

層間交換結合を有する [磁性金属 / 希土類金属] 多層膜のスピン輸送特性の水素注入による制御

大阪大学・大学院工学研究科・マテリアル科学専攻 遠藤 恭, 山本雅彦

1. はじめに

金属人工格子膜では、Fe/Cr 多層膜の巨大磁気抵抗効果 (GMR: Giant Magneto-Resistance) の発見⁽¹⁾以来、さまざまな磁性金属と非磁性金属を組み合わせた[磁性金属/非磁性金属]多層膜による GMR の研究が行われてきた。また、これらの多層膜において、隣接磁性層間の磁気的な交換結合が非磁性層厚の増加とともに振動することが報告された。⁽²⁾ これらの結果から、上記の現象に対する基礎研究だけでなく、磁気ヘッドなどの応用的な観点からも研究・開発が行われてきた。

こうした金属人工格子膜に加えて、最近では、非磁性金属を半導体に替えて、磁性金属と組み合わせた[磁性金属/半導体]多層膜の研究が盛んに行われている。この研究が注目されるのは、磁性金属のスピンと半導体のキャリアを融合することにより、磁場、光、熱、電場などの様々な外部応答によりキャリアを用いたスピンの制御が期待されるからである。また、こうした特徴を活かした新規機能性材料およびデバイスの創製が期待されるからである。上記の目標を達成するために、これまでに Fe/Si 系の構造、磁気特性および伝導性の研究を行い、非常に薄い Si 層を介して隣接磁性層間に巨大な層間交換結合が働くことを明らかにした。⁽³⁾ しかしながら、Fe/Si 系では界面での相互拡散によりスペーサ層が複雑であり、外部応答に対する伝導性の発見は非常に難しいと考えられる。

そこで、磁性金属と半導体を組み合わせた新しいタイプの人工格子膜の作製を行うために、磁性金属と希土類金属を組み合わせた多層膜に着目した。希土類金属は、水素を吸収しやすく、水素注入により磁性金属との界面が急峻化し、水素含有量の増加とともに金属から半導体へ遷移して半導体化した希土類水素化物を形成するからである。⁽⁴⁾ その結果、様々な新しい機能性を持つ材料開発が期待できる。そこで、このような性質を持つ希土類金属と 3d 強磁性遷移金属を組み合わせた[磁性金属/希土類金属]多層膜において、希土類金属に水素注入して半導体化に成功すれば、半導体のキャリアの伝導特性に磁性金属のスピンを付加させ機能性を飛躍的に向上させる可能性が大きい。キャリアスピンの注入により外部磁場に対する応答だけでなく、光、熱、電場に対する層間交換結合および伝導性の制御、さらには新規機能性材料の創製が期待される。

本研究では、上記背景を基に、層間交換結合を有する[磁性金属/希土類金属]多層膜のスピン輸送特性の水素注入による制御を行い、新機能性材料の創製を目的としている。まず本年度は、磁性金属(TM)として Fe を、希土類金属(REM)として Y、La を用いた Fe/(Y, La)多層膜を作製し、その構造、磁気特性および伝導性の水素注入による変化について検討した。また、これらの多層膜における隣接磁性層間の磁気的な結合(層間交換結合)の水素注入による変化について検討を行った。これらの結果について報告する。

2. 研究方法

試料作製には、超高真空 DC マグネトロンスパッタリング装

置を用いた。到達真空度は 4×10^{-7} Pa であり、Ar 圧は 0.32 Pa とした。基板にはコーニング 7059 ガラス基板を用い、製膜中の基板温度は室温とした。TM (= Fe) の製膜速度は、0.07 nm/s、REM (= La, Y) は、0.20 ~ 0.30 nm/s とした。すべての多層膜に、水素透過層および酸化防止層として 10 nm 厚の Pd 層を積層した。

