

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286055

研究課題名(和文) 強誘電性と導電性の共存を利用した強誘電抵抗スイッチングの物理的機構に関する研究

研究課題名(英文) Study on ferroelectric resistive switching in ferroelectric tunnel junctions and ferroelectric diodes

研究代表者

澤 彰仁 (Sawa, Akihito)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・副研究部門長

研究者番号：10357171

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,100,000円

研究成果の概要(和文)：抵抗スイッチング現象を示すCo/BaTiO₃/(La,Sr)MnO₃ (Co/BTO/LSMO) 強誘電トンネル接合の電流-電圧特性とその素子面積依存性の測定から、この接合の伝導機構は熱電子放射が支配的であり、抵抗スイッチングは電極と強誘電バリア層の界面全体で発現していることを明らかにした。また、強誘電分極の向きと抵抗状態の関係、抵抗変化比等の特性がBTOバリア層の終端面に依存することを明らかにし、Co/BTO/LSMO接合におけるこのような抵抗スイッチング特性は、界面のdead layer形成がBTOの終端面に依存するという理論予測を取り入れた界面常誘電層モデルで説明できることを示した。

研究成果の概要(英文)：From the I-V characteristics and cell-area dependence of the resistive switching properties in Co/BaTiO₃/(La,Sr)MnO₃ (Co/BTO/LSMO) ferroelectric tunnel junctions (FTJs), we found that the thermionic emission is the dominant transport process in the FTJs and the resistive switching occurs over the entire interface. We also found that the surface termination of the ferroelectric barrier BTO in contact with a metal electrode critically affects the resistive switching properties. These results are explained in terms of the termination dependence of the depolarization field, i.e., the asymmetric potential distribution in FTJ, that is generated by a dead layer and imperfect charge screening at the interfaces.

研究分野：応用物理学，薄膜・表面界面物性

キーワード：表面・界面物性 電子・電気材料 酸化物エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物を金属電極で挟んだキャパシタ構造に、電圧を印加すると抵抗が可逆・不揮発に変化する抵抗スイッチング現象と、この現象を利用した抵抗変化不揮発性メモリ(ReRAM)が、この15年あまり精力的に研究されている。国内外の半導体企業による実用化が進む一方で、抵抗スイッチングは酸素欠陥の電界移動現象や酸化還元反応のように、酸化物スイッチング層の化学的・結晶学的変化をとともなう現象であることが分かり、スイッチング動作の繰り返しによる材料劣化が不可避であり、ReRAMの信頼性には本質的な限界があることが分かってきた。

そのような背景から、近年、ReRAMの信頼性の問題を解決する方法として、酸化還元などの化学変化ではなく、電子的な効果を利用した抵抗スイッチング現象を実現しようとする研究が進められている。これまでに提案された様々な電子的効果に基づく抵抗スイッチング現象のなかで、最も注目されているものの一つが強誘電体の分極反転を利用した強誘電抵抗スイッチング現象である。これまでに、強誘電体の極薄膜をトンネルバリアとして利用する強誘電トンネル接合(Ferroelectric Tunnel Junction: FTJ)や、導電性を有する比較的厚い強誘電体薄膜を用いて作製した強誘電ダイオードなどで強誘電抵抗スイッチング現象が報告されているが、強誘電薄膜または接合素子の伝導パスと伝導機構、抵抗スイッチング現象の発現に不可欠な素子内部の非対称なバンド構造の起源など、その動作機構には未解明の部分が残されている。そのため、今後、強誘電抵抗スイッチング現象の研究の進展と、この現象を用いた不揮発性メモリの開発には、動作機構の全容解明が課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、強誘電抵抗スイッチング現象の動作機構の解明を目的に、導電性強誘電薄膜・接合の伝導パスと伝導機構、抵抗スイッチングの発現に不可欠な素子内部の非対称なバンド構造の起源を明らかにすることを目指す。特に、金属電極と強誘電体の接合界面に形成するデッドレイヤーと呼ばれる界面常誘電層に着目し、界面構造が界面常誘電層の形成に与える影響と、非対称なバンド構造と界面常誘電層の関係を解明する。また、動作機構に基づく素子特性の制御手法を開発し、強誘電抵抗スイッチングの特長を活かした低消費電力メモリ応用の基盤確立を目指す。

