

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04670

研究課題名(和文)非ハーフメタルヘテロ構造が自発的にハーフメタルトンネル接合となる界面新物質の創成

研究課題名(英文)New interface materials of half-metallic tunneling junction consisting of hetero-structures of non-half-metallic materials

研究代表者

西川 博昭(Nishikawa, Hiroaki)

近畿大学・生物理工学部・准教授

研究者番号：50309267

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：次世代ユニバーサルメモリの有力候補である磁気抵抗ランダムアクセスメモリへの応用が期待できるハーフメタルトンネル接合を実現するための新物質創成を最終目標として、非ハーフメタルからなるヘテロ構造が自発的にハーフメタルトンネル接合となる組み合わせを探索し、界面新物質創成を試みた。ともにペロブスカイト型酸化物であるLaTiO<sub>3</sub>(LTO)とLaFeO<sub>3</sub>(LFO)のヘテロ界面においてLTOからLFOへ電子移動が起こり、絶縁体のヘテロ界面が金属的電気伝導を示すという界面新物質の創成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Toward the discovery of half-metallic tunneling junctions which is expected to be applied to magnetic random access memory, i.e., an important candidate for the realization of next generation's universal memory devices, the new interface materials have been explored. In this study, the new interface materials mean the spontaneous half-metallic tunneling junctions consisting of non-half-metallic materials. At the hetero-interface between two perovskite type oxides, LaTiO<sub>3</sub>(LTO) and LaFeO<sub>3</sub>(LFO), electron is transferred from LTO to LFO. This electron transfer causes the metallic conductivity at the hetero-interface between LTO/LFO, i.e., both insulators. This result means that the "new interface materials" can be successfully discovered.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：界面電荷移動 モット・ハバード型絶縁体 電荷移動型絶縁体 ヘテロ界面 界面新物質

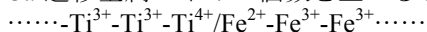
1. 研究開始当初の背景

ハーフメタルとは一方の電子スピンバンドが金属的で、もう一方の電子スピンバンドが絶縁体的な物質(フェルミ準位  $E_F$  におけるスピン分極率  $P_{EF} = 100\%$ ) を指す。絶縁バリアをハーフメタルで挟んだハーフメタルトンネル接合は、2枚のハーフメタル電極が磁化反平行の場合、トンネル電子とそれを受け入れるバンドのスピン方向が反平行のためトンネルできず、理論上はトンネル抵抗が無限大となる。すなわち、磁化平行⇔反平行の2状態間におけるトンネル抵抗の比(トンネル磁気抵抗比)が無限大となり、不揮発・大容量・高速な次世代ユニバーサルメモリの有力候補である磁気抵抗ランダムアクセスメモリへの応用が期待されるが、ハーフメタルトンネル接合の室温 TMR 比は最高でも 20% 程度(3d 遷移金属酸化物ハーフメタル)から 400% 程度(ホイスラー合金ハーフメタル)で、予測と比較して非常に小さい。この原因として、トンネル接合で肝心の絶縁バリアとのヘテロ界面直近では、電子状態密度(DOS)を支配する原子配列周期性が本質的にバルクと異なるため、これが原因で大幅に  $P_{EF}$  が低下することが考えられる。

この問題を解決するために本研究では、2種類の非ハーフメタル物質からなるヘテロ界面が自発的にハーフメタル新物質/絶縁体新物質となる界面新物質の創成に挑戦する「逆転の発想に基づいた研究」を提案した。具体的には、非ハーフメタル物質 A および B のヘテロ界面直近で A と B の間に電荷移動が起こり、これによる DOS 変化を通してヘテロ界面直近の物性がもとの A および B から変化する組み合わせを発見する。

2. 研究の目的

上記に基づいて、本研究の最終的な目標は非ハーフメタルヘテロ界面が自発的にハーフメタルトンネル接合となる界面新物質の創成であるが、ここではその基礎として、絶縁体の非ハーフメタルヘテロ界面で電荷移動が発現し、界面が自発的に金属的電気伝導を示す界面新物質の創成を重点的に研究した。このような界面新物質が期待できる組み合わせとして、本研究で注目したのがともにペロブスカイト構造を持つ 3d 遷移金属酸化物である  $\text{La}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$  (LTO) と  $\text{La}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$  (LFO) である。これらはいずれも非磁性絶縁体であるが、図 1 に示す通りヘテロ界面直近において  $\text{Ti}^{3+}$  の 3d<sup>1</sup> 占有軌道より  $\text{Fe}^{3+}$  の 3d<sup>6</sup> 非占有軌道の方が低エネルギーであるため、 $\text{Ti}^{3+}$  からヘテロ界面を超えて  $\text{Fe}^{3+}$  に電子移動が起こり、 $\text{LaTi}^{4+}\text{O}_3/\text{LaFe}^{2+}\text{O}_3$  のヘテロ界面が創成されると期待できる。LFO 側の Fe はヘテロ界面から離れた位置において  $\text{Fe}^{3+}$  を保っていると考えられるので、結局このヘテロ界面近傍における 3d 遷移金属のイオン価数を並べると