作製した試料構成は、TM/REM 多層膜、TM/REM/TM 接合である。試料作製後、常温・常圧下の水素雰囲気中で水素注入を行い、電気抵抗変化を観測して水素注入による金属-半導体遷移の確認を行った。作製した試料の構造評価は、小角・高角 X 線回折 (XRD) により行った。磁気特性は、室温において VSM を用いて検討した。隣接磁性層間の磁気的な結合状態および結合強さは、強磁性共鳴 (FMR) 測定 (周波数帯域: X-band) を用いて評価した。また、伝導性は、膜面平行方向 (CIP: current-in-plane) と垂直方向 (CPP: current-perpendicular-plane) に電流を流して四端子法による電気抵抗測定を行い、検討した。

3. 研究結果および考察

3-1 Fe/(Y, La)多層膜の水素注入による半導体化

水素注入により REM 層の伝導性を検討するために、TM/REM/TM 接合を作製した。この設計試料では、電流を膜面垂直方向へ流し、スペーサ (REM) 層を通過するので、REM 層の伝導性を確実に評価することができる。Fe (30 nm)/REM (30 nm)/Fe (10 nm) 接合 (REM = La, Y) の水素注入による電気抵抗の温度依存性の変化を図 1 に示す。いずれの REM 層においても、水素注入により接合抵抗は大幅に増大した。また、水素注入後の接合抵抗は、温度の増加とともに、 10^3 程度も大きく減少した。このことから、REM 層は水素注入により半導体化したことを確認できた。この抵抗の温度変化から、(RE)Hx 層の水素濃度は 2.8 以上であると考えられる。この接合抵抗の温度変化を用いて半導体化した (RE)Hx 層のエネルギーギャップ (E_g) を評価した。図 2 に示すように、電気抵抗 (R) を温度の逆数 ($1/T$) でプロットして、半導体の E_g を含んだ電

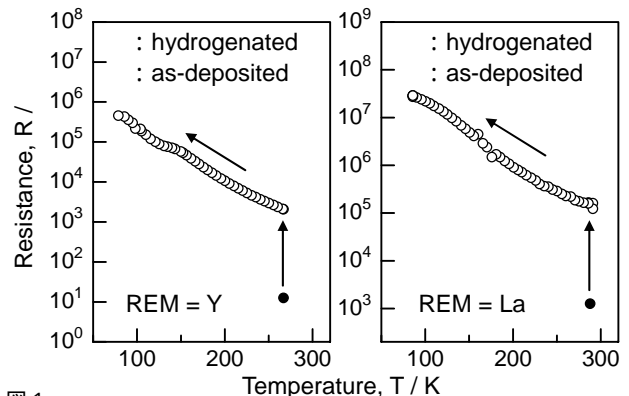


図 1

水素注入による Fe (30 nm)/REM (30 nm)/Fe (10 nm) 接合 (REM=Y, La) の電気抵抗の温度依存性。○ は、水素注入後の電気抵抗であり、● は、290 K 付近での水素注入前の電気抵抗を示している。

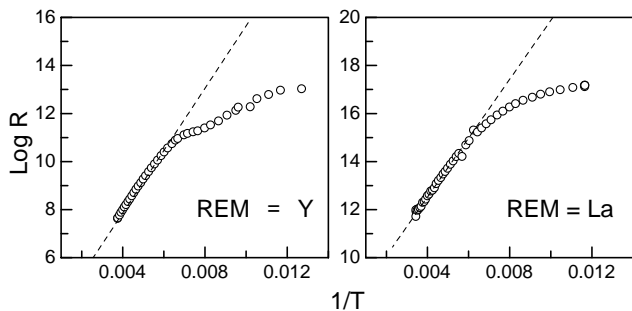


図2
水素注入後のFe (30 nm)/REM (30 nm)/Fe (10 nm)接合 (REM = Y, La) におけるLogR vs 1/Tプロット (破線: (RE)H_x層のエネルギーギャップ(E_g)を求めるフィッティングの線)

気抵抗と温度の関係式 $R=R_0 \exp(-E_g/k_B T)$ (R_0 : 任意の電気抵抗, k_B : ボルツマン定数) を用いてフィッティングから求めた。Y-H層の E_g は約0.30 eVであり、La-H層の E_g は約0.22 eVと求めることができる。いずれの値もバルク値に比べて低くなることがわかった。このように、水素注入により、Fe/REM多層膜 (REM = Y, La) においてスペーサ層を半導体化することに成功した。

