

Diamond 及び MgO 基板上の Cu 及び Ni 薄膜の 結晶成長と磁気光学 Kerr 効果

Epitaxial Growth of Cu and Ni Films Deposited on MgO and Diamond Substrates and Measurements of Magneto-optical Kerr Spectra on the Epitaxial Ni Films

神野友之・齋藤真司・三代川廣野・遠藤学・齋藤敏明・片山利一*

東邦大学理学部 千葉県船橋市三山 2-2-1 (〒274-8510)

*産業技術総合研究所 茨城県つくば市梅園 1-1-1 (〒305-8568)

T. Kamino, S. Saito, K. Miyokawa, M. Endo, T. Saito, and T. Katayama*

Department of Physics, Toho University, Funabashi, Chiba 274-8510, Japan

*Nanoelectronics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

Ni and Cu thin films of about 100 and 50 nm were deposited on MgO(001), (110), (111), and diamond(001) substrates by using a molecular beam epitaxy (MBE) method. Their growth mechanisms were investigated by *in-situ* RHEED. We found that Ni films can be grown easily on a diamond(001) substrate where the lattice mismatch between Ni and diamond is very small (1.42%). We found that, despite a large lattice mismatch of 19.5% (16.5%) between Ni (Cu) and MgO, Ni and Cu films can be grown epitaxially on MgO(001), (110), and (111) substrates. Moreover we measured magneto-optical (MO) Kerr ellipticity spectra on the epitaxial Ni films on MgO and diamond substrates. As a result, no difference of MO Kerr spectra were observed on Ni(001), (110), and (111). The epitaxial Ni films with Cu buffer layers show relatively small coercive force (H_c) compared with that of epitaxial Ni films without Cu buffer layers.

Keywords: magneto-optical Kerr effect, Cu films, Ni films, MgO(001), MgO(110), MgO(111), diamond(001), epitaxial growth, MBE

1. はじめに

磁気光学効果は、磁性体の電子状態に非常に敏感であり、 $\text{Fe}^{1)}$ や $\text{Co}^{2),3)}$ エピタキシャル薄膜では面方位によって磁気光学 Kerr スペクトルが異なることが報告されている。本論文では、これまで報告のない Ni エピタキシャル膜で磁気光学 Kerr スペクトルの面方位による違いを調べるために、MgO 基板と Diamond⁴⁾基板上に Ni を直接成長させた試料と、MgO 基板上にバッファ層として Cu を成長させた上に Ni を成長した試料を作製した。

Ni の格子定数は 0.3517nm 、Diamond の格子定数は 0.3567nm であるので、Ni と Diamond の格子ミスマッチは 1.42% と非常に小さく Diamond 基板上にきれいにエピタキシャル成長すると期待される。一方、MgO の格子定数は 0.4203nm で、Ni との格子ミスマッチは 19.5% と大きい。また、バッファ層として Cu を考えた場合でも、Cu の格子定数は 0.3608nm で、MgO との格子ミスマッチは 16.5% と大きい。通常、格子ミスマッチが 10% 以内の場合にはエピタキシャル成長すると考えられているが、MgO と

Ni 及び MgO と Cu の場合はその範囲を超えている。そこで、比較の為に、Ni との格子ミスマッチが 1.42% と小さい Diamond 基板上と、Ni との格子ミスマッチが 19.5% である MgO 基板上に Ni 膜を、それぞれ、直接成長させた場合の結晶成長過程を RHEED で詳細に調べた。また、Diamond 基板と MgO 基板上に Cu を成長させた場合についても同様に調べた。さらに、作製した膜の磁化曲線と磁気光学 Kerr 効果の成長面方位依存性を調べた。

