日本応用磁気学会誌 22,589-592 (1998)

# [Co/Cr]エピタキシャル多層膜の磁気特性

Magnetic Characteristics of Epitaxial [Co/Cr] Multilayers

杉本浩一・鎌田康寛\*・土井正晶・浅野秀文・松井正顕 名古屋大学工学部,名古屋市千種区不老町(●464-8603) \*大阪大学工学部,吹田市山田丘 2-1(●565-0871)

K. Sugimoto, K. Kamada,\* M. Doi, H. Asano, and M. Matsui Graduate School of Engineering, Nagoya Univ., *Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603* \*Faculty of Engineering, Osaka Univ., 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871

Epitaxial Co/Cr multilayers have been grown by MBE, and their crystal structure has been determined by RHEED and X-ray diffraction. Co/Cr multilayers have perpendicular magnetic anisotropy when the Co layer is very thin. In a Co/Cr system, oscillatory exchange coupling is observed. The MR ratio of a Co/Cr system is 2% at most, much smaller than that of a Fe/Cr system. The spin-flip phenomenon observed in  $[Co(8 \text{ Å})/Cr(9 \text{ Å})]_{20}$  is explained by taking account of the total magnetic energy of the film and the antiferromagnetic exchange coupling constant is estimated.

**Key words**: MBE, Co/Cr multilayers, magnetoresistance, perpendicular magnetic anisotropy, exchange coupling, epitaxial growth

# 1. はじめに

近年,薄膜作製技術およびその評価,物性測定法の進歩によ り,原子層単位で構造を制御した金属人工格子の研究が盛んに 行われている。特に,Fe/Cr系において巨大磁気抵抗効果が 発見され<sup>1)</sup>,ついで磁性層間の交換結合の非磁性層膜厚に対す る振動現象が発見された<sup>2)</sup>.巨大磁気抵抗効果は実用面からみ てもたいへん重要な現象であり,金属人工格子研究の一つの大 きなテーマとなっている。また,人工格子をエピタキシャル成 長させると,自然界におけるバルク結晶構造とは異なる非平衡 結晶構造をもつ物質を得ることができ,基礎物性の観点からも たいへん興味深い.

さて、Co はバルクでの結晶構造は hcp 構造である. 下地層 に bcc-Cr を選び、その上に Co をエピタキシャル成長させた 場合、その結晶構造、磁気特性の変化に興味がもたれる. ま た、Fe/Cr 人工格子は巨大磁気抵抗効果を示す系として多く の研究がなされているが、磁性層を Co に変えたときの磁気特 性と磁気抵抗効果がどのようになるかにも興味がもたれる. Co/Cr 人工格子については Zabel ら<sup>3)~5)</sup>が構造と磁性の評価を 行っており、強い反強磁性結合を確認しているが、磁気抵抗効 果測定は行っていない. 我々は、Ni/Cr 系と Co/Cr 系の構造 と磁気抵抗効果についてすでに報告している<sup>6)</sup>が、本研究で は、エピタキシャル Co/bcc-Cr 人工格子の磁気特性と磁気抵 抗効果の詳細について報告する.

# 2. 試料作製と実験方法

本研究における試料はすべて MBE 装置(英国 VG 社製)に よって到達真空度は2×10<sup>-11</sup> Torr, 成膜真空度は5×10<sup>-11</sup> Torrの超高真空下で作製した. Coは電子ビーム蒸発顔 (EB-gun) で蒸発し,水晶振動子式膜厚計によって膜厚をモニ ターした、Cr はグラファイトるつぼを装備した高温 K-call で 蒸発させた.蒸発速度はいずれも約4Å/min である.また, 蒸発材料はいずれも4Nの高純度のものを使用した.特に Cr については、高純度のものでも酸素などの残留ガスが含まれて いることがあるので、ガス分析された試料を使用した. 基板に は MgO(001) 単結晶基板を用いた。酸素雰囲気中,900℃で熱 処理を行った後にチャンバー内に基板を導入し,さらに表面吸 着ガスを蒸発させるために超高真空下でも 550℃×20 min の 熱処理を行った.最初に Cr バッファー層を基板温度 500℃ で 100 Å 積層させた. その上に [Co (XÅ)/Cr (YÅ)] を基板温度 90℃ で繰り返し 20 周期積層させ,最後に Cr キャップ層を 50 Å 積層させた. X=8 Å として Y を 5~30 Å の範囲で変化 させた試料と、Y=9Å, 18Å として X を 4~40Å の範囲で変 化させた試料を作製した.

