

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-54949

(P2017-54949A)

(43) 公開日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 29/82 (2006.01)	H O 1 L 29/82 Z	4 M 1 1 9
H O 1 L 43/08 (2006.01)	H O 1 L 43/08 Z	5 F 0 9 2
H O 1 L 21/8246 (2006.01)	H O 1 L 27/10 4 4 7	
H O 1 L 27/105 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 38 O L (全 16 頁)

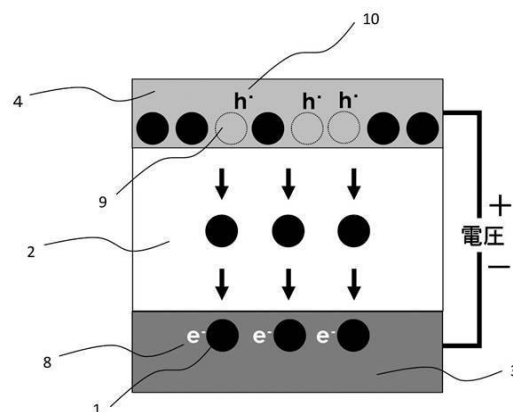
(21) 出願番号	特願2015-178256 (P2015-178256)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成27年9月10日 (2015. 9. 10)		国立研究開発法人物質・材料研究機構
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1
		(72) 発明者	寺部 一弥
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
			研究開発法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	土屋 敬志
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
			研究開発法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	青野 正和
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
			研究開発法人物質・材料研究機構内
		Fターム(参考)	4M119 AA17 BB01 CC05 DD02
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 固体電気化学反応による磁気特性制御構造及び方法並びに変磁気抵抗型電気素子

(57) 【要約】

【課題】 ハーフメタル材料の磁気特性を外部から動的に制御するための構造、及びこれを利用したトンネル磁気抵抗デバイスを提供する。

【解決手段】 ハーフメタル強磁性体に電子を注入すると、この材料中の総スピンの数が変化して磁気特性の変化が起こる。具体的にはハーフメタル強磁性体層とイオン（例えば Li^+ ）伝導媒体層とイオン供給源となる電極をこの順で積層し、電極側に正電圧を印加すると、イオン（ここでは正イオン）が強磁性層に注入され、これと同時に電子の注入も起こる。この電子注入によってハーフメタル磁性体層に上述の磁気特性の変化が引き起こされる。また、絶縁体層を挟んだ2枚のハーフメタル強磁性体層の間のトンネル磁気抵抗を制御することで、トンネル磁気抵抗素子を構成できる。



【選択図】 図3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン伝導体層と、
前記イオン伝導体層を挟む強磁性体電極層と、
イオン供給電極層と
を設けた磁気特性制御構造。

【請求項 2】

前記強磁性体電極層と前記イオン供給電極層との間に電圧を印加することによって、前記イオン伝導体層内のイオンが前記強磁性体電極層に移動する、請求項 1 に記載の磁気特性制御構造。

10

【請求項 3】

前記イオンの前記強磁性体電極層への移動によって前記強磁性体電極層内に電子及び正孔が生成されることによって前記強磁性体電極層の磁気特性に変化が与えられる、請求項 2 に記載の磁気特性制御構造。

【請求項 4】

前記イオンの前記強磁性体電極層への移動によって前記強磁性体電極層内に電子及び正孔が生成され、それに伴って前記強磁性体電極層の磁気特性に変化が与えられる、請求項 1 から 3 の何れかに記載の磁気特性制御構造。

【請求項 5】

前記イオン伝導体層は酸素欠陥を有する金属酸化物、可動イオンを有する高分子化合物及びハロゲン化物からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 1 から 4 の何れかに記載の磁気特性制御構造。

20

【請求項 6】

前記金属酸化物はケイ酸リチウム (Li_4SiO_4)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、ゲルマン酸リチウム (Li_4GeO_4)、及びリチウムジルコネート (Li_4ZrO_4) からなる群から選択された少なくとも一つである、請求項 5 に記載の磁気特性制御構造。

【請求項 7】

前記高分子化合物はポリエチレンオキシドである、請求項 5 に記載の磁気特性制御構造。

30

【請求項 8】

前記ハロゲン化物はヨウ化リチウム (LiI) 及び臭化リチウム (LiBr) からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 5 に記載の磁気特性制御構造。

【請求項 9】

前記強磁性体電極層はマグネタイト (Fe_3O_4)、酸化クロム (CrO_2)、ランタンストロンチウムマンガネート ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 1 から 8 の何れかに記載の磁気特性制御構造。

【請求項 10】

前記イオン供給電極層はリチウム、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガ酸リチウム (LiMn_2O_4)、及びクロム酸リチウム (LiCrO_2) からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 1 から 9 の何れかに記載の磁気特性制御構造。

40

【請求項 11】

請求項 1 から 10 の何れかに記載の磁気特性制御構造を含む電子装置。

【請求項 12】

イオン伝導体層と、
前記イオン伝導体層を挟む強磁性体電極層と、
前記強磁性体電極層の前記イオン伝導体層と反対側に置かれたイオン供給電極層と
を設け、

前記強磁性体電極層と前記イオン供給電極層との間に電圧を印加して、前記イオン伝導体層内のイオンを前記第 1 の強磁性体電極層に移動させ、

50

前記イオンの前記第 1 の強磁性体電極層への移動によって前記第 1 の強磁性体電極層内に電子及び正孔を生成することによって前記強磁性体電極層の磁気特性に変化を与える、磁気特性制御方法。

【請求項 1 3】

前記イオンの前記強磁性体電極層への移動によって前記強磁性体電極層内に電子及び正孔が生成され、それに伴って前記強磁性体電極層の磁気特性に変化が与えられる、請求項 1 2 に記載の磁気特性制御方法。

【請求項 1 4】

前記イオン伝導体層は酸素欠陥を有する金属酸化物、可動イオンを有する高分子化合物及びハロゲン化物からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 1 2 または 1 3 に記載の磁気特性制御方法。

【請求項 1 5】

前記金属酸化物はケイ酸リチウム (Li_4SiO_4)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、ゲルマン酸リチウム (Li_4GeO_4)、及びリチウムジルコネート (Li_4ZrO_4) からなる群から選択された少なくとも一つである、請求項 1 4 に記載の磁気特性制御方法。

