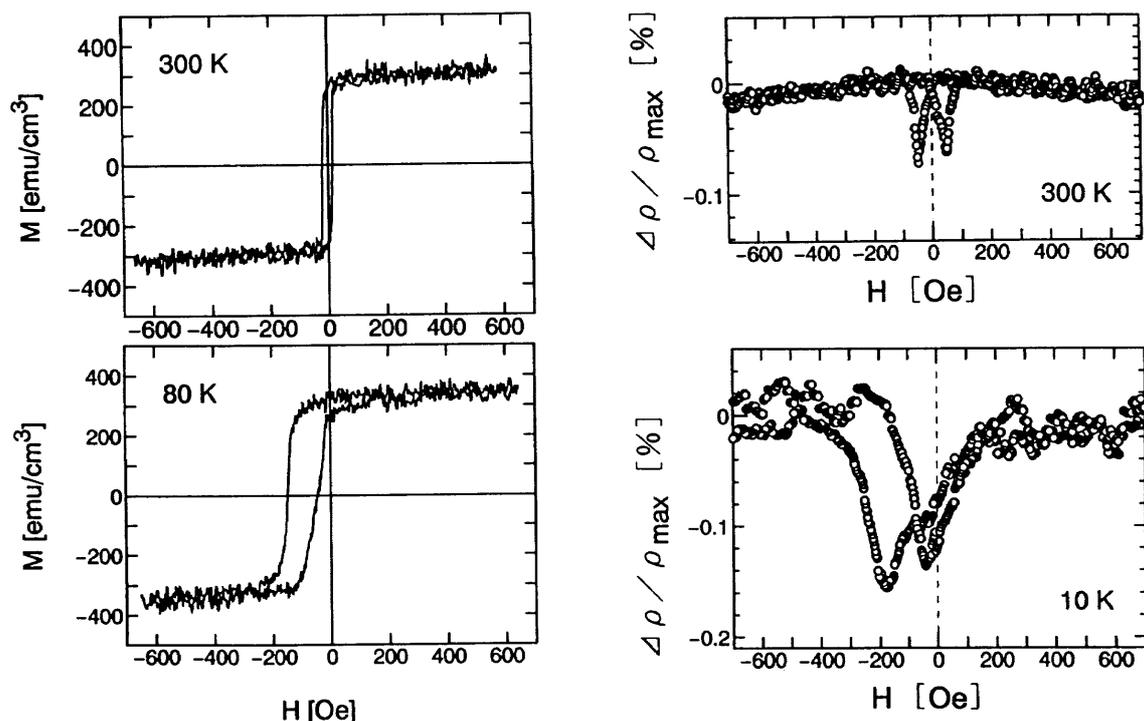


Fig. 6 Magnetization curves at 300 K and 80 K, and MR curves at 300 K and 10 K, for the Co(2.5)/Cu(3.8) film.

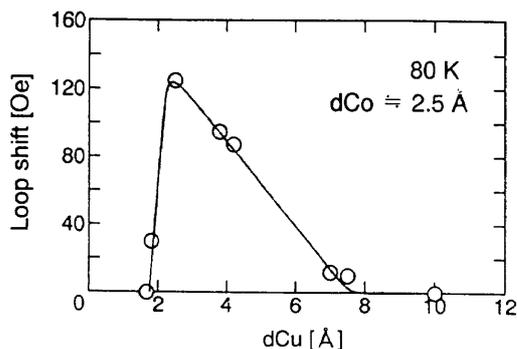


Fig. 7 Dependence of the loop shift on the Cu layer thickness in Co/Cu films with 2.5-Å-thick Co layer.

がバルク Co の磁化から期待される単純希釈された飽和磁化より小さくなっていることは矛盾しない。

80 K でのループシフト量の Cu 層厚依存性を Fig. 7 に示す。Co 層厚は 2.5 Å である。Cu 層厚が 2 Å からループシフトは発生し、2.5 Å で最大値 125 Oe となってから減少するが、この減少は飽和磁化の減少に対応していると考えられる。Cu 層厚が 10 Å 以上では AMR が小さくなって GGMR の方が大きくなり、ループシフトはなくなる。Cu 層厚が 2 Å 以下では層構造にはならず、グラニューラ構造になって保磁力が増大し、ループシフトは生じない。したがって、ループシフトは Co 粒子がつながって連続層が形成しはじめ、グラニューラ構造から積層構造に移り変わる不連続的な Co 層で生じていると考えられる。このループシフトの原因としては反強磁性 CoO の存在が疑われるが、Co 層厚および Cu 層厚が 2.5 Å 付近でのみ Co 酸化することは考えにくい。非磁性層を介した強磁性層間同士の反強磁性結合は人工格子型 GMR の起因となり、非磁性マトリクス中の超常磁性微粒子はグラニューラ型 GMR の起因になることが知られているが、いずれにおいてもループシフトは生じない。グラニューラ構造と積層構造の中間的な擬似層構造において観察されたこのループシフトは、不連続な Co 層の界面付近の Co が Cu を介して反強磁性結合することにより生じている可能性があるが、この現象の究明にはより詳細な研究が必要である。

4. 結 論

Co, Cu 層とも 2 Å 以下で作製した場合には、グラニューラ構造になる。Co が 50% 以下では Co が微粒子となって Cu マトリクス中に超常磁性として存在するが、GGMR は現れない。Co 組成が 50% 以上では強磁性で AMR を示す。Co マトリクスの磁化は小さく保磁力が大きい。

Co 層厚が 2 Å 付近で Cu 層厚が 4 Å 以上の場合には、Co は連続層になっておらず、超常磁性で GGMR を示す。Co 層厚が 2.5 Å で Cu 層厚も 2.5 Å 付近の Co/Cu 膜では、低温でループシフトが現れる。

Co, Cu 層厚とも 4 Å 以上の厚い場合は積層構造になって、保磁力が低く角型性のよい強磁性を示す。

謝 辞 本研究に協力された本学の坂上敦洋、田頭幸造、友枝 哲の諸氏に感謝します。

文 献

- 1) A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3745 (1992).
- 2) M. J. Hall, B. J. Hickey, M. A. Howson, M. J. Walker, J. Xu, D. Greig, and N. Wisser: *Phys. Rev. B*, **47**, 12785 (1993).
- 3) C. L. Chien, J. Q. Xiao, and S. Jiang: *J. Appl. Phys.*, **73**, 5309 (1993).
- 4) J. D. Jarratt and J. A. Barnard: *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 4698 (1996).
- 5) M. Ohkoshi, T. Yoshitake, and K. Tsushima: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3340 (1994).
- 6) T. Yoshitake and M. Ohkoshi: *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 3850 (1995).
- 7) J. R. Childress and C. L. Chien: *Phys. Rev. B*, **43**, 8089 (1991).
- 8) M. Ohkoshi, S. Yamamoto, M. Tanahara, and H. Ohtao: to be published in *J. Magn. Magn. Mat.* (1998).

1997年10月29日受理、1998年2月2日採録