

「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

((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)

「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ネル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)スピントンネル 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。

本年度の研究進捗状況と主な成果をまとめると、(1) モット絶縁体である LaMnO_3 と SrMnO_3 の界面において、電荷移動で誘起される界面磁性を MSHG により系統的に調べた結果、 $\text{Mn}3d$ 軌道の自由度が界面においても重要な役割を担っていることを見出した。(2)プラズマクリーニング技術を適用し、スピントンネル SEM により種々の強相関材料・電極表面の磁性についての知見を得た。(3)ポリイミド層間絶縁膜の微細加工技術として、紫外光・オゾンを用いたアッシング技術を開発し、残留物のない微細加工が可能となり、ビア作製プロセスに有望であることを明らかにした。(4)(a)再現性のある高性能な $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ 強相関スピントンネル接合を用いたスピントンネル分光素子を試作し、上部 $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$ の接合において、負の TMR 特性観察に成功した。(4)(b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3/\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (LSFO/Nb:STO)エピタキシャル・ p - n 接合界面において電界誘起抵抗変化(CER)メモリ効果の発現に成功するとともに、空乏層内の共鳴トンネルなどのリーク電流パスの開閉が CER 効果の発現起源となっている可能性を見出した。また、電界印加による電荷注入が引き起こす界面電子状態の変化を、電場変調分光法により高精度に評価できることを実証した。(5)4 K での極低温下で、LSMO 単結晶を劈開し、表面構造観察および STS による電子状態測定を行った。その結果、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った。また、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。

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

本年度においては、界面のストレイン効果を調べるために、SrTiO₃ (STO, 格子定数 $a_{\text{sub}} = 0.3905$ nm), La_{0.3}Sr_{0.7}Al_{0.65}Ta_{0.35}O₃ (LSAT, $a_{\text{sub}} = 0.3870$ nm), LaAlO₃ (LAO, $a_{\text{sub}} = 0.3792$ nm)、3種の(001)基板の上に LMO-SMO 超格子をパルスレーザー堆積法により作製した。図 1 はこの三種類の基板の上に、LMO 3 ユニットセル、SMO 2 ユニットセルを交互積層して作製した超格子の磁化の温度依存性である。これらの超格子は界面電荷移動に伴い、固溶体薄膜とは異なった物性を示した。最も特徴的なのは、伸張歪にかかる STO 上の超格子で自発磁化が $1.6\mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ 程度と、ハーフ

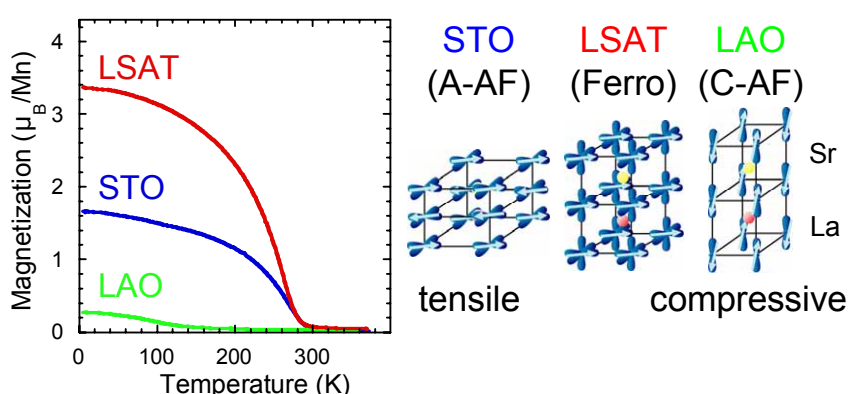


図 1. (左) 様々な基板の上に作製した LaMnO₃-SrMnO₃ 超格子の磁化の温度依存性
(右) LaMnO₃-SrMnO₃ 界面のスピン軌道状態。

メタルである La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ [LSMO ($x=0.4$)]/STO 薄膜の半分程度に抑制されたことである。