【請求項 1 6】

前記高分子化合物はポリエチレンオキシドである、請求項 1 4 に記載の磁気特性制御方法。

【請求項 1 7】

前記ハロゲン化物はヨウ化リチウム (LiI) 及び臭化リチウム (LiBr) からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 1 4 に記載の磁気特性制御方法。

【請求項 1 8】

前記強磁性体電極層はマグネタイト (Fe_3O_4)、酸化クロム (CrO_2)、ランタンストロンチウムマンガネート ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 1 2 から 1 7 の何れかに記載の磁気特性制御方法。

【請求項 1 9】

前記イオン供給電極層はリチウム、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガニ酸リチウム (LiMn_2O_4)、及びクロム酸リチウム (LiCrO_2) からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 1 2 から 1 8 の何れかに記載の磁気特性制御方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 2 から 1 9 の何れかに記載の磁気特性制御方法を使用する電子装置。

【請求項 2 1】

絶縁層を挟む第 1 及び第 2 の強磁性体電極層と、
イオン供給電極層と、

前記第 1 の強磁性体電極層と前記イオン供給電極層との間に挟まれたイオンが伝導できるイオン伝導体層と
を設けた可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 2 2】

前記イオン伝導体層が前記第 1 の強磁性電極層と前記第 2 の強磁性電極層の両方に接する、請求項 2 1 に記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 2 3】

前記第 2 の強磁性体電極層の前記絶縁層と反対側に基板を設けた、請求項 2 1 に記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 2 4】

前記第 2 の強磁性体電極層と基板との間に反強磁性体層を設けた請求項 2 2 に記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 2 5】

前記第 1 の強磁性体電極層と前記イオン供給電極層との間に電圧を印加することによ

10

20

30

40

50

て、前記イオン伝導体層内のイオンが前記第 1 の強磁性体電極層に移動する、請求項 2 1 から 2 4 の何れかに記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 2 6】

前記イオンの前記第 1 の強磁性体電極層への移動によって前記第 1 の強磁性体電極層内に電子及び正孔が生成され、それに伴って前記第 1 の強磁性体電極層の磁気特性に変化が与えられる、請求項 2 1 から 2 5 の何れかに記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 2 7】

前記磁気特性の変化によって前記絶縁層内を流れる電流に変化が与えられる、請求項 2 1 から 2 6 の何れかに記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 2 8】

前記イオン伝導体層は酸素欠陥を有する金属酸化物、可動イオンを有する高分子化合物及びハロゲン化物からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 2 1 から 2 7 の何れかに記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 2 9】

前記金属酸化物はケイ酸リチウム (Li_4SiO_4)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、ゲルマン酸リチウム (Li_4GeO_4)、及びリチウムジルコネート (Li_4ZrO_4) からなる群から選択された少なくとも一つである、請求項 2 8 に記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 3 0】

前記高分子化合物はポリエチレンオキシドである、請求項 2 8 に記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 3 1】

前記ハロゲン化物はヨウ化リチウム (LiI) 及び臭化リチウム (LiBr) からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 2 8 に記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 3 2】

前記第 1 及び第 2 の強磁性体電極層はマグネタイト (Fe_3O_4)、酸化クロム (CrO_2)、ランタンストロンチウムマンガネート ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 2 1 から 3 1 の何れかに記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 3 3】

前記絶縁層は酸化マグネシウム (MgO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、ヘマタイト (Fe_2O_3) からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 2 1 から 3 2 の何れかに記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 3 4】

前記イオン供給電極層はリチウム、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、及びクロム酸リチウム (LiCrO_2) からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項 2 1 から 3 3 の何れかに記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 3 5】

酸化マグネシウム (MgO)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、及びスピネル (MgAl_2O_4) からなる群から選択された少なくとも一つからなる前記基板を有する請求項 2 2 から 3 4 の何れかに記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 3 6】

前記基板と前記強磁性体電極層の間に反強磁性体層が挿入された、請求項 2 2 から 3 5 の何れかに記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 3 7】

前記反強磁性体層は鉄マンガン (FeMn)、イリジウムマンガン (IrMn)、及びマンガンロジウム ($\text{Mn}_{78}\text{Rh}_{22}$) からなる群から選択された少なくとも一つからなる、請求項 3 6 に記載の可変磁気抵抗型電気素子。

【請求項 3 8】

10

20

30

40

50

請求項 2 1 から 3 7 の何れかに記載の素子を抵抗スイッチまたはメモリ素子の少なくとも一つとして使用した電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン伝導体材料から強磁性体材料への正または負の電荷を有するイオン輸送に伴う固体電気化学反応によって強磁性体の磁気特性を変化させることが可能な磁気特性制御構造及び方法に関するものであり、さらにこれを用いて磁気特性や磁気抵抗を変化させることが可能な可変磁気抵抗型電気素子に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

トンネル磁気接合（第 1 の強磁性体層／絶縁性トンネル障壁層／第 2 の強磁性体層）では絶縁性トンネル障壁層を介するトンネル電流が電気抵抗を支配する。この時、強磁性体層のフェルミ準位近傍の電子はスピン分極している。つまり、フェルミ準位近傍の電子の上向きスピンと下向きスピンの状態密度は異なっている。そのため、トンネル磁気接合において、スピンの向きを保存したまま伝導電子がトンネルする時、第 1 及び第 2 の強磁性体層の磁気特性に依存してトンネル確率が変化する。これがいわゆるトンネル磁気抵抗（Tunnel magnetic resistance、TMR）効果である。また、トンネル障壁層よりも厚い絶縁層を介する磁気接合の場合もやはりスピン依存散乱が起こるため、類似の磁気抵抗効果を示す。これらの磁気接合の抵抗は印加磁場に起因する磁気抵抗効果によって生じるが、この抵抗状態は印加磁場を取り除いても強磁性体層の磁化が維持される限り持続するため、不揮発性を示す。さらに重要な点は P_1 、 P_2 をそれぞれ第 1 及び第 2 の強磁性体層のスピン偏極率とした時、Julliere の式によると $TMR = 2 P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2)$ となり、例えばハーフメタルのようなスピン偏極率が大きい強磁性体を使用すれば ON/OFF 時に高い抵抗比を実現することが期待されることにある（非特許文献 1）。このように TMR は次世代型不揮発メモリとしての高い可能性を有している。

