金属薄膜・多層膜の エピタクシアル成長と電子物性

山本雅彦* 西川恒一** 金月俊樹***

1. はじめに

「望みの構造を原子単位で人工的に創って、期待する物性を発現させる」ということが今日夢とは思えない時代となつて、材料創製も新しい時代を迎えている。半導体 GaAs 系で成功を収めた人工格子の研究は、金属にも押し寄せている。

金属多層膜・人工格子は、ナノメートルスケールの物質を人工的に組合せて、メゾスコピックスケールで材料を創製し、新機能・高機能を発現させることを目指しており、正にメゾスコピック材料の典型である。その研究は、いくつかの新しい物理現象の発見を生んでいる⁽¹⁾。なかでも磁性に関係した、垂直磁気異方性(perpendicular magnetic anisotropy; PMA)が Pt/Co で1985年に⁽²⁾、巨大磁気抵抗(giant magnetoresistance; GMR)が Cr/Fe で1988年に⁽³⁾、層間磁気結合による MR 比の振動が Cr/Fe, Ru/Co, Cr/Co で1990年に、Cu/Co で1991年に⁽⁴⁾見いだされて加速され、今日益々活況を呈している。

今日の研究の一つの方向は「高品質な膜、素性が明らかな膜を用いて、構造と物性との関係の解明を目指すこと」である。そのような膜としてはエピタクシアル膜が最良であろう。本稿では、エピタクシアル膜の作製法、エピタクシアル膜の構造、構造と電子物性との関係について述べる。

2. 基板、バッファ層、成膜環境の選択

エピタクシアル成長の定義は、「一つの結晶物質上に他の一つの結晶物質が一定の方位関係を保ってする成長」である⁽⁵⁾。エピタクシアル成長した薄膜・多層膜を得た結果、(a)最適な結晶方位をもつ多層膜を得ることができる、(b)結晶の

表1 エピタクシーを支配する因子。

1. 基板に関連した因子	(a) 基板の種類(金属, 半導体, 絶縁体など) (b) 清浄度
(c) 面方位 (d) 温度, 熱的安定性 (e) 表面平坦性
(f) 表面性状(表面欠陥, 組成の不均一)
(g) 電気特性, 磁気特性
2. 積層物質に関連した因子	(a) 積層速度
(b) 積層物質の蒸発源からの不純物の混入
3. 基板と積層物質の両方に関連した因子	(a) 格子の整合性(ミスフィット)
(b) 化学反応性, 化学結合の種類
(c) バッファ層
4. 成膜環境に関連した因子	(a) 真空度 (b) 真空の質 (c) 残留ガス成分
5. 成膜方法に関連した因子	(a) 分子線蒸着法(単原子・分子蒸着)
(b) スパッタリング法(高エネルギー蒸着)
(c) クラスタイオンビーム法(クラスターで蒸着)

* 大阪大学教授; 工学部材料物性工学科(〒565 吹田市山田丘2-1)

** 大阪大学大学院生

*** 日新製鋼株式会社新材料研究所課長研究員, 現在: (株)超高温材料研究所主幹研究員

Epitaxial Growth and Electronic Properties of Metallic Thin Films and Multilayers; Masahiko Yamamoto*, Kouichi Nishikawa**, Toshiki Kingetsu*** (*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita. **Graduate Student, Osaka University, Suita. ***Advanced Materials Research Laboratories, Nisshin Steel Co. LTD. Now, Japan Ultra-High Temperature Materials Research Institute, Ube)

Keywords: metallic multilayer, epitaxial growth, electronic property, pseudomorphic growth, perpendicular magnetic anisotropy, giant magnetoresistance, lattice matching, surface/interface

1995年6月19日受理

表2 基板の清浄度およびバッファ層の有無による Pt 膜の結晶組織の変化.

