

TbFeCo 薄膜の組成と磁気特性に対する酸化の影響

原 亮介、諏訪部 永将、森田 昂暉、小林 政信、安川 雪子
(千葉工業大学)

Influence of film oxidation on composition and magnetic property in TbFeCo thin films

R. Hara, N. Suwabe, K. Morita, M. Kobayashi, and Y. Yasukawa

(Chiba Institute of Technology)

背景

TbFeCo は優れた磁気カー効果を有しており、我々は磁気カー効果を利用した超高感度磁気センサの開発を目指している。磁気センサの開発には、 $\pm 10^\circ$ 以上のカー回転角に加え優れた垂直磁気異方性の発現が必須である。しかし Tb は非常に酸化しやすく[1]、安定した垂直磁化膜の作製には様々な実験パラメータの厳密制御が必要である。そこで本研究では、TbFeCo 薄膜の酸化の抑制に注目し、検討を行った。本研究ではターゲットや Tb チップの清浄さと、薄膜組成および磁気特性の相関について評価したので報告する。

実験方法

Tb:Fe:Co = 22:66:12 at% の TbFeCo 合金ターゲット上に Tb チップを配置した複合ターゲット方式で、DC マグネトロンスパッタ法により成膜を行った。ターゲット面積当たりのスパッタパワーを 0.12 W/cm^2 とし、膜厚 65 nm の試料を作製した。振動試料型磁力計(VSM)を用いて室温における磁気特性を評価した。また、蛍光 X 線(XRF)で薄膜の組成を定量し、X 線光電子分光法(XPS)で薄膜の深さ方向の組成の定量と化学結合状態を評価した。

実験結果

プレスパッタ時のガス圧、成膜時のガス圧を共に 3m Torr とし、プレスパッタ時間 60 分、成膜時間約 20 分で作製した試料の膜面垂直方向の磁気特性を Fig.1 に示す。試料は垂直磁気異方性を示し、垂直方向では約 6.4 kOe の保磁力が観察された。また、Fig.2 は 3m Torr で施したプレスパッタ時間に対する薄膜中の Tb 量および垂直方向の保磁力を示す。Tb 量は約 25.5 at% で一定であったが、保磁力はプレスパッタ時間が 60 分以上になると約 6 kOe で飽和した。プレスパッタ時間が 20 分までの試料は、ターゲットと Tb チップ表面の酸化膜の清浄が不十分であり、これが成膜時に膜中に混入し、酸化 Tb が薄膜に含有したため保磁力が相対的に低かったと考えられる。一方でプレスパッタ時間 60 分以上の試料に見られる保磁力の飽和は、ターゲットとチップの酸化膜の清浄が十分であることを示唆する。これは XPS による薄膜深さ方向の組成分析結果とも一致する。以上から、プレスパッタによる薄膜原料の十分な清浄が、試料の垂直磁気異方性の発現に寄与したと考えられる[2]。

謝辞

本研究は科学研究費補助金の支援を受けた。また本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援により、東京大学で実施された。

参考文献

- 1) M. Mochida, T. Suzuki, IEEE Trans. Magn., **38**, (2002) 2096-2098.
- 2) M. Tofizur Rahman, et al., IEEE Trans. Magn., **41**, (2005) 2568-2570.

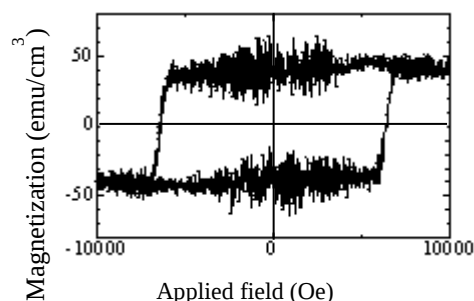


Fig.1 Perpendicular hysteresis loop of TbFeCo Film deposited at 3m Torr for 3 min. Pre-sputtering was performed 3 m Torr for 60 min before sputtering.

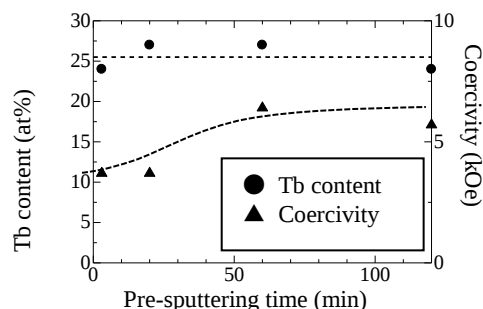


Fig.2 Tb contents and perpendicular coercivity values of TbFeCo films as a function of pre-sputtering time carried out 3m Torr.

