

# X線共鳴磁気反射率による磁性薄膜・磁性多層膜の磁化構造解析

土井修一 ㈱富士通研究所基盤技術研究所集積技術研究部 〒243-0197 神奈川県厚木市森の里若宮10-1

**要旨** X線共鳴磁気反射率は、磁性元素の吸収端エネルギーでの磁気円二色性効果を利用することにより、試料中の磁化構造を元素選択的に評価することのできる有力な手法である。筆者らは、X線共鳴磁気反射率を利用することにより、磁気記録デバイスに用いられる磁性薄膜・磁性多層膜の磁化構造を調べてきた。これまで、MnIr/CoFe 交換結合膜及び [FeCo/Pd]<sub>n</sub> 超格子膜において、膜を構成する磁性原子の磁化の深さ分布を評価することに成功した。これらの研究成果の詳細を紹介し、得られた磁化分布と材料の磁気特性との関係について議論する。

## 1. はじめに

今日、高度情報化社会の進展に伴い、インターネットを中心として YouTube や Twitter などの新しいサービスが次々と生まれ、大量の情報が日々世界を駆け巡っている。IT 関連の調査会社である米 IDC の試算によると、全人類が保存すべきデータの総量は、2006年、180エクサバイト (EB : 1 EB =  $10^9$  GB =  $10^{18}$  Byte) であったものが、2011年にはその10倍の1800エクサバイトにもなるという<sup>1)</sup>。このような天文学的な量の情報を記録・蓄積するための基盤となっているのは、ハードディスクドライブ (HDD) に代表される磁気記録デバイスである。世界を見渡せば、IT 企業は、そのデータセンターにおいて、HDD を用いたストレージシステムを利用しているし、人々は、家庭において、高画質なデジタル TV 放送を録画するために HDD を利用している。このように、磁気記録デバイスは現代社会において欠かせないものになっている。

急増するデータ量に対応するため、磁気記録デバイスの開発では、常に記録密度の向上及び高速化が要求されている。これらは、半導体デバイスと同様に、磁気記録デバイスを構成する素子の小型化により実現される。例えば、HDD の磁気情報の読み出し/書き込みを担う読み出し/書き込み用の磁気ヘッドは、厚さ数 nm ~ 数10 nm の薄膜を積層した磁性多層膜で構成されている。従って、磁気ヘッドの高性能化のため、磁性多層膜の薄膜化、磁気特性の良い新材料の探索及び、新しい膜構造の導入などが行われている。一方、強磁性・反強磁性・非磁性など異なる磁気特性を示す材料を積層した磁性多層膜では、界面に働く交換相互作用を起源として特有な物理現象が生じる。例えば、2007年のノーベル物理学賞の対象となった巨大磁気抵抗 (Giant magnetoresistance: GMR) や交換バイアス (ex-

change bias), 層間磁気結合などはその代表である。これら磁性多層膜特有の現象は、磁性物理研究のホットトピックであるとともに、応用の面で現代の磁気記録デバイスにも広く用いられている。

現在、このような磁性薄膜・磁性多層膜の研究開発において、界面に起因する磁性現象の起源を理解し、その知見を踏まえて新材料の開発や膜構造の指針を得るためには、多層膜界面において、試料を構成する元素の磁化が磁性現象及び材料特性にどのように関わっているかを知ることが重要になっている。従って、(1)試料中の埋もれた界面でのナノスケールでの磁化及び磁化構造を評価すること、及び、(2)試料を構成する特定の元素の磁化を選択的に評価すること、が可能な分析手法が要求される。本稿で紹介する X線共鳴磁気反射率 (X-ray resonant magnetic reflectivity: XRMR) は、これら2つを満足するユニークな分析手法である。XRMR は、後述するように、X線反射率の持つ試料構造の深さ方向の分析能力に、X線磁気円二色性 (X-ray magnetic circular dichroism: XMCD) の持つ元素選択性と磁気的な応答性を併せ持つ。従って、密度、厚みやラフネスといった試料の深さ構造に加えて、試料磁化の深さプロファイルを元素別に評価することができる。筆者らはこれまで、SPring-8 放射光施設において、XRMR を利用して磁気ヘッド用の磁性薄膜・磁性多層膜の磁化構造を調べてきた。本稿では、まず分析手法としての XRMR について原理及び特徴を概説し、次にこれまでの研究のまとめとして、XRMR を MnIr / CoFe 交換結合膜及び [FeCo/Pd]<sub>n</sub> 超格子膜の磁化構造の評価に適用した例について報告したい。

## 2. X線共鳴磁気反射率

### 2.1 X線共鳴磁気反射率とは

X線反射率は、一般に、各入射角における試料からの鏡面反射 X 線強度を測定し、その強度プロファイルを、シミュレーション結果と比較することにより、試料の密度や膜厚などの深さ構造を決定する分析手法である<sup>2)</sup>。その原理は、試料に入射した X 線が、その電場成分により試料の電子を振動させ、その結果生じる X 線の散乱現象を利用し、電子密度分布を求めるものである。一方、X 線は電磁波であるため、電子の持つ電荷で散乱されるだけでなく、電子のスピンに起因する磁気モーメントによっても散乱される。この磁気散乱効果は、磁性元素のように、外殻に不対電子を持ち、磁気モーメントが発現している場合に生じる。通常、この磁気散乱効果は非常に弱い、磁性元素の吸収端エネルギーでの共鳴効果を利用することで、電荷散乱と磁気散乱との干渉効果により増幅され、観測可能な大きさに増大する。共鳴条件で増大したこの X 線磁気散乱は、通常の磁気散乱と区別して X 線共鳴磁気散乱と呼ばれ、1985年に Namikawa らによって発見された<sup>3)</sup>。一方、光学理論においては、光子の吸収過程と散乱過程は、同じ物理現象の2つの異なる側面を表しており、互いに密接な関係にある。従って、入射 X 線として円偏光を用いて、X 線吸収量を測定すると、上記の共鳴効果は、XMCD 効果（ヘリシティ = ±1 の円偏光 X 線に対する X 線吸収量に差が生じる現象）として観測される<sup>4)</sup>。本稿で紹介する XRMR は、この XMCD 効果を利用して、磁性元素の吸収端エネルギーにおいて、円偏光 X 線を入射 X 線として X 線反射率を測定する手法であり、言わば、X 線反射率を磁性に拡張した分析手法である。つまり、XRMR では、XMCD 効果から得られる磁気的なコントラストにより、ヘリシティ = ±1 に対する円偏光 X 線の反射強度プロファイルに強度差が生じ、これを解析することで試料磁化の深さプロファイルを調べることができる。この XRMR は、1990年代前半、最初に Kao らによって行われた<sup>5,6)</sup>。彼らは、軟 X 線領域の Co  $L_3$  吸収端エネルギーにおいて、強磁性 Co 層を含む磁性多層膜の測定の結果、ヘリシティ = ±1 の円偏光に対する X 線反射強度について、最大80%の強度コントラストを観測することに成功した。それ以来、硬 X 線領域への XRMR の適用を初めとして<sup>7)</sup>、多種多様な磁性薄膜・磁性多層膜の磁化構造の分析に利用されるようになってきており<sup>8-11)</sup>、現在、XRMR 用の実験装置<sup>12,13)</sup>及び解析用のソフトウェア<sup>14)</sup>の開発も活発に行われている。

