

## 学位論文題名

## 3d-遷移金属多層膜の構造と磁性

## 学位論文内容の要旨

近年、超高真空中で基本的には1原子層ずつ異なる物質を組み合わせせて積層した多層膜や人工格子の研究が盛んに行われている。その理由の一つはこのような多層膜や人工格子が従来の物質にない特異な結晶構造を持ち新しい物性を示すこと、および積層構造を変えることによりその物性を人為的に制御可能であると期待されることである。実際金属多層膜・人工格子の研究は1980年代に巨大磁気抵抗効果、大きな垂直磁気異方性を持つ光記録もしくは垂直記録媒体、高磁束密度を持つ超高周波磁心材料などの新しい応用をひらく物性が次々と発見され、以来国内外において非常に多くの基礎ならびに応用研究が行われ現在に至っている。

磁性の基礎に関する面では、3d遷移金属のバンド理論に基づいた理論計算で、金属原子のWigner-Seitz胞が大きくなれば $5 \mu_B$ に達するような大きい原子磁気モーメントを持つ強磁性発現の可能性が予想されている。特に数原子層程度のいわゆる超薄膜からなる金属多層膜・人工格子を用いることでこのような大きな原子磁気モーメントを実現できる可能性があり、この検討は基礎研究のみならず応用の観点からも重要である。しかしながらこのような大きな原子磁気モーメントは光電子分光法やMössbauer分光法により人工格子表面では確認されているものの長距離秩序を持つ状態は見いだされおらず、さらに薄膜全体としてはその存在すら確かめられていない。一方で、Co/Cr多層膜において480emu/g(80K)という極めて大きな飽和磁気モーメントが発現したという報告があり、この点に関しては未だにはっきりした確認が得られていないのが現状である。

本論文では、3d遷移金属の超薄膜を組み合わせた超薄膜からなる多層膜を作製し、主として5Kから300Kの温度範囲で5Tまでの印加磁界における磁化曲線の測定と超強力X線回折を用いた構造解析を行い、多層膜の構造と磁性の関係について巨大飽和磁気モーメントの発現という観点から検討した。

本論文は9章より構成されており、その概要を以下に示す。

第1章では、序論として本論文における3d遷移金属多層膜研究の目的およびその意義、および研究を進める上での基本的な考え方について述べた。

第2章は金属多層膜に関する現状と課題である。本章では初めに多層膜・人工格子研究の現在までの研究について概説し、多層膜・人工格子を研究する意義についてこれらの研究例を引用しながら述べた。次に本研究を進める上で指針となる理論や、従来の実験報告について述べるとともに、今後行うべき課題について論じた。

第3章では各種の多層膜作製法一般についてその特徴などを概説した後、本研究の薄膜作製装置についてその特徴を述べ、あわせて本研究で行った基板の処理方法や多層膜の蒸

着条件について述べた。

第4章では金属多層膜・人工格子の評価方法について、研究で用いた構造や磁性の解析手法を中心に解説した。ついで本研究で調べた試料の基礎物性やその測定方法の精度について論じた。

第5章は、本研究の一つであるガラス基板上に作製した多結晶 Co/Mn 多層膜の、多層膜構造と磁性に関する研究である。本章では、Co 膜厚を約5原子層の10 Åに固定し Mn 膜厚を変化させた多結晶 Co/Mn 多層膜を作製し、その構造と磁性との関係を強磁性Co層の磁性がどのように変化するかという観点から調べた。このような多層膜においては、Mn 膜厚が10 ~ 13 Åの間を境に結晶構造が変化し同時に磁気特性も大きく変化すること、および一部の多層膜においてCoの質量あたりに換算した飽和磁気モーメント、 $M_s^{\circ}$ 、がバルクのCoを越えるような大きな値を示すものが得られることなどを見いだした。さらに多層膜作製条件などを検討することで、約300 ~ 500emu/g という大きな $M_s^{\circ}$ を持つ多層膜を作製し、Mn層において強磁性が発現している可能性について論じた。このような知見をもとに多結晶 Co/Mn 多層膜中の磁気構造について考察し、巨大飽和磁気モーメントが発現する機構を考察した。

