

振動的間接交換結合を示す磁性/非磁性多層膜
の非磁性層伝導電子に誘起された磁気構造

上垣 伸

2013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

第 1 章 導入	1~8
1.1 研究背景	1
1.2 振動的間接交換結合の理論モデル	
1.2.1 量子井戸モデル	3
1.2.2 RKKY モデル	5
1.3 大河内モデル	6
1.4 研究目的	7~8
1.4.1 高角領域共鳴 X 線磁気回折実験によって Fe/Au(001) 多層膜中の Au 層磁気構造を研究する目的	7
1.4.2 小角領域共鳴 X 線磁気散乱によって Co/Cu(111) 多層膜中の Cu 層誘起磁気構造を研究する目的	8
第 2 章 放射光実験	9~24
2.1 放射光 X 線による元素選択的磁気測定 of 原理	9
2.2 放射光 X 線吸収実験	12~24
2.2.1 SPring-8 における放射光実験の概要	12
2.2.2 X 線吸収実験	13~14
2.2.2.1 X 線吸収スペクトル (XAS:X-ray Absorption Spectroscopy)	13
2.2.2.2 X 線磁気円二色性 (XMCD:X-ray Magnetic Circular Dichroism)	14

2.3 放射光 X 線散乱実験	15~17
2.3.1 X 線散乱実験の概要	15
2.3.2 共鳴 X 線磁気散乱と非共鳴 X 線磁気散乱	17
2.4 構造因子	18~24
2.4.1 原子散乱振幅	18
2.4.2 電荷構造因子	19
2.4.3 磁気およびスピンの構造因子	19~21
2.4.3.1 磁気構造因子	19
2.4.3.2 スピン構造因子	21
2.5 Fullerton の A/B bilayer モデル	21
2.6 高角領域 X 線回折	22
2.7 小角領域 X 線散乱 (反射率)	24
第 3 章 放射光実験用多層膜試料	25~40
3.1 強磁性/非磁性多層膜の磁気特性	25~26
3.1.1 Fe/Au(001)多層膜の磁気特性	25
3.1.2 Co/Cu(111)多層膜の磁気特性	26
3.2 Fe/Au(001)多層膜	26~28
3.2.1 真空蒸着法 (MBE) の原理	27
3.2.2 Fe/Au(001)多層膜の作製方法	28
3.3 Co/Cu 多層膜の作製	31~40

3.3.1	マグネトロンスパッタリングの原理.....	31
3.3.2	スパッタリングの実験条件.....	32
3.3.3	Si 基板と Ta バッファ層.....	33
3.3.4	100 W 以下の RF パワーを用いた Co/Cu 多層膜の作製.....	34
3.3.5	放射光 X 線散乱実験用 Co/Cu(111)多層膜試料.....	35~39
3.3.5.1	Co/Cu(111)超格子多層膜：試料 A.....	35
3.3.5.2	Co/Cu(111)超格子多層膜：試料 B.....	37
3.3.5.3	RF パワーと Co/Cu 多層膜の結晶性に関する考察.....	39
3.3.6	放射光 X 線吸収実験用 Co/Cu 多層膜試料.....	40

第 4 章 放射光 X 線散乱実験および解析結果と考察..... 41~82

4.1	Fe/Au(001)多層膜中の Au 層誘起磁気構造.....	41~66
4.1.1	Au L ₃ 吸収端を用いた X 線吸収実験結果.....	41
4.1.2	Au L ₃ 吸収端を用いた X 線散乱実験結果.....	41~43
4.1.2.1	電荷回折プロファイルの測定結果.....	41
4.1.2.2	電荷回折プロファイルの解析方針と解析結果.....	42
4.1.2.3	電荷回折プロファイルの解析結果に対する考察.....	43
4.1.3	Au L ₃ 吸収端を用いた磁気回折プロファイルの測定結果.....	45
4.1.4	Au L ₃ 吸収端を用いた磁気回折プロファイルの解析結果.....	46~63
4.1.4.1	一様磁化モデルによる Fe の非共鳴磁気回折プロファイル.....	46
4.1.4.2	Au の界面磁化モデルによる共鳴磁気回折プロファイル.....	48
4.1.4.3	Au の拡張界面磁化モデルによる共鳴磁気回折プロファイル.....	50
4.1.4.4	Au の短周期振動モデルによる磁気回折プロファイル.....	52
4.1.4.5	Au の RKKY モデルによる共鳴磁気回折プロファイル.....	54
4.1.4.6	Au の一様磁化モデルによる共鳴磁気回折プロファイル.....	57

4.1.4.7 Au の大河内モデルによる共鳴磁気回折プロファイル	59
4.1.4.8 Au の非対称大河内モデルによる共鳴磁気回折プロファイル	63
4.1.4.9 Au の短周期変調モデルによる共鳴磁気回折プロファイル	63
4.1.5 Fe/Au(001)多層膜中の Au 層磁気構造解析結果に対する考察	66
4.2 Co/Cu(111)多層膜中の Cu 層磁気構造	66~82
4.2.1 Cu K 吸収端を用いた X 線吸収実験結果	66
4.2.2 Cu K 吸収端を用いた X 線散乱実験結果	68~80
4.2.2.1 Co/Cu 多層膜試料 A および B の電荷散乱プロファイルの測定結果	68
4.2.2.2 Co/Cu 多層膜試料 A の電荷散乱プロファイル解析結果	70
4.2.2.3 Co/Cu 多層膜試料 B の電荷散乱プロファイル解析結果.....	71
4.2.2.4 Co/Cu 多層膜試料 A および B の磁気散乱プロファイルの測定結果	71
4.2.2.5 Co/Cu 多層膜試料 A および B の磁気散乱プロファイルの解析結果	72
4.2.2.5.1 Cu の大河内モデルによる共鳴磁気散乱プロファイル	73
4.2.2.5.2 Cu の一様磁化モデルによる共鳴磁気散乱プロファイル	76
4.2.2.5.3 Cu の界面磁化モデルによる共鳴磁気散乱プロファイル	78
4.2.2.5.4 Cu の拡張界面磁化モデルによる共鳴磁気散乱プロファイル	80
4.2.3 Co/Cu(111)多層膜中の Cu 層磁気構造解析結果に対する考察.....	82
 第 5 章 総括.....	 83~84
5.1 考察	83
5.2 今後の課題	83
5.3 本研究の意義.....	84

付録	85~92
1 RKKY モデル	85
2 量子井戸モデル	87
3 吸収係数と散乱振幅	89~91
3.1 正常散乱振幅	89
3.2 XAS による電荷散乱振幅 ($f_c''(E)$) の導出	89
3.3 XMCD による磁気散乱振幅 ($f_m''(E)$) の導出	90
3.4 共鳴散乱振幅の実部 ($f_c'(E), f_m'(E)$) の導出	91
3 磁気散乱と Fullerton モデル	91
4 Parrat 理論の拡張による電荷および磁気反射率	92
参考文献	94
謝辞	95~96

第1章 導入

1.1 研究背景

ナノオーダーの厚さを持つ金属強磁性層と金属非磁性層を交互に重ねた磁性/非磁性金属多層膜の中には、非磁性層の膜厚を変化させると、隣接する二つの強磁性層の磁気モーメントの配列が反平行（反強磁性的）→平行（強磁性的）と周期的に変化する系がある^{1,2)}。この現象は振動的間接交換結合と呼ばれている。間接交換結合（interlayer exchange coupling）が注目され始めたきっかけは Ferrt らによる Fe/Cr 系における巨大磁気抵抗（Giant MagnetoResistance）の発見である³⁾。彼らは Fe/Cr 多層膜に磁場を印可すると、電気抵抗が数十%程度減少することを報告した。この変化はそれまで知られていた磁気抵抗効果では説明できない程大きなものであったことから巨大磁気抵抗と呼ばれ、注目を集めた。間接交換結合と GMR は発見後、比較的早期に HD（hard disc）の読み取りヘッドに応用された。このヘッドのメイン構造は、スピバルブ（spin bulve）と呼ばれており、GMR を検出する部位は2つの強磁性層によって Cu 等の非磁性層を挟んだ三層膜（trilayer）構造をとっている（図1）。この構造中の強磁性層の磁気モーメントは外部磁場のない状態では反強磁性的（反平行）に配列している。ここに外部磁場を印可すると、強磁性層の磁気モーメントの配列は強磁性的（平行）に変化し電気抵抗が減少する。この仕組みによって、HD から漏れる小さな磁場を大きな電気抵抗変化として検出することが可能となった。この結果、使用できる HD の容量が急激に増大し、今では数百ギガバイトの大容量 HD の使用が一般に普及している。

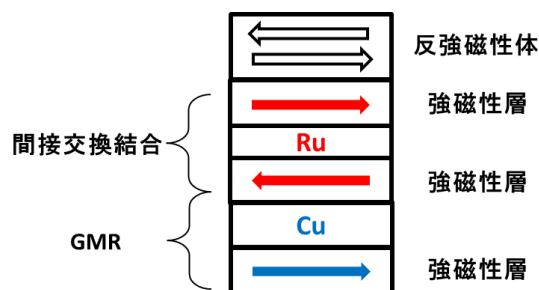


図1、スピバルブ（spin bulve）のイメージ

反強磁性体によってそれと接する強磁性層の磁気モーメントの方向はピン止めされている。反強磁性体が GMR 検出構造に影響を与えないように間接交換結合が使用される。間接交換結合に使用される非磁性層は一般に Ru である。GMR 検出構造の非磁性層には Cu が一般に使用される。

また、間接交換結合の磁気結合力は熱による磁気モーメントの揺らぎを抑制する効果があるため、間接交換結合は HD の記憶情報の保持にも応用されている。

このように間接交換結合や GMR はコンピューター産業を中心に急速に応用展開されたため、現代人の日常生活と深い関わりを持つ磁気特性となっている。一般に spin bulve の示す磁気抵抗比は 10%程度であり、間接交換結合多層膜や半導体磁気抵抗材料が示す値と比較するとそれほど大きくない。これは産業応用の観点から重要視されているのは磁気抵抗比の大きさだけでなく、その磁場依存性であることが多いことを意味している。間接交換結合を磁場検出センサー (Magnetic Field Sensor) として、例えば生体内の微弱磁場検出などに応用しようという試みも行われている。このような観点からも、小さな磁場変化によって磁気抵抗比が大きく変化するような材料がこれからもますます望まれると考えられる。

現象としての GMR は、モットの二流体モデル (図 2) を用いた説明でよく知られている。一方で、反強磁性的間接交換結合および一部の系が示す振動的間接交換結合の発現メカニズムは依然として未解明である。これまで理論研究サイドからは、非磁性層の伝導電子と磁性層の交換分裂した 3d 電子との相互作用から振動的間接交換結合を説明する量子井戸モデル⁴⁾や、RKKY モデル⁵⁾等が提唱されている。これらのモデルから、強磁性層に挟まれた非磁性層には磁気分極が誘起されており、この磁気分極は多層膜の深さ方向にモデルに特有の分布状態 (磁気構造) をとると予想される。しかし、強磁性層に接する非磁性層に誘起された微弱な磁気モーメントを、実験室で通常用いられる振動型磁化測定装置 (VSM : Vibrating Sample Magnetometer) 等の磁気測定法によって検出するのは困難である。一方、我々が放射光施設 (SPring-8) にて独自に開発・発展させてきた元素選択的高感度磁気プローブである共鳴 X 線磁気散乱

(RXMS : Resonant X-ray Magnetic Scattering) 実験を用いれば、非磁性層の磁気構造を反映した磁気散乱角度プロファイルを測定することができるため、非磁性層に誘起されていると予想されるこれらの磁気構造モデルの検証が可能になる⁶⁾。本論文では、RXMS を主な手法として鍵を握ると考えられる非磁性層の磁気構造を実験的に明らかにし、間接交換結合の起源に迫る考えである。そこで、典型的な振動的間接交換結合を示す Fe/Au(001)および Co/Cu(111)系を対象とした研究を行った。前者では局在性の強い Au 5d、後者ではより自由電子に近い Cu 4p 伝導電子の電子状態 (磁気状態) が観測できるため、異なる磁気構造が得られると期待される。間接交換結合の本質は、伝導電子と磁気モーメントの相互作用であると考えられる。したがって間接交換結合の解明によって、発展が著しい電子産業の中核を担うスピントロニクス発展にも貢献できると考えている。

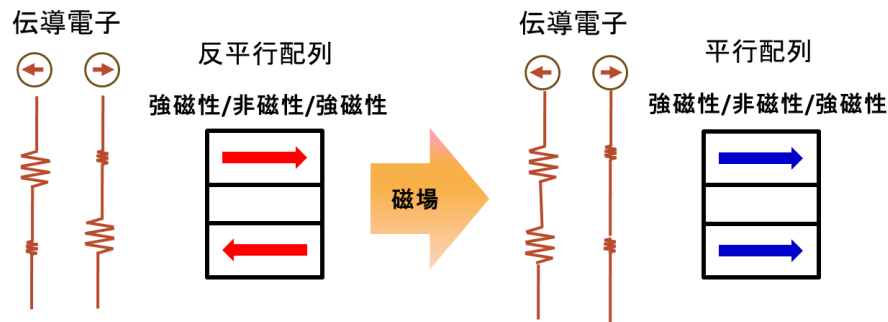


図 2、モットの二流体モデルによる GMR の説明図

図中では簡単のため強磁性/非磁性多層膜の最小構成単位である三層膜構造を示してある。磁場印加により、反平行配列から平行配列へと変化すると、片方の電子は殆ど散乱を受けずに通過できるようになり、電気抵抗が大きく減少する。これは、多層膜の周期が平均自由行程より短くなると、電気抵抗は伝導電子のアップスピンとダウンスピンがつくる並列回路の抵抗として考えることができるためである。

1.2 振動的間接交換結合の理論モデル^{4,5)}

1.2.1 量子井戸モデル⁴⁾

ここでは Fe と Au のバンド構造を例として振動的間接交換結合の理論モデルとして知られている量子井戸モデルについて説明する。今、Fe/Au 多層膜のように Fe 層と Au 層が接している状況を考える。Fe は強磁性であるため、Fe の伝導電子が形成するバンドは交換分裂している (図 3 右)。ここではマジョリティスピンをアップスピン、マイノリティスピンをダウンスピンとする。この分裂したバンドのうち、アップスピンバンドはフェルミ準位より下に電子が移れる状態があるが、ダウンスピンバンドはない。このため、Au 層の伝導電子のうちアップスピンは Fe 層へと移動できるが、ダウンスピンは Fe 層へと移ることができず界面で反射される。この反射が両側の界面で起きれば、ダウンスピンは量子井戸状態を形成する。

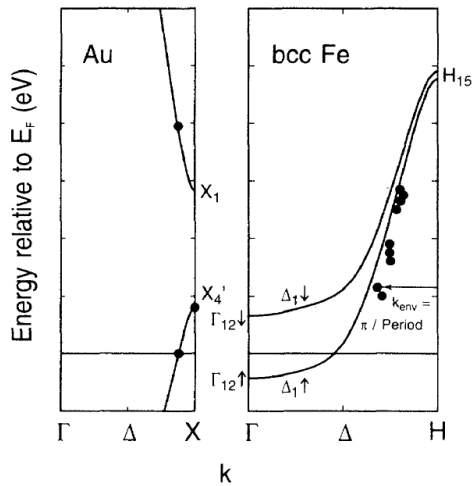


図 3、 Δ_1 対象性を持つ Fe と Au の伝導電子 (s, p) のバンド⁴⁾

Au 層から Fe 層に移ろうとする伝導電子のうち、マイノリティスピン (ダウンスピン) は界面で反射され、量子井戸状態を形成する。

この時、ダウンスピンが形成するバンドは二次元的になり、状態密度は階段状になる。一方、量子井戸状態を形成しない場合は三次元的なバンドを形成し、放物線状の状態密度を与える (図 4)。最終的に間接交換結合が強磁性的になるか、反強磁性的になるか (フェルミ準位において、階段状の状態密度と放物線状の状態密度のどちらが大きくなるか) は電子系のエネルギーによって決定される (付録 2 参照)。

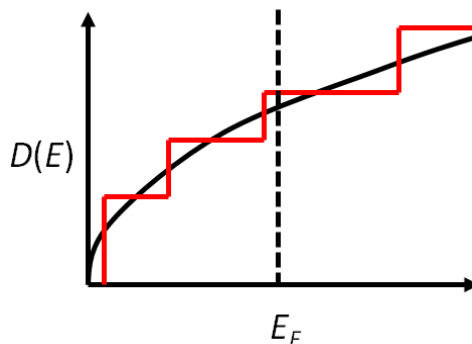


図 4、量子井戸モデルにおける状態密度とフェルミ準位のイメージ

量子井戸を形成したダウンスピンの状態密度は赤色で、黒で示した放物線は量子井戸を形成しない場合の三次元的なバンド構造による状態密度を示している。フェルミ準位においてどちらの状態密度が大きくなるかは、非磁性層の膜厚で決まる。

この機構によって、振動的間接交換結合が説明される。また、量子井戸状態を形成しているダウンスピンと、していないアップスピンは互いに異なる空間分布状態にあるため、非磁性層に磁気モーメントが生じると期待される。このような磁気モーメントは特に誘起磁気分極と呼ばれる。この誘起磁気分極の深さ分布を一般に誘起磁気構造 (induced magnetic structure) と呼ぶ。論文中では単に磁気構造と呼ぶこともある。

1.2.2 RKKY モデル⁵⁾

RKKY モデルでは量子井戸モデルとは違った観点から、振動的間接交換結合を導いている。このモデルでは強磁性層のスピンの相互作用が、伝導電子に対する有効磁場となる。したがって、有効磁場の方向が強磁性層磁化と平行であれば、伝導電子は強磁性層のスピンの平行な方向に磁化される。一方、強磁性層磁化と反平行であれば、伝導電子は強磁性層のスピンの反平行な方向に磁化されることになる。この強磁性層のスピンの相互作用は最近接の状態では強磁性的に、離れるにつれて反強磁性的、強磁性的と相互作用が振動的に変化する。最近接の状態では強磁性的になるため、非磁性層の膜厚分だけ離れた位置で、この相互作用が強磁性的な場合は、強磁性層間の結合は間接的に強磁性的になり (図 5 左)、逆にこの相互作用が反強磁性的な場合は、強磁性層間の結合は間接的に反強磁性的になる (図 5 右)。

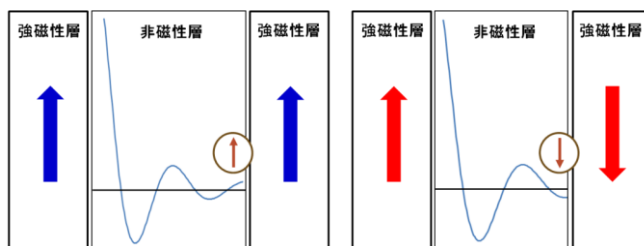


図 5、RKKY モデルによる振動的間接交換結合のイメージ

左に強磁性的間接交換結合を、右に反強磁性的間接交換結合を示した。非磁性層中に片方 (両図とも左側) の強磁性層と伝導電子の振動的な相互作用を表した。非磁性層の膜厚分だけ離れた位置でこの相互作用が強磁性的になるか、反強磁性的になるかは非磁性層厚で定まる。これにかかわらず、この位置で伝導電子ともう片方 (両図とも右側) の強磁性層のスピンの相互作用は強磁性的になる (最近接であるため)。

このようにして、振動的間接交換結合が現れることが説明される。RKKY モデルからは磁気モーメントの向きが振動するような磁気構造が非磁性層に誘起されていると予想される。この磁気構造の振動の周期はフェルミ波数で与えられるため、RKKY モデルの非磁性層磁気構造は数原子層に渡る長周期振動を示すことになる。

1.3 大河内モデル⁷⁾

大河内らは MBE (Molecular Beam Epitaxy) を用いて反強磁性間接交換結合および強磁性間接交換結合したエピタキシャル Fe/Au(001)超格子多層膜を作製し、SPring-8 において小角領域共鳴 X 線磁気散乱実験を行った。測定に用いた X 線は Au L₃ 吸収端に相当し、Au の 5d 電子に誘起された磁気構造を解明するのがその目的であった。この二つの試料に対して測定された磁気散乱角度プロファイルを再現するために、彼らは Au 層の磁気構造モデルとして RKKY モデル (図 6)、一様磁化モデルや界面モデルなどこれまで間接交換結合に関する理論研究で報告されている様々な磁気構造モデルを仮定して、磁気散乱角度プロファイルのシュミレーションを行ったが、いずれのモデルも Fe/Au(001)多層膜中の Au 層の磁気構造としてふさわしくないという結果が得られた。

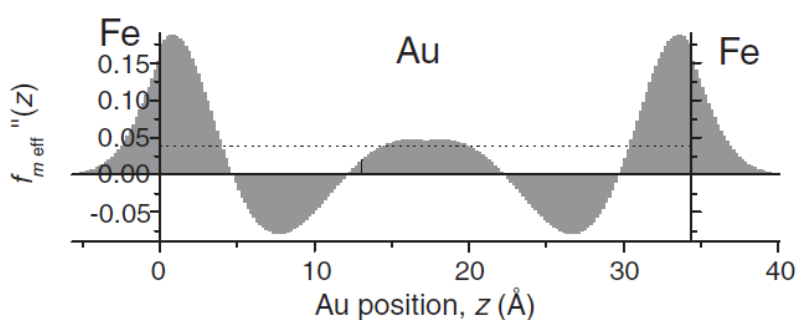


図 6、Au 層誘起磁気構造として仮定された RKKY モデル⁷⁾

図の横軸は Fe/Au(001)多層膜中の Au 層の膜厚に対応している。縦軸は Au の磁気散乱振幅の相対的な大きさを表している。灰色で示された領域が磁気構造になる。磁気散乱は磁場を印加した状態で測定されるため、Fe 層の磁気モーメントは平行に配列した状態にある。振動の周期は Au のフェルミ波数を用いて算出されており、約 1.5 nm である。

ところが、大河内らが独自に考えだした磁気構造（図7の灰色の領域）を仮定した場合には、観測された磁気散乱角度プロファイルを再現することができた。大河内らの考えでは、界面から Au 層内部に向けて減衰する成分（図7の点線）は、界面における Fe 原子による磁気近接効果の影響によって生じた磁気構造であり、界面から内部に向けて増加する成分（図7の実線）は、振動的間接交換結合の理論モデルで説明したメカニズムによって Au 層に生じた磁気構造である。大河内らの解析によると Fe 層と Au 層の界面のラフネスは $\sim 2 \text{ \AA}$ である。

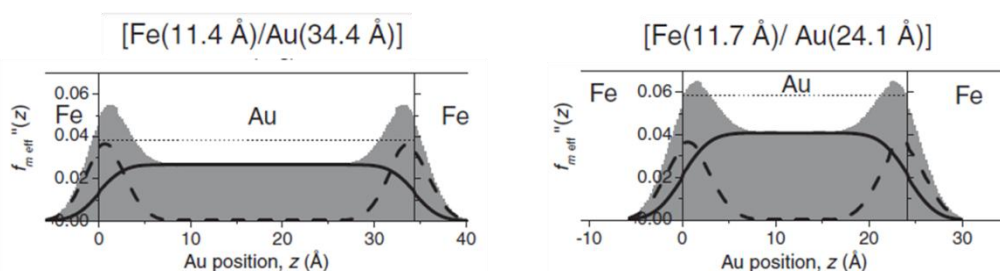


図7、大河内モデル⁷⁾

それぞれの図の上に、多層膜の周期構造を示した。左図は反強磁性間接交換結合した Fe/Au(001) 多層膜の Au 層磁気構造として仮定された大河内モデル、右図は強磁性間接交換結合した Fe/Au(001) 多層膜の Au 層磁気構造として仮定された大河内モデルである。それぞれの図の横軸は Fe/Au(001) 多層膜中の Au 層の膜厚に対応している。縦軸は Au の磁気散乱振幅の相対的な大きさを表している。灰色で示された領域が磁気構造になる。磁気散乱は磁場を印加した状態で測定されるため、Fe 層の磁気モーメントは平行に配列した状態にある（0 磁場では図の左の試料中の Fe 層の磁気モーメントの配列は反平行になる）。

1.4 研究目的

1.4.1 高角領域共鳴 X 線磁気回折実験によって Fe/Au(001) 多層膜中の Au 層磁気構造を研究する目的

大河内らは Au L_3 吸収端を用いた小角領域共鳴 X 線磁気散乱実験によって Fe/Au(001) 多層膜中の Au 層磁気構造に対して大河内モデルを提唱した。一方 Hirai⁸⁾ や Samant⁹⁾ らは Fe/Cu および Co/Cu 系に関する理論計算で、Cu 層内に誘起された磁気構造が原子層ごとに振動する可能性を示した（図8）。これは RKKY モデルで知られているような数原子層に渡る長周期振動（long-period oscillation）型磁気構造とは異なり、短周期振動（short-period oscillation）型

磁気構造であると考えることができる。

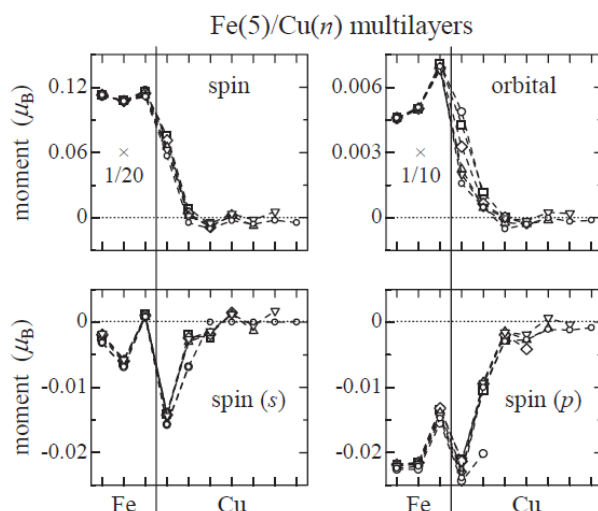


Fig. 1. Site-dependence of magnetic moments of Fe and Cu atoms for the Fe(5)/Cu(n) multilayers with $n = 1, 3, \dots, 13$.

図 8、Cu 層中に誘起された短周期振動型磁気構造⁸⁾

これら 4 つの図は Cu 層中に誘起されたスピンモーメントや軌道モーメントが Fe/Cu 界面から Cu 層内に向けて、振動しながら減衰する様子を示している。

大河内らはこのように原子層ごとに変化する磁気構造モデルの可能性は議論することができなかつた。この理由は、測定角度範囲から決まる磁気構造に対する深さ分解能にある。大河内らは $2\theta < 12^\circ$ の小角領域で実験を行ったため、ブラッグ条件から判断すると決定される磁気構造に対する深さ分解能は約 6 \AA 程度である。Au の(002)原子面間隔程度 ($\sim 2 \text{ \AA}$) の深さ分解能を得るためには、高角領域 ($2\theta \sim 30^\circ$) において、実験を行う必要がある。そこで、本研究では高角領域における共鳴 X 線磁気回折実験によって、Fe/Au(001)多層膜中の Au 層誘起磁気構造が Au 原子層ごとに振動または変調しているかどうかを明らかにすることを目的とした。

1.4.2 小角領域共鳴 X 線磁気散乱によって Co/Cu(111)多層膜中の Cu 層誘起磁気構造を研究する目的

AuL₃ 吸収端を用いた Fe/Au 多層膜中の共鳴 X 線磁気散乱 (回折) 実験では、Au 5d 伝導電子の示す磁気構造を測定している。d 電子は局在しており一般に s、p 電子に比べると自由電子としての性格が弱い。したがって特に界面付近の磁気

構造は、振動的間接交換結合の理論モデルから予想されるような 5d 伝導電子のアップスピンとダウンスピンの空間分布の差だけでなく、Fe の 3d 磁気モーメントが作る磁場による影響（磁気近接効果）を受けている可能性がある。このため振動的間接交換結合の本質に迫るためには、より自由電子に近い sp 伝導電子を調査できる系で実験を行う必要がある。これには Co/Cu 系が適している。

石地らは Cu K 端を用いた小角領域共鳴 X 線磁気散乱によって Co/Cu 多層膜中の Cu 層誘起磁気構造を調査したが、試料として用いた Co/Cu 多層膜は結晶配向を示していなかった¹⁰⁾。このため、磁気構造が Cu(111)と Cu(002)のいずれに由来するのかがわからなかった。また、石地らは放射光実験用の反強磁性間接交換結合した Co/Cu 多層膜試料を準備することができなかったため、測定は強磁性間接交換結合を示す Co/Cu 多層膜に対してのみ行われた。

そこで本研究では反強磁性間接交換結合および強磁性間接交換結合を示す Co/Cu(111)多層膜を作製し、Cu K 吸収端 (1s→4p) による小角領域共鳴 X 線磁気散乱実験によって Cu 4p 伝導電子の示す磁気構造を明らかにすることを目的とした。

第 2 章 放射光実験

2.1 放射光 X 線による元素選択的磁気測定 of 原理^{11,12)}

ここでは、放射光で利用できる吸収端や円偏光 X 線を用いてなぜ Au の 5d 軌道や Cu の 4p 軌道の磁気状態が測定できるかについて簡単に説明する。

今、入射 X 線の強度が内殻の電子軌道と外殻にある電子軌道のエネルギー差以上のエネルギーを持っていると、電子は内殻の軌道から外殻の軌道へ遷移する（電気双極子遷移）。このようなエネルギーを吸収端と呼び、p 軌道から d 軌道への遷移は L 吸収端、s 軌道から p 軌道への遷移は K 吸収端と呼ばれている ($\Delta l = \pm 1$)。また、同じ L 吸収端であっても元素によってそのエネルギーは異なる。したがって吸収端によって、測定に軌道選択性や元素選択性が出てくる。このため吸収端を使うことで、Fe/Au 多層膜中の Au の 5d 電子や、Co/Cu 多層膜中の Cu の 4p 電子を選択的に測定することができる。Au 原子の電子配置は $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ であるため、5d 軌道は完全に満たされているが、固体中では 5d 軌道は 6s 軌道等とバンドをつくっているため、5d 軌道には空準位が存在する。この結果 5d 軌道への電子遷移が可能になる。

右円偏光は+ヘリシティ、左円偏光は-ヘリシティをもつとすると、右円偏

光 X 線によって電子双極子遷移が起きると遷移後の電子の磁気量指数（軌道角運動量の z 成分）は遷移前の状態の磁気量指数に +1 された値をとり、逆に左円偏光 X 線によって電子双極子遷移が起きると遷移後の電子の磁気量指数は遷移前の磁気量指数から -1 された値をとる ($\Delta m = \pm 1$)。この時遷移前後で電子のスピン量指数 ($1/2$ または $-1/2$) は保存されている ($\Delta s = 0$)。X 線のヘリシティと電子遷移にはこのような関係がある。今、スピン軌道相互作用がないとして 3p 軌道から 3d 軌道への電子遷移を考えると、図 9 のように +ヘリシティの場合の遷移確率（実線上の数字 1、3、6）と -ヘリシティの場合の遷移確率（点線上の数字 1、3、6）の和は等しくなり、ヘリシティに関する吸収係数の差 (XMCD) や、散乱強度差（共鳴磁気散乱）は観測されない。

