ペロブスカイト型酸化物界面の抵抗スイッチング効果

澤 彰仁*・藤井健志***・川崎雅司***・十倉好紀****

*産業技術総合研究所強相関電子技術研究センター ☎ 305-8562 茨城県つくば市東 1-1-1
**東北大学金属材料研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
***東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 ☎ 113-8658 東京都文京区本郷 7-3-1

(2006 年 7 月 31 日受理)

Resistance Switching Effect at Perovskite-Oxide Interfaces

Akihito SAWA*, Takeshi FUJII**, Masashi KAWASAKI*** and Yoshinori TOKURA****

*Correlated Electron Research Center (CERC), National Institute
of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8562
**Institute for Materials Science, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577
***Department of Applied Physics, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8658

(Received July 31, 2006)

Electric field induced resistance switching and memory effect has been investigated for perovskite-oxide heterojunctions consisting of various metal electrodes and *p*-type or *n*-type semiconducting perovskite oxides such as $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and Nb-doped SrTiO_3 (Nb : STO). The metal/perovskite-oxide heterojunction devices show either ohmic or rectifying current-voltage (*I*-*V*) characteristics similar to those of a Schottky junction, depending on the work function of the metals. In addition, the rectifying *I*-*V* characteristics have large hysteresis that can host the resistance switching effect. The dependence of the *I*-*V* characteristics on the Nb-doping level in the heteroepitaxial SrRuO_3 /Nb : STO junctions suggests that the threshold of resistance switching is determined by the potential profile of the Schottky barrier under bias voltage. From the experimental results, we propose the possible origin of the resistance switching effect, that is a charging effect at the Schottky-like metal/perovskite-oxide interfaces.

1. は じ め に

電源を切っても情報を忘れず、再度電源を供給すると情報の読み書きが可能な不揮発性メモリは、デジタルカメラや携帯電話などで広く世の中に普及している。現在は、トランジスタの浮遊ゲートへ蓄積された電荷の有無によりトランジスタのオン/オフ状態を記憶するフラッシュメモリが主流である。しかし、集積度のさらなる向上や書換スピードのボトルネック解消への見通しは必ずしも明るくなく、それに替わる新型不揮発性メモリの開発が急務となっている。新型不揮発性メモリとしては、強誘電体の分極反転とその保持を用いた FeRAM¹⁾、強磁性電極の磁化反転とその磁化状態をスピントンネル接合で読み出す MRAM²⁾、熱によるカルコゲナイドの結晶相とアモルファス相の相変化とそれとともなう抵抗変

化を用いた PRAM³⁾が活発に研究されている。最近、PRAM とは異なる原理で、電圧パルスによって素子抵抗が不揮発かつ可逆的に変化する抵抗変化型メモリ (Resistance Random Access Memory: ReRAM) がクローズアップされている^{4, 5)}。Fig. 1 に示すように ReRAM の単一セルは遷移金属酸化物の半導体または絶縁体材料を金属電極で挟んだコンデンサー型の素子で、この素子にパルス電圧を印加することで高抵抗 (小リーク電流) 状態と低抵抗 (大リーク電流) 状態を可逆に切りかえることができる。これまでに報告されている ReRAM の特徴は、i) 100 ns, 5 V 以下の電圧パルスでの動作, ii) 抵抗変化比 (オンオフ比) が 10 以上 (10^3 以上にも及ぶことが多い), iii) 多値化が可能, iv) 最小加工線幅を F としたときに最小で $4F^2$ のセル面積が可能, などがあげられる^{4~7)}。

このような優れた特性を有する ReRAM であるが、そ

Fig. 1. (a) Schematic view of a memory cell of ReRAM. (b) Resistance switching behavior of ReRAM induced by pulsed voltage stresses.

Fig. 2. I - V characteristics of (a) p -type M /PCMO/SRO and (b) n -type M /Nb:STO/Ag junctions ($M = \text{Ti}$, Au and SRO). The insets show the schematic views of sample structures.

