

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ナノ界面相転移デバイス開発

§ 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、当事業前半では、第一原理計算により、Pt/TiO₂ 系における界面の酸素組成とショットキー障壁高さ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。酸素空孔の拡散の活性化エネルギーも評価した。その際、電子相関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。SrTiO₃の酸素欠陥でも電子相関の効果を調べ、従来の結果のばらつきの原因を解明した。ペロブスカイト酸化物系においては、CaMnO₃ および LaVO₃ でエピタキシャル歪と磁気秩序の相対的安定性の関係等を評価した。また、LaAlO₃/SrTiO₃ 超格子で誘電率分布を計算し、界面での非線形項の増強を確認した。さらに、RNiO₃ (R=Y, ランタノイド)の相制御に関わる知見を得るため、YNiO₃・NdNiO₃・LaNiO₃の磁気秩序の安定性を調べ、既存の実験・計算結果と矛盾のない結果を得た。電子相関の効果についても調べた。Pt / TiO₂ / Pt 素子においては、整流特性を不揮発に変化可能であることを実証した。また、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、当事業前半では、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 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、理論計算結果を援用して目標達成に向けた材料開発を行った。その結果に基づき、室温動作を期待でき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指して、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を作製し、ゲート電圧印加による電子相転移の制御に成功した。

§ 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 ナノ電子デバイス研究センター、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】

【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】

(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 強相関電子科学技術研究コア、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】

【3 端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証】

(3)「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 ナノシステム研究部門、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】

§ 3. 研究実施内容

(文中に参考文献番号がある場合は(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、一歩進んで、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 22 年度は、実験グループのターゲットがマンガン酸化物からニッケル酸化物に移行したのに対応して、 $RNiO_3$ ($R=Y$, ランタノイド) の第一原理計算による基底状態の解明に取り組んだ。 $RNiO_3$ は R イオン半径の変化によって電子状態が変化するバンド幅制御型物質であることから、実験で主たるターゲットとなる $NdNiO_3$ に加えて、 $YNiO_3$ 及び、 $LaNiO_3$ についても同様の計算を行ない、安定相を調べた(図 1 参照)。既存の実験・計算結果と矛盾のない結果が得られている。更に、ニッケルの $3d$ 軌道の電子相関の効果をも、第一原理計算に経験的にオンサイトクーロン反発エネルギーを付加する GGA+U 近似を用いて調べ、先行研究等で用いられている U の値(約 6eV)では、 $YNiO_3$ 、 $NdNiO_3$ で反強磁性解よりも強磁性解が安定化されてしまう問題の存在が明らかになった。

