

TiO₂ 被覆マグネタイトの磁気抵抗効果

Magneto-resistance effect for TiO₂-coated magnetite

神島謙二*, 須藤崇吏*, 柿崎浩一*, 平塚信之*

Kenji KAMISHIMA, Takafumi SUDO, Koichi KAKIZAKI and Nobuyuki HIRATSUKA

TiO₂-coated Fe₃O₄ samples were prepared by the sol-gel processing. The samples were sintered in vacuum at 1000°C for 2 hours. MR ratio became the maximum of 3.78 % for the 1.54 vol.% TiO₂ sample. The MR ratio is twice as large as that of Fe₃O₄. Also, we have measured temperature (*T*) dependence of resistivity (ρ) for the TiO₂-coated Fe₃O₄ samples, and confirmed that ρ was in proportion to $T^{1/2}$ for the best MR-ratio sample. This suggests that the granular-type tunnel conduction takes place in the system, and that the best MR ratio is caused by the tunnel magneto-resistance effect.

Keywords: Fe₃O₄, TiO₂, composite, tunnel magneto-resistance effect

1.はじめに

近年、微視的な電子そのものが持つ磁化 — スピン — と、その電子の運動と絡ませて応用する「スピントロニクス」の研究が盛んになってきている。その中で、強磁性ハーフメタルの間にナノメートル程度の非常に薄い絶縁層を挟んだ構造の複合材料が注目を集めている¹⁾。Fig.1 に示す通り、強磁性ハーフメタルではスピンの向きに依存してバンド構造が異なり、ある方向のスピンのバンド構造は金属的で、反対向きのスピンのバンド構造は半導体的になっている。

従って、Fig.2 に示す通り、絶縁障壁を挟んだ強磁性ハーフメタルの磁化がお互いに反対向きになっている場合、片方のハーフメタルで伝導バンドに属する電子は、絶縁層を挟んだ向かい側にあるハーフメタルでは

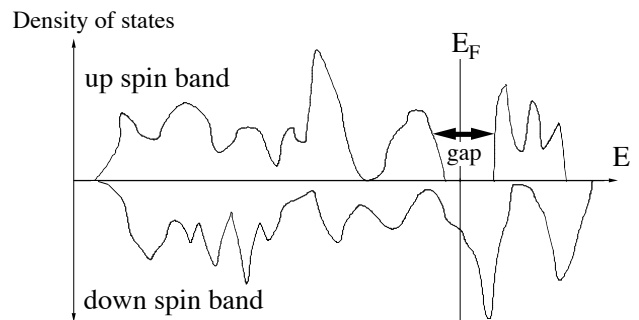


Fig. 1 Density of states for half metal.

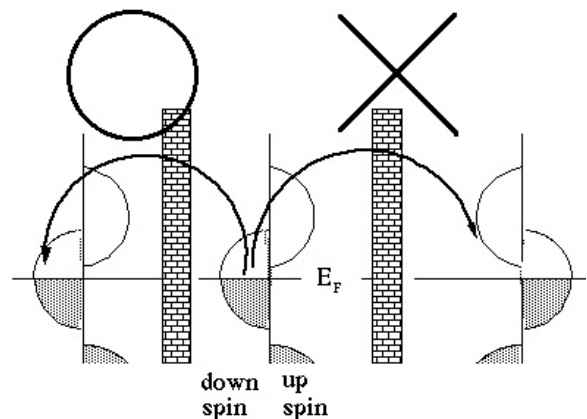


Fig. 2 Mechanism of tunnel magneto-resistance effect.