Fig. 3. Hysteretic $|I|$ - V characteristics of (a) Ti/PCMO/SRO and (b) SRO/Nb:STO/Ag junctions.

Fig. 4. (a) Reciprocal space mapping of the SRO/Nb:STO layered structures. (b) AFM image of the SRO film surface deposited on the Nb:STO substrate. (c) Schematic band diagram and atomic structure of the SRO/Nb:STO Schottky interface.

Fig. 5. Schematic band diagram and I - V characteristics of the SRO/Nb:STO junctions with various Nb-doping levels of $x = 0.001 - 0.02$.

Fig. 6. $|I|$ - V characteristics of the SRO/Nb:STO junctions with various Nb-doping levels of $x = 0.001 - 0.02$. Arrows indicate the voltage (V_s) at which I - V curves of high resistance and low resistance states merge. The inset shows the V_s in reverse bias region plotted against the inverse of Nb-doping level ($1/x$).

の開発状況は他の新規メモリに比べ大幅に遅れている。その最大の原因は、動作機構が解明されていないことにあり、材料、素子構造、素子特性を設計・制御する指針が得られていない。この問題を解決するため、実験と理論の両面から動作機構の解明を志向した研究が活発に行われ始め、多くの動作モデルが提案されている^{8~13)}。これらのモデルの解説は別報¹⁴⁾に譲るが、大雑把にその提案モデルを分類すると、抵抗スイッチング効果が金属/絶縁体(半導体)接合界面で発現しているとする接合界面型と、導電性フィラメントの形成を抵抗スイッチングの起源とするフィラメント型に分類できる。さらに電圧の極性により抵抗状態を切りかえるバイポーラー型と、極性によらず電圧閾値で切りかえるノンポーラー型にも分類することができる。さらに、抵抗の変化と保持の起源として、接合界面型では酸素欠損の拡散、界面の電荷捕獲、界面モット転移などが提案され、フィラメント型では酸素欠損の拡散、酸化還元反応、モット転移などが提案されている。このように、現象は似通っていても研究者ごとに多様なモデルが提案されており、現状ではどれか1つのモデルに収れんする気配はなく、扱う材料、素子構造によって異なった原理で動作していると考えた方が良さそうだと感じている。それぞれのモデルに応じて素子性能を向上させる研究が発展する、あるいは複数のモデルを組み合わせた素子が切り札になるかも知れない。

本稿では、バイポーラー型の動作特性を示すペロプスカイト型酸化物接合の抵抗スイッチング効果について、その動作機構として接合界面の電荷蓄積効果に着目した著者らの研究を紹介する^{9, 10, 15, 16)}。

2. 動作機構解明の手がかり

酸化物材料の抵抗スイッチング効果は1960年代に発見されていたが、本格的なメモリ素子の開発・研究は最近までほとんど行われてこなかった¹⁷⁾。しかし、2000年に報告されたヒューストン大学の $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO)接合素子とIBMチューリッヒのCrドーパした SrZrO_3 接合素子の抵抗スイッチング効果に関する論文と^{6, 7)}、固体素子・材料分野で権威ある学会の1つであるIEDM(2002年)においてシャープUSとヒューストン大学の共同研究として報告された64ビットのセルを集積化した最初のReRAMを機に⁴⁾、活発なReRAMの研究・開発が始まった。

巨大な抵抗スイッチング効果の発現とプロトタイプデバイスの開発が典型的な超巨大磁気抵抗(Colossal Magneto-Resistance: CMR)物質であるPCMOで成されたことから、当初、動作機構として金属-絶縁体転移の

