

## スパッタFe<sub>30</sub>\_4薄膜における電圧誘起スイッチング

秦, 飛

九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻 : 博士後期課程

能崎, 幸雄

九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

松山, 公秀

九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

<https://doi.org/10.15017/1516052>

---

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 9 (2), pp.85-88, 2004-09-24. 九州大学大学院システム情報科学研究院

バージョン :

権利関係 :

## スパッタ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜における電圧誘起スイッチング

秦 飛\*・能崎幸雄\*\*・松山公秀\*\*

### Electrically Induced Conductivity Switching in Sputtered Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Film

Fei QIN, Yukio NOZAKI and Kimihide MATSUYAMA

(Received June 11, 2004)

**Abstract:** Electric transport properties have been studied for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films with current perpendicular to plane geometry, aiming at development of oxide spintronics devices. Excellent conductivity comparable to a bulk single crystal was attained by optimizing an under layer material and film deposition condition. A novel conductivity switching, up to three orders of magnitude, was observed. The threshold value of electric field for switching and its temperature dependence were investigated.

**Keywords:** Spintronics, Thin film Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Electron transport, Verwey transition

#### 1. はじめに

立方晶逆スピネル構造のフェリ磁性体である Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (マグネタイト) は、種々の酸化物磁性体の中でも特に高いキュリー温度を有し、実用磁性材料として多くの研究がなされている。しかしながら、Verwey 転移として知られる特異な金属-絶縁体転移に代表されるように、その電子状態や電気伝導特性に関しては未解明の問題を多く残している<sup>1)</sup>。近年のバンド計算の結果から、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は伝導に係わる電子のスピンの完全偏極したハーフメタルであることが予測されており<sup>2)</sup>、高い磁気抵抗変化率を実現しうるスピントロニクス材料として注目されている。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を構成材料として、巨大磁気抵抗素子や強磁性トンネル接合素子等のスピントロニクスデバイスを創出するためには、下部電極層上への高品位の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の成長技術の開発と、膜面垂直方向 (CPP: Current Perpendicular to Plane) への電子輸送機構に関する詳細な理解が不可欠である。これまで、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の膜面内方向 (CIP: Current In Plane) の電気伝導特性についての報告はあるが、CPP 伝導に関する研究報告はなされていない。本研究では、高電界の印加が可能な CPP 配置で電気伝導特性を測定した結果、電界により電気伝導度が最大 3 桁にも及び不連続的に変化する一次相転移型のスイッチング現象を見出したので報告する。

#### 2. 実験

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の成膜は RF マグネトロンスパッタリング装置により行い、3 インチ径の焼結 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> をターゲット材に用いた。X 線回折による結晶構造評価と試料振動型磁力計による磁気特性評価から以下のように成膜条件を適正化した。到達真空度は  $6 \times 10^{-7}$  Torr 以上、成膜時基板温度は 573 K、投入電力は 180 W (4.1 W/cm<sup>2</sup>)、Ar 圧は  $6 \times 10^{-3}$  Torr とした。下部電極材料選定のための予備評価実験を Al と Cr/Cu について行ったが、Al は表面酸化によるものと考えられる CPP 抵抗の増大が認められたため、本研究では Cr/Cu を電極材に用いた。Cr 層は基板と Cu の付着力の増強と電極表面の平坦性向上のために用いている。上記の条件で Cr/Cu 上に成膜した Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜 (膜厚 100 nm) の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。標準的な Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末試料で観測される (220), (311), (400), (511) の各ピークが認められ、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の副次相ピークが観測されないことから、作成された薄膜が化学量論的組成を充たしたものであることが示される。X 線回折ピークから評価した格子定数は 0.8462 nm であり、バルク値の 0.8396 nm に比較的近い値となっている<sup>3)</sup>。飽和磁化は 422 emu/cm<sup>3</sup> であり、バルク値 (477 emu/cm<sup>3</sup>) に匹敵する良好な値が得られている<sup>4)</sup>。

作製した CPP 電気伝導評価用素子 (以下、CPP 素子と記す) の構造を Fig. 2 に示す。素子の微細加工は光学露光と Ar イオンミリングにより行った。CPP 伝導部分の層構成は、下部電極層 [Cr (45 nm)/Cu (300 nm)], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 層 (100 nm), 上部電極層 [Cu (300 nm)] の 3 層構造である。電極層間の電氣的絶縁にはスパッタ SiO<sub>2</sub> 膜を用い、直径 5  $\mu$ m のコンタクトホールにより CPP 電流路を

