金属-フッ化物系ナノグラニューラー薄膜のトンネル型巨大磁気抵抗効果

Tunnel-type Magnetoresistance in Metal-fluoride Nano-granular Films

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

(1999年10月28日受理, 2000年1月25日採録)

The properties and structure of (Fe,Co)-Mg-F films, prepared by a tandem deposition method using rf sputtering apparatus, were studied. These films show granular-type TMR properties, and the MR ratio at 10 kOe of 42 vol.% Fe-Mg-F film is 7.8%, which is about twice large as that of Fe-Al-O film. The ρ values of the (Fe,Co)-Mg-F films are 10^2 - 10^4 times larger than that of (Fe,Co)-Al-O films. (Fe,Co)-Mg-F films have a nano-granular structure composed of metallic granules with a diameter of 2-3 nm and thin insulator boundaries; this structure is almost the same as that of (Fe,Co)-Al-O and other metal-oxide nano-granular TMR films. However, the insulator boundaries of (Fe,Co)-Mg-F films are formed from crystalline phase, while the structure of the boundary is amorphous phase in the case of metal-oxide-type nano-granular films.

Key word: magnetoresistance, spin-dependent tunneling, high electrical resistivity, nano-granular structure, thin film

1. はじめに

我々は, (Fe, Co, FePt)-(Al, RE)-O系などの磁性金属と酸化物絶縁体からなるナノグラニューラー膜がトンネル型の巨大磁気抵抗効果(TMR)を示すことを報告した¹⁾⁻⁴⁾. これらの薄膜は, 粒径が数nmの磁性金属微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ー構造を有している. 電気伝導は, 磁性粒子間の絶縁体粒界を伝導電子がトンネルすることによって生じ, 伝導電子のコンダクタンスは, 磁性微粒子の磁化の向きにより変化する(スピン依存トンネル伝導)^{5), 6)}. また, 伝導電子は, 微細粒子による帯電効果⁷⁾の影響も受けるため, これらの膜のTMRは, 帯電効果を考慮した高次のスピン依存トンネル伝導^{8), 9)}によって説明されている.

これらのナノグラニューラー薄膜は, FeやCoの磁性金属と生成熱の大きな酸化物との組み合わせによって得られやすい^{3), 10), 11)}. 一方, MgF₂などのフッ化物は, 絶縁体であり,

また生成熱が大きく化学的にも安定であるため, 磁性金属と組み合わせることによってTMRを示すナノグラニューラー構造膜が得られる可能性が高い. 古林ら¹²⁾は, Fe-Mg-F膜においてTMRを示すナノグラニューラー膜を得た. また, 安居ら¹³⁾は, (Fe, Co)/MgF₂多層膜において, FeあるいはCo層が不連続な場合にTMRを示すことを報告している. しかし, いずれの報告においても, 薄膜の構造, および酸化物系との違いについては検討されていない.

本論文では, 1) TMRを示す酸化物系膜とフッ化物系膜との違いを明らかにすること, 2) より大きなMR比を有する薄膜を探索することを目的に, (Fe, Co)-Mg-Fナノグラニューラー膜を作製し, その構造およびMR特性について検討した結果を報告する.

2. 実験方法

(Fe, Co)-Mg-F膜試料は, RFスパッタ装置を用い, タンデム法によって作製した. ターゲットには, FeあるいはCo円板とMgF₂円板を用いた. タンデム成膜法とは, 金属ターゲットとフッ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¹⁴⁾. 膜組成はそれぞれのターゲットへの投入電力を変

Table1 Deposition conditions during sputtering.

Base pressure:	< 10×10^{-7} Torr
Sputtering gas:	Ar
Gas pressure:	8 mTorr
Target-substrate distance:	65 mm
Target:	Fe, Co, MgF ₂ , Al ₂ O ₃ (75 mm ϕ)
RF power input:	50 - 200 W
Substrate:	Corning 7059, NaCl (TEM) (water-cooled)
Rotation speed:	11.5 rpm
Film thickness:	0.85 - 1.20 μ m

化させることによって制御し、基板ホルダーの回転数は一定(11.5rpm)とした。主なスパッタ条件をTable1に示す。尚、比較のために用いた(Fe, Co)-Al-O膜は、FeあるいはCo円板と Al_2O_3 円板を用い、(Fe, Co)-Mg-F膜と同一の条件で作製した。

