

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	酸素濃度を変調させたCo-Ti-O薄膜の磁気抵抗効果
Title(English)	
著者(和文)	中野正俊
Author(English)	Masatoshi Nakano
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10944号, 授与年月日:2018年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:史 蹟,中村 吉男,須佐 匡裕,村石 信二,三宮 工
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10944号, Conferred date:2018/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 30 年度学位論文

酸素濃度を変調させた  
Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果

東京工業大学大学院

理工学研究科 材料工学専攻

中野 正俊



## 目次

第1章 緒言 .....	1
1.1 磁気記録媒体と磁気抵抗効果の応用 .....	1
1.2 磁気抵抗効果.....	2
1.2.1 巨大磁気抵抗効果 .....	2
1.2.1.1 多層膜型巨大磁気抵抗効果 .....	2
1.2.1.2 グラニューラー型巨大磁気抵抗効果 .....	3
1.2.2 トンネル磁気抵抗効果.....	4
1.2.2.1 多層膜型トンネル磁気抵抗効果 .....	4
1.2.2.2 グラニューラー型トンネル磁気抵抗効果.....	5
1.3 背景 .....	5
1.4 本論文の目的.....	7
1.5 本論文の構成.....	7
参考文献.....	8
第2章 酸素流量の Co-Ti-O 薄膜の成長と物性への影響.....	9
2.1 緒言 .....	9
2.2 Co-Ti-O 薄膜の作製 .....	9
2.2.1 目的.....	9
2.2.2 スパッタリング .....	9
2.2.2.1 スパッタリング現象.....	9
2.2.2.2 マグネトロンスパッタリング .....	9
2.2.2.3 反応性スパッタリング.....	10
2.2.3 実験方法.....	10
2.2.3.1 製膜装置.....	10
2.2.3.2 製膜方法.....	10
2.2.3.3 製膜速度の測定 .....	11
2.2.4 実験結果.....	11
2.2.5 まとめ .....	12
2.3 2種類の Co-Ti-O 薄膜の物性 .....	12
2.3.1 目的.....	12
2.3.2 実験方法.....	12
2.3.2.1 製膜.....	12
2.3.2.2 熱処理.....	12
2.3.2.3 電気抵抗率 .....	12
2.3.2.4 磁化曲線.....	13
2.3.2.5 オージェ電子分光法 .....	13
2.3.3 実験結果.....	13
2.3.3.1 電気特性.....	13
2.3.3.2 磁気特性.....	14
2.3.3.3 深さ方向分析と化学状態分析 .....	14
2.3.4 まとめ .....	16
2.4 結言 .....	16
参考文献.....	18

第3章 酸素流量の変調により作製した Co-Ti-O 多層構造の磁気抵抗効果 .....	19
3.1 緒言 .....	19
3.2 多層膜 Co-Ti-O 薄膜 .....	19
3.2.1 目的 .....	19
3.2.2 実験方法 .....	19
3.2.2.1 製膜方法 .....	19
3.2.2.2 評価方法 .....	20
3.2.3 実験結果 .....	20
3.2.4 まとめ .....	22
3.3 断面観察 .....	22
3.3.1 目的 .....	22
3.3.2 実験方法 .....	22
3.3.2.1 製膜 .....	22
3.3.2.1 分析方法 .....	23
3.3.3 実験結果 .....	23
3.3.3.1 TEM による断面観察 .....	23
3.3.3.2 EDX を用いた断面観察 .....	26
3.3.4 まとめ .....	34
3.4 結言 .....	34
参考文献 .....	35
第4章 2層・3層構造 Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果 .....	36
4.1 緒言 .....	36
4.2 Co-Ti-O 2層膜と3層膜 .....	36
4.2.1 目的 .....	36
4.2.2 実験方法 .....	36
4.2.3 実験結果 .....	36
4.2.4 まとめ .....	39
4.3 酸素流量変化の影響 .....	39
4.3.1 目的 .....	39
4.3.2 実験方法 .....	40
4.3.2.1 製膜 .....	40
4.3.2.2 酸化物層の酸素流量変化 .....	40
4.3.2.3 金属層の酸素流量変化 .....	40
4.3.3 実験結果 .....	40
4.3.3.1 酸化物層の酸素流量変化による影響 .....	40
4.3.3.2 金属層の酸素流量変化による影響 .....	42
4.3.4 まとめ .....	43
4.4 膜厚の影響 .....	43
4.4.1 目的 .....	43
4.4.2 実験方法 .....	43
4.4.3 実験結果 .....	44
4.4.3.1 金属層の膜厚による物性変化 .....	44

4.3.3.2 酸化物層の膜厚による物性変化 .....	49
4.4.4 まとめ .....	51
4.5 表面観察 .....	51
4.5.1 目的 .....	51
4.5.2 実験方法 .....	51
4.5.2.1 製膜 .....	51
4.5.2.2 透過型電子顕微鏡 .....	51
4.5.2.3 原子間力電子顕微鏡 .....	51
4.5.3 実験結果 .....	52
4.5.3.1 3層膜の TEM 画像 .....	52
4.5.3.2 2層膜の TEM 画像 .....	53
4.5.3.3 単層膜の TEM 画像 .....	55
4.5.3.4 SEM・AFMによる最表面層の観察 .....	56
4.5.3.5 Co粒子の析出の熱処理温度による影響 .....	58
4.5.4 まとめ .....	60
4.6 結言 .....	60
参考文献 .....	61
第5章 Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果の発現機構 .....	62
5.1 緒言 .....	62
5.2 前章までの結果 .....	62
5.3 磁気抵抗効果発現原理に仮説 .....	63
5.4 Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果発現機構 .....	63
5.4.1 Co-Ti-O 薄膜の構造 .....	63
5.4.2 Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果発現モデル .....	66
5.4.3 グラニューラー型巨大磁気抵抗効果の特徴と Co-Ti-O 薄膜 .....	66
5.4.4 磁気抵抗効果の発現機構 .....	67
5.5 熱処理による Co の析出 .....	68
5.6 結言 .....	72
参考文献 .....	74
第6章 総括 .....	75
謝辞 .....	77

# 第 1 章 緒言

## 1.1 磁気記録媒体と磁気抵抗効果の応用

磁気記録 (Magnetic Recording) は情報を磁性体中の磁化として蓄えそれを再生する技術であり、その高密度・大容量性から情報ストレージの中心技術として今日の情報化社会を支える重要な技術となっている。

ハードディスク装置 (Hard Disk Drive) では、面記録密度の向上が記録容量 (Recording Capacity)、装置サイズ、ビット単価、データ転送速度 (Data Transfer Rate) などの重要な装置性能を改善する性能指数であり、一貫した発展が継続されている。1956 年に IBM によって開発された最初のハードディスク装置は記録容量 5MB で面密度はわずか 2kbit/inch<sup>2</sup> であったが、その後現在まで 50 年余を年率 40% で増加し続け、2009 年には量産されている製品で 500Gbit/inch<sup>2</sup> 程度で 2 億倍以上の記録密度になった。ディスク上で 1 ビットが専有する面積はこれに反比例して減少し、最近のハードディスク装置では 100nm×20nm 以下と極めて微細化している。磁気記録装置は様々な総合的な技術の集積からなっており、これほどのビット面積の微細化には単にヘッドディスク関連技術だけでなく多くの先端技術が駆使されている。

このような高密度化にともなって記録ビットが微細になるために記録媒体から生じる漏洩磁束量が低下するので、再生時には磁界検出感度の高い磁気ヘッドが必要である。1990 年代以前にはコイルを有する電磁誘導型の再生ヘッドであったが、磁気抵抗効果 (Magnetoresistive Effect) を用いる磁気抵抗型再生ヘッド (Magnetoresistive Head) になった。このヘッドは図 1.1 に示すような構造である。印加される磁界強度に応じて電気抵抗が変化するセンサ薄膜に定電流を流しておき、その両端の電位差を再生電圧として検出するものである。高い再生感度を実現するには抵抗変化率が大きいことが必要である。この磁気抵抗効果自体は古くから発見されていた物理現象であるが、磁気記録用ヘッドとして提案されたのは 1970 年代で、当初は NiFe などの強磁性金属に生じる異方性磁気抵抗効果 (Anisotropic Magnetoresistive Effect) が用いられたが、この抵抗変化率は 2 ~ 3 % と小さい。このため、Cu などの非磁性金属と強磁性金属からなる積層膜に見られる巨大磁気抵抗効果 (Giant Magnetoresistive Effect) の発見の後に、これが磁気ヘッドに用いられた。

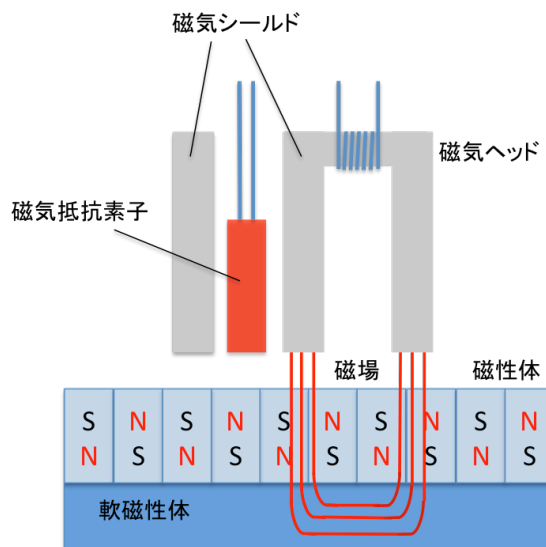


図 1.1 磁気抵抗効果型再生ヘッド

## 1.2 磁気抵抗効果

磁気抵抗(MR:Magneto-resistance)効果とは、外部磁場を印加することで電気抵抗が変化する現象のことである。磁気記録媒体の読み取りヘッドやメモリとしての応用が期待されており、盛んに研究されている。近年では磁気抵抗比が急激に大きくなっており、その加熱ぶりが伺える。磁気抵抗効果の大きさは磁気抵抗率を用いて表し、磁気抵抗率を求める式は以下に示す。

$$\frac{R_{max} - R_{min}}{R_{min}} \times 100$$

$R_{max}$  : 電気抵抗値の最大値  
 $R_{min}$  : 電気抵抗値の最小値

磁気抵抗効果の理論的な説明は次のように考えられている。遷移金属の強磁性体中で主に電気伝導に寄与するものは4s電子であり、これが3d電子による磁化と相互作用して、いったん3d電子状態に散乱された後、再び4s状態に復帰する。このs→d→sの遷移にはスピン-軌道相互作用が関与している。これは、局在スピンの方向に依存する相互作用であるので、散乱の遷移確率が異方的となり、その結果、磁化の方向による抵抗が生じてくる。この異方性散乱による抵抗率の変化は数%である。

### 1.2.1 巨大磁気抵抗効果

巨大磁気抵抗効果(GMR:Giant Magneto-Resistance)は従来の異方的な磁気抵抗効果とまったく異なり、測定電流と印加磁場の角度によらず、現象が等方的である。また、磁場の印加によって抵抗が増加するというのではなく、磁場の増加によって常に抵抗が減少する。このように、磁場方向に依存しない負の桁違いに大きな抵抗率の変化が巨大磁気抵抗効果の特徴であり、スピン-軌道相互作用によって生じる従来の磁気抵抗効果とは理論がまったく異なるものである。従来の磁気抵抗効果に対して、その抵抗率が一桁大きいことから巨大磁気抵抗効果と呼ばれる。

#### 1.2.1.1 多層膜型巨大磁気抵抗効果

多層膜における巨大磁気抵抗効果はFertとGruenbergらによって発見された[1][2]。巨大磁気抵抗効果は、強磁性層と反強磁性層を交互に堆積させた多層膜に磁場を加えると電気抵抗が減少する。これより、磁化を加えず磁化方向が反平行のとき電気抵抗が高く、磁場を加えて磁化方向を平行にすると、電気抵抗が減少することがわかる。

この巨大磁気抵抗効果の原理を考えるために、図1.2.1のような伝導電子の2種類のアップスピンとダウンスピンによるスピン依存散乱を考える。スピン依存散乱とはスピンの方向と磁化方向が並行であれば伝導電子は磁性層内に侵入し、反平行であれば伝導電子は界面で散乱されるというものである。磁性層間に反強磁性的な結合が存在するゼロ磁場ではアップスピンとダウンスピンの両方の電子が散乱されるが、磁場を加えて磁化方向を同方向にすると、どちらか一方の電子しか散乱されず電気抵抗率が減少すると考えることができる。

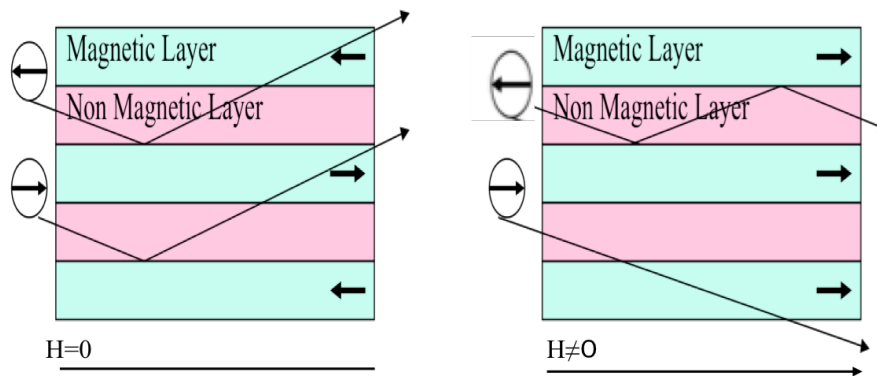


図1.2.1 多層膜におけるスピン依存散乱模式図

多層膜巨大磁気抵抗効果の応用としては、高密度磁気記録の読み取り用磁気ヘッドとして用いられている。多層膜のままでは磁場感が悪いため、スピバルブが採用されている。これは図1.2.2のように、交換結合のない2つの磁性層で非磁性層を挟み、片方の磁性層の直下に反強磁性層を積層する。すると反強磁性層と接する磁性層は、反強磁性層からの交換結合により磁化方向が固定される。もう一方の磁化の固定されていないフリーな磁性層は外部磁場により磁化され、この両強磁性層の磁化方向の平行・反平行を決めることになる。つまり、フリーな磁性層のスピが回転することにより、バルブのように電子の流れを変えることができる。このことから、スピバルブと呼ばれる。

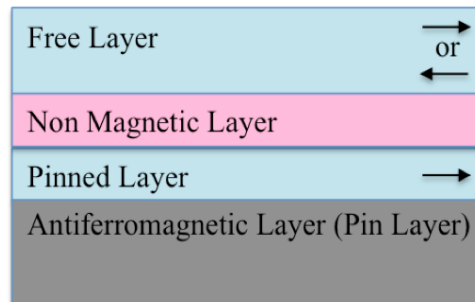


図 1.2.2 スピバルブ型の GMR 効果原理

### 1.2.1.2 グラニューラー型巨大磁気抵抗効果

グラニューラー合金の巨大磁気抵抗効果は1992年にA.E.BerkowitzらとJ.Q.Xiaoらの2つのグループによってCo-Cu系において発見され[3][4]、同じ頃、BarnardのグループもCo-Ag系においてGMR効果の発現を確認した[5]。これらはスパッタリングによって作成された過飽和固溶体を熱処理することで、母相中に強磁性体であるCo粒子を析出させたグラニューラー構造を持つものである。

グラニューラー型の巨大磁気抵抗効果のメカニズムを図1.2.3に示す。これは非磁性体の母相中に直径数nm～数十nm程度の強磁性体の微粒子を分散させたグラニューラー構造である。強磁性体微粒子の磁化配列がランダムなときと、磁場を与えて強磁性的に整列しているときのスピ依存散乱の変化から磁気抵抗効果を得ることができる。しかしながら、このようなグラニューラー型の磁気抵抗素子の欠点として、一般的には磁場感が悪いことがあげられる。

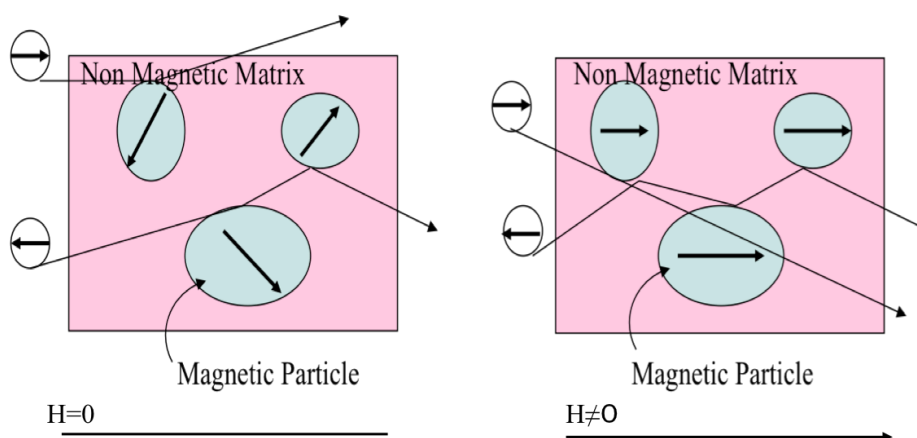


図1.2.3 グラニューラー薄膜におけるスピ依存散乱模式図

## 1.2.2 トンネル磁気抵抗効果

### 1.2.2.1 多層膜型トンネル磁気抵抗効果

トンネル磁気抵抗効果(TMR:Tunnel Magnetic Resistance)は、1975年にM.JulliereによってFe/Ge/Co複合膜において発見された[6]。しかし、作製が困難であることや磁気抵抗率が4.2Kで14%だったことから、当時は実用に不向きであると考えられあまり注目を集めなかった。

トンネル磁気抵抗効果は、2層の強磁性層の間に数nmの薄い絶縁層を挟んだ構造をしており、磁場の有無によって絶縁層に流れるトンネル電流が変化するものである。巨大磁気抵抗と同様に、強磁性層の磁化の方向が互いに半平行の場合に比べ、磁場を与え磁化の方向を同じにしたときの方が電気抵抗は小さくなる。この特性を利用して、巨大磁気抵抗効果を利用したものよりも高性能なハードディスクドライブ(HDD)や磁気抵抗効果型ランダムアクセスメモリ(MRMA:Magneto-resistive Random Access Memory)への応用が考えられている。

トンネル磁気抵抗効果の絶縁結合の構成は基本的には強磁性層/絶縁層/強磁性層となっており、絶縁層の薄さは十分に薄く、1~2nmがよいとされているが5nm程度でも磁気抵抗効果は発現する。また、絶縁層の薄さの限界は、バンド構造レベルからシュミレーションすると約0.46nm程度となっている。実際の素子では強磁性金属として、FeやCoなど、絶縁体としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOを用いることにより100%以上の磁気抵抗率を示す素子が開発されている。

トンネル磁気抵抗効果の原理を以下に説明する。図1.2.4は接合の断面図を模式的に示したもので、絶縁層は電子がトンネルできる程度に十分薄いとす。この図のような構造の膜に垂直に電流が流れるとき、図1.2.5のように強磁性層のアップスピン電子は次の強磁性体のアップスピンバンドへ、同様にダウンスピン電子はダウンスピンバンドに遷移する。外部磁場が存在しない場合、すなわち二つの強磁性層の磁化方向が平行でない場合、アップスピン、ダウンスピン電子は放出側、受け取り側のどちらかの状態密度が低いので、どちらの遷移も抵抗は大きくなる。磁場を加え、二つの強磁性層の磁化方向を平行にした場合には、アップスピン、ダウンスピン共に放出側、受け取り側の状態密度が同じなので、全体の抵抗は小さくなる。このような原理によりトンネル磁気抵抗効果は発生し、巨大磁気抵抗効果に比べて大きな磁気抵抗比が期待されている。実験的には、1995年にMiyazaki、Mooderaの2つのグループによって、室温で10%超の磁気抵抗比が確認され[7][8]、2007年にはCoFe(B)/MgO/CoFe(B)複合膜において室温で500%の磁気抵抗比が報告されている[9]。

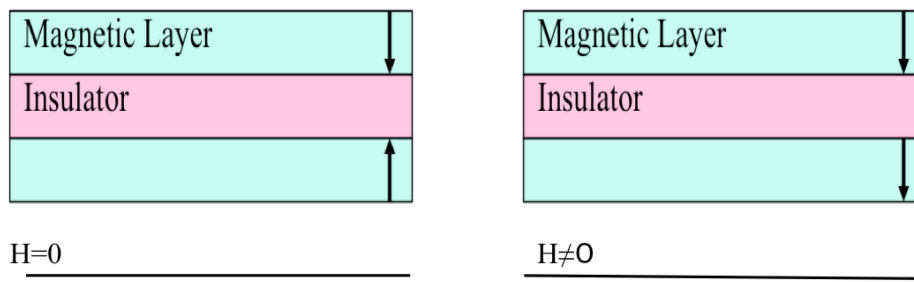


図1.2.4 トンネル磁気抵抗膜の模式図

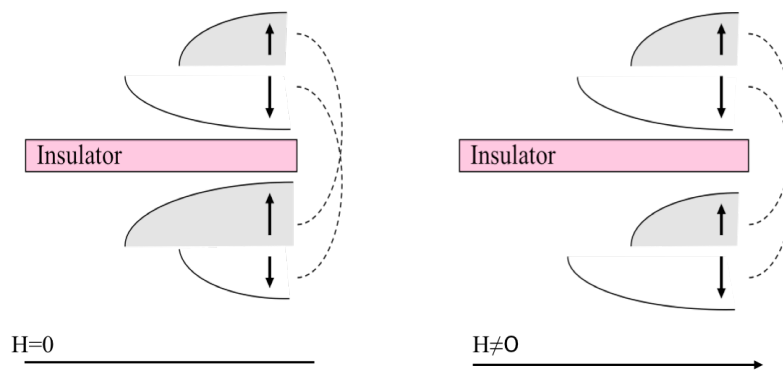


図1.2.5 トンネル磁気抵抗膜の状態密度曲線

### 1.2.2.2 グラニューラー型トンネル磁気抵抗効果

グラニューラー型トンネル磁気抵抗効果は、図1.2.6のような絶縁体を母相としたグラニューラー構造であり、強磁性金属を分散させている。磁性体粒子間の絶縁層をトンネルする電子量を磁場により制御することで、磁気抵抗効果を得ている。グラニューラー型巨大磁気抵抗と同様に、強磁性金属の磁化配列がランダムなとき抵抗が大きく、磁場を加えて強磁性的に配列しているとき抵抗が小さくなっているが、母相が絶縁体であるため電気伝導はトンネル効果によって行われている。

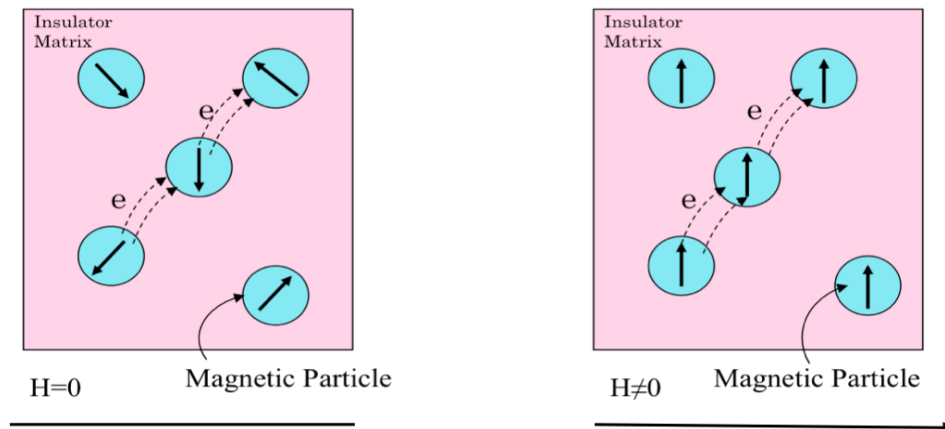


図1.2.6 グラニューラー薄膜におけるトンネル磁気抵抗

## 1.3 背景

近年、Co と酸化物絶縁体のグラニューラー型トンネル磁気抵抗薄膜の研究が盛んに行われている。トンネル過程において、磁性粒子間の絶縁相の結晶構造、電気構造、磁性金属との親和力などが重要となっている。酸化物絶縁層をマトリックスとしたグラニューラー型トンネル磁気抵抗薄膜は、通常  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの酸化物と Co を同時あるいは交互に積層して得られる。この方法では、試料作製時に最も高い磁気抵抗率を示すが、熱処理により粒子の粗大化と酸化により磁気特性が減少する欠点があった[10]。

この欠点を解決するために、磁性金属—酸化物複合体を一旦形成し、その後の熱処理によって磁性金属を析出する方法が考えられ、酸化物として酸化物形成能が比較的小さな ITO、磁性金属として Co を用いた Co-ITO 薄膜の研究が行われた[11]。この Co-ITO 薄膜は熱処理可能な磁気抵抗薄膜であるが、磁気抵抗率を大きくしようと磁性金属の体積率を増やすと熱処理による磁性の向上は見られず、電気抵抗も熱処理によって低下した。

グラニューラー型トンネル磁気抵抗薄膜において、絶縁体の結晶構造・電子構造、金属相との分離しや



すさがトンネル効果に大きく影響をおよぼし、絶縁相の材料の選択が重要となる。そこで、高い電気抵抗を有する酸化物であり、酸化物形成能の高い  $\text{TiO}_2$  に注目した。また、Co-ITO 薄膜において ITO がアモルファスであることから、 $\text{TiO}_x$  アモルファスを用いることで熱処理可能な磁気抵抗薄膜が作製可能であると考えられた。 $\text{TiO}_2$  を酸化物マトリックスとして、Co 粒子が析出する図 1.3 のような構造によってグラニューラー型トンネル磁気抵抗効果が得られる磁気抵抗薄膜が期待された。しかし、期待された構造の薄膜を作製することはできず、Co-Ti-O 薄膜そのまま磁気抵抗効果は得られなかった。

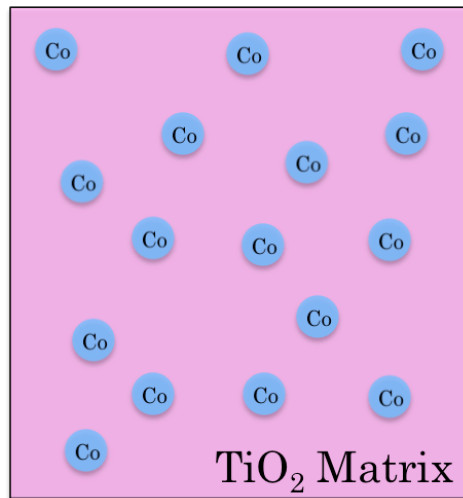


図 1.3  $\text{TiO}_2$  をマトリックスとした磁気抵抗薄膜

大月はこの磁気抵抗効果を発現する Co-Ti-O 薄膜の作製を行った[12]。酸素、アルゴン雰囲気中で Co と Ti をターゲットとしたスパッタリングを行い、酸素濃度を調整させた 2 種類の層を交互に堆積した Co-Ti-O 多層膜を石英ガラス基板上に作製し、これを真空下で熱処理することで Co 微粒子が析出したグラニューラー薄膜を得るものである。この 2 種類の層をそれぞれ金属層、酸化物層と呼んでいるが、2 つの層を比較したとき相対的に電気抵抗の低い層を金属層、相対的に高い層を酸化物層としており、金属層は実際の金属とは程遠い物性である。

また、佐々木によって Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗機構のモデルが提唱された[13]。佐々木によると、金属層、酸化物層ともに熱処理によって Co 粒子が析出する(図 1.4)。このとき、酸化物層では  $\text{TiO}_2$  が形成され、Co は金属層をつなぐように析出するが、金属層では酸化物層よりも小さな Co 粒子が析出する。磁気抵抗効果はこの金属層に析出した Co 微粒子によるスピン依存散乱を受ける巨大磁気抵抗効果に起因するというものである。

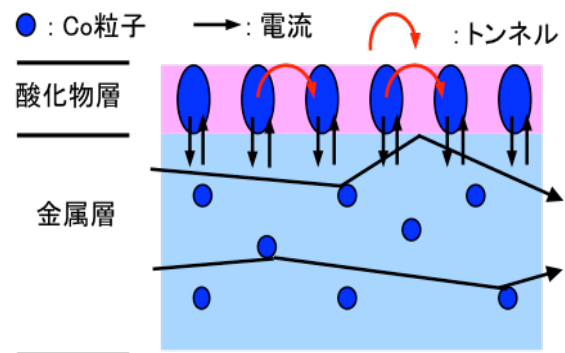


図 1.4 Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果発現モデル

## 1.4 本論文の目的

磁気抵抗効果を発現する Co-Ti-O 薄膜が作製され、この薄膜の磁気抵抗効果発現原理についてもモデルが提唱された。しかしながら、現在得られている Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗率は約 9 % 程度であり、磁気抵抗率の値は決して大きなものではなく、この薄膜の作製時の条件によってより大きな磁気抵抗率が発現することも考えられる。また、発現原理のモデルが提唱されてはいるものの完全に磁気抵抗効果の発現機構が解明されたわけではない。そこで本論文では、製膜条件を変化させることでより大きな磁気抵抗率を得られる Co-Ti-O 薄膜の作製を目指し、それによる影響を調べる。また、Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果の発現する原理を解明することを目指す。

## 1.5 本論文の構成

本論文の目的は上述の通りであり、この目的を達成するために本論文では図 1.5 に示すように 6 つの章から構成されている。

第 1 章「緒言」(本章) では、磁気記録媒体と磁気抵抗薄膜の応用、また磁気抵抗効果について述べるとともに、Co-Ti-O 薄膜についてこれまでなされてきた研究の紹介、そしてその課題と、本論文の目的を述べた

第 2 章「酸素流量の Co-Ti-O 薄膜の成長と物性への影響」では、Co-Ti-O 薄膜の作製と 2 種類の Co-Ti-O 薄膜の特徴について述べる。

第 3 章「酸素流量の変調により作製した Co-Ti-O 多層膜の磁気抵抗効果」では、多層膜 Co-Ti-O 薄膜による磁気抵抗薄膜の作製と、その構造分析について述べている。

第 4 章「2 層・3 層構造 Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果」では、2 層・3 層構造においても磁気抵抗効果の発現を達成し、最適な作製条件を考えると同時に熱処理による変化についても述べている。

第 5 章「Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果の発現機構」では、第 2 章から第 4 章で得た実験結果から Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果の発現機構について説明する。

第 6 章「総括」では、最終章として全体をまとめる。

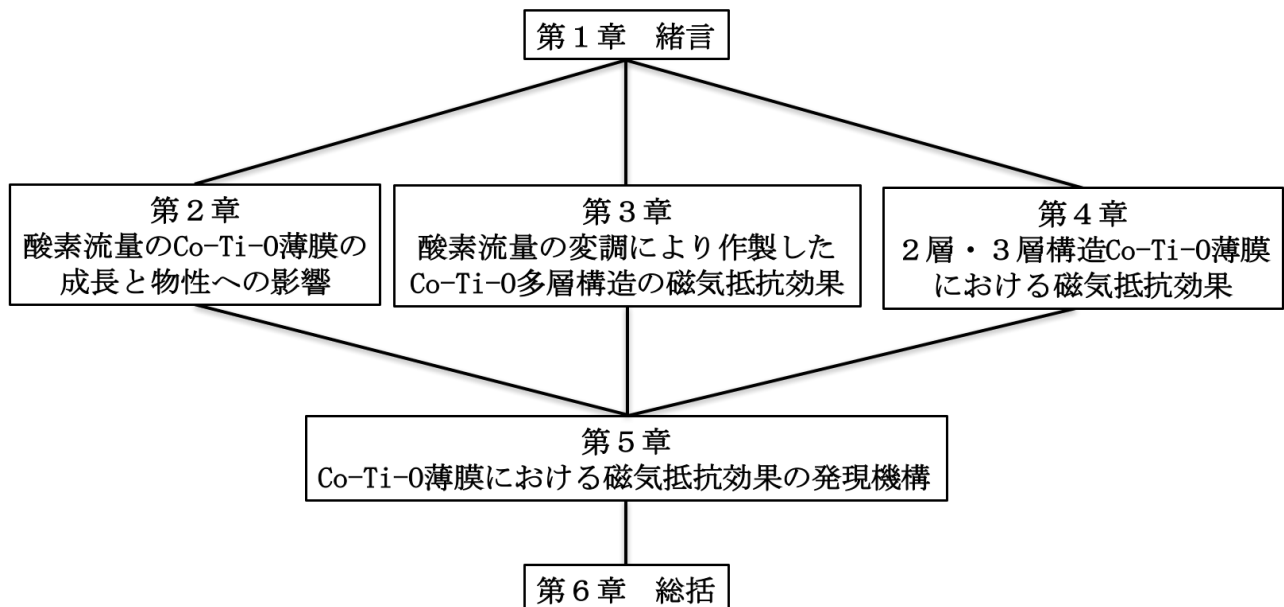


図 1.5 本論文の構成

## 参考文献

- [1] P. Grunberg, R. Schreiber and Y.Pang, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2442.
- [2] M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Eitenne, G.Creuzet, A.Friedrich, J.Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [3] A.E.Berkowitz, J.R.Mitchell, M.J.Carey, A.P.Young, S.Zhang, F.E.Spanda, F.T.Parker, H.Hutten and G.Thomas, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3745.
- [4] J.Q.Xiao, J.S.Jiang and C.L.Chien, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3749.
- [5] J.A.Barnard, A.Waknis, M.Tan, E.Haftek, M.R.Parker and M.L.Watson, J.Magn.Magn. Mater. 114 (1992) L230.
- [6] M.Julliere, Phys. Lett. 54A (1975) 225.
- [7] T.Miyazaki and N.Tezuka, J. Magn. Magn. Mater. 139 (1995) L231.
- [8] J.S.Moodera et al., Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3273.
- [9] YM.Lee, J.Hayakawa, S.Ikeda, F.Matsukura, H.Ohno, Appl. Phys. Lett. 90, 212507 (2007).
- [10] M.Onuma, K.Hono, E.Abe, and H.Onodera, J.Appl.Phys.82,(1997)5646
- [11] W.Ekawati, J.Shi, Y.Nakamura, J.Vac.Sci.Technol.A 24(2006)408
- [12] 大月 富男, 2006 年度修士論文, 東京工業大学 (2007)
- [13] 佐々木 脩, 2008 年度修士論文, 東京工業大学 (2009)

