



Title	強相関電子系酸化物ヘテロ構造による室温動作スピントロニクスデバイスの創成
Author(s)	田中, 秀和; 川合, 知二
Citation	大阪大学低温センターだより. 2005, 129, p. 6-13
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11753
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

強相関電子系酸化物へテロ構造による室温動作 スピントロニクスデバイスの創成

産業科学研究所 田中秀和、川合知二（内線 8446）

E-mail: h-tanaka@sanken.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

遷移金属酸化物は電子スピンの非常に強く相互作用している強相関電子系*であり、その為、高温で超伝導、強磁性、超巨大磁気抵抗等の多彩な物性を発現する。また僅かな摂動（電子濃度、圧力、温度）で系のバランスが崩れ非常に大きく物性が変化する。半導体デバイスの様にヘテロ構造を作成しキャリア数を電場・光などの外場により制御することが出来れば、伝導と磁性が巨大応答する強相関電子系デバイスの創成が可能であろう^[1]。中でもペロブスカイト型 Mn 酸化物は強い電子相関に由来する電荷ギャップをもち、キャリア数による電子相関効果の変調で、室温で絶縁体から強磁性金属への転移を起こすため^[2] “室温において微弱な電気・光でスイッチ出来る磁石”を生み出しうると期待できる。

このようなスピンと電荷を制御する重要な1分野はスピントロニクス*として近年急速に発展しており、例えば瞬時に起動するパソコンを実現する不揮発性磁気メモリ（MRAM*）などの開発が進んでいる。この中で(In,Mn)Asを用いた電界効果トランジスタでは電界印加により強磁性/常磁性状態がスイッチされ、このデバイスはより低消費電力・高集積の次世代MRAMへの適用が期待されている^[3]。しかし、従来の希薄磁性半導体*(In,Mn)Asや(Ga,Mn)Asは、キュリー温度(T_c)が50K^[4]、110K^[5]である。最近では室温応用への関心から(Ti,Co)O₂などをはじめとして T_c が室温を超える磁性半導体が報告されているが^[6]、強磁性の起源がキャリア誘起か磁性クラスターの析出^[7,8]によるものかは現在議論中である。一方で、Mn酸化物は強相関電子系に由来する巨大物性のみならず、二重交換相互作用*によるキャリア誘起強磁性体であり^[2]、その T_c は室温を超え、室温スピントロニクスデバイスとしての適用も期待される。

電界効果トランジスタ*のような界面効果を利用するデバイスは電子の流れるチャンネル層を薄くする事が不可欠であるが、通常Mn酸化物や、希薄磁性半導体を薄くすると T_c が急激に下がり時には消失する。我々は強磁性体(La,Ba)MnO₃薄膜を薄くすると逆に T_c が上昇し、5nmの極薄膜でさえ室温以上で強磁性を保つことを見出し、この(La,Ba)MnO₃極薄膜チャンネル層、強誘電体Pb(Zr,Ti)O₃をゲート層に用いたMIS型電界効果トランジスタを作製し(図1)、電界効果による室温での強磁性状態の変調に成功した。その手法・結果・展望について述べたい。

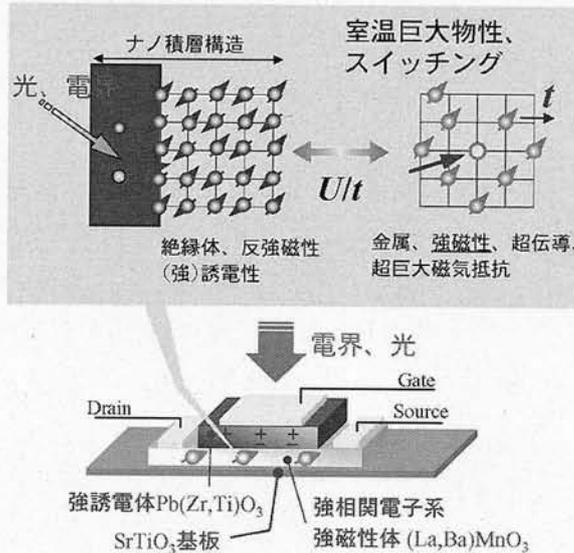


図1 (上) 強相関電子デバイス概念図、(下) 強磁性電界効果トランジスタ構造 (トップゲート型)

