

「新しい物理現象や動作原理に基づくナノデバイス・システムの創製」

平成15年度採択研究代表者

赤穂 博司

(産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター 副研究センター長)

「強相関界面エンジニアリングによるスピントンネル機能の巨大化」

1. 研究実施の概要

本研究では、強相関遷移金属酸化物のスピン完全偏極強磁性に焦点をあて、酸化物スピントロニクス素子の構築に必要な界面磁性の直接観察と制御技術を新たに開発するとともに、実際にデバイス構造を作製し、その特性評価を通してスピントンネル機能の巨大化を実現することを目的とする。さらに、ここで得られた強相関電子系の界面物理に関する知見ならびに界面制御技術・デバイス技術を基に、新規強相関界面デバイス機能の開拓にまで発展させる。

研究課題を実現するため、研究項目として、(1)非線形磁気光学効果による界面磁性の研究、(2)スピン偏極SEMによる界面磁性の研究、(3)強相関スピンドバイスパロセス技術の開発、(4)強相関スピントンネル機能の研究、(5)走査プローブ顕微鏡による表面構造・物性の研究、を設定し、研究を実施した。

本年度においては、下記の成果を得た。(1)磁化誘起第二高調波発生(MSHG)を用いて $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)と SrTiO_3 との界面磁性を直接観察するとともに、電荷移動による界面磁性の劣化を明らかにした。また、界面磁性の最適化のため、 LaMnO_3 層挿入による傾斜組成界面形成を行い、MSHGにより強靱な界面磁性を確認した。(2)スピン偏極SEMに接続するパルスレーザー製膜(PLD)装置を新たに整備し、その基本動作を確認した。(3)ミクロン寸法の強相関スピントンネル接合作製プロセス技術を確立させるとともに、基板上の人工段差によるLSMO膜表面での析出粒子出現制御手法を開発し、スピントンネル特性の均一性および再現性の向上に成功した。(4)界面磁性の直接評価ならびにこれに基づく界面デザイン(界面エンジニアリング手法)に従い、傾斜組成界面を持つLSMOスピントンネル接合作製・評価した結果、トンネル抵抗比の飛躍的な向上に成功した。また、金属電極/強相関酸化物/金属電極構造において、パルス電圧印加により抵抗が可逆的に2~3桁変化する、超巨大電場誘起抵抗変化(CER)効果に関する研究を開始した。(5)LSMO単結晶および薄膜表面の構造や結晶性を評価するため、低温動作かつ磁場印加可能な超高真空AFMを導入・整備した。

2. 研究実施内容

(1) 非線形磁気光学効果による界面磁性の研究

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) / SrTiO_3 (STO) / LSMO接合のトンネル磁気抵抗 (TMR) は、LSMOがほぼ完全にスピン偏極したハーフメタルであるにもかかわらず、理想的な特性が得られていない。その原因としてLSMO/STO界面では電荷移動によるLSMOの強磁性磁化の劣化が指摘されている。本年度では、磁化誘起第二高調波発生 (MSHG) が界面磁性のプロブとして有用であることを見出し、MSHGを用いてSTO/LSMO界面では確かにdead layerが存在していることを実証した。さらに、STO/マンガン酸化物界面の構造を原子レベルで制御することで、界面磁性の最適化、すなわち強靱な強磁性界面を実現することに挑戦した。

この界面の電荷移動の効果を相殺するべく、「傾斜組成」界面、すなわちLSMO ($x=0.4$)を電極層として用い、STOとの界面付近のみアンダードーピングした構造、を考案した(図1左)。実際に、STO(2nm)とLSMO(120nm)の間に2分子層(0.8nm)の LaMnO_3 (LMO)を挿入したヘテロ構造を作製してMSHG測定を行った。LMO自体は反強磁性絶縁体であるが、STOとLSMOよりホールをドーパされ、強磁性を示すと期待できる。この結果、STO/LMO/LSMO界面では、MSHGは非常に大きく、かつそれが室温近くでも維持されていることが分かった(図1右)。すなわち、STO界面近傍であってもバルクに匹敵する強靱な界面強磁性を実現できることを実証した。

今後は、スピンドバイスの性能向上や新規機能開拓に資する総合的な研究を展開するため、界面の軌道状態の制御・観測を目指し、種々のモット絶縁体からなる超構造を構築し、磁気・輸送特性評価およびMSHG評価により界面物性を解明する。

