

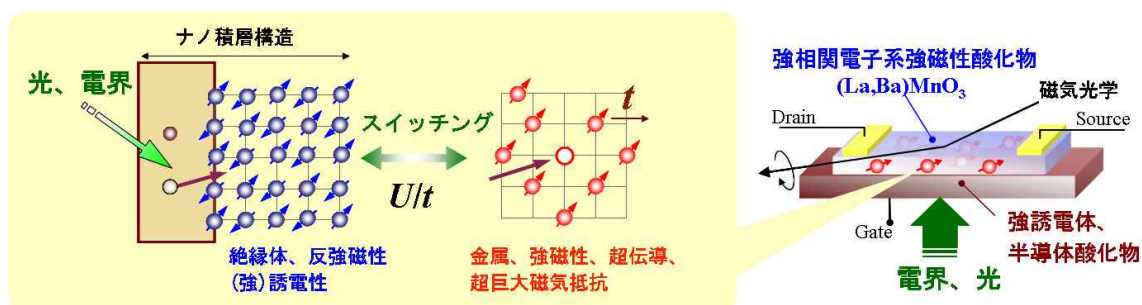
研究課題別評価

1 研究課題名：ナノスケール機能調和人工格子による強相関電子デバイスの創製

2 氏名：田中 秀和

3 研究の狙い：

遷移金属酸化物は、強い電子相関のため強磁性、超巨大磁気抵抗、超伝導等の多彩な物性（強相関電子物性）が室温以上で発現し、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。本研究では、この物質群と光・電場に応答する酸化物半導体材料をナノスケールで組み合わせた機能調和人工格子により強相関電子の振る舞いを明らかにすると共に、界面を通じて電子の動きを制御し強相関電子物性、特に強磁性を電場を用い室温でスイッチできる新機能デバイスを創出することを目指した。



4 研究成果：

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。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“室温で微弱な電気・光でスイッチ出来る磁石”を生み出しようと期待できる。

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。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、110K 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、強磁性の起源がキャリア誘起か磁性クラスターの析出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、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り、また強相関電子の相互作用の及ぶ距離は数十ナノメートル以下であろうと考えられる。すなわち、強相関電子の相互作用を制御するデバイスを実現するためには、ナノスケールの精度で制御された構造の作製が不可欠である。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。

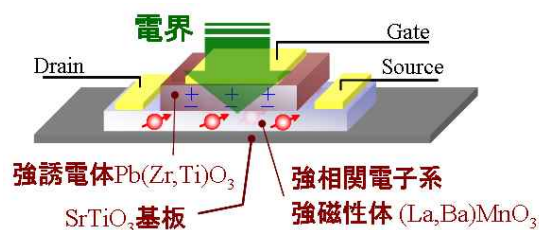


図 1：強磁性電界効果トランジスタ構造

ArF エキシマレーザ ($\lambda=193\text{nm}$) を用いた Laser- Molecular Beam Epitaxy (レーザ MBE) 法により、真空チャンバー (背圧: $10^{-5}\sim 10^{-8}\text{Pa}$) 内で、基板温度(T_S)、導入酸素ガス圧 (P_{O_2}) を最適化し、反射高速電子線回折 (RHEED) 法を併用し分子層レベルで結晶成長を制御し、薄膜、ナノヘテロ構造デバイスの形成を行なった。

(1) (La,Ba)MnO₃ 極薄膜における歪誘起室温強磁性の発見とメカニズム解明

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 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

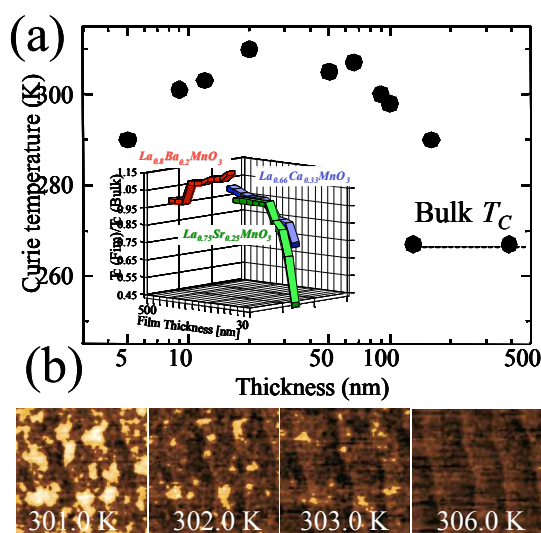


図 2: (a) (La_{0.8}Ba_{0.2})MnO₃ 歪薄膜の T_C の膜厚依存性: (挿入図)他の材料系の強磁性転移温度の膜厚依存性、(b) 周波数シフト MFM 像

