

Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} 超伝導単結晶を
用いたペロブスカイト型 ReRAM の
製作と動作機構の解明

2012年 7月

花田 明紘

目次

| | | |
|------------|--|-----------|
| 第1章 | 序論 | 1 |
| 1.1 | 本研究の背景 | 1 |
| 1.2 | 本研究の目的および構成 | 5 |
| 第2章 | 抵抗変化型メモリ (ReRAM) | 6 |
| 2.1 | 既存メモリ | 6 |
| 2.2 | 新規メモリ | 10 |
| 2.3 | ReRAM | 14 |
| 2.4 | 動作モデル | 17 |
| 2.5 | 抵抗スイッチング機構の解明への問題点 | 25 |
| 2.6 | 銅酸化物高温超伝導体 | 26 |
| 第3章 | $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) 単結晶を用いた ReRAM の製作 | 30 |
| 3.1 | 序言 | 30 |
| 3.2 | 実験方法 | 31 |
| 3.2.1 | 改良垂直ブリッジマン法 | 31 |
| 3.2.2 | 改良垂直ブリッジマン法による Bi-2212 単結晶の育成 | 31 |
| 3.2.3 | スパッタリング法による電極形成 | 43 |
| 3.2.4 | 酸素欠損の導入 | 46 |
| 3.3 | 実験結果及び検討 | 46 |
| 3.3.1 | メモリ効果の電極材料依存性 | 46 |
| 3.3.2 | 電流-電圧 (I - V) 特性と抵抗率-温度 (ρ - T) 特性の相関関係 | 48 |
| 3.3.3 | Al/Bi-2212 構造の X 線回折パターン | 51 |
| 3.3.4 | 酸素の減少量 | 54 |
| 3.3.5 | 真空アニールによる酸素欠損の導入 | 55 |
| 3.4 | 結言 | 56 |
| 第4章 | 抵抗スイッチング機構の解明 | 57 |
| 4.1 | 序言 | 57 |
| 4.2 | 実験方法 | 57 |
| 4.3 | 実験結果及び考察 | 58 |
| 4.3.1 | 抵抗スイッチング領域 | 58 |
| 4.3.2 | 酸素イオンの移動による酸化/還元モデル | 59 |
| 4.3.3 | 提案モデルの有効性 | 62 |

| | | |
|------------|---------------------------|-----------|
| 4.4 | 結言 | 64 |
| 第5章 | 水素イオン移動型 ReRAM の製作 | 65 |
| 5.1 | 序言 | 65 |
| 5.2 | 実験方法 | 65 |
| 5.2.1 | 水素アニール処理 | 65 |
| 5.2.2 | Pt の触媒作用 | 71 |
| 5.3 | 実験結果及び検討 | 73 |
| 5.3.1 | 初期抵抗のアニール条件依存性 | 73 |
| 5.3.2 | I - V 特性 | 74 |
| 5.3.3 | Pt/Bi-2212 構造の X 線回折パターン | 78 |
| 5.3.4 | 水素イオンの移動による酸化/還元モデル | 81 |
| 5.3.5 | 徐冷に伴う I - V 特性の変化 | 82 |
| 5.3.6 | 水素イオンモデルの有効性 | 83 |
| 5.3.7 | 酸素イオンモードと水素イオンモードの性能比較 | 84 |
| 5.4 | 結言 | 88 |
| 第6章 | 結論 | 89 |
| 付録 | 界面活用型固有ジョセフソン接合の製作 | 91 |
| | 謝辞 | 99 |
| | 参考文献 | 101 |
| | 研究業績 | 110 |

第1章 序論

1.1 本研究の背景

近年, 高度情報化社会の更なる進展に伴い, 半導体メモリ技術の集積化の重要性が高まっている. 半導体メモリは近い将来, 携帯電話や家電製品だけでなく, 人, 家庭, 自治体, 大学, 企業, 公共施設, 道路や建物等の全ての物に組み込まれ, 超高速・大容量のネットワークインフラに接続されていく. このネットワークを形成するには, 接続される各機器に低コスト・低消費電力で高速・大容量の半導体メモリの搭載が不可欠になる [1].

現在の主要半導体メモリには, 主にPCに使用される Static Random Access Memory (SRAM), Dynamic RAM(DRAM), ハードディスク [2] やストレージメモリに使用される NAND 型および NOR 型 Flash メモリ [3, 4] 等がある. SRAM はフリップフロップ回路を用いてメモリ動作を行い, 数 ns レベルの高速動作とランダムアクセスが可能で, 書き換え回数はほぼ無限 ($> 10^{15}$) であり, 記憶保持のための定期的な記憶保持動作 (リフレッシュ) を必要としないメモリである. しかし, 電源を切るとデータが消失する揮発性で, セルサイズが非常に大きい短所を持つ. 従って, PC 用のメインメモリには不向きであり, キャッシュメモリ等に使用される. キャパシタに電荷を蓄積させるメモリの DRAM は, 数十 ns レベル高速動作とランダムアクセスが可能で, 書き換え回数は SRAM 同様ほぼ無限であり, SRAM に比べセルサイズが小さい. しかし, リフレッシュ動作が必要かつ揮発性で消費電力が大きいという欠点があるため, 現在ではメインメモリとして PC やタブレット端末などの情報機器に使用されている. 量子トンネル効果により, 浮遊ゲートに電荷を蓄積させる NAND 型 Flash は, SRAM や DRAM と異なり不揮発である. 更に, 消費電力とセルサイズが小さいため, DRAM に変わり微細化を牽引する素子としての役割を担うまでになった [5, 6]. しかし, Flash メモリのさらなる微細化を考える場合には, 隣接セル間の干渉, 浮遊-制御ゲート間の容量結合の減少やトンネル酸化膜の信頼性等, 本質的な技術課題が壁となり, Flash メモリは近く微細化の限界に達すると予想されている. このように, 現在量産されている主要メモリには, 長所と短所があるため, 単一メモリでの実用化は困難であり, 数種類のメモリを組み合わせることで短所を補うことで製品化している. そのため, 製品の大型化, 動作速度の低下や高コスト化してしまう傾向にある. そこで, 単一メモリで全ての特性を持つメモリ, 所謂ユニバーサルメモリの実用化が期待され, 前述した既存メモリの代替やユニバーサルメモリの実用化のため, 様々な新規メモリの研究がなされている [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

新規メモリの一つに抵抗変化型 RAM(ReRAM) がある. ReRAM の構造は NiO [16]