禁制バンドに属することになる。これにより、片方のハーフメタルの伝導電子がトンネル効果で絶縁障壁を

*埼玉大学 工学部 機能材料工学科

Department of Functional Materials Science,
Faculty of Engineering, Saitama University,
255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama,
Saitama, 338-8570, Japan

(原稿受付日：平成 21 年 4 月 3 日)

通過する事が困難になる。ここに磁場を印加して、絶縁層を挟んだ磁化が同じ方向になると、この食い違いは解消されるため、電気抵抗が大きく減少する。このトンネル磁気抵抗材料は、高感度磁気センサへの応用が考えられる。

バンド計算によると、スピネル型結晶構造の鉄酸化物であるマグネタイト (Fe₃O₄) はハーフメタルであると考えられている²⁾。したがって Fe₃O₄ 粒子に対し、酸化物絶縁体 (TiO₂) を直に被覆し、それを焼結させることにより、グラニューラ型トンネル磁気抵抗材料が得られるものと期待される。

2. 実験方法

試料の作製にあたり、出発原料にマグネタイト Fe₃O₄ を用いた。まず、100 mL のビーカーに溶媒としてエタノール 50 mL、Fe₃O₄ 2.0000 g、チタンテトライソプロポキシド Ti[OCH(CH₃)₂]₄ を Fe₃O₄ に対して、TiO₂ 重量換算して 1~10 % になるように加え、スターラーで攪拌した。30 分後、蒸留水 5 mL を加え、加水分解反応をさせ、被覆処理を行った。反応中の溶液の温度は 25°C とした。反応終了後、溶液をろ過、エタノール洗浄した後、磁気分離した。その後、試料中に残存している H₂O および有機物を除去するため、減圧下 300°C で 2 時間熱処理した。得られた粉体を 10 mm^φ × 2 mm のディスク状に 0.8 ton/cm² で一軸加压成型した。残留の可能性のある有機物を除去するため、減圧下 300°C で 2 時間保持した後、減圧下 1000°C で 2 時間焼成し、焼結体を作製した。MR 測定のため、試料を鏡面状に研磨し、金線を銀ペーストで接着し、減圧下 350°C で 30 分乾燥した。

得られた焼結体の結晶構造は X 線回折法 (XRD) にて同定し、磁化値および保磁力は振動試料型磁力計 (VSM) で測定し、磁気抵抗効果 (MR) は直流四端子法により測定した。

3. 実験結果・考察

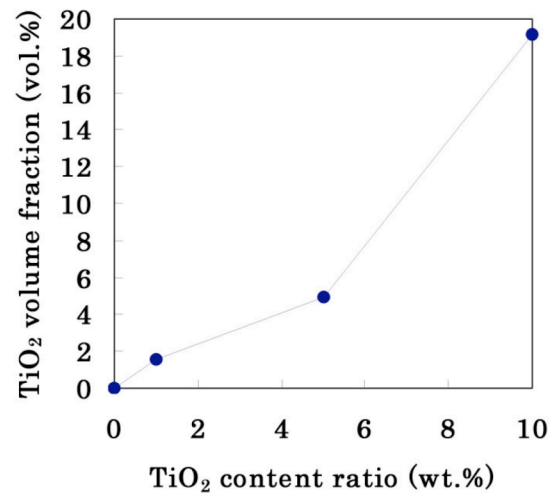


Fig. 3 Initial TiO₂ content ratio versus TiO₂ volume fraction in the final products.

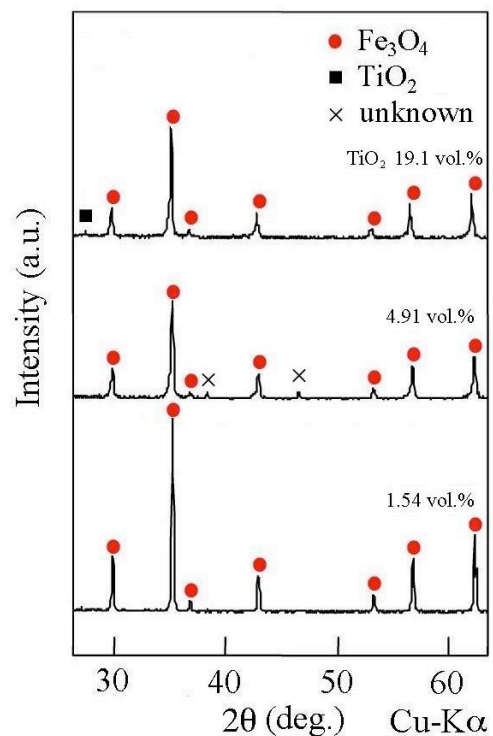


Fig. 4 X-ray diffraction patterns for TiO₂-coated Fe₃O₄ samples.

