ポリエチレンナフタレート (PEN) 有機膜上の Ni 及び Ni₇₅Fe₂₅ 薄膜における 表面・界面構造と磁気特性*

海住 英生^{*1,*2}・バシル スブラ^{*1}・阿部 太郎^{*1}・近藤 憲治^{*1}
平田 秋彦^{*3}・石丸 学^{*3}・弘津 禎彦^{*3}・石橋 晃^{*1}

Surface and Interface Structures and Magnetic Properties of Ni and Ni₇₅Fe₂₅ Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates

Hideo KAIJU^{*1,*2}, Nubla BASHEER^{*1}, Taro ABE^{*1},
Kenji KONDO^{*1}, Akihiko HIRATA^{*3}, Manabu ISHIMARU^{*3},
Yoshihiko HIROTSU^{*3} and Akira ISHIBASHI^{*1}

^{*1}Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Kita-20 Nishi-10, Sapporo, Hokkaido 001-0020, Japan

^{*2}PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

^{*3}The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

(Received October 29, 2010, Accepted November 26, 2010)

We have investigated structural and magnetic properties of Ni and Ni₇₅Fe₂₅ thin films evaporated on polyethylene naphthalate (PEN) organic substrates, which can be expected as electrodes of our proposed nanoscale junctions utilizing thin-film edges. As a result, there is no diffusion of Ni and Fe atoms into PEN substrates, resulting in clear and smooth formation of the interface. The surface roughness is also as small as 0.28–0.37 nm in the same scanning scale as the film thickness. As for the magnetic properties, the squareness of the hysteresis loop is as small as 0.24 for Ni/PEN, where there is no observation of the anisotropy magnetoresistance (AMR) effect. In contrast, the squareness of the hysteresis loop is as large as 0.95 for Ni₇₅Fe₂₅/PEN, where the AMR effect has been successfully obtained. These experimental results indicate that Ni₇₅Fe₂₅/PEN is a promising material for use in electrodes of nanoscale junctions from the viewpoint of structural and magnetic properties.

1. はじめに

強磁性体/分子/強磁性体からなる分子スピントロニクスデバイスには巨大な磁気抵抗 (GMR) 効果を示すことから、近年大きな注目を集めている¹⁻⁴⁾。例えば、La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/tris (8-hydroxy-quinolino) aluminum (Alq₃)/Co では、11 K にて40%のMR比を示す¹⁾。また、Co/4,4'-bis(9-ethyl-3-carbazovinylen) -1,1'-biphenyl (CVB) / La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃においても、14 K にて18%のMRを示す²⁾。このような背景の中、最近我々は、強磁性薄膜/有機膜基板のエッジとエッジの間に分子を挟んだ強磁性薄膜/分子/強磁性薄膜ナノスケール接合 (Fig. 1) を提案している⁵⁻⁸⁾。この接合では、両強磁性薄膜のエッジが互いに直交しているため、例えば、膜厚1–30 nmの強磁性薄膜を用いれば、原理的には1×1–30×30 nm²の超微小接合が作製可能となる。理論計算によれば、このナノスケール接合では室温にて巨大なMR比を示す⁸⁾。本研究では、このナノスケール接合の作製を目指し、電極材料として期待できるポリエチレンナフタレート (PEN) 有機膜上のNi及びNi₇₅Fe₂₅薄膜について、その表面・界面構造と磁気特性を調べた。

Fig. 1 A schematic illustration of ferromagnetic metal/molecule/ferromagnetic metal nanoscale junctions utilizing film edges of ferromagnetic metal/organic substrates.

2. 実験方法

PEN 有機膜 (帝人デュポン社製 TEONEX Q65, 長さ10 mm, 幅2 mm, 膜厚20 μm) 上のNi及びNi₇₅Fe₂₅薄膜の作製には抵抗加熱式磁場中真空蒸着装置を用いた。抵抗加熱にはBNルツボとWフィラメントを用い、Ni及びNi₇₅Fe₂₅がPEN有機膜に均一に、かつ、ビーム状に蒸着するように、BNルツボの形状・寸法、及び、遮熱板の開口部寸法をシュテファンボルツマンの式、及び、幾何学的シミュレーションを用いて、厳密に設計した。また、蒸着時にPEN有機膜の温度がガラス転移温度 (= 120℃) を超えないように、遮熱

* 平成22年11月5日 第51回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 北海道大学電子科学研究所 (〒001-0020 札幌市北区北20条西10丁目)

^{*2} 科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業「さきがけ」 (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

^{*3} 大阪大学産業科学研究所 (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1)