平成 16 年 6 月 11 日 受付

\* 電子デバイス工学専攻博士後期課程

\*\* 電子デバイス工学部門

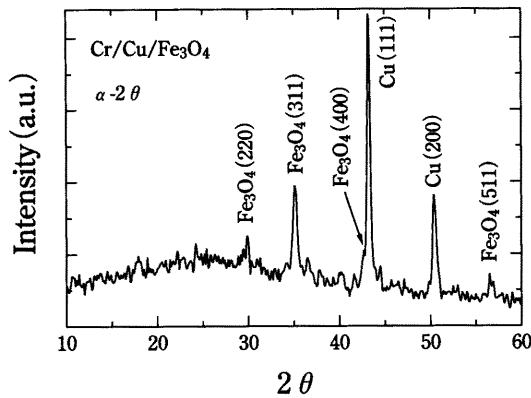


Fig. 1 X-ray diffraction pattern for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films deposited on Cr/Cu underlayer.

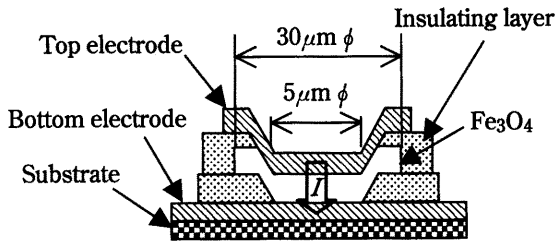


Fig. 2 Schematic configuration of microstructured sample for measurement of transport property in current-perpendicular-to-plane configuration.

形成している。電気伝導測定は直流 4 端子法により行なった。1 × 1 cm<sup>2</sup>の基板の上に同一設計の 6 素子を配し、各素子の電気抵抗測定により標準的な特性の素子を選択したうえで詳細な電気伝導特性評価を行った。比較のため、CIP 伝導評価用素子 (CIP 素子) を MgO 基板上に作製し、CPP 伝導特性との比較を行った。

### 3. 結果と考察

各基板上に作製した 6 素子のうち、欠陥等に起因する異常値を示すものを除いた各素子の伝導率値は、CPP 素子において [12.0, 12.0, 11.9, 11.1 (平均値 11.8)] kΩ<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>, CIP 素子において [2.3, 2.0, 2.0, 1.8, 1.5 (平均値 1.9)] kΩ<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>であった。Fig. 3 に CPP 及び CIP 素子において測定した電気伝導度の温度依存性を log σ - T<sup>-1/4</sup> プロットで示している。CPP 伝導度の値は、CIP 伝導度に比べ著しく大きくなっている。これは、平均電子輸送方向と薄膜結晶粒界面の方向が CPP 伝導では平行となり結晶粒界による電子散乱が低減されたことにより、バルク単結晶試料 (20 kΩ<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>) に匹敵する高い電気伝導度が実現されたものと考えられる<sup>5)</sup>。図に示され

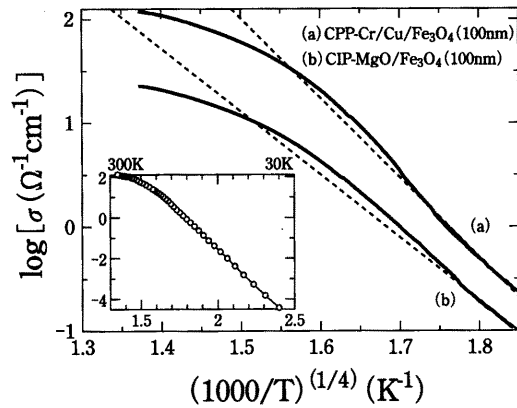


Fig. 3 Temperature dependence of CPP and CIP conductivity for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films, plotted as log σ vs (1000/T)<sup>1/4</sup>.

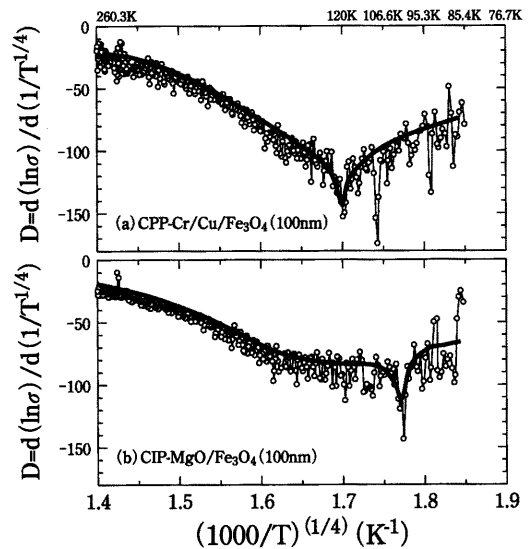


Fig. 4 Comparison of temperature dependences of the derivative  $D=d(\ln\sigma)/d(T^{-1/4})$  for (a) CPP and (b) CIP devices.

