



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



薄膜・微粒子の構造と磁気抵抗，磁性及び超伝導

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-06-15 キーワード (Ja): キーワード (En): magnetoresistance, magnetism, superconductivity, multilayer, granular alloy, electrodeposition, dielectric film 作成者: 上田, 勇治, 松田, 瑞史, 近澤, 進, 酒井, 彰, 池田, 正二 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/170

薄膜・微粒子の構造と磁気抵抗，磁性及び超伝導

その他（別言語等） のタイトル	Magnetoresistance, Magnetism and Superconductivity for Thin Film and Dine Particle Structures
著者	上田 勇治, 松田 瑞史, 近澤 進, 酒井 彰, 池田 正二
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	48
ページ	21-31
発行年	1998-11-13
URL	http://hdl.handle.net/10258/170

薄膜・微粒子の構造と磁気抵抗, 磁性及び超伝導

上田 勇治*¹, 松田 瑞史*¹, 近澤 進*²,
酒井 彰*¹, 池田 正二*¹

Magnetoresistance, Magnetism and Superconductivity for Thin Film and Fine Particle Structures

Yuji UEDA, Mizushi MATSUDA, Susumu CHIKAZAWA,
Akira SAKAI and Shoji IKEDA

(論文受理日 平成10年 8月31日)

Abstract

The development of electronics owes to much to the study of material science. The multilayered films and fine particles with thickness and size controlled in nano order scale have attracted much attention. Co-Cu multilayers and granular heterogeneous metastable alloys are prepared by electrodeposition and liquid rapid quenching. BaTiO₃, PbTaO₃ and epitaxial Nb thin films are prepared by electron beam method. The magnetism, magnetoresistance effect and superconductivity depended on the structure have been investigated for multilayers, epitaxial films, dielectric oxide films and nanogranular alloys produced by the various method.

Keywords: Magnetoresistance, Magnetism, Superconductivity, Multilayer, Granular alloy, Electrodeposition, Dielectric film

1. 研究の概要

近年のコンピューター, エレクトロニクスの著しい発達はその基礎となる物質工学の発展に負うところが大きい。最近では, 特に薄膜の結晶成長においては, 高度に進んだコンピューター制御技術等の発展に伴ってナノオーダー即ち原子単位の制御で原子を一層づつ人工的に積層させる事が可能となりつつある。Å単位で膜厚, 粒径を制御した半導体, 金属人工格子や多層膜及微粒子分散型非平衡合金などもその一例である。

このようにして物質を超微細化, 薄膜すると通常のbulkの結晶で得られている物性とは全く異なる性質を示し, 物性物理学上の学術的興味ばかりでなく半導体デ

バイス, 超伝導, センサーなど工学的見地からも最近強い関心を集めている。

強磁性-非磁性原子との組み合わせによる Fe-Cr, Co-Cu 等の金属多層薄膜は従来観測されていた磁気抵抗効果よりも極端に大きな抵抗変化が観測され磁気ヘッド, センサー材料として実用的な面からも注目されている。

また, 強磁性超微粒子や微粒子分散型合金は高透磁率, 磁気抵抗, 超常磁性やランダム磁性等の点からも興味深い物性を示す。

以上の観点に立ち, 以下では, 1) 気相からの従来の方法とは全く異なる電気化学的電析法によるCo-Cu多層膜及び非平衡合金膜の製作とその構造と磁気抵抗 2) 電子ビーム法により作製されたエピタキシャルNb膜の超伝導特性 3) 液体急冷法により作製されたCo-Cuグラニューラ合金の磁気抵抗 4) 誘電体BaTiO₃, PbTaO₃膜の構造とその特性について, その研究の概略を説明する。

*1 電気電子工学科

*2 材料物性工学科

2. 電析法による強磁性・非磁性多層薄膜の製作とその磁気抵抗効果

2.1 はじめに

真空技術や計算機制御技術の発展に伴って最近の材料開発においては著しい進展が見られる。例えば、高真空下で結晶成長過程を原子レベルでコントロールし、物質を創製しようとする試み、即ち、多層構造薄膜や超微粒子析出型合金等もその一例といえる。このような状態における物質の物性は、一般の結晶と著しく異なる物性を示し、基礎物性及び応用両面にわたり活発に研究されつつある。

1988年、FeとCrからなるFe/Cr多層膜につづいて、Co/Cu、Fe-Ni/Cu等の膜において、従来から観測されていた磁気抵抗効果に比べ、桁違いに大きな磁気抵抗が、非磁性層を介した強磁性層間の反強磁性的スピン配列に付随した現象として見い出され広範な研究が行われている^{(1),(2)}。これらの薄膜の製作は、主として気相からの成長であるが、これと全く異なる電気化学的液相からの電析法によって膜作製が可能である⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。この方法は通過電流量のみで膜厚制御が可能である等その他幾つかの利点を有している。本報告ではこれらの特徴を生かし、電析法によって製作したCo/Cu多層膜及び非平衡合金膜の構造と磁気抵抗についての研究の概略を述べる。

2.2. 磁気抵抗効果と薄膜

2.2.1 磁気抵抗

磁気抵抗効果 (Magneto-resistive, MR) とは物質の電気抵抗が磁場の印加により変化する現象を云う。この現象は強磁性体、半導体等の導電性の物質にはその大きさは別にして多少なりとも存在するものである。半導体では、伝導電子等のキャリアの移動が磁場によってローレンツ力を受け平均自由行程が長くなり、抵抗増加 (正のMR) を示すものとして知られている。

また、強磁性体では、磁化の配列状態に依存して現れ、その抵抗変化は電流方向に対する磁化の方向によって変わる。この起源はスピン-軌道相互作用によるものと考えられる。これは古くから磁気センサーとして利用されてきたが、この磁気抵抗比は約数%程度であり、高感度とは云えず、また電流と磁場の相対的方向に強く依存する方向性を持つものであった。

2.2.2 巨大磁気抵抗効果

これに対し最近、強磁性と非磁性原子との組み合わせで従来見られていた抵抗変化と比較して極端に大き

な抵抗変化が現れる、いわゆる巨大磁気抵抗効果 (Giant magnetoresistance) 略してGMRと呼ばれる現象が見つけられ注目されている⁽¹⁾。最近の超高真空技術やコンピュータの発達に伴ってナノオーダー即ち原子レベルでの原子層を積層させることが可能となってきたことにより、Co等の強磁性層とCu等の非磁性層を交互に積層させ、非磁性層Cuの膜厚を約10Å程度とすると大きな抵抗変化が見られる。これはCu層の適当な厚さになると強磁性層間のスピン配列が反平行になり (図1参照)、平行配列の状態にあるのと比して伝導電子の散乱確率が高くなり電気抵抗が増大する。即ち磁場をかけたときと無磁場のときとで電気抵抗に差が生じ、磁気抵抗変化が見られるものと考えられている。また、その値は従来の強磁性金属の磁気抵抗より非常に大きいということと、電流と磁場の相対角度に依存しない等方的性質を有し (図2参照)、