3. 研究の方法

(1) 強誘電トンネル接合 (FTJ)

強誘電抵抗スイッチング現象を示す代表的な接合の一つであるFTJを対象として、その伝導パスと伝導機構を明らかにすることを目的に、250 nm ~ 3 μm の異なる素子面

積を持つFTJを作製し、その電流 - 電圧 (I - V) 特性などの輸送特性と、その素子面積依存性を調べた。測定に用いたFTJは、SrTiO₃またはDyScO₃基板上に下部電極の(La,Sr)MnO₃(LSMO)またはSrRuO₃(SRO)と強誘電トンネルバリア層のBaTiO₃(BTO)のエピタキシャル膜をPLD法により作製し、その上にCoまたはPtの上部電極を形成して作製した。BTOトンネルバリア層の強誘電特性はピエゾ応答フォース顕微鏡(PFM)により評価した。

次に、終端面の異なるBTOトンネルバリア層を持つFTJを作製し、金属電極と強誘電トンネルバリア層の接合界面が、デッドレイヤーの形成と、素子内部の非対称なバンド構造の形成に与える影響を調べた。SrTiO₃基板上に下部電極LSMOと強誘電トンネルバリア層BTOのエピタキシャル膜をPLD法により作製し、その上にCoまたはPtの上部電極を形成してFTJを作製した。通常、LSMO膜上に作製したBTO膜はTiO₂が終端面となる。そのため、終端面をBaOに変換する方法として、TiO₂終端BTO膜上へのBaO膜蒸着と純水超音波洗浄を組み合わせた独自技術を開発した。

(2) 強誘電ダイオード

強誘電抵抗スイッチング現象を示すもう一つの代表的な接合である強誘電ダイオードについて、導電性強誘電薄膜の導電性および強誘電性と抵抗スイッチング特性の関係を調べた。導電性強誘電薄膜にはBi³⁺をCa²⁺で置換することによりホール・キャリアをドープしたBi_{1-x}Ca_xFeO₃(BCFO)薄膜を用いた。測定に用いた素子は、SrTiO₃基板上に下部電極SRO薄膜とBCFO薄膜(100~200 nm)をエピタキシャル成長させ、その上に上部電極のPt膜を形成して作製し、 I - V 特性、パルス電圧印加による抵抗スイッチング特性、抵抗保持特性等を測定した。

4. 研究成果

(1) 強誘電トンネル接合

伝導パス・伝導機構

本研究では、まずFTJの I - V 特性の詳細な解析により、強誘電抵抗スイッチングの動作機構解明に不可欠な伝導機構を調べた。その結果、FTJの伝導機構は熱電子放射が支配的であることを明にした。熱電子放射では、高電圧領域($V > 3k_B T$; k_B はボルツマン定数、 T は温度)において I と V の間に、 $\ln(I) \propto V^{0.5}$ の関係が成り立つことが知られている。図1は、Co/BTO/LSMO-FTJの低抵抗状態(LRS)と高抵抗状態(HRS)の I - V 特性を、縦軸を $\ln(I)$ 、横軸を $V^{0.5}$ としてプロットしたものである。このFTJのBTOバリア層の厚さは8ユニットセル(u.c.)、約3.2 nmである。高電圧領域で $\ln(I) \propto V^{0.5}$ の関係が見られ、熱電子放射が支配的であることが分かる。

また、本研究では、Co/BTO/LSMO-FTJのLRSとHRSの抵抗値が、FTJの素子面積(250

nm ~ 1 μm)の逆数に比例することを確認した。この結果から、フィラメント伝導を示す通常の ReRAM と異なり、FTJ の伝導パスは素子全体であり、抵抗スイッチングは接合界面全体 (または素子全体) で起きていることが分かった。

