

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：15101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820143

研究課題名(和文) 水素イオンの移動により誘起される新規抵抗メモリ効果の機構解明と性能の見極め

研究課題名(英文) Mechanism elucidation and assessment of the performance of new resistance memory effect caused by movement of hydrogen ions

研究代表者

木下 健太郎 (Kinoshita, Kentaro)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60418118

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Pt/Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} (BSCCO)構造に水素を取り込むことで、電圧誘起の水素イオン拡散による抵抗スイッチング(RS)が発現することを初めて確認した。同構造のXAFS及びXRD測定を行うことで、RSに伴う電子状態及び結晶歪の変化が生じる兆候を初めて捉えた。Pt/Nb:SrTiO₃(Nb:STO)構造のRSがPt/Nb:STO界面全体で生じることを示し、Pt電極下のTi K-XAFSスペクトルにRSに伴う変化を確認した。これにより、RSとTi原子周囲の対称性に相関があることが示唆された。RSに伴う電子状態の変化を複数サイクルに亘って確認したのは本研究が初めてである。

研究成果の概要(英文)：We found a new type resistive switching effect caused by voltage induced hydrogen ion migration in Pt/Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} (BSCCO) crystal structure into which hydrogen was introduced due to catalytic effect of Pt. The changes in the electronic state and crystal distortion of BSCCO were suggested by XAFS and XRD measurements, for the first time. In addition, resistive switching of Pt/Nb:SrTiO₃(Nb:STO) was shown to take place at the entire interface of Pt/Nb:STO, and a change in Ti K-XAFS spectrum according to the resistive switching was confirmed to occur. This result suggests a correlation between the resistive switching and symmetry around Ti atom. A change in the electronic state associated with the resistance switching was confirmed over a plurality number of continuous switching

研究分野：メモリデバイス、メモリ材料

キーワード：抵抗変化メモリ ReRAM ペロブスカイト酸化物 水素 触媒 XAFS

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物(TMO)に電圧を印加することで生じる巨大な抵抗変化を利用した抵抗変化メモリ(ReRAM)の研究開発が進められている。ReRAMは近い将来微細化限界に直面するフラッシュメモリの代替として、更には、高速性と不揮発性を兼ね備えたユニバーサルメモリとして期待されている。しかし、ユニバーサルメモリとしては勿論、フラッシュ代替としても高速化や多値化等、基本メモリ特性の向上が求められる。更に、メモリ効果の機構が未解明であることも信頼性の確立を妨げ、ReRAM実用化の障害となっている。機構解明が困難である要因として、(1)多結晶や非清浄な電極界面の使用による物性解析の複雑化、(2)酸化物における酸化度の微小変化を測定する分析法がないこと、等が挙げられる。

我々はこれまでに、金属酸化物におけるメモリ効果の本質を明らかにするためのモデルシステムとして、銅酸化物超伝導体(HTSC)として知られる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO)をReRAMのメモリ層に用いることを提案してきた。この物質は数ミリ角とサイズの大きな単結晶が得られるだけでなく、劈開性が極めて高い。この性質を利用することで単結晶を用いるにもかかわらず膜厚の制御と清浄且つ平坦な界面を得ることが可能である。また、HTSCの超伝導特性は試料の酸化度を敏感に反映するため、メモリ効果と同時に超伝導特性を評価することで酸化度の微小変化を特定する検出器として利用できる。BSCCOの導入により(1)、(2)の問題を共に解決し、抵抗変化が酸素イオンの移動に伴う酸化還元によって生じることを示した[J. Appl. Phys. 110, 084506-1 (2011)]。この結果はReRAMの抵抗変化機構を説明すると同時に、新規メモリの可能性を示唆する。何故ならTMO中で酸化還元反応を生じさせることができれば、酸素イオンの移動以外の方法であってもメモリ効果が生じると期待されるからである。

以上の経緯から本研究では水素イオンの移動による新規抵抗変化メモリを作製するアイデアを着想するに至った。水素イオンをBSCCO中に取り込み、この移動によって酸化還元を生じさせることで水素イオンの特徴を反映したメモリ効果の発現が期待される。例えば、水素イオンの質量及びイオン半径の小ささから、従来の酸素イオン移動型ReRAMに比べてデータ書き換え速度が向上すると期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は水素イオン移動型の新規ReRAMを実現し、その性能を明らかにすることにある。特に、BSCCO単結晶の優れた特徴を最大限に利用することで水素移動型ReRAMの本質的な基礎物性と基本メモリ特性に関するデータを取得し、抵抗変化機構の