人工格子の表面構造は, in-situ で RHEED (反射高速電子 線回折)を用いて観察し, 膜面垂直方向の構造は試料作製後に X線回折装置 (Cu-K<sub>a</sub>)を用いて評価した. 磁化測定にはおもに 試料振動型磁力計 (VSM:最大印加磁場 13 kOe)を使用し, 4.2 K での測定には超伝導量子干渉磁力計 (SQUID)を用いた. 磁気抵抗効果の測定 (最大印加磁場 17 kOe) には,直流四端 子法を使用した. なお, MR 変化率の定義は,

MR ratio(%)= 
$$\frac{\rho_0 - \rho_s}{\rho_s} \times 100$$
  
 $\rho_0$ : 零磁場での抵抗率  
 $\rho_s$ : 飽和時の抵抗率

とし、飽和したときの抵抗値を基準とした.

#### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 構造解析

Fig. 1 に [Co/Cr(9 Å)]20 の小角および中角 X 線回折パター ンを示す.小角域では長周期構造によるブラッグピーク,中角 域では人工周期によるサテライトピークが見られることから, 良質な多層膜が作製されたことがわかる.中角 X 線回折パ



**Fig. 1** Low and high angle X-ray diffraction patterns of  $[Co/Cr(9 \text{ Å})]_{20}$  multilayers.  $\triangle$ , Cr buffer;  $\bigcirc$ , main peak;  $\bigcirc$ , satellite peak.



**Fig. 2** Inter planar distances of Co and Cr layer spaces as a function of Co the thickness.  $\bigcirc \triangle$ ,  $[Co/Cr (9 \text{ Å})]_{20}$ ;  $\blacksquare \blacktriangle$ ,  $[Co/Cr(18 \text{ Å})]_{20}$ ;  $\blacksquare$ , Co(300 Å)/Cr film.

ターンからステップモデル<sup>7)</sup>を用いて強度計算を行い,得られ た Co および Cr の膜面垂直方向の面間隔を Co 膜厚に対して まとめたものを Fig. 2 に示す. Cr の面間隔は Co 膜厚によら ずほぼ一定で,パルク bcc-Cr(002)の値に近い値をとってい る.しかし, Co の面間隔は Cr の面間隔に比べて小さく, Co 膜厚が厚くなるに従って減少し,パルク hcp-Co(1120)の値に 漸近している.また, bcc-Cr(001)上に成長させた Co 単層膜 の RHEED パターンから, Co 膜厚が増加すると(1120)配向 した hcp-Co を形成することを確認した<sup>6</sup>.

#### 3.2 磁化測定

Fig. 3(a)~(d) に VSM による磁化曲線の結果を示す. 膜面 内および膜面垂直方向に磁場を印加して測定を行った. (a), (b)



**Fig. 3** Magnetization curves of [Co/Cr] multilayers with the magnetic field applied in the parallel (//) and perpendicular ( $\perp$ ) direction to the film plane. Magnetization is calculated per unit mass of Co. (a) [Co(9 Å)/Cr(18 Å)]<sub>20</sub>, (b) [Co(30 Å)/Cr(18 Å)]<sub>20</sub>, (c) [Co(8 Å)/Cr(9 Å)]<sub>20</sub>, and (d) [Co(8 Å)/Cr(25 Å)]<sub>20</sub>.

はそれぞれ Cr を 18Å とした試料で,室温の結果である. Co 膜厚を薄くすると磁化容易軸が膜面内方向から膜面垂直方向に 変化することがわかる. (c), (d) はそれぞれ Co を 8Å とした 試料で,77Kの結果である. Cr 9Å では垂直磁化膜となって いるが,残留磁化がほとんどなく H=0 において反強磁性結合 していると考えられる. そして,H=8.5 kOe 付近でスピンフ リップを起こして強磁性となる. 一方,Cr 25Å の試料も同 じく垂直磁化膜であるが残留磁化が大きく矩形型の磁化曲線で あることから,Co 層間は強磁性結合していると考えられる.

また, (a), (b) を比較すると, Co 膜厚が減少すると飽和磁化 が減少していることがわかる.また, Co 膜厚が厚い試料でも 飽和磁化はバルクに比べかなり減少した.これは, 界面の mixing により合金層が形成され界面での磁化が大きく減少し たためであると考えられる<sup>6</sup>.