第6章では単結晶基板上に蒸着した Co/Mn 多層膜の構造と磁性に関して述べた。初めに MgO 単結晶基板に Co/Mn 多層膜を蒸着する際に、多層膜がエピタキシャル成長する条件について述べた。この結果をもとに、MgO 単結晶基板にエピタキシャル成長した場合と多結晶となった場合の、結晶構造と磁気特性の関係について互いを参照しながら論じた。電子論的計算によれば Mn と Co の多層膜界面において、Mn と Co の磁氣的結合状態（強磁性、反強磁性などの長距離秩序）が界面及びこれに隣接した Co の原子磁気モーメントを大きく低下させるとされており、本研究もこれに対応した実験結果を得ている。さらにガラス基板上に蒸着した多結晶膜との比較を通じて、多層膜界面が磁気特性に及ぼす影響について考察し、ガラス基板上に蒸着した多層膜の方が大きな $M_s^{\circ}$ が発現する機構について論じた。

第7章は Co/Mn 多層膜以外の本研究の多層膜として、ガラス基板上に多結晶 Fe/Mn 多層膜を作製し、その多層膜構造および磁性について Co/Mn 系多層膜と比較を行った。その結果 Fe/Mn 多層膜では Co/Mn 多層膜とは異なり、面に垂直方向が磁化容易軸となる大きな垂直磁気異方性が確認され、また Fe の原子磁気モーメントは多層膜の周期構造界面の影響を受けにくいことを見いだした。この事実は最近 Wu と Freeman による Fe 結晶上の Mn-over layer に関する理論を支持するものである。本章では磁性層が Co から Fe に変わることにより磁気構造に大きな変化が発生することを明らかにした。

第8章では巨大磁気モーメントが観察された Co/Cr 多層膜について、多層膜構造と磁性の関係を Cr の膜厚依存性の観点から検討した。その結果 Co/Cr 系多層膜の試料の磁化過程において、飽和磁気モーメントの値がその履歴により、バルク Co の約1.5倍の大きな飽和磁気モーメントと1/2倍の飽和磁気モーメントの間を遷移する現象が確認された。このような特異な磁性の発現の機構は不明であるが、磁性原子の電子状態が変化していることや、磁気異方性の膜面内と膜面垂直方向とで遷移している可能性が考えられる。また480emu/g という巨大飽和磁気モーメントを再現する様な結果は現在のところ確認されていない。

第9章は結論であり、本研究で明らかになった事実についてまとめるとともに、今後の課題について言及した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 廣 田 榮 一  
副 査 教 授 池 田 正 幸  
副 査 教 授 武 笠 幸 一  
副 査 助 教 授 岡 田 亜 紀 良

学 位 論 文 題 名

## 3d-遷移金属多層膜の構造と磁性

近年、1原子層ずつ異なる物質を組み合わせて積層した多層膜や人工格子の研究が盛んに行われている。これは多層膜・人工格子構造においては従来の物質にない物性が発現し、しかもその物性を積層構造を変えることにより制御可能と期待されるためである。

一方、金属 3d-遷移金属のバンド理論に基づいた理論計算で、金属原子の Wigner-Seitz 胞が大きくなると  $5 \mu_B$  に達する大きな原子磁気モーメントを持つ強磁性状態が発現することが予想されている。しかしながらこのような大きな原子磁気モーメントは人工格子表面では光電子分光法や Mössbauer 分光法により確認されているものの薄膜全体として長距離秩序を持つ状態、すなわち巨大飽和磁気モーメントを持つ強磁性の存在は確かめられていない。

このような大きな原子磁気モーメントは特に数原子層程度の超薄膜からなる金属多層膜・人工格子を用いることで実現する可能性があり、この検討は基礎研究のみならず応用の観点からも重要である。本研究ではÅオーダーで厚みを制御した超薄膜の異種金属を積層した 3d-遷移金属多層膜において、巨大飽和磁気モーメントを持つ強磁性の発現という観点から多層膜構造と磁性の関係を明らかとすることを目的としている。本論文は9章より構成されており、その概要を以下に示す。

