

2005年度修士論文

Mn酸化物における
Break-Junction法による
磁気抵抗効果

理工学研究科 物理学専攻
博士前期課程
物質科学研究室
B0476019 山内 豊

目次

第1章	序論	3
1.1	緒言	3
1.2	本論文の構成	4
第2章	ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性	5
2.1	ペロブスカイト型 Mn 酸化物	5
2.2	バンド幅制御	5
2.3	二重交換相互作用	6
2.4	ホールドープ効果	8
2.4.1	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のホールドープ効果	8
2.4.2	$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のホールドープ効果	10
第3章	磁気抵抗効果	12
3.1	磁気抵抗効果	12
3.2	Mn 酸化物単結晶における超巨大磁気抵抗効果 (CMR 効果)	13
3.3	トンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果)	14
3.3.1	トンネル効果	15
3.3.2	スピン分極トンネリングと TMR 効果	15
3.3.3	ハーフメタル特性とトンネル接合における界面の分極率	18
3.4	Mn 酸化物多結晶セラミックの粒界における TMR 効果	19
第4章	Break-Junction(BJ) 法	21
4.1	Break-Junction(BJ) 法	21
4.2	ジョセフソン接合	21
4.3	コンダクタンスの量子化	21
4.3.1	Mn 酸化物における BJ 法を用いた測定例	24
4.4	弾道磁気抵抗効果 (BMR 効果)	26
第5章	実験方法	28
5.1	結晶作製	28
5.1.1	焼結棒作製	28
5.1.2	結晶成長	29
5.2	結晶構造評価	29
5.2.1	粉末 X 線構造解析	29
5.2.2	Rietveld 法	30

5.3	BJ法による接合作製	31
5.4	磁場下での電気抵抗と電流電圧測定	34
5.5	印加磁場方向依存性の測定	34
5.6	磁化測定	35
5.7	磁歪測定	35
第6章	Mn酸化物におけるBreak-Junction(BJ)法による磁気抵抗効果	37
6.1	はじめに	37
6.2	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の基礎物性	37
6.3	分断の大きさに対する依存性	39
6.3.1	磁気抵抗効果の分断の大きさに対する依存性 (単結晶分断小 $R < \sim 1000\Omega$)	40
6.3.2	磁気抵抗効果の分断の大きさに対する依存性 (多結晶セラミック分断小 $R < \sim 1000\Omega$)	42
6.3.3	分断が大きい時の磁気抵抗効果 ($\sim 1000\Omega < R$)	43
6.3.4	この節のまとめ	45
6.4	温度依存性	46
6.4.1	等温磁気抵抗効果の温度依存性	46
6.4.2	分断の大きさの違いによる、電気抵抗の温度依存性の変化	48
6.4.3	磁気抵抗効果の温度依存性 (磁場中降温測定)	50
6.4.4	この節のまとめ	52
6.5	バイアス電圧依存性	53
6.5.1	Simmons のモデル	54
6.5.2	BJ法による磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性	55
6.5.3	分断の大きさによる、磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性の変化	55
6.5.4	この節のまとめ	58
6.6	印加磁場方向依存性	59
6.6.1	磁歪	60
6.6.2	反磁界効果	61
6.6.3	多結晶セラミック粒界効果による磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性	63
6.6.4	磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性 (分断小 $R < \sim 1000\Omega$)	64
6.6.5	正の磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性 (分断大 $\sim 1000\Omega < R$)	65
6.6.6	この節のまとめ	66
第7章	まとめ	67
	参考文献	69
	謝辞	73

第1章 序論

1.1 緒言

強相関電子系と呼ばれる物質群は、電子の持つスピン、電荷、軌道の三つの自由度が複雑に絡み合い様々な興味深い物性を示す。例えば、1986年の酸化物高温超伝導体の発見は、BCS理論により30K程度の超伝導転移温度が限界とされていたそれまでの超伝導の常識を大きく覆すものであった。それに続き1990年代に発見された Colossal Magnetoresistance(CMR)効果は、強磁性転移近傍において磁場に対して電気抵抗が数桁にわたって減少する効果で、それまで知られていた磁気抵抗効果のオーダーを大きく上回るものであった。このように興味深い現象を示す強相関電子系の舞台として、ペロブスカイト型遷移金属酸化物の研究は急速な発展を遂げてきた。こうした流れの中で、Mn酸化物の強磁性金属相はスピンの完全に分極するハーフメタルと呼ばれる性質を持っており、これを利用した Tunnel MR(TMR)デバイスの開発が期待されている。TMRデバイスはその応用例として、ハードディスクの磁気読み取りヘッド等の磁気センサーや、MRAM(Magnetoresistive Random Access Memory)等の不揮発性メモリなどがあげられる。従来、TMR効果は金属層-絶縁体層-金属層のように、絶縁体層を金属層でサンドイッチした三層薄膜を積層成長することで得られてきた。また微小粒子が集積した試料(グラニューラー構造)においても、その微小粒子の界面(粒界)スピン散乱の効果によりTMR効果が起こることが知られている。このようなグラニューラー構造に起因するTMR効果は多結晶のMn酸化物においても観測されている。

本研究では Break-Junction(BJ)法を用いて Mn酸化物におけるTMR効果の実現を目指した。BJ法とは、試料を分断しその接合面を精密にコントロールすることでナノオーダーの微小接合やトンネル接合を作り出す方法であり、従来はジョセフソン接合や量子化コンダクタンスの研究で用いられてきた。この方法を用いることでTMR効果の発現だけでなく、磁歪やポイントコンタクトに起因する新規の現象の発現も期待される。

1.2 本論文の構成

- 第2章では、本研究で用いた試料であるペロブスカイト型 Mn 酸化物について述べる。
- 第3章では、本研究の研究テーマである磁気抵抗効果について述べる。
- 第4章では、本研究で用いた Break-Junction(BJ) 法について述べる。
- 第5章では、本研究の実験方法について述べる。
- 第6章では、本研究の実験結果である Mn 酸化物における BJ 法による磁気抵抗効果について述べる。
- 第7章では、本研究についてのまとめを行う。

第2章 ペロブスカイト型 Mn 酸化物の基礎物性

2.1 ペロブスカイト型 Mn 酸化物

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の研究の歴史は古く、1950年の Jonker と Van Santen らによる LaMnO_3 多結晶における La の Ca 置換による強磁性相発現の報告に端を発する [1]。Jonker と Van Santen らの研究から数年後、Volger によって $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ の強磁性領域において、外部磁場によりその電気抵抗が減少する効果 (負の磁気抵抗効果) が報告された [2]。これは Mn 酸化物において最初の磁気抵抗効果の報告であるが、当時はまだその効果の持つポテンシャルは見出されていなかった。

しかし 1990 年代に入り、Mn 酸化物において外部磁場に対して数桁にわたって電気抵抗が減少する超巨大磁気抵抗効果 (CMR 効果) が報告された事が契機となり、Mn 酸化物は近年大きな注目を集めることになった [3] [4]。ペロブスカイト型 Mn 酸化物は現在、電子間のクーロン相互作用をあらわに考慮しなければならない、いわゆる強相関電子系として捉えられている。CMR 効果はその電子間の強い相互作用によって生み出される電子相の臨界状態を制御することにより発現するものと考えられている。強相関電子系の電子がもつ電荷、スピン、軌道の自由度の競合は多彩な物性を生み出し、これまで Mn 酸化物においても CMR 効果以外に様々な興味深い報告がなされてきた。この章では Mn 酸化物の諸物性について、現在までにわかっている事柄をまとめる。

2.2 バンド幅制御

図 2.1 に示すように、 RMnO_3 (R =希土類) の組成を持つペロブスカイト型 Mn 酸化物の理想構造では立方晶系の単位格子の頂点 (A -site) に R が、体心 (B -site) に Mn が、そして Mn を取り囲むように O が各面心に配置している。しかし、実際には R イオンのイオン半径は MnO_6 八面体の隙間をうめるのに十分な大きさを持たないため、図 2.2 中の α で示されるような Mn-O-Mn のボンド角は理想的な 180° からずれ、立方晶ではなく図 2.2 のように歪んだ斜方晶系であることが多い。ペロブスカイト構造は化学的な固溶に対して堅牢で、広い固溶範囲を持つ。ペロブスカイト型 Mn 酸化物においても、基本的な結晶構造を変化させず、また伝導を担う MnO_6 八面体の 3 次元的なネットワークを壊すことなく A -site イオンを別のイオンで置換することが可能である。これにより、 A -site イオンの組み合わせを変えることで A -site の平均イオン半径を変えることが出来る。 MnO_6 八面体がどの程度理想的な立方晶ペロブスカイト型構造からずれているかを計る指標として、次式で表せる許容因子 f (tolerance factor) が使われる。

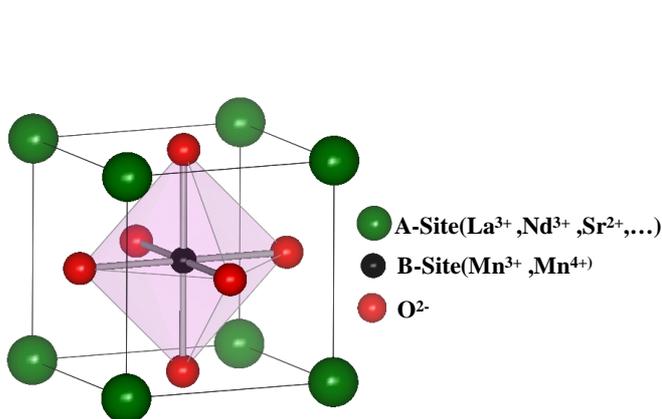


図 2.1: 立方晶単純ペロブスカイト構造

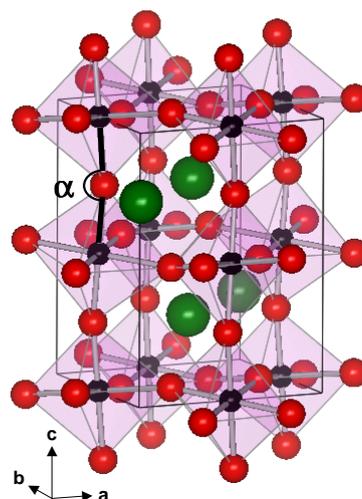


図 2.2: 斜方晶歪みを持つペロブスカイト Mn 酸化物

$$f = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \quad (2.1)$$

$\langle r_A \rangle$ 、 r_{Mn} 、 r_O はそれぞれ A-site の平均イオン半径、Mn、酸素のイオン半径である。 f が 1 に近いほど歪みが少なく理想的な立方晶結晶構造を持つ。 $\langle r_A \rangle$ を減少させると MnO_6 八面体が図 2.2 の様に歪み、伝導を担う Mn-O-Mn のボンド角 α が 180° からずれてくる。ボンド角 α が減少すると Mn の $3d$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道の重なり積分 (バンド幅) が減少する。平均場近似で、1 電子バンド幅 W は $\cos^2 \alpha$ に比例することが知られている。またバンド幅 W と伝導電子のトランスファー t には $W = 2zt$ の関係がある (z は最隣接サイト数)。よって伝導電子のトランスファー t が減少するとバンド幅 W が減少する。このように A-site 平均イオン半径を変えることでトランスファー t を制御することをバンド幅制御と呼ぶ。

2.3 二重交換相互作用

2.1 節で紹介した $LaMnO_3$ における La の Ca 置換のような、A-site 置換による強磁性相発現の機構は、現在では Zener の二重交換相互作用によるモデルが広く受け入れられている [5] [6]。図 2.3 に示すように、ペロブスカイト型 Mn 酸化物において、Mn イオンの 5 重縮退した $3d$ 殻電子軌道は、その周囲に配位した O イオンにより縮退が解け、エネルギーの高い 2 重縮退した e_g 軌道とエネルギーの低い 3 重縮退した t_{2g} 軌道に結晶場分裂する。Mn³⁺ イオンは 4 つの $3d$ 電子を持ち、 t_{2g} 軌道に 3 つの電子が入り、 e_g 軌道に 1 つの電子が入る。このうち t_{2g} 軌道の電子は比較的 Mn イオンに局在し、局在スピン $S=3/2$ を形成する。一方 e_g 軌道の電子は酸素の $2p$ 軌道との混成により遍歴性が強く、電気伝導を担う。 e_g 電子と t_{2g} 電子のスピンはフント結合によって同じ向き (高スピン状態) になっている。 $LaMnO_3$ の場合各 Mn サイトにちょうど 1 個ずつ e_g 電子が存在する。 e_g 軌道に電

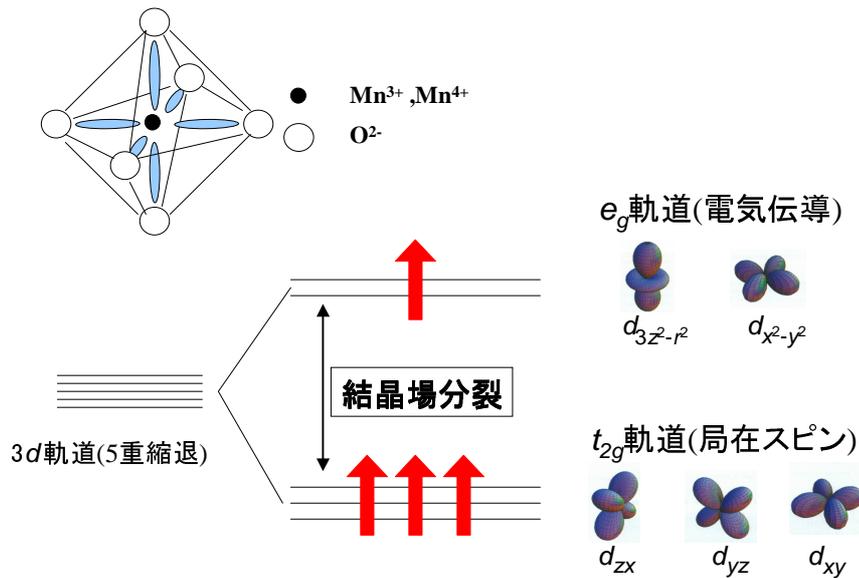


図 2.3: Mn イオン 3d 軌道の結晶場分裂と電子軌道の概念図

子が完全に満たされおらず¹、バンド理論的に金属になるはずであるが、同じサイト上の電子間クーロン相互作用が働くため反強磁性 Mott 絶縁体となっている。反強磁性 Mott 絶縁体 LaMnO_3 において、3 価の La^{3+} を Ca^{2+} のような 2 価のアルカリ土類金属イオンで置換すると、 e_g 軌道にホールが導入され電子のトランスファー t がゼロから増大し、 e_g 電子が伝導性を持つようになり強磁性金属相が出現する。Zener は Mn 酸化物の強磁性は Mn の 3d 殻における t_{2g} 軌道の局在スピンの e_g 軌道の伝導電子を介して間接的に相互作用して発現していると解釈した (図 2.4)。以上のような状況は、次式で表される 2 重交換模型 (強磁性的結合を持つ近藤格子模型) に簡潔にまとめることができる。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \text{h.c.}) - J_H \sum_i \sigma_i \cdot S_i \quad (2.2)$$

ここで第 1 項は伝導を担う e_g 電子の隣接 Mn サイト間のホッピング過程を表し、第 2 項は Mn サイト内の e_g 電子のスピン σ_i と t_{2g} 局在スピン S_i 間の強磁性的フント結合 J_H を表す。

Zener の解釈によると、 e_g 伝導電子のスピンと t_{2g} 局在スピンの間にはフント結合 J_H の強い強磁性相互作用が働く。この強いフント結合のため伝導電子と飛び移る先の局在スピンの反平行やランダムな場合伝導電子のトランスファー t は小さいが、スピンの同じ方向を向いていると t が大きくなる。 t はサイト間の t_{2g} 局在スピン間のなす角度を θ とすると、 $t = t_0 \cos(\theta/2)$ で表される。すなわち、強磁性状態では伝導電子は自由に動き回ることができる。あるいは逆に伝導電子はより低い運動エネルギーで各サイトをホッピングする為に、各局在スピンを強磁性的に揃えるという見方もできる。また各局在スピン間には

¹軌道の縮退を考える場合、スピンの自由度を考慮すると e_g 軌道が不完全に半分だけつまった状態 (ハーフフィールド) になっている

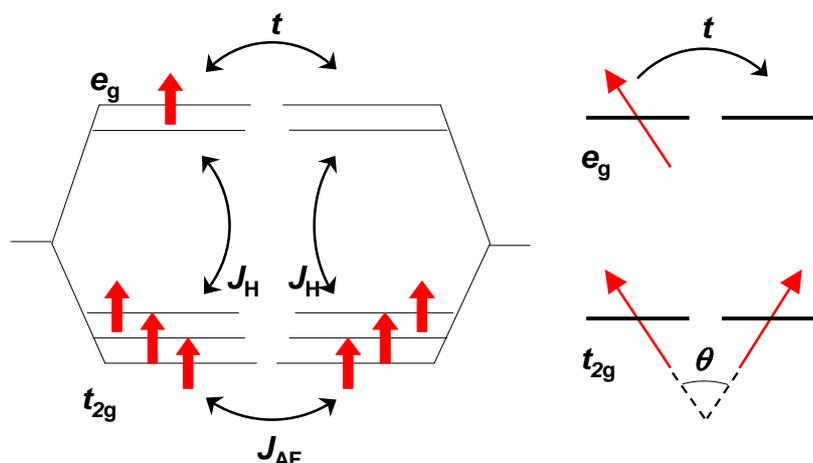


図 2.4: Zener による二重交換相互作用による強磁性発現のメカニズム。 t_{2g} 局在スピンの e_g 伝導電子を介して相関している。 t はホッピング確率、 J_H はフント結合、 J_{AF} は反強磁性超交換相互作用を表す。 θ は t_{2g} 局在スピンのなす角度を表す [7]。

反強磁性超交換相互作用 J_{AF} が働くことが知られている。 J_{AF} とトランスファー t との競合で Mn 酸化物の基底状態が決まる。

2.4 ホールドープ効果

2.2 節で述べたバンド幅制御以外の A-site 置換の効果として、3 価の希土類イオン R^{3+} を 2 価のアルカリ土類金属 AE^{2+} で置換することで系にホールを導入 (ホールドープ) できることがあげられる。ここでは本研究で試料として用いた $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ のそれぞれの母物質である LaMnO_3 と NdMnO_3 に対するホール (Sr) ドープ効果について述べる。

2.4.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のホールドープ効果

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は Mn 酸化物の中でも特に精力的に研究されてきた典型的な物質系である。この A-site イオンが La と Sr の組み合わせは 2.2 節で述べた許容因子 f が 1 に近い。そのためバンド幅が広く強磁性領域で高い強磁性転移温度を持つことが知られている。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の母物質である LaMnO_3 は反強磁性 Mott 絶縁体である。この系の La^{3+} を Sr^{2+} に置換することで、 Mn^{3+} は Mn^{4+} になり e_g 軌道にホールが導入され、このホールがキャリアとなって金属的な伝導が生じるようになる。

ホールドープ量 x に対する磁化と電気抵抗率の変化を図 2.5 に示す。ホールのドープ量の増加に対して電気抵抗は絶縁体的な振る舞いから金属的な振る舞いに緩やかに変化していく。その様子をまとめた電子相図を図 2.6 に示す。いくつかのホールドープ領域に分けて $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の物性について説明する。

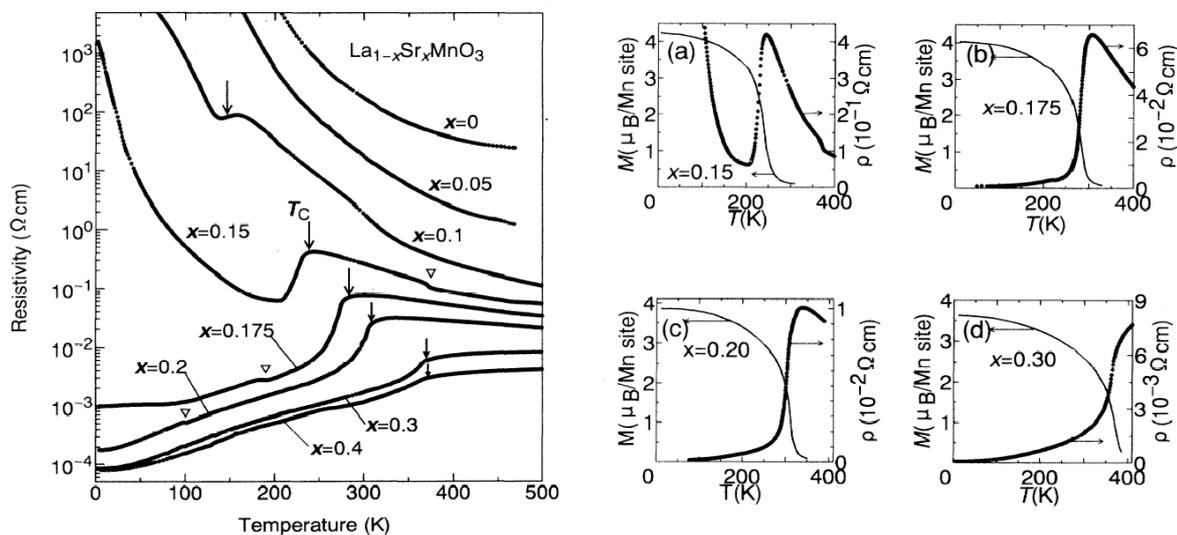


図 2.5: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ におけるホールドーピング量 x に対する磁化と電気抵抗率の温度依存性 [8]。

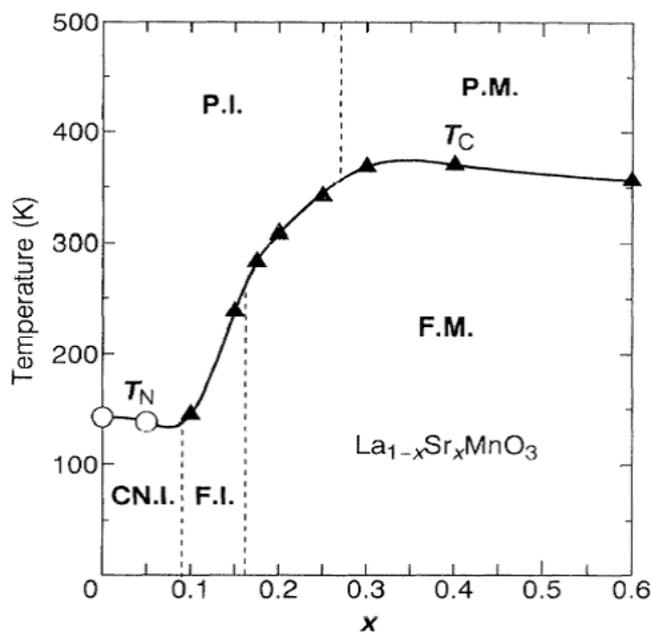


図 2.6: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の相図 [8]。P.M., P.I., F.M., F.I., CN.I. はそれぞれ常磁性金属相、常磁性絶縁体相、強磁性金属相、強磁性絶縁体相、キアント反強磁性絶縁体相を示す。

- ホールドープ量 ($0 \leq x \leq 0.17$) の領域

ホールドープ量 $0 \leq x \leq 0.17$ の領域では結晶構造は斜方晶で対称性は $Pbnm$ である。ホールドープ量が増すにつれて隣接 Mn サイトに飛び移る e_g 電子が増してくる。それにともない、2.3 節で述べたようにフント結合の働きにより伝導電子である e_g 電子を介して t_{2g} 局在スピンの強磁性的に整列しようとする力が働く (二重交換相互作用)。よって物性は基底状態においてホールドープ前の (キャント) 反強磁性絶縁体状態から $x = 0.1$ 近傍で強磁性絶縁体へ変化する (図 2.5)。ホール量が増すにつれ、Jahn-Teller 歪みは小さくなり、結晶構造は斜方晶から菱面体晶 ($R\bar{3}c$) へとゆるやかに変化していく。Jahn-Teller 歪みとは格子が歪むことによって対称性が低下したときの、電子状態の縮退が解かれたことによる電子の占有エネルギーの低下が、弾性エネルギーの増加を上回る場合に起こる格子の歪みである。

- ホールドープ量 ($0.17 < x \leq 0.5$) の領域

ホールドープ量 $0.17 < x \leq 0.5$ の領域では基底状態は強磁性金属である。この領域で結晶構造は菱面体晶で対称性は $R\bar{3}c$ である。強磁性金属として振る舞うのはバンド幅 (トランスファー) が増したことによる。この領域の強磁性転移温度 (T_C) 近傍では負の巨大磁気抵抗効果が観測される。 $0.26 < x$ の領域では T_C 以上でも金属的な振る舞いを示す。

2.4.2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のホールドープ効果

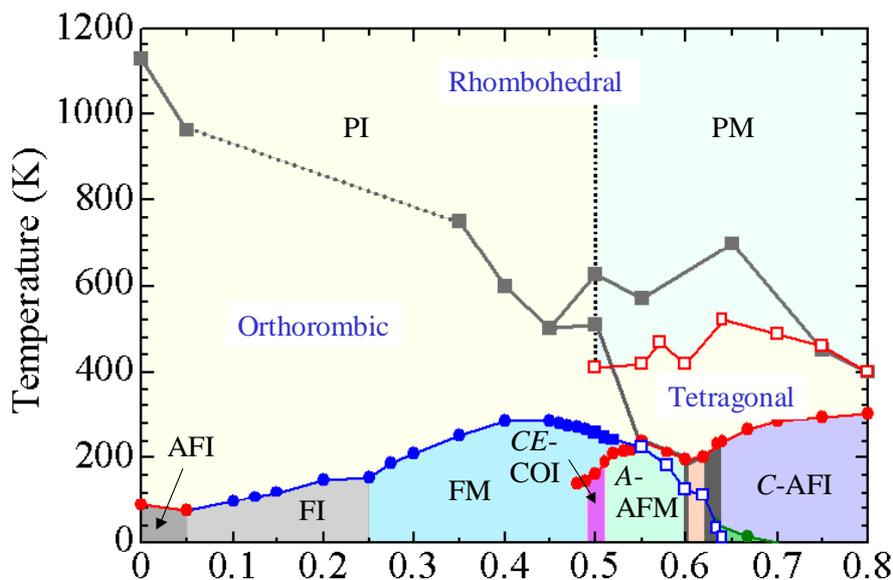


図 2.7: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電子相図。FI, FM, AFI, AFM, COI, PI はそれぞれ強磁性絶縁体相、強磁性金属相、反強磁性絶縁体相、反強磁性金属相、電荷整列絶縁体相、常磁性絶縁体相を表す。A, C, CE は反強磁性の型を表している。図中の灰色の線は構造相転移の境界を表す [9] [10] [11]。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と比較して、*A*-site の平均イオン半径がやや小さく許容因子 f が1より小さいため、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ よりもバンド幅が狭くなっている。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の母物質である NdMnO_3 は LaMnO_3 と同様に反強磁性 Mott 絶縁体である。図 2.7 にホールドーブ量 x に対する電子相図を示す。 $0 \leq x \leq \sim 0.5$ の領域においてホールのドーブに対して反強磁性絶縁体相から強磁性絶縁体相、強磁性金属相、電荷整列絶縁体相へと変化している。室温における結晶構造は ($0 \leq x < \sim 0.55$) で斜方晶で対称性は $Pbnm$ である。以下ホールドーブ量 x に対する物性の変化を具体的に述べる。