3-2 Fe/(Y, La)多層膜の水素注入による構造の変化

水素注入により金属から半導体へ遷移するREM層を用いてTM/REM多層膜を作製し、多層膜の水素注入による構造の変化について検討した。Fe (3 nm)/REM (t nm)多層膜 (REM = Y, La) の水素注入前後での小角X線回折プロファイルを、図3に示す。いずれの多層膜の場合も、積層周期に起因する多数の回折ピークが観測された。したがって、これらの多層膜は良好な積層構造を有していることがわかった。これらの回折ピーク間に観測される大きなフリンジは10 nm厚のPd層によっている。水素注入後の多層膜の回折ピーク位置は、水素注入前に比べて低角側へ移動した。この変化は、Fe/REM多層膜が水素注入により膜面垂直方向へ膨張したことを表わしている。

膨張の原因を調べるために、REM層厚を系統的に変化させたFe/REM多層膜 (REM = Y, La) の水素注入前後での人工格子周期()の変化を図4に示す。はREM層厚の増加とともに比例して増加している。これは、膜面垂直方向への膨張は水素注入によりREM層がRE-H層へ変化したことによることを示している。REM層の水素注入による膨張量は、Fe/Yでは22.0%であり、Fe/Laでは18.5%である。この違いは、界面での相互拡散に起因していると考えられる。

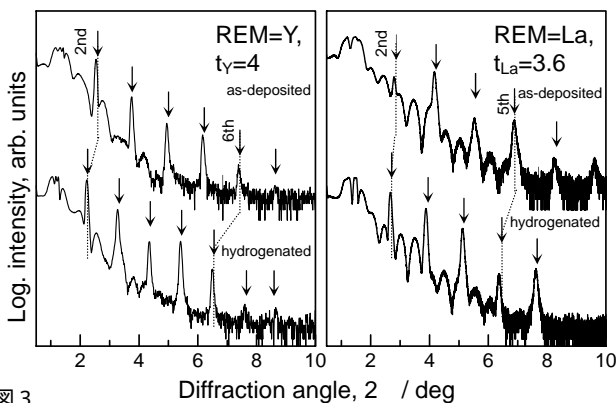


図3
Fe (3 nm)/REM (t nm)多層膜 (REM = Y, La) における小角X線回折プロファイルの水素注入による変化。

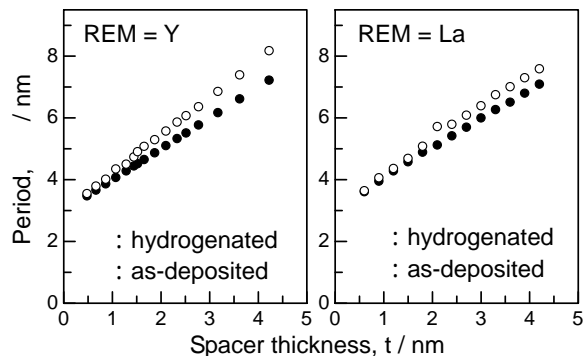


図4
[Fe (3 nm)/REM (t nm)]₂₀多層膜 (REM = Y, La) の人工格子周期()の水素注入による変化。は、水素注入後の人工格子周期であり、は、水素注入前の人工格子周期である。

また、水素注入により回折ピーク強度は増大し、回折ピーク数は増加した。この結果は、Fe/REM界面が急峻化したことを示しており、界面混合層が水素注入により不均化反応を引き起こして分解したためと考えられる。

このことを確認するために、Fe (3 nm)/REM (t nm)多層膜 (REM = Y, La) の水素注入による飽和磁化(M_s)の変化を検討した。図5に示すように、いずれの多層膜の場合も、水素注入によりM_sはFeのバルク値(1715 G)に近づく。この結果からも、水素注入によりFe/REM界面付近で形成されている混合層が不均化反応を引き起こして分解していることがわかる。図6に示すように、水素注入前後でのTM/REM多層膜の高角X線回折プロファイルから、水素注入によりREM層の結晶構造が大きく変化したことがわかった。

