電界効果トランジスタ $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/(\text{La},\text{Ba})\text{MnO}_3$ を用いた 金属絶縁体転移温度の室温制御

Electric-Field Control of Metal-Insulator Transition at Room Temperature Using
 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/(\text{La},\text{Ba})\text{MnO}_3$ Heterostructure

神吉輝夫*・田中秀和**・川合知二*

大阪大学産業科学研究所, 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1 (〒567-0047)

科学技術振興機構さきがけ, 埼玉県川口市本町 4-1-8

T. Kanki*, H. Tanaka**, and T. Kawai*

*Institute of Scientific Industrial Research, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

** PRESTO, Japan Science and Technology Agency, 4-1-8 Honcho Kawaguchi, Saitama

We fabricated ferromagnetic $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ thin films and systematically investigated the Curie temperature (T_C) for film thickness dependence. T_C was defined as a maximum peak of a dM/dT . We found that the T_C gradually increased with decreasing film thickness from T_C of the bulk (270 K). The 20-nm-thick film showed a maximum peak of T_C (= 310 K) against the thickness and a T_C decreased below 20-nm-thick film. However, even the ultra thin film with 5 nm thickness had a T_C of 290 K, near room temperature. In order to apply this result to an application working at room temperature, we constructed field-effect transistor structures using the ferromagnetic $(\text{La},\text{Ba})\text{MnO}_3$ ultra thin film with the aim of controlling the metal-insulator transition at room temperature by applying an electric field. Investigations revealed that the transition temperature changed from 237.0 K to 242.0 K for the $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_3$ channel layer by ferroelectric remnant polarity ($\pm 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) and from 280.5 K to 283.0 K ($\pm 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) for the $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ channel layer. These shifts, which were linearly proportional to the magnitude of ferroelectric remnant polarization, are induced by the accumulative charge due to the electric field.

Key words: perovskite manganese oxide, thin film, field-effect transistor, room temperature

1. はじめに

モット絶縁体を母体としたペロブスカイト型 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、絶縁体から強磁性金属への転移を起こす。キャリア数を外場（電場、光など）により制御することが出来れば、モット転移を利用し、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期待される。

このようなスピンと電荷を制御しようとした分野はスピントロニクスとして知られている。例えば、 $(\text{In},\text{Mn})\text{As}$ を用いた電界効果トランジスタ¹⁾における強磁性状態の変調は従来の半導体素子を超えた機能を有しており、この分野の特徴を端的に示している。しかしながら、一般的に良く知られている希薄磁性半導体 $(\text{In},\text{Mn})\text{As}$ や $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$ は、キュリー温度 (T_C) が 50 K²⁾, 110 K³⁾ であり、室温には達していない。最近では、室温応用への関心から $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_2$ ⁴⁾,

$(\text{Zn},\text{Co})\text{O}$ ⁵⁾, $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}$ ⁶⁾, $(\text{Ga},\text{Cr})\text{N}$ ⁷⁾ など、 T_C が室温を超える磁性半導体材料が報告されているが、強磁性の起源がキャリアによるものなのか、磁性クラスターの析出^{8),9)}によるものなのかは目下議論中である。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の非常に有望な材料でもある。

しかしながら、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チャネル層の膜厚を薄くしたほうが変調効率は大きい。通常 Mn 酸化物薄膜や、希薄磁性半導体を薄くすると強磁性転移温度が下がるか、消失する^{10)~14)}。これでは、たとえその効率が大きくともデバイス動作が室温で起こることは本質的に困難である。そこで、本研究において、強磁性体 $(\text{La},\text{Ba})\text{MnO}_3$ 薄膜を薄くすると強磁性転移温度が上昇し、5 nm の極薄膜でさえ、室温に強磁性状態を保つことを見出したことを報告する^{15)~18)}。

さらに、この $(\text{La},\text{Ba})\text{MnO}_3$ 極薄膜 (6 nm – 7 nm) を用いて、強誘電体ゲート絶縁膜/強磁性体 $(\text{La},\text{Ba})\text{MnO}_3$ の MIS 型電界効果トランジスタを作製した。また、本研究では強誘電体ゲート絶縁膜を用いることによって残留分極を利用した磁性状態のメモリが出来る可能性があることから、この残留分極を利用した電界効果により室温での金属-絶縁体転移温度の変調を試み、その電気伝導特性を系統的に評価した。

