

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：34412

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656215

研究課題名(和文)磁気機能を有するバイポーラー抵抗スイッチング素子のメモリスター応用

研究課題名(英文)Bipolar resistance switching in magnetic films for the memristive device application

研究代表者

中村 敏浩(Nakamura, Toshihiro)

大阪電気通信大学・工学部・准教授

研究者番号：90293886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜を用いたメモリスター素子において、そのバイポーラー抵抗スイッチングのメカニズムを解明することを目的として研究を進めた。その結果、電気化学インピーダンス法により、薄膜中へのキャリアドーパ量が電極界面の抵抗成分の変化に大きな影響を与えていることが分かった。また、分光エリプソメトリー法により、薄膜の誘電関数と素子の抵抗スイッチング特性との間の相関関係を見出した。さらに、薄膜表面にプラズマ還元処理を施すことにより、抵抗スイッチングに必要な電圧値を低減できるという有用な結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Recently, bipolar resistance switching of metal oxide has been identified as being physical examples of memristors and/or memristive devices. The underlying mechanism of the memristive switching behavior is still poorly understood, although there have been various proposed models of the resistance switching mechanism. The comprehensive understanding for the origin of the memristive switching is required to meet the requirement for the next-generation memristive device application. In this work, the mechanism of bipolar resistance switching was investigated in perovskite manganite films for memristive devices. Impedance spectroscopic measurements indicated that the interface resistance significantly depends on the dopant concentration in the film. The correlation between dielectric function and resistance switching behavior was found by spectroscopic ellipsometry. The voltage required for resistance switching was reduced by plasma-assisted reduction of the film surface.

研究分野：電子材料工学

科研費の分科・細目：電気電子工学(電気・電子材料工学)

キーワード：メモリスター 抵抗スイッチング ReRAM マンガン酸化物 ペロブスカイト 電気化学インピーダンス法 分光エリプソメトリー プラズマ還元

1. 研究開始当初の背景

電気回路の基本的な受動素子として、抵抗、キャパシター、インダクターの3つはよく知られているが、4番目の受動素子「メモrista」については、長らくその実例が示されることはなかった。そのような状況のなか、2008年にメモristaを見出したとの発表が出され (D. B. Strukov *et al.*, Nature, 453 (2008) 80.) 従来の回路素子の枠組みを超えた革新的な機器の開発につながるのではないかと期待が高まっている。この発表によれば、酸化チタン薄膜を白金電極で挟んだ2端子素子の電流-電圧特性が、メモristaが示すべき電流-電圧特性(原点を通る二値関数)と類似していることを根拠に、その素子がメモristaとして機能すると主張している。ただ、この主張は、素子特性を電流と電圧との関係のみに帰着した議論に基づいているため、磁束と電荷を結ぶ素子としてのメモristaと見なしてよいのかどうかを疑問視する見方もある。

このようにメモristaの実例が初めて具体的に提案されたのは最近のことであり、メモristaの実デバイスとしての研究は端緒が開かれたばかりの未開拓分野と言える。メモrista応用の候補である抵抗スイッチング素子としては、酸化チタンをはじめ非磁性材料の検討がほとんどであるのが現状であり、抵抗スイッチング材料の磁性に着目した研究例は見当たらない。それに対し、磁性材料を用いた抵抗スイッチング素子を解析することにより、本来、メモristaが有しているべき磁束と電荷を結び付ける機能にも迫れるのではないかと考え、本研究テーマを推進した。

2. 研究の目的

磁気機能を有するペロブスカイト型 Mn 酸化物薄膜を用いたバイポーラー抵抗スイッチング素子について、そのメモrista応用のために、素子の構成材料の物性を最適化することを目的とする。基礎的な実験データを蓄積することにより、バイポーラー抵抗スイッチング素子において、メモristaとして期待される磁束と電荷を結ぶ物理現象が内在しているのかどうかについて検証するための手がかりを探る。

3. 研究の方法

下記の方法に従って、ペロブスカイト酸化物である $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (PCMO) の薄膜を作製し、そのバイポーラー型の電気パルス誘起抵抗スイッチング現象の解析を進めた。

