

La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃薄膜の磁気抵抗に及ぼすFeドーピングの効果藤島 友之* · S.B. Ogale** · T. Venkatesan**
山下 敬彦* · 松尾 寿夫*Fe Doping Effects on Magnetoresistance of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Thin Film

by

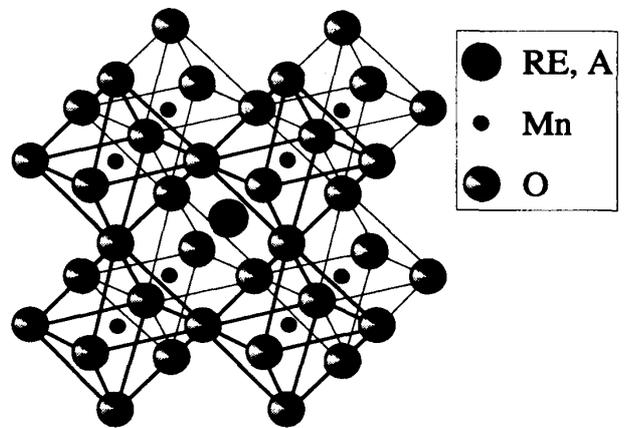
T. FUJISHIMA*, S.B. OGALE**, T. VENKATESAN**, T. YAMASHITA*
and H. MATSUO*

Epitaxial thin films of La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0, 0.05 and 0.10) are grown on (001) LaAlO₃ substrates by pulsed laser deposition. The resistivity(ρ), the peak resistivity temperature(T_p), and the temperature coefficient of resistance(TCR= 1/R dR/dT) are examined, and compared for the undoped and Fe-doped cases. Fe-doping depresses the T_p value significantly; from ~266K for the undoped film to ~181K for x=0.10 film, with a concomitant decrease in magnetization, reflecting extended influence of the dopant. The TCR shows a dramatic increase from ~11%/K for the undoped film to ~16%/K in the Fe-doped films. The saturation value of magnetization(M) shows a drastic decrease from 600emu/cm³ for the undoped film to 300 emu/cm³ for the 10% Fe-doped film. The Magnetoresistance(MR) shows slightly increase from 85% for the undoped film to 98% for the 10% Fe-doped film.

1. はじめに

ペロブスカイト型結晶構造を持つMn酸化物 (RE_xA_{1-x}MnO₃, RE=Rare Earth, A= Ca, Sr, Ba) において, 超巨大磁気抵抗 (Colossal Magnetoresistance; CMR) 効果が観測された^(1,2) ことによって, 近年, この系に対する関心が非常に高まっている. 図1に, その結晶構造を示す. この系では, Mn³⁺とMn⁴⁺とが混在し, Mn³⁺とMn⁴⁺の3d軌道の電子配置は, それぞれ, t_{2g}³e_g¹, t_{2g}³e_g⁰であり, e_g電子は酸素の2p軌道と結合している. t_{2g}電子とe_g電子の間にはフント則 (Hund's rule) が働いており, 電子の移動によりスピンの強磁性的にそろった二重交換相互作用 (Double exchange process) が生じ, 外部磁界の印加などによってスピン散乱が抑えられ, 電気抵抗が大きく減少する⁽³⁾. この様に, この系に関する1950年代の研究⁽⁴⁻⁶⁾ と最近の研究⁽⁷⁻¹¹⁾ によって, 結晶格子中のMn³⁺-O-Mn⁴⁺のネットワークが様々な特性出現に重要な役割を担っていることが明らかとなりつつある.

Mn³⁺-O-Mn⁴⁺結合の角度や長さを変化させるための

Fig. 1. Perovskite structure of RE_xA_{1-x}MnO₃.