となる。LTO 側について、 $\text{Ti}^{4+}$  は優れた絶縁

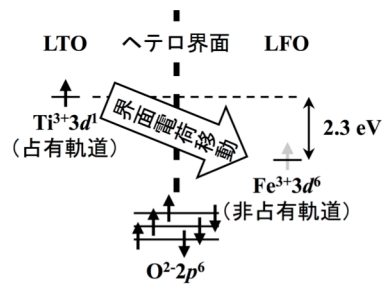


図 1 LTO/LFO ヘテロ構造における界面電荷移動

バリアとして知られている  $\text{SrTiO}_3$  (STO) における Ti と同じ価数であり、ヘテロ界面直近の  $\text{Ti}^{4+}$  も絶縁体であることが期待できる。また LFO 側については、ヘテロ界面直近において ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) の混合イオン価実現が期待できるが、この混合イオン価は代表的なハーフメタル物質としてよく知られている  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と同じであることから、非磁性絶縁体の非ハーフメタル物質である LFO がヘテロ界面直近においてはハーフメタルに変化していることが期待できる。そこで本研究では、LTO/LFO ヘテロ界面における電子移動およびそれに伴う電気・磁気特性の変化について実験的に調べたので、その結果を報告する。

3. 研究の方法

反射高速電子回折 (RHEED) を装備したパルスレーザー堆積 (PLD) 装置を用い、基板温度 750 °C、酸素分圧  $5 \times 10^{-4}$  Pa にて、 $\text{SrTiO}_3(100)$  単結晶 (STO) 基板上に LTO 及び LFO 層を交互に作製した。用いた STO 基板は、フッ酸緩衝水溶液によるエッチングおよび酸素中アニール処理により、完全に  $\text{TiO}_2$  層で終端された原子レベルで平坦な最表面を持つ (ステップ STO)。成膜中には RHEED の鏡面反射点強度振動を利用し、LTO および LFO の結晶成長を 1 unit cell 単位となるようモニターした。作製後の試料表面は原子間力顕微鏡 (AFM) で確認し、試料の電気特性は抵抗率-温度 ( $\rho$ - $T$ ) 曲線を、磁気特性は磁化-温度 ( $M$ - $T$ ) 曲線を測定することで評価した。また、ヘテロ界面における LTO から LFO への電子移動を調べる目的で、X 線光電子分光 (XPS) によって各イオンの価数を評価した。XPS 測定においては本研究の経費で可搬式試料交換機構を導入し、近畿大学の PLD 装置で作製した試料を大気に暴露することなく日本大学の XPS 装置に搬送する実験を実現した。

4. 研究成果

図 2 にステップ STO とその表面に成長した LTO および LFO の表面 AFM 像を示す。ステップ STO は原子レベルで極めて平坦なテラスを実現できていることが確認でき、原子レベルで完全な LTO と LFO のヘテロ界面を

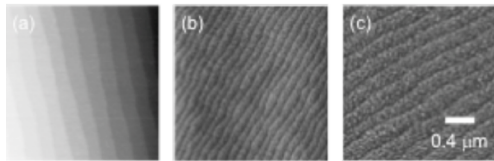


図 2 (a)ステップ STO、(b)LTO 薄膜、(c)LFO 薄膜の AFM 像

作製するのに適した基板であることが確認できた。また、LTO および LFO の表面もステップ STO の平坦性を維持しており、本研究で目指す理想的なヘテロ界面の作製を可能とする成膜条件が得られている。