2. 実験方法

SrTiO₃(001) 基板の上に、パルスレーザーデポジション法* (ArF エキシマ: λ=193nm) を用いて、La_{1-x}Ba_xMnO₃ (x=0.15, 0.20) 薄膜を形成した^[9-11]。さらにこの La_{1-x}Ba_xMnO₃ チャンネル層薄膜 (6-10nm) の上に強誘電体 PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ ゲート絶縁膜 (300nm) を作製し、電界効果トランジスタ構造を形成した^[12]。チャンネルサイズは 500 μm × 200 μm とした。薄膜形成条件および構造評価の詳細は参考文献を参照されたい。物理特性は SQUID 磁束計、PPMS 電気物性評価システムを用い、液体 He 温度から 400K まで評価を行った。

3. 1. (La,Ba) MnO₃ 薄膜における格子歪誘起室温強磁性^[9, 10, 11]

図 2(a) に La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ 薄膜の膜厚とのキュリー温度 (T_C) との関係を示す。 T_C は dM/dT が最大になる温度と定義した。400nm の薄膜ではバルクとほぼ一致した 270K の T_C を示し、薄膜を薄くしていくと、 T_C は上昇し、20nm の薄膜で最大 310K の T_C を示す。また、膜厚 20nm 以下では T_C

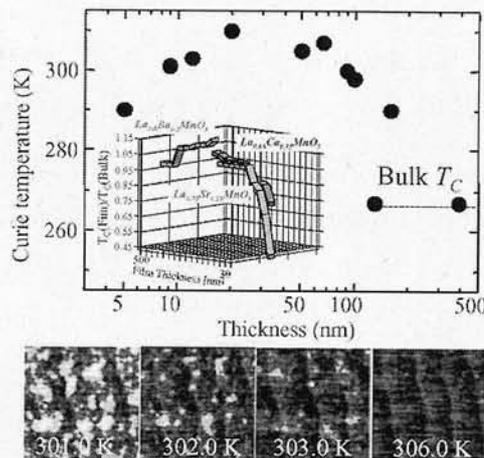


図2 (上) (La_{0.8}Ba_{0.2}) MnO₃ 至薄膜の強磁性転移温度の膜厚依存性 (挿入図) 他の材料系の強磁性転移温度の膜厚依存性、(下) (La_{0.8}Ba_{0.2}) MnO₃ 至薄膜 (10nm) の周波数シフト MFM 像

は徐々に減少するものの、5nmの薄膜においても室温付近の290Kで T_c が観測されている。図2(b)に周波数シフト磁気力顕微鏡(MFM)像を示す。 T_c 以上では1分子層に対応するステップのみが観察されるが T_c 以下では100nmサイズの強磁性ナノドメインが観察され、試料の品質と不純物の無いキャリア誘起の強磁性であることを示している。膜厚を減少させると T_c が向上する現象は、よく研究されている(La,Sr)MnO₃、(La,Ca)MnO₃とはまったく逆の傾向であり(図2(a)挿入図)、室温動作デバイスへの適用のみならず基礎物理的にも興味深い。薄膜結晶を成長させる基板として用いたSrTiO₃とLa_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃では、約0.3%の格子ミスマッチがあり、この為(La,Ba)MnO₃薄膜は引っ張り歪を受け格子が変形し、その結果電子・スピン状態が変調を受ける。図3(a)に示すように膜厚が薄くなるにつれてc軸長が短くなっている。この結果、図3(b)に示すようにバルク状態ではc軸方向に格子が長く、縮退が解けていた二つのe_g軌道($d_{x^2-y^2}$ と $d_{3z^2-r^2}$)が、再度縮退する方向へと変化しフェルミ面付近の電子のトランスファー(バンド幅)および状態密度を上昇させ強磁性がより安定化すると考えられる。Spring-8の高輝度放射光を用いた内殻硬X線光電子分光法($h\nu=5.95\text{keV}$)でMnイオンの2p状態を観測すると、図3(c)に示すように全ホール濃度を示すメインピークの位置(化学シフト)は一定であるにも関わらず、フェルミ面の状態密度および軌道混成に対応するサテライトピークが膜厚の減少とともに増加することからも支持されている^[13]。格子歪、d電子軌道状態、軌道毎の電子トランスファー積分を考慮すると、強磁性転移温度は、

$$T_c \propto t_{d-d} \propto \left\{ (1 + \sqrt{3} + 2n_{x,y}) d_{in}^2 + 2(1 - n_{x,y}) \left(\frac{V_0}{8d_m^2} \right)^2 \right\} \frac{1}{6} \dots\dots\dots (1)$$

