

## 第一原理計算による金属人工格子の垂直磁気異方性に関する研究

First-Principles Study on the Perpendicular Magnetic Anisotropy of Metallic Multilayers

弓野 健太郎\*・山本 良一\*・浅野 攝郎\*\*

Kentaro KYUNO, Ryoichi YAMAMOTO and Setsuro ASANO

Pd/Co, Pt/Co, Au/Co 等の金属人工格子は、垂直磁気異方性を示すことが知られており光磁気メモリ材料として期待されている。垂直磁気異方性の起源の電子論的な解明を目的とし、X/Co, Fe (X=Pd, Pt, Cu, Ag, Au) 人工格子の磁気異方性エネルギーを第一原理から計算した結果、金属 X と Co あるいは Fe の電子状態の混成が非常に重要であることが明らかになった。

## 1. 緒言

物質の構造と物性を制御しようという試みは古くから数限りなく行われており、現在までにさまざまな新物質や、新物質の合成プロセスが生み出されている。特に近年、原子レベルでの構造制御技術の発展はめざましく、物質合成法の究極ともいえる「原子 1 個 1 個を組み立てる」ことが今まさに可能となろうとしている。原子レベルでの構造制御技術を用いて作製された物質の一つが金属人工格子である<sup>1)~3)</sup>。

金属人工格子とは、二種類あるいはそれ以上の異なる金属の超薄膜を交互に積層した人工物質である。分子線エピタキシー法などの技術の進歩に伴い、最近では成長を原子レベルで制御することが可能となりつつある。金属の種類や、積層周期の長さ、結晶の配向を制御することにより、物性を自由にコントロールすることができ、まさに材料設計を行うための格好の物質であると言える。バルクとの物性の違いは、各層の厚さが数原子層と非常に薄いこと、異種金属界面の存在、膜垂直方向の周期性等に起因すると考えられ、近年ではさまざまな興味深い物性が報告されている。最近、特に注目を集めている物性として巨大磁気抵抗効果と垂直磁気異方性がある。

強磁性体の磁気抵抗効果は古くから知られており、それは磁化の方向に依存したものとして現れ、その大きさは NiCo 合金で 6% 程度であった。ところが 1988 年、Baibich ら<sup>4)</sup> によって Fe/Cr 金属人工格子で 46% (4.2K) にも及ぶ大きな磁気抵抗効果が発見され巨大磁気抵抗効果と名付けられた。現在では、Cu/Co 系を始めとして多くの金属人工格子で巨大磁気抵抗効果が発見

され、磁気ヘッドへの応用をめざして現在盛んに研究が行われている。

一方、最近の情報処理技術の発達はめざましく、オフィスコンピュータやパーソナルコンピュータも普及しつつある。それに伴い大容量、高密度の外部記録媒体の開発が急務となっている。そのニーズに対応するために現在最も盛んに研究、開発が進められているのが、レーザー光を用いた光メモリである。

その中で、コンパクトディスクなどの再生専用の光メモリはすでに広く普及している。一方、ユーザーが自由に消去、書き換えができる光メモリについては実用化が遅れていたが、最近になって垂直磁化膜を利用する光磁気メモリが実用段階に入り、急速に開発が進んでいる。

光磁気メモリの必要条件の一つである垂直磁気異方性とは、膜面内方向よりも膜垂直方向に磁化されやすいことを言う。通常、強磁性体薄膜はその形状異方性のために、膜の垂直方向に磁化しにくい。したがって、垂直磁気異方性が実現されるためには、何らかの原因で形状異方性を上回るだけの大きな垂直磁気異方性が誘起されている必要がある。

これまでに発見された垂直磁化膜と、その垂直磁気異方性の原因と考えられている機構を表 1 に示す。垂直磁気異方性を示す材料のなかで、光磁気メモリ材料として現在最も有力なのが Tb-Fe などの希土類金属-3d 強磁性遷移金属アモルファスであり、一部実用化されている。ところが最近になって、貴金属/強磁性金属系の金属人工格子が垂直磁化膜になること、極カー回転角がバルクの強磁性金属薄膜よりも大きくなるが発見され、光磁気メモリ材料として非常に有利であることがわかった。その上、この系の金属人工格子は希土類系の薄膜と異なり、そのまま耐腐食性が高いため、一躍光磁気メモリ

\*東京大学生産技術研究所 第 4 部

\*\*東京大学 教養学部

表 1 各種の垂直磁化膜とその垂直磁気異方性の原因

垂直磁化膜	例	有力な垂直磁気異方性の原因 (および原因となる構造)
希土類金属-遷移金属 アモルファス合金膜	Tb/Fe TbFeCo	希土類元素の 1 イオン異方性 (打ち込み効果、原子対軸異方性)
Co-Cr 合金膜	Co-Cr	形状異方性 (柱状結晶)
希土類金属/遷移金属 多層膜	Tb/Fe Dy/Co	希土類元素の 1 イオン異方性 (原子対軸異方性)
貴金属/遷移金属 多層膜	Pt/Co Pd/Co	ネール異方性、磁気ひずみ (界面の存在、格子のミスマッチ)

