ニッケルフェライトスパッタ膜の高保磁力特性

High Coercive Force of Sputtered Nickel Ferrite Film

平塚信之・矢澤健二・柿崎浩一

埼玉大学大学院理工学研究科, 埼玉県浦和市下大久保 255 (〒338)

N. Hiratsuka, K. Yazawa, and K. Kakizaki

Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ., 255 Shimo-ohkubo, Urawa, Saitama 338

The rf magnetron-sputtered nickel ferrite thin films were prepared by using several kinds of target on glass, silicon, quartz, and alumina substrates. Single-phase nickel ferrite films were successfully deposited by using a nickel ferrite bulk target. The films deposited as a substrate temperature (T_s) of 250°C had a high coercivity of 2300 Oe. Investigation of the reasons for this high coercivity revealed that one of the causes was a very large expansion of the lattice of the spinel structure for the nickel ferrite film, which distorted the magnetic anisotropy. Another was the presence of Ni^{3+} ions, which have the same electron configuration as Co^{2+} ions, whose crystalline magnetic anisotropy is large.

Key words: rf magnetron sputtering, oxide magnetic film, nickel ferrite, coercivity, magnetic anisotropy

1. はじめに

スパッタリングでは非平衡状態で原子を堆積し薄膜を形成するため、その得られる薄膜は、バルク状態とは全く異なる物理的・化学的性質を示す。この薄膜化技術により、従来のバルクの材料では得られない特異な現象と物性が発見された例が多く報告されており、その中には実用化を目指して研究が行われているものも少なくない。具体的に磁性薄膜においては、Fe と Cr からなる金属人工格子膜における巨大磁気抵抗効果¹⁾、強磁性金属微粒子が母相の中に分散したグラニュー膜²⁾、さらには、薄膜化することにより大きな保磁力と垂直磁気異方性が出現する Ba フェライト膜³⁾などがある。これらは薄膜化によりその結晶構造、電子構造、磁気構造などの微細構造の変化に起因する現象を利用したものとして知られている。しかしながら、フェライト薄膜の研究は十分に行われておらず、しかもその膜の磁気的性質は詳しく報告されていない。

著者らは当初、軟磁性の Ni フェライト膜を得ることを意図して、rf マグネトロスパッタ法により、できる限り低温での基板加熱だけで成膜することを試みた。従来の製法で作製したバルクの Ni フェライトの場合には軟磁性 ($H_c=30$ Oe [2.39 kA/m]) を示すことが知られている。薄膜作製時のスパッタリングのターゲットには、(a) Fe 円盤+Ni チップ、(b) Fe 円盤+NiO チップ、(c) $NiFe_2O_4$ 円盤を使用した。作製した膜の組成は (a) のターゲットを使用した時、鉄が過剰に固溶した Ni フェライトが生成し、(b) のターゲットを使用した時は、Ni フェライトのほかに NiO および合金相が生成し、いずれも単相の Ni フェライトを得ることができなかった。(c) のターゲットを使用し

て作製した膜は、単相の Ni フェライトが生成した。しかもこの膜は基板温度の低い範囲で著しく大きな 2300 Oe [183 kA/m] の保磁力を示したのでその原因について報告する。

2. 実験方法

rf マグネトロンスパッタ装置により試料を作製した。スパッタ室内を 6×10^{-6} Torr 以下に排気後、Ar ガスを導入した。全ガス圧を 10 mTorr に調節しスパッタを行い、ガラス基板、シリコン、石英、およびアルミナ基板上に成膜した。基板温度 (T_s) は R.T.~600°C まで変化させた。スパッタリング投入電力は 200 W 一定とした。また、ターゲットには直径 3 インチの $NiFe_2O_4$ および Fe_3O_4 焼結円盤を用い、5 mm 角 Ni チップをその上に配置することにより Ni 原子と Fe 原子の組成比を調整した。

膜の結晶構造は X 線回折装置 (XRD)、磁気特性は印加磁界 7 kOe [557 kA/m] の振動試料型磁力計 (VSM)、各元素の電子状態は X 線光電子分光法 (XPS)、膜組成はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDS) を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 は、各基板温度 (T_s) で成膜した膜の X 線回折図を示す。 T_s が 100°C で作製した膜は非結晶質であった。 $T_s=200^\circ\text{C}$ 以上の膜になると比較的低い基板温度でもスピネル相が生成

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ni-ferrite films deposited at various substrate temperatures.

Fig. 2 Substrate temperature dependence of the magnetization and coercivity.