REM層としてYを用いたFe/Y多層膜では、水素注入前後に関係なくFe層およびY層に起因する回折ピークは観測されなかった。そこで、Fe/Y多層膜では、角を極低角で固定して2 スキャンによるX回折測定を行った。その結果、Fe層に起因する弱い(110)回折ピークが観測され、Fe層はbcc多結晶であることがわかった。一方、Y層に起因する回折ピークは観測されなかった。Y層は微結晶化しているか、アモルファス化していると考えられる。

また、Laを用いたFe/La多層膜では、Laは水素注入前hcp構造に起因するLa(0004)回折ピークが観測され、この回折ピークは水素注入により低角側へ移動した。この移動は、水素

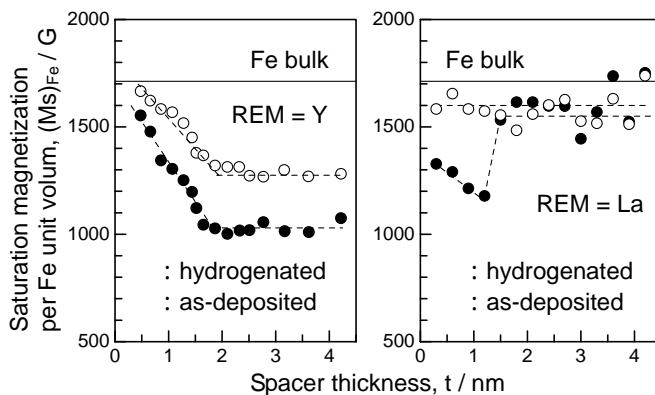


図5
[Fe (3 nm)/REM (t nm)]₂₀多層膜 (REM = Y, La) における飽和磁化(M_s)の水素注入による温度依存性。実線は、Feのバルク値1715 Gを表わしている。は、水素注入後の飽和磁化であり、は、水素注入前の飽和磁化である。

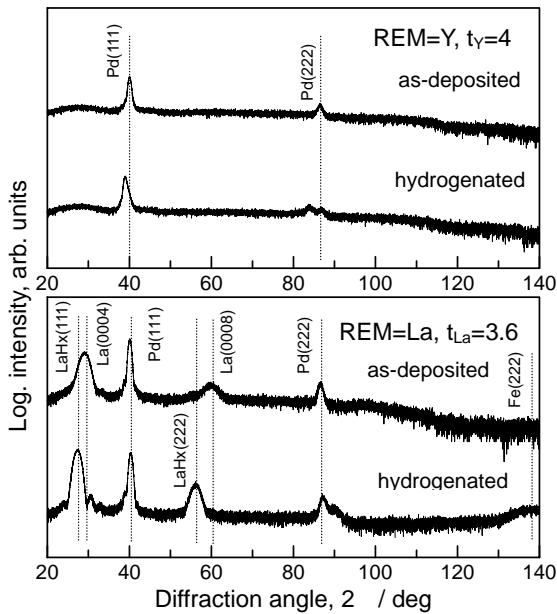


図 6 Fe (3 nm)/REM (t nm)多層膜 (REM = Y, La) における高角 X 線回折プロファイルの水素注入による変化。

注入により hcp-構造から fcc-構造へ遷移し、La-H 層が形成されたことを示している。3.0 nm 厚の Fe 層では、水素注入により Fe(111)に起因するブロードな回折ピークが観測された。このことから、Fe 層は、微結晶化した (111) 配向した bcc 構造であることを確認できた。

3-3 Fe/(Y, La)多層膜の層間交換結合の水素注入による変化

次に、このような積層・結晶構造を有する Fe/REM 多層膜 (REM = Y, La) の磁化状態を検討するために、Fe/REM 多層膜の磁化曲線の水素注入による変化について検討した。

図 7 に示すように、Fe/Y 多層膜では、水素注入に関係なくスペーサ層厚により磁化曲線の形状が異なり、残留磁化(Mr)および飽和磁場(Hs)の大きさに違いが見られた。水素注入前