20

【0003】

これまでに、様々なハーフメタル材料を用いた TMR 素子の作製が報告されているが、この値は数 100%～1000% 程度であり、ON/OFF 時の抵抗比に換算すると高く 1 桁程度に留まっている（例えば、非特許文献 2、3、4、5）。こうした ON/OFF 時の抵抗比が低いことの原因としては、前記 Julliere の式から明らかなように P_1 、 P_2 の低下が考えられる。特に室温でも 100% のスピン偏極率を持つハーフメタルでは高い ON/OFF 比が期待されているものの、これを用いた素子でも非常に低い TMR しか得られないことがわかっている（非特許文献 6、7、8、9）。この原因の一つとして、強磁性体層／絶縁性トンネル障壁層界面近傍での強磁性体の酸化によるスピン偏極率低下の可能性が指摘されている（非特許文献 7、10）。

30

【0004】

スピン偏極率の低下の問題について、これまでに強磁性体層／絶縁性トンネル障壁層界面におけるミスマッチの低減、成膜プロセスでの強磁性体層の酸化抑制、水素終端化等による解決が図られてきたが、TMR 及び ON/OFF 時の抵抗比は依然として低く、顕著な改善は得られていない（非特許文献 6、9、11）。また、新たな強磁性体層の磁気特性制御法として、イオン伝導体材料から強磁性体材料へのイオンの輸送とそれに伴う電子または正孔濃度の変調を用いて磁気特性を変化させるという手法も考えられるが、これまでは液体の電解質溶液を用いた検討しかされておらず、従来の固体型電磁気デバイスへの混載は困難であった（非特許文献 12）。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

本発明の課題は、固体であるイオン伝導体材料から強磁性体材料への正または負の電荷を有するイオン輸送とそれに伴う電子または正孔濃度の変調を用いて電磁気特性を変化させ、TMRを含む磁気抵抗効果の増大によりON/OFF時に高い抵抗比の性能を示す可変磁気抵抗型電気素子を供給することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一側面によれば、イオン伝導体層と、前記イオン伝導体層を挟む強磁性体電極層と、イオン供給電極層とを設けた磁気特性制御構造が与えられる。

ここで、前記強磁性体電極層と前記イオン供給電極層との間に電圧を印加することによって、前記イオン伝導体層内のイオンが前記強磁性体電極層に移動してよい。

また、前記イオンの前記強磁性体電極層への移動によって前記強磁性体電極層内に電子及び正孔が生成されることによって前記強磁性体電極層の磁気特性に変化が与えられてよい。

また、前記イオンの前記強磁性体電極層への移動によって前記強磁性体電極層内に電子及び正孔が生成され、それに伴って前記強磁性体電極層の磁気特性に変化が与えられてよい。

また、前記イオン伝導体層は酸素欠陥を有する金属酸化物、可動イオンを有する高分子化合物及びハロゲン化物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、前記金属酸化物はケイ酸リチウム (Li_4SiO_4)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、ゲルマン酸リチウム (Li_4GeO_4)、及びリチウムジルコネート (Li_4ZrO_4) からなる群から選択された少なくとも一つであってよい。

また、前記高分子化合物はポリエチレンオキシドであってよい。

また、前記ハロゲン化物はヨウ化リチウム (LiI) 及び臭化リチウム (LiBr) からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、前記強磁性体電極層はマグネタイト (Fe_3O_4)、酸化クロム (CrO_2)、ランタンストロンチウムマンガネート ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、前記イオン供給電極層はリチウム、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガニ酸リチウム (LiMn_2O_4)、及びクロム酸リチウム (LiCrO_2) からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

本発明の他の側面によれば、上記何れかの磁気特性制御構造を含む電子装置が与えられる。

本発明の更に他の側面によれば、イオン伝導体層と、前記イオン伝導体層を挟む強磁性体電極層と、前記強磁性体電極層の前記イオン伝導体層と反対側に置かれたイオン供給電極層とを設け、前記強磁性体電極層と前記イオン供給電極層との間に電圧を印加して、前記イオン伝導体層内のイオンを前記第1の強磁性体電極層に移動させ、前記イオンの前記第1の強磁性体電極層への移動によって前記第1の強磁性体電極層内に電子及び正孔を生成することによって前記強磁性体電極層の磁気特性に変化を与える、磁気特性制御方法が与えられる。

ここで、前記イオンの前記強磁性体電極層への移動によって前記強磁性体電極層内に電子及び正孔が生成され、それに伴って前記強磁性体電極層の磁気特性に変化が与えられてよい。

また、前記イオン伝導体層は酸素欠陥を有する金属酸化物、可動イオンを有する高分子化合物及びハロゲン化物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、前記金属酸化物はケイ酸リチウム (Li_4SiO_4)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、ゲルマン酸リチウム (Li_4GeO_4)、及びリチウムジルコネート (Li_4ZrO_4) からなる群から選択された少なくとも一つであってよい。

また、前記高分子化合物はポリエチレンオキシドであってよい。

また、前記ハロゲン化物はヨウ化リチウム (LiI) 及び臭化リチウム (LiBr) からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、前記強磁性体電極層はマグネタイト (Fe_3O_4)、酸化クロム (CrO_2)、ランタンストロンチウムマンガネート ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、前記イオン供給電極層はリチウム、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガ酸リチウム (LiMn_2O_4)、及びクロム酸リチウム (LiCrO_2) からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

本発明の更に他の側面によれば、上記何れかの磁気特性制御方法を使用する電子装置が与えられる。

本発明の更に他の側面によれば、絶縁層を挟む第1及び第2の強磁性体電極層と、イオン供給電極層と、前記第1の強磁性体電極層と前記イオン供給電極層との間に挟まれたイオンが伝導できるイオン伝導体層とを設けた可変磁気抵抗型電気素子が与えられる。