第1章では、序論として本研究における 3d-遷移金属多層膜研究の目的およびその意義、および研究を進める上での基本的な考え方について述べている。

第2章は多層膜・人工格子研究に関する現状と課題を述べている。また 3d-遷移金属の磁性の研究について概説し、巨大飽和磁気モーメントが発現する機構について述べている。

第3章では各種の多層膜作製法一般について概説した後、本研究の超高真空薄膜作製装置の構成および多層膜作製方法の特徴を述べている。

第4章では金属多層膜・人工格子の評価方法について述べ、特に本研究の超薄膜からなる多層膜・人工格子の極微小な磁気量や膜厚の評価の課題を検討し、構造や磁性の解析手法を

述べている。

第5章は、本研究の多結晶 Co/Mn 多層膜に関する研究である。本章ではガラス基板上の 80 Å の Mn 層をバッファ層として、その上に Co 膜厚を約 5 原子層の 10 Å に固定し Mn 膜厚を変えて交互に積層した多結晶 Co/Mn 多層膜について、その構造と磁性との関係について述べている。Co/Mn 多層膜では Mn 膜厚がほぼ 13 Å の臨界厚みを境に結晶状態が変化し、Co の質量あたりに換算した飽和磁気モーメント ( $M_s^{\circ}$ ) もこの臨界厚みで不連続に変わる。これより厚い試料では  $M_s^{\circ}$  はバルク Co の 160 emu/g を中心に膜厚に対して周期的に変動し、その最大値は約 200 emu/g (測定温度: 300K) とバルク Co を上回る値となり。Mn が強磁性的であることを示唆している。多層膜作製条件によっては約 300~520 emu/g という大きな  $M_s^{\circ}$  を持つ多層膜があり、これは Mn が  $2.2 \mu_B$  という Fe と同等程度の大きな原子磁気モーメントを持つ強磁性であることを示している。  $3 \mu_B$  程度の原子磁気モーメントを持つ Mn は薄膜表面においては確認されているものの長距離秩序つまり強磁性については報告がなく、本研究において初めて実験的に確かめられた。

第6章は単結晶基板上に蒸着した Co/Mn 多層膜に関する研究である。MgO 単結晶基板上に蒸着した多層膜では Mn バッファ層を 80 Å とすると多結晶膜となり、 $M_s^{\circ}$  は Mn 膜厚を増せば一様に低下する。Mn バッファ層を 4 Å とすると Co/Mn 多層膜はエピタキシャル成長するが、 $M_s^{\circ}$  は同一構造の多結晶膜に比べて約 1/2 に低下する。単結晶基板では正確な多層膜構造が形成され、またエピタキシャル成長により人工格子の形成ができるが、飽和磁気モーメントは少なくなる。

第7章は多結晶 Fe/Mn 多層膜に関する研究である。膜面平行方向に磁界を印加した場合は 5 T という強磁界でも磁化曲線は飽和せず、0 T に外挿した磁気モーメントはバルク Fe の約 1/10~1/2 の範囲を Mn 膜厚に対して振動的に変化する。一方、膜面垂直方向の測定では 1 T 程度の磁界でほぼバルク Fe の飽和磁気モーメントを示すことから、Fe/Mn 多層膜は膜面垂直方向に磁化容易軸を持つ大きな垂直磁気異方性が発現することを示した。

第8章は Co/Cr 多層膜に関する研究である。 $M_s^{\circ}$  は Cr 膜厚に対して周期的に変動し、Cr 膜厚が 15 Å および 30 Å で極大値となることを確認している。またこの極大を示す試料においては磁化過程においてその履歴により、 $M_s^{\circ}$  がバルク Co の約 1.5 倍と 1/2 倍の値の間を相互に遷移するという特異な現象を確認し、この現象は膜面内と膜面垂直方向との間の磁気異方性の遷移の可能性によることを指摘している。

第9章は総括であり、本研究の結果を要約するとともに、今後の課題を検討している。

これを要するに、著者は 3d-遷移金属多層膜では本来反強磁性である Cr や Mn において強磁性が発現することを実証した。また組み合わせられる強磁性金属や多層膜構造により磁性が多様に変化することを示し、新しい磁性材料として重要であるという知見を得たものであり、今後の磁性研究ならびに磁性材料に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。