

令和元年5月17日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18073

研究課題名(和文) 電場誘起型モット転移を用いた純電子的抵抗変化メモリの創製

研究課題名(英文) Development of purely-electronic resistive switching devices based on field-induced Mott transition

研究代表者

福地 厚 (Fukuchi, Atsushi)

北海道大学・情報科学研究科・助教

研究者番号：00748890

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：強相関電子系物質における金属絶縁体転移を電子デバイスに応用する試みが近年盛んとなっており、材料の電気抵抗変化を利用した抵抗変化メモリ素子等について活発な検討がなされている。本研究では近年実験的に見出された新現象である電場誘起型の金属絶縁体転移に着目し、物性解明とデバイス応用を目指し実験を行った。その結果、電場誘起型の金属絶縁体転移材料の一つであるCa₂RuO₄において、良質なエピタキシャル薄膜の成長に初めて成功し、さらには作製した薄膜において電場誘起型とみられる金属絶縁体転移の観測に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電場誘起型の金属絶縁体転移物質は、固体物理学的に未解明の現象を多く含む興味深い物質群であるとともに、電子デバイス応用に対しても高い可能性を持つ事が指摘されているが、良質な薄膜の作製が困難であるために、物性理解やデバイス開発が進展されていない状況にある。本研究では電場誘起型の金属絶縁体物質として近年注目を集めているCa₂RuO₄において、良質な薄膜の成長に初めて成功し、また薄膜での電場誘起型転移の観測にも成功した。これらの結果は、金属絶縁体転移に関わる多くの未解明現象の解明と、将来的にはメモリ素子の飛躍的な性能向上にもつながる事が期待される、重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：For metal-insulator transition in strongly correlated materials, increasing attention has been paid to the electronics applications, such as resistive switching memory based on the stable and controllable changes in the electrical resistance. In addition, some recent studies have suggested the occurrence of a new type of metal-insulator transition in such materials: "field-induced" metal-insulator transition where the transition is induced by purely electrical effects not by thermal effects through Joule heating. To clarify the mechanism and develop the applications, growth of epitaxial thin films and fabrication of device structures were performed for the electrical-type metal-insulator transition materials in the present study. Growth of single-crystalline epitaxial thin films was successfully achieved for Ca₂RuO₄, which is one of the most actively studied materials. Moreover, a field-induced resistive transition was clearly demonstrated in the epitaxial films of Ca₂RuO₄.

研究分野：薄膜電子材料

キーワード：酸化物エレクトロニクス 金属絶縁体転移 抵抗変化メモリ エピタキシャル成長 強相関電子系

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) 既存の半導体メモリが物理的な性能限界に差し掛かりつつある事、また社会的なデジタル情報流通量の急速な増加を受けて、研究開発当時のメモリ素子分野の研究開発においては、新規材料や新規動作原理の適用によって集積性・消費電力・動作速度の抜本的な向上を目指す動向が盛んとなっていた。その中で強く有望視されていたデバイスが、金属酸化物を用いた抵抗変化型不揮発メモリであり、当時には関連論文が毎年数千報単位で報告されていた他、各企業で実用化開発が盛んに試みられている状況にあった。一方で当時報告されていた抵抗変化メモリの大多数は、電場印加による材料内の欠陥移動を基に動作を行うものであり、情報記録は欠陥移動に伴う素子内の電気抵抗変化を通じて行われてきた。しかしこれらの欠陥移動型の抵抗変化メモリでは、その化学的な動作機構に起因して、書き換え時には素子劣化や特性ばらつきが必然的に発生する事となり、メモリとしての信頼性に原理的な弱点を持つ事が指摘されていた。この問題の解決のため、化学的変質によらない電子的な動作原理を持つ、新たな抵抗変化メモリ原理の開発に期待が寄せられている状況にあった。

