最も高い磁気抵抗効果を示す Mn 系 ペロブスカイト型酸化物

竹 田 英 樹* 郭 俊 清**
風 間 典 昭*** 立 木 昌****

1. はじめに

近年、巨大磁気抵抗 (Giant MagnetoResistance, GMR) 効果の発見を契機として⁽¹⁾, グラニューラー型 GMR 効果⁽²⁾⁽³⁾ など様々な磁気抵抗効果の研究が行われている。ここで、磁気抵抗 (MagnetoResistance, MR) 効果とは外部磁界により電気抵抗が変化する現象であり、磁性と伝導が深く関わった効果である。したがって、大小を問わなければあらゆる導電体で MR 効果は存在し、この中で有用なものは MR ヘッド (Fe-Ni 合金), MR 素子 (化合物半導体 InSe) として利用されている。表 1 は各 MR 効果の大きさ (MR 比) の一例である。ここに示すように、金属人工格子 GMR 効果は、通常の強磁性金属の MR 効果に比べ桁大きい。この GMR よりも大きな MR 効果を示すものとして、超伝導体 (正の磁気抵抗効果) や金属-絶縁体 (M-I) 転移を示す強磁性酸化物など、相転移を伴うものがある。特に、強磁性を示すペロブスカイト型 Mn 酸化物で、電気抵抗の変化が数桁にも及ぶ MR 効果が報告され⁽⁴⁾, 注目されている。これは、GMR 効果よりも大きいことから、CMR (Colossal MagnetoResistance) 効果と呼ばれている。

本稿では、「最も大きな磁気抵抗効果」を示す材料として、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の CMR 効果を取り上げ、最近の研究およびその限界について紹介する。

表 1 大きな磁気抵抗効果を示す材料の一例。

	特性	室温 MR 比	(低温 MR 比)
従来型			
化合物半導体	+	> 数百% (磁界に比例)	—
AMR (Fe-Co)	—	2~6%	—
GMR			
人工格子型 CIP	—	~75%	~150% (4.2 K)
CPP	—	—	~170% (4.2 K)
グラニューラー型	—	~30%	~80% (4.2 K)
トンネル型	—	~20%	—
相転移型			
Fe-Rh	—	~5%	—
Mn 系ペロブスカイト	—	~1000%	> 10 ¹⁰ % (4.2 K)
超伝導	+	—	無限大 (~T _c)

特性: + (—) は正 (負) の磁気抵抗効果で磁界により電気抵抗が増加 (減少)。

2. ペロブスカイト型 Mn 酸化物の CMR 効果

ここで、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の CMR 効果について、簡単に述べる。LaMnO₃ は超交換相互作用 (super exchange) により反強磁性の絶縁体であるが、3 価の La を Ca などの 2 価元素で置換していくと強磁性金属となる。図 1(a), (b) に示すように La³⁺ を Ca²⁺ で置換し、一部の Mn³⁺ を Mn⁴⁺ とすることで伝導電子の準位が空き、電子は飛び移り易くなる。この時、近接の Mn⁴⁺ に飛び移る電子

* YKK (株) 仙台金属材料研究所副主事 (〒938-33 宮城県黒川郡富谷町明石字下桜ノ木38)

** 金属材料技術研究所 STA フェロー

*** YKK (株) 仙台金属材料研究所所長

**** 金属材料技術研究所客員研究官

Colossal Magnetoresistance Effect in Perovskite-type ReMnO₃; Hideki Takeda*, Jun Qing Guo**, Noriaki S. Kazama***, Masashi Tachiki**** (*,***Sendai Institute of Material Science and Technology YKK Corporation, Tomiya, Miyagi. **,****National Institute for Metals, Tsukuba)

Keywords: colossal magnetoresistance effect, laser ablation, giant magnetoresistance effect, metal-insulator transition, crystal structure, perovskite, LaMnO₃, deposition condition thin film

1996年8月8日受理

図1 局在スピンの伝導電子、温度、磁界と抵抗の関係⁽⁵⁾(局在スピンの方向が揃っていると伝導電子が移動しやすい)。

はスピンを保存し、Mnの3d電子はHund則(伝導電子のスピンと局在スピンの方向が揃った方が安定)にしたがう。このことから、図1(b)のように、伝導電子を介してMnの局在スピンは同じ方向を取り、強磁性を示すことになる。これは2重交換相互作用(double exchange)としてよく知られている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

