

数原子層厚で積層した Co/Cu 膜の構造と一方向異方性

Structure and Unidirectional Anisotropy of Co/Cu Films
Alternated with Several Monolayer Thicknesses

田頭幸造・坂上敦洋・友枝哲・太田尾寿・大越正敏

九州工業大学情報工学部, 飯塚市川津 680-4 (〒820-0067)

K. Tagashira, A. Sakaue, S. Tomoeda, H. Ootao, M. Ohkoshi

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

(1998 年 10 月 15 日受理, 1998 年 12 月 4 日採録)

A unidirectional anisotropy was observed below 180 K in Co/Cu discontinuous multilayers with designed layer thicknesses of 10 - 2.2 Å. The loop shift is maximal, corresponding to a monolayer stacking of Co and Cu. The experimental results can be explained by exchange coupling between ferromagnetic Co and a certain antiferromagnet whose Neel temperature is 180 K.

Key words: Co/Cu multilayer, unidirectional anisotropy, laser ablation, sputtering

1. はじめに

一方向異方性は、強磁性体と反強磁性体との界面において交換結合が働いているときに現れ、交換磁気異方性とも呼ばれている。この一方向異方性は表面酸化した強磁性 Co 微粒子において発見されて以来¹⁾多くの研究がなされており、最近ではスピンバルブへの応用が注目されている。一方向異方性は、強磁性体/反強磁性体の界面における効果であると考えられており、界面状態に強く依存することが知られているが、強磁性体に接する反強磁性スピンの配列にも依存するため、多くの点が未だに解明されていない²⁾。最近では、特異な印加磁場依存性³⁾や、界面効果を疑うような報告⁴⁾もなされている。

我々は、数原子層厚付近で積層した Co/Cu 膜において、低温に磁場中冷却したときヒステリシスループがシフトすることを報告し、Co/Cu 疑似積層膜には反強磁性相が存在する可能性を指摘した⁵⁾。Co と Cu は非固溶系で反強磁性相の存在も知られておらず、また、界面の平滑な Co/Cu 積層膜あるいは人工格子において、一方向異方性の報告はない。したがって、我々の数原子層厚で積層した Co/Cu 膜は特殊な構造になっていることが考えられる。

本研究の目的は、数原子層付近の厚さで積層した Co/Cu 膜の一方向異方性を詳細に研究し、膜構造との関係を明らかにすることである。

2. 実験方法

Co/Cu 積層膜は真空槽内を 10^{-8} Torr 以下に排気した後、Ar を導入して 3 mTorr とし、室温のガラス基板上に、Cu 層はレーザーアブレーションで Co 層は RF スパッタリングにより、これら

を組み合わせることによってそれぞれの層厚を 10 - 2 Å に成長速度から設計して作製した。膜厚は段差式表面荒さ計で測定し、500 - 1000 Å とした。第一層は Co, 表面層は Cu である。レーザーアブレーションは 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を約 0.02 Å/pulse として Cu 層厚 dCu を制御した。スパッタリングにおける成長速度は約 0.3 Å/sec とし、シャッターを開閉することにより Co 層厚 dCo を制御した。

Co/Cu 積層膜の構造は X 線回折 (Cu-K_α 線) により解析した。表面構造は SEM により観察した。磁気特性は VSM により、295 - 80 K の温度範囲で最大 15 kOe の磁場を印加して測定した。

3. 実験結果および考察

Co 層厚および Cu 層厚を 10 - 2.2 Å として作製した Co/Cu 膜では、磁化曲線の角型比が大きい強磁性を示すが、磁場中で室温から低温に冷却するとヒステリシスループがシフトする。ループシフトは Cu 層厚が 10 Å から現れ、Cu 層厚の減少とともにループシフト量は増大して、単原子層厚に相当する 2.4 Å のときに最大になるが、2 Å 以下ではループシフトが消失する⁵⁾。ループシフト量は Co 層厚に対しても同様の依存性を示し、Fig.1 に示すように、dCo が 15 Å 以上では現れない。Co/CoO 二層膜で知られているように、シフト量が強磁性層の厚さに逆比例する傾向⁶⁾は認められるが、単原子層厚に相当する dCo = 2.4 Å のとき

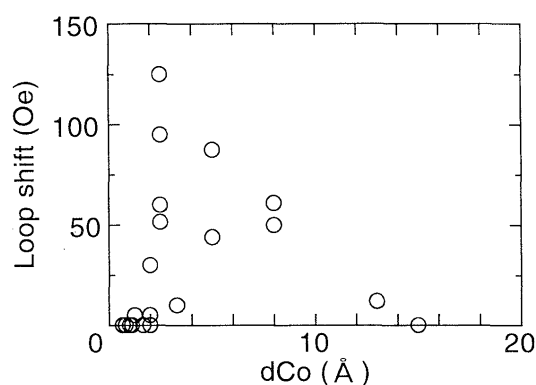


Fig.1 Dependence of the loop shift on the Co layer thickness in Co/Cu films.

