

**磁性金属積層膜の X 線散漫散乱法による界面構造と  
X 線磁気分光・散乱法による磁気構造の研究**

石地耕太郎

2004 年 3 月

奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学研究科

# 目次

<b>第1部 異常分散効果を用いた X 線散漫散乱法による Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜の Sn 層の構造</b>	4
<b>第 1 章 結論</b>	5
<b>第 2 章 X 線鏡面反射率と散漫散乱の測定法</b>	7
2.1 Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜試料	7
2.2 異常分散 X 線散乱実験	9
2.2.1 X 線エネルギー $E$ の選択	9
2.2.2 鏡面反射率と散漫散乱の測定	10
2.2.3 Fe/Cr のコントラストを消した実験	11
2.2.4 Fe/Cr のコントラストを強調した実験	12
<b>第 3 章 実験データと解析</b>	13
3.1 解析モデル	13
3.2 $\beta$ -条件の実験結果とデータ解析	13
3.2.1 鏡面反射率	13
3.2.2 オフセット スペキュラー	14
3.2.3 トランスバース	15
3.3 $d$ -条件の実験結果とデータ解析	17
3.3.1 鏡面反射率	17
3.3.2 オフセット スペキュラー	17
3.3.3 トランスバース	18
<b>第 4 章 超薄 Sn 層の構造</b>	21
4.1 異常分散 X 線散乱データ	21
4.1.1 鏡面反射率における異常分散効果	21
4.1.2 散漫散乱における異常分散効果	21
4.2 サブモノアトムック Sn 層の構造	22
4.2.1 $d$ と $\beta$ -条件	22
4.2.2 Sn 層の構造	24
<b>第 5 章 まとめ</b>	30
<b>付録 X 線鏡面反射率と X 線散漫散乱の理論</b>	31
1. 多層膜の X 線鏡面反射率	31
2. 多層膜の X 線散漫散乱	33
参考文献	37

<b>第2部 X線磁気分光法によるCo/Cu多層膜の 間接交換結合とCu層の磁気分極</b>	38
<b>第1章 緒論</b>	39
1.1 はじめに	39
1.2 間接交換結合 Co/Cu 多層膜	40
<b>第2章 Co/Cu 多層膜試料作成と構造・磁気特性評価</b>	42
2.1 Co/Cu 多層膜試料作成	42
2.2 構造評価	44
2.2.1 X線回折装置	44
2.2.2 X線反射率による構造決定	44
2.3 磁気特性評価	46
2.3.1 測定装置	46
2.3.2 磁気抵抗	47
2.3.3 磁化特性	49
<b>第3章 XMCD 実験</b>	53
3.1 実験配置と測定技術	53
3.2 測定結果	55
3.2.1 スペクトル・モード	55
3.2.2 ヒステリシス・モード	57
<b>第4章 XMCD データの解析とCu磁気分極構造</b>	58
4.1 データ解析	58
4.2 Cu層の磁気分極構造と間接交換結合	62
<b>第5章 まとめ</b>	65
参考文献	66
<b>第3部 共鳴 X線磁気散乱法によるCo/Cu多層膜の 非磁性Cu層の磁気構造</b>	67
<b>第1章 緒論</b>	68
1.1 はじめに	68
1.2 共鳴 X線磁気散乱 (RXMS) の原理	68
<b>第2章 APD 検出器とデジタル・ロックイン法</b>	71
2.1 APD 検出器の特性とRXMS 測定法	71

2.2 デジタル・ロックイン法によるデータ収集	72
<b>第3章 Co/Cu 多層膜の構造と磁気特性</b>	74
3.1 Co/Cu 多層膜試料作成	74
3.2 構造と磁気特性評価	74
3.2.1 X線反射率	74
3.2.2 磁気抵抗	76
3.2.3 磁化特性	76
<b>第4章 RXMS 実験</b>	78
4.1 実験配置	78
4.2 X線エネルギーと磁気散乱因子の決定	79
4.3 計数損失の補正	81
4.4 RXMS 測定結果	82
4.4.1 Co K 端	82
4.4.2 Cu K 端	83
<b>第5章 データ解析と磁気構造モデル</b>	84
5.1 Co 層の磁気構造	84
5.1.1 一様磁化モデル	85
5.1.2 界面 Co デッド レイヤーモデル	86
5.2 Cu 層の磁気構造	91
5.2.1 界面誘起モデル	91
5.2.2 RKKY モデル	92
5.3 磁化積分計算	97
<b>第6章 まとめ</b>	98
<b>第7章 RXMS 補足データ</b>	99
7.1 はじめに	99
7.2 XMCD 測定	99
7.2.1 実験条件	99
7.2.2 磁気散乱因子の決定	99
7.3 RXMS 測定	100
7.3.1 Co 磁気構造	100
7.3.2 Cu 磁気構造	102
参考文献	103
謝辞	104

## 第 1 部

異常分散効果を利用した X 線散漫散乱法による

Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜の Sn の構造

# 第1章 緒論

20世紀後半になり、半導体技術が研究され、その技術が確立した。それに伴い、薄膜成長技術が進展し、さまざまな機能性デバイスが誕生した。その中のひとつとして、Fe/Cr 多層膜、Co/Cu 多層膜などに代表される巨大磁気抵抗 (Giant Magnetoresistance: GMR) 効果が発見され、記録媒体の磁気抵抗 (MR) ヘッドとして現在応用されている<sup>1), 2)</sup>。しかし、応用研究は著しい進展をしているが、基礎研究は応用研究に比べて遅れをとっており GMR 効果についても未解明の部分がある。

GMR 効果は、1988年に M. N. Baibich ら<sup>3)</sup>により Fe/Cr 多層膜で発見された。彼らは、磁気抵抗 (MR) は Cr 層の膜厚に依存すると述べており、このときの MR 比は数 10% であった。以来、強磁性金属と非磁性 (反磁性) 金属を交互に積層した人工格子に関する研究が盛んになっている。しかしながら GMR 発現の機構は未だに明らかにされていない。K. Mibu ら<sup>4)</sup>は Fe/Cr 多層膜において、Cr 層内の局所的磁場を調べるため、Cr 層中にメスバウアープローブとして Sn を成長時に  $d$  ドープし、メスバウアー分光測定を試みた。その結果を図 1-1 に示す。メスバウアースペクトルは Sn 層が薄くなるにつれて  $^{119}\text{Sn}$  核が感じるハイパーファインフィールドが減少するという系統的な変化を示した。彼らはメスバウアースペクトルの解釈において、測定で用いた Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜は理想的に平坦な層構造を形成していると仮定した。しかし、バルク状態での格子定数値が Fe, Cr と大きく異なる Sn を挿入した場合、平坦な層構造になるとは考えにくく、Sn プローブの化学と磁気の局所的な環境はメスバウアースペクトルに敏感に影響すると考えられる。すなわち、メスバウアースペクトルで得られた内部磁場を解釈するにあたって、多層膜の詳細な構造情報が不可欠であると考えられる。

本研究では上述のように、Fe/Cr 多層膜の磁気的な物性を研究する上で欠かせない化

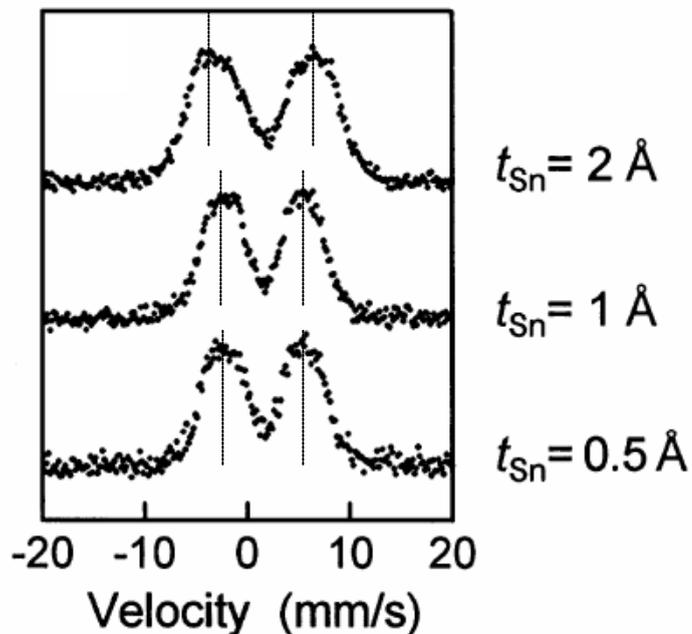


図 1-1 Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜のメスバウアースペクトル (Ref. 4)

Sn 膜厚  $t_{\text{Sn}} = 0.05, 0.1, 0.2$  nm で測定。室温で行なった。

学構造(膜厚, 界面)を、特に、Sn の化学構造に注目して、X 線散乱法によって定量評価することを目的とする。しかし Fe とCrは電子密度がほぼ同じであるため、X 線散乱コントラストをつけることが難しい。そこで、本研究では放射光光源を利用した。放射光の特徴として、大強度の光の利用により、散漫散乱のような微弱な散乱強度の測定が可能である、異常分散効果を利用することで、元素の散乱因子にコントラスト変化をつけることができ、元素選択的な実験が可能になる、が挙げられる。このような特徴を備えている放射光を利用することで、異常分散効果を利用して Fe とCr の散乱因子にコントラストをつけ、大強度の光によって散漫散乱のような微弱な散乱信号を検出した。

以下に、本第 1 部の構成を示す。

第 1 章: 本研究の背景・目的

第 2 章: X 線鏡面反射率と散漫散乱の測定法

第 3 章: データ解析

第 4 章: 超薄 Sn 層の構造

第 5 章: まとめ

## 第 2 章 X 線鏡面反射率と散漫散乱の測定

### 2.1 Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜試料

分子線エピタキシー法によりMgO(001)基板の上に作成した 3 個の Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜試料を実験に用いた。いずれも共同研究先である京都大学化学研究所・新庄研究室から提供を受けた。膜成長時の基板温度は 470 K、成長チャンバー内の真空は  $10^{-7}$  Pa 台、どの元素も蒸着速度は 0.03 nm/s であった。Fe/Cr 超格子成長時、反射型光電子回折(RHEED)測定では Sn 層が bcc Cr の上に密着して bct(body centered tetragonal) 格子で成長していることが確認されている<sup>12), 13)</sup>。作成した試料の面積は  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  である。以下に設計時の積層構造を示す。

FCS-05: Fe(1.0)/[Fe(1.0)/Cr(2.2)/Sn(0.05)/Cr(2.2)]<sub>39</sub>/Cr(5.0)/MgO sub.

FCS-10: Fe(1.0)/[Fe(1.0)/Cr(2.2)/Sn(0.1)/Cr(2.2)]<sub>39</sub>/Cr(5.0)/MgO sub.

FCS-20: Fe(1.0)/[Fe(1.0)/Cr(2.2)/Sn(0.2)/Cr(2.2)]<sub>39</sub>/Cr(5.0)/MgO sub.

単位: nm

FCS-05 と FCS-10 と FCS-20 は Sn の膜厚が 0.05, 0.1, 0.2 nm と異なっている。図 2-1 に試料の構造モデル図を示す。

Fe/Cr 多層膜は第 1 章で述べたように、GMR が最初に発見された系として知られており磁化過程の研究が報告されている。PPMS(Physical Property Measurements System)による Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜の磁気抵抗測定結果(面内方向に磁場を印加)を図 2-2 に示す。図 2-2 は本第 1 部の実験で用いた試料ではないが、同様の構造を有する Fe/Cr(Sn)Cr 試料である。測定温度は 5.0 K で、約 0.4% の磁気抵抗比であった。Cr 層中に Sn が挿入されているため、MR 比が小さくなったと考えられる。

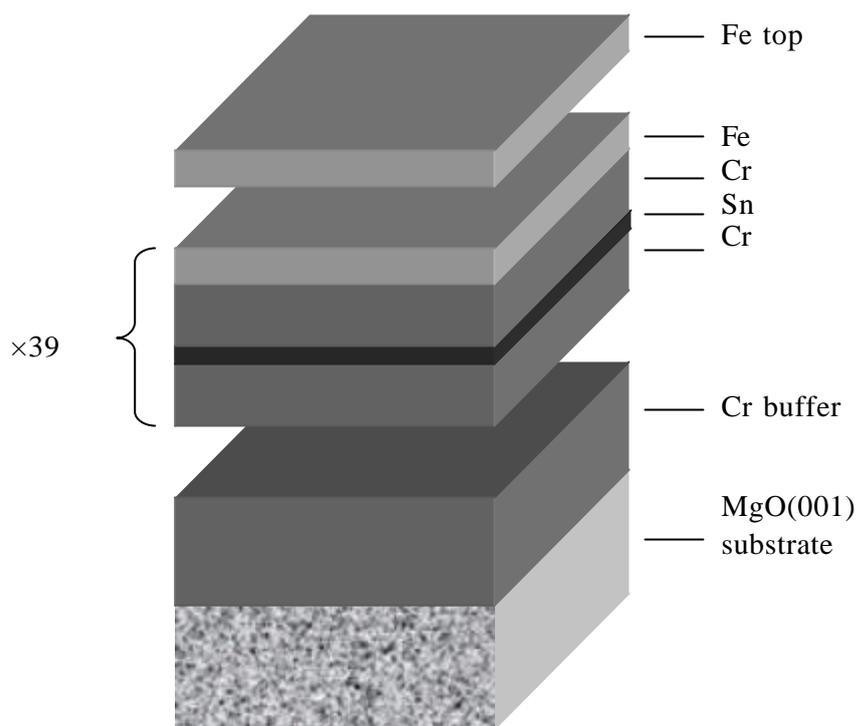


図 2-1 試料の構造モデル図  
Sn の膜厚は 0.05 nm, 0.1 nm, 0.2 nm である。

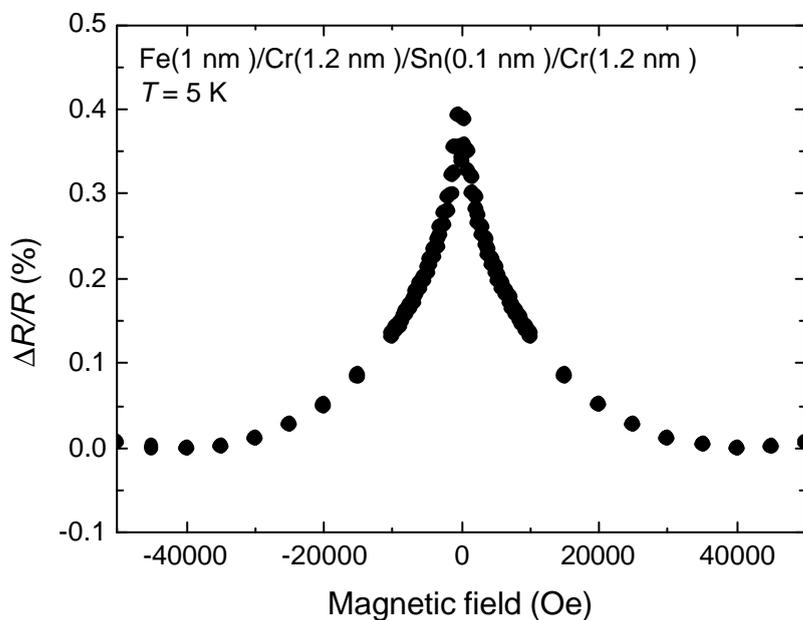


図 2-2 Fe/Cr 多層膜の磁気抵抗測定結果  
京都大学化学研究所より提供を受けた。PPMS により測定。測定温度は 5 K。

## 2.2 異常分散 X 線散乱実験

### 2.2.1 X 線エネルギー $E$ の選択

本研究では、目的達成のために、化学構造を元素別に解析・評価する必要がある。しかし Fe と Cr は電子密度がほぼ同じ、つまり 散乱コントラストが弱いため区別することは困難である。この困難を克服するため、異常分散効果を利用して、Fe と Cr の散乱因子 ( $f + f' + if''$ ) に差をつけ、散乱コントラストを制御した。異常分散とは X 線エネルギーが元素の吸収端にあるとき、電子が始状態から中間状態へ遷移する過程が散乱振幅に寄与する現象である。実験では、Cr  $K$  端 (5989 eV) より 30 eV 低いエネルギー (5959 eV) と 890 eV 高いエネルギー (6879 eV) を用いた。前者のエネルギーは、Fe と Cr の散乱因子の実数部の差が大きくなり それに対して後者のエネルギーは小さくなる。

図 2-3 に、X 線エネルギーの関数としての Fe、Cr、Sn の屈折率  $n$  の実数部  $d$ 、虚数部  $\beta$  を示す。ここで、 $d = \text{Re}(1 - n)$ 、 $\beta = \text{Im}(n)$  であり  $n = 1 - d - i\beta$  である。5959 eV では、異常分散効果により  $d_{\text{Cr}}$  が小さくなり ほぼ  $d_{\text{Fe}} - d_{\text{Cr}}$  値が大きく、 $\beta_{\text{Fe}} - \beta_{\text{Cr}}$  値が小さい(図 2-3 の A)。一方、6879 eV では、6879 eV は Cr と Fe の  $K$  端の間にあるため、 $d_{\text{Fe}} - d_{\text{Cr}}$  値はほぼゼロで、 $\beta_{\text{Fe}} - \beta_{\text{Cr}}$  値が大きい(図 2-3 の B)。このように、Fe と Cr 層の間の散乱コントラストは、 $E = 5959$  eV で  $d$  の差が大きくなり  $E = 6879$  eV では  $\beta$  の差が大きくなる。前者を  $d$ -条件、後者を  $\beta$ -条件と呼ぶ。また、図 2-3 にはバルク Sn の  $\alpha$  と  $\beta$  フェーズによる散乱因子の実数部  $d$  と

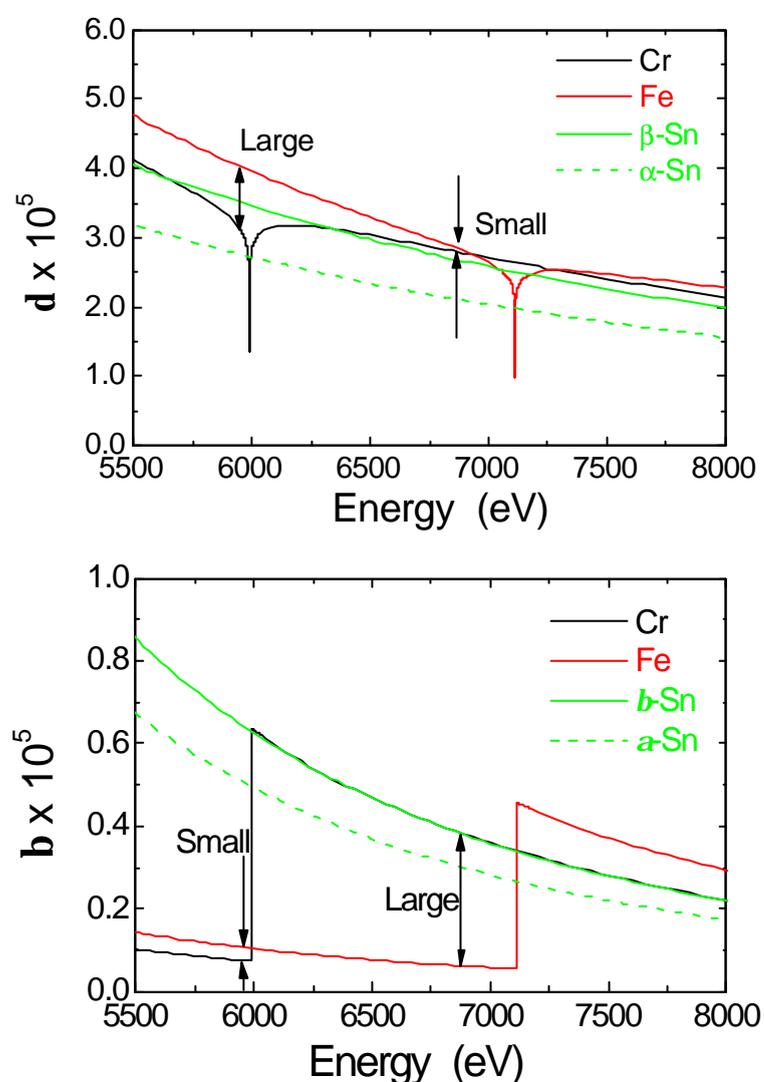


図 2-3 X 線エネルギーによる Fe、Cr、Sn の屈折率の実数部  $d$  と虚数部  $\beta$  の変化 (プログラム Cromer-Lieberman で計算; Ref. 5)

虚数部  $\beta$  がある。バルク Sn の  $d_{\text{Sn}}$  と  $\beta_{\text{Sn}}$  は吸収端から外れたエネルギーでは、 $\alpha$ -Sn、 $\beta$ -Sn 結晶は単位格子の体積が大きいため、Fe と Cr の  $d$  と  $\beta$  とあまり変わらないが、散乱因子は大きく異なる。そのため、強くコントラストがつく。式(2.1)に散乱因子  $f'$ 、 $f''$  と  $d$ 、 $\beta$  の関係を示す。

$$f'_c = \frac{2pv_c d}{l^2 r_e} - Z, \quad f''_c = \frac{2pv_c \beta}{l^2 r_e} \quad (2.1)$$

ここで、 $v_c$  は単位格子体積、 $r_e$  は古典電子半径(=  $3.318 \times 10^{-15}$  m)、 $Z$  は電子数(原子番号)である。Fe と Cr の  $Z$  はそれぞれ 26, 24 で、Sn の  $Z = 50$  と大きく異なっている。なお、 $d$ -条件で Cr  $K$  端(5989 eV)ではなく、30 eV 低いエネルギー(5959 eV)を用いた理由は、実験中に X 線エネルギーがビーム入射等によりシフトした場合、5959 eV では実数部  $d$  と虚数部  $\beta$  の値が大きく変わるからである。これらの実験は、韓国の浦項(ポハン)にある Pohang Accelerator Laboratory のシンクロトン放射光施設 Photon Light Source (PLS)のビームライン 5C2 と高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所のシンクロトン放射光施設 Photon Factory (PF)のビームライン 16A2 で行なった。PLS の実験、PF の実験ともに 2000 年 11 月に行なった。

## 2.2.2 鏡面反射率と散漫散乱の測定

小さな入射角に対する X 線の回折は、表面に近い領域の構造を敏感に反映する。したがって、微小角領域での X 線鏡面反射率法は、薄膜の膜厚、ラフネス、電子密度などの調査の一般的なツールとなる。

膜厚  $t$ 、最小自乗平均(root mean square: rms)界面ラフネス  $s$  を知るために鏡面反射率測定を、界面間の相関距離  $\xi_z$  を求めるためにオフセットスペキュラー測定を、面内の相関距離  $\xi_x$  を求めるためにトランスバース測定を行なった。図 2-4(a)に実空間における散乱の模式図、(b)に逆空間における散乱の模式図を示す。鏡面反射率は、 $q_1 = q_2$  の関係である時の散乱で、逆空間では  $q_x$  軸に沿ったものとなる(黒矢印)。一方、散漫散乱(オフセットスペキュラー測定、トランスバース測定)は  $q_1 \neq q_2$  のときで、 $q_x$  の成分を持つ。理想的にスムーズな表面、界面では鏡面反射率のみとなるが、実際の物質では表面や界面に凹凸が存在するため散漫散乱が生じる。逆空間では、オフセットスペキュラー測定は  $q_1$  に、トランスバース測定は  $q_2$  に沿って測定することになる。逆空間での鏡面反射率と散漫散乱を図 2-4(b)に示す。

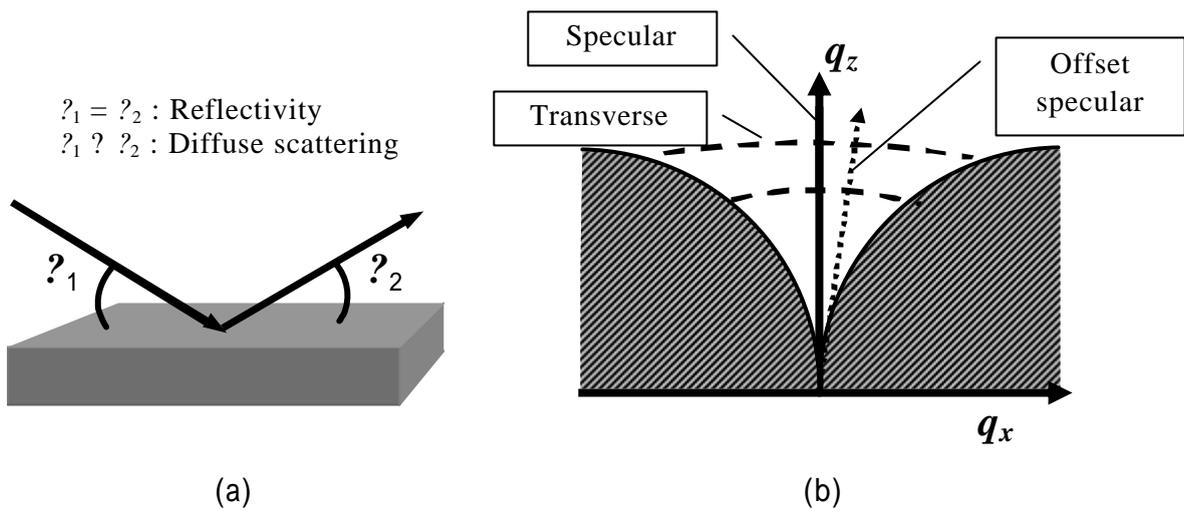


図 2-4 実空間と逆空間における散乱の模式図  
(a) 実空間, (b) 逆空間

### 2.2.3 Fe/Cr 界面のコントラストを消した実験

PLS BL5C2 では、Fe とCr の散乱因子の実数部  $d$  を等しくし、虚数部  $\beta$  の差をつけた(6879 eV)。つまり  $d_{\text{Fe}} - d_{\text{Cr}}$  値はほぼゼロで、 $\beta_{\text{Fe}} - \beta_{\text{Cr}}$  が大きい。X 線エネルギーを 6879 eV に設定し、全てのスリットを最大に開いてモノクロメータの Si(111)結晶の角度とミラーの曲率を調整し、X 線の強度が最大になるようにした。その後、ビームがスリットや  $\theta$  サークルの中央を通過するように光軸の調整を行なった。試料台前後にあるスリット 1, 2, 3, 4 を狭くし、以下のサイズにした。

- スリット1 縦 1.0×横 3.6 (mm<sup>2</sup>)
- スリット2 縦 1.0×横 17.0 (mm<sup>2</sup>)
- スリット3 縦 0.6×横 10.0 (mm<sup>2</sup>)

試料を Huber 社 4 軸ゴニオメーターの  $f$  軸に取り付け、光軸の調整を行ない、試料表面を入射ビームに対して平行にした。検出器には NaI シンチレーション検出器を用いた。また、実験ハッチ内の X 線光路にヘリウムパスを設置し、X 線の空気減衰を防いだ。

全ての試料について鏡面反射率測定、オフセット スペキュラー測定、トランスバース測定を行なった。鏡面反射率測定、オフセット スペキュラー測定の測定範囲は  $2\theta = 0.4 \sim 8.5^\circ$  である。オフセット スペキュラー測定では試料( $\theta$  軸)を鏡面反射位置から  $0.1^\circ$  ずらした。トランスバース測定では、鏡面反射率測定で観測された 3 次ブラッグ・ピーク位置に検出器を固定して試料を回転スキャンした。これらは全て室温で行なった。

## 2.2.4 Fe/Cr 界面のコントラストを強調した実験

PF 16A2 では、Fe とCr の散乱因子の虚数部  $\beta$  を等しくし、実数部  $d$  の差をつけた (5959 eV)。つまり、 $\beta_{\text{Fe}} - \beta_{\text{Cr}}$  値はほぼゼロで、 $d_{\text{Fe}} - d_{\text{Cr}}$  が大きい。そのため、Fe とCr の  $f''$  が一致し、 $f + f'$  の差が大きい X 線エネルギーを用いた。Cr の吸収端から 30 eV 低い値 (5959 eV) を選択した。X 線エネルギーをCr の吸収端にするのではなくCr の吸収端から 30 eV 低くした理由は、入射などで実験中にエネルギーがシフトした場合、吸収端付近だと  $f + f'$  や  $f''$  の値が大きく異なってしまふからである。

X 線ビームのエネルギーをCr の吸収端から 20 eV 低い 5959 eV にした後、モノクロメータの Si(111) 結晶の角度とミラーの曲率を調整し、また、ビームがスリットや ? サークルの中央を通過するように光軸の調整を行なった。その後、? サークルの前後にあるスリット 1, 2, 3 を狭くしていき、以下のスリットサイズにした。

- スリット1 縦 0.5×横 1.5 (mm<sup>2</sup>)
- スリット2 縦 0.65×横 4.0 (mm<sup>2</sup>)
- スリット3 縦 1.0×横 3.0 (mm<sup>2</sup>)

試料を Huber 社 4 軸ゴニオメータの  $f$  軸に取り付け、光軸調整を行ない、試料を入射ビームに対して平行にした。検出器には NaI シンチレーション検出器を用いた。また、実験ハッチ内の X 線光路にヘリウムパスを設置し、X 線の空気減衰を防いだ。

鏡面反射率測定、オフセットスペキュラー測定ともに  $2\theta = 0.6 \sim 10.0^\circ$  まで測定した。オフセットスペキュラー測定では試料( $\theta$  軸)を鏡面反射位置から  $0.1^\circ$  ずらして測定した。トランスパース測定では、鏡面反射率測定で観測された 3 次ブラッグ・ピーク位置に検出器を固定して試料を回転スキャンした。これらは全て室温で行なった。PLS BL5C2 と PF BL16A2 での実験配置図を図 2-5 に示す。両者の実験配置は基本的に同じである。

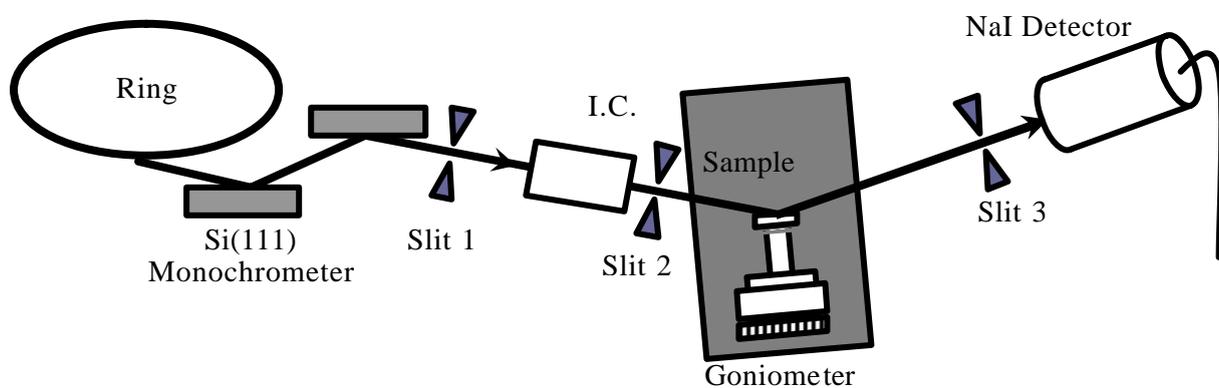


図 2-5 PLS BL5C2 とPF BL16A2 での実験配置図

## 第3章 実験データと解析

### 3.1 解析モデル

この節では、実験結果と解析結果を同時に示す。解析には、Parratt 式<sup>6)</sup>による最小自乗計算(鏡面反射率測定)と歪形波ボルン近似(Distorted Wave Born Approximation: DWBA)理論<sup>7), 8)</sup>によるシミュレーション計算(散漫散乱測定: オフセットスペキュラー測定、トランスバース測定)を行なった。Fe とCr 層のパラメータの関係は、大きい  $d$  コントラストのため、5959 eV でより良く決定される。一方、Sn とCr の  $d$  コントラストは 5959 eV より6879 eV の方が大きい。まず、2 つの X 線エネルギーを独立にデータをフィットし、次に 2 回目のフィットでそれぞれのパラメータ値(膜厚, rms ラフネス)を参照した。つまり 5959 eV のデータのフィットから得た Fe とCr のパラメータ値は、6879 eV のフィットの初期値として用いた。同様に、6879 eV を解析して得た Sn 層のパラメータ値を、2 回目の 5959 eV をフィッティングする際の初期値として用いた。散漫散乱のシミュレーション計算では、界面ラフネスを自己アフィンフラクタルモデルで想定し、 $j$  界面による面内相関関数  $C_j$  を与えた。

$$C_j(x) = s_j^2 \exp[-(x/x_{sj})^{2h_{Hj}}] \quad (3.1)$$

ここで、 $s_j$  は最小自乗ラフネスで、 $x_{sj}$  はラフネス相関長の面内カットオフで、 $h_{Hj}$  はハーストパラメータである。界面  $j$  と  $k$  の間のラフネス相関は次式で表わされる

$$C_{jk}(z) = d(z - |\langle z_k \rangle - \langle z_j \rangle|) F[C_j(x), C_k(x)] \times \exp(-|\langle z_k \rangle - \langle z_j \rangle|/x_z) \quad (3.2)$$

ここで、 $x_z$  はカットオフ長である。F は J. P. Schlomka ら<sup>9)</sup>による関数を想定している。詳細については、第1部最後にある付録に示す。以上のように鏡面反射率と散漫散乱の解析を行ない、各パラメータ値(膜厚, rms 界面ラフネスなど)を求め、超薄 Sn 層の構造について検討する。

### 3.2 $\beta$ -条件の実験結果とデータ解析

#### 3.2.1 鏡面反射率

図 4-1(a)~(c)に  $\beta$ -条件の FCS-05, FCS-10, FCS-20 の鏡面反射率の実験曲線と計算曲線を示す。 $q_z = 4l \text{psin} \theta / \lambda$  ( $l = 1 \sim 4$ ,  $\lambda$ : 波長)で表わされる超格子ブラッグ反射が、 $d_{\text{Fe}} \sim d_{\text{Cr}}$  にもかかわらず、 $q_z = 1.2 \text{ nm}^{-1}$  (1 次),  $q_z = 2.4 \text{ nm}^{-1}$  (2 次),  $q_z = 3.6 \text{ nm}^{-1}$  (3 次)に明瞭に観測された。また、ブラッグ・ピーク間に全膜厚に対応する小さな多数の振動(膜厚フリンジ)が観測された。このことより多層構造の乱れは少ないと考えられる。解析には、界面ラフネスを取り入れた多層膜反射の光学理論(Parratt の式: Ref. 6)を採用し、最小自乗計算を行なった。その際には、[Fe/Cr(Sn)Cr]という積層周期をひとつ

のグループとみなして、それが39ユニットあるとしたモデルでフィット計算を行なった。その結果、実験曲線と計算曲線で良い一致を示した。この解析により、Fe/Cr 界面とCr/Sn 界面の rms ラフネス値とFe, Cr, Sn の膜厚値を求めた。

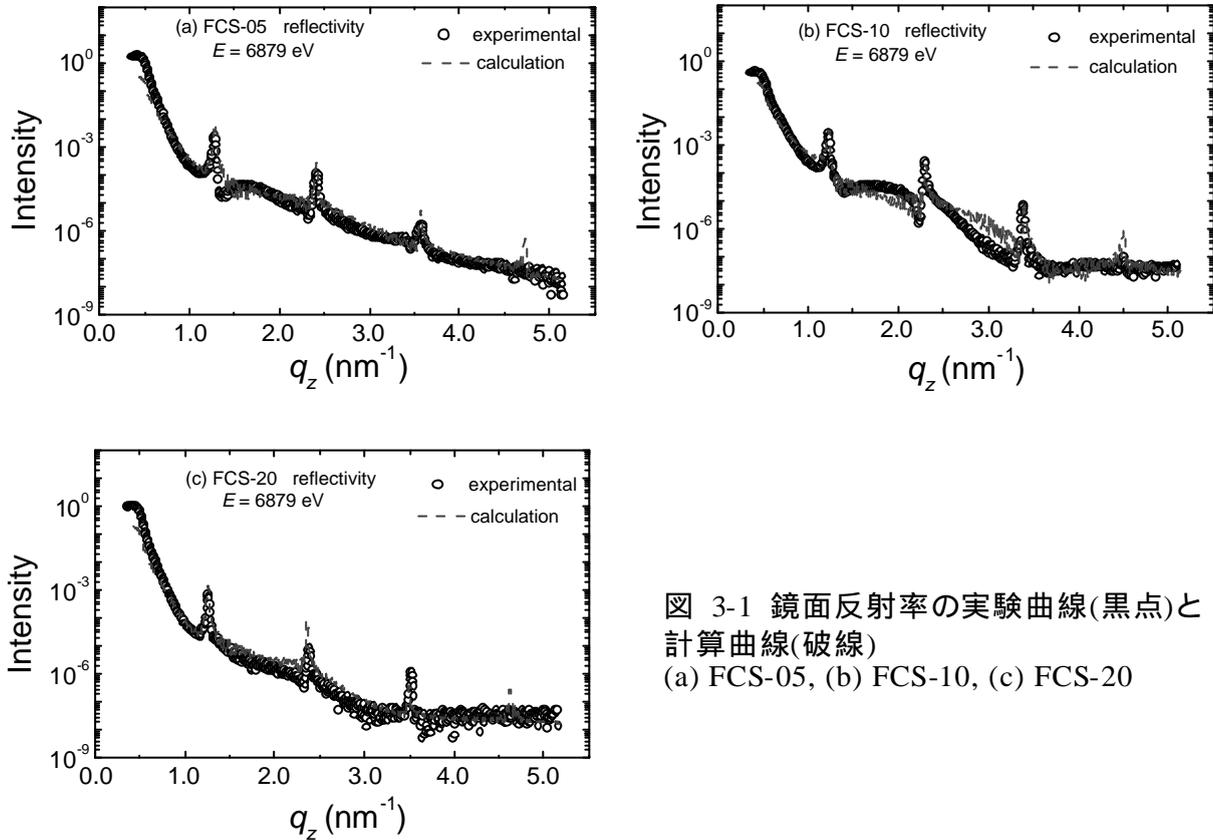


図 3-1 鏡面反射率の実験曲線(黒点)と計算曲線(破線)  
(a) FCS-05, (b) FCS-10, (c) FCS-20

### 3.2.2 オフセットスペキュラー

図 4-2(a)~(c)に $\beta$ -条件の FCS-05, FCS-10, FCS-20 のオフセットスペキュラー測定の実験曲線と計算曲線を示す。オフセットスペキュラー測定では鏡面反射率のブラッグ・ピーク位置に明瞭なピークが観測された。これらのピークは、超格子の同一界面ラフネスからの寄与である。図 4-3 の 3 次のトランスバース測定において、 $0.1^\circ$ のオフセット角は約  $q_z = \pm 0.0045 \text{ nm}^{-1}$  の位置をスキャンしており鏡面反射率成分( $q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ )が含まれない位置は約  $q_z = \pm 0.0017 \text{ nm}^{-1}$  である。これより鏡面反射率成分は除外されている。このことから、多層膜中の異なる界面のラフネスが強く相関していることが分かる。解析には、DWBA 理論<sup>7), 8)</sup>を用いたシミュレーション計算を行なった。シミュレーション計算では、鏡面反射率で得たパラメータ(膜厚, rms ラフネス)を用いて、界面間相関距離  $\xi_z$  を未知の変数として計算した。その結果、実験曲線と計算曲線は良い一致を示している。これより、界面ラフネスの垂直方向の情報(界面間相関距離  $\xi_z$ )を得た。

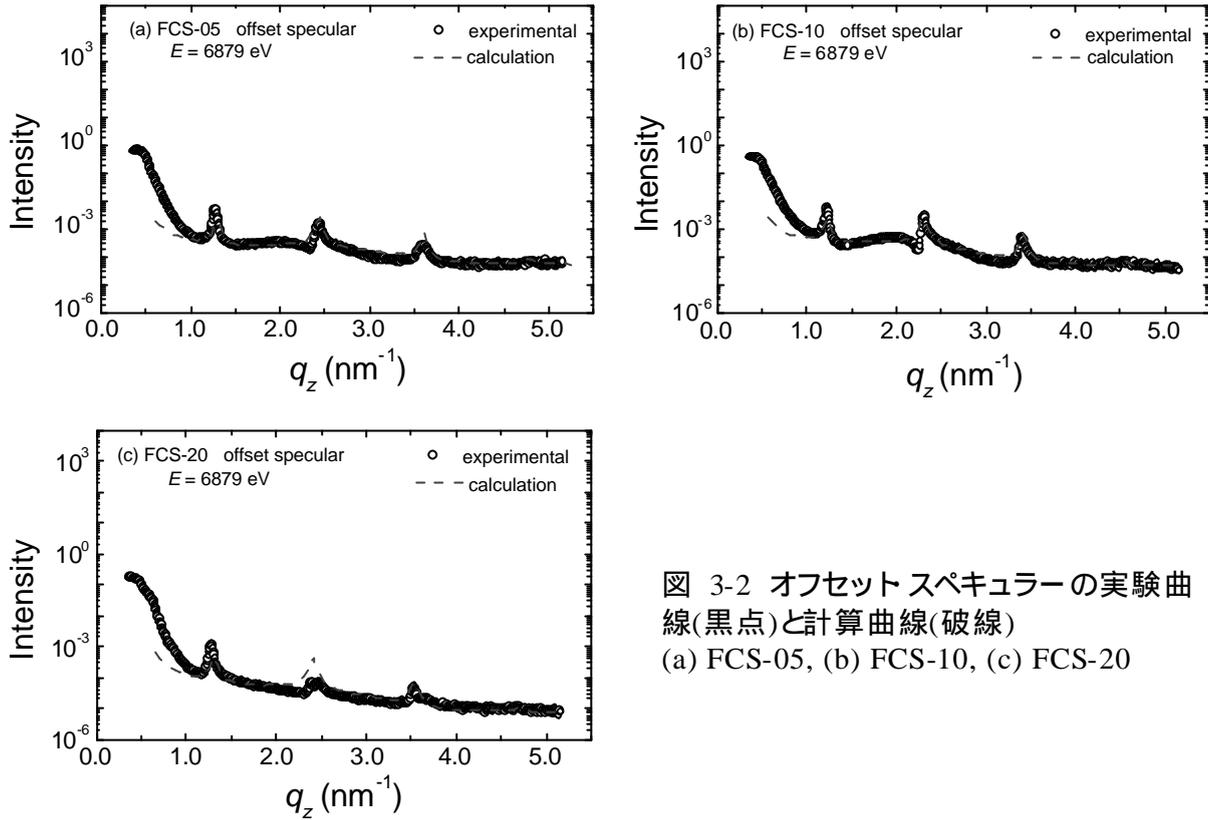


図 3-2 オフセット スペキュラーの実験曲線(黒点)と計算曲線(破線)  
(a) FCS-05, (b) FCS-10, (c) FCS-20

### 3.2.3 トランスバース

図 4-3(a)~(c)に $\beta$ -条件の FCS-05, FCS-10, FCS-20 の 3 次ブラッグ・ピークのトランスバース測定の実験曲線と計算曲線を示す。 $q_x = 0 \text{ nm}^{-1}$  に見える鋭いピークは鏡面反射率成分である。これらのプロフィールを見ると FCS-20 のプロフィールは比較的フラットであるが、FCS-05 と FCS-10 は盛り上がったプロフィールが観測されており FCS-20 と比べて粗い界面を持つと考えられる。解析には、DWBA 理論<sup>7), 8)</sup>を用いたシミュレーション計算を行なった。シミュレーション計算では、オフセット スペキュラー と同様に、鏡面反射率で得たパラメータ(膜厚, rms ラフネス)を用いて、面内相関距離  $\xi_z$  を未知の変数として計算した。計算曲線では  $q_x = 0 \text{ nm}^{-1}$  付近に観測された鏡面反射率成分は考慮していない。計算曲線は全体的にブロードな実験曲線を良く再現している。この解析によりラフネスの面内方向の情報(面内相関距離  $\xi_z$ )を得た。以上のように解析を行ない、全ての試料について求めた各パラメータ値を表 3-1 に示す。

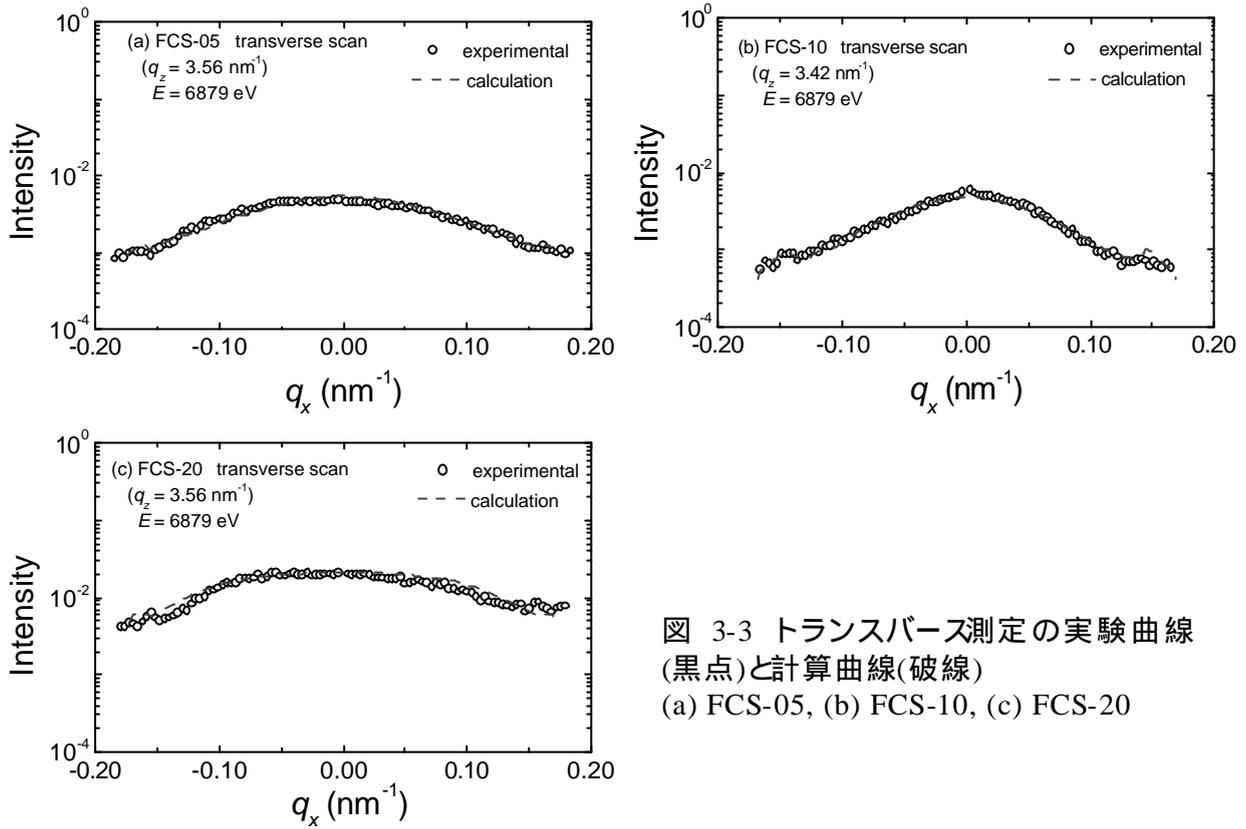


図 3-3 トランスバース測定の実験曲線 (黒点)と計算曲線(破線)  
(a) FCS-05, (b) FCS-10, (c) FCS-20

6879 eV	FCS-05	FCS-10	FCS-20
$s$ (Air/Fe <sub>top</sub> )	$0.82 \pm 0.04$	$0.46 \pm 0.05$	$1.41 \pm 0.04$
$t$ (Fe <sub>top</sub> )	$3.37 \pm 0.05$	$3.21 \pm 0.09$	$3.42 \pm 0.06$
$s$ (Fe <sub>top</sub> /Cr)	$0.72 \pm 0.01$	$0.48 \pm 0.06$	$0.86 \pm 0.01$
$t$ (Cr)	$2.29 \pm 0.03$	$2.19 \pm 0.07$	$2.00 \pm 0.04$
$s$ (Cr/Sn)	$0.67 \pm 0.06$	$0.61 \pm 0.05$	$0.66 \pm 0.03$
$t$ (Sn)	$0.053 \pm 0.005$	$0.123 \pm 0.012$	$0.22 \pm 0.020$
$s$ (Sn/Cr)	$0.58 \pm 0.08$	$0.56 \pm 0.06$	$0.80 \pm 0.04$
$t$ (Cr)	$2.14 \pm 0.04$	$2.22 \pm 0.06$	$2.41 \pm 0.05$
$s$ (Cr/Fe)	$0.49 \pm 0.11$	$0.52 \pm 0.07$	$0.80 \pm 0.10$
$t$ (Fe)	$0.87 \pm 0.03$	$1.05 \pm 0.03$	$0.75 \pm 0.02$
$s$ (Fe/Cr)	$0.68 \pm 0.09$	$0.57 \pm 0.03$	$0.52 \pm 0.08$
$t$ (Cr <sub>buf</sub> )	$6.85 \pm 0.26$	$7.58 \pm 0.09$	$6.69 \pm 0.11$
$s$ (Cr <sub>buf</sub> /MgO <sub>sub</sub> )	$0.57 \pm 0.09$	$0.70 \pm 0.05$	$0.45 \pm 0.06$
$?_x$	7.5	10	4.0
$?_z$	75	80	50

