

RF マグネトロンスパッタ法による ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(001)$ 層のエピタキシャル成長

渡邊 雅人
(公財)電磁材料研究所)

Epitaxial growth of ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(001)$ layer by RF magnetron sputtering
Masato Watanabe
(Research Institute for Electromagnetic Materials)

はじめに

α , β , γ , ϵ , ζ と5つある Fe_2O_3 の多形体の一つである ϵ 相は、斜方晶であり a 軸および b 軸方向にフェライトとしては強い結晶磁気異方性 ($K_a = 7.7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$, $K_b = 1.2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) を持つ一方、フェリ磁性体のため飽和磁化は 1.26 kG と小さく、このため異方性定数と飽和磁化の比である異方性磁界は非常に大きくなる(154 kOe). その結果、高保磁力(20 kOe)と高共鳴周波数(182 GHz)が得られている。また、室温でマルチフェロ特性を有することも知られているため、ミリ波電磁波吸収材料、磁気記録媒体およびマルチフェロを利用したデバイスなどへの応用展開が期待されている。しかし、 ϵ 相は準安定相のため合成が困難であり、現状その合成方法のほとんどがナノ粒子の化学合成あるいはPLDによるエピタキシャル成長の二つに限られている。今回、薄膜合成として工業的応用上重要となる RF マグネトロンスパッタ法によりエピタキシャル ϵ - Fe_2O_3 層の成長を試みたので、その結果について報告する。

実験方法

800°Cに加熱した $\text{SrTiO}_3(111)$ および YSZ(100)基板上に、 α - Fe_2O_3 焼結ターゲットを用い、 $\text{Ar}+\text{O}_2$ 混合ガスを導入した反応性 RF マグネトロンスパッタ法により成膜を行った。構造は高分解能 XRD, HAADF-STEM および極微電子線回折で、磁気特性は VSM で評価を行った。

実験結果

スパッタガス圧および $\text{Ar}+\text{O}_2$ スパッタガスの酸素流量比を変化させた成膜を検討した結果、スパッタ放電限界に近い 1 mTorr の低ガス圧および 25 %以上の高酸素ガス流量で c 軸配向した ϵ 相が生成することが XRD から確認された。低ガス圧ではスパッタ粒子の平均運動エネルギーが高くなるため、高いスパッタ粒子エネルギー、高酸素濃度雰囲気、高基板温度が ϵ 相生成に必要と考えられる。Fig. 1 の断面 TEM 観察および極微電子線回折から、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上に膜厚 5 nm 程度の ϵ 相エピタキシャル層が生成し、5 nm 以上の膜厚では α 相となることが確認された。一方 PLD による ϵ 相エピタキシャル成長では、100 nm 程度の膜厚試料が得られ、面内に3回対称の方位を持つ数 nm サイズの c 軸配向ナノドメインからなる微細構造を持つことが報告されており¹⁾、今回のスパッタ法による試料とは異なる組織が得られている。ヒステリシスカーブは、磁氣的にソフトな相とハードな相が混在した特徴を示した。

参考文献

- 1) M. Gich et al., Appl. Phys. Lett., 96 (2010) 112508.
- 2) M. Watanabe, Determinations Nanomed Nanotechnol. 1 (2019) DNN.000502, arXiv:1903.01022.

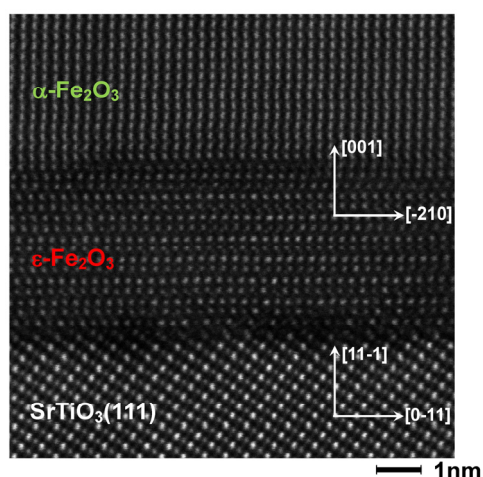


Fig.1 Cross sectional HAADF-STEM image for α/ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SrTiO}_3(111)$ film. ²⁾

反応性パルス DC スパッタリング成膜におけるターゲット中酸素濃度が BiFeO₃ 系薄膜の磁気・誘電特性へ及ぼす影響

°山本 大地, 吉村 哲
(秋田大学)

Influence of oxygen concentration of sputtering target on the magnetic and dielectric properties of BiFeO₃ based thin films in reactive pulsed DC sputtering method

°D. Yamamoto, and S. Yoshimura
(Akita Univ.)