と表現できる。ここで、 d_m 、 V_0 、 $n_{x,y}$ はそれぞれ面内格子定数、単位格子体積、フェルミ面付近のd電子中 $d_{x,y}$ 軌道を占める電子の割合である。この式より半定量的に、(La,Ba)MnO₃の格子歪導入に対する T_c の変化および(La,Sr)MnO₃、(La,Ca)MnO₃との違いを説明できる(詳細は参考文献^[9]を参考されたい)。この結果、(La,Ba)MnO₃は基板との格子歪によりd電子移動が増加し、膜厚10nm - 20nmの領域において室温強磁性を示し、また移動度がバルクに対して10倍(5 cm²/Vs → 50 cm²/Vs : 10Kで評価)のデバイスに向けた高品質薄膜が実現されている^[14]。

3. 2. 室温強磁性電界効果トランジスタ^[12]

室温動作強磁性電界効果デバイス作成を目指しPbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃/La_{1-x}Ba_xMnO₃(x=0.10, x=0.15)電界効果トランジスタを作製した。電界効果によるチャネル抵抗変化の評価は、強誘電体PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃膜の残留分極(電圧)で測定した。チャネル抵抗のゲート電圧依存性を図4(a)に示す。非常にきれいな角型ヒステリシスを示し、明らかに挿入図に示す強誘電体PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ゲート層の

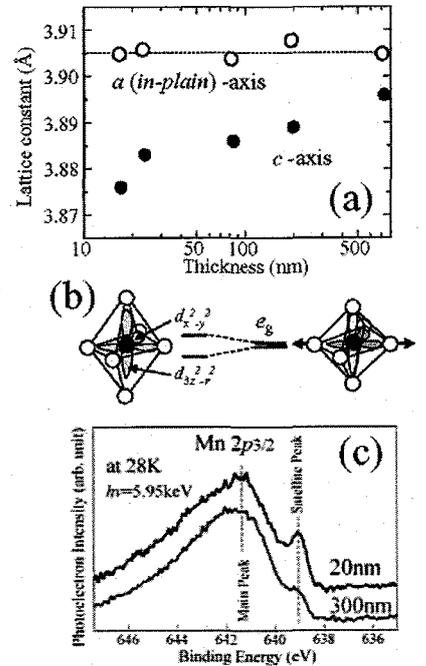


図3 (La, Ba) MnO₃薄膜の(a)格子定数の膜厚依存性、(b)格子変形によるd電子軌道状態変化模式図、(c)硬X線光電子スペクトル。

強誘電体ヒステリシス曲線を反映した形になっており、界面で有効にキャリア濃度変調がなされている事を示している。一般的に $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ はホール伝導体として知られており、 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ の $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ との界面が正に分極している場合、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜中には空乏層が拡がり、抵抗が増大する。一方で、負に分極している場合には、キャリアであるホールが蓄積され、抵抗は減少する。この振る舞いは、400K から10K に渡り観測されている。

次に、 $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ チャネルの抵抗率の温度依存性を図4(b)に示す。強誘電体界面の残留分極方向により、抵抗率の変化に加え金属-絶縁体転移温度 (T_p) も変化していることがわかる。 T_p の変化幅は、残留分極 $\pm 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で T_p が280.5K から283.0K 変化した。重要なことは、この二重交換強磁性においては金属-絶縁体転移は強磁性転移を伴うことである。このことから、電界効果によって T_p が変化するのと同時に、 T_c も変化していると考えられる。

さらに系統的な理解を得るために、ゲート強誘電体の残留分極値における抵抗率と T_p の変化幅を詳細に調べた。図4(c)に示すように T_p の変化幅は残留分極値に比例している。