ここで、前記イオン伝導体層が前記第1の強磁性電極層と前記第2の強磁性電極層の両方に接してよい。

また、前記第2の強磁性体電極層の前記絶縁層と反対側に基板を設けてよい。

また、前記第2の強磁性体電極層と基板との間に反強磁性体層を設けてよい。

また、前記第1の強磁性体電極層と前記イオン供給電極層との間に電圧を印加することによって、前記イオン伝導体層内のイオンが前記第1の強磁性体電極層に移動してよい。

また、前記イオンの前記第1の強磁性体電極層への移動によって前記第1の強磁性体電極層内に電子及び正孔が生成され、それに伴って前記第1の強磁性体電極層の磁気特性に変化が与えられてよい。

また、前記磁気特性の変化によって前記絶縁層内を流れる電流に変化が与えられてよい。

また、前記イオン伝導体層は酸素欠陥を有する金属酸化物、可動イオンを有する高分子化合物及びハロゲン化物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、前記金属酸化物はケイ酸リチウム (Li_4SiO_4)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、ゲルマン酸リチウム (Li_4GeO_4)、及びリチウムジルコネート (Li_4ZrO_4) からなる群から選択された少なくとも一つであってよい。

また、前記高分子化合物はポリエチレンオキシドであってよい。

また、前記ハロゲン化物はヨウ化リチウム (LiI) 及び臭化リチウム (LiBr) からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、前記第1及び第2の強磁性体電極層はマグネタイト (Fe_3O_4)、酸化クロム (CrO_2)、ランタンストロンチウムマンガネート ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、前記絶縁層は酸化マグネシウム (MgO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、ヘマタイト (Fe_2O_3) からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、前記イオン供給電極層はリチウム、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガ酸リチウム (LiMn_2O_4)、及びクロム酸リチウム (LiCrO_2) からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

また、酸化マグネシウム (MgO)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、及びスピネル (MgAl_2O_4) からなる群から選択された少なくとも一つからなる前記基板を有してよい。

また、前記基板と前記強磁性体電極層の間に反強磁性体層が挿入されてよい。

また、前記反強磁性体層は鉄マンガン (FeMn)、イリジウムマンガン (IrMn)、及びマンガンロジウム ($\text{Mn}_{7.8}\text{Rh}_{2.2}$) からなる群から選択された少なくとも一つからなるとよい。

本発明の更に他の側面によれば、上記何れかの素子を抵抗スイッチまたはメモリ素子の少なくとも一つとして使用した電子装置が与えられる。

【発明の効果】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明によれば、強磁性体電極層とイオン供給電極層への電圧印加によって強磁性体電極層にイオンが挿入され、その効果により強磁性体電極層の電磁気特性を制御することが可能である。さらに、この手法を利用した可変磁気抵抗型電気素子を用いれば、イオン挿入により磁気抵抗効果を増大させて、ON/OFF時に高い抵抗比を得ることが可能である。しかも、従来の電子素子との混載が容易な全固体型素子構造であり、耐久性に優れて雰囲気の影響が少ない素子の実現出来るようになる。また、液体の電解質溶液を使用しないことにより低温や高温での電解質溶液の凍結や蒸発・沸騰等の問題がないため、広い温度領域で動作させる場合に有利である。

【図面の簡単な説明】

【0008】

10

【図1】本発明の一態様にかかる磁気特性制御構造の模式図。

【図2】本発明の可変磁気抵抗型電気素子の模式図。

【図3】正の電荷を有するイオン伝導体材料を用いた場合、イオンの移動によって動的に引き起こされるイオン挿入を利用した磁気特性制御構造の動作原理を示す図。

【図4】正の電荷を有するイオン伝導体材料を用いた場合、イオンの移動によって動的に引き起こされるイオン挿入を利用した可変磁気抵抗型電気素子の動作原理を示す図。

【図5】イオンの移動によって動的に引き起こされるイオン挿入を利用した可変磁気抵抗型電気素子の動作原理を示す図。

【図6】本発明の磁気特性制御構造の一実施例における酸化マグネシウム基板、マグネタイトとケイ酸リチウムとの界面の透過電子顕微鏡写真を示す図。

20

【図7】本発明の磁気特性制御構造の実施例における様々な電圧印加条件でのマグネタイトの磁化-磁場曲線を示す図。磁化は規格化して示している。

【図8】本発明の磁気特性制御構造の実施例における最大磁化の電圧依存性を示す図。

【図9】発明の可変磁気抵抗型電気素子における様々な電圧印加条件での磁気抵抗-磁場曲線を示す図。

【図10】本発明の可変磁気抵抗型電気素子の実施例における磁気抵抗の電圧依存性を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0009】

30

[素子の構造]

本発明の一態様によれば、2端子の電極構造を有する磁気特性制御構造が与えられ、この制御構造により磁気特性制御方法が実現される。図1に概念図で示すように、この磁気特性制御構造は、イオン1が移動出来るイオン伝導体2を強磁性体電極層3とイオン供給電極層4で挟んだ積層構造を有する。強磁性体電極層3は図示しない基板上に形成されたものであって良い。

【0010】

また、本発明の他の態様によれば、上述の磁気構造特性制御構造をその一部として利用した、3端子の電極構造を有する可変磁気抵抗型電気素子が与えられる。この可変磁気抵抗型電気素子では、図2に概念図で示すように、イオン1が移動出来るイオン伝導体2、第1の強磁性体電極層5と絶縁層6を第2の強磁性体電極層7とイオン供給電極層4で挟んだ積層構造によって形成する。この素子では、磁気抵抗効果によって第1の強磁性体電極層5と第2の強磁性体電極層7の間の絶縁層6に流れる電流を制御することができる。ここでも、第2の強磁性体電極層7は図示しない基板上に形成されたものであって良い。

40

【0011】

なお、図1及び以降の概念図は本発明の態様に係る磁気特性制御構造及び可変磁気抵抗型電気素子の構造あるいはその特性を調べるために作成した2端子、3端子素子の構造を概念的に示すものであるため、実際の構造がこれらの図に示す構造と完全に相似形となることが必要とされるわけではないし、またこれらの図には明示されていない要素を追加し、及び／または同等な別の要素で置換することもできる。

