

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-166039

(P2010-166039A)

(43) 公開日 平成22年7月29日(2010.7.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 27/10 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 5 1	4 G O 4 8
HO 1 L 21/8246 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 4 7	4 M 1 1 2
HO 1 L 27/105 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 4 8	4 M 1 1 9
HO 1 L 43/08 (2006.01)	HO 1 L 43/08 M	5 F O 8 3
HO 1 L 45/00 (2006.01)	HO 1 L 45/00 Z	5 F O 9 2
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-283474 (P2009-283474)  
 (22) 出願日 平成21年12月14日(2009.12.14)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-322131 (P2008-322131)  
 (32) 優先日 平成20年12月18日(2008.12.18)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 504136568  
 国立大学法人広島大学  
 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号  
 (74) 代理人 100095407  
 弁理士 木村 満  
 (74) 代理人 100138955  
 弁理士 末次 涉  
 (74) 代理人 100151873  
 弁理士 鶴 寛  
 (74) 代理人 100109449  
 弁理士 毛受 隆典  
 (72) 発明者 中村 文彦  
 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立  
 大学法人広島大学大学院先端物質科学研究  
 科内

最終頁に続く

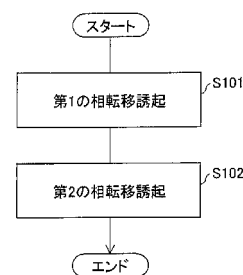
(54) 【発明の名称】 ペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法、電子機能素子材料として用いられるペロブスカイト型酸化物、ペロブスカイト型酸化物を用いた電子機能素子及び電子装置

(57) 【要約】

【課題】モット絶縁体であるペロブスカイト型酸化物の絶縁体相 - 金属相間の相転移を容易に誘起することができるペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法を提供する。

【解決手段】本発明のペロブスカイト型酸化物の相転移を誘起するための相転移誘起方法は、絶縁体相にあるペロブスカイト型酸化物に、これまでの数kV/cmよりも2桁低い40V/cm~80V/cm程度の電場を印加することで、絶縁体相にあるペロブスカイト型酸化物を金属相に相転移させると共に、電場の印加により金属相に相転移したペロブスカイト型酸化物を冷却させることで、常磁性金属相にあるペロブスカイト型酸化物を強磁性金属相に相転移させる。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ペロブスカイト型酸化物の相転移を誘起するための相転移誘起方法であって、

前記ペロブスカイト型酸化物は、組成式  $A_x B_y O_z$  で表されるペロブスカイト型結晶構造を有し、前記組成式  $A_x B_y O_z$  において、前記元素 A は、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、前記元素 B は、遷移元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素のうち、4 d 軌道または 5 d 軌道に存在する電子が 10 個未満である元素である場合において、

絶縁体相にあるペロブスカイト型酸化物に所定の電圧を与えることにより、前記ペロブスカイト型酸化物に所定の電場を印加する電場印加ステップと、

前記電場印加ステップにおいて前記ペロブスカイト型酸化物に印加される前記電場を用いて、前記絶縁体相にある前記ペロブスカイト型酸化物を金属相に相転移させる第 1 の相転移誘起ステップと

を含むことを特徴とするペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法。

## 【請求項 2】

前記第 1 の相転移誘起ステップにおいて前記金属相に相転移した前記ペロブスカイト型酸化物の雰囲気中の温度を降温する降温ステップと、

前記降温ステップにおいて前記ペロブスカイト型酸化物を冷却させて、前記金属相にある前記ペロブスカイト型酸化物を強磁性金属相に相転移させる第 2 の相転移誘起ステップとをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法。

## 【請求項 3】

前記ペロブスカイト型酸化物を前記金属相に相転移させるときの雰囲気中の温度は、356 K 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法。

## 【請求項 4】

前記ペロブスカイト型酸化物を前記金属相に相転移させるために印加すべき前記電場のしきい値の設定範囲は、雰囲気中が常温であるときに  $40 \text{ V/cm}$  以上  $80 \text{ V/cm}$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法。

## 【請求項 5】

前記ペロブスカイト型酸化物が前記金属相に相転移した後においては、前記ペロブスカイト型酸化物に印加される前記電場が  $25 \text{ V/cm}$  以下になるまでは前記金属相が維持されることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法。

## 【請求項 6】

前記ペロブスカイト型酸化物を前記強磁性金属相に相転移させるときの雰囲気中の温度は、25 K 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載のペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法。

## 【請求項 7】

前記ペロブスカイト型酸化物の組成式は、 $A_3 R u_2 O_7$ 、 $A_2 R u O_4$ 、 $A R u O_3$ 、 $A_4 R u_3 O_{10}$ 、 $A_2 I r O_4$ 、 $A_3 I r_2 O_7$  及び  $A_2 R h O_4$  のうちのいずれかであって、且つ、前記元素 A は、Ca、Sr、Ba、La のうちのいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法。

## 【請求項 8】

電子機能素子の材料として用いられるペロブスカイト型酸化物であって、

前記ペロブスカイト型酸化物は、組成式  $A_x B_y O_z$  で表されるペロブスカイト型結晶構造を有し、前記組成式  $A_x B_y O_z$  において、前記元素 A は、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、前記元素 B は、遷移元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素のうち、4 d 軌道または 5 d 軌道に存在する電子が 10 個未満である元素である場合

10

20

30

40

50

において、

前記ペロブスカイト型酸化物は、自身に印加される電場を用いて、絶縁体相と金属相との間を相転移することにより、前記電子機能素子の機能を実現することを特徴とするペロブスカイト型酸化物。

【請求項 9】

前記ペロブスカイト型酸化物は、前記絶縁体相から前記金属相に相転移した後において、自身の温度の昇降を用いて、常磁性金属相と強磁性金属相との間を相転移することにより、前記電子機能素子の機能を実現することを特徴とする請求項 8 に記載のペロブスカイト型酸化物。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載のペロブスカイト型酸化物を用いて所定の機能を実現することを特徴とする電子機能素子。

【請求項 11】

請求項 8 に記載のペロブスカイト型酸化物より成る可変抵抗部を有する電子機能素子と

、  
前記可変抵抗部に印加する電圧を調整する電圧調整手段と、  
前記電子機能素子周辺の雰囲気温度を調整する温度調整手段と、  
を備える電子装置。

【請求項 12】

前記温度調整手段は、  
前記雰囲気温度を、前記ペロブスカイト型酸化物が金属体から絶縁体に相転移する温度より低い温度に維持し、  
前記電圧調整手段は、前記ペロブスカイト型酸化物が前記絶縁体から前記金属体に相転移する第 1 の電圧より高い電圧を、前記可変抵抗部に印加するか、前記ペロブスカイト型酸化物が前記絶縁体から前記金属体に相転移する第 2 の電圧より低い電圧を、前記可変抵抗部に印加することにより、前記可変抵抗部の抵抗値を変更する、  
ことを特徴とする請求項 11 に記載の電子装置。

【請求項 13】

前記温度調整手段は、  
前記雰囲気温度を、前記ペロブスカイト型酸化物が絶縁体から金属体に相転移する第 1 の温度より低く、前記ペロブスカイト型酸化物が前記金属体から前記絶縁体に相転移する第 2 の温度より高い温度に維持し、  
前記電圧調整手段は、前記ペロブスカイト型酸化物が前記絶縁体から前記金属体に相転移する第 1 の電圧より高い電圧を、前記可変抵抗部に印加することにより、前記可変抵抗部の抵抗値を変更する、  
ことを特徴とする請求項 11 に記載の電子装置。

【請求項 14】

前記可変抵抗部に加える圧力を調整する圧力調整手段をさらに備える、  
ことを特徴とする請求項 11 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  等のモット絶縁体であるペロブスカイト型酸化物の相転移を誘起するための相転移誘起方法、電子機能素子材料として用いられるペロブスカイト型酸化物、ペロブスカイト型酸化物を用いた電子機能素子及び電子装置に関する。

【背景技術】

【0002】

新奇の量子相転移現象の探索は、現在の物理学の重要なテーマの 1 つである。また、量子相転移現象には、磁気記録媒体等の電子デバイスへの応用が期待されている。

【0003】

10

20

30

40

50

ところで、超伝導、強磁性、モット転移等の量子相転移現象を実現するためには、高圧力や高磁気等といった特殊な設備環境を作り出さなければならない。このため、このような量子相転移現象の実現には大型の圧力装置や磁気装置、高度に熟練した圧力技術や磁気技術が必要とされている。

【0004】

また、そのように作り出される極限環境の下で量子相転移現象を測定可能な実験手段は、現在、非常に限られている。

【0005】

このため、高圧力、高磁気等の極限環境の下で現れる量子相転移現象を実用化することは、現実には、非常に困難な状況になってしまっている。

10

【0006】

このような状況を考慮して、近年、光や電場を物質に印加することにより、物質のキャリア数や電子相関を制御しようという試みが盛んに研究されている（例えば、非特許文献1を参照）。