1. はじめに 室温で反強磁性・強誘電性を有する BiFeO₃ の Bi³⁺ や Fe³⁺ を, 適切な価数を有する元素で置換することで, 強磁性が発現することが既に報告されている. 我々は, 反応性パルス DC スパッタリング法を用いて作製した (Bi,La)(Fe,Co)O₃ 薄膜において, 電圧駆動型磁気デバイス応用に有用な, 比較的高い飽和磁化 M_s (70 emu/cm³) かつ垂直磁気異方性を得ている¹⁾. 一方で, BiFeO₃ の誘電特性は試料中の酸素空孔の存在量に大きく関わることが示唆されており²⁾, この低減もデバイス応用上重要なことである. 本研究では, Bi の置換元素にランタノイド系元素である Gd を選択し, 酸素含有量の異なるターゲットを用いて作製した (Bi,Gd)(Fe,Co)O₃ (BGFCO) 薄膜の磁気および誘電特性を評価・比較することで, ターゲット素材を含めた成膜条件が, その磁気および誘電特性に及ぼす影響を検討した.

2. 実験方法 (Bi_{0.45}Gd_{0.55})(Fe,Co)O₃ 薄膜 (200 nm) を, 反応性パルス DC スパッタリング法を用いて, 熱酸化膜付き Si 基板上に Ta (5 nm)/Pt (100 nm) の下地層を成膜した後, 積層膜として作製した. 積層膜は, Ta を室温, Pt を 300°C, BGFCO を 695°C の基板温度で成膜した. スパッタリングターゲットには, Gd-Fe-O 粉末, Fe 粉末, Co 粉末を焼結させて作製した導電性ターゲットに Bi シートを配置したものを用いた. 使用したターゲットの組成は Fe₉Co₃Gd₂O₆ (GdFeO₃ 粉末使用: G1O3) と Fe₁₃Co₄Gd₃O₁₂ (Gd₃Fe₅O₁₂ 粉末使用: G1O4) の 2 種を用いた. 反応性パルス DC スパッタリング法におけるパルス条件として, 周波数を 100 kHz, 電力は 150 W, ON:OFF 比は 3:2 の一定値とした. 磁気測定は, 振動試料型磁力計 (VSM) により, 誘電測定は, BGFCO 積層膜の最表面に Pt ドット状電極 (φ100 μm) を成膜した後に, 強誘電体特性評価システムにより, それぞれ行った.

3. 結果 Fig.1 に, 酸素含有量の異なる二つのターゲットを用いて作製した BGFCO 薄膜の膜面内および垂直方向の $M-H$ 曲線を示す. M_s はどちらの薄膜試料でも 80 emu/cm³ 程度の比較的高い値が得られた. 保磁力 H_c に関しては G1O4 ターゲットを用いた方が小さい値を示した. Fig.2 に, 同薄膜試料の誘電特性を示す. G1O3 ターゲットを用いて作製した薄膜試料では明瞭なヒステリシスが確認できなかったことから, 常誘電性を有していると思われるが, G1O4 を用いた場合の薄膜試料では原点对称性が良く明瞭なヒステリシスを有する $P-E$ 曲線が得られていることから, 良好な強誘電特性が得られたと言える. 使用ターゲットにより強誘電特性の違いが生じた要因として, G1O4 ターゲットを用いた, 積極的に酸素を供給しながら成膜された試料では, 強誘電特性を劣化させる酸素空孔の発生が抑えられたためであると考えられる. そして, その酸素空孔の低減が, 外部磁場に対する磁壁移動を抑制するピンニングサイトの低減をもたらし, 保磁力が小さくなったと考えられる.