3.1 結晶相および磁気抵抗

磁化測定を行い、磁化の起源は Fe₃O₄ によると仮定することにより、非磁性 TiO₂ の量を見積もった。見積もられた TiO₂ 被覆量の添加量依存性を Fig. 3 に示す。添加量の増加につれて、TiO₂ 被覆量も増大する。

Fig. 4 に、TiO₂ 被覆量の異なる試料の焼成後の X 線回折図を示す。すべての試料でスピネル相が主相となった。TiO₂ 1.54 vol.% の試料では、TiO₂ のピークは現れなかったため、Fe₃O₄ 粒界に TiO₂ はアモルファス状に

生成しているものと考えられる。TiO₂ 4.91 vol.%の試料においては異相ピークが見られた。TiO₂ 19.1 vol.% の試料において、チタニア (TiO₂) のメインピークが観測され、スピネル相ピークが低角にシフトした。ピークのシフトは Fe₃O₄ に Ti イオンが少し固溶し、Fe₃O₄ ($a=8.396 \text{ \AA}$) よりも格子定数の大きいウルボスピネル (Fe₂TiO₄: $a=8.535 \text{ \AA}$) に近づいたためだと考えられる。

Fig. 5 は、電気抵抗率の TiO₂ 被覆量依存性を示す。1.54 vol.%の被覆により抵抗率は上昇するが、TiO₂ 被覆量が 4.91 vol.%ではあまり変化が見られず、19.1 vol.%になると抵抗率が減少した。19.1 vol.%の試料においては Ti イオンの Fe₃O₄ 粒子への固溶・粒子同士の焼結が起きたものと推測される。

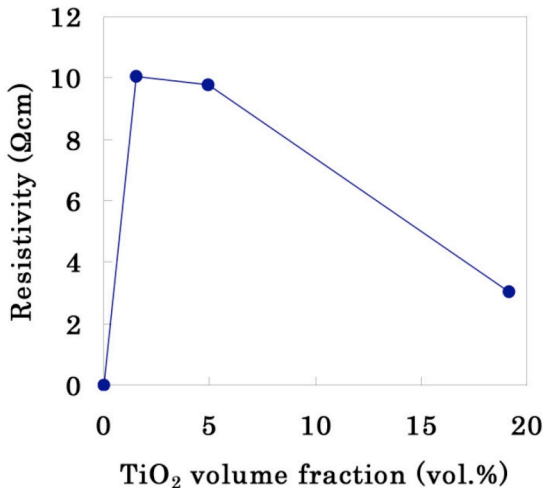


Fig. 5 Room temperature resistivity for TiO₂-coated Fe₃O₄ samples.

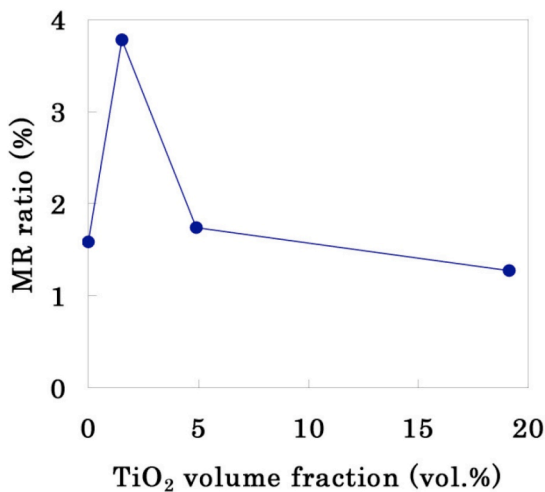


Fig. 6 MR ratio for TiO₂-coated Fe₃O₄ samples.

