

抵抗変化型酸化物不揮発性メモリーにおけるポテンシャル変調の
深さプロファイリング
Depth profiling for resistance random access memories based on oxide
heterostructures using hard x-ray photoemission spectroscopy

組頭広志^{a,b,c}, 簗原誠人^d, 吉松公平^a, 安原隆太郎^a, 堀場弘司^{a,b,c}, 尾嶋正治^{a,b,c,d}
Hiroshi Kumigashira^{a,b,c}, Makoto Minohara^d, K. Yoshimatsu^a, R. Yasuhara^a, K. Horiba^{a,b,c},
Masaharu Oshima^{a,b,c,d}

^a 東京大学大学院工学系研究科 応用化学専攻

^b 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業

^c 東京大学放射光連携研究機構

^d 東京大学大学院総合文化研究科広域システム科学系

^a Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo

^b Core Research for Evolutional Science and Technology, Japan Science and Technology

^c Synchrotron Radiation Research Organization, The University of Tokyo

^d Japan Science and Technology Agency, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

酸化物ヘテロ界面において形成される内蔵ポテンシャル分布を「検出長が長い」硬 X 線光電子分光法により直接プロファイリングする技術を確認することを目的として、電界誘起巨大抵抗変化現象を示す SrRuO₃/Nb:SrTiO₃ (SRO/Nb:STO) ショットキー接合の硬 X 線光電子分光測定を行った。その結果、SRO/Nb:STO ヘテロ接合は理想的なショットキー障壁が形成されていることが明らかになった。

We have developed the analytical procedure to directly determine the potential distribution in depth of oxide heterointerfaces using hard x-ray photoemission spectroscopy. The developed method was adopted to SrRuO₃/Nb:SrTiO₃ Schottky junctions which show the colossal electro-resistance effects. We found that an ideal Schottky barrier is formed in SRO/Nb:STO junctions.

キーワード：強相関エレクトロニクス、硬 X 線光電子分光、深さプロファイリング

背景と研究目的： 近年、ペロブスカイト Mn 酸化物や Ti 酸化物等の遷移金属酸化物へのパルス電界印加によって、室温で桁以上の超巨大な抵抗変化(超巨大電界誘起抵抗変化、Colossal Electro-Resistance; CER 効果)を示すことが報告され話題を呼んでいる。この抵抗変化現象は、電界印加によって高抵抗状態と低抵抗状態とを繰り返し変えられる、次の電界印加を行うまでその抵抗状態が保持される、といったメモリー材料としてすぐれた特徴を持っている。つまり、この CER 効果を利用すれば、金属/遷移金属酸化物(半導体)といった簡単なショットキー接合素子を作製することにより、室温動作可能な抵抗変化型不揮発メモリー (Resistance Random Access Memory; ReRAM) の作製が可能となる。この新しい素子は、1. 微細化が容易であり超

高密度集積化に適している(現状で 200nm サイズの素子が試作されている)、2. 高速動作(10~30 ns)が可能である、加えて、3. 従来の強誘電体メモリー作製のプロセスがそのまま転用できる、等の利点があり、現在国内外で熾烈な開発競争が推し進められている。しかしながら、現在のところ CER 効果の発現機構に関しては全く分かっていない。かろうじて明らかになった事は、「CER 効果は強相関酸化物のショットキー接合界面数 nm の領域で局所的に生じている現象である」という実験事実のみである。

そのため、本研究で「検出長が大きい」という特徴をもつ硬 X 線光電子分光法(HXPES)を用いて、CER 効果を示すペロブスカイト酸化物 SrRuO₃ (SRO)/Nb:SrTiO₃(Nb:STO)ヘテロ構造[1]に

形成されるショットキー障壁の深さプロファイリングを試みた。また、これらの測定を通して、HX PES スペクトルの角度依存性測定からポテンシャル変調の深さ分布を決定する手法を開発することももう一つの目的とした。

実験： 実験は BL47XU に設置された硬 X 線光電子分光装置を用いて行った。測定に用いた SRO/Nb:STO ショットキー接合は、レーザー分子線エピタキシー (MBE) 法により作製した。なお、SRO 膜厚は反射高速電子線回折により原子レベルでデジタル制御した。設計・作製した特注角度依存性測定試料ホルダーを用いることにより、検出効率を保ったまま Ti 2p 内殻光電子スペクトルの角度依存性測定を行った。

結果、および、考察： 図 1 に CER 効果を示す SRO/Nb:STO ショットキー接合界面における Ti 2p 内殻光電子分光の結果を示す。SrTiO₃ の結果と比較すると、SRO/Nb:STO では内蔵ポテンシャルの形成によってスペクトルがブロードかつ非対称になっている様子がわかる。この結果から内蔵ポテンシャル分布を見積もるために、理想的なポアソン分布を仮定したショットキー障壁図を仮定した Ti 2p コアレベルをシミュレーションした結果を実線で示してある。実験結果とシミュレーションの結果がよく一致していることが分かる。また、Nb のドーピング量を変化させると空乏層の変化に伴ってピーク位置が徐々に低結合エネルギー側にシフトしてゆく様子も観測された。このことは、SRO/Nb:STO では理想的なショットキー障壁が形成されていることを示していると考えられる[2]。

今後の課題： 今回は、上記の実験を遂行するために、検出角度 (表面敏感性) を変えることによる検出感度の低下を防ぐ試料ホルダーを設計した。このホルダーを用いることに

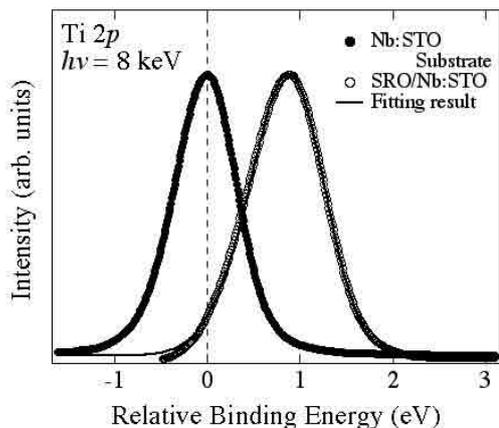


Fig.1 Ti 2p core level spectra of Nb:STO and SRO/Nb:STO. A solid line represents the result of numerical simulation obtained from an ideal Schottky junction potential profile.

より、高効率の角度依存測定が可能であることが分かった。今後、解析ソフトの開発を進めることにより、硬 X 線を用いた内蔵ポテンシャルの深さプロファイリング技術を確立する予定である。

参考文献

- 1) T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **86**, 012107 (2005).
- 2) M. Minohara, I. Ohkubo, H. Kumigashira, and M. Oshima, Appl. Phys. Lett. **90**, 132123 (2007).