解明とパフォーマンスの制御に繋げる。

更に、放射光測定の分解能を向上させ、確固たる議論を展開するためにはBSCCO結晶の品質と平坦性の向上が必須であることが分かった。そこで、平成26年度はBSCCOの代わりに、BSCCOと類似のペロプスカイト構造をとり、高品質かつ高い平坦性を有する単結晶基板の入手が容易な SrTiO_3 (STO)を導入した。

3. 研究の方法

垂直ブリッジマン法によってBSCCOバルク単結晶を育成した。この物質は数ミリ角とサイズの大きな単結晶が得られるだけでなく、大きな結晶異方性故に劈開性が極めて高い。この性質を利用する事でバルク単結晶の使用と膜厚の制御、清浄面の取得が同時に可能である。特に、バルク単結晶の適用は電子状態の観測において有利となる。BSCCO単結晶を大気中にて劈開し、酸素含有量の均一化のため、酸素雰囲気中で 500°C で20minのアニール処理を施した。

BSCCO単結晶を水素雰囲気($\text{Ar} + \text{H}_2$, H_2 5%)にて 400°C で10minのアニール処理を行い、BSCCO単結晶の表面(ab面)にPtをシャドウマスク越しにスパッタすることで $\phi 1000\ \mu\text{m}$ 、厚さ50nmのPt上部電極(Pt-TE: Pt top electrode)と $\phi 500\ \mu\text{m}$ 、厚さ50nmのPt下部電極(Pt-BE: Pt bottom electrode)を同一表面上に形成した。この試料をSample Aと定義する。

一方、前記 500°C 、20minの酸素アニール処理の後、水素アニール処理が行われていないBSCCO単結晶の表面にPt-TEを形成した後、水素雰囲気下でアニール処理を行い、次いで、Pt-TEと同一表面上にPt-BEを形成した試料も作製された。これをSample Bと定義する。即ち、Sample Bは水素アニールの際、既にPt電極が存在しており、Sample Aでは存在しない。半導体パラメータアナライザ(Agilent 4155C)を用いて、試料の電流-電圧(I-V)特性を室温にて測定した。Pt-BEを接地し、Pt-TEに10mVステップで電圧掃引した。素子がセット[高抵抗状態(HRS: high resistance state)から低抵抗状態(LRS: low resistance state)へのスイッチング]した際、大電流の流入によって試料が破壊するのを防止するため、電流制限値 I_{comp} を1.0mAに設定した。更に、水素アニールとBSCCOの電子状態の相関関係を調査するため、両電極上、及び電極の無い領域にてCu K端のXANES(Cu K-XANES)測定を行った。

平成26年度には結晶の高品質化と平坦性の向上によりXAFS測定の分解能を向上させるため、メモリ層をBSCCO単結晶からNb:STO(Nb濃度1.0wt%、面方位(100))板状単結晶基板に変更した。Nb:STO表面上に、シャドウマスク越しに電極金属をスパッタ堆積させることで、 $\phi 500\ \mu\text{m}$ 、厚さ50nmのPt電極と $\phi 300\ \mu\text{m}$ 、厚さ50nmのTi電極を

同一 Nb:STO 表面上に形成した. 金属酸化物に Nb doped SrTiO₃ (Nb:STO) 単結晶を用いた ReRAM の XAFS 測定を行うことで, 抵抗スイッチングに伴う電子状態の変化について調査した.