や TiO_2 [17] 等の遷移金属酸化物 (TMO) を電極で挟んだ単純な構造であり、動作時の抵抗変化量が極めて大きいため、多値化による高密度化も期待される [18]. また、既存メモリの Flash メモリと同様に電源供給を断ってもデータを保持し、再度電源を供給するとデータの書き込みが可能な不揮発性であり、低消費電力、高速動作となる特徴を有している. 更に、 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO) を TMO 層に用いた ReRAM は、ns オーダーのパルスを連続に印加することで滑らかな抵抗値の変化を示すため、人間の神経細胞を模擬したニューロ素子への応用も期待されている [19]. ReRAM の動作形式はフィラメント動作型と界面動作型の二つのタイプに分けられる [20]. フィラメント動作型と界面動作型はそれぞれ TMO 層に二元系遷移酸化物とペロブスカイト型酸化物材料を用いた物が多い. フィラメント動作型は、素子への電界印加時にフォーミングと呼ばれる絶縁破壊によって、TMO 層にフィラメントと呼ばれる電流パスが形成され、このフィラメントの形成/断裂 (還元/酸化) によりメモリ効果が生じると考えられている [21, 22, 23, 24, 25, 26]. 一方で界面動作型は、電界印加による TMO 層内の酸素イオン又は電荷の移動により、電極と TMO 層の界面でメモリ効果が生じると考えられている [20, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. 界面動作型はフィラメント動作型に比べ、スケージングによる電流値の減少やフォーミングレスといった利点がある. しかし、界面動作型 ReRAM (ペロブスカイト型 ReRAM) の抵抗スイッチング機構は未だ解明されていない. メモリ効果の動作原理として多くのモデルが提案されている [27, 28, 29, 30, 31, 34]. ここで、TMO 層に PCMO を用いた ReRAM で提案されているモデルの一部を紹介する. Sawa ら [27] と Fujii ら (TMO 層に $\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ を使用) [28] は、ショットキーモデルを提案している. ショットキーモデルでは、ReRAM 素子に電界を印加することで、電極と TMO 層のショットキー界面に電荷が蓄積し、その蓄積した電荷量によってショットキーバリアの形状が変化してメモリ効果が生じる. Shono ら [29] と Kawano ら [35] は電極の酸化/還元モデルを提案している. このモデルでは、上部電極に酸化しやすい金属を使用し、電界印加で電極が PCMO 層の酸素イオンを捕獲/放出することによって酸化/還元し、メモリ効果が生じるというものである. また、Nian ら [30] は PCMO 内に導入された酸素欠損が電界により移動し、PCMO の電気伝導層である Mn-O 鎖 [36, 37] の破壊/修復でメモリ効果が生じる酸素欠損の移動モデルを提案した. このように TMO 層に PCMO を用いた ReRAM に限った場合でも様々な動作原理が提案され、酸素イオンの移動が抵抗スイッチングの要因と考えられているが議論は未だ収束していない. その要因として、二つの大きな問題点が挙げられる. 一つは、TMO 層の清浄表面、結晶サイズの確保、膜厚制御の困難さ等に起因して、TMO 層に多結晶 [29, 35, 31, 34] やエピタキシャル薄膜 [27, 38, 39, 40, 41] が用いられることである. そのため、粒界や基板から受けるストレスが酸素イオンの移動や電気伝導に影響を及ぼし、問題を複雑にしている可能性がある. もう一つは、一般的にメモリ効果が TMO 層の酸素欠損に起因すると考えられているが、TMO 中の微小な酸素量変化を正確に測定する分析手法が存在しないことによる. そこで高温超伝導体のバルク単結晶の導入が抵抗スイッチング機構の解明に有効である.

抵抗スイッチングによるメモリ効果は、高温超伝導体の一つである銅酸化物高温超

伝導体を TMO 層に用いても発現すると報告されており [42, 43], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) の単結晶を用いてもメモリ効果が発現する [42, 44]. また, Bi-2212 単結晶の超伝導臨界温度 T_c は, 酸化度 δ に強く依存する [45, 46]. 従って, メモリ効果と T_c の関係の評価することで, メモリ効果と酸化度の関係が得られると期待される. 更に, Bi 系高温超伝導体 [47] は他の銅酸化物超伝導体 [48, 49, 50] と異なり, 結晶中に希土類元素を含まないことから注目され, 今日までに様々な諸特性が報告されており [45, 51, 52, 53], それらの情報も ReRAM の抵抗スイッチング機構の解明に活用できる. その特性の一つとして Bi-2212 単結晶の異方性が挙げられる. Bi-2212 単結晶は結晶構造に大きな結晶異方性 [53] を持つことから劈開性が高く, スコッチテープ等の粘着性テープで容易に劈開できる. これにより, エッチングや研磨等によって結晶にダメージを与えることなく [54, 55], 膜厚の制御及び清浄かつ平坦な表面を得ることができ, 界面物性の評価に有利である. 更に, 抵抗スイッチング機構の解明において抵抗スイッチング領域を特定することは重要であるが, NiO や TiO_2 等の TMO は抵抗率が高く, かつ抵抗異方性が小さいため, 抵抗スイッチング領域の特定にはナノワイヤー [56] を用いる等, 試料形状を工夫する必要があった. しかし, Bi-2212 単結晶は大きな結晶異方性 [53] に由来する大きな抵抗異方性 (ρ_c/ρ_{ab}) [57, 58, 59] を用いることで, 抵抗スイッチング領域の特定を容易に行える. この様に, Bi-2212 バルク単結晶を TMO 層に用いることは, ReRAM の抵抗スイッチング機構の解明に有効である.

Bi-2212 単結晶を TMO 材料に用いることで, 酸素イオンの移動による酸化/還元反応と抵抗スイッチングの関係を調査可能になり, ReRAM の実用化に必須な抵抗スイッチング機構を明らかにできると上述した. 一方, 酸素イオンの移動に起因すると考えられる抵抗スイッチングの動作速度には大きなバラつきがあると報告されており [60], ReRAM の実用化のためには動作速度の改善も必要である. もし, 強い還元剤である水素イオンが酸素イオンの代わりに TMO 層内を移動することによってメモリ効果を生じるならば, 水素イオンの低質量かつ低イオン半径に起因して拡散係数が大きいため, 動作速度及びバラつきの改善が期待できる. 実際に, 水素雰囲気下で Bi-2212 単結晶にアニール処理を施すことによって水素イオンが導入され, 結晶格子に歪みを与えることなく Bi-2212 の抵抗率が增加することが報告されている [61]. 更に, この水素イオンを導入した Bi-2212 を酸素雰囲気下でアニール処理することで初期状態の抵抗率へ回復する. これは Bi-2212 内に水素イオンを導入することで Bi-2212 が還元し, 水素イオンを放出することで Bi-2212 が再酸化されることを示す. また, Shimamoto ら [62] は $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) 上に Pt を堆積した Pt/PZT 構造の試料に水素雰囲気下でアニール処理を施すと, Pt/PZT 構造は Pt を堆積していない PZT に比べて残留分極が著しく低下すると報告した. これは, Pt の触媒作用により PZT に多量の水素イオンが導入され, PZT が強く還元されたためである. 従って, Pt の触媒作用を用いて Bi-2212 内に効率良く水素イオンを導入させ, 電界により導入した水素イオンの移動を制御することで, Bi-2212 に可逆的な抵抗スイッチングを生じさせることができると考えられる.

本論文では, Bi-2212 単結晶を用いて ReRAM 構造を製作し, 抵抗スイッチング機

構の解明及びメモリ特性の向上を行う.

1.2 本研究の目的および構成

ペロブスカイト型 ReRAM の抵抗スイッチング機構を解明するため、TMO 層に酸化度に敏感な超伝導特性、大きな結晶 (抵抗) 異方性と酸素拡散係数を有する $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 超伝導体のバルク単結晶を用いて ReRAM を製作する。アニール処理によって Bi-2212 単結晶の酸化度 δ を系統的に変化させ、メモリ特性と酸素量 δ の関係を調査し、大きな抵抗異方性を利用することで、抵抗スイッチング領域を特定する。製作した ReRAM の抵抗スイッチング領域及びメモリ特性を評価、検討することでペロブスカイト型 ReRAM の抵抗スイッチングのモデルを提案する。また、提案モデルの有効性を証明するため、Bi-2212 単結晶に水素イオンを導入し、水素イオンの移動でメモリ効果を生じる ReRAM (水素イオン型 ReRAM) を製作する。

本章以降、第 2 章では ReRAM の基本特性とこれまでに提案された動作モデルの説明を行う。第 3 章では Bi-2212 バルク単結晶を用いた ReRAM を製作し、それらの結果について述べる。第 4 章では製作した ReRAM の評価と抵抗スイッチング領域の特定より抵抗スイッチング機構を解明し、動作モデルを提案。第 5 章では提案したモデルを元に、水素イオン移動型 ReRAM の製作を行い、それらの結果について述べる。第 6 章では本研究で得られた結果を総括し、結論とした。

第2章 抵抗変化型メモリ (ReRAM)

2.1 既存メモリ

現在, PC, 携帯電話や自動車等, 多岐の分野で利用されている主要半導体メモリの素子構造 (回路図) と特徴を下記に述べる.

