

高圧下におけるFe/Cr人工格子の巨大磁気抵抗の異常な増大効果

末永, 和史
日立製作所生産技術研究所

巨海, 玄道
九州大学理学府基礎粒子系科学専攻多体系基礎論II

上床, 美也
東京大学物性研究所

斉藤, 今朝美
東北大学金属材料研究所

他

<https://doi.org/10.15017/14773>

出版情報：九州大学低温センターだより. 2, pp.10-17, 2008-03. 九州大学低温センター
バージョン：
権利関係：

高圧下における Fe/Cr 人工格子の巨大磁気抵抗の異常な増大効果

九州大学理学府基礎粒子系科学専攻多体系基礎論 II

*東京大学物性研究所

**東北大学金属材料研究所

末永和史[†], 巨海玄道, 上床美也*, 斉藤今朝美**, 三谷誠司**, 高梨弘毅**

1. はじめに

2007 年, ドイツの Peter Grünberg とフランスの Albert Fert が「巨大磁気抵抗効果 (Giant magneto-resistance effect: GMR) の発見」に対し, ノーベル物理学賞に受賞した。GMR とは磁性を有する金属多層膜に磁場を印加したとき, 電気抵抗が数 10%以上変化する現象である[1,2]。1988 年にこの現象が発見されるや否や, すぐに新しい磁気ヘッドの開発に適用され, 近年におけるハードディスクドライブの記憶容量の飛躍的な向上のきっかけとなった。これは基礎科学で得られた知見が, 新技術開発に早期に貢献したことを物語っており, 本発見が世界に与えたインパクトは大きかったと言える。本稿で述べる Fe/Cr 金属人工格子は, この GMR を示す物質の一つである。非磁性層 (Cr) を介して磁性層 (Fe) 間で反強磁性的な層間交換相互作用 (Interlayer exchange coupling interaction: IEC) が働いており, 一層ごとに磁化の向きが反平行に向いた配置となっている。この層間相互作用に打ち勝つ外部磁場を印加すると, 各磁性層間の磁化が全て同方向へ配列する。また, 金属人工格子に特徴的な現象として, Cr 膜厚の増加に対して反強磁性 (Antiferromagnetic: AF) と強磁性 (Ferromagnetic: F) が交互に現れて, 結果として GMR や IEC が振動し, それに対応して Fe 層間の磁化の配列状態が変化することが知られている[3,4]。これは IEC が非磁性の Cr 層の膜厚に対して敏感に変化することを示唆している。更に, 金属人工格子の磁化の配列状態については, 磁性層間の磁化と磁化のなす角が 180° の状態 (bilinear IEC) や 90° の状態 (biquadratic IEC) にあることが報告されており, それらが界面構造と密接に関係していることが知られている[5,6]。これまで多くの研究者が Cr 層の膜厚を意図的に増減させた金属人工格子を作製し, 様々なアプローチを試みた結果, 興味深い報告が数多くなされてきた。

しかし, Cr 膜厚を変化させて金属人工格子 (極薄膜) を形成する場合, 膜厚以外の複合的な変化, 例えば成膜温度の変動による組成や構造変化等, 薄膜自体の変質を考慮しなければならない。更に, この方法では膜厚を連続的に変化させることも容易でない。すなわち, 膜厚を変えて作製した人工格子は, 界面近傍の結晶配向性や原子相互拡散等を考慮に入れる必要があり, 純粋に非磁性層の膜厚のみに焦点を当てた GMR の変化を解析することは難しい。そこで, 我々は, この問題を解決するために同一物質の構造パラメータ (格子間距離など) を連続的に制御できる「圧力」を用いて, GMR を意図的に制御し, 金属人工格子の特異な電子物性の機構を解明することを試みた。圧力を利用した実験は, Fermi 面の