4. 研究成果

Fig. 1(a) に大気中で測定された Pt-TE/BSCCO/Pt-BE 構造の I - V 特性を示す. 丸, 三角, 四角はそれぞれ水素アニール無し, Sample A, Sample B の I - V 特性に対応している. ここで, 水素アニール無しとは, 構造は Sample A, B と同一であるが, 試料作製の全工程を通して一度も水素アニール処理が施されていない試料を意味する. 水素アニール無し及び Sample A は何れもオーミックな I - V 特性を示し, 抵抗スイッチング効果は観測されない. 一方, Sample B では Pt-TE に正と負電圧印加でそれぞれリセット (LRS から HRS へのスイッチング) とセットが観測され, HRS の抵抗値と LRS の抵抗値の比は約 20 倍である. 抵抗スイッチング効果の発現には Pt を堆積した BSCCO を水素アニール処理し, Pt の触媒作用を用いて BSCCO 内に効率的に水素を取り込む必要がある. 印加電圧の極性と抵抗変化の関係から, 抵抗スイッチング効果は BSCCO に導入した水素イオンの電界拡散によって生じていると考えられる.

Fig. 1(b) に大気中で測定された Sample B のスイッチング繰り返し特性 (エンデュランス特性) を示す. ここで, セットとリセットにそれぞれパルス高さ -3.5 V と $+2.0$ V, パルス幅 100 μ s の電圧パルスが用いられた. 10^5 以上の繰り返し抵抗スイッチングが確認された.

Fig. 1(c) に真空中 ($< 10^{-3}$ Pa) で測定された Sample B の I - V 特性を示す. 比較のため, 大気中で測定された同一試料の I - V 特性を同図に示す. 真空中と大気中で I - V 特性がほぼ一致することから, 本素子で確認された抵抗スイッチング現象が水素や酸素等, 大気中に含まれるガスや電極表面に存在する水の電気分解によって生じる水素や水酸化物イオンに起因するものではなく, 試料内部に導入された水素イオンの移動に起因することが示された.

Fig. 2(a) に Sample B の BSCCO の ab 平面に対し $\theta = 45^\circ$ の角度で X 線を入射 (挿入図) したときの (I) Pt-TE 下, (II) Pt-TE (edge) 下, (III) 電極の形成されていない領域, (IV) Pt-BE 下における BSCCO の Cu K-XANES 蛍光スペクトルを示す. ここでは, BSCCO の ab 平面と入射 X 線のなす角度を θ と定義している (挿入図参照). $\theta = 45^\circ$ では, BSCCO 結晶の ab 平面に平行な方向と c 軸方向の両方を重ね合わせられた情報が得られる. スペクトル (I) と (III) はスペクトル (II) と (IV) にそれぞれ一致する. 一方, スペクトル (I), (II) はスペクトル (III), (IV) と比較して, 矢印で示すプリエッジ領域の吸収強度が増

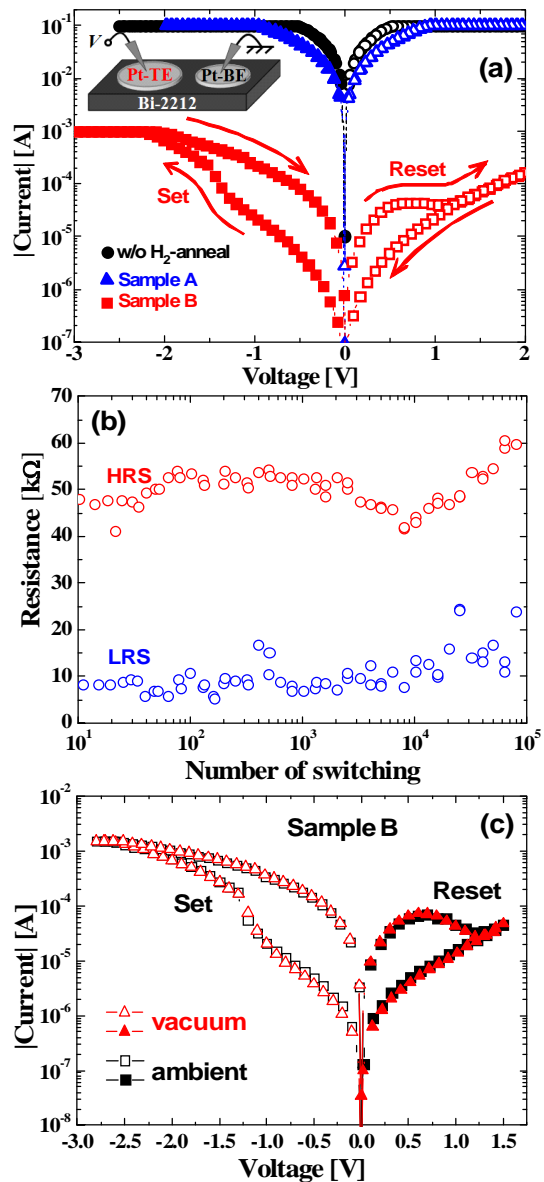


Fig. 1 (a) 大気中における Pt/Bi-2212/Pt 構造の I - V 特性 (H₂ アニール無し Sample (丸), Sample A (三角), B (四角) 及び素子構造 (挿入図). (b) 大気中における Sample B のスイッチング繰り返し特性. (c) 真空 (三角) 及び大気中 (四角) における Sample B の I - V 特性.

