

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360017

研究課題名(和文) 貼り合せ金属酸化物における高配向転位フィラメント伝導の機構・機能探索

研究課題名(英文) Investigation of mechanism of electrical conduction via functionalized dislocation networks in atomically-bonded metal-oxide crystals

研究代表者

酒井 朗 (SAKAI, Akira)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：20314031

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：貼り合わせ原子接合法を用いてSrTiO₃結晶中の転位構造を制御し、同結晶からなる2端子素子の電気伝導特性を調べた。NbドープSrTiO₃と還元処理ノンドープSrTiO₃の両結晶において抵抗スイッチング現象が発現したが、両者でその機構が異なり、前者は空間電荷制限電流を伴う界面捕獲準位型、後者は結晶内の酸素空孔ドリフト型であることが、電気伝導特性解析により確認された。特に、後者では、マイクロメートル級の微細素子を開発することによって、貼り合わせ原子接合で導入された転位ネットワークが電気伝導媒体として機能することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We have controlled dislocation structure and morphology in SrTiO₃ crystals by using the atomic bonding method (ABM) and investigated electrical conduction mechanisms via dislocation networks in the crystals formed by ABM. Although resistive switching phenomena have been observed for both Nb-doped SrTiO₃ and reduction-annealed non-doped SrTiO₃ (RSTO), their mechanisms are different from each other: the former can be explained by carrier emission and capture at metal/SrTiO₃ interfacial traps accompanied by the space charge limited current conduction, and the latter by the drift motion of oxygen vacancies in the crystal. In particular, by measuring electrical properties of micrometer-scaled devices made from the atomically bonded RSTO, it was found that the dislocation network can effectively be functionalized as an electrical conduction site having the ability of resistive switching.

研究分野：材料物性工学

キーワード：転位 抵抗スイッチング 金属酸化物結晶 電気伝導 ヒステリシス 空間電荷制限電流 酸素空孔 欠陥準位

1. 研究開始当初の背景

次世代の不揮発性メモリデバイスには、超高密度、低エネルギーかつ迅速な読み書き動作、高い書き込み耐性・保持力、低コスト生産性などが要請されている。今日、Si ベースのフラッシュメモリデバイスは低コスト性の観点から主流をなしているが、書き込み速度・耐性が低い点、書き込み動作に高電圧を要する点、超高密度化に限界がある点などから、次期メモリデバイスとして求められる要求水準を必ずしも満足しているとはいえない。こうした課題を克服する有力な候補が抵抗変化型メモリデバイス (ReRAM) である。

物質の電気抵抗の高・低状態をメモリ機能として利用する ReRAM は、従来の電荷蓄積型デバイスを凌駕する低消費電力、高オンオフ比、高読み書き速度、高密度化などの優れた特性を有する。特に材料として頻繁に用いられている金属酸化物では、抵抗スイッチングを誘発する因子として、電極との界面に存在する欠陥準位や金属酸化物中の酸素空孔などが考えられている。近年、種々の金属酸化物に対して、それらを媒体とするキャリアの放出・捕獲機構や電気伝導機構に関する研究が展開されている。しかし、上記の抵抗スイッチング誘発因子である格子欠陥と抵抗遷移機構の相関の解明は未だ発展途上にあり、材料種やプロセスに依存する動作モードの揺らぎや信頼性の不確定性が実用化のボトルネックとなっている。

2. 研究の目的

本研究においては、抵抗スイッチング現象を発現する金属酸化物として SrTiO₃ 結晶に着目した。ここでは、その結晶に高度に構造制御された転位を導入し、それが抵抗スイッチングおよび電気伝導機構に及ぼす影響を解明することを目的とした。以下は具体的な研究項目である。

(1) SrTiO₃ 結晶中において高度に規則配列した転位ネットワークを形成しうる、貼り合せ原子接合法を開発し、導入された転位ネットワークの構造・形態および電子状態を原子スケールの空間分解能で明らかにする。

(2) Nb-doped SrTiO₃ の単結晶、および貼り合せ原子接合法による結晶 (接合結晶) の電気特性評価を通して、抵抗スイッチング・電気伝導機構を解明し、転位ネットワークが両機構に及ぼす影響を究明する。

(3) 還元熱処理による酸素空孔オードープ SrTiO₃ (Vo-doped SrTiO₃) の単結晶および接合結晶からなる微細素子を開発し、転位ネットワークがフォーミングや抵抗スイッチング現象に与える効果を検証する。

