

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360280

研究課題名（和文） 強相関遷移金属酸化物の酸素欠陥による電子物性変化と電場制御に関する研究

研究課題名（英文） Oxygen vacancy induced changes in electronic properties and electric field control of transport properties in correlated electron oxides

研究代表者

澤 彰仁（SAWA AKIHITO）

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：10357171

研究成果の概要（和文）：

酸素欠陥の電界移動により金属電極と遷移金属酸化物の界面で発現する抵抗スイッチング現象について、Pt/Nb-doped SrTiO₃ 素子における抵抗スイッチング特性の素子面積依存性の実験から、酸素欠陥の電界移動現象は接合の端部で発現していることを明らかにした。強相関酸化物(Nd, Sm)NiO₃をチャンネルにもちいた電界効果素子において、ゲート電圧印加によりチャンネル抵抗が5桁程度変化し、ゲート電圧をゼロに戻しても抵抗変化が保持される不揮発な抵抗変化が発現することを見出した。

研究成果の概要（英文）：

From the cell-area dependence of the resistive switching properties in Pt/Nb-doped SrTiO₃ memory cells, we found that the electromigration of oxygen vacancy occurs mainly at the edge of the memory cell. In order to realize the electric-field control of transport properties of correlated electron oxides, we fabricated an electric field transistor consisting of (Nd, Sm)NiO₃ for the channel. The (Nd, Sm)NiO₃-channel FET showed a nonvolatile and large resistance change of five orders of magnitude.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2011年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2012年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

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：表面・界面、強相関エレクトロニクス、セラミックス

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導体の発見以降、輸送特性や磁気特性の劇的な変化を伴う強相関遷移金属酸化物の電子相転移現象が精力的に研究されてきた。その多くは元素置換によりキャリア濃度とバンド幅を変化させた際に、それに伴

う輸送特性、磁気特性の変化と電子状態の関係から電子相転移の起源を明らかにしようと言うものであった。一方で、強相関遷移金属酸化物中の酸素欠陥も、キャリア濃度や結晶構造を変化させ、それにより電子状態も変化することが知られており、近年、この現象

がデバイス応用の分野で注目されている。具体的には、遷移金属酸化物を金属電極で挟んだキャパシタンス型 2 端子素子に、電場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が発現することが発見され、国内外の半導体メーカーにより、この現象を利用した不揮発性メモリ (ReRAM) の研究開発が精力的に進められている。

これまで我々は、Mn 酸化物など強相関遷移金属酸化物を対象に、この抵抗スイッチング現象のメカニズムについて研究を行ってきた。その結果、強相関遷移金属酸化物の抵抗スイッチング現象は、酸化物と金属電極の界面の数ナノメートルの領域で発現しており、界面近傍の酸素欠陥密度の変化が抵抗状態を決定している要因であることを明らかにしてきた。我々の研究に加え、多くの研究グループの精力的な研究により、酸素欠陥量の局所的変化による遷移金属酸化物の電子状態変化が、抵抗スイッチング現象のメカニズムに関与していることが明らかになってきている。しかし、メカニズムのさらなる理解のためには、酸素欠陥の密度変化による強相関遷移金属酸化物の電子構造の変化、輸送特性などの物性の変化について系統的な理解が必要となってきた。また、酸素欠陥を基盤とする抵抗スイッチング素子では、材料の化学的な変質が必然的に発生してしまうため、信頼性の問題が懸念され、この問題の解決法としては、化学的な変化を伴わない電子的な機構に基づいた抵抗スイッチングを実現するが期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、強相関遷移金属酸化物中の酸素欠陥の特性を理解することを目的に、酸素欠陥の生成およびその密度変化による強相関遷移金属酸化物の電子状態変化と、電場印加による強相関遷移金属酸化物中の酸素欠陥の移動機構の詳細を明らかにする。得られた知見を基に、電場印加による酸素欠陥の電気化学的移動現象を利用して強相関遷移金属酸化物の界面電子状態を制御し、電場により強相関遷移金属酸化物の輸送特性を大きく変調することを目指す。また、デバイス応用上の課題となっている信頼性の問題を解決するため、酸素欠陥の電界移動に変わる新しい原理、特に電子的な機構による抵抗スイッチング現象の実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) Pt/Nb:SrTiO₃ 抵抗スイッチング素子