EASA 法で成膜した磁性金属を内包するメソポーラスシリカ薄膜のバイアス電場の効果

市村明雄、榮岩哲二

(信州大学大学院 理工学系研究科 情報工学専攻)

Effect of bias voltage to mesoporous silica including magnetic metal formed by EASA method

Akio Ichimura, Tetsuji Haeiwa

(Faculty of Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Shinshu Univ.)

はじめに

磁性ナノワイヤや磁性ナノアレイ細線は、高感度磁気センサ材料として期待されており、一般にはリソグラフィ技術による表面加工によって研究されている。一方、界面活性剤の集合体を鋳型として形成されるメソポーラス材料の細孔を利用することで、リソグラフィでは困難な数 nm 径の太さの磁性ナノワイヤの規則配列が実現できると期待されている。A.Walcarius[1]らは EASA 法により表面に細孔を有するメソポーラス薄膜が成膜されることを報告している。我々は同方法による垂直配向メソポーラス薄膜を磁性ナノワイヤ合成の鋳型として利用することを試みているが、初期成長層に細孔を持たないスポンジ層が存在することが細孔内への磁性金属の充填を妨げていることが分かった。

本研究では、EASA 法によるメソポーラス薄膜の合成に先立ち、基板にバイアス電場を印加することで初期成長層の細孔率の向上を試みたので報告する。

実験方法

基板には Cu を真空蒸着したガラス基板及び低抵抗シリコンウェハー基板を用いた。界面活性剤には STAC(トリメチルステアリルアンモニウムクロリド)を用いた。成膜の 60 秒前に、外部の SUS 板と基板との間に、外部電源を用いて 0-500V の範囲のバイアス電圧を印加した。メソポーラスシリカ薄膜の成膜にはポテンショスタットを用い、銀-塩化銀参照電極に対し、-1.0V の電位を印加してメソポーラスシリカ薄膜を成膜した。成膜したメソポーラスシリカ薄膜は FE-SEM を用いて表面構造を観察し、磁化特性は試料振動型磁力計を用いて評価した。

実験結果

Fig1 にバイアス電圧 100V を印加した際の SEM 像を示す。赤線で囲った部分にはメソ孔が確認されず、スポンジ層であると考えられる。SEM 像から、スポンジ層を除いた領域の割合を細孔率とし、バイアス電場依存性を評価した。

Fig2 に細孔率のバイアス電圧依存性を示す。バイアス電圧 0V の時 35.1%であった。細孔率は、バイアス電圧 100V で最大 90.2%となり、それ以上の電圧では電圧の上昇とともに減少することが分かった。バイアス電圧を印加することによって、前駆体溶液内の STAC の陽イオンが基板付近に引き寄せられ、無バイアスに比べ STAC 濃度が増加し、自己組織化率を高め、細孔率が上がったと考えられる。

Fig3 に Co パルスめっきをしたメソポーラスシリカ薄膜の磁化曲線を示す。ヒステリシスの無い常磁性的な磁化曲線となった。Co は微粒子状態で孤立・分散しているものと思われる。Co による磁化が確認できたが、現状では Co による磁化がごく僅かであるため、めっき条件について更に検討する必要がある。

