



ハーフメタル強磁性粉体の PMR 効果を利用した新型磁気センサ素子の開発

課題番号：16360200

平成 16 年度～平成 17 年度科学研究費補助金
(基盤研究(B)) 研究成果報告書

平成 18 年 3 月

研究代表者 角田 匡 清
東北大学大学院工学研究科助教授

は し が き

今日のマイクロコンピュータの発達、様々な機器の自動化・高機能化を実現する反面、我々を取り巻く環境を正確に把握するためのセンシング素子に、従来不可能と考えられていたような過酷な環境下での動作を要求している。例えば、ハイブリッドカーや燃料電池車に代表される高効率・低公害を必須条件とする最先端の自動車においては、燃焼管理・速度管理・発電によるエネルギー回収等に対して、温度検知は基より、回転検知も極めて重要な要素となっている。回転検知には、非接触型磁気センサーが広く用いられるが、激しい振動、周囲からの電磁ノイズ等、車載環境はセンサーにとって極めて過酷な環境である。

このような磁気センサーとしては、従来パーマロイ薄膜のような強磁性体の異方性磁気抵抗 (AMR) 効果 (電流と磁界の方向の違いにより薄膜の電気抵抗が変化する現象; 最大のもので数%の抵抗変化率) を利用した素子が用いられてきたが、振動、電磁ノイズ等に対抗するためには、より磁気抵抗変化率の大きな材料を用いて、S/N 比を改善することが今後一層重要となる。近年、強磁性層/絶縁層/強磁性層の人工構造を有する積層膜で発見されたトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果は、AMR 効果に比して約 10 倍の抵抗変化率を示し、かつ、強磁性層材料の選定によって低磁界で動作させることが可能なため、高感度磁界センシング素子への応用が期待できる。事実、Co-Fe/Al-O/Co-Fe の積層構造を持つトンネル磁気抵抗 (TMR) 素子は、室温環境下で数 Oe 程度の低磁界印加によって、約 60 ~ 70 % の磁気抵抗変化率を示す。TMR 効果は、極薄の絶縁層をトンネル伝導する電子のトンネル確率が、両側の強磁性電極層のスピンの分極率によって変化する現象に起因しているため、強磁性電極層として、スピンの分極率 P ($0 \leq P \leq 1$) の大きな材料を用いることができれば、磁気抵抗変化率は原理的には無限大まで増大させることが可能である。

本研究では、分極率 $P = 1$ を有するハーフメタル強磁性体を用い、かつ従来の積層膜型の素子形態を微粒子成型体構造とすることによって、従来に比して、極めて高い感度を有する新しい磁気センシング素子の材料開発を行うことを目的とした。

本研究の特色は、従来型の磁気センサーならびに TMR 素子が薄膜もしくは積層膜の形態でその特性を導出しているのに対して、ハーフメタル強磁性体の粉末を成型し

た構造体において、巨大な磁気抵抗変化率を導出しようとするところにある。ハーフメタル強磁性粉末の構造体におけるトンネル磁気抵抗効果 (Power MagnetoResistance; PMR 効果) は、ハーフメタルに CrO_2 を用いた系で低温での原理確認がなされている (J. Dai and J. Tang, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6763 (2001))。本研究が意図する粉末成型体高感度磁気センシング素子は、薄膜プロセスを用いないため、作製が容易かつ安価であることに加え、センサー形状が自由に設計可能である特長を有するため、例えば同心円筒形に成型したセンサー素子表面に電極形成を行うことで、車軸の回転検出に適したセンサーが直ちに得られるなどの工学適用性が極めて高い。

強磁性トンネル接合膜は、現在不揮発性磁気メモリ (MRAM) 素子ならびに次世代ハードディスク用再生ヘッド素子としての実用化を正に目前に控え、現在は、更なる性能向上のための磁気抵抗変化率向上を目的として、強磁性層にハーフメタル強磁性体の大きなスピン分極率 (P) を用いようとする研究が、国内外を通じ盛んに行われている。しかしながら、このような積層膜型の TMR 素子では、ハーフメタル表面の大きなスピン分極率を損なうことなく極薄のトンネル障壁 (絶縁層) を形成することが困難なため、研究が遅々として進んでいないのが現状である。これに対して本研究が目指す CrO_2 粉末を用いた PMR 素子では、ハーフメタルである CrO_2 粉末の表面に自発的に形成される Cr_2O_3 層が良好なトンネル障壁となるため、 CrO_2 粉末をパッキングするだけでハーフメタル強磁性体/絶縁層/ハーフメタル強磁性体の接合が成型体内部に形成され、大きな磁気抵抗変化率を示す構造体が比較的容易に実現できる。この意味で本研究は、薄膜形態の TMR 素子を粉末成型体の PMR 素子とすることで、ハーフメタル強磁性体のポテンシャルをいち早く磁界センサー素子に応用することを目的とした実用的研究と位置づけられる。

本研究成果報告書が、磁気物性工学、薄膜工学、磁気記録工学等の分野における今後の発展に対して、少しでも寄与することを願ってやまない。

研究組織

研究代表者：角田匡清（東北大学大学院工学研究科助教授）

研究協力者：佐藤哲也（東北大学大学院工学研究科博士前期課程）

交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成16年度	6,400,000	0	6,400,000
平成17年度	7,800,000	0	7,800,000
総計	14,200,000	0	14,200,000

研究発表

（1）学会誌等

- ① 佐藤哲也、角田匡清、張其武、バラチャンドラン・ジャヤデワン、高橋研、
“メカニカルアロイング法によって作製した(Cr-M)O₂粉末のPMR効果”，
日本応用磁気学会誌，28 (3), 360-363 (2004).
- ② M. Tsunoda, T. Sato, Q. Zhang, B. Jeyadevan and M. Takahashi,
“Intergranular Tunneling Magnetoresistance of Mechanically Alloyed
(Cr-M)O₂ Powder Compacts”,
IEEE Trans. Magn., 41, 3400-3402 (2005).

（2）口頭発表

- ① 角田匡清、佐藤哲也、張其武、バラチャンドラン・ジャヤデワン、高橋研
“メカニカルアロイング法によって作製した(Cr-M)O₂粉末のPMR効果”，
第28回日本応用磁気学会学術講演会，22pC-8，2004年9月21日～24日
(沖縄)
- ② M. Tsunoda, T. Sato, Q. W. Zhang, B. Jeyadevan, and M. Takahashi,
“INTERGRANULAR TUNNELING MAGNETORESISTNCE OF
MECHANICALLY ALLOYED (Cr-M)O₂ POWDER COMPACTS”，
International Magnetism Conference, ES-03, April 4-8, 2005 (Nagoya)

研究成果

第1章 はじめに

磁気ランダムアクセスメモリ

現在，ユビキタス・ネット時代の到来に伴い，高速・低消費電力・不揮発メモリの必要に迫られ，従来の SRAM, DRAM, FLASH という固体メモリのヒエラルキーピラミッドが崩壊されようとしている．携帯情報機器などは，ますます小型で高性能の計算処理能力が求められており，CPU とメモリを一つのチップに集積したシステムオンチップが必須となっている．このような状況の中，近年スピントロニクスと呼ばれる研究領域が非常に注目を浴びている．これまで，電荷の自由度がもたらす電気伝導や光学特性はトランジスタやレーザなどに利用され，スピンの集団は磁化としてハードディスクなどの磁気記録として利用されてきた．しかし，もし電子レベルにおいて電荷とスピンの結合を利用することができれば，電荷がもたらす電氣的・光学的機能と，スピンのもたらす磁氣的機能を結合させた新しい機能材料や機能デバイスが可能になると期待され，最近では新現象・新材料・新機能探索の基礎的な研究から具体的な応用まで幅広い研究が行われている．

その応用例としては不揮発性メモリや高感度磁界センサ，高集積回路などへの応用が挙げられ，中でも不揮発性のメモリである MRAM(Magnetic Random Access Memory)はスピントロニクスの中で最も実用化に近いデバイスであるとされ注目を浴びている．

MRAM が注目されている理由は，不揮発，高密度，高速読み出し/書き込み無

限回書き換え可能などの高い潜在ポテンシャルを有しているからである。HDD(ハードディスクドライブ)では 63 Gbit/inch²の 1 bit 当たりの面積は 0.01 μm²/bit であり、現状の DRAM の面積 0.2 μm²/bit に比べ非常に小さく、磁性体を用いた MRAM 大容量化の可能性を示している。また、DRAM はセルを微細化すればするほどキャパシタからのトンネル電流が生じる確率が増大し、リーク電流が増加してしまう。現在でも、このリークの問題は存在し、DRAM では各メモリセルに周期的に再書き込み(リフレッシュ動作)を行っている。この問題も、不揮発性メモリを用いれば本質的に解決できる。このように、MRAM は現在商品化されている DRAM 並みの高密度性と ROM の不揮発性、SRAM の高速性をあわせ持つ Universal Memory を実現する可能性を秘めている [1][2]。

MRAM は、マトリックス状に配線されたビット線(BL)とワード線(WL)の交点に TMR(Tunnel Magnetoresistance)薄膜を用いた MTJ(Magnetic Tunnel Junction)素子が配置された構造[3][4]を持つ (図 1-1)。MTJ 素子は、2つの強磁性層で絶縁層を挟んだ強磁性層/絶縁層/強磁性層の三層構造からなる。強磁性層は、遷移金属磁性元素(Fe, Co, Ni)またはそれらの合金(Co-Fe, CoFeNi または NiFe など)が用いられ、通常 10 nm 以下の厚さからなる。メモリ情報は強磁性体のスピンの向きにより保存され、2つの強磁性体の向きが相対的に平行か反平行かで、メモリ情報の“1”, “0”を規定することができる。通常、2つの強磁性体の相対的なスピンの向きが反平行の時、スピンの向きが平行の時と比べて電気抵抗の値が大きい。この磁気抵抗効果を利用して“1”, “0”の違いを読み出すことができる。従って、強磁性層の 1 層はスピンの方向を固着し反転しにくいように設計される。その方法としては、反強磁性層(FeMn, IrMn, PtMn, NiMn など)を一方の強磁性層に付与した交換結合型(spin-valve type)[5][6][7][8]が用いられる。spin-valve type のセル構造において、反強磁性層で固着された強磁性層は通常、固着層(Pinned layer)と呼ばれ、もう一方の強磁性層は自由層(Free layer)と呼ばれている。情報は自由層に記録され、自由層が固着層に対して平行か反平行かで“1”, “0”が規定される。従って、読出しは MTJ 素子に電流を流し、MR 効果を利用して MTJ 素子の抵抗が大きいか小さいかを判定して行う。書き込みは、各配線に流したパルス電流が作る合成磁場によって、交点の MTJ 素子のスピンを反転させ、そのスピンの向きにより“1”, “0”を規定して行う [2]。

この MRAM の開発はここ数年急速に進歩し、米 Motorola Inc. が 1 CMOS+1 TMR アーキテクチャを用いて 2004 年に 4 Mbit, < 10 nsec. の高速 MRAM の市場投入を、米 IBM Corp. ・独 Infineon Tech. AG. が単純マトリクス型のアーキテクチャを用いて 2004 年に 256 Gbit 大容量, 中～低速 MRAM の市場投入計画を発表している。しかし、その実現のためには技術的な課題がまだ山積している[9]。特に、Gbit 級の超大容量・高速動作を併せ持つ理想的な不揮発メモリを実現するには少なくとも、スイッチング磁界低減およびスイッチング磁界ばらつきの低減や、使用バイアス電圧における大きな MR 比の確保および諸特性のばらつきの低減などといった TMR 薄膜の課題を解決する必要があるとされている[10]。

ハーフメタルの MRAM への応用

上で述べたような TMR 薄膜の課題を解決する方法として、高 MR 比の導出が挙げられる。一般に、MTJ 素子における上部および下部の強磁性層の分極率をそれぞれ P_1 , P_2 とすると、TMR 比は次式のように与えられることが知られている[12]。

$$\text{TMR ratio} = 2 P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2)$$

Fe, Co, Ni などの遷移金属磁性元素の分極率はたかだか 50% であるため、TMR 比の理論的な限界は約 70% となる[13]。従って、さらなる MR 比の向上には新規な材料を用いる必要があり、その一つとして理論的に完全にスピン分極しているとされるハーフメタルが挙げられる。ハーフメタルは 1980 年代初め R. Groot らによって発見された[11]。ハーフメタルはアップスピンの状態密度が金属的でフェルミ準位上に状態密度が存在するのに対し、ダウンスピンの状態密度は絶縁体的でフェルミ準位がエネルギーギャップ内に位置している。このようにハーフメタルは電気伝導に寄与する電子のスピンのどちらか一方の状態に完全に偏極したものである。このハーフメタルは、その性質からスピントロニクスへの応用が期待されている。ここで、例えばどちらか一方の強磁性体だけでもハーフメタルに置き換えることができれば、MR 比は 3 倍近く

はね上がり、ハーフメタルのみで MTJ を作製することができれば、理論上は TMR 比が無限大となり、電流のスイッチングを外部磁場によって制御することが可能となる。たとえ分極率が 100%に達しなくともハーフメタルは従来の金属に比べ十分高い S/N 比を与えることができると考えられ、より低電圧で動作し、速度の速いデバイス構築が可能となる。ここで、これまで報告された代表的なハーフメタル材料の実験より得られた分極率、キュリー温度、磁気モーメントを表 1.1 に示す。さまざまなハーフメタル材料が報告されているが、上式より、MR を向上させるためにはより分極率の大きな材料が好ましいため、それらの分極率を比較すると CrO_2 が 90%と大きな分極率を示していることが判る。そこで、本研究ではこの CrO_2 に着目して実験を展開した。

CrO₂ の特性と応用上の問題点

CrO_2 は 1986 年 Schwarz によるバンド計算によってハーフメタルであることが示された[17]。表 1.1 にも示したが、 CrO_2 は理論的にはもちろん、実験結果においても高い分極率がさまざまなグループによって報告されており[18][19][20]、最近では室温においても 95%という高い分極率が報告されている[21]。このように CrO_2 は非常に期待できる材料であると考えられるが、MTJ 素子への応用を考慮すると解決すべき問題点がいくつが挙げられる。図 1-2 は TiO_2 (100)単結晶基板上に作製した CrO_2 /natural barrier/Co 磁気トンネル接合素子のプロセス工程の概略図を示したものである。一般に薄膜の作製には、工業的にも簡便な手法であるスパッタリング法が用いられるが、ハーフメタルである CrO_2 薄膜は CrO_3 を出発原料とし、 TiO_2 (100)単結晶基板上で熱分解させてエピタキシャル成長させる熱 CVD 法でのみ合成が可能である[22][23]。これは CrO_2 は準安定的な相であるため、スパッタリング法による合成が困難であると考えられる。しかし、MTJ 素子への応用を考慮した場合、積層膜上への作製が必須となり、 TiO_2 などの単結晶基板を用いることはできない。また、 CrO_3 を分解させるときに必要となる基板加熱はトランジスタなどの素子を破壊してしまう恐れがある。このため、 CrO_2 を実用化するためにはスパッタリング法による合成法の確立が求められる。CVD 法を参考にすると、 CrO_3 ターゲットを用いる方法が考えられるが、 CrO_3 は潮解性が強いいためターゲット形成が困難で

あることから、本研究の第5章ではCrターゲットを用いてCrO₂を合成することを旨とした。

粉末試料を用いたMR特性の評価

CrO₂を応用する際のもう一つの問題として、キュリー温度がたかだか390 Kと低いことが挙げられる。このCrO₂のキュリー温度を上昇させる方法としては、元素添加による手法がすでに報告されている[24][25]。例えば、V, Mo, Sbなどを添加するとキュリー温度が減少する傾向が、Fe, Ru, Irなどを添加するとキュリー温度が上昇する傾向がみられ、キュリー温度を制御することが可能であることがうかがえる。しかしながら、CrO₂への元素添加はキュリー温度のみならず、磁気モーメントや格子定数などにも変化を生じさせる。特に、磁気モーメントの値が整数値からずれることから、ハーフメタル性が崩れ、MR特性の劣化が懸念される。本研究では、CrO₂に元素添加を行った場合のMR特性の変化を調べるために、CrO₂粉末でみられるPMR(Powder Magnetoresistance)効果について着目した(図1-3)。CrO₂粉末におけるPMR効果はいくつか報告されており[26][27][28]、CrO₂粒子間のトンネル現象に因るものとされている[27]。このとき、CrO₂粒子表面にはクロム酸化物の中で最も安定なCr₂O₃層が形成されており[18][27][31]、これがトンネルバリア層として機能する[27][29][30]。

一般にCrO₂粉末の作製にはCrO₃を高圧酸素雰囲気下で熱分解させる方法[32]が用いられるが、我々のグループではメカニカルアロイング法[33]による合成に成功している[34]。

メカニカルアロイング法とは固相状態の2種類以上の物質を混合させ、繰り返し機械的衝撃力を加えることで原子レベルでの混合状態へと導く方法であり、熱平衡的には合金を形成しない成分系においても合金の生成を可能にするものである。さらに、この方法は常温・常圧下でのCrO₂粒子の合成を可能にするだけでなく、他元素の添加が容易に行えるという利点を有する。そこで本研究では、このメカニカルアロイング法を用いて(Cr-M)O₂粉末の合成を行い、そのPMR効果に及ぼす元素添加の影響を検討した。

本研究の目的

上で述べたように、ハーフメタルである CrO_2 は高い分極率を有することから、MTJ 素子などスピントロニクス分野への応用が期待される。ハーフメタルである CrO_2 を強磁性体に用いることで粉末成型体素子において高い PMR 比を誘導し、キュリー温度を向上させるため CrO_2 へ元素添加を行う。本研究ではこのような磁気トンネル抵抗素子の作製を目標とし、以下の 2 つの問題に注目して検討を行った。

- ・ CrO_2 への元素添加，およびそのとき MR 特性へ及ぼす影響
- ・ 比較対称として，スパッタリング法による CrO_2 薄膜作製プロセスの確立

CrO_2 は常温常圧下において準安定相であるため、スパッタリング法による薄膜形成が難しく、現状では CrO_3 を TiO_2 単結晶基板上で熱分解させる CVD 法が用いられている。しかし、単結晶基板の使用は応用上困難であり、素子の破壊を防ぐため室温での合成が望ましい。このため、 CrO_2 薄膜をスパッタリング法によって作製する必要がある。

また、 CrO_2 はキュリー温度が低く応用上不向きであると考えられるが、これは CrO_2 へ元素添加することによって制御することができる。しかしながら、各元素による添加可能範囲やそのとき制御できるキュリー温度、また元素添加が MR 特性に及ぼす影響など、まだまだ不明な点が多く、応用上これらは検討する必要がある。

そこで、第 3 章ではメカニカルアロイング法によって $(\text{Cr-M})\text{O}_2$ 粉末の合成を行い、各元素の添加可能範囲およびそのとき制御可能なキュリー温度を明らかにする。

第 4 章では、第 3 章で合成した $(\text{Cr-M})\text{O}_2$ 粉末の MR 特性を調べ、 CrO_2 への元素添加が MR 特性にどのような影響を与えるか明らかにする。

第 5 章では、強磁性粉末成型体 PMR 効果素子に対する比較検討をおこなった。 CrO_2 を用いた MTJ 素子を作製するためのプロセス技術の開発として、スパッタリング法による CrO_2 薄膜の作製方法を検討する。特に本研究では Cr の酸化方法に重点を置き、種々の酸化法を用いて金属 Cr 薄膜を酸化させる方法、

反応性スパッタリング法, O₂ガスフロースパッタリング法, イオンアシスト O₂ガスフロースパッタリング法などを検討した.

第 6 章は本論文の結論である.

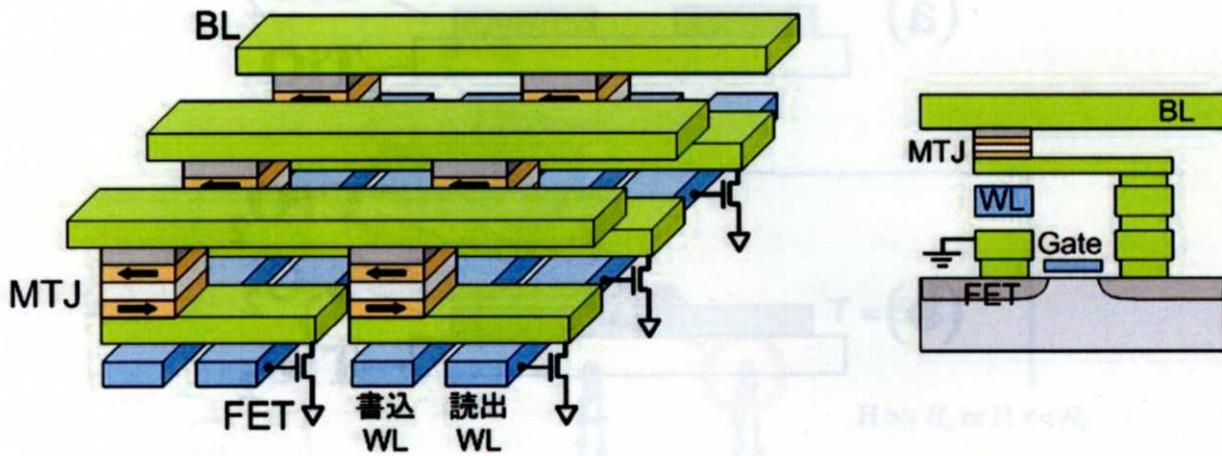


Fig.1-1 MRAM のアーキテクチャ.

表 1-1. 代表的なハーフメタル材料[19]

Material	P (%)	T_c (K)	$N^{\uparrow} - N^{\downarrow}$	Reference
Fe_3O_4	40	860	4	[14]
NiMnSb	58	730	4	[11]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	78	390	3.7	[15]
CrO_2	90	396	2	[16]

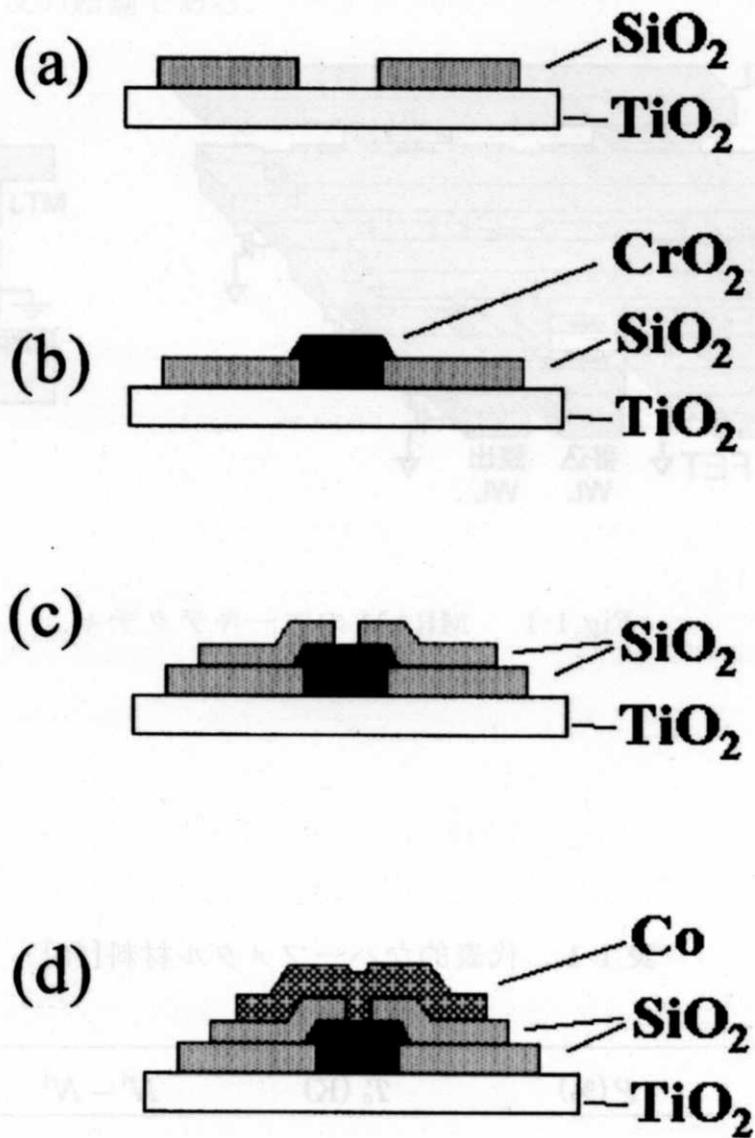


Fig.1-2 $\text{TiO}_2(100)$ 単結晶基板上に作製した $\text{CrO}_2/\text{natural barrier}/\text{Co}$ 磁気トンネル接合素子のプロセス工程の概略図.

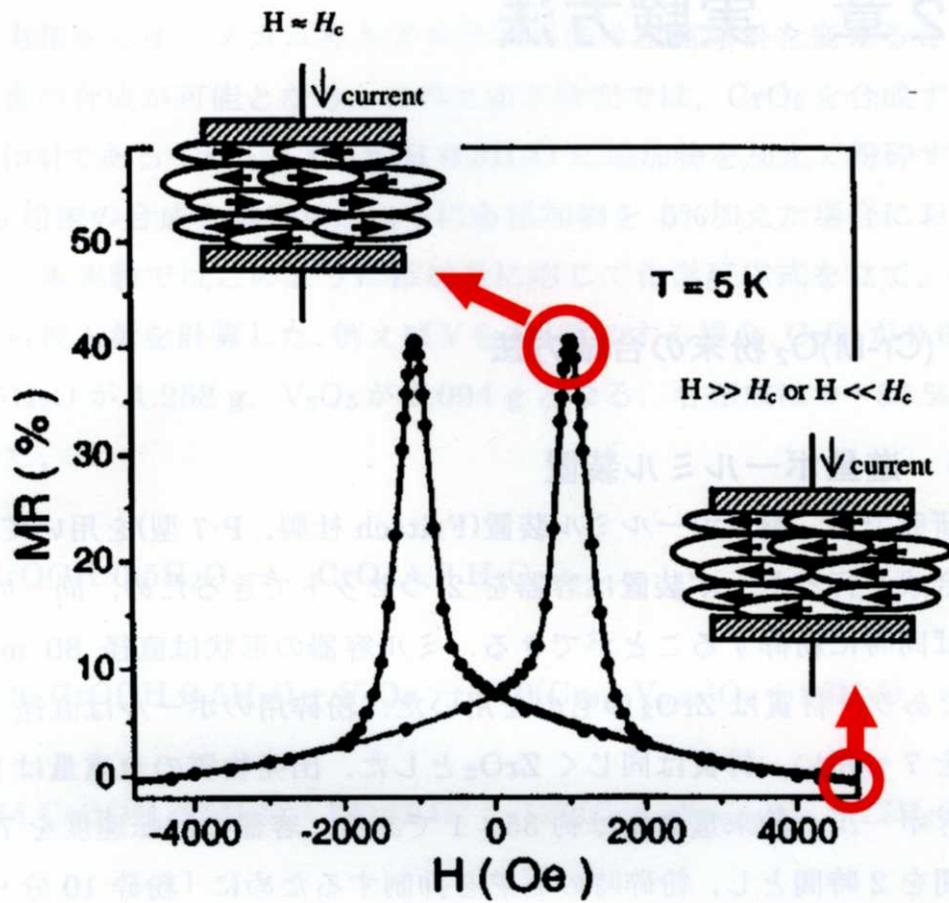


Fig.1-3 CrO₂ 粉末成型体の PMR 効果の例[28].

第 2 章 実験方法

2.1 (Cr-M)O₂ 粉末の合成方法

2.1.1 遊星ボールミル装置

本研究では、遊星ボールミル装置(Fritsch 社製, P-7 型)を用いて(Cr-M)O₂ 粉末の合成を行った。本装置は容器を 2 つセットできるため、同一の粉砕条件であれば同時に粉砕することができる。ミル容器の形状は直径 80 mm, 容積 45 cm³であり、材質は ZrO₂ のものを用いた。粉砕用のボールは直径 15 mm のボールを 7 つ用い、材質は同じく ZrO₂ とした。出発物質の全重量は 2 g とし、このときボール/粉末重量比は約 35 : 1 である。容器の回転速度を 700 rpm, 粉砕時間を 2 時間とし、粉砕時の発熱を抑制するために「粉砕 10 分・停止 10 分」という工程を 12 回繰り返している。

2.1.2 試料と合成方法

今回用いた試薬を以下に示す。本研究では CrO₂ への添加元素として Tc が減少する V, Mn, Co および Tc が増加する Fe を選択した。

CrO₃ (和光純薬工業株式会社)

CrOOH·0.5H₂O (Cr(OH)₃·nH₂O を大気中で 250°C, 1 時間の加熱処理を施し精製)

V₂O₅ (関東化学株式会社)

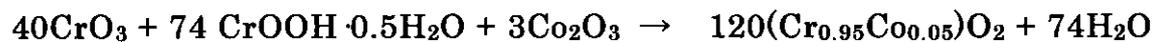
FeOOH (関東化学株式会社)

Mn₂O₃ (MnO₂を大気中で 600°C, 5 時間の加熱処理を施し精製)

Co₂O₃ (株式会社 レアメタリック)

PVA (-CH₂CHOH-)n(ポリビニルアルコール) (和光純薬工業株式会社)

次に添加方法を示す。メカニカルアロイング法は出発原料を変えることでさまざまな合金の合成が可能となる。このため本研究では、CrO₂を合成するための出発原料[34]である CrO₃と CrOOH·0.5H₂O に添加物を加えて粉砕することで(Cr-M)O₂ 粉末の合成を試みた。以下に各添加物を 5%加えた場合における反応式を示す。本実験ではこのように添加量に応じて化学反応式を立て、各試薬のモル比から投入量を計算した。例えば V を 5%添加する場合、CrO₃が 0.648 g, CrOOH·0.5H₂O が 1.258 g, V₂O₅が 0.094 g となる。各組成は 0~30 %の範囲で変化させた。



以上をふまえて、以下に(Cr-M)O₂ 粉末の合成手順を示す。

1. 洗浄した容器およびボールを十分乾燥させて水分を除去し、その後室温まで自然冷却させる。
2. 各容器にボールおよび各組成に調整した試薬を入れる。このとき、CrO₃は劇薬であり且つ潮解性を有しているため、取り扱いには十分注意する。
3. 容器にふたをかぶせ、ボールミル装置にセットする。容器は粉砕時にはずれないように十分固定する。

4. 回転速度，粉碎時間をセットして粉碎を行う．
5. 粉碎終了後，合成された粉末の回収を行う．
6. 容器・ボールなどをアルカリ溶液および洗剤を用いて十分洗浄し，乾燥させる．
7. 含有水分の除去および CrO_2 の粒成長[34]の目的で酸素フロー(500 cc/min.) 雰囲気下で 300°C ，3 時間の熱処理を施す．
8. ペレットに成形する場合は，熱処理後の粉末に 10 %の PVA(Polyvinyl Alcohol)水溶液を適量加え， 2600 kg/cm^2 のプレス圧でペレットに成形する．このとき，ペレットの形状は直径 10 mm，厚さ 1 mm となる．
9. 磁気抵抗効果を測定する場合は，成形したペレットの両面に電極として Cu を約 200 nm 成膜する．

2.2 CrO₂ 薄膜の作製方法

2.2.1 基板と洗浄方法

本研究では glass, MgO(001), TiO₂(100), Si(100)の各基板を用いた。以下に各基板の洗浄方法を示す。

glass 基板はマイクロカバーガラス(松波社製)を用いた。基板の厚みは 0.5 mm である。これをエレクトロンワックスで固定し、8×8 nm にスライディングマシンを用いて切り出している。エレクトロンワックスなどの油脂成分を除去するために以下の要領で洗浄を行った。

1. セミコクリーン 56(フルウチ化学社製)で 12 時間程度超音波洗浄する。
2. 純水でセミコクリーンを置換する。
3. メタノールで純水を置換し、その後自然乾燥させる。
4. 成膜に使うまで保管しておく。
5. 薄膜が形成される面とは反対側の面に、ダイヤモンドペンで識別用の印を書き込む。このとき左右非対称な文字が望ましい。
6. 基板をテフロン製の基板固定治具(自作)にセットする。
7. 電動パワー歯ブラシ(松下電工社製)の先端にさらしを数回巻き付けてクリップで固定する。
8. 基板に中性洗剤(ママレモン, ライオン社製)原液を数滴たらす。
9. 基板裏面は縦横各方向 15 秒, 基板表面は 45 秒間, パワー歯ブラシのバス磨きモードでこする。
10. 基板を 5 cm³ の試験管に入れ, 純水で 3 分間超音波洗浄する。
11. 中性洗剤を完全に除去するために, 同試験管中でさらに 15 分間超音波洗浄を 2 回繰り返す。
12. セミコクリーンで 15 分間超音波洗浄する。
13. 純水で 3 分間超音波洗浄する。
14. セミコクリーンを除去するために, 同試験管中でさらに純水で 15 分間超音波洗浄を繰り返す。

15. メタノールで 3 分間超音波洗浄する.
16. 脱水のためメタノールで 15 分間超音波洗浄を 2 回繰り返す.
17. 150°C に保たれている恒温槽内に試験管ごとに入れて 20 分以上保持し, メタノールを完全に除去する.
18. 恒温槽から取り出し, 大気中で自然冷却により室温まで冷やす.
19. 基板ホルダーにセッティングし, 速やかにチャンバーに入れて真空排気を行う.

