

$(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ の輸送現象^{*1)}

Transport property of $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$

四谷 任^{*2)}

Tsutom Yotsuya

(1995年8月21日 受理)

Abstract

Transport properties of $(La_{1-x}Ca_x)MnO_3$ system were investigated. The samples were prepared by ceramic route and were polycrystalline in nature. After fired at 1400°C for 24 hours, they were cut into rectangular sheets. The resistance of the LCMO increased with temperature decreasing. It reached the maximum value at around 150K then decreased gradually. The resistance hump possibly related to the first-order phase transition, since it showed hysteresis behavior. Ferromagnetic phase transition was also observed and the Curie temperature was much higher than that of the resistance maximum. In the temperature range below the Curie temperature, a giant magnetoresistance was observed. This suggests that spin ordering of Mn site plays an important role on the giant magnetoresistance.

1. はじめに

磁場中におかれた導体の電気抵抗が変化することは磁気抵抗効果として古くからよく知られていた。この効果は一般に低温で大きく、室温では検出するのが困難なほど小さい。しかし導体が半導体、強磁性体の場合、電気抵抗の変化が約3%になる材料があり、限られた分野ではあるが磁気検出デバイスとして利用されている¹⁾。しかし最高の磁気抵抗効果をしめすInSbでも1Tの磁場下でたかだか20%程度である。

最近、強磁性体と非磁性体の積層膜の磁気抵抗素子が開発され実用化されてきた²⁾、これは強磁性体であるCo、Niなどの薄膜とCuのような非磁性体薄膜とが~1nmごとに積層された構造を持つ。このような素子は従来の素子と比較して磁気抵抗効果が極端に大きく巨大磁気抵抗効果 (Giant Magnetoresistance- 以下簡単のためGMRと略す) と呼称されている。

GMRを示す材料としてLaMnO₃系の材料も注目を浴びている³⁾。LaMnO₃は古くから強磁性転移する材料としてよく知られている。この母材料は絶縁体であるが、3価のLaイオンを2価のCa、BaやSrで置換した $(La_{1-x}M_x)MnO_3$ (Mは2価の金属) はある温度以下で金属的な電

気伝導を示し、しかも10⁶%ものGMRを示す⁴⁾現象が最近見つかった。そのため、応用に対する興味ばかりでなく、輸送現象そのものが強相関系物理の対象として興味をもたれてきた。 $(La_{1-x}M_x)MnO_3$ の結晶構造を2次元面に投影すると、Mnサイトは強磁性的なスピン配列をし、Laサイトは非磁性的な配列をする。これは強磁性体と非磁性体との積層構造に類似している。

$(La_{1-x}M_x)MnO_3$ のような材料を用いてデバイスを作製するためには薄膜化が必要であるがその前段階として焼結体の手法を用いて試料を作製し基礎特性、特に輸送現象を測定したので報告する。

2. 試料の作成と測定法

Laサイトを置換する2価金属としてはCaを用いた。Caを用いたのはVenkatesanらの報告で⁵⁾ Ca置換した系のGMRがBa、Sr置換した系に比較して大きいためである。

試料はいわゆる硝酸塩溶融法を用いて作製した。すなわちLa₂O₃、CaCO₃、MnO₂粉末を所定量秤量した後、硝酸で溶かした。溶液をビーカーに入れサンドバス上で水分を蒸発させる。そのままの状態を3時間ほど保つと各金属は硝酸塩を経由して酸化され、よく混合された酸化物の粉末を得ることができる。この粉末をペレットに圧粉した後、電気炉で1400°C、24時間加熱、焼結した。La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃の焼結後のSEM写真を図1に示す。図から明らかのように結晶粒径は3~10μmであり多結晶状