# 3.3 磁気抵抗効果

Fig. 4 に 77 K での代表的な磁気抵抗曲線を示す. 磁場は膜 面垂直方向に印加している. MR 変化率は Cr 膜厚が 12 Å, 25 Å のとき極大となっている. MR 変化率の最大値は 77 K で約 2% 程度であった.

Fig. 5 に  $[Co(8 Å)/Cr(YÅ)]_{20}$ の77 K の飽和磁化と残留磁 化の比  $(M_r/M_s)$ と MR 比の Cr 膜厚依存性を示す(文献 6 より 再録). Cr 膜厚を変化させると層間交換結合が約 12 Å の周期 で振動することが確認された. MR 比の値も同様の周期で振動 している.

また, Co/Cr 系の MR 比は最大約 2% であり, Fe/Cr 系に 比べてかなり小さくなった. この違いは井上らの議論<sup>8)</sup>により 定性的に説明できる. 井上らは人工格子界面での磁性原子位置 と非磁性原子位置を置換したときの原子のポテンシャルの差が 伝導原子の散乱源になると考え, 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.



**Fig. 4** Magnetoresistance curves of  $[Co(8 \text{ Å})/Cr]_{20}$  multilayers with the magnetic field applied in the perpendicular direction to the film plane. (a)  $[Co(8 \text{ Å})/Cr(9 \text{ Å})]_{20}$ , (b)  $[Co(8 \text{ Å})/Cr(12 \text{ Å})]_{20}$ , (c)  $[Co(8 \text{ Å})/Cr (20 \text{ Å})]_{20}$ , and (d)  $[Co(8 \text{ Å})/Cr(25 \text{ Å})]_{20}$ .



**Fig. 5** Residual magnetization ratio  $M_r/M_s$  and MR ratio of  $[Co(8 \text{ Å})/Cr]_{20}$  multilayers as a function of the Cr thickness.<sup>6)</sup>

Fe/Cr系では down 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が ほぼ一致するため、down スピン電子の抵抗が下がり MR 比 が最大になる。Feを Co に変えると、この二つのポテンシャ ルに違いができ、MR 比が下がる。しかし、MR 比は Fe/Cr 系の半分程度になると予想されており、実験値はこれに比べて かなり小さい。これは、計算が Co と Cr の結晶構造を fcc と 仮定しているが実験では Co が歪んだ hcp 構造で Cr が bcc 構 造であることが一因として考えられる。

# 3.4 垂直磁気異方性

Co/Cr 人工格子は Co の膜厚が薄くなると垂直磁化膜となった.磁性層/非磁性層からなる人工格子で,界面によって生じる磁気異方性は次式を用いて定量的に評価できる.

$$K_{\rm eff} = K_{\rm V} + 2K_{\rm s}/t_{\rm Co} \tag{3.1}$$

ここで、 $K_{eff}$ は実効的な異方性定数、 $t_{co}$ はCo層の厚さ、 $K_s$ は界面磁気異方性エネルギー、 $K_V$ は体積磁気異方性エネル ギーで、磁性層の反磁界エネルギーや結晶磁気異方性を表す.  $K_{eff}$ の値は実験的には、磁場を膜面垂直方向および面内方向に 印加したときの磁化曲線に囲まれた面積から求められる. これ らの関係から、 $K_{eff}$   $t_{co}$ を $t_{co}$ でプロットした直線を $t_{co}=0$ に外 挿することによって $K_s$ が得られる. Fig. 6 は Co/Cr 人工格 子の室温での実験結果である.最小二乗法で直線フィットして  $K_s$ ,  $K_V$ を見積るとそれぞれ、0.75 erg/cm<sup>2</sup>,  $-9.8 \times 10^6$  erg/ cm<sup>3</sup> が得られ、大きな垂直磁気異方性をもつ.これらの値は Zabel らの報告<sup>4</sup>とほぼ一致している.

#### 3.5 交換結合

交換結合定数を評価するために磁化曲線の形状について考え る. 交換結合定数の大きさの違いによってさまざまな形状の磁 化曲線が考えられる<sup>9,10</sup>. Co/Cr 人工格子では Fig. 3(c) のよ うにスピンフリップを起こす磁化曲線が観察された.





**Fig. 6**  $K_{\text{eff}} t_{\text{Co}}$  versus  $t_{\text{Co}}$  of  $[\text{Co/Cr(18 Å)}]_{20}$  multilayers at room temperature, where  $K_{\text{eff}}$  is effective perpendicular magnetic anisotropy constant per Co volume and  $t_{\text{Co}}$  is Co layer thickness.