### 2.2 X線共鳴磁気反射率の理論的背景

XRMR を定量的に扱うための方法は、通常、散乱理論によって与えられる。共鳴状態での磁気散乱効果を含む X 線の散乱理論は、Hannon らによって開発された<sup>15)</sup>。そ

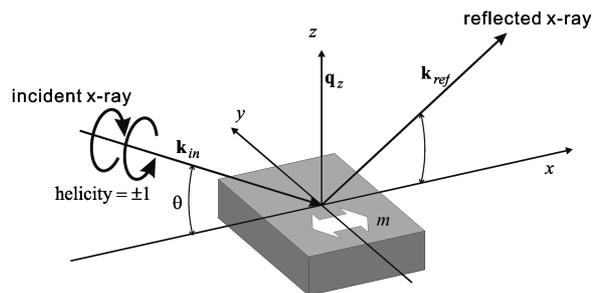


Fig. 1 Schematic drawing of experimental setup for the XRMR measurement. The magnetization vector of the sample lies in the scattering plane.

の詳細は、X 線反射率の教科書<sup>2)</sup>を参照していただくとして、本稿ではそのエッセンスのみを記す。円偏光 X 線が試料に入射した場合、共鳴条件での1つの原子からの散乱振幅（原子散乱因子）は、電荷散乱成分と磁気散乱成分を分離して、以下のように書ける。

$$f_{res} = (\epsilon_f^* \cdot \epsilon_i) (f'_{chg} + if''_{chg}) - i(\epsilon_f^* \cdot \epsilon_i) \cdot \mathbf{m} (f'_{mag} + if''_{mag})$$

$\epsilon_i$  及び  $\epsilon_f$  は、入射 X 線及び散乱 X 線の単位偏光ベクトル、 $f'_{chg}$  及び  $f''_{chg}$  は共鳴状態での電荷散乱因子、 $f'_{mag}$  及び  $f''_{mag}$  は共鳴状態での磁気散乱因子、 $\mathbf{m}$  は磁気モーメントの単位ベクトルである。右辺の第一項は、電荷による散乱成分を表し、X 線のヘリシティに依存しない成分である。第二項は、磁気散乱成分を表し、ヘリシティの反転もしくは磁化の向きの反転により、符号が反転する。XRMR の計算では、着目磁性元素の原子散乱因子として、上式を用いる。このことから、ヘリシティ = ±1 に対する反射率強度をそれぞれ  $I^+$ ,  $I^-$  と表記すると、 $I^+$  及び  $I^-$  には、試料磁化の深さ構造を反映した磁気散乱による変調構造が存在するが、ヘリシティで平均をとった値  $S = (I^+ + I^-)/2$  により、磁気散乱成分が打ち消され、電荷散乱成分のみを取り出すことができる。一方、強度の差  $D = (I^+ - I^-)$  もしくは強度の非対称性比 (asymmetry ratio)、すなわち  $A = (I^+ - I^-)/(I^+ + I^-)$  により、逆に電荷散乱成分を打ち消し、磁気散乱成分を分離することができる。Fig. 1 に、XRMR の典型的な実験配置図を示す。ここで示す XRMR の配置は、いわゆる縦磁気光学カー効果 (longitudinal magneto-optical Kerr effect: L-MOKE) と同じである。この配置では、X 線の進行方向に射影した、試料磁化の面内成分が磁気散乱に寄与する。

### 2.3 X線共鳴磁気反射率の実験

筆者らは、これまで XRMR 実験を SPring-8 放射光施設で行ってきた。SPring-8 に円偏光 X 線を利用できるビームラインはいくつかあるが、我々は、着目した元素の吸収端エネルギーに応じて、硬軟両方の X 線領域で XRMR 実験を行った。軟 X 線共鳴磁気反射率 (SXRMR)

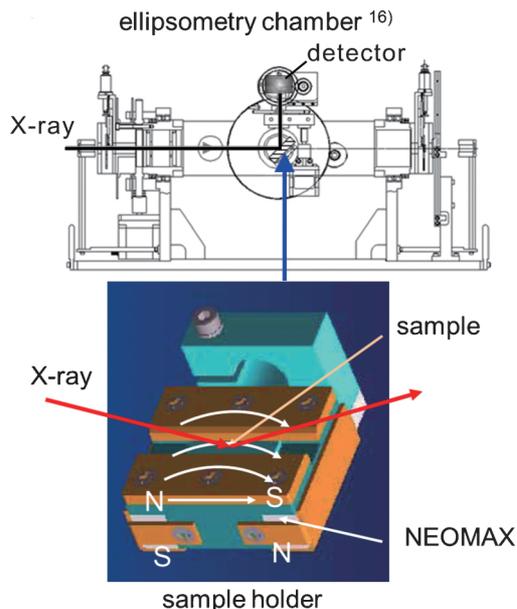


Fig. 2 Schematic illustration of the versatile polarization apparatus equipped with the sample holder for the SXRMR measurement.

実験はBL25SUで行い、硬X線共鳴磁気反射率(HXRMR)実験はBL39XUで行った。SXRMRでは、XMCD効果の大きい、FeやCoなどの3d遷移金属の $L_{2,3}$ 吸収端(2p→3d遷移)、希土類金属の $M_{4,5}$ 吸収端(3d→4f遷移)での測定が可能である。一方、HXRMRでは、3d遷移金属の $K$ 吸収端(1s→4p遷移)、PtやIrなどの5d貴金属の $L_{2,3}$ 吸収端(2p→5d遷移)の測定が可能である。以下、実験の概要について説明する。

SXRMR実験を行うために、筆者らはBL25SUの最下流に、2軸ゴニオメータを内蔵するエリプソ装置<sup>16)</sup>を設置した。試料に対して外部磁場を印加するために、NEOMAX<sup>®</sup>磁石を組み込んだ試料ホルダを作製した。これを用いることにより、試料表面に沿った方向に、800 Oe程度の外部磁場を印加することができる。試料により散乱されるX線の検出には、マイクロチャンネルプレート(MCP)検出器を用いた。Fig. 2に我々が用いた実験装置を示す。これにより、試料に磁場を印加した状態で、ヘリシティ=±1の円偏光X線に対して、ゴニオメータの $\theta/2\theta$ 走査により $2\theta=0\sim 140^\circ$ の広い角度範囲でSXRMRを測定した。