(2) 抵抗変化メモリの新たな動作原理としては当時、モット転移をはじめとする強相関電子系物質の金属絶縁体転移が候補として考慮されていた。しかしモット転移が一般には電場ではなく温度の変化によって誘起される現象であるために、集積性・制御性の不利から抵抗変化メモリの分野では積極的な研究は行われていない状況にあった。一方で Ca_2RuO_4 や GaTa_4Se_8 等の圧力誘起型のモット転移物質では 2013 年ごろより立て続けに、温度・圧力の変化だけでなく電氣的刺激によっても金属絶縁体転移を誘起可能である事が実験的に見出されていた。これらの発見は、電場印加による金属絶縁体転移誘起の制御と、転移を用いた純電子的な抵抗変化メモリ開発の実現可能性を強く示唆するものである。しかしながらこれらの物質における電場誘起金属相は、バルク体においては準安定状態にある微小ドメイン(数十 nm)としてのみ発現しうる事が観測されており、その安定性の低さのために、電場印加による不揮発メモリとしての書き換え動作は得られない事が報告されていた。そのため金属絶縁体転移を用いた抵抗変化メモリの実現のためには、試料のエピタキシャル薄膜化による転移の制御が必要であると予測されており、またデバイス構造の作製のためにも、電場誘起型の金属絶縁体転移物質における薄膜の作製は必須である。しかしながら研究を開始した当時には、これらの物質における薄膜成長については僅かな報告例があるのみであり、さらに薄膜試料における電場誘起型転移の振る舞いについても未解明とされていた。

2. 研究の目的

本研究ではモット絶縁体である Ca_2RuO_4 において良質なエピタキシャル薄膜の作製を試み、その電場誘起絶縁体-金属転移の物理的機構を詳細に評価するとともに、抵抗変化素子としての応用可能性を探索する事を目的に実験を行った。研究開始時には $\text{Ni}(\text{S}, \text{Se})_2$ 等も含めた複数の電場誘起型の金属絶縁体物質において良質なエピタキシャル薄膜の作製を検討しており、これらの予備実験を通じて Ca_2RuO_4 において比較的良質な膜が得やすい事が示されたため、本研究計画では Ca_2RuO_4 を主な研究対象物質に選択した。 Ca_2RuO_4 では従来、真空製膜法の一つであるパルスレーザー堆積(PLD)法によって薄膜成長が試みられてきたが、 RuO_4 が持つ高い揮発性に起因して、真空製膜法においては製膜後の膜に Ru 欠損が容易に形成されてしまうという問題が知られていた。この事から本研究では Ca_2RuO_4 薄膜の製膜法として新たに、大気圧下での薄膜成長が可能な固相エピタキシャル成長(SSE)法を採用し、膜中の Ru 欠損量を低減させる事で、電場誘起型の金属-絶縁体転移の観測が可能な、 Ca_2RuO_4 の良質なエピタキシャル薄膜の作製を目指した。作製した Ca_2RuO_4 薄膜に対してはギャップ構造電極を作製して電場の印加を行い、エピタキシャル薄膜における電場誘起金属-絶縁体転移の発現可能性を評価するとともに、膜中の Ru 欠損量やエピタキシャル応力が転移に及ぼす影響の評価を行い、将来的な抵抗変化素子利用へと向けた、電場誘起型の金属-絶縁体転移材料薄膜の設計指針の確立を目指した。

3. 研究の方法

室温での PLD 製膜によって単結晶基板上にアモルファス状態の Ca_2RuO_4 前駆体薄膜を堆積させ、その後外部の電気炉で大気圧下での加熱を行う事で、 Ca_2RuO_4 薄膜の固相エピタキシャル成長を行った。使用した基板は LaAlO_3 (001)、LSAT (001)、 NdGaO_3 (001) である。成長後の Ca_2RuO_4 薄膜には X 線回折測定及びプローブ顕微鏡観察による結晶構造の評価を行い、各種製膜条件が膜のエピタキシーと結晶性に及ぼす影響を評価した。作製した Ca_2RuO_4 エピタキシャル薄膜では電気抵抗率の評価を行うとともに、膜上にギャップ構造を持つ Au 電極を作製する事で、電場の印加実験を行った。電場印加は半導体パラメータアナライザにより行い、印加時における電流-電場特性を詳細に測定する事で、 Ca_2RuO_4 膜内における絶縁体金属転移の発生を評価した。またメモリ素子としての特性評価も電流-電場測定を基に行い、不揮発・揮発メモリとしての動作を探索するとともに、脳型素子としての応用可能性についても評価した。

