

配列微小磁性体・複合多層磁性膜を用いたセンサーデバイスの研究

大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル科学専攻 山本雅彦、中谷亮一、遠藤 恭

1. はじめに

近年の科学技術の進歩に伴い、より高次元の機能を有する電子デバイス技術の実現が要求されている。我々は、上記のような新機能センサーデバイスの要素技術を確立するために、ナノメートルスケールの厚さを有する磁性材料からなる多層膜、ナノメートルスケールの平面的スケールを有する微小磁性体の材料物性についての検討を行っている。現在、(1) 磁性層と希土類金属層からなる積層膜の水素吸蔵による半導体化、強磁性化・非磁性化、体積膨張効果などを利用した新機能デバイスの基礎研究、(2) 金属層と半導体・絶縁体層を積層した多層膜における磁気特性を、光・磁場・電場により制御した高感度センサーデバイスの基礎研究、などの材料基礎研究を行っている。また、(3) 超微細リソグラフィにより作製した微小配列磁性体、(4) 原子スケール配列構造を有する特殊基板上に自己組織化させた超微小磁性ドット、等の創製を行い、情報メモリデバイスあるいは磁界センサーなどに応用する材料基礎研究を行っている。

2. Mn 層を含む積層膜での強磁性発現

2-1 Mn 系磁性材料

Mn は、978 K 以下の温度で α 構造を有し、95 K 以下で反強磁性を示す。しかし、Mn は大きなスピン磁気モーメントを有するため、他の元素との合金化などにより、室温での強磁性および反強磁性を発現することが知られている。実際に、現在のコンピュータ用の外部記憶装置であるハードディスク装置の情報読み出し用磁気ヘッドには、Mn 系の反強磁性材料が用いられている。このように、一般的に、Mn の磁性は、結晶構造、原子間距離、隣接原子の種類などにより、多彩な磁性を発現し、興味深い。しかし、多彩な磁性を発現するために、Mn を含む材料にはまだ不明な点が多い。

本研究では、光、電場、磁場に感応するセンサーデバイス材料として、Mn 層、Si 層、半金属層を含む強磁性積層膜に着目し、その積層構造・構成材料・電気特性の検討を行った。

2-2 実験方法

ガラス基板および Si 基板上に、イオンビームスパッタリング装置により Mn 系積層膜を形成した。それぞれの積層膜に対して、真空中において、500-750 K の温度で 1 時間熱処理を行った。積層膜の構造は X 線回折により評価した。磁気特性は振動試料型磁力計および SQUID を用いて測定した。また、電気抵抗を 4 端子法で測定した。

2-3 C/Mn/C/Si 積層膜

本研究で作製した C/Mn/C/Si 積層膜⁽¹⁾の断面構造を図 1 に示す。図のように、基板上に Si (6 nm)、C (0.5 nm)、Mn (6 nm)、C (0.5 nm) の順に 2 周期積層してある。

623 K で熱処理した積層膜の室温での磁化曲線を図 2 に示す。図には、比較として Mn/Si 積層膜、Mn/C 積層膜、Mn/SiC 積層膜の磁化曲線も示してある。図のように、Mn/Si 積層膜、Mn/C 積層膜、Mn/SiC 積層膜は強磁性を示さない。これに対し、C/Mn/C/Si 積層膜は室温で強磁性を示す。このことより、室温

での強磁性の発現には、Mn/C/Si あるいは Si/C/Mn の積層構造が必要であることがわかる。

積層膜に対する熱処理の効果を調べるために、種々の温度で積層膜を熱処理した。結果を図 3 に示す。図のように、熱処理を行っていない試料および 573 K で熱処理を行った試料は強磁性を示さない。これに対し、603 K 以上の温度で熱処理した試料は強磁性を示す。

熱処理温度と C/Mn/C/Si 積層膜の室温での飽和磁化との関係を図 4 に示す。図のように、強磁性の発現には 570 K 以上の温度での熱処理が必要である。660 K 程度の温度での熱処理により、最も高い飽和磁化を得ることができる。さらに高い温度で熱処理を行うと、飽和磁化は低下する。

熱処理による強磁性発現の原因について調べるため、各温度で熱処理した試料の構造を X 線回折により調べた。図 5 に結果を示す。この図において、30° 付近のブロードなピークは、ガラス基板の回折である。また、40° 付近のピークは、 α 構造の Mn(400) の回折である。磁化測定の結果、この図の 593 K 以下の温度で熱処理した試料は強磁性を示さないことがわかっている。613 K 以上の温度で熱処理した試料は強磁性を示す。図のように、強磁性を示す試料の Mn(400) は比較的強くなる。従って、

