

複写可

Mn₂VAI 合金薄膜の作製と磁気特性

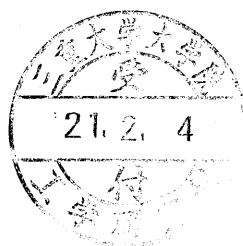
Preparation and Magnetic Properties of Mn₂VAI thin films

平成 20 年度

三重大学大学院工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

齊藤 俊亮



目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 ハーフメタル	3
1.2.1 ハーフメタルとは	3
1.2.2 代表的なハーフメタル	4
1.3 Mn_2VAI	7
1.3.1 Mn_2VAI の特徴	7
1.4 本研究の目的	8
第2章 実験方法	9
2.1 試料作製	9
2.1.1 試料作製装置	9
2.1.2 作製条件	9
2.2 試料評価方法	10
2.2.1 膜厚の測定	10
2.2.2 磁気特性の評価	10
2.2.3 結晶構造の評価	10
2.2.4 組成の評価	12
2.2.5 抵抗率の印加磁界依存、および低温温度特性の測定	12
第3章 実験結果	13
3.1 結晶構造	13
3.2 磁気特性	14
3.3 抵抗率の低温温度特性	16
3.4 抵抗率の印加磁界依存	16
3.5 磁化の温度特性	20
3.6 基板温度上昇に伴う構造の変化予測	20
第4章 総括	22
参考文献	24
謝辞	25

第1章 序論

1.1 はじめに

近年注目され発展しつつある、スピントロニクスまたはスピンエレクトロニクスと呼ばれる分野はこれまでのようなエレクトロニクスとは異なる。エレクトロニクスとは一般には電子の電荷を取り扱う技術をいうがスピントロニクスにおいては、これに加えさらにスピン、つまり電子の磁気的な性質も利用する。実際に HDD の磁気ヘッドなどには磁性に深く関わる素子がすでに使われており、この技術の発展により HDD の記録密度は近年飛躍的に高まった。最近では、高速読み書きが可能でかつ不揮発性であるメモリ MRAM(Magnetoresistive Random Access Memory)が注目されているが、これにも同様に電子の磁気的性質を利用した素子が応用されている。これは MTJ(Magnetic Tunnel Junction)と呼ばれる素子で、スピントロニクスを代表する現象の一種であるトンネル磁気抵抗効果(Tunnel Magnetoresistance)が利用されている。

MTJ は図 1-1 に示すように絶縁体を強磁性体で挟んだ構造をしており、スピンバルブ型の場合、一方の強磁性層の磁化は固定されており（ピンド層）、もう一方の磁化の向きが外部磁場に応じて変化する（フリー層）。トンネル磁気抵抗効果とはこの二つの強磁性体の磁化の向きの相対的な角度によって電気抵抗が変化する現象である。強磁性体はフェルミ準位の状態数がアップスピンとダウンスピンとで異なっている。このため、磁化の向きが平行な場合(図 1-2(a))はどちらのスピンにおいてもフェルミ準位における状態数は同じであるのに対し、反平行な場合(図 1-2(b))は電子がトンネルする元と先の状態数に差があるため、トンネル確率が低くなり抵抗が高くなる。つまりこのフェルミ準位でのアップスピンの状態数 $D_{\uparrow}(E_f)$ とダウンスピンの状態数 $D_{\downarrow}(E_f)$ の差（スピン分極率）が大きいほど抵抗変化も大きくなる。

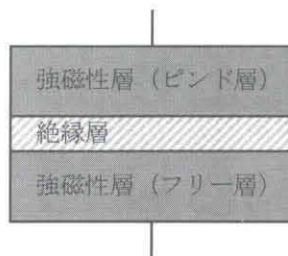


図 1-1 MTJ の概略図

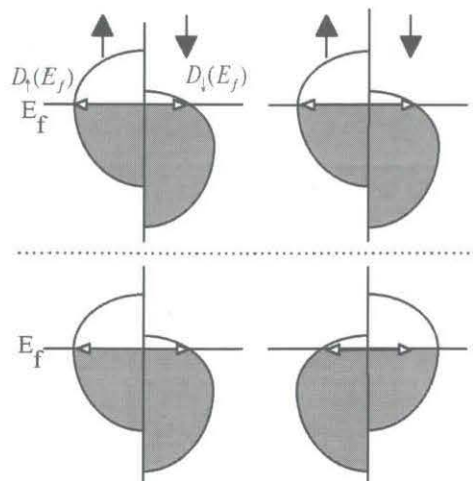


図 1-2 TMR 効果のバンド図を用いた説明
(a)磁化平行時 (b)反平行時

ゆえに、スピバルブ型の MTJ の場合、電気抵抗は外部磁場に対して図 1-3 のような変化を示す¹⁾。この抵抗変化の割合を示すのが TMR 比と呼ばれる値で、 R_{AP} を磁化方向が反平行の場合の抵抗、 R_P を平行の場合の抵抗とすると次式のように表される。

$$TMR \text{ ratio} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \times 100 \quad (1)$$

さらに理論上 Julliere によると TMR 比とスピン分極率 P との間には次式のような関係がある²⁾。

$$TMR \text{ ratio} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \times 100 \quad (2)$$

ここで P_1 と P_2 は TMR 素子の二つの強磁性体のそれぞれのスピン分極率である。この式からスピン分極率が高いほど TMR 比も大きくなることがわかる。磁気ヘッドに利用する場合、微弱な磁場の変化であってもより大きな電気信号として取り出すためにはフリー層の保磁力が小さいことも必要であるが、磁気抵抗効果自体が大きいことが非常に重要である。このような要求を満たす MTJ は、HDD の高密度化によって小さくなる記録ビットから漏れ磁場にも対応でき、MRAM であれば読み書きに必要な電流を小さくすることができる。先に述べたように大きな磁気抵抗効果を得るためには、スピン分極率の高い材料を MTJ に用いる事が重要な手段である。そこで現在注目されているのが理論的に 100% のスピン分極率を持つ材料であるハーフメタルである。

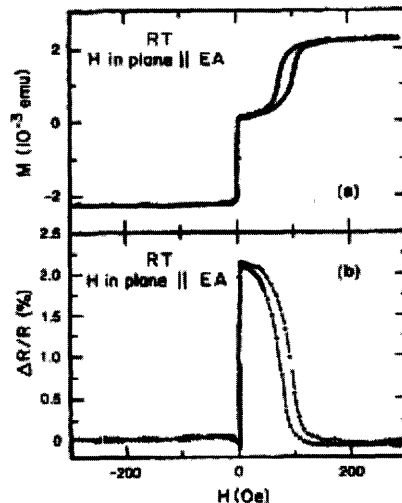


図 1-3 スピバルブ型 MTJ の外部磁場に対する磁化と抵抗変化¹⁾

1.2 ハーフメタル

1.2.1 ハーフメタルとは

スピン分極率とはフェルミ準位におけるアップスピンとダウンスピンの状態数の差の割合を示す値で、次式のように表される。

$$P = \frac{D_{\uparrow}(E_f) - D_{\downarrow}(E_f)}{D_{\uparrow}(E_f) + D_{\downarrow}(E_f)} \quad (3)$$

ここで、 $D_{\uparrow}(E_f)$ と $D_{\downarrow}(E_f)$ はそれぞれアップスピンとダウンスピンのフェルミ準位における状態密度数である。

ハーフメタルのバンド構造は図1-4に示すように、一方のスピンのバンド構造は導体的であり、もう一方のスピンのバンド構造は半導体的である。

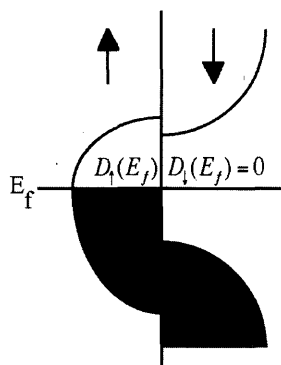


図1-4 ハーフメタルのバンド構造の概略図

すなわち、電気伝導に深く影響を及ぼすフェルミ準位付近において、片方のスピンに対してだけ状態が存在する。(3)式に $D_{\downarrow}(E_f) = 0$ を代入するとすると $P=1$ となる。したがってMTJの両方の強磁性層にハーフメタルを用いると $P_1 = P_2 = 1$ であるから(2)式より理論上TMR比は無限大となる。1.1で述べたようにTMR比が高いほど磁気ヘッドを高感度化でき、MRAMの読み書きに必要な電流を低減させることができるなど、スピントロニクスデバイスを高性能化することができる。このような理由でハーフメタルは夢の材料と呼ばれ、近年盛んに研究が行われている。

