

「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」  
平成 19 年度採択研究代表者

秋永 広幸

(独)産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門・研究グループ長

## 機能性酸化物を用いたナノ界面相転移デバイス開発

### 1. 研究実施の概要

半導体エレクトロニクスが持続的に発展していくためには、遷移金属酸化物など新材料の導入と、それらによって構成される界面を制御する技術の開発が必要不可欠である。本事業では、金属/絶縁性酸化膜の界面電子状態および強相関相転移の物性制御研究を通して、それらを利用した不揮発性スイッチングデバイス技術の開発を行う。より具体的には、下記の 2 課題を設定した。

- 1, 金属/遷移金属酸化物界面の電子状態制御
- 2, 界面における強相関相転移を利用したスイッチ機能の開発

課題1に関して、平成 20 年度は、Pt/TiO<sub>2</sub> 系で、界面近傍で酸素空孔が形成されやすい事を示した。酸素空孔拡散活性化エネルギー計算の準備も進めている。各層が電気的に中性でない膜の成長に伴う静電場の発散について、SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> (001)積層薄膜系を取り上げ、その遮蔽機構の詳細な解析を行い、金属化した界面でのキャリア数についての重要な知見を得た。また、界面の電子状態制御に取り組む準備として、LaMnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 超格子における積層周期・CaMnO<sub>3</sub> における電子ドーピング・LaVO<sub>3</sub> における格子歪、それぞれの磁気秩序への影響を調べた。種々の酸化物薄膜成長の基板に使用される SrTiO<sub>3</sub> について、表面近傍での酸素欠陥安定性の計算を開始した。最局在ワニア関数を用いて第一原理計算からモデルハミルトニアンでの軌道のエネルギーや軌道間の飛び移り積分を見積もることが可能となった。クーロン相互作用のパラメータ U<sub>eff</sub> の計算の準備を開始した。また、平成 19 年度にその整流特性を変化させることが出来ることを実証した Pt / TiO<sub>2</sub> / Pt ダブルショットキー界面構造にて、本年度はさらに金属/遷移金属酸化物界面の酸化状態を制御することによってその理想係数と酸化状態との相関を明らかにすると共に、酸素欠陥が電界によって移動するモデルを提唱した。

課題2に関して、平成 20 年度は、電子ドーピング Mn 酸化物の仕事関数が 5.0~5.3 eV であることを明らかにし、Ag や Au がオーミック電極材料として適当であるという知見を得た。また、強相関酸化物と同じペロブスカイト構造を有する絶縁体の SrTiO<sub>3</sub> バッファー層を Si 基板上に作製するための要素技術開発を行い、SrTiO<sub>3</sub> 薄膜作製前に、SrO を 1~2 分子層蒸着することで SrTiO<sub>3</sub> 薄膜作製に適した Si 基板の清浄表面が得られることを確認した。しかし、清浄化した Si 基板表面に

SrTiO<sub>3</sub> 薄膜を作製すると Ti が Si 基板中に拡散するという問題が明らかになった。また、電子ドープ Mn 酸化物 Ca<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (CCMO) 薄膜の輸送特性が基板からのエピタキシャル歪に非常に敏感であることを明らかにし、格子整合のよい NdAlO<sub>3</sub> 基板上を用いることにより、化学的キャリアドーピングにより金属-絶縁体転移を実現することに成功した。また、CCMO 薄膜をチャンネル層とする電界効果素子の作製に着手した。

## 2. 研究実施内容

### 1, 金属/遷移金属酸化物界面の電子状態制御

#### 【1-①, 金属/絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解】

本研究項目では、第一原理計算を駆使し、金属/絶縁性酸化膜における界面構造を求める。特に、この界面において永年の課題とされてきた酸素欠陥や金属欠損などの格子欠陥制御を目標にして、欠陥形成エネルギーと拡散の活性化エネルギーを求め、ショットキー障壁高さ及び誘電率分布との関係を明らかにする。