一方、HXRMR実験では、BL39XUのHuber製回折計に電磁石磁場印加装置<sup>17)</sup>を設置した。硬X線領域では、大気中で実験が可能であるため、試料周りの空間に比較的自由度がある。試料に印加することができる磁場は、最大2 kOeである。検出器は、 $1\times 10^6$  cpsまで高計数率の測定が可能なアバランシェフォトダイオード検出器(APD)を用いた。以上の装置を用いて、ダイヤモンド位相子の角度調整によりヘリシティをスイッチングしながら、回折計

を $\theta/2\theta$ 走査しHXRMRを測定した。

## 2.4 X線共鳴磁気反射率の解析

XRMRデータの解析においては、通常のX線反射率の解析と同様に、強度プロファイルをモデル構造に基づいたシミュレーション結果と比較・最適化することにより、試料の磁化構造を決定する。そのため、共鳴電荷散乱因子 $f'_{chg}$ と $f''_{chg}$ 、及び共鳴磁気散乱因子 $f'_{mag}$ と $f''_{mag}$ をまず正確に求める必要がある。共鳴条件での散乱因子は、エネルギーにより大きく変動し、着目元素の周囲の結晶構造及び磁気状態に依存するため、実際の測定試料を用いて実験的に決定するのが望ましい。具体的には、共鳴電荷散乱因子の虚数部 $f''_{chg}$ はX線吸収(XAS)データより求める。実部 $f'_{chg}$ は、Kramers-Kronig(K-K)の関係式を用いて $f''_{chg}$ より決定する。共鳴磁気散乱因子についても同様に、 $f'_{mag}$ はXMCDデータより求め、 $f''_{mag}$ はK-Kの関係式より決定する。原子散乱因子が決まれば、原理的に屈折率が決まり反射率の計算が可能となるが、XRMRにおいては、屈折率はテンソル量となる。Stepanovらは、マトリックス法を用いてXRMRの計算方法を開発した<sup>18)</sup>。その後、この方法は、Leeらによって、distorted-wave Born approximation(DWBA)の枠組みで、磁気的なラフネスがある系に拡張された<sup>19,20)</sup>。

筆者らは、XRMR実験データから、磁気的な構造パラメータを定量的に評価するために、DWBAに基づいたXRMR解析プログラムを開発した。特にSXRMRで問題となってくる、実験配置に基づく散乱角度が大きい角度領域での原子散乱因子に対する角度依存性も考慮した。試料中の磁化構造は、着目元素の磁化層の古典電子半径 $r_0$ 単位の磁気散乱振幅 $m_B(z)$ をパラメータとすることにより解析する。 $m_B(z)$ は、外部磁場 $B$ における深さ $z$ の位置の磁気散乱振幅を表し、 $m_B(z)=k(z)\cdot m_B$ で与えられる。 $k(z)$ は比例係数、 $m_B$ はXMCDデータから得られる平均的な磁気散乱振幅であり、ローレンツ型の共鳴曲線 $f_{mag}=m_B/(x-i)$ を用いたフィッティングにより求める<sup>8,21)</sup>。ここで、 $f_{mag}$ については $f_{mag}\equiv f'_{mag}+if''_{mag}$ と定義され、 $x$ は $x=[(E_f-E_i)-\hbar\omega]/(\Gamma/2)$ で与えられる。 $(E_f-E_i)$ は遷移エネルギー、 $\hbar\omega$ は入射X線エネルギー、 $\Gamma$ は終状態のエネルギー幅をそれぞれ表す。本研究を通して、筆者らが行ったXRMRデータの解析の流れは、以下の通りである。(1)吸収端エネルギーから離れた非共鳴条件において測定したX線反射率プロファイルを用いて、非線形最小二乗法によるフィッティングにより、密度や厚さなどの試料中の電荷散乱に寄与する構造パラメータを最適化する。(2)共鳴条件においてXRMRデータを取得し、電荷散乱成分 $S=(I^++I^-)/2$ を用いて、(1)で求めた構造パラメータを初期値にして、電荷散乱に寄与する構造パラメータを精密化する。(3)磁気散乱成分である、強度の差 $D=(I^+-I^-)$ もしくは強度の非対称性比 $A=(I^+-I^-)/(I^++I^-)$ を用いて、

フィッティングにより着目元素の磁化の深さ構造  $m_B(z)$  を最適化する。これにより、密度、厚みやラフネスといった電荷散乱に寄与する試料の深さ構造に加えて、試料磁化の磁気散乱振幅（磁化の大きさ）、位置、厚さ、広がり（ラフネス）など、磁気散乱に寄与する試料の深さ構造を評価することが可能となった。

### 3. MnIr/CoFe 交換結合膜

本節及び次節では、筆者らの、XRMR の研究例について紹介する。まず、SXRMR 及び HXRMR を用いた MnIr/CoFe 交換結合膜の磁化構造の研究結果について報告する。交換結合膜とは、強磁性 (FM)/反強磁性 (AF) 薄膜からなる磁性多層膜である。その特徴として、Fig. 3 に示すように、FM 層と AF 層の界面に働く交換結合により、FM 層に一方方向の磁気異方性が生じ、磁気ヒステリシス曲線が外部磁場に対してシフトするという、交換バイアスと呼ばれる現象を示す。この交換バイアスは、FM 層の磁化の向きを外部磁場がない状態で、ある特定方向にピン止めする効果があることから、HDD の読み取りヘッドや MRAM (Magnetic random access memory) の GMR 素子に用いられる。近年、磁気記録の高密度化により、読み取りヘッドのシールドギャップを小さくすることが要求されている。そのため、磁気情報を安定に読み出すために、新しい反強磁性材料として、薄い膜厚でも大きな交換バイアスが発生できることが要求されている。また、デバイスの作製や動作の信頼性の観点から、高い耐熱性も材料に要求されている。最近、これらを満足する反強磁性材料として、MnIr 合金が注目され、その開発が進んでいる。一方、交換バイアスの起源については、Meiklejohn と Bean の報告<sup>22)</sup>以来、AF/FM 界面に働く交換結合に基づいてこれまで議論されてきた。AF/FM 界面に働く交換結合モデルは、一般に collinear なスピン配列をとることを仮定しているため、フラストレートした triple- $q$  スピン構造<sup>23)</sup>が提

