

「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ト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不可欠な界面磁性の直接観察と制御技術(界面エンジニアリング手法)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。

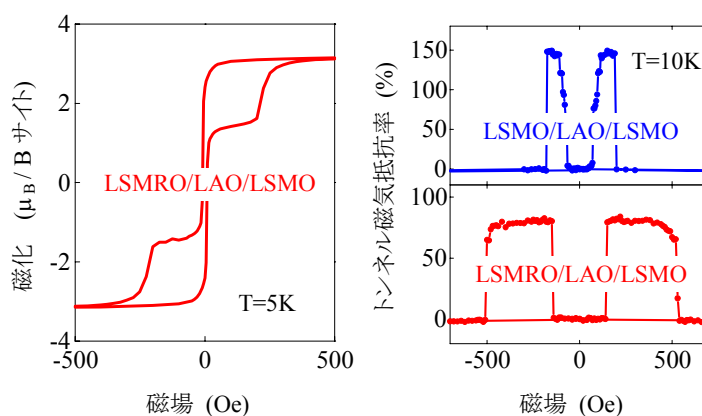
研究課題を実現するため、研究項目として、(1)非線形磁気光学効果による界面磁性の研究、(2)スピントン偏極 SEM による界面磁性の研究、(3)強相関界面デバイスプロセス技術の開発、(4)強相関界面デバイス機能の研究、(a)強相関スピントンネル機能、(b)強相関界面伝導機能、(5)走査プローブ顕微鏡による表面構造・物性の研究、を設定し、研究を実施した。なお、本年度から強相関電子系の界面デバイス機能の研究をより発展させるため、「強相関スピントンネル機能」の研究に加えて、「強相関界面伝導機能」の研究を新たに設定した。

本年度の研究進捗状況と主な成果をまとめると、(1) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜に Ru をドーピングすることにより保磁力の増大に成功するとともに、スピントンネル接合における保磁力差の増強に成功した。(2)導入したパルスレーザ製膜装置のスピントン偏極 SEM への組み込みに加えて、新たにプラズマプロセスを用いた酸化物表面クリーニング技術の開発を行った。(3)サブミクロン寸法を有するランブエッジ型スピントンネル接合作製プロセス技術を開発した。(4)(a)感光性ポリイミド層間絶縁膜を導入するとともに、 LaAlO_3 バリア層を有するスピントンネル接合を作製した結果、低温ながらスピントン分極率 99%に相当する従来にはない巨大な TMR 値を得ることに成功した。(4)(b)p 型強相関酸化物 La_2CuO_4 と種々の金属電極界面での、電界誘起抵抗変化(CER)効果を調べ、CER メモリ効果はショットキー的な障壁領域への電荷蓄積が関与しているというモデルを検証した。(5)劈開した LSMO 単結晶の表面構造観察および STS による電子状態測定を行った結果、劈開直後でも表面構造は不安定であり、絶縁層が形成されることが分かった。

2. 研究実施内容

(1) 非線形光磁気光学効果による界面磁性の研究

昨年度までの研究では、界面磁性プローブである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) スピントンネル接合におけるバリア層・電極層界面の磁性がスピントンネル機能に直結することを明らかにした。本年度においては、LSMO スピントンネル接合のさらなる高機能化のため、LSMO の保磁力の増強に注力した。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 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ (LSMRO) 薄膜は、LSMO の 5 倍以上の保磁力を有し(左図)、かつ LSMO と同程度の電気伝導度を持ち、さらに強磁性転移温度が 355K (LSMO 薄膜より 15K 高い)に上昇し、極めて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は Ru ドープにより著しく増大し、かつ極めてシャープな階段状の磁場応答を示した(右図)。このこ



とより、LSMRO と LSMO の磁氣的結合が 1.5nm の極薄 LAO により完全に切断できることも明らかになった。今後は、得られた知見を元に、スピントンネル接合を、電極層・バリア層界面の軌道状態まで考慮に入れて設計・作製する。特に、LSMO 系のスピントンネル接合を LSAT 基板上に構築することにより、TMR と電子軌道状態との相関関係を明らかにすることを目標とする。

