酸化物巨大磁気抵抗薄膜の作製とその応用

中野 耕太郎*, 山崎 陽太郎*

Materials and Applications of Colossal Magnetoresistive Thin Films

Kotaro NAKANO* and Yohtaro YAMAZAKI*

Key Words : Colossal Magnetoresistance, Magnetic Recording, MR Head, Magnetic Thin Film, Perovskite Manganite

MRヘッドの使用による磁気記録の高密度化が進んでいる。本稿では次世代MR材料として期待の大きいペロブスカイトMn酸化物を取り上げ、そのMR発現機構と薄膜作製の現状、今後の展開について解説する。

1. はじめに

ハードディスクドライブは、近年、ソフトウェアの機能の充実に伴い大容量化が求められている。その要求に応えるために、記録情報を読み出す再生ヘッドにおいては、磁気抵抗効果(Magnetoresistance effect, 以下MR効果)を利用したMRヘッドが注目を浴びている。MR効果とは、外部の磁場によって電気抵抗が変化する現象を指す。従来のインダクティブヘッドのように磁場変化による誘導起電力で再生するのではなく、MRヘッドは磁場をMR効果によって抵抗値として検出し、情報の読み出しを行う。現在MRヘッドを使用することによって、ハードディスクの高密度化(小型かつ大容量化)とヘッドの高出力化が推し進められている。

MR材料としては、初めはパーマロイが用いられ、磁化と電流の異方性に基づく磁気抵抗(Anisotropic MR, AMR)効果を利用したヘッドが

実用化された。その後、金属人工格子やスピンバルブ膜、金属グラニューラ膜などによる巨大磁気抵抗(Giant MR, GMR)効果が見出され、最近になって一部実用化が始まっている。

本稿はこれら金属材料によるMRとは異なる、酸化物による巨大磁気抵抗効果を取り上げる。ここで述べる物質群はキュリー温度(強磁性転移温度, T_c)の近傍でGMRよりもさらに巨大なMR効果を示す。GMRと区別するためにCMR(Colossal MR, 超巨大磁気抵抗効果)と呼ばれており¹⁾、次々世代のMR材料の候補として期待されている。

2. ペロブスカイトMn酸化物の物性

2.1 ペロブスカイトMn酸化物

本稿で述べる物質は、 $R_{1-x}A_xMnO_3$ (RはLa, Pr, Ndなどの希土類3価イオン, AはCa, Sr, Ba, Pbなど2価イオン)で表わされるペロブスカイト構造、およびその類似構造を持つMn酸化物である(図1)。代表的なものとしては $LaMnO_3$ を母体とし、2価イオンをドーブした、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO)および $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (LCMO)がある。この物質系は、反強磁性・絶縁体である母体結晶に2価イオンをドーブするこ

*東京工業大学 大学院 総合理工学研究科 (〒226-8502 神奈川県横浜市緑区長津田町4259)

Interdisciplinary Graduate School of Sci. and Eng.,
Tokyo Inst. of Tech. (4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku,
Yokohama-shi, Kanagawa 226-8502)

とによって強磁性・金属的伝導性が発現し、古く(1950年代)から磁性と電気伝導に関する物性研究が行われてきた^{2)~4)}。しかしCMR自体が詳細に研究されはじめたのは近年のことである。1995年にはJinらが $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ を薄膜で作製し、数テスラという強磁場が必要であるものの、電気抵抗が1000分の1近くまで減少したと報告した¹⁾。この報告を境としてCMRは一躍注目を浴びるようになった。

2. 2 CMRにおける磁気抵抗の発現機構

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) を例として、この物質における伝導機構とCMRについて見ていくことにする(図1, 2)。

LaMnO_3 においては、Mn イオンは酸化物イ

オンで構成される8面体の中心に位置する。その8面体をLaイオンが取り囲むような結晶構造をしている。そのためMnイオンの3d軌道は結晶場により t_{2g} と e_g の2つの軌道に分裂する。Mnの e_g 軌道と酸素の2p軌道は混成しており、条件が整えさえすれば MnO_6 8面体の3次元ネットワークを介してキャリア(電子・ホール)が移動できる可能性がある。一方 t_{2g} 軌道については電子は各Mnサイトに局在し、局在スピンとして磁性を担う。