4. 研究成果

(1) 固相エピタキシャル成長における各種成長条件を最適化させた結果、本研究では Ca_2RuO_4 の単結晶エピタキシャル薄膜を作製する事に成功した(図 1(a))。 Ca_2RuO_4 は電場誘起金属絶縁体

転移を含めて、その物性の特殊性について近年国内外で盛んな研究が展開されている物質であるが、良質なエピタキシャル薄膜の作製報告はこれまでに無く、詳細な物性評価は困難な状況であった。そのため本研究において単結晶膜の作製が実現された事が、今後の物性研究に対して果たす役割は大きいと考えられる。直流四端子法により測定した、 Ca_2RuO_4 エピタキシャル薄膜の面内電気抵抗率を図1(b)に示す。PLD法により製膜した比較試料($\text{Ca}_2\text{RuO}_4/\text{LaAlO}_3$ (001))においては従来報告と同程度の約 $10^{-2} \Omega\text{cm}$ の抵抗率が観測されたのに対し、固相エピタキシャル成長法によって作製した $\text{Ca}_2\text{RuO}_4/\text{LaAlO}_3$ (001) 薄膜では2桁以上高い抵抗率が観測された。この事は非真空下での膜成長によって膜中のRu欠損量が低減し、 Ca_2RuO_4 薄膜のより本質的な伝導特性が観測可能となった結果であると考えている。作製されたエピタキシャル薄膜試料は伝導特性以外にも、磁気的測定や光学測定等の多数の物性評価実験に有用であると予測され、今後後続の物性評価研究に対して用いる事で、 Ca_2RuO_4 の物性解明へとつながる多くの知見が得られる事が期待される。

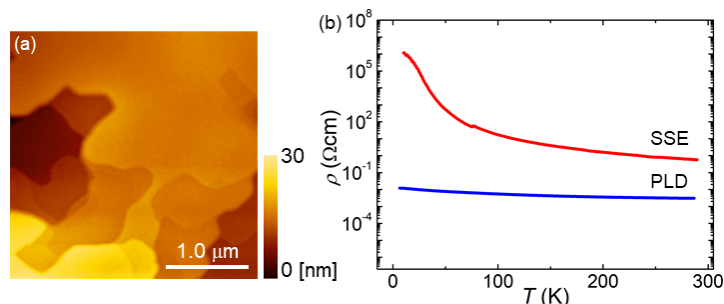


図1 (a) 固相エピタキシャル成長法により作製した $\text{Ca}_2\text{RuO}_4/\text{LaAlO}_3$ (001) 薄膜の原子間力顕微鏡像。(b) 固相エピタキシャル成長法とパルスレーザー堆積法により作製した $\text{Ca}_2\text{RuO}_4/\text{LaAlO}_3$ (001) 薄膜の抵抗率の温度依存性。