【0007】

光や電場を物質に印加することで量子相転移現象を誘起することができれば、上述したような、高度な圧力技術や特別な実験環境を必要としなくても、その量子相転移現象を測定するための実験が可能となる。さらに、光や電場の制御は圧力や磁気の制御と比較して容易であり、このため、電子デバイス応用の可能性が飛躍的に増加する。

20

【0008】

ところが、現実には、電場で電荷注入し、超伝導、強磁性、モット転移等の量子相転移を誘起することは容易なことではない。もちろん、電場で量子相転移現象を誘起することに成功できれば、電場が圧力に変わる外部パラメータとして有力な実験手法になることは間違いない。

【0009】

一方、電場で物質の磁性（強磁性）を制御すること、すなわち、Electromagnetsが様々な物質で報告されている。そして、近年、強誘電体に電場を印加することで強磁性が発生する、いわゆるマルチフェロイクスが熱く研究されている。しかし、これまで発見されてきた物質は絶縁体であり、しかも強磁性の誘起には強電場を必要とするものであった。

30

【0010】

例えば、特許文献1には、金属元素Mと6つの酸素Oからなる $MO_6$ 八面体から構成されるペロブスカイト型酸化物またはその類縁の酸化物における $MO_6$ 八面体同士の相対的な配置を、圧力印加により調節することによって、電気伝導性や磁性等の電子状態を制御することができる、結晶構造歪による固体電子物性の制御方法が記載されている。

【0011】

この結晶構造歪による固体電子物性の制御方法では、ペロブスカイト型酸化物の結晶構造の構成要素である $MO_6$ 八面体が相対的にどのようにネットワークを作っているかに着目し、その相対位置によって、電気伝導性や磁性を制御している。

40

【0012】

そして、この制御方法では、その $MO_6$ 八面体同士の相対的な配置を調節するための具体的手法として、圧力を印加する手法が具体的に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2004-75415号公報（平成16年3月11日公開）

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】井上公、「遷移金属酸化物単結晶への電界効果ドーピング」、応用物理、社団法人応用物理学会、2005年7月、74巻、7号、p. 944-949

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0015】

ところで、電場誘起のモット転移も、それだけでも興味あるテーマである。それは、モット転移近傍では様々な量子臨界現象が起こるからである。また、何桁もの急激な抵抗変化はスイッチング素子として最適である。

## 【0016】

上述したように、モット転移等の量子相転移現象は、元素置換による電荷注入、あるいは、圧力印加による電子相関の制御によって行なわれてきた。

## 【0017】

しかし、圧力印加は、技術的困難さと共に、圧力下で測定できる手段が限られてしまうといった課題があった。

## 【0018】

また、元素置換は、同時に電子の乱れも物質に導入してしまうので、低温での本質的量子現象が隠されてしまうといった課題もあった。

## 【0019】

これに対し、電場によるキャリアの制御ができれば、量子臨界現象を容易に探索できるだけでなく、電子デバイス等への応用の面でも波及効果が大きい。

## 【0020】

これまで、電場誘起のモット転移は、Ni酸化物や有機物では報告されている。しかし、しきい電場は酸化物で数kV/cm、有機物で4kV/cmと、金属化するにはかなりの高電圧が必要である。さらに、電場誘起した金属相で超伝導や強磁性等の量子化相転移現象(基底状態)を観測した例は未だにない。

## 【0021】

上記課題に鑑み、本発明の目的は、モット絶縁体であるペロブスカイト型酸化物の絶縁体相-金属相間の相転移を容易に誘起することができるペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法、電子機能素子材料として用いられるペロブスカイト型酸化物、ペロブスカイト型酸化物を用いた電子機能素子及び電子装置を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0022】

上記目的を達成するために、本発明者等は、圧力下でモット転移した後に低温で遍歴強磁性を示すモット絶縁体 $Ca_2RuO_4$ を用いて鋭意検討した結果、モット絶縁体 $Ca_2RuO_4$ に対し、乾電池1個に満たないわずかな電場を加えることで、絶縁破壊、すなわち、絶縁体-金属転移を引き起こし、さらに、その後、印加電圧を電池2~3個程度の電圧値まで上昇させ、冷却することにより金属強磁性が出現することを明らかにした。

## 【0023】

すなわち、本発明におけるペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法は、ペロブスカイト型酸化物の相転移を誘起するための相転移誘起方法であって、前記ペロブスカイト型酸化物は、組成式 $A_xB_yO_z$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有し、前記組成式 $A_xB_yO_z$ において、前記元素Aは、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素であり、前記元素Bは、遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素のうち、4d軌道または5d軌道に存在する電子が10個未満である元素である場合において、絶縁体相にあるペロブスカイト型酸化物に所定の電圧を与えることにより、前記ペロブスカイト型酸化物に所定の電場を印加する電場印加ステップと、前記電場印加ステップにおいて前記ペロブスカイト型酸化物に印加される前記電場を用いて、前記絶縁体相にある前記ペロブスカイト型酸化物を金属相に相転移させる第1の相転移誘起ステップとを含む。

## 【0024】

上記のペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法では、絶縁体相にあるペロブスカイト型酸化物に所定の電圧を与えてペロブスカイト型酸化物に所定の電場を印加し、その印加電場を用いて、ペロブスカイト型酸化物を絶縁体相から金属相に相転移させている。

10

20

30

40

50

## 【0025】

このため、従来では圧力印加や元素置換によって行なわれていたペロブスカイト型酸化物における絶縁体相 - 金属相間の相転移、つまり、モット転移を、電場を印加することにより誘起することができる。

## 【0026】

すなわち、ペロブスカイト型酸化物への電場印加は、圧力印加や元素置換と比較して、より簡単な装置構成により実現することができるので、ペロブスカイト型酸化物のモット転移を従来と比べて容易に行なうことが可能となる。

## 【0027】

前記第1の相転移誘起ステップにおいて前記金属相に相転移した前記ペロブスカイト型酸化物の雰囲気中の温度を降温する降温ステップと、前記降温ステップにおいて前記ペロブスカイト型酸化物を冷却させて、前記金属相にある前記ペロブスカイト型酸化物を強磁性金属相に相転移させる第2の相転移誘起ステップとをさらに含むことが好ましい。

10

## 【0028】

この場合、金属相に相転移したペロブスカイト型酸化物の雰囲気中の温度を降温し、ペロブスカイト型酸化物を冷却させて、金属相にあるペロブスカイト型酸化物を強磁性金属相に相転移させることができる。

## 【0029】

前記ペロブスカイト型酸化物を前記金属相に相転移させるときの雰囲気中の温度は、356 K以下であることが好ましい。

20

## 【0030】

前記ペロブスカイト型酸化物を前記金属相に相転移させるために印加すべき前記電場のしきい値の設定範囲は、雰囲気中が常温であるときに40 V/cm以上80 V/cm以下であることが好ましい。

## 【0031】

前記ペロブスカイト型酸化物が前記金属相に相転移した後においては、前記ペロブスカイト型酸化物に印加される前記電場が25 V/cm以下になるまでは前記金属相が維持されることが好ましい。

## 【0032】

前記ペロブスカイト型酸化物を前記強磁性金属相に相転移させるときの雰囲気中の温度は、25 K以下であることが好ましい。

30

## 【0033】

前記ペロブスカイト型酸化物の組成式は、 $A_3Ru_2O_7$ 、 $A_2RuO_4$ 、 $ARuO_3$ 、 $A_4Ru_3O_{10}$ 、 $A_2IrO_4$ 、 $A_3Ir_2O_7$ 及び $A_2RhO_4$ のうちのいずれかであって、且つ、前記元素Aは、Ca、Sr、Ba、Laのうちのいずれかであることが好ましい。

## 【0034】

本発明におけるペロブスカイト型酸化物は、電子機能素子の材料として用いられるペロブスカイト型酸化物であって、前記ペロブスカイト型酸化物は、組成式 $A_xB_yO_z$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有し、前記組成式 $A_xB_yO_z$ において、前記元素Aは、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素であり、前記元素Bは、遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素のうち、4d軌道または5d軌道に存在する電子が10個未満である元素である場合において、前記ペロブスカイト型酸化物は、自身に印加される電場を用いて、絶縁体相と金属相との間を相転移することにより、前記電子機能素子の機能を実現する。

40

## 【0035】

上記のペロブスカイト型酸化物では、電場印加により絶縁体相と金属相との間を相転移することができるので、この電場印加による相転移を用いた新たな電子機能素子を実現することができる。

## 【0036】

前記ペロブスカイト型酸化物は、前記絶縁体相から前記金属相に相転移した後において

50

、自身の温度の昇降を用いて、常磁性金属相と強磁性金属相との間を相転移することにより、前記電子機能素子の機能を実現することが好ましい。

【0037】

この場合、温度の昇降により常磁性金属相と強磁性金属相との間を相転移することができるので、この温度の昇降による相転移を用いた新たな電子機能素子を実現することができる。

【0038】

本発明における電子機能素子は、上記のペロブスカイト型酸化物を用いて所定の機能を実現する。

【0039】

上記の電子機能素子では、ペロブスカイト型酸化物の相転移を用いた新たな電子機能素子を実現することができる。

【0040】

本発明における電子装置は、上記のペロブスカイト型酸化物より成る可変抵抗部を有する電子機能素子と、前記可変抵抗部に印加する電圧を調整する電圧調整手段と、前記電子機能素子周辺の雰囲気温度を調整する温度調整手段と、を備える。