ドーピングしていない LaMnO_3 においてMnイオンは3価であり、その電子配置は4つの3d電子(3d⁴)がフントの規則に従い、 t_{2g} 軌道に3電子、 e_g 軌道に1電子、すべてスピンの向き揃えて入る形になる。クーロン斥力が強いので、このままでは e_g 電子が各Mnサイトにちょうど1つずつ納まったままお互いに反発して動けなくなる。つまり e_g 電子も局在し絶縁体となる。また超交換相互作用により反強磁性体となる(図2(a))。

ここでSrやCaなど2価のイオンをLaの代わりとしてドーピングしていくと、Mnイオンの一部は4価となる。つまり3d電子が1つ減り e_g 軌道にホールが導入される。ところで、この系においてはフント結合が強く、 t_{2g} と e_g の電子は各Mn

図1 ペロブスカイト構造とMnO₆ 8面体のネットワーク

図2 2重交換相互作用による巨大磁気抵抗効果の説明⁵⁾

サイトにおいてスピンを平行にそろえている。今、隣接している2つのMnイオンの間で t_{2g} スピンが平行にそろっていない場合を考える。ここで e_g にあるキャリアがスピンの向きを保ったまま隣へ移動しようとする、フント結合分のエネルギーを獲得しなければならない。つまり、キャリアの移動度 t_{ij} は2つの t_{2g} スピンの相対角度 θ_{ij} に $t_{ij} = t \cos(\theta_{ij}/2)$ のように依存する(図2右下)。また、キャリアの運動エネルギーの利得を稼ぐためには、すべての t_{2g} スピンの方向にそろっていると都合が良い。そのためキャリアは t_{2g} スピンの向きをそろえながら動き回る。結果として金属的電気伝導と強磁性が同時に実現する(図2(b))。これが「2重交換相互作用」モデル^{3), 4)}による電気伝導と磁性についての定性的な説明である。

続いて、この物質における磁気抵抗効果について説明する。温度を上昇させキュリー温度 T_c 近傍になるに従い、熱擾乱により t_{2g} スピンの向きが乱されてくる。すると t_{2g} スピン間の相対角度 θ_{ij} が大きくなり、キャリアの移動度が低下し抵抗率は上昇していく(図2(c))。

このとき外部より磁場を印加することにより、乱れている t_{2g} スピンの向きを強制的にそろえさせる。すると隣接 t_{2g} スピン間の相対角度は小さくなり、キャリアが動き易くなることで抵抗率は減少する(図2(d))。このようにして、Mn酸化物CMR物質は「負」の磁気抵抗効果を発現する。

2価イオンのドーピング量 x はホール濃度に影響を与える。図3にドーピング量 x に対するLSMO単結晶試料の電子相図を示す⁶⁾。 $x \sim 0.17$ 以上になると低温側に強磁性金属相が現れるようになる。また T_c に注目すると、 x の増加とともに上昇していくことがわかる。これはホール(キャリア)の増加によって、その運動エネルギーが増大するためである。LCMO単結晶についても同様に相図を示す⁷⁾。

つぎに磁場を印加した際の抵抗率の温度依存性を示す(図4)⁶⁾。これはSrドーピング $x=0.175$ のLSMO単結晶試料の結果である。ゼロ磁場の状態では T_c 以上では傾きが負の半導体的電気伝導性を示しているが、 T_c 以下強磁性に転移するこ

図3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の電子相図^{6), 7)}

図4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.175$) の磁場における抵抗率の温度依存性⁶⁾

とにより抵抗率は急激に減少しており金属的電気伝導性を示すようになる。磁場を印加していくと抵抗率の極大温度は高温側へシフトし、その極大値が減少していることから、巨大磁気抵抗効果を認めることができる。

3. 巨大磁気抵抗薄膜の作製

3. 1 薄膜研究の背景

ペロブスカイト型Mn酸化物の物性探求は古くから行われてきたが、薄膜の作製が試みられるようになったのは近年になってからである。背景としては、第1に同じくペロブスカイト系の構造(類似構造を含む)を有するCu酸化物などの高温超伝導体、あるいはBaTiO₃、PZTなどの強誘電体の研究と関連がある。これらにおいて構築された理論あるいは実験手法がMn酸化物にも多く適用されており、薄膜作製技術についても同様に実績を重ねてきた技術が応用され始めている。