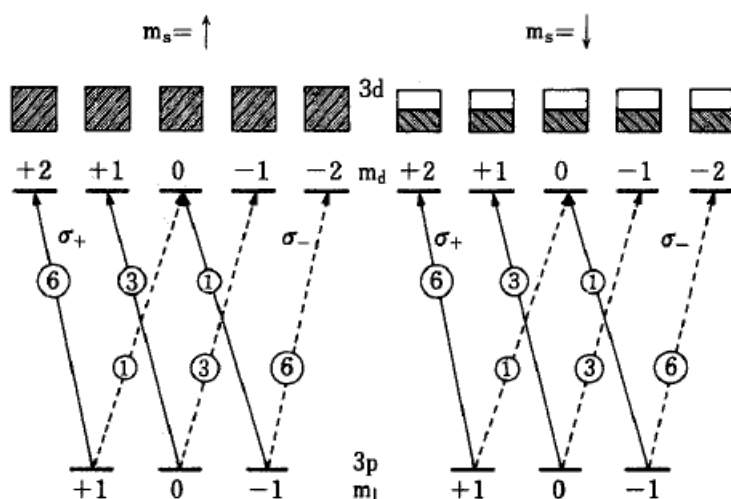


図 9、スピン軌道相互作用がない場合の $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$ 円偏光相対遷移確率（○内の数字）¹²⁾

左はマジョリティスピンのエネルギー準位、右はマイノリティスピンのエネルギー準位への電子双極子遷移を示した。相対遷移確率は○内の数字で (σ^+ は+ヘリシティ X 線による遷移確率、 σ^- は-ヘリシティ X 線による遷移確率を示している)、3d 軌道の占有確率は□で示した。□が完全に塗りつぶされている場合はその軌道は完全に満たされている。したがって左に示したマジョリティスピン軌道は全て埋まっているが、右のマイノリティスピン軌道はどれも等しい確率で占有されてはいるものの、どの軌道も完全に満たされていない。このような状態は Ni などの強磁性金属で実現されている。スピン軌道相互作用があれば、このマイノリティスピン軌道の占有確率は図 10 右のようになる。

一方、磁性体では、電子のスピンが打ち消されず残っているため 3d 電子のスピンモーメントと軌道モーメントの相互作用があり、m の値によって異なるエ

エネルギー準位に分裂する。実際には遷移時に 3p 軌道にできるホールによるスピン軌道相互作用があるため 3p 軌道も異なるエネルギー準位に分裂する。このため図 10 に示すように + へリシティによる遷移確率と - へリシティによる遷移確率の和は等しくなくなり、へリシティに関する吸収係数の差 (XMCD) や、散乱強度差 (共鳴磁気散乱) が観測される。

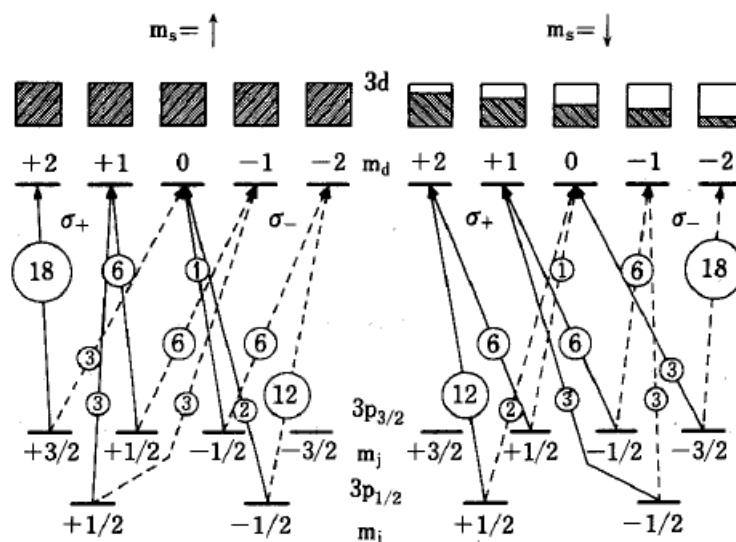


図 10、スピン軌道相互作用がある場合の $2p^63d^n \rightarrow 2p^53d^{n+1}$ 円偏光相対遷移確率 (○内の数字) ¹²⁾

左はマジョリティスピンのエネルギー準位、右はマイノリティスピンのエネルギー準位への電子双極子遷移を示した。相対遷移確率は○内の数字で (σ_+ は+へリシティ X 線による遷移確率、 σ_- は-へリシティ X 線による遷移確率を示している)、3d 軌道の占有確率は□で示した。□が完全に塗りつぶされている場合はその軌道は完全に満たされている。したがって左に示したマジョリティスピン軌道は全て埋まっているが、右のマイノリティスピン軌道はスピン軌道相互作用のため、図では同じエネルギーを持つような印象を与えるが、m の値によってエネルギーが異なるため、それぞれ異なる確率で占有されている。また 3p 軌道もスピン軌道相互作用のため全軌道角運動量が 3/2 の 4 つの軌道と 1/2 の 2 つの軌道に分裂している。

したがって Fe/Au 多層膜中の Au の 5d 伝導電子が磁気モーメントをもっていれば、Au L_3 吸収端エネルギーをもつ左右円偏光 X 線を用いることで Au の 5d 伝導電子の磁気状態が測定できるはずである。 L_3 吸収端とはスピン軌道相互作用によって分裂した $2p_{3/2}$ 準位から (全軌道角運動量が 3/2 と 1/2 の二つの状態に分かれている) 電子が励起されることを意味している。

2.2 放射光 X 線吸収実験^{11, 13)}

2.2.1 SPring-8 における放射光実験の概要

SPring-8 は第 3 世代放射光施設の一つであり、大きな特徴は得られる X 線の輝度（一般的な X 線発生装置のものと比較して約 1 億倍程度）と広いエネルギー範囲（軟 X 線から硬 X 線、またガンマ線や赤外線）である。そのため、物質科学だけでなく生命科学、医学、地球科学や環境科学に至る様々な分野の最先端研究に利用されている。偏向電磁石やアンジュレーターによって生み出された高輝度な放射光は、さらにモノクロメーターやダイヤモンド移相子を通してユーザーが実験を行うハッチまでたどり着く。リングで得られる放射光は直線偏光であるが、ダイヤモンド移相子によって左右円偏光に変換することができる。したがってユーザーは、各自の実験目的に応じて直線偏光または円偏光を選択できるだけでなく、左円偏光と右円偏光の違い（ヘリシティの違い）を利用した実験を行うことができる。これに加えて、放射光実験で利用できる X 線のエネルギー範囲は広く、吸収端と呼ばれる内殻電子が外殻へと励起されるエネルギーを用いることができる。このため、元素選択性や軌道選択性を持つ測定が可能になる。SPring-8 BL39XU には硬エネルギー X 線領域の放射光を用いて X 線吸収実験や磁気プローブである X 線磁気円偏光二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism) を測定するためのプログラムや、実験配置（下図）が準備されており、ユーザーは試料のみを準備すればよいことになっている。ただし XMCD 測定で用いる試料は X 線をよく透過する有機物のフィルム上に作成した多層膜になるため、この多層膜の結晶構造は一般に多結晶でその結晶性も低いものになる。X 線の透過前後の強度差は、試料前後に設置されているイオンチェンバ (I.C.) によって測定される。XMCD スペクトルの測定は試料面内に磁場を印加しながら行う。このとき、試料面（磁場の印可方向）と X 線の進行方向がなす角度は 45 度になっている。実際に観測される XMCD は磁場印可方向のものではなくて、その X 線方向への投影成分となる。非磁性層に誘起された磁気分極の深さ分布（磁気構造）を測定するには角度プロファイルを測定する必要があるが、吸収実験ではこのように測定角度の自由度が低い。したがって磁気構造を観測するには、散乱実験配置での測定が重要になる。

X 線と磁気モーメントの相対的な位置関係によって吸収量に差が生じる。したがってヘリシティの違いによる吸収量の差を正確に測定するため、磁場印可方向が異なることで生じる吸収量の差も測定しておき、これをヘリシティの違いによる吸収量の差から引いておく。我々が放射光 X 線を用いて X 線吸収実験

を行う目的は、磁気構造の測定そのものではなく、散乱測定で使用する X 線のエネルギーを決めること、そして電荷・磁気回折プロファイルを計算するために必要な電荷・磁気散乱振幅を実験的に得ることである。

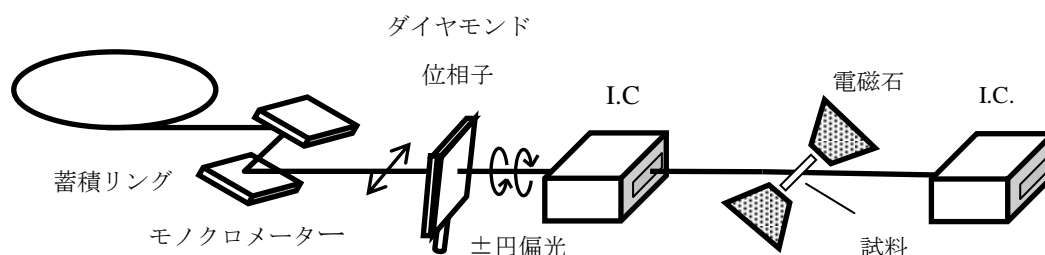


図 11、X 線吸収実験配置の概略図

モノクロメーターは X 線の単色化に、I.C (イオンチェンバー) は、入射 X 線の強度と透過 X 線の強度をモニターするのに使用する。電磁石によって試料の面内に磁場を印可しながら測定を行う。

2.2.2 X 線吸収実験

2.2.2.1 X 線吸収スペクトル (XAS : X-ray Absorption Spectroscopy)

X 線が試料に入射すると様々な形で散乱を受ける。その結果、X 線強度は入射時に比べて小さくなる。入射 X 線の強度を I_0 とすると、試料透過後の X 線強度 I との関係は吸収係数 μ [cm^{-1}] と試料厚 t を用いて以下のように与えられる。

$$I = I_0 \exp(-\mu t)$$

内殻電子軌道と外殻電子軌道のエネルギー差より小さいエネルギーを持つ X 線が入射した場合は、内殻電子は励起されず吸収係数は小さい。一方それ以上のエネルギーをもつ X 線が入射した場合、吸収係数は大きな値を示す。これは内殻から外殻への電子遷移に伴う共鳴現象のためであると理解されている。磁性体では、+ヘリシティ X 線が入射した場合の吸収係数 μ^+ と -ヘリシティ X 線による吸収係数 μ^- は異なるため、異なる X 線吸収スペクトル (XAS) が得られる (図 12)。

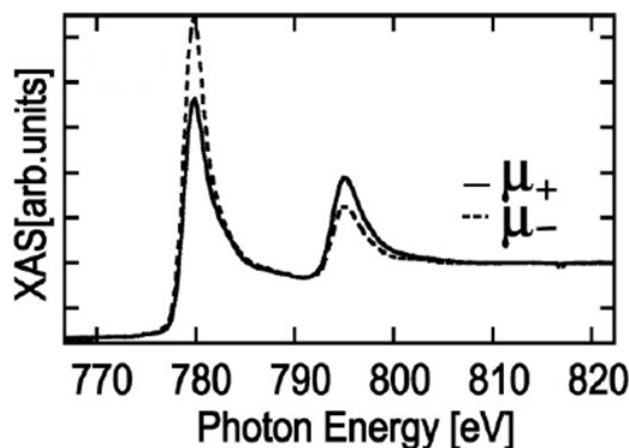


図 12、Co の L₂ および L₃ 吸収端における X 線吸収スペクトル¹⁴⁾

有機物基板上に作製した Co 薄膜が示す X 線吸収スペクトルを示した。780 eV 付近のピークは Co の L₃、795 eV 付近のピークは Co の L₂ 吸収端に対応する。実線は+ヘリシティ X 線の吸収スペクトル、点線は-ヘリシティ X 線の吸収スペクトルを示している

XAS の形状は元素や吸収端に特有のものになる。また XAS のジャンプ量 (μ の変化量) は電磁気学で知られている関係 (付録 3.2 参照) から、電荷散乱振幅に変換することができる。左右円偏光 X 線を用いる場合、ヘリシティに関する吸収係数の平均 $\bar{\mu} = (\mu^+ + \mu^-)/2$ を考えたジャンプ量 $\bar{\mu}_{jump}$ から、電荷散乱振幅を求めることになる。

2.2.2.2 X 線磁気円二色性 (XMCD : X-ray Magnetic Circular Dichroism)

XAS の時と同様に、磁性体であれば+ヘリシティ X 線が入射した場合の吸収係数 μ^+ と-ヘリシティ X 線が入射した場合の吸収係数 μ^- は異なる。吸収端周辺において $(\mu^+ - \mu^-)t$ の X 線エネルギー依存性を測定したものを XMCD スペクトルと呼ぶ、図 12 の XAS に対応する XMCD スペクトルを図 13 に示す。XMCD の形状は磁性元素や吸収端の種類に特有のものになる。XMCD 測定から、電磁気学で知られている吸収係数と散乱振幅の関係 (付録 3.3 参照) から、磁気散乱振幅を求めることができる。

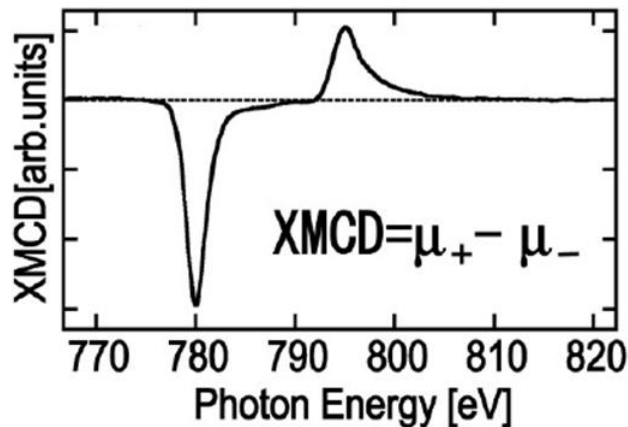


図 13、Co の L₂ および L₃ 吸収端における XMCD スペクトル¹⁴⁾

有機物基板上に作製した Co 薄膜が示す X 線吸収スペクトルを示した。780 eV 付近のピークは Co の L₃、795 eV 付近のピークは Co の L₂ 吸収端に対応する。

2.3 放射光 X 線散乱実験

2.3.1 X 線散乱実験の概要

吸収実験では試料を透過した X 線を測定していたが、ここでは試料によって散乱された X 線を測定することになる。散乱実験配置の概略図を下に示す。本論文で扱う散乱実験はこの配置によって測定される。四軸回折計 (Huber four-circle diffractometer) には、試料 (結晶基板上的多層膜) と X 線ビーム通過穴のあいたドーナツ状電磁石 (玉川製作所) を取り付けてある。X 線 (ダイレクトビーム) は真空ラインから、紙面上で左から右方向に直進する。この時試料および電磁石が一体となって回転することで、X 線入射角 (θ 軸) が調節される。これと独立に、尾の部分 (スリット、フィルターそしてフォトダイオードディテクター) が回転し 2θ 角 (軸) を調節する。このようにして X 線の入射角 θ に対する 2θ 方向の鏡面散乱を測定することができる。

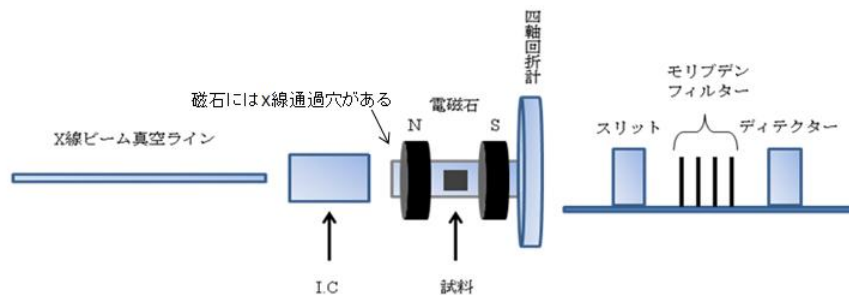


図 14、散乱実験配置の説明図

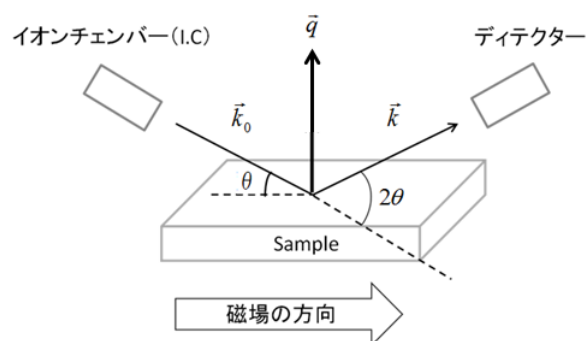


図 15、散乱実験配置の説明図

\vec{k}_0 は入射 X 線の波数ベクトル、 \vec{k} は散乱 X 線の波数ベクトル。 \vec{q} は散乱ベクトルで $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ を満たしている。鏡面反射では \vec{q} は基板（膜面）に垂直になる。

鏡面反射では散乱ベクトル \vec{q} は膜面に対して垂直になる。また、 \vec{q} の z 成分 q_z (スカラー量) と X 線の波長 λ 、鏡面反射の測定角度 θ には以下の関係が成立する。

$$q_z = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

正しい測定を行うために、まずダイレクトビーム位置を $\theta = 2\theta = 0.000$ に合わせる必要がある。次に薄膜試料の測定で一般的に行われる半割と呼ばれる試料の高さ (Z 軸) 調節を行わなければならない。ここで高さは紙面に垂直な方向である。この操作によって、試料がない時と比較して $\theta = 2\theta = 0.000$ の位置でディテクターに入る X 線強度は試料がない場合の約半分になるように設定される。半割が終了したら、吸収実験から決定したエネルギーを持つ左右円偏光 X 線に

よって試料の電荷散乱角度プロファイルの測定を行う。この場合入射 X 線強度はイオンチェンバー (I.C) で、電荷散乱強度はアバランシェフォトダイオードディテクター (APD) でモニターする。+ヘリシティ X 線による散乱強度 $I^+(\vec{q})$ と、-ヘリシティ X 線による散乱強度を $I^-(\vec{q})$ とすると、電荷散乱はこれらの和強度 $I^+(\vec{q})+I^-(\vec{q})$ となる。電荷散乱プロファイルの測定後、引き続き磁気散乱プロファイルを測定する。磁気散乱の場合入射 X 線強度はイオンチェンバー (I.C) で、磁気散乱強度は APD またはシリコンフォトダイオードディテクターでモニターする。+ヘリシティ X 線による散乱強度 $I^+(\vec{q})$ と、-ヘリシティ X 線による散乱強度を $I^-(\vec{q})$ とすると、磁気散乱はこれらの差強度 $I^+(\vec{q})-I^-(\vec{q})$ となる。吸収実験の場合と同様に、入射 X 線と磁気モーメントの電磁気学的な相互作用を考えると、上図のような方向 (+) に磁場をかけた場合と、反対方向 (-) にかけた場合 (上図で N と S を入れ替える) で磁気散乱は異なる。したがって真の磁気散乱は、+磁場方向で測定された $I^+(\vec{q})-I^-(\vec{q})$ すなわち $I^{++}(\vec{q})-I^{+-}(\vec{q})$ と -磁場方向で測定された磁気散乱 $I^{-+}(\vec{q})-I^{--}(\vec{q})$ の差 $\{I^{++}(\vec{q})-I^{+-}(\vec{q})\}-\{I^{-+}(\vec{q})-I^{--}(\vec{q})\}$ で与えられる。

2.3.2 共鳴 X 線磁気散乱と非共鳴 X 線磁気散乱 ^{13, 15)}

X 線は原子のもつ電荷や電子のスピンと相互作用し散乱される。原子内の主に電子の分布が振動されると、電気双極子輻射が起き、散乱 X 線が生じる。これは純電荷散乱と呼ばれ、通常の X 線回折などで観測される散乱 X 線である。一方入射 X 線の振動する磁場は原子内の電子スピンが行う歳差運動の方向を振動させる。この結果、磁気双極子輻射が励起され散乱 X 線が生じる。これは純磁気散乱と呼ばれ、非常に小さいため実験的に観測するのは難しい。これらの純電荷散乱と純磁気散乱から生じた干渉散乱を本論文では磁気散乱と呼ぶ。この磁気散乱は吸収端付近では増大することが見出された。これは、X 線吸収の時と同様に、吸収端付近のエネルギーをもつ X 線によって、電子が外殻の電子軌道へ励起された後、この外殻電子軌道から電子がすぐにもとの内殻電子軌道へと落ちてくる共鳴散乱と呼ばれる過程が存在するためであると考えられている。この結果入射 X 線と同じエネルギーの X 線が放出される。実際に測定される磁気散乱には共鳴現象を伴う共鳴磁気散乱と、伴わない非共鳴磁気散乱が存在する。入射 X 線のヘリシティに関する和強度 $I^+(\vec{q})+I^-(\vec{q})$ を考えると、和強度

には純電荷散乱と磁気散乱そして純磁気散乱が含まれている。一方差強度 $I^+(\vec{q}) - I^-(\vec{q})$ には純電荷散乱は含まれない。磁気散乱は共鳴元素の場合は電荷構造因子と磁気構造因子、非共鳴元素の場合は電荷構造因子とスピン構造因子によって決定される (§ 2.4 参照)。測定角度が小角の場合、非共鳴磁気散乱は無視できるが高角領域では無視できない。したがって Au L_3 吸収端を用いた高角領域磁気回折実験で測定する $I^+(\vec{q}) - I^-(\vec{q})$ については Au の共鳴磁気散乱と Fe の非共鳴磁気散乱の両方を考える必要があるが、Cu K 吸収端を用いた小角領域磁気散乱実験で測定する $I^+(\vec{q}) - I^-(\vec{q})$ については Cu の共鳴磁気散乱のみを考えればよい。

2.4 構造因子 (13, 16, 17, 18, 19)

2.4.1 原子散乱振幅

原子による X 線の散乱の主体は電子である。原子散乱振幅は 1 原子から散乱された球面波の振幅を表わしている。したがって、原子内における、X 線散乱位置の違いから生じる位相のずれを考慮して算出される。ここで原子散乱振幅には補正項が生じる。この補正項 (共鳴元素では異常散乱項) は複素数 $f' - if''$ の形をとっている。異常散乱項の虚数部 f'' と電子遷移を伴う X 線吸収実験によって測定される吸収係数 μ の関係は電磁気学においてよく知られており (付録 3 参照)、これらは相互に変換可能である。そこで本研究では X 線吸収実験によって共鳴元素の吸収係数を求め、そこから共鳴元素の電荷および磁気散乱振幅を算出している。

2.4.2 電荷構造因子

多層膜中の深さ位置の違いによって生じる位相差を考慮して、多層膜全体（全ての原子層）の電荷散乱振幅を足し合わせた電荷構造因子は以下のように書ける。

$$F_c(\vec{q}) = \sum_j f_{c,j} \sigma_j \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{z}_j)$$

σ_j は多層膜中のある原子面 j の原子数密度、 z_j は j 番目の原子層の多層膜の深さ位置を示す位置ベクトルである。電荷散乱振幅 $f_{c,j}$ は以下のように表わされる。

$$f_{c,j} = f_{c,j}^0 + f'_{c,j} - if''_{c,j}$$

$f_{c,j}^0$ は電荷散乱形状因子（原子形状因子）と呼ばれ、測定角度に依存した X 線散乱能を与える。これについては非共鳴、共鳴元素ともに Cromer and Mann の値¹⁶⁾を用いる。 $f'_{c,j} - if''_{c,j}$ は原子面 j が共鳴元素からなる場合は X 線吸収実験の XAS から求めた $f''_{c,j}$ と $f'_{c,j}$ を用いる（ f'_c の求め方は付録 3.4 参照）。他方、原子面 j が非共鳴元素からなる場合は、 $f'_c - if''_c$ は Cromer-Lieberman¹⁷⁾の値を使う。円偏光 X 線の場合、電荷回折プロファイルは以下のようなになる。

$$I^+(\vec{q}) + I^-(\vec{q}) = (1 + \cos^2 2\theta) (F_c^*(\vec{q}) F_c(\vec{q}))$$

2.4.3 磁気およびスピン構造因子

2.4.3.1 磁気構造因子

多層膜中の深さ位置の違いによって生じる位相差を考慮して、多層膜全体（全ての原子層）の共鳴磁気散乱振幅を足し合わせた磁気構造因子は以下のように書ける。

$$F_m(\vec{q}) = f_m^{\text{av}} \sigma_A \sum_j r_{M,j} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{z}_j)$$

$f_m^{\text{av}} (= f'_m - if''_m)$ は XMCD から決定される共鳴磁気散乱振幅の平均値¹⁸⁾、 σ_A は共鳴元素の原子数密度の平均値である (f'_m の求め方は付録 3.4 参照)。 $r_{M,j}$ は j 番目の原子層の共鳴磁気散乱振幅の相対的な大きさを表しており、磁気構造モデルによって変化する。

$$f_{m,j} = r_{M,j} (f'_m - if''_m)$$

より端的に言い表せば $r_{M,j}$ が磁気構造モデルであるといえる。

例として Fe/Au 多層膜中の Au 層の磁気構造について考える。Au 層が 17 個の Au 原子層からなり、 j 番目の Au 原子層の磁気散乱振幅の相対値は $r_{M,j}$ ($j=1\sim 17$) と与えられる。いま Au 原子層は 17 個あるため、 $\sum_{j=1}^{17} r_{M,j} = 17$ とする。一様磁化モデルでは各 Au 原子層の磁気散乱振幅の大きさは等しい、したがって $r_{M,1} = r_{M,2} = \dots = r_{M,17} = 1$ である。今、Au 原子層の磁気散乱振幅の合計 (平均値) は XMCD 測定から決まっている。つまり、モデルがかわっても $\sum_{j=1}^{17} r_{M,j} = 17$ はかわらない。したがって、界面磁化モデル (界面第一 Au 原子層のみが磁気散乱振幅をもつ) では $r_{M,1} = r_{M,17} = 8.5$ 、 $r_{M,j} = 0$ ($j=2\sim 16$) となる。

円偏光 X 線の場合、共鳴磁気散乱による磁気回折プロファイルは以下のようになる。

$$I^+(\vec{q}) - I^-(\vec{q}) = -\cos\theta(1 + \cos 2\theta) (F_c^*(\vec{q})F_m(\vec{q}) + F_c(\vec{q})F_m^*(\vec{q}))$$

2.4.3.2 スピン構造因子

多層膜中の深さ位置の違いによって生じる位相差を考慮すると、スピン構造因子は以下のように書ける。

$$F_s(\vec{q}) = \sum_j \langle S \rangle f_{s,j}(\vec{q}) \sigma_j \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{z}_j)$$

$\langle S \rangle$ はスピン角運動量の平均値を表わしている。 $f_{s,j}(\vec{q})$ は j 番目の原子層のスピン磁気形状因子を表わしている。円偏光 X 線の場合、多層膜中のスピン構造因子の平均値を考えると非共鳴磁気散乱による磁気回折プロファイルは以下のようになる。

$$I^+(\vec{q}) - I^-(\vec{q}) = -\frac{E}{mc^2} (1 - \cos 2\theta)(1 + \cos 2\theta) \cos \theta \langle F_c^*(\vec{q}) F_s(\vec{q}) + F_c(\vec{q}) F_s^*(\vec{q}) \rangle$$

E は入射 X 線のエネルギー、 m は電子の質量、 c は光速を表わしている。 $(1 - \cos 2\theta)$ があるため、小角領域では非共鳴磁気散乱は観測されない。

2.5 Fullerton の A/B bilayer モデル¹⁹⁾

Fullerton モデルでは A/B 多層膜中の A 層および B 層中の原子面の間隔と原子面の数がメインパラメーターとなり、この原子面の数と原子面の間隔の積が各層の厚さを与える。例えば、 t_A (A 層の厚さ) = d_A (A 層の原子面間隔) × n_A (A 層の原子面の数) である。さらに界面間隔 (aFe-on-Au と aAu-on-Fe) や界面の組成比 (c_A , c_B) 等もパラメーターとして扱うことができる。これらのパラメーターを 1 セットとみなし、このうちの一つでも違う場合には、異なる構造因子を与えると考ええる。それぞれの構造因子に対して固有の出現確率を与え、その確率の和が 1 になるように調整する。多層膜全体の構造因子の平均値はこのように決まる。Fullerton モデルではこのように構造因子の平均値を考慮することで実験に付きまとう多層膜の深さ方向の電荷構造の揺らぎ (主に膜厚の分布) などに起因する電荷構造因子の乱れを考慮することができる。この方法

によって決定された電荷構造因子の平均値から電荷散乱（回折）プロファイルが計算される。この場合の電荷散乱は以下のように書き換えられる。

$$I^+(\vec{q}) + I^-(\vec{q}) = (1 + \cos^2 2\theta) \langle F_c^*(\vec{q}) F_c(\vec{q}) \rangle$$

〈 〉 は平均値を意味する。Fullerton モデルではもともと磁気散乱は扱われていないが、ナノ構造磁気科学研究室では、磁気散乱（回折）が計算できるように、Fullerton らの数式を拡張したものを使用している（付録 4 参照）。

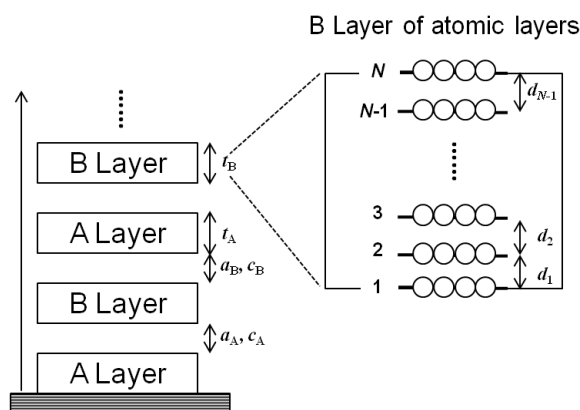


図 16、Fullerton モデルの説明図

2.6 高角領域 X 線回折

結晶中の原子面間隔 d は X 線の波長と同じ程度であり、高角領域ではブラッグ条件で知られているように $2d \sin \theta = n\lambda$ を満たす角度で散乱波が強めあい、X 線回折ピークが観測される。この面間隔とは結晶中の電荷（主に電子）が示す周期であり、結晶構造中には複数の電荷周期構造が存在し、それぞれに対応する X 線回折ピークが観測される。これは周期が大きくなるとブラッグ条件を満たす組み合わせ（ θ と n ）が多数存在するためである。これらのピークを超格子ピークと呼ぶ。測定角度が多層膜試料の膜面（基板）に垂直な方向の原子面間隔に相当する角度に近づくと、超格子ピークは高強度で得られるようになる。この結果、メインピークと呼ばれる最も大きな強度を示すピークが観測される。メインピーク以外の超格子ピークはサテライトピークと呼ばれる。測定された

