

(111)配向 ZnFe₂O₄ 下地膜上に堆積した BaM 薄膜の微細構造Microstructure of BaM Thin Films Deposited on (111) Oriented ZnFe₂O₄ Underlayer

清水英彦・星 陽一*

新潟大学工学部, 新潟市五十嵐2の町8050 (〒950-2181)

*東京工芸大学工学部, 厚木市飯山1583 (〒243-0213)

H. Shimizu and Y. Hoshi*

Department of Electrical and Electronic Engineering, Niigata University, Ikarashi 2-8050, Niigata 950-2181

*Department of Electronic Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics, 1583 Iiyama, Atugi, Kanagawa 243-0213

(1999年10月27日受理, 2000年1月25日採録)

The microstructure of BaM thin films, sputter-deposited using on alternate layer deposition technique on both a c-axis oriented ZnO underlayer and a (111) oriented ZnFe₂O₄ underlayer, was investigated using a high-resolution transmission electron microscope (HRTEM). When the films were deposited on the ZnO underlayer, the film had a layered structure of BaM (c-axis orientation) / Ba-Zn-Fe-O / ZnFe₂O₄ ((111) orientation) / Ba-Zn-Fe-O / Zn-Si-O/SiO₂ / Si. This suggests that the BaM layer was formed after the formation of the layered structure of Ba-Zn-Fe-O / ZnFe₂O₄ ((111) orientation) / Ba-Zn-Fe-O / Zn-Si-O / SiO₂ / Si. On the other hand, when films were deposited on the (111) oriented ZnFe₂O₄ underlayer, the BaM layer grew epitaxially on the (111) plane of the ZnFe₂O₄ underlayer, and the formation of transition layers was not observed. These results suggest that the diffusions of Ba, Fe, and Zn ions between the BaM layer and ZnO or Ba-Zn-Fe-O layer occurred easily but was completely suppressed in the ZnFe₂O₄ layer, which resulted in formation of a ZnFe₂O₄ layer that was sandwiched between the Ba-Zn-Fe-O layers when BaM films were deposited on a ZnO underlayer.

Key words: barium ferrite (BaM), ZnFe₂O₄ underlayer, ZnO underlayer, transition layer, high-resolution transmission electron microscope (HRTEM)

1. はじめに

Ba フェライト (BaM) は, 酸化物の中でも大きな結晶磁気異方性と飽和磁化を持ち, かつ, 耐摩耗性・化学的安定性にも優れていることから, 低ノイズの高密度磁気記録媒体として有望と考えられる. そこで本研究ではこれまで, BaM 薄膜作製法について検討を重ね, BaM のSブロック (Fe₆O₈) とRブロック (BaFe₆O₁₁) を交互に積層する原子層積層法を用いる事により, 従来の BaM 焼結体ターゲットによるスパッタ堆積よりも結晶性及びc軸配向性の良好な BaM 薄膜を作製できること¹⁾³⁾, BaM 薄膜を ZnFe₂O₄ 下地層上に堆積すると ZnO 下地層上に堆積した場合に比べ結晶性及び配向性を向上できることを

報告してきた⁴⁾⁵⁾. また, この原子層積層法を用いて ZnFe₂O₄ 下地層上に膜厚を低減させた BaM 膜の堆積でも, 従来の方法では困難であった約12 nm程度の膜厚でも良好なc軸配向膜が形成できることも明らかにした⁶⁾. 本研究では下地層によるこのような違いを明らかにするため, 高分解能TEMを用いて, c軸配向 ZnO 下地膜及び(111)配向 ZnFe₂O₄ 下地膜上に作製した BaM 薄膜の微細構造及び組成分布を調べた. その結果, c軸配向 ZnO 下地膜上に BaM 薄膜を堆積した場合には, BaM 層と ZnO 下地層間で, Zn, Fe および Ba イオンの相互拡散が起こるために, 20 nm 以下の厚さの BaM 層を堆積しても, BaM 膜を形成することが困難であること, (111)配向 ZnFe₂O₄ 下地を用いた場合には, 下地層と BaM 層の間で Zn イオンなどの金属イオンの相互拡散はほとんど起こらず, BaM の c 面が ZnFe₂O₄(111)面上に直接エピタキシャル成長するために, 膜厚が薄くても良好な c 軸配向 BaM 膜が得られることが明らかになったので以下に報告する.