手法としては, REサイトにドーピングする方法が一般的であり, 多くの報告例がある⁽⁴⁻¹¹⁾ など. 別の, Mn³⁺-O-Mn⁴⁺結合を決定的にモディファイする方法として, Mnサイト自身に遷移金属元素をドーピングする方法がある⁽¹²⁾. ここ数年で, このアイディアに基づくいくつかの研究がなされている⁽¹³⁻¹⁶⁾. これらの

平成13年4月20日受理

* 電気電子工学科 (Department of Electrical and Electronics Engineering)

**メリーランド大学物理学科 (University of Maryland, Department of Physics)

研究の多くでは、Feをドーパントとして利用しており、FeによってMnを置換することが、絶縁特性や反強磁性特性に有利に働くことを報告している。また、最近、遷移金属元素全体をドーパントとして用いた、ドーパントによるドーピング効果の系統的な比較研究の成果も報告されている⁽¹⁶⁾。

しかし、これらすべての報告⁽¹²⁻¹⁶⁾は、多結晶焼結体についてなされている。多結晶焼結体をサンプルとした研究は、基礎的な特性を調べることに適しているが、結晶粒界やそこでの不明な電子輸送特性などが存在するため、電子の輸送現象などを理解するためには適していない。そのため、ドーピング効果をきちんと議論するためには、バルク中の単結晶、もしくは、薄膜の特性を調べて、ドーピング効果を議論する必要がある⁽¹⁷⁾。

そこで本研究では、パルスレーザーデポジション (Pulse Laser Deposition; PLD) 法を用いて、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.10$) 薄膜を LaAlO_3 基板上にエピタキシャル成長させ、堆積薄膜の特性を評価した。

2. PLD装置及び成膜方法

図2に本実験で使用したPLD装置の概略図を示す。レーザーにはKrFエキシマレーザー (Lambda Physik製, LPX305, 波長248nm) を用い、ステンレス製球形チャンバ (Neocera製, 12") を堆積容器として使用した。チャンバ内をダイヤフラムポンプとターボ分子ポンプを用いて基底真空 10^{-6} Torrまで排気した後、ヒータにより $\text{LaAlO}_3(001)$ 基板を設定温度 (820°C) まで加熱した。その際、雰囲気ガスの酸素を400 mTorr導入した。ターゲットとして $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05,$

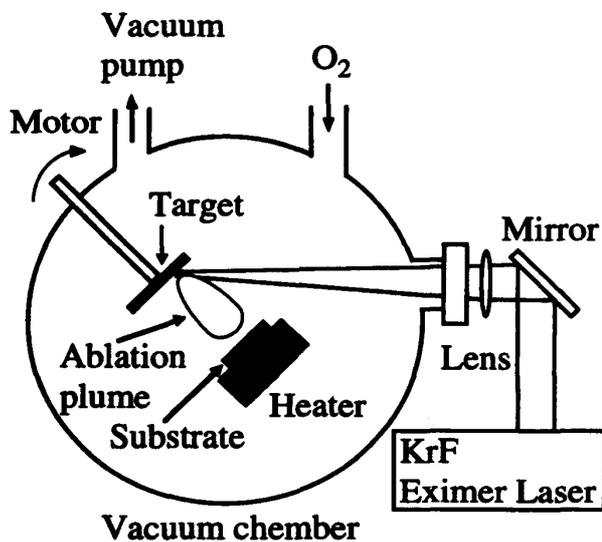


Fig. 2. Schematic diagram of PLD system.

0.10; LCMFO) 焼結体を用いて成膜を行った。ターゲットの一部のみにレーザーを照射するのを防ぐため、モータを用いてターゲットを回転させた。レーザーフルエンスは、 $1.2-1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 、繰り返し周波数は、 $5-10\text{Hz}$ と変化させ、最適な成膜条件のもとで製膜を行った。特に、ドーピングによる不純物相の析出を防ぐために、高めのレーザーフルエンス ($1.5\text{J}/\text{cm}^2$) と低めの繰り返し周波数 ($5-8\text{Hz}$) での成膜を行った。成膜後、チャンバ内に400Torrの酸素を導入し自然冷却による*in-situ*アニールを行った。

3. 堆積薄膜の特性評価及び検討

作製した薄膜の結晶性の評価には、X線回折装置 (Siemens製, D5000) を用いた。磁化 (Magnetization; M) 特性の測定には、SQUIDを用いた。膜厚測定は、Dektak製の α 触針段差計で行い、抵抗率-温度特性や磁気抵抗 (Magnetoresistance; MR) の測定には、四端子法を用いた。