1.2.2 代表的なハーフメタル

1983年にGrootらが第一原理計算によってハーフホイスラー合金(NiMnSb、PtMnSb)のダウンスピンバンドにギャップができることを最初に理論的に予測して以来³⁾、様々なハーフメタルが研究されてきた。ハーフメタルの結晶構造にはハーフホイスラー、フルホイスラー、ペロブスカイト、ダブルペロブスカイト、スピネル、ルチル、閃亜鉛鉱型化合物、等がある。

これまで、実験的に100%のスピンの分極率が達成された例はないが、ルチル型の CrO_2 やペロブスカイト型の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)においては低温においては高いスピンの分極率を示すとの報告がある。Bowenらは $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 接合を作製し、4Kで1800%を超えるTMR比を報告している⁴⁾。これは95%以上のスピンの分極率に相当する。またCoeyらは CrO_2 に対して点接触アンドレーフ反射法によりスピンの分極率の測定を行ったところ、1Kにおいて80-97%という非常に高い値を報告している⁵⁾。しかし、どちらにおいても、キュリー温度が約420K、390K⁶⁾程度と低いために室温ではスピンの分極率は著しく低下してしまった。ハーフメタルをデバイスに応用するためには室温においても高いスピンの分極率を保つ事が不可欠であるが、現在までのところ、フルホイスラー合金が高いキュリー温度を持つ事が報告されているために、最も現実的な材料として期待され多くの研究がなされている。

ホイスラー合金にはフルホイスラー合金と、ハーフホイスラー合金がある。フルホイスラー合金とは X_2YZ の組成を持つ三種類の元素からなる合金で、結晶構造は L_{21} 構造である。この構造の説明のために、まず図1-6に四つの面心立方格子が副格子を形成している構造を示す。それぞれの副格子をA、B、C、Dとすると、 L_{21} 構造とは、X原子がBサイトとDサイトを、Y原子がAサイト(Cサイト)を、Z原子がCサイト(Aサイト)を占める構造である(図1-7(a))。この構造のY原子とZ原子のサイトが無秩序化した状態をB2構造(図1-7(b))、さらにX原子のサイトも無秩序化した状態をA2構造(図1-7(c))と呼ぶ。

なおハーフホイスラー合金とは、BあるいはDサイトのいずれか一方が抜け落ちた C_{1b} 構造(図1-7(d))を持つXYZの組成の三元合金である。

フルホイスラー合金のハーフメタル特性は一般に組成と結晶構造に敏感であることが知られており、理想的なハーフメタル特性を得るためには化学量論組成に近く、規則度の高い L_{21} 構造を実現する事が必要である。

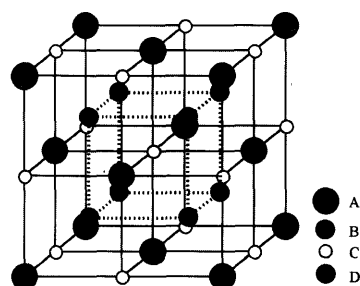


図 1-6 ホイスラー合金の結晶構造

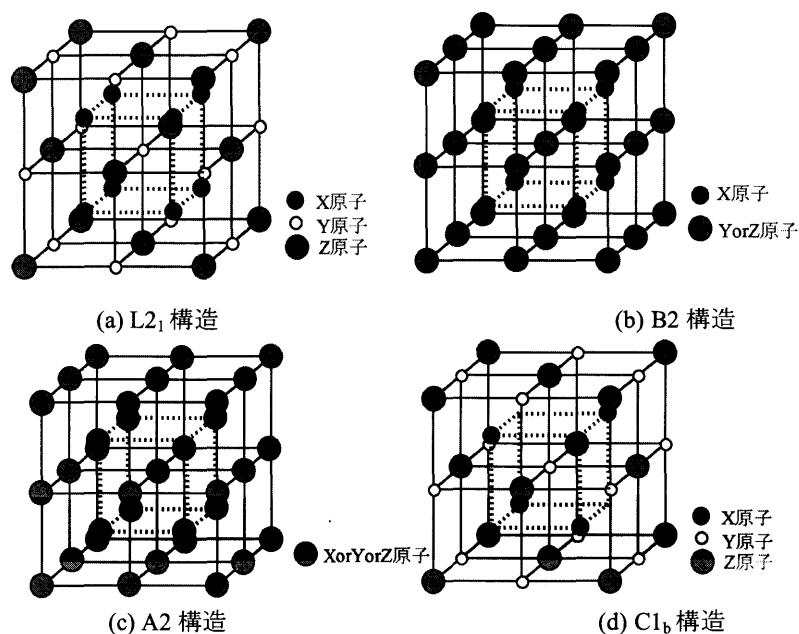


図 1-7 各結晶構造の模式図

フルホイスラー合金で取り分けキュリー温度が高いものが X 原子に Co を用いた、Co 基(Co_2YZ)の合金である。フルホイスラー合金を用いた最初の MTJ は Inomata らが作製した $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}(\text{CCFA})$ を用いたものであった⁷⁾。彼らは $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{Al}/\text{AlOx}/\text{CoFe}$ 接合において 5K で約 26% を観測し、CoFe のスピン分極率を 50% だと仮定して (2) 式の Julliere の式より CCFA のそれは約 30% と見積もったことを報告した。TMR 比の値としては高くはなかったが、この報告では $L2_1$ 構造でなく B2 構造であってもスピン分極率が保たれる事が示され、より Co 基のフルホイスラー合金が注目されるきっかけとなった。

Co 基のフルホイスラー合金でキュリー温度が高いものとしては $\text{Co}_2\text{MnSi}(\text{CMS})$ が挙げられる。CMS はキュリー温度が 985K⁸⁾ と高い値であるため活発に研究された。Sakuraba らが作製した $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ 接合は、2K においてはスピン分極率 89% に相当する 159% の TMR 比を観測したが、室温における TMR 比は 70% にまで低下してしまった⁹⁾。

最近では $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}(\text{CFAS})$ という材料が室温においても高いスピン分極率を示す事が報告された¹⁰⁾。これは Tezuka らが作製した $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ 接合において 5K で 390%、室温においても 220% の TMR 比を観測したもので、スピン分極率はそれぞれ 81% と、72% に相当する。これは MgO バリアの可干渉トンネルによるものではなく CFAS が高いスピン分極率を持つためだと報告されている¹¹⁾。また、この MTJ において CFAS の膜厚が 30nm、5nm と非常に薄いことも特徴の一つである。なお、CFAS の磁気モーメントは $5.5\mu_B/\text{f.u.}$ と高い値が報告されている¹²⁾。

化学量論組成のハーフメタルの単位化学式あたりの磁気モーメント M_i はボーア磁子の整数倍になる。Galanakis らは、フルホイスラー合金の M_i は、スレーターポーリング曲線に従い、価電子数 Z_i を用いて次式のように表されると報告している¹³⁾。

$$M_t = Z_t - 24 \quad (4)$$

図 1-5 は種々のフルホイスラー合金の磁気モーメントと価電子数の関係である。これを見ると先程述べた Co 基合金は比較的大きな磁気モーメントを持っている事がわかる。Co 基以外のフルホイスラー合金でも大きな磁気モーメントをもった材料は数多く研究されている一方で、今回我々は $-2\mu_B$ と比較的小さな磁気モーメントを持つ Mn_2VAl に注目した。