平成 19 年度には、まず、金属/酸化物および酸化物/酸化物界面の電子状態の詳細を明らかにすることに注力し、界面近傍での原子空孔形成・移動に関わるエネルギー計算に着手した。この際、界面に特殊な極性界面のポテンシャル勾配を正確に取り扱うためのクーロン・カットオフと呼ばれる計算手法を導入し、実際の計算を行なってきた。

平成 20 年度は、さらにこれらの計算を進め、Pt/TiO<sub>2</sub> 界面において、界面からの距離の関数として、酸素空孔形成エネルギーの定量的な見積もりを行ない、界面近傍で酸素空孔が形成されやすい事を示した。また、酸素空孔拡散活性化エネルギー評価のための計算の準備を進めている。ペロフスカイト型酸化物に関しては、バンド絶縁体同士の界面が導電性を示すという特異な界面系である LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 積層薄膜(図 1 参照)について、形式電荷を用いると LaAlO<sub>3</sub> 層数とともに発散すると予測される静電ポテンシャルが、電子・イオンの寄与によりどのように遮蔽されるかを明らかにした。また、n 型界面近傍で Ti の 3d<sub>xy</sub> 軌道の準位が下がり、導電性に寄与することを確認した。直観的な解釈によると、このような場合には界面の金属化に伴う自由キャリア電子の数は formula unit 当たり 0.5 個となるが、実際には一桁小さい数のキャリアしか注入されないことが実験的にも分かっている。我々の計算はこの実験結果と一致しており、自由キャリアの数が少なくても内部の静電場は十分に遮蔽されることがわかり、その理由を明らかにした。この問題については、多くのモデル理論計算が行われており、界面での電子状態や磁性についての議論がなされているが、それらの殆どが上述の 0.5e/formula unit を仮定しており、そこから得られる結論は現実とは対応していないことを示唆している。LaMnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 超格子について、層数と磁気秩序の関係を明らかにした。具体的には、(LaMnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>、(LaMnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> などの超格子について計算した。SrTiO<sub>3</sub> 上では LaMnO<sub>3</sub> の格子定数が面内で平均すると縮み、面間で伸びるので、t<sub>2g</sub> 軌道による反強磁性的相互作用の効果が減少するために面間でも強磁性になるという、実験に一致する結果が得られた。また、イジング・モデルによるエネルギーのマッピングを行ったところ、SrTiO<sub>3</sub> 上での LaMnO<sub>3</sub> に比べて、(LaMnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> や (LaMnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> では有効交換相互作用が大きいことがわかった。これは、界面があることにより Mn の 3z<sup>2</sup> - r<sup>2</sup> 軌道の占有度が増すことによると理解できる。また、

(LaMnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 比べて(LaMnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>の方が有効交換相互作用が大きい、これは周期性による制約のために Mn-O-Mn 角度が後者で大きく、飛び移りが増すことによると考えられる。CaMnO<sub>3</sub> に電子ドーピングを行なった場合の磁気相図についてコリニア磁性を仮定した範囲で妥当な結果を得た。同様に、LaVO<sub>3</sub> の薄膜を想定し、SrTiO<sub>3</sub> や LaAlO<sub>3</sub> を基板としてエピタキシャル成長させたとした場合、それによる格子歪のために、LaVO<sub>3</sub> の磁気秩序は歪のない場合のものとは違ってしまふ可能性が高いことがわかった。種々の酸化物の薄膜成長のための基板として用いられる SrTiO<sub>3</sub> そのものの性質を調べる目的で、SrTiO<sub>3</sub> 表面近傍での酸素欠陥の安定性の計算をスタートした。

電子相関に関する研究としては、最局在ワニア関数の計算を用いて第一原理計算からモデルハミルトニアンでの軌道のエネルギーや軌道間の飛び移り積分を見積もることが可能となった。一方、クーロン相互作用のパラメータ  $U_{\text{eff}}$  の計算は準備に入ったところである。