第2に本稿の冒頭で述べた磁気記録関連技術の進展の中で磁気ヘッドへのMR効果の利用が始まり、CMR物質にもMRヘッド材料としての期待が生まれてきたことにある。MR素子は再生の役割しか持たないため、書込み読出しそれぞれの機能を持つ素子を複合させたヘッド構成をとる必要がある。優れた磁気ヘッドを開発するためには、薄膜作製技術の向上は欠かすことができない。

3. 2 CMR薄膜の作製

薄膜作製に関しては、現在は物性の基礎的研究を行う立場から単結晶基板上に作製したものが多く報告されている。

基板としてLSMO膜およびLCMO膜との格子整合性の良いSrTiO₃あるいはLaAlO₃の単結晶基板を選び、パルスレーザ堆積法やスパッタ法といったドライプロセスを用いてエピタキシャル膜を作製している。これらの膜は抵抗率の極大温度あるいは T_c 近傍で、最大の磁気抵抗率を示す(図5)¹⁾。この特性傾向は単結晶バルクにおける結果と非常に良く類似している。

また膜との格子整合性を意図的にずらした単結晶基板を用いて成膜した報告もある。基板材料にはMgO、YSZなどがある。これらの単結晶基板を用いた場合には、前述の最も格子定数の近いSrTiO₃基板の場合と比べて、ひずみや応力を持つ膜を作製することができる。膜の格子にひずみを与えることによりペロブスカイト構造のMnO₆ 8面体にひずみもたらし、-Mn-O-Mn-のネット

図5 La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_x 薄膜におけるMR, 抵抗率および磁化率の温度依存性¹⁾

図6 La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ 多結晶膜およびエピタキシャル膜におけるMRの温度依存性と磁場依存性⁸⁾

ワークを介して行われるキャリア輸送に影響を与えることが期待できる。

格子定数の大きく違うサファイア基板あるいは多結晶基板(SrTiO₃、YSZなど)を用いた場合には、多結晶的な膜を作製することができる^{8), 9)}。また表面を意図的に荒らした単結晶基板上に作製した例もある¹⁰⁾。これらの膜のMR特性は前に述べたエピタキシャル膜のものとかかなり様子が異なる(図6)。この場合には、MRはエピタキシャル膜のように狭い温度領域で顕著なピークが現れるのではなく、MRが発現する温度領域は低温まで広がっている。またMRの磁場依存性(図6上)

をみると、エピタキシャル膜では高磁場を必要とするのに対し、多結晶膜では低温下ではあるものの低磁場でもMRが発現しており磁場感度が向上している。多結晶バルク体の特性¹¹⁾も多結晶膜のものと似ている。この現象は、結晶粒界においてトンネル型磁気抵抗効果 (Tunneling MR, TMR) が発現しているためであると考えられている。

3. 3 CMRの今後の展開と応用

現状では、単結晶バルクあるいは単結晶薄膜のみで用いる場合には、ペロブスカイトMn酸化物を既存の材料に代わる実用的なMR材料と見ることはできない。その理由として第1にCMRの発現温度が一般的には低温であることが挙げられる。また単結晶試料ではMRが温度に対してシャープなピークを伴って現れることから、温度に対する安定性が優れていないとも言える。第2に巨大なCMRの発現には高磁場の印加が必要であり、低磁場における磁場感度はあまり良くないという点がある。その他に金属よりも抵抗率が高いために、現状のヘッドのMR素子をそのまま置き換えるだけでは不十分であり、電気回路やヘッド形状の設計のやり直しを余儀なくされることも考えられる。

第1の点については、組成の制御を行い T_C とCMR発現温度の高い物質を探していくのが解決策の1つである。 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 系では $[R=La, A=Sr, x=0.3\text{付近}]$ の組成で T_C が高くなる。また実際に試料を作製する条件では、空孔の発生などにより非化学量論組成の膜となることも考慮に入れなければならない。例えば、2価イオンをドーピングしなくてもCMRが観測できたという報告がある¹²⁾。これはAサイトに空孔が生じ、Mnの e_g 軌道にホールが導入されたためと解釈されている。またMnについて非化学量論組成である薄膜を作製することにより T_C とMR発現温度を制御し、常温でMRが発現する組成を見つけた報告もある¹³⁾。このように非化学量論組成の制御まで含めた細かい組成制御をおこなうことにより、常温化が可能になっている。