2. 実験方法

すべての試料は、3 基の電子銃蒸着源 (Cu, Ni, Au) を備えた超高真空蒸着 (MBE) 装置により、Diamond(001)及び MgO(001),(110),(111) 基板上に作製した。成膜中の真空度は $10^{-6}\sim 10^{-7}$ Pa 台である。Diamond 基板は機械研磨した(001)面を用いた。MgO 基板は、劈開した(001)面と機械研磨した(110)及び(111)面を用いた。機械研磨基板の研磨面については、使用に先立ち、Diamond ペースト ($1/10\mu$) で研磨した後、アセトン、エタノール、純水の順に超音波洗浄を行った。いずれの基板の場合にも、成長前に、MBE 槽内で吸着物と表面の歪みの除去を目的として、 600°C で 20 分間のサーマルフラッシュを行った。その後、MgO 基板及び Diamond 基板上に Ni を 100nm 成長させた。また、MgO 基板上にバッファ層として 50nm の Cu を成長させ、その上に Ni を 100nm 成長させ、最後にキャップ層として Au を 3nm 成長させた試料も作製した。蒸着速度は、すべての蒸着物質において、 5nm までは 0.002nm/s で、 $5\sim 10\text{nm}$ までは $0.002\sim 0.005\text{nm/s}$ で、 $10\sim 100\text{nm}$ の間は $0.005\sim 0.007\text{nm/s}$ とした。

成長中は、反射高速電子線回折 (RHEED) パターンにより、膜の平滑性と単結晶であることを常時観察した。今回の実験では、Ni 及び Cu と MgO の格子ミスマッチが大きいので、成膜中の結晶化を促すために、約 5 秒に 1°C の昇温速度で基板温度を上げ、 300°C で 10 分間のアニールを何度か行った。Ni 膜を MgO 及び Diamond 基板上に成長させた際には、このアニールを膜厚 1、10、50、 100nm の時に行った。膜厚及び蒸着速度は水晶振動型膜厚計で調べた。

成膜後、Ni 膜の磁化曲線、X線回折及び磁気光学 Kerr スペク

トルを測定した。磁気測定は、室温 (R.T.) で、試料振動型磁束計 (VSM) により磁場 ± 12 kOe の範囲で行った。X線回折は、ディフラクトメーター法により、 $2\theta : 20 \sim 100^\circ$ の範囲で測定した。磁気光学 Kerr 楕円率スペクトルは、大気中において $200 \sim 800$ nm ($6.2 \sim 1.55$ eV) の波長 (エネルギー) 範囲で、室温で測定した。印加した磁場は 12 kOe である。

3. 実験結果

3.1 Diamond 基板上に成長させた Ni 膜

Diamond 基板上に Ni 膜を室温で成長させた際の様子について説明する。Fig. 1 に、Diamond(001) 基板の $\langle 100 \rangle$ 方向から RHEED を用いて回折像を観察したときの Ni 膜の格子ミスマッチの緩和の様子とその時々 RHEED 像を示した。グラフは成長中の RHEED 像のストリーク幅 (spacing) の膜厚依存性を示したものである。Diamond と Ni の格子ミスマッチは 1.42% と小さいので、サーマルフラッシュ直後の Diamond (001) 基板 $\langle 100 \rangle$ 方向の RHEED パターンの spacing とはほぼ同じ間隔を保ちながら Ni 膜がエピタキシャル成長しているのが分かる。 $\langle 110 \rangle$ 方向でも同様なストリーク状の RHEED 像が得られた。 $\langle 100 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ の両方向から RHEED 像が観察されたということは、Ni(001) 面の大きな回折ピークが見られ、Diamond 基板上には Ni 膜がきれいにエピタキシャル成長したと考えられる。しかし、磁化測定の結果では、保磁力 (H_c) が約 220 Oe と非常に大きく、(001) 面内で $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 方向の結晶磁気異方性を見分けることは出来なかった。Diamond 基板表面を偏光顕微鏡で観察すると小さな穴が多く見られた。これらが Ni 膜の磁壁移動を妨げ、保磁力を増大させた可能性がある。