MgO(001)単結晶基板(フルウチ化学社製)及び TiO₂(100)単結晶基板(フルウチ化学社製)は, 8 mm 角, 厚さ 0.5 mm のものを用いており, 脱脂及び脱水処理を以下の手順で行った. なお, 基板洗浄は本学工学研究科ミニスーパークリーンルームのクリーンベンチで行った.

1. 電子工業用(以下 EL 用と略)グレードのアセトンで 5 分間超音波洗浄を 2 回繰り返す.
2. EL グレードのエタノールで 1 分間超音波洗浄を 3 回繰り返す.
3. EL グレードの IPA(イソプロピルアルコール)で 1 分間超音波洗浄を 3 回繰り返す.
4. IPA を自然乾燥させる.
5. 高純度 N₂ ガスで基板をブローし, 完全に乾燥させる.
6. 基板ホルダーにセッティングし, 速やかにチャンバーに入れ真空をひく.

オフ角無しの Si(100)面単結晶基板は三菱マテリアルシリコン社製のものを用いた. 基板の厚みは 0.625 mm であり, 使用時にはダイシングソーを用いて 8 × 8 mm に切断して用いた. 洗浄には, 半導体製造プロセスとして開発された RCA 法[35]を参考にしたウエット洗浄を行った. この基板は組成分析用ということもあり, 簡略化した基板洗浄を行っている. 以下にその基板洗浄方法を示す. なお, 基板洗浄は本学工学研究科ミニスーパークリーンルームのクリーンベンチで行った.

1. 使用する洗浄容器内の有機物を除去するために、テフロン(PTA)ビーカー、基板洗浄用テフロン治具、テフロンピンセットを硫酸過酸化水素水溶液($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$)に浸漬し攪拌する。(15分)
2. 硫酸過酸化水素水溶液を洗い流すために超純水リンスを行う。尚、超純水リンス中には容器内の超純水を2~3分おきに置換する。(10分)
3. 有機物を除去するために、硫酸過酸化水素水溶液($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$)に基板を浸漬し、時々攪拌する。(5分)
4. 硫酸過酸化水素水溶液を洗い流すために超純水リンスを行う。尚、超純水リンス中には容器内の超純水を2~3分おきに置換する。(10分)
5. Si表面に形成されている酸化層および吸着物の除去ならびにH終端化のため、希フッ酸水溶液($\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 100$)に基板を浸漬する。(1分)
6. 希フッ酸水溶液を洗い流すために超純水リンスを行う。尚、超純水リンス中には容器内の超純水を2~3分おきに置換する。(10分)
7. 基板を窒素エアージェットでブロー乾燥する。
8. コールドライトを用いて基板表面を観察し、劈開面からの微粒子等のない基板を基板ホルダーにセットする。

2.2.2 成膜装置

試料作製には、主に対向ターゲット式スパッタリング法を用いた。図 2-1 には本研究で用いた対向ターゲット式スパッタリング装置のチャンバーの概略図を示す。ターゲット間距離は 100nm、ターゲット中心と基板との距離は 90 mm である。同装置は DC 放電用カソードと RF 放電用カソードの 2 つのプロセス室を有する。対向ターゲット式スパッタリング装置は、2 枚の同寸法の平板ターゲットが向かい合って配置されており、プラズマ収束磁界がターゲットに垂直に印加されるように永久磁石がカソード内に配置されている。本装置ではターゲットが反射電極として働くため、ターゲット表面から放出され、陰極降下部で加速された高速 γ 電子(2 次電子)は、両ターゲット間に閉じ込められ、基板への衝撃を抑制すると同時に、高エネルギー電子の往復運動により中性ガスのイオン化を促進するという特徴を持つ。従って、①基板への高エネルギー電子の衝突が少ないために基板の温度上昇が著しく低減される、②ターゲットから離

れた位置にある基板付近においては、電子温度 0.2 eV、電子密度 $1 \times 10^9 \sim 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ というソフトなプラズマが形成される、③成膜時のプラズマ状態が一般のプレーナー型マグネトロンスパッタ装置と比較して非常に安定している等の利点が挙げられる[36]. このため、このような利点を有する対向ターゲット式スパッタ法は準安定相などの合成に適している.

本実験では、一部の試料について、基板加熱を行いながら成膜を行っている. 本装置の基板ヒーターは、厚さ 4 mm の無酸素銅を加工して、外径 1.2 mm の絶縁管の中に直径 0.5 mm の Ta 線を通したものを深さ 2mm の溝に這わせ、アロンセラミック(東亜合成化学社製)で固めた. 溝の切つてある面には 1 mm の厚さの無酸素銅をかぶせ、裏面と基板ホルダーが接するようにセッティングした. 基板ヒーター温度が 250℃ のとき基板表面温度は約 200℃ である. 基板ホルダーには冷却機構が付いていないため、温度を下げる際は自然冷却した.

スパッタリングターゲットには、直径 90 mm、厚さ 5 mm の日立金属社製の Cr ターゲット(純度 99.95wt%)を用いた. プロセスガスには Ar 及び O を用いてリアクティブスパッタリングを行った. プロセスガスの全流量は 5 sccm 一定とし、マスフローにより酸素流量比を 0~20% の間で変化させている.

この他に本研究では 3 つの成膜装置を用いている. 1 つ目は、各成膜室がゲートバルブによって仕切られたインラインロードロック静止対向スパッタ装置(アネルバ社製, C3010-P7 UHV)を用いた. 本成膜装置では、Cr-O 薄膜の初期成長の変化させるため、さまざまな下地層上に Cr-O 薄膜の作製を行った. 2 つ目は超高真空対応スパッタ装置(月島機械社製)を用いた. 本成膜装置では、Metal Cr 薄膜を成膜後、酸化させる手法を試みた. 3 つ目は超高真空対応多元スパッタ装置(アネルバ社製)を用いた. 本成膜装置では、Cr と O の酸化の促進を狙い、イオンガンによるイオンアシストを行いながら成膜する方法を試みた.

2.2.3 成膜手順

対向ターゲット式スパッタリング装置による成膜方法を以下に示す.

基板加熱しない場合

1. 成膜装置内，アースシールド等を清掃した後，洗浄を済ませた基板をセットし，真空引きする．
2. 到達真空度が 4×10^{-6} Torr 以下であることを確認する．
3. Ar ガス及び O_2 ガスを導入し，マスフローでガス流量を調整する．
4. メインバルブでガス圧を調整する．
5. カソードに電圧をかけて放電し，電流を調整する．
6. 10 分間のプレスパッタの後，Cr-O スパッタ薄膜を成膜する．
7. ターゲット及び真空計を 1 時間以上冷却する．
8. 成膜装置を N_2 ガスでリークし，基板ホルダーを取り出す．

基板加熱する場合

1. 成膜装置内，アースシールド等を清掃した後，洗浄を済ませた基板をセットし，真空引きする．
2. 到達真空度が 4×10^{-6} Torr 以下になったら，基板ヒーター及び成膜装置壁面の加熱を始める．
3. 基板ヒーターを $250^\circ\text{C}/\text{hour}$ で昇温し， 250°C (このとき基板表面は約 200°C) で 2 時間保持し基板表面の吸着ガス(特に水分)を除去する．
4. 成膜装置の加熱をやめ，30 分程度水冷する．
5. Ar ガス及び O_2 ガスを導入し，マスフローでガス流量を調整する．
6. メインバルブでガス圧を調整する．
7. カソードに電圧をかけて放電し，電流を調整する．
8. 10 分間のプレスパッタの後，Cr-O スパッタ薄膜を成膜する．
9. 基板ヒーターをとめ，9 時間程度かけて室温まで自然冷却させる．
10. 成膜装置を N_2 ガスでリークし，基板ホルダーを取り出す．

熱処理方法

薄膜試料の一部は，Cr-O 薄膜の結晶化を狙い真空中で熱処理を行っている．熱処理炉の真空度は 3×10^{-6} Torr 以下，昇降温速度は $200^\circ\text{C}/\text{h}$ ，保持時間は 1

時間とした。一方、合成後の粉末試料は、含有水分の除去および CrO_2 の粒成長 [34] の目的で、酸素フロー (500 cc/min.) 雰囲気下で 300°C 、3 時間の熱処理を施している。

2.3 試料の評価方法

2.3.1 PMR 効果

(Cr-M) O_2 粉末の PMR 効果の測定は、(Cr-M) O_2 ペレットの磁気抵抗変化率 (MR 比) を測定することにより評価した。測定用の試料は電極として Cu を 200 nm 両面に成膜した (Cr-M) O_2 ペレットを用いた。ペレットの形状は基本的に直径 10 mm、厚さ 1 mm とし、測定サンプルの抵抗値が小さい場合はカッターを用いて数 mm 角に加工した。測定は直流 2 端子法により 77 K で行い (図 2-2 参照)、いくつかのペレットにおいては 4.2 K ~ R.T. の範囲における MR 比の温度特性を測定した。測定時のバイアスは約 20 mV とし、磁界は電流の方向と垂直の方向に最大 13 kOe 印加した。

図 2-3 に (Cr-M) O_2 ペレットにおける MR 曲線の測定例を示す。(Cr-M) O_2 ペレットにおける MR 曲線は保磁力付近に極大を持ち、飽和しにくい負の磁気抵抗効果を示す。本研究では、零磁界付近における最大抵抗率 ρ_0 と最大印加磁界 13 kOe における抵抗率 $\rho_{13\text{kOe}}$ から、次式のように MR 比を定義している。

$$MR \text{ ratio} = \frac{\Delta\rho}{\rho_{13\text{kOe}}} = \frac{\rho_0 - \rho_{13\text{kOe}}}{\rho_{13\text{kOe}}} \quad (2.1)$$

また、(Cr-M) O_2 粉末試料ではトンネルバリア層の評価を行うために、抵抗率の測定温度依存性を測定している。以下にその式の導出過程を示す。また、詳細は参考文献 [37] に記載されている。

一般に金属-非金属のグラニューラー薄膜における導電率は透過パスの密度の項、トンネル確率の項、ボルツマン項を用いて次のように表される。

$$\sigma_L \propto \int_0^{\infty} \beta(s) \exp\left\{-2\chi s - \frac{E_c}{2kT}\right\} ds \quad (2.2)$$

$$= \int_0^{\infty} \beta(s) \exp\left\{-2\chi s - \frac{C}{2\chi s kT}\right\} ds \quad (2.3)$$

$$C \equiv \chi s E_c = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m\phi s} E_c \quad (2.4)$$

(2.3) 式において, $f(s) = -2\chi s - \frac{C}{2\chi s kT}$ とおくと, $f(s)$ はある s で最大値をとる.

この s を s_m とすると

$$s_m = \frac{1}{2\chi} \sqrt{\frac{C}{kT}} \quad (2.5)$$

となる. ここで, $f(s)$ を s_m のまわりでテーラー展開すると(2.6)式のようになる.

$$\begin{aligned} f(s) &= f(s_m) + f'(s_m)(s-s_m) + \frac{1}{2} f''(s_m)(s-s_m)^2 + \dots \\ &\cong -2\sqrt{\frac{C}{kT}} - 4\chi^2 \sqrt{\frac{kT}{C}} \left(s - \frac{1}{2\chi} \sqrt{\frac{C}{kT}}\right)^2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

従って, (2.3) 式は

$$\begin{aligned} \sigma_L &\propto \beta(s_m) \exp\left(-2\sqrt{\frac{C}{kT}}\right) \int_0^{\infty} \exp\left\{-4\chi^2 \sqrt{\frac{kT}{C}} \left(s - \frac{1}{2\chi} \sqrt{\frac{C}{kT}}\right)^2\right\} ds \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{4\chi} \left(\frac{C}{kT}\right)^{\frac{1}{4}} \beta\left(\frac{1}{2\chi} \sqrt{\frac{C}{kT}}\right) \exp\left(-2\sqrt{\frac{C}{kT}}\right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

となり, 最終的に導電率および抵抗率は次式のように近似できる.

$$\sigma_L = \sigma_0 \exp\left(-2\sqrt{\frac{C}{kT}}\right) \quad (2.8)$$

$$\rho_L = \rho_0 \exp\left(2\sqrt{\frac{C}{kT}}\right) \quad (2.9)$$

2.3.2 磁気特性

試料の磁化曲線は、振動試料型磁力計(理研電子社製, BHV-35, 最大印加磁界 15 kOe) (VSM)を用いて測定した。薄膜試料は 8 mm 角の基板の上に直径 6 mm の形状で成膜した試料を用いている。(Cr-M)O₂ 粉末においてはペレットに成形したものを用いた。粉末試料における磁化曲線は最大印加磁界 15 kOe においても飽和していないが、本研究ではこのときの磁化量を飽和磁化と定義している。また、粉末試料における飽和磁化の温度変化は、SQUID 磁束計(Quantum Design 社製, MPMS-5 型)を用いており、10 K~400 K の温度範囲で測定を行った。

2.3.3 膜厚測定法

膜厚の計測は触針式段差膜厚計(SLOAN 社製, DEKTAK3030)を用いて行った。計測は針圧 16 mg で 2 mm ほどスキャンして測定した。スパッタ薄膜は基板から大きな応力を受けているために大きく反っている。またスパッタ粒子は斜め方向から入射してくるため、基板を押さええているマスクによる陰の部分ができてしまい、400 μm 程度の穏やかな立ち上がりとなる。そこで、本研究では、膜厚は基板部分で膜にもっとも近い位置での値と、膜の縁から 500 μm 程度離れていてかつ平坦な部分での値の差として定義した。縁からの距離が遠くなると基板の反りのため正確な膜厚を決定できない。このような測定を 4 方向で繰り返し、それらの値の平均値を薄膜の膜厚とした。

2.3.4 結晶構造解析

試料の結晶構造解析は、表面構造評価用多機能 X 線回折装置(理学電機社製, ATX-G)を用い、X 線回折法により試料の out-of-plane(ω -2 θ スキャン)および

in-plane($2\theta_x$ スキャン, ϕ - $2\theta_x$ スキャン)方向について行った. 図 2-4 に装置の概略図を示す. out-of-plane 回折は通常の θ - 2θ 法に相当し, 薄膜の表面に平行な格子面からの回折を測定できる. 一方, in-plane 回折は薄膜の表面に垂直な格子面からの回折を測定することができる[38][39] (図 2-5). また, このとき X 線は試料表面すれすれに入射するため, 試料内部に侵入する深さは 20 nm 以下である. このため, 基板や下地層からの散乱 X 線をほとんどなくすることができる. X 線の線源には Cu-K α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)を用いた. 以下にそれぞれの測定条件を示す.

Out-of-plane

測定範囲	: $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$
X 線管電圧	: 50 kV
X 線管電流	: 300 mA
S ₁	: 幅 1 mm × 高さ 10 mm
Inc Soller	: —
S ₂	: 幅 0.5 mm × 高さ 2 mm
RS	: 幅 1 mm × 高さ 20 mm
Rec Soller	: —
GS	: —

In-plane

測定範囲	: $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$
X 線管電圧	: 50 kV
X 線管電流	: 300 mA
X 線入射角	: $\omega = 0.4^\circ$
S ₁	: 幅 1 mm × 高さ 10 mm
Inc Soller	: 0.48 V
S ₂	: 幅 0.1 mm × 高さ 5 mm
RS	: —
Rec Soller	: 0.41 V
GS	: —

2.3.5 組成分析

薄膜試料の組成分析には、蛍光 X 線分光(理学電機社製, RIX2100)を用いた。薄膜中に含まれる酸素含有量は、薄膜 FP(Fundamental Parameter)オーダー法による定性分析により測定した。

2.3.6 プラズマ発光分析

本研究では反応性スパッタリング時のプラズマ中における励起種を調べるために、発光分光分析を行った。検出波長範囲は、250～850 nm とした。

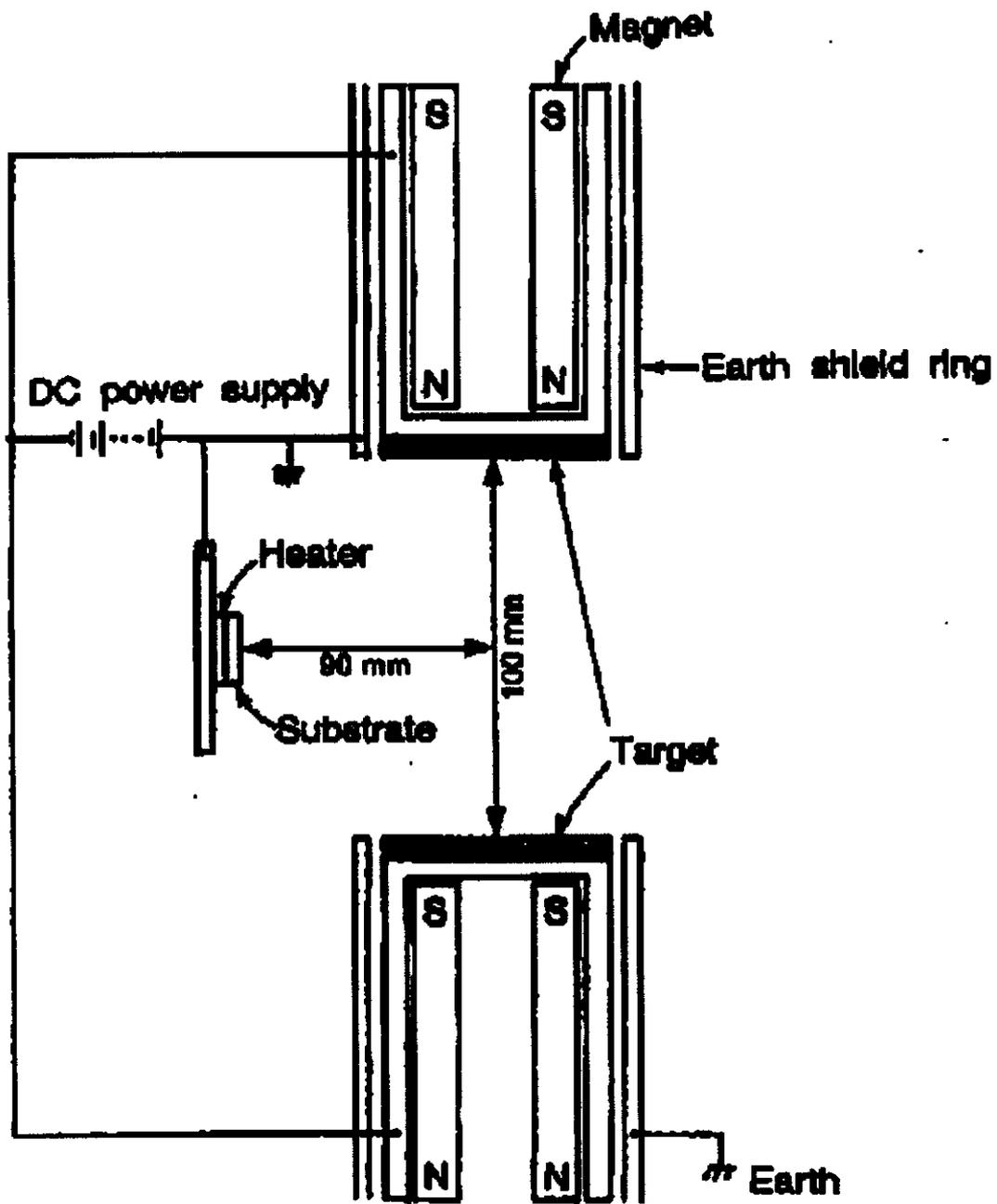


図 2-1 対向ターゲット式スパッタリング装置内部概略図.

2.3.5 組成分析

導電材料の組成分析には、蛍光 X 線分光(理学電機社製, KIX2)を用いる。測定中に含まれる酸素含有量は、薄膜 FP(Fundamental Parameters)法による。組成分析は、測定前に、薄膜 FP(Fundamental Parameters)法による組成分析を行う。組成分析を行う前に、測定装置の調整を行う。

2.3.6

本装置は、組成分析を行うための測定装置である。測定装置の調整を行う。測定装置の調整を行う前に、測定装置の調整を行う。

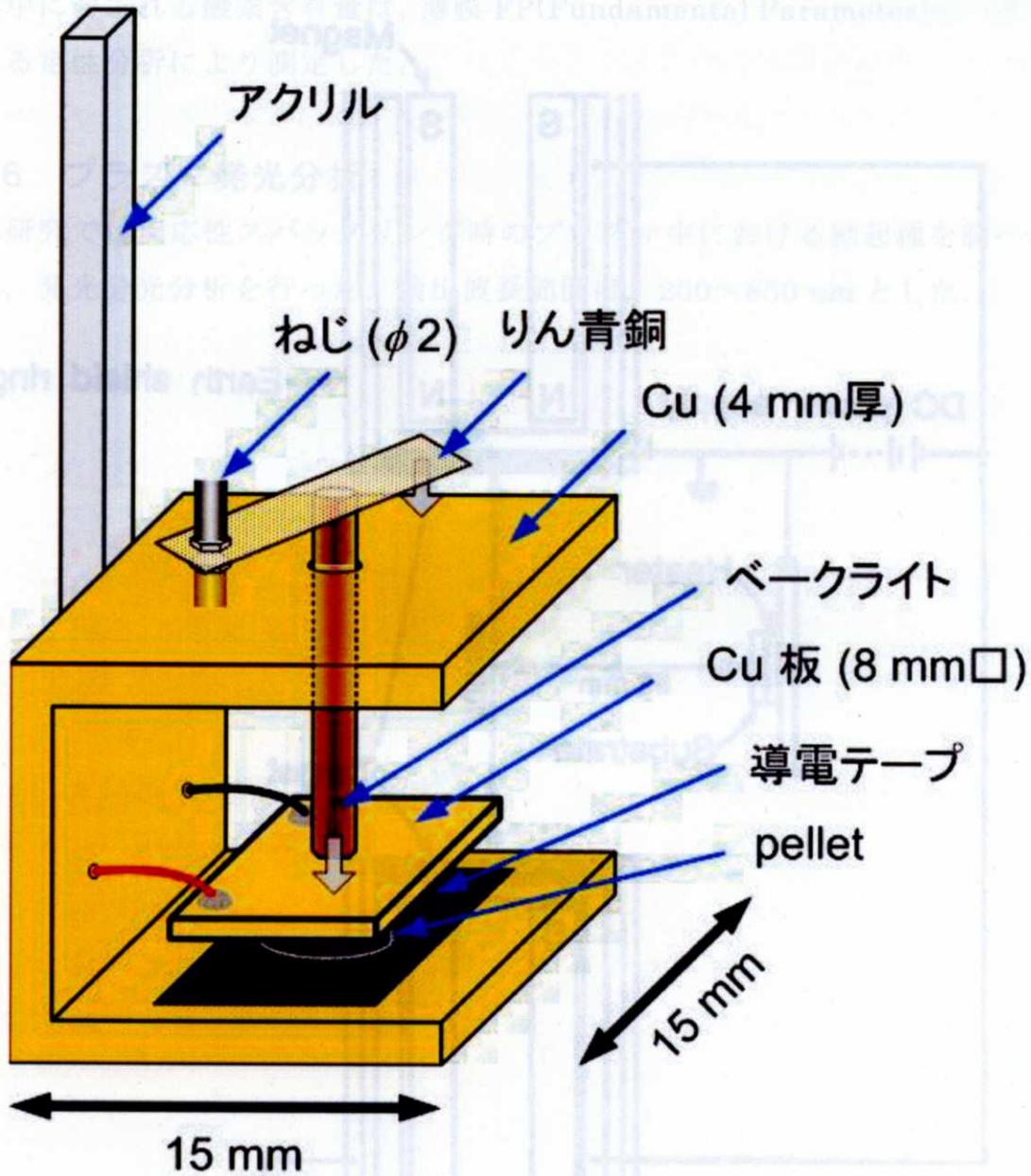


図 2-2 粉末成型体ペレット用 MR 比測定治具の概略図

図 2-2 粉末成型体ペレット用 MR 比測定治具の概略図

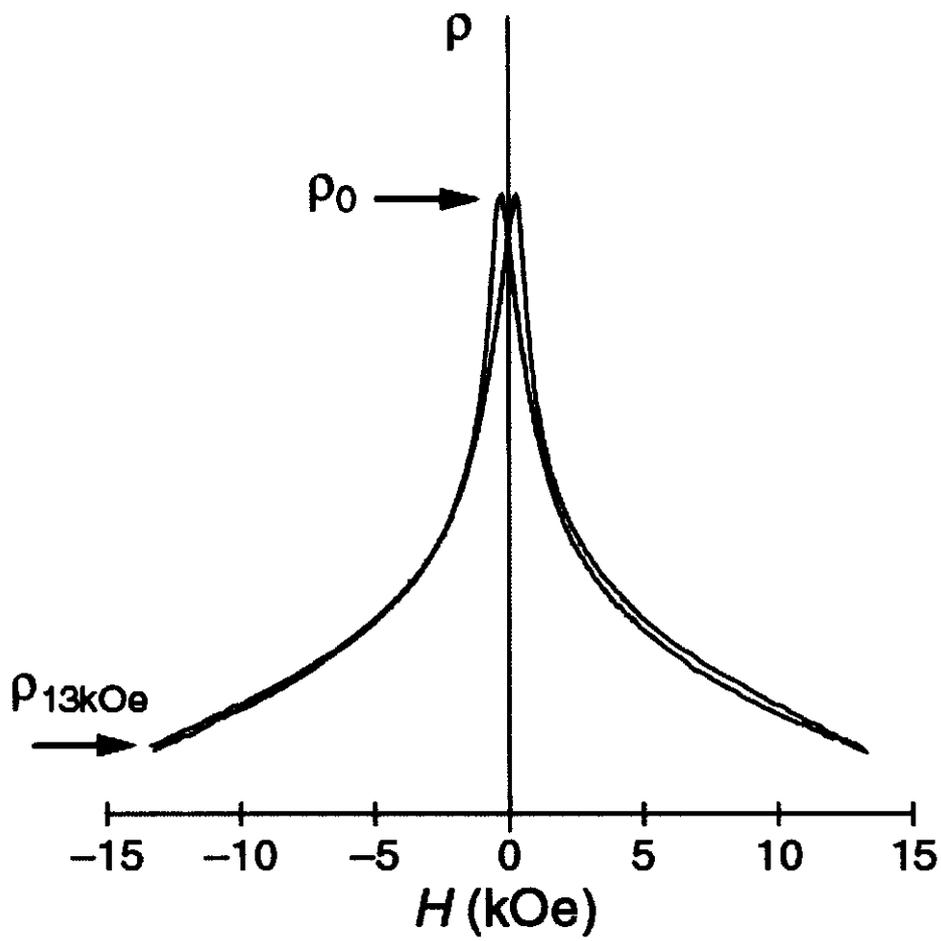


図 2-3 粉末成型体ペレットの MR 曲線の測定例

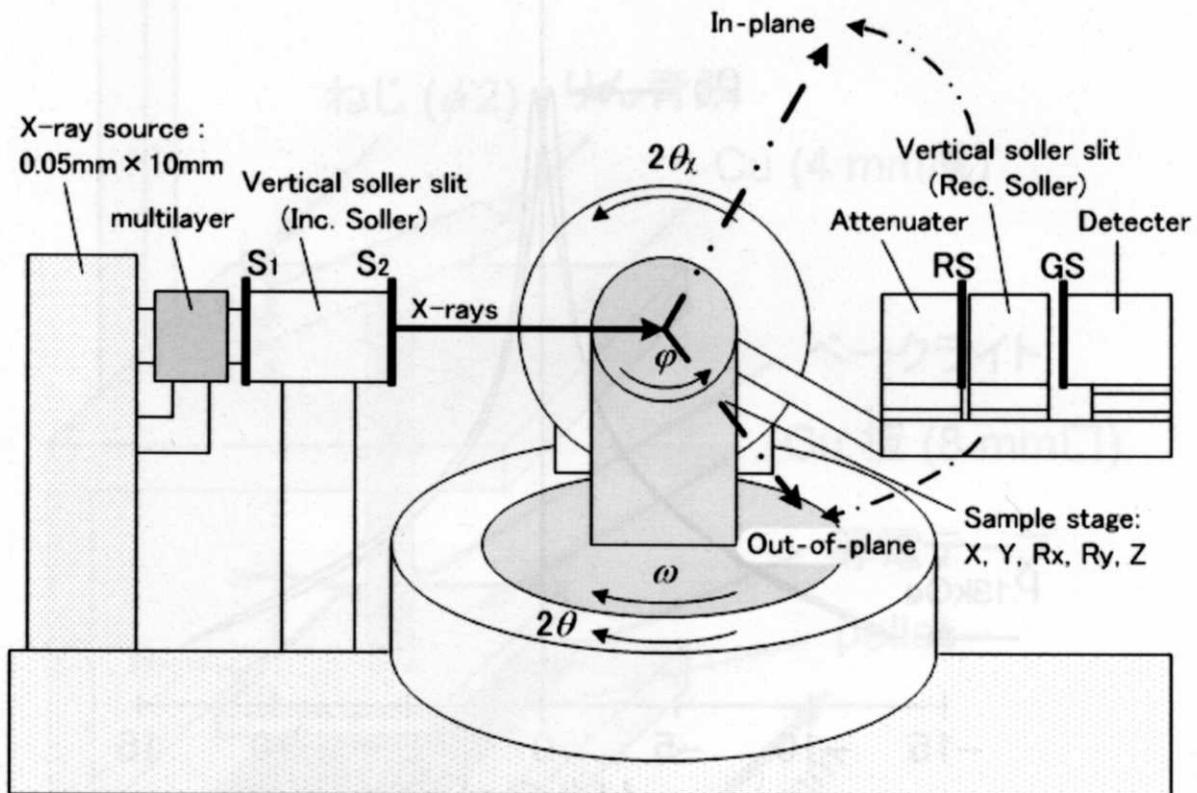


図 2-4 表面構造評価用多機能 X 線回折装置(ATX-G)の概略図

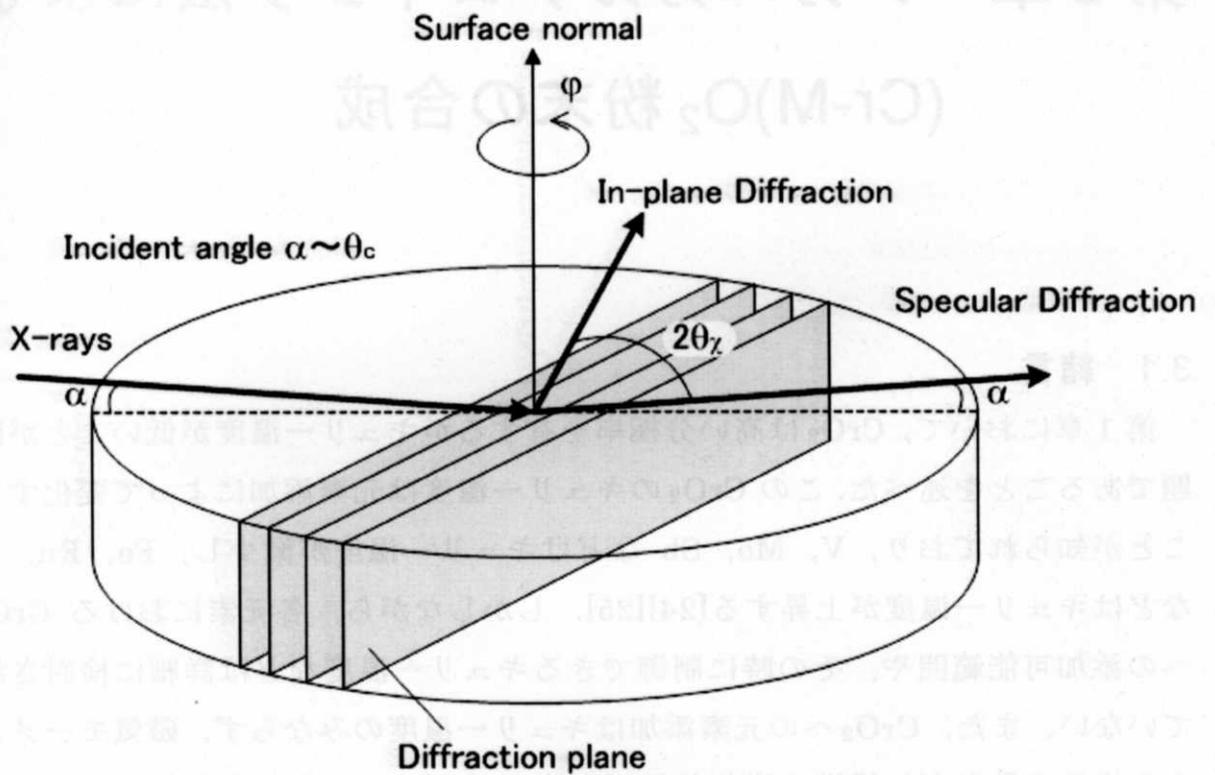


図 2-5 X 線 in-plane 回折法の模式図

第3章 メカニカルアロイング法による (Cr-M)O₂ 粉末の合成

3.1 緒言

第1章において、CrO₂は高い分極率を有するがキュリー温度が低いことが問題であることを述べた。このCrO₂のキュリー温度は元素添加によって変化することが知られており、V, Mo, Sbなどはキュリー温度が減少し、Fe, Ru, Irなどはキュリー温度が上昇する[24][25]。しかしながら、各元素におけるCrO₂への添加可能範囲や、その時に制御できるキュリー温度などは詳細に検討されていない。また、CrO₂への元素添加はキュリー温度のみならず、磁気モーメントや格子定数など、構造や磁気特性にも変化が生じる。特に磁気モーメントは整数値ではなくなるため、ハーフメタル性が崩れていると考えられる。このため、CrO₂へ元素添加を行った場合、素子のMR特性が劣化してしまう恐れがある。このため、CrO₂へ元素添加を行った場合、MR特性にどのような影響を及ぼすか調べる必要がある。本研究では、これらを粉末試料を用いて調べていく。

