

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760519

研究課題名（和文） 二元系遷移金属酸化物における電界誘起抵抗変化現象の機構解明

研究課題名（英文） Studies on Electric Field Induced Resistance Switching in Binary Transition Metal Oxides

研究代表者

藤原 宏平 (FUJIWARA KOHEI)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：50525855

研究成果の概要（和文）：遷移金属酸化物で発現する抵抗スイッチング現象のメカニズム解明、特に酸化還元反応の関与を実験的に明らかにすることを旨とした。デバイス内部の局所領域で発現するとされる化学変化を検出するためのユニークなデバイス構造として、抵抗変化サイトが予め規定されたナノワイヤー型素子を開発した。Ni ナノワイヤー素子を用いた三次元ナノ光電子分光実験から、抵抗スイッチングに伴い NiO への酸化（高抵抗化）・金属 Ni への再還元（低抵抗化）が生じることを見出し、抵抗スイッチングの微視的起源が酸化還元であることを実証することに成功した。

研究成果の概要（英文）：The mechanism of voltage-induced resistance switching observed in transition metal oxides has been studied. To evaluate changes in the chemical state of the switching material, we fabricated a transition metal nanowire device, which enables us to probe the chemical state using various surface analysis methods. 3D nano-ESCA experiments revealed that the redox reactions of transition metal—e.g., the oxidation of Ni to NiO and the re-reduction to Ni—give rise to the reversible alternation of the resistance state. The resistance switching device may therefore be considered as an electrochemical phase change memory.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：酸化物エレクトロニクス、抵抗変化メモリー、酸化還元

## 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物が示す多彩な電子機能—伝導性、磁性、光学応答性—を利用したデバイスが次世代エレクトロニクスの担い手として囑望されている。その代表例が、酸化物を記録層に用いた抵抗変化メモリーである。金属／酸化物／金属の単純なキャパシタ構

造を基本要素とするため、次世代不揮発性メモリーの候補として開発が進められている。大きな技術的進展とは対照的に、これらデバイスの動作機構や微視的電子状態の物理的理解は遅れている。抵抗変化メカニズムの解明を通して、遷移金属酸化物にユニークな物理／化学を開拓すると同時に、将来の酸化物

エレクトロニクスの展開に資する基礎学理を構築することが求められている。

## 2. 研究の目的

酸化物で発現する電界誘起抵抗スイッチング現象は、バイアス極性・電極依存性などからいくつかのモードに分類されている。本研究で取り上げるユニポーラ素子（上記依存性が無い／極めて小さい）では、導電性フィラメント構造の生成が機能発現の本質であるとの指摘が現象発見当初からなされていた。このフィラメントモデルを有力なものとした実験研究として、研究代表者らは世界に先駆け、デバイス初期化（高電圧印加）に伴いフィラメント状の構造変化が酸化物中に導入されることを報告している [*Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6266 (2008)]。Pt/CuO/Pt 素子のケースでは、高電圧印加により酸素欠損した  $\text{CuO}_{1-x}$  領域が Pt 電極間に形成される（ブリッジ構造）。光電子顕微鏡による還元状態マッピングから、ブリッジ構造内部には金属 Cu ネットワークが存在し、その局所酸化還元が抵抗スイッチングの微視的起源であることが示唆されている [*Appl. Phys. Lett.* **95**, 012110 (2009)]。デバイスに埋もれた微小領域における酸化還元を実証し、抵抗変化メカニズムの決定版を構築することが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

デバイス中の局所酸化還元を検出する試みとして、酸化物デバイスを集束イオンビーム加工し、フィラメント領域を電子顕微鏡観察する方法が広く用いられているが、破壊分析のため、抵抗状態に対応する組成を精密評価することは難しい。本研究では、これらアプローチとは異なり、抵抗変化の舞台とされる金属パスを予め準備したデバイス構造を作製することで、抵抗変化サイトにおける酸化還元を直接検出することに挑む。具体的アプローチを以下に述べる：

### (1) 遷移金属ナノワイヤー素子の開発

金属／酸化物／金属の積層構造から成る通常の素子では、①分析対象である導電性ネットワークの位置特定が困難（上部電極層の存在）、②導電性ネットワークと同じ遷移金属から成る周辺母体酸化物の存在による S/N 比の低下、などの問題が酸化還元の検出を阻む。単一遷移金属ナノワイヤーのみを構成要素とする特殊デバイスを作製することで、これらの問題を解決する。ナノスケールでの組成分析を見据え、デバイス構造にまで遡って実験設計を行う点は、独自の視点と自負する。

電子ビームリソグラフィとリフトオフ法により熱酸化 Si 基板上に遷移金属ナノワイヤー構造 (Ni, Ti and Cu) を作製した (図

1)。電極として Pt をスパッタ製膜し、二端子素子構造とした。ナノワイヤーの形状は、ワイヤー幅 100–3200 nm、高さ（膜厚）50–170 nm、長さ 2.7  $\mu\text{m}$  とした。作製したデバイスに対し、室温・大気下での電圧印加電流測定により抵抗スイッチング特性を評価した。また、動作速度の評価としてパルス印加試験も行った。作製した全ての遷移金属材料において、抵抗スイッチングの発現を観測することが出来た。中でも Ni ナノワイヤーにおいて高い繰り返し動作安定性が得られたため、Ni 素子に対して、デバイス動作のサイズ依存性を重点的に評価した。