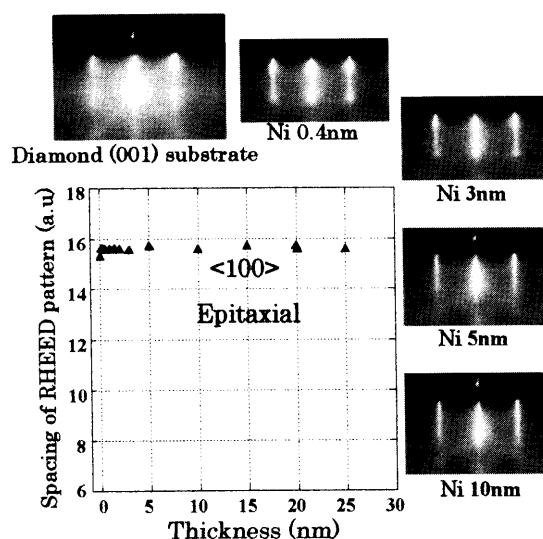


Fig. 1 Variation of RHEED pattern spacing measured for $\langle 100 \rangle$ direction of Ni(001) film with various thicknesses grown on diamond (001) substrate. The inserted RHEED patterns were taken for $\langle 100 \rangle$ direction during Ni deposition.

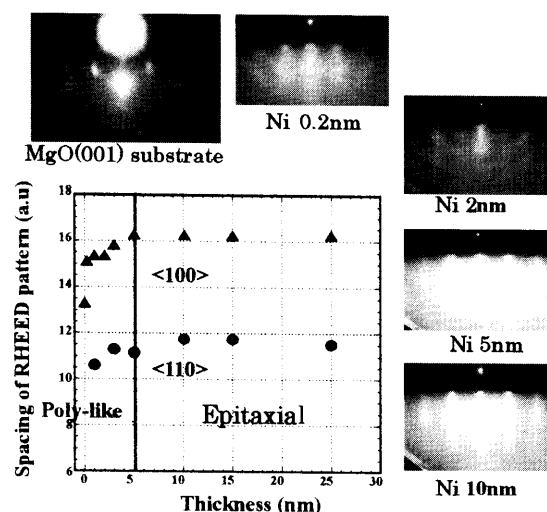


Fig. 2 Variation of RHEED pattern spacing measured for $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions of Ni(001) film with various thicknesses grown on MgO(001) substrate. The inserted RHEED patterns were taken for $\langle 100 \rangle$ direction during Ni deposition.

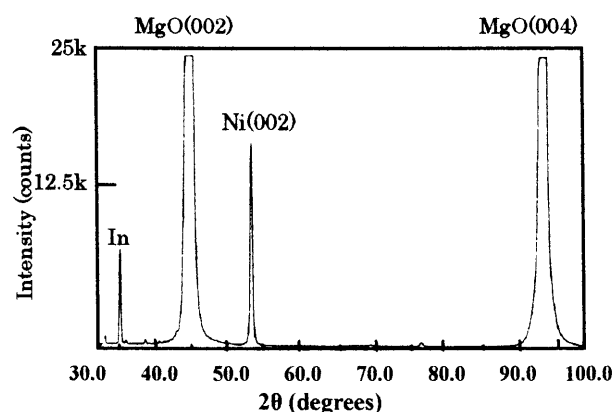


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of Ni(001) thin film deposited on MgO(001).

3.2 MgO 基板上に成長させた Ni 膜

Fig. 2 に、MgO(001) 基板上に室温で Ni 膜を成長させた際の Ni (001) 面の $\langle 100 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ 方向の格子ミスマッチ緩和の様子とその時々 $\langle 100 \rangle$ 方向からの RHEED 像を示す。Ni を蒸着していくと、Ni の格子定数が小さいので spacing が広がって、RHEED 像が段々とぼやけていくが、この時の RHEED 像は、単結晶膜で見られるスポットと多結晶で見られるリングとが混ざり合ったような状態の RHEED 像 (この状態を Poly-like と呼ぶことにする) がみられる。5 nm あたりからは単結晶にみられるようなストリーク状になり、その後は、きれいにエピタキシャル成長しているものと思われる。100 nm での Spacing はほぼ Ni の格子定数と一致していると思われる。これは $\langle 110 \rangle$ 方向についても同様で、ストリーク状の RHEED 像が見られた。 $\langle 100 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ 方向から RHEED 像が観察されたということは、Diamond 基板上と同様、(001) 面の Ni 膜が成長したということを意味する。Fig. 3 に示した X 線回折の結果でも、Ni(002) 面の回折ピークが見られたことから、Ni が MgO(001) 面上にエピタキシャル成長したと考

