

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750198

研究課題名（和文） 新しい電気磁気デバイスのための強相関ナノ界面磁性相の構築と制御

研究課題名（英文） Fabrication and control of strongly-correlated-electron nano-magnetic interfaces toward applications to novel magneto-electric devices

研究代表者

山田 浩之（YAMADA HIROYUKI）

独立行政法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス研究部門・研究員

研究者番号：00415762

研究成果の概要（和文）：本研究課題では強相関電子系酸化物を対象に、物質間の界面における電気・磁気機能を探究した。特にLaMnO<sub>3</sub>とSrMnO<sub>3</sub>を交互に積層して構築した人工超格子では、従来にない高品質化に成功した結果、バルクの(La, Sr)MnO<sub>3</sub>では見られない巨大磁気抵抗効果を発見し、その起源が、物質間の界面における絶縁体・金属状態の競合にあることを見出した。これらは、通常半導体を超越した強相関電子系特有の機能であり、界面制御が必須な新原理デバイス開発にむけ重要な知見である。

研究成果の概要（英文）： In this project, we explored electronic and magnetic functionalities at the interfaces of strongly-correlated-electron oxides. Particularly in the artificial superlattice composed of LaMnO<sub>3</sub> and SrMnO<sub>3</sub>, we succeeded in preparing the unprecedentedly high-quality samples, leading to the discovery of colossal magneto-resistance which cannot be observed in bulk (La, Sr)MnO<sub>3</sub> samples. This phenomenon is attributed to the competing insulating and metallic states at the interface between the two materials. These findings are emergent phenomena characteristic of strongly-correlated-electron systems, which plays an important role for development of new interface devices.

交付決定額：

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：固体物性科学・酸化物薄膜

科研費の分科・細目：材料化学/機能材料・デバイス

キーワード：強相関エレクトロニクス、人工超格子、ヘテロ界面、電気磁気デバイス、ナノ材料、巨大磁気抵抗、酸化物エレクトロニクス、電界効果

## 1. 研究開始当初の背景

- (1) Si系を主な対象とした微細化技術が限界に近づく中で、新材料による新原理デバイス開発の重要性が認識されている。スピン機能材料はその代表

格であるが、実用化に際して重要な課題は、電流誘起磁化反転技術に代表されるように、磁場ではなく電流でスピンを制御することである。消費電力を実用化レベルまで低減化するために

は、さらに次世代デバイス原理の開拓が望まれている。

(2) 強相関電子系における電子密度は高密度であり、その相互作用は無視できないほど強いものである。したがって、強相関系の物理は、通常の半導体のそれとは全く異なっており、スピン・電荷・軌道の多自由度性と相互の結合に起因した多彩な秩序状態、およびその競合による劇的かつ高速な相転移（スイッチング）に特徴づけられる。このことは、全く新しい原理に基づいて上述①の問題に貢献する可能性を与える。たとえば、強相関電子系の界面機能を活用することができれば、電氣的デバイス・磁氣的デバイスを融合し、高速・不揮発・低消費電力（電場制御）という究極のスピン트로ニクスへの展開が期待できる。

(3) 上記のような目的のもと世界各国の多くの研究グループが、強相関電子系の界面を舞台にした研究開発に取り組んでいる。しかし多くの研究は通常の半導体・磁性体のアナロジーによるものが多く、上記のような強相関特有の現象（相制御・相転移）を積極的に活用したものは少ない。従って、そのような視点で界面における諸現象を理解することは、電気・磁気機能の交差相関性に基づいた新たなデバイス原理を与える先駆的研究と位置付けられる。

## 2. 研究の目的

本研究課題の究極の目標は強相関界面を用いて巨視的磁気物性の電界制御を実現する新しいデバイスを実現することである。本研究課題はそれを実現するための構成要素技術・材料を確立することを重視した。そこで研究開始当初の主要な研究項目として以下のように設定した。