[†] (株) 日立製作所 生産技術研究所

状態密度やバンド幅等の電子構造をも連続的に変化させることが可能である。それらの挙動を詳細に解析することによって、重い電子系やマンガン系ペロブスカイト化合物等の物性を解明することができた[7-9]。以上の成果から、我々は原子・電子レベルでの制御が可能な「圧力」の有効性に着目し、10 数年に渡り、高圧・低温・強磁場下における各種金属人工格子の研究を行ってきた。その結果として、金属人工格子の GMR や飽和磁場が、圧力や内部歪みに対して非常に敏感であることを見出した[10-14]。また、Co/Cu 金属人工格子については、GMR と内部歪みの間には密接な関係があることを示した[14]。

そして、最近の研究において、特定の Cr 膜厚をもつ Fe/Cr 金属人工格子について、高圧力下(約 2GPa)で、GMR が約 2 倍にまで増大するという現象を世界で初めて発見した[15]。以下、詳細な結果と GMR 増大のメカニズムについて述べていく。

2. 実験方法

Fe/Cr金属人工格子は、東北大学金属材料研究所で開発された直流マグネトロンスパッタ装置を使用して作製された。本成膜装置は、数Åレベルの精度で膜厚を制御して人工格子を形成することができる。本研究においては、原料用ターゲットとして純度 99.9 %のFeとCrの金属を使用した。成膜前の背圧を約 10^{-9} Torrとし、動作ガスとしてArガスを使用し、 1.1×10^{-3} Torrの圧力で成膜を行った。作製した金属人工格子は、HFによる表面処理を施した(111)Si基板の上に成膜したCr(100 Å)のbuffer層の上に、磁性層 (Fe) と非磁性層 (Cr) が交互に 20 層形成された構成となっている。ここでは磁性層のFe膜厚を 20 Åとし、Cr層の膜厚(t_{Cr})を 8 Åから 36 Åまで変えた多層膜を作製した。尚、試料サイズはSi基板を含めて、 $0.3 \times 0.7 \times 0.2$ mm³である。高圧下における電気抵抗は、直流四端子法で±2 Tの磁場中で測定した。このとき印加する磁場の方向は、Fe/Cr金属人工格子の積層面内に平行とした。本研究では、磁気抵抗比 (MR ratio) を $MR = 100 \times \{\rho(H=0) - \rho(H>H_s)\} / \rho(H>H_s)$ と定義した。ここで、 $\rho(H>H_s) \approx \rho(H=2 \text{ T})$ であり、 H_s は飽和磁場である。 H_s については、後述の図4で示すように、低磁場のMRから外挿した直線と磁場である横軸の交点で定義した。圧力はピストンシリンダー型高圧発生装置を用いて静水圧下で約 3 GPaまで発生させた。図1に示すように、試料と圧力媒体のフロリナート液体を封入したTeflon cellをNi-Co-Cr-Mo合金のcylinder内に納め、RIKEN製油圧プレスを用いてWC製のpistonへ力を伝達してTeflon cell内に圧力を発生させている。以上の測定は、我々の研究室が開発した3つの極限条件(圧力、温度、磁場)の同時制御が可能な低温・高圧・強磁場発生装置 (Tri-Extreme condition measurement system: TrEx) を用いて行われた。詳細は文献[16]に記載されているので参照されたい。また、更に高い圧力下でのGMRの測定については、東京大学物性研究所の協力のもとキュービックアンビル型高圧発生装置[17]