ようなバルク効果が考えられていた^{1, 3)}。実際、PCMOは240 K付近で常磁性絶縁体から低温相の電荷秩序相と呼ばれる反強磁性モット絶縁体に転移し、その低温相に電界を印加すると電荷秩序相の融解による金属-絶縁体転移を起こす¹⁸⁾。しかし、抵抗スイッチング効果が観測される室温では電荷秩序相自体が存在しないため、単純な類似現象では理解できないこと、そして素子の抵抗が絶縁性酸化物本来の抵抗率と素子形状から見積もられる抵抗値より数桁大きいことがBaikalovらにより指摘された⁸⁾。そして彼らは、金属電極(Ag)とPCMO薄膜の接合界面の接触抵抗が電界印加により可逆的に変化することを実験的に示した。

著者らは、動作機構を議論するためには、バルク物性や接合界面状態が良く定義された試料群を用いた系統的な実験が必須であると考え、エピタキシャル薄膜およびヘテロエピタキシャル接合を用いた材料横断的な研究を行い、大きな界面抵抗の発生源を調べることにした。一般的な抵抗スイッチング素子の構造は金属/半導体/金属のサンドイッチ構造であり、このような金属/半導体界面の抵抗の起源としてはショットキー障壁が考えられる。そこで、実験を行うにあたって次のような作業仮説を考えた。もし接触抵抗の起源がショットキー障壁であるならば、遷移金属酸化物半導体と組み合わせる金属電極材料の種類、即ち金属電極の仕事関数(ϕ)を変化させると接触抵抗が変化するはずである。また、酸化物半導体側に注目すると、 p 型と n 型の材料で I - V 特性などの輸送特性の極性(整流方向)が入れ替わると予想した。

著者らは、ペロプスカイト型酸化物接合で発現する抵抗スイッチング効果を、磁場誘起のCMR効果と対比して巨大電界誘起抵抗変化(Colossal Electro-Resistance: CER)効果と呼んでいる。以降、本文ではCER効果という言葉を使用させて頂く。それは、単一素子の現象を指してReRAM効果と呼ぶのは、RAMの定義からみても不適當であるからである。

3. 実験方法

作業仮説を検証するための試料として、金属(M)/PCMO/ SrRuO_3 (SRO)と $M/\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (Nb:STO, $x=0.01$)/Agの2種類の抵抗スイッチング素子を作製した^{9, 10)}。ここで、PCMOはホールのなキャリアを有する p 型半導体、Nb:STOは電子がキャリアの n 型縮退半導体とみなすことができる。また、下部電極のSROとAgは、それぞれPCMOとNb:STOへのオーミック電極である^{9, 10)}。 M /PCMO/SRO接合は、まずパルスレーザー堆積(PLD)法により下部電極のSRO(80 nm)とPCMO(100 nm)のエピタキシャル膜をSTO単結晶

基板上に連続して積層し、次に上部金属電極として SRO (20 nm), Au (400 nm), Ti (20 nm) の 3 種類の異なった材料を PCMO 層上に成膜した。ここで、SRO 上部電極は PLD 法によりエピタキシャル成長させ、Au と Ti の金属電極は蒸着法により作製した。M/Nb:STO/Ag 接合は、Nb:STO 基板上に 3 種類の上部金属電極 M を M/PCMO/SRO 接合と同じ方法により成膜した。作製した積層構造はフォトリソグラフィと Ar イオンミリングにより、電極サイズが 100~500 μm 角のメサ構造に加工した。この実験で用いた Ti, Au, SRO の仕事関数は、それぞれ ~4.3, ~5.1, ~5.3 eV である。

ReRAM のメモリ素子特性は、主にパルス電圧印加による抵抗スイッチングの繰り返し特性、保持特性などにより評価されている。しかし、パルス電圧印加によるスイッチング特性のデータから動作機構に関する知見を得ることは困難と考え、本研究では主に電流-電圧 (I - V) 特性の測定を行った。CER 効果を示す素子の I - V 特性は、電圧上昇時と下降時で異なる電流値をとるヒステリシスが観測される⁵⁾。また、 I - V 特性を解析することで伝導機構、抵抗スイッチングの閾値電圧、抵抗変化比(ヒステリシスの大きさ)などが評価できる。