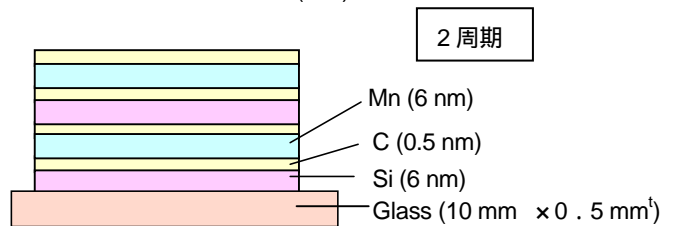


図 1 C/Mn/C/Si 積層膜の構造。

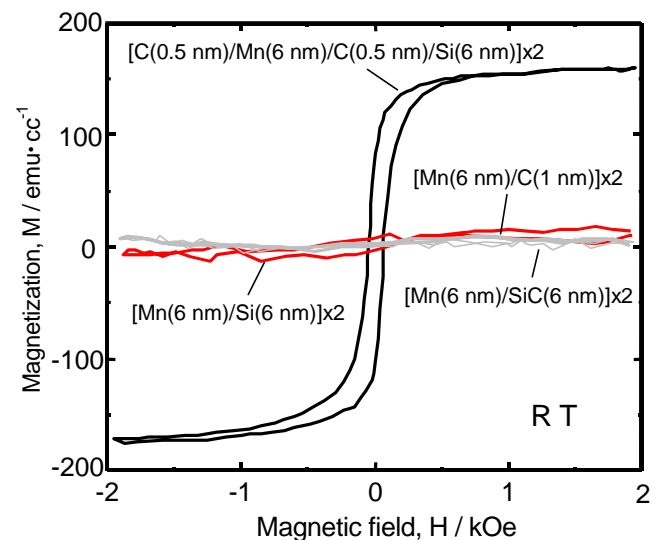


図 2 623 K で熱処理した C/Mn/C/Si, Mn/Si, Mn/C, Mn/SiC 積層膜の磁化曲線。

熱処理による構造変化が強磁性の発現に寄与しているものと考えられるが、Mn層自体は強磁性を示すものとは考えられず、現状のところは、強磁性の発現の原因は特定できていない。

図6には、653 Kで熱処理を行った各種積層構造の積層膜の飽和磁化を示してある。図のように、積層数が増加すると、飽和磁化が増加する傾向が見られる。図中の点線は、Mn/C/SiあるいはSi/C/Mnの積層構造が増加することにより飽和磁化が増加するものと仮定した場合の飽和磁化の変化である。実験値は、ある程度、点線に従った変化を示す。

次に、C/Mn/C/Si積層膜の電気抵抗の温度依存性について調

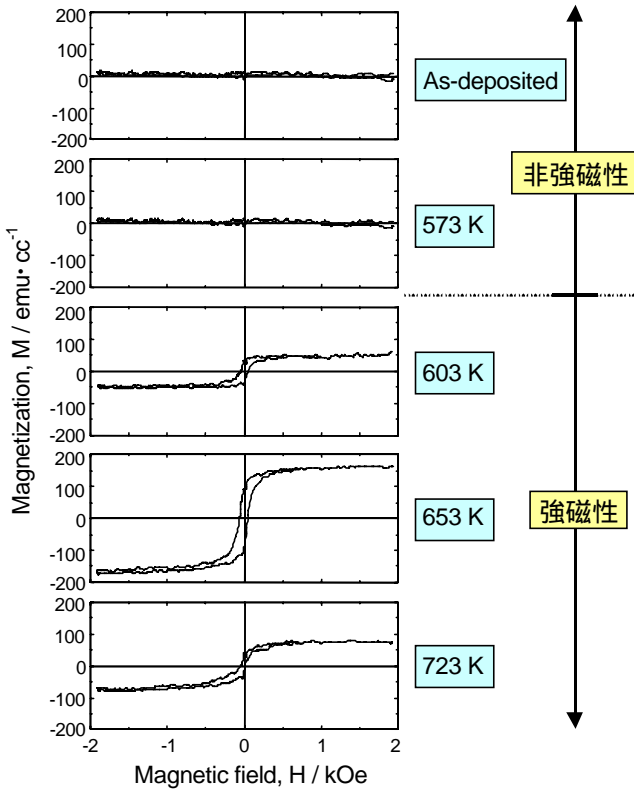


図3 種々の温度で熱処理したC/Mn/C/Si積層膜の磁化曲線。

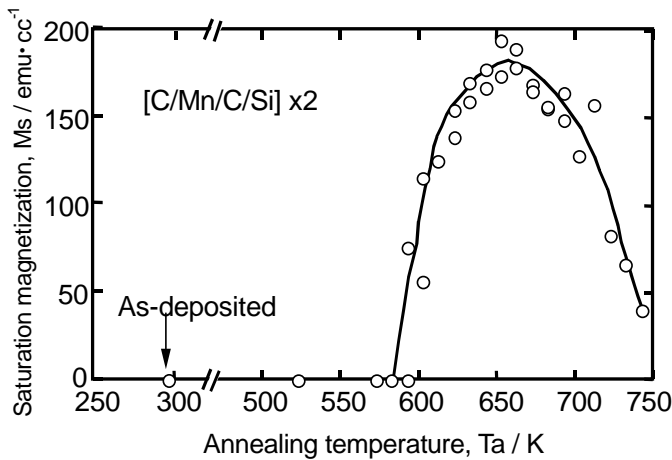


図4 C/Mn/C/Si積層膜における飽和磁化の熱処理温度依存性。

べた。結果を図7に示す。挿入図に示すように、電気抵抗は、膜面垂直方向に電流を流して測定した。図のように、C/Mn/C/Si積層膜の電気抵抗は、温度低下とともに増加する傾向を示す。このことは、C/Mn/C/Si積層膜は半導体的な電気特性を示すことを表している。さらにこの結果より、C/Mn/C/Si積層膜のエネルギーギャップを求めたところ、約0.1 eVであった。従って、積層膜は半導体的な電気特性を示すが、エネルギーギャップは非常に狭いことがわかった。