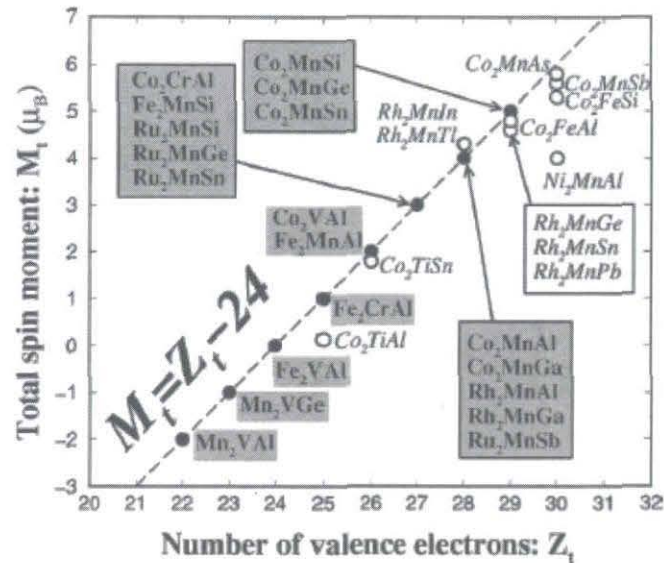


図 1-5 種々のフルホイスラー合金の磁気モーメントと価電子数¹³⁾

1.3 Mn_2VAl

1.3.1 Mn_2VAl の特徴

上述のようにこれまで X 原子が Co であるものは非常に多くの研究がなされてきた。また、Y 原子が Mn であるものも比較的研究されている。しかし本研究で扱う Mn_2VAl のように X 原子が Mn であるものはほとんどない。 Mn_2VAl には様々な興味深い特徴が実験的、理論的に指摘されている。Itoh らは、アーク溶解法で作製した Mn_2VAl に対し中性子線回折を行い、Mn の磁気モーメントが $1.5 \pm 0.3 \mu_B$ 、V が $-0.9 \mu_B$ で、これらがフェリ磁性的な配列をしていることを示した¹⁴⁾。その後 Ishida らが局所密度近似法(Local-density Approximation : LDA 法)を用いて電子構造の計算を行い、通常のフルホイスラー合金はダウンスピンにバンドギャップを持つのに対して、 Mn_2VAl はアップスピンにバンドギャップを持つという計算結果を示した(図 1-8)¹⁵⁾。なお彼らもまた、総磁気モーメントが $1.98 \mu_B$ 、Mn が $1.44 \mu_B$ 、V が $-0.7 \mu_B$ となり、Mn と V がフェリ磁性的な配列をすることを報告している。さらに Weht らの行った密度勾配近似法(Generalized Gradient Approximation : GGA 法)を適用した、より詳細な計算結果においても同様に Mn がおよそ $1.5 \mu_B$ 、V が $-0.9 \mu_B$ となることが示された¹⁶⁾。実験的には Jiang らによって Mn_2VAl の磁気特性と結晶構造などの報告がされている¹⁷⁾。彼らはアーク溶解法によって試料を作製し、X 線回折の結果、 Mn_2VAl は格子定数 $a=5.920 \text{ \AA}$ の L2_1 構造を有していることを示し、飽和磁化は 5K において $1.94 \mu_B$ と理論計算で求められた値にかなり近い値を得た。また、キュリー温度は 760K と見積もっている。また、低温(4-60K)の領域において、Fe、Co、Ni などの通常の強磁性体の抵抗は T^2 に比例するが¹⁸⁾、ハーフメタルにおいてはこのような現象は現れないということが知られており¹⁹⁾、これが Mn_2VAl においてもみられなかった事も報告している。

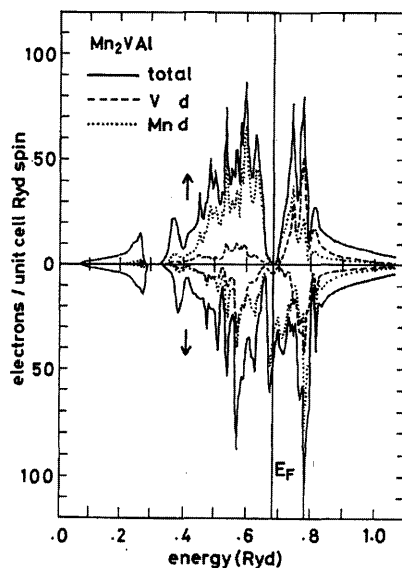


図 1-8 Mn_2VAl の状態密度図¹⁵⁾

1.4 本研究の目的

これまでに報告された Mn_2VAl はアーク溶解法等によって作製されたバルク状の試料であり、 L2_1 構造を得るために、長時間の熱処理と、多くの作製手順を必要としていた。Jiang らの場合 Mn と V と Al の混合物を Ar 雰囲気中でアーク溶解し、それをさらに Ta ホイルで包み、真空引きした石英管に封入し 850°C で 1 週間熱処理するというものである。

現在までのところ薄膜状の Mn_2VAl に関する報告はほとんどない。薄膜状であれば熱処理時間が短くて済むだけでなく、デバイスへの応用もしやすくなる。そこで今回マグネトロンスパッタ法により、薄膜状の Mn_2VAl フルホイスラー合金の作製を試みた。これによって作製手順の簡略化と時間短縮をした上で所望の結晶構造や磁気特性を得ることができないかと考えた。

本研究では基板温度を変化させて試料を作製し

- 結晶構造
- 磁気特性
- 抵抗率の温度依存
- 抵抗率の印加磁界依存
- 磁化の温度依存

等の基礎的な特性を調べ、各基板温度によってどのような状態が変化するかを総合的に判断をした。

第2章 実験方法

2.1 試料作製

2.1.1 試料作製装置

試料の作製には4元マグネトロンスパッタ装置を用いた。マグネトロンスパッタリング法とは、陰極となるターゲットから放出される二次電子を磁石(マグネット)によりターゲット近傍に束縛させ、ターゲット近傍で希ガスの電離を促進させることにより、高密度プラズマを生成させ、効率の良いスパッタリングを行う方法である。スパッタ用電源には直流電源を用い、スパッタガスにはArを用いた。膜厚は基板をターゲット上で停止する時間によって制御した。

ターゲットにはMnターゲット(Mn:99.9%)上にVチップ(V:99.9%)とAlチップ(Al:99.99%)を載せた複合ターゲットを用いた。

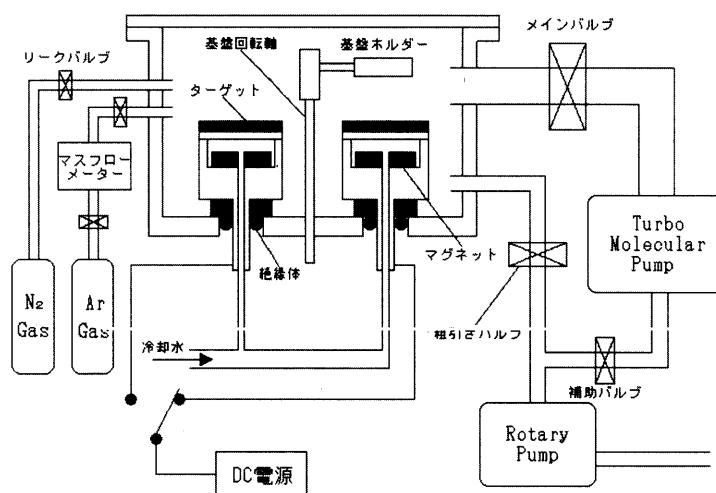


図 2-1 4元マグネトロンスパッタ装置 (アケボノ)

2.1.2 作製条件

排気にはまず油回転ポンプで 15Pa 程度まで粗引きし、その後ターボ分子ポンプを用いて、少なくとも真空到達度 5.0×10^{-4} Pa まで真空引きをした。基板には Si (111) を用いた。表面処理は行っていない。

スパッタ時の Ar ガス圧、流量、投入電力、スパッタレート、基板加熱温度は表 2-1 の通りである。

作製の手順としては、真空度 5.0×10^{-4} Pa まで到達後、所望の温度まで基板を加熱し、その後ターゲット表面の酸化膜等除去のため 10 分間プレスパッタを行い、本スパッタを行った。スパッタ終了後は直ちに加熱を止め、室温まで温度が下がった後試料を回収した。

表 2-1 スパッタ条件

Arガス圧	0.8Pa
Arガス	10sccm
ガス圧力	150mA-340V
スス圧力レート	0.875ガス
ガス	1000ガ
ガス圧力レー	200 300 350 400℃