4. I - V 特性の p - n 対称性

Fig. 2 は M/PCMO/SRO と M/Nb:STO/Ag 接合の典型的な I - V 特性である。 p 型の PCMO 接合では、深い仕事関数を有する SRO と Au 上部電極ではオーミックな特性を示し、浅い仕事関数を有する Ti 上部電極では整流性を示す。逆に、 n 型の Nb:STO 接合では Ti 上部電極でオーミックな特性を示し、Au と SRO 上部電極では整流性を示している。また、PCMO 接合と Nb:STO 接合で整流方向が逆転しており、それぞれの整流方向は p 型、 n 型半導体のショットキー接合で予想される結果と一致している。この結果から、上部電極とペロブスカイト型酸化物の接合界面にショットキー障壁に相当する空乏層領域が形成されていると考えられる。

Fig. 3 は整流性を示す Ti/PCMO 接合と SRO/Nb:STO 接合の電流値を対数表示にした I - V 特性である。CER 効果の特徴である I - V 特性のヒステリシスが観測される。 I - V 特性の高電流側のブランチを低抵抗状態(LRS)、低電流側を高抵抗状態(HRS)と定義すると、そのヒステリシスの方向は p 型と n 型に共通して、順方向で高抵抗状態から低抵抗状態に、逆方向で低抵抗状態から高抵抗状態に変化している。これまでのバイポーラー型 CER 効果の報告では、抵抗変化と電圧の印加方向の関係は議論されておらず、抵抗変化の極性を決定している要因は不明であった。しかし、著者らの実験により、シ

ョットキー界面への印加電圧の極性により抵抗変化の方向性が制御可能であることが初めて示された。また、この抵抗変化と印加電圧の関係はパルス電圧印加による抵抗スイッチングでも保持されていることを確認している^{9, 10)}。

5. SRO/Nb:STO ヘテロエピタキシャル界面の伝導特性

次に、接合界面の伝導機構を詳しく調べるため、SRO/Nb:STO 接合界面の I - V 特性を詳細に解析した。SRO は Nb:STO と同じペロブスカイト構造を有しており、SRO を立方晶とみなした場合の格子定数の平均は 0.3923 nm となり、STO との格子ミスマッチは 0.46 % である。Fig. 4(a) は SRO/Nb:STO 接合の 4 軸 X 線回折測定の結果であり、SRO の面内の格子定数が Nb:STO 基板の格子定数と完全に一致したコヒーレントなヘテロエピタキシャル接合であることがわかる。また、AFM による表面観察から、SRO/Nb:STO 接合の表面は SRO の 1 ユニットセルの段差と原子平坦なテラスで構成されていることがわかった(Fig. 4(b))。これらの結果から、SRO/Nb:STO 界面は格子不整合欠陥が存在しない理想的な界面と考えられ、SRO/Nb:STO 界面の伝導特性は欠陥に起因する不確定要素の影響が少ないと期待できる。

Fig. 3 (b) の順方向側 I - V 特性を見ると、高抵抗状態の $\log I$ - V 特性は線形関係を示している。ショットキー接合の順方向電流は $I = I_0 \exp(qV/nk_B T)$ の式で表される (q は素電荷、 n は理想因子、 k_B はボルツマン定数、 T は温度。) したがって、Fig. 3 (b) の結果から、高抵抗状態はショットキー的な伝導機構であると考えられる。次に、 $V=0$ の切片である I_0 は $I_0 = SA * T^2 \exp(-q\phi_B/k_B T)$ の式で表される (S は接合面積、 A^* はリチャードソン定数、 ϕ_B はショットキー障壁高さ)。高抵抗側の I - V 特性をこの式で解析すると、 ϕ_B は約 1 eV と見積もることができる。これらの結果から、SRO/Nb:STO 接合界面のバンド構造として Fig. 4 (c) に示すようなショットキー障壁を描くことができる。一方、低抵抗状態の $\log I$ - V 特性は線形関係から大きくはずれており、熱電子放出過程により流れる電子に加えて、過剰な電子がショットキー接合を流れていると考えられる。この結果から、低抵抗状態ではショットキー障壁にトンネルのような過剰電子が流れる伝導パスが形成されている可能性が示唆される。