2. 実験方法

$\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に、パルスレーザデポジション法 (ArF エキシマ: $\lambda = 193 \text{ nm}$) を用いて、 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.20$) 薄膜、及び $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3 / \text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.10, x = 0.15$) 電界効果トランジスタを作製した。 SrTiO_3 基板は、表面平坦性を得るために、 $\text{NH}_4\text{-HF}$ ($\text{pH} = 5.0$) 緩衝溶液を用いてエッチング処理を行った^{19), 20)}。LBMO 薄膜の成膜は、基板温度 630 °C, NO_2 ガス圧 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 条件下で行い、その後、酸素雰囲気中、大気圧で 750 °C, 10 時間、アニール処理をした。 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 単層膜の実験においては、400 nm から 5 nm の膜厚制御した薄膜を作製した。また $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3 / \text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 電界効果トランジスタについては、Fig. 3 (a) にその構造を示す。

SrTiO₃(001)基板上に La_{1-x}Ba_xMnO₃ チャンネルを作製し、その上に強誘電体 PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ ゲート絶縁膜を作製した。PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ 薄膜は、基板温度 620 °C、酸素ガス圧 6 Pa の条件下で成膜を行い、膜厚は、300 nm とした。また、チャンネルサイズは 500 μm × 200 μm とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ 薄膜における T_C の膜厚依存性

Fig. 1(a) に La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ 薄膜 (12 nm) 表面の原子間力顕微鏡像を示す。原子レベルで平坦な表面テラスは、およそ 150 nm の幅であり、ステップ高さは La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ の 1 単位格子に相当するおよそ 0.4 nm である。また、Fig. 1(b) の断面 TEM 像から、明瞭に基板と薄膜の界面が確認でき、他の相もなく、完全なエピタキシャル薄膜が形成していることがわかる。

Fig. 2 に 400 nm から 5 nm の La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ 薄膜のキュリー温度 (T_C) と膜厚の関係を示す。T_C は dM/dT が最大になる点と定義した。400 nm の薄膜ではバルクとほぼ一致した 270 K の T_C を示し、薄膜を薄くしてい

Fig. 1 Substrate and film images
(a) AFM image of epitaxial La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ thin film on SrTiO₃ (001) substrate. The average height is 0.44 nm, almost corresponding to one La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ unit cell, and the rms roughness is 0.14 nm.
(b) Cross-section transmission electron microscopy (TEM) image of film and substrate. The arrow indicates the film-substrate interface.

Fig. 2 Thickness dependence of T_C in LBMO films.

Fig. 3 (a) Schematic representation of device configuration.

(b) Thickness dependence of ratio of channel resistivity (ρ_{sd}) change.

Fig. 4 (a) Bias voltage dependence of ferroelectric polarization of the PZT layer.

(b) Gate voltage dependence of LBMO channel resistance (R_{sd})

くと、T_Cは上昇し、20 nm の薄膜で最大 310 K の T_Cを示す。この薄膜を薄くすることによる T_Cの上昇は La_{1-x}Ba_xMnO₃ 薄膜のドーピング量 $x = 0.05$ から $x = 0.20$ にわたって観測されている¹⁶⁾。また、膜厚 20 nm 以下では T_Cは徐々に減少するものの、5 nm の薄膜においても室温付近の 290 K で T_Cが観測されている。次に、室温動作のデバイス応用への可能性から La_{1-x}Ba_xMnO₃ 薄膜を用いて、我々は、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、電界効果によって室温で金属・絶縁体転移温度を変調させる室温動作デバイスのデモンストレーションを行った。

3.2 La_{1-x}Ba_xMnO₃ を用いた電界効果トランジスタ (FET)

はじめに、デバイスの効率を最大限引出すために、電界効果によるチャンネル抵抗変化の膜厚依存性を調べた。用いた試料は、La_{0.90}Ba_{0.10}MnO₃ チャンネルの FET である。また、電界効果によるチャンネル抵抗変化の評価は、強誘電体 PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ 膜の残留分極のみで行い、ゲート絶縁層部は開回路で室温において測定した。Fig. 3 (b) に示すように電界効果による抵抗率の変化は、6 nm 付近で最大を示す。6 nm 以下での効率の減少は、SrTiO₃ 基板との界面に広がった電気伝導的に不活性な、いわゆるデットレイヤー^{12), 13)}に起因していると推測できる。その場合、チャンネル層は完全に絶縁体化していた。以上のように、我々は、La_{0.9}Ba_{0.1}MnO₃ チャンネル層を最も効率が得られる 6 nm に

Fig. 5 Temperature dependence of channel resistivity with differences of ferroelectric polarity for (a) $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_3$ and (b) $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ channel layers.