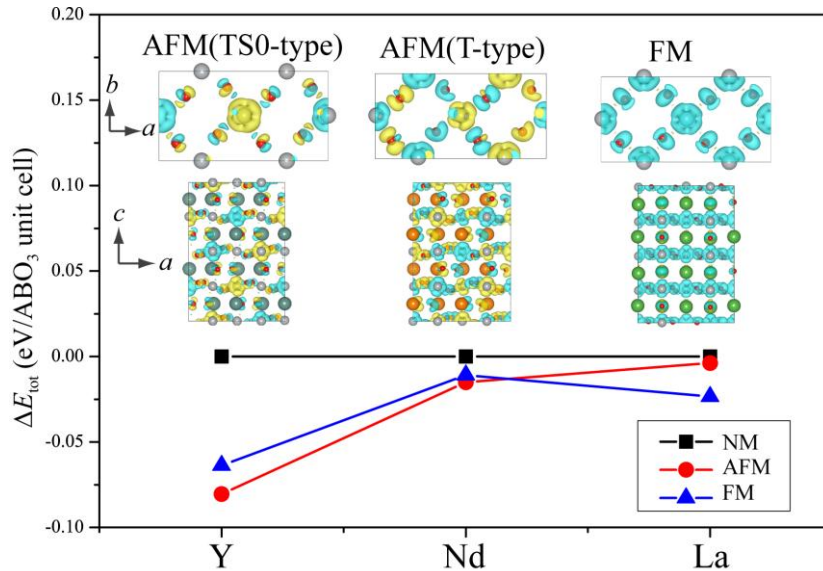


図 1、 $RNiO_3$ ($R=Y, Nd, La$) の実験構造における各磁気秩序(非磁性[NM]、反強磁性[AFM]、強磁性[FM])の相対安定性。各 R で非磁性解の全エネルギーを参照値として用いている。図上部は各 R での基底状態におけるスピン密度。 $R=Y$ では $Ni2$ サイトが非磁性(TS0-type)、 $R=Nd$ では有限磁気モーメントを持つ(T-type)。

【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、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動作を実証するとともに、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指した。また、研究総括・領域アドバイザーとの議論を経て、これらの技術を応用したトランジスタの開発にも着手することになった。

平成 22 年度においては、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を行い、*i* 線ステッパーで作製した Pt/TiO₂/Pt 素子においても極性反転動作の実証に成功した(図 2)。

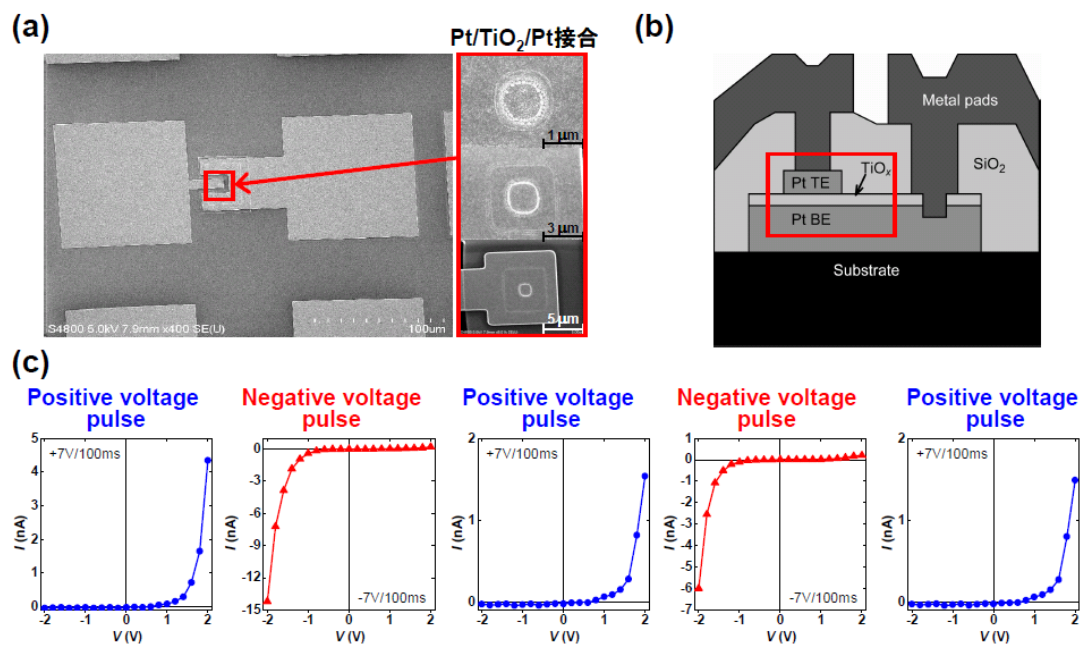


図 2、*i* 線ステッパーで作製した Pt/TiO₂/Pt 素子の (a) 走査電子顕微鏡像および (b) 積層構造の模式図と (c) 極性反転動作。素子サイズは 5 μm × 5 μm. TE は上部電極、BE は下部電極。