材料の有力候補となっている<sup>5)~7)</sup>。

金属人工格子の垂直磁気異方性は巨大磁気抵抗効果以前に発見された現象であり、1985年に DuPont の Carcia らによってスパッタ法で作製した Pd/Co 金属人工格子について初めて報告された。Co 層の厚さが 8 Å 以下のときに垂直磁化膜となり、4.9Å で角型比がほぼ 1 となった。その後、スパッタ法や真空蒸着法で作製された Au/Co, Pt/Co などの貴金属/強磁性金属系の人工格子が、アメリカの DuPont, オランダの Philips と Eindhoven 大学などのグループにより垂直磁化膜となること、次々と発見され光磁気メモリの試作も含めて、そ

表 2 金属人工格子の垂直磁化関連の研究の歴史

	報告者	系	内容
1954	Néel		結晶磁気表面異方性の予言
1971	Gradmann	Co 超薄膜	垂直磁気異方性の発見
1977	Gradmann		超薄膜の表面・界面異方性の理論
1985	Carcia	Pd/Co Pt/Co	磁気モーメントの増大の発見
	Carcia	Pd/Co	垂直磁化多層膜の発見
1986	Sato	Tb/Fe	垂直磁化
	Katayama	Cu/Fe	極カー一回転角増大の発見
1988	Draaisma	Pd/Co	界面における混合による結晶磁気表面異方性の変化の考察
	den Broeder	Au/Co	250 °C~300 °C、30 分の熱処理により垂直磁化
	Bruno	Au/Co	逆磁気ひずみ効果が垂直磁気異方性に寄与している可能性の提示
	Shan	Dy/Co Dy/Fe Nd/Fe	垂直磁化
	Docher	Ag/Fe	垂直磁化
	Nawate	Er/Co	垂直磁化
	Yamamoto	Gd/Co	垂直磁化
1989	den Broeder	Pt/Co	垂直磁化
	高橋	Pr/Co Nd/Co	垂直磁化
	Sugimoto	Pt/Fe	垂直磁化
	Tsunashima	Pd/PdCo	格子のミスマッチと磁気異方性の関係
	Hashimoto	Pd/Co	スパッタガス圧による保磁力の変化
	Greidanus	Pt/Co	熱磁気記録試験
1990	Spörl	Au/Co	XPS で熱処理による逆拡散の観察
	Awano	Pd/Co 他	多層膜積層中の応力のその場観察
	Lee	Pt/Co	配向性による磁気異方性の大きな変化の発見
	Carcia	Pt/Co	スパッタガス質量による保磁力の変化
	Hashimoto	Pt/Co	光磁気メモリとしてのノイズ比測定
1991	桜井	Ru/Co	垂直磁化
	den Broeder	Ir/Co	垂直磁化
	den Broeder		整合-非整合転移による垂直磁気異方性の変化の考察
	Tsunashima	Ni/Pd	垂直磁化
	Schutz	Pt/Co	X線吸収による Pt の分極の観察
	Harzer	Pd/Co	ブリルアン散乱による磁気異方性の測定

の研究は年を追う毎に盛んになっている。これまでに行われている研究のようすを表2に示す。

人工格子の垂直磁気異方性発現の機構については、表1にも示したようにいくつか提案されているが、その理解はまだ浅いと言わざるを得ない。そこで、われわれは金属人工格子の垂直磁気異方性の起源を電子論的に解明し、より大きな垂直磁気異方性を示す金属人工格子を設計することを目的として、人工格子の電子構造を第一原理から求め、磁気異方性エネルギーの計算を行っている<sup>8)~11)</sup>。

材料開発は、言うまでもなくあらゆる技術の発展の基礎として重要な位置を占めているが、最近では、理論的な手法の発展とスーパーコンピュータの飛躍的な進歩によって、実験で得られたデータを用いることなく理論的に、電子の量子力学的振る舞いというミクロな立場、つまり第一原理からの材料設計の可能性が急速に広がりつつある<sup>12)~14)</sup>。

実際の物質系は、膨大な数の原子や分子から成り立っているため、基礎方程式が簡単であっても、材料物性を力づくで計算するのは単純な系以外では、事実上不可能であった。ところが計算機の急速な進歩によって複雑な系も扱うことが可能になりつつある。超高速、大記憶容量の計算機の出現は、科学技術の伝統的な研究手法を一新しつつあると言っても過言ではない。近い将来、超並列計算機等の超高速計算機と、往年とは比較にならぬほど進歩した理論を武器として、開発コストを低減し、より効率的な材料開発が可能となるであろう。事実、Ni基耐熱合金、スミハープ(除草剤の一種)、スミレックス(殺菌剤の一種)、生体内のカルシウム代謝を調節するカルシトニン、加水分解酵素であるスプチリシン等が開発されている。