## 第2章 酸素流量の Co-Ti-O 薄膜の成長と物性への影響

### 2.1 緒言

本章では、スパッタリング法を用いて酸素流量を変調させた Co-Ti-O 薄膜を作製し、Co-Ti-O 薄膜の電気特性、磁気特性を調べ、それらが熱処理によってどのように変化するかを調べる。

### 2.2 Co-Ti-O 薄膜の作製

#### 2.2.1 目的

反応性スパッタリング法を用いて Co-Ti-O 薄膜を作製し、酸素流量による変化を調べる。

#### 2.2.2 スパッタリング

##### 2.2.2.1 スパッタリング現象

高エネルギーの粒子が固体（ターゲット）表面に照射されると、ターゲット表面の構成原子・分子と弾性あるいは非弾性衝突する。その結果ターゲット表面の構成原子・分子がターゲット表面から放出される現象をスパッタという[1]。

ターゲット物質と基板間に電圧をかけ真空放電を起こすと、スパッタリングガスイオンが生じ、放電電界によりイオンが加速され電極物質に衝突する。この衝突を通じて、ターゲットに入射したイオンの運動量がターゲット表面原子に与えられることにより、ターゲット原子が外へ飛び出す（図 2.2.1）。この放出された粒子を基板上に付着させることで薄膜を形成する方法がスパッタリング蒸着法である。

スパッタ法の特徴を以下に挙げる。

- ・ 付着力が強く緻密な膜の作製ができる。
- ・ 長時間の運転でも条件変動が少ないので、実用上有利である。
- ・ 反応性ガスを導入することで、化合物薄膜の作製ができる。
- ・ 組成による蒸発率の差が小さく、合金などの複雑な組成の薄膜化に適している。
- ・ 蒸着法では難しい高融点金属薄膜の作製が容易である。

一方、欠点としては以下のことが挙げられる。

- ・ 製膜条件が複雑である。
- ・ 残留不純物ガスの影響を受けやすい。

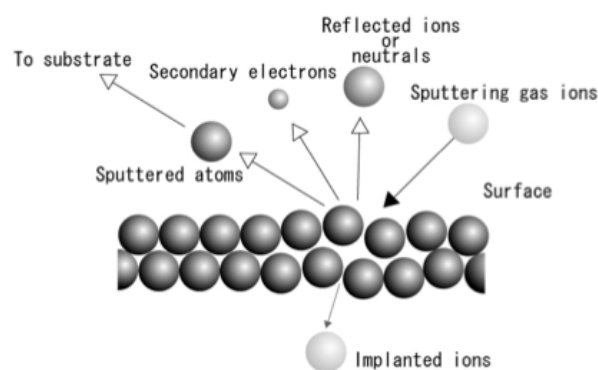


図 2.2.1 スパッタリング現象

##### 2.2.2.2 マグネトロンスパッタリング

マグネトロンスパッタリングとは、永久磁石をターゲットの裏面に配置することでターゲット表面に磁場を発生させ、スパッタリング現象により発生した二次電子をローレンツ力で捕らえてサイクロトロン運動させることにより、スパッタリングガスのイオン化を促進する方法である。

マグネトロンスパッタリングの特徴を以下に挙げる。

- ・ スパッタガスによるスパッタ膜の汚染が少なく、高純度の膜が形成できる。
- ・ 従来のスパッタ装置に見られた薄膜形成速度が遅いという欠点がなく、各種の合金薄膜を再現性よく形成できるため、実用性がある。
- ・ スパッタ放電による半導体デバイスの損傷が、実用上問題ない。
- ・ 合金以外に、均質な絶縁層を容易に形成できる。

### 2.2.2.3 反応性スパッタリング

スパッタリング蒸着中にターゲット物質とスパッタリングガス成分とを化学反応させて、ターゲット物質とスパッタリングガス成分との化合物の薄膜を形成することを反応性スパッタリングという。

反応性スパッタリングは、加熱によって解離を起こす化合物、あるいは高融点化合物のように蒸発が困難な化合物など、多くの化合物の薄膜を作製するのに適している。

### 2.2.3 実験方法

#### 2.2.3.1 製膜装置

本研究では対向ターゲット型DCマグネトロンスパッタリング装置(図 2.2.1)を用いて試料の作成を行った。上部の電極には直径100mmの円盤状Tiターゲットを、下部電極には直径100mmの円盤状Coターゲット上に直径50mmの円盤状Tiターゲットを配置した。電源には直流電源を、排気にはロータリーポンプとターボ分子ポンプを用い、真空計は電離真空計を用いた。スパッタガスにはAr、Ar+O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>:10.1%)、スパッタガスの流量調節にはマスフローコントローラを用い、0～5 sccmの間で流量の制御をした。

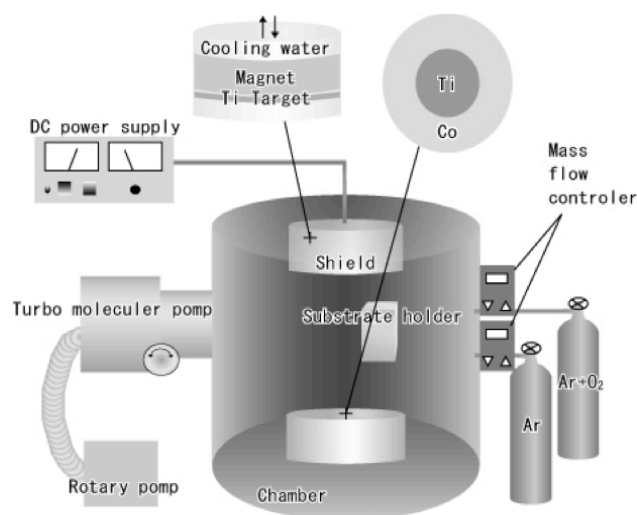


図 2.2.2 ターゲット型マグネトロンスパッタリング装置

#### 2.2.3.2 製膜方法

##### ①排気

まず、ロータリーポンプのみで予備排気を行う。予備排気開始時はバルブを徐々にあけ、急激に大量の空気がロータリーポンプに流れないように排気する。バルブが全開になったら20～30分待ち、十分に予備排気を行う。予備排気が十分行われたら、ターボ分子ポンプのスイッチを入れてターボ分子ポンプによって目標真空度(1.0×10<sup>-4</sup>Pa以下)まで排気を行う。

##### ②プレスパッタ

まず、ターゲット冷却用の冷却水を流す。その後、Ar+O<sub>2</sub>、Arガスを導入し、流量が5 sccmになるようにする。ガスの流量が安定してきたら、ターボ分子ポンプとチャンバーをつなぐバルブを用いて、チャンバー内の真空を目標のスパッタ圧(0.5Pa)になるように調節する。圧力が安定したら、冷却水を流していることとシャッターが閉じていることを確認してから、電圧をかけ、電流を流す。この状態で30分間プレスパッタを行う。

##### ③製膜

チャンバー内の雰囲気を変えることによって、酸化物層、金属層、二種類の層を製膜する。

酸化物層を製膜するときは、シャッターを閉じたまま、Arガスを約4.7sccm程度とAr+O<sub>2</sub>ガスを約0.3sccm程度流し、プラズマの色が赤紫色になるまでスパッタを行う。プラズマの色が変化したらスパッタガスを所定の流量にセットし、約5分間保持する。その後、チャンバー内の圧力を所定の圧力(0.5Pa)に調節し、シャッターを開け製膜を開始する。

金属層を製膜するときは、シャッターを閉じたまま、Arガスを約1.0sccm程度とAr+O<sub>2</sub>ガスを約4.0sccm程度流し、プラズマの色が青色になるまでスパッタを行う。プラズマの色が変化したらスパッタ

タガスを所定の流量にセットし、約5分間保持する。その後、チャンバー内の圧力を所定の圧力(0.5Pa)に調節し、シャッターを開け製膜を開始する。

本実験では表 2.2.3 の条件で製膜を行った。

表 2.2.3 製膜条件

基板	石英ガラス基板
背圧	2.0×10 <sup>4</sup> Pa 以下
スパッタ圧	0.5Pa
電流	150mA
電圧	530V~570V
ガス流量	Ar+O <sub>2</sub> 0.5~5.0sccm Ar 4.5~0sccm

### 2.2.3.3 製膜速度の測定

製膜速度を測定するために、膜厚の測定を行った。膜厚測定には、VeecoDEKTAK<sup>3</sup>ST を用いて Stylus 法（触針法）で行った。触針法を行うにあたり、マスキングを施し薄膜と基板に段差をつけた試料を用意した。その試料表面にダイヤモンド針を薄膜、基板間を走査させ、その高さの変化を作動トランスで増幅させ読み取った。測定した膜厚と製膜時間から製膜速度を算出した。

### 2.2.4 実験結果

酸素流量比 (O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>) を 0.03~0.08 の間で変化させた時の製膜速度の変化の結果を図 2.2.4 に示す。

図では酸素流量比が 0.072 以下と 0.075 以上とで製膜速度がそれぞれ 4nm/1min、1nm/1min と一定になっている。ここで、製膜速度が 4nm/1min と 1nm/min で作製される薄膜をそれぞれ金属層と酸化物層と呼ぶ。

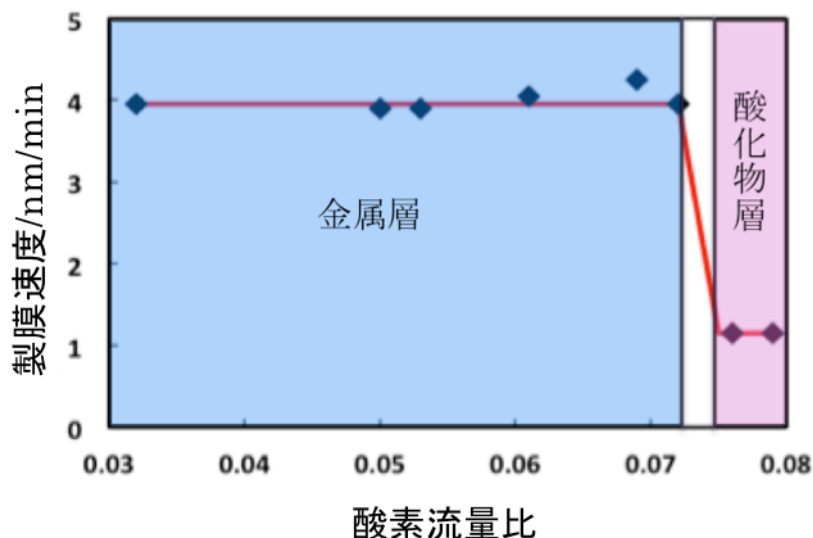


図 2.2.4 酸素流量比の変化による製膜速度変化

金属層では酸素流量が少なく酸化物層では酸素流量が比較的多い。またスパッタリング時のプラズマの色も金属層作製時には青紫色、酸化物層作製時には赤紫色と変化することから、金属層の製膜時は

Ar が、酸化物層の製膜時には酸素がそれぞれ支配的な雰囲気となっていると考えられる。Ar でスパッタするとき、Ar はターゲット上で反応せず、純粹にターゲットを弾く働きをされると考えられる。一方、酸素は反応性が高く、ターゲットを弾く働きよりもターゲット上で酸化反応する働きが大きいと考えられる。したがって、Ar が支配的な雰囲気ですパッタを行ったとき、両方のターゲットは相対的に多くスパッタされ、主に基板上で酸化反応が起こると考えられる。一方、酸素が支配的な雰囲気の場合はターゲット上での酸化反応が主になり、ターゲット原子は相対的に飛ばなくなる。特に Ti は Co よりも酸化しやすく、よりスパッタされにくくなると考えられる。

### 2.2.5 まとめ

- ・ Co-Ti-O 薄膜は製膜時の酸素流量を調整することで製膜速度の異なる 2 種類の層に分類される。
- ・ 2 種類の Co-Ti-O 薄膜をそれぞれ酸化物層、金属層と呼び金属層は製膜速度が速く、酸化物層は非常に製膜速度が遅い層である。

## 2.3 2 種類の Co-Ti-O 薄膜の物性

### 2.3.1 目的

酸素流量を調整することで作製できる 2 種類の Co-Ti-O 薄膜、酸化物層と金属層のそれぞれの層の物性について調べる。

### 2.3.2 実験方法

#### 2.3.2.1 製膜

2.2.2 と同様の装置、製膜方法で薄膜を作製した。また、本実験では以下の表 2.3.1 の条件で製膜を行った。

表 2.3.1 製膜条件

基板	石英ガラス基板、Si 基板
背圧	2.0×10 <sup>4</sup> Pa 以下
スパッタ圧	0.5Pa
電流	150mV
電圧	530V～570V
ガス流量	酸化物層 : Ar+O <sub>2</sub> 4.0sccm Ar 1.0sccm 金属層 : Ar+O <sub>2</sub> 2.8sccm Ar 2.2sccm

#### 2.3.2.2 熱処理

製膜後に熱処理を行った。熱処理にはセラミック電気管状炉（株）アサヒ理化製作所製：ARF-40K）を用いた。その中に石英管を挿入し、酸化・窒化を防ぐために 1.0×10<sup>4</sup>Pa 以下の真空中で行った。熱処理温度は 300℃、保持時間は 2 時間で行い、冷却は真空中で炉冷した。

#### 2.3.2.3 電気抵抗率

電気抵抗率の測定には四探針法を用いた。

四探針法は試料に四本の針状の電極を直線上に置き、外側の二探針間に一定電流を流し、内側の二探針間に生じる電位差を測定し抵抗を求める方法である（図2.3.2）[2][3]。

四探針法を用いた時の薄膜の比抵抗は次式で与えられる。

$$\rho = \frac{\pi V}{\ln 2I} d$$

ここで $\rho$ は比抵抗( $\Omega/m$ )、 $V$ は電位差(V)、 $I$ は電流(A)、 $d$ は膜厚(m)を表す。また、 $\pi/\ln 2$ の因子は電流の広がり方を考慮した結果である。

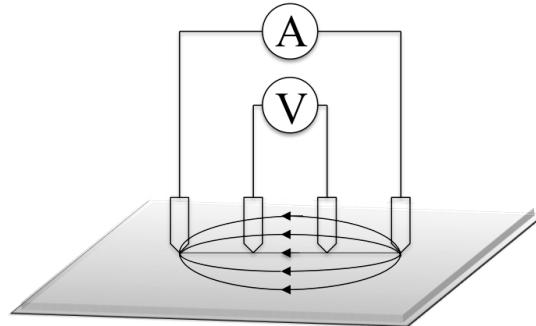


図 2.3.2 四探針法の模式図

#### 2.3.2.4 磁気特性

磁気特性の評価法として、磁化曲線測定および、磁気抵抗比 (MR比) 測定を行った。装置としては、振動試料型磁力計(VSM : Vibrating Sample Magnetometer)を用い、それぞれの測定目的に応じ2つの装置(理研電子model BHV-50H,model MRCH-500)を使い分けた。磁界範囲は-10kOe~10kOeとした。VSMは通常の電磁石による磁場中で試料を振動させ、試料の磁化によって生じる磁界によって、その側においた探索コイル内に振動磁束を生じさせ、その交流シグナルによって試料の磁化を測定する方法である。

#### 2.3.2.5 オージェ電子分光法

オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy : AES)を用いて、深さ方向分析と化学状態分析を行った。オージェ電子分光法は、細く絞った電子線を固体表面に照射し、発生するオージェ電子のエネルギーと数を測定することにより、固体表面に存在する元素の種類と量を同定する方法である[4][5]。電子線は細く絞ることができるため、表面の局所領域の解析が可能であり、固体表面の組成分析法として広く用いられている。さらに、電子線を走査することにより、線分析や面分析ができる。また、イオンでスパッタリングすることにより表面から内部にむかっの組成の変化を計測することも可能である。

### 2.3.3 実験結果

#### 2.3.3.1 電気特性

酸化物層と金属層の熱処理前後における電気抵抗率を表 2.3.3 に示す。単位は  $\Omega \cdot \text{cm}$  である。

表 2.3.3 各層の電気抵抗率

	As-depo	300°C
酸化物層	10.6	—
金属層	$4.61 \times 10^{-3}$	$1.63 \times 10^{-3}$

金属層においては  $10^{-3}$  程度の比較的小さな電気抵抗率を示し、熱処理による大きな変化は見られなかった。一方、酸化物層においては As-depo でも高い電気抵抗率を示し、熱処理を行うことでさらに抵抗が上昇するために測定することができなかった。電気抵抗率の値から、酸化物層は絶縁であり、金属層



は半導体的な物性であるといえる。また、宮下によって金属層の電気伝導が金属的であるか半導体的であるかが調べられ、抵抗の温度変化を測定したところ、電気伝導は半導体的であることが報告されている[6]。

### 2.3.3.2 磁気特性

図 2.3.4 に単層膜の磁化曲線を示す。

金属層・酸化物層ともに熱処理前は磁性を示していないが、熱処理を施すことによって酸化物層が磁性を示していることがわかる。一方、金属層は熱処理後も熱処理前と変わらず磁性を示してはいない。このことから、熱処理によって磁性金属が酸化物層に析出した可能性が考えられる。Co-Ti-O 薄膜内に存在する磁性金属は Co のみなので、熱処理によって酸化物層内に Co が析出したと考えることができる。

また、磁気抵抗効果の測定を行ったが、金属層・酸化物層ともに磁気抵抗効果の発現はみられなかった。このことから熱処理後の金属層に磁性金属がないことがわかる。酸化物層は磁性を示すが、熱処理後は絶縁となるため電流が流れず磁気抵抗効果の測定はできなかったと考えられる。

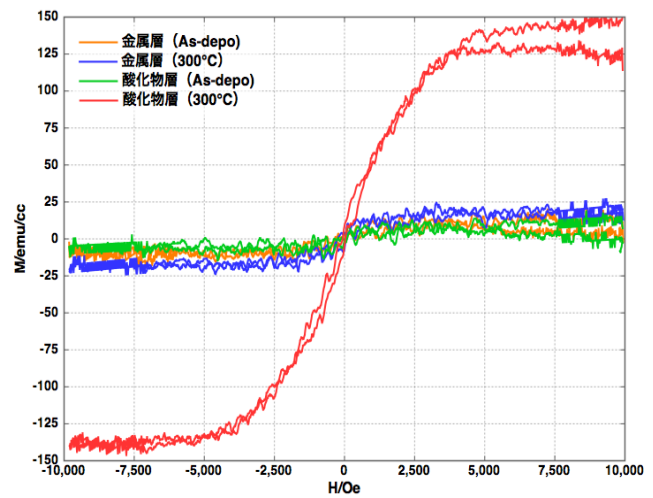


図 2.3.4 磁化曲線

### 2.3.3.3 深さ方向分析と化学状態分析

酸化物層・金属層それぞれの熱処理前後における深さ方向分析の結果を図 2.3.5 に示す。

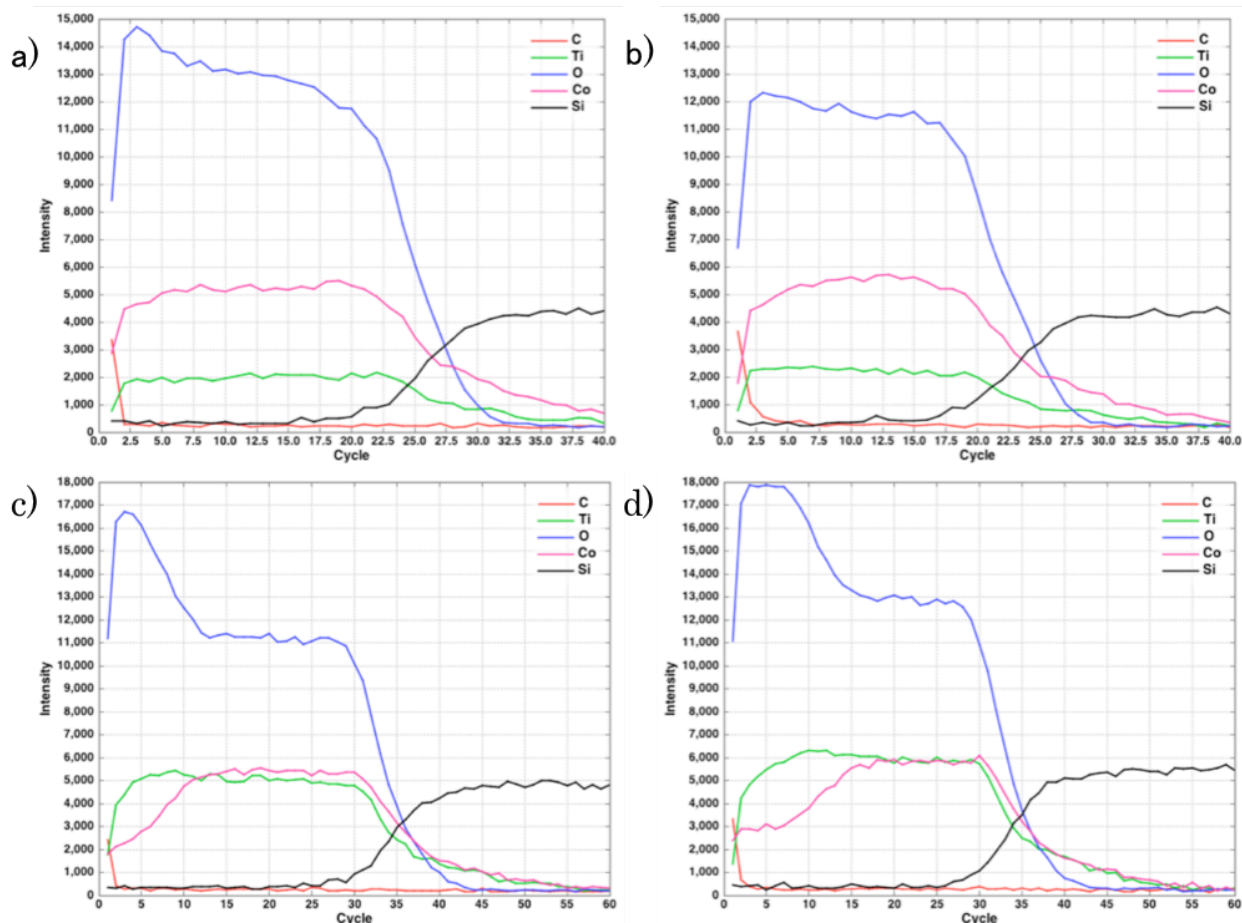


図 2.3.5 オージェ電子分光法による深さ方向分析

(a)酸化物層(ad-depo)、(b)酸化物層(300°C熱処理)、(c)金属層(ad-edpo)、(d)金属層(300°C熱処理)

試料の表面は大気に晒されているため、膜内部の情報を得るために基板側の安定している情報をもとに考察する。酸化物層は Ti が非常に少ないことがわかる。これは、製膜時に酸化物層は酸素が支配的な状態であるため、より酸素と反応しやすい Ti がスパッタされにくくなることが原因であると考えられる。Co は Ti と比べ酸化されにくいため、酸化物層内には Co の割合が多く存在することとなる。

次に図 2.3.6 に酸化物層の Ti 及び Co の化学状態分析を示す。

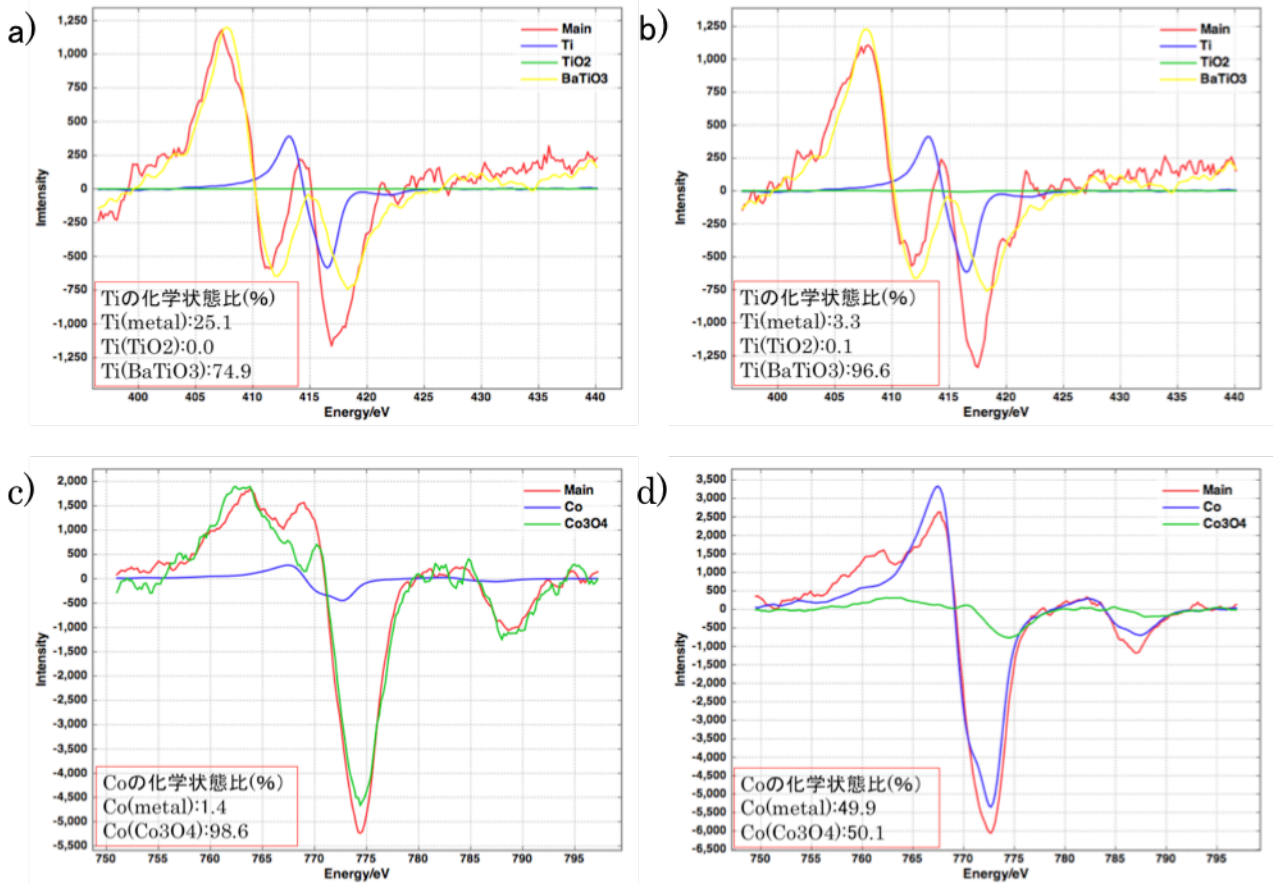


図 2.3.6 酸化物層の Ti、Co の化学状態分析

(a) Ti(as-depo)、(b)Ti(熱処理後)、(c)Co(as-depo)、(d)Co(熱処理後)

酸化物層の化学状態を見ると、熱処理を施すことで Co の存在状態が変化していることがはっきりとわかる。熱処理前は大部分が酸化物として存在しているが熱処理後には酸化物と金属 Co との割合が同程度となっている。また、Ti の化学状態に注目すると、熱処理によって若干ではあるが酸化物が増え金属 Ti が減少している。これは熱処理前に Co と結びついていた酸素が熱処理によって Ti と結びつくためと考えられる。

次に、金属層の Ti 及び Co の化学状態分析を図 2.3.7 に示す。

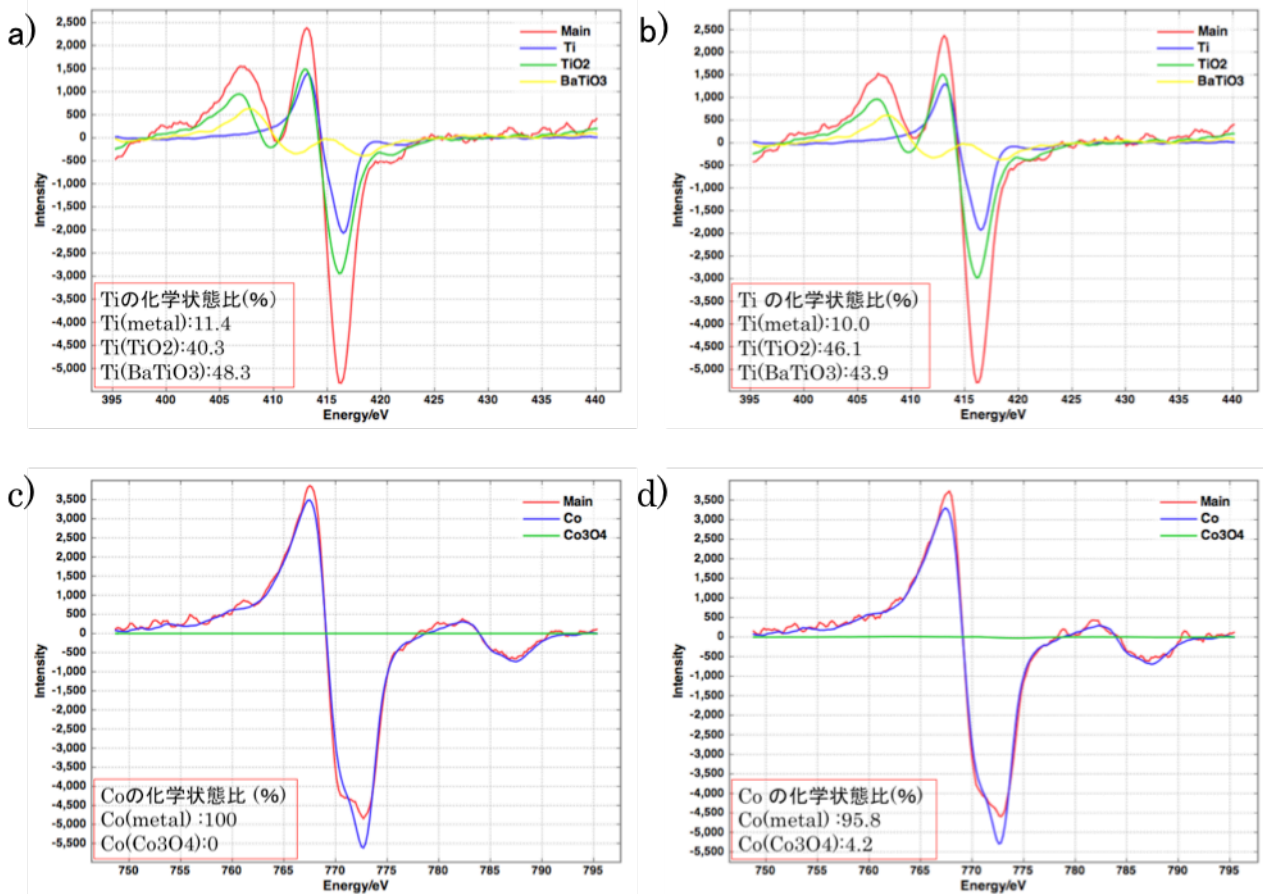


図 2.3.7 金属層の化学状態分析

(a)Ti(as-depo)、(b)Ti(熱処理後)、(c)Co(as-depo)、(d)Co(熱処理後)

金属層の化学状態を見ると、金属層では Co、Ti とともに大きな変化をしないと考えられる。磁気特性・電気特性ともに大きく変化していないことから、金属層は熱処理を施してもほとんど変化しないものと考えられる。

### 2.3.4 まとめ

- ・金属層は電気伝導性が高く、熱処理後も電流が流れ半導体的な電気伝導である。一方、酸化物層は電気抵抗が高く、熱処理を施すと絶縁となり電流が流れない。
- ・熱処理を行うことで酸化物層には Co が析出し、その Co によって磁性を示す。一方、金属層は熱処理後も磁性は示さない。
- ・酸化物層・金属層ともに、単層では磁気抵抗効果を発現しない。

## 2.4 結言

Co-Ti-O 薄膜は製膜時の酸素流量を変化させることで、半導体的な電気伝導を示し製膜速度の速い金属層と、非常に電気抵抗が高く製膜速度の遅い酸化物層の2種類の層の作製ができる。この2つの層に熱処理を施すと、金属層ではほとんど変化が見られないが酸化物層は完全に絶縁となり、また Co を析出し磁性を示すようになることがわかった。

また、2種類の Co-Ti-O 薄膜はいずれも単層では磁気抵抗効果を発現しないことがわかり、単層でのグラニューラー型磁気抵抗薄膜の作製は困難であることがわかった。