第2の点である低磁場における磁場感度の向上については、まず前述のトンネル現象を利用した磁気抵抗効果 (TMR) と組み合わせるといふ手

図7 LSMO/SrTiO₃/LSMO構造のトンネル接合¹⁴⁾

段がある。粒径や粒界の状態を精密に制御して多結晶薄膜を作製する方法が考えられる。あるいは2つのCMR層の間に絶縁層をはさんだトンネル接合を作る方法もある (図7)¹⁴⁾。また、別の手段としてCMR材料をMn-Znフェライトなどの高 B_s 材料ではさむことにより、高磁場を得る方法もある¹⁵⁾。いずれにしても、これらの手法には高度な薄膜作製技術と微細加工技術が求められる。

MRの利用によって、磁気記録は、今まで必須であった「ヘッドと記録媒体間の相対運動」に基づく問題から解放されることが期待できる。つまり半導体メモリのように機械的作動部分のない「スタティックな磁気メモリ」を開発することも夢ではない。現在半導体メモリの世界では強誘電体との組み合わせによるFRAMの開発が行われている。FRAMに使われる強誘電体とCMR物質は同じペロブスカイト型酸化物であることから、ハードディスクとは異なる新規の磁気メモリへの展開が期待される。

4. むすび

本稿ではCMRの磁気センサーとしての利用についてのみ述べてきたが、このペロブスカイトMn酸化物を全く別の用途で用いる研究も始まりつつある。抵抗率の温度による変化が大きい点に注目した、赤外線センサー向けのボロメーター用材料としての利用も検討されている¹⁶⁾。

CMRの研究は、現状では物理や応用物理を専門としている研究者達を中心 (物理的な議論の詳細は「固体物理」1997年4号に特集が組まれているので参照されたい。) である。しかし、今後デバイスへの応用を睨んで研究を進めていくとき

には、材料作製に精通した研究者がますます必要になるであろう。多くの「材料屋」がCMRの世界に乗り込んでくることを期待したい。

(1998-5-8 受理)

文 献

- 1) S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen ; *Science*, **264**, 413 (1994)
- 2) G. H. Jonker and J. H. van Santen ; *Physica*, **16**, 337 (1950)
- 3) C. Zener ; *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951)
- 4) P. W. Anderson and H. Hasegawa ; *Phys. Rev.*, **100**, 675 (1955)
- 5) 十倉好紀 ; 応用物理, **65**, 230 (1996)
- 6) A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, Y. Tokura, A. Kido, and H. Furukawa ; *Phys. Rev. B*, **51**, 14103 (1995)
- 7) P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. -W. Cheong ; *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3336 (1995)
- 8) A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, and J. Z. Sun ; *Phys. Rev. B*, **54**, R15629 (1996)
- 9) R. Shreekala, M. Rajeswari, K. Ghosh, A. Goyal, J. Y. Gu, C. Kwon, Z. Trajanovic, T. Boettcher, R. L. Greene, R. Ramesh, and T. Venkatesan ; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 282 (1997)
- 10) M. Kitagawa and Y. Yamazaki ; *J. Magn. Soc. Jpn.*, **20**, 925 (1996)
- 11) H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg ; *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2041 (1996)
- 12) T. R. McGuire, A. Gupta, P. R. Duncombe, M. Rupp, J. Z. Sun, R. B. Laibowitz, and W. J. Gallagher ; *J. Appl. Phys.*, **79**, 4549 (1996)
- 13) M. Kitagawa, K. K. Choi, K. Nakano, and Y. Yamazaki ; *J. Magn. Soc. Jpn.*, **22**, 1090 (1998)
- 14) J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Y. Lu, G. Q. Gong, and G. Xiao ; *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3266 (1996)
- 15) H. Y. Hwang, S. -W. Cheong, and B. Batlogg ; *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3494 (1996)
- 16) A. Goyal, M. Rajeswari, R. Shreekala, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, T. Boettcher, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan ; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2535 (1997)