Flash メモリ

半導体メモリには, データの読み書きを自由に行なえるが電源の供給がなくなればデータが消失する (揮発性メモリ) Random Access Memory (RAM) と, 一度書き込んだ内容は消去できないが電源を切ってもデータが消失しない (不揮発性) Read Only Memory (ROM) が存在するが, Flash メモリは両者の利点を兼ね備えたメモリであり, データの消去・書き込みを自由に行なうことができ, 且つ不揮発な半導体メモリである. Flash メモリをカード型にパッケージしたものは「メモリカード」と呼ばれ, デジタルカメラや携帯音楽プレーヤーなどデジタル機器の記憶媒体として使用されている. また, Flash メモリのパッケージに USB コネクタを付けた「USB メモリ」は, フロッピーディスクに代わるパソコン用のデータ交換メディアとして使用される.

Flash メモリの特徴として, 高集積化が容易かつ不揮発性メモリであるが, 図 2.1 に示すように, メモリ動作時に絶縁体となる酸化膜を電子が劣化させる為, 消去・書き込み可能回数に制限があり, 少ない物では数百回, コントローラチップを集積して消去・書き込みが特定ブロックに集中しないように改良された物でも数万回から数百万回が限度である. 故に, ハードディスクドライブ (HDD) などに保存される事を前提とした書き換え頻度の高いデータベースや動作履歴等の保存用途には適さない. 更に, Flash メモリのさらなる微細化を考える場合には, 隣接セル間の干渉, 浮遊制御ゲート間の容量結合の減少やトンネル酸化膜の信頼性等, 本質的な技術課題が壁となり, Flash メモリは近く微細化の限界に達することが予想されている.

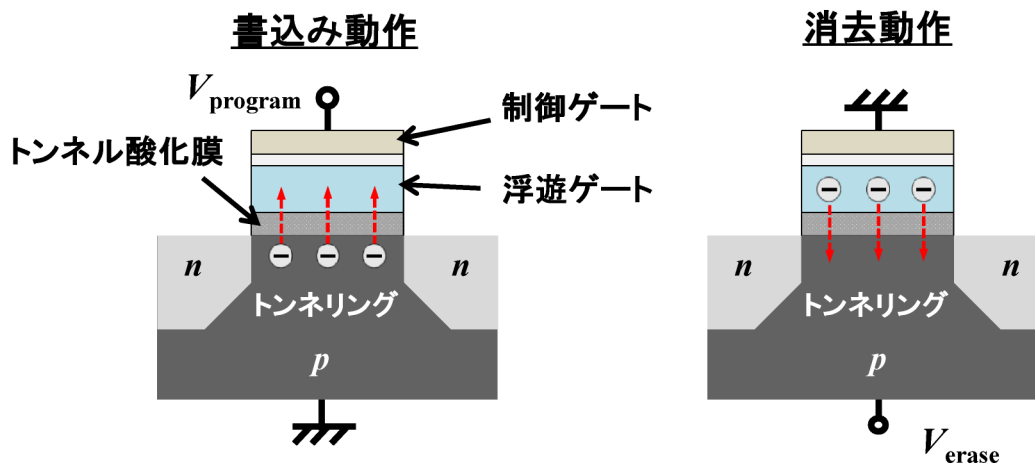


図 2.1 Flash メモリの構造図

Static RAM

Static RAM(SRAM) は、図 2.2 に示すフリップフロップ回路を記憶素子として用いた半導体メモリであり、記憶保持のためのリフレッシュを必要としないメモリである。SRAM 内の記憶部は4つのトランジスタで構成され、その記憶セルは2つの安定状態があり、それぞれを0と1に対応させる。さらに読み出しと書き込みアクセスのために2つのトランジスタを必要とする。従って、典型的なSRAMでは1ビットを記憶するのに6個のMOS-FETを使用する。SRAMの特徴として、数nsでの高速動作が可能であるが、トランジスタを複数個使うため、回路が複雑になり集積度を上げにくく、揮発性メモリという欠点がある。SRAMは、記憶部にフリップフロップ回路を用いているためリフレッシュ動作が不要であり、記憶保持状態での消費電力を極めて小さくすることができる。

記憶容量あたりの単価が高いが、高速な情報の出し入れが可能な点を生かし、キャッシュメモリや、低消費電力を生かしたポータブル機器での使用等、比較的データ量の少ない用途によく用いられる。低消費電力の応用例として、SRAMに小さな電池を内蔵あるいは外部に配置することで、主電源が供給されない間も記憶情報を保持する仕組み(コンピュータの時計やBIOS設定情報の保持等)が挙げられる(バッテリーバックアップ機能)。

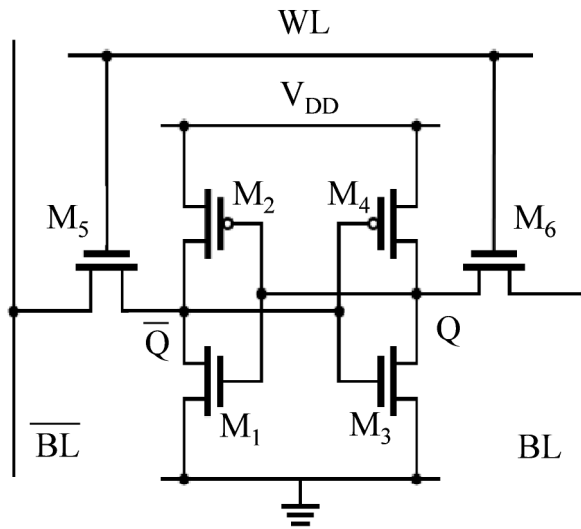


図 2.2 SRAM の回路図

Dynamic RAM

Dynamic RAM(DRAM) は、図 2.3 に示すコンデンサに電荷を蓄積することで情報を保持する半導体メモリである。DRAM は、コンデンサ内の電荷の有無を、2進法の“0”と“1”に対応させデータの記憶を行う。蓄えられた電荷は、時間と共に自然に放電されるので、記憶内容を保持し続けるために、リフレッシュ動作が周期的に行われる。つまり、データを保持するためには常に通電しておく必要があり、データへのアクセスの有無に関係なく電力を消費する。また、リフレッシュ時はデータの読み出しができず、CPU からのアクセスが待たされるため、データ処理速度の低下の原因になる。

DRAM は、リフレッシュを行っている限り、SRAM 同様にデータを保持し続けることが可能であるが、電源の供給を止めるとコンデンサの電荷が放電されデータが消失する。SRAM はトランジスタを 6 個用いて 1 ビットの情報を持つが、DRAM はトランジスタ 1 個につき 1 ビットの情報を持つことができる。このため、DRAM は SRAM に比べて、より高密度・大容量化を容易に、かつ低コストで実現できるため、コンピュータのメインメモリに用いられる。しかし、DRAM は揮発性メモリであるために、長期記録の用途には向かず、情報処理過程の一時的な作業記憶に用いられる。