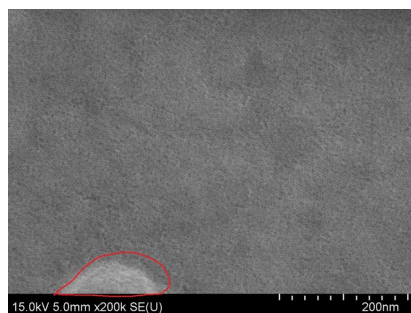


Fig1. Image of SEM

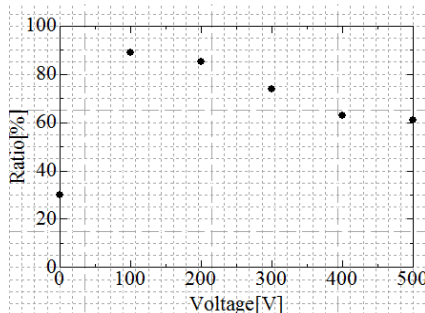


Fig2. Relationship of bias voltage and ratio of meso pore area

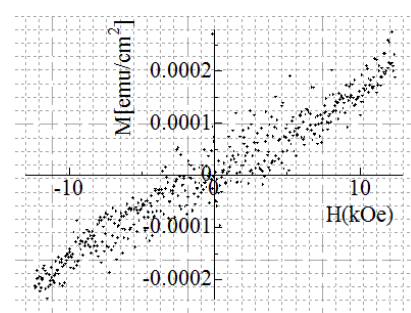


Fig3. Magnetization curve

謝辞

本研究は JSPS 科研費 15K05982 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] A.Goux, M.Etienne, E.Aubert, C.Lecomte, J.Ghanbaja, A.Walcarius. Master. 21, 731-741,(2009).

MgO(001)基板上に形成した Fe-Co-B 合金薄膜の構造と磁気特性

芹澤伽那¹・落合亮真¹・中村将大¹・川井哲郎¹・大竹充^{1,2}・二本正昭¹・桐野文良³・稲葉信幸⁴
(¹中央大, ²工学院大, ³東京藝大, ⁴山形大)

Structure and Magnetic Properties of Fe-Co-B Alloy Thin Films Deposited on MgO(001) Substrates

Kana Serizawa¹, Ryoma Ochiai¹, Masahiro Nakamura¹, Tetsuroh Kawai¹, Mitsuru Ohtake^{1,2},
Masaaki Futamoto¹, Fumiyoshi Kirino³, and Nobuyuki Inaba⁴
(¹Chuo Univ., ²Kogakuin Univ., ³Tokyo Univ. Arts, ⁴Yamagata Univ.)

はじめに Fe-Co-B 合金は代表的な軟磁性材料であり, その薄膜は磁気ヘッドや TMR センサーで用いられ, MRAM 電極層材料としても検討されている. 高 M_s を示す Fe と Co の組成が 7:3 付近の $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{B}_x$ (at. %) 膜は形成温度や B 組成に依存して bcc 結晶と非晶質で構造が変化することが知られている¹⁾. しかしながら, これらの条件が膜構造および磁気特性に及ぼす影響について系統的に調べた報告は殆どない. 本研究では, MgO(001)基板上に $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{B}_x$ 膜を, 基板温度を室温 (RT) から 600 °C, B 組成を $x=0$ から 15 at. % の範囲で変化させて形成し, 構造と磁気特性を調べた.

実験方法 膜形成には超高真空 RF マグネトロンスパッタリング装置を使用し, 基板上に 40 nm 厚の $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{100-x}\text{B}_x$ ($x=0-15$ at. %) 膜を形成した. 構造評価には RHEED および XRD, 表面形態観察には AFM, 磁化曲線測定には VSM, 磁歪測定には片持ち梁法を用いた.

実験結果 Fig. 1 に基板温度を変えて形成した $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{B}_5$ 膜の RHEED パターンを示す. RT から 600 °C で形成した全ての薄膜から, Fig. 1(a)に指数表示した回折点が観察された. この結果から, 薄膜は基板に対していずれもエピタキシャル成長していることが分かる. 結晶方位関係は,

$$\text{Fe-Co-B}(001)[110] \parallel \text{MgO}(001)[100]$$

であった. このとき, Fe-Co-B(001)格子は, MgO(001)格子に対して 45°回転した方位関係で形成されており, 格子不整合は-4%となる. Fig. 2 に面外および面内 XRD パターンを示す. 面外パターンでは Fe-Co-B 膜からの(002)反射, 面内パターンでは(200)反射が観察されている. これらの反射から面外格子定数 c および面内格子定数 a を算出し, その比 c/a を求めた. Fig. 3 に c/a の基板温度依存性を示す. RT で形成した場合, 基板との格子不整合によりもたらされる応力により Fe-Co-B 格子が歪んでいるが, 基板温度の上昇に伴い, 緩和される傾向が認められる. 当日は B 組成が構造と磁気特性に及ぼす影響についても報告する.

参考文献

- 1) S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 082508 (2008).

