

氏名	ふじ い たけ し 藤 井 健 志
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成18年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料物性学専攻
学位論文題目	酸化物ヘテロエピタキシャル接合の界面物性と電界誘起抵抗変化効果に関する研究
指導教員	東北大学教授 川添 良幸
論文審査委員	主査 東北大学教授 川添 良幸 東北大学教授 川崎 雅司 東北大学教授 後藤 孝 (金属材料研究所)

論 文 内 容 要 旨

ペロブスカイト型遷移金属酸化物(以下ペロブスカイト型酸化物)は強誘電体、高温超伝導、超巨大磁気抵抗効果などの多彩な物性を示し、特に強相関電子系では磁界、電界、光などの外部刺激により大きな物性変化を示すことから、新しいタイプのデバイスへの応用が期待されている材料である。また、この様なペロブスカイト型酸化物を用いたヘテロエピタキシャル接合では界面金属や界面強磁性など従来の半導体では起こらないような特異な界面機能が発現することが報告され、ペロブスカイト型酸化物はバルクの物性もさることながら界面の物性も興味深い研究対象となって来た。さらに近年、ペロブスカイト型酸化物の $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ や SrTiO_3 、 SrZrO_3 などに Cr を 0.2% ドープした半導体を上下金属電極でサンドイッチした積層構造において、この膜面に垂直な方向に電界を印加すると、電気抵抗が劇的かつ不揮発に変化する現象である電界誘起抵抗変化(Colossal Electro-Resistance: CER)効果が報告された。この CER 効果は不揮発、巨大高速応答という特性を有し、また、素子構造も 2 端子素子であり素子サイズの縮小に適していることから、この特性・特徴を利用した Resistance Random Access Memory (RRAM) が次世代の不揮発メモリとして非常に注目を集めている。この CER 効果の発現機構についてこれまで様々なモデルが提案されてきたが、未だ完全には解明されておらず、デバイス開発を進める上で機構解明が急務となっている。最近の研究により、この CER 効果もペロブスカイト型酸化物と金属電極の接合界面で発現する特異な現象の一つであることが分かってきた。しかしながら、これまでの報告では多結晶薄膜や非エピタキシャル接合を用いているため界面の質が悪く、CER 効果の発現機構を考える上で重要な界面の詳細な電子状態に関する知見が得られていないのが現状である。そこで本研究では金属/ペロブスカイト型酸化物接合の詳細な界面伝導特性の評価と CER 効果の機構解明を目的とし、ペロブスカイト型酸化物同士を接合した原子レベルの平坦性を有するヘテロエピタキシャル界面を作製し、金

属/ペロブスカイト型酸化物界面の伝導特性及び静電容量特性を詳細に調べた。また、実験結果に基づいて CER 効果の発現機構モデルの提案を行った。本論文は、この研究成果についてまとめたものであり、全文 6 章より構成される。

第 1 章は序論であり、ペロブスカイト型酸化物の特性を特に強相関電子系について説明し、ペロブスカイト型酸化物のヘテロエピタキシャル界面の物性と電界誘起抵抗変化効果の現象と問題点を説明し、本研究の背景及び目的を述べている。

第 2 章では、本研究で行った実験方法について記述しており、Pulse Laser Deposition (PLD)法を用いて原子レベルの平坦性とコヒーレント成長による欠陥の少ない界面を有するヘテロエピタキシャル接合の作製方法と、作製した積層構造の素子への加工方法、素子の電流-電圧(I - V)特性、静電容量-電圧(C - V)特性の測定方法などを説明している。

第 3 章では、 $\text{SrRuO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ ヘテロ接合の電界誘起抵抗変化(CER)効果の実験結果と考察である。 n 型半導体の $\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ ($\text{Nb}:\text{STO}(x=0.01)$) 単結晶基板上に深い仕事関数の酸化物金属である SrRuO_3 (SRO)の薄膜を PLD 法により成膜した。この薄膜を $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ のメサ構造に加工し、ヘテロエピタキシャル界面を持つ SRO/Nb:STO 接合の界面伝導特性を測定した。その結果、SRO/Nb:STO($x=0.01$)接合の室温の I - V 特性は大きなヒステリシスを伴った整流特性を示し、10V、10ms のパルス電圧印加によって 2 桁以上の抵抗変化を起こすことに成功した。この結果は、エピタキシャル界面を持つ SRO/Nb:STO の接合において界面構造の乱れという不確定要素を極力排除したコヒーレント界面において初めて CER 効果の発現に成功した初めての例である。また、 I - V 特性を詳しく解析すると、高抵抗状態はショットキー的な伝導が支配的であり、低抵抗状態はショットキーバリアの高さ/厚さが減少した状態、または、トンネル効果のようなショットキーバリアに並列に伝導パスが開いたと考えることができる。したがって、SRO/Nb:STO 界面では、半導体と同じく深い仕事関数の金属と n 型半導体の接触によりショットキーバリアが形成されており、その界面が抵抗変化を起こしていると考えられる。

