

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760557

研究課題名(和文) 強相関酸化物ヘテロ構造の競合性を利用した機能開拓

研究課題名(英文) Development of novel functionalities using phase competitions in correlated-electron-oxide heterostructures

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・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：00415762

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：「強相関モット転移」、すなわち通常の半導体とは全く異なる動作原理で発現するスイッチング現象と、強誘電体の複合により不揮発デバイス機能を開拓した。特に、新しい強相関酸化物(モット転移を示す物質)と強誘電体を組み合わせたトランジスタにおいて、強相関酸化物としてはこれまでで最大となる不揮発抵抗スイッチング(強誘電電界効果)を発見した。また強相関酸化物/強誘電体間の界面原子配列に着目することにより、その動作原理を解明した。

研究成果の概要(英文)：We developed non-volatile device functionalities by combining ferroelectricity with Mott transition, which occurs in correlated-electron oxides by novel mechanisms that cannot be expected in conventional semiconductors. Particularly, we found a nonvolatile resistive switching in a transistor structure consisting of a novel correlated oxide with a Mott transition and a newly-found ferroelectric. The observed switching (ferroelectric field effect) was the largest among this compound family. We revealed the mechanism by focusing on an interface atomic structure between the correlated oxide and ferroelectric.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：強相関酸化物 モット転移 強誘電体 電界効果 界面 ヘテロ接合

1. 研究開始当初の背景

シリコン等の微細化限界が近づく中、新材料をもちいた新原理デバイスの重要性が強く認識されている。スピントロニクス材料はその代表であるが、電流誘起磁化反転技術に代表されるように、大きな消費電力を必要とするなどの課題を有している。このような問題に資する系として、そしてさらに次世代の情報通信デバイスの素子材料として期待されているのが、強相関電子系酸化物である。

強相関電子系は、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基底状態、およびその競合による劇的かつ高速な相転移に特徴付けられるため、全く新しい原理に基づいたデバイス機能開拓が可能である。たとえば、強相関電子系を対象に、デバイスの心臓部である界面の機能をフル活用することができれば、電場制御による金属絶縁体転移・磁性・光物性などのスイッチングが期待できる。

しかしながら、強相関電子系特有の相転移を起こすためには、 10^{14} cm^{-2} 以上という高濃度キャリア注入が必要であることがネックとなっていた。この問題を打破する方法として近年、イオン液体をゲート絶縁体に用いたトランジスタが注目されている。これを強相関物質に適用して高濃度のキャリア注入することにより電界制御による相転移が実現するに至った(参照：発表論文6)。しかし、液体を用いたデバイスは実用化という点で難があり、全固体素子による方法論構築が望まれていた。

2. 研究の目的

強相関ペロブスカイト酸化物薄膜およびそのヘテロ接合界面が有する「複雑多彩な構造・電子の基底状態」と、それらの「相互の競合」を積極的に活用した界面機能開拓を行う。特に強相関酸化物がヘテロ界面を介して別の物質、特に強誘電体から如何なる構造的影響を受けるか、という観点と、原子レベル平坦界面構築技術・微視的/マクロな界面評価手法をベースに、室温電界誘起相転移とそれにとまなう不揮発抵抗スイッチング機能を実現する。さらには、強相関電子系酸化物特有の磁性との結合をも活用することで、電界による磁性制御への展開も視野に入れる。これにより、高速・不揮発・低消費電力を兼ね備えた新原理エレクトロニクスを目指す。そしてこのような強相関酸化物/強誘電体ヘテロ接合の作製技術および界面に対する新たな知見は既存の強誘電デバイス等の機能向上に対しても応用可能であると考えられる。その視点に基づき、さらなるデバイス機能開拓も行う。

3. 研究の方法

(1) 強相関・強誘電 FET の作製

本研究課題の目指す界面電界相制御デバイ

スのプロトタイプとして、強相関酸化物をチャンネルに用い、強誘電体をゲートに用いた電界効果トランジスタ(Field-effect transistor [FET])を設計し、以下のように構成材料を選定した(参照：発表論文4)。

