MnSb グラニューラー構造における室温超巨大磁気抵抗効果

Room-Temperature Extra-huge Magnetoresistance Effect in MnSb Granular Films

秋永広幸・水口将輝・小野寛太*・尾嶋正治*

アトムテクノロジー研究体：融合研、茨城県つくば市東 1-1-4 (〒305-8562)

*東京大学大学院工学系研究科、東京都文京区本郷 7-3-1 (〒113-8656)

H. Akinaga, M. Mizuguchi, K. Ono*, and M. Oshima*

JRCAT-NAIR, 1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8562

*School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(1999 年 10 月 27 日受理、1999 年 12 月 14 日採録)

A huge positive magnetoresistance effect in a relatively low magnetic field (less than 0.5 T) at room temperature was discovered in MnSb granular films. A granular film consisting of nano-scale MnSb clusters was grown on a sulfur-passivated GaAs(001) substrate by molecular beam epitaxy, then covered with an Sb thin layer. The granular film shows magnetic-field-sensitive current-voltage characteristics. When a constant voltage, above the threshold value, is applied to the film, a more than 1000 percent change in the current, which we term a *magnetoresistive switch*, is driven by the magnetoresistance effect. A possible mechanism for the magnetoresistive switch effect is discussed.

Key words: magnetoresistance effect, granular film, MnSb, molecular beam epitaxy, sulfur passivation, GaAs

1. はじめに

強磁性体/非磁性体多層膜構造や、グラニューラー構造において、それらの構造を構成する強磁性体の磁化の相対方向に依存するスピン依存電気伝導である巨大磁気抵抗効果(GMR)が盛んに研究されている¹⁾。また、絶縁体を挟む強磁性体トンネル接合で、トンネル機構を介した磁気抵抗効果(TMR)が発見されたことにより²⁾、これらの磁気抵抗効果の実用化に向けた研究が一層加速された。その一方で、非磁性体として半導体を用いたヘテロ構造の研究も、その特異な磁気抵抗(MR)効果に興味を持たれ研究が続けられている^{3,4)}。ごく最近では、III-V 族半導体 GaAs と磁性体 ErAs とのグラニューラー多層膜において、低温(1.7 K)での現象ではあるが、3 桁もの抵抗変化を伴う MR 効果が報告されており、局在磁気ポーロン伝導の磁場による融解現象として解析が行われている⁵⁾。以上の MR 効果は、いわば物質の組み合わせの妙により発現した効果(Extrinsic MR)である。それに対し、物質固有の性質に起因する MR 効果として、その効果が大きいのが最近注目を集めている材料の一つにマンガン系ペロブスカイト型酸化物がある⁶⁾。磁場印加による金属-絶縁体転移がその巨大な磁気抵抗効果(CMR)の主な起源であるが、CMR 機構は低温及び強磁場を必要とする現象で、室温ではその MR 比が小さくなってしまふ。

我々は、Mn ニクタイト強磁性体化合物と、III-V 族半導体特に GaAs との相性が結晶工学的な観点から良いことに着目し、そのヘテロ構造の作製と物性評価に関する研究を行ってきた。その結果、

MnSb や MnAs のナノサイズクラスターと GaAs とのハイブリッド構造を作製する技術の開発に成功した^{7,8)}。更にごく最近になって、MnSb のナノサイズクラスターを硫黄終端化した GaAs 基板上に作製し、それらのクラスターを Sb のキャップ層で覆ったグラニューラー構造において、室温でほぼ 2 桁もの抵抗変化を伴う超巨大な MR 効果を発見した。この MR 変化は、前述の ErAs:GaAs グラニューラー膜やマンガン系ペロブスカイト酸化物で観測される MR 効果に比べて小さな磁場で駆動する。本論文では、この MR 効果に関する実験結果を詳細に述べる。また、実験結果を整理することにより、この新しい MR 効果の起源について簡単な考察を行う。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法と結晶工学的評価