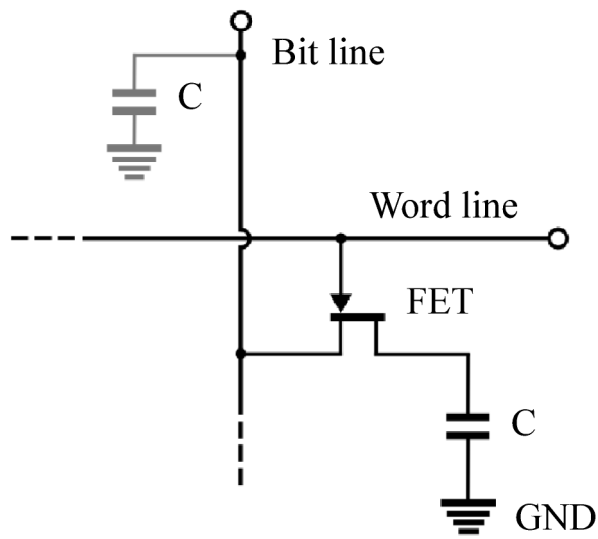


図 2.3 DRAM の回路図

このように、現在量産されている主要半導体メモリには、長所と短所があり、単一メモリでの実用化が困難なため、数種類のメモリを組み合わせることで短所を補い製品化している。そのため、製品の大型化、動作速度の低下や高コスト化してしまう傾向にある。そこで、単一メモリで全ての特性を持つメモリ、所謂ユニバーサルメモリの実用化が期待される。既存メモリの代替やユニバーサルメモリの実用化のため、新規メモリの研究がなされている [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

2.2 新規メモリ

現在、既存メモリの代替として新規メモリの開発が進められている。新規メモリとして Magnetic RAM, Phase-change RAM, そして Resistive RAM 等がある。これらの各メモリについて簡単に説明する。

Magnetic RAM

Magnetic RAM(MRAM) は、スピン依存電気伝導が引き起こすトンネル磁気抵抗 (TMR) を利用したメモリ素子であり [63], 磁性層のスピンの方向と記憶情報とを対応づけることでメモリとして働く。図 2.4 に MRAM の素子構造と動作原理を示す。

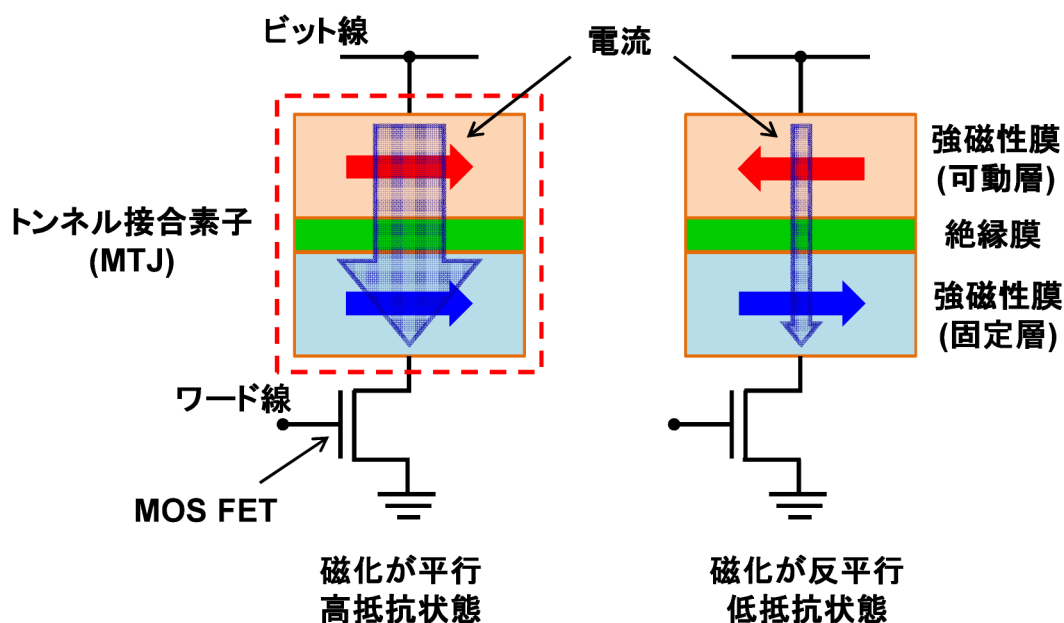


図 2.4 MRAM の素子構造及び動作機構

メモリの心臓部は磁気トンネル接合と呼ばれる素子で, MgO などのトンネル絶縁膜を挟んで, 固定層と可動層と呼ばれる磁性体膜を堆積した構造である。2枚の磁性体膜の磁気モーメントを平行(低抵抗)か反平行(高抵抗)に制御し, 情報記録に用いる。書き込みは隣接して設けた2本の書き込み線に電流を流し, その電流が作る磁場で可動層の磁化を回転させて行う。MRAMは動作原理が明確なうえ, 実用化の壁を突破して種々の不良モードの解明も進んでいる [64]。

メモリとしての最大の特徴は動作の高速性で, SRAM の速度に匹敵する性能を秘めている。また, 後述する他の新規メモリのような動作による劣化が生じないため, ほぼ無限回の書き換えが可能である。そのため, DRAM や SRAM の機能を併せ持つユニバーサルメモリとして期待される。しかし, MRAM は書き込み電流が大きく, 素子構造も複雑で高集積化には不向きである。また, 微細化に伴い, 磁界制御の電流密度が高くなる逆スケール則が働き, 本質的に高集積が難しく, 高抵抗状態の抵抗値 (R_{HRS})/低抵抗状態の抵抗値 (R_{LRS}) の抵抗比 (R_{HRS}/R_{LRS}) が 100% 以下しかとれず [65], この点からも高集積化に課題がある。

Phase-change RAM

Phase-change RAM(PRAM)は、電流による非結晶-結晶間の相変化を利用したメモリであり、図2.5に示すように、VI族元素からなるカルコゲナイド半導体材料を電極で挟んだ単純な構造をしており [1], 微細化が容易である。

PRAMの動作原理は、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 等のカルコゲナイド半導体が比較的低温(約600℃)で結晶相と非結晶相を高速に転移する特徴を用いる [1]。相変化をもたらすエネルギー源には、通電によるジュール熱が利用される。結晶相と非結晶相の電気抵抗はそれぞれ低抵抗と高抵抗であり、非結晶領域のサイズの違いによる抵抗値の差をメモリに用いる。

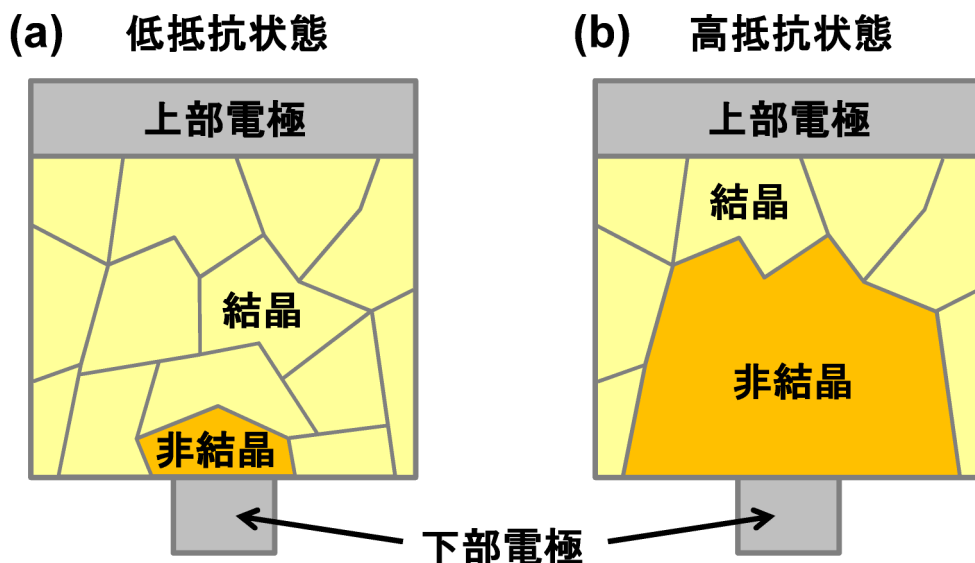


図 2.5 PRAMの素子構造及び動作原理

PRAMは単純な素子構造故に微細化に優れ、Flashメモリの代替に期待されており、2012年にSamsung Electronicsにより20nmの製造技術で微細化された8Gbitのメモリチップが作製された [66]。しかし、PRAMは書き込みに数百nsの時間を必要とし [66]、ジュール熱による相変化のため消費電力が大きい。更に、カルコゲナイド膜内部の相変化が生じる領域で、書き換えに伴う組成偏析の進行 [67]により書き換え回数が制約されるため、メインメモリとして利用するには困難である。つまり、システムに使われるNORとDRAMを統合するユニバーサルライクな使用は難しい。今後、動作速度の改善や書き換え耐性の向上が、PRAMの当面の技術開発目標である。