- ホールドーブ量 ($0 \leq x \leq 0.25$) の領域

NdMnO_3 に対して Sr をドーブすることでホールが導入され $x = 0.1$ 近傍で反強磁性絶縁体から強磁性絶縁体へと基底状態が変化する。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁体相では正の磁気抵抗効果が観測されるのに対し、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性絶縁体相では負の磁気抵抗効果が観測される [11]。このことより $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ とは異なるメカニズムで強磁性絶縁体相が発現していると考えられている。

- ホールドーブ量 ($0.25 < x \leq 0.48$) の領域

この領域の基底状態は、二重交換相互作用により強磁性金属である。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と比較して、バンド幅が狭い為、強磁性金属領域が狭く T_C も低い。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と同様に、この領域では T_C 近傍において負の巨大磁気抵抗効果が観測される。

- ホールドーブ量 ($0.48 < x < 0.52$) の領域

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のようなバンド幅が比較的狭い系において、 $x \sim 0.5$ のような整合的なキャリア濃度の場合、低温で Mn^{3+} イオンと Mn^{4+} イオンが周期的に配列することがある (電荷整列)。この時伝導電子は拡がって自身の運動エネルギーを得するよりも、局在化してクーロンエネルギーを得する方がエネルギーが低く抑えられる。この電荷整列状態では強磁性的二重交換相互作用が働かなくなり、反強磁性絶縁体状態となっている。

第3章 磁気抵抗効果

3.1 磁気抵抗効果

磁気抵抗効果とは磁場の印加によって電気抵抗が変化する現象である。最も古くから知られているのは Lorentz 力による正の磁気抵抗効果である。電流と磁場の方向が垂直の場合、図 3.1 に示すように、電流は横向き of 力を受けることにより電場方向の速度が遅くなる。その結果として見かけ上の抵抗が上がる。磁場を加えた時の抵抗率 ρ_H は磁場の無い時の抵抗率 ρ_0 に対して次のように表される。

$$\rho_H = \rho_0[1 + (\mu B)^2] \quad (3.1)$$

B は磁束密度、 μ は移動度で $\mu = q\tau/m^*$ であり、 q は電荷、 τ は緩和時間、 m^* はキャリアの有効質量を表す。Lorentz 力による磁気抵抗効果の大きさは試料の純度、磁場の強さ、温度の条件によるが、それでもせいぜい数%程度の変化率しかない(図 3.2)。しかし 1990 年代の Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗効果 (CMR) や磁性薄膜におけるトンネル磁気抵抗効果 (TMR) 等、スピンの偏極による磁気抵抗効果の発見により、その変化率は数十%から数十万%以上まで及ぶようになった。この章において、現在までに知られている様々なスピンの偏極による磁気抵抗効果の中でも、本研究に関わりの深いものについて説明する。

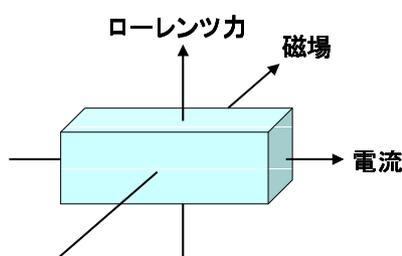


図 3.1: Lorentz 力による磁気抵抗効果の概念図。

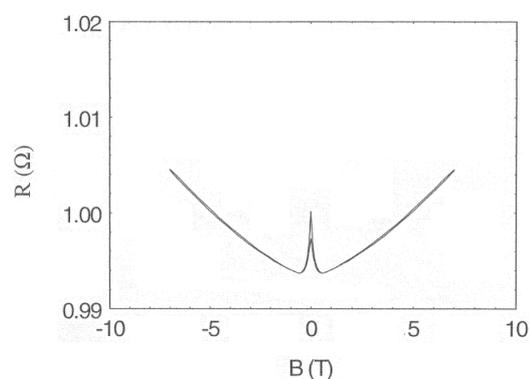


図 3.2: 100nm の Co 薄膜における Lorentz 力による正の磁気抵抗効果。電流と磁場は垂直に向いている [12]。

3.2 Mn 酸化物単結晶における超巨大磁気抵抗効果 (CMR 効果)

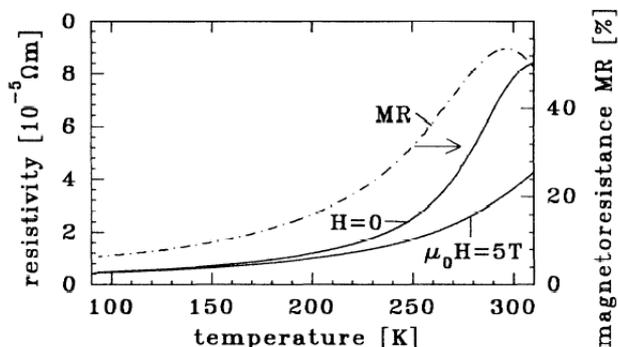


図 3.3: 空气中 900°C で熱処理された $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ 薄膜の磁場下での電気抵抗率と磁気抵抗効果の温度依存性。磁気抵抗 (MR) の定義は $[R(0\text{T}) - R(5\text{T})]/R(0\text{T})$ である [14]。

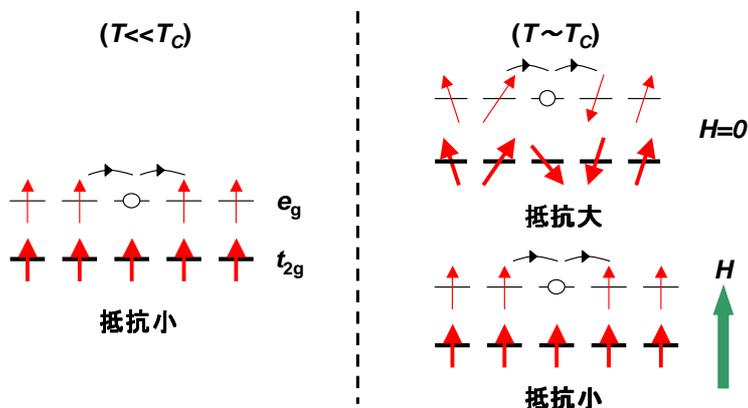


図 3.4: 二重交換相互作用による巨大磁気抵抗効果の説明。(左) 強磁性状態、(右) T_C 近傍におけるゼロ磁場下での常磁性状態と磁場下でのスピン整列状態。

Mn 酸化物の研究は負の巨大磁気抵抗効果の発見と共に 1990 年代に劇的な進歩を遂げた。最初の目覚ましい成果は $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ や $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ 薄膜における、負の巨大磁気抵抗効果である [13] [14]。図 3.3 に示す通り、強磁性転移温度近傍で大きな磁気抵抗効果が観測され、低温になるほどその効果は小さくなっていく。これらの磁気抵抗効果は二重交換相互作用によって次のように解釈できる。図 3.4(左) に示すような強磁性転移温度以下の十分低温においては各 t_{2g} 局在スピンの整列している為に e_g 伝導電子のトランスファー t が大きく電気抵抗が低い。この状態で磁場を印加しても局在スピンは既に整列している為、大きな抵抗変化は起きない。図 3.4(右) に示すような常磁性状態では各局在スピンはランダムな方向を向いている為に t が小さく電気抵抗は高い。しかし転移温度近傍においては局在スピンが大きく揺らいでいるために、磁場を印加することで局在スピン

を整列し、その結果 t が増大し電気抵抗が減少する。これが二重交換相互作用による負の巨大磁気抵抗効果の解釈である。

二重交換相互作用による磁気抵抗効果も充分巨大なものであるが、Mn 酸化物ではそれだけでは説明のつかないさらに大きな数桁に渡って抵抗が減少する効果、すなわち CMR を示す場合がある (図 3.5) [3] [4] [15]。この CMR は電荷整列絶縁体相と強磁性金属相の競合によって引き起こされるものであると十倉らによって主張されている [16]。この効果の発見によって電荷、スピン、軌道の 3 つの自由度が複雑に競合する強相関電子系が大きく注目を集めることになった。

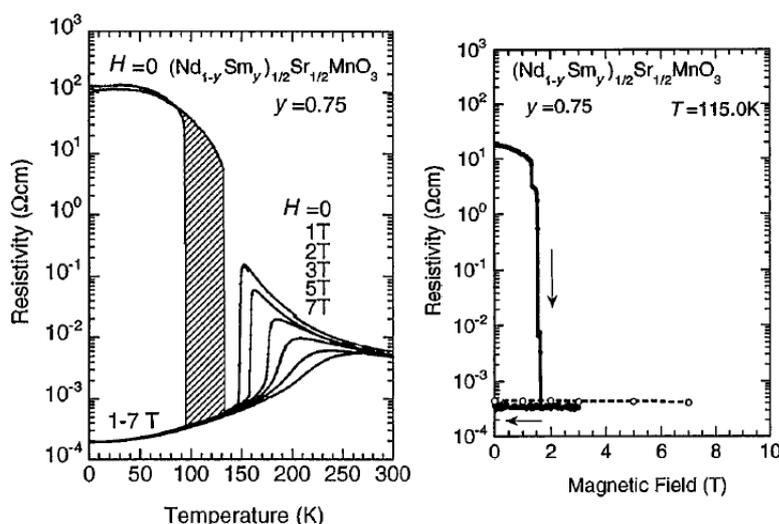


図 3.5: $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ における CMR。強相関電子系における各相境界は揺らいでいるために、その境界において外場に対して巨大な応答を示す。この場合、反強磁性絶縁体相と強磁性金属相の競合が磁場によって制御され、抵抗が数桁にわたって激しく変化する [15]。

3.3 トンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果)

TMR 効果は金属層 (Metal: M)-絶縁体層 (Insulator: I)-金属層 (M) のように、絶縁体層を金属層でサンドイッチした三層薄膜構造において観測される。TMR デバイスの金属層には基本的に強磁性薄膜が、また絶縁体層には非磁性絶縁体膜が用いられる。TMR 効果の概念図と Mn 酸化物薄膜を用いた TMR デバイスの磁気抵抗曲線をそれぞれ図 3.6 と図 3.7 に示す [17]。3.3.2 節で述べるように、強磁性層が絶縁体層を挟んで反平行に結合している方が抵抗は高い。形状異方性により保磁力に差をつけた強磁性薄膜を用いることで、mT オーダーの小さい磁場において抵抗のピークをもつ磁気抵抗曲線が得られる。この効果は MRAM のような不揮発性記憶デバイスに応用できる。他にもハードディスクの読み取りヘッドのような磁気センサーとしての応用も可能である。このような応用価値の高さから TMR 効果は現在でも精力的に理論と実験が積み重ねられている研究対象である。その原理は量子力学的現象であるトンネル効果に基づく。トンネル効果については 3.3.1 節で説明する。

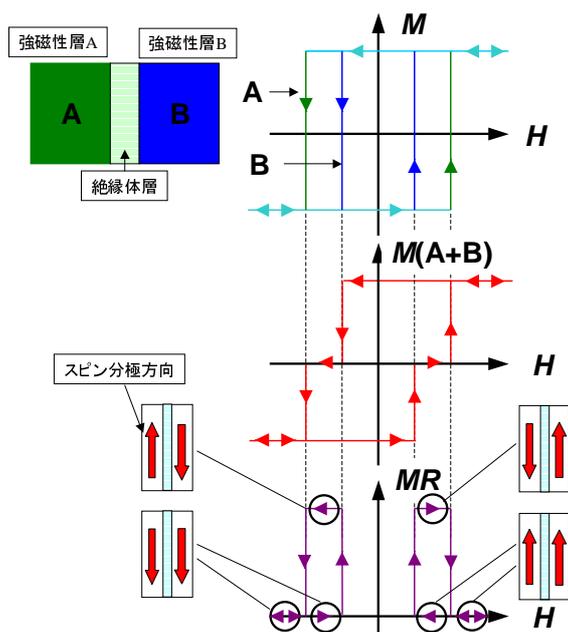


図 3.6: TMR 効果の概念図。強磁性層の保磁力は A の方が高いとした。グラフはそれぞれ(上)強磁性層 A、B それぞれの磁化曲線、(中)強磁性層 A、B 全体の磁化曲線、(下)磁気抵抗曲線を表す。強磁性層 A、B の分極方向が反平行の時、抵抗が高い。

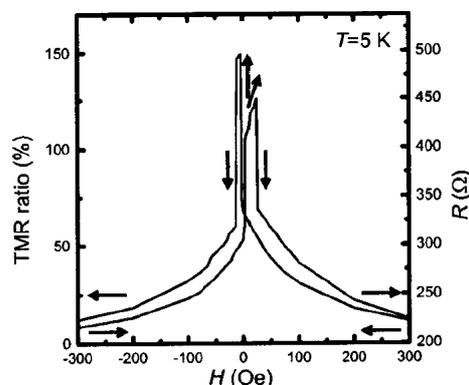


図 3.7: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 構造における磁気抵抗曲線。強磁性層の保磁力に差をつけることでバタフライループと呼ばれるヒステリシスをもった磁気抵抗曲線が得られる。その原理は図 3.6 に示した通りである [17]。

3.3.1 トンネル効果

まず金属中自由電子のトンネル効果について説明する。M-I-M 構造におけるトンネル効果の概念図を図 3.8 に示す。金属中の自由電子は図 3.8(左)のように、トンネル効果により金属層から金属層へ絶縁体層を通り抜ける。その際に絶縁体層のポテンシャル障壁によって反射される電子も存在する為、電子の波動関数 Ψ は指数関数的に減衰する。すなわち絶縁層のコンダクタンスは絶縁層の厚さ d に対して指数関数的に減衰する。

3.3.2 スピン分極トンネリングと TMR 効果

M-I-M 構造において金属層がスピン分極している場合、何がおこるだろうか。1971 年に Tedrow と Meservey の実験によってトンネル過程において伝導電子のスピンフリップが起こらないということが証明された [19]。この重要な実験結果は金属層のスピンの向きを制御することにより抵抗を大きく変えられることを示す。金属層がスピン分極した M-I-M 構造におけるトンネル効果をスピン分極トンネリングと呼び、その磁場印加によって起こる抵抗変化を TMR(Tunnel Magnetoresistance) 効果と呼ぶ。

Tedrow と Meservey の実験に続いて Julliere は TMR と接合界面のスピン分極率の関係を提案した [20]。金属層のフェルミ面の電子がスピン分極している時、その状態密度は図 3.9 のようになる。トンネル電流 I は、電子のエネルギーを E 、左側と右側の金属層の状態密度をそれぞれ $D_l(E)$ 、 $D_r(E)$ 、トンネル確率を T 、バイアス電圧を V とすると、次のように表される。

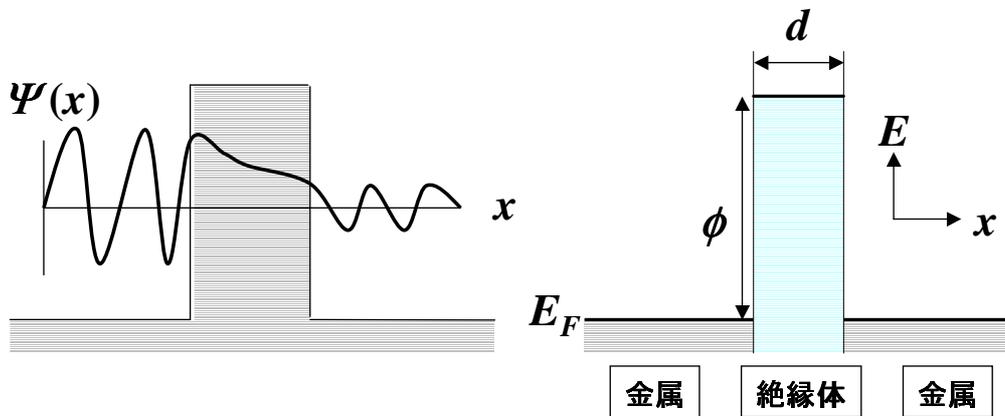


図 3.8: 自由電子モデルにおける金属層 (M)-絶縁体層 (I)-金属層 (M) 構造の概念図。(左) 電子が絶縁障壁をトンネルする時、その波動関数 Ψ は指数関数的に減衰する。(右) M-I-M 構造のポテンシャルダイアグラム。灰色の部分はバンドの満たされた状態、水色の部分はバンドの禁則帯を表す。 d は絶縁障壁の厚さ、 ϕ は金属層のフェルミエネルギーと絶縁層の伝導帯との差、すなわち絶縁障壁の高さを表す [18]。

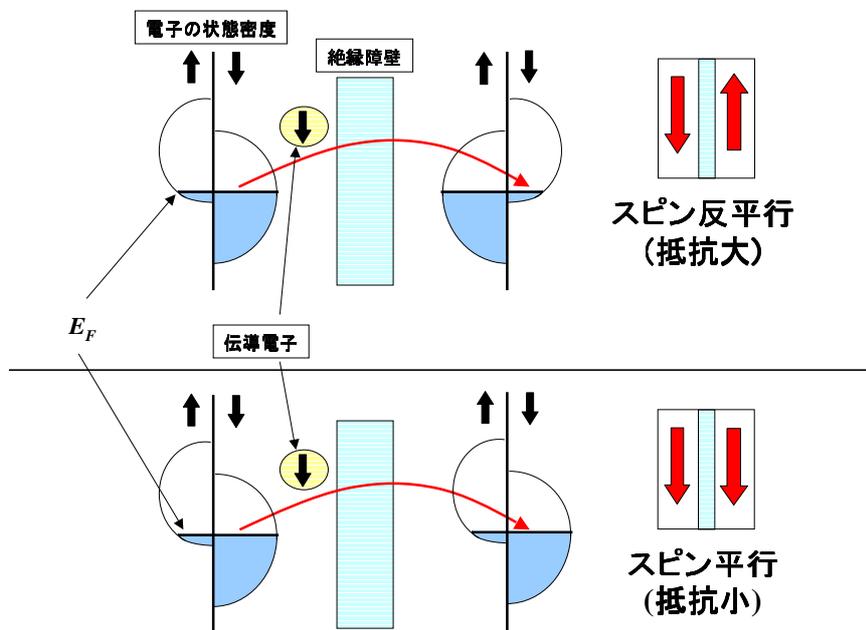


図 3.9: 金属層 (M)-絶縁体層 (I)-金属層 (M) 構造において、金属層のフェルミエネルギー E_F 近傍のスピンの分極している時の状態密度図。(上) 強磁性金属層が反平行に結合、(下) 強磁性金属層が平行に結合。同スピン状態間においてのみ、トンネルが起きる [18]。

$$I(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} D_l(E)D_r(E)T(E)f(E)[1 - f(E + eV)]dE \quad (3.2)$$

$f(E)$ はフェルミ分布関数である。伝導電子が絶縁層をトンネルする時はスピンフリップが起きない。よって伝導電子がトンネルする時は同一スピンの状態へしか飛び移れない。そのことを状態密度 $D(E)$ の積を次のように定義して表す。

$$D_l(E)D_r(E) \equiv D_{l\uparrow}(E)D_{r\uparrow}(E) + D_{l\downarrow}(E)D_{r\downarrow}(E) \quad (3.3)$$

D_{\downarrow} と D_{\uparrow} をそれぞれ下向きスピンと上向きスピンの状態密度を表す。また Julliere のモデルにおいてはトンネル確率 $T(E)$ を定数とおく。すなわち式 3.2 は同一のスピン状態間のみ一定の確率で伝導電子のトンネルが起こることを表す。バイアス電圧 V と温度 T をゼロの極限において、図 3.9(上) のように強磁性金属層が反平行に結合している時コンダクタンス $G_{\uparrow\downarrow}$ は次のようになる。

$$G_{\uparrow\downarrow} = G_{\uparrow} + G_{\downarrow} \propto 2D_{\text{maj}}D_{\text{min}} \quad (3.4)$$

D_{maj} と D_{min} はそれぞれスピンの多数側、少数側の状態密度を表す。 G_{\downarrow} と G_{\uparrow} はそれぞれ下向きスピンと上向きスピンのコンダクタンスを表す。図 3.9(下) のように強磁性金属層が平行に結合している時コンダクタンス $G_{\uparrow\uparrow}$ は次のようになる。

$$G_{\uparrow\uparrow} = G_{\uparrow} + G_{\downarrow} \propto D_{\text{maj}}^2 + D_{\text{min}}^2 \quad (3.5)$$

式 3.4 と式 3.5 を比較すると、 $D_{\text{maj}} \neq D_{\text{min}}$ の場合、すなわち金属層がスピン分極している場合は値が異なることがわかる。式 3.4 は図 3.9(上) のように強磁性金属層が反平行に結合している時、接合のコンダクタンスが低い(抵抗が高い)ことを表す。式 3.5 は図 3.9(下) のように平行に結合している時、接合のコンダクタンスが高い(抵抗が低い)ことを表す。金属層のスピンの状態密度の差が大きい場合、つまりスピン分極率が高いほどコンダクタンスの差はより大きくなる。スピン分極率 P を次のように定義する。

$$P \equiv \frac{D_{\uparrow} - D_{\downarrow}}{D_{\uparrow} + D_{\downarrow}} \quad (3.6)$$

そして P を用いて TMR の大きさを表すと次のようになる。

$$\text{TMR}|_{V=0:T=0} \equiv \frac{G_{\uparrow\uparrow} - G_{\uparrow\downarrow}}{G_{\uparrow\downarrow}} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{2P_l P_r}{1 - P_l P_r} \quad (3.7)$$

P_l と P_r はそれぞれ図 3.9 における左側と右側の強磁性金属層のスピン分極率を表す。 $R_{\uparrow\uparrow}$ と $R_{\uparrow\downarrow}$ はそれぞれ強磁性金属層が平行、反平行に結合している時の抵抗を表す。式 3.7 は単純ではあるが、トンネル接合における強磁性金属層の界面のスピン分極率を評価するのに有効な式として知られている。

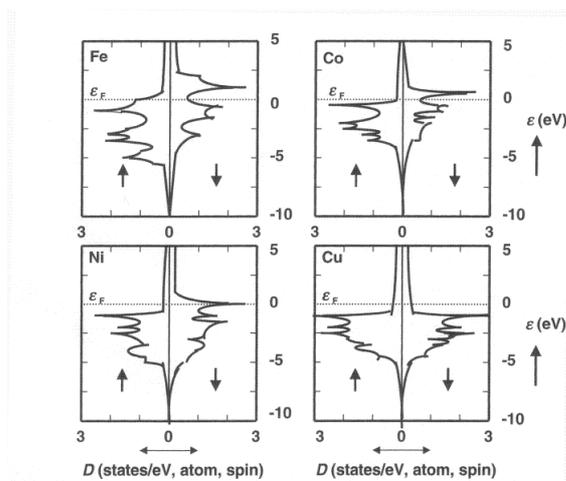


図 3.10: バンド計算によって得られた代表的金属の状態密度図 [24]。

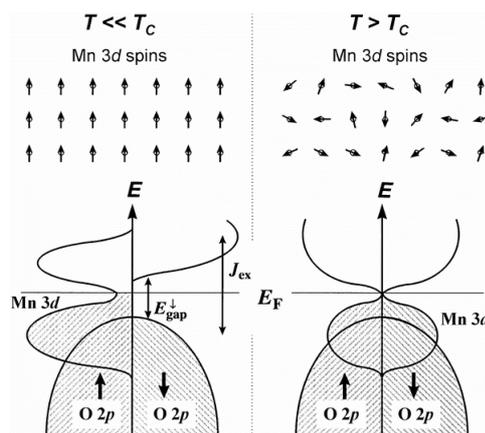


図 3.11: 光電子分光によって得られた $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ の状態密度の概念図。強磁性転移温度 T_C 以下でフェルミエネルギー E_F における Mn のスピンの完全に分極している [25]。

3.3.3 ハーフメタル特性とトンネル接合における界面の分極率

フェルミエネルギーにおける状態密度が1つのスピン状態によって占められ、スピン分極率 P が100%となっている物質をハーフメタルと呼ぶ。ハーフメタルの存在は1983年 Groot らによって提唱された [21]。これまでホイスラー合金やクロム酸化物等様々な組成がハーフメタル特性を示すと理論や実験から示唆されてきた [22] [23]。ペロブスカイト型 Mn 酸化物の強磁性金属相がハーフメタルであることは、Park らが光電子分光により明らかにした [25]。バンド計算によって得られた典型的な遷移金属の状態密度図 [24] と、光電子分光によって得られた $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ の状態密度模式図 [25] をそれぞれ図 3.10 と図 3.11 に示す。

式 3.7 が示す通り、TMR はスピン分極率が100%であれば理論的に ∞ の値が得られる。その予想される大きな TMR の発現を期待して、ハーフメタルを用いた TMR デバイスの作製が現在盛んに試みられている。しかし今までのところ ∞ の TMR が得られた報告はない。その理由は界面の特性や接合面のラフネスなどによる P の低下によるものと考えられている。その中で現在比較的成功を収めていると言えるのが、Mn 酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.3$) を用いた TMR デバイスであり、低温下で約400%の TMR が得られたことが報告されている [26] [27] [28]。この実測値から式 3.7 を用いて界面のスピン分極率 P を逆に計算すると $P_{\text{LSMO}} \sim 80\%$ の値が得られる。

トンネルデバイスにおける界面のスピン分極率 P を評価する方法として、金属層 (Normal metal: N)-絶縁体層 (I)-超伝導層 (S) のトンネル接合を用いる方法もある。金属層 (N) が P の評価対象となる。1972年に Tedrow と Meservey によって N-I-S 構造において測定された Ni の P の値が報告された [29]。当時報告された値は $P_{\text{Ni}} = 7 - 8\%$ であったが、近年の試料作製技術の発達により乱れの少ない接合が作製できるようになり、 $P_{\text{Ni}} = 31 - 33\%$ まで向上した [30]。なおペロブスカイト型 Mn 酸化物においても N-I-S 接合を用いた P の値が報告されている。Worledge らによって $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ において $P_{\text{LSMO}} = 78\%$ の値が得られている [31]。種々の金属において得られた P の値を表 3.1 に示す。

物質	$P(\%)$	物質	$P(\%)$
Ni	31-33	Ni ₉₅ Fe ₅	34
Co	42	Co ₄₀ Fe ₆₀	51
Fe	44-45	Co ₅₀ Fe ₅₀	50-55
Ni ₄₀ Fe ₆₀	55	Co ₆₀ Fe ₄₀	50
Ni ₈₀ Fe ₂₀	45-48	Co ₈₄ Fe ₁₆	52-55
Ni ₉₀ Fe ₁₀	36	La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃	78