チャンネルとしてもちいた強相関物質は CaMnO_3 である。これは d 電子を有しながら半導体的性質を示すいわゆる“モット絶縁体(Mott Insulator)”である。しかし僅かな電子ドーピングにより金属性および弱強磁性を示す「モット転移」を起こす物質である(参照：発表論文7)。従って電界制御による金属・絶縁体転移、磁性転移を目指すうえで最適な物質であると考えられる。ゲートとしては擬正方晶の BiFeO_3 をもちいた(よく知られた BiFeO_3 は菱面体晶であった擬正方晶はその多形である)。これは高分極を有する新しい強誘電体であって、 CaMnO_3 と格子整合する唯一の強誘電体でもある。様々な膜厚を有する CaMnO_3 の超薄膜と BiFeO_3 薄膜からなるヘテロ接合をパルスレーザ堆積法により系統的に作製した。

電界効果を評価するため、フォトリソグラフィにより試料を幅 10-15 ミクロンのチャンネル状に加工した。ゲート電極は作製せず、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy [AFM])を用い、AFM の探針に直流電圧をかけて走査することにより強誘電体の分極状態を制御した。分極の向きを反転させる前後で強相関酸化物チャンネルの抵抗の温度依存性を測定した。

(2) 強相関・強誘電ヘテロ接合における界面機能開拓

デバイス特性のメカニズム解明を通じて強相関・強誘電ヘテロ界面について知見を得た。具体的には、様々なチャンネル層厚を有する接合を系統的に作製し、強誘電電界効果特性を CaMnO_3 膜厚依存性として解析することにより、強誘電・強相関界面機能の解明を目指した。デバイス特性パラメータとしては特に、室温におけるシート抵抗(Sheet Conductance)およびホール効果に着目した。

また上記以外のヘテロ接合も作製し、比較を行った。具体的には強誘電体(BaTiO_3)、強相関酸化物(LaMnO_3 , SrMnO_3 , SrRuO_3) からなるヘテロ接合も系統的に作製し、その強誘電特性を Piezo-electric Force Microscopy [PFM])により評価した。

(3) 強誘電トンネル接合への展開

強誘電トンネル接合、すなわち強誘電超薄膜をバリア層にもちいたトンネル接合においては、室温において巨大な不揮発抵抗スイッチング現象が観測されており、次世代不揮発メモリのデバイス原理として注目を集めている[H. Yamada et al., ACS nano 7, 5385(2013)]。

本研究課題においては、強相関酸化物が強誘電体との界面においていかなる影響をうけるかという観点から機能開拓をおこなっている。しかし逆に、強誘電体自体も界面の影響を強く受けることが予測され、デバイス機能に反映されると予想される。そこで、本研究課題では、界面機能の制御による将来的なメモリ機能開発とその機能向上をめざし、その作製と評価を行った。

4. 研究成果

(1) BiFeO₃/CaMnO₃ヘテロ接合の開拓と巨大強誘電電界効果の発見

YAlO₃(100)基板上に、BiFeO₃/CaMnO₃ヘテロ構造(2層膜)を作製した。CaMnO₃薄膜作製時は明瞭なRHEED振動が観測され、これにより膜厚を正確に制御することができ、本研究においては膜厚を6, 10, 20, 40層(1層=0.38nm)とした。BiFeO₃の膜厚は35nm(約80層)とした。

このBiFeO₃/CaMnO₃ヘテロ接合におけるBiFeO₃の強誘電性を評価するため、チャンネル状に加工した上でPFM観察をおこなった(図1)。その結果、初期状態(Virgin state)では、BiFeO₃の強誘電分極は一様であり、常に下向き(CaMnO₃の方向)であることが分かった。そこでチャンネルの一部をAFMの探針に-8Vを印加してスキャンしたところ(ポーリング)、分極が上向きへ反転したことを示すPFM位相像が観測された。

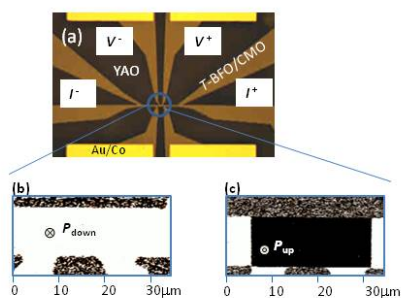


図1 : (a) BiFeO₃/CaMnO₃ヘテロ構造を用いた電界効果トランジスタのデバイスの写真。(b)、(c) : 初期状態および、負電場を印加後のPFM位相像。初期状態では分極は一様に下向きであるが、ポーリング処理により反転したことが分かる。

