$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜の構造および磁気・電気特性

Structure of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Thin Films and Their Magnetic and Electrical Properties

西村和正*・手束展規**・猪俣浩一郎**・杉本諭**

* 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻, 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 02 (〒980-8579)

** 戦略的基礎研究推進事業(CREST)-科学技術振興事業団(JST), 埼玉県川口市本町 4-1-8 (〒332-0012)

K. Nishimura*, N. Tezuka**, K. Inomata**, S. Sugimoto**

* Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

** Core Research for Evolutional Science and Technology(CREST)-Japan Science and Technology Corporation(JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi 332-0012, Japan

The structural, magnetic, and electrical properties of sputtered $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin films were investigated. A spinel structure was obtained for samples annealed above 673 K. The magnetization at 10 kOe of a sample sputtered in Ar and annealed at 873 K was 450 emu/cm³. Magnetization decreased in samples annealed above 873 K, as a result of evaporation of Zn and an increase in the thickness of the insulating layer. A MR ratio of about 4.3 % was observed at T = 300 K in a sample sputtered in Ar and O₂ mixed gas, and MR curve was of a granular type. However, because the Zn was completely evaporated at this sample, the MR was associated with the Fe₃O₄ grains and the α -Fe₂O₃ boundary.

Key words: tunneling magnetoresistance, half-metallic ferromagnet, spinel structure, thin film

1. はじめに

一方のスピンバンドが金属的であり, もう片方のスピンバンドが半導体的な電子構造をもつハーフメタルは, フェルミ準位においてスピン分極率が 100%である。一般に, トンネル磁気抵抗 (TMR) 効果は強磁性電極のスピン分極率 P_i ($i=1,2$) を用いて $\text{TMR} = 2P_1P_2/(1-P_1P_2)$ と表されるが¹, ハーフメタル材料では $P=1$ であるため, TMR は理論上無限大となる。このため, ハーフメタル材料は応用の観点から見て非常に興味深い材料であり, その中でも高いキュリー温度 $T_c=857$ K をもつ Fe₃O₄ は, これまでに数多くのグループによって研究が行なわれている²⁻⁶。Fe₃O₄ を用いたトンネル接合の TMR 効果についての報告もあり^{5,6}, 室温で比較的大きな TMR が得られているが, ハーフメタルから期待される値に比べれば小さく, 高々 13% である⁶。これは, Fe の酸化物には Fe₃O₄ 以外にも α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, FeO と幾種かの相があり, 特に α -Fe₂O₃ は Fe₃O₄ よりも熱的に安定であるため, 実際にハーフメタル性を示す Fe₃O₄ 薄膜を作製することは困難であることが原因の一つであると思われる。特にトンネル接合においては, バリアの界面でハーフメタル性が失われる可能性も高い。

最近, Fe₃O₄ と同じスピネル構造を有する $\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$ をゾルゲル法を用いて作製した焼結体において, 4.2 K で 1280 %, 室温で 158 % と非常に大きな MR 比の報告がなされた⁷。この材料は粒径 150 nm の強磁性相と, それを取り囲む厚さ 7 nm の α -Fe₂O₃ 絶縁粒相から成り, MR はグラニュー型⁸の TMR と解釈されている。このような大きな MR から $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ はハーフメタルの可能性があり, 本研究では薄膜で大きなグラニュー型の

TMR が得られることを期待して, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜を作製し, その構造および磁気・電気特性を調べた。

2. 実験方法

試料は, マグネトロンスパッタ装置を用いて熱酸化処理膜付きの Si 基板上に成膜した。ターゲットには純度 99.9 % の $\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ を用い, スパッタガスには Ar または Ar と O₂ の混合ガスを用いた。到達真空度は 3.0×10^{-5} Pa 以下, 全スパッタガス圧は 0.6 Pa, 投入電力は 0.74 W/cm², 基板温度は室温とした。また, 試料形状は 10 mm × 10 mm とし, 膜厚は 100 nm とした。

成膜した試料について, スピネル構造への結晶化を目的とし, 2.0×10^{-4} Pa 以下の真空中で磁場中熱処理を行なった。熱処理温度は 473 K ~ 1073 K とし, 昇温 200 K/h, 保持 2 h, 冷却 100 K/h とした。また, 印加磁場は 1.5 kOe とした。