表 3.1: 種々の強磁性金属の FM/Al₂O₃/Al 接合において得られた界面のスピンの分極率 P の値。測定温度は Al の超伝導転移温度 (1.2K) 以下である [18]。

3.4 Mn 酸化物多結晶セラミックの粒界における TMR 効果

従来 TMR 効果は強磁性金属層-絶縁体層-強磁性金属層のように、絶縁層を強磁性金属層でサンドイッチした三層薄膜を積層成長することで得られてきた。しかし微小粒子が集積した試料(グラニューラー構造)においても、その微小粒子の界面(粒界)スピンの散乱の効果により TMR 効果が起こることが知られている [32]。このようなグラニューラー構造の粒界で発現する TMR 効果は Mn 酸化物においても観測されている [33]。TMR 効果が観測されるグラニューラー構造 Mn 酸化物は μm オーダーの強磁性微小粒子が集積した多結晶セラミックである。その微小粒子の隙間(粒界)が絶縁層として働き TMR が起こる。粒界効果による磁気抵抗効果の模式図を図 3.12 に示す。

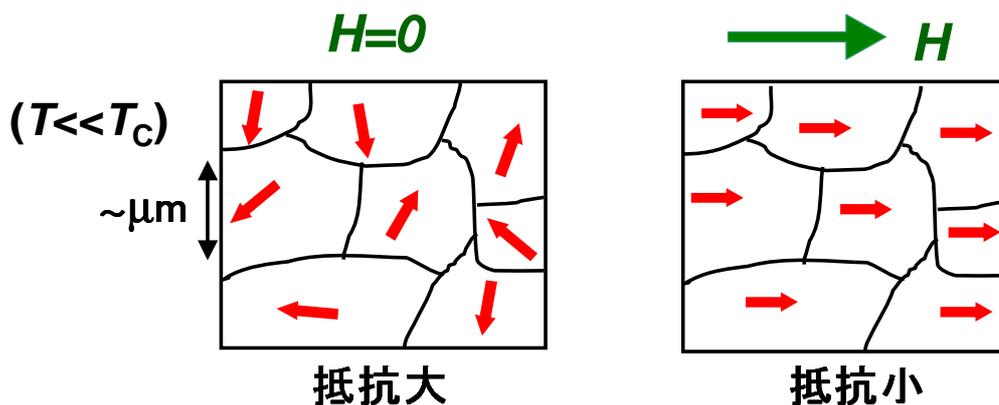


図 3.12: 粒界効果による磁気抵抗効果の模式図。ゼロ磁場では各粒子内はバラバラな方向を向いているが、磁場をかけると各粒子内の磁化方向が揃う。これは前述の TMR と同様な効果をもたらす [34]。

強磁性転移温度以下のゼロ磁場において各粒子内の磁化の方向は、粒子間スピンの相互作用が弱いためランダムな方向を向いている。この系に電流を流すとその伝導電子は粒子から粒子へと絶縁体層をトンネルする。3.3.2 節で述べたように伝導電子のスピンは

トンネルする際にスピントリップしない為に、各粒子の磁化の向きが違くとトンネルできない。よってゼロ磁場では系の抵抗は高くなる (図 3.12[左])。しかし磁場をかけると各粒子の磁化は磁場方向に揃う為に伝導電子は各粒子間をトンネルできるようになる。よって系の抵抗は磁場をかけると低くなる (図 3.12[右])。これが多結晶セラミック粒界における TMR 効果の原理である。

図 3.13 に $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ の単結晶と多結晶セラミックにおいて得られた磁気抵抗効果を示す。図 3.13(左) の単結晶試料においては強磁性転移温度である 260K 近傍で巨大磁気抵抗効果が観測されている。しかしそれ以下の温度ではスピンはほぼ完全に偏極している為に磁気抵抗効果はほとんど観測されていない。しかし図 3.13(右) の多結晶セラミック試料においては強磁性転移温度以下の広い温度範囲で大きな磁気抵抗効果が観測されている。これは粒界における TMR 効果と考えられる。温度が低いほどその効果が大きいのは、温度が低い方がスピン分極率が高い為と解釈できる。

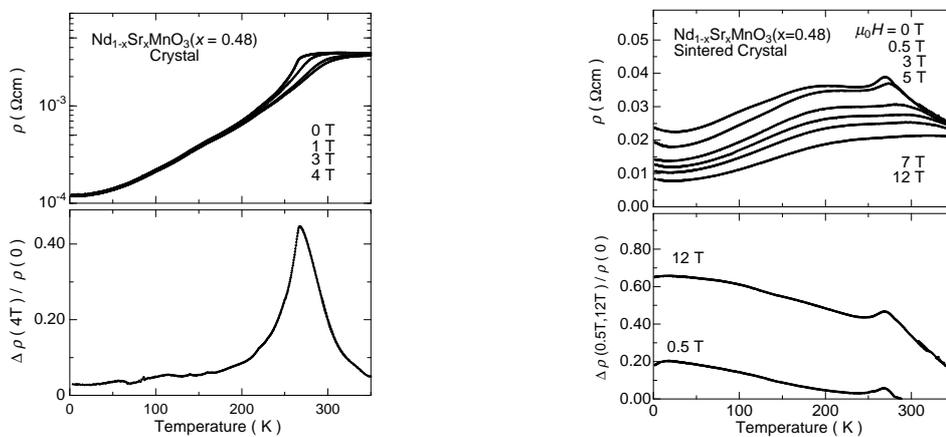


図 3.13: (左) $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ 単結晶、(右) $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ 多結晶セラミックにおける、(上) 磁場下での電気抵抗、(下) 磁気抵抗効果の温度依存性 [34]。

第4章 Break-Junction(BJ)法

4.1 Break-Junction(BJ)法

BJ法とは試料を分断し、その接合面を精密にコントロールすることでナノオーダーの微小接合(ポイントコンタクト)やトンネル接合を作り出す方法である。BJ法が用いられた最初の測定例として、1987年の酸化物高温超伝導体におけるジョセフソン接合の作製がある[36]。現在までにBJ法はより精密な測定ができるように洗練され、様々な測定に用いられてきた。この章ではBJ法がどのような測定に用いられてきたかについて説明する。またMn酸化物においてBJ法が用いられた例や、BJ法によって得られる磁気抵抗効果についても説明する。

4.2 ジョセフソン接合

超伝導エレクトロニクスの重要な応用の一つとして超伝導量子干渉計(Superconducting Quantum Interference Device;SQUID)がある。SQUIDはジョセフソン量子干渉効果に基づいたデバイスであり、その磁場に対する応答は極めて敏感であり、微小磁束計として使用できる。具体的には高感度磁化計測、生体磁気計測、岩石磁気計測、超高層大気計測、重力波観測などに用いられている。酸化物高温超伝導体デバイスの応用としてその実現がもっとも早かったのがSQUID素子と言われている。

ジョセフソン接合とは厚さ1~2nm程度の絶縁体層を超伝導体でサンドイッチしたものである。これに電流を流したときクーパ対が絶縁障壁をトンネルする。この時接合両端に電圧が生じることなく電流を流すことができる。これを直流ジョセフソン効果という。酸化物高温超伝導体が発見された当初、通常の方法でのジョセフソン接合作製は極めて困難と考えられていた。しかし1987年にバルクの超伝導体を二つに割って押しついたり機械的ショックを与えて結晶粒界にずれを起こさせ、ナノメートルオーダーの接合を作製する方法が考え出された(図4.1)[35][36]。当初はCrack-Junction法等様々な呼び方をされていたが、現在はBreak-Junction法という呼び方が普及している。

4.3 コンダクタンスの量子化

BJ法がよく用いられる測定として、量子化コンダクタンスの観測があげられる。コンダクタンスの量子化とは、ある方向にのびた擬1次元系において伝導電子が散乱なく伝導する場合、その伝導電子のモード(チャンネルと呼ぶ)当たりのコンダクタンスが e^2/h (e は電荷、 h はプランク定数)になるというものである。

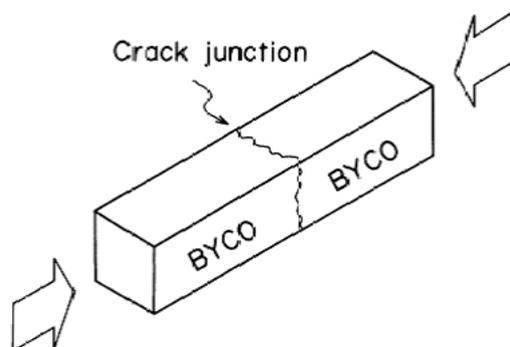


図 4.1: 高温超伝導体 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (BYCO) における Break-Junction 法によるジョセフソン接合作製。バルクの BYCO 試料に対してネジで応力を加え、試料にヒビを入れることでナノオーダーの接合を作り出している。当初は Crack-Junction と呼ばれていた [36]。

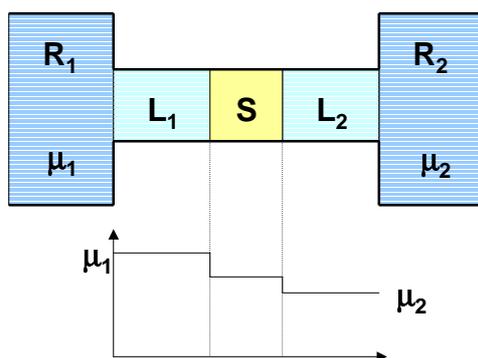


図 4.2: Landauer 公式を導くための量子細線のモデル。 R_1, R_2 は電極 (熱浴)、 L_1, L_2 はリード線。 μ_1, μ_2 は化学ポテンシャル。S は試料を表す [38]。

e^2/h という値についてはさまざまな解釈がなされているが、ここでは Landauer による議論を簡単に説明する [37]。量子細線の伝導を考えるモデルとして図 4.2 を用いる。試料 S の左右にリード線 L_1 と L_2 をおく。その外側に熱浴 R_1 と R_2 をおき、それぞれの化学ポテンシャルを μ_1 と μ_2 とする ($\mu_1 > \mu_2$)。電圧 V は化学ポテンシャルを用いて $V = (\mu_1 - \mu_2)/e$ と表せる。化学ポテンシャル μ_2 以下のエネルギー状態はすべて占有され、 L_1 においては伝導電子の速度が右向きで μ_1 以下の状態はすべて占有されているとし、また熱浴 R_1 から常に十分な電子の供給を受けているとする。熱浴に入射される電子は反射されることなくすべて吸収されるとする。 L_1 と L_2 と試料 S において電子の散乱も無いとする。また電子間相互作用、温度の影響も無いとする。細線方向の波数 k における分散関係を $E(k)$ とし、電子の群速度を $v(k)$ と表す。その場合波数 k の状態が運ぶ電流 $I(k)$ は次のように与えられる。

$$I(k) = \frac{e}{l} v(k) = \frac{e}{l\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \quad (4.1)$$

\hbar はプランク定数を 2π で割ったもので、 l は波動関数を 1 次元方向に規格化する為の長さである。 μ_1 と μ_2 以下の電子は常に満たされている為、伝導電子はその $E(k)$ が μ_1 と μ_2 の間にある時に、電流を運ぶことができる。全電流 I は次のように表される。

$$I = \int_{k_2}^{k_1} I(k) l \frac{dk}{2\pi} = \frac{e}{h} \int_{\mu_2}^{\mu_1} dE = \frac{e}{h} (\mu_1 - \mu_2) = \frac{e^2}{h} V \quad (4.2)$$

k_1 と k_2 はそれぞれ $E(k_i) = \mu_i (i = 1, 2)$ を満たす k の値で定義される。コンダクタンス G は次のように表される。

$$G = \frac{I}{V} = \frac{e^2}{h} \quad (4.3)$$

式 4.3 は最も簡単な無反射単チャンネルの場合の 2 端子 Landauer 公式である。スピン縮退を考慮に入れると $G = 2e^2/h$ となる。コンダクタンスの逆数で定義される抵抗で具体的に計算すると $G^{-1} \sim 13\text{k}\Omega$ 程度である。

コンダクタンスの量子化を観測する為には nm 以下のオーダーでの非常に微小な接合を形成する必要がある。それは初期の BJ 法のように、機械的ショックを与えて接合を形成するような荒い方法では難しい。現在までに微小な接合を形成する方法としていくつかの洗練された BJ 法が考案されてきた。その例の一つとして three-point-bending と呼ばれる方法について説明する。図 4.3(左) にその概念図を示す。three-point-bending 法において試料は弾性基盤上にエポキシ系接着剤などで固定される。図 4.3(左) のように弾性基盤は 3 点支持される。その弾性基盤に対してピエゾ素子等を用いて応力を加える。ピエゾ素子は電圧を加えることで nm オーダーで伸縮する素子であり、位置決めを行うアクチュエーターとして最も高精度なものである。試料にナイフなどで傷をつけてから弾性基盤に応力を加えることで試料は分断される。これにより接合を形成することができる。図 4.3(右) に three-point-bending 法によって、金属細線において nm オーダーの小さい接合が形成された状態の拡大写真を示す。

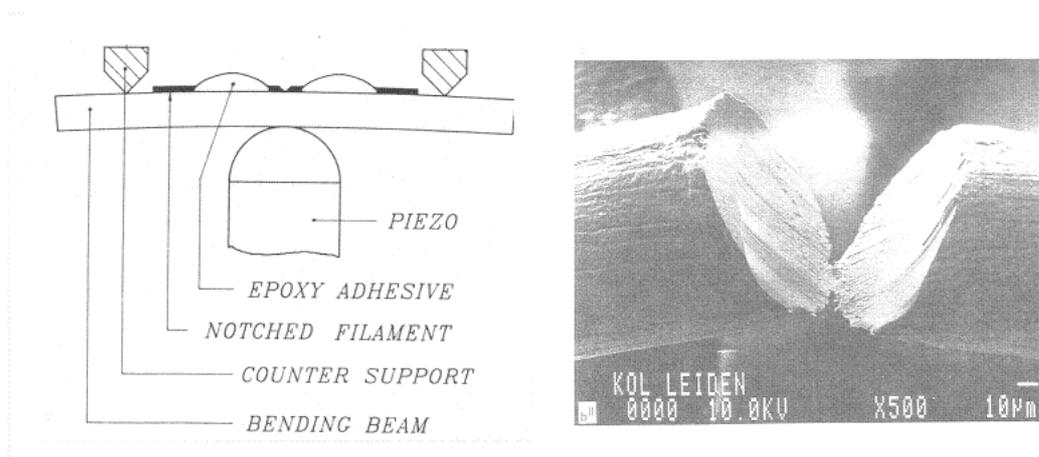


図 4.3: 金属細線による three-point-bending 法と呼ばれる BJ 法を用いた測定例。(左)three-point-bending 法の概念図、(右) 接合部分の拡大写真。 piezo 素子による three-point-bending 法は金属細線においてコンダクタンスの量子化のような精密な測定を可能とする [39]。

4.3.1 Mn 酸化物における BJ 法を用いた測定例

Mn 酸化物において BJ 法が用いられた例はそれほど多くはないが、その例の一つとして Ott らによってなされた量子化コンダクタンスの測定について述べる [40]。その前にまず図 4.4 に Fe 細線における量子化コンダクタンスの測定結果を示す [40]。測定は BJ 法によって 2 つのバルクの試料を近づけたり離したりしながら、接合コンダクタンスを連続的にモニターすることで行われた。図 4.4 の Fe 細線において、コンダクタンスがその量子化の値 $G_0 = 2e^2/h$ の整数倍に量子化された様子が、数百 μs 毎に階段状に観測されている。

一方、図 4.5 の Mn 酸化物における量子化コンダクタンスの測定結果では金属細線と異なる結果が得られている [40]。まず図 4.5(a) において G_0 とその 8 倍のコンダクタンスが 1000 μs 程度の長いプラトーとして観測されている。しかし図 4.5(a) のななめ部分を拡大した図 4.5(b) において階段状の量子化ステップはほとんど観測されていない。この結果の理由の一つとして Mn 酸化物と金属の伸張性の違いが考えられる。それぞれの局所的接合の概念図を図 4.6 に示す。金属は伸張性がある為、試料を接合させ引き延ばすと原子が 1 個 1 個緩やかに離れ、接合が狭まっていく [図 4.6(a)]。この際にコンダクタンスの量子化が数百 μs 毎の階段状のステップとなって観測される。Au、Ag、Cu のような柔らかい金属は接合を形成させ引き延ばした際、平均 $3\mu\text{m}$ 程度まで接合が伸張する。また Pt や W のような硬い金属は同様に引き延ばした際 100nm 程伸張するが、一方 Mn 酸化物はそれよりさらに伸張性がないと考えられる。その為試料を接合させ引き延ばしても、原子が 1 個 1 個緩やかに離れていく事はなく、擦るように接合が狭まっていく [図 4.6(b)]。その際にコンダクタンスの量子化が階段状のステップとしてはほとんど観測されず、大きなコンダクタンスの変化と長いプラトーが観測される。

他にも金属と Mn 酸化物の違いとして、Mn 酸化物は接合が形成されにくい事が上げられる。Mn 酸化物において場合によっては試料を接合させても電流が流れない事すらあると Ott らは言及している。

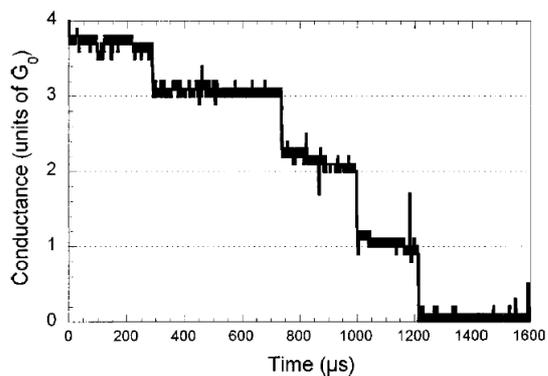


図 4.4: 直径 0.5mm の Fe 細線における量子化コンダクタンスの測定結果。温度は室温。横軸は試料の接合を引き離しながら接合コンダクタンスをモニターした時の時間経過を表す [40]。

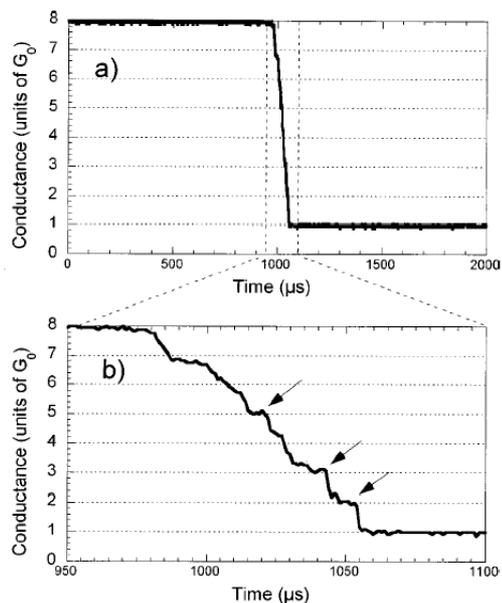


図 4.5: Mn 酸化物 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 単結晶における量子化コンダクタンスの測定結果。温度は室温。横軸は試料の接合を引き離しながら接合コンダクタンスをモニターした時の時間経過を表す。矢印はプラトーが観測されている場所を示す。(b) は (a) の点線部分の拡大 [40]。

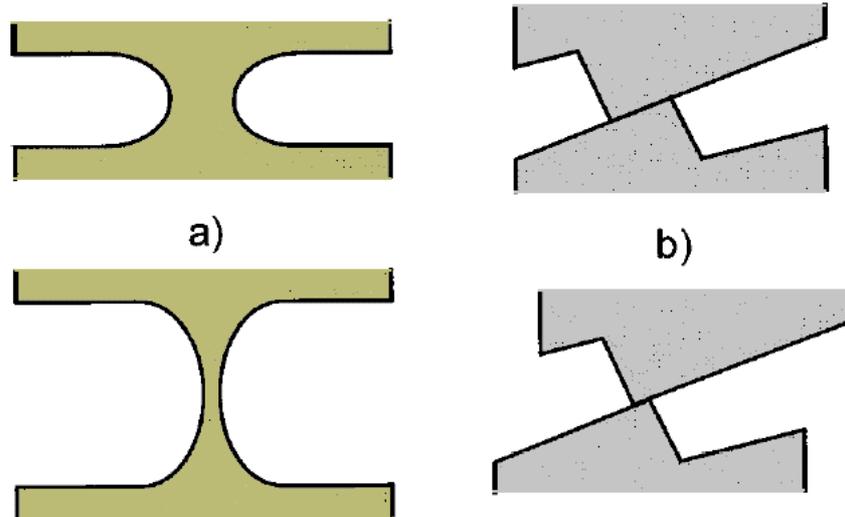


図 4.6: BJ 法による試料分断における局所的接合の概念図。(a) 金属、(b) Mn 酸化物、(上段) 試料を接合させた状態、(下段) 接合させた試料を引き延ばした状態 [40]。

4.4 弾道磁気抵抗効果 (BMR 効果)

通常の導体では伝導電子はスピンや不純物などのランダムなポテンシャルにより散乱され、拡散的に伝導する。伝導電子が異なる運動量状態へ散乱されるまでに動く平均の距離を平均自由行程呼ぶ。金属中自由電子の平均自由行程は1~10nm程度のオーダーである。この平均自由行程以下の領域をバリスティック (弾道) 系と呼び、この系において伝導電子は散乱されずにその軌跡が弾道的になる。バリスティック系には様々な特有の量子力学的現象があると期待され、現在精力的に研究が行われている。そしてバリスティック系に特有な磁気抵抗効果と主張されているのが弾道磁気抵抗効果 (Ballistic Magnetoresistance: BMR 効果) である。

BMR 効果の最初の報告は、1999年のGarcíaらによってなされた。Niをナノオーダーで接合することで、室温で数10Oeの磁場で最大で300%程度の磁気抵抗効果が起こると報告された [41]。その実験方法と実験結果を図4.7に示す。

この実験は室温において、直径2nm程度のNi線をBJ法により原子数個程度の接合を形成をする事で行われた。Ni線の端にコイルをつけ磁化を平行や反平行にして磁気抵抗を測定している図4.7(左)。その接合コンダクタンスを連続的にモニターした結果を図4.7(右)に示す。コンダクタンスがその量子化の値 $2e^2/h$ と比べて10倍近い時はそれほど大きな磁気抵抗効果は見られないが、コンダクタンスが $2e^2/h$ に近い時、300%程度の磁気抵抗効果が得られている。コンダクタンスが $2e^2/h$ に近いということは接合を通る電子のチャンネル数が1に近いということである。つまり接合の断面は原子1個程度でつくられているということになる。この効果はナノ接合の中に存在する磁壁を電子が散乱せずに弾道として通過する為に起きているとされている。磁壁による理論的な解釈は多々良らによってなされている [42]。またこの磁壁によるBMRはTYPE-I BMRと便宜的に呼ばれている。この磁壁による磁気抵抗効果はおおざっぱに考えればTMRとほぼ同じ現象である。厳密に考えれば、TMRは強磁性層の間に絶縁体層があり、強磁性層の磁化の反転は急激に起こっている。しかしBMRは接合部分も強磁性体であり、接合を境に磁場を反平行にかけた状態において、接合(磁壁)の磁化がねじれるように反転し、そのねじれが散乱を起こしているはずである。なぜバリスティックであることが重要であるかという、伝導電子が弾道的に振る舞うために磁壁内で不純物散乱によるスピンフリップが起こらず、接合を境とした平行、反平行のspin状態がダイレクトに抵抗変化を及ぼすからである。

なおTYPE-IIと呼ばれているBMRもあり、10万%の磁気抵抗が得られたという報告もある。TYPE-IIは電気蒸着したNi接合で観測され、その接合部に特有な細線構造により、spin分極伝導が強まること、または多重分極トンネリングやクーロンブロッケードによること等様々な憶測がなされている [43] [44]。しかし、BMRの実験には再現性に問題がある場合も多く、またそのほとんどが磁歪効果によるものであるとの主張もある。現時点では分かっていないことも多く、まだ激しい論争の最中である。Niナノコンタクトにおける磁歪による磁気抵抗効果については6.6.1節で述べる。

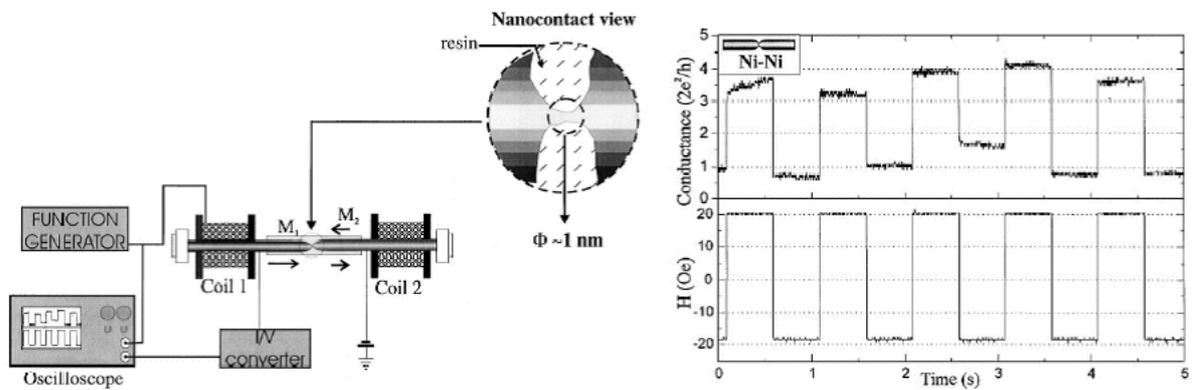


図 4.7: (左)BMR 効果の測定系。Ni 細線に BJ 法を用いナノオーダーで接合を形成し、その両端にコイルをつけ平行、反平行のパルス磁場を送っている。(右) 横軸は接合コンダクタンスをモニターした時の時間軸。縦軸は磁場の強さと接合コンダクタンスを表す。実験は室温で行われ、Ni 線の端にコイルをつけ磁化を平行にしたり反平行にしたりすることで、コンダクタンスが量子化コンダクタンス $2e^2/h$ 近くの値の時に、大きな磁気抵抗効果が観測されている [41]。

第5章 実験方法

5.1 結晶作製

今回の測定には強磁性ペロブスカイト型 Mn 酸化物である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の単結晶と多結晶セラミックを用いた。多結晶セラミックとしては、高温電気炉で熱処理したセラミック焼結体を用いた。単結晶試料は浮遊帯域溶融 (Floating Zone) 法を用いて作製した。

5.1.1 焼結棒作製

試料作製の為の原料として高純度化学社製の純度 99.9% である La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 SrCO_3 、 Mn_3O_4 の粉末を用いた。作製方法について以下に示す。

1. 秤量、混合

各原料粉末は所定の比率に秤量し、エタノールを加えメノウ乳鉢で湿式混合をする。 La_2O_3 粉末は水分を吸いやすく、秤量誤差を生じやすい為、1000 で 12 時間ほど仮焼し水分を蒸発させたものを手早く秤量する必要がある。原料粉末は十分混合しエタノールを蒸発させた。