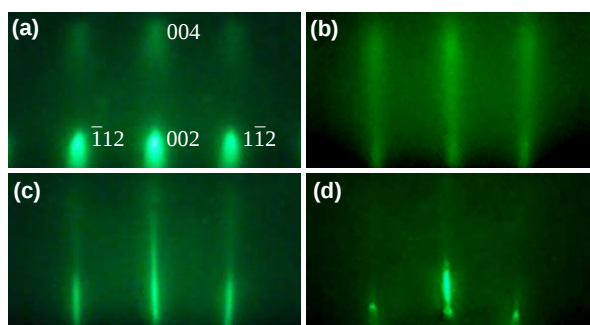


Fig. 1 RHEED patterns observed for $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{B}_5$ films deposited on MgO(001) substrates at (a) RT, (b) 200 °C, (c) 400 °C, and (d) 600 °C. The incident electron beam is parallel to MgO[100].

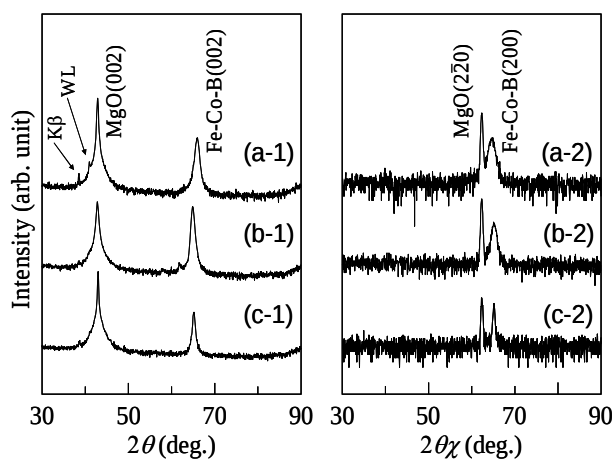


Fig. 2 (a-1)–(c-1) Out-of-plane and (a-2)–(c-2) in-plane XRD patterns of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{B}_5$ films deposited on MgO(001) substrates at (a) RT, (b) 400 °C, and (c) 600 °C. The scattering vector of in-plane XRD is parallel to MgO[110].

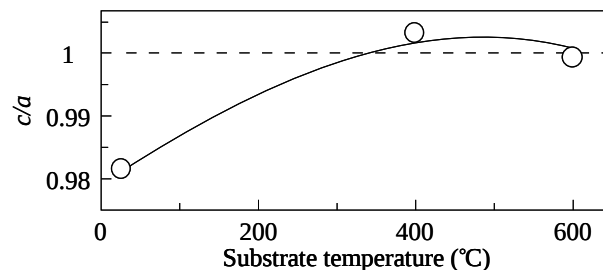


Fig. 3 Effect of substrate temperature on the c/a ratio of $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{95}\text{B}_5$ film.

fcc-Co(001)単結晶薄膜の磁歪挙動

川井哲郎¹・大竹充^{1,2}・二本正昭¹

(¹中央大, ²工学院大)

Magnetostrictive Behavior of fcc-Co(001) Single-Crystal Films

Tetsuroh Kawai¹, Mitsuru Ohtake^{1,2}, Masaaki Futamoto¹

(¹Chuo Univ., ²Kogakuin Univ.)

はじめに

スパッタや分子線エピタキシーで作製した Co 薄膜には準安定相である fcc 相が存在する¹⁾。その結晶磁気異方性など基本的な磁気特性が報告されており²⁾、安定相である hcp-Co とは異なった特性を示すことが知られている。しかし、fcc-Co 膜の磁歪挙動については詳細な報告がない。本研究では MgO 単結晶基板上に fcc-Co(001)単結晶薄膜を作製し、回転磁場中でその磁歪挙動を調べた。

実験方法

超高真空 RF マグネトロンスパッタ装置により MgO(001)単結晶基板上に Pd および Cu を下地層として厚さ 500 nm の Co 薄膜を基板温度 300 °C で作製した。試料の構成は MgO(001)/Pd(5 nm)/Cu(10 nm)/Co(500 nm)である。下地層は基板と Co 膜の格子不整合を緩和するように選んだ。RHEED と XRD により作製した Co 膜がエピタキシャル成長した fcc(001)単結晶膜であることを確認した。磁化曲線は VSM で、磁歪は片持ち梁法で最大 1.2 kOe の回転磁場中で測定した。磁歪算出に使用するヤング率とポアソン比については単結晶の弾性の異方性を考慮した計算値を用いた。