一般にCrO₂粉末の作製にはCrO₃を高圧酸素雰囲気下で熱分解させる方法[32]が用いられるが、我々のグループではメカニカルアロイング法[33]による合成に成功している[34]。メカニカルアロイング法とは固相状態の2種類以上の物質を混合させ、繰り返し機械的衝撃力を加えることで原子レベルでの混合状態へと導く方法であり、熱平衡的には合金を形成しない成分系においても合金の生成を可能にするものである。さらに、この方法は常温・常圧下でのCrO₂

粒子の合成を可能にするだけでなく、他元素の添加が容易に行えるという利点を有する。そこで本章では、メカニカルアロイング法によって CrO_2 へ元素添加を行い、そのときの構造や磁気特性の変化から各元素に対する添加可能範囲やそのときに制御できるキュリー温度を調べた。

3.2 CrO₂への元素添加による構造の変化

図 3-1 にメカニカルアロイング法によって合成し、熱処理を施した (Cr-V)O₂ 粉末の X 線回折プロファイルを示す。図中における破線が CrO₂、点線が Cr₂O₃ の回折線の位置を示している。V を添加した場合、その添加量の増加に伴い、 $2\theta = 28^\circ$ 付近の CrO₂ からの回折線が徐々に低角側にシフトしていることが判る。この CrO₂ (110)からの回折線位置から求められる格子定数 $d_{(110)}$ をプロットすると図 3-2 のようになり、V 添加量の増加に伴って $d_{(110)}$ は直線的に変化していることが判る。また、いずれの場合においても V 単体の酸化物に起因した回折線は観測されなかった。一方で、いずれの粉末においても Cr₂O₃ の回折線位置付近に小さいながら回折ピークが得られており、(Cr-V)O₂ 粒子表面には Cr₂O₃ 層が形成されているものと推察される。

図 3-3 に (Cr-Fe)O₂ 粉末の X 線回折プロファイルを示す。V を添加した場合と同様に、添加量の増加に伴う CrO₂ の回折線のシフトがわずかではあるが認められる(図 3-4)。しかし、添加量が 5%を超えた付近から CrO₂ に起因する回折線強度が小さくなっていることから Fe を添加する場合は 5%程度が上限値であると考えられる。また、Fe を添加した試料においては V を添加した場合に比べ ZrO₂ の混入が多くみられた。これは粉碎時に ZrO₂ ball が欠けたためであるが、CrO₂ の特性には影響を及ぼしていないと考えている。これについては磁気特性の変化と併せて 3.3 で述べる。

同様に、図 3-5、図 3-6 に (Cr-Mn)O₂ 粉末の、図 3-7、図 3-8 に (Cr-Co)O₂ 粉末の X 線回折プロファイルおよび $d_{(110)}$ の変化を示す。Mn を添加した場合は、5%以上で CrO₂ の回折線がシフトしていた。しかし、添加量が 30%となると、添加物として用いた Mn₂O₃(222)からのピークが現れ始めた。また、Co を添加した場合は、添加量の増加に伴い、 $d_{(110)}$ が直線的に減少する傾向がみられた。しかし、添加量が 30%となると、添加物として用いた Co₂O₃(002)からのピークが現れ始めた。

各元素における合成可能範囲は、CrO₂ 粉末のキュリー温度を始めとする磁気

特性制御可能範囲と密接に関連しており、添加元素ごとによる合成可能限界添加量の把握は極めて重要である。本節で述べてきた結晶構造解析の結果に加えて、合成した(Cr·M)O₂粉末の磁気特性の変化を併せて、合成可能範囲について次節で考察する。

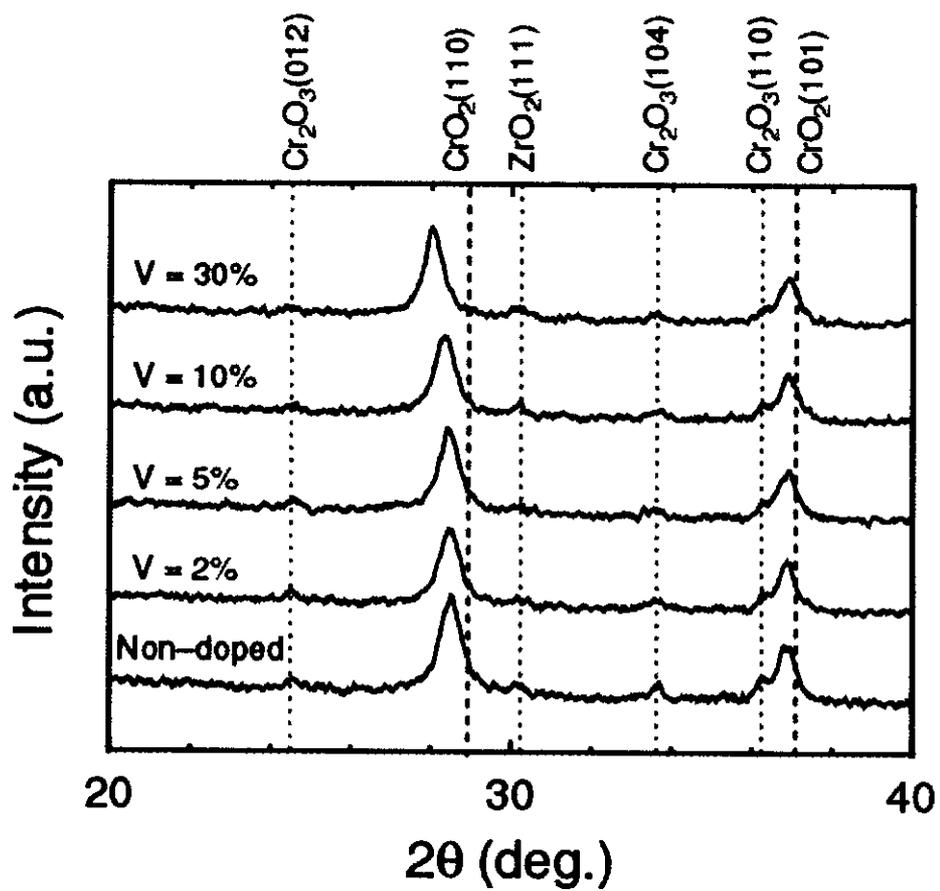


図 3-1. メカニカルアロイング法によって作製した(Cr·V)O₂粉末の X線回折プロファイル

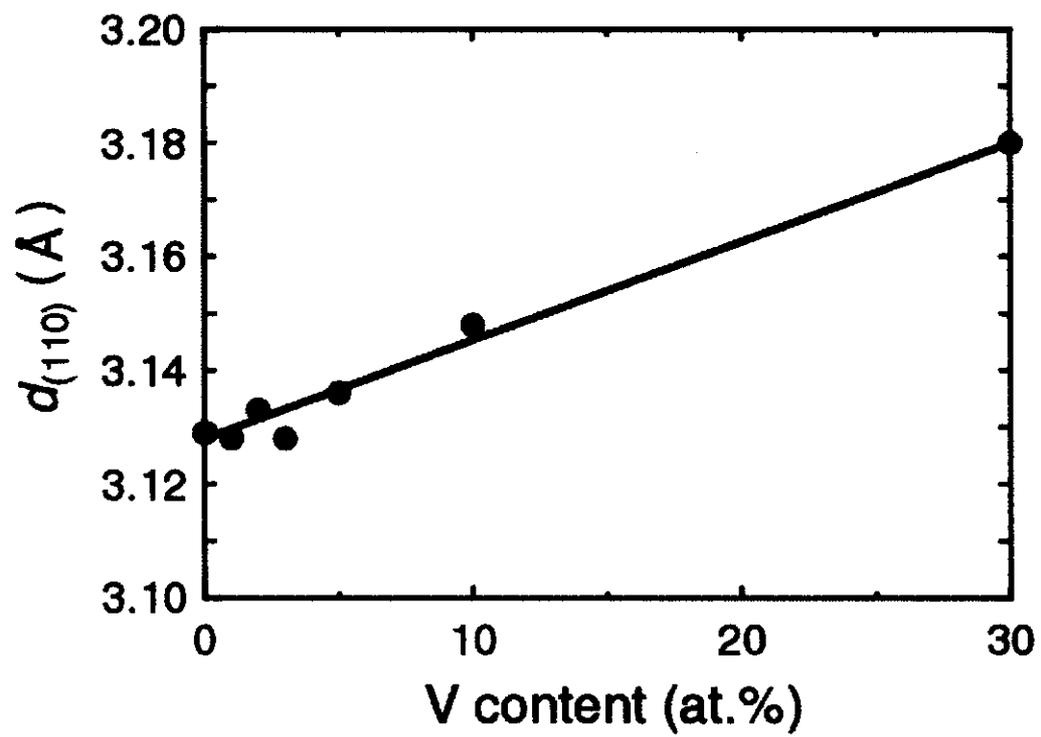


図 3-2 V 添加による CrO_2 粉末の $d_{(110)}$ の変化

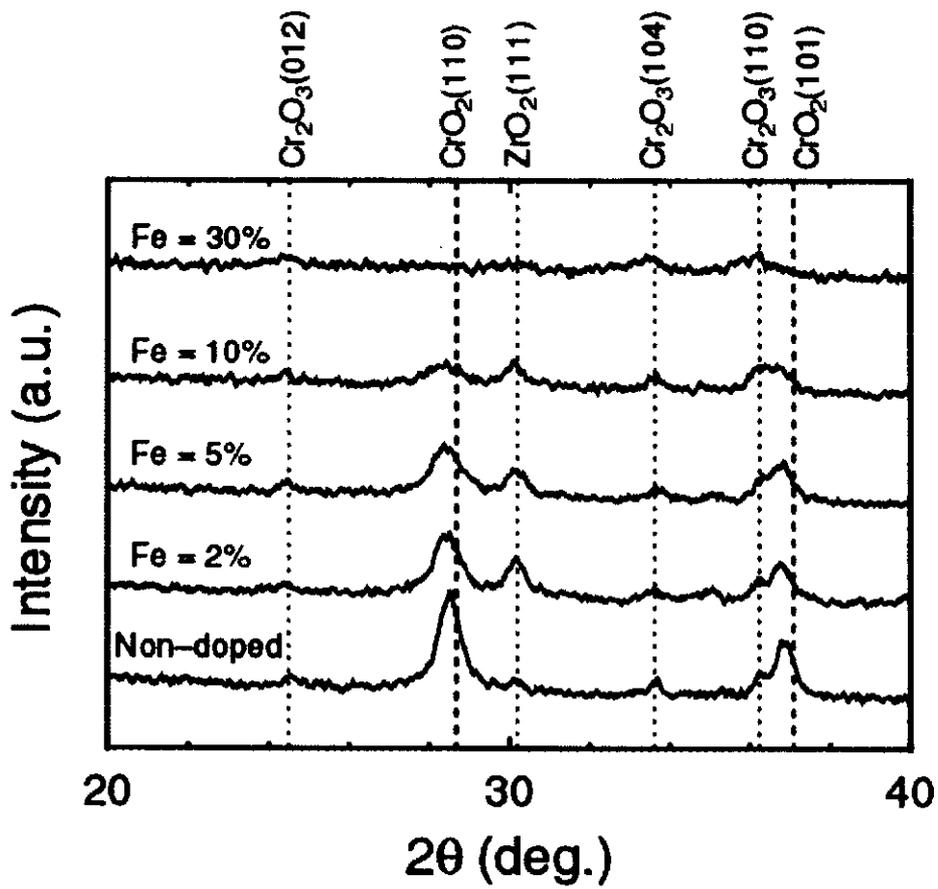


図 3-3 メカニカルアロイング法によって作製した(Cr-Fe)O₂粉末の X線回折プロファイル

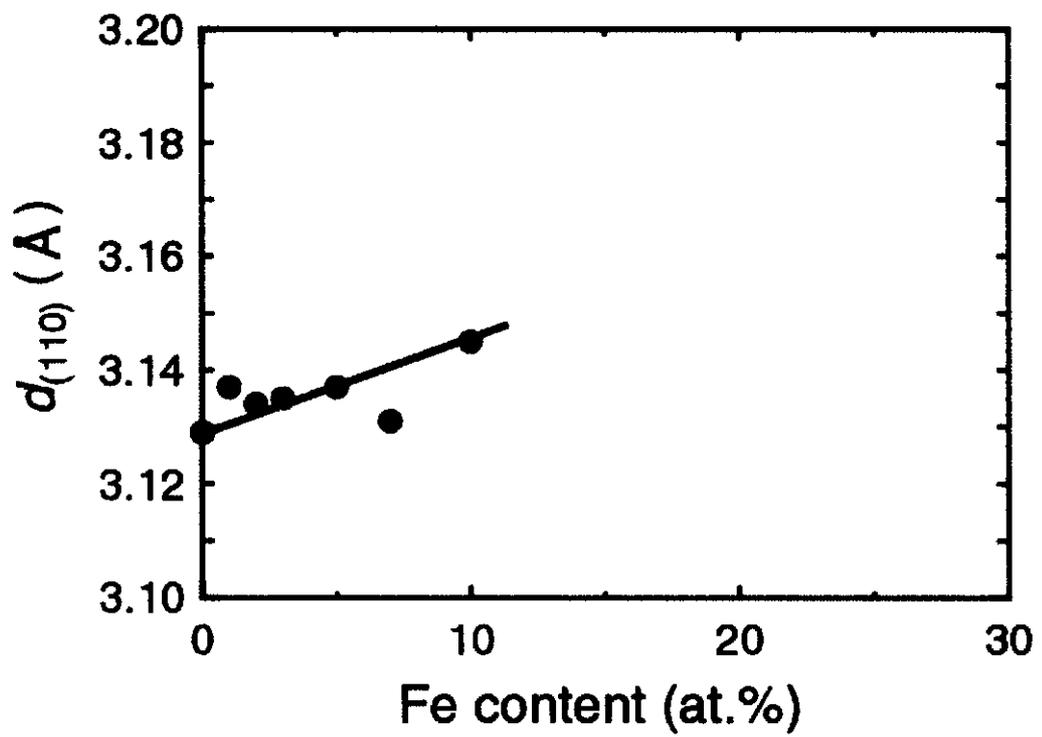


図 3-4. Fe 添加による CrO_2 粉末の $d_{(110)}$ の変化

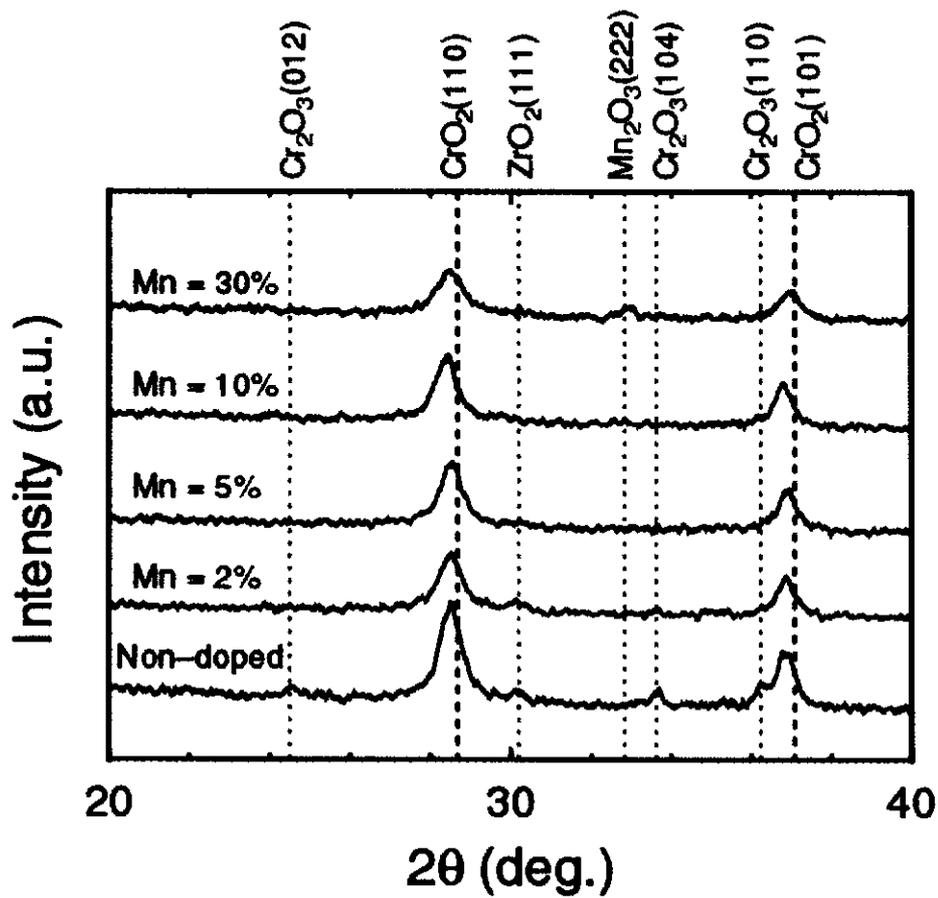


図 3-5 メカニカルアロイング法によって作製した(Cr-Mn)O₂粉末の X線回折プロファイル

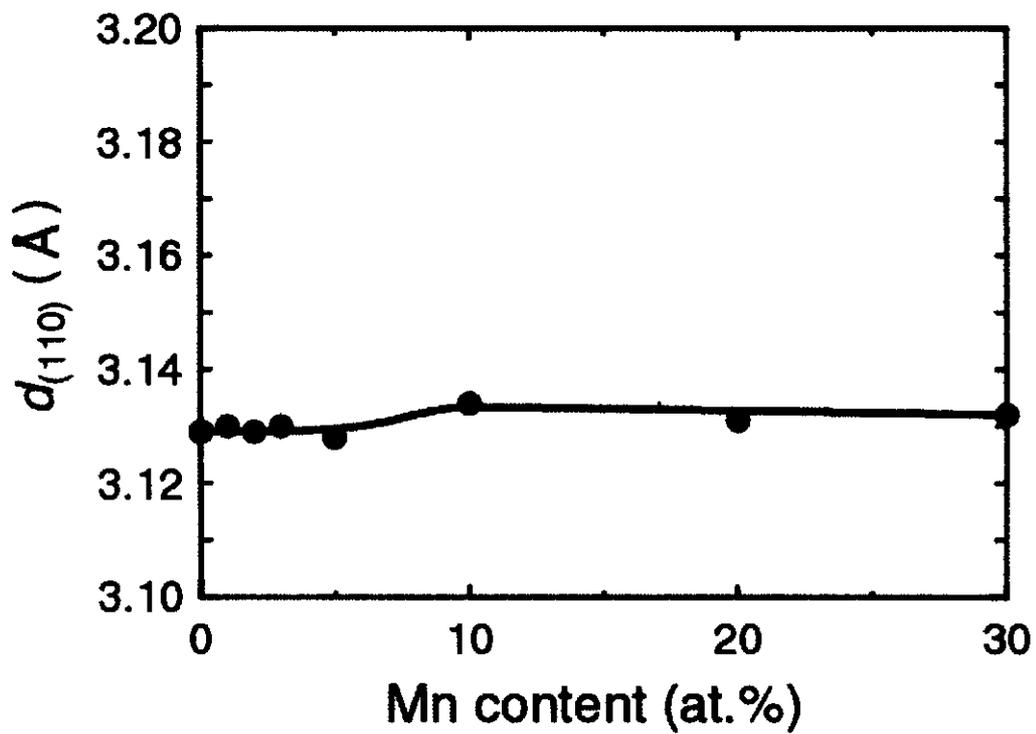


図 3-6 Mn 添加による CrO_2 粉末の $d_{(110)}$ の変化

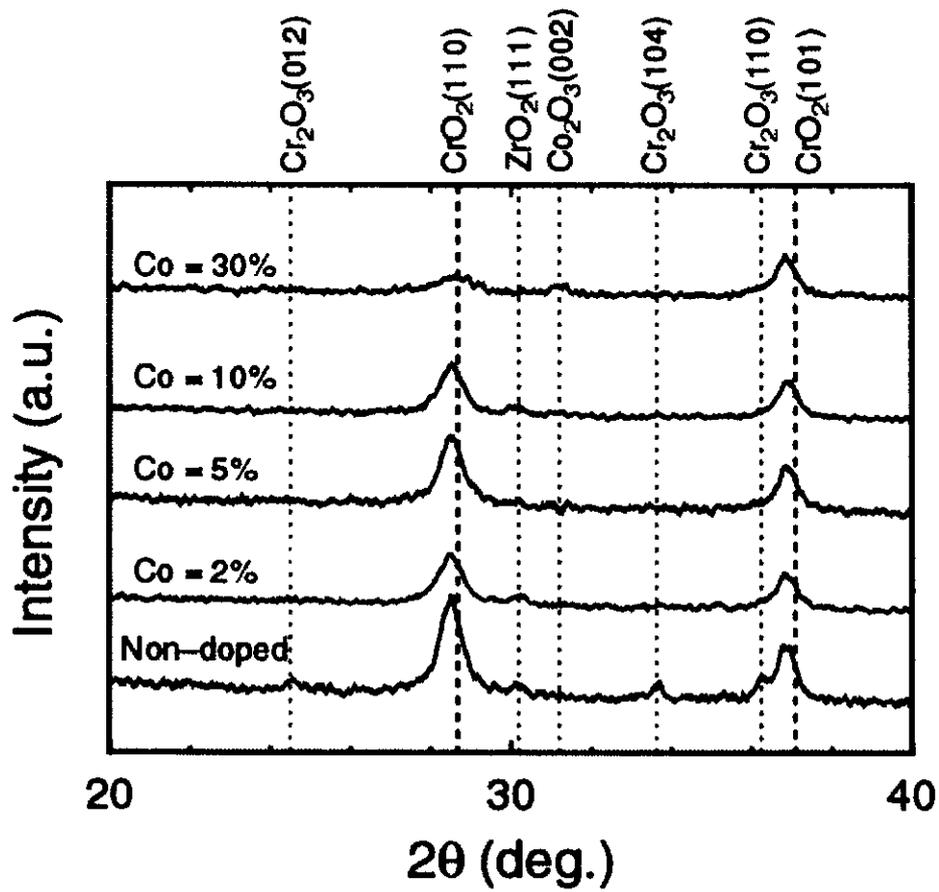


図 3-7 メカニカルアロイング法によって作製した(Cr-Co)O₂粉末の X線回折プロファイル

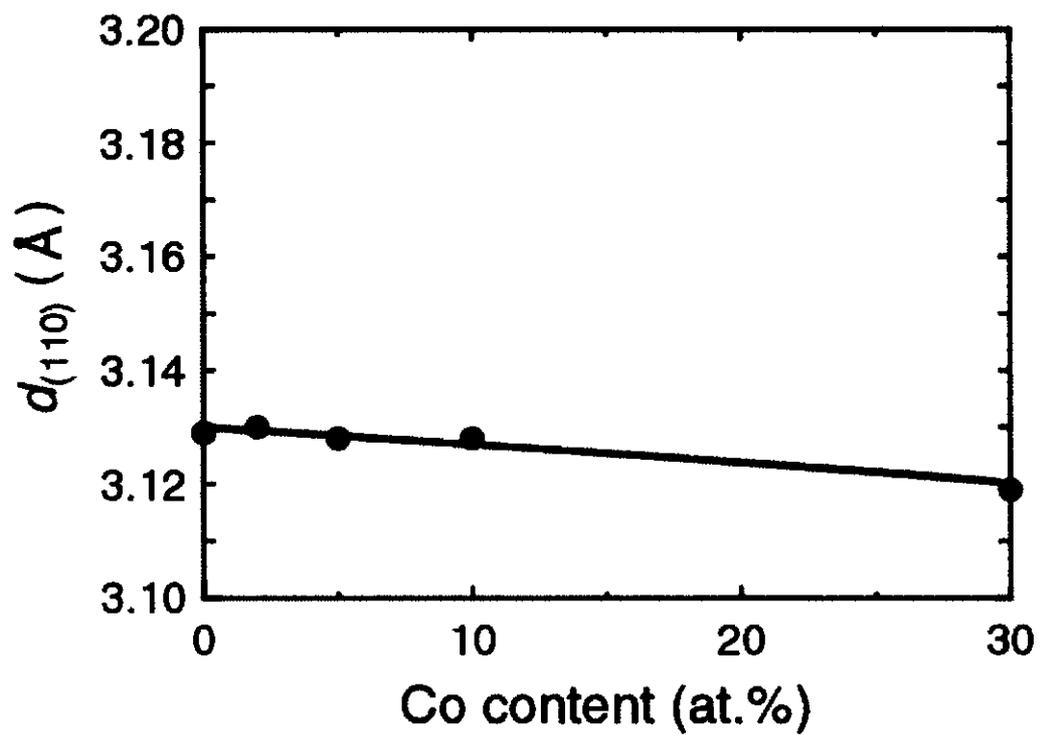


図 3-8 Co 添加による CrO_2 粉末の $d_{(110)}$ の変化

3.3. CrO₂ への元素添加による磁気特性の変化

前節では CrO₂ への元素添加による構造変化を調べた。CrO₂ への元素添加は構造の変化のみならず、磁気モーメントやキュリー温度なども変化することが知られている。特に応用上、キュリー温度の向上が求められるため、各元素を添加した場合のキュリー温度の変化は把握する必要がある。そこで、本節では各添加量における(Cr-M)O₂ 粉末の σ_s -T 曲線を測定し、キュリー温度の変化を調べていく。

図 3-9 にメカニカルアロイング法によって合成し、熱処理を施した (Cr-V)O₂ 粉末の σ_s -T 曲線を示す。各温度における σ_s は磁化曲線を測定し、その飽和磁化の値を用いている。何も添加しない場合に比べると、V の添加量の増加に伴ってキュリー温度の低下が確認され、添加量 5% で約 370 K、30% では約 340 K となった。V の添加による CrO₂ のキュリー温度の低下は文献[24]の傾向とよく類似しており、今回合成した 0~30% までの添加量において(Cr-V)O₂ 粉末の合成に成功したと考えられる。

次に Fe をそれぞれ添加した場合を図 3-10 に示す。Fe を添加した場合は、添加量 5% まではキュリー温度が増加して約 430 K まで上昇したが、それ以上の添加では減少する傾向がみられた。図 3-3 に示す構造解析の結果から、5% を超えた元素添加では CrO₂ からの回折線強度が小さくなっていることをふまえると、Fe を添加する場合は 5% までが合成可能範囲であると考えられる。各一方、Fe を添加した場合は他の元素に比べ 0 K における磁化の減少が 20% 程度と大きいことが判る。3.2 の構造解析より、Fe を添加した場合は ZrO₂ の混入が多くみられていたことから、この影響が懸念される。しかし、Fe を添加したことによる磁化の減少は、文献[24]でもみられており、その減少量は同程度である。このため、Fe を添加したことによる磁化の減少は本質的な変化であると考えられる。このことから、ZrO₂ の混入は CrO₂ の特性にほとんど影響を及ぼしていないと考えられる。