本稿では、第一原理的なバンド計算法でもあるLMTO法(Linear Muffin-Tin Orbitals Method)による、Co, Fe系の金属人工格子の垂直磁気異方性に関するわれわれの研究について紹介する。第2節で金属人工格子の垂直磁気異方性、第3節で磁気異方性エネルギーの具体的な計算方法、そして第4節においては計算の結果および考察について述べる。

## 2. 金属人工格子の垂直磁気異方性

金属人工格子の垂直磁気異方性に関する研究は先に述べたように、1985年にDuPontのCarcia<sup>5)</sup>らによりスパッタ法で作製されたPd/Co金属人工格子についての報告から始まる(表2)。

垂直磁気異方性エネルギーは、膜面内方向に比べて膜垂直方向にどれだけ磁化しやすいかを示す量であり、実験的には垂直方向に磁場をかけたときの磁化のヒステリシスカーブと膜面内方向のそれとで囲まれる面積を磁性

体の体積で割ったものである。垂直方向に磁化しやすいとき、この値は正になる。

Carcia, DraaismaらはCo層厚( $t_{Co}$ )を薄くしていくにしたがって、Pd/Co人工格子の垂直磁気異方性エネルギー( $K_{eff}$ )が増大していくことから、この異方性はCo-Pd界面で誘起されていると考えた。この異方性の単位面積当たりの量を表面磁気異方性エネルギー( $K_s$ )と定義した場合、

$$K_{eff} = \frac{2K_s}{t_{Co}} + K_v \quad (1)$$

と現象論的に記述される。ここで $K_v$ はCo層内部が有する磁気異方性エネルギーの単位Co当たりの量のこと、Coの結晶磁気異方性エネルギー、形状異方性エネルギーなどが含まれる。Carcia, Draaismaらは、Pd/Co以降に発見されたAu/Co, Pt/Coについても同様の解析を行い、多くの場合 $K_{eff}$ が(1)式を満たすことから、垂直磁気異方性は界面で誘起されていると考えた。すでに、1954年にNéelは、磁性体の表面では原子配列の非対称性のため磁気異方性が現れることを理論的に予言している<sup>15), 16)</sup>。

また、この他にも垂直磁気異方性に寄与する要因として、逆磁気歪効果が考えられている。磁性体に磁場をかけて磁化してゆくと、その形が変わっていく現象を磁気歪というが、逆に磁性体に歪を導入したときは、磁気異方性が現れる。この現象を逆磁気歪効果という。歪が人工格子に導入される原因としては、スパッタプロセスにおける打ち込み効果、基板と膜との熱膨張率の差、異種金属の構造や格子定数の違いが考えられる。最近、Phillipsのグループは、Cu/Ni人工格子において、Ni層の厚さが数十Åまで垂直磁気異方性を示し、Niの厚さが増加して歪が緩和されると垂直磁気異方性エネルギーが減少することを報告している。この事実は、垂直磁気異方性に対する歪の重要性を物語っている。

## 3. 磁気異方性エネルギーの計算方法

ほとんどの物質、材料において、その物性を支配しているのは原子間結合の担い手である電子である。材料の物性の起源を理解するためには、電子構造まで掘り下げた説明が必要であると同時に、材料開発においても電子レベルからの材料設計指針の確立が求められている本研究においても、(1)式のような現象論的なモデルに現れる $K_s$ ,  $K_v$ の値がどのような機構で決まるかを解明するために、電子構造まで遡った議論が必要であると考えられる。こうした固体の電子構造を計算するための方法がバンド計算法である。スーパーコンピュータの驚異的な発達と、1970年代半ばに登場した線形化法<sup>17)</sup>などに代表される計算手法の進歩により、バンド計算の材料研究における役割と可能性は大きな変化を遂げつつあるといえる。

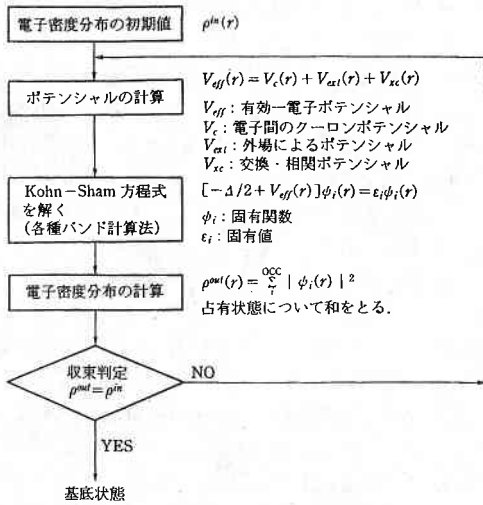


図1 第一原理的なバンド計算法のプロセス

第一原理からのバンド計算法のプロセスを図1にまとめる。計算のプロセスは大きく二つに分けられる。第一のプロセスは与えられた電子密度分布のもとで、電子の感じる有効ポテンシャルのもとでの固有エネルギー、固有関数を求めることである。そして得られた電子密度分布が始めに仮定した電子密度分布と等しくなるまでこのプロセスを繰り返すことにより非経験的にセルフコンシステントなポテンシャルを得ることができる。通常、第二のプロセスを狭義のバンド計算法と呼ぶ。