2. 実験方法

本研究では, ターゲット径3 cmの対向ターゲット式スパッタ源を3個備えたスパッタ装置²⁾を用いて, c軸配向 BaM 薄膜の作製を行っている. 下地膜の作製は, c軸配向 ZnO の場合, 厚さ約15 nmを基板温度250°Cで, (111)配向 ZnFe₂O₄ の場合, 厚さ約7 nmのc軸配向 ZnO を250°Cで堆積した後, 基板温度を580°Cに上げて約13 nmの厚さの Fe₂O₃ を堆積することで, 厚さ約20 nmの(111)配向 ZnFe₂O₄ を熱酸化シリコン基板上に作製した. それらの下地膜上に, 基板温度630°C, スパッタガス圧3 mTorrで FeO_x 焼結体ターゲットと BaFe₆O_x 焼結体ターゲットを用いて, Sブロック+Rブロックを一周期として, これを100層(膜厚約115 nm)積層して BaM 薄膜を作製した¹⁾⁶⁾.

堆積された試料膜は, 電界放射形透過電子顕微鏡 JEM-2010F を用いて評価した.

3. 実験結果及び検討

c軸配向 ZnO 下地膜及び(111)配向 ZnFe₂O₄ 下地膜上に, 原子層積層法で S+R ブロックの積層回数10~40回で堆積した BaM 薄膜の X 線回折ダイヤグラムを Fig. 1 及び Fig. 2 にそれ

ぞれ示す。ZnO 下地膜上に作製した膜は、BaM 層厚が薄くなるに従い BaM c 面からの回折ピークは小さくなり、BaM 層厚が約 12 nm 程度になると BaM(008)面, BaM(0014)面からの回折ピークは観測されなくなり、周期性の不完全な BaM 膜が形成されることが分かる。一方、ZnFe₂O₄ 下地膜上に作製した膜では、BaM の膜厚の減少に伴って BaM c 面からの回折ピークは小さくなるが、約 12 nm の膜厚においても明らかな BaM c 面からの回折ピークが確認できることが分かる。また、ZnO 下地膜上に作製した膜は ZnFe₂O₄ 下地膜上に作製した膜に比べ BaM c 面のピークの半値幅が広いことから、ZnO 下地層上に作製した膜は ZnFe₂O₄ 下地層上に比べ BaM の c 軸方向の周期性が乱れた膜となっていることが分かる^(6,7)。

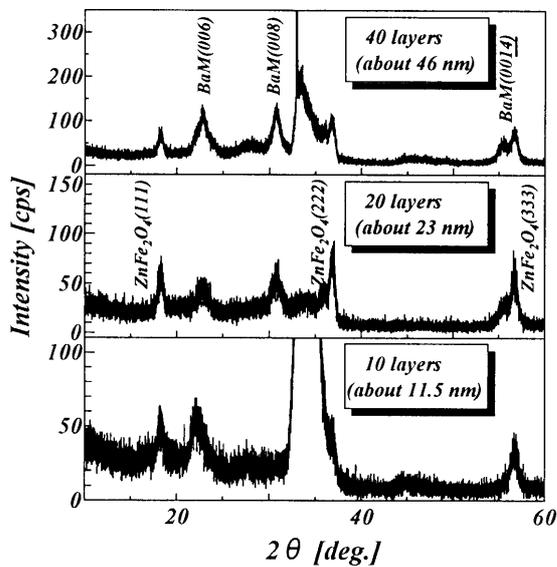


Fig. 1 X-ray diffraction diagrams of BaM films with thickness less than 46 nm on ZnO underlayer.

