弾性表面波で励振された基板上に作製した金属薄膜の初期成長過程

Initial Growth of Metal Films Fabricated on a Substrate Excited by SAW

角田匡清・山多直人・高橋 研・脇山徳雄・芝 隆司*

東北大学工学部電子工学科, 仙台市青葉区荒巻字青葉 (〒980-77)

*(株)日立製作所映像メディア研究所, 横浜市戸塚区吉田町 292 (〒244)

M. Tsunoda, N. Yamada, M. Takahashi, T. Wakiyama, and T. Shiba*

Dept. of Electronic Engng., Tohoku Univ., Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-77

*Image & Media System Lab., Hitachi, Ltd., 292, Yoshida-cho, Totsuka-ku, Yokohama 244

Co and Fe ultra-thin films of various thicknesses coated with 50-Å-thick Cu film were prepared by vacuum evaporation on an LiNbO₃ single-crystal substrate excited by surface acoustic waves (SAW) at 45 MHz. In order to clarify the detailed correlation between the SAW attenuation and the microstructure of the metallic film in the initial growth stage, the magnetization curves and magnetoresistance of Cu-coated ultra-thin films were investigated as functions of Co or Fe thickness, d , in connection with the SAW propagation properties during deposition. With increasing d , the behavior of the magnetization curves changed from superparamagnetic to ferromagnetic, and the magnetoresistance, which is similar to that of Co-Cu granular alloy films, vanished at $d=d_p$, where the SAW attenuation reaches a maximum. From these results, it was concluded that the film thickness d_p corresponds to the critical thickness at which the film structure changes from island-like to continuous.

Key words: surface acoustic wave, propagation property, initial film growth, microstructure, superparamagnetics, magnetoresistance

1. はじめに

弾性表面波 (Surface Acoustic Wave: 以下 SAW) を伝搬させた圧電体基板上に金属薄膜を成膜する場合, 薄膜の初期成長過程において SAW の強い減衰が観測されることが 1972 年に Bierbaum によって報告された¹⁾. この減衰は, SAW に伴う圧電体基板の表面電界と, 薄膜中の電荷担体との相互作用に起因し, 薄膜の導電率がある限られた範囲にあるときに生じることが理論的な研究²⁾から明らかになっている. よく知られるように, 初期成長過程における金属薄膜の導電率は, 薄膜の微細構造が核生成→島状→連続状と変化するのに伴って大きく変化していくことから, このような SAW の強い減衰は, 薄膜の微細構造の変化に直接的に関与していることは明らかである. また, Bierbaum の結果³⁾を参照すれば, Al, Ag, Cr, Cu, Ni, Sn などの金属膜を成膜した場合, 金属の種類にかかわらず, 膜のシート抵抗値が同程度 (およそ数 MΩ/□) のときに SAW の減衰が観測されることが実験的に示されている. このことから, 成膜中に *in-situ* で SAW の振幅を観測することは, 金属薄膜

一般の初期成長過程の研究に有用な方法になりうると期待される. しかしながら, 成膜に伴う SAW の減衰の変化と薄膜の微細構造の変化との対応はこれまでに十分に解明されてはいない.

そこで本報においては, SAW の振幅を観測しながら, Co および Fe 超薄膜を成膜し, その磁気特性をプローブとして, SAW の減衰と超薄膜の微細構造との詳細な対応関係を調べ, 金属薄膜の初期成長過程についての検討を行った.

2. 実験方法

筆者らによるこれまでの報告⁴⁾と同様にして, 基板には 128° 回転 Y 板 LiNbO₃ 単結晶基板を用いた. 基板表面は, 鏡面研磨加工によって仕上げ, 原子間力顕微鏡観察により測定した基板の表面粗さ (R_a) は約 7 Å であった. 基板表面の付着水などを除去する目的で, 成膜に先立って, 真空チャンバー内にて, 基板表面の温度を約 200°C まで上昇させた. 成膜時は, 基板温度を室温とし, 45 MHz の周波数で SAW を伝搬させた. SAW の振幅は送信電極への印加電圧を 0.5 V とし一定にした.