MnSb は、NiAs 型結晶構造を持ち、その転移温度が 600 K 付近にある強磁性金属である⁹⁾。(001) 及び (111) GaAs 基板上にて、分子線エピタキシー(MBE)法を用いることにより、そのエピタキシャル薄膜を得られることが知られている^{10,11)}。我々は、同じく GaAs 基板上で半導体ナノサイズクラスターを作製する方法として知られている VI 族(本研究では硫黄)終端化法を¹²⁾、この MnSb/GaAs ヘテロ構造に応用し、MnSb のナノサイズクラスターを作製した。その詳細な作製条件は参考文献に記されており⁸⁾、本論文では省略する。

Fig.1 に、磁気輸送現象の測定に使用した試料表面の原子間力顕微鏡(AFM)像と、そのクラスターの高分解能断面透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。作製された MnSb クラスターは平凸型をしており、ほぼ孤立したクラスターが GaAs 基板上に分散していることが AFM 像からわかる。また、この AFM 像と、断面 TEM 像を併せて見ることにより、平凸型クラスターの典型的な底面の直径と高さが、それぞれ約 20 nm、3~5 nm であることがわかる。また、この試料の Sb キャップ層の厚みは、TEM 像からもわかるように約 3 nm である。

2.2 磁気輸送現象測定方法

MBE チャンバー内で Sb キャップされた MnSb グラニューラー薄膜を、大気中に取り出して室温にて磁気輸送現象測定を行った。MnSb グラニューラー膜は、公称比抵抗が $10^7 \Omega \text{cm}$ 以上の半絶縁性 GaAs 基板上に作製されており、この GaAs 基板ごとへき開して試料を作製した。本論文で用いた試料の寸法は、2.5 mm x 8.0 mm である。電流 (I) - 電圧 (V) 特性の磁場依存性は、ゼロ磁場及び 1.5 T

Fig. 1 Nano-scale MnSb clusters grown on a sulfur-passivated GaAs (001) substrate, then covered with an Sb cap layer with a thickness of 3 nm. Transport measurements described in this report were performed on the granular film. (a) Typical high-resolution cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) image. (b) Schematic cross-section. (c) Typical atomic force microscopy (AFM) image. The broken lines connecting the three parts of the figure denote schematic expansion.

のもと、2端子法で測定した。電圧の掃引は1Vおきの階段状に行い、各測定点で約10秒安定を待った後に電流値を読み取った。MRの変化率が非常に大きいため、MR曲線の測定も、定電圧を印加した2端子法で行った。磁場はどちらの場合も試料の表面に対して平行に印加し、またその掃引速度は約0.2 T/minで行った。2端子電極は、Inはんだ、若くはAuペーストを用いて、へき開した試料の長辺方向の両端に作製した。このどちらの電極材料を用い

ても、本論文で示される実験結果に変化はなかった。

3. 実験結果

3.1 磁場中でのI-V測定結果

Fig.2(a)にI-V曲線を示す。”対数表示”した電流値(I)を縦軸にして、その2端子電圧(V)依存性を示してある。磁場を印加していない時には、電圧を0から80Vまで上げていくと、約50Vまではほぼ線形につまりオーミックに電流が増加し、約50V付近でそのオーミックな関係からのジャンプが観測される。ジャンプの前後で電流値が1桁以上も増加しており、この振る舞いは高抵抗状態から低抵抗状態への急激なスイッチとなっていることがわかる。スイッチ後は、下に凸の曲線(電圧の増加の割合よりも電流の増加の割合のほうが大きい)で電流値が増加する。このスイッチング現象にはヒステリシスが観測された。電圧を80Vから0Vに下げる方向では、約35V付近で元の状態にスイッチし、その後はオーミックな関係を保ちながら電流が減少する。このスイッチングは、磁場の印加により消滅する。また、磁場印加時には、50V以下ではほぼオーミックに、50V以上では上に凸の曲線(電圧の増加の割合よりも電流の増加の割合のほうが小さい)で電流値が増加した。この磁場によるスイッチング現象の消滅は、定電圧の元での非常に大きな電流変化とみなすことができる。例えば、80Vの定電圧における電流の変化率を、

$$\Delta I / I(1.5 \text{ T}) = (I(0 \text{ T}) - I(1.5 \text{ T})) / I(1.5 \text{ T}) \quad (1)$$