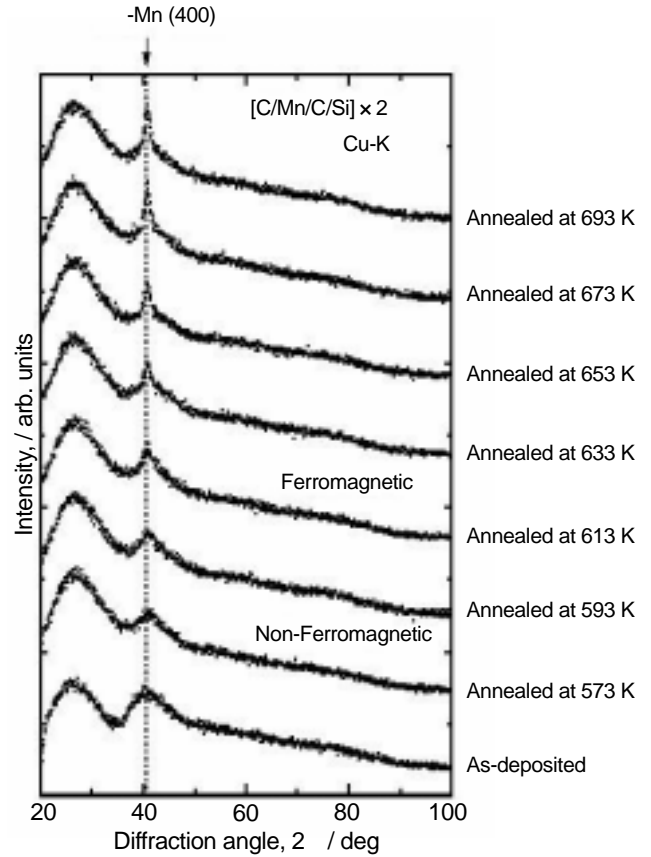


図5 種々の温度で熱処理したC/Mn/C/Si積層膜のX線回折プロファイル。

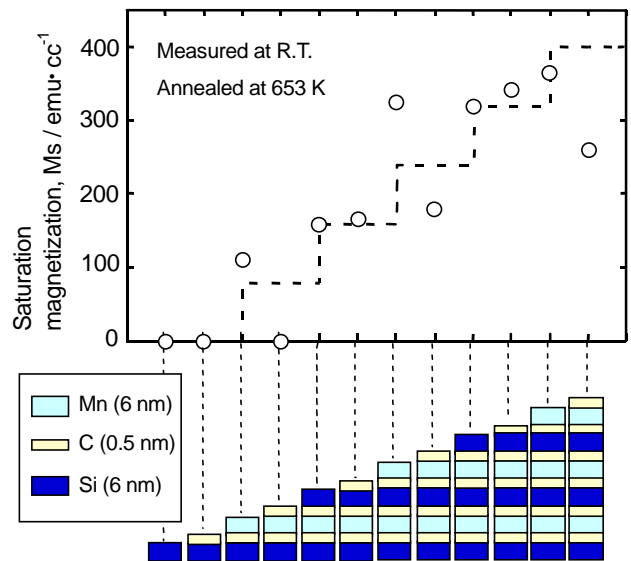


図6 積層周期数によるC/Mn/C/Si積層膜の飽和磁化の変化。

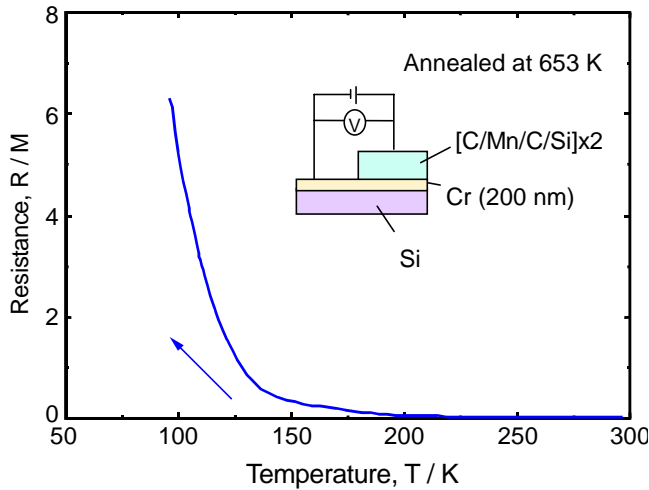


図7 C/Mn/C/Si 積層膜の電気抵抗の温度依存性。

2-4 Mn/X/Si (X=C, B, BN, B₄C, SiC) 積層膜

前述のように、熱処理を行った C/Mn/C/Si 積層膜は室温での強磁性を発現する。これには、Mn 層と Si 層との間に形成した C 層が寄与しているものと考えられる。そこで、本研究では、強磁性を発現する Mn/C/Si の単位積層膜の C 層を他の元素あるいは化合物に置き換え、積層膜の強磁性発現について検討した。C 層を置換する材料としては、今回は周期律表で C の近くに位置する半金属材料およびそれらの化合物を用いた。

本研究で作製した Mn/X/Si (X=C, B, BN, B₄C, SiC) 積層膜の断面構造を図 8 に示す。図のように、基板上に Si (6 nm)、半金属材料層 (0.5 nm)、Mn (6 nm) の順に積層してある。SiC 層に関しては、その半分の原子が Si であるため、1 nm の層厚とした。また、C は前節に述べた実験との整合性のために加えた。

図 9 に 693 K で熱処理を行った積層膜の室温での磁化曲線を示す。この熱処理温度は、種々の積層膜に対し熱処理を行った結果、その積層膜の多くが強磁性を発現することがわかっている温度である。積層膜は室温で強磁性を示さない。但し、後述のように、Mn/B₄C/Si 積層膜は、さらに高い温度で熱処理を行うと、室温でも強磁性を示すようになる。