には 80 K でのシフト量が最大になって、2 Å 以下ではループシフトが消失する。シフト量のばらつきは Cu 層厚が異なるためであるが、Co, Cu 層厚がともに単原子層厚に相当する 2.4 Å のときには最大のシフト量 125 Oe を示した。Co 層と Cu 層の厚さがともに 2 Å 以下と 1 原子層に相当する厚さ以下で作製した場合、および層厚が 15 Å 以上の Co/Cu 膜でもループシフトは生じない。

これら Co/Cu 膜の構造を X 線回折と SEM により調べた。Cu 層厚が 8.0 Å で、Co 層厚が 12 Å の X 線回折パターンを Fig.2 に示す。広角領域には、fcc(111) のピークが観察されるが、既知の反強磁性相 (例えばネール点が 295 K の CoO) などは見られない。格子定数は 3.60 Å と Cu のバルク値よりやや小さい。小角領域には積層周期 20 Å を示す回折ピークが見られる。積層周期に対する小角領域の回折ピーク強度を Fig.3 に示す。周期 17 Å 以上の積層膜では小角領域にピークが見られ、積層周期が長くなるにしたがって、ピーク強度も強くなっている。Co 層厚が 20 Å で、Cu 層厚が 20 Å の Co/Cu 積層膜の膜表面 SEM 像を Fig.4(a) に示すが、結晶粒子は小さく、膜表面は非常に平滑である。このように X 線回折から積層構造を確認できる Co/Cu 膜では一方向異方性は観察されない。

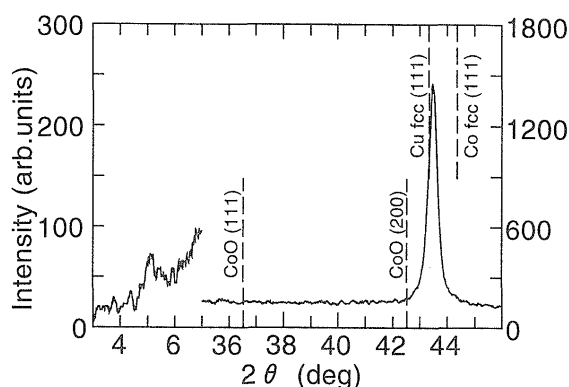


Fig.2 X-ray diffraction pattern for Co 12 Å/Cu 8 Å film.

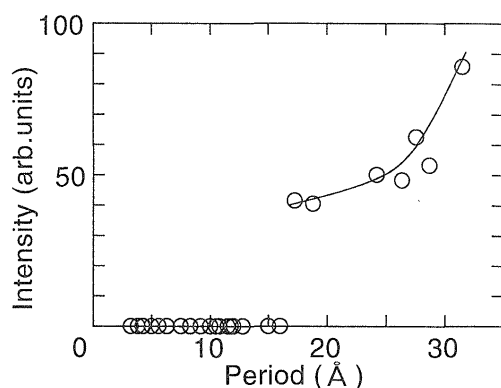


Fig.3 Change in the intensity of the small-angle X-ray diffraction-peak due to the alternating period in Co/Cu films.

一方、周期 17 Å 以下で作製した Co/Cu 膜では小角領域にピークは見られない。すなわち、X 線回折で検出できる長周期構造は認められない。Cu 層厚が 2.2 Å, Co 層厚が 6.0 Å で作製した Co/Cu 膜の SEM 像を Fig.4(b) に示す。白く写っているのは最表面の Cu 層と考えられ、厚さが 1 原子層厚より小さいので連続層にはなっておらず、粒径約 100 Å の Cu 粒子が珠ずつながりして不規則な模様を描いていることがわかる。Fig.4(c) は Cu 層厚が 10 Å, Co 層厚が 2.2 Å の Co/Cu 膜の SEM 像で、表面の Cu 粒子は大きさ約 1000 Å の島状になっていることがわかる。