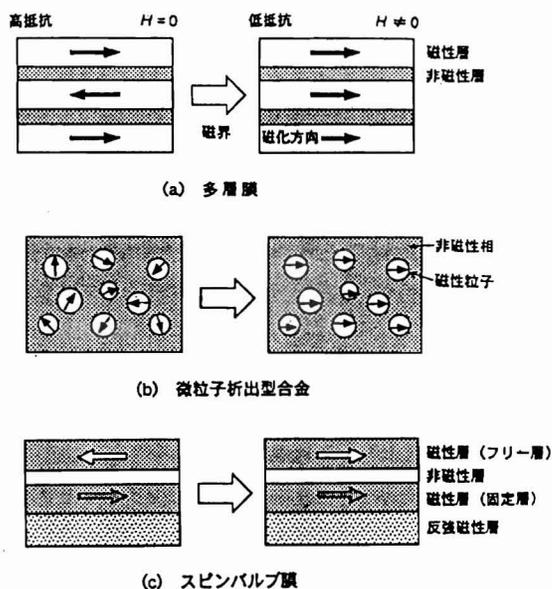


図1 多層膜、微粒子析出型合金及びスピバルブ膜の抵抗変化とスピン配列

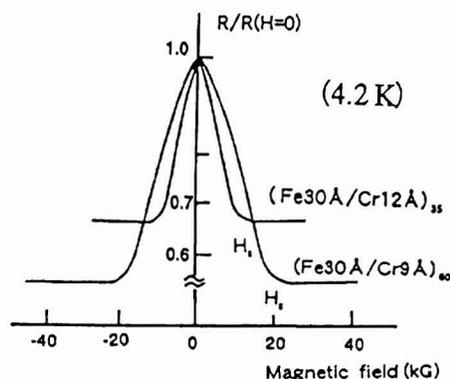


図2 Fe/Cr多層膜の磁気抵抗効果⁽¹⁾

磁場印加により常に減少する即ち負の抵抗変化を示すという従来のものとは根本的に異なる特徴を持っている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、強磁性層と非磁性層との界面等の平滑性、層内の結晶性、構造等については明確でなく、またこれがどのような状態にあるとき強磁性層相互間において反強磁性的結合を示し、大きな磁気抵抗を生じさせる結果になるのかということについては明確とは云えない。

このような抵抗変化は非磁性体マトリックス中に強磁性体の微粒子を分散させたいわゆる微粒子析出型合金でも観察される^{(4), (7), (10)}。(図1参照)急冷薄帯やスパッタ薄膜等の過飽和固溶体や強制固溶体から相分離初期過程に観察されるものでグラニューラー型磁性体と呼ぶこともある。例として、強磁性原子Fe, Co, Niに対して、相互溶解度の非常に低いAu, Ag, Cu等の相分離系組合せ合金がある。これらの系では大きな磁気抵抗が観測される。

更に、層の種類を増加した状態(4層構造)においてもスピバルブと呼ばれる反平行スピン配列をとらせる方法がある⁽¹¹⁾。前述のサンドイッチ多層膜における反平行配列は非磁性金属層を介しての強磁性層間の交換結合による反平行スピン配列であったが、これと異なり非磁性層の厚さ等により、この層内の交換結合を切断した多層構造膜においても反平行スピン配列をとらせることが可能である。これは図1で示すように原理的には、隣接した反強磁性層により磁化反転のしにくい固定層(ピン層)と非磁性体で分離したもう片方の磁性層を軟磁性物質(フリー層)とすれば、この層は外部から低磁界で磁化反転する。フリー層と固定層の磁化方向が180°逆の反平行配列をとらせることが可能で、この時膜の抵抗は最大となる。

2.3 電着法による多層薄膜の作製

上記の強磁性、非磁性金属の多層膜、微粒子析出型グラニューラー合金膜、及びスピバルブ等は全て原理的に電着法によっても作製可能である⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。

電着法は適当な溶液や電着条件が見い出せば電位、電流の調節のみで自由に組成を変化させ得る。また膜厚に対しても、気相蒸着法による膜厚制御は蒸着時の膜厚を計測し、それをフィードバックして蒸発温度、速度等を調節して行うのに対し、電着による方法は電解液中のカソード電極面での金属イオンの還元反応を通過電流量により行う直接制御であるので原理的にも良い面を持っている。また普通の溶融法では合金化が困難なものでも合金化が可能であることもあるという利点を有している。

2.3.1 電着条件

電着のための基板は、大きさ5mm×19mmでガラス基板上に銅を蒸着(膜厚100~150Å)したものであり、電着の電流密度は0.1~10mA/cm²(合金膜の場合は1~10mA/cm²)であった。電着膜の厚さはCo-Ag, Co-Cu共に3000Åであった。電解槽の浴組成はCo-Cuの場合は1ℓ中28-39g CoSO₄・7H₂O, 15-25g CuSO₄・5H₂O, 76g Na₃C₆H₅O₇, 2g NaClであった。一方Co-Agでは1ℓ中16g CoSO₄・7H₂O, 0.1g Ag₂SO₄, 76g Na₃C₆H₅O₇・2H₂O, 2g Na₂SO₄・10H₂Oであった。

2.3.2 多層構造薄膜の作製と磁気抵抗^{(3), (12)}

二種類以上の金属イオンを含む電解液において、金属の種類によってその析出電位が異なることを利用して、異種の金属原子を交互に積層させた多層構造の薄膜を作製することが可能である。即ち、矩形パルスの波高値によって組成を変化させること、通過電流量によって膜厚を調節することが可能である。

図3は浴の組成95at%Co, 5at%Cuに対して電着膜の組成を電流密度の変化について示したものである。0.4mA/cm²ではCuの析出のみであるがこれ以上の電流密度ではCoCuの合金相が析出することになる。a及びb位置の電位(電流)を一定時間間隔で交互に繰り返すことにより強磁性金属層及び非磁性層の組成の異なる二層構造の多層膜を任意に作製することができる。

図4には強磁性Co-rich層のCo組成を変化させた場合のMR比をCu層の膜厚を変えた場合について示したものである。Cu層厚に対する第1ピークはCu厚13~18Åで観察され、その最大値を示す組成はCo₈₆Cu₁₄であり、そ