参考文献 1) 吉村 第42回日本磁気学会学術講演概要集, 13aA-5. 2) X. Qi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 062903 (2005)

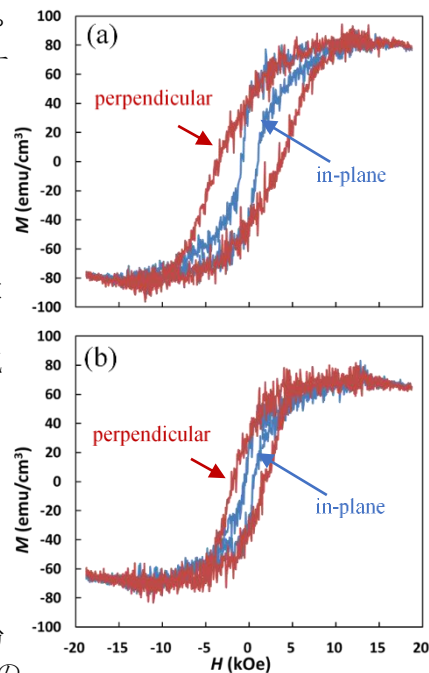


Fig.1 $M-H$ curves of BGFCO films fabricated by the target of (a)G1O3 and (b)G1O4.

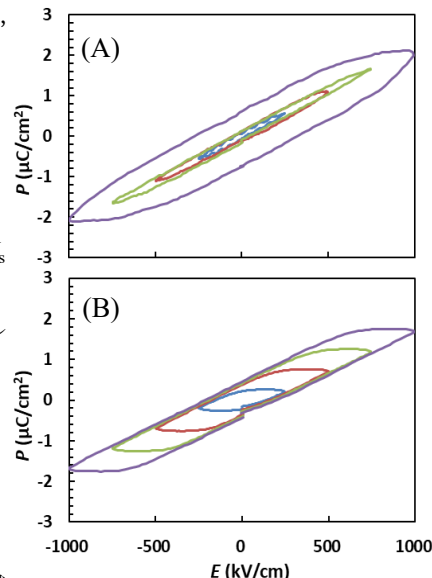


Fig.2 $P-E$ curves of BGFCO films fabricated by the target of (A)G1O3 and (B)G1O4.

反応性パルス DC スパッタリング成膜における BiFeO₃系強磁性・強誘電薄膜の高品位作製の指針

武田 航太朗, 吉村 哲
(秋田大)

Guidelines for fabrication of high quality multiferroic BiFeO₃ based thin films
in pulsed DC reactive sputtering method

K. Takeda, and S. Yoshimura
(Akita Univ.)

はじめに 強磁性・強誘電材料は、印加電界 E による磁化 M の方向制御、印加磁場 H による電気分極 P の方向制御が可能とされているため、革新的な次世代電子材料として注目されている。本材料を電圧駆動型の磁気デバイスに使用する場合、高信号出力化などの観点から高い飽和磁化 M_s が求められる。以前、本研究グループではRFスパッタリング法を使用してBi_{1-x}Ba_xFeO₃薄膜を作製していたが、その M_s の最大値はBi_{1-x}Ba_xFeO₃粉末の M_s の半分程度の 60 emu/cm³ しか示さなかった。そこで、薄膜を高品位に作製するため、RFスパッタリング法に代えて、反応性パルス DC(R-PDC)スパッタリング法を用いてBi_{1-x}Ba_xFeO₃系薄膜の作製を試みた。R-PDCスパッタリング法では最大 92 emu/cm³ となり、 M_s の大幅な向上が見られた。また、R-PDCスパッタリング法で作製した薄膜は、RFスパッタリング法で作製した薄膜に比べ、成膜速度は5倍程度、抵抗値は20倍程度となり、他の特性についても大幅な向上が見られた²⁾。しかし、R-PDCスパッタリング法における成膜条件として、一般的な成膜電力に加え、パルス周波数やターゲット素材なども存在し、これらと薄膜の品質における相関は詳しくわかっていない。本研究では、R-PDCスパッタリング法で作製した薄膜の磁気特性における、成膜電力依存、パルス周波数依存、ターゲット素材依存を明らかにすることを目的とした。

