

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 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

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

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 副センター長)

主たる共同研究者

小池 和幸(北海道大学大学院理学研究科 教授)

3. 研究内容及び成果

本研究は、ハーフメタルの強相関遷移金属酸化物に対して、その界面磁性の直接観察と制御技術(界面エンジニアリング)を新たに開発するとともに、この直接観察を元に界面デザインを行い、強相関スピントンネル機能の巨大化の実現を目的とした。さらにこの界面エンジニアリング手法を拡張し、新たな強相関界面デバイス機能の開拓にまで発展させることを目指して進め、以下の研究成果を得た。

界面エンジニアリング:界面磁性の最適化

強磁性体(La, Sr)MnO₃(LSMO)上に絶縁体SrTiO₃(STO)を積層し、磁化誘起第二高調波発生(MSHG)を用いて、界面付近の局所磁性を評価した。このSTO/LSMO界面ではMSHGが著しく弱く、界面強磁性の消失が初めて直接的に検出できた。界面電荷移動がその原因と考え、電荷移動を相殺するようにSTOとLSMOの間に2分子層(0.8 nm)のLaMnO₃(LMO)を挿入した。STO/LMO/LSMO界面では室温付近まで巨大なMSHGが観測でき、強靱な界面強磁性の実現に成功した。

界面エンジニアリング:スピントンネル接合による実証

MSHGにより、LSMO/STO界面での電荷移動による界面強磁性の劣化を防ぎ、界面強磁性の改善のため、強相関界面エンジニアリングに基づいた2つの界面デザインを行った。1つは、電荷移動の起こりにくいLaAlO₃(LAO)バリアの導入であり、2つ目は、LaMnO₃(LMO)層挿入による傾斜組成界面の形成である。これらの界面デザインをMSHG界面プローブで確認した結果、LSMO/STO界面に比べて界面磁性を大幅に増大させることに成功した。さらにこの結果に基づきトンネル接合を作製した結果、トンネル抵抗(TMR)比の飛躍的な向上を実証した。

強相関デバイスプロセス技術の開発

従来のLSMOスピントンネル接合では、接合抵抗の大きなばらつきや再現性に大きな問題があった。その原因の一つに、LSMO薄膜上に頻繁に形成される表面析出物がある。析出物の発生を抑制し、原子レベルで平坦なLSMO薄膜を作製する方法として、段差パターンを形成した基板上に成膜する手法を考案した。STO基板上に段差パターンを形成し、パルスレーザー堆積(PLD)法でLSMO薄膜を成長させると、段差縁が強力な成長核となり、完全に析出物のない領域を形成できる。この平坦LSMO薄膜を用いてトンネル接合を作製した結果、接合抵抗は接合寸法に依存せず、均一で再現性のよいLSMOスピントンネル接合の作製が可能となった。

保磁力可変型スピントンネル接合の開発

LSMOスピントンネル接合の高機能化の一つにLSMOの保磁力増強がある。スピン軌道相互作用を増大させ、スピントンネル接合のスイッチング磁場となる保磁力を制御性よく増大させるため、LSMO薄膜にRuをドーピングした。

このRuドーピングしたLa_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.95}Ru_{0.05}O₃(LSMRO)薄膜は、LSMOの5倍以上の保磁力を有し、かつ強磁性転移温度が355 K(LSMO薄膜より15 K高い)という優れた特性を示した。このLSMRO薄膜を上部電極層に用いたLSMRO/LaAlO₃(LAO)/LSMOトンネル接合を作製した結果、トンネル抵抗の高磁場側のスイッチング磁場がRuドーピングにより著しく増大し、かつシャープな階段状の磁場応答を示す、保磁力可変型接合の開発に

成功した。

エピタキシャル酸化物ショットキー接合における巨大電界誘起抵抗変化(CER)効果

100 ns 以下の超高速パルス電圧印加により強相関接合抵抗が可逆的に 2~3 桁も変化する巨大電界誘起抵抗変化(CER)効果の動作機構について、電極金属と強相関半導体薄膜の界面にショットキー接合に相当する空乏層領域が存在し、その領域への電荷蓄積効果により可逆でメモリ効果のある抵抗変化が発現するという動作モデルを提案した。実際に、仕事関数の異なる様々な金属電極 (Au, Ti, SrRuO₃ など) と遷移金属酸化物 [Nb ドープ SrTiO₃, (Pr,Ca)MnO₃ など] を組み合わせさせた接合を作製し、モデルと合致する結果を得た。