磁化曲線の測定には、交番力磁力計を(AGFM)を用い、電気比抵抗(ρ)および磁気抵抗比($\Delta\rho/\rho_0$)は、直流4端子法で測定した。膜の組成は、エネルギー分散型分光分析法(EDS)で決定し、膜中のFeあるいはCoの体積比率(vol.%)は、スパッタレートを求めることによって決定した。膜構造は、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)によって解析した。TEM観察にはNaCl上に約20nmの膜厚に成膜した試料を用いた。上記の各測定は、すべて室温において行った。

3. 結果および考察

Fig.1には、42vol.%Fe-Mg-F膜と40vol.%Co-Mg-F($\text{Co}_{36}\text{Mg}_{19}\text{F}_{45}$)膜のMR曲線と磁化曲線を示す。EDSによるFe系膜についての組成の分析は、FeのL α 線とFのK α 線が完全に重なってしまい分離することができなかったため、明らかにすることができなかった。しかし、Co系膜の分析結果では、膜中のMgとFの組成比はほぼ1:2であり、 MgF_2 の組成比と等しいことから、Fe系膜でも同様な組成になっていることが考えられる。いずれの場合も、10kOeで約8%の負のMR変化を示す。また、磁化曲線は、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。これらの結果は、Co-Al-O系等の他の金属-酸化物系ナノグラニューラ膜¹⁾⁻⁴⁾と同様の特性であり、(Fe, Co)-Mg-F膜がTMR特性を示すことが分かる。

Fig.2には、Fe-Mg-F膜の、Fig.3には、Co-Mg-F膜の膜中

Fig.1 Magnetoresistance and magnetization curves for a 42 vol.% Fe-Mg-F and 40 vol.% Co-Mg-F($\text{Co}_{36}\text{Mg}_{19}\text{F}_{45}$) films.

Fig.2 Dependence of the Fe volume ratio on the electrical resistivity (ρ), magnetoresistance ratios ($|\Delta\rho/\rho_0|$) at 10 kOe, and magnetization at 10 kOe (B_{10k}) for Fe-Mg-F and Fe-Al-F films.

Fig.3 Dependence of the Co volume ratio on the electrical resistivity (ρ), magnetoresistance ratios ($|\Delta\rho/\rho_0|$) at 10 kOe, and magnetization at 10 kOe (B_{10k}) for Co-Mg-F and Co-Al-F films.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Fe-Mg-F and Co-Mg-F films.

Fig. 5 Transmission electron microscope micrograph of an Fe-Mg-F film.

のFeあるいはCoの量と ρ 、10kOeでの $|\Delta\rho/\rho_0|$ および10kOeでの飽和磁束密度(B_{10k})を示す。比較のために、(Fe, Co)-Al-O膜のデータも併せて記載した。(Fe, Co)-Mg-F膜と(Fe, Co)-Al-O膜を比較すると、膜中の磁性元素の量が同じであれば、 B_{10k} の値は同程度である。ところが ρ は、(Fe, Co)-Mg-F膜が(Fe, Co)-Al-O膜の値よりも数桁大きい。

また、 $|\Delta\rho/\rho_0|$ は、(Fe, Co)-Mg-F膜の方が磁性元素の少ない領域で極大値を示し、その値はCo系膜では同程度の値であるが、Fe系膜でFe-Al-O膜より約2倍程度大きい値を示す。

Fig. 4には、Fig. 2およびFig. 3に示したそれぞれの膜のXRDパターンを示す。いずれの膜においても、FeあるいはCoと MgF_2 からの回折ピークが観察される。FeおよびCoからの回折ピークはブロードであり、FeおよびCoの粒径が数nmの非常に微細な粒子になっていることがわかる。一方、 MgF_2 からの回折ピークは鋭く、膜中の MgF_2 は結晶相であることがわかる。このことから、これらの膜は、粒径が数nmの微細なFeあるいはCoグラニュールと、結晶相である MgF_2 粒界からなるナノグラニューラー構造になっていることがわかる。一方、(Fe, Co)-Al-Oや(Fe, Co)-RE-O膜では、 Al_2O_3 およびRE-Oの回折ピークはブロードであり^{3), 14)}、TEM観察の結果からも、粒界を形成する酸化物はアモルファス相であることが知られている¹⁵⁾。フッ化物系と氧化物系では、この点において膜構造が異なる。