表 3-1  $\beta$ -条件( $E = 6879$  eV)での実験の最小自乗、シミュレーション計算により求めた。 $s$  は rms ラフネス(nm)、 $t$  は膜厚(nm)、 $?_x$  は面内相関距離(nm)、 $?_z$  は面内相関距離(nm)。Sn はサブモノレイヤー層と薄いため、可変パラメータとした。

### 3.3 *d*-条件の実験結果とデータ解析

#### 3.3.1 鏡面反射率

図 4-4(a)~(c)に *d*-条件の FCS-05, FCS-10, FCS-20 の鏡面反射率の実験曲線と計算曲線を示す。明瞭なピークは  $q_z = 4l\text{psin}\theta/\lambda$  ( $l = 1\sim 4$ ,  $\lambda$ : 波長)で表わされる超格子ブラッグ反射で、それぞれ  $q_z = 1.2 \text{ nm}^{-1}$  (1 次),  $q_z = 2.4 \text{ nm}^{-1}$  (2 次),  $q_z = 3.5 \text{ nm}^{-1}$  (3 次),  $q_z = 4.7 \text{ nm}^{-1}$  (4 次)に観測された。また、ブラッグ・ピーク間に多数の膜厚フリンジが観測された。これらのブラッグ・ピークは多層膜中の積層周期に対応する反射であり、膜厚フリンジは全膜厚に対応する反射である。解析には、Parratt の式<sup>6)</sup>を採用し、最小自乗計算を行なった。その際には、3.2 節と同様に、[Fe/Cr(Sn)Cr]という積層周期をひとつのグループと見なして、それが39ユニットあるとしたモデルでフィット計算を行なった。その結果、実験曲線と計算曲線で良い一致を示した。この解析により Fe/Cr 界面と Cr/Sn 界面の rms ラフネス値と Fe, Cr, Sn の膜厚値を求めた。

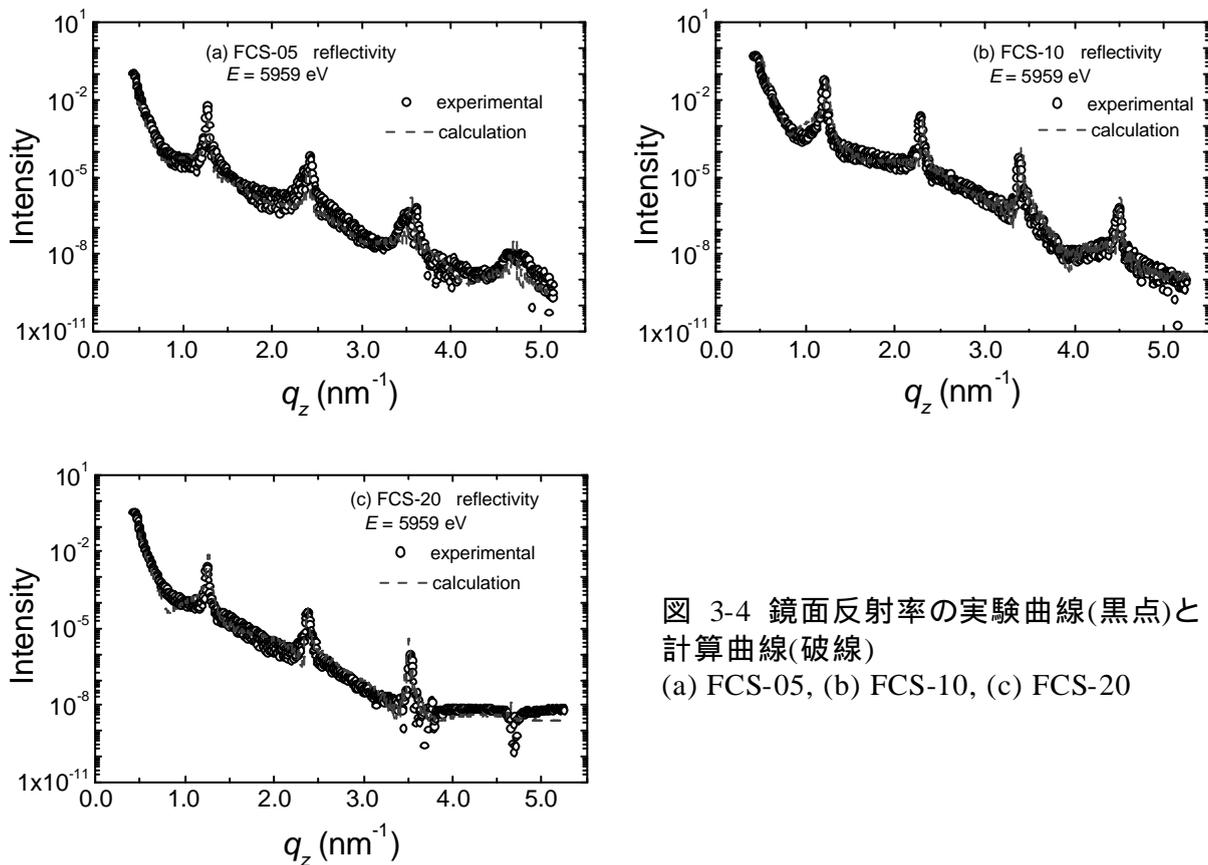


図 3-4 鏡面反射率の実験曲線(黒点)と計算曲線(破線)  
(a) FCS-05, (b) FCS-10, (c) FCS-20

#### 3.3.2 オフセットスペキュラー

図 4-5(a)~(c)に *d*-条件の FCS-05, FCS-10, FCS-20 のオフセットスペキュラーの実験曲線と計算曲線を示す。実験曲線では、鏡面反射率のブラッグ・ピーク位置に明瞭なピークが観測された。これらのピークは、超格子の同一界面ラフネスからの寄与であり

そのピーク強度は、 $\beta$ -条件よりも強く出現している。図 4-1 の 3 次のトランスバース測定において、 $0.1^\circ$  のオフセット角は約  $q_x = 0.045 \text{ nm}^{-1}$  の位置をスキャンしており鏡面反射率ブラッグ・ピーク( $q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ )が含まれない位置は約  $q_z = 0.0017 \text{ nm}^{-1}$  である。よって、鏡面反射率成分は除外されている。このことから、多層膜中の異なる界面のラフネスが強く相関していることが分かる。解析には、DWBA 理論<sup>7), 8)</sup>を用いたシミュレーション計算を行なった。シミュレーション計算では、鏡面反射率で得たパラメータ(膜厚, rms ラフネス)を用いて、界面間相関距離  $\xi_z$  を未知の変数として計算した。その結果、実験曲線と計算曲線は良い一致を示している。これより、界面ラフネスの垂直方向の情報(界面間相関距離  $\xi_z$ )を得た。

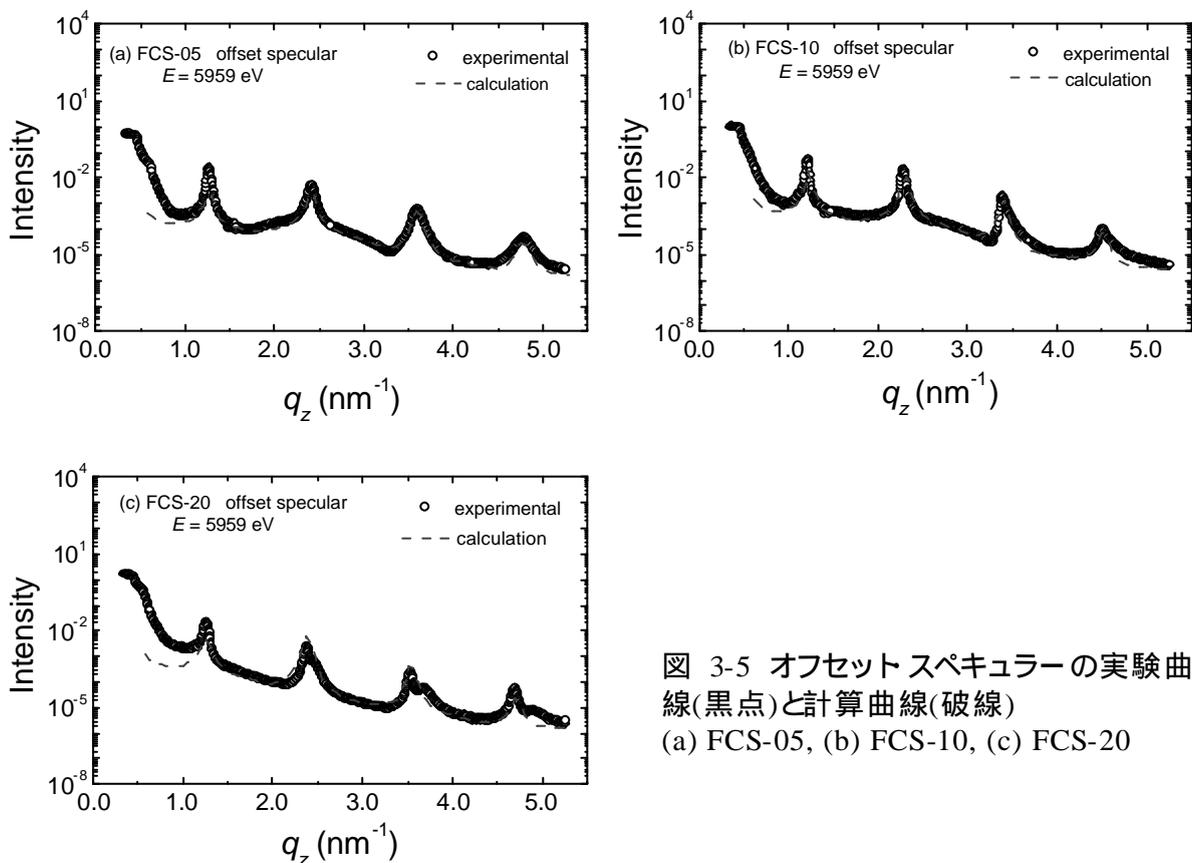


図 3-5 オフセットスペキュラーの実験曲線(黒点)と計算曲線(破線)  
(a) FCS-05, (b) FCS-10, (c) FCS-20

### 3.3.3 トランスバース

図 4-6(a)~(c)に  $d$ -条件の FCS-05, FCS-10, FCS-20 の 3 次ブラッグ・ピークのトランスバース測定の実験曲線と計算曲線を示す。 $q_x = 0 \text{ nm}^{-1}$  に見える鋭いピークは鏡面反射率成分である。鏡面反射率成分付近は強度が強すぎるため測定していない。共通して  $\beta$ -条件のトランスバース測定よりも強度の強い曲線となっている。これは、PF 16A2の方が PLS 5C2よりも X 線強度が強いためである。解析には、DWBA 理論<sup>7), 8)</sup>を用いたシミュレーション計算を行なった。シミュレーション計算では、オフセットスペキュラー

と同様に、鏡面反射率で得たパラメータ(膜厚, rms ラフネス)を用いて、面内相関距離  $q_z$  を未知の変数として計算した。計算曲線では  $q_x = 0 \text{ nm}^{-1}$  付近に観測された鏡面反射率成分は考慮していない。実験曲線は盛り上がっており 計算曲線は実験曲線を良く再現している。しかし、計算では臨界角付近に生じる Yoneda ピーク<sup>10)</sup> が再現されているが、実験では観測されていない。この解析により、ラフネスの面内方向の情報(面内相関距離  $q_z$ )を得た。

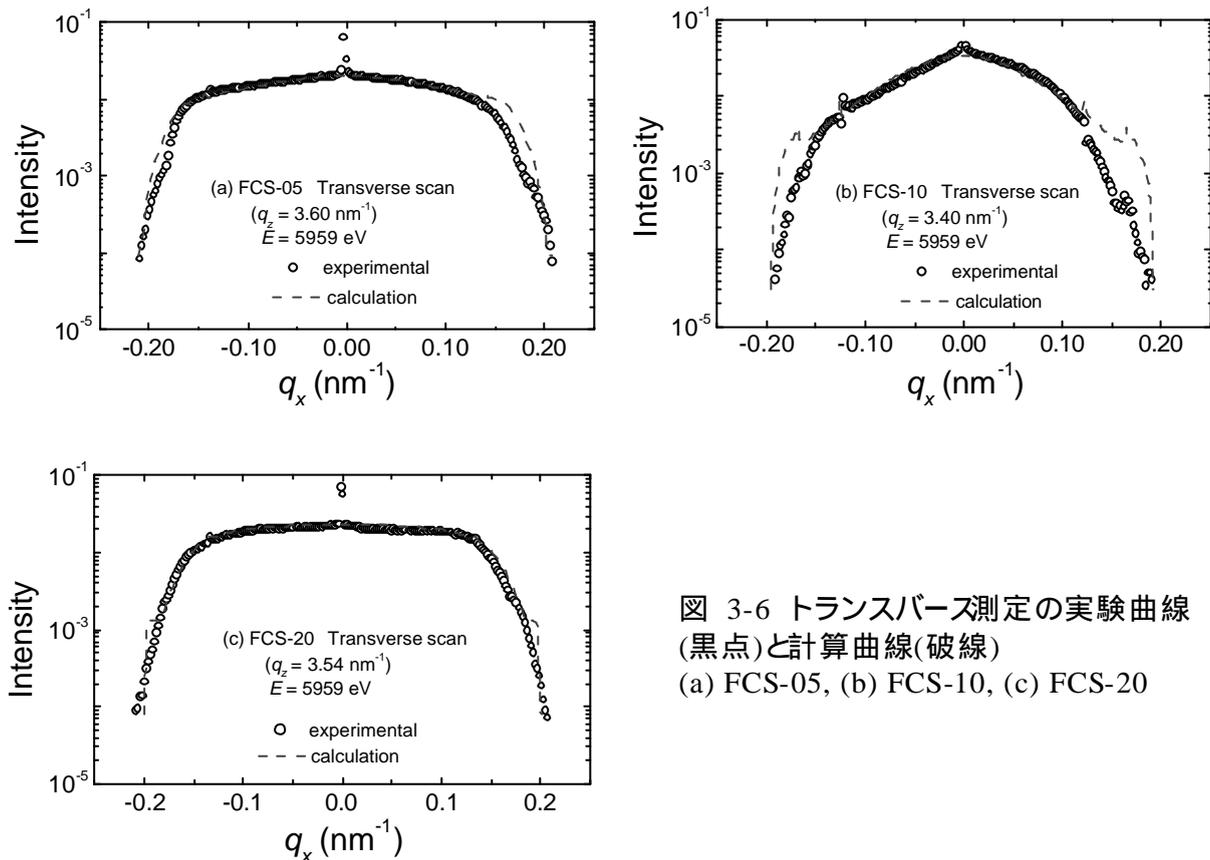


図 3-6 トランスバース測定の実験曲線(黒点)と計算曲線(破線)  
 (a) FCS-05, (b) FCS-10, (c) FCS-20

以上の解析を行なったが、 $[\text{Fe}/\text{Cr}(\text{Sn})\text{Cr}]$  という積層周期が 39 ユニットあるとして考えた。つまり 全ての Fe, Cr, Sn 層の膜厚と Fe/Cr 界面、Cr/Sn 界面、Sn/Cr 界面、Cr/Fe 界面のラフネスはどの層であっても等しいと仮定した。これより 全ての試料について求めた各パラメータ値を表 3-2 に示す。

	FCS-05	FCS-10	FCS-20
$s$ (Air/Fe <sub>top</sub> )	0.80 ± 0.06	0.57 ± 0.06	1.08 ± 0.04
$t$ (Fe <sub>top</sub> )	3.34 ± 0.08	2.51 ± 0.08	2.44 ± 0.08
$s$ (Fe <sub>top</sub> /Cr)	0.81 ± 0.01	0.55 ± 0.08	0.93 ± 0.06
$t$ (Cr)	2.33 ± 0.06	2.20 ± 0.09	1.96 ± 0.07
$s$ (Cr/Sn)	0.66 ± 0.04	0.64 ± 0.04	0.85 ± 0.03
$t$ (Sn)	0.056 ± 0.006	0.126 ± 0.015	0.20 ± 0.009
$s$ (Sn/Cr)	0.75 ± 0.03	0.56 ± 0.03	0.79 ± 0.02
$t$ (Cr)	2.16 ± 0.04	2.23 ± 0.06	2.41 ± 0.09
$s$ (Cr/Fe)	0.69 ± 0.03	0.64 ± 0.03	0.79 ± 0.04
$t$ (Fe)	0.85 ± 0.04	1.02 ± 0.06	0.77 ± 0.07
$s$ (Fe/Cr)	0.53 ± 0.11	0.55 ± 0.04	0.53 ± 0.06
$t$ (Cr <sub>buf</sub> )	6.64 ± 0.22	7.50 ± 0.09	7.02 ± 0.15
$s$ (Cr <sub>buf</sub> /MgO <sub>sub</sub> )	0.46 ± 0.07	0.72 ± 0.07	0.46 ± 0.04
$\xi_x$	7.5	10	6.0
$\xi_z$	77	80	50

表 3-2  $d$ -条件状態( $E = 5959$  eV)での実験の最小自乗、シミュレーション計算により求めた。 $s$  は rms ラフネス(nm)、 $t$  は膜厚(nm)、 $\xi_x$  は面内相関距離(nm)、 $\xi_z$  は面内相関距離(nm)。Sn はサブモノレイヤー層と薄いため、可変パラメータとした。

## 第 4 章 超薄 Sn 層の構造

### 4.1 異常分散 X 線散乱データ

#### 4.1.1 鏡面反射率における異常分散効果

3.2 節、3.3 節で  $\beta$ -条件と  $d$ -条件のデータを示した。この節では、これら2つのデータの比較を述べる。

表 3-1 と表 3-2 を比較すると、それぞれの試料で膜厚  $t$  と rms ラフネス  $s$  値は同程度の値であり、超薄 Sn 層の膜厚はどの試料においても、2 エネルギーで設計通りの値を示した。また、界面ラフネスでは、試料 FCS-20 は FCS-05, FCS-10 より界面が少し粗いが、3 試料で  $s(\text{Cr/Sn})$ ,  $s(\text{Sn/Cr})$ ,  $s(\text{Cr/Fe})$  が同程度であった。このことは、3 試料において超薄 Sn 層の上と下の界面が同程度であることを意味する。最小自乗計算によると Sn 層の密度が  $\beta$ -Sn に近いことを示している。それに対して、Fe と Cr 層の密度はバルク値の 90% 以上である。

#### 4.1.2 散漫散乱における異常分散効果

表 3-1 と表 3-2 の  $\xi_z$  値から、界面間で強い相関がある。FCS-05 と FCS-10 では  $\xi_z \sim 80$  nm で、39 ユニットの 1/3 以上相関している。FCS-20 の  $\xi_z$  は少し小さいが、多層膜全体の厚さの約 1/4 相関している。2 章で得たフィットは良く実験を再現しており、鏡面反射率測定から得た rms 界面ラフネス  $s(\text{Cr/Sn})$ ,  $s(\text{Sn/Cr})$ ,  $s(\text{Cr/Fe})$  値が適当であったと言える。 $\beta$ -条件と  $d$ -条件の実験トランスバースを比較したプロフィールを図 4-1 に示す。これらのプロフィールは、表 3-1, 表 3-2 に示すような小さな  $|q_x|$  値で同程度の曲率であり、試料毎の系統的な変化は見られなかった。これは、全ての界面で等しい  $\xi_x$  の仮定をサポートする。もし Fe/Cr と Cr/Sn 界面が異なる面内相関関数で異なる構造を持つなら、トランスバースプロフィールは  $\beta$ -条件と  $d$ -条件で異なる曲率を示す。この議論はサブモノアトミック Sn 層の構造に直接関係するので、後に述べる。

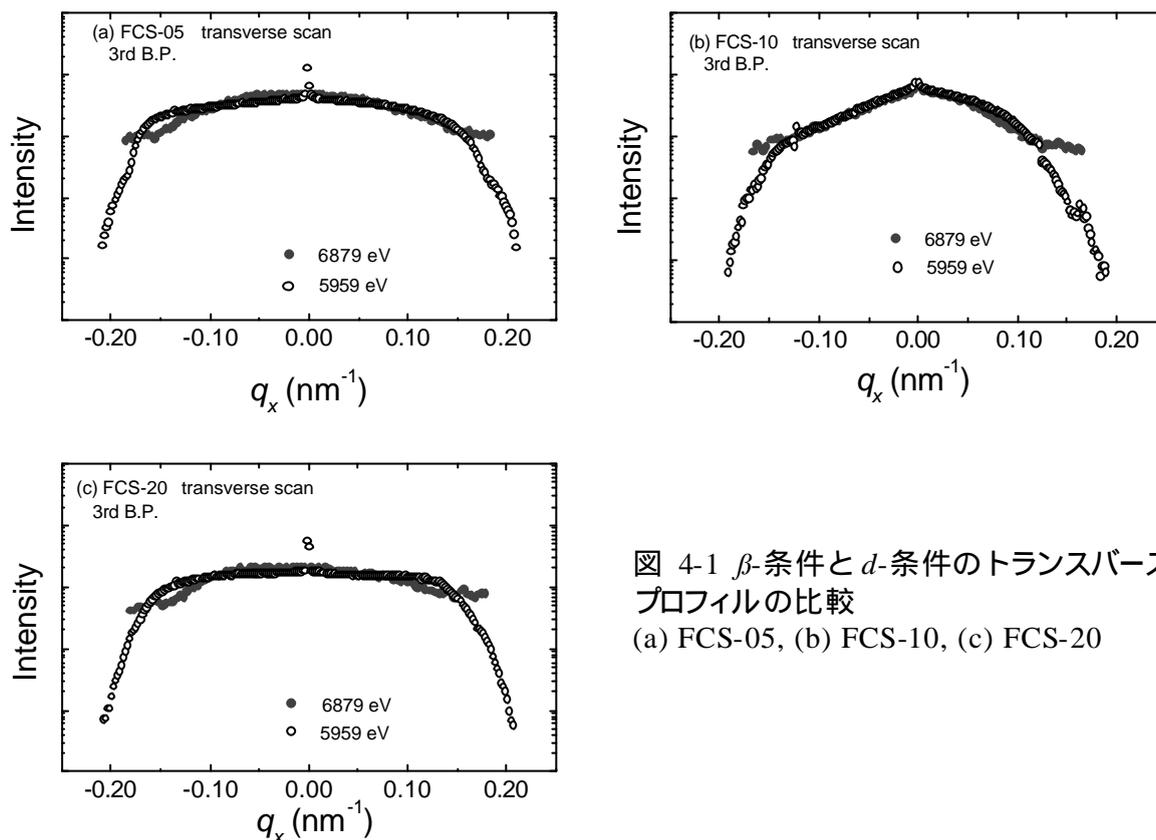


図 4-1  $\beta$ -条件と  $d$ -条件のトランスバース  
 プロファイルの比較  
 (a) FCS-05, (b) FCS-10, (c) FCS-20

## 4.2 サブモノアトム Sn 層の構造

### 4.2.1 $d$ と $\beta$ -条件

鏡面反射率データの最小自乗計算で決められた Sn 層の厚さは、表 3-1、2-2 より FCS-05 で約 0.06 nm、FCS-10 で 0.12 nm、FCS-20 で約 0.20 nm と推定され、これらの値はモノレイヤーよりも小さい。そのため、実験データと解析データが、サブモノアトム Sn 層の構造を良く説明しているかどうかをこの節で検討する。

図 4-2 に、FCS-10 の層 1 と層 2 を交互に積み重ねた多層構成モデルを仮定してシミュレーション計算した鏡面反射率パターンを示す。層 1 は Fe で、層 2 は  $t_{Cr} + t_{Sn} + t_{Cr}$  (上の Cr 層と Sn 層と下の Cr 層) である。層 1 と 2 の間の rms 界面ラフネスは表 3-2 の値を用いた。(a)は  $d$ -条件の Fe と Cr の屈折率の実数部  $d$  と虚数部  $\beta$  を用いた計算パターン、(b)は  $\beta$ -条件の Fe と Cr の屈折率の実数部  $d$  と虚数部  $\beta$  を用いた計算パターン、(c)は  $\beta$ -条件の Fe と Cr の屈折率の実数部  $d$  と虚数部  $\beta$  と  $d$ -条件の Fe と Cr の屈折率の実数部  $d$  と虚数部  $\beta$  の平均値、すなわち、 $[d_{Fe}(6879 \text{ eV}) + d_{Cr}(6879 \text{ eV})]/2$  と  $[\beta_{Fe}(5959 \text{ eV}) + \beta_{Cr}(5959 \text{ eV})]/2$  を用いた計算パターンである。いずれの反射率パターンも Sn 原子が良く定義されて層を形成しておらず、隣の Cr 層中に拡散されている(合金化されている)シミュレーションパターンを表わしている。

もし、層1と層2の $d$ と $\beta$ の屈折率が等しいならば、散乱コントラストがなく、多層膜は単層と等しくなる。このとき、スムーズに減衰した反射率パターンになる(図4-2(c))。層1と層2が $d$ -条件の $d$ と $\beta$ であるときと $\beta$ -条件の $d$ と $\beta$ であるとき、鏡面反射率プロファイルのベースラインパターンは非常に類似している。すなわち、計算によるとSn原子が層を形成しておらず、Cr層中に均一に拡散していれば、 $\beta$ -条件と $d$ -条件の反射率プロファイルは互いに平行に近くならなければならない。図4-3に $\beta$ -条件と $d$ -条件のX線鏡面反射率プロファイル(実験)を比較した。全反射臨界角で規格化している。図4-3(a)~(c)を見ると2つのX線エネルギーでの反射率パターンが全ての試料で良く一致はしていない(図4-3(b))。特に、高角領域( $q_z > 3.0 \text{ nm}^{-1}$ )では、強度に差が観測される。つまりSn拡散モデルでの計算は実験と良く合わないことになる。Sn原子が層を形成しておらず、Cr層中に均一に拡散しているというモデルは実験と相反する。

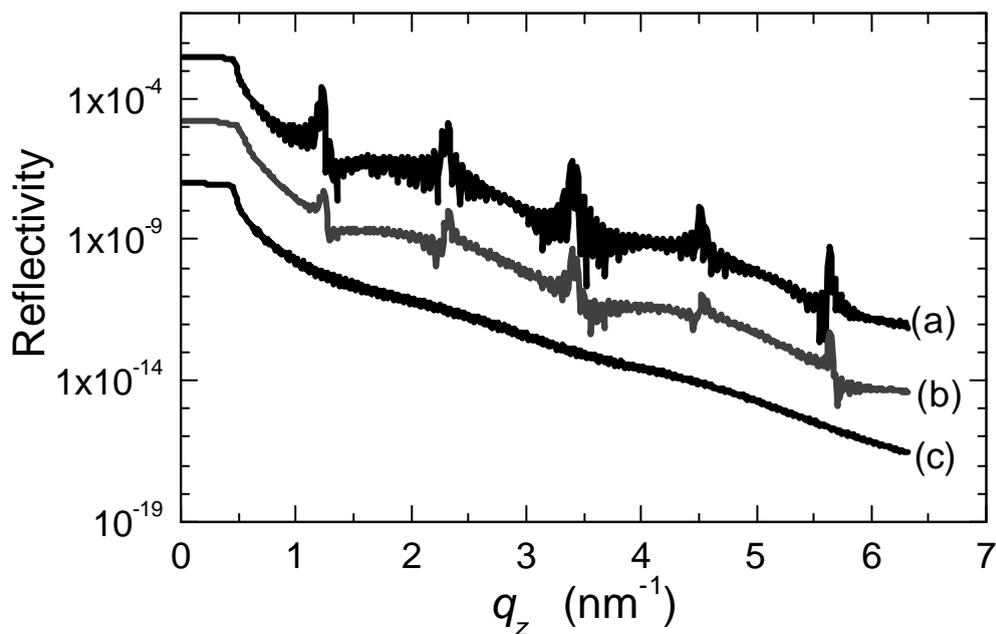


図4-2 層1( $t_{\text{Fe}}$ )と層2( $t_{\text{Cr}} + t_{\text{Sn}} + t_{\text{Cr}}$ )の多層膜構造モデルでシミュレーション計算した鏡面反射率プロファイル

- (a)  $d$ -条件のFeとCrSn(合金)の屈折率の実数部 $d$ と虚数部 $\beta$ を用いた計算パターン
- (b)  $\beta$ -条件のFeとCrSn(合金)の屈折率の実数部 $d$ と虚数部 $\beta$ を用いた計算パターン
- (c)  $\beta$ -条件のFeとCrSn(合金)の屈折率の実数部 $d$ と虚数部 $\beta$ と $d$ -条件のFeとCrSn(合金)の屈折率の実数部 $d$ と虚数部 $\beta$ の平均値、 $[d_{\text{Fe}}(6879 \text{ eV}) + d_{\text{Cr}}(6879 \text{ eV})]/2$ と $[\beta_{\text{Fe}}(5959 \text{ eV}) + \beta_{\text{Cr}}(5959 \text{ eV})]/2$ を用いた計算パターン

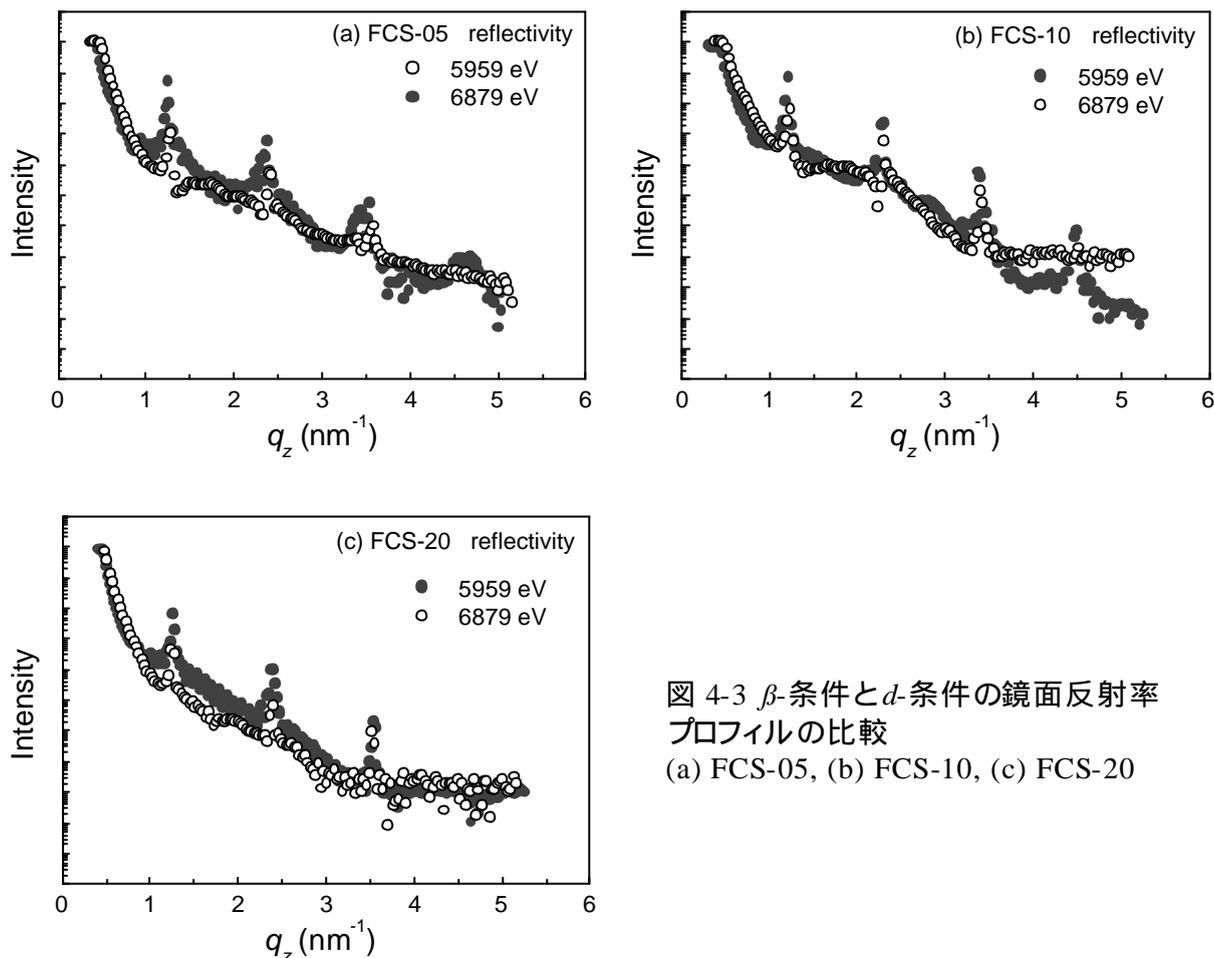


図 4-3  $\beta$ -条件と  $d$ -条件の鏡面反射率  
プロファイルの比較  
(a) FCS-05, (b) FCS-10, (c) FCS-20

運動学的近似では、多層膜の  $q_z = 2lp/?$  ( $?$  は超格子の定数)での構造は式(3.1)となる。

$$F = (f_1 - f_2)[1 - \exp\{2l\pi i t_1 / (t_1 + t_2)\}] \quad (3.1)$$

ここで、 $f_1$  と  $f_2$  は層 1 と層 2 の複素数散乱因子であり  $E$  にのみ依存する。 $\beta$ -条件と  $d$ -条件によるブラッグ・ピーク強度、つまり  $FF^*$ は層数  $l$  に依存して強くなる。これは、層 1, 2, 3 を含むの 3 元系多層膜には当てはまらず、 $l$  によって強度が変わる。3 元系多層膜の場合、 $l$  番目の構造振幅は式(3.2)で与えられる。

$$F = (f_1 - f_3) + (f_2 - f_1)[1 - \exp\{2l\pi i t_1 / (t_1 + t_2 + t_3)\}] + (f_3 - f_2)[1 - \exp\{2l\pi i (t_1 + t_2) / (t_1 + t_2 + t_3)\}] \quad (3.2)$$

上記の議論は、より正確なダイナミカル計算によりサポートされている。

#### 4.2.2 Sn 層の構造

前節で Sn 原子が同程度の厚さの Cr に挟まれた超薄層を形成していることを示した。この節では、Sn 層の面内構造について述べ、サブモノアトムック Sn 層を詳しく調べる。

トランスバース測定データのシミュレーション計算で得られた面内相関関数  $\rho_x$  は全界面で等しく、試料毎の Sn の膜厚による系統的な変化は見られなかった(表 3-1, 3-2)。前節で述べたが、果たして散漫散乱プロフィールで Cr/Sn 界面の  $\rho_x$  の効果はどの程度であるのか? その答えとして、図 4-1 (b)FCS-10 のトランスバースプロフィールで、 $\rho_x(\text{Fe/Cr}) = 10 \text{ nm}$  で固定し、 $\beta$ -条件と  $d$ -条件で、 $\rho_x(\text{Cr/Sn})$  を変えてシミュレーション計算をした。図 4-4 に  $\rho_x(\text{Cr/Sn})$  の関数として、 $\beta$ -条件、 $d$ -条件の 2 つのプロフィールの半値幅(FWHM)比を示す。 $\rho_x(\text{Cr/Sn})$  が増加するにつれて、FWHM( $\beta$ -条件)/FWHM( $d$ -条件)値は単調に減少する。これは、散漫散乱プロフィールが、Sn の  $d$  コントラストよりも  $\beta$  コントラストに対してより敏感であることを示す(図 2-3)。図 4-4 を見ると 実験 FWHM 比は  $\rho_x(\text{Fe/Cr}) \sim 10 \text{ nm}$  で理論カーブと一致し、表 3-1, 2-2 で与えられた  $\rho_x(\text{Fe/Cr})$  に非常に近い。これは、Fe/Cr と Cr/Sn 界面の面内構造が類似していることを意味する。FCS-05 と FCS-20 の FWHM 比は、それぞれ 0.906, 0.910 であり 3 試料について Cr/Sn 界面は Fe/Cr 界面の構造が類似していると考えられる。

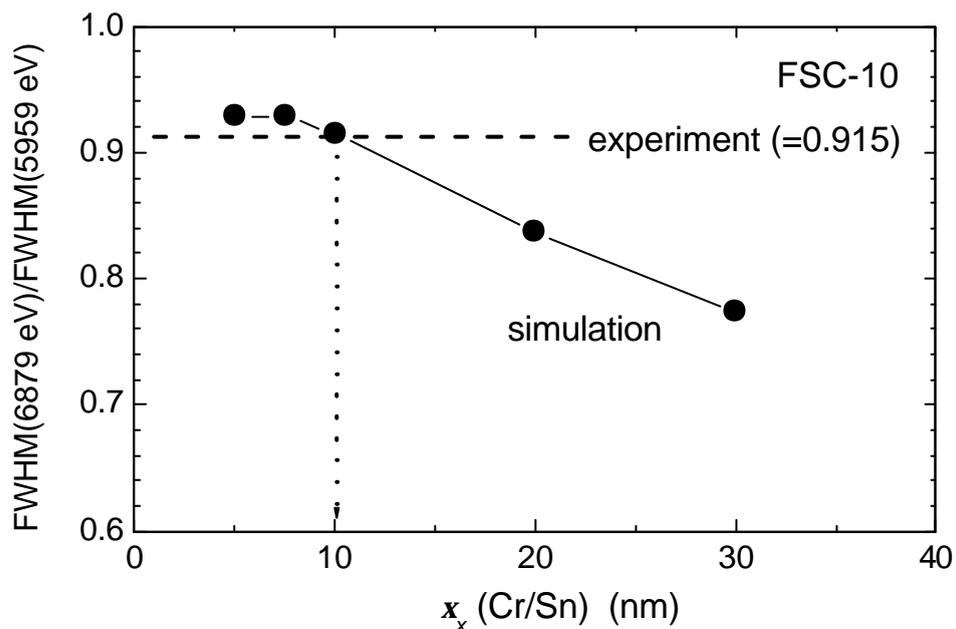


図 4-4 FCS-10 の  $\rho_x(\text{Cr/Sn})$  を変えて計算したトランスバースプロフィールの FWHM( $\beta$ -条件)/FWHM( $d$ -条件)値(実線と黒丸)。実験値は約 0.915(破線)。

図 4-5 にサブモノレイヤー Sn 層に、Cr と Sn の膜厚比で  $d, \beta$  値を求めて計算した(Cr と Sn の合金化、つまり Sn は低密度)鏡面反射率の最小自乗計算パターンと求めたパラメータを表 4-1 に示す。この計算では、Sn がモノレイヤー程度でばらばらとあるモデルに最も近いものを仮定している。図 4-5 の計算プロフィールのパターンは図 3-1, 3-4 と非常に類似している。表 4-1 でも、SnCr 合金層の膜厚を除けば、表 3-1, 3-2 のパラメータ値と非常に近い値であった。

以上より 次のような結論に達する。

- (i) 計算によると Sn原子は Cr層に拡散しているよりも超薄層を形成しており その膜厚は 0.05~0.2 nm(濃密度)である、と考えるのが妥当である。
- (ii) Fe/Cr とCr/Sn界面は rms ラフネス $s$  で 0.6~0.7 nm となり 同様のラフネス構造である。これは、Sn層の膜厚よりも大きい。
- (iii) Fe/Cr とCr/Sn界面の面内相関長  $\lambda_x$  はそれぞれ数 nm で、ほぼ等しい。

Cr-Sn のフェイズダイヤグラム(図 4-6; Ref. 11)では、バルクCr に Sn は溶け合わず、Sn層は Volmer-Weber タイプの成長であると考えられる<sup>12)</sup>。この成長であっても Sn原子がクラスター化している可能性があるが、もしそうならば、Cr/Sn界面は Fe/Cr界面の  $\lambda_x$  値と異なるであろう さらに、クラスターSn原子は、表 3-1, 2-2 から得たような大きな垂直相関関数  $\lambda_z$  値と矛盾することになる。なぜなら、クラスターSn原子の場合は、次の界面への形状転写が起こらないが、実際には、[Fe/Cr(Sn)Cr]の複数の界面が相関しているからだ。事実、最も小さい  $\lambda_z$  値である FCS-20 で、表 3-1, 2-2 に示すように、 $\lambda_z = 50$  nm であり この値でも多くの界面が垂直相関していることから Snはクラスター化していないと考えられる。

図 4-7 に各試料で超薄 Sn層の構造のイメージを示す。(a)は Sn原子が Cr層の上にはばらばらとあるモデル、(b)はバルクSnの電子密度で、サブモノアトム厚さのモデル、(c)は Sn原子の厚さを持つが、低電子密度のモデル(図 4-5 で仮定したモデル)である。成長の間、Snは Cr表面に均一に吸着している。クラスター結合は大きなエネルギーを要することはなくSn原子の小さな塊を生じるが、本第 1 部の Snは転移によってエネルギーを補償できる厚さではない。類似したことが薄い格子欠陥半導体ヘテロ構造の結晶成長でたびたび起こる<sup>13), 14)</sup>。したがって、実験解析からだけではなく、Ref. 13, 14からもクラスターモデルは当てはまらないことが分かる。本第 1 部では  $t_{Sn}$  がモノアトム以下であり (a)のモデルの代理として(b), (c)のモデル(X線(b)と(c)は区別がつかない)を用いて計算を行なった。

これまでの議論を踏まえると、超薄 Sn層は図 4-7(a)のように、Sn原子がばらばらと入っているモデルが期待される。FCS-05, FCS-10, FCS-20 で求めたサブモノアトムSnの厚さは、データ解析で用いた光学モデルによるもので、(a)と(b)に相当する。なお、A. Gupta ら<sup>15)</sup>は 0.2~0.6 nm 厚さの Sn層でエピタキシャル Cr/Sn 多層膜構造の研究を行っている。本論で求めたサブモノアトムSn層の厚さは、彼らの報告より薄い、彼らが報告した Sn 構造と矛盾しない。

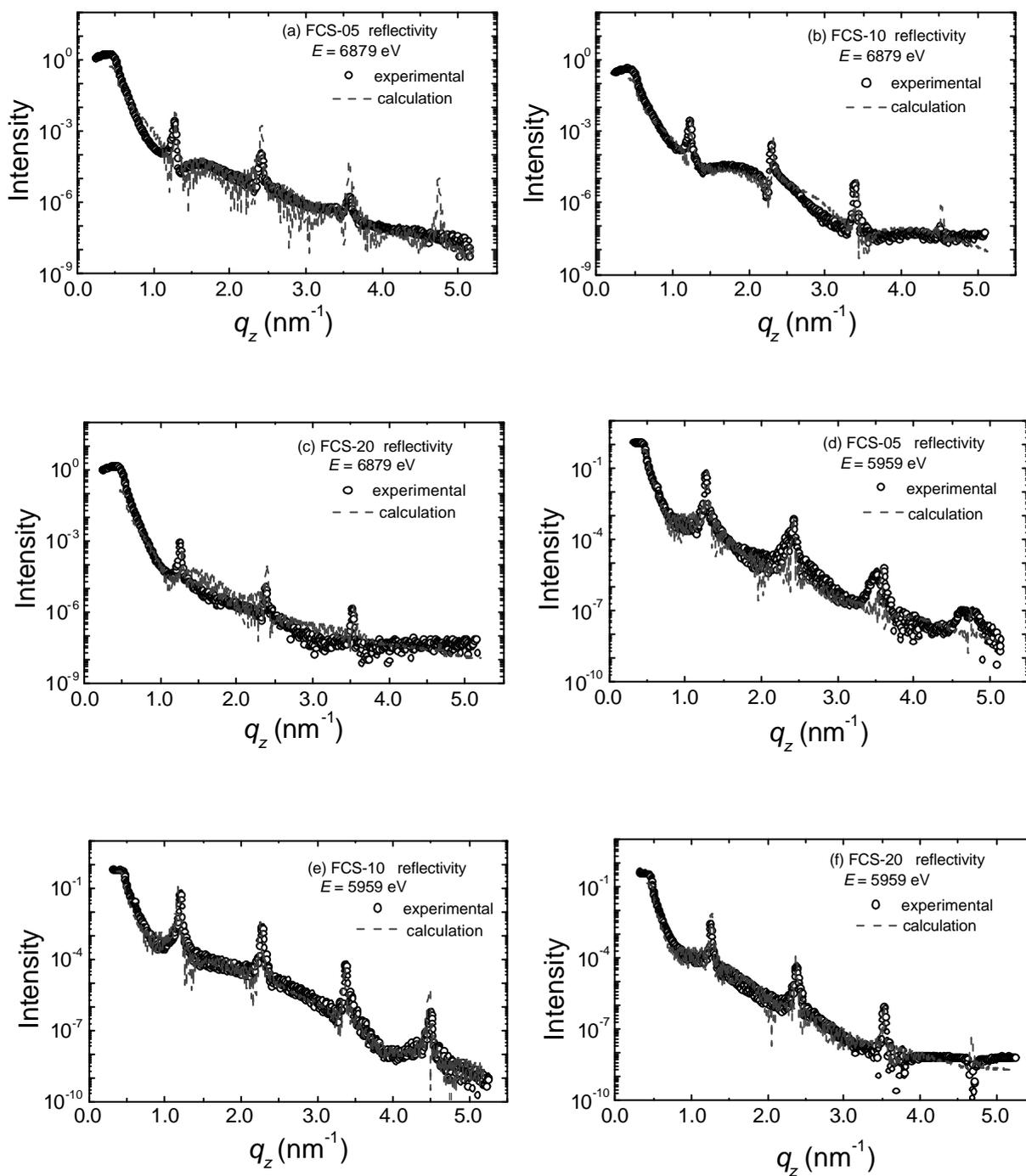


図 4-5 実験とモノレイヤー層で、Sn と Cr の  $d, \beta$  を膜厚比にした  $d, \beta$  値を用いた (CrSn 合金) モデルでの反射率の最小自乗計算パターン  
 (a) 6879 eV の FCS-05, (b) 6879 eV の FCS-10, (c) 6879 eV の FCS-20,  
 (d) 5959 eV の FCS-05, (e) 5959 eV の FCS-10, (f) 5959 eV の FCS-20