二重交換強磁性体の転移温度のは以下の様に記述される^[15]。

$$T_c \propto n \times t \times \cos(\theta) \quad \dots\dots\dots (2)$$

n : ホール濃度, t : d 電子トランスファー積分, θ : 隣接局在スピンの成す角度

チャネル層の電界効果によるホール濃度変化は

$$\Delta n = Pr / (e \times d) \quad \dots\dots\dots (3)$$

(Pr : 強誘電層残留分極値、 d : チャネル層の厚さ、 $e=1.602 \times 10^{-19}\text{C}$) として表されることから、電界 (誘電分極) により T_c の変化を生じさせる一般式は以下の様になる。

$$\Delta T_c (\approx T_p) = \frac{\Delta t(n, l)}{e \times d} Pr \times \cos(\theta) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 d 電子トランスファー積分項は格子変形 (l : Mn イオンの結合長変化) による変化およびモット転移によるキャリアの局在化の可能性を含んでいる。しかし現段階では T_p の変化幅は残留分極値に直接比例していることから、 T_c の変調は半導体デバイスの様に電界効果 (Pr) によるキャリア濃度変化のみによって生じていることを意味している。しかし、これは逆に今後更にキャリア濃度の最適化を行い、電界によるモット転移 (金属→絶縁体転移) を引き起こすことにより、電子移動度 t ($\rightarrow 0$) の変化も重畳させた巨大な変化を引き起こす余地をまだまだ残していると考えられる。

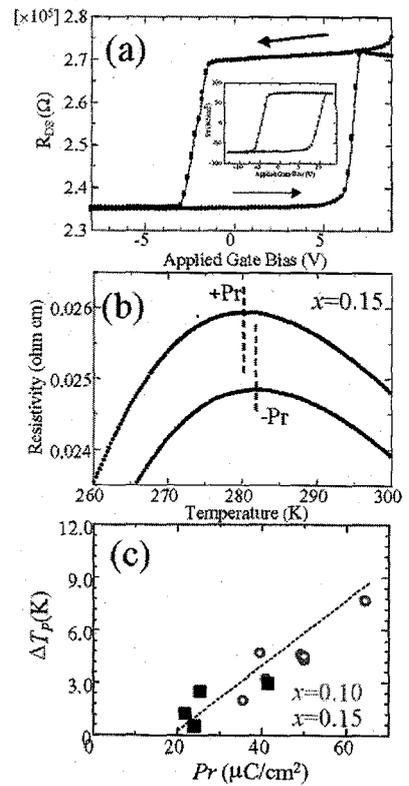


図4 ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}$) $\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}, \text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 電界効果トランジスタの、(a)チャネル層抵抗のゲートバイアス依存性、(b)金属-絶縁体転移温度の残留分極依存性、(c)転移温度シフト幅の残留分極依存性

3. 3. 電界制御強磁性の直接評価

ペロブスカイト Mn 酸化物に於いては金属-絶縁体転移温度と強磁性-常磁性転移温度がほぼ対応する事が知られているため、上記までの電界効果トランジスタに於いては電圧印加により T_p が変化する事よりチャンネル層の強磁性が変化していると推定してきた。しかし直接、スピン状態を検出する必要がある。希薄磁性半導体では、ホール効果を測定しその異常ホール項*が磁化に比例することからデバイスの磁性状態を評価できるが、Mn 酸化物では超巨大磁気抵抗効果が重畳するためこの手法は使えない。そこで(La,Ba) MnO₃チャンネル層を最上層に配置したボトムゲート型 FET 構造を新たに作製し、図 5 に示す様にそのチャンネル層へ直接磁気光学効果評価(磁気円二色性*: MCD)を適用することにより磁性評価を行った。試料の T_p は=309K であり電界印加による変調幅は1.5K である。室温(296.5K)に於いて、強誘電ゲート層の極性を反転させることにより、強磁性層のヒステリシスを(小さくはあるが)変調する事に成功した。この変化は極性反転に対して可逆的でありかつ強磁性層チャンネル層の抵抗変化とも対応している事も確認しており、電界によるキャリア濃度変調を通じた室温における強磁性制御の最初の例である。図 6 に電界効果による強磁性のスイッチングに成功したこれまでの例を示す^[12, 3, 16, 17]。本例は強磁性発現/制御温度、必要電界ともに優れていることが解っていたかと思う。