【0041】

上記の電子装置では、電圧調整手段の電圧調整及び温度調整手段の温度調整により、ペロブスカイト型酸化物の相転移条件をフレキシブルに変更することができる。

【0042】

この場合、前記温度調整手段は、前記雰囲気温度を、前記ペロブスカイト型酸化物が金属体から絶縁体に相転移する温度より低い温度に維持し、前記電圧調整手段は、前記ペロブスカイト型酸化物が前記絶縁体から前記金属体に相転移する第1の電圧より高い電圧を、前記可変抵抗部に印加するか、前記ペロブスカイト型酸化物が前記絶縁体から前記金属体に相転移する第2の電圧より低い電圧を、前記可変抵抗部に印加することにより、前記可変抵抗部の抵抗値を変更する、こととしてもよい。

【0043】

このようにすれば、上記の電子装置を、揮発性のメモリとして動作させることができる。

【0044】

また、前記温度調整手段は、前記雰囲気温度を、前記ペロブスカイト型酸化物が前記絶縁体から前記金属体に相転移する第1の温度より低く、前記ペロブスカイト型酸化物が前記金属体から前記絶縁体に相転移する第2の温度より高い温度に維持し、前記電圧調整手段は、前記ペロブスカイト型酸化物が絶縁体から金属体に相転移する第1の電圧より高い電圧を、前記可変抵抗部に印加することにより、前記可変抵抗部の抵抗値を変更する、こととしてもよい。

【0045】

このようにすれば、上記の電子装置を、不揮発性のメモリとして動作させることができる。

【0046】

また、前記可変抵抗部に加える圧力を調整する圧力調整手段をさらに備える、こととしてもよい。

【0047】

圧力調整手段の圧力調整により、ペロブスカイト型酸化物の相転移条件をフレキシブルに変更することができる。

【発明の効果】

【0048】

本発明のペロブスカイト型酸化物の相転移を誘起するための相転移誘起方法は、以上のように、絶縁体相にあるペロブスカイト型酸化物に所定の電圧を与えることにより、前記ペロブスカイト型酸化物に所定の電場を印加する電場印加ステップと、前記電場印加ステ

10

20

30

40

50

ップにおいて前記ペロブスカイト型酸化物に印加される電場を用いて、前記絶縁体相にある前記ペロブスカイト型酸化物を金属相に相転移させる第1の相転移誘起ステップとを含む方法である。

【0049】

それゆえ、モット絶縁体であるペロブスカイト型酸化物の絶縁体相 - 金属相間の相転移を容易に誘起することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物の相転移を誘起するための相転移誘起方法の処理手順を示すフローチャートである。

10

【図2】本発明の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物の相転移を評価するための測定回路の構成を示す概略図である。

【図3】本発明の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物の電流 - 電圧特性を示すグラフ図である。

【図4】図4(A)は、単結晶試料に歪みを加えたときの本発明の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物のX線回折結果を示すグラフ図であり、図4(B)は、単結晶試料に歪みを加えていないときの本発明の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物のX線回折結果を示すグラフ図である。

【図5】本発明の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物の抵抗の温度依存性を示すグラフ図である。

20

【図6】図5のグラフ図における温度が0 K ~ 30 K付近を拡大したグラフ図である。

【図7】従来のペロブスカイト型酸化物の抵抗の温度依存性を示すグラフ図である。

【図8】本発明の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物の磁化測定結果を示すグラフ図である。

【図9】本発明の実施の形態2における電界効果トランジスタの構成を示す断面図である。

【図10】本発明の実施の形態3におけるMRAMの基本的な素子の構成を示す斜視図である。

【図11】本発明の実施の形態3におけるMRAMの他の構成を示す斜視図である。

【図12】本発明の実施の形態4における電子機能素子の構造を示す断面図である。

30

【図13】本発明の実施の形態4におけるメモリ装置の構成を示すブロック図である。

【図14】図12の電子機能素子のペロブスカイト型酸化物層の抵抗の温度依存性の一例を示すグラフ図である。

【図15】絶縁体相におけるペロブスカイト型酸化物層の電圧 - 電流特性の一例を示すグラフ図である。

【図16】双安定相におけるペロブスカイト型酸化物層の電圧 - 電流特性の一例を示すグラフ図である。

【図17】図12の電子機能素子のペロブスカイト型酸化物層の抵抗の圧力依存性の一例を示すグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0051】

本発明の実施の形態について図1 ~ 図17に基づいて説明すれば、以下の通りである。

【0052】

〔実施の形態1〕

先ず、本発明の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物について説明する。

【0053】

本発明の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物の単結晶は、公知の単結晶作製法、例えばFZ（フローティング・ゾーン）法を用いて作製することができる。

【0054】

また、本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物を層状で用いる場合、LPE（リ

50



キッド・フェーズ・エピタキシー)法を用いる、あるいは、低ガス圧雰囲気中で真空成膜法により形成することが好ましい。

【0055】

真空成膜法の中では、MBE(モレキュラー・ビーム・エピタキシー)法、レーザーアブレーション法や、高周波マグネトロンスパッタリング、直流スパッタリング、対向ターゲットスパッタリング、イオンビームスパッタリング等に代表されるスパッタリング法等が好ましい。

【0056】

これら成膜法で作製する場合、エピタキシャル成長をさせるために、基板温度を少なくとも550以上750以下とすること、あるいは、成膜後にこれらの温度近傍で熱処理することが好ましい。

10

【0057】

また、面内の一軸方向に異方性を形成するために、基板に対して一方向に磁界をかけながら成膜を行なうこと、一方向に磁界をかけながら350以下程度で熱処理すること、あるいは、単結晶基板の選択により特定方向に配向成長させること等が好ましい。

【0058】

本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物は、組成式 $A_x B_y O_z$ で表されるペロブスカイト型結晶構造を有している。そして、この組成式 $A_x B_y O_z$ において、元素Aは、アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素である。

【0059】

また、元素Bは、遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素のうち、4d軌道または5d軌道に存在する電子が10個未満である元素である。

20

【0060】

具体的には、本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物は、その組成式が、 $A_3 R u_2 O_7$ 、 $A_2 R u O_4$ 、 $A R u O_3$ 、 $A_4 R u_3 O_{10}$ 、 $A_2 I r O_4$ 、 $A_3 I r_2 O_7$ 及び $A_2 R h O_4$ のうちのいずれかであって、且つ、元素Aが、Ca、Sr、Ba、Laのうちのいずれかであることが好ましく、 $Ca_2 R u O_4$ であることがより好ましい。

【0061】

次に、本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物の相転移を誘起するための相転移誘起方法について説明する。図1は、本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法の処理手順を示すフローチャートである。

30

【0062】

図1に示すように、本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法は、ペロブスカイト型酸化物に対する絶縁体相から金属相への第1の相転移を誘起する第1の相転移誘起ステップ(ステップS101)と、ステップS101において金属相に相転移したペロブスカイト型酸化物に対する常磁性金属相から強磁性金属相への第2の相転移を誘起する第2の相転移誘起ステップ(ステップS102)と、を含んでいる。

【0063】

本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法では、上記のステップS101において誘起される第1の相転移は、ペロブスカイト型酸化物に対して電場を印加することにより実現されている。背景技術の欄でも述べたように、従来では、ペロブスカイト型酸化物における絶縁体相から金属相への相転移、すなわち、公知のモット転移は、元素置換による電荷注入、あるいは、圧力印加による電子相関の制御によって行なわれてきた。元素置換による電荷注入による場合であれば、同時に電子の乱れも物質に導入してしまい、低温での本質的量子現象が隠されてしまうといった課題があった。また、圧力印加による場合であれば、圧力印加の技術的困難さと共に、圧力下で測定できる手段が限られてしまうといった課題があった。

40

【0064】

一方、本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法によれば、ペロブスカイト型酸化物の絶縁体相から金属相への第1の相転移を電場の印加により実現する

50

ことができる。この電場印加は、圧力印加や元素置換と比較して、より簡単な設備環境を用いて行なうことができる。

【0065】

さらに、本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法では、ペロブスカイト型酸化物の絶縁体相から金属相への第1の相転移を非常に弱い電場の印加により実現することができる。このため、この電場印加は、Ni酸化物や有機物のモット転移を電場印加により行なう場合と比較して、より簡単な設備環境を用いて行なうことができる。

【0066】

したがって、このペロブスカイト型酸化物の絶縁体相から金属相への第1の相転移である新奇の量子相転移現象を用いることにより、従来にはなかった新規の電子機能素子を実現することができる。

10

【0067】

次に、本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法では、上記のステップS102において誘起される第2の相転移は、金属相に相転移したペロブスカイト型酸化物を徐々に温度を降下させると共に、そのペロブスカイト型酸化物に印加する電場を徐々に大きくすることにより実現されている。