また、電界による酸素欠損分布制御技術を活用した 3 端子素子の開発を開始し、平成 22 年度においては、まずソース・ドレイン電極/TiO_x チャンネル界面がオーミック接合となる電極材料として Al 電極を選択し、3 端子素子動作の確認を行った(図 3)。ソース・ドレイン電極/TiO_x チャンネル電極にショットキー接合を導入するためにソース・ドレイン電極として Pt を選択した素子についても、素子作製・評価を遂行しており、素子作製後にポストアニールプロセスを追加することによって、

On/Off 比を向上させることに成功した。図 4 に真空雰囲気中でポストアニールを行った素子の I_d - V_d 曲線である。ポストアニール温度は 300°C である。ポストアニール後の素子では On/Off 比は 1.13×10^7 を達成している。

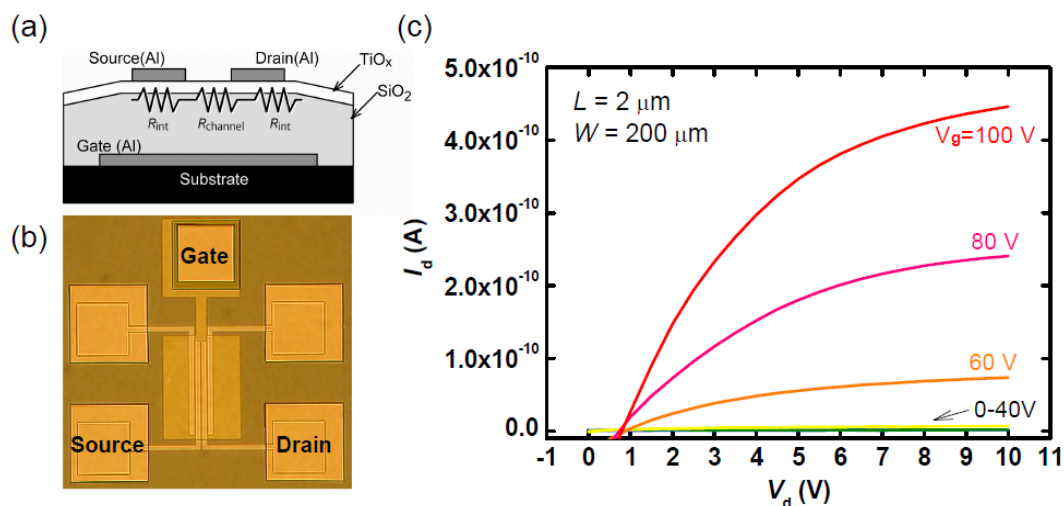


図 3、 TiO_x をチャンネル層に導入した 3 端子素子の (a) 模式図、(b) 光学顕微鏡写真、および (c) As prepared 状態の素子で評価したドレイン電流 I_d のゲート電圧 V_g による制御。

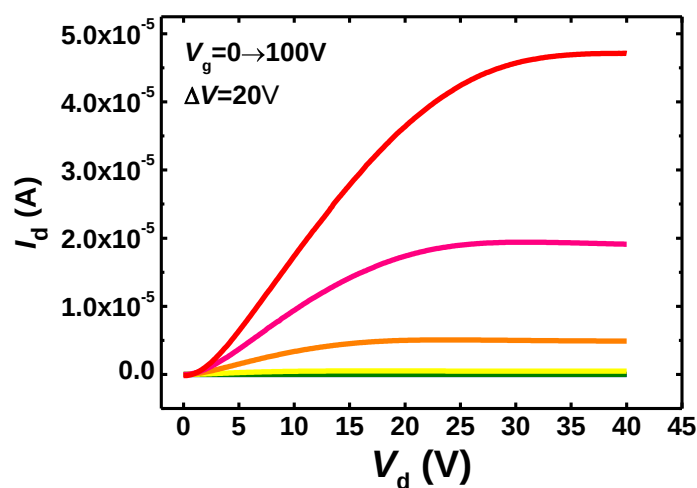


図 4、ポストアニール後の素子で評価したドレイン電流 I_d のゲート電圧 V_g による制御。

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

【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した。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った。そして、「平成 21 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」というマイルストーンに対し、オーミック接触の作製指針・技術の確立、Si 基板上へ強相関酸化物を作製するためのバッファ層の開発など一定の成果は得られたものの、研究総括、領域アドバイザーからのアドバイスを受け、【3 端子型界面相転移スイッチデバイス動作実証】を達成するためのプロセス開発に特化するため、平成 22 年度においては計画を変更して本項目の研究を2-②に統合した。計画変更後は、電気二重層トランジスタ作製のためのプロセス及び動作特性評価手法の開発を行い、2-②に示す成果が得られた。