①酸素欠陥電界移動現象の発現場所の特

酸素欠陥の電界移動現象が発現している場所と特定するため、抵抗スイッチング特性の素子面積依存性を測定した。実験に用いた素子は、電極に Pt、酸化物スイッチング層に

Nb-doped SrTiO₃ (Nb:SrTiO₃)を用いた。

②結晶構造・電子状態の変化

Pt/Nb:SrTiO₃ 抵抗スイッチング素子について、酸素欠陥の形成およびその密度変化が酸化物スイッチング層 Nb:SrTiO₃ の結晶構造に与える影響を調べるため、界面の TEM 観察を行うとともに、EELS 測定により Ti の価数変化を調べた。

(2) 強誘電抵抗スイッチング素子

電子的機構による抵抗スイッチングを実現するため、強誘電体の分極反転に着目し、強誘電体 BiFeO₃ をスイッチング層に用いた 2 端子型の抵抗スイッチング素子を作製した。

(3) 強相関電界効果素子

強相関遷移金属酸化物の輸送特性を電界で制御することを目指して、(Nd, Sm)NiO₃ をチャンネルに用いた電界効果素子を作製した。チャンネル層に大きな電界を印加するため、ゲート層にイオン液体を用いた電気二重層トランジスタ構造を採用した。また、電界印加による酸素欠陥の形成・移動を検証するため、in-situ 放射光 X 線実験によりゲート電場印加下における (Nd, Sm)NiO₃ チャンネルの結晶構造を測定した。

4. 研究成果

(1) Pt/Nb:SrTiO₃ 抵抗スイッチング素子

図 1 は、Pt/Nb:SrTiO₃ 抵抗スイッチング素子の低抵抗状態 (LRS) と高抵抗状態 (HRS) の電流値を素子の面積 (Cell area)、または素子の周長 (Boundary length) に対してプロットしたものである。図中の実線は、素子の電流値が素子面積または周長に比例する場合に対応する。この図から、電流値は素子の面積よりも周長に対してスケールしていることが分かる。この結果は、酸素欠陥の電界移動現象は、素子の接合面全体で均一に発現しているのではなく、素子の接合の端部で顕著であることを示唆している。

この Pt/Nb:SrTiO₃ 抵抗スイッチング素子について、スイッチング動作による酸素欠陥の形成・移動が Nb:SrTiO₃ スwitching 層の結晶構造に与える影響について評価するため、スイッチング動作後の素子について界面の TEM 観察を行った。酸素欠陥の電界移動が主に起きていると考えられる接合の端部と、酸素欠陥の電界移動があまり起きていないと考えられる接合の中心部で、結晶構造の明確な違いは観測されなかった。しかし、Ti-L2,3 edge 近傍の EELS 測定を行ったところ、スペクトルに明確な変化が見られた (図 2)。この結果は、抵抗スイッチング特性の素子サイズ依存性の実験結果を支持するものである。以上の実験結果から、抵抗スイッチング素子における酸素欠陥の電界移動現象は、接合端部

で顕著に発現していることが明になった。また、これらの実験結果から、接合の端部の処理、端部を覆う絶縁材料の選択等により、接合の端部での酸素欠陥（または酸素イオン）の電界移動を制御・促進することで、素子特性の制御・向上が実現できると期待される。