$E = 6879 \text{ eV}$	FCS-05	FCS-10	FCS-20
$s (\text{Air}/\text{Fe}_{\text{top}})$	$0.79 \pm 0.02$	$0.66 \pm 0.05$	$0.78 \pm 0.03$
$t (\text{Fe}_{\text{top}})$	$2.84 \pm 0.03$	$2.62 \pm 0.08$	$2.69 \pm 0.05$
$s (\text{Fe}_{\text{top}}/\text{Cr})$	$0.67 \pm 0.01$	$0.62 \pm 0.03$	$0.81 \pm 0.03$
$t (\text{Cr})$	$2.10 \pm 0.08$	$2.03 \pm 0.03$	$2.07 \pm 0.02$
$s (\text{Cr}/\text{CrSn})$	$0.64 \pm 0.08$	$0.57 \pm 0.02$	$0.69 \pm 0.03$
$t (\text{CrSn})$	$0.30 \pm 0.02$	$0.31 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.01$
$s (\text{CrSn}/\text{Cr})$	$0.56 \pm 0.04$	$0.61 \pm 0.02$	$0.54 \pm 0.02$
$t (\text{Cr})$	$2.06 \pm 0.06$	$2.15 \pm 0.03$	$2.06 \pm 0.02$
$s (\text{Cr}/\text{Fe})$	$0.64 \pm 0.05$	$0.67 \pm 0.05$	$0.63 \pm 0.04$
$t (\text{Fe})$	$0.88 \pm 0.06$	$1.10 \pm 0.03$	$0.99 \pm 0.02$
$s (\text{Fe}/\text{Cr})$	$0.63 \pm 0.03$	$0.66 \pm 0.07$	$0.57 \pm 0.04$
$t (\text{Cr}_{\text{buf}})$	$6.80 \pm 0.10$	$7.46 \pm 0.13$	$6.92 \pm 0.09$
$s (\text{Cr}_{\text{buf}}/\text{MgO}_{\text{sub}})$	$0.44 \pm 0.08$	$0.62 \pm 0.08$	$0.45 \pm 0.04$
$E = 5959 \text{ eV}$	FCS-05	FCS-10	FCS-20
$s (\text{Air}/\text{Fe}_{\text{top}})$	$0.89 \pm 0.02$	$0.72 \pm 0.05$	$0.81 \pm 0.02$
$t (\text{Fe}_{\text{top}})$	$2.95 \pm 0.04$	$2.50 \pm 0.07$	$2.78 \pm 0.03$
$s (\text{Fe}_{\text{top}}/\text{Cr})$	$0.75 \pm 0.02$	$0.53 \pm 0.07$	$0.70 \pm 0.02$
$t (\text{Cr})$	$2.09 \pm 0.09$	$2.15 \pm 0.04$	$2.09 \pm 0.08$
$s (\text{Cr}/\text{CrSn})$	$0.66 \pm 0.04$	$0.57 \pm 0.04$	$0.76 \pm 0.05$
$t (\text{CrSn})$	$0.298 \pm 0.009$	$0.291 \pm 0.021$	$0.300 \pm 0.008$
$s (\text{CrSn}/\text{Cr})$	$0.66 \pm 0.06$	$0.60 \pm 0.04$	$0.53 \pm 0.04$
$t (\text{Cr})$	$2.10 \pm 0.09$	$2.14 \pm 0.02$	$2.02 \pm 0.08$
$s (\text{Cr}/\text{Fe})$	$0.64 \pm 0.04$	$0.58 \pm 0.04$	$0.68 \pm 0.04$
$t (\text{Fe})$	$0.86 \pm 0.06$	$1.01 \pm 0.02$	$0.99 \pm 0.08$
$s (\text{Fe}/\text{Cr})$	$0.54 \pm 0.08$	$0.58 \pm 0.05$	$0.58 \pm 0.05$
$t (\text{Cr}_{\text{buf}})$	$6.69 \pm 0.04$	$7.56 \pm 0.14$	$6.46 \pm 0.07$
$s (\text{Cr}_{\text{buf}}/\text{MgO}_{\text{sub}})$	$0.48 \pm 0.06$	$0.70 \pm 0.05$	$0.43 \pm 0.05$

表 4-1 図 4-5 のモノレイヤーCrSn 合金モデルで求めたパラメータ値  
上: $\beta$ -条件( $E = 6879 \text{ eV}$ )で求めた値, 下: $d$ -条件( $E = 5959 \text{ eV}$ )で求めた値

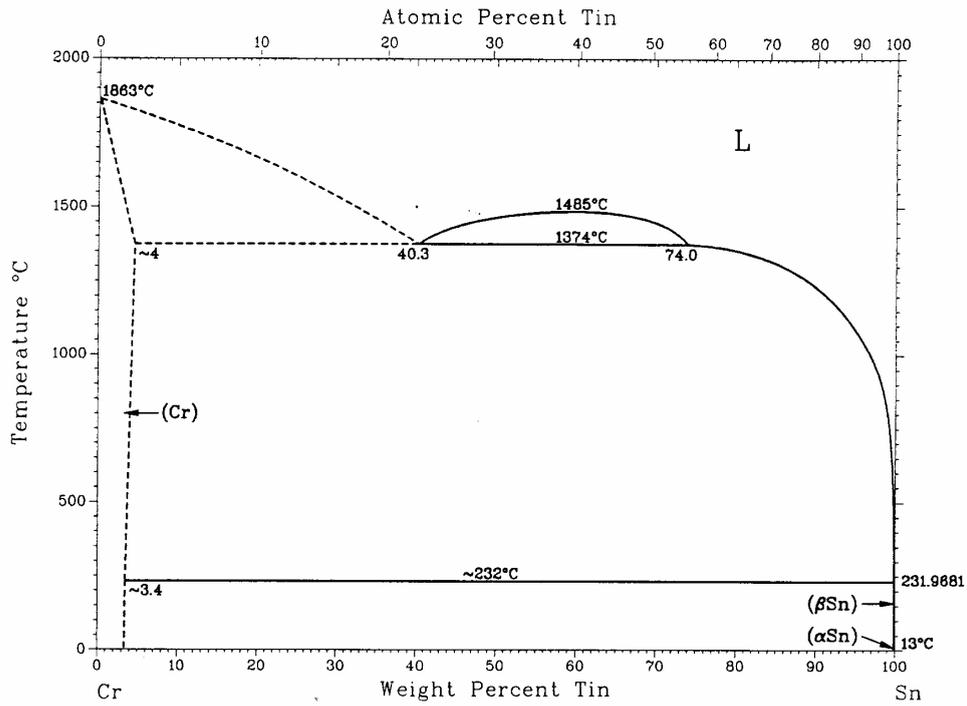


図 4-6 Cr-Sn のフェイズダイアグラム(Ref. 11)  
室温では Cr と Sn は溶け合わない。

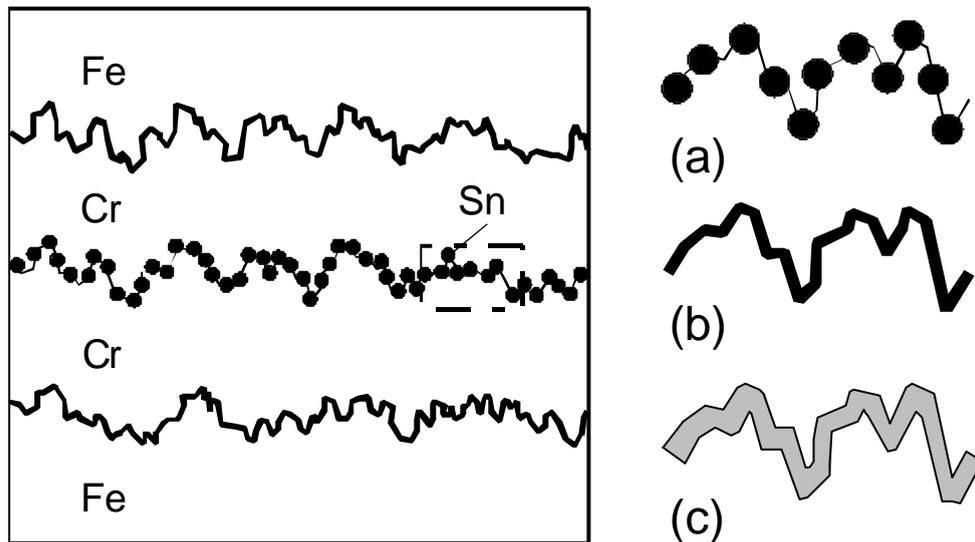


図 4-7 Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜構造のイメージ模式図  
(a) Cr 層中に Sn 原子が、ばらばらと入っており 超薄層状を形成している。  
(b) バルク Sn の電子密度で、サブモノアトミックの厚さの連続層である。  
(c) 低密度でモノアトミックの厚さの単層である。  
上記の(b), (c)のモデルを(a)の代理として計算した。

## 第 5 章 まとめ

超薄 Sn 層の厚さの異なる Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜の界面構造を X 線鏡面反射率法、X 線散漫散乱法で調べ、界面構造と超薄 Sn 層の解析を行なった。その結果を以下にまとめる。なお、第 1 部の研究業績は Ref. 16 に発表されている。

1.  $\beta$ -条件の鏡面反射率測定(PLS BL5C2)と $d$ -条件の鏡面反射率測定(PF BL16A2)を解析して得られた結果より 2 エネルギーでの  $s(\text{Fe/Cr})$  と  $s(\text{Cr/Sn})$  は同程度であった。このことから精密に解析が行われており正確に値が求まったと言える。
2.  $\beta$ -条件のオフセットスペキュラー測定(PLS BL5C2)と $d$ -条件のオフセットスペキュラー測定(PF BL16A2)を解析して得られた結果より垂直方向で 1 グループ [Fe/Cr(Sn)Cr] が 10 ユニット程度相関していることが分かった。この相関  $\rho_x$  は全膜厚の 1/4~1/3 程度であり強い相関と言える。
3. Cr 層中に均一に拡散しているモデルでの計算結果は実験結果と相反することが分かった。少なくとも Sn は Cr 層中に拡散していないと期待される。
4. トランスバース測定の FWHM( $\beta$ -条件)/FWHM( $d$ -条件)比の解析結果より Sn 原子はクラスター化しておらず、超薄層(0.05 nm, 0.1 nm, 0.2 nm)を形成していると考えられる。これは、垂直方向で各層が強く相関していることからとも言える。
5. Sn の厚さの異なる試料(0.05 nm, 0.1 nm, 0.2 nm)を 3 つ用いたが、試料毎の系統的な変化は見られなかった。
6. 1.~5. から実験で用いた Fe/Cr(Sn)Cr 多層膜の界面構造は図 4-7(a)で示したモデル(Sn 原子が Cr 層中に、ばらばらと入っており層状を形成している)が期待される。

## 付録 X 線鏡面反射率とX 線散漫散乱の理論

本第1部で用いた解析の多層膜のX線反射理論(Parrattの式)<sup>6)</sup>とDWBA理論<sup>7), 8)</sup>について、以下に簡単に説明する。

### 1. 多層膜のX線鏡面反射率

X線鏡面反射率法は、L. G. Parratt<sup>6)</sup>により開発された。以下、光学理論とX線反射率の関係を示すフレネル反射理論を用いて、鏡面反射を取り扱う。

はじめに、異常分散効果を考慮したときの屈折率について述べる。X線が物質中へ入射したとき、X線に対する物質の屈折率  $n$  は式(1)で表わされる。

$$n = \sqrt{\frac{e}{e_0}} \quad (1)$$

$e$  は物質内部の誘電率、 $e_0$  は真空中の誘電率である。 $e$  は物質の平均の電気感受率  $x_0$  と式(2)の関係があり  $x_0$  は式(3)のように与えられる。

$$e = e_0(1 + c_0) \quad (2)$$

$$c_0 = -\frac{I^2 r_e}{\rho v_c} F_0 \quad (3)$$

ここで、 $r_e$  は古典電子半径、 $v_c$  は結晶の単位格子の体積、 $\lambda$  は波長、 $F_0$  は結晶構造因子である。 $F_0$  は異常分散項  $f'$  まで考慮すると式(4)になる。

$$F_0 = \sum_j (Z_j + f_j' + if_j'') \quad (4)$$

$Z_j$  は単位格子中の  $j$  番目の原子の電子数である。したがって、屈折率  $n$  は式(1)~(4)より式(5)のように書き表される。

$$n = 1 - \frac{I^2 r_e}{2\rho v_c} F_0 \quad (5)$$

いま、屈折率  $n$  を  $d$  と  $i\beta$  を用いて式(6)のように表わす。

$$n = 1 - d - i\beta \quad (6)$$

このとき、 $d$  と  $\beta$  は式(7), (8)のように書き表せる。

$$d = \frac{I^2 r_e}{2\rho v_c} \sum_j (Z_j + f_j') \quad (7)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi v_c} \sum_j f_j'' \quad (8)$$

本研究で用いた波長および物質に対しては、 $d$  は  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  の大きさであり  $\beta$  は  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  の大きさである。

いま、均一な媒質から成る  $M$  層の多層膜(図1)を考える。 $m$  番目の層の膜厚を  $d_m$  とする。このとき、 $m-1$  と  $m$  層での境界線での電場ベクトルの接線方向の連続性から、式(9), (10)が得られる。

$$a_{m-1}E_{m-1} + a_{m-1}^{-1}E_{m-1}^R = a_m^{-1}E_m + a_mE_m^R \quad (9)$$

$$(a_{m-1}E_{m-1} + a_{m-1}^{-1}E_{m-1}^R)f_{m-1}k_1 = (a_m^{-1}E_m + a_mE_m^R)f_mk_1 \quad (10)$$

ここで  $a_m$  は多層膜中第  $m$  層の厚さ  $d_m$  の  $1/2$  の位置の深さにおける波の位相である。  
 $f_m$  を式(11)のように定義している。

$$f_m = \sqrt{(q^2 - 2d_m - 2ib_m)} \quad (11)$$

? は入射角である。式(9), (10)の漸化式を解くと、再帰式(12)を用いる。

$$R_{m-1,m} = a_m^4 \left[ \frac{R_{m,m+1} + F_{m-1,m}}{R_{m,m+1}F_{m-1,m} + 1} \right] \quad (12)$$

ここで反射率  $R_m$  とフレネル係数  $F_m$  は式(13), (14)である。

$$R_{m,m+1} = a_m^2 \frac{E_m^R}{E_m} \quad (13)$$

$$F_{m-1,m} = \frac{f_{m-1} - f_m}{f_{m-1} + f_m} \quad (14)$$

式(12)は  $m-1$  層と  $m$  層の境界線における反射の振幅を表わす。式(12)を最下層である媒質  $m$  から上に向かって順に解いていくと、反射率  $R$  を得る。これによって得られるプロファイルは極大と極小を持ち、膜厚を特徴づけるものとなる。界面のラフネスがガウス分布に従うとき、 $m-1$  層と  $m$  層の界面における rms ラフネス  $s_m$  を用いて表わすと式(15)になる。

$$F_{m-1,m} = \frac{f_{m-1} - f_m}{f_{m-1} + f_m} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{4ps_m}{I} \sin q_1 \right)^2 \right] \quad (15)$$

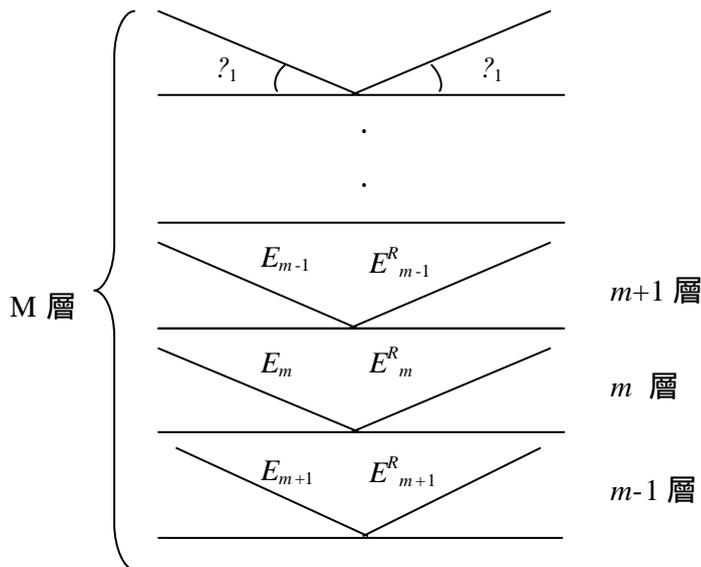


図1 多層膜の X 線の反射、  
 屈折の模式図  
 $E$  は電場ベクトル、? は角度  
 を表わす。

## 2. 多層膜の X 線散漫散乱

鏡面反射では界面に対して垂直成分の情報が得られるのに対し、散漫散乱では入射角と散乱角が異なるため、界面と平行な成分が存在するため、界面に対して面内成分の情報が得られる。一般に、散漫散乱はボルン近似と歪形波ボルン近似(Distorted Wave Born Approximation: DWBA)で取り扱われる。ボルン近似は X 線と物質の相互作用の小さな条件下で取り扱われるが、相互作用の大きな条件下では適応できないが、S. K. Shinha ら<sup>7)</sup>によって考案された DWBA 理論は、そのような大きな相互作用の条件に基づく多重散乱を考慮した近似である。その後、界面構造の研究が盛んになり V. Holý ら<sup>8)</sup>や Y. Yamaguchi ら<sup>17)</sup>は、テラス界面構造を持つ薄膜の場合について DWBA を展開した。

いま、物質内で一様なポテンシャル  $V = k_0^2 (1 - n^2)$  を持つと仮定する。 $k_0$  は入射波の真空中における波動ベクトル、 $n$  は物質中の屈折率である。このとき  $V$  は  $V_1$  と  $V_2$  の和で表わされる。

$$V = V_1 + V_2 \quad (16)$$

$V_1$  は平均界面のポテンシャル、 $V_2$  は  $V_1$  からの高低の分布のポテンシャルであり式(17), (18)のように書ける。

$$V_1 = \begin{cases} k_0^2(1-n^2), & -a < z < 0 \\ 0, & z > 0 \end{cases} \quad (17)$$

$$V_2 = \begin{cases} k_0^2(1-n^2), & 0 < z < z(x, y), \quad z(x, y) < 0 \\ -k_0^2(1-n^2), & z(x, y) < z < 0, \quad z(x, y) < 0 \\ 0, & elsewhere \end{cases} \quad (18)$$

ここで、 $z(x, y)$  は実際の界面からの高さである。図 2 に 6 つの波数ベクトルを示した、凹凸のある界面の模式図を示す。いま、界面がスムーズである( $V_2 = 0$ )として考えると、鏡面反射のみが起こる。このとき、物質 1 と物質 2 で生じる波動関数  $f_1(r), f_2(r)$  は式(19), (20)となる。

$$\mathbf{j}_1(r) = \begin{cases} e^{ik_1 \cdot r} + R(k_1)e^{ik_1' \cdot r}, & z > 0 \\ T(k_1)e^{ik_1' \cdot r}, & z < 0 \end{cases} \quad (19)$$

$$\mathbf{j}_2(r) = \begin{cases} e^{ik_1 \cdot r} + R^*(k_2')e^{ik_2' \cdot r}, & z > 0 \\ T^*(k_1)e^{ik_2' \cdot r}, & z < 0 \end{cases} \quad (20)$$

式(20)は時間反転演算子を作用させている。 $R(k_1), T(k_1)$  は反射係数、透過係数である。

$$R(k_1) = \frac{\sin \mathbf{q}_i - n \sin \mathbf{q}_t}{\sin \mathbf{q}_i + n \sin \mathbf{q}_t} \quad T(k_1) = \frac{2 \sin \mathbf{q}_i}{\sin \mathbf{q}_i + n \sin \mathbf{q}_t} \quad (21)$$

$\mathbf{q}_i$  は入射角、 $\mathbf{q}_t$  は屈折角である。スネルの法則より  $\cos \mathbf{q}_t = \cos \mathbf{q}_i / n$  が成り立つ ( $n$  は屈折率)。このとき  $k_1$  と  $k_2$  の散乱によるマトリックス  $T$  の確率振幅  $2|V|$  は式(22)で表わさ

れる。

$$\langle 2T|1 \rangle = \langle \tilde{\mathbf{j}}_2 | V_1 | \mathbf{f}_1 \rangle + \langle \tilde{\mathbf{j}}_2 | V_2 | \mathbf{j}_1 \rangle \quad (22)$$

$f_1$  は規格化された波(入射波)で  $f_1(\mathbf{r}) = \exp[i \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}]$  である。物質の吸収を考えたとき、式(23)が得られる。

$$\langle \tilde{\mathbf{j}}_2 | V_1 | \mathbf{f}_1 \rangle = 2ik_0 \sin \mathbf{q}_1 R(k_1) L_x L_y \mathbf{d}_{k_{1x}, k_{2x}} \mathbf{d}_{k_{1y}, k_{2y}} \quad (23)$$

$dk_{1x}, k_{2x}$ 、 $dk_{1y}, k_{2y}$  はクロネッカーのデルタ関数を表す。 $L_x, L_y$  ? 8 のときにデルタ関数は式(24)とおくことができる。

$$\mathbf{d}_{k_{1x}, k_{2x}} \rightarrow \frac{2p}{L_x} \mathbf{d}(k_{2x} - k_{1x}) \quad (24)$$

$$\mathbf{d}_{k_{1y}, k_{2y}} \rightarrow \frac{2p}{L_y} \mathbf{d}(k_{2y} - k_{1y})$$

よって、散乱断面積は式(25)になる。

$$\frac{dS}{d\Omega} = (L_x L_y) k_0^2 \sin^2 \mathbf{q}_1 |R(k_1)|^2 \mathbf{d}(q_x) \mathbf{d}(q_y) \quad (25)$$

ここで、 $q = k_2 - k_1$  である。式(22)の右辺第 2 項を式(19), (20)を用いて書きかえると式(26)が得られる。

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{j}}_2 | V_2 | \mathbf{j}_1 \rangle &= k_0^2 (1 - n^2) [F_>(q) + R(k'_2) F_>(q_1) \\ &\quad + R(k_1) F_>(q_2) + R(k'_2) R(k_1) F_>(q_3) + T(k_2) T(k_1) F_<(q_1)] \end{aligned} \quad (26)$$

ここで、 $F_>(?)$ 、 $F_<(?)$  は式(27), (28) である(? は代数)。

$$\begin{aligned} F_>(\mathbf{k}) &= \iint_{S_0} dx dy \int_0^{z(x,y)>0} dz e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{i}{\mathbf{k}_z} \iint_{S_0, z(x,y)>0} dx dy (e^{-i\mathbf{k}_z \cdot z(x,y)} - 1) e^{-i(\mathbf{k}_x x + \mathbf{k}_y y)} \end{aligned} \quad (27)$$

$$F_<(\mathbf{k}) = \frac{i}{\mathbf{k}_z} \iint_{S_0, z(x,y)<0} dx dy (e^{-i\mathbf{k}_z \cdot z(x,y)} - 1) e^{-i(\mathbf{k}_x x + \mathbf{k}_y y)} \quad (28)$$

式(26)において、波数ベクトルは式(29)のように定義される。

$$\begin{aligned} q &= k_2 - k_1 \\ q_1 &= k'_2 - k_1 = q - k_2 + k'_2 \\ q_2 &= k_2 - k'_1 = q - k'_1 + k_1 \\ q_3 &= k'_2 - k'_1 = q - k'_1 + k_1 - k_2 + k'_2 \\ q_t &= k'_2 - k'_1 \end{aligned} \quad (29)$$

$q_t$  は透過の波数ベクトルであり  $n_1 < n_c$  のときに  $q_t$  は虚数となる。 $n_1 > n_c$  のときに  $q_t$  は  $q$  と等しくなる。これらの波数ベクトルの定義を式(30)に示す。

$$\begin{aligned} q_{(x,y)} &= q_{1(x,y)} = q_{2(x,y)} = q_{3(x,y)} = q_{t(x,y)} \quad (= 0 \text{ at specular}) \\ q_{2z} &= -q_{1z} \quad (= 0 \text{ at specular}), \quad q_{3z} = -q_{tz} \end{aligned} \quad (30)$$

実際の界面は凹凸があるため、散漫散乱成分を含む式(31)を用いる。

$$\langle |A+B|^2 \rangle = |A + \langle B \rangle|^2 + \langle BB^* \rangle - \langle B \rangle \langle B^* \rangle \quad (31)$$

右辺の第 1 項は鏡面反射成分を表し、第 2 項は散漫散乱成分を表す。この式を用い

て鏡面反射成分から $\langle F_{>}(?) \rangle$ ,  $\langle F_{<}(?) \rangle$ を評価する。まず、ガウス関数に従った界面を考えたとき、 $w(z)$ を式(32)のように定義する。

$$w(z) = \frac{e^{-z^2/2s^2}}{s(2p)^{1/2}} \quad (32)$$

このとき、式(27), (28)から式(33), (34)を得る。

$$\begin{aligned} \langle F_{>}(\mathbf{k}) \rangle &= \frac{i}{k_z} \iint_{S_0} dx dy \int_0^\infty dz w(z) (e^{-ik_z z} - 1) e^{-i(k_x x + k_y y)} \\ &= \frac{i}{k_z} L_x L_y \mathbf{d}_{k_x,0} \mathbf{d}_{k_y,0} [W_{>}(\mathbf{k}) - \frac{1}{2}] \end{aligned} \quad (33)$$

$$\langle F_{<}(\mathbf{k}) \rangle = \frac{i}{k_z} L_x L_y \mathbf{d}_{k_x,0} \mathbf{d}_{k_y,0} [W_{<}(\mathbf{k}) - \frac{1}{2}] \quad (34)$$

ここで、 $W_{>}(?)$ は式(35)である。

$$W_{>}(\mathbf{k}) \equiv \int_0^\infty dz w(z) e^{-ik_z z} \quad \text{と} \quad W_{<}(\mathbf{k}) \equiv \int_{-\infty}^0 dz w(z) e^{-ik_z z} \quad (35)$$

$z(x, y)$ が  $\mathbf{k}$  によって変化していくとき、式(2.36), (2.37)が得られる。

$$\langle F_{>}(\mathbf{k}) \rangle = \frac{i}{k_z} L_x L_y \mathbf{d}_{k_x,0} \mathbf{d}_{k_y,0} \left[ \frac{1}{2} \left\{ e^{-k_z^2 s^2 / 2} - 1 \right\} - ik_z \mathbf{s} \mathfrak{S}(k_z^2 \mathbf{s}^2) \right] \quad (36)$$

$$\langle F_{<}(\mathbf{k}) \rangle = \frac{i}{k_z} L_x L_y \mathbf{d}_{k_x,0} \mathbf{d}_{k_y,0} \left[ \frac{1}{2} \left\{ e^{-k_z^2 s^2 / 2} - 1 \right\} + ik_z \mathbf{s} \mathfrak{S}(k_z^2 \mathbf{s}^2) \right] \quad (37)$$

ここで、 $\mathfrak{S}$ は式(38)である。

$$\mathfrak{S}(x) = \frac{1}{(2p)^{1/2}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)!!} (-x)^{k-1} \quad (38)$$

クロネッカーのデルタ関数は鏡面反射成分から生じる。これより  $\mathfrak{S}$  を  $k$  の関数に戻して散乱断面積式(39)が得られる。

$$\begin{aligned} \left[ \frac{d\mathbf{s}}{d\Omega}(k_1, k_2) \right]_{spec} &= \frac{(L_x L_y)^2}{16p^2} \mathbf{d}_{k_{1x}, k_{2x}} \mathbf{d}_{k_{1y}, k_{2y}} \left| 2k_0 \sin \mathbf{q}_1 R(k_1) - \frac{q_c^2}{4} \left[ \frac{1}{2q_z} (1 - e^{-q_z^2 s^2 / 2}) \{1 - R^2(k_1)\} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2q_z^t} (1 - e^{-q_z^2 s^2 / 2}) T^2(k_1) + \frac{i2\mathbf{s}R(k_1)}{(2p)^{1/2}} + i\mathbf{s} [\mathfrak{S}(q_z^2 \mathbf{s}^2) \{1 + R^2(k_1)\} - \mathfrak{S}((q_z^t)^2 \mathbf{s}^2) T^2(k_1)] \right] \right|^2 \end{aligned} \quad (39)$$

$q_z^t$ は透過した  $q_z$  で、 $q_c^2 = 4k_0^2(1 - n^2)$ である。 $q_c$ は臨界角における  $q_z$  である。もし  $q_z = 2k_0 \sin \theta_1$  とデルタ関数を用いれば、式(39)は式(40)になる。

$$\frac{d\mathbf{s}}{d\Omega}(k_1, k_2) = (L_x L_y) \mathbf{d}(q_x) \mathbf{d}(q_y) k_0^2 \sin^2 \mathbf{q}_1 \left| \tilde{R}(k_1) \right|^2 \quad (40)$$

よって、凹凸のある界面の鏡面反射率は式(41)になる。

$$\begin{aligned} \tilde{R}(k_1) &= R(k_1) - \frac{q_c^2}{4} \left[ \frac{1}{2q_z^2} (1 - e^{-q_z^2 s^2 / 2}) \{1 - R^2(k_1)\} + \frac{T^2(k_1)}{2q_z q_z^t} (1 - e^{-q_z^2 s^2 / 2}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{i2\mathbf{s}R(k_1)}{(2p)^{1/2} q_z} + \frac{i\mathbf{s}}{q_z} [\mathfrak{S}(q_z^2 \mathbf{s}^2) \{1 + R^2(k_1)\} - \mathfrak{S}((q_z^t)^2 \mathbf{s}^2) T^2(k_1)] \right] \end{aligned} \quad (41)$$

$R(k_1)$ は  $q_c^2 = 4k_0^2(1 - n^2)$ と  $s$  に依存する。つぎに、散漫散乱を考える。これより、推測される散乱断面積は、

$$\left(\frac{ds}{d\Omega}\right)_{\text{diff}} = (L_x L_y) |k_0^2(1 - n^2)|^2 |T(k_1)|^2 |T(k_2)|^2 S(q_t) \quad (42)$$

ただし

$$S(q_t) = \frac{\exp\{-(q_z^t)^2 + (q_z^{t*})^2 |s|^2 / 2\}}{|q_z^t|^2} C(q_x, q_z) \quad (43)$$

と書ける。さらに、 $n$  層からなる多層膜からの散漫散乱の断面積は、式(44)となる。

$$\left(\frac{ds}{d\Omega}\right)_{\text{diff}} = \sum_{j,k} (L_x L_y) k_0^4 (1 - n_j^2)(1 - n_k^2)^* |T(k_1)|^2 |T^*(k_2)|^2 S_{jk}(q_t) \quad (44)$$

ただし

$$S_{jk}(q_t) = \frac{\exp\{-(q_z^t)^2 + (q_z^{t*})^2 |s_j s_k| / 2\}}{|q_z^t|^2} C_{jk}(q_x, q_z) \quad (45)$$

ここで、 $C_{jk}(q_x, q_z)$ は相関関数のフーリエ変換であるパワースペクトル密度関数(PSD: Power Spectral Density)を表し、J. P. Schlomka ら<sup>9)</sup>が用いた多層膜の界面  $j, k$  の二点間の相関関数  $C_{jk}(x, z)$ は、式(46)で表される。

$$C_{jk}(x, z) = \frac{1}{2} \left[ \frac{s_k}{s_j} C_j(x) + \frac{s_j}{s_k} C_k(x) \right] e^{-|z_j - z_k| / x_{z,jk}} \quad (46)$$

ここで、 $x_{z,jk}$  は界面  $j, k$  間の縦相間距離である。 $C_j(x), C_k(x)$ はそれぞれの界面の相関関数(式(3.2))である。Sinha らは表面ラフネスをフラクタルと近似し、多くの場合自己アフィンフラクタル表面で表現され、その相関関数は式(47)で表される。

$$C_j(x) = s_j^2 e^{-(x/x_j)^{2h_j}} \quad (47)$$

ここで、 $x_j$ は界面での相間長さ(カットオフ)であり、 $h_j$  は界面の滑らかさを表すハーストパラメータである。

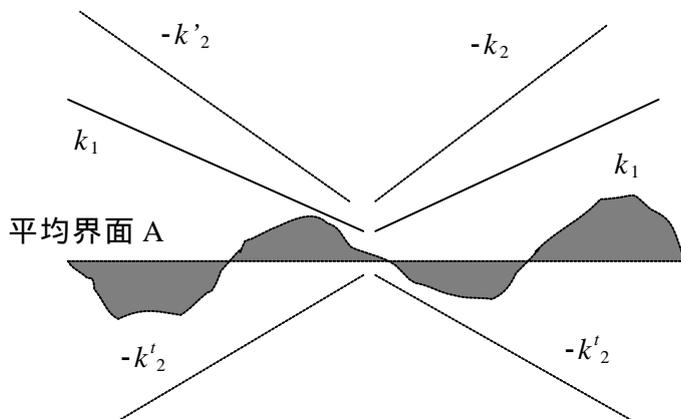


図2 凹凸のある界面での X 線散乱の模式図

A は平均界面( $z = 0$ )を表す。影のついた部分はスムーズな界面に対する粗さである。入射波の波数ベクトルは  $k_1$  と  $k_2$ 、反射波の波数ベクトルは  $k_1'$  と  $k_2'$ 、屈折波の波数ベクトルは  $k_1'$  と  $k_2'$  で表わされる。

## 参考文献

- 1) V. Korenivski, K. V. Rao, J. Colino, and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* 53, 11938 (1996)
- 2) J. Meersschaut, J. Dekoster, R. Schad, P. Belien, and M. Rots, *Phys. Rev. Lett.* 75, 1638 (1995)
- 3) 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.*, 21 2472 (1988)
- 4) K. Mibu, M. Almokhtar, S. Tanaka, A. Nakanishi, T. Kobayashi, and T. Shinjo, *Phys. Rev. Lett.*, 2243, 84 (2000)
- 5) D. T. Cromer, and D. liberman, *Chem. Phys.* 53, 1891 (1970)
- 6) L. G. Parratt, *Phys. Rev.* 95, 359 (1954)
- 7) S. K. Shinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* 38, 2297 (1988)
- 8) V. Holý, C. Giannini, L. Tapfer, T. Marshner, and W. Stolz, *Phys. Rev. B* 55, 9960 (1987)
- 9) J. P. Schlomka, M. Tolan, L. Schwalowsky, O. H. Seeck, J. Stettner, and W. Press, *Phys. Rev. B* 51, 2311 (1995)
- 10) Y. Yoneda, *Phys. Rev.* 131, 2010 (1963)
- 11) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams* (American Society of Metals, Materials Park, OH,1990).
- 12) J. A. Venables and G. L. Price, in *Epitaxial Growth*, edited by J. W. Matthews (Academic Press, New York, 1975), chap. 4; P. von Blackenhagen, *Structure and dynamics of Surface II*, edited by W. Schommers and P. von Blackenhagened (Springer Verlag, New York, 1987), Chap.3.
- 13) J. W. Mathews, and A.E. Blackeslee, *J. Cryst. Growth* 32, 265 (1976)
- 14) R. People, and J. C. Bean, *Appl. Phys. Lett.* 47, 322 (1985)
- 15) A. Gupta, A. Paul, S. Mukhopadhyay, and K. Mibu, *J. Appl. Phys.* 90, 1237 (2001)
- 16) K. Ishiji, H. Okuda, H. Hashizume, M. Almokhtar and N. Hosoiito, *Phys. Rev. B* 66, 14443 (2002)
- 17) Y. Yamaguchi and H. Hashizume, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 8733 (2001)

## 第 2 部

### X 線磁気分光法による Co/Cu 多層膜の 間接交換結合と Cu 層の磁気分極

# 第1章 緒論

## 1.1 はじめに

第2部では代表的なGMR材料であるCo/Cu多層膜の間接交換結合をX線磁気円二色法(XMCD; X-ray magnetic circular dichroism)で研究する。GMR効果を示す多層膜には、Co/Cu<sup>1)</sup>の他にFe/Cu<sup>2)</sup>, Fe/V<sup>3)</sup>, Co/Ru<sup>4)</sup>などがあるが、Co/Cuの特徴は、飽和磁気抵抗が非常に大きい、非磁性Cu層のバンド構造、フェルミ面形状が単純で良く分かっていることである。

Co/Cu多層膜はCuの膜厚に依存してMR比が振動的に変化する。これは、Co層の磁化が非磁性Cu層を介して互いに平行、反平行結合するためである。これを間接交換結合と言う。Cu層内に何らかの磁気分極が生じるために、Co層の磁化配列が決まると考えられる。これまでに、Co層の局在電子(Co L端)の磁気分極については、C. T. Chenら<sup>5)</sup>が磁気総和則により軌道モーメント $0.153 \mu_B$ 、スピンモーメント $1.55 \mu_B$ が求められている。非磁性層の磁気分極はM. G. Samantら<sup>6)</sup>, S. Pizziniら<sup>7)</sup>により調べられている。Samantらは[Co(1.0 nm)/Cu(1.3 nm)]<sub>20</sub>多層膜についてCu L端のXMCDを測定し、Cu 3dバンドの電子のスピン磁気モーメントを $1.3 \times 10^{-2} m_B$ 、軌道磁気モーメントを $0.8 \times 10^{-4} m_B$ と見積もっている。PizziniらはCo/Cu多層膜、Fe/Cu多層膜のK端XMCDを測定した。Cu XMCDスペクトルのプロファイルがCo、Feのそれと良く似ていることを発見し、CoまたはFeの4p電子がCuの4p電子と軌道混成したためと説明している。彼らは[Co(1.2 nm)/Cu(0.8 nm)]<sub>50</sub>多層膜からCo: 0.15%, Cu: 0.042%のXMCDシグナルを観測し、Cu原子の磁気分極を $0.02 m_B$ と見積もっている。以上の研究よりCoやFeに挟まれたCu層の局在電子(3d)と非局在電子(4p)が磁気分極してい

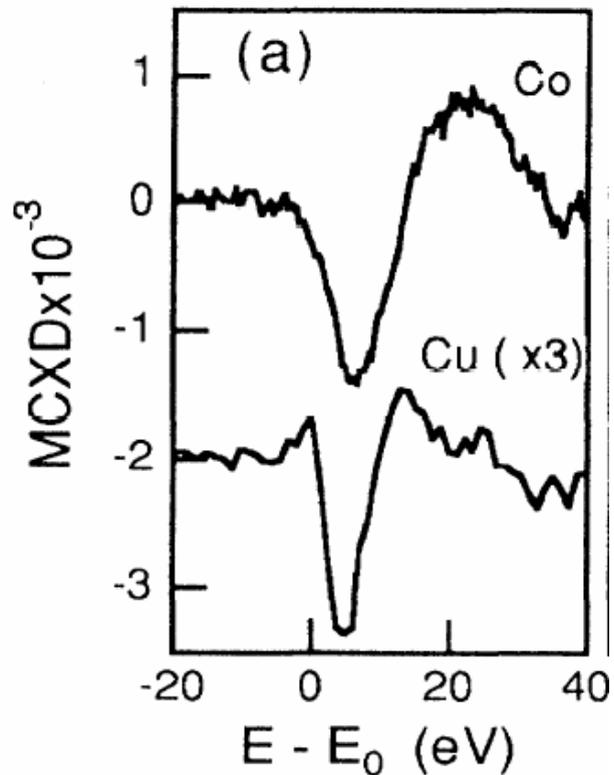


図1-1 Co/Cu多層膜のCo, Cu K端XMCDスペクトル(Ref. 28)  
Coは約-0.14%、Cuは-0.04%の主ピークが観測されている。

ることが分かるが、間接交換結合や MR 比との関係は明らかにされていない。そこで、我々は Cu 膜厚を系統的に変化させた一連の Co/Cu 多層膜(Co 磁化が平行配列・反平行配列を含む一連の Co/Cu 多層膜)を作成し、XMCD 法により Co/Cu 多層膜の Cu 磁気分極構造を調べることを目的とした。Cu 層の磁気分極は Cu 層内を自由に動くことができる伝導電子(4p 電子)が担っていると考えられるので、K 端の XMCD を調べた。

本研究では、第 3 世代光源から得られるシンクロトロン放射 X 線を用いた。その理由として、X 線磁気吸収シグナルが非常に微弱であること、円偏光 X 線が必要であることが挙げられる。

以下に、本第 2 部の構成を示す。

第 1 章: 本研究の背景・目的と Co/Cu 多層膜の物性

第 2 章: 試料作成と構造評価・磁気特性評価

第 3 章: XMCD 実験結果と解析

第 4 章: データ解析と Cu 磁気分極構造

第 5 章: まとめ

## 1.2 間接交換結合 Co/Cu 多層膜

Co/Cu 多層膜の GMR 効果は、1991 年に S. S. P. Parkin ら<sup>1)</sup>により詳しく調べられた。Cu の膜厚は 0.5~16 nm の広い範囲である。MR 比を Cu 膜厚に対してプロットすると、周期的な振動をしながら減衰する(図 1-2)。Cu 膜厚  $t_{\text{Cu}} = 0.9, 1.9, 3.1$  nm で極大値を示しており、このとき Co 層の磁化は互いに反平行配列している。それに対して、MR 比がほぼゼロの領域( $t_{\text{Cu}}$  が 1.0~1.5 nm)では、Co 層の磁化は平行配列をしている。このような Co 磁化の配列は中性子線回折により S. Langridge ら<sup>8)</sup>が観察している。図 1-3 は [Co(2.0 nm)/Cu(2.0 nm)]<sub>50</sub> から観察された中性子散乱パターンである。図 1-3(a)は磁場を印加しておらず、(b)は飽和している磁場 700 Oe を印加している。(a)の  $Q_z = 0.75 \text{ nm}^{-1}$  に反強磁性結合(anti-ferromagnetic coupling: AFC)に対応する強度が観測されているが、700 Oe の磁場を印加すると、この強度が消失する。磁場を印加することで、Co 磁化を平行に配列させて 2 倍周期が無くなったためである。つまり強磁性結合(ferromagnetic coupling: FMC)に対する強度が観測されている。Co/Cu の MR 比振動周期(~1.0 nm)は、Y. Yafet<sup>9)</sup>, P. Bruno ら<sup>10)</sup>により Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)モデルで説明されている。Cu 層の非局在伝導電子は界面で強磁性 Co と磁氣的に相互作用し、スピン分極される。この分極は Cu 層内を伝播し、Co 層の磁気結合を仲介する役割を果たす。Cu 層の伝導電子がスピン分極していることは、光電子放出測定で観察されている<sup>11), 12)</sup>。Cu 層の伝導電子は量子効果により層内に閉じ込められ、量子井戸状態(QWS)を形成する。Cu 層の厚さを変化させると、フェルミレベルに

おける状態密度が周期的に変化するが、その周期は MR 比変化の周期と同一である。間接交換結合が QWS と密接な関係を持つことが分かる。しかし Cu 層内で伝導電子の分極がどのように分布し、Co の磁化配列にどのように依存するかは未解明である。本研究では、Cu 膜厚を系統的に変化させた一連の Co/Cu 多層膜の XMCD を測定し、間接交換結合と Cu 層の磁気分極の関係を調べた。

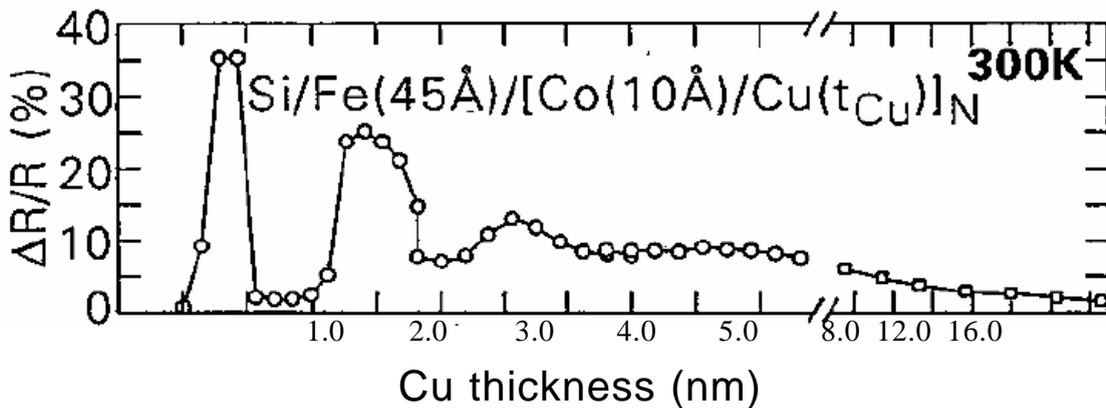


図 1-2 Cu 膜厚に対する MR 比の依存性(Ref. 1)  
MR 比は Cu 膜厚に対して周期的に振動する。N = 16、室温で測定。

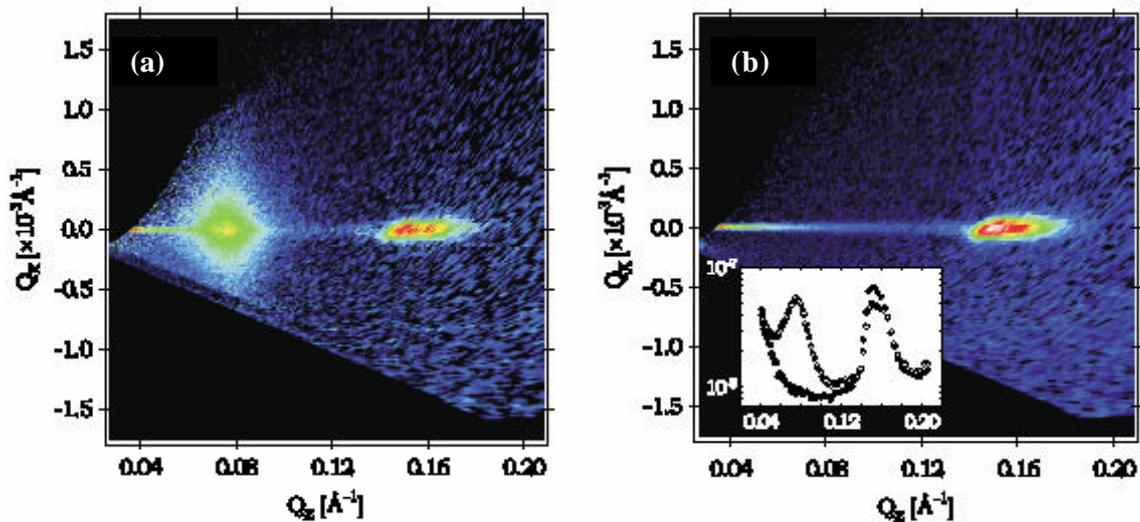


図 1-3 中性子回折により得た逆格子空間分布図(Ref. 8)  
試料[Co(2.0 nm)/Cu(2.0 nm)]<sub>50</sub> で、(a)はゼロ磁場、(b)は 700 Oe の磁場を印加している。(a)では  $Q_z = 0.75 \text{ nm}^{-1}$  に半整数次のブラッグ・ピークが観測されており (b)では消失している。

## 第2章 Co/Cu 多層膜試料作成と構造・磁気特性評価

### 2.1 Co/Cu 多層膜試料作成

マグネトロン・スパッタリング装置(ES-350; エイコーエンジニアリング(株)) で 6 個の Co/Cu 多層膜[Co(1.2 nm)/Cu( $t_{Cu}$  nm)]<sub>50</sub> ( $1.4 < t_{Cu} < 2.4$ )を作成した。図 2-1 にスパッタリング装置の外観を示す。レボルバー式スパッタガンを 1 基搭載し、5 個のターゲットを同時収容可能である。酸素などの不純物を排除するためのバックグラウンド排気は、ロータリーポンプ(RP)とターボ分子ポンプ(TMP)で行ない、到達真空度は  $10^{-7}$  Pa 台に達する。真空計として、ヌードイオンゲージ(IG), キャパシタンスダイアグラムゲージ(CDG), コールドカソードゲージ(CCG)が装備されており、高真空中は IG で、成長中は CCG と CDG で計測している。

ガスフローコントローラーで Ar 分圧を制御し、高周波ジェネレーターにより高周波をターゲットにかけて放電させて、蒸着する。多層膜試料の成長速度は、高周波ジェネレ

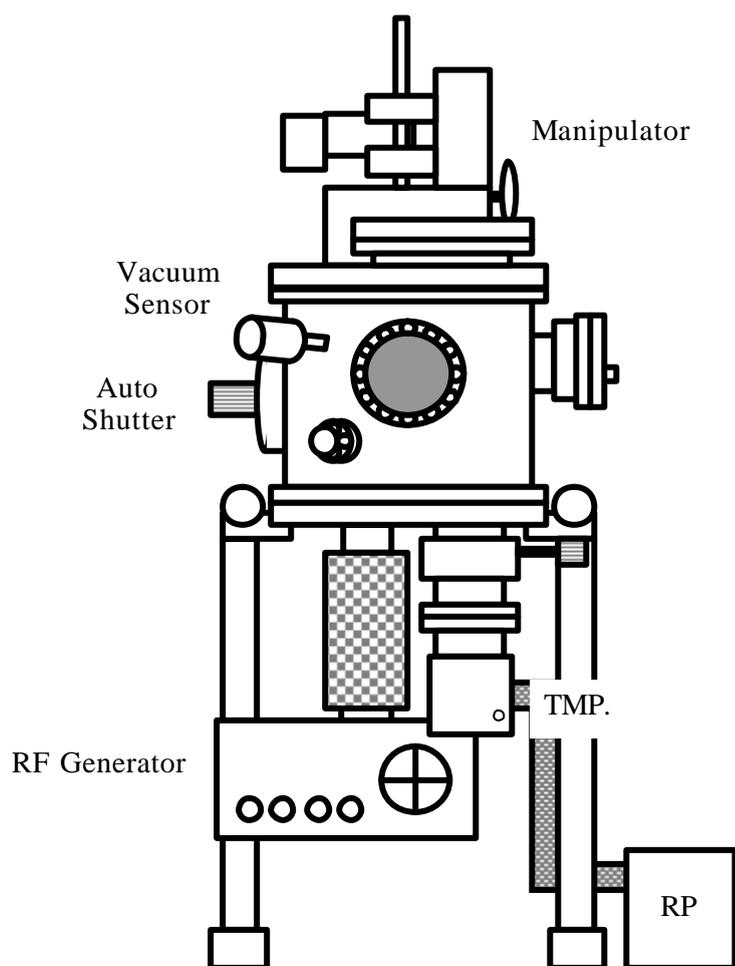


図2-1 マグネトロン・スパッタリング装置の外観

ーターの出力とAr分圧により 0.1 nm の膜厚制御が可能である。また、膜厚はシャッターの開閉時間で制御している。シャッターの開閉は自動で、0.1 秒の精度で制御できる。

基板には 7.5  $\mu\text{m}$  ポリイミド膜と研磨シリコンウエハ ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) を用い、基板ホルダー上にそれらを置いて Co/Cu 多層膜を室温で同時成長させた。成長前には有機溶媒と超純水を用いて、超音波洗浄器により Si 基板を洗浄した。基板上に Ta をバッファ層として 5 nm 成長させ、多層膜のキャップとして Cu を 1.8 nm 付けた。Ar 分圧  $4.0 \times 10^{-1}$  Pa、成長速度 0.32 nm/s (Co), 0.25 nm/s (Cu), 0.15 nm/s (Ta)、成長前のバ

ックグラウンド真空度は  $10^{-6}$  Pa 程度であった。作成した Co/Cu 多層膜の構造を表 2-1 に、Co/Cu 多層膜の模式図を図 2-2 に示す。なお、Cu 膜厚値(X 線反射率測定で決定)にちなんで試料名を名付けた。

サンプル名	作成日	構造
Co/Cu[1.77]	02/02/02	Cu(1.8)/[Co(1.2)/Cu( <b>1.8</b> )] <sub>50</sub> /Ta(5.0)/sub.
Co/Cu[1.39]	02/06/01	Cu(1.8)/[Co(1.2)/Cu( <b>1.4</b> )] <sub>50</sub> /Ta(5.0)/sub.
Co/Cu[1.65]	02/06/03	Cu(1.8)/[Co(1.2)/Cu( <b>1.65</b> )] <sub>50</sub> /Ta(5.0)/sub.
Co/Cu[1.94]	02/06/06	Cu(1.8)/[Co(1.2)/Cu( <b>1.95</b> )] <sub>50</sub> /Ta(5.0)/sub.
Co/Cu[1.71]	02/06/12	Cu(1.8)/[Co(1.2)/Cu( <b>1.7</b> )] <sub>50</sub> /Ta(5.0)/sub.
Co/Cu[2.30]	02/06/14	Cu(1.8)/[Co(1.2)/Cu( <b>2.3</b> )] <sub>50</sub> /Ta(5.0)/sub.