Resistive RAM

Resistive RAM(ReRAM)は遷移金属酸化物(TMO)を電極で挟んだ素子の、抵抗スイッチング現象を利用したメモリである。厳密に言えば、電子スピンの向きによる磁気抵抗を利用したMRAM[8, 9]や相変化による抵抗スイッチングを利用したPRAM[12, 13]も抵抗変化型のメモリであるが、ここではMRAMやPRAMと異なる原理で動作するメモリ全般をReRAMと呼ぶ。

金属酸化物が抵抗スイッチングを起こす現象は古くから知られており、1960年代に Al_2O_3 やNiOなどでいくつか報告が見られる[68, 69]。同じころPRAMのコンセプトがOvshinsky[70]により提案されたこともあり、抵抗変化素子のメモリへの期待が高まった。しかし、抵抗スイッチング機構に不明な部分が多く、HDD等の磁気記録媒体メモリやFlashメモリの登場で、ReRAMの機運はしぼんでいった。近年、Flashメモリの微細化技術の発展に伴い、PC、デジタルカメラ、携帯電話等の多岐の分野でFlashが使用されているが、Flashの微細化技術に限界が見え始めたタイミングで、ヒューストン大学のLiuら[71]が $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO)を用いたReRAMの集積化メモリを発表し、ReRAMの研究が再び盛んになった。ReRAMは単一セルで電圧印加による抵抗スイッチングが生じ、且つ電源を落としてもデータが消えない不揮発性のメモリである。更に、5V以下の電圧パルスでの高速動作、 R_{HRS}/R_{LRS} が 10^3 以上、そして最小加工線幅をFとしたときに $4F^2$ のセル面積で製作が可能[71]等、他の新規メモリに比べ優れた特徴が多い。また、積層型クロスポイント・メモリが可能になれば、高密度化と素子製作時のマスク枚数の低減によるビット当たりのコストダウンも期待される[72, 73]。しかし、このように様々な優れた特徴を有しながら、抵抗スイッチング機構は未だ明らかにされていない。そのため、メモリ材料や特性の最適化がなされず、実用化に至っていない。

メモリの特性比較

既存メモリと新規メモリの特性を表 2.1 に示す [66, 71, 74, 75, 76].

表 2.1 各種メモリの比較 [66, 71, 74, 75, 76]

| パラメータ | 既存メモリ | | | 新規メモリ | | |
|-------------------|--------------|--------------|-----------|--------------|--------------|-----------------|
| | DRAM | SRAM | Flash | MRAM | PRAM | ReRAM |
| 不揮発性 | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ランダムアクセス | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |
| セル面積(F^2) | 6~8 | 50~100 | 2~20 | 14~40 | 6~8 | 4~8 |
| R_{HRS}/R_{LRS} | — | — | — | — | 10 | $10^3\sim 10^5$ |
| 書き換え回数 | 10^{16} 以上 | 10^{16} 以上 | 10^6 | 10^{16} 以上 | 10^{12} 以上 | $10^6\sim 10^9$ |
| 読み出し速度(ns) | 10 | 2 | 100 | 10 | 10 | 10 |
| 書き込み速度(s) | 10 n | 2 n | 100 μ | 500 p | 150 n | 300 p |
| 開発品容量(bit) | 4 G | 64 M | 128 G | 4 M | 8 G | 64 M |
| スケーリング限界 | セルFET | セル領域 | セル間干渉 | 高電流密度 | リソグラフィ | リソグラフィ |

新規メモリは何れも不揮発性且つランダムアクセスが可能な特徴を有している。新規メモリのMRAMはほぼ無限回の書き換え耐性と動作速度に利点がある一方で、セル面積が大きいと微細化が困難である。PRAMはセル面積に利点がある一方で、動作速度に難点を有している。そのため、前述したようにMRAMとPRAMはそれぞれSRAMとFlashメモリの代替として開発が進められている。ReRAMは他の新規メモリと比べて優れた特徴が多い。特に、ReRAMの特筆すべき点として、 10^3 から 10^5 程度の大きさの R_{HRS}/R_{LRS} が挙げられる。この大きな R_{HRS}/R_{LRS} を応用することで多値化が可能になり大容量化を実現でき、セルサイズも理論上最小の $4 F^2$ であるため高い集積化が可能である。また、CMOSプロセスとの親和性も新規メモリの中では最も優れている。このことから、ReRAMの開発は今後のコンピュータ・デバイスにおける発展に最も重要であることは明白であり、Flashの代替のみならずユニバーサルメモリとして期待されている。

2.3 ReRAM

金属酸化物の抵抗スイッチング現象は、1960年代に Al_2O_3 や NiO などの二元系酸化物で[68, 69], 1997年にはTokuraら[83]によりペロブスカイト酸化物であるPCMO単結晶で報告された。2004年の国際電子デバイス会議 (International Electron Devices Meeting: IEDM) でSamsung[16]により、 NiO の抵抗スイッチング現象の詳細な特性が発表され、ReRAMとしての利用価値が指摘され大きな注目を集めた。ReRAMの性能を最大限に引き出すべく、スイッチング機構の解明へ向けた研究が進んでおり、これまでに報告されたReRAMの特徴を以下にまとめる。

基本特性

ReRAMは図2.6(a)に示すように、上部電極 (TE)/遷移金属酸化物 (TMO)/下部電極 (BE) 構造の単純な構造を持ち、図2.6(b)に示すように、上下電極間への電圧印加による抵抗値の変化を利用したメモリである。TMO材料として NiO , TiO_2 , HfO_2 , PCMOや SrTiO_3 (STO)等、多くの遷移金属酸化物で抵抗スイッチングが確認されている。ReRAMは、例えば、“高抵抗状態”と“低抵抗状態”をそれぞれ“0”と“1”に対応させることでメモリとして使用する。