と定義すると、その値は約3500%にもなった。

3.2 MR測定結果

Fig.2(a)で観測されたスイッチングの現象論的な振る舞いをより明らかにするために、Fig.2(b)及び(c)に典型的な2つの定電圧下において測定したMR曲線を示す。先に述べた磁場の印加による電流値の変化は、低抵抗状態から高抵抗状態への磁場によるスイッチング、即ち正の磁気抵抗効果とみなすことができる。Fig.2(b)及び(c)における縦軸の抵抗は、

$$R(H) = V_{\text{const}} / I(H) \quad (2)$$

として電流値の変化から求めたものである。ここで V_{const} は2端子間の定電圧値である。

Fig.2(c)は、68Vの定電圧におけるその抵抗の磁場依存性を示したものである。磁場の印加により、抵抗値は急激に上昇し、ほぼ0.5Tで飽和した。この抵抗の変化率を、

$$\Delta R / R(0 \text{ T}) = (R(1.5 \text{ T}) - R(0 \text{ T})) / R(0 \text{ T}) \quad (3)$$

と定義すると、その値は約2400%である($\Delta R / R(1.5 \text{ T})$ は約96%)。磁場の印加による抵抗の上昇が始まってそれが飽和するまでの間、MR曲線に細かなスパイクノイズが発生する。このスパ

Fig. 2 Magnetotransport properties of the MnSb granular film observed at room temperature. Magnetic fields are applied parallel to the film plane. (a) Current-voltage (I-V) characteristics. The curves measured under 0 and 1.5 T are represented by solid and broken lines, respectively. The arrows beside the hysteresis indicate the scan direction. Since the curve in the down-scan direction shows less difference, only the curve in the up-scan direction is shown for 1.5 T in the figure. (b) MR curves when a constant voltage of 44 V (in the hysteretic region, shown by the dotted arrow) is applied to the film. The solid arrow beside the curve indicates the sweep direction of the magnetic field. (c) MR curves when a constant voltage of 68 V (shown by the dotted arrow) is applied to the film.

イクノイズの発生の様子は、磁場の掃引速度によって大きく変化することが明らかになっている。現在のところ、MnSb ナノサイズクラスターの磁化の反転過程の揺らぎを反映したものであると解釈している。

定電圧をヒステリシスが観測される電圧領域に固定すると、MR 曲線に非可逆性が現われる。その様子を Fig.2(b)に示した。MR 比は約 400%に減少するが、その磁場に対する感度は上昇し、0.1 T 以下で抵抗の上昇が飽和した。他の Extrinsic-MR 材料と同様に、このグラニューラ薄膜においても磁場感度を制御可能であることが可能であり、電圧と磁場という 2つのスイッチングパラメータを用いて、メモリー効果をも具有させ得ることを示している。また更に、Fig.2(c)に見られる MR 曲線のスパイクノイズが、ヒス

テリシス領域での MR 曲線から消えていることも興味深い。

紙面の都合上実験データを載せられないが、ここで述べておくべき MR 測定結果を 2つ挙げる。(1) I-V 特性で、スイッチングが起きるしきい値電圧以下のオーミックな領域でも、数 10%の正の MR 効果が観測されている (Fig.2(a)参照)。このグラニューラ構造には元来正の MR 効果があって、それがスイッチング現象によって増強されていることが示唆される。(2)試料の磁化特性は室温でソフトであり、自乗した磁化の磁場に対する振る舞いと、 $I(H, V_{\text{const}}=68\text{V})$ の磁場に対する振る舞い (Fig.2(c)参照) とが、良い一致を示す。この実験事実は、このグラニューラ構造で観測された MR 効果が、MnSb クラスターの磁化の相対方向に関係したスピン依存電気伝導であることを端的に示している。