表2-1 作成したCo/Cu多層膜の名前と構造  
 ( )内の数値はノミナルの膜厚を示し、単位はnm。全ての試料について、研磨Siとポリイミド膜基板上に同時成長させた。

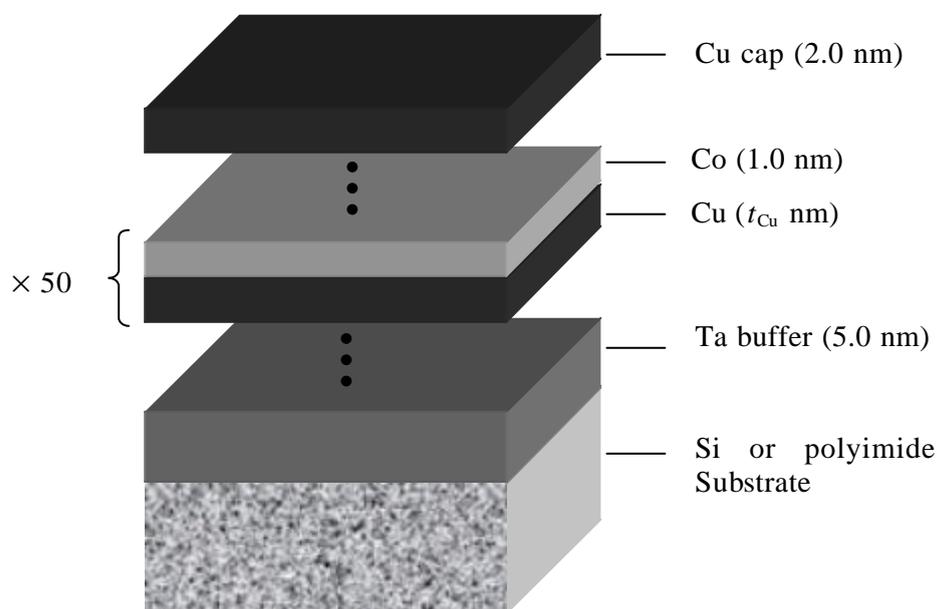


図2-2 Co/Cu多層膜構造の模式図  
 Cu膜厚 $t_{Cu}$ は1.4~2.3 nm、積層周期は50ペア

## 2.2 構造評価

### 2.2.1 X線回折装置

作成したSi基板 Co/Cu 多層膜試料の構造(膜厚, 界面ラフネス)を、X線回折装置(発生装置: RU-7A, 理学電機(株))を用いて精密に調べた。図 2-3 に X線反射率測定の実験配置図を示す。RU-7A の X線発生源に Cu ターゲットを用いた。その特性 X線は 2 回回折 Si(111)チャンネル・カット結晶により単色化される。単色化された X線は試料表面で反射して、その反射光は NaI 検出器で検出される。モノクロ結晶によって単色化した X線のエネルギーは Cu  $K\alpha_1$  線(= 8048 eV)である。

Co/Cu 多層膜試料をゴニオメータに備え付けられた試料台の中央に置き、光軸アライメントを行なって、鏡面反射強度を NaI 検出器で検出した。電子銃に 15 kW の出力を印加した。入射 X線の大きさは縦 5.0×横 0.05 mm<sup>2</sup> であった。室温で行なった。

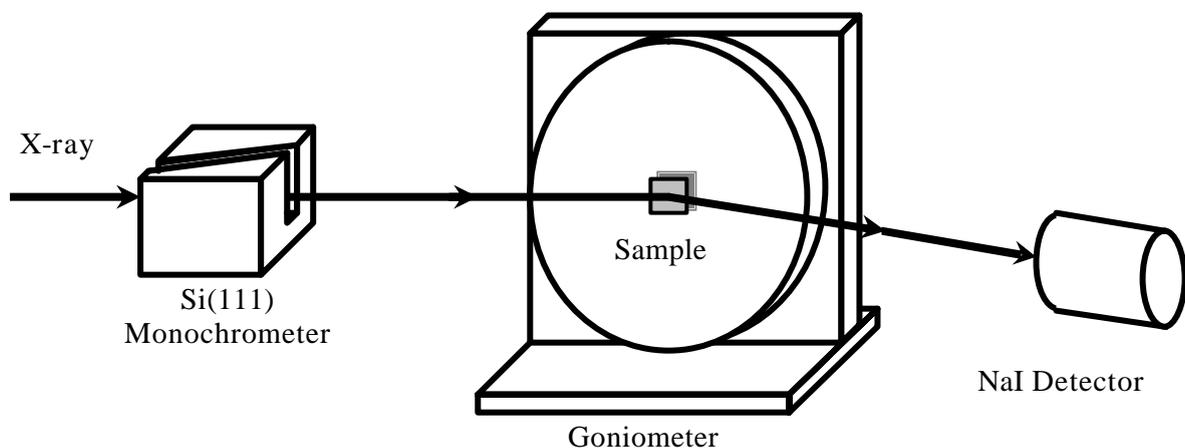


図2-3 X線反射率測定の実験配置図

### 2.2.2 X線反射率による構造決定

図 2-4 に 6 個の試料(Si 基板)の X線反射率結果を示す。全ての試料に Co+Cu 膜厚に対応する明瞭なブラッグ・ピークが、その間に全膜厚に対応する多数の膜厚フリンジが見える。50 ペアの積層周期が揃っていると言える。また、全ての試料に  $2\theta = 1.8^\circ$  の大きなうねりが観測されているが、これは Ta 膜厚に対応する膜厚フリンジである。これらの実験結果から、正確な膜厚  $t$  と root mean square (rms) 界面ラフネス  $s$  値を求めるため、Parratt 式<sup>13)</sup>に最小自乗フィットを行なった。実験と計算プロファイルが良く一致しているのが分かる。表 2-3 に計算で得られた構造パラメータを示す。表 2-3 より 膜厚は設計値とほぼ等しく、目的の膜厚の Co/Cu 多層膜が良く作成されていたことが分かる。Co/Cu 界面ラフネス  $s$  は 0.45~0.60 nm であり スパッタリング成長における妥当な値と言える。

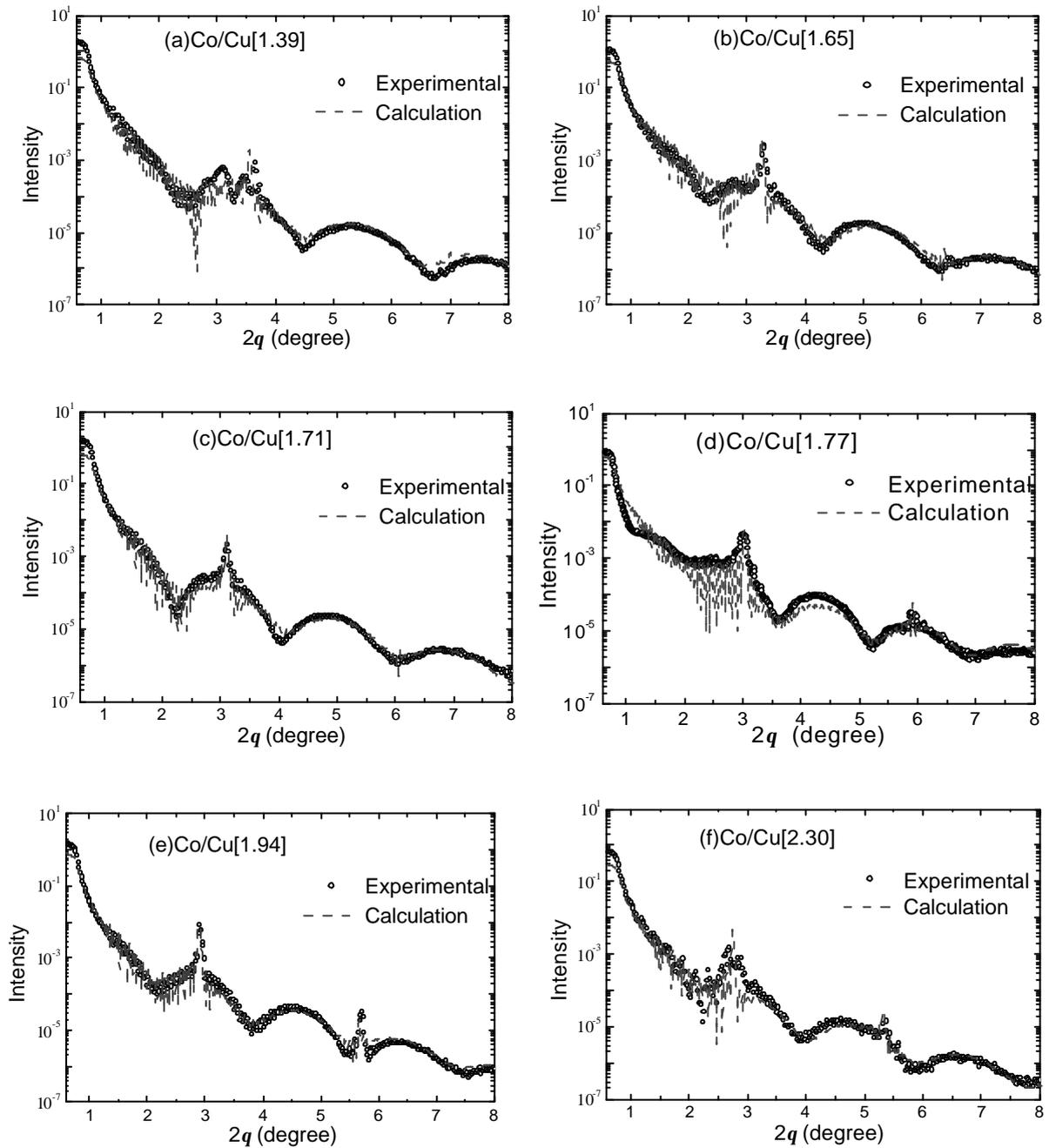


図2-4 X線反射率結果と計算結果

Cu  $K\alpha_1$ 線、室温で行なった。白丸が実験、点線が最小自乗計算曲線。

(a)Co/Cu[1.39], (b)Co/Cu[1.65], (c)Co/Cu[1.71], (d)Co/Cu[1.77],  
 (e)Co/Cu[1.94], (f)Co/Cu[2.30]

	Co/Cu[1.39]	Co/Cu[1.65]	Co/Cu[1.71]
$s(\text{air/Cu cap})$ (nm)	$0.92 \pm 0.05$	$0.78 \pm 0.04$	$1.05 \pm 0.05$
$t(\text{Cu cap})$ (nm)	$1.88 \pm 0.16$	$1.72 \pm 0.13$	$1.76 \pm 0.15$
$s(\text{Cu/Co})$ (nm)	$0.54 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.03$	$0.58 \pm 0.02$
$t(\text{Co})$ (nm)	$1.16 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.01$	$1.23 \pm 0.02$
$s(\text{Co/Cu})$ (nm)	$0.58 \pm 0.02$	$0.48 \pm 0.02$	$0.60 \pm 0.03$
$t(\text{Cu})$ (nm)	$1.39 \pm 0.02$	$1.65 \pm 0.01$	$1.71 \pm 0.02$
$s(\text{Cu/Ta})$ (nm)	$0.29 \pm 0.02$	$0.30 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.02$
$t(\text{Ta})$ (nm)	$4.27 \pm 0.04$	$4.19 \pm 0.05$	$4.43 \pm 0.05$
$s(\text{Ta/Si sub})$ (nm)	$0.24 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.01$	$0.26 \pm 0.01$
	Co/Cu[1.77]	Co/Cu[1.94]	Co/Cu[2.30]
$s(\text{air/Cu cap})$ (nm)	$0.79 \pm 0.03$	$1.08 \pm 0.05$	$0.88 \pm 0.04$
$t(\text{Cu cap})$ (nm)	$1.81 \pm 0.09$	$1.77 \pm 0.18$	$1.80 \pm 0.13$
$s(\text{Cu/Co})$ (nm)	$0.45 \pm 0.01$	$0.53 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.02$
$t(\text{Co})$ (nm)	$1.24 \pm 0.01$	$1.22 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.02$
$s(\text{Co/Cu})$ (nm)	$0.44 \pm 0.02$	$0.55 \pm 0.02$	$0.52 \pm 0.03$
$t(\text{Cu})$ (nm)	$1.77 \pm 0.02$	$1.94 \pm 0.01$	$2.30 \pm 0.03$
$s(\text{Cu/Ta})$ (nm)	$0.26 \pm 0.02$	$0.42 \pm 0.02$	$0.34 \pm 0.01$
$t(\text{Ta})$ (nm)	$5.17 \pm 0.02$	$4.84 \pm 0.05$	$1.24 \pm 0.01$
$s(\text{Ta/Si sub})$ (nm)	$0.16 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$

表2-3 最小自乗計算によって求めた構造パラメータ  
 $t$ は膜厚、 $s$ はrms界面ラフネスを示す。

## 2.3 磁気特性評価

### 2.3.1 測定装置

振動試料型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer: VSM, 理研電子(株))装置を用いて、作成した試料の磁気抵抗と磁化を測定した。図 2-5 に VSM 装置の外観を示す。電磁石コイルは最大 20 kOe の磁場を発生することができる。磁気抵抗測定では、図 2-5(a)のように導線を試料表面上に接触させ、4 端子直列型に接続する。磁化測定では図 2-5(b)のような試料配置で、測定時には振幅 2.5 mm、振動数 10 Hz で上下に振動する。また、クライオスタットと真空装置を装備しているので低温測定(最低温度 20 K)をすることができる。

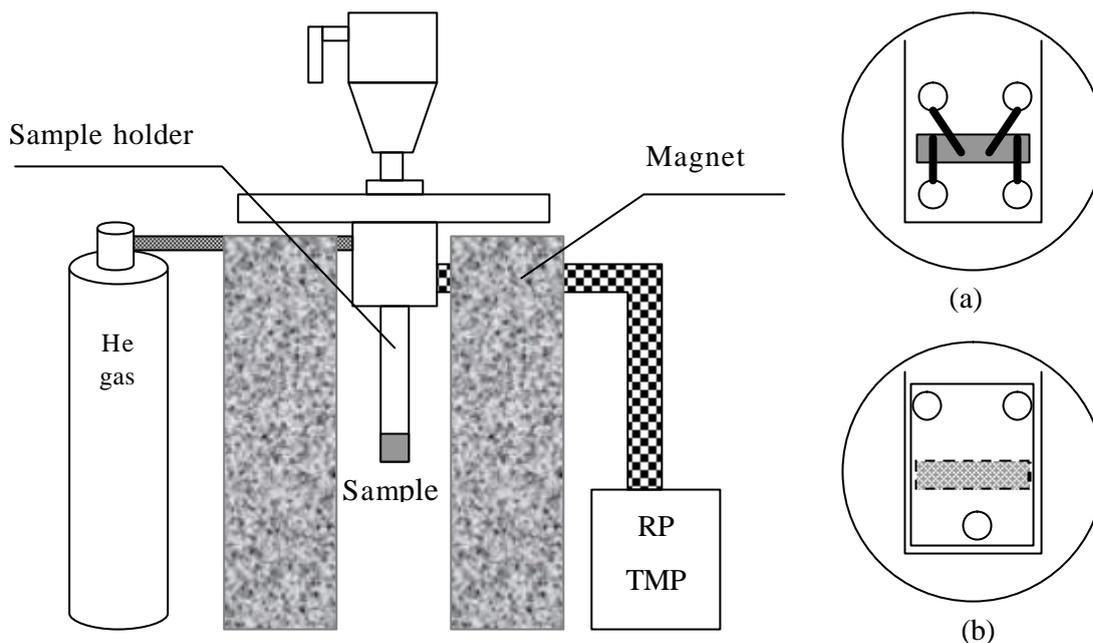


図2-5 VSM装置の外観  
 (a)磁気抵抗測定を試料配置, (b)磁化測定を試料配置。

### 2.3.2 磁気抵抗

図 2-6 に磁気抵抗測定結果を示す。磁気抵抗測定では、Si 基板の試料を用いた。 $\pm 2500$  Oe の磁場範囲まで測定し、1 ループ描くのに 30 分要した。図 2-6(a)の結果、最大の MR 比は 20.4% (Co/Cu[1.77]) を示していた。それぞれの試料の最大 MR 比(数十 Oe の磁場値)を Cu 膜厚に対してプロットしたのが図 2-6(b)であるが、 $t_{\text{Cu}} = 1.77$  nm 付近が最大になるプロファイルが得られた。これは、図 1-2 の第 2 ピーク付近に相当する。図 1-2 に比べて最大 MR 比は 5% ほど小さいが、Co/Cu[1.71], [1.77], [1.94] の Co 層の磁化はお互いに反平行配列(または反強磁性結合: AFC)していると言える。逆に、MR 比数%の Co/Cu[1.39], [1.65], [2.30] の Co 層の磁化は平行配列(または、強磁性結合: FMC)をしていると見なすことができる。なお、図 2-6(c)に、Co/Cu[1.77] の 20 K から室温までの測定結果を示す。低温になればなるほど、最大 MR 比が大きくなっている(20 K で MR 比 35%)。低温になれば、格子振動が緩慢になるので、膜内を通過する電子は散乱されにくい。そのため、MR 比は大きくなる。

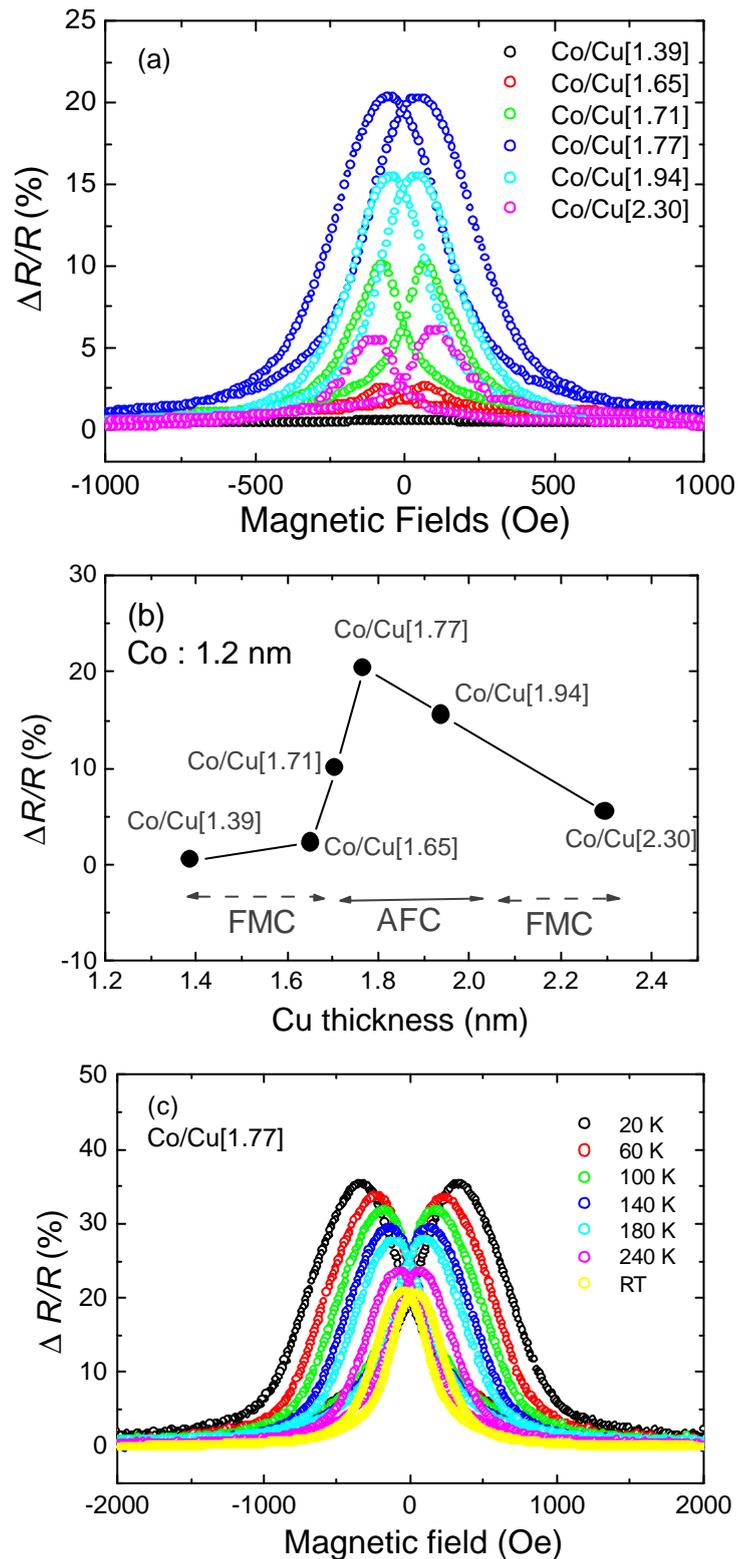


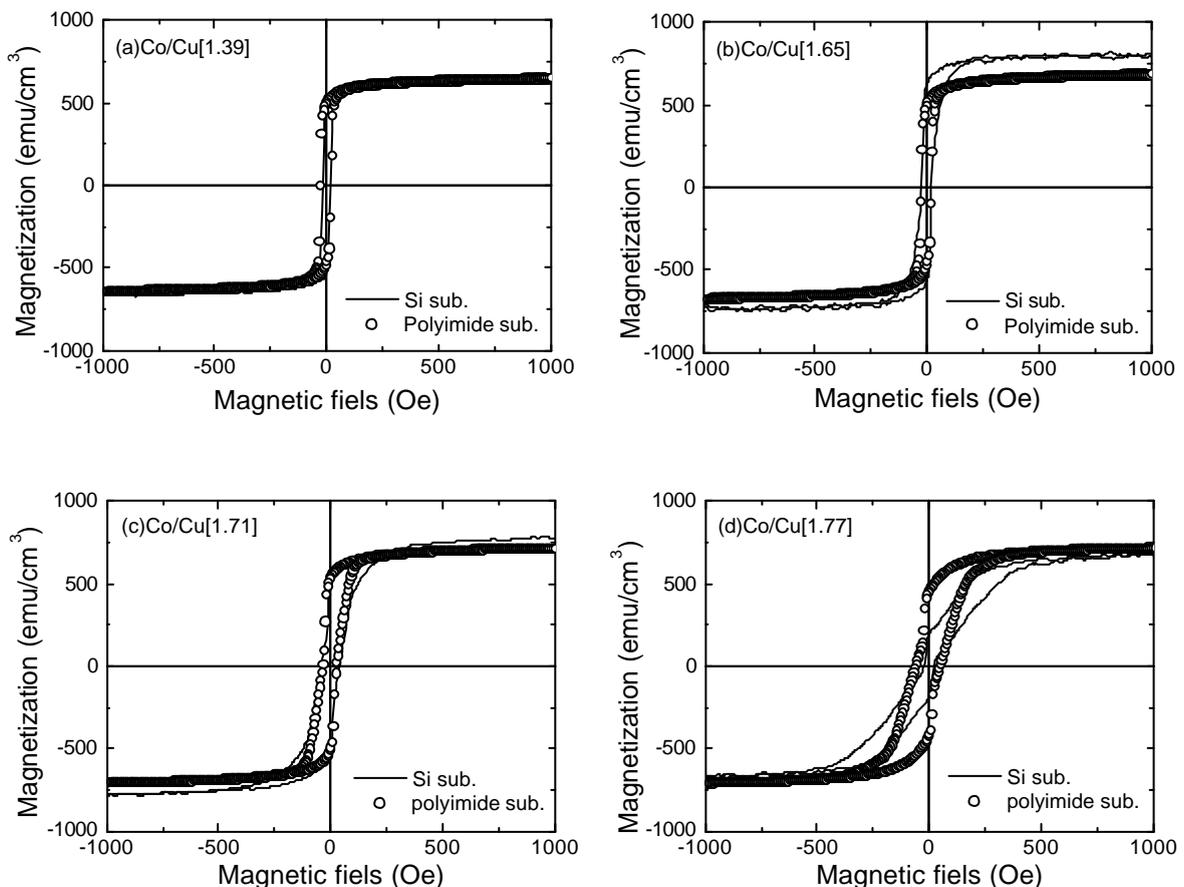
図2-6 磁気抵抗測定結果

(a) 磁場に対するMR比, (b) Cu膜厚 $t_{Cu}$ に対するMR比, (c) Co/Cu[1.77]の低温~室温測定

Co/Cu[1.39]: 0.5%, Co/Cu[1.65]: 2.3%, Co/Cu[1.71]: 10.1%, Co/Cu[1.77]: 20.4%, Co/Cu[1.94]: 15.5%, Co/Cu[2.30]: 5.6% であった。

### 2.3.3 磁化特性

Si 基板とポリイミド膜基板の磁化測定(室温)を行なった。その結果を図 2-7 に示す。 $\pm 2500$  Oe の磁場範囲まで測定し、1 ループ描くのに 30 分要した。試料毎に比較すると、ゼロ磁場付近は MR 比が大きい試料ほどヒステリシスの坂が緩やかであり、MR 比が小さい試料ほど急になる、という系統的な変化が観測された。MR 比が大きい、すなわち、反強磁性的な結合が強い試料ほどマクロ磁化は磁場に対して抵抗があり、強磁性的な試料はソフトに応答する。Si 基板とポリイミド膜基板のマクロ磁化曲線を比較すると、ゼロ磁場付近のプロファイルは Si 基板の方が緩やかである。これは、ポリイミド膜の表面・界面は研磨 Si 基板より粗いために Co 磁化の結合が弱くなり、それがマクロ磁化曲線に反映していると考えられる。飽和磁化値は Co 層の体積で割ったものである。Si 基板の試料は  $660\sim 800$  emu/cm<sup>3</sup>、ポリイミド膜基板の試料は  $640\sim 720$  emu/cm<sup>3</sup> であり、バルク Co の飽和磁化  $1400$  emu/cm<sup>3</sup> ( $= 1.7 \mu_B$ ) に比べてかなり小さい。Co/Cu 多層膜の場合、マクロ磁化を担うのは Co の磁化(主に 3d モーメントであると考えられる。しかしながら、数十%も飽和磁化値が異なっているのは、何らかの理由で Co 3d モーメントの磁化が大きく消失していると考えられるが、詳しくとは分かっていない。



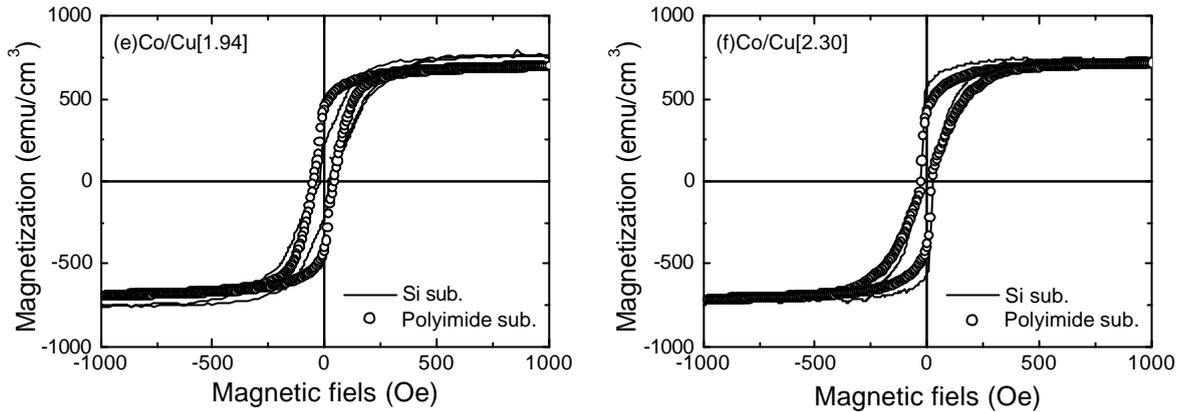


図2-7 磁化測定結果  
 実線がSi基板、白丸がポリイミド膜基板のマクロ磁化曲線である。

以上より 構造評価と磁気特性評価より 多層膜周期構造が良く定義され、MR 比が系統的に変化する一連の試料が作成されたと言える。表 2-4 に各試料の最大 MR 比(? R/R)、飽和磁化値( $M_s$ )、Co/Cu 多層膜(Si 基板)の交換結合エネルギー  $J$  をまとめる。 $Q$  は反平行配列をしている Co の磁化を磁場により平行配列させるときに必要なエネルギーである。式(2.1)に  $J$  を示す。

$$J = \frac{M_s \cdot H_s \cdot t_{Co}}{4} \quad (2.1)$$

ここで、 $M_s$  は飽和磁化値、 $H_s$  は磁化が飽和したときの磁場値である。Co/Cu[1.77]は Co/Cu[1.39]に比べ、Co を平行に配列させるのに 10 倍以上のエネルギーを必要とする。図 2-8 に Co/Cu 多層膜(Si 基板)の Cu 膜厚に対する  $J$  の依存性を図 2-6(c)を加えて示す。図 4-6 は Co 磁化の間接交換結合(Co 磁化の配列)の指標となる。これらと比較すると 傾向が類似しているのが分かる。つまり 振動周期の傾向が交換結合エネルギー  $J$  で見られる。この結果は第 1 章で述べた Co 層間に働く RKKY モデルを示唆するものである。

	Co/Cu [1.39]	Co/Cu [1.65]	Co/Cu [1.71]	Co/Cu [1.77]	Co/Cu [1.94]	Co/Cu [2.30]
Max ? R/R (%)	0.5	2.3	10.1	20.4	15.5	5.6
$M_s$ (Si) (emu/cm <sup>3</sup> )	666.8	808.0	788.8	685.4	760.0	742.3
$M_s$ (PI) (emu/cm <sup>3</sup> )	644.0	680.2	712.2	714.0	695.2	717.0
$J$ (Si) (erg/cm <sup>2</sup> )	0.048	0.209	0.461	0.542	0.522	0.374

表2-4 最大MR比(%), 飽和磁化値(emu/cm<sup>3</sup>), 交換結合エネルギー  $J$ (erg/cm<sup>2</sup>)  
 (Si)はシリコン基板、(PI)はポリイミド膜基板を表わす。

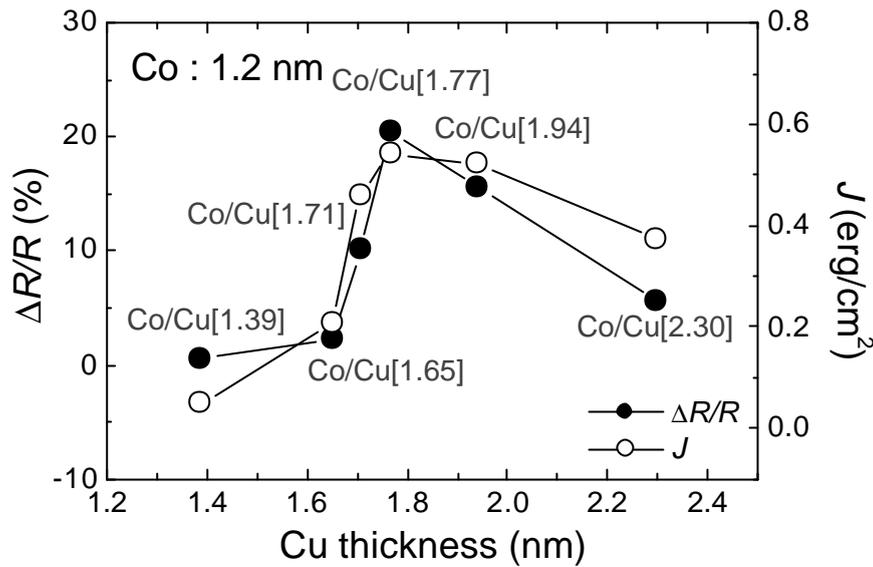


図2-8 Cu膜厚に対するMR比とJの依存性がMR比カーブ、 Jカーブ

図 2-9 に一連の Co/Cu[1.39], [1.77]の磁化-温度(M-T)測定結果を示す。図 2-9 にはバルクCo フィルム(15 μm)の M-T プロフィールとその理論プロフィールも示す。印加磁場は20000 Oeで、Co/Cu 試料は十分に磁化している。Co の理論関数は式(2.2)で表わされる。

$$M \propto \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (2.2)$$

ここで、 $T_c$  はキュリー点で 1388 K、 $\beta$  は臨界指数で 0.42 を代入した。式(2.2)はキュリー点近傍で良い近似を示すが、Co フィルムと理論の2 プロフィールは良く一致しているのが分かる。Co/Cu[1.39], [1.77], Co フィルムの3 プロフィールはどの温度でもほぼ一定だが、Co/Cu[1.39], [1.77]は Co フィルムの磁化(~ 1400 emu/cm<sup>3</sup>)半分程度の磁化であった。磁化消失の原因が薄膜化によるキュリー点の劇的な低下にあるのではと考えたが、キュリー点らしき変位点はこの温度範囲では観測されなかった。少なくとも、Co/Cu 多層膜の磁化がバルク Co の半分になっている原因はキュリー点の劇的な低下でないと言える。

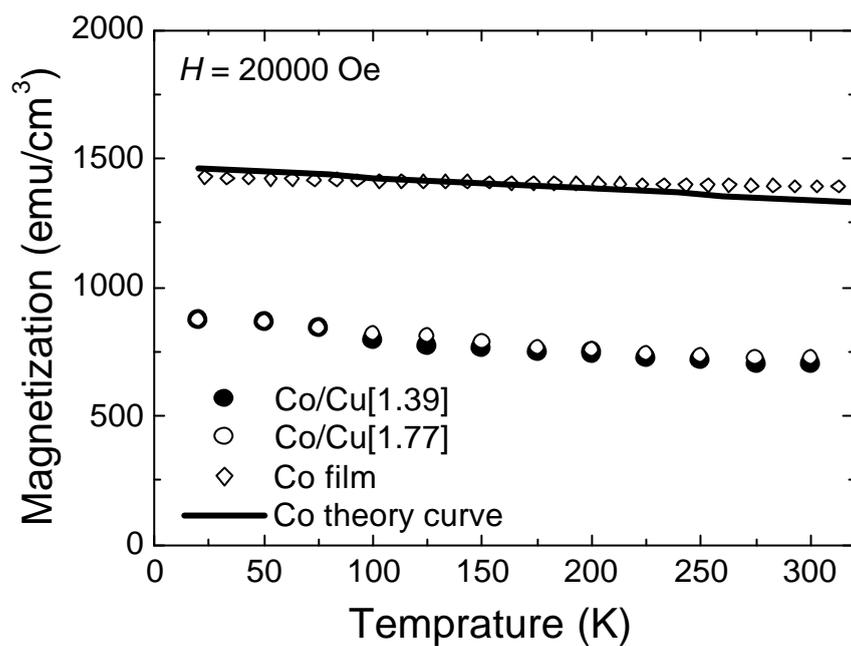


図2-9 Co/Cu多層膜の磁化-温度(M-T)依存性  
 印加磁場値は20000 Oe  
 ○ : Co/Cu[1.77]、● : Co/Cu[1.39]、◇ : Coフィルム、実  
 線: Coの理論プロフィール

## 第3章 XMCD 実験

### 3.1 実験配置と測定技術

作成したポリイミド膜基板の Co/Cu 多層膜試料を用いて、SPring-8(高輝度光科学研究センター)のビーム・ステーション 39XU で透過型 XMCD 実験を行なった(2002 年 12 月, 2003 年 5 月)。ステーション 39XU の実験配置を図 3-1 に示す。直線偏光 X 線は蓄積リングのアンジュレーターから取り出され、モノクロメータにより単色化される。その後、移相子により円偏光に変換されて、集光ミラーを通り 実験ハッチ内に供給される。試料を図 3-1 のように、電磁石の間に置いた。X 線入射方向に対して試料を 45°傾けて、試料面に対して磁場を平行に印加した。なお、X 線ビームの大きさは  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$  であった。XMCD データは円偏光変調法<sup>14)</sup>で収集した。円偏光変調法のシステムを図 3-2 に示す。円偏光変調法は、移相子の回転振動と検出器の出力を同期させるシステムである。移相子にはダイヤモンド結晶(厚さ: 0.45 mm, 反射面指数: 220 ラウエ配置)を用いた。移相子を周波数 30 Hz の台形波で回転振動させた。試料前後にあるモニターとディテクター(イオンチェンバー)のカレントアンプ出力は対数変換回路を通りロックイン・アンプにより入力・増幅させた。この技術により S/N 比を改善できる。実験ハッチ内の X 線光路には空気による減衰を防ぐため、ヘリウムパスを設置し、ヘリウムガスを流した。円偏光度は 90% 以上であった。室温で XMCD 実験を行なった。本論では、ヘリシティーと磁場の向きを式(3.1)で定義する。

$$\Delta\mu / \mu_{jump} = [\mu(+,+) - \mu(-,+)] / \mu_{jump} \quad \text{or} \quad \Delta m / m_{jump} = [m(-,-) - m(+,-)] / m_{jump} \quad (3.1)$$

ここで、 $\mu$  は線吸収係数であり ( ) 内の左の記号はヘリシティー、右は磁場方向を表わす。ブラッグ反射位置より+(-)オフセット傾いたときを+(-)ヘリシティー、X 線入射方向と同じ反対)とき+(-)磁場とした。

本実験で行なった XMCD 測定モードには 2 種類あり [1]スペクトル・モード [2]磁場スキャン(ヒステリシス・モード)である。[1]のスキャン時間は Co K 端(7690~7760 eV)で 20 分、Cu K 端(8960~9010 eV)で 40 分であった。[2]では X 線エネルギーを XMCD スペクトルの最大ピーク位置(Co: 7713 eV, Cu: 8983 eV)に固定し、磁場を  $\pm 1000 \text{ Oe}$  の範囲でスイープさせてヒステリシスループを測定した。1 ループのスキャン時間は 60 分 (Co K 端)、120 分 (Cu K 端)であった。ポリイミド膜基板の Co/Cu 多層膜試料は  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の大きさに切り取りそれを 20 枚 (Co/Cu[1.77])は 16 枚重ねた。Co の総膜厚 1.0~1.4  $\mu\text{m}$ 、Cu の総膜厚 1.4~2.3  $\mu\text{m}$  である。

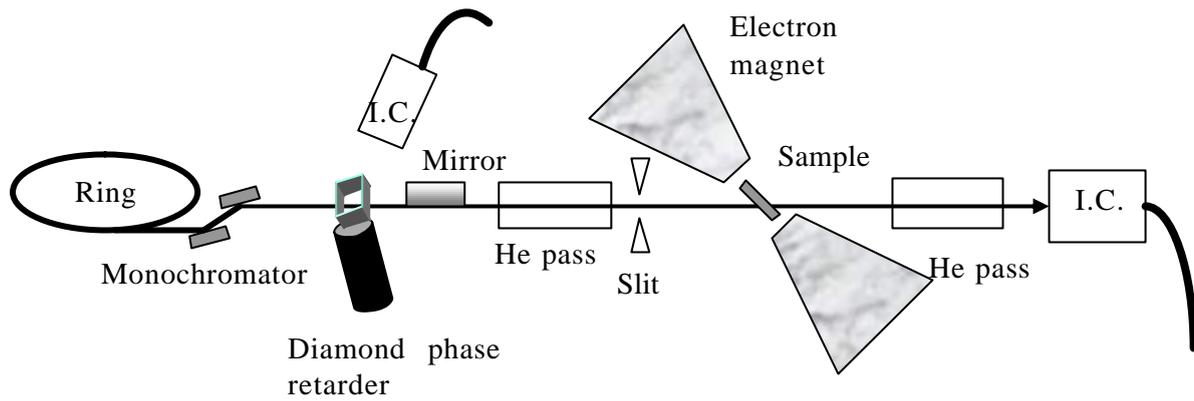


図3-1 SPring-8 BL39XUの透過型XMCD実験配置

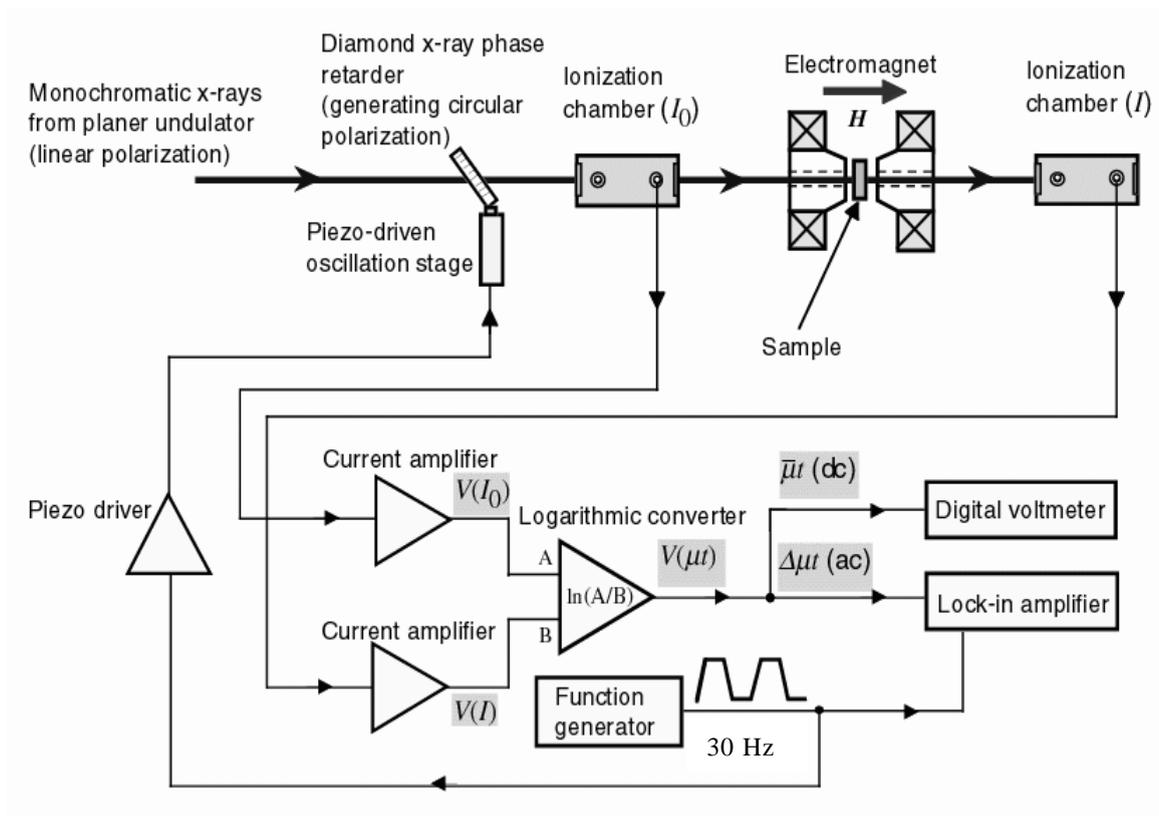


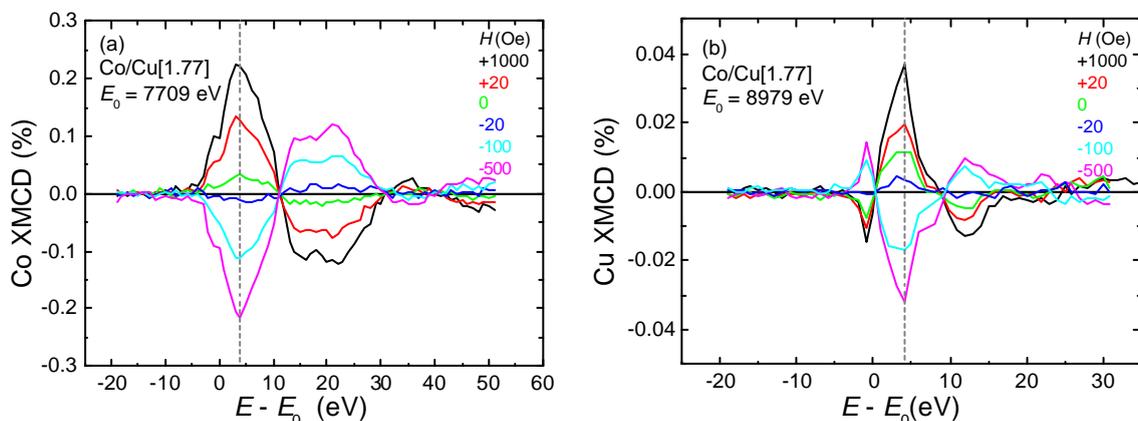
図3-2 SPring-8 BL39XUの円偏光変調法のダイヤグラム(Ref. 14)  
 移相子の回転振動周波数は30 Hz, 室温で行なった。  
 このシステムにより、高S/N比のデータを得ることができる。