同様に Mn, Co を添加した場合を図 3-11, 図 3-12 に示す。Mn を添加した場

合は 5%程度の元素添加まではキュリー温度にほとんど変化がみられず、それ以上の元素添加で減少する傾向がみられた。そのキュリー温度は、添加量 5%で約 390 K、30%では約 370K であった。構造解析の結果より、Mn を添加した場合は 5%の添加までは $d_{(110)}$ に変化がみられていない。さらに 30%の添加では添加物である Mn_2O_3 が確認されていることから、Mn を添加する場合は 5%以上 30%未満が合成可能範囲であると考えられる。また、Co を添加した場合のキュリー温度の変化は、Mn を添加した場合と同様な傾向を示しており、添加量 5%で約 390 K、30%では 380 K と変化した。しかし、構造解析の結果から 5%以下の添加範囲においても $d_{(110)}$ の変化がみられていることから元素添加が成功していると考えられ、Co を添加する場合は 30%未満が合成可能範囲であると考えられる。

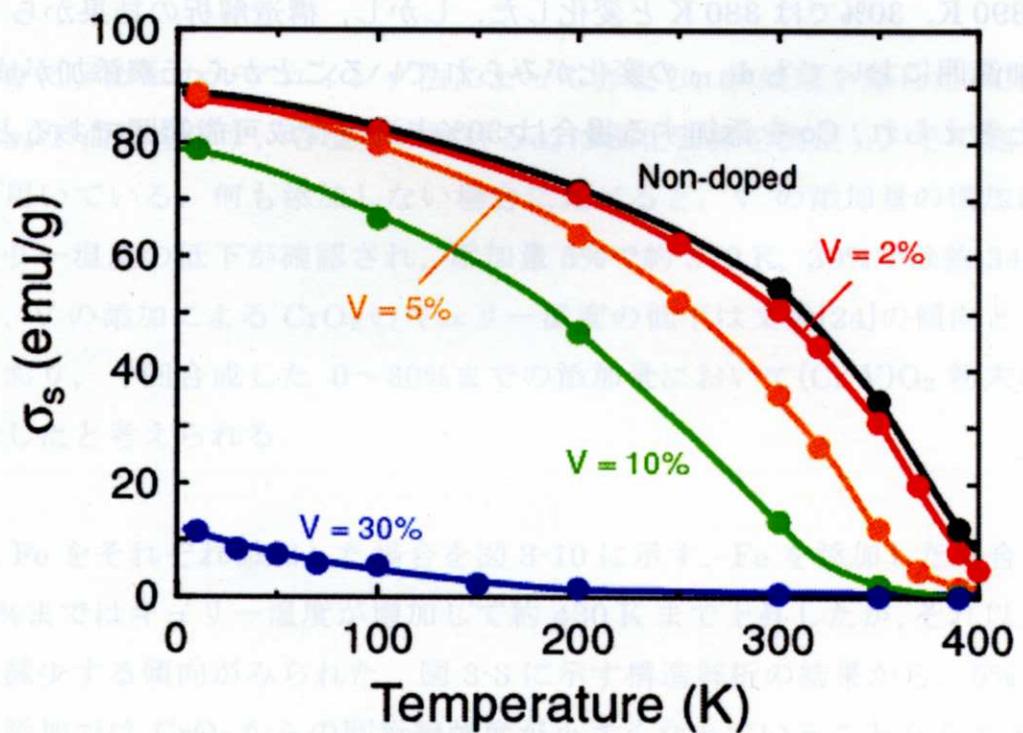


図 3-9 メカニカルアロイング法によって作製した(Cr-V)O₂粉末の σ_s -T 曲線

ここで判る。3.2 の理論解析より、Fe を添加した場合は ZrO₂ の混入が多少あっても構わないことから、この影響が懸念される。しかし、Fe を系に加えた場合、磁化の減少は、文献[24]でもみられており、その減少量は同程度である。よって、Fe を添加したことによる磁化の減少は本質的な変化であると考えられる。このことから、ZrO₂ の混入は CrO₂ の特性にほとんど影響を及ぼしていないと考えられる。

同様に Mn, Cr を添加した場合を図 3-11, 図 3-12 に示す。Mn を添加した

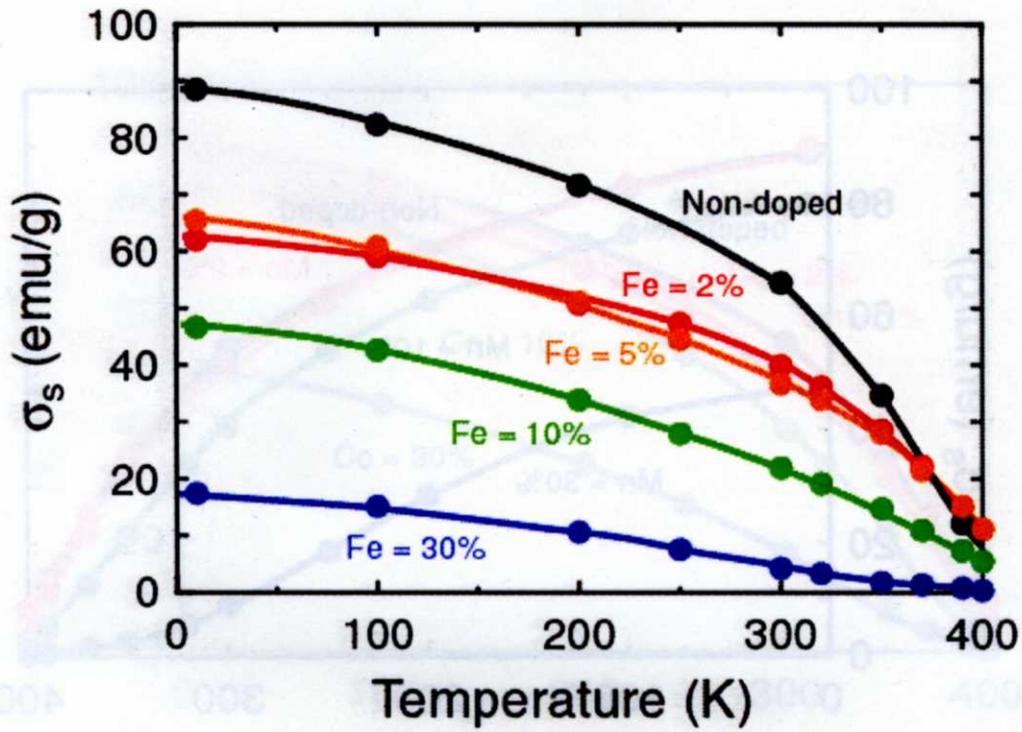


図 3-10 メカニカルアロイング法によって作製した(Cr-Fe)O₂粉末の σ_s -T 曲線

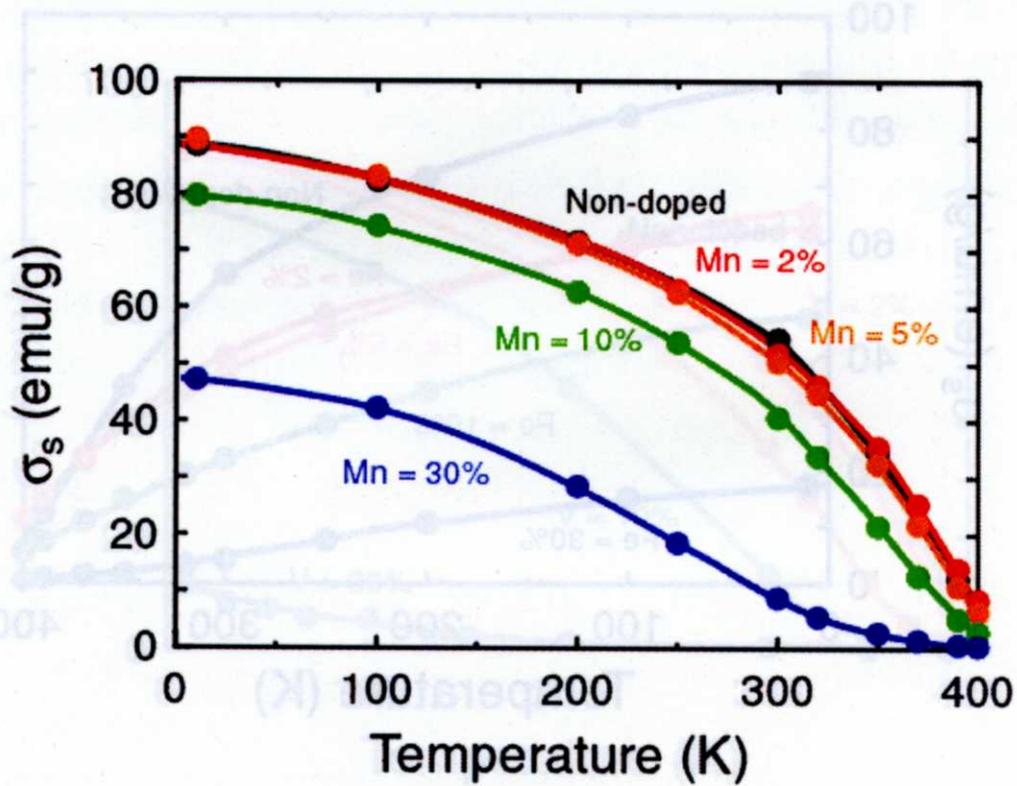


図 3-11 メカニカルアロイング法によって作製した(Cr-Mn)O₂粉末の σ_s -T 曲線

3.4. 元素添加による CrO_2 粒子表面層の変化

前節までは、 CrO_2 に元素添加を行った際の、X線回折による構造の変化、キュリー温度などの磁気特性の変化を調べた。 CrO_2 の格子定数やキュリー温度の変化から、 CrO_2 への元素添加に成功しているものと考えられる。また一方で、X線回折による構造解析の結果より、粉碎した粉末からは Cr_2O_3 からの回折線も確認されている。Daiらによれば、 CrO_2 粒子は表面に安定相である Cr_2O_3 層が数 nm 形成されており、これがトンネルバリア層として機能していると考えられている[28]。本研究では CrO_2 に元素添加を行っており、 CrO_2 の構造が変化していることから、表面の Cr_2O_3 層が変化している可能性があり、これはバリア層としての機能に影響を及ぼすことが考えられる。例えばVを添加した場合などは CrO_2 と同様のルチル構造を持つ CrVO_4 が形成されている可能性がある。 CrVO_4 は室温で安定な物質であるため、この物質が合成されていると表面に Cr_2O_3 が形成されないことも考えられる。したがって元素添加を行った場合の $(\text{Cr}\cdot\text{M})\text{O}_2$ 粉末の表面構造の把握は不可欠である。本章では、この表面構造解析の一環として、 $(\text{Cr}\cdot\text{M})\text{O}_2$ 粒子表面層の分析を行った。

図 3-13 にメカニカルアロイング法によって作製した $(\text{Cr}\cdot\text{M})\text{O}_2$ 粉末における $\text{Cr } 2p_{3/2}$ 、および $\text{Cr } 2p_{1/2}$ の光電子スペクトルを示す。今回の実験ではNon-doped、および種々の元素を5%添加した粉末試料を測定しており、比較として、市販の Cr_2O_3 粉末試料における測定結果も併せて示す。すべてのプロファイルは、Crのメインピークである576 eV付近の $\text{Cr } 2p_{3/2}$ の電子強度を用いて規格化している。まず、Non-dopedと元素添加を行った粉末を比較してみると、添加元素種にかかわらず、プロファイルに変化はみられなかった。このため、元素添加を行った場合でも表面構造が変化していないと考えられる。しかし、 Cr_2O_3 のプロファイルと比較すると、 $\text{Cr } 2p_{3/2}$ のピーク位置が約0.2 eVシフトしていた。一般に CrO_2 と Cr_2O_3 では $\text{Cr } 2p_{3/2}$ のピーク位置が約0.6 eVずれていることをふまえると、表面に形成されている Cr_2O_3 層は薄く、内部の $(\text{Cr}\cdot\text{M})\text{O}_2$ からの光電子も併せて観測したのと考えられる。

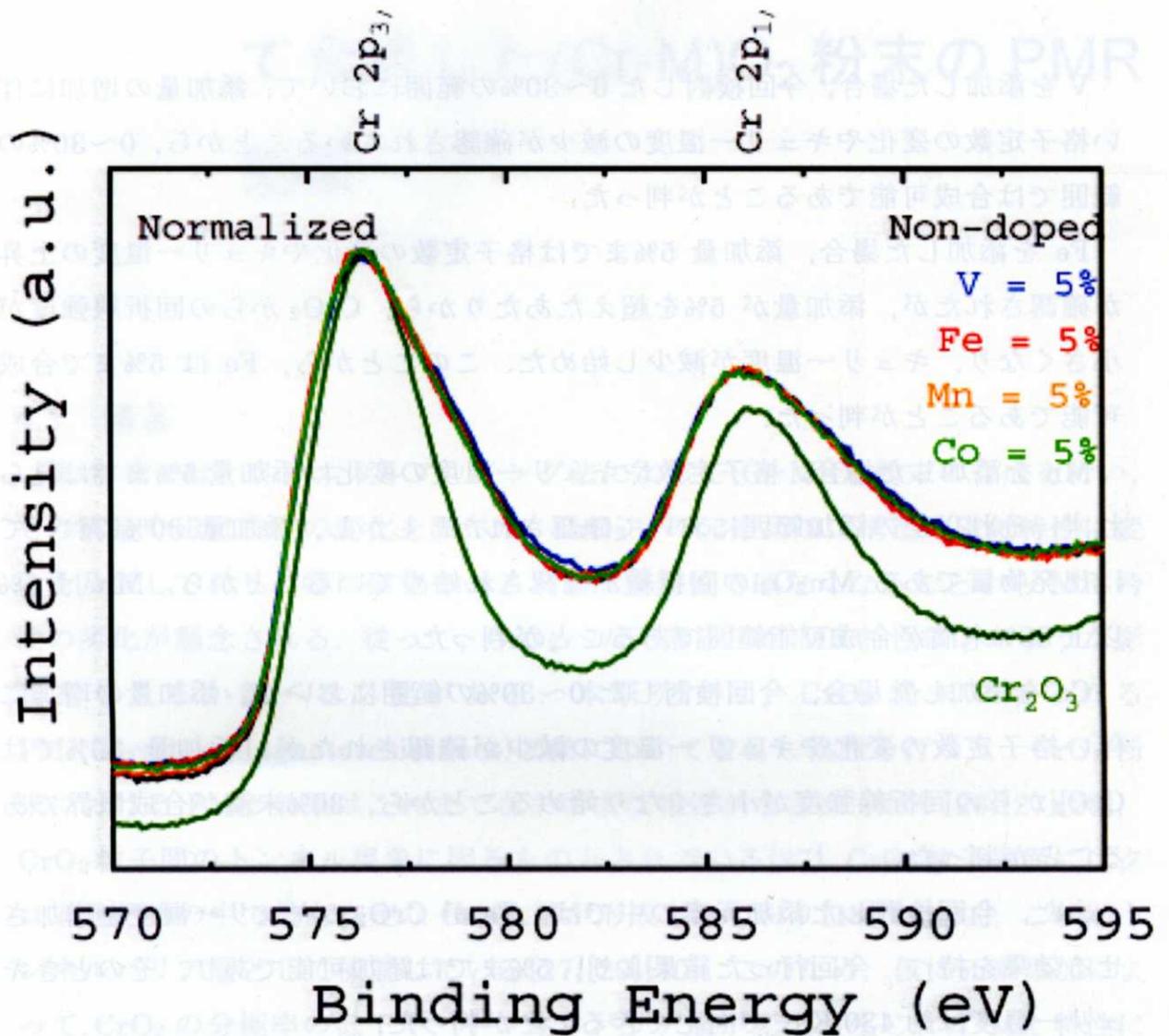


図 3-13 メカニカルアロイング法によって作製した(Cr-M)O₂粉末および Cr₂O₃粉末における Cr 2p 光電子スペクトル

3.5. 結言

本章ではメカニカルアロイング法によって CrO_2 へ元素添加を行った。添加元素には V, Fe, Mn, Co を用いた。各元素における CrO_2 への添加可能範囲、およびそのとき制御できるキュリー温度を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

V を添加した場合、今回検討した 0~30% の範囲において、添加量の増加に伴い格子定数の変化やキュリー温度の減少が確認されていることから、0~30% の範囲では合成可能であることが判った。

Fe を添加した場合、添加量 5% までは格子定数の変化やキュリー温度の上昇が確認されたが、添加量が 5% を超えたあたりから、 CrO_2 からの回折線強度が小さくなり、キュリー温度が減少し始めた。このことから、Fe は 5% まで合成可能であることが判った。

Mn を添加した場合、格子定数やキュリー温度の変化は添加量 5% までは見られず、それ以上の添加範囲において確認された。しかし、添加量 30% においては出発物質である Mn_2O_3 の回折線が確認され始めていることから、Mn は 5% 以上 30% 未満が合成可能範囲であることが判った。

Co を添加した場合、今回検討した 0~30% の範囲において、添加量の増加に伴い格子定数の変化やキュリー温度の減少が確認されたが、添加量 30% では CrO_2 からの回折線強度が小さくなり始めることから、30% 未満が合成限界であることが判った。

また、今回検討した添加元素の中では、Fe が CrO_2 のキュリー温度を増加させる効果を持つ。今回行った結果より、5% までは添加可能であり、そのときキュリー温度は約 430 K まで向上できることが判った。

第 4 章 メカニカルアロイング法によって合成した(Cr-M)O₂ 粉末の PMR 効果

4.1 緒言

第 3 章では、メカニカルアロイング法によって(Cr-M)O₂ 粉末の合成を行い、その構造や磁気特性の変化を調べた。CrO₂ への元素添加は構造や磁気特性に変化を及ぼしており、特に磁気モーメントは整数値ではなくなることから MR 特性の劣化が懸念される。従って、CrO₂ への元素添加が MR 特性にどのような影響を与えるか調べる必要がある。本研究では、CrO₂ 粉末でみられる PMR(Powder Magnetoresistance)効果について着目し検討を行った。CrO₂ 粉末における PMR 効果はこれまでさまざまな報告がなされており[26][27][28]、CrO₂ 粒子間のトンネル現象に因るものとされている[27]。CrO₂ 粒子表面にはクロム酸化物の中で最も安定な Cr₂O₃ 層が形成されており[18][27][31]、これがトンネルバリア層として機能している[27][29][30]。このため、仮に元素添加によって CrO₂ の分極率の低下や、トンネルバリア層が変化が生じれば MR 特性に変化が生じると考えられる。そこで本章では、(Cr-M)O₂ 粉末の PMR 効果を測定し、CrO₂ への元素添加が MR 特性にどのような影響を与えるか調べた。

4.2 CrO₂ 粉末の PMR 効果

本章では元素添加を行った場合の MR 特性を中心に調べていくが、本節では先ず、比較となる何も添加しない CrO₂ 粉末における MR 特性を示す。図 4-1, 図 4-2 に 77 K における成形後(As-pressed)の CrO₂ ペレットの磁化曲線および MR 曲線を示す。測定試料の形状は直径 10 mm, 厚さ 1 mm であり, 重さは約 250 mg である。磁化曲線は低磁場でヒステリシスを有する飽和しにくい S 字型の曲線を示し, CrO₂ 粒子同士が磁氣的に孤立していることを示唆している。また, そのときの MR 曲線は磁化曲線とよく対応し, 保磁力付近に極大を持ち飽和しにくい形状を示す負の磁気抵抗効果を示している。このとき MR 比は約 2% である。また, 零印加磁界下で測定した試料の I-V curve は非線形となりトンネル伝導特有の傾向を示すことから, 先に推察したように CrO₂ 粒子の表面に Cr₂O₃ が形成されトンネルバリア層として機能していることが支持される。

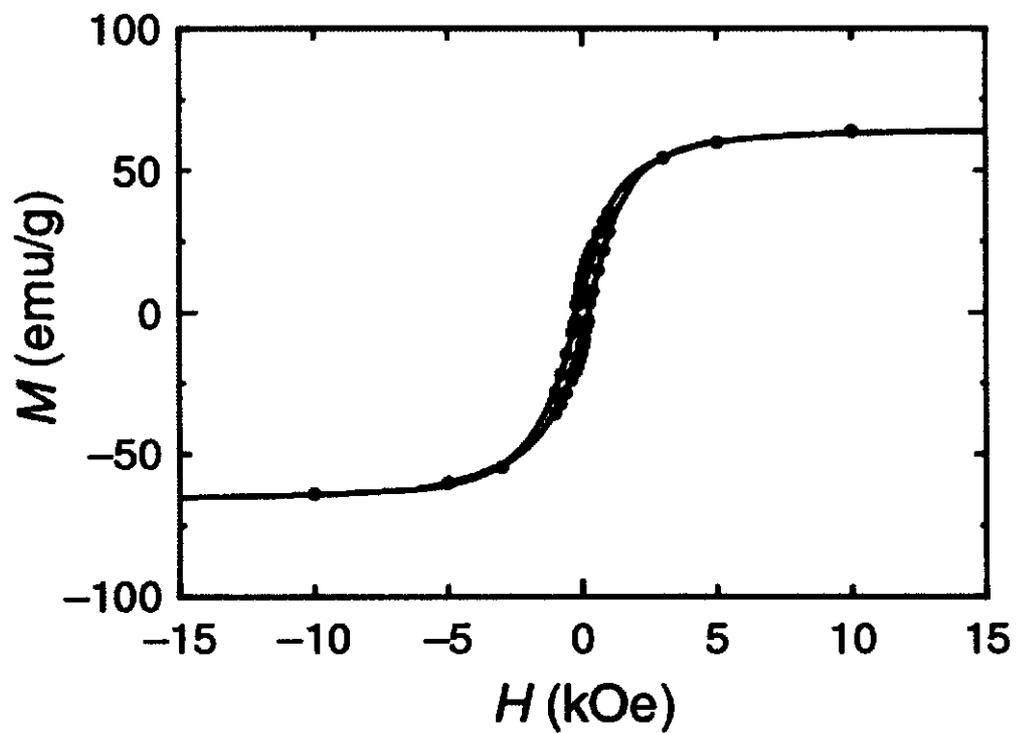


図 4-1 CrO_2 ペレットの M-H 曲線

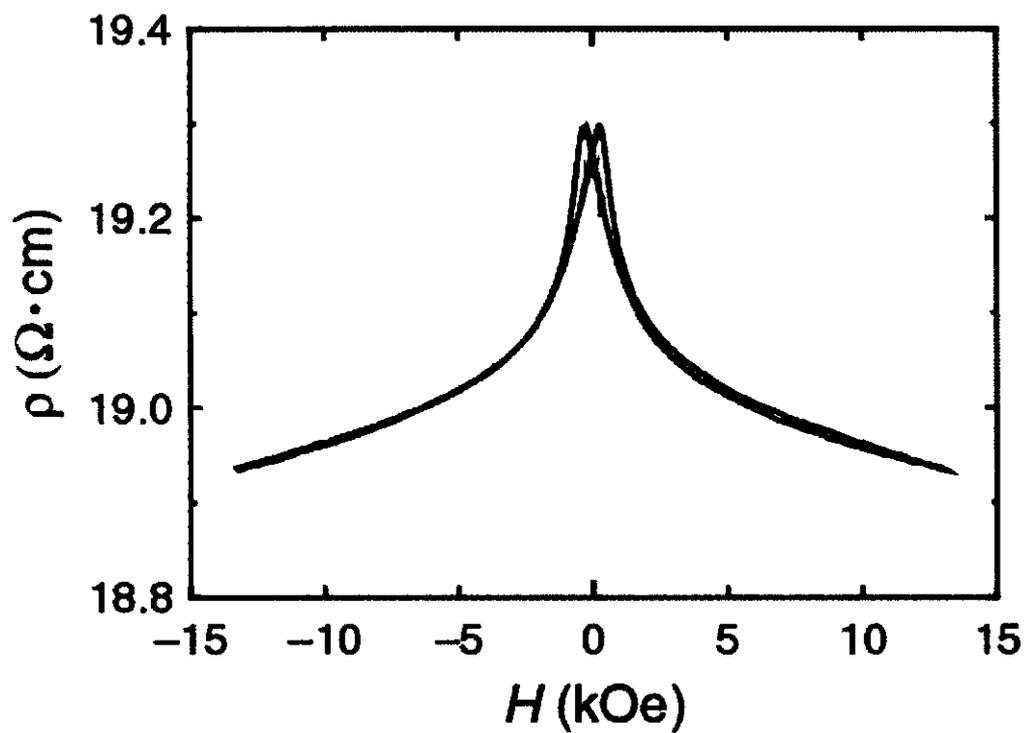


図 4-2 CrO_2 ペレットの MR 曲線

4.3 CrO₂ 粉末の PMR 効果の耐熱性

CrO₂ は 300℃～400℃の熱処理を施すことによって酸化クロムの中で最も安定な Cr₂O₃ への分解が生じることが知られている。このことは、熱処理を施すことによって CrO₂ 粒子表面に形成されている Cr₂O₃ 層が変化する可能性を示唆している。このため、本節では CrO₂ 粉末における PMR 効果の耐熱性を検討する。図 4-3 に成形後(As-pressed)の CrO₂ ペレットに酸素フロー(500 cc/min.) 雰囲気下でさらに各温度で 3 時間熱処理を施した場合の σ_s の変化を示す。成形前の粉末に 300℃ の熱処理を施していることから、成形直後(As-pressed)のペレットの測定結果を熱処理温度 300℃ の位置にプロットしている。 σ_s は 350℃ 程度から熱処理温度の増加に伴い単調に減少する傾向を示した。また、このときの MR 比および抵抗率 ρ の変化を図 4-4 に示す。このときの ρ は 350℃ 付近まではほとんど変化せず、それ以上の熱処理温度で急激に上昇した。この変化に対応するように、別途行った X 線回折の結果には CrO₂ のピーク強度の減少と Cr₂O₃ のピーク強度の増大が観測された(図 4-5)。このことは 350℃ 以上の熱処理温度において CrO₂ から Cr₂O₃ への分解が進んでいることを意味している。そのときの MR 比は As-pressed の状態から熱処理温度 350℃ 付近までは約 2% の一定値を示し、熱処理温度 360℃ では若干上昇する傾向を示した。先に述べたように、350℃ 以上の熱処理温度では CrO₂ から Cr₂O₃ への分解が生じていると考えられる。このため、熱処理温度 360℃ における MR 比の上昇は、CrO₂ 粒子表面に形成される Cr₂O₃ 層の厚さならびに性状が変化したことによるものと推察される。しかしながら、それより高い熱処理温度では、MR 比は 0% となった。これは ρ が急激に上昇していることから、CrO₂ 粒子のほとんどが Cr₂O₃ へ分解してしまい、絶縁体的になることから MR が消失したと考えられる。以上のことから、CrO₂ の PMR 効果の耐熱性は約 360℃ であることが判った。

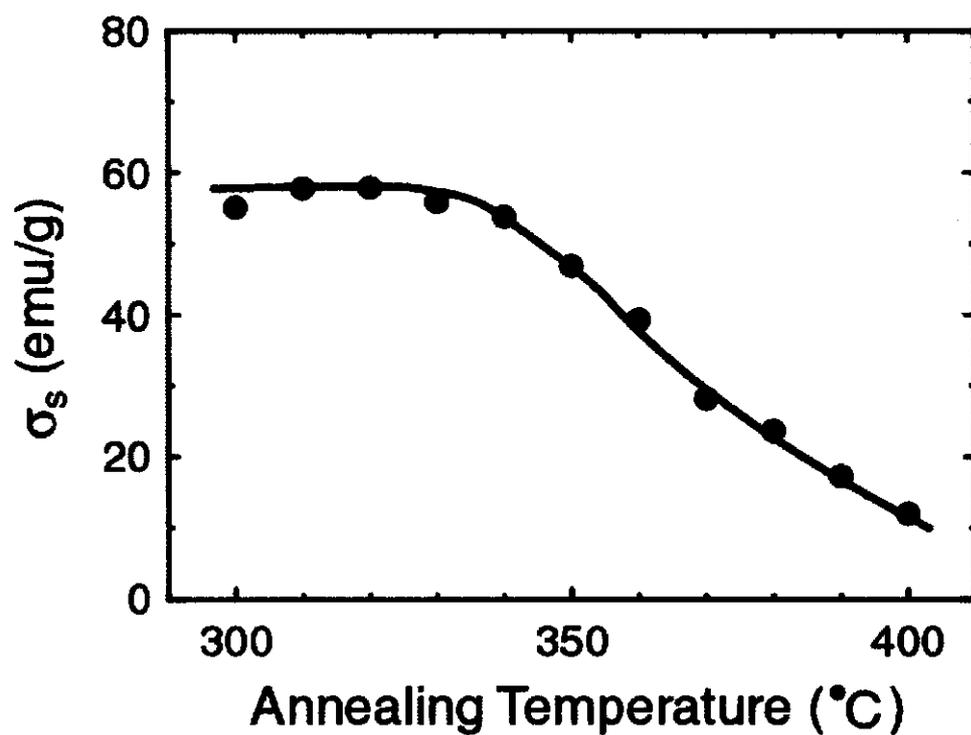


図 4-3 CrO_2 粉末の熱処理温度による σ_s の変化

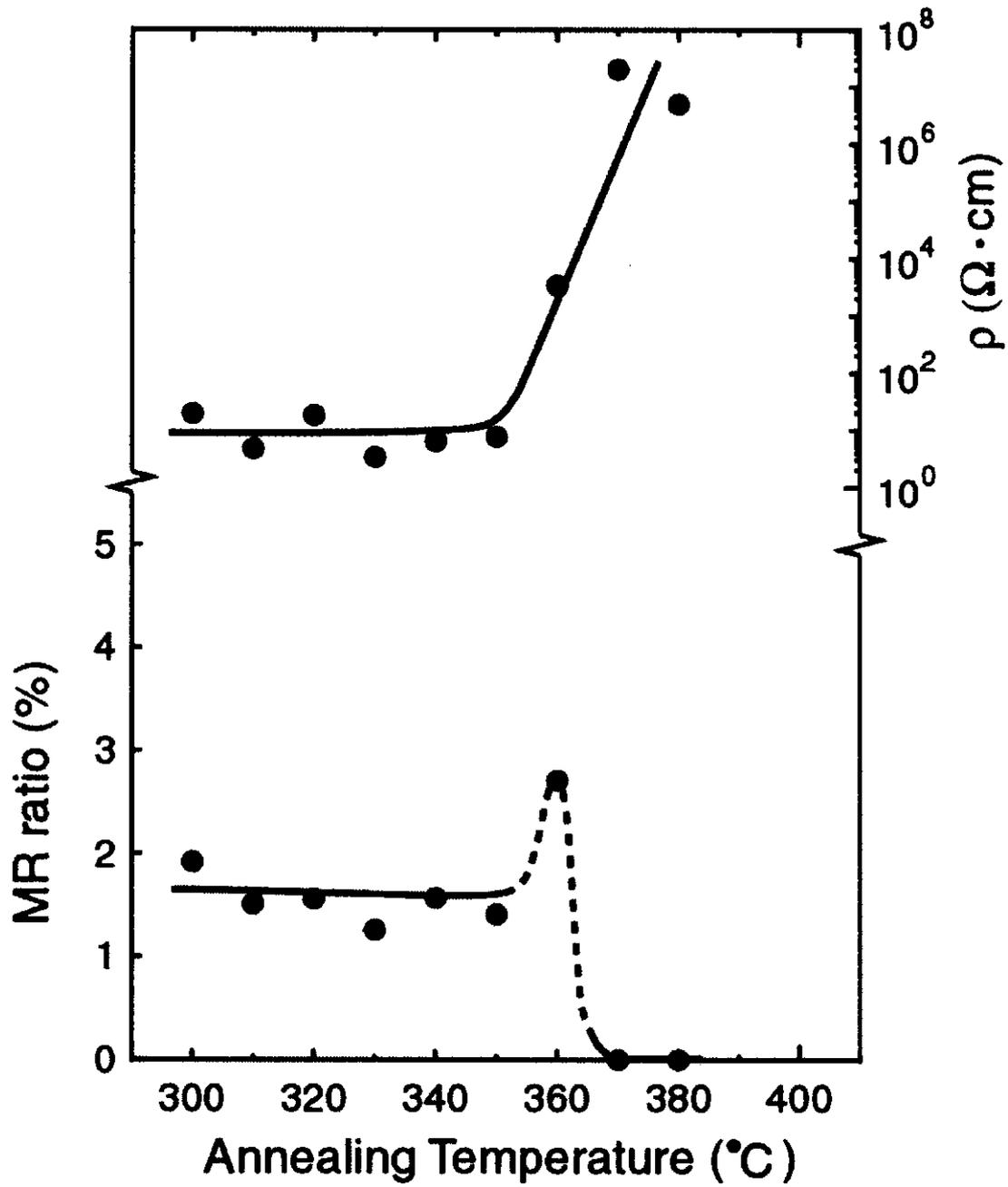


図 4-4 CrO_2 粉末の PMR 効果の耐熱性

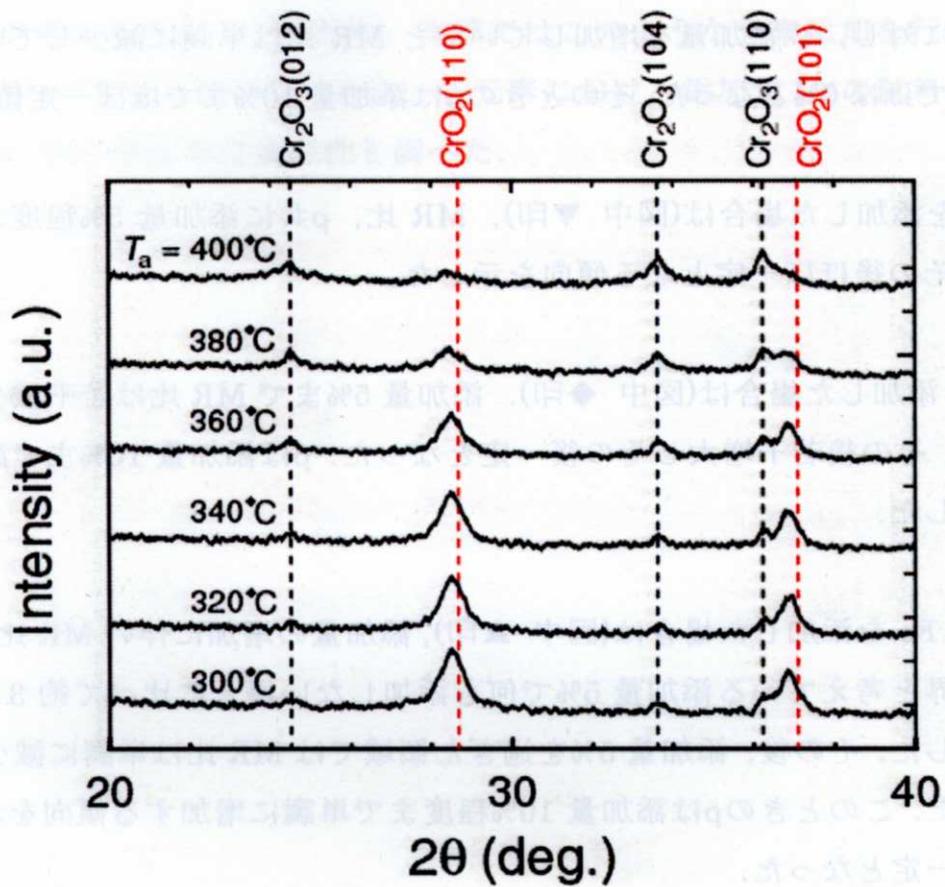


図 4-5 熱処理による CrO₂ 粉末の X 線回折プロファイルの変化

4.4 CrO₂ 粉末の PMR 効果に及ぼす元素添加の影響

前節までは元素添加を行わない場合における MR 特性や耐熱性を調べた。本節では CrO₂ へ元素添加を行った場合の MR 特性を調べる。

図 4-6 に CrO₂ へ元素添加を行った場合の MR 比および ρ の変化を示す。まず、V を添加した場合(図中 ■印)、何も添加しない場合が約 2% の MR 比を示していたのに対し、V 添加量を増加していくと MR 比は単調に減少していき、添加量 30% でほぼ 0% となった。そのときの ρ は添加量 10% までほぼ一定値を示した。