実験結果と考察

fcc-Co 膜のエピタキシャル成長方位関係は fcc-Co(001)[100] || MgO(001)[100] であった。Fig. 1 に磁化曲線を示す。磁化容易軸が<110>で困難軸が<100>である 4 回対称結晶磁気異方性を示し、異方性磁場は 0.6 kOe 程度である。Fig. 2 に回転磁場中の磁歪測定結果を示す。磁歪の観察方向は[100]である。出力波形は三角波状で磁場が大きくなるにつれてその振幅は大きくなり、異方性磁場を超える 0.9 kOe 付近で飽和に近づく。出力が三角波状となるのは困難軸方向で磁歪を観察した時の特徴であり、磁場の方向と磁化の方向とが一致しないためであり、修正一斉回転モデルで説明出来る³⁾。飽和した振幅から磁歪定数 λ_{100} を算出すると $\lambda_{100}=60 \times 10^{-6}$ となった。磁歪の正負は出力の位相から判断した。fcc-Ni-Co 合金の λ_{100} は Co リッチ側で大きな正磁歪を示すことが知られており⁴⁾、fcc-Co 膜の λ_{100} もその傾向を保っていると考えられる。また、第一原理計算でも fcc-Co の λ_{100} が大きな正の値を持つことが報告されており⁵⁾、本実験結果と一致する。

参考文献

- 1) D. Weller et al., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2097 (1994).
- 2) M. J. M. Pires et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 789 (2011).
- 3) T. Kawai et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, **39**, 181 (2015).
- 4) S. Kadowaki and M. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 279 (1994).
- 5) R. Q. Wu et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 1216 (1998).

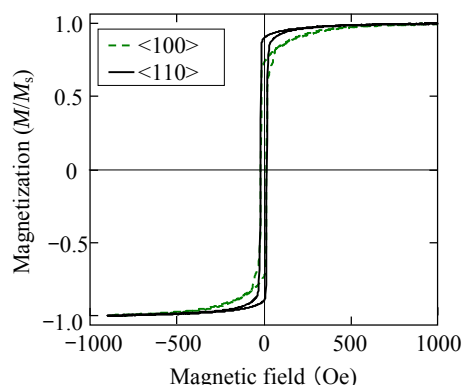


Fig. 1 Magnetization curves measured for fcc-Co(001) single-crystal film.

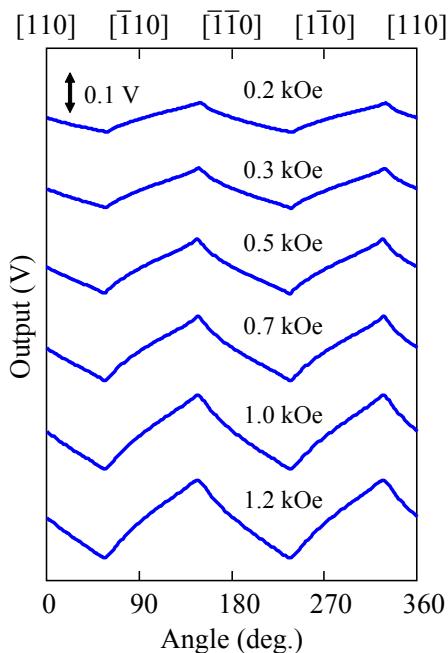


Fig. 2 Magnetostrictive behavior measured for fcc-Co(001) single-crystal film along fcc[100] under various magnetic fields.

Fe, Co を用いた誘導透過干渉フィルタのファラデー回転特性

宮本光教* **, 久保利哉*, 花田貴拓**, 井原敬人**, 佐藤敏郎**, 曾根原誠**
(*シチズンファインデバイス株式会社, **信州大学)

Faraday effect of Induced transmission filter with Fe, Co films

M. Miyamoto* **, T. Kubo*, T. Hanada**, H. Ihara**, T. Sato**, M. Sonehara**
(*Citizen Finedevice Co.,Ltd., **Shinsyu University)

はじめに

Fe, Co をはじめとする強磁性体は、極めて大きな磁気光学効果を持つ材料として古くから知られている。しかし、金属特有の極めて強い光吸収によって、特に透過光の利用は困難である。もし透過光を利用する場合は極薄膜として光路上に配置すべきであるが、薄膜を空間あるいは光学的に透明な媒質中に配置することを考えた場合、通常、透明媒体の屈折率は強磁性体のそれよりも圧倒的に小さく、その屈折率差から強い反射光が生じる。より多くの透過光を利用するデバイスにとっては反射光を抑制し透過光の利用効率を上げることが重要である。過去にも磁性体と誘電体膜を多層膜とした例が見られる¹⁾。本稿では、強磁性体と誘導透過干渉を併用した場合の光学特性とファラデー回転特性について示す。