【0068】

したがって、このペロブスカイト型酸化物の絶縁体相から金属相への第1の相転移である新奇の量子相転移現象を用いることにより、又は第1の相転移である新奇の量子相転移現象と、金属相から強磁性金属相への第2の相転移である新奇の量子相転移現象とを組み合わせることで用いることにより、従来にはなかった新規の電子機能素子を実現することができる。

20

【0069】

(実施例1)

本実施例1では、本実施の形態におけるペロブスカイト型酸化物に含まれる $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ を公知のFZ法を用いて作製し、単結晶試料を準備した。その試料の作製条件を下記に示す。

[作製条件]

試料：原料棒(酸化物混合原料 $2\text{CaCO}_3 + 1.33\text{RuO}_2$ )を1350 で12時間焼結し、赤外線集中加熱炉を用いたFZ法で約10mm/hの成長速度で単結晶試料を成長させたもの

30

サイズ：(径； )5(mm)×(長さ；L)50(mm)

また、本実施例1では、出来上がった試料を加工(適当なサイズにカット、劈開)した後、以下の測定に用いた。測定に用いた代表的な試料のサイズとしては、面積 $0.002\text{cm}^2$ 、厚さ $0.0075\text{cm}$ であった。

【0070】

次に、図2に示すように、上記の試料と負荷抵抗とを電氣的に直列接続した測定回路10を構成し、この測定回路10を用いて、この試料に対する電流-電圧特性を測定した。

【0071】

ここで、この測定回路10においては、負荷抵抗11は $0 \sim 80$ 程度であり、試料に急激な電流が流れ込むことを防止するために接続されている。

40

【0072】

なお、この負荷抵抗11の値やその有無は、使用する電源によって異なるものであることは言うまでもない。したがって、試料の絶縁破壊によりリミッターを越える電流が流れる場合は必要となるが、高電圧・大電流に対応できる電源を使用したときには、必ずしも必要ではない。例えば、後述する図3、図5、図6の測定では、負荷抵抗11は不要であり、図4(A)の測定では、負荷抵抗11の値は $50 \sim 100$ となる。

【0073】

また、2端子測定のための2つの電極が、試料12の長さ方向の両端部に接触されてお

50

り、このため、2つの電極間の距離はLとなる。したがって、試料12に印加される電場は、試料に印加される電圧をこの距離Lで割ったものとなる。

【0074】

この測定回路10には、電圧源13と電流計14とから構成された電場印加装置15が直列接続されており、この電場印加装置15の電圧源13から供給される電圧が測定回路10全体に印加される。また、電場印加装置15の電流計14は、電圧源13から供給される電圧が測定回路10に印加されると、測定回路10に流れる電流を測定する。

【0075】

負荷抵抗11の両端部には、電圧計16が接続されており、この電圧計16を用いて負荷抵抗11の両端部間の電圧を測定する。

10

【0076】

この測定回路10では、このようにして測定回路10を流れる電流及び負荷抵抗11の両端部の電圧を測定し、それらの測定結果に基づいて試料12の電流-電圧特性を評価する。

【0077】

次に、試料12の電流-電圧特性の評価結果について説明する。

【0078】

この評価においては、温度を300K(常温)とし、電場印加装置15の電圧源13から供給される電圧を1mV/秒で上昇させながら、この測定回路10に印加した。図3に、その電流-電圧特性を測定した結果を示す。

20

【0079】

図3に示すように、印加電圧が0.6Vまでに達する以前では、電流はほとんど流れることがなく、試料12の電流-電圧特性から算出される、試料12の抵抗は約200であった。

【0080】

ところが、印加電圧が0.6Vに達した時点で、すなわち、印加電場が80V/cmに達した時点で、この測定回路10に急激に電流が流れ始め、その後、印加電圧の上昇に伴い、流れる電流も上昇した。試料12の抵抗としては、印加電圧が0.6Vに達する以前と比較して、2桁も小さくなった。

【0081】

30

このことから、この試料12が乾電池1個に満たないわずかな電圧である0.6Vで金属化したことが分かる。

【0082】

次に、印加電圧が0.6Vに達した時点で金属化し、その金属化の後、印加電圧を0.8Vまで上昇させた後、今度は、印加電圧を0.8Vから電圧を減少させた。このときの温度は、300Kである。

【0083】

図3に示すように、印加電圧が0.2Vに達するまでは、すなわち、印加電場が25V/cmに達するまでは、試料12が金属状態を維持していることが分かる。

【0084】

40

このようにして、本発明者等は、モット絶縁体 $Ca_2RuO_4$ に乾電池1個に満たないわずかな電圧を印加することにより、モット絶縁体 $Ca_2RuO_4$ に絶縁破壊、すなわち、絶縁体-金属転移を引き起こすことができることを明らかにした。

【0085】

また、図3に示すように、試料12の電流-電圧特性の曲線はヒステリシスを描いている。この大きなヒステリシスの存在は、モット絶縁体 $Ca_2RuO_4$ への電圧印加により誘起される絶縁体-金属転移が1次相転移であることを意味している。

【0086】

さらに、図3に示した評価結果では、印加電圧を0.8Vから0.2Vまで減少させた時点で、試料12の破壊が起こっている。この破壊の発生は、印加電圧が0.2Vに達し

50

たとき、試料 1 2 の結晶系である斜方晶系が、c 軸が長く、体積の小さな L - P b c a から、c 軸が短く、体積の大きな S - P b c a に構造転移したことを示唆している。

【 0 0 8 7 】

すなわち、試料 1 2 の破壊の発生時に、この試料 1 2 は、L - P b c a を持つ金属相から S - P b c a を持つ絶縁体相へ相転移していると考えられることができる。

【 0 0 8 8 】

このことは、次の事柄からも裏付けられる。すなわち、従来、モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は加圧や冷却による相転移に伴ってモット転移（金属化）すると共に、金属相から絶縁体相に戻るときの体積膨張に伴って単結晶試料を構成するモット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  が破壊されてしまうことが知られている。

10

【 0 0 8 9 】

したがって、電圧印加によりモット転移（金属化）した上記の試料に起こった破壊が、金属相から絶縁体相への構造転移に起因するものと考えられるからである。

【 0 0 9 0 】

ここで、図 4 ( A ) に、上記の電流 - 電圧特性の評価に用いた試料と同一の試料についての X 線回折の評価結果を示す。

【 0 0 9 1 】

ここでは、試料に印加される電圧が 0 V、1 . 5 V、2 . 5 V、2 . 7 V、2 . 8 V の各々のときにおける、X 線回折結果が示されている。

【 0 0 9 2 】

図 4 ( A ) に示すように、印加電圧が 0 V であるときには、試料は c 軸の短い S - P b c a の斜方晶系を持つ絶縁体相にあることが分かる。また、印加電圧が 2 . 8 V であるときには、試料は c 軸の長い L - P b c a の斜方晶系を持つ金属相にあることが分かる。

20

【 0 0 9 3 】

さらに、印加電圧が 2 . 5 V 及び 2 . 7 V であるときには、試料は S - P b c a の斜方晶系を持つ絶縁体相と L - P b c a の斜方晶系を持つ金属相の 2 つの相が共存する 2 相共存相にあることが分かる。

【 0 0 9 4 】

この 2 相共存相やヒステリシスの存在は、S - P b c a から L - P b c a への構造転移が、潜熱を伴う 1 次相転移であることを意味する。

30

【 0 0 9 5 】

すなわち、この試料は、電圧の印加、つまり、電場の印加により、絶縁体相から金属相への相転移が誘起されている。

【 0 0 9 6 】

なお、図 4 ( A ) に示した評価では、このような絶縁体相 - 金属相間の相転移は、印加電圧が 1 . 5 V を越えた付近で起こっている。印加電圧が 0 V であるとき、試料の抵抗が約 2 0 0 であつたが、1 . 6 V 以上の印加電圧により金属相が出現すると、試料の抵抗は約 1 0 まで小さくなった。

【 0 0 9 7 】

また、図 4 ( A ) に示した評価では、試料を X 線の照射位置に正確に固定させるため、ガラス基板に単結晶試料を、電極材（銀ペースト）を用いて完全に固定した。これに対して、試料の電極を薄い金の蒸着膜とし、その電極に 0 . 0 0 2 5 c m の金線を取り付けただけの配置、すなわち、単結晶試料に歪みが生じていない状態でも測定を行なった。これにより、図 4 ( B ) に示すような測定結果が得られた。図 4 ( A ) に示すように単結晶試料に歪みを加えた場合には、単結晶試料の結晶伸縮性が妨げられ、絶縁破壊電圧が、図 4 ( B ) の場合と比較して増大しているのがわかる。

40

【 0 0 9 8 】

このことから逆に、試料にひずみを加えることで、試料の絶縁破壊電圧を制御することができると言える。したがって、例えば、圧電素子などに試料を固定し、ab 面（ $\text{RuO}_2$  面内）方向に試料を圧縮することで絶縁破壊電圧を減少させ、一方、ab 面（ $\text{RuO}_2$  面内

50

) 方向に試料が膨張または収縮することを妨げることで絶縁破壊電圧を増加させることができる。

【0099】

(実施例2)