(1) 薄膜の作製

PCMO 薄膜の作製には、有機金属化学気相成長 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) 法、RF マグネトロンスパッタ法、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いた。各手法の特長を活かしつつ、結晶性や元素組成

の異なる種々の PCMO 薄膜を作製した。用いた成膜法の一例として、MOCVD 装置の概略図を図1に示す。図中に示すとおり、MOCVD プロセスでは、*in situ* 赤外吸収分光法による気相反応解析を行い、その知見を用いたプロセス制御により、所望の Pr/Ca 組成比を有する PCMO 薄膜の作製を行った。

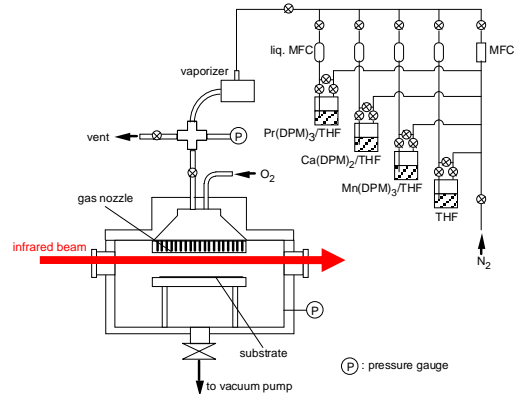


図1 MOCVD 装置の概略図

(2) 素子の作製と評価

ReRAM 素子の作製にあたっては、PCMO 薄膜を絶縁性基板材料あるいは導電性基板材料の上に作製することにより、図2に示すプレーナー型とサンドイッチ型の2種類の構造を作製した。設けた電極を通して電気パルスを印加し、その抵抗変化によるメモrista動作の確認を行った。電極には、仕事関数の異なる種々の金属を用いた。

素子の電気特性については、電流-電圧特性ならびに電気パルス誘起抵抗変化特性を中心に評価した。さらに、電気化学インピーダンス法 (交流インピーダンス法) による測定も行い、素子の抵抗変化に対する薄膜成分、グレインバウンダリー成分、電極界面成分のそれぞれの寄与を評価した。

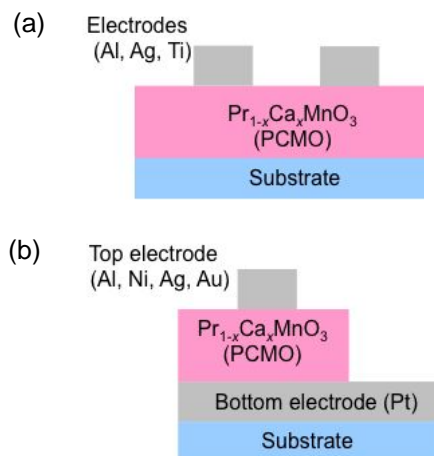


図2 ReRAM 素子構造：(a)プレーナー型、(b)サンドイッチ型

4. 研究成果

ペロブスカイト型 Mn 酸化物薄膜を用いたバイポーラー抵抗スイッチング素子の構成材料の物性を最適化することを目的として、研究を進め、以下の成果を得た。

(1) 抵抗スイッチング特性のドーパント密度依存性の解析

磁気機能を有するペロブスカイト型酸化物薄膜のドーパントの密度を系統的に変化させ、それが素子の電気特性に及ぼす影響を明らかにする作業を進めた。具体的には、電極間のキャリアドーパ量 (Pr/Ca 元素組成比) を変調した $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜を用いた素子を作製し、その電流-電圧特性に見られるヒステリシスがどのように変化するかを調べた。また、電流-電圧特性の評価のみならず、電気パルス誘起抵抗変化の評価や電気化学インピーダンス測定を進めた。その結果、抵抗スイッチングは、薄膜材料そのものの抵抗変化よりもむしろ薄膜-電極界面の抵抗の変化が大きく寄与しており、その電極界面の抵抗成分は Ca 置換量が多いほど増大することが確認された。すなわち、電極間のキャリアドーパ量 (Pr/Ca 元素組成比) という薄膜の物性が、薄膜材料そのものの抵抗変化のみならず、電極界面の抵抗成分にまで大きな影響を与えていることが分かった。