方法 R-PDCスパッタリング法を用いて、(Bi_{0.5}Ba_{0.5})FeO₃(BBFO)薄膜(膜厚 300 nm)を、熱酸化膜付き Si 基板上に Ta(5 nm)/Pt(100 nm)の下地層を成膜した後、積層膜として作製した。積層膜は基板温度として、Ta を室温、Pt を 300°C、BBFO を 695°C で成膜した。さらに、BBFO 薄膜のペロブスカイト構造の形成を促進させるために、成膜時の薄膜に VHF プラズマ照射を施した。BBFO 薄膜の成膜には、Fe 粉末と Ba-Fe-O 粉末とを焼結させて作製した、酸化物の含有量が異なる(導電特性が異なる)3種類のターゲットに、Bi シートを配置したものを用いた。R-PDCスパッタリング法におけるパルス条件として、周波数を 50~250 kHz、電力を 80~200 W の範囲で変化させた。作製した BBFO 薄膜の組成分析は、エネルギー分散型 X 線分光器(EDS)により、磁気測定は、振動試料型磁力計(VSM)により行った。

結果 M_s の成膜電力に対する変化は、Fig.1 に示すように、電力増大に伴い単調に増加し、200 W において最大値 92 emu/cm³ の高い値を示した。 M_s のパルス周波数に対する変化は、Fig.2 に示すように、周波数減少に伴い単調に増加した。Fig.3 には、ターゲットに含まれる酸化物含有量の割合が 14, 17, 20 mol% で、導電特性が異なるターゲット(Ox-14, Ox-17, Ox-20)を用いて作製した薄膜の、 M_s のターゲット中酸化物含有量依存性を示す。酸化物含有量が少ないほど、 M_s は高い値を示した。以上の結果より、成膜電力が高く、パルス周波数が低く、ターゲットの導電性が良いほど、より大きな M_s を持つ強磁性・強誘電 BiFeO₃系薄膜が作製できることがわかった。これは、アーク放電が抑制された R-PDC スパッタリング法では、高いエネルギーを有するスパッタ粒子を離散的に基板に到達させることで、原子の基板表面拡散を促進させるためと考えられる。

参考文献 1) D. Pellemounter et al., 2014 Soc. Vac. Coat., 57th Annual Technical Conference Proceedings, Chicago, USA.
2) 吉村哲, 第 42 回日本磁気学会学術講演概要集, 13aA-5.

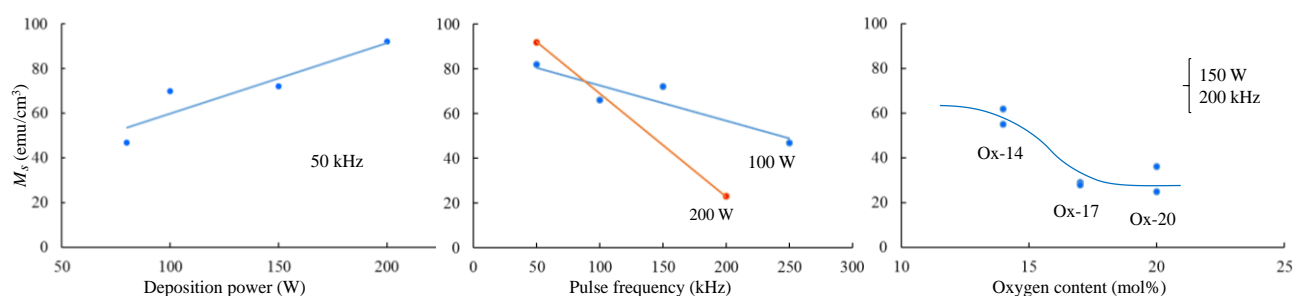


Fig.1 Dependence of saturation magnetization of BBFO films on deposition power.

Fig.2 Dependence of saturation magnetization of BBFO films on pulse frequency.

Fig.3 Dependence of saturation magnetization of BBFO films on oxygen content in target.