## 参考文献

- [1] 和佐 清孝, 早川 茂, スパッタ技術, 共立出版(1988)
- [2] 黒澤 貴, 2012 年度修士論文, 東京工業大学(2013)
- [3] 金原 黎, 藤原 英夫, 薄膜, 裳華房(1979)
- [4] 日本表面科学会, オージェ電子分光法, 丸善(2001)
- [5] 大西 孝治, 堀池 靖浩, 吉原 一紘, 固体表面分析 I, 講談社(1995)
- [6] 宮下 大, 2013 年度修士論文, 東京工業大学(2014)

## 第3章 酸素流量の変調により作製した Co-Ti-O 多層構造の磁気抵抗効果

### 3.1 緒言

Co-Ti-O 薄膜は単層膜では磁気抵抗効果を発現しない事がわかった。本章では、2種類の Co-Ti-O 薄膜を層状に積層することで磁気抵抗効果を発現する多層薄膜の作製を目指す。また、ガス流量の製膜時の条件を変化させることで物性の向上を目指し、同時にそれによる影響を調べることで、磁気抵抗率のメカニズムについて考える。そして構造解析によって熱処理による変化を調べる。

### 3.2 多層膜 Co-Ti-O 薄膜

#### 3.2.1 目的

単層膜では磁気抵抗効果を発現しない2種類の Co-Ti-O 薄膜を層状に積層させ熱処理を行うことで Co の析出を目指し、またそれによる磁気抵抗効果の発現を目指す。

#### 3.2.2 実験方法

##### 3.2.2.1 製膜方法

本実験では図 3.2.1 に示すような酸化物層と金属層を交互に積層させた多層膜構造の薄膜を 2.3.2 と同様の方法で作製した。製膜条件は表 3.2.2 に示す。

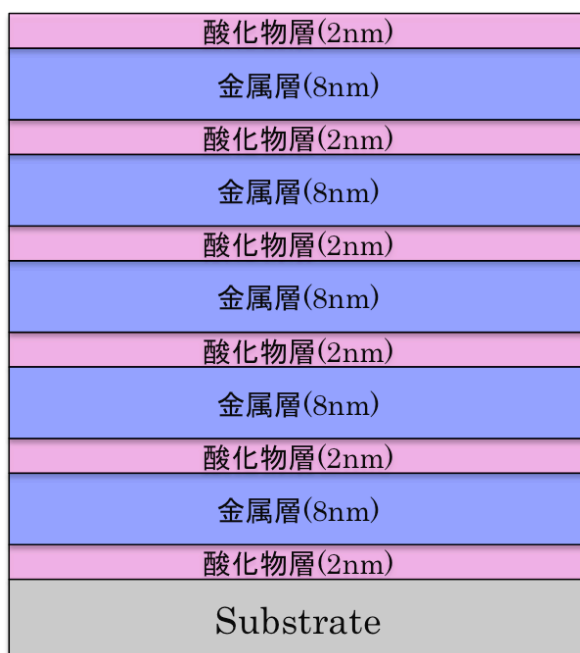


図 3.2.1 作製した Co-Ti-O 多層膜 (酸化物層[2nm]/金属層[8nm])<sub>n</sub>/酸化物層[2nm]/基板

表 3.2.2 製膜条件

基板	石英ガラス基板
背圧	2.0×10 <sup>4</sup> Pa 以下
スパッタ圧	0.5Pa
電流	150mV
電圧	530V~570V
ガス流量	酸化物層 : Ar+O <sub>2</sub> 4.0sccm Ar 1.0sccm 金属層 : Ar+O <sub>2</sub> 2.8sccm Ar 2.2sccm
熱処理	300℃×2時間

### 3.2.2.2 評価方法

2.3.2 と同様の方法で磁化曲線、磁気抵抗曲線による磁気特性の評価、及び電気抵抗率の測定を行った。また X 線回折 (X-Ray Diffraction : XRD) によって配向性や組織の評価を行った。装置には日本電子製のディフラクトメーターを用い、使用 X 線は電圧 40kV、電流 300mA で発生させた Cu の K $\alpha$  線 ( $\lambda=0.1540\text{nm}$ ) を用いた。

### 3.2.3 実験結果

まず、電気抵抗率の測定結果を表 3.2.3 に示す。

表 3.2.3 Co-Ti-O 多層膜の電気抵抗率

	As-depo	300℃
電気抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	9.43×10 <sup>-2</sup>	9.91×10 <sup>-1</sup>

熱処理を行うことで電気抵抗率が 10 倍程度に上昇しているが、熱処理後も電流は流れ、半導体的な物性であるといえる。酸化物層は絶縁であるため、多層膜において金属層内の電気伝導が支配的であると考えられる。

次に、磁化曲線と磁気抵抗曲線を図 3.2.4 に示す。

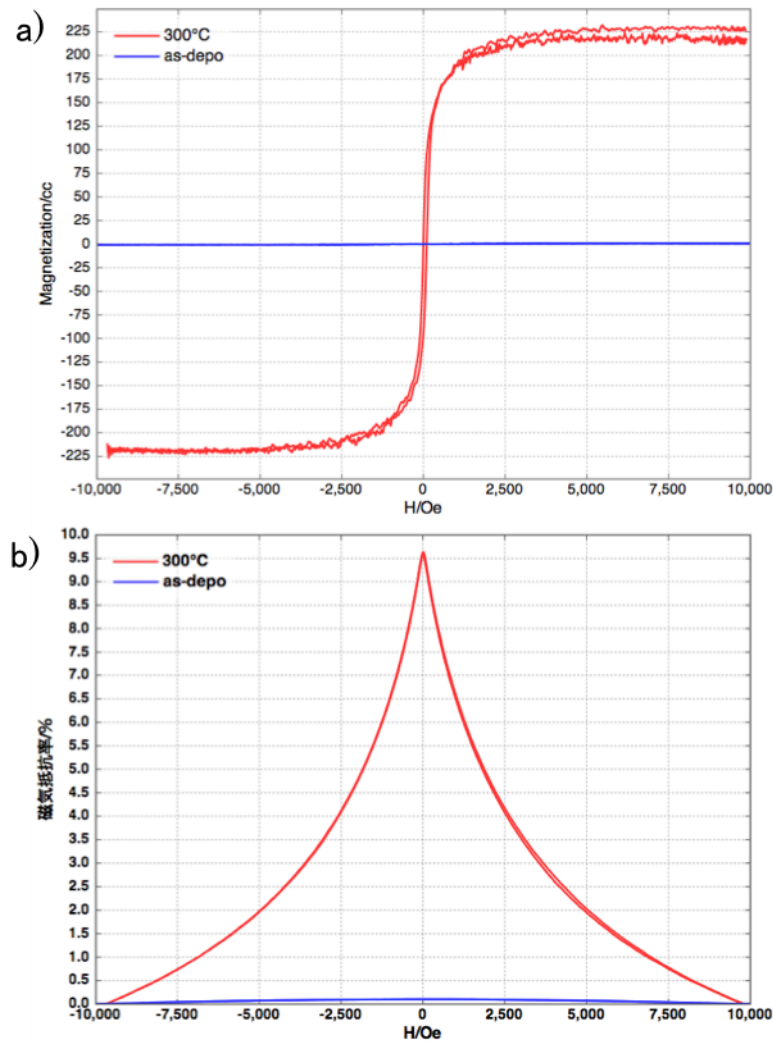


図 3.2.4 Co-Ti-O 多層膜の(a)磁化曲線と(b)磁気抵抗曲線

Co-Ti-O 薄膜は、酸化物層・金属層ともに単層膜においては磁気抵抗効果の発現は見られなかったが、層状構造を作製し熱処理を行うことで磁気抵抗効果を得ることができた。磁化曲線からも熱処理後に磁性粒子が析出していると考えられる。また磁化曲線からこの多層膜が超常時性を示している事がわかる。このことから、多層膜内に析出している磁性粒子は非常に細かい粒子であると考えられる。また、熱処理温度による変化を調べたところ、300°Cの熱処理によって最も磁気抵抗率が大きくなることがわかっている[1]。

次に熱処理前後の X 線回折の結果を図 3.2.5 に示す



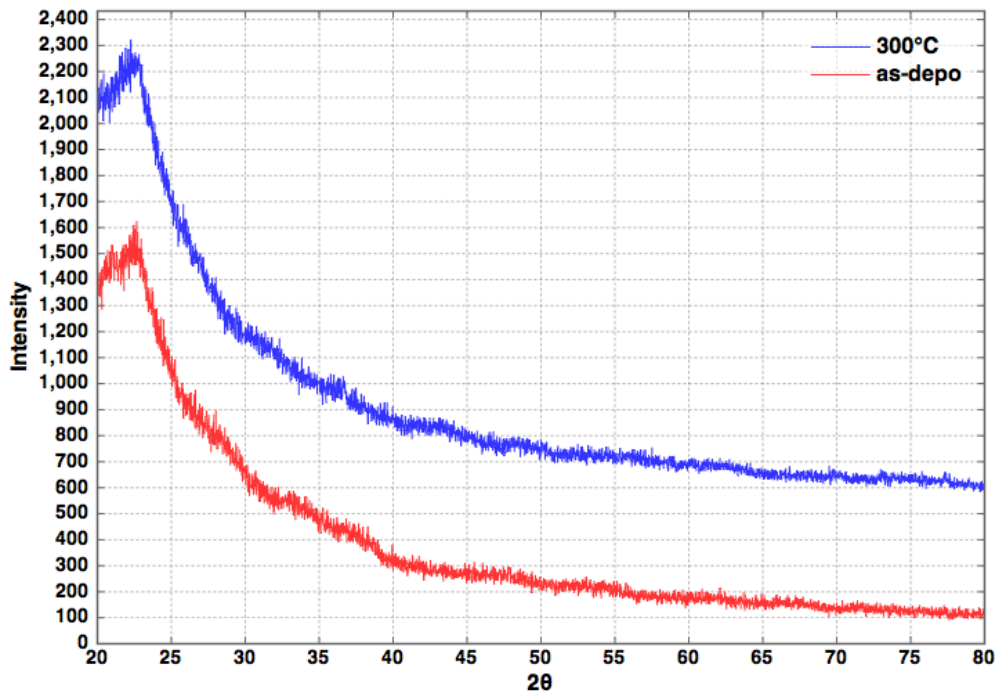


図 3.2.5 Co-Ti-O 多層膜における熱処理前後の X 線回折

この結果を見ると、熱処理の有無に関わらず結晶粒子は析出していないと考えられる。すなわち、Co-Ti-O 多層膜はアモルファスであることがわかる。

### 3.2.4 まとめ

- ・ Co-Ti-O 薄膜は単層では磁気抵抗効果は得られないが、酸化物層と金属層を交互に積層し熱処理を行うことで磁気抵抗効果を発現する。
- ・ 熱処理を行うことで非常に小さな磁性粒子が多数析出すると考えられる。
- ・ Co-Ti-O 薄膜はアモルファス構造である。

## 3.3 断面観察

### 3.3.1 目的

ここでは、金属層内部に Co 粒子が析出しているかを確認し、酸化物層の内部に Co 粒子が析出しているのか、または酸化物層を貫くように膜全体に析出しているのかを確認する。

### 3.3.2 実験方法

#### 3.3.2.1 製膜

本実験では薄膜を 2.3.2 と同様の方法で作製した。製膜条件を表 3.3.1 に示す。

表 3.3.1 製膜条件

基板	Si 基板
背圧	2.0×10 <sup>4</sup> Pa 以下
スパッタ圧	0.5Pa
電流	150mA
電圧	530V~570V
流量	酸化物層 : Ar+O <sub>2</sub> 4.0sccm Ar 1.0sccm 金属層 : Ar+O <sub>2</sub> 2.8sccm Ar 2.2sccm
熱処理	300℃×2 時間

作製した薄膜は酸化物層と金属層を交互に 5 層ずつ積層し、最後に酸化物層を積層させた多層構造である。模式図を図 3.3.2 に示す。

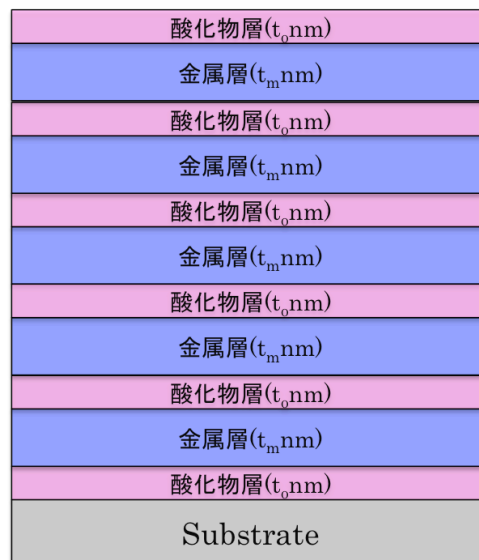


図 3.3.2 Co-To-O 多層膜

それぞれの層の膜厚は高い磁気特性が得られる割合で構成しており、(酸化物層[2nm]+金属層[8nm])<sub>5</sub>+酸化物層[2nm]の構造の薄膜と、同じ割合を維持したまま膜厚を厚くした (酸化物層[16nm]+金属層[64nm])<sub>5</sub>+酸化物層[16nm]の構造の薄膜を作製した

### 3.3.2.2 分析方法

断面 TEM による組織観察と、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:EDX) による元素分析を行った。EDX は、電子線小照射により発生する特性 X 線を検出し、エネルギーで分光することによって、元素分析や組成分析を行う分析方法である[2]。

### 3.3.3 実験結果

#### 3.3.3.1 TEM による断面観察

図 3.3.3 に(酸化物層[2nm]+金属層[8nm])<sub>5</sub>+酸化物層[2nm]薄膜の断面 TEM 画像を示す。

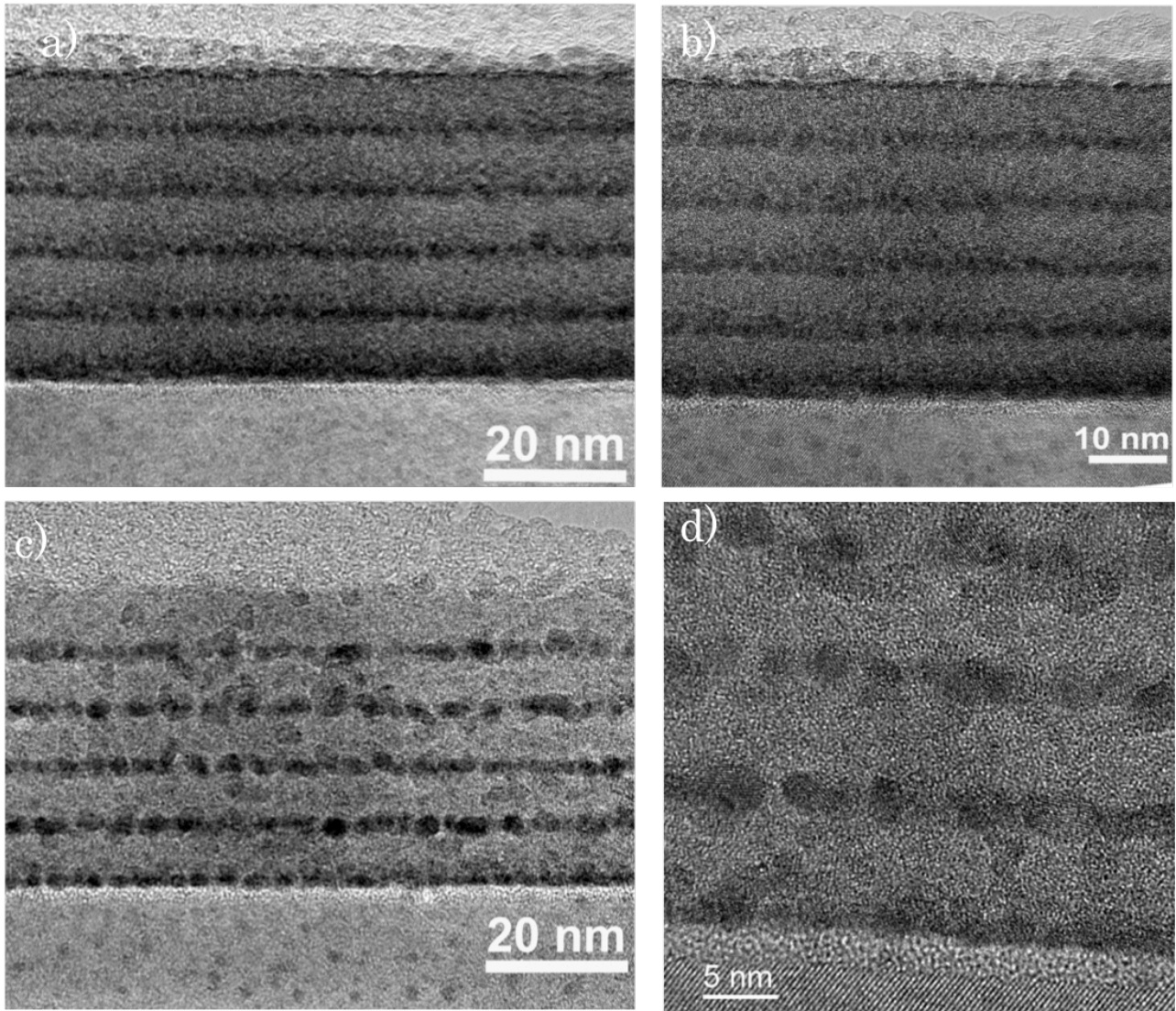


図 3.3.3 (酸化物層[2nm]+金属層[8nm])<sub>5</sub>+酸化物層[2nm]薄膜の断面 TEM 画像  
a),b) as-depo、c),d) 熱処理後

熱処理前はきれいな層状構造となっているが、熱処理後の画像を見ると、酸化物層がグラニューラ状になっているのがわかる。

次に、(酸化物層[16nm]+金属層[64nm])<sub>5</sub>+酸化物層[16nm]薄膜の断面 TEM 画像を図 3.3.4 に示す。

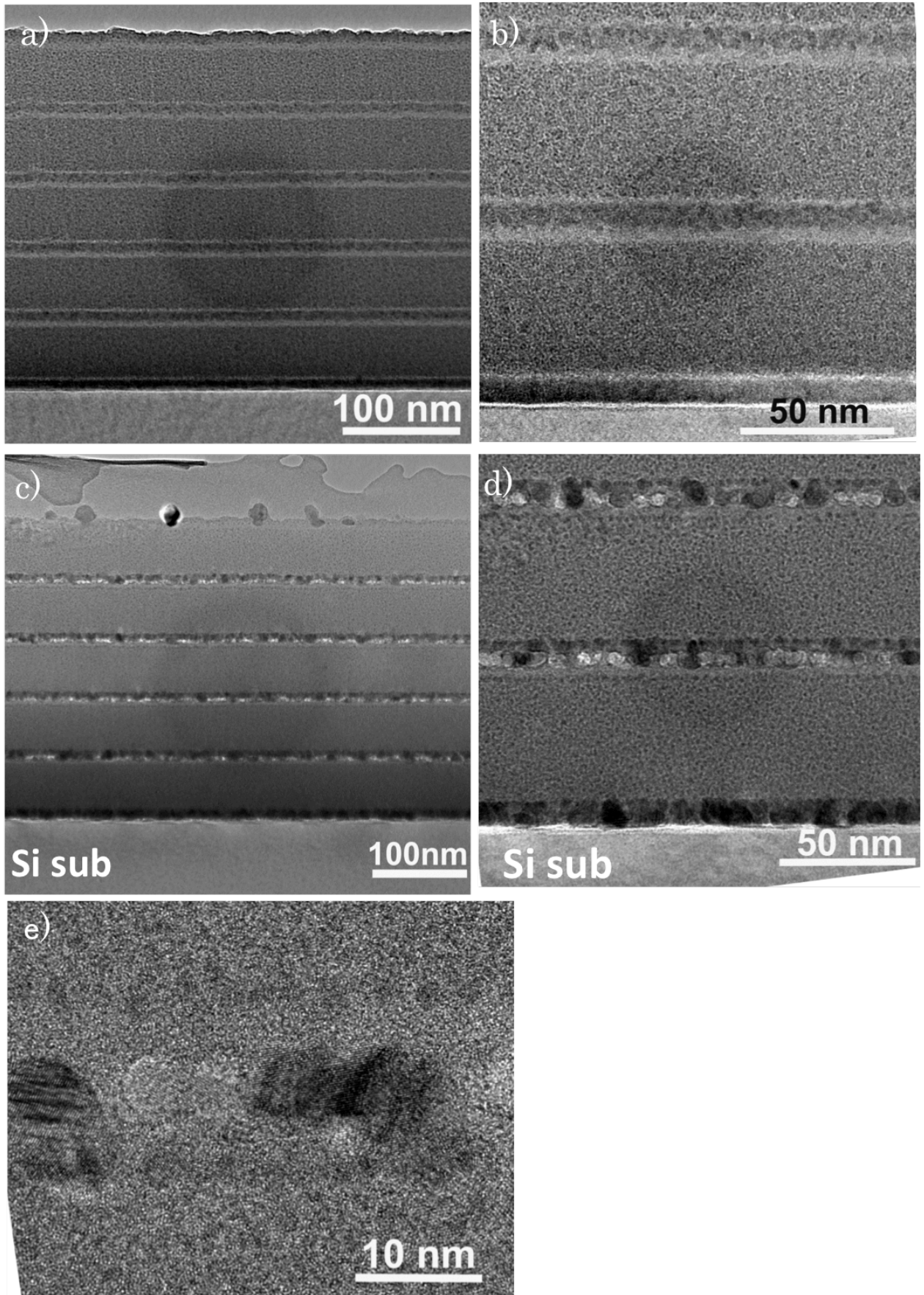


図 3.3.4 (酸化層[16nm]+金属層[64nm])<sub>5</sub>+酸化層[16nm]薄膜の断面 TEM 画像  
 a),b) as-depo、c),d),e) 熱処理後



膜厚が薄い試料と同様に、膜厚が厚い試料でも熱処理後に酸化物層内に Co 粒子の析出が観察できる。膜厚が厚くなると、酸化物層内に析出する Co 粒子のサイズが大きくなっており、酸化物層内をほぼ貫く形で析出しているのがわかる。

### 3.3.3.2 EDX を用いた断面観察

まず、(酸化物層[2nm]+金属層[8nm])<sub>5</sub>+酸化物層[2nm]薄膜熱処理前後の EDX による分析結果を図 3.3.5、及び図 3.3.6 に示す。

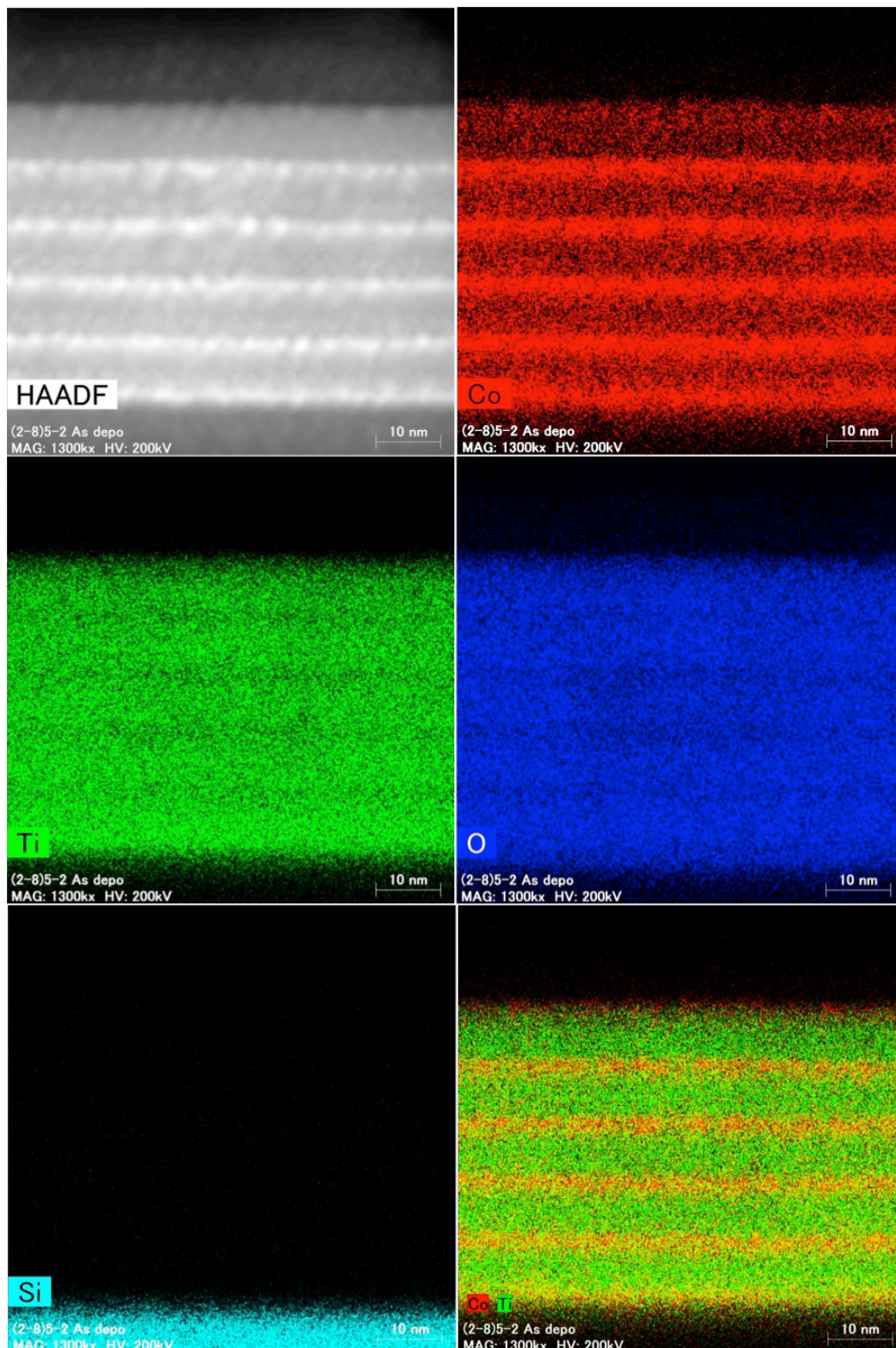


図 3.3.5 (酸化物層[2nm]+金属層[8nm])<sub>5</sub>+酸化物層[2nm]薄膜の EDX 分析 (as-depo)



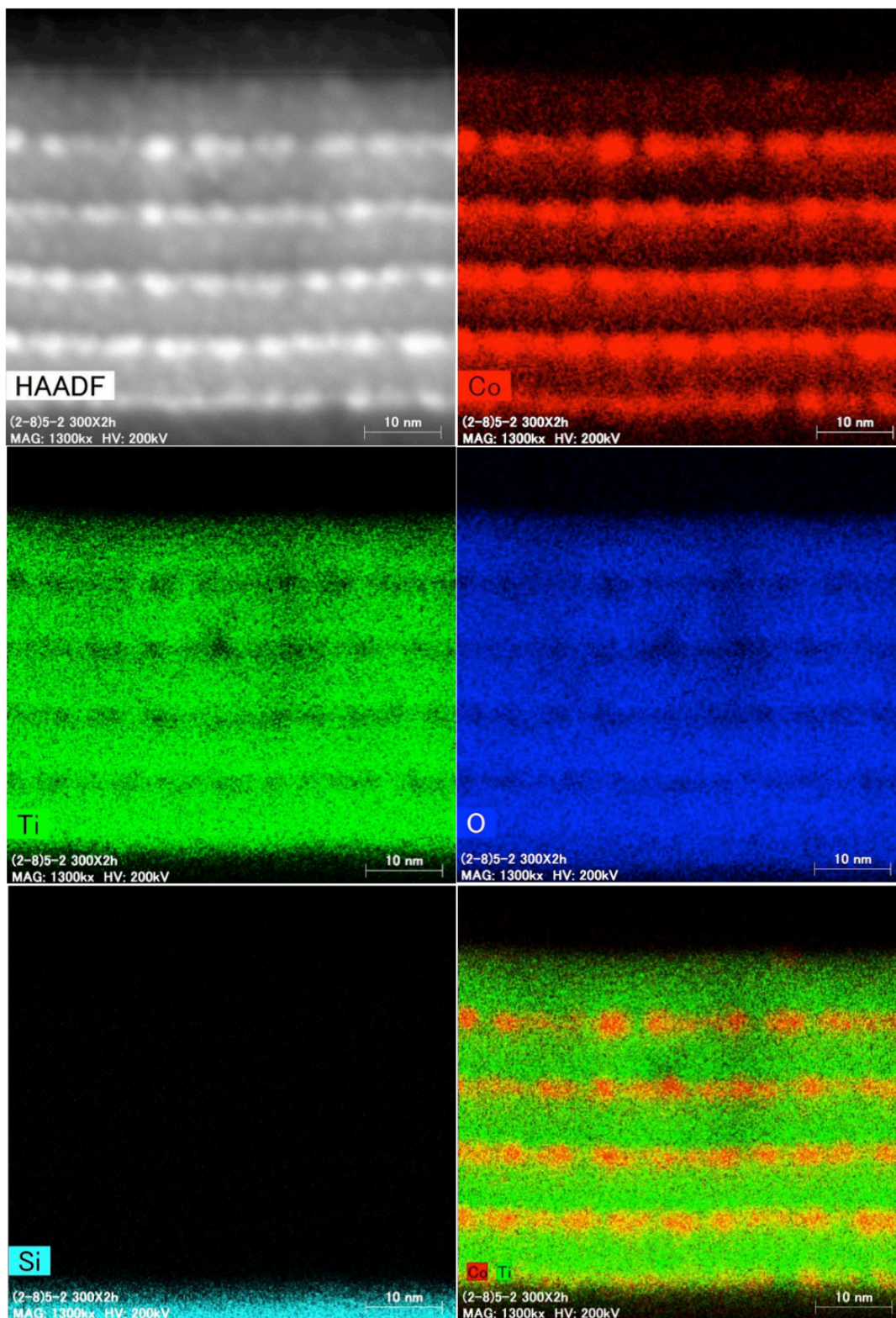


図 3.3.6 (酸化物層[2nm]+金属層[8nm])<sub>5</sub>+酸化物層[2nm]薄膜の EDX 分析（熱処理後）

金属層に比べ、酸化物層の方が熱処理前も Co が多く含まれており、熱処理によって Co がグラニューラ状になっていることがわかる。また、熱処理を行うことで酸化物層内の酸素が少なくなっているように見える。

次に、(酸化物層[16nm]+金属層[64nm])<sub>5</sub>+酸化物層[16nm]薄膜熱処理前後の EDX による分析結果を図 3.3.7、及び図 3.3.8 に示す。

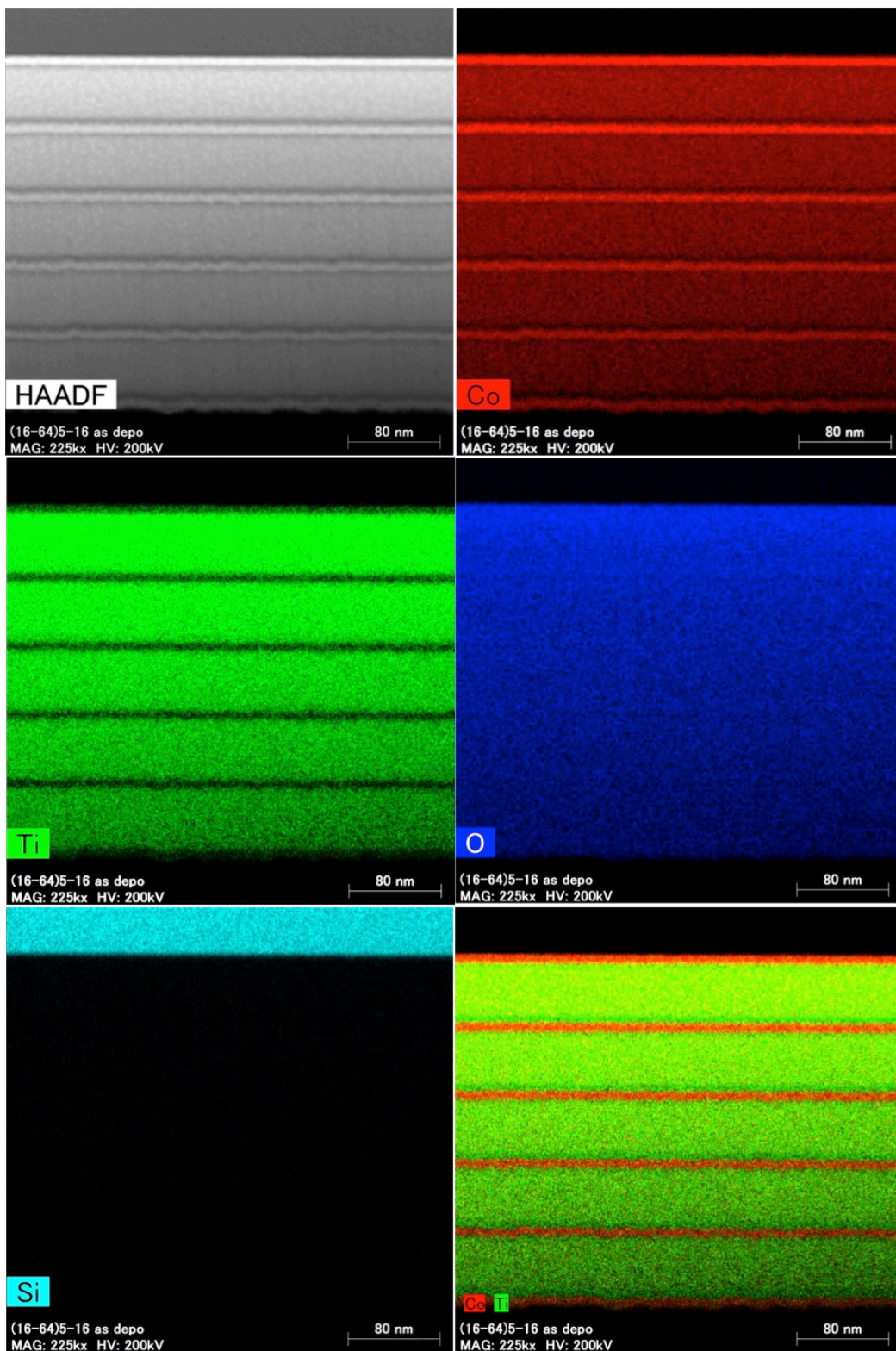


図 3.3.7 (酸化物層[16nm]+金属層[64nm])<sub>5</sub>+酸化物層[16nm] 薄膜の EDX 分析 (as-depo)