2. 仮焼

原料粉末を混合したものをアルミ製のるつぼに移し、仮焼を空気雰囲気中 24 時間程度行った。仮焼の温度は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ は 1400 、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ は 1000 で行った。仮焼は 3 回ほど繰り返し、その間に乾式混合を行った。

3. 成形

仮焼が終わった後、再び乾式混合を行い、その原料粉末をゴム風船に直径約 6mm、長さ約 80mm 程度で均一な密度になるように詰め、それを紙で巻いて補強したものに約 300kgf/cm^2 のコールドプレスを行った。

4. 本焼

その棒状の原料棒に対して本焼を空気雰囲気中で 48 時間程度行う。本焼の温度は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ は 1450 、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ は 1400 である。

以上の過程で作製したものを焼結棒として用いた。

5.1.2 結晶成長

作製した焼結棒を用いて Floating-Zone(FZ) 法により単結晶育成を行った。FZ 法には NEC マシナリー社製赤外線加熱単結晶製造装置 SC-M15HD を使用した。図 5.1 に示すようにヒーターとしてハロゲンランプを用い、その光を双楕円型反射鏡を用いて集光することで焦点の温度を約 2000 まで加熱することができる。また試料を石英管中に配置することで様々な雰囲気下での試料成長が可能である。焼結棒は Feed Rod と Seed Rod に分けられ、図 5.1 のように装置に取り付ける。Feed Rod と Seed Rod の境界部分をヒーターで融解させ、回転させながらゆっくり移動することで単結晶が精製される。成長速度を $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ においては 4 ~ 7mm/h、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ においては 8 ~ 10mm/h で行った。

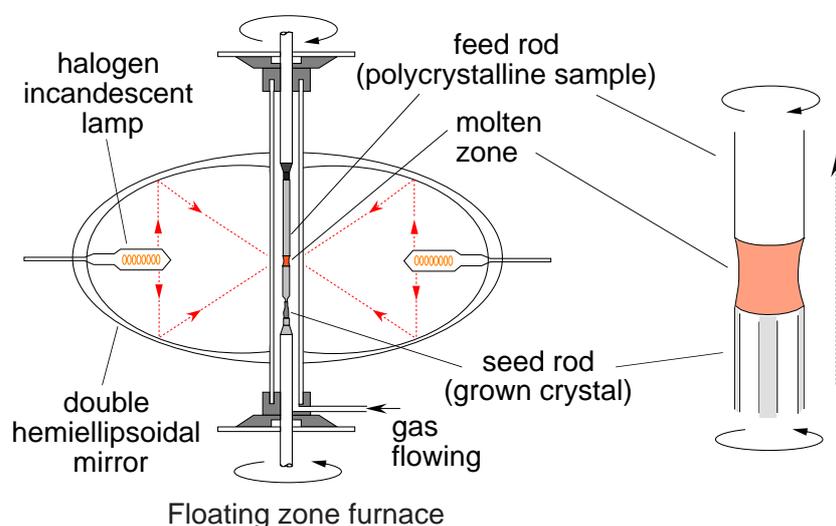


図 5.1: FZ 法の概念図。

5.2 結晶構造評価

作製した結晶試料は、メノウ鉢で十分に粉碎し、粉末状にした後、X線回折パターンの測定、Rietveld 解析を行うことによって結晶評価を行った。その方法を次に詳しく述べる。

5.2.1 粉末 X 線構造解析

粉末 X 線回折パターンを測定し、その結果を Rietveld 法で解析することで、作製した結晶の格子定数、結晶構造および不純物の有無を調べた。粉末 X 線回折パターンの測定にはリガク株式会社製の RINT2100 を用い、Cu の特性 X 線を用いた。測定条件は管電圧は 40kV 管電流は 40mA、 20° から 100° の 2θ 範囲でステップ幅 0.02° 、計数時間 1.0 秒の範囲で X 線回折パターンを測定した。格子面がランダムに配向した粉末結晶試料に X 線をあてると、入射 X 線には Bragg の式を満たす角度方向に回折される。回折角やその強度を測

定することで、結晶構造の情報を得ることができる。装置の模式図を図5.2に示す。ターゲットから発生したX線は、管球の窓、スリットを通り、試料に対し角度 θ で入射する。 θ 方向に散乱されたX線はスリットおよびフィルタ、モノクロメータを通り単色化され、計数管カウナーに入射する。このとき θ がBraggの反射条件 $n\lambda = 2d \sin \theta$ ($n=1,2,3,\dots$, λ はX線の波長、 d は格子面距離)を満たせば、検出器角度 2θ に対する強度分布が観測される。

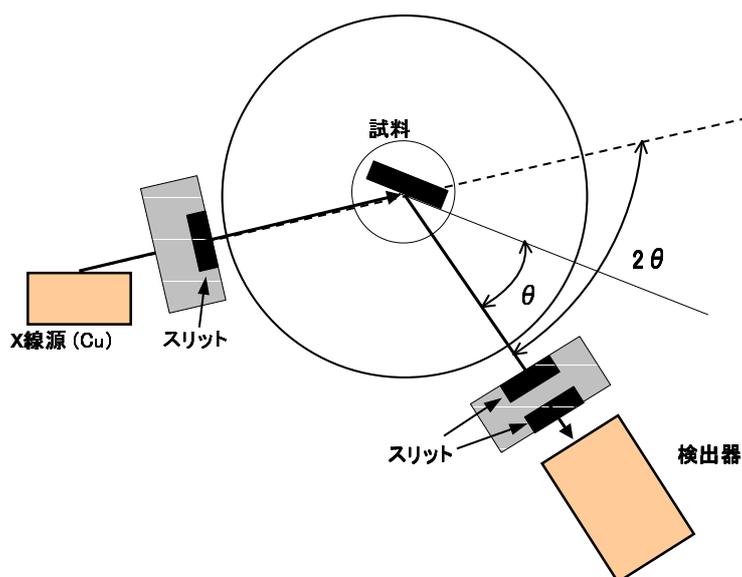


図 5.2: 粉末 X 線回折装置原理図

5.2.2 Rietveld 法

Rietveld 法とは、理論的に計算された回折パターンを、実際に観測された回折パターンに非線形最小自乗法を用いてカーブフィッティングすることにより、格子定数や原子位置などのパラメータを求める方法である。

粉末 X 線回折パターンは多様な情報を含んでいる。ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの、積分強度から結晶構造パラメータ (分率座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子歪みと結晶サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる。これらの物理量を同時に求め得る汎用粉末回折データ解析技術が Rietveld 法である。

Rietveld 解析では、全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンと出来るだけよく一致するよう近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを当てはめる。すなわち、 i 番目の測定点 (回折角 $2\theta_i$) に対する観測強度を y_i 、計算強度を $f(2\theta_i : x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重みを $w_i (= 1/y_i)$ としたとき、残差自乗和

$$S(x) = \sum_i w_i \{y_i - f_i(x)\}^2 \quad (5.1)$$

を最小とする1組の可変パラメータ x を非線形最小自乗法により精密化する。

回折角 $2\theta_i$ における理論回折強度 $f_i(x)$ は Bragg 反射の強度とバックグラウンド関数 $y_B(2\theta_i)$ の和

$$f_i(x) = sS_R(\theta_i)A(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_B(2\theta_i) \quad (5.2)$$

に等しい。ここで s は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は Bragg Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$ は吸収因子、 K は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 m_K は Bragg 反射の多重度、 F_K は結晶構造因子、 P_K は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$ は Lorentz 偏光因子、 θ_K は Bragg 角、 $\phi(\Delta 2\theta_{iK}) \equiv \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度として重要な因子を以下に示す。

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

$$S = \frac{R_{WP}}{R_e} = \left[\frac{\sum w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

N は測定データの数、 P は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差自乗和 $S(x)$ に等しい R_{WP} である。ただし R_{WP} の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される最小の R_{WP} に等しい R_e と R_{WP} とを比較するための指標 S がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S = 1$ は精密化が完璧であることを示し、 S が 1.3 より小さければ、満足すべき解析結果とって差し支えない。

実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した。RIETAN-2000 は泉らによって開発された Rietveld 解析を行うプログラムであり、現在フリーでインターネット上で配布されている [45]。

5.3 BJ法による接合作製

本研究において接合の作製には3つの方法を用いた。そのうち2つは試料を外部応力により分断する方法であり、残りの1つは2つの試料1つに貼り合わせる方法である。詳細は以下に示す。

試料分断の方法の1つは試料をあらかじめ分断してから低温装置に入れて行う測定方法であり、もう1つは低温装置の中でステッピングモーターを用いて電気抵抗をモニターしながら試料を分断する方法である。前者の利点は試料の準備が簡易であること、一度に複

数の試料を測定できること、磁場方向の依存性を測れること等である。後者の利点は分断の大きさを低温下でも自由に調整できることである。

まず前者の試料分断方法について説明する。試料は $4\text{mm} \times 0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度の長方形に切り出した。その試料に焼き付け銀ペーストにより4つの電極を取り付けた。焼き付け銀ペーストは高温炉で 500°C で30分熱処理を行った。4つの電極に径 0.1mm の銅リードをハンダ付けし、それをプラスチック基板の上にバンティコ社製エポキシ系接着剤のアラルダイト[®]を用いて接着した。その試料の中心にダイヤモンドカッターで傷を付け、そしてプラスチック基板を折り曲げることで接合を形成した(図5.3)。

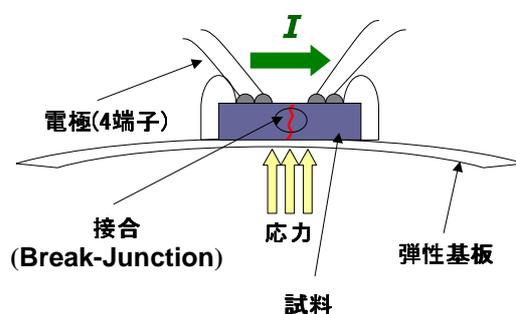


図 5.3: BJ 形成の概念図。試料をプラスチック基板に接着剤で貼り付けている。分断の大きさは抵抗を測りながら少しずつ基板を曲げることで、ある程度は調整可能である。

次に後者の試料分断方法について説明する。試料の準備方法は先に述べた方法と同じであり、 $4\text{mm} \times 0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度の長方形に切り出した試料に、焼き付け銀ペーストにより4端子を付け、アラルダイト[®]で弾性基板に接着したものをを用いた。試料分断にはオリエンタルモーター社製ステッピングモーター PMM33AH-HG100 搭載のインサートを作製し、それをを用いて行った。ハーモニックギアを内蔵したステッピングモーターの回転角度は1stepあたり $0.0072[\text{deg}]$ であり、非常に精密な制御が可能である。弾性基板に取り付けた試料を試料台に取り付け、ステッピングモーターを回転させると、試料台のネジが回転し弾性基板が折り曲げらる。それにより試料は分断され、接合が作製される(図5.4)。この場合、磁場は試料に流れる電流に対して垂直にかかる。試料以外の磁歪効果が入るのを防ぐ為にネジと試料台は非磁性の亚克力で作製した。

以上に述べた方法による接合は温度変化に弱い為、測定が非常に困難になる場合がある。その際、3つ目の方法として以下の試料を貼り合わせる方法を用いた。試料を $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度の平板状に2枚切り出し、共和電業製接着剤 PC-6 を用いて2枚の試料を貼り合わせた。その貼り合わせた試料を共和電業社製ゲージメイトを用いて亚克力シートを介して $1.5 \sim 2[\text{kgf}/\text{cm}^2]$ の圧力をかけた(図5.5)。その加圧状態のまま 80°C で1時間、 130°C で2時間、 150°C で2時間の順番で接着剤の熱処理を行った。そして焼き付け銀ペーストにより4端子を取り付けた(図5.6)。この試料試料は接合幅を変化させることはできないが、温度変化に対して耐性が強い。この試料を用いた測定はその都度注釈をつける。

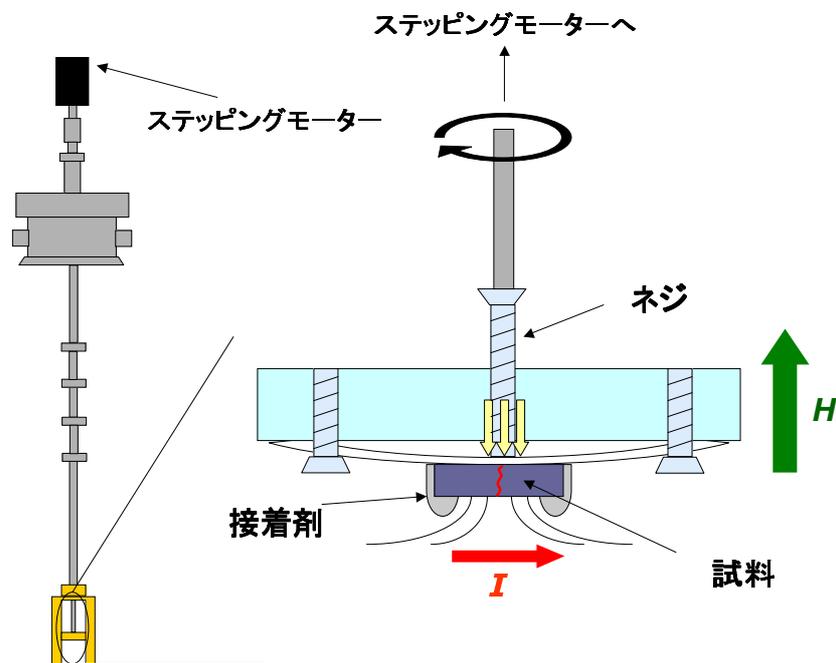


図 5.4: ステッピングモーターを用いて低温下で直接試料を分断する為のプローブの概念図。モーターの回転角は 1step あたり 0.0072[deg] である。試料以外の磁歪を避けるためにネジと試料の固定台には非磁性のアクリルを用いている。ネジのピッチは 0.1mm 程度なので理論的には nm 程度のオーダーで接合を制御できる。

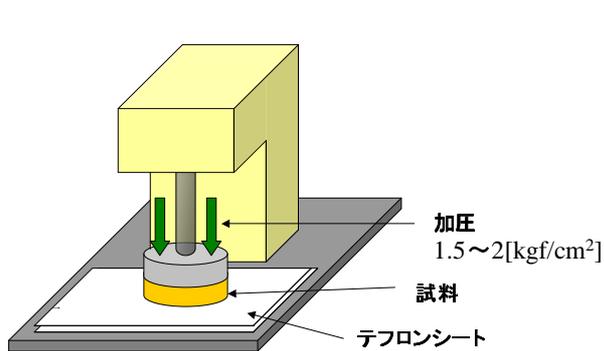


図 5.5: 共和電業社製ゲージメイトによる試料加圧の概念図。バネの力により試料に $1.5 \sim 2$ [kgf/cm²] の力が加わるようになっている。試料はテフロンシートで挟んでいる。

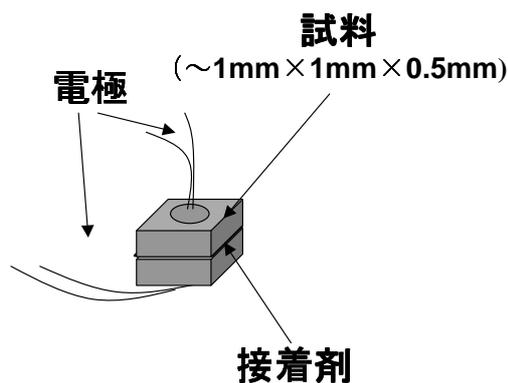


図 5.6: 試料を接着剤で 2 枚貼り付けた状態。この試料においても BJ 法による接合と同じ効果が実験上得られている。接合幅を変えることはできない。

5.4 磁場下での電気抵抗と電流電圧測定

本研究において、電気抵抗測定と電流電圧測定には4端子法を用いた。電流源としてKEITHLEY 220[®] Programmable Current Source、電圧計としてKEITHLEY 2182[®] Nano-volt Meterを用いた。測定機器はLabVIEW[®]とVisual BASIC[®]でプログラムを組むことで全自動制御した。GM冷凍機及びPIDコントローラを用いたクライオスタット中にインサートを入れることで5Kから300Kの範囲で温度を変化させた。温度計として磁場中でも温度誤差の少ない抵抗温度計CERNOX[®]を用いた。磁場は8Tのソレノイド型超伝導マグネットを用いて、プログラムにより制御した。

5.5 印加磁場方向依存性の測定

先の試料分断用のステッピングモーターを搭載したインサートのヘッド(先端部分)を交換して測定する。BJ法により作製された接合は非常に不安定な為、わずかな刺激によっても抵抗が大きく変化してしまう。よって印加磁場方向依存性を測定する場合、低温下で直接回転させることが望ましい。このヘッドではステッピングモーターの回転はウォームギアにより試料台の回転に変換される(図5.7)。これによりクライオスタットの磁場中で直接試料を回転(試料を中心に言うと磁場を回転)させることができる。

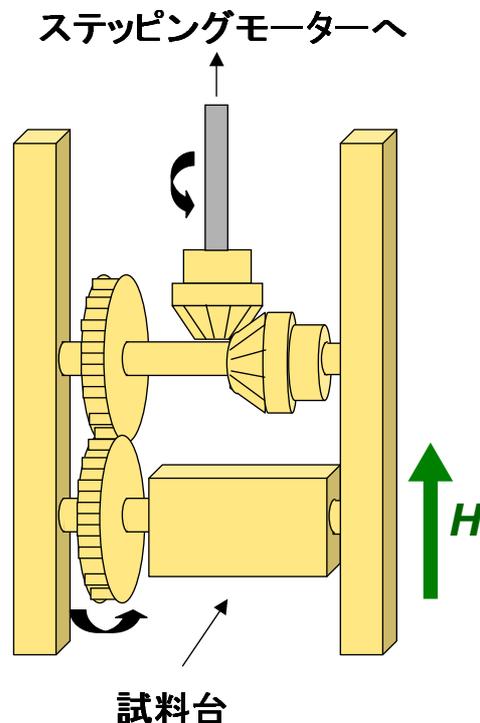


図 5.7: 前述のステッピングモーター搭載のインサートの先端部分にあるギアによる磁場中回転機構。ギア比は各接合部分ですべて1:1なので、モーターの回転角と試料台の回転角は同じである。

5.6 磁化測定

磁化測定には Quantum Design 社製の PPMS (Physical Properties Measurement System) を用いた。この装置は磁場を 9T まで印加でき、1.8K から 350K までの範囲で温度調節が可能である。試料は非磁性の特別なストローを 3mm 程度の幅で輪切りにしたものを 2 つ用意し、そのうち 1 つを切り、図 5.8 のように試料を取り付けた。試料の固定は非磁性のワニスで行っている。その試料を PPMS の磁化測定用インサートに取り付け測定した。試料の形状は反磁界係数を合わせるに為磁気抵抗測定用の試料と同じで、4mm×0.5mm×0.5mm 程度である。測定の制御は PPMS 付属のプログラムを用いて全自動で行った。

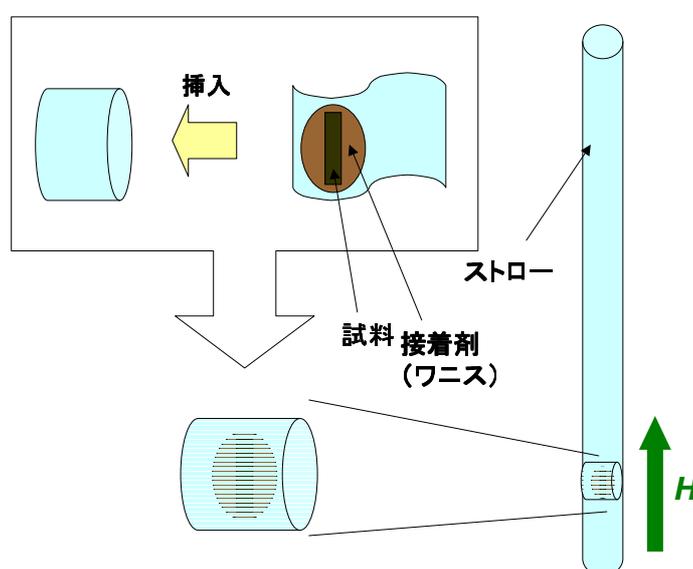


図 5.8: PPMS における磁化測定用試料の準備方法。ストローを短めに 2 つ切り出し、1 つは切り開き、図のようにワニスを使って試料を固定する。

5.7 磁歪測定

磁歪効果の測定には、ストレインゲージ法を用いた。ストレインゲージ法は歪み測定の方法の中でも簡易で安価であり、なおかつ高精度の測定が可能な方法である。その原理は試料の物理的な微小変形を試料に貼り付けた金属抵抗素子 (ストレインゲージと呼ぶ) の電気抵抗変化として検出することによる。用いたストレインゲージは一軸方向の歪み (変位) が測れる低温用のもので最もサイズが小さい共和電業社製 KFL-02-120-C1-11 を用いた。試料の概要を図 5.9 に示す。ストレインゲージを薄く切り出したサンプルに同社の接着剤 PC-6 を用いて接着した。2 端子法を用いて磁場下でその電気抵抗変化を測定した。格子の相対変化量 $\Delta L/L$ はストレインゲージの抵抗変化 $\Delta R/R$ との次のような関係式からその値を求められる。

$$\frac{\Delta R}{R} = K_s \frac{\Delta L}{L} \tag{5.6}$$

ここで K_s はゲージ率を表し、ストレインゲージ固有の値である。今回用いたストレインゲージのゲージ率は $K_s = 1.97 \pm 1.5\%$ である。磁歪測定の際、ストレインゲージの抵抗は磁場の Lorentz 力による正の磁気抵抗効果により、磁歪とは関係ない抵抗変化が観測される恐れがある。ストレインゲージに対して何も接着していない状態での、抵抗測定を行った結果を図 5.10 に示す。見かけ上現れる磁歪の大きさは 10^{-6} 程度である。今回の測定において、その変化は無視できる。

測定方向(一軸測定)

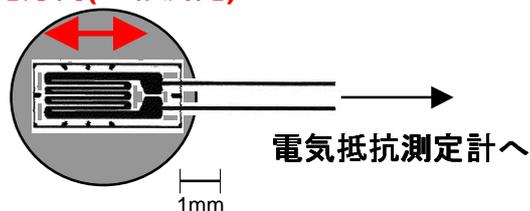


図 5.9: 磁歪測定における試料の概要

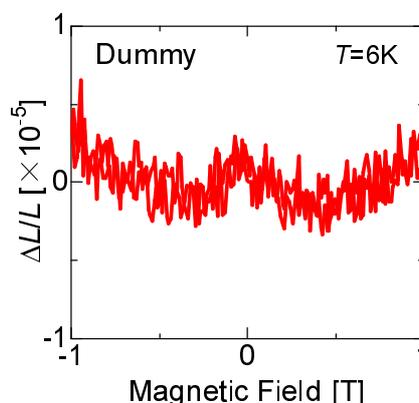


図 5.10: 温度 6K におけるブランク状態のストレインゲージ測定。ストレインゲージは Lorentz 力による正の磁気抵抗効果を受け、1T で 10^{-6} 程度のオーダーの磁歪効果が見かけ上現れた。

第6章 Mn酸化物における Break-Junction(BJ)法による 磁気抵抗効果

6.1 はじめに

この章ではBJ法を用いて試料を分断し、それにより発現した磁気抵抗効果を測定した結果について述べる。試料として強磁性ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ それぞれの単結晶と多結晶セラミックを用いた。これらの試料にBJ法で絶縁体層を作り出すことで3.4節で述べたようなTMR効果の発現が期待できる。また3.3.3節で述べたようにMn酸化物は高いスピン分極率を持つため、大きなTMR効果が見込める。さらにBJ法により磁歪やポイントコンタクトに起因する新規の現象の発現も期待できる。2種類の物質系を用いた理由は、BJ法による磁気抵抗効果は強磁性Mn酸化物において共通に発現し、また再現性があることを示し、さらにその磁化の振る舞いの違いから磁気抵抗効果のスピン配向との関連を見る為である。磁気抵抗効果の測定は分断の大きさ、温度、バイアス電圧、磁場の強さ及びその印加方向等のパラメータを変えながら行った。BJ法により発現した磁気抵抗効果の、それぞれのパラメータに対する依存性を節に分けて説明する。

6.2 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の基礎物性

本研究で用いた強磁性 Mn 酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ はそれぞれの強磁性金属相の中でも比較的高い強磁性転移温度 T_C を持っている。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ は $T_C \sim 370\text{K}$ で、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ は $T_C \sim 280\text{K}$ である。これらの単結晶における基礎物性を測定した結果を図 6.1 に示す。それぞれの磁化は T_C から低温に向かって自発磁化が発展していく典型的な強磁性体の振る舞いを示した。また電気抵抗率は T_C 以下で急激に減少する典型的な二重交換相互作用による強磁性金属の振る舞いを示した。また低温ではほとんど磁気抵抗効果が観測されなかったが、 T_C 近傍で負の巨大磁気抵抗効果が観測された。この磁気抵抗効果は3.2節で述べた二重交換相互作用によって解釈できる。

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の違いとして A-site イオンの磁気モーメントがあげられる。 La^{3+} イオンは $4f$ 軌道の電子をもたないため磁気モーメントをもたないが、 Nd^{3+} イオンは $4f$ 軌道の電子が磁気モーメントを持つ ($4f^3, {}^4I_{9/2}$)。6.3.1節の図 6.4 に示すように、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ より $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の方が低温において磁化率が低いのは、 Nd^{3+} イオンが Mn の $3d$ スピンに対して反強磁性的に結合した結果であると考えられる。