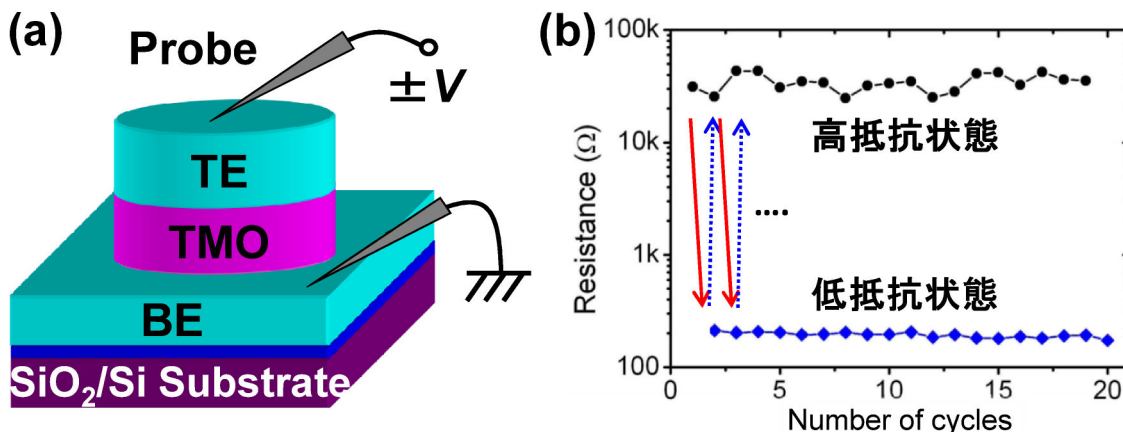


図 2.6 (a)ReRAM の基本構造と (b) 電圧印加による抵抗値の変化

ReRAMの抵抗スイッチング動作は、一般的に次の二つの観点から分類される。一つは印加電圧の極性であり、高抵抗状態から低抵抗状態への“セット”と低抵抗状態から高抵抗状態への“リセット”に必要な印加電圧の極性が、正負いずれでも可能なノンポーラ型(図2.7)と、互いに異なるバイポーラ型(図2.8)が存在する。前者では印加電圧の振幅差でセットとリセットを区別でき、高抵抗状態と低抵抗状態の抵抗比が 10^3 以上と大きいのが、セットの際には過剰電流により素子が完全に破損されるのを防ぐため、外部より電流制限(コンプライアンス電流: I_{comp})を設ける必要がある。一方、後者のバイポーラ型では、ノンポーラ型に比べて抵抗比が小さい傾向にあるが、セットとリセットで印加電圧の極性が異なるため、抵抗値の制御を行いやすい。

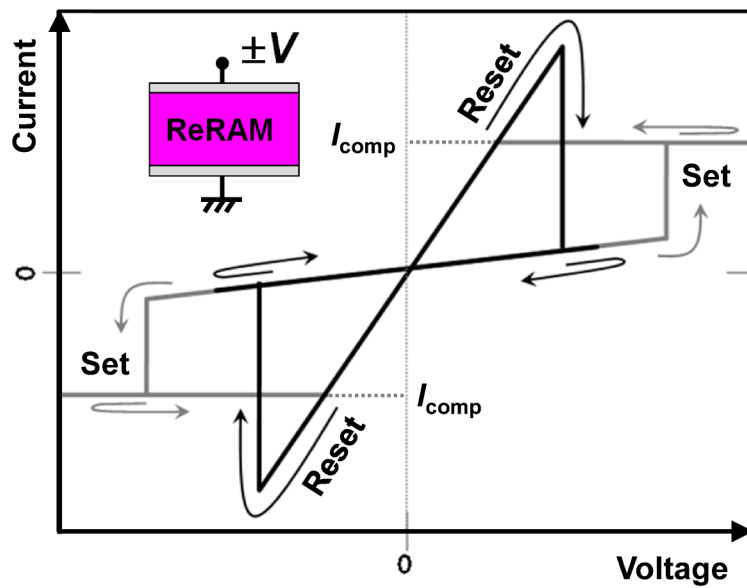


図 2.7 電圧の振幅差で抵抗スイッチングさせるノンポーラ型

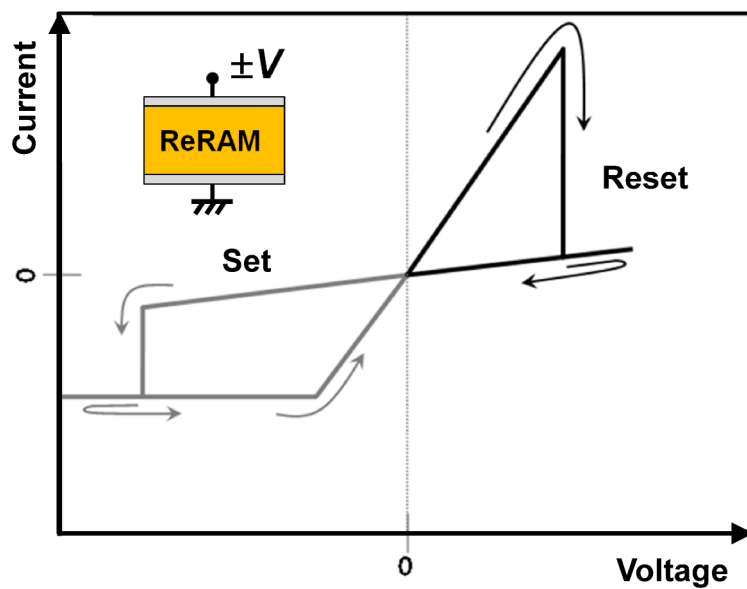


図 2.8 電圧の極性の違いで抵抗スイッチングさせるバイポーラ型

また, ReRAMの抵抗スイッチング動作はTMO層に用いる材料でも分類でき, TMO層にNiO, TiO₂等の二元系酸化物を用いるタイプと, PCMOやSTO等のペロブスカイト型酸化物を用いるタイプに大別される. 二元系酸化物とペロブスカイト型酸化物を用いたReRAMはそれぞれノンポーラ型とバイポーラ型のI-V特性を生じやすい. TMO層に二元系酸化物を用いるReRAMは(図2.9(a)), フォーミングと呼ばれる絶縁破壊時に形成されたフィラメント状の導電パスの酸化/還元で抵抗スイッチングが生じるとされ, フィラメント動作型と呼ばれる[21, 22, 23, 24, 25, 26].

一方, ペロブスカイト型酸化物を用いるReRAMは(図2.9(b)), 電界によってTMO内の酸素欠損や電荷が移動し, 電極とTMOの界面全体で抵抗スイッチングが生じるとされ, 界面動作型と呼ばれている[20, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. 界面動作型はフィラメント動作型に比べ, スケーリングによる抵抗スイッチング時の電流値の減少やフォーミングレスといった利点がある. しかし, 界面動作型ReRAM(ペロブスカイト型ReRAM)の抵抗スイッチング機構は未だ解明されておらず, 多くの動作モデルが提案されているが, 未だ議論が収束していない. ReRAMの構成材料や特性を最適化するためにも抵抗スイッチング機構の解明は必須である.

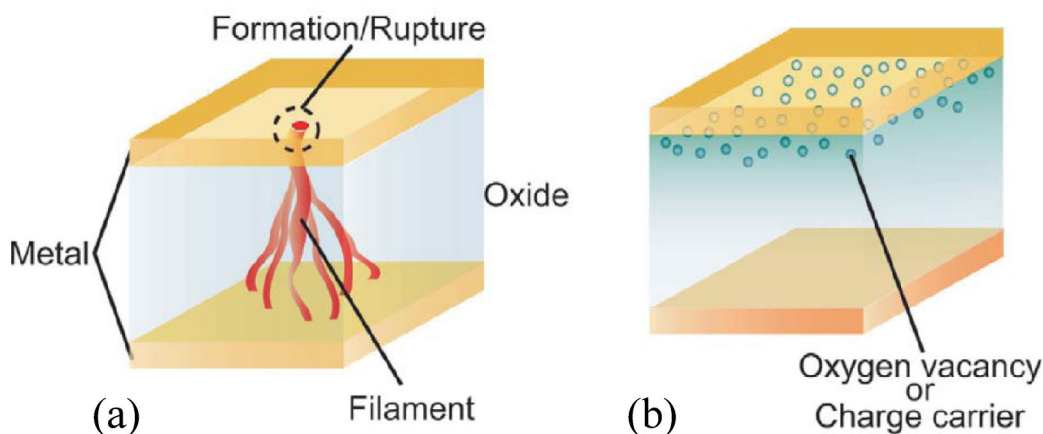


図 2.9 (a) フィラメント動作型, (b) 界面動作型

2.4 動作モデル

ペロブスカイト型 ReRAM において提案されているの動作モデルを紹介する。以下, 比較のため TMO 材料に PCMO(一部 STO) を用いた ReRAM 構造で議論する。