3. 1 結晶性

作製した薄膜のX線回折 ($\theta-2\theta$ スキャン) パターンを図3に示す。いずれの薄膜においても、基板と

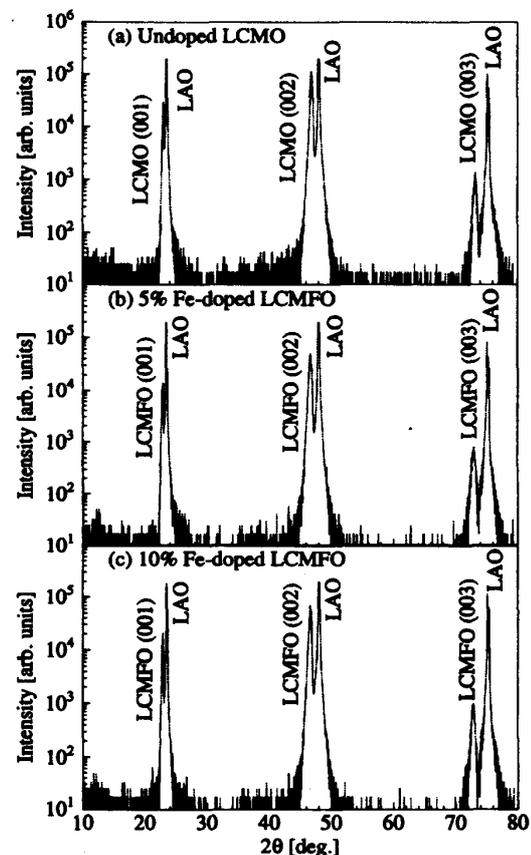


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for undoped LCMO film and Fe-doped LCMFO films.

LCMO薄膜及びLCMFO薄膜の(001)ピークが観測された。LCMFO薄膜の(002)ピークについてロッキングカーブを測定した。ロッキングカーブ測定で得られた回折ピークの半値全幅(Full Width at the Half Maximum; FWHM)は、Undoped LCMO, 5% Fe-doped LCMFO, 10% Fe-doped LCMFO薄膜において、それぞれ、 0.37° , 0.50° そして、 0.38° であった。市販の単結晶基板のロッキングカーブ測定で得られるFWHMが、 $0.2\sim 0.4^\circ$ 程度であるので、本実験で得られた薄膜の結晶性は非常に良いことがわかる。 ω スキャンや ϕ スキャンの結果からも、本実験で得られた薄膜の結晶性は非常に良く、エピタキシャル成長していることが明らかとなった。

また、結晶構造の単位格子の体積を計算すると、Undoped LCMO, 5% Fe-doped LCMFO, 10% Fe-doped LCMFO薄膜において、それぞれ、 56.93 \AA^3 , 57.57 \AA^3 , 57.65 \AA^3 とFeをドーピングした薄膜の方が約1%大きくなっている。これは、Mnイオンの平均イオン半径(約 0.635 pm , Mn³⁺とMn⁴⁺の存在比で平均化)よりも、Fe³⁺のイオン半径が約 0.67 pm と大きいことが原因である。

3.2 磁化特性

図4に作製した薄膜の5Kにおける磁化特性を示す。磁化曲線の形は変わらないが、飽和磁化の値は5% Feドーピングの薄膜で30%程、10% Feドーピングの薄膜では約50%程低下している。

この飽和磁化値の低下率は、バルクサンプルに関する研究結果から予期された低下率とほぼ等しくなった。この飽和磁化の値の低下は、ほとんど全てのFeドーパントが電子状態に影響を与えた結果である。具体的には、FeイオンとMnイオンの電子状態の相違によって、Mn^(3+,4+)-O-Fe³⁺結合では二重交換相互作用が働かないため、Feイオンが近くの6個のMnイオンの磁