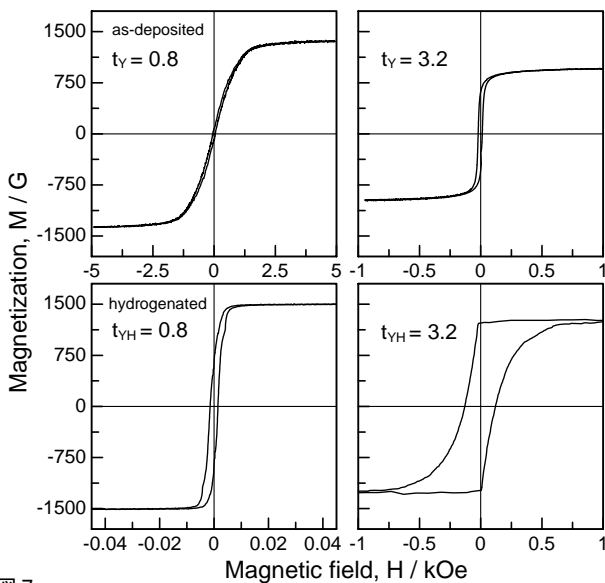


図 7 Fe (3 nm)/Y (t_x nm)多層膜 (x = Y, YH) における磁化曲線の水素注入による変化。

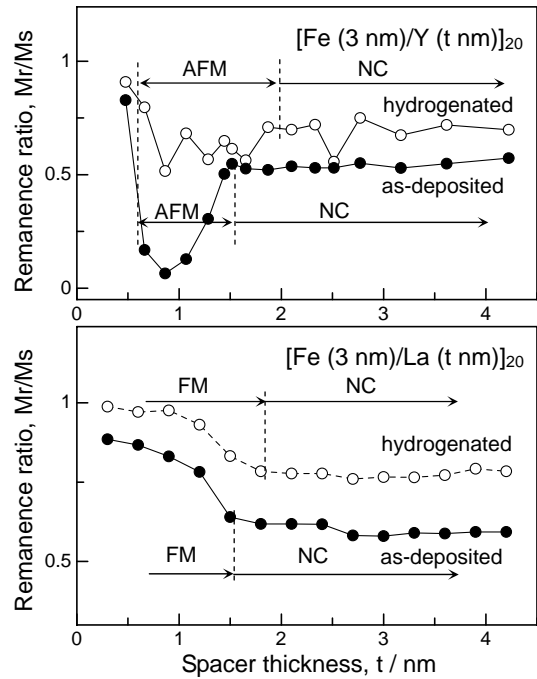


図 8 水素注入前後での Fe/REM 多層膜における残留磁化比(Mr/Ms)のスペーサ層厚依存性。

では、スペーサ層厚 0.8 nm の場合、他の層厚に比べて、Mr は約 0 と非常に小さく、Hs は約 2.5 kOe と非常に大きくなっている。水素注入後においても、スペーサ層厚 0.8 nm では、他の層厚に比べて、Mr は 0.2~0.3 と非常に小さくなっている。この挙動は、隣接磁性層間の磁気的な結合状態が異なるためと考えられる。一方、Fe/La 多層膜においても、水素注入に関係なく磁化曲線の形状が異なっていることを確認できる。

そこで、Fe/REM 多層膜における隣接 Fe 層間の磁気的な結合を検討するために、これらの多層膜の磁化曲線を用いて Fe 層を 3.0 nm 厚と一定として REM(= Y, La)層の層厚を系統的に変化させた Fe/REM 多層膜の残留磁化比(Mr/Ms)の REM 層厚依存性についてまとめた。それらの結果を図 8 に示す。

Fe/Y 多層膜では、水素注入前の Mr/Ms は、0.5 nm 以下の Y 層厚においては ~1 であり、0.5 nm から 1.5 nm 厚の Y 層厚において大きく変化し、Y 層厚 0.8 nm で最低値 0.05 程度となった。さらに、Y 層厚 1.5 nm 以上では、Mr/Ms は Y 層厚に依存せずほぼ一定となった。この挙動は、0.5 nm 以下の非常に薄い Y 層厚領域では、隣接 Fe 層間の結合は、積層構造の崩れ (ブリッジング) による強磁性 (FM: Ferromagnetic) 結合であると考えられる。また、0.5 nm よりも厚い Y 層厚領域において隣接 Fe 層間の磁気的な結合の変化に起因し、Y 層厚の増加とともに反強磁性的 (AFM: Antiferromagnetic) 結合から非結合へと変化したことを示している。