固体内においては、 $10^{23}/\text{cm}^3$  個オーダーの電子が存在し、それらの間の多体相互作用を厳密に扱うことは不可能である。そこで第一のプロセスにおいては電子間多体相互作用を密度汎関数法に局所密度近似を適用することにより取り扱うが、これにより多体問題は以下のような一電子問題をセルフコンシステントに解くことに帰着される (Rydberg atomic units)<sup>18), 19)</sup>。

$$[-\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + 2\int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4)$$

(3)式の右辺の第一項、第二項、第三項はそれぞれ、原子核からのクーロンポテンシャル、電子間のクーロンポテンシャル、交換・相関ポテンシャルである。

次に、第一のプロセスにより得られた、一電子問題をバンド計算法により解くわけであるが、バンド計算では求める波動関数を

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_G \chi_G(\mathbf{r}) u_{G,i} \quad (5)$$

と展開し、基底  $\chi$  の係数  $u$  を決定する問題に帰着させ

る。具体的には、

$$(H - EO)u = 0 \quad (6)$$

という固有値問題を解けば、(5)式の係数  $u$ 、すなわち固有関数  $\psi_i$  と固有エネルギーが求まる。ここで

$$H = \left\langle \chi_G \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}} \right| \chi_G \right\rangle \quad (7)$$

$$O = \langle \chi_G | \chi_G \rangle \quad (8)$$

である。

各種のバンド計算法の違いは、基底関数の選び方にある。LMTO法では各原子核のまわりにある球を考え、その中ではポテンシャルは球対称で、球の外側では一定というマフィンティン球 (MT 球) を考える。このポテンシャル  $v_{\text{MT}}(r)$  を次のように定義する。

$$v_{\text{MT}}(r) = \begin{cases} v(r), & \text{for } r \leq r_0 \\ V_{\text{MTZ}}, & \text{for } r > r_0 \end{cases} \quad (9)$$

ここで、 $r_0$  は原子の MT 球の半径、 $V_{\text{MTZ}}$  は MT 球の外側の平らなポテンシャルである。このようすを図2に示す。LMTO法においては、格子間の波動関数を球面波で表し、MT 球面上でそれと一次微分まで連続になる MT 球内での波動関数を決定する。このように MT 球内外をカバーする関数をマフィンティン軌道 (MTO) と呼ぶ。R に中心をもつ MTO は次のように表せる。

$$\chi_{\mathbf{RL}}(\mathbf{r}_R) = \chi_{\mathbf{RL}}^i(\mathbf{r}_R) + \phi_{\mathbf{RL}} + \sum_{\mathbf{R}'} \phi_{\mathbf{R}'\mathbf{L}}(\mathbf{r}_R) \chi_{\mathbf{R}'\mathbf{L}} \quad (10)$$

第一項、第二項、第三項はそれぞれ格子間領域、R のまわりの MT 球内、R' のまわりの MT 球内でのみ値を

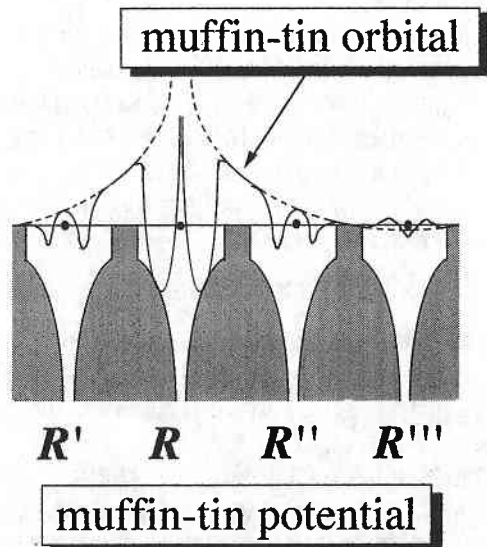


図2 LMTO法におけるポテンシャルと基底関数の形

もち、そのほかでは 0 である。また、(5)式の  $\chi_G$  は(10)式のブロッホ和である。LMTO 法の特徴は、(10)式がエネルギーに依存しないために(6)式を一回解けば固有値、固有関数が得られること、基底の数を s, p, d 軌道に対してそれぞれ 1, 3, 5 個 (minimal basis set) とれば十分に信頼できる結果が得られることである。

また、本研究の目的は磁気異方性エネルギーの計算であるからハミルトニアンには次の形のスピン・軌道相互作用をつけ加えた。これにより、電子のスビンの方向によって異なる電子構造が得られる。

$$H^{SO} = c^{-2} \frac{1}{r} \frac{\partial v_{eff}(r)}{\partial r} \begin{pmatrix} l_x & l_- \\ l_+ & -l_x \end{pmatrix} \quad (11)$$