	Pt(100 nm) Cu(5 nm) Si(111)-(7×7)	Pt(100 nm) Si(111)-(7×7)	Pt(100 nm) Cu(5 nm) Si(111)*	Pt(100 nm) Si(111)*
(111)面配向結晶の存在割合(%)	100	100	55	90
結晶組織	エピタクシアル	繊維組織	多結晶	繊維組織に近い多結晶
平均の面内結晶粒径(nm)	100	40	50	40
白金シリサイドの存在	無し	有り	無し	無し

*: 未清浄化処理

微細構造が単純であり、素性が分かり易い、(c)平衡相として存在しない結晶構造を創り出すことができる、(d)磁気異方性内、結晶磁気異方性を明らかにして、PMAの起源探索を容易にできる、(e)磁気抵抗の結晶方位依存性を明らかにして、物理的理解を容易にする、等の利点が得られる。更に、後に述べるように、疑似構造成長(pseudomorphic growth)をすると、(f)膜内に弾性歪みを導入することができる。

エピタクシーを支配する因子⁽⁵⁾⁽⁶⁾を表1に示す。エピタクシアル膜を作製する上で最も大切なことは、基板、バッファ層、成膜環境の選択である。成膜環境については、超高真空程度の清浄性が一般的になりつつある。

我々がPt/Co多層膜の基礎研究として行ったPt膜の研究では、基板材料としてSi(111)を用いたが、表面を清浄にした基板と、表面が酸化層で覆われた基板の2種、Cuバッファ層を用いた場合と用いない場合の2種、計4種について、超高真空中で分子線蒸着法により積層して結晶成長の様子を調べた。その結果を、表2に示す⁽⁷⁾。すなわち、Si(111)-(7×7)基板でCuバッファ層を挿入した場合のみエピタクシアル成長し、その結晶方位関係は、

$$\text{Si}(111)[1\bar{1}0]//\text{Cu}(111)\langle 11\bar{2} \rangle//\text{Pt}(111)\langle 11\bar{2} \rangle$$

図1 Cuバッファ層上にPtを積層したときの、Ptの膜厚に対する面内格子定数の変化⁽⁸⁾.

であった。基板表面の清浄度、バッファ層の有無などの因子が効いていることが分かる。

3. 格子の整合性と疑似構造成長

エピタクシアル膜を得るためには、基板物質と積層物質との格子整合(lattice matching)に着目した場合、不整合度が15%程度以下であることが目安とされている⁽⁵⁾。しかし、組合せによっては70%の不整合度でも整合しており、積層物質と基板物質との組合せにも因っている。エピタクシアル成長した場合でも、格子が1:1対応する場合と部分整合したコインシデンス対応の場合とがある。

先程の、Si(111)-(7×7)基板上にCuバッファ層を用いてエピタクシアル成長させたPt膜について、面内格子定数をRHEEDによりその場観察した例を図1に示す⁽⁸⁾。Cu上にPtを積層する場合、不整合度は8.6%存在するが、Ptは始めCuに従属してCuと同じ面内格子定数を取っている。すなわち、積層物質の格子定数を下地結晶の値まで変化させた疑似構造成長をしている。膜厚が増加して基板から離れるに従い、徐々に基板の拘束を解放し、6原子層(1.36 nm)厚さで4%を、12原子層(2.72 nm)で5%を回復している。このように面内格子定数を連続的に変化させながら成長する現象は、Cu上ではAu, Pdのような最密構造をもつ金属においても見出されている⁽⁹⁾。

多層膜の場合は更に巧妙に整合する。Si(111)-(7×7)基板上にCuバッファ層とPtバッファ層に続いてPt/Co多層膜を成長させた際の、PtとCoの面内格子定数をRHEEDによってその場観察した結果を図2に示す⁽¹⁰⁾。Co層は、始めは下地のPtに拘束されて広がっているが、徐々にCoバルク値へ戻って小さくなる。次のPt層では、下地のCo値から徐々に大きくなり元に戻る。この格子定数の変化は第1積層周期から第22積層周期まで同じことを繰り返している。Coの面内格子定数はPt挿入により毎回引き延ばされている。したがって、Pt/Co多層膜のすべてのCoには弾性歪みが、Ptを挟み込むことにより、毎回導入されている。3つの元素で構成される多層膜の場合にも同様の研究がなされている。Au/Co/Ag⁽¹¹⁾, Ag/Co/Au⁽¹¹⁾, Pt/Co/Ag⁽¹²⁾, Ag/Co/Pt⁽¹²⁾などである。