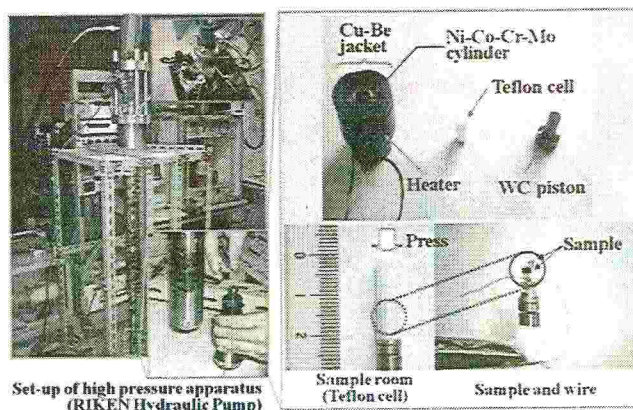


図1.ピストンシリンダー型高圧発生装置の概要

を使用し、約 8 GPaまで測定を行った。

3. 結果

図 1 に示すように、今回作製した Fe/Cr 金属人工格子は、非磁性層 Cr の膜厚に対して GMR が振動し、2 つの peak を確認した。これは、2 種類の AF が存在することを示唆している。以下、便宜上、非磁性層の薄い方を 1st peak、厚い方を 2nd peak と呼ぶ。また、4.2 K の低温における GMR は、室温のそれより大きいことが分かり、GMR の振動の振幅も大きい。低温においては、格子振動等による電子散乱が抑制され、磁気散乱による GMR が顕在化したことを表している。

図 3 に $[\text{Fe}(20 \text{ \AA})/\text{Cr}(t_{\text{Cr}}=10 \text{ \AA})]_{20}$ (a) と $[\text{Fe}(20 \text{ \AA})/\text{Cr}(t_{\text{Cr}}=30 \text{ \AA})]_{20}$ (b) の常圧での磁化曲線を示す。

図 2 から明らかなように、 $t_{\text{Cr}}=10 \text{ \AA}$ と 30 \AA は、IEC や GMR の 1st peak と 2nd peak に相当する。以下、それぞれの金属人工格子を Fe/Cr(10) と Fe/Cr(30) と略記する。 H_s については Fe/Cr(10) は 1.0 T、Fe/Cr(30) では 0.25 T であり、Fe の結晶磁気異方性から予想される値

($H_s < 0.01 \text{ T}$) より大きいことが分かる。これは、両方の Fe/Cr 金属人工格子において、同じ反強磁性 coupling の状態にあることを示している。しかし、Fe/Cr(30) の M - H 曲線の形状は、Fe/Cr(10) のそれに比べて丸みを帯びており、それぞれが異なっていることが分かる。双二次層間交換相互作用 (biquadratic IEC) に基づくモデル計算結果から [18,19]、Fe/Cr(30) においては、反平行にある磁化の配列が主として biquadratic coupling 状態にあり、一方、Fe/Cr(10) では bilinear coupling が支配的であることが予想される。また、図 3 の内挿図には、1st と 2nd peak Fe/Cr 人工格子の X 線小角散乱のスペクトルを示している。両方の Fe/Cr 人工格子について、膜厚に対応して周期が変化する振動スペクトル (Kiessig fringes) が観測されている [20]。Fe/Cr(10) において、 $2\theta=3^\circ$ と $2\theta=5.8^\circ$ に、超格子由来の Bragg の回折ピークが観測された。一方、Fe/Cr(30) では、 $2\theta=2^\circ$ 、 $2\theta=3.7^\circ$ 及び $2\theta=5.5^\circ$ に 3 つの Bragg の回折ピークが観測された。そして、Fe/Cr(30) の Kiessig fringe の振幅が、Fe/Cr(10) より小さいことが分かった。これは、Fe/Cr(30) の表面及び界面のラフネスが Fe/Cr(10) より大きいことを