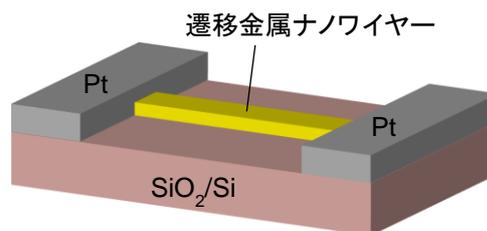


Fig. 1. Schematic illustration of the device structure. A transition metal nanowire (Ni, Ti, and Cu) is placed between two Pt electrodes.

### (2) 酸化還元の評価

当初計画案に記述した同位体トレーサーを用いた二次イオン質量分析については、プロジェクト開始とほぼ同時に電界印加による酸素マイグレーションを捉えることに成功している [*Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 060215 (2010)]。組成変化についてより踏み込んだ理解を行うため、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面構造変化の評価、原子間力顕微鏡導電性カンチレバーを用いた電流マッピングに加え、ごく最近 SPring-8 BL07LSU に立ち上がった三次元ナノ光電子分光 (3D nano-ESCA) を活用し、電子状態の観点から相変化の評価に取り組むこととした。放射光集光ナノビームを用いる 3D nano-ESCA は、100 nm 以下の高い空間分解能によるピンポイント電子状態解析・面内マッピングを可能とし、ナノ構造の評価に極めて強力なツールである。

抵抗スイッチングに伴うわずかな組成変化を議論する上で、各抵抗状態—初期低抵抗、高抵抗、低抵抗—を異なるサンプル間で比較することは難しい。軟 X 線をプローブとする 3D nano-ESCA は、ナノワイヤー表面の自然酸化の度合いなどに強く影響を受けることが予想される。そこで、同一サンプルでの一貫電子状態追跡を実施すべく、ビームラインでの on-site スイッチング実験が可能な測定システムを構築した。このシステムを用い、上記三つの抵抗状態に対して、同一の手順で

Ni ナノワイヤーの価電子帯スペクトルを記録・比較した。

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノワイヤー素子におけるユニポーラ抵抗スイッチング動作の観測

作製した Ni ナノワイヤー素子は、酸素雰囲気下で明瞭な抵抗スイッチング特性を示した (図 2)。酸化物絶縁体をベースにした素子とは異なり初期状態は低抵抗であるものの、ユニポーラ素子に典型的な電流電圧特性を示したことから、背後にある抵抗変化メカニズムは通常の酸化物ベース素子のものと同一であると考えることが出来る。

高抵抗化スイッチングの電流電圧曲線に着目すると、転移直前には必ず“こぶ”状の異常があることに気づく。これは、Ni の強磁性-常磁性転移 (キュリー温度 358°C) に付随する抵抗率挙動の変化と良く対応しており、電流注入中のナノワイヤーの昇温を示唆する。SEM 表面観察により、高抵抗化後の Ni ナノワイヤー領域に体積膨張が認められたことから、Ni の熱酸化が高抵抗化の起源として浮かび上がった。

これを支持する結果として、高抵抗化スイッチングに要する閾電流値 (電流電圧曲線上での最大電流) が、ナノワイヤー断面積にスケールすることを見出した。見積もられた閾電流密度は  $\sim 4 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$  に一致し、電流密度が高抵抗化プロセスを特徴づける良い物理パラメータであることが明らかとなった。

素子微細化に伴う駆動電流の低減は、将来のナノデバイスとしての応用を考える上で魅力的である。この可能性を追求する取り組みとして、雰囲気依存しない全固体でのスイッチング動作実現を試みた。その結果、適当な酸化物層 (例えば、イットリア安定化ジルコニア) でナノワイヤー表面を被覆した素子では、真空中でも抵抗スイッチングが得られることを見出した。酸素のやりとりが現象の本質と見定めたことが成果に結びついた。デバイス開発は本プロジェクトの直接目指すところではないが、基礎研究から新規デバイスの原型が産み出した点では、予想以上の成果が得られたものと自負している。

##### (2) 3D nano-ESCA による局所酸化還元の直接検出

3D nano-ESCA の価電子帯スペクトル解析から、抵抗スイッチングに伴う Ni の酸化還元の直接的証拠を掴むことに成功した。初期低抵抗状態では、金属 Ni であることを反映してフェルミレベル上に強い状態密度が観測された。Ni の熱酸化が示唆されていた高抵抗状態においては、状態密度が完全に消失した (ギャップを持つ) NiO 相当のスペクトルが得られたことから、絶縁性 NiO の生成が