CMR効果は、この強磁性体のキュリー温度 T_c 近傍で得られている。 T_c 以上の常磁性状態では、図1(c)に示すように $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ のMnの局在スピンの方向はランダムである。したがって、 Mn^{3+} の局在スピンとその最近接の Mn^{4+} の局在スピンの方向が異なるため、先述のHund則により Mn^{3+} の伝導電子は Mn^{4+} の空の伝導電子の準位へ飛び移りにくく、この化合物は半導体的で高い抵抗を示す。この常磁性状態に外部磁界を与え、局在スピンの方向を揃える(強磁性状態にする)と、図1(d)に示すように Mn^{3+} の伝導電子は Mn^{4+} へ飛び移り易くなり、金属的な低い抵抗を示す。

このようにペロブスカイト型Mn酸化物では、伝導電子と局在スピンのHund則を介して強く相関しているために、磁界の印加で、電気抵抗が何桁も変化して半導体から金属になる。例えば、 T_c が室温近傍の材料では、1000%を超える

MR効果が得られ、低温(~ 100 K)では、抵抗が10桁以上変化する⁽⁷⁾。また、 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ⁽⁸⁾や $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ⁽⁹⁾など、薄膜でも100000%を超える大きなMR効果が低温(77 K)で得られている。

ここで、CMR効果を、 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜のMR効果で説明する。

3. 薄膜のCMR効果

組成は、結晶構造が立方晶で、磁気的性質、電気的性質の組成依存性が少ない⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ とし、成膜には、レーザーアブレーション法(レーザー:波長193 nm, パルス20 Hz, エネルギー密度 $10 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}/\text{pulse}$)を用いた。これは、パルスレーザーを照射することで、材料が剥離もしくは蒸発し、成膜される方法である。基板は、格子定数が $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ と近い単結晶 $\text{LaAlO}_3(001)$ を、1023 Kに加熱して用いた。成膜後、大気圧酸素中で1173 K, 1.8 ksの熱処理を行った。 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜は、ほぼ仕込みの組成であり、成膜酸素圧、基板温度によらず(001)に配向した。また、図2に示すように成膜酸素圧が高くなるにしたがい、薄膜の(004)回折線は焼結体のそれより低角側へ移動した。これは酸素欠損によるものと考えられる⁽¹²⁾。さらに、図3の高分解能断面TEM像に示すように、薄膜は単結晶基板と界面で整合性を保っており、エピタキシャル成長していることが分かる。ここで、基板と膜の格子定数の差(薄膜の格子定数0.7740 nm(0.3870 nm)、基板の格子定数0.3792 nm)による歪みは、薄膜中で数10 nmにわたり緩和されている。このような薄膜のMR比の温度依存性を図4に示す。成膜酸素圧が40 Paから93 Paへ高くなるにしたがい、MR比が最大を示す温度(T_{MRMAX})は低くなり、MR比は大きな

図2 各成膜酸素圧における $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜のX線回折パターン。(基板: $\text{LaAlO}_3(001)$, 基板温度:1023 K)。

図3 成膜酸素圧 93 Pa, 基板温度 1023 K で成膜した $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜と LaAlO_3 基板との界面の高分解 TEM 像と制限視野電子線回折パターン.

値(最大4000000%)を示した. T_{MRMAX} はキュリー温度(T_c)近傍に対応する⁽¹³⁾ことから, 成膜酸素圧が高くなると T_c は低下した. これは, 高い成膜酸素圧での成膜速度が低下することで酸素欠損が増加し, Mn^{4+} の割合($\text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$)が0.33(La^{3+} を Ca^{2+} に置換した比率に相当)から減少することによって, T_c が低下したと考えられる⁽⁵⁾. 93 Pa で成膜した薄膜の 85 K での MR 比の磁界依存性は, 図5に示すように約 2 T で電気抵抗は5%以下にまで減少した. ただし, 挿図で示すように減少傾向は指数関数的で, 5.5 T まで単調に減少し続けた. これは 5.5 T の磁界でも, 常磁性状態あるいは反強磁性的な Mn の磁化配列を, 十分に強磁性配列にできないためと考えられる.

以上のように, CMR 効果は T_c が低温になるにしたがい大きくなり, 電気抵抗は数 T 以上の強磁界でも変化し続け, 飽和しない.

図4 各成膜酸素圧で成膜した $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜の外部磁界 5.5 T での MR 比の温度依存性. $\text{MR 比}(\%) = \{\rho(0 \text{ T}) - \rho(5.5 \text{ T})\} / \rho(5.5 \text{ T}) \times 100$ ($\rho(0 \text{ T})$: 無磁界中, $\rho(5.5 \text{ T})$: 5.5 T での比抵抗).

図5 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜(成膜酸素圧 93 Pa, 基板 $\text{LaAlO}_3(001)$, 1023 K) の 85 K での MR 比の磁界依存性(最大外部磁界 5.5 T).