試料の評価には磁化測定に振動試料型磁力計 (VSM), 相の同定に X 線回折装置 (XRD, Cu-K α 線源), 抵抗および MR 比の測定に DC4 端子法, 組成分析にエネルギー分散型 X 線装置 (EDX), 表面形態観察に原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。なお, 測定はすべて室温において行った。

3. 実験結果および考察

3.1 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ スパッタ薄膜の構造

Fig.1(a)に酸素を導入せずに成膜した試料, Fig.1(b)に酸素を 0.12 Pa 導入して成膜した試料の X 線回折パターンについてそれぞれ示した。熱処理を施す前の状態では, 酸素を導入せずに作製した試料においてスピネル構造を示すピークが微かに見られるものの, 両方の試料共にブロードなパターンとなっており, スピネル構造への結晶化がほとんど進行していないことが分かる。673 K 以上の熱処理では, 両方の試料共にスピネル構造を示すピークが確認でき, スピネル構造への結晶化が進んでいることが分かる。また, 酸素を 0.12 Pa 導入して成膜した試料では, 酸素を導入せずに成膜した試料よりも 673 K におけるピークの半値幅が狭いことから, より低温の熱処理においてスピネル構造への結晶化が進行していると思われる。

Fig.1において×印は α -Fe₂O₃ の回折ピークが観測される角度を示しているが, 今回の測定においては Si 基板またはスピネル構造のピークが観測される角度と α -Fe₂O₃ のピークが観測される角度がほぼ重なっているために, α -Fe₂O₃ を明瞭に確認すること

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films sputtered in (a) oxygen 0 Pa and (b) oxygen 0.12 Pa.

はできなかった。

また後述するように、高温での熱処理後には Zn が蒸発してしまいが、X 線回折パターンより算出した格子定数は Zn 残留量によらずほぼ一定であった。

3.2 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ スパッタ薄膜の磁気特性

Fig.2 に酸素を導入せずに 850 K で熱処理した試料および 0.12 Pa の酸素を導入して 650 K で熱処理した試料のヒステリシス曲線を示す。いずれも保持力は約 250 Oe であり、10 kOe でほぼ飽和している。Fig.3 に各酸素分圧条件における飽和磁化の熱処理温度依存性を示した。なお、飽和磁化は印加磁場 10 kOe としたときの値である。熱処理温度の上昇にしたがい、全ての試料において飽和磁化は増加する傾向が見られた。酸素を導入せずに成膜した試料ではおよそ 850 K で 450 emu/cm^3 、酸素を 0.12 Pa 導入して成膜した試料ではおよそ 650 K 付近で 400 emu/cm^3 という最大の飽和磁化が得られている。この値は過去に報告されている Fe_3O_4 薄膜の値²⁴⁾と比較すると、同等以上である。一方、Chen ら⁷⁾によって報告された値と比べると大きな値となっており、これは後に述べる比抵抗が小さいことを考慮すると、絶縁相の割合が Chen らに比べ少ないためであると考えられる。また、飽和磁化の

Fig. 2 Magnetization curves at room temperature for $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films sputtered in oxygen 0 Pa and annealed at 850 K, and oxygen 0.12 Pa and annealed at 650 K.

Fig. 3 Annealing temperature dependence of the saturation magnetization.

上昇は、X 線回折パターンの結果において示したように、熱処理を施すことによってスピネル構造への結晶化が進行することに起因していると考えられる。

酸素を導入した試料では 650 K 以上の熱処理でその飽和磁化が徐々に減少する傾向が見られた。一般に、スピネル構造をもつフェライトに Zn を固溶させると、飽和磁化が増加することが知られており、 Fe_3O_4 中に Zn を固溶させていくと、固溶量がおおよそ 50 at% 付近までは磁化は増加する⁸⁾。今回用いたターゲットの Zn 固溶量は 13.3 at% 程度であり、 Zn 固溶量の減少が、磁化が減少した主な原因であると推察される。今回、熱処理を行なった際の真空条件は 2.0×10^{-4} Pa 以下であるが、 Zn の蒸気圧は飽和磁化の低下が見られた 650 K では 5.0 Pa 程度あり、真空条件よりも十分に大きい。このため、飽和磁化の減少には Zn の蒸発が大きく関与していると考えられる。

Fig.4 に Fe に対する Zn 残留量の熱処理温度依存性について示した。図中の破線はターゲットの Zn 組成を表しているが、実測し

Fig. 4 Annealing temperature dependence of Zn residue.