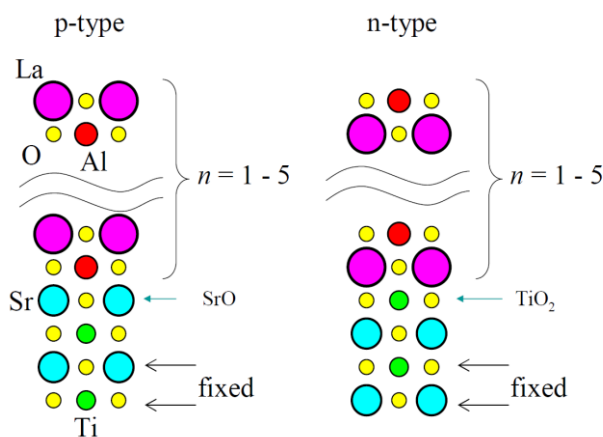


図 1 LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 積層薄膜[1]

[1] S. Ishibashi and K. Terakura, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 104706 (2008).

### 【1-②, 不揮発・極性反転可能な 2 端子デバイスの開発】

本研究項目では、電流誘起の金属/酸化物界面準位形成メカニズムを明らかにするとともに、上記の計算結果と実験結果を精査する過程で、その界面準位を積極的に活用するための技術を開発する。より具体的には、電界あるいは電流誘起により 2 元系酸化物半導体界面に形成される欠陥を利用して、不揮発に極性が反転するダイオード素子を開発し、その動作を実証する。また、酸化物では不純物や欠陥の導入によってその誘電率が大きく変化することを利用して、不揮発に誘電率を変えることができるダイオード素子を開発し、その動作を実証することを目標としている。

平成 19 年度は、Pt / TiO<sub>2</sub> / Pt ダブルショットキー界面構造にて、それぞれの界面における整流特性を、オーミック接触とショットキー接触との間で不揮発に変化させられることを実証した。本年度はさらにこの金属/遷移金属酸化物界面の酸化状態を制御することによってその理想係数と酸化状態との相関を明らかにすると共に、酸素欠陥が電界によって移動するモデルを提唱した。図 2 は、このダブルショットキー界面接合にて、整流特性が酸素欠損(V<sub>O</sub>)の分布によってどのように変化するかを模式的に表したものである。この研究項目は前倒しで研究が進捗していることから、平成 21 年度以降は、このモデルの正当性を実験的に確かめるとともに、新しい展開を計画する。

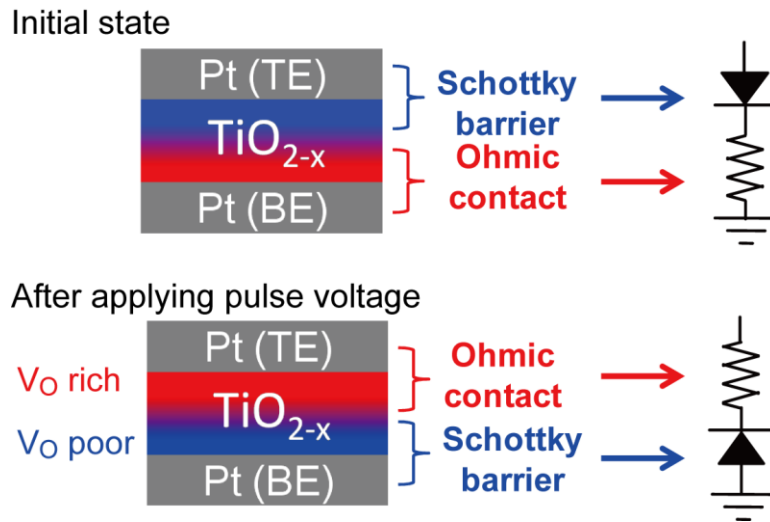


図 2 Pt / TiO<sub>2</sub> / Pt ダブルショットキー界面構造における、電圧パルス印加による酸素欠損(V<sub>O</sub>)分布の変化と界面における等価回路との対応を示す模式図 [2]

[2] H. Shima, Ni Zhong, and H. Akinaga, Appl. Phys. Lett. 94, 082905 (2009).