させると T_C が向上する現象はよく研究されている $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ 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た用いた SrTiO_3 と $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ では、約 0.3% の格子ミスマッチがあり、この為 $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ 薄膜は引っぱ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。高輝度放射光（SPRING-8：BL29XU：小林啓介氏との共同研究）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）は一定であるにもかかわらず、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。

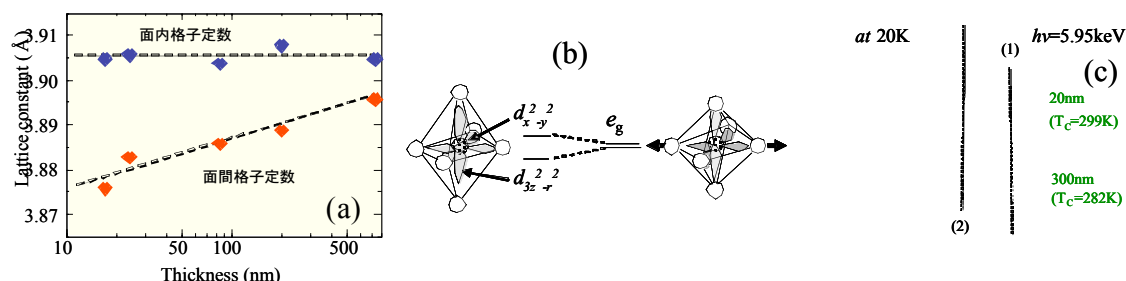


図 3： $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ 薄膜の(a)格子定数の膜厚依存性、(b)格子変形による d 電子軌道状態変化模式図、(c)硬 X 線光電子スペクトル。

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、

$$T_C \propto t_{d-d} \propto \left\{ \left(1 + \sqrt{3} + 2n_{x^2-y^2} \right) n_{in}^{-7} + 2(1 - n_{x^2-y^2}) \left(\frac{V_0}{8d_{in}^2} \right)^{-7} \right\} \frac{1}{6} \quad \text{-----} \quad (1)$$

と表現できる。ここで、 d_{in} 、 V_0 、 $n_{x^2-y^2}$ 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 $d_{x^2-y^2}$ 軌道を占める電子の割合である。この式より半定量的に、 $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ の格子歪導入に対する T_C の変化および $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ との違いを説明できる。この結果、 $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ 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 ($5\text{cm}^2/\text{Vs}$ - $50\text{cm}^2/\text{Vs}$: 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（図 4）。

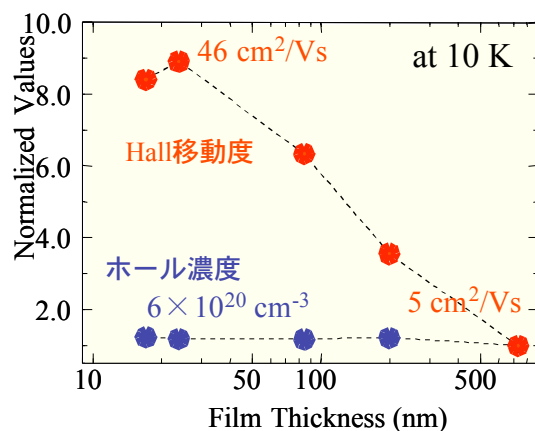


図 4： $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ 薄膜のキャリア濃度、移動度の膜厚依存性

(2). 室温強磁性体電界効果トランジスタの構築

(2)-1. 室温強磁性電界効果トランジスタ

室温動作強磁性電界効果デバイス作成を目指し $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.10, x=0.15$) 電界効果トランジスタ(トップゲート型)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 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 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 5 に示す。非常にきれいな角型ヒステリシスを示し、明らかに図 5(b) に示す強誘電体 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ゲート層の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。