第 4 章では、SRO/Nb:STO 接合の伝導特性及び静電容量特性の Nb ドープ量依存性と、界面キャリア制御の実験結果と考察である。第 3 章の実験から CER 効果がショットキー界面を舞台に発現する現象であることが解かってきた。そこで、ショットキーバリアの特性を制御すれば CER 効果に変化が起こると予想されることから、ドナーである Nb のドープ量を変化させることによりショットキーバリアの厚さを制御し、CER 特性の変化を評価した。Nb ドープ量の異なる Nb:STO($x = 0.02, 0.01, 0.002, 0.001, 0.0002$)単結晶基板上に SRO 薄膜を PLD 法により作製し、素子に加工した後、 I - V 特性、 C - V 特性を測定

した。その結果、すべての接合の I - V 特性にショットキーバリアに起因する整流特性が見られ、Nb のドーピング量を減少させるとリバース電圧側のリーク電流が減少し整流特性が増加した。また、Nb のドーピング量 $x=0.02$ では CER 効果を示さないのに対し、 $x=0.01$ 以下において CER 効果を観測した。さらに、Nb のドーピング量の減少とともに抵抗スイッチングを誘起するのに必要な閾値電圧が増大した。 C - V 特性では $x=0.02$ を除く全ての接合において $1/C^2$ と V が線形関係を示す一般的なショットキー障壁の振舞いを示すが、 I - V 特性で見られるようなヒステリシスを示さなかった。また、印加電界による Nb:STO の誘電率の電界依存性を考慮すれば、 C - V 特性を一般的な半導体の理論で説明することができることが分かった。さらに、界面近傍数層のキャリアを制御するために SRO/Nb:STO($x=0.01$) 界面にキャリアの無い SrTiO_3 とヘビードープの $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ を 5 分子層挿入した。それらの接合の I - V 特性を測定した結果、 SrTiO_3 を挿入した場合にはきれいな整流特性、 $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ を挿入した場合にはほぼオーミックな特性を示し、両方ともヒステリシスは見られなかった。この結果は、両方の場合において CER は消失したことを意味している。以上の結果から、CER 効果はペロブスカイト型酸化物接合の界面数層で生じている現象であることが分かった。

第 5 章では、Nb:STO 接合におけるエピタキシャル電極依存性の実験結果と考察である。第 4 章の実験ではショットキーバリアの厚さを制御したが、本章ではショットキーバリアの高さを変化させるために異なった仕事関数を有する様々なペロブスカイト型酸化物金属 SrVO_3 (SVO), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (LSFO), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO), LaNiO_3 (LNO), $\text{La}_{1.65}\text{Sr}_{0.35}\text{CuO}_4$ (LSCUO), SrRuO_3 (SRO), CaRuO_3 (CRO), SrIrO_3 (SIO) を Nb:STO($x=0.01$) 単結晶基板上に PLD 法によりエピタキシャル成長させた接合を作製し、その I - V 特性、 C - V 特性を測定した。その結果、SVO を除く全ての接合でショットキー障壁に由来する整流特性が観測されたが、CER 効果は $3d$ 遷移金属酸化物の LSFO と $4d$, $5d$ 遷移金属酸化物 (SRO, CRO, SIO) でのみ観測された。これらの結果は、ショットキー障壁は CER 効果を起こすために必要条件であるが十分条件では無いことを意味している。また、CER 効果が発現するためにはエピタキシャル電極の価数と関係していることが考えられ、接合を作製した際に起きる界面の電荷移動、または、価数のインバランスが原因で CER 効果が発現している可能性が示唆される。さらに、ペロブスカイト型酸化物接合のショットキー障壁の高さは、遷移金属の d 電子の数に依存して変化する傾向が見られ、この結果は今後、ペロブスカイト型酸化物を用いた際に酸化物同士のコンタクトの基盤となるデータとして活用されることが期待される。