Mn を添加した場合は(図中 ▼印)、MR 比、 ρ 共に添加量 5% 程度まで若干増大し、その後ほぼ一定となる傾向を示した。

Co を添加した場合は(図中 ◆印)。添加量 5% まで MR 比は若干減少する傾向を示し、その後若干増大しその後一定となった。 ρ は添加量 10% まで減少する傾向を示した。

一方、Fe を添加した場合は(図中 ▲印)、添加量の増加に伴い MR 比は増加し、合成限界と考えている添加量 5% で何も添加しない場合に比べて約 3 倍の 6% の値を示した。その後、添加量 5% を過ぎた領域では MR 比は単調に減少する傾向を示した。このときの ρ は添加量 10% 程度まで単調に増加する傾向を示し、その後ほぼ一定となった。

元素添加によるこのような MR 比や ρ の変化はいくつかの理由が考えられる。まず 1 つ目として元素添加によるキュリー温度の変化が考えられる。第 1 章で述べたように CrO₂ へ元素添加を行うとキュリー温度が変化することが知られており、MR 比が増大した Fe を添加する場合はキュリー温度も向上する。このようなキュリー温度の変化は、温度に対する磁化の安定性に影響を及ぼすと考えられる。このため Fe を添加したことによってキュリー温度が増大し、測定温度における磁化の安定性が向上したために MR 比が増大したと考えられる。2 つ目の理由として、MR 比が上昇した Fe を添加した場合は特に ρ が大きく変化

していることからトンネルバリア層などの変化が考えられる。 Cr_2O_3 は他の酸化物と結合して $\text{MO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 型のスピネル構造 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) を作ることが多く、これらの化合物はいずれも安定である。このため元素を添加したことによって、トンネルバリア層の Cr_2O_3 が変化し、X 線回折では現れないほど微量のスピネル層が形成され MR 比や ρ に影響を及ぼしたと考えられる。また、この他の理由として、元素添加を行ったことによる CrO_2 の電子状態の変化が考えられる。このため、次節ではこのような元素添加を行った場合の MR 比や ρ の変化を調べるために、各元素における添加量 5% の試料について MR 比および ρ の測定温度依存性を調べた。

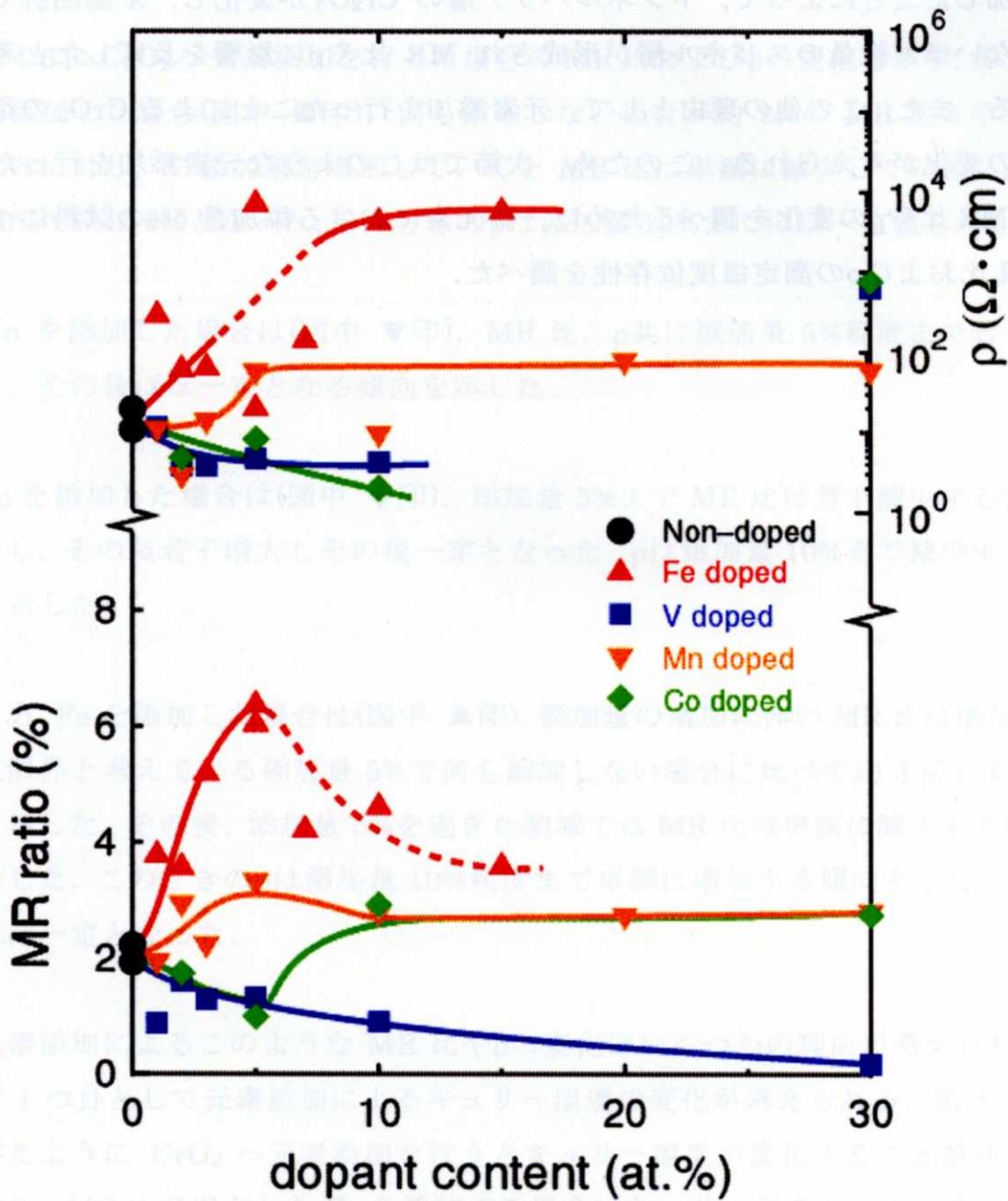


図 4-6 CrO₂ 粉末の PMR 効果に及ぼす元素添加効果

4.5 (Cr-M)O₂ 粉末の PMR 効果の測定温度依存性

前節では(Cr-M)O₂粉末の MR 比および ρ の変化を調べた。その結果、CrO₂への元素添加によって MR 比や ρ が変化し、特に Fe を添加した場合は MR 比が増加する傾向を示した。CrO₂へ元素添加を行った場合、磁気モーメントが整数値ではなくなることから、ハーフメタル性が崩れ、MR 比の低下が懸念された。このため本節では、この理由を調べるために MR 比と ρ の測定温度依存性を調べていく。

図 4-7 に横軸をキュリー温度で規格した場合における(Cr-M)O₂粉末の MR 比の測定温度依存性を示す。いずれの試料においても約 150 K 付近で 0%であった MR 比は測定温度の低下に伴って上昇し、Fe を 5%添加した試料では 4.2 K において 22%という大きな MR 比が得られた。また各試料における MR 比の大小関係は低温(4.2 K)まで変わらないことが判った。このことから図 4-6 に示した元素添加による MR 比や ρ の変化がキュリー温度の変化による磁化の安定性に起因するものではなく、元素添加の本質的な効果であるとみなすことができる。

図 4-8 に(Cr-M)O₂粉末における ρ の測定温度依存性を示す。 ρ の温度変化をみると、100 K 以下の温度において $\ln \rho$ と $1/\sqrt{T}$ が直線的な関係を持っていることがわかる。これは、グラニューラトンネル膜における ρ の温度変化[40][41][42]と類似しており、この温度領域では、CrO₂粒子間のトンネル伝導が主伝導であると考えられる。このとき、 ρ の温度変化は(2.9)式のように与えられ、式中の C はトンネリング活性化エネルギーであり、図 4-8 における直線の傾きから算出することができる。そこで、各粉末における C を算出し、そのときの MR 比との関係をプロットすると図 4-9 のようになる。図 4-9 からわかるように、 C と MR 比によい相関があることがわかる。また、この C は(2.4)式のように表せることから、元素添加による MR 比や ρ の変化は E_c 、 ϕ 、 s の変化が考えられる。ここで、 E_c は CrO₂粒子の帯電エネルギー、 ϕ はバリア高さ、 s はトンネルバリア層の厚さである。今回用いている粉末はすべて同一の粉砕時間で合成していることから、各粉末における(Cr-M)O₂粒子の大きさは同程度であると考えられる。これは、X線回折による CrO₂ (110)ピークの半値幅がほとん

ど変化していないことから推察できる。従って、元素添加による MR 比や ρ の変化は ϕ または s , すなわちトンネルバリア層の変化によるものと考えられる。

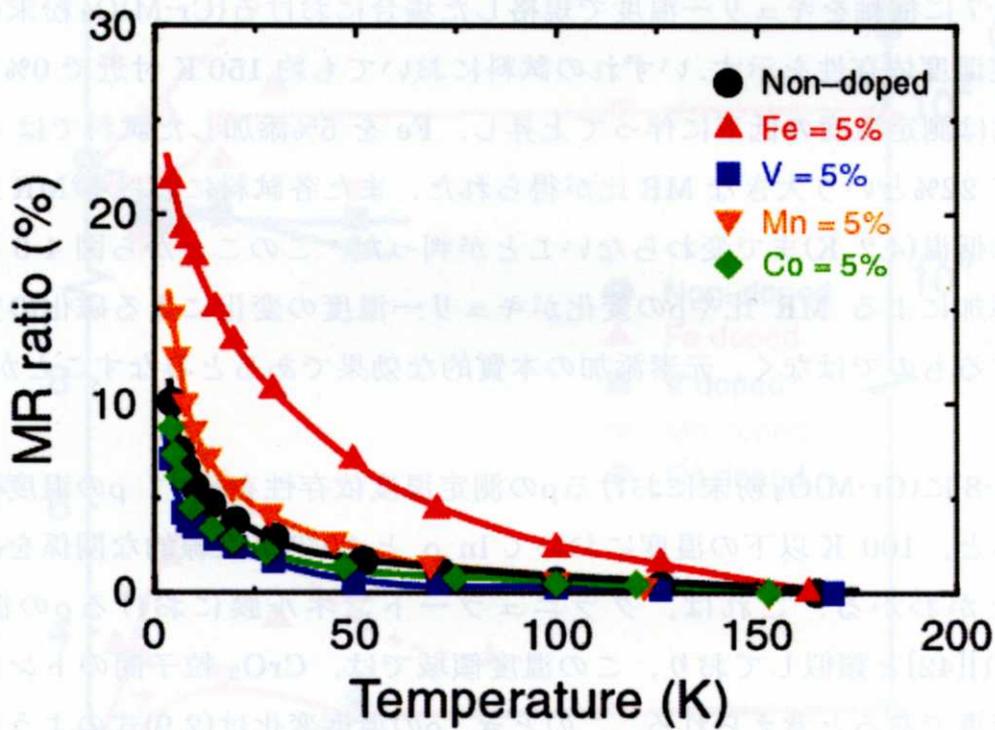


図 4-7 (Cr-M)O₂ 粉末の MR 比の測定温度依存性

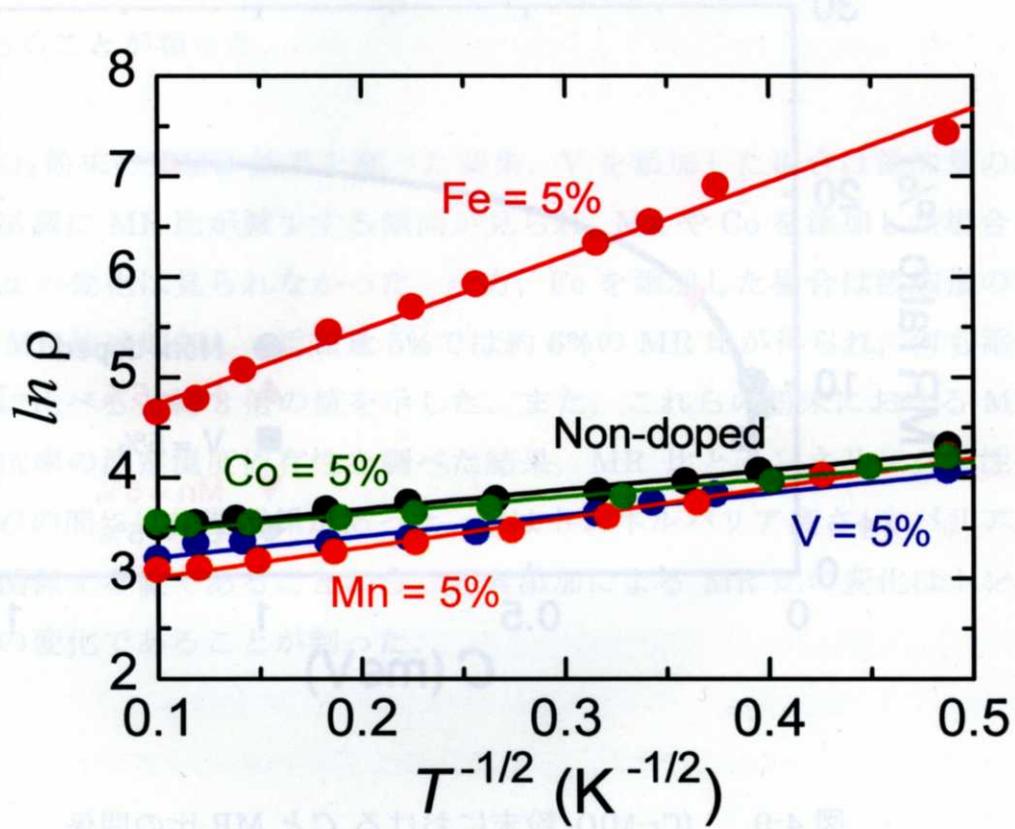


図 4-8 (Cr-M)O₂ 粉末の抵抗率の測定温度依存性

が変化していないことから推察できる。従って、充満比、すなわちMR比や ρ の変化はほとんどは酸素 vacancy トンネルバリア層の変化によるものと推察される。

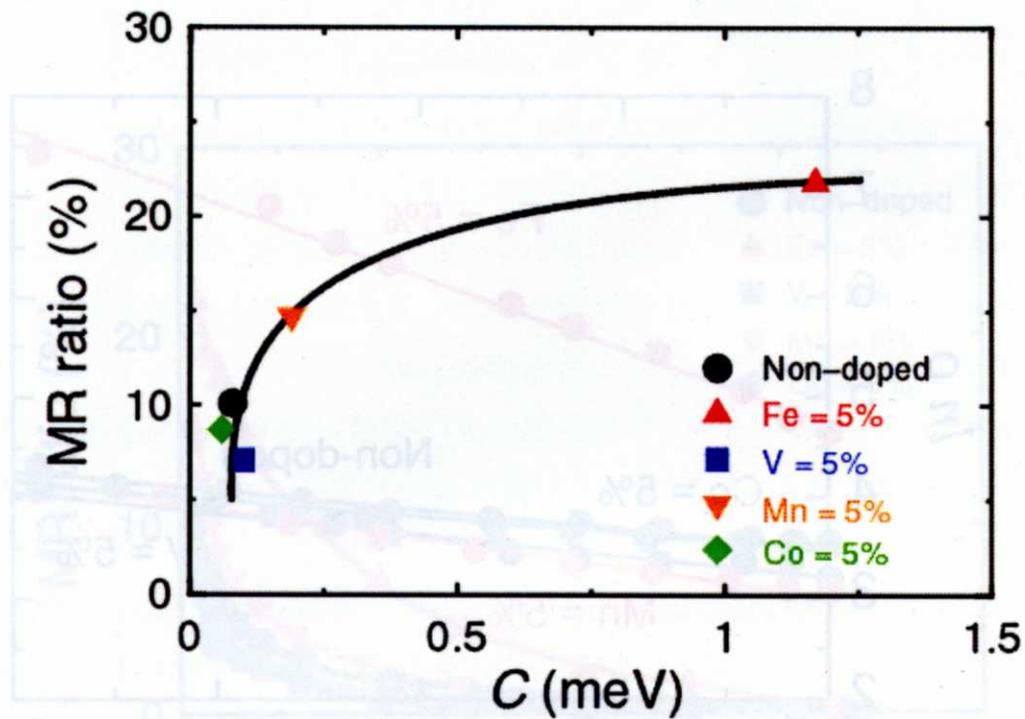


図 4-9. (Cr-M)O₂ 粉末における C と MR 比の関係

4.6 結言

本章では第3章で合成した(Cr·M)O₂粉末におけるPMR効果を測定し、CrO₂への元素添加がMR特性にどのような影響を与えるか調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

何も添加しない粉末におけるPMR効果を調べた結果、測定温度77 Kにおいて約2%のMR比が得られた。また、そのPMR効果の耐熱性を調べた結果、約360°Cであることが判った。

(Cr·M)O₂粉末のPMR効果を調べた結果、Vを添加した場合は添加量の増加に伴って単調にMR比が減少する傾向が見られ、MnやCoを添加した場合は大きなMR比の変化は見られなかった。一方、Feを添加した場合は添加量の増加に伴ってMR比は増加し、添加量5%では約6%のMR比が得られ、何も添加しない場合に比べると約3倍の値を示した。また、これらの粉末におけるMR比および抵抗率の測定温度依存性を調べた結果、MR比とトンネリング活性化エネルギー*C*の間には相関関係があった。*C*はトンネルバリア高さ ϕ やバリア層の厚さ*s*に関係する値であることから、元素添加によるMR比の変化はトンネルバリア層の変化であることが判った。

第 5 章 スパッタリング法による CrO_2 薄膜作製の検討

5.1 緒言

本研究では、ハーフメタルである CrO_2 粉末成型体を用いた磁気トンネル接合型センサ素子材料の開発を目標としている。本章では、これまでに述べてきた $(\text{Cr-M})\text{O}_2$ 粉末成型体の PMR 効果の比較対称として、薄膜形態による CrO_2 の作製を試み、ひいてはそれをもちいた強磁性トンネル接合素子の TMR 効果について検討をおこなうことを目標とした。しかし、第 1 章で述べたように、 CrO_2 は常温・常圧下において準安定相であるため、スパッタリング法による薄膜作製が難しく、現状では CrO_3 を TiO_2 単結晶基板上で熱分解させる CVD 法によって作製されている。しかしながら、単結晶基板の使用は応用上困難であり、一般的に薄膜の作製は工業的にも簡便な手法であるスパッタリング法が用いられていることから、素子の作製プロセスの一貫性を考慮すると CrO_2 薄膜もスパッタリング法によって作製できることが望ましい。このため、本章ではスパッタリング法による CrO_2 薄膜の作製プロセスの確立を目標として検討を行っている。特に本研究では Cr の酸化方法に重点を置き、次に示すような検討を行っている。

- ・ Metal Cr 薄膜の酸化
- ・ 反応性スパッタリング法
- ・ O_2 ガスフロースパッタリング法

・イオンアシスト O_2 ガスフロースパッタリング法

まず 1 つ目として Metal Cr 薄膜を成膜後酸化させる方法を検討した。酸化源としてはマイクロ波励起プラズマおよび O_3 を用いた。Tsunoda ら[43]、および Yoshimura ら[44]は、トンネル接合膜の絶縁層を形成する際にマイクロ波励起プラズマを用いており、これを用いたトンネル接合膜において約 60%もの高い MR 比を報告している。

2 つ目の手法として、 CrO_2 の直接合成をねらい、反応性スパッタリング法による検討を行った。Takahashi らは対向ターゲット式スパッタリング装置を用いた反応性スパッタリング法によって CrO_2 と同様に準安定相である $Fe_{16}N_2$ の合成に成功している[45]。プラズマ診断の結果、対向ターゲット式スパッタリング装置は向かい合ったターゲット間にプラズマが閉じ込められるため、基板付近ではプラズマフリーとなり低電子温度状態が実現おり、これが準安定相の合成に有効であると考えられるそこで本研究においても、対向ターゲット式スパッタリング装置用いた反応性スパッタリング法が CrO_2 薄膜の作製に有効であると考え検討を行った。

3 つ目の手法として、 O_2 ガスフロースパッタリング法による検討を行った。 O_2 ガスフロースパッタリング法は、スパッタ粒子を基板付近に吹きつける反応性ガスによって反応させる方法である。通常の反応性スパッタリング法の **Compound mode** とは異なり、速い堆積速度で化合物を形成することができる。また、酸化の促進を狙い、イオンアシストを施した O_2 ガスフロースパッタリング法の検討も行った。

5.2 Cr 薄膜の酸化による検討

本節では、Metal Cr 薄膜を成膜後酸化させる方法を検討する。酸化源としてはイオンガン、マイクロ波励起プラズマをおよび O_3 を用いた。Cr 薄膜は Si(100) 基板上に作製しており、膜厚は 50 \AA とした。マイクロ波励起プラズマによる酸化における希釈ガスは $Kr+O_2$ とした。

図 5-1 に酸化時の酸素暴露量に対する膜中酸素含有量の変化を示す。本実験ではトンネル接合膜の作製において 15 \AA の Al が過酸化になる条件である 10^8 L 程度の酸素暴露量まで検討を行った。しかしながら、いずれの場合においても、膜中に含まれる酸素含有量は少なく、多くても 50%程度であった。図 5-2 には、この 10^8 L の酸素暴露量において酸化した薄膜の X 線回折プロファイルを示す。いずれの酸化法においても Cr(110)からの回折線がみられており、Metal Cr が残存していることが判る。また、マイクロ波励起プラズマおよび O_3 を用いた場合は若干ではあるが、 36° 付近に Cr_2O_3 からと思われる回折線がみられており、これが表面に形成しているものと考えられる。一方、イオンガンを用いた場合は他の酸化法と比べ結晶性の良い Cr_2O_3 が形成していた。また、いずれの場合においても室温にて磁化は観測されなかった。これらのことから、Metal Cr を成膜後に酸化させる方法では、表面に安定相である Cr_2O_3 が形成されてしまうため、内部まではなかなか酸化が進まないと考えられる。また、安定相である Cr_2O_3 が形成されていることから、 CrO_2 の合成は困難であると考えられる。

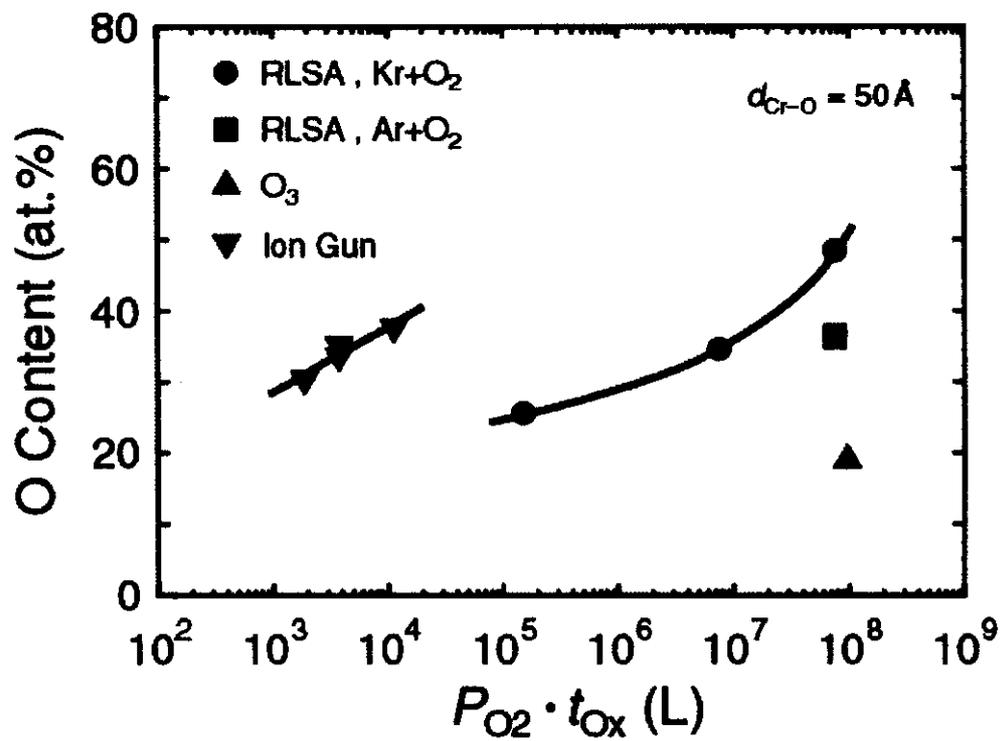


図 5-1 種々の酸化法を用いた Metal Cr 薄膜の酸化プロセス後における膜中酸素含有量の変化

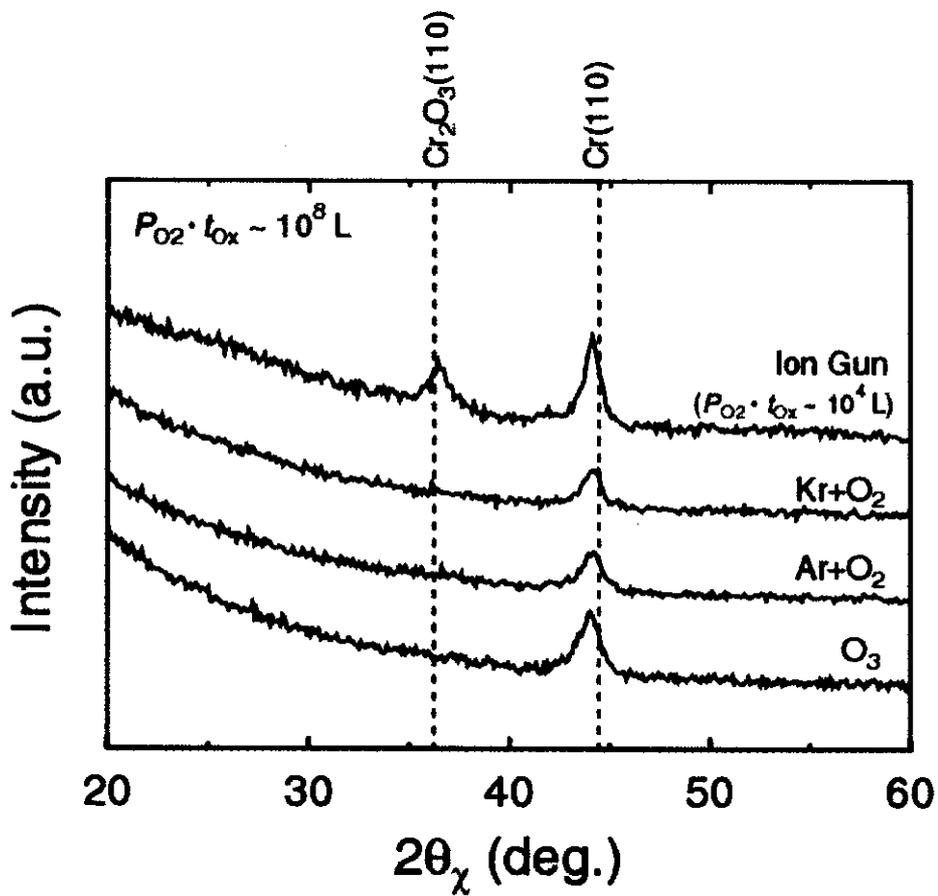


図 5-2 種々の酸化法を用いた Metal Cr 薄膜の酸化プロセス後における X 線回折プロファイル

5.3 反応性スパッタリング法による検討

前節では、Metal Cr 薄膜を成膜後酸化する方法を検討した。しかしながら、この方法では表面のみが酸化する結果となり、形成される酸化クロムも安定相である Cr_2O_3 であった。そこで本節では、反応性スパッタリング法によって CrO_2 を直接合成する方法を検討した。