2.2 試料評価方法

2.2.1 膜厚の測定

膜厚測定には触針式の表面粗さ測定器(株式会社東京精密 surfcom)を用いた。触針式とは、針の先に曲率半径数 μm からその 1/10 程度のダイヤモンドやサファイヤをつけた触針が、ステップの位置で上下に変化するのをサンプルの移動によって機械的、光学的あるいは電氣的に拡大して読み取るものである。

2.2.2 磁気特性の評価

磁気特性の評価には試料振動型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer : VSM) (東英工業株式会社 VSM_5 型)を用いた。測定は作製した試料を $8\text{mm}\times 8\text{mm}$ に切り出して室温にて行った。

VSM とは、試料を一定周波数、一定振幅で振動させ、それによって検出コイルに誘起される交流の誘導起電力をロックインアンプにより検出するものである。試料振動周波数は 80Hz で、最大印加磁界 10kOe にて測定を行った。この測定は相対測定であるので標準試料によって校正を行う必要があり、標準試料には、測定試料と同じ $8\text{mm}\times 8\text{mm}$ の高純度 Ni を用いた。

なお基板ホルダが反磁性を持ち、今回の測定対象の磁化がこれを無視できないオーダーであったため、試料を測定した後ホルダのみの測定も行い、これを差し引くという方法をとった。

2.2.3 結晶構造の評価

結晶構造の評価には X 線回折装置 (PHILIPS PW1830) を用いた。X 線には $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) を用い、40kV、40mA にて測定を行った。

以下に X 線回折の測定結果より結晶構造を解析する方法を述べる。

回折線の現れるべき回折角 2θ は、以下のように求められる。まず入射 X 線の波長を λ とすると、Bragg の回折条件は

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (2-1)$$

で与えられる。斜方晶系を考えた時、その格子面間隔を d 、面指数を (hkl) 、格子定数をそれぞれ a 、 b 、 c とすると、これらが満たす関係式は

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-2)$$

となる。したがって、回折角 2θ は

$$2\theta = 2\sin^{-1} \left[\frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \right] \quad (2-3)$$

となる。フルホイスラー合金は立方晶であるので、結局、

$$2\theta = 2\sin^{-1} \left[\frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}} \right] \quad (2-4)$$

で与えられる。しかし、この角度に実際に回折が起こるかどうかは結晶構造因子に起因する。フルホイスラー合金は 3 元の合金であるので、 $L2_1$ 、 $B2$ 、 $A2$ 、 $C1_b$ 構造を判別するためには、結晶構造因子が重要である。

回折線の強度は次式の結晶構造因子の絶対値の二乗に比例する。

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp 2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j) \quad (2-5)$$

ここで、 f_j は単位胞内 j 番目の原子の散乱因子で、原子の種類によって決まる量である。 u_j 、 v_j 、 w_j は j 番目の原子の座標を格子定数を単位として表した値であり、 Σ は単位胞に含まれるすべての原子の和を示す。

1.2.3 で述べたように $L2_1$ 構造は四つの面心立方格子が $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ ずつずれた構造をしているために、面指数 h 、 k 、 l がいずれも偶数の場合か、いずれも奇数の場合にのみ、回折ピークが現れる。すなわち h 、 k 、 l に偶数と奇数が混在するような面からの回折ピークは現れない。回折線が現れるのは (111) 、 (200) 、 (220) 、 (311) 等の面からである。さらに h 、 k 、 l がいずれも偶数の場合は、 $(h+k+l)/2$ が偶数になる場合と奇数になる場合に分けられる。これら 3 つの場合の回折線の強度は次のように表される。

$$h, k, l \text{ がいずれも奇数} \quad F(111) = \left| 4 \left[(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2 \right]^{1/2} \right| \quad (2-6)$$

$$(h+k+l)/2 \text{ が奇数} \quad F(200) = \left| 4 \left[f_A - f_B + f_C - f_D \right] \right| \quad (2-7)$$

$$(h+k+l)/2 \text{ が偶数} \quad F(220) = \left| 4 \left[f_A + f_B + f_C + f_D \right] \right| \quad (2-8)$$

f_A 、 f_B 、 f_C 、 f_D はそれぞれ A、B、C、D サイトを占める原子の平均の散乱因子である。 $F(220)$ は全てのサイトの散乱因子の和で表されるため、 $f_A=f_B=f_C=f_D$ である場合、すなわち原子位置に規則性がない場合であっても回折ピークが現れる。よって (220) で代表される回折線は基本線と呼ばれる。しかし、 $F(111)$ と $F(200)$ は差の項を含むためそのようにはならず、原子位置に規則性がなければ回折線は現れない。このような回折線を超格子線と呼ぶ。フルホイスラー合金の

結晶構造を評価する場合、(200)回折線は少なくとも B2 構造を含む事を示し、(111)回折線は L2₁ 構造を含む事を示す。

仮に L2₁ 構造を達成できたとすると、表 2-2 に示すような角度に回折線が現れるはずである。なお、格子定数には Jiang らがアーク溶解法で作製した Mn₂VAI の 5.920 Å を用いて計算した。

表 2-2 L2₁ 構造を有する Mn₂VAI において現れる回折線

面指数	面指角度[deg]	
(111)	26.05	L2 ₁
(200)	30.17	B2
(220)	43.19	度本線
(311)	51.13	L2 ₁
(222)	53.58	B2
(400)	62.73	度本線

※格子定数は 5.920 Å で計算

2.2.4 組成の評価

組成分析には電子プローブ微小分析装置(Electron Probe Microanalyzer : EPMA)(日本電子株式会社 JXA/8900)を用いた。EPMA とは電子線を試料に照射した際に現れる特性 X 線を測定することで、電子線が照射されている微小領域の構成元素の検出や同定、各構成元素の比率(濃度)を非破壊で分析するものである。特性 X 線は元素固有の波長をもつため、これを分光することで元素を同定することができる。また特性 X 線の強度を測定することで比率を知ることができる。

今回作製した試料の組成はおおよそ Mn₅₁V₂₅Al₂₄ であった。

2.2.5 抵抗率の印加磁界依存、および低温温度特性の測定

磁気抵抗効果の測定は、8mm×2mm の試料に超音波ワイヤボンダ(超音波工業株式会社 USW-5Z60K)を用いて端子をとり、四端子法を用いて測定を行った。端子間距離は 2mm で電流値は 10mA、室温にて行った。

抵抗率の温度特性の測定方法は磁気抵抗効果の測定方法と同じである。測定時には、ジュール・トムソン効果を利用した極低温冷却器(MMR Technologies, Inc. 製)を用い、約 180K まで冷却した。

第3章 実験結果

3.1 結晶構造

図 3-1 に各基板温度で成膜した試料の X 線回折の測定結果を示す。 $T_S=RT$ の試料においては Si 基板に起因する回折ピーク以外はみられずアモルファス構造になっていることがわかる。しかし基板温度 43.5deg 付近において $T_S=200^\circ\text{C}$ からわずかに回折ピークが現れ始め、 $T_S=300^\circ\text{C}$ と $T_S=350^\circ\text{C}$ の試料においてははっきりと現れている。このことから $T_S=200^\circ\text{C}$ 付近から結晶化が始まっていることがわかる。Jiang らがアーク放電法で作製した $L2_1$ 構造を有する Mn_2VAI の基本線は 43.19deg であり(表 2-2)、今回得られた値に比較的近い値になっている。これらの回折ピークが Mn_2VAI 起因する基本線(220)であると仮定して計算した、各基板温度での回折角度と、格子定数を表 3-1 に示す。