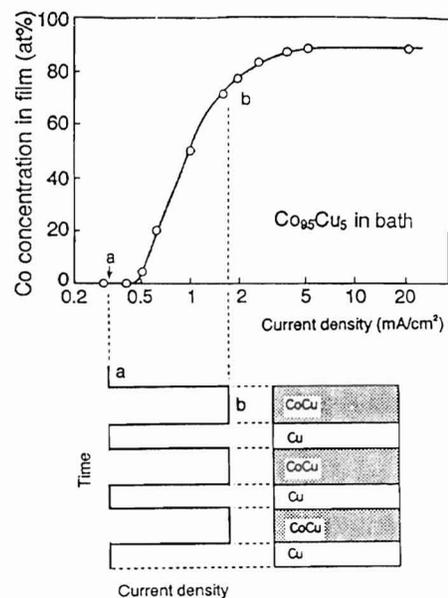


図3 電流密度と膜組成との関係

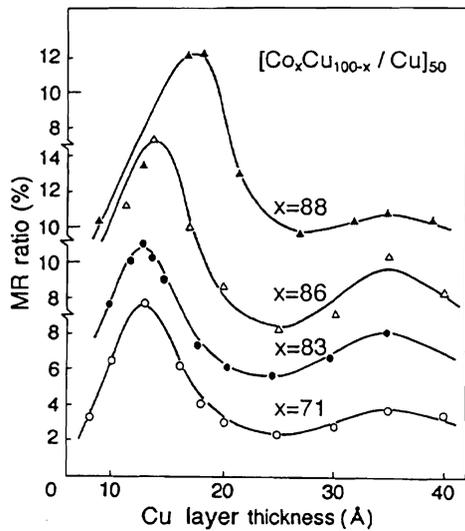


図4 種々組成をもつCo-rich層のMR比に及ぼすCu層の膜厚の影響

の第1ピークはCo組成の増加と共にCu膜厚の増加の方にシフトする。しかし、第2ピークは35Å付近に見られこの値は一定である。

図5は、図4においてMRのピークを持つCu膜厚(14Å, 35Å)における試料についての $\Delta R/R_0$ 磁場依存性を見たものである。Cu膜厚14Åにおいては $\Delta R/R_0$ は4kOeの磁場において飽和しないが、しかしM-H曲線においては磁場に対し飽和する傾向が見られる。これに対し、Cu膜厚35Åの場合には $\Delta R/R_0$ は磁場約1kOe程度で飽和し磁界に対する感度も高い。またこの膜厚においては弱磁界で磁気抵抗のヒステリシスが見られた。それに対応する磁化曲線(M-H曲線)は挿入図に示した。

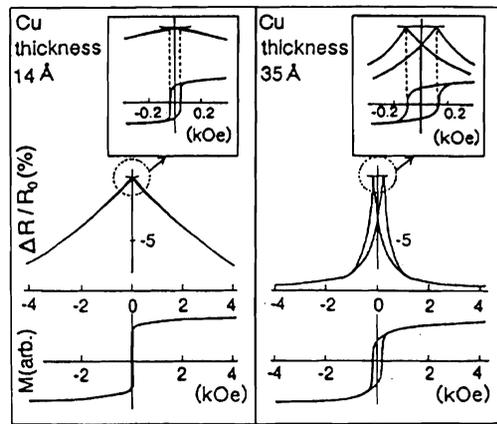


図5 $\Delta R/R_0$ の磁場依存性と磁化曲線との比較 $\text{Co}_{86}\text{Cu}_{14}(15\text{\AA})/\text{Cu}(14\text{\AA})$ と $\text{Co}_{86}\text{Cu}_{14}(15\text{\AA})/\text{Cu}(14\text{\AA})$ について

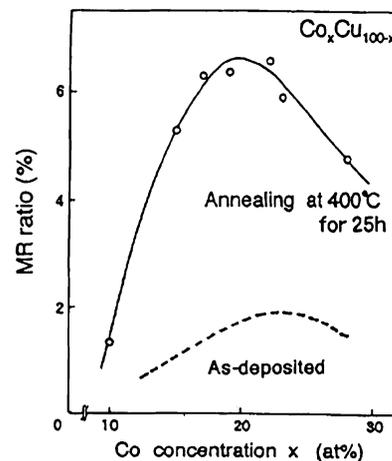


図6 Co-Cu合金膜におけるMR比のCo組成依存性

2.3.3 非平衡合金膜の作製と磁気抵抗^{(4), (13)}

普通の熔融法では融点の違いなどで合金化が困難なものでも電着法では溶液から低温過程での析出であるので合金化が可能となる場合がある。例えば、図3に示した一定電位(電流)に設定すれば、任意の組成の合金化が可能となる。但しそれがどのような内部状態でよくmixingしているかは組合せられる合金の種類や電着条件によって異なってくる。もし固溶型の組合せであれば熱処理することによりよく混合した合金化が可能であるし、相分離系の合金であれば非平衡状態の相が形成されていることとなる。即ち、電着膜特有の状態が形成されていることとなる。

図6はCo-Cu合金のMR(室温, 15kOe)をCo濃度に対して示したものである。作製時のMRは2%以下の値しか示さないが、熱処理(400°C, 25h)することにより

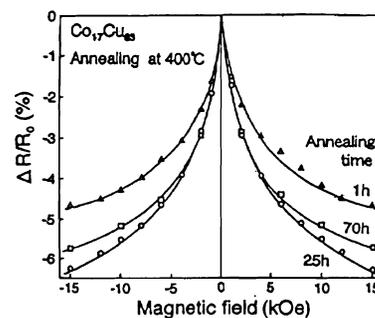


図7 $\text{Co}_{17}\text{Cu}_{83}$ 合金膜における $\Delta R/R_0$ の磁場依存性

17~22at%Co組成で約6%(室温)まで増加する。

図7には400°Cで熱処理した試料のMRの磁場依存性を示したものであり、400°Cで25hでは未だ飽和していない。

3. 超伝導薄膜の作製と評価

3.1 はじめに

近年の金属系超伝導体を用いたエレクトロニクスの発展は、多結晶Nb系薄膜を基礎としたトンネル接合デバイスの高信頼性に依るところが大きい。しかしデバイスの性能は、今やそれらを構成する超伝導薄膜中の不純物や結晶粒界での電子散乱・磁束トラップなど超伝導材料自体に起因する問題によって制限されるレベルに達しており、今後さらにデバイスの高性能化を図っていくためには、従来用いられてきた多結晶Nb系薄膜に代えて高品質な単結晶薄膜を用いる必要があると考えられる。例えば、SQUID（超伝導量子干渉デバイス）のワッシャー部にエピタキシャルNb薄膜を用いた場合には、磁束トラップに起因する低周波磁束雑音が低減しデバイス性能の向上が期待される。現在までのところ、単結晶Nb薄膜の作製とその結晶学的な性質についてはいくつかのグループから報告があるが⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾、SQUID应用到重要と思われる磁気的特性についてはあまり調べられていない。