えられる。なお、Fig. 3 の 34° 付近の X 線回折のピークは、成膜時に基板をホルダーに取り付ける際に用いた In によるものと考えられる。

Fig. 4 に、MgO(111)基板上に基板温度を 120°C として成長させた Ni(111)面の格子ミスマッチ緩和の様子とその時々々の $\langle 110 \rangle$ 方向からの RHEED 像を示す。 120°C とした理由は、GaAs 基板上に Fe 膜をエピタキシャル成長させる時は $175\sim 225^\circ\text{C}$ が最適な基板温度という報告⁹⁾がなされていることと、さらに MgO(001)基板上に Fe 膜をエピタキシャル成長させた時の我々の経験 (150°C 付近がよい) と Ni と Cu であることを考慮して、これらより少し下げた温度 (120°C) としたからである。この膜では、Poly-like な状態が約 10nm まで続き、その後、回折スポットが見るように

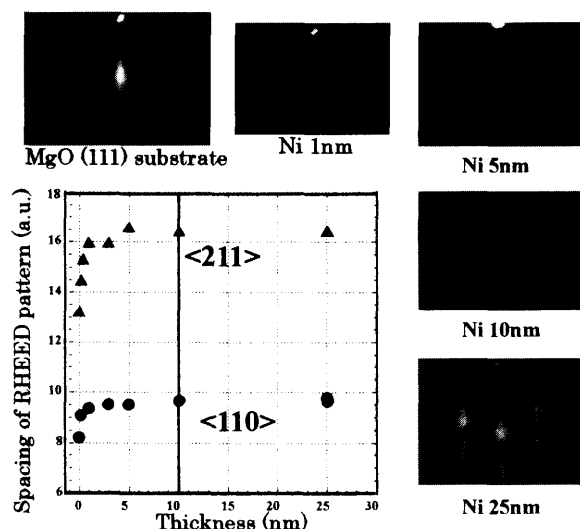


Fig. 4 Variation of RHEED pattern spacing measured for $\langle 211 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions of Ni(111) film with various thicknesses grown on MgO(111) substrate. The inserted RHEED patterns were taken for $\langle 110 \rangle$ direction during Ni deposition.

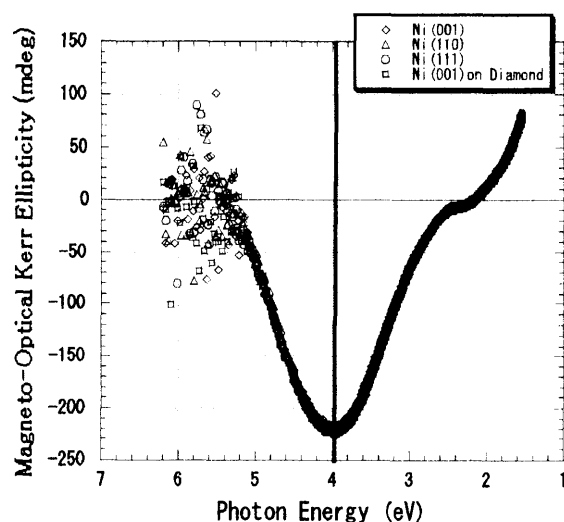


Fig. 5 The magneto-optical Kerr ellipticity spectra in Ni(001), (110), and (111) films deposited on MgO and Ni(001) film on diamond(001) substrates. In all cases, the film thicknesses were 100 nm.