これらの超格子ピークの間隔（角度）から、超格子の周期 Λ が求まる。今、多層膜の膜面に垂直な散乱ベクトルの z 成分（スカラー量）を q_z とすると、任意に選ばれたとなり合う2つの超格子ピークの q_z の差 Δq_z が分かれば、超格子の周期は $\Lambda = 2\pi/\Delta q_z$ となる。一般にFe/Au系等では多数の超格子ピークが観測されるものの（図17）、Co/Cu系では比較的少ない。本研究では後述するようにマグネトロンスパッタリングによってCo/Cu多層膜を作製しているが、メイン超格子ピーク周りに ± 1 次のサテライトピークしか観測されていない。一般にスパッタリングでは薄膜の成長レートが真空蒸着に比べて大きくなり、周期構造を制御するのがより難しくなる。しかし、MBEを用いて $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 程度の成長速度で作製したCo/Cu多層膜でも、多数の超格子ピーク（サテライトピーク）は観測されない（図18）。この問題の本質はFeとAuの原子番号（電荷散乱振幅）の差は比較的大きく異なるが、CoとCuの原子番号の差は非常に小さいためである

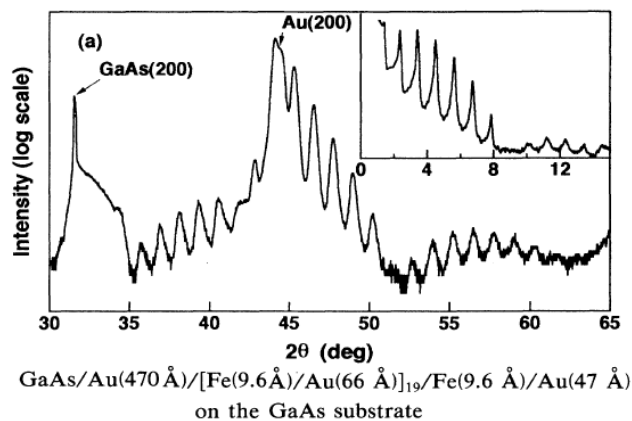


図17、Fe/Au(001)多層膜の高角X線回折プロファイル²⁰⁾

GaAs(001)基板の上に作製されたFe/Au(001)超格子の高角領域X線回折プロファイル。線源はCuK α である。FeとAuは原子番号が比較的大きく異なるため多数の超格子ピークが観測されている

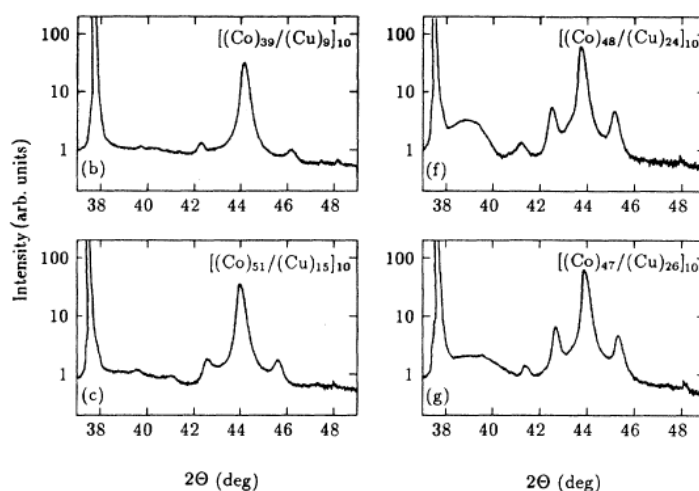


図 18、Co/Cu(111)多層膜の高角 X 線回折プロファイル ²¹⁾

Si(111)基板上に作製された Co/Cu(111)超格子の高角領域 X 線回折プロファイル。線源は CuK α である。Co と Cu は原子番号が非常に近いため観測される超格子ピークは少ない。

2.7 小角領域 X 線散乱 (反射率) ¹³⁾

散乱の由来は、測定角度領域によって異なり、小角領域では屈折率が変化する界面で屈折と同時に生じた反射が散乱である。この領域で基板上に作製した薄膜試料を用いて鏡面散乱測定を行うと、試料厚さと関係のある振動的な角度プロファイル（山と谷が交互に現れる）が観測される。この振動プロファイルは一般に反射率と呼ばれている。Si 基板上に作成した Co 薄膜の反射率プロファイルの測定結果を図 19 に、散乱のイメージを図 20 にそれぞれ示す。Co 薄膜と大気の界面で反射と屈折が生じ、屈折波は透過波として Co 薄膜中を通過したのち Si 基板との界面で再び反射される。反射と屈折がどのような方向におきるかは界面の上層と下層を構成する物質の屈折率の比で定まる（スネルの法則）。この 2 つの反射が干渉して強めあうような角度で X 線が入射したとき、振動プロファイル（反射率）で山の部分が生じることになる。この山の数は膜厚と関係があるため、反射率の解析から単層膜の膜厚が求められる。本研究のスパッタリングによって作製される薄膜の成長レートはこの方法から決定されている。単層膜の反射率では緩やかに振動するプロファイルしか得られないが、試料が

多層膜である場合は、すべての界面で散乱された X 線が強めあう角度で、ブラッグピークと呼ばれる散乱ピークが観測される。このピークは多層膜の周期構造を反映しており、このブラッグピークの解析から多層膜の電荷構造（膜厚）や磁気構造が求められる（付録 5 参照）。

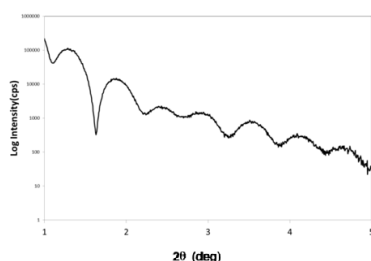


図 19、Si 基板上に作製された Co 薄膜の反射率プロファイル

リガクの TTRIII によって測定された Co 薄膜（50 Å 解析値）の小角領域 X 線散乱プロファイル。線源は Cu Ka である。

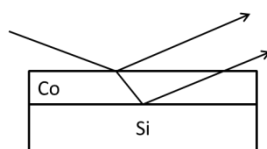


図 20、反射率が生じるイメージ

第 3 章 放射光実験用多層膜試料

3.1 強磁性/非磁性多層膜の磁気特性

3.1.1 Fe/Au(001)多層膜の磁気特性

図 21 に Shintaku らが報告した $[\text{Fe} (12 \text{ \AA})/\text{Au} (x \text{ \AA})]_y$ の周期構造を持つ Fe/Au(001)多層膜の磁気抵抗比（磁場の印加によって減少した電気抵抗の割合）と、Au 層厚との関係を示した²⁰⁾。特定の Au 層厚（ $x \sim 22, 33, 48$ ）のときに Fe/Au(001)多層膜の磁気抵抗比がピークを示すことがわかる。これらの Au 層厚で Fe/Au(001)多層膜が反強磁性間接交換結合を示し、磁場のない状態では Fe 層の磁気モーメントが反平行に配列するためである。磁気抵抗比にピークが生じない Au 層厚では磁場がない状態で Fe 層の磁気モーメントはすでに平行に配列している。ここで観測されている磁気抵抗比の大きさは巨大磁気抵抗（Fe/Au

系では最大 50%程度) には比較的小さい。これは電気伝導性の高い Au を buffer 層に用いているためである。本研究で高角領域共鳴 X 線磁気回折実験に用いる大河内らが設計した Fe/Au(001)多層膜試料の構造は $x=33, y=31$ である。

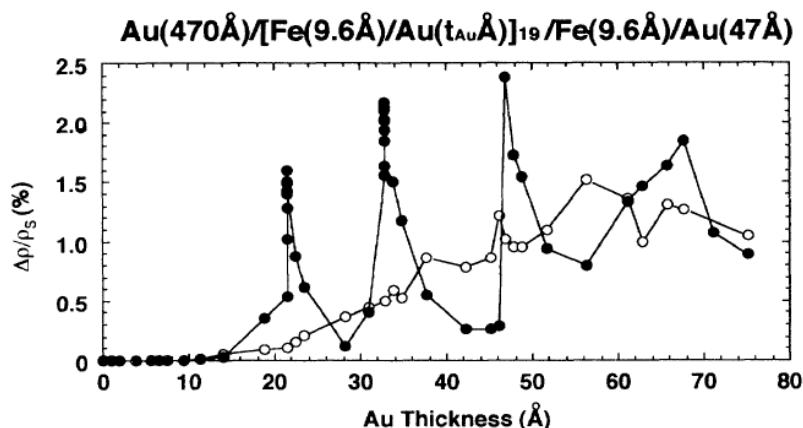


図 21、Fe/Au(001)多層膜の磁気抵抗比と Au 層厚の関係²⁰⁾

図の上側に、Fe/Au(001)多層膜の構造を示した。 t_{Au} は Au 層厚で、図の横軸に対応している。図中の●は GaAs 基板上で作成された単結晶 Fe/Au(001)多層膜、○はガラス基板上で作成された多結晶 Fe/Au 多結晶多層膜の磁気抵抗比を示す。

3.1.2 Co/Cu(111)多層膜の磁気特性

図 22 に Parkin らが報告した $[Co(10 \text{ \AA})/Cu(x \text{ \AA})]_y$ の周期構造を持つ Co/Cu(111)多層膜の磁気抵抗比と、Cu 層厚との関係を示した²²⁾。特定の Cu 層厚 ($x \sim 10, 20, 30$) で Co/Cu(111)多層膜の磁気抵抗比がピークを示すことがわかる。これは Fe/Au(001)多層膜の場合と同様に、これらの Cu 層厚で Co/Cu(111)多層膜が反強磁性間接交換結合を示すためである。Parkin らが示したように 4.2 K 程度の低温のときと室温のときとで、磁気抵抗比の挙動に大きな変化はない。本研究の小角領域共鳴 X 線磁気散乱実験に用いる Co/Cu(111)多層膜試料の設計構造はこの Parkin らの報告を参考にしている。一般式を用いると本研究で作製された構造は $[Co(30 \text{ \AA})/Cu(x \text{ \AA})]_{20}$ と表現でき、反強磁性間接交換結合試料では $x=30$ 、強磁性間接交換結合試料では $x=25$ を設計値としている。

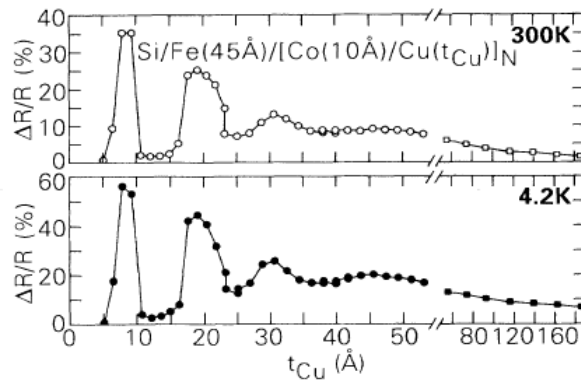


FIG. 3. Dependence of saturation transverse magnetoresistance on Cu spacer layer thickness for a family of related superlattice structures of the form Si/Fe(45 Å)/[Co(10 Å)/Cu(t_{Cu})]_N.

図 22、Co/Cu(111)多層膜の磁気抵抗比と Cu 層厚の関係²²⁾

3.2 Fe/Au(001)多層膜

3.2.1 真空蒸着法 (MBE) の原理

本研究で、高角領域共鳴 X 線磁気回折実験に用いた試料は、大河内らが MBE を用いて作製した Fe/Au(001)多層膜である。ここでは MBE を用いてこの試料がどのように作製されたかについて説明する。

真空蒸着はスパッタリングと並び金属薄膜の作成方法として非常によく用いられる方法である。この二つの方法の大きな違いは、真空蒸着法は $10^{-10} \sim 10^{-11}$ torr の超高真空下においてフィラメントから発生させた電子の運動エネルギーを用いて原料を加熱して蒸発させるのに対して、スパッタリングは Ar イオン等を原料 (ターゲット) にぶつけて、原料原子や粒子 (クラスター) を吹き飛ばす。この原理の違いが薄膜の成長速度や結晶性、さらに物理特性にまで影響を与えることが知られている。真空蒸着では膜成長速度は一般に小さく、本研究では $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 程度である。これは実験的に単結晶を作成するには理想的な速度である。一般的な装置の概略を図 23 に示す。

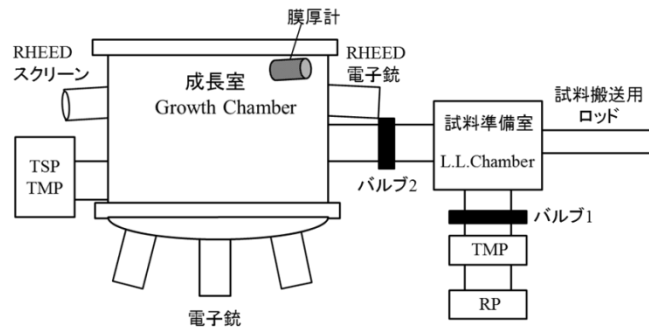


図 23、MBE 装置の概略

成長室内では $10^{-10} \sim 10^{-11}$ torr の超高真空下において、フィラメントから発生させた電子の運動エネルギーによって原料を加熱して蒸発させ製膜を行う。製膜中に RHEED 画像を観察することで、薄膜の原子レベルの平坦性や、結晶性をその場観測することができる。

3.2.2 Fe/Au(001)多層膜の作製方法

一般に薄膜の結晶成長は、基板の面内の結晶構造に大きな影響を受ける。バルクの Fe および Au の結晶構造は常温・常圧下ではよく知られているように Fe が bcc で Au が fcc である。MgO の面内[100]方向で、Fe と Au の格子不整合はわずか 0.65% である (図 24)。

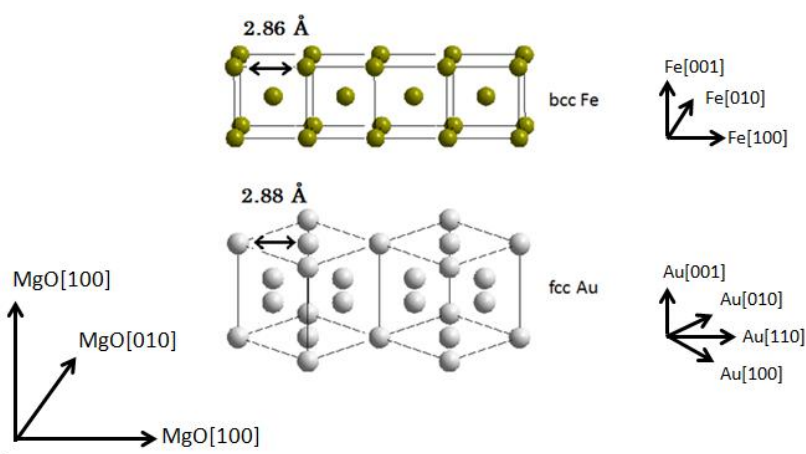


図 24、Fe/Au(001)多層膜の結晶構造のイメージ

Fe/Au(001)多層膜の成長方向は MgO[001]方向である。Fe(001)// Au(001)// MgO(001)、Fe[110]// Au[100]// MgO[100]の関係がある。MgO 基板の[100]または[010]方向では Fe と Au の格子不整合は 0.65%である。

我々は Fe/Au(001)多層膜用の基板として MgO(001)を使用している。この理由は簡単な化学洗浄処理と高真空下における数百度の加熱処理を組み合わせることにより、清浄で平坦な単結晶(001)面が得られるからである。

大河内らの Fe/Au(001)多層膜の作製方法⁷⁾について説明する。まず MgO(001)基板をエタノール中に少量の硝酸を溶かした溶液で数秒洗浄した後、アセトンそしてヘキサンの順番に洗浄する。その後準備室に入れ、蒸着室に移動させる。蒸着室内はターボ分子ポンプやクライオポンプを用いて 10^{-10} torr 程度の高真空状態に保っている。MgO(001)基板はこの後、300~500 度程度の高温度で~10 時間程度加熱し、積極的に基板表面での酸素拡散を促進させる。加熱処理後、高速反射電子線回折 (RHEED) を用いた表面構造観察により、平端な単結晶 MgO(001)面が確認されている。彼らは良質のエピタキシャル Fe/Au(001)超格子多層膜を作製するために、350 度で Cr を 50 Å (seed 層)、その後 Ag を 350 Å (buffer 層) 成長させた。これらを用いる理由はその後に作製する Fe/Au 多層膜の原子レベルの平坦性や結晶性をより向上させるためである。界面の混晶化を避けるために、Fe(12 Å)と Au(34 Å)は室温で成長させた。最後に cap 層として Cr をふたたび 12 Å 成長させ、Fe/Au(001)多層膜を得た (図 25)。

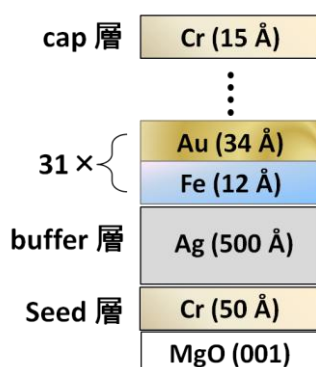


図 25、Fe/Au(001)多層膜の設計構造のイメージ

設計構造は MgO(001)/Cr(50 Å)/Ag(500 Å)/[Fe(12 Å)/Au(34 Å)]₃₁/Cr(15 Å)である。MgO 基板は硝酸エタノール水溶液で表面処理を行っている。原子レベルでより平坦な Fe/Au 多層膜を作製するために、MgO 基板に直接 Fe/Au 多層膜を作製するのではなく、Seed 層 (Cr) と buffer 層 (Ag) を 350 度で成長させてから界面混晶を避けるために室温で Fe/Au 多層膜を作製する。

このようにして得られた Fe/Au(001)多層膜は一般に周期構造が高度に制御されたエピタキシャル超格子多層膜である。その典型的な RHEED 像を図 26 に示す。大河内らは振動型磁化測定装置 (VSM : Vibrating Sample Magnetometer) を用いた磁化曲線の測定等から作製した試料が反強磁性間接交換結合を示すことを確認している。

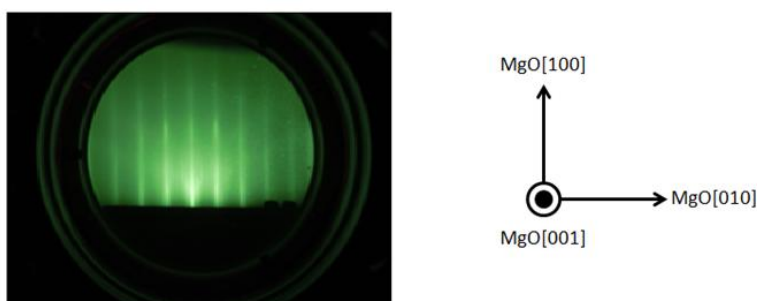


図 26、Fe/Au(001)多層膜の RHEED 画像

典型的な Fe/Au(001)多層膜の RHEED 画像を示す。この画像は、Fe/Au(001)多層膜を MBE で作製したあと、表面に電子線を入射し、スクリーンに映し出された像をデジタルカメラで撮影したものである。電子線は MgO 基板の [100] 方向に入射してある。MgO 基板の [110] 方向から電子線を入射した場合も互いに平行に並んだ輝線が得られている。このような測定結果から Fe/Au(001)エピタキシャル成長が確認される。

3.3 Co/Cu 多層膜の作製

3.3.1 マグネトロンスパッタリングの原理

グロー放電によって生じたプラズマ中の不活性ガス（本研究では Ar）イオンを電界で加速して、直径 10cm 厚さ 1cm 程度のターゲットと呼ばれる個体（単体金属もしくは化合物）に衝突させると、ターゲット表面から分子や原子そして結晶粒子等を弾き出すことができる。この現象はスパッタリングと呼ばれている。このスパッタリング現象を利用して、ターゲット個体と同じ組成をもつ薄膜を基板上に作成することが可能である。スパッタリングは、真空蒸着では扱うのが困難な高融点材料や合金薄膜の作製を行うことができるため、実用性に優れている。スパッタリング装置は、イオンの発生方法、印加電源の種類などにより、いくつかの種類に分けられる。本研究では現在の実用的なスパッタリング法の主流である RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて Co/Cu 多層膜を作製する。装置の概略を図 27 に示す。

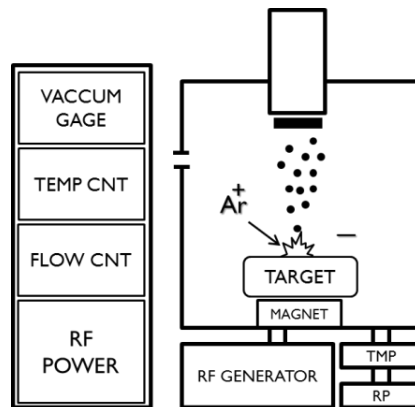


図 27、マグネトロンスパッタリング装置とスパッタリングのイメージ

装置はエイコーエンジニアリング製のマグネトロンスパッタリング s-350 である。イオン化されたアルゴン原子がターゲット金属に衝突し、ターゲットからクラスター粒子を弾き飛ばす。この弾き飛ばされた粒子が基板上で薄膜を形成する。

標準的なマグネトロンスパッタリング装置では、ターゲット裏面に接着させる電極（プラズマガン）に磁石が備え付けてあり、ターゲット表面に平行な磁界を発生させることができる。スパッタリングによってターゲット表面から飛び出した二次電子は、磁石から発生する磁場によるローレンツ力によって、ターゲット表面で補足される（歳差運動を起こす）ことになり、これによって Ar ガ

スのイオン化の促進およびプラズマ状態の収束性や安定性を向上させることができる。マグネトロンスパッタリングでは高速成膜が可能になる(数 $\mu\text{m}/\text{min}$)。

3.3.2 スパッタリングの実験条件

歴史的に Co/Cu 多層膜の反強磁性間接交換結合は、スパッタ装置を用いて作成したものでは頻繁に報告されているが、真空蒸着法ではあまり報告がない。これは真空蒸着法では、結晶構造中に磁気ピンホールができてしまうためであるとされている。そこで本研究では RF マグネトロンスパッタリングを用いて、Co/Cu 多層膜の作製を行った。実験前の、装置内の真空度は $10^{-7}\sim 10^{-8}\text{torr}$ 程度である。本研究で扱う全ての Co/Cu 多層膜は $4.0\times 10^{-3}\text{torr}$ の Ar 圧で作製したものである。一般に、薄膜の成長レートは、RF 電源の電力[W]と、スパッタ中の Ar 圧力そして基板のターゲット金属からの位置に依存している。本研究では、装置に関する制約等から RF 電源の電力のみがパラメーターとなる。本実験で用いた装置には膜厚計や RHEED などは取り付けられていないため、薄膜の成長レートは、単層膜の反射率プロファイルを解析することで決定されている。

3.3.3 Si 基板と Ta バッファ層

本研究では Si(111)基板を使用した。この基板は蒸留水と、エタノール、アセトンの順番に洗浄を行い、装置内 ($10^{-7}\sim 10^{-8}\text{torr}$) で、40 分程度で基板温度が 600 度になり、さらに 5 分間 600 度で加熱し、その後室温に自然冷却で戻るような加熱処理を行う。本研究では Si 基板表面の自然酸化膜の除去は行っていない。

スパッタリングで一般に生成する β -Ta 薄膜はステップ状に結晶成長し、この β -Ta 薄膜上に形成された Co 薄膜は(0001)、Cu 薄膜は(111)結晶配向を示すことが知られている。これらの報告^{23, 24)}によると、Ta 層 (50~200 Å) を Si(111) 基板上に成長させるときは室温で、成長後は数百 (100~300) 度の範囲で 30 分~1 時間ほど加熱し、その後室温で Co や Cu 層を成長させている。

3.3.4 100 W 以下の RF パワーを用いた Co/Cu 多層膜の作製

表 1 に示すような RF パワー (成長レート) によって Si(111)/Ta(50 Å) [Co(18 Å)/Cu(20 Å)]₂₀/Ta(20 Å) を設計構造とする Co/Cu 多層膜の作製を行った。作製された多層膜の磁化曲線を振動型磁化測定装置 (VSM) で測定したところ、反強磁性間接交換結合を示すことが分かった(図 28)。この試料の小角 X 線散乱測定を行ったところ、図 29 に示すように、4 次までのブラッグピークが確認された。一般に周期構造がよく制御された Co/Cu 多層膜では 4 次までのブラッグピークが報告されている。しかし、この試料の高角 X 線回折測定を行ったところ、図 30 に示すような結果が得られた。したがって作製された Co/Cu 多層膜は結晶性が低いことがわかった。

表 1、RF パワーと薄膜の成長レート

Target metal	RF power[W]	Growth rate[Å/sec]
Co	50	0.5
Cu	30	0.5
Ta	50	0.7

RF パワーを 50W 以下に落とすと、真空蒸着のように 1 Å/sec 以下の成長レートが得られたが、図 30 に示すように得られた多層膜は Co/Cu(111)結晶配向を示さないことが分かった。

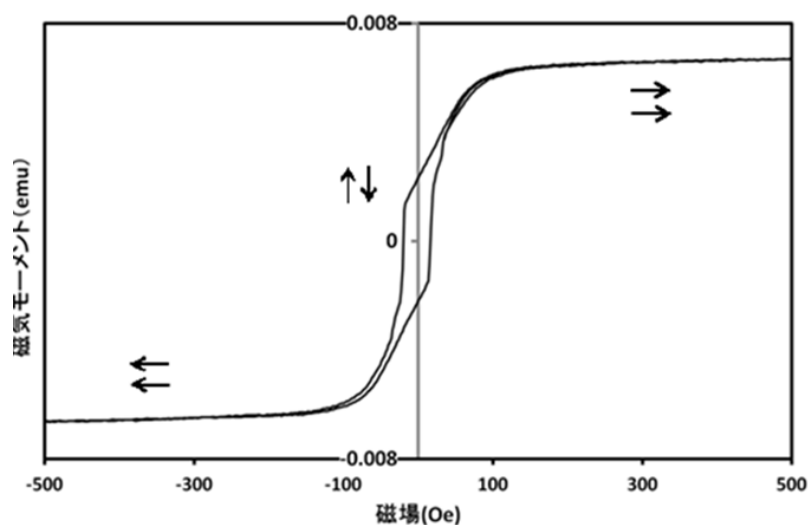


図 28、VSM によって測定された Co/Cu 多層膜の磁化曲線

この Co/Cu 多層膜は表 1 の RF パワーで作製されており、その設計構造は Si(111)/Ta(50 Å) [Co(18 Å)/Cu(20 Å)]₂₀/Ta(20 Å) である。磁場は Si(111)基板の面内方向にかけている。

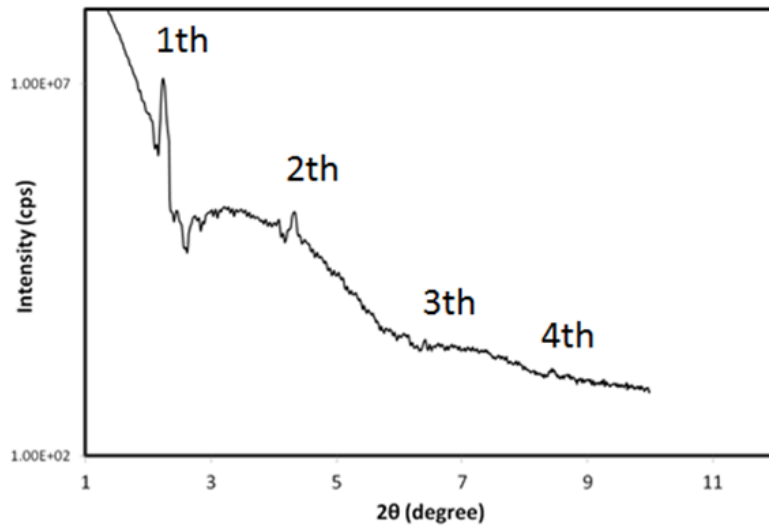


図 29、Co/Cu 多層膜の小角領域 X 線散乱プロファイル

試料は表 1 の RF パワーで作製された設計構造が Si(111)/Ta(50 Å) [Co(18 Å)/Cu(20 Å)]₂₀/Ta(20 Å) の Co/Cu 多層膜である。X 線源は CuKα、測定はリガクの TTRⅢを用いて行われた。多層膜の周期構造に由来するブラッグピークが 4 次まで観測されている

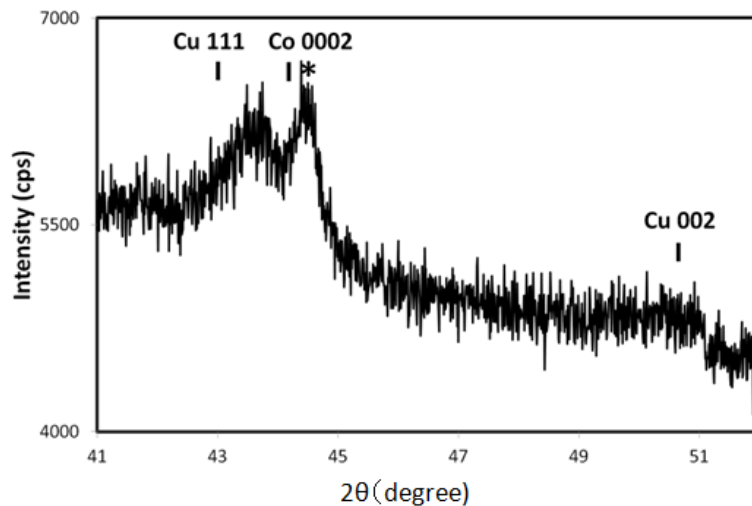


図 30、Co/Cu 多層膜の高角領域 X 線回折プロファイル

試料は表 1 の RF パワーで作製された設計構造が Si(111)/Ta(50 Å) [Co(18 Å)/Cu(20 Å)]₂₀/Ta(20 Å) の Co/Cu 多層膜である。X 線源は CuKα で、測定はリガクの TTRⅢを用いて行われた。*で示されたピークは Si 酸化物に由来するものであると考えられる。この Co/Cu 多層膜は結晶性が低く、多結晶であることがわかる

