

組成変調多層構造膜の磁気光学スペクトルの解析

Analysis of Magneto-Optical Spectra in Compositionally-Modulated Multilayered Films

佐藤勝昭・貴田弘之

東京農工大学工学部, 東京都小金井市中町 2-24-16 (☎184)

K. Sato and H. Kida

Faculty of Technology, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, 24-16, Nakacho 2-chome, Koganei, Tokyo, 184

This paper presents an interpretation and analysis of experimentally obtained magneto-optical spectra in compositionally-modulated multilayered films consisting of transition metal and noble metal such as Fe/Cu. Two possible mechanisms are discussed: (1) The noble metal atoms at the interface are magnetically polarized by the transition metals to make a contribution to the magneto-optical spectrum and (2) Optical constants of the film with multilayered structure become different from those of the single-layered film, by which the Kerr rotation spectrum is effectively altered by the change in optical constants. It is clarified by this work that model (1) does not hold in our case and that by using model (2) most of the experimental results can be explained.

1. はじめに

近年, 磁性材料の分野において, 組成変調多層構造膜や人工格子膜の研究が盛んであるが, 実用的な意味での大きなメリットは報告されていなかった。そんな中で, 片山らによる Fe/Cu 多層膜でのカー効果の増強の報告は非常に注目を集めた。彼らは Co/Cu, Fe/Cu などの組成変調多層膜において, Cu の「吸収端」の付近の光エネルギーで磁気光学カー効果のスペクトルにピークが生じることを明らかにし, さらに Cu を Au に変えることによってそのピークエネルギーを変化させることができると報告した^{1), 2)}。これは組成変調膜における光学的な研究の初の成果といえよう。この実験結果に物理的解釈を与えることは, 磁気光学材料設計に大きな手がかりを与えるものであり, 有意義であると思われる。以下では, 初めに簡単に実験事実を整理し, 次に微視的及び現象論的な二つのメカニズムの可能性を示し, そのうち後者, すなわち, 多層構造とすることによって生じた実効的な光学定数の変化のモデルによって実験事実の大部分が説明できることを明らかにする。

2. 実験事実の整理

片山らは全膜厚を $2\mu\text{m}$ に固定し, Fe と Cu の膜厚比及び変調周期 D (Fe 層と Cu 層の膜厚の和) を変えた組成変調膜で磁気光学スペクトルの測定を行い, 次のような事実を得た。

① Fig. 1 に見られるように, Fe/Cu 多層膜のカー回転角 ϕ_K のスペクトルは Fe 単独膜のスペクトルとすっかり異なった形状を示す。Fe の ϕ_K スペクトルは赤外部にピークを持つが, Cu の ϕ_K のピークは 560 nm 付近に現れる。また, そのピーク値は, Fe が表面にある膜において, 変調周期 D が十分大きいときには, Fe のみの膜より大きくなることもある。

② 組成変調膜の ϕ_K のピークが現れる波長 λ_m は, Fig. 2 に示す反射スペクトルの折れ曲がりが見られる波長にはほぼ対応する。この反射率の折れ曲がり, Cu の反射率の急変する波長 λ_p に関係すると考えられる。

③ ϕ_K のピーク値は各層の厚さの比によって変わり, 最大になるときの Fe と Cu の層厚比は大体 1:0.62 で

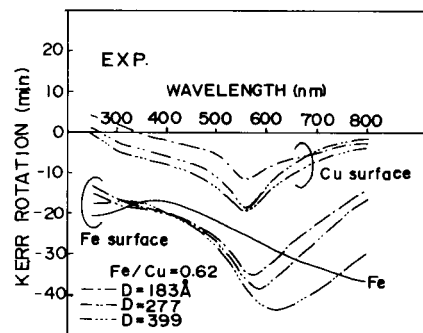


Fig. 1 Magneto-optical Kerr rotation spectra measured in Fe/Cu compositionally modulated multilayered films (CMF's) with various values of modulation length D (Katayama *et al.*).