ここでは、超伝導デバイスとしてSQUIDを想定し、その母材としてのNb薄膜の作製と評価について述べる。具体的にはエピタキシャルに成長させたNb薄膜については、磁場侵入長・臨界磁場・磁束雑音などの磁気的特性について評価を行った結果について述べる。

3.2 薄膜作製法

Nb薄膜は、dcマグネトロンスパッタリング法又は超高真空電子ビーム蒸着法を用いて、 α - Al_2O_3 単結晶のR面(1102)上に作製した。堆積時には、基板を300~740°Cの範囲で加熱することで、bcc構造のNb(100)配向膜をエピタキシャルに成長させることを試みた。スパッタリング法の場合、堆積時のAr圧力は3~20mTorrであり、堆積速度は60~200nm/min、膜厚は300nmとした。一方、電子ビーム蒸着法の場合は、蒸着中真空度が 10^{-9} ~ 10^{-8} Torr程度であり、堆積速度と膜厚はそれぞれ4~10nm/min、200nmである。なお、両法において、特に基板加熱を行わない場合についてもNb薄膜の作製を行い、加熱した場合に得られる薄膜との特性比較を行っている。

3.3 結果

3.3.1 結晶学的・電気的性質

図8(a),(b)に、基板温度 $T_s=500^\circ\text{C}$ においてスパッタ堆積して得られた薄膜のX線回折パターンと抵抗温度特性をそれぞれ示す。両図には、比較のため基板加熱を

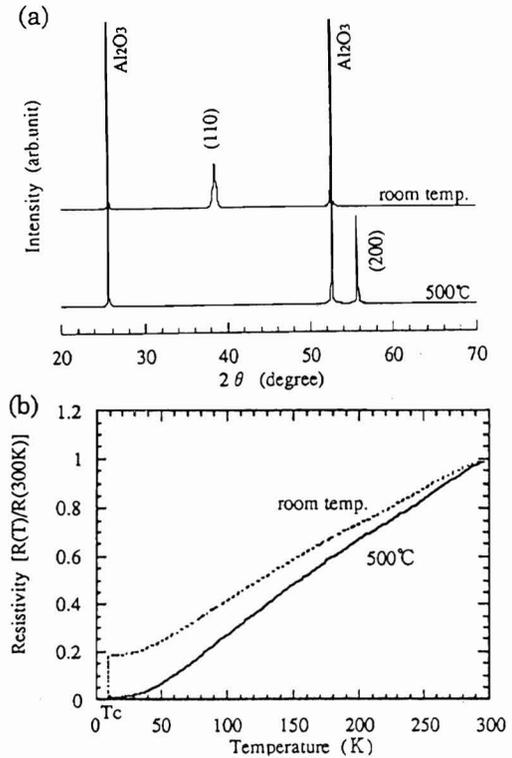


図8 Nb薄膜の(a) X線回折パターンと(b)抵抗-温度特性

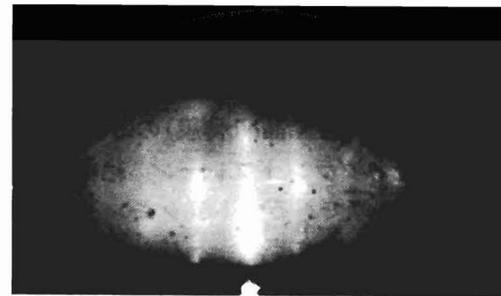


図9 エピタキシャルNb薄膜表面のRHEED像

行わず室温(R.T.)で作製した試料の特性についても示してある。基板加熱を行わないで作製した場合には(110)配向が支配的であるが、RHEED観察においてリングパターンが得られていることも併せて考えると、基板面内においてはランダムな方向に結晶粒が成長している多結晶薄膜であるといえる。一方、基板加熱を行った場合には、(100)面からの回折ピークのみが見られ、RHEEDパターンが回折点スポットを含むストリーク状のものとなっている(図9)ことを勘案すると、bcc構造のNb(100)配向膜がヘテロエピタキシャル成長しているといえる。このことはAFM観察の結果によっても裏付けられ、550°C以上の高基板温度で作製したNb薄膜にっ

いては、非常に平坦で結晶粒界の認められない表面となっており、単結晶的なNb薄膜が得られることがわかった。又、この時、基板加熱により300Kと10Kの間の残留抵抗比 $RRR (\rho_{300K} / \rho_{10K})$ 値も20倍程向上しており、低温での電子散乱が低減されることが分かる。

3.3.2 磁氣的性質

スパッタ堆積膜について、4.2Kにおけるその磁場侵入長をストリップライン共振法⁽¹⁷⁾により評価した。評価すべきエピタキシャルNb薄膜をグランドプレーンとして用い、その上に積層した200nmのSiO₂絶縁膜上に2本の平行ミアンダーのストリップラインを多結晶Nb薄膜からパターンニングして伝送ラインを作製した。この様な構造の薄膜共振器における基本共振周波数 f_r は、

$$f_r = \frac{1}{2\sqrt{LC}}, \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $C/2$ は2本のストリップライン間のキャパシタンスである。又、 L は幅 w (10mm)、長さ l (約20mm)の各ストリップラインの自己インダクタンスであり

$$L = \frac{\mu_0 l}{w} \left[t_0 + \lambda \coth \frac{t}{\lambda} + \lambda_s \coth \frac{t_s}{\lambda_s} \right], \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 μ_0 は真空の透磁率であり、 λ_s はストリップライン(多結晶Nb薄膜)の磁場侵入長、 t_0 及び t_s はそれぞれグランドプレーン、絶縁層及びストリップラインの膜厚である。トラッキングジェネレータとスペクトルアナライザ、キャパシタンスメータを用いて測定した f_r, C の値とそこから算出されるグランドプレーン(エピタキシャルNb薄膜)の磁場侵入長 λ の値を表1に示す。表中には、グランドプレーンにも多結晶Nb薄膜を用いた場合についての結果も示してある。両者を比較すると、今回作製したエピタキシャルNb薄膜の磁場侵入長(53nm)は、多結晶薄膜のそれ(84nm)よりも小さいことがわかる。

次に、電子ビーム蒸着堆積膜に垂直に磁場を印加したときの磁化特性を、SQUID磁化率計を用いて調べた。図10には、4.5Kにおいて得られたエピタキシャル薄膜の特性を示す。図中には低磁場領域の結果を拡大して示してあるが、このデータから直接、下部臨界磁界 H_{c1} の値を読みとることは難しい。今、薄膜への磁束侵入開始磁界 H_p 以上の磁場領域において、マイスナー(完全反磁性)ラインからの偏差 dM が印加磁場の2乗(あるいは3乗)に比例すると仮定することで H_p を算出し、

