研 究

反応性蒸着法による FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体薄膜の作製

藤井 達生, 阿山 兼士, 中西 真, 高田 潤

岡山大学工学部精密応用化学科, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1.

 FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 Solid Solution Films Prepared by a Reactive Vapor Deposition Technique

Tatsuo Fujii, Kenji Ayama, Makoto Nakanishi and Jun Takada

Dept. Appl. Chem., Fac. Eng., Okayama Univ., 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530.

Received February 25, 1999

SYNOPSIS

FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 solid solution films were epitaxially formed on an α - Al_2O_3 (001) single crystalline substrate by activated reactive evaporation method. The films prepared at low substrate temperature of 500°C had the corundum structure where Fe and Ti ions occupied the cation sites randomly. While the $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ films with $x \geq 0.4$ prepared at 700°C had the ilmenite structure where Fe and Ti ions were arranged in order. Only the films with the ordered Fe and Ti ions had large ferrimagnetic moments, though the observed spontaneous magnetization was less than a half of the ideal value expected from the fully ordered ions. Moreover the resistivity of the solid solution films dropped to $10^{-1}\Omega\text{cm}$ due to the formation of the mixed valence states between Fe^{2+} and Fe^{3+} . We revealed this system was one of the candidates for new oxide magnetic semiconductor films.

KEY WORDS

Magnetic semiconductor, Epitaxial film, Ilmenite, Hematite, Solid solution

1 結 言

イルメナイト(FeTiO_3)およびヘマタイト(α - Fe_2O_3)はともに反強磁性絶縁体であるが, この両者の固溶体は中央組成近傍でかなり強いフェリ磁性を示し, かつ半導体的電気伝導性を持つことが知られている^{1,2)}. 近年, このような強磁性体と半導体的性質を兼ね備えた磁性体半導体が, 次世代の新しい電子デバイスあるいは磁気デバイス材料として非常な注目を浴びている³⁾. なかでも Fe_3O_4 や $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ に代表される酸化物系の磁性半導体は, 室温以上の高いキュリー点と伝導電子の高いスピン偏極率を持ち, かつ化学的安定性なども備えていることから, 特に興味を持たれている材料の一つである⁴⁾. 磁性半導体のデバイスへの応用は, 主にトンネル接合素子に代表される薄膜デバイスとして開発が期待されており, 原子レベルで平滑であり, かつ結晶性に優れた単結晶状薄膜の作製が求められている. しかし, このような磁性半導体材料としての可能性を秘めているにもかかわらず, FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体薄膜に関する研究報告例は全くない. そこで本研究では, 活性化反応性蒸着法を用いてサファイア単結晶基板上に

FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体の単結晶状薄膜の作製を試み, 得られた薄膜の磁氣的, 電氣的性質を検討した.

イルメナイト構造, コランダム構造として知られる FeTiO_3 および α - Fe_2O_3 の結晶構造は, ともに酸素イオンが六方最密充填構造をとり, その八面体隙間の2/3を金属イオンが占有している. この金属イオンが全て等価である場合がコランダム構造で, その空間群は $R\bar{3}c$ となるが, イルメナイト構造では c 軸方向に Fe^{2+} が占有した層と Ti^{4+} が占有した層が交互に積み重なっており, その空間群は $R\bar{3}$ となる. すなわち, コランダム構造はイルメナイト構造の無秩序構造と考えることができる. FeTiO_3 および α - Fe_2O_3 の磁気構造も非常に類似しており, c 軸方向に積み重なった Fe 層のスピンは層内で強磁性的に結合し, 隣り合う Fe 層間で反強磁性的に結合している. その結果, 秩序構造を持った FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体では, FeTiO_3 の Ti^{4+} 層の一部が Fe^{3+} で置換された $\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x$ 層に磁気モーメントが出現し, 上下の $\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x$ 層と反強磁性的に結合することで, $\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x$ 層と $\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x$ 層の磁気モーメントの差, すなわち Fe^{2+} 量に相当する自発磁化が出現する. 一方, 無秩序

構造の固溶体では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同じ反強磁性体となる。また、 Ti^{4+} を価数の異なる Fe^{3+} で置換することにより固溶体は、 Fe_3O_4 と同様、 $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ の混合原子価状態をとることとなり、半導体的電気伝導性を示す。