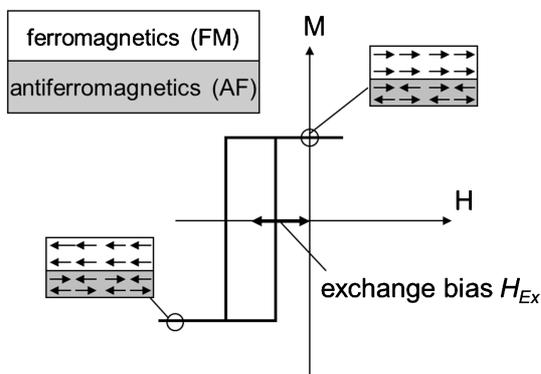


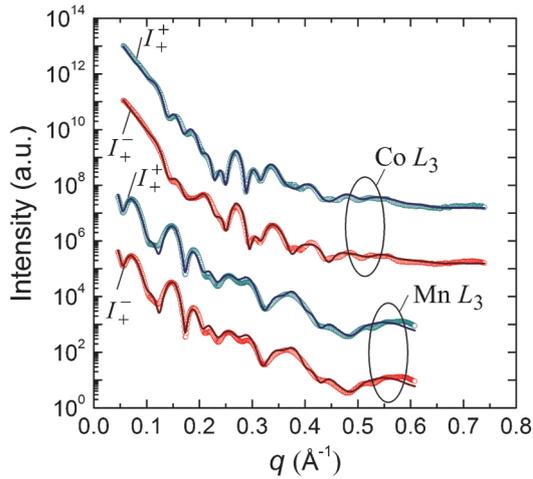
Fig. 3 Schematic illustration of a hysteresis loop and the spin configurations of a FM/AF bilayer. The hysteresis loop is shifted by the exchange bias field of  $H_{Ex}$ .

唱されている MnIr については、成り立たない可能性がある。また、実験的には、MnIr/CoFe 交換結合膜の磁気構造については、まだ統一的な見解が得られていない。そこで、筆者らは、MnIr/CoFe 交換結合膜の磁化の深さ依存性を、SPring-8 放射光施設において、XRMR を使って調べた。

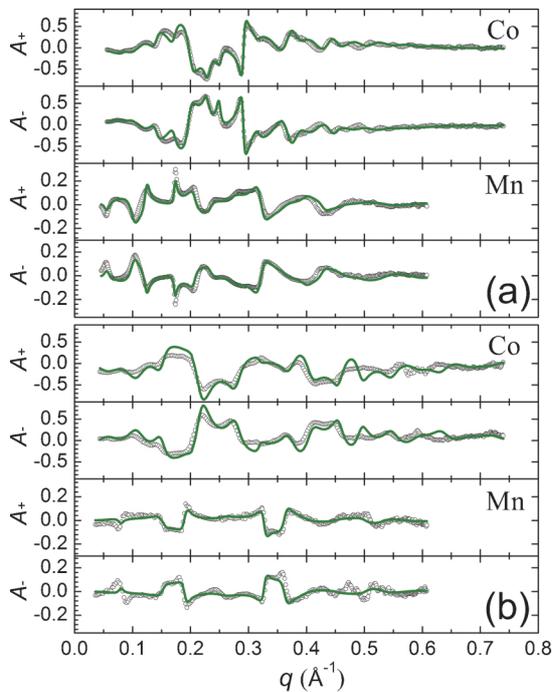
#### 3.1 MnIr/CoFe 交換結合膜の SXRMR 測定による Co 及び Mn 原子の磁化構造の分析

反強磁性層中の Mn 原子、強磁性層中の Co 原子について SXRMR 測定を行った<sup>24)</sup>。Mn の  $L_3$  吸収端エネルギーは 639 eV、Co の  $L_3$  吸収端エネルギーは 778 eV である。測定試料は、MgO 基板上にマグネトロンスパッタリング法により室温で製膜したものであり、(1) MgO/Ru (30 Å)/MnIr (60 Å)/CoFe (80 Å)/Ru (30 Å) 及び、(2) MgO/Ru (30 Å)/MnIr (35 Å)/CoFe (40 Å)/Ru (30 Å) の 2 種類である。Ru 層はバッファ層及びキャップ層である。Mn と Ir の組成比は 3 : 1、Co と Fe の組成比は 7 : 3 である。試料面内に交換バイアスを発生させるため、試料面内に平行に 15 kOe の磁場を印加し、4 時間、270°C、真空雰囲気の中で試料の熱処理を行った。振動試料型磁力計 (VSM) による試料の磁化測定の結果、試料の交換バイアスの大きさは、試料(1)で 400 Oe、試料(2)で 50 Oe であった。試料(2)の交換バイアスが小さいのは、MnIr 層の膜厚が薄く、交換バイアスが消失する臨界膜厚 (~25 Å) に近いためである。どちらの試料とも 800 Oe の外部磁場中では、試料磁化は飽和する。本実験の試料は、交換バイアスを発生し一方方向異方性を持つため、Fig. 1 で示した実験配置において、外部磁場の方向と試料のバイアス磁場の方向が平行及び反平行の 2 つの条件で SXRMR を測定した。従って、本実験ではヘリシティ  $h$  及び外部磁場  $B$  で取得した反射率強度を  $I_B^h$  とすると、 $I_B^+$ ,  $I_B^-$ ,  $I_B^+$ ,  $I_B^-$  の 4 種類の強度を測定した。

Fig. 4 に、SXRMR データの一例として、試料(1)について Co 及び Mn の  $L_3$  吸収端エネルギーで得られた SXRMR データを示す。軟 X 線領域においては、XMCD 効果が大きいので、特に Co  $L_3$  吸収端エネルギーでのデータについて、ヘリシティ =  $\pm 1$  に対する反射率プロファイルが大きく異なることが分かる。Fig. 5 は、試料(1)及び(2)について、Co 及び Mn の  $L_3$  吸収端エネルギーにおける SXRMR の非対称性比  $A_B = (I_B^+ - I_B^-) / (I_B^+ + I_B^-)$  をプロットしたものである。Fig. 5 は SXRMR データから磁気散乱成分を抽出したものであり、各元素の磁化の深さプロファイルを反映している。また、Co 及び Mn 両元素ともに振動構造を持っている。定性的に言えば、非対称性比  $A$  で見られる振動構造の周期は磁性層の厚さを反映しており、また、振幅は磁化の大きさを表し、磁気的なラフネスが大きくなれば、振動構造は速やかに見えなくなる。実際、Fig. 5 において、試料(1)の Co 原子のプロファイルの