し、 T_s が 350~600°C の範囲で単相の Ni フェライトが生成する。

Fig. 2 は、作製した膜の磁化値および保磁力の基板温度依存性を示す。 T_s が R.T.~100°C の膜は、非磁性であるが、 T_s = 200°C 以上の膜の磁化値は単調に増加する。一方、保磁力は、 T_s が 250°C において 2300 Oe [183 kA/m] と著しく増大し、それ以上の T_s で成膜した膜は急激に減少する。しかし、 T_s = 600°C で作製した膜においてもバルクの Ni フェライト (30 Oe [2.39 kA/m]) よりもかなり大きな保磁力を示す。

Fig. 3 は、 T_s が 250°C および 600°C で作製した膜の磁化曲線を示す。 T_s が 250°C および 600°C で作製した膜の磁化曲線は大きく異なる。このように低い基板温度の範囲で、著しく大きな保磁力を示す原因として、(1) 不純物の混入、(2) γ -Fe₂O₃ の生成、(3) 基板と膜の熱膨張率の相違による歪み、(4) 格子の歪

Fig. 3 M - H hysteresis loops of Ni-ferrite deposited at T_s = 250°C and T_s = 600°C.

み、(5) Ni³⁺ イオンによる結晶磁気異方性の増加が考えられる。ここで (1) および (2) に関して、蛍光 X 線による定性・定量分析を行った結果、膜組成は Ni 元素と Fe 元素以外は同定されず、保磁力増大に関わる不純物の混入はなかった。また、定量結果が Ni/Fe=0.5 となったことから Fe イオン過剰の場合に生成する γ -Fe₂O₃ が生成した可能性も低いと考えられる。

したがって (3)、(4)、および (5) の 3 点について検討を進める。Fig. 4 は、ガラス基板で保磁力が最大となった T_s = 250°C で作製した Ni フェライト膜の保磁力と各基板の関係を示す。保磁力は基板の種類によって異なる値を示し、シリコンおよびアルミナ基板を使用して作製した薄膜の保磁力はガラス基板に比べて大きく減少する。Table 1 は各基板およびフェライトの平均の熱膨張係数を示す。フェライトと各基板との熱膨張係数の差から考慮すると保磁力と熱膨張係数の関係は認められない。

次に (4) の格子の歪みについて検討する。Fig. 5 は、作製した膜の各 T_s に対するスピネル構造の格子定数を示す。破線はバルク Ni フェライト (8.34Å) および Mn フェライト (8.51Å) の格子定数を示す。基板温度が上昇するに従い格子定数は単調に減少し、Ni フェライトの格子定数に近づく。 T_s = 250°C の膜の格子定数は約 8.5Å であり、これはスピネルフェライトの中で格子定数の最も大きい Mn フェライトの値に相当する。Mn フェライト中の Mn²⁺ イオン (0.91Å) および Ni フェライト中の Ni²⁺ イオン (0.78Å) のイオン半径は、大きく異なる。このことから、 T_s = 250°C で作製した Ni フェライトの格子間隔は異常に広がっていると考えられる。この結晶学的な異方性により

Fig. 4 Relation between coercivity of Ni-ferrite films deposited at T_s = 250°C and several kinds of substrates.

Table 1 Average thermal expansion coefficients of substrates and a bulk ferrite

Substance	Thermal expansion coefficient ($\beta \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$)
Glass	3.6
SiO ₂	0.4-0.55
Si	2.6
Al ₂ O ₃	5.0
Ferrite(Av.)	10

保磁力が著しく増大したと考えられる。

格子の歪みが保磁力に大きな影響を与えていることがわかったので、この格子の歪みが保磁力に寄与する程度を調べるために熱処理を行い、保磁力の変化を測定した。Fig. 6 は、保磁力が最大となった $T_s=250^\circ\text{C}$ で作製した膜の格子定数および保磁力の熱処理温度 (T_a) 依存性を示す。格子定数は $T_a=300^\circ\text{C}$ までは、ほぼ $8.5\text{\AA}$ であり、それ以上の熱処理温度では、単調に減少する。同様に保磁力も $T_a=300^\circ\text{C}$ までは約 2300 Oe [183 kA/m] を維持するが、それ以上の熱処理温度では減少する。薄膜作製時の $T_s=250^\circ\text{C}$ より高い温度の熱処理により、格子定数および保磁力が共に単調に減少することから、 $T_s=250^\circ\text{C}$ で作製した膜の格子は歪んでおり、大きな結晶磁気異方性を示すことが考えられる。しかしながら、 $T_a=500^\circ\text{C}$ においても、保磁力は依然として 1500 Oe [119 kA/m] と大きな値を示すことから、保磁力の増大には、その他の要因も作用していると考えられる。

次に (5) の Ni^{3+} イオンによる結晶磁気異方性の増加について

Fig. 5 Substrate temperature dependence of lattice constant for nickel ferrite films, bulk MnFe_2O_4 and bulk NiFe_2O_4 .