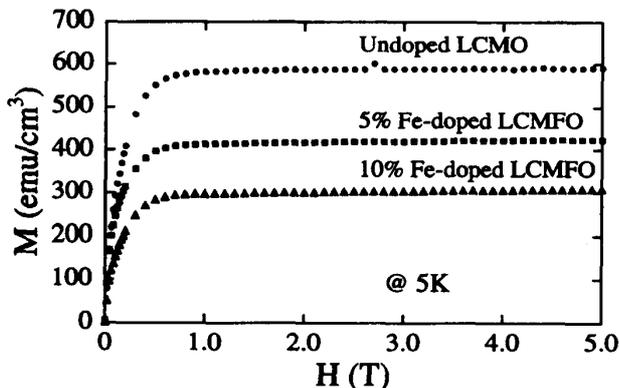


Fig. 4. Magnetization at 5K for undoped LCMO film and Fe-doped LCMFO films.

化を妨げたものと考えられる。10% Feドーピングのサンプルで飽和磁化が60%低下しなかったのは、10%のFeドーピングが固溶限界に近いので全てのドーパントがMnサイトに入っておらず、50%の低下にとどまったものと考えている。

3.3 抵抗率-温度特性及び磁気抵抗特性

図5に四端子法で測定した抵抗率の温度依存性を示す。また、表1に図5から求めた抵抗率ピーク温度(T_p)と抵抗率温度特性(temperature coefficient of resistance; TCR[%/K]= $1/R \cdot dR/dT \times 100$)の値を示す。T_pの値はドーパントの量が増えるにしたがって約40Kずつ低下するが、TCRはドーピングによって11%/Kから16%/Kへと大きくなっている。この抵抗率変化を利用したセンサ応用を考えた場合、TCRが大きいほど感度が高いセンサが作製できるため、ドーピングは膜質改善に有効であるといえる。しかし、ドーピングによってT_pは低下するため、室温で利用可能なセンサへ応用するためには、出発材料としてより高いT_pを有するLa_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃やLa_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃などを利用する必要がある。

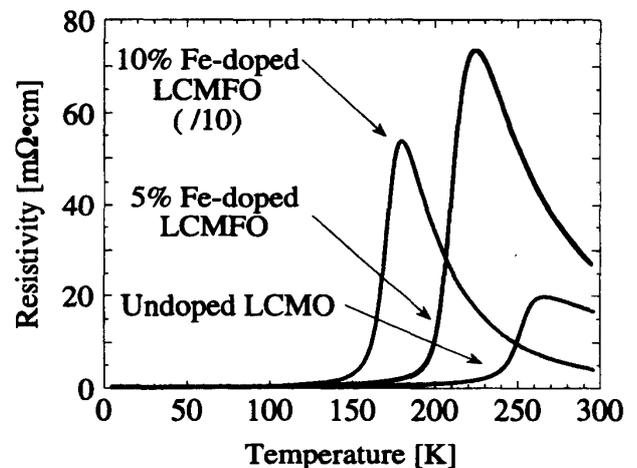


Fig. 5. Temperature dependence of resistivity for undoped LCMO film and Fe-doped LCMFO films.

Table 1. Peak resistivity temperature and temperature coefficient of resistance for undoped LCMO film and Fe-doped LCMFO films.

	Undoped LCMO	5% Fe-doped LCMFO	10% Fe-doped LCMFO
T _p	266K	228K	181K
TCR	11.0%/K (at 247K)	16.2%/K (at 201K)	16.1%/K (at 161K)

*ここで、 $TCR = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \times 100$ [%/K]

図6に外部磁場8Tにおける磁気抵抗の温度依存性を示す。MRのピーク値は、Undoped LCMO, 5% Fe-doped LCMFO, 10% Fe-doped LCMFO薄膜において、それぞれ、85%, 95%, そして、98%となった。Feをドーピングすることによって、より大きなMRを得ることができた。3. 2節で述べたように、Feドーピングによって二重交換相互作用は弱くなっているにも関わらず、より大きなMRが得られた理由としては、Feが強磁性体であること、単位格子体積が変化したことによりヤーン・テラー効果が変化したことなどが考えられる。しかし、MRが増加した原因はまだ明らかではない。

今後、室温で大きなMRを有するセンサ材料を開発していくために、磁性やイオン半径の異なるCr, CuやZnなどをドーパントとした研究を行い、検討を重ね、MRが増加した原因を解明していく必要がある。

