

## 論文の内容の要旨

論文題目 Magnetic Anisotropies of Magnetic Thin Films

Studied by Depth-Resolved XMCD

〔深さ分解 XMCD による磁性薄膜の磁気異方性の研究〕

氏名 阿部 仁

### 序

数原子層程度の磁性薄膜では、バルクでは見られない面直磁化、スピン再配列転移 (SRT) 等の特異な現象が見られるが、これらの現象の詳細はまだよくわかっていない。この程度の膜厚では、内部層とは異なる表面層や界面層の存在が無視できず、どのような構造的、磁氣的違いがあるかを理解する必要がある。従って、面直磁化や SRT の詳細な理解には、面直磁化や SRT が見られる系を多く探す事、各系で表面層、界面層、内部層のいずれが面直磁化や SRT に大きく寄与しているのかを突き止める事が重要である。また、層ごとの違いを理解するには、非破壊で直接的に深さ方向の情報を得る必要がある。X 線磁気円二色性 (XMCD) は、スピン磁気モーメント  $m_s$  だけでなく、磁気異方性と関係付けられる軌道磁気モーメント  $m_l$  に関する情報が得られる手法である。これに、深さ分解能を持たせた深さ分解 XMCD 法を開発し、表面層、界面層、内部層、それぞれの情報が得られるようになってきた。本研究では、面直磁化や SRT が見られる系を探す事、主にこの深さ分解 XMCD 法を用いて層ごとの磁気情報を得る事、それを基に面直磁化、SRT の起源・機構を理解する事を目的とした。修士課程で SRT を発見した Fe/Ni/Cu(001) 系の Fe を層ごとに理解することから始め、ここでの知見を基に各系へと展開した。

### 実験

KEK-PF BL-7A (東大 RCS 所属軟 X 線ビームライン)、及び BL-11A にて行った。試料は単結晶基板上に電子衝撃加熱法で Fe, Co, Ni を目的に応じて蒸着した。RHEED 観測により蒸着膜厚を制御した。円偏光 X 線を用いて L 端 XMCD スペクトルを得た。磁化方向は試料への入射角を直入射 (NI,  $\theta = 0^\circ$ )、および斜入射 (GI,  $\theta = 60^\circ$ ) での測定によって決定した。深さ分解 XMCD 法を必要に応じて用いた。XPS 測定は、630 eV の光で、検出器には SCIENTA SES-2002 を用いた。

### 結果・考察

磁性薄膜の磁化方向として、薄膜に垂直に磁化する面直磁化や平行に磁化する面内磁化などがある。このような磁気異方性は、表面  $K_s$ 、内部  $K_v$ 、界面  $K_i$  等の磁気異方性エネルギーの和  $\Delta E$  の正負で現象論的に議論され、 $\Delta E \geq 0$  なら面直磁化、 $\Delta E \leq 0$  なら面内磁化と考える。この時、これらの磁気異方性エネルギー  $K$  は、 $\Delta m_l$  を

面直磁化の状態と面内磁化の状態の軌道磁気モーメントの差とすると、 $K = F \cdot \Delta m_l$  という比例関係にある。比例定数  $F$  を Fe/Ni/Cu(001) の実験結果から求めると、 $F_{Fe} = 2 \pm 0.8 \text{ meV/atom}$ ,  $F_{Ni} = 3 \pm 0.5 \text{ meV/atom}$  となった。これらは過去の報告値と良く一致している。以上から、磁性薄膜の磁気異方性を議論することができ、例えば SRT が起こるか否かの議論も可能となる。

### Fe/Co/Pd(111)

SRT を発見した Fe/Ni/Cu(001) では、Fe の表面層で大きな面直磁気異方性 (PMA) が観測された。これは Fe/Ni/Cu(001) の Fe に特有か、あるいは他にも見られる現象かを探るために Fe/Co/Pd(111) で実験を行った。面内磁化の Co(4-6 ML)/Pd(111) に、Fe を 0.5 ML 程度蒸着すると、面直磁化へ SRT を起こした。~Fe 2 ML で再び面内磁化へと戻った。この磁気異方性相図を図 1(a) に示す。XMCD の解析から、1 ML 以下の面直磁化の Fe では非常に大きな  $m_l/m_s$  が得られた。これに比べて面内磁化の時にはおよそ 0.1 ほど小さな  $m_l/m_s$  が得られた。すなわち、Fe/Co/Pd(111) でも  $Fe \leq 1 \text{ ML}$  では PMA が大きいことがわかった。磁気異方性エネルギーを求めると、~500  $\mu\text{eV/atom}$  と非常に大きな面直の磁気異方性エネルギーが得られた。