(2) スピン偏極SEMによる界面磁性の研究

強磁性Mn酸化物薄膜の表面磁性および極薄膜絶縁体膜とのヘテロ界面での磁化を直接評価するため、スピン偏極SEMに直結したパルスレーザー製膜(PLD)装置を新たに設計・整備し、強相関酸化物薄膜が作製できることを確認した。

今後は、PLD装置により種々の強磁性Mn酸化物、酸化物絶縁体の高品位薄膜及び積層膜を作製するとともに、*in-situ*でスピン偏極SEM装置内まで移送し、スピン偏極SEMにより清浄薄膜界面の磁区構造を観察する。

(3) 強相関スピンドバイスプロセス技術の開発

本年度は、フォトリソグラフィ技術およびドライエッチング法による微細加工技術を

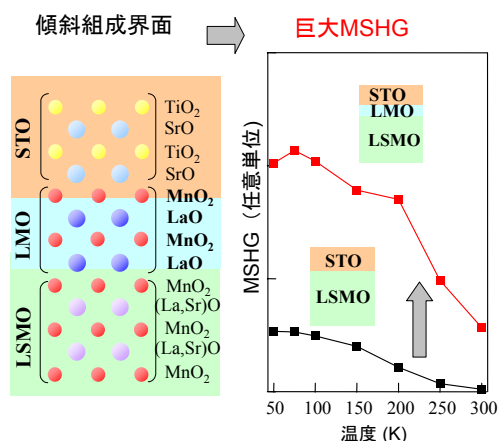


図1 (左)本研究で開発された、新しい接合界面の原子配列構造。(右)新規界面における巨大MSHG (赤)。従来型界面のMSHGは黒で示した。

Mn酸化物薄膜へ適用し、ミクロン寸法の強相関スピントネル接合作製プロセス技術を確立させた。さらに、基板上の人工段差によるLSMO膜表面での析出粒子出現制御手法を開発し、スピントネル特性の均一性ならびに再現性を向上させるのに成功した。

今後は、電子ビーム描画技術および微細加工技術を組み合わせ、サブミクロン寸法の強相関デバイス作製プロセス技術を開発する。また、新規スピンデバイスプロセス技術として、サブミクロン寸法を有するランプエッジ型接合作製プロセス技術の開発も進める。

(4) 強相関スピントネル機能の研究

強相関界面エンジニアリングで明らかになった、傾斜組成界面による界面磁性増強の結果を基に、実際に強相関スピントネル接合作製し、特性を調べた。

図2に作製したスピントネル接合のSEM写真、及び、構造模式図を示す。まずPLD法で、下部LSMO(70nm) / LMO (0.8nm) / STO (2nm) / LMO (0.8nm) / 上部LSMO (28nm)からなる積層薄膜を、(100)STO基板全面に作製した。フォトリソグラフィおよびArイオンエッチングを用いた微細加工により、接合構造を作製した。配線層には金を、層間絶縁膜にはSiO₂膜を用いた。

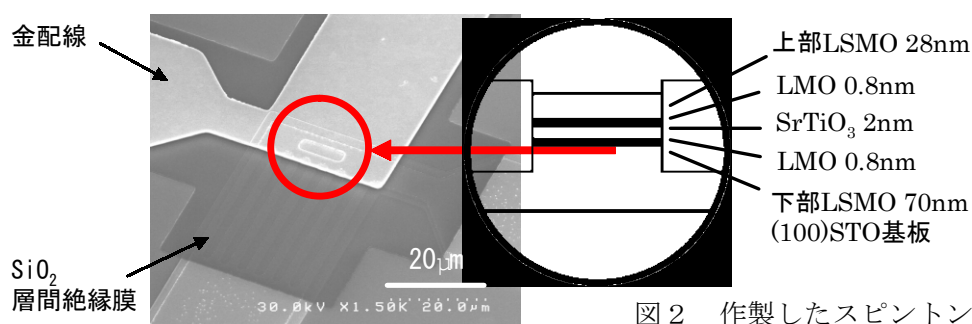


図2 作製したスピントネル接合のSEM写真、及び、構造模式図。

図3に、LMO傾斜組成界面層をもつSTOバリア接合に対する10Kでのトンネル磁気抵抗(TMR)特性を示す(■印)。STOバリア接合(▲印)のTMR比(50%)と比較して、LMO傾斜