(2) 分光エリプソメトリー法による抵抗スイッチング材料薄膜の誘電関数の解析

磁気機能を有するペロブスカイト型酸化物薄膜で生じている物理化学現象に注目し、分光エリプソメトリー法による解析作業を進めた。具体的には、分光エリプソメトリー法により観測されたスペクトルを Lorentz 振動子モデルによって再現することに成功し、PCMO 薄膜の誘電関数および膜厚を決定した。また、PCMO 薄膜の誘電関数が薄膜成長条件に依存することを見出し、薄膜成長条件の違いにより生じた PCMO 薄膜の電子状態および格子構造の変化が誘電関数に及ぼす影響を調べた。さらに、PCMO 薄膜の誘電関数と素子の抵抗スイッチング特性との間の相関関係を見出した。

(3) プラズマ還元処理した抵抗スイッチング材料薄膜の電气的特性及び表面化学組成の解析

電気化学インピーダンス法による抵抗スイッチング素子の解析により、Al/PCMO/Pt 素子では、素子全体の抵抗変化に対して Al 電極と PCMO 薄膜との界面における抵抗変化が支配的であることなどを見出してきた。このことを踏まえ、薄膜と電極の界面の酸化状態が抵抗スイッチング特性に及ぼす影響を系統的に解析した。具体的には PCMO 薄膜の表面を大気圧プラズマにより生成したヒドラジンあるいは水素プラズマにより還元処理することにより、素子の電気特性がど

のように変化するかを調べた。このような還元処理により、電極近傍の薄膜中の酸素欠陥濃度を系統的に変えることにより、抵抗スイッチング動作の根幹である電極界面酸化物の生成反応の進み具合を変えることができるものと考えられる。薄膜表面に還元処理を施すことにより、抵抗スイッチングに必要な電圧値を低減できるという有用な結果が得られた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

M. Yamada, O. Sakai, and T. Nakamura, Spectroscopic ellipsometry analysis of perovskite manganite films for resistance switching devices, *Thin Solid Films*, (2013) in press, 査読有。

DOI:10.1016/j.tsf.2013.11.145

T. Nakamura, Isotopic study on metalorganic chemical vapor deposition of manganite films, *Surface & Coatings Technology*, **230** (2013) 213-218, 査読有。

DOI:10.1016/j.surfcoat.2013.06.060

T. Nakamura, K. Homma, and K. Tachibana, Thin film deposition of metal oxides in resistance switching devices: electrode material dependence of resistance switching in manganite films, *Nanoscale Research Letters*, **8**(1) (2013) 76-1-7, 査読有。

DOI:10.1186/1556-276X-8-76

T. Nakamura, K. Homma, and K. Tachibana, Impedance Spectroscopy of Manganite Films Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11**(9) (2011) 8408-8411, 査読有。

DOI: 10.1166/jnn.2011.5092

[学会発表] (計 2 2 件)

塚本真大, 山田昌樹, 酒井道, 中村敏浩, パルス RF スパッタリング法による抵抗変化材料薄膜の作製, 2014 年 (平成 26 年) 春季 第 61 回応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学 (相模原キャンパス) (2014 年 3 月 17 日 ~ 20 日)。

山田昌樹, 酒井道, 中村敏浩, 大気圧プラズマを用いて生成されたヒドラジンによる抵抗変化薄膜の還元処理, 2014 年 (平成 26 年) 春季 第 61 回応用物理学関係連合講演会, 青山学院大学 (相模原キャンパス) (2014 年 3 月 17 日 ~ 20 日)。

T. Ishida, K. Takahashi, and T. Nakamura, Atomic Composition on Surface and *I-V* Characteristics of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ treated in H_2 Plasmas, The 8th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-8) and the 31st Symposium on Plasma Processing (SPP-31), Fukuoka, Japan, February 3-7, 2014.

T. Nakamura (invited), Impedance

spectroscopic study on resistance switching memory devices, Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Fall Meeting (2013 EMN Fall Meeting), Orlando, Florida, USA, December 7-10, 2013.