なり、エピタキシャル成長しているものと思われる。 $\langle 211 \rangle$ 方向からも同様な RHEED 像が観察されたことから、Ni が (111) 面方向に成長したことがわかった。しかし、これらの RHEED 像はいずれも少しスポッティなストリークであり、MgO(001)面上の Ni(001)膜よりも表面の平坦性は少し劣るものと考えられる。

また、MgO(110)基板上に成長させた Ni(110)膜については、ほとんど Ni(110)面だけが成長する場合がある一方で他の面が混在する場合も多く、エピタキシャル成長の条件を限定できなかった。しかし、Ni(110)面がエピタキシャル成長する場合でも、成膜中の RHEED 像は常にスポッティで、ストリークにはならなかったため、MgO(110)基板上の Ni(110)膜の表面は平滑になり難いと考えられる。

Fig. 5 に、MgO(001), (110), (111), 及び Diamond(001)基板上に直接 Ni 膜を成長させたすべての試料で測定した磁気光学 Kerr 楕円率スペクトルの結果を示した。多結晶 Ni 膜における磁気光学 Kerr 回転角スペクトルの結果¹⁰⁾と比較すると、図の 4 eV 付近に見られるピークは、多結晶 Ni 膜の Kerr 回転角スペクトルの分散の中心と一致していた。また、我々の作製した試料で測定した磁気光学 Kerr 楕円率スペクトルは面方位によらず、ほとんど一致することが分かった。なお、6.2~5eV 付近のデータがばらついていて理由は、測定用に分光した光量がこのエネルギー領域で少なくなったため感度が十分でなくなったからである。

3.3 MgO 基板上に成長させた Cu 膜

Ni と MgO との格子ミスマッチを緩和させることを目的として、MgO 基板上に Cu 膜をバッファ層として成長させ、その上に Ni 膜を成長させた。Cu を成長させた際の基板温度は、MgO(001)基板上の場合は室温で行ったが、MgO(111)基板上の場合は、室温では Ni 膜のエピタキシャル成長が難しかったことを考慮して、 120°C とした。なお、Ni と Au 膜の成長はすべて室温で行った。Cu 膜成長中のアニールは、MgO(001)基板では膜厚 5、と 50nm で、MgO(111)基板では膜厚 0.8、2、5、10、20、30、40、50 nm において行った。また、Cu 膜上に Ni 膜を成長させた際のアニールは、Cu(001)面では 5、50、100nm で、Cu(111)面では 2、5、10、20、30、50、70、100nm において行った。

Fig. 6 に、Cu(001)面の $\langle 100 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ 方向から観察した成長中の RHEED の格子ミスマッチ緩和の様子とその時々々の $\langle 100 \rangle$ 方向からの RHEED 像を示す。MgO 基板上に直接成長させた Ni 膜のグラフと比べて比較的薄い膜厚範囲から Cu 膜がエピタキシャル成長していくことが分かった。2nm あたりからややリングに近いが、RHEED 像のスポットが伸びてきているように見えた。その後、15nm あたりからストリークに近い像が得られエピタキシャル成長したものと考えられる。また、 $\langle 110 \rangle$ 方向からもストリークに近い RHEED 像が観察され、このことから、Cu 膜が (001) 面に沿ってエピタキシャル成長したことが分かる。

なお、図には示していないが、Cu を 50nm 成長させた後、基板温度を室温として Ni を 100nm 成長させた際には、Ni 膜が薄い段階からきれいなストリークを持つ RHEED 像が得られ、予想通りのエピタキシャル成長が行われたと考えられる。さらに、Ni 膜の上に Au を成長させた際には、1.2nm あたりから $\langle 100 \rangle$ 方向