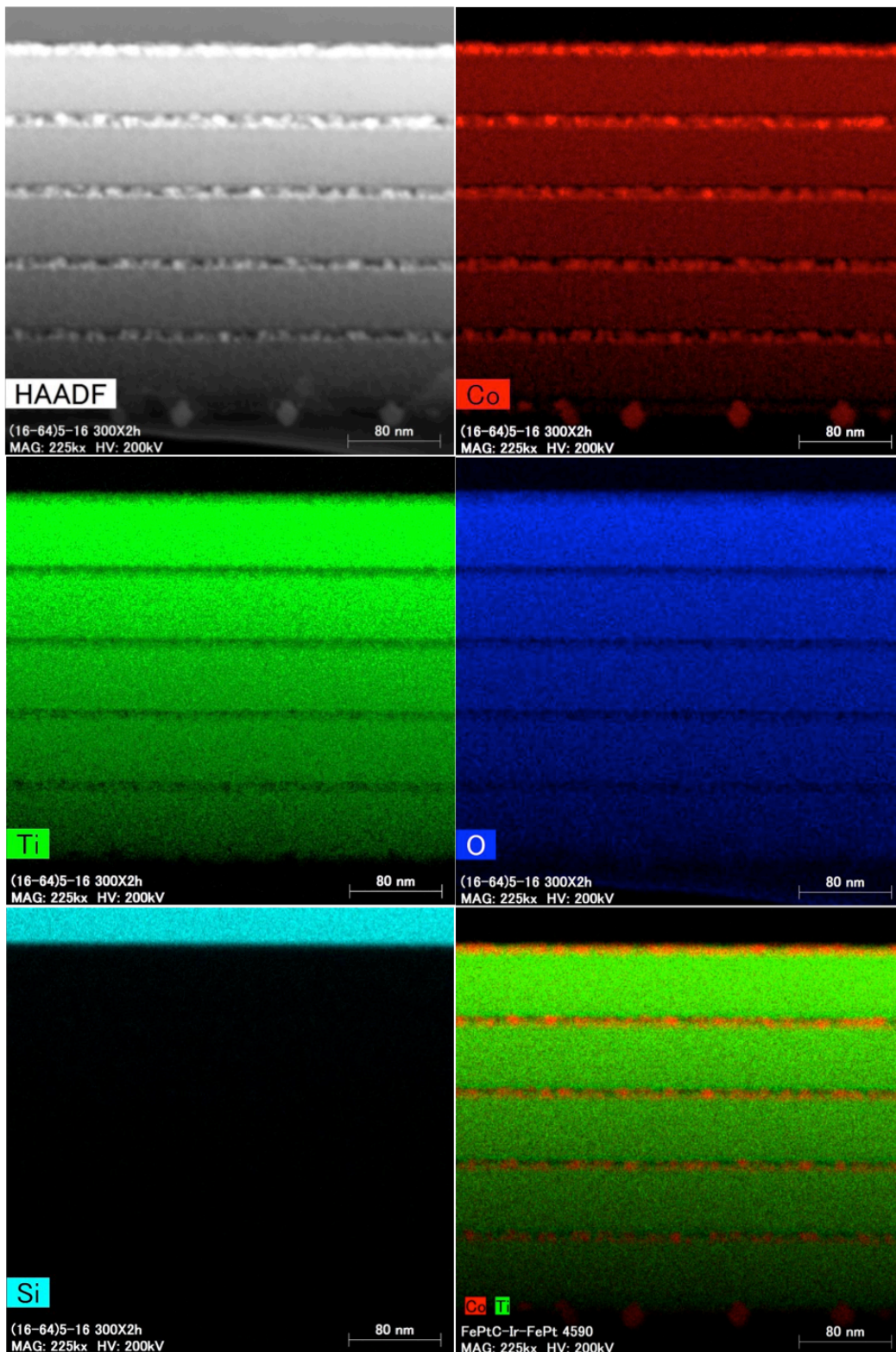


図 3.3.8 (酸化物層[16nm]+金属層[64nm])<sub>5</sub>+酸化物層[16nm] 薄膜の EDX 分析 (熱処理後)

膜厚を厚くしたことで、層状構造がよりはっきりと見られるようになった。膜厚が厚い試料でも Co がグラニューラ状になっていることがわかり、最表面の酸化物層に関しては非常に大きい Co 粒子が析出していることがわかる。

次に、(酸化物層[4nm]+金属層[16nm])<sub>5</sub>+酸化物層[4nm]薄膜熱処理前後の EDX による分析結果を図 3.3.9、及び図 3.3.10 に、(酸化物層[8nm]+金属層[32nm])<sub>5</sub>+酸化物層[8nm]薄膜熱処理前後の EDX による分析結果を図 3.3.11、及び図 3.3.12 に示す。



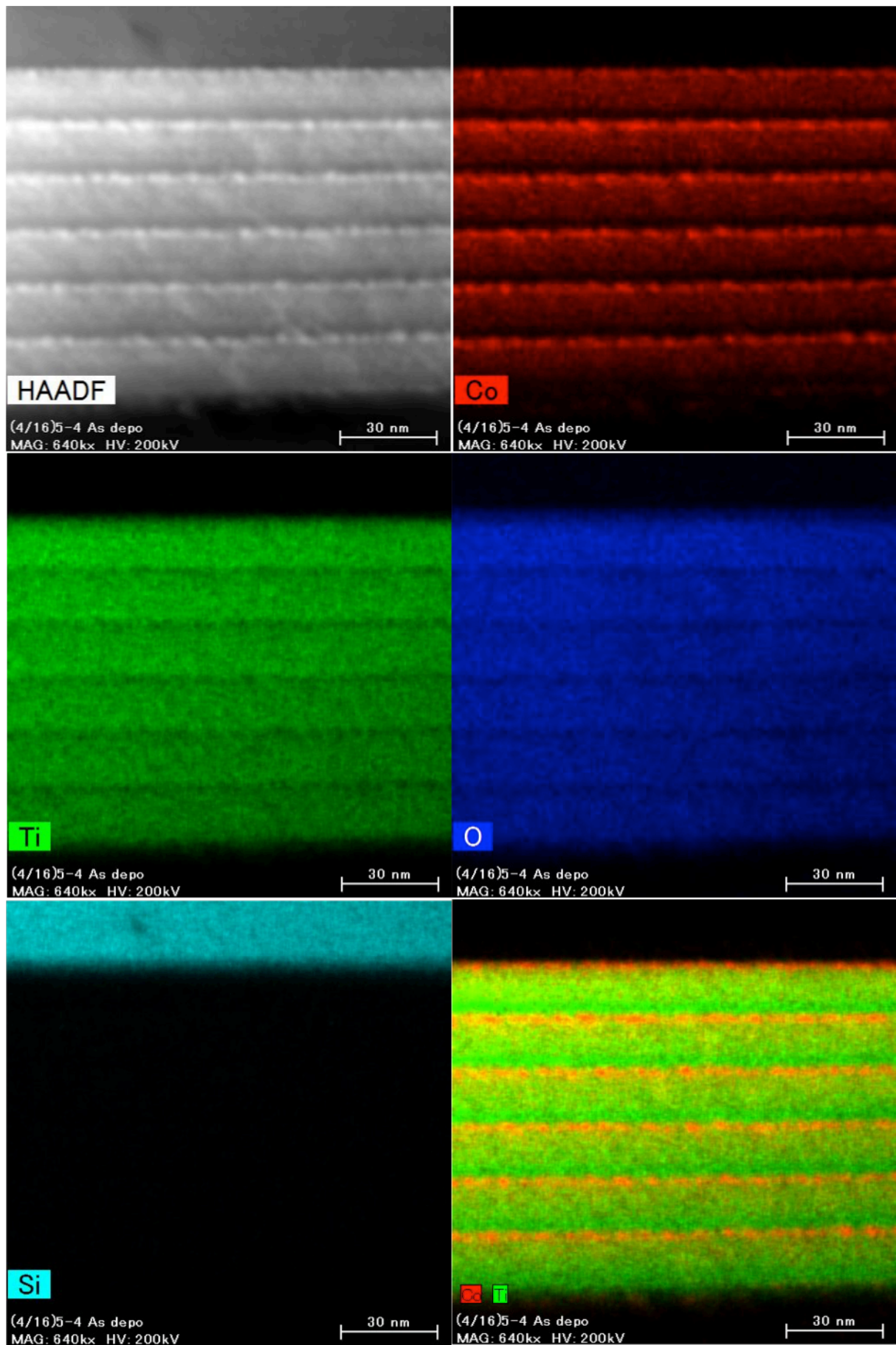


図 3.3.9 (酸化層[4m]+金属層[16nm])<sub>5</sub>+酸化層[4nm] 薄膜の EDX 分析 (as-depo)

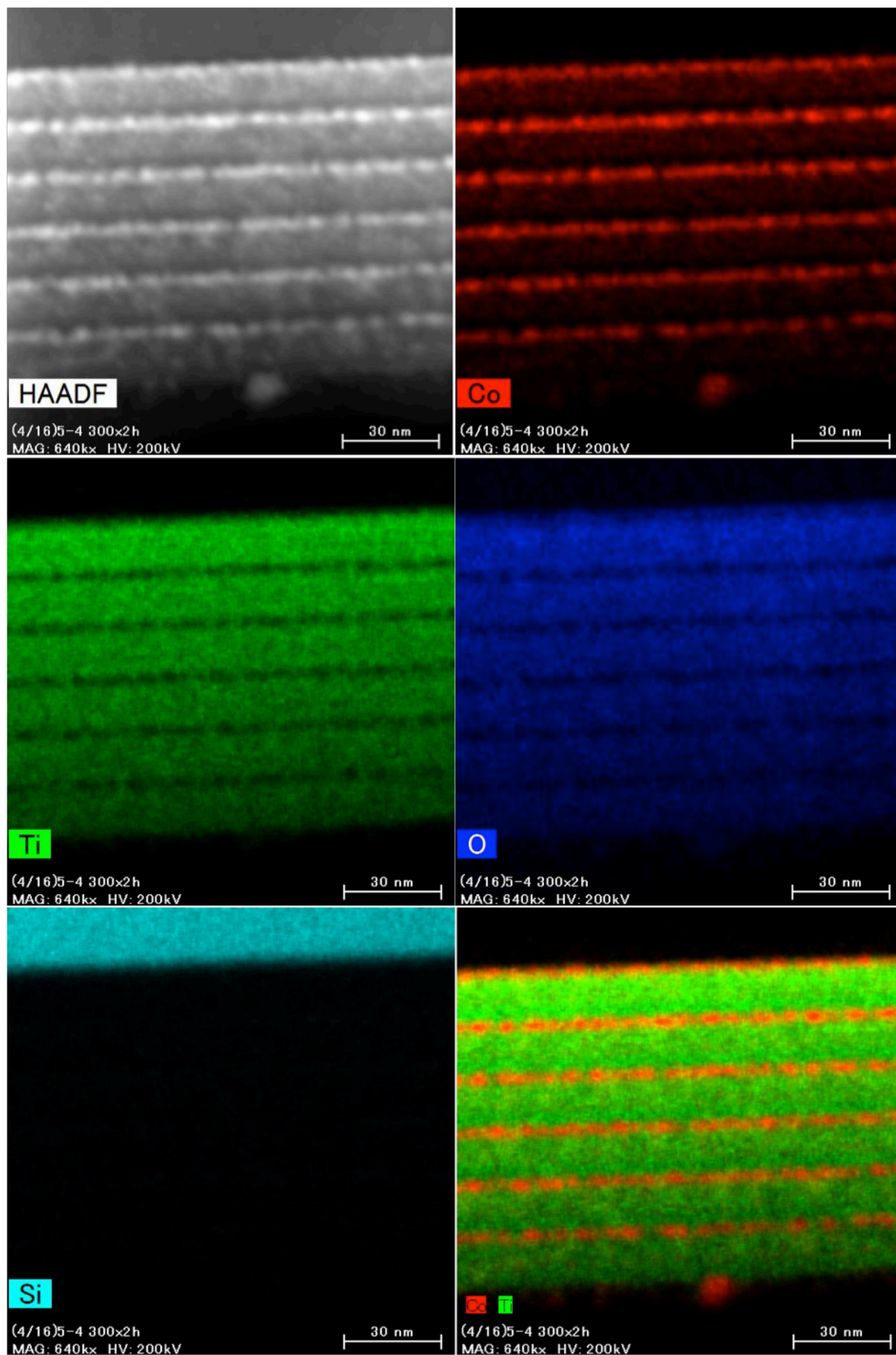


図 3.3.10 (酸化物層[4nm]+金属層[16nm])<sub>5</sub>+酸化物層[4nm] 薄膜の EDX 分析 (熱処理後)

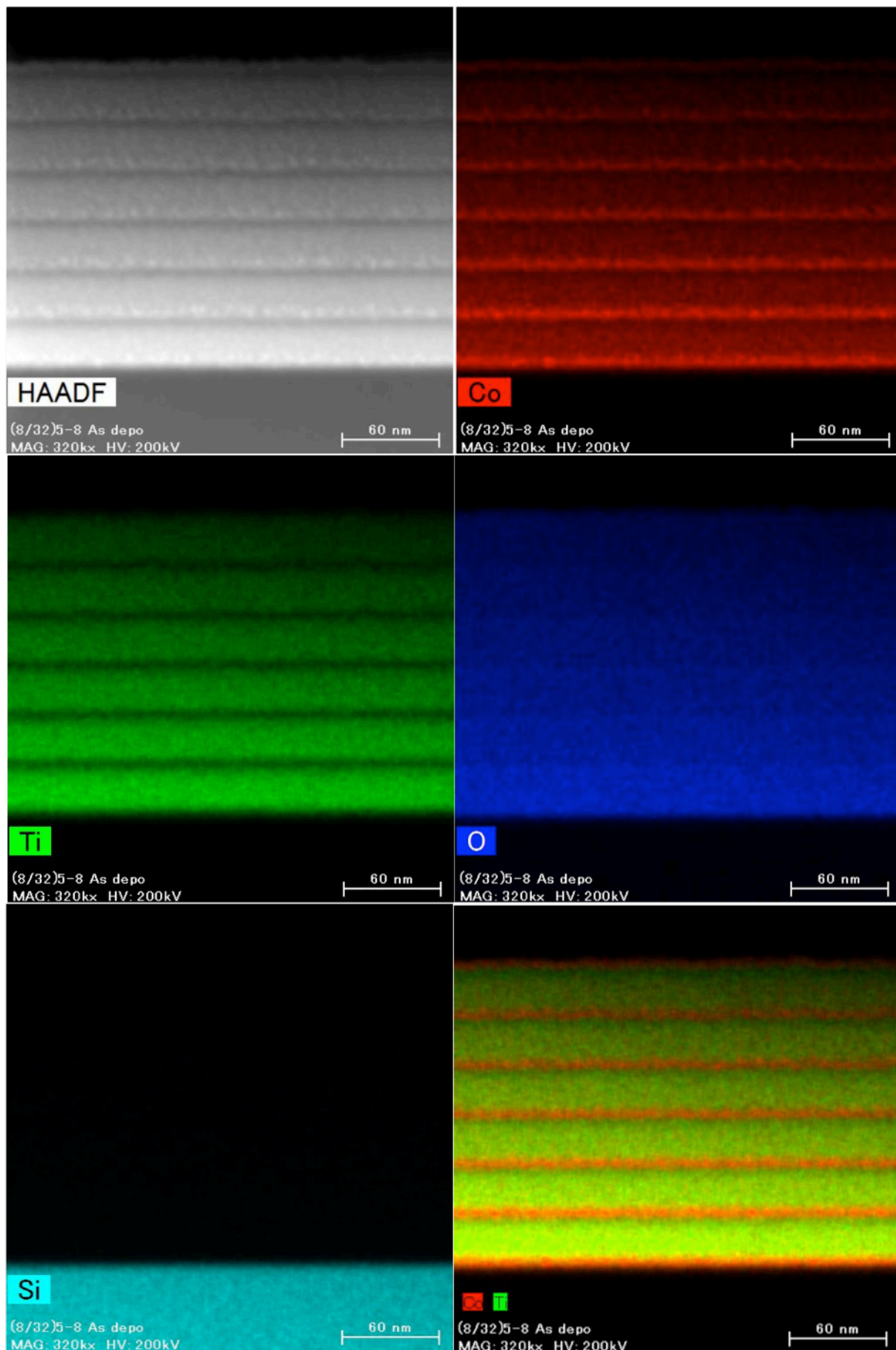


図 3.3.11 (酸化層[8nm]+金属層[32nm])<sub>5</sub>+酸化層[8nm] 薄膜の EDX 分析 (as-depo)



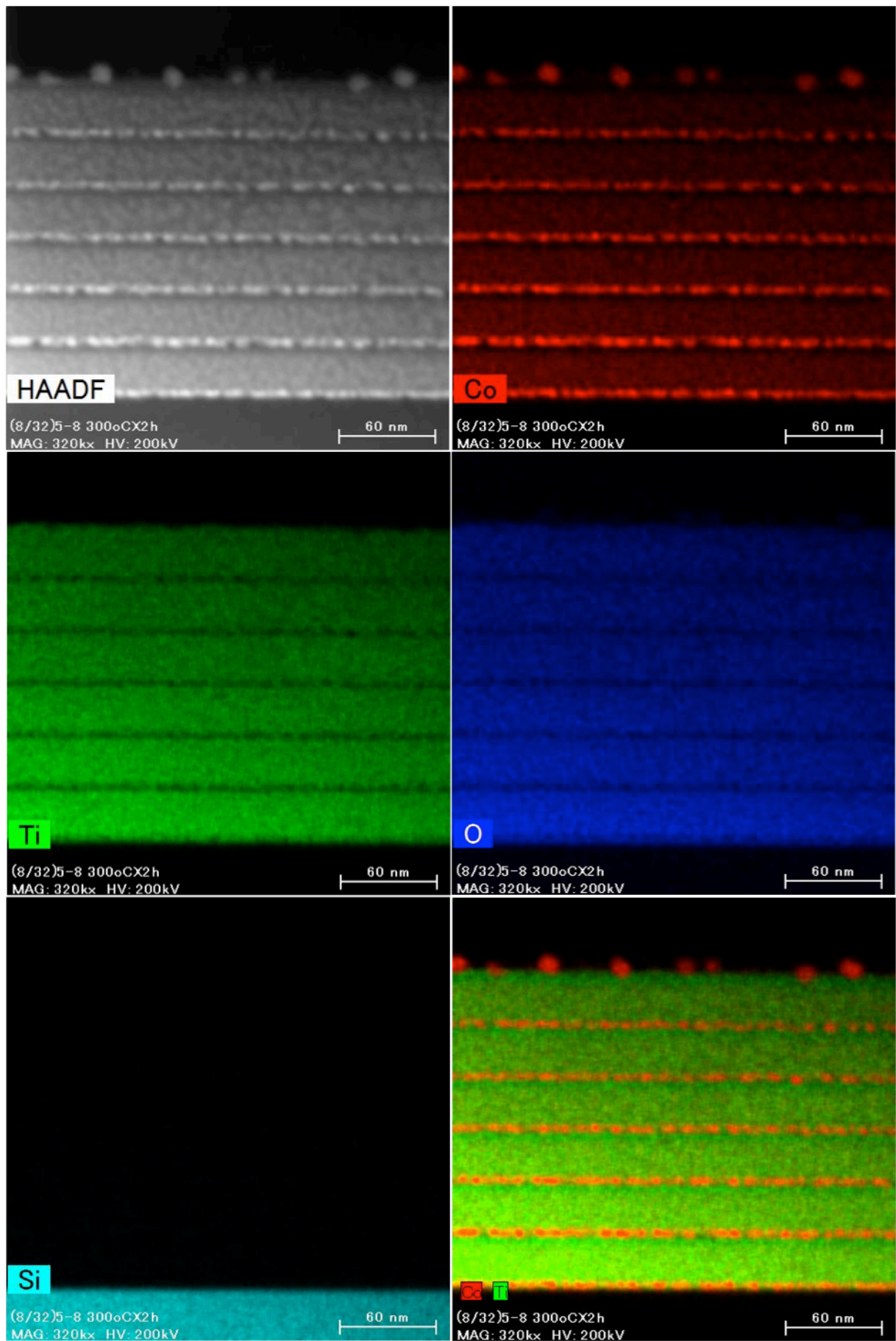


図 3.3.12 (酸化層[8nm]+金属層[32nm])<sub>5</sub>+酸化層[8nm] 薄膜の EDX 分析 (熱処理後)

4種類の多層膜の HAADF と EDX を見ると、全ての試料において最表面の酸化物層が熱処理によって層状でなくなっていることがわかる。内部の酸化物層もグラニューラ状に Co 粒子の析出が観察できるが、最表面の層では Co が大きな粒子となり、層状でなくなっている。このことから、酸化物層は本来熱処理によって Co が非常に大きな粒子となろうとするが、層状構造においては上下に異なる層が存在するために Co が集まりきらず、小さな粒子として析出してしまおうと考える。

また、各層の構造を観察すると酸化物層は Ti が少なく Co が多く、一方の金属層は Ti が多く Co が比較的少ない。また、熱処理の前後での変化を観察すると、いずれの多層膜においても酸化物層の酸素が熱処理によって大きく減少していることがわかる。そのため、熱処理によって酸化物層の酸素が金属層へと拡散していると考えられる。これはより酸素との結合力が強い Ti が金属層に多いためと考えられ、Co と結合していた O が金属層へと拡散し酸化物層の Co が析出すると考えられる。

### 3.3.4 まとめ

- ・層状に重ねた Co-Ti-O 薄膜は、熱処理を施すことで酸化物層に Co 粒子が析出する。
- ・金属層内には熱処理の有無に関わらず Co 粒子は確認できない。
- ・酸化物層内に析出する Co 粒子は酸化物層内を貫くように析出しており、酸化物層の厚さにもなつて粒子サイズも大きくなる。
- ・多層膜において酸化物層は熱処理によって Co 同士で固まろうとするが、上下に金属層が存在するために小さな粒子のまま膜内に残る。
- ・熱処理によって酸化物層の酸素が金属層へ拡散し、酸化物層で酸素と結合していた Co が析出する。

### 3.4 結言

2種類の異なる Co-Ti-O 薄膜を交互に積層し層状構造の多層膜を作製し熱処理を施すことで磁気抵抗効果を発現する薄膜を作製した。

また、層状に重ねた Co-Ti-O 薄膜は熱処理を施すことで酸化物層にのみ Co 粒子が析出し、酸化物層を貫くような大きさとなり酸化物層厚に依存した大きさの Co 粒子が析出する。この Co 粒子はより成長しようとするが上下に金属層が存在すると成長が阻害され、小さな Co 粒子が多数析出することとなる。また、酸化物層の酸素は熱処理によって金属層へと拡散し、これによって酸化物層に Co が析出する。

## 参考文献

- [1] 田崎 洋平, 2009 年度学士論文, 東京工業大学(2010)

## 第4章 2層・3層構造 Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果

### 4.1 緒言

これまでの章で Co-Ti-O 薄膜の作製と磁気抵抗効果の発現を達成し、各層の物性や、構造分析を行った。本章では多層薄膜でなく2層や3層構造においても磁気抵抗効果が発現するのかを確認し、多層構造による磁気抵抗効果の発現かを検証する。また膜厚・酸素流量を調整し、最適な作製条件をさぐった。

### 4.2 Co-Ti-O 2層膜と3層膜

#### 4.2.1 目的

層状構造において磁気抵抗効果を発現することがわかった。ここでは、2層膜や3層膜といった比較的層数の少ない薄膜でも磁気抵抗効果が得られるのか、また2層膜においては積層順における違いが生じるのかを調べる。

#### 4.2.2 実験方法

本実験では 2.3.2 と同様の方法で薄膜を作製した。また、作製する薄膜の模式図を図 4.2.1 に示す。2層膜では酸化物層を 4nm と金属層を 8nm、3層膜では酸化物層 2nm と金属層 8nm を重ね最後に酸化物層で 2nm、の厚さの薄膜を作製し、膜全体の厚さは等しくなるよう作製した。また2層膜の試料においては、酸化物層が 4nm、金属層が 16nm の試料を別途作製した。

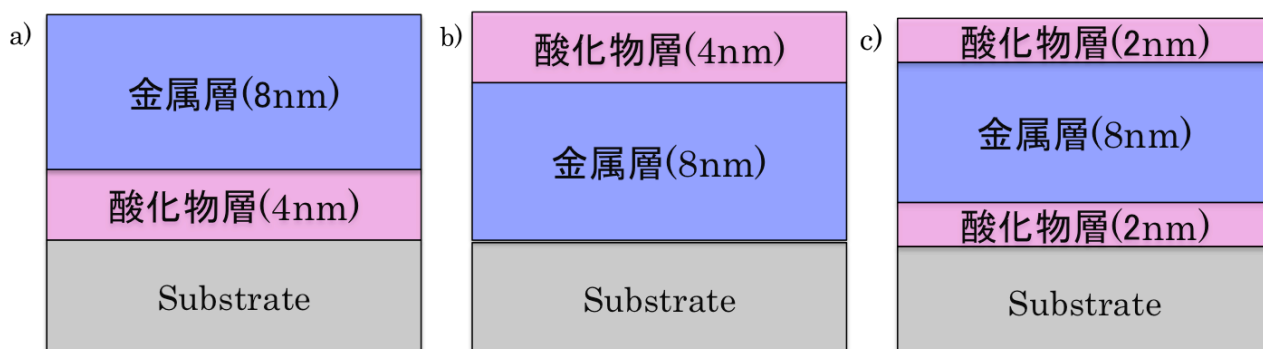


図 4.2.1 作製した2層膜と3層膜模式図 a)金属層表面2層膜、b)酸化物層表面2層膜、c)3層膜

#### 4.2.3 実験結果

まず、2層膜の磁化曲線と磁気抵抗曲線を図 4.2.2 に示す。

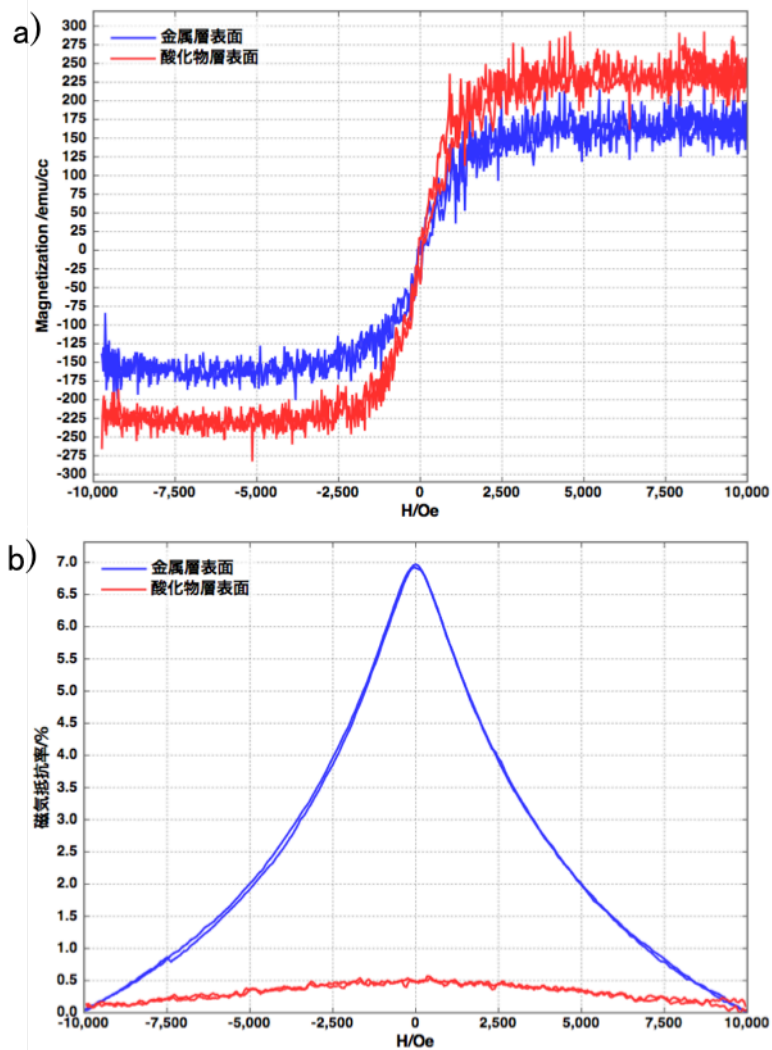


図 4.2.2 Co-Ti-O 2 層膜（金属層 8nm）の(a)磁化曲線と(b)磁気抵抗曲線

2層膜の磁気特性を見ると、磁化曲線は積層順に関わらず大きく変化はない。一方、磁気抵抗率は酸化層が表面の試料では極端に低下している。磁化曲線によって飽和磁化がどちらに試料も同程度であることから、酸化層が表面の試料でも磁性粒子は析出していると考えられ、その量も十分に存在していると考えられる。

次に金属層の膜厚を 16nm とした 2 層膜の磁化曲線と磁気抵抗曲線を図 4.2.3 に示す。



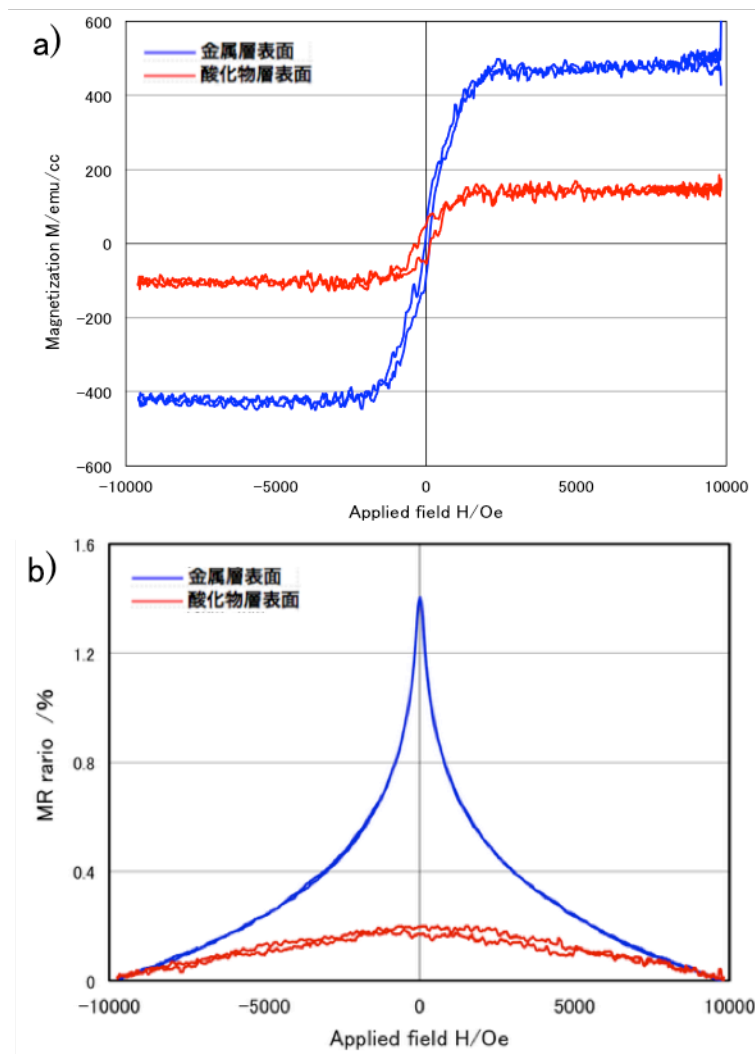


図 4.2.3 Co-Ti-O 2層膜（金属層 16nm）の(a)磁化曲線と(b)磁気抵抗曲線

金属層が 8nm のものと同様に金属層が表面のものと比べ、酸化層が表面の試料では磁気抵抗率が非常に小さな値を示した。金属層が 8nm の試料では磁化曲線は非常に似た曲線であったが、金属層が 16nm のものでは酸化層が表面の試料に比べ金属層の飽和磁化は大きくなり、保磁力は酸化層表面の試料が大きくなった。