次に、上・下各分極状態におけるCaMnO₃チャンネルの抵抗を測定した。その結果、下向き(初期状態)の方が低抵抗状態であり、上向きに反転させると不揮発かつ可逆的に高抵抗状態にスイッチすることが分かった。これはBiFeO₃/CaMnO₃ヘテロ接合が強誘電電界効

果を示す証拠である。また、下向きの方が低抵抗状態であることはCaMnO₃が電子ドープ半導体であることと一致する。

抵抗の温度依存性は、ON(低抵抗)状態, OFF(高抵抗)状態ともに、チャンネル膜厚によらず半導体的であった(図2)。抵抗のOFF/ON比は、チャンネル膜厚が20層のとき、室温付近で4であり、温度低下とともに増大し、200Kでは10、130Kでは100に達することを見出した(図2c)。強相関酸化物を用いた強誘電FETは、これまで多くの報告があるが、今回観測されたOFF/ON比はこれまでで最も大きな値である。これはモット絶縁体が、強相関・強誘電FETの高性能化に対して有用であることを初めて実証した結果といえる。ただし、大きな研究目標であった磁性転移の制御を示唆する結果は観測されなかった。これは、想定される磁気相転移が100K程度の低温であり、その温度範囲において金属的伝導をしめすほど電荷が注入されなかったからであると考えられる。

(2) 強誘電体・強相関モット絶縁体ヘテロ接合における強誘電電界効果のメカニズム

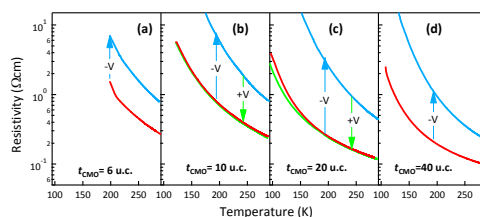


図2 : BiFeO₃/CaMnO₃ヘテロ構造における各CaMnO₃チャンネル抵抗の温度依存性。チャンネル膜厚は6, 10, 20, 40層(それぞれa-dに対応)。線の色は分極状態に対応。赤線: 低抵抗初期状態、このときBiFeO₃分極は下向き。青線: 高抵抗状態、BiFeO₃は負電場印加により上向き分極に反転している。この状態に正電場を印加すると、下向き分極・低抵抗状態に戻る(緑線)。

図3(a)に、200Kおよび室温におけるOFF/ON比のCaMnO₃膜厚依存性をまとめた。通常FET動作においてはチャンネルが薄いほど動作特性が向上する。事実、膜厚が40層のときは、20層に比べOFF/ON比が半減した。しかし、膜厚を10、6層と低下させてもチャンネル抵抗は低下せず、OFF/ON比も低減した。このことから、CaMnO₃のチャンネルの状態は層内を通じて均一ではなく、界面の影響を強く受けていると考えられる。

詳細を解明するため、室温におけるシートコンダクタンスの膜厚依存性を解析した(図3b)。その結果OFF・ON状態とも、単純に膜厚に比例するわけではなく、5-10層を数居値として、それ以上の膜厚で急速に増加するのがわかった。これは、基板とCaMnO₃チャンネル

の間の界面数 nm の範囲で deal layer が形成されていることが原因であると考えられる。

次に、室温におけるホール効果を評価した (図 3c)。CaMnO₃ は n 型と言われているが、本ヘテロ接合における CaMnO₃ のホール係数もすべて負であって、電子がキャリアであることを確認した。また期待通り、OFF, ON 状態とでは電子濃度の変化が起こっていることが分かった (静電キャリアドーピング)。もっとも良い特性を示したチャンネル膜厚 20 層の FET では、キャリア濃度の変化は $6 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ であった。