ショットキー接触モデル

Sawa ら [27] と Fujii ら [28] はショットキー接触モデルを提案し, 以下のように報告した。

Ti/PCMO と SrRuO(SRO)/Nb-doped SrTiO₃(Nb:STO) の 2 種類の積層構造を研究に用い, Nb:STO は単結晶, PCMO と SRO はエピタキシャル膜である。Ti/PCMO と SRO/Nb:STO 構造は I - V 特性において共に整流性を示す。整流特性は p 型と n 型半導体のショットキーモデルで説明可能であり, Ti/PCMO と SRO/Nb:STO 構造でそれぞれ p 型と n 型のショットキー障壁に相当する空乏層領域が形成されている。図 2.10(a) と 2.10(b) にそれぞれ Ti/PCMO と SRO/Nb:STO 構造の片対数 I - V 特性を示す。Ti/PCMO と SRO/Nb:STO 構造で共にメモリ効果を観測した。Ti/PCMO と SRO/Nb:STO 構造はそれぞれ正電圧と負電圧を印加した時にセットし, 負電圧と正電圧を印加した時にリセットした。この結果から, 両構造は共に順バイアスでセット, 逆バイアスでリセットすることが示された。Ti/PCMO 構造に比べて界面の欠陥に起因する不確定要素が少ない SRO/Nb:STO 構造について議論する。SRO/Nb:STO 構造の順バイアス側の高抵抗状態 (HRS) では $\log I$ - V 特性が直線的で, 伝導特性はショットキー的である。一方で, 低抵抗状態 (LRS) の $\log I$ - V 特性ではショットキー障壁にトンネルのような電流パスが形成されている可能性が示唆される。

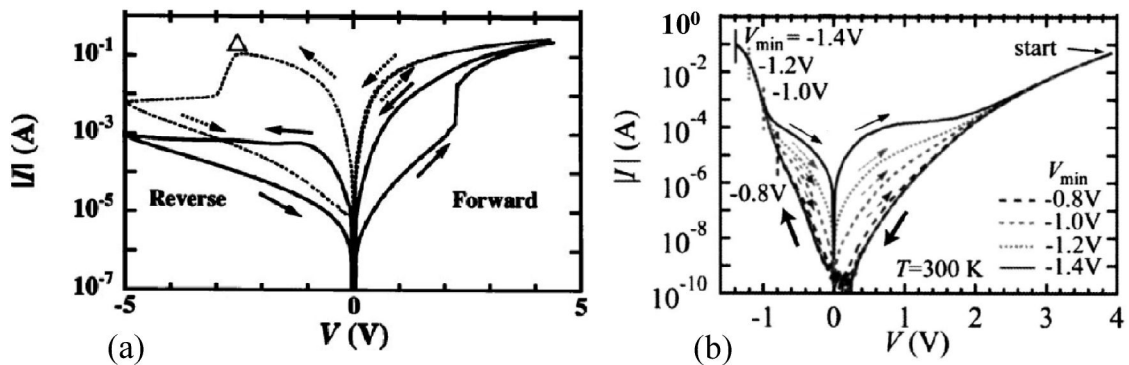


図 2.10 (a)Ti/PCMO/SRO と (b)SRO/Nb:STO 構造の I - V 特性

ショットキー接合の抵抗はショットキー障壁の高さ Φ_B と厚さで決まる。金属/TMO 接合のでは, 界面に界面準位が存在する場合, ショットキー障壁の高さは界面準位に蓄積された電荷量で決定される。実験結果とこのショットキー特性を考慮することで, 抵抗スイッチングは以下のように説明でき, 図 2.11 にその概略図を示す。接合界面に電界を印加することで, 界面準位への電荷の注入 (図 2.11(a)) または放出 (図 2.11(b)) が起こり, 界面準位が変化する。順バイアス側の電圧印加により界面準位に電荷が注入され, ショットキー障壁が低くなることでセットし, 逆バイアス側の電圧

印加で電荷が放出され、ショットキー障壁が高くなることでリセットする。従って、ペロブスカイト型 ReRAM の抵抗スイッチングは、電極と TMO の界面に形成されたショットキー障壁の高さが電荷の注入および放出により変化して生じる。

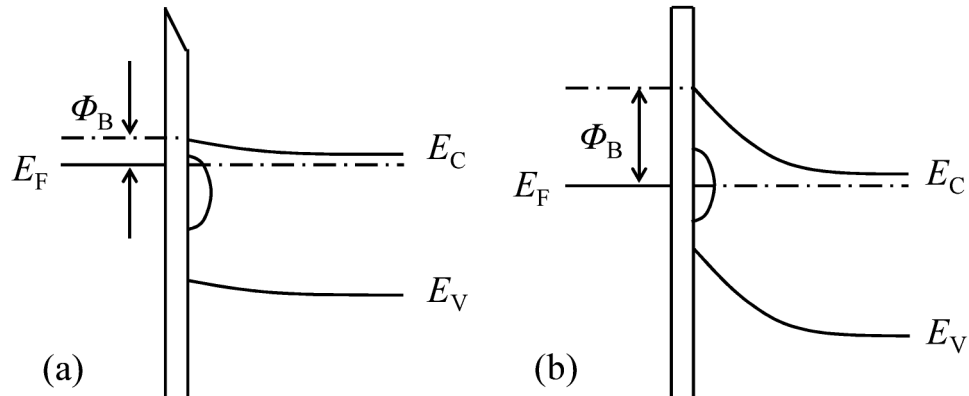


図 2.11 SRO/Nb:STO 構造の (a)LRS と (b)HRS のエネルギーバンドの模式図

このように Sawa ら [27] と Fujii ら [28] はショットキー接触モデルを提案している。しかし、電荷のトラップサイトの起源が未だ解明されておらず、抵抗スイッチング動作の全容が解明されていない。

電極の酸化/還元モデル

Shono ら [29] は電極の酸化/還元モデルを提案し, 以下のように報告した.

研究用の試料として RF スパッタリング法を用いて Ti/PCMO/Pt 構造を製作した. TMO 層に用いた PCMO は a 軸配向の多結晶膜である. Ti/PCMO/Pt 構造の as-prepared 試料の抵抗値は低く, 初期状態は LRS だった. 図 2.12(a) に Ti/PCMO/Pt 構造の I - V 特性を示す. まず, Ti/PCMO/Pt 構造の Ti 電極に正電圧を印加することでリセットし, その後, 負電圧を印加することでセットが生じた.