この保磁力の違いに注目すると、酸化層が表面の試料では Co 粒子の粒子サイズが大きくなっていると考えられ、粒子サイズが大きくなることで Co 粒子の数も減少すると考えられる。磁性粒子の大きさと粒子の数は磁気抵抗効果に大きく影響を及ぼすことがわかっており、磁性粒子が大きくなると磁気抵抗率は低下し、磁性粒子の数が減少すると磁気抵抗率が減少するということが報告されている。酸化層表面の試料において Co 粒子が大きくなる原因はわからないが、酸化層表面の 2層膜においては Co 粒子のサイズが大きくなり、同時に Co 粒子の数が減少することで磁気抵抗率が大きく低下すると考えられる。

次に 3層膜における磁化曲線と磁気抵抗曲線を図 4.2.4 に示す。比較のため、多層膜のものと金属層を表面とした 2層膜のものを同じグラフに表示している。

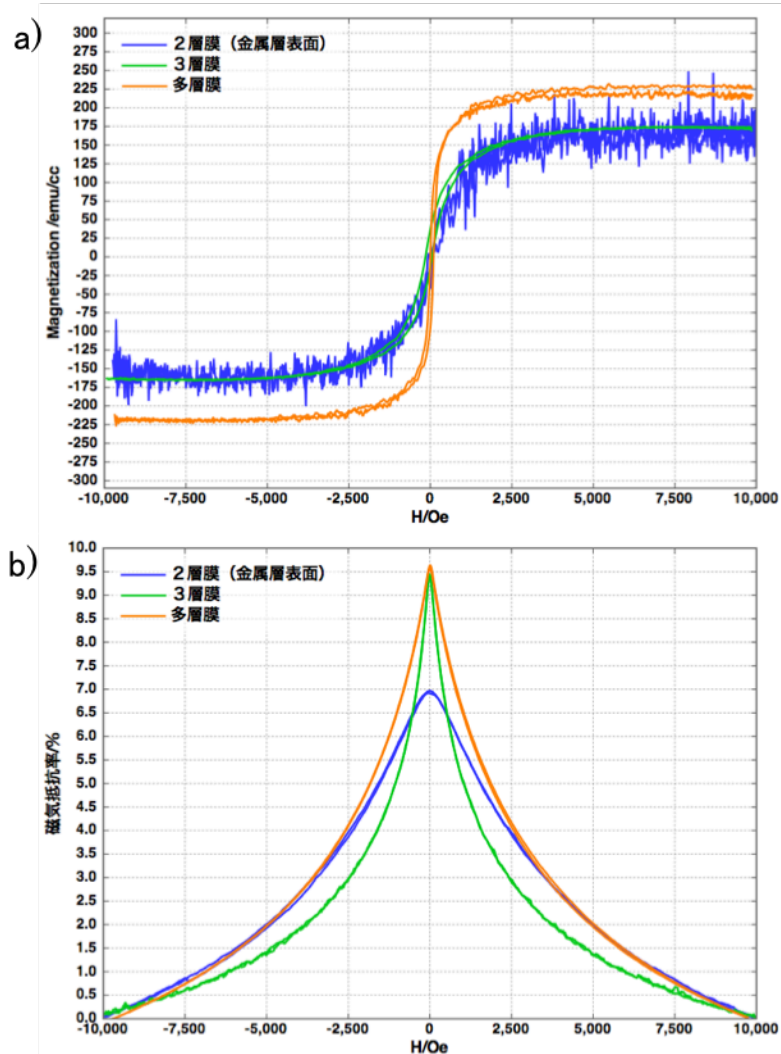


図 4.2.4 層数による磁気特性の変化(a)磁化曲線と(b)磁気抵抗曲線

3層膜の試料は、多層膜のものとはほぼ同じ磁気特性を示している。このことから、Co-Ti-O 薄膜で磁気抵抗効果を得るには多層膜である必要はないと考えられる。しかし、磁気特性、特に磁化曲線を測定する際に膜厚が薄すぎると測定時にノイズが生じやすいため、実験の正確性を考えると多層膜の方が安定しているといえる。

#### 4.2.4 まとめ

- ・ 2層構造の薄膜では、酸化物層を表面とすると Co 粒子のサイズが大きくなり、磁気抵抗率が低下してしまう。
- ・ 3層構造において多層膜と同程度の磁気特性が得られる。

### 4.3 酸素流量変化の影響

#### 4.3.1 目的

Co-Ti-O 薄膜は 300°Cで熱処理を施すことで最も磁気抵抗率が大きくなることがわかっている[1]。しかし、酸素流量による変化を詳しく調べられておらず、ここでは各層の酸素流量を変化させることが物性に及ぼす影響を調べる。

まず金属層の酸素流量を変えず酸化物層の酸素流量を変化させることで、酸化物層の酸素流量が物性に及ぼす影響を調べる。次に酸化物層の酸素流量を変えず金属層の酸素流量のみを変化させ、金属層の酸素流量による影響を調べる。

## 4.3.2 実験方法

### 4.3.2.1 製膜

本実験では薄膜を 2.3.2 と同様の方法で作製した。製膜条件を表 4.3.1 に示す。

表 4.3.1 製膜条件

基板	石英ガラス基板
背圧	2.0×10 <sup>4</sup> Pa 以下
スパッタ圧	0.5Pa
電流	150mV
電圧	530V~570V
熱処理	300℃×2時間

### 4.3.2.2 酸化物層の酸素流量変化

金属層の酸素流量を固定して酸化物層の影響を調べるために作製した試料のスパッタリングガスの流量を表 3.3.2 に示す。試料を比較する際、酸化物層の酸素流量比  $X(X=O_2/Ar+O_2)$  を用いる。それぞれの試料の酸素流量比は  $X=0.101$ 、 $0.093$ 、 $0.085$ 、 $0.081$ 、 $0.077$  である。また、酸素流量比  $X=0.073$  前後が酸化物層と金属層との境界となる。

表 4.3.2 酸化物層の酸素流量変化

	スパッタリングガス流量
金属層	Ar:2.2sccm Ar+O <sub>2</sub> :2.8sccm
酸化物層	Ar:0,0.4,0.8,1.0,1.2sccm Ar+O <sub>2</sub> :5.0,4.6,4.2,4.0,3.8sccm

### 4.3.2.3 金属層の酸素流量変化

次に、酸化物層の酸素流量を固定し金属層の酸素流量が及ぼす影響を調べるために作製した試料のスパッタリングガス流量を表 4.3.3 に示す。これらの試料の酸素流量比は  $X=0.069$ 、 $0.065$ 、 $0.057$ 、 $0.040$ 、 $0.010$  である

表 4.3.3 金属層の酸素流量変化

	スパッタリングガス流量
金属層	Ar:1.6,1.8,2.2,3.0,4.5sccm Ar+O <sub>2</sub> :3.4,3.2,2.8,2.0,0.5sccm
酸化物層	Ar:1.0sccm Ar+O <sub>2</sub> :4.0sccm

## 4.3.3 実験結果

### 4.3.3.1 酸化物層の酸素流量変化による影響

磁化曲線及び、磁気抵抗曲線の測定結果を図 4.3.4 に示す。

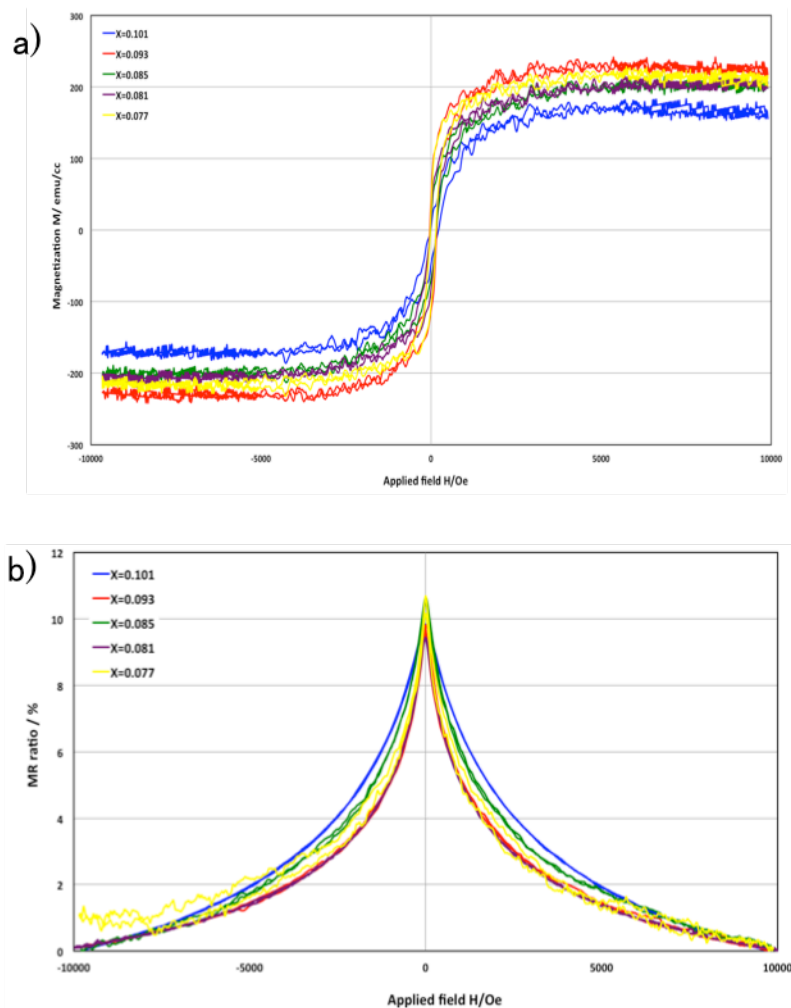


図 4.3.4 各試料の磁気特性 a) 磁化曲線、b) 磁気抵抗曲線

磁化曲線を見ると、多少の誤差は生じているものの大きな変化は見られなかった。また、磁気抵抗曲線を見ても、大きな変化は見られず磁気抵抗率はどの試料もほぼ同じ値（10%前後）を示した。しかし、 $X=0.081\sim 0.101$  の試料ではきれいな曲線になったのに対し、 $X=0.077$  の試料では磁気抵抗率は得られたものの、他の試料に比べ大きなノイズが発生した。これは、この試料の酸化物層は製膜条件が金属層の条件に近いためにスパッタガスの切り替えが不十分であったこと、スパッタ時の雰囲気不安定であったことが考えられる。そのため、酸化物層の酸素流量比は  $X=0.077$  より大きい必要があるといえる。次に、各試料の電気抵抗率を表 4.3.5 に示す。

表 4.3.5 各試料の電気抵抗率

X	熱処理前( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	熱処理後( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
0.101	$6.67 \times 10^{-3}$	$7.16 \times 10^{-1}$
0.093	$1.17 \times 10^{-2}$	$3.28 \times 10^{-1}$
0.085	$4.09 \times 10^{-2}$	$3.53 \times 10^{-1}$
0.081	$5.25 \times 10^{-3}$	$4.63 \times 10^{-1}$
0.077	$7.13 \times 10^{-3}$	$8.12 \times 10^{-1}$

磁気特性と同様に、電気抵抗率も全ての試料で比較的近い値を示した。 $X=0.077$  の試料の電気抵抗率が少し高いとも見られるが、 $X=0.101$  の試料が同程度の値を示していることから、今回の実験では誤差の範囲であると考えられる。以上のことから、酸化物層の酸素流量が一定以上であれば、酸化物層の酸素流量は磁気特性及び電気特性に大きな影響は与えないと考えられる。

#### 4.3.3.2 金属層の酸素流量変化による影響

磁化曲線及び、磁気抵抗曲線の測定結果を図 4.3.6 に示す。

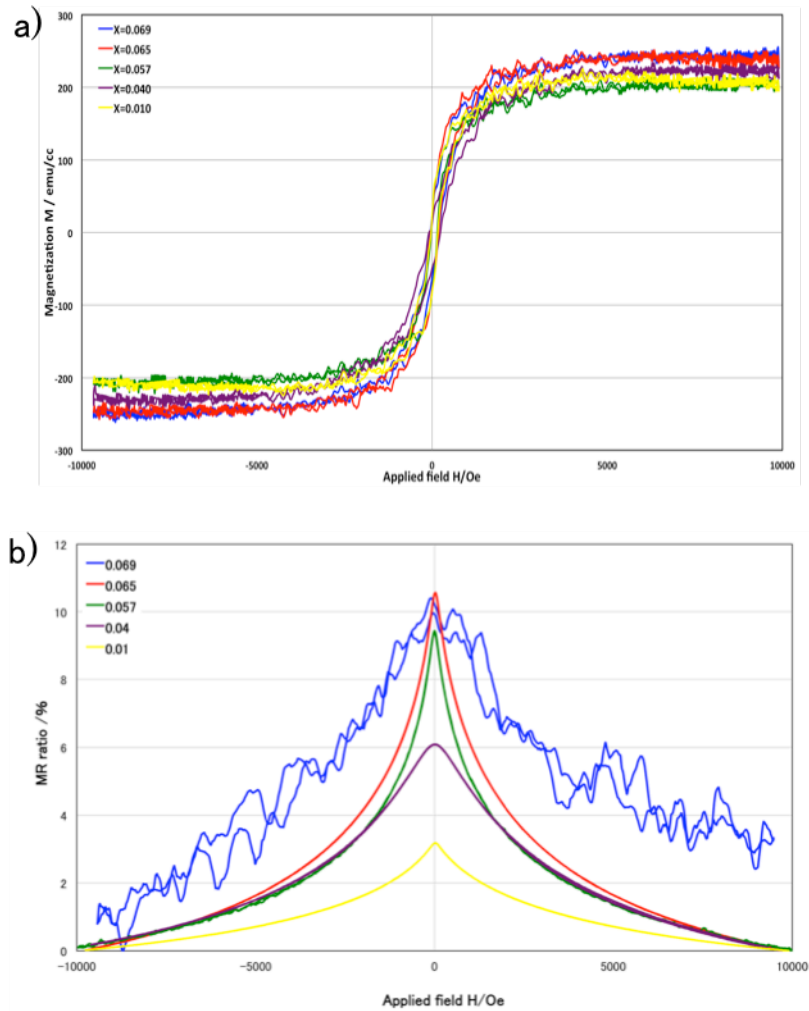


図 4.3.6 各試料の a) 磁化曲線、b) 磁気抵抗曲線

磁化曲線を見ると、酸化物層の酸素流量を変化させた際と同様に大きな変化は見られない。しかし、磁気抵抗曲線を見ると大きく変化していることがわかる。また、 $X=0.069$  の試料においては、磁気抵抗効果は得られたものの非常に大きなノイズが発生した。酸素流量が最も高い試料で大きなノイズが見られることから、金属層が酸化物層に近い物性となっていることが原因と考えられる。

次に各試料の電気抵抗率を表 4.3.7 に示す。

表 4.3.7 各試料の電気抵抗率

X	熱処理前( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	熱処理後( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
0.069	$3.90 \times 10^{-2}$	3.64
0.065	$5.68 \times 10^{-2}$	$7.83 \times 10^{-1}$
0.057	$5.25 \times 10^{-3}$	$4.63 \times 10^{-1}$
0.040	$4.95 \times 10^{-3}$	$6.90 \times 10^{-1}$
0.010	$2.28 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10^{-1}$

電気抵抗率の測定結果は磁気抵抗効果と似た傾向を示し、金属層の酸素流量が増すと電気抵抗率も増加した。このことから、磁気抵抗率の増加は電気抵抗率の増加と関係すると考えられる。

磁気抵抗効果が大きく変化しているため、磁性粒子の数や大きさが変化している可能性が考えられる。しかし磁性粒子の数は飽和磁化に、磁性粒子の大きさは保磁力に影響することを考慮すると、磁化曲線にほとんど変化が見られないことからこれらの可能性は否定できる。電気抵抗率が磁気抵抗率の変化と似た変化をしていることから、Co-Ti-O 薄膜では金属層の電気抵抗のみが磁気抵抗効果に影響していると考えられる。

#### 4.3.4 まとめ

- ・ Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果には酸化物層の酸素流量はほとんど影響せず、金属層の酸素流量が大きく影響する。
- ・ 金属層の酸素流量を変化させることで薄膜の電気抵抗率が変化することから金属層で電気伝導していることがわかり、電気伝導を担う金属層の電気抵抗率が変化するために磁気抵抗率も変化する。

### 4.4 膜厚の影響

#### 4.4.1 目的

ここでは膜厚の変化が及ぼす影響について調べる。

ここでは石英ガラス基板の上に酸化物層、金属層の順に堆積した 2 層薄膜を用いて分析を行った。

#### 4.4.2 実験方法

本実験では 2.3.2 と同様の方法で金属層が表面となる図 4.4.1 のような 2 層構造の薄膜を作製した。製膜条件を表 4.4.2 に示す。

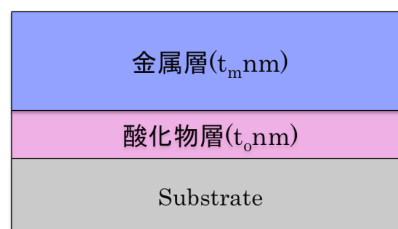


図 4.4.1 作製した Co-Ti-O 薄膜

表 4.4.2 製膜条件

基板	石英ガラス基板
背圧	$2.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 以下
スパッタ圧	0.5Pa
電流	150mA
電圧	530V~570V
ガス流量	Ar+O <sub>2</sub> 0.5~5.0sccm Ar 4.5~0sccm
熱処理	300°C×2時間

膜厚は酸化物層の膜厚  $t_o$  を 4nm、8nm、16nm、金属層の膜厚  $t_m$  を 2nm、12nm、16nm、24nm、32nm と変化させ、酸化物層の厚さを固定して金属層の厚さを变化させた影響、および金属層の厚さを固定して酸化物層の厚さによる物性の変化を観察した。

#### 4.4.3 実験結果

##### 4.4.3.1 金属層の膜厚による物性変化

###### ① 酸化物層 16nm+金属層 Xnm

酸化物層を 16nm 堆積したものと、その上に金属層を 8、12、16、24、32nm 堆積した試料を熱処理したものの磁化曲線と磁気抵抗曲線を図 4.4.3 に示す。

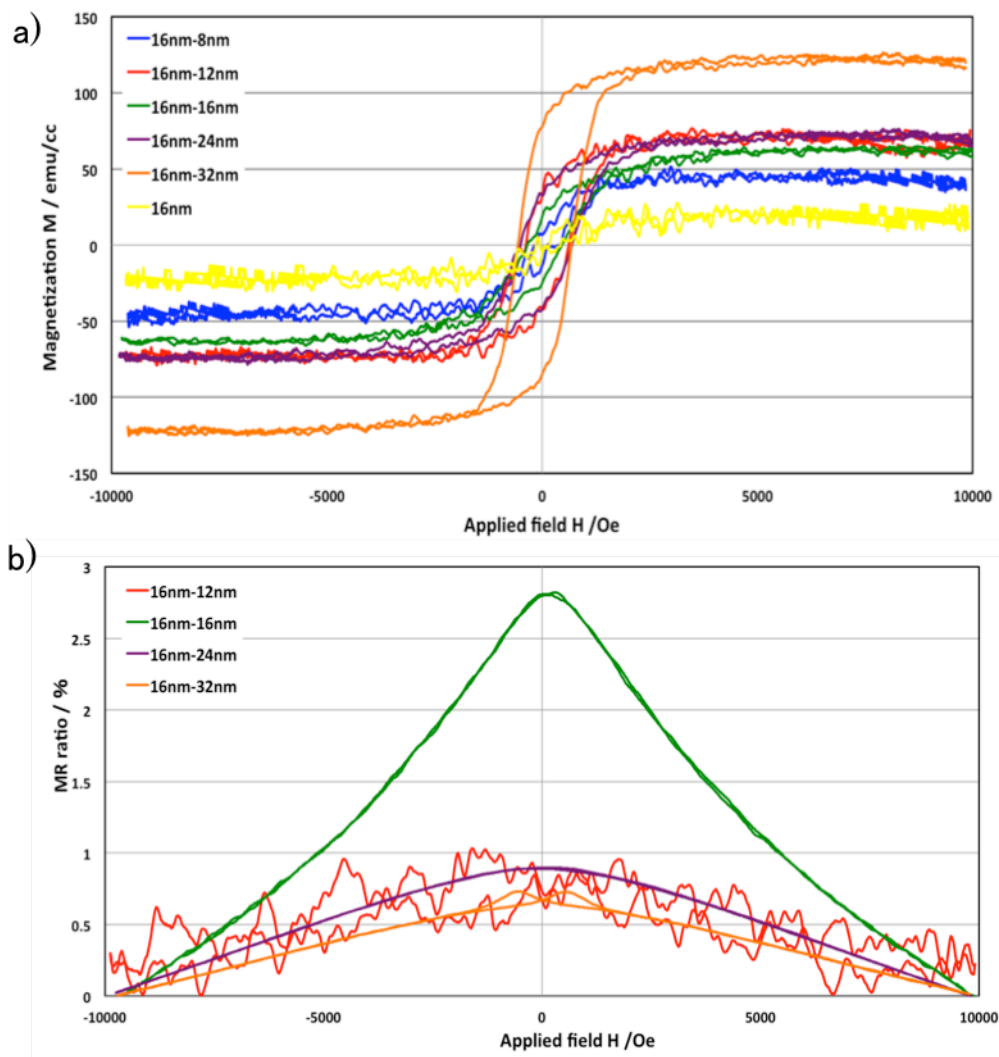


図 4.4.3 a) 酸化物層 16nm における各試料の磁化曲線、b) 磁気抵抗曲線

磁化曲線を見ると、金属層の膜厚が厚くなるにつれて保持力が大きくなっており、飽和磁化も大きくなる傾向にあることがわかる。また、磁気抵抗曲線を見ると、膜厚が薄くなると磁気抵抗率が大きくなり、金属層の膜厚が 12nm では非常に大きなノイズが発生し、膜厚がこれ以下になると抵抗値を測定することができなかった。また、表 4.4.4 に示す電気抵抗率では、金属層の膜厚が薄くなる程電気抵抗率が大きくなり、金属層が 8 nm 以下では抵抗の測定ができなくなってしまった。

表 4.4.4 各試料の電気抵抗率

	熱処理前( $\Omega \cdot m$ )	熱処理後( $\Omega \cdot m$ )
16nm-8nm	$8.32 \times 10^{-3}$	-
16nm-12nm	$4.29 \times 10^{-3}$	112.3
16nm-16nm	$1.47 \times 10^{-2}$	14.2
16nm-24nm	$4.04 \times 10^{-3}$	2.38
16nm-32nm	$1.99 \times 10^{-3}$	$2.03 \times 10^{-1}$
16nm	$7.80 \times 10^{-1}$	-



膜厚が変化することで保持力が大きくなっていることから、Co 粒子の粒径が大きくなっていると考えられる。また、飽和磁化が増大する傾向にあることもこれが原因であると考えられる。特に、金属層の厚さが 32nm の試料においては、磁気抵抗曲線において二つのピークが現れており、このことから保持力の大きさが伺える。では、金属層が薄くなるとどのような変化があるだろうか。今回の実験では膜厚が 12nm では抵抗値の測定がかなり難しく、これ以下になると抵抗値を測定することはできなくなった。これは、金属層に比べて酸化層が厚すぎることが原因であると考えられる。このことは、電気抵抗率が金属層の膜厚の減少に伴い増加していることから想像でき、金属層が酸化層に近い性質を持つようになったと考えられる。

## ②酸化層 8 nm + 金属層 Xnm

酸化層を 8 nm 堆積したものと、その上に金属層を 8 nm、12nm、16nm 堆積した試料を熱処理したものの磁化曲線と磁気抵抗曲線を図 4.4.5 に、また電気抵抗率を表 4.4.6 に示す。

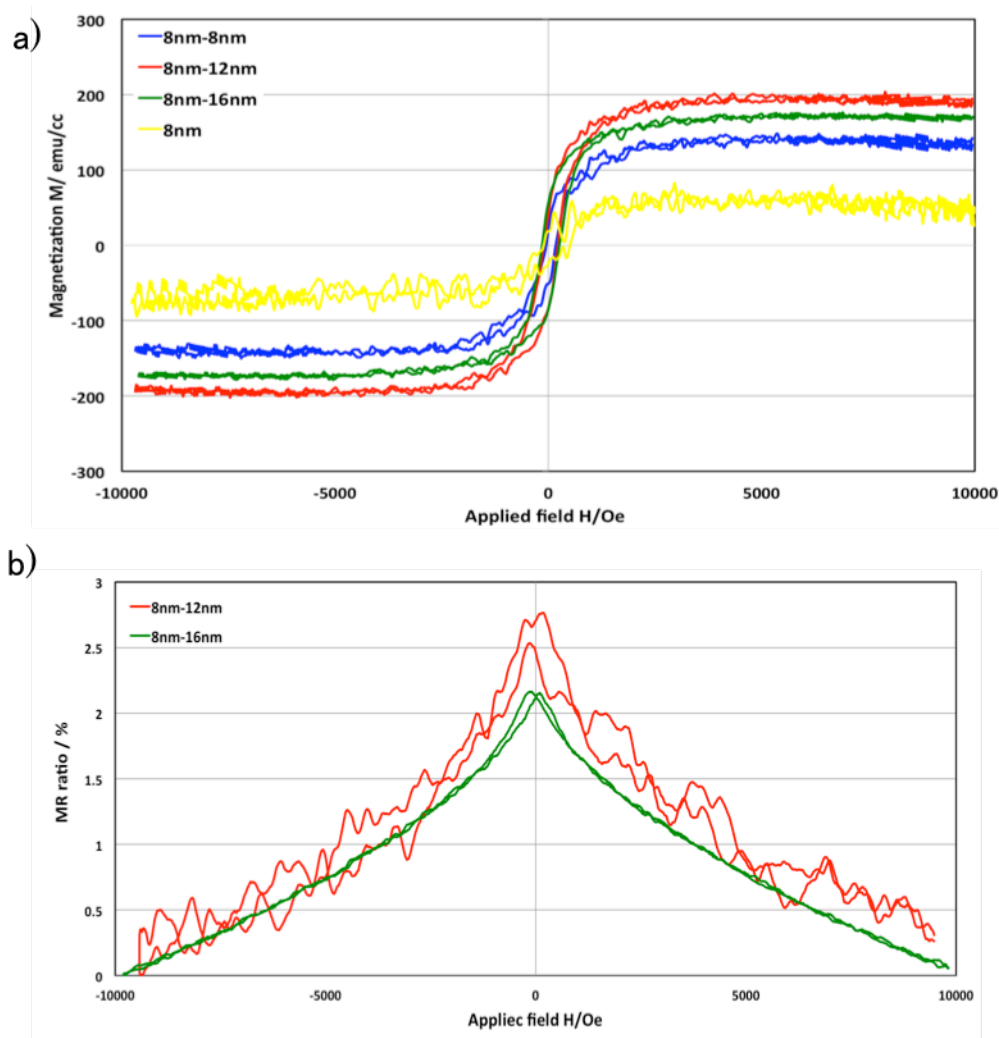


図 4.4.5 酸化層 8 nm における各試料の a) 磁化曲線、b) 磁気抵抗曲線

表 4.4.6 酸化物層 8 nm の電気抵抗率

	熱処理前( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	熱処理後( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
8 nm-8 nm	$3.71 \times 10^{-2}$	—
8 nm-12nm	$6.61 \times 10^{-3}$	35.67
8 nm-16nm	$3.90 \times 10^{-3}$	9.07
8 nm	5.62	—

これらの結果を見ると、酸化物層を 16nm としたものと似た傾向を示しており、金属層が薄くなると電気抵抗率が高くなり、磁気抵抗率も同様に大きくなっていることがわかる。しかし異なる点もいくつかあり、一つは保持力の変化である。金属層の膜厚が厚いものが多少大きな保持力を示してはいるが、磁化曲線を見て一目でわかるほどの違いは見られない。このことから、酸化物層が 8 nm の試料で金属層が一定の厚さ以下では、酸化物層に析出する Co 粒子が大きく影響すると考えられる。

また、これまでの研究で二種類の層の比が磁気抵抗率・電気抵抗に影響を与えると考えられていたが、先の試料では 16nm-12nm の試料が電気抵抗の測定限界であったのに対し、8 nm-12nm 試料が測定限界となってしまった。このことから、金属層が厚い試料では、熱処理による酸化物層からの影響が均一ではないと考えられる。金属層に対して酸化物層が厚い試料であっても、酸化物層から遠い表面では酸化物層からの影響が少なくなってしまうと考える。

### ③ 酸化物層 4 nm + 金属層 Xnm

酸化物層を 4 nm 堆積したものと、その上に金属層を 6 nm、8 nm、12nm、16nm 堆積した試料を熱処理したものの磁化曲線と磁気抵抗曲線を図 4.4.7 に示す。また電気抵抗率を表 4.4.8 に示す。

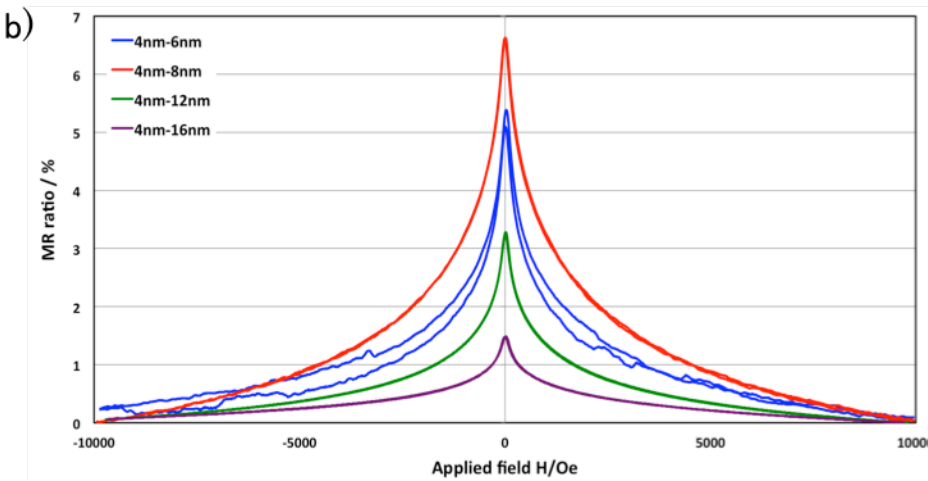
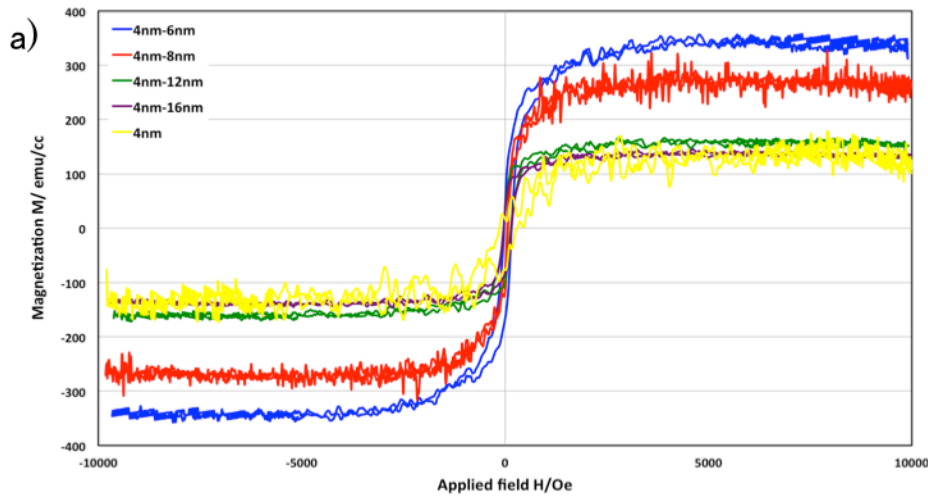


図 4.4.7 酸化物層 4 nm の a) 磁化曲線、b) 磁気抵抗曲線

表 4.4.8 酸化物層 16nm の電気抵抗率

	熱処理前( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	熱処理後( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
4 nm・6 nm	$1.12 \times 10^{-2}$	1.35
4 nm・8 nm	$7.16 \times 10^{-2}$	2.88
4 nm・12nm	$9.85 \times 10^{-4}$	$2.10 \times 10^{-1}$
4 nm・16nm	$1.05 \times 10^{-2}$	$1.23 \times 10^{-1}$
4 nm	—	—

磁化曲線・磁気抵抗曲線ともに、これまでのものとは大きく違いが見られる。まず磁化曲線を見ると、保持力がほとんどないことが見てわかる。特に金属層が 8 nm の試料では保持力が全く無いといえる程で、このことから超常磁性となっていると考えることができる。磁気抵抗曲線を見ると、酸化物層の厚さが 16nm、8nm の試料と異なり、全ての試料で磁気抵抗曲線のピークが鋭く発現しており、磁化曲線において透磁率が大きいこととも一致する。また、金属層の膜厚が薄くなると飽和磁化が大きくなることから、Co 粒子がより多く析出していると考えられるが、磁気抵抗率の値は金属層が 8 nm の試料が 6 nm の試料よりも大きくなっており、金属層が薄すぎるとノイズが発生していることから、金属層が 6 nm の試料は抵抗値の測定限界に非常に近いと考えられる。また、このときの酸化物層：金属層が 2 : 3 となっており、酸化物層の厚さが 8 nm のときの限界の厚さと同じ比率であることから、金属層は少なくとも酸化物層の 1.5 倍の厚さが必要であることがわかる。