電子ビーム蒸着法を用い, SAW の伝搬路上に, Co および Fe 超薄膜をそれぞれ, 3~24 Å, 5~100 Å の範囲で膜厚を変えて成膜した. 酸化防止および磁気抵抗効果測定の目的で, 超薄膜の上に Cu を 50 Å コートし, 二層膜とした. 膜厚は水晶振動子式膜厚計でモニタした. 成膜時の真空度は 5×10^{-7} Torr 以下とし, 成膜速度は 0.5 Å/s 一定とした.

SAW の伝搬特性は, 送信電極から 17 mm 離れた受信電極で, 成膜中の薄膜を通過してきた SAW の受信電圧 V を測定し, 成膜前の受信電圧 V_{initial} との電圧比 V/V_{initial} を膜厚の関数として計測し, 評価した.

作製した二層膜試料の面内方向の磁化曲線を振動試料型磁力計 (VSM) および SQUID 磁束計を用いて, 最大印加磁場 15 kOe (VSM), 55 kOe (SQUID) で測定した. 磁気抵抗効果は, 直流四端子法にて, 膜面内で電流と平行および垂直方向へ最大印加磁場 20 kOe まで, それぞれ計測し, 評価した.

3. 実験結果および考察

3.1 SAW の伝搬特性と Co 超薄膜の磁気特性

Fig. 1 に種々の膜厚まで Co 超薄膜を成膜した場合の SAW

Fig. 1 Changes in (a) the normalized SAW output voltage, V/V_{initial} and (b) the magnetic properties of a Co ultra-thin film in relation to the film thickness.

の伝搬特性 (a) と、各々の膜厚の超薄膜の磁気特性 (b) を示す。横軸は、成膜速度と成膜時間から換算した質量膜厚、縦軸は SAW の受信電圧比 (V/V_{initial}) (a), および Co 超薄膜の保磁力 (H_c) と残留磁化比 (M_r/M_s) (b) である。SAW の伝搬特性 (a) において、膜毎に若干のばらつきはあるが、SAW の振幅は、おおむね 5 Å 付近から減衰し始め、12 Å 付近で極小値をとった後、再び回復していくことが分かる。これに対応して、Co 超薄膜の磁気特性 (b) も 12 Å 付近を境にして大きく変化し、保磁力、残留磁化は 12 Å より厚い膜厚で生じていることが分かる。また、12 Å よりも厚い膜厚の Co 超薄膜は、磁化が飽和しやすいのに対して、12 Å より薄い膜厚の Co 超薄膜は、磁化が飽和しにくい超常磁性的な振舞を示した。Fig. 2 には、膜厚 12 Å 以下の Co 超薄膜の磁気特性を詳細に調べるために、磁化曲線の温度変化を測定した結果の一例を示す。Fig. 2(a) において、温度の低下に伴って、帯磁率が大きくなり磁化曲線が立ち上がりが鋭くなっていくことが分かる。また、図中には示していないが、およそ 50 K 以下の温度では磁化曲線にヒステリシスが見られた。このような変化は、温度低下に伴って、熱エネルギーによる磁化の向きの擾乱が小さくなっていくためであり、ヒステリシスが生じる温度 50 K は、熱エネルギーによる擾乱よりも磁気異方性エネルギーによる磁化の向きの固着が強くなる温度、すなわちブロッキング温度 (T_B) に相当すると考えられる。以上をふまえて、磁化曲線の縦軸を M_s 、横軸を $T-T_B$ で規格化した結果を Fig. 2(b) に示す。規格化によりすべての磁化曲線が単一の曲線に乗ることから、12 Å より薄い膜厚の Co 超薄膜は超常磁性を示していると考えられる。

このことから、Co 薄膜の初期成長過程において、SAW の伝搬特性が極小値をとる膜厚 12 Å は、Co 超薄膜の構造が島状か

Fig. 2 Magnetization curves in the plane of an ultra-thin film of 7.5-Å-thick Co coated with a 50-Å-thick Cu film (a) measured at various temperatures and (b) with normalized magnetization, M/M_s , in relation to the magnetic field, H , normalized by $T-T_B$. $T_B=50$ K corresponds to the blocking temperature.