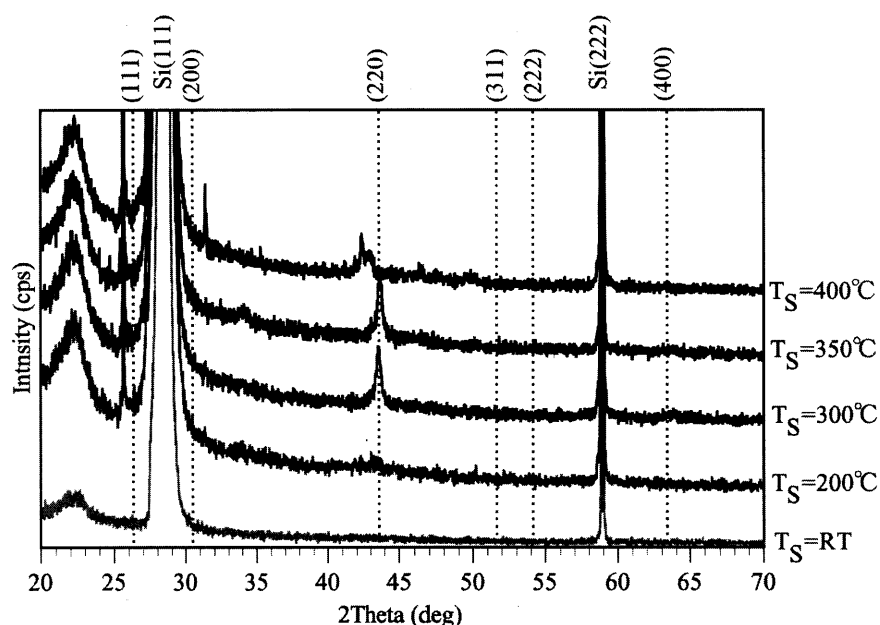


図 3-1 Si(111)/ Mn_2VAI 1000 Å の X 線回折パターン

表 3-1 (220)回折角度と格子定数

基板温度[°C]	(220)回折角度 2θ [deg]	θ 子定数[θ]
RT	-	-
200	43.3	5.91
300	43.60	5.867
350	43.70	5.854
400	(43.1)	(5.932)

$T_S=200$ から 350°C の範囲で基板温度上昇とともに回折ピークは高角側にシフトし、格子定数が減少していることがわかる。しかし、 $T_S=400^\circ\text{C}$ の試料はこの傾向から逸脱し、低角側の 43.1° に回折ピークが現れている。また、これに隣接した 42.38° と、さらに 31.39° においても回折ピークが現れている。なお、これらのピークのうちの一つを Mn_2VAl に起因するピークだと仮定しても一貫性のある組み合わせはない。例えば 31.39° に現れた回折ピークを仮に Mn_2VAl の(200)面からの回折ピークだと仮定すると、(220)面からの回折ピークは 44.99° に現れるはずであり、どちらもこれにあてはまらない。

さらに図 3-2 に示すように、 $T_S=350^\circ\text{C}$ 以下の試料は金属光沢を有するが、これに比べ $T_S=400^\circ\text{C}$ の試料には光沢が少なかった。したがって、これらのことから少なくとも一種以上は Mn_2VAl 系以外の結晶ができていられると思われる。可能性としては、チャンバーから試料を取り出した際に酸化物ができたことや、Mn、V、Al それぞれが単体として結晶化したこと、あるいは合金化したこと等が考えられる。これらを考慮すると、 42° 付近に回折ピークが現れる候補としては、AlV、MnV、 V_2O_3 、 $\alpha\text{-Mn}$ 、V 等が挙げられるが、定かではない。

以上をまとめると、 $T_S=300^\circ\text{C}$ と $T_S=350^\circ\text{C}$ の試料においては(220)面からと思わしき回折ピークを観測したが、どの基板温度の試料においても B2 構造を示す(200)面からの回折ピークや、 L2_1 構造を示す(111)からの回折ピークは確認することはできなかった。 $T_S=400^\circ\text{C}$ の試料に関しては Mn_2VAl 合金系以外の結晶ができていられる可能性があると思われる。

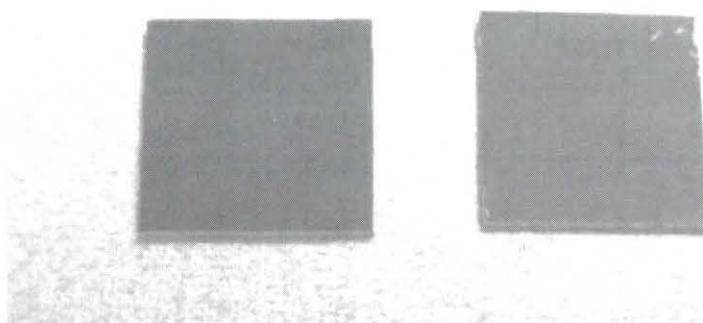


図 3-2 $T_S=\text{RT}$ (左) と $T_S=400^\circ\text{C}$ の試料表面

3.2 磁気特性

図 3-3 に各基板温度で成膜した試料の磁気特性の測定結果を示す。 $T_S=\text{RT}$ から $T_S=200^\circ\text{C}$ までの試料においては磁化は見られなかったが、 $T_S=300^\circ\text{C}$ と $T_S=350^\circ\text{C}$ の試料においてはそれぞれ約 85emu/cc 、 68emu/cc の磁化を観測した。この結果は X 線回折で $T_S=300^\circ\text{C}$ と $T_S=350^\circ\text{C}$ の試料において Mn_2VAl 合金の基本線と思われる回折ピークを観測したことに対応しており、おそらくこの基板温度付近から何らかの規則構造ができ始めていると考えることができる。 85emu/cc 、 68emu/cc は、X 線回折の結果から見積もった格子定数から換算するとそれぞれ $0.46\mu_B/\text{f.u.}$ と $0.37\mu_B/\text{f.u.}$ に相当する。

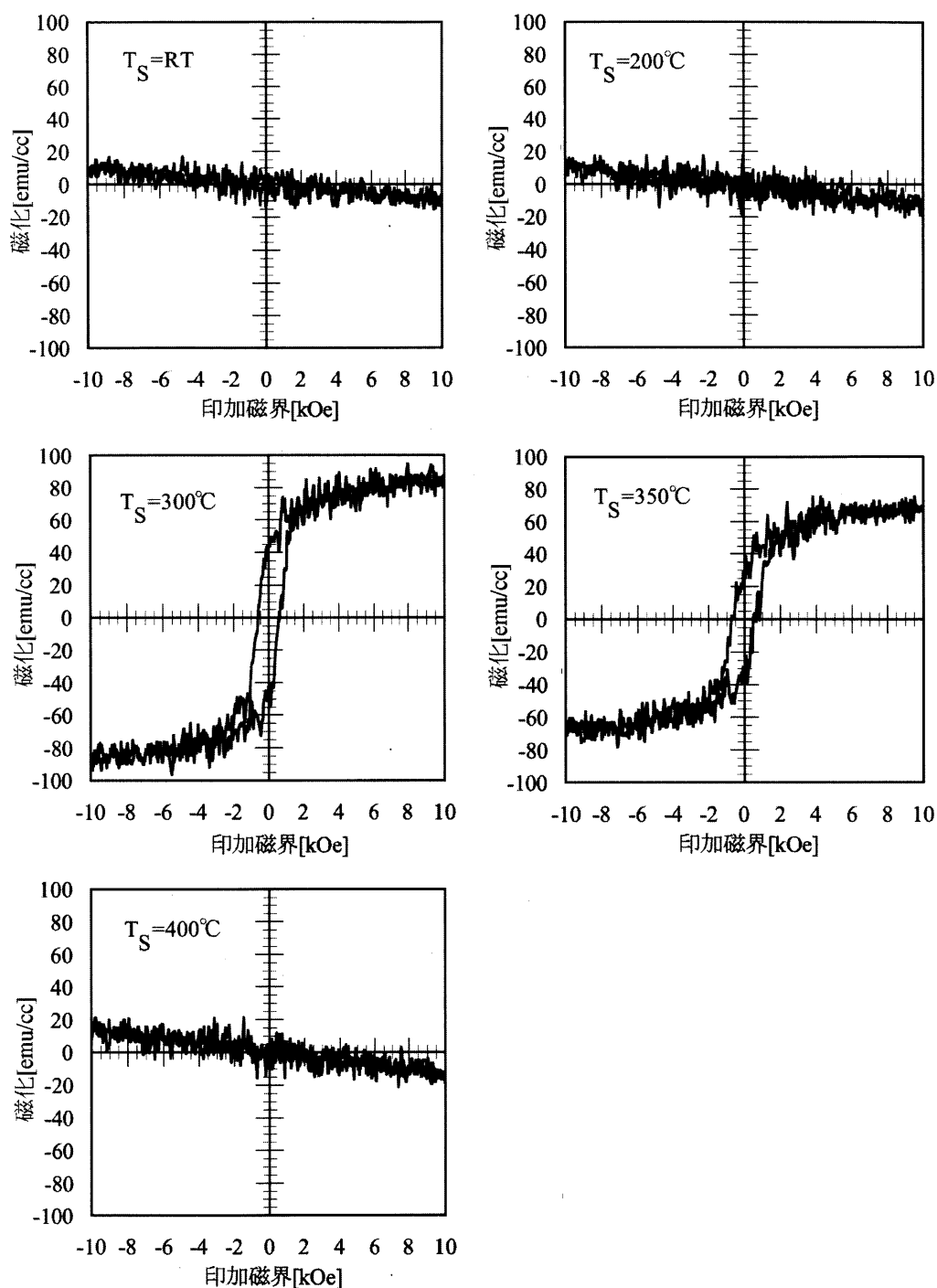


図 3-3 各基板温度で作製した $\text{Mn}_2\text{VA1}$ 1000 Å の磁気特性

$T_S = 400^\circ\text{C}$ の試料においては磁化はみられなかった。X 線回折の結果、この試料では新たな回折ピークが現れていることから、 $\text{Mn}_2\text{VA1}$ 系とは異なる、非磁性の合金の結晶ができていると予測できる。