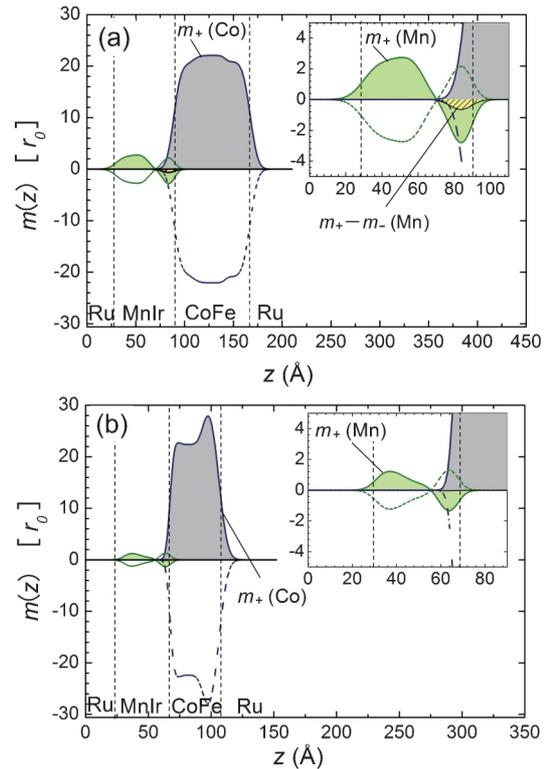
**Fig. 4** SXMR profiles at the Mn  $L_3$  and Co  $L_3$  edges with the x-ray helicity =  $\pm 1$  for sample (1) of MnIr/CoFe bilayer. Marks are experimental data and solid lines are calculated curves. For clarity, each profile has been displaced vertically.



**Fig. 5** Asymmetry ratios of reflected intensities  $A_B$  at the Mn  $L_3$  and Co  $L_3$  edges under positive magnetic field ( $A_+$ ) and negative magnetic field ( $A_-$ ). In the figure, (a) is for sample (1) and (b) is for sample (2). Marks are the experimental data and solid lines are the calculated curves.

振動周期が試料(2)に比べて短いのは、試料(1)のCoFe層の厚さが試料(2)のCoFe層に比べて厚いためである。外部磁場の反転により、Aプロファイルの符号が概ね反転しているが、これは外部磁場により各元素の磁化の向きが反転したことに対応する。

実験結果を解析することにより得られた磁気散乱振幅の深さプロファイル  $m_B(z)$  を **Fig. 6** に示す。**Fig. 6** の深さプ



**Fig. 6** Depth distributions of magnetic scattering amplitude  $m_B(z)$  with the sign of the magnetization direction attached. In the figure, (a) is for sample (1) and (b) for sample (2). A vertical broken line shows the position of the interface between layers. The inset shows the MnIr/CoFe interface region.

ロファイルを用いて実験値を再現した計算値を、**Fig. 4** 及び **Fig. 5** の実線で示す。また、解析の結果得られた電荷的な界面ラフネス  $\sigma_c$  は  $5 \pm 1 \text{ \AA}$  であり、磁気的な界面ラフネス  $\sigma_m$  は、電荷的な界面ラフネスよりも少し大きく、 $6 \pm 1 \text{ \AA}$  であった。**Fig. 6** において、 $z$  は基板界面を原点として、試料の厚さ方向に測った膜中の位置を表す。印加磁場方向が試料のバイアス磁場に平行な実験条件で得られたプロットにはカラーを使い、反平行の場合にはカラーを使っていない。 $m_B(z)$  を得るために、CoFe層は3層、MnIr層は、試料(1)について4層、試料(2)については3層に、それぞれ分割して解析を行った。**Fig. 6** から、強磁性CoFe中のCo原子は磁場に追従して、磁化方向が反転している。一方、反強磁性MnIr中のMn原子は、CoFe界面近傍ではCo原子の磁化の向きと、反強磁性的に結合した磁化成分が見られるが、界面から離れた膜中には、強磁性的に結合した磁化成分が存在する。Co原子と反強磁性的に結合した成分と強磁性的に結合した成分とでは、強磁性的に結合した成分の方が多い。この分布構造は、光電子顕微鏡 (PEEM) で観察されたMnスピンはCoFe強磁性層スピンと反強磁性的に結合しているという報告例<sup>25,26</sup>と、透過法によるXMCDで観察されるMnスピンはCoFe強磁性層スピンと強磁性的に結合しているという実験事実<sup>24</sup>をうまく説明している。なぜなら、PEEMの実

験では、脱出深度の浅い光電子を検出しているため、CoFe/MnIr 界面近傍の Mn を主に測定していると考えられるからである。また、Mn 原子の磁化成分のほとんどは、外部磁場の反転に追従して反転しているが、試料(1)の CoFe 界面付近には、磁場の向きに对称ではない磁化成分の差があり、これは磁場により反転しない磁化の向きが固定された“固着スピン”成分を反映していると考えられる。これらの結果から、反強磁性材料である MnIr 層は、理想的には磁化を生じないはずであるが、実際には磁場に追従する磁化成分を持っていることが分かった。この原因として、薄膜中では結晶欠陥や不均一な原子分布や結晶粒界が存在し、その影響により反強磁性膜中のスピンの打ち消しあいが行われず、“非補償スピン”成分が生じるためと考えられる。一方、磁化方向が界面と膜中で逆になっている現象は、界面付近に磁壁、あるいはスピン分布が面ににねじれていることを示唆するが、これは MnIr のスピン構造は collinear 配置ではないことや、系の磁化エネルギーの最小化の結果である可能性がある。試料(1)において、固着したスピン成分が、界面付近に存在する原因は、接している CoFe 層との原子価数の違いや界面での原子拡散及びラフネスによって、一部のスピンの反転できなくなった結果であると考えられる。一方、試料(1)よりも MnIr 層が薄く、交換バイアスが小さい試料(2)では、今回の解析精度の範囲内では“固着スピン”成分は確認できなかった。最近、CoO<sup>27)</sup>や MnPd<sup>28)</sup>の系においても、外部磁場に追従するスピン成分と固着スピン成分が存在する、我々と似たような実験例が報告されている。

### 3.2 MnIr/CoFe 交換結合膜の HXRMR 測定による Ir 原子の磁化構造の分析

金属 Ir は、本来不対電子を持たず非磁性であるが、MnIr 合金中の磁化状態を調べるために、HXRMR 測定を試みた<sup>29)</sup>。Ir の  $L_3$  吸収端エネルギーは 11.215 keV である。Ir の磁化は、もし検出されたとしても非常に弱いと予想されたため、試料構造を一工夫し、MnIr/CoFe 構造を Ru スペーサ層を挟んで 15 回積層した、MgO/[Ru (30 Å)/MnIr (35 Å)/CoFe (40 Å)]<sub>15</sub>/Ru (30 Å) という超格子構造の試料を用いた。Ru スペーサ層は、バッファ層であり、隣接する MnIr/CoFe 層の磁気的な層間結合を切断するための層でもある。準備した試料は、SXRMR 実験で使用した試料(2)をベースにした試料となる。試料作成後、SXRMR 用の試料と同様の処理を行った。また、SXRMR 実験と同じく、 $I_+^+$ ,  $I_+^-$ ,  $I_-^+$ ,  $I_-^-$  の 4 種類の強度を測定した。