一方で、もっと意外な結果は、ホール効果の膜厚依存性であった。ON 状態においては、膜厚に強く依存し、薄くなるにしたがって急激にキャリア濃度が増大していることがわかった。ところが OFF 状態においてはキャリア濃度が膜厚にあまり依存せず、CaMnO₃ がもともと有しているキャリア濃度 ($2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) とあまり変わらなかった。この結果は (1) CaMnO₃ チャンネルと強誘電体である BiFeO₃ との間の界面においては、「固定された分極」が強誘電性とは無関係に形成されていること、(2) チャンネルに誘起されるキャリアは、その界面分極と強誘電分極の和ベクトルに相当すること、(3) 固定分極の大きさは強誘電分極と同程度であること、を考慮することにより理解できる。つまり ON 状態では、強誘電分極と界面分極が強め合うため、CaMnO₃ の総キャリア濃度は大きく上昇し、膜厚依存性も大きい。OFF 状態の時は両者が打ち消しあうので、キャリア濃度を低減できず、膜厚依存性も小さくなると考えられる。

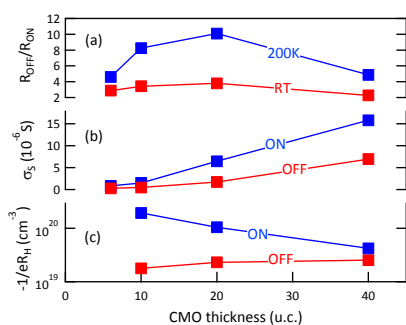


図 3 (a) 200K および室温における抵抗の OFF/ON 比、(b) 室温における OFF・ON 各状態のシートコンダクタンス、および、(c) 室温における OFF・ON 各状態の Hall 係数の CaMnO₃ 膜厚依存性

この界面における固定分極は、強誘電体と強相関酸化物でイオンの価数 (Bi³⁺ と Ca²⁺、または Fe³⁺ と Mn⁴⁺) が一致しないことが原因と考えられる (valence mismatching)。ここで、界面における固定分極の役割をさらに検

討するため、以下の実験を行った。

界面分極の大きさを小さくするためには、強誘電体とチャンネルの強相関物質の価数不連続を無くせばよい。これにより、OFF 状態でのキャリア濃度を著しく低減させることができれば、大きな OFF/ON 比や物性 (磁性など) 制御性を得ることが期待できる。そこで、すべて、2 価および 4 価のカチオンを有するペロブスカイトで接合を設計した。具体的には、強相関チャンネルとして SrRuO₃ ないしは SrMnO₃ の超薄膜 (膜厚 < 5nm) を、強誘電体として BaTiO₃ をもちいたヘテロ接合を作製し、その強誘電性を PFM により評価した。その結果、これらの接合では分極が一方向に固定される傾向があり、図 1 に示したような明確な不揮発性を観測することができなかった (抵抗を不揮発制御できない)。他方で、界面分極が必然的に形成される LaMnO₃ と BaTiO₃ のヘテロ接合では、LaMnO₃ が超薄膜であっても明確な不揮発性が観察された。

以上のことから、界面分極は、OFF 状態において強誘電分極を遮蔽し、不揮発性を安定化するのに寄与しており、この最適化が強相関強誘電 FET の高性能化のためには重要であることを明らかにした。

(3) 強誘電トンネル接合への展開

上記の技術を応用して、下部電極として SrRuO₃・バリア層として BaTiO₃・上部電極として白金を有する「強誘電トンネル接合」を作製した (基板は DyScO₃)。白金電極は電子ビーム蒸着またはアルゴンスパッタにより作製した。得られた金属・強誘電体・酸化物ヘテロ構造は、SiO₂ を層間絶縁膜にもちいて 5 ミクロン程度の大きさの接合に加工し、素子特性を電流・電圧特性により評価した。

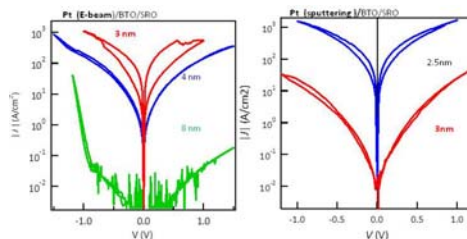


図 4 Pt/BaTiO₃/SrRuO₃ トンネル接合の I-V 特性 白金電極は、電子ビーム蒸着 (左) またはスパッタリング (右) により作製した。数字は BaTiO₃ バリア層の膜厚を表す。