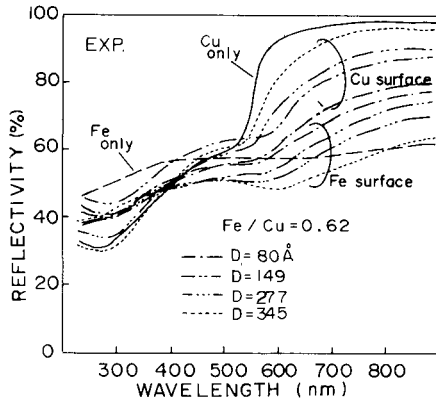


Fig. 2 Reflectivity spectra measured in Fe/Cu CMF's (Katayama *et al.*).

ある。しかし、ピークの波長 λ_m は、変調周期や膜厚比にあまり大きく依存しない。一方、ピークにおける ϕ_K の値はこれらのパラメータに大きく依存する。

④ Fe と組み合わせる貴金属を Cu→Au→Ag と変えたとき ϕ_K のピーク波長 λ_m は、貴金属の λ_p (反射率の急変する波長)の変化に追従する。

⑤ 同じ膜厚比の多層膜でも、Fe が表面層の場合の方が、Cu が表面層の場合より、 ϕ_K の大きさが大きい。この傾向は変調周期が大きい膜ほど顕著になる。

⑥ ϕ_K のピーク値を変調周期 D に対してプロットすると、Fig. 3の三角で示されるように、Fe が表面にある膜では D とともに増大するが、Cu が表面にある膜では D とともに減少する。一方、 D が 100\AA 以下の膜では、Fig. 4 に黒く塗りつぶした記号 (● ■ ▲) で示したよう

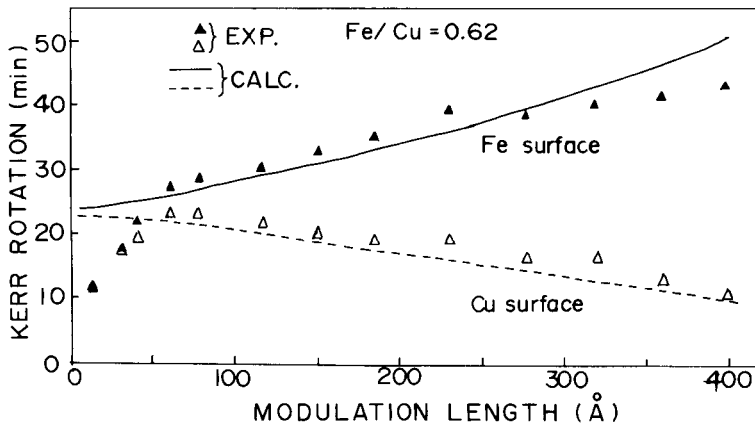


Fig. 3 Plot of peak values of ϕ_K against modulation length D for Cu-surfaced and Fe-surfaced films. Triangles denote experimental values, and curves calculated values.

に、Fe 表面層も Cu 表面膜もほぼ同じ ϕ_K を示すが、 D を短くしていくと急速に ϕ_K の値が小さくなっていく。

⑦ 組成変調膜をアニールして作製した合金膜では上のような効果は起きない。また、Fe/Ge 組成変調膜のカー効果には Fe/Cu 膜のような変化は見られていない。

これらの事実を説明するメカニズムとして、次の二つが考えられる。

(I) Fe/Cu 多層構造にしたことにより、Fe の磁気モーメントを受けて Cu の伝導電子または d 電子が磁気偏極を持ち、Cu の吸収端に対応する光学遷移に磁気光学効果をもたらす。

(II) 磁気光学効果の原因は Fe 原子のみであるが、多層構造にしたことによって全体としての光学定数が実効的に変化して磁気光学スペクトルの変化をもたらす

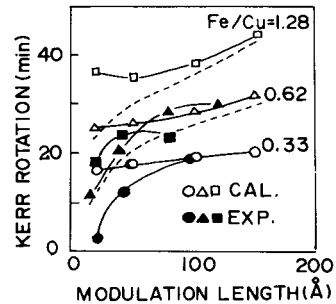


Fig. 4 Plot of experimental and calculated values of ϕ_K against modulation length D for $D < 100\text{\AA}$. Closed symbols (● ■ ▲) denote experimental values and open symbols (○ □ △) calculated values. Dotted curves represent calculated ones assuming that the magnetic moment is missing in 1 atomic layer of Fe at the interface.