Fig. 5 Annealing temperature dependence of the resistivity.

たデータとの差異が大きい。これはスパッタ時にターゲット組成に比べ多くの Zn が成膜されたためと考えられる。熱処理前の組成を基準とすると、酸素を導入した試料において Zn 残留量は 650 K の熱処理後にはすでに減少していること分かる。この結果より、酸素を導入した試料における 650 K 以上の熱処理を施した後の飽和磁化の減少は、試料中の Zn の蒸発が主な原因であると推察される。酸素を導入せずに成膜した試料についても、850 K 以上の熱処理を行なった後の飽和磁化の減少は、Zn 量の減少とよく対応している。しかしながら、1000 K 以上の熱処理では飽和磁化は大きく減少しており、これは他の原因があると考えられる。この原因については、次項の比抵抗の熱処理依存性と合わせて考察する。

3.3 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ スパッタ薄膜の電気特性

Fig.5 に比抵抗の熱処理温度依存性を示した。熱処理を施す前の試料は比抵抗が大きく (10 MΩ 以上) 抵抗の測定が不可能であった。これは X 線回折パターンからも分かるように、熱処理前の試料は

Fig. 6 Annealing temperature dependence of the MR ratio.

アモルファス状であるためと考えられる。熱処理を施すことでスピネル構造への結晶化が進行するため、比抵抗は熱処理温度の上昇にしたがい徐々に減少する傾向にあり、およそ 900 K 付近で極小値 $5.0 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ をとっていることが分かる。Chen らによって報告されている $\text{Zn}_{0.41}\text{Fe}_{2.59}\text{O}_4$ の比抵抗は約 $9.7 \Omega \cdot \text{cm}$ であるので、この値と比べると今回得られた値は非常に小さい。これより比抵抗の減少は、残留 Zn 量の減少とも関係していると考えられる。さらに熱処理温度を上昇させ 900 K 以上の温度で熱処理温度を行うと、比抵抗は熱処理温度とともに増加する傾向がみられ、1000 K を超える温度での熱処理後には比抵抗は極めて大きくなり、測定することが不可能であった。この結果より、900 K 以上の熱処理後には、試料中の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの絶縁相の割合が増加していると考えられる。また、Fig.3 において酸素を導入せずに成膜した試料においてみられた 1000 K 以上の熱処理後における飽和磁化の低下も、この絶縁相の増加が原因であると考えられる。

Fig.6 に MR 比の熱処理温度依存性を示した。ここで MR 比は抵抗の最大値を R_{max} 、印加磁場を 5000 Oe としたときの抵抗を R_{5000} として $\text{MR 比} = (R_{\text{max}} - R_{5000}) / R_{5000}$ と定義する。Fig.6 より、MR 比は熱処理温度の上昇とともに増加する傾向が見られ、さらに、酸素を導入して成膜した試料は、酸素を導入せずに成膜した試料に比べて高い MR 比が得られている。この原因としては、酸素を導入して成膜した試料は、酸素を導入せずに成膜した試料に比べ結晶性が良いことや粒界に比較的良好な絶縁相が生成していることが考えられる。また、酸素を導入して成膜した試料において、900 K 以上の温度で熱処理を施した場合、MR 比の上昇率が增大していることが分かる。この上昇率の変化は、Fig.5 と合わせて考察すると、絶縁相の増加が原因であると考えられる。

Fig.7 に、今回作製した試料の中で最も大きい MR 比が得られた試料についての AFM 像を示した。スピネル構造をもつ粒子の平均粒径は X 線回折の半値幅より Scherrer の式を用いて算出したところ、およそ 20 nm 程度であった。この大きさは、ゾルゲル法における値 150 nm^⑥ に比べると小さい。今回得られた MR は、多結晶体における粒界を介したスピン依存トンネル効果に起因する

Fig. 7 AFM image of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin film prepared in oxygen 0.12 Pa and annealed at 953 K.