これまでの研究では、数桁にわたる大きな抵抗スイッチングは 2 nm 以上の強誘電バリア層を有する FTJ で観測されることが多く、その動作機構は主に直接トンネルを伝導機構としたモデルで議論されてきた。しかし、バリア層が 2 nm 以上の場合、直接トンネルによる伝導は困難であることから、異なる伝導機構を考慮したモデルの必要性が指摘されていた。伝導機構と伝導パスを解明した本研究成果は、強誘電抵抗スイッチングの動作機構の新たなモデルを考える上で重要な知見を与えるものである。

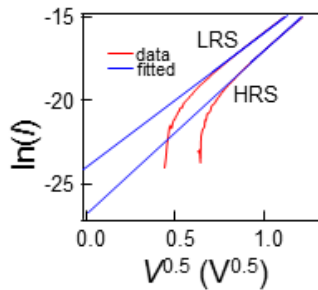


図 1 : Co/BTO/LSMO-FTJ の $\ln(I)-V^{0.5}$ 特性。

界面エンジニアリングによる特性制御

図 2 は、Co/BTO/SRO と Co/BTO/LSMO-FTJ の $I-V$ 特性である。SRO エピタキシャル膜は SrO 層が終端面となるため、図 2 に示すように、その上の BTO 膜は終端面が BaO 層になる (“A 終端”)。一方、LSMO エピタキシャル膜は MnO_2 層が終端面となるため、その上の BTO 膜も TiO_2 層が終端面となる (“B 終端”)。図 2 に示すように、 $I-V$ 特性に観測される抵抗スイッチングに起因するヒステリシスの方向は、Co/BTO(A)/SRO-FTJ では “8 の字” であり、これは分極が上向きの際に HRS、下向きの際に LRS になることを示している。一方、Co/BTO(B)/LSMO-FTJ は “逆 8 の字” のヒステリシス特性を示すことから、分極が上向きの際に LRS、下向きの際に HRS になっている。

Co/BTO(A)/SRO と Co/BTO(B)/LSMO-FTJ が上述のような異なる分極の向きと抵抗状態の関係を示す原因として、(i) 下部電極材料の違い (SRO or LSMO)、(ii) BTO バリア層の終端面の違い (BaO 終端 or TiO_2 終端) の 2 つが考えられる。原因を明らかにするため、本研究では、LSMO 電極上に作製した BTO 膜の終端面を TiO_2 から BaO に変換した Co/BTO(A)/LSMO-FTJ を作製し、その $I-V$ 特性に現れるヒステリシス特性を調べた。図 3 (左) は、終端面を変換した BTO バリア層の走査型透過電子顕微鏡像であり、終端面が BaO 層になっていることが分かる。図 3 (右) は、Co/BTO(A)/LSMO-FTJ の $I-V$ 特性であり、

Co/BTO(A)/SRO-FTJ と同じ 8 の字のヒステリシス特性が見られる。この結果から、分極の向きと抵抗状態の関係は Co/BTO 界面における BTO バリア層の終端面に依存することが分かった。また、BaO 終端の割合を変化させた素子の実験から、BaO 終端の割合の増加とともに抵抗変化比が増加することも見出し、BaO 終端の割合が 80% 以上の素子において抵抗変化率 100,000% 以上を得ることに成功した。