## 3.2 測定結果

### 3.2.1 スペクトル・モード

Co, Cu  $K$  端近傍の XMCD スペクトルの測定結果を図 3-3 に示す。強磁性結合の Co/Cu[1.65]と反強磁性結合の Co/Cu[1.77]を用いた。図 2-7 のマクロ磁化曲線を参考にして、適当な磁場を印加した。XMCD スペクトルは、吸収カーブの吸収端近傍のジャンプ高さ(図 3-3(e), (f))で正規化し、ロックイン・アンプの効果で発生した因子  $2.61^{15)}$  を掛けてある。それぞれ、図 3-3(a)~(d)の  $E-E_0 = 4$  eV に主ピークが観測され、(a)と(c)では幅広い副次ピークが 1 個、(b)と(d)で比較的シャープな副次ピークが 2 個観察されている。磁場がゼロに近づくと XMCD 値は全体的に小さくなるが、プロフィールの形そのものは変わっていない。磁化が十分に飽和している磁場値(+1000 Oe)の  $E-E_0 = 4$  eV において最大ピークは、それぞれ、(a)+0.22%, (b)+0.036%, (c)+0.19%, (d)+0.044% であり 2 試料で Cu の XMCD シグナルは Co の約 1/5 であった。Co と Cu の XMCD スペクトルを比較すると、主ピークの幅、(b)の低エネルギー側の副次ピークを除けば、スペクトルプロフィールの特徴はおおよそ一致していた。ただし、Co/Cu[1.65]の最大ピーク値( $E-E_0 = 4$  eV)は、Co/Cu[1.77]と比べて Co では 0.07% 小さく、Cu では 0.08% 大きかった。S. Pizzini ら<sup>7)</sup>のスペクトルと比較すると、主ピークの高さが少し異なるが、図 3-3の方が S/N 比が良く、微細構造が観測できる。ただし、図 3-3(a)の主ピーク高の方が +0.06% 大きく (b)は -0.006% 小さい。

Co  $K$  端で XMCD シグナルが観測されるのは、Co  $3d$  軌道と Co  $4p$  軌道のバンドエネルギーが近いために混成する、という説明で理解できるが、Cu は非磁性であるため、本来は XMCD シグナルを示さない。しかしながら、ナノメートル・オーダーの多層膜では強磁性 Co 層の影響により Cu 層に磁化が誘起される。つまり Co  $3d$  軌道と Co  $4p$  軌道が混成して、さらに Cu  $4p$  軌道とも混成すると考えられている。その証拠に、特徴が類似したスペクトルが観察されている。なお、図 3-3(a)~(d)にある  $E-E_0 = 4$  eV の縦破線は XMCD ヒステリシス測定で用いたエネルギー値を示している。



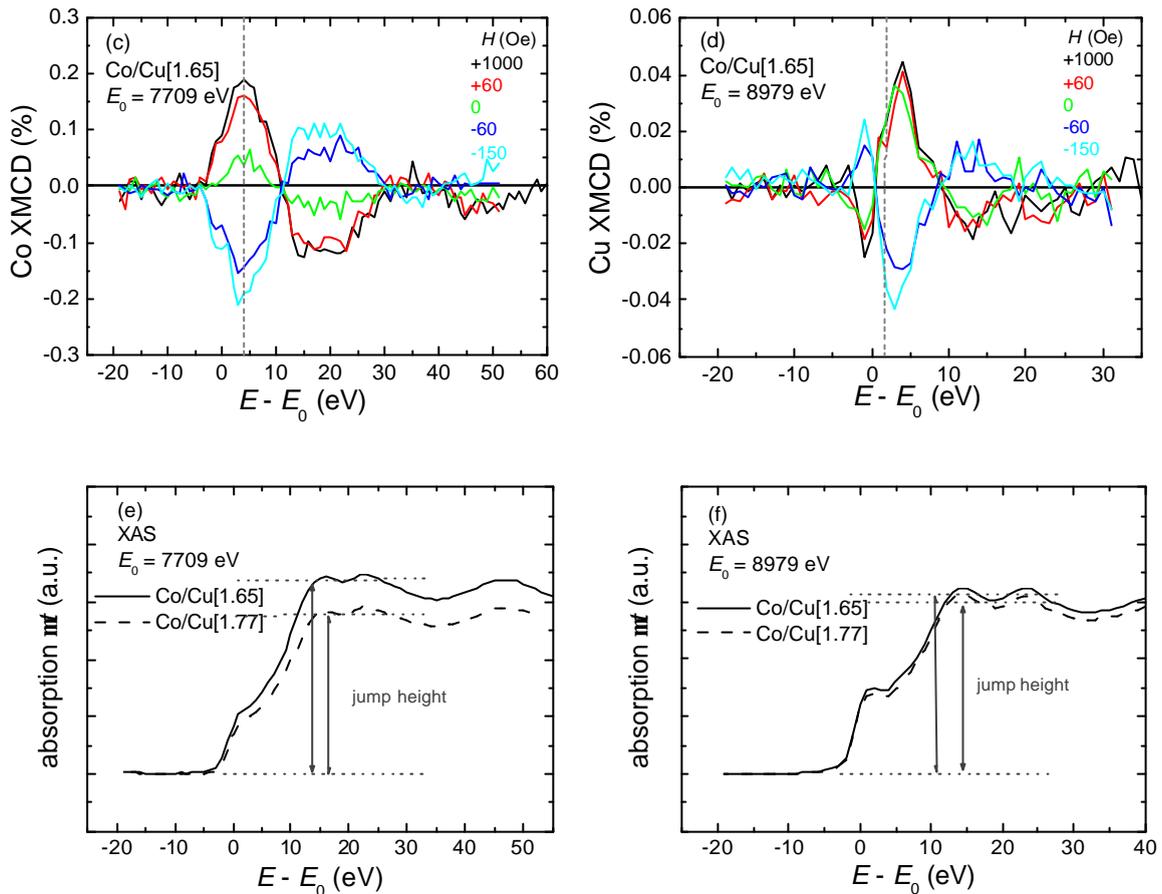


図3-3 XMCDスペクトル結果

- (a) Co/Cu[1.77](反強磁性結合)のCo  $K$  傍のXMCDスペクトル
- (b) Co/Cu[1.77](反強磁性結合)のCu  $K$  端近傍のXMCDスペクトル
- (c) Co/Cu[1.65](強磁性結合)のCo  $K$  端近傍のXMCDスペクトル
- (d) Co/Cu[1.65](強磁性結合)のCu  $K$  端近傍のXMCDスペクトル
- (e) Co/Cu[1.65], 4のCo  $K$  端近傍の吸収カーブ
- (f) Co/Cu[1.65], 4のCu  $K$  端近傍の吸収カーブ

図2-11のマクロ磁化曲線を参考にして、任意に磁場値を選択した。

(a), (c)で約20分、(b), (d)で約40分要した。

### 3.2.2 ヒステリシス・モード

図 3-3 の  $E-E_0 = 4$  eV のエネルギー位置 (Co: 7913 eV, Cu: 8983 eV) で測定した、XMCD ヒステリシスループを図 3-4 に示す。ヒステリシスループは図 3-3 と同様に吸収カーブのジャンプ高さで正規化し、ロックイン・アンプの効果で発生した因子  $2.61^{15)}$  を掛けてある。Co と Cu の XMCD シグナルの大きさは 5 倍程度異なるが、縦軸をスケールリングして飽和レベルを合わせた。その結果、Co と Cu の XMCD プロフィールが重なった。また、図 3-4 には VSM 装置で測定したマクロ磁化曲線(実線: 縦軸は任意にスケールリング)も示してあるが、このマクロ磁化曲線と XMCD ヒステリシスカーブとも驚くほど良く一致している。これらのことは、6 個の試料に共通している。つまり Co  $4p$  磁気モーメント

ト Cu 4p 磁気モーメント 試料の磁化(主に Co 3d 磁気モーメント)は、外部磁場変化に対して同じ挙動をするとえる。

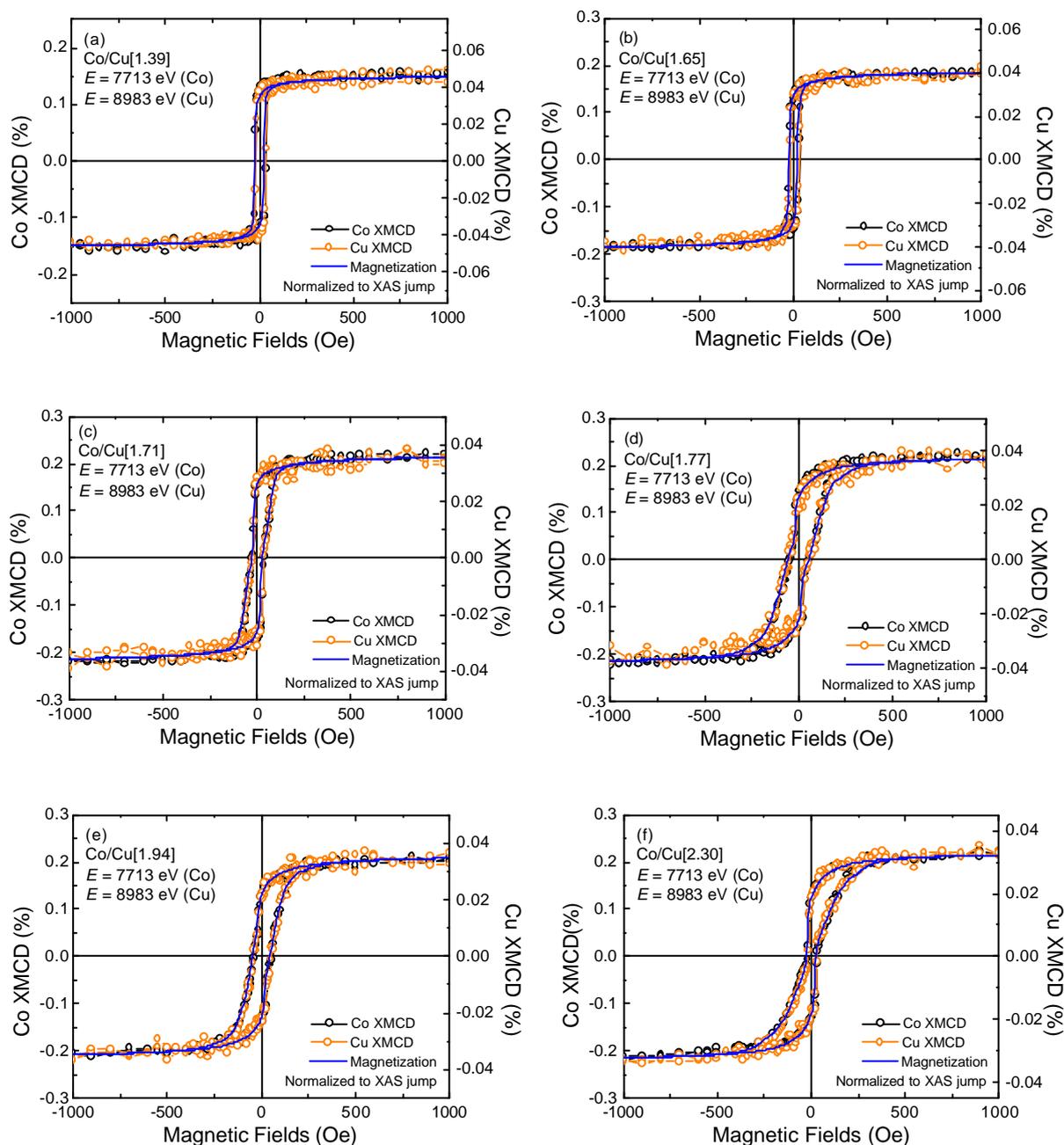


図 3-4 XMCD ヒステリシス曲線と磁化曲線

(a)Co/Cu[1.39], (b)Co/Cu[1.65], (c)Co/Cu[1.71], (d)Co/Cu[1.77], (e)Co/Cu[1.94], (f)Co/Cu[2.30]

黒丸は Co XMCD、白丸は Cu XMCD、実線はマクロ磁化曲線である。左縦軸は Co XMCD 値(%)で右縦軸は Cu XMCD 値(%)を示してある。(a)で 60 分、(b)で 120 分要した。

## 第4章 XMCD データの解析とCu 磁気分極構造

### 4.1 データ解析

前章の図 3-4 でそれぞれのヒステリシスカーブが良く一致していたが、Co 層の磁気分極とCu 層の磁気分極をより詳しく検討した。まず、試料毎に Co XMCD、Cu XMCD 値をいくつかの磁場値で比較した。それを図 4-1(a), (b)に示す。Cu XMCD には  $t_{Cu}$  を掛けているが、その理由は以下の通りである。

$\text{XMCD}(\mu t / \mu t_{\text{jump}})$  は層全体の磁化の平均値を求めることになり 式(4.1)で表わされる。

$$\Delta \mu t / \mu t_{\text{jump}} \propto \int_0^t m(t) \cdot dt \times 1 / t_{Cu} \quad (4.1)$$

ここで、 $m$  線吸収係数、 $m(t)$ : 磁化分布関数である。 $\Delta m / m_{\text{jump}}$  は磁化、 $\Delta m / m_{\text{jump}} \times t$  は積分磁化、すなわち、磁気モーメントに比例する。Co は強磁性体であるため、層全体に渡って均一磁化であると期待されるが、非磁性 Cu 層の場合は均一ではない。したがって、今回の試料の場合、Cu 層の膜厚が異なっているため、Cu XMCD 値に  $t_{Cu}$  を掛けて、磁気モーメント量で比較しなければならない。

図 4-1 を見ると、AFC 領域の  $\pm 1000$  Oe (この値の磁場で磁化は十分に飽和している) の曲線は、(a)では正の変化、(b)では負の変化を示している。AFC 領域の試料と FMC 領域の試料を比較すると、Co 磁化は前者で大きく、Cu 層の磁気モーメントは前者で小さい。(なお、ここで用いている AFC, FMC はゼロ磁場で AFC, FMC であるという意味。以下同様に扱う) Co/Cu[1.39]と Co/Cu[1.77]の変化率(Co/Cu[1.39]を基準)は(a)で +29%、(b)で -16%である。通常、Co XMCD 値は Co の磁化に比例すると考えられるため、図 4-1(c)に図 4-1(a), (b)と同様に、試料毎に対するマクロ磁化値( $\pm 1000$  Oe)をプロットした。その結果、図 4-1(c)は図 4-1(a)のプロファイルと類似しており  $\pm 1000$  Oe で AFC 領域に正の変化が観測される。その変化率は +10% である。(a)の変化率 +29%、(c)+10% という値の違いはあるが、飽和磁化値が大きくなると Co XMCD 値が大きくなると定性的に理解できる。しかしながら、等量の変化でないことに関しては詳しいことは分かっていない。Cu に関しては(b)で観測されたような大きな変化は誤差と考えにくく、シグナルであると考えられる。このような変化は、従来観測されていない。このことが実験的に観測されたのは初めてであろう。弱磁場における振る舞いは複雑であるが、-35 Oe の曲線のプロファイルが図 2-6(b)の MR 比カーブと類似しているのは興味深い。図 4-1 は +1000 ? -1000 Oe のデータであるが、+1000 ? -1000 Oe の測定においても同様の傾向が確認された。

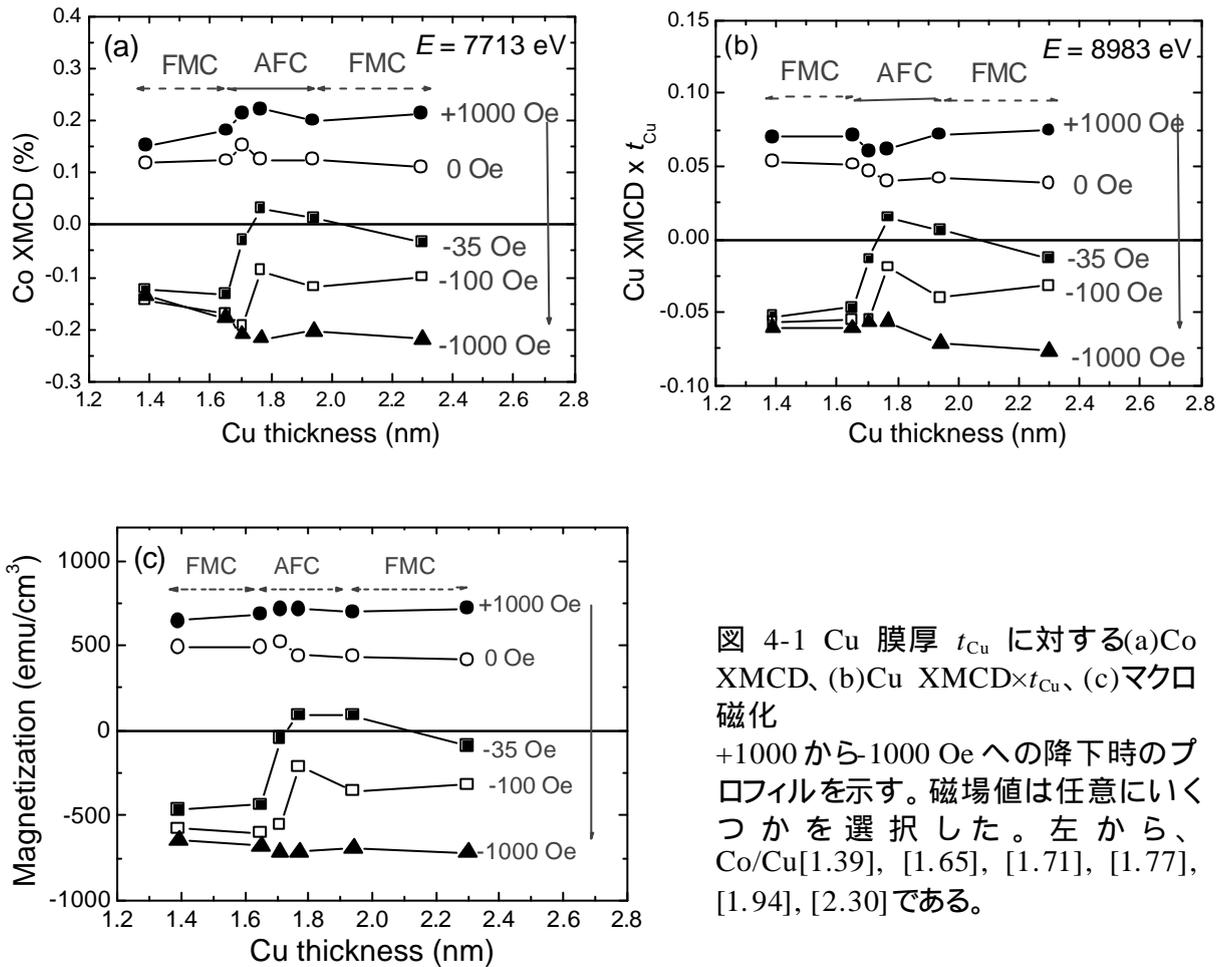


図 4-1 Cu 膜厚  $t_{Cu}$  に対する(a)Co XMCD、(b)Cu XMCD $\times t_{Cu}$ 、(c)マクロ磁化  
+1000 から-1000 Oe への降下時のプロファイルを示す。磁場値は任意にいくつかを選択した。左から、Co/Cu[1.39], [1.65], [1.71], [1.77], [1.94], [2.30]である。

つぎに、各試料について Cu XMCD $\times t_{Cu}$  と Co XMCD の関係を調べ、そのプロットを 図 4-2 に示す。図 4-2 を見ると どの試料についてもこれらは 比例関係にあり 最小自乗フィット直線が高精度でゼロ点を通る。図 4-2 中にフィット直線式を示しており この勾配値を Cu 膜厚に対してプロットすると図 4-3 になる。図 4-3 のプロファイルは Co 磁化で正規化した Cu 層磁気モーメントを表わしており 全ての磁場値で(Cu 層磁気モーメント)/(Co 磁化)が AFC 領域で負の異常を持つことを示している。このプロファイルの AFC 領域の試料(Co/Cu[1.77])は FMC 領域の試料(Co/Cu[1.39])と比較して 32%減少していることが観測される。つまり FMC と AFC の試料で Cu 層の磁気分極に何らかの違いが生じていると考えられる。図 4-3 の データは 2003 年 5 月に SPring-8 BL39XU で得たものであるが、同年 11 月に同場所で得た同試料による再現性のデータも  $\times$  プロットで示している。これらは同じ傾向を示しており 良い再現性であったと言える。なお、 $\times$  プロット(2003 年 11 月)における Co/Cu[1.39]と[1.77]の図 3-4(XMCD ヒステリシス)と 図 4-2(Co XMCD に対する Cu XMCD $\times t_{Cu}$ )と同様のプロファイルを 図 4-4, 図 4-5 に示す。2003 年 5 月のデータと比較して、S/N 比が悪い。それは実験時間の都合上、Co XMCD ヒステリシスを測定するのに約 40 分、Cu では約 80 分と 2003 年 5 月より短か

ったためと考えられる。しかしながら、図 4-5 の直線式の傾きは 2003 年 5 月とほとんど変わらず、エラーバーが少し大きいのが、図 4-3 では良い一致を示した。したがって、測定に間違いはなく、図 4-3 の負の異常は信頼のあるデータと言える。

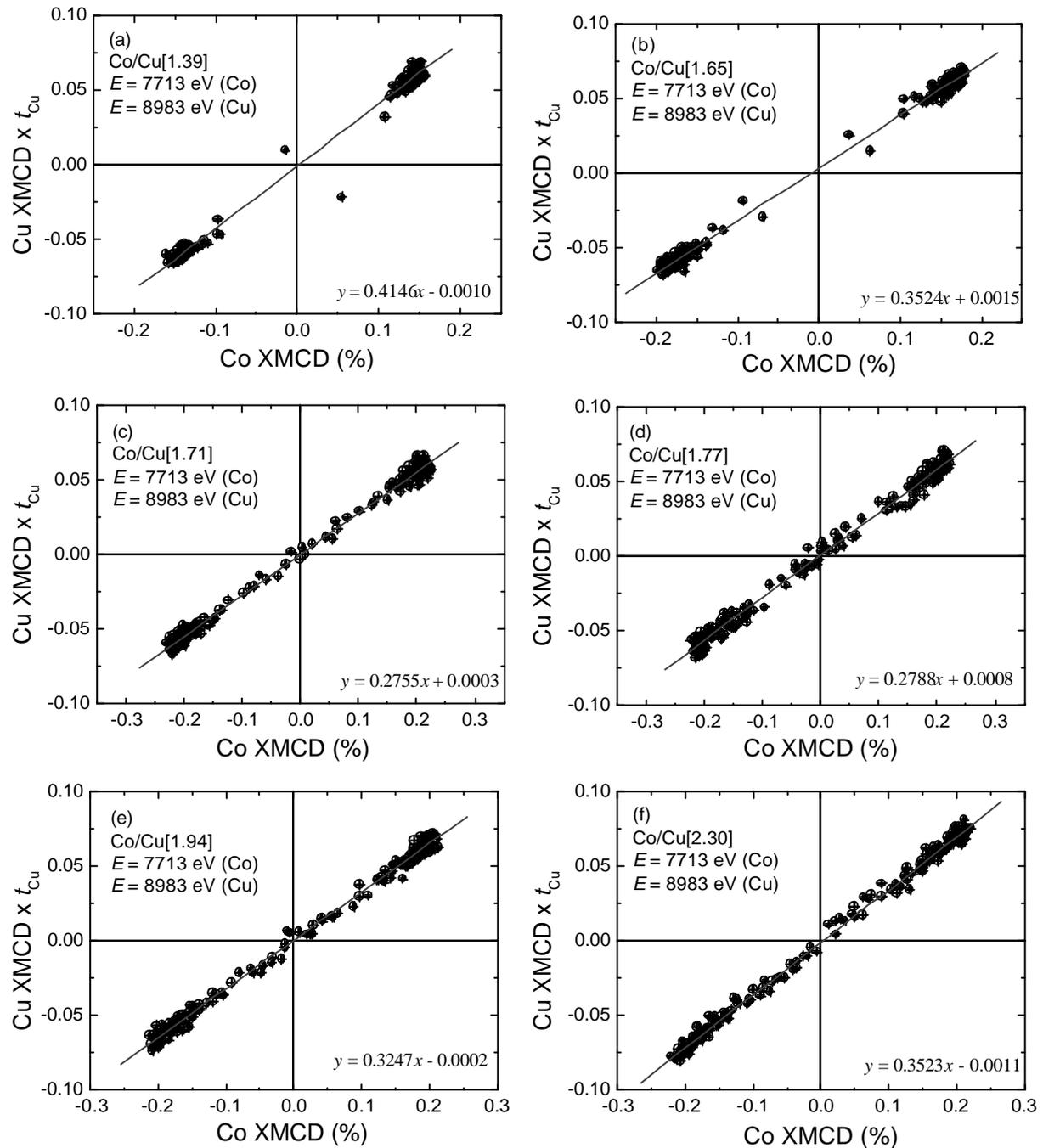


図 4-2 Co XMCD に対する Cu XMCD $\times t_{Cu}$   
 (a)Co/Cu[1.39], (b)Co/Cu[1.65], (c)Co/Cu[1.71], (d)Co/Cu[1.77],  
 (e)Co/Cu[1.94], (f)Co/Cu[2.30]  
 エラーバーはプロット点の大きさ以下である。グラフの右下にフィッティング直線式を示す。

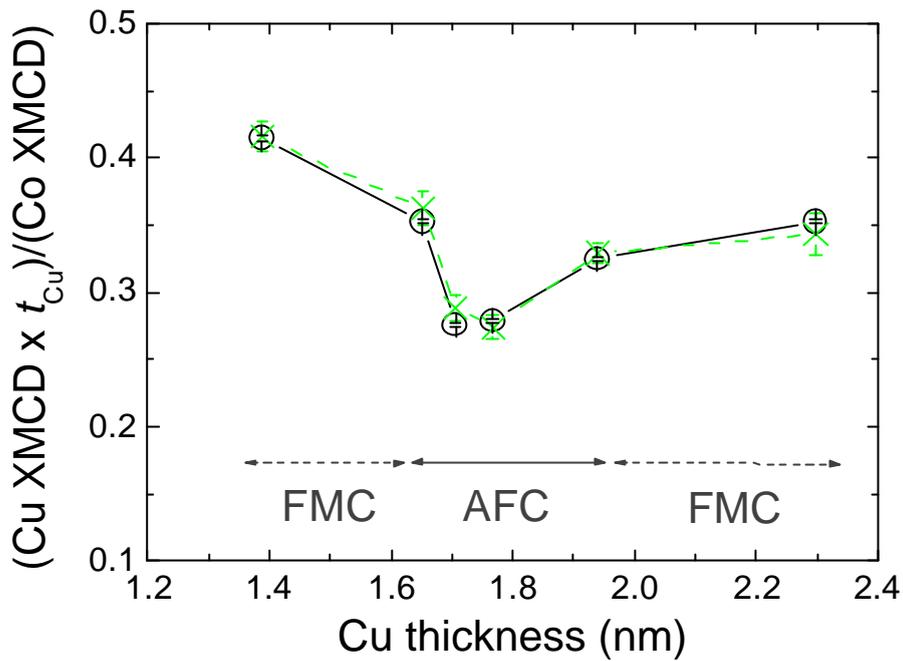


図 4-3 Cu 膜厚に対する  $(\text{Cu XMCD} \times t_{\text{Cu}})/(\text{Co XMCD})$   
 左から Co/Cu[1.39], [1.65], [1.71], [1.77], [1.94], [2.30] である。  
 (黒)は 2003 年 5 月、 $\times$ (緑)は 2003 年 11 月のデータ。

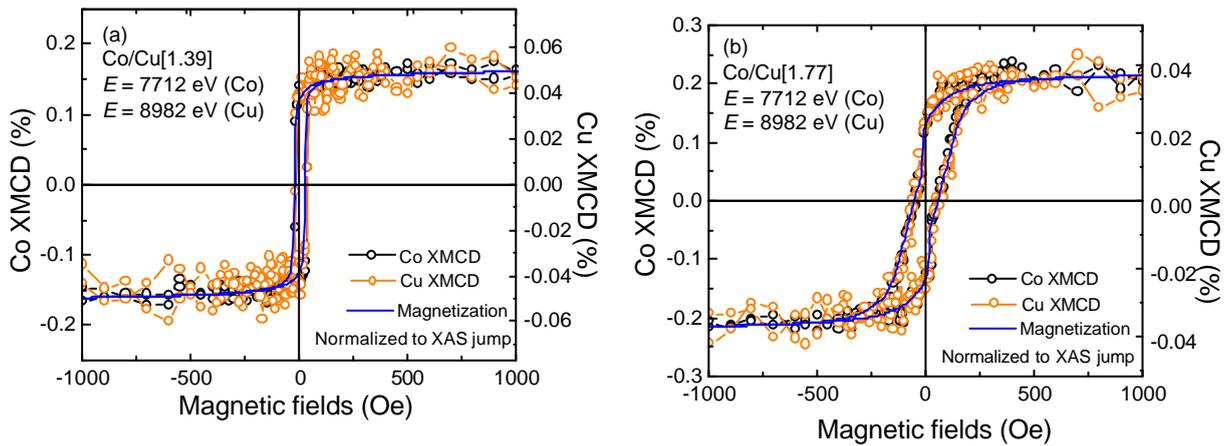


図 4-4 XMCD ヒステリシス曲線(2003 年 11 月のデータ)と磁化曲線  
 (a)Co/Cu[1.39], (b)Co/Cu[1.77]

黒丸は Co XMCD、白丸は Cu XMCD、実線はマクロ磁化曲線である。左縦軸は Co XMCD 値(%)で右縦軸は Cu XMCD 値(%)を示してある。(a)で約 40 分、(b)で約 80 分要した。

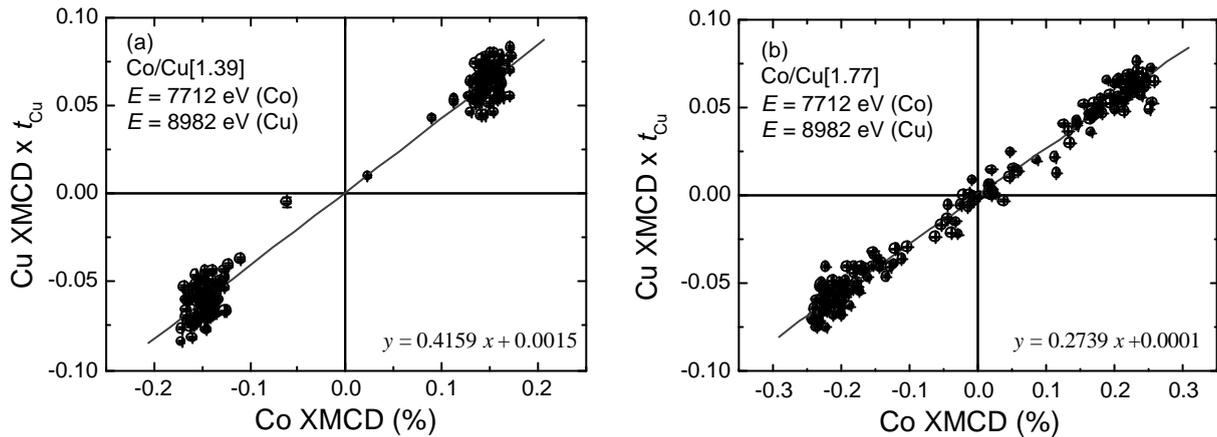


図 4-5 Co XMCD に対する Cu XMCD $\times t_{\text{Cu}}$  (2003 年 11 月のデータ)  
 (a)Co/Cu[1.39], (b)Co/Cu[1.77]  
 エラーバーはプロット点の大きさ以下である。グラフの右下にフィッティング直線式を示す。

## 4.2 Cu 層の磁気分極構造と間接交換結合

前節で得られた結果を基に、一連の Co/Cu 多層膜試料の Cu 層内の磁気構造を考察する。実験結果から、指数減衰関数  $\exp[-z/t](t$ : 減衰率)でないことは分かる。なぜならば、一般的に指数減衰関数の場合、Cu 膜厚が厚くなればなるほど Cu XMCD $\times t_{\text{Cu}}$  が常に増加するからである。そこで、第 1 章で述べた RKKY モデルを Cu 層に適用する。F. J. Himpsel ら<sup>16)</sup>が導いた 2 つの強磁性層に挟まれた厚さ  $t_{\text{Cu}}$  の非磁性スペーサー層内の RKKY 交換結合エネルギー関数  $J(t_{\text{Cu}})$ を示す。 $J(t_{\text{Cu}})$ は  $1/t_{\text{Cu}}^2$  に従って減衰する。

$$J(t_{\text{Cu}}) = A \frac{\sin(2p \cdot t_{\text{Cu}} / ? + \phi)}{t_{\text{Cu}}^2} \quad (4.2)$$

ここで、 $L$ は Cu 膜厚に対する MR 比カーブ(図 1-2)の周期振動の波長、 $f$ は周期振動の位相、 $A$  は比例定数である。本第 3 部では式(4.2)を Cu 磁気分極の関数に仮定して当てはめた。この場合、 $J(t_{\text{Cu}})$ は  $t_{\text{Cu}} = 1.8 \text{ nm}$  で極大値になる。このとき、位相  $f$ は  $0.9p$  である。もし Co の振動的な磁気結合が Cu 層の磁気分極によるものだとすれば、それぞれの Co 層は  $J(t_{\text{Cu}})$ と同じ周期  $L$ をもった振動的な磁気分極  $P(z)$ を持つ。したがって、Cu 層の磁気分極の総和は両側の Co/Cu 界面から発生する 2 つの磁気分極パターンの重ね合わせ、つまり 式(4.3)で表わされる。

$$P(z) = B \left[ \frac{\sin\{2p \cdot z / ? + \phi\}}{z^2} + \frac{\sin\{2p \cdot (t_{\text{Cu}} - z) / ? + \phi\}}{(t_{\text{Cu}} - z)^2} \right] \quad (4.3)$$

ただし、界面付近になると発散するので、界面付近は考慮しない(カットオフ)。図 4-4 に

$P(z)$ の関数を示し、図 4-5 に  $z$  が 0 から  $t_{\text{Cu}}$  までの式(4.3)の積分値と図 4-3 で得た実験値を同じグラフ上にプロットした。このとき、比例定数  $B$  は 1、 $\phi$  には図 1-2 のピーク間隔 1.0 nm を、 $f$  には  $P(z)$  の積分値が  $t_{\text{Cu}} = 1.8$  nm で極小を示す値、 $0.4p$  を代入した。ただし、式(4.2)は界面付近になると発散するので、界面から 0.2 nm は考慮していない(カットオフ)。なお、図 4-4 の縦軸は任意のスケールであるが、これは計算曲線の振幅変調は界面からのカットオフ値に依存するからである。図 4-5 の計算値も同じ理由から、任意にスケールしてプロットしている。図 4-5 から、実験(白丸)と計算(破線)のプロファイルは良い一致していた。しかしながら、 $f = 0.4p$  を代入すると  $t_{\text{Cu}} = 1.8$  nm で  $J(t_{\text{Cu}})$  は 0 になり、お互いに Co 層は平行・反平行配列どちらでも良いことになる。このことは、 $t_{\text{Cu}} = 1.8$  nm で Co 磁化が反平行配列する、という説明ができない。このことをうまく説明するのは、 $f = 0.9p$  である。つまり、実験をうまく説明する位相と Co 磁化の配列をうまく説明する位相  $f$  は  $1/2p$  ずれている。このことに関して、Cu(100)成長の場合と Cu(111)成長での  $\phi$  が混じっている可能性もある。P. Bruno ら<sup>10)</sup>はフェルミ面の計算で、Cu(100)成長では周期  $\phi = 0.46, 1.06$  nm、Cu(111)成長では  $\phi = 0.94$  nm と出している。このことを Y. Kawawake ら<sup>17)</sup>がエピタキシャル成長[NiFe/Cu]<sub>50</sub> 多層膜を作成して実験的に証明している。図 4-6 に Co/Cu[1.65], [1.94], [2.30]の高角の X 線回折パターン<sup>18)</sup>を示す(2002 年 10 月 Photon Factory BL4C)。Cu(111)と Cu(200)の回折ピークが観測されている。Cu(111)回折ピークの方が Cu(200)より約 8 倍大きな強度であった。このことより RKKY モデルの周期  $\phi$  は Cu(111)と(100)が混じっている可能性があるが、本実験で用いた一連の Co/Cu 多層膜はエピタキシャル成長ではないため、全体のどの程度の割合で混じっているのか分からない。いずれにせよ、Cu 磁気分極構造に RKKY モデル(周期振動モデル)を仮定しなければ実験を説明しない。

以上より XMCD で得られた実験プロファイルは、位相  $f$  の問題があるが、RKKY モデルでないと説明できない。これより Co/Cu 多層膜の間接交換結合(Co 層磁化の平行・反平行配列)は、Cu の周期振動する磁気構造に依存すると考えられる。第 2 部の XMCD 実験では、Cu 周期振動磁気構造の一部を捉えたものであると考えられる。

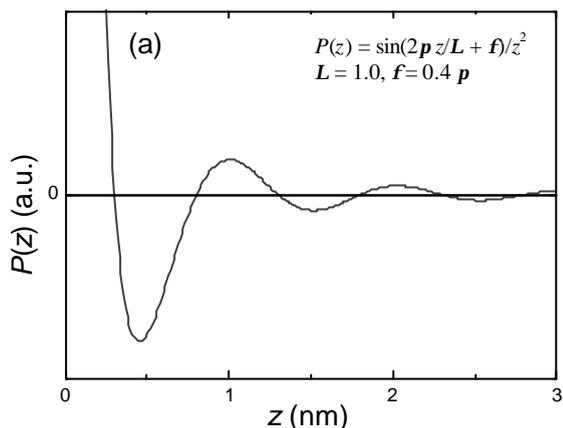


図 4-4 RKKY モデルで計算した  $P(z)$  の計算パターン

計算では  $L = 1.0$  nm,  $f = 0.4p$  を代入。界面付近になると発散するので、界面から 0.2 nm は考慮していない。

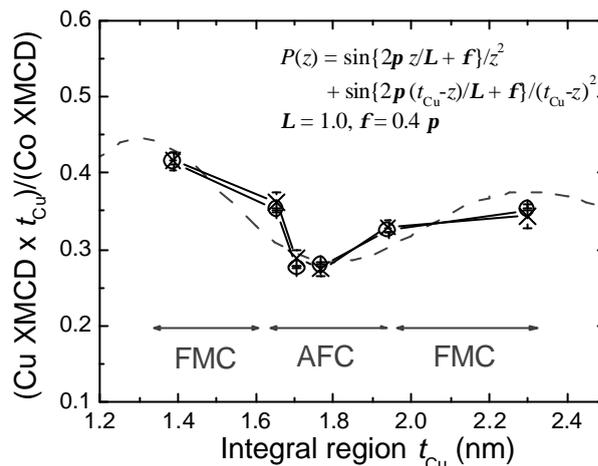


図 4-5 RKKY モデルで計算した  $P(z)$  の積分(破線)と実験(白丸)

計算では  $L = 1.0$  nm,  $f = 0.4p$  を代入。界面付近になると発散するので、界面から 0.2 nm は考慮していない。

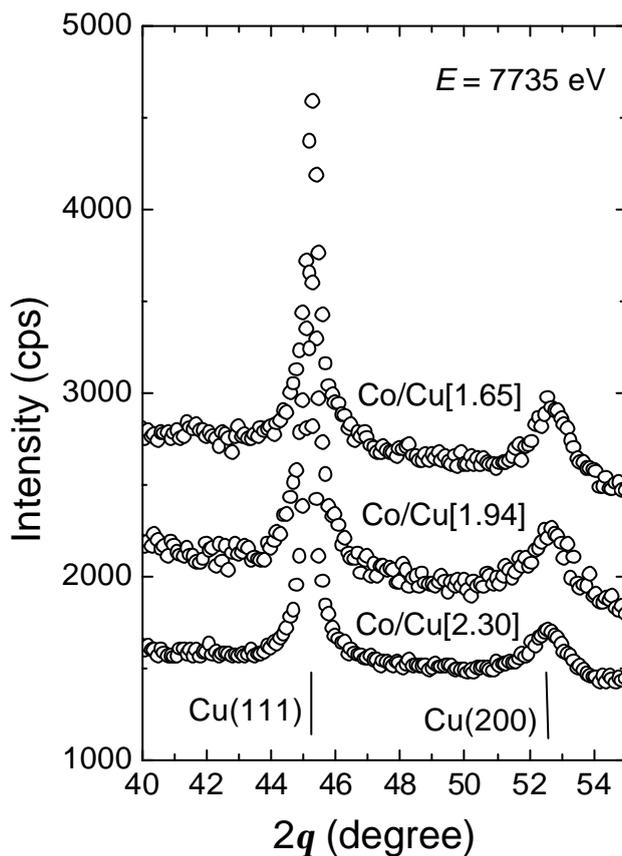


図 4-5 Co/Cu 多層膜の高角 X 線回折パターン<sup>18)</sup>

2002 年 10 月高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 Photon Factory の BL4C で収集。Cu(111)とCu(200)回折が観測された。

## 第 5 章 まとめ

間接交換結合と Cu 層の磁気分極構造の関係を調べるため、図 1-2 の第 2 ピーク付近( $t_{\text{Cu}} = 1.39\sim 2.30$  nm の 6 個)の Co/Cu 多層膜[Co(1.2 nm)/Cu( $t_{\text{Cu}}$  nm)]<sub>50</sub> 試料を作成し、透過型 XMCD 実験を行なった。XMCD 実験では 2 つの測定モード、XMCD スペクトル測定、XMCD ヒステリシス測定を行なった。これらの実験の解析を行ない、その結果を以下に箇条書きで示す。第 2 部の研究業績は Ref. 19 に示されている。

1. 作成した一連の Co/Cu 多層膜の構造を X 線反射率で測定した結果、50 ペアの周期が良く揃っており Cu 膜厚は 1.39, 1.65, 1.71, 1.77, 1.94, 2.30 nm であった。MR 比は、Cu 膜厚の薄い順から、0.5, 2.3, 10.1, 20.4, 15.5, 5.6% であり良質の試料が作成されたと言える。
2. 試料毎に Co(または、Cu) *K* 端の XMCD スペクトルを比較すると、主ピーク副ピークの位置、ピーク幅など類似していたが、ピーク高さが試料毎に少しずつ異なっていた。磁場を変えても、スペクトル強度が変わるだけであった。Co と Cu のスペクトルを比較すると、その特徴は一致していた。このことより Cu は Co 磁化に誘起されると考えられる(Co 3*d* と Cu 4*p* の軌道混成)。
3. XMCD ヒステリシス測定の結果、試料毎の Co XMCD ヒステリシスと Cu XMCD ヒステリシスとマクロ磁化曲線のプロファイルが良く一致した。このことより Co 4*p* モーメント Cu 4*p* モーメント マクロ磁化(主に Co 3*d* モーメント)が、磁場に対して同じ挙動をすると考えられる。
4. 6 個の試料について磁場毎に Co, Cu XMCD 値をそれぞれ比較すると  $\pm 1000$  Oe で Co/Cu[1.71], [1.77](AFC 領域)に異常が観測された(Co では他より大きく、Cu は小さい)。 $\pm 1000$  Oe のマクロ磁化も 6 個の試料と比較したが、Co XMCD( $\pm 1000$  Oe)と類似していたことより、定性的に Co マクロ磁化が大きい試料は Co XMCD も大きいと理解できる。Cu XMCD の負の異常は Cu 磁気分極の構造が試料毎に異なっていることを示している。
5. 試料毎に(Cu XMCD $\times t_{\text{Cu}}$ )/(Co XMCD)を比較すると、AFC 領域に負の異常が観測された。このことについて、RKKY モデルを適用した。Cu 磁気構造を説明するには RKKY モデルが妥当である。

