マグネタイトめっき膜の磁気抵抗効果 Magnetoresistance in Magnetite Films Prepared by Ferrite Plating

北本 仁孝・中山 義康・阿部 正紀

東京工業大学工学部電子物理工学科, 目黒区大岡山 2-12-1 (☎152-8552)

Y. Kitamoto, Y. Nakayama, and M. Abe

Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

(1999年10月27日受理, 2000年12月14日採録)

$\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films prepared by ferrite plating exhibited negative magnetoresistance associated with spin-dependent intergranular transport. The $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ plated films were composed of Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, and $\gamma\text{-FeOOH}$. We investigated the relationship between the concentration of NaNO_2 in the oxidizing solution and annealing, and the degree of oxidation, magnetic properties, and current-in-plane (CIP) electrical properties. Resistivity was about 0.3–500 Ωcm , which is higher than that of bulk magnetite (10^{-2} Ωcm). MR ratios taken in the maximum field of 2.5 kOe increased as much as 5.7% with increasing concentrations of NaNO_2 . Mössbauer spectroscopy and electrical evaluation showed that an increase in Fe^{3+} ion content, in other words, an increase in insulating region, raised the resistivity and the MR ratio with increasing concentrations of NaNO_2 . The temperature dependence of the resistivity suggested that the magnetoresistance is caused by spin-dependent tunneling through the insulating region that existed in the grain boundaries.

Key words: magnetoresistance, ferrite plating, $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films, spin-dependent transport, magnetite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

1. はじめに

マグネタイトは電気伝導性のある酸化物として興味を持たれ、またハーフメタリックな特性のために高いスピン分極率を有する材料として¹⁾、磁気抵抗効果素子への応用が期待される²⁾。その電気的特性については、単結晶より多結晶において大きな負の磁気抵抗効果(MR効果)が現れることから、結晶粒界の存在がそのMR効果に寄与しているものと考えられている^{3)–5)}。つまり、金属・酸化物グラニューラー系のトンネル型GMRのメカニズムと同様に、スピネル結晶粒界をポテンシャル障壁として電子がトンネル伝導すると考えられている。これらの研究においてマグネタイト膜は真空蒸着法、スパッタ法、MBE法とドライプロセスによって作製されたものだけが扱われていた。

一方、ウェットプロセスで唯一、結晶質の酸化物薄膜を熱処理することなく作製することのできるフェライトめっき法⁶⁾に関しては、これまでマグネタイトを含め、数多くのスピネル型フェライトの作製およびその応用についての報告がなされてきたが、マグネタイト膜の電気伝導については研究例がなかった。フェライトめっき法で作製したマ

グネタイト膜は、 Fe_3O_4 だけからなるのではなく、作製条件によってその割合が変化するが、自発磁化を有する $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、非磁性の $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ といった水酸化物も含まれていることがわかっている^{7),8)}。また、酸化剤である NaNO_2 濃度を変化させることによって、電気伝導を有する Fe_3O_4 と絶縁体である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ との比率を変えることができる。そこで本研究では、 NaNO_2 濃度を変化させることにより、あるいは還元雰囲気中で熱処理することにより、膜中の導電体領域と絶縁体領域との比率を変え、電気伝導、特に磁気抵抗効果に与える影響について調べ、伝導機構について考察した。

2. 実験方法

膜厚 70~440 nm の $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜は、スピンスプレー・フェライトめっき法(基板温度: 90°C)⁹⁾および超音波励起フェライトめっき法(基板温度: 85°C)¹⁰⁾により、ガラス基板上に、 FeCl_2 水溶液の反応液と、 NaNO_2 と $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を含む水溶液の酸化液とを用いて作製した。酸化液中の NaNO_2 濃度を変化させ、膜の酸化度を変えることにより、膜中の Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の比率を変えた。また、製膜後の熱処理は、水素と窒素からなる混合気体の還元雰囲気のもと、260°Cで3時間行った。

膜厚は走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察から求めた。膜表面の形態は原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。磁気特性は振動試料型磁力計(VSM)により、膜中の Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ との比率は Co^{57} 線源を用いた内部転換電子メスバウアー分光法により評価した。電気的特性は四端子法により膜面内に通電して測定した。MR特性は室温で最大 2.5 kOe の磁界を通電方向と平行に印加して評価した。また、電気抵抗率の温度依存性は 34~300K の範囲で測定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 はスピンスプレー法で作製した $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜の酸化液中の NaNO_2 濃度に対する飽和磁化 M_s の変化を示したグラフである。 NaNO_2 濃度の増加とともに、 M_s が減少し、膜中の Fe_3O_4 の比率が減少していることがわかる。また、 20×10^{-3} mol/l 以上では、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のバルク値を下回っている

ことから、非磁性の α -FeOOH、 γ -FeOOHなどが含まれていると推定される。熱処理による M_s の変化はほとんどないが、 NaNO_2 濃度が $25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以上では30%程度増加しており、膜中の非磁性相が Fe_3O_4 あるいは γ - Fe_2O_3 の磁性相に変化したことが原因として考えられる。