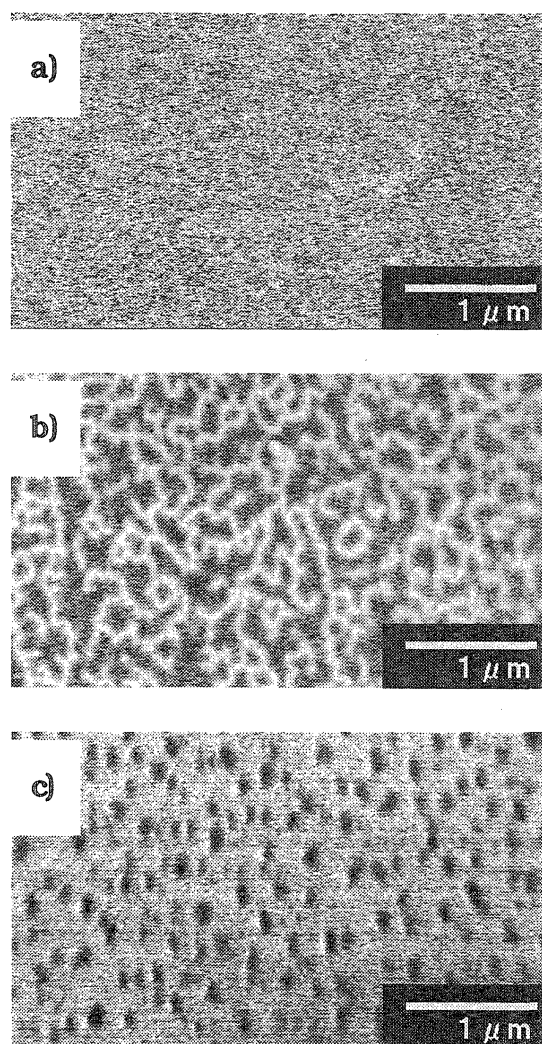


Fig.4 SEM micrographs for (a) Co 20 Å/Cu 20 Å film, (b) Co 6 Å/Cu 2 Å film, and (c) Co 2 Å/Cu 10 Å film.

Cu あるいは Co が連続層を形成するにはおおむね 10 Å 以上の設計層厚が必要であり、一方向異方性を示す Cu 層と Co 層の厚さが数原子層厚の場合には Cu も Co も連続層にはなっていないと考えられる。すなわち不連続な Cu 層と不連続な Co 層の積み重なりになっている。このように層が連続していない場合には、本論文では層の厚さを膜成

長速度から求めた平均の設計層厚, d_{Co} と d_{Cu} , として表すことにする.

Cu 層が薄くなると格子定数は減少して, fcc Co のバルク値に近付くが, これは Co 粒子と Cu 粒子が接触界面において強制固溶している可能性も考えられる. fcc (111) ピークの半値幅から見積もった結晶粒径は, Cu 層厚が 10 Å のとき 140 Å であるが, Cu 層が薄くなると減少して, Cu 層厚が 2.5 Å のときには 70 Å と小さくなる⁵⁾. d_{Co} と d_{Cu} ともに 2 Å 以下の場合にはグラニュー構造になって結晶粒径は 200 Å と大きくなる⁷⁾.

一方向異方性の観察される Co, Cu 層厚がそれぞれ 10 – 2.2 Å の Co/Cu 膜では, 層は不連続で, 積層構造が崩れていると考えられる. すなわち, 一方向異方性には積層構造よりも, Co/Cu 界面の状態が本質的役割を果たしていることが推測される. 一方向異方性を示す膜では, 面内のどの方向でも観察されるが, 膜面垂直方向では一方向異方性が観察されない. この結果は, 一方向異方性の起因となる界面は, 面内に存在することを暗示している.

Co と Cu の設計層厚を数原子層として作製した Co/Cu 疑似積層膜において, 磁化曲線の角型比が大きい容易軸方向において磁場中冷却したときのヒステリシスループのシフト量 H_e の温度依存性を Fig. 5(a) に示す. ここで H_e は, 左右の保磁力 H_{c1} と H_{c2} を用いて, $|H_{c1} + H_{c2}|/2$ で定義した. ループシフトは 180 K 付近から起きはじめ, 温度の低

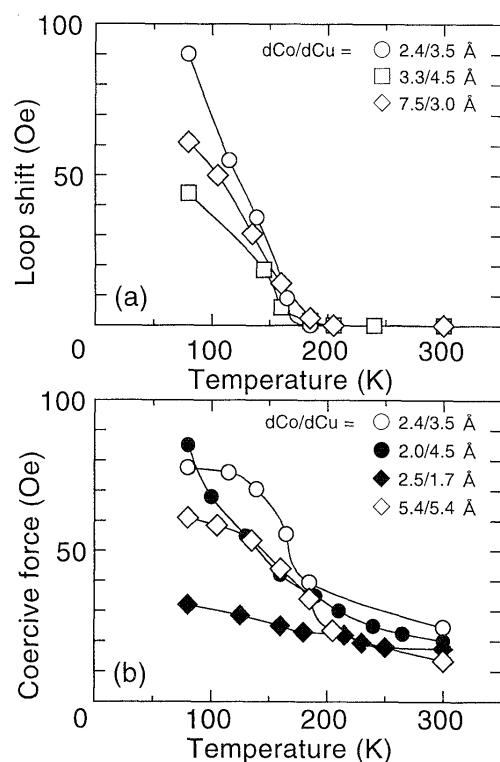


Fig. 5 Temperature dependence of the loop shift H_e (a) and the coercivity H_c (b) in Co/Cu films.