ら連続状に変わる膜厚に相当するものと推察される。すなわち、12 Å より薄い Co 超薄膜は、Co の島が互いに分離しているため、島内部で強磁性的に結合した磁気モーメントは単磁区を成し、熱エネルギーによって島ごとの磁化がランダムな方向を向いて超常磁性を示す。一方、12 Å より厚い Co 超薄膜では、成膜に伴って大きくなった Co の島同士が互いに接触するため、島ごとの磁化が交換相互作用によって結合し、膜全体にわたって多磁区構造を形成するために磁化曲線にヒステリシスが見れるものと推察される。

3.2 Co/Cu 二層膜の磁気抵抗効果

上記で推察した Co 超薄膜の微細構造の変化が、二層膜の磁気抵抗効果に及ぼす変化について以下に検討した。Coffey ら⁵⁾によって示されたように、Co 膜が互いに分離した強磁性的島状の構造を持つならば、本研究における二層構造の膜でも、Co-Cu のような相分離型の合金膜^{6), 7)}で見られたグラニューラー型の巨大磁気抵抗効果が観測されることが期待される。

Fig. 3 に二層膜の電気抵抗率の印加磁場に対する変化 (磁気抵抗曲線) の一例を示す。電流と印加磁場が平行の場合の抵抗率 ($\rho_{\parallel}$) と、電流と磁場が直行する場合の抵抗率 ($\rho_{\perp}$) の差 (異方性磁気抵抗効果: 以下 AMR) に加えて、零磁場近傍で極大値をとり、磁場印加に伴って減少し、飽和しにくい抵抗率の変化 (グラニューラー型巨大磁気抵抗効果: 以下 GMR) が重畳して観測されていることが分かる。AMR と GMR の効果を分離するために、印加磁場 20 kOe における $\rho_{\parallel}$ と $\rho_{\perp}$ の平均値を ρ_s とし、 $\rho_{\parallel}$ と $\rho_{\perp}$ の差を $\Delta\rho_{\text{AMR}}$ 、抵抗率の最大値と ρ_s の差を $\Delta\rho_{\text{GMR}}$ として、AMR による磁気抵抗変化率 $\Delta\rho_{\text{AMR}}/\rho_s$ および GMR による磁気抵抗変化率 $\Delta\rho_{\text{GMR}}/\rho_s$ を算出した。Fig. 4 に、これら

Fig. 3 Magnetoresistance curves in the plane of an ultra-thin film of 13-Å-thick Co coated with a 50-Å-thick Cu film. $\rho_{||}$ and $\rho_{\perp}$ correspond to the resistivity under applied fields parallel and perpendicular to the sensing current, respectively. The definitions of magnetoresistance, $\Delta\rho_{AMR}$ and $\Delta\rho_{GMR}$, and the saturation resistivity ρ_s are also indicated.

Fig. 4 Magnetoresistance ratio and saturation resistivity for ultra-thin Co films coated with a 50-Å-thick Cu film as functions of the Co film thickness.

の磁気抵抗変化率および ρ_s の Co 膜厚依存性を示す。測定はすべて室温にて行った。 ρ_s および AMR による磁気抵抗変化率が Co 膜厚に対してほぼ一定値をとるのに対して、GMR による磁気抵抗変化率は Co 膜厚の増大とともに増加していくが、12 Å を境に急激に減少し、その後徐々に消失していくことが分かる。このような GMR による磁気抵抗変化は、非磁性マトリクス (Cu) と、強磁性粒子 (Co) との界面における伝導電子のスピンの依存性散乱が起源であり、零磁場近傍における磁化の向きのランダムな分布状態と、強磁場下における磁化の向きが一方向に揃った状態とで抵抗率に差があるために生じると考えられている⁸⁾。このことから、Co 膜厚 0~10 Å の範囲でみられる Co 膜厚の増加に伴う $\Delta\rho_{GMR}/\rho_s$ の増大は、定性的に以下のように説明される。質量膜厚が十分に薄い範囲では、強磁性を示す Co