2 実験方法

$\text{FeTiO}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜の作製は、2基の電子ビーム加熱蒸発源を備えた活性化反応性蒸着装置を使用し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) 単結晶基板に行なった。蒸発源としてFe金属(純度99.9%)の蒸着速度を $0.5\text{\AA/s}$ に固定し、同時にTi金属(同99.9%)の蒸着速度を $0\sim 0.5\text{\AA/s}$ の範囲で変化させることにより、所定のTi/Fe比を持つ薄膜を作製した。蒸着速度は、基板真横に置かれた水晶振動式膜厚計の表示値により制御した。活性化反応性蒸着は、成膜室を $2\times 10^{-5}\text{Torr}$ 以下に真空引きした後、酸素ガスを所定の酸素圧に達するまで導入し、同時に高周波を印加して酸素ガスを活性化することにより酸素プラズマ雰囲気で行なった。薄膜の結晶構造に対する基板温度の効果を検討するため、基板温度は $500\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲で変化させた。また膜厚は約 $3000\text{\AA}$ で一定とした。Table 1に $\text{FeTiO}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体薄膜の蒸着条件をまとめて示す。

作製した薄膜は、真空中で室温に達するまで放置した後、大気中に取り出し、X線回折測定(XRD)、磁化測定、発光分

Table 1 Preparation conditions of $\text{FeTiO}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ solid solution films.

Substrate	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$	
Substrate temperature	$500\sim 700^\circ\text{C}$	
Evaporation source	Fe metal (99.9%)	Ti metal (99.9%)
Evaporation rate	$0.5\text{\AA/s}$	$0\sim 0.5\text{\AA/s}$
Oxygen pressure	$2.0\sim 4.0\times 10^{-4}\text{Torr}$	
r.f. power	200W	
Film thickness	3000 $\text{\AA}$

Fig.1 Ti/Fe molar ratio analyzed by ICP as a function of the Ti/Fe evaporation ratio.

析(ICP)および直流四端子法による電気抵抗測定を行なった。XRD測定は $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、通常の $\theta\text{-}2\theta$ 測定、ロッギングカーブ(θ)測定および極点図形測定を行なった。磁化測定は、室温および液体窒素温度で振動試料型磁力計(VSM)により、印加磁場を膜面に平行にして行なった。またICP組成分析は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板の場合と同じ成膜条件で MgO 基板上に成長させた薄膜について、塩酸水溶液に溶解し行なった。

3 結果と考察

成膜時のTi/Fe蒸発速度比と、ICP組成分析により求めた薄膜のTi/Fe組成比の関係をFig.1に示す。蒸発速度比と比べICP分析値ではややTi組成が小さくなっているものの、蒸発速度比とICP分析値はほぼ比例関係にある。よって薄膜のTi/Fe組成比は、成膜時の蒸発速度比によりほぼ正確に制御できたと言える。本論文では、薄膜の組成としてICP分析値で記すこととする。

作製した薄膜の代表的なXRDパターンとして、Fig.2に基板温度 500°C および 700°C で作製した $\text{Fe}_{1.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ 薄膜のXRDパターンを示す。基板 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の006回折線のすぐ低角度側に、コランダム構造またはイルメナイト構造を持つ薄膜の006回折線が鋭く表れており、 $\text{Fe}_{1.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ 薄膜は相分離することなく単相かつc軸配向した固溶体薄膜であると判断できる。また、極点図形測定によりc面内の配向性を検討したところ、この固溶体薄膜と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板の結晶方位は完全に一致しており、エピタキシャル薄膜であることが確認できた。

ところで薄膜がコランダム構造(無秩序相)すなわち $R\bar{3}c$ の対称性を持つ場合、消滅則より006 n 回折線のみが観測されるが、金属イオンの配列が規則化されイルメナイト構造(秩序相)すなわち $R\bar{3}$ へ対称性が変化すると、消滅則も変化し観測される回折線は003 n となる⁹⁾。そこで003回折線に注目しFig.2のXRDパターンを見ると、基板温度 700°C で作製した薄

Fig.2 XRD patterns for $\text{Fe}_{1.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ films prepared at two different substrate temperatures; a) 700°C , b) 500°C .

膜に003回折線がわずかに出現しており、この薄膜は、秩序相の固溶体薄膜であると判断できる。一方、基板温度 500°C で作製した薄膜には003回折線は全く現れず、無秩序相の固溶体薄膜であることが判る。ところで FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体の平衡状態図によると、本系固溶体は高温側で無秩序相($R\bar{3}c$)、低温側で秩序相($R\bar{3}$)の秩序-無秩序相転移を持つ¹⁾。そしてその相転移温度は組成 $\text{Fe}_{1.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ で約 680°C であることから、平衡状態図的には基板温度 500°C で秩序相、基板温度 700°C で無秩序相が安定に存在するはずである。すなわち、本研究で求めた秩序相、無秩序相固溶体薄膜の成膜条件とは温度が逆転している。この理由として、一般に蒸着膜の結晶成長は非平衡状態での反応であること。また、本研究では同時蒸着法を用いていることから、FeイオンとTiイオンをc軸方向に交互に秩序化するためには、薄膜の成長方向(c軸方向)へのイオンの移動が必要であり、高温の方がイオンの移動が容易であることなどが考えられる。

