Pt添加Fe₃O₄膜の電気伝導と磁気抵抗効果

Magnetoresistance and Electrical Conductivity of Fe₃O₄ Films with Added Pt

安達和正・沖村浩史・小泉義晴

東海大学工学部, 神奈川県平塚市北金目1117 (〒259-1292)

K. Adachi, K. Okimura, and Y. Koizumi

Faculty of Engineering, Tokai Univ., 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawaken 259-1292

(1998年10月12日受理、1999年1月21日採録)

Giant magnetoresistance was discovered in 250-nm-thick Fe₃O₄ polycrystalline films with added Pt. The characteristic GMR was about 8.7%. It was found that the GMR is dependent on the Pt content X (at.%) and the sample thickness. The electrical conduction mechanism ρ of the samples were as follows: small polaron hopping for X = 0 at.%, the barrier tunneling effect at the grain boundary for X = 1 at.%, and a combination of tunneling and the percolation process for X $\geq$ 2 at.%.

Key words: ferrite films, tunnel magnetoresistance, two-tunnel barrier, polaron hopping, grain boundary

1. はじめに

フェライトは電氣的に高抵抗を示すが、その中にあって、マグネタイト (Fe₃O₄: 以下 Fe-s と記す) は高伝導性を有し、半導体的な振舞いを示すことから電気・磁性材料の観点から興味を持たれ¹⁾、Fe-s 単結晶の電気伝導特性について実験的²⁾、理論的^{3),4)}に詳しく調べられている。また、近年、酸化物・金属微粒子グラニュー系GMRの出現により^{5),6)}、Fe-s のMR効果についても調べられ⁷⁾、単結晶と多結晶では後者の方が顕著に現れる⁸⁾。この伝導は結晶粒界ポテンシャル障壁をトンネリングする電子もしくはポーロンホッピングによるものと推測され、また磁気抵抗はスピン配向したスピネル結晶粒間のトンネル効果を反映しているものと推察される。そこで結晶粒界幅がトンネル障壁を支配していることから、本研究は、粒界幅の狭化を計り、トンネル確率を高めることに着目し、酸化物を生成し難い Pt を粒界中に拡散し、障壁幅を狭化してトンネル確率を高めることを試みた。

トンネル効果とその伝導過程を支配している場合、伝導度 σ は、粒界ポテンシャル障壁幅をパラメータとして温度 T の $-1/2$ 乗に従う⁹⁾、 $\sigma \propto \exp[-2\sqrt{c/kT}]$ ⁹⁾。ただし、c はトンネルエネルギーを表すパラメータ。本実験の伝導特性にはこのトンネリングモデルを利用した。また磁気抵抗効果 $\Delta\rho/\rho$ の評価には、 $[\rho(H) - \rho(Hc)]/\rho(Hc)$ の関係式⁹⁾を用いた。

2. 実験方法

(a) 試料作製 測定試料は Fig.1 のダイアグラムに示す低温固相反応法で作製した。まず、Fe(99.99%)塊状を蒸着源とし電子ビーム蒸着法で、耐熱性ガラス基板上に真空蒸着した。蒸着時の真空度は 2×10^{-6} Torr 以下とし、蒸着速度を 0.2nm/s で、膜厚 100nm を標準とした。この膜厚は Fe 膜を酸化膜としたとき膨張して膜厚が増大することを予測して決めた。次に、Fe 膜を大気中 673K で 90min 加熱酸化して α -Fe₃O₄ 膜とした。次にこの α -Fe₃O₄ 膜に Fe を 12.5at.%、Pt を 0,1,2at.%真空蒸着し、真空中 673K、180min 熱処理し、還元および拡散し (Fe₃O₄)_{100-X}Pt_X (X=0,1,2at.%)とし、これを標準試料とした。

Fig. 1 Schematic illustration of the sample preparation procedure.