図 10 に 693 K で熱処理を行った積層膜の 77 K での磁化曲線を示す。77 K では、各積層膜は強磁性を示す。Mn/B₄C/Si 積層膜の飽和磁化は、比較的低いが、これは後述のように熱処理温度が不足しているためである。

図 11 に各積層膜における飽和磁化の熱処理温度依存性を示す。測定温度は室温である。また、図には、比較のために、Mn/C/Si 積層膜の結果も示してある。Mn/C/Si 積層膜は、600 K 以上の温度での熱処理により、急激に飽和磁化が増加する。この結果は図 4 に示す、2 周期積層した積層膜での結果とほぼ同様である。Mn/B/Si 積層膜、Mn/BN/Si 積層膜、Mn/SiC/Si 積層膜は、どの温度で熱処理を行っても室温で強磁性を示さない。これに対し、Mn/B₄C/Si 積層膜は、700 K 以上の温度で熱処理を行うと、強磁性を示すようになる。従って、図 9 において、Mn/B₄C/Si 積層膜が強磁性を示さなかったのは、熱処理温度が不足しているためであることがわかる。しかし、さらに高い 760 K 以上の温度で熱処理を行うと、再び、室温では強磁性を示さなくなる。

図 10 に示すように、室温で強磁性を示さなかった Mn/B/Si 積層膜、Mn/BN/Si 積層膜、Mn/SiC/Si 積層膜は、77 K の温度では強磁性を示す。そこで、各積層膜における 77 K での飽和磁化の熱処理温度依存性を調べた。結果を図 12 に示す。図のよう

に、各積層膜は、適度な温度での熱処理により強磁性を示すようになる。Mn/C/Si 積層膜、Mn/SiC/Si 積層膜、Mn/BN/Si 積層膜は、600 K 以上の温度での熱処理により強磁性を示す。これに対し、Mn/B/Si 積層膜は 660 K、Mn/B₄C/Si 積層膜は 700 K 以上の温度で強磁性を示すようになる。また、各積層膜は、所定の温度以上で熱処理を行うと、飽和磁化が低下する傾向を示す。

次に各積層膜の飽和磁化の温度依存性を測定した。測定結果を図 13 に示す。それぞれの積層膜に対し、適正な温度で熱処理をした後、飽和磁化の温度依存性を測定した。図に示すように、

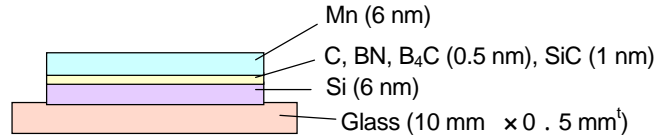


図8 Mn/X/Si (X=C, B, BN, B₄C, SiC)の積層膜の構造。

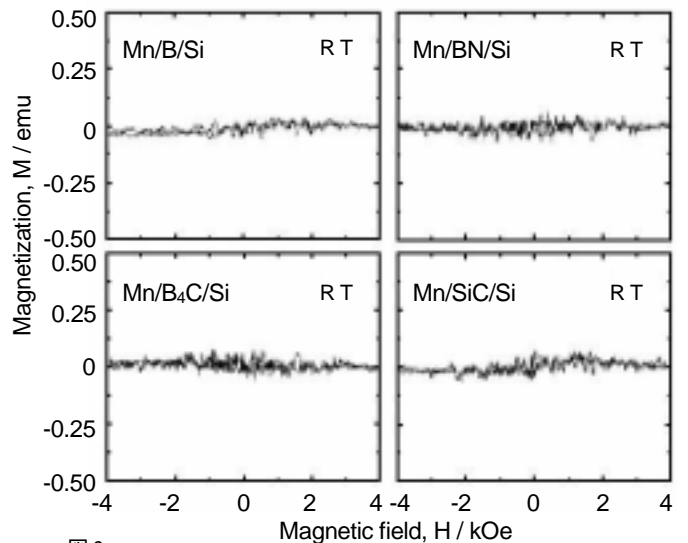


図9 693 K で熱処理した Mn/X/Si (X=B, BN, B₄C, SiC) 積層膜の室温での磁化曲線。

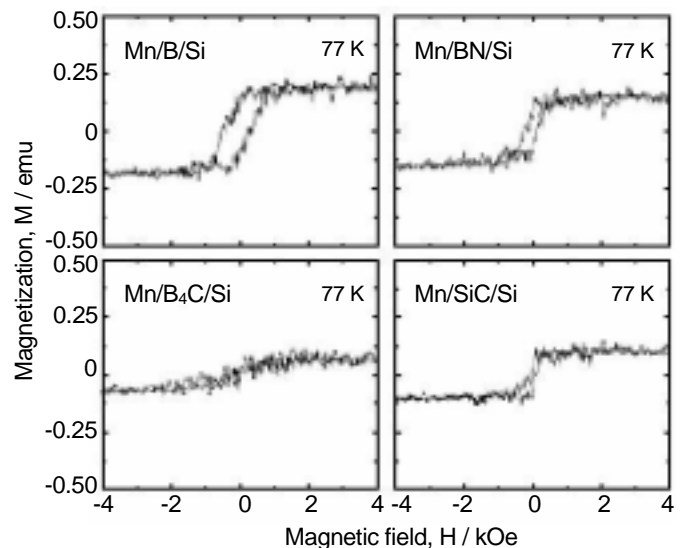


図10 693 K で熱処理した Mn/X/Si (X=B, BN, B₄C, SiC) 積層膜の 77 K での磁化曲線。

温度の上昇とともに、飽和磁化は低下する。Mn/B₄C/Si 積層膜については、約 100 K で飽和磁化の変化に変曲点が見られる。これは、Mn/B₄C/Si 積層膜が 2 種類の異なるキュリー温度を有する強磁性体を含んでいることを示す。全ての積層膜のキュリー温度は室温近傍にある。測定結果から求めた各積層膜のキュリー温度を表 1 に示す。Mn/B₄C/Si 積層膜は、比較的、キュリー温度が高く、測定結果の外挿によるキュリー温度の決定はできなかった。