本実施例2では、絶縁体相から金属相へ転移した試料を用いて、その抵抗の温度依存性を測定した。その降温条件は、4 (K/分)である。

【0100】

ここでは、上記の実施例1において金属相に転移した試料を用い、その試料を徐々に降温させながら、試料の電流-電圧特性から抵抗を算出した。また、試料を降温させるときに印加電圧としては、4 V、及び、5 Vを用いて行なった。

10

【0101】

図5に、試料の抵抗の温度依存性を示し、図6に、図5の0 K ~ 30 K付近の拡大図を示す。

【0102】

図5及び図6に示すように、試料の印加電圧を4 Vとしたときに、温度を5 Kまで降温しても、試料の金属状態を維持することができた。また、印加電圧が4 Vであったときには、温度が10 Kに達した時点で、試料の抵抗の急激な減少が観測された。さらに、試料の金属状態を低温まで維持するために最低限必要な電圧は4 Vであった。

【0103】

また、印加電圧が5 Vであったときには、温度が12.5 Kに達した時点で、試料の抵抗の急激な減少が観測された。

20

【0104】

ところで、このような試料の抵抗の減少は、公知の圧力印加によるモット転移(金属化)したモット絶縁体 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ においても観測されている。図7は、その観測結果である。

【0105】

図7に示す観測結果は、モット絶縁体 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ における強磁性秩序の発生による磁気散乱の減少による現象と理解されている。そして、図5及び図6に示した、試料の抵抗の急激な減少が開始する温度が、図7に示した強磁性転移温度と見事に一致している。

【0106】

この2つの温度の一致から、上記の実施例1で電圧の印加によりモット転移(金属化)したモット絶縁体 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ において、強磁性が出現したことが分かる。

30

【0107】

なお、上記の観測においては、モット絶縁体 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ における強磁性金属相への転移は10 K以下の温度で出現しているが、現在観測されている圧力印加に基づく相図からは、モット絶縁体 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ における強磁性金属相への転移は、25 K以下の温度で出現することが既の実証されている。

【0108】

このことから、本実施の形態における電場印加に基づいて金属相に転移したモット絶縁体 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ においても、同様に、10 K以下の温度で強磁性金属相への転移が出現することが予想される。

40

【0109】

次に、SQUID磁化測定装置を用いて試料に出現した強磁性を直接観測した結果を図8に示す。この観測においては、磁場を0.1テスラ、温度を6 Kとし、電場なし(0 V/cm)と電場を加えたとき(220 V/cm)の2つの条件下における磁化測定を行なった。

【0110】

図8において、横軸をスキャン幅とし、試料の位置がそのスキャン幅の中心位置である。縦軸は磁化に比例したSQUID信号(電圧)であり、凸型信号は磁場の方向に磁化が発生していることを意味する。

50

## 【0111】

図8に示すように、電場を加えることで試料に強磁性の出現を意味する大きな信号が出現した。この測定結果から求められるRu1個当たりの磁化は $0.015 \mu\text{B}/\text{Ru ion}$ であり、強磁性の出現を強く示唆するものであった。

## 【0112】

〔実施の形態2〕

次に、本発明の実施の形態2について説明する。本発明の実施の形態2は、上記の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物を用いた電子機能素子を説明する形態である。

## 【0113】

本実施の形態における電子機能素子は、公知の電界効果トランジスタにおけるシリコン導電層を置換する、上記の実施の形態1におけるペロブスカイト型酸化物からなる層を有する電界効果トランジスタである。

## 【0114】

本実施の形態における電界効果トランジスタは、ペロブスカイト型酸化物層に形成されたソース領域及びドレイン領域と、そのソース領域とドレイン領域との間に配置されたゲート構造と、を備えている。図9は、本実施の形態における電界効果トランジスタの構成を示す断面図である。

## 【0115】

図9に示すように、本実施の形態における電界効果トランジスタ20は、ゲート電極21と、基板26上に堆積されたペロブスカイト型酸化物層25と、ペロブスカイト型酸化物層25を挟むようにして基板26上に堆積され、互いに反対の型の高濃度な不純物イオンを有するソース領域23及びドレイン領域24と、ゲート電極21とペロブスカイト型酸化物層25との間に配置されたゲート絶縁層22と、を備えている。

## 【0116】

本実施の形態における電界型トランジスタの導電性チャンネル層は、ペロブスカイト型酸化物層25を用いて実現されている。以下、この電界効果トランジスタの動作について説明する。

## 【0117】

図9において、ゲート電極21に正電圧が印加された場合には、ゲート電極21に印加された正電圧がゲート絶縁層22を介してペロブスカイト型酸化物層25に印加される。

## 【0118】

そして、この正電圧がペロブスカイト型酸化物層25の絶縁体相から金属相への相転移を誘起する電圧を越えると、ペロブスカイト型酸化物層25が金属化する。

## 【0119】

このペロブスカイト型酸化物層25の金属化により、ペロブスカイト型酸化物層25内に高導電性チャンネル(図示省略)が形成される。したがって、この電界効果トランジスタ20は導通状態となる。

## 【0120】

すなわち、ソース領域23とドレイン領域24との間にバイアス電圧が印加される場合に、この電界効果トランジスタ20を介して電流が流れることになる。

## 【0121】

次に、図9において、ゲート電極21に負電圧が印加された場合には、ゲート電極21に印加された負電圧がゲート絶縁層22を介してペロブスカイト型酸化物層25に印加される。

## 【0122】

そして、この負電圧がペロブスカイト型酸化物層25の絶縁体相から金属相への相転移を誘起する電圧を下回ると、ペロブスカイト型酸化物層25が再び絶縁体に戻るようになる。

## 【0123】

このペロブスカイト型酸化物層25が絶縁体に戻ることににより、ペロブスカイト型酸化

10

20

30

40

50

物層 25 内に形成されていた高導電性チャネル（図示省略）が消滅する。したがって、この電界効果トランジスタ 20 は非導通状態となる。

【0124】

すなわち、ソース領域 23 とドレイン領域 24 との間にバイアス電圧が印加されても、この電界効果トランジスタ 20 を介して電流が流れることはない。

【0125】

〔実施の形態 3〕

次に、本発明の実施の形態 3 について説明する。本発明の実施の形態 3 は、上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物を用いた他の電子機能素子を説明する形態である。

10

【0126】

本実施の形態における電子機能素子は、公知の磁気ランダムアクセスメモリ（以下、単に「MRAM」と呼ぶ。）における強磁性層を置換する、上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物からなる層を有する MRAM である。

【0127】

上記の実施の形態 1 において、本発明者等は、電圧印加によりモット転移したペロブスカイト型酸化物に強磁性が出現することを見出した。本実施の形態における MRAM は、本発明者等が見出したペロブスカイト型酸化物に出現する強磁性を利用するものである。

【0128】

なお、MRAM の基本となる素子として巨大磁気抵抗効果を用いた素子とトンネル磁気抵抗効果を用いた素子の 2 種類がある。本実施の形態では、いずれの素子についても適用可能である。

20

【0129】

図 10 は、本実施の形態における MRAM の基本的な素子の構成を示す斜視図である。

【0130】

図 10 に示すように、本実施の形態における MRAM 30 は、第 1 強磁性層 31 と、非磁性層 32 と、第 2 強磁性層 33 とが、この順に配置された 3 層構造を備えている。

【0131】

この MRAM 30 の第 1 強磁性層及び第 2 強磁性層 31、33 は、上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物から構成されている。そして、この MRAM 30 のメモリ情報は、第 1 強磁性層及び第 2 強磁性層 31、33 の各スピンの向きにより保持されており、この第 1 強磁性層及び第 2 強磁性層 31、33 の向きが相対的に平行か反平行かによりメモリ情報の「1」、「0」を規定している。

30

【0132】

通常、第 1 強磁性層 31 と第 2 強磁性層 33 との相対的なスピンの向きが反平行のとき、スピンの向きが平行のときに比べて、磁気抵抗の値が大きくなる。この磁気抵抗の値の差を利用して、メモリ情報の「1」、「0」の違いを読み出すことができる。

【0133】

上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物の強磁性の出現は、上述したように、温度が 10 K の付近で観測されている。このため、本実施の形態における MRAM は、例えば、冷凍機等の冷却装置を制御するための制御装置に搭載される記憶装置として用いることができる。

40

【0134】

〔実施の形態 4〕

次に、本発明の実施の形態 4 について説明する。本発明の実施の形態 4 では、上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物を用いた電子機能素子を備えるメモリ装置について説明する。

【0135】

本実施の形態におけるメモリ装置は、抵抗変化型メモリ（以下、単に「ReRAM」と呼ぶ）である。

50

## 【 0 1 3 6 】

図 1 2 には、本実施の形態に係る電子機能素子 1 0 0 の構造が示されている。この電子機能素子 1 0 0 は、電界効果トランジスタ ( F E T ) である。図 1 2 に示すように、電子機能素子 1 0 0 は、基板 5 0 上に形成されている。この基板 5 0 に、ソース領域 5 1 と、ドレイン領域 5 2 が形成されている。ソース領域 5 1 とドレイン領域 5 2 との間のチャンネル 5 3 の上には、ゲート絶縁膜 5 4 が形成されている。また、ソース領域 5 1 上には、上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物から成る可変抵抗素子層 5 5 が積層されている。