(1) 強相関電子系の特徴であるスピン・電荷・軌道の多自由度秩序状態およびその競合に起因した劇的な相転移をナノスケール平坦界面・超薄膜・人工格子で実現する。

(2) 開発した界面等の機能の起源を解明するため、電子・磁気状態を微視的に理解する。さらに、

(3) 開発した界面等の電界相制御を実現するためのプロトタイプデバイスを設計・作製する。

## 2. 研究の方法

(1) ① **【LaMnO<sub>3</sub>-SrMnO<sub>3</sub>人工超格子の開発】**  
多彩な電子相を示し、電子相間のスイッチング可能な系として、典型的な強相関モット絶縁体であるLaMnO<sub>3</sub>(LMO)とSrMnO<sub>3</sub>(SMO)からなる界面を有望な系の一つと考えた。そこでこの2物質からなるLMO-SMO人工超格子を中心に基礎物性を探索した。

LMO-SMO人工超格子に関しては、既に多く

の研究例がある。その物性は、界面におけるMn<sup>3+</sup>(LMO)とMn<sup>4+</sup>(SMO)の電荷移動によって説明されているが、研究者によってデータの差異が大きく、その本来の物性には議論の余地がある。より正確な議論のために、試料作製（パルスレーザー堆積法）の成長条件をさらに最適化し、界面の平坦性に細心の注意を払って系統的に試料を作製した。

また基板の選択(格子整合条件)も重視した。先行研究ではすべてSrTiO<sub>3</sub>(STO)基板が用いられてきたが、STO基板は界面と大きな格子不整合を有するため、この系のもつ本来の機能を発揮させるためには不相当と考えた。そこで本研究では、界面と最も良く格子整合したLSATを基板として採用した。

② **【電子ドーピングCaMnO<sub>3</sub>薄膜材料の開発】** 上記研究に並行して、(Ca,Ce)MnO<sub>3</sub>についても薄膜作製および人工格子作製を試みた。この系に注目したのは、セリウムによる電子ドーピングによって反強磁性絶縁体から金属強磁性へと相転移するからである。前述のLMO-SMO人工超格子同様、パルスレーザー堆積法で薄膜を作製するときの成長条件や、基板と薄膜の格子不整合などに注意を払って作製した。

(2) 新規界面構造(人工超格子)の開発に関しては当初の計画以上に進展したため、その微視的評価に重点を置いて研究を展開した。具体的には、LMO-SMO人工格子を対象に、走査型透過電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光(STEM-EELS)の評価および、KEK-PFにおいて放射光X線回折・共鳴散乱を実施し、原子構造と電子状態をナノスケールで評価した。また、中性子散乱を東海村原研3号炉TOPANにおいて実施し、磁気構造を解明した。

上記のうち、中性子散乱に関しては、薄膜を用いた研究は国内では皆無であるため、実現可能性を検証することから開始した。具体的にはG型反強磁性絶縁体であることが既に知られているSrMnO<sub>3</sub>の単一成分薄膜を作製し、その磁気構造を確認するのに必要な試料体積を見積もる実験を行った。

(3) 強相関物質の物性を電界制御するためには、電界効果トランジスタを作製し、ゲート絶縁体・チャネル層界面に多くのキャリアを蓄積する必要がある。一般に半導体の電界効果デバイスではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの誘電体がゲート絶縁体に用いられるが、本目的には十分な効果が得られるとは考えられない。十分な効果が期待でき、かつデバイス応用という点では強誘電体との接合が最も有望であると考えられる。しかし本研究課題では、電界制御の実現可能性を最優先に考えた。そこで簡単かつ大量のキャリアを注入できる方法として最近注目を集めている、イオン液体を

ゲート層に用いた素子を試作した。

#### 4. 研究成果

##### (1) <LMO-SMO 人工超格子の機能開拓>

##### ① 【“超” 良質試料の開発】

RHEED や X 線回折から、LMO-SMO 超格子の物性は、作製条件によって試料の質が大きく変わり、かつ、人工超格子の特性はその試料の質に強く依存し、一般的に試料の質が悪いものほど電気伝導性が高いことが示唆された。