4. CMR 効果の限界

上述のように, CMR 効果は数百万%以上と大きな抵抗変化を示す一方, 低温で数 T の強磁界を必要とする. これは既述のように, T_c 近傍の常磁性状態(もしくは反強磁性状態など)を磁界で強磁性状態にすることで, 抵抗減少が得られることに起因している. J. E. Núñez-Regueiro らの現象論モデルを用いると, CMR 効果を示す材料の電気抵抗率 ρ は, 以下のように記述される⁽¹⁴⁾.

$$\rho = 1 / \{ \alpha [M/M_s]^2 + \beta \exp(-E_0/kT) \} \quad (1)$$

(α, β : 温度に依存しない正の定数, M_s : 飽和磁化, E_0 : 活性化エネルギー)

$$m(b, t) = B_J(3J/(J+1) \cdot (m+b)/t) \quad (2)$$

($m=M/M_s$, $t=T/T_c$, $b=B/(\lambda \cdot M_s)$, $g=2$, $\lambda=T_c/Ng^2\mu_B^2 J(J+1)/3k_B$, $B_J(x)$: Brillouin 関数, J : 磁性イオンの全角運動量, N : 磁性イオンの密度, μ_B : ボーア磁子)

式(1)の分母の第1項は、隣り合う Mn の局在スピンの方向が揃うことで、電子が動きやすくなる 2 重交換相互作用による伝導に対応し、第2項は、熱励起に伴い伝導度が高くなる半導体の伝導に対応している。式(2)は平均磁場理論から得られる規格化された磁化である⁽¹⁵⁾。式(1)および(2)から求めた、規格化された磁化 m および抵抗 r の温度($t=T/T_c$)依存性を、図 6(a), (b)に示した。ここで磁界 b は 0 から 0.1 まで変化させた。これから、磁界 b を強くするにしたがい、磁化 m は大きく、電気抵抗 r は T_c 近傍で小さくなり、CMR 効果を定性的に説明できる。図 7 は La(Ca)MnO₃ 薄膜⁽⁴⁾の、磁界 1.5 T での磁化 M と、磁界 0 T, 1.5 T での電気抵抗率 ρ に対し、式(1)および(2)をフィッティングさせた結果である。ここで点線と実線は、 $\alpha=23500 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, $\beta=25000 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, $T_c=232 \text{ K}$, $E_0/k=795 \text{ K}$, $J=1.83$, $M_s=0.44 \text{ T}$ として計算した結果である。磁界 1.5 T 中での実験とモデルとの不一致は、図 3 の断面 TEM 像で示した、歪みや酸素欠損など、不均質な薄膜構造に起因すると考えられる。均質な単結晶 La_{0.65}(Pb/Ca)_{0.35}MnO₃⁽¹⁶⁾では、 $T_c=305 \text{ K}$, $M_s=0.9 \text{ T}$, $E_0/k=770 \text{ K}$, $J=1.83$, $\alpha=170000 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, $\beta=39000 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ とすることで実験結果によく一致する。このように、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の電気抵抗および磁化の温度依存性は、このモデルでよく説明される。ここで、CMR 効果の抵抗減少は、 T_c 近傍で局在磁化を揃えること、言い換えれば、磁化飽和をさせることで得られる。したがって、このモデルで磁化の飽和に必要な磁界を求めると、 T_c が室温の場合、10 T 以上となる。

以上のことから、 10^{-3} T の低磁界で用いられる MR ヘッドや磁気センサーへの応用を考えた場合、Mn 系ペロブスカイト型酸化物の CMR 効果を適用することは困難であるといえる。しかしながら、このような CMR 効果の限界を克服するために、室温、低磁界で大きな MR 効果を得る試みも進められている。その 1 つとして、単結晶 (La, Pr, Sm, Nd)_{0.5}(Ca, Sr)_{0.5}MnO₃ で、構造制御、価数制御を行うことで、低磁界で大きな MR 効果が得られている⁽¹⁷⁾。図 8(a) (b) は単結晶 (Nd_{0.063}Sm_{0.937})_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ の各磁界での電気抵抗率の温度依存性と、各温度での抵抗変化率の磁界依存性である。図 8(a) に示すように、 $T_c=113 \text{ K}$ で電気抵抗の温度変化は非常に大きく、図 8(b) に示すように 115 K では 1 T 以下の低磁界で 3 桁以上、電気抵抗が変化する。また図 9 に示すように、La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 薄膜を柱状の軟磁性体 (Mn, Zn)Fe₂O₄ で挟んだサンドイッチ構造にすることで、低磁界

図 6 T_c で規格化された温度 $t (= T/T_c)$ に対する (a) 磁化 $m (= M(B, T)/M_s)$, (b) 電気抵抗 $r (= 1/[m^2 + \exp(-2.5/t)])$. 磁界 $b (= B/\lambda M_s)$ は 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 と変化させた⁽¹⁴⁾.