この結合の様子を確認するために、FMR 測定を行った。この測定では、主ピーク (音響モード) に対して高磁場側に副ピーク (光学モード) が観測される場合、反強磁性的 (AFM: Antiferromagnetic) 結合であり、低磁場側に観測される場合、強磁性 (FM: Ferromagnetic) 結合である。図 9 からわかるように、非常に薄い 0.5 nm 以下の Y 層厚では、主ピーク () だけ観測されブロードな曲線を示している。これは、積層構造の崩れ (ブリッジング) に起因していると考えられる。0.5 nm から 1.5 nm 厚の Y 層厚領域では、主ピーク () に対して

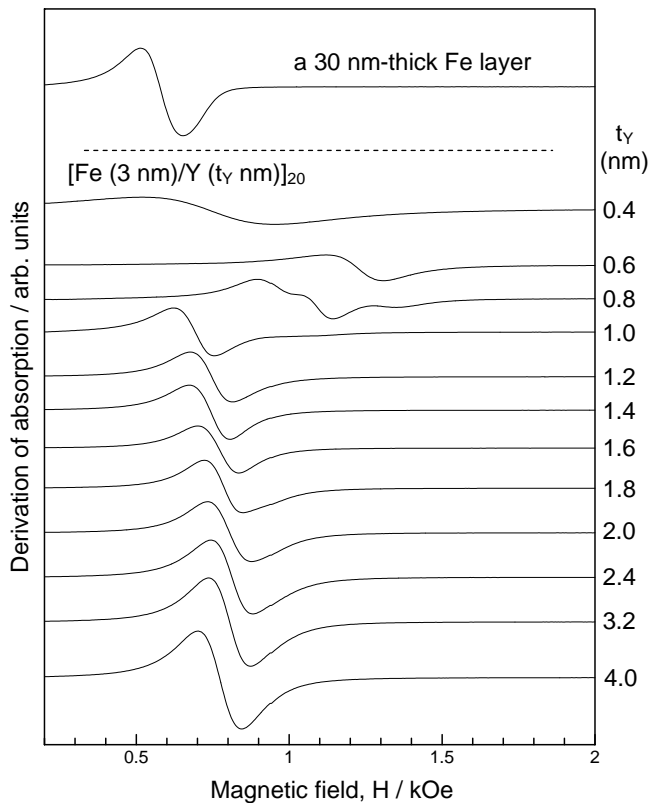


図9
水素注入前の Fe (3 nm)/Y (t_Y nm) 多層膜の FMR 微分吸収スペクトル。参照データとして 7059 ガラス基板上に作製した 30 nm 厚の Fe 単層膜の FMR 微分吸収スペクトルも併せて示す。
(: 主ピークを示す共鳴磁場、 : 副ピークを示す共鳴磁場)

高磁場側に副ピーク()が観測され、AFM 結合であることが確認できる。Y 層厚の増加とともに、副ピーク()が主ピーク()に近づくことから、AFM 結合の強さが弱くなっていることがわかる。また、Y 層厚 0.8 nm で主ピーク()および副ピークが高磁場側へ移動している。この挙動は、AFM 結合の強さ(J)が増大しており、その強さ(J)は約 0.1 erg/cm^2 と評価できる。この値は、VSM から求めた値とほぼ一致した。また、水素注入後の場合、 M_r/M_s は水素注入前に比べて大きく異なり、スペーサ (Y-H) 層厚の増加とともに、1 から緩やかに減少し、Y-H 層厚 2.0 nm 以上でほぼ一定となった。 M_r/M_s の変化から、層間交換結合の挙動は確定できなかった。しかしな