加する事が確認された. 最適ドーパ状態の BSCCO の Cu 価数は 2.10 程度と報告がある [Physica C 208, 130 (1993)]. 従って, この吸収強度の増加は BSCCO への水素導入により, Cu の価数が 2.10 から減少したか, 或いは Cu 周辺酸素の対称性が低下したために生じたと考えられる. Figs. 2(b) と 2(c) に試料の光学顕微鏡画像と入射 X 線強度を 8980.0 eV に固定した時の Cu K α 蛍光 X 線マッピングをそれぞれ示す. Pt-TE 下の BSCCO は他の測定領域に比べてスペクトル強度が強く, Cu の電子状態が変化していることが分かる. この結果は Pt-TE 下の BSCCO が水素によって還元されたために生じたと考えられる. 電圧印加による抵抗スイッチング現象は BSCCO/Pt-BE 界面ではなく,

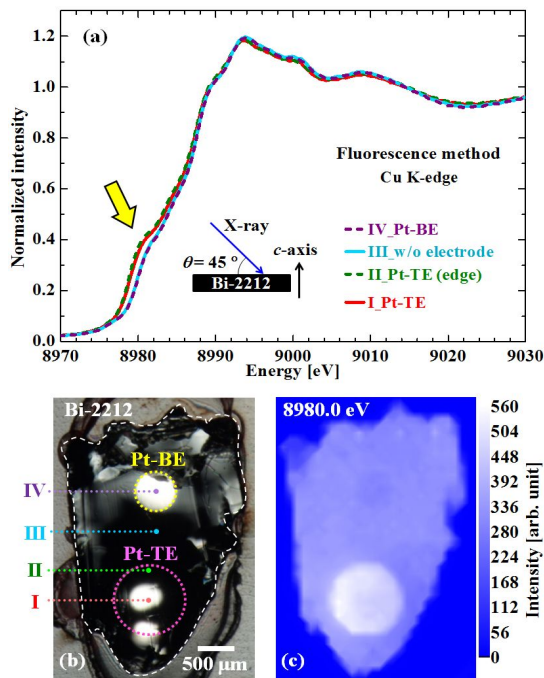


Fig. 2 Sample B の(a) Cu K 端 XANES スペクトル, (b) 光学顕微鏡写真, 及び(c) 8980.0 eV における Cu K-XANES スペクトル強度のマッピング。ここで, X 線入射角度 θ は 45° ((a)挿入図参照)。

Pt-TE/BSCCO 界面にて発現することが別試料にて確認されている。故に, 抵抗スイッチング効果を発現させるには, 水素アニールの際に Pt の触媒作用によって水素を BSCCO 内に導入し, BSCCO を十分に還元する必要があることが示唆された。

Fig. 3(a)に $\theta = 90^\circ$ で X 線を入射(挿入図)したときの Sample B の Cu K-XANES 蛍光スペクトルを示す。 $\theta = 90^\circ$ では BSCCO 結晶