図 5-3 に、プロセスガスとして $\text{Ar}+\text{O}_2$ を用いた場合の酸素流量比に対する膜中酸素含有量および Cr-O 薄膜の成膜レートの変化を示す。一般に反応性スパッタリング法における薄膜の作製時においては、その反応性ガスの流量を増加させていくと、ある流量比で成膜レートが急激に減少する傾向がみられる。これはターゲット表面で反応性ガスとターゲット金属が反応して化合物となりスパッタ確率が変わるためである。このため反応性スパッタリング法では、金属がスパッタされる **Metal mode** と化合物がスパッタされる **Compound mode** に大別される。図 5-3 からわかるように、本実験においてもこのような傾向がみられている。

図 5-4 に成膜時のガス圧を 3 mTorr として作製した Cr-O 薄膜の X 線回折プロファイルを示す。酸素流量比が少ないうちは **Metal mode** であるため、Cr が形成されている。このとき膜中には若干の酸素が含まれており、未結合酸素の混入もしくは酸化物の形成が起こっていると考えられるが、いずれの酸化クロムからも回折線は得られなかった。酸素流量比を増加させていくと、徐々に Cr からの回折線強度は減少していき、**Compound mode** に変化する 17% 付近では回折線は観測されなくなり、アモルファスまたは微結晶化していると考えられる。組成分析の結果、**Compound mode** で作製した Cr-O 薄膜は CrO_2 と同等の酸素含有量を示すが、室温にて磁化を測定したところ磁化は観測されず、 CrO_2 は合成されていなかった。また、Cr と O の反応促進を図りプロセスガスを $\text{Kr}+\text{O}_2$ とした検討(図 5-5, 図 5-6)も行ったが、この方法では、 $\text{Ar}+\text{O}_2$ を用いた場合に比べ膜中酸素含有量が減少する傾向がみられ、安定相である Cr_2O_3 が形成しやすくなっていると考えられる。また、 $\text{Ar}+\text{O}_2$ の場合と同様、**Compound mode** では Cr-O 薄膜の微結晶またはアモルファス化していた。このため、 CrO_2 と同等の酸素含有量を有する Cr-O 薄膜が合成される条件において、様々な手法

を用いて薄膜の結晶化を図り、 CrO_2 の合成を試みた。

まず、成膜時の基板温度や、成膜後熱処理を施す方法を検討した。図 5-7, 図 5-8 に反応性スパッタリング法によって作製した Cr-O 薄膜における膜中酸素含有量および X 線回折プロファイルの基板温度による変化を示す。成膜時のガス圧は 3 mTorr および 10 mTorr とし、酸素流量比はそれぞれのガス圧において、Compound mode となる流量比である。基板温度が室温の場合、約 70%であった膜中酸素含有量は基板温度の増加に伴って減少していき、基板温度が 300°C で約 60%となった。このときの Cr-O 薄膜の構造の変化をみてみると、基板温度 200°C から Cr_2O_3 の回折線が得られ始める結果となり CrO_2 の合成には至らなかった。また、図 5-9 に反応性スパッタリング法によって作製した Cr-O 薄膜の熱処理による X 線回折プロファイルの変化を示す。熱処理は 3×10^{-6} Torr 以下の真空中で行った。As-deposited では、何も回折線は得られていなかったが、3 mTorr で作製した Cr-O 薄膜は 350°C の熱処理によって Cr_2O_3 からの回折線が観測された。また磁化は観測されなかったため、この方法においても CrO_2 は合成できなかった。

次に、通常のプレーナー式スパッタリング法による検討を行った。これまで作製した Cr-O 薄膜は対向ターゲット式スパッタリング法によって作製した薄膜であるため、基板付近ではプラズマフリーの状態である。このため、プラズマに照射されながら成膜することで薄膜の結晶化を狙った。

図 5-10, 図 5-11 にプレーナー式スパッタリング法によって作製した Cr-O 薄膜における膜中酸素含有量の酸素流量比依存性および X 線回折プロファイルを示す。対向ターゲット式スパッタリング法と比較すると、Compound mode における膜中酸素含有量が減少していることがわかる。これは、プラズマにさらされながら成膜されることによって、安定相である Cr_2O_3 の形成を促進してしまったことによるものと考えられる。しかし、X 線回折プロファイルからは酸化クロムに起因する回折線は得られておらず、十分な結晶化は行われていないことがわかる。

これまでは基板温度やプラズマ照射など、主にエネルギーアシストによる Cr-O 薄膜の結晶化を試みた。しかし、これらの手法では安定相である Cr_2O_3 の形成を促進してしまうため CrO_2 の合成は難しいことが判った。このため、初期成長を変化させることにより CrO_2 の合成を試みた。まず、種々の下地層を導入する検討を行った。

図 5-12 に種々の下地層上に作製した Cr-O 薄膜の X 回折プロファイルを示す。下地層によって多少違いはあるものの、いずれの下地層を用いた場合も安定相である Cr_2O_3 が形成されており、 CrO_2 は合成できなかった。このため、応用上の観点からは不向きではあるが、単結晶基板を用いてエピタキシャル成長させる検討を行った。一般に CVD 法では、 TiO_2 単結晶基板を用いて CrO_2 を合成しているため、本研究においても同様に $\text{TiO}_2(100)$ 単結晶基板を用いて検討を行った。

図 5-13, 図 5-14 に $\text{TiO}_2(100)$ 単結晶基板上に作製した Cr-O 1000 Å / Cr 50 Å 薄膜の X 線回折プロファイルを示す。また、そのときの極図形および方位関係を図 5-15, 図 5-16 に示す。基板温度を 300°C にすることで Cr-O 薄膜はエピタキシャル成長したが、合成されたものは安定相である Cr_2O_3 と Cr であり、CVD 法のように CrO_2 の合成にはいたらなかった。

これまで示したように、さまざまな手法を用いて Cr-O 薄膜の結晶化を試みたが、これらの方法では安定相である Cr_2O_3 の形成を促進してしまう効果があり、 CrO_2 を合成することが困難であることが判った。これは Compound mode の状態では、ターゲット表面ですでに Cr_2O_3 が形成されており、これがスパッタされていると考えられる。 Cr_2O_3 は極めて安定であるため、合成されてしまえば後は他の酸化物に変化しにくいものと考えられる。従って、 CrO_2 を作製するには Compound mode ではなく、Metal mode で検討する必要がある。スパッタリング時は Cr をスパッタさせ、堆積中に酸素と反応させる方法が必要となる。そこで次節では、Cr 源と酸化源を別にしたガスフロースパッタリング法による検討を行う。

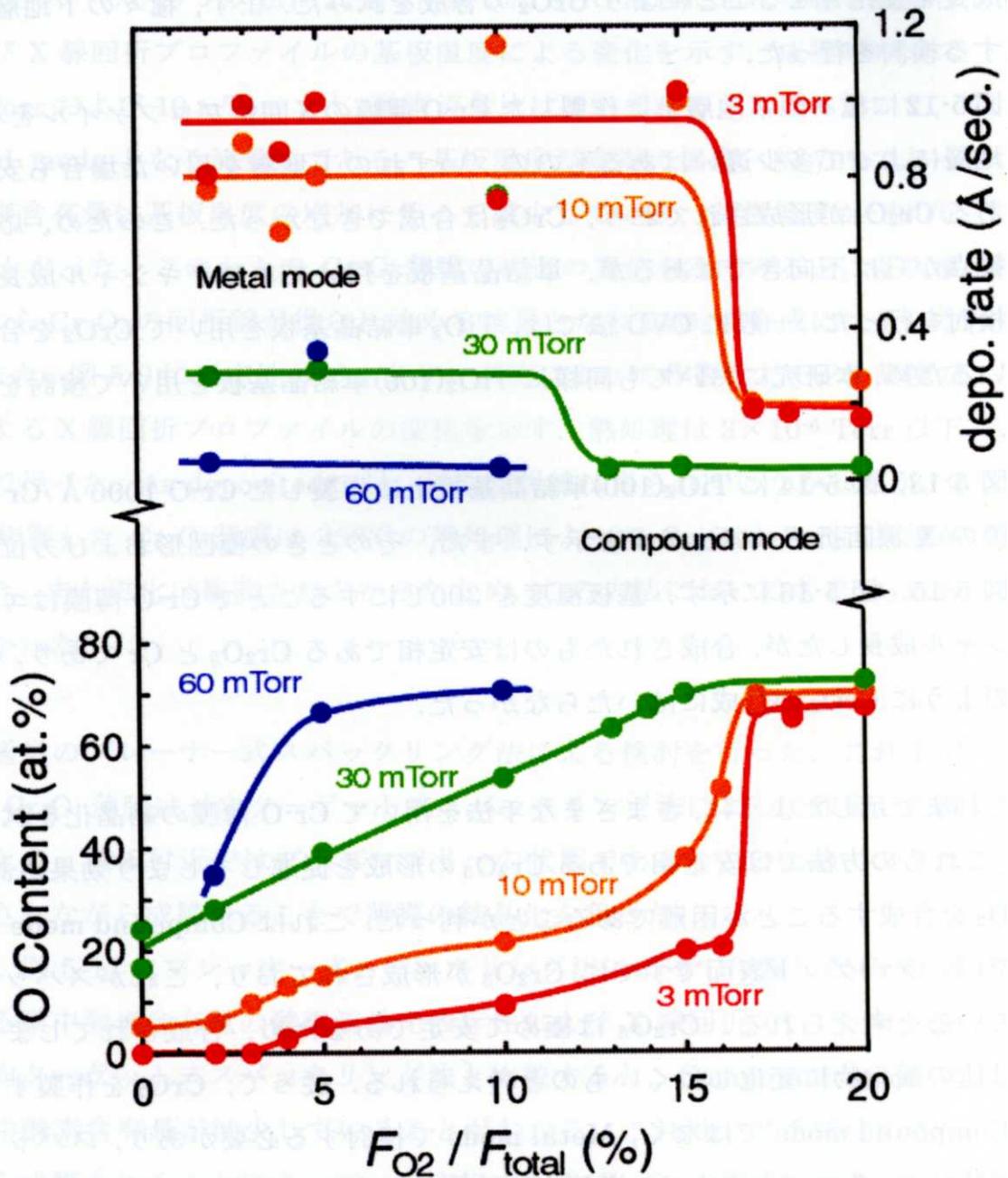


図 5-3 反応性スパッタリング法によって作製した Cr-O 薄膜における膜中酸素含有量および成膜レートの酸素流量比依存性

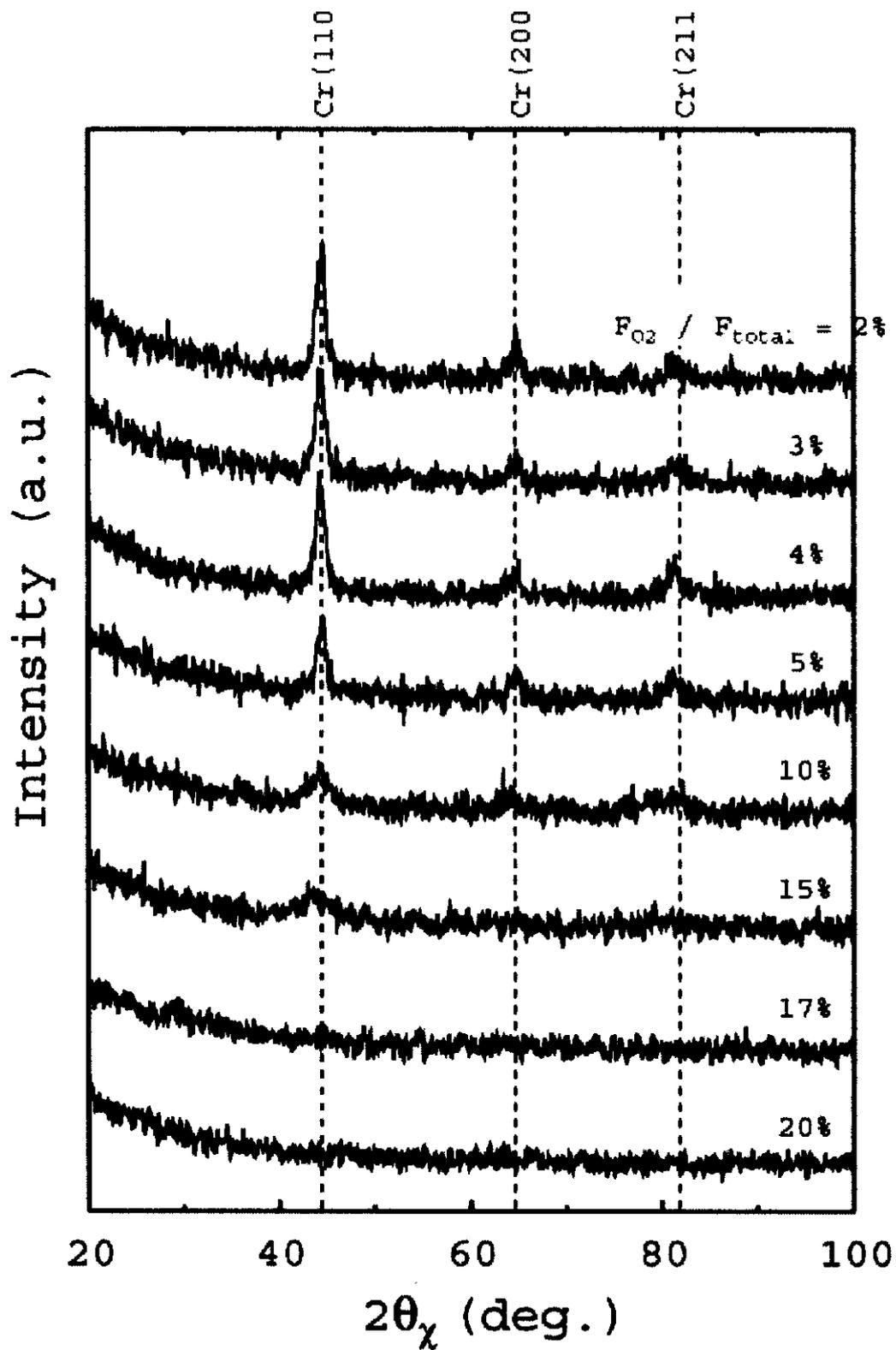


図 5-4 反応性スパッタリング法によって作製した Cr-O 薄膜における X 線回折プロファイル(ガス圧:3 mTorr)