さらなる膜構造に関する知見を得るために、TEM観察によって膜構造を調べた。Fig. 5には、44vol.%Fe-Mg-F膜のTEM写真を示す。写真に見られるように、これらの膜は、粒径の2-3nmのFe粒子が均一に分散したナノグラニューラー構造膜であることがわかる。この結果は、Fig. 4に示したXRDの結果と符合する。この試料の膜厚は約20nmで

あるため、いくつかのグラニューールが重なって観察される。そのため、グラニューールを形成するFeと粒界を形成するMgF₂との差異をはっきりと見分けることができなかった。

XRDやTEM観察の結果から、(Fe, Co)-Mg-F膜と(Fe, Co)-Al-O膜の構造は、粒界がアモルファス相か結晶相であることを除いて、ほぼ同じであると考えられる。このことから、Fig. 2およびFig. 3に示した ρ やMR特性の相違は、粒界の形態の違いに起因するものと考えられるが、詳細については、今後検討していく予定である。

4. まとめ

金属-非金属ナノグラニューール膜のTMR特性について、

1) 酸化物系とフッ化物系との違いを明らかにすること、
2) より大きなMR比を有する薄膜を探索することを目的に、(Fe, Co)-Mg-Fナノグラニューール膜を作製し、その構造およびMR特性について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1) 42vol. %Fe-Mg-F膜では7.8%, 40vol. %Co-Mg-F(Co₃₆Mg₁₉F₄₅)膜では7.8%のMR比を示す膜が得られた。これらの値は、(Fe, Co)-Al-O膜と比較して、Co系では同程度、Fe系では約2倍大きい値である。

2) (Fe, Co)濃度が同じ膜において、(Fe, Co)-Mg-F膜は、(Fe, Co)-Al-O系と比較して、2~4桁大きい ρ 値を有する。

3) (Fe, Co)-Al-O系では、膜中の粒界を形成する酸化物はアモルファス相であったが、(Fe, Co)-Mg-F膜では、粒界を形成するフッ化物は結晶相である。この構造の違いが、 ρ やMR特性の相違の原因と考えられる。

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JST-ERATO井上プロジェクトの松下

光英博士、才田淳治博士に深謝いたします。なお、本研究は日本学術振興会未来開拓推進事業(JSPS-RFTF69P00106)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) 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本健, 三谷誠司, 藤森弘安 : 日本応用磁気学会誌, 21, 461 (1997)
- 4) 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本健, 藤森弘安 : 日本金属学会1998年秋季大会講演概要集, 297 (1998)
- 5) S. Maekawa, and U. Gafvert : *IEEE Trans. Mag.*, 18, 707 (1982)
- 6) J. C. Slonczewski : *Phys. Rev.*, B, 39, 6995 (1989)
- 7) S. Maekawa, and J. Inoue : *J. Magn. Magn. Mat.*, 156, 315 (1996)
- 8) S. Mitani, S. Takahashi, K. Takanashi, K. Yakushiji, and H. Fujimori : *Phys. Rev. Lett.*, 81, 2799 (1998)
- 9) S. Takahashi, and S. Maekawa : *Phys. Rev. Lett.*, 80, 1758 (1998)
- 10) S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani, and T. Masumoto : *J. Appl. Phys.*, 79, 8, 5130 (1996)
- 11) 小林伸聖, 大沼繁弘, 藤森啓安, 増本健 : 日本応用磁気学会誌, 20, 469 (1996)
- 12) T. Furubayashi, and I. Nakatani : *J. Appl. Phys.*, 79, 6258 (1996)
- 13) 安居主税, 海原純一, 小野和一修, 松本輝恵, 柳原英人, 喜多英治 : 日本応用磁気学会誌, 23, 1345 (1999)
- 14) 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本健, 藤森啓安 : 日本応用磁気学会誌, 22, 581 (1998)
- 15) M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, S. Mitani, and H. Fujimori : *J. Appl. Phys.*, 82, 5646 (1997)