金属-非金属ナノグラニューラ膜の構造と巨大磁気抵抗効果

Giant Magnetoresistance of Metal-Nonmetal Films with Nano-Granular Structure

小林伸聖・大沼繁弘・増本 健・藤森啓安*

電気磁気材料研究所, 仙台市太白区八木山南 2-1-1 (☎982-0807)

*東北大学金属材料研究所, 仙台市青葉区片平 2-1-1 (☎980-8577)

N. Kobayashi, S. Ohnuma, T. Masumoto, and H. Fujimori*

The Research Institute for Electric and Magnetic Materials,

2-1-1 Yagiyama-minami, Taihaku-ku, Sendai 982-0807

*Institute for Materials Research, Tohoku Univ.,

2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

The relationship between the giant magnetoresistance (GMR) and the nano-granular structure of (Fe, Co)/Al₂O₃ films prepared by a tandem deposition method was examined. The structure of the films was controlled by changing the rotation speed of a substrate holder. In this way, the size of the metallic granules in the film was changed independently of the film composition. In the case of Fe/Al₂O₃ films, the average diameter of a metallic granule decreased from 2.5 to 1.5 nm with an increase in the rotation speed of the substrate holder. On the other hand, the width of the Al oxide boundary among metallic granules was estimated to be about 0.5-1 nm. The MR ratio increased with a decrease in the size of the metal granules. So-called coulomb blockade effect is discussed the influence of the granule size on the MR ratio.

Key words: giant magneto-resistance, spin-dependent tunneling, nano-granular structure, thin film, tandem deposition method

1. はじめに

Co-Al-O系など金属-非金属系などナノグラニューラ膜は、粒径が数 nm の磁性金属粒子とそれを取り囲む酸化物の粒界からなるグラニューラ構造を有しており、 $1 \times 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ 以上の電気比抵抗を有する膜において巨大磁気抵抗効果 (GMR) が現れる^{1), 2)}。この GMR は、金属微粒子間の酸化物粒界を通過するトンネル電流が、磁性微粒子の磁化の向きによって変化することによって発現すると説明されている^{3), 4)}。

著者らは、これらナノグラニューラ膜の GMR が膜中の磁性金属微粒子の粒径と酸化物絶縁粒界の厚さなどの膜構造と密接に関係していることを示唆するデータを示した⁵⁾。一方、大沼らは Co-Al-O系ナノグラニューラ膜の構造を X 線小角散乱法および詳細な TEM 観察によって調べ、膜中の Co 粒子の粒径および絶縁粒界の厚さと GMR が密接に関連していることを指摘した⁶⁾。これらの事実は、ナノグラニューラ膜の GMR の研究において、膜の構造因子を制御することが極めて重要な課題であることを示唆している。

従来、ナノグラニューラ GMR 膜の作製法として使用されている反応性スパッタ法あるいは複合ターゲット法では、膜構造

Fig. 1 Schematic illustration of the equipment for tandem deposition.

は組成に大きく依存し、膜構造と組成を独立して制御することは難しい。このために、膜構造と GMR の関係を系統的に調べることができなかった。

本研究では、タンデム成膜法を用いることにより、GMR を示すナノグラニューラ膜の構造を制御することを試みた。タンデム成膜法とは、Fig. 1 に示すように、金属ターゲットと酸化物ターゲットの直上を基板が交互に通過するように基板ホルダーを回転させて薄膜を作製する方法である。この成膜法では、基板ホルダーの回転数を変えることによって、膜組成を変えずに、膜中の金属微粒子の粒径をコントロールできることが

Table 1 Deposition conditions

Base pressure:	$< 10 \times 10^{-7}$ Torr
Sputtering gas:	Ar
Gas pressure:	8 mTorr
Target-substrate distance:	65 mm
Target:	Fe, Co, Al ₂ O ₃ (75 mmφ)
RF power input:	120-200 W
Substrate:	Corning 7059 NaCl (TEM) (Water-cooled)
Film thickness:	0.85-1.20 μm

Fig. 2 TEM micrograph for a Co/Al₂O₃ film prepared at a rotation speed of 7.41 rpm.

Fig. 3 X-ray low-angle diffraction patterns for Fe/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ films prepared at various rotation speeds.

報告されている⁷⁾.