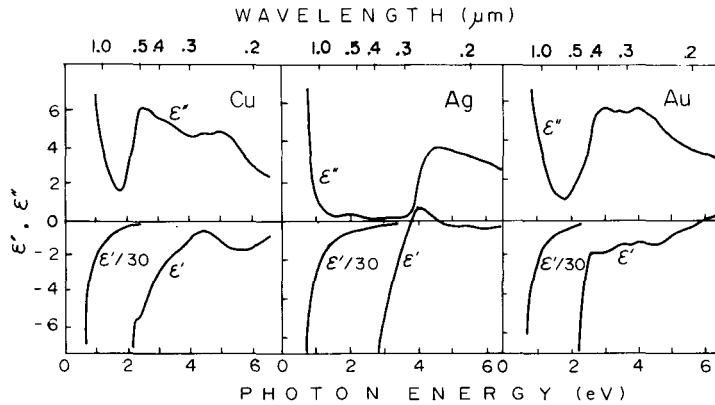


Fig. 5 Real and imaginary parts of ϵ_{xx} in Cu, Ag and Au (see ref. 3).

た。

以下ではまず、Iの可能性につき検討し、さらにIIについて検討する。

3. Cu, Ag, Auの「吸収端」と電子構造

Cu, Ag, Auは、それぞれ、2 eV (620 nm), 3.8 eV (326 nm), 2.5 eV (496 nm) 付近に反射率の急落を示し、これがこれらの貴金属に特有な色の原因になっている。これらのエネルギーより低エネルギー側で反射率は100%に近く、このエネルギー領域の光が金属中に侵入できないことを示している。Fig. 5には、Cu, Ag, Auの誘電率 ϵ の実数部 ϵ' と虚数部 ϵ'' のスペクトルを示す³⁾。Agについてみると、 ϵ' は3.8 eV以下で負となっており電磁波が入射方向に進めないことを表している。金属の ϵ' 、 ϵ'' のスペクトルは、古典的な電子の集団運動モデルに基づくいわゆるドルーデの式によって解析することができる部分（以下ではドルーデ項と呼ぶ）とバンド間遷移によって生じる項との重ね合わせになっていることがPinesによって明らかにされている⁴⁾。

このうちドルーデ項は

$$\begin{aligned} \epsilon'_{xx}(\omega) &= 1 - \omega_p^2 \tau^2 / (1 + \omega^2 \tau^2) \\ \epsilon''_{xy}(\omega) &= \omega_p^2 \tau / \{ (1 + \omega^2 \tau^2) \} \end{aligned} \quad (1)$$

ここに $\omega_p^2 = Ne^2 / (\epsilon_0 m^*)$ [SI]
 $= 4\pi Ne^2 / m^*$ [CGS]

で表され、フィッティングによって

Cuでは $\hbar\omega_p = 8.46$ eV, $m^* \approx m_0$, $\tau = 3.15 \times 10^{-14}$ s

Agでは $\hbar\omega_p = 9.12$ eV, $m^* = 0.96 m_0$, $\tau = 3.1 \times 10^{-14}$ s

Auでは $\hbar\omega_p = 8.22$ eV, $m^* \approx m_0$, $\tau = 1.1 \times 10^{-14}$ s

が得られている³⁾。 ω_p は伝導電子プラズマ周波数である。ここに、 m^* は有効質量、 m_0 は自由電子の質量、 τ は

伝導電子の緩和時間である。これより、貴金属の伝導電子の数のみから決まる本来のプラズマエネルギー $\hbar\omega_p$ は、反射率の急落するエネルギー hc/λ_p よりかなり高いことが分かる。したがって、Agにおいて ϵ' の0を切るエネルギーは本来のプラズマ周波数に相当するのではなく、バンド間吸収の重なりによる見掛けのものであることが理解されよう。 ϵ'' のスペクトルには、このエネルギー位置でバンド間遷移の始まりがはっきりと見られており、反射率の急変するエネルギーを「吸収端」と解釈してよいことを示唆している。