ただし、ここで  $c$  は光速、

$$l_+ = l_x + i l_y \quad (12)$$

$$l_- = l_x - i l_y \quad (13)$$

である。

以上のような過程を経て求められた電子構造から、磁気異方性エネルギーを計算するわけである。本来であれば、磁気異方性エネルギーは電子のスピンが膜面に対して垂直方向を向いているときと、面内方向を向いているときの全エネルギーの差として計算すべきであるが、これを各スピン方向における固有エネルギーの総和の差として、以下のように表せることが示される<sup>21)</sup>。

$$\Delta E = \sum_{i,k} \epsilon_{i,k} [10\bar{1}0] - \sum_{i,k} \epsilon_{i,k} [0001] \quad (14)$$

ここで  $\epsilon_{i,k} [10\bar{1}0]$ ,  $\epsilon_{i,k} [0001]$  はそれぞれスピンが膜面内方向、膜垂直方向を向いているときの電子のエネルギー固有値である。 $\Delta E$  が正の値となるときに、垂直磁気異方性を示すことになる。

計算に用いた構造モデルを図 3 に示す。Co(Fe) 層が 1 原子層、X (Pd, Pt, Cu, Ag, Au) 層が 2 原子層、計 3 原子層の最密面が FCC 構造の (111) 面のように

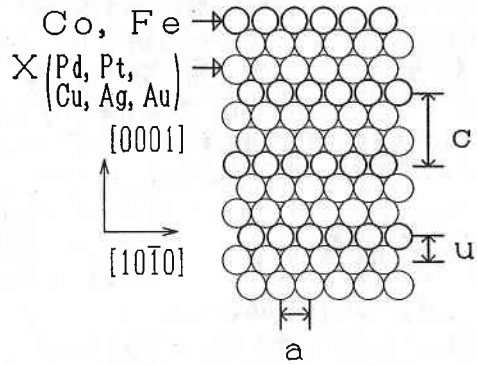


図 3 計算に用いた人工格子の構造モデル

ABCABC... と積層しているものを 1 周期とする超格子構造を仮定した。界面はコヒーレントであるととし、面内での原子間距離は、バルクの金属 X と等しいとおいた。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 X(2ML)/Co(1ML) (111) (X=Pd, Pt, Cu, Ag, Au)

磁気異方性エネルギーは非常に小さく、たとえば fccNi や bccFe では数  $\mu\text{eV}$  のオーダーであるので、磁気異方性エネルギーの計算の精度を上げるためにはブリルアンゾーン内に多くの k 点をとる必要がある。そこで k 点の数に対する異方性エネルギーの収束を調べる目的で、Pd/Co についてブリルアンゾーン当たり 1200, 9600, 76800 個の k 点で計算を行った。占有電子数を変化させて磁気異方性エネルギーを計算した結果、異方性エネルギーの価電子数に対する変化の傾向は 1200 点でほぼ得られた。また、9600 点と 76800 点の結果を比較すると、9600 点ですでに 0.1meV 程度の精度があることがわかる。そこで、以後の計算はすべてブリルアンゾーン内に 9600 個の k 点をとって行った。

Co 系についての結果を表 3 に示す。磁気異方性エネルギーの値が正の系は垂直磁気異方性を示す。実験で垂直磁気異方性をもつことが知られている Pd/Co, Pt/Co,

表 3 Co 系金属人工格子の磁気異方性エネルギーと磁気モーメント

$\Delta E$ (meV)	M ( $\mu_B$ )				
	[0001]		[1010]		
	SPIN	ORBITAL	SPIN	ORBITAL	
Pd/Co (A)	1.10	1.881	0.144	1.881	0.114
		[ 0.307	0.035	0.307	0.036 ]
Pt/Co	1.84	1.891	0.122	1.890	0.029 ]
		[ 0.283	0.050	0.280	0.062 ]
Cu/Co	-0.01	1.547	0.089	1.547	0.116 ]
		[-0.004	0.001	-0.004	0.000 ]
Ag/Co	-0.11	1.767	0.177	1.766	0.206 ]
		[-0.022	0.001	-0.021	0.001 ]
Au/Co	1.11	1.783	0.124	1.783	0.120 ]
		[ 0.001	0.011	0.001	0.015 ]

Au/Co では  $\Delta E > 0$  となり、実験と一致する結果が得られた。磁気モーメントの大きさから形状異方性エネルギー  $\Delta E_d$  を計算するとユニットセル当たり約  $0.15 \text{ meV}$  となるが、以上の三つの系においては垂直磁気異方性に対する電子構造からの寄与  $\Delta E$  はこれをはるかに上回るものである。実験値に関しては報告者によって多少のばらつきはあるものの、約  $0.5 \text{ meV}$  程度であり計算結果は妥当な値であることがわかる。

一方、Ag/Co, Cu/Co では  $\Delta E < 0$  となる。Ag/Co についてはこれまでに垂直磁気異方性を示したという実験結果はない。Cu/Co では二通りの報告があるが、計算された  $\Delta E$  の絶対値が非常に小さいことから、この系の磁気異方性は構造に敏感であると考えられる。

