

「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

H23 年度 実績報告
----------------

秋永広幸

(独)産業技術総合研究所 ナノエレクトロニクス研究部門・研究部門付,  
ナノデバイスセンター・センター長  
(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. 研究実施体制

(1)「秋永」グループ

① 研究代表者:菅原 聡((独)産業技術総合研究所 ナノエレクトロニクス研究部門/ナノデバイスセンター、研究部門付/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極性反転可能なダイオード素子を対象として開発した機能性酸化物成膜技術・接合界面制御技術を3端子構造に応用し、トランジスタ動作の実証を行う。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。

(2)「赤穂」グループ

① 主たる共同研究者:赤穂 博司((独)産業技術総合研究所 評価部、首席評価役)

② 研究項目

### 【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)「石橋」グループ

① 主たる共同研究者:赤穂 博司((独)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】

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。

## § 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】

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、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 23 年度は、まず、ノンコリニア磁性・スピン軌道相互作用の取り扱うための 2 成分相対論形式の電子状態計算プログラム(計算コード QMAS の一部)を、実用レベルまで高速化することに成功し、Au(111)表面のランシュバ分裂などが精度良く求められる事を確認した<sup>1)</sup>。このプログラム改良により、実験グループが扱っている(Ce ドープ)CaMnO<sub>3</sub>や RNiO<sub>3</sub>(R は、ランタノイド他)の相図上にしばしば現われるノンコリニアスピン構造を適切に計算することが可能となった。

図 1 は、CaMnO<sub>3</sub>に電子ドープを施した際の、ノンコリニア磁性の発現の様子について、第一原理計算の結果を示したものである<sup>2)</sup>。CaMnO<sub>3</sub>は、ノンドープ状態では、G-タイプと呼ばれる反強磁性秩序(図 1 (a)で角度  $\theta$  がゼロ)を取ることが知られている。電子ドープに伴い、強磁性成分が発現するが、その起源として、ノンコリニア磁性、あるいは、相分離、という 2 種類の候補が挙げられている。本研究では、電子ドープに伴い、二重交換相互作用のためノンコリニア磁性が発現することが確認できた。相分離の存在を必ずしも否定するものではないが、ドープした CaMnO<sub>3</sub>の基底状態に関する理解を深めるものであり、電界印加による相変化誘起を目指すに、重要な知見である。

本年度当初計画に挙げた、RNiO<sub>3</sub>系の基底状態、および、Ti 酸化物における EELS スペクトル・陽電子消滅パラメータ、に関わる研究も継続中である。

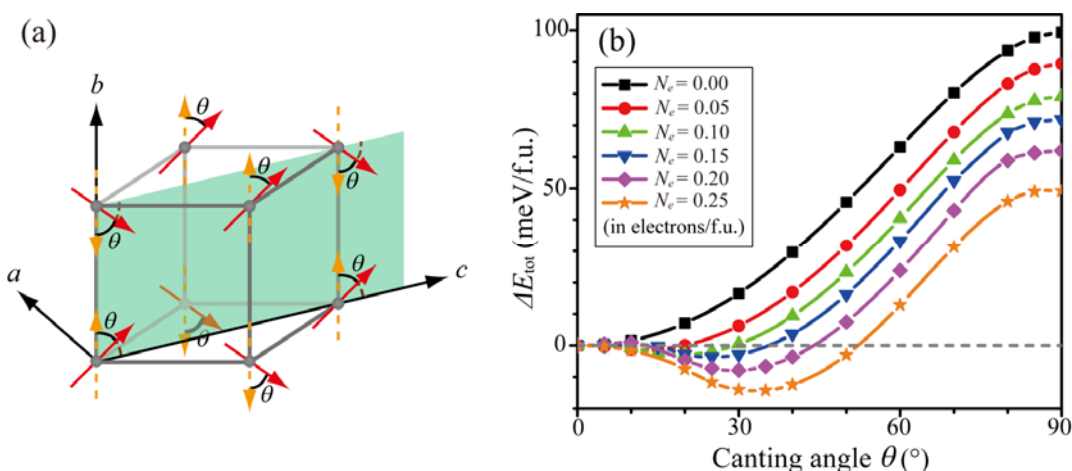


図 1 CaMnO<sub>3</sub>に電子ドープを施した際のノンコリニア磁性の発現。(a) (キャント) G-タイプ反強磁

性秩序の模式図、(b)電子ドープ時の系の相対エネルギーの  $\theta$  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、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。領域統括・アドバイザーとの議論を経て、この界面制御技術を応用したトランジスタの開発に着手し、昨年度までに  $\text{TiO}_{2-x}$  膜をチャンネル層とするトランジスタにおいて動作を確認し、その特性を向上させるポストアニールプロセスの開発に成功している。ポストアニール後、On/Off 比の値は  $1.13 \times 10^7$  を達成している。