表1 f_r, C (測定値) 及び算出される L, λ の値

Sample	C (pF)	f_r (MHz)	L (nH)	λ (nm)
Poly.Nb film	783	263	4.62	84
epi. Nb film	769	282	4.23	53

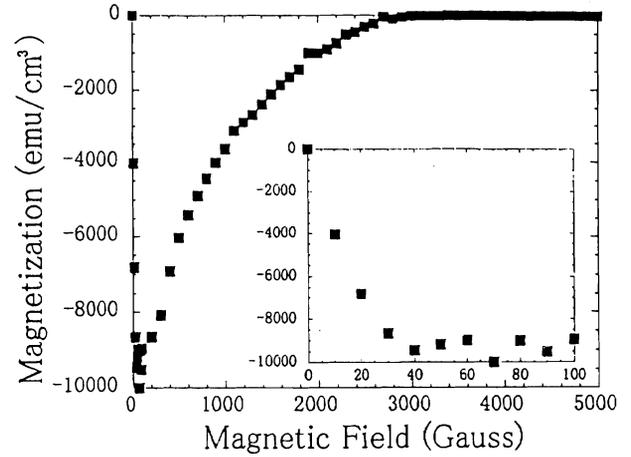


図10 エピタキシャルNb薄膜における磁化の磁場依存性

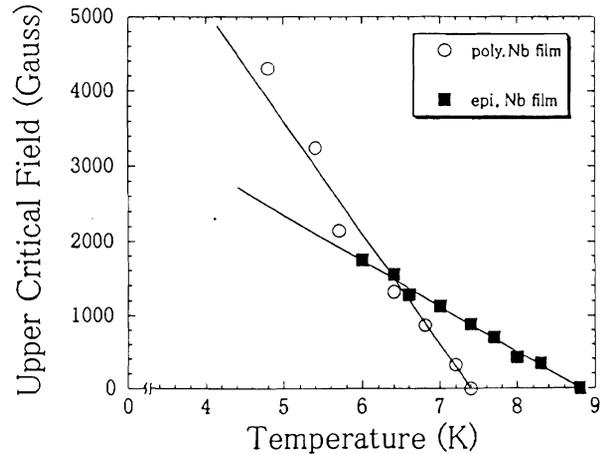


図11 上部臨界磁場(H_{c2})の温度依存性(T_c 付近)

さらに薄膜試料の幅(w)と厚み(d)からなる反磁場補正ファクター $(d/w)^{-1/2}$ を乗ずることで H_{c1} 値を決定すると⁽¹⁸⁾、約650Gaussとなる。一方、上部臨界磁界 H_{c2} の値は2600Gauss程度と、多結晶薄膜のそれ(5000Gauss)よりも小さく、やや第1種超伝導体的な性質を帯びていることがわかる。

図11には、電子ビーム蒸着堆積膜について、上部臨界磁界 H_{c2} 値の T_c 付近での温度依存性を示す。エピタキシャルNb薄膜においては多結晶薄膜に比べてこの依存性が弱いことが見て取れるが、この傾きの大きさから以下の関係を用いてGinzburg-Landauのコヒーレンス長

$\xi_{GL}(0)$ を算出することが可能である⁽¹⁹⁾.

$$-\left. \frac{dH_{C2}}{dT} \right|_{T_c} = \eta_{H_{C2}}(T_c) \frac{\hbar}{2e} \frac{1}{\xi_{GL}^2(0)} \frac{1}{T_c}, \quad (3)$$

ただし、 $\eta_{H_{C2}}(T_c)$ は H_{C2} に関する強結合係数であり、トンネル接合等のデータより1.09と仮定した。算出されるエピタキシャル薄膜についてのコヒーレンス長の値は27nmとなり、多結晶薄膜についての値(16nm)よりも大きなものとなった。

最後に、まだ予備実験の段階であるが、dc-SQUIDと2次微分型グラジオメータを用いて4.2KでNb薄膜の磁束雑音を評価した。電子ビーム蒸着堆積膜を18mm径のグラジオメータ底面に固定しその磁束雑音を測定した。測定には通常のKetchen型のNb薄膜dc-SQUIDを用い、測定系は高透磁率メタル筒と銅で電気的・磁氣的にシールドした。今までのところ、エピタキシャルNb膜と多結晶Nb膜の場合の結果で有為な差は見られておらず、測定された磁束雑音(ホワイト雑音レベルで $2.2 \times 10^{-5} \Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ であり、これは $8.4 \times 10^{-15} \text{T}/\sqrt{\text{Hz}}$ の磁場雑音に相当)は、殆ど外部からの磁束雑音成分であった。両Nb薄膜の磁束雑音の差を検出するためには更に厳密なシールド内において精度の良い実験が必要である。

以上のことから、Nbをエピタキシャルに成長させることで、単結晶的な薄膜を得ることができた。結晶学的・電気的特性の他、磁氣的性質についても評価を行ったが、デバイス特にSQUIDに応用することを考えると、薄膜の磁束雑音特性についても更に詳細に調べていく必要がある。

4. 金属磁性微粒子系の巨大磁気抵抗効果⁽²⁰⁾ (磁性微粒子径分布の解析)

4.1 はじめに

巨大磁気抵抗効果(GMR)が金属人工格子だけでなく、非磁性金属中に磁性微粒子を析出させた合金(磁性グラニュー合金)においても観測されることが報告され⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽²¹⁾、現在非常に注目されている。応用面では、市販の磁気ディスク装置にGMRヘッドがすでに用いられており、磁気センサーやメモリーへの実用化に向けた研究が進められている。これに対して基礎的な面ではGMRの起源という根本的な問題についてもいまだ統一見解は得られていない。磁性グラニュー合金系のGMRに限っても、磁性微粒子内部および非磁性金属と磁性微粒子の界面での「スピン依存散乱」とする説⁽²²⁾が現在のところ最も有力であるが、磁性微粒子か

らのポテンシャル散乱と、伝導電子のスピンと磁性微粒子の磁気モーメント間の双極子相互作用による磁気散乱とを起源とする説⁽²³⁾なども提案されている。これらはいずれも定性的には同様の結果を与えるため、定量的な評価に耐える精密なGMRの測定が必要になる。

本研究は磁性グラニュー合金系におけるGMRの定量的な解析の第一歩として、巨大磁気抵抗効果と磁性微粒子の粒径分布との関係を調べることを目的とする。

4.2 試料作製および実験方法

原料金属Cu(99.999%)とCo(99.99%)とをアーク炉で溶解し、単ロール法を用いてリボン状の $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ 、 $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ 合金を得た。ここでは、 $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ 合金での結果についてのみ述べる。測定に用いた試料は作成したままの状態(as-quenched)、500°Cで10分、1時間、24時間それぞれ熱処理したものの4種類を用意した。