今回の計算で用いた構造モデルでは、面内の原子間距離は Co の相手の金属すなわち X のそれと等しくしているため、Co はバルクの状態よりも引き伸ばされていることになる。つまり、Cu, Pd, Pt, Au, Ag の順に Co の原子間距離が大きくなっていくわけであるが、垂

直磁気異方性を示すのは真ん中の 3 つの系 Pd/Co, Pt/Co そして Au/Co である。また、Au と Ag の格子定数の違いはわずかに  $0.2\%$  程度であるにもかかわらず、その磁気異方性は大きく異なっている。このことは、垂直磁気異方性が歪だけによって決まっているわけではないことを示しており、Co の相手の金属の種類が何であるか、ということが磁気異方性にとって非常に重要であると考えられる。局所的な電子状態密度の解析から、Co の電子状態と X の電子状態の混成の度合いがある程度大きい系は垂直磁気異方性を示すと予想される。つまり、混成の大きい Pd/Co, Pt/Co, Au/Co は垂直磁気異方性を示し、小さい Ag/Co, Cu/Co は面内磁気異方性となる。しかし、Pd/Co の格子定数を変化させて行った予備的な計算の結果から至も磁気異方性に対してかなり大きな寄与をしていることがわかったが、磁化の容易軸を変化させる程ではなかった。

図 4 には、Co 系人工格子について価電子数の変化による磁気異方性エネルギーの変化を示す。各価電子数で

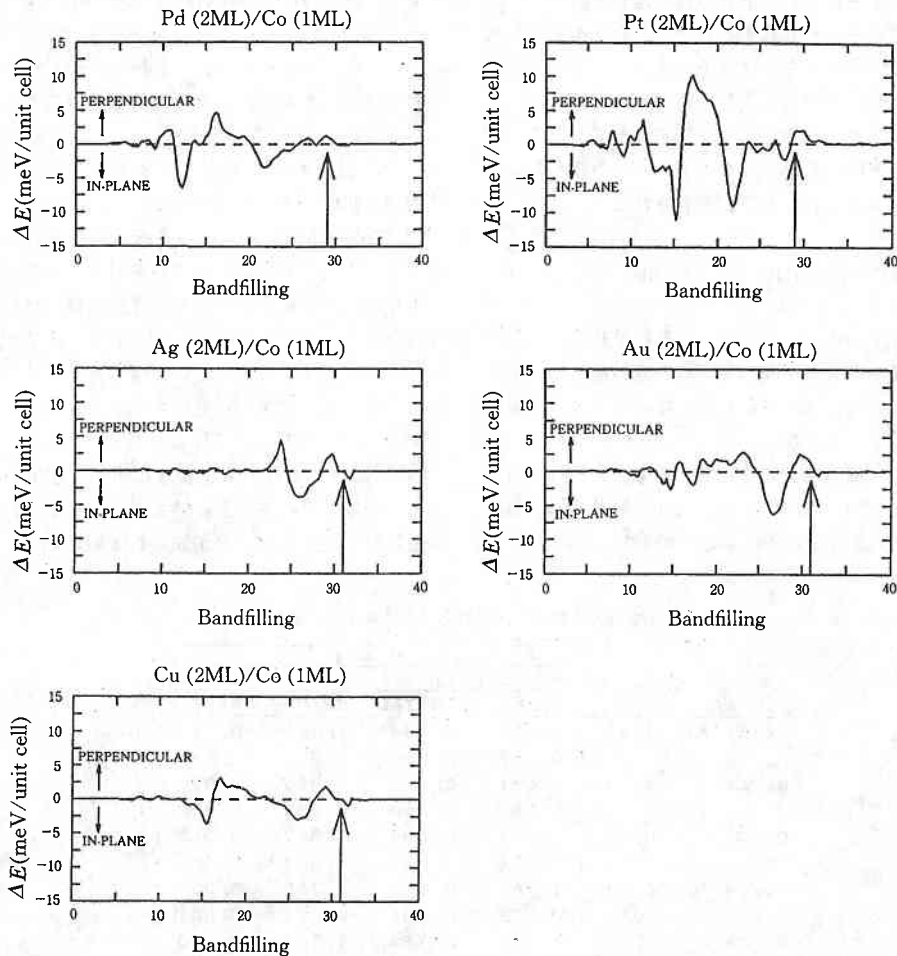


図 4 Co 系金属人工格子の磁気異方性エネルギーの価電子数依存性

の磁気異方性エネルギーは、矢印で示した価電子数で計算したバンド構造をもとにして求めた。すべての系を比較すると、フェルミレベル付近での曲線の形は非常によく似ていて、価電子数29~30付近に極大があることがわかる。その結果ユニットセル当たり29個の価電子を持つ Pd/Co、Pt/Co は垂直磁気異方性を示すのに対して、31個の Ag/Co は面内の磁気異方性を示す。

表3には二つのスピン方向での磁気モーメントも示すが、磁気モーメントの異方性が大きいことがわかる。異方性の大部分は軌道磁気モーメントからの寄与であり、 $\Delta E > 0$  の系では垂直方向に磁化しているときの方が大きな軌道磁気モーメントを持つ。このことは、軌道角運動量が大きいほど、スピン・軌道相互作用によりエネルギーを大きく得るためであると解釈することができる。