(2) スピン偏極 SEM による界面磁性の研究

本年度においては、昨年度導入した PLD 装置とスピン偏極 SEM 装置を直結し、成膜した膜を超高真空中で搬送できることを確認した。さらに PLD およびスピン偏極 SEM 兼用の試料ホルダーに対する制約条件(成膜温度:700℃以下、酸素圧:100mTorr 以下)下で、ペロブスカイト酸化物の SrRuO_3 薄膜の作製に成功した。また既存の 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、表面敏感なスピン偏極 SEM で磁区観察できることに成功した。今後は、組み込み過程において顕在化したいいくつかの問題の解決を図り、*in-situ* 界面磁性評価システムの確立を目指す。これと並行して、開発したプラズマクリーニング技術を応用し、種々の電極表面・界面の磁性について先行的な検討を行う。

(3) 強相関界面デバイスプロセス技術の開発

本年度においては、微小な LSMO スピントンネル接合を作製するため、ランプエッジ型構造の接合作製プロセス技術を開発した。エッチングでランプエッジ面を形成する際の汚染をさけるため、PLD 成膜チャンバーと電子サイクロトロン共鳴 (ECR) エッチングチャンバーは真空路で結合され、真空を破らずに試料を搬送できる。ランプエッジ型接合の下部および上部電極には LSMO (100nm および 200nm) を、バリアには $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT: 4nm) を用い、LSAT 基板上に、LSAT 層間絶縁膜と組み合わせて作製した。典型的な接合面積は $0.2 \mu\text{m}^2$ である。トンネル磁気抵抗 (TMR) 特性は外部磁場の印加方向に強く依存し、外部磁場とバイアス電流が平行 ($H_{\parallel}$ 方向) の場合、スパイク的な TMR 特性ではあるが、550% という大きな TMR 比を示した。一方、外部磁場がバイアス電流と垂直 ($H_{\perp}$ 方向) の場合、TMR 比は 350% と低かったものの、大きな保磁力差をもつステップ的な TMR 特性を示した。この原因は、上部電極での粒界や磁区に起因すると考えられる。今後は、ランプエッジ型接合では、これまでに開発した人工段差による析出粒子の収集手法を適用し、ランプ面の平坦化をはかり、接合作製の再現性および制御性向上を進める。

(4) 強相関界面デバイス機能の研究

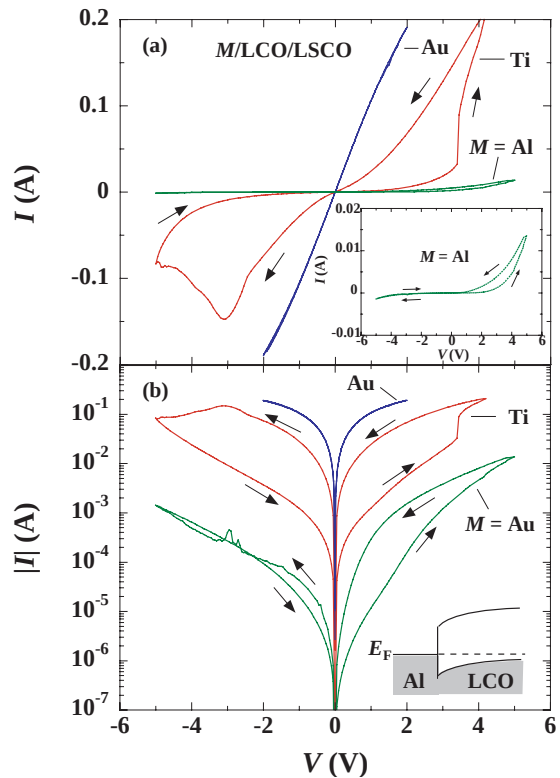
(a) 強相関スピントンネル機能

酸化物デバイス作製プロセスでは、酸素欠損や結晶性がデバイス特性に大きな影響を及ぼす可能性があるため、ドライエッチング・エッチング・スパッタリングなどのプロセスにおける劣化が問題となる。本年度においては、プロセス劣化を軽減するため、層間絶縁膜として、スパッタ法による SiO_2 膜に替えてポリイミド膜を導入した。作製した接合は上部電極 LSMO (28nm) / バリア LaAlO_3 (1.5nm) / 下部電極 LSMO (68nm) 構造を持つ。接合のサイズは $3 \times 20 \mu\text{m}^2$ である。このスピントンネル接合のトンネル磁気抵抗 (TMR) 特性のバイアス電圧依存性、温度依存性を詳細に評価した結果、温度 10K においてスピン分極率 99% に相当するこれまでにない巨大な TMR 値を得る事に成功した。今後は、トンネルバリア界面でのスピンおよび軌道状態を考慮した界面エンジニアリング手法を駆使するとともに、感光性ポリイミド層間絶縁膜作製プロセス技術の最適化を進め、さらなる TMR 値の向上と再現性を図る。また、強相関スピントンネル接合におけるスピン注入磁化反転の実証を進める。