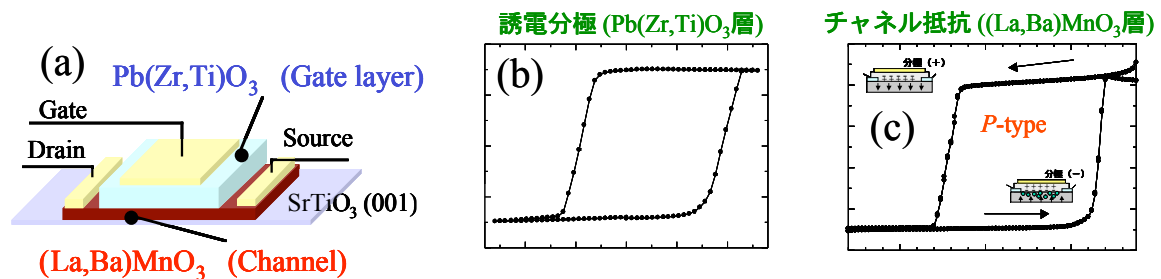


図 5: $(\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2},\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 電界効果トランジスタの(a): 構造図、(b): 誘電分極、(c): チャネル層抵抗のゲートバイアス依存性

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 6(a) 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 $\pm 26 \text{ C/cm}^2$ 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 が変化すると同時に、 T_c も変化していると考えられる。系統的な理解を得るために、ゲート

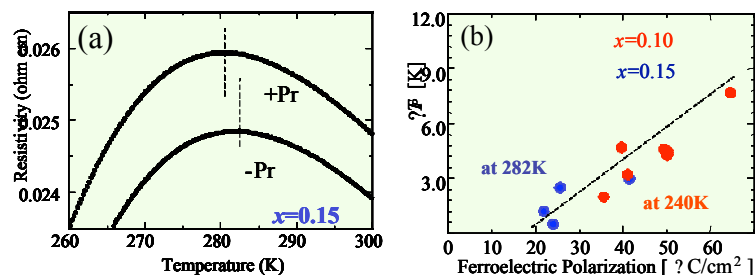


図 6: 電界効果トランジスタの (a)金属—絶縁体転移温度、(b) 転移温度シフト幅の残留分極依存性

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 6(b)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は以下の様に記述される。

$$T_c \propto n \times t \times \cos(\theta) \quad \text{-----} \quad (2)$$

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

チャンネル層の電界効果によるホール濃度変化は

$$\Delta n = Pr / (e \times d) \quad \text{----- (3)} \quad \text{として表されることから、}$$

(Pr : 強誘電層残留分極値、 d : チャンネル層の厚さ、 $e=1.602 \times 10^{-19} \text{C}$)

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。

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

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）引き起こすことにより、電子移動度 (μ_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。

(2)-2 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 構造を本研究において新たに作製し、図 7 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。

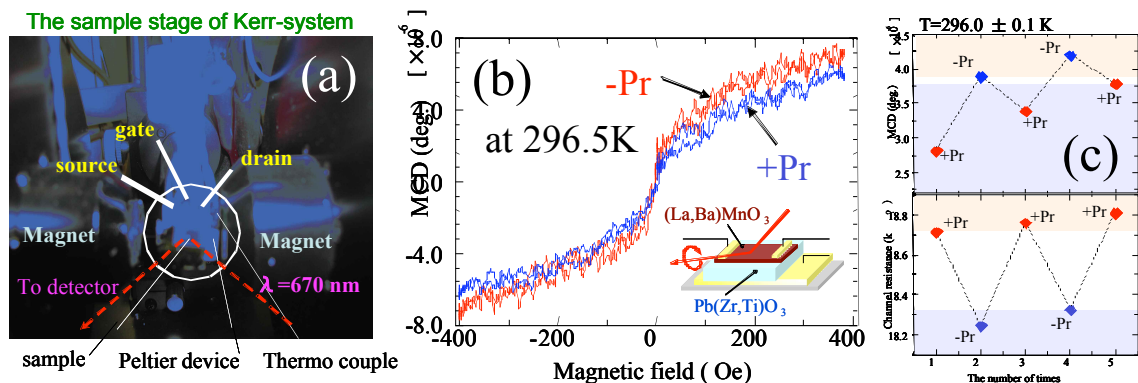


図 7 : (La,Ba)MnO₃/Pb(Zr,Ti)O₃ 電界効果トランジスタの次期光学効果(MCD) : (a)装置図、(b)強磁性ヒステリシスの電界による変化、(c) MCD 値とチャンネル抵抗の残留分極依存性