^{1*)} 一部 Jpn. J. Appl. Phys. に投稿中

^{2*)} 材料技術部 電子デバイス研究室

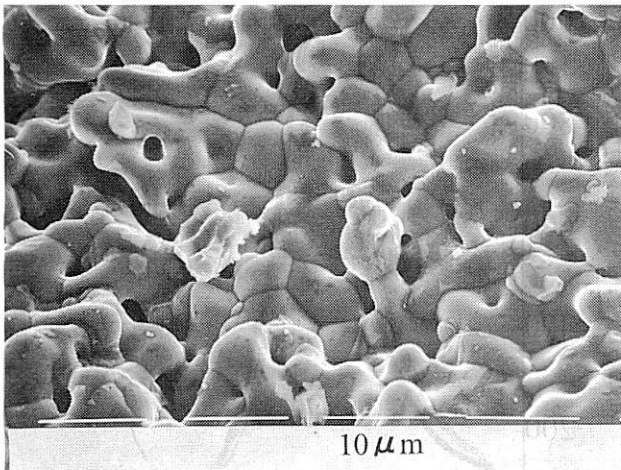


図1 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 焼結体のSEM写真

An SEM image of the ceramics. The nominal composition of the sample was $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ which was fired at 1400°C for 24 hrs.

態であった。焼結後このペレットを砥粒ホイール (SiC 粒使用) を用いて矩形状 (典型的な大きさは $10\text{mm}^1 \times 2\text{mm}^* \times 1\text{mm}^1$) に切り出し、試料に供した。

電気抵抗の測定は通常の直流4端子法で、測定電流はジュール発熱を押さえるため $0.01 \sim 0.1\text{mA}$ を抵抗に合わせて選定した。電気抵抗-温度 (R-T) 特性は2種類のクライオスタットを用いて測定した。1つはHe冷凍機を使用し $20\text{K} \sim$ 室温までの電気抵抗を測定した。しかしこのHe冷凍機のクライオスタットは磁場が印加できないため磁気抵抗を測定する場合にはSUS製の簡易型クライオスタットを使用し、液体窒素で冷却して試料の温度を変化させた。試料温度はいずれも校正済みの白金測温抵抗体 ($100\ \Omega/300\text{K}$) を使用した。

帯磁率の測定は変形Hartshornブリッジを用い、非平衡電圧をロックインアンプで検出した。1次コイル、2次コイルともガラス製クライオスタットの外側に設置されている。試料温度が変化してもコイルは室温に保たれるように設計されている。このことは温度変化に伴うコイルの変形を最小限に留め、非平衡電圧は試料の磁化変化によることを保証する。この装置の場合試料温度はアルメル-クロメル熱電対を使用して測定した。

試料の結晶構造の決定は粉末X線回折を使用して行い、正確な組成決定は、誘導結合方発光分光分析で行った。

3. 結果と考察

(1) 結晶構造

硝酸塩溶融法は一度液相を経由するので原理的に原子レベルでの混合が可能である。しかし液相から硝酸塩が析出するとき溶解度の差で析出成分が異なり、期待したほど原子レベルの混合はできなかった。このことは図1に示したSEM写真に形状の違う微結晶の析出が観測さ

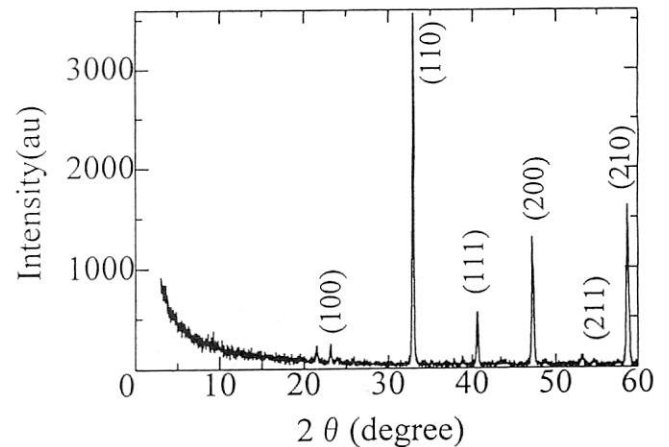


図2 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 焼結体のX線回折

X-ray diffraction pattern for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ceramics. Each peaks are indexed by perovskite structure with lattice constant of 0.354nm .