(b) 試料測定 蒸着中の膜厚は水晶振動子型膜厚モニターを用いて制御した。固相反応過程の温度制御はコンピュータで行った。酸化膜の膜厚は表面粗さ段差計を用いた。得られた試料の結晶構造はX線回折(XRD)測定を行い、JCPDS ファイルと照合して確認した。組成分析はオージェ電子スペクトル分光法(AES)、試料表面の結晶粒および粒界状況は走査型電子顕微鏡(SEM)像により判定した。試料の磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)、電気伝導度および磁気抵抗(MR)効果は四端子プローブ法を用い、測定電流は 2mA を標準とした。

3. 測定結果および検討

3.1 Pt添加Fe₃O₄膜の結晶構造と組成構成

Pt 添加 Fe-s 膜の結晶構造を調べるためX線回折測定を行った。Fig.2 は上述の方法で作製した Pt(0,1,2at.%) 添加 Fe-s 標準試料のX線回折プロファイルを示したものである。結晶構造および格子定数の変化は本実験の範囲内では観測されなかった。これは添加した Pt が Fe-s 結晶粒内には入らずに粒界拡散しているためと推察される。

次に試料中に Pt が所定量添加されていることを確認するため、AES スペクトル分析測定を行った。Fig.3 はその一例として Pt 添加した Fe-s 標準試料表面を Ar イオンで 60min エッチングした後の AES スペクトルを示したものである。ただし、背圧 2×10^{-8} Torr で Ar 圧 3×10^{-5} Torr とした。各組成元素の分析には Fe(LVV;705eV), O(KLL;503eV), Pt(OVV;66eV)を基準 AES スペクトルとした。215eV のスペクトルは Ar によるものである。その結果、AES による膜深さ方向への成分分析ではいずれの試料も所定の組成比になっていることを確認した。

Fig. 2 X-ray diffraction profile of $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{100-x}\text{Pt}_x$ films obtained by solid reaction.

Fig. 3 AES spectrum of $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{100-x}\text{Pt}_x$ films obtained by solid reaction.

3.2 試料表面のSEM像観察

電気伝導度およびMR効果の特性において、結晶粒界は伝導キャリアのポテンシャル障壁となるので、試料の表面状態、特に結晶粒と粒界を明確にする必要があり、試料表面のSEM像観察を行った。Pt 添加量Xをパラメータとして作製した標準試料の表面のSEM像写真をFig.4に示す。Fig.4 (a) から (c) は膜厚 250nm 一定の Pt 添加標準試料である。Pt-0at.%添加試料の膜表面には微細な結晶粒と結晶粒の凝集したブロック状態が観察される。Fig.4 (b) は Pt-1at.%添加試料のものである。(a) のものと比べて個々の結晶粒のはっきりしている。表面上の粒径はほぼ 20nm と観測され、粒界幅は数 nm 程度と推測される。Fig.4 (c) は Pt-2at.%添加試料について観察したものである。結晶粒は (a), (b) よりも更に緻密で微細化傾向を示している。これは、出発試料の膜厚が一定のとき、異種および同種イオン間の相互作用を受けながら凝集し成長するので、Pt 添加により結晶粒間のポテンシャルを下げ、綿密構造を形成すると考えられる。次に、後述するMR効果が最も顕著に現れた Pt 添加 1at.%の場合の膜厚の増加による膜の表面状態を Fig.4 (d), (e) に示した。その膜厚は、(d) 400nm, (e) 800nm であり、(b) の膜に比べ結晶粒が大きく成長し、粒界幅も大きくなっていることが分かる。このことは電気伝導特性に強く影響することが予測される。また、Fe-s のMR効果は単結晶に比べ多結晶の方が大きいことから、結晶粒界とMR効果との間に相関関係を持つことが期待される。

Fig. 4 SEM images of samples, (a),(b),(c), as a function of the concentration, at thickness $d = 250$ nm, and (d),(e) as a function of the thickness, at $X = 1$ at.%. Scale bar: $1 \mu\text{m}$.

3.3 Pt添加Fe₃O₄膜の磁気特性

Pt 添加 Fe-s 標準試料の飽和磁化 I_s および保磁力 H_c の膜厚依存性について測定した。Fig.5 (a) は Pt 添加が 0,1,2at.% の飽和磁化 I_s を示したもので、膜厚によらずほぼ $3.8 \pm 0.2\text{ kG}$ 一定であった。Fig.5 (b) は保磁力 H_c を示したもので、50nm のとき最大値 340Oe をとり、膜厚の増加とともに減少している。 H_c は、結晶粒形による形状磁気異方性にも関係するので¹⁾、結晶粒の成長と共に粒形が等方的になり、異方性の低下によって減少したものと考えられる。

Fig. 5 Thickness dependence of the saturation magnetization and coercive force of $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{100-x}\text{Pt}_x$ films.