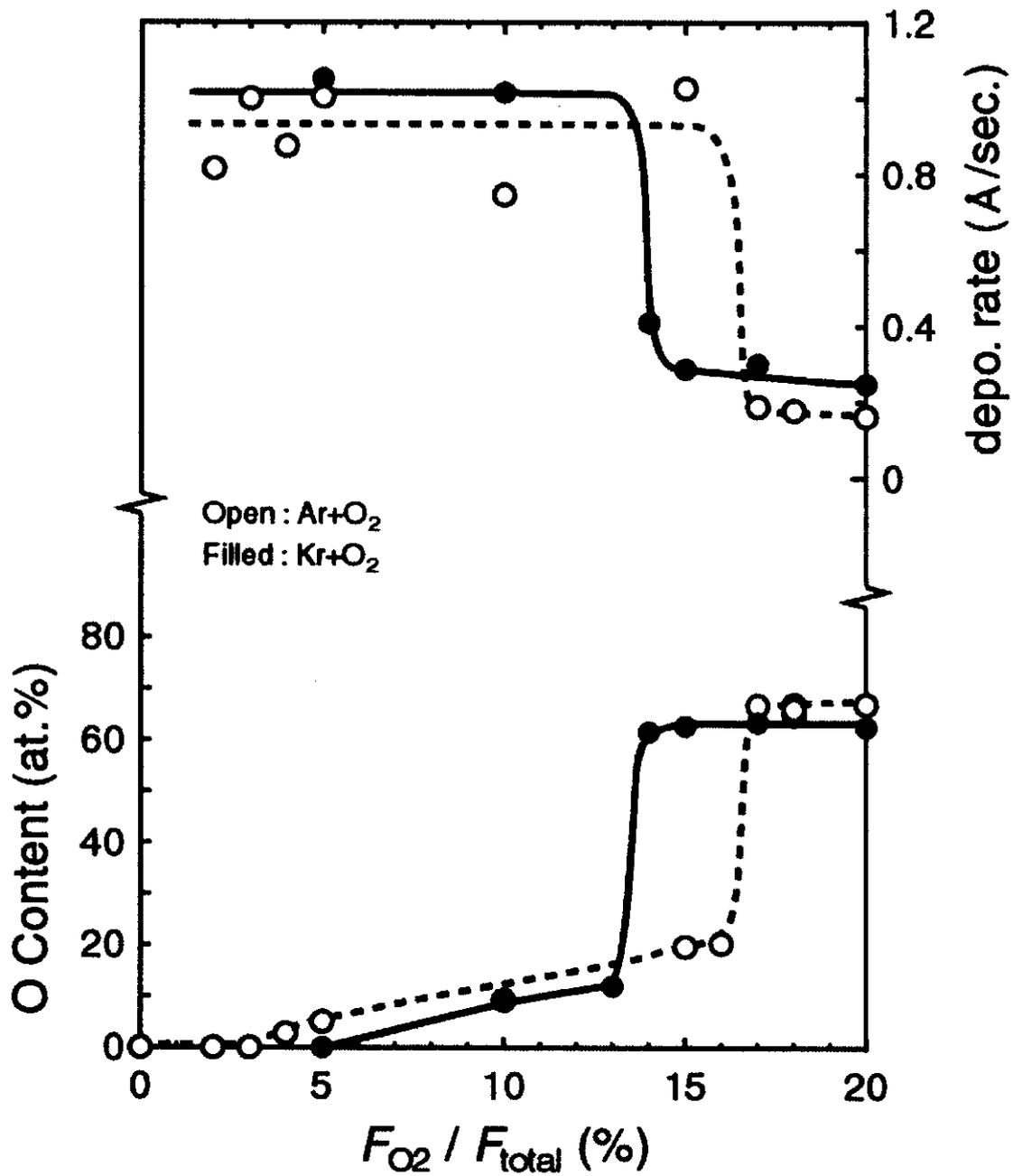


図 5-5 プロセスガスとして Kr+O₂ を用いて作製した Cr-O 薄膜の膜中酸素含有量の酸素流量比依存性

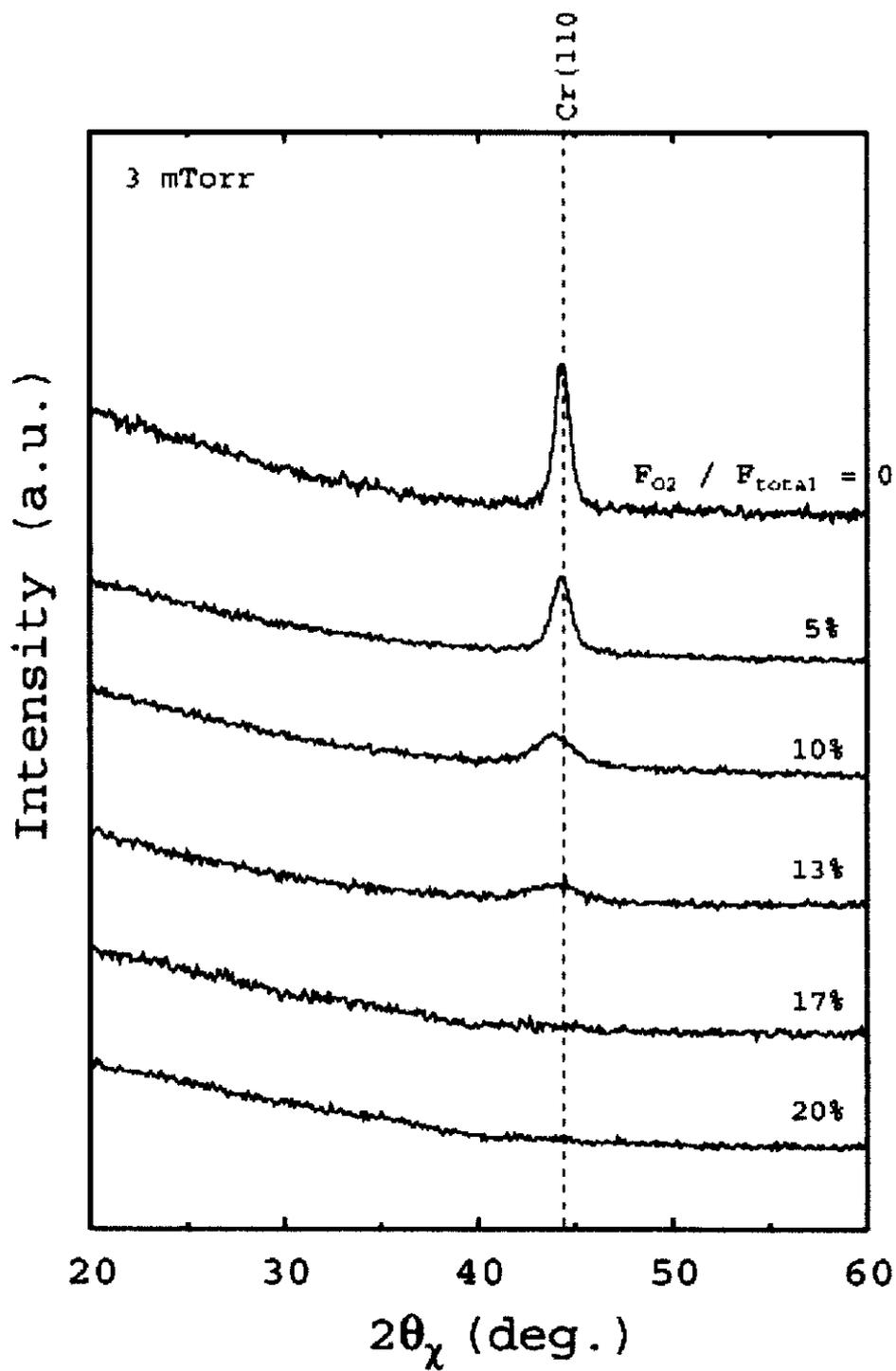


図 5-6 プロセスガスとして Kr+O₂ を用いて作製した Cr-O 薄膜の X 回折プロファイル

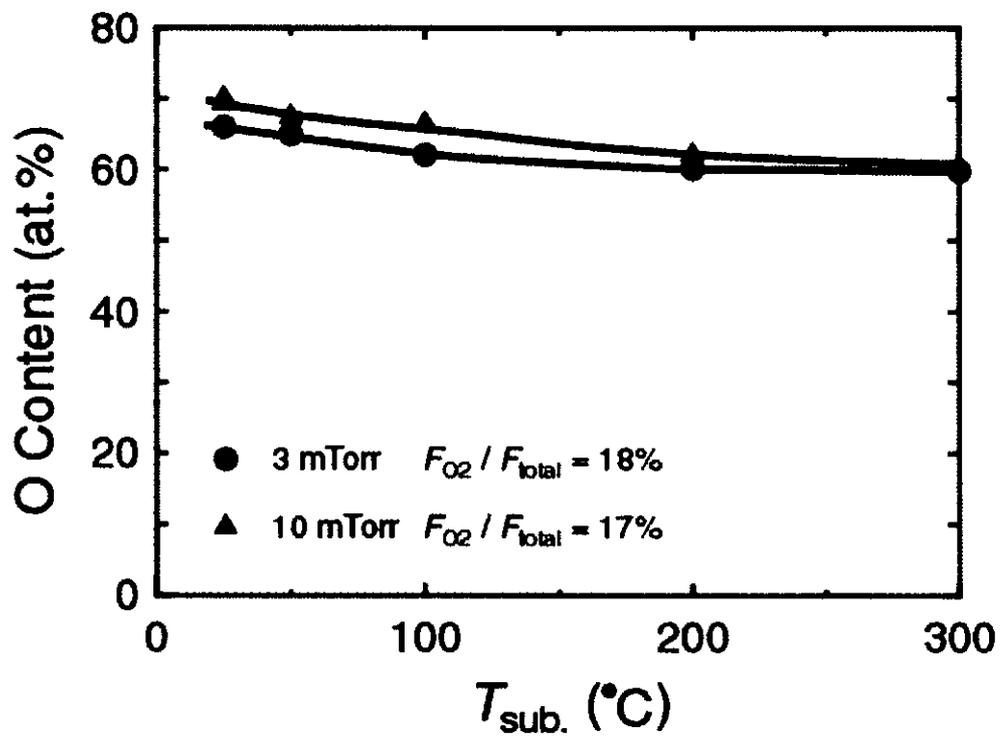


図 5-7 反応性スパッタリング法によって作製した Cr-O 薄膜における膜中酸素含有量の基板温度による変化

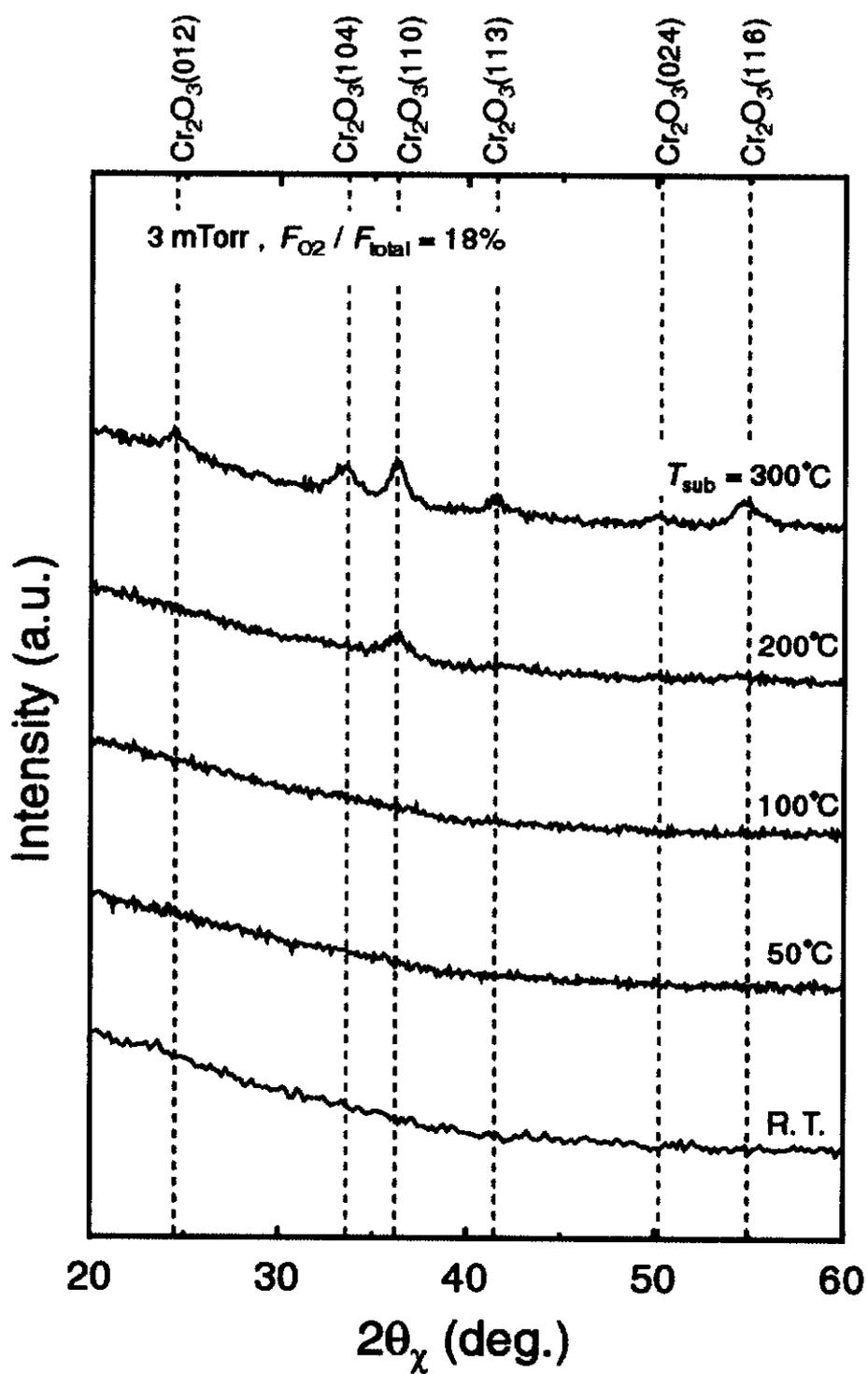


図 5-8 反応性スパッタリング法によって作製した Cr₂O₃ 薄膜における X 線回折プロファイルの基板温度による変化

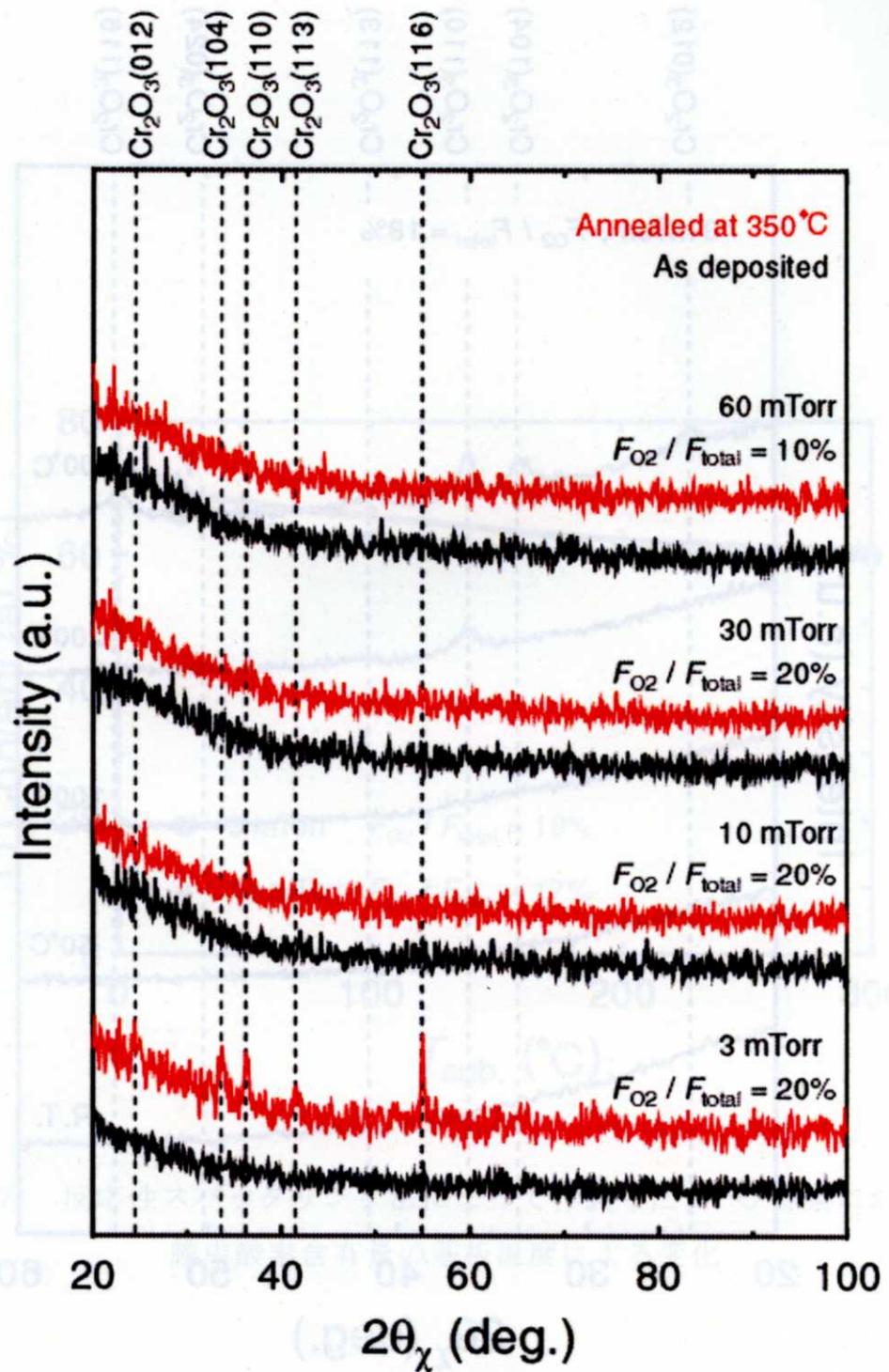


図 5-9 反応性スパッタリング法によって作製した Cr-O 薄膜の熱処理による X 線回折プロファイルの変化

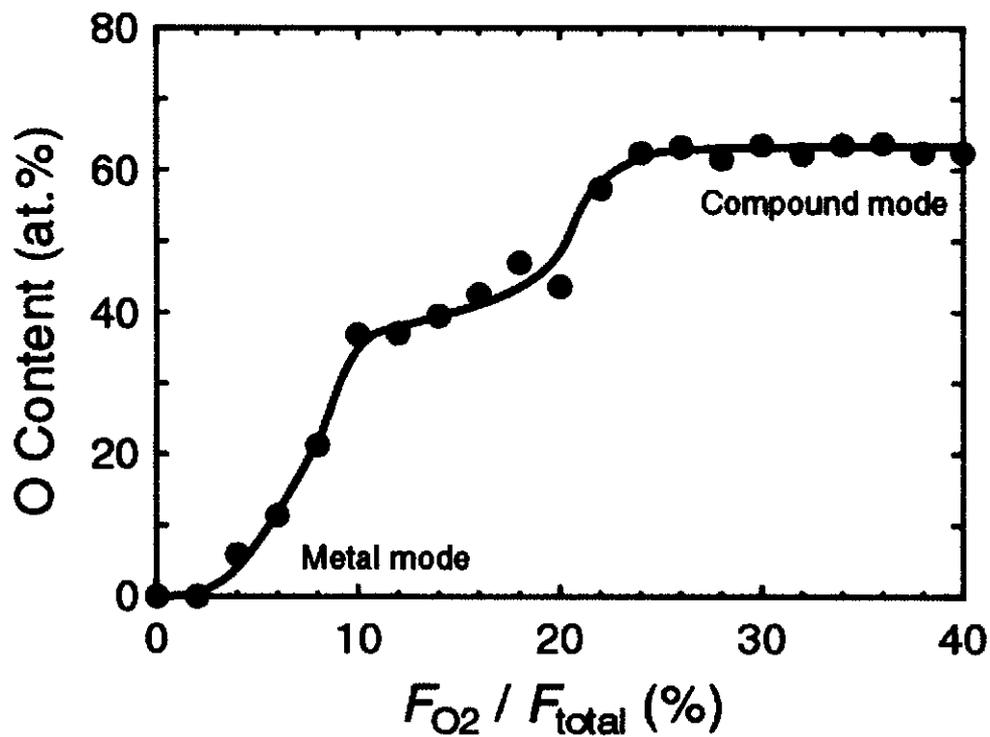


図 5-10 プレーナー式スパッタリング法によって作製した Cr-O 薄膜における膜中酸素含有量の酸素流量比依存性

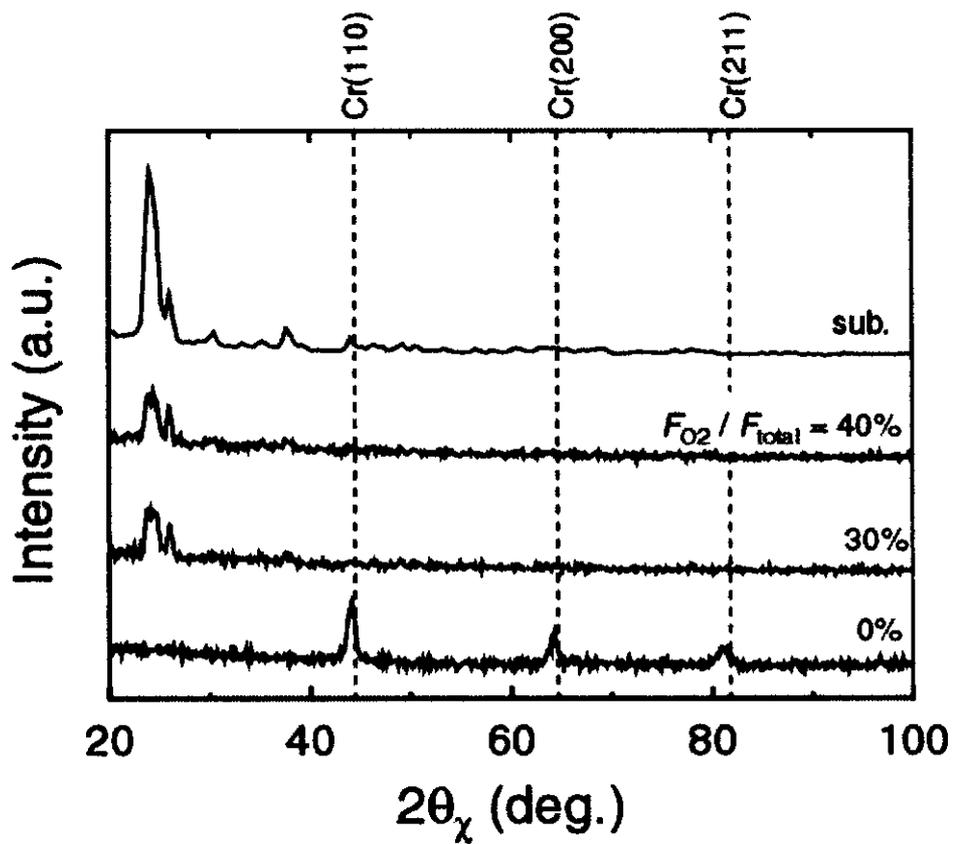


図 5-11 プレーナー式スパッタリング法によって作製した Cr-O 薄膜における X 線回折プロファイルの酸素流量比依存性

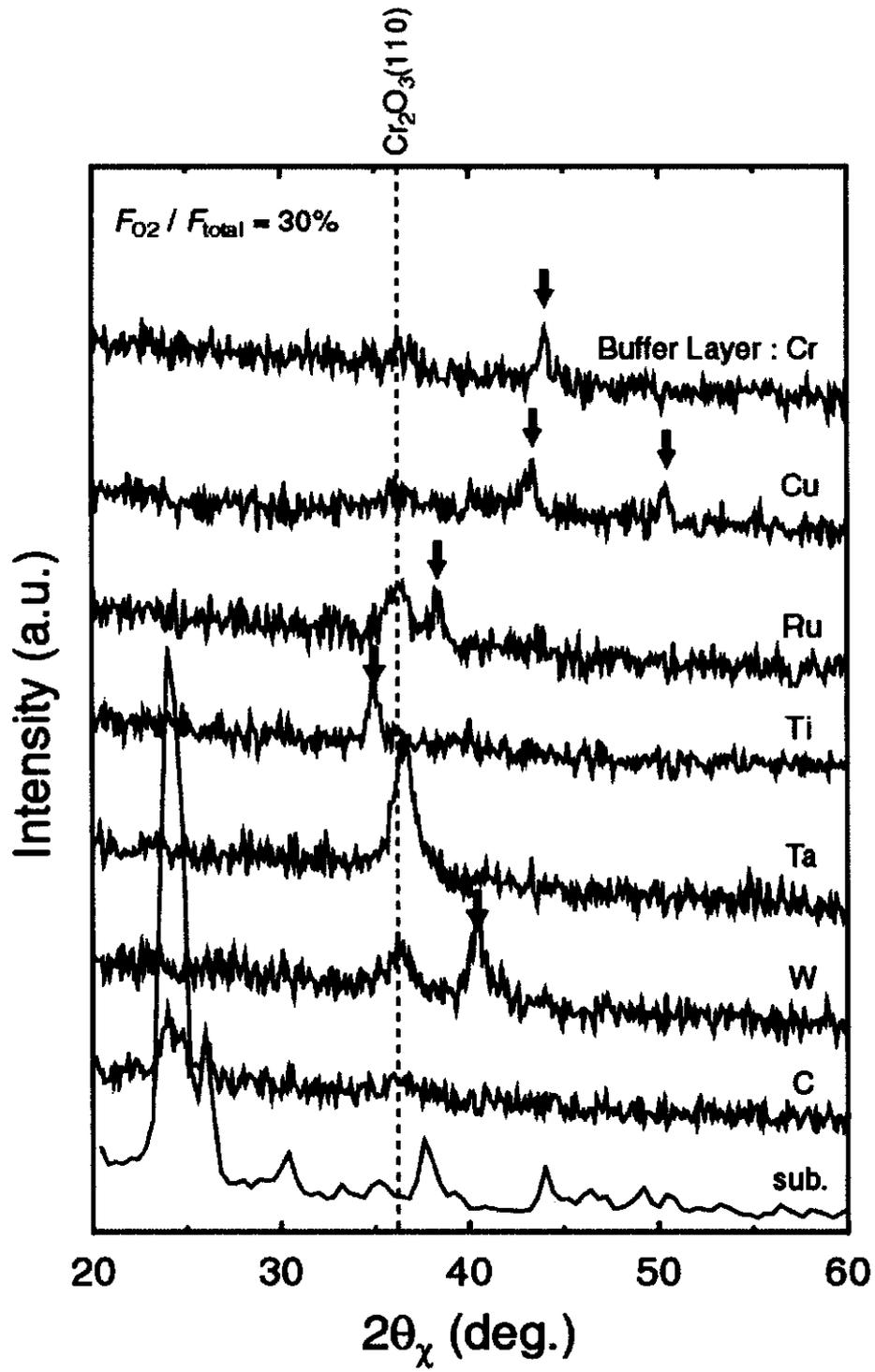


図 5-12 種々の下地層上に作製した Cr-O 薄膜の X 回折プロファイル

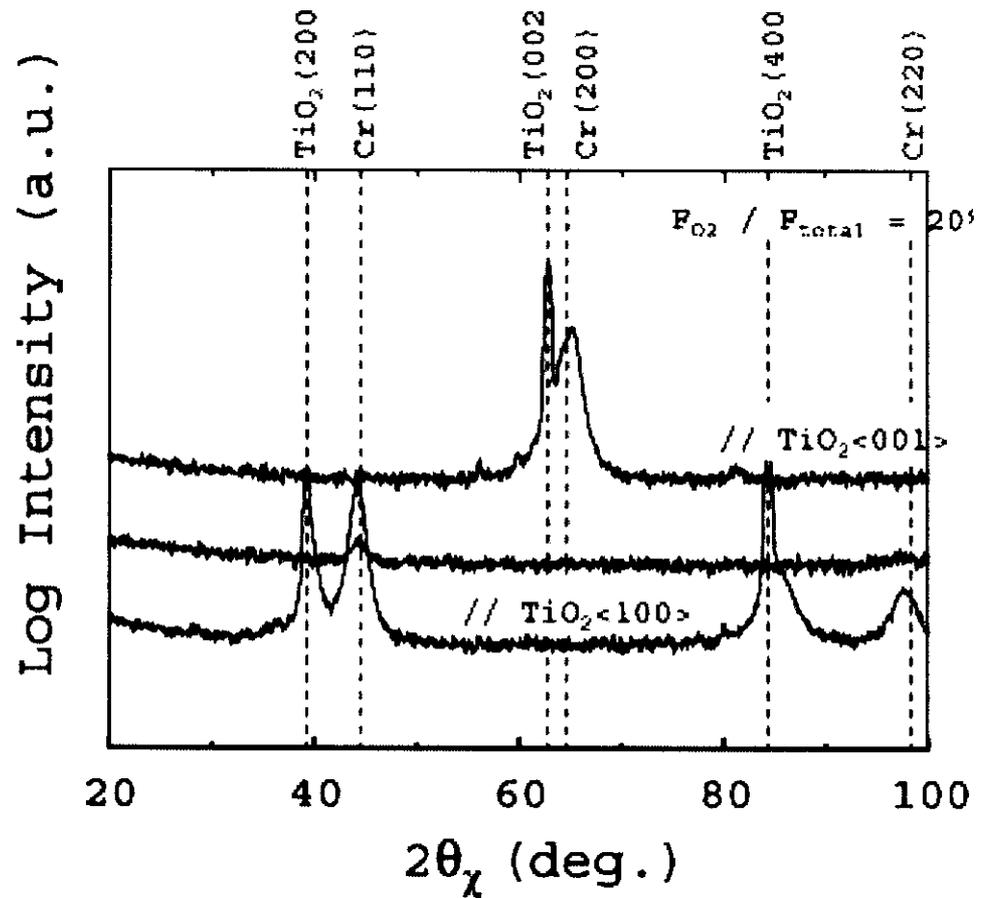


図 5-13 TiO₂(100)単結晶基板の上に作製した Cr-O 1000 Å / Cr 50 Å 薄膜の X線回折プロファイル(T_{sub}=300°C).

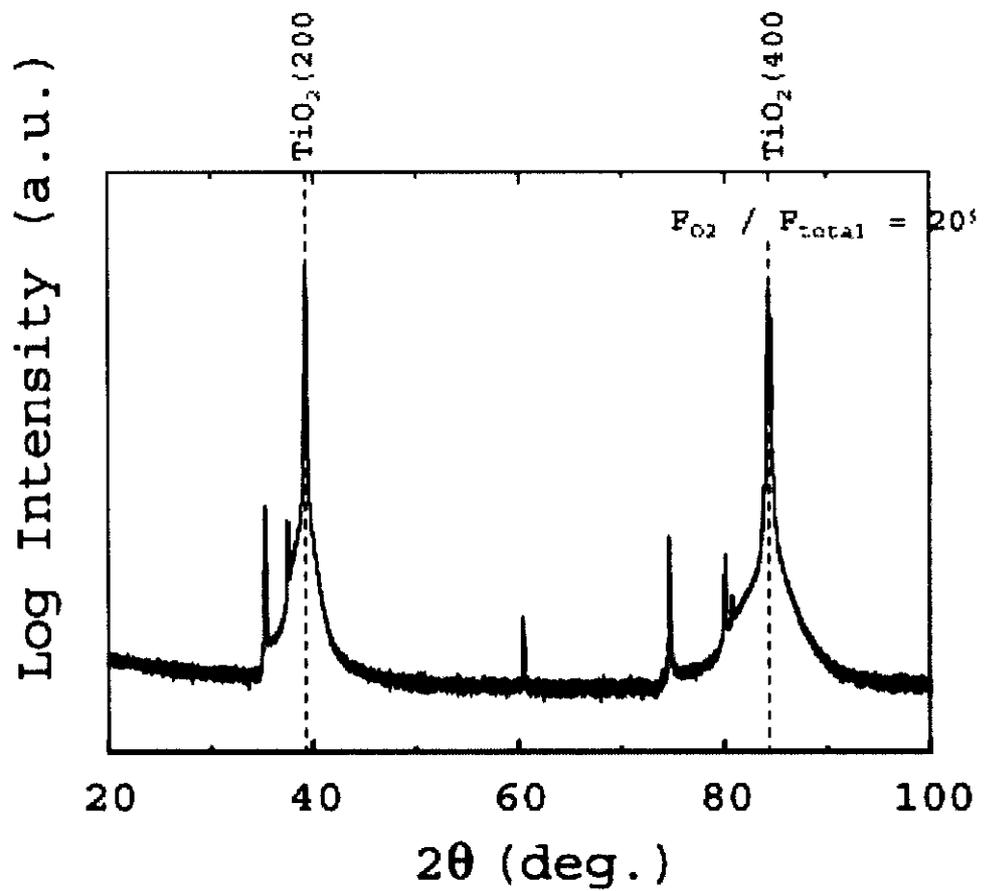


図 5-14 TiO₂(100)単結晶基板の上に作製した Cr-O 1000 Å /Cr 50 Å 薄膜の X線回折プロファイル(T_{sub}=300°C)

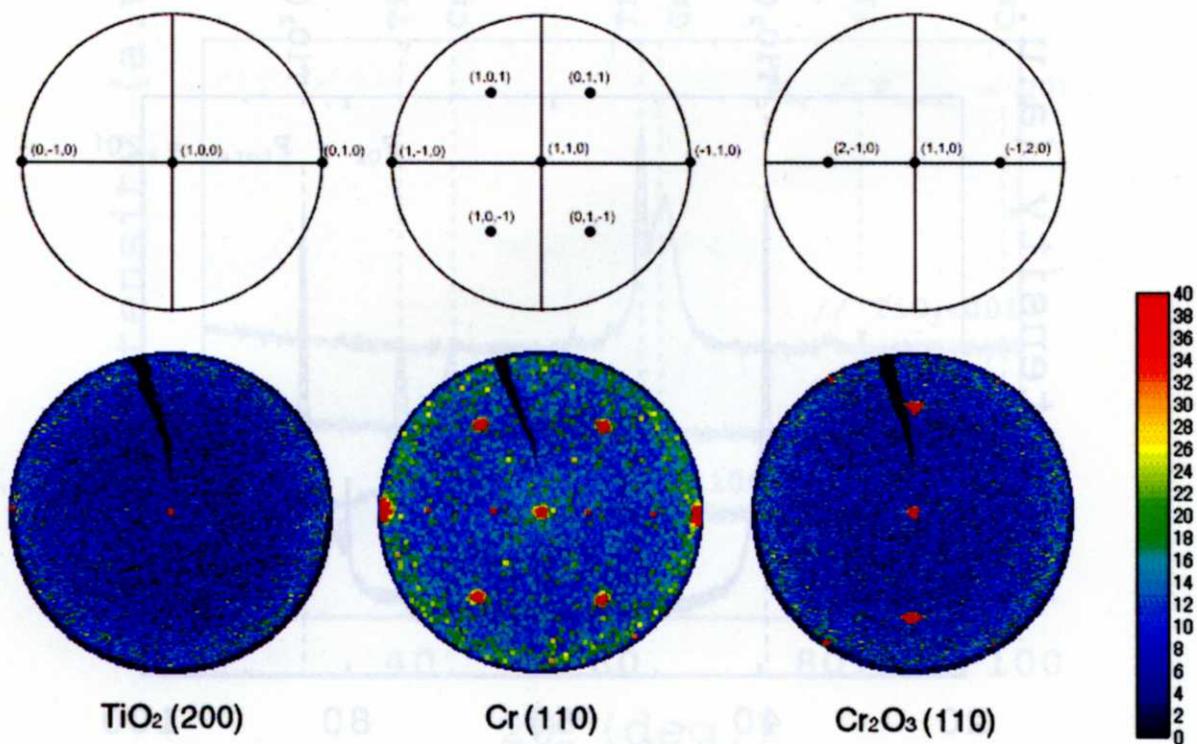
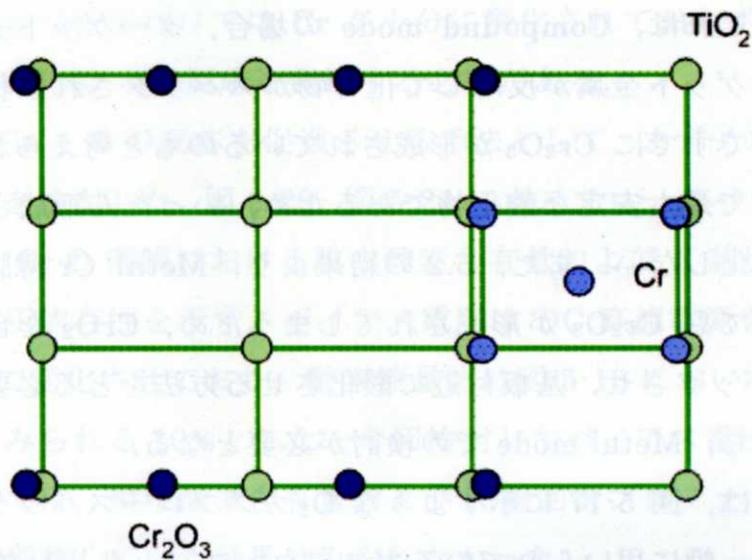


図 5-15 $\text{TiO}_2(100)$ 単結晶基板の上に作製した $\text{Cr-O } 1000 \text{ \AA} / \text{Cr } 50 \text{ \AA}$ 薄膜の $\text{TiO}_2(200)$, $\text{Cr}(110)$, $\text{Cr}_2\text{O}_3(110)$ 極図形 ($T_{\text{sub}}=300^\circ\text{C}$)



$\text{TiO}_2 \langle 100 \rangle // \text{Cr} \langle 110 \rangle$

$\text{TiO}_2 \langle 001 \rangle // \text{Cr} \langle 100 \rangle$

$\text{TiO}_2 \langle 100 \rangle // \text{Cr}_2\text{O}_3 \langle 001 \rangle$

図 5-16 — $\text{TiO}_2(100)$ 単結晶基板上に作製した $\text{Cr-O } 1000 \text{ \AA} / \text{Cr } 50 \text{ \AA}$ 薄膜の
エピタキシャル関係 ($T_{\text{sub}}=300^\circ\text{C}$)

5.4 O₂ ガスフロースパッタリング法による検討

前節では反応性スパッタリング法による CrO₂ 薄膜の作製を検討した。その結果、Compound mode においては CrO₂ と同等もしくはそれ以上の酸素含有量を示したが、磁化は観測されず CrO₂ の合成には至らなかった。また構造解析の結果、このときの Cr-O 薄膜はアモルファスもしくは微結晶となっていたことから、様々な方法を用いて Cr-O 薄膜の結晶化を狙い、CrO₂ の合成を試みた。しかしながら、いずれの方法においても安定相である Cr₂O₃ などの形成を促進させる結果となった。これは、Compound mode の場合、ターゲット表面において反応性ガスとターゲット金属が反応して化合物がスパッタされる状況となっているが、この段階ですでに Cr₂O₃ が形成されているのと考えられる。Cr₂O₃ は酸化クロムの中で最も安定な酸化物であるため、いったん形成されてしまうと他の酸化物に変化しない。また、5.2 の結果より、Metal Cr 薄膜を成膜後酸化する方法を用いても Cr₂O₃ が形成されてしまうため、CrO₂ を合成するには、Metal Cr をスパッタさせ、基板付近で酸化させる方法をとる必要があると考えられる。すなわち、Metal mode での検討が必要となる。

そこで本節では、図 5-17 に示すような O₂ ガスフロースパッタリング法による検討を行う。一般に用いられているガスフロースパッタリング法とは 1 Torr 付近の高圧力下でスパッタリングを行い、スパッタ粒子をガスの強制流により基板まで輸送し堆積させる方法である。本研究ではこの方法を参考にした成膜法を検討した。チャンバーの制約上、スパッタ粒子をガスの強制流によって輸送することができないため、スパッタ時のガス圧は mTorr オーダーとした。Cr を Metal mode でスパッタさせるため、酸素は別途設けたノズルによって基板付近に吹きつけており、スパッタ粒子を基板直上で酸化させる。また、Cr と O の反応促進を目的として、ノズルの途中にシンフレックスチューブを挿入してチャンパー間との絶縁をとり、先端部分にバイアス電圧を印加できるように配線を行った。

図 5-18 に O₂ ガスフロースパッタリング法で作製した Cr-O 薄膜の酸素流量比に対する膜中酸素含有量の変化を示す。Cr と O の酸化を狙い、プロセスガスには Kr を用いた。通常の反応性スパッタリング法(図中 ○印)では、酸素流量比

14%程度から Metal mode から Compound mode に変化して酸化クロムが形成されるが、 O_2 ガスフロースパッタリング法(図中 ●印)では 5%程度の少量の酸素流量比から酸化クロムが形成されることが判った。しかしながら、さらに酸素流量比を増加しても膜中酸素含有量は増加せず、約 54%で飽和する結果となった。室温にて磁化の測定を行ったが、すべてのサンプルにおいて磁化は観測されず CrO_2 の合成はできなかった。X 線回折による構造解析を行った結果、Metal Cr と Cr_2O_3 が混在していることが判った(図 5-19)。したがって、基板付近に酸素を吹きつけるだけでは Cr が十分に酸化されておらず、 CrO_2 を合成するためにはさらに O との反応を促進する必要がある。

このため、Cr と O の反応を促進させる手法として、まずノズルにバイアスを印加する方法を検討した。図 5-20, 図 5-21 にガスフロースパッタリング法を用いて作製した Cr-O 薄膜における膜中酸素含有量および X 線回折プロファイルのバイアス電圧依存性を示す。バイアス電圧は DC 直流電源を用いて -200 V ~ +200 V の間で変化させており、酸素流量比は図 5-18 において膜中酸素含有量が飽和したとみられる 10%とした。今回検討したバイアス電圧 -200 V ~ +200 V の範囲においては、膜中酸素含有量および X 線回折プロファイルに大きな変化はみられず、期待していた効果はみられなかった。

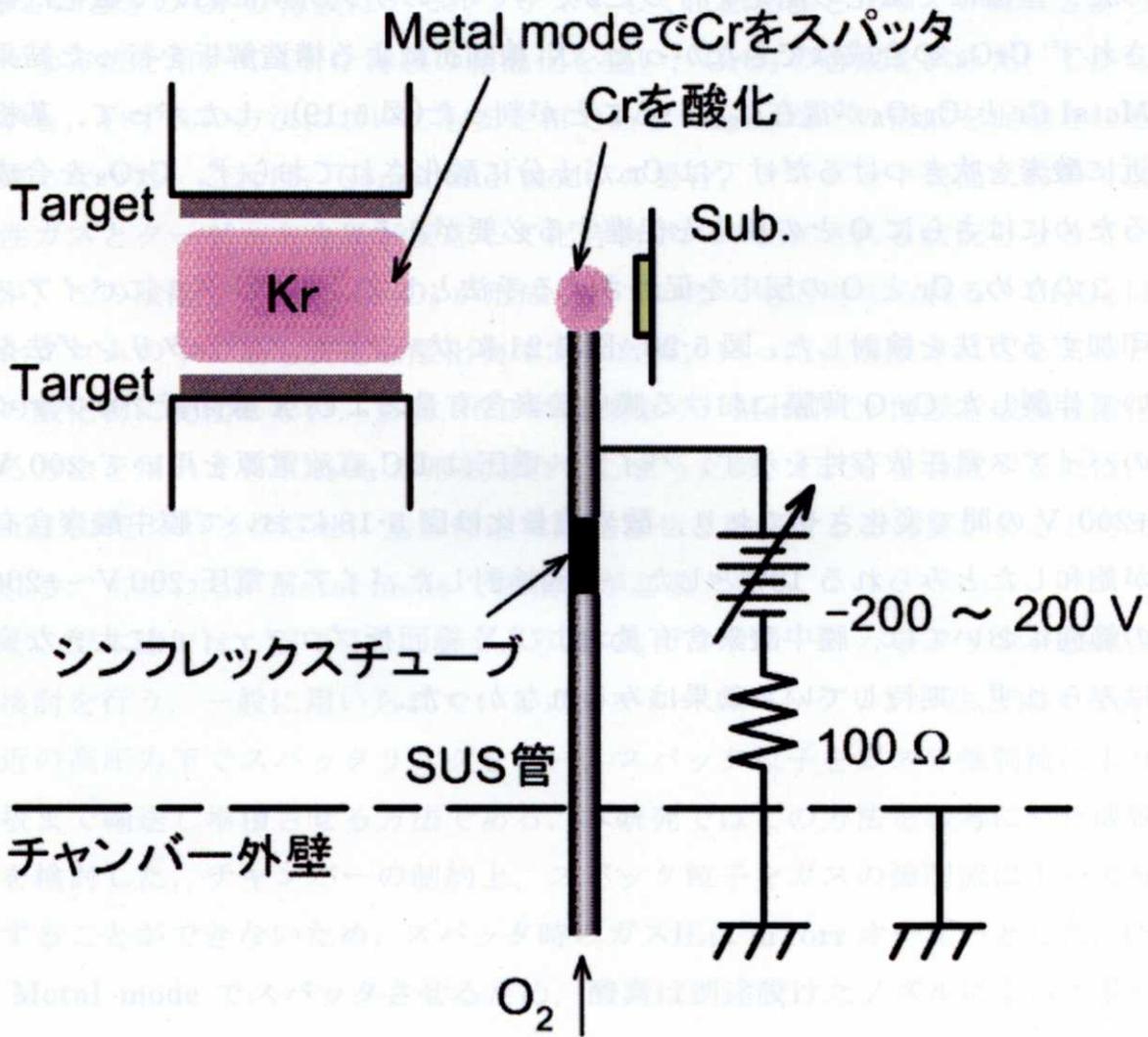


図 5-17 ガスフロースパッタリング法の概略図

図 5-18 に O_2 ガスフロースパッタリング法で作製した Cr-O 薄膜の XPS 測定結果を示す。Cr と O の酸化状態に対する膜中成分含有量の変化を示す。Cr と O の酸化を抑制するには Kr を用いた。通常の反応性スパッタリング法は Ar/O_2 の混合ガスを用いる。