の島同士の間隔は伝導電子の平均自由行程に対して、十分離れているため、二層膜の抵抗率は格子散乱やマトリクスの粒界、欠陥、表面による散乱などが支配的である。しかし、成膜に伴って Co の島の体積がそれぞれ大きくなり、結果として島同士の間隔が近くなるために、非磁性マトリクス (Cu) と強磁性粒子 (Co の島) との界面の相対的な数が伝導電子の平均自由行程に対して増してくる。そのため、界面でのスピン依存性散乱の抵抗率への寄与の割合が大きくなり、 $\Delta\rho_{GMR}/\rho_s$ が増大してくるものと考えられる。一方、Co 膜厚 12 Å 以上での $\Delta\rho_{GMR}/\rho_s$ の減少は膜厚 12 Å を境にして、零磁場近傍での強磁性 Co 層の磁化の向きの乱雑さが著しく減少していくことに相当すると考えられる。すなわち、超常磁性を示す 12 Å より薄い Co 超薄膜では、熱擾乱によって、零磁場において磁化がランダムな方向を向いた状態が実現されていたのに対して、12 Å より厚い Co 超薄膜では、Co の島同士が互いに接触して膜全体にわたる多磁区構造を形成する。そのために、ヒステリシスを生じ、零磁場近傍においても、磁化は磁区の中では揃った方向を向き、ランダムな方向を向いた状態が実現されなくなると考えられる。このことは、以下に述べる Co 膜厚が 12 Å よりも薄い二層膜の磁気抵抗効果の温度変化との対比から、より明確にされる。

Fig. 5 および Fig. 6 に、Co 膜厚 7.5 Å の二層膜での測定例を示す。Fig. 5 には各温度で測定した磁気抵抗曲線を示す。室温での測定で零磁場近傍に見られた抵抗率のなだらかなピークは、50 K までは、測定温度の低下に伴って、立ち上がりが急になり、鋭いカスプ状を示すようになる。このピークの急峻化は、磁化曲線の温度変化 (Fig. 2(a)) と比較すると、帯磁率の増大に良く対応していることが分かり、磁化の向きを擾乱する熱エネルギーが測定温度の低下とともに減少していき、小さい磁場で磁化の向きが揃いやすくなることを示している。また、50 K 以下の温度では、磁気抵抗曲線にヒステリシスが見られるようになり、温度の低下に伴ってヒステリシスが大きくなっていくことが分かる。磁気抵抗曲線のヒステリシスの大きさを表す量として、磁気抵抗曲線において、磁場の掃引方向に対して、それぞれ抵抗率がピークをなす磁場の間隔の 1/2 を ΔH と定義し、同図に示した。Fig. 6 には、GMR による磁気抵抗変化率 $\Delta\rho_{GMR}/\rho_s$ 、および ΔH を、測定温度の関数としてプロットした。Fig. 6 において、 ΔH が観測され始める温度 50 K は、磁化曲線のヒステリシスが生じ始める温度に対応しており、ブロッキング温度であることが分かる。また、50 K 以下において、 ΔH の大きさは、測定温度の低下に伴って増大しており、磁化曲線の保磁力にほぼ対応していることが分かった。一方、 $\Delta\rho_{GMR}/\rho_s$ は、磁気抵抗曲線がヒステリシスを生じる 50 K 前後でも急激な変化は見られず、温度の低下に伴って単調に増大していくことが分かる。この結果は、50 K 以下の測定温度においても、零磁場近傍における磁化の向きの状態のランダムさが失われていないことを示している。すなわち、ブロッキング温度以下では、島ごとの磁化をランダムな向きに擾乱する熱エネルギーよりも、特定の方向に固着化する磁気異方性エネルギーの方が大きくなる。このため、磁場掃引に際して、島ごとの磁化

Fig. 5 Magnetoresistance curves measured at various temperatures for 7.5-Å-thick Co coated with a 50-Å-thick Cu film. The definition of ΔH is indicated.

Fig. 6 Temperature dependence of the magnetoresistance ratio and ΔH for 7.5-Å-thick ultra-thin Co films coated with a 50-Å-thick Cu film.