磁気抵抗は交流4端子法(80Hz)で室温において測定した。磁化はSQUID磁力計、磁化率は自作の相互誘導ブリッジを用いて測定した。

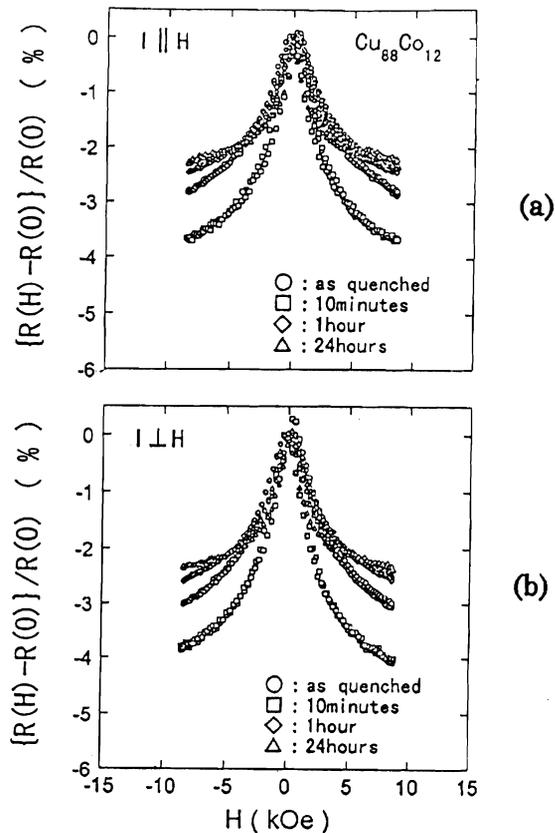


図12 $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ 合金の磁気抵抗比 $MR = \{R(H) - R(0)\} / R(0)$ の外部磁場 H 依存性. (a)は電流 I と外部磁場 H が平行 ($I \parallel H$) の場合, (b)は垂直 ($I \perp H$) の場合の結果である。

4.3 結果

図12に室温で測定した $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ 合金の磁気抵抗比の外部磁場依存性を示す。図12で、(a)は電流 I と外部磁場 H を試料の面内で長手方向に加えた場合 ($I \parallel H$)、(b)は I を長手方向に H を電流に垂直に加えた場合 ($I \perp H$)の結果である。MRは負で、電流と外部磁場の相対的な向きによらずほぼ等方的であるのがわかる。また、MRは装置の最大磁場 $H=8.5\text{kOe}$ においても飽和しない。これに対し、磁化曲線は $H \sim 5\text{kOe}$ で飽和する⁽²⁰⁾。MRの大きさはas-quenched試料 (○) よりも 500°C で10分熱処理した試料 (□)の方が大きくなっており、 $H=8.5\text{kOe}$ で約4%である。しかしながら、 500°C で1時間以上熱処理した試料 (◇, △)は逆にas-quenched試料 (○) よりも磁気抵抗比MRが小さくなっている。以上はこれまでに報告されている結果と一致する^{(7),(8),(21)}。

4.4 考察

磁気抵抗効果と磁性微粒子径の分布との関係を明らかにするため、磁気抵抗比MRの外部磁場依存性を、

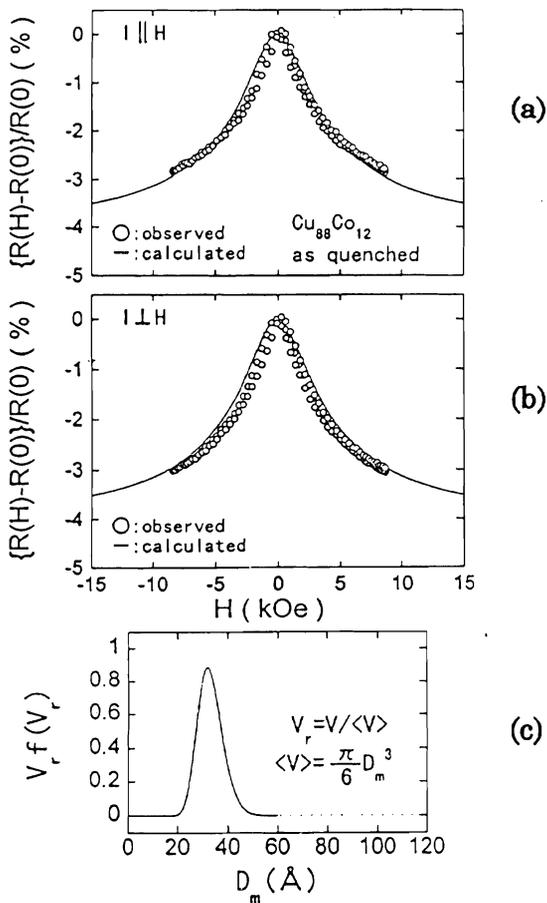


図13 $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ 合金as-quenched試料の磁気抵抗効果。(a)は $I \parallel H$ の場合、(b)は $I \perp H$ の場合で(○)は実験結果、実線は解析結果を表す。(c)はCo粒子の分布を示す。

ZhanとLevyのモデル⁽²²⁾を用いて解析した。このモデルでは、スピン↑の電子とスピン↓の電子がそれぞれ独立に電気伝導を担う(2流体モデル)とし、磁気抵抗は磁性微粒子内部の不純物原子によるスピン依存散乱と磁性微粒子と非磁性母相との界面によるスピン依存散乱とによるとしている。また、磁気抵抗には超常磁性微粒子のみが寄与し、粒径の大きな強磁性粒子の寄与はないと仮定している。

粒子径の分布関数には対数正規分布関数を採用した。この関数は微粒子系の磁気的性質の解析に多く用いられており、実験結果をよく再現することが報告されている^{(24),(25)}。また、図12に示した熱処理によるMRの変化は主に超常磁性微粒子の平均粒径、分布幅、濃度が変化するためと考え、その他のパラメタは変化させないで解析した(MRに寄与する最大粒径は解析から求めた値、その他のパラメタは文献値⁽²²⁾を用いた)。

図13(a),(b)はas-quenched試料のMRの測定結果と解析結果とを示したものであり、図13(c)はこの解析で用いた粒子径の分布を表す。図13(a),(b)からこのモデルはMRの磁場依存性を良く表すことがわかる。同様の解析を熱処理をした試料のMRについてもを行い、熱処理による粒径分布の変化を求めた(図14)。図14から、熱処理に伴いCo微粒子の平均粒径は増加し、分布の幅も広