図 7 (LaCa)MnO₃ 薄膜の電気抵抗 ρ と磁化 M の温度依存性⁽¹⁴⁾.
○: 磁界 1.5 T 中の磁化 M .
□: 磁界 0 での電気抵抗率.
△: 磁界 1.5 T 中の電気抵抗率.
実線: 式(1)で電気抵抗率をフィッティング.
破線: 式(2)で磁化 M をフィッティング.

図 8 (Nd_{0.063}Sm_{0.937})_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 単結晶 $T_c=113 \text{ K}$ の (a) 各外部磁界に対する電気抵抗率の温度依存性, (b) 各温度における電気抵抗変化率の磁界依存性⁽¹⁷⁾.

図9 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 単結晶を $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 焼結体で挟み込んだサンドイッチ構造の電気抵抗の磁界依存性⁽¹⁸⁾.

での抵抗変化率 ($\Delta\rho/\Delta H$) は100倍以上大きくなる⁽¹⁸⁾.

このように、CMR 効果は温度や感度に限界はあるが、構造制御などにより、室温、低磁界でも大きな MR 効果を得る可能性が示されている。

5. お わ り に

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は、1950年代から40年以上も研究され、基本的な性質は数多く報告されている⁽¹⁹⁾。この材料が現在注目されているのは、CMR 効果を示すことだけでなく、ペロブスカイト構造が組成や元素の置換、酸素欠損に対して安定で、物質設計、並びにデバイス設計の可能性を持っているためである。この背景には、1987年の Cu 系酸化物超伝導体の発見以降における、酸化物材料の理論や作製方法、作製装置、評価方法などの著しい発展がある。良質の単結晶が作製されることで、物質設計に必要なデータが得られ、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法やレーザーアブレーション法など酸化物成膜技術の発展により、超伝導体薄膜⁽²⁰⁾や誘電体薄膜⁽²¹⁾⁽²²⁾、磁性薄膜⁽²³⁾で人工格子膜など原子レベルの制御が可能となってきている。

このような構造制御技術を用いることで、室温低磁界で CMR 効果が得られ、さらには「酸化物エレクトロニクス」⁽²⁰⁾材料として新しい展開が開けることを期待したい。

本稿で示した実験結果は、東北大学工学部 深道明教授、および研究室の方々の多大なご助力を頂きました。

文 献

- (1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas: Phys. Rev. Lett., **61**(1988), 2472.
- (2) J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien: Phys. Rev. Lett., **68**(1992), 3749.
- (3) A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten and G. Thomas: Phys. Rev. Lett., **68**(1992), 3745.
- (4) S. Jin, T. H. T. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen: Science, **264**(1994), 413.
- (5) G. H. Jonker and J. H. Van Santen: Physica, **16**(1950), 337.
- (6) P.-G. De Gennes: Phys. Rev., **118**(1960), 141.
- (7) Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura: Phys. Rev., **B53**(1996), R1689.
- (8) M. McCormack, S. Jin, T. H. Teifel, R. M. Fleming, Julia M. Phillips and R. Ramesh: Appl. Phys. Lett., **64**(1994), 3045.
- (9) G. C. Xiong, Q. Li, H. L. Ju, R. L. Greene and T. Venkatesan: Appl. Phys. Lett., **66**(1995), 1689.
- (10) E. O. Wollan, W. C. Koehler: Phys. Rev., **100**(1955), 545.
- (11) G. H. Jonker: Physica, **22**(1956), 707.
- (12) H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng, Qi Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan and R. L. Greene: Phys. Rev. B, **51**(1995), 6143.
- (13) P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao and S.-W. Cheong: Phys. Rev. Lett., **75**(1995), 3336.
- (14) J. E. Nùñez-Regueiro and A. M. Kadin: Appl. Phys. Lett., **68**(1996), 2747.
- (15) C. Kittel: 固体物理学入門, 第6版, (1988).
- (16) J. Z. Sun, L. Krusin-Elbaum, S. S. S. Parkin and Gang Xiao: Appl. Phys. Lett., **67**(1995), 2726.
- (17) Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo and M. Kasai: J. Appl. Phys., **79**(1996), 5288.
- (18) H. Y. Hwang, S.-W. Cheong and B. Batlogg: Appl. Phys. Lett., **68**(1996), 3494.
- (19) Landolt-Bornstein New Series III/4a(1970), III/12a(1978).
- (20) 鯉沼秀臣: 日経サイエンス, **25**(8) (1995), 20.
- (21) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Science, **266**(1994), 1540.
- (22) H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai and M. Okuyama: Jpn J. Appl. Phys., **34**(1995), 544.
- (23) 寺島孝仁, 坂東尚周: 固体物理, **25**(1990), 984.