平成 23 年度においては、上述のポストアニールによるトランジスタ特性向上のメカニズム解明に向けて、チャンネル層で去る  $\text{TiO}_{2-x}$  膜とゲート絶縁膜として用いた  $\text{SiO}_2$  膜との界面に関する分光学的評価を実施した<sup>3)</sup>。評価に用いた分光法は、電子エネルギー損失分光(EELS)測定、X 線光電子分光(XPS)測定、およびラマン分光測定である。

図 2(a)および(b)はそれぞれ、as prepared 状態および、ポストアニール後の状態（真空中、 $300^\circ\text{C}$ ）の  $\text{TiO}_{2-x}/\text{SiO}_2$  界面に対して測定した EELS ラインスキャン測定の結果である。内挿図は、測定箇所断面透過電子顕微鏡像である。Ti-L 端 a、b、c、d で表記されたピーク形状を詳細に検討することにより、as prepared 状態と比較してアニール後の状態では界面近傍において  $\text{TiO}_{2-x}$  がより化学量論的状态に近いことを示す形状であることが明らかとなった。

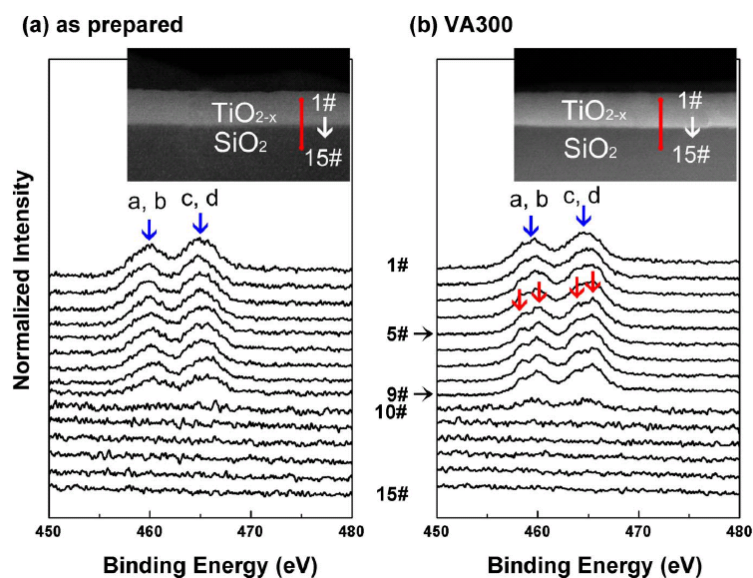


図 2 (a) as prepared 状態、(b)アニール後の状態における  $\text{TiO}_{2-x}/\text{SiO}_2$  界面近傍の Ti-L 端 EELS ライン分析。

一方、XPS 測定では、as prepared 状態の  $\text{TiO}_{2-x}/\text{SiO}_2$  界面では、Si-O-Ti 架橋結合の存

在を示すスペクトルが確認され、さらに、ラマン分光測定でこの Si-O-Ti 架橋結合はポストアニールによって減少することが観測された。これらの測定結果から、トランジスタ特性の向上が確認された真空雰囲気でのポストアニールにより、TiO<sub>2-x</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面で Si-O-Ti 架橋結合の一部が解消されるとともに TiO<sub>2-x</sub> 膜の酸化と SiO<sub>2</sub> 膜の還元が進行することが明らかとなった (図 3)。以上から、界面近傍における酸化状態の制御がトランジスタ特性向上に深く関与していることが示された。

