

「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電子デバイス研究センター・副研究センター長

機能性酸化物を用いた界面相転移スイッチングデバイスの開発

§ 1. 研究実施の概要

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。具体的には、下記の 2 課題を実施した。

- 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 21 年度は Pt/TiO₂ 系において、界面の酸素のストイキオメリーとショットキー障壁高との関連や酸素空孔形成エネルギーの界面からの距離依存性を明らかにした。その際、オンサイトクーロン相互作用 U が酸素欠陥由来の電子状態の局在性に大きな影響を与える事が分かった。酸素空孔の拡散の活性化エネルギーも評価した。さらに、現実の Pt/TiO₂ 系での酸素空孔検出スキーム確立に向けて、電子エネルギー損失分光(EELS)スペクトルの計算手法を確立した。ペロブスカイト酸化物系においては、CaMnO₃ および LaVO₃ におけるエピタキシャルと磁気秩序の相対的安定性の関係性を評価した。さらに、LaAlO₃/SrTiO₃ 超格子([011]積層と[001]積層)における誘電率分布の計算を実施し、界面での非線形項の増強を確認した。また、整流特性を変化可能な Pt / TiO₂ / Pt 素子において、酸化雰囲気でのアニールや素子への電界印加によって O-K 端の EELS スペクトルの形状が変化し、素子中で Ti の酸化状態が影響を受けることを実験的に検出した。素子作製プロセス技術開発も併せて実施し、i 線ステッパーを用いた素子の集積化を行った。

課題2に関して、Si 基板上に強相関酸化物のエピタキシャル薄膜を作製するための SrTiO₃/TiN の二層構造バッファー層の作製技術の開発と評価を行った。また、酸化物単結晶基板上に作製した Mn 酸化物、Ni 酸化物の薄膜と Au、Pt など仕事関数の深い金属との接合界面

でオーミック接触が得られていることを確認した。電界効果素子の開発に関しては、室温でも動作する可能性のあるペロブスカイト型 Ni 酸化物をチャンネルに用いることを目的に、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を評価した。さらに、電界効果により高濃度のキャリア蓄積が可能なイオン液体を用いた電気二重層電界効果素子の作製に着手し、ゲート電圧印加による抵抗変化を確認した。

§ 2. 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(独立行政法人産業技術総合研究所、副研究センター長)

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(独立行政法人産業技術総合研究所、研究コア代表)

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(独立行政法人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。

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

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】

デバイス作製において界面の存在は不可避であるばかりでなく、本研究計画では、一步進んで、界面に特有な現象をデバイス動作原理として確立する事を目指している。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(強相関電子系酸化物を含む)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 21 年度においては、Pt/TiO₂ 系について、前年度までの研究成果[Ref.1]、すなわち、酸素空孔に起因する電子状態の解析・界面の酸素のストイキオメリーとショットキー障壁高との関連付け・界面からの距離の関数としての酸素空孔形成エネルギーの見積もり、を受けて、まず前 2

者に対しての電子相関の影響を調べた。具体的には、Ti3d 軌道についてオンサイトクーロン相互作用 U を経験的に考慮した計算を行なったが、その結果、 U の有無が酸素欠陥由来の電子状態の局在性に大きな影響を与える事を見出し、適切な U の考慮の重要性を確認した。また、界面から様々な距離に位置する酸素空孔を含む系の安定構造を既に得ている事を受けて、それらを仮想的に結び、酸素空孔の拡散の活性化エネルギーを見積もる計算を行なった。現状で得られている活性化エネルギーは 100 meV 未満とかなり低く出ており、実験事実 (Rutile 型 TiO_2 中の活性化エネルギーは 2.4~2.7 eV) との齟齬の原因を究明中である。当初、物質依存性を調べる方向に展開する予定であったが、現実の Pt/ TiO_2 系での酸素空孔検出スキーム確立の重要性を鑑み、電子エネルギー損失分光(EELS)法適用の是非を探るため、当該スペクトルの計算手法を確立し、 $O-K$ 端スペクトルにおいて、酸素空孔の有無による強度比の変化を得た。また、電場の影響については、当初全体計画通り、その計算に着手した。