はスイッチング機構によって有限の大きさの磁場で反転するために、磁化曲線および磁気抵抗曲線にヒステリシスを生じ、 H_c (ΔH) において、磁化がランダムな方向を向いた状態が実現され、GMR による磁気抵抗変化率が消失しないものと考えられる。

以上のことから、Co 膜厚が 12 Å より厚い二層膜において、磁化曲線にヒステリシスが生じ (Fig. 1(b)), GMR による磁気抵抗変化率が消失したこと (Fig. 4) は、磁気異方性エネルギーによる磁化の固着に起因して生じるヒステリシスとは異なり、膜全体にわたる多磁区構造が形成されて零磁場近傍における磁化の向きのランダムさが消失したことに相当していることが明らかとなった。

このように、二層膜の磁気抵抗効果の測定からも、Co 膜の初期成長過程において、SAW の伝搬特性が極小値をとる膜厚 12 Å が、Co 超薄膜の構造が島状から連続状に変わる膜厚に相当

していることが支持される。

3.3 Fe 超薄膜

Co 超薄膜と同様の実験を Fe 超薄膜についても行った。種々の膜厚まで Fe 超薄膜を成膜した場合の SAW の伝搬特性と各々の膜厚の Fe 超薄膜の磁気特性との対比において、Co 超薄膜の場合と同様な関係が認められた。すなわち、Fe 超薄膜の場合、SAW の振幅はおおむね 6 Å 付近から減衰し始め、15 Å 付近で極小値をとった後、再び回復した。これに対応して、Fe 超薄膜の磁気特性は、15 Å より薄い膜厚では超常磁性を示し、15 Å よりも厚い膜厚では磁化曲線にヒステリシスが生じることが分かった。また、二層膜の磁気抵抗効果の Fe 膜厚依存性においても、Co 超薄膜の場合に同様な変化を示すことが分かった。すなわち、 ρ_s および AMR による磁気抵抗変化率は、Fe 膜厚に対してほぼ一定値を示したのに対して、GMR による磁気抵抗変化率は、Fe 膜厚の増大に伴って増加し、膜厚 12 Å で最大値 0.63% をとった後、膜厚 15 Å を境に急激に減衰し、徐々に消失していくことが分かった。

以上のことから、Fe 薄膜の初期成長過程においても、SAW の伝搬特性が極小値をとる膜厚が、薄膜の構造が島状から連続状に変わる膜厚に相当しているものと考えられる。

4. ま と め

弾性表面波を伝搬させた基板上に、電子ビーム蒸着法を用いて、Cu をコートした Co および Fe 超薄膜を作製し、その磁気特性と成膜時の SAW の振幅の変化を測定した結果、SAW の振幅が極小値をとる膜厚 d_p について以下のことが明らかとなった。

- ① d_p は Co 超薄膜で 12 Å, Fe 超薄膜で 15 Å を示す。
 - ② 超薄膜の磁気特性は d_p を境に、超常磁性から多磁区構造より生じる強磁性に変化する。
 - ③ 二層膜の磁気抵抗効果は d_p 以上の Co, Fe 膜厚で、GMR による寄与が消失する。
- 以上のことから、 d_p は、薄膜の構造が島状から連続状に変化する膜厚に相当すると考えられる。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費試験研究 (課題番号: 06555114) の援助により行われた。

文 献

- 1) P. Bierbaum: *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 595 (1972).
- 2) A. R. Hutson and D. L. White: *J. Appl. Phys.*, **33**, 40 (1962).
- 3) P. Bierbaum: *J. Acoust. Soc. Am.*, **55**, 766 (1974).
- 4) 角田匡清, 高橋 研, 榊原伸一, 脇山徳雄, 芝 隆司: 日本応用磁気学会誌, **18**, 289 (1994).
- 5) K. R. Coffey, T. L. Hylton, M. A. Parker, and J. K. Howard: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1579 (1993).
- 6) A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3745 (1992).
- 7) J. Q. Xiao, J. Jiang, and C. L. Chein: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3749 (1992).
- 8) 例えば, 瀧岡教行, 深道和明: までりあ, **33**, 165 (1994).

1994 年 10 月 11 日受理, 1994 年 12 月 6 日採録