Fig. 6 は、TiO₂ 被覆 Fe₃O₄ 粒子焼結体の室温における MR 比の TiO₂ 被覆量依存性を示す。TiO₂ 被覆量が 1.54

vol.%の試料の MR 比は 3.78 %となった。TiO₂ 被覆量が 1.54 vol.%の場合、TiO₂ が Fe₃O₄ 粒子間の粒界に存在し、薄い絶縁障壁が形成されたものと考えられる。その後、TiO₂ 被覆量の増大にともない MR 比は急激に減少して、TiO₂ 被覆量が 4.91 vol.%のとき、1.73 %となる。この原因について次節で検討する。

3.2 グラニューラー型トンネル伝導

グラニューラー型トンネル伝導の場合、電気抵抗の温度依存性が特徴的なものになり、シンプルなモデル^{3),4)}で説明しうる。

まずは、1次元で考える。 $x < 0$ で $+x$ 方向に進行している自由粒子 (平面波 e^{ikx}) があると、それが担うエネルギーは $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ である。ここで、 $x = 0 \sim s$ で

ポテンシャル障壁 φ があつたとすると、その領域のシュレディンガー方程式は、

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \psi(x) = (E - \varphi) \psi(x)$$

となる。ここで、ポテンシャル障壁が大きい ($\varphi - E > 0$) とすると、この領域の波動関数の解は

$$\psi(x) = e^{-\kappa x}, \quad \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = \varphi - E$$

$$\therefore \kappa = \frac{\sqrt{2m(\varphi - E)}}{\hbar}$$

ここで、 $x = 0$ の時に上記 $x < 0$ での平面波 e^{ikx} との連続条件を満たす。 $x = s$ では、粒子の存在確率は $|\psi(s)|^2 = e^{-2\kappa s}$ だけ減衰している。ポテンシャル障壁が

十分に大きい ($\varphi - E \gg 0$) 場合は、定数 $\chi = \frac{\sqrt{2m\varphi}}{\hbar}$ で

κ を置き換えても構わないので、 $e^{-2\kappa s}$ だけの減衰が起きると考えてよい。金属粒と粒の間に絶縁障壁があるグラニューラー系では、障壁をトンネルする確率はこの減衰に依存すると考える。

次に、金属粒部分の寄与を考える。半径 r の金属球に電荷 Q を与えたとき、金属球の電位は $\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$

なることが、初等電磁気学により示される。したがって、2つの金属球それぞれに電荷 $\pm Q$ を与えたときの

電位差 E_C は

$$\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{Q}{2\pi\epsilon_0 r} = \frac{Q}{\pi\epsilon_0 d}$$

$$\therefore E_C \propto \frac{1}{d}$$

となる。したがって、帯電エネルギーはグラニューラー金属球の直径 d に反比例する。一方、グラニューラー系は均質な試料になっており、金属粒子の直径 d と、その周りの絶縁障壁の厚み s の空間的存在割合は一定である。従って、

$$\frac{s}{d} = \text{Const}$$

となる。これらをまとめると、帯電エネルギー E_C と絶縁障壁の厚み s との積は一定になる、という仮定を設けることができる。

$$sE_C = A \quad (A \text{ は定数})$$

と書ける。

また、伝導を担うキャリアは、電場によってではなく、熱的に励起されると考える。熱的に励起されたキャリアによる帯電エネルギーを E_C' とする。同じくらしいサイズの金属粒子を考えて、熱励起でプラスマイナスの電荷を帯びて、それぞれ半分ずつそれを担って、その差分が E_C' となる。そのキャリア数は熱活性型で

$$\exp\left(-\frac{E_C'}{k_B T}\right) \text{ に比例する。}$$

以上のような状態にあるときに、弱い電場がかけられて電荷が伝導したときのことを考える。電場に沿って電流は流れるはずだが、2つの制限がかかる。

制限1) 小さい金属粒には伝導しづらい。

これは小さい金属粒の場合は、 $E_C \propto \frac{1}{d}$ より帯電エネルギーが高いから、妥当である。伝導する対象の粒子は大きく（帯電エネルギーは小さく）あって欲しい。