ペロフスカイト型酸化物界面については、前年度までの LaMnO_3 および CaMnO_3 における研究の発展として以下の事を行なった。通常の LDA/GGA 計算では、La の 4f 軌道のエネルギー準位は、実験結果と比べてかなり低い位置に出てくる。このことが LaMnO_3 の安定構造・電子状態に影響を与える恐れがあるため、La4f にオンサイトクーロン相互作用 U を導入した計算を行ない、La4f 位置の影響を調べた。その結果、 U の導入により体積が増加する傾向があるものの、安定構造および各磁気秩序相の相対的安定性への U の有無の効果は小さいことがわかった。 $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超格子については、層数と磁気秩序の関係を明らかにしたという前年度の成果を受けて、研究の完結と指導原理の抽出を図っている。 CaMnO_3 については、電子ドーピングと磁気秩序の相関の解明という前年度までの研究成果の発展として、成膜基板の種類によって制御可能な、エピタキシャル歪が磁気秩序の相対的安定性に与える影響を調べた。誘電率分布に関しては、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超格子([011]積層と[001]積層)において、3 次までの非線形項も含めた分極率分布を計算し、界面の特殊な電子状態に起因する非線形項のエンハンスメントを確認した。格子欠陥系への展開に先立ち、現在、超格子周期依存性を調査している。ノンコリニア磁性の取り扱いについては、鉄やニッケルのバルクなどでスピン軌道相互作用を考慮した電子状態計算のテストを行ない妥当な結果を得ている。鉄の3量体のスピン構造の再現にも成功したが、計算速度の向上が今後の課題である。

ペロフスカイト型酸化物について、さらに、 LaVO_3 における磁気秩序と軌道秩序の歪み依存性を調べた。 LaVO_3 は、 LaAlO_3 と同様に SrTiO_3 との界面における polar catastrophe による界面の金属化が観察されている物質である。しかし、バルクの LaAlO_3 は単純な非磁性絶縁体であるのに対して、 LaVO_3 には C-type の反強磁性磁気秩序と G-type の軌道秩序が存在しており、それがバルクの絶縁性に強く関わっている。上記の CaMnO_3 の場合と同様に、基板上に作成されるエピタキシャル薄膜では、基板の格子定数による制約のための正方晶歪みが、磁気秩序や軌道秩序に強い影響を与える。

バルクの LaVO_3 において正方晶歪の磁気秩序や軌道秩序への影響は前年度から調べてきたが、計算結果を説明する機構の解析が困難であった。今年度は最局在ワニア軌道の手法を開発

して、それを援用することによりようやく全容を明らかにした。結果を要約する。図1に示すように、基板が SrTiO₃ (LaAlO₃) の場合は、LaVO₃ の正方晶歪みは $c/a=1.01$ (1.11) 程度であり、最安定な磁気秩序は A 型(G 型)の反強磁性である。この結果は、実験データによく符合する。もともとの LaVO₃ での安定な C 型反強磁性であれば、SrTiO₃ との接合面では反強磁性的な秩序になるので面内が金属的な伝導にはなりにくい。しかも、実験的に観測されている異常ホール効果は期待されない。接合面内で強磁性的な秩序になる A 型であれば、面内の金属的伝導に適しており、異常ホール効果も期待できる。一方、LaAlO₃ 基板の場合は接合面内での磁気秩序は反強磁性的であり、接合面内での金属的伝導は生じにくい。実際、LaAlO₃ 基板の LaVO₃ 膜での面内の伝導は膜厚に依らず絶縁体的であることが示されている。LaVO₃ に関する研究結果については、論文を執筆中である。

また、遷移金属酸化物を用いたデバイスを目指す研究において、広く用いられる SrTiO₃ の物性を左右する酸素欠損に関して、単一欠損および2つの欠損の複合体の構造的、電子的問題について詳しい研究を行った。(論文投稿中)

以上に記載の進捗状況をまとめる。界面での原子配列、電子密度分布、磁気秩序、軌道秩序等を決定し界面相転移の可能性を調べる目標に関してはやや遅れ気味である一方、2010 年度末までに実施する予定であった界面近傍での点欠陥の形成エネルギーと拡散の活性化エネルギーの見積もりはやや前倒しで進んでいる。電子相関を取り入れるためのモデルとの対応付けに関連して、最局在ワニア関数計算を可能として応用した。2009 年度開始予定であった電場印加の効果は、当初計画通りに開始された。