3. 研究の方法

(1) SrTiO₃ 結晶内に所望の周期で配列した転

位ネットワーク構造を形成するために、貼り合せ原子接合法を用いた。ここでは、同配向の単結晶を所定のアジマス回転角で直接接合し螺旋転位を配列させる方法、および同配向表面傾斜単結晶基板同士を直接接合し界面に刃状転位を配列させる方法を用い、これらをクリーンルーム内で実施した。その後、大気中 1500°C の高温熱処理によって原子接合した。

導入された転位ネットワークの構造・形態観察には、透過電子顕微鏡法 (TEM) を用いると同時に、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法 (HAADF-STEM) により転位芯近傍の原子配列を、電子エネルギー損失分光法 (EELS) により同領域の化学組成と電子状態を計測した。また、電子線誘起電流 (EBIC) 法を併用し、転位ネットワークと酸素空孔の相互作用で形成される欠陥準位を空間的・エネルギー的に評価した。

(2) Nb-doped SrTiO₃ の単結晶および接合結晶に対して、電極構造をコントロールした金属/酸化物/金属 (MIM) 素子を作製し、電流-電圧特性やその温度依存性を測定した。ここでは、特に、半導体パラメータアナライザーを用いて電圧印加周波数、掃引範囲等の入力条件を変化させ、抵抗スイッチングに関わるヒステリシス特性の発現機構や電気伝導の支配的機構を解析した。

(3) ノンドープ SrTiO₃ 単結晶および接合結晶を、高真空下 (10⁻⁴~10⁻⁷ Pa) において還元熱処理した。これによって、結晶内に酸素空孔が導入された Vo-doped SrTiO₃ 結晶を育成した。本結晶に対して、集束イオンビーム加工装置 (FIB) を用いた微細加工とイオン・電子ビームアシスト蒸着による金属電極配線を行い、転位ネットワークを電気伝導媒体とする数 μm 級の微細 MIM 素子を作製した。ここでは特に、フォーミングと抵抗スイッチングに着目し、電気伝導特性を評価した。

4. 研究成果

(1) アジマス回転の貼り合せ原子接合法により作製したノンドープ SrTiO₃ 接合結晶の接合界面領域を FIB 加工により抽出し、平面 TEM 観察した結果を図 1 に示す。格子状に互いに直交して走る転位ネットワークが形成されている。また、回折コントラスト分析から、それらの転位は螺旋キャラクタを有することが判明し、当初の設計どおりに結晶中に螺旋転位ネットワークを形成することができた。ネットワーク状転位以外に観察される転位は螺旋とは異なるキャラクタを有しており、これらは接合前結晶の表面ステップに起因する転位であることがわかった。また、明るい丸状コントラストは接合界面に形成されたボイド (空隙) である。

次に、同サンプルを還元熱処理し、螺旋転

位線に平行な方向から観察しうる断面試料を作製し、HAADF-STEM 観察および EELS 観測を行った。EELS 観測においては、Ti L 端の化学シフトからその価数を評価すると同時に、O (酸素) K 端近傍の吸収端微細構造から、Ti と O の最近接結合と Ti sp 混成軌道に関わる情報を取得して、Ti-O 原子間の結合状態を明らかにした。図 2 は、螺旋転位 1 本に着目して観察した HAADF-STEM 像と、転位芯近傍およびそれより離れたバルク部における Ti L 端 EELS ピークを比較したスペクトルである。ピーク立ち上がりのエネルギーは、バルクに対して転位芯が低エネルギー側へ約 1.1 eV シフトしており、これは、Ti-O 結合の弱化に伴い Ti 電子エネルギーが低下したためである。また、損失端近傍のスペクトル形状を転位芯とバルクで比較すると、転位芯において結晶場分裂の乱れに起因するピーク値の減少が観測される。さらに、Ti および O の積分強度比から、転位芯ではバルク部に比べ O が約 20%減少していた。これらの結果より、接合結晶の接合界面に形成された転位ネットワークの転位芯近傍では Ti と O の化学量論的組成がずれ、特に還元熱処理によって優先的に酸素が欠損することがわかった。