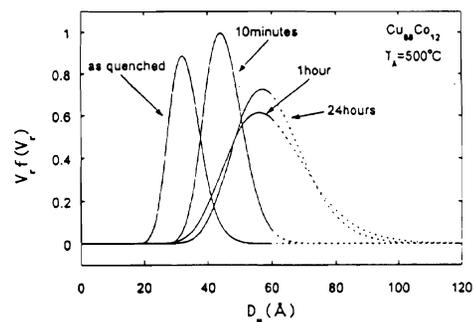


図14 $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ 合金の熱処理によるCo粒径分布の変化

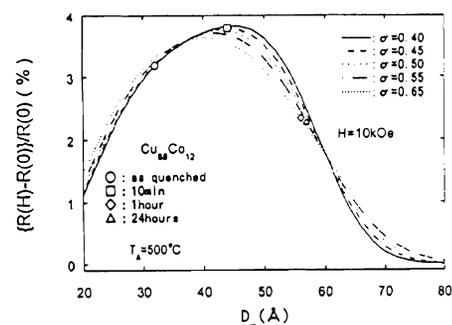


図15 Co粒子の平均粒径と磁気抵抗比の変化

ることがわかる。最後に, MRの平均粒径に対する依存性を図15に示す。この図から, 本研究で用いた試料においては500°Cで10分の熱処理を行った試料がほぼ最大のMRを与えることがわかる。このことは, 図12の実験結果だけからではわからず, 解析を行って初めて明らかになったことである。

5. 強誘電体薄膜の作製とその評価

5.1 はじめに

近年, 電子デバイスの高集積化やセンサーの小型化に伴い, 高誘電率で高い電気機械結合係数を持ち電気光学効果がある酸化物強誘電体BaTiO₃やPbTiO₃等の薄膜に注目が集まっており, 応用を目的として数多くの研究が行われている^{(26),(27)}。これまで薄膜作成法には, 反応性蒸着法, MO-CVD法等を用いていたが, これらの装置は高価で作製条件のパラメータが多く複雑であった。そのため, 本研究では, 取り扱いが容易である電子ビーム蒸着装置を用い, 強誘電体BaTiO₃とPbTiO₃の薄膜合成を試みた。電子ビーム蒸着法では, 薄膜作製時において, BaO (またはPbO) とTiO₂の蒸着速度が異なるため, 形成膜上での組成比がターゲット試料とすれてしまうことがある。これを解決するために, 蒸着方法, 熱処理条件, 基板材料を色々かえ, 薄膜を作製した。

作製した薄膜の評価には, X線回折と顕微ラマン散乱を用いた。顕微ラマン散乱法では可視光をプローブとして集光し測定しているため, (1)マイクロ領域の局所評価ができる, (2)BaTiO₃やPbTiO₃等の透明な試料では表面だけでなく内部の評価ができることが特徴である。

5.2 試料作製および実験方法

薄膜作製条件を表2 (BaTiO₃) と表3 (PbTiO₃) に示す。両者とも粉末試料をターゲットとして用い, 同じ電子ビーム蒸着装置で作製した後, 良質の薄膜を得るために, 温度と時間をかえ熱処理を行った。

表2 BaTiO₃薄膜の蒸着条件

Substrate	glass, Si(100) and Pt
Evaporation source	BaTiO ₃ powder (98%)
Electron beam gun	25kV 60mA
Pressure	1 × 10 ⁻⁵ Torr
Substrate temperature	room temperature
Film thickness	1 μm
Annealing temperature	600~1100°C
Annealing time	1~11 h

表3 PbTiO₃薄膜の蒸着条件

Substrate	Si(100)
Evaporation source	PbTiO ₃ powder (99%)
Electron beam gun	10~20kV 15~60mA
Pressure	1 × 10 ⁻⁵ Torr
Substrate temperature	room temperature
Film thickness	0.5~4 μm
Annealing temperature	400~1100°C
Annealing time	0.5~5 h

X線回折装置ならびにラマン散乱装置は, 本学機器分析センター所属の装置を用いた。X線回折では, Cu管球で50kV150mWで, ラマン散乱では, 空間分解能2 μm, 装置分解能2cm⁻¹でスペクトルの測定を行った。X線回折, ラマン散乱ともにBaTiO₃とPbTiO₃の粉末試料を評価の基準とした。

5.3 結果

5.3.1 BaTiO₃薄膜

典型的な例を図16 (X線回折), 図17 (ラマン散乱) に示す。図16, 図17とも(a)は基準となるBaTiO₃粉末, (b)は作製直後, (c)はSi基板で熱処理後, (d)はPt基板で熱処理後, の結果である。熱処理条件として, 温度を600~1000°C, 時間を1~11hまで変化させたが, 1000°Cで1hの時に最良の薄膜が得られた。図16(b)で作製直後

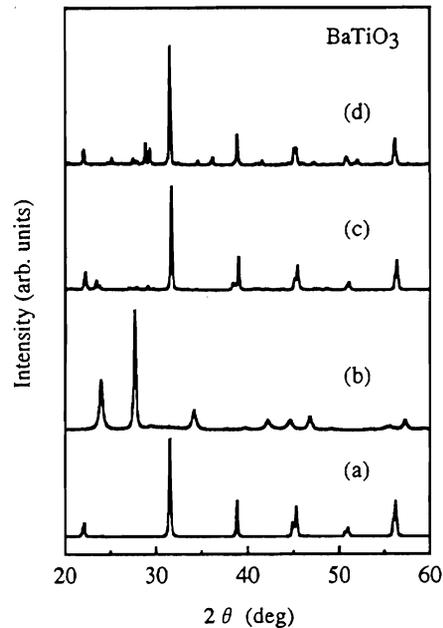


図16 BaTiO₃のX線回折パターン

(a) BaTiO₃粉末, (b)作製直後, (c)熱処理後 (1000°C, 1h, Si基板), (d)熱処理後 (1000°C, 1h, Pt基板)

の膜では, 図16(a)と比較するとBaTiO₃の回折パターンが現れていない. これは, BaTiO₃が形成されずに, BaOとTiO₂に分離している状態であると思われる. 図16(c), (d)とも基板の種類にかかわらず熱処理を施すと, 図16(b)で見られたピークは消失し, 粉末(a)と同じBaTiO₃の回折ピークが出現する. 以上のことより, 熱処理によって原子の再配列・再結合が行われて, BaOとTiO₂に分離していたものが融合し, BaTiO₃が形成されることがわかった. さらに, 不純物からの回折ピークも小さいことから, 本研究で見いだされた作製条件で, 良質の膜が得られることがわかった.