3.3 抵抗率の低温温度特性

図 3-4 に抵抗率の温度特性の測定結果を示す。測定は $T_s=RT$ 、 200°C 、 300°C の試料を用いて行った。何らかの規則構造を有していると思われる $T_s=300^\circ\text{C}$ の試料においては、温度上昇とともに抵抗率も増加する金属的な変化を示した。しかし、 $T_s=RT$ 、 200°C の試料においては温度上昇とともに一旦抵抗率は減少し、その後増加する傾向がみられた。それぞれ、 260K 、 290K で極小となった。これはこれらの試料が半導体的な性質を有しているためだと思われる。これまでも CMS の作製においてこれに似た現象が報告されているが²⁰⁾その原因ははっきりとはわかっていない。

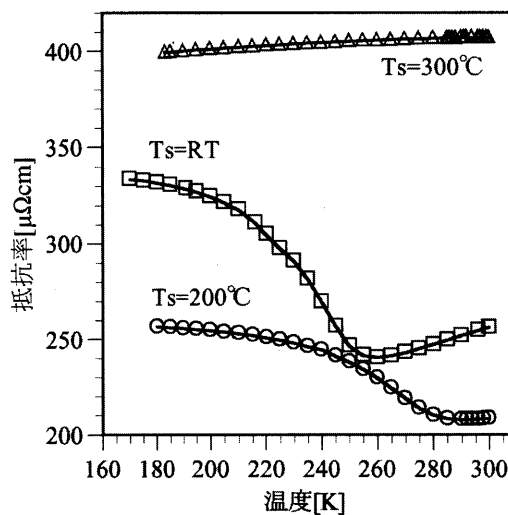


図 3-4 各基板温度で作製した Mn_2VAl の抵抗率の温度依存

3.4 抵抗率の印加磁界依存

図 3-5 に Mn_2VAl 単層薄膜の抵抗率の印加磁界依存の測定結果を示す。図 3-6 は 0 磁界における抵抗率を基準にした抵抗変化率を示している。測定は $T_s=RT$ 、 200 、 300 、 400°C の試料に対して行った。磁界は膜面内方向に印加し、電流は磁界方向に平行に流した。

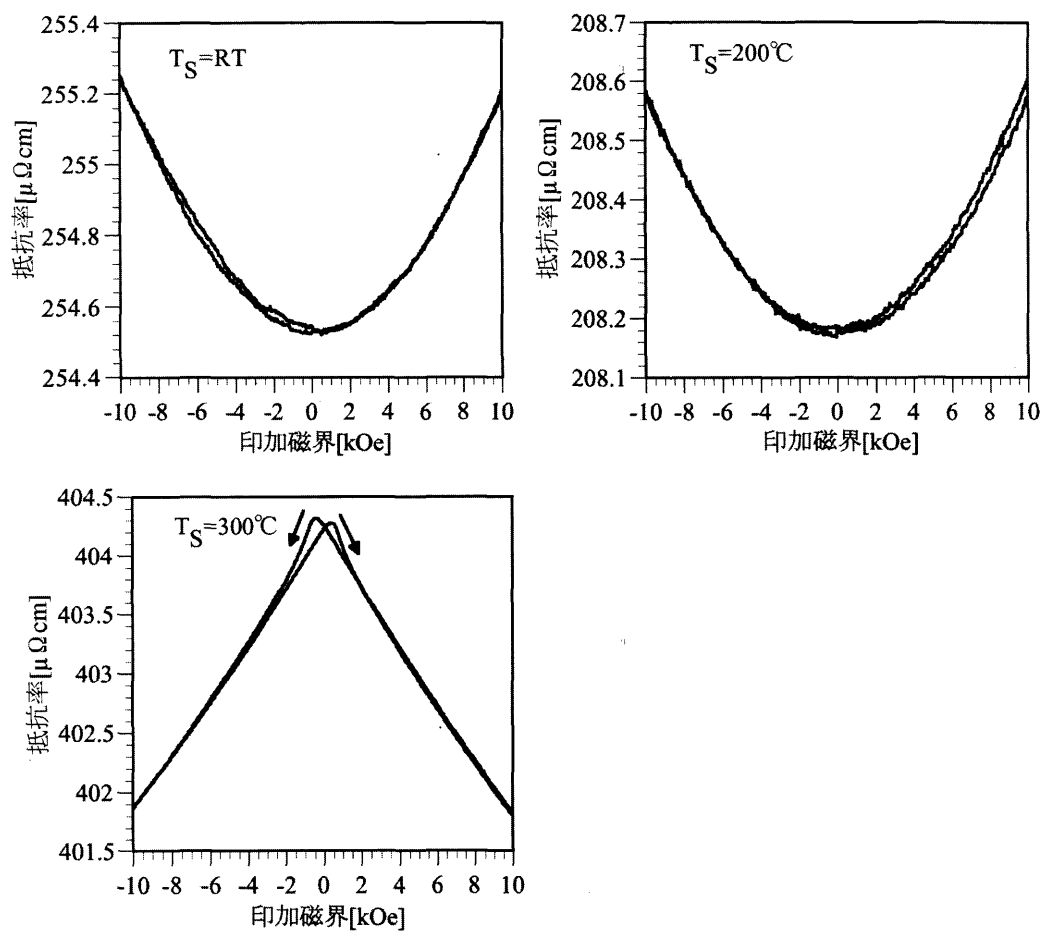


図 3-5 各基板温度で作製した Mn_2VAl の抵抗率の印加磁界依存

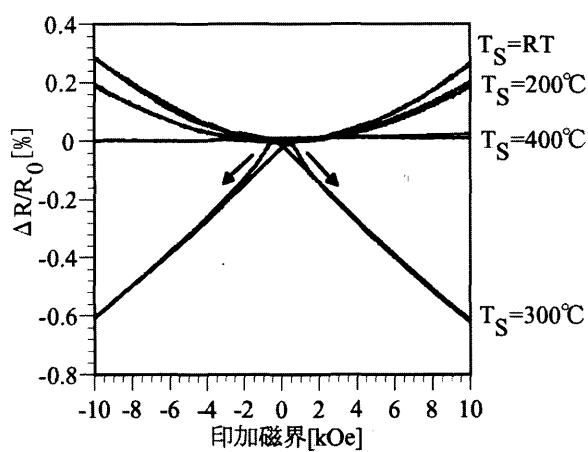


図 3-6 各基板温度で作製した Mn_2VAl の抵抗変化率

$T_S=400^\circ\text{C}$ の試料においては変化はみられなかったが、 $T_S=RT$ 、 200 、 300°C の試料においては明らかに印加磁界に依存した変化を観測した。なお、電流を磁界に対して垂直に流した場合も同様な変化を示した。

$T_S=RT$ と $T_S=200^\circ\text{C}$ の試料においてみられる変化は、印加磁界には依存しているが、この試料においては磁化は観測されておらず、磁化に依存した変化ではない。3.3 で述べたようにこれらの試料は半導体的な性質を示していることから、これはホール効果に起因した磁気抵抗効果ではないかと考えられる。