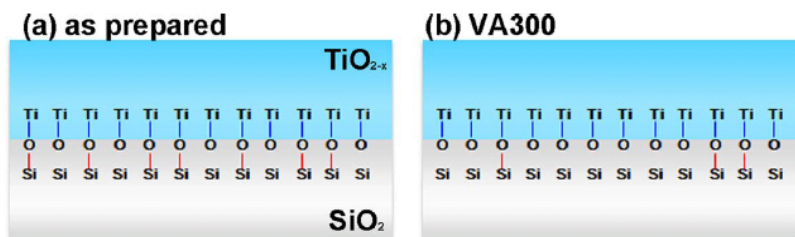


図 3 (a) as prepared 状態、(b)アニール後の状態における TiO<sub>2-x</sub>/SiO<sub>2</sub> 界面近傍での Si、Ti および O 間の化学結合状態に関する模式図。

## 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

### 【2-②, 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。

昨年度までに、ペロブスカイト型 Ni 酸化物をチャンネルに用いた電気二重層トランジスタ (EDLT) において、電界による金属-絶縁体転移の制御と、それによる抵抗変調に成功し、電子相転移トランジスタの基盤技術を開発した。今年度は、まず、強相関 Mn 酸化物の金属-絶縁体転移の速度を検証するため、ゲート絶縁膜と Mn 酸化物薄膜の界面を模した構造を作製し、光誘起相転移のサブピコ秒時間分解分光実験を行い、金属-絶縁体転移が 0.2 ピコ秒程度で発現することを示した<sup>4,5)</sup>。つぎに、広い温度範囲で大きな抵抗変調が期待できる電子ドープ型 Mn 酸化物 CaMnO<sub>3</sub> をチャンネルに用いた EDLT を作製した<sup>6)</sup>。強相関酸化物の薄膜では、基板からのエピタキシャル歪により格子変形が起き、電子状態が大きく変化することが知られている。そこで、素子作製の際、チャンネルとなる CaMnO<sub>3</sub> 薄膜を、格子定数の異なる YAlO<sub>3</sub>、NdAlO<sub>3</sub>、LaSrAlO<sub>4</sub> の 3 つの基板上に作製し、基板からのエピタキシャル歪が金属-絶縁体転移に与える影響を調べた。図 4 は Ca<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜の電子相図である。圧縮歪を受けた薄膜は少ない Ce 置換で絶縁体相から金属相へ変化することが分かる。Ce の置換量の 2 倍の値は、CaMnO<sub>3</sub> の一分子当たりの電子のドープ量に対応することから、圧縮歪を受けた薄膜は、歪を受けていない薄膜に比べて半分以下の電子をドープすることで、金属-絶縁体転移を示すことが分かる。この結果から、圧縮歪を受けた CaMnO<sub>3</sub> 薄膜をモットトランジスタのチ

チャンネルに用いることにより、絶縁相から金属相に変化するのに必要な電子の蓄積量を大幅に低減できることが分かった。

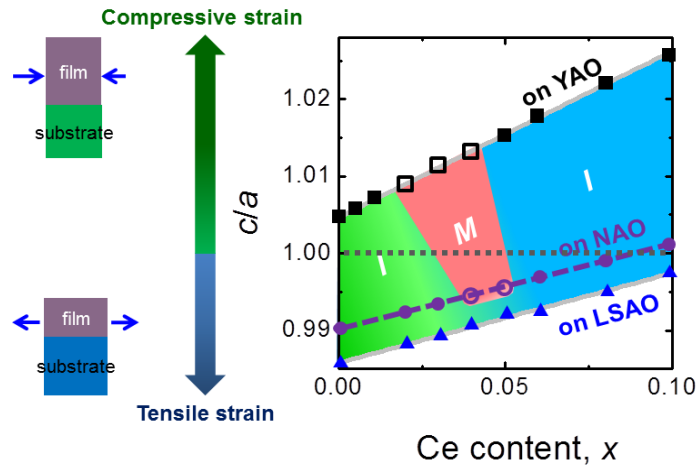


図 4  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  薄膜の電子相図。横軸は Ce の置換量、縦軸は作製した薄膜の基板面に垂直方向の格子定数を基板面に平行方向の格子定数で割った値。