強相関酸化物界面バンド構造と CER 効果

CER 効果の動作機構解明を目的に、強相関酸化物ヘテロ接合の界面バンド構造の知見を得るため、種々な強相関酸化物 (La_{1-x}Sr_xMO₃: M=Mn, Fe, Co, Ni) と Nb ドープ STO から成るヘテロエピタキシャル接合を材料横断的に作製し、その電流-電圧特性、静電容量-電圧特性などから材料やキャリア濃度による界面バンド構造変化を調べた。その結果界面ではショットキー的または *p-n* 接合的な空乏層が形成されており、高抵抗状態では熱電子放射あるいは拡散による伝導機構が支配的であり、低抵抗状態ではリーク電流による伝導機構が支配的であることを明らかにした。以上の結果、空乏層領域に不純物準位などのトラップサイトが存在し、トラップサイトのチャージング効果により、共鳴トンネルのようなリーク電流パスが開閉するモデルを提案した。

電場変調分光法の開発

CER 効果のより詳しいメカニズム解明のために、電場印加下での強相関酸化物界面の電子状態を観測する手法が求められる。電場印加に伴う吸収スペクトルの変化を高感度で観測できる「電場変調分光法」を用いて、界面の電子状態を観測するという試みを開始した。酸化物ヘテロ接合界面としては、Mott 絶縁体と通常のバンド半導体を採用し、Sm₂CuO₄ (SCO) (*n* 型 Mott 絶縁体) と Nb ドープ SrTiO₃ (Nb:STO) (*n* 型バンド半導体) を用いた。SCO 薄膜の吸収スペクトルならびに SCO/Nb:STO ヘテロ接合界面の電場変調スペクトルを測定した結果、電界効果キャリアドープによる強相関電子物質の電子状態変化を捕らえることに初めて成功した。この手法は、今後様々な物質への展開が期待される。

スピン SEM および走査型プローブ顕微鏡による強相関酸化物表面電子状態の観察

パルスレーザ堆積 (PLD) 装置で作製した LSMO 薄膜の表面を酸素プラズマクリーニング処理することにより、表面敏感なスピン SEM で磁区観察することに成功した。

4 K で劈開した LSMO 単結晶の極低温 STM/STS 観察から、劈開面は常に原子レベルで平坦ではなく、0.3 nm 程度の凹凸を有し、絶縁体的な特性であった。バイアス電圧の変化で表面構造が変化し、表面は本質的に不安定である可能性も示した。さらに、表面構造が変化する過程で格子定数の数倍の周期構造がはじめて観察された。これより、スピン SEM で観察された LSMO の磁区は最表面のものではなく、表面に形成される絶縁層下部のものであるとの基礎的知見を得た。

軌道秩序による界面スピン状態制御

従来検討してきた LSMO と絶縁体の界面スピン秩序に加え、反強磁性体である LaMnO₃ (LMO) と SrMnO₃ (SMO) の界面に電荷移動で誘起される界面強磁性を調べた結果、基板結晶の格子定数によって軌道秩序が変化し、スピン秩序が変調することを見いだした。高性能スピントンネル接合の実現に向け、界面における軌道状態の制御という新たな手段を得た。

強相関スピンスペクトロスコープへの展開

TMR 比として 200 %を超える (スピン分極率 > 70 %) LSMO 接合を再現よく作製することができることを応用し、この LSMO を偏極スピン源として用いることによって、様々なペロブスカイト酸化物のスピン分極率等を分析する研究を行った。La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (LSCO) を対向電極としたスピントンネル接合を作製し、その TMR 特性を評価した結果、負の TMR (TMR 比: -14 %) が観測された。この負の TMR は LSCO のフェルミ準位において ↓スピン電子が支配的であることを示しており、LSMO のスピン分極率を +70 % と仮定すると、LSCO のスピン分極率は -11 % と

評価される。このように、LSMO 接合を用いたスピントネル分光技術の開発の見通しを得た。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

本課題は情報処理技術分野の突破技術として期待されている「スピントロニクス」に、科学と技術の両面で新しい手法によって、貢献しようとするものである。界面エンジニアリングの概念は、スピントネル機能の巨大化に限らず、CER 効果のメカニズムを明らかにし、新しい不揮発ランダムアクセスメモリの超高密度化実現に対して新たな指針を与えるものである。デバイス物理の基盤構築を見据えた研究を通じて得られた科学的知見や基礎技術に関する成果は、英文論文 17 件、国際会議招待講演 3 件、口頭(含ポスター)発表 112 件(国内 75/国際 37)を通じて公開され、強相関スピンデバイスの物理的理解の方向性提示と深耕に大きく貢献した。特許は国内 3 件を出願した。