## 参考文献

- 1) S. S. P. Parkin, R. Bhadra and K. P. Roche, Phys. Rev. Lett. 66, 2152 (1991)
- 2) F. Petroff, A. Barthelemy, D. H. Mosca, D. K. Lottis, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. Pratt, Jr, R. Ioloe and S. Lequien, Phys. Rev. B 44, 5355 (1991)
- 3) S. S. P. Parkin, Phys. Rev. Lett. 67, 3598 (1991)
- 4) S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche, Phys. Rev. Lett. 64, 2304 (1990)
- 5) C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette, Phys. Rev. Lett. 75, 152 (1995)
- 6) M. G. Samant, J. Stohr, S. S. P. Parkin, G. A. Held, B. D. Hermsmeier, F. Herman, M. van Schilfgaede, L.-C. Duda, D. C. Mancini, N. Wassdahl and R. Nakajima, Phys. Rev. Lett. 72, 1112 (1994)
- 7) S. Pizzini, A. Fontaine, C. Giorgetti, E. Dartyge, J. F. Bobo, M. Piecuch and Francois Baudelet, Phys. Rev. Lett. 74, 1470 (1995)
- 8) S. Langridge, J. Schmalin, C. H. Marrows, D. T. Dekadjevi and B. J. Hickey, Phys. Rev. Lett. 85, 4964 (2000)
- 9) Y. Yafet, J. Kwo, M. Hong, C. F. Majkrzak and T. O'Brien, J. Appl. Phys. 63, 3453 (1988)
- 10) P. Bruno and C. Chappert, Phys. Rev. Lett. 67, 1602 (1991)
- 11) Z. Qiu and N. V. Smith, Condens Matter 14 R169 (2002)
- 12) M. Milun, P. Pervan and D. P. Woodruff, Rep. Prog. Phys. 65, 99 (2002)
- 13) L. G. Parratt, Phys. Rev. 95, 359 (1954)
- 14) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L1488 (1988)
- 15) XMCD 値は±ヘリシティのデータの差(XMCD 値)を計算しなければならない。実験は移相子を台形破で回転振動させているが、その場合因子 2.61 が計算に掛かる。
- 16) F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey and R. F. Willis, Advances in Phys. 47, 511 (1998)
- 17) Y. Kawawake, H. Sakakima, Y. Irie and M. Satomi, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L1598 (1994)
- 18) 村野孝訓, 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 物質創成科学専攻 修士論文 (2003)
- 19) K. Ishiji, H. Hashizume and N. Hosoito, unpublished

## 第 3 部

# 共鳴 X 線磁気散乱法による Co/Cu 多層膜の 非磁性 Cu 層の磁気構造

# 第 1 章 緒論

## 1.1 はじめに

第 2 部で Co/Cu 多層膜の間接交換結合と磁気分極について述べ、Cu 層内部には RKKY 周期振動が観測されることが分かった。しかし Cu 層内の磁気構造分布(磁化の空間分布)を直接的に観測したわけではない。磁化の空間分布を直接的に調べるには、散乱角  $2\theta$  の関数として散乱 X 線の強度を測定しなければならない。元素識別性を持つ共鳴 X 線磁気散乱(Resonant X-ray Magnetic Scattering: RXMS)は、強磁性層と共存する非磁性層の磁気構造を調べるのに適している。しかしながら、磁気散乱は透過型 XMCD よりシグナル強度が低く、その測定には高度の実験技術が必要である。非磁性層の RXMS を測定し、磁気構造を調べた研究には、Ref. 1, 2 がある。これらはいずれも比較的強い RXMS を生じる希土類元素の *L* 吸収端で実験を行なっている。大気中で Co/Cu 多層膜の Cu 層の RXMS を測定するには、*K* 吸収端を用いなければならない、RXMS シグナルは希土類の *L* 端の 1/10~1/100 程度と考えられる。しかしながら、アバランシェ・フォトダイオード検出器(avalanche photodiode: APD)を用いたデジタル・ロックイン技術<sup>3)</sup>を適用することで、Co/Cu 多層膜の Cu 層の RXMS シグナル検出に成功した。本研究では、目的を第 2 部と等しく、RXMS の面から Cu の磁気構造を調べた。微弱な Cu 磁気散乱シグナルを得ることに成功した。

以下には本第 3 部の構成を示す。

- 第 1 章: 本研究の目的と RXMS の原理
- 第 2 章: APD 検出器とデジタル・ロックイン法
- 第 3 章: 試料の構造と磁気特性
- 第 4 章: RXMS 実験結果
- 第 5 章: RXMS データ解析
- 第 6 章: まとめ

## 1.2 共鳴 X 線磁気散乱(RXMS)の原理

RXMS は試料に磁場が存在するとき、元素の吸収端で起こる異常分散の過程のひとつである。図 1-1 に円偏光が入射したときの遷移過程を示す。原子は入射光子を吸収して励起され、再び基底状態に戻る際に光子を放出する。X 線の共鳴散乱には内殻電子が寄与するが、X 線エネルギーが元素の吸収端に近いときは磁気的な作用によって、遷移先の状態密度が電子スピンの依存して異なる。これらの異なったスピンを持つ電子は完全に打ち消しあわず、共鳴磁気散乱が生じる。

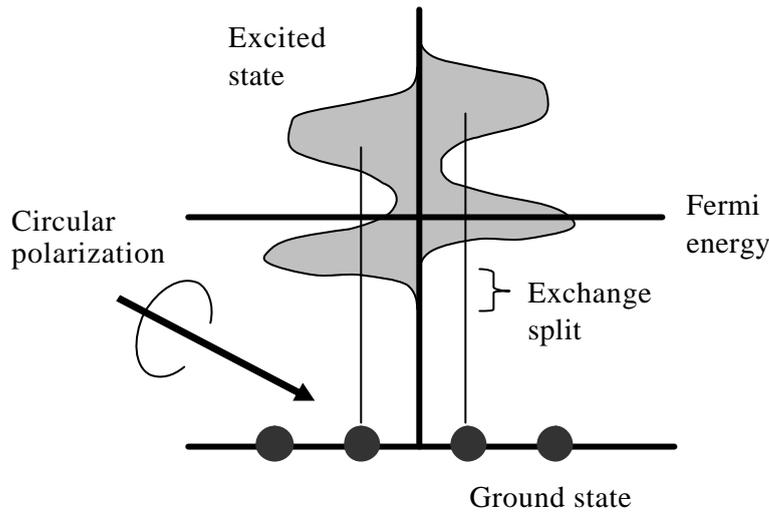


図 1-1 RXMS での遷移過程の模式図  
遷移先の励起状態ではスピン偏極が存在する。そのため、異なった電子スピンにより、遷移先の状態密度が異なる。

RXMS の原理は J. P. Hannon ら<sup>4)</sup>によって示された。電荷構造因子、磁気構造因子を  $F_c, F_m$ 、入射光の偏光ベクトルを  $\hat{e}$ 、散乱光の偏光ベクトルを  $\hat{e}'$  とすると、全構造因子は、式(1.1)で表わされる。

$$F^{nn} = (\hat{e}_n'^* \cdot \hat{e}_n) F_c + i(\hat{e}_n'^* \times \hat{e}_n) \cdot \mathbf{F}_m \quad (1.1)$$

ここで、磁気構造因子  $\mathbf{F}_m$  はベクトルで、添え字  $n, n'$  は入射、散乱を意味する。散乱強度を与える  $|F^{nn}|^2$  は  $|F_c|^2$  項(純電荷散乱)、干渉項( $F_c F_m^* + F_c^* F_m$ ) (電荷磁気干渉散乱) から成る。一般に  $|F_c|^2$  項  $\gg$  干渉項  $\gg$   $|F_m|^2$  項である。N. Ishimatsu ら<sup>1)</sup>は+ヘリシティーとヘリシティーの X 線を用いて散乱強度  $I^+, I^-$  を測定し、差  $I^+ - I^-$  を計算すると  $|F_c|^2$  項、 $|F_m|^2$  項が相殺され、干渉項が抽出されることを導いた(式(1.2))。

$$\sum |F^{nn'}|^2 - \sum |F^{n'n}|^2 = -2(\hat{k} + \hat{k}' \cos 2\theta) \cdot (F_c' F_m + F_c'' F_m'') \quad (1.2)$$

ここで、 $F_c, F_m$  を実数部(')と虚数部('')に分けて書いた。 $n'$ に関する和は、散乱 X 線の偏光を分析せずに+ヘリシティーとヘリシティーの光を合わせて測定することを意味する。この式から電気磁気干渉散乱は  $\mathbf{F}_m$  の  $(\hat{k} + \hat{k}' \cos 2\theta)$  に平行な成分にのみ感度を持つことが分かる( $k, k'$  は入射線と散乱線の波動ベクトル)。この性質を利用すると、原子の磁化ベクトル  $\mathbf{M}$  の空間方位を決定することができる<sup>1)</sup>。実際に決まるのは  $F_m$  の方位であるが、強磁性体では  $\mathbf{F}_m$  は  $\mathbf{M}$  と平行である。 $(\hat{k} + \hat{k}' \cos 2\theta)$  は散乱面に平行なベクトルで、散乱角  $2\theta$  が小さい鏡面反射では表面にほぼ平行である。図 1-2 の  $f=0^\circ$  配置、 $f=90^\circ$  配置で差散乱強度  $I^+ - I^-$  を測定すると、前者で  $\mathbf{M}$  の磁場平行成分、後者で垂直成分が決まる。また、 $I^+ - I^-$  の符号から  $\mathbf{M}$  の面内絶対方位が分かる。自発磁化が存在する場合、試料に磁場をかけなくても鏡面磁気散乱が測定できる。この点でヘリシテ

イー・フリップ法は磁場反転法より優れている。和強度  $I^+ + I^-$  は良い近似で純電荷散乱を表す。結局、 $I^+(q)$ ,  $I^-(q)$  を測定すると、和強度から試料の化学構造(電荷構造)、差強度から磁気構造が解析できる( $q$  は散乱ベクトル)。差強度から分かるのは電荷構造と磁気構造の干渉であるが、電荷構造と比較すると磁気構造が分かる。本研究では、磁場とX線が同じ(逆)方向で+(-)ヘリシティーのときの強度を  $I^+$ 、X線と磁場が同じ(逆)方向で-(+)ヘリシティーのときの強度を  $I^-$  とした。

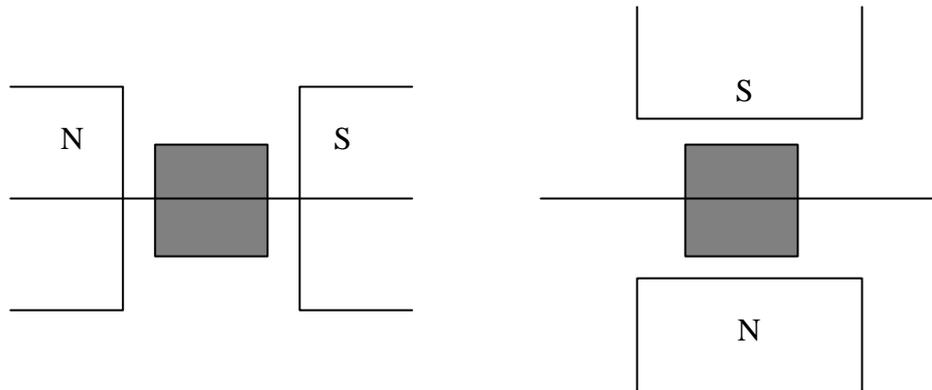


図 1-2 磁場とX線の配置図(Ref. 1)  
(a)  $f = 0^\circ$ 配置、(b)  $f = 90^\circ$ 配置。

## 第 2 章 APD 検出器とデジタル・ロックイン法

### 2.1 APD 検出器の特性とRXMS 測定法

本第 3 部では微弱な RXMS シグナルを検出するために、APD 検出器とデジタル・ロックイン技術<sup>3)</sup>を適用した。それについて、簡単に述べる。

APD 検出器は pn 接合に高い電圧を印加して、X 線散乱光子を電流に変換し、電子なだれによるキャリアの増倍を利用した、エネルギー分解能が非常に高いフォトダイオードである。そのため、シンチレーション検出器に比べてキャリア数は桁多く、統計変動による分解能の低下が少ない。図 2-1 に APD 検出器の構造の模式図を示す。検出器に入射した X 線がダイオード中に発生する電子-正孔対に電圧をかけることによって電子の移動速度が  $10^7$  cm/sec となり、ナノ秒以下の幅のパルス信号が取り出せる。多素子化することにより、[1]有感部面積を大きくできる、[2]素子からの信号を独立に取得できる、つまり、試料で散乱する X 線の角度分解が可能になる、の特徴がある。ただし、多素子化のため、コストがかかる。本論文の RXMS 実験ではゲルマニウムで作られている。Co, Cu K 端の X 線波長領域では  $10^7$  cps 台までは十分に検出可能である。RXMS シグナルは非常に小さく、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$  のオーダーであるので、RXMS 実験では APD を用いた。

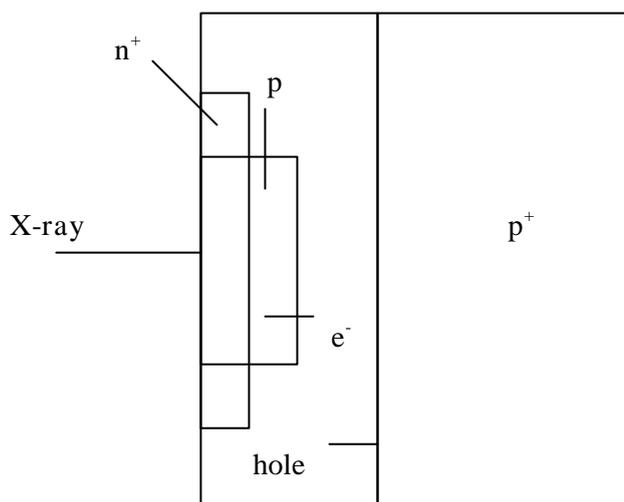


図2-1 APD検出器の構造の模式図

RXMS 実験には、APD 検出器以外にデジタル・ロックイン技術<sup>3)</sup>

を導入した。基本的な動作は円偏光変調法<sup>5)</sup>と同じだが、移相子を矩形波で振動回転させる。そして、ヘリシティーが切り替わる時にトガーをかけて、切り替わる瞬間の前後に測定不感時間を設ける。そうすることで、さらに S/N 比を向上させることができる。APD に入る光子を電流に変換したデジタル信号と移相子の同期を自動で行なうために、光子・カウンター(SR400)を用いている。このデジタル・ロックインシステムの導入により、質の良いデータを得ると同時に、測定時間の短縮も可能となる。図 2-2 にデジタル・ロックインシステムの概要図を示す。

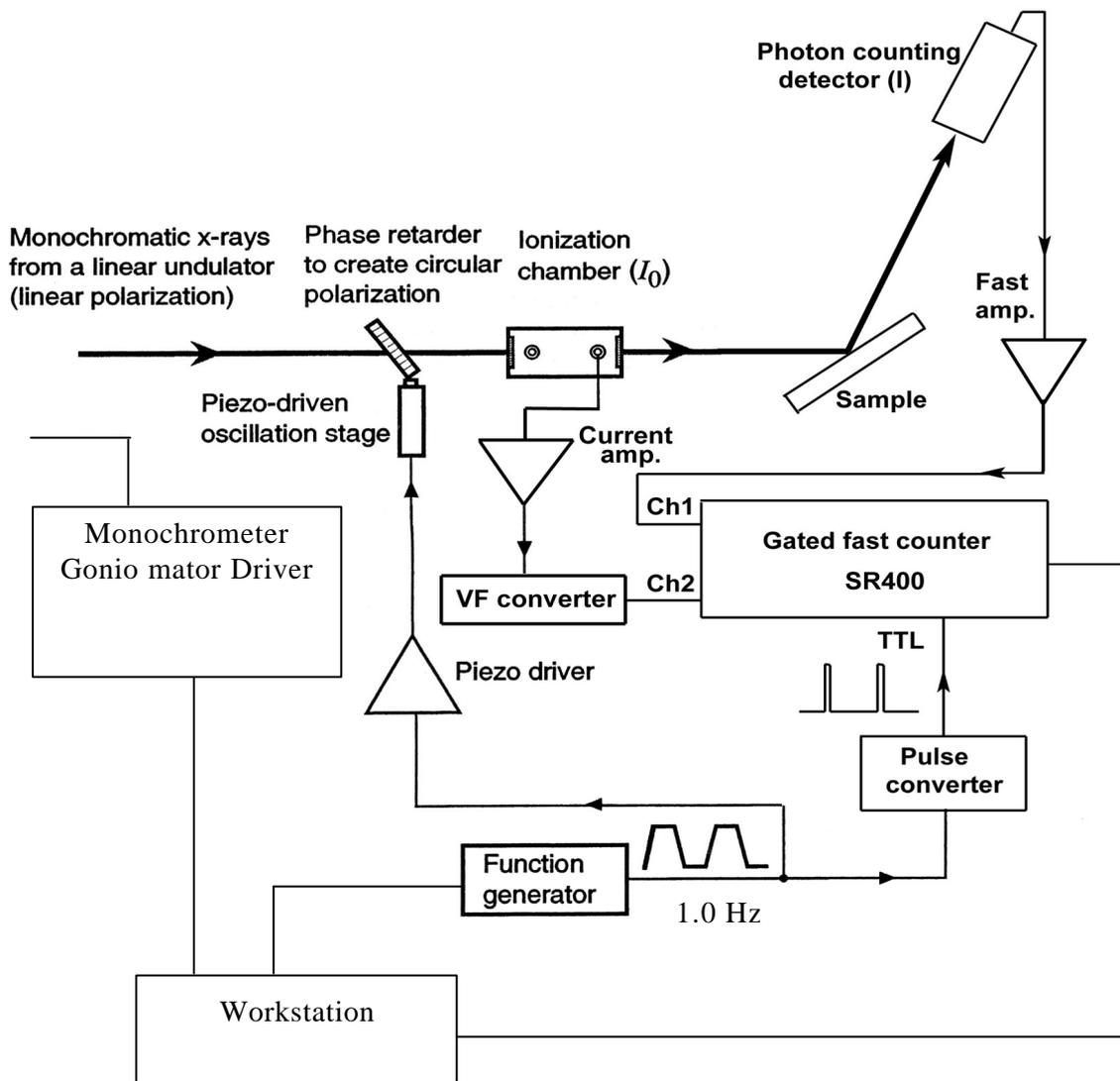


図2-2 APSビーム・ステーション4-ID-Dのデジタル・ロックインの概要図(Ref. 3)  
このシステムにより、高S/N比のデータを得ることができる。

## 2.2 デジタル・ロックイン法によるデータ収集

この節では、APD 検出器とデジタル・ロックイン法を用いた RXMS データと用いない RXMS データの比較し、デジタル・ロックインシステムの有用性について簡単に述べる。図 2-3 にデジタル・ロックインシステムでの RXMS データとデジタル・ロックイン不使用 (NaI シンチレーション 検出器使用) の RXMS データを示す。これらのデータはアルゴン国立研究所の放射光施設 Advanced Photon Source (APS) のビームステーション 4-ID-D で測定した。どちらも Co/Cu 多層膜であり Co *K* 端のエネルギーで行なった。ただし Cu の膜厚だけが異なっており (a) は  $t_{\text{Cu}} = 2.99 \text{ nm}$ , (b) は  $t_{\text{Cu}} = 1.77 \text{ nm}$  である。

室温で行なった。図 2-3(a)と(b)を比較すると、(b)の方が測定時間は 10 倍以上長いのに、明らかに図 2-3(a)のデータの方が良質である。もし、同質のデータを得ようとするならばさらに 10 倍以上時間を費やさなければならない。試料構造が異なっているということを除いても、このことは測定法の飛躍的な進歩と言える。

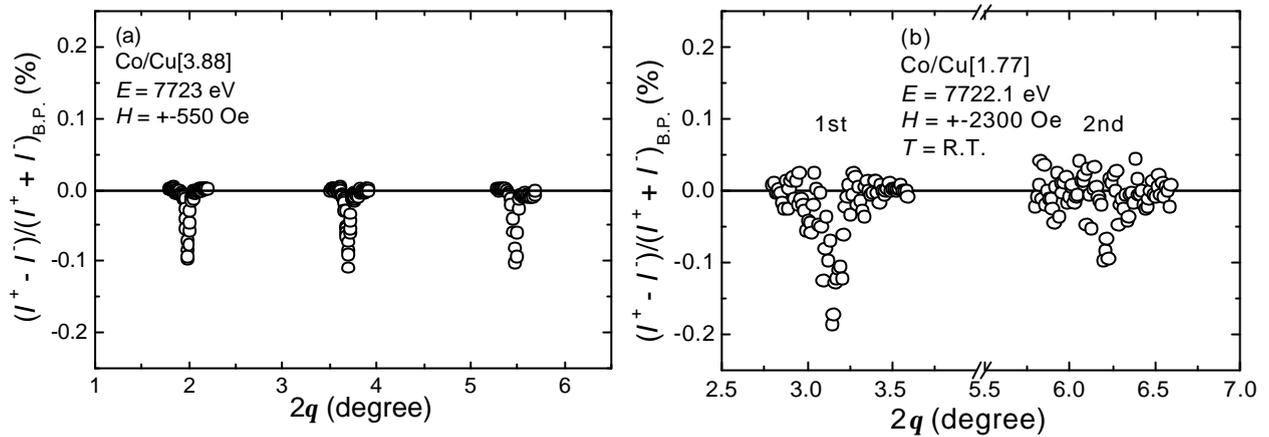


図2-3 Co K端のRXMS結果

(a) デジタル・ロックインシステム使用(APD検出器)

(b) デジタル・ロックインシステム不使用(NaIシンチレーション検出器)

ブラッグ・ピーク強度( $I^+ + I^-$ )で正規化、吸収板補正済み。(a)の測定時間は1~3次それぞれ40分程度、(b)は1次: 400分、2次: 540分程度であった。(a)の計数率は $10^6 \sim 10^7$  cps、(b)は $3.0 \times 10^4$  cps以下であった。

## 第3章 Co/Cu 多層膜の構造と磁気特性

### 3.1 Co/Cu 多層膜試料作成

RXMS 実験のために用意した Co/Cu 試料構造は、Cu(1.8 nm)/[Co(1.2 nm)/Cu( $t_{Cu}$  nm)]<sub>50</sub>/Ta(5.0 nm)/sub. ( $t_{Cu}$  = 3.0, 3.9)である。マグネトロン・スパッタリング装置 (ES-350)を用いて、研磨シリコン・ウェハと 7.5  $\mu$ m ポリイミド膜を同時蒸着した (Co/Cu[3.88]のみ)。ポリイミド基板試料を作成したのは、RXMS 実験の X 線エネルギーを透過型 XMCD により決定するためである。Co/Cu 多層膜試料の作成条件については、以下の通りである。

成長温度: 室温

Ar 分圧:  $4.0 \times 10^{-1}$  Pa

成長速度: 0.32 nm/s (Co), 0.25 nm/s (Cu), 0.14 nm/s (Ta)

表 3-1 に作成した試料構造を示す。なお、Cu 膜厚にちなんで試料名を決めた。

サンプル名	作成日	構造
Co/Cu[2.99]	03/07/31	Cu(1.8)/[Co(1.2)/Cu(3.0)] <sub>50</sub> /Ta(5.0)/sub.
Co/Cu[3.88]	03/08/03	Cu(1.8)/[Co(1.2)/Cu(3.9)] <sub>50</sub> /Ta(5.0)/sub.

表3-1 作成したCo/Cu多層膜の名前と構造

( )内の数値はノミナルの膜厚を示し、単位はnm。Co/Cu[3.88]については研磨Siとポリイミド膜基板上に同時成長させた。

### 3.2 構造と磁気特性評価

#### 3.2.1 X 線反射率

作成した Si 基板 Co/Cu 多層膜試料の構造(膜厚、界面ラフネス)を、X 線回折装置 (発生装置: RU-7A)を用いて評価した。実験配置と条件は第2部の第2章と同じである。図 3-1 に6個の試料(シリコン基板)の X 線反射率結果を示す。実験曲線から明瞭なブラッグ・ピーク(1~3 次)と多数の膜厚フリンジが観測された。積層周期が良く揃っていると言える。2 $\theta$  = 1.8°の大きなうねりは Ta 膜厚に対応する膜厚フリンジである。また、Parratt 式<sup>6)</sup>に最小自乗フィッティング計算して求めた構造パラメータ値(膜厚  $t$  と rms 界面ラフネス  $s$ )を表 3-2 に示す。表 3-2 の膜厚値より設計通りであったことが分かる。Co/Cu 界面ラフネス  $s$  は 0.40~0.55 nm であり、スパッタリング成長での妥当な値と言える。

これらの試料は第2部の図 1-2 でいうと、第3ピークとその右端に当たる。今回、第3

ピーク付近の Co/Cu 多層膜試料を作成した理由を以下に示す。磁気シグナルは主にブラッグ・ピーク位置に顕著に出現する。そのため、解析において磁気構造の分解能を高めるためには数次のブラッグ・ピークが必要となる。そのためには、Co+Cu 膜厚を厚くしなければならない。そうすれば、低角側にブラッグ・ピークがシフトする。第 2 ピーク付近の Co/Cu 多層膜では、2 次ブラッグ・ピークまでしか観測されなかった。しかしながら、さらに磁気構造の分解能を良くするため、3 次ブラッグ・ピークまで観測される第 3 ピークの Co/Cu 多層膜を作成した。

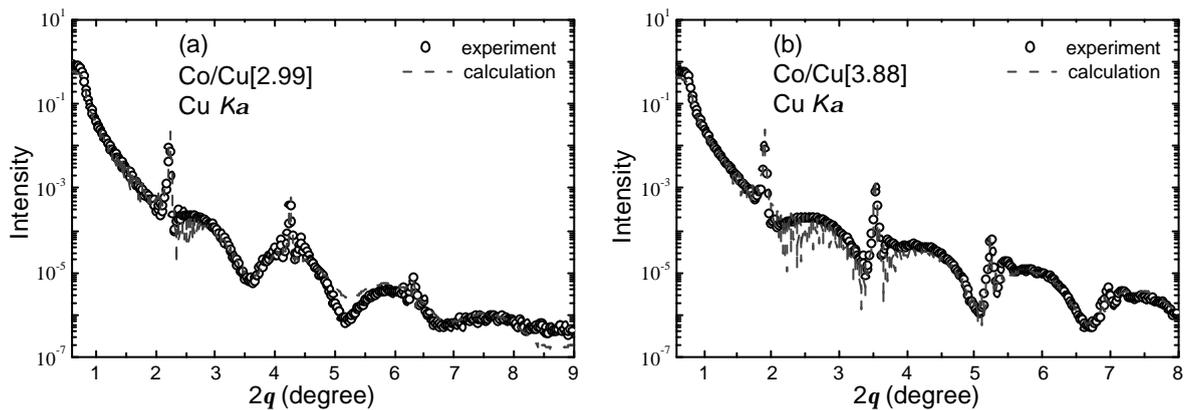


図3-1 X線反射率結果と計算結果  
Cu  $K\alpha_1$  線、室温で行なった。白丸が実験、点線が最小自乗計算曲線。  
(a)Co/Cu[2.99], (b)Co/Cu[3.88]

	Co/Cu[2.99]	Co/Cu[3.88]
$s$ (air/Cu cap) (nm)	$0.92 \pm 0.06$	$0.91 \pm 0.07$
$t$ (Cu cap) (nm)	$2.10 \pm 0.14$	$2.06 \pm 0.14$
$s$ (Cu/Co) (nm)	$0.52 \pm 0.06$	$0.43 \pm 0.06$
$t$ (Co) (nm)	$1.22 \pm 0.03$	$1.26 \pm 0.02$
$s$ (Co/Cu) (nm)	$0.51 \pm 0.05$	$0.47 \pm 0.05$
$t$ (Cu) (nm)	$2.99 \pm 0.03$	$3.88 \pm 0.01$
$s$ (Cu/Ta) (nm)	$0.34 \pm 0.03$	$0.25 \pm 0.05$
$t$ (Ta) (nm)	$5.18 \pm 0.05$	$5.36 \pm 0.03$
$s$ (Ta/Si) (nm)	$0.26 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.02$

表3-2 最小自乗計算によって求めた構造パラメータ  
 $t$ は膜厚、 $s$ はrms界面ラフネスを示す。

### 3.2.2 磁気抵抗

作成した試料の磁気特性を調べるため、VSM 装置を用いて磁気抵抗測定、磁化測定を行なった。図 3-2 に磁気抵抗測定結果を示す。室温で行なった。第 2 ピークに比べて MR 比は小さく、Co/Cu[2.99]の MR 比は 6.5% で、Co/Cu[3.88]は 3.3% であった。Co/Cu[2.99]は比較的 AFC に近く、Co/Cu[3.88]は FMC に近い。

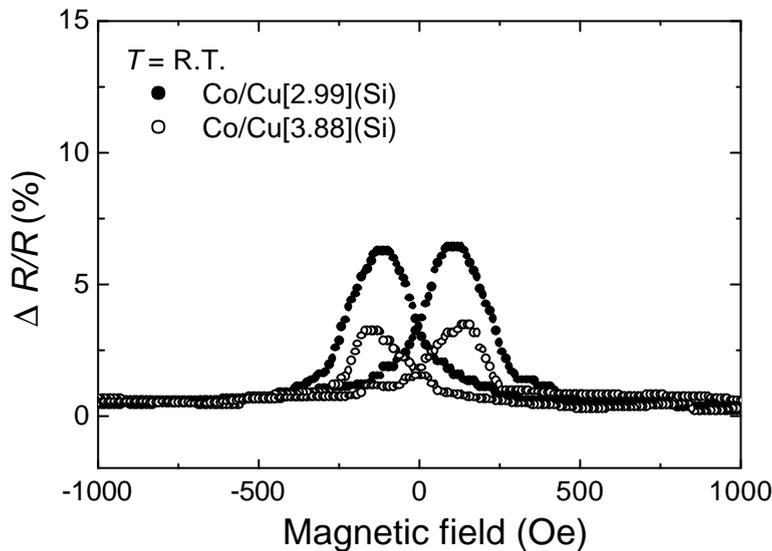


図3-2 磁気抵抗測定結果(室温)  
Co/Cu[2.99]: 6.5%, Co/Cu[3.88]: 3.3%。

### 3.2.3 磁化特性

Si 基板の磁化測定(室温)を行なった。その結果を図 3-3 に示す。条件は第 2 部の第 3 章と同じである。2 曲線を比較すると、ゼロ磁場付近のヒステリシスカーブは良く一致しており、外部磁場に対する応答が同じであることを意味する。飽和磁化値は試料の体積で割ったものである。これらの磁化は  $800\sim 900 \text{ emu/cm}^3$  であり、第 2 部の Co/Cu 多層膜試料と同じく、バルク Co の磁化  $1400 \text{ emu/cm}^3 (= 1.7 \mu_B)$  に比べて小さい。その理由は明らかではないが、RXMS 実験を行なうには十分な磁化である。

磁気抵抗測定と磁化測定より作成した Co/Cu 多層膜の磁気特性が分かった。表 3-3 に 2 試料の最大 MR 比( $\Delta R/R$ )、飽和磁化値( $M_s$ )をまとめる。構造評価と磁気特性評価より、多層膜周期構造が良く定義されており、磁気散乱に適した試料が作成されたと言える。

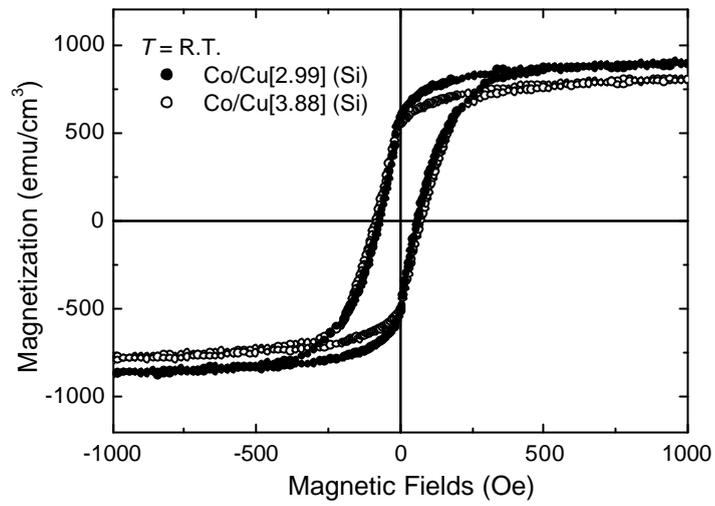


図3-3 磁化測定結果  
 白丸がCo/Cu[2.99]、黒丸がCo/Cu[3.88]のマクロ磁化曲線である。

	Co/Cu[2.99]	Co/Cu[3.88]
? $R/R$ (%)	6.5	3.3
$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> )	891.2	808.0

表3-3 最大MR比(%)と飽和磁化値(emu/cm<sup>3</sup>)

## 第4章 RXMS 実験

### 4.1 実験配置

作成したCo/Cu多層膜試料を用いて、アルゴン国立研究所(米国)内にある放射光施設 Advanced Photon Source (APS)のビーム・ステーション 4-ID-Dで透過法 XMCD スペクトル実験とRXMS 実験を行なった(2003年8月のビームタイム)。XMCD スペクトル測定を行なった理由は、RXMS 測定で用いるエネルギーを厳密に決定するためである。ステーション 4-ID-DのXMCDとRXMS 実験配置<sup>7)</sup>を図4-1に示す。直線偏光 X線はAPSの蓄積リングのアンジュレーターから取り出され、モノクロメータにより単色化される。その後、移相子により円偏光に変換されて、フラットミラーを通り実験ハッチ内に供給される。XMCD 実験では、試料を図4-1(a)のように電磁石の間に置き、X線入射方向に対して45°傾け、試料面に対して磁場を平行に印加した。なお、 $\pm 1000$  Oeの磁場を試料に印加して、磁場がX線ビーム( $0.5 \times 0.5$  mm<sup>2</sup>)の進行方向を向くときを正と定義した。XMCD スペクトルデータは移相子の回転振動と検出器で収集される $\pm$ ヘリシティー円偏光透過強度出力を同期した円偏光変調法<sup>5)</sup>で収集した。移相子にはダイヤモンド結晶(厚さ: 0.40 mm, 反射面指数: 111 プラッグ配置)を用い、周波数 4.7 Hzの台形波で回転振動させ、試料前後にあるモニターとディテクターのイオンチェンバー出力をロックイン・アンプで増幅した。測定範囲は7690~7760 eV(Co K端付近)と8960~9010 eV(Cu K端付近)である。RXMS 実験では、試料を図4-1(b)のように配置し、試料面に対して磁場を平行に印加した。印加磁場は $\pm 550$  Oeと $\pm 140$  Oeであり、前者の値で試料の磁化が飽和し、後者では半分の磁化値を示す。半磁化のRXMS 測定を行なった理由は、磁気散乱強度に系統的な変化があるかどうかを調べるためである。RXMS には、APD 検出器を用いたデジタル・ロックイン法<sup>3)</sup>を導入した。移相子回転振動周波数は 0.99 Hzであった。SR400の読み込み時間(測定時間: Gate open)は片方のヘリシティー当たり460 ms、不感時間(Gate delay)は 20 msであった。実験ハッチ内のX線光路には空気による減衰を防ぐため、真空パスを設置している。円偏光度は90%以上で、全ての実験を室温で行なった。ポリイミド膜基板のCo/Cu[3.88]は $10 \times 10$  mm<sup>2</sup>の大きさに切り取り、それを16枚重ねた。このときのCoの総膜厚は約1.0  $\mu$ m、Cuの総膜厚は約3.1  $\mu$ mであった。XMCDスペクトルを測定に要した時間はCo K端で40分、Cu K端で120分、RXMSを測定に要した時間は、2試料ともにCo K端で40分(飽和磁化、半磁化)、Cu K端で160分(飽和磁化)と240分(半磁化)であった。

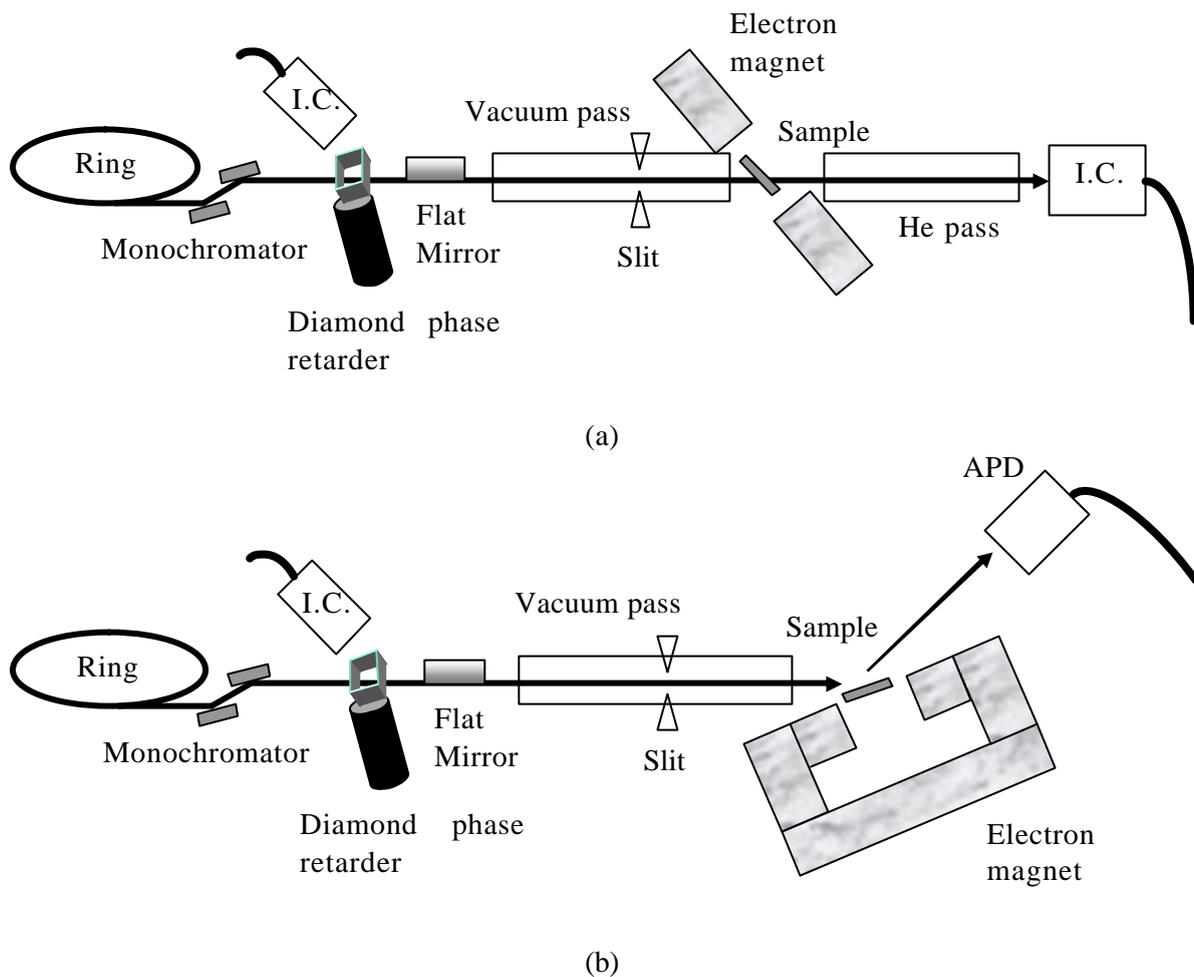


図4-1 APSビーム・ステーション4-ID-Dの実験配置(Ref. 6)  
 (a)XMCD実験配置, (b)RXMS実験配置

## 4.2 X線エネルギーと磁気散乱因子の決定

図 4-2 にポリイミド膜基板の Co/Cu[3.88]の XMCD スペクトル結果を示す。上が吸収カーブで、下が XMCD スペクトルである。XMCD スペクトルは吸収カーブのジャンプ高で正規化している。吸収カーブ、XMCD スペクトルともに、第 2 部の図 4-2 と類似したものが得られている。最大ピークはそれぞれ、(a)+0.13%、(b)+0.011%であり 第 2 部の図 4-2 と比較して、(a)で 7%程度、(b)で 20%程度小さい。なお、APS のデータは SPring-8 のデータと比べて、+3 eV シフトしていた。

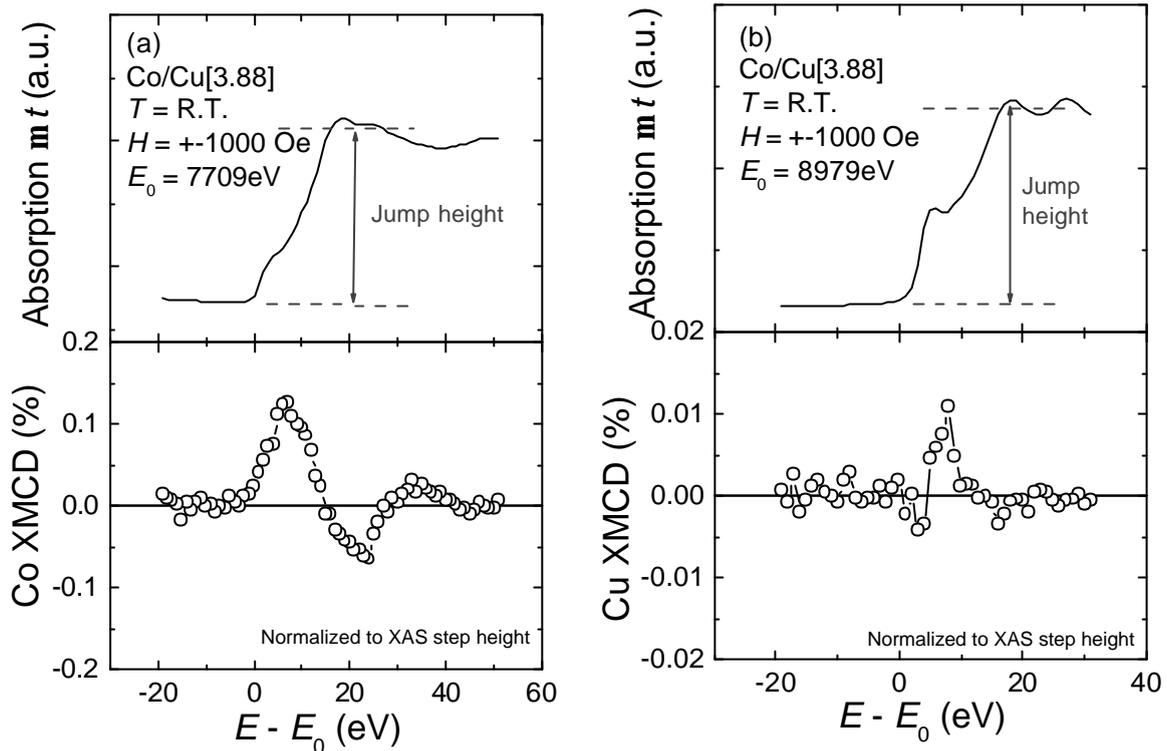


図4-2 Co/Cu[3.88]の(a)Co K端付近と(b)Cu K端付近のXMCDスペクトル結果  
 上は吸収カーブ、下はXMCDスペクトルである。XMCDスペクトルは+1000 Oeと1000 Oe  
 の差の処理を施した。吸収カーブのジャンプ高で正規化している。

図 4-2 で得られた XMCD スペクトルから、磁気散乱因子を求めて、RXMS で用いる  
 エネルギーを決定した。以下に、XMCD スペクトル( $\mu t$ )と磁気散乱因子  $f_m'$ ,  $f_m''$  の関  
 係を示す。

$$\Delta m = (m^+ - m^-) t \quad (4.1)$$

$\mu$ は線吸収係数、 $t$ は透過距離である。添え字+, -はヘリシティの符号である。式(4.1)  
 の  $\mu^+$ ,  $\mu^-$  は式(4.2)で表わされる。

$$m^\pm = \frac{4\pi n_0 r_e}{k} \left( f_c'' \mp \cos j \cdot f_m'' \right) t \quad (4.2)$$

ここで、 $r_e$ は古典電子半径(=  $2.818 \times 10^{-6}$  nm)、 $k$ は波数ベクトル、 $n_0$ は原子数密度( $n_0$   
 =  $\rho N_A / M$ :  $\rho$ は結晶密度、 $N_A$ はアボガド定数、 $M$ は原子量)、 $f$ はX線入射方向とCo  
 磁気モーメントの成す角度である。

以上の関係式からKramers-Kronig変換<sup>8)</sup>して、 $f_m'$ ,  $f_m''$ を求めた。図 4-3 に  $f_m'$ ,  $f_m''$   
 のプロフィールを示す。このプロフィールから、RXMS に用いるエネルギーを決めた(縦破線)。  
 そのエネルギー位置では磁気散乱因子の実数項(散乱項) $f'$ が比較的大きく、虚数項  
 (吸収項) $f''$ が小さい。図 4-3(b)では最大の  $f'$ は 8983 eV であるが、1 eV 異なると急  
 激に値が変わるため、変動の小さい 8992 eV を選択した。表 4-1 に電荷散乱因子  $f_c'$ ,

$f_c''$ 、磁気散乱因子  $f_m'$ ,  $f_m''$  の値を示す。電荷散乱因子は式(4.1)を( $\mu^+ + \mu^-$ )をして得られる。

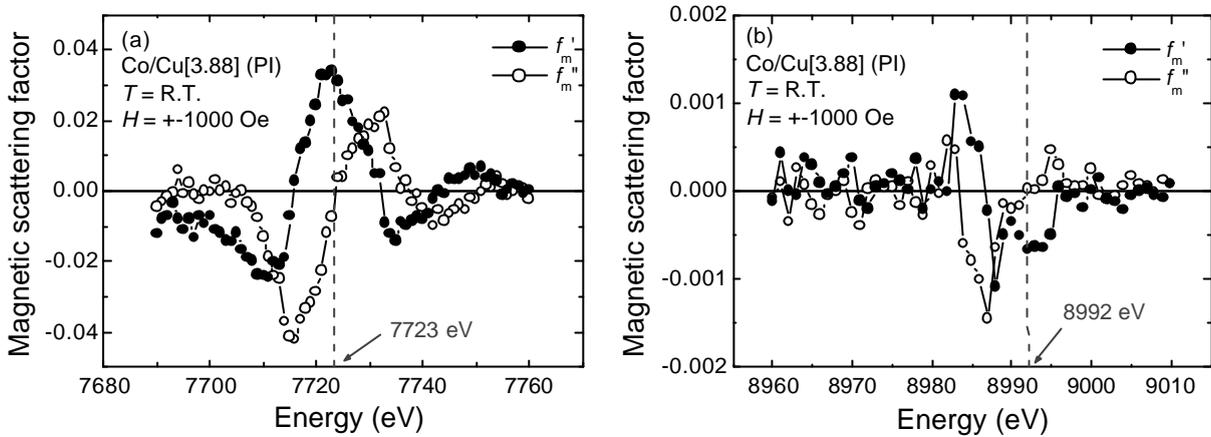


図4-3 (a)Co K端付近と(b)Cu K端付近の磁気散乱因子 $f_m'$ ,  $f_m''$  プロフィール  
磁気散乱因子の実数部(散乱項) $f_m'$ が大きく、虚数部(吸収項) $f_m''$ が小さくなるエネルギー値を選択した(縦破線)。(a)では7723 eV, (b)では8992 eVであった。

	$f_c'$	$f_c''$	$f_m'$	$f_m''$
Co K 端	-6.946	3.915	$3.383 \times 10^{-2}$	$-7.492 \times 10^{-3}$
Cu K 端	-6.552	4.405	$6.636 \times 10^{-4}$	$-2.941 \times 10^{-5}$

表4-1 Co K端とCu K端の電荷・磁気散乱因子 $f_c'$ ,  $f_c''$ ,  $f_m'$ ,  $f_m''$   
磁気散乱因子 $f_m'$ ,  $f_m''$ はXMCD実験をKramers-Kronig<sup>42)</sup>変換して求めた。

### 4.3 計数損失の補正

前節で求めたエネルギーで RXMS 測定を行なったが、測定データは APD に入る光子に APS の放射光のシンクロトロンバンチ運転(324バンチ)を考慮した計数補正を施している。以下に、その補正方法を示す。

1つのバンチからくる光子数はポアソン分布に従っているものと考えられ、その平均光子数を  $q$  とすると 1つのバンチから

0 個来る確率:  $\exp(-q)$

1 個来る確率:  $q \cdot \exp(-q)$

2 個来る確率:  $q^2/2 \cdot \exp(-q)$

.....