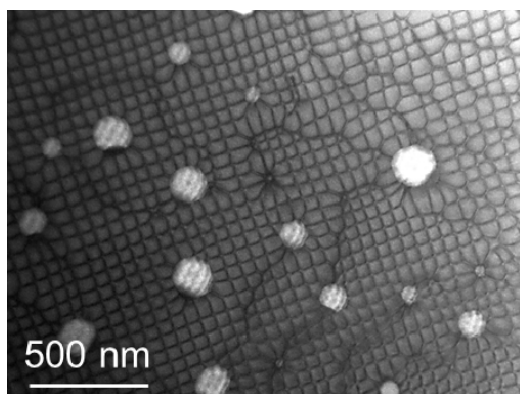


図 1 アジマス回転貼り合せ原子接合法によって作製したノンドープ SrTiO₃ 接合結晶における接合界面の平面 TEM 像

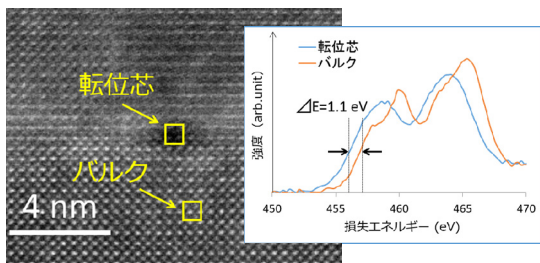


図 2 アジマス回転貼り合せ原子接合法によって作製した Vo-doped SrTiO₃ 接合結晶の接合界面に存在する 1 本の螺旋転位の転位芯近傍の原子配列を表す HAADF-STEM 像 (左) と各領域に対応する Ti-L_{2,3} 端 EELS スペクトル (右)

一方、表面傾斜した同配向基板の貼り合せ原子接合によって作製した接合結晶におけ

る接合界面の断面 TEM 像を図 3 に示す。小傾角粒界をなす刃状転位の規則的な配列が観察される。同サンプルをフォーミング処理した後、EBIC により評価した結果を図 4 に示す。電子線誘起電流の流れる方向は、転位が存在している接合界面において局所的に反転し、かつその値が大きいため、それによるコントラストが観察される (図 4(a))。また、同領域の電流値には顕著な温度依存性が観測された (図 4(b))。この温度依存性から、EBIC コントラストの成因は接合界面の欠陥 (転位-酸素空孔複合体) であり、それらは伝導帯より約 1 eV 低いエネルギー位置に準位を持つことがわかった。

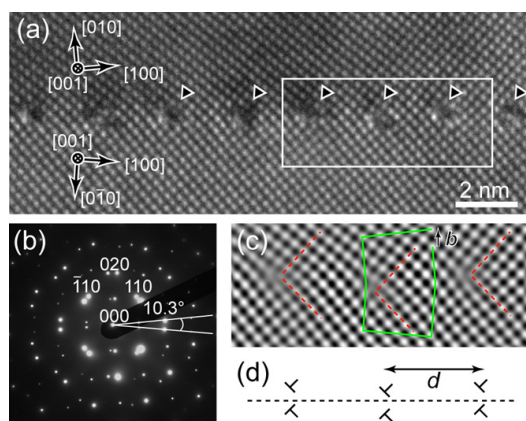


図 3 表面傾斜貼り合せ原子接合法によって作製したノンドープ SrTiO₃ 接合結晶の TEM 観察結果: (a) 接合界面の断面 TEM 像、(b) 対応する電子回折像、(c) (a) の四角で囲んだ領域の再生像、(d) 刃状転位の模式図

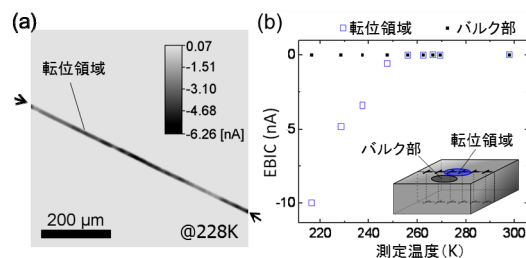


図 4 表面傾斜貼り合せ原子接合法によって作製した Vo-doped SrTiO₃ 接合結晶のフォーミング処理後の EBIC 評価結果: (a) 228K における EBIC 像、(b) 転位領域とバルク領域で比較した EBIC の温度依存性

以上の結果は、接合界面の転位近傍に酸素空孔が優先的に形成されることを示しており、特に還元熱処理を施した接合結晶の転位が抵抗スイッチング現象を発現する媒体として機能することを強く示唆している。

(2) Nb-doped SrTiO₃ の単結晶と接合結晶の電気伝導特性を測定し、両者を比較した。この際、MIM 素子の上下金属電極素材として Al もしくは Au を選択することで、両極もしくは

片極に、オーミック電極もしくはショットキー電極を形成し、電圧掃引周波数、掃引範囲、電圧印加間隔をパラメータとして電流-電圧特性を計測した。その結果、図5に示すように、両結晶ともに片極ショットキー特性を示す素子において、明瞭で再現性のあるヒステリシス特性が観測され、抵抗スイッチング現象が発現した。また、電圧掃引方向に対するヒステリシスの方向(図5中矢印参照)から、ショットキー電極との界面における電子捕獲・放出機構が示唆される。