#### 4.2 X(2ML)/Fe(1ML) (111) (X=Pd, Pt, Ag, Au)

フェルミレベル付近で、価電子数に対する磁気異方性エネルギーの挙動が系にあまり依存せず類似していることから、Ag/Coと同様の電子構造でも、価電子数を30付近に持ってくれば垂直磁気異方性が実現できると考えられる。たとえば、Co層を、電子数の一つ少ないFe層で置換することにより、価電子数を30とすることができる。Fe系の人工格子の磁気異方性エネルギーと磁気モーメントを表4に示す。Ag/Fe人工格子では、Ag/Coの人工格子に比べて価電子数が一つ減少したことにより、磁気異方性エネルギーが増加し垂直磁気異方性が実現されている。一方、Pd/Fe、Pt/Fe人工格子の場合はPd/Co、Pt/Co人工格子に比べて価電子数が一つ減少したことにより、磁気異方性エネルギーが減少する。

Fe系の人工格子についても図4と同様の計算をしてみると、フェルミレベル付近の挙動はCo系のそれと非常に類似していることがわかった。以上のことをまとめると、今回計算した金属人工格子の磁気異方性エネルギーは、系を問わず価電子数の関数として図5のように表せることがわかる。つまり、磁気異方性エネルギーのピークに対してフェルミレベルがどの位置にくるかということが大きなポイントであるわけだが、Coあるいは

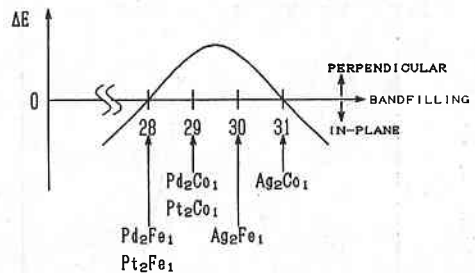


図5 磁気異方性エネルギーの価電子数に対する一般的な傾向

Feの電子状態とXの電子状態の混成が小さいほど、フェルミレベルの位置はピークに対して右にきてしまうことがわかった。混成の最も小さい極端な例はXを真空とした場合に相当するが、このときはフェルミレベルはピークに対してAg/Coよりもさらに右に位置し、面内の磁気異方性を示す。逆に混成が最も大きいのはXをCoとした場合であり、フェルミレベルはピークの左に位置し、磁気異方性エネルギーはほとんど0となる。

#### 4.3 Pd(3ML)/Co(1-6ML) (111)

Co層の厚さに対する、磁気異方性エネルギーの変化を調べる目的でPd層厚を3MLに固定し、Co層厚を1-6MLに変化させて計算を行った。結果を図6に示す。多くの実験結果とは異なり、Co層厚に対する磁気異方性エネルギーの単調な減少は見られない。しかし、Co層の薄いところで磁気異方性エネルギーが小さくなる現象は幾つか報告されており、今回の計算結果もそれを反映していると考えられる。

軌道角運動量の異方性をみると、前述のX/Co人工格子の場合と同様に垂直方向に磁化しているときに大きな軌道角運動量を示すことがわかった。注目すべきことは、界面に近いCo原子ほど軌道角運動量の異方性が大きいことである。摂動論によると、磁気異方性エネルギーと軌道角運動量の異方性は、ほぼ比例関係にあるはずである。つまり、この結果は界面の付近のCo原子ほど垂直磁気異方性への寄与が大きいことを示しており、現象論的な(1)式に現れる $K_s$ が実際に存在することを表している。

表4 Fe系金属人工格子の磁気異方性エネルギーと磁気モーメント

	$\Delta E + \Delta E_d$ (mJ/nit cell)	$\Delta E$ (mJ/nit cell)	$\Delta E_d$ (mJ/nit cell)	$M(\mu_B)$				
				[0001]		[1010]		
				SPIN	ORBITAL	SPIN	ORBITAL	
Pd2/Fe1	0.133	0.429	-0.296	Fe(↑)	3.022	0.105	3.023	0.059
				Pd(↓)	0.307	0.032	0.306	0.031
Pt2/Fe1	-0.312	-0.029	-0.283	Fe(↑)	2.952	0.110	2.950	0.056
				Pt(↓)	0.283	0.041	0.279	0.047
Au2/Fe1	0.723	1.025	-0.302	Fe(↑)	2.917	0.138	2.918	0.036
				Au(↓)	0.011	0.015	0.012	0.021
Ag2/Fe1	0.261	0.570	-0.309	Fe(↑)	2.918	0.127	2.919	0.105
				Ag(↓)	-0.011	0.003	-0.011	0.003