4. 考察

Fig.2(a)に示した I-V 特性は、電圧 (電界) の印加により降伏 (breakdown)した接合が、磁場により復元しているとみなすことも出来るので、我々はこの現象を、磁気抵抗スイッチ効果 (Magnetoresistive switch effect, 以下 MRS 効果)と呼ぶことにした。観測される磁気抵抗の変化が非常に大きく、また III-V 族半導体テクノロジーとの互換性も良いので、有望な磁気抵抗材料として期待される。しかしながら、他の Extrinsic-MR 材料のほとんどが負の MR 効果を示すのに対し、このグラニューラ系はその MR 効果の符号が正であること等、MRS 効果の起源は全く不明である。本節では、本論文に記載できなかった実験データも含めて実験結果を整理し、最も基本的であり、まず初めに解決しなければならない問題として、(1)この磁気輸送現象が起きている伝導路の同定、(2)MRS 効果の機構、について考察を加える。

4.1 磁気輸送現象が起きている部位はどこか

この問題を解くにあたって示唆に富んでいると思われる実験結果と、その簡単な補足説明を列記する。

- (1) 観測される MRS 効果は、グラニューラ薄膜の構造に非常に敏感であった。たとえ MnSb の蒸着量が同じでも、AFM 等によりクラスターが接触した様子が支配的に観られるような薄膜では、その抵抗値が 3~4 桁も小さくなり、更にその MR 効果は、バルクの MnSb で観測される異方性 MR 効果と同様になる。
- (2) バルクの Sb は半金属であるが、このグラニューラ構造における Sb キャップ層のみの抵抗は、ほぼ絶縁性であった。Fig.1(a)の TEM 像からも示唆されるように、Sb キャップ層はアモルファス若くは多結晶状になっており、Sb の酸化が起きている可能性がある。Sb を超薄膜にしたときに起きる金属-非金属転移の寄与も考慮しなければならない。
- (3) キャップ層の材料は、Sb であることが必要条件ではない。キャップ層も GaAs にしたグラニューラ膜で、同様な MRS 効果が観測されることを確認した。

以上の実験結果より、MRS 効果が生じている伝導路として考

えられる1つの可能性は、MnSb 金属クラスター (M) と非金属化したキャップ層 (NM) からなる M/NM/M/NM/M... 接合である。その他にも、金属/半導体界面の局在準位を介した2次元伝導パスも伝導路の候補として考えられる。しかしながら、GaAs 表面を硫黄終端化していることから局在準位の密度は低いことが予想されるので、金属/半導体界面2次元伝導パスが、この系における MRS 効果の主な伝導路であるとは考えていない。

4.2 MRS 効果の機構

MRS 効果のメカニズムを議論する上で、オーミック領域で観測されている数10%の正のMR効果と、しきい値電圧以上で観測される1000%以上の正のMR効果とは、まずは分けて考えるべきだと思われる。しかしながらそのどちらにしても、磁場の印加によって実効的にM/NM障壁が高く(強く)なるのは何故かを明らかにすることが鍵となる。本論文で主に論じた後者のMR効果について、その現象を整理しておく以下ようになる。

- (1) あるしきい値電圧以上で、グラニュー膜が、(オーミックである)高抵抗状態から、低抵抗状態へスイッチする。
- (2) 磁場を印加することにより、低抵抗状態から高抵抗状態へ戻る。
- (3) しきい値電圧を、クラスターの(線)密度で均等割りすると、クラスター1つ当たりのしきい値は非常に小さい。

正のMR効果を生む一つの可能性として、非金属化したSbキャップ層にMnが拡散しているならば、そのMn不純物を介したMnSbクラスター間のトンネル過程を考えることが出来る。Mn不純物が孤立した3d⁵ハイスピン状態にあって、かつそのd電子状態がトンネル過程に寄与を持つならば、スピンの反転を必要とする、いわばスピンプロックード状態が磁場を印加することにより出現する可能性がある¹³⁾。この効果が、グラニュー薄膜試料全体としてI-V特性がオーミックにみえる領域での、正のMR効果の起源の有力な候補であると考えている。