図6は、図5の単結晶の電流-電圧特性の $\log I$ - $\log V$ プロットによる電気伝導機構の解析結果である。正方向印加電圧の増加に伴い、 $\alpha=1$ のオーム性電流領域から、 $\alpha \sim 2$ の電圧依存性を有する空間電荷制限電流領域へ遷移する特徴が認められる(負方向では印加電圧の減少により、空間電荷制限電流からオーム性電流へ遷移)。こうした空間電荷制限電流の成因は、Au電極とNb-doped SrTiO₃の界面近傍に存在する比較的浅い欠陥準位にあると推察される。なお、接合結晶の抵抗比は単結晶基板のそれに比べて小さいことがわかる。この結果は、接合界面に存在する転位ネットワークを優先的に流れる電流が存在することを示唆している。

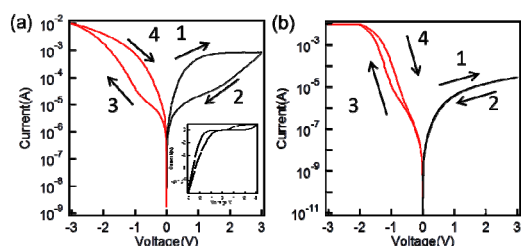


図5 Al/Nb-doped SrTiO₃/Au素子の電流電圧特性：(a)単結晶、(b)接合結晶

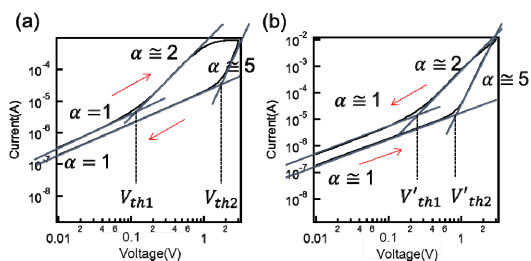


図6 図5(a)の単結晶サンプルの電流-電圧特性の $\log I$ - $\log V$ プロットによる電気伝導機構の解析結果：(a)正電圧掃引、(b)負電圧掃引

こうした欠陥準位の電子捕獲・放出挙動は顕著な温度依存性を示すことが確かめられた。図7は同サンプルのオーミック領域における抵抗値の温度依存性である。温度の上昇と共に低抵抗状態が高抵抗状態に近づき、結果的に抵抗比が小さくなる傾向がある。これは温度の上昇と共にキャリアの放出速度が捕獲速度を上回り、空間電荷制限電流が抑制されるためであると考えられる。

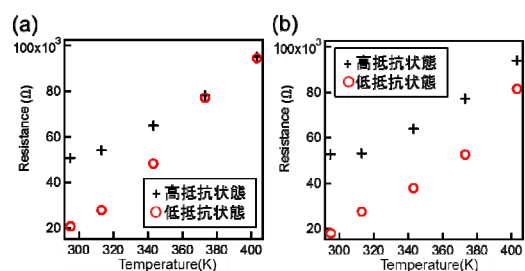


図7 図5,6のオーミック電流領域における抵抗値の温度依存性：(a)正電圧掃引、(b)負電圧掃引

(3) Vo-doped SrTiO₃結晶に対しても、上記(2)と同様に、単結晶と接合結晶を作製し、両者の電気伝導特性を比較した。図8は、接合結晶の接合界面における転位の存在箇所をあらかじめ特定し、FIB加工とイオン・電子ビームアシスト電極蒸着によって作製した2端子型MIM素子の走査電子顕微鏡(SEM)像である。左右のPt電極端は、接合界面と接触しており、結晶内の転位ネットワークを電気伝導媒体とする微細素子の作製に成功した。同様の構造を、転位ネットワークを含まない単結晶においても作製し、両者の電気特性評価を比較した。

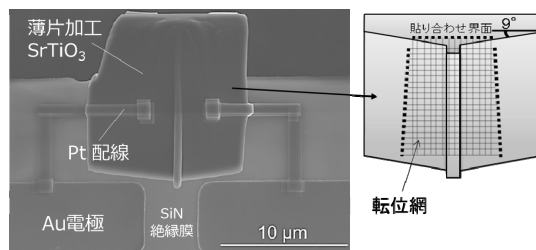


図8 FIB加工およびイオン・電子ビームアシスト蒸着により作製した、Vo-doped SrTiO₃接合結晶の転位ネットワークを電気伝導媒体とする微細2端子素子のSEM像(左)および加工した接合結晶の模式図(右)