る低温領域での log σ と T<sup>-1/4</sup> の直線関係は、局在状態にある電子のホッピング型伝導を示唆している。高温領域では直線関係が徐々に消失し、半金属的伝導に遷移していることから、2次相転移的に電子の局在性が消失する Verwey 転移が生じていることが分かる。2次相転移温度を正確に評価するため、Fig. 3 の結果を  $D=d(\ln\sigma)/d(T^{-1/4})$  と T<sup>-1/4</sup> の関係に再プロットしたものを Fig. 4 に示す。同プロットの極小点が 2次相転移温度を表しており<sup>6)</sup>、図より CPP 伝導と CIP 伝導の転移温度が各々 119 K, 105 K であることが示される。CPP 伝導における転移温度は、バルク単結晶試料について従来報告されている値と一致している<sup>1)</sup>。CIP 伝導では CPP 伝導

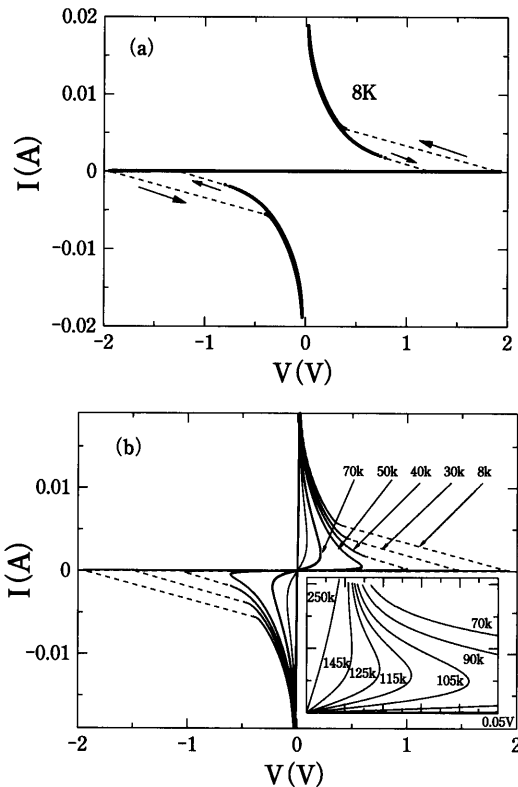


Fig. 5 (a) Conductivity switching in  $V$ - $I$  characteristic measured in CPP configuration. (b) Temperature dependence of switching behavior.

に比べ転移温度が低温側にシフトしているが、これは結晶粒界近傍における不純物の影響によるものと考えられる。このような転移温度の違いからも、CPP伝導においては結晶粒界の影響が低減されていることが推察される。

Fig. 5(a)に低温下(8 K)で測定したCPP伝導の $V$ - $I$ 特性を示す。印加電圧0~1.9 Vの範囲では、電流 $I$ は緩やかな非線形的増大傾向を示す。印加電圧が、1.9 Vを越えると電流値は0.021 mAから5.2 mAへと不連続的に増大する。低抵抗状態では、印加電圧の減少に伴い電流が増大しており、負性抵抗状態を呈している。低抵抗状態下で印加電圧の増加に伴い電流が減少し、電圧値が0.8 Vを越えると電流値は1.8 mAから0.0019 mAへ急激に減少する。電圧印加による抵抗変化は不連続的であり、かつヒステリシスを有することから、1次相転移型の電子状態遷移の発現が示唆される。Fig. 5(b)に示すように $V$ - $I$ 特性は顕著な温度依存性を示しており、温度の上昇に伴いスイッチング電圧が低下する傾向がみとれる。電圧による電気伝導度のスイッチング現象は、TeAsGeSなどのカルコゲナイド系アモルファス半導体においても報告されているが<sup>7)</sup>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のような強相関電子系においてスイッチング現象を確認したのは、本研究

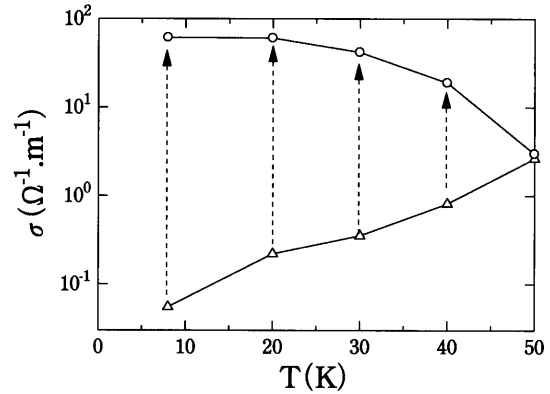


Fig. 6 Temperature dependence of discontinuous conductivity change at switching.