特に LMO・SMO 層がともに 2 層 (8 Å) の場合 (L2S2) は、実験室レベルの評価で質が悪いと考えられる試料は固溶体によく似た金属性を示すが、良い試料は絶縁体的な電気伝導特性を有するという極端な違いを示した。もし一般的に信じられているように、界面における  $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  の電荷移動が重要であるならば、このような短周期の人工超格子では価数が超格子全体で均一となり、同組成の  $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  と同様、金属的になるはずである。よって、「良い」L2S2 試料における絶縁体性はそのような電荷移動によっては説明できない非自明な現象である。

試料の質を詳細に評価するため放射光 X 線回折を KEK-PF において実施した。その結果、絶縁体的な L2S2 超格子においては、人工超格子の周期が設計値 (4 層) と殆どずれがないこと、また非常に明瞭で規則的なラウエフリンジを有することがわかった [図 1]。一方、絶縁体的な人工超格子においては、ラウエフリンジに不規則性があり、超周期も設計値 (4 層) とずれが大きいことがわかった。走査型透過電子顕微鏡 (STEM) の観測も行った結果 [図 2]、絶縁体的な試料は積層に殆ど誤差がなく完全に平坦な界面を有するのに対し、金属的試料では界面平坦性が完全ではなく、積層に誤差が生じていることが観測された。以上より、絶縁体的な L2S2 超格子は確かに非常に良質な試料であることが実証された。

図 1: LMO (2 層)-SMO (2 層) [L2S2] 超格子の放射光 X 線回折 (@ KEK-PF, BL4C)。上 (青) が金属性を示す良質でない試料、下 (赤) が絶縁性を示す良質な試料。

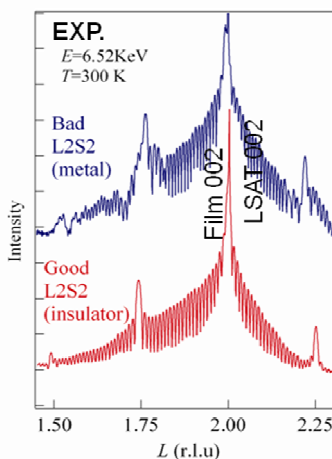
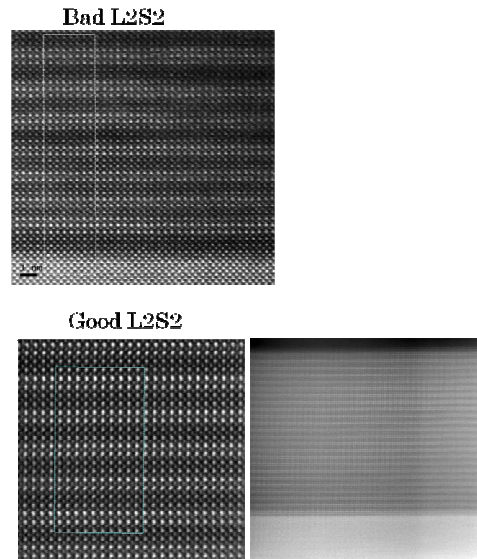


図 2: L2S2 超格子の STEM 像

上が良質でない試料、下が絶縁性を示す良質な試料。



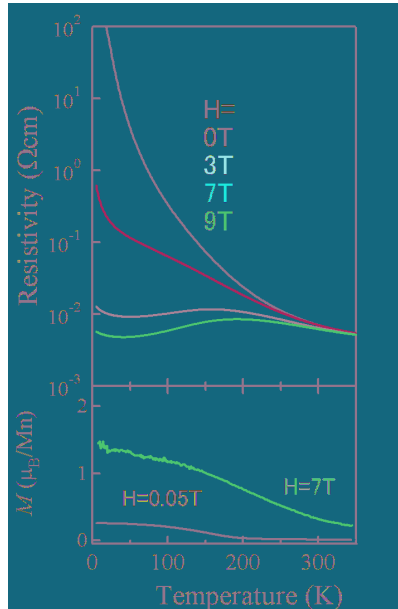
##### ② 【LSAT 基板上に作製した LMO-SMO 超格子の新奇な機能の発見】