ものと考えられる。また、Fig.4 を考慮すると Zn の蒸発による Fe_3O_4 の生成の効果も考えられる。一方、酸素を導入しない場合の 873 K における熱処理温度での MR は約 1% であるが、この状態は Fig.4 から考えて Zn 量が十分残存している。したがって、この結果は $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ でも MR が発現していることを示唆している。

Fig.8 に Fig.7 と同試料における MR 曲線を示す。この MR 曲線は 1.8 kOe でヒステリシスが閉じており、Fig.2 の磁化曲線とはほぼ一致しているが、飽和特性は大きく異なっている。これは強磁性グラニューラー型の特徴である。すなわち、MR 測定では磁気モーメントが磁場方向に配向し難い微量の超常磁性粒子間のトンネル抵抗が寄与するが、磁化測定ではそのような量は全体に隠れてしまうため一見飽和しているように見える。MR 比の値は約 4.3% であるが、Fig.5 で示したように、この試料では Zn はほぼ蒸発している。そのため、この MR 比は $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ に起因するものではなく、 Fe_3O_4 に起因するものであると言える。ところで 4.3% という MR 比の値は、これまでに報告されている室温での Fe_3O_4 多結晶薄膜の MR 比 1.7%³⁾ および圧粉体の MR 比 1.2%³⁾ と比べるとかなり大きな値である。これは粒界において比較的良好な絶縁相が形成できたためであると考えられる。

4. まとめ

マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 薄膜について以下の知見を得た。

- ① 673 K 以上の温度で熱処理を施すことによって、スピネル構造への結晶化が十分に進行している。また、成膜時に酸素を導入した試料の方が、673 K における結晶化は進行しているものと考えられる。
- ② 飽和磁化は酸素を導入せずに成膜した試料でおよそ

Fig. 8 MR curve of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ thin film prepared in oxygen 0.12 Pa and annealed at 953 K.

850 K、酸素を導入して成膜した試料でおよそ 650 K の熱処理温度において最大の値を示した。この温度以上の熱処理では飽和磁化の低下が観測され、この原因としては、Zn の蒸発と絶縁相の増加が考えられる。

- ③ MR 比は室温で最大で 4.3% と、比較的大きな値を得た。しかしながら、これを得る条件で作製した試料では Zn はほぼ蒸発しているため、 Fe_3O_4 に起因するものと考えられる。一方、Zn を含有する $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ でも約 1% の TMR が得られた。
- ④ 本研究ではゾルゲル法で得られている TMR は得られなかった。この原因は結晶粒の大きさや絶縁相の厚さ、さらには残留 Zn 量の違いなどにあると考えられる。今後、これらの最適化をはかる必要がある。

文 献

- 1) M. Julliere, Phys. Lett. A **54**, 225 (1975).
- 2) G. Q. Gong, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, V. P. David, Phys. Rev. B, **56** 5096 (1997).
- 3) J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. I. Balcells, F. F. Putris, F. T. Pareker, Appl. Phys. Lett. **72** 734 (1998).
- 4) X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, G. Q. Gong, J. Appl. Phys. **83** 7049 (1998).
- 5) P. Seneor, A. Fert, J. -L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff, A. Vaures, Appl. Phys. Lett. **74** 4017 (1999).
- 6) Hiroshi Matuda, Manabu Takeuchi, Hideaki Adachi, Masayoshi Hiramoto, Nozomu Matsukawa, Akihiro Odagawa, Kentaro Setsune, Hitoshi Sakakima, J.J.A.P. **41** L387 (2002).
- 7) P. Chen, D. Y. Xing, Y. W. Du, J. M. Zhu, D. Feng, Phys. Rev. Lett. **87** 107202-1 (2001).
- 8) Soshin Chikazumi: Physics of Ferromagnetism, vol.1, p.219 (Syokabo, Tokyo 1959).

2002 年 10 月 7 日受理, 2003 年 1 月 17 日採録