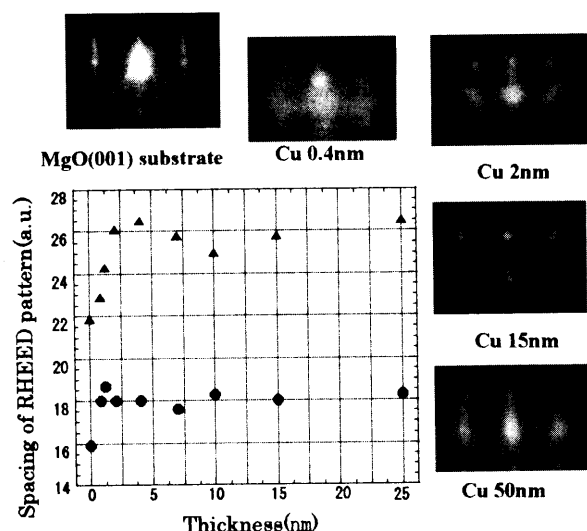


Fig. 6 Variation of RHEED pattern spacing measured for $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions of Cu(001) film with various thicknesses grown on MgO(001) substrate. The inserted RHEED patterns were taken for $\langle 100 \rangle$ direction during Cu deposition.

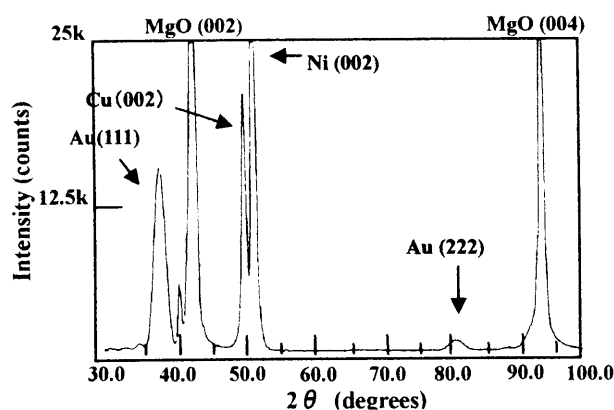


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of Au(3nm)/Ni(100nm)/Cu(50nm)/MgO(001) sample.

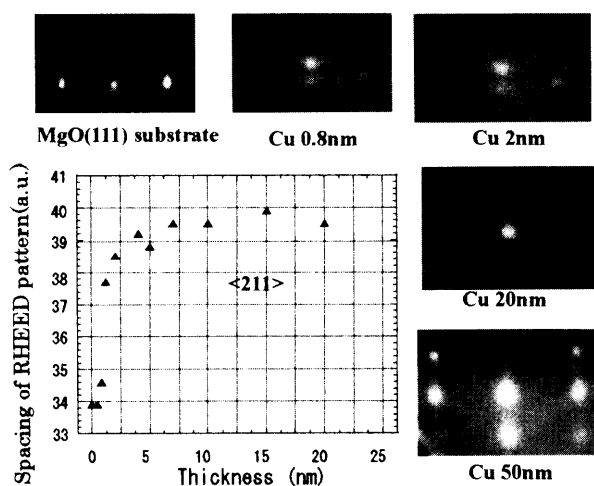


Fig. 8 Variation of RHEED pattern spacing measured for $\langle 211 \rangle$ direction of Cu(111) film with various thicknesses grown on MgO(001) substrate. The inserted RHEED patterns were taken for $\langle 211 \rangle$ direction during Cu deposition.

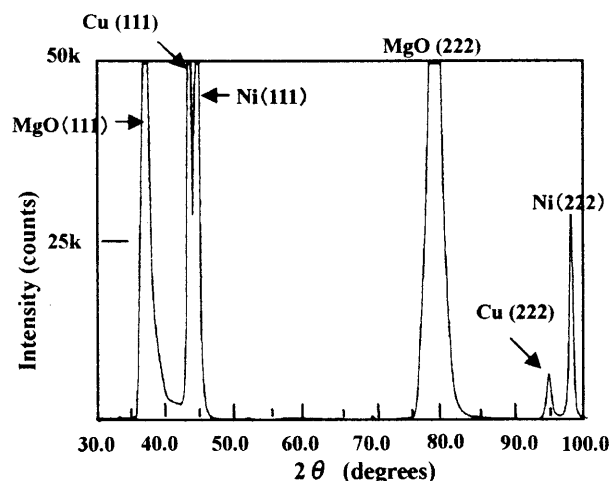


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of Au(3nm)/Ni(100nm)/Cu(50nm)/MgO(111) sample.