本研究で得られた主な成果をまとめると、(i) 強相関スピントネル機能の巨大化を目的に、界面磁性を直接観察し、原子レベルで界面構造をデザイン・構築し、強相関界面磁性を最適化するという「界面エンジニアリング手法」の確立、(ii) 界面エンジニアリング手法に基づき界面磁性デザインを行い、デバイスプロセス技術を駆使してスピントネル接合を作製し、接合特性の高性能化を実証、(iii) 巨大電界誘起抵抗変化(CER)効果の解明を目指し、強相関界面エンジニアリング手法に基づき、金属電極と遷移金属酸化物からなる接合、および種々の強相関酸化物ヘテロ接合を作製し、その接合特性から界面バンド構造を明らかにするとともに、CER 効果のメカニズムとしてショットキー界面と界面準位での電荷蓄積効果からなるモデルの提案とその実験的検証が挙げられる。

スピントネル機能の巨大化は層間絶縁膜として新規の材料である感光性ポリイミドを導入し、LSMO スピントネル接合で 10 K の低温ではあるが数千%(この値からスピン分極率はほぼ 100 %と見積られる)の TMR を示し、LSMO のハーフメタル性を実証した(本研究の主目標)が、4 年の研究期間(平成 15 年度採択)内には、巨大値確保の再現性、高温化の目標が未達であった。この分野は業界ニーズが強くチームの想定以上の技術進歩が競合技術(ホイスラー合金など)で達成されている。その点から界面エンジニアリングのコンセプトの応用展開においては十分とはいえず、プロジェクト運営の反省点である。

開発した界面エンジニアリング手法を支える磁化誘起第二高調波発生(MSHG)を用いた界面付近の局所磁性評価技術、電場印加に伴う吸収スペクトルの変化を高感度で観測できる「電場変調分光法」を用いた界面の電子状態を観測技術、スピン SEM および走査型プローブ顕微鏡による強相関酸化物表面電子状態の観察技術、電界イオン顕微鏡(FIM)、および電界放出顕微鏡(FEM)を活用することによる表面原子構造の直接リアルタイム観察技術と、蓄積した評価ノウハウは今後、強相関酸化物界面で現れる様々な特異で未知の物性探索やその特徴を活かした新規なデバイス機能の実証を行う上で、有用なアプローチとして大いに活用範囲が広がる成果として評価できる。

また、高性能な強相関スピントネル接合が再現性よく作製できるようになり、この素子技術を利用して、今後は強相関酸化物の未知なるスピン状態を分析できるスピントネルスペクトロスコピー技術への展開も期待される。さらに、将来的にはスピントネル素子を組み合わせたスピン注入デバイスなどの三端子アクティブデバイスへの研究進展も期待できる。

ここで進めてきた CER 効果の研究により、強相関酸化物接合における抵抗変化スイッチング現象の機構解明に大きく貢献した。CER 効果の解明は、不揮発性メモリとして大いに注目を浴びている抵抗変化型 RAM (ReRAM) 素子構造設計・特性制御の開発に必要不可欠であり、今後のより詳細な研究により ReRAM 開発が大いに進展するものとして期待できる。

4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究成果のうち、開発した界面エンジニアリング手法とこの手法を用いた強相関スピントネル機能の高性能化は、戦略目標のひとつである「半導体、酸化物や磁性体中の電子の持つもう 1 つの自由度であるスピンを電子デバイスにおける新しい自由度として積極的に活用した、新しいナノ構造を利用したスピントネル材料の探索・創製」に合致する成果と言える。ここで実証された界面エンジニアリング手法がスピントネル機能および CER 機能の開発に対して極めて有効な研究アプローチであるだけにとどまらず、新しい酸化物エレクトロニクスの中核にある強相関酸化物デバイス機能の開拓や新規な界面デバイス機能の探索にも貢献できると期待されるからである。

また、本研究成果のうち CER 効果の機構解明に関する成果は、戦略目標のひとつである「固体量子ビット素子、超伝導系量子磁束素子、相関電子素子、相関光子素子、スピン制御素子、ナノチューブ・ナノワイヤ素子等、新原理素子の探索及び技術的な壁の打破」に資する成果で、不揮発性メモリとしてブレークスルーが期待されている抵抗変化型メモリ ReRAM の構造設計や特性制御に大いに貢献しうる物理の基礎理解を深めた成果といえる。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

本研究の成果が基礎になって、他の研究支援制度で発展的に以下のふたつの研究が展開されている。

CER 効果の成果を基に NEDO の産業技術研究助成プロジェクト「遷移金属酸化物接合の電界誘起抵抗変化効果の機構解明と不揮発メモリ素子の開発」(平成 17 年度～平成 20 年度)や、この CER 効果に関する成果の一部を発展させ、平成 19 年度以降 CREST の研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」において「機能性酸化物を用いた界面相転移スイッチングデバイスの開発」として推進されていくことで、新しい不揮発性メモリとして期待されている抵抗変化型メモリ ReRAM 実用化の基盤技術創製で国際的競争力強化につながるものと期待する。

受賞については、小池和幸、第 5 回山崎貞一賞、「スピン偏極走査電子顕微鏡の開発と応用」(平成 17 年 9 月 22 日)があげられる。