3.4 Pt添加Fe₃O₄膜の伝導特性

Fe-s 多結晶膜の電気伝導度に及ぼす粒界の影響を明らかにするため、Pt を粒界拡散させその伝導度の温度依存性を調べた。Fig.6 (a) は、膜厚 250nm 一定とし、Pt 添加 Fe-s 標準試料の電気伝導度 σ の温度 T への依存性を示したものである。測定温度範囲は 77K から 773K とした。Fe-s では Verwey 転移 (転移点 $T_v=120\text{K}$) に伴う電気伝導のジャンプが観測されることがよく知られている。しかし、我々の作製した試料では、多くの欠損や結晶粒界の影響が強く明瞭な Verwey 転移に伴う電気伝導のジャンプは観測されなかった。はじめに考察したように、この系の伝導がトンネリング機構によるものであれば $\sigma \propto T^{-1/2}$ の関係に従うものと考えられる²⁾。電気伝導度は $X=0\text{at.}\%$ の場合、350 から 625K の温度範囲で緩やかな変化が見られ、350K 以下の温度領域で半導体的、625K 以上では金属的な振る舞いを示している。この伝導特性は Ihle 等³⁾ の理論と良く一致しており、ここでの伝導が結晶粒内のスモールポーロンホッピング (SPH) とポーロンバンドとの伝導機構の重ね合わせによると考えられる。 $X=1\text{at.}\%$ の場合、低温域での伝導度は Pt 添加無しのものと比較して著しく増大している。これは先の SEM 像観察から、粒界が狭く微小な結晶粒からなる膜が形成されているので、組織構造的な要因によるものと考えられる。 $X=2\text{at.}\%$ の場合、 σ は T の $-1/2$ 乗から -1 乗の範囲にあり、1 次元的なパーコレーションパ

スによる伝導が介入していると推察される。また、 $X=1\text{at.}\%$ の電気伝導度を取り出して、 $T^{1/2}$ で表すと、Fig.6(b) に示すように、350K 以下では σ が $T^{-1/2}$ の直線関係に良く従っていることから、この伝導はトンネリング機構によるものと考えられる。

3.5 Pt添加Fe₃O₄膜の磁気抵抗効果

電気抵抗率 ρ と磁気抵抗比 $\Delta\rho/\rho$ の関係を調べるため X をパラメータとして、 (ρ, X) および $(\Delta\rho/\rho, X)$ について測定を行った。Fig.7 は、膜厚 250nm 一定とし、室温で測定した電気抵抗率 ρ および磁気抵抗比 $\Delta\rho/\rho$ の Pt 添加濃度 X の依存性を示したものである。 ρ について $X=0$ の

Fig. 6 Temperature dependence of the conductivity of $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{100-x}\text{Pt}_x$ films as a function of the temperature (a) T^{-1} , and (b) $T^{-1/2}$.

Fig. 7 Pt concentration dependence of the MR ratio and specific resistance of $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{100-x}\text{Pt}_x$ films.

場合、上述のように電荷による結晶粒間のホッピングが支配的と考えられ、高い抵抗値を示している。 $0.5 \leq X \leq 1\text{at.}\%$ の範囲で ρ が急激に減少しており、これは伝導特性で示したように、トンネリング伝導が起きているためと考えられる。また $X > 1\text{at.}\%$ ではパーコレーションパスが形成されるため、 ρ は X の増加とともに直線的に減少傾向を示している。なお、Abels 等のトンネルパラメータ c は、 $X=1\text{at.}\%$ 、膜厚 250nm のとき $4.0 \times 10^{-2}\text{ eV}$ と算出され、

これはスモールポーラロン結合エネルギー(0.46eV)よりも一桁小さいことが分かった。

一方、MR比は $X=0\text{at.}\%$ のとき 1.7%であるが、 $X=1\text{at.}\%$ のとき最大値 8.7%を示し、その後、Pt 添加量の増加とともに減少し、 $X=3\text{at.}\%$ では 0.5%以下であった。これは Pt 濃度の増加とともに粒界中の Pt 分布によるパーコレーションパスができ、電荷は抵抗の低い短絡回路へ流れるため、はじめに示した $\rho(H)$ と $\rho(H_c)$ の差が小さくなりMR効果が消滅すると解釈される。