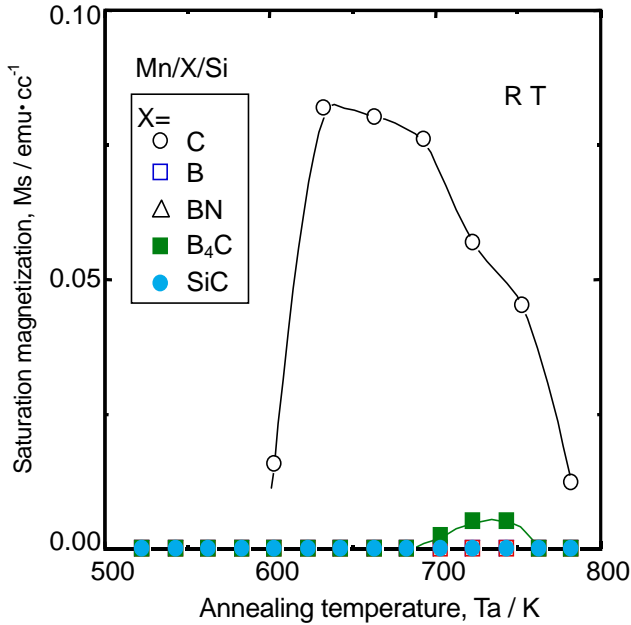


図 11 Mn/X/Si (X=C, B, BN, B₄C, SiC) 積層膜の飽和磁化の熱処理温度依存性。

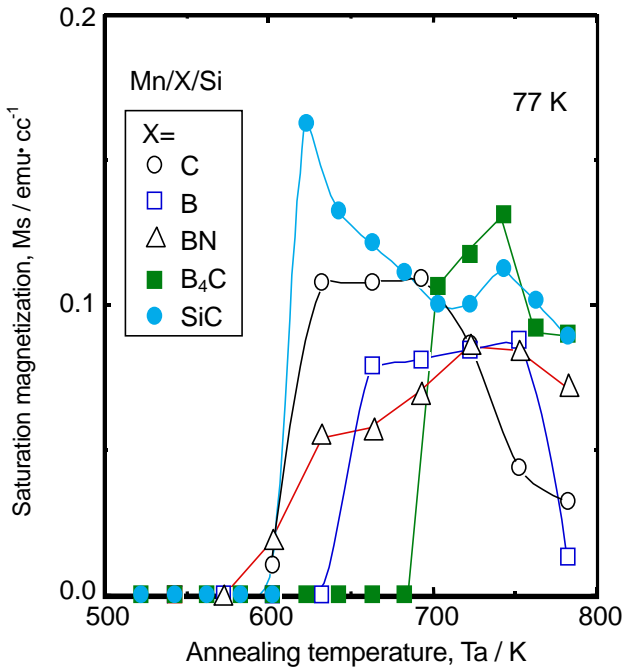


図 12 Mn/X/Si (X=C, B, BN, B₄C, SiC) 積層膜の飽和磁化の熱処理温度依存性。

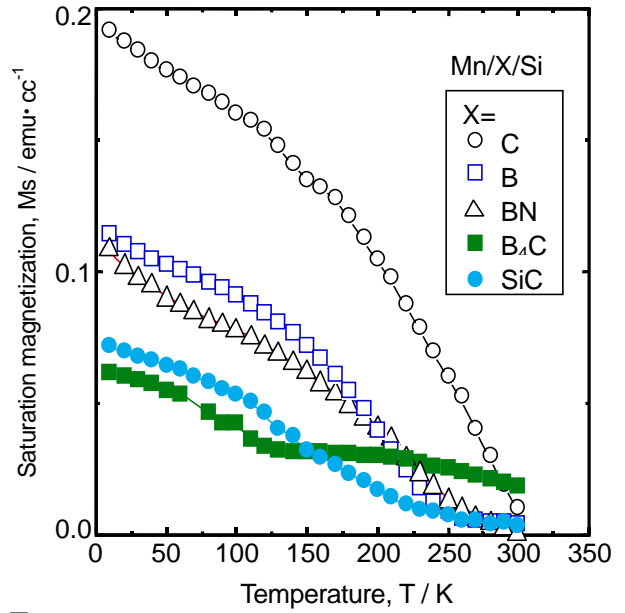


図 13 Mn/X/Si (X=C, B, BN, B₄C, SiC) 積層膜の飽和磁化の温度依存性。

表 1 各種積層膜のキュリー温度。

Mn/C/Si	310 K
Mn/B/Si	260 K
Mn/BN/Si	290 K
Mn/B ₄ C/Si	> 350 K
Mn/SiC/Si	300 K

3. 強磁性金属/半導体多層膜の構造と磁気特性

3-1 強磁性金属/半導体多層膜

スピンを有する強磁性金属とキャリアを有する半導体を組み合わせた多層膜では、その磁気特性をさまざまな外部パラメータ（光・熱・電場・磁場）により制御した高感度センサーデバイスの創製を最終目標として、その基礎物性の検討が行われている。なかでも、ZnO や AlN などの結晶化ワイドギャップ半導体をスペーサ層に用いて強磁性金属と組み合わせた多層膜を作製できれば、界面相互拡散の低減や界面格子整合による界面でのスピン偏極度の低下の抑制が期待される。このことから、高感度センサーデバイスへの応用が大幅に前進することが期待される。しかし、極薄結晶化ワイドギャップ半導体層と強磁性 3d 遷移金属を組み合わせた多層膜の研究はほとんど行われておらず、上記の目的を達成するためには、強磁性金属/半導体多層膜の作製と基礎物性の検討が必要である。