## 【 0 1 3 7 】

図 1 2 に示すように、ドレイン領域 5 2 にビット線 6 0 を接続し、ゲート絶縁膜 5 4 をワード線 6 1 に接続し、可変抵抗素子層 5 5 をソース線 6 2 に接続すれば、電子機能素子 1 0 0 をメモリセルとして用いることができる。

10

## 【 0 1 3 8 】

図 1 3 には、電子機能素子 1 0 0 をメモリセルとするメモリ装置 2 0 0 の構成が示されている。メモリ装置 2 0 0 は、メモリセルとしての電子機能素子 1 0 0 、ビット線 6 0 、ワード線 6 1 、ソース線 6 2 に加え、ゲート電圧調整手段 7 0 、ソース電圧調整手段 7 1 、データ読出手段 7 2 、温度調整手段 7 3 、圧力調整手段 7 4 を備える。

## 【 0 1 3 9 】

ゲート電圧調整手段 7 0 は、ワード線 6 1 に接続されている。ソース電圧調整手段 7 1 は、ビット線 6 0 、ソース線 6 2 に接続されている。データ読出手段 7 2 はビット線 6 0 に接続されている。書き込み又は読み出しを行う際に、ゲート電圧調整手段 7 0 は、ワード線 6 1 を介してゲート絶縁膜 5 3 に適切な電圧を印加する。そして、ソース電圧調整手段 7 1 は、ビット線 6 0 とソース線 6 2 を介して、可変抵抗素子層 5 5 ソース領域 5 1 チャンネル 5 3 ドレイン領域 5 2 間に電圧を印加する。データ読出手段 7 2 は、ビット線 6 0 の電位に基づいて、電子機能素子 1 0 0 に保持されたデータを読み出す。

20

## 【 0 1 4 0 】

温度調整手段 7 3 は、メモリ装置 2 0 0 の温度、すなわち電子機能素子 1 0 0 の周辺の雰囲気温度を調整する。圧力調整手段 7 4 は、例えば、不図示の圧電素子などを駆動して可変抵抗素子層 5 5 に圧力を加えてひずみを与える。

## 【 0 1 4 1 】

このメモリ装置 2 0 0 は、温度調整手段 7 3 によって調整される電子機能素子 1 0 0 の温度によっては、R O M ( Read Only Memory ) としても動作するし、R A M ( Random Access Memory ) としても動作する。

30

## 【 0 1 4 2 】

図 1 4 には、電子機能素子 1 0 0 の可変抵抗素子層 5 5 として採用されるペロブスカイト型酸化物の一例であるモット絶縁体  $C a_2 R u O_4$  の抵抗の温度依存性のグラフが示されている。このグラフでは、可変抵抗素子層 5 5 に  $0.26 \text{ GPa}$  の圧力を加えた状態で、雰囲気温度を  $300 \text{ K}$  以下の温度から  $330 \text{ K}$  以上の温度へ昇温し、続いて  $300 \text{ K}$  以下の温度に降温させたときのモット絶縁体  $C a_2 R u O_4$  の抵抗の変化の様子が示されている。

40

## 【 0 1 4 3 】

図 1 4 に示すように、雰囲気温度を  $300 \text{ K}$  付近から昇温させると、モット絶縁体  $C a_2 R u O_4$  は、第 1 の温度としての  $328 \text{ K}$  で金属体に相転移する。金属体に相転移した後、雰囲気温度を降温させると、モット絶縁体  $C a_2 R u O_4$  は、雰囲気温度が  $328 \text{ K}$  より下がっても金属体のままであるが、第 2 の温度としての  $302 \text{ K}$  で絶縁体に相転移する。

## 【 0 1 4 4 】

ここで、 $302 \text{ K}$  より小さい温度領域を絶縁体相 I とし、 $302 \text{ K}$  以上  $328$  未満を双安定相 II とし、 $328 \text{ K}$  以上を金属相 III とする。絶縁体相 I と、双安定相 II とでは、モット絶縁体  $C a_2 R u O_4$  は、異なった電圧 - 電流特性を示す。

## 【 0 1 4 5 】

50



図15には、0.26 GPaの圧力を加え、雰囲気温度を301 Kとしたときの、モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電圧 - 電流特性の一例が示されている。図15に示すように、印加する電圧を0 Vから上げていくと、モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は、約1.4 V付近で、絶縁体から金属体に相転移する。さらに、金属体に相転移したモット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  に対して印加する電圧を下げていき、その電圧が約0.5 Vになると、モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は、金属体から絶縁体に相転移する。この圧力条件及び温度条件において、モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電圧 - 電流特性は、電圧の正負によらず、対称となっている。

【0146】

この特性を利用して、圧力調整手段74により、可変抵抗素子層55に0.26 GPaの圧力を加え、温度調整手段73により、雰囲気温度を絶縁体相I（例えば301 K）に調整すれば、メモリ装置200を、揮発性メモリとして動作させることができる。

10

【0147】

電子機能素子100にデータをセットする際には、ゲート電圧調整手段70によりワード線61を介して電子機能素子100にゲート電圧を印加しつつ、ソース電圧調整手段71により、ソース線62及びビット線60を介して、可変抵抗素子層55に、第1の電圧としての約1.4 V以上の電圧を印加する。これにより、可変抵抗素子層55は、金属体に遷移する。

【0148】

データをセットした後、可変抵抗素子層55には、0.5 V以上1.4 V未満の電源電圧が印加されている。これにより、可変抵抗素子層55の抵抗値は維持されている。したがって、ゲート電圧調整手段70によりゲート電圧を印加すれば、データ読出手段72が、ビット線60の電位を読み取ることにより、セットされたデータを読み出すことができる。

20

【0149】

また、データをセットした後にリセットする際には、ゲート電圧調整手段70によりワード線61を介して電子機能素子100にゲート電圧を印加しつつ、ソース電圧調整手段71によりソース線62及びビット線60を介して可変抵抗素子層55に印加する電圧を、第2の電圧としての0.5 Vより低くする。これにより、可変抵抗素子層55は、絶縁体に遷移する。

【0150】

上述のように、可変抵抗素子層55には、0.5 V以上1.4 V未満の電源電圧が印加されている。これにより、可変抵抗素子層55の抵抗値は維持されている。したがって、ゲート電圧調整手段70によりゲート電圧を印加すれば、データ読出手段72が、ビット線60の電位を読み取ることにより、リセットされたデータを読み出すことができる。

30

【0151】

一方、図16には、0.26 GPaの圧力を加え、雰囲気温度を310 Kに調整したときの、モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電圧 - 電流特性の一例が示されている。図16に示すように、印加する電圧を0 Vから上げていくと、モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は、約1.4 V付近で、絶縁体から金属体に相転移する。しかしながら、金属体に相転移したモット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  に対して、印加する電圧を下げていっても、モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は、金属体の状態を維持し続ける。この場合のモット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電圧 - 電流特性は、電圧0に対して非対称となる。

40

【0152】

この特性を利用して、圧力調整手段74により、可変抵抗素子層55に0.26 GPaの圧力を加え、温度調整手段73により、雰囲気温度を双安定相II（例えば310 K）に調整すれば、メモリ装置200を、不揮発性メモリとして機能させることができる。

【0153】

電子機能素子100にデータをセットする際には、ゲート電圧調整手段70によりゲート電圧を印加しつつ、ソース電圧調整手段71により、可変抵抗素子層55に、第1の電圧としての1.4 V以上の電圧を印加する。

50

## 【 0 1 5 4 】

その後、可変抵抗素子層 5 5 に印加される電圧が 0 になっても、可変抵抗素子層 5 5 の抵抗値は維持されているため、ゲート電圧調整手段 7 0 によりゲート電圧を印加すれば、データ読出手段 7 2 がビット線 6 0 の電位を読み取ることにより、セットされたデータを読み出すことができる。

## 【 0 1 5 5 】

絶縁体相 I、双安定相 II、絶縁体相 III の温度範囲は、圧力調整手段 7 4 によって可変抵抗素子層 5 5 に加えられる圧力によって調整することができる。図 1 7 に示すように、可変抵抗素子層 5 5 に加えられる圧力が 0 . 2 6 G P a となっている場合には、絶縁体から金属体への第 1 の温度は 3 2 8 K であり、金属体から絶縁体への第 2 の温度は 3 0 2 K であった。

10

## 【 0 1 5 6 】

これに対して、可変抵抗素子層 5 5 に加えられる圧力が 0 G P a となっている場合には、絶縁体から金属体への第 1 の温度は 3 6 2 K であり、金属体から絶縁体への第 2 の温度は、3 4 4 K であった。このように、可変抵抗素子層 5 5 に加えられる圧力を調整すれば、揮発性メモリとして動作させる時の温度や、不揮発性メモリとして動作させる時の温度を変えることができる。

## 【 0 1 5 7 】

逆に言うと、可変抵抗素子層 5 5 に印加される電圧を変えるのではなく、可変抵抗素子層 5 5 に加えられる圧力を変化させることによって、メモリ装置 2 0 0 のデータのセット、リセットを制御するようにすることもできる。