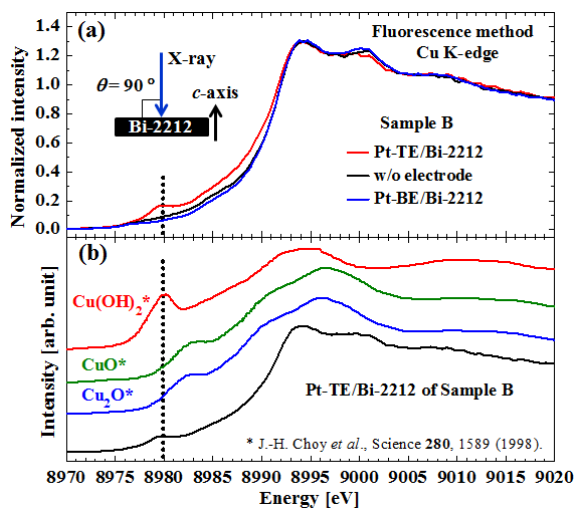


Fig. 3. (a) Sample B ($\theta = 90^\circ$)及び(b)比較用銅酸化物試料の Cu K 端 XANES スペクトル。

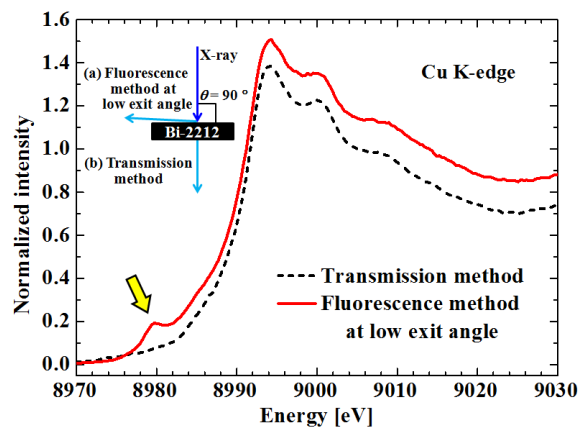


Fig. 4 蛍光法(挿入図(a))及び透過法(挿入図(b))で測定された Sample B の Cu K 端 XANES スペクトル。

の ab 平面に平行な方向の情報が支配的となる。なお, 蛍光 X 線は表面に敏感となるよう, 5° 以下の低出射角で検出している。 $\theta = 90^\circ$ の Pt-TE 下のスペクトルは, 他領域のスペクトルと比較して 8980.0 eV 付近にピークが出現している事が特徴的である。 Fig. 3(b)に銅の化合物と Sample B の Pt-TE 下における BSCCO の Cu K-XANES スペクトルを示す。 Pt-TE 下で観察された 8980.0 eV 付近のピークは CuO や Cu_2O のスペクトルでは観察されていないが, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ のスペクトルは Pt-TE/BSCCO と同様に 8980.0 eV 付近でピークが生じていることが分かる。従って, Pt-TE 下では Pt の触媒作用によって水素が効果的に BSCCO 内に導入され, BSCCO の電気伝導面である CuO_2 層内 (ab 平面)内の酸素と水素が結合することで実効的に $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -like 物質が形成されたと考えられる。 BSCCO の電気伝導面に銅水酸化物が形成されることでキャリア散乱の増加, 及び/又は Cu 価数の減少によるキャリア濃度の低下が引き起こされ, 試料が高抵抗化すると考えられる。

Fig. 4 に Sample B の Pt-TE 下における Cu K-XANES 透過スペクトル(破線), 及びこれと同時に取得された低角度出射の蛍光スペクトル(実線)を示す。透過法では, サンプル厚み方向全体の情報がスペクトルに反映されるが, 低角度出射の蛍光法ではより表面側の情報が強調されて観察される。 8985.0 eV 以上のエネルギーでは両スペクトルがほぼ一致する結果を得たが, 蛍光スペクトルにのみ上記 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -like 物質の生成に起因するピーク(8980.0 eV)が現れた。表面情報が強調される低角度出射の蛍光スペクトルにのみ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -like 物質起因のピークが現れることから, Bi2212 内部に導入された水素は主に Pt-TE/BSCCO 界面近傍で CuO_2 層内内の酸素と結合していることが示唆された。

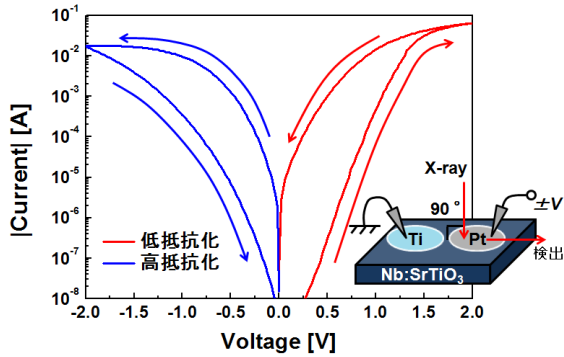


Fig. 5 Pt/Nb:STO/Ti 構造の I - V 特性.