しかし、基板を LSAT に替えると自発磁化は $3\mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ 程度に著しく増加し、固溶体薄膜と同様な性質を示した。一方 LAO 基板は LSMO ($x=0.4$) 薄膜に対して非常に大きな圧縮歪をかけるので、LSMO ($x=0.4$) 薄膜の強磁性・金属性を消失させることが知られているが、LMO-SMO 界面でも同様な劇的なストレイン効果がみられた。LAO 上の超格子は反強磁性絶縁体として振る舞い、 T_{onset} は 200K であった。以上のストレイン効果は、Mn 3d 軌道の自由度が、バルク・薄膜同様、界面においても重要な役割を果たす。図 1 右に、LMO/SMO 界面の軌道状態の模式図を示す。STO 基板では伸張歪により $d(x^2-y^2)$ 軌道状態が支配的で、界面は層状 (A-type) 反強磁性、つまり良好な電気伝導性を示しても大きな磁化をもつことができない。格子整合のよい LSAT 基板では e_g 軌道状態は無秩序化し、強磁性界面が実現する。LAO 基板では強い伸張歪により、 $d(3z^2-r^2)$ 軌道状態が有利になり、界面は鎖状 (C-type) の反強磁性絶縁体となると考えられる。

今後は、スピントネル接合を始めとしたさまざまな界面接合デバイスに関しても、電極層・バリア層界面の軌道状態まで考慮に入れて設計・作製を行う。

(2) スピン偏極 SEM による界面磁性の研究

本年度は、スピン偏極 SEM 組み込みパルスレーザー製膜装置の、製膜過程における試料ホルダの腐食、熱電対の劣化等の問題点を解決した。また、プラズマクリーニング技術を応用し、種々の

強相関材料・電極表面の磁性についての知見を得た。

今後は、クロスライン法フォトリソグラフィ技術および電子ビーム描画技術を用いて微細加工した強相関酸化物薄膜の磁区観察を行い、強相関スピントネルデバイス製作への指針を提供する。また、これまで立ち上げてきた種々の技術を結集して表面・界面磁性についての研究を進め、界面エンジニアリングへの指針を提供する。

(3) 強相関界面デバイスプロセス技術の開発

本年度は、ポリイミド層間絶縁膜の微細加工技術として、紫外光・オゾンを用いたアッシング技術を開発した。本技術を用いることにより、酸素プラズマによるアッシングや、感光性ポリイミドを用いた微細加工に比べ、残留物のない微細加工が可能で、ビア作製プロセスに有望であることを明らかにした。

今後は、強相関スピントネル接合の TMR 特性改善に向けて、紫外光・オゾンアッシング技術を用いた作製プロセスを確立するとともに、界面エンジニアリング手法を駆使し、TMR 比 1000%を超える再現性の良い高性能スピントネル接合を開発する。

(4) 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

これまでに、両電極にペロブスカイト酸化物 (La,Sr)MnO₃(LSMO)を用いたトンネル接合において、接合作製プロセスや LSMO/バリア絶縁体界面磁性の最適化を進めてきた。その結果、バリアに LaAlO₃を用いた接合において、トンネル磁気抵抗(TMR)比として 200%超、すなわち界面スピン分極率としては 70%を上回る接合を再現よく作製することが可能になっている。本年度においては、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に着手した。

今回は La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃(LSCO)を対向電極としたスピン偏極トンネル接合を作製した。図 2 に下部 LSMO (膜厚 50nm)/ LaAlO₃(1.5nm)/上部 LSCO (50nm) 接合(サイズ 5×10μm²)の温度 10K における低バイアスでの TMR を示す。反平行・平行磁化配置での素子抵抗をそれぞれ R_{AP}, R_Pとすると R_{AP}<R_Pである、いわゆる負の TMR(TMR 比-14%)が観測された。LSMO の伝導電子は、e_g[↑]電子がほぼ占有していることから、この負の TMR は、LSCO の Fermi 準位において↓スピン電子(過去のバンド計算からは t_{2g}[↓]電子と考えられる)がマジョリティであることを示しており、仮に LSMO のスピン分極率を+70%として Julliere モデルを適用すると、LSCO のスピン分極率は-11%と評価される。以上のように、LSMO 接合を用いたスピントネル分光技術について開発の見通しを得ることができた。