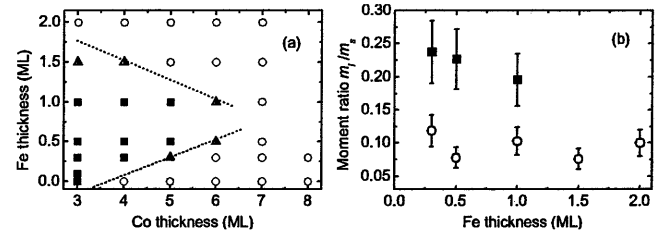


図 1: (a) Fe/Co/Pd(111) の磁気異方性相図。(b) その Fe の  $m_l/m_s$ 。黒四角 (■) は面直磁化、白丸 (○) は面内磁化のもの。(a) での三角は混ざった状態。

### Fe/Cu(001)

典型的な磁性薄膜である Fe/Cu(001) でも、その  $K_v, K_s, K_i$  に関する情報は充分ではない。そこで、この系の  $K_v, K_s, K_i$  を決定することを考えた。Fe の膜厚が同じで、磁化方向が面直磁化と面内磁化のもの 2 種類のサンプルを作製する必要があり、Cu の中に Co の層を挟み、Fe( $x \text{ ML}$ )/Cu(2 ML)/Co( $y \text{ ML}$ )/Cu(001) とすることで面直磁化のもの ( $y = 2$ ) と面内磁化のもの ( $y = 6$ ) を作り分けた。 $x = 2, 3$  で実験すれば、 $K_v, K_s, K_i$  を決定できる。まず、Fe 2 ML で面直磁化と面内磁化のサンプルについて深さ分解 XMCD 測定を行った。得られた  $m_l/m_s$  のプロットをフィッティングカーブと共に図 2(a,b) に示す。以下、煩雑さを避けるため  $m_l/m_s$  を単に  $M$  と表記する。フィッティングからは表面層の  $M_{top}$  と界面層の  $M_{bot}$  が得られる。図 2(a) からは  $M_{top}^{(a)} = 0.172$ ,  $M_{bot}^{(a)} = 0.095$  が得られ、図 2(b) からは  $M_{top}^{(b)} = 0.072$ ,  $M_{bot}^{(b)} = 0.104$  が得られた。 $K$  を求めると、 $K_{top} = K_v + K_s = 483 \pm 70 \mu\text{eV/atom}$ ,  $K_{bot} = K_v + K_i = -44 \pm 70 \mu\text{eV/atom}$  となった。次に、いま得られた表面層と界面層の値を利用して Fe 3 ML で同様の解析を行い、図 2(c),(d) からそれぞれ、内部層の  $M_{inner}^{(c)} = 0.102$ ,  $M_{inner}^{(d)} = 0.080$  を得た。ここから  $K_v = 102 \pm 70 \mu\text{eV/atom}$  と求められた。以上より、 $K_s = 381 \pm 70 \mu\text{eV/atom}$ ,  $K_i = -147 \pm 70 \mu\text{eV/atom}$  と、全てを求めることができた。 $K_s = 381 \pm 70 \mu\text{eV/atom}$  という値から、Fe/Cu(001) では表面層の大きな PMA によって薄膜全体の面直磁化が安定化されていることがわかった。

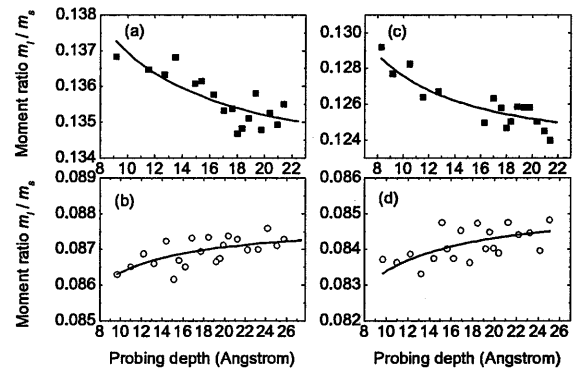


図 2: Fe( $x \text{ ML}$ )/Cu(2 ML)/Co( $y \text{ ML}$ )/Cu(001) の Fe の  $m_l/m_s$  の検出深度依存性。(a)  $x = 2, y = 2$ , (b)  $x = 2, y = 6$  (c)  $x = 3, y = 2$ , (d)  $x = 3, y = 6$  (a),(c) は面直磁化で、(b),(d) は面内磁化。