## 2. 界面における強相関相転移を利用したスイッチ機能の開発

### 【2-①, 界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術開発】

本研究項目では、(1)遷移金属酸化物/シリコン界面の安定化、(2) 電極金属と金属相酸化物界面の接触抵抗低減、(3) シリコンテクノロジーとの整合性が高く、かつ高集積化可能なプロセス開発を実施する。より具体的な対象材料の選択として、「1-②」に対応する2元系遷移金属酸化物、及び「2-②」に対応する強相関電子系酸化物に的を絞る。

平成 20 年度は、電子ドープ Mn 酸化物の仕事関数が 5.0~5.3 eV であることを明らかにし、Ag や Au がオーミック電極材料として適当であるという知見を得た。また、強相関酸化物と同じペロブスカイト構造を有する絶縁体の SrTiO<sub>3</sub> バッファー層を Si 基板上に作製するための要素技術開発を行い、SrTiO<sub>3</sub> 薄膜作製前に、SrO を 1~2 分子層蒸着することで SrTiO<sub>3</sub> 薄膜作製に適した Si 基板の清浄表面が得られることを確認した。しかし、清浄化した Si 基板表面に SrTiO<sub>3</sub> 薄膜を作製すると Ti が Si 基板中に拡散するという問題が明らかになった。

### 【2-②, 3 端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証】

電子・スピン・軌道秩序が競合した強相関電子系酸化物の界面では、電荷移動により劇的な電子・磁気相変化が発現する。本研究項目では、このような強相関界面の相転移を外場により誘起し、スイッチ機能を制御することを目指す。

本年度は、電界効果素子のチャネル材料の候補として、低濃度のキャリアドーピングにより相転移を示す電子ドープ Mn 酸化物 Ca<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (CCMO)の薄膜作製条件の最適化と、輸送特性のキャリア濃度依存性の評価を行った。パルスレーザー製膜法により CCMO 薄膜を格子定数の異なる様々な酸化物単結晶基板上に作製した結果、CCMO 薄膜の輸送特性は基板からのエピタキシャル歪に非常に敏感であることがわかり、格子整合のよい NdAlO<sub>3</sub> 基板上を用いることにより、バルク試料と同様のキャリア濃度に依存した金属-絶縁体転移を実現することに成功した。ま

た、金属-絶縁体転移近傍の CCMO 薄膜 ( $x \sim 0.06$ ) は大きな磁気抵抗効果を示し、この磁場誘起金属-絶縁体転移では金属転移した後に磁場をゼロに戻しても金属状態が保持されるメモリ効果があることを発見した。このメモリ効果は、薄膜中において金属状態と絶縁状態が共存した電子の相分離によるものと考えられる。現在、金属-絶縁体転移近傍の CCMO 薄膜をチャンネル層とする電界効果素子作製に着手しており、今後、電界効果キャリアドーピングによる相転移の実現を目指す。

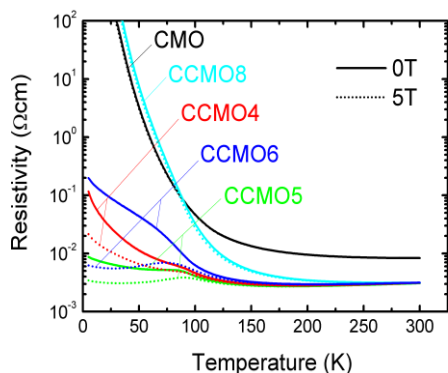


図 3  $\text{NdAlO}_3$  基板上に作製した CCMO 薄膜の抵抗率の温度依存性 [CCMOX の X は Ce 置換量 (at%) ]。キャリアドーピングにより金属-絶縁体転移を示し、CCMO5 薄膜 ( $x=0.05$ ) で抵抗率が最少を示す。

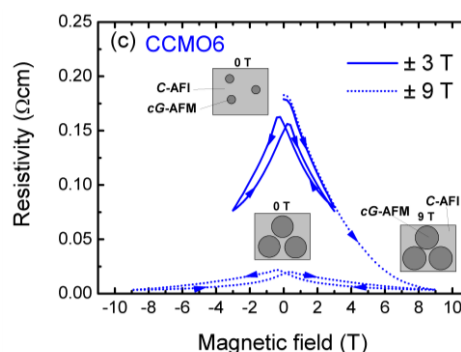


図 4 CCMO6 薄膜 ( $x=0.06$ ) の磁気抵抗効果。磁場誘起金属-絶縁体転移後に磁場をゼロに戻しても金属状態が保持されるメモリ効果が見られる。

### 3. 研究実施体制

#### (1) 「秋永」グループ

①研究分担グループ長: 秋永 広幸 ((独)産業技術総合研究所、研究グループ長)