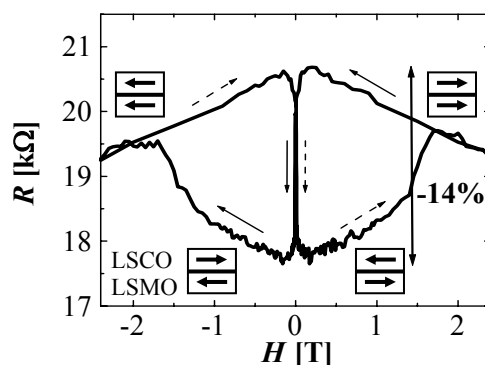


図 2. LSMO/LaAlO₃/LSCO 接合の 10K におけるトンネル磁気抵抗。

今後は、(La,Sr)CoO₃/LaAlO₃/LSMO 接合作製技術の向上、および特性評価を行い、強相関スピントネル接合作製技術を基礎とした、スピントネル分光技術の確立を目指す。

(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さらなる解明を目的として、CER 効果を示すエピタキシャル・ショットキー(または $p-n$) 接合の電流-電圧 ($I-V$) 特性と静電容量-電圧 ($C-V$) 特性の測定を行い、空乏層のポテンシャル形状と CER 特性の関係を詳細に調べた。測定にはショットキー接合である SrRuO₃/SrTi_{1-x}Nb_xO₃ (SRO/Nb:STO)接合と $p-n$ 接合である La_{1-x}Sr_xFeO₃ (LSFO)/Nb:STO 接合を用いた。どちらの接合も整流性のある $I-V$ 特性を示し、CER 効果の特徴であるヒステリシスが観測された [図3(a)]。次に、逆バイアスの $C-V$ 特性を測定した結果、低電圧領域で $1/C^2-V$ が線形性を示し、界面にショットキー的または $p-n$ 的な空乏層が形成されていることが確認された [図3(b)]。ここで、 $I-V$ 特性に CER 効果によるヒステリシスが観測されるのに対して、 $C-V$ 特性にはヒステリシスが観測されない。この結果は、高抵抗状態と低抵抗状態で空乏層のバンド構造(空乏層幅など)が変化していないことを示唆している。界面伝導特性を評価するために高抵抗状態と低抵抗状態の $I-V$ 特性を解析すると、まず高抵抗状態の順バイアスで $\log I-V$ 特性が線形関係を示しており、伝導特性は熱電子放出または拡散に支配された伝導特性であることが分かった。一方、低抵抗状態では $\log I-V$ 特性には線形関係が見られず、リーク電流に支配された伝導特性であることが分かった。以上の実験結果を基に、エピタキシャル界面における CER 効果の動作機構として、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、その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。

今後は、リーク電流パスの起源を明らかにし、エピタキシャル界面における CER 効果の発現機構モデルの構築を目指す。

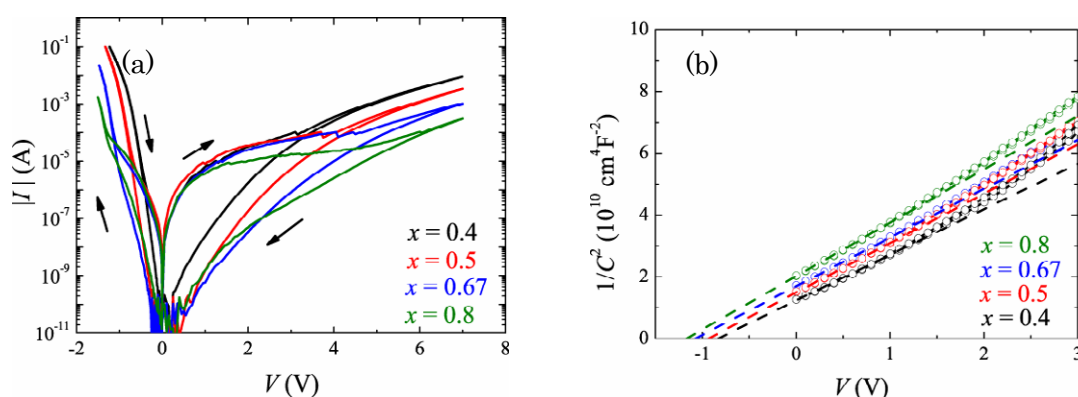


図3. La_{1-x}Sr_xFeO₃/SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O₃ ($x=0.4 - 0.8$)接合の(a) $I-V$ と(b) $1/C^2-V$ 特性。 $I-V$ 特性には整流性とCER効果の特徴であるヒステリシスが観測される。一方、 $C-V$ 特性にはヒステリシスが観測されない。(SRO/Nb:STO 接合でも同様の $I-V$ 、 $C-V$ 特性が得られた。)