および $\langle 110 \rangle$ 方向からの RHEED 像のほか $\langle 110 \rangle$ 方向から 30° ずれた方向に周期的な RHEED 像が観察された。これは Au(001)面の $\langle 211 \rangle$ 及び $\langle 110 \rangle$ 方向の RHEED 像と考えられるが、このことは、Ni 膜上に Au 膜を成長させると、(100)面だけではなく(111)面も成長することを示している。

Fig. 7 に、MgO 基板(001)面上に Cu、Ni 及び Au を順に成長させた試料の X 線回折の結果を示した。Cu(002)及び Ni(002)面に対応したピークが見え、基板の面方位にそって Cu 及び Ni が成長したことが分かり、MgO (001) 面上に Cu 及び Ni がエピタキシャル成長したことが確認された。なお、回折角度 37° 付近に見られるピークは Au(111)面に対応したものであると考えられる。また、Au の格子定数は 0.4071nm であるので、Au(002)面のピークは MgO(002)のピークに隠れて見えなくなったものと考えられる。これは、図には載せていないが、同様の試料で Au を 30nm 成長させた場合の X 線回折像で、MgO(002)に対応したピークに Au(002)に対応した肩が見えることでもわかる。

Fig. 8 に、MgO(111)基板上に Cu 膜を成長させた際の $\langle 211 \rangle$ 方向から観察した格子ミスマッチ緩和の様子とその時々 $\langle 211 \rangle$ 方向からの膜厚に対応する RHEED 像を示した。2nm あたりはややリングに近いが、Cu 膜のスポットが見え始めた。その後、20nm あたりからスポットが伸びたような像が得られ、さらに 50nm ではストリークに近くなり、エピタキシャル成長したものと考えられる。また、Cu 膜を 50nm 成長させた後に、Ni 膜を室温で 100nm 成長させた場合には、それぞれの膜厚においてストリークに近い RHEED 像が得られ、エピタキシャル成長が行われたものと考えられる。

Fig. 9 に、MgO(111)面上に Cu、Ni 及び Au 膜を順に成長させた試料の X 線回折結果を示した。Cu(111)、(222)及び Ni(111)、(222)面からのピークが見え、MgO(111)基板上に Cu 及び Ni がエピタキシャル成長したことが確認された。また、VSM による磁気測定では、これら Ni(001)と(111)面の両方の試料において、面内方位による磁気異方性の違いを見分けることは出来なかった。この理由として、これらの膜の保磁力は、MgO 基板上に直接成長させた Ni 膜の保磁力 (約 200Oe) に比べて小さくなったものの、しかし、約 150Oe と大きく、Ni 膜の磁気異方性を見分けるにはま

だ大き過ぎるため⁷⁾であろうと考えられる。

MgO 基板上に Cu、Ni、Au 膜の順に成長させたすべての試料で磁気光学 Kerr 楕円率スペクトルを測定した結果、面方位によるスペクトルの違いを見分けることは出来なかった。また、MgO 基板上に直接成長させた Ni 膜の測定結果と同様に、4eV に負のピークがあり、これが多結晶 Ni 膜の磁気光学 Kerr 回転角スペクトルの分散の中心と一致することが分かった。