(b) 強相関界面伝導機能

本年度においては、電界誘起抵抗変化 (CER) メモリ効果の発現機構の解明を目的に、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た。 $(\text{Pr}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ など強相関 Mn 酸化物絶縁体に加え、Mn 酸化物よりも深い電子準位と電荷移動型の大きなエネルギーギャップを有する p 型強相関絶縁体である La_2CuO_4 (LCO) と仕事関数の異なる金属電極から成る接合を作製し、その界面伝導特性と CER 特性を評価した。右図は作製した接合の電流-電圧 (I - V) 特性である。深い仕事関数を有する Au 電極の場合は、ほぼオーミックな I - V 特性が観測され CER 効果は発現しない。一方、浅い仕事関数を有する Ti、Al 電極の接合では、CER 効果の特徴である

I - V 特性の大きなヒステリシスが観測される。また、実験に用いた金属電極の中で仕事関数が最も浅い Al 電極の接合では I - V 特性に整流性が観測され、その方向性は LCO を p 型半導体とみなしたショットキー接合の特性と一致する。以上の特性は、Ti/ $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 接合の特性と一致し、これまでに我々が提案してきた強相関ショットキー・モデルと符合するものである。今後は、強相関ショットキー界面の電子状態を評価する新しい手法の確立と、その手法を用いて界面電子状態と CER 効果の関係について知見を得る。具体的には、強相関金属と強相関絶縁体(半導体)から成る強相関エピタキシャル・ショットキー接合を作製し、その接合の電子状態を光学的手法により明らかにする。また、これまで提案してきたモデルを基に、優れた抵抗スイッチング特性を有する新規材料の開発と界面エンジニアリングによるモデルの検証も推進する。



(5) 走査プローブ顕微鏡による表面構造・物性の研究

本年度においては、30K までの極低温、超高真空、酸素雰囲気中等さまざまな条件でバルク LSMO 単結晶を劈開し、表面構造の観察や STS による電子状態測定を試みた。全ての場合において、表面の規則原子配列は観察できず、表面の凹凸は1原子層以上におよんでいた。また STS によると表面は絶縁体的な特性を示しており、この禁制帯内部に絶縁層下部に位置する LSMO のフェルミ面近傍の状態密度を観測した。これらの結果より、LSMO 表面は、少なくとも 30 K 程度以上では本質的に不安定で、劈開直後に酸素欠損もしくはランダム再配列がおこり、表面に1~2原子層厚の絶縁層が形成されると思われる。今後は、4K で劈開から STM 観察できるように装置を改造し、この温度での表面安定性や、昨年度成功した絶縁層を介しての STS 評価を、バルク LSMO、薄膜 LSMO などで試みる予定である。以上より、スピン偏極 SEM 観察試料の表面・界面構造、結晶性、導電特性等やその磁場や温度依存性などの総合的な評価につなげたい。

3. 研究実施体制

産業技術総合研究所 赤穂研究グループ

①研究分担グループ長：赤穂 博司 ((独) 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：

- ・ 非線形光磁気光学効果による界面磁性の研究
 - ・ スピン偏極 SEM による界面磁性の研究
 - ・ 強相関界面デバイスプロセス技術の開発
 - ・ 強相関界面デバイス機能の研究
- (a)強相関スピントネル機能、(b)強相関界面伝導機能

北海道大学 小池研究グループ

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、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（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- “Ru-doped $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ thin films as a coercivity tunable electrode for magnetic tunnel junctions”, H. Yamada, M. Kawasaki, Y. Tokura, Appl. Phys. Lett., **86**, 192505 (2005).
- “Perovskite manganite magnetic tunnel junctions with enhanced coercivity contrast”, Y. Ishii, H. Yamada, H. Sato, H. Akoh, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett., **87**, 022509 (2005).
- “Colossal electro-resistance memory effect at metal/ La_2CuO_4 interfaces”, A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L1241 (2005).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：3 件）