

X線散乱によるペロブスカイト型 Mn 酸化物における界面局所構造の研究 Study of interface in perovskite manganite thin film by X-ray scattering measurements

久保田正人^a, 坂田修身^b, 原田尚之^c, 菅野弦哉^c, 大久保勇男^c, 尾嶋正治^c
M. Kubota^a, O. Sakata^b, T. Harada^c, G. Sugano^c, I. Ohkubo^c, M. Oshima^c

^a高エネルギー加速器研究機構, ^b高輝度光科学研究センター, ^c東京大学
^aK E K, ^bJASRI, ^cUniversity of Tokyo

電場印加に伴い非常に大きな電気抵抗変化を示すことが遷移金属酸化物において、最近発見された。新規な不揮発メモリー開発につながると期待され、電気特性に関する研究が盛んに行なわれているが、先行する MRAM や FeRAM といったほかの新規メモリほどには、集積回路の開発が進んでいない。その理由として、CER 効果のメカニズムが解明されていないために、材料、素子構造、素子特性の最適化、設計制御ができないことが上げられる。今回、マンガン酸化物薄膜を用いて、マイクロビーム回折実験を行い、電場印加により界面付近の構造が変化し抵抗状態が大きく変化することを明らかにした。

Several works have been reported on transition metal oxides which show reversible resistance switching induced by short voltage pulses. It is expected that device applications such as random access memories is realized. However, the mechanism of the colossal electroresistance (CER) effect has not been clarified. We have performed X-ray diffraction measurements on manganite thin films which show CER effect. By using micro X-ray beam, we observed the changes in a buried interface of the thin film accompanied with the CER effect. In a high resistance state, the magnitude of profile fringes is further suppressed than that in a normal state. It seems that the roughness at interfaces contributes to the change of carrier mobility. As a result, the CER effect appears in the manganite thin film.

キーワード：遷移金属酸化物薄膜、マイクロビーム

背景と研究目的：

トンネル磁気抵抗によるMRAM、強誘電体分極変化によるFeRAM、相変化による抵抗変化によるPRAMなどは、DRAMやフラッシュメモリーに変わる次世代高速書き換え可能な不揮発メモリーとしての活用が期待されている。一方、最近室温で発見されたペロブスカイト型マンガン酸化物での、電場印加による桁以上の巨大な抵抗変化(Colossal Electro-Resistance: CER 効果)についても、基礎、応用の観点から盛んに研究が行われている。CER 効果は、電圧駆動のため、電流で発生する磁界を使って記録を書き込むMRAMと比較して低消費電力であるといった特性がある。また、CER効果を

示すデバイスの構造は、薄膜材料を2つの電極で挟んだ単純なものなので微細化や超高密度集積に適している。TiやCoなど多くの酸化物材料においてCER効果を示すことが報告されている。CER効果は革新的な電気特性を示すが、デバイスとしての特性を更に上げ、実用化するためには、CER効果そのもののメカニズムは解明を行う必要がある。電場印加することにより、金属/酸化物界面にその電氣的・化学的特性が可逆的に変化する新規な状態が存在すると考えられている。従って、メカニズムを解明するためには、界面における構造や電子状態を明らかにすることが重要であり、この新しい界面状態を突き止めることがCER効果の

解明・制御に直接結び付くと期待される。

CERデバイスの機能性向上のためには、界面の情報を得ることが重要であり、しかも埋もれた界面をそのままの状態では物性を捉えることが欠かせない。従って、放射光の様に透過力があり、しかもエネルギー可変なプローブを用いた研究が非常に有力である。特に、マイクロビームを用いた測定は、エミッタンスが小さくしかも強度が大きい必要があることを考慮し、本研究では SPring-8の放射光 X線をを用いて、PCMO薄膜の界面状態を解明するためにマイクロビームを用いた放射光 X線散乱実験を行った。

実験：

ビームラインBL13XUの第一ハッチに設置されている多軸回折計 (Kohzu-Seiki TDT-17)で、12.4 keVの放射光 X線を用いて実験を行った。

微小領域の構造を明らかにするために、屈折レンズによるマイクロビームを利用し、マイクロビームを用いた実験を横幅を1ミクロンに集光した光を用いて実験を行った。

実験に用いたPCMO薄膜試料は、レーザー分子線エピタキシーによりLaAlO₃基板上に作製した。

結果、および、考察：

CER効果は、電場印加において2つの抵抗状態の間でメモリー効果を示す。今回、電場を印加しない電極箇所と CER効果において高抵抗状態を示す電場印加を行った電極箇所の測定を行った。まず、前者の電極においては、PCMO薄膜の厚さに対応した周期性を持つフリンジが観測された。高抵抗状態の電極部を測定するとフリンジが観測された。そのフリンジの大きさは、電

場印加をしない初期電極状態部のフリンジの大きさと比べて小さいことが、今回の研究で明らかになった。このことは、電場印加に伴い界面の状態が変化したことを意味する。電気抵抗の値が大きくなっていることから、界面のラフネスが大きくなり、電子散乱が大きくなったことが要因と考えられる。電極の異なる位置に X線を照射させ、同様の実験を行ったが上述の測定結果と同様に、高抵抗状態ではフリンジの大きさは小さくなっていることの再現性を確認した。今回の測定により、電場印加により電気特性が変化していることは、界面付近の構造変化を伴うことが明らかになった。

今後の課題：

今後は、電極の種類や膜厚を変化させた実験を継続的に行ない、CER効果の電気特性の大きさと界面付近における構造変化との対応関係をより詳細に明らかにしていく予定である。また、電気特性の繰り返し変化により、界面に影響（劣化など）が及んでいないかについても知見を得る必要があると考えている。

参考文献

- 1) T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, Y. Kawazoe, H. Akoh, Y. Tokura, Phys. Rev. B **75** (2007) 165101.
- 2) A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, Y. Tokurai, Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 232112.
- 3) A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 112508.
- 4) T. Harada, I. Ohkubo, K. Tsubouchi, H. Kumigashira, T. Ohnishi, M. Lippmaa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, and M. Oshima, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 222113.