板、及び、冷却機構を設置した．蒸着パワーは280–350 W，蒸着時の真空度は $\sim 10^{-3}$ Pa，蒸着膜厚レートは0.5–1.2 nm/minとした．磁気異方性を付与するための面内磁場の大きさは360 Oeとした．膜厚測定には触針段差型膜厚計による機械的手法、及び、ダイオード励起固体 (DPSS) レーザーによる光学的手法を用いた．表面観察には原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた．構造解析には透過型電子顕微鏡 (TEM)，及び、電子線回折 (ED) を用い、断面 TEM 試料の作製には、Ar イオンミリングを用いた．このとき、電子ビームによる試料の温度上昇を抑えるため低温ステージを用いた．磁化測定には超伝導量子干渉素子 (SQUID)，及び、マイクロ磁気光学カー効果 (MOKE) 測定装置を用いた．MR 効果

測定には磁場中直流 4 端子法を用いた．

3. 実験結果

Fig. 2 に Ni/PEN，及び、 $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ /PEN の断面 TEM 像を示す．いずれも有機膜への金属拡散が見られず、明瞭な界面が形成できていることがわかる．有機膜上の金属蒸着では、金属が有機膜に潜り込む例^{9–11)}がいくつか報告されているが、本研究で用いた系ではそのような問題は生じなかった．また、Ni，及び、 $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ 表面が平坦であることも確認できる．**Fig. 3(a)–(c)** に PEN，Ni/PEN，及び、 $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ /PEN における表面 AFM 像を示す．Ni，及び、 $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ の膜厚はそれぞれ16 nm，及び、14 nm である．観察スケールは $500 \times 500 \text{ nm}^2$ である．ここで、表面粗さ R_a を

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |h(x, y)| dx dy \quad (1)$$

と定義する． $h(x, y)$ は位置 (x, y) における高さプロファイルで、 L_x と L_y は x 方向と y 方向の観察スケールである．PEN の表面粗さ R_a は1.3 nm で、有機膜としては平坦な膜が形成されている．また、Ni/PEN，及び、 $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ /PEN の表面粗さ R_a はそれぞれ1.22 nm，及び、1.17 nm で、これらも同様に有機膜上の金属薄膜としては平坦な膜が形成され

Fig. 2 Cross-sectional TEM image for (a) Ni (20 nm)/PEN and (b) $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (20 nm)/PEN.

Fig. 3 AFM surface morphologies for (a) PEN, (b) Ni (16 nm)/PEN and (c) $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (14 nm)/PEN, where the scanning area is $500 \times 500 \text{ nm}^2$. (d) Scanning scale dependence of the surface roughness for PEN, Ni (16 nm)/PEN and $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (14 nm)/PEN.

Fig. 4 Magnetization curve at room temperature for (a) Ni (25 nm)/PEN and (b) $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (26 nm)/PEN.

Fig. 5 Magneto-optical Kerr rotation signal at room temperature for $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$. The magnetic field is applied in the parallel direction of the magnetic easy axis. The $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ thicknesses are (a) 13 nm, (b) 20 nm and (c) 35 nm, respectively. The observed positions are left-edge, center and right-edge, respectively.

ている。ここで、我々の提案しているナノスケール接合への適用可能性について検討する。この接合では、薄膜のエッジとエッジが重なり合う領域が重要であるため、観察スケールが膜厚と等しいときの表面粗さを議論する必要がある。**Fig. 3(d)**にPEN, Ni/PEN, 及び, $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ における表面粗さのスケール特性を示す。いずれのサンプルにおいても、観察スケール L が小さくなるに従い、表面粗さ R_a が小さくなることからわかる。Niの場合、観察スケール L が膜厚 d に等しいとき、 R_a は0.37 nm (=2原子数程度)となる。また、 $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ の場合、観察スケール L が膜厚 d に等しいとき、 R_a は0.28 nm (=1-2原子数程度)となり、平坦性が極めて良好であることがわかる。以上により、表面・界面構造の観点から、Ni/PEN, 及び, $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ はナノスケール接合に好適であることがわかった。

Fig. 4にSQUIDにより室温で測定したNi/PEN, 及び, $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ の磁化曲線を示す。外部磁場の方向は磁化容易軸に平行である。図中の M_r , 及び, M_s はそれぞれ残留磁

Fig. 6 Magneto-optical Kerr rotation signal at room temperature for $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$. The magnetic field is applied in the parallel direction of the magnetic hard axis. The samples are the same as those used in Fig. 5.