図 5(a)は、圧縮歪を持った  $\text{CaMnO}_3$  薄膜をチャンネルに用いて作製した EDLT のチャンネル抵抗の温度変化のゲート電圧依存性である。ゲート電圧が 0V では絶縁体であるのに対し、2V を印加すると金属的な振る舞いを示し、低温で約  $10^3$ 、室温でも 10 以上の抵抗変化比が得られた。図 5(b)は、室温で測定したドレイン電流のゲート電圧依存性である。ドレイン電流の変化に大きなヒステリシスが観測された。この結果は、作製した素子が不揮発性メモリとして応用できることを示している。

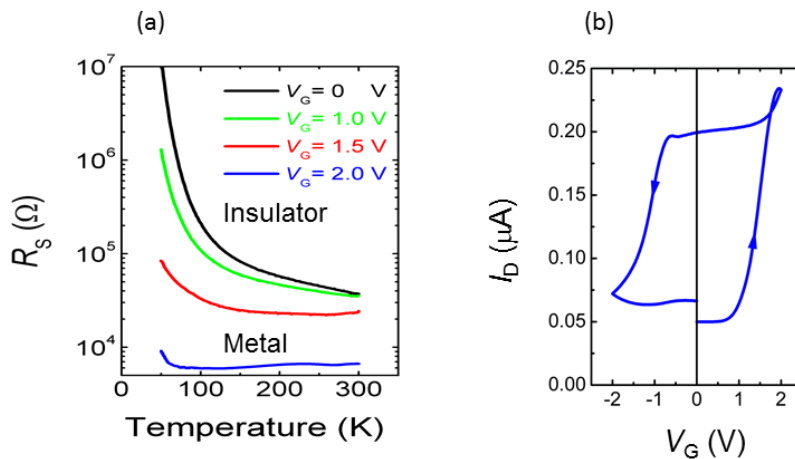


図 5 (a) 圧縮歪を受けた  $\text{CaMnO}_3$  をチャンネルとする電気二重層トランジスタの、ゲート電圧に対する輸送特性 (抵抗の温度依存性) の変化。(b) ドレイン電流のゲート電圧依存性 (室温)。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

- [1] Taichi Kosugi, Takashi Miyake and Shoji Ishibashi, “Slab Thickness Dependence of Rashba Splitting on Au(111) surface: First-principles and Model Analyses”, Journal of Physical Society of Japan, vol. 80, No. 7, pp. 074713-1 – 074713-7 (2011) (DOI: 10.1143/JPSJ.80.074713).
- [2] H. Ohnishi, T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi and K. Terakura, "Spin-canting in lightly electron-doped CaMnO<sub>3</sub>", Phys. Rev. B 85, 165128 (2012).
- [3] Ni Zhong, Hisashi Shima, and Hiro Akinaga, “Mechanism of the performance improvement of TiO<sub>2</sub>-x-based field effect transistor using SiO<sub>2</sub> as gate insulator”, AIP Advances, vol. 1, pp. 032167-1 – 032167-8 (2011) (DOI: 10.1063/1.3646525).
- [4] H. Yada, M. Matsubara, H. Yamada, A. Sawa, H. Matsuzaki, and H. Okamoto, “Ultrafast control of magnetization by photocarrier injection in La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures”, Physical Review B 83, 165408 (2011). (DOI: 10.1103/PhysRevB.83.165408).
- [5] H. Yada, M. Matsubara, H. Matsuzaki, H. Yamada, A. Sawa, and H. Okamoto, “Discrimination between photodoping- and heat-induced magnetization changes in Nd<sub>0.52</sub>Sr<sub>0.48</sub>MnO<sub>3</sub> using a heterostructure with SrTiO<sub>3</sub>”, Physical Review B 84, 045114 (2011). (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.045114).
- [6] P.-H. Xiang, S. Asanuma, H. Yamada, I. H. Inoue, H. Sato, H. Akoh, A. Sawa, K. Ueno, H. Yuan, H. Shimotani, M. Kawasaki, and Y. Iwasa, “Strain-Mediated Phase Control and Electrolyte-Gating of Electron-Doped Manganites”, Advanced Materials 23, 5822 (2011). (DOI: 10.1002/adma.201102968).
- [7] N. Zhong, J. J. Cao, H. Shima, and H. Akinaga, “Effect of Annealing Temperature on TiO<sub>2</sub>-based Thin Film Transistors Performance”, IEEE Electron Device Lett., Accepted.

#### (3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 5 件)