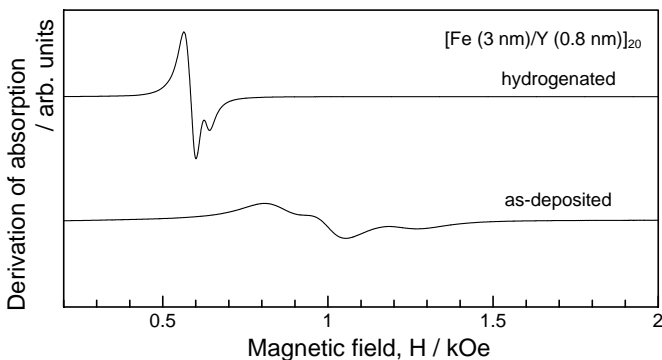


図10
AFM 結合状態を示す Fe/Y 多層膜の水素注入による FMR 微分吸収スペクトルの変化。
(: 主ピークを示す共鳴磁場、 : 副ピークを示す共鳴磁場)

ら、半導体化したスペーサを介した隣接 Fe 層間の磁気的な結合は、FMR 測定から、図 10 に示すように、薄い Y-H 層厚領域において非常に弱い AFM 性結合であることがわかった。このときの結合の強さ(J)は、 0.01 erg/cm^2 と見積もることができ、この値は水素注入前に比べて 10 分の 1 程度であった。この J の違いは、磁化曲線から求めることができる飽和磁場 (H_s) の大きさの違いからも確認できる。

一方、Fe/La 多層膜では、水素注入前後の M_r/M_s (図 8) は、スペーサ層厚の増加とともに 1 から緩やかに減少し、スペーサ層厚 1.5 nm (水素注入前) もしくは 2.0 nm (水素注入後) 以上で一定となった。水素注入前後において、隣接 Fe 層間の磁気的な結合は、スペーサ層厚の増加とともに強磁性 (FM: Ferromagnetic) 結合から非結合 (NC: Non-coupled) へ変化したと考えられる。また、FM 結合領域は、水素注入により 1.5 nm から 2.0 nm へ拡大したと考えられる。

以上の結果から、Fe/Y 多層膜では、薄い Y 層厚領域で隣接 Fe 層間の磁気的な結合は、水素注入に関係なく AFM 結合であり、水素注入により AFM 結合の強さが変化する。また、Fe/La 多層膜では、水素注入により FM 結合領域が拡大する。このことから、Fe/REM 多層膜において水素濃度の制御により層間結合の強度や結合領域を可変させ、スピン輸送特性の制御を行うことが期待できる。

4. おわりに

磁性金属(TM)として Fe を、希土類金属(REM)として Y、La を用いた Fe/(Y, La) 多層膜を作製し、その構造、磁気特性および伝導性の水素注入による変化を検討し、層間交換結合の水素注入による変化について調べた結果、以下の知見を得た。

- (1) 水素注入により、いずれの REM 層も金属-半導体遷移を起こす。(電子状態の変化)
- (2) 水素注入により REM 層は膨張して、Fe/REM 界面が急峻化する。(界面での格子膨張)
- (3) REM 層として Y 層を用いた場合、隣接 Fe 層間の磁気的な結合は、薄い Y 層を介して反強磁性的結合であり、水素注入前後で結合の強さは大きく変化する。また、La 層を用いた場合、水素注入前後で結合状態は変化しないが、強磁性結合領域は厚いスペーサ層厚領域まで拡大する。(層間交換結合強度の変化と層間交換結合領域の拡大)

これらの結果から、本研究では、さらに、反強磁性的層間交換結合を有する Fe/Y 多層膜については、水素注入量による結合強度の制御や水素注入によるスピン輸送特性の変化を検討していく予定である。また、さまざまな[磁性金属/希土類金属]多層膜の構造、磁性、伝導性および層間交換結合についての基礎物性を検討し、層間交換結合を有する[磁性金属/希土類金属]多層膜のスピン輸送特性の水素注入による制御を行い、新機能性材料の創製を目指します。

5. 文献

- (1) N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- (2) S. S. Parkin, N. More, and P. Roche, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2304.
- (3) Y. Endo, O. Kitakami, and Y. Shimada, Phys. Rev. B58 (1999) 4279.
- (4) Y. Kamada, A. Itoh, D. Takama, and M. Yamamoto, Trans. Mag. Soc. Jpn. 2 (2002) 69.