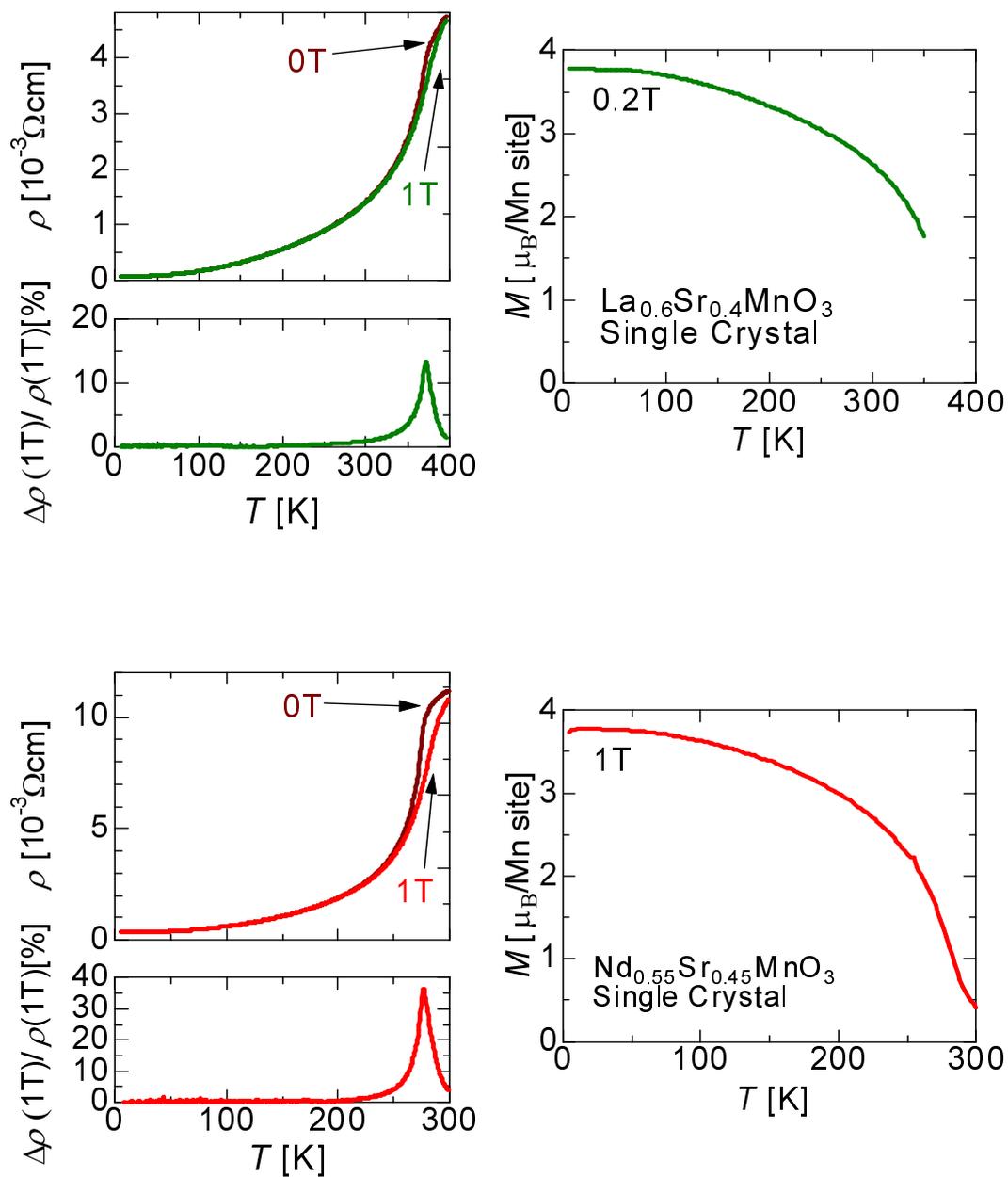


図 6.1: (上段) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 単結晶、(下段) $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 単結晶の基礎物性。(左列) 電気抵抗率と磁気抵抗効果の温度依存性。 $\Delta\rho(1T) = \rho(0T) - \rho(1T)$ で定義した。(右列) 磁化の温度依存性。

6.3 分断の大きさに対する依存性

この節ではBJ法により発現した磁気抵抗効果の、分断の大きさに対する依存性について述べる。特に明記しない場合、接合は図5.3と図5.4の方法で形成し、測定は温度6K、バイアス電圧10mV以下、印加磁場の方向は電流と同方向の条件の下で行った。

分断の大きさに対する負の磁気抵抗の大きさの依存性を図6.2にまとめた。単結晶試料において37回、多結晶セラミックにおいて13回測定を行った。電流と印加磁場の方向を平行の条件で行った。負の磁気抵抗の大きさは $\Delta R(H_{\text{sat}})/R(H_{\text{sat}}) = [R(0) - R(H_{\text{sat}})]/R(H_{\text{sat}})$ として定義した。 H_{sat} は磁化がほぼ飽和し、磁気抵抗変化もほぼ飽和した時の磁場の大きさで、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ において0.2T、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ において0.5Tを基準にした。温度6K、ゼロ磁場における抵抗の大きさを分断の大きさの指標として用いた。BJ法により形成された接合の抵抗は、接合面積と絶縁体層の幅の両方に依存すると考えられる。抵抗は接合面積に反比例して増加するが、絶縁体層の幅に対しては指数関数的に増加する。このことより抵抗の値は必ずしも分断の大きさの指標としては絶対的ではないが、目安にはなると考えられる。抵抗が 1000Ω 以下の領域において、TMR効果と考えられる負の磁気抵抗効果が観測されたが、 1000Ω 以上の領域でTMR効果だけでは説明のつかない磁気抵抗効果が観測された為、分断の大小を決める抵抗の基準として 1000Ω の値を用いて節を分けて図6.2の説明を行う。また 1000Ω 以下の領域で(1000Ω 以上で見られた)TMR以外の効果が入らない必然性はないと考えられることに注意されたい。

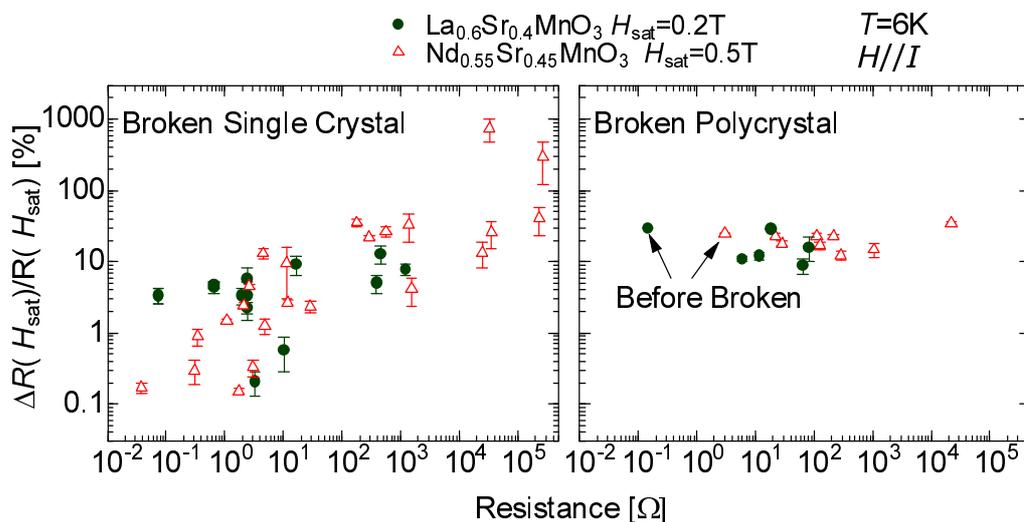


図 6.2: (左) 単結晶、(右) 多結晶セラミックの分断の大きさに対する負の磁気抵抗の大きさの依存性。グラフの横軸はゼロ磁場での試料の電気抵抗、すなわち分断の大きさ、縦軸は負の磁気抵抗の大きさを表す。マークの色はそれぞれ物質系を表す。 $\Delta R(H_{\text{sat}})$ は $R(0) - R(H_{\text{sat}})$ で定義した。電流と印加磁場の方向は平行である。

6.3.1 磁気抵抗効果の分断の大きさに対する依存性

(単結晶分断小 $R < \sim 1000\Omega$)

単結晶試料において温度 6K で抵抗が $R < \sim 1000\Omega$ になるよう接合を形成した際の、種々の接合抵抗 (分断の大きさ) に対する磁気抵抗効果を図 6.3 に示す (まとめたものとして図 6.2[左] 参照)。試料は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 単結晶と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 単結晶を用いた。

分断前の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 単結晶と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 単結晶の抵抗は温度 6K において約 $1\text{m}\Omega$ であった。試料分断前はそれぞれの試料において磁気抵抗効果はほとんど観測されなかった (図 6.3 黒線)。試料分断後はそれぞれの試料において負の磁気抵抗効果が発現した。得られた磁気抵抗の大きさは、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ や $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 多結晶セラミックの粒界効果で得られる数十%程度の負の磁気抵抗と同程度かそれ以下の大きさであった。磁化のデータ (図 6.4) と比較すると、磁化がたち上がる振る舞いと図 6.3 の抵抗が急激に下がる振る舞いはほぼ対応している。つまり低磁場における抵抗の変化は磁区の変化と関連していると考えられる。

ここで磁区について説明する。まず一般に強磁性体は T_C より低温においてスピンの揃うが、ゼロ磁場下で冷却した場合バルクとしてのネットの磁化の大きさは必ずしも全スピンの揃った飽和磁化の値とは一致しない。実際、図 6.4 のゼロ磁場において磁化がほとんど現れていないのは磁区を形成している為と考えられる。

磁区の形成の様子を図 6.5 に示す。図 6.5(左) における単磁区構造は、スピンの交換相互作用のみを考えると一番安定な状態である。しかしこの状態では静磁場エネルギー $(1/2) \int B \cdot H dV$ [B は磁束密度、 H は磁場、 V は体積] が大きい。図 6.5(中) のように磁区が分かると静磁場エネルギーは低くなる。特に図 6.5(右) のように磁区が 45° の角度で形成された場合を閉路磁区構造とよび、静磁場エネルギーはゼロとなる。実際の磁区構造は以上に述べた例より複雑である。Ni 単結晶の磁区構造を図 6.6 に示す。磁区と磁区の境界には磁壁が形成される。磁壁の中ではスピンは緩やかに回転し、磁区の境界をつなく。図 6.3 の非分断単結晶の結果 (図中黒線) からわかるように、通常磁壁は伝導電子の平均自由行程より長く、不純物散乱により磁壁内でスピンのフリップが起きてしまうため、磁気抵抗効果にはほとんど寄与しない¹。

図 6.3 における試料分断による磁気抵抗効果は次のように考察される。図 6.7(左) に示したように、ゼロ磁場において両強磁性層のスピンは絶縁体層を介して相互作用をせず、磁区の形成を優先する。その為、右側と左側の強磁性層のスピンはそれぞれ別の方向を向いている。伝導電子は絶縁体層をトンネルする時スピンのフリップできない。その為、伝導電子はトンネルできない。すなわち図 6.7(左) の状態で抵抗は高くなる。磁場を印加することで図 6.7(右) のように右側と左側の強磁性層のスピンは同じ方向を向く。この時伝導電子はスピンのフリップしなくても絶縁体層をトンネルできる。すなわち抵抗は低くなる。以上が図 6.3 における負の磁気抵抗効果の発現機構と考えられ、これは TMR 効果そのものである。また図 6.3 において基本的に分断が大きい (抵抗が高い) 方が大きな負の磁気抵抗が得られる傾向が見られた。この事から分断が小さいと不完全な絶縁体層が形成され、TMR 効果が弱まる可能性が考えられる。しかしその正確な機構は不明である。6.5.3 節でも同様な考察を行う。

¹ T_C 以下、ゼロ磁場下の単結晶試料中には多くの磁区 (磁壁) が含まれている。

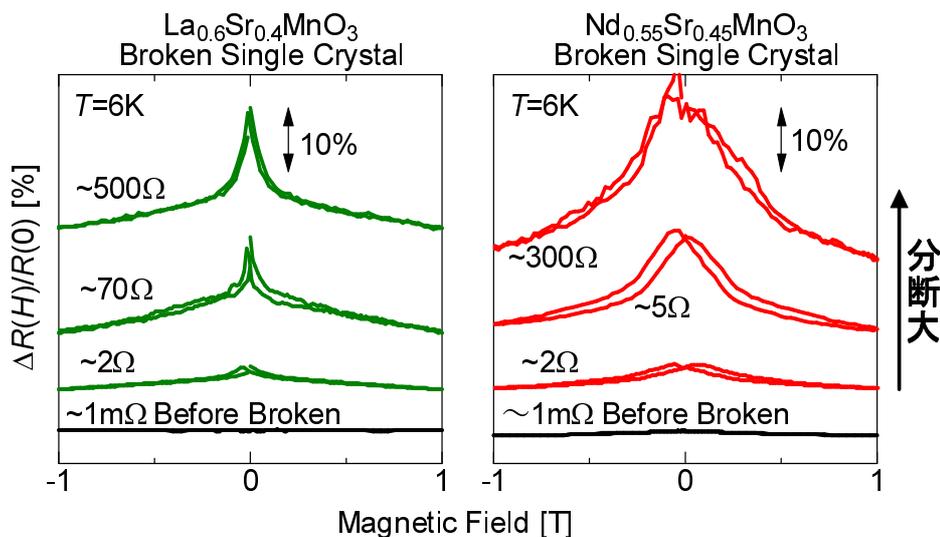


図 6.3: (左)La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 単結晶、(右)Nd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ 単結晶の 6K における試料分断の大きさを変えたときの磁気抵抗効果の変化。黒線は分断前の試料。縦軸は比率を合わせずらしてある。

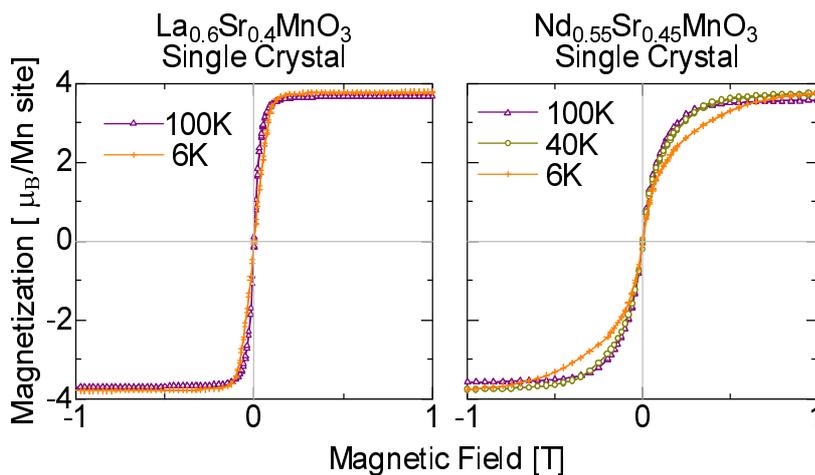


図 6.4: (左)La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 単結晶、(右)Nd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ 単結晶の $M-H$ 曲線。Nd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ が 6K において H_{sat} が大きくなっているのは Nd の 4f 磁気モーメントの影響と考えられる。

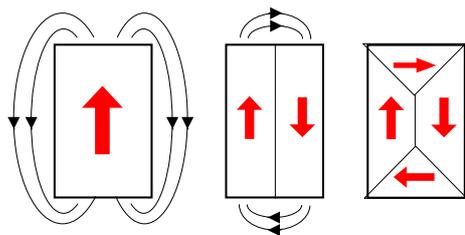


図 6.5: 磁区の起因。赤矢印は磁区内のマクロな平均磁化を、黒線は磁力線を表す [46]。

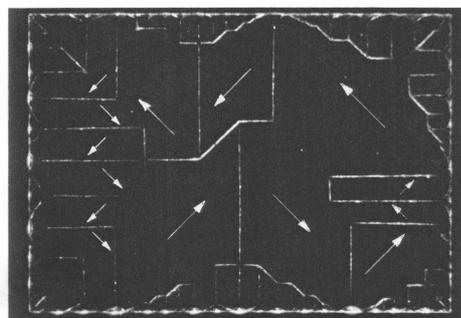


図 6.6: Ni の微小単結晶薄片の表面に現れた強磁性磁区(磁壁)模様。R.W. De Blois による [46]。

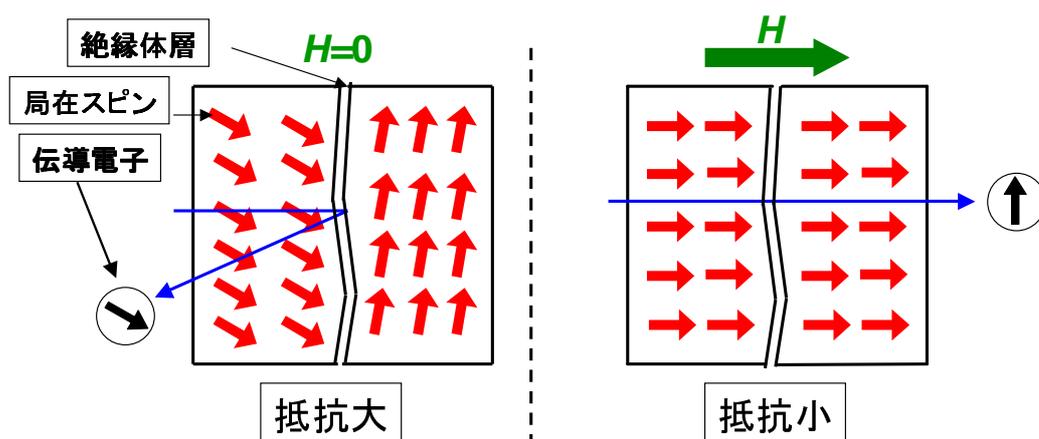


図 6.7: BJ 法による数十%程度の負の磁気抵抗の発現機構。 H は印加磁場を表す。

6.3.2 磁気抵抗効果の分断の大きさに対する依存性

(多結晶セラミック分断小 $R < \sim 1000\Omega$)

多結晶セラミックにおいて温度 6K で抵抗が $R < \sim 1000\Omega$ になるよう接合を形成した際の磁気抵抗効果を図 6.8 に示す(まとめたものとして図 6.2[右] 参照)。試料は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の多結晶セラミックを用いた。温度 6K において分断前の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 多結晶セラミックの抵抗は約 0.1Ω 、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 多結晶セラミックの抵抗は約 3Ω であった。

多結晶セラミックを分断した場合、磁気抵抗の大きさはほとんど変わらないか、もしくはやや下がるという傾向が観測された。これは図 6.3 の単結晶における結果とは異なる結果である。磁気抵抗効果がほぼ変わらない理由は、分断するしないにかかわらず既に粒界でトンネル接合が形成されている為と解釈できる(図 6.8 の分断前の結果に注目)。これは一般的に多結晶セラミック Mn 酸化物強磁性体において、分断を行わなくてもその粒界効果によって 30%程度の TMR が起きていることと矛盾しない。分断とともに磁気抵抗効果が下がる理由としては、試料分断により接合部分の抵抗が支配的になり、多結晶セラミック粒界における多重分極トンネリングの効果が弱められている為と考えられる。この多結晶セラミックの結果から単結晶を分断して得られた磁気抵抗効果を考察すると、分断が小さい場合 ($R < \sim 1000\Omega$) は TMR 効果が支配的であるという 6.3.1 節の考察と矛盾しない。ここで再び図 6.2 に戻ると、左の単結晶の分断の場合は右上がりの傾向、つまり分断によって TMR 効果が生まれたと考えられ、右の多結晶セラミックの分断の場合はほぼフラットかやや下がる傾向、これはすでに TMR 効果が生じているためと考えられる。

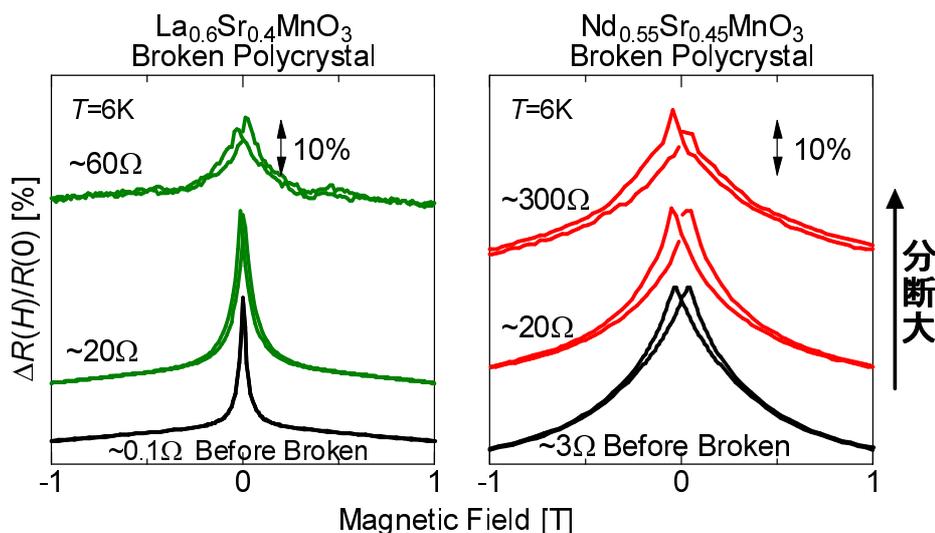


図 6.8: (左)La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 多結晶セラミック、(右)Nd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ 多結晶セラミックの 6K における試料分断にの大きさを変えた時の磁気抵抗効果の変化。黒線は分断前の試料。縦軸は比率を合わせずらしてある。

6.3.3 分断が大きい時の磁気抵抗効果 ($\sim 1000\Omega < R$)

単結晶と多結晶セラミック両方の試料において、図 6.9 に示すように、抵抗が約 1000Ω 以上の領域において正の磁気抵抗効果や、多結晶セラミック粒界における数十%の TMR の値を大きく超える負の磁気抵抗が得られることがあった。これまでに BJ 法により得られた磁気抵抗は最大約 1000% であり、その値は多結晶セラミック粒界における TMR の値を大きく超える。これらの結果は、TMR 以外の効果も BJ 法による磁気抵抗効果の発現に寄与している可能性を示唆するものである。

TMR 以外の効果としてまず磁歪が考えられる。磁歪による物理的変位のオーダーは 10^{-5} から 10^{-6} 程度であるが、これは μm 程度の領域では無視できない量である。例えば長さ 1mm の Ni 細線は、磁化方向に対して 50nm 程縮むがこれは μm 程度の微小接合に対しては大きな変化である。磁歪効果の検証には印加磁場方向依存性を調べる方法がある。図 6.9 だけからでは磁歪が効いているかどうか明確な結論を得ることは出来ない。磁歪効果について検討した結果は 6.6 節で詳しく述べる。磁歪以外の効果としては、BMR 効果で主張されているポイントコンタクトの効果の可能性等があげられる。

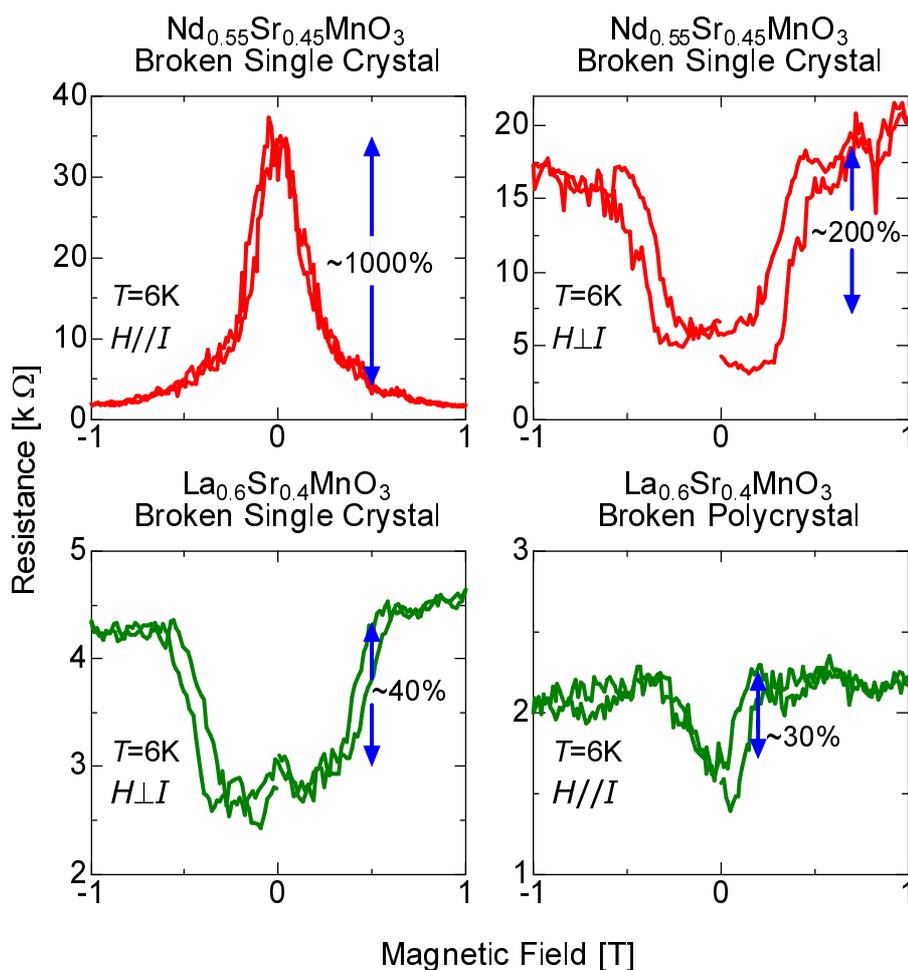


図 6.9: (左上) 本研究で得られた最大の磁気抵抗。(右上、左下、右下) 試料と印加磁場の方向の条件を変え、得られた正の磁気抵抗効果。H//I は電流と印加磁場が水平、H⊥I は電流と印加磁場が垂直であることを表す。

6.3.4 この節のまとめ

この6.3節では試料分断の大きさを変えた時の磁気抵抗効果の変化について調べた。試料分断の大きさはゼロ磁場における抵抗 R の値を目安にした。

- 磁気抵抗効果の分断の大きさに対する依存性 (分断小 $R < \sim 1000\Omega$)

- 単結晶

単結晶において分断を行わない場合、磁気抵抗はほとんど観測されなかった。しかし分断を行うことで負の磁気抵抗効果が発現した。基本的に分断が大きい方が大きな負の磁気抵抗が得られやすい。これは分断が小さいと不十分な絶縁体層が形成され、トンネル効果が弱まる為と考えられる。 $R < \sim 1000\Omega$ において、数十%程度までの負の磁気抵抗が得られた。

- 多結晶セラミック

多結晶セラミックは分断を行わなくても数十%程度の TMR 効果が存在する。これを分断すると、ほとんど磁気抵抗の大きさは変わらないか、もしくはやや下がる傾向が見られた。これらの結果は多結晶セラミックは分断にかかわらず既に粒界でトンネル接合が形成されていることから解釈できる。

これらの結果から考察すると、単結晶において $R < \sim 1000\Omega$ の領域で得られた磁気抵抗効果は TMR 効果であると考えられる。

- 分断が大きい時の磁気抵抗効果 ($\sim 1000\Omega < R$)

$\sim 1000\Omega < R$ の領域において、しばしば多結晶セラミックにおける粒界効果による数十%の TMR を超える大きな負の磁気抵抗が得られた。また正の磁気抵抗効果も得られた。この結果は磁歪等の TMR 以外の効果が磁気抵抗効果に寄与している可能性を示唆する。

6.4 温度依存性

この節ではBJ法により発現した磁気抵抗効果の、温度に対する依存性について述べる。特に明記しない場合、接合は図5.3の方法で形成し、測定はバイアス電圧10mV以下、分断の大きさは10%程度の負の磁気抵抗が得られる大きさ、印加磁場の方向は電流と同方向の条件の下で行った。