貴金属の吸収端はどのようなバンド間遷移によって生じているのであろうか。これを議論するためにはバンド構造についての知見が必要となる。現在までに得られているバンド計算結果⁴⁾によると、Cuの吸収端は、 $L_3 \rightarrow L_2'$ (ϵ_F)に指定され、Auについても $L_3 \rightarrow L_2'$ (ϵ_F) (相対論を取り入れたバンドでは、この遷移は $L_5^+ + L_6^+ \rightarrow L_4^-$ (ϵ_F)に相当する)に指定される。 L_3 はd性であり L_2' はp性であるから、この遷移は強い吸収強度を示す。 L 点ばかりでなくX点付近の $d \rightarrow \epsilon_F$ 遷移も近いエネルギー領域にくる。Agについては、 $L_4^- \rightarrow L_4^+$ の方がエネルギーが低いが、 L_4^- はp性、 L_4^+ はs性で、状態密度の大きいd電子帯の関与する遷移に比べて吸収が弱く、ピエゾ反射などによって初めて見いだされており、強い遷移は $d \rightarrow \epsilon_F$ (X点付近またはL点付近)と考えられる。

dバンドの頂 $L_5^+ + L_6^+$ は $J_z = 3/2$ に相当し $S_z = +1/2$, $L_z = +1$ または $S_z = -1/2$, $L_z = -1$ の状態が関与していると考えられる。もしCuの ϵ_F より上のエネルギーを持つ伝導電子の波動関数が隣接するFe原子の位置まで広がっていて、伝導電子が $S_z = 1/2$ にスピン偏極しているならば、 $d \rightarrow \epsilon_F$ の遷移においては、 $\Delta L_z = -1$ の

遷移のみが許されて強い円二色性を持つことになる。実際には一部のみが偏極しており、結局 $\langle \sigma \rangle$ つまりスピンの偏極度に比例する磁気光学効果を示すことになる。一方 L_d は s-電子的であるため、1次の範囲ではスピン軌道分裂を示さず磁気光学効果にあまり大きくは寄与しない。

伝導電子のスピン偏極は M. B. Stearns らの Mössbauer 効果による研究によって、RKKY 振動（あるいはフリーデル振動）と呼ばれるような振動を示すことが知られており⁶⁾、Fe-Cu の原子半径の和の距離では逆向きかつ 1% 程度の小さなスピン偏極しか示さない。

今までは Cu 自体は磁気モーメントを持たず、もっぱら Fe のモーメントにより伝導電子がスピン偏極することのみ考えてきたが、d バンドの重なりにより Cu 原子そのものが磁気モーメントを持つことも考えられる。浜田らの計算によると、Fe/V 人工格子の界面にある V モーメントは Fe のその 10% 程度であるという⁷⁾。

いずれにせよ、Cu の位置における伝導電子も d 電子もあまり大きなスピン偏極は受けていないことが分かる。

磁気光学効果の大きさはスピン偏極とスピン軌道相互作用及び遷移の振動子強度及び d バンドの状態密度に比例することになる。遷移元素と貴金属とを比較するとスピン軌道相互作用の大きさ及び関連する遷移の強さは同程度と考えられるので、Fe/Cu 多層膜の界面付近の Cu からの磁気光学効果の寄与は、Fe の 1 割以下と考えられる。しかし、観測された磁気光学効果の増強は、それほど小さくない。

スピン軌道相互作用は Cu, Ag, Au の順に大きくなっ

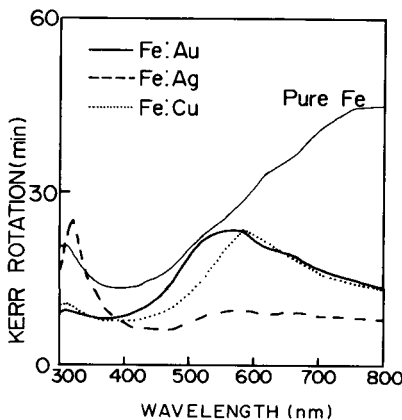


Fig. 6 Calculated Kerr rotation spectra in Fe/Cu, Fe/Ag and Fe/Au CMF's by using averaged dielectric constants. Layer thickness ratio of Fe and noble metal is kept constant (=0.62).