同様に、基板温度 500°C および 700°C で作製した $\text{Fe}_{1.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ 薄膜について、室温での磁化曲線をFig.3に示す。基板温度 500°C で作製した無秩序相の固溶体薄膜は、ほとんど磁化を示さず、バルクの場合と同じく反強磁性体になっていると考えられる。しかし、この反強磁性体は傾角強磁性を示すことが知られており、磁化曲線に現れた非常に小さな自発磁化は、そのためであると考えられる。一方、基板温度 700°C で作製した秩序相の固溶体は、予想通り大きな自発磁化を示し、フェリ磁性体となることが確認できた。

基板温度 700°C で作製した FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体薄膜について、Fig.4に室温および78Kにおける自発磁化とTi置換量xとの関係を示す。XRD測定の結果から、 $x=0.4$ 付近を境として、xが小さい組成では無秩序相の固溶体薄膜が成長し、xが大きい組成では秩序相の固溶体薄膜が成長したことが判って

いる。磁化測定の結果からも、大きな自発磁化を示したのは $x \geq 0.4$ の高いTi置換量をもった固溶体薄膜であり、XRD測定の結果と一致した。また、室温と78Kの自発磁化を比較することにより、固溶体薄膜のキュリー点がxの増加とともに単調に低下していることも判る。ところで本研究で作製された $\text{Fe}_{1.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ 固溶体薄膜の78Kにおける自発磁化は $160\text{emu}/\text{cm}^3$ であり、FeイオンとTiイオンの配置が完全に規則化された場合に期待される値(約 $390\text{emu}/\text{cm}^3$)¹⁾の約40%に過ぎない。よって本研究で作製した固溶体薄膜のTiおよびFeイオンの配置は、まだまだ秩序化が不十分であると考えられ、より秩序化された薄膜を得るための成膜条件の探索が今後の課題である。

FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体薄膜の006格子面間隔 d_{006} とTi置換量xの関係をFig.5に示す。xの増加とともに d_{006} は単調に増

Fig.4 Spontaneous magnetization of $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ films as a function of the Ti content, x.

Fig.3 Room temperature magnetization curves for $\text{Fe}_{1.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ films shown in Fig.2, prepared at two different substrate temperatures; a) 700°C , b) 500°C .

Fig.5 d_{006} -spacings of $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ films as a function of the Ti content, x.

加し, バルク固溶体⁹⁾で報告されているような Vegard 則が固溶体薄膜についても成立していることが判る. しかし全体として d_{006} 値は, 対応する組成でのバルク値より小さくなっている. FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体と α - Al_2O_3 基板のミスフィットは約 5.7~6.9% と, 固溶体の格子定数の方が大きい⁷⁾. よって, もし基板との界面で格子整合性を保ったまま薄膜がエピタキシャル成長したと仮定すると, 薄膜の面内の格子定数は縮み, 逆に成長方向の格子定数すなわち d_{006} は大きくなるはずであり, 結果と矛盾する. このように観測された薄膜の d_{006} 値の減少は, 単純なミスフィットでは説明できず, 薄膜の成長機構と関連した別の機構を考える必要がある. 実際, α - Al_2O_3 (001) 基板上に成長させたエピタキシャル α - Fe_2O_3 薄膜の面内の格子定数を, 薄膜の成長過程を追いながら反射高速電子線回折 (RHEED) で精密に測定した結果, 面内の格子定数は成長初期の段階ですでに大きく伸長しており, 界面での格子整合性を満たしていないことが報告されている⁹⁾. コランダム構造の (001) 面は極性表面であり, 成長過程において薄膜の表面エネルギーを低下させるため, 何らかの構造の緩和が生じ, これが薄膜の格子定数に影響を及ぼしたのと考えられるが, 詳細は不明である.

同様に 006 回折線のロッキングカーブ半価幅の Ti 置換量 x 依存性を Fig. 6 に示す. x の増加とともに半価幅は緩やかに増加しており, FeTiO_3 薄膜の結晶性は α - Fe_2O_3 薄膜に比べ, やや劣っていることが判る. これは先に述べたように, FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体と α - Al_2O_3 基板のミスフィットが, x の増加とともに 5.7% から 6.9% へ増加することと関連しているものと考えられる.