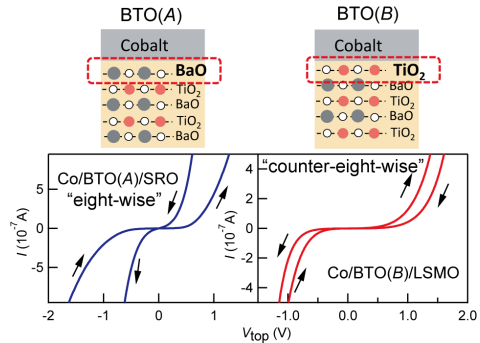


図 2 : Co/BTO(A)/SRO と Co/BTO(B)/LSMO-FTJ の界面構造の模式図と $I-V$ 特性。

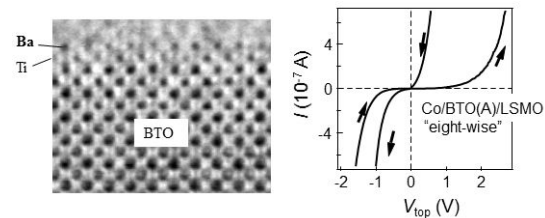


図 3 : 終端面を TiO_2 から BaO に変換した BTO バリア層の走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像と Co/BTO(A)/LSMO-FTJ の $I-V$ 特性。

他グループの第一原理計算により、 TiO_2 終端 (B 終端) の場合には金属/BTO 界面にデッドレイヤーが形成し、一方、BaO 終端 (A 終端) の場合にはデッドレイヤーが形成しないことが理論的に予測されている。図 4 は、この理論予測を取り入れ、Co/BTO 界面にデッドレイヤー (= 常誘電層) が存在しない場合と存在する場合の予想される分極方向に依存した Co/BTO/LSMO-FTJ のバンド構造の模式図である。Co/BTO(A)/LSMO-FTJ では、BTO(A)/LSMO 界面だけにデッドレイヤーが存在し、分極反転によりポテンシャル分布が反転して、実効的なバリア高さが変化する。この実効的なバリア高さの変化により、抵抗スイッチングの発現を説明することができる。一方、Co/BTO(B)/LSMO-FTJ では、Co/BTO(A) と BTO(A)/LSMO の両方の界面にデッドレイヤーが存在する。この場合、分極反転によりポテンシャル分布が変化するものの、2 つ界面のデッドレイヤーによるポテンシャル変化が打ち消しあうため、実効的なバリア高さの変化は小さくなる。そのため、この素子では抵抗スイッチングの抵抗変化が小さく予想され、上述の実験結果を説明することができる。また、Co/BTO(A) 界面

のデッドレイヤーが BTO(A)/LSMO 界面のデッドレイヤーよりも厚いと仮定すると、Co/BTO(A)/LSMO と Co/BTO(B)/LSMO で分極の向きと抵抗状態の関係が入れ替わることが説明できる。

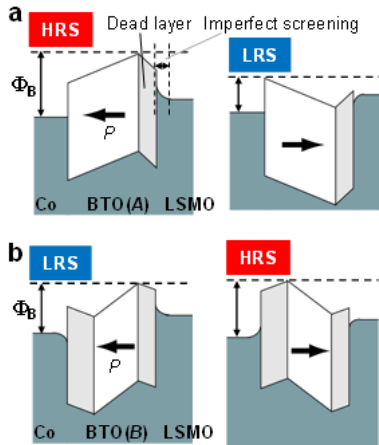


図 4 : BTO バリア層の終端面に依存したデッドレイヤー形成を考慮した場合に予想される Co/BTO(A)/LSMO と Co/BTO(B)/LSMO-FTJ のバンド構造の模式図。矢印は分極 (P) の方向。

上述のように、実験結果は終端面に依存したデッドレイヤー形成を考慮したバンド構造により説明することができる。これは、界面常誘電層が強誘電抵抗スイッチングの発現に不可欠な非対称なバンド構造の形成要因である可能性を示している。また、抵抗変化比等の素子特性の観点では、この実験結果は、界面の構造制御により素子特性を制御できることを示している。今後、界面に着目した研究を進めることにより、界面エンジニアリングに基づく素子特性の制御手法の開発が期待できる。

(2) 強誘電ダイオード

強誘電ダイオードの伝導機構は、欠陥や元素置換による強誘電体へのキャリアドーピングによるバンド伝導が支配的であると考えられている。一方、キャリアドーピングは強誘電性の不安定化、消失を引き起こすことから、強誘電ダイオードにおける強誘電抵抗スイッチングの発現には、最適なドーピング範囲が存在すると予想される。本研究では、 Bi^{3+} を Ca^{2+} で置換することによりホール・キャリアをドーピングした BCFO 薄膜を用いて、BCFO 薄膜の導電性および強誘電性と強誘電ダイオード (Pt/BCFO/SRO) の抵抗スイッチング特性の関係を評価した。