ていくので、この点から見ると組成変調膜における貴金属からの磁気光学効果への寄与は Cu, Ag, Au の順に大きくならねばならないが、実験結果は Cu より Au の方が小さくなっていて説明できない。

4. 実効誘電率による現象論的説明

よく知られているように、磁気光学カー効果の施光角 ϕ_K は誘電テンソルの非対角成分の実数部 ϵ'_{xy} 、虚数部 ϵ''_{xy} の線形結合で与えられる。すなわち

$$\phi_K = A\epsilon'_{xy} + B\epsilon''_{xy} \quad (2)$$

ここに、係数 A と B は次式で示されるように、 n と κ との複雑な関数になっている。

$$A = n(1 - n^2 + 3\kappa^2) / [(n^2 + \kappa^2)\{(1 - n^2 - \kappa^2)^2 + 4\kappa^2\}]$$

$$B = \kappa(1 - 3n^2 + \kappa^2) / [(n^2 + \kappa^2)\{(1 - n^2 - \kappa^2)^2 + 4\kappa^2\}] \quad (3)$$

多層構造の光学定数 n, κ として単純な平均値を取るべきではない。なぜなら、 n, κ はあくまで物質中の光の伝搬に関する固有値であって、物質本来が持つ応答を表す量ではないからである。物質の電磁波に対する応答は誘電率で表される。もし、Fe/Cu 多層膜において、変調周期 D が光の波長に比べて十分短いとすると、光波の電界ベクトルは、Fe と Cu の誘電率に厚さの重みをつけて平均した誘電率を見るであろう。 $D < 100 \text{ \AA}$ ではこの条件が成立しているものと考えられる。

Fe, Cu 二つの層の誘電率をそれぞれ $\epsilon_{xx}^a, \epsilon_{xx}^b$ 、膜厚を a, b とすると、実効誘電率として

$$\bar{\epsilon}_{xx} = (a\epsilon_{xx}^a + b\epsilon_{xx}^b) / (a + b) \quad (4)$$

が得られ、これより、

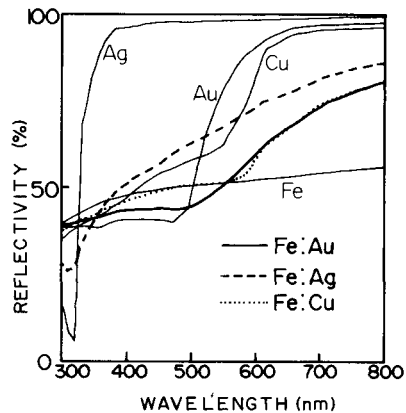


Fig. 7 Calculated reflectivity spectra in Fe/Cu, Fe/Ag and Fe/Au CMF's by using averaged dielectric constants. Layer thickness ratio of Fe and noble metal is kept constant (=0.62).

$$\begin{aligned} n^2 &= (\bar{\epsilon}'_{xx} + \sqrt{\bar{\epsilon}'_{xx}{}^2 + \bar{\epsilon}''_{xx}{}^2})/2 \\ \kappa^2 &= (-\bar{\epsilon}'_{xx} + \sqrt{\bar{\epsilon}'_{xx}{}^2 + \bar{\epsilon}''_{xx}{}^2})/2 \end{aligned} \quad (5)$$

を用いて n 及び κ を計算し, (3) 式に入れて A, B を求める. 非対角成分については Fe のみの寄与を考え,

$$\bar{\epsilon}_{xy} = a\epsilon_{xy}/(a+b) \quad (6)$$

が得られる. (2) 式から ϕ_K を計算できる.

Fe/Cu の膜厚比が 0.62 の場合について, ϵ_{xy} として Krinchik らが報告する値⁹⁾ をとり, $\epsilon'_{xx}, \epsilon''_{xx}$ として文献 3 の値を使うと, ϕ_K のスペクトルは Fig. 6 のようになり, Cu の吸収端付近に構造を示し, スペクトルの形状は実験結果とほぼ一致する. またこのとき使った n と κ の値から

$$R = \{(n-1)^2 + \kappa^2\} / \{(n+1)^2 + \kappa^2\} \quad (7)$$

によって反射率を見積ると Fig. 7 のようなスペクトルが得られ, 実験結果とよく対応する.