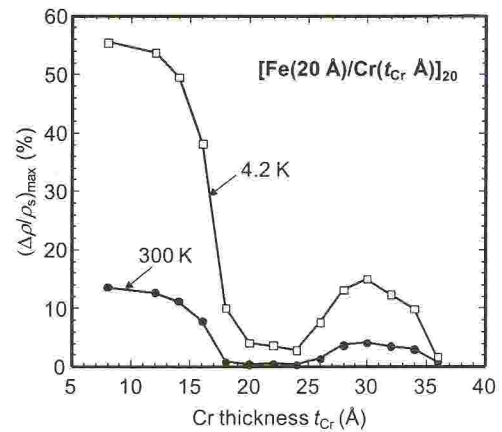


図 2. Fe/Cr 人工格子の GMR の Cr 膜厚依存性

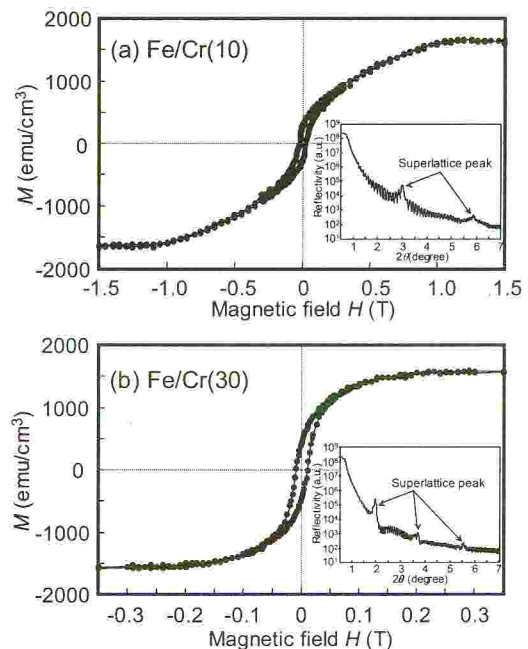


図 3. Fe/Cr(10) と Fe/Cr(30) の磁化曲線 (4.5 K)。内挿図は X 線小角散乱スペクトル (室温)

示している[21]。

図4に、高圧下における Fe/Cr(10)(a)と Fe/Cr(30)(b)の MR 曲線を示す。図中の H_{max} は MR 曲線の最大値における磁場を表している。Fe/Cr(10)において、2.5 GPa の MR の最大値 $(\Delta\rho/\rho_s)_{max}$ が 0.1 GPa のそれよりわずかに小さくなっていることが分かる。また、2.5 GPa の H_s は 0.1 GPa より大きくなっていることが見出された [22]。ここで $(\Delta\rho/\rho_s)_{max} \equiv (\rho(H)_{max} - \rho_s) / \rho_s$ と定義する。尚、 $\rho(H)_{max}$ は 0 磁場付近の電気抵抗率の最大値である。対照的に、Fe/Cr(30)においては、高圧下で MR 曲線が著しく変化し、GMR が異常に増大することが分かった。実際には、2GPa では MR ratio は約 31%であり、常圧下の MR ratio(=15%)の約 2 倍となった。このような構造的変化による MR ratio の急激な変化はこれまでに報告されていない。更に、圧力印加によって、MR 曲線の形状が大きく変化することが分かった。図4(b)の $H=0$ T 付近に注目したとき、常圧では MR 曲線は尖った形状である。しかし、圧力を増加させるとともに、その形状は丸みを帯びてくることが判明した。理論計算から、biquadratic coupling の状態にある金属人工格子の MR 曲線の $H=0$ T 近傍の先端形状は鋭くなり、一方で、bilinear coupling の状態にある場合は、MR 曲線の先端形状は丸くなることが報告されている[18,19]。従って、この MR 曲線の形状の顕著な圧力変化の原因は、圧力印加によって Fe 層間の IEC が biquadratic coupling から bilinear coupling へ変化したと考えられる。