非自明な絶縁性体である L2S2 超格子は、磁場誘起で絶縁体-金属転移とも言うべき巨大な磁気抵抗 (CMR) 効果を有することを発見した。それにともない、磁化も大幅に増加した (図 3)。この CMR 効果は、磁場依存性に履歴があり、冷却磁場によって抵抗値・磁化の大きさをメモリーできることを見出した (一種の磁気リラクサーといえる)。興味深いことに、固溶体の  $(La, Sr)MnO_3$  ではこのような CMR 効果はいかなる組成でも全く発現しない。つまり、バルクの物性からは類推できず、人工格子特有の現象である点に大きな意義がある。

上記の機能は、格子整合性の最も良い LSAT 基板でのみ実現することがわかった。また、LMO, SMO 各層の厚さに鋭敏に依存した。LMO, SMO 各層の厚さの関数として全体相図を作製し、(1) 反強磁性絶縁体-強磁性絶縁体-強磁性金属と多彩な相を示すこと、(2) 金属・絶縁体の相境界にある超格子が、巨大磁気抵抗を示すことを見出した。さらに、詳細な輸送特性、磁気特性の詳細な測定から、LMO-SMO 界面に位置する Mn サイトは、超格子内の他の Mn サイトとは異なる電子状態であり、界面では反強磁性絶縁性・強磁性金属と

いう相反する二つの電子状態が激しく競合しているという示唆を得た。

図 3: 良質な L2S2 超格子の巨大磁気抵抗効果



③ 【界面相競合の微視的実証】

上記②の考察に基づいて、さらに詳細に電子状態を解明した。STEM-EELS から、CMR を示す試料は非常に界面平坦性が良いのみならず、酸素の K 吸収端が明瞭に観測され、一層毎に変化することが分かった。放射光 X 線散乱 (KEK) でも電子状態 (Mn-K 吸収端) は均一でないことが示唆された。

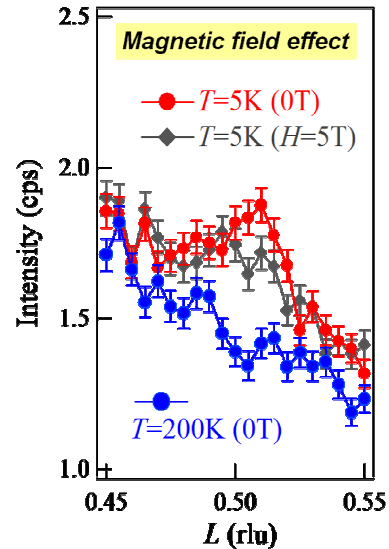
磁性を解明するため、中性子散乱 (原研三号炉 TOPAN) も実施した。SMO 単一成分薄膜を用いた予備実験の結果、総面積 2cm<sup>2</sup>、膜厚 80nm 程度で、G 型反強磁性に由来する (1/2 1/2 1/2) 磁気回折が十分に観測できることが分かった。これを踏まえ L2S2 超格子についても、必要量を再現性良く作製して中性子散乱を実施した結果 (図 4)、磁気転移温度 (200K) 以下において、積層方向に 2 倍超周期の反強磁性的な磁気回折を観測した。

さらに超電導マグネットを装着して磁場下実験も実施した。その結果、中性子散乱で観測された反強磁性的な磁気回折は磁場により抑制されることが分かった。同様な磁場応答は放射光 X 線散乱 (Mn-K 吸収端) の磁場下実験でも観測され、磁場により電子状態が均一化する傾向にあることがわかった。