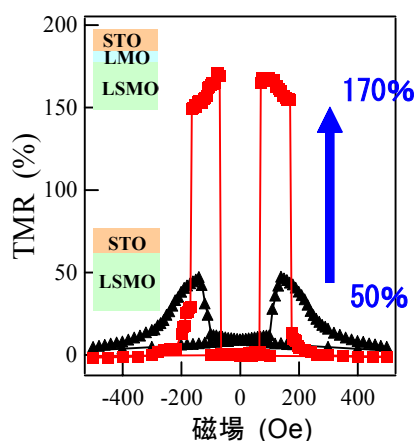


図3 従来型のトンネル接合、(LSMO/STO/LSMO : ▲)、及び、傾斜組成界面を有する接合(LSMO/LMO/STO/LMO/LSMO : ■)のトンネル磁気抵抗比。温度は10K。

組成層を導入することによりTMR比(170%)を飛躍的に向上させることに成功した。これにより、界面磁性の増強がデバイス機能向上に直結することが実証された。

今後は、傾斜組成界面を有するスピントネル接合の作製の高度化を図り、界面エンジニアリング手法の有効性を明らかにするとともに、スピントネル特性の向上のため、強磁性電極の保磁力制御技術を確立する。

$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO)やCrドープ SrZrO_3 、STOなどのペロブスカイト型酸化物半導体(絶縁体)を金属電極で挟んだサンドイッチ構造において、パルス電圧を印加すると抵抗値が可逆的に変化する電場誘起抵抗変化(Colossal Electro-resistance: CER)効果が発現することが最近知られており、この現象の不揮発性メモリへの応用に向けて活発な研究が行われている。しかし、多結晶薄膜を用いた研究が先行し、その原理や機構は現在不明である。今年度においては、原子レベルで制御したエピタキシャルヘテロ接合を用いてCER効果を系統的に調べ、抵抗スイッチの原因を明らかにすることを旨として研究を行った。この結果、抵抗スイッチング現象の動作メカニズムとして、電極金属と半導体(絶縁体)薄膜の界面にショットキー接合に相当する空乏層が存在し、その界面領域への電荷蓄積効果が可逆なメモリ効果の起源であることを提案した。

今後は、様々な金属電極と強相関半導体(絶縁体)の接合界面特性を系統的に調べ、CERメモリ効果の動作メカニズムを解明すると共に、CERメモリに好適な材料や界面構造の探索を行う。

(5) 走査プローブ顕微鏡による表面構造・物性の研究

今年度は、北大が所有する既存の室温AFMでLSMO劈開面を観察した。劈開直後に比較的平坦な表面が得られたが、真空では時間と共に表面粗さが増し、原子オーダーでの平坦性が失われてLSMO本来の表面物性を調べることは困難であることが分った。これは時間とともに酸素欠損が増大するためと考えられ、酸素欠損が抑止される低温観察の必要性を確認した。この必要性に答えるため、低温試料台を有し、磁場印加も可能な超高真空AFMを導入した。

今後は新たに状態密度評価が可能なSTM機能を付加し、スピン偏極SEM観察試料表面の構造、結晶性、導電特性等の磁場や温度依存性を総合的に評価する。これにより、スピン偏極SEM観察時における試料前処理プロセスの最適化、試料観察条件の最適化に備えるとともに、スピン像との対応関係を明らかにする。

3. 研究実施体制

赤穂グループ

- ① 研究分担グループ長：赤穂 博司
(産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター、副研究センター長)
- ② 研究項目：非線形磁気光学効果による界面磁性評価の研究
スピン偏極SEMによる界面磁性評価の研究
強相関スピndeバイスパロセス技術の開発

強相関スピントネル機能の研究

小池グループ

- ① 研究分担グループ長：小池 和幸
(北海道大学 大学院理学研究科理学部物理学専攻、教授)
- ② 研究項目：走査プローブ顕微鏡による表面構造・物性の研究

4. 主な研究成果の発表

(1) 論文発表

- “Engineered interface of magnetic oxides”, H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, and Y. Tokura, *Science*, **305**, 646 (2004).
- “Precipitate-free films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ grown on the substrates with artificial step edges”, Y. Ishii, H. Sato, A. Sawa, T. Yamada, H. Akoh, K. Endo, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3800 (2004).
- “Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at a rectifying $\text{Ti}/\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ interface”, A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4073 (2004).
- “Colossal electroresistance of a $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film at room temperature”, A. Odagawa, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, M. Kawasaki, Y. Tokura, T. Kanno, and H. Adachi, *Phys. Rev. B*, **70**, 224403 (2004).
- “Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at an epitaxial oxide Schottky junction $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ ”, T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012107 (2005).
- “Highly rectifying $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTi}_{0.9998}\text{Nb}_{0.0002}\text{O}_3$ p - n junction”, A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 112508 (2005).