れることから判別できる。 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ はXの値によらずほぼ同一の結晶構造を示すので代表的な一例 ($x=0.3$) を図2に示す。主ピークは $2\theta=33^\circ$ 付近にあり (110) と思われる。このピークがシングルピークであることより格子定数 0.385nm の立方晶 (ペロブスカイト構造) で指標付けできる。この LaMnO_3 構造の模式を図3に示す。単位格子のコーナーにMn、稜の中心に酸素、立方体の中心にLa (またはCa) が配位している。Mn-Mn間距離は 0.385nm であった。

(2) 電気抵抗及び帯磁率の温度依存性

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の ($X=0.3$) の電気抵抗の温度依存性を図4に示す。室温での電気抵抗は約 $37\ \Omega$ ($\rho=7.4\ \Omega\text{cm}$) であり室温から温度の低下とともに電気抵抗は上昇し約 155K で最大値 $820\ \Omega$ に達した後温度の低下とともに減少した (以下簡単のため電気抵抗の最大値を示す温度を T_{max} と記述する)。その後、試料の温度を上げると電気抵抗の温度依存性にヒステリシスが観測された。一般にヒステリシスが観測されるのは1次の相転移に伴うことが多い。

Zenerはペロブスカイト LaMnO_3 系の電気抵抗の温度依存性を説明するために二重交換積分を提案した⁶⁾。これはキャリアが Mn^{3+} と Mn^{4+} 間を酸素を介在して伝導する機構である。Zenerの提案した二重交換積分相互作用が主な伝導機構であるとすれば電気伝導率 σ は温度 T の関数として T_{max} 以下で

$$\sigma = \left(\frac{ye^2}{ah} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right) \quad (1)$$

と表される。ここで y は Mn^{4+} の割合、 a は格子定数、 e は電荷で $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ 、 h はプランク定数、 T_c はCurie温度である。(1)式は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2 \sim 0.4$)

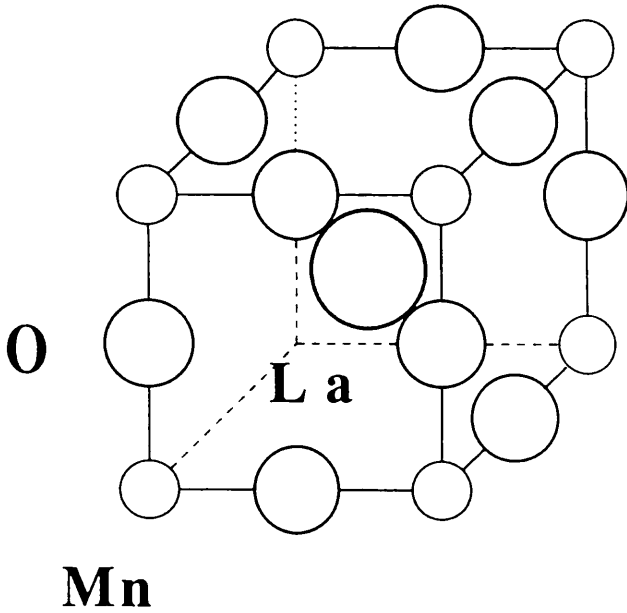


図3 ペロブスカイトの構造図

Structure of manganese compounds with perovskite lattice.

のCurie温度以下の金属的な伝導を説明するために提案された式で、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のR-Tは(1)式を適応できる。

(1)式から明らかなように電気抵抗は温度に比例する。しかし $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.2\sim 0.4$)系では図4に示すようにR-Tカーブに直線部分は観測できなかった。このことから二重交換積分相互作用をこの系に単純に適用することはできない。試料が多結晶系であり、多くの粒界を含むためかもしれない。単結晶または単結晶に近い薄膜の試料で電気抵抗の精密な測定が必要である。

図4に挿入された $\log(R)$ と $1/T$ とのプロットから明らかなように T_{max} 以上の高温側では電気抵抗Rは

$$\ln(R) \propto 1/k_B T \quad (2)$$

で表すことができる。このことは半導体的なバンドギャップが T_{max} 以上で存在することを示唆している。

(2)式より求めたバンドギャップの大きさは約0.1eVであった。

帯磁率 χ' の温度依存性も特異な振る舞いをする。図5に示すように、 χ' は220K (Curie点)より増加し、逆に T_{max} 以下では減少する。

強磁性体の磁化Mは

$$\left. \begin{aligned} M &= N_r \mu_B J B_j(x) \\ B_j(x) &= \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \\ x &= g \mu_B B J / k_B T \end{aligned} \right\} (3)$$