3.3.5 放射光 X 線散乱実験用 Co/Cu(111)多層膜試料

3.3.5.1 Co/Cu(111)超格子多層膜：試料 A

Co/Cu 多層膜の結晶性を改善するために表 2 に示すような RF パワーを用いてスパッタリング実験を行った。これにともなって、成長レートも大きくなっている。設計した Co/Cu 多層膜の構造は Si(111)/Ta(150 Å) [Co(30 Å)/Cu(30 Å)]₂₀/Ta(40 Å)である。Si(111)基板上に Ta(150 Å)を作製した後、装置内 (10^{-7} ~ 10^{-8} torr) において 200 度で 1 時間程度加熱を行った。その後 Co と Cu を室温で交互に積層させた。得られた試料の高角領域 X 線回折測定結果を図 31 に示す。この結果から Co/Cu(111)結晶配向が確かめられた。また、メインの超格子ピークだけでなく ± 1 サテライトピーク (図 31) が弱いながらも観測された。VSM による磁化曲線測定結果を図 32 に示す。この結果から、反強磁性間接交換結合を示すことが確認された。小角領域 X 線散乱測定結果を図 33 に示す。この結果から、小角領域に 3 次までのブラッグピークを示すことが確認された。この Co/Cu 多層膜を放射光実験用の試料とし、Co/Cu(111)超格子多層膜：試料 A と呼ぶことにする。

表 2、RF パワーと薄膜の成長レート

Target metal	RF power[W]	Growth rate[Å/sec]
Co	160	6.4
Cu	120	6.5
Ta	400	15.5

マグネトロンスパッタリングの電力 (RF パワー) と薄膜の成長速度の関係を表している。

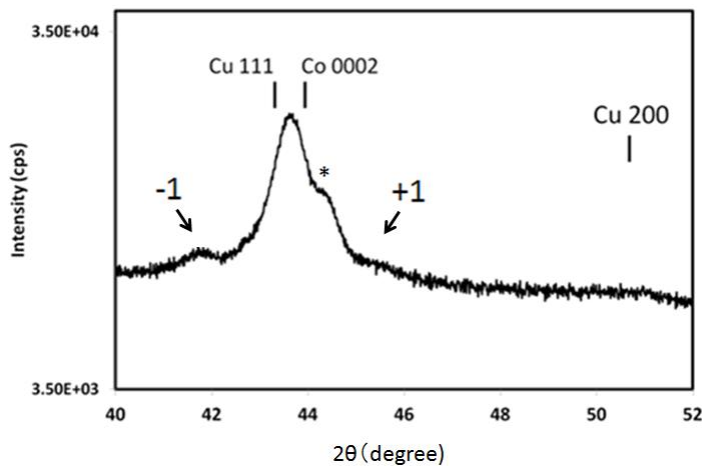


図 31、Co/Cu(111)多層膜:試料 A の高角領域 X 線回折プロファイル

試料は表 2 の RF パワーで作製された設計構造が Si(111)/Ta(150 Å) [Co(30 Å)/Cu(30 Å)]₂₀/Ta(40 Å) の Co/Cu 多層膜である。* で示されたピークは Si 酸化物に由来するものであると考えられる。X 線源は CuKα で、測定はリガクの TTRIII を用いて行われた。Co/Cu(111) 結晶配向と明瞭な Co/Cu(111) 超格子のメインピークと、弱い ±1 ピークが観測された。

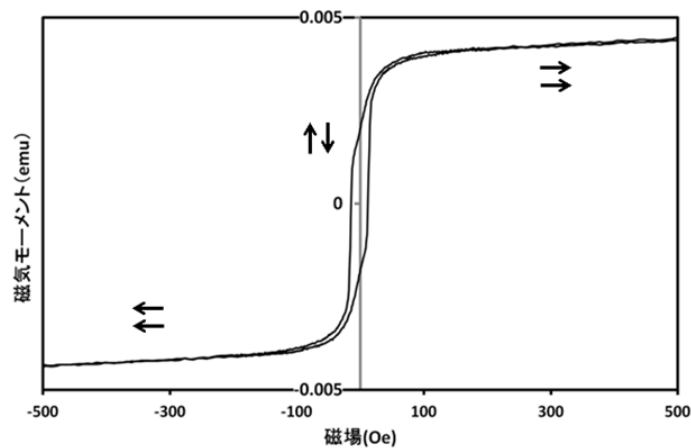


図 32、VSM によって測定された Co/Cu(111)多層膜:試料 A の磁化曲線

試料は表 2 の RF パワーで作製された設計構造が Si(111)/Ta(150 Å) [Co(30 Å)/Cu(30 Å)]₂₀/Ta(40 Å) の Co/Cu 多層膜である。反強磁性間接交換結合を示すことが確認された。磁場は Si(111) 基板の面内方向にかけている

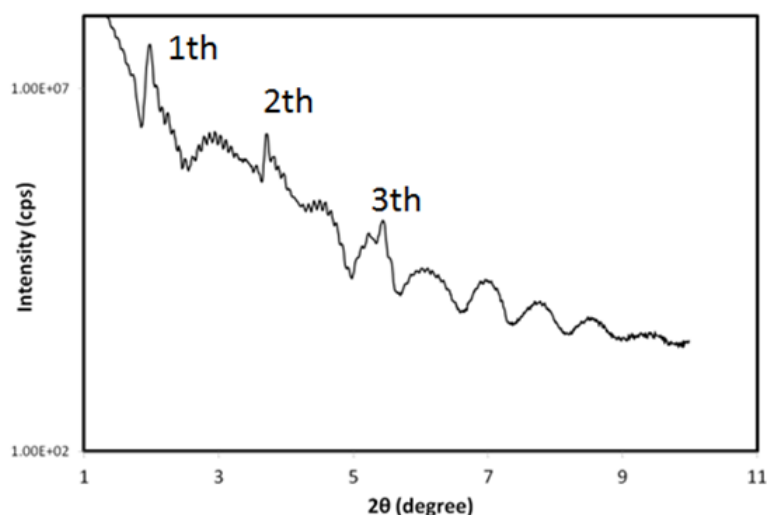


図 33、Co/Cu(111)多層膜:試料 A の小角領域 X 線散乱プロファイル

試料は表 2 の RF パワーで作製された設計構造が Si(111)/Ta(150 Å) [Co(30 Å)/Cu(30 Å)]₂₀/Ta(40 Å) の Co/Cu 多層膜である。X 線源は CuKα で測定はリガクの TTRIII を用いて行われた。多層膜の周期構造に由来するブラッグピークが 3 次まで観測されている

3.3.5.2 Co/Cu(111)超格子多層膜：試料 B

表 2 に示す条件で設計構造が Si(111)/Ta(150 Å) [Co(30 Å)/Cu(25 Å)]₂₀/Ta(40 Å) の多層膜の作製を行った。Si(111)基板上に Ta(150 Å) を作製した後、高真空下において 200 度で 1 時間程度加熱を行った。その後 Co と Cu を室温で交互に積層させた。高角 X 線回折測定結果を図 34 に示す。この結果から Co/Cu(111) 結晶配向が確かめられた。また、メインの超格子ピークだけでなく ±1 サテライトピークが観測された。磁化曲線測定結果を図 35 に示す。この結果から、得られた Co/Cu 多層膜が強磁性間接交換結合を示すことが確認された。小角 X 線散乱測定結果を図 36 に示す。この多層膜は小角領域に 5 次までのブラッグピークを示していることが確認された。この程度の周期をもつ Co/Cu 多層膜で 5 次のブラッグピークが観測されるのは非常に珍しく、報告例を見つけるのは難しい。偶数次(2 次と 4 次)のピークが高角に行くほど著しく弱くなる(消失してしまう)のは膜厚に関する X 線回折の消滅則のためである。これは Co 層と Cu 層の界面が平坦でかつこの二つの層の厚さが非常にちかいことを示している。

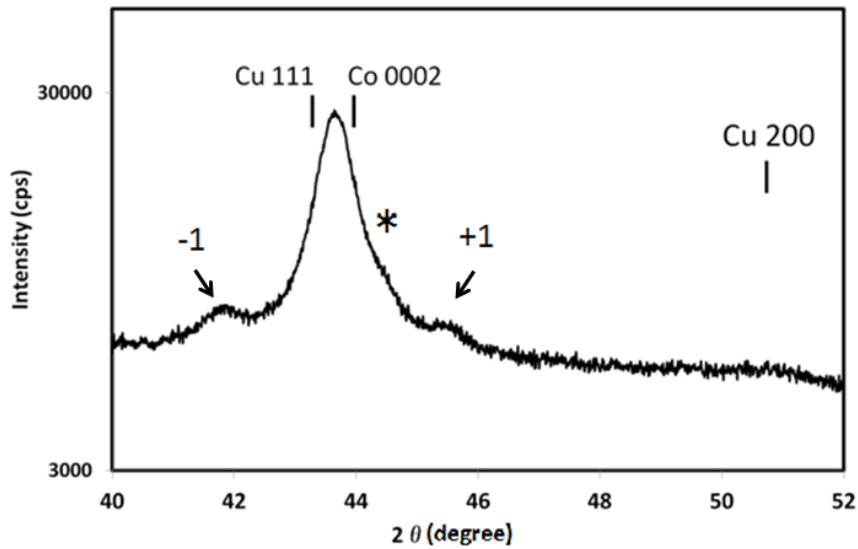


図 34、Co/Cu(111)多層膜:試料 B の高角領域 X 線回折プロファイル

試料は表 2 の RF パワーで作製された設計構造が Si(111)/Ta(150 Å) [Co(30 Å)/Cu(25 Å)]₂₀/Ta(40 Å) の Co/Cu 多層膜である。*で示されたピークは Si 酸化物に由来するものであると考えられる。X 線源は CuKα で測定はリガクの TTRIII を用いて行われた。Co/Cu(111) 結晶配向と Co/Cu(111) 超格子のメインおよび ±1 ピークが確認された。

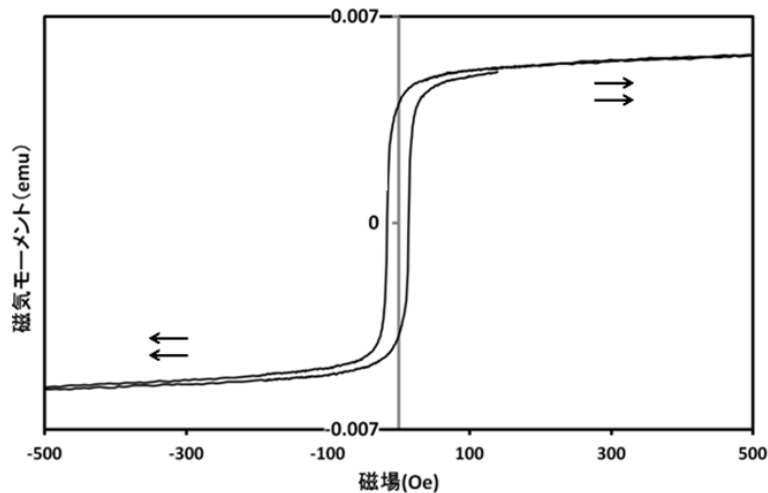


図 35、VSM によって測定された Co/Cu(111)多層膜:試料 B の磁化曲線

試料は表 2 の RF パワーで作製された設計構造が Si(111)/Ta(150 Å) [Co(30 Å)/Cu(25 Å)]₂₀/Ta(40 Å) の Co/Cu 多層膜である。強磁性間接交換結合を示していることが確認された。磁場は Si(111) 基板の面内方向にかけている

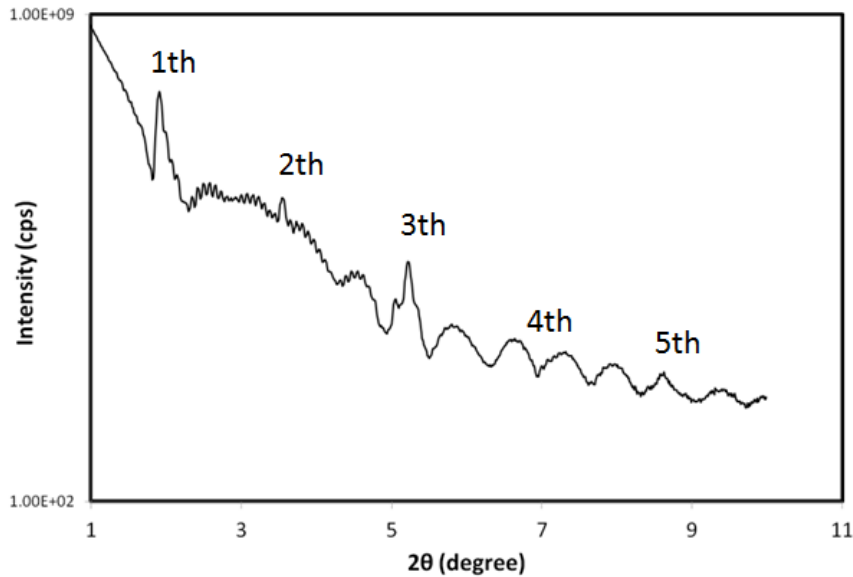


図 36、Co/Cu(111)多層膜:試料 B の小角領域 X 線散乱プロファイル

試料は表 2 の RF パワーで作製された設計構造が Si(111)/Ta(150 Å) [Co(30 Å)/Cu(25 Å)]₂₀/Ta(40 Å) の Co/Cu 多層膜である。X 線源は CuKα で測定はリガクの TTRIII を用いて行われた。多層膜の周期構造に由来するブラッグピークが 5 次まで観測されている

3.3.5.3 RF パワーと Co/Cu 多層膜の結晶性の関係に関する考察

表 1 の RF パワーで作製した Ta、Co そして Cu 層に対して様々な加熱実験を行ったが、作製された Co/Cu 多層膜の結晶性は低く Co/Cu(111)結晶配向を示さなかった。しかし表 2 の RF パワーで作製した Co/Cu 多層膜は、Co/Cu(111)結晶配向を示した。実験結果から、RF パワーが大きくなると Co/Cu 多層膜の結晶性が向上することがわかった。RF パワーを上げると成長レートが増大するため、この結果は MBE による Fe/Au 多層膜成長実験 (~0.1 Å/sec) とは矛盾しているように見える。一般に、AFM 等を用いた表面構造観察から、スパッタリングでは RF パワーが大きくなるほど作製された薄膜の表面の平坦性や結晶性は向上することが知られている²⁵⁾。これは RF パワーが大きくなるほどターゲット金属から飛び出すクラスターサイズの結晶粒子の結晶子サイズや運動エネルギーが大きくなり、基板に到達したときの拡散および結晶成長が促進されるためであると理解されている。このようなスパッタリングの特性は本研究で得られた結果をうまく説明できる。

3.3.6 放射光 X 線吸収実験用 Co/Cu 多層膜試料

表 2 に示す条件で設計構造が kapton(フィルム)/Ta(150 Å) [Co(30 Å)/Cu(30 Å)]₂₀/Ta(40 Å) の多層膜の作製を行った。この Co/Cu 多層膜は X 線吸収実験に用いるため、有機物基板上に作成してある。そのため実験は全て室温で行った。VSM 測定結果から得られた多層膜試料は反強磁性間接交換結合を示すことが確認された (図 37)。

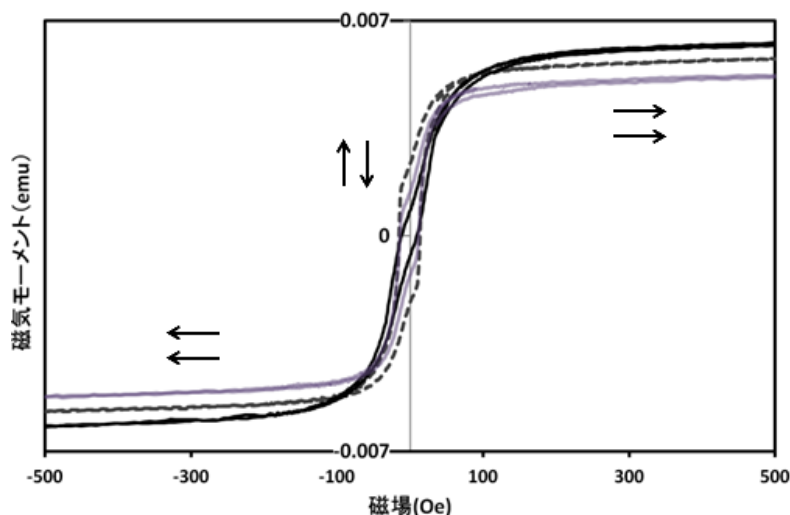


図 37、カプトン上に作製された Co/Cu 多層膜の磁化曲線

図には同じ設計構造 kapton(フィルム)/Ta(150 Å) [Co(30 Å)/Cu(30 Å)]₂₀/Ta(40 Å) を持つ 3 つ (紫色実線、黒色実線、灰色点線) の Co/Cu 多層膜試料の磁化曲線を示した。VSM 測定 (面内方向に磁場を印可して測定された磁化曲線) から、これらの試料はいずれも反強磁性間接交換結合を示すことが確認された。放射光を用いて X 線吸収実験を行う場合は、吸収量を増やすため、さらにこのような磁化曲線を示す Co/Cu 多層膜試料を 3 枚増やして計 6 枚の Co/Cu 多層膜試料を用いて XAS および XMCD 実験を行った。磁場は基板の

第 4 章 放射光 X 線散乱実験および解析結果と考察

4.1 Fe/Au(001)多層膜の Au 層誘起磁気構造

4.1.1 Au L₃ 吸収端を用いた X 線吸収実験結果

XMCD 実験によって決定した、Au L₃ 吸収端吸収端付近のエネルギー 11921 eV (XAS の解析結果から補正された値) をもつ左右円偏光 X 線に対応する Au の電荷・磁気散乱振幅および、Fe の電荷散乱振幅およびスピン磁気形状因子を表 3 に示した。Au は共鳴状態であるため X 線吸収実験から、Fe は非共鳴状態であるため理論値になる。

表 3、共鳴および非共鳴元素の散乱振幅

元素	電荷散乱振幅 f^0, f_c', f_c''	磁気散乱振幅 f_m', f_m''	磁気形状因子 f_s
Fe	21.21 ¹⁶⁾ 、0.253 ¹⁷⁾ 、 1.664 ¹⁷⁾		0.747 ¹⁷⁾
Au	69.993、-19.008、7.3801	0.005624、-0.03091	

※実際の値は表の数値に古典電子半径 [2.818×10⁻¹⁵ m]をかけたもの

AuL₃ 吸収端 (11921 eV) のエネルギーをもつ X 線に対応する散乱振幅の値を示した。Au の電荷散乱および磁気散乱振幅はそれぞれ XAS と XMCD スペクトルから求めた値である。試料は大河内らが MgO 基板上に作製した Fe/Au(001)多層膜である。Fe の散乱振幅は Cromer-Mann と Cromer-Liberman の理論値を使用した。

4.1.2 Au L₃ 吸収端を用いた X 線散乱実験結果

4.1.2.1 電荷回折プロファイルの測定結果

XMCD 実験によって決定した、Au L₃ 吸収端付近のエネルギー (11921 eV) をもつ左右円偏光 X 線を用いて、20° < 2θ < 40° の角度領域で反強磁性間接交換結合した Fe/Au(001)エピタキシャル超格子多層膜の電荷回折 $I^+(\vec{q}) + I^-(\vec{q})$ を測定した。その結果、15 本の超格子電荷散乱ピークおよび MgO 基板 の 002 回折

ピークが観測された (図 38)。

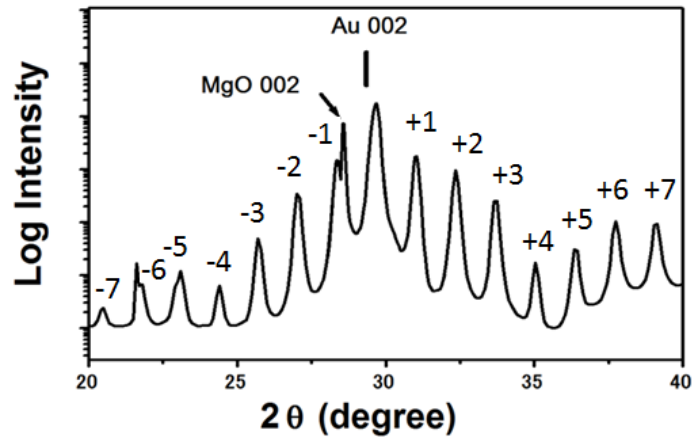


図 38、エピタキシャル Fe/Au(001)超格子多層膜の電荷回折プロファイル

11921 eV の左右円偏光 X 線によって測定された電荷回折角度プロファイルを図に示す。15 本の超格子ピークに加えて、MgO 基板の回折ピークも観測されている。試料は大河内らが小角領域で使用した Fe/Au(001)多層膜である。

4.1.2.2 電荷回折プロファイルの解析方針と解析結果

解析を始めるにあたってまず、実測された電荷回折プロファイル中の超格子ピークの間隔からわかる Fe/Au 多層膜の周期 Λ 、すなわち一つの Fe 層と一つの Au 層の厚さの和を求め、参考にした。隣合う任意のピークから求めた Δq_z から多層膜の周期 ($\Lambda = 2\pi/\Delta q_z$) は $45\sim 47\text{\AA}$ であることがわかった。この値と、バルクの bcc Fe、fcc Au の(002)原子面間隔を参考に解析を始めた (Fe と Au の界面間隔は bcc Fe、fcc Au の(002)原子面間隔の平均値を採用した)。最終的な解析結果と実測プロファイルの比較を図 39 に示す。また、解析によって得られたメインパラメーターを表 4 に、これに基づく多層膜の電荷構造 (結晶構造) のイメージを図 40 に示した。

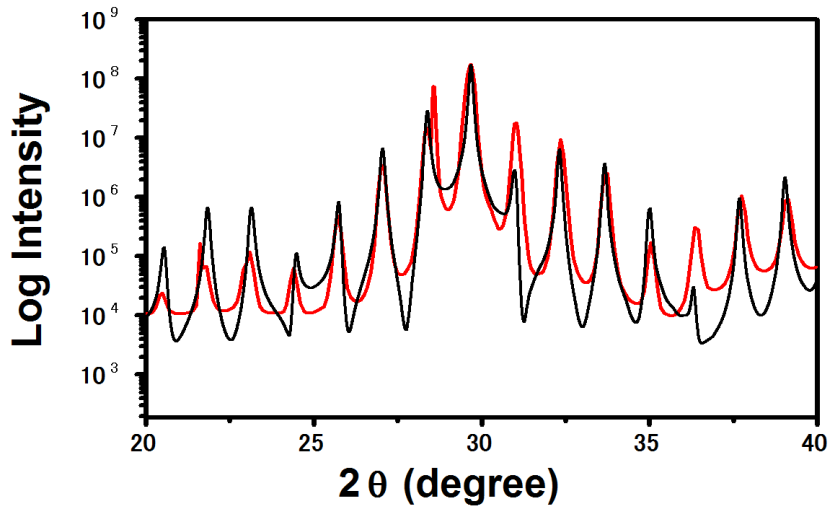


図 39、電荷回折プロファイルの解析結果

11921 eV の左右円偏光 X 線によって測定された電荷回折プロファイル(15 本の超格子ピーク)と計算された電荷回折プロファイルの比較を示す。実測プロファイルは赤線、解析結果は黒線で示されている。メインピークで実測値と計算値が同じになるように強度を規格化してある。

4.1.2.3 電荷回折プロファイルの解析結果に対する考察

Fe 層の電荷構造から説明を行う。解析で得られた Fe 層の膜厚は、結果的に小角で大河内らが行った実験の解析結果とよく一致した。Fe 層内部の原子面間隔はバルクの bcc Fe の値とよく一致した。界面第一 Fe 原子層の面間隔 ($d_{\text{first interface Fe}}$) は層内部の面間隔に比べて約 3%だけ大きくなっている。例えば一般に Fe 薄膜の表面の原子面間隔は、内部に比べて 10%ほど大きくなることも報告されている²⁶⁾。Au 層の膜厚は Fe 層厚同様小角で大河内らが行った実験の解析結果と結果的によく一致した。Au 層の原子面間隔はバルクの fcc Au の値とよく一致した。

Fe 層と Au 層の界面間隔はここでは、Au 層の上の Fe 層との間隔 (aFe-on-Au) と Fe 層の上の Au 層との間隔 (aAu-on-Fe) に分けられ、両者は約 3%だけ異なる値を示している。界面間隔が非対称となる理由は、下側に位置する層が Fe か Au かで表面エネルギーが異なるためであると理解される。実験的には、Fe 層は Au 層の上で、島状に成長することから確かめられる。

Fe 界面での Fe と Au の組成比を変えることで、界面での合金や混合物が存在する可能性についても考慮して計算を行ったが、界面で合金や混合物を仮定した

場合うまく結果を説明することができなかつた。電荷回折角度プロファイルの解析から最適化されたメイン結晶（電荷）構造パラメーターは合理的な範囲に収まっていると考えられる。

計算結果では、 ± 1 サテライトピーク強度が実測のものに比べて、より非対称に観測されている。これは超格子の深さ方向の面間隔が比較的大きく異なる系に対して計算を行った場合に一般にみられる傾向である。また、計算されたピークの広がりを実測に比べて非対称になっている場合があるが、これらは複数の構造因子の平均値をとった結果である。これらの実測と計算の相違点は、電荷構造因子の数を増やせば改善されるかもしれない。

表 4、メイン電荷構造パラメーター解析結果

パラメーター	解析結果	バルクの値	小角解析結果
$d_{\text{first interface Fe}}$	1.48		
d_{Fe}	1.44	1.43 (bcc Fe)	
d_{Au}	2.03	2.03 (fcc Au)	
t_{Fe}	12.0		11.4
t_{Au}	34.1		35.3
aFe-on-Au	2.01		
aAu-on-Fe	1.97		

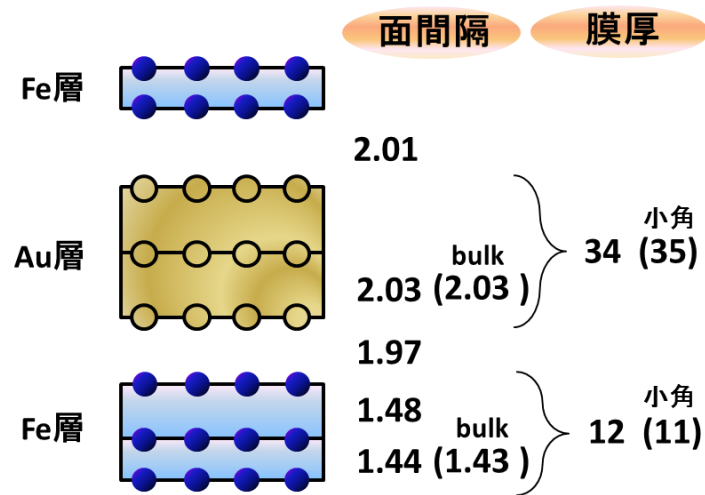
※単位は全て Å

表の 1 列目のパラメーターの説明を行う。

d_{Fe} (d_{Au}) … Fe (Au) 層の原子面間隔、 t_{Fe} (t_{Au}) … Fe (Au) 層の膜厚

aFe-on-Au (aAu-on-Fe) … Au 層の上にある Fe 層 (Fe 層の上にある Au 層) との界面間隔

最適化されたパラメーターを表の 2 列目に示す。ここで使われているパラメーターの表記に関する詳細は Fullerton モデルにしたがう。表の 3 列目のバルクの値とは、バルク bcc Fe の(002)原子面間隔とバルク fcc Au の(002)原子面間隔のことである。4 列目の小角解析結果とは、同じ試料に対して大河内らが行った小角領域共鳴 X 線散乱実験結果の解析によって得た Fe 層と Au 層の厚さである。



※単位は全て Å

図 40、電荷構造解析結果のイメージ

4.1.3 Au L₃ 吸収端を用いた磁気回折プロファイルの測定結果

XMCD 実験によって決定した Au L₃ 吸収端付近のエネルギー (11921 eV) をもつ左右円偏光 X 線を用いて電荷回折角度とは 20° で 5° 異なる 25° < 20° < 40° の角度領域で反強磁性間接交換結合した Fe/Au(001) エピタキシャル超格子多層膜の磁気回折 $I^+(q) - I^-(q)$ を測定した。その結果、13 本の超格子磁気回折ピークが観測された。この実測された $I^+(q) - I^-(q)$ (ピーク強度) を実測された $I^+(q) + I^-(q)$ (ピーク強度) で割ったものを図に示す。ある角度における磁気回折ピークの強度を $I^+(q_1) - I^-(q_1)$ とすると、その角度で実験的に観測される磁気回折ピークの強度は $a \times (I^+(q_1) - I^-(q_1))$ となる。この実験的に生じる係数 a はこの角度における電荷回折ピークでも同じ値をとっている。すなわち $a \times (I^+(q_1) + I^-(q_1))$ である。したがって、ある角度での磁気回折ピークをそれと同じ角度での電荷回折ピークで割ってやればこの係数 a は打ち消される。計算される $I^+(q) - I^-(q)$ も、計算される $I^+(q) + I^-(q)$ ピーク強度で割れば、実測のものと同様になる。以降、実測の磁気回折プロファイルを図 41 に示したものと定義する。超格子のメインピークや ±1 サテライトピークが観測される角度領域 28° < 20° < 32° では電荷回折強度が大きいので、電荷回折ピーク強度で割った後の磁気回折ピーク強度は小さく見える。しかし、電荷回折ピーク強度はこの角度領域で最大となる。したがって、20°~30° 周辺の磁気回折ピークの符号や

強度の再現性が一番重要である。

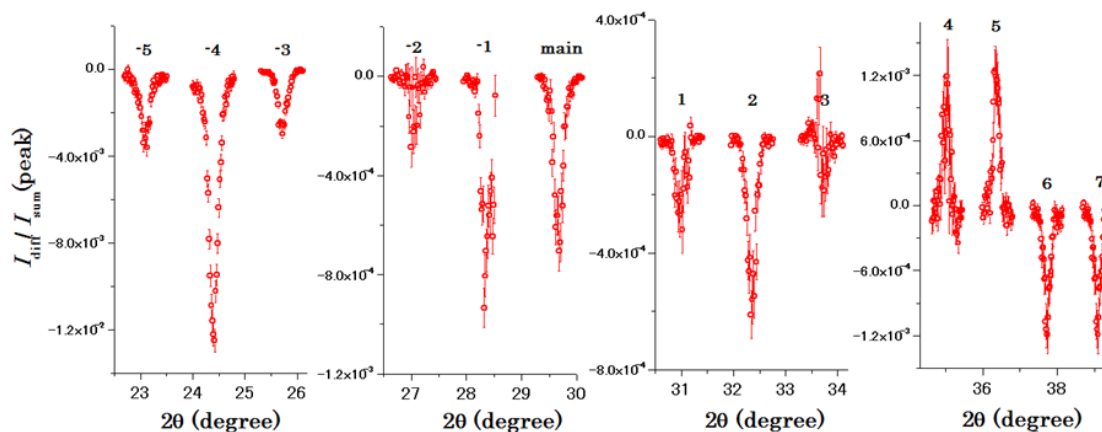


図 41、エピタキシャル Fe/Au(001)超格子多層膜の磁気回折プロファイル

電荷回折の時と同様に 11921 eV の左右円偏光 X 線によって測定されている。縦軸の値は実測された磁気回折プロファイルのピーク強度を実測された電荷回折プロファイルのピーク強度でわったものである。また、図中に超格子ピークの次数を示した。