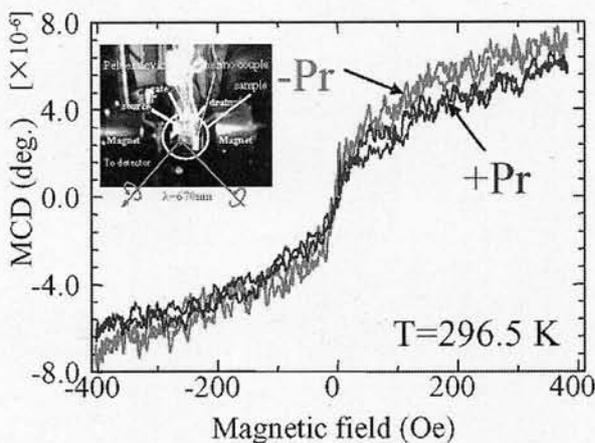


図 5 (La_{0.8}Ba_{0.2}) MnO₃/Pb (Zr_{0.2},Ti_{0.8}) O₃電界効果トランジスタの磁気光学効果(MCD)の残留分極依存性。(挿入図)装置図と試料

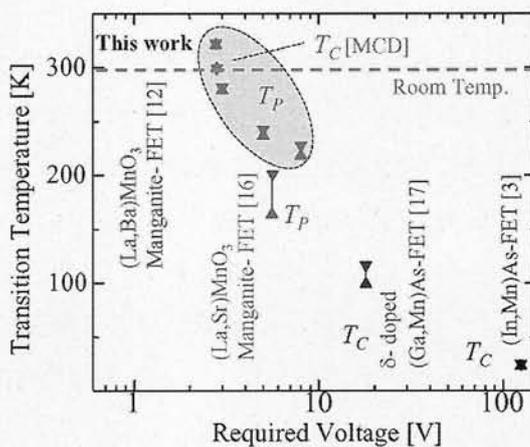


図 6 これまで報告された電界効果ヘテロ構造における強磁性制御の比較図。(Tp: 電気抵抗より評価、Tc: 異常ホール効果で評価)

4. 展 望

今回、我々は、SrTiO₃基板上に La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃極薄膜を形成することにより、 T_c が270K から310K まで上昇することを見出した。この結果を利用して、Pb (Zr,Ti) O₃/(La,Ba) MnO₃電界効果トランジスタを作製し、室温での電界効果による金属絶縁体転移温度および強磁性の変調に成功した。まだ変調幅は小さいが条件を最適化することにより、低消費電力の新規電界アシスト MRAM などへ適用できると期待している。また室温強磁性(La,Ba) MnO₃/Sr (Ti,Nb) O₃ p-n ダイオードによる超巨大磁気抵抗の電界制御^[18]や、未だ室温ではないが(La,Sr) MnO₃/SrTiO₃ヘテロ構造による光制御強磁性体^[19]なども可能である。更に強相関電子系酸化物においては、電荷のドーピング

はナノスケールの領域に局所的に注入されやすく、電荷(スピン)がドメインとして分離して存在することが報告されている^[20]。動作領域20~50nm径のデバイスを作製すれば、電界印加・光照射による局所的な非常に大きい変調効果を取り出せる可能性があり、現在走査型プローブ顕微鏡を用い、遷移金属酸化物薄膜のナノリソグラフィーを試みている^[21]。多様な可能性が広がる物質群・デバイス構造がまだまだ生まれうると期待している。

謝 辞

本研究は主として平成15年度基礎工学研究科博士課程卒業生 神吉輝夫博士(現 IBM アルマデン研究所)との共同研究の成果である。また結晶構造解析では金井真樹博士、MFM測定では松本卓也助教授、硬X線分光測定(BL29XU)では小林啓介氏(JASRI)、高田恭孝氏(理研)らのグループとの共同研究でありここに感謝いたします。本研究は科学技術振興機構さきがけ研究、科研費基盤(B)、特別推進研究の一環として行われた。