(2) 電場印加用に作製した Au ギャップ電極を図2(a)に示す。ギャップ間隔は $20 \mu\text{m}$ であり、 Ca_2RuO_4 エピタキシャル薄膜の上に2つの Au 電極を堆積させる事で、膜面内方向に電場を印加している。この電極を用いて測定された電流-電場 (I - E) 特性が図2(b)である。測定を室温で行った場合には、 I - E 特性には明確な変調は観測されなかった。一方で測定温度を 50 K 以下とした場合、 I - E 特性には 7 - 10 kV/cm の電場において電流の急峻なジャンプが発生しており、 Ca_2RuO_4 薄膜中に急激な抵抗減少が発生した事が分かる。この抵抗変化は、一定温度において測定を行った場合には必ず毎回同じ電場値で繰り返し観測されるのに対し、図2(b)が示す様に、測定温度を変化させた場合には電流ジャンプの電場値が明確に変化する事が分かっている。これらの振る舞いは、観測された抵抗変化現象が Ca_2RuO_4 薄膜の金属-絶縁体転移の発生に由来する事を強く示唆する。 Ca_2RuO_4 のエピタキシャル薄膜における金属-絶縁体転移の観測報告はこれまでに無く、本実験の結果は、電場誘起絶縁体金属転移の物性理解の点でも、またデバイス応用の観点でも高い重要性と新規性を持つものである。作製したエピタキシャル薄膜において転移が観測され始める温度 (50 K) は Ca_2RuO_4 のバルク体が示す金属-絶縁体転移温度 (360 K) と比べて大幅に低いものであり、この事から作製したエピタキシャル薄膜では、 LaAlO_3 (001) 基板からの面内圧縮エピタキシャル歪 (-1.7%) によって金属相が安定化されている事が示唆されている。これは Ca_2RuO_4 薄膜の金属-絶縁体転移が、基板や試料形状の変更によって敏感に制御可能である事を示唆しており、今後のデバイス応用の実現に向けてはそれらの構造的パラメータの最適化が重要となる事が予測される。

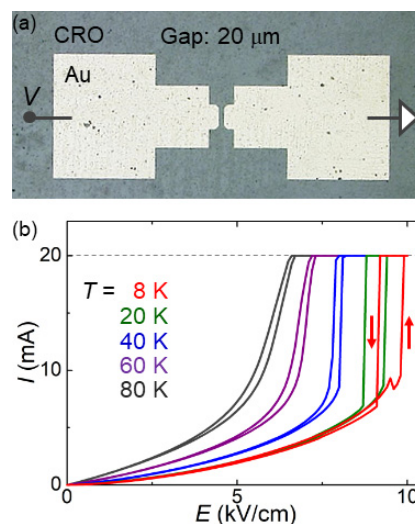


図2 (a) $\text{Ca}_2\text{RuO}_4/\text{LaAlO}_3$ (001) 薄膜上に形成した Au ギャップ電極の光学顕微鏡像。(b) 固相エピタキシャル成長法により作製した $\text{Ca}_2\text{RuO}_4/\text{LaAlO}_3$ (001) 薄膜の低温 I - E 特性。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

- (1) A. Tsurumaki-Fukuchi, Y. Tsuta, M. Arita, and Y. Takahashi, "Controlled Current Transport in Pt/Nb:SrTiO₃ Junctions via Insertion of Uniform Thin Layers of TaO_x", *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, (2019). (in press) (査読有) (DOI: 10.1002/pssr.201900136)
- (2) A. Tsurumaki-Fukuchi, R. Nakagawa, M. Arita, and Y. Takahashi, "Smooth Interfacial Scavenging for Resistive Switching Oxide via the Formation of Highly Uniform Layers of Amorphous TaO_x", *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, 5609-5617 (2018). (査読有) (DOI: 10.1021/acsami.7b15384)
- (3) A. Tsurumaki-Fukuchi, R. Nakagawa, M. Arita and Y. Takahashi, "EELS Analysis of Oxygen

Scavenging Effect in a Resistive Switching Structure of Pt/Ta/SrTiO₃/Pt”, *MRS Advances* **3**, 1925 - 1930 (2018). (査読有) (DOI: 10.1557/adv.2018.12) (<http://hdl.handle.net/2115/72301>)

(4) Y. Yang, Y. Takahashi, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, M. Moors, M. Buckwell, A. Mehonic, and A. J. Kenyon, “Probing electrochemistry at the nanoscale: in situ TEM and STM characterizations of conducting filaments in memristive devices”, *Journal of Electroceramics* **39**, 73-93 (2017). (査読有) (DOI: 10.1007/s10832-017-0069-y)

(5) T. Uchida, M. Jo, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, A. Fujiwara, and Y. Takahashi, “Capacitance evaluation of compact silicon triple quantum dots by simultaneous gate voltage sweeping”, *Journal of Applied Physics* **120**, 234502 (2016). (査読有) (DOI: doi.org/10.1063/1.4972197)