しかし、その一方で次の制限がかかる。

制限2) 帯電エネルギーが小さいと $sE_C = A$ よりバリア厚みが厚くなる。

そうすると、トンネルしづらいということが起きる。各伝導路に依存して帯電エネルギー E_C は決まるが、これらの2つの制限があるせいで E_C' に依存した最適

伝導路に限定される。これに対応したトンネル減衰は $e^{-2\chi s'}$ と記述するのが妥当であろう。そして、この s' は上の前提により $s'E_C = A$ となるはずである。

トータルの障壁厚みが s' となる伝導路の存在割合を $D(s')$ と記載する。これらの因子より、電気伝導度を表現すると、

$$\begin{aligned} \sigma_L &\equiv \int_0^\infty ds' D(s') \exp\left(-2\chi s' - \frac{E_C'}{k_B T}\right) \\ &= \int_0^\infty ds' D(s') \exp\left(-2\chi s' - \frac{A}{s' k_B T}\right) \end{aligned}$$

のようになる。指数内部で s' の極大値になる部分を中心にしてテーラー展開し、その極大値部分 (s_0') を積分の外に出すと（鞍点法）

$$\approx \exp\left(-2\chi s_0' - \frac{A}{s_0' k_B T}\right) \int_0^\infty ds' D(s') \exp\left(O\left((s' - s_0')^2\right)\right)$$

のようになる。極大値 (s_0') を求めると

$$\frac{d}{ds'} \left(-2\chi s' - \frac{A}{s' k_B T}\right) \Big|_{s'=s_0'} = -2\chi + \frac{A}{s_0'^2 k_B T} = 0$$

$$\therefore s_0' = \sqrt{\frac{A}{2\chi k_B T}}$$

となる。したがって、

$$\begin{aligned} \sigma_L &\equiv \exp\left(-2\chi \sqrt{\frac{A}{2\chi k_B T}} - \frac{A}{\sqrt{\frac{A}{2\chi k_B T}} k_B T}\right) \\ &\quad \times \int_0^\infty ds' D(s') \exp\left(O\left((s' - s_0')^2\right)\right) \\ &= \exp\left(-\sqrt{\frac{2\chi A}{k_B T}} - \sqrt{\frac{2\chi A}{k_B T}}\right) \int_0^\infty ds' D(s') \exp\left(O\left((s' - s_0')^2\right)\right) \\ &= \exp\left(-2\sqrt{\frac{2\chi A}{k_B T}}\right) \int_0^\infty ds' D(s') \exp\left(O\left((s' - s_0')^2\right)\right) \end{aligned}$$

となる。ここで χ は定数扱いしても構わないので、

$$\sigma_L \equiv \exp\left(-\text{Const} \sqrt{\frac{1}{T}}\right) \int_0^\infty ds' D(s') \exp\left(O\left((s' - s_0')^2\right)\right)$$

という温度依存性になる。積分よりも、積分の前の定数項（温度には依存）の方が主な効果を与える。

以上より

$$\ln \sigma_L \approx -\text{Const} \cdot T^{-\frac{1}{2}}$$

$$\therefore \ln \rho \propto T^{-\frac{1}{2}}$$

となる。これより、グラニューラー型トンネル伝導かどうかは、抵抗率の温度依存性により推定できる。

そこで、電気抵抗率の温度依存性を測定した。TiO₂被覆量が 1.54 vol.% および 4.91 vol.%の試料の電気抵抗率の温度依存性を Fig.7 に示す。