これらのことから、超常磁性を示すには酸化物層が 4 nm 以下である必要があり、これより厚いと、急激に磁気抵抗率は減少する。物性には酸化物層と金属層の構成比が重要であり、適切な構成を保つとき高い磁気抵抗率が得られる。

#### 4.4.3.2 酸化物層の膜厚による物性変化

次に酸化物層の厚さによる影響を調べる。そのため、金属層の膜厚が同じ試料を一つの図にまとめて比較する。ここでは、金属層の厚さが 12nm の試料と 16nm の試料を用いて考察する。

金属層が 12nm および、16nm の試料の磁化曲線を図 4.4.9 に示す。

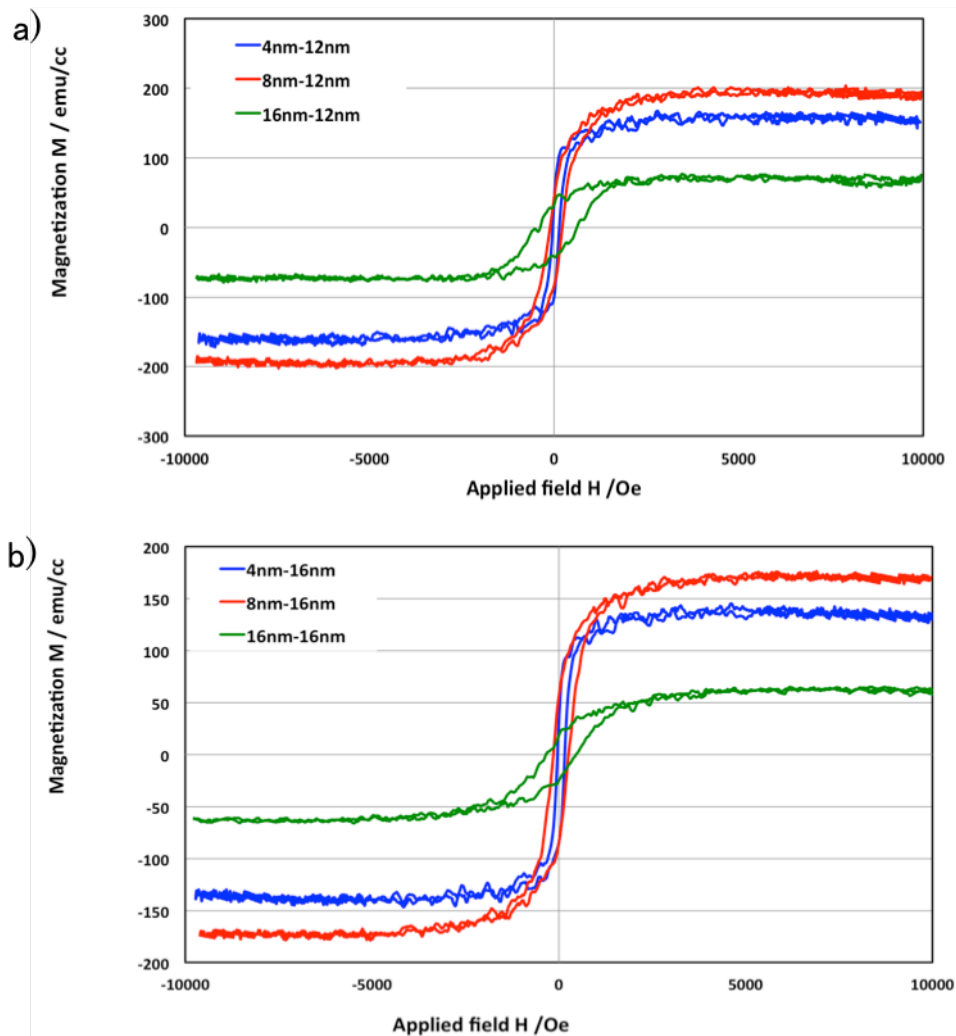


図 4.4.9 磁化曲線 a) 金属層 12nm、b) 金属層 16nm

この二つの図は非常に似た傾向を示している。酸化物層の厚さが厚くなると保持力が大きくなっており、12nm の試料では特に顕著である。また、金属層が 12nm の試料も 16nm の試料も保持力にあまり差がないことから、これらの試料においては酸化物層に析出する Co が保持力に影響していると考えられる。

次に、磁化曲線と同様に金属層が 12nm の試料と 16nm の試料の磁気抵抗曲線を図 4.4.10 に示す。

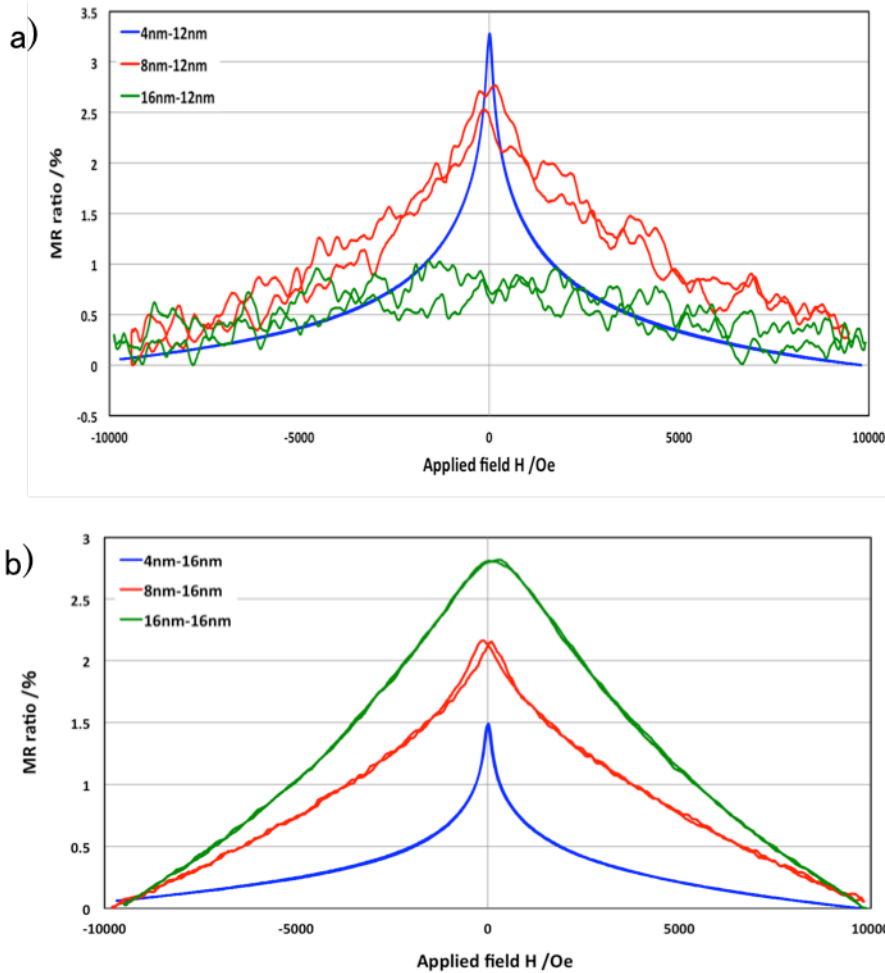


図 4.4.10 磁気抵抗曲線 a) 金属層 12nm、b) 金属層 16nm

金属層が 12nm の試料では大きなノイズが測定されたが、酸化物層が厚くなる程、磁気抵抗効果は発現しなくなっている。表 4.4.11 を見ると、酸化物層が厚くなると電気抵抗率が大きくなっていることがわかる。これは酸化物層が厚くなると、金属層が酸化物層のようになり抵抗が増加するためと考えられる。そのため、酸化物層が厚くなると磁気抵抗曲線のノイズが大きくなり、磁気抵抗率が低下するのではないかと考える。

表 4.4.11 金属層 12nm 試料の電気抵抗率

	熱処理前( $\Omega \cdot m$ )	熱処理後( $\Omega \cdot m$ )
4nm-12nm	$9.85 \times 10^{-4}$	$2.10 \times 10^{-1}$
8nm-12nm	$6.61 \times 10^{-3}$	35.67
16nm-12nm	$4.29 \times 10^{-3}$	112.3
12nm	$3.14 \times 10^{-3}$	$2.67 \times 10^{-2}$

また、金属層が 16nm の試料では、金属層が 12nm の試料とは異なり、きれいな磁気抵抗曲線が得られた。これは、酸化物層に比べ金属層が十分に厚いため、表 4.4.12 に示すように電気抵抗率が大きくなりすぎることがないためと考えられる。しかし、酸化物層が 16nm の試料の電気抵抗率を見ると、これ以上酸化物層が厚い試料では磁気抵抗効果を得難くなるであろうと想像できる。

表 4.4.12 金属層 16nm 試料の電気抵抗率

	熱処理前( $\Omega \cdot m$ )	熱処理後( $\Omega \cdot m$ )
4nm-16nm	$1.05 \times 10^{-2}$	$1.23 \times 10^{-2}$
8nm-16nm	$3.90 \times 10^{-3}$	9.07
16nm-16nm	$1.47 \times 10^{-2}$	14.2
16nm	$2.19 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-2}$

また、金属層が 16nm の試料では、酸化物層が薄くなる程ピークが鋭くなった。これは、先に述べたように酸化物が薄い試料は超常磁性的になっているためと考えられる。

#### 4.4.4 まとめ

- ・高い磁気抵抗率を得るには超常磁性を示す必要があり、そのためには酸化物層の厚さを 4nm 以下に薄くする必要がある。
- ・超常磁性を示すことで非常に鋭い磁気抵抗曲線が得られるが、より高い磁気抵抗率を得るには酸化物層と金属層の構成比が重要となる。
- ・酸化物層の割合が高いと金属層の電気伝導率が高くなり、酸化物層の割合が高くなりすぎると電気伝導が困難となるほどの電気抵抗を持つようになってしまう。逆に金属層の割合が高いと電気伝導率は低下し、それに伴い磁気抵抗率は低下してしまう。

## 4.5 表面観察

### 4.5.1 目的

表面観察を行い、熱処理による変化を観察する。

### 4.5.2 実験方法

#### 4.5.2.1 製膜

本実験では薄膜を 2.3.2 と同様の方法で作製した。製膜条件を表 4.5.1 に示す。

表 4.5.1 製膜条件

基板	石英ガラス基板、Si 基板、NaCl 基板
背圧	$2.0 \times 10^4$ Pa 以下
スパッタ圧	0.5 Pa
電流	150 mV
電圧	530 V ~ 570 V
流量	酸化物層 : Ar+O <sub>2</sub> 4.0 sccm Ar 1.0 sccm 金属層 : Ar+O <sub>2</sub> 2.8 sccm Ar 2.2 sccm
熱処理	200°C, 300°C, 400°C × 2 時間

#### 4.5.2.2 透過型電子顕微鏡

薄膜試料内部の構造を観察するため、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM) 像を観察する。観察には (株) 日本電子製の JEM-3010 を用いた。試料の作製には、岩塩上に製膜し、これを水に浸して岩塩を溶かして Cu メッシュですくいとることで TEM 試料を用意した。

TEM 観察用の試料として、5 種類の構造の薄膜を作製した。まず、図 4.5.2 の構造の 3 層膜、図 4.5.3 の構造の 2 層膜である。2 層膜は基板の上に酸化物層、金属層の順で積層したものと、金属層、酸化物

層の順に積層したものの2種類を作製した。そして、酸化物層・金属層それぞれの単層膜 20nm の試料について観察を行った。

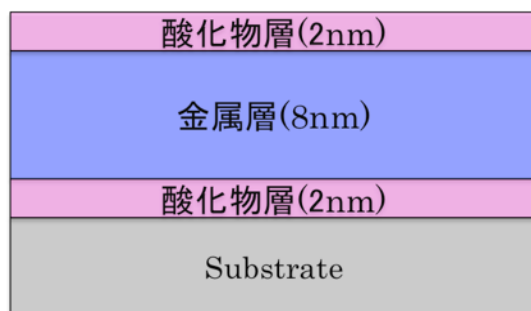


図 4.5.2 Co-Ti-O 3 層膜

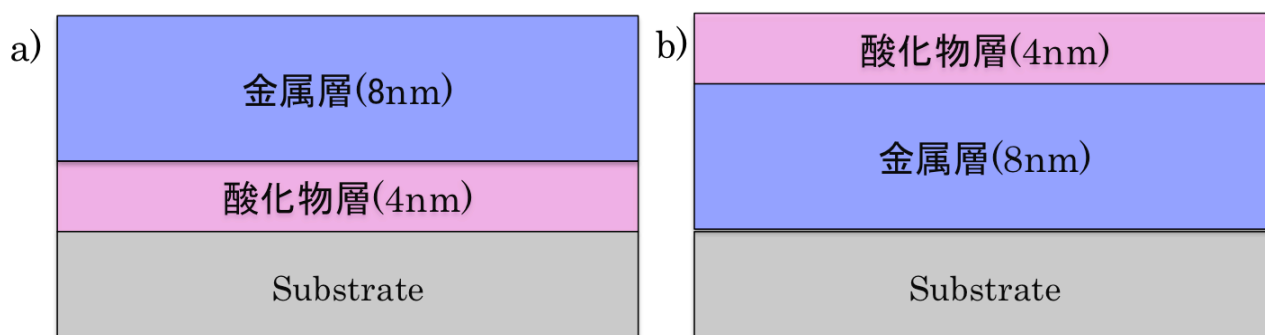


図 4.5.3 Co-Ti-O 2 層薄膜 a)金属層表面、b)酸化物層表面

#### 4.5.2.3 原子間力顕微鏡

最表面の構造を観察するため、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) を用いた。AFM は絶縁体も測定できるので、表面が酸化している金属や半導体の空气中測定にも使うことができる [1]。

### 4.5.3 実験結果

#### 4.5.3.1 3層膜 TEM 画像

3層構造の Co-Ti-O 薄膜の TEM 画像を図 4.5.4 に示す

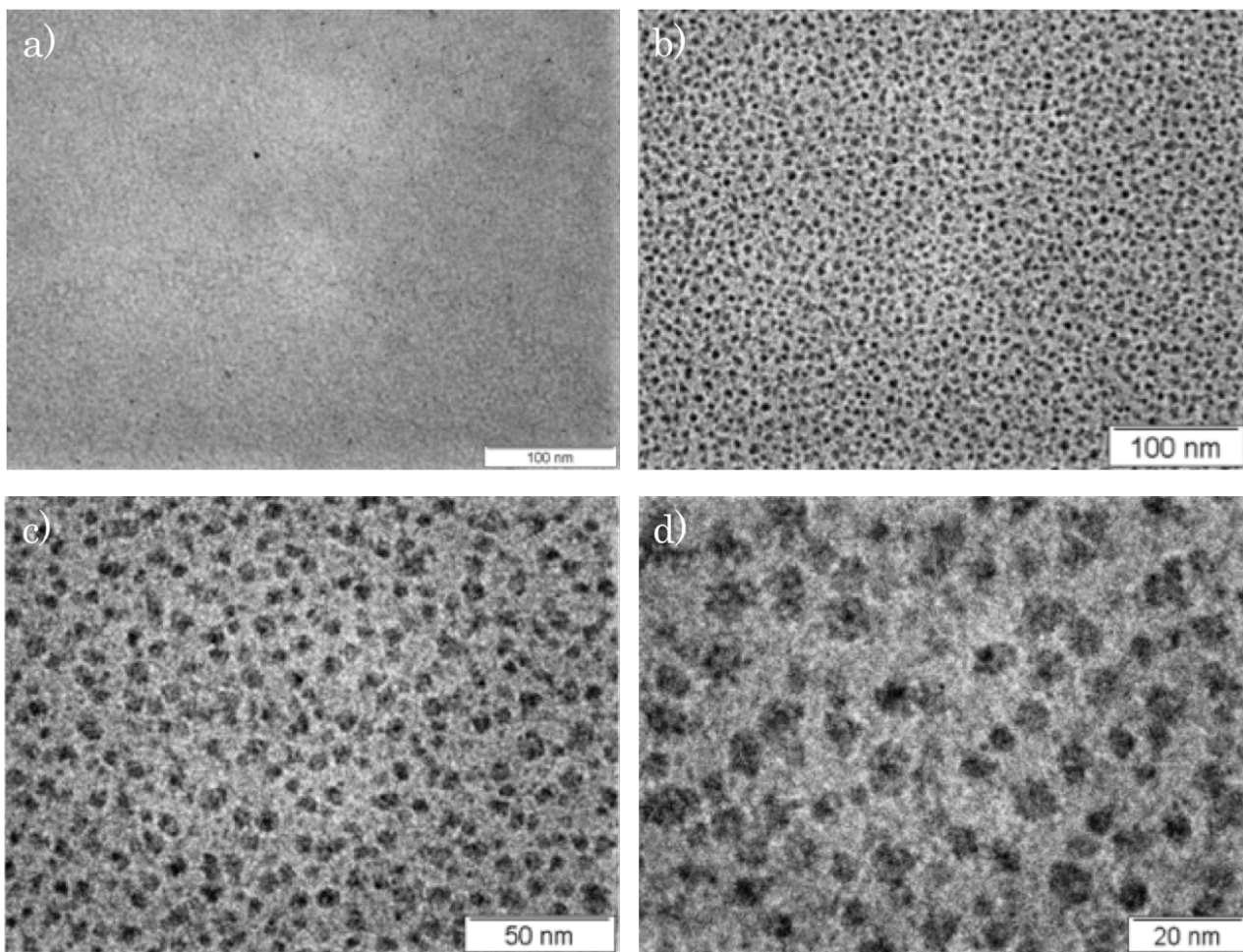


図 4.5.4 3層膜の表面 TEM 画像 a) 熱処理前、b),c),d) 熱処理後

熱処理を施すことで、非常に多くの粒子の析出が観察される。この黒い粒子は Co 粒子であると考えられ、Co-Ti-O 薄膜は熱処理によって Co 粒子が析出していることがわかる。

#### 4.5.3.2 2層膜の TEM 画像

次に2層膜における表面 TEM 画像を示す。金属層表面の2層膜を図 4.5.5 に、酸化物層表面の2層膜を図 4.5.6 に示す。



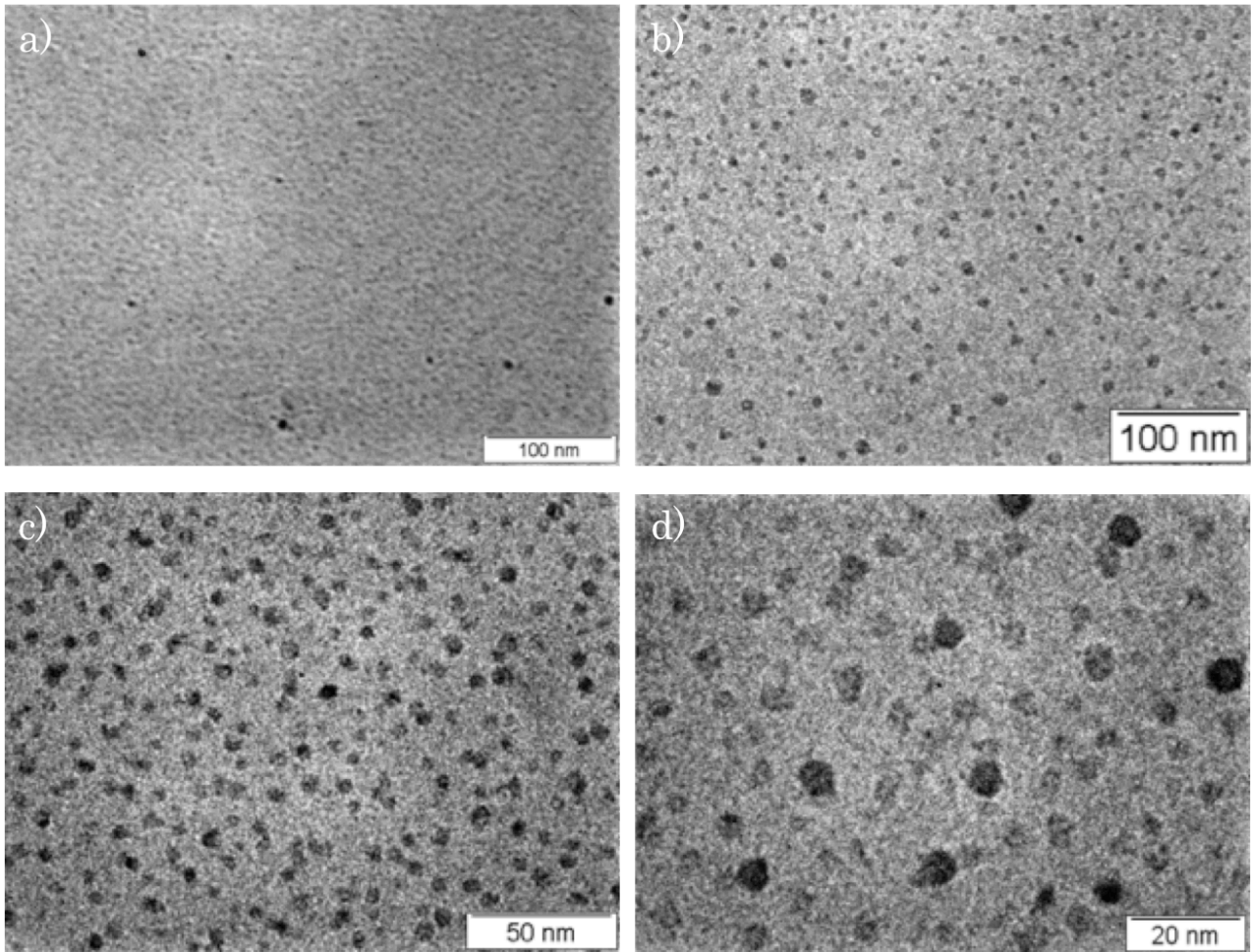


図 4.5.5 金属層表面」2層膜の表面 TEM 画像 a) 熱処理前、b),c),d) 熱処理後

金属層表面の2層膜 TEM 画像を見ると、3層膜と同様に Co 粒子の析出が見られるものの、磁性粒子の数は3層膜のものに比べ少なくなっている。Co 粒子の粒径に大きな差がなく、酸化物層の合計の膜厚がともに 4nm であることを考慮すると、3層膜と2層膜とでは酸化物層の層数が異なるため、この Co 粒子は酸化物層に析出しているものと考えることができる。

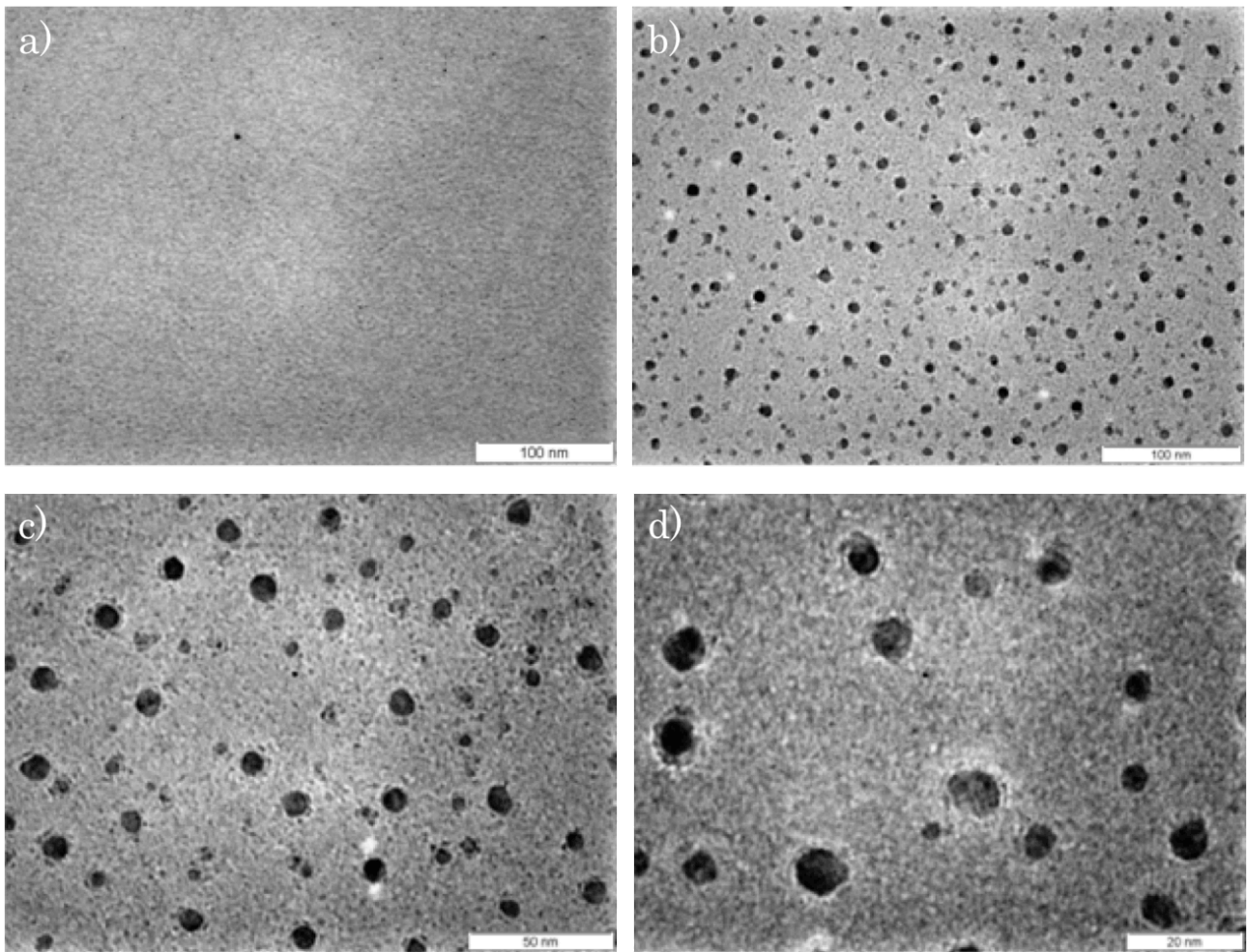


図 4.5.6 酸化物表面 2 層膜の表面 TEM 画像 a) 熱処理前、b),c),d) 熱処理後

3 層膜や金属層が表面となっている 2 層膜と同様に、酸化物層が表面の 2 層膜でも Co 粒子の析出が観察できた。しかし金属層が表面の 2 層膜と比べると、Co 粒子の数が少なくなっていることがわかる。また、Co 粒子に粒子サイズも大きくなっており、熱処理によって小さな粒子が集まり島状となることで粒子が大きくなってしまおうと考えられる。

#### 4.5.3.3 単層膜 TEM 画像

熱処理後の酸化物層、金属層の TEM 画像を図 4.5.7 に示す。

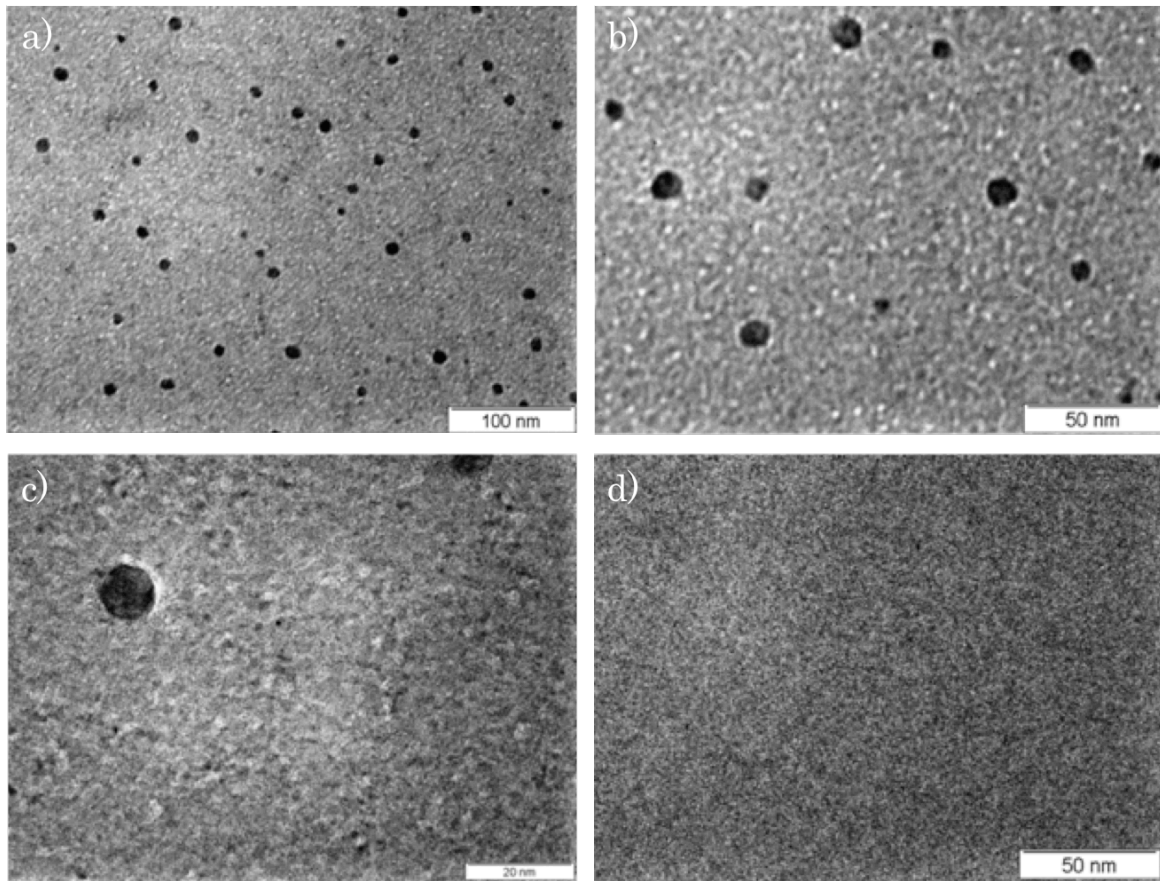


図 4.5.7 表面 TEM 画像 a),b),c)酸化物層、d)金属層

TEM 画像を見ると酸化物層には所々析出物が見られるが、金属層には全く見られない。酸化物層の析出物は Co であると考えられ、酸化物層では熱処理を行うことで Co 粒子がわずかに析出することがわかった。一方、金属層には粒子の析出は見られず、2層膜や3層膜の Co 粒子は酸化物層内に析出していると考えられることができる。

#### 4.5.3.4 SEM・AFMによる最表面層の観察

TEM 画像から Co 粒子は酸化物層に析出すると予想することができたが、層状構造にすることで金属層内にも Co 粒子が析出する可能性も否定することはできない。そこで、酸化物層が最表面の薄膜と金属層が最表面の薄膜の AFM 画像と SEM 画像を観察することで、それぞれの層に粒子の析出が確認できるかを調べた。

金属層、酸化物層のそれぞれが表面となる SEM 画像を図 4.5.8 に示す。

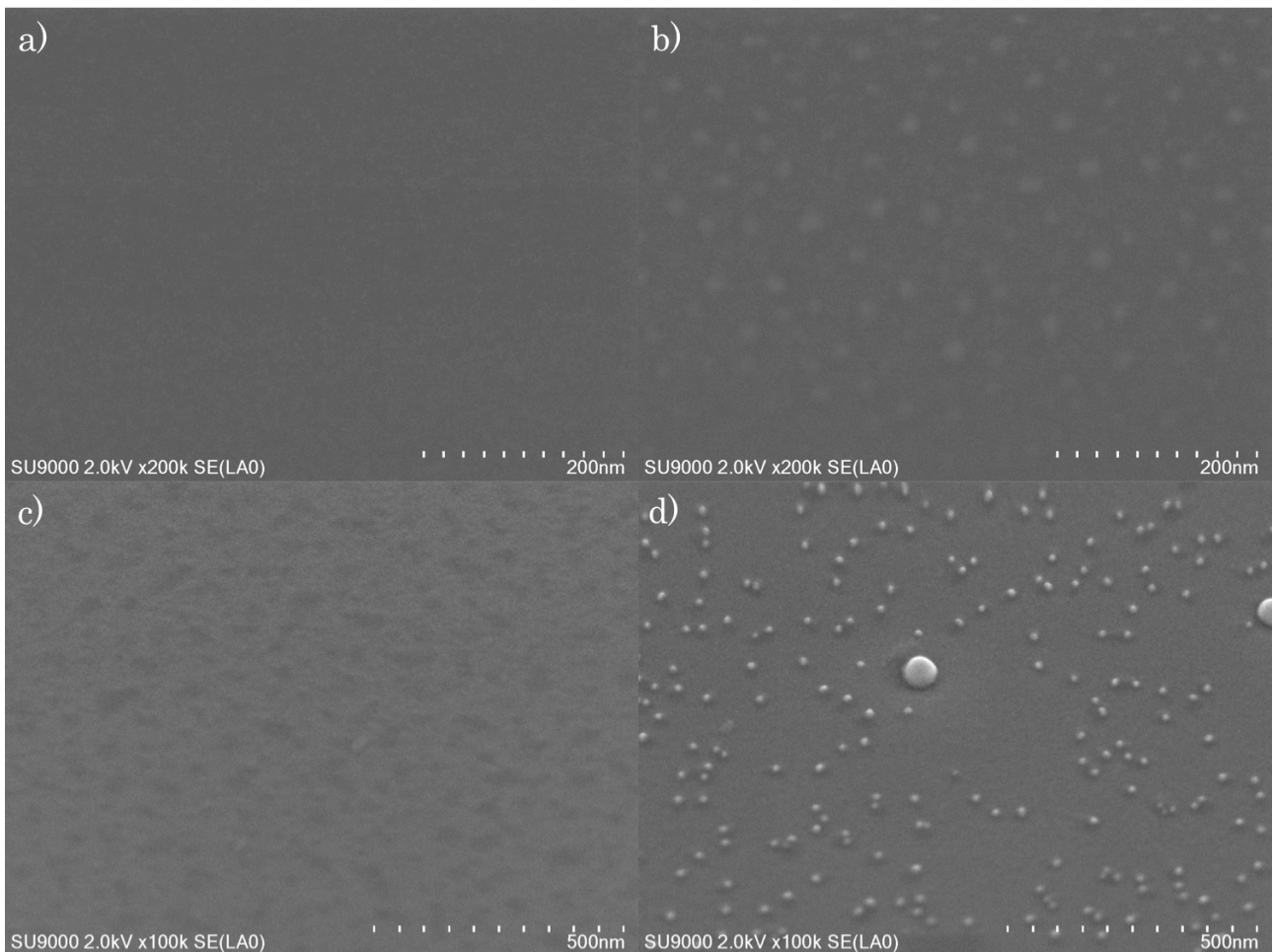


図 4.5.8 SEM 画像 a) 金属層表面 (as-depo)、b) 金属層表面 (熱処理後)  
 c) 酸化物層表面 (as-depo)、d) 酸化物層表面 (熱処理後)