Ca 置換量 x を 0 ~ 23 at.% の間で変化させた BCFO 薄膜の強誘電性を分極 - 電圧特性と PFM の測定により評価した結果、 $x < 9$ at.% では強誘電性を示し、 $9 \text{ at.\%} < x < 15 \text{ at.\%}$ では強誘電性が不安定化し、 $x > 15 \text{ at.\%}$ では強誘電性が消失することが分かった。次に、Pt/BCFO/SRO 接合の I - V 特性から、導電性と

抵抗スイッチング特性を評価した。図 5 は、異なる Ca 置換量を持った Pt/BCFO/SRO 接合の I - V 特性である。強誘電性を示す $x < 9$ at.% の Ca 置換量の領域では、 $x < 4$ at.% の薄膜は絶縁性が高く、抵抗スイッチングが発現しないが、 $6 \text{ at.\%} < x < 9 \text{ at.\%}$ の薄膜は導電性を有しており、 I - V 特性に抵抗スイッチングの発現を示すヒステリシスと整流性が観測された。一方、強誘電性が消失する $x > 15$ at.% では、抵抗スイッチングは発現しなかった。

さらに、 I - V 測定により、明確な抵抗スイッチングが確認された $x = 6.4 \text{ at.\%}$ 、 8.2 at.\% 、 9.0 at.\% の接合について、パルス電圧印加による抵抗スイッチング特性と抵抗 (データ) 保持特性 (retention) を評価した結果、 x の増加とともに保持特性が悪くなることが分かった。この結果は、 x の増加による強誘電性の不安定化と関係していると考えられる。

以上の結果から、強誘電ダイオードにおける強誘電抵抗スイッチングの発現には、強誘電性と導電性の共存が不可欠であり、BCFO の場合、Ca 置換量 $6 \text{ at.\%} < x < 9 \text{ at.\%}$ が抵抗スイッチングの発現する共存領域であることが分かった。また、実験結果は、応用上重要な保持特性などの素子特性の点で、共存領域においてさらに最適なドーピング範囲が存在することを示している。最適なドーピング範囲は強誘電材料毎に異なると考えられるが、素子応用に向けた材料開発を行う上で、本研究の結果は最適なドーピング範囲の探索指針を与えると考えられる。

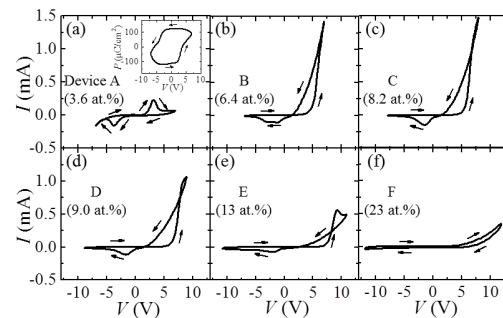


図 5 : 異なる Ca 置換量 x (at.%) を持った Pt/BCFO/SRO 接合の I - V 特性。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

澤 彰仁、福地 厚、Liang Liu、浅沼 周太郎、山田 浩之、“界面抵抗変化型不揮発性メモリ”、応用電子物性分科会誌、20 巻、4 号、143-148 (2014)。

E. Miranda, D. Jimenez, A. Tsurumaki-Fukuchi, J. Blasco, H. Yamada, J. Sune, and A. Sawa, “Modeling of Hysteretic Schottky Diode-Like Conduction in Pt/BiFeO₃/SrRuO₃ Switches”, Applied Physics Letters 105, 082904-1 - 4 (2014).

DOI: 10.1063/1.4894116

L. Liu, A. Tsurumaki-Fukuchi, H. Yamada, and A. Sawa, “Ca doping dependence of resistive switching characteristics in ferroelectric capacitors comprising Ca-doped BiFeO₃”, *Journal of Applied Physics* 118, 204104-1-5 (2015).