本論文では、膜構造とGMRとの関係を明らかにすることを目的とし、タンデム成膜法によって(Fe, Co)Al₂O₃系金属-非金属ナノグラニュー膜を作製して、膜構造とGMRの関係を

調べた結果について報告する。

2. 実験方法

試料は、RFスパッタ装置を用いて作製した。二つのターゲットホルダーの一方にFeあるいはCoターゲットを、他方にAl₂O₃ターゲットを乗せ、それぞれのターゲット直上を基板が通過するように基板ホルダーを回転させて成膜した。基板ホルダーの回転数は、1.86~11.54 rpmの範囲で変化させた。また、膜組成は、それぞれのターゲットへの投入電力を調節して制御した。その他の成膜条件をTable 1に示す。

磁化曲線測定には、交番力磁力計(AGFM)を用いた。電気比抵抗(ρ)と印加磁界10 kOeまでの磁気抵抗(MR)比($\Delta\rho/\rho_0$)は、直流4端子法により測定した。膜の構造解析には、Cu-K α 線を用いたX線回折法(XRD)および高分解能透過電子顕微鏡(TEM)を用いた。TEM観察では、NaCl基板上に約20 nm成膜した試料を用いた。膜組成の分析には、エネルギー分散型分光分析法(EDS)を用いた。上記の各測定は、すべて室温で行った。

3. 結果および考察

タンデム成膜法は、多層膜や人工格子膜のような多層周期構造を有する薄膜の作製法と基本的に同様である。そのため、得られる薄膜の構造がグラニュー構造ではなく多層構造となることも考えられる。Fig. 2に、CoおよびAl₂O₃ターゲットへの投入電力をそれぞれ140および200 Wとし、基板ホルダーの回転数が7.41 rpmの条件で作製したCo/Al₂O₃膜のTEM写真を示す。この膜の室温でのMR比は約6%である。膜は、粒径が2~4 nmのCo粒子(黒っぽい部分)と、それを取り囲むように存在する厚さが0.5~1 nmの酸化物粒界(白っぽい

Fig. 4 Dependence of the RF power input into a Fe or Co target on ρ , $\Delta\rho/\rho_0$ at 10 kOe and 500 Oe, and the Al concentration in films.

い部分) かなるナノグラニューラー構造を有する。Fig. 3 には回転数を変えて作製した Fe/Al₂O₃ および Co/Al₂O₃ 膜の X 線低角入射の回折図形を示している。いずれの回転数においても、膜中に周期構造の存在を示す明瞭な回折ピークは見られない。このことから、これらの膜は、Fig. 2 に示したようなグラニューラー構造になっていると考えられる。

Fig. 4 には、基板ホルダーの回転数と Al₂O₃ ターゲットへの投入電力を一定 (140 W) として、Fe あるいは Co ターゲットへの投入電力を変化させたときの、投入電力と ρ 、10 kOe における MR 比 ($\Delta\rho/\rho_0$ (10 kOe)) および膜中の Al 量 (Fe, Co + Al = 100) の関係を示す。図には、弱磁界での MR 特性の結果として 500 Oe における MR 比 ($\Delta\rho/\rho_0$ (500 Oe)) も併せて示してある。投入電力の増加とともに膜中の Fe または Co 量が増加するために、Al 量は単調に減少する。この膜組成の変化を反映して ρ が減少するのに対し、MR 比はある組成で極大値を示す。このように、タンデム成膜法では、ターゲットへの投入電力を変化させることによって膜組成を連続的に制御できることがわかる。

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Fe/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ films prepared at various rotation speeds.

次に、基板ホルダーの回転数を変えた場合の膜構造の変化を X 線回折法によって調べた。Fig. 5 に示すように、Fe/Al₂O₃ 膜では、回転数の増大に伴い、 $2\theta = 44^\circ$ 付近の bcc-Fe(110) の回折ピークはしだいにブロードになり、膜中の Fe の粒径が小さくなるのがわかる。一方、Co/Al₂O₃ 膜の場合では、回転数の違いによる X 線回折図形のはっきりとした差異は見られない。Fig. 6 には、回転数と Fig. 5 の bcc-Fe(110) の回折ピーク半値幅から求めた Fe の平均結晶粒径、および膜中の Al 量の関係を示している。Co/Al₂O₃ 膜では、 $2\theta = 44^\circ$ 付近の Co の回折ピークは左右非対称で hcp と fcc が混在している可能性があり、このピークから結晶粒径を求めることはできなかった。Fe/Al₂O₃ および Co/Al₂O₃ 膜共に、回転数が変化しても膜組成は変化しないが、膜中の Fe 粒子の粒径は回転数の増加とともに減少する。すなわち、膜組成が同じままで構造が変化した膜を作製することが可能であることがわかる。組成が変化しないことは、膜中の Fe と Al₂O₃ の体積比が変化しないことを示し、グラニューラーの粒径が小さくなると同時に、酸化物粒界の厚さを含むグラニューラー構造全体が相似的に小さくなると考えられる。

基板ホルダーの回転数と ρ および MR 比との関係を Fig. 7 に示す。Fe/Al₂O₃ 膜では、回転数の増加に伴い、 ρ および $\Delta\rho/\rho_0$ (10 kOe) は増加する。これは、膜中の Fe の粒径および粒界の厚さの減少に伴い MR 比が増加することを意味している。また、Co/Al₂O₃ 膜では、4.48 rpm 以上の回転数において ρ および MR 比は回転数とともに増加し、Fe/Al₂O₃ 膜と同様の傾向を示す。しかし、1.92 rpm ではその傾向から大きく外れる。

Fig. 8 には、基板ホルダーの回転数を変えた Fe/Al₂O₃ および Co/Al₂O₃ 膜の磁気履歴曲線を示す。いずれの場合も保磁力がほとんど零の超常磁性的磁化挙動を示している。また、回転数の違いによる大きな差異は見られず、磁化挙動に基づいて Fig. 7 に示す ρ および MR 比の変化を説明することはできない。

以上述べたように、基板ホルダーの回転数を変えて薄膜を作

Fig. 6 The average grain size of Fe in Fe/Al₂O₃ films and the Al concentration in films as a function of the rotation speed.