下に伴いシフト量はほぼ直線的に増大する. これは反強磁性相が存在していてその磁気異方性が増大するためと考えられる. 反強磁性相が立方対称をもつ場合には, シフト量がほぼ直線的に増加することが予測されている⁸⁾. 80 K におけるシフト量は Co 層厚および Cu 層厚によって異なっているが, 一方向異方性の生じるブロッキング温度 T_B はこれら層厚に依存せず, どの膜においても 180 K であることが分かる. 温度の低下に対してシフト量がほぼ直線的に増加すること, および T_B には分布がないことは, これらの Co/Cu 膜にはネール点 が 180 K の反強磁性相が存在していることを示唆している. 表面酸化層は存在すると考えられるが, 反強磁性 CoO のネール点は 295 K と高く, 観測された一方向異方性の層厚依存性を CoO で説明するのは困難である.

保磁力 H_c の温度依存性を Fig. 5(b) に示す. ここで, 保磁力 H_c は, 左右の保磁力 H_{c1} と H_{c2} から $|H_{c1} - H_{c2}|/2$ で定義した. Co の層厚が 2.0 Å と薄い場合, および Cu の層厚が 1.7 Å と薄い場合は一方向異方性を示さないが, これら Co/Cu 膜の保磁力は, 温度の低下に従い単調に増加している事が分かる (図中の黒丸と黒菱形の曲線). これに対して, 一方向異方性を示す Co/Cu 膜の保磁力は, 温度の低下にしたがい 180 K 付近から急激に増加していることが分かる.

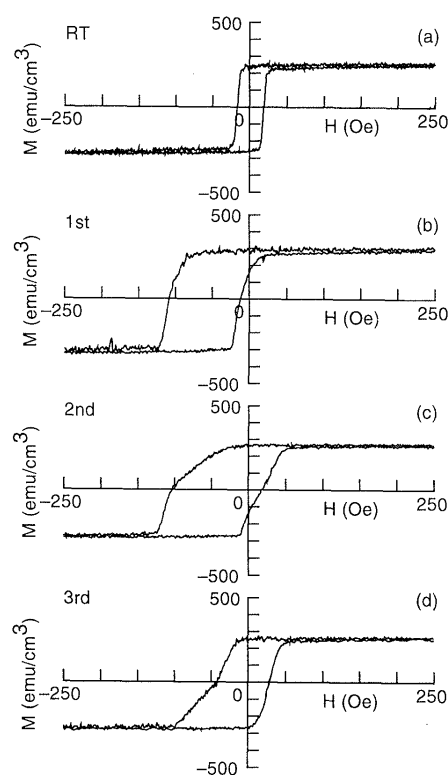


Fig. 6 Hysteresis loops at 295 K (a), and at 80 K after cooling from 295 K once (b), twice (c), and three times (d).

(図中の白丸と白菱形の曲線). これは反強磁性相の磁気異方性が大きくなることによって, 交換結合した強磁性 Co が磁化反転しにくくなるためであり, 保磁力の増大と共にヒステリシスループがシフトするものと考えられる. 130 K 以下では保磁力の増加率が減少しているが, これは, 反強磁性相の磁気異方性が交換結合エネルギーより大きくなることによって, 強磁性 Co のみが磁化反転するためであると考えられる.

80 K においてヒステリシスループを何回か測定してもシフト量は変化せず, Co/CoO 二層膜などで観察されるいわゆるトレイニング効果⁶⁾はみられなかった. しかし, 室温から 80 K までの磁場中冷却を繰り返すとヒステリシスループが変化することがわかった. Fig. 6(a) は室温におけるヒステリシスループであり, Fig. 6(b) は膜面容易方向に 2 kOe 印加して 80 K まで冷却したときのシフトしたヒステリシスループである. この状態から 2 kOe 印加したまま室温まで戻し, 再び 80 K まで冷却したときのヒステリシスループが Fig. 6(c), さらにこの温度サイクルを繰り返した結果が Fig. 6(d) である. 回を重ねるごとに磁化過程および減磁過程が変化していき, ついには一方向異方性が消失する. この結果は, 強磁性 Co に接する反強磁性相のスピンの配列が温度サイクルを重ねるたびにコンペイトしていくためと考えられる.