実験方法

石英基板上に構造式: $(H/L)_2/H/M/H(L/H)_2$ ($H:Ta_2O_5$, $L:SiO_2$, $M:Fe, Co$) で表される DMD 型の誘導透過干渉フィルタを IAD 蒸着(Ion Assisted Deposition)によって形成した。ここで、H, L の物質およびその積層数は磁性体 M と光路媒質である石英 ($n=1.46$) とのアドミッタンス値が最小となるように理論計算から求め、決定した。このように形成された試料を光ファイバーで構成されたファラデー回転評価装置にて、 $\lambda=1550nm$ の光源を用いて測定した。

実験結果

Fig.1 に磁性層として Fe を用いた場合の誘導透過干渉フィルタの分光特性を示す。本構造において、磁性層 Fe の両側に隣接した多層膜の石英基板($n=1.46$)に対するアドミッタンス値は 1.32 となり、その反射損失は 0.247% である。このように反射損失を極めて小さくした結果、設計波長 $\lambda_c=1550nm$ におけるピーク透過率は、理論計算から得られたポテンシャル透過率と良く一致した。作製した磁性多層膜を用いて測定されたファラデー回転特性を Fig.2 に示す。磁性層として Fe65nm および Co50nm を用いた場合のファラデー回転角はそれぞれ 1.22deg.、1.21deg.(@10kOe)であった。これは印加磁場 10 kOe における磁化率と磁性体が磁気飽和した際のファラデー回転角文献値²⁾から計算された値に対して Fe は小さく、Co は大きい結果であった。

通常、磁性層を単体で配置した場合、膜内の多重反射によって磁性層の膜厚とファラデー回転角は線形の比例関係に無い。今回作製した多層膜のように、隣接した媒質に対してアドミッタンス値を最小とした構造においては、磁性層の膜厚に対するファラデー回転角は常に線形の比例関係を持つ。

参考文献

- 1) M.Inoue, K.Matsumoto, K.I.Arai, T.Fujii, M.Abe :
J.Magn.Magn.Mat.,196-197(1999)611-613
- 2) K.H.Clemens, J.Jaumann : Zeitschrift fur Physik.,173,135-148(1963)

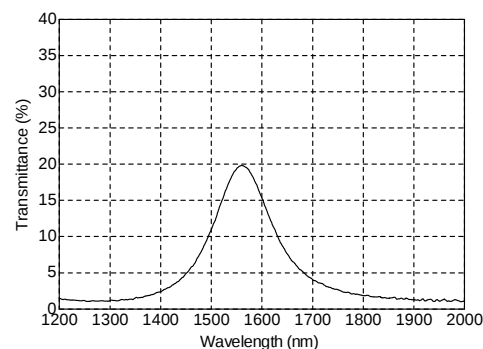


Fig.1 Spectrum of the filter with Fe65nm

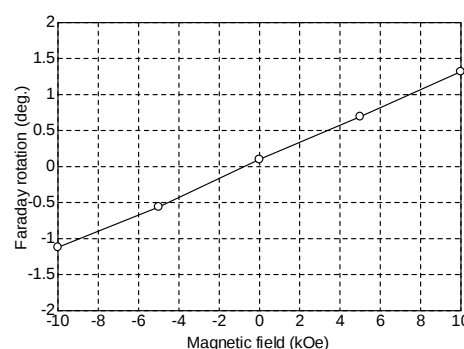


Fig.2 Faraday rotation angle of the filter with Fe65nm

高エネルギーイオン照射によるグラフェンへのヘテロ原子ドーピング

圓谷 志郎, 水口 将輝*, 渡邊 英雄**, 檜本 洋, 境 誠司

(量子科学技術研究開発機構, *東北大学金属材料研究所, **九州大学応用力学研究所)

Heteroatom doping into graphene by high energy ion irradiation

Shiro Entani, Masaki Mizuguchi*, Hideo Watanabe**, Hiroshi Naramoto, Seiji Sakai

(QuBS QST, *IMR Tohoku Univ., **RIAM Kyushu Univ.)