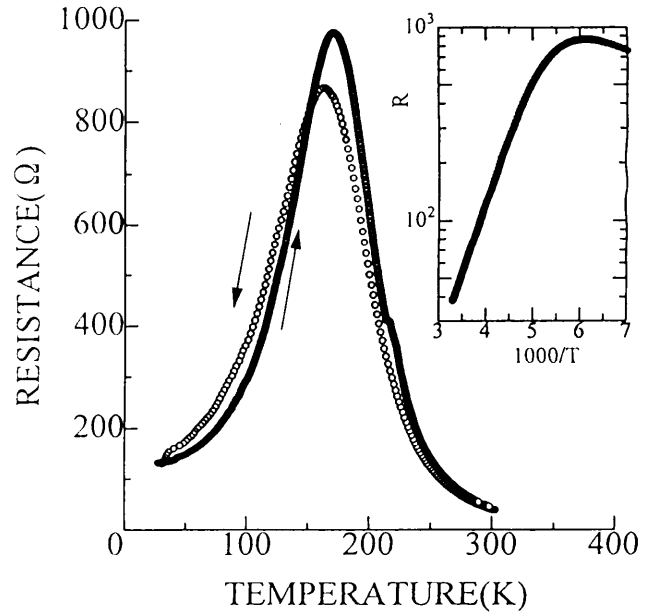


図4 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の電気抵抗の温度依存性。挿入図は $\log(R)$ を $1/T$ でプロットした結果。

Resistance of the $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ compound as a function of temperature. Clear hysteresis was observed on R-T curve. Inset is $\log(R)$ vs. $1/T$ plots. An energy gap of 0.1eV was obtained from the slope.

で表すことができる⁹⁾。ここでNはスピンの数、gはLandéのg因子で、 $g=3/2-(L(L+1)-S(S-1))/2J(J+1)$ 、 μ_B はボアーマグネトン、Jはスピン-軌道相互作用項でHundの規則より $J=|L-S|$ (Half full以下) または $J=L+S$ (half full以上) である。磁場Bが小さく自発磁化がある時(3)式は

$$M = M \mu_B J \tanh \left(\frac{\mu_B B_{\text{eff}}}{k_B T} \right) \quad (4)$$

で表される。

ここで $B_{\text{eff}} = (B_{\text{ap}} + \lambda \mu_0 M)$ 、 $\lambda = 2 \sum J_{i,j} / (N \mu_0 g^2 \mu_B)$ 、 $J_{i,j}$ は交換積分、 B_{ap} は印加磁場である。相転移温度(T_c)近傍では

$$M = \sqrt{3} N \mu_B J \frac{T}{T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \quad (5)$$

と表すことができる。(3)、(4)、(5)式及び、 χ' が磁化Mに比例することより、図5の χ' が温度を220Kより下げるに従って増加するのはこの系が強磁性体に相転移するためと考えることができる。しかし T_{max} 以下の温度で χ' が減少するのは強磁性転移のみでは説明することができない。(3)、(4)、(5)式よりMは温度の単調増加の一価関数であり多価関数ではない。

以上のことより次のような伝導機構が考えられる。高温の場合、Mn-Mn間の距離が広いことためバンドギャップが開き半導体的な伝導機構が支配的である。低温側で構

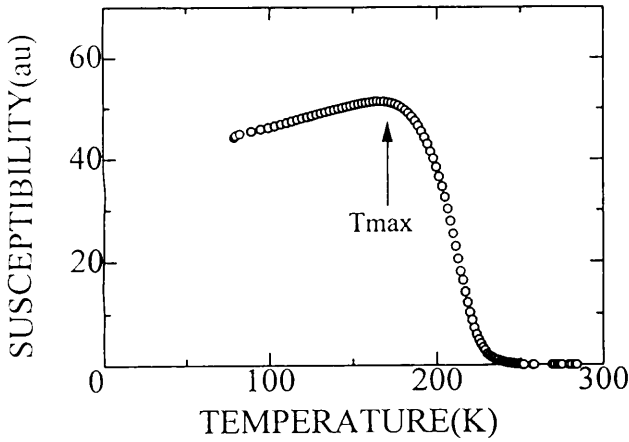


図5 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃の帯磁率の温度依存性

Susceptibility of the La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ compound as a function of temperature.