第 6 章は結論であり、これまでの研究結果をまとめている。CER 効果の動作メカニズムとして、金属

電極とペロブスカイト型酸化物半導体（絶縁体）の接合界面にショットキー接合に相当する空乏層が存在し、その界面領域への電荷蓄積効果が可逆なメモリ効果の起源であることを提案した。

以上、本論文は、界面の良く制御されたペロブスカイト型酸化物のヘテロエピタキシャル接合を材料横断的に作製し、そのペロブスカイト型酸化物接合の界面特性を詳細に調べ、ペロブスカイト型酸化物の特異な界面現象の1つである CER 効果の発現機構モデルの提案を行った。本論文は、新しい不揮発性メモリである RRAM の開発にあたって界面特性制御の重要性を示しており、材料物性学の発展に寄与するものである。

論文審査結果の要旨

本研究では、金属/ペロブスカイト型酸化物接合の詳細な界面伝導特性の評価と CER 効果の機構解明を目的とし、ペロブスカイト型酸化物同士を接合した原子レベルの平坦性を有するヘテロエピタキシャル界面を作製し、金属/ペロブスカイト型酸化物界面の伝導特性及び静電容量特性を詳細に調べた。また、実験結果に基づいて CER 効果の発現機構モデルの提案を行った。本論文は、これらの研究成果についてまとめたものであり全編 6 章より構成される。

第 1 章は序論であり、ペロブスカイト型酸化物の特性を特に強相関電子系について説明し、ペロブスカイト型酸化物のヘテロエピタキシャル界面の物性と電界誘起抵抗変化効果の現象と問題点を説明し、本研究の背景及び目的を述べている。

第 2 章では、本研究で行った実験方法について記述しており、Pulse Laser Deposition (PLD)法を用いて原子レベルの平坦性とコヒーレント成長による欠陥の少ない界面を有するヘテロエピタキシャル接合の作製方法と、作製した積層構造の素子への加工方法、素子の電流-電圧(I - V)特性、静電容量-電圧(C - V)特性の測定方法などを説明している。

第 3 章では、 $\text{SrRuO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ ヘテロ接合の電界誘起抵抗変化(CER)効果の実験結果と考察である。エピタキシャル界面を持つ $\text{SRO}/\text{Nb}:\text{STO}$ の接合において界面構造の乱れという不確定要素を極力排除したコヒーレント界面において初めて CER 効果の発現に初めて成功した。また、 I - V 特性を詳しく解析し、半導体と同じく深い仕事関数の金属と n 型半導体の接触によりショットキーバリアが形成されて、その界面が抵抗変化を起こしていることを明らかにした。

第 4 章では、 $\text{SRO}/\text{Nb}:\text{STO}$ 接合の伝導特性及び静電容量特性の Nb ドープ量依存性と、界面キャリア制御の実験結果と考察である。ドナーである Nb のドープ量を変化させることによりショットキーバリアの厚さを制御し、CER 特性の変化を評価した。その結果、CER 効果はペロブスカイト型酸化物接合の界面数層で生じている現象であることが分かった。

第 5 章では、Nb:STO 接合におけるエピタキシャル電極依存性の実験結果と考察である。本章ではショットキーバリアの高さを変化させるために異なった仕事関数を有する様々なペロブスカイト型酸化物金属単結晶基板上に PLD 法によりエピタキシャル成長させた接合を作製し、その I - V 特性、 C - V 特性を測定した。その結果、接合を作製した際に起きる界面の電荷移動、または、価数のインバランスが原因で CER 効果が発現している可能性が示唆された。

第 6 章は結論であり、これまでの研究結果をまとめている。CER 効果の動作メカニズムとして、金属電極とペロブスカイト型酸化物半導体(絶縁体)の接合界面にショットキー接合に相当する空乏層が存在し、その界面領域への電荷蓄積効果が可逆なメモリ効果の起源であることを提案した。

本論文は、界面の良く制御されたペロブスカイト型酸化物のヘテロエピタキシャル接合を材料横断的に作製し、そのペロブスカイト型酸化物接合の界面特性を詳細に調べ、ペロブスカイト型酸化物の特異な界面現象の 1 つである CER 効果の発現機構モデルの提案を行ったものである。本論文は、新しい不揮発性メモリである RRAM の開発にあたって界面特性制御の重要性を示しており、材料物性学の発展に寄与するものである。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。