②研究項目

#### 【不揮発・極性反転可能な 2 端子デバイスの開発】

金属電極/遷移金属酸化物接合からなるダイオード素子において、所望の整流性を示す接合を形成するための酸化物成膜技術を開発し、不揮発・電流誘起極性反転を実証する。また、第一原理計算で設計した機能性酸化物を絶縁層に用いた MOS 構造にて、外場による誘電率制御を実証する。

#### 【界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術開発】

界面を制御した Si 基板上強相関電子系遷移金属酸化物薄膜に対し、微細化デバイス作製プロセス、より具体的には遷移金属酸化物のエッチング技術を開発する。

これらの研究を遂行する過程で、素子作製と機能実証のみならず、開発された素子及びその機能が、少なくとも i 線ステッパーレベルで到達可能な集積化が可能なことも示す。

(2)「赤穂」グループ

①研究分担グループ長:赤穂 博司((独)産業技術総合研究所、代表)

②研究項目

【界面相転移スイッチデバイスを実現するための要素技術開発】

集積化可能な界面相転移スイッチデバイスの実現に向けて、界面を制御した Si 基板上に高品位ゲート絶縁層と強相関酸化物電極が形成できる、強相関電子系遷移金属酸化物成膜プロセス技術を開発する。

【3 端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証】

デバイスプロセス技術を駆使して、強相関電子系酸化物を用いた 3 端子型界面相転移デバイスを試作し、電荷注入による電子相転移制御の検証を行い、デバイス動作の実証を目指す。

(3)「寺倉」グループ

①研究分担グループ長:寺倉 清之(北陸先端科学技術大学院大学、特別招聘教授)

②研究項目

【金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解】

産総研の石橋グループと密接な協力関係を保ちながら、必要な道具立てを整備しつつ、金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態を求める過程で電子相関の効果を取り入れるための計算手法の指針を決定することが第一の目標となる。また、強相関電子系酸化物およびその界面における電子相転移に関する学術的理解を進める。

(4)「石橋」グループ

①研究分担グループ長:石橋 章司((独)産業技術総合研究所、研究グループ長)

②研究項目

【金属／絶縁性酸化膜の界面電子状態に関する学術的理解】

経験的パラメータに拠らない第一原理計算手法を用いて、

- ・遷移金属酸化物における点欠陥形成エネルギーを求め、主要な欠陥種とその生成しやすさを明らかにする。
- ・点欠陥拡散の活性化エネルギーを求め、移動が容易な欠陥種を明らかにする。
- ・界面の構造およびショットキー障壁高さなどの電子物性パラメータを求める。また点欠陥がそれらに及ぼす影響を調べる。
- ・界面を含む系で誘電率の微視的プロファイルを明らかにする。また点欠陥がそれらに及ぼす影響を調べる。
- ・以上の特性について、有限電場を印加した場合の影響・変化を明らかにする。
- ・以上の特性について、電子相関を考慮した場合の影響・変化を明らかにする。

## 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. S. Ishibashi and K. Terakura, “Analysis of screening mechanisms for polar discontinuity for  $\text{LaAlO}_3 / \text{SrTiO}_3$  thin films based on *Ab initio* calculations”, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 104706 (2008).
2. H. Shima, Ni Zhong, and H. Akinaga, “Switchable rectifier built with Pt/TiO<sub>x</sub>/Pt trilayer”, Appl. Phys. Lett. 94, 082905 (2009).
3. P.-H. Xiang, H. Yamada, A. Sawa, and H. Akoh, “Strain-controlled electronic properties and magnetorelaxor behaviors in electron-doped  $\text{CaMnO}_3$  thin films”, Appl. Phys. Lett. 94, 062109 (2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 2 件)