20

## 【 0 1 5 8 】

同様に、可変抵抗素子層 5 5 の周辺の雰囲気温度を変化させることによって、メモリ装置 2 0 0 のデータのセット、リセットを制御するようにすることもできる。

## 【 0 1 5 9 】

このように、上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物を用いたトランジスタ 1 0 0 を用いれば、常温常圧下において、ROM と RAM の両方の特性を必要に応じて使い分けることができるメモリを作製することができる。

## 【 0 1 6 0 】

なお、ReRAM の構成は、図 1 2、図 1 3 に示すものには限られず、他の回路構成を有する ReRAM であっても、図 1 3 乃至図 1 7 に示されるペロブスカイト型酸化物の温度、電圧、圧力に関する特性を利用して、高速で駆動する ROM、RAM を構築することは可能である。例えば、図 9 に示す電界効果トランジスタ 2 0 を用いて、メモリ装置を構築するようにしてもかまわない。

30

## 【 0 1 6 1 】

また、上述した特性を考慮すれば、電子機能素子 1 0 0 を圧力センサーやひずみゲージとして用いることも可能である。

## 【 0 1 6 2 】

〔その他の実施の形態〕

上記の実施の形態 2 においては、上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物を用いた電界効果トランジスタを開示し、上記の実施の形態 3 においては、上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物を用いた MRAM を開示し、上記の実施の形態 4 においては、上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物を用いた ReRAM を開示したが、本発明はこれらに限られるものではない。

40

## 【 0 1 6 3 】

例えば、上記の実施の形態 1 におけるペロブスカイト型酸化物の低温状態での強磁性の出現現象を利用した温度検出素子や磁場センサーであっても、本発明に含まれるものである。

## 【 0 1 6 4 】

また、上記の実施の形態 3 における MRAM は、図 1 1 に示したように、3 層構造を基

50

本とするものであったが、本発明はこの構造に限られるものではない。例えば、図 1 1 に示すように、単層構造の M R A M も実現可能である。

【 0 1 6 5 】

すなわち、図 1 1 に示す M R A M 4 0 は、ペロブスカイト型酸化物層 4 1 の上部に複数の第 1 電極配線  $V_1 \sim V_4$  を配置すると共に、その下部に複数の第 2 電極配線  $H_1 \sim H_4$  を配置している。そして、これら第 1 電極配線  $V_1 \sim V_4$  と第 2 電極配線  $H_1 \sim H_4$  とは互いに交差し、マトリックス状に配置されている。

【 0 1 6 6 】

これまでの圧力印加により誘起される強磁性では、磁場の方向で正負の符号を異にする約 8 0 % の磁気抵抗が得られるという、異方的巨大磁気抵抗効果が観測されている。

10

【 0 1 6 7 】

この効果は、高性能の磁気センサーとしての利用が期待されるが、圧力印加中の現象を実用化するには困難が多かった。

【 0 1 6 8 】

一方、図 1 1 に示す M R A M 4 0 では、強磁性の誘起が電場印加によるため、その制御が簡単であり、上記のような異方的巨大磁気抵抗効果を容易に実用化できる。

【 0 1 6 9 】

例えば、図 1 1 に示した M R A M 4 0 において、図中 A で示す領域に強磁性を誘起させる場合であれば、この領域に第 1 電極配線  $V_2$  と第 2 電極配線  $H_2$  とを用いて電圧を与えて、この領域に電場を印加すればよい。そうすることにより、この領域のみに強磁性を出現させることができる。

20

【 0 1 7 0 】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【 0 1 7 1 】

例えば、上記実施の形態では、ペロブスカイト型酸化物が絶縁体から金属体へ遷移する印加電場のしきい値を、8 0 V / c m としたが、実際には、4 0 V / c m 程度までしきい値を低下させることができることが可能である。すなわち、ペロブスカイト型酸化物を前記金属相に相転移させるために印加すべき電場のしきい値の設定範囲は、雰囲気中が常温であるときに 4 0 V / c m 以上 8 0 V / c m 以下となる。

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 7 2 】

本発明のペロブスカイト型酸化物の相転移を誘起するための相転移誘起方法は、電場を用いてスイッチングさせることを原理とする電子機能素子等に適用できる。

【 符号の説明 】

【 0 1 7 3 】

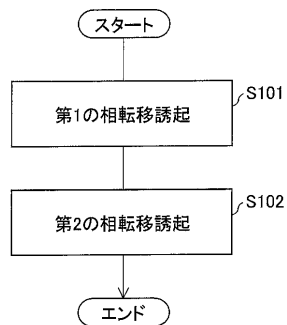
- 1 0 測定回路
- 1 1 負荷抵抗
- 1 2 試料
- 1 3 電圧源
- 1 4 電流計
- 1 5 電場印加装置
- 1 6 電圧計
- 2 0 電界効果トランジスタ
- 2 1 ゲート電極
- 2 2 ゲート絶縁層
- 2 3 ソース領域
- 2 4 ドレイン領域
- 2 5、4 1 ペロブスカイト型酸化物層

40

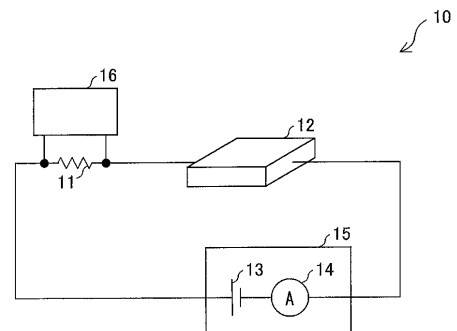
50

2 6	基板	
3 0、4 0	M R A M	
3 1	第 1 強磁性層	
3 2	非磁性層	
3 3	第 2 強磁性層	
5 0	基板	
5 1	ソース領域	
5 2	ドレイン領域	
5 3	チャンネル	
5 4	ゲート絶縁膜	10
5 5	可変抵抗素子層	
6 0	ビット線	
6 1	ワード線	
6 2	ソース線	
7 0	ゲート電圧調整手段	
7 1	ソース電圧調整手段	
7 2	データ読出手段	
7 3	温度調整手段	
7 4	圧力調整手段	
1 0 0	電子機能素子	20
2 0 0	メモリ装置	
V <sub>1</sub> 、V <sub>2</sub> 、V <sub>3</sub> 、V <sub>4</sub>	第 1 電極配線	
H <sub>1</sub> 、H <sub>2</sub> 、H <sub>3</sub> 、H <sub>4</sub>	第 2 電極配線	