**Fig. 7** Simulations of *M*-*H* curves for multilayers with perpendicular anisotropy *K* and antiferromagnetic coupling *J*. (a) K > -J/3t, (b) K < -J/3t, where *t* is magnetic layer thickness.

性層を考える、単位面積当たりの系のエネルギーを

 $E = -J\cos(\phi_1 - \phi_2) - M_s t H(\cos\phi_1 + \cos\phi_2)$ 

 $-Kt(\cos^2\phi_1 + \cos^2\phi_2) \tag{3.2}$ 

と表す. ここで、 $\phi_1$ ,  $\phi_2$  は印加磁場方向に対する磁化の角度,  $M_s$  は単位体積当たりの飽和磁化, J は単位面積当たりの交換 結合定数, K は反磁場の効果も含めた異方性定数である. 印 加磁場方向は膜面垂直方向(磁化容易軸方向)とした. 与えら れた磁場に対してエネルギーが極小値をとるような $\phi_1$ ,  $\phi_2$  を 考えると $K \ge J/3t$  の大小関係から Fig. 7 に示すような2種 類の磁化曲線が得られる. Fig. 3(c) の試料では強い垂直磁気 異方性のため, AF 結合からF 結合へ直接1次転移を起こし ていると考えられる. このとき, スピンフリップを起こす磁場 は

 $H_{\rm flip} = -J/M_{\rm s} t \tag{3.3}$ 

で与えられる. したがって,  $H_{flip}$ を測定することによってJを求めることができる.

多層膜の場合は、内部の磁性層は二つの磁性層と結合しているためスピンフリップを起こす磁場は2倍になる.

H<sub>fip</sub>=-2J/M<sub>s</sub>t (3.4) (3.4) 式を用いて, [Co(8 Å)/Cr(9 Å)]<sub>20</sub>の77Kでの交換結合

定数を計算すると、 $-0.24 \text{ erg/cm}^2$ となった.

なお、異方性定数 K は (3.1) 式の  $K_{\text{eff}}$  と同じと考えて、Co の厚さが 8 Å のときは  $5.53 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$  となり、J との大小 関係を比較すると  $-J/3t = 1.00 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ で、K > -J/3tとなる. これは Fig. 7(a) の磁化曲線を描くことを示し、実験 結果と一致する.

#### 4. まとめ

MBE 法を用い,エピタキシャル Co/bcc-Cr(001) 人工格子 を作製し,その結晶構造,磁気特性について調べた.

bcc-Cr(001) 上の Co は、膜厚が厚くなると hcp(1120)
 配向することがわかった。

(2) Coの膜厚を薄くすると、垂直磁気異方性が観察され

た.磁化曲線から実効的な磁気異方性定数を見積もり、大きな 界面磁気異方性エネルギー (0.75 erg/cm<sup>2</sup>) が得られた.

(3) MR 比の最大値は約2%であった。

(4) [Co(8Å)/Cr(9Å)]20 で、スピンフリップが観察された. 磁化曲線においてスピンフリップを起こす磁場から交換結合定 数を見積ると

 $J = -0.24 \text{ erg/cm}^2$ 

であった.また,異方性定数との大小関係は実験結果と一致した.

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費,創成的基礎研究 「表面,界面構造の解析と制御」(09NP1201),および重点領 域研究「微小領域磁性」(6499223)の援助により行った.

# 猿 犮

- M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2472 (1988).
- S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche: *Phys. Rev. Lett.*, 64, 2304 (1990).
- W. Donner, N. Metoki, A. Abromeit, and H. Zabel: *Phys. Rev.* B, 48, 14745 (1993).
- W. Donner, T. Zeidler, F. Schreiber, N. Metoki, and H. Zabel: *Appl. Phys.*, 75, 6421 (1994).
- Th. 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).
- 6) 鎌田康寛,杉本浩一,松井正顯:日本応用磁気学会誌,21,549 (1997).
- N. Nakayama, T. Okuyama, and T. Shinjo: J. Phys.: Condens. Matter, 5, 1173 (1993).
- 书上順一郎,前川禎通:日本応用磁気学会誌,16,623 (1992);
   H. Itoh, J. Inoue, and S. Maekawa: *Phys. Rev. B*, 47, 5809 (1993).
- B. Dieny and J. P. Gavigan: J. Phys.: Condens. Matter, 2, 159 (1990).
- 10) B. Dieny, J.P. Gavigan, and J.P. Rebouillat: J. Phys.: Condens. Matter, 2, 187 (1990).

1997年10月29日受理, 1998年2月2日採録