本研究では、さまざまな外部パラメータ（光・熱・電場・磁場）により制御した高感度センサーデバイス材料の構築を目指して、強磁性 3d 遷移金属として Fe を、結晶化ワイドギャップ半導体として ZnO を用いた強磁性金属/半導体多層膜の構造と磁気特性の検討を行った。

3-2 実験方法

表面自然酸化した Si 基板の上に、DC マグネトロンスパッタリング装置により Fe/ZnO 多層膜を形成した。作製した多層膜の構成は、Fe 層厚を 3 nm 一定として、ZnO 層厚を 0.3 - 5 nm 厚と系統的に変化させて交互に積層した多層膜であり、総積層数は 10 である。酸化防止のために、多層膜表面を ZnO 層で覆っている。

多層膜の積層構造・結晶構造は小角 X 線回折により評価した。また、磁気特性は振動試料型磁力計を用いて評価した。伝導性は直流四探針法により評価した。

3-3 Fe/ZnO 多層膜

Fe(3 nm)/ZnO(t_{ZnO} nm)多層膜の小角 X 線回折プロファイルを図 14 に示す。積層周期に起因する多数の回折ピークが観測された。これらの回折ピーク間に観測されるフリンジは積層周期数に起因する衛星反射である。この結果から、Fe/ZnO 多層膜は良好な積層構造を有していることがわかった。また、得られた小角 X 線回折プロファイルから多層膜の人工格子周期()を求めた。その結果を図 15 に示す。は、ZnO 層厚に比例して増加し、破線で示した設計値とほぼ一致している。これは、Fe/ZnO 界面での相互拡散が抑制されているためと考えられる。この界面相互拡散の抑制を確認するために、Fe/ZnO 多層膜における各 Fe 層あたりの飽和磁化 (M_s) の ZnO 層厚依存性を検討した。図 16 からわかるように、 M_s はバルク Fe の飽和磁化 (1715 G) とほぼ一致しており、界面での相互拡散がほとんど生じていないことが確認できる。

次に、Fe/ZnO 多層膜の結晶構造を検討するために、高角 X 線回折測定を行った。得られた高角 X 線回折プロファイルを図 17 に示す。0.5 nm 以下の非常に薄い ZnO 層厚領域では、Fe (110) に起因する回折ピークが観測され、ZnO 層の回折ピークは観測されなかった。これは、ZnO 層が部分的に積層欠陥によるブリッジングを引き起こして、上下 Fe 層が貫通したためと考えられる。また、0.5 nm よりも厚い ZnO 層厚領域では、Fe (110)回折ピークと ZnO (002)回折ピークが観測され、Fe 層は bcc-多結晶構造であり、ZnO 層は hcp-(001)配向となることがわかった。Fe (110)および ZnO(002)回折ピークを利用して、Scherrer の関

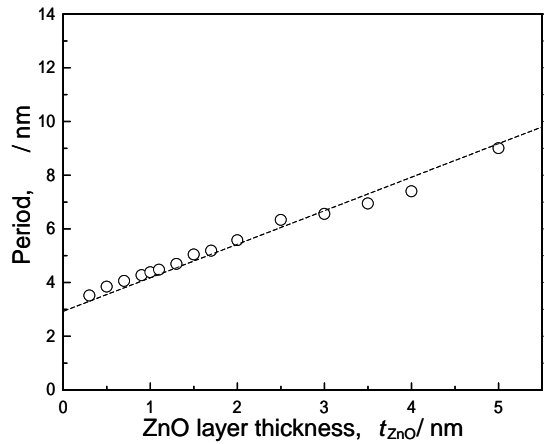


図 15
[Fe (3 nm)/ZnO (t_{ZnO} nm)]₁₀多層膜の人工格子周期の ZnO 層厚依存性。破線は設計値である。

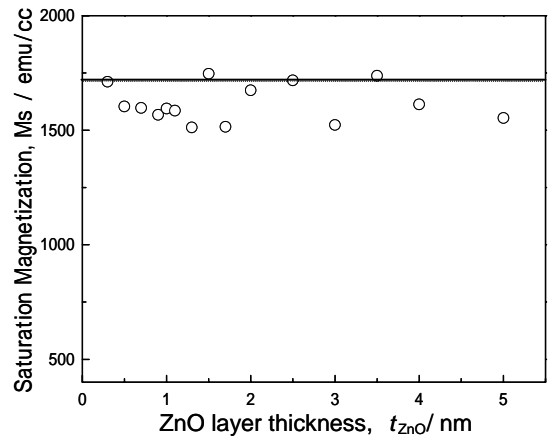


図 16
[Fe (3 nm)/ZnO (t_{ZnO} nm)]₁₀多層膜の飽和磁化(M_s)の ZnO 層厚依存性。実線は、Fe のバルク値 (1715 G) である。