Fig. 6 Ferroelectric remnant polarization dependence of the change of T_P versus $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ channel layers. Inset shows the ferroelectric remnant polarization dependence of the change of resistance for $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ channel layers. The slope degrees and correlation coefficients given by method of the least squares are 0.126% $\text{cm}^2/\mu\text{C}$ and 0.353 for the $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_3$ channel layer, and 0.0740% $\text{cm}^2/\mu\text{C}$ and 0.705 in the $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ channel layer, respectively.

膜厚を固定して実験を行った。Fig. 4 (a) に強誘電体 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ゲート層における分極のバイアス電圧依存性を示す。典型的な強誘電体ヒステリシス曲線が確認できる。また、このときのチャネル抵抗のゲート電圧依存性を Fig. 4 (b) に示す。チャネル抵抗の変化曲線は、明らかに強誘電体 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ のヒステリシス曲線を反映した形になっている。これは、半導体的描像で考えられる。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、400 K から 10 K にわたり観測されている。

次に、 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ チャネルのドーピング量 $x = 0.10$ と $x = 0.15$ における、抵抗率の温度依存性を Fig. 5 の (a) と (b)

に示す。強誘電体界面の残留分極方向により、抵抗率の変化ばかりではなく、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、 $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_3$ チャネルの場合、残留分極 $\pm 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、237.0 K から 242.0 K へ 5.0 K 変化したことを確認した。また、 $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ チャネルの場合、残留分極 $\pm 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、 T_P が 280.5 K から 283.0 K 変化した。重要なことは、金属-絶縁体転移は、二重交換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。

我々は、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 (Fig. 6)。 T_P の変化幅は残留分極値に比例していることがわかる。この結果を検証するために、残留分極値による抵抗率変化の割合 ($\Delta R/R$) を Fig. 6 の挿入図に示す。ここで、我々は、キャリア移動度は一定で、電界効果によるキャリア濃度の変化によってのみ抵抗率が変化するという単純なモデルにより解析を行った。この場合、抵抗率とキャリア濃度の関係は、 $\Delta R/R = \Delta n/n$ である。ここで、 ΔR は電界効果による抵抗率の変化量を示し、 Δn は $\Delta n = Pr/ed$ (Pr : 残留分極値、 d : チャネル層の厚さ) として表され、電界効果によって蓄積されたキャリアの量である。また、 R と n はそれぞれ界面負に分極している場合のチャネル抵抗値、 Ba^{2+} イオン添加によるキャリア濃度である。Fig. 6 の挿入図にある点線は、最小二乗法から求めた。また、点のばらつきは、試料のちがい (チャネル層の出来具合や界面状態) に起因していると考えられる。その傾きは、 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ チャネル層の異なるドーピング量 $x = 0.10$ と $x = 0.15$ における電界効果による抵抗変化の効率を示し、単位残留分極あたりの抵抗変化率は、 $x = 0.10$ においてはおよそ 0.126 % と $x = 0.15$ では、0.074 % であることがわかる。 $x = 0.10$ における変調効率は $x = 0.15$ の 1.7 倍であり、この値は、ほぼ Ba^{2+} イオンのドーピング量 x の違いにおける比とほぼ等しい。これは、電界効果による電気伝導の変化が単純に、キャリア数の変化にのみによって生じていることを意味していると考えられる。一方で、 $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ を用いた電界効果トランジスタで、T. Wu 等は、電界効果によって T_P が変化することなく抵抗率の大きな変化のみを観測している²¹⁾。この解釈として、 $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ の狭いバンド幅に由来する金属的な領域と絶縁的な領域の相分離によって生じる不均一性によるものとしており、電界効果によって、各々の金属領域が繋がった結果、大きな抵抗変化が生じたと報告しており、前述した単純なキャリア量の変化のみで抵抗率が変化した描像は成り立たない。この場合、 T_P の変調は確認されていない。今回、我々がチャネルに用いた $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ は比較的広いバンド幅を持つため、不均質な電荷相分離は生じにくいと考えられる。その結果、電界効果によって、ある程度の均質な電気的変調が起こる。Fig. 6 の挿入図にあるような残留分極に対して、直線的な抵抗