$n$  個来る確率:  $q^n/n! \cdot \exp(-q)$  (4.3)

となる。ここで、 $q$  は 1バンチから来て検出器に入る平均光子数である。1つのバンチに

については、何個光子が来ようとして1個しか数えられないため、実際に計測される光子数は式(3.4)になる。

$$\begin{aligned}
 q' &= q \cdot \exp(-q) + \frac{q^2}{2!} \exp(-q) + \dots + \frac{q^n}{n!} \exp(-q) + \dots \\
 &= \exp(-q) \left( 1 + q + \frac{q^2}{2!} + \dots + \frac{q^n}{n!} + \dots - 1 \right) = \exp(-q) [\exp(q) - 1]
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

APS の場合、電子が1周するのに  $3.68 \times 10^{-6}$  秒かかる。つまり1秒間に通過するバンチ数  $f$  は  $f = 324 / 3.68 \times 10^{-6} = 8.80 \times 10^7$  bunches/s となる。なお、バンチ間隔は 23.6 ns で、APD の不感時間 2.0 ns に比べて十分に長い。したがって、式(4.4)が適用でき、実際に測定された光子数  $f \cdot q$  から真の光子数  $f \cdot q'$  を算出することができる。これを  $q$  について解くと、式(3.5)になる。

$$q = -\ln(1 - q') \tag{4.5}$$

1バンチ当たり検出される平均光子数  $q'$  は  $q' < 1$  である。したがって、 $-\ln(1 - q') > 0$  である。実際に計数された光子の計数率(1秒当たりの光子数)を  $r'$  とする。 $r'$  を  $f$  で割ると1バンチ当たり検出される平均光子数  $q'$  になる( $r'/f = q'$ )。この  $q'$  を式(3.5)に代入して  $q$  を求めて  $f$  を掛けると、補正した計数率  $r$  を得る( $r = qf$ )。実際のデータ(計数値  $N'$ ) は  $t$  秒計数されているので、 $N'$  を  $t$  で割って  $r'$  を求めて、補正を施して計数値  $N$  を算出する。

## 4.4 RXMS 実験結果

### 4.4.1 Co K 端

図 4-4 に Co K 端の RXMS の結果を示す。1次から3次ブラッグ・ピーク周りについて測定した。(a), (b)の  $\pm 550$  Oe では試料の磁化は飽和しており (c), (d)  $\pm 140$  Oe では半分程度の磁化である。それぞれの RXMS シグナルは電荷項のブラッグ・ピーク強度 ( $I^+ + I^-$ )<sub>BP</sub> で正規化し、吸収板の補正も施している。1次から3次ブラッグ・ピークまで負のシグナルが高 S/N 比で明瞭に観測された。その大きさは1次から3次ブラッグ・ピークの順で、(a)-0.112%, -0.124%, -0.095%、(b)-0.098%, -0.110%, -0.103%、(c)-0.076%, -0.072%, -0.063%、(d)-0.091%, -0.0105%, -0.090% である。図 4-4(a)と(b)を比較するとほぼ同程度の大きさの磁気シグナルが観測されており磁気構造が似通っていると推測される。(c)と(d)は半磁化であるが、明らかに(d)のシグナルの大きさは大きい。これは磁気構造に違いがあるのではなく、残留磁場の影響で、半磁化よりも少し大きめの磁化値であったと考えられる。(a)と(c)、(b)と(d)を比較すると、全体的にシグナルの大きさが比例的に変化しただけで、特に目立った変化はない。Co 層内部の印加磁場方向の磁気モーメント成分は全体的に半分に減少したと考えられる。

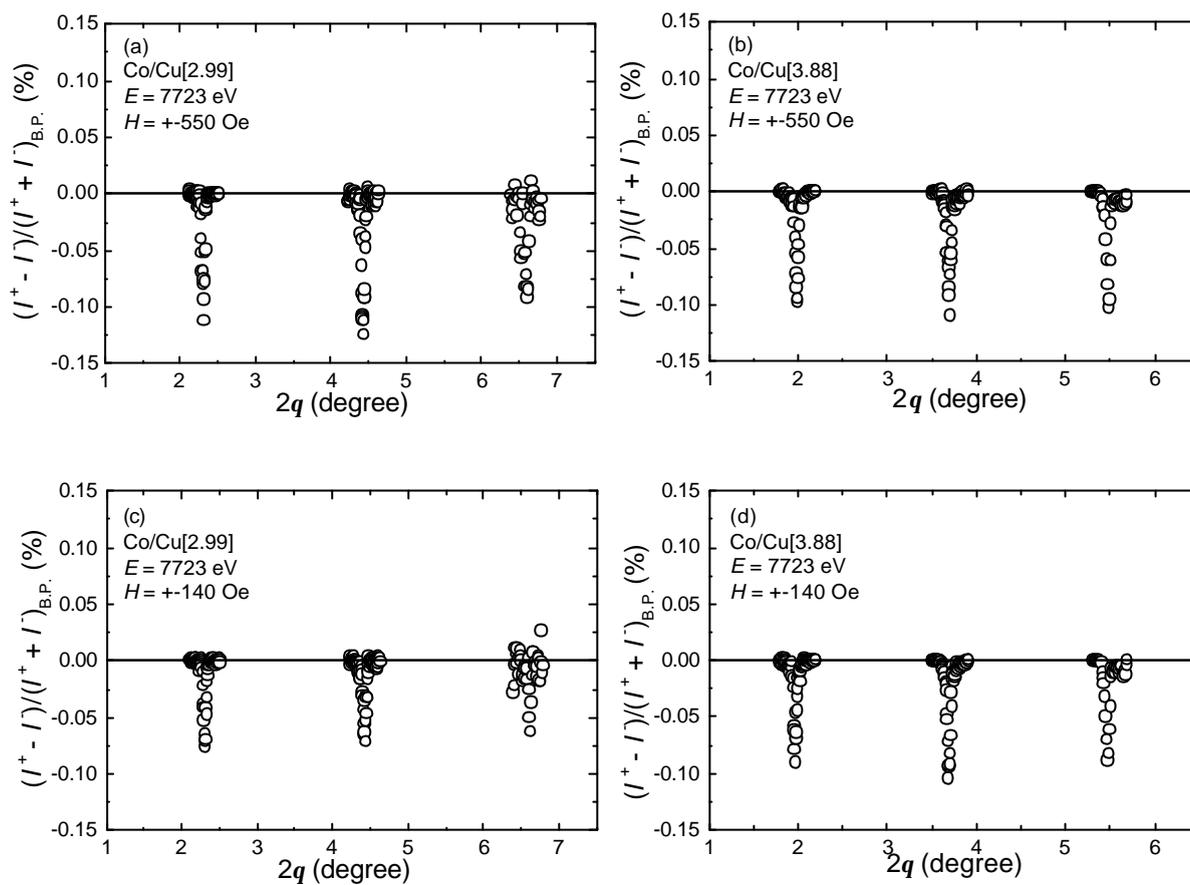


図4-4 Co *K*端( $E = 7723$  eV)のRXMS結果

(a)Co/Cu[2.99]の飽和磁化, (b)Co/Cu[3.88]の飽和磁化, (c)Co/Cu[2.99]の半磁化, (d)Co/Cu[3.88]の半磁化

シンクロトロンバンチ運転の計数補正処理を行なっている。それぞれのブラッグ・ピーク強度( $I^+ + I^-$ )<sub>BP</sub>で正規化した。測定時間は(a)~(d)の1~3次の測定それぞれ40分程度であった。全ての測定の計数率は $10^6 \sim 10^7$  cpsであった。

#### 4.4.2 Cu *K* 端

Cu *K* 端の RXMS 結果を図 4-6 に示す。1 次から 3 次ブラッグ・ピーク周りについて測定した。(a), (b)の $\pm 550$  Oe では試料の磁化は飽和しており (c), (d) $\pm 140$  Oe では半分程度の磁化である。それぞれの RXMS シグナルは電荷項のブラッグ・ピーク強度( $I^+ + I^-$ )<sub>BP</sub> で正規化し、吸収板の補正も施している。また、APD に入る光子に APS の放射光のシンクロトロンバンチ運転(324 バンチ)を考慮した計数補正を施している。その結果、1 次、2 次ブラッグ・ピークでは正の、3 次ブラッグ・ピークでは負(半磁化(c), (d)はノイズ成分が多く、正負はつきりしない)のシグナルが観測された。図 4-4 の Co *K* 端の RXMS と比較すると、1/10 程度の大きさであり、微弱なシグナルであった。それにもかかわらず、ノイズレベルが小さく、クリアーにシグナルを見て取ることができる。このような高

S/N 比の非磁性体の RXMS シグナルを捉えた報告は過去にはないであろう。その大きさは 1 次から 3 次ブラッグ・ピークの順で、(a)+0.045%, +0.013%, -0.036%、(b)+0.054%, +0.028%, -0.013%、(c)+0.026%, +0.016%, -0.038%、(d)+0.046%, +0.014%, -0.007% である((c)と(d)の 3 次ブラッグ・ピークについては負シグナルとした)。少しシグナルの大きさが異なるが、2 試料で大きな違いはないように見える。また、飽和磁化((a), (b))と半磁化((c), (d))を比較しても 図 4-4 と同じく、比例的にシグナルの大きさが変化するだけである。しかし、ここで注目するのはシグナルの大きさではなく、符号である。図 4-4 の 1 次、2 次ブラッグ・ピークの符号と正負反対であった。非常に興味深いことであり Cu 層内部の磁気構造は Co と全く異なるものであると考えられる。

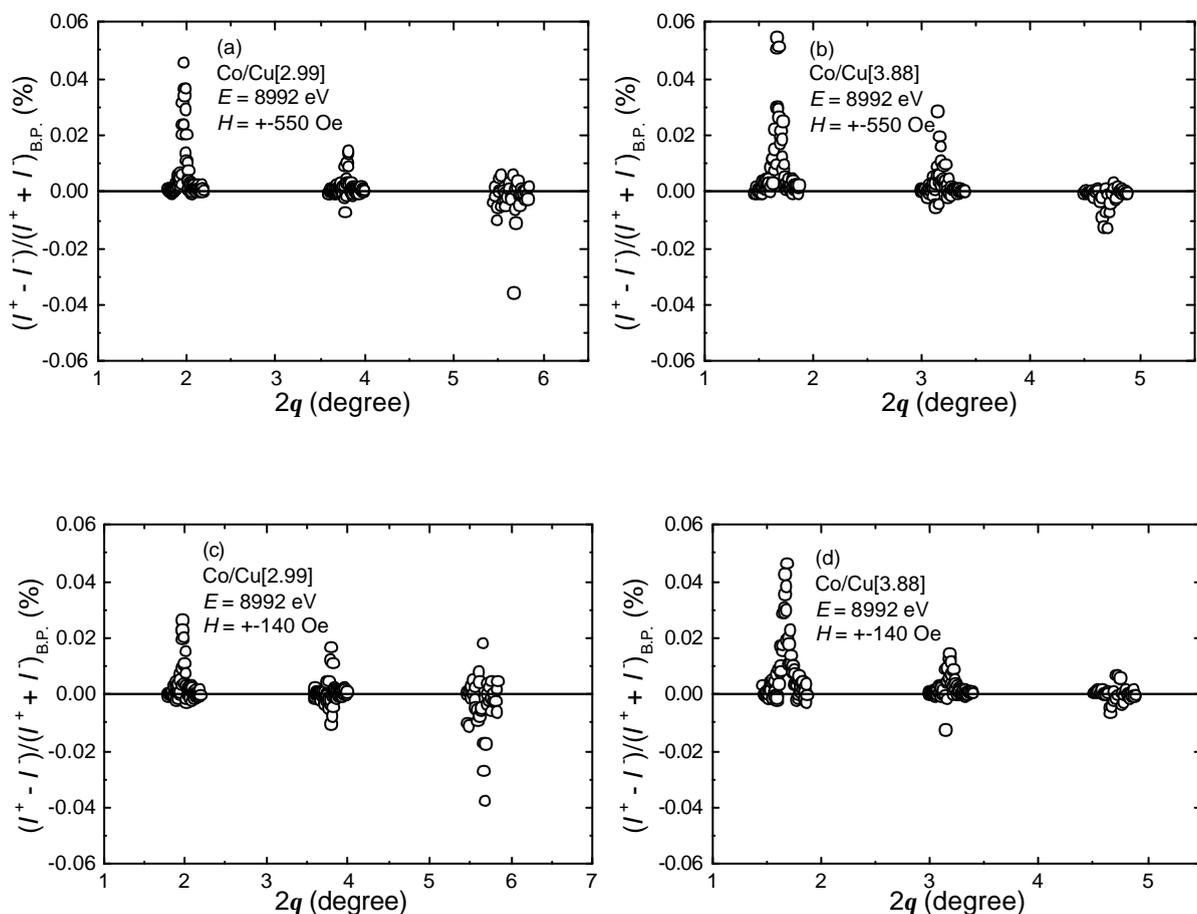


図4-6 Cu K端( $E = 8992$  eV)のRXMS結果

(a)Co/Cu[2.99]の飽和磁化, (b)Co/Cu[3.88]の飽和磁化, (c)Co/Cu[2.99]の半磁化, (d)Co/Cu[3.88]の半磁化

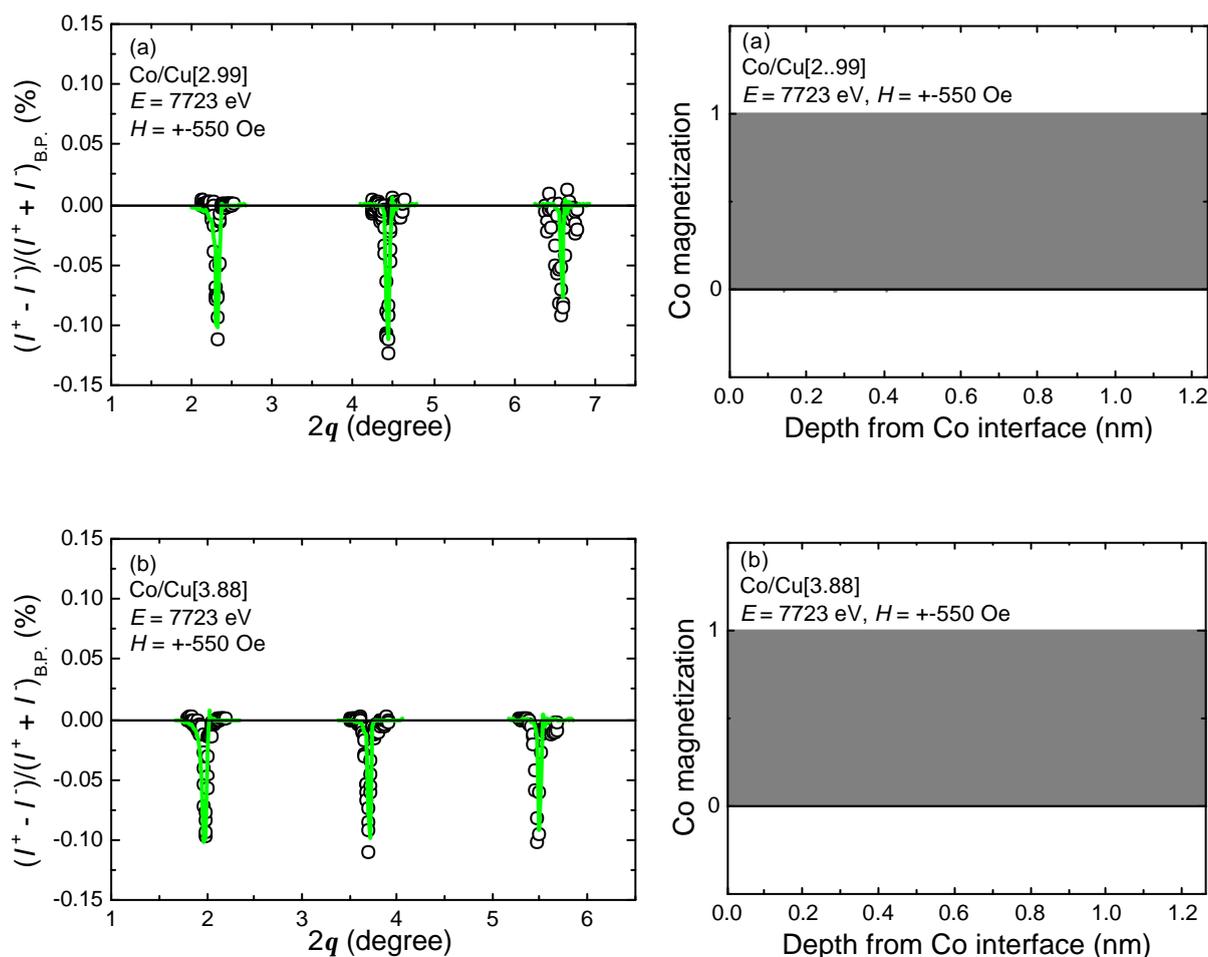
シンクロトロンバンチ運転の計数補正処理を行なっている。それぞれのブラッグ・ピーク強度( $I^+ + I^-$ )<sub>BP</sub>で正規化した。測定時間は(a), (b)で160分、(c), (d)で240分程度であった。全ての測定の計数率は $10^6 \sim 10^7$  cpsの間であった。

## 第 5 章 データ解析と磁気構造モデル

### 5.1 Co 層の磁気構造

#### 5.1.1 一様磁化モデル

前節で得られた RXMS 結果を、磁気構造(膜厚に依存した磁化の広がり)をシミュレーション解析する。実験で求めたパラメータ膜厚  $t$ 、電荷散乱因子  $f_c'$ ,  $f_c''$ 、磁気散乱因子  $f_m'$ ,  $f_m''$ )をシミュレーション解析で用いた。Co  $K$  端の RXMS 解析プロフィールと計算で用いた Co 磁化モデルを図 5-1 に示す。実験と計算を比較すると (a)~(d)は良い一致を示した。このときの磁化構造は右図のグラフに示しているが、全て一様の Co 磁化であった。試料に因らず、一様の Co 磁化であり (c)は半分の Co 磁化であった。(d)に関しては、4.4.1 節で述べたように、半磁化より少し大きい磁化であったと考えられる。すなわち、一様の Co 磁化モデルが妥当であったと言える。



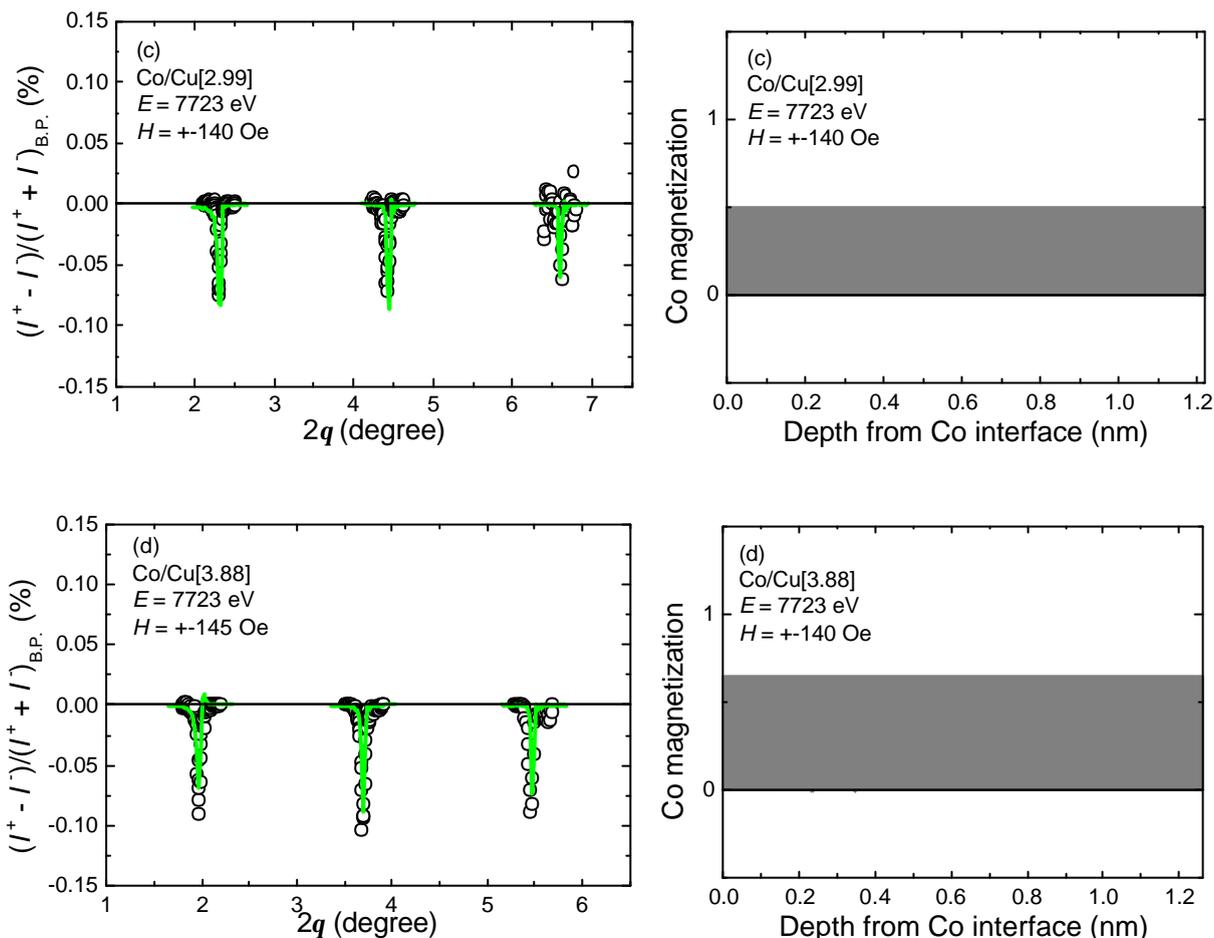


図5-1 Co *K*端( $E = 7723$  eV)のRXMS解析結果とCo一様磁気構造モデル  
 左図が実験と計算プロフィール、右図は計算で用いたCo膜厚に対するCo磁気構造モデル。白丸が実験、実線がシミュレーション計算である。  
 (a)Co/Cu[2.99]の飽和磁化、(b)Co/Cu[3.88]の飽和磁化、(c)Co/Cu[2.99]の半磁化、  
 (d)Co/Cu[3.88]の半磁化

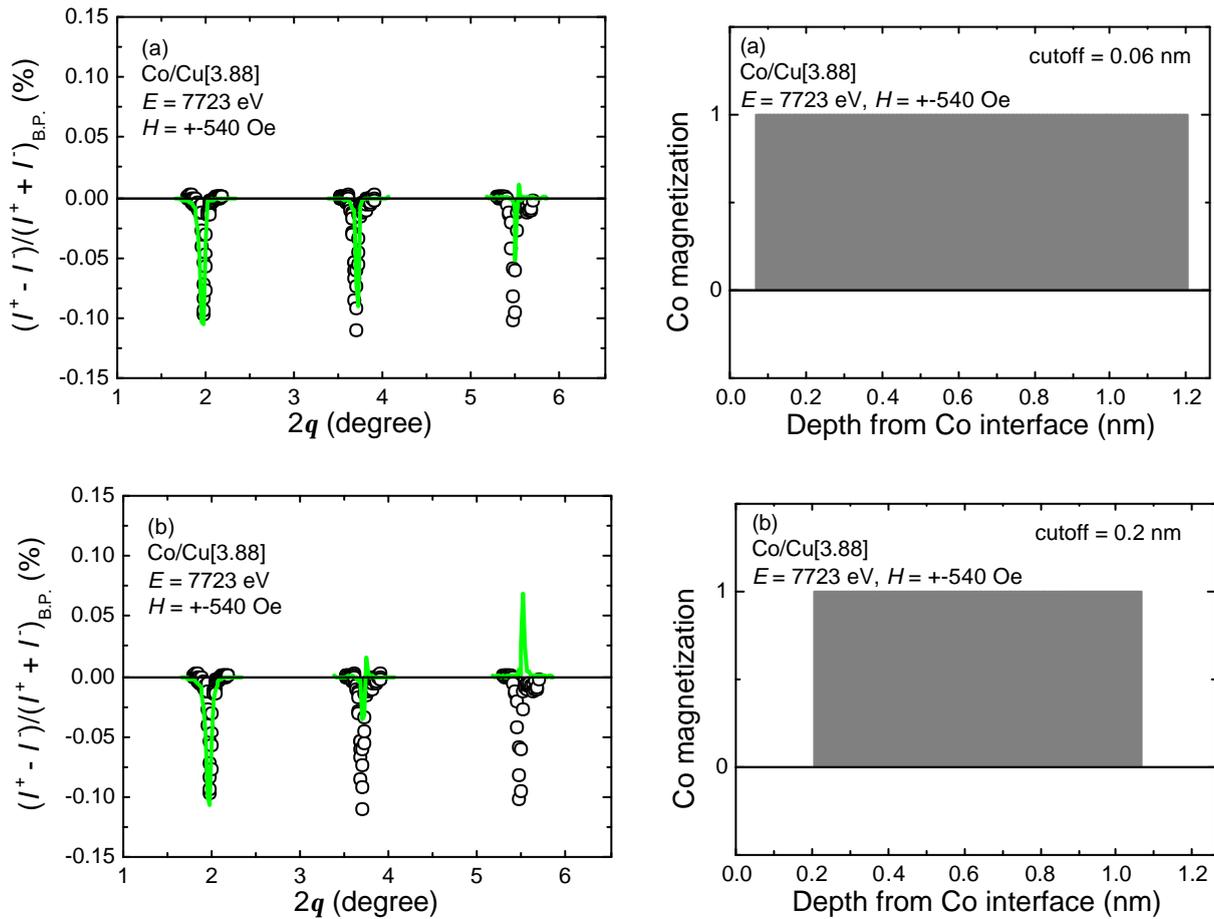
### 5.1.2 界面 Co デッド レイヤーモデル

前節より 一様 Co 磁気構造が実験パターンと良く一致したが、Co/Cu 界面はラフネスが存在しているため、Co 磁化が減少している可能性もある。そこで、界面付近の Co の磁化が小さくなったモデルを仮定してシミュレーション計算を行なった。図 5-2 に Co/Cu[3.88]の界面 Co にデッド レイヤーが存在するモデルの計算を示す。異なるデッド レイヤーの厚さを3段階示している(片側からのカットオフ値が0.06, 0.20, 0.40 nm)が、実験と比較して(a)では3次の磁気シグナルが小さくなり (b)では、3次の磁気シグナルの符号が反転し、(c)では2次の磁気シグナルの符号が異なる。これより デッド レイヤーが存在は実験を説明しないことが分かる。つぎに、界面 Co の磁化が僅かに小さくなるというモデルで計算を行なった。図 5-3 に Co/Cu[3.88]の界面 Co の磁化が僅か

に減少したモデルの計算を示す。計算で適用した Co 磁気構造関数  $P(z)+P(t_{\text{Cu}}-z)$ は式(5.1)を用いた。

$$P(z) = [1 - a \cdot \exp\{-z/b \cdot s\}] + [1 - a \cdot \exp\{-(t_{\text{Cu}} - z)/b \cdot s\}] \quad (5.1)$$

ただし  $z$  の範囲は  $0=z=t_{\text{Cu}}/2$  であり  $t_{\text{Cu}}/2=z=t_{\text{Cu}}$  は  $P(t_{\text{Cu}}-z)$  で表わされる。ここで、 $a$ 、 $b$  は可変パラメータ  $s$  は指数項の減衰率である。減衰率  $s$  値には、X 線反射率で求めた rms 界面ラフネス値 (= 0.45 nm: Co/Cu と Cu/Co 界面の平均) 用いた。磁気シグナルの符号は全て負であるが、磁気シグナルの大きさが Co 一様磁気構造モデルの場合と異なっている。(a)~(c)は  $a = 0.2$  に固定し  $b$  を 0.2, 0.3, 1.0 と変えた。(d)~(f)は  $b = 0.3$  で固定し  $a = 0.2, 0.3, 1.0$  と変えた。(g)~(i)は  $b = 1.0$  で固定し  $a = 0.2, 0.3, 1.0$  と変えた。比較的实验と良く合っているのは(a), (b)であり その他のモデルでは3次の磁気シグナルの大きさが異なる。(a), (b)は一様磁気モデルに近い。つまり 一様磁気構造モデルに近いほど、実験プロフィールに近いパターンが得られている。すなわち、界面 Co の磁化が死んでいる、または大きく減少しているということは考えにくく、Co 層の磁気構造は一様に非常に近いモデルが適切であると言える。



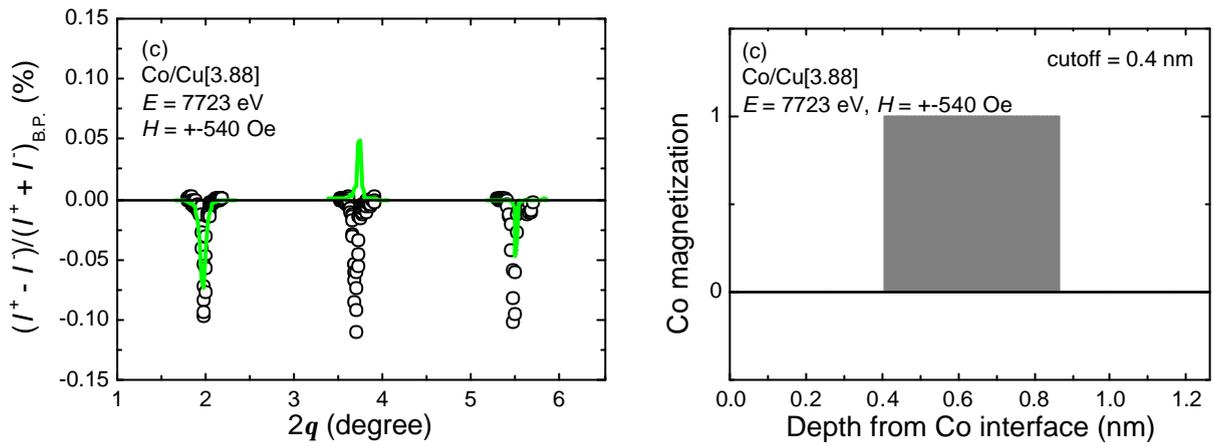
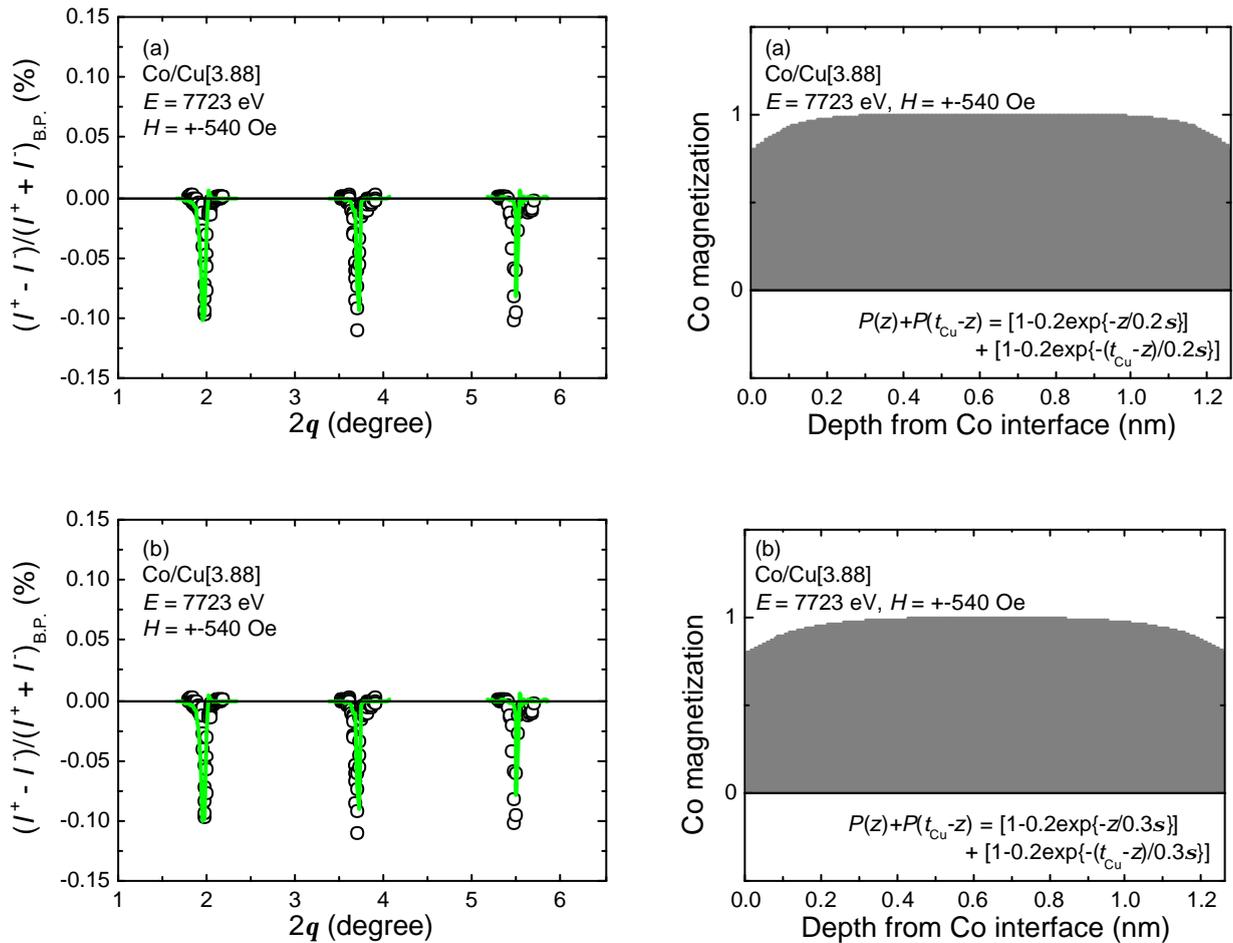
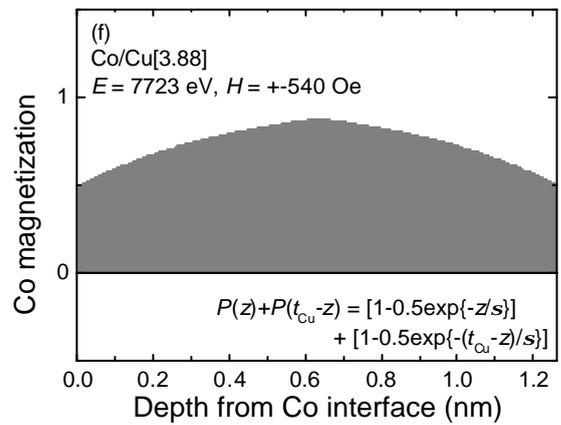
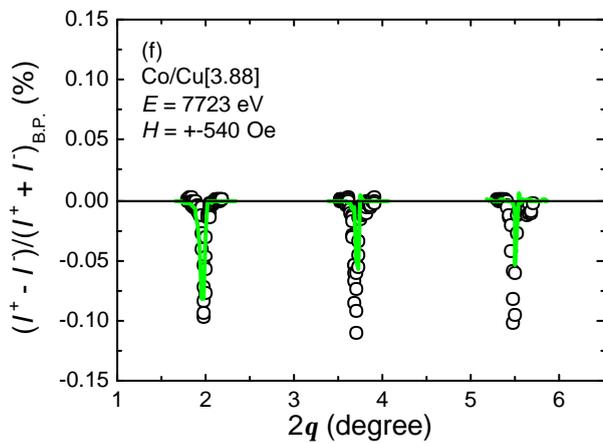
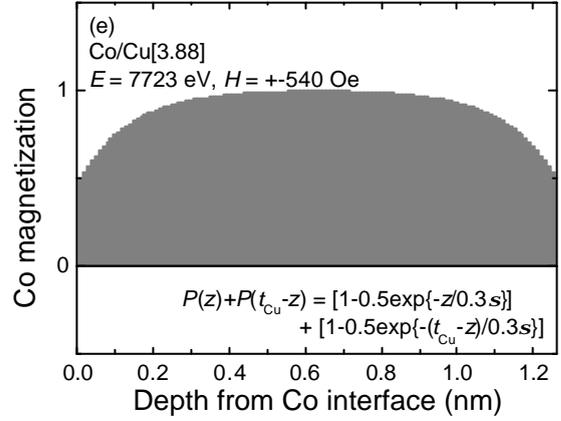
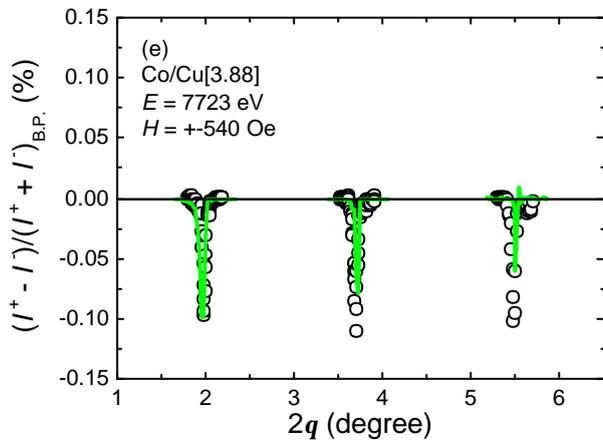
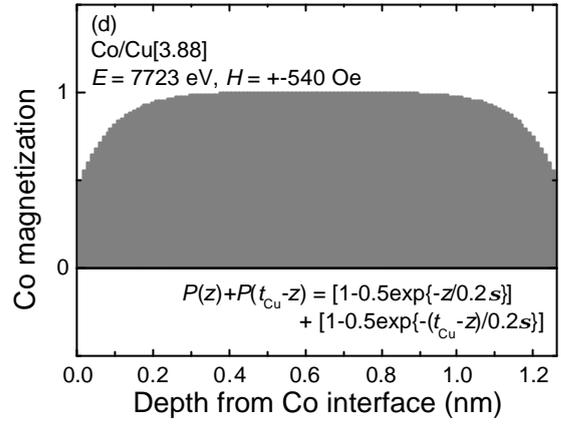
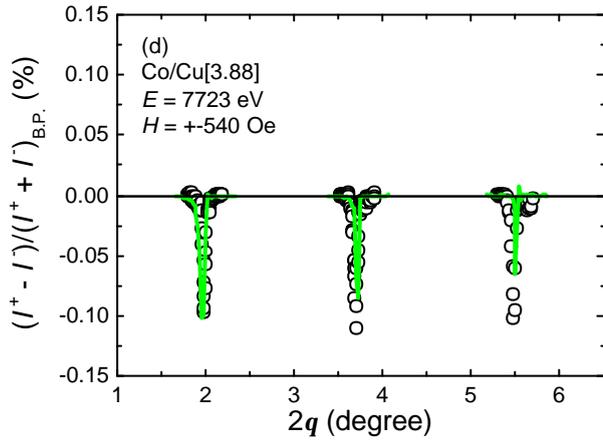
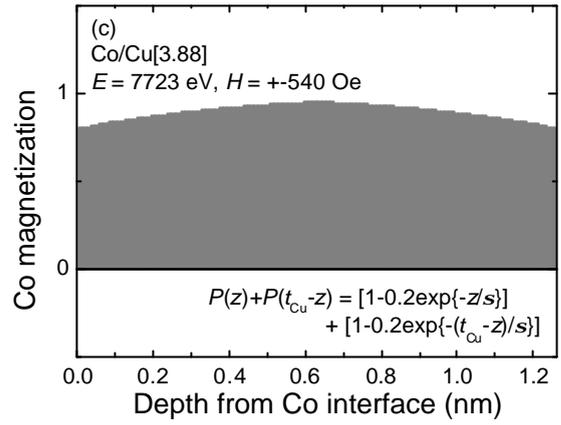
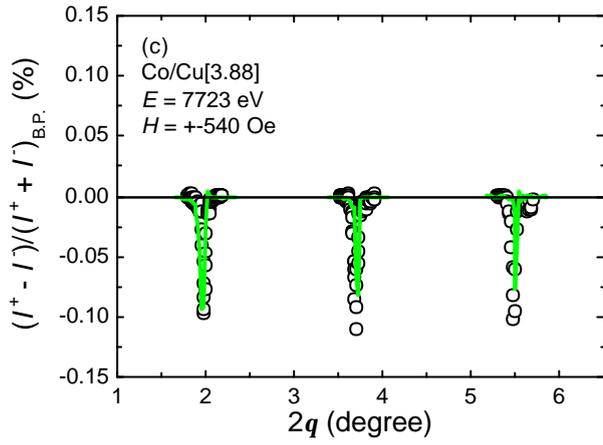


図5-2 Co  $K$ 端( $E = 7723$  eV)のRXMS解析結果と界面Coデッド レイヤーモデル  
左図が実験と計算プロファイル、右図は計算で用いたCo膜厚に対するCo磁気構造モデル。  
白丸が実験、実線がシミュレーション計算である。  
片側のカットオフ値が、(a)0.06 nm, (b)0.20 nm, (c)0.40 nm





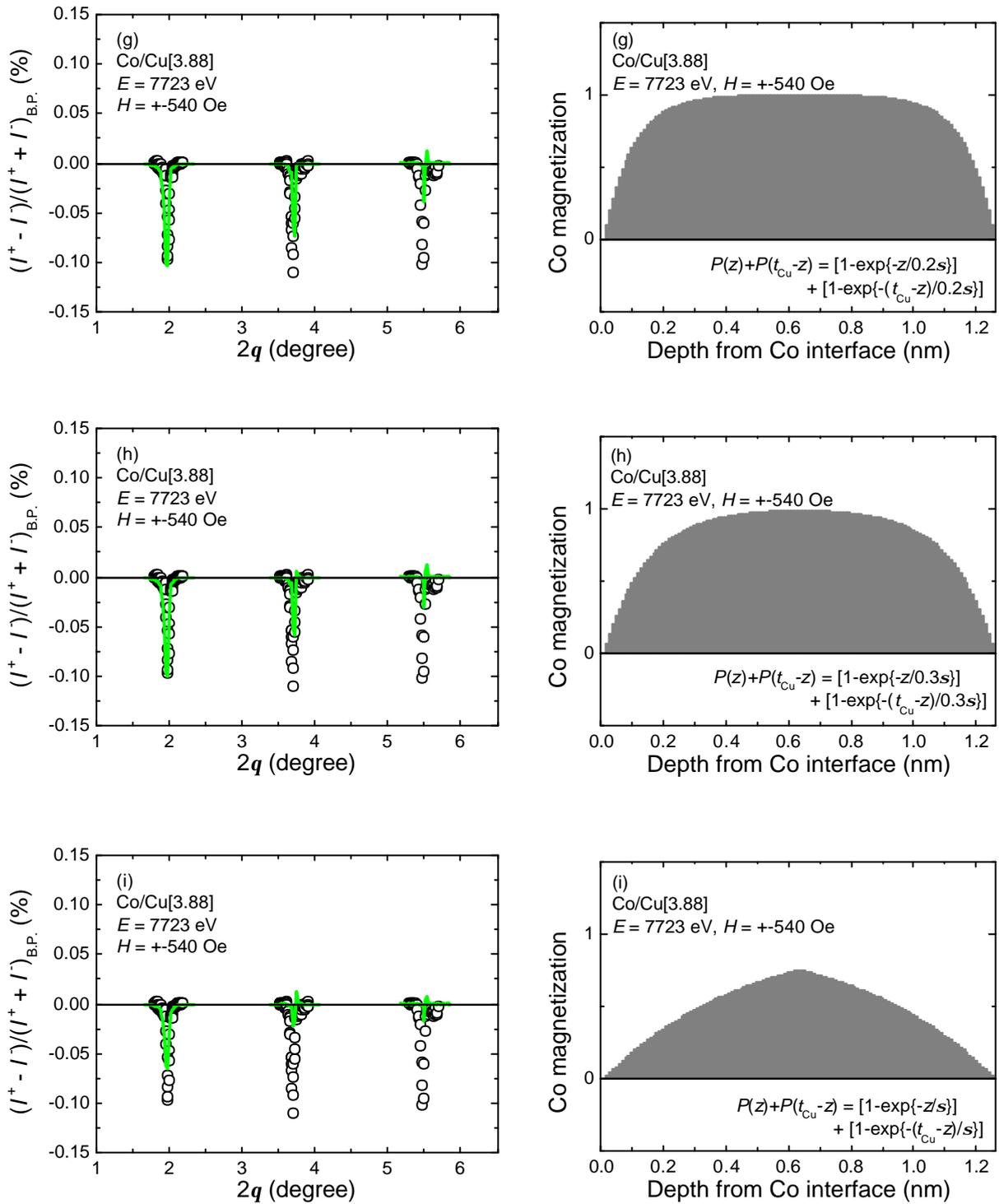


図5-3 Co K端( $E = 7723$  eV)のRXMS解析結果と界面Co磁化減少モデル

左図が実験と計算プロファイル、右図は計算で用いたCo膜厚に対するCo磁気構造モデル。白丸が実験、実線がシミュレーション計算である。

$P(z)$ の関数の可変パラメータ $a, b$ 値がそれぞれ異なっている。

## 5.2 Cu 層の磁気構造

Cu 層の磁化の広がり(磁気構造)について解析を行なった。Co 磁化の場合は一様であると言うモデルが実験と良く合っており もっともらしい解析結果が得られているが、図 4-6 から得られた実験結果は Co の場合とは異なっている。つまり 単純な一様磁化モデルではないということが期待される。そこで、第 2 部で議論した RKKY 振動周期磁化モデルを考えた。また、界面付近 Cu のみが磁化するモデルによるシミュレーション解析も調べた。その理由として、数ある磁気構造モデルの中で現実味があり、フィットする可能性が高いからである。この 2 つのモデルで Cu K 端 RXMS の磁化構造のシミュレーション解析を試みた。なお、最もクリアーに磁気シグナルが観測されている $\pm 550$  Oe(飽和磁化)の Co/Cu[3.88]の 1 試料のみ行なった。

### 5.2.1 界面誘起モデル

Co/Cu 界面 Co に隣接する Cu 原子が最も大きく磁化しており Co/Cu 界面から遠ざかるにつれて指数関数的に減衰するモデルを仮定して、シミュレーション解析を行なった。そのプロファイルと Cu 磁化モデルを図 5-4 に示す。このモデルで用いた指数関数は  $P(z)+P(t_{Cu}-z) = \exp\{-z/t\} + \exp\{-(t_{Cu}-z)/t\}$  ( $t = 1$ ) であり  $t_{Cu} = 0.4 \sim 0.5$  nm 程度までは Cu 磁化が残存している(図 5-4(b))。計算プロファイルは、1 次: 正, 2 次: 負, 3 次: 負シグナルという結果であった。1 次磁気シグナルの符号、大きさ共に同程度であるが、2 次磁気シグナルの符号が実験と反対であった。3 次磁気シグナルの符号は負で実験と同じであるが、その大きさは計算の方が 3 倍以上大きい。特に、2 次のシグナルの符号が反対で実験と全く異なる。Cu 磁化モデルの減衰率  $t$  を変えてみたが、シグナルの符号は負のまま(大きさは変化する)であり、これら一連の指数関数モデルは実験と合致しないことが分かった。Co/Cu 界面に隣接する Cu 原子のみが大きく磁化していることは期待できない。