図 3 に、 $[(\text{LFO})_{10}/(\text{LTO})_1]_9$  超格子を作製した際に記録した RHEED 強度変化の一部を示す。1 unit cell に対応した RHEED 振動が明確に確認され、良好な 2 次元層状成長をしていることがわかる。このようにして積層周期の異なる 3 種類の超格子  $[(\text{LFO})_{10}/(\text{LTO})_1]_9$ 、 $[(\text{LFO})_5/(\text{LTO})_1]_{16}$ 、 $[(\text{LFO})_2/(\text{LTO})_1]_{33}$  を作製した。図 4 にそれらの  $\rho$ - $T$  曲線を示す。なお、比較のために STO 上へ LFO 単層薄膜 (100 unit cell = 40 nm) を積層した試料の  $\rho$ - $T$  曲線も示している。ともに絶縁体である LTO と LFO の超格子においていずれも金属的な電気特性を示しており、LTO から LFO への電子移動に伴う界面新物質が創成されている可能性がある。しかしながら、これらの試料の  $M$ - $T$  曲線からは強磁性的な結果は現在のところ得られていない。すなわち、目的とするハーフメタルおよびハーフメタルトンネル接合の実現に対して、金属的な特性は得られたものの強磁性については今後の検討が必要な状況である。

ヘテロ界面における LTO から LFO への電子移動が実現されているかどうかを確かめる目的で、ヘテロ界面における Fe イオン価数を XPS 測定によって調べる実験を行った。この目的のために作製したのは、2 から 8 unit cell の LFO を 2 unit cell の LTO で挟んだ 3 層構造の試料  $[\text{LTO}]_2/[\text{LFO}]_n/[\text{LTO}]_2$  ( $n = 2, 4, 8$ ) で、既に述べた通り本研究の経費によって導入した可搬式試料交換機構を用い、近畿大学で作製した試料を大気に暴露することなく日本大学の XPS 装置に搬送して測定を行った。これにより、表面清浄性に極めて敏感な XPS 測定を、大気暴露によって阻害することなく実行することに成功した。図 5 に 3 層構造の XPS 測定結果を示す。なお、比較のために LFO 単層薄膜および LFO を 2 unit cell の  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) で挟んだ 3 層構造  $[\text{LAO}]_2/[\text{LFO}]_2/[\text{LAO}]_2$  の XPS 測定も行った (図には未掲載)。図中の●で示したピークは  $\text{Fe}^{3+}$  に、○で示したピークは  $\text{Fe}^{2+}$  に、それぞれ由来する。LFO 単層薄膜では  $\text{Fe}^{3+}$  に由来するピークのみが見られたのに対し、図 5 に示した結果からわかる通り、3 層構造

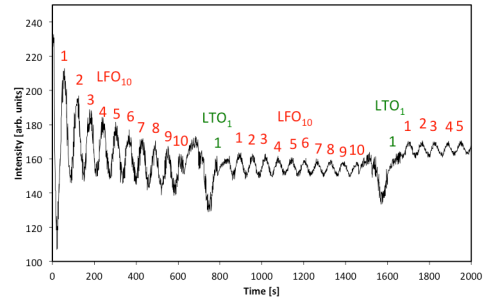


図 3  $[(\text{LFO})_{10}/(\text{LTO})_1]_9$  超格子作製中の RHEED 強度変化

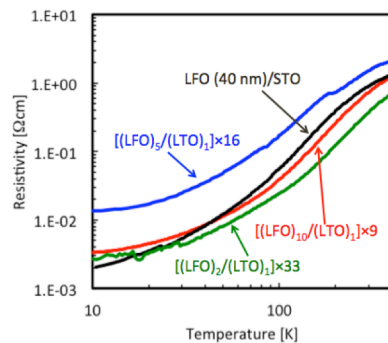


図 4 超格子  $[(\text{LFO})_{10}/(\text{LTO})_1]_9$  (赤)、 $[(\text{LFO})_5/(\text{LTO})_1]_{16}$  (青)、 $[(\text{LFO})_2/(\text{LTO})_1]_{33}$  (緑) の  $\rho$ - $T$  曲線 (比較として STO 上へ LFO 単層薄膜を積層した試料 (黒) の  $\rho$ - $T$  曲線も示している)

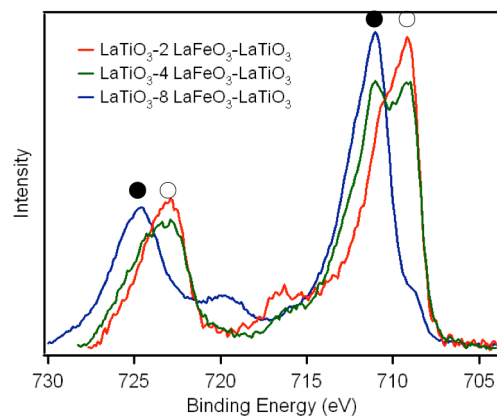


図 5 3 層構造  $[\text{LTO}]_2/[\text{LFO}]_n/[\text{LTO}]_2$  ( $n = 2, 4, 8$ ) の XPS 測定結果