同じ膜の NaNO_2 濃度に対する電気抵抗率 ρ をプロットした結果をFig. 2に、MR比をプロットした結果をFig. 3に示す。磁界-抵抗ヒステリシス曲線において、抵抗値は膜の保磁力付近で最大値をとった。As-depositedの膜に関しては、 ρ は NaNO_2 濃度が $15 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以上で増加し始め、MR比は $20 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ を超えてから増加している。MR比の NaNO_2 濃度依存性は ρ のそれに比べて顕著に現れていないことがわかる。Fig. 1に示した M_s の変化とあわせて考えると、絶縁体相の増加が抵抗率の増加を引き起こしているが、MR比については、 γ - Fe_2O_3 だけでなく α -FeOOH、 γ -FeOOHの比率の増加が大きな原因になっているといえる。

Fig. 1 Dependence of saturation magnetization of as-deposited and annealed $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films fabricated by spin-spray method on concentration of NaNO_2 in oxidizing solution.

Fig. 2 Dependence of resistivity ρ of as-deposited and annealed $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films fabricated by spin-spray method on concentration of NaNO_2 in oxidizing solution.

熱処理により、 ρ は約1桁、MR比は約0.3%減少していることから、膜中の絶縁体相が Fe_3O_4 に還元されていると考えられる。また、as-depositedの膜と異なり、熱処理後の ρ 、MR比は膜堆積時の NaNO_2 濃度にほとんど依存しない。これは、還元雰囲気での熱処理により、熱処理前に含まれていた絶縁体相の割合に関係なく、そのほとんどが還元されたことを示唆している。しかしながら、バルクの抵抗率($10^{-2} \Omega\text{cm}$)と比較して1桁程度高い。膜のSEM断面像には、Fig. 4に示すように、明瞭な柱状構造が観察されており、その柱の境界が障壁になっていると考えられる。これは、 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜において、組成だけでなく、微細構造も電気的特性に大きな影響を及ぼしていることを示した結果である。

このように、膜の酸化度が上がることによって、抵抗率、MR比が増加することから、スピンスプレー法、超音波励起法によって作製した as-deposited の膜、およびその熱処理した膜に関して、抵抗率 ρ とMR比との関係を整理したグラフがFig. 5である。膜作製のプロセスに関係なく、 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜のMR比が抵抗率に対して単調に増加していくことがわかる。また、バルク値より4桁程度抵抗率が高いものの、MR比は最高で5.7%に達した。

Fig. 3 Dependence of MR ratio of as-deposited and annealed $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films fabricated by spin-spray method on concentration of NaNO_2 in oxidizing solution.

Fig. 4 SEM cross section of $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films fabricated by ferrite plating.

Fig. 6 は抵抗率の異なる 3 種の膜のメスbauer・スペクトルである。図中の(a) High ρ , (b) Mid ρ , (c) Low ρ の試料の室温での抵抗率はそれぞれ 130, 3, 0.5 Ωcm である。 ρ の減少とともにホッピング伝導に寄与する B サイトの $\text{Fe}^{2.5+}$ からのピーク面積が増加しており、膜中の Fe_3O_4 領域が増加していることを示している。膜が Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から構成されていると仮定して、フィッティング・プログラムにより膜中の Fe_3O_4 領域の割合を解析したところ、 ρ の減少とともに(a) 75.4, (b) 87.5, (c) 97.6%と増加していることがわかった。ただし、さきに述べたように高抵抗率の膜では $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ の Fe^{3+} を含む水酸化物も存在していると推定され、それらを含めた詳細な解析が必要である。

Fig. 5 Relationship between resistivity ρ and MR ratio of as-deposited (○) and annealed (●) $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films fabricated by spin-spray or ultrasound-enhanced method.

Fig. 6 Conversion electron Mössbauer spectra of as-deposited and annealed $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films with high (130), middle (3), and low (0.5 Ωcm) resistivity at room temperature.

フェライトめっき法で作製した $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜の磁気抵抗効果、電気抵抗率が、膜中の絶縁体相および柱状構造により影響を受けることを示してきたが、その伝導機構について抵抗率 ρ の温度依存性から検討する。Fig. 7 は Fig. 6 で用いた試料の $\log \rho$ の温度 T 依存性を、(a) T , (b) $T^{-1/2}$ に対してプロットした結果である。Fig. 7(a) に示すように、いずれの膜も本来ならば 120K 付近で ρ が急激に増加する Verwey 転移点が、急峻でなく、 ρ が緩やかに増加しているだけである。しかし、Fig. 7(b) に示すように、温度が 300~120K ($T^{-1/2}$: 0.055~0.090) の範囲では、 $\log \rho$ が $T^{-1/2}$ とほぼ比例関係にあるのに対し、それ以下の温度領域ではその関係からはずれており、Verwey 転移の影響が現れているものと考えられる。