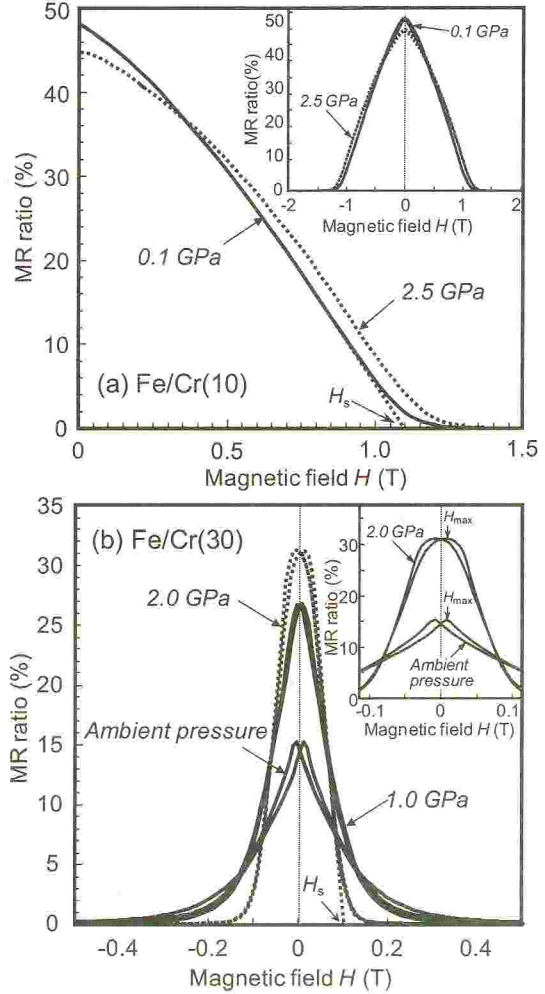


図4. Fe/Cr(10)と Fe/Cr(30)金属人工格子の異なる圧力下における MR 曲線

4. 考察

金属人工格子の MR について、spin の角度依存性の観点から考察する。一般に MR の大きさは、(1) 式のように記述することができる[23]。ここで、 ρ は電気抵抗率であり、 θ は隣接する強磁性層間の spin の角度を表している。

$$\Delta\rho \sim \sin^2(\theta/2) \quad (1)$$

このとき、biquadratic coupling の状態にある金属人工格子では、(1) 式は $H=0$ T ($\theta=\pi/2$) 近傍において、 $\Delta\rho \sim 1/2 - (1/2)(\pi/2 - \theta)$ とした展開式で書き表すことができる。

また、 $H=0$ T 周辺では、 θ は外部磁場 H と比例関係にあるので、(2) 式のような関係が得られる。すなわち、biquadratic coupling の状態にある金属人工格子の MR は、 H に対して一次従属の関係にある。

$$\Delta\rho \propto H \quad (2)$$

一方、bilinear coupling の状態にある金属人工格子では、(1) 式は $H=0$ T ($\theta=\pi$) 近傍において、 $\Delta\rho \sim 1-(1/2)(\pi-\theta)^2$ と表すことができる。前記と同様に θ と H の関係を考慮すれば、(3) 式の関係式が導かれる。

$$\Delta\rho \propto H^2 \quad (3)$$

従って (3) 式から bilinear coupling の状態にある金属人工格子では、 $H=0$ T ($\theta=\pi$) 付近で MR 曲線が丸みを帯びた形状になることが分かる。以上の考察から、本研究で観測された MR の異常な増大は、IEC の変化によって生じたものと容易に推測できる。なぜならば、

(1) 式より、bilinear coupling の状態にある MR ($\theta=\pi$) は、biquadratic coupling の状態の MR ($\theta=\pi/2$) の 2 倍になることは明らかだからである。

次に、図 5 に、Fe/Cr(10) と Fe/Cr(30) における $H=0$ と $H \gg H_s$ の電気抵抗率、 ρ_0 及び ρ_s の圧力変化を示す。ここで、Fe/Cr(10) と Fe/Cr(30) の ρ_s は、それぞれ $H=2$ T と $H=1$ T の電気抵抗率である。 ρ_0 及び ρ_s は圧力増加に従い減少し、一般的な金属と同様な振舞いを示している。しかし、Fe/Cr(30) においては、 ρ_0 と ρ_s の圧力係数が 2 GPa 付近で、明確に変化していることが分かる。この結果は、電子状態のクロスオーバーが、2 GPa 付近で起こることを示唆している。図 6 に、Fe/Cr(10) と Fe/Cr(30) の H_s の圧力依存性を示す。この H_s は biquadratic や bilinear の IEC のエネルギー J にほぼ対応することが知られている[24]。2 GPa までは、Fe/Cr(30) の H_s は biquadratic IEC の急な減少とともに減少している。言い換えれば、biquadratic IEC から弱い bilinear IEC へのクロスオーバーに近づいていると考えられる。2 GPa 以上において、主に Bilinear IEC が支配的になると、 H_s の圧力係数が小さくなる。