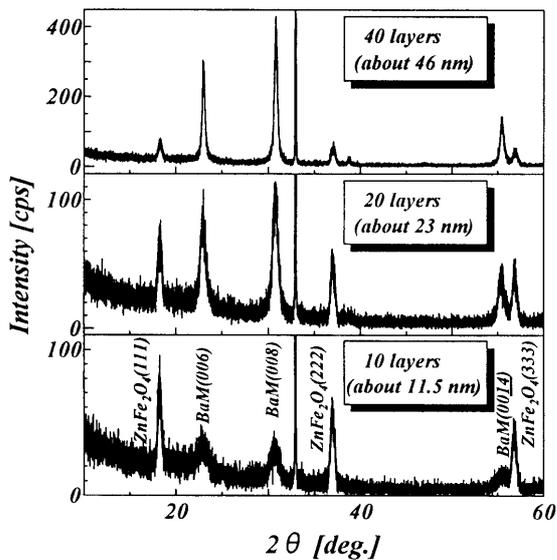


Fig. 2 X-ray diffraction diagrams of BaM films with thickness less than 46 nm on ZnFe₂O₄ underlayer.

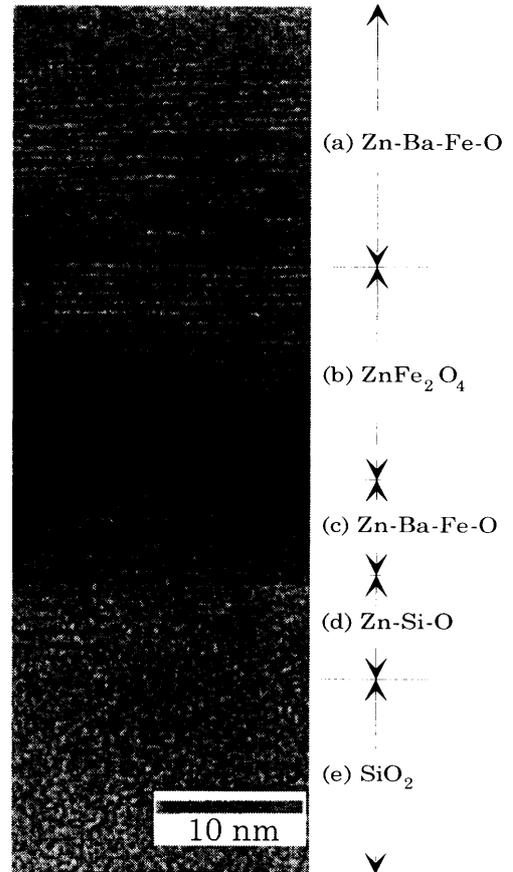


Fig. 3 TEM image of the cross section of BaM film deposited on a ZnO underlayer.

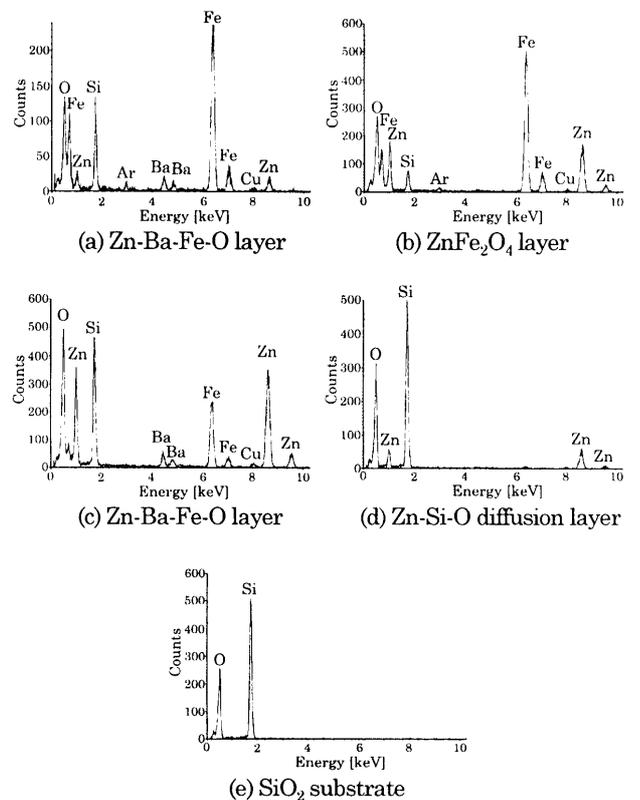


Fig. 4 Composition of the BaM film deposited on a ZnO underlayer.