4.1.4 Au L₃ 吸収端を用いた磁気回折プロファイルの解析結果

4.1.4.1 一様磁化モデルによる Fe の非共鳴磁気回折プロファイル

Fe の非共鳴磁気回折をシュミレーションするには、Fe 層の磁気モーメントの分布、すなわちスピン磁気構造が必要になる。別の機会に行われた Fe の K 吸収端を用いた小角領域共鳴磁気散乱の解析から (図 42)、Fe/Au(001)多層膜中の Fe 層のスピン磁気構造は、一様磁化モデル (磁気モーメントが一様に分布している) を適用してよいと考えられる。Au の共鳴磁気散乱を無視して、一様スピン磁気構造モデル (図 43) によって Fe の非共鳴磁気回折プロファイルをシュミレーションし、実測された磁気回折プロファイルと比較した (図 44)。比較結果が示すように 7 本のピークの符号が実測のものとは一致しなかった。したがって、Au の共鳴磁気散乱を無視すると実測された磁気回折プロファイルを再現できないことがわかる。

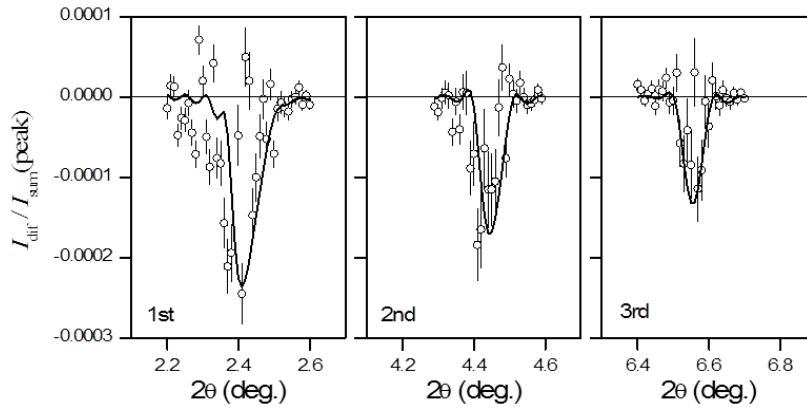


図 42、Fe の K 吸収端による小角領域共鳴磁気散乱の解析結果

実測された磁気回折プロファイルは○、Fe 層のスピンの磁気構造を一様モデルとしてシュミレーションした結果を実線で示した。

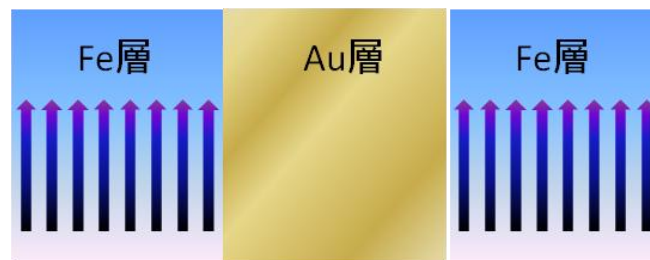


図 43、Fe 層のスピンの磁気構造（一様モデル）のイメージ

Fe 層の磁気モーメントは、界面から Fe 層内部まで一様に分布している。界面で磁気モーメントが層内部に比べて小さくなっている可能性についても検討したが、最適化された結果、Fe 層のスピンの磁気構造は一様モデルが妥当であると考えられる。

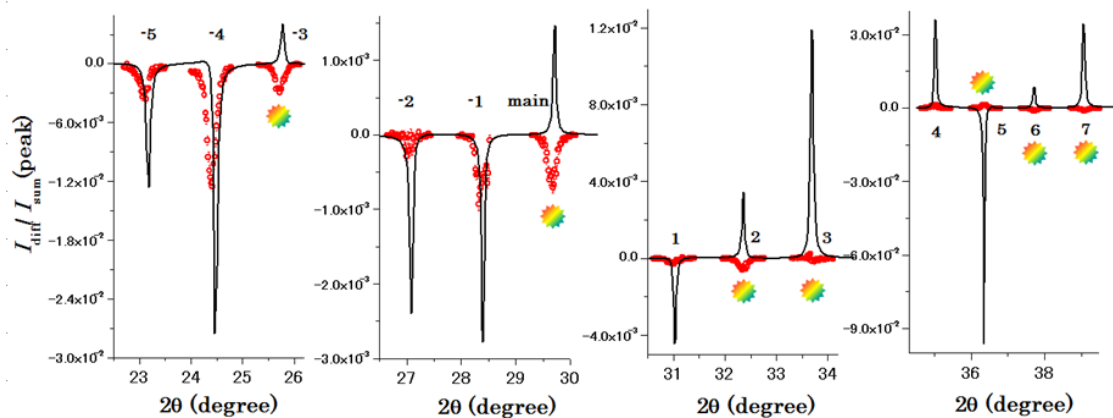


図 44、Fe の非共鳴磁気散乱によってシュミレーションした磁気回折プロファイルと実測された磁気回折プロファイルの比較

実測された磁気回折プロファイルは赤のプロット、一様スピン磁気構造モデルによってシュミレーションした Fe の非共鳴磁気回折プロファイルは黒の実線で示してある。

実測と計算で符号が一致しないピークを  で示した。

4.1.4.2 Au の界面磁化モデルによる共鳴磁気回折プロファイル

すでに Fe 層からの非共鳴磁気散乱だけでは実測の磁気回折プロファイルを再現できないことは示された。そこで、Fe の非共鳴磁気散乱に加えて Au の共鳴磁気散乱を含めて磁気回折プロファイルシュミレーションする。これには Au 層の磁気構造が必要になる。ここではまず Fe 層と Au 層の界面に誘起磁気構造が集中したモデル (図 45) を考える。このイメージを図 46 に示す。

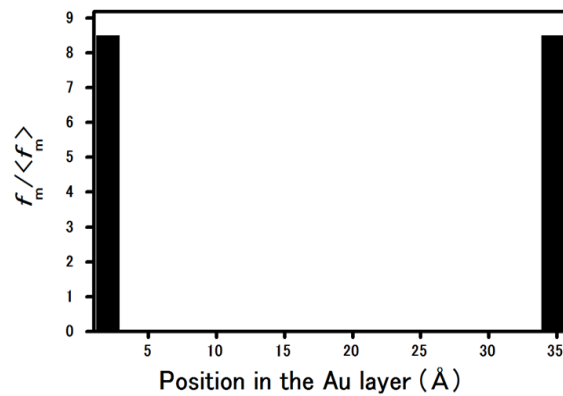


図 45、界面磁化型磁気構造モデルにおける Au 磁気散乱振幅の分布状態

図の横軸は Fe/Au(001)多層膜中の Au 層膜厚、縦軸は $f / \langle f \rangle_E$ に対応している。界面磁化モデルでは、界面第一 Au 原子層のみが磁化されているため、 $r_{M,j}^{M,i}$ は両側でそれぞれ 8.5 となっている。一様磁化モデルでは全ての Au 原子層で $r_{M,j}$ は 1 となる、

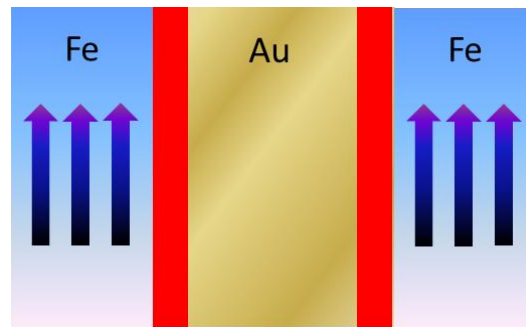


図 46、Fe の一様磁化モデルと Au の界面磁化モデルのイメージ

図では Fe 層のスピンの磁気構造を矢印で、Au 層の誘起磁気構造を赤で示した。

Au 層の誘起磁気構造の磁化の向きは Fe 層の磁化の向きと同じである。

Fe 層の一様磁化モデルによる非共鳴磁気散乱と、Au 層の界面磁化モデルによる共鳴磁気散乱を用いて、磁気回折プロファイルをシュミレーションした結果を図 47 に示す。Fe 層の一様磁化モデルによる非共鳴磁気散乱だけでシュミレーションした場合 (図 48) と比べると、実測された磁気回折プロファイルの符号の再現性は向上している。しかしまだ符号が再現されていないピークが 4 本ある。したがって、Au 層界面磁化モデルの可能性は否定された

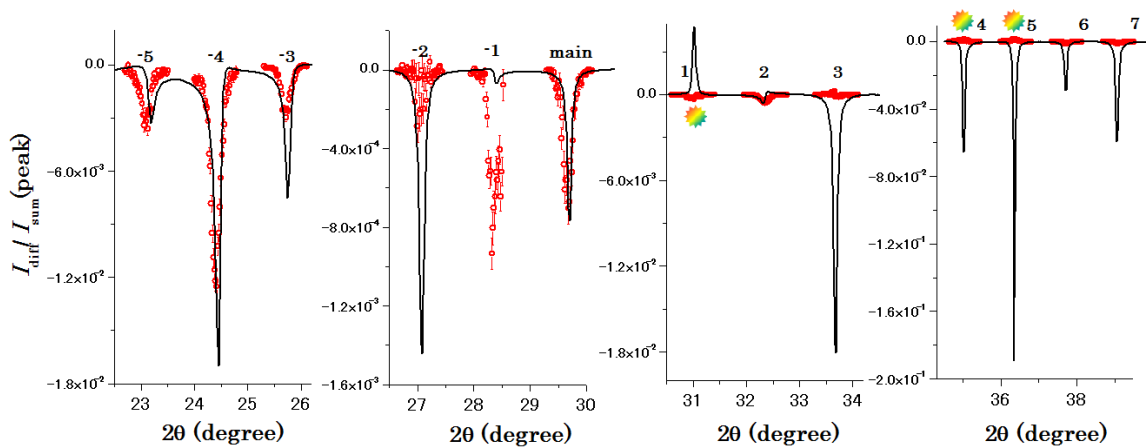



図 47、Fe の一様磁化モデルと Au の界面磁化モデルを用いてシュミレーションした磁気回折プロファイルと実測の磁気回折プロファイルの比較

Fe 層の一様磁化モデルによる非共鳴磁気散乱と、Au 層の界面磁化モデルによる共鳴磁気散乱を用いてシュミレーションされた磁気回折プロファイルと実測された磁気回折プロファイルの比較を示した。実測された磁気回折プロファイルは赤のプロット、計算値は黒の実線で示してある。

実測と計算で符号が一致しないピークを  で示した。

4.1.4.3 Au の拡張界面磁化モデルによる共鳴磁気回折プロファイル

Fe 層と Au 層の界面に誘起磁気構造が集中したモデル（界面磁化モデル）では、実測された磁気回折プロファイルが再現されないことが示された。ここでは Fe 層の一様磁化モデルによる非共鳴磁気散乱と、Au 層の拡張界面磁化モデル（図 48）による共鳴磁気散乱を用いて磁気回折プロファイルのシュミレーションを行った。これらのイメージを図 49 に、結果を図 50 に示す。結果が示すように、メインピーク領域の符号が再現されていない。したがって、Au 層拡張界面磁化モデルの可能性は否定された

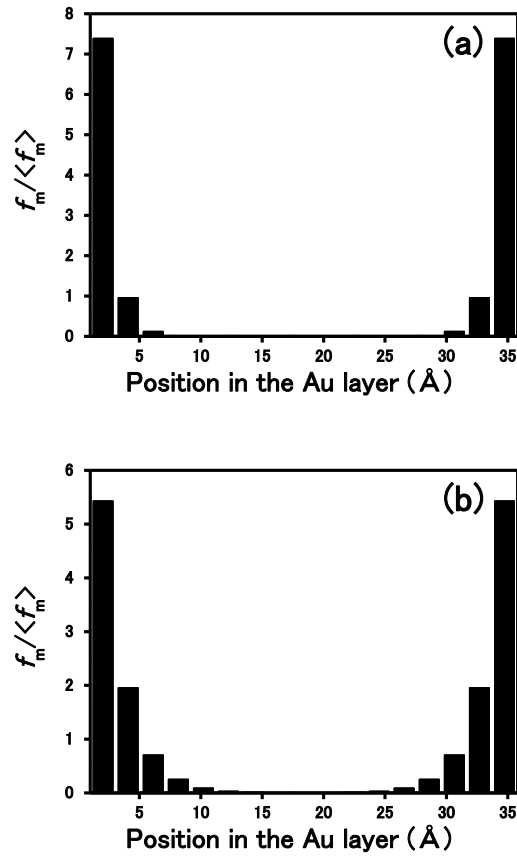


図 48、拡張界面磁化モデルにおける Au 磁気散乱振幅の分布状態

図の横軸は Fe/Au(001)多層膜中の Au 層膜厚、縦軸は $r_{M,j}$ に対応している。

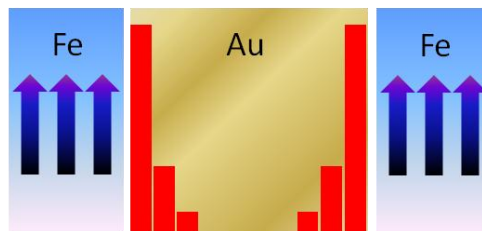


図 49、Fe の一様磁化モデルと Au の拡張界面磁化モデルイメージ

図では Fe 層のスピンの磁気構造を矢印で、Au 層の拡張界面磁気構造を赤で示した。

Au 層の誘起磁気構造の磁化の向きは Fe 層の磁化の向きと同じである。

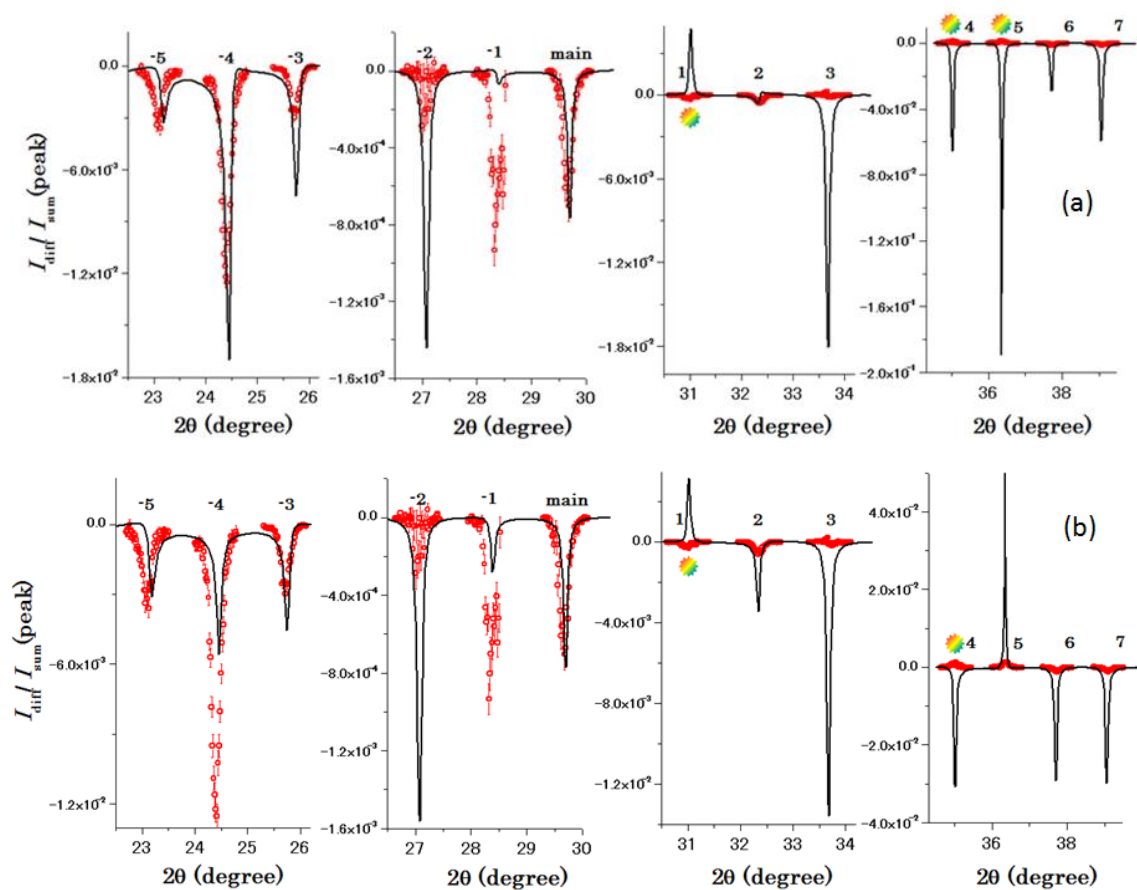



図 50、Fe の一様磁化モデルと Au の拡張界面磁化モデルを用いてシュミレーションした磁気回折プロファイルと実測の磁気回折プロファイルの比較

上図(a)は図 48 の(a)を用いたシュミレーション結果、下図(b)は図 48 の(b)を用いたシュミレーション結果を示している。実測された磁気回折プロファイルは赤のプロット、計算値は黒の実線で示してある。実測と計算で符号が一致しないピークを  で示した。

4.1.4.4 Au の短周期振動モデルによる磁気回折プロファイル

Hirai らは Fe/Cu 系の理論計算で Cu 原子層ごとに振動する短周期振動型磁気構造の可能性を示した。ここでは Fe 層の一様磁化モデルによる非共鳴磁気散乱と、Au 層の短周期振動モデル (図 51) による共鳴磁気散乱を用いて磁気回折プロファイルのシュミレーションを行った。これらのイメージを図 52 に、結果を図 53 に示す。結果が示すように、メインピーク領域の符号が再現されていない。したがって、Au 層短周期振動モデルの可能性は否定された。

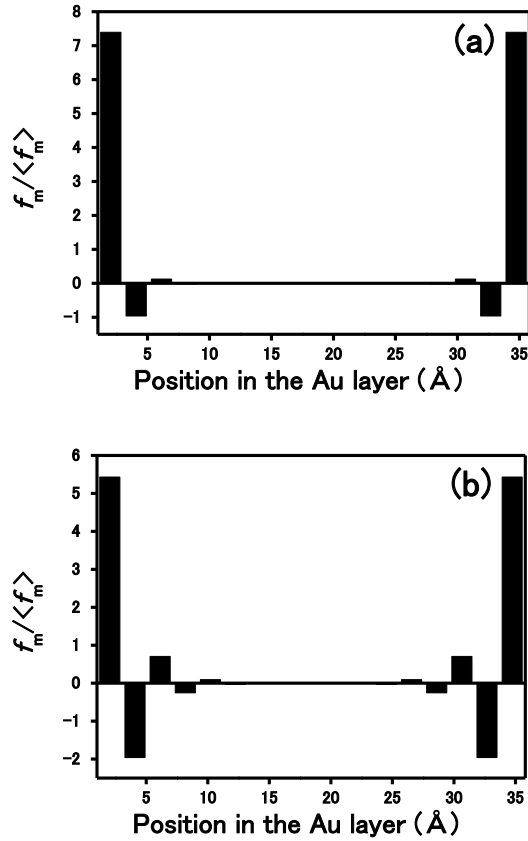


図 51、短周期振動モデルにおける Au 磁気散乱振幅の分布状態

界面第一 Au 原子層から Au 層内部へ向けて原子層ごとに振動する短周期振動モデルを示した。それぞれの図の横軸は Fe/Au(001)多層膜の Au 層の膜厚に対応している。縦軸は $r_{M,j}$ である。

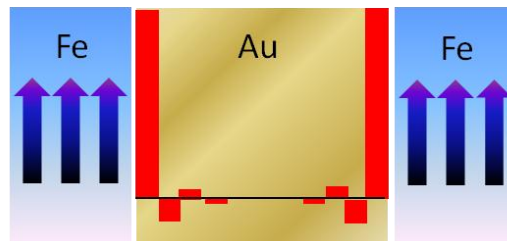


図 52、Fe の一様磁化モデルと Au の短周期振動モデルのイメージ

図では Fe 層のスピンの磁気構造を矢印で、Au 層の短周期振動構造を赤で示した。

Au 層の誘起磁気構造の磁化の向きは Fe 層の磁化の向きと同じである。

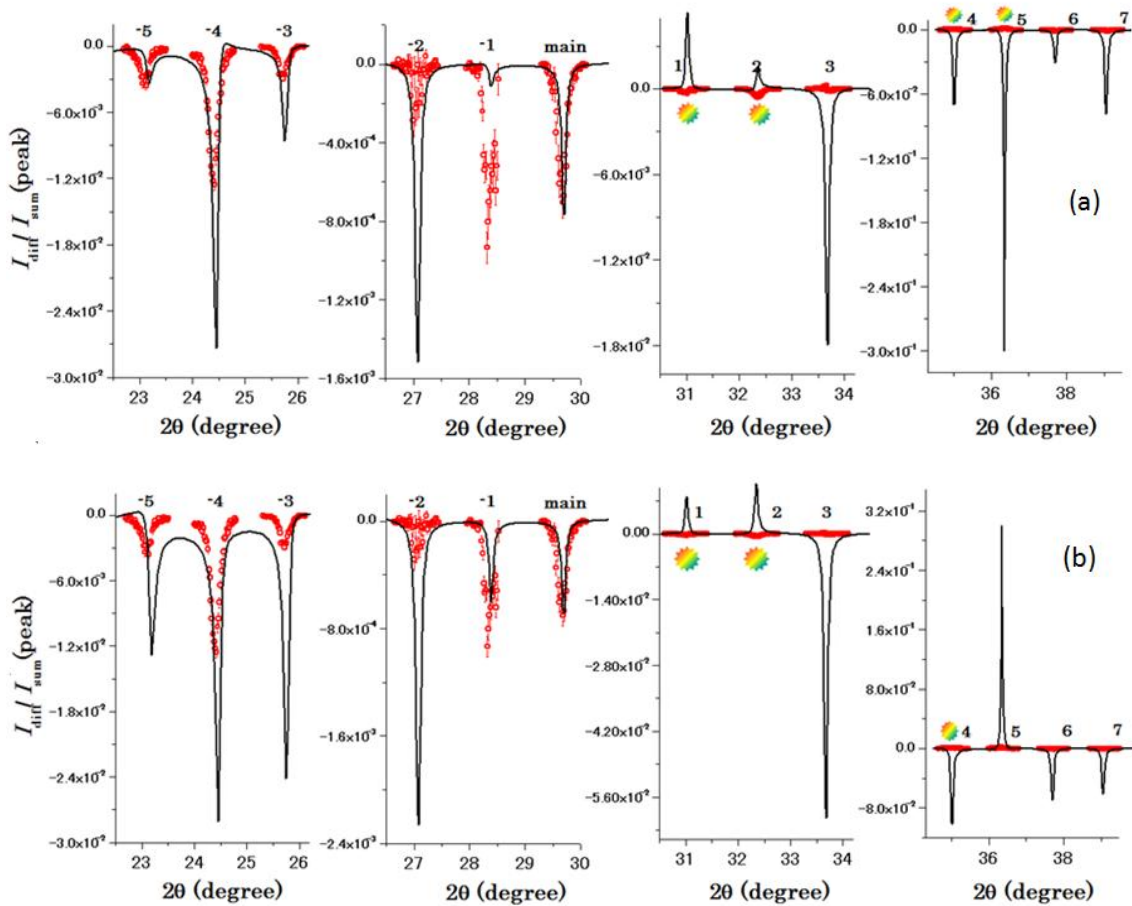



図 53、Fe の一様磁化モデルと Au の短周期振動モデルを用いてシュミレーションした磁気回折プロファイルと実測の磁気回折プロファイルの比較

上図(a)は図 51 の(a)を用いたシュミレーション結果、下図(b)は図 51 の(b)を用いたシュミレーション結果を示している。実測された磁気回折プロファイルは、シュミレーション結果は実線で示してある。実測された磁気回折プロファイルは赤のプロット、計算値は黒の実線で示してある。

実測と計算で符号が一致しないピークを  で示した。

4.1.4.5 Au の RKKY モデルによる共鳴磁気回折プロファイル

P.Bruno らは振動的間接交換結合の理論モデルで非磁性層に数原子層に渡る長周期で振動する長周期振動型磁気構造 (RKKY モデル) の可能性を理論計算によって示した。P.Bruno らの報告を参考にすれば、Fe/Au(001)多層膜中の Au 層磁気構造の振動の周期は $\sim 5 \text{ \AA}$ となる (付録 6.1 参照)。一方、実験的に

示された Fe/Au(001)多層膜の振動周期は $\sim 14 \text{ \AA}$ であると予想される (図 21 参照)。そこで、ここでは Fe 層の一様磁化モデルによる非共鳴磁気散乱と、P.Bruno らの報告を参考にした 5 \AA の振動周期をもつ Au 層の RKKY モデル (図 54) および 14 \AA の振動周期をもつ Au 層の RKKY モデル (図 55) を考える。これらの磁気構造モデルを用いて磁気回折プロファイルのシュミレーションを行った。結果を図 56 および図 57 にそれぞれ示す。結果が示すように、これらのモデルを用いて計算されたプロファイルは、メインピーク領域で観測された磁気回折ピークの符号を再現できていない。したがって、Au 層の磁気構造として RKKY モデルの可能性は否定される結果となった。

ここまで Au 層磁気構造として仮定した界面モデルや、短周期振動モデルそして RKKY モデルでは、Au の磁気散乱振幅の大部分は界面数原子層に集中している。これが、実測された磁気回折プロファイルを再現できない理由であると考えられる。

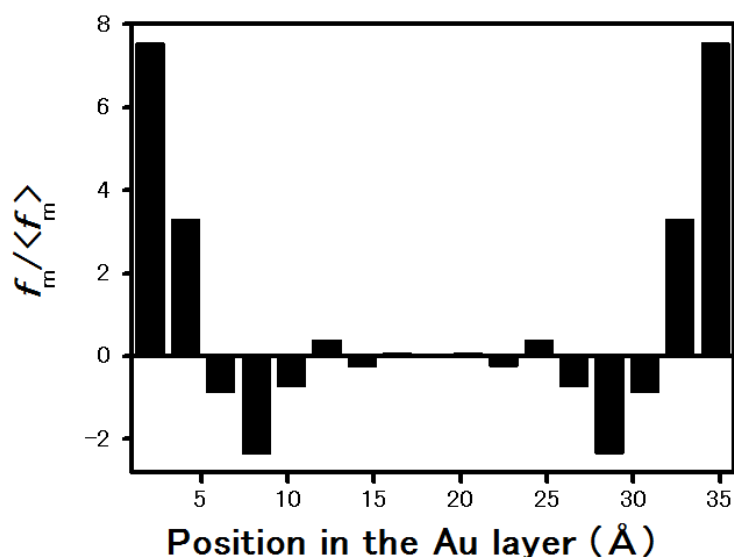


図 54、RKKY モデル (周期 5 \AA) における Au 磁気散乱振幅の分布状態

界面第一 Au 原子層から Au 層内部へ向けて数原子層に渡る長周期で振動する磁気構造モデル (RKKY モデル) を示した。それぞれの図の横軸は Fe/Au(001)多層膜の Au 層の膜厚に対応している。縦軸は $r_{M,j}$ である。

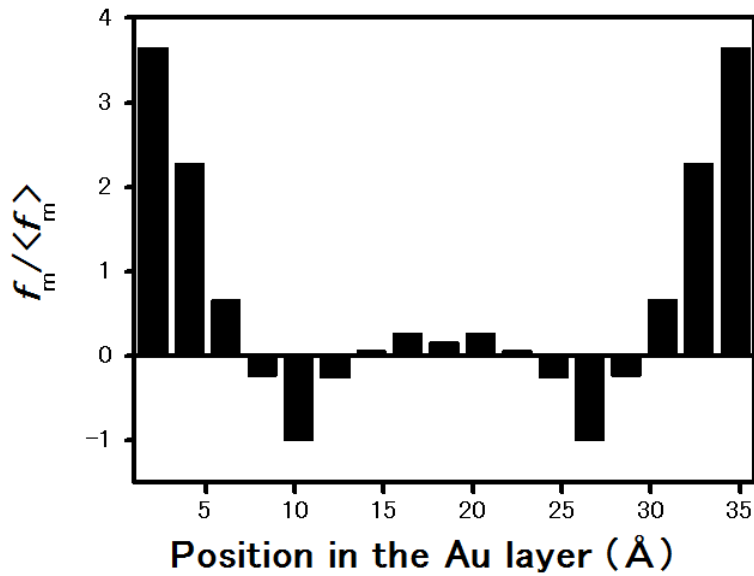


図 55、RKKY モデル (周期 14 Å) における Au 磁気散乱振幅の分布状態

界面第一 Au 原子層から Au 層内部へ向けて数原子層に渡る長周期で振動する磁気構造モデル (RKKY モデル) を示した。それぞれの図の横軸は Fe/Au(001)多層膜の Au 層の膜厚に対応している。縦軸は $r_{M,j}$ である。

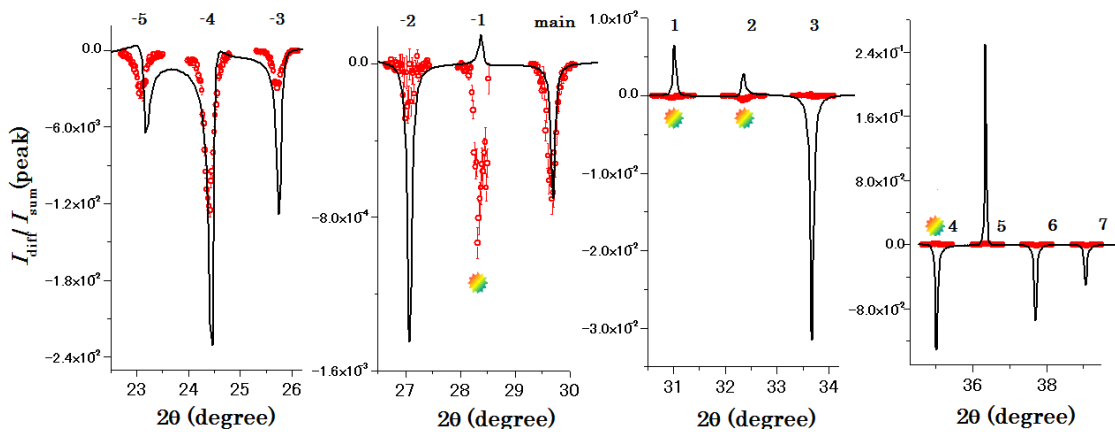


図 56、Fe の一様磁化モデルと Au の RKKY モデル (周期 5 Å) によってシュミレーションした磁気回折プロファイルと実測の磁気回折プロファイルの比較