### CO/Fe/Cu(001)

表面層の大きな PMA によって面直磁化が安定化されている Fe/Cu(001) の表面と吸着分子との相互作用を調べた。面直磁化で  $m_s = 2.4 \mu_B$  の Fe(2, 4 ML)/Cu(001) に CO を吸着させた。CO/Fe(2 ML)/Cu(001) は面直磁化で  $2.3 \mu_B$  と特に変化はなかった。一方、CO/Fe(4 ML)/Cu(001) は面内磁化へ転移し、 $1.1 \mu_B$  と半減した。これらの XMCD スペクトルを図 3 に示す。半減した  $m_s = 1.1 \mu_B$  の由来を明らかにするため、CO/Fe(4 ML)/Cu(001) を深さ分解 XMCD 法で調べた。それを解析して得られた  $m_s$  を検出深度に対してプロットしたものが図 4 である。検出深度の浅い方で小さく、深い方で大きくなっていることがわかる。このプロットは上側 2 層の  $m_{s(top)} = 0 \mu_B$ 、

下側 2 層の  $m_{s(\text{bot})} = 2.5$  or  $2.6 \mu_B$  とした場合の 2 つの曲線の間に入っている。実際、フィッティングにより  $m_{s(\text{top})} = 0.17 \mu_B$ ,  $m_{s(\text{bot})} = 2.31 \mu_B$  が得られ、上側 2 層の磁化が消失し、Cu(001) 側の下側 2 層のみ磁化を保持していることがわかった (図 5(f))。これは、CO が最大 2 層の磁化を消す力を持つ一方、Cu(001) は隣接する 2 層の磁化を常に保持する力を持つ、と考えると説明が付く。CO/Fe(4 ML)/Cu(001) では、CO によって上側 2 層の磁化が消され、表面層の大きな PMA も消失し、残った Cu(001) 側の 2 層が面内磁化へと転移する。一方、CO/Fe(2 ML)/Cu(001) では、磁化を消そうとする CO に対して磁化を保持する Cu(001) 基板が勝つ。全ての磁化が残るので、表面の PMA も残り、面直磁化のままとなる (図 5(e))。

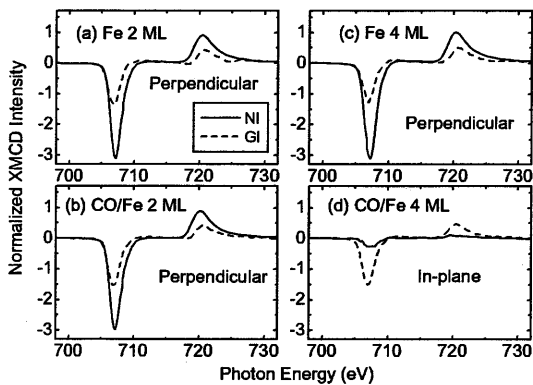


図 3: Fe 2 ML の CO 吸着前後 (a)(b)、及び Fe 4 ML の CO 吸着前後 (c)(d) の Fe-L XMCD スペクトル。

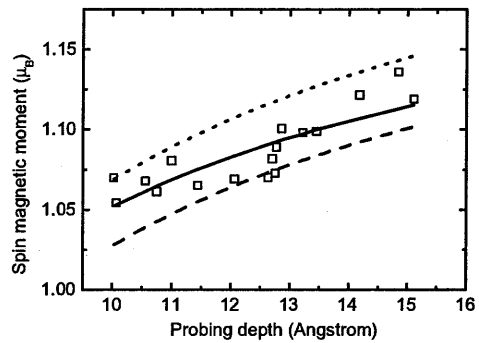


図 4: CO/Fe(4 ML)/Cu(001) の  $m_s$  の検出深度依存性。実線はフィッティング曲線で、 $(m_{s(\text{top})}, m_{s(\text{bot})}) = (0.17, 2.31) \mu_B$  を与える。破線、点線シミュレーション。詳細は本文参照。