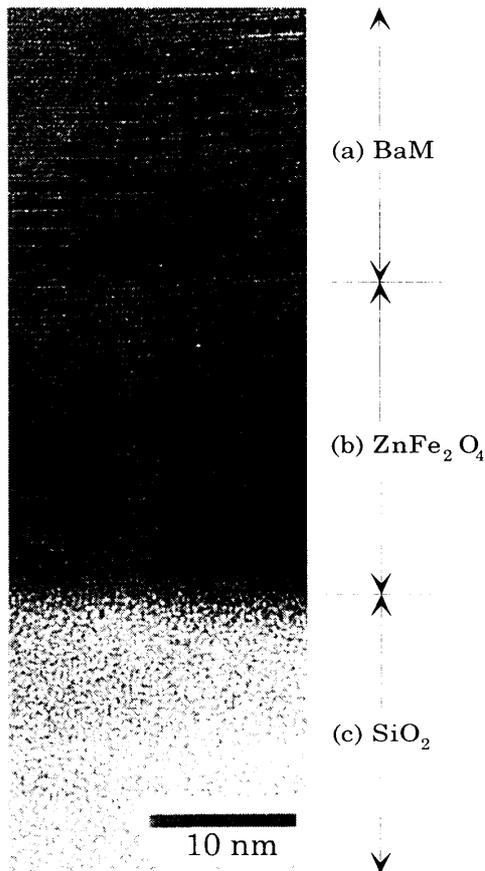


Fig. 5 TEM image of the cross section of BaM film deposited on a ZnFe_2O_4 underlayer.

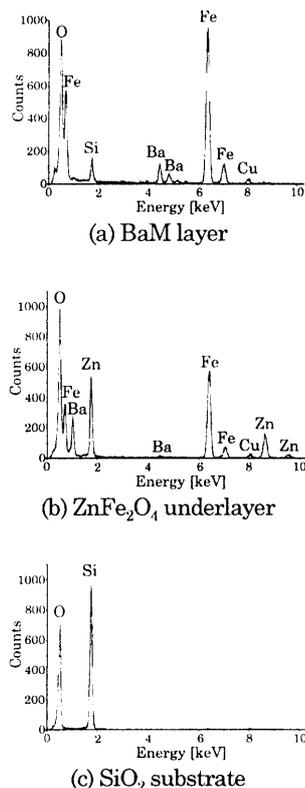


Fig. 6 Composition of BaM film deposited on a ZnFe_2O_4 underlayer.

Fig. 3 に c 軸配向 ZnO 下地膜上に、原子層積層法で作製した BaM 薄膜の断面 TEM 像を、Fig. 4 にこの膜の各層中の組成分析結果を示す。ここで(a), (b), (c)で認められる Si は TEM 試料作製のために行ったイオミリング時に試料表面に付着した Si によるものである。Jinshan Li 等は、ZnO 下地膜上に BaM 薄膜を堆積した場合、ZnO 層と BaM 層の間には Zn および Fe イオンの相互拡散により界面付近に ZnFe_2O_4 遷移層が形成され、その上に BaM がエピタキシャル成長することを報告している⁸⁾。本研究における ZnO 下地層の厚さは、15 nm と Li 等の場合と比べてはるかに薄いため、ZnO 下地層の消失と、 ZnFe_2O_4 層の上下に Ba を含んだ Ba-Zn-Fe-O 層の形成や、熱酸化シリコン基板の SiO_2 層への Zn イオンの拡散が認められる。この結果は、ZnO 下地膜上に BaM 膜を堆積しようとする ZnO 層中の Zn イオンは BaM 層中へ、BaM 層中の Fe イオンと Ba イオンは ZnO 層中へ拡散移動し、Ba-Zn-Fe-O 層や ZnFe_2O_4 層が形成されることを示している。