ヘリシティに依存しない電荷散乱に対応する強度プロファイル  $S_+ = (I_+^+ + I_+^-)/2$  を Fig. 7(a) に示す。図より、超格子構造を反映したブラッグピークが明瞭に確認できる。それぞれの超格子ピークの近傍を長時間測定し、Ir の共鳴磁気散乱成分を詳細に測定した結果が、Fig. 7(b) である。Fig. 7(b) は、HXRMR のヘリシティによる差  $D_{\pm} = (I_{\pm}^+ - I_{\pm}^-)$

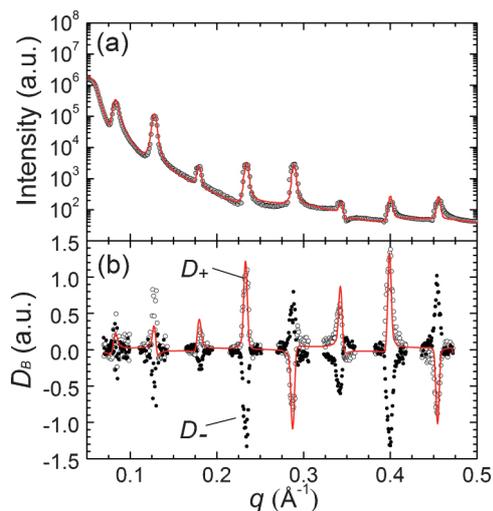


Fig. 7 Results of HXRMR measurements obtained at the Ir  $L_3$ . (a) The average intensity,  $S_+ = (I_+^+ + I_+^-)/2$  is plotted. The marks are experimental data and the solid line is a calculated curve. (b) Magnetic asymmetry of superlattice Bragg peaks  $D_{\pm} = (I_{\pm}^+ - I_{\pm}^-) \cdot q^4$ . The open and closed circles are  $D_+$  and  $D_-$ , respectively. The solid line is a calculated curve for  $D_+$ .

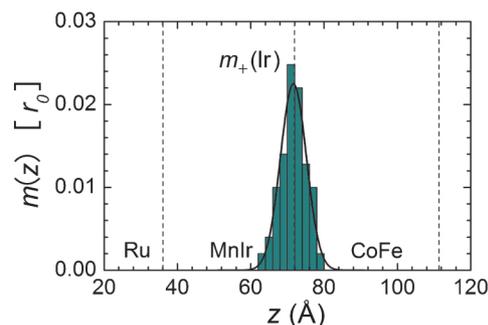


Fig. 8 Depth profile of Ir magnetization. The dark green bars show the obtained value of  $m_B(z)$ . The solid line shows the fitting curve of  $m_B(z)$  by Gaussian distribution.

$I_{\pm}^-) \cdot q^4$  であり、 $q^4$  因子は、X 線反射率の強度減衰  $\propto q^{-4}$  を補償する規格化因子である。Fig. 7(b) から、Ir 原子について、明瞭な共鳴磁気散乱成分を観測することができた。Ir の共鳴磁気散乱成分の大きさと向きは、ブラッグピークの指数に依存するが、外部磁場の反転により符号が反転することから、Ir の磁化成分は磁場に追従していることがわかる。

Fig. 8 に、HXRMR データの解析により得られた、Ir の磁気散乱振幅の深さプロファイル  $m_B(z)$  を示す。解析において、MnIr/CoFe 界面領域を異なる  $m_B(z)$  の値をもつ厚さ 2 Å の複数のスラブに分割したモデルを考えた。Fig. 8 の実線は、得られた各スラブの  $m_B(z)$  の値に対して、ガウス関数の形状を持つ磁気的なラフネスによるプロファイルの平滑化を行ったものである。z は超格子の単位構造 [Ru/MnIr/CoFe] の Ru の最下部を原点として、厚さ方向に測った膜中の位置を表す。Fig. 8 より、Ir は CoFe 界

面の半値幅約10 Åの狭い領域内で磁化していることが分かった。この現象は、MnIr/CoFe界面においてIrの5d電子とCo/Feの3d電子との軌道混成が起こった結果、Ir原子に不対電子が生じたためと考えられる<sup>30,31</sup>。この領域は、軟X線測定により見られたMn固着スピンの存在する領域と重なっており、MnIr/CoFe界面の原子拡散が起こっている領域に対応していると考えられる。実験で観測されたIr原子の磁化成分の大きさは、Co原子やMn原子と比べると非常に小さいが、Co磁化と同じ向きの磁化成分をMnIr/CoFe界面領域に広げる働きをしており、固着したMn磁化成分の存在とともに、交換バイアスを強める働きをしている可能性がある。

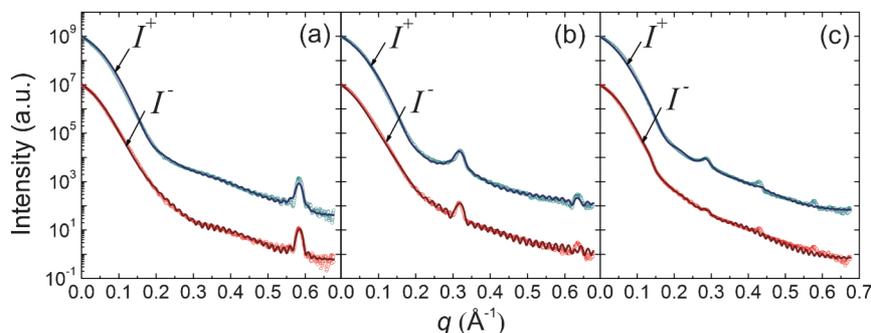
#### 4. [FeCo/Pd]<sub>n</sub> 超格子膜

本節では、SXRMRによる[FeCo/Pd]<sub>n</sub>超格子の磁化構造の研究について紹介する<sup>32</sup>。この材料は、Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>と極薄Pdを交互に積層した[FeCo/Pd]<sub>n</sub>超格子多層膜であり、HDDの書き込みヘッド用の新材料として開発された材料である。近年のHDDの高記録密度化により、書き込みヘッドにおいては、記録媒体の微小領域に強い磁場を発生させることの可能な、高い飽和磁束密度( $B_s$ )を持つ主磁極材料が要求されている。この材料は、室温において $B_s$ として2.6 Tという値を示し、従来のFeCoの2.4 Tよりも大きいため、高密度磁気記録に適している<sup>33</sup>。筆者らは最初、 $B_s$ が何故この超格子膜で増加するのか、そのメカニズムをXMCD測定により調査した。FeCo層の厚さの異なる複数の試料の測定の結果、FeCo層を薄くし超格子層数を増やすと、Fe及びCo原子のスピンの磁気モーメントが増大していく傾向が得られ、これが高 $B_s$ 化の主要因であることが分かった<sup>34</sup>。この実験結果は、Pd層との界面において、Fe及びCo原子のスピンの磁気モーメントが増大しているというモデルで、良く説明することが可能である。しかし、FeCoの界面部で磁化が増加していることは、膜厚を変化させた試料から間接的に示唆され