結果を図 4 に示す。白金電極をアルゴンスパッタ蒸着で作製した時は、BaTiO₃ の膜厚に関わらず電流の電圧依存性に明確なヒステリシスが観測されなかった。しかし、白金電極を電子ビーム蒸着で作製したときは、BaTiO₃ の膜厚が 3nm において抵抗スイッチングを観測した。スイッチング電圧は 1V 未満

であり、従来の報告より低い値を示しており、本素子構造が低スイッチング電圧化という点で有望であることを示唆している。

2種類の白金電極の違いを解明するため、走査透過電子顕微鏡・電子エネルギー損失分光(STEM-EELS)の測定による局所的な電子・格子状態評価をおこなった。その結果、電子ビーム蒸着でPt電極を形成したときは、白金近傍のBaTiO₃界面においてTiの電子状態および格子間隔の異常が観測された(図5)。これは白金の融点が高いことから、電子ビームにより熱溶解して生成した白金の分子線は極めて高い熱エネルギーを有し、BaTiO₃表面に酸素欠損などのダメージを与えるからであると考えられる。

本研究で作製したPt/BaTiO₃/SrRuO₃接合のように、単体金属・強誘電体・酸化物電極から形成されるトンネル接合が室温にて良好なスイッチング特性を示すことは既に知られている。しかしそのメカニズムは詳細には分かっていないのが実情である。本研究成果は、電極層と強誘電体バリア層の間に形成される界面層の存在が、強誘電体を用いた抵抗スイッチングにおいて不可欠な役割を果たしていることを示唆している(発表論文1, 5参照)。今後詳細なメカニズム解明し、界面エンジニアリングにより高性能化を実現するに向けて、本研究成果は重要な足がかりになると位置付けられる。

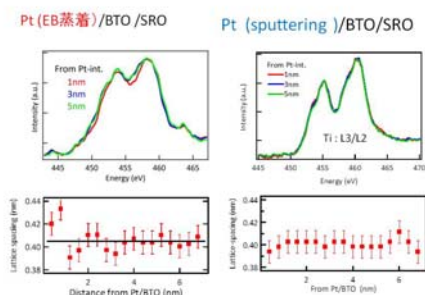


図5 Pt/BaTiO₃(8nm)/SrRuO₃(40nm)接合のSTEM-EELS測定により求めたTiのL3/L2 EELSスペクトルと格子間隔の深さ方向プロファイル。白金電極は、電子ビーム蒸着(左)またはスパッタリング(右)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

(1) “Resistive switching characteristics in dielectric/ferroelectric composite devices improved by post-thermal annealing at relatively low temperature” A. Tsurumaki-Fukuchi, H. Yamada, A. Sawa,

査読有、Appl. Phys. Lett. **104**, pp. 092903, (2014). DOI:10.1063/1.4867260

(2) “Magnetic and electronic properties of (LaMnO₃)₅(SrMnO₃)₅ superlattice”, M. Kubota, H. Yamada, H. Nakao, J. Okamoto, Y. Yamasaki, A. Sawa, Y. Murakami, 査読有、Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FH7 (2014). DOI:10.7567/JJAP.53.05FH07

(3) “Neutron magnetic scattering study in manganite thin film system”, H. Nakao, H. Yamada, K. Iwasa, A. Sawa, T. Sudayama, J. Okamoto, Y. Yamasaki, Y. Murakami, 査読有、Solid State Commun. **185**, pp.18-20 (2014). DOI:10.1016/j.ssc.2014.01.019

(4) “Ferroelectric control of a Mott insulator”, H. Yamada, M. Marinova, P. Altuntas, A. Crassous, L. Begon-Lours, S. Fusil, E. Jacquet, V. Garcia, K. Bouzehoudane, A. Gloter, J.E. Villegas, A. Barthelemy, M. Bibes, 査読有、Scientific Reports **3**, pp.2834 (2013). DOI:10.1038/srep02834

(5) “Resistive switching artificially induced in a dielectric/ferroelectric composite diode”, A. Tsurumaki-Fukuchi, H. Yamada, A. Sawa, 査読有、Appl. Phys. Lett. **103**, pp.152903, (2013). DOI:10.1063/1.4824214