4. 議論

格子ミスマッチが 19.5%もあるにもかかわらず、MgO(001)面上に Ni(001)膜がエピタキシャル成長するが、これは、5nm までの成長中 (Poly-like の RHEED 像が観察される膜厚範囲) に格子ミスマッチの緩和が行われ、その後エピタキシャル成長が行われたためと考えられる。膜厚が薄い段階で、Poly-like の RHEED 像が観察される主な理由は、基板との格子ミスマッチが大きいため格子が大幅に歪まれ、回折線がぼけるためであろうと考えられる。また、MgO(111)面上の Ni 膜の成長では、図形的には $\langle 110 \rangle$ 方向から 30° 回転した方向の方が Ni との格子ミスマッチが小さくなるが、格子ミスマッチの小さくなる方位ではなく、ミスマッチの大きな方位、すなわち、Ni(111) $\langle 110 \rangle$ /MgO(111) $\langle 110 \rangle$ の方位関係を保って成長したことを意味する。

Fe と Co 膜では、Kerr 楕円率スペクトルに結晶面方位による変化が見られるのに対し、今回作製した Ni 膜の Kerr 楕円率スペクトルは結晶面方位によるスペクトルの変化は見られず、多結晶 Ni 膜のそれと一致した。これは膜内の歪みが多く、保磁力が大き過ぎるために検出できなかった可能性もあるが、作製した全ての Ni 膜の Kerr 楕円率スペクトルが結晶 Ni 膜のそれと一致したことを考慮すると、Ni 膜における結晶面方位による Kerr スペクトルの違いは、あっても非常に小さいものと考えられる。

5. まとめ

格子ミスマッチが 19.5%もあるにもかかわらず、MgO(001)面上に Ni(001)膜が、MgO(111)面上に Ni(111)膜が、それぞれ、エピタキシャル成長することが分かった。また、MgO(110)面上には Ni(110)膜がエピタキシャル成長するものの、成長した Ni(110)膜の表面は平滑ではないことが多いことが分かった。Cu 膜も、格子ミスマッチが 16.5 %と大きいにもかかわらず、MgO(001)及び(111)面上にエピタキシャル成長することが分かった。MgO 基板と Ni 膜の間にバッファ層として Cu 膜を挿入することにより Ni 膜の保磁力を減少することが分かった。

Fe と Co 膜では、Kerr 楕円率スペクトルに結晶面方位による違いが見られるが、今回作製した Ni 膜においては、Kerr 楕円率スペクトルの結晶面方位によるスペクトルの変化は見られず、多結晶 Ni 膜のそれと一致することが分かった。

謝 辞 本研究を行うに当たり、VSM装置を快く使わせて頂いた日本大学理工学部電子情報工学科の伊藤・中川研究室の皆様にご感謝いたします。また、大阪大学基礎工学研究科の鈴木 義茂 教授には様々な面でご協力とご指導を頂きました。ここに、深く感謝いたします。

References

- 1) T. Katayama, N. Nakajima, N. Okusawa, Y. Miyauchi, T. Koide, T. Shidara, Y. Suzuki, and S. Yuasa: *J. Magn. Magn. Mat.*, **177-181**, 1251 (1998).
- 2) N. Okusawa, T. Katayama, D. Fujitani, W. Geerts, and Y. Suzuki: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **20**, 193 (1996).
- 3) D. Weller, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, A. Cebollada, and J. Sticht: *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2097 (1994).
- 4) D. P. Pappas, J. W. Glesener, V. G. Harris, Y. U. Idzerda, J. J. Krebs, and G. A. Prinz: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 28 (1994).
- 5) G. A. Prinz and J. J. Krebs: *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 397 (1981).
- 6) S. Visnovsky, V. Parizek, M. Nyvlt, P. Kielar, V. Prosser, and R. Krishnan: *J. Magn. Magn. Mat.*, **127**, 135 (1993).
- 7) S. Hope, J. Lee, P. Rosenbusch, G. Lauhoff, J. A. C. Bland, A. Ercole, D. Bucknall, J. Penfold, H. J. Lauter, V. Lauter, and R. Cubitt: *Phys. Rev. B*, **55**, 11422 (1997).

2005 年 1 月 17 日受理、2005 年 4 月 15 日採録