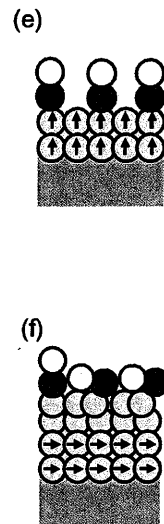
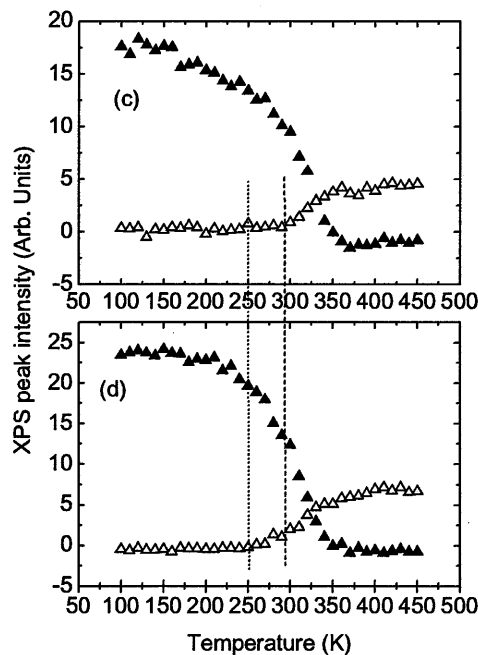
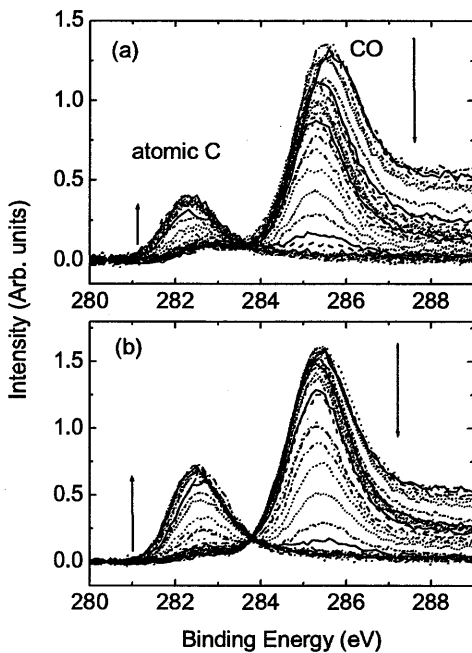


図 5: (a) CO/Fe(2 ML)/Cu(001) の C 1s XPS を 100–450 K と 10 K ずつ昇温して測定したものと、(c) その CO(▲) 及び atomic C(△) のピーク強度をそれぞれの温度に対してプロットしたもの。(b),(d) は同様に CO/Fe(4 ML)/Cu(001)。(e) CO/Fe(2 ML)/Cu(001), (f) CO/Fe(4 ML)/Cu(001) のモデル。

磁性で大きな違いが見られた CO/Fe(2 ML)/Cu(001) と CO/Fe(4 ML)/Cu(001) での表面層では、その構造や CO の脱離、解離の様子にも違いが見られるのではないかと考えた。これを調べつため、昇温しながら XPS を測定した。得られた XPS の結果を図 5(a,b) に示す。285.5 eV の CO のピークが昇温とともに小さくなり、脱離・解

離していることがわかる。また、解離してできた原子状 C の 282.3 eV のピークは昇温につれて大きくなってきた。ここで、図 5(b) に示した CO/Fe(4 ML)/Cu(001) の方が、昇温後 450 K での原子状 C のピークが大きいことから、CO は 4 ML Fe 上の方が解離し易いと言える。また、O 1s XPS でも同様の結果が得られた。脱離する CO は fcc-like Fe の atop site に立って吸着している CO であり、解離する CO は bcc-like Fe の bridge site に寝て吸着している CO であると言われている。解離の結果できた原子状 C,O の多い CO/Fe(4 ML)/Cu(001) では、寝て吸着している CO が多く、それだけ bcc-like な表面が多いと言える。

従って、CO/Fe(2 ML)/Cu(001) の表面はより fcc-like、CO/Fe(4 ML)/Cu(001) の表面はより bcc-like であると推定できる。この状況を模式的に描くと図 5(e,f) のようになる。このように 2 ML の違いで表面構造や吸着構造に違いがあることが強く示唆された。

## まとめ

層ごとの磁気異方性を理解するために、深さ分解 XMCD 法を用いて磁性薄膜の研究を行なった。Fe 表面層の大きな面直磁気異方性を見出し、Fe/Cu(001) 系について磁気異方性エネルギーの全決定を行い、CO/Fe/Cu(001) 系のスピン再配列転移を説明することに成功した。また、磁性薄膜に吸着した分子が表面の原子構造の変化をもたらし、それが磁気構造に影響を与えていると強く示唆する結果を得た。