Fig. 7 Dependence of the rotation speed on ρ and on $\Delta\rho/\rho_0$ at 10 kOe and 500 Oe, for Fe/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ films.

製した結果、Fe/Al₂O₃ 膜では、膜中の Fe 粒子の粒径や粒界の厚さを制御したナノグラニューラ膜が得られ、粒径および粒界の厚さが減少すると MR 比が増加することがわかった。ナノグラニューラ構造膜において、膜中の金属微粒子が小さくなると MR 比が増加するのは、微粒子が電子の移動によって帯電し、次の電子の移動を妨げる、クーロンブロッケイド効果⁸⁾が顕著になるためであろうと考えられる。また、トンネル電子が通過する粒界が薄くなると、粒界にわずかに存在する磁性原子にトンネルする電子が出会う機会が少なくなるため、スピンの保存される確率が増えて MR 比が増大することも考えられる⁹⁾。本論文では、膜構造の変化を X 線回折法によって調べたが、これらのグラニューラ膜の GMR と膜構造の関係を明らかにするためには、TEM 観察などの精度の高い構造解析法によって、X 線回折法では観察されない細かな構造の違いを系統的に検討する必要がある。

一方、Co/Al₂O₃ 膜では、回転数 1.92 rpm において本論文の議論では説明できない結果が得られたが、この点については、今後さらに検討していく予定である。

4. ま と め

金属-非金属系ナノグラニューラ膜の構造と GMR の関係を明らかにすることを目的とし、タンデム成膜法によって構造を変化させた (Fe, Co)/Al₂O₃ 膜を作製し、その MR 特性を検討した。その結果、以下の結論が得られた。

1) タンデム成膜法によって、粒径が 2~4 nm の金属微粒子とそれを取り囲むように存在する厚さ 0.5~1 nm の酸化物粒界からなるナノグラニューラ構造膜が得られ、それらの膜は GMR を示す。

2) Fe/Al₂O₃ 膜において、基板ホルダーの回転数の増加とともに膜中の Fe 粒子の粒径は減少し、それとともに MR 比は増加する。一方、Co/Al₂O₃ 膜においては、基板ホルダーの回転数の違いによる膜構造の変化は明らかではなかったが、回転

Fig. 8 Magnetization curves for Fe/Al₂O₃ and Co/Al₂O₃ films prepared at various rotation speeds.

数と MR 比との関係は、回転数 1.92 rpm の結果を除き Fe/Al₂O₃ 膜と同様の傾向を示す。

3) ナノグラニューラ構造膜において、膜中の金属微粒子および粒界の厚さが減少すると MR 比が増加するのは、微細な金属粒子によるクーロンブロッケイド効果が顕著になることと、粒界が薄くなることによってトンネル電子のスピンの保存される確率が増えることによって説明されると考えられる。

謝 辞 本研究を推進するに当たり、薄膜の TEM 観察を快く引き受けて下さった YKK 仙台金属材料研究所の小林智生氏、永洞純一副所長、風間典昭所長に深謝いたします。なお、本研究は日本学術振興会未来開拓推進事業 (JSPS-RFTF96P00106) の一環として行われたことを付記する。

文 献

- 1) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: *Mater. Sci. Eng.*, **B31**, 219 (1995).
- 2) H. Fujimori, S. Mitani, and S. Ohnuma: *J. Magn. Magn. Mat.*, **156**, 311 (1996).
- 3) S. Maekawa and U. Gafvert: *IEEE Trans. Magn.*, **18**, 707 (1982).
- 4) J. C. Slonczewski: *Phys. Rev. B*, **39**, 6995 (1989).
- 5) 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本 健, 三谷誠司, 藤森啓安: 日本応用磁気学会誌, **21**, 461 (1997).
- 6) 大沼正人, 宝野和博, 阿部英司, 小野寺秀博: 第 21 回日本応用磁気学会学術講演概要集, 名古屋, 1997, p. 253a (日本応用磁気学会, 東京, 1997).
- 7) E. L. Logothetis, W. J. Kaiser, H. K. Piummer, and S. S. Shinozaki: *J. Appl. Phys.*, **60**, 2548 (1986).
- 8) S. Maekawa and J. Inoue: *J. Magn. Magn. Mat.*, **156**, 315 (1996).

1997 年 10 月 29 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録