【0012】

50

イオン伝導体材料としては、例えば、正の電荷を有するリチウムイオンが移動するケイ酸リチウム (Li_4SiO_4) を用いることができる。このイオン伝導体の厚さは $10 \sim 1000 \text{ nm}$ 程度が好ましく、特に $100 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲が好ましい。イオン伝導体材料としてはケイ酸リチウム以外も使用可能であり、具体的には、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、ゲルマン酸リチウム (Li_4GeO_4)、リチウムジルコネート (Li_4ZrO_4) 等の金属酸化物を使用できる。また、イオン伝導体には金属酸化物以外に各種の添加物を加えることもできる。また、イオン伝導体材料としては他に高分子化合物やハロゲン化物も使用可能である。

【0013】

イオン供給電極層材料としては例えばリチウム、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、クロム酸リチウム (LiCrO_2) を使用できる。

【0014】

強磁性体電極層 (図2における第1及び第2の強磁性体電極層も含む) の材料としては、例えばマグネタイト (Fe_3O_4) を使用できる。マグネタイト (Fe_3O_4) は室温付近においても高いスピン偏極率が予想されている (非特許文献13)。これ以外にも例えば酸化クロム (CrO_2)、ランタンストロンチウムマンガネート ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) の少なくとも一つからなる材料等の強磁性体も使用可能である。強磁性体電極層の厚さは例えば 10 nm とすることができるが、 $5 \sim 200 \text{ nm}$ 程度の範囲が好ましい。

【0015】

図1の強磁性体電極層あるいは図2の第2の強磁性体電極層の下に設けることができる図示しない基板の材料としては、酸化マグネシウム (MgO)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、スピネル (MgAl_2O_4) の少なくとも一つからなる材料等であって良い。また、基板とその上の強磁性体電極層あるいは第2の強磁性体電極層との間に、例えば鉄マンガン (FeMn)、イリジウムマンガン (IrMn)、マンガンロジウム ($\text{Mn}_{78}\text{Rh}_{22}$) の少なくとも一つからなる反強磁性体層を挿入してもよい。

【0016】

絶縁層の材料としては、例えばヘマタイト (Fe_2O_3) を使用できる。ヘマタイト (Fe_2O_3) は高い抵抗率を有しており、絶縁層として良好に機能する。これ以外にも酸化マグネシウム (MgO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) の少なくとも一つからなる材料等の高抵抗な酸化物を用いることが出来る。絶縁層の厚さは $1 \sim 10 \text{ nm}$ 程度の範囲が好ましい。

【0017】

[磁気特性制御構造の動作]

図3を参照しながら、強磁性体層、イオン伝導体及びイオン供給電極層を使用した場合の本発明の一態様の動的に設定可能な磁気特性制御構造の動作を説明する。ここでは、便宜上、正の電荷を有するイオンが伝導するイオン伝導体を用いた場合を示す。図3では、図1に示す2端子の磁気特性制御構造において、強磁性電極層3とリチウムイオン供給電極層4との間に電圧を印加することによって、電磁気特性が制御されることを示している。

【0018】

図3に示す本構造の作成時状態では、イオン伝導体2内にイオン1が均一に分布している。次に、この作成時状態の素子の強磁性電極層3とイオン供給電極層4との間に、イオン供給電極層4を正の極性とした電圧 (以下、 V_{3-4} で示す) を印加すると、イオン伝導体2内の正の電荷を有するイオン1は、強磁性電極層3とイオン伝導体2の界面 (以下、強磁性電極層側界面と称する。また、イオン供給電極層4とイオン伝導体2の界面をイオン供給電極層側界面と称する) 付近に移動し、強磁性電極層3に挿入される。この V_{3-4} はイオン伝導体におけるイオン伝導度によって変化するが、実用性を考慮すれば $0.5 \text{ V} \sim 10 \text{ V}$ 程度が好ましく、より好ましくは $1 \sim 2 \text{ V}$ 程度、特に 2 V 程度が好ましい。

印加時間は1ナノ秒～1000秒程度が好ましい。正の電荷のイオン挿入により、当該強磁性電極層3には負の電荷 e^- （負の極性の伝導キャリア8）が蓄積される。この負の電荷 e^- は強磁性体中の多数スピン、あるいは少数スピンを担う電子数を変化させるため総スピン数が増加し、磁気特性の変化が得られる。一方、対向するイオン供給電極層4においては正の電荷のイオン1が減少して、負の電荷のイオン空孔9が残される。そのため、イオン供給電極層4には正の電荷 h^+ （正の極性の伝導キャリア10）が蓄積される。

【0019】

本素子では、強磁性電極層3内に挿入するリチウムイオン1の量を V_{3-4} で制御することにより負の電荷 e^- （負の極性の伝導キャリア8）量を制御する。この変化によって総スピン数が増加し、磁気特性を制御することが可能になる。

10

【0020】

〔可変磁気抵抗型電気素子の動作〕

図4を参照しながら、強磁性体層、イオン伝導体及びイオン供給電極層を使用した場合の本発明の一態様の動的に設定可能な可変磁気抵抗型電気素子の動作を説明する。ここでは、便宜上、正の電荷を有するイオンが伝導するイオン伝導体を用いた場合を示す。もちろん、負の電荷を有するイオンが伝導するイオン伝導体を使用してもよい。図4には、図2に示す3端子素子の構造において、イオン供給電極層4と第1の強磁性電極層5の間に電圧（ V_{4-5} で示す）を印加することにより絶縁層6の抵抗を制御できることを示す。さらに、絶縁層6の抵抗は、第1の強磁性電極層5と第2の強磁性電極層7との間に電圧（ V_{5-7} で示す）を印加することによって測定できる