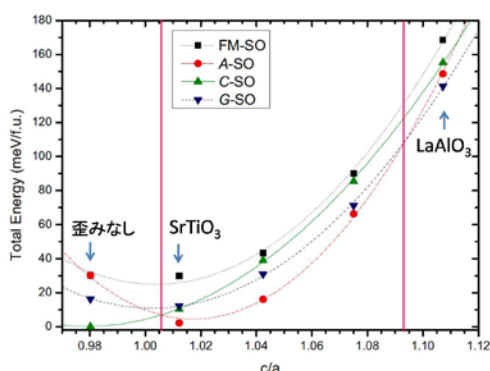


図 1. 種々の磁気秩序の LaVO₃ における全エネルギーの ca 依存性。

【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、その動作実証することを目標とした。

本年度は、まず、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ため、整流特性の金属材料依存性について詳細な評価を実施した[Ref4]。その結果、図 2 に示すように TiO₂ と金属電極界面の電気特性は、電極材料の電気陰性度により分類できることを明らかにした。さらに、2010 年度末までに達成すべきマイルストーンとして設定した Pt / TiO₂ / Pt 素子の i 線ステッパーによる集積化に着手するとともに、新規に導入した酸化物薄膜作製用スパッタ装置を用いて、ダイオード極性反転可能な TiO₂ 膜を成膜するプロセス開発を実施した。

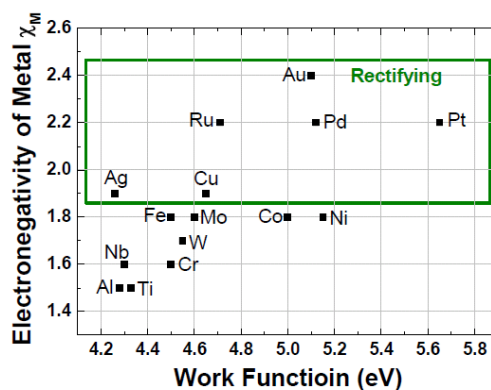


図 2 TiO₂ との接合界面が整流特性を示す電極材料の分類。横軸は仕事関数、縦軸は電気陰性度であり、枠内の元素は整流特性を示す[Ref.4]。

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。

昨年度までに、強相関酸化物と同じペロブスカイト構造酸化物を作製するのに適した Si 基板表面の清浄化方法を開発した。しかし、清浄化した Si 基板表面に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 SrTiO₃ バッファー層を作製すると Ti が Si 基板中に拡散するという問題が明らかになった。本年度は、この問題を解決するため SrTiO₃/TiN の二層構造バッファー層の作製技術の開発と、その評価を行った。作製条件を最適化することで、清浄化した Si 基板の上に TiN をエピタキシャル成長させることに成功した。また、TiN 膜上に SrTiO₃ 配向膜が成長することを確認した。オーミック電極の作製については、昨年度までに遷移金属強相関酸化物の仕事関数が 5±0.5 eV であることを確認し、Au、Pt などの仕事関数の深い金属が電極材料として適当であるという知見を得た。本年度は、酸化物単結晶基板上に作製した Mn 酸化物、Ni 酸化物の薄膜と種々の金属材料との接合特性を調べ、Ti など仕事関数が浅く、電気陰性度の小さな金属

ではオーミック接触が得られないが、Au、Pt など仕事関数の深い金属ではオーミック接触していることを確認し、現在、電極面積依存性など詳細な特性評価を進めている。

以上の進捗を整理する。当初計画では、「2009 年度末までに、当該遷移金属酸化物に対し接触抵抗が面積にスケールする金属電極の作製と、 $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の漏れ電流で評価されるゲート絶縁膜が実現できていること」を本研究項目のマイルストーンとしていたが、研究総括、領域アドバイザーからのアドバイスを受け、「2-②」に挙げる界面相転移スイッチの実証を達成するためのプロセス開発に特化した。その結果、酸化物基板上ではあるものの、次項に示す通り、「2-②」のマイルストーンを達成した。