したがって、LMO-SMO 人工超格子で観測された非自明な磁気抵抗効果は、界面の反強磁性状態と強磁性状態の相競合 (反強磁性絶縁体状態から強磁性金属状態への相転移) による

ものであると結論できる。

図 4: L2S2 超格子の中性子回折



④ 以上の詳細な実験により、強相関界面では、格子・電子・磁性状態の結合が強いため、一原子層で急峻に状態が変化し、バルク以上に多彩な状態が競合し得ると考えられる。これは化学ポテンシャルの違いによる電荷移動が重要な通常の半導体界面とは全く異なった強相関界面特有の現象である。すなわち Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup> の電荷移動を基本原理とした従来の単純なモデルを覆し、界面における相競合という新概念を提唱したもので、大きな反響を得た。事実、本成果に基づいて複数の招待講演を実施したと共に、複数の共同研究を開始することとなり、相乗効果的に当該コミュニティに有益な情報を発信しつつある。特に中性子回折が薄膜の評価に有用であることを実証した意義は大きい。今後、先端計測技術を活用した強相関界面の基礎学理確立という点からも大きな貢献が期待できる。また、イオン液体をゲート絶縁体にもちいた電界効果素子も作製した。電界による伝導性、さらにはそれに付随した磁性の制御も可能かどうか、今後の重要課題である。

(2) <CaMnO<sub>3</sub> 系材料における電場/磁場誘起機能の開発>

① G 型反強磁性絶縁体である CaMnO<sub>3</sub> 薄膜および C 型反強磁性絶縁体である Ca<sub>0.92</sub>Ce<sub>0.08</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜を交互積層して人工超格子を構築した。その結果、バルクでは出現しない、超巨大磁気抵抗効果を見出した。こ

れは LMO-SMO 超格子同様、磁気リラクサー的なメモリ効果を伴うもので、G 型反強磁性と C 型反強磁性の界面における相競合現象であると考えられる。さらに、各層の厚さを 1 ユニットセルレベルで制御することにより、この磁気抵抗効果は自在に調整制御可能であることを実証した。

② 単一成分の  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  薄膜が、成長条件および格子歪の精密制御により、より詳細に相制御可能であることを実証した。最適化された成長条件で作製された薄膜では、 $\text{YAlO}_3$  基板を用いてわずかな圧縮ひずみをかけた場合、 $x=0.02$  で反強磁性絶縁体から金属強磁性体へ変化し、バルクよりも少ない電子密度で、かつ、より広い濃度範囲において、金属相が安定化可能であることを発見した。

③ 上記の化学ドーピングによる相制御を電界で行うことも試みた。その結果、 $\text{YAlO}_3$  基板上に作製した  $\text{CaMnO}_3$  薄膜をチャンネル層に、イオン液体をゲートに用いた FET 素子（電界誘起ドーピング）において、室温で 500% の巨大抵抗変化を実現した。これにより、強相関電子系物質の電子状態が電界制御可能であることが実証された。今後は、より詳細な素子設計により、磁性を制御できるか検討するとともに、強誘電体との積層によりヘテロ構造を作製し、洗練された界面デバイス開拓をすすめていく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）

- ① H. Yada, M. Matsubara, H. Yamada, 他 3 名, “Ultrafast control of magnetization by photocarrier injection in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures”, *Phys. Rev. B* 83, 165408 (2011). 査読有
- ② S. Asanuma, P.-H. Xiang, H. Yamada, 他 9 名, “Tuning of the metal-insulator transition in electrolyte-gated  $\text{NdNiO}_3$  thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 97, 142110 (2010). 査読有。
- ③ P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, 他 3 名, “Room temperature Mott metal-insulator transition and its systematic control in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 97, 032114 (2010). 査読有。
- ④ P.-H. Xiang, H. Yamada, A. Sawa, “Colossal magnetoresistance accompanied with magnetorelaxor behavior in phase-separated  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  thin films and  $\text{CaMnO}_3/\text{Ca}_{0.92}\text{Ce}_{0.08}\text{MnO}_3$  superlattices”,