Fig. 6 及び Fig. 7 には Fe/Ag, Fe/Au の組成変調膜についての計算結果も示してある. Fe/Ag, Fe/Au についても Fe/Cu と同様, 実験にはほぼ対応する結果が得られている. このようにスペクトルの形状については, ほぼ実効誘電率で説明できることが分かった.

今までの解析では, 変調周期 D が十分小さいとして実効誘電率の取扱いをしてきたが, これではスペクトルの D 依存性や, Fe 面と Cu 面の違いなどは説明できない. これを説明するためには, 光の電界と磁界をマクスウェル方程式で扱い, 各境界面での連続性を考慮して解くことが必要である. それについては次節に述べる.

5. 仮想光学定数の方法による多層構造の取扱い¹⁰⁾

太田らは, マクスウェル方程式を正確に解く代わりに仮想光学定数の方法を提案した⁹⁾.

光学定数 $\hat{n}_1 = n_1 - i\kappa_1$, 厚さ h_1 の膜が光学定数

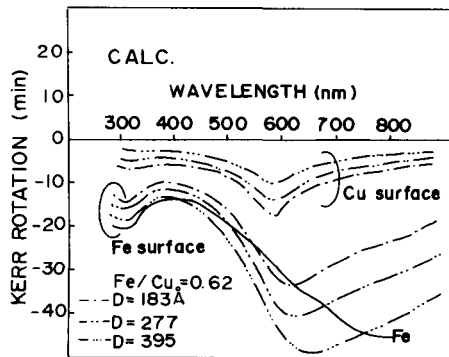


Fig. 8 Kerr rotation spectra in Fe/Cu CMF's with Fe/Cu ratio 0.62 calculated by using a virtual optical constant method.

$\hat{n}_2 = n_2 - i\kappa_2$ の物質の上についているとすると, この膜を仮想光学定数 $\hat{N} = N - iK$ を持つ一つの物質に置き換えることができる.

$$\hat{N} = \hat{n}_1 \{1 - \hat{r} \exp(-2i\phi)\} / \{1 + \hat{r} \exp(-2i\phi)\} \quad (8)$$

ここに,

$$\hat{r} = (\hat{n}_1 - \hat{n}_2) / (\hat{n}_1 + \hat{n}_2)$$

$$\phi = 2\pi \hat{n}_1 h_1 / \lambda$$

である. Fe 層においては, 磁気光学効果が存在するので, 右回りと左回りの円偏光について

$$\hat{N}_{\pm}^2 = \epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy} \quad (9)$$

で表される.

多層膜を考えるとときは, 初めに最下層の二つの層を上の手続きで仮想光学定数に置き換え, 次にいま求めた仮想光学定数の層とその上の層との間で同じ手続きを行う. こうやって下の層から上の層へと順次計算を繰り返していけばよい. これを右円偏光と左円偏光の両方について行って, 最後に多層膜全体の仮想光学定数として \hat{N}_{\pm} を得たとする. これと空気 (屈折率 1) との界面でのカー回転 ϕ_K を計算すると,

$$\phi_K = \text{Re} \left(\frac{E^{XY}}{\hat{N}(1 - \hat{N}^2)} \right)$$

となる. ここに,

$$\hat{N} = (\hat{N}_{L+} + \hat{N}_{L-})/2; \quad E^{XY} = (\hat{N}_{L+}^2 - \hat{N}_{L-}^2)/2i$$

である.

一方, 反射率 R を計算すると

$$R = (|\hat{r}_+|^2 + |\hat{r}_-|^2)/2$$

となる. ここに,

$$\hat{r}_{\pm} = (1 - \hat{N}_{L\pm}) / (1 + \hat{N}_{L\pm})$$

である.

我々は Fe と Cu の $\epsilon_{xx}, \epsilon_{xy}$ として前節で用いたと同じ

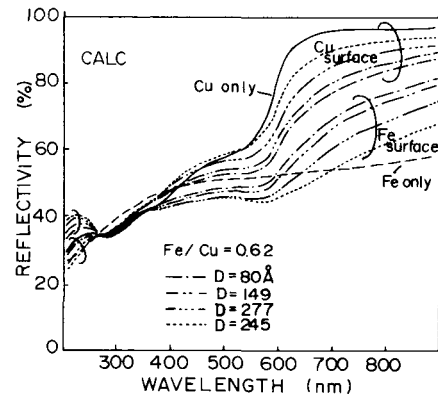


Fig. 9 Reflectivity spectra in Fe/Cu CMF's with Fe/Cu ratio 0.62 calculated by using a virtual optical constant method.