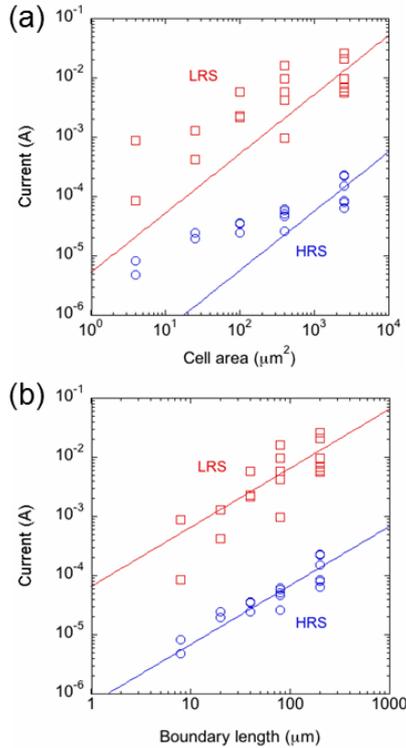


図 1: Pt/Nb:SrTiO₃ 抵抗スイッチング素子の低抵抗状態 (LRS) と高抵抗状態 (HRS) の電流値を素子の (a) 面積 (Cell area)、および (b) 周長 (Boundary length) 依存性。実線は素子の電流値が素子面積または周長に比例する場合に対応。

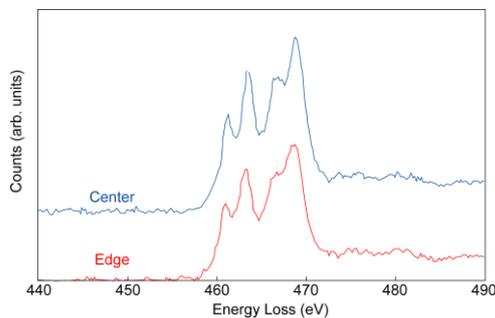


図 2: Pt/Nb:SrTiO₃ 抵抗スイッチング素子の端部と中心部における Nb:SrTiO₃ 層の Ti-L_{2,3} edge 近傍の EELS。

(2) 強誘電抵抗スイッチング素子

図 3 は作製した Pt/BiFeO₃/SrRuO₃ 強誘電抵抗

抗スイッチング素子の構造と、1 kHz で電圧スイープして測定した素子の電流-電圧 (I - V) 特性である。抵抗スイッチングの発現を示す、 I - V 特性のヒステリシスが観測された。また、+6 V に分極反転を示す鋭い電流ピークが観測され、次に -2 V において逆方向への分極反転を示す電流ピークが観測された。この分極反転に伴う電流ピークの発生後に素子抵抗状態が変化していることから、抵抗スイッチング現象は分極反転により誘起されていることが分かる。また、図 4 に示すように、1 \cdot s のパルス電圧印加によっても抵抗スイッチングを引き起こすことにも成功し、不揮発性メモリに応用できることが確認できた。

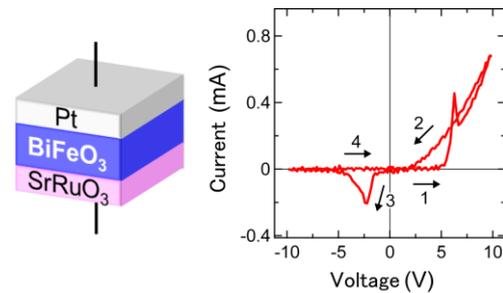


図 3: Pt/BiFeO₃/SrRuO₃ 強誘電抵抗スイッチング素子の構造と、1 kHz で電圧スイープして測定した素子の電流-電圧 (I - V) 特性。

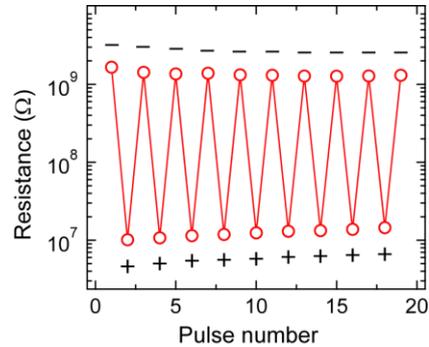


図 4: パルス電圧 (± 7 V、1 \cdot s) 印加による素子の抵抗スイッチング特性。

(3) 強相関電界効果素子

図 5 は、作製した (Nd, Sm)NiO₃ をチャンネルに用いた電気二重層トランジスタの写真と、室温で測定したドレイン電流 (I_D) のゲート電圧 (V_G) 依存性である。正のゲート電圧を印可してホールを空乏（または電子をドーピング）すると、 I_D が 5 桁程度減少し、 V_G を 0 に戻してもその値が保持される現象が観測され、この電界効果素子は抵抗スイッチング素子と同様に不揮発な抵抗スイッチングを示すことが確認された。