図2 Pt/Co 多層膜を作製した際の、膜厚に対する面内格子定数の変化⁽¹⁰⁾。(a) 第1積層周期, (b) 第13積層周期, (c) 第22積層周期。

4. 非平衡結晶

エピタキシャル成長させたとき、非平衡結晶が現れる。その例を、CoとCuの系で見てみよう。GMRを示すCu/Co多層膜は、現在のところ、最大のMR比を示す系である。図3と図4に、超高真空スパッタリング法で、(100)面と(111)面のMgO基板上に、CoとCuを積層したときの各層

の結晶構造変化をそれぞれ示す⁽¹³⁾。(a) Cuは、(100)_{MgO}上でも(111)_{MgO}上でも常にfcc構造をとる。(b) Coは、(100)_{MgO}上では平衡相のhcp構造をとり、(111)_{MgO}上では高温で平衡相のfcc構造をとる。(c) fcc-Cu/(100)_{MgO}上のCoはfcc構造をとるが、fcc-Cu/(111)_{MgO}上のCoは、CoとCuの膜厚に応じてfcc構造をとったりhcp構造をとったりする。(d) fccおよびhcp-Co/(111)_{MgO}上のCuはfcc構

図3 MgO(100)基板上にCo/CuおよびCu/Co二層膜を積層した際の、CuおよびCoの結晶構造⁽¹³⁾。

図4 MgO(111)基板上にCo/CuおよびCu/Co二層膜を積層した際の、CuおよびCoの結晶構造。

表3 基板拘束下で現れた非平衡結晶.

積層物質	積層物質 基板物質		
Co	fcc-Co(100)	fct-Co	bcc-Co
	Cu(100)	Cu(100)	bcc-Fe
	bct-Co(100)	bcc-Co	bcc-Co
	GaAs(100)	GaAs(110)	Ge(110)
Cu	bct-Cu	bcc-Cu	
	Pd(100)	bcc-Fe	
Fe	fcc-Fe	bcc-Fe	fcc-Fe(111)
	Cu(100)	Cu(111)	Cu(111)
	hcp-Fe		
	Ru(0001)		
Ni	bcc-Ni	bcc-Ni	
	bcc-Cr	bcc-Fe	

造をとるが, hcp-Co/(100)_{MgO} 上の Cu は hcp 構造をとる. すなわち, 条件によっては, hcp-Cu や fcc-Co といった非平衡結晶を創製することができる.

下地により創られた非平衡結晶の例を, 金属多層膜・人工格子の研究によく現れる元素に限って, 表3にまとめて示す. これらは金属人工格子を創ろうとする努力のなかから生まれた場合が多い. その一部は磁性も調べられている.

5. GMR の結晶方位依存性

GMR の研究は急速に進展しており⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾, 最近ではエピタキシャル膜を用いた研究に優れた成果が見られる. GMR の発現において層間磁気結合が重要な役割を演じていることはよく知られているが, 層間磁気結合の発現機構については RKKY モデルによる理論, スピン偏極量子井戸モデルによる理論, 全エネルギー計算法による説明がある⁽¹⁴⁾. どの説明がふさわしいかは優れた実験との対比が必要である. Cu/Co 多層膜を膜面が(100), (110), (111)面配向になるようにエピタキシャル成長させた際の MR 比の Cu 層厚依存性を図5に示す⁽¹⁶⁾. Co 層厚は 0.9 nm で一定である. MR 比の最大値はいずれも 60% 程度であり, 配向面に依存しない. また, (100) では 2 種類の周期性が存在し, GMR を生じる波数ベクトルは [100] 方向に 2 種類存在し振動周期は 2 種類有りとする RKKY モデルに基づく理論予測⁽¹⁷⁾と一致している. (110) では予想される 4 種類の内の 1 種類が周期的に存在している. しかし, (111) では周期性は良くない. このことは, 積層欠陥ができるためと考えられている⁽¹³⁾. いずれにしても RKKY モデルを金属人工格子に適用し, 非磁性金属のフェルミ面を考慮すると振動周期は説明できそうである. このような研究はエピタキシャル成長した人工格子で可能になった.