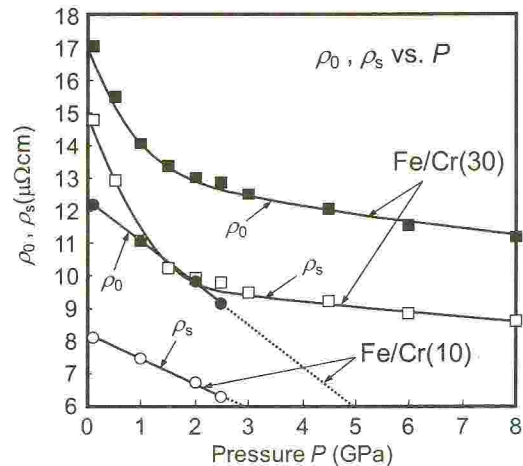


図 5. ρ_0 と ρ_s の圧力依存性 (4.2 K)

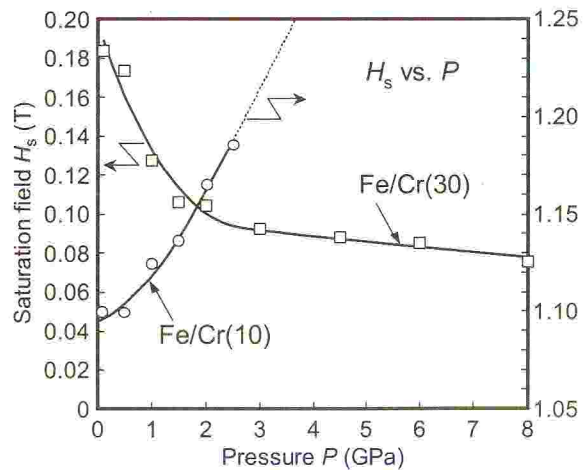


図 6. H_s の圧力依存性 (4.2 K)

図7に、4.2 Kにおける Fe/Cr(10)と Fe/Cr(30)の MR ratio (近似的には ρ_0 と ρ_s の差に相当する)の圧力変化を示す。また図8には4.2 Kと室温(296 K)における Fe/Cr(30)の MR ratioを示す。Fe/Cr(30)において圧力誘起の GMR の増大が明確に観測され、前述した biquadratic IEC から bilinear IEC へのクロスオーバーの結果として起きた原因であると解釈できる。また室温においても、わずかな GMR の増大を見出した。そして Fe/Cr(10)の GMR の圧力変化は、過去に行った結果と定性的に一致した[11,12]。