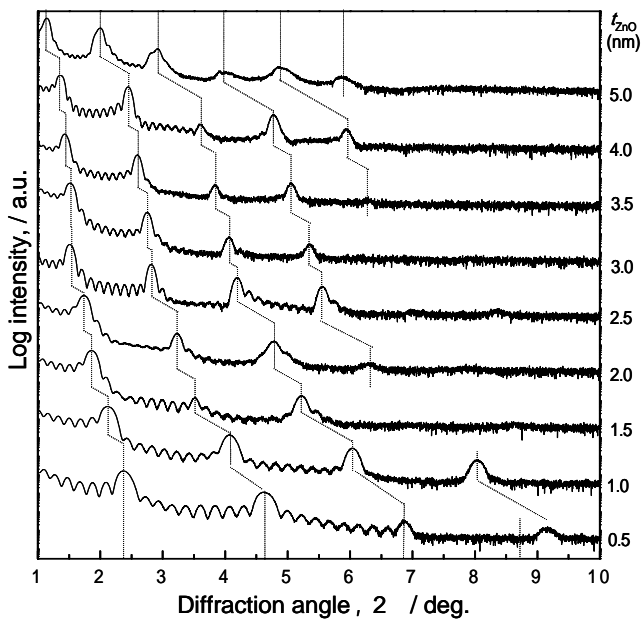


図 14
[Fe (3 nm)/ZnO (t_{ZnO} nm)]₁₀多層膜の小角 X 線回折プロファイル。

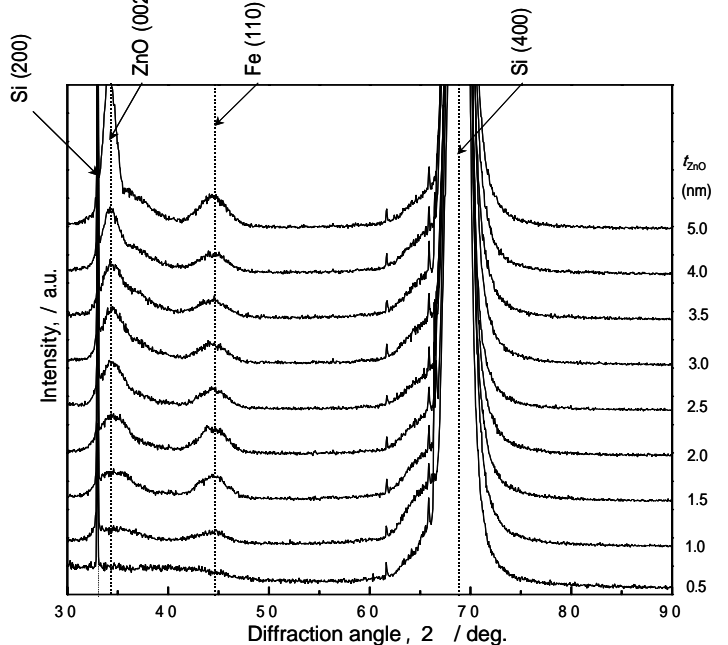


図 17
[Fe (3 nm)/ZnO (t_{ZnO} nm)]₁₀多層膜の高角 X 線回折プロファイル。

係式から膜面垂直方向の結晶学的コヒーレント長()を求めた。図 18 に示すように、0.5 nm よりも非常に薄い ZnO 層厚領域では、Fe(110)の は 12 nm であり、一層あたりの Fe 層厚をはるかに超えた値となっており、ZnO (002)の は 1 nm 以下となっている。これは、ZnO 層の不連続、すなわち積層欠陥によるブリッジングが引き起こされて、上下 Fe 層が貫通しているためと考えられる。0.5 nm 以上で 1.0 nm よりも薄い ZnO 層厚領域では、Fe (110)の は ZnO 層厚の増加とともに急激に減少する。ZnO (002)の は 1 nm から 2 nm へ変化した。これらの変化は、ZnO 層が不連続から連続な層へ変化したことを示している。また、1.0 nm 以上の厚い ZnO 層厚領域では、Fe(110)の は 3.0-4.0 nm であり、一層あたりの Fe 層厚分に相当する値である。ZnO (002)の は ZnO 層厚の増加とともに緩やかに増加している。これは、ZnO 層が連続層となり、多層膜が良好な積層状態になっていることを表わしている。

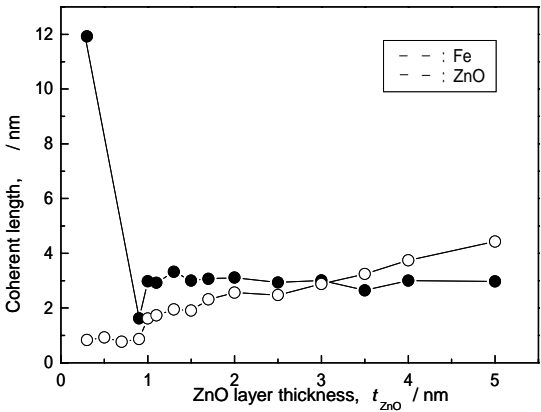


図 18
[Fe (3 nm)/ZnO (t_{ZnO} nm)]₁₀ 多層膜の膜面垂直方向の結晶学的コヒーレント長 () の ZnO 層厚依存性。
(: Fe (110) のコヒーレント長、 : ZnO (002) のコヒーレント長)