【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。

図 5 は、 NdNiO_3 (膜厚 5nm) をチャンネルとする電気二重層トランジスタの、ゲート電圧に対する輸送特性 (抵抗の温度依存性) の変化を示したものである。ゲート電圧を印加しない状態では、約 130 K で大きな抵抗変化をともなう金属-絶縁体転移が発現する。この素子のゲートに -2.5V を印加することで、チャンネルに $1.5 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 以上 (1 ユニットセル当たり約 0.016 個) のホールを蓄積し、金属-絶縁体転移温度を約 40 K 低下させることに成功した。この転移温度の変化にともない、95K において約 1 桁のチャンネル抵抗の減少が得られた。また、95K におけるゲート電圧に対する伝導率の変化 (図 5(b)) の解析から、トランジスタ動作の閾値電圧は -1.5V、電界移動度は約 $440\text{cm}^2/\text{Vs}$ が得られた (参考文献[5])。

次に、Nd の一部を Sm で置換することにより、金属-絶縁体転移温度を室温付近にした $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ (膜厚 5 nm) をチャンネルとするトランジスタについて、室温においてゲート電圧を変化させた場合のドレイン電流のドレイン電圧依存性を評価した (図 6)。その結果、キャリアであるホールを減少させる方向の +2V をゲートに印加すると、ドレイン電流が約 4 桁程度小さくなる結果が得られ、室温においてゲート電圧印加によるチャンネル抵抗の制御に成功した。ドレイン電圧 +1V におけるドレイン電流の値をゲート電圧に対してプロットすると (図 6(b))、ゲート電圧に対する履歴効果が観測され、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ をチャンネルとする FET も不揮発スイッチとして利用できる可能性を見出した。

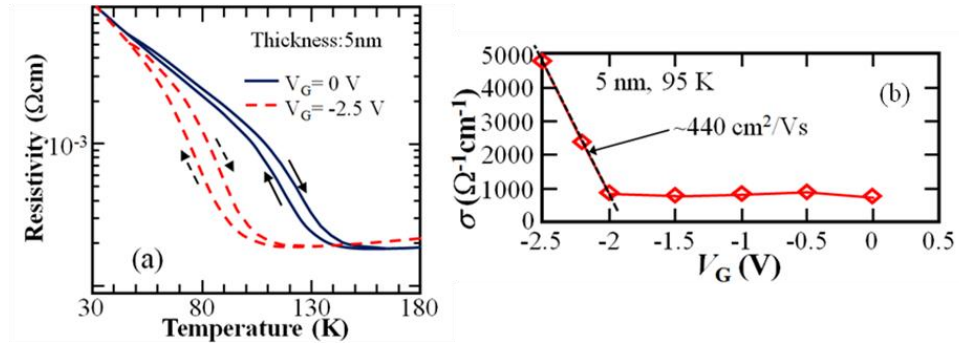


図 5 (a) NdNiO₃ (膜厚 5nm) をチャンネルとする電気二重層トランジスタの、ゲート電圧に対する輸送特性 (抵抗の温度依存性) の変化。(b) 95K におけるゲート電圧に対する伝導率の変化。