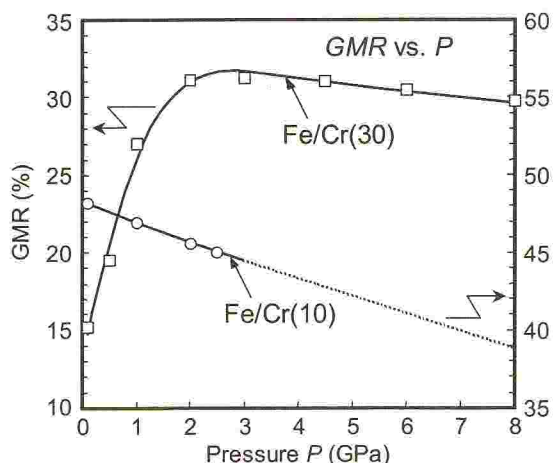


図7. Fe/Cr(10)と Fe/Cr(30)の GMR の圧力依存性

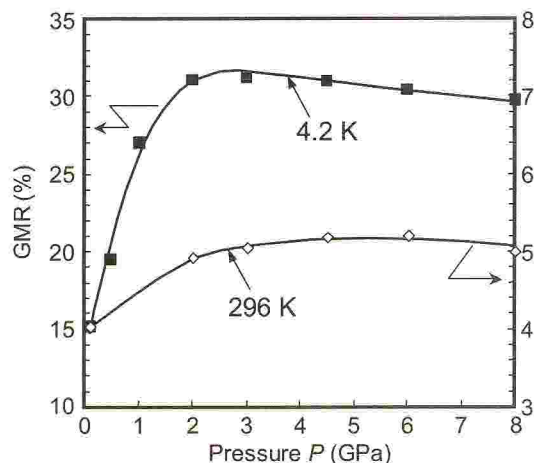


図8. 4.2 Kと296 K (室温)における Fe/Cr(30)の GMR の圧力依存性

本研究で見出した H_s と MR の圧力依存性の起源は、IEC のクロスオーバーによるものと推定できる。しかし、 ρ_s のクロスオーバーの振舞いは、IEC の変化を元に説明することは難しい。 ρ_s は、 H_s で成立する磁化方向が平行状態にあるときの物理量であるので、 $H=0$ T における反平行状態の 90° (biquadratic) や 180° (bilinear) IEC の変化に対して影響を受けない。すなわち、観測された ρ_s の振舞いについては、IEC のクロスオーバーを用いて解釈することはできない。一般に、電気抵抗率は Fermi 面における電子状態に反映されるので、本研究で示した ρ_s の圧力変化の異常は、純粋に電子状態のクロスオーバーによる結果であると考えられる。仮に、圧力印加によって、Fe/Cr(30)の E_F (Fermi 面のエネルギー) が電子状態密度 (3d 仮想束縛状態) のいくつかのピーク周辺を移動すれば、 E_F とピークの相対的な位置が変化したことによって、圧力が ρ_s を増減させる可能性がある。

Biquadratic IEC のメカニズムはその発見以来、様々な考察が行われてきた。Slonczewski は、界面のラフネスが biquadratic IEC を引き起こすことを理論的に示した[6]。しかし、圧力印加によって界面ラフネスはほとんど変化しないと考えている。なぜならば、バルクの Fe と Cr の圧縮率から見積もった圧力誘起の歪み量は、2GPa で約 0.4% であり、この歪み量をもとに計算したラフネス変化に伴う静磁気エネルギーの変化は 0.1~1% 程度であり、非常に小さいからである。それゆえ、Fe/Cr(30)の biquadratic IEC の圧力効果は界面ラフネスの変化が主な原因であるとは考え難い。また、Slonczewski は、金属人工格子における biquadratic IEC の loose spin モデルを提唱し[25]、biquadratic IEC の振舞いが電子構造の変化に基づくことを示唆した[26]。更に、Edwards ら[27]や Erickson ら[28]も biquadratic IEC の本質的なメ

カニズムは電子構造に起因することを報告している。したがって、圧力印加による原子レベル構造の変化より、むしろそのときに誘起される電子状態のクロスオーバーが、金属人工格子の電気抵抗率や biquadratic IEC の変化に影響を与えていると推察される。

5. 結論

我々は、Cr 膜厚が 30 Å の Fe/Cr 金属人工格子の GMR が、圧力印加によって約 2 倍にまで増大することを初めて発見した。この異常な GMR の増大効果は、圧力印加によって biquadratic IEC が bilinear IEC へと変化したことが原因である。IEC の圧力変化は原子レベル構造の変化が主な起源ではなく、電子構造のクロスオーバーに起因していると考えられる。

本発見は、粘り強く研究を推進した結果、得られた研究成果であり、自然科学研究の醍醐味の一つであると思っている。金属人工格子の GMR の発見から 20 年が経過しつつあり、応用への展開が先行しているが、そのメカニズムの解明はまだ不十分である。今後は、他の Cr 膜厚の Fe/Cr 金属人工格子や低温下における GMR の温度依存性等を詳細に解析をすすめ、まだ見ぬ金属人工格子の物性について引き続き探求していく予定である。