最後に, 室温における固溶体薄膜の比抵抗と Ti 置換量 x との関係を示す. 固溶体の両端組成である FeTiO_3 と α - Fe_2O_3 の比抵抗は, $10^4 \Omega\text{cm}$ 以上と大きいものの, その中間組

成における固溶体の比抵抗は $10^{-1} \Omega\text{cm}$ 台前半まで低下し, 半導体的温度依存性を示した. よって, 固溶体の中間組成においては Fe^{3+} イオンの Ti^{4+} 置換に伴う Fe^{2+} イオンの生成により, Fe^{3+} と Fe^{2+} の混合原子価状態が生じ電気伝導性を示したのと考えられる. しかし, 今までのところ得られた薄膜の比抵抗の最小値は $1.5 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ と, 同様に Fe^{3+} と Fe^{2+} の混合原子価状態にある Fe_3O_4 薄膜に比べ 1 桁程度大きい⁹⁾. この原因として, FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体薄膜の酸素量の制御が不十分であり, Fe^{2+} イオンが定量的に生成していない可能性や, 基板とのミスフィットが大きいため薄膜の結晶性が Fe_3O_4 薄膜に比べ劣っていることなどが考えられる. 今後, 本系固溶体薄膜の成膜条件更なる最適化を行うことにより, より高い電気伝導性を示す FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体の磁性半導体薄膜が実現できるものと期待している.

4 ま と め

活性化反応性蒸着法により FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体薄膜の作製を試み, α - Al_2O_3 (001) 単結晶基板上に同じく c 軸配向したエピタキシャル固溶体薄膜を作製することに成功した. 基板温度 500°C で作製した薄膜は, Fe イオンと Ti イオンが c 軸方向に無秩序に配列した無秩序相コランダム構造の固溶体であり, 自発磁化は示さなかった. 一方, 基板温度 700°C で作製した薄膜は, Ti 置換量 $x \geq 0.4$ の範囲で Ti イオンが Fe イオンを規則的に置換した秩序相イルメナイト構造の固溶体薄膜となり, 大きな自発磁化を示した. しかし, その自発磁化の大きさは Fe イオンと Ti イオンの配置が完全に秩序化された場合に期待される値の約 40% しかなく, 秩序化がまだ不十分であることが判った. また, FeTiO_3 - α - Fe_2O_3 固溶体薄膜の比抵抗は, その中央組成近傍で極小値 $1.5 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ を示し, 半導体的電気伝導性を示した. よって本系固溶体薄膜は, 新しい磁性半導体薄膜として本質的には十分な物性を備えており, 今後, デバイス材料への応用が期待されるものと考えられる.

Fig. 6 006 rocking curve widths of $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ films as a function of the Ti content, x .

Fig. 7 Room temperature resistivity of $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ films as a function of the Ti content, x .

謝 辞

本研究の一部は文部省科学研究補助金奨励研究 (A) および村田学術振興財団研究助成の援助により行われた, ここに謝意を表します.

文 献

- 1) Y.Ishikawa: "Magnetic Properties of Ilmenite-Hematite System at Low Temperature", J. Phys. Soc. Jpn., 17(1962)1835-1844.
- 2) Y.Ishikawa: "Electrical Properties of FeTiO_3 - Fe_2O_3 Solid Solution Series", J. Phys. Soc. Jpn., 13(1958)37-42.
- 3) R.Meservey and P.M.Tedrow: "Spin-polarized electron tunneling", Phys. Rep., 238(1994)173-243.
- 4) J.Y.T.Wei, N.-C.Yeh, R.P.Vasquez and A.Gupta: "Tunneling evidence of half-metallicity in epitaxial films of ferromagnetic perovskite manganites and ferrimagnetic magnetite", J. Appl. Phys., 83(1998)7366-7368.
- 5) T.Hahn ed.: International Tables for Crystallography, vol.A, Kluwer Academic, (1992).
- 6) Y.Ishikawa and S.Akimoto: "Magnetic Property and Crystal Chemistry of Ilmenite (MeTiO_3) and Hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) System I. Crystal Chemistry", J. Phys. Soc. Jpn., 13(1958)1110-1118.
- 7) R.W.G.Wyckoff: Crystal Structure, vol.2, 2nd ed., Wiley, (1967).
- 8) T.Fujii, D.Alders, F.C.Voogt, T.Hibma, B.T.Thole and G.A.Sawatzky: "In situ RHEED and XPS studies of epitaxial thin α - Fe_2O_3 (0001) films on sapphire", Surf. Sci., 366(1996)579-586.
- 9) T.Fujii, M.Takano, R.Katano, Y.Bando and Y.Isozumi: "CEMS study of the growth and properties of Fe_3O_4 films", J. Cryst. Growth, 99(1990)606-610.