頭微ラマン散乱のスペクトル図17においても, X線回折と同様の結果が得られた. 作製直後図17(b)では, 粉末図17(a)と比較すると何も現れず, 熱処理を行うと図17(c), (d)ともBaTiO₃特有のシグナルが現れた. 図17(c)での520cm⁻¹の鋭いピークは基板のSiからの, 図17(d)での780cm⁻¹のピークはPtからのシグナルに帰属された. そのため, 図17では基板と接する内部までの, 情報が検出されていることが明らかとなった. 以上ラマン散乱の測定から, 熱処理された薄膜は2μmの局所領域においてさえ, 表面から内部にわたり均一なBaTiO₃となっていると結論された.

5.3.2 PbTiO₃薄膜

BaTiO₃と同じ装置を用いてPbTiO₃薄膜を作製し, X線回折とラマン散乱(図18)で評価を行った. 図18中

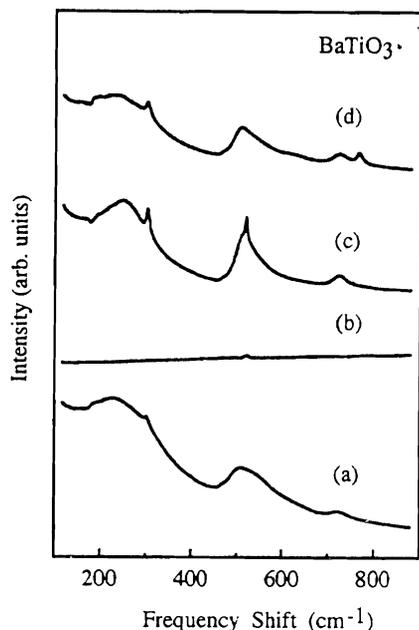


図 17 BaTiO₃のラマンスペクトル
(a) BaTiO₃粉末, (b) 作製直後, (c) 熱処理後 (1000°C, 1h, Si基板), (d) 熱処理後 (1000°C, 1h, Pt基板)

の(a)は基準となるPbTiO₃粉末, (b)は作製直後, (c)はSi基板で熱処理後, の結果である. BaTiO₃の場合と異なり, 最良の薄膜は600°Cで2hの熱処理の時に得られた. やはり, 作製直後(b)では粉末(a)と比較すると全く異なったパターンが現れ, 熱処理に伴いPbTiO₃特有のシグナルに変化した. PbTiO₃においても, 熱処理によって原子の再配列・再結合が行われて, PbOとTiO₂に分離していたものが, PbTiO₃へと再構成されることがわかった.

本研究において, 廉価な電子ビーム蒸着法でも良質の強誘電体薄膜を作製し評価することができた.

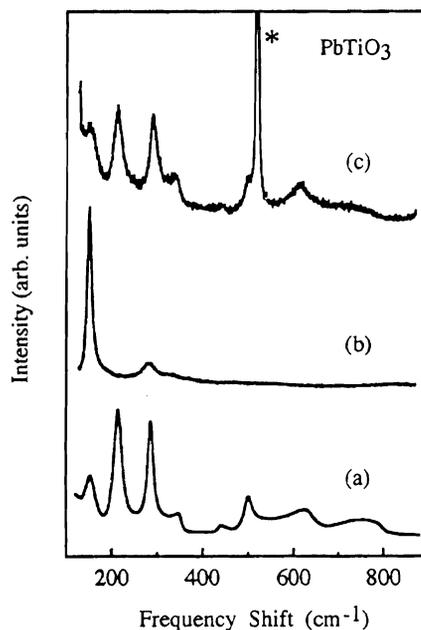


図18 PbTiO₃のラマンスペクトル
(a) PbTiO₃粉末, (b) 作製直後, (c) 熱処理後 (600°C, 2h, Si基板, *印は基板として用いたSiのシグナル)

おわりに

最後に, 本稿の内容は主として室蘭工業大学平成5年度特定研究費補助金により行われたものであり, 1., 2.は上田勇治, 池田正二, 3.は松田瑞史, 4.は近澤進, 5.は酒井彰が執筆した.

参考文献

(1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen va Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich at J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.

- (2) S. S. P. Parkin, R. Bhadra and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2152.
- (3) Y. Ueda, N. Hataya and H. Zaman, *J. Magn. Magn. Mater.* 156 (1996) 350.
- (4) Y. Ueda and M. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L1403.
- (5) Y. Ueda and N. Kikuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 1779.
- (6) W. Schwarzacher and D. S. Lashmore, *IEEE Trans. Mag.* 32 (1996) 3133.
- (7) A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3745.
- (8) J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3749.
- (9) Y. Ueda and S. Ikeda, *Mater. Trans. JIM* 36 (1995) 384.
- (10) Y. Ueda, S. Ikeda, S. Moriwaki and M. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) L1059.
- (11) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D.R. Wilhoit and D. Mauri, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1297.
- (12) Y. Ueda, T. Houga, A. Yamada and H. Zaman, *J. Magn. Soc. Jpn.*, in press.
- (13) H. Zaman, A. Yamada, H. Fukuda and Y. Ueda, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 565.
- (14) A. F. Mayadas, R. B. Lifshitz and J. J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 1287.
- (15) G. Oya, M. Koisha and Y. Sawada, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 1440.
- (16) J. H. Claassen, S. A. Wolf, S. B. Qadri and L. D. Jones, *J. Cryst. Growth* 81 (1987) 557.
- (17) W. H. Henkels and C. J. Kircher, *IEEE Trans. Magn.* 13 (1977) 63.
- (18) E. Zeldov, A. I. Larkin, V. B. Geshkenbein, M. Konczykowski, D. Majer, B. Khaykovich, V.M. Vinokur and H. Shtrikman, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 1428.
- (19) T. P. Orlando, E. J. McNiff, Jr., S. Foner and M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 4545.
- (20) 菊池俊宏, 山下堅也, 菊池真樹, 近澤進, 永田正一, 第33回応用物理学会北海道支部学術講演会講演予稿集 (1997) p.27; 菊池俊宏, 平成9年度室蘭工業大学修士学位論文
- (21) J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 9266.
- (22) S. Zhan and P. M. Levy, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 5315.
- (23) J. H. Kim, J. Q. Xiao, C. L. Chen, Z. Tesanovic and L. Xing, *Solid State Commun.* 89 (1994) 157.
- (24) R. W. Chantrell, J. Popplewell and S. W. Charles, *IEEE Trans. Magn.* 14 (1978) 975.
- (25) T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane and S. Chikazawa, *J. Magn. Magn. Mater.* 154 (1996) 59.
- (26) E. Ching-Prado, R. S. Katiyar and J. J. Santiago-Aviles, *J. Raman Spectrosc.* 25 (1994) 215.
- (27) D. L. Kaiser, M. D. Vaudin, G. Gillen, C. -S. Hwang, L. H. Robins and L. D. Rotter, *J. Cryst. Growth* 137 (1994) 136.