金属層が表面の画像を見ると、熱処理後の試料からうっすらと粒子のようなものの析出が見られる。しかし、薄膜自体が非常に薄いものであり、内部の情報を取得してしまっていると考ええる。一方の熱処理前の画像からは全く析出物は見られず、熱処理によって金属層表面より深いところで析出物が生じると考えられる。

一方、酸化物層が表面の試料では、熱処理を施す前からムラのようなものが見られ、熱処理後の画像からははっきりとした析出物が確認できる。

この結果から Co 粒子は金属層内には全く析出していないと考えられるが、うっすらと見えるものが内部の情報か表面の情報かを確認するために AFM による表面観察画像を図 4.5.9 に示す。

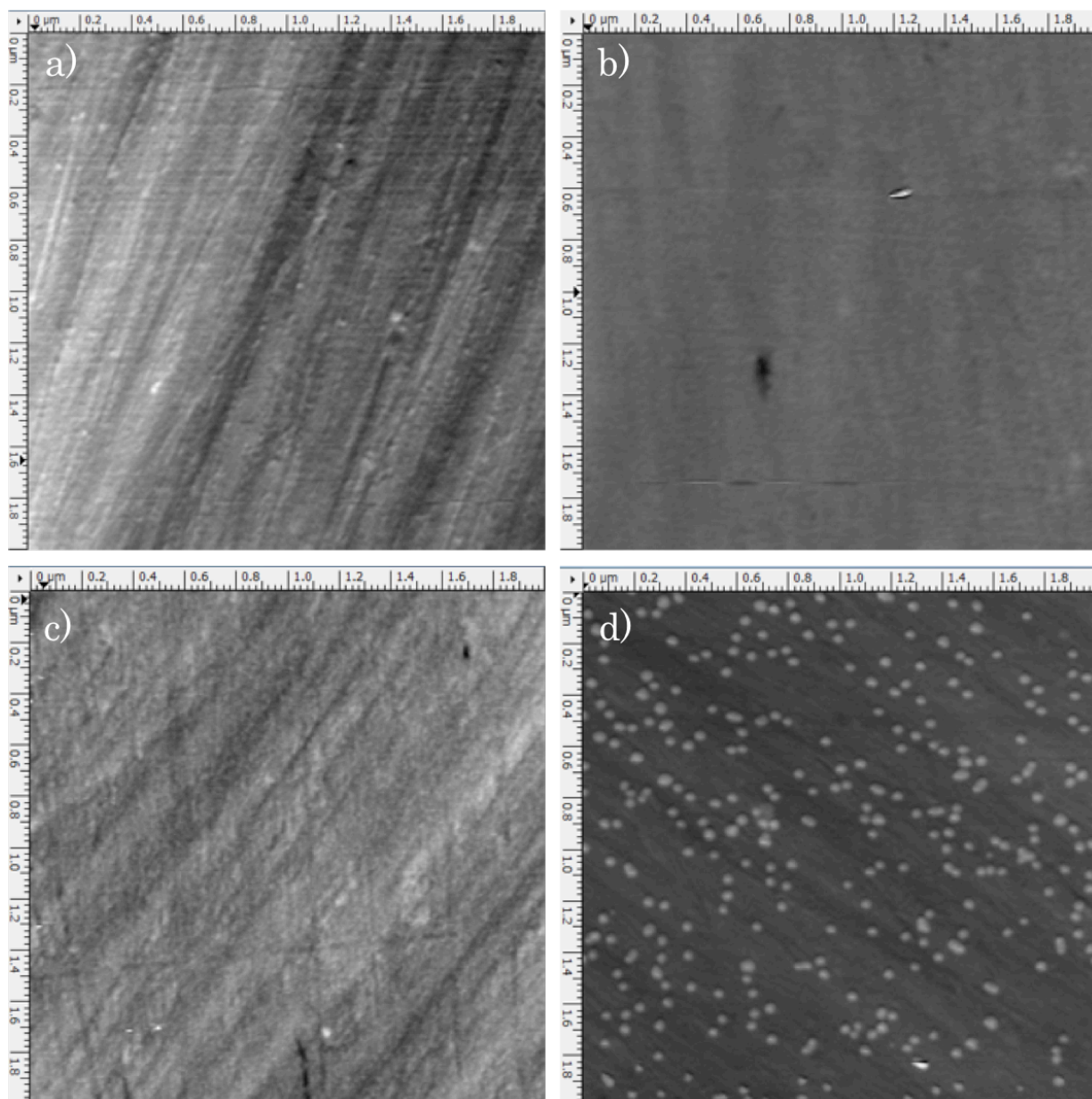


図 4.5.9 AFM 画像 a) 金属層表面 (as-depo)、b) 金属層表面 (熱処理後)  
c) 酸化物層表面 (as-depo)、d) 酸化物層表面 (熱処理後)

金属層が表面となる薄膜では、熱処理を行っても表面に粒子は見られない。一方、酸化物層が表面の薄膜では、熱処理後は表面に多数の粒子が観察された。この結果から、Co-Ti-O 薄膜は層状構造において、熱処理を行うことで酸化物層に Co 粒子が析出すると判断することができる。

#### 4.5.3.5 Co 粒子の析出の熱処理温度による影響

表面観察によって、Co-Ti-O 薄膜は熱処理後の酸化物層内に Co 粒子が析出することがわかった。析出される Co 粒子が熱処理によってどの程度変化するかを観察し、300°Cでの熱処理が最適な条件である理由について考える。

3層構造の Co-Ti-O 薄膜の 200°C、300°C、400°Cにおける熱処理後の表面 TEM 画像を図 4.5.10 に示す。



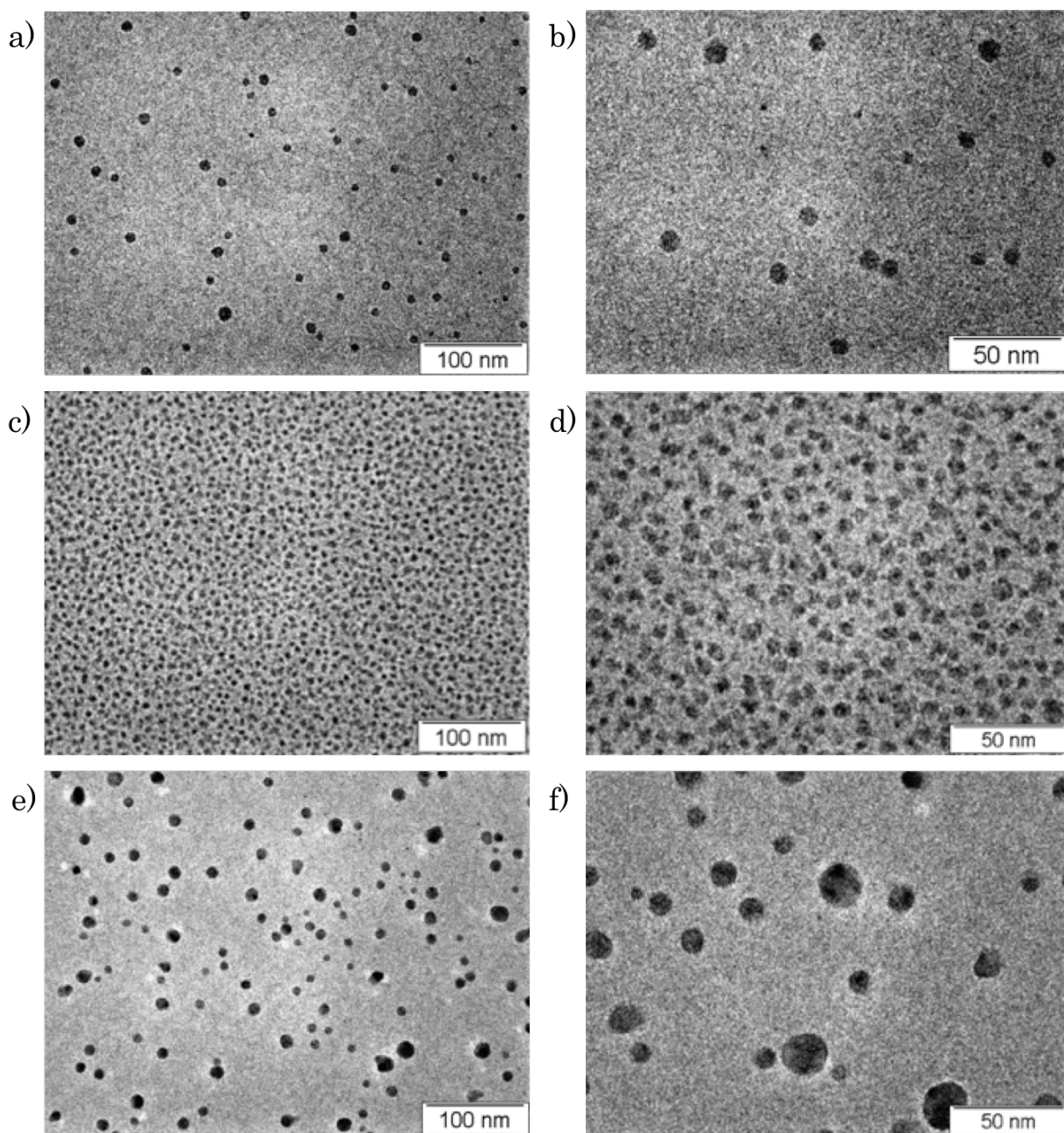


図 4.5.10 Co-T-O 3層膜の熱処理後表面 TEM 画像 a),b)200°C、c),d)300°C、e),f)400°C

TEM 画像を見ると、300°C熱処理においては微細な Co 粒子の析出が非常に多く見られるものの、200°C熱処理においては Co 粒子の析出は見られるがその数は非常に少ない。400°Cの熱処理では Co 粒子が粗大化している。このことから、熱処理によって Co 粒子が徐々に析出し、その後 Co 粒子同士が結びついて大きな Co 粒子となっていると考えられる。



#### 4.5.4 まとめ

- ・金属層は熱処理を行っても Co 粒子の析出は確認できない。
- ・酸化物層は単層膜でも少数の Co 粒子の析出が確認でき、層状構造ではより多くの Co 粒子の析出が確認できる。
- ・層状構造においても金属層には Co 粒子の析出は見られない、
- ・熱処理によって徐々に Co 粒子が析出し、300°Cの熱処理では数多くの微細な Co 粒子が析出する。しかし、さらに熱処理の温度を上昇させると Co 粒子同士が結合することで、大きな Co 粒子に成長してしまう。

#### 4.6 結言

酸化物層は単層膜においても Co 粒子がわずかに析出するが、金属層との多層膜にすることで非常に多くの Co 粒子が膜内に析出するようになる。この粒子サイズは酸化物層の膜厚に依存しており、膜厚が厚くなるとともに粒子サイズも大きくなる。そのため、Co 粒子は酸化物層を貫くように析出している。

一方、金属層は単層膜において Co 粒子の析出は確認されず、層状構造においても膜内に Co 粒子の存在は確認できなかった。Co が膜内に存在してはいるものの、Co-Ti-O アモルファスとして存在していると考えられる。

## 参考文献

- [1] 多目的電子顕微鏡編集委員会, 多目的電子顕微鏡, 共立出版
- [2] 大西 孝治, 堀池 靖浩, 吉原 一紘, 固体表面分析Ⅱ, 講談社(1995)

## 第5章 Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果の発現機構

### 5.1 緒言

第2章から4章において、Co-Ti-O 薄膜の作製とその特徴を調べ、磁気抵抗効果の発現の確認、製膜条件の物性への影響の考察、構造分析について述べた。本章ではこれらの結果をふまえ、Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果の発現機構を説明する。

### 5.2 前章までの結果

第2章から第4章において得られた結果について各章ごとにまとめる。

第2章では Co-Ti-O 薄膜の特徴について述べ、2種類の Co-Ti-O 薄膜の物性を調べその特徴について述べた。以下にその特徴について述べる。

- Co-Ti-O 薄膜は製膜時の酸素ガス流量によって物性が変化し、酸素流量を調整することで2種類の Co-Ti-O 薄膜の作製が可能である。

- 酸化物層は熱処理によって Co を析出するため磁性を示すようになり、電気抵抗は非常に高く絶縁である。また、スパッタ時に酸素が支配的雰囲気となっており、ターゲット表面の Ti が酸化されることで基板へ到達しにくくなっている。そのため、Ti に比べて Co の量が多くなり、薄膜の製膜速度は遅い層となる。

- 金属層は熱処理に関わらず磁性を示さず、電気伝導性が高く半導体的な電気伝導である。また、スパッタ時に Ar が支配的な雰囲気となっており、酸化物層に比べ Ti も基板に到達しやすい。その結果薄膜の製膜速度は酸化物層よりも早い。

- 酸化物層、金属層ともに単層では磁気抵抗効果は発現しない。

が、それぞれを交互に重ねた層状構造の薄膜を作製し熱処理を施すことで磁気抵抗効果を発現する。熱処理前は全く磁性を示さず、熱処理によって高い飽和磁化と超常磁性を示すようになる。これは、非常に微細な Co 粒子が多数析出するためと考えられる。

第3章では Co-Ti-O 多層薄膜によって磁気抵抗効果の発現を確認し、その構造分析を行うことで熱処理による変化を調べた。以下にその特徴をまとめる。

- 層状構造において多数の Co 粒子の析出が確認でき、酸化物層に Co 粒子が析出していることが確認できる。一方、金属層には Co 粒子の析出は確認されない。

- 酸化物層内の Co は熱処理によって島状に集まろうとするが、多層膜においては上限に異なる層が存在しているために Co の集合はあまり進まず、微細な粒子のまま酸化物層内に析出する。しかし、最表面の酸化物層では表面に妨げとなる層が存在しないため、Co は比較的大きな粒子となりうる。

- 熱処理によって酸化物層の酸素が金属層へ拡散し、酸化物層で酸素と結合していた Co が析出する。

第4章では2層・3層の Co-Ti-O 薄膜における分析を行った。構造を調べ、単層と比較を行い、熱処理による変化を調べた。以下にその結果を述べる。

- 3層構造であっても多層構造のものと同程度の物性が得られ、磁気抵抗率の値も多層膜のものと同程度である。

- 2層構造では積層順によって磁気特性が大きく変化し、金属層表面のものでは磁気抵抗率が若干低下するものの多層構造の似た磁気特性を示す。一方、酸化物層が表面のときは磁気抵抗率は大きく低下し、保磁力も大きくなるため、比較的粒子サイズの大きな Co が析出しているとみられる

- 金属層の単層膜は熱処理に関わらず Co 粒子の析出は確認されないが、酸化物層は単層膜でもわずかではあるが Co 粒子の析出が確認できる。

- 酸化物層の酸素流量は物性にはほとんど影響を及ぼさない。しかし、酸素流量が小さすぎると金属層

になる境界に近すぎるため安定した物性が得られないので、安定した物性を得るためには酸化物層として安定する流量とする必要がある。

- ・金属層の酸素流量に薄膜全体の電気伝導は依存しており、酸素流量を減少させると電気抵抗率は減少する。

- ・薄膜の電気抵抗率にともない磁気抵抗率も変化し、高い磁気抵抗率を得るには金属層の酸素流量を増加させる必要がある。しかし、電気抵抗率が増加しすぎると絶縁的となるため高い磁気抵抗率を得るには適切な酸素流量に調整する必要がある。

- ・磁気特性には酸化物層の膜厚が重要であり、酸化物層の膜厚を 4nm 以下に保つことで薄膜は超常磁性を示し、これによって磁気抵抗率は高くなり、感度の高い磁気抵抗曲線が得られる。膜厚が厚くなると Co 粒子が増大するために保磁力が大きくなると考えられる。

- ・高い磁気抵抗率を得るには薄膜が超常磁性を示すことに加え、酸化物層と金属層との構成率も重要な要素となる。各層の割合が極端であると電気抵抗率が高すぎたり低すぎたりするため、高い磁気抵抗率を得るためには2種類の層の構成比にも注意する必要がある。

- ・熱処理によって徐々に Co が析出し、300°Cの熱処理では数多くの微細な Co 粒子が析出する。しかし、熱処理の温度をさらに上昇させると Co 粒子同士が結合してしまい、より大きな Co 粒子に成長してしまう。

- ・酸化物層に析出する Co 粒子は酸化物層の膜厚に依存し、膜厚が厚くなると Co 粒子も大きくなる。この Co 粒子は酸化物層を貫くように析出している。

- ・金属層内にも Co が存在してはいるものの、Co-Ti-O アモルファスとして存在しており金属 Co は析出していない。

### 5.3 磁気抵抗効果発現原理の仮説

Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果の発現機構として、図 5.3.1 のモデルがこれまで考えられてきた。その理由を以下に述べる。

まず磁性の変化について考えると、熱処理を行うことで強磁性体粒子、すなわち Co 粒子が析出すると想像できる。また、Co の析出と TiO<sub>2</sub> の形成が確認されていた。酸化物層内の Co 濃度が高いことから、熱処理によって酸化物層中で Co が析出し、TiO<sub>2</sub> が形成される。また、金属層内にも Co が存在していると考えられており、大きな粒子は観察できないために図のような非常に小さな Co 粒子が多数存在していると考えられた。

以上のことから、室温において金属層内を流れる電流が金属層内に存在する微細な Co 粒子によって散乱され、それによるグラニューラー型巨大磁気抵抗効果によって Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果は発現すると考えられてきた。

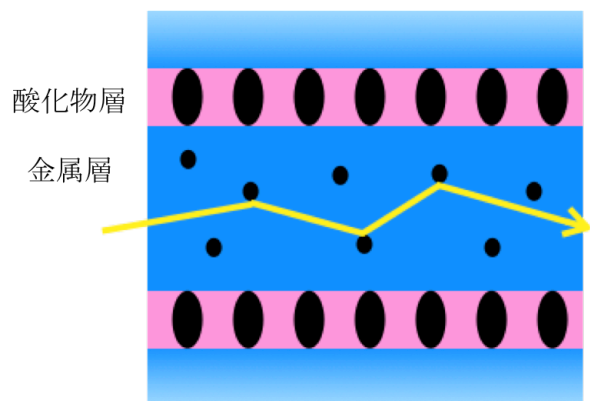


図 5.3.1 GMR の発現原理の仮説

### 5.4 Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果発現機構

#### 5.4.1 Co-Ti-O 薄膜の構造

5.3 で述べた磁気抵抗効果の原理が正しいとすると、金属層内に多数の Co 微粒子が存在することとなる。しかし2章で述べた単層膜の磁気特性では、熱処理の有無に関わらず金属層は単層では磁性を持た

ず、酸化物層のみが熱処理によって磁性を示すようになった。単層膜では全く磁気抵抗効果の発現は見られないので、ごく少量の Co 粒子が存在するという考えとも矛盾する。しかし、酸化物層との層状構造となることによって、熱処理後の金属層に Co 粒子が析出するようになる可能性も否定はできない。そこで、TEM 画像より金属層内に Co 粒子の有無を確認する。

図 5.4.1 に層状構造における断面 TEM 画像を示す。

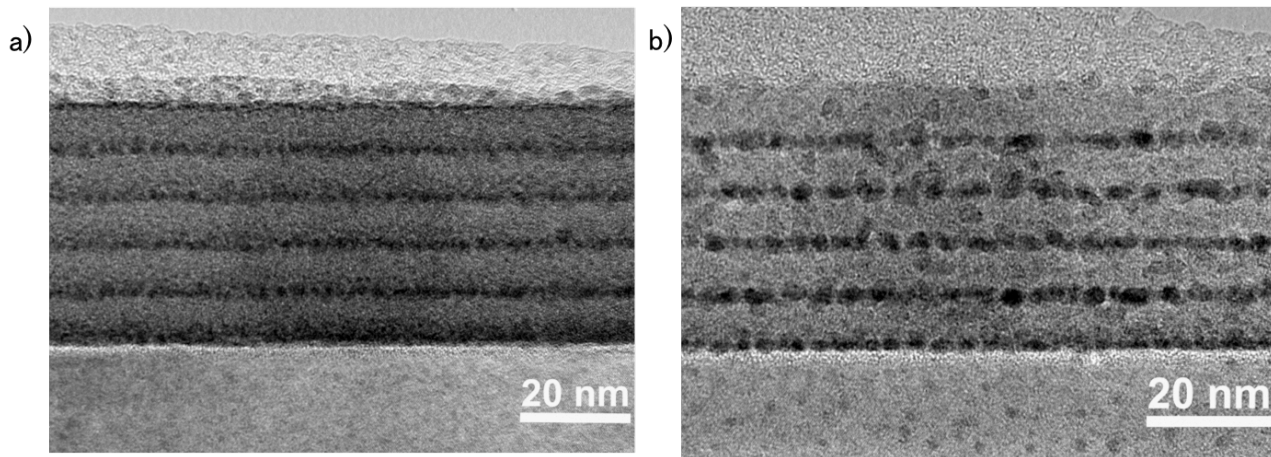


図 5.4.1 層状 Co-Ti-O 薄膜の断面 TEM 画像 a) 熱処理前、b) 熱処理後

断面 TEM 画像を見ると、金属層内に粒子の析出は見る事ができない。熱処理後の断面 TEM 画像の拡大したスケールのもを図 5.4.2 に示す。

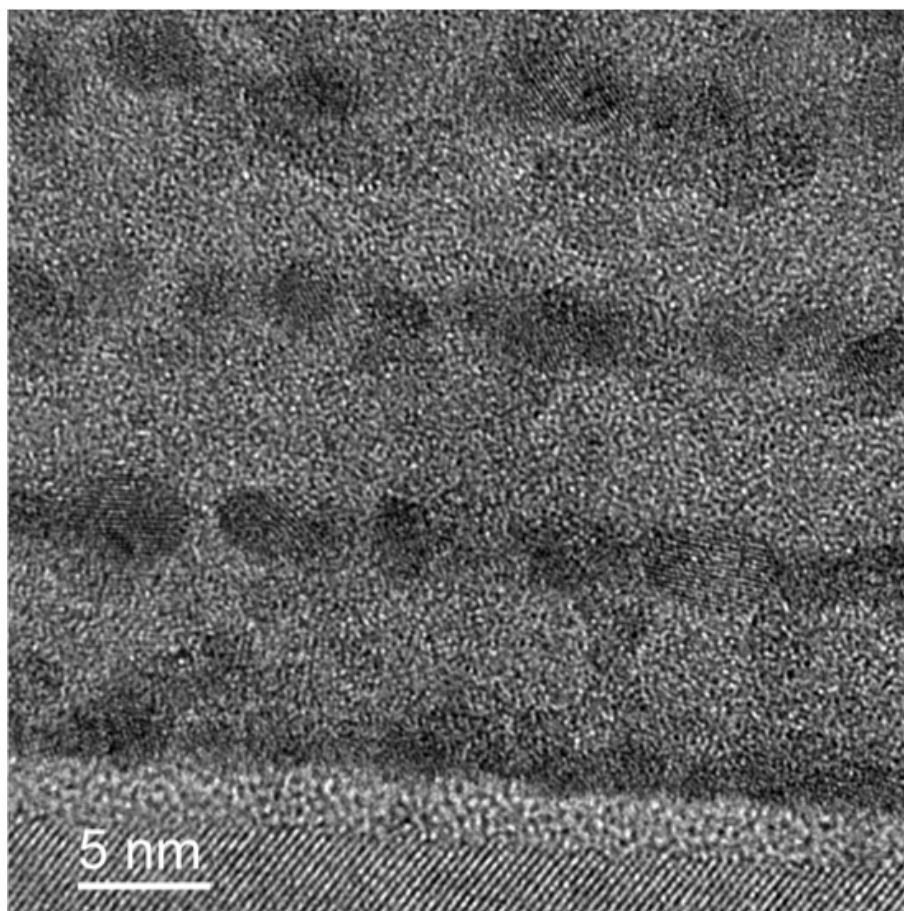


図 5.4.2 断面 TEM 画像拡大図



拡大して断面図を見ても酸化物層に見られるような粒子は金属層には存在を確認できない。次に膜厚の厚い層状構造の断面図を図 5.4.3 に示す。

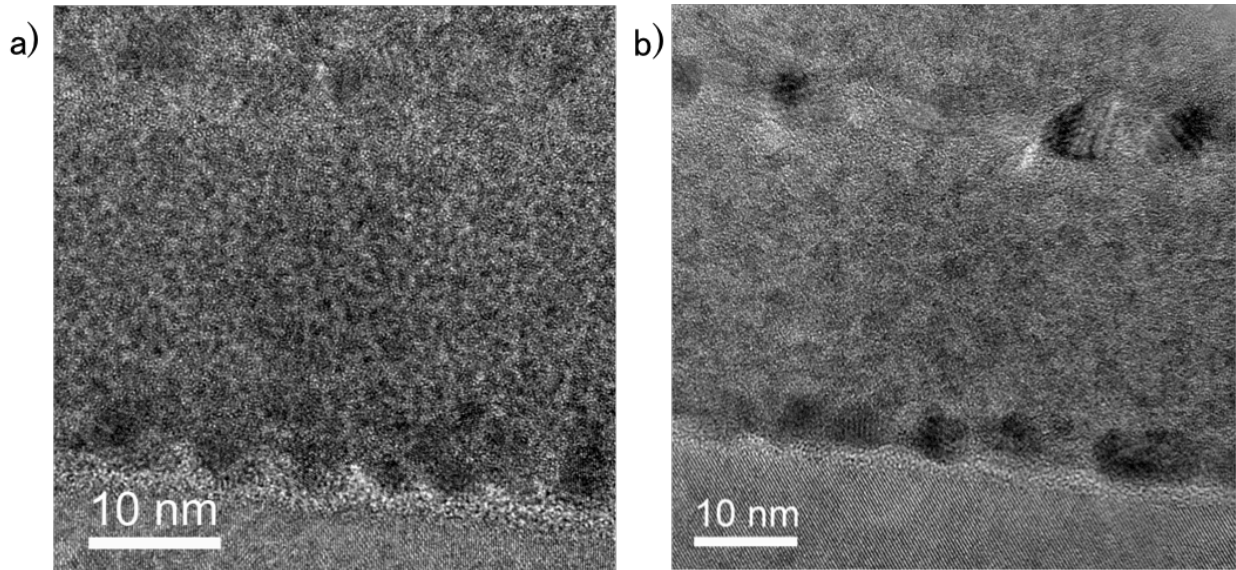


図 5.4.3 層状構造拡大図 a) 熱処理前、b) 熱処理後

図を見ると、金属層内は熱処理によってあまり変化は見られず、熱処理後もアモルファルとなっていることがわかる。また、図 5.4.4 に示す EDX による分析結果と比較すると、熱処理後の黒い粒子が Co であると判断できる。

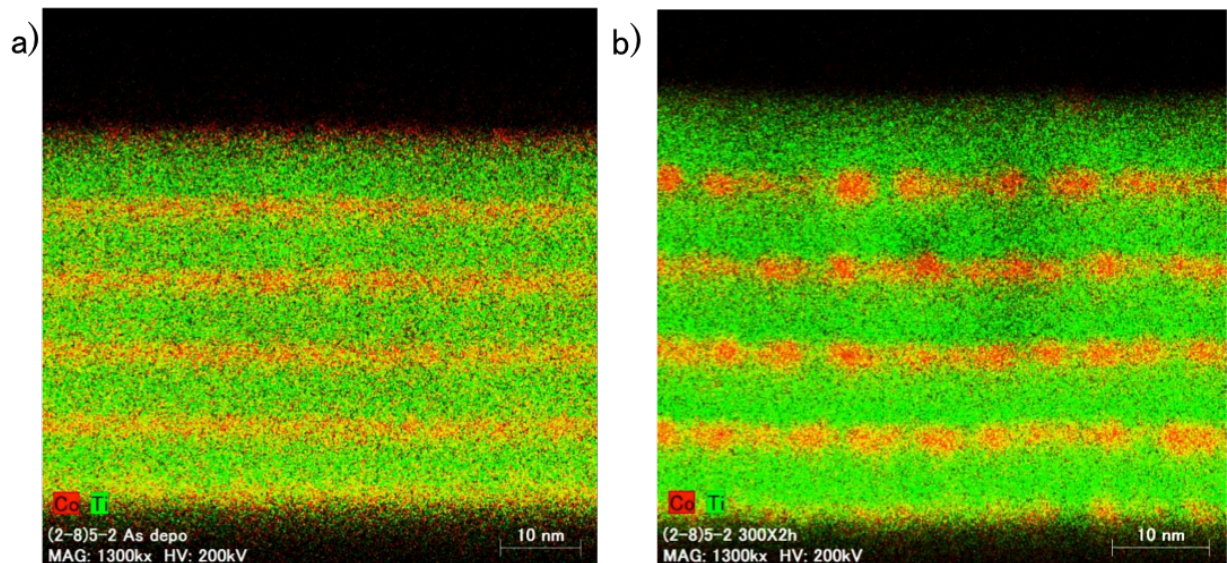


図 5.4.4 層状構造の EDX による分析 a) 熱処理前、b) 熱処理後

以上のことから、Co-Ti-O 多層膜は熱処理を施すことによって酸化物層内に Co 粒子が析出し、金属層には Co 粒子の析出は起こらないと判断できる。金属層に粒子が析出しないことは、SEM 画像や AFM 画像を見ても金属層表面に析出物が見られなかったことから同様の判断ができる。これらの結果から、これまでのモデルとは異なる Co-Ti-O 薄膜の構造のモデルを図 5.4.5 に示す。



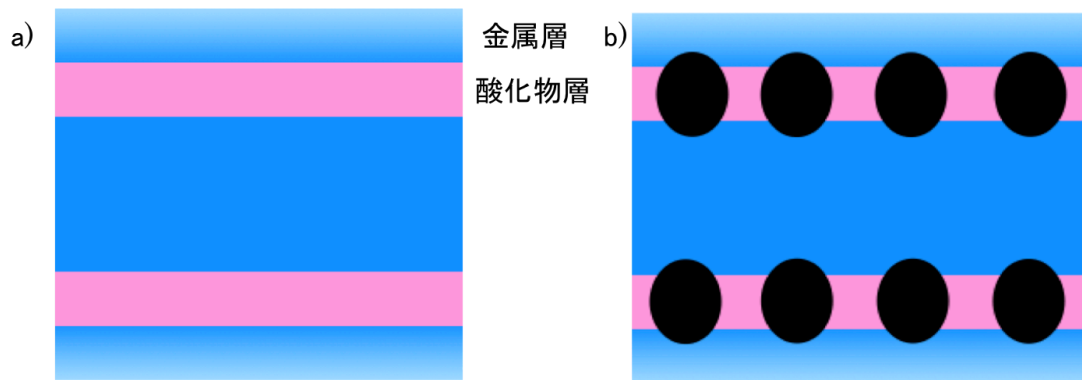


図 5.4.5 Co-Ti-O 薄膜の熱処理変化の模式図 a) 熱処理前、b) 熱処理後

図のように、熱処理によって Co 粒子が酸化物層を貫くように析出する。多少 Co 粒子が大きく描かれたモデルではあるが、Co 粒子が酸化物層を貫く大きさに析出することは図 5.4.2 や図 5.4.3 の TEM 画像からもわかり、模式図をわかりやすくするためである。

#### 5.4.2 Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果発現モデル

5.4.1 では Co-Ti-O 薄膜の構造を示した。ここではその構造をふまえて磁気抵抗効果が発現する機構について考える。佐々木によって温度と電気抵抗率の関係が調べられており、低温ではトンネル伝導によって電気伝導が起こっているが、室温においてはトンネル伝導以外の電気伝導であることがわかっている[1]。これは電気伝導がトンネル電流による時電気伝導率  $\rho$  が  $T^{-1/2}$  ( $T$ :温度) に比例することから考察がされている[2]。室温ではトンネル伝導以外の電気伝導であることから、磁気抵抗効果はトンネル磁気抵抗効果によるものではないと考えられる。熱処理によって図 5.4.5 のように Co 粒子が析出し、金属層にて電気伝導が起こることから、電子が金属層を流れ酸化物層の Co 粒子によって散乱されるスピン依存散乱によって磁気抵抗効果が発現するのではないかと考える。この磁気抵抗効果が発現するモデルを図 5.4.6 に示す。このスピン依存散乱は酸化物層に析出した Co 粒子によるものなので、グラニューラー型のスピン依存散乱であると考えられる。