この ZnO 層の連続性の確認と伝導性の評価を行うために、ZnO 層厚を系統的に変化させた Fe/ZnO 多層膜の抵抗率を測定した。図 19 は、Fe/ZnO 多層膜の抵抗率()の ZnO 層厚依存性である。実線は、多層膜の等価回路として並列回路を仮定して、Fe の抵抗率(ρ_{Fe})を 60 μ · cm、ZnO 層の抵抗率(ρ_{ZnO})を として下記に示す式 (3-1) から求めた抵抗率である。

$$\rho = \frac{t_{Fe} + t_{ZnO}}{\frac{t_{Fe}}{\rho_{Fe}} + \frac{t_{ZnO}}{\rho_{ZnO}}} \quad (3-1)$$

ここでは、t_{Fe(ZnO)} および ρ_{Fe(ZnO)} は、一層あたりの Fe(ZnO)層厚および Fe(ZnO)層の抵抗率である。1.0 nm 以上の ZnO 層厚領域において、 は ZnO 層厚の増加とともに線形的に増加しており、並列回路から求めた抵抗率とほぼ一致している。このことから、ZnO 層の積層状態は連続的であり、その抵抗率()は非常に高くなっていることを確認できる。一方、1.0 nm よりも薄い ZnO 層厚領域において、 は並列回路から求めた抵抗率と一致していない。この結果は、結晶学的なコヒーレント長の ZnO 層厚依存性とほぼ一致しており、ZnO 層が不連続でありブリッジングを引き起こしていることを示している。

次に、このような積層・結晶構造を有する Fe/ZnO 多層膜の磁気特性について検討した。図 20 に示すように、Fe/ZnO 多層膜の残留磁化比(Mr/Ms)は、ZnO 層厚の増加とともに、1 から緩やかに減少して、1.5 nm 以上の ZnO 層厚領域において ~0.8 でほぼ一定となっている。また、Hs は、ZnO 層厚の増加とともに、緩やかに増加し、1.5 nm 以上の ZnO 層厚領域では、約 300 Oe

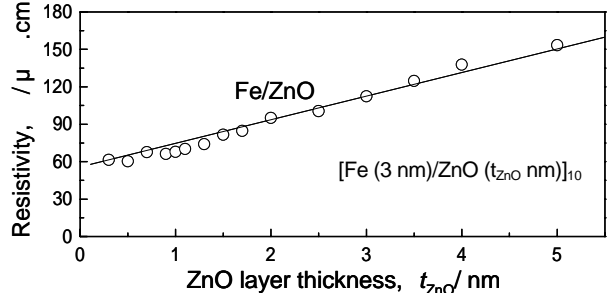


図 19
Fe/ZnO 多層膜の抵抗率()の ZnO 層厚依存性。

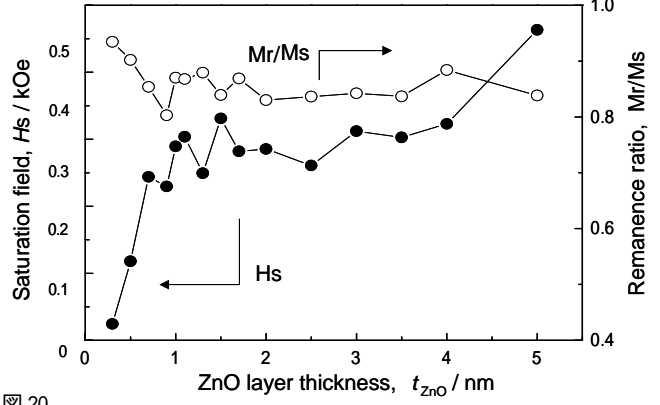


図 20
[Fe (3 nm)/ZnO (t_{ZnO} nm)]₁₀ 多層膜の飽和磁場(Hs)および残留磁化比(Mr/Ms)の ZnO 層厚依存性。

で一定である。これらの結果から、隣接 Fe 層間の磁気的な結合が ZnO 層厚の増加とともに、強磁性 (FM : Ferromagnetic) 結合から非結合 (NC : Non-coupled) へと遷移したと考えられる。

4. おわりに

Mn/X/Si (X=B, BN, B₄C, SiC, C)積層膜は、適切な温度で熱処理を行うことにより強磁性を示すようになる。また、電気的には半導体の特性を示す。これらのことから、積層膜は磁性半導体を含む可能性がある。磁性半導体の実用化に対しては、エネルギーギャップを広げる必要があるが、室温での磁性半導体の特性が得られれば、光、電場、磁場に感応する新しいセンサーデバイス材料としての応用の可能性が広がるものと考えられる。

また、Fe/ZnO 多層膜は、1.0 nm 以上の ZnO 層厚領域において、界面での相互拡散を引き起こさず、良好な積層状態を示す。この層厚領域の ZnO 層は hcp-(001)配向し、その抵抗率は非常に大きいことから、結晶化絶縁体もしくは半導体である。磁気特性については、隣接 Fe 層間の磁気的結合が ZnO 層厚の増加とともに強磁性結合から非結合へ遷移したと考えられる。これらの結果から、極薄で結晶化半導体特性を有する ZnO 層を介した隣接 Fe 層間の磁気的結合を、さまざまな外部パラメータ(光・熱・電場・磁場)により制御することが可能となれば、高感度センサーデバイス材料としての応用の可能性が広がるものと考えられる。

5. 文献

- (1) Ryoichi Nakatani, Takayuki Kusano, Hiroataka Yakame and Masahiko Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 5978 - 5981.
- (2) Ryoichi Nakatani, Hiroataka Yakame, Yasushi Endo and Masahiko Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 42 (2003) 印刷中.