はじめに

グラフェンはスピン散乱の要因であるスピン-軌道相互作用が小さく、無機半導体を超えるキャリア移動度を示すことから、理想的なスピントロニクス・エレクトロニクス材料として注目されている。一方でグラフェンは、半金属的な電気伝導特性を示すことから、素子応用を実現するためには、バンドギャップの導入の必要性が指摘されている。有効な方法の一つにグラフェンへのヘテロ原子ドーピングがある。化学的手法を用いたフッ素原子等のグラフェンへのドーピングが報告されているが、同手法ではドーピング可能な原子種が限定されることに加えて位置選択的なドーピングが困難であるという問題がある。本研究では、化学的手法にかわる新たなグラフェンのヘテロ原子ドーピング法となる高エネルギーイオン照射によるドーピング法の開発を行った。

実験方法

Cu 箔に成長させたグラフェン上にヘテロ原子層を作製した (図 1)。ヘテロ原子層には 3 原子層の六方晶窒化ホウ素 (h-BN) または 100nm の膜厚の LiF を用いた。真空中において同ヘテロ界面に高エネルギーイオン ($2.4 \text{ MeV } ^{63}\text{Cu}^{2+}$) を照射した。イオン照射後の電子状態や原子構造を顕微ラマン分光および C K 吸収端 XAFS により評価した。

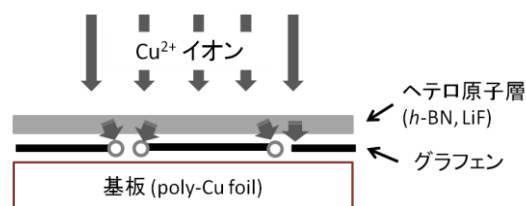


図 1: 高エネルギーイオン照射によるグラフェンへのヘテロ原子ドーピングの概念図。

実験結果

図 2 にイオン照射後の h-BN/グラフェンのラマンスペクトルを示す。G バンド (1580 cm^{-1}) の半値幅が増大するとともに、D バンド (1350 cm^{-1}) があらわれたことから、グラフェン中の欠陥の導入が明らかになった。さらに 2200 cm^{-1} 付近に CN 結合由来 ($\nu(\text{C}=\text{N})$) のピークが観察された。同ピーク強度は照射量の増大に伴い増大することが分かった。これらのことから、イオン照射によって窒素原子がグラフェン中に化学結合を形成することが明らかになった。同ヘテロ原子ドーピングは、電子励起相互作用が支配的なエネルギー領域 (数 MeV) のイオンビームをグラフェンに照射することによって、電子励起後の緩和過程で空間的に近接し同様に励起状態にあるヘテロ原子 (h-BN 層中の窒素原子) との間で結合の組換えが生じることに起因していると考えられる。講演では、LiF/グラフェンへのイオン照射によるフッ素原子のドーピングについても議論する予定である。

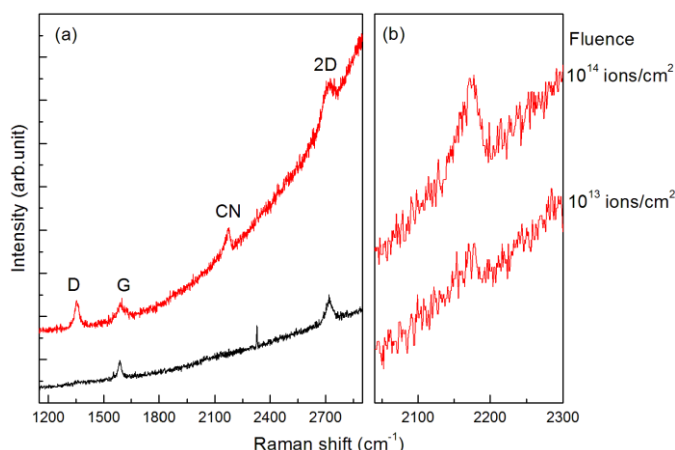


図 2: h-BN/グラフェンヘテロ構造へのイオン照射後のラマン分光スペクトル。(a)照射によって D バンドおよび $\nu(\text{C}=\text{N})$ 由来のピークがあらわれる。(b)照射量の増大に伴い $\nu(\text{C}=\text{N})$ ピークの強度が増大している。