一般的に界面の物性はバルクの物性と異なる。例えば界面の強磁性転移温度はバルクのそれよりも低く(図6.10)、また分極率も界面のそれより低い[47]。3.3.3節で述べたようにハーフメタルであるMn酸化物強磁性体において低温で理論上は ∞ のTMRが起こるが、実際には数百%程度までのTMRしか得られていない。またその強磁性相において350~370Kと室温より高い T_C をもつ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を用いたTMRデバイスにおいて室温近くまで温度を上昇させると T_C 以下にもかかわらずTMRはほとんど消失してしまう。これらは界面のスピン系の乱れが原因の一つと考えられている。BJ法における磁気抵抗効果がTMR効果に起因するものか、多結晶セラミック粒界によるTMR効果の温度依存性と比較することで調べた。

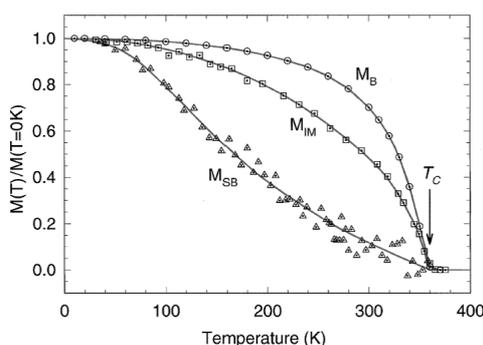


図 6.10: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ のバルクの磁化と界面の磁化の比較。 M_B はバルクの磁化、 M_{SB} は界面の磁化。 M_{IM} はそれらの中間状態の磁化を表す [47]。

6.4.1 等温磁気抵抗効果の温度依存性

強磁性転移温度 T_C 以下の各温度における等温磁気抵抗効果測定の結果を図6.11に示す。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($T_C=370\text{K}$) は6Kから280Kの、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($T_C=280\text{K}$) は6Kから220Kの温度範囲で測定を行った。

図6.11(左列[黒線])の分断前の単結晶では、両試料で各温度において磁気抵抗効果はほとんど観測されなかった。図6.11(中列)の分断後の単結晶では、両試料で各温度において磁気抵抗効果が観測され、図6.11(右列[黒線])の非分断多結晶セラミック粒界におけるTMR効果とよく似た磁気抵抗曲線が得られた。磁気抵抗値が強磁性転移温度より低温になるほど増大する振る舞いも多結晶セラミックと分断した単結晶で共通している。また室温近傍では T_C 以下であってもほとんど磁気抵抗が観測されていないことも共通している。これらの結果から、単結晶を分断した時に得られる10%程度の負の磁気抵抗は、多結晶セラミックにおける粒界効果によるTMRと同様な発現機構を持つと考えられる。図6.11(中下)と図6.11(右下)の $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の分断された単結晶と非分断多結晶セラミックにおいて、6K近傍で磁気抵抗にわずかなヒステリシスが観測されている。原因として Nd^{3+} の4f磁気モーメントが磁気抵抗効果に影響を与えている可能性が考えられる。

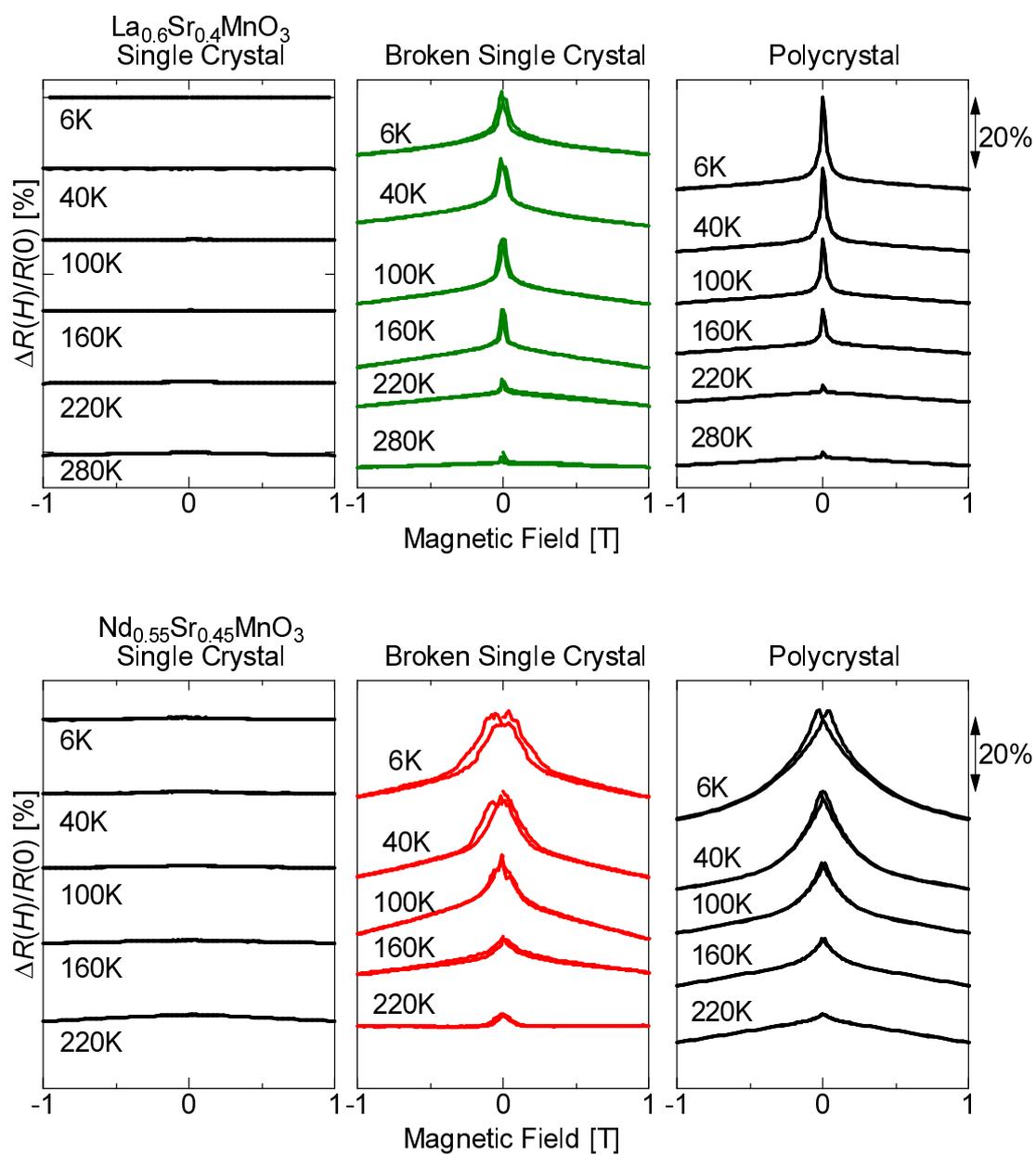


図 6.11: (上段) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 、(下段) $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ における磁気抵抗効果の温度依存性 (左列) 非分断単結晶、(中列)BJ 法により分断された単結晶、(右列) 非分断多結晶セラミック 縦軸は磁気抵抗効果の大きさを表す。縦軸は比率を合わせずらしてある。

6.4.2 分断の大きさの違いによる、電気抵抗の温度依存性の変化

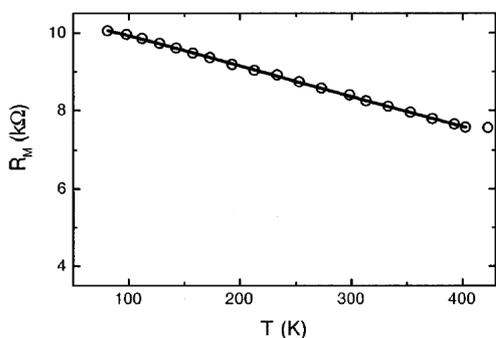


図 6.12: Shang らの実験によって得られた Co/Al₂O₃/NiFe トンネル接合における電気抵抗の温度依存性。実線は式 6.1 によるフィッティング曲線を表す。縦軸は接合抵抗を表す [49]。

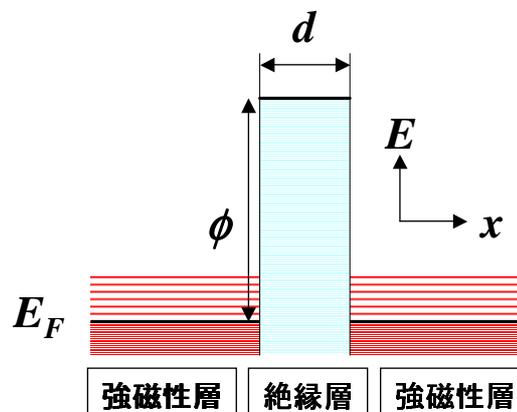


図 6.13: 式 6.1 において仮定したトンネル接合のポテンシャルダイアグラム。E_F はフェルミエネルギー、d は絶縁体層の厚さ、φ は絶縁障壁の高さを表す。赤いラインは熱励起によるフェルミ分布関数の広がりを表す。

ここでは、試料分断の大きさの違いによる電気抵抗の温度依存性の変化について述べる。金属において、フォノンによる電子の散乱が小さくなるため、低温の方が電気抵抗は低くなる。逆に半導体においてはバンドのエネルギーギャップを熱励起によって乗り越える電子が減るため、低温の方が電気抵抗が高くなる。トンネルデバイスにおいても電気抵抗は半導体的な温度依存性を示すことが知られている。図 6.12 に Co/Al₂O₃/NiFe 三層薄膜のトンネル過程における電気抵抗の温度依存性を示す。高温から低温にかけて抵抗が上がっていることがわかる。

トンネル過程における電気抵抗の温度依存性の理論式として、Stratton の式が知られている [48]。トンネル過程においてその絶縁体障壁のポテンシャルが図 6.13 のようになっていると仮定する。簡単の為に絶縁体障壁のポテンシャルの外形は矩形とし、バイアス電圧もゼロの極限を考える。フェルミエネルギー近傍の電子の状態密度は、フェルミ分布に従い温度の上昇に伴い高エネルギー側に広がる。その場合電気伝導率 σ と温度 T の関係式は次のようになる [49]。

$$\sigma(T)|_{V=0} = \sigma(T=0) \frac{CT}{\sin(CT)} \tag{6.1}$$

C は絶縁体層のポテンシャルの高さ ϕ と絶縁体層の厚さ d に依存する定数であり $C \propto d/\sqrt{\phi}$ である。温度が低下すると、フェルミ分布関数の広がりが抑えられ絶縁障壁をトンネルする伝導電子が減少し、抵抗が上がる。

BJ 法による試料分断における電気抵抗の温度依存性を図 6.14 に示す。分断した試料において、電気抵抗の温度依存性が金属的になる場合と、半導体的になる場合があった。図中の高抵抗試料のように半導体的な挙動を示した理由は、上記の議論の通り分断によって

トンネル過程による伝導が起こっているためと考えられる。図中の低抵抗試料のように金属的挙動を示した場合においては、試料が完全に分断されずに繋がったままの部分が残った可能性がある。しかし、6.4.3節の図 6.15 の非分断多結晶セラミックのように、電気抵抗の変化がたとえ金属的な場合であっても 10%程度の磁気抵抗が観測される場合があった。図 6.14 の金属的挙動を示した試料における接合において、トンネル効果とフォノンの散乱の減少が競合した結果、電気抵抗の変化が金属的になっている可能性も考えられる。電気伝導がトンネル過程を経ているかそうでないかは、この測定だけで判断するのは難しい。このトンネル過程の考察はさらに 6.5.3 節でも行う。

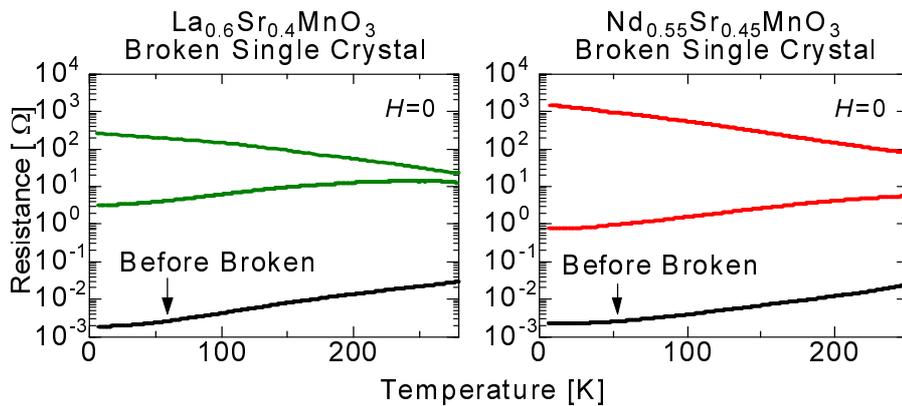


図 6.14: 試料分断による電気抵抗の温度依存性の変化。黒線は分断前の試料。ゼロ磁場降温過程で測定を行った。

6.4.3 磁気抵抗効果の温度依存性 (磁場中降温測定)

ゼロ磁場と磁場中で電気抵抗の温度依存性を測定することで、磁気抵抗の温度変化を連続的に調べた結果を図 6.15 に示す。図 6.15 の測定においては、図 5.3 に示した弾性基板を折り曲げて試料を分断する方法を用いていない。図 5.6 に示した方法で、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の単結晶において、試料の接合を接着剤で固定し用いた。この方法で準備した試料でも、図 5.3 の方法で接合を形成した試料と同様の磁気抵抗効果が得られた (図 6.16)。

図 6.15(左列) の分断された単結晶試料 (接合固定) では $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の両試料とも電気抵抗は半導体的な温度依存性を示した。これは 6.4.2 節で述べたように電気伝導がトンネル過程を経ていることを示している。図 6.15(左列) の分断された単結晶 (接合固定) の磁気抵抗と図 6.15(右列) の非分断多結晶セラミック粒界の磁気抵抗 (TMR) を比較すると、低温ほど大きな負の磁気抵抗が観測される振る舞いが共通している。また室温近傍では強磁性転移温度以下であるにもかかわらず磁気抵抗がほとんど観測されなくなることも共通している。これは 6.4.1 節で述べた、負の磁気抵抗が低温ほど大きくなり、室温近傍では強磁性転移温度以下であっても磁気抵抗がほとんど観測されなくなるという結果と一致している。よって図 6.15 の分断後固定された接合における磁気抵抗の温度依存性測定の結果は、6.4.1 節の弾性基板上で分断された単結晶で得られる 10% 程度の負の磁気抵抗が多結晶セラミック粒界における TMR 効果と同様な発現機構を持つ、という考察を裏付けるものである。

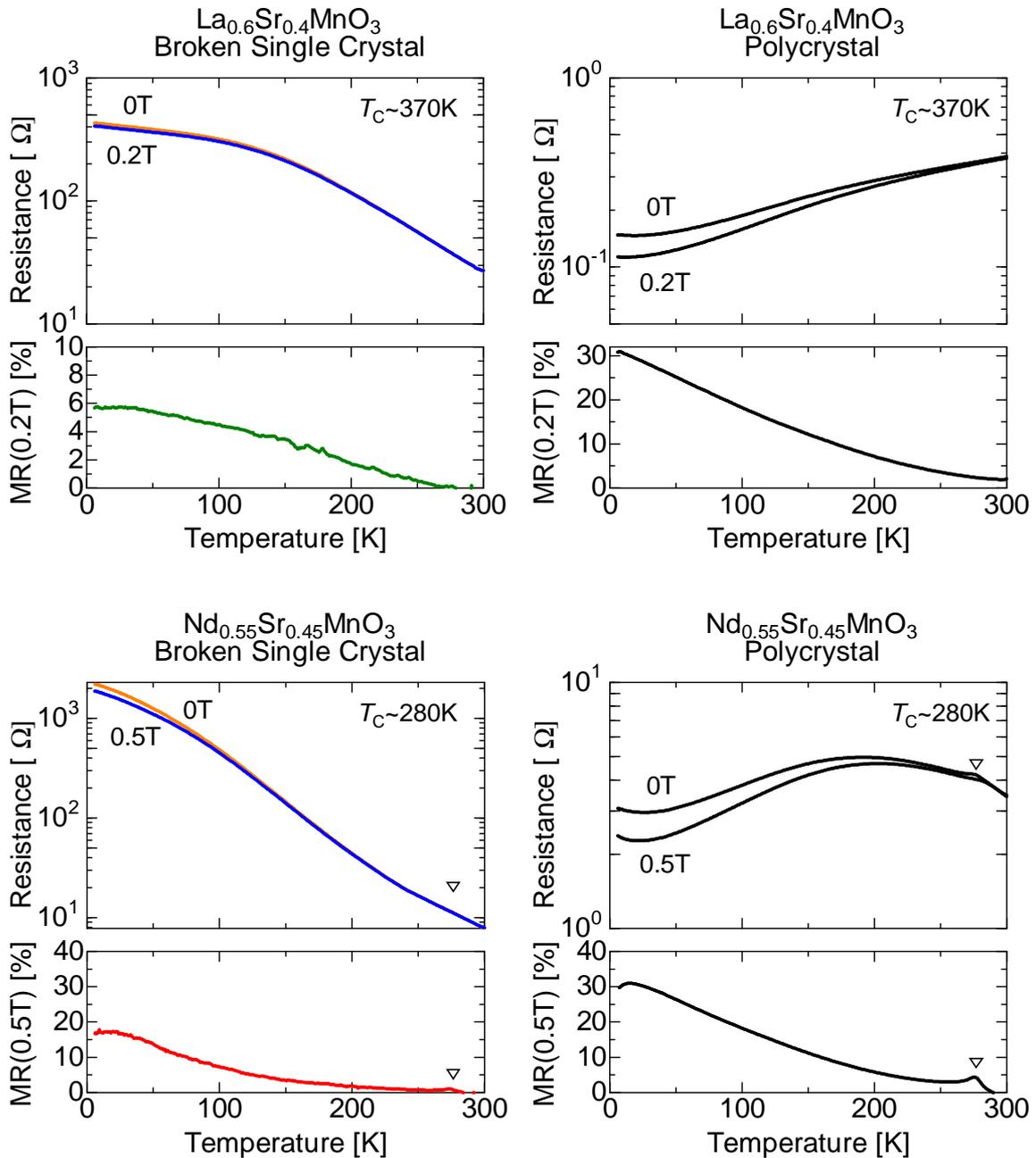


図 6.15: (上段) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 、(下段) $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 、(左列) 分断後接合を接着剤で固定した単結晶試料、(右列) 非分断多結晶セラミックにおけるゼロ磁場および磁場下での電気抵抗と磁気抵抗 (MR) の温度依存性。磁気抵抗 (MR) の大きさは $[R(0) - R(H_{\text{sat}})]/R(H_{\text{sat}})$ として定義した。 H_{sat} の値は磁化がほぼ飽和し、抵抗変化もほぼ飽和した時の磁場の大きさで、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ において 0.2T、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ において 0.5T を基準にした。 ∇ 印は T_C に対応する。

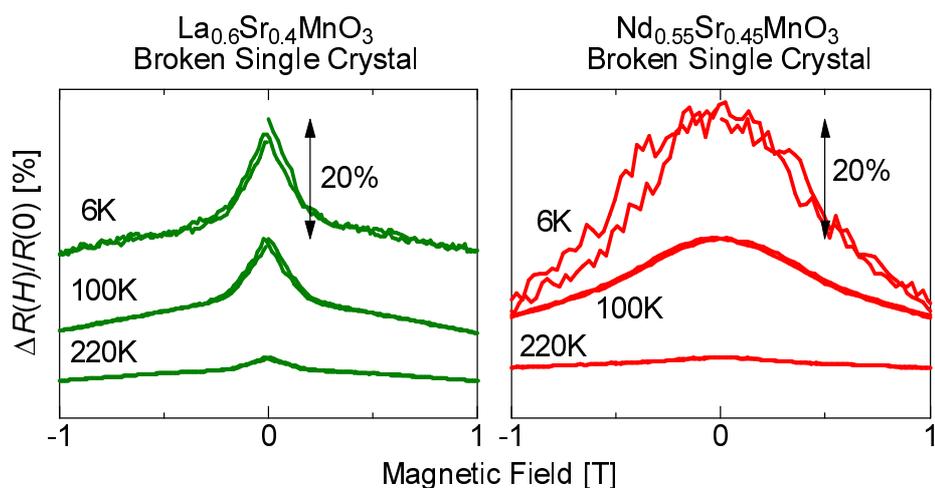


図 6.16: 分断後その試料の接合を接着剤で固定した (左) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 単結晶、(右) $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 単結晶の等温磁気抵抗効果の温度変化。弾性基板を折り曲げ分断した試料で得られた磁気抵抗効果と同様な結果が得られた (図 6.11)。

6.4.4 この節のまとめ

この 6.4 節では BJ 法による磁気抵抗効果の温度依存性を調べ、BJ 法によって得られた接合を通してトンネル現象が生じているか評価した。

- BJ 法による磁気抵抗効果と多結晶セラミック粒界の TMR 効果の温度依存性比較
BJ 法によって得られた 10% 程度の負の磁気抵抗と、非分断多結晶セラミック粒界の TMR の温度依存性を比較したところ、温度を変化させてもほぼ同様な振る舞いを示した。この結果から、BJ 法によって単結晶試料を分断することで多結晶セラミック粒界の TMR 効果と同様な発現機構を持つ磁気抵抗効果が得られると考えられる。
- BJ 法により形成された接合の評価

試料分断により電気抵抗の温度依存性が半導体的な場合と、金属的な場合があった。前者は試料分断により絶縁体層が形成されトンネル過程が得られたと考えられるが、後者は試料が完全に分断されていない可能性がある。しかし、この測定だけでトンネル過程を評価するのは難しい。トンネル過程の考察は 6.5 節でも行う。

6.5 バイアス電圧依存性

この節でBJ法により発現した磁気抵抗効果の、バイアス電圧依存性について述べる。特に明記しない場合、接合は図5.3の方法で形成し、測定は温度6K、分断の大きさは10%程度の負の磁気抵抗が得られる大きさ、印加磁場の方向は電流と同方向の条件の下で行った。

TMR デバイスにおいて強いバイアス電圧を印加するとその磁気抵抗効果が図6.17のように下がることが Moodera らの研究により明らかにされている [50] [51]。TMR デバイスを MRAM に用いる場合、数百 mV 程度のバイアス電圧が TMR デバイスに印加される。その際の磁気抵抗効果の減少は読み出し時のエラーやアクセス時間の遅延等を招くため、応用上重大な問題として研究対象となってきた。磁気抵抗効果が下がる要因としていくつかの原因が提唱されてきた。Bratkovsky の自由電子モデルから計算された結果は、「高電圧」領域における磁気抵抗の減少を説明できる [52]。一方 Zhang らによる界面のマグノン励起による伝導電子の散乱のモデルでは「低電圧」領域の磁気抵抗の減少が説明できる [53]。その他の可能性として、結晶の不純物効果も考えられている [52] [54]。現在、TMR のバイアス電圧依存性はこれらのメカニズムによる説明が主として受け入れられている [18]。

BJ法における磁気抵抗効果においてもこれらのモデルと同様のことが起こることは充分考えられる。BJ法における磁気抵抗効果が TMR 効果に起因するものか、バイアス電圧による微分コンダクタンスと磁気抵抗効果の変化から検証した。

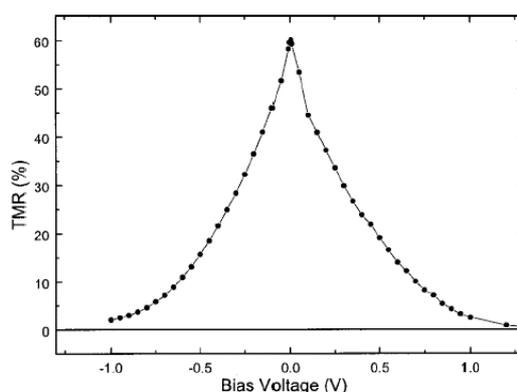


図 6.17: 温度 30K で測定された、Fe/MgO/Fe₅₀Co₅₀ トンネル接合における TMR 効果のバイアス電圧依存性 [51]。

6.5.1 Simmons のモデル

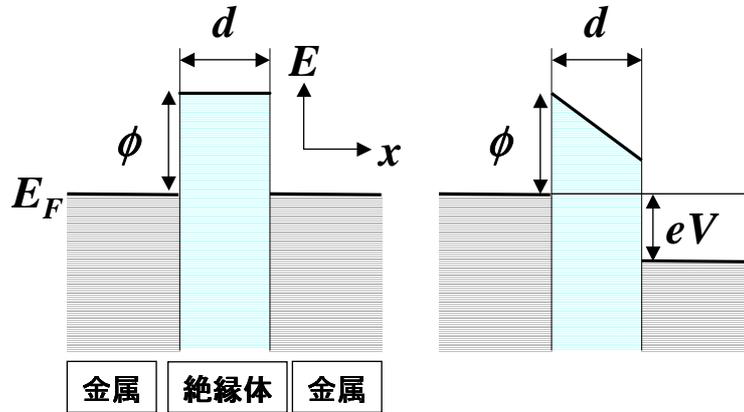


図 6.18: Simmons のモデルによるトンネル接合のポテンシャルダイアグラム。 ϕ は障壁の高さ、 d は障壁の厚さ、 E_F はフェルミエネルギーを表す。(左) $V \sim 0$ 、(右) $0 < V < \phi/e$ [55]

トンネル過程におけるコンダクタンスのバイアス電圧依存性は Simmons によってその理論式が提唱されている [55]。Simmons のモデルによれば、トンネル過程においてその絶縁体障壁のポテンシャルが図 6.18 のような形をしていると仮定すると、バイアス電圧 V が $0 < V < \phi/e$ の時 (図 6.18 右) 電流密度 J は次のようになる。

$$J(V) = \frac{J_0}{d^2} \left(\bar{\phi} - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-Ad \sqrt{\bar{\phi} - \frac{eV}{2}} \right] - \frac{J_0}{d^2} \left(\bar{\phi} + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-Ad \sqrt{\bar{\phi} + \frac{eV}{2}} \right] \quad (6.2)$$

ここで $A = 4\pi\sqrt{2m_e^*/h}$ で $J_0 = e/2\pi h$ である。 e は電子の電荷であり、 h はプランク定数である。 m_e^* は電子の有効質量で d は絶縁体障壁の厚さ、 $\bar{\phi}$ は絶縁体障壁の平均ポテンシャルである。バイアス電圧 V が 0 に近い時 (図 6.18 左) J は V に対して線形の増大する。式 6.2 において V が小さい場合微分コンダクタンス G を次のように近似できる [18]。

$$G = \frac{dI}{dV} = S \frac{dJ}{dV} \sim \alpha + \beta V^2 \quad (6.3)$$

ここで I は電流、 R は抵抗、 S は電流断面積である。 α と β はそれぞれ電流断面積、絶縁体層の厚さ、ポテンシャル障壁の高さに依存する定数である。式 6.3 はトンネル過程においてバイアス電圧 V が $0 < V < \phi/e$ の時 (図 6.18 右) コンダクタンス G はバイアス電圧に対してパラボリックな変化、すなわち $(G(V) - \alpha') \propto V^2$ を示すことを表している。図 6.19 に CoFe/Al₂O₃/NiFe のトンネル接合において得られた、コンダクタンスのバイアス電圧依存性を示す [50]。バイアス電圧を上げるとともにコンダクタンスが上昇している (抵抗が減少している)。これは電気伝導がトンネル過程を経ていることを示す。