6. CER 特性の Nb ドープ量依存性

次にショットキー障壁の変化が抵抗スイッチング特性

に与える効果を調べるために、抵抗スイッチング特性の Nb ドープ量依存性を評価した。ショットキー障壁の空乏層幅 (W_d) は $W_d = (2\epsilon_s\epsilon_0(V_{bi}-V)/qN_d)^{1/2}$ の式で表され、半導体のドープ量 (n 型半導体の場合はドナー濃度 N_d) により変化する (ϵ_s は半導体の誘電率, ϵ_0 は真空誘電率, V_{bi} は拡散電位)。したがって, n 型半導体である Nb:STO の Nb ドープ量を変化させると, Fig. 5 に示すようにショットキー障壁の空乏層幅が変化する。

Fig. 5 は Nb ドープ量 (x) を 0.001 から 0.02 まで変化させた場合の SRO/Nb:STO 接合の I - V 特性である。Nb ドープ量が少なくなるに従って整流性が顕著になっている。この結果は、ドープ量が多い場合は障壁が薄いためトンネル効果により流れる電流成分があるのに対し、ドープ量が少なくなると障壁が厚くなり、そのような電流成分が抑制されてショットキー接合本来の整流特性に近づくためと考えられる。実際、順方向の I - V 特性から求めた理想因子 n は, $x=0.001$ の約 1.5 から $x=0.02$ の約 2.2 に増加しており, x の増加とともにトンネル電流などの過剰電流が増加していることがわかる。Fig. 6 は, Fig. 5 の I - V 特性の電流値を対数表示にしたものである。ドープ量の最も多い $x=0.02$ の接合では I - V 特性にヒステリシスが見られないのに対して, $x \leq 0.01$ の接合では CER 効果の特徴であるヒステリシスが見られる。また、ドープ量の減少にともない逆方向側で抵抗変化比 (HRS と LRS の抵抗比) に対応するヒステリシスが大きくなっている。これらの結果は、抵抗スイッチング効果の発現と抵抗変化比がドープ量、すなわち障壁の厚さに依存していることを示唆している。

次に、高抵抗状態と低抵抗状態の I - V カーブが一致する電圧 (V_s) をみると、順方向側の V_s はドープ量によらず 1 V 程度である。この値はショットキー障壁高さに近い値であり、半導体側のバンドがほぼ平坦になる電圧でヒステリシスが消失していることになる。この結果から、CER 効果は電圧誘起の現象であり、界面バンドプロファイルが CER 特性の閾値を決定する要因となっていると考えられる。一方、逆方向側ではドープ量を減少させると V_s は高電圧側へとシフトする。Fig. 6 の挿入図に示すように、 V_s をドープ量 x の逆数に対してプロットすると線形関係が見られる。接合に V_s を印加した時にショットキー障壁に印加されている平均電界 (E_s) を求めると, $V_s > V_{bi}$ の場合に $E_s = V_s/W_d \propto (V_s/N_d)^{1/2}$ のような関係が得られる。ここで N_d はドープ量 x をユニットセル体積で割った値なので、式は $E_s \propto (V_s x)^{1/2}$ と書き直すことができる。したがって, $V_s \sim 1/x$ の線形関係から、逆方向側ではショットキー障壁にある一定の電界が印加されたところで I - V 特性のヒステリシスが消