Verwey 転移がはっきりと見られないのは、次の原因が考えられる。Verwey 転移点は構造に敏感で、内部応力などによる歪のために転移点が移動する¹¹⁾。フェライトめっき法により作製された膜には引張応力が内包されており¹²⁾、その応力は膜を構成する粒子の寸法のばらつきなどを考慮に入れると、応力や歪の状態は膜内で均一ではないと考えられる。つまり、Verwey 転移点の異なるいくつかの領域から膜が構成されていると仮定すると、Fig. 7(a) に示した緩やかな転移を定性的に説明することができる。

(a) $\log \rho$ as function of T

(b) $\log \rho$ as function of $T^{-1/2}$

Fig. 7 Temperature T dependence of resistivity ρ of as-deposited and annealed $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films with high (130), middle (3), and low (0.5 Ωcm) resistivity at room temperature.

磁気抵抗効果と伝導特性との関連を考察するには、マグネタイトに Verwey 転移があることから、それ以上の温度範囲で考えなければならない。Fig. 7(b)に示したように、120K以上の温度範囲では、 $\log \rho$ が $T^{-1/2}$ とほぼ比例関係にあることから、金属・酸化物グラニューラー系のトンネル伝導における特性と類似していることがわかる¹³⁾。つまり、導電体である Fe_3O_4 結晶の粒界に絶縁層が存在するといった構造が考えられる。

これまでの結果から、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ などの絶縁体が Fe_3O_4 結晶粒界に存在することが考えられるが、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Fe_3O_4 と同じスピネル構造を有することから混晶を形成していることもあり、結晶構造の異なる $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が粒界絶縁層となっていることのほうが有力であると考えられる。これは、さきに述べたように M_s がバルク値を下回るような NaNO_2 濃度領域で、MR比が増加した結果を支持するものである。もう1つ粒界絶縁層として考えられるのは、Fig. 4に示した柱状構造の境界である。以上のことから、 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜の磁気抵抗効果は結晶粒界をトンネルすることに起因するスピン依存トンネルによるものであり、絶縁障壁となるのは構造面では柱状構造の境界であり、膜の酸化度が上がり絶縁体である $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ が結晶粒界に存在するようになるとMR比がさらに増加すると考えられる。

4. ま と め

フェライトめっき法によって作製した $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜に関し、酸化剤濃度の調整、還元雰囲気での熱処理により、導電体である Fe_3O_4 、絶縁体である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ の膜中での割合を変えることによって、その磁気抵抗効果、伝導特性への影響を調べ、その伝導機構について考察した。その結果、膜の酸化度の上昇とともに、膜中の Fe_3O_4 が減少し、電気抵抗率、MR比が増加した。抵抗率の温度特性において、いずれの膜でも Verwey 転移点以上の温度領域では $\log \rho$ が $T^{-1/2}$ とほぼ比例関係にあることから、 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ め

き膜中でも金属・酸化物グラニューラー系のようにトンネル伝導していると考えられる。そのポテンシャル障壁となったのは、 Fe_3O_4 結晶粒界の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ などの絶縁体と、柱状構造の境界であると考えられる。

謝 辞 本研究は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業による研究プロジェクト(JSPS-RFTF96R06901)の助成を受けて行われた。

文 献

- 1) A. M. Bratkovsky: *Phys. Rev.*, **B56**, 2344 (1997).
- 2) A. M. Bratkovsky: *JETP Lett.*, **65**, 452 (1997).
- 3) J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. Balcells, F. F. Putris, and F. T. Parker: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 734 (1998).
- 4) 安達和正, 沖村浩史, 小泉義晴: 日本応用磁気学会誌, **23**, 1201 (1999).
- 5) X. W. Li, A. Gupta, Gang Xiao, and G. Q. Gong: *J. Appl. Phys.*, **83**, 7049 (1998).
- 6) M. Abe and Y. Tamaura, *J. Appl. Phys.*, **55**, 2614 (1984).
- 7) M. Abe, Y. Kitamoto, K. Matsumoto, M. Zhang, and P. Li: *IEEE Trans. on Magn.*, **33**, 3649 (1997).
- 8) M. Abe, T. Ishihara, and Y. Kitamoto: *J. Appl. Phys.*, **85**, 5705 (1999).
- 9) M. Abe, Y. Tamaura, M. Oishi, T. Saitoh, T. Itoh, and M. Gomi: *IEEE Trans. Magn.*, **23**, 3432 (1987).
- 10) Y. Nakayama, H. Yajima, Y. Kitamoto, and M. Abe: *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 3040 (1999).
- 11) 津田惟雄, 柳瀬章, 白鳥紀一: 電気伝導性酸化物, p. 219 (裳華房, 東京, 1987).
- 12) Y. Kitamoto, M. Abe, and M. Naoe: *IEEE Trans. on Magn.*, **32**, 3834 (1996).
- 13) Jae-Geun Ha, S. Mitani, K. Takanashi, and H. Fujimori: *J. Magn. Soc. Japan*, **23**, 79 (1999).