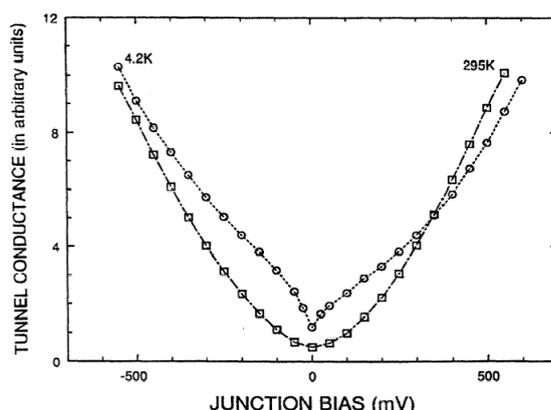


図 6.19: CoFe/Al₂O₃/NiFe トンネル接合におけるコンダクタンスのバイアス電圧依存性 [50]

6.5.2 BJ 法による磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性

分断された La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 単結晶の微分コンダクタンスと磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性を測定した結果を図 6.20 と図 6.21 に示す。図 6.20 と図 6.21 の測定では温度変化を正確に観測する為、図 5.3 に示した弾性基板を折り曲げて試料を分断する方法を用いていない。図 5.6 に示した方法により La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 単結晶において、試料の接合を接着剤で固定したものを用いた。微分コンダクタンスは 4 端子法により、電流 (I)-電圧 (V) 特性を測定し、 dI/dV を計算して求めた。6K、100K、220K の温度下で測定した。磁気抵抗 (MR) の値は $[R(0) - R(H_{\text{sat}})]/R(H_{\text{sat}})$ で定義した。 H_{sat} の値は磁化がほぼ飽和し、抵抗変化もほぼ飽和した時の磁場の大きさで、La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ の場合 0.2T である。

図 6.20 において微分コンダクタンスはバイアス電圧に対してパラボリックに上昇した。式 6.3 によるフィッティングで温度 6K において $\alpha = 0.01299 \pm 0.00012[\Omega^{-1}]$ 、 $\beta = 2.28664 \pm 0.00633[\Omega^{-1}\text{V}^{-2}]$ の値が得られた。この結果は電気伝導がトンネル過程を経ていることを示唆している。温度 6K において 10mV 以下のバイアス電圧でわずかなコンダクタンスのディップが見られた。これは図 6.19 の 4.2K のデータと共通した振る舞いである。ディップの原因として障壁周辺におけるマグノン励起の効果や界面とバルクの間状態の効果等が考えられている [56]。

図 6.21 においてバイアス電圧を上げると、磁気抵抗の絶対値が下がる様子が観測された。これは図 6.17 に示した TMR デバイスにおける磁気抵抗のバイアス電圧依存性と同様な振る舞いである。すなわち、BJ 法により La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 単結晶の接合を作製することで、接合界面のスピントラップにより TMR 効果が得られたと考えられる。また温度上昇と共に、磁気抵抗の絶対値が下がっていく様子も見られた。この磁気抵抗効果の温度依存性は 6.4.1 節と 6.4.3 節で得られた結果と同様である。

6.5.3 分断の大きさによる、磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性の変化

6.5.2 節と同様な微分コンダクタンスと磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性の測定を試料分断の大きさを変えて行った。La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 単結晶と Nd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ 単結晶を、BJ

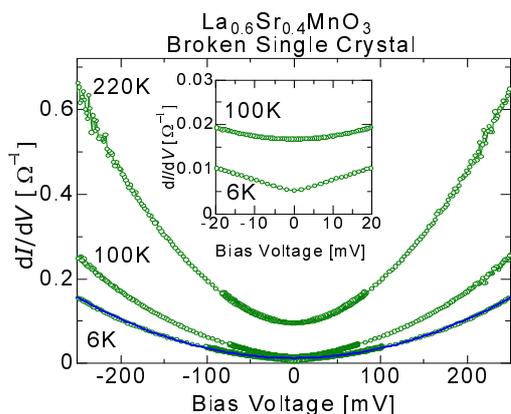


図 6.20: 分断後接合を接着剤で固定した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 単結晶接合における微分コンダクタンス (縦軸) のバイアス電圧依存性。挿入図は低バイアス部分の拡大。6K における青線は式 6.3 によるフィッティング曲線を表す

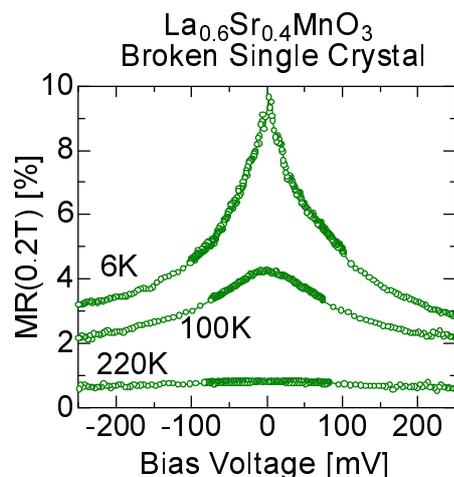


図 6.21: 分断後接合を接着剤で固定した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 単結晶接合における磁気抵抗効果 (縦軸) のバイアス電圧依存性。

法により試料を分断し、微分コンダクタンス及び磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性を測定した結果を図 6.22 と図 6.23 に示す。微分コンダクタンスは 4 端子法により電流 (I) - 電圧 (V) 特性を測定し、 dI/dV を計算して求めた。磁気抵抗の値は $\text{MR}(H_{\text{sat}}) \equiv [R(0) - R(H_{\text{sat}})]/R(H_{\text{sat}})$ で定義した。 H_{sat} は $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の場合 0.2T、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の場合 0.5T である。

図 6.22 は温度 6K、バイアス電圧 10mV 以下の条件の下で「約 10%」の負の磁気抵抗が得られた接合における、微分コンダクタンス (上段) と磁気抵抗効果 (下段) のバイアス電圧依存性である。図 6.22(上段) において両試料でコンダクタンスはバイアス電圧に対して上昇した。この結果は ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 試料ではパラボリックな関係からずれているものの) 式 6.3 のトンネル効果の理論式より、BJ 法によって試料を分断することでトンネル効果が得られたことを示唆する。図 6.22(下段) において、バイアス電圧を上げると磁気抵抗の絶対値が下がった。これは図 6.17 に示した TMR デバイスにおけるバイアス電圧依存性と同様な振る舞いである。この結果から考察すると、BJ 法によって得られた「10%程度」の負の磁気抵抗は TMR 効果によるものと考えられる。

図 6.23 は温度 6K、バイアス電圧 10mV 以下の条件の下で「数%」の負の磁気抵抗が得られた接合における、図 6.22 と同様の測定を行った結果である。バイアス電圧に対して、コンダクタンスが上昇する振る舞いも磁気抵抗の絶対値が下がる振る舞いも系統的には観測されなかった。これらの結果は TMR デバイスのバイアス電圧依存性とは大きく異なるものである。これらの結果から考察すると、図 6.23 において形成された接合は、その接合抵抗が小さいことから (あるいは磁気抵抗が小さいことから) 分断が完全ではなく繋がっている可能性がある。しかし、なぜコンダクタンスや磁気抵抗効果が不規則な振る舞いをするか、現在のところ正確な理由は不明である。可能性の一つとしては接合付近のマ

ゲノンによる散乱の効果²が考えられる [53]。

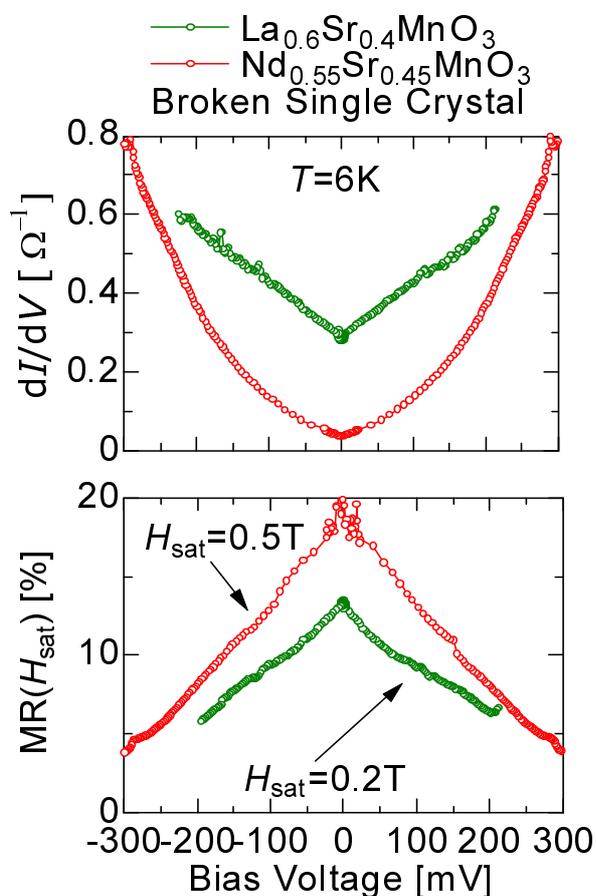


図 6.22: (上) 微分コンダクタンスのバイアス電圧依存性。(下) 磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性。試料の接合はBJ法により10mV以下のバイアス電圧において「10%程度」の負の磁気抵抗が得られるように形成された。

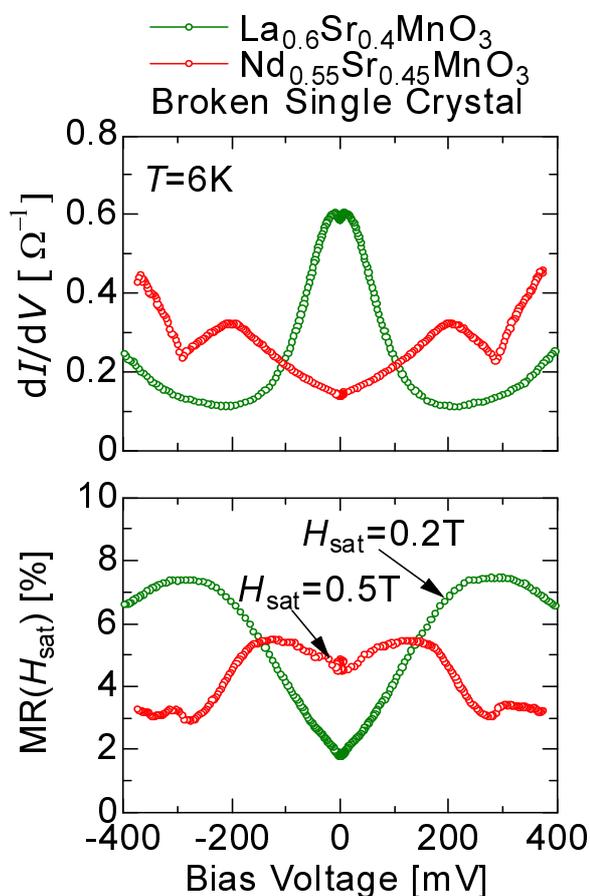


図 6.23: (上) 微分コンダクタンスのバイアス電圧依存性。(下) 磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性。試料の接合はBJ法により10mV以下のバイアス電圧において「数%程度」の負の磁気抵抗が得られるように形成された。

²マグノンが励起され接合界面のスピンの乱れることにより電流が流れにくくなった場合はコンダクタンスが減少すると考えられる。

6.5.4 この節のまとめ

この6.5節ではBJ法による接合の起源を調べるために微分コンダクタンスおよび磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性の測定を行った。

- 「約10%」の負の磁気抵抗が得られた接合におけるバイアス電圧依存性

この時の微分コンダクタンスはバイアス電圧に対してほぼパラボリックに上がる振る舞いを示した。これはよく知られているトンネル接合におけるバイアス電圧依存性と同様である。また磁気抵抗の絶対値はバイアス電圧に対して下がる振る舞いを見せた。これはTMRのバイアス電圧依存性と同様である。この結果から、BJ法によって試料を分断することで、TMRと同様な発現機構の磁気抵抗効果が得られると考えられる。

- 「数%」程度の負の磁気抵抗が得られた接合におけるバイアス電圧依存性

この時の微分コンダクタンスは不規則なバイアス電圧依存性を示した。また磁気抵抗効果のバイアス電圧依存性の振る舞いも不規則なものであった。これらの理由として、試料が完全に分断されずに繋がった部分が残っていることが考えられるが、現在のところ正確な理由は不明である。

6.6 印加磁場方向依存性

この節ではBJ法により発現した磁気抵抗効果の、印加磁場方向依存性について述べる。特に明記しない場合、接合は図5.3と図5.4の方法で形成し、測定は温度6K、バイアス電圧10mV以下の条件の下で行った。

6.3節の結果から考察すると、BJ法によって発現する磁気抵抗効果は分断が小さい時はTMR効果が関わるものと考えられる。しかし、6.3.3節の結果から分断が大きい時は磁歪が関わる可能性も考えられる。磁歪には印加磁場方向依存性があるが、TMR効果にはほとんどない。よって印加磁場の方向を変えて磁気抵抗効果の観測をすることで磁歪の効果を検証することが可能である。

電流と印加磁場の方向が垂直な条件下で測定された、分断の大きさに対する負の磁気抵抗効果の依存性を図6.24にまとめた。図6.2と図6.24は印加磁場の方向が 90° 異なる点に注意されたい。単結晶試料において21回、多結晶セラミック試料において6回測定を行った。磁気抵抗がほぼ飽和した時の値 H_{sat} は6.6.2節で述べる反磁界効果を考慮し、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ において0.5T、 $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ において0.7Tを基準にした。図6.24の結果は、抵抗が 1000Ω 以下の領域で分断が大きいほど大きな負の磁気抵抗が得られ、最大で数十%程度の負の磁気抵抗が得られるという図6.2の結果と同様であった。TMRの大きさに印加磁場方向の依存性はほとんど無い為、 $R < \sim 1000\Omega$ の領域で得られる負の磁気抵抗効果はTMR効果によるものであるという考察とは矛盾しない。 1000Ω 以上の領域では図6.2と図6.24からは明確な傾向は見取れない。低温下で直接試料を回転させることで、 $R < \sim 1000\Omega$ の領域で得られた数十%程度の負の磁気抵抗と、 $\sim 1000\Omega < R$ の領域で得られた正の磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性を調べた結果を6.6.4節と6.6.5節で述べる。

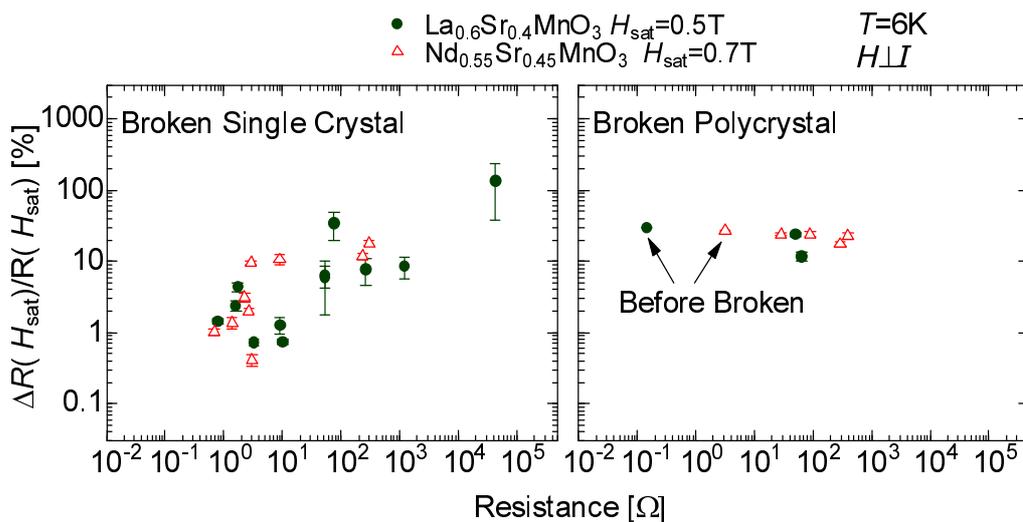


図 6.24: (左) 単結晶、(右) 多結晶セラミックの分断の大きさに対する負の磁気抵抗の大きさの依存性。グラフの横軸は分断の大きさ、縦軸は負の磁気抵抗の大きさを表す。マークの色はそれぞれ物質系を表す。 $\Delta R(H_{\text{sat}})$ は $[R(0) - R(H_{\text{sat}})]$ で定義した。電流と印加磁場の方向は垂直である。

6.6.1 磁歪

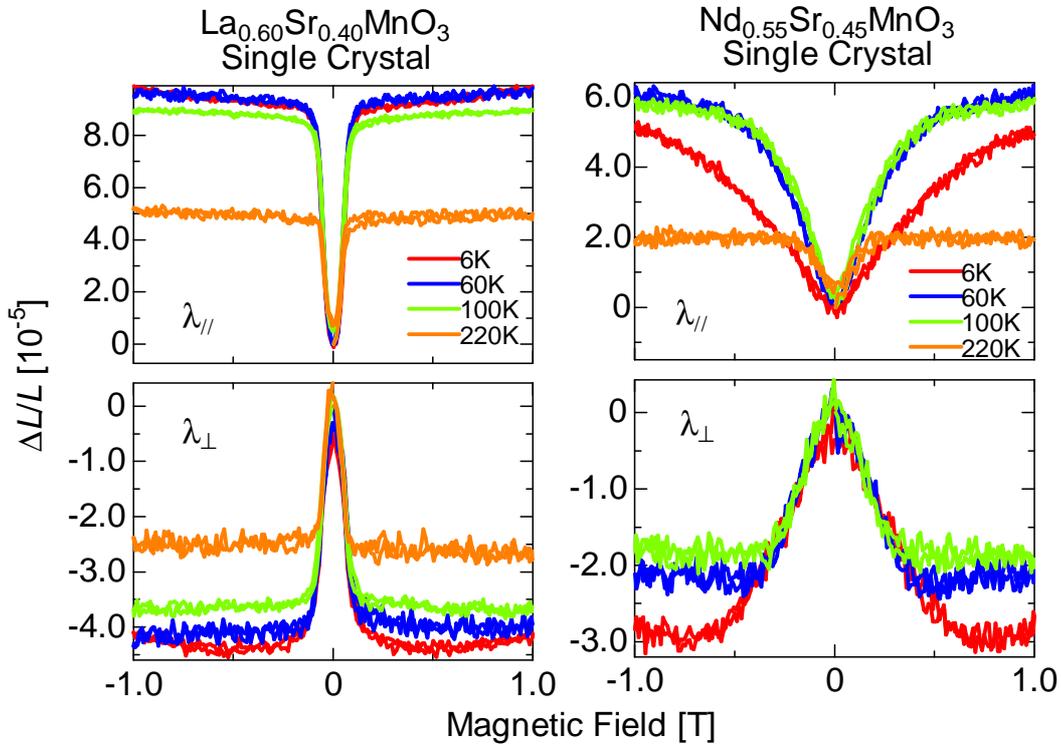


図 6.25: (左)La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 単結晶、(右)Nd_{0.55}Sr_{0.45}MnO₃ 単結晶の磁歪。λ_{||} は印加磁場と同一方向の、λ_⊥ は垂直方向の試料の伸縮を表す。

まず最初に磁歪について簡単に説明する。磁歪とは強磁性体が磁化されることにより、結晶格子が伸びたり縮んだりする現象のことであり、その起源はスピン-軌道相互作用である。磁歪の大きさ λ は以下の式で定義される。

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \tag{6.4}$$

l は試料の長さで Δl は伸縮の大きさを表す。λ(Δl) の符号は正を伸びとする。印加磁場と同方向の磁歪を縦効果と呼び、記号 λ_{||} で表す。印加磁場に垂直な方向を横効果と呼び、記号 λ_⊥ で表す。V を試料の体積、l_{||} を印加磁場と同方向の試料の長さ、l_⊥ を印加磁場と垂直方向の試料の長さとする、体積変化である体積磁歪は記号 ω を用いて次のように表される。

$$V = l_{||}l_{\perp}^2 \tag{6.5}$$

$$\omega = \frac{\Delta V}{V} \sim \frac{\Delta l_{||}}{l_{||}} + 2\frac{\Delta l_{\perp}}{l_{\perp}} = \lambda_{||} + 2\lambda_{\perp} \tag{6.6}$$

ω は一般的にあまり大きな値をとらないことから [57]、ω ~ 0 とすると、

$$\lambda_{//} \sim -2\lambda_{\perp} \quad (6.7)$$

となり、 $\lambda_{//}$ と λ_{\perp} は逆符号となる。

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 単結晶と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 単結晶における磁歪測定の結果を図 6.25 に示す。実験結果より両試料とも印加磁場の方向に対して伸び ($\lambda_{//} > 0$)、印加磁場と垂直の方向に縮んでいる ($\lambda_{\perp} < 0$) ことがわかる。またその変化の絶対値の比も $\lambda_{//}/\lambda_{\perp} \sim 2$ と式 6.7 をみたしていることがわかる。さらに図 6.4 の磁化曲線と比較すると、磁歪の変曲点と M - H 曲線の変曲点がよく一致しており、磁歪がスピンの配向に依存していることがわかる。

Gabureac らによって Ni ナノコンタクトにおいて磁歪による磁気抵抗効果が調べられている [58]。その試料の概要を図 6.26 に示す。Ni 細線に対してバイアス電圧をかけることで絶縁体層 d を伝導電子がトンネルする。Ni 細線は Polymer 層によって固定されている。空間 u を開け試料に対して磁場をかけると磁歪によって試料が伸縮し、絶縁体層の幅 d が変化する。 d が変化すると伝導電子のトンネル確率が変化する。よって試料に対して磁場をかけることで磁気抵抗効果が観測される。試料に対して印加磁場の方向を変えながら磁気抵抗効果の測定を行った結果を図 6.27 に引用する [58]。 θ は電流と印加磁場がなす角度を表す。角度を変えることで負の磁気抵抗効果から正の磁気抵抗効果へと大きな印加磁場方向依存性が得られていることがわかる。このことは式 6.7 より磁歪の縦効果と横効果が逆符号な為、印加磁場の方向を変えることで d の変化の符号が変わり、それを反映して磁気抵抗効果の符号も変わったと解釈できる。

6.6.2 反磁界効果

磁化された磁性体が磁性体内部につくる磁界を反磁界と呼ぶ。図 6.28 にその様子を示す。外部磁場 H_{ex} によって磁性体は磁化し、その磁化はさらに磁性体を囲むように磁界を作り出す。その一部が磁性体内部に H_{d} の磁場を作る。一般に反磁界の大きさは磁性体の大きさや形状に依存する。試料内部にかかる実際の磁場 H は、反磁界効果を考慮した場合次のように表せる。

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{d}} \quad (6.8)$$

H_{ex} の符号が正の時 H_{d} の符号は常に負である。磁化を M とすると H_{d} は次のように表せる

$$H_{\text{d}} = -NM \quad (6.9)$$

N は反磁界係数を表す。 N が正確に定義できるのは、一様な強さに磁化した時に試料全体にわたって一様な反磁界を生ずる場合で、これは回転楕円体のみになり立つ。一般に非常に長い円柱に対して、印加磁場が長軸方向の場合 N はゼロに近く無視でき、短軸方向の場合 N は $1/2$ に近い。

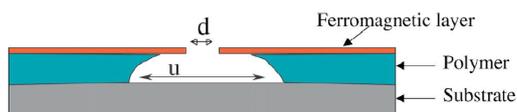


図 6.26: Gabureac らの磁歪による磁気抵抗効果の測定に用いられた試料の概念図。温度は室温で、試料は Ni 細線である。Ferromagnetic Layer は Polymer によって固定されている [58]。

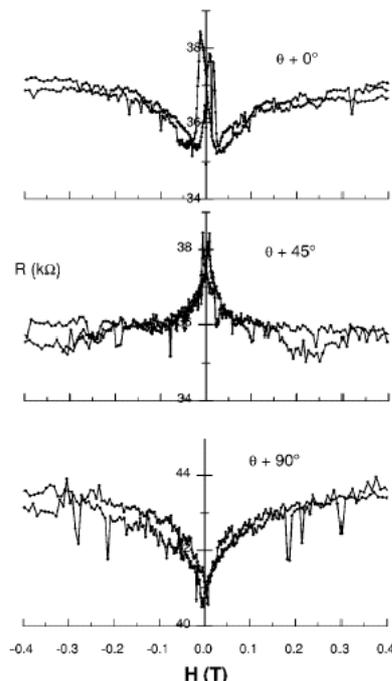


図 6.27: Ni ナノコンタクトにおける磁歪による磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性 [58]

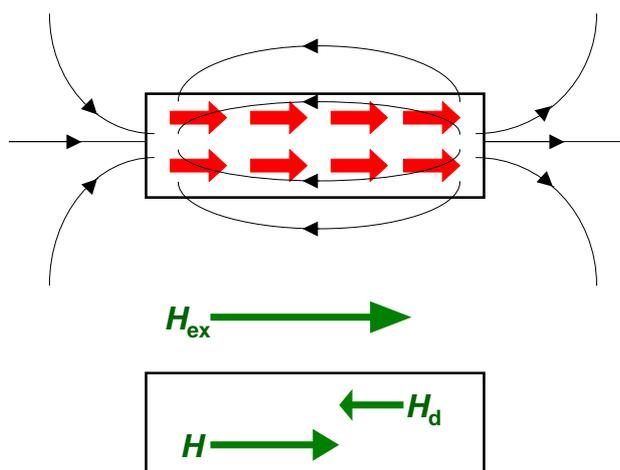


図 6.28: (上) 磁化された強磁性体。赤矢印はスピン、黒線は磁界、 H_{ex} は外磁場を表す。(下) 磁性体内部の磁場。 H_d は反磁界の強さ、 H は試料に実際にかかる磁場を表す。

6.6.3 多結晶セラミック粒界効果による磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の多結晶セラミックにおける磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性を調べた結果を図 6.29 に示す。分断していない試料であることに注意されたい。 θ は印加磁場と電流がなす角度である。図 5.7 に示した装置を用いて、ステッピングモーターによりクライオスタットの中で直接試料を回転させた。粒界効果による TMR の振る舞いが、 $\theta = 0^\circ$ より $\theta = 90^\circ$ の方が磁場に対して緩やかに観測された。またこの振る舞いは $M-H$ 曲線ともほぼ対応している。そして得られた磁気抵抗の大きさ自体はほとんど変化していない。このことから多結晶セラミックにおける磁気抵抗には磁歪はほとんど関与せず TMR 効果が支配的であることがわかる。また TMR 効果の変曲点が反磁界効果によりシフトすることがわかる。