ホール効果は電子密度（キャリア密度）が小さい半導体材料でより顕著に現れるため、これが原因で起こる磁気抵抗効果は半導体磁気抵抗効果と呼ばれる。

したがって、図 3-5 で $T_S=RT$ と $T_S=200^\circ\text{C}$ の試料が示したような磁気抵抗効果がホール効果によるものであれば、これらの電子密度が通常の金属に比べ小さい、つまり半導体的な電子構造であると予測できる。

一般に磁界が弱い場合、抵抗率の変化率 $\Delta\rho/\rho_0$ は、

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto \mu_c^2 B_z^2 \quad (3-4)$$

のように変化し、磁界が強くなると、

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto \mu_c B_z \quad (3-5)$$

のように変化することが知られている。ここで μ_c はキャリアの移動度である。そこで縦軸に抵抗変化率の平方根をとった結果を図 3-7 に示す。するとグラフは直線的になり、印加磁界の二乗に比例していることがわかる。従って $T_S=RT$ と $T_S=200^\circ\text{C}$ の試料が示した抵抗変化は半導体磁気抵抗効果であると考えられる。

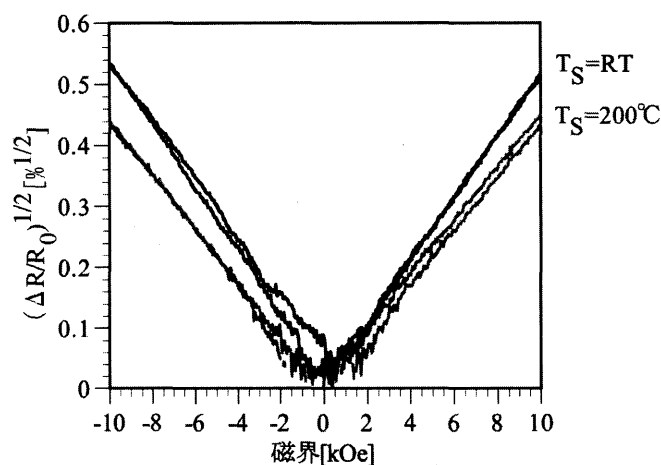


図 3-7 抵抗変化率の磁界二乗依存

$T_S=300^\circ\text{C}$ の試料においては約 0.6%の MR 比観測した。図 3-5 で示した抵抗率の印加磁界依存と、図 3-3 で示した磁気特性の拡大図を図 3-8 に示す。これをみると、保磁力付近で抵抗率が最大となっており、明らかに抵抗率は磁化状態に対応して変化していることがわかる。このような振る舞いは非磁性体中に磁性微粒子が混在したグラニューラーにおいて観測される変化によく似ている。グラニューラーの場合、磁気特性のグラフから得られる $(M/M_S)^2$ 曲線と抵抗の印加磁界依存曲線がよく一致するという報告がある²¹⁾。そこで今回の結果について、この二つの曲線を規格化し、フィッティングを行った。その結果を図 3-9 に示す。

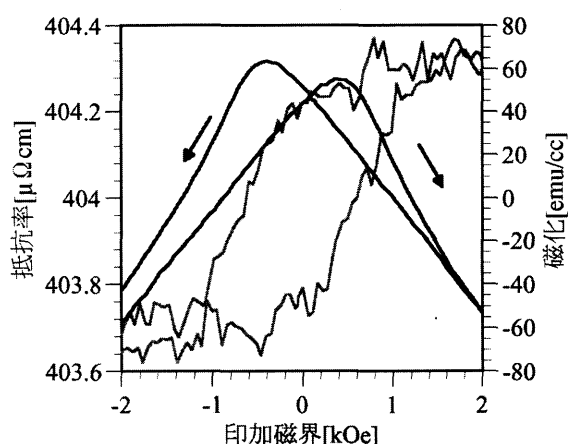


図 3-8 $T_S=300^\circ\text{C}$ の Mn_2VAI の抵抗率の印加磁界依存と磁気特性の拡大図

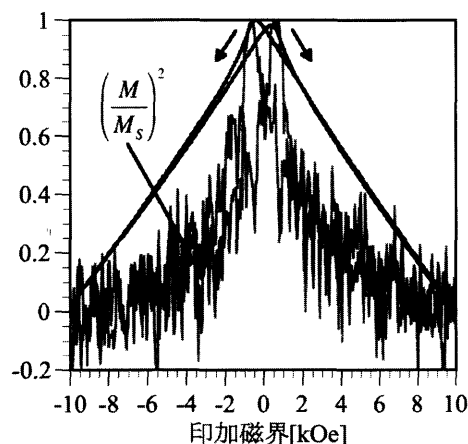


図 3-9 $T_S=300^\circ\text{C}$ の Mn_2VAI の抵抗率の印加磁界依存と $(M/M_S)^2$ のフィッティング結果

$(M/M_S)^2$ 曲線が高磁界では飽和する傾向がみられるのに対し、抵抗の印加磁界依存曲線にはそのような傾向はほとんどみられない。よって単純なグラニューラー構造とは異なっていると考えられる。印加磁界に対して飽和しにくい振る舞いは、単磁区構造をとる小さな粒子が点在するような系に由来すると思われ、飽和しやすい振る舞いは磁区構造をもつ比較的大きな粒子の存在を示していると考えられる。よって、X 線回折の結果より何らかの規則構造ができていると思われることや、飽和磁化が理論上の値よりもかなり小さいことを考えると、 $T_S=300^\circ\text{C}$ の試料は大きさの異なる粒子が混在している状態であると予測できる。

3.5 磁化の温度特性

キュリー温度を見積もるため、最も飽和磁化の大きかった $T_S=300^\circ\text{C}$ の試料を用いて温度特性を行った。その結果を図 3-10 に示す。磁化は温度上昇とともに単調に減少し、この結果より、キュリー温度は約 850K と見積もった。この値は過去に Jiang らがアーク溶解法で作製したバルク状の試料の値 760K に比べやや高い値になった。

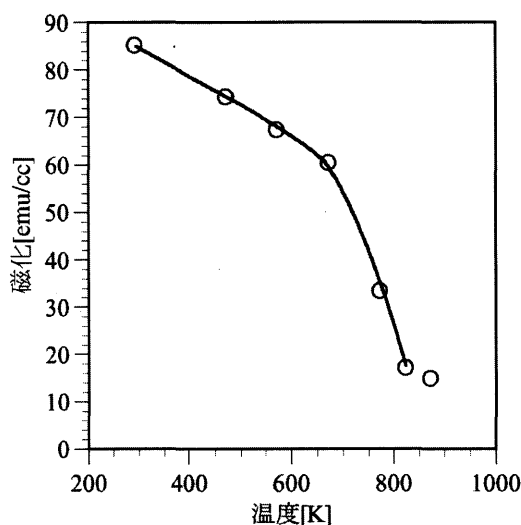


図 3-10 $T_S=300^\circ\text{C}$ で作製した Mn_2VAI の磁化の温度特性

3.6 基板温度上昇に伴う構造の変化予測

図 3-11 に、3 章で述べた実験結果から推察される各基板温度での構造の模式図を示す。想像に依る所が多いが、以下この図の考察について説明する。

$T_S=RT$ においてはアモルファス構造で半導体的性質を有している。 $T_S=200^\circ\text{C}$ においては、わずかではあるが基本線と思わしきピークがみえているため、微粒子状に規則化した部分ができはじめていると考えられるが、以前として半導体的な性質をもつ成分が支配的であるため、抵抗率の温度依存や磁界依存は $T_S=RT$ に似た変化を示したと思われる。 $T_S=300^\circ\text{C}$ になると基本線がはっきりと現れ、磁化も観測できたため、少なくとも B2 構造の Mn_2VAI ができており、これが半導体成分中に分散している状態だと予測した。この予測は抵抗率がグラニュー構造の試料で観測される変化に似た振る舞いを示したことに由来する。しかし $(M/M_S)^2$ 曲線とは一致しなかったため、磁区構造をつくるような比較的大きな粒子も混在しており、これが主に磁化に寄与していると予想した。さらに基板温度を上昇させれば規則化が進む、あるいは規則化した微粒子が増加することで磁化も増加するとの期待に反して $T_S=400^\circ\text{C}$ では磁化は観測できず、X 線回折の結果をみると Mn_2VAI 系以外の結晶ができているようであった。また低い温度で成