実測された磁気回折プロファイルは赤のプロット、計算値は黒の実線で示してある。

実測と計算で符号が一致しないピークを  で示した。

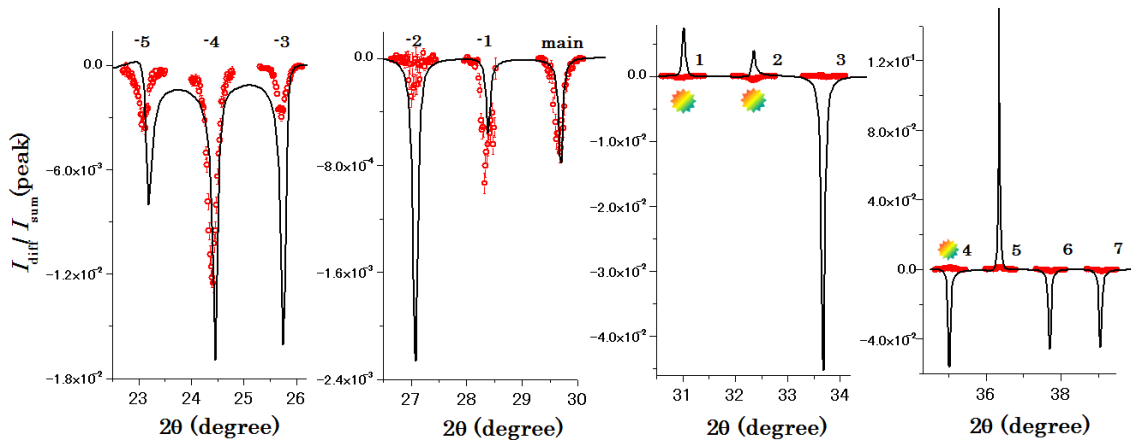



図 57、Fe の一様磁化モデルと Au の RKKY モデル (周期 14 Å) によってシュミレーションした磁気回折プロファイルと実測の磁気回折プロファイルの比較

実測された磁気回折プロファイルは赤のプロット、計算値は黒の実線で示してある。

実測と計算で符号が一致しないピークを  で示した。

4.1.4.6 Au の一様磁化モデルによる共鳴磁気回折プロファイル

ここでは Fe 層の一様磁化モデルによる非共鳴磁気散乱と、Au 層の一様磁化モデル (図 58) による共鳴磁気散乱を用いて磁気回折プロファイルのシュミレーションを行った。これらのイメージを図 59 に、結果を図 60 に示す。結果が示すように、メインピーク領域の符号は全て再現されており、その強度の再現性も改善している。しかし、まだ符号が再現されていないピークが 2 つあり、この点で Au 層一様磁化モデルはまだ不十分である。したがって、Au 層一様磁化モデルの可能性は否定された。

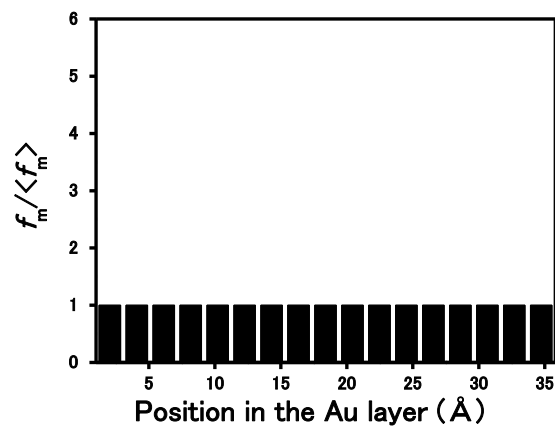


図 58、一様モデルにおける Au 磁気散乱振幅の分布状態

界面第一 Au 原子層から Au 層内部まで一様に Au 磁気散乱振幅が分布する一様磁化モデルを示した。それぞれの図の横軸は Fe/Au(001)多層膜の Au 層の膜厚に対応している。縦軸は r_j である。

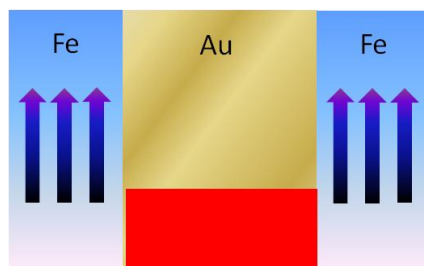


図 59、Fe の一様磁化モデルと Au の一様モデルのイメージ

図では Fe 層のスピンの磁気構造を矢印で、Au 層の短周期振動構造を赤で示した。Au 層の誘起磁気構造の磁化の向きは Fe 層の磁化の向きと同じである。

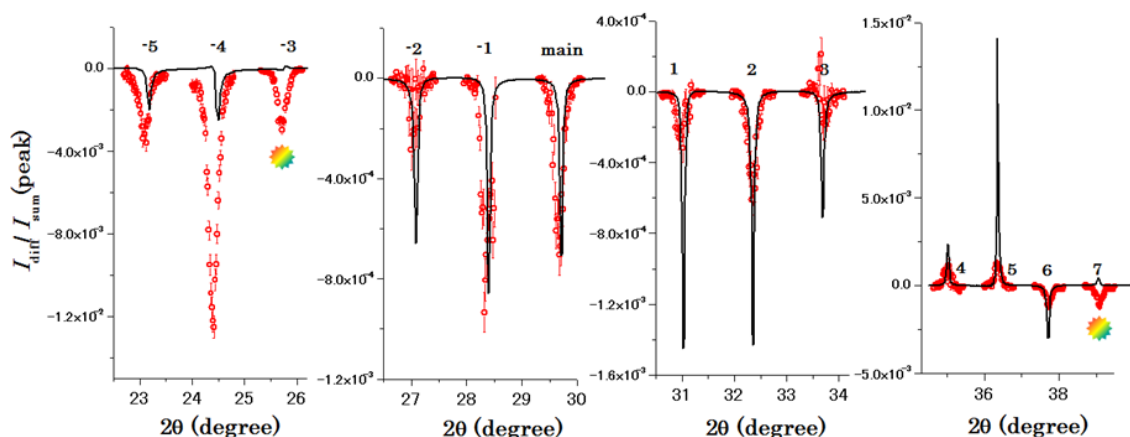


図 60、Fe の一様磁化モデルと Au の一様モデルを用いてシュミレーションした磁気回折プロファイルと実測の磁気回折プロファイルの比較

実測された磁気回折プロファイルは赤のプロット、計算値は黒の実線で示してある。

実測と計算で符号が一致しないピークを  で示した。

4.1.4.7 Au の大河内モデルによる共鳴磁気回折プロファイル

大河内らは AuL₃ 吸収端を用いた小角領域共鳴 X 線磁気散乱実験によって、Fe/Au(001)多層膜中の Au 層磁気構造として大河内モデルを示した。ここでは Fe 層の一様磁化モデルによる非共鳴磁気散乱と、Au 層の大河内モデル(図 61)による共鳴磁気散乱を用いて磁気回折プロファイルのシュミレーションを行った。これらのイメージを図 62 に、結果を図 63 に示す。結果が示すように、実測された磁気回折プロファイルのピーク符号を全て再現することができた。この点で大河内モデルは、これまでのモデルに比べて最も信頼できるモデルであると考えられる。

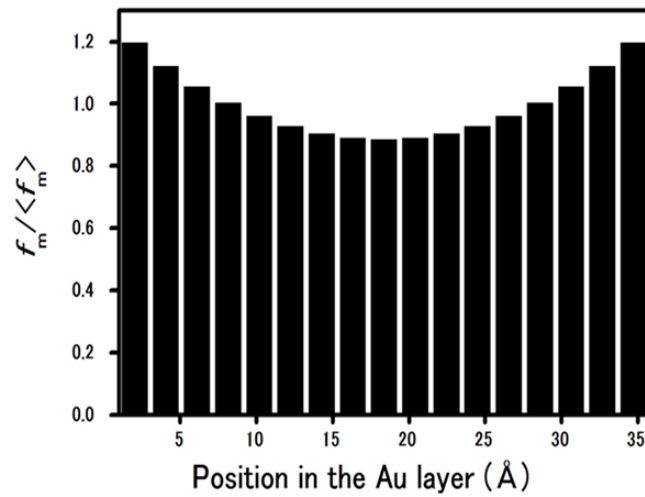


図 61、大河内モデルにおける Au 磁気散乱振幅の分布状態

大河内モデルでは、界面第一 Au 原子層から Au 層内部まで広く Au 磁気散乱振幅が分布するのが特徴である。それぞれの図の横軸は Fe/Au(001)多層膜の Au 層の膜厚に対応している。縦軸は $r_{M,j}$ である。

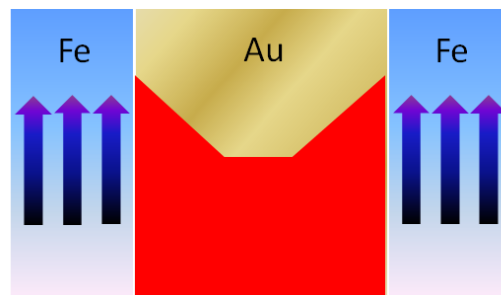


図 62、Fe の一様磁化モデルと Au の大河内モデルのイメージ

図では Fe 層のスピンの磁気構造を矢印で、Au 層の短周期振動構造を赤で示した。

Au 層の誘起磁気構造の磁化の向きは Fe 層の磁化の向きと同じである。

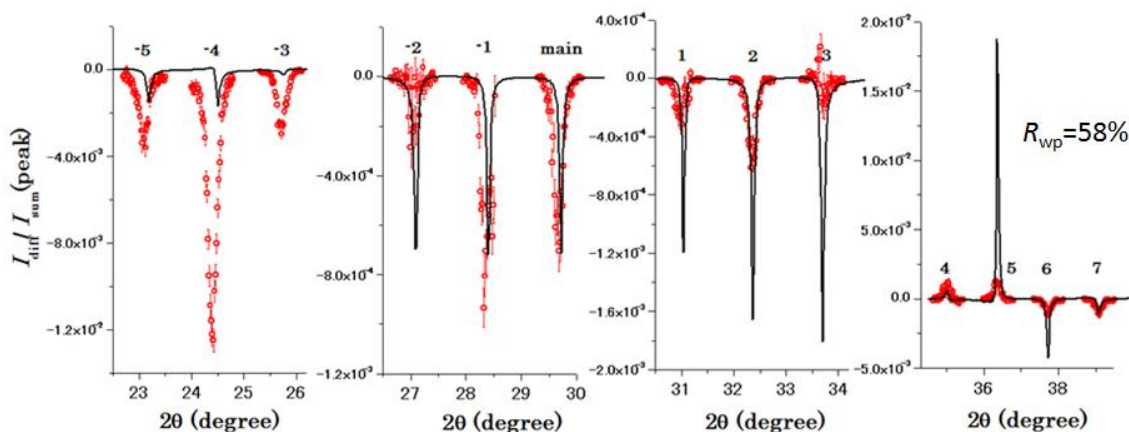


図 63、Fe の一様磁化モデルと Au の大河内モデルを用いてシュミレーションした磁気回折プロファイルと実測の磁気回折プロファイルの比較

実測された磁気回折プロファイルは赤のプロット、計算値は黒の実線で示してある。実測された全ての磁気回折ピークの符号を説明することができた。符号があったので、次に強度差について議論する。これには、図中に示した実測されたプロファイルと計算されたプロファイルの強度誤差 R_{wp} を用いる。この R_{wp} の定義については次のセクションに書いた。

4.1.4.8 Au の非対称大河内モデルによる共鳴磁気回折プロファイル

実測された磁気回折ピークの符号は再現できたが、図 63 にみられるようにシュミレーションでは実測の磁気回折プロファイルのメインピーク領域のピーク強度比が上手く再現されていないことが分かる。ここで、シュミレーションと、実測の磁気回折プロファイルの強度差の評価方法について考える。Rietvelt 法を用いた粉末 X 線回折プロファイルの解析²⁷⁾では、実測されたプロファイルとシュミレーションされたプロファイルの強度差 R_{wp} が 10%以下であればシュミレーションと実測データは一般によく一致しているとみなされる。今、磁気回折ピークの強度は電荷回折強度で割られている。また、メインピークの実測強度とシュミレーション強度が合うようにスケールされている。これらを考えて、ある磁気回折ピーク j の強度を $I_{\text{磁気}}(q_j)$ と表現するとき、 R_{wp} は以下の式で定義される。

$$R_{wp}(\%) = \frac{\sum_j w_j |I_{\text{磁気}}^{\text{実測}}(q_j) - I_{\text{磁気}}^{\text{計算}}(q_j)|}{\sum_j I_{\text{磁気}}^{\text{実測}}(q_j)} \times 100 \quad w_j = \frac{I_{\text{電荷}}^{\text{実測}}(q_j)}{\sum_j I_{\text{電荷}}^{\text{実測}}(q_j)}$$

ここで、 $\sum_j I_{\text{磁気}}^{\text{実測}}(q_j)$ はメイン磁気回折ピーク以外の磁気回折ピーク強度の合計を、 $\sum_j I_{\text{電荷}}^{\text{実測}}(q_j)$ はメインの電荷回折ピーク以外の電荷回折ピーク強度の合計をさしている。実測ピーク強度は、実測プロットをガウス関数でフィットして得た。

上述の方法により大河内モデルによって計算された磁気回折プロファイルと実測した磁気回折プロファイルの強度誤差 R_{wp} は 58% であることがわかった。これまで考えた全ての磁気構造モデルは対称であったが、電荷構造の解析結果から aAu-on-Fe と aFe-on-Au が異なっていることを考慮すれば、磁気構造が非対称になってもよいはずである。そこで、図 64 に示すように Au 層内部で少し非対称になるように修正した非対称大河内モデルを用いてシュミレーションを行った結果、図 65 に示すようにメインピーク周辺の強度比の再現性がよくなり、その結果 R_{wp} は 6.8% となった。

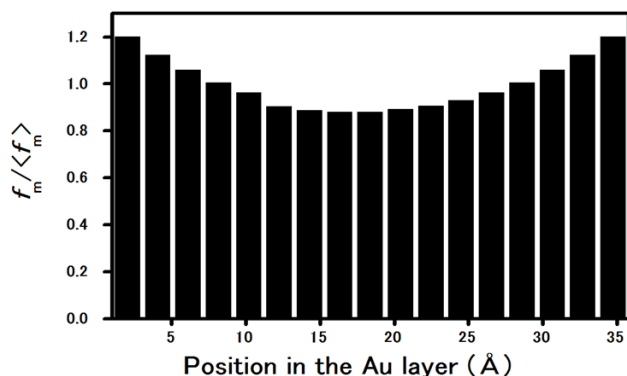


図 64、非対称大河内モデルにおける Au 磁気散乱振幅の分布状態

Au 層の深さ 12~15 Å の位置にある磁気散乱振幅の大きさが非対称大河内モデルでは、対称大河内モデルの 98% 程度になっている。図の横軸は Fe/Au(001) 多層膜の Au 層の膜厚に対応している。縦軸は $r_{M,j}$ である。

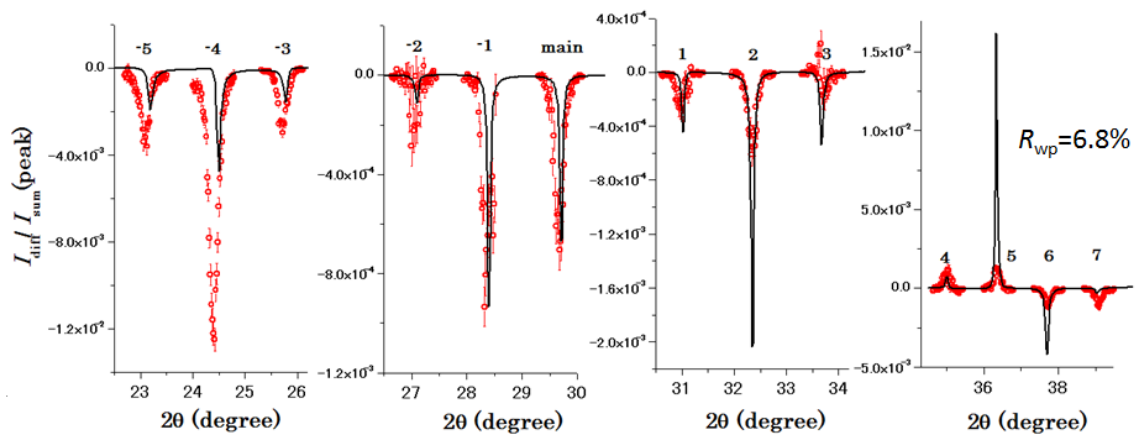


図 65、Fe の一様磁化モデルと Au の非対称大河内モデルを用いてシュミレーションした磁気回折プロファイルと実測の磁気回折プロファイルの比較

左図は対称大河内モデル、右図は非対称大河内モデルによってシュミレーションされた結果である。実測された磁気回折プロファイルは灰色の○、シュミレーション結果は実線で示してある。非対称大河内モデルによって実測磁気回折プロファイル中の、メインピーク周りの強度比の再現性が改善され、実測されたプロファイルと計算されたプロファイルの強度誤差 R_{wp} は 10% 以下となった。

4.1.4.9 Au の短周期変調モデルによる共鳴磁気回折プロファイル

(非対称) 大河内モデルが Au 原子層ごとに变化する、すなわち短周期変調を示すかどうかを調査するために図 66 に示すような短周期変調モデルを用いて磁気回折角度プロファイルのシュミレーションを行ったところ、 $2\theta = 35^\circ$ 付近の磁気回折ピークでは変調がない時と比べて符号の再現性が悪くなることが分かった (図 67)。したがって、大河内モデルの典型的な短周期変調 (図 67 の b と c の中間程度) の可能性は否定された。

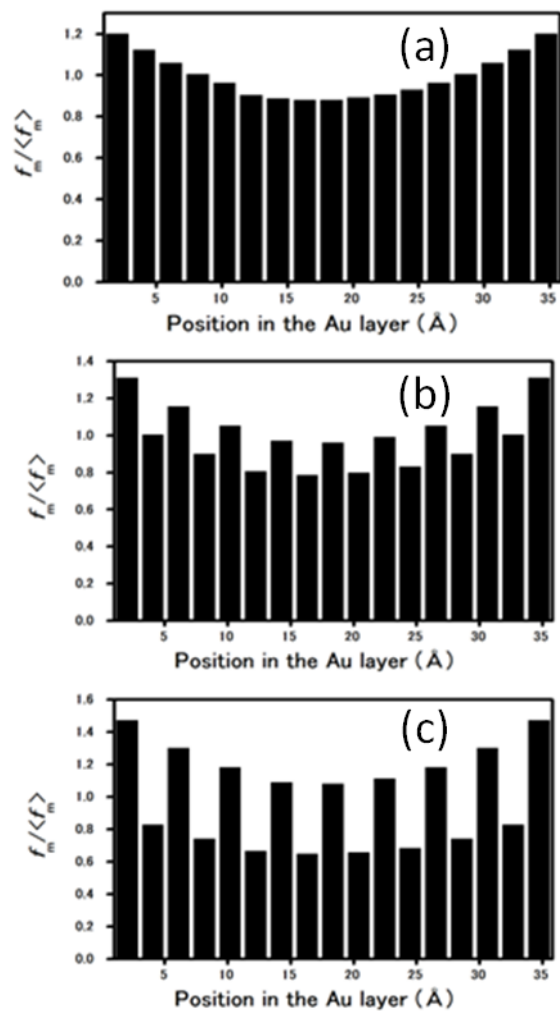


図 66、短周期変調磁気構造モデルにおける Au 磁気散乱振幅の分布状態

(a)は短周期変調を示さない非対称大河内モデル、(b)は各 Au 原子層で 10%程度の、(c)は 20%程度の変調をいれたときの非対称大河内モデル。

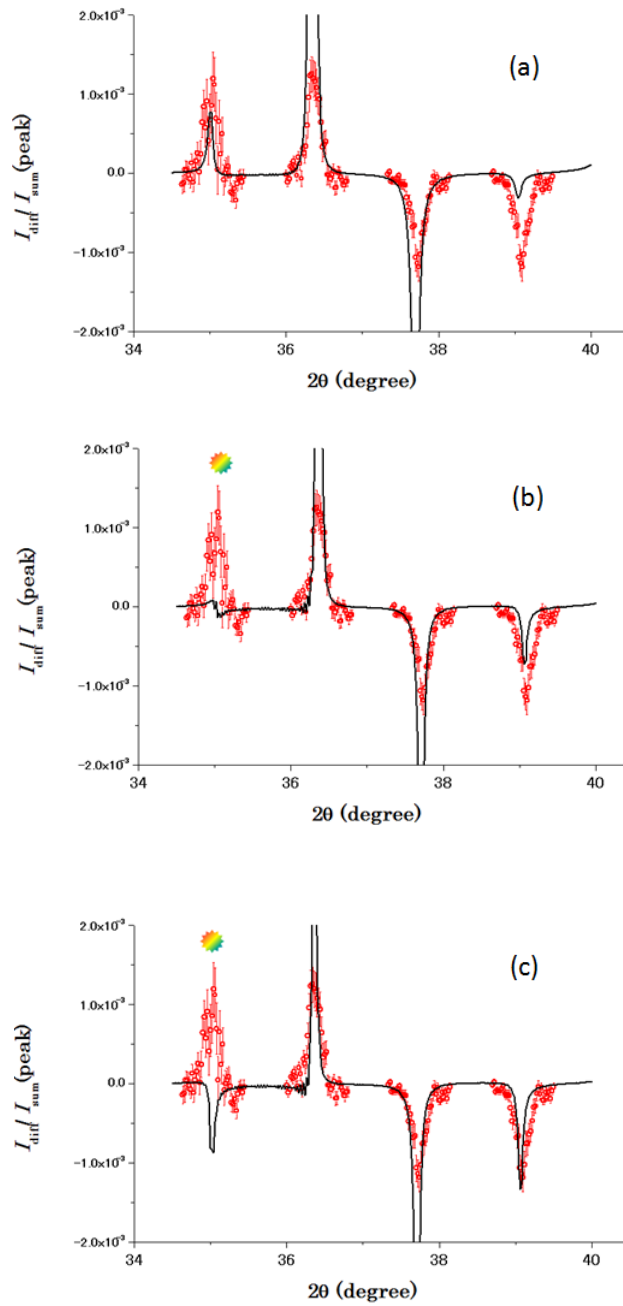



図 67、Fe の一様磁化モデルと Au の短周期変調モデルを用いてシュミレーションした磁気回折プロファイルと実測の磁気回折プロファイルの比較

(a)、(b)、(c)はそれぞれ図 66 の(a)、(b)、(c)を用いて計算された磁気回折プロファイル（黒実線）と実測された磁気回折プロファイル（赤のプロット）の比較である。実測と計算で符号が一致しないピークを  で示した。

4.1.5 Fe/Au(001)多層膜中の Au 層磁気構造解析結果に対する考察

Au L_3 吸収端を用いて高角領域共鳴 X 線磁気回折測定を行い、振動的間接交換結合を示す Fe/Au(001)系の Au 5d 伝導電子の磁気状態を調査した。この解析においては、Au 層の共鳴磁気回折および Fe 層の非共鳴磁気回折の両方を考慮しており、このような方法で Au 層の磁気構造を示した例は他にない。測定された 13 本の磁気回折ピークの符号は、大河内モデルによってすべて再現することができた。また、非対称な大河内モデルを考慮することで、磁気回折ピーク強度を再現することができた。高角領域共鳴 X 線磁気回折実験は磁気構造に対して Au 原子層レベルの高い深さ分解能を持つため、小角領域共鳴 X 線磁気散乱実験では調査することができなかつた短周期振動モデルや大河内モデルの短周期変調の可能性などを検証することができた。その結果、Fe/Au(001)系における Au 5d 電子は長周期および短周期磁気変調を示さないことが明らかとなった。本研究の成果から、Fe/Au(001)系が示す間接交換結合に関して、振動的間接交換結合の発現メカニズムの候補の一つとして考えられている RKKY モデルでは説明できないことが結論づけられた。ただし、5d 電子の磁気分極メカニズムは、磁気近接効果などが影響を与えている可能性がある。

4.2 Co/Cu(111)多層膜中の Cu 層磁気構造

4.2.1 CuK 吸収端を用いた X 線吸収実験結果

Cu K 吸収端近傍において、カプトンフィルム上に作製した Co/Cu 多層膜試料 (§ 3.3.6 参照)を用いて行った XAS と XMCD 測定結果を図 68、図 69 にそれぞれ示す。XMCD 実験結果から散乱実験に使用する X 線エネルギーは 8984.8 eV (XAS の解析結果から補正された値)と決定された。この X 線エネルギーに対する Cu、Co そして Ta の電荷散乱振幅および磁気散乱振幅を表 5 に示す。

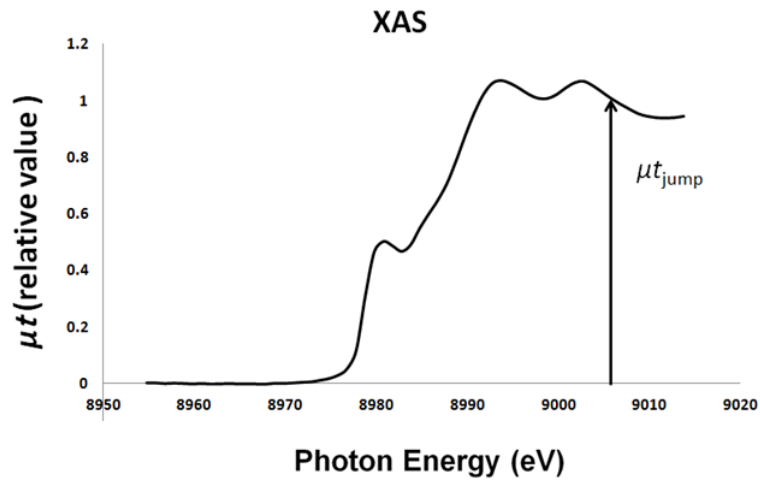


図 68、Cu K 吸収端による XAS 測定結果

Cu K 吸収端 (8984.8 eV) のエネルギーを用いて行った。試料はカプトンフィルム上に作製された Co/Cu 多層膜 (§ 3.3.6 参照)。

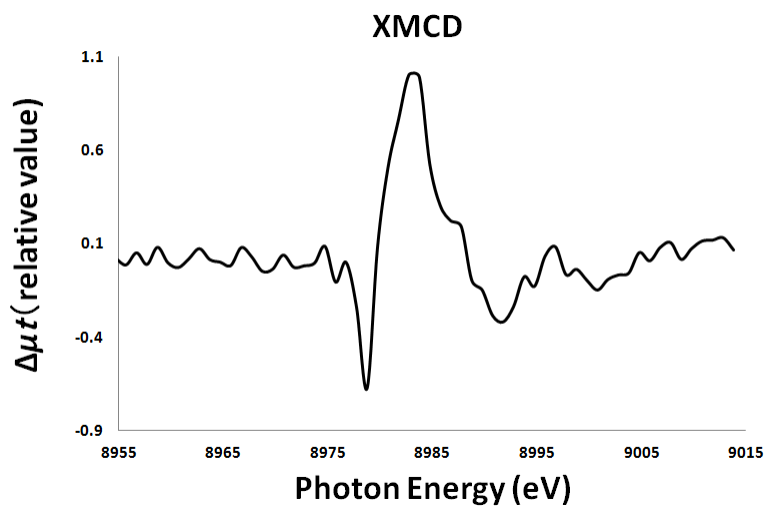


図 69、Cu K 吸収端による XMCD 測定結果

Cu K 吸収端 (8984.8 eV) のエネルギーを用いて行った。試料はカプトンフィルム上に作製された Co/Cu 多層膜 (§ 3.3.6 参照)。

表 5、共鳴および非共鳴元素の散乱振幅

元素	電荷散乱振幅 f'_c, f''_c	磁気散乱振幅 f'_m, f''_m
Ta	-7.2596 ¹⁷⁾ 、4.4175 ¹⁷⁾	
Co	0.862 ¹⁷⁾ 、3.0402 ¹⁷⁾	
Cu	-7.5105、2.3473	0.00089、-0.00083

※実際の値は表の数値に古典電子半径 [2.818×10⁻¹⁵ m]をかけたもの

Cu K 吸収端 (8984.8 eV) のエネルギーに対応する値を示した。Cu は共鳴状態であるため XAS と XMCD 実験から求めた電荷および磁気散乱振幅を、Ta と Co は非共鳴状態であるため、理論値を用いる。小角では非共鳴磁気散乱は無視できるため、スピン磁気形状因子はのせていない。

4.2.2 Cu K 吸収端を用いた X 線散乱実験結果

4.2.2.1 Co/Cu 多層膜試料 A および B の電荷散乱プロファイルの測定結果

XMCD 実験によって決定した、8984.8 eV (XAS の解析結果から補正された値) のエネルギーをもつ左右円偏光 X 線を用いて、1° < 2θ < 12° の角度領域で反強磁性間接交換結合した Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 A) と強磁性間接交換結合した Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 B) の電荷散乱 $I^+(q) + I^-(q)$ を測定した。それぞれの結果を図 70 および図 71 にそれぞれ示す。試料については § 3.3.7 参照。

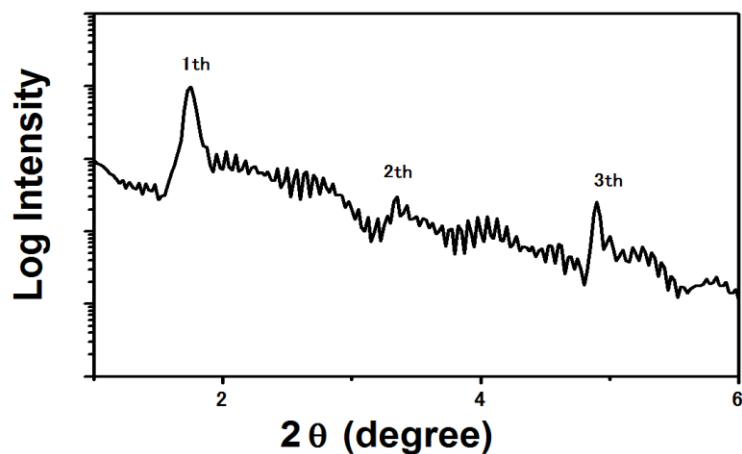


図 70、Co/Cu(111)超格子多層膜（試料 A）の電荷散乱プロファイル

Cu K 吸収端付近のエネルギー（8984.8 eV）をもつ左右円偏光 X 線を用いて測定された。多層膜の周期構造に由来するブラッグピークが 3 次まで観測されている。