観測された不揮発な抵抗スイッチング現象について、その動作機構として電界による

酸素欠陥移動の可能性を検証するため、in-situ 放射光 X 線実験により、ゲート電場印加下における (Nd, Sm)NiO₃ の結晶構造を測定した結果、電圧印加による格子定数および結晶構造の明確な変化は観測されなかった。この結果から、不揮発な抵抗スイッチング現象の起源は、単純な酸化還元反応ではなく電子的機構が関与している可能性があることが分かった。

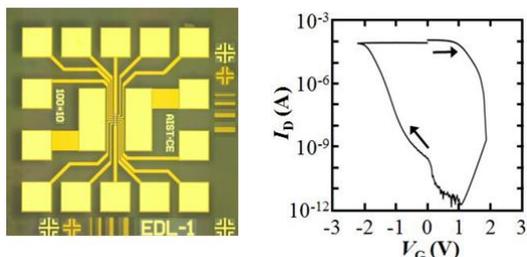


図 5: (Nd, Sm)NiO₃ チャンネル電気二重層トランジスタの写真と、室温で測定したドレイン電流 (I_D) のゲート電圧 (V_G) 依存性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, “Electrolyte-Gated SmCoO₃ Thin-Film Transistors Exhibiting Thickness-Dependent Large Switching Ratio at Room Temperature”, *Advanced Materials* **25**, 2158-2161 (2013).
DOI:10.1002/adma.201204505
- ② A. Tsurumaki, H. Yamada, and A. Sawa, “Impact of Bi Deficiencies on Ferroelectric Resistive Switching Characteristics Observed at p-Type Schottky-Like Pt/Bi_{1-x}FeO₃ Interfaces”, *Advanced Functional Materials* **22**, 1040-1047 (2012).
DOI: 10.1002/adfm.201102883
- ③ P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, I. H. Inoue, H. Sato, H. Akoh, A. Sawa, K. Ueno, H. Yuan, H. Shimotani, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, “Strain-Mediated Phase Control and Electrolyte-Gating in Electron-Doped Manganites”, *Advanced Materials* **23**, 5822-5827 (2011).
DOI: 10.1002/adma.201102968
- ④ S. Asanuma, P.-H. Xiang, H. Yamada, H. Sato, I. H. Inoue, H. Akoh, A. Sawa, K. Ueno, H. Shimotani, H. Yuan, M.

Kawasaki, and Y. Iwasa, “Tuning of the metal-insulator transition in electrolyte-gated NdNiO₃ thin films”, *Applied Physics Letters* **97**, 142110-1-3 (2010).

DOI: 10.1063/1.3496458

[学会発表] (計 29 件)

- ① A. Sawa, A. Tsurumaki-Fukuchi, and H. Yamada, “Resistive switching memory consisting of ferroelectric oxides”, New Non-Volatile Memory Workshop 2012, November 15, 2012, Hsinchu, Taiwan.
- ② A. Sawa, A. Tsurumaki-Fukuchi, and H. Yamada, “Resistance Change Memory consisting of ferroelectric oxides”, 9th International Symposium on Advanced Gate Stack Technology, October 4, 2012, Saratoga Spring, NY, USA.
- ③ A. Sawa, A. Tsurumaki-Fukuchi, and H. Yamada, “Ferroelectric Resistive Switching at Schottky-like BiFeO₃ interfaces”, Nature Conference “Frontiers in Electronic Materials”, June 20, 2012, Aachen, Germany.
- ④ A. Sawa, “Impacts of Oxygen Vacancy on Band Diagrams and Resistive Switching in Preovskite-Oxide Junctions” International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), June 13-16, 2010, San Juan, Puerto Rico.

[その他]

<http://unit.aist.go.jp/esprit/corr-el/e/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤 彰仁 (SAWA AKIHITO)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・研究グループ長

研究者番号: 10357171

(3) 連携研究者

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

井上 公 (INOUE ISAO)

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: 00356502