20

【0021】

図4に示す素子の作成時状態では、図2に示す様に、イオン伝導体2内にイオン1が均一に分布している。次に、この作成時状態の素子のイオン供給電極層4と第1の強磁性電極層5との間に、イオン供給電極層4を正の極性とした V_{4-5} を印加すると、イオン伝導体2内の正の電荷を有するイオン1は、第1の強磁性電極層側界面付近に移動し、第1の強磁性電極層5に挿入される。この動作のために必要とされる V_{4-5} はイオン伝導体におけるイオン伝導度によって変化するが、実用性を考慮すれば0.5V～10V程度が好ましく、より好ましくは1～2V程度、特に2V程度が好ましい。印加時間は1ナノ秒～1000秒程度が好ましい。正の極性のイオンの挿入により、当該第1の強磁性電極層5には負の電荷 e^- （負の極性の伝導キャリア8）が蓄積される。この負の電荷 e^- は強磁性体中の多数スピン、あるいは少数スピンを担う電子数を変化させるため総スピン数が増加し、磁気特性の変化が得られる。このとき、第1の強磁性体電極層5のスピン偏極率に依存する第1の強磁性電極層5と第2の強磁性電極層7との間に流れる電流11を変化させることができる。一方、対向するイオン供給電極層4においては正の極性のイオン1が減少して、負の極性のイオン空孔9が残される。そのため、イオン供給電極層4には正の電荷 h^+ （正の極性の伝導キャリア10）が蓄積される。

30

【0022】

本素子では、第1の強磁性電極層5に挿入するイオン1の量を第1の強磁性電極層5とイオン供給電極層4との間に印加する V_{4-5} を制御することにより制御可能である。更には、図5に示すような、第1の強磁性体層5だけではなく第2の強磁性体層もイオン伝導体層2に接触する構造を用いることにより、第1の強磁性電極層5及び第2の強磁性電極層7のイオン注入量を V_{4-5} 及び V_{5-7} を制御することによりそれぞれ制御することができる。すなわち、第1の強磁性電極層5及び第2の強磁性電極層7の負の電荷 e^- （負の極性の伝導キャリア8）量をそれぞれ制御することができる。この制御によって2つの強磁性電極層の総スピン数がそれぞれ変化することによって、電流11をより精密に制御することができるようになる。

40

【0023】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、当然のこととして、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲のみにより規定されるものであることに注意されたい。

50

【実施例】

【0024】

[実施例1]

図3に示した2端子型構造の素子を作成し、その強磁性電極層3に電圧を印加した時の磁気特性の変化を測定した。この素子は、強磁性電極層3としてマグネタイトを用い、イオン伝導体2としてケイ酸リチウムを用いた。ここでは、固体内を伝導するイオン1は正の電荷を有するリチウムイオンである。また、リチウムイオン供給電極層4としてコバルト酸リチウムを用いた。公知のRFスパッタ法及びパルスレーザーデポジション法を用いて、図1に示した2端子構造を(100)方位の酸化マグネシウム単結晶基板(図示せず; 図1中では強磁性電極層3の下に存在する)上に $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{LiCoO}_2$ の順で積層することで、この素子を作成した。 Li_4SiO_4 の厚さは700nmであった。作成した素子の透過電子顕微鏡写真を図6に示す。マグネタイト(Fe_3O_4)は酸化マグネシウム基板上にエピタキシャル成長している。細孔等の欠陥は認められず、機械的にも強度が高いものであった。

10

【0025】

磁気カー効果によって測定した様々な電圧印加条件での磁化-磁場曲線を図7に示す。ここでの電圧とはリチウムイオン供給電極層4に対する強磁性電極層3の電圧(V_{3-4})を指す。0Vの状態では強磁性的ヒステリシス曲線を示したが、印加する正電圧を徐々に増加させ、強磁性体電極層に挿入されるリチウムイオンの量が増加するにつれて磁化が減少していく挙動が認められた。なお、数100Oe以内で認められる小さなループ構造はバックグラウンドである。

20

【0026】

図7より見積もられた各 V_{3-4} での最大磁化の電圧依存性を図8に示す。 V_{3-4} に対して磁化が可逆的に変化する2Vまでの電圧範囲では、磁化は約64%まで減少した。マグネタイトにおいては $\text{Fe}3d$ 電子が磁気特性を決定している。多数スピン、少数スピンはそれぞれアップスピン、ダウンスピンであり、四面体Aサイトに位置する Fe^{3+} イオンはダウンスピンのみ、八面体Bサイトに位置する Fe^{3+} サイトはアップスピンのみの $\text{Fe}3d$ 電子を5個ずつ有する。一方、八面体Bサイトに位置する Fe^{2+} サイトはアップスピンの $\text{Fe}3d$ 電子を5個に加え、ダウンスピンの $\text{Fe}3d$ 電子を1個有する。図7及び8で認められる磁化の減少は八面体Bサイトにおけるダウンスピン(少数スピン)の $\text{Fe}3d$ 電子の増加に対応している。さらに大きな電圧の印加では磁化は不可逆な変化を示すが、4Vの印加で約7%まで減少した。これは常磁性体である $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_3\text{O}_4$ への相変態に対応している(非特許文献12)。一方で、フェルミ準位近傍の伝導キャリアは八面体Bサイトにおけるダウンスピン(少数スピン)の $\text{Fe}3d$ 電子により構成されているため、伝導キャリアの増加はスピン偏極率の増加に繋がる。

30

【0027】

[実施例2]

図4に示した3端子型素子を作成し、イオン供給電極層4と第1の強磁性体電極層5との間に電圧(V_{4-5})を印加した時の磁気抵抗の変化を測定した。この素子は、第1の強磁性体電極層5及び第2の強磁性体電極層7としてマグネタイトを用い、イオン伝導体2としてケイ酸リチウムを用いた。また、イオン供給電極層4としてコバルト酸リチウムを用いた。ここでは、固体内を伝導するイオン1は正の電荷を有するリチウムイオンである。絶縁層としてヘマタイト(Fe_2O_3)を用いた。公知のRFスパッタ法及びパルスレーザーデポジション法を用いて、(100)方位の酸化マグネシウム単結晶基板上に $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{LiCoO}_2$ の順で積層することで、この3端子型素子を作成した。 Li_4SiO_4 の厚さは700nmであった。

40

【0028】

直流測定によって測定した様々な電圧印加条件での磁気抵抗-磁場曲線を図9に示す。ここでの電圧とはリチウムイオン供給電極層4に対する第1の強磁性体電極層5の電圧(

50

V_{4-5})を指す。いずれの条件においても磁場が大きくなるに従って抵抗が低くなっていく。これは、絶縁層を挟んだマグネタイト層（第1の強磁性体電極層5及び第2の強磁性体電極層7）において磁化が揃うことによる電流の透過確率の増加に対応している。 V_{4-5} を0 Vから徐々に増加させ、第1の強磁性体電極層5に挿入されるリチウムイオンの量が増加するにつれて磁気抵抗－磁場曲線が変化する挙動が認められた。