DOI: 10.1063/1.4936308

H. Yamada, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Kobayashi, T. Nagai, Y. Toyosaki, H. Kumigashira, and A. Sawa, “Strong Surface-Termination Effect on Electroresistance in Ferroelectric Tunnel Junctions”, *Advanced Functional Materials* 25, 2708–2714 (2015).

DOI: 10.1002/adfm.201500371

H. Yamada, Y. Toyosaki, and A. Sawa, “Coherent Epitaxy of a Ferroelectric Heterostructure on a Trilayered Buffer for Integration into Silicon”, *Advanced Electronic Materials* 2, 1500334-1-6 (2016).

DOI: 10.1002/aelm.201500334

〔学会発表〕(計 13 件)

澤 彰仁、福地 厚、Liang Liu、浅沼 周太郎、山田 浩之、“界面抵抗変化型不揮発性メモリ”、応用物理学会応用電子物性分科会研究例会「次世代不揮発性メモリの最前線」、2014 年 10 月 21 日、首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス (東京都千代田区)

澤 彰仁、福地 厚、山田 浩之、“Characteristics and Mechanism in Interface-Engineered Ferroelectric Resistive Switching Memory”、14th Non-Volatile Memory Technology Symposium、2014 年 10 月 27 日～29 日、済州 (韓国)

山田 浩之、福地 厚、小林 正起、長井 拓郎、豊崎 喜精、組頭 広志、澤 彰仁、“Strong Surface termination effect on electroresistance in ferroelectric tunnel junctions” International Workshop on Oxide Electronics (WOE22)、2015 年 10 月 7 日～9 日、パリ (フランス)

澤 彰仁、福地 厚、豊崎 喜精、山田 浩之、“Impact of Interface Structures on Ferroelectric Resistive Switching Characteristics”、15th Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS 2015)、2015 年 10 月 12 日～14 日、北京 (中国)

澤 彰仁、福地 厚、豊崎 喜精、山田 浩之、“Resistive Switching in Ferroelectric Junctions with Engineered Interfaces”、2015 Materials Research Society Fall Meeting、2015 年 11 月 29 日～12 月 4 日、ボストン (アメリカ)

山田 浩之、福地 厚、小林 正起、長井 拓郎、豊崎 喜精、組頭 広志、澤 彰仁、“強誘電トンネル接合におけるナノスケール界面キャラクタリゼーション”、共用・計測合同シンポジウム 2016「先端

計測の開発と共用のシナジーによるイノベーション」、2016 年 3 月 4 日、(国研)物質・材料研究機構 (茨城県つくば市)

澤 彰仁、福地 厚、豊崎 喜精、山田 浩之、“Nonvolatile resistive switching in interface-engineered ferroelectric junctions”、CIMTEC 2016, 5th International Conference Smart and Multifunctional Materials, Structures and Systems、2016 年 6 月 5 日～9 日、ペルージャ (イタリア)

澤 彰仁、福地 厚、豊崎 喜精、山田 浩之、“Impact of surface termination on resistive switching properties of BaTiO₃-based ferroelectric tunnel junctions”、4th Workshop on Complex Oxides、2016 年 6 月 13 日～17 日、ポルクロール (フランス)

澤 彰仁、山田 浩之、福地 厚、“強誘電トンネル接合の抵抗スイッチング現象と不揮発性メモリ応用”、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 13 日～16 日、金沢大学 (石川県金沢市)

澤 彰仁、山田 浩之、豊崎 喜精、“Ferroelectric Resistive Switching Memories on Silicon”、16th IEEE Non-Volatile Memory Technology Symposium、2016 年 10 月 17 日～19 日、ピッツバーグ (アメリカ)

〔その他〕

ホームページ等

<https://unit.aist.go.jp/esprit/corr-ele/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤 彰仁 (SAWA, Akihito)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・副研究部門長

研究者番号：10357171

(2) 連携研究者

山田 浩之 (YAMADA, Hiroyuki)

国立研究開発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