M. Yamada, T. Nakamura, and O. Sakai, Correlation of Resistance Switching Behaviors with Dielectric Functions of Manganite Films: A Study by Spectroscopic Ellipsometry, Materials Research Society (MRS) Fall Meeting & Exhibit (2013 MRS Fall Meeting & Exhibit), Boston, Massachusetts, USA, December 1-6, 2013.

山田昌樹, 酒井道, 中村敏浩, $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の光学特性と抵抗スイッチング特性との相関, 2013年(平成25年)秋季第74回応用物理学会学術講演会,同志社大学(京田辺キャンパス)(2013年9月16日~20日).

T. Nakamura, Isotopic Study on Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Manganite Films, The 19th European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCVD-19), Varna, Bulgaria, September 1-6, 2013.

M. Yamada, T. Xu, and T. Nakamura, Spectroscopic ellipsometry analysis of perovskite manganite films for resistance switching devices, The 6th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-VI), Kyoto, Japan, May 26-31, 2013.

山田昌樹, 中村敏浩, 分光エリプソメトリーを用いた $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の光学的解析, 2013年(平成25年)春季第60回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学(2013年3月27日~30日).

秋山知英, 中村敏浩, 酒井道, 二酸化チタン薄膜を用いた光電気化学効果セルの基礎検討(II), 2013年(平成25年)春季第60回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学(2013年3月27日~30日).

石田拓也, 高橋和生, 中村敏浩, Arプラズマにより処理した $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の表面構造及び電気的特性, 第30回プラズマプロセス研究会(SPP-30), アクトシティ浜松・研修交流センター(2013年1月21日~23日).

秋山智英, 中村敏浩, 酒井道, タンデム型光電気化学セル実現へ向けた紫外光吸収層の高周波マグネトロン成膜, 第30回プラズマプロセス研究会(SPP-30)

アクトシティ浜松・研修交流センター(2013年1月21日~23日).

T. Nakamura (invited), Crystallinity and composition dependence of resistance switching in manganite films: A study by impedance spectroscopy, Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Fall Meeting (2012 EMN Fall Meeting), Las Vegas, Nevada, USA, November 29-December 2, 2012.

T. Akiyama, T. Nakamura, and O. Sakai, Preparation of improved absorptive Si solar cells with TiO_2 thin films, The 11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST) and the 25th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM), Kyoto, Japan, October 2-5, 2012.

M. Yamada, T. Xu, and T. Nakamura, Sputter deposition of metal oxides in resistance switching devices, The 11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (APCPST) and the 25th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM), Kyoto, Japan, October 2-5, 2012.

山田昌樹, 徐婷婷, 中村敏浩, 分光エリプソメトリーを用いた $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の解析, 2012年(平成24年)秋季第73回応用物理学学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学(2012年9月11日~14日).

石田拓也, 高橋和生, 中村敏浩, プラズマによりエッチング処理した $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の電気的特性及び表面化学組成の解析, 2012年(平成24年)秋季第73回応用物理学学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学(2012年9月11日~14日).

秋山知英, 中村敏浩, 酒井道, 二酸化チタン薄膜を用いた光電気化学効果セルの基礎検討, 2012年(平成24年)秋季第73回応用物理学学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学(2012年9月11日~14日).

T. Nakamura and S. Isozaki, X-ray absorption spectroscopic study of ferromagnetic transparent conducting films, Joint European Magnetic Symposia 2012 (JEMS2012), Parma, Italy, September 9-14, 2012.

T. Nakamura (invited), Thin film deposition of metal oxides in resistance switching devices, Collaborative Conference on Materials Research 2012 (CCMR2012), Seoul, South Korea, June 25-29, 2012.

②1 徐婷婷, 中村敏浩, $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の分光エリプソメトリーによる解析, 2012年(平成24年)春季第59回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学(早稲田キャンパス)/早稲田中・高等学校興風館(2012年3月15日~18日).

②2 T. Nakamura, K. Homma, and K. Tachibana, Impedance Spectroscopy of Manganite Films Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, The 18th European Conference on Chemical Vapor Deposition (EUROCVD-18), Kinsale, Ireland, September 4-9, 2011.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 敏浩 (NAKAMURA, Toshihiro)
大阪電気通信大学・工学部・准教授
研究者番号: 90293886