次に、Fe-s 膜の磁気抵抗効果の Pt 添加濃度および試料の膜厚依存性を調べた。Fig.8 は、先述の試料の SEM 像観察による粒径および粒界幅の膜厚依存性にもとづいて、Pt 添加標準試料のMR効果の膜厚依存性を室温で測定したものである。各試料とも膜厚 250nm 近傍でMR比が最大値を示している。これは粒界ポテンシャル障壁のトンネル確率が最大となるための、幾何学的条件⁹⁾を反映していると考えられる。

Fig.9 はMR比が最大を示した $X=1\text{at.}\%$ のときの磁化およびMRのヒステリシスループの一例を示したものである。両者の図で、磁化曲線と MR 曲線の対応が取れていないのは、MR 効果におけるトンネル確率が粒子間の磁化の相対的な角度に依存するためと考えられる。

Fig. 8 Thickness dependence of the MR ratio of $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{100-x}\text{Pt}_x$ films.

4. まとめ

Fe_3O_4 を母体に Pt を添加した $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{100-x}\text{Pt}_x$ 系多結晶膜を低温固相反応法で作製し、その結晶構造、表面状態および電気伝導と磁気抵抗効果を調べた。その結果以下のことが分かった。

1) 試料中に添加した Pt は Fe-s 膜の結晶粒界に介在し、膜厚一定のもとでその粒子間隔を狭くする作用があり、膜全体として均一な Fe-s 結晶粒からなる多結晶質膜を形成する。

2) 系の Pt 組成比 X をパラメータとする磁気特性の膜厚依存性において、飽和磁化 I_s はほぼ一定であり、保磁

力 H_c は膜厚の増加とともに減少傾向を示す。これは膜厚の増加に伴い結晶粒が増大しており、結晶粒の異方性分散によると考えられる。

3) Pt 組成比 X をパラメータとする電気伝導度の温度依存性は、 $X=0\text{at.}\%$ では Ihle 等³⁾の実験結果と一致していることから SPH 機構、 $X=1\text{at.}\%$ では $T^{-1/2}$ に比例し結晶粒間の粒界トンネル機構、 $X=2\text{at.}\%$ では T^{-n} ($1/2 < n < 1$) に比例しパーコレーションとトンネリングによる複合機構に従う。

4) Fe-s の磁気抵抗効果は結晶粒間の粒界トンネリングに起因しており、その大きさは粒界に介在する Pt によって制御され、トンネル磁気抵抗効果にもとづいているものと推測される。

Fig. 9 Example of a hysteresis loop of magnetization and a MR curve for Pt(1 at.%) Fe_3O_4 films with a thickness of 250 nm.

文献

- 1) 津田雄雄, 那須重一郎, 藤森 亨, 白鳥紀一: 電気伝導酸化物 p.304 (裳華房, 東京, 1993).
- 2) E.J.W.Verwey and P.W.Haayman: Physica 8,978(1941).
- 3) D.Ihle and B.Lorenz: J.Phys.C.Solid State Phys.,10,5239(1986).
- 4) I.G.Austin and N.F.Mott: Adv.Phys.,18 41(1969).
- 5) H.Fujimori, S.Mitani and S.Ohnuma: Mater.Sci.Eng.B31,219(1995).
- 6) J.Q.Xiao, J.Samuel and C.L.Chien: phys.Rev.Lett.68,3749(1992).
- 7) 安達和正, 田中敏彦, 宮本宏之, 佐々木祥敏, 小島進, 千葉雅史, 小泉義晴: 第 58 回応用物理学学会学術講演予稿集 No.1, p130(1997).
- 8) 渡辺雅人, 岩佐忠義, 増本健: 第 21 回日本応用磁気学会学術講演概要集, p451(1997).
- 9) B.Abel, P.Sheng, M.D.Coutts, and Y.Arie: Adv.Phys.24,407(1975).
- 10) D.K.Ferry: Quantum Mechanics, 長岡洋介監訳 p71 (丸善, 東京 1997).
- 11) F.E.Lubosky: J. Appl. Phys., 33, 171s(1961).