造相転移がTmax付近で起こり、Mn-Mn間距離が小さくなる。またバンドのオーバーラップも同時に起きる。そのため急速に電気抵抗が小さくなる。χ'がTmax以下で小さくなるのは2次元面でのMn-Mn間の交換積分J_{ij}のみを考えることでは説明が困難である。なぜならばJ_{ij}は近似的に距離に反比例して大きくなるからである。

いずれにしてもこのような伝導機構を確認するためには低温でX線構造解析を行い、Mn-Mn間距離を正確に決定する必要がある。

(3) 磁気抵抗

磁気抵抗効果を測定するとき試料に流す測定電流(I_m)と印加磁場(B₀)の方向を考慮する必要がある。B₀をx-y平面上にとり、I_mをx軸方向にとるような座標系を考える。試料に働くローレンツ力Fは散乱項を考慮に入れた場合

$$F = eE + e v \times B - \frac{m}{T} v \quad (6)$$

で与えられる。ここでEは試料の電場でありE = E (E, 0, 0), B₀はB = B (B_x, B_y, 0), eはキャリアの電荷で電子の場合e = -1.9 × 10⁻¹⁹C, mは有効質量, τは平均衝突時間である。以下簡単のためB_y = 0のときとB_x = 0の場合にわけて(6)式を考える。まずB_y = 0のとき磁場と電場が平行である。このとき(6)式は

$$\left. \begin{aligned} m \frac{dv_x}{dt} &= eE - \frac{m}{\tau} v_x \\ m \frac{dv_y}{dt} &= eBv_x - \frac{m}{\tau} v_y \\ m \frac{dv_z}{dt} &= -eBv_y - \frac{m}{\tau} v_z \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

となり、(7)のx方向の式を積分することにより

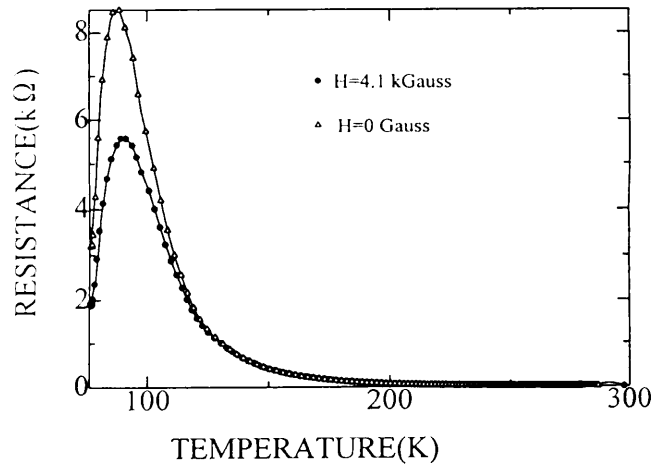


図6 La_{0.6}Ca_{0.33}Y_{0.07}MnO₃の電気抵抗の温度依存性

(Δ)はB=0T, (●)はB=0.3T

Resistance change with (●) and without (Δ) magnetic field. The nominal composition of La_{0.6}Ca_{0.33}Y_{0.07}MnO₃ was served for the sample.

$$v_x = \frac{eE\tau}{m} - C_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (8)$$

を得る。ここでC₀は積分定数でt=0のときV_x=0とすればC₀=-eEτ/mである。(8)式は磁場のないときのオームの法則と同じであり従ってx方向の直流電導率σはσ = ne²τ/mで与えられ、磁場による影響は当然のことであるが受けない。ここでnはキャリア密度である。

同様の計算をB = B(0, B_y, 0)のとき行くとx方向の電流電気伝導率として

$$\sigma = \frac{ne\tau}{m} \left[1 - \left(\frac{eB\tau}{m} \right)^2 + HO \right] \quad (9)$$

を得る。HOはeBτ/mのハイパーオーダーである。キャリアを電子と仮定しe = 1.9 × 10⁻¹⁹C, m = 9.1 × 10⁻³¹kg, B = 0.1T, τ = 10⁻¹³secとするとτが磁場に依存しないと仮定しても磁気抵抗に小さな補正が必要となる。このことから磁気抵抗を測定するとき常に電流に平行に磁場を印加した。

La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃の磁気抵抗効果はTmax付近で最大になり、0.3Tの磁場下で20%であった。ここで磁気抵抗効果は磁場の無いときの抵抗R(0)と磁場Bが印可されたときの抵抗R(B)を用いて、(R(0) - R(B))/R(B)で定義した。GMRを大きくするためにイオン半径の小さなYを添加したLa_{0.6}Ca_{0.33}Y_{0.07}MnO₃を作製し、その電気抵抗の温度依存性を測定した。その結果を図6に示す。図7(a)にGMRを、図7(b)にSQUIDで測定した磁化の温度依存性を示す。χ'の立ち上がる温度からGMRは大きくなりTmax近傍で最大値を示し温度の低下とともに再び減少する。