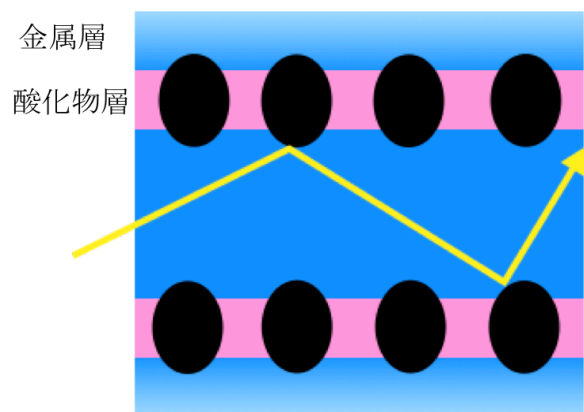


図 5.4.6 Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果発現原理

#### 5.4.3 グラニューラー型巨大磁気抵抗効果の特徴と Co-Ti-O 薄膜

前項で Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果の発現原理について考え、グラニューラー型のスピン依存散乱であると考察した。ここでは、製膜条件による磁気特性の変化をこのモデルをもとに考える。

第3章より、金属層の電気抵抗の変化にともない磁気抵抗率が変化することがわかっている。Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果は、図 5.4.6 のように金属層を流れる電流が酸化物層に析出する Co 粒子によって散乱されることによって生じるという考えは、磁気抵抗率が金属層の電気抵抗に依存すること一致している。また、酸化物層内に析出する Co 粒子について考えると、膜厚が厚くなると磁気抵抗率が低下し、熱処理温度が低いと高い磁気抵抗率が得られていない。グラニューラー型の巨大磁気抵抗効果は、磁性粒子の数や磁性粒子の粒径によって磁気抵抗効果が変わることが報告されており[3][4][5]、磁性粒子の数が増大すると磁気抵抗率は増加し、磁性粒子の粒子サイズが小さくなると磁気抵抗率は増加する。このことから、酸化物層の膜厚が厚くなり Co 粒子の粒子サイズが大きくなると磁気抵抗率が減少すること、熱処理温度が低く Co 粒子が少量しか析出していない時には極めて磁気抵抗率が低いことは、グラ

ニューラー型の巨大磁気抵抗効果の特徴と合致するといえる。

また、2層構造の Co-Ti-O 薄膜において、酸化物層が表面となるものは金属層が表面となる薄膜に比べて極端に低い磁気抵抗率となった。これは、最表面の酸化物層では Co 粒子は大きく析出してしまいい島状となるため、磁気抵抗効果の発現において粒子サイズと粒子数が不利となることが原因であるといえる。熱処理後の2層膜の TEM 画像を図 5.4.7 に示す。TEM 画像からも Co 粒子が大きく析出しており、その数が減っていることもわかるので、これが磁気抵抗率の発現を不利にしていることがわかる。これは粒子サイズと粒子数が重要となるグラニューラー型巨大磁気抵抗効果の特徴である。

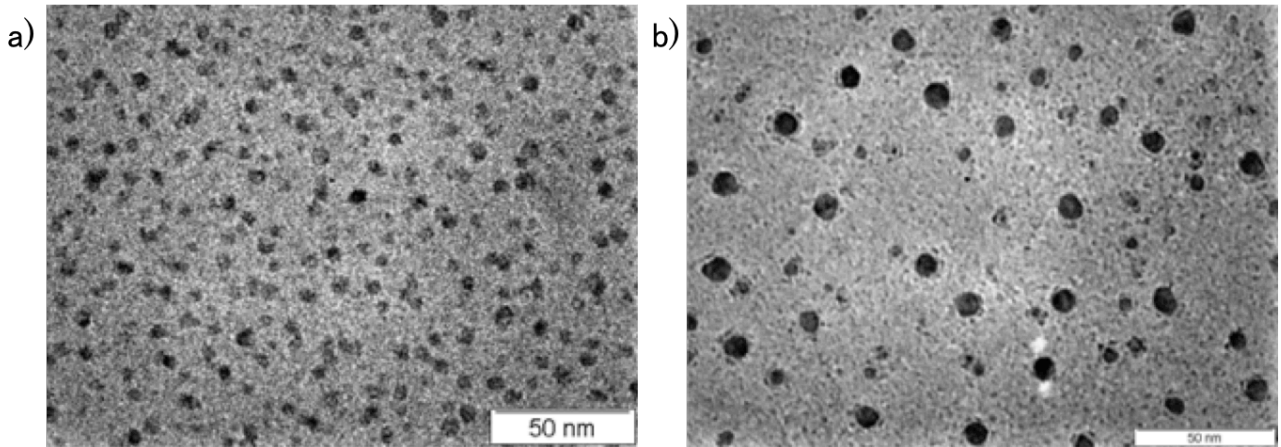


図 5.4.7 Co-Ti-O 2層薄膜の熱処理後 TEM 画像 a) 金属層表面、b) 酸化物層表面

#### 5.4.4 磁気抵抗効果の発現機構

これまでの結果から、Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果の特徴は 5.4.2 で提案した発現機構と合致する結果であることがわかる。また、グラニューラー型の巨大磁気抵抗効果の特徴も Co-Ti-O 薄膜は示しているため、Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果は熱処理によって析出する Co 粒子によって散乱されるグラニューラー型の磁気抵抗効果によるものであるといえる。また、Co-Ti-O 薄膜に磁場をかけることで生じる磁気抵抗効果のモデルを図 5.4.8 に示す。

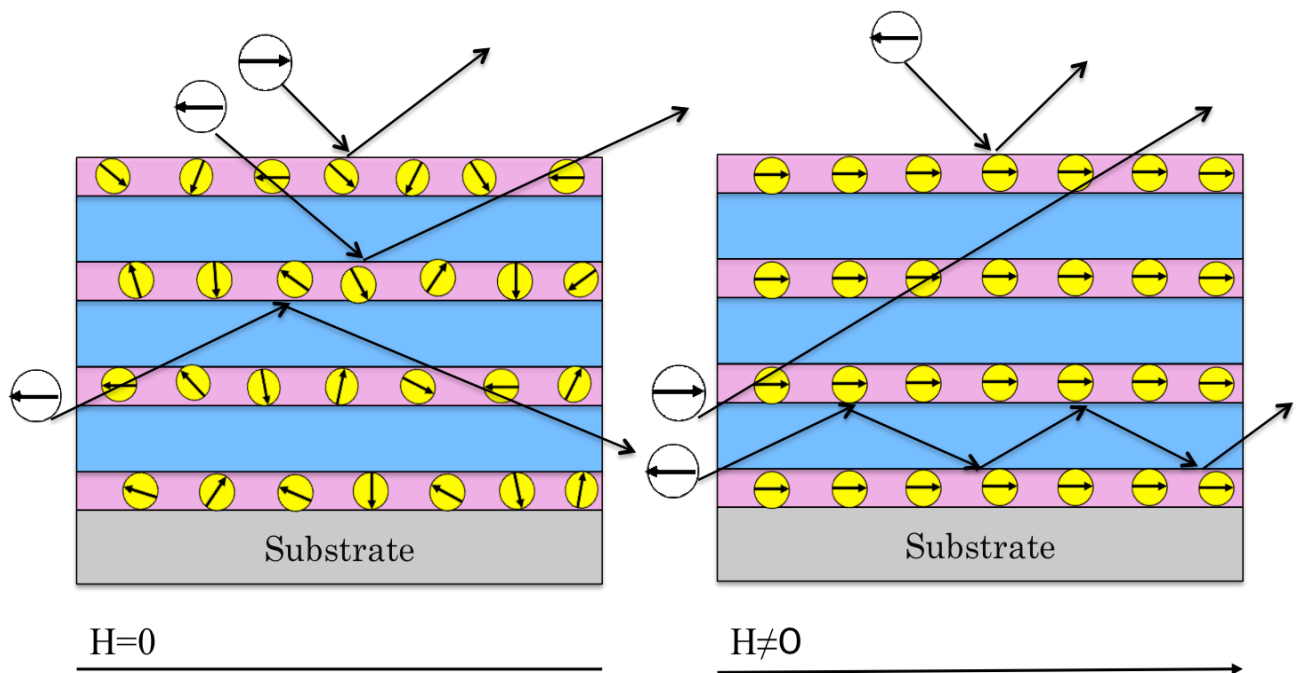


図 5.4.8 Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果発現機構

多層膜構造の巨大磁気抵抗効果と異なるのは、巨大磁気抵抗効果では図 5.4.9 のように磁性層と非磁性層を交互に重ねることによって、磁性層間で反強磁性結合が生じることが重要となっている。そのため、磁場をかけていない状態では磁性層と非磁性層はそれぞれ反対方向の磁化を持っている。一方、Co-Ti-O 薄膜では酸化物層の Co 粒子の磁化方向はランダムであり、磁場をかけることで同じ方向となることで磁気抵抗効果が得られる。見た目は層状構造であるが、この点が多層膜の巨大磁気抵抗効果とは異なる点である。

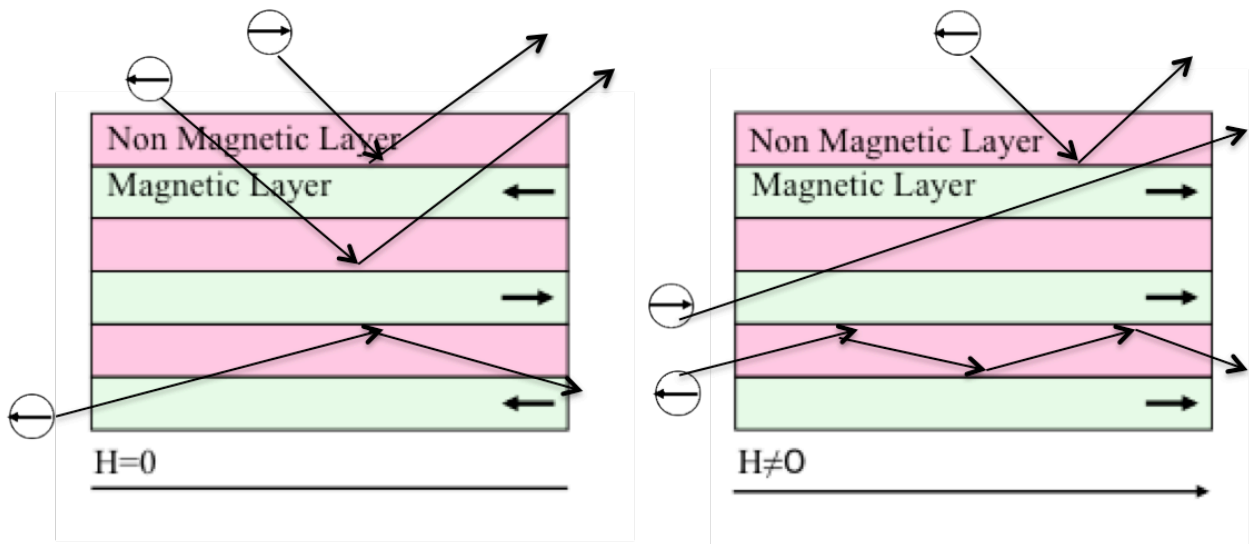


図 5.4.9 多層膜における巨大磁気抵抗効果

## 5.5 熱処理による Co の析出

Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果の発現機構は 5.4 で述べたとおりである。しかしながら、熱処理によって Co が析出する原因についてはまだ触れていない。ここでは Co-Ti-O 薄膜において磁気抵抗率を発現する原因となる Co 粒子の析出について説明する。

まず、多層膜における AES の深さ方向分析を図 5.5.1 に EDX による分析結果を図 5.5.2 に示す。

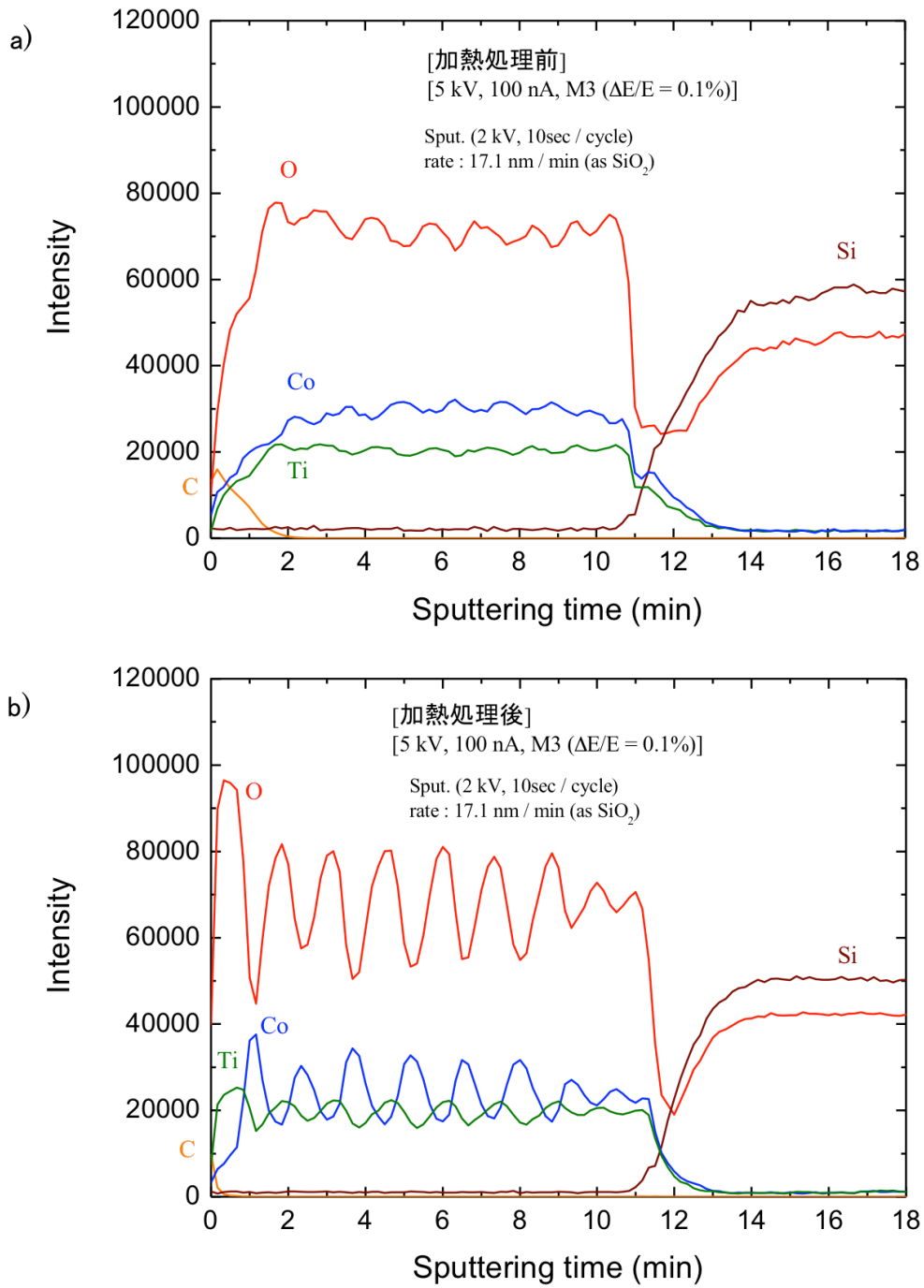


図 5.5.1 Co-Ti-O 多層膜の深さ方向分析 a) 熱処理前、b) 熱処理後

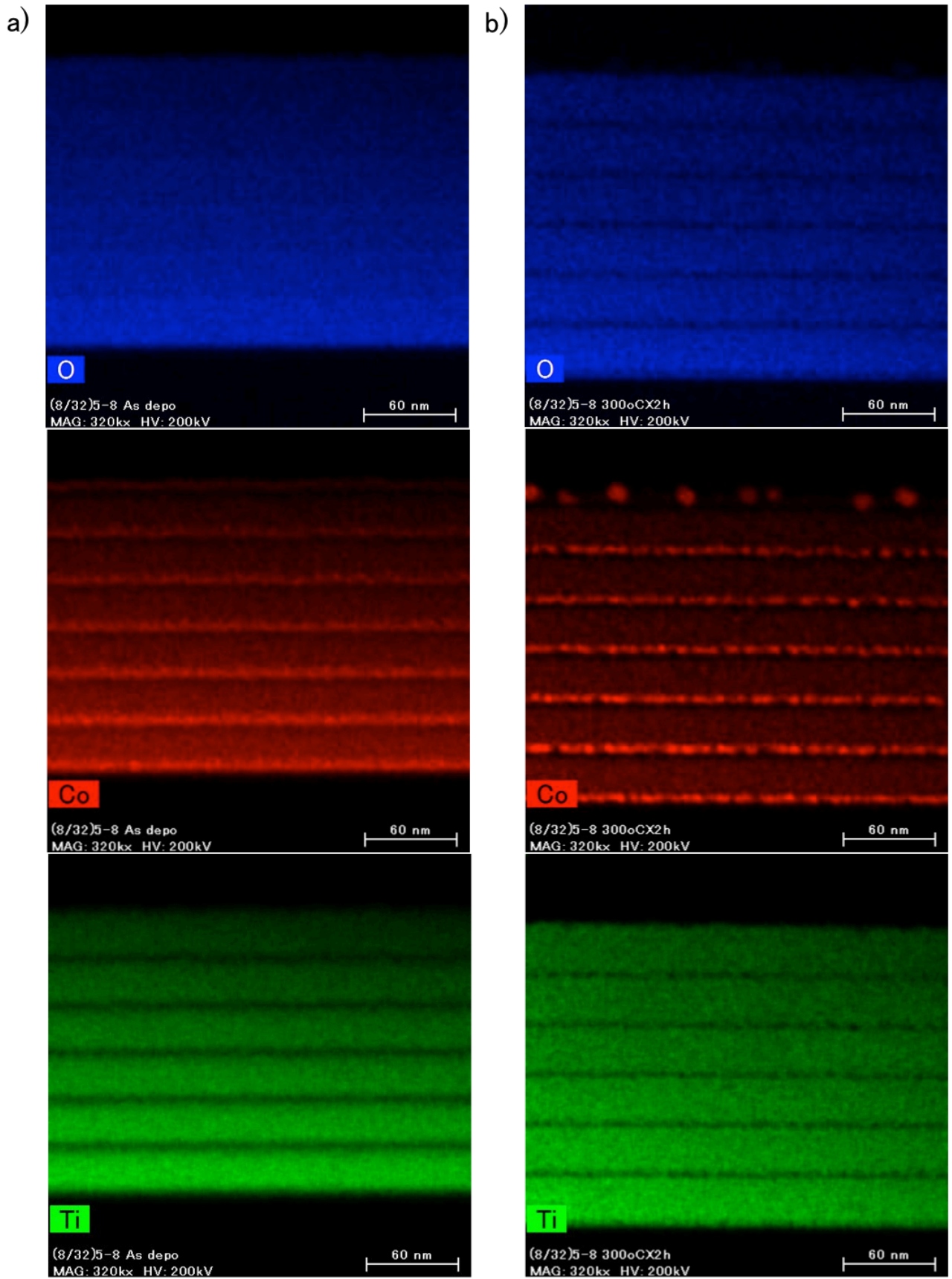


図 5.5.2EDX による O,Co,Ti の分析結果 a) 熱処理前、b) 熱処理後



深さ方向分析を見ると熱処理前は比較的均一な組成であるが、熱処理を行うことで Co が多く Ti と酸素が少ない層と Co が少なく Ti と酸素が多い層とにはっきりと分離していることがわかる。続いて EDX による分析結果を見ると、酸化物層は Co が析出しているだけでなく、非常に酸素と Ti が少ないことがわかる。逆に金属層は Co が少ないが酸素と Ti は多い。このことから、酸化物層の酸素が金属層へと拡散していると考えられる。ここで、図 5.5.3 に示す熱処理前の単層膜の深さ方向分析を見ると、金属層は酸化物層に比べ Ti が多く含まれていることがわかる。

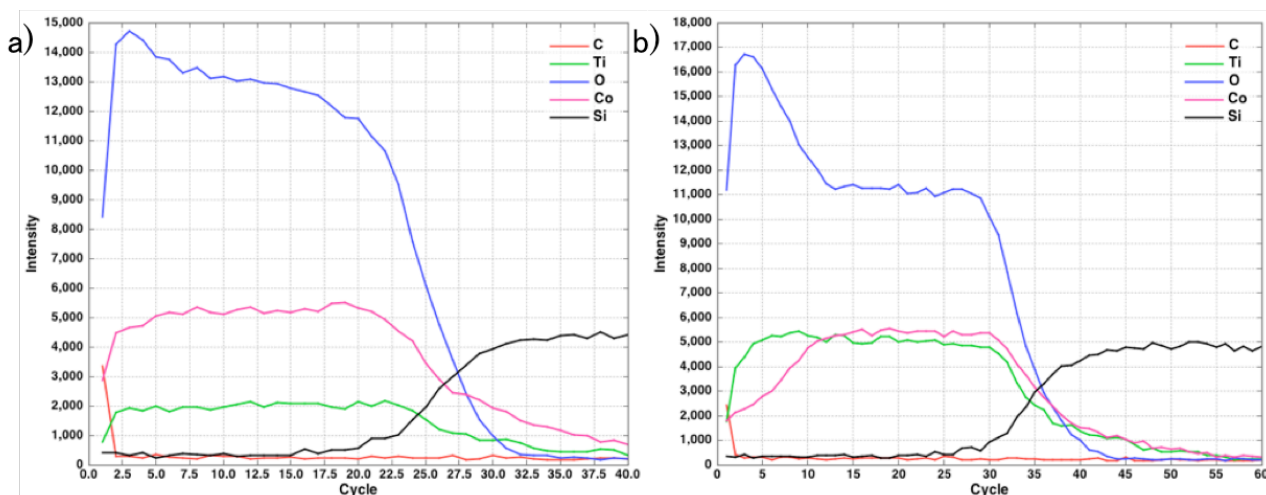


図 5.5.3 熱処理前の単層膜における深さ方向分析 a) 酸化物層、b) 金属層

熱処理を行うことで Ti が多く含まれている層へ酸素が拡散しているが、これは Co に比べ Ti が酸化されやすいことが原因である。また、図 5.5.4 に示す酸化物層内の Co の化学状態を見ると、熱処理前には酸化物として多く存在し、熱処理によって金属 Co となるものが多いことがわかる。

すなわち熱処理前の酸化物層では Co のほとんどが酸素と結合しており、熱処理を行うことで酸化物層の酸素が金属層の Ti と結びつくことで、酸化物層内に Co が析出すると考えられる。熱処理前に含まれる酸素の量は酸化物層と金属層で大きく変わらないが、金属層内にはより酸化されやすい Ti が酸化物層より多く含まれているため、熱処理を行うことで Co と結びついている酸素はより結合性の高い Ti が多く含まれる金属層へ流れる。その結果、熱処理後の酸化物層は金属層に比べて酸素が明らかに少なくなり、酸素との結合が切れた Co は酸化物層内で Co 粒子として析出する。



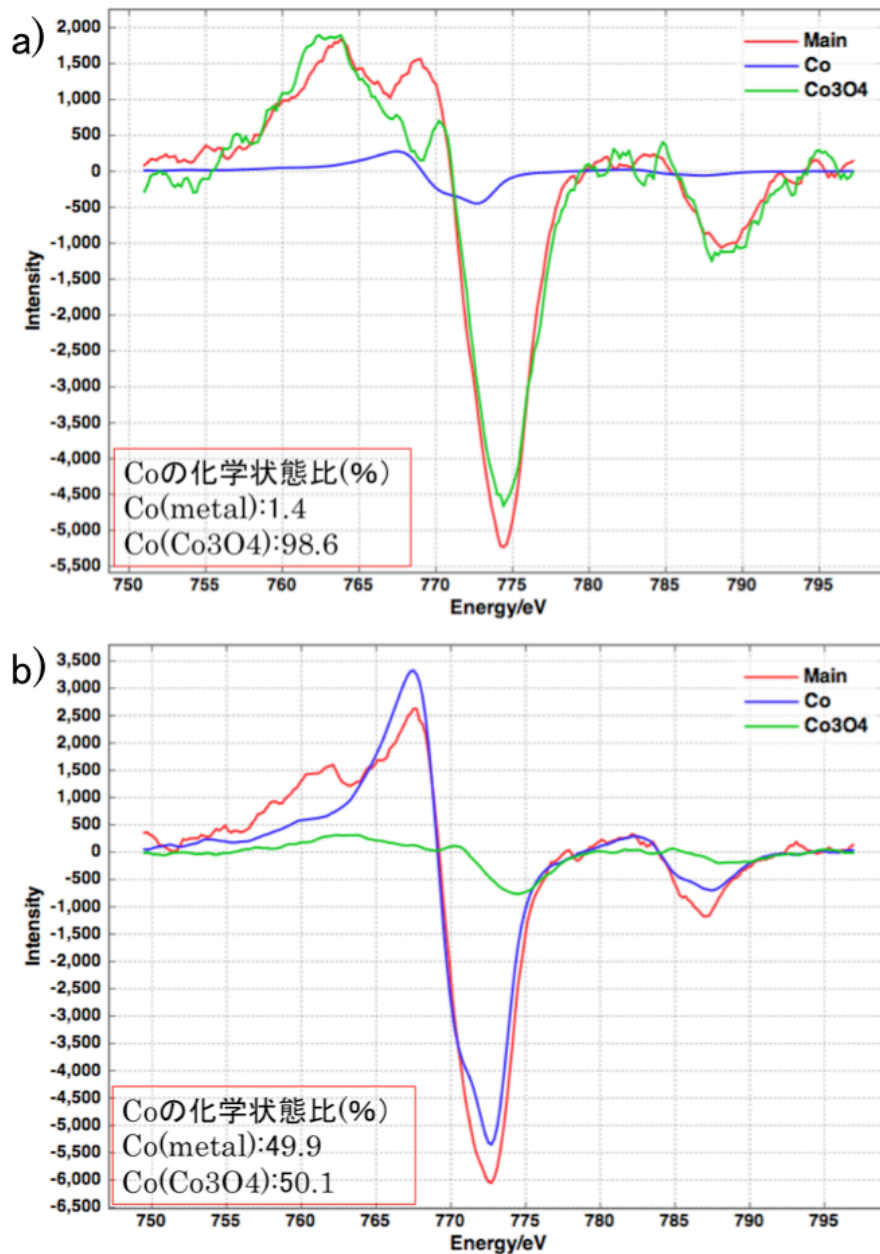


図 5.5.4 酸化物層単層の Co の化学状態 a) 熱処理前、b) 熱処理後

## 5.6 結言

Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果の発現機構は従来のモデルとは異なる発現機構であることがわかった。従来は金属層内にも微細な Co 粒子が析出すると考えられていたが、Co-Ti-O 薄膜では熱処理を行うことで酸化物層にのみ Co 粒子が析出し、金属層には Co 粒子が析出しない。また、酸化物層が絶縁であり電気伝導は金属層で行われる。この金属層を流れる伝導電子が酸化物層に析出する Co 粒子によってスピン依存で散乱されることによって磁気抵抗率が発現するグラニューラー型の巨大磁気抵抗効果による磁気抵抗効果が発現する。

熱処理前には酸化物層と金属層の酸素量は大きくは変わらないが、金属層は酸化物層に比べ Ti が多く含まれている。しかし Co に比べ Ti が酸化されやすいため、熱処理を行うと Ti がより多く含まれている金属層に酸化物層内の酸素が拡散する。酸化物層内の Co は熱処理前には大部分が酸化物として存在しており、熱処理によって Co と結びついていた酸素が金属層へと拡散する。そして酸素を失った Co

が酸化物層内に粒子として析出する。この Co 粒子によって磁気特性が得られ、磁気抵抗率を発現するようになる。

## 参考文献

- [1] 佐々木 脩,2008 年度修士論文, 東京工業大学(2009)
- [2] P. Sheng, B. Abeles and Y. Arie, Phys. Rev. Lett. 31(1973)44
- [3] J. Q. Wang, P. Xiong and G. Xiao : Phys. Rev. B47, 8341(1993)
- [4] S. Zhang : Appl. Phys. Lett. 61, 1855(1992)
- [5] Y. Asano, A. Oguri, J. Inoue and S. Maekawa : Phys. Rev. B49, 12831(1994)

## 第6章 総括

磁気記録は情報を磁性体中の磁化として蓄えそれを再生する技術であり、その高密度・大容量性から情報ストレージの中心技術として今日の情報化社会を支える重要な技術となっている。高密度化された記録を読み取るため、高い再生感度を実現する磁気抵抗薄膜は必要不可欠であり、磁気抵抗薄膜の研究が盛んに行われている。

2源対向型マグネトロンスパッタリング装置を用いて作成した Co-Ti-O 薄膜は、酸素濃度を変調することで2種類の異なる物性を示す層に分かれ、この2種類の層を交互に重ねた層状構造の薄膜を熱処理すると、磁気抵抗効果を示した。本論文では、それぞれの層の物性や組成の分析、薄膜の作製条件が物性に及ぼす影響、表面・断面の構造分析を行うことで、熱処理によって磁気抵抗効果が発現する原因の解明と、Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果発現機構を解明することを目的とした。

以下に各章についての要旨についてまとめる。

第1章「緒言」では、磁気記録媒体と磁気抵抗効果の応用について述べるとともに、磁気抵抗効果について行われてきた研究の紹をした。また、本論文の目的を明らかにした。

第2章「酸素流量の Co-Ti-O 薄膜の成長と物性への影響」では、Co-Ti-O 薄膜の特徴について述べ、熱処理によって磁気抵抗率を示す薄膜の作製について述べた。酸素流量を調整することで2種類の薄膜を作製した。酸素流量の調整によって作製した2種類の層は、電気伝導性の高い金属層、電気抵抗の非常に大きい酸化物層であり、それらを交互に層状に積層して熱処理を施すことで磁気抵抗効果を発現する薄膜を作製できた。

第3章「酸素流量の変調により作製した Co-Ti-O 多層構造の磁気抵抗効果」では、試料作製条件が Co-Ti-O 薄膜に及ぼす影響について調べ、製膜時の酸素ガスの流量による影響、薄膜の膜厚による影響について述べた。Co-Ti-O 薄膜の電気伝導は金属層が支配的であり、製膜時に金属層の酸素ガス流量は調整することで高い磁気抵抗率が得られる。また、酸化物層の膜厚を薄くすることで超常磁性を示し、これによって磁気抵抗率は大きくなりその感度も高くなる。

第4章「2層・3層構造の Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果」では Co-Ti-O 薄膜の構造分析を行った。金属層は熱処理の有無に関わらず Co の粒子は存在せず、Co-Ti-O アモルファスとして Co は存在している。一方、酸化物層では熱処理を行うことで Co 粒子が析出し、金属層との層状構造の薄膜に熱処理を施すことで酸化物層内に非常に多くの Co 粒子が析出する。この Co 粒子は本来、熱処理によって島上に集まろうとするが、層状構造においては上下に金属層が存在するために Co の集合はあまり進まず、酸化物層内に微細な Co 粒子として析出する。

第5章「Co-Ti-O 薄膜における磁気抵抗効果の発現機構」では Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果が発現する原因とその機構についての考察を行った。Co-Ti-O 薄膜の磁気抵抗効果はこれまで考えられてきた発現機構とは異なる機構であることがわかり、金属層を流れる電子が酸化物層に析出した Co 粒子によって散乱されるスピン依存散乱によって発現することがわかった。この酸化物層内に析出する Co 粒子は熱処理を施す前は酸素と結びついていたが、より酸化性の高い Ti が金属層に多く存在するため熱処理によって Co と結びついている酸素が金属層に拡散し Ti と結びつくことで Co が析出する。この Co 粒子によって Co-Ti-O 薄膜は磁性を示すようになり、その結果磁気抵抗率を得ることができる。

第6章「総括」では本論文の結論と総括を行った。

最後に本論文の結論を述べる。

Co-Ti-O 薄膜は酸素濃度を変調させることで2種類の層にわかれ、交互に積層し熱処理を行うことで磁気抵抗率が得られる。この磁気抵抗効果はスピン依存によるグラニューラー型の巨大磁気抵抗効果であり、酸化物層内で Co と結びついている酸素が熱処理によって金属層内の Ti と結びつくことで金属層内に析出する Co 粒子に起因する。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、適切な助言・指導を下された史蹟教授に心より感謝申し上げます。

研究室生活を暖かく見守って下さり、時には適切な助言を下された中村吉男教授に心より感謝申し上げます。

研究生生活をサポートしてくださり、先輩としても多くの助言をいただいた春本高志助教に心より感謝申し上げます。

充実した研究室生活を共に作り、時には実験の手助けをしていただいた中村・史研究室の仲間らに心より感謝申し上げます。

研究生生活を支え、経済的にも精神的にも支えてくださった家族に心より感謝申し上げます。

最後に、ご協力いただいた全ての方々に感謝の意を表し本論文の結びとさせていただきます。

平成 30 年 8 月 20 日