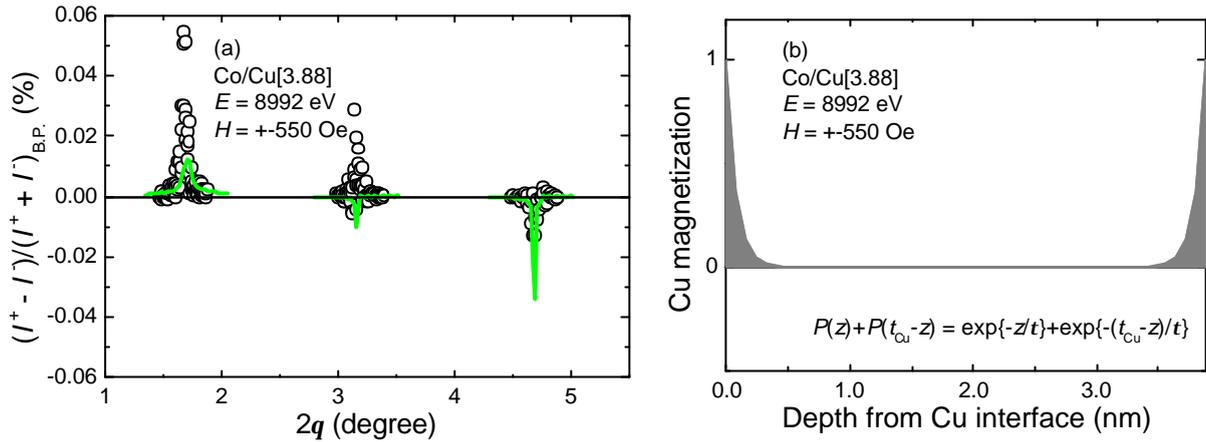


図5-4 Cu K端( $E = 8992 \text{ eV}$ )のRXMS解析結果と磁気構造モデル  
 (a)が実験と計算プロファイル、(b)は計算で用いたCu磁気構造モデル。白丸が実験、実線がシミュレーション計算である。界面Cuが最も大きく磁化し、指数関数的に減衰するモデルを仮定した。

### 5.2.2 RKKY モデル

第2部の第4章で議論した、周期的振動をしながら減衰するRKKY磁化モデルを仮定して磁気構造シミュレーション解析を行なった。Cu磁気分極関数 $P(z)$ を式(5.2)に示す。

$$P(z) = B \left[ \frac{\sin\{2p \cdot z / \lambda + \phi\}}{z^2} + \frac{\sin\{2p \cdot (t_{\text{Cu}} - z) / \lambda + \phi\}}{(t_{\text{Cu}} - z)^2} \right] \quad (5.2)$$

ここで、比例定数 $B$ は1、 $\lambda$ には図1-2のピーク間隔 $1.0 \text{ nm}^9$ を、 $f$ には $J(z)$ が $t_{\text{Cu}} = 1.8 \text{ nm}$ で0を示す $0.4p$ を代入した。ただし、この式では界面付近で発散するので、界面から $0.24 \text{ nm}$ までは一定値とした。一定値 $0.24 \text{ nm}$ は実験と良く合う値であり $0.1 \text{ nm}$ 異なるとピークの大きさが変化する。このことについては、後に記述する。図5-5に実験と計算プロファイルと計算で用いたCu磁化モデルを示す。図5-5(a)の実験と計算曲線を比較すると、ほぼ一致しており1次：正、2次：正、3次：負となりシグナルの大きさは実験と同程度であった。これより図5-5(b)は、最適であろうと言える。

Co/Cu[2.99]の飽和磁化と半磁化、Co/Cu[3.88]の半磁化についても同じモデルでシミュレーション計算を行なった。それらの結果を図5-6に示す。図5-4と同じく、このモデルで実験と計算が良い一致を示している。Cuの膜厚が異なっても、RKKY周期振動磁化モデルを仮定すればシグナルの符号、大きさ共に良い一致を示すことが分かった。非磁性層内部でこの周期的振動を実験的に観測したのは初めてである。以上のシミュレーション計算より第2部でCu層内部の磁気分極がRKKY周期振動するモデルを考察したが、RXMS結果からもこのモデルが最適であることが示された。

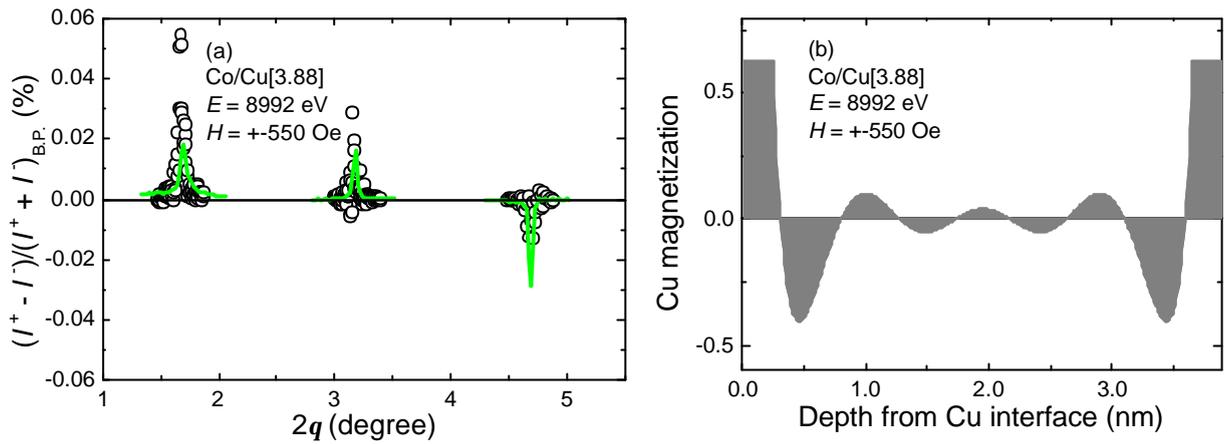
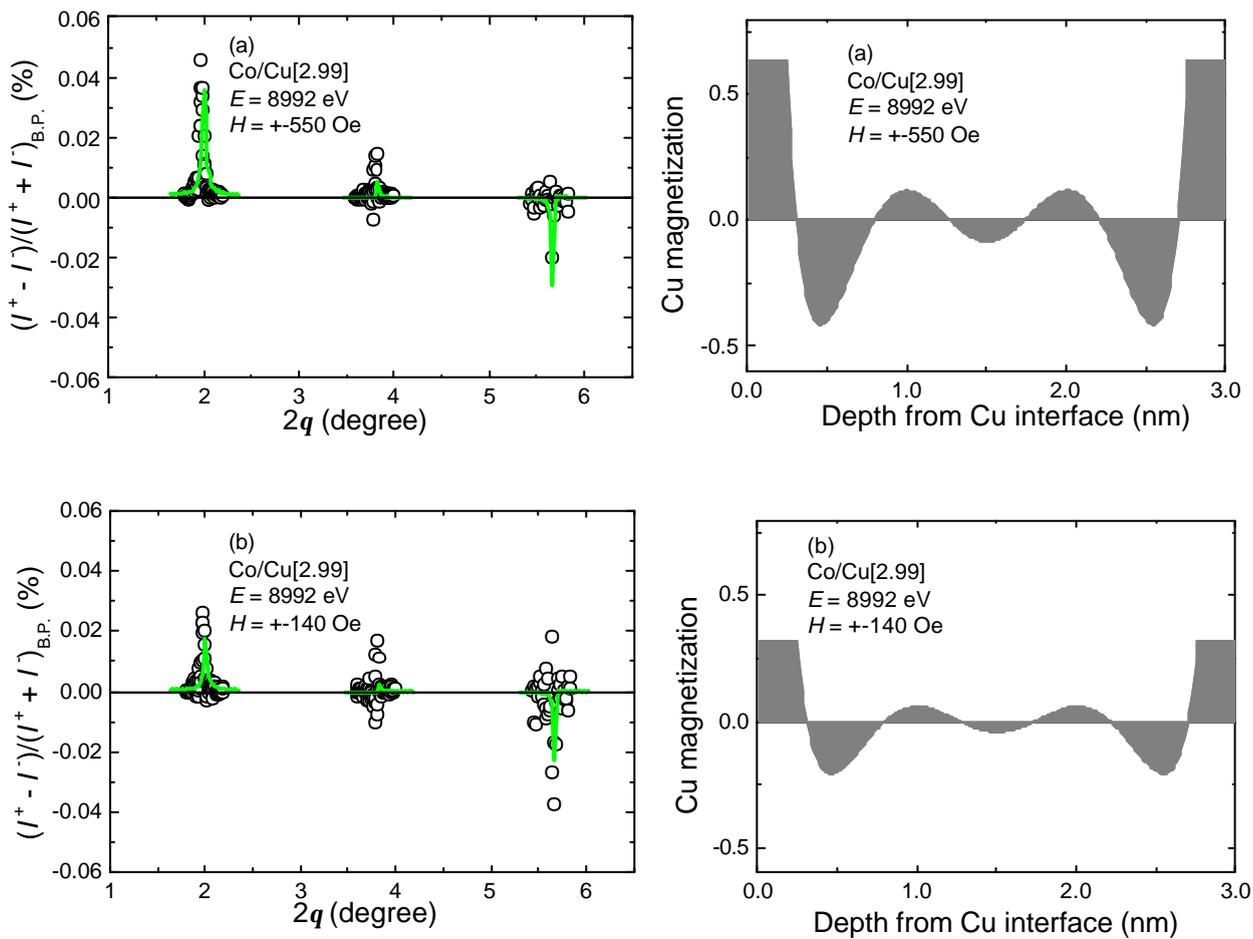


図5-5 Cu K端( $E = 8992 \text{ eV}$ )のRXMS解析結果と磁化モデル

(a)実験と計算プロフィール、(b)計算で用いたCu磁化モデル。白丸が実験、緑実線がシミュレーション計算である。RKKY周期振動するモデルを仮定した。



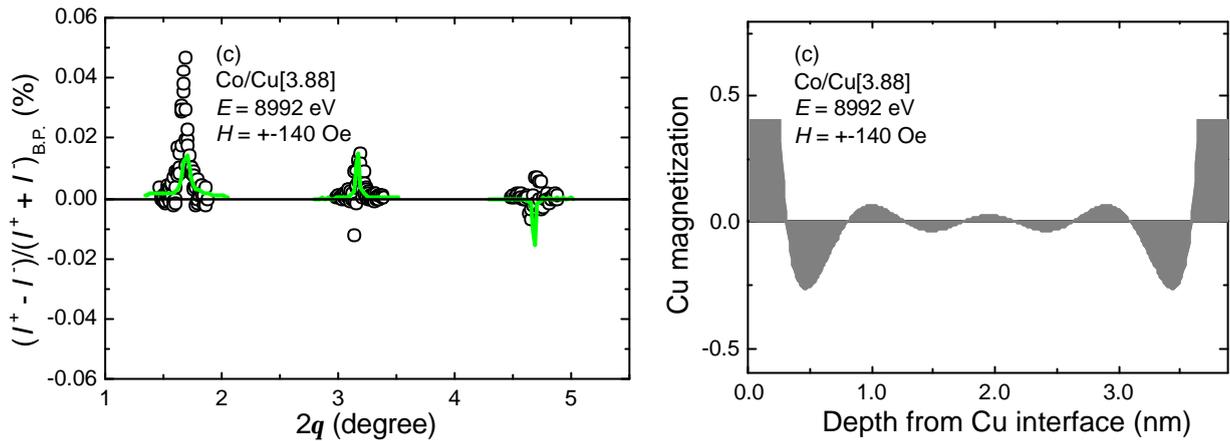
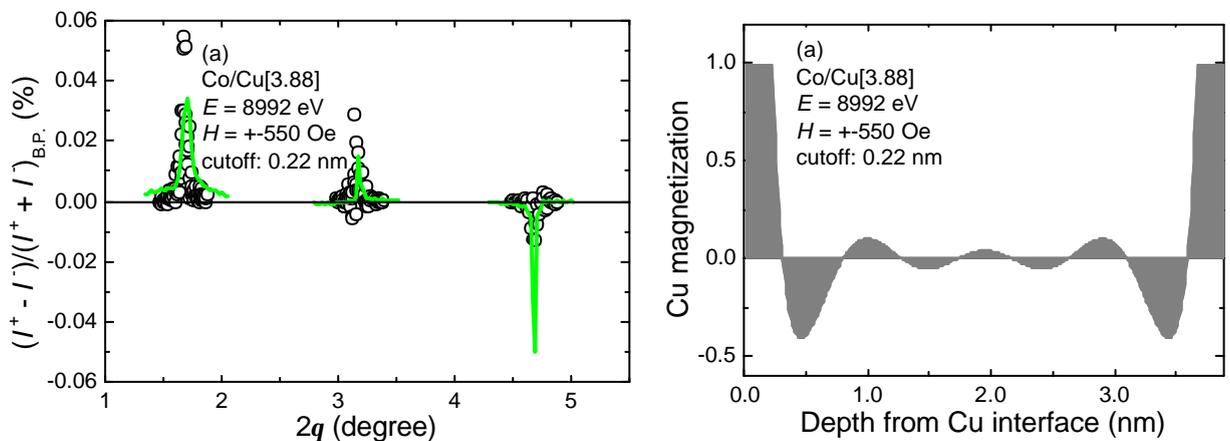


図5-6 Cu K端( $E = 8992$  eV)のRXMS解析結果と磁化モデル

(a)が実験と計算プロファイル、(b)は計算で用いたCu磁化モデル。白丸が実験、緑実線がシミュレーション計算である。RKKYモデルのように、周期振動するモデルを仮定した。

図 5-6 では、カットオフが  $0.24$  nm としてシミュレーション計算したが、 $0.22$ ,  $0.26$  nm の場合を計算した(図 5-7)。図 5-7 には  $0.24$  nm の場合も示している。カットオフ  $0.22$ ,  $0.26$  nm としたとき、明らかに2次、3次シグナルの大きさが異なっており、カットオフ  $0.24$  nm が実験に最適であろうと思われる。また、図 5-8 に中央部の振動周期を除いた磁気構造モデルで計算した磁気シグナルパターンを示す。図 5-8(a)は中央の3つの振動部分が無いモデル、(b)は中央の5つが無いモデルである。また、図 5-8(c)には全ての周期振動があるモデルの場合も示している。(a)では2次シグナルの大きさが実験より大きくなり、(b)は(c)と類似しているが、(b)では符合が異なっている。図 5-8 では、界面からのカットオフ  $0.24$  nm としたが、カットオフ部分に適切な関数を当てはめることにより良いフィッティングを得ることが可能である。



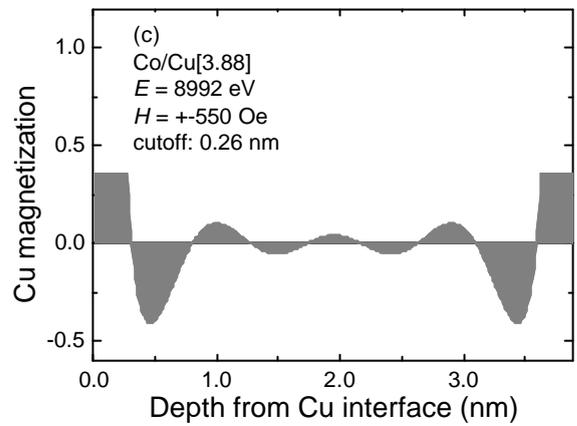
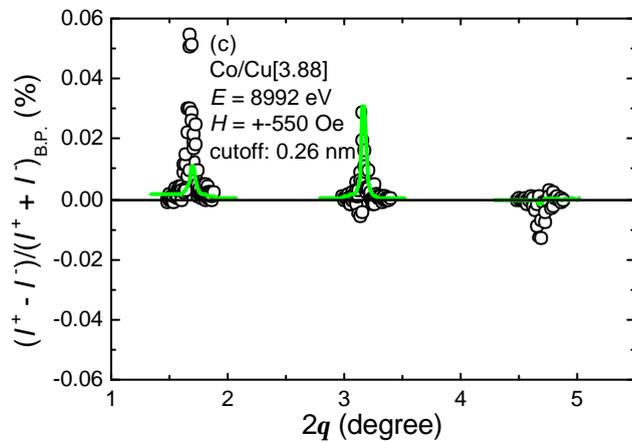
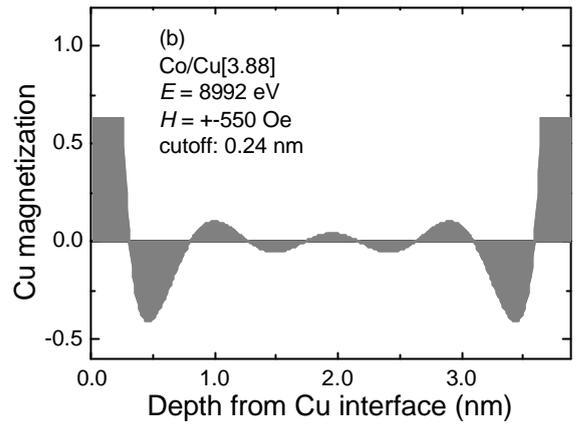
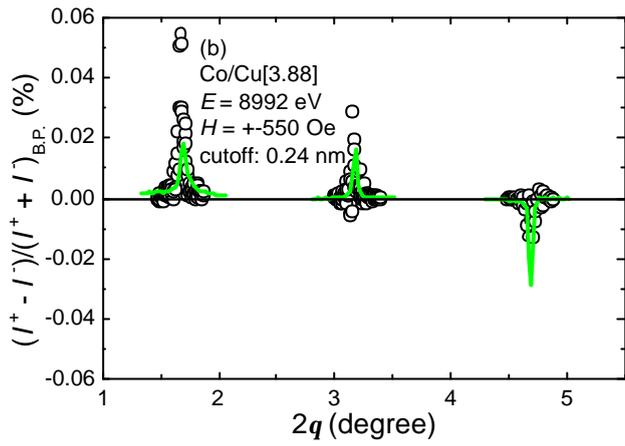
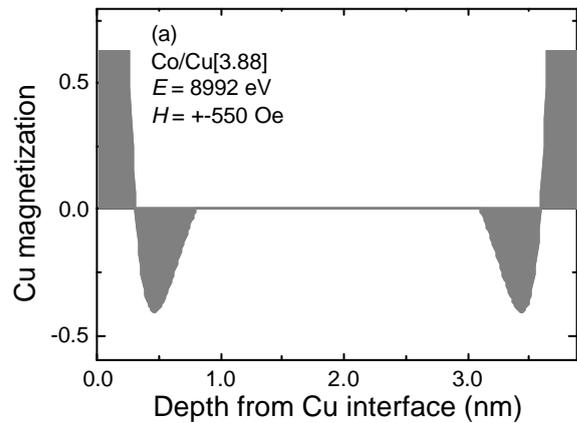
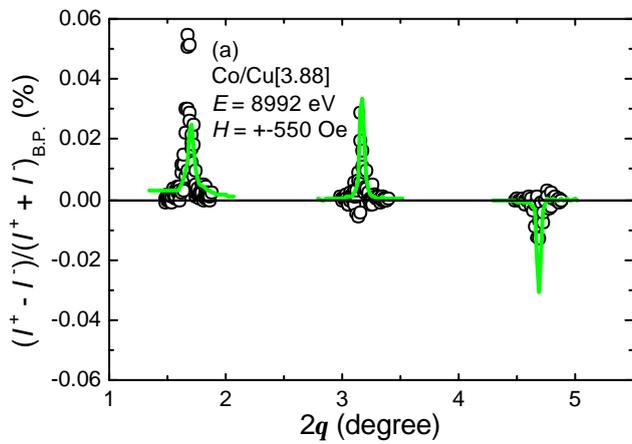


図5-7 Co/Cu[3.88]のCu K端のRXMS解析結果と磁化モデル  
カットオフが(a)0.22 nm, (b)0.24 nm, (c)0.26 nm



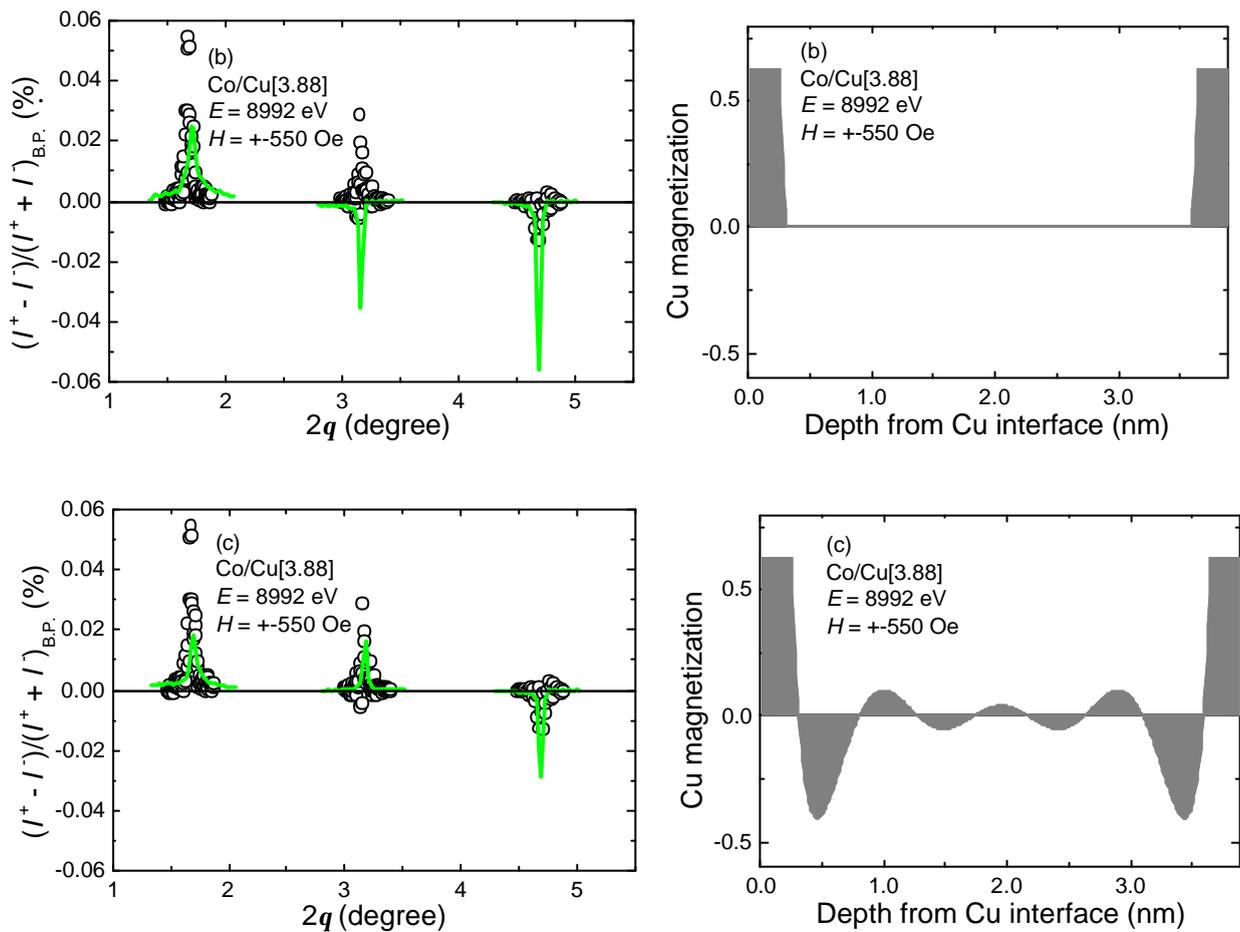


図5-8 Co/Cu[3.88]のCu K端のRXMS解析結果と磁化モデル

- (a) 中央部3つの極値が無い場合
- (b) 中央部5つの極地が無い場合
- (c) 周期振動モデル(図5-3と同じ)

### 5.3 $P(z)$ 積分計算

前節までのシミュレーション解析より Co K 端の RXMS 磁気シグナルは一様磁化で、Cu K 端の RXMS 磁気シグナルは RKKY 振動周期磁化モデルで良く説明できることが分かった。式(5.3)に計算による第3ピーク(第2部の図1-2)付近の Cu 層内の RKKY 交換結合エネルギー  $J(t_{Cu})$ を示す<sup>10)</sup>。

$$J(t_{Cu}) = A \frac{\sin(2p \cdot t_{Cu} / \lambda + \phi)}{t_{Cu}^2} \quad (5.3)$$

式(5.3)は第2部の式(4.2)と同じである。Co 層に挟まれた Cu 層内部に生じる交換結合エネルギーが Cu 層内部の磁気分極によるものだと考えれば、交換結合エネルギー  $J(t_{Cu})$ を Cu の磁気分極  $P(z)$ と見なすことができる。図 5-9 に  $P(z)$ の積分を示す。 $P(z)$ の積分範囲は 0 nm から  $t_{Cu}$  nm であり( $2.5=t_{Cu}=4.5$ )、 $\lambda$  と  $f$ は  $\lambda = 1.0 \text{ nm}^9$ ),  $f = 0.4p$  を

代入した。比例定数  $A$  は 1 とした。ただし、界面近傍になると発散するので、Co/Cu 界面から 0.24 nm までは一定値として計算した。その結果、Co/Cu[2.99]とCo/Cu[3.88]は同程度の値であった。Co/Cu[2.99]は第 3 ピーク付近、Co/Cu[3.88]は第 3 ピークの右裾の構造であるので、本来ならば Co/Cu[2.99]の値は Co/Cu[3.88]より小さくならなければならない。しかしながら、実験と計算にずれが生じている。このずれは、実際の Cu 膜厚の評価、 $P(z)$ の積分計算で用いたパラメータ値などの僅かな違いが効いていると考えられる。

第 3 部の RXMS 実験では、直接的に Cu の磁気分極関数  $P(z)$ を捕らえることができた。RXMS と XMCD は基本的に光学理論<sup>11)</sup>でリンクしているので、これらの一致は決して偶然ではない。Co, Cu 両方において XMCD, RXMS 測定を一貫して行なうことでデータを相補することができる。すなわち、第 3 部は第 2 部の議論を RXMS の面からアプローチし、Cu 層内の RKKY 磁気構造の確からしさを高めるものである。

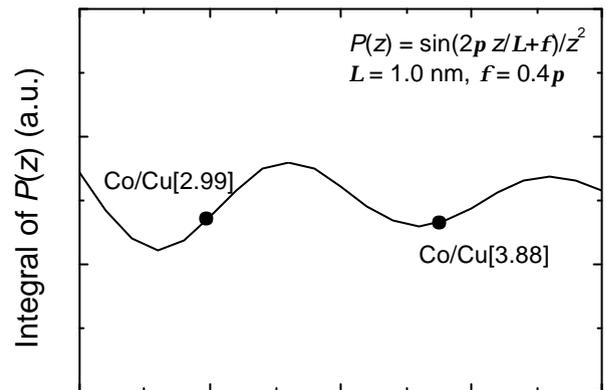


図5.29 第3ピーク付近の積分Cu磁化磁気分極関数 $P(z)$ の積分を图中に示す。また、Co/Cu[2.99]とCo/Cu[3.88]の位置も黒丸で示す。

## 第 6 章 まとめ

Cu 膜厚方向に対する Cu 磁気分極の広がり(磁気構造)を考察し、間接交換結合との関連を検討するため、第 2 部の図 1-2 にある第 3 ピーク付近の 2 試料について Co, Cu K 端の RXMS を行なった。これまでは、非常に微弱な磁気シグナルのため非磁性体の RXMS の観測例は報告されていないが、本論では APD 検出器とデジタル・ロックイン技術により Cu 層の微弱な磁気シグナルを明瞭に捕らえることができた。結論を以下に示す。第 3 部の研究業績は Ref. 12 に示されている。

1. Co K 端 RXMS 実験結果より 1~3 次ブラッグ・ピークは全て負のシグナルであった。Co 層で一様な Co 磁化モデルを仮定してシミュレーション計算を行なった結果、実験と計算プロファイルが良く一致した。このことより Co 層では一様に磁化していると期待される。2 試料とも同じ結果であった。
2. これまで、非磁性の磁気シグナルは微弱であるため、観測するのは非常に困難であり RXMS は強磁性体に限られていたが、今回採用したデジタル・ロックイン法により Cu K 端 RXMS 実験では 1~3 次のクリアな磁気シグナルの観測に成功した。非磁性体の磁気シグナル観測は初めてである。
3. Cu K 端 RXMS 実験結果では、1, 2 次磁気シグナルは負、3 次磁気シグナルは正の磁気シグナルであった。RKKY 振動周期磁気モデルを仮定してシミュレーション計算を行なった。その結果、1~3 次磁気シグナルの符号が実験と一致し、大きさも良い一致を示した。
4. 以上の実験・計算結果を基に、2 試料について間接交換結合と Cu 磁気構造を検討した。強磁性 Co によって誘起磁化した Cu は RKKY モデルの磁気分極を起こすと考えられる。本第 3 部の結果は第 2 部と互いに相補するものであり Cu 磁気構造の再現性を高めるものである。

## 第7章 RXMS 補足データ

### 7.1 はじめに

本第3部では、第2部の図1-2のMR比プロフィールにおける第3ピーク付近のCo/Cu多層膜試料のRXMS実験を行ない、議論を展開してきたが、2003年12月にCo/Cu多層膜第2ピークのRXMSデータ(Co, Cu K端)のRXMSデータを収集した。用いた試料はCo/Cu[1.94]である。本章では、補足データとして、Co/Cu[1.94]のRXMSデータを示す。

### 7.2 XMCD 測定

#### 7.2.1 実験条件

アルゴン国立研究所(米国)内の放射光施設APSのビーム・ステーション4-ID-Dで、作成したCo/Cu[1.94](ポリイミド基板)の透過法XMCDスペクトル測定とRXMS測定を行なった(2003年12月のビームタイム)。XMCDスペクトル測定を行なった理由は、RXMS測定で用いるエネルギーを厳密に決定するためである。XMCD実験配置と実験条件は基本的に本第3部の第4章と同じである。ビームサイズは $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 、印加磁場は3000 Oe、XMCD測定時の移相子回転振動周波数は10.0 Hz、RXMS測定時は0.99 Hzで行なった。なお、ポリイミド基板は20枚重ね、試料の大きさは $10 \times 10 \text{ mm}^2$ であった。

#### 7.2.2 磁気散乱因子の決定

図7-1にCo/Cu多層膜のCo, Cu K端XMCDスペクトルから得られた磁気散乱因子 $f_m'$ ,  $f_m''$ のプロフィールを示す。磁気散乱因子 $f_m'$ ,  $f_m''$ は得られたXMCDスペクトルを式(4.1), (4.2)とKramers-Kronig変換<sup>8)</sup>を用いて求めた。図7-2に $f_m'$ ,  $f_m''$ のプロフィールを示す。このプロフィールから、RXMSに用いるエネルギーを決めた(縦破線)。(a)7721 eV(Co K端)と(b)8982 eV(Cu K端)である。それらのエネルギー位置では磁気散乱因子の実数項(散乱項) $f'$ が比較的大きく、虚数項(吸収項) $f''$ が小さい。表4-1に電荷散乱因子 $f_c'$ ,  $f_c''$ 、磁気散乱因子 $f_m'$ ,  $f_m''$ の値を示す。電荷散乱因子は式(4.1)を( $\mu^+ + \mu^-$ )をして得られる。

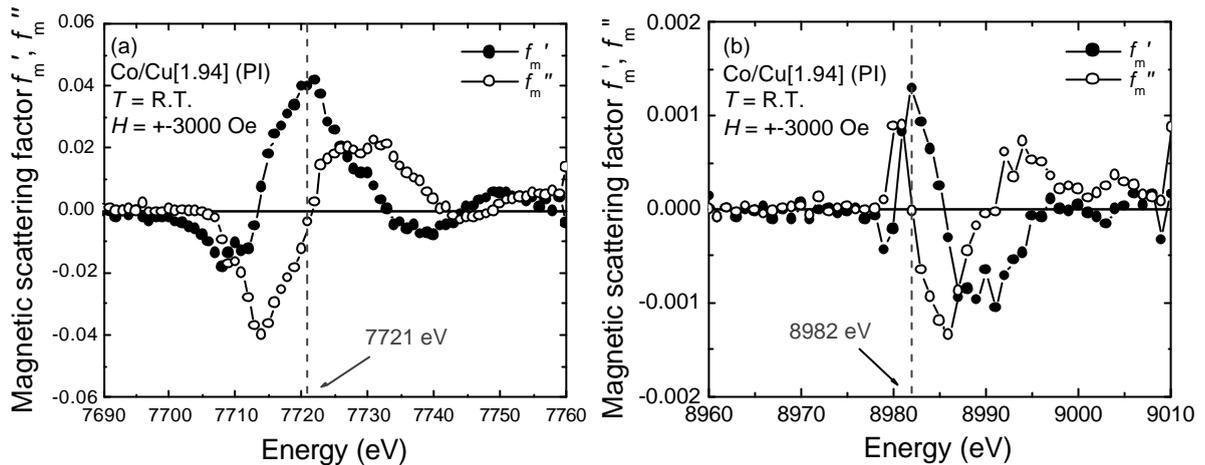


図7-1 (a)Co K端付近と(b)Cu K端付近の磁気散乱因子 $f_m'$ ,  $f_m''$  プロファイル  
 磁気散乱因子の実数部(散乱項) $f_m'$ が大きく、虚数部(吸収項) $f_m''$ が小さくなるエネルギー  
 一値を選択した(縦破線)。(a)では7721 eV, (b)では8982 eVであった。

	$f_c'$	$f_c''$	$f_m'$	$f_m''$
Co K 端	-6.946	3.915	$3.988 \times 10^{-2}$	$-3.833 \times 10^{-3}$
Cu K 端	-6.552	4.405	$1.296 \times 10^{-3}$	$-1.638 \times 10^{-5}$

表7-1 Co K端とCu K端の電荷・磁気散乱因子 $f_c'$ ,  $f_c''$ ,  $f_m'$ ,  $f_m''$   
 磁気散乱因子 $f_m'$ ,  $f_m''$ はXMCD実験をKramers-Kronig変換<sup>8)</sup>して求めた。

## 7.3 RXMS 測定

### 7.3.1 Co 磁気構造

Co XMCD スペクトルから決めたエネルギーでCo RXMS 測定を行なった。Co 磁気構造に仮定したモデルの関数を式(7.1)に示す。なお、RXMS 実験配置と条件については4-1節と同じである。測定時間は1次: 約60分、2次: 約60分要した。

$$P(z) = [1 - a \cdot \exp\{-z/b \cdot s\}] + [1 - a \cdot \exp\{-(t_{Cu} - z)/b \cdot s\}] \quad (7.1)$$

ただし  $z$  の範囲は  $0 = z = t_{Cu}/2$  であり  $t_{Cu}/2 = z = t_{Cu}$  は  $P(t_{Cu} - z)$  で表わされる。ここで、 $a$ ,  $b$  は可変パラメータ  $t_{Cu}$  は Cu 膜厚(= 1.22 nm)  $s$  は指数項の減衰率である。減衰率  $s$  値には、X線反射率で求めた rms 界面ラフネス値(= 0.45 nm: Co/Cu と Cu/Co 界面の平均)を用いた。図7-2に実験結果とシミュレーション計算結果を示す。(b)は一様磁化モデル、(d)は  $a = 0.6$ ,  $b = 0.1$ 、(f)は  $a = 2.0$ ,  $b = 0.1$  とした。図7-2を見ると(a)の一様磁化モデルでは2次のシグナル(計算)が実験より少し大きい。(d), (f)は界面の磁化を減らした場合だが、界面のCoがゼロになると2次のシグナル(計算)が実験より小さくなる。(d)のモデル(界面のCo磁化が少し減っているモデル)は実験と良く一致している。1次シ

グナルは界面の Co 磁化を減らしても散乱プロファイルにドラスティックに効かない。すなわち、一様磁化モデルに近いが、界面の Co 磁化が少し減ったモデルが適当であると考えられる。

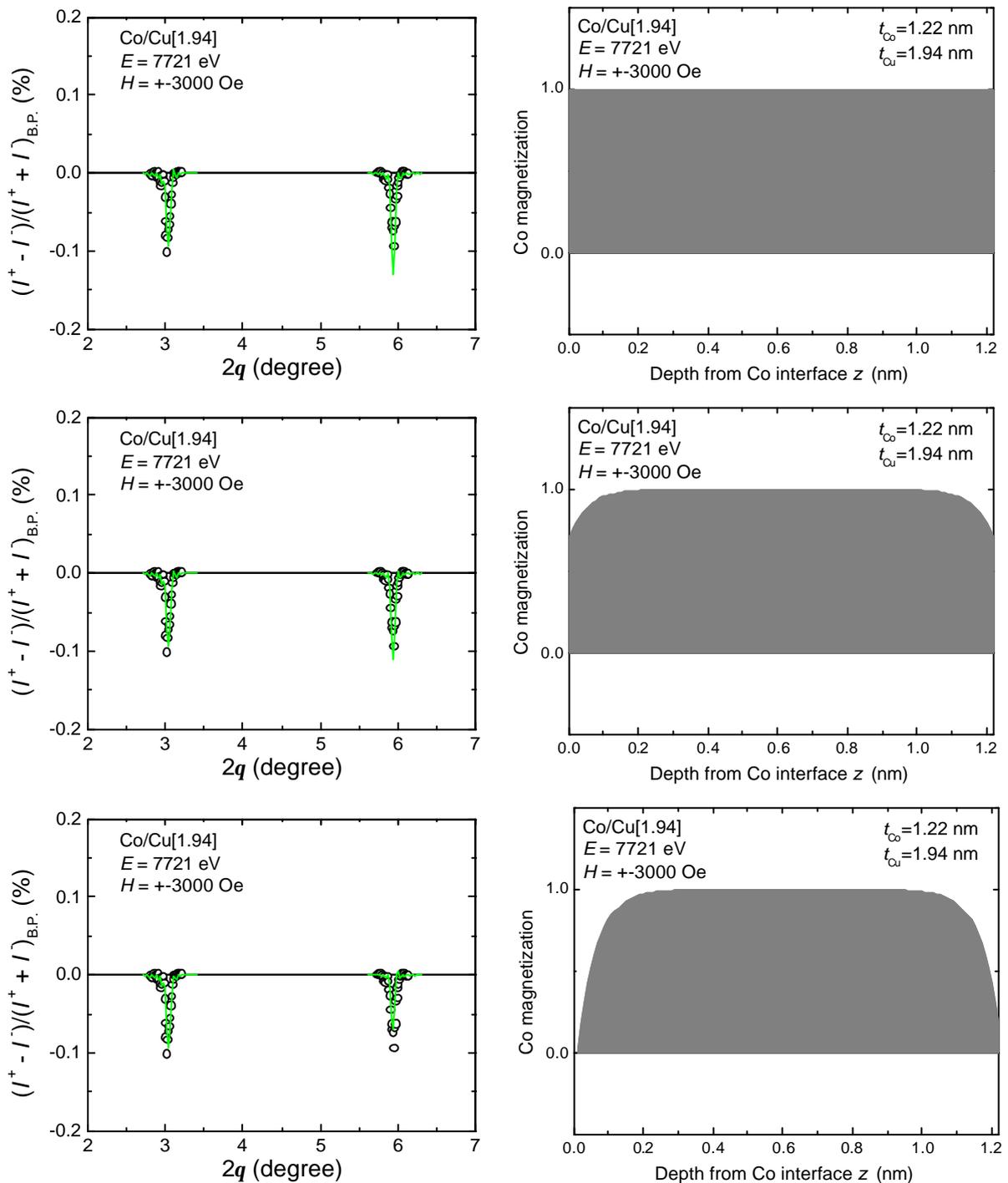


図7-2 Co/Cu[1.94]のCo K端( $E = 7721$  eV)のRXMS解析結果と界面Co磁化減少モデル  
 左図が実験と計算プロファイル、右図は計算で用いたCo膜厚に対するCo磁気構造モデル。  
 白丸が実験、実線がシミュレーション計算である。  
 $P(z)$ の関数の可変パラメータ $a, b$ 値がそれぞれ異なっている。

### 7.3.2 Cu 磁気構造

Cu XMCD スペクトルから決めたエネルギーで Cu RXMS 測定を行なった。第3ピーク付近の試料(Co/Cu[2.99], [3.88])は3次ブラッグ・ピークが明瞭に観測され、共鳴 X 線磁気散乱を行なうのに良好であり 第2ピーク付近の試料は3次ブラッグ・ピークが観測できるかどうか分らなかったが、挑戦した結果、3次 RXMS シグナルが観測された。測定に要した時間は1次: 約120分、2次: 約120分、3次: 約500分であった。5.2.2節と同様に周期的振動をしながら減衰するRKKY磁化モデルを仮定して磁気構造シミュレーション解析を行なった。Cu磁気分極関数  $P(z)$  は式(5.2)である。比例定数  $B$  は1、 $\lambda$ には図1-2のピーク間隔1.0 nmを、 $f$ には0.4 $\pi$ を代入した。カットオフ値は0.24 nmである。その計算と実験結果を図7-3に示す。実験は1次: +0.032%, 1次: -0.042%, 1次: -0.058%であったが、計算では1次と2次の符号と大きさは良く合っているが、3次のRXMSシグナルの符号が実験と反対であった。カットオフ値を大きくすれば、3次のRXMSシグナルが小さくなる傾向が観測されたが、3次シグナルの符号が負になることはなかった。また、カットオフ値を変えると1次のRXMSシグナルは符号、大きさ共にほとんど変化しないが、2次RXMSシグナルが変化する。すなわち、カットオフ値を0.24 nmより小さくすれば2次RXMSシグナルは大きくなり0.24 nmより大きくすれば小さくなった(符号は反転しない)。 $\lambda$ 値とカットオフ値等のパラメータ値を変えれば、さらに良く合う計算プロファイルが得られるかもしれない。しかしながら、この結果は第2部と異なっている。第2部は磁化の積分を観測しており第3部は磁化そのものを観測していることに違いの原因がある可能性も考えられるが、詳しいことは分かっておらず、検討の余地がある。

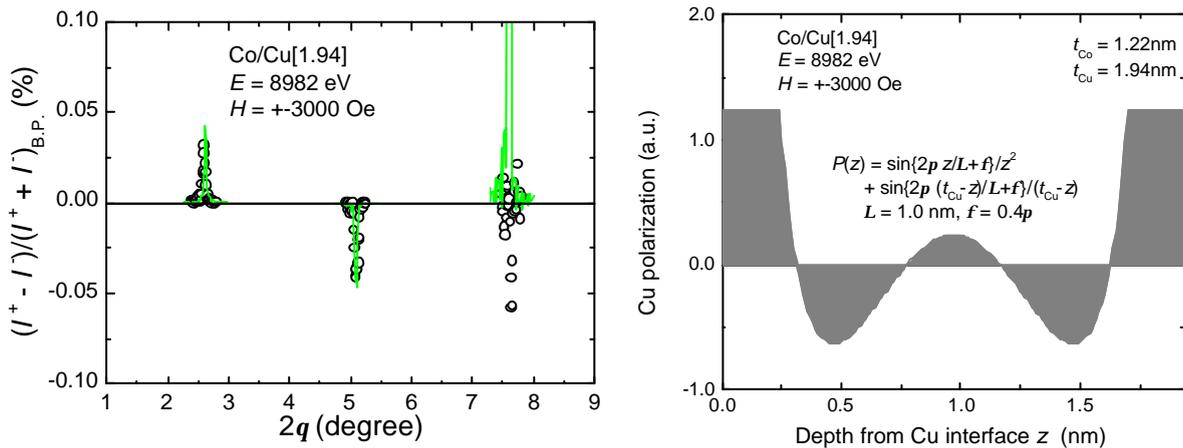


図7-3 Co/Cu[1.94]のCu K端( $E = 8982$  eV)のRXMS解析結果とRKKYモデル  $\lambda = 1.0$  nm, カットオフ0.24 nm。左図が実験と計算プロファイル、右図は計算で用いたCo膜厚に対するCo磁気構造モデル。白丸が実験、実線がシミュレーション計算である。

## 参考文献

- 1) N. Ishimatsu, H. Hashizume, S. Hamada, N. Hosoi, C. S. Nelson, C. T. Venkataraman, G. Srajer and J. C. Lang, *Phys. Rev. B* 60, 9596 (1999)
- 2) N. Jaouen, J. M. Tonnerre, D. Raoux, E. Bontempi, L. Ortega, M. Müenzenberg, W. Felsch, A. Rogalev, H. A. Dürr, E. Dudzik, G. van der Laan, H. Maruyama and M. Suzuki, *Phys. Rev. B* 66, 134420 (2002)
- 3) Y. Hayasaki, K. Ishiji, H. Hashizume, N. Hosoi, K. Omote, M. Kuribayashi, G. Srajer, J. C. Lang and D. Haskel *J. Phys: Condensed Matter*, 16, 1915 (2004)
- 4) J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume and D. Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1245 (1988)
- 5) M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto and T. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L1488 (1988)
- 6) L. G. Parratt, *Phys. Rev.* 95, 359 (1954)
- 7) J. W. Freeland, J. C. Lang, G. Srajer, R. Winarski, D. Shu and M. Mills, *Rev. Sci. Instrum.* 73, 4081 (2002)
- 8) R. L. Kronig and J. Opt, *Soc. Am.* 12, 547 (1926)
- 9) P. Bruno and C. Chappert, *Phys. Rev. Lett.* 67, 1602 (1991)
- 10) F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey and R. F. Willis, *Advances in Phys.* 47, 511 (1998)
- 11) S. W. Lovesey and S. P. Collins, *X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials* (Oxford Science, Oxford, 1996)
- 12) K. Ishiji, H. Hashizume and N. Hosoi, unpublished

## 謝辞

本研究を行なうにあたり 多くの方々のお世話になりました。この場を借りて、感謝の意を述べたいと思います。

主指導教官の橋爪弘雄教授(奈良先端科学技術大学院大学 物質科学教育研究センター)には、研究の進め方、文書作成、研究内容全般にわたり 非常に多くのご指導をしていただきました。また、国内外の放射光施設での実験の機会を与えてくださいました。このことは、私にとって密度の濃い経験となっています。大変有難うございます。深く感謝いたします。

副指導教官の細系信好助教授(奈良先端科学技術大学院大学 物質科学教育研究センター)には、研究内容、物理、装置の使い方、データ解析方法など、具体的に数多くのご指導をしてくださいました。深く感謝いたします。

本論文の審査をしていただきました大門寛教授(奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科)、高橋明教授(同大学 同研究科)、榊間博教授(同大学 同研究科)には本論文の審査をしていただき、さまざまなアドバイスを頂きました。厚く御礼申し上げます。

技術補佐員の林収氏には実験技術のバックアップ、サポートをして頂き、研究を円滑に行なうことができました。深く感謝します。

神保睦子教授(大同工業大学)には、スパッタ装置を用いた試料作成について多くのことを教わり、良質の試料を作成することができました。そして、それらの試料があったからこそ、本論文をまとめることができました。深く感謝します。

表和彦氏、栗林勝氏(理学電機(株))には本論文にも述べている APD を用いた RXMS 実験を共にしていただきました。ご協力大変感謝しています。

国内外の各放射光施設で実験を全面的にサポートしていただきました、G. Srajer 氏、J. C. Lang 氏ら(APS 4-ID-D)、鈴木基寛氏ら(SPring-8 BL39XU)のグループの方々には厚く御礼申し上げます。

研究室を共に過ごしました早崎有一氏、村野孝訓氏、清水寛之氏、国府竜馬氏、児玉謙司氏、山崎寛範氏、増井崇人氏には、研究に限らず、さまざまな場面で助けていただきました。また、精神的な支えともなりました。彼らの協力無くしては本論文の内容をまとめることができなかつたと思います。深く感謝いたします。

最後に、博士後期課程の間、暖かく見守ってくれた私の家族に心から感謝いたします。博士後期課程の期間で学んだことは私にとって今後実社会で大いに生かされることと思います。有難うございました。