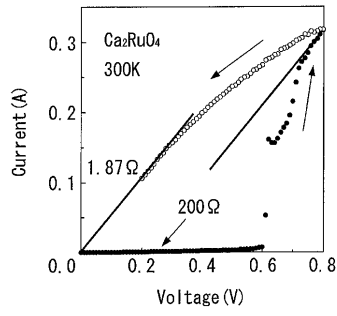
【 図 1 】



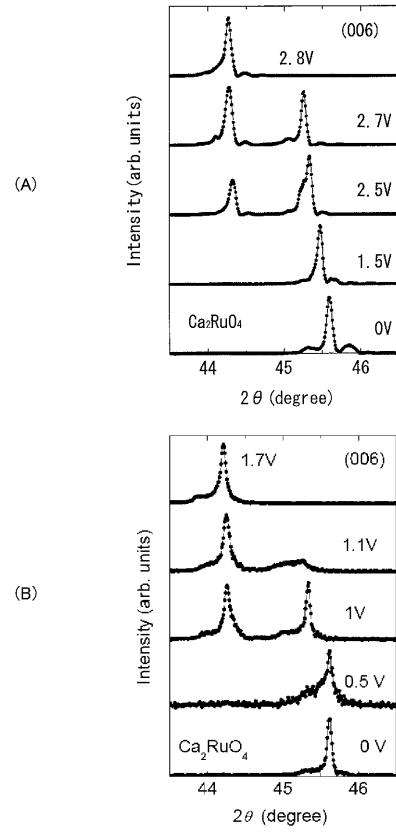
【 図 2 】



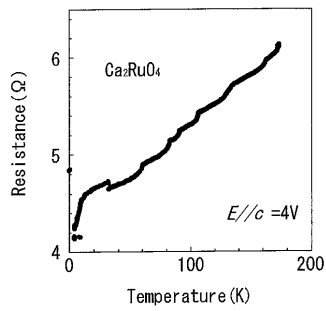
【 図 3 】



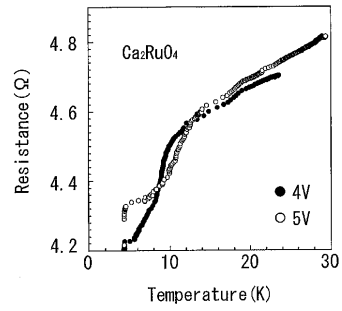
【 図 4 】



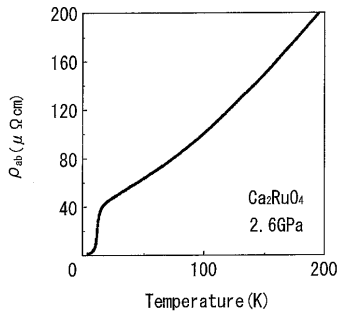
【 図 5 】



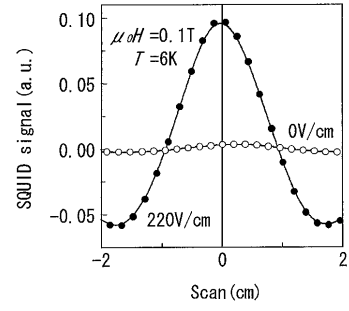
【 図 6 】



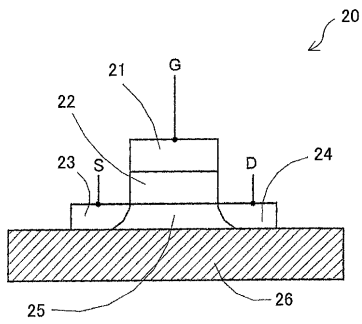
【 図 7 】



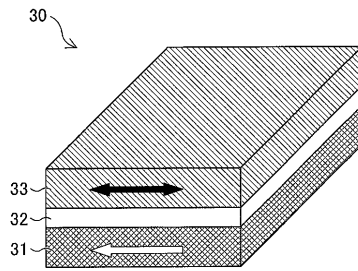
【 図 8 】



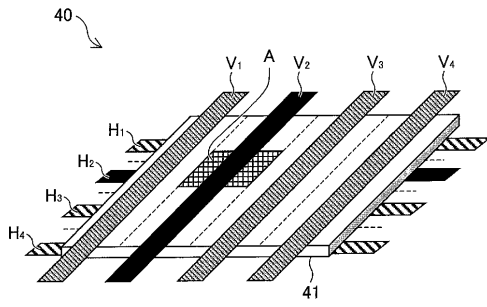
【 図 9 】



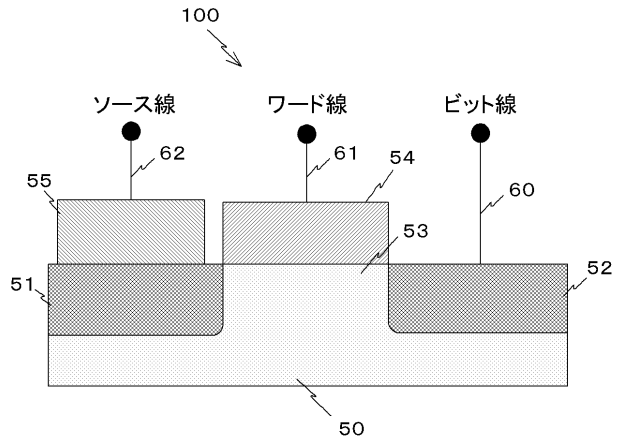
【 図 10 】



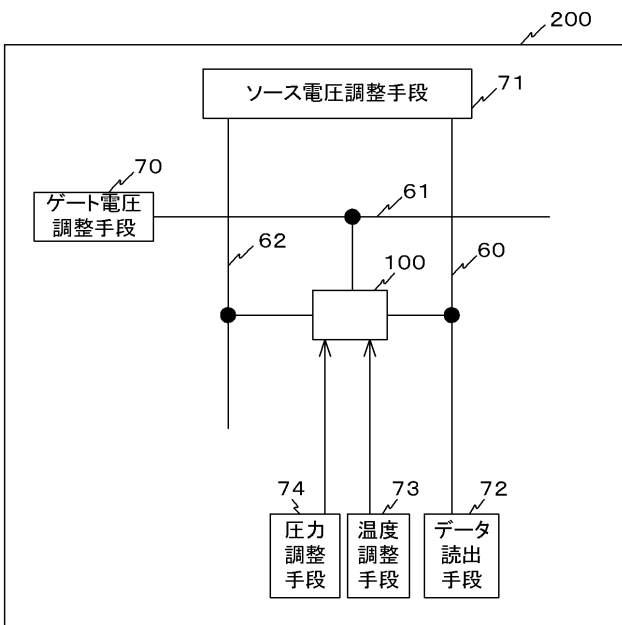
【図 1 1】



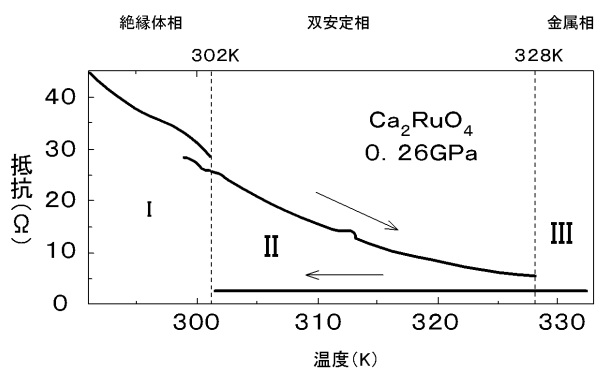
【図 1 2】



【図 1 3】

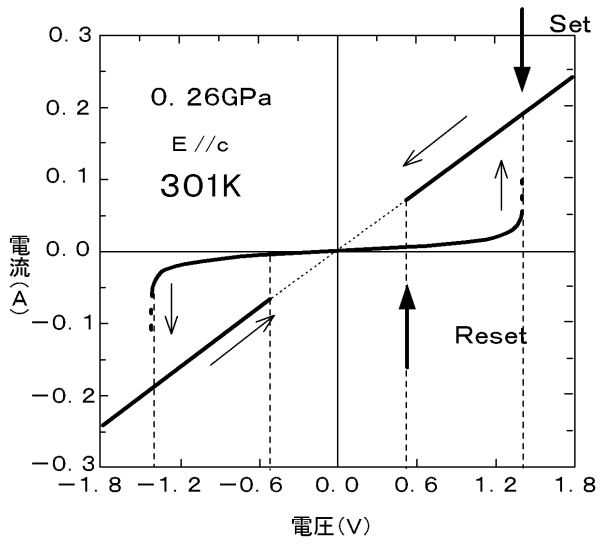


【図 1 4】



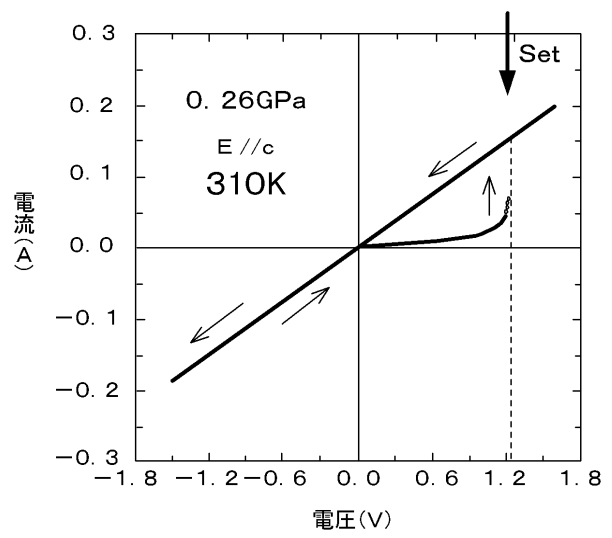
【 図 1 5 】

### 絶縁体相 I

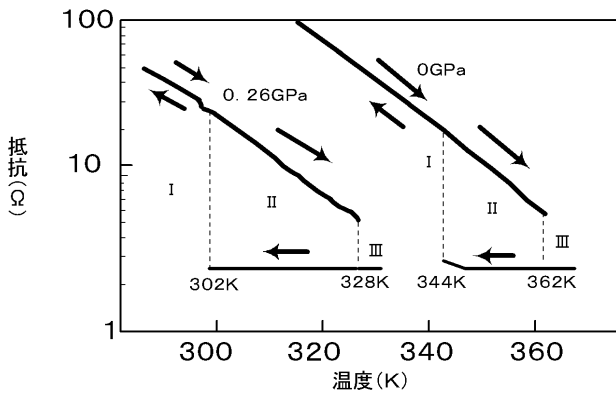


【 図 1 6 】

### 双安定相 II



【 図 1 7 】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
<i>H 0 1 L</i>	<i>49/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i> 49/00	Z	5 F 1 1 0
<i>H 0 1 L</i>	<i>29/786</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i> 29/78	6 1 8 B	
<i>H 0 1 L</i>	<i>29/84</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i> 29/84	Z	
<i>C 0 1 G</i>	<i>55/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i> 55/00		

(72)発明者 竹本 哲雄

広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院先端物質科学研究科内

(72)発明者 坂木 麻里子

広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院先端物質科学研究科内

(72)発明者 山内 洋平

広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院先端物質科学研究科内

Fターム(参考) 4G048 AA05 AB03 AD08

4M112 AA01 BA01 BA03 CA41 CA42 CA47 CA48 CA49 CA51 CA52

CA53 DA06 DA07 DA09 DA13 EA01 EA03 EA11 EA13 FA01

FA07 GA03

4M119 BB01 BB03 DD42

5F083 CR20 FZ10 JA60

5F092 AB07 AC08 AC12 BB25 BB45

5F110 AA30 BB13 CC02 GG01 GG42 GG43