我々は BSCCO 内部のイオン拡散を電圧で制御することによって抵抗スイッチングを生じさせるモデルを提案している。電圧印加による抵抗スイッチングに伴って水素イオンが拡散し、 CuO_2 層面内の酸素と水素が結合/解離されることに伴い ReRAM 素子がリセット/セットしていると考えられる。

一方、Pt/Nb:STO/Ti 構造の Pt 電極に正バイアスを印加することでセット、負バイアスを印加することでリセットすることが確認された (Fig. 5)。セット、リセットが緩やかであることから、掃引電圧の幅 (パルス電圧の場合にはパルス高さ) により抵抗値の制御が可能であり、多値応用に有利である (Fig. 6)。ドーナツ状の Pt 電極を形成した Pt/Nb:STO/Ti 構造を低抵抗状態にセットした後、ダイヤモンドペンで同電極をおよそ半分断裂させた結果、断裂後の両電極が共に低抵抗状態にあり、全面動作していることが示唆される試料 (Fig. 7(a)) と一方のみが低抵抗状態にある局所動作が示唆される試料 (Fig. 7(b)) が存在した。局所動作が示唆される試料において、必ず測定プローブを接触させていた側の電極が低抵抗状態を示すことから、Pt/Nb:STO/Ti 構造を Pt 電極下で全面動作させるには、プローブの接触強さを十分に弱くする必要があることが示唆された。

スイッチング動作が確認された Pt/Nb:STO/Ti 構造を用い、スイッチング前後の Pt 電極下の Ti K-XAFS 測定を行った (Fig. 5 挿入図)。Fig. 8 に Pt 電極領域 Ti

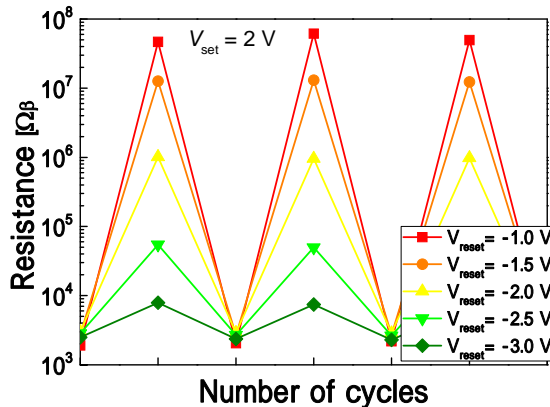
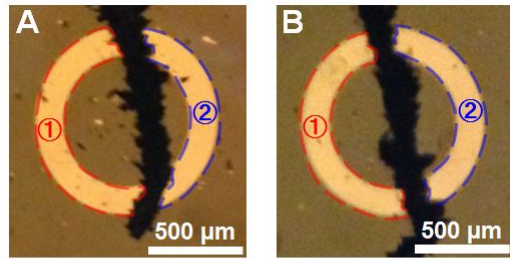


Fig. 6 リセット時の電圧掃引幅 (V_{reset}) による Pt/Nb:STO/Ti 構造の抵抗値の書き分け.



	分割前	分割後	抵抗変化領域	割合
A	11.2 kΩ	① 15.4 kΩ	面全体	3/27
		② 36.6 kΩ		
B	1.28 kΩ	① 1.35 kΩ	局所的	24/27
		② 126 kΩ		

Fig. 7 ドーナツ状 Pt 電極を有し、低抵抗状態にある Pt/Nb:STO/Ti 構造の電極断裂前後の抵抗値。27 素子中 3 素子は断裂後の両電極共に低抵抗状態(a)、24 素子は一方のみ低抵抗状態(b)にあることが確認された。

K-XAFS スペクトルを示す (黒線)。同スペクトルは、X 線を Pt 電極に垂直入射し、低角度出射光を検出することで得られたものであり、Pt 電極近傍の情報を反映したものであると考えられる。低抵抗化前後(赤)と高抵抗化前後(青)の差分スペクトル(赤: 高抵抗 - 低抵抗, 青: 低抵抗 - 高抵抗)は、4.9725 keV の付近でそれぞれ正、負の極値をとることから、スイッチングに伴い Ti 原子周囲の対称性に変化が生じていることが示唆された。抵抗スイッチングに伴う電子状態の変化を複数サイクルに亘って確認したのは本研究が初めてである。今後、Nb:STO に水素吸蔵処理を施すことで、BSCCO と同様に水素拡散誘起抵抗変化が実現可能か否か調査を進める。