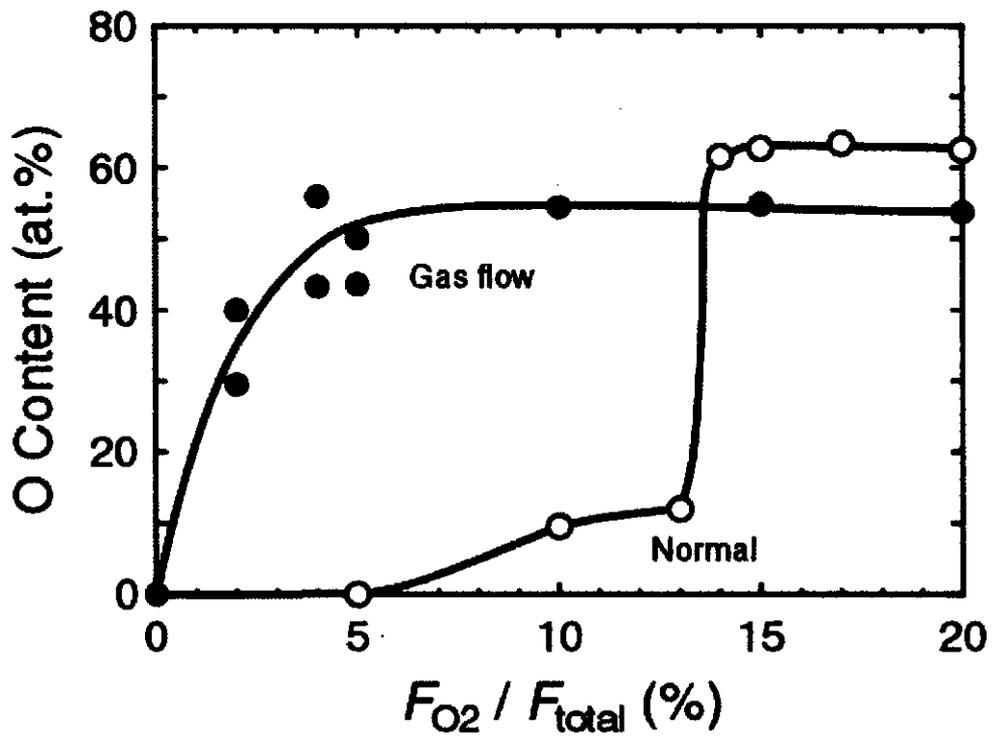


図 5-18 ガスフロースパッタリング法を用いて作製した Cr-O 薄膜の膜中酸素含有量

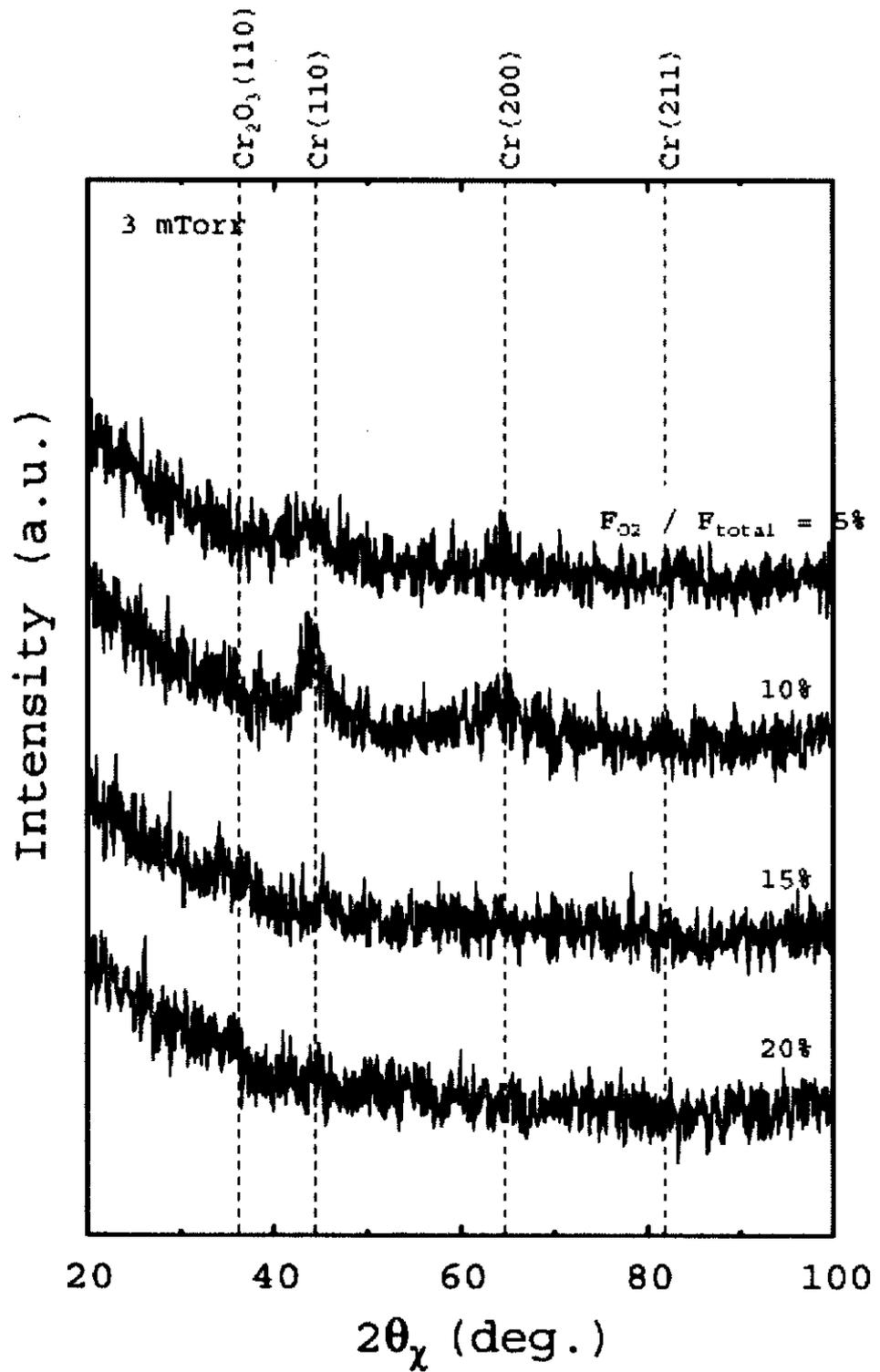


図 5-19 ガスフロースパッタリング法を用いて作製した Cr-O 薄膜の X 線回折プロファイル

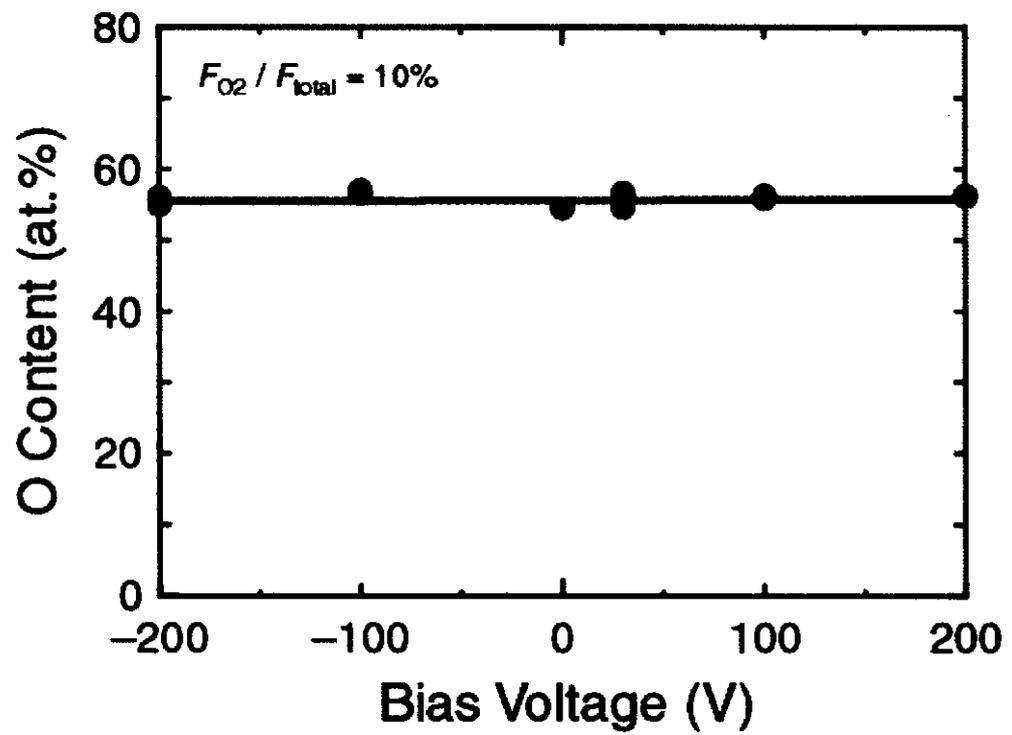


図 5-20 ガスフロースパッタリング法を用いて作製した Cr-O 薄膜における膜中酸素含有量のバイアス電圧依存性

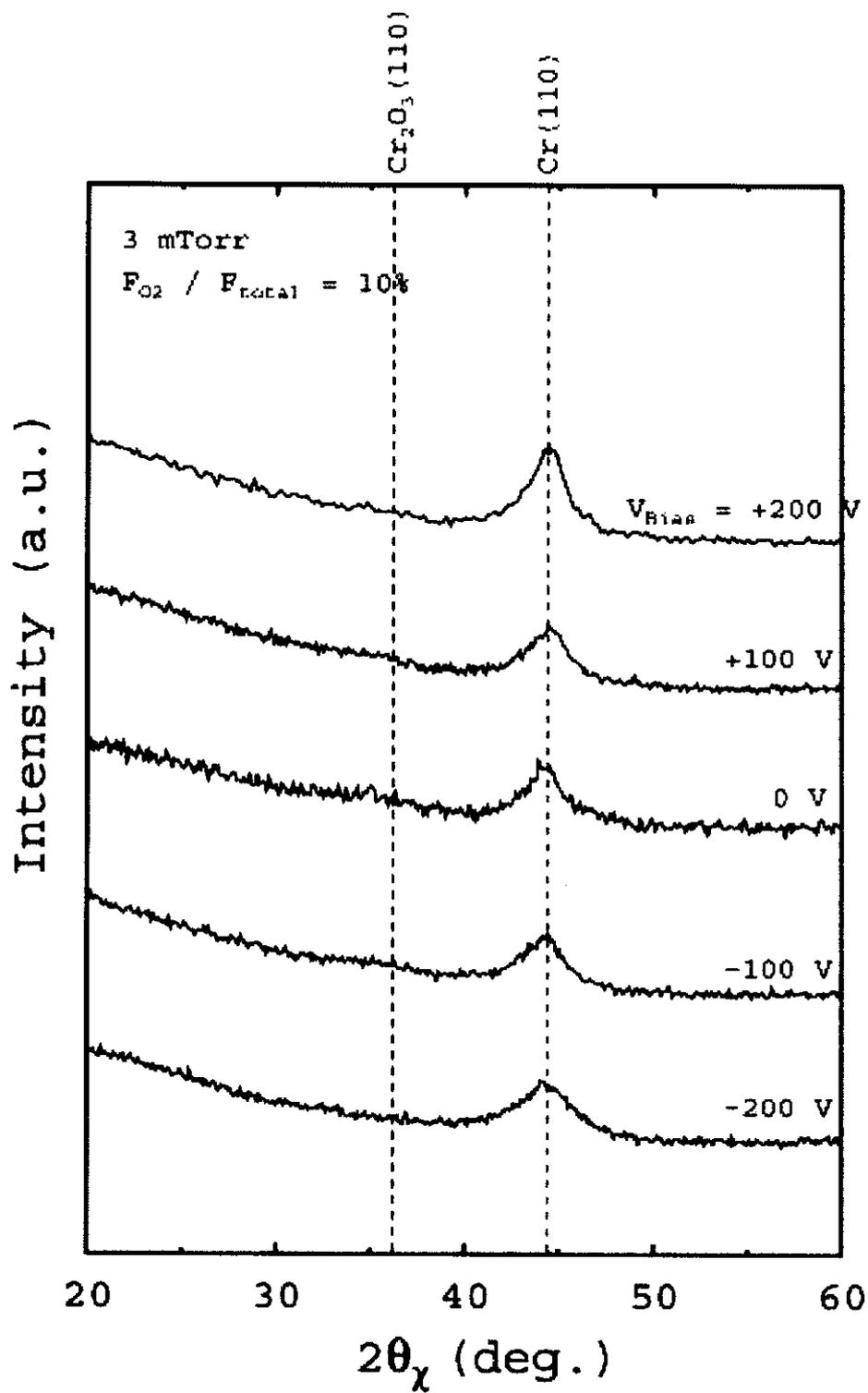


図 5-21 ガスフローパタリング法を用いて作製した Cr-O 薄膜における X 線回折プロファイルのバイアス電圧による変化

5.5 イオンアシストと O₂ ガスフロースパッタリング法による検討

前節では、Metal mode における検討として O₂ ガスフロースパッタリング法による CrO₂ 薄膜の合成を試みた。通常の反応性スパッタリング法に比べ、低酸素流量比から酸化クロム薄膜が合成されたが、十分な酸化が行われておらず、Cr₂O₃ と Cr が混在する結果となった。このため Cr と O の反応促進を狙い、ノズルの先端にバイアス電圧を印加して検討を行ったが変化がみられない結果となった。このため本節では、この O₂ ガスフロースパッタリング法にイオンアシストを加え、さらなる酸化の促進を狙い CrO₂ の合成を目指した。

図 5-22 にイオンアシスト O₂ ガスフロースパッタリング法を用いて作製した Cr-O 薄膜における X 線回折プロファイルのアノード電圧による変化を示す。通常の O₂ ガスフロースパッタリング法に比べ、イオンアシストを加えることで結晶性の良い酸化クロムが形成された。しかし、残念ながら合成された Cr-O 薄膜は安定相である Cr₂O₃ であり、CrO₂ は合成されなかった。また、アノード電圧を変化させると、Cr₂O₃ の結晶性が良くなり、ピーク位置が高角側シフトしていることがわかる。ピーク位置をみると CrO₂ のピーク位置に近づいているが、磁化が観測されなかったことから CrO₂ は合成されていないと考えられる。

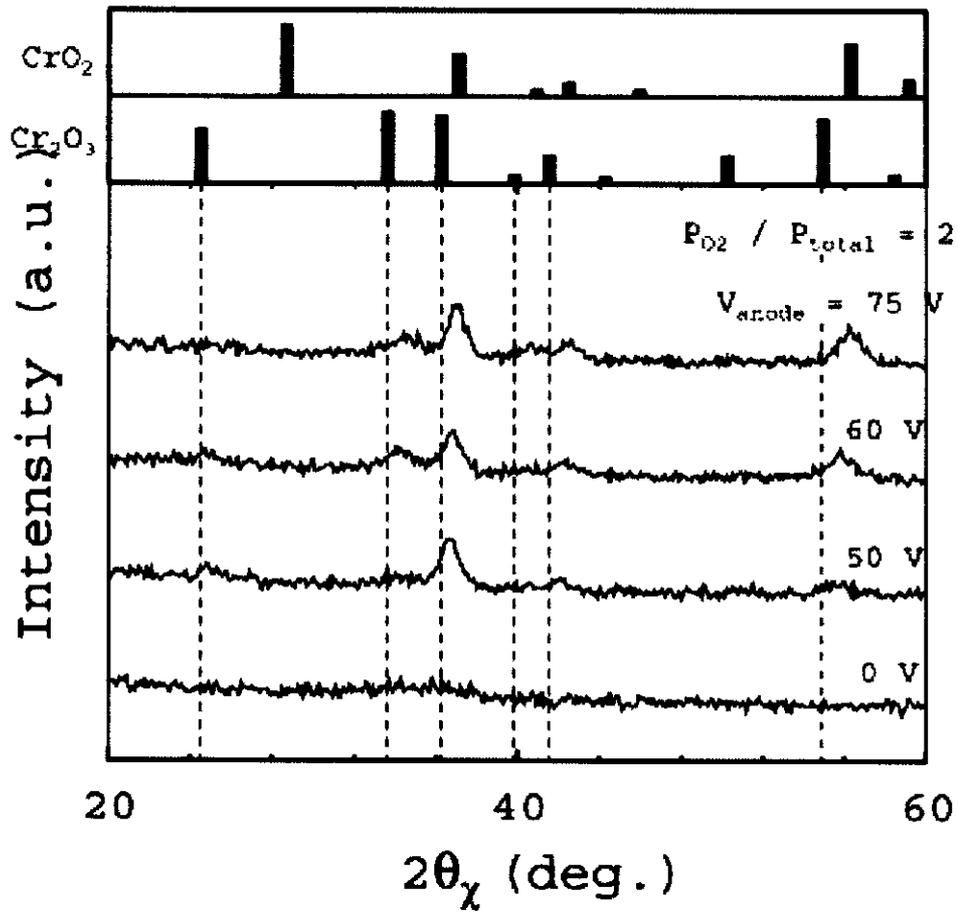


図 5-22 イオンアシスト O₂ ガスフロースパッタリング法を用いて作製した Cr-O 薄膜における X 線回折プロファイルのアノード電圧による変化

5.6 結言

本章ではスパッタリング法による CrO_2 薄膜の作製を検討した。特に Cr の酸化法に重点を置き CrO_2 の合成を試みたが、今回行った検討においては残念ながら CrO_2 薄膜の作製には至らなかった。しかし、さまざまな検討の結果、以下のことが明らかになった。

1つ目の方法として、Metal Cr 薄膜を成膜した後に酸化する方法を検討した。酸化源としてはイオンガン、マイクロ波励起プラズマおよび O_3 を用いた。本実験では酸化時の酸素暴露量を 10^8 L まで検討したが、この酸素暴露量においても十分な酸化が行われず、Metal Cr が残存する結果となった。これは酸化時に Cr 薄膜の表面だけが酸化し、内部まで十分な酸化が進行しないためであると考えられる。また、磁化が観測されなかったことから、酸化された Cr は、Cr 酸化物の中で最も安定な Cr_2O_3 になっているものと考えられる。

2つ目の方法として、反応性スパッタリング法による方法を検討した。反応性スパッタリング法には Metal mode と Compound mode があり、まずダイレクトに酸化 Cr 薄膜が形成される Compound mode で検討を行った。Compound mode で作製された Cr-O 薄膜の膜中に含まれる酸素含有量を調べた結果、 CrO_2 と同等もしくはそれ以上の酸素含有量を有することが判った。しかしながら、磁化は観測されておらず CrO_2 は合成されなかった。このとき、X線回折プロファイルからは何も回折線は得られなかった。一般に反応性ガスの流量が多い Compound mode では、ターゲット表面が反応して化合物が形成され、この化合物がスパッタされる。従って、本実験においても同様なことが考えられ、この場合 Cr の酸化物の中で最も安定な Cr_2O_3 がターゲット表面で形成され、これがスパッタされているものと考えられる。 Cr_2O_3 は安定であるため、いったん形成されてしまうと、さらに酸化が進むということが難しく CrO_2 が合成されないと考えられる。このため、下地層を導入して初期の結晶成長を促進させたり、基板過熱やプラズマ照射などのエネルギーアシストを行ったが、これは Cr_2O_3 の成長を促進する結果となった。

このため、 CrO_2 を合成するためには、CrをMetal modeでスパッタさせて酸化を行う必要があると考えられ、 O_2 ガスフロースパッタリング法による検討を行った。成膜レートからCrはMetal modeでスパッタされており、基板直上へ吹き付けた O_2 ガスによって酸化されていたが、膜中に含まれる酸素含有量は約54%で飽和する傾向を示した。X線回折プロファイルからCrと Cr_2O_3 が混在しており、十分な酸化が行われていないことが判った。このため、ノズルにバイアスを印加して酸化の促進を狙ったが、酸素含有量などに変化は見られなかった。従って、 O_2 ガスフロースパッタリング法では酸化が十分に行われなかったことが判った。このことから、さらなる酸化の促進を狙い、イオンアシストを施した O_2 ガスフロースパッタリング法の検討を行った。この手法では、他の酸化法に比べ、結晶性の良い酸化物が形成されたが、これは安定相である Cr_2O_3 であり CrO_2 は合成できなかった。

第6章 結 論

本研究では、 CrO_2 を用いた強磁性粉末成型体のPMR効果を利用した新型磁気センサ素子の材料開発を目標とし、 $(\text{Cr-M})\text{O}_2$ 粉末の合成ならびにその成型体による磁気抵抗効果を調べた。具体的には CrO_2 のキュリー温度を向上させるため元素添加を行った場合、そのキュリー温度の制御可能範囲、およびその際にMR特性へ及ぼす影響などを調べた。また、比較対象として、スパッタリング法による CrO_2 薄膜作製の検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

第3章 メカニカルアロイング法による $(\text{Cr-M})\text{O}_2$ 粉末の合成

本章ではメカニカルアロイング法によって CrO_2 へ元素添加を行った。添加元素にはV, Fe, Mn, Coを用いた。各元素における CrO_2 への添加可能範囲、およびそのとき制御できるキュリー温度を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

Vを添加した場合、今回検討した0~30%の範囲において、添加量の増加に伴い格子定数の変化やキュリー温度の減少が確認されていることから、0~30%の範囲では合成可能であることが判った。

Feを添加した場合、添加量5%までは格子定数の変化やキュリー温度の上昇が確認されたが、添加量が5%を超えたあたりから、 CrO_2 からの回折線強度が小さくなり、キュリー温度が減少し始めた。このことから、Feは5%まで合成可能であることが判った。

Mnを添加した場合、格子定数やキュリー温度の変化は添加量5%までは見られず、それ以上の添加範囲において確認された。しかし、添加量30%において

は出発物質である Mn_2O_3 の回折線が確認され始めていることから、Mn は 5% 程度から 30% 未満が合成可能であることが判った。

Co を添加した場合、今回検討した 0~30% の範囲において、添加量の増加に伴い格子定数の変化やキュリー温度の減少が確認されたが、添加量 30% では CrO_2 からの回折線強度が小さくなり始めることから、30% 未満に合成限界があることが判った。

また、今回検討した添加元素の中では、Fe が CrO_2 のキュリー温度を増加させる効果を持つ。今回行った結果より、5% までは添加可能であり、そのときキュリー温度は約 430 K まで向上できることが判った。

第 4 章 メカニカルアロイング法によって合成した $(Cr-M)O_2$ 粉末の PMR 効果

本章では第 3 章で合成した $(Cr-M)O_2$ 粉末における PMR 効果を測定し、 CrO_2 への元素添加が MR 特性にどのような影響を与えるか調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

何も添加しない粉末における PMR 効果を調べた結果、測定温度 77 K において約 2% の MR 比が得られた。また、その PMR 効果の耐熱性を調べた結果、約 360°C であることが判った。

$(Cr-M)O_2$ 粉末の PMR 効果を調べた結果、V を添加した場合は添加量の増加に伴って単調に MR 比が減少する傾向が見られ、Mn や Co を添加した場合は大きな MR 比の変化は見られなかった。一方、Fe を添加した場合は添加量の増加に伴って MR 比は増加し、添加量 5% では約 6% の MR 比が得られ、何も添加しない場合に比べると約 3 倍の値を示した。また、これらの粉末における MR 比および抵抗率の測定温度依存性を調べた結果、MR 比とトンネリング活性化エネルギー C の間には相関関係があった。 C はトンネルバリア高さ ϕ やバリア層の厚さ s に関係する値であることから、元素添加による MR 比の変化はトンネルバリア層の変化であることが判った。

第 5 章 スパッタリング法による CrO_2 薄膜作製の検討

本章ではスパッタリング法による CrO_2 薄膜の作製を検討した。特に Cr の酸化法に重点を置き CrO_2 の合成を試みたが、今回行った検討においては残念ながら CrO_2 薄膜の作製には至らなかった。しかし、さまざまな検討の結果、以下のことが明らかになった。

1 つ目の方法として、Cr 薄膜を成膜した後に酸化する方法を検討した。酸化

源としてはイオンガン、マイクロ波励起プラズマおよび O_3 を用いた。本実験では酸化時の酸素暴露量を 10^8 L まで検討したが、この酸素暴露量においても十分な酸化が行われず、Metal Cr が残存する結果となった。これは酸化時に Cr 薄膜の表面だけが酸化し、内部まで十分な酸化が進行しないためであると考えられる。また、磁化が観測されなかったことから、酸化された Cr は、Cr 酸化物の中で最も安定な Cr_2O_3 になっているものと考えられる。

2つ目の方法として、反応性スパッタリング法による方法を検討した。反応性スパッタリング法には Metal mode と Compound mode があり、まずダイレクトに酸化 Cr 薄膜が形成される Compound mode で検討を行った。Compound mode で作製された Cr-O 薄膜の膜中に含まれる酸素含有量を調べた結果、 CrO_2 と同等もしくはそれ以上の酸素含有量を有することが判った。しかしながら、磁化は観測されておらず CrO_2 は合成されなかった。このとき、X線回折プロファイルからは何も回折線は得られなかった。一般に反応性ガスの流量が多い Compound mode では、ターゲット表面が反応して化合物が形成され、この化合物がスパッタされる。従って、本実験においても同様なことが考えられ、この場合 Cr の酸化物の中で最も安定な Cr_2O_3 がターゲット表面で形成され、これがスパッタされているものと考えられる。 Cr_2O_3 は安定であるため、いったん形成されてしまうと、さらに酸化が進むということが難しく CrO_2 が合成されないと考えられる。このため、下地層を導入して初期の結晶成長を促進させたり、基板過熱やプラズマ照射などのエネルギーアシストを行ったが、これは Cr_2O_3 の成長を促進する結果となった。

このため、 CrO_2 を合成するためには、Cr を Metal mode でスパッタさせて酸化を行う必要があると考えられ、 O_2 ガスフロースパッタリング法による検討を行った。成膜レートから Cr は Metal mode でスパッタされており、基板直上へ吹き付けた O_2 ガスによって酸化されていたが、膜中に含まれる酸素含有量は約 54% で飽和する傾向を示した。X線回折プロファイルから Cr と Cr_2O_3 が混在しており、十分な酸化が行われていないことが判った。このため、ノズルにバイアスを印加して酸化の促進を狙ったが、酸素含有量などに変化は見られなかった。このことから、さらなる酸化の促進を狙い、イオンアシストを施した O_2 ガスフロースパッタリング法の検討を行った。この手法では、他の酸化法に比べ、結晶性の良い酸化物が形成されたが、これは安定相である Cr_2O_3 であり CrO_2 は合成できなかった。

以上、本研究ではさまざま手法を用いて CrO_2 の合成を試みたが、今回行っ

た条件においては残念ながら CrO_2 の合成には至らなかった。このため、 CrO_2 を合成するためには、さらに強力な酸化法によって合成しなければならないと考えられる。

参考文献

- [1] 安藤功兒, 電子技術総合研究所彙報, 第 63 卷, 77 (1999).
- [2] 齊藤好昭, FED Review, vol.1, No.25, (2001).
- [3] R. Scheuerlein, W. Gallagher, S. Parkin, A. Lee, S. Ray, R. Robertazzi, and W. Reohr, IEEE International Solid-State Circuits Conf., Digest of Technical Papers, 128 (2000).
- [4] M. Durlam, P. Naji, M. DeHerrera, S. Tehrani, G. Kerszykowski, and K. Kyler, IEEE International Solid-State Circuits Conf., Digest of Technical Papers, 130 (2000).
- [5] S. S. P. Parkin, K. P. Roche, M. G. Samant, P. M. Rice, R. B. Beyers, R. E. Scheuerlein, E. J. O' Sullivan, S. L. Brown, J. Bucchigano, D. W. Abraham, Y. Lu, M. Rooks, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner, and W. J. Gallagher, J. Appl. Phys., 85, 5828 (1999).
- [6] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. Metin, S. Parkin, B. A. Gurney, P. Baumgart, D. Wilhoit, J. Appl. Phys. 69, 4774 (1991).
- [7] M. Sato, H. Kikuchi, K. Kobayashi, IEEE Trans. Magn., 33, 3553 (1997).
- [8] S. Tehrani, J. M. Slaughter, E. Chen, M. Durlam, J. Shi, and M. DeHerrera, IEEE Trans. Magn., 35, 2814 (1999).
- [9] 例えば, 猪俣浩一郎, 日本応用磁気学会誌, 23, 11244 (1999).; 齊藤好昭, 日本応用磁気学会, 第 119 回研究会資料, PP.33 (2001).
- [10] Y. Saito, M. Amano, T. Kishi, S. Takahashi, K. Nishiyama, and H. Yoda, Y. Asao, K. Hosotani, K. Nakajima, Y. Iwata, H. Ito, T. Higashi, and T. Ohsawa, Submitted to J. Appl. Phys.
- [11] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett., 50, 2024 (1983).
- [12] M. Julliere, Phys. Lett., 54A, 225 (1975).

- [13] 宮崎照宜, 日本応用磁気学会誌, 25(4-1), 471 (2001).
- [14] M. Penicaud, B. Silberchiot, C. B. Sommers, J. Kubler, J. Magn. Magn. Mater., 103, 212 (1992).
- [15] B. Nadgorny, I. I. Mazin, M. Osofsky, R. J. Soulen, P. Broussard, R. M. Stroud, D. J. Singh, V. G. Harris, A. Arsenov, and Ya. Mukovskii, Phys. Rev. B, 63, 184433 (2001).
- [16] S. P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaki, Phys. Rev. B, 55, 10253 (1997). ; M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomski, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett., 80, 4305 (1998).
- [17] K. Schwarz, J. Phys. F: Met. Phys., 16, L211 (1986).
- [18] K. P. Kamper, W. Schmitt, and G. Guntherodt, Phys. Rev. Lett., 59, 2788 (1987).
- [19] R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey, Science, 282, 85 (1998).
- [20] R. Wiesendanper, H. J. Guntherodt, G. Guntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, Phys. Rev. Lett., 65, 247 (1990).
- [21] Yu. S. Dedkov, M. Fonine, C. Konig, U. Rudiger, G. Guntherodt, S. Senz, and D. Hesse, Appl. Phys. Lett., 80, 4181 (2002).
- [22] X. W. Li, A. Gupta, T. R. McGuire, and P. R. Duncombe, G. Xiao, J. Appl. Phys., 85, 5585 (1999).
- [23] X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, Appl. Phys. Lett., 75, 713 (1999).
- [24] R. D. Shannon, B. L. Chamberland, and Carol G. Frederick, J. Phys. Soc. Japan, 31, 1650 (1971).
- [25] K. Siratori and S. Iida, J. Phys. Soc. Japan, 15, 210 (1960).
- [26] S. S. Manoharan, D. Elefant, G. Reiss, and J. B. Goodenough, Appl.

Phys. Lett., 72, 984 (1998).

[27] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. Balcells, and F. F. Putris, Phys. Rev. Lett., 80, 3815 (1998).

[28] J. Dai, J. Tang, H. Xu, L. Spinu, W. Wang, K. Wang, A. Kumbhar, M. Li, and U. Diebold, Appl. Phys. Lett., 77, 2840 (2000).

[29] H. Y. Hwang and S. W. Cheong, Science, 278, 1607 (1997).

[30] A. Barry, J. M. D. Coey, and M. Viret, J. Phys.: Condens. Matter 12, L173 (2000).

[31] P. S. Robbert, H. Geisler, C. A. Ventrice, J. van Ek, S. Chaturvedi, J. A. Rodriguez, M. Kuhn, and U. Diebold, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 990 (1998).

[32] B. Kubota, J. Am. Ceram. Soc., 44, 239 (1961).

[33] J. S. Benjamin, Met. Trans., 1, 2943 (1970).

[34] H. Ye, Q. Zhang, F. Saito, B. Jeyadevan, K. Tohji, and M. Tsunoda, J. Appl. Phys., 93, 6856 (2003).

[35] W. Kern and D. A. Poutien, RCA Rev., 31, 187 (1970).

[36] Y. Hoshi, M. Naoe and S. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 1715 (1977).

[37] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie, Adv. Phys., 24, 407 (1975).

[38] W. C. Marra, P. Eisenberger, and A. Y. Cho, J. Appl. Phys., 50, 6927 (1979).

[39] H. Tomita, S. Kojima, Y. Horii, and T. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., 34, L876 (1995).

[40] J. Inoue and S. Maekawa, Phys. Rev. B, 53, 11929 (1996).

[41] S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, S. Maekawa, and

H. Fujimori, Phys. Rev. Lett., 81, 2799 (1998).

[42] T. Zhu and J. Wang, Phys.Rev. B, 60, 11918 (1999).

[43] M. Tsunoda, K. Nishikawa, S. Ogata, and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett., 80, 3135 (2002).

[44] S. Yoshimura M. Tsunoda, S. Ogata, and M. Takahashi, J. Magn. Soc. Jpn., 27, 1130 (2003).

[45] M. Takahashi, H. Shoji, H. Takahashi, T. Wakiyama, M. Kinoshita, and W. Ohta, IEEE Trans. Magn., 29, 3040 (1993).

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。