参考文献

- [1] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2442 (1986).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [3] S. S. P. Parkin, R. Bhadra, and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2152 (1991).
- [4] D. H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroder, W. P. Pratt, R. Laloe, and S. Lequien, *J. Magn. Magn. Mater.* **94**, L1 (1991).
- [5] Z. J. Yang and M. R. Scheinfein, *Phys. Rev. B* **52**, 4263 (1995).
- [6] J. C. Slonczewski, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3172 (1991).
- [7] G. Oomi, T. Kagayama, and Y. Ōnuki, *J. Alloys and Compd.* **271-273**, 482 (1998).
- [8] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, and J. Flouquet, *Nature (London)* **406**, 587 (2000).
- [9] A. P. Ramirez, *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 8171 (1997).
- [10] G. Oomi, Y. Uwatoko, K. Okada, Y. Obi, K. Takanashi, and H. Fujimori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 427 (1993).
- [11] G. Oomi, T. Sakai, Y. Uwatoko, K. Takanashi, and H. Fujimori, *Physica B* **239**, 19 (1997).
- [12] S. Higashihara, G. Oomi, K. Suenaga, T. Ono, and T. Shinjo, *Physica B* **346-347**, 236 (2004).
- [13] K. Suenaga, G. Oomi, T. Sakai, K. Saito, K. Takanashi, and H. Fujimori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 024702 (2006).
- [14] K. Suenaga, G. Oomi, Y. Uwatoko, K. Saito, K. Takanashi, and H. Fujimori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 074715 (2006).

- [15] K. Suenaga, S. Higashihara, M. Ohashi, G. Oomi, M. Hedo, Y. Uwatoko, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 207202 (2007).
- [16] F. Honda, S. Kaji, I. Minamitake, M. Ohashi, G. Oomi, T. Eto, and T. Kagayama, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11501 (2002).
- [17] N. Môri, Y. Okayama, H. Takahashi, Y. Haga, and T. Suzuki, *Physical Properties of Actinide and Rare Earth Compounds (JJAP Series 8)*, edited by T. Kasuya, T. Ishii, T. Komatsubara, O. Sakai, N. Môri, and T. Sato (Tokyo: Institute of Pure and Applied Physics) 182 (1993).
- [18] H. Fujiwara and M. R. Parker, *J. Magn. Magn. Mater.* **135**, L23 (1994).
- [19] C. C. Kuo, M. -T. Lin, and H. L. Huang, *J. Appl. Phys.* **85**, 4430 (1999).
- [20] H. Kiessig, *Ann. Phys. Leipzig* **10**, 769 (1931).
- [21] S. Colis, A. Dinia, D. Deck, G. Schmerber, and V. Da Costa, *J. Appl. Phys.* **88**, 1552 (2000).
- [22] K. Suenaga, S. Higashihara, G. Oomi, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 1499 (2006).
- [23] *Spin Dependent Transport in Magnetic Nanostructures*, edited by S. Maekawa and T. Shinjo (Taylor and Francis, London, 2002).
- [24] F. Nguyen Van dau, A. Fert, P. Etienne, M. N. Baibich, J. M. Broto, J. Chazelas, G. Creuzet, A. Friederich, S. Hadkoudj, H. Hurdequlint, J. P. Redoules, and J. Massies: *J. Phys. (Paris) Colloq. C* **8b** 1633 (1988).
- [25] J. C. Slonczewski, *J. Appl. Phys.* **73**, 5957 (1993).
- [26] J. C. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, 13 (1995).
- [27] D. M. Edwards, J. M. Ward, and J. Mathon, *J. Magn. Magn. Mater.* **126**, 380 (1993).
- [28] R. P. Erickson, K. B. Hathaway, and J. R. Cullen, *Phys. Rev. B* **47**, 2626 (1993).