*J. Appl. Phys.* 107 (2010) 063717, 査読有。

- ⑤ H. Yamada, P.-H. Xiang, A. Sawa, “Phase evolution and critical behavior in strain-tuned  $\text{LaMnO}_3\text{-SrMnO}_3$  superlattices”, *Phys. Rev. B* 81, 014410 (2010), 査読有。

〔学会発表〕（計 10 件）

- ① 中尾裕則、山田浩之、他 4 名, “巨大磁気抵抗効果を示す人工超格子 ( $\text{LaMnO}_3$ )<sub>2</sub>( $\text{SrMnO}_3$ )<sub>2</sub> の構造物性研究”, 日本物理学会 第 66 回年次大会, 2011. 3. 27 (新潟大学、震災により中止)
- ② P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, 他 7 名, “Electric Field Effect of Electrolyte-gated  $\text{CaMnO}_3$  thin films”, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011. 3. 25 (神奈川工大、震災により中止)
- ③ 山田浩之、他 4 名, “Structure of  $\text{LaMnO}_3\text{-SrMnO}_3$  superlattice showing large magnetoresistance”, 物構研シンポジウム’10, 2010. 12. 7, エポカルつくば (茨城県つくば市)。
- ④ 中尾裕則、山田浩之、他 3 名, “磁場中 X 線散乱による巨大磁気抵抗効果を示す人工超格子 ( $\text{LaMnO}_3$ )<sub>2</sub>( $\text{SrMnO}_3$ )<sub>2</sub> の研究”, 日本物理学会 2010 年秋季大会 2010. 9. 24, 大阪府大 (大阪府)。
- ⑤ 山田浩之、他 5 名, “ペロブスカイト  $\text{Sr/CaMnO}_3$  薄膜の作製と物性評価”, 第 71 回 応用物理学学会学術講演会, 2010. 9. 14, 長崎大学 (長崎市)。
- ⑥ H. Yamada (*invited*), “Fabrication, characterization and properties of strain-tuned  $\text{LaMnO}_3\text{-SrMnO}_3$  superlattices”, The 2010 Villa Conference on Complex Oxide Heterostructures (VCCOH-2010), 2010. 6. 14, Santorini Is., Greece
- ⑦ 山田浩之、向平華、澤彰仁, “ $\text{LaMnO}_3\text{-SrMnO}_3$  超格子の intrinsic な物性” 日本物理学会 第 65 回年次大会, 2010. 3. 23, 岡山大学 (岡山市)。
- ⑧ H. Yamada (*invited*), “Competing Ground States in Mott-Insulator Superlattices”, RIKEN-EPCM Workshop, 2009. 12. 4, RIKEN (和光市)。
- ⑨ H. Yamada, P.-H. Xiang, A. Sawa, “Phase Evolution and Critical Behavior of  $\text{LaMnO}_3\text{-SrMnO}_3$  Superlattices”, 16<sup>th</sup> International Workshop on Oxide Electronics, 2010. 10. 5, Taragona (Spain).
- ⑩ 山田浩之、向平華、澤彰仁, “ $\text{LaMnO}_3\text{-SrMnO}_3$  超格子における金属-絶縁体転移”,

第70回 応用物理学会学術講演会, 2010.  
9. 10, 富山大学 (富山市)。

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ペロブスカイト型の複合酸化物をチャンネル層とする電界効果トランジスタ及びその製造方法とこれを利用したメモリ素子

発明者: 山田浩之、他 6 名。

権利者: 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2010-264199

出願年月日: 2010/11/26

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山田 浩之 (YAMADA HIROYUKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス研究部門・研究員

研究者番号: 00415762