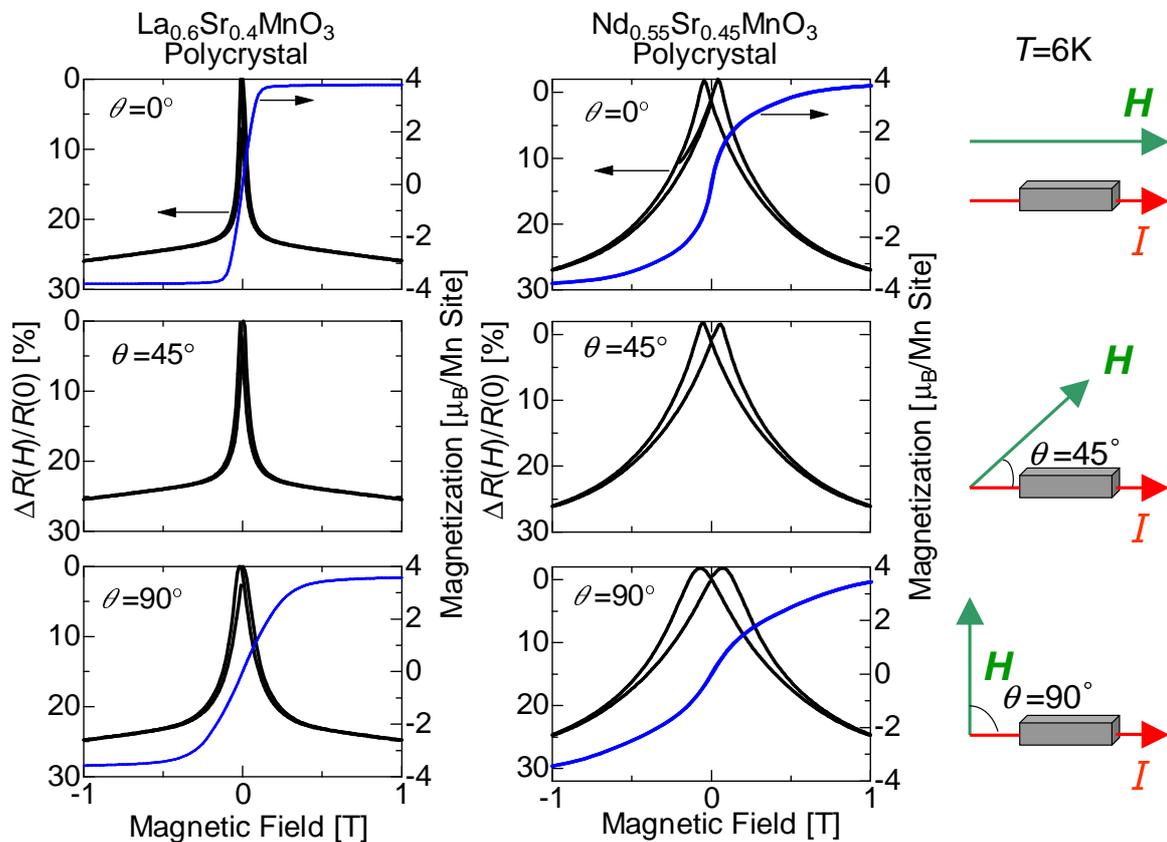


図 6.29: (左) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ および、(中) $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の非分断多結晶セラミックにおける磁気抵抗の印加磁場方向依存性。 θ は印加磁場 H と電流 I のなす角度を表す。青線は同じ測定配置をとった時の $M-H$ 曲線を表す。(右) 測定配置。

6.6.4 磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性 (分断小 $R < \sim 1000\Omega$)

試料分断により 10%程度の負の磁気抵抗が得られた $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 単結晶と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 単結晶に対して、磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性を調べた結果を図 6.30 に示す。 θ は印加磁場と電流がなす角度である。

図 6.30 からわかるように、反磁界効果により $\theta = 0^\circ$ より $\theta = 90^\circ$ の方が抵抗の変化が磁場に対して緩やかになっている。またこの振る舞いは $M-H$ 曲線ともほぼ対応している。そして磁場の角度を変えても、得られた磁気抵抗の大きさはほとんど変化していない。これらは図 6.29 の非分断多結晶セラミックにおける結果と同様である。このことから、図 6.30 の磁気抵抗効果は TMR 効果が支配的であり、磁歪の効果はほとんど無いと考えられる。

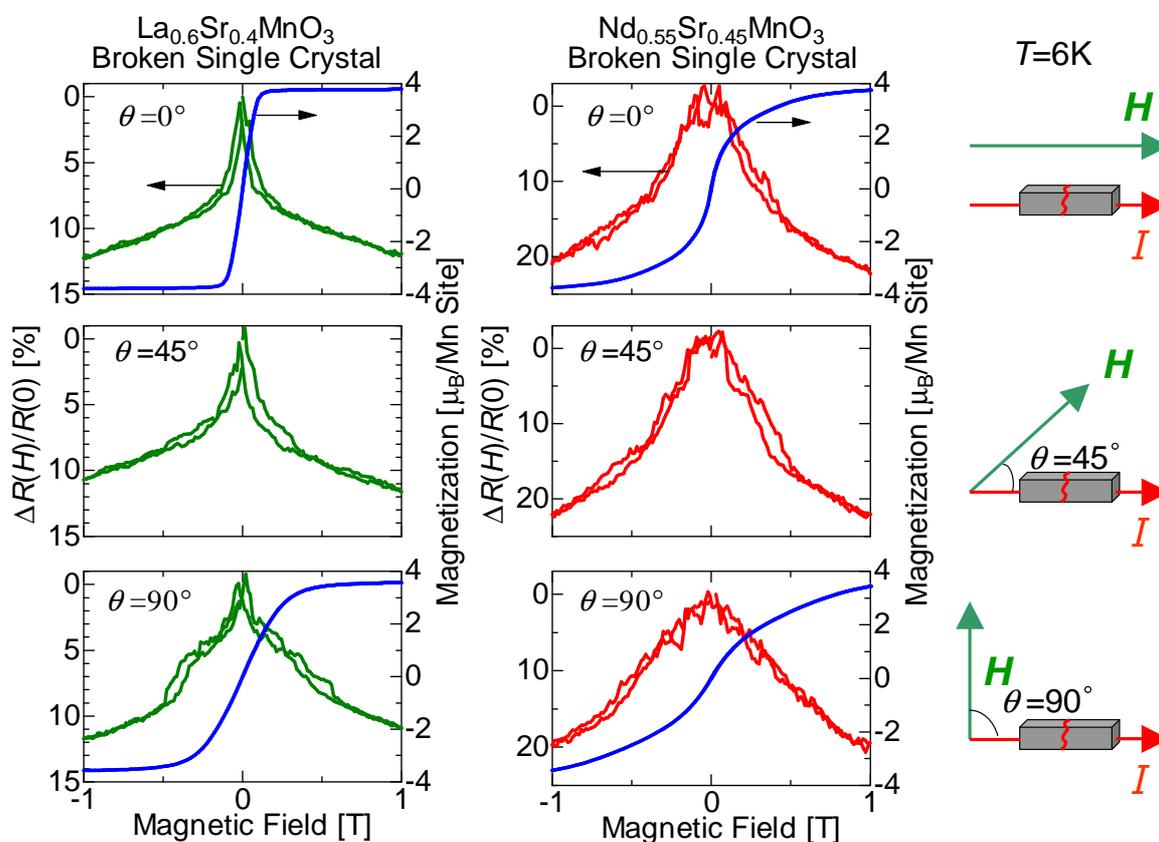


図 6.30: (左) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ および、(中) $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の分断された単結晶における磁気抵抗の印加磁場方向依存性。 θ は印加磁場 H と電流 I のなす角度を表す。青線は同じ測定配置をとった時の $M-H$ 曲線を表す。(右) 測定配置。

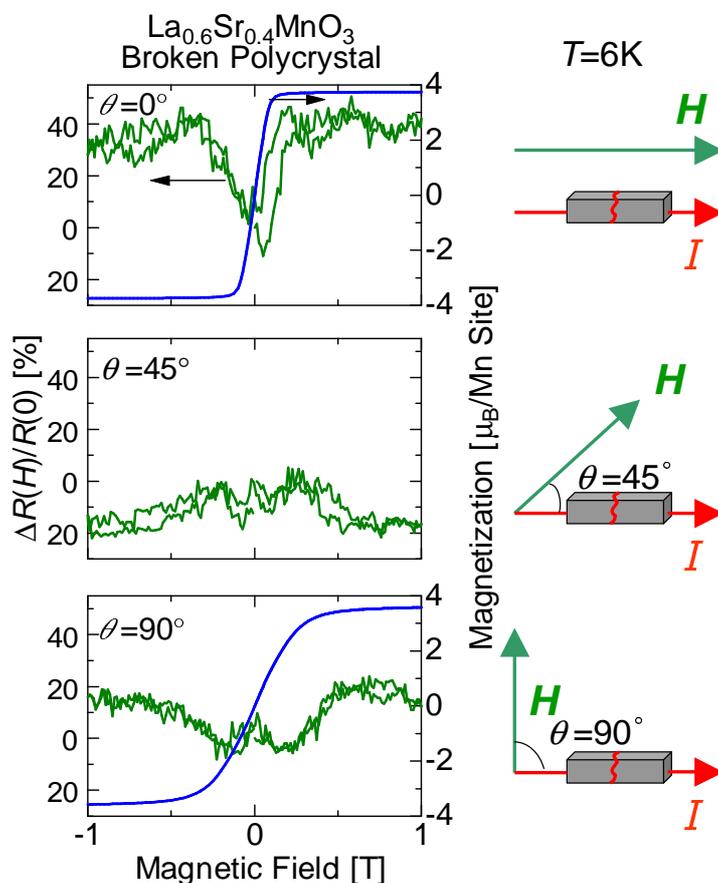
6.6.5 正の磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性 (分断大 $\sim 1000\Omega < R$)

図 6.31: (左) $\theta=0^\circ$ において試料分断により正の磁気抵抗効果が得られた時の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 多結晶セラミックにおける磁気抵抗の印加磁場方向依存性。 θ は印加磁場 H と電流 I のなす角度を表す。青線は同じ測定配置をとった時の $M-H$ 曲線を表す。(右) 測定配置。

試料分断により正の磁気抵抗効果が観測された $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 多結晶セラミックにおいて、磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性を調べた結果を図 6.31 に示す。すでに 6.3.3 節で議論したように $\theta = 0^\circ$ で正の磁気抵抗効果が観測されている。試料を回転させると、 $\theta = 45^\circ$ で磁気抵抗が負に変化し、 $\theta = 90^\circ$ で再び磁気抵抗は正に変化した。この大きな印加磁場方向依存性は磁歪特有のものであると考えられる (図 6.27 も比較参照)。磁歪による磁気抵抗効果を定性的に考えると図 6.32 に示すような機構が考えられる。まず図 6.25 の磁歪測定の結果から、試料は印加磁場と平行方向に伸び、印加磁場と垂直方向に縮むことが分かっている。ゼロ磁場において、図 6.32(左) のように強磁性層のスピンは磁区の形成により右側と左側でそれぞれ別の方向を向いている。これに対し電流と平行の磁場をかけると、図 6.32(中) のように磁歪により試料が印加磁場方向に伸び絶縁体層 (ギャップ) が縮まる。すると伝導電子のトンネル確率が上がる為に抵抗が下がる。電流と垂直に磁場をかけると、図 6.32(右) のように磁歪は絶縁体層の幅を広げ伝導電子のトンネル確率が下がる為に抵抗は上がる。以上の理由により印加磁場の方向を 90° 変えることで磁気抵抗の符号の正と負が入れ替わると予想される。

今回の実験配置で言うと $\theta = 0^\circ$ の時に負の磁気抵抗、 $\theta = 90^\circ$ の時に正の磁気抵抗が現れると予想されたが、図 6.31 において $\theta = 45^\circ$ で負の磁気抵抗効果が現れた。この原因として試料の分断面の接合が予想される方向とずれている可能性が上げられる。磁歪の効果を確認させる為にはより精密な実験を行う必要があると思われるが、図 6.31 の結果は BJ 法によって磁歪の効果が見られる可能性を示唆するものである。

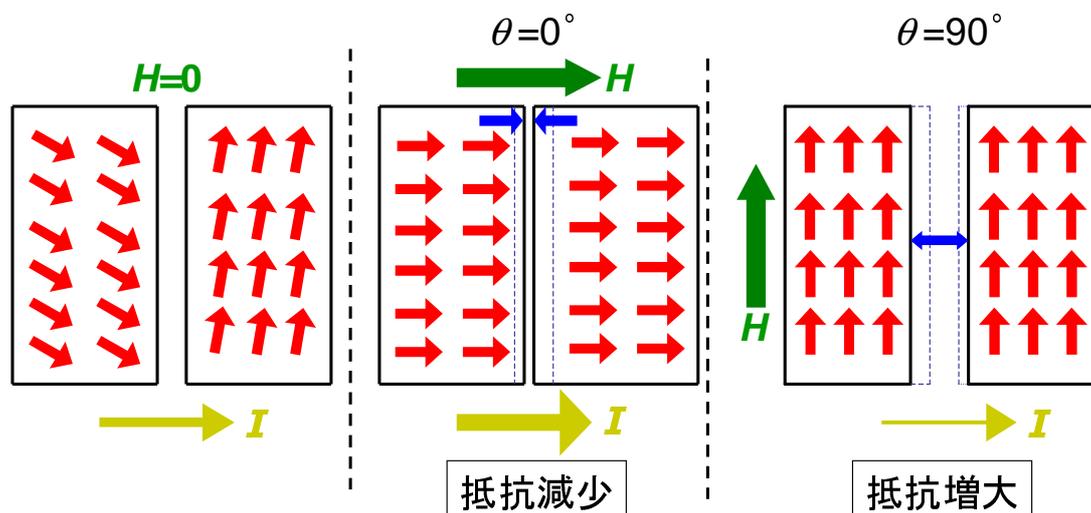


図 6.32: 正の磁気抵抗効果を示す BJ 接合における、磁歪による磁気抵抗効果の発現機構。H は磁場を、I は電流を、赤矢印はスピンを表す。

6.6.6 この節のまとめ

この 6.6 節では BJ 法によって得られた磁気抵抗効果の印加磁場方向依存性を調べた結果について述べた。磁歪には印加磁場方向依存性があるが、TMR 効果にはほとんど印加磁場方向依存性はないことから次のことが考えられる。

- 約 10% 程度の負の磁気抵抗が得られた時の印加磁場方向依存性

BJ 法によって試料を分断し、約 10% 程度の負の磁気抵抗が得られた時にその印加磁場方向依存性を調べたところ、磁気抵抗の大きさはほとんど変化しなかった。これにより BJ 法によって得られる 10% 程度の負の磁気抵抗に、磁歪はほとんど関与していないと考えられる。

- 正の磁気抵抗効果が得られた時の印加磁場方向依存性

BJ 法によって試料を比較的大きく分断し ($\sim 1000\Omega < R$)、正の磁気抵抗効果が得られた時にその印加磁場方向依存性を調べたところ、磁歪特有の大きな印加磁場方向依存性が観測された。これにより試料を大きく分断した場合、磁歪も磁気抵抗効果に関わる可能性が示された。

第7章 まとめ

本研究ではペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ と $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ に対して Break-Junction 法を用いて試料分断を行う事で磁気抵抗効果を発現させる事に成功した。BJ 法による磁気抵抗効果は主に次の3つの機構によって起きていると考えられる。

- 単結晶において 10-30%程度の負の磁気抵抗が得られた場合

この時の磁気抵抗の温度依存性は非分断多結晶セラミック粒界における TMR の振る舞いとほぼ同様であった。磁気抵抗と微分コンダクタンスのバイアス電圧依存性も TMR の振る舞いとほぼ同様であった。また印加磁場方向依存性には磁歪の関与はほとんど観測されなかった。また多結晶セラミック試料を分断しても元々生じていた TMR にほぼ変化はなかった。これらの事により、BJ 法によってトンネル接合が形成され、その界面においてスピン分極トンネリング (すなわち TMR 効果) が得られたと考えられる。

- 数%程度 (以下) の負の磁気抵抗が得られた場合

この時の磁気抵抗とコンダクタンスの電圧依存性が不規則であった事から、試料が完全に分断されずに繋がっている可能性が考えられる。しかしなぜ不規則な振る舞いが観測されるか正確な理由は不明である。磁気抵抗効果の発現機構は TMR 効果とほぼ同様と考えられるが、スピン分極伝導が起こっていると表現した方が正確な可能性がある。

- 30%以上の負の磁気抵抗効果あるいは正の磁気抵抗効果が得られた場合

正の磁気抵抗効果が起きた時にその印加磁場方向依存性を調べたところ、磁歪効果特有の大きな磁場方向依存性が観測された。これにより正の磁気抵抗効果には磁歪が関与していると考えられる。30%以上の負の磁気抵抗も磁歪の関与が考えられる。しかし、BMR のようにポイントコンタクトの効果により TMR 効果が増大した可能性なども考えられる為、その完全な機構は解明できていない。

今後の課題と展望

今回の BJ 法による接合作製は、バルクの試料で簡便に TMR 効果等が得られるなどの利点があるが、偶然による要素が強い為に正確性や再現性に問題がある。またポイントコンタクトの効果があつたか確認がとれていない。分断にピエゾ素子を用いる事により、より正確な接合作製ができる事が考えられる。原子数個レベルでの接合が形成できれば、BMR のような効果を新たに確認できる可能性もある。

他にも接合作製の方法を根本的に変えることで新たな議論ができることも考えられる。薄膜や厚膜試料を分断すれば、次元が1つ減る分バルク試料より接合が正確に制御できる可能性がある。また今回のBJ法によるTMR効果は磁区の変化と連動していると考察した。薄膜で単磁区構造を作る事が可能ならば、その薄膜を分断してTMR効果が起きなければその考察の裏付けになると考えられる。

今後の展望としては今回用いたBJ法は比較的簡単な設備で界面の効果を得られる実験方法である。今回のBJ法を用いれば磁気抵抗効果以外の界面効果を得られる可能性があげられる。例を挙げれば電場によって素子の抵抗が変化する電界誘起抵抗変化 (Colossal Electro-Resistance: CER) 効果などがあげられる。CER効果は2000年にLiuらによって報告されたもので、 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜に強い電場をかける事で、ヒステリシスのある抵抗変化が得られるというものである [59]。これを利用すれば電界により情報を記憶できる不揮発メモリーが開発できると考えられ、RRAM(Resistance RAM) と名付けられている。また当初は $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ のCMR効果に起因すると考えられていたが、最近の研究によりMott絶縁体全般でCER効果が得られる事がわかってきた [60] [61]。またCER効果は界面の効果によって引き起こされると現在は考えられている [62]。もしそうであるならば、BJ法によって界面の効果を作り出すことでCER効果を得られる可能性は充分あると考えられる。

参考文献

- [1] G.H. Jonker and J.H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [2] J. Volger, *Physica* **20**, 49 (1954).
- [3] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCornack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [4] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Morimoto, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5108 (1995).
- [5] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [6] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [7] E. Dagotto, "Nanoscale Phase Separation and Colossal Magneto-resistance", Springer (2003).
- [8] A. Urushibara, Y. Morimoto, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [9] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **60**, 9506 (1999).
- [10] 桑原 英樹, "アトムテクノロジーへの挑戦 2", 日経 BP 社, p114 (2001).
- [11] 小玉 修平, 修士論文, 上智大学 (2003).
- [12] Z. Thornton, "Spin Electronics", Springer (2001).
- [13] R.M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. Mcgreevy, and W. Hayes, *Physica B* **155**, 362 (1989).
- [14] R. von Helmut, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [15] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Morimoto, Y. Tomioka, and A. Asamitsu, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3184 (1996).
- [16] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Morimoto, and M. Kasai, *J. Appl. Phys.* **79**, 5288 (1996).

- [17] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, and Y. Kubo, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 290 (1999).
- [18] J.A.C. Bland, B. Heinrich, P. LeClair, J.S. Moodera, and H.J.M. Seagton, "Ultrathin Magnetic Structures III", Springer (2005).
- [19] P.M. Tedrow and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 919 (1971).
- [20] M. Julliere, *Phys. Lett.* **54A** 225 (1975).
- [21] R.A. de Groot, F.M. Muller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [22] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano, *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 2152 (1995).
- [23] K. Schwarz, *J. Phys. F: Met. Phys.* **16**, L211 (1986).
- [24] E. Hirota, H. Sakakima, and K. Inomata, "Giant Magneteto-Resistance Devices", Springer (2002).
- [25] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C.Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [26] Y. Lu, X.W. Li, G.Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J.Z. Sun, Y.Y. Wang, and V.P. Dravid, *Phys. Rev.* **B 54**, R8357 (1996).
- [27] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J.P. Contour, C. Fermon, and A. Fert, *Europhys. Lett.* **39**, 545 (1997).
- [28] J. O' Donnell, A.E. Andrus, S. Oh, E.V. Colla, and J.N. Eckstein, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1914 (2000).
- [29] P.M. Tedrow and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 192 (1971).
- [30] D.J. Monsma and S.S.P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 720 (2000).
- [31] D.C. Worledge and T.H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 900 (2000).
- [32] J.S. Helman and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1429 (1976).
- [33] H.Y. Hwang, S-W.Cheong, N.P. Ong, and B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2041 (1996).
- [34] 川崎 隆一, 修士論文, 上智大学 (2000).
- [35] 田沼 静一, 家 泰弘, 高温超電導体とエキゾチック超電導体, 共立出版 (1999).
- [36] J. Tsai, Y. Kubo, and J. Tabuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L701 (1987).
- [37] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 233 (1957).

- [38] 勝本 信吾, メゾスコピック系, 朝倉書店 (2003).
- [39] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, and L.J. de Jongh, *Physica C* **191**, 485 (1992):
C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, C.W.J. Beenakker and R. de Bryun Ouboter,
Physica B **189**, 225 (1993).
- [40] F. Ott, S. Barberan, J. G. Lunney, and J.M.D. Coey, *Phys. Rev.* **B 58**, 4656 (1998).
- [41] N. García, M. Muñoz, and Y.-W. Zhao, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2923 (1999).
- [42] G. Tataru, Y.-W. Zhao, M. Munoz, and N. Garcia, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2030 (1999).
- [43] Ge Yi, *Phys. Rev.* **B 69**, 132405 (2004).
- [44] D.M. Gillingham, C. Muller, and J.A.C. Bland, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 291 (2003).
- [45] <http://homepage.mac.com/fujioizumi/>
- [46] C. Kittel , "Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons", Inc (2005).
- [47] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C.Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1953 (1998).
- [48] R. Stratton, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1177 (1962).
- [49] C.H. Shang, J. Nowak, Ronnie Jansen, and J.S. Moodera, *Phys. Rev.* **B 58**, R2917 (1998).
- [50] J.S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [51] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C.M. Boubeta, J.L. Costa-Kramer, J.V. Anguita, A. Cebollada, F. Briones, J.M. de Teresa, L. Morellòn, M.R. Ibarra, F. Guell, F. Peirò, and A. Cornet, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1655 (2001).
- [52] A.M. Bratkovsky, *Phys. Rev.* **B 56**, 2344 (1997).
- [53] S. Zhang, P. Levy, A.C. Marley, and S.S.P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3744 (1997).
- [54] A. Vedyayev, D. Bagrets, A. Bagrets, and B. Dieny, *Phys. Rev.* **B 63**, 064429 (2001).
- [55] John. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [56] J.S. Moodera, R. Meservey, and P.M. Tedrow, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 488 (1982).
- [57] 近角 聡信, 太田 恵造, 磁性体ハンドブック, 朝倉書店
- [58] M. Gabureac, M. Viret, F. Ott, and C. Fermon, *Phys. Rev.* **B 69**, 100401R (2004).

- [59] S.Q. Liu, J. Wu, and A. Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2749 (2000).
- [60] A. Beck, J.G. Bednorz, Ch. Gerver, C. Rossel, and D. Widmer, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 139 (2000).
- [61] S. Tsui, A. Baikalov, J. Cmaidalka, Y.Y. Sun, Y.Q. Wang, and Y.Y. Xue, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 317 (2004).
- [62] 井上 公, *固体物理*, **40**, 503 (2005).

謝辞

本研究を遂行するにあたって、いろいろな方々に大変お世話になりました。

指導教官である桑原英樹助教授には大学院生活の2年間の間、非常にご親切に実験に対するご指導を下さった事を、誠に感謝しております。興味深い研究テーマはもとより、素晴らしい研究環境を与えて頂いた事に深く御礼を申し上げます。

研究室の助手である赤星大介先生には、その物性に対する深い知識から、為になる助言やご指導をたくさんいただきました。また論文やパワーポイントの作成にも様々な助けをいただきました。深く御礼申し上げます。

研究室の先輩である広部康宏さん、野田耕平さん、久保圭展さん、中村繁さんには大変お世話になりました。広部さんには測定や物理に関する事を教えて頂き大変感謝しております。野田さんには学会のパワーポイントや論文の作成を始め、測定や研究のアプローチ方法等、多岐に渡って助けて頂き大変感謝しております。久保さんには実験のサポートや相談毎を始め、昼食等に誘っていただいたり色々お世話になりました。中村繁さんにも昼食等のお誘いや実験のアドバイスの他にも、研究室の雰囲気作りなど様々な面から心の支えとなっただき感謝しております。

同輩の中原正道君とはさまざまな苦労や喜びを共にして参りましたが、ここまでこられたのも中原君のおかげと言っても過言ではありません。また江馬研究室の幸山和晃君とも一緒に昼食にいたり雑談をしたりと様々な思い出がありました。

研究室の1年後輩である、赤木暢君、佐藤智則君、畠山良太君、大久保哲君、橋浦朔君にもお世話になりました。皆のがんばりには本当に励まされました。特に佐藤智則君にはインサートの作製やプログラムの作成に協力して頂き感謝しております。

また2年後輩である中村文暁君、岩堀晋也君、菊地寿幸君、星野美緒さんにも様々な面から励まして頂きました。特に中村君には本研究の多大なサポートを頂きました。つらい実験でも文句も言わずにやってもらえた事は誠に感謝しております。

お茶の水女子大学古川はづき教授および永田貴志先生にはSQUIDのマシントイムを調節していただき誠に感謝しております。ありがとうございました。

産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター十倉研究グループの富岡泰秀先生にはPPMSのマシントイムを調節して頂き、誠にありがとうございました。

クルップホールの皆さんには、装置作製に関していろいろな助言していただき大変お世話になりました。ありがとうございました。

大槻東巳教授には4年生の時に研究のご指導を頂きましたが、大学院に進んでからも様々な相談にのって頂き誠に感謝しております。

伊藤直紀教授には就職の面倒を見て頂きました。この事は誠に助けとなりました。ありがとうございました。

後藤貴行助教授と坂間弘助教授には本論文の副査をして頂きました。誠にありがとうございました。

最後に大学生活を通してお世話になった、友人や家族に感謝を申し上げます。