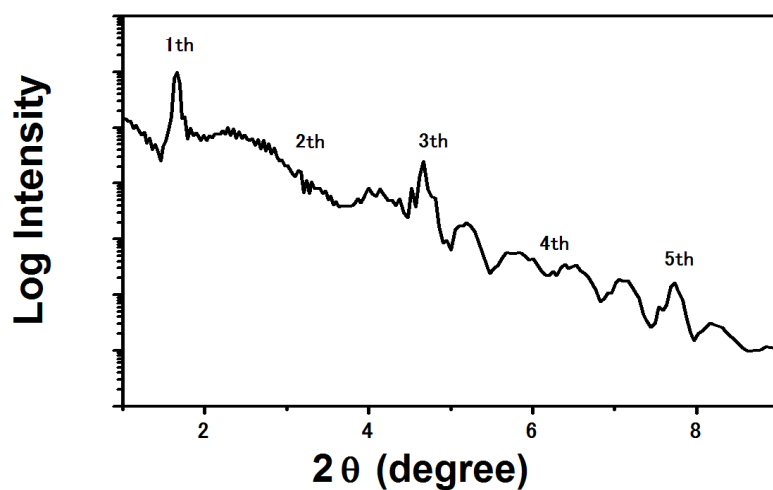


図 71、Co/Cu(111)超格子多層膜（試料 B）の電荷散乱プロファイル

Cu K 吸収端付近のエネルギー（8984.8 eV）をもつ左右円偏光 X 線を用いて測定されている。多層膜の周期構造に由来するブラッグピークが 5 次まで観測されている。

4.2.2.2 Co/Cu 多層膜試料 A の電荷散乱プロファイル解析結果

Co/Cu(111)超格子多層膜（試料 A）の電荷散乱プロファイルの解析結果を図 72 に、得られたパラメーターを表 6 に示す。

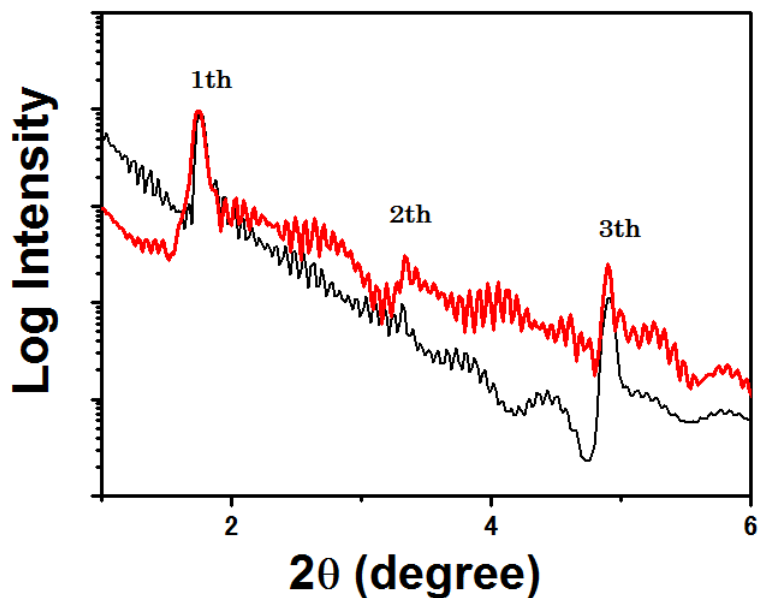


図 72、Co/Cu(111)超格子多層膜（試料 A）の電荷散乱プロファイルの解析結果

Cu K 吸収端付近のエネルギー（8984.8 eV）をもつ左右円偏光 X 線を用いて測定された Co/Cu(111)多層膜（試料 A）が示す電荷散乱プロファイルの解析結果。実測値は赤、計算結果は黒実線で示されている。計算された強度は 1 次ピークで実測の強度にあうようにスケールされている。Co 層と Cu 層の界面のラフネスは 2~3 Å である。

表 6、解析結果と設計値の比較

元素	設計値	解析値
Ta (cap 層)	30 (±15) Å	18.0 Å
Co	30 (±7) Å	23.9 Å
Cu	28 (±7) Å	24.9 Å
Ta (buffer 層)	150 (±15) Å	117.0 Å

() 中の数値は実験的な誤差である。

4.2.2.3 Co/Cu 多層膜試料 B の電荷散乱プロファイル解析結果

Co/Cu(111)超格子多層膜(B)の電荷散乱プロファイルの解析結果を図 73 に、得られた Co 層および Cu 層の膜厚を表 7 に示す。

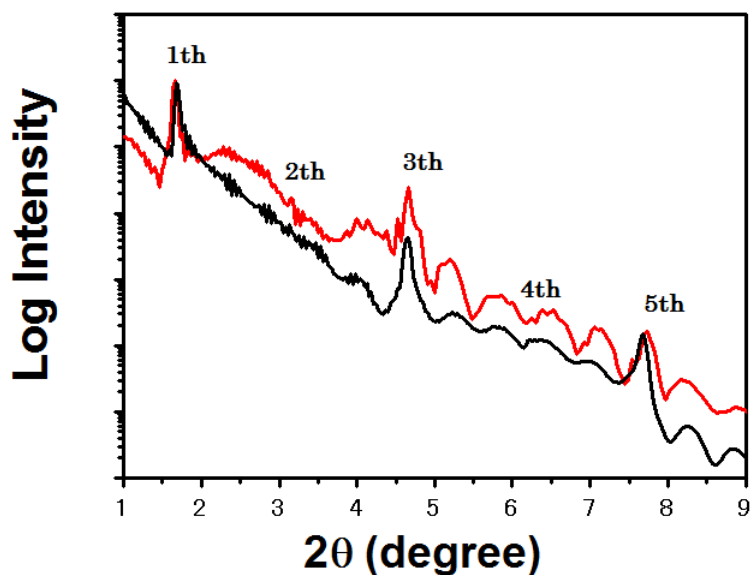


図 73、Co/Cu(111)超格子多層膜（試料 B）の電荷散乱プロファイルの解析結果

Cu K 吸収端付近のエネルギー（8984.8 eV）をもつ左右円偏光 X 線を用いて測定された Co/Cu(111)多層膜（試料 B）が示す電荷散乱プロファイルの解析結果。実測値は赤、計算結果は黒実線で示されている。計算された強度は 1 次ピークで実測の強度にあうようにスケールされている。Co 層と Cu 層の界面のラフネスは 2~3 Å である。

表 7、解析結果と設計値の比較

元素	設計値	解析値
Ta (cap 層)	30 (±15) Å	18.0 Å
Co	30 (±7) Å	25.4 Å
Cu	25 (±7) Å	26.3 Å
Ta (buffer 層)	150 (±15) Å	130 Å

() 中の数値は実験的な誤差である。

4.2.2.4 Co/Cu 多層膜試料 A および B の磁気散乱プロファイルの測定結果

XMCD 実験によって決定した Cu K 吸収端付近のエネルギー (8984.8 eV) をもつ左右円偏光 X 線を用いて、 $1^\circ < 2\theta < 12^\circ$ の角度領域で Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 A) と、Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 B) の磁気散乱 $I^+(q) - I^-(q)$ プロファイルを測定した結果を図 74 および図 75 にそれぞれ示す。

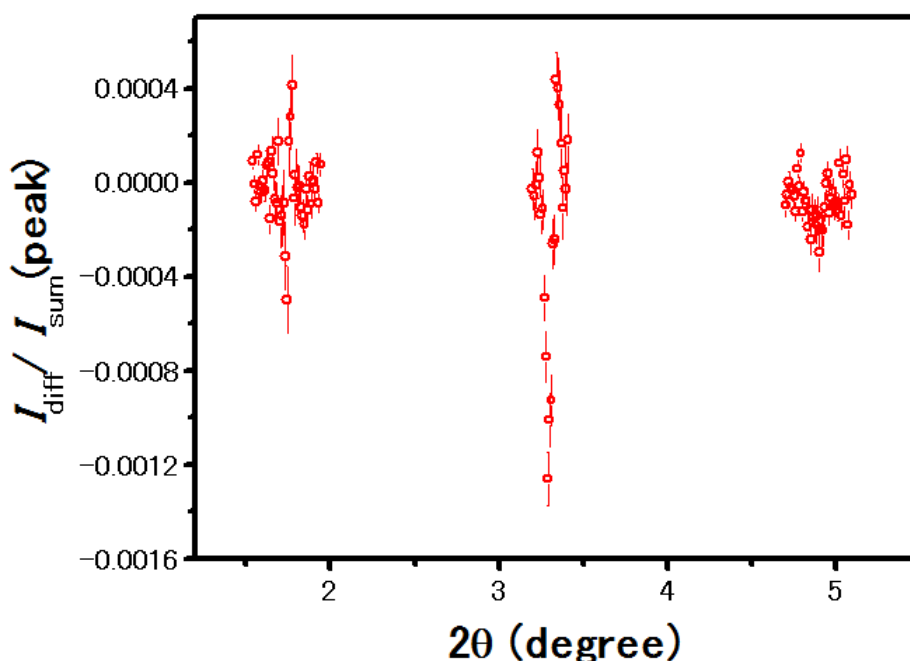


図 74、Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 A) の磁気散乱プロファイル

図で○とその上下の線は実測値とエラーバーを示している。Cu K 吸収端付近のエネルギー (8984.8 eV) をもつ左右円偏光 X 線を用いて測定されている

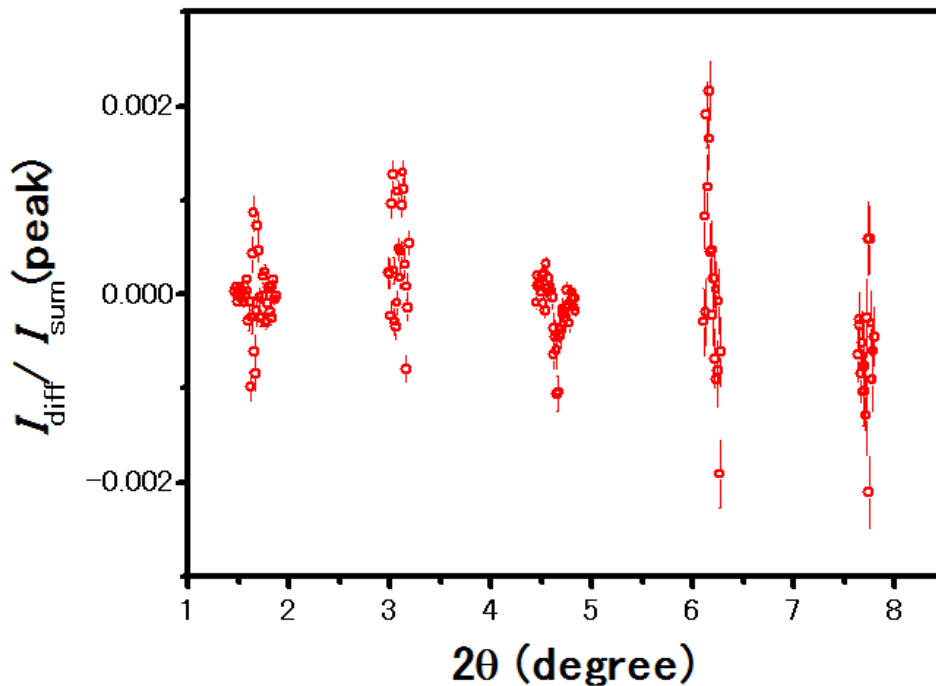


図 75、Co/Cu(111)超格子多層膜（試料 B）の磁気散乱プロファイル

図で○とその上下の線は実測値とエラーバーを示している。Cu K 吸収端付近のエネルギー（8984.8 eV）をもつ左右円偏光 X 線を用いて測定されている

4.2.2.5 Co/Cu 多層膜試料 A および B の磁気散乱プロファイルの解析結果

4.2.2.5.1 Cu の大河内モデルによる共鳴磁気散乱プロファイル

高角領域と異なり、小角領域では非共鳴磁気散乱が無視できるため、磁気散乱プロファイルの計算は、Cu 層の磁気構造を用いた共鳴磁気散乱のみを考えればよい。まずここでは、大河内モデル（図 76）を用いてシュミレーションした磁気散乱プロファイルと実測された磁気散乱プロファイルの比較を図 77 に示す。この図からわかるように、大河内モデルでは実測された磁気散乱プロファイルを再現できないことがわかった。

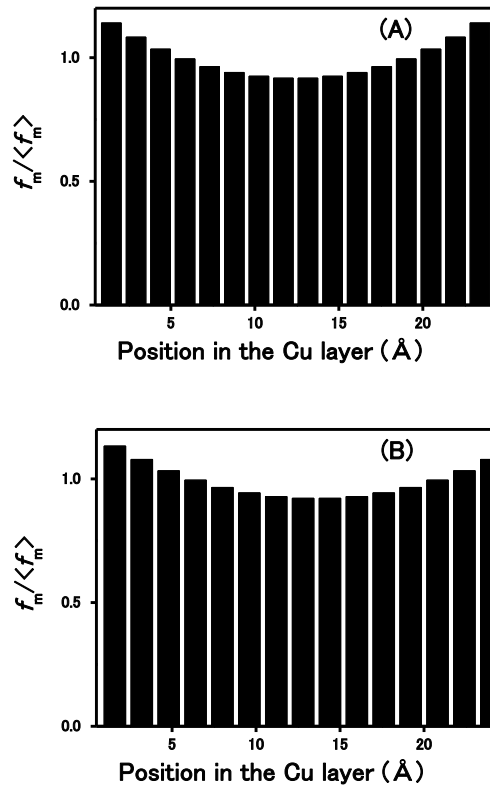


図 76、大河内モデル

図 (A) は Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 A)、図 (B) は Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 B) の Cu 層磁気構造 (大河内モデル) を示している。それぞれの図の横軸は Co/Cu(111)多層膜中の Cu 層膜厚、縦軸は磁気散乱振幅の相対値 (r_{Mj}) を表わしている。高角領域の時と異なり r_{Mj} は原子面ではなく、膜厚に対して与えられている。ここでは Cu 層厚を 10 個の領域 (膜厚) に分けて考えている。したがって $j=1\sim 10$ となる。

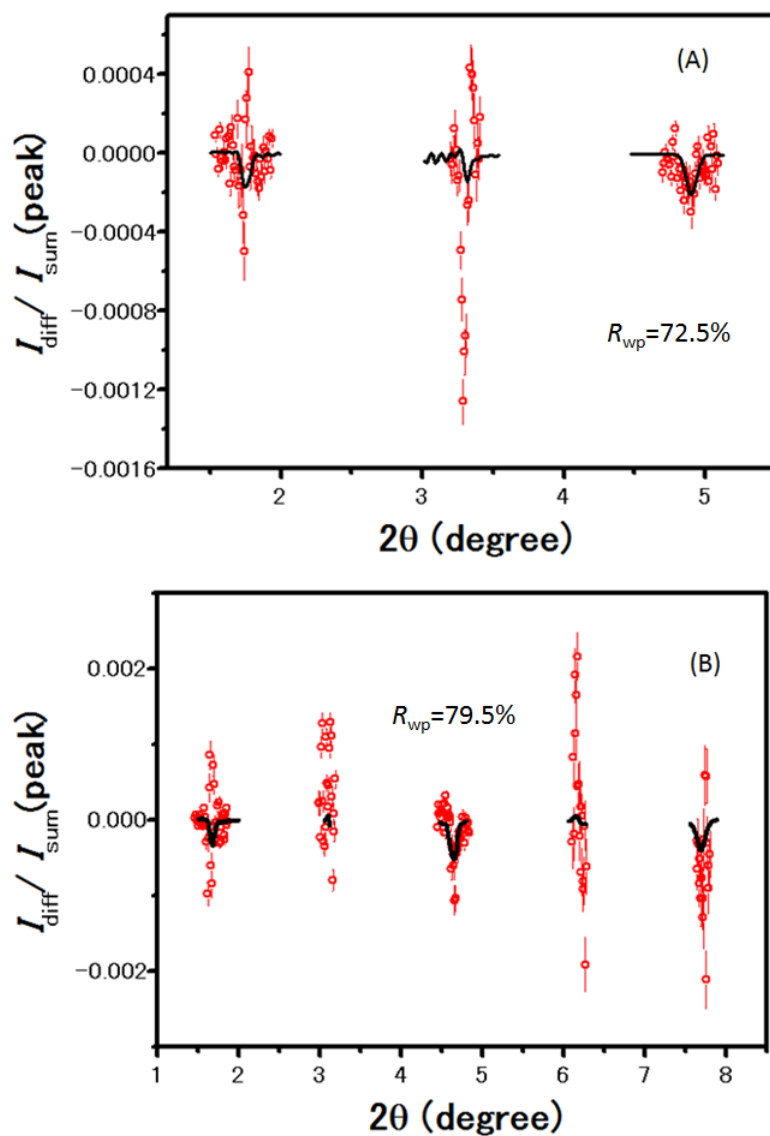


図 77、大河内モデルによってシュミレーションした磁気散乱プロファイルと実測の磁気散乱プロファイルの比較

シュミレーション結果は黒の実線、実測値は赤のプロットで示してある。図 (A) は Co/Cu(111) 超格子多層膜 (試料 A)、図 (B) は Co/Cu(111) 超格子多層膜 (試料 B) の大河内モデルによる磁気散乱プロファイル解析結果になる。

4.2.2.5.2 Cu の一様磁化モデルによる共鳴磁気散乱プロファイル

一様磁化モデル（図 78）を用いてシュミレーションした磁気散乱プロファイルと実測された磁気散乱プロファイルの比較を図 79 に示す。したがって、一様磁化モデルでは実測された磁気散乱プロファイルを再現できないことがわかった。

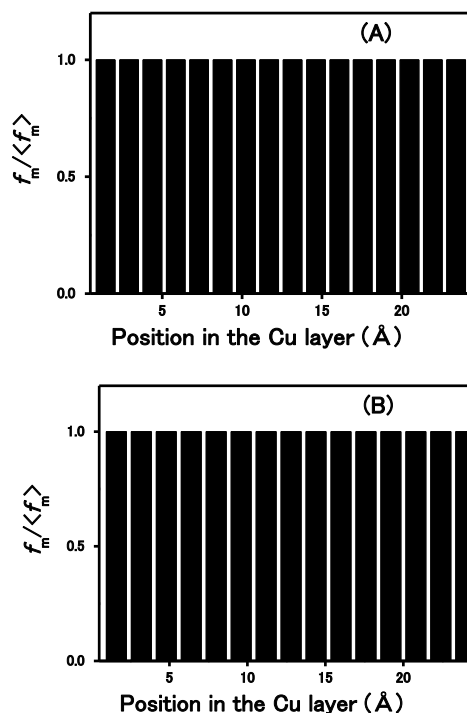


図 78、一様磁化モデル

図 (A) は Co/Cu(111)超格子多層膜（試料 A）、図 (B) は Co/Cu(111)超格子多層膜（試料 B）の Cu 層磁気構造（一様磁化モデル）を示している。それぞれの図の横軸は Co/Cu(111)多層膜中の Cu 層膜厚、縦軸は磁気散乱振幅の相対値 (r_{Mj}) を表わしている。高角領域の時と異なり r_{Mj} は原子面ではなく、膜厚に対して与えられている。ここでは Cu 層厚を 10 個の領域（膜厚）に分けて考えている。したがって $j=1\sim 10$ となる。

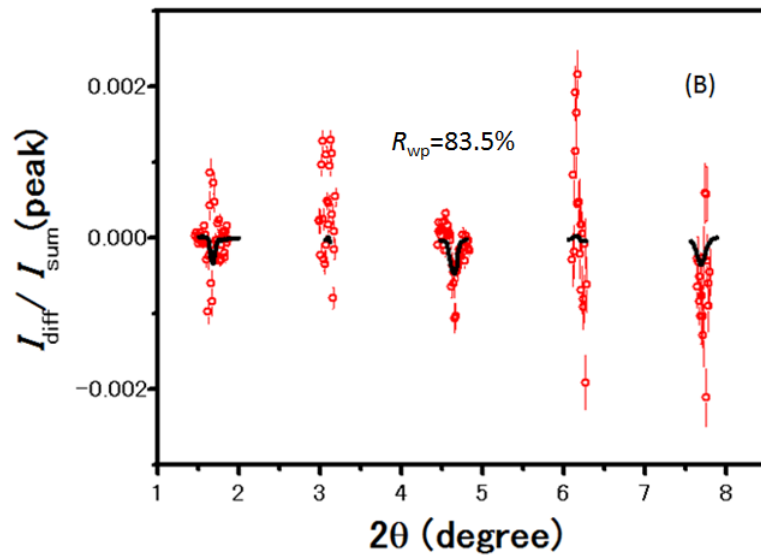
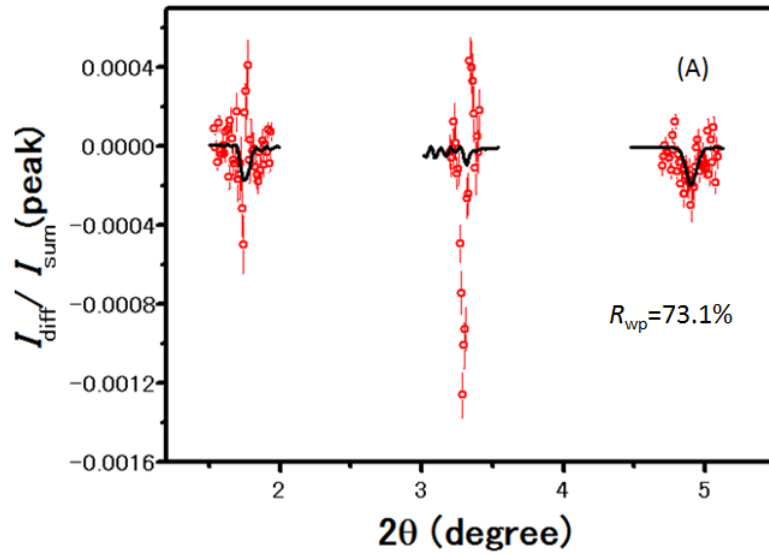


図 79、一様磁化モデルによってシュミレーションした
磁気散乱プロファイルと実測の磁気散乱プロファイルの比較

シュミレーション結果は黒の実線、実測値は赤のプロットで示してある。図 (A) は Co/Cu(111) 超格子多層膜 (試料 A)、図 (B) は Co/Cu(111) 超格子多層膜 (試料 B) の一様磁化モデルによる磁気散乱プロファイル解析結果になる。

4.2.2.5.3 Cu の界面磁化モデルによる共鳴磁気散乱プロファイル

界面磁化モデル (図 80) を用いてシュミレーションした磁気散乱プロファイルと実測された磁気散乱プロファイルの比較を図 81 に示す。Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 A) と Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 B) の両方で大河内モデルや一様磁化モデルに比べて磁気散乱プロファイルの再現性が著しく改善した。したがって、Co/Cu 多層膜の Cu 層に誘起された磁気構造は界面型に属することがわかった。

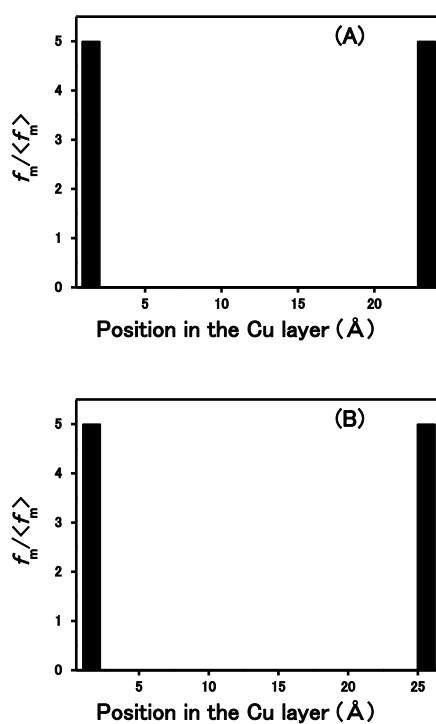


図 80、界面磁化モデル

図 (A) は Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 A)、図 (B) は Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 B) の Cu 層磁気構造 (界面磁化モデル) を示している。それぞれの図の横軸は Co/Cu(111)多層膜中の Cu 層膜厚、縦軸は磁気散乱振幅の相対値 (r_{Mj}) を表わしている。高角領域の時と異なり r_{Mj} は原子面ではなく、膜厚に対して与えられている。ここでは Cu 層厚を 10 個の領域 (膜厚) に分けて考えている。したがって $j=1\sim 10$ となる。

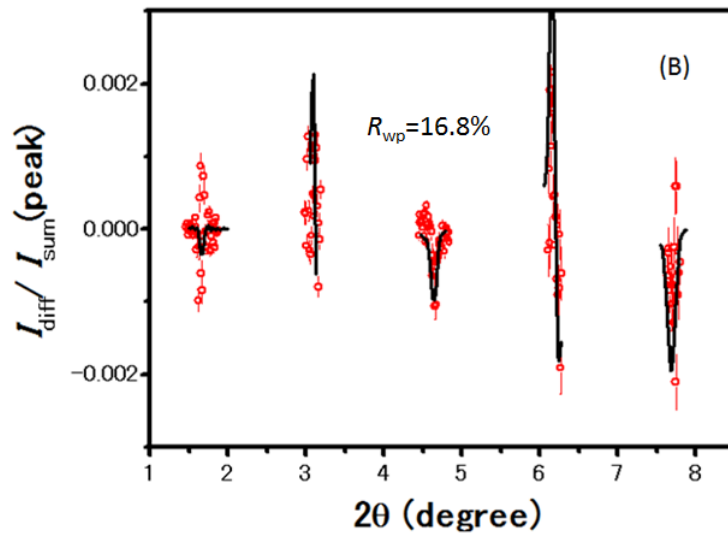
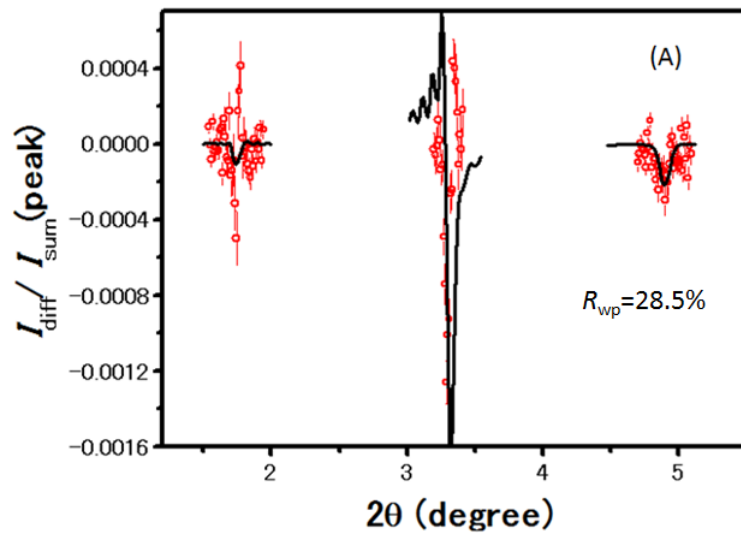


図 81、界面磁化モデルによってシュミレーションした
磁気散乱プロファイルと実測の磁気散乱プロファイルの比較

シュミレーション結果は黒の実線、実測値は赤のプロットで示してある。図 (A) は Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 A)、図 (B) は Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 B) の界面磁化モデルによる磁気散乱プロファイル解析結果になる。

4.2.2.5.4 Cu の拡張界面磁化モデルによる共鳴磁気散乱プロファイル

拡張界面モデル (図 82) を用いてシュミレーションした磁気散乱プロファイルと実測された磁気散乱プロファイルの比較を図 83 に示す。この結果から、界面第一層のみが磁化されているモデルよりも、界面数原子層に渡って磁化されているモデルの方が実測された磁気散乱プロファイルをよく再現することがわかった。

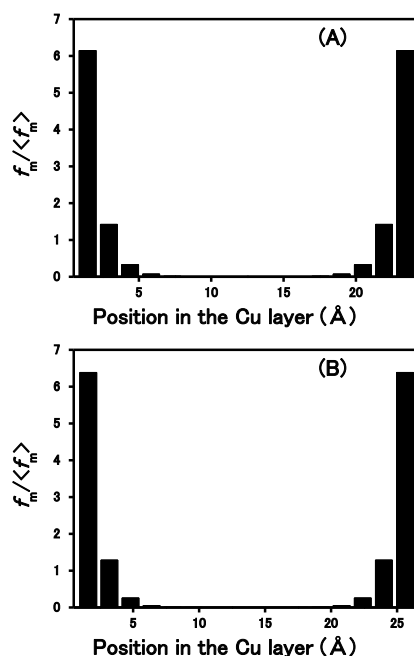


図 82、拡張界面磁化モデル

図 (A) は Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 A)、図 (B) は Co/Cu(111)超格子多層膜 (試料 B) の Cu 層磁気構造 (界面磁化モデル) を示している。それぞれの図の横軸は Co/Cu(111)多層膜中の Cu 層膜厚、縦軸は磁気散乱振幅の相対値 (r_{Mj}) を表わしている。高角領域の時と異なり r_{Mj} は原子面ではなく、膜厚に対して与えられている。ここでは Cu 層厚を 10 個の領域 (膜厚) に分けて考えている。したがって $j=1\sim 10$ となる。

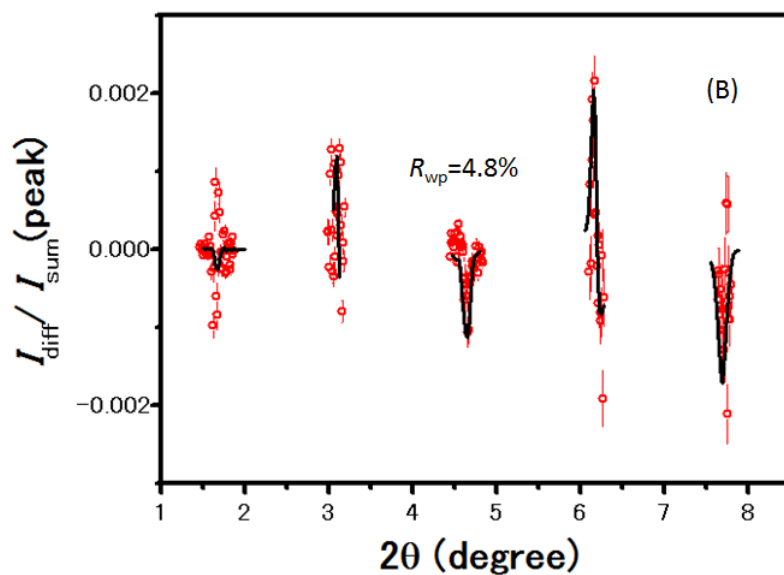
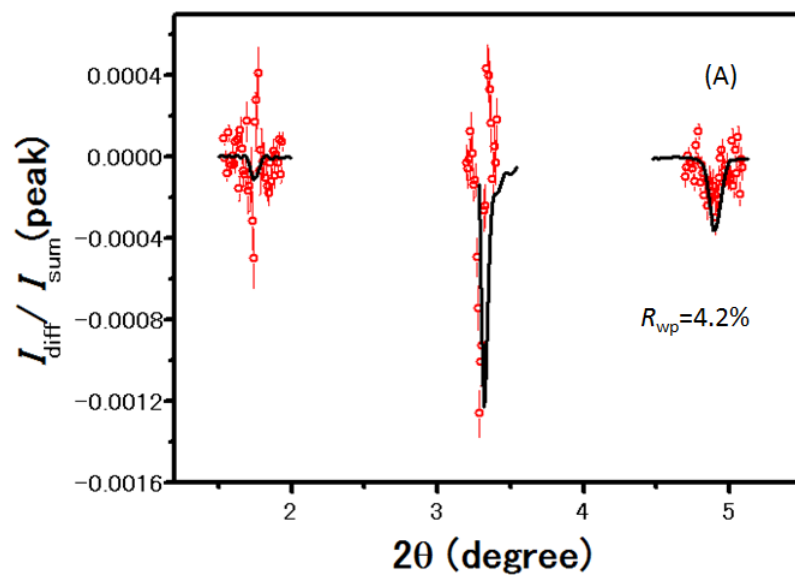