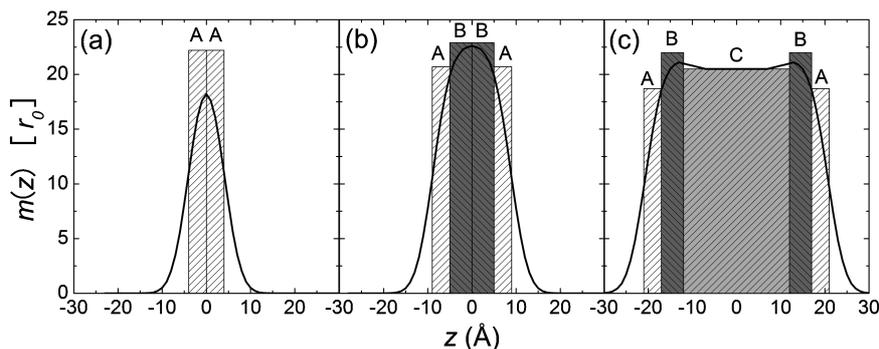
るが、一つの試料中の分布を見たものではない。そこで、筆者らはFe  $L_3$ 吸収端エネルギー近傍においてSXRMR測定を行い、[FeCo/Pd]<sub>n</sub>超格子膜におけるFe原子の磁化の深さ分布を直接評価した。

SXRMRに使用する[FeCo/Pd]<sub>n</sub>超格子膜試料は、室温において、マグネトロンスパッタリングによりSi基板上に製膜した。試料の全体構造は、Si/Cr/[FeCo/Pd]<sub>n</sub>/Ruであり、Cr層は[FeCo/Pd]<sub>n</sub>超格子膜製膜のためのバッファ層、Ruは試料内部への酸化を防ぐキャップ層である。Fe原子の磁化の深さ分布を比較するために、FeCo層の厚さの異なる次の3種類の試料、(1)[FeCo(9 Å)/Pd(1.4 Å)]<sub>36</sub>、(2)[FeCo(18 Å)/Pd(1.4 Å)]<sub>18</sub>、(3)[FeCo(42 Å)/Pd(1.4 Å)]<sub>10</sub>を準備した。鍵括弧の後ろの数値は、[FeCo/Pd]層の繰り返し積層回数である。試料の全膜厚は、おおよそ400 Åである。この構成の試料における $B_s$ の値は、試料(1)と(2)が2.57 Tで同程度、試料(3)がおおよそ2.4 Tであった。

SXRMR測定は、Fe  $L_3$ 吸収端の708.6 eVで行った。**Fig. 9**は、試料(1)~(3)のSXRMRデータであり、それぞれの上下のプロファイルは、ヘリシティ=±1の円偏光に対応する。**Fig. 9**より、それぞれのプロファイルにおいて、超格子構造の周期性に起因するブラッグピークが明瞭に確認できる。試料(3)に対するブラッグピークの強度は弱いが、ブラッグピークの強度が、超格子構造の繰り返し回数の2乗に比例するためであり、試料(3)は繰り返し回数が少ないためと考えられる。**Fig. 9**のSXRMRデータの解析において、FeCo層を異なる $m_B(z)$ の値をもつ複数のスラブに分割したモデルを考えた。非線形最小二乗法によるフィッティングの結果を**Fig. 9**中の実線で示す。得られたFe原子の磁化の深さプロファイル $m_B(z)$ を、**Fig. 10**に示す。 $z$ はFeCo層の中央を0として中央からの距離を表す。**Fig. 10**中の実線は、ガウス関数の形状を持つ磁気的なラフネスによるプロファイルの平滑化を含んだ磁化の深さ分布を示している。得られた電荷的なラフネス $\sigma_c$ 及び磁気的なラフネス $\sigma_m$ はそれぞれ $4 \pm 1$  Å及び $5 \pm 1$  Åであった。



**Fig. 9** SXRMR profiles at the Fe  $L_3$  edge with the x-ray helicity =  $\pm 1$  for [FeCo/Pd]<sub>n</sub> superlattice samples. In the figure, (a), (b) and (c) are corresponds to sample (1), (2) and (3), respectively. The marks are experimental data and the solid line is a calculated curve.



**Fig. 10** Magnetic profiles for FeCo layer of sample (1)–(3) as a function of the distance from the center of FeCo layer. The solid line indicates the profile after smeared by the roughness at the interface. The profile can be divided into the regions A, B, and C.

**Fig. 10** で示すように、解析の結果得られた磁化の深さプロファイルから、FeCo層の磁化分布は、(A) Pd界面のごく近傍において構造的な乱れが存在する“mixed region”，(B)磁化が増大する“enhanced region”，(C) FeCo層中央の“bulk region”の3つの領域から構成されることが分かる。領域(C)の磁化の大きさはバルクのFeCoと同じである。領域(B)の磁化は領域(C)に比べると増大している。これは、Fe/Coの3d電子とPdの4d電子の軌道混成による不対電子数の増加により、誘起されたスピン磁気モーメントによるものと考えられる。領域(B)の厚さは、およそ2~3原子層であり、5Å程度である。領域(A)は、磁気モーメントが誘起される効果は存在するが、Pd界面でのランダムな乱れによるスピンの揺らぎや、FeCoとPdのミキシングにより、磁気モーメントの誘起効果による磁化の増大が抑えられる領域である。領域(A)の厚さは、Pd界面での化学的な遷移幅によく一致しており、構造的な乱れが磁気モーメントの誘起効果を抑えることにより、試料(1)の $B_s$ が頭打ちになることを、うまく説明している。また、磁化を大きくして高 $B_s$ を得るためには、FeCo/Pd界面のラフネスを低減し、領域(A)の“mixed region”の乱れを少なくすることが重要であることが分かった。