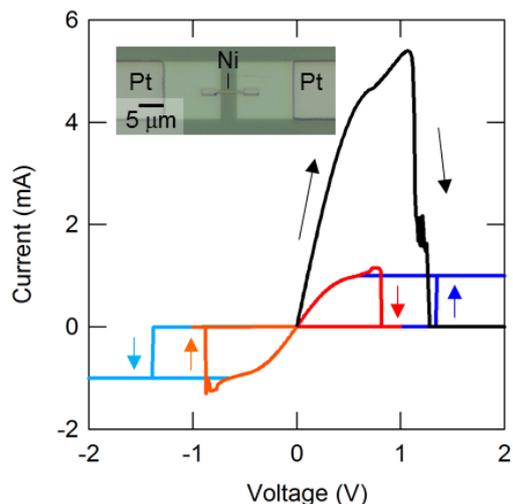


Fig. 2. Resistance switching in Ni nanowire device. The initial transition from the pristine Ni metallic state to the high- $R$  state is represented by the black curve.

高抵抗化の起源であると結論付けられる。電圧印加により再び伝導性を回復した低抵抗状態の結果においては、スペクトルの形状自体は NiO のそれに近いものの、金属成分の存在を示す状態密度が再び観測された。この電界誘起された低抵抗状態のスペクトルは、初期低抵抗状態及び高抵抗状態の両スペクトルの重ね合わせで良く再現でき、NiO の一部が Ni へと還元されていることが裏付けられた。強電界の下で絶縁破壊的に還元が進行した結果と考えられる。

これらの結果は、スイッチング現象の本質がナノスケール酸化還元であることを直接的に示すものであり、メカニズムの全貌解明へと導く重要な成果と位置付けられる。間接的なデータの積み重ねから、このような描像は提唱されていたものの、具体的な相変化まで明らかにした本成果の意義は大きい。抵抗スイッチング現象 (特にユニポーラ動作) は、普遍的とも言えるほど多様な遷移金属酸化物絶縁体で観測されている。スイッチング特性の材料依存性や不純物添加の役割などを、電気化学的視点から再整理・理解することで、高性能デバイスを実現する基本原理の構築へとつながるものと期待している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① K. Fujiwara, T. Hori, and H. Tanaka, “Electric-field breakdown of the insulating charge-ordered state in  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  thin films”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 155108

(2013). [査読有]

② T. Ichimura, K. Fujiwara, T. Kushizaki, T. Kanki, and H. Tanaka, “Unstrained Epitaxial Zn-Substituted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Films for Ferromagnetic Field-Effect Transistors”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 068002 (2013). [査読有]

③ T. Kushizaki, K. Fujiwara, Y. Fujiwara, A. N. Hattori, and H. Tanaka, “In-Plain Oblique Pulsed-Laser Deposition and Its Application to the Fabrication of Metal Oxide Nanoconstrictions”, *Appl. Phys. Express* **6**, 035201 (2013). [査読有]

④ Y. Fujiwara, A. N. Hattori, K. Fujiwara, and H. Tanaka, “Nanowall-Shaped MgO Substrate with Flat (100) Sidesurface: A New Route to Three-Dimensional Functional Oxide Nanostructured Electronics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 015001 (2013). [査読有]

⑤ T. Kushizaki, K. Fujiwara, A. N. Hattori, T. Kanki, and H. Tanaka, “Controlled fabrication of artificial ferromagnetic (Fe,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowall-wires by a three-dimensional nanotemplate-pulsed laser deposition method”, *Nanotechnology* **23**, 485308 (2012). [査読有]

[学会発表] (計7件)

① 藤原宏平、ユニポーラ型抵抗変化メモリにおける局所酸化還元を観測、第60回応用物理学関係連合講演会、2013年3月27日、神奈川工科大学

② 藤原宏平、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜における電界誘起抵抗スイッチングと非線形伝導、第73回応用物理学学会学術講演会、2012年9月14日、愛媛・松山大学

③ 藤原宏平、LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> エピタキシャル薄膜の電界誘起抵抗スイッチング、第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月16日、早稲田大学

④ K. Fujiwara, Observation of Local Electrochemical Phase Change in Resistive Switching Devices, 19th International Conference on Composites/Nano-Engineering, July 25, 2011, Shanghai, China (invited).

⑤ 藤原宏平、Cu-Cu<sub>2</sub>O 相混合薄膜を用いたフォーミングフリー抵抗スイッチング素子、第58回応用物理学関係連合講演会、2011年3月25日、神奈川工科大学

⑥ K. Fujiwara, Resistance Switching and Formation of a Conductive Bridge in Metal/Binary Oxide/Metal Structure for Memory Devices、第71回応用物理学学会学術講演会、2010年9月17日、長崎大学(招待講演)

⑦ 藤原宏平、遷移金属酸化物抵抗変化メモリにおける局所相変化機構、日本放射光学会第二回若手研究会「顕微分光のフロンティア」、2010年8月3日、東京大学(招待講演)

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤原 宏平 (FUJIWARA KOHEI)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：50525855