ダイナミックオーロラ PLD 法を用いた Mn_3CuN 薄膜の作製と評価

川口昂彦, 鈴木淳平, 坂元尚紀, 鈴木久男, 脇谷尚樹
(静岡大)

Preparation and characterization of Mn_3CuN thin films by Dynamic Aurora PLD

T. Kawaguchi, J. Suzuki, N. Sakamoto, H. Suzuki, N. Wakiya
(Shizuoka Univ.)

はじめに

逆ペロブスカイト構造(B_3AN)を持つ遷移金属窒化物は、負熱膨張や異常ホール効果の発現、超伝導体やハーフメタルといった興味深い特性を発現する物質群である。その中でも Mn_3CuN は、約 150 K で強磁性転移を示し、最大 2000 ppm に及ぶ巨大磁歪を示す。この系の薄膜作製には、従来研究ではマグネトロンスパッタ法やプラズマ支援 MBE 法などが用いられている。すなわち窒化物相の形成のために、反応性の高い窒素プラズマを供給することが重要である。これらに対し、我々は成膜中に磁場印加が可能な、ダイナミックオーロラ PLD 法を独自に開発してきた。本手法ではプルームの再結合が磁場印加により抑制され、原料元素をイオンの状態で基板に供給することが出来る。すなわち、プラズマ化電源無しに窒化物ターゲットのアブレーションのみで窒素プラズマを供給できると考えられる。そこでダイナミックオーロラ PLD 法を用いて Mn_3CuN 薄膜を作製したので報告する。

実験方法

Mn_3CuN 薄膜は、ダイナミックオーロラ PLD 法を用いて MgO (001) 基板上に成長した。Nd:YAG レーザー4倍波(266 nm)を用い、 Mn_2N -Cu 混合粉末を放電プラズマ焼結(SPS)した焼結体をターゲットに用いた。到達真空度は 10^{-6} Torr で成膜温度と印加磁場を成長条件として、膜厚が 100 nm 程度となるよう成膜時間を調整した。得られた薄膜は、X線回折(XRD)、電子線マイクロアナライザ(EPMA)、透過型電子顕微鏡(TEM)、四短針法による抵抗率測定および SQUID を用いた磁化率測定などによって評価した。

実験結果

Fig. 1 に 500°C, 2000 G の条件で作製した Mn_3CuN 薄膜の TEM による電子線回折像を示す。制限視野は薄膜だけでなく基板も含んでいる。この結果から、得られた薄膜には Mn_3CuN 相だけでなく、MnO 相および Cu 相が形成していることが分かる。これは、到達真空度が 10^{-6} Torr 程度であるため成長チャンバ中の残留酸素が原因であると考えられる。興味深いことにいずれの回折点も方位が揃っており、すべての相が MgO 上にエピタキシャル関係を保って形成していることがわかる。このことから、残留酸素により Mn_3CuN が酸化・分解することで、MnO 相と Cu 相が形成したのではないかと推察される。

Fig. 2 にこの薄膜の磁化率測定の結果を示す。MnO 相や Cu 相は反強磁性や常磁性であるため、150 K 付近で観測されている強磁性転移は Mn_3CuN 相のものであると考えられる。 Mn_3CuN 相に窒素欠損が存在するとキュリー一点が 150 K よりも上昇することが報告されているため、この薄膜中の Mn_3CuN 相には窒素欠損がほぼ無いことが期待される。すなわち、ダイナミックオーロラ PLD 法での成膜により窒化物相の十分な窒化が実現したと考えられる。

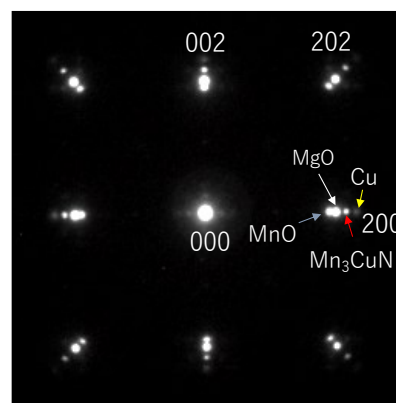


Fig. 1 TEM electron diffraction of Mn_3CuN thin film grown on MgO substrate by Dynamic Aurora PLD.

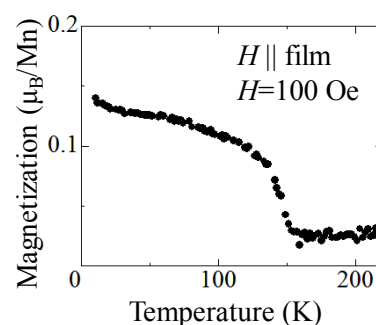


Fig. 2 Temperature dependence of magnetization of the Mn_3CuN thin film shown in Fig. 1.