図5 エピタキシャル成長させた Cu/Co 多層膜における, MR 比の Cu 層厚依存性⁽¹⁶⁾. (a) (100) 面配向, (b) (110) 面配向, (c) (111) 面配向.

6. 垂直磁気異方性

強磁性元素と貴金属元素とで多層化した膜は, PMA を示し, メモリー単位をより小さくできることから, 次世代の高密度記録材料として期待されている. 垂直磁気異方性の指標である有効垂直磁気異方性エネルギー K_{eff} は次式で表される⁽¹⁸⁾.

$$K_{\text{eff}} = K_V + \left(2K_N + \int_0^t K_{\text{ME}}(\tau) d\tau \right) / t$$

ここで K_V は体積磁気異方性エネルギー, K_N はネール型界面磁気異方性エネルギー, $K_{\text{ME}}(\tau)$ は貴金属層/強磁性層界面から膜厚方向に距離 τ 離れた地点での界面磁気弾性異方性エネルギー, t は強磁性元素の層厚である. 界面磁気弾性異方性は, 強磁性層が貴金属層と強磁性層との不整合により弾性的に歪んだために発生した異方性である.

Pt/Co 多層膜は, PMA が大きい, キュリー温度が比較的低い, 短波長の光に対するカー効果が高い, といった特徴があり実用的にも有用とみられる. PMA の起源は主としてネール型界面磁気異方性によると考えられている⁽¹²⁾⁽¹⁹⁾. しかし, ネール型界面磁気異方性 (K_N) を明確にするには, この式から分かるように体積磁気異方性 (K_V) や界面磁気弾性異方性 (K_{ME}) を除去する必要がある. K_V は形状磁気異方性と結晶磁気異方性から成っているが, 形状磁気異方性は, 多層膜の形状を薄板であると近似して形状補正を行えばよいが,

図6 疑似構造成長の様子と多層膜内部に蓄積される弾性歪。(a) 疑似構造成長を行う場合、(b) 疑似構造成長を行わない場合。

結晶磁気異方性を明らかにするには、多結晶試料では不可能であり、単結晶試料、すなわちエピタキシャル成長した多層膜が必要である。また、 K_{ME} は第3節に示した面内格子定数の RHEED 観測により推定できるが、定量的評価は今後の課題である。

Au/Co 多層膜も室温で PMA を発現するが、Au と Co それぞれの格子定数が連続的に変化する疑似構造成長を行う⁽¹⁸⁾。これは図6(a)のタイプで、弾性歪みが界面近傍に入っている。それに対して、室温で PMA を発現しない Ag/Co 多層膜の面内格子定数は、図6(b)のように不連続で⁽¹⁸⁾、Ag と Co は独立に一定の値を保っており、弾性歪みが無い。ただし、界面転位は存在している。Au/Co は PMA を示し、Ag/Co は PMA を示さないことから、PMA に弾性歪みが寄与していることが分かる。面内格子定数の連続・不連続の原因は、Au-Co と Ag-Co の原子結合エネルギーの違いによると考えられている⁽¹⁸⁾。Au-Co 系は液相では全率固溶するのに対し、Ag-Co 系は液相でも二相分離することから分かるように、Au-Co の方が Ag-Co よりも結合が強く、そのために Au の格子に整合して Co が成長するものと考えられる。