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と言える。

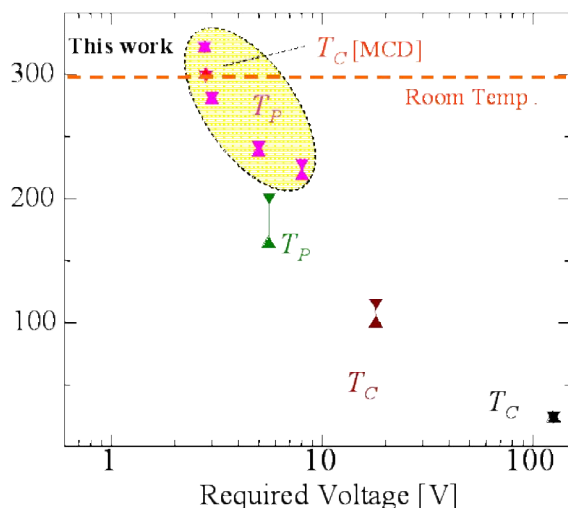


図8：これまで報告された電界効果ヘテロ構造における強磁性制御の比較図。

(T_P ：電気抵抗より評価、 T_C ：異常ホール効果で評価)

[1] This work, Appl. Phys. Lett. **83**, 4860 (2003), [2] X. Hong *et al*, Phys. Rev. B **68**, 134415 (2003), [3] A. M. Nazmul *et al* ;Jpn. J Appl. Phys. **43**, L 233 (2004) , [4] H. Ohno *et al.*, Nature **408**, 944-94(2000)

図 8 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。本例は強磁性発現/制御温度、必要電界ともに優れている強磁性電界効果トランジスタを強相関電子系酸化物強磁性体(La,Ba)MnO₃ を用いて作製することに成功した。

(3). 強相関電子系酸化物ナノ加工技術の開発 ～AFM ナノリソグラフィー～

薄膜成長（膜厚）方向にナノスケールで制御された上記のデバイスにおいて、室温での電界強磁性制御を実現したが、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。動作領域 20～50nm 径のデバイスを作製できれば、電界印加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る。しかしながら複雑な遷移金属酸化物における現実的なリソグラフィーの現行での限界は収束イオンビーム法による 100nm～300nm 程度とされている。

更なる発展として、走査型プローブ顕微鏡を用いたナノリソグラフィー法を強相関電子系の室温強磁性酸化物に適用し、この限界を超えた 10nm 級のナノ加工を実現することを試みた。

走査型トンネル顕微鏡（STM）や原子間力顕微鏡（AFM）などに代表される走査型プローブ顕微鏡は原子スケールでの表面観察用ツールとして開発されてきた装置であるが、ナノメートルオーダーの超極微細加工にも用いられてきており、Si、Ti、GaAs などへ適用され単一電子デバイスなどが作製されてきている。これは従来のナノリソグラフィーと比較しても精度が高い上に、AFM が元になっているため対象表面を観察しながら書き込むことができる利点があ

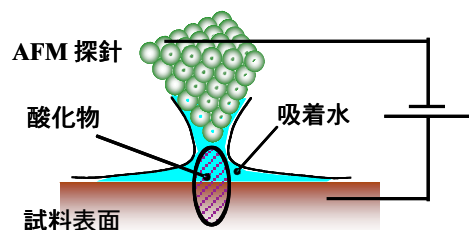


図9 AFM リソグラフィーの原理図

る。一般に AFM によるリソグラフィーは図 9 に示すように探針先端と試料表面の間に電圧（探針側負バイアス）を加え、表面_探針間に形成された吸着水層を介して起こる局所的な試料表面の陽極酸化反応($\text{Si}+4\text{h}^++2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2+4\text{H}^+$ など)によるとされる。しかし遷移金属酸化物は既に高酸化状態であるものが多く、従来の陽極酸化の機構が適用しうるのかは疑問が持たれる点であるがこの加工分解能は非常に魅力的であると考えられる。