一方、(111) ZnFe_2O_4 下地膜上に BaM 薄膜を堆積した場合には、ZnO 下地膜を用いた場合とは著しく異なっている。Fig. 5 にこれらの膜の断面 TEM 像を、Fig. 6 に各層の組成分析結果を示す。これより、(111)配向 ZnFe_2O_4 膜上に BaM 膜を堆積した場合、 ZnFe_2O_4 下地層と BaM 膜との間で、Zn イオンや Ba イオンの相互拡散はほとんど認められず、 ZnFe_2O_4 (111)面上に BaM の c 面がエピタキシャル成長していることが分かる。ただし、多結晶であるため、わずかに傾いた c 面も見られており、これが X 線回折の c 面のロッキング曲線の半値全幅が 5° 程度に広がっていた理由と考えられる。さらに SiO_2 層への Zn の拡散も認められない。この結果は、(111)配向 ZnFe_2O_4 層が ZnO 下地層に比べて安定であるため、BaM 層への Zn イオンの拡散や BaM 層中の Ba イオンの ZnFe_2O_4 層への拡散が生じないことを示している。

以上の ZnO 下地膜及び ZnFe_2O_4 下地膜上に堆積した BaM 薄膜の結果より、ZnO 下地膜上に BaM 薄膜を堆積した場合に、Fig. 3 に示すような構造の拡散層が形成される機構として、Fig. 7 に示すようなモデルが考えられる。すなわち、まず①ZnO 下地膜上に BaM を堆積すると、ZnO 層の Zn イオン及び、BaM 層中の Fe および Ba イオンが相互に ZnO 層、BaM 層に拡散し入り交じった層を形成する。②この過程で Ba イオンの移動により Ba イオンを含まない ZnFe_2O_4 が形成されると安定化され、中間部分に(111)配向した ZnFe_2O_4 層が形成される。この ZnFe_2O_4 層がバリア層となり層間の拡散が起らなくなるため、 ZnFe_2O_4 層の上下に Ba を含んだ Ba-Zn-Fe-O 層が形成される。③この Ba-Zn-Fe-O 層上に BaM が成長するとともに、 SiO_2 基板上に形成された Ba-Zn-Fe-O 層から、 SiO_2 基板中へ Zn イオンが拡散し、Zn-Si-O 遷移層を形成する。

一方、 ZnFe_2O_4 下地層上に BaM 薄膜を堆積した場合は、拡散バリアとなる ZnFe_2O_4 層がはじめてから作られているために、層間の拡散がほとんど起こらず、 ZnFe_2O_4 (111)面上にすぐに BaM c 面がエピタキシャル成長すると考えられる。以上のことから、c 軸配向 BaM 薄膜形成のための下地層として(111)配向

ZnFe₂O₄膜がZnO下地膜に比べて優れた特性を示した理由は、BaMとの格子ミスフィットがより小さいということばかりでなく、拡散バリアとしての性質を持つためと考えられる。