【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、これまでに検討してきた電子ドープ Mn 酸化物 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 等 [Ref.2,3,5] に加えて、室温でも動作する可能性のある NdNiO_3 や SmNiO_3 などのペロブスカイト型 Ni 酸化物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を評価した。格子整合を考慮した基板の選択と作製条件の最適化により、室温以上で金属-絶縁体転移を示す薄膜の作製に成功した。また、ホールを 1 ユニットセルあたり 0.02 以上ドープすることにより転移温度が室温以下に下がり、室温で抵抗が 2 桁程度変化することを確認した。このペロブスカイト型 Ni 酸化物をチャネル層として、電界効果により高濃度のキャリア蓄積が可能なイオン液体を用いた電気二重層電界効果素子の作製に着手した。予備実験において、キャリアであるホールを減少させる方向にゲート電圧を印加すると抵抗が 4 桁程度大きくなる結果が得られた。現在、この抵抗変化のメカニズムを解明するための研究を進めており、今後、この研究を進展させ、強相関酸化物の電界効果による相転移の実現を目指す。

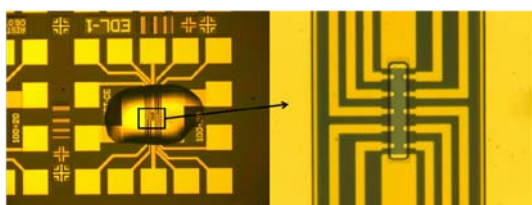


図 3 ペロブスカイト型 Ni 酸化物をチャネル層とする電気二重層電界効果素子の顕微鏡写真。(右)素子の全体写真。中央部にあるのがイオン液体。(左)チャネル部分の拡大図。ホール係数や四端子抵抗など、チャネル部分の特性を詳細に評価できる構造となっている。

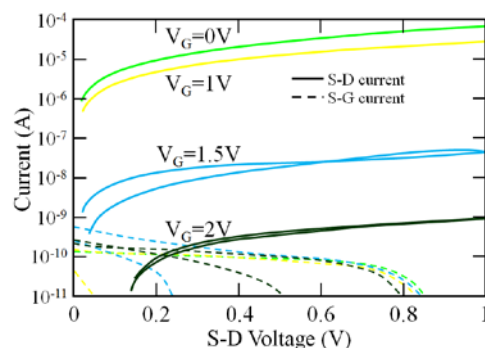


図 4 ペロブスカイト型 Ni 酸化物をチャネル層とする電気二重層電界効果素子の室温での予備実験の結果。キャリアであるホールを減少させる方向にゲート電圧を印加すると抵抗が約 4 桁増大している。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

- [1] T. Tamura, S. Ishibashi, K. Terakura and H. Weng, “First-principles study of rectifying properties of Pt/TiO₂ interface”, *Phys. Rev. B* **80**, 195302 (2009) [DOI: 10.1103/PhysRevB.80.195302].
- [2] S. Asanuma, H. Akoh, H. Yamada, and A. Sawa, “Relationship between resistive switching characteristics and band diagrams of Ti/Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ junctions”, *Physical Review B* **80**, 235113-1-8 (2009) [DOI: 10.1103/PhysRevB.80.235113].
- [3] H. Yamada, P.-H. Xiang, and A. Sawa, “Phase evolution and critical behavior in strain-tuned LaMnO₃-SrMnO₃ superlattices”, *Phys. Rev. B* **81**, 014410-1-7 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.014410].
- [4] N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga, “Rectifying Characteristic of Pt/TiO_x/Metal/Pt Controlled by Electronegativity”, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 042107-1 – 042107-3 (2010) [DOI:10.1063/1.3299011].
- [5] P.-H. Xiang, H. Yamada, A. Sawa, and H. Akoh, “Colossal magnetoresistance accompanied with magnetorelaxor behavior in phase-separated Ca_{1-x}Ce_xMnO₃ thin films and CaMnO₃/Ca_{0.92}Ce_{0.08}MnO₃ superlattices”, *Journal of Applied Physics* **107**, 063717-1-5 (2010) [DOI:10.1063/1.3353901].

(4-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)