化、及び、飽和磁化を示す。Ni/PENでは角型比 M_r/M_s が0.24と小さい値を示す。これは一軸磁気異方性が完全には付与されていないことを示す。それに対し、 $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ では角型比 M_r/M_s が0.95と大きな値を示す。そこで、 $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ について、その磁気特性を詳細に調べた。**Fig. 5**にマイクロMOKEにより室温で測定した $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ の磁化曲線を示す。 $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ の膜厚は13 nm, 20 nm, 35 nmである。外部磁場の方向は磁化容易軸に平行である。マイクロMOKEで用いた光源はViolet半導体レーザー(波長=405 nm)で、観察スポット径は3-4 μm である。観察位置はサンプルの左エッジ、中央、右エッジである。いずれの膜厚においても角型比 M_r/M_s は0.9-0.96と大きな値を示し、SQUIDで測定した結果と矛盾しない。また、観察位置依存性に関しては、いずれのサンプルにおいても左エッジ、中央、右エッジともほぼ同じ振る舞いを示している。**Fig. 6**に外部磁場の方向を磁化困難軸に平行としたときの磁化曲線を示す。いずれの膜厚においてもほぼ原点を通るヒステリシスのない磁化曲線となっている。また、観察位置依存性に関

Fig. 7 Magnetoresistance effect at room temperature for $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$. The $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ thicknesses are (a) 16 nm, (b) 26 nm and (c) 43 nm, respectively.

しても、左エッジ、中央、右エッジともほぼ同じ振る舞いを示している。これらの結果は PEN 有機膜上の $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ 薄膜では、磁化状態がほぼ単磁区構造に近い状態になっていることを示している。これはまたエッジからスピンを注入するナノスケール接合では極めて好適であることを示している。

Fig. 7 に直流 4 端子法により室温で測定した $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ の磁気抵抗効果を示す。外部磁場の方向は磁化困難軸に平行である。センス電流は 1 mA であり、外部磁場に対して平行に流している。Fig. 7 からわかるように、いずれの膜厚でも、異方性磁気抵抗 (AMR) 効果が明瞭に見られた。すなわち、磁化方向が電流と平行であるときは抵抗が最大値 $R_{//}$ を示し、垂直であるときは抵抗が最小値 $R_{\perp}$ を示す。この AMR 効果は Ni/PEN では見られなかった。従って、磁気特性の観点からは $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ がナノスケール接合に適していることがわかった。以上より、表面・界面状態、並びに、磁気特性の観点から、 $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ は我々の提案しているナノスケール接合 (接合サイズ 10–40 nm) の電極材料とし

て極めて有望であることがわかった。

4. ま と め

本研究では、我々の提案している薄膜のエッジを利用したナノスケール接合の作製を目指し、電極材料として期待できる PEN 有機膜上の Ni 及び $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ 薄膜について、その表面・界面構造と磁気特性を調べた。その結果、 Ni/PEN 及び $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ の界面状態に関しては、Ni 原子、Fe 原子の PEN 有機膜への潜り込みは見られず、明瞭な界面が形成されることがわかった。表面状態に関しては、表面粗さ R_a は 1.0–1.3 nm 程度で有機膜上の金属薄膜としては平坦であった。特に観察スケールが膜厚と等しいときは、 R_a は 0.28–0.37 nm と極めて小さい値を示し、原子レベルで平坦であった。磁気特性に関しては、 Ni/PEN では角型比が小さく AMR 効果は生じなかったが、一方で $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ では角型比が大きく AMR 効果が生じた。以上より、我々の提案しているナノスケール接合 (接合サイズ 10–40 nm) の電極材料としては $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}/\text{PEN}$ が適していることがわかった。

謝辞

本研究の一部は、4 研究所間連携事業「ポストシリコン物質・デバイス創製基盤技術アライアンス」、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業、及び、文部科学省科学研究補助金若手研究 (B) の支援により行われた。また、帝人株式会社の平坂雅男博士、北海道大学山本眞史教授、松田健一助教、神繁樹助教、武井将志氏には本研究遂行にあたり種々の御協力・御助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

〔文 献〕

- 1) Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny and J. Shi: *Nature*, **427** (2004) 821.
- 2) F. J. Wang, C. G. Yang, Z. V. Vardeny and X. G. Li: *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 245324.
- 3) T. S. Santos, J. S. Lee, P. Migdal, I. C. Lekshmi, B. Satpati and J. S. Moodera: *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 016601.
- 4) V. Dediu, L. E. Hueso, I. Bergenti, A. Riminucci, F. Borgatti, P. Graziosi, C. Newby, F. Casoli, M. P. De Jong, C. Taliani and Y. Zhan: *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 115203.
- 5) H. Kaiju, A. Ono, N. Kawaguchi and A. Ishibashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 244.
- 6) K. Kondo, H. Kaiju and A. Ishibashi: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1067** (2008) B0301.
- 7) H. Kaiju, A. Ono, N. Kawaguchi, K. Kondo, A. Ishibashi, J. H. Won, A. Hirata, M. Ishimaru and Y. Hirotsu: *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2009) 3706.
- 8) K. Kondo, H. Kaiju and A. Ishibashi: *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 07D522.
- 9) M. J. Tarlov: *Langmuir*, **8** (1992) 80.
- 10) Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov and P. Soukiassian: *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 217.
- 11) A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, H. D. Carstanjen and H. Dosch: *Adv. Mater.*, **14** (2002) 961.