[LTO]<sub>2</sub>/[LFO]<sub>n</sub>/[LTO]<sub>2</sub> においては Fe<sup>2+</sup>に由来するピークが明確に見られること、また、LFO の unit cell 数である *n* が減少するにしたがって、すなわち 3 層構造におけるヘテロ界面直近の層が占める割合が増加するのに従って Fe<sup>2+</sup>に由来するピークが顕著に増大していることから、LTO/LFO ヘテロ界面において LTO から LFO に電子移動が起こることによって LaTi<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>/LaFe<sup>2+</sup>O<sub>3</sub> のヘテロ界面が創成されることを示している。さらに、閉殻構造の電子配置を持つことから Fe3d<sup>6</sup> 非占有軌道に電子を供給し得ない Al<sup>3+</sup>を含む La<sup>3+</sup>Al<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> (LAO) で LFO を挟んだ [LAO]<sub>2</sub>/[LFO]<sub>2</sub>/[LAO]<sub>2</sub> においても Fe<sup>2+</sup>のピークは全く見られなかったことから、[LTO]<sub>2</sub>/[LFO]<sub>n</sub>/[LTO]<sub>2</sub> においてみられた Fe<sup>2+</sup>のピークは LTO と LFO の組み合わせに特有の結果であることを意味している。これらのことから、本研究で提案した LTO から LFO への電子移動と、それに伴う界面新物質の創成を実現したことがわかる。

既に述べた通り、現時点では絶縁体ヘテロ界面である LTO/LFO から金属的な電気伝導を示す界面新物質の創成に成功したものの、磁気特性においては強磁性を示しておらず、最終目標であるハーフメタルトンネル接合を得るには至っていない。今後、積層数の系統的な変化や結晶方位の制御などにより、強磁性とハーフメタルの創成を試みたく、最終目標であるハーフメタルトンネル接合の実現を目指す。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 7 件)

- ① 西川博昭  
Controlling the Electric Conductivity at the Interface between LaFeO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>  
第 27 回日本 MRS 年次大会、2017 年 12 月 6 日、横浜市開港記念会館 (横浜市中区)
- ② H. Nishikawa  
Electronic Properties of Electron Transfer Heterointerface between LaFeO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>  
The 15th International Union of Materials Research Society-International Conference on Advanced Materials、2017 年 9 月 1 日、Yoshida Campus, Kyoto University (京都市左京区・日本)
- ③ H. Nishikawa (招待講演)  
Electronic properties of charge transfer heterointerface between LaFeO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>  
The 4th Japan-Korea International Symposium on Materials Science and Technology 2017、2017 年 8 月 25 日、Kindai University (東大阪市・日本)
- ④ H. Nishikawa (招待講演)  
Flexible Thin Film of Epitaxially Grown Functional Oxides  
The 3rd Korea-Japan International Seminar on Materials Science and Technology 2016、

2016 年 11 月 16 日、Hotel Hyundai Gyeongju (慶州・韓国)

- ⑤ H. Nishikawa  
Electronic properties of LaFeO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface  
Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development 2016、2016 年 6 月 29 日、Toronto Marriott Downtown Eaton Centre Hotel (トロント・カナダ)
- ⑥ 西川博昭 (招待講演)  
モット絶縁体/電荷移動型絶縁体ヘテロ界面の新規電子物性  
日本材料科学会関西・中国支部発足記念講演会、2016 年 3 月 18 日、近畿大学会館 (大阪市中央区)
- ⑦ 西川博昭、岩田展幸  
LaFeO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ヘテロ界面の電荷移動に伴う新規電子物性探索  
日本真空学会スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会第 12 回技術交流会、2015 年 12 月 8 日、機械振興会館 (東京都港区)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

西川 博昭 (NISHIKAWA, Hiroaki)  
近畿大学・生物理工学部・准教授  
研究者番号：50309267

### (2) 研究分担者

岩田 展幸 (IWATA, Nobuyuki)  
日本大学・理工学部・准教授  
研究者番号：20328686