(3)-1 Fe_3O_4 薄膜のナノ加工

マグネタイト(Fe_3O_4)は逆スピネル構造を持つ強磁性体(フェリ磁性体)であり、フェライトの中では例外的に非常に高い伝導度を持っている。強磁性キュリー温度(T_C)は約 860K と非常に高く、またバンド計算、スピン偏極光電子分光実験などからほぼ完全にスピン偏極していると考えられており、実用的な MRAM 応用に非常に適した物性を持つ。レーザ MBE 法により原子レベルで平坦なステップ&テラス構造を持つ Fe_3O_4 薄膜（厚さ約 5~20nm）を $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 単結晶基板上に作製した（図 10(a)）。Pt コートチップ（曲率半径約 5nm）を用いている。AFM 探針に負バイアス（試料表面が陽極酸化される方向）を印加し大気中で試料表面スキャンする事により盛り上がった細線を描くことが出来る（図 10(b)）。この細線部の電気抵抗は、Conductive AFM 測定により、約 3 桁のオーダーで絶縁性が高くなっていることを確認している。さらに図 10(c)に示すように磁気力顕微鏡（MFM）観察を行うとスキャンされていない試料表面は磁気ドメインに対応する大きさ約 200nm 程度のコントラストが観察される。対してパターンニングされた部分はコントラスト（位相シフト：磁気力に対応）が 0 であり磁氣的に不活性となっていることが解った。この電気・磁気物性およびバイアス印加方向を考慮すると、 Fe_3O_4 （フェリ磁性ハーフメタル：室温での磁化=90emu/g）が酸化され $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （反強磁性絶縁体：ネール温度=958K、室温での磁化=0.4emu/g）と変化し、さらにアモルファス化していると推察される。この現象は、図 10(d)に示すようにチップバイアス-3V 以上で発現し、電圧を増加させるにつれて高さ、線幅とも系統的に増加していくことより、印加電界の強さにより加工幅の制御が可能である。現行での最小線幅は 48nm である。

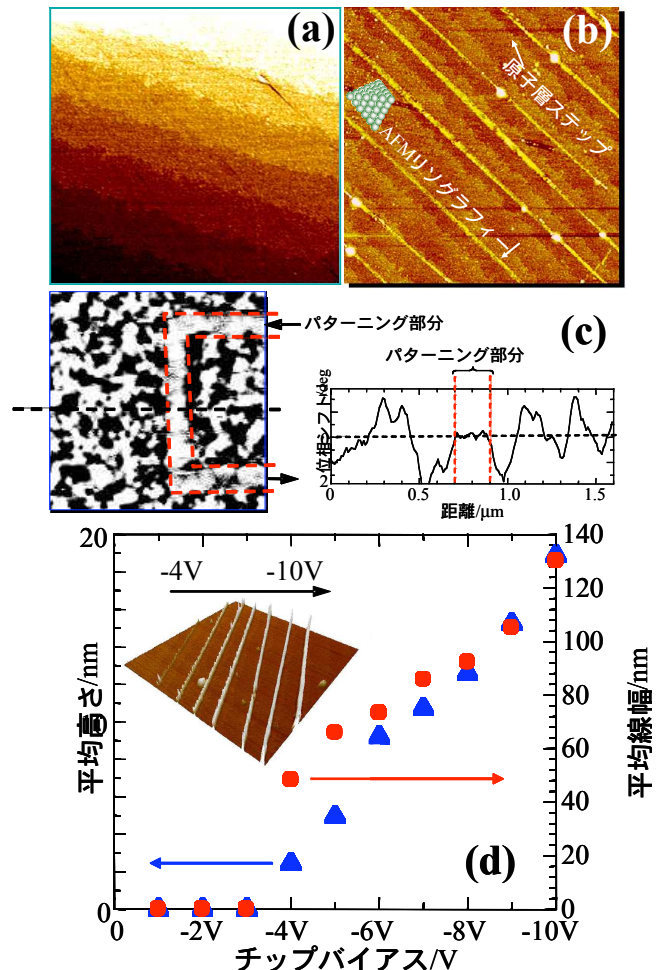


図 10 Fe_3O_4 薄膜の AFM リソグラフィー：(a)加工前の AFM 像(5μm×5μm)、(b) 加工後の AFM 像(5μm×5μm)、(c) 加工後の MFM 像(2μm×2μm)、(d) ナノ細線構造のチップ印加電圧依存性

(3)-2 (La,Ba)MnO₃ 薄膜のナノ加工

強磁性電界効果トランジスタでも用いた(La,Ba)MnO₃ についても、今後の発展の為、ナノ加工を試みた。レーザ MBE 法により原子レベルで平坦なステップ&テラス構造を持つ (La_{0.8}Ba_{0.2})MnO₃ 薄膜(厚さ約 10nm) を SrTiO₃(100) 単結晶基板上に作製した。この材料系では Fe₃O₄ とは逆に AFM 探針に正バイアスを印加した場合に、電圧に比例して良く制御された細線を作成することが可能であった(図 11(a))。逆に負バイアス印加時はパターンニング制御が非常に困難であった。(La,Ba)MnO₃ では既に十分酸化状態にあるため、陽極酸化機構は有効に働かないものと考えられる。正バイアスで細線が形成される機構は不明であるが、酸素欠損を導入した試料ほど加工しやすいことから、酸素イオンの電界によるマイグレーションとそれに伴う酸化物の分解によるものと考えている。(Fe₃O₄ に於いても正バイアスでもパターンニングが可能であった。) デバイス作成を考えた場合、細線のままだでも十分抵抗は高く絶縁障壁として使用できそうであるが、選択的エッチングにより細線部分を取り除くことが出来ればより一層可能性が広がる。図 11(b)に示すように 1×10^{-2} mol/l 程度の HCl 溶液にてエッチングを行うとパターンニング部分を取り除くことが出来る。興味深いことに AFM リソグラフィにより盛り上がった高さの分だけ、深くエッチングされる(図 11 (c))。すなわち AFM 加工の電圧が高いほど細線は高く盛り上がり、その分だけ深くエッチングされる。このことを利用し完全に下(基板)までカットすることが出来る。