7. 表面・界面の構造と電子物性

多層膜における界面の役割が大きければ大きいほど、界面構造の解明が必要である。多層膜界面の平坦性は、RHEED や TEM/TED など良く調べられる。RHEED の回折斑点の形状が、線状であれば原子のスケールで平坦であり、斑点状になれば凹凸が存在するとされる。確かにそうであるが RHEED 観察の結果はマクロなスケールの平均的描像である。一方、断面 TEM で観察すると、TEM 試料厚さ方向である多層膜面内方向が重なって像となるので、界面の像はやはり膜面内方向の平均的描像になってしまう。

我々は次の2つの方法により多層膜の界面を観察することを試みている。1つは多層膜に組み込まれる前の表面を STM/AFM で観察して界面平坦性を考察すること⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、他の1つは組み込まれた多層膜の一方の金属を化学的に溶解除去し界面を露出させて観察することである⁽²²⁾。Si(111)-(7×7)基板上に Cu バッファ層を積層し、その上に Pt を積層したときの Pt の表面トポグラフィーを、厚さの関数として STM/AFM で調べた結果を図7に示す⁽²⁰⁾。Pt の厚さが 10 nm までは樹枝状であるが、15 nm 以上になると三角錐台状になっていて、厚さにより表面トポグラフィーが変化している。多層膜にすると、それぞれの厚さに対応した表面の構造が組み込まれているわけである。Pt/Co 多層膜の表面トポグラフィーを確かめると、対応していることが分かる⁽¹⁰⁾。後者の方法では、化学的な溶解処理後界面が完全な形で現れているかという疑問が残るが、化学的な除去法を工夫して上手にやれば確かな結果が得られると考えている。

こうした成長に伴う表面トポグラフィーの変化は、電気伝導度に影響を及ぼす。図7の Pt 膜について、電気伝導度の膜厚依存性を調べた結果を図8に示す。電気比抵抗と膜厚の積を膜厚に対してプロットすることで、表面散乱により生じた抵抗を知ることができる。表面トポグラフィーが樹枝状から三角錐台状へと変化したことによって表面による電子の散乱が増えていることが分かる。

界面構造の乱れは GMR に大きな影響を与えることが良く

Pt 膜厚				
0	6	12	24	48
0	1.36	2.72	5.44	10.9
				66
				96
				192
				441 ML
				43.5
				100 nm
島状	樹枝状および粒状		樹枝状	三角錐台状

図7 Cu バッファ層上に Pt を積層したときの、Pt の膜厚に対する表面トポグラフィーの変化。

図8 Cuバッファ層上に積層したPt膜に関する、Fuchs-Sondheimer プロット。

知られており⁽²³⁾，PMA の発現においても界面における電子状態の変化や合金化が寄与しているとされている。表・界面構造と電子物性の相関は極めて密であり，したがって，界面構造の詳細な解析が今後益々重要となるであろう。

8. お わ り に

江戸時代，京都の呉服屋では，奉公にきた丁稚には，まず最高級品ばかりを見せたという。最高級品を知っていると不良品をすぐに見分けることができるから，だそうだ。高品質の薄膜・多層膜を創って研究することにより，より優れた展望が開ける，と著者は確信している。

文 献

- (1) 藤森啓安，新庄輝也，山本良一，前川禎道，松井正顕編：金属人工格子，アグネ技術センター，(1995)。
S. Maekawa, Y. Fujimori, T. Shinjo and R. Yamamoto Eds.: *Metallic Multilayers*, J. Magn. Magn. Mater., North-Holland, Amsterdam, Vol. 126 (1993)。
金属人工格子の構造，物性とその応用：日本金属学会会報，**31**(1992)。
R. F. C. Farrow, R. F. Marks, G. R. Harp, D. Weller, T. A. Rabedeau, M. F. Toney and S. S. P. Parkin: Mater. Sci. Eng., **R11**(1993), 155.
- (2) P. F. Carcia, A. D. Meinhardt and A. Suna: Appl. Phys. Lett., **47**(1985), 178.
- (3) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: Phys. Rev. Lett., **61**(1988), 2472.
- (4) S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche: Phys. Rev. Lett., **64**(1990), 2472。
S. S. P. Parkin, R. Bhadra and K. P. Roche: Phys. Rev. Lett., **66**(1991), 2152.