膜した試料に比べ、金属光沢が少なくなっており、これはおそらく成長した粒子が大きくなり表面の平坦性を悪化させたためではないかと思われる。したがって表面積が増加し、酸化物ができてしまっているとも考えられる。

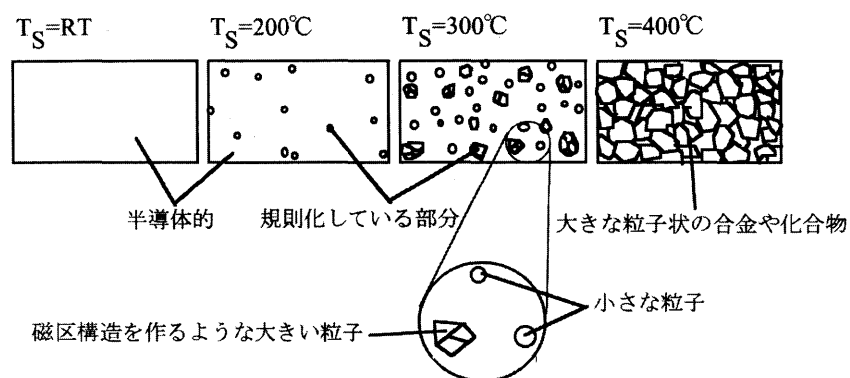


図 3-11 基板温度による構造変化の推察

第4章 総括

本研究では、マグネトロンスパッタ法により、過去に報告例のない薄膜状の Mn_2VAI を作製した。基板温度は室温から 400°C まで変化させ、結晶構造、磁気特性、抵抗率の温度依存と印加磁界依存等を評価した。以下、各基板温度別に結果のまとめを記す。

□ $T_s = \text{RT}$ 、 200°C

X線回折の結果、 $T_s = \text{RT}$ の試料においては回折ピークはみられず、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ の試料においてもわずかな回折ピークしかみられなかったため、どちらの試料もほぼアモルファス構造であるといえる。磁気特性の測定においても磁化は観測されなかった。 180K 程度から室温において抵抗率の温度特性を測定した結果、両者とも一旦温度上昇とともに抵抗率は減少し、その後上昇するという半導体的な変化を示した。さらに抵抗率は磁界の二乗に比例した変化を示した。これはホール効果に起因した磁気抵抗効果とみられ、キャリア密度の低い材料でより顕著に現れる現象であるため、このことから半導体的な電子構造を有していると予測できる。なお、この MR 比はそれぞれ $T_s = \text{RT}$ の試料が約 0.3% 、 $T_s = 200^\circ\text{C}$ の試料が約 0.2% であった。

□ $T_s = 300^\circ\text{C}$

X線回折により 43.60° にはっきりとした基本線を観測し、これを Mn_2VAI の (220) 面からの基本線であると考え、格子定数は 5.867\AA と見積もった。また磁気特性の測定の結果、 85emu/cc の磁化を観測した。これは格子定数を用いて換算すると $0.46\mu_B/\text{f.u.}$ である。このためこの温度では部分的に少なくとも B2 構造ができていると思われる。抵抗率は温度上昇に伴って増加する金属的な性質を示した。また明らかに磁化状態に依存した抵抗変化を観測した。保磁力付近で抵抗が最大となり、印加磁界の増加とともに減少したが、非常に飽和しにくい振る舞いを示した。これがグラニュー構造の試料にみられる変化に似ているため $(M/M_s)^2$ 曲線とフィッティングを行ったが一致しなかった。よって、小さな粒子だけでなく、磁区構造をつくるような大きな粒子も混在して分散している状態にあり、主に小さな粒子が磁気抵抗効果をもたらし、大きな粒子が磁化に寄与していると予測した。MR 比は約 0.6% であった。最も飽和磁化の大きかったこの試料を用いて磁化の温度特性を行った結果、キュリー温度は約 850K であった。アーク溶解法によって作製されたものに比べやや高い値となった。

□ $T_s = 400^\circ\text{C}$

$T_s = 300^\circ\text{C}$ の試料において一部規則構造ができていると考え、基板温度上昇とともに規則化が進み、飽和磁化も増加すると期待したが、温度磁気特性の測定の結果磁化はみられなかった。また X線回折により $T_s = 300^\circ\text{C}$ 以下の試料にはみられなかった回折ピークが現れたため、 Mn_2VAI 系以外の結晶ができていると考えられる。また金属光沢が少ないことを考えると、表面の平坦性が失われている可能性が考えられる。

今後の方針

本研究で得られた最大の飽和磁化は、 $T_s=300^{\circ}\text{C}$ の試料での $0.46\mu_B/\text{f.u.}$ であり、理論上の値 $2\mu_B/\text{f.u.}$ に比べかなり小さかった。これに近づけるためにはより規則度の高い結晶構造を作製する必要があると思われる。本研究の結果、より高い基板温度で成膜することが策の一つだと期待できるが、 $T_s=400^{\circ}\text{C}$ 以上では試料に光沢がなくなってしまう、これが粒状に成長してしまったためだと考えた。この推測が正しい場合はいかに表面の平坦性を保ったまま高い温度で成膜できるかが重要であると考えられる。したがって、試料が粒状に成長してしまう前に加熱、冷却を行うために RTA(Rapid Thermal Annealing)法を導入する等の対策が効果的である可能性がある。

また同研究室の橋本氏の研究によると、組成のずれや成膜条件（ガス圧、投入電力）が飽和磁化に大きく影響することがわかっている。よって最適な成膜条件を見いだした上で上記のような対策を講じることが必要であると思われる。

参考文献

- 1) B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri, Phys. Rev. B 43 (1991) 1297
- 2) M. Julliere, Phys. Lett. 54A (1975) 225
- 3) R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024
- 4) M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 233
- 5) J. M. D. Coey and M. Venkatesan, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8345
- 6) F. Y. Yang, C. L. Chien, X. W. Li, G. Xiao, and A. Gupta, Phys. Rev. B 63,092403 ~2001!.
- 7) K. Inomata, S. Okamura, R. Goto and N. Tezuka, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L419-L422
- 8) P. J. Webster., J. Phys. Chem. Solids. 32 (1971) 1221
- 9) Y. Sakuraba, T. Miyakoshi, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 052508
- 10) N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto and K. Inomata, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) L454-L456
- 11) N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto and K. Inomata, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 252508
- 12) B. Balke, G. H. Fecher and Claudia Felser, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 242503
- 13) I. Galanakis and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429
- 14) H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi, and N. Kazama, Trans. Jpn. Inst. Met. 24 (1983) 265
- 15) S. Ishida, S. Asano, and J. Ishida, J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 2718
- 16) Ruben Weht and Warren E. Pickett, Phys. Rev. B 60 (1999) 13006
- 17) C. Jiang, M. Venkatesan and J. M. D. Coey, Solid State Commun. 118 (2001) 513
- 18) G.K. White, S.B. Woods, Philos, Trans. R. Soc. Lond. A 251(1958) 273
- 19) J.S. Moodera, D.M. Mootoo, J. Appl. Phys. 76 (1994) 6101
- 20) Keewon. Kim, Soon-Ju Kwon, and Tae-Wan Kim, Phys. Stat. Sol 241 (2004) 1557
- 21) C. L. Chien, John Q. Xian, and J. Samuel Jiang, J. Appl. Phys. 73 (1993) 5309

謝辞

本研究を遂行するにあたって、御生前中の確なご指摘をいただくとともに、いつも温かく見守ってくださった同学部教授 工学博士 塩見繁先生に深く感謝いたします。

本研究の遂行、PC の復旧、工夫を凝らした講義、更に何度もお馳走になったりと、大変お世話になった同学部准教授工学博士 小林正先生に深く感謝いたします。

各種実験装置の取り扱いをはじめ、本研究の遂行、本論文の作成、ならびに学会発表に際して、時に厳しく時に優しくご指導御指導を賜った、同学部助教工学博士 藤原裕司先生に深く感謝いたします。

日常の実験における様々な面でサポートして頂き、いつも明るく接してくださった、同学 文部技官 前田浩二氏に深く感謝いたします。

最後になりましたが、橋本有史氏をはじめ、共に研究に励んだナノエレクトロニクス研究室 在学生に深く感謝いたします。