## 5. おわりに

本稿では、筆者らがこれまで行ってきた、X線共鳴磁気反射率による磁性薄膜・磁性多層膜の磁気構造の研究について、MnIr/CoFe交換結合膜及び $[\text{FeCo}/\text{Pd}]_n$ 超格子膜の例を紹介した。本稿で紹介した研究を通して、XMCD効果から得られる磁気的なコントラストを利用したX線共鳴磁気反射率の手法は、磁性材料の原子層レベルでの磁化構造を元素選択的かつ非破壊的に評価でき、偏極中性子反射率法を含め<sup>35)</sup>、磁性薄膜・磁性多層膜の磁気構造を評価するための強力なツールであることが分かった。また、最近の磁性デバイスの開発では、スピントロニ

クス材料の研究が盛んであるが、これらの材料は、スピンの依存した新しい機能を探求するために、単純な強磁性体から磁性半導体、合金酸化物からペロブスカイト酸化物まで、複雑で非常にバラエティに富んでいる。スピンの依存した結合や輸送効果に対する個々の構成物質の役割と磁気的な現象を理解するために、元素選択的な磁化構造に関する分析はこれまで以上に重要であると考えられ、X線共鳴磁気反射率は非常に有効であると思う。なお、本稿では、円偏光X線を利用した共鳴磁気反射率と、鏡面反射率プロファイルの解析にのみ議論を限定したが、直線偏光(磁気線二色性(MLD)効果)を用いた共鳴磁気反射率、電磁石による外部磁場依存性、非鏡面反射成分による磁気的モルフォロジーの議論も可能である。

## 謝辞

本稿で紹介した研究結果は、主に、(株)富士通研究所の淡路直樹氏及び野村健二氏との共同研究による結果である。本研究のBL25SUにおける軟X線共鳴磁気反射率の測定にあたり、中村哲也(JASRI)、木村洋昭(JASRI)、広野等子(JASRI)の各氏にご尽力をいただいた。また、BL39XUにおける硬X線共鳴磁気反射率の測定にあたり、鈴木基寛(JASRI)、細糸信好(奈良先端科学技術大学院大学)の各氏にご協力していただいた。ここにあらためて感謝申し上げます。また、本稿で紹介した研究は、SPring-8戦略活用プログラム(課題番号2005B0832)、SPring-8一般利用課題(課題番号2007A1559)、SPring-8重点ナノテクノロジー総合支援プロジェクト(課題番号2007B1765及び2008A1683)、及びSPring-8重点産業利用課題(課題番号2008A1812及び2008B1923)を利用して行われた。

## 参考文献

- 1) IDC White Paper: “The Diverse and Exploding Digital Universe”, March 2008, <http://www.emc.com/leadership/programs/digital-universe.htm>

- 2) 桜井健次 編: X線反射率法入門 講談社サイエンティフィック (2009), 32.
- 3) K. Namikawa, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 4099 (1985).
- 4) G. Schütz, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).
- 5) C. Kao, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **65**, 373 (1990).
- 6) C.-C. Kao, *et al.*: Phys. Rev. B **50**, 9599 (1994).
- 7) H. Hashizume, *et al.*: Physica B **248**, 133 (1998).
- 8) J. Geissler, *et al.*: Phys. Rev. B **65**, 020405 (2002).
- 9) N. Jaouen, *et al.*: Phys. Rev. B **66**, 134420 (2002).
- 10) J. Grabis, *et al.*: Phys. Rev. B **72**, 024438 (2005).
- 11) S. Roy, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **95**, 047201 (2005).
- 12) J. Grabis, *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **74**, 4048 (2003).
- 13) S. Brück, *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **79**, 083109 (2008).
- 14) 例えば, <http://sergey.gmca.aps.anl.gov/>や <http://www.brueck-online.com/>など.
- 15) J. P. Hannon, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **61**, 1245 (1988); J. P. Hannon, *et al.*: *ibid.* **62**, 2644(E) (1988).
- 16) H. Kimura, *et al.*: AIP Conf. Proc. **705**, 537 (2004).
- 17) T. Ohkochi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 104707 (2006).
- 18) S. A. Stepanov, *et al.*: Phys. Rev. B **61**, 15302 (2000).
- 19) D. R. Lee, *et al.*: Phys. Rev. B **68**, 224409 (2003).
- 20) D. R. Lee, *et al.*: Phys. Rev. B **68**, 224410 (2003).
- 21) F. de Bergevin, *et al.*: Phys. Rev. B **46**, 10772 (1992).
- 22) W. H. Meiklejohn, *et al.*: Phys. Rev. **102**, 1413 (1956).
- 23) C. Mitsumata, *et al.*: Phys. Rev. B **68**, 014437 (2003).
- 24) S. Doi, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **94**, 232504 (2009).
- 25) T. Eimuller, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **85**, 2310 (2004).
- 26) I. Schmid, *et al.*: Europhys. Lett. **81**, 17001 (2008).
- 27) E. Blackburn, *et al.*: Phys. Rev. B **78**, 180408 (2008).
- 28) S. Bruck, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **101**, 126402 (2008).
- 29) S. Doi, *et al.*: J. Appl. Phys. **106**, 123919 (2009).
- 30) V. V. Krishnamurthy, *et al.*: Phys. Rev. B **74**, 064411 (2006).
- 31) F. Wilhelm, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **87**, 207202 (2001).
- 32) N. Awaji, *et al.*: J. Phys.: Conf. Ser. **83**, 012034 (2007).
- 33) K. Noma, *et al.*: IEEE Trans. Magn. **41**, 2920 (2005).
- 34) <http://pr.fujitsu.com/jp/news/2006/08/30-3.htm> 及び [http://www.spring8.or.jp/ja/news\\_publications/press\\_release/2006/060830](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2006/060830)
- 35) N. Awaji *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **22**, 474012 (2010).

## ● 著者紹介 ●



## 土井修一

株式会社富士通研究所 基盤技術研究所  
集積技術研究部 研究員

E-mail: doi.shuuichi@jp.fujitsu.com

専門: 固体物性, 表面・界面 X線回折

## 【略歴】

2002年3月関西学院大学大学院理学研究科 博士課程終了, 同年4月より現職。

## Magnetic structure of magnetic thin films and multilayer films studied by X-ray resonant magnetic reflectivity

**Shuuichi DOI** Device and Materials Laboratories, Fujitsu Laboratories Ltd.,  
10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi 243-0197, Japan

**Abstract** X-ray resonant magnetic reflectivity is a powerful technique for examining the magnetization profile of sample in an element-specific way because it provides the depth-resolving power of conventional X-ray reflectivity technique with magnetic response of X-ray magnetic circular dichroism (XMCD). We have studied magnetic structure of magnetic thin films and multilayer films developed for the magnetic recording devices by using X-ray resonant magnetic reflectivity. We succeeded in determining the magnetization profile of magnetic elements in the MnIr/CoFe bilayer system and superlattice system. We report these experimental results in detail and discuss the magnetization in relation to the magnetic properties of the samples.