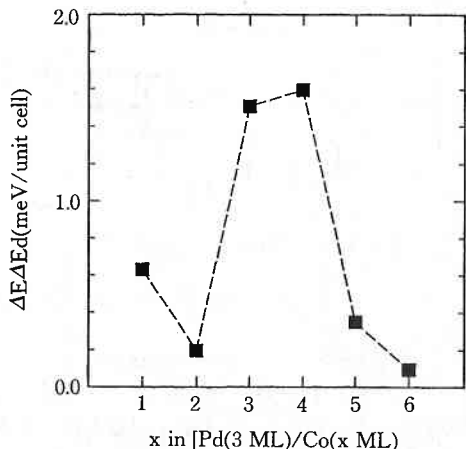


図6 Pd/Co の磁気異方性エネルギーの Co 層厚依存性

4.4 Pd(3,5ML)/Fe(1-5ML) (111)

また, Pd/Fe 人工格子については, Pd を 3(5)原子層に固定し, Fe 層厚を 1 ~ 5 層に変化させて磁気異方性エネルギーの変化を調べた. 結果を図 7 に示す. 実線は Draaisma<sup>20)</sup> による実験結果である. Pd/Co の場合とは異なり, 計算された磁気異方性エネルギーは実験と同様に Fe 層厚の増加とともに減少している. また, Pd 層厚の変化に伴って磁気異方性がわずかに変化することがわかった.

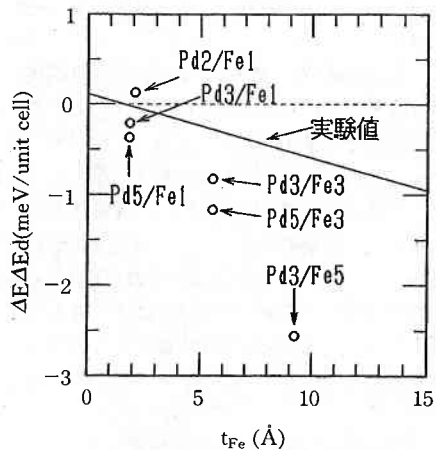


図7 Pd/Fe の磁気異方性エネルギーの Fe 層厚依存性

5. 結 言

以上, 見てきたように磁気異方性エネルギーは非常に小さく, 金属人工格子の場合にはユニットセルあたり 1 meV 程度であるにもかかわらず, 第一原理からの計算

法には実験結果をほぼ再現するだけの予言能力があることがわかった. 本シミュレーションの結果, 理想的超格子構造について, きわめて大きな垂直磁気異方性の起源がその電子構造にあることが明らかになった. Co と X の電子状態の混成の度合いが, Pd と Co あるいは Pt と Co の程度のとき垂直磁気異方性が実現されるが, 混成がこれより大きくても (X=Co), 小さくても (X=Ag) 磁気異方性エネルギーは減少する. 残る問題は, Co あるいは Fe のどの 3d 軌道が ΔE に最も強く寄与しているかを明らかにすることであり, そうすることで ΔE のさらに大きな垂直磁化膜の物質設計も可能になるものと期待される. (1993年 7月15日受理)

参 考 文 献

- 1) *Synthetic Modulated Structures*, ed. L. L. Chang and B. C. Giessen, Academic Press, London, 1985
- 2) *Metallic Superlattices*, ed. T. Shinjo and T. Takada, Elsevier, Amsterdam, 1987
- 3) *Physics, Fabrication and Applications of Multilayered Structures*, ed. P. Dhez and C. Weisbuch, Plenum Press, New York, 1988
- 4) 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 (1988) 2472
- 5) P. F. Carcia, A. D. Meinhardt and A. Suna: *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) 178
- 6) F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, H. C. Donkersloot and W. Hoving: *Appl. Phys.* A49 (1989) 507
- 7) F. J. A. den Broeder, D. Kuiper, A. P. van de Mosselaer and W. Hoving: *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 2769
- 8) K. Kyuno, R. Yamamoto and S. Asano: *J. Phys. Soc. Jpn.* 61 (1992) 2099
- 9) K. Kyuno, R. Yamamoto and S. Asano: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 1* (1993) 133
- 10) K. Kyuno, R. Yamamoto and S. Asano: accepted for publication in *J. Magn. Magn. Mater.*
- 11) K. Kyuno, R. Yamamoto and S. Asano: accepted for publication in *J. Magn. Magn. Mater.*
- 12) 堂山昌男, 山本良一編: "計算材料科学", 海文堂(1987)
- 13) 山本良一編: "材料の物性予測", 丸善(1989)
- 14) 弓野健太郎, 山本良一: *テレビジョン学会誌* 46 (1992) 997
- 15) L. Néel: *J. Phys. Rad.* 15 (1954) 225
- 16) L. Néel: *J. Phys. Rad.* 15 (1954) 376
- 17) O. K. Andersen: *Phys. Rev.* B12 (1975) 3060
- 18) P. Hohenberg and W. Kohn: *Phys. Rev.* 136 (1964) B864
- 19) W. Kohn and L. J. Shan: *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133
- 20) H. J. G. Draaisma, W. J. M. de Jonge and F. J. A. den Broeder: *J. Magn. Magn. Mater.* 66 (1987) 351
- 21) G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly and M. F. H. Schuurmans: *Phys. Rev.* B41 (1990) 11919