が始めてである。

Fig. 6にスイッチング時の伝導度変化と温度との関係を示す。極低温下(8 K)における伝導度変化は3桁に達するが、温度の上昇に伴い変化割合は減少する。40 K以上の温度では抵抗値変化が連続的であることから、この温度を臨界温度として、スイッチングの機構が1次相転移型から2次相転移型に変化しているものと考えられる。また、130 K以上ではスイッチング現象が消失している。この温度はVerwey温度に近いことから、熱活性的に励起されたキャリアにより電子の局在性が失われ、電圧誘起による相転移が発現しなくなったものと考えられる。

Fig. 7に、高抵抗状態から低抵抗状態へのスイッチング電圧( $V_{swt}$ )の温度依存性を示す。測定は膜厚の異なる3試料について行った。図に示されるように、 $V_{swt}$ の値は温度の上昇と共に減少する。これは、熱的励起と電気的励起の相乗効果としてスイッチングが生じていることを示している。 $V_{swt}$ の値と膜厚の間には相関があり、0 Kへの外挿値では、ほぼ膜厚に比例していることが分かる。この結果から、電気的励起のみによるスイッチングの閾値電界を $2 \times 10^7$  V/m程度と見積もることができる。

上記の実験結果に基づき、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>薄膜における電圧誘起スイッチング現象の発現機構について考察を加える。

Fig. 3の伝導度の温度依存性に示されるように、電気伝導に関与するFeイオンの3d電子はVerwey温度以下では局在化している。一般に、イオン結合性の固体結晶における伝導は、局所的な電気分極(ポーラロン)の形成を介して生じることが知られている。CPP伝導では、薄膜の膜厚方向に電圧を印加しているため電子-格子系に高電界が作用し、ポーラロンの形成が促進されることにより低抵抗状態へのスイッチングが生じたものと考えられる。

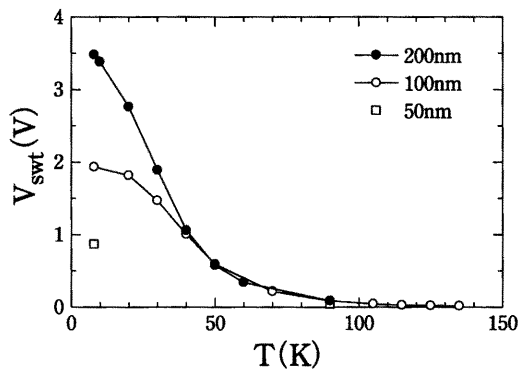


Fig. 7 Temperature dependences of  $V_{swt}$  for various  $Fe_3O_4$  film thicknesses.

#### 4. ま と め

酸化物スピントロニクスデバイスの実現に向けた基礎研究として、 $Fe_3O_4$  薄膜の膜面垂直(CPP)電気伝導特性を評価した。下地電極材料や成膜条件の最適化により、バルク単結晶材料に匹敵する高い電気伝導度を膜厚 100

nm のスパッタ薄膜において実現した。電圧により CPP 伝導度が 3 桁に及び変化するスイッチング現象を見出した。スイッチング現象に関し、試料膜厚に依存しない閾値電界が存在すること、閾値電圧が顕著な温度依存性を示すこと等を明らかにし、これらの実験結果からその発現機構を高電界によるポーラロン形成アシスト効果により説明した。

#### 参 考 文 献

- 1) E. J. W. Verwey, Nature (London) 144, 327 (1939).
- 2) A. Yanase and K. Shiratori, J. Phys. Soc. Jpn. 53, 312 (1984).
- 3) N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Shiratori, *Electronic Conduction in Oxides* (Shokabo, Japan, 1993), pp. 307-310.
- 4) S. Okamoto and K. Kohn, Magnetic Ceramics (Gihodo, Japan, 1985), p.84.
- 5) J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. I. Balcells, F. F. Putris, and F. T. Parker, Appl. Phys. Lett. 72, 734 (1998).
- 6) G. K. Rozenberg, G. R. Hearne, M. P. Pasternak, and P. A. Metcalf, J. M. Honig, Phys. Rev. B 53, 6482 (1996).
- 7) S. R. Ovshinsky and H. Fritzsche, IEEE Trans. on Electron Devices, ED-20, 91 (1973).