数値を用い、さらに、各波長で光の電界の強度が入射光の100分の1になる層までを全部考慮して数値計算を行った。Fe/Cuの膜厚比、変調振幅などは、実験と同じパラメータを用いた。

Fig. 8にはFe/Cu=0.62の場合のカー回転スペクトルの計算結果を膜厚をパラメータとして示してある。この結果はFig. 1に示した実験結果を非常によく再現している。Feが表面にある場合とCuが表面にある場合の違い、及び変調周期 D が大きくなったとき、Fe表面の場合に、カー回転のピーク波長が長波長側に移行するようすがはっきりと現れている。

Fig. 9には、計算で得られた反射スペクトルが示されている。Cu表面、Fe表面による違い、変調周期依存性も実験結果とよく対応する。

Fe表面とCu表面の両方についてFe/Cu比=0.62の場合について計算したカー回転スペクトルのピーク値を変調周期 D に対してプロットしたのがFig. 3の実線と点線である。この計算結果は D が小さいときと大きいときを除いて実験結果とよく一致する。

いくつかのFe/Cu比について、変調周期 D の小さいときの D 依存性をFig. 4の白い記号で示す。 $D \rightarrow 0$ の極限で ϕ_k の計算値は一定値に近づくが、実験値は $D \rightarrow 0$ で急激に低下する。図の点線はFe層のCuに接する界面部分の約1原子層が合金化してモーメントを失うと仮定したときの ϕ_k のスペクトルである。これにより実験結果はFe/Cu=1.28の場合を除きほぼ説明される。

実験事実の⑦については、合金相にするとCuやAuの ε の急変する吸収端の波長が全く違ってしまっで見られなくなるものと解釈される。また、Fe/Ge膜についてはGeの ε がCuほどは大幅に変化しないため実効誘電率に大きい変化をもたらさなかったものと推定できよう。

6. おわりに

Fe/Cuなどの組成変調膜の磁気光学効果について、

二つのメカニズムを検討した。貴金属の吸収端の遷移そのものに基づいて起きるメカニズムは魅力的であり、今後多くの可能性を残すのであるが、今のところ実効誘電率または仮想光学定数の考えを用いて現象論的に説明できることが分かった。現象論的効果であっても、組成変調膜で、カー回転を増強でき、さらにはその設計が可能であることが分かったので、他の材料へも応用することができると考えられる。

終わりに、未発表のデータをご提供いただいた電総研片山利一、ご討議いただいた物性研安藤恒夫、東邦大品川公成、NHK技研森下忠隆の各氏に感謝します。なお、この研究は文部省科学研究費特定研究(課題番号62124032)の補助を受けて行っているものである。

文 献

- 1) T. Katayama, H. Awano and Y. Nishihara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 2539 (1986).
- 2) T. Katayama, H. Awano, Y. Nishihara and N. Koshizuka: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2949 (1987).
- 3) Landolt-Börnstein New Ser. III-15b.
- 4) D. Pines: *Elementary Excitations in Solids* (Benjamin, 1964), p. 207.
- 5) Landolt-Börnstein New Ser. III-13c.
- 6) M. B. Stearns: *Phys. Rev.*, **129**, 1136 (1963).
- 7) N. Hamada, K. Terakura and A. Yanase: *J. Phys. F. Metal Phys.*, **14**, 2371 (1984).
- 8) G. S. Krinchik and V. A. Artemjev: *Sov. Phys. JETP* (Engl. Trans.), **26**, 1080 (1968).
- 9) K. Ohta, A. Takahashi, T. Deguchi, T. Hyuga, S. Kobayashi and H. Yamaoka: *SPIE*, **382**, 252 (1983).
- 10) K. Sato, H. Kida and T. Katayama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L 237 (1989).

1987年12月8日受理, 1988年2月12日採録