失している可能性がある。現時点で、この結果の意味するところは不明であるが、今後、CER 特性を議論する上で重要な知見になると思われる。

7. 動作モデルの考察とまとめ

今回の実験により、ペロブスカイト型酸化物と金属電極の接合界面にショットキー障壁に相当する空乏層領域が存在し、CER 効果はその界面抵抗が電界印加により変化している現象であることを示した。一般的に、ショットキー接合の接合界面を流れる電流値は ϕ_B と W_d で決まる。また、実際の接合では界面欠陥由来や金属電極からの近接効果に由来する界面準位が存在し、その界面準位にフェルミ面が固定される。このようなショットキー界面の特性を考慮すると、接合に印加する電圧の極性を変えることで界面準位に捕獲された電荷量が変化し、この空間電荷がつくる電位の変化により ϕ_B または W_d の変化が起きることによって CER 効果が発現するモデルを考えることができる。しかし、このモデルでは CER 効果の不揮発性を説明することはできない。不揮発性を説明するためには、界面に蓄積された空間電荷を保持する何らかの機構を追加する必要がある。その保持機構としてモット転移のような強相関電子系固有の効果や、変位型強誘電体のような原子位置変化による空間電荷の安定化、何らかの欠陥によるギャップ内準位への電子の捕獲と格子の変位をとまなう自己安定化 (セルフトラップ) など、いくつかの可能性が考えられる。今後、この不揮発性の起源を明らかにする研究を進めることにより、CER 効果の動作メカニズムの全容が解明できると考えている。

文 献

- 1) 石原 宏: 応用物理 **75**, 546 (2006).
- 2) 安藤康夫: 応用物理 **73**, 390 (2004).
- 3) 中山和也, 福島早奈恵: 応用物理 **71**, 1513 (2002).
- 4) W.W. Zhuang, W. Pan, B.D. Ulrich, J.J. Lee, L. Stecker, A. Burmaster, D.R. Evans, S.T. Hsu, M. Tajiri, A. Shimaoka, K. Inoue, T. Naka, N. Awaya, K. Sakiyama, Y. Wang, S.Q. Liu, N.J. Wu and A. Ignatiev: Tech. Dig. Int. Electron Device Meet. 2002 (2002) p. 193.
- 5) I.G. Baek, M.S. Lee, S. Seo, M.J. Lee, D.H. Seo, D. -S. Suh, J.C. Park, S.O. Park, H.S. Kim, I.K. Yoo, U.-In Chung and J.T. Moon: Tech. Dig. Int. Electron Device Meet. 2004 (2004) p. 587.
- 6) S.Q. Liu, N.J. Wu and A. Ignatiev: Appl. Phys. Lett. **76**, 2749 (2000).
- 7) A. Beck, J.G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel and D. Widmer: Appl. Phys. Lett. **77**, 139 (2000).
- 8) A. Baikalov, Y.Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y. Y. Sun, Y.Y. Xue and C.W. Chu: Appl. Phys. Lett. **83**,

- 957 (2003).
- 9) A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki and Y. Tokura: Appl. Phys. Lett. **85**, 4073 (2004).
- 10) T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe and Y. Tokura: Appl. Phys. Lett. **86**, 012107 (2005).
- 11) M.J. Rozenberg, I.H. Inoue and M.J. Sánchez: Phys. Rev. Lett. **92**, 178302 (2004).
- 12) T. Oka and N. Nagaosa: Phys. Rev. Lett. **95**, 266403 (2005).
- 13) Z. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer and R. Waser: Nature Mater. **5**, 312 (2006).
- 14) 澤 彰仁: 応用物理 **75**, 1109 (2006).
- 15) A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki and Y. Tokura: Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1241 (2005).
- 16) A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki and Y. Tokura: Appl. Phys. Lett. **88**, 232112 (2006).
- 17) G. Dearnaley, A.M. Stoneham and D.V. Morgan: Rep. Prog. Phys. **33**, 1129 (1970), and references there in.
- 18) A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara and Y. Tokura: Nature **388**, 50 (1997).