本年度においては、また CER 効果のより詳しいメカニズムの解明のために、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」という手法を用いて、界面の電子

状態を観測するという試みを開始した。界面は、電子ドープ高温超伝導体の母物質である Sm_2CuO_4 (SCO)(n 型 Mott 絶縁体) と Nbドープ SrTiO_3 (Nb:STO)(N 型バンド半導体)で構成され、Nb:STO 基板の上に厚さ 30 nm の SCO 薄膜をパルスレーザー蒸着法により作製し、その後微細加工プロセスにより素子を作製した。素子の半透明な部分にランプ光源からモノクロメータによって切り出した単色光を集光し、電場変調分光を行った。SCO/Nb:STO n - N ヘテロ界面に逆バイアス方向の AC 電圧を印加しながら電場変調分光測定を行った。図4に 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示す。吸収スペクトルはギャップ構造を示しており、1.7 eV の吸収ピークは酸素 $2p$ バンドから銅の $3d(x^2-y^2)$ バンドへの電荷移動(CT)遷移に相当する。電場変調スペクトルでは、この CT 遷移近傍で符号反転が見えており、CT 遷移以下では電圧印加により吸収が増大し($\Delta\alpha > 0$)、CT 遷移以上で吸収が減少($\Delta\alpha < 0$)している。これはバイアス印加により SCO に電子が注入され、スペクトル重みが高エネルギー側から低エネルギー側へと移動し、ギャップ内部に新たな電子状態ができてきていることを示している。

今後、界面電子状態の光学的評価法を CER 接合を含む様々な遷移金属酸化物エピタキシャル接合へ適用し、電界印加による界面電子状態と界面伝導特性の変化の関係について知見を得る。

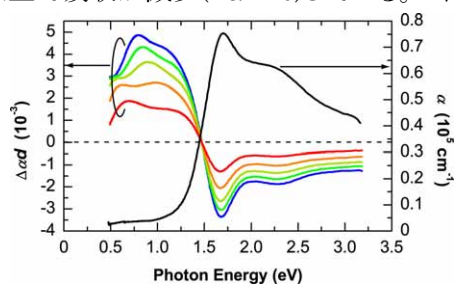


図 4. SCO の吸収スペクトル及び電場変調スペクトル。

(5) 走査プローブ顕微鏡による表面構造・物性の研究

本年度は、4K での極低温下において、劈開から STM 観察までできるように装置を改造し、LSMO 劈開面の STM/STS 評価を試みた。その結果昨年度 30K で劈開した試料と同様、表面には微小な凹凸が存在し、絶縁体的な特性であることが判明した。またバイアス電圧の変化等がきっかけとなって表面構造が変化することも確認され、4K においても表面は本質的に不安定である可能性が示唆された。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、スピン偏極 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可能性が高いと判断される。

今後は、LSMO 劈開面の表面構造を STM、およびノンコンタクト AFM で観察することにより、探針、電場等の表面構造に与える影響を評価する。また、電界イオン顕微法により先鋭化した LSMO 試料先端の原子レベルで結晶性の評価を試みる。以上より、LSMO 表面構造の不安定性を立証する。

3. 研究実施体制

(1)「産業技術総合研究所 赤穂研究」グループ

①研究者名

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

(2)「北海道大学 小池研究」グループ

①研究者名

小池 和幸(北海道大学 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. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- “Improved tunneling magnetoresistance in interface engineered (La,Sr)MnO₃ junctions”, Y. Ishii, H. Yamada, H. Sato, H. Akoh, Y. Ogawa, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett., **89**, 042509 (2006).
- “LaMnO₃ /SrMnO₃ interfaces with coupled charge-spin-orbital modulation”, H. Yamada, M. Kawasaki, T. Lottermoser, T. Arima, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett., **89**, 052506 (2006).
- “Electrical properties of oxide heteroepitaxial *p-n* junctions: La_{1-x}Sr_xFeO₃ /SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O₃”, A. Yamamoto, A. Sawa, H. Akoh, M. Kawasaki, and Y. Tokura., Appl. Phys. Lett., **90**, 112104 (2007).
- “La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ ramp-edge junctions using (LaAlO₃)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7} barrier”, H. Sato, Y. Ishii, E. Fujimoto, and H. Akoh., J. Magn. Magne. Mater., **310**, e678 (2007).

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願:0 件(CREST 研究期間累積件数:3 件)