図 12 にこの手法を用いて作製した、分子層ステップ(ステップ高さ ~ 0.4 nm)が明瞭に観察される原子レベルで平坦な薄膜中に形成された幅約 30nm の(La,Ba)MnO₃ ナノチャネルを示す。薄膜の厚さ: 10nm、ナノチャネルを仕切るギャップ深さ: 10nm であり、ギャップは下地の SrTiO₃ 基板まで届いており両サイドからの絶縁性も完全に保障されている。これは物性が測定できる構造としては金属酸化物において最小のサイズである。

この(La,Ba)MnO₃ ナノチャネルはチャネル方向に電気伝導・磁気抵抗を測定すると約 290K での金属-絶縁体転移、磁気抵抗比 $\rho(H=9T)/\rho(H=0T) \times 100\% = 80\%$ を示し、加工前の薄膜結晶とほぼ同等の物性を保つ品質の高いものである。このような微細加工は酸化物スピンデバイスにおいても重要であり、高集積化を実現するだけでなく、スピン注入磁化反転など新技術を実現する為にも重要であろう。

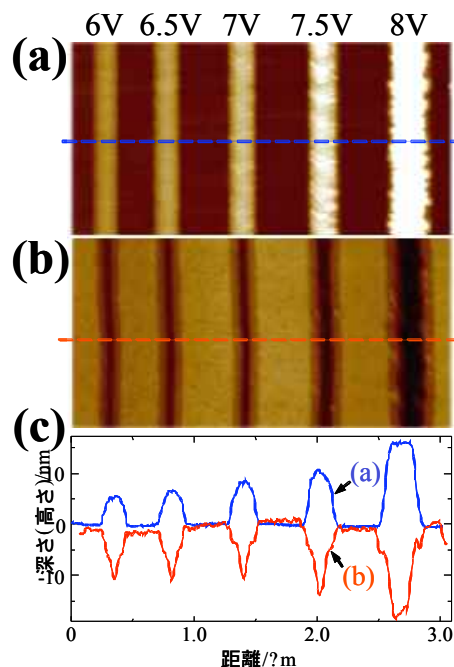


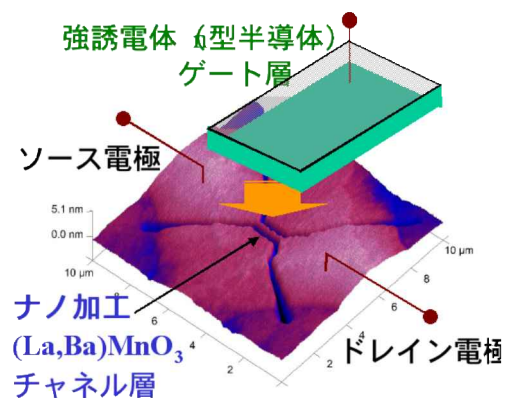
図 11 : (La,Ba)MnO₃ 薄膜の AFM リソグラフィー : (a)電界印加後の細線構造の AFM 像、(b)HCl エッチング後の AFM 像、(c)断面プロフィール

(4) 今後の展開

今後は得られた成果を更に発展させ電界アシスト型の酸化物不揮発性磁気メモリ(MRAM)創成に向けた研究を展開する。現在試作されている MRAM に於いては、素子上に配置した配線に電流を流し発生する磁場により磁性体の磁化の向きを変えることにより記録の書き換えを行っている。このため、(1)非常に大きな消費電力が必要となる。(2)構造上および漏れ磁場の影響のため高集積化が出来ない問題が指摘されている。