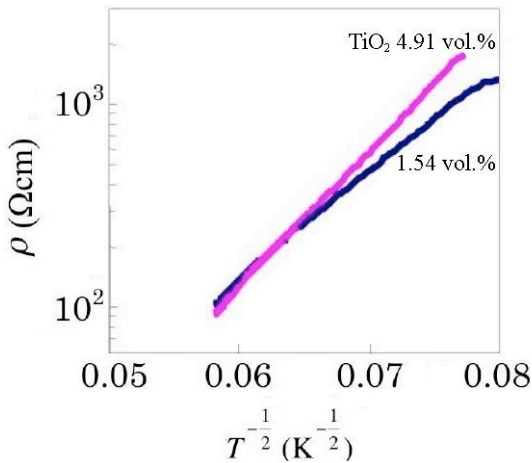


Fig. 7 Temperature dependence of resistivity for TiO₂-coated Fe₃O₄ samples.

どちらの試料も、室温から 150 K 程度まで $\ln T$ が $T^{-1/2}$ に比例する。このことから、TiO₂ 被覆量が 1.54 vol.% および 4.91 vol.%の試料の伝導機構はグラニューラー型トンネル伝導であるものと考えられる。また、その傾きは、TiO₂ 量が 4.91 vol.% の試料の方が大きい。上記モデルでは、ポテンシャル障壁が高く (χ が大きい)、金属粒の直径に比べて障壁の厚みが多い (A が大きい) 場合に、傾きが大きくなるため、実験結果の傾向と矛盾しない。

トンネル伝導性には大差ないが、TiO₂ 被覆量が 1.54 vol.% の試料の方が、4.91 vol.% の試料よりも高い MR 比を示した。Fig.4 に示した通り、TiO₂ 被覆量が 1.54 vol.% の試料では、Fe₃O₄ の X 線回折ピークのみ観測されたが、TiO₂ 被覆量が 4.91 vol.% の試料では異相の生成も確認され、更に TiO₂ 量が増えると Ti イオンの固溶により Fe₃O₄ が Fe₂TiO₄ との混晶に変化した。そのため、TiO₂ 被覆量が多くなると、Fe₃O₄ 部分のハーフメタル性が損なわれ、MR 比が下がったものと考えられる。

4.まとめ

ゾルゲル法によって、TiO₂ で被覆処理を施した Fe₃O₄ 粒子の焼結体を作製し、安定的で均一な絶縁層の形成を試みた。これらの作製した試料の MR 効果を測定するとともに、電気伝導の温度依存性を測定した。それにより伝導機構を推定し、MR 効果に及ぼす影響を検討した。その結果を以下にまとめる。

- ① TiO₂ 被覆量が 1.54 vol.%の Fe₃O₄ 粒子焼結体において、室温における MR 比は 3.78 %となった。これはグラニューラー型のトンネル磁気抵抗効果によるものだと考えられる。
- ② TiO₂ 被覆量が多くなりすぎると、グラニューラー型のトンネル伝導であるにも関わらず、MR 比が下がる。これは Fe₃O₄ のハーフメタル性が損なわれるためであると考えられる。Fe₃O₄ のハーフメタル性を損なわない形でのトンネル障壁の形成について今後さらに検討する必要がある。

参考文献

- 1) Tsymbal, E. Y., Mryasov, O. N., LeClair, P. R., Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions, *Journal of Physics-Condensed Matter*, Vol.15, pp.R109-R142, 2003
- 2) Yanase, A., Hamada, N., Electronic structure in high temperature phase of Fe₃O₄, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.68, pp.1607-1613, 1999
- 3) Sheng, P., Abeles, B., Voltage-Induced Tunneling Condition in Granular Metals at Low Temperatures, *Physical Review Letters*, Vol.28, pp.34-37, 1972
- 4) Sheng, P., Abeles, B., Arie, Y., Hopping Conductivity in Granular Metals, *Physical Review Letters*, Vol.31, pp.44-47, 1973