図9は微細MIM素子に一定電圧を印加したときに観測された電流の電圧印加時間依存性であり、単結晶と接合結晶で比較している。これより明らかなように、単結晶では、電圧印加時間と共に電流値が単調に上昇していくのに対し(図9(a))、接合結晶では、電流値の低下、すなわち素子の高抵抗化が生ずる(図9(b))。さらに接合結晶では、図9(b)の5V印加に引き続き、12Vまで印加電圧を増加させると、急激に電流値が上昇する(図9(c))。これがいわゆるフォーミング現象であり、今回、接合結晶においてのみ生ずることが確認された。フォーミング現象が酸素空孔の電界による再分布であることを考慮すれば、本結果より、その再分布過程において、結晶中に存在する転位等の格子欠陥が重要な役割を果たすことが初めて明らかになったといえる。

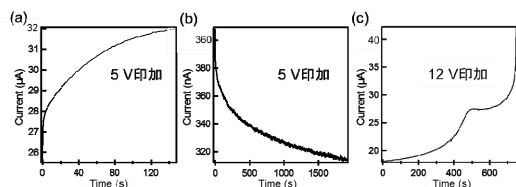


図9 Vo-doped SrTiO₃微細MIM素子に一定電圧を印加して得られた電流-電圧印加時間特性：(a)単結晶5V印加、(b)接合結晶5V印加、(c)接合結晶12V印加

図10は図9(c)のフォーミング後に電圧を正負の範囲で掃引した際に得られた電流-電圧特性である。ヒステリシス特性が明瞭に観測されており、その方向から、酸素空孔型の抵抗スイッチング現象が生じていることがわかった。

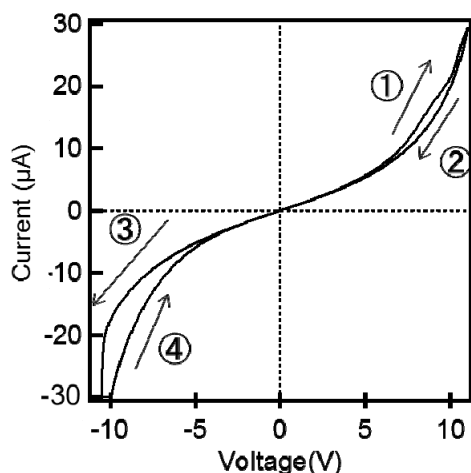


図10 Vo-doped SrTiO₃接合結晶微細MIM素子のフォーミング処理後(図9(c))に、正負電圧掃引を行って得られた電流-電圧特性

以上の結果より、接合結晶において意図的に導入した螺旋転位ネットワークは、MIM素子の電気伝導媒体として機能し、酸素空孔を媒介とする抵抗スイッチング現象を発現させることが明らかになった。本研究の成果を基に、今後さらに、酸素空孔のドリフト経路である2次元転位ネットワークの構造とMIM素子構造の最適化を進めることで、抵抗スイッチングをもたらす酸素空孔分布の精密制御が可能となる。本研究により明らかになった、抵抗スイッチング機能を有する金属酸化物中の転位等の格子欠陥の特異な性質は、今後、高速性、高耐久性、多値化、スケーラビリティなどが求められているReRAMだけでなく、信号伝達に関わる可塑性が要求されるシナプス様脳型素子へも応用展開していくものと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① T. Kato, Y. Nakamura, P. P. T. Son, J. Kikkawa, A. Sakai, Electron-beam-induced current study of electrical property change at SrTiO₃ bicrystal interface induced by forming process, Materials Science Forum, 725, 261-264, (2012). 査読有

〔学会発表〕(計1件)

- ① R. Asada, S. Kondo, S. Takeuchi, Y. Sugi, Y. Nakamura, A. Sakai, Electrical conduction characteristics of single crystal and directly-bonded Nb-doped SrTiO₃, The 15th International Union of Materials Research Societies-The IUMRS International Conference in Asia 2014 (IUMRS-ICA 2014), 24th to 30th August, 2014, Fukuoka University (Fukuoka, Fukuoka)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 朗 (SAKAI Akira)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：20314031

(2) 連携研究者

中村 芳明 (NAKAMURA Yoshiaki)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：60345105

吉川 純 (KIKKAWA Jun)

物質材料研究機構・先端の共通技術部門

表面面構造物性ユニット・主任研究員

研究者番号：20435754