これを克服すべく種々の試みが為されているが、酸化物は強い相互作用のため室温以上で物性が発現すること、完全スピン偏極していると期待される物質群が豊富に存在すること、強誘電体・半導体・光伝導体など組み合わせ可能な機能性物質が豊富に存在することなど、多くの利点を有している。まだ電界による室温での強磁性の変調幅は小さいが、条件を最適化することにより、MRAM に使用されるトンネル接合構造と本研究で得られた室温動作強磁性体電界効果トランジスタ構造を組み合わせ、低消費電力の電界アシスト MRAM へ発展させたい。

更に電界応答性に関して、強相関電子系酸化物においてはキャリア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可能性が報告されている(電荷相分離)。もし動作領域 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、本研究で確立した酸化物 AFM ナノリソグラフィを用い、更に面内にもナノ加工を施したデバイスを作製することにより、強相関電子系に期待される更に劇的な外場応答性を得たいと考えている。



5 自己評価 :

この研究課題では、遷移金属酸化物強磁性体において電界効果トランジスタやダイオードなどのデバイス構造をナノスケールで制御して作製し、電界によるキャリア濃度変化を介して強磁性を制御しスイッチすることを大きな目的とした。

私見であるが、巨大な外場応答を示す物質・現象は極低温でのみ発現することが多く、対して室温以上の高温で発現する物性・現象は安定であるが故に、電界などの外場応答性は鈍いものが大多数であると感じている。目的としたキャリア濃度による強磁性相転移の制御もこの範疇に入りそうであった。しかし私は、やはり室温で生じる巨大な物性・相転移にこだわりがあり何とか実現したくこの研究課題を立案した。

結果としては、研究成果 4.(1)、(2) -1 で示したように、特異な物質“(La,Ba) MnO₃”をナノスケールでよく制御された薄膜として形成し、更にヘテロ構造デバイスとすることで、強磁性を電界印加により初めて室温で変調でき、目的を達成できたと考えられる。

この研究の過程でよく質問されたことに一つに磁性の評価法がある。当初、電気抵抗の

温度依存性評価（金属-絶縁体転移温度の電界印加による変化）から間接的に強磁性転移温度の電界による変調を主張していたが、（物性物理分野の方はある程度納得してくださるのに対し、）半導体スピニエレクトロニクス分野の方からは直接強磁性の変化を示さない限りなかなか認めてもらえなかったことである。物質特有の現象から直接証明は難しかったが、研究成果(2)-2 で示した様に新たに磁気光学装置系を開発し作製し、ヘテロ構造デバイスに適用することにより直接強磁性の変化を示すことを達成できた。未だ強磁性層のヒステリシスの変調効率は小さいが条件を最適化すればさらに大きくできると考えている。今後 MRAM に使用されるトンネル接合構造と本研究で得られた室温動作強磁性体電界効果トランジスタ構造を組み合わせ、低消費電力の電界アシスト酸化物 MRAM へ発展させたい。この他にも強磁性強相関電子系酸化物 p-n 接合ダイオードの提案、形成を行なっている。

反省点（もしくは課題）としては、次の2点があげられるかと思う。

一つには、現象論的に動作は確認したが、接合界面での強相関電子系の物理にまで踏み込めていない点である。元来この材料は非常にキャリア濃度が多いため、通常の理論描像では変調効率は非常に小さいと考えられる。この問題に対しては、SPRING-8 の高輝度放射光を用いた硬 X 線光電子分光法による直接界面電子状態評価を共同研究で始めた。現在、強磁性単層薄膜の薄膜深部の電子状態を明らかにできるようになってきている（研究成果 4.(1)、論文投稿中）。

もう一点は、電界に対する変調効率の大きさである。条件を最適化すれば、新規 MRAM のデモンストレーションを行なう程度には大きくできるとは考えられるが、強相関電子系のもう一つの特徴である、“僅かな摂動で系のバランスが崩れ非常に大きく物性が変化する” 観点から期待される特徴は未だ出ていないと感じている。より一層大きくする為に面内方向にもナノ加工したヘテロ構造デバイスの作製を目指して AFM ナノリソグラフィを遷移金属酸化物薄膜に取り入れた。従来、この材料系ではナノ加工はあまり確立していなかったが、研究成果 4.(3)で述べたように 30nm 級までのナノ加工に成功した。今後薄膜成長方向のみならず、面内方向もナノヘテロ構造デバイスに適用する予定である。

上記の硬 X 線光電子分光法と AFM ナノリソグラフィはほぼ研究機関の最後の 1 年間に取り組んだものであり最終目的につなげるまでには至らなかったのが反省点であるが、より一層高度なデバイスを創製・評価できる新たな武器を得たと考え、さらに発展させていきたい。