(La_{1-x}M_x)MnO₃系のGMR効果の本質はまだ解っていない

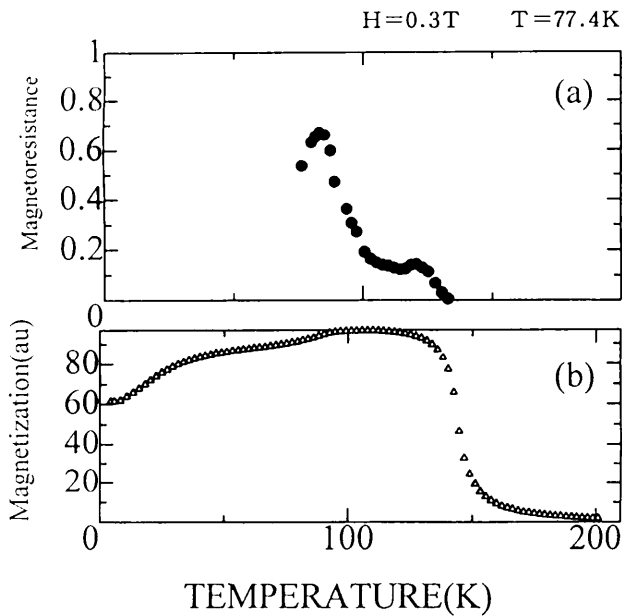


図7 (a)磁気抵抗効果の温度依存性
(b)磁化の温度依存性

- (a) Magnetoresistance as a function of temperature. The Magnetoresistance was defined as $(R(0)-R(B))/R(B)$, where B is applied magnetic field.
(b) Temperature dependence of the magnetization measured by SQUID.

ない。というより現在の物理の現状では説明するのが非常に困難な現象の1つである。説明が困難な理由は伝導を担っているキャリアが同時にスピンのも担っており、スピンスピン相互作用が伝導に反映しているためその相互作用を理論的に伝導の中に取り込めないためである。しかしGMRがキュリー点以下で発現することはスピンスピン相互作用すなわち J_{ij} がGMRをきめる重要な役割を果たしていることを示している。磁場による構造相転移が磁気抵抗を決めるというTokura等¹⁰⁾の主張はこの系には適用できない。それは構造相転移をおこすとは考えられないような十分な小さな磁場でもGMRが観測できるからである。

GMRの異方性をみるために磁場と電流のなす角度を変化させて磁気抵抗を測定した。その結果を図8に示す。角度が $\pi/3$ 以下の時異方性は小さい。しかし $\pi/3$ を越えると大きな異方性が観測された。このことは(7), (8), (9)式で表されるような電磁気的な力のみでは説明できない。x方向の磁場は σ に影響を与えないのでy方向の磁場成分のみを考えると(9)式より σ への補正 $\Delta\sigma$ は