参考文献

- [1] 田中 秀和、川合 知二 応用磁気学会誌, **24**, 1077 (2000)
- [2] A. Urashiba et al Phys. Rev. **B 51**, 14103 (1995)
- [3] H. Ohno *et al.*, Nature **408**, 944-94(2000), 千葉大地 他、固体物理 **38**, 612 (2003)
- [4] H. Munekata *et al.*, Phys. Rev. Lett. **63**, 1849(1989)
- [5] H. Ohno *et al.*, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996)
- [6] Y. Matusmoto *et al.*, Science **291**, 854 (2001)
- [7] D. H. Kim, T. W. Noh, H. Tanaka, T. Kawai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **81**, 2421 (2002)
- [8] K. Ando, Appl. Phys. Lett. **82**, 100 (2003)
- [9] T. Kanki, H. Tanaka and T. Kawai, Phys. Rev. **B64**, 224418 (2001)
- [10] J. Zhang, H. Tanaka, T. Kawai, *et al.*, Phys. Rev. **B64**, 184404 (2001)
- [11] T. Kank, H. Tanaka, T. Kawai, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1184 (2003)
- [12] T, Kanki, Y.-G. Park, H. Tanaka, T. Kawai, Appl. Phys. Lett. **83**, 4860 (2003)
- [13] H. Tanaka, Y. Takata,, T. Kawai, K. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Lett., *in submission*
- [14] T. Kanki, H. Tanaka, T. Kawai, Phys. Rev. B, **71**, 012403 (2005)
- [15] P. G. de Gennes, Phys. Rev. **118** 145 (1960)
- [16] X. Hong *et al.*, Phys. Rev. **B68**, 134415 (2003)
- [17] A. M. Nazmul *et al.*; Jpn. J Appl. Phys. **43**, L 233 (2004)
- [18] H. Tanaka, J. Zhang, T. Kawai, Phys. Rev. Lett, **88**, 027204 (2002)
- [19] H. Katsu, H. Tanaka, T. Kawai, Appl. Phys. Lett., **76**, 73245 (2000)
- [20] M. Fath *et al.*, Science, **285** 1540 (1999)
- [21] M. Hirooka, H. Tanaka, R. Li, T. Kawai, Appl. Phys. Lett., **85**, 1811 (2004)

用語説明

強相関電子系

遷移金属酸化物等では、d 電子や f 電子が不完全殻を作っておりこれらの電子は原子核に強く引っ張られて波動関数が局在しているため、互いに強いクーロン反発力を感じるようになる。これらの電子を「強相関電子系」と言う。この為、バンド理論では金属であるのに反発力の為しばしば絶縁体になる。(モット絶縁体)。

スピントロニクス

現在のエレクトロニクスは電子の「電荷」の運動を電氣的に制御して行うものであるが、さらに「スピン」をも併せて利用したエレクトロニクス技術。電子スピンによる巨大磁気抵抗効果を利用したハードディスク用の磁気ヘッド等が既に開発されている。

MRAM

磁気抵抗メモリ。スピン依存電気伝導を利用したメモリであり、無限回数を書換え、大容量化、高速動作、低電圧動作などが可能などの優れた能力を持っている

希薄磁性半導体

化合物半導体の結晶内の一部を、磁性を持つ原子(鉄、マンガン、クロムなど)で置換した磁性半導体である。電子濃度により磁気相互作用を調整可能な材料。

二重交換強磁性

LaMnO_3 では全ての Mn イオンは3価なので e_g 軌道には1個の電子が存在するが、この電子は隣の Mn イオン上の電子との電子反発により移動出来ない。しかし La^{3+} を Ba^{2+} で置き換え Mn^{4+} が生じるとその e_g 軌道は空である為、電子移動が可能と成り金属伝導が生じる。このときに e_g 電子は Mn 原子上の局在スピンを平行に揃えて跳び移るのがもっとも安定な為強磁性が発現する。正孔濃度が高いほど相互作用が強くなる、キャリア誘起強磁性である。

電界効果トランジスタ

ゲート電極に電圧をかけ、この電界によりチャンネルの電子または正孔の流れを制御することにより、ソース・ドレイン端子間の電流を制御する3端子デバイス。

パルス・レーザ・デポジション法 (Pulsed Laser Deposition : PLD 法)

真空チャンバー内の焼結体ターゲットにパルスレーザを照射するより放出されるイオン・原子を基板上に薄膜として堆積させる方法。薄膜の組成がターゲットに近い、レーザ光を吸収する物質であれば高融点の物質でも容易に薄膜化できるなどの利点を持つ。

格子ミスマッチ

基板物質と薄膜物質の格子定数のずれの大きさ。

異常ホール項

試料に電場と磁場を互いに垂直方向に印加したとき、両者に垂直な向きの電圧が発生する。これをホール効果とよぶ。強磁性体伝導体の場合には、磁化がある方向に揃うと磁場を印加せずともホール効果が発生し、これを異常ホール効果と呼ぶ。

磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism : MCD)

磁性体の左円偏光と右円偏光に対して吸収係数が異なる現象。その差は磁化に比例するため、非接触で磁化を評価する手法として用いた。