6 研究総括の見解：

遷移金属酸化物は強い電子間相関のために強磁性を示し、外部摂動によってその特性が変化することが知られている。特に原子層レベルの超薄膜化によって現象が強められると期待され、これを用いて新しい原理の高密度磁気記憶デバイス創成を試みるのが本研究の目的である。レーザーアブレーション法でチタン酸ストロンチウム単結晶基板上に $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ をエピタキシー成長させ、これをチャンネル層とする電界効果トランジスタ（FET）構造試料を作成し、ゲート電圧に対して室温付近でもキュリー温度が変化することと発見した。電流電圧特性の測定、解析から、金属絶縁体相転移および強磁性相転移の両方が関係していることが判った。さらに、磁気光学効果（磁気円二色性）の測定を行

い、バイアス電界が磁気特性を変化させていることをより直接的に確認した。また、ナノスケールの超微細加工を可能にする原子間顕微鏡先端の陽極酸化加工を提案し、酸化物試料に有効であることを示している。

遷移金属酸化物は新現象が過去 10 年余に亘って数多く見出され物性科学を豊富にしてきたが、その制御性に関する知見の蓄積はきわめて不十分であった。本研究ではまず高品質結晶作成法を確立し、強磁性相転移とモット転移とを分離する測定法を開発し、また酸化物にナノ構造パターンを作りつける手法を開発するなど、物性制御へ向けて顕著な貢献をしている。当初の期待であった FET 構造を用いた電界印加による集団的な物性変化の発現には至っていないものの、今後の展開の基礎を固めた本格的な研究であり、全体として当初の期待を上回る成果と判断します。

7 主な論文等：

◆ 論文

- ・ “Electrical-field control of metal-insulator transition at room temperature in a $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ field effect transistor”, Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 4860-4862, T. Kanki, Y.-G. Park, H. Tanaka, T. Kawai,
- ・ “Nano-Scale Modification of Electrical and Magnetic Properties on a Fe_3O_4 Thin Film by AFM Lithography”, Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 1811-1813, M. Hirooka, H. Tanaka, R. Li, T. Kawai,
- ・ “Nano-scale characterization of the ultra thin $(\text{La},\text{Ba})\text{MnO}_3$ film with room temperature ferromagnetism”, Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 1184 – 1186, T. Kanki, R. Li, Y. Naitoh, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai
- ・ “Rectifying characteristic in all-perovskite oxide film p-n junction with room temperature ferromagnetism”, Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 4378 – 4380, J. Zhang, H. Tanaka and T. Kawai

論文、解

説を含め他 12 報

◆ 特許

研究期間累積件数：国内 3 件、国外 5 件

出願リスト

・ 発 明 者：田中秀和、川合知二

発明の名称：トンネル磁気抵抗素子、半導体接合素子、磁気メモリ、および半導体発光素子

出 願 人：科学技術振興機構

出願番号（出願日）：特願 2002-086928 （2002 年 3 月 26 日）

PCT 公開番号（公開日）： WO 03/081680 A1（2003 年 10 月 2 日）

EP 公開番号（公開日）： 1489664（2004 年 12 月 22 日）

USP 移行済

・ 発 明 者：田中秀和、神吉輝夫、朴 影根、川合知二

発明の名称：電界効果トランジスタ

出 願 人：科学技術振興機構

出願番号（出願日）：特願 2002-260536（2002 年 9 月 5 日）

PCT 公開番号（公開日）： WO 2004/023563 A1（2004 年 3 月 18 日）

USP、EP、韓国移行準備中

・ 出願準備中 1 件

◆ 招待講演

- ・ 国際会議 “The 9th Oxide Electronics Workshop, “Spintronic devices with room temperature ferromagnetism based on perovskite manganites”, 2002.10.21.USA (Florida) など 計 2 件
- ・ 第 21 回応用磁気学会「磁性人工膜の物性と機能」専門研究会, “強相関電子系 Mn 酸化物ヘテロ構造を用いた室温強磁性の制御”, 2003.11.7 (Osaka) など 計 4 件

◆ 受賞 （一緒に研究した学生たちが下記の賞を受賞）

- ・ 2004 年 日本応用磁気学会 学術奨励賞（内山賞）、
- ・ 2004 年 Korean Physical Society, Best Poster presentation award、
- ・ 2004 年 度粉体工学会春期研究発表会 講演奨励賞
- ・ 2003 年 第 15 回応用物理学会講演奨励賞
- ・ 2003 年 日本応用磁気学会 第 27 回学術講演会優秀講演賞