(6) M. Arita, Y. Ohno, Y. Murakami, K. Takamizawa, A. Tsurumaki-Fukuchi, and Y. Takahashi, “Microstructural transitions in resistive random access memory composed of molybdenum oxide with copper during switching cycles”, *Nanoscale* **8**, 14754-14766 (2016). (査読有) (DOI: 10.1039/C6NR02602H)

[学会発表] (計 8 6 件)

(1) M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, Y. Takahashi, S. Muraoka, S. Ito, and S. Yoneda, “Nanoscale filaments in Ta-O resistive RAM bit array: microscopy analysis and switching property”, the 11th International Memory Workshop (IMW 2019), 5-2, Monterey, U. S. A., May 2019.

(2) 有田 正志, 福地 厚, 高橋 庸夫, 村岡 俊作, 伊藤 理, 米田 慎一, “40nm CMOS 技術により作製した Ta-O 系抵抗変化メモリにおける導電フィラメント周辺の酸素分布”, 電子情報通信学会集積回路研究会(ICD), 17, 東京, 2019年4月.

(3) 石川 竜介, 有馬 克紀, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, 工藤 昌輝, 松村 晶, “低電流動作時の Cu/MoO_x/Al₂O₃ CBRAM における Cu-CF の観察”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10p-W641-17, 東京, 2019年3月.

(4) A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, and Y. Takahashi, “Observations on the interfacial redox reactions in metal-oxide memristive devices”, EMN Auckland Meeting 2018, Auckland, New Zealand, Dec. 2018.

(5) R. Ishikawa, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi, M. Kudo, and S. Matsumura, “Shape change dynamics of Cu filament in double layer CBRAM”, the 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 15C-4-5, Sapporo, Japan, Nov. 2018.

(6) T. Gyakushi, Y. Asai, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita and Y. Takahashi, “Double-gate single-electron transistor characteristics of single-layer Fe-MgF₂ granular films”, the 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 15P-7-31, Sapporo, Japan, Nov. 2018.

(7) A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, and Y. Takahashi, “Enhanced defect formation at metal/oxide interfaces and its application to resistive memory devices”, the 7th International Symposium on Transparent and Conductive Materials, Crete, Greece, Oct. 2018.

(8) A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, and Y. Takahashi, “Study on interfacial redox reactions of tantalum as a good scavenger material in ReRAM devices”, the 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2018), B1-03, Tokyo, Japan, Sep. 2018.

(9) 蔦 佑輔, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, “TaO_x 界面層を用いた Pt/Nb:SrTiO₃ 接合の伝導特性制御”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-222-2, 名古屋, 2018年9月.

(10) M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, and Y. Takahashi, “In-situ electron microscopy to investigate resistive RAM operations”, the 2018 Collaborative Conference on Materials Research, Incheon, South Korea, Jun. 2018.

(11) S. Muto, S. Sakai, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, and Y. Takahashi, “In-situ TEM investigation on instability of ReRAM switching”, EMRS 2018 Spring Meeting, R.P1.30, Strasbourg, France, Jun. 2018.

(12) M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, Y. Takahashi, Z. Wei, S. Muraoka, S. Ito, and S. Yoneda, “Oxygen distribution around filament in Ta-O resistive RAM fabricated using 40 nm CMOS technology”, the 10th International Memory Workshop (IMW 2018), 3-3, Kyoto, Japan, May 2018.

(13) 安田 将太, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, “固相エピタキシャル成長法による常圧成長 Ca₂RuO₄ 薄膜の伝導特性”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 19p-P5-10, 東京, 2018年3月.

(14) R. Nakagawa, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, and Y. Takahashi, “Investigations on oxygen scavenging effect at metal/oxide interfaces for reliable memory applications”, 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit, EM05.06.03, Boston, U. S. A., Nov. 2017.

(15) 浅井 佑基, 本庄 周作, 瘡師 貴幸, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, “単層 Fe-MgF₂ グ

ラニューラー薄膜を用いた単電子トランジスタの電気特性”, 電子情報通信学会電子デバイス研究会, #1, 札幌, 2018年2月.