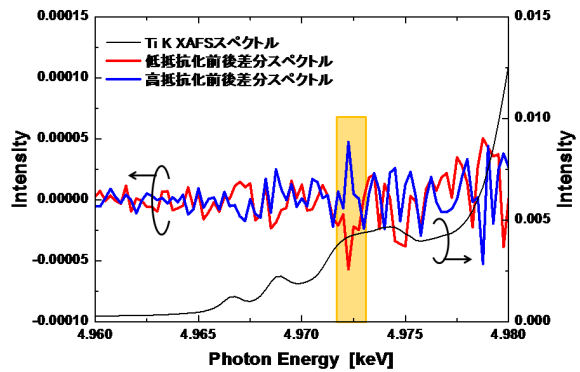


Fig. 8 Pt/Nb:STO/Ti 構造における Pt 電極領域下の Ti K 端 XAFS スペクトル(黒線)及び低抵抗化前後(赤)と高抵抗化前後(青)の XAFS スペクトル(赤: 高抵抗 - 低抵抗, 青: 低抵抗 - 高抵抗)。

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 2 件)

花田明紘, 三浦寛基, 野津武志, 大沢仁志, 伊奈稔哲, 鈴木基寛, 河村直己, 水牧仁一郎, 宇留賀朋哉, 木村滋, 岸田悟, 木下健太郎, ペロブスカイト酸化物への水素イオン導入によって誘起される抵抗スイッチング効果の発現機構, 表面科学, 査読有, Vol. 35, 2014, 356-360.

Akihiro HANADA, Hiroki MIURA, Takeshi NOTSU, Satoru KISHIDA and Kentaro KINOSHITA, Analysis of memory effect induced by hydrogen annealing, JPS Conference Proceedings, 査読有, Vol. 1, 2013, 012089-1-5.

〔学会発表〕(計4件)

塩見俊樹, 野津武志, 岸田悟, 木下健太郎, “Pt/ペロブスカイト酸化物構造の水素吸蔵材料としての検討”, 第55回真空に関する連合講演会, 18p-33V, (2014年11月18日~11月20日, 大阪府立大学[I-site なんば]).

Akihiro Hanada, Hiroki Miura, Takeshi Notsu, Hitoshi Osawa, Toshiaki Ina, Motohiro Suzuki, Naomi Kawamura, Masaichiro Mizumaki, Tomoya Uruga, Satoru Kishida, and Kentaro Kinoshita, "Analysis of Resistive Switching Effect Induced by Hydrogen Introduction Using X-ray Absorption Fine Structure", CIMTEC 2014 6th Forum on New Materials, Montecatini Terme, Italy, June 15-19, 2014.

野津武志, 花田明紘, 三浦寛基, 大沢仁志, 伊奈稔哲, 鈴木基寛, 河村直己, 水牧仁一郎, 宇留賀朋哉, 今井康彦, 木村滋, 岸田悟, 木下健太郎, "放射光を用いた水素イオン移動型ReRAMの界面状態の観察", 2014年(平成26年)春季第61回応用物理学関係連合講演会, 講演番号19p-E8-4, 2014年3月17日~3月20日 青山学院大学.

Akihiro HANADA, Hiroki MIURA, Takeshi NOTSU, Satoru KISHIDA and Kentaro KINOSHITA, "Analysis of memory effect induced by hydrogen annealing", 2013 The 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), Makuhari, Chiba, Japan, July 14 - 19, 2013.

〔産業財産権〕

○取得状況(計1件)

名称: 不揮発性半導体記憶装置および同装置の製造方法

発明者: 木下健太郎, 岸田悟, 花田明紘, 松原勝彦, 福原貴博

権利者: 鳥取大学

種類: 特許

番号: 特許第5690635号

出願年月日: 2011年4月6日

取得年月日: 2015年2月6日

国内外の別: 国内

〔その他〕

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木下 健太郎 (KINOSHITA KENTARO)

鳥取大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60418118