Fig. 6 Annealing temperature dependence of the lattice constant of the spinel structure and coercivity for Ni-ferrite films deposited at $T_s=250^\circ\text{C}$.

Fig. 7 Substrate temperature dependence of the binding energy of Ni2p electrons.

て検討する。Fig. 7 は、各基板温度において作製した Ni フェライト膜の Ni2p の XPS スペクトルを示す。通常の Ni フェライトでは Ni^{2+} が安定であり、約 855 eV にピークを示す。 T_s が $250\sim 300^\circ\text{C}$ の膜は、成膜時にターゲットよりスパッタされた酸素分子により過酸化状態になっており、スピネルの結晶格子の空孔が発生し $\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_{2/3y}\text{Fe}^{3+}_{2/3x}\square_{1/3x}]_4\text{O}_4$ 構造になっていると推測される。この基板温度領域で作製した膜においては、主に Ni^{2+} イオン ($2p_{3/2}=855\text{ eV}$) とともに若干の Ni^{3+} イオン ($2p_{3/2}=855.5\text{ eV}$) が生成している。 Ni^{3+} イオンは Co^{2+} イオンと同様の電子構造となるため、大きな結晶磁気異方性が発生し、保磁力が増大すると考えられる。また空孔の存在が結晶格子を歪ませていることも保磁力増大の一因となっている。

さらに Ni イオンが保磁力を高める原因を調べるため、膜の Ni 添加量を変化させて薄膜を作製した。ターゲットは Fe_3O_4 円盤に 5 mm 角 Ni チップを配置したものを使用し、チップ数により膜の Ni の添加量を調整した。Fig. 8 は、磁化値および保磁力の Ni/Fe 依存性を示す。磁化値は Fe_3O_4 膜では 230 emu/cc [0.289 Wb/m^2] を示すが、Ni を添加すると減少し、約 100 emu/cc [0.126 Wb/m^2] となる。Ni/Fe=0.5 以上になると単調に減少し磁化値は消失する。一方、保磁力は Fe_3O_4 では、 500 Oe と小さな値を示す。Ni 添加量が増加すると保磁力は増大し、Ni フェライトの化学量論組成である Ni/Fe=0.5 になると最大値を示し、それ以上では減少する。このことから Ni イオンがスピネル相中に固溶することにより保磁力が増大し、特に化学量論組成に近づくとき最も多く固溶し、最大となると考えられる。

Fig. 9 は、同様のターゲットを使用して作製した膜のスピネルの格子定数の Ni/Fe 依存性を示す。 Fe_3O_4 膜の格子定数は $8.41\text{\AA}$ である。Ni 添加量が増加すると膜の格子定数は急激に増大しほぼ $8.5\text{\AA}$ となり、それ以上では一定となる。このことから Ni イオンが少しでもスピネル相中に固溶することによ

Fig. 8 Ni/Fe ratio dependence of the magnetization coercivity of nickel-iron ferrite films.

り格子間隔が異常に広がると判断される。

4. ま と め

- 1) ターゲットに Ni フェライトを使用したとき、基板温度 350~600℃ の範囲で単相の Ni フェライトが得られた。
- 2) 基板温度 250℃ の時、 $H_c = 2300$ Oe [183 kA/m] と異常に大きくなった。
- 3) ターゲットに Ni チップを配置した Fe_3O_4 を使用したときも同様に保磁力が増大した。また Ni/Fe=0.5 のとき、最も保磁力が増加した。
- 4) 以上のような保磁力が著しく増大する原因として、(1) 不純物の混入、(2) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成、(3) 基板と膜の熱膨張率の相違による歪み、(4) 格子の歪み、(5) Ni^{3+} イオンによる結晶磁気異方性の増加について検討した。その結果、(4) のスピネル構造

Fig. 9 Ni/Fe ratio dependence of the lattice constant for spinel ferrite films.

の格子定数が 8.5 Å と異常な増大を示すことによる格子の歪み、および (5) の Ni^{3+} イオンが Co^{2+} イオンと同様の電子構造をとることによる大きな結晶磁気異方性の発生が原因と考えられる。

文 献

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Naguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Greuset, A. Friederich, and J. Chazelas: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).
- 2) 藤森啓安, 高梨弘毅, 二谷誠司: 日本応用磁気学会誌, **19**, 4 (1995).
- 3) 柿崎浩一, 平塚信之: 日本応用磁気学会誌, **20**, 313 (1996).

1996 年 10 月 15 日受理, 1997 年 1 月 16 日採録