(6) “Electrolyte-Gated SmCoO₃ Thin-Film Transistors Exhibiting Thickness-Dependent Large Switching Ratio at Room Temperature”, P. H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Iwasa, 査読有、Advanced Materials **25**, pp.2158-2161, (2013). DOI:10.1002/adma.201204505

(7) “Phase diagram of strained Ca_{1-x}Ce_xMnO₃ films”, P.-H. Xiang, H. Yamada, A. Sawa, 査読有、J. Appl. Phys. **112**, 113703 (2012). DOI: 10.1063/1.4768198.

[学会発表](計11件)

(1) “強誘電トンネル接合における抵抗スイッチング現象”(招待)、山田 浩之、新世代研究所(ATI)・界面ナノ科学研究会、愛知県蒲郡市、2014/4/11.

(2) “金属/BaTiO₃/酸化物トンネル接合における強誘電抵抗スイッチング”、山田浩之、福地厚、豊崎喜精、石橋章司、澤彰仁、小林正起、中尾裕則、堀場弘司、組頭広志、応用物理学会、青山学院大学(神奈川県相模原市)、2014/3/19.

(3) “Resistive Switching in Ferroelectric Tunnel Junctions”(invited)、H. Yamada, China-Japan-Korea workshop on RRAM and Functional Oxide Workshop, Institute of Micro-Electronics, Chinese Academy of Science (CAS), Beijing, China, 2014/1/16.

(4) “Pt/BaTiO₃/SrRuO₃ 強誘電トンネル接合の作製と評価”、山田浩之、福地厚、豊崎喜精、澤彰仁、応用物理学会、同志社大学(京都府京田辺市) 2013/9/19.

(5) “擬正方晶 BiFeO₃/CaMnO₃ ヘテロ接合における強誘電電界効果”、山田 浩之, P. Altuntas, A. Crassous, E. Jacquet, J.E. Villegas, K. Bouzehouane, M. Bibes, A. Barthélémy、応用物理学会、神奈川工科大(神奈川県厚木市)、2013/3/27.

(6) “BiFeO₃ 強誘電抵抗変化メモリにおける界面電子構造に基づいた動作特性の制御”、福地厚、山田浩之、澤彰仁、応用物理学会、神奈川工科大(神奈川県厚木市)、2012/3/27.

(7) “Ferroelectric Field Effect in Supertetragonal BiFeO₃/CaMnO₃ Heterostructure” , H. Yamada, P. Altuntas, A. Crassous, E. Jacquet, J.E. Villegas, K. Bouzehouane, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Marinova, A. Gloter, K. March, O. Stephan, The 19th international workshop on oxide electronics (Aperdoorn, the Netherlands), 2012/10/2.

(8) “Ferroelectric Tunnel Junction Based on Supertetragonal BiFeO₃” , H. Yamada, V. Garcia, S. Fusil, E. Jacquet, K. Bouzehouane, M. Bibes, A. Barthélémy, The 19th international workshop on oxide electronics (Aperdoorn, the Netherlands), 2012/10/1.

(9) “Impacts of changing in interfacial band structures on ferroelectric resistive switching effect at Schottky-like BiFeO₃ interfaces” , A. Tsurumaki-Fukuchi, H. Yamada, A. Sawa, The 19th international workshop on oxide electronics (Aperdoorn, the Netherlands), 2012/10/1.

(10) “擬正方晶 BiFeO₃/Ca_{1-x}Ce_xMnO₃/YAlO₃ ヘテロ接合の作製とその不揮発デバイス機能” , H. Yamada, V. Garcia, S. Fusil, E. Jacquet, K. Bouzehouane, M. Bibes , A. Barthélémy、応用物理学会、愛媛大(愛媛県松山市)、2012/9/11.

(11) “BiFeO₃ 薄膜を用いた強誘電抵抗変化メモリの動作特性”、福地厚、山田浩之、澤彰仁、応用物理学会、愛媛大(愛媛県松山市)、2012/9/12.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 浩之 (Hiroyuki Yamada)、産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号 : 00415762