(16) R. Ishikawa, S. Hirata, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, Y. Takahashi, M. Kudo, and S. Matsumura, “In-situ electron microscopy of Cu movement in $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ bilayer CBRAM during cyclic switching process”, the 232nd ECS Meeting, G05-1207, National Harbor, U. S. A., Oct. 2017.

(17) Y. Takahashi, T. Uchida, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, and A. Fujiwara, “Evaluation of coupled triple quantum dots with compact device structure”, the 232nd ECS Meeting, National Harbor, U. S. A., Oct. 2017.

(18) M. Arita, R. Ishikawa, S. Hirata, A. Tsurumaki-Fukuchi, and Y. Takahashi, “In-situ observation of Cu residuals in resistance switching failure of $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ CBRAM”, the 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2017), A-6-03, Sendai, Japan, Sep. 2017.

(19) 高橋 庸夫, 福地 厚, 有田 正志, “ナノスケール ReRAM/CBRAM デバイスの In-situ TEM 解析”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6p-C19-1, 福岡, 2017 年 9 月.

(20) 中川 良祐, 福地 厚, 有田 正志, 高橋 庸夫, “金属/酸化物接合における界面金属層による酸素欠陥生成効果の評価”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 5p-A202-14, 福岡, 2017 年 9 月.

(21) M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, and Y. Takahashi, “RRAM device operation investigated using in-situ TEM”, Non-Volatile Memory Technology Symposium 2017, F-02, Aachen, Germany, Aug. 2017.

(22) 石川 竜介, 平田 周一郎, 福地 厚, 有田 正志, 高橋庸夫, “In-situ TEM 法による $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 抵抗変化メモリのデバイス劣化観察”, 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 1pmE_M7-03, 札幌, 2017 年 6 月.

(23) M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, and Y. Takahashi, “Microstructural evolution during switching operation of resistive RAM”, BIT’s 5th Annual Conference of AnalytiX, 3-7-10, Fukuoka, Japan, Mar. 2017.

(24) 福地 厚, 有田 正志, 片瀬 貴義, 太田 裕道, 高橋庸夫, “超平坦 $\alpha\text{-TaO}_x$ 薄膜を用いた抵抗変化メモリ動作における導電性フィラメントの直接観察”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 16a-419-7, 横浜, 2017 年 3 月.

(25) A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, T. Katase, H. Ohta, and Y. Takahashi, “Investigation of resistive switching memory effect in $\alpha\text{-TaO}_x$ films with atomically flat surface”, the 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24), S4-21, Honolulu, U. S. A., Dec. 2016.

(26) M. Arita, S. Hirata, A. Takahashi, T. Hiroi, M. Jo, A. Tsurumaki-Fukuchi, and Y. Takahashi, “Switching operation of double-layer conductive bridging RAM investigated using in-situ transmission electron microscopy”, the 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2016), B-3-02, Tsukuba, Japan, Sep. 2016.

(27) 福地 厚, 有田 正志, 片瀬 貴義, 太田 裕道, 高橋 庸夫, “高均一 TaO_x 薄膜を用いた抵抗変化動作の局所的評価”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 13a-A31-6, 新潟, 2016 年 9 月.

(28) R. Yonesaka, S. Muto, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, and Y. Takahashi, “Study on lateral ReRAM by the use of in-situ TEM”, the 116th International Conference on Nanotechnology (IEEE Nano 2016), WePM15, Sendai, Japan, Aug. 2016.

[図書] (計 1 件)

(1) M. Arita, A. Tsurumaki-Fukuchi, and Y. Takahashi, “Chapter 4: Nanoscale switching and degradation of resistive random access memory studied by in-situ electron microscopy”, in Memristor and Memristive Neural Networks, pp. 63-91, In Tech, Rijeka (2018). (doi: 10.5772/66539, ISBN: 978-953-51-3948-5)

[産業財産権]

[その他]

6. 研究組織