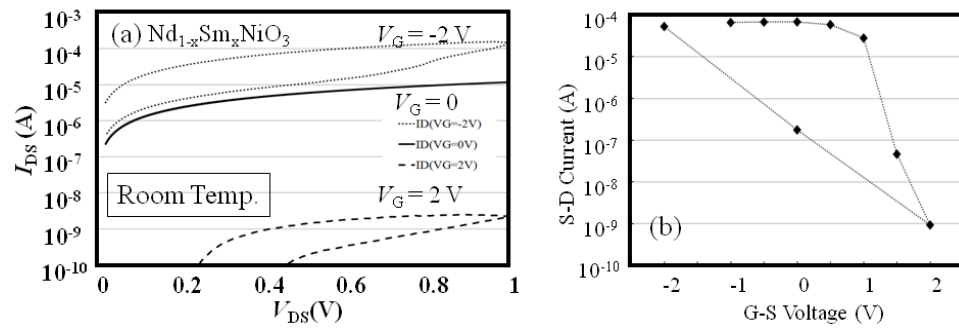


図 6(a) Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ (膜厚 5nm) をチャンネルとするトランジスタのゲート電圧を変化させた場合のドレイン電流のドレイン電圧依存性 (室温)。(b) ドレイン電圧 +1V におけるドレイン電流のゲート電圧依存性。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

- [1] N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga, “Transient Current Study on Pt/TiO_{2-x}/Pt Capacitor”, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 04DJ15 (2010) [DOI: 10.1143/JJAP.49.04DJ15].
- [2] H. Tsukahara, S. Ishibashi, and K. Terakura, “First-principles calculations for the magnetic phase diagram in electron-doped CaMnO₃ under compressive and tensile strains”, Phys. Rev. B 81, 214108 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214108].
- [3] P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, I. H. Inoue, H. Akoh, and A. Sawa “Room temperature Mott metal-insulator transition and its systematic control in Sm_{1-x}Ca_xNiO₃ thin films, , Applied Physics Letters **97**, 032114-1-3 (2010).
- [4] H. Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Nishioka, H. Matsuzaki, A. Sawa, and Y. Tokura, “Ultrafast charge dynamics in photoexcited Nd₂CuO₄ and La₂CuO₄ cuprate compounds investigated by femtosecond absorption spectroscopy”, Physical Review B **82**, 060513(R) (2010).
- [5] 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).
- [6] H. Tsukahara, S. Ishibashi, and K. Terakura, “First-principles calculations for magnetic phase diagram in electron-doped CaMnO₃ under compressive and tensile strains”, Phys. Rev. B **81**, 214108-1-8 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214108].
- [7] T. Hashimoto, S. Ishibashi, and K. Terakura, “Jahn-Teller distortion and magnetic structure in LaMnO₃: A first-principles theoretical study with full structure optimizations”, Phys. Rev. B **82**, 045124-1-7 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.82.045124].
- [8] S. Ishibashi and K. Terakura, “First-Principles Study of Polarizability Distributions for LaAlO₃/SrTiO₃ Superlattices”, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 094701-1-7 (2010) [DOI: 10.1143/JPSJ.79.094701].
- [9] H. Weng and K. Terakura, “Phase diagram of LaVO₃ under epitaxial strain: Implications for thin films grown on SrTiO₃ and LaAlO₃ substrates”, Phys. Rev. B **82**, 115105-1-11 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.82.115105].
- [10] Z. Hou and K. Terakura, “Defect states induced oxygen vacancies in cubic SrTiO₃: First-principles calculations”, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 114704-1-6 (2010)

[10.1143/JPSJ.79.114704].

[11] H. Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Nishioka, H. Matsuzaki, A. Sawa, and Y. Tokura, “Photoinduced transition from Mott insulator to metal in the undoped cuprates Nd_2CuO_4 and La_2CuO_4 ”, *Physical Review B* **83**, 125102-1-10 (2011) [DOI: 10.1103/PhysRevB.83.125102].

[12] N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga, “Improvement of rectifying property in Pt/TiO_x/Pt by controlling oxidization of TiO_x layer”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 4, 04DH04 (2010) [DOI: 10.1143/JJAP.50.04DH04].

(4－2) 知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 3 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)