$$\Delta\sigma = \left(\frac{eB\tau \sin\theta}{m} \right)^2 \quad (10)$$

で与えられる。従って $\sin^2\theta$ で変化することが期待される。また強磁性体の磁化と電流のなす角度が本質的であるとすれば

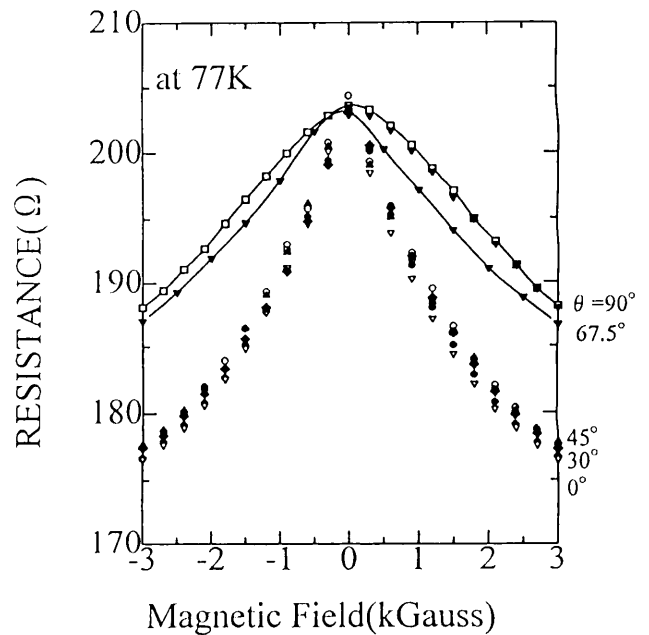


図8 磁気抵抗効果の異方性、磁場と電流のなす角度 θ は電流方向から測定した。
Anisotropy on the Magnetoresistance. The θ was defined the angle between magnetic field and the sample current.

$$1/a = \rho_a \sin^2\theta + \rho_b \cos^2\theta \quad (11)$$

で変化するはずである¹¹⁾。ここで ρ_a, ρ_b はフィッティングパラメータである。しかし測定結果はGMRの異方性は $\sin^2\theta$ で近似でき¹¹⁾(10), (11)式では実験事実を説明できない。今の所この異方性を説明することは困難であるが、有効質量が大きな磁場異方性をもつ可能性がある。

4. 結論

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 焼結体の輸送現象についての結果をまとめる。

- 1) Tmaxより高温側で電気抵抗は $\log(R) \propto 1/T$ で変化する。エネルギーギャップは約0.1eVであった。
- 2) Tmax以下でRは急速に低下する。
- 3) Tmax以下で χ も小さくなる。
- 4) Tmax付近でR-Tにヒステリシスが観測された。
- 5) Curie点以下でGMRが観測された。
- 6) GMRに異方性がある。
- 7) Yの添加はGMRを大きくするのに効果がある。

Tmaxを挟んでのR-Tはヒステリシスがみられることより結晶構造の相転移のような一次の相転移に関係していると考えられる。

Curie点以下でGMRがみられることよりGMRは Mn^{4+} によるスピンスピン相互作用で起きている。GMRの磁場異方性はローレンツ力では説明できない。LCMO系ではTmaxが100Kあたりであり、室温付近でGMRを示す材料の探査が今後の問題である。SQUID

の測定についてご協力を頂いた大阪大学工学部服部冷治先生に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 例えば, 日本学術振興会 薄膜第131委員会, 薄膜ハンドブック, 東京, オーム社, 1983, p.635-640.
- 2) Takebayashi, S. and Mukai, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L886 (1995); Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, F.N., Van Dau, F.N., Petroff, F., Eitenne, P., Creuzet, C., Friedreich, A. and Chazelas, J., *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2472 (1988).; Parkin, S.S.P., More, N. and Roche, K.P., *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2304 (1990); Plasket, T.S. and McCuire, T.R., *J. Appl. Physm.*, **73**, 6378 (1993); Kingetsu, T. and Yoshizaki, F., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 2041 (1994).
- 3) Kusters, R.M., Singleton, J., Keen, D.A., McGreevy, R., and Hayes, W., *Physica B*, **155**, 362 (1989); von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfer, B., Schultz, L., and Samwer, K., *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331 (1993); Chahara, K.I., Ohno, T., Kasai, M., Kozono, Y., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1990 (1993); Jin, S., Tiefel, Y.H., McCormack, M., Fastnacht, R.A., Ramesh, R., and Chen, L.H., *Science*, **264**, 413 (1994); Ju, H.L., Kwon, C., Li, Q., Greene, R.L., and Venkatesan, T., *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3047 (1994).
- 4) Jonker, G.H., van Santen, J.H., *Physica* **16**, 337 (1950).
- 5) deGennes, P.G., *Phys. Rev.*, **118**, 141 (1951).
- 6) Zener, C., *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).
- 7) Goodenough, J.B., *Phys. Rev.*, **100**, 564 (1955).
- 8) Xiong, G.C., Li, Q., Ju, H.L., Mao, S.N., Senapati, L., Xi, X.X., Gernne, R.L., and Venkatesan, T., *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1427 (1995).
- 9) 例えば Hook, J.R., Hall H.E.; *Solid State Physics*, England, John wiley & Sons, 1991, p.198-252.
- 10) Tokura, T. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 5108 (1995).
- 11) Yotsuya, T, accepted in *Jpn. J. Appl. Phys.*