変化を示すことは、上述の描像を示唆している。重要なことは、このようなチャネル層全体の均質的なキャリア変調が起これば、キャリア量の変化に比例して、二重交換相互作用が増強することであり、それは、同時に T_C の変調も起こっていると考えられる。

また、実際の T_P と T_C の温度差は、単層膜で評価したところ、 T_P は T_C の 10 K から 20 K 高温で現れることがわかっていて、今後の発展として、デバイスの本質を見極めるためにも、電界効果によって T_C が変化することを直接調べる必要がある。

4. まとめ

今回、我々は、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に 400 nm から 5 nm の $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 薄膜を作製し、膜厚を薄くしていくと T_C が 270 K から 310 K まで上昇していくことを見出した。この結果を利用して、 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3 / \text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.10, x = 0.15$) 電界効果トランジスタを作製し、室温での電界効果による T_P 変調を試みた。変化幅は $\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_3$ チャネルの場合、残留分極 $\pm 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、237.0 K から 242.0 K へ 5.0 K 変化したことを確認した。また、 $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ チャネルの場合、残留分極 $\pm 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、 T_P が 280.5 K から 283.0 K 変化した。本研究において見出されたキャリア変調による T_P の変化は二重交換モデルにおいて、強磁性転移温度の変調を起こっている可能性を示唆するものである。

謝辞：本研究は科学技術振興機構さきがけ研究、住友財団、徳山科学技術振興財団、稲森財団により助成を受けて実施された。ここに深謝致します。

文 献

- 1) H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Oietl, Y. Ohno and K. Ohtani: *Nature* **408**, 944 (2000).
- 2) H. Munekeata, H. ohno, S. von Molnar, A Segmuller, L. L. Chang and L. Esaki: *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989).
- 3) H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto and Y. Lye: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
- 4) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara and H. Koinuma: *Science* **291**, 854 (2001).
- 5) K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
- 6) S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, H. Hori: *J. Crystal Growth* **237-239**, 1358 (2002).
- 7) M. Hashimoto, Y.-K. Zhou, M. Kanamura and H. Asahi: *Solid State Commun.* **122**, 37 (2002).
- 8) D. H. Kim, J. S. Yang, K. W. Lee, S. D. Bu, T. W. Hoh,

S.-J. Oh, Y.-W. Kim, J.-S. Chung, H. Tanaka, H. Y. Lee and T. Kawai: *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2421 (2002).

9) K. Ando: *Appl. Phys. Lett.* **82**, 100 (2003).

10) R. A. Rao, D. Lavric, T. K. Nath, C. B. Eom, L. Wu and F. Tsui: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3294 (1998).

11) R. B. Praus, B. Leibold, G. M. Gross, H.-U. Habermeier: *Appl. Surf. Sci.* **138-139**, 40-43 (1999).

12) J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao and C. B. Eom: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3017 (1999).

13) M. Bibes, M.-J. Casanove, Ll. Balcells, S. Valencia, B. Martínez, J.-C. Ousset and J. Fontcuberta: *Appl. Surf. Sci.* **188**, 202 (2002).

14) T. Hayashi, M. Tanaka, K. Seto, T. Nishinaga, H. Shimada and K. Ando: *J. Appl. Phys.* **83**, 6551 (1998).

15) T. Kanki, H. Tanaka, and T. Kawai: *Solid State Commun.* **114**, 267 (2000).

16) T. Kanki, H. Tanaka, and T. Kawai: *Phys. Rev. B* **64**, 224418 (2001).

17) J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J. -H. Choi, and T. Kawai: *Phys. Rev. B* **64**, 184404 (2001).

18) T. Kanki, R.-W. Li, Y. Naitoh, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1184 (2003).

19) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma: *Science* **266**, 1540 (1994).

20) G. Koster, G. Rijnders, D. H. A. Blank and H. Rogalla: *Physica C* **339**, 215-230 (2000).

21) T. Wu, S. B. Ogale, J. E. Garrison, B. Nagaraj, Amlan Biswas, Z. Chen, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, and Millis: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5998 (2001).

2003 年 10 月 24 日受理, 2004 年 1 月 15 日採録