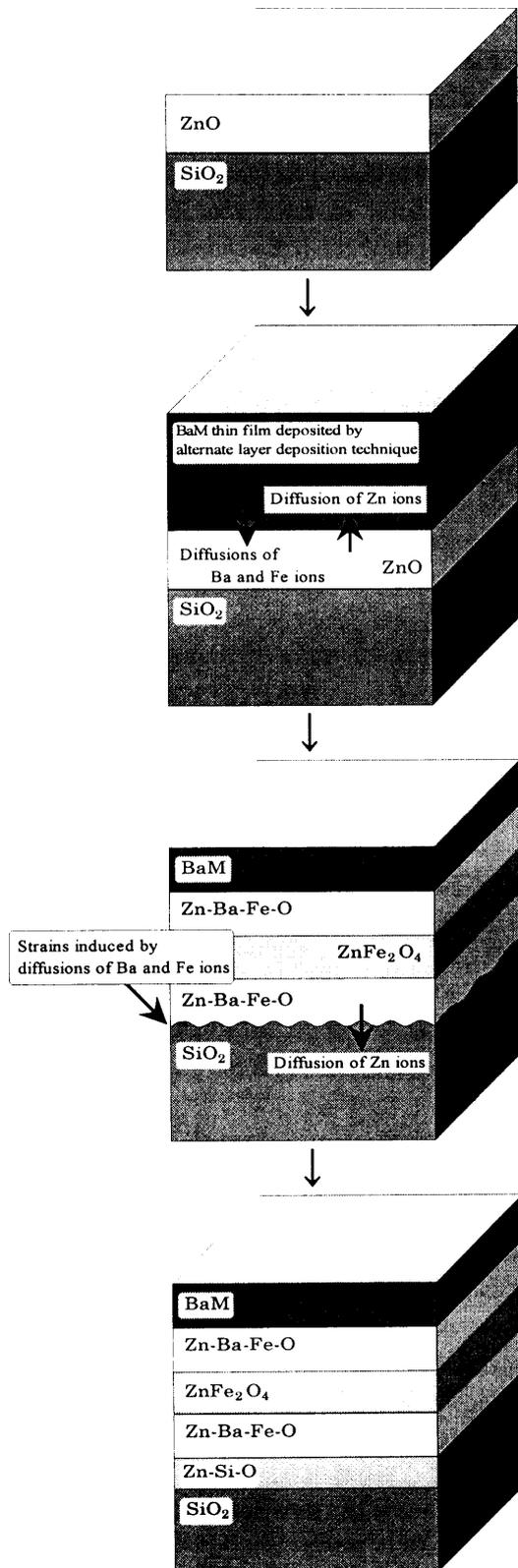


Fig. 7 Schematic model of various transition layers.

4. まとめ

c軸配向ZnO下地膜及び(111)配向ZnFe₂O₄下地膜上に堆積したBaM薄膜の微細構造及び組成分布を高分解能TEMにより調べ、以下の結果を得た。

- (1) ZnO下地層上へBaM膜を堆積するとBaやZnの拡散によりZnO下地膜は消失し、Zn-Ba-Fe-O/ZnFe₂O₄/Zn-Ba-Fe-O/Zn-Si-Oの遷移層を形成する。このためZnO下地層上に厚さ20 nm以下のBaM膜を堆積してもBaM層は形成されない。
- (2) ZnFe₂O₄層が形成されるとBa²⁺やZn²⁺イオンの拡散が抑制される。
- (3) ZnFe₂O₄下地層上にBaM膜を堆積した場合、層間でのZnやBaイオンの拡散は起こらず、BaM層が薄い場合でもZnFe₂O₄ (111)面上に良好なc軸配向BaM膜がエピタキシャル成長する。これは、ZnFe₂O₄ (111)面がBaM c面との格子ミスフィットが小さく、かつ層間での相互拡散が起こらないためと考えられた。

謝辞 本研究は文部省科学研究助成費基盤研究(C)の補助を得て行われた。

文献

- 1) Hoshi, Y. Kubota, H. Onodera, H. Shinozaki, H. Shimizu, and H. Ikawa: *J. Appl. Phys.*, **81** 4690 (1997).
- 2) 清水英彦, 篠崎秀明, 星陽一, 加藤景三, 金子双男, 井川博行: 日本応用磁気学会誌, **20** (Suppl. S1) 70 (1997).
- 3) H. Shimizu, H. Shinozaki, Y. Hoshi, K. Kato and F. Kaneko: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **22**, (Suppl. S1), 188(1997).
- 4) H. Shimizu, H. Shinozaki, Y. Hoshi, K. Kato and F. Kaneko: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **21**, (Suppl. S2), 61 (1997).
- 5) 清水英彦, 篠崎秀明, 星陽一, 加藤景三, 金子双男: 日本応用磁気学会誌, **22**, 481 (1998).
- 6) 清水英彦, 篠崎秀明, 星陽一, 加藤景三, 金子双男: 日本応用磁気学会誌, **23**, 1209 (1999).
- 7) 清水英彦, 川合洋, 星陽一: 1999年春季第46回応用物理学関係連合講演会, 29p-ZN-1, (1999年3月).
- 8) J. Li, R. Sinclair, S. S. Rosenblum, and H. Hayashi: *J. Mater. Res.*, **10**, 2343 (1995).