【0029】

図9より得られた各 V_{4-5} における最大磁化の電圧依存性を図10に示す。 V_{4-5} が0 Vから1.5 Vまでは磁気抵抗は増加したが、2 V以上では逆に減少へと転じた。これは1.5 Vまでのリチウムイオン挿入量及びそれに対応する e^- の増加量ではスピン偏極率が増加するものの、2 V以上ではスピン偏極率が逆に減少することに対応している。

10

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明によれば、全固体型の素子でありながら、局所的なイオン移動を利用して強磁性体にイオン挿入及び電子または正孔の注入を行い、磁気特性及び磁気抵抗を可変することが可能になる。この電磁気特性制御構造及び可変磁気抵抗素子はスイッチ素子やメモリ素子としての応用が可能であり、従来よりも高いON/OFF性能を得られるため、産業上大いに利用されることが期待される。

20

【符号の説明】

【0031】

- 1：固体内を伝導するイオン（正または負の電荷を有する）
- 2：イオン伝導体層
- 3：強磁性体電極層
- 4：イオン供給電極層
- 5：第1の強磁性体電極層
- 6：絶縁層
- 7：第2の強磁性体電極層
- 8：負の極性の伝導キャリア
- 9：イオン空孔
- 10：正の極性の伝導キャリア
- 11：電流

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0032】

【非特許文献1】M. Julliere, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).

【非特許文献2】S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, K. Ando, Nat. Mat. 3, 868-871 (2004).

40

【非特許文献3】S. S. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, S.-H. Yang, Nat. Mat. 3, 862-867 (2004).

【非特許文献4】D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki, K. Ando, Appl. Phys. Lett. 86, 092502 (2005).

【非特許文献5】T. Graf, C. Felser, S. Parkin, Progress in Solid State Chem. 39, 1-50 (2011).

【非特許文献6】T. Kiyomura, Y. Maruo, M. Gomi, J. Appl. Phys. 88, 4768-4771 (2000).

【非特許文献7】A. M. Bataille, A. Tagliaferri, S. Gota, C. de Nadai, J.-B. Mous

50

sy, M.-J. Guittet, K. Bouzehouane, F. Petroff, M. Gautier-Soyer, N. B. Brookes, Phys. Rev. B 73, 172201 (2006).

【非特許文献 8】D. Gilks, L. Lari, Z. Cai, O. Cespedes, A. Gerber, S. Thompson, K. Ziemer, V. K. Lazarov, J. Appl. Phys. 113, 17B107 (2013).

【非特許文献 9】T. Nagahama, Y. Matsuda, K. Tate, T. Kawai, N. Takahashi, S. Hiratani, Y. Watanabe, T. Yanase, T. Shimada, Appl. Phys. Lett. 105, 102410 (2014).

【非特許文献 10】T. Kado, Appl. Phys. Lett. 92, 092502 (2008).

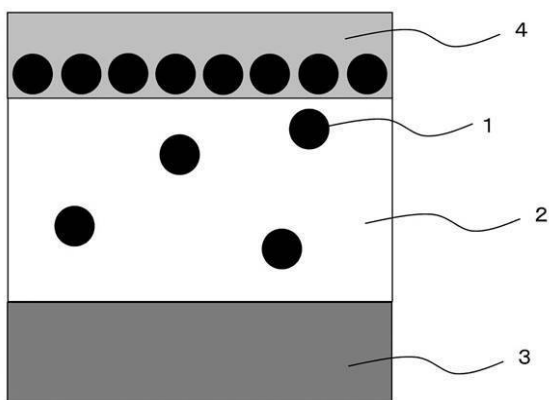
【非特許文献 11】M. Kurahashi, X. Sun, Y. Yamauchi, Phys. Rev. B, 81, 193402 (2010).

【非特許文献 12】M.M. Thackey, W.I.F. David, J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull. 17, 785-793(1982).

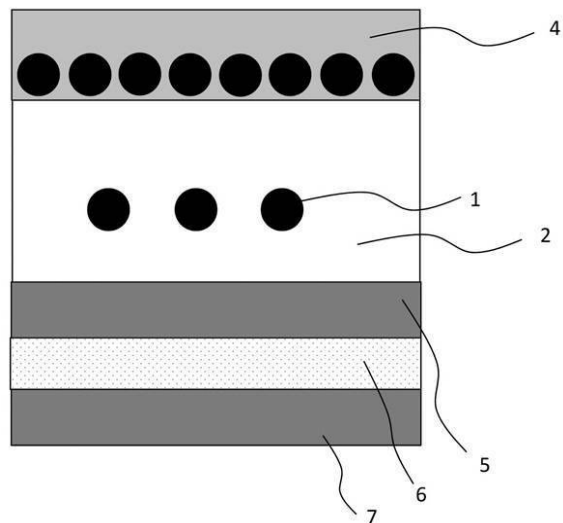
【非特許文献 13】A. Yanase and K. Siratori, J. Phys. Soc. Jpn. 53, 312-317 (1984).