Co 層厚が約 3 Å, Cu 層厚が 4 - 2 Å の Co/Cu 膜における飽和磁化の温度依存性を Fig. 7 に示す. この 80 K から 295 K までの Ms-T 曲線を, $S=1$ とした分子場近似を用いてフィッティングすることによりキュリー点を見積もった. かなり高温までの外挿なので誤差は大きいと考えられるが, これら Co/Cu 膜のキュリー点は fcc Co のキュリー点 1400 K よりはかなり低く 670 - 530 K になっていることがわかった. ちなみに Co 単層膜のキュリー点を同様の方法で見積もったところほぼ 1400 K であった. このようにして求めたキュリー点 T_c は, Cu 層厚が大きくなるほど減少していることが分かる. これら Co/Cu 膜の膜全体の飽

和磁化 Ms から, Co の体積を用いて計算した Co の飽和磁化は, 約 1200 emu/cm³ であり, バルク Co の飽和磁化よりは減少しているが, T_c の低下が顕著である. これは, Co の格子間隔が広がっているためと考えられるが, 一方向異方性を引き起こす反強磁性相の同定はまだできていない. Ms-T 曲線には 180 K を境に傾きが若干変化しているようであるが, キュリー点の低下も含めてその詳細は今後の検討課題である.

4 結論

X 線回折から確認できる積層構造膜は周期が 17 Å 以上必要であり, 結晶粒子は小さく, 膜表面は非常に平滑である. 積層構造になっている Co/Cu 膜では一方向異方性を示さない. 一方向異方性は Co, Cu 層厚とも 10 - 2.2 Å として作製した Co/Cu 膜で生じる. これらの Cu 層, Co 層が数原子層厚の場合では周期構造が乱れており, Cu も Co も連続層をなしておらず, 層が不連続になって積み重なった状態になっていると考えられる. Co/Cu 疑似積層膜における一方向異方性のブロッキング温度は 180 K であり, キュリー点は, 670 - 530 K であることが分かった. ネール点が 180 K の反強磁性相として, 強制固溶した Co - Cu 合金が示唆されるが, CoO の寄与も必ずしも否定できず, より詳細な研究が必要である.

謝辞 本研究に協力された九州工業大学の中村太郎, 西村晃一, 西村信作, 平畑佳照, 山本純也の諸氏に感謝します.

文 献

- 1) W. H. Meiklejohn, and C. P. Bean: *Phys. Rev.* **105**, 904 (1957).
- 2) T. Ambrose, K. Leifer, K. J. Hemker, and C. L. Chien: *J. Appl. Phys.* **81**, 5007 (1997).
- 3) J. Nogues, D. Lederman, T. J. Moran, and Ivan K. Schuller: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 4624~4627.
- 4) N. J. Gokemeijer, T. Ambrose, C. L. Chien, N. Wang, and K. K. Fung: *J. Appl. Phys.* **81**, 4999 (1997).
- 5) 太田尾 寿, 棚原 学, 山本 伸矢, 大越 正敏: 日本応用磁気学会誌 **22**(1998)533.
- 6) V. Strom, B. J. Jonsson, K. V. Rao, and D. Dahlberg: *J. Appl. Phys.* **81**, 5003 (1997).
- 7) M. Ohkoshi, S. Yamamoto, and M. Tanahara: *J. Magn. and Magn. Mater.* **177-181**, 1193 (1998).
- 8) A. P. Malozemoff: *J. Appl. Phys.* **63**, 3874 (1988).

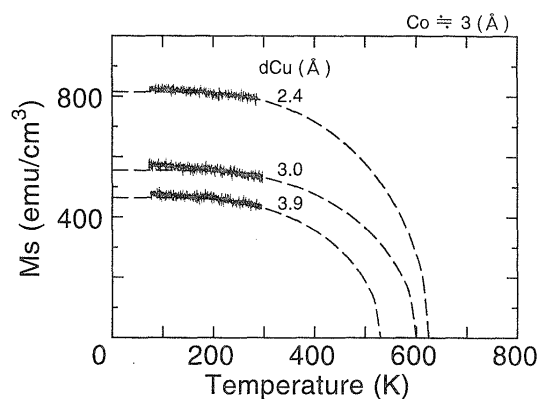


Fig. 7 Saturation magnetization Ms as a function of the temperature of Co/Cu films.