図 83、拡張界面磁化モデルによってシュミレーションした
磁気散乱プロファイルと実測の磁気散乱プロファイルの比較

シュミレーション結果は黒の実線、実測値は赤のプロットで示してある。図 (A) は Co/Cu(111) 超格子多層膜 (試料 A)、図 (B) は Co/Cu(111) 超格子多層膜 (試料 B) の拡張界面磁化モデルによる磁気散乱プロファイル解析結果になる。

4.2.3 Co/Cu(111)多層膜中の Cu 層磁気構造解析結果に対する考察

Co/Cu(111)多層膜の Cu 層誘起磁気構造としては Fe/Au(001)多層膜中の Au 層磁気構造とは異なり、界面型の磁気構造モデルで説明できることが示された。量子井戸モデルでは界面で伝導電子が散乱されることから、非磁性層に誘起される磁気構造は（拡張）界面型であると予想される。RKKY モデルで予想される長周期振動型磁気構造も、界面付近に磁化が集中しており、界面型であると考えることができる。これらの点から考えると、Co/Cu(111)多層膜の Cu 層誘起磁気構造の解析結果は理論研究の結果と定性的に一致することになる。振動的間接交換結合の理論モデルは局在性の弱い s、p 伝導電子に対して導かれている。Au L₃ 吸収端を用いた場合は局在性の強い 5d 伝導電子が示す磁気構造を、CuK 吸収端を用いた場合はより局在性が弱い 4p 伝導電子が示す磁気構造を測定していることがこの理由であると考えられる。

第5章 総括

5.1 考察

AuL_3 吸収端による高角領域共鳴 X 線磁気回折法により $\text{Fe}/\text{Au}(001)$ 多層膜中の Au 層磁気構造の原子層ごとの挙動が示された。この結果、大河内モデルが Au 層磁気構造モデルとしてふさわしく、短周期変調を示さないことも明らかとなった。大河内モデルでは、Au 層中央の磁化の大きさは界面の磁化の大きさの 70% 程度もあり、振動的間接交換結合の理論モデル（量子井戸および RKKY モデル）で想定されているような界面に磁化が集中する磁気構造モデルとは明らかに異なった特徴を持つ。一方、Cu K 吸収端を用いた小角領域共鳴 X 線磁気散乱法によって、 $\text{Co}/\text{Cu}(111)$ 多層膜中の Cu 層誘起磁気構造は界面型であることが示された。この結果は理論モデルと定性的に一致する。 AuL_3 吸収端では Au の 5d 伝導電子、Cu K 吸収端では Cu の 4p 伝導電子が示す磁気構造を測定しているため、この結果は局在性の強い d 伝導電子は非磁性層内部にまで侵入する磁気構造を与えるが、局在性の弱い p 伝導電子は内部に侵入しない磁気構造を与えると考えることができる。

以上を踏まえた上で、間接交換結合の発現機構とは何かについて私の仮説を最後に述べたいと思う。これまで理論研究の立場からは間接交換結合の発現には局在性の弱い伝導電子が重要であると考えられていた。しかし、局在性の強い伝導電子が非磁性層内部にまで広く分布する磁気構造を与えることを考えると、実際には局在性の強い伝導電子の方が間接交換結合に重要な役割を果たしているのではないだろうか。

5.2 今後の課題

$\text{Fe}/\text{Au}(001)$ 多層膜の Au 層磁気構造については本研究および小角領域における大河内らの研究から大河内モデルが妥当であることがこれまでに複数の試料で確認されている。ここで、大河内モデルは磁場と平行な方向に誘起されている磁気構造である。本研究で用いている共鳴 X 線磁気散乱および回折法では、磁場と直交する方向に X 線を入射させることで、磁場と直行する方向に誘起された磁気構造についても観測することができる。これについてはすでに測定が

行われているのでその解析が課題である。この磁場と直交する方向に誘起される磁気構造を含めて、振動的間接交換結合の発現メカニズムを議論するのが今後の大きな課題の一つである。Fe/Au(001)多層膜については研究が進んでいるが、Fe/Au(111)多層膜のAu層磁気構造についてはまだ明らかとされていない。Co/Cu系についても同様で、磁場と直交する磁気構造の測定やCo/Cu(001)多層膜のCu層磁気構造に興味を持たれる。

5.3 本研究のもつ意義

本研究結果が示すように強磁性/非磁性系の非磁性層中の伝導電子には磁気分極（磁気モーメント）が生じており、この磁気分極の分布状態（磁気構造）は系によって大きく異なる。また理論的予想と大きく異なる磁気構造が誘起されている場合もある。ますます発展が期待される電子産業の中核を担うスピントロニクスでは、強磁性/非磁性系を扱うものの、強磁性層によってスピン偏極された伝導電子が非磁性層中ですでに生じている磁気構造と磁氣的に相互作用することはこれまで殆ど考えられていない。この相互作用は、スピン散乱に影響を与え、その結果スピン発光デバイスのスピン偏光率、伝導電子のスピン方向に1と0を対応させたスピンメモリーの精度等に影響を与えると考えられる。電荷の移動を伴わないスピン流（磁気モーメントが起電力を与える）が注目されているが、非磁性層の磁気構造の影響（異常ネルンスト効果）で説明できるものもあるとの指摘がある。スピントロニクスをさらに発展させていくためには、磁性層の大きな磁気モーメントだけを考えるのではなく、非磁性層に誘起された小さな磁気モーメントの影響や特徴をそれぞれの系において理解することが、これからますます望まれる。

付録

1RKKY モデル

Bruno⁵⁾らによれば厚さ z の非磁性層を挟む二つの磁性層の交換結合エネルギー $E(z)$ は以下のように与えられる。

$$E(z) = I_{1,2}(E) \cos \theta_{1,2} \propto -\frac{1}{z^2} \sum_{\alpha} m_{\alpha}^* \sin(q^{\alpha} z + \phi^{\alpha}) \cos \theta_{1,2}$$

ここで、交換結合定数 $I(E)$ によって、反強磁性的間接交換結合 ($I(E) < 0$)、強磁性的間接交換結合 ($I(E) > 0$) が与えられる。 m_{α}^* は非磁性層の伝導電子に誘起された磁化、 $\sin(q^{\alpha} z + \phi^{\alpha})$ は非磁性層伝導電子に働く有効磁場すなわちこれが長周期の振動を与える式となる。ここで q^{α} と ϕ^{α} はフェルミ面の形状で決まる波数ベクトルと位相である。 d を非磁性層の原子面間隔とすると、 z は磁性層間の距離で $z = (N+1)d$ と考える。つまり、界面層の原子間隔は非磁性層のそれに等しいと仮定されている。長周期で振動する非磁性層の磁気構造は $-\sin(q^{\alpha} z + \phi^{\alpha})/z^2$ で表わされる。ここで、fcc 構造を持つ Au が非磁性層 (スパーサー) で、そのフェルミ面の形状を考慮する場合には図 84 に示した値から計算される。さらに (001) の場合は赤で囲んだ値になる。

TABLE II. Same as Table I, for a noble-metal spacer.

d (Å)	Λ/d	n	m^*/m	ϕ	$L(300 \text{ K})/d$	
Au ($a = 4.065 \text{ \AA}$)						
(111)	2.35	4.83	3	0.16	$\pi/2$	9.46
(001)	2.03	8.60	1	0.18	π	22.41
		2.51	4	0.27	$\pi/2$	21.04
(110)	1.44	3.32	2	0.89	$\pi/2$	5.60
		2.09	1	5.17	$\pi/2$	33.33
		10.13	1	0.19	$\pi/2$	24.46
		2.49	1	0.63	0	24.46

For each oscillation period $\Lambda = 2\pi/q_s$, n is the number of equivalent pairs $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$, so that the strength of the oscillatory interaction is given by $n \times m^*$.

図 84、fcc Au の RKKY モデルに対するパラメーター (計算結果) ¹⁾

Au のフェルミ面の形状を考慮した場合に間接交換結合に重要であると考えられる 2 つの波数ベクトル (図では q_s) は赤で囲まれた領域内に示されたパラメーターから求められる。

表から Au(001) の場合には間接交換結合に重要であると考えられる波数ベクトルは二つ存在する (q_1 と q_2 とする) ことがわかる。振動周期 $\Lambda=19.78 \text{ \AA}$ の場合は $q_1=0.36$ 、 $\Lambda=5.02 \text{ \AA}$ の場合は $q_2=1.23$ となる。Cu の場合は波数ベクトルの関係は図 85 (b) の 2 つの黒矢印のようになる。 q_2 を用いた場合は Au 層内で振動する磁気構造が得られるが、 q_1 を用いた場合は、振動的磁気構造を示さず、 q_1 に比べその強度も弱い (図 86)。したがって、実際に観測される磁気構造に対する寄与は q_2 の方が大きい。また、いずれの波数ベクトルを用いた場合も界面に磁化が集中することが分かる。

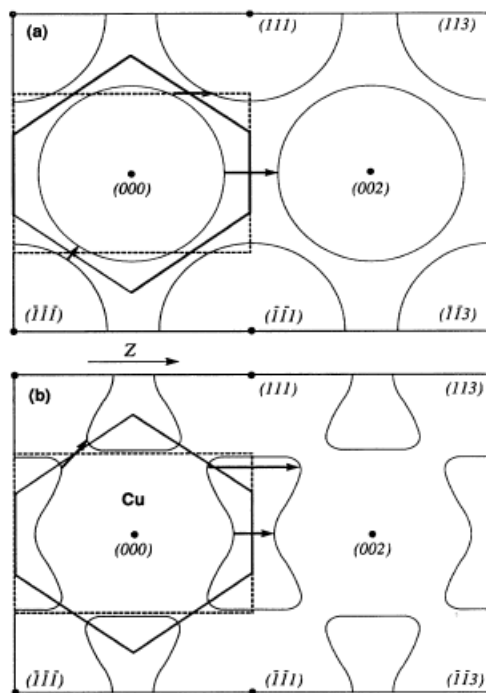


FIG. 1. Cross section of the Fermi surface, for a fcc (001) spacer. The FBZ and the auxiliary prismatic zone are represented by the bold solid and dashed contours. The wave vectors giving rise to oscillatory interlayer coupling are indicated by the horizontal bold arrows. (a) Free-electron approximation, and (b) Cu Fermi surface. The vectors giving the oscillation period for the (111) orientation are also shown (oblique arrows).

図 85、RKKY モデルにおける波数ベクトルとフェルミ面の関係

上図 (a) では自由電子モデルにおいて間接交換結合に重要であると考えられる波数ベクトルを、下図 (b) の黒矢印は、Cu のフェルミ面を考慮した場合に間接交換結合に重要であると考えられる 2 つの波数ベクトルを黒矢印で示してある。いずれも非磁性層の膜厚方向 (z 方向) に平行なベクトルになる。

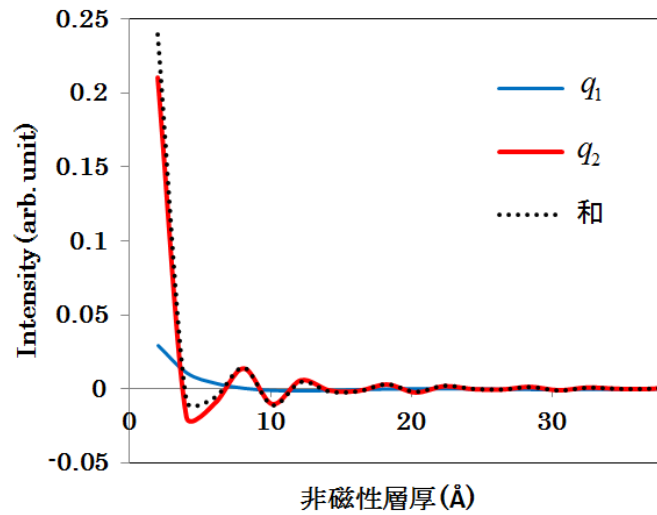


図 86、RKKY モデルで予想される Au 層磁気構造

図の青線は q_1 を用いて計算されたもので、Au 層内部で振動を示さない。一方赤線で示した磁気構造は q_2 を用いて計算されたもので、Au 層内部で長周期で振動する磁気構造を示している。黒点線で示した二つの和が実際の磁気構造と考えられる。したがって、強度に対する寄与は q_2 の方が大きい。

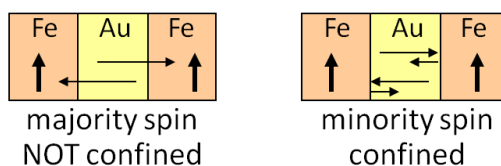
2 量子井戸モデル

強磁性配列のマジョリティスピン (図 87、左上) とマイノリティスピン (図 87、右上) の状態密度 $D_{\text{majority}}^{\text{P}}(E)$ と $D_{\text{minority}}^{\text{P}}(E)$ 、そして反強磁性配列のマジョリティスピン (図 87、左下) とマイノリティスピン (図 87、右下) の状態密度 $D_{\text{majority}}^{\text{AP}}(E)$ と $D_{\text{minority}}^{\text{AP}}(E)$ をつかうと間接交換結合定数 J は以下のように与えられる。 $J(L)$ と書いたように、 J は非磁性層の膜厚 L の関数である。これは、状態密度が実際は非磁性層の膜厚 L の関数であるためである

$$J(L) = \int_0^{E_F} E \left\{ \left[D_{\text{majority}}^{\text{AP}}(E) + D_{\text{minority}}^{\text{AP}}(E) \right] - \left[D_{\text{majority}}^{\text{P}}(E) + D_{\text{minority}}^{\text{P}}(E) \right] \right\} dE$$

$$D(E) = \int_0^L \tilde{D}(E, x) dx$$

Pararell alignment



Antipararell alignment

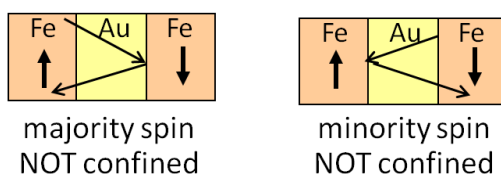


図 87、伝導電子のマジョリティスピンおよびマイノリティスピンのイメージ

Fe 層と Au 層の界面で、マジョリティスピンとマイノリティスピンが散乱されるイメージを示した。ここで、Fe 層が強磁性配列の場合、マイノリティスピンは両側の界面で反射され量子井戸を形成する。しかし、その他の場合では形成されない。

通常は $J(L) < 0$ なら反強磁性的間接交換結合、 $J(L) > 0$ なら強磁性的間接交換結合になる。ここで、量子井戸状態にない反強磁性配列のマイノリティスピンと強磁性配列のマイノリティスピンの状態密度はほぼ等しい、すなわち $D_{\text{minority}}^{\text{AP}}(E) \approx D_{\text{minority}}^{\text{P}}(E)$ となるので、上式は以下ようになる。

$$J(L) \approx \int_0^{E_F} E [D_{\text{minority}}^{\text{AP}}(E) - D_{\text{minority}}^{\text{P}}(E)] dE$$

強磁性配列のマイノリティスピンの状態密度 $D_{\text{minority}}^{\text{P}}(E)$ は量子井戸を形成しているため階段状になる (本文図 2)。一方、反強磁性配列のマイノリティスピンの状態密度 $D_{\text{minority}}^{\text{AP}}(E)$ は放物線状になる。フェルミ準位において $D_{\text{minority}}^{\text{P}}(E)$ と $D_{\text{minority}}^{\text{AP}}(E)$ のどちらが大きくなるかは非磁性層の膜厚 L によってきまる。この結果、非磁性層厚によって $J(L)$ の符号が変わる、すなわち強磁性的間接交換結合と反強磁性的間接交換結合が振動的に表れることが説明される。

3 吸収係数と散乱振幅

3.1 正常散乱振幅

正常散乱振幅 f^0 は電荷散乱形状因子 $f_z(\sin \theta/\lambda)$ と原子番号 Z により計算される。

$$f^0 = Z f_z(\sin \theta/\lambda)$$

$f_z(0) = 1$ であるので小角領域では $f^0 \approx Z$ と近似できる。計算は Cromer and Mann の方法 (Acta Cryst. A24 (1968) 321) を使っている。

3.2 XAS による電荷散乱振幅 ($f_c''(E)$) の導出

吸収係数と散乱振幅の関係は下式のように表せる。

$$\mu_{av}(E) = \frac{1}{2}(\mu^+ + \mu^-) = \frac{4\pi r_e}{k(E)} \rho [-f_c''(E)] = \frac{4\pi r_e}{k(E)} \rho [f_{CL,c}''(E)]$$

添え字の CL は符号を Cromer-Liberman に合わせることを意味する。以後は、CL は省略する。 $k \propto E$ なので、式から、

$$f''(E) = cE\mu(E) \quad (c : \text{比例定数})$$

である。測定された吸収係数 $\mu_{obs}(E)$ は共鳴吸収を起こしている特定元素の吸収係数とその他の元素の吸収係数の和である。

$$\mu_{obs}(E) = \mu(E) + \mu_{bk}(E)$$

よって、

$$f''(E) = cE\mu_{obs}(E) - cE\mu_{bk}(E)$$

を得る。バックグラウンド項の具体的な関数形は不明であり、様々な近似が必要である。バックグラウンド項を多項式で近似すると、

$$f''(E) = \mu_{obs}(E)(E/E_0)a_0 + a_1 + (E - E_0)a_2 + (E - E_0)^2 a_3$$

となる。 E_0 は吸収端エネルギーである。 $a_0 \sim a_3$ は $f''(E)$ を Cromer-Liberman の計算値 $f''_{calc}(E)$ にフィットすることによって決める。 $a_0 \sim a_3$ が決まると、式(2.12)により共鳴散乱振幅 f_c'' を計算できる。

3.3 XMCD による磁気散乱振幅 ($f_m''(E)$) の導出

Cromer-Liberman の符号規則では、次式が成立する。

$$\mu^\pm = \frac{4\pi r_e}{k} \rho [f_c'' \mp (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{m}) f_m'']$$

$\hat{\mathbf{q}}$ は X 線進行方向の単位ベクトル、 \mathbf{m} は磁化方向の単位ベクトルを指す。

$$f_c'' \mp (\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{m}) f_m'' = \mu_{obs}^\pm(E)(E/E_0)a_0 + a_1 + (E - E_0)a_2 + (E - E_0)^2 a_3$$

であるので、

$$f_m''(E) = -\frac{1}{2(\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{m})} [\mu_{obs}^+(E) - \mu_{obs}^-(E)](E/E_0)a_0$$

となる。つまり、 f_c'' のフィットから求めた a_0 を用いて f_m'' を計算できる。

3.4 共鳴散乱振幅の実部(f'_c, f'_m)の導出

XAS の測定から求まる f'_c 、XMCD の測定から求まる f'_m を Kramers-Kronig 変換して f'_c, f'_m を導出する。K-K 変換は下式で与えられる。 P は主値を計算することを意味する。

$$f'(E) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{x[-f''(x)]}{x^2 - E^2} dx$$

一般には、Cromer-Liberman の符号が使われる。この場合、K-K 変換は下式で与えられる。

$$f'(E) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{x f''^{CL}(x)}{x^2 - E^2} dx$$

XMCD の場合は、吸収端エネルギーを少し外れると $f''_{m,obs} \sim 0$ となるので、上記の式をそのまま使うことができる。しかし、XAS の場合はこの条件を満たさないので、Cromer-Liberman の計算値 $f''_{c,calc}$ 、 $f'_{c,calc}$ を用意して、式(2.18)を用いて計算する。

$$f'_c(E) = f'_{c,calc}(E) - \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{x[f''_{c,obs}(x) - f''_{c,calc}(x)]}{x^2 - E^2} dx$$

4 磁気散乱と Fullerton モデル

Fullerton らは A/B 多層膜の電荷散乱を扱っているが、磁気散乱は扱っていない。そこで、Fullerton モデルを用いて磁気散乱（回折）プロファイルを計算するために細糸は以下のように $(F_c^* F_m + F_c F_m^*)$ を展開した。各記号の意味および表記は ref. 19 に従う。式は円偏光 X 線に対応している。

$$\begin{aligned}
I^+(\vec{q}) - I^-(\vec{q}) &= -(\mathbf{k} + \mathbf{k}' \cos 2\theta) (F_c^* \mathbf{F}_m + F_c \mathbf{F}_m^*) \\
&= -\cos \theta (1 + \cos 2\theta) (F_c^* \mathbf{F}_m + F_c \mathbf{F}_m^*) \\
&= -\cos \theta (1 + \cos 2\theta) \left(\begin{aligned} &2M \left\{ \langle F_{cA}^* F_{mA} \rangle + \operatorname{Re}(\Phi_{cA} \bar{F}_{mB} e^{\zeta_A}) + \operatorname{Re}(\Phi_{mA} \bar{F}_{cB} e^{\zeta_A}) + \langle F_{cB}^* F_{mB} \rangle \right\} \\ &+ 2 \operatorname{Re} \left\{ \left[(\Phi_{cA} \bar{F}_{mA} + \Phi_{mA} \bar{F}_{cA}) T_A^{-1} + (\Phi_{cA} \bar{F}_{mB} + \Phi_{mA} \bar{F}_{cB}) e^{\zeta_A} \right. \right. \\ &\left. \left. + (\Phi_{cB} \bar{F}_{mA} + \Phi_{mB} \bar{F}_{cA}) T_A^{-1} T_B^{-1} e^{\zeta_A(-1)} + (\Phi_{cB} \bar{F}_{mB} + \Phi_{mB} \bar{F}_{cB}) T_B^{-1} \right] \right\} \\ &\times \left[\frac{M - (M+1) T_A T_B e^{\zeta_A} e^{\zeta_B} + (T_A T_B e^{\zeta_A} e^{\zeta_B})^{M+1}}{(1 - T_A T_B e^{\zeta_A} e^{\zeta_B})^2} - M \right] \end{aligned} \right)
\end{aligned}$$

5 Parrat 理論の拡張による電荷および磁気反射率

j 層、 $j+1$ 層の透過波、反射波の振幅をそれぞれ T^{\pm} , R^{\pm} と定義する。境界条件は、電場ベクトルおよび磁場ベクトルの界面に平行な成分が連続になることである。

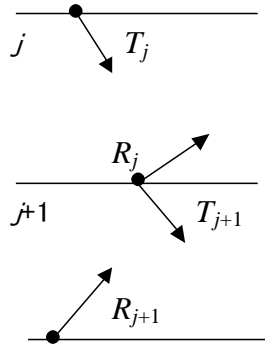


図 88、多層膜の界面で散乱波、透過（屈折）波が生じるイメージ

$\mathbf{X}_j = \begin{pmatrix} T_j^+ \\ T_j^- \\ R_j^+ \\ R_j^- \end{pmatrix}$ とすると、境界条件を解くと次の関係が導かれる。

$$\mathbf{A}_j \mathbf{X}_j = \mathbf{B}_{j+1} \mathbf{X}_{j+1}$$

ここで、 \mathbf{A}_j および \mathbf{B}_j は 4×4 の行列で、各成分は誘電率や屈折率によって表わされる。
この式を変形して

$$\mathbf{X}_j = \mathbf{A}_j^{-1} \mathbf{B}_{j+1} \mathbf{X}_{j+1},$$

$\mathbf{A}_j^{-1} \mathbf{B}_{j+1}$ を $\mathbf{C}_{j,j+1}$ とおくと

$$\mathbf{X}_j = \mathbf{C}_{j,j+1} \mathbf{X}_{j+1}$$

を得る。この操作を繰り返すと下式のようになり、

$$\mathbf{X}_0 = \mathbf{C}_{0,1} \mathbf{C}_{1,2} \cdots \mathbf{C}_{M-1,M} \mathbf{X}_M$$

最終的に、下式を得る。(基板 M 層からの反射は無い)。

$$\begin{pmatrix} T_0^+ \\ T_0^- \\ R_0^+ \\ R_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_M^+ \\ T_M^- \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

最終的に +helicity に対して、 $(T_0^+, T_0^-) = (1, 0)$ なので下式が、

$$I^+ = |R_0^+|^2 + |R_0^-|^2$$

$$R_0^+ = \frac{c_{22}c_{31} - c_{21}c_{32}}{c_{11}c_{22} - c_{12}c_{21}}, R_0^- = \frac{c_{22}c_{41} - c_{21}c_{42}}{c_{11}c_{22} - c_{12}c_{21}}$$

-helicity に対して、 $(T_0^+, T_0^-) = (0, 1)$ なので下式が得られる。

$$I^- = |R_0^+|^2 + |R_0^-|^2$$

$$R_0^+ = -\frac{c_{12}c_{31} - c_{11}c_{32}}{c_{11}c_{22} - c_{12}c_{21}}, R_0^- = -\frac{c_{12}c_{41} - c_{11}c_{42}}{c_{11}c_{22} - c_{12}c_{21}}$$

電荷散乱は $I^+ + I^-$ 、磁気散乱は $I^+ - I^-$ で与えられる。

参考文献

- 1) C. F. Majkrzak, et al: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2700.
- 2) S. S. P. Parkin, et al: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2304.
- 3) A. Fert, et al.: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2472.
- 4) J. E. Ortega, et al: Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 844.
- 5) P. Bruno, et al.: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1602
- 6) T. Ohkochi, et al.: J. Phys. Soc. Jpn., **73** (2004) 2212.
- 7) T. Ohkochi, et al.: J. Phys. Soc. Jpn., **75** (2006) 104707.
- 8) K. Hirai: Physica B **345** (2004) 209.
- 9) M.G. Samant, et al.: Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 1112.
- 10)石地耕太郎：奈良先端科学技術大学院大学 博士論文 (2004)
- 11)X線吸収分光法－XAS とその応用－ 太田俊明編 ipc
- 12)小出常晴：応用物理 第 63 巻 第 12 号 (1994)
- 13)X線反射率入門 桜井健二編 講談社サイエンティフィク
- 14)アンジュレーター放射光による光物性研究の展望 KEK Proceedings
2007-14 February 2008 M
- 15)Resonant Anomalous X-ray Scattering Theory and Applications Edited by
G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fischer North-Holland
- 16)D. T. Cromer and J. B. Mann: Acta Crystallogr. Sect. A **24** (1968)321.
- 17)D. T. Cromer and D. Liberman: J. Chem. Phys. **53** (1970) 1891.
- 18)N. Hosoi, et al.: J. Phys. Soc. Jpn., **80** (2011) 044703.
- 19)E. E. Fullerton, et al.: Phys. Rev. B **45** (1992) 9292.
- 20)K. Shintaku, Y. Daitoh, and T. Shinjo: Phys. Rev. B **47** (1993) 14584.
- 21)P. Bodeker, et al.: Phys. Rev. B **47** (1992) 2354.
- 22)S. S. P. Parkin: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3598.
- 23)HOO-JEONG LEE, et al: *Acta mater.* **47** (1999) 3965.
- 24)G.S. Chen, et al: Thin Solid Films **353** (1999) 264.
- 25)Y.M. Lu, et al.: Materials Chemistry and Physics **72** (2001) 269.
- 26)V. Blum, et al.: Phys. Rev. B **59** (1999) 15967
- 27)粉末 X線回折の実際 第 2 版 中井 泉、泉 富士夫 朝倉書店

謝辞

博士後期課程の3年間は、入学前は大変長く、また終了を目前に控えた今日では非常に短いものであったと感じます。物理を学びたいと思うようになったきっかけは、敷かれたレールの上を歩くのではなく、レールを敷く側になりたいと思ったからでした。結果的には、ナノ構造磁気科学研究室と縁があり、細糸信好准教授のもとで、自分が漠然と思い描いていた研究を形にすることができました。入学当初から順風満帆とはいかず、気苦労が絶えない学生ではなかったかと思います。装置の不調等で研究がなかなか進展しなかった時期もありました。そういった状況の中でも、成長を温かく見守り続けていただいたことを大変感謝しております。ナノ構造磁気科学研究室で培った経験や知識そして研究に対する考え方は、科学者としてのアイデンティティの確立に大きな影響を与えてくれました。心から感謝いたします。3年たった今、細糸先生の下で博士号を取得できることを大変喜ばしくまた誇りに感じております。

すでに修士課程を修了されました花坂周邦氏とは入学当初から日々同じ実験室で苦楽を共有し、装置の修理等においても大変助けられました。感謝しております。同じくすでに修士課程を終了されました福井一生氏には様々な相談にのっていただき感謝しております。武智良太氏そして阿野裕一郎氏とは実験、分析そして解析の理論について日々活発な議論を交わすことができました。彼らのおかげで大変有意義な研究生生活を送ることができました。感謝いたします。奈良高専の児玉助教、長谷川崇氏そして山岸隆一郎博士には、年の差があるにもかかわらず同等に扱っていただいたことを大変感謝しております。放射光実験でも大いに助けていただきました。感謝しております。JASRIの大河内拓雄博士にはFe/Au(001)多層膜試料を提供していただいたことを大変感謝しております。また、BL39XUの担当者である水牧仁一朗博士、河村直己博士そして鈴木基寛博士には実験で大変お世話になりました。ありがとうございました。Leigh McDowell先生には、学位申請に使用した投稿論文の英文添削をお願いいたしました。快く引き受けてくださり大変感謝しております。

博士論文の審査に関しては主査の谷原正夫教授にまず感謝をさせていただきたいと思います。谷原先生には、中間審査のたびに心配をおかけしていましたが、最後に良い報告ができたことを大変喜ばしく思っております。博士論文の審査では、1人の科学者としての意見を述べるように御指導いただきました。大変感謝しております。また厳しい御言葉だけでなく、公聴会でかけていただいた温かい御言葉にも大変感謝しております。次に副指導で大変御世話になりました服部賢准教授に感謝をさせていただきたいと思います。博士論文の審査

では夜遅くまで丁寧かつ熱心な御指導をしていただきありがとうございました。また、量子力学だけでなく、Si 基板に関する知識や、その購入先等の情報についても丁寧に教えていただいたことを感謝いたします。最後に柳久雄教授に対して感謝を述べさせていただきたいと思います。柳先生には、博士論文において私が見落としていた重要かつ基礎的な部分を御指摘していただいたことに大変感謝いたします。また、柳先生の御意見は自分の専門を分かりやすく相手に伝えるにはどうすればよいかを常に私に考えさせる貴重なものでありました。感謝いたします。ありがとうございました。

最後になりましたが、国外での研究活動を支援していただきました物質創成科学研究科とその実務業務に携わった方々に感謝を述べたいと思います。大変貴重な経験をさせていただきました。ありがとうございます。