10

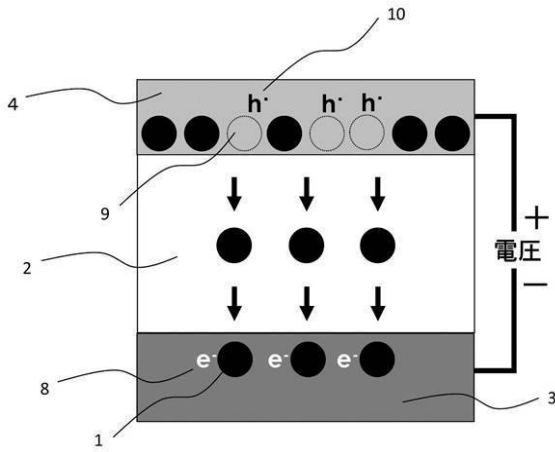
【図 1】



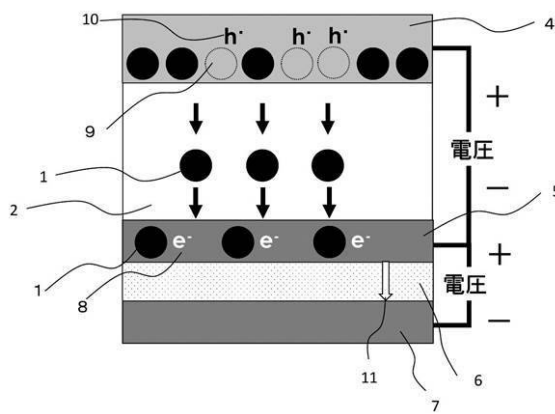
【図 2】



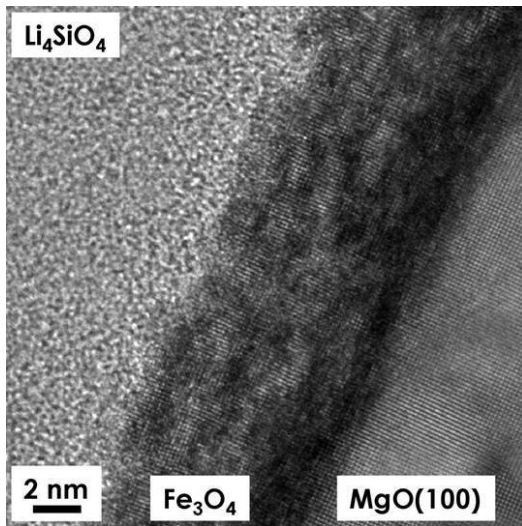
【図 3】



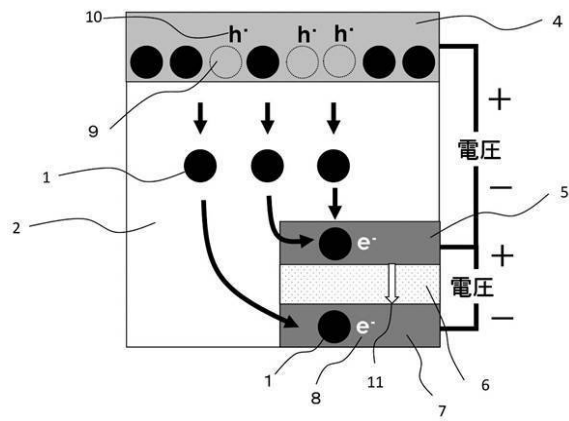
【図 4】



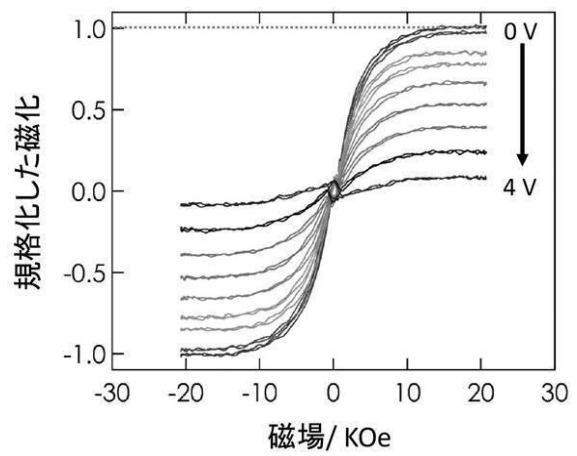
【図 6】



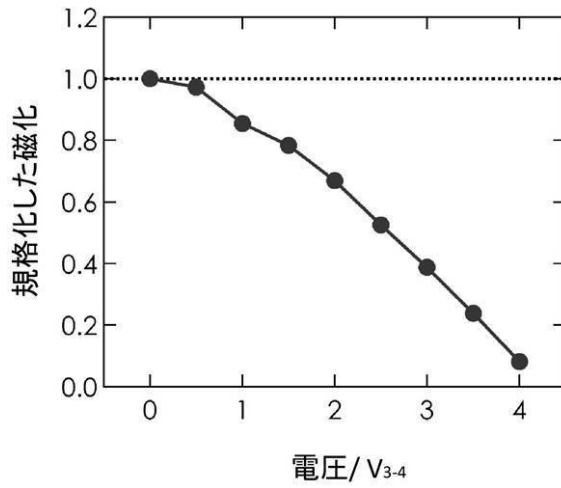
【図 5】



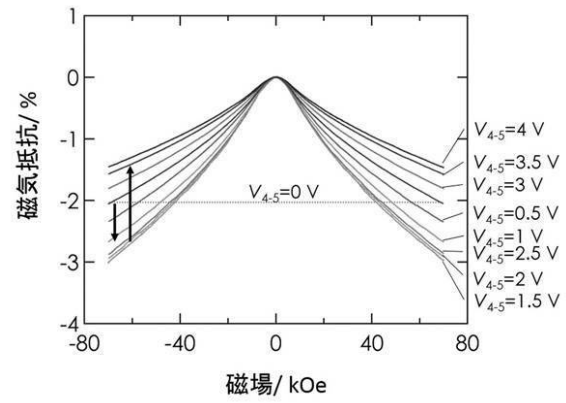
【図 7】



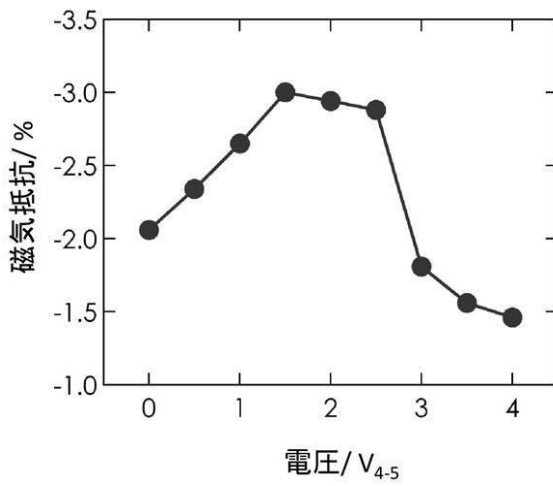
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F092 AA02 AB06 AC12 AC21 AC25 AD24 BB05 BB17 BB25 BB34
BB35 BB36 BB45 BD06 BD13 BD14 BD16