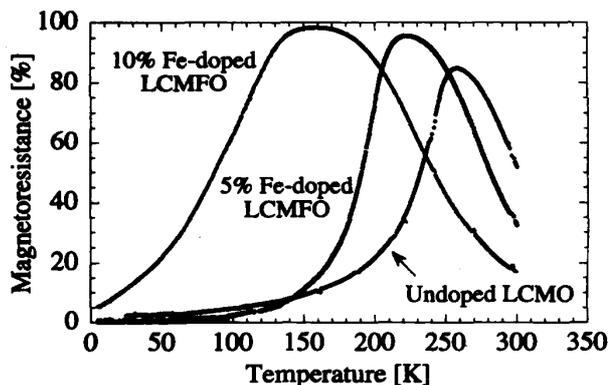


Fig. 6. Temperature dependence of Magnetoresistance for undoped LCMO film and Fe-doped LCMFO films.

4. まとめ

パルスレーザーデポジション法を用いてLaAlO₃基板上にLa_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Fe_xO₃ (x= 0, 0.05, 0.10)薄膜を作製し、その特性を評価した。得られた結果をまとめると以下のようなになる。

堆積薄膜はエピタキシャル成長しており、Feドーピングにより単位格子体積が1%程することがわかった。堆積薄膜の磁化特性 (M) は、Feドーピングによって大きく減少し、その減少率はドーパントが二重交換相互作用を壊す割合から予期される値に非常に近かった。抵抗率ピーク温度 (Tp) はドーピングによって低下するが、抵抗率温度特性 (TCR) はドーピングによって高

い値が得られた。La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜にFeをドーピングすることによって、より大きなMRを得ることができた。

参考文献

- 1) K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai and Y. Kosono; Appl. Phys. Lett., **63**, (1993), 1990.
- 2) R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer; Phys. Rev. Lett., **71**, (1993), 2331.
- 3) 光木・池上・蛭原, A. M. Grishin and J. Narayan; 電学論, **120-A**, 11(2000), 1032.
- 4) G. H. Jonker and J. H. Van Santen; Rhyssica, **16**, (1950), 337.
- 5) C. Zener; Phys. Rev., **100**, (1951), 403.
- 6) J. B. GoodEnough; Phys. Rev., **100**, (1955), 564.
- 7) V. A. Bokov, N. A. Grygoryan, M. F. Bryzhina and V. V. Tikhonov; Phys. Stat. Sol., **28**, (1968), 835. And references therein.
- 8) Y. Shapira, S. Foner, N. F. Oliveira Jr. and T. B. Reed; Phys. Rev. B, **10**, (1974), 4765.
- 9) R. M. Kusters, J. Singleton, D.A. Keen, R. McGreevy and W. Hayes; Physica B, **155**, (1989), 362.
- 10) 奥田, 十倉: 電学誌, Vol. 120, No. 5, pp. 289-292, (2000).
- 11) W. Prellier, M. Rajeswari, T. Venkatesan and R. L. Greene; Appl. Phys. Lett., **75**, (1999), 1446.
- 12) E. Banks and N. Tashima; J. Appl. Phys., **41**, (1970), 1186.
- 13) K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu and C. L. Chien; Phys. Rev. B, **54**, (1996), 15299.
- 14) N. Gayathri, A. K. Raychaudhuri, S. K. Tiwary, R. Gundakaram, A. Arulraj and C. N. R. Rao; Phys. Rev. B, **56**, (1997), 1345.
- 15) S. B. Ogale, R. Shreekala, R. Bathe, S. K. Date, S. I. Patil, B. Hannyoy, F. Petit and G. Marest; Phys. Rev. B, **57**, (1998), 7841.
- 16) K. Ghosh, S. B. Ogale, R. Ramesh, R. L. Greene, T. Venkatesan, K. M. Gapchup, R. Bathe and S. I. Patil; Phys. Rev. B, **59**, 1, (1999), 533.
- 17) 藤島, S. B. Ogale, T. Venkatesan, 山下・松尾; 電気関係学会九州支部連合大会論文集, (2000), 21.