しきい値電圧以上で観測されるMRS効果におけるスイッチング現象と、そのI-Vカーブの振る舞い(3.1節参照)は、アモルファス半導体で観測されているスイッチング現象(以下Ovshinsky-Switch効果)と非常に良く似ている¹⁴⁾。このOvshinsky-Switch効果を説明するためのモデルは数多く提唱されているが、現在でも最終的結論が得られていないようである。またOvshinsky-Switch効果に対する磁場の効果も我々の知る範囲では報告がない。しかしながら、低抵抗状態(ON状態)におけるキャリアの雪崩的な伝導が、前述のスピンプロックード効果が振動となって阻害され、結果として磁場の印加により高抵抗状態(OFF状態)へ切り替えられるといった描像を考えることも可能である。現在、このスピンプロックード効果及びOvshinsky-Switch効果との類似性を検証するための実験が進行中である。

5. まとめ

硫黄終端化したGaAs基板にナノメートルサイズのMnSbクラスターを作製し、更にそのクラスターをSbでキャップしたグラ

ニューラ薄膜において、室温で、磁場の印加により非常に大きく変化するI-V特性(非線形磁気伝導現象)を発見した。この効果を、磁気抵抗スイッチ効果と名付けた。このグラニュー構造は、比較的低い磁場にて1000%を超える正の磁気抵抗効果を示す、新しいカテゴリーの磁気抵抗材料である。

謝辞 実験データの解釈に関して、第23回日本応用磁気学会学術講演会において多数の方からご議論いただいた。特に、名古屋大学の井上順一郎教授、東京農工大学の佐藤勝昭教授に感謝いたします。また、Ovshinsky-Switch効果について有益なご議論を頂いた、JRCAT:融合研の田中一宜博士に感謝いたします。本研究は、産業技術融合領域研究所と技術研究組合オングストロームテクノロジー研究機構(新エネルギー・産業技術開発機構からの受託)が共同で、アトムテクノロジー研究体に行ったものである。

文 献

- 1) A. Fert and P. Bruno: Ultrathin magnetic structures II, edited by B. Heinrich and J. A. C. Bland, p. 82 (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- 2) T. Miyazaki and N. Tezuka: *J. Magn. Magn. Mater.*, **139** L231 (1995).
- 3) 柚須圭一郎、斉藤好昭、猪俣浩一郎: 日本応用磁気学会誌, **19**, 373 (1995).
- 4) W. Van Roy, 秋永広幸、宮西晋太郎、郭立信、朝光敦、田中一宜: 日本応用磁気学会誌, **21**, 887 (1997).
- 5) D. R. Schmid, A. G. Petukhov, M. Foygel, J. P. Ibbetson, and S. J. Allen: *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 823 (1999).
- 6) S. Jin, T. H. Tiedel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen: *Science* **264**, 413 (1994).
- 7) H. Akinaga, J. De Boeck, G. Borghs, S. Miyanishi, A. Asamitsu, W. Van Roy, Y. Tomioka, and L. H. Kuo: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3368 (1998).
- 8) K. Ono, M. Mizuguchi, T. Uragami, T. Mano, H. Fujioka, M. Oshima, M. Tanaka, and Y. Watanabe: *J. Magn. Soc. Japan*, **23**, 691 (1999).
- 9) K. Adachi and S. Ogawa: Landolt-Bornstein New Series III/27a, edited by H. P. J. Wijn, p. 148 (Springer, Berlin, 1988).
- 10) S. Miyanishi, H. Akinaga, and K. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2890 (1996).
- 11) H. Akinaga, S. Miyanishi, W. Van Roy, and L. H. Kuo: *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2472 (1997).
- 12) Y. Watanabe, T. Scimeca, F. Maeda, and M. Oshima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 698 (1993).
- 13) 井上順一郎: 日本応用磁気学会誌, **22**, 84 (1998).
- 14) N. F. Mott and E. A. Davis: Electronic Processes in Non-crystalline Materials, p. 507 (Clarendon Press, Oxford, 1979).