- D. H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. Pratt Jr. and R. Laloe: J. Magn. Magn. Mater., **94**(1991), L1.
- (5) J. W. Matthews, Ed: *Epitaxial Growth, Part A & B*, Academic Press, New York, (1977).
- (6) 日本学術振興会薄膜第131委員会編：薄膜ハンドブック，オーム社，(1983)。
- (7) 西川恒一，山本雅彦，白石重貴，田口英次，金月俊樹：日本金属学会1994年春期大会概要，p. 47.
- (8) M. Yamamoto, K. Nishikawa, T. Kingetsu, T. Kurumizawa and K. Kusao: Appl. Surf. Sci., **67**(1993), 275.
- (9) T. Kingetsu and K. Sakai: J. Cryst. Growth, **137**(1994), 633.
- (10) K. Nishikawa, T. Kingetsu, K. Sakai, T. Kurumizawa and M. Yamamoto: J. Magn. Magn. Mater., **126**(1993), 153.
- (11) T. Kingetsu and K. Sakai: J. Magn. Magn. Mater., **126**(1993), 265。
T. Kingetsu and K. Sakai: Phys. Rev., **B48**(1993), 4140.
- (12) T. Kingetsu: J. Appl. Phys., **76**(1994), 4267.
- (13) H. Hayasaki, M. Yamamoto, K. Nishikawa and T. Kingetsu: 13th Int'l Vac. Cong/9th Int'l Conf. on Solid Surf., (1995)。
- (14) 新庄輝也：応用物理，**61**(1992), 1214。
井上順一郎，前川禎道：日本応用磁気学会誌，**16**(1992), 623。
猪俣浩一郎：応用物理，**63**(1994), 1198。
藤本啓安，高梨弘毅，三谷誠司：日本応用磁気学会誌，**19**(1995), 4.
- (15) P. Levy: Solid State Phys., **47**(1994), 367。
S. S. P. Parkin: Annual Rev. of Mater. Sci., **25**(1995), 357.
- (16) S. S. P. Parkin: 3rd Int'l. Symp. Sputtering & Plasma Processes, (1995)。
- (17) P. Bruno and C. Chappert: Phys. Rev. Lett., **67**(1991), 1602。
P. Bruno and C. Chappert: Phys. Rev., **B46**(1992), 261.
- (18) T. Kingetsu and K. Sakai: J. Appl. Phys., **73**(1993), 7622.
- (19) T. Kingetsu: Jpn. J. Appl. Phys., **33**(1994), L106.
- (20) K. Nishikawa, M. Yamamoto, T. Kurumizawa and T. Kingetsu: Jpn. J. Appl. Phys., **32**(1993), 2940.
- (21) K. Nishikawa, M. Yamamoto, T. Kingetsu and T. Kurumizawa: Proc. 13th Int'l. Conf. on Electron Microscopy, Paris, (1994), 565.
- (22) K. Nishikawa, M. Yamamoto, K. Ichimiya, Y. Umetani and T. Kingetsu: Jpn. J. Appl. Phys., **34**(1995), 3336.
- (23) E. E. Fullerton, D. M. Kelly, J. Guimpel, I. K. Schuller and Y. Bruynseraede: Phys. Rev. Lett., **68**(1992), 859.

略 号

- PMA : perpendicular magnetic anisotropy, 垂直磁気異方性。
GMR : giant magnetoresistance, 巨大磁気抵抗。
RHEED : reflection high energy electron diffraction, 反射型高速電子線回折。
RKKY : Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida。
MR 比 : magnetoresistance 比。
TEM : transmission electron microscopy, 透過型電子顕微鏡法。
TED : transmission electron diffraction, 透過型電子線回折。
STM : scanning tunneling microscopy, 走査型トンネル顕微鏡法。
AFM : atomic force microscopy, 原子間力顕微鏡法。