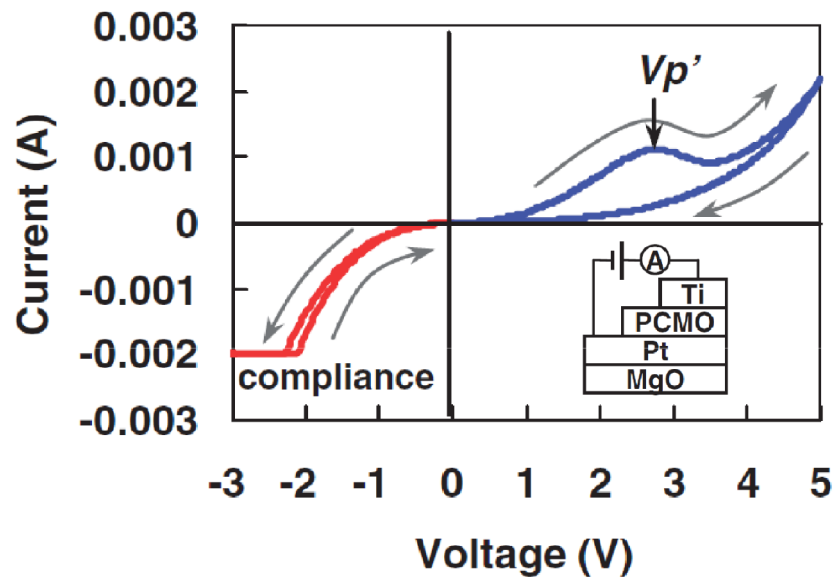


図 2.12 Ti/PCMO/Pt 構造の I - V 特性

図 2.13(a) に Ti/PCMO/Pt 構造の as-prepared 試料における Ti/PCMO 界面の TEM 像を示し, 2.13(b) と 2.13(c) にそれぞれ Ti/PCMO 界面の初期状態と HRS の電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定の結果を示す. 図 2.13(a) の TEM 像から Ti/PCMO 界面に 10 nm 程度の TiO_x 層の形成を確認した. PCMO に酸素欠損を生成するエネルギーは -366 kJ/mol であり, TiO_2 形成のための酸化のギブズエネルギーは -885 kJ/mol となる. 従って, Ti/PCMO 界面の TiO_x 層は PCMO に Ti 電極を堆積することで Ti が PCMO の酸素を奪い, 自然に形成された. 図 2.13(b) の挿入図に示す各点の EELS 測定の結果を図 2.13(b) に示す. PCMO 層から Ti 電極に接近するに従って Mn-L_3 のピークが徐々に低エネルギー損失側にシフトした. これは, Ti の酸化による PCMO の還元起因して, Mn の価数が減少したためであり, Ti 電極に近づくほど PCMO が還元されることを示している. 同様の測定を HRS の Ti/PCMO 界面に行い, その結果を図 2.13(c) に示す. 図 2.13(c) の EELS 測定の測定点は図 2.13(b) と同一である. 測定ポイント (2) から (6) までの Mn-L_3 のピークが (1) に比べて低エネルギー損失側にシフトしていることが確認された. これは初期状態に比べて PCMO がより還元されることを示唆している. また, 測定ポイント (2) から (6) までの Mn-L_3 のピークが同エネルギー損失で全て一致することは, Mn の価数が一致することを意味し, PCMO の酸化度が界面からの距離に依存しないことを示唆する. これは電界

による酸素イオンの移動でのみ実現できる。

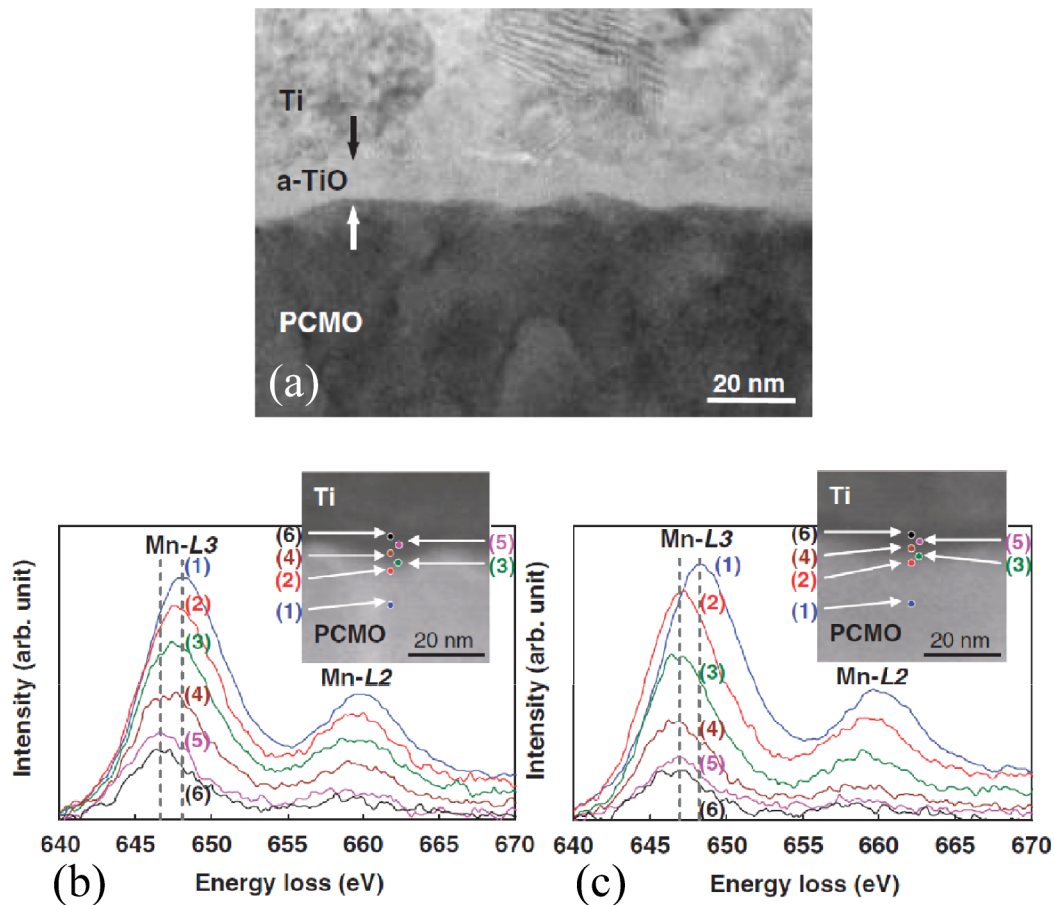


図 2.13 Ti/PCMO/Pt 構造の as-prepared 試料の Ti/PCMO 界面の (a)TEM 像と (b)EELS 測定, (c)Ti/PCMO/Pt 構造の HRS の EELS 測定

以上の結果から、抵抗スイッチングは以下のように説明できる。Ti/PCMO/Pt 構造を作製することで Ti が PCMO の酸素イオンを奪い 10 nm 程度の TiO_x 層を Ti/PCMO 界面に形成する。しかし、形成された TiO_x 層が薄いため Ti/PCMO/Pt 構造は LRS となる。正電圧を Ti 電極に印加することで PCMO の酸素イオンが Ti 電極側に移動し、 TiO_x 層の抵抗が増加することで HRS になる。負電圧を Ti 電極に印加すると TiO_x 層の酸素イオンが PCMO 側に戻され、 TiO_x 層の還元により LRS となる。従って、Ti/PCMO/Pt 構造の抵抗スイッチングは Ti 電極の酸化/還元によって生じる。

Kawano ら [35] は Ta/PCMO/Pt 構造の ReRAM で同様の実験を行い、電界による Ta 電極の酸化/還元起因して抵抗スイッチングが生じると報告した。

酸素欠損の拡散モデル

Nian ら [30] や Baikolov ら [38] は Ag/PCMO 構造の ReRAM を使用し、酸素欠損の拡散モデルを提案した。

図 2.14(a) に研究で用いた素子構造と回路図を示す。PCMO の酸素含有量を変更するため、PCMO はスパッタ法により 500 °C の 100 %Ar と O₂+Ar(Ar: 77 %) の雰囲気下で成膜された。図 2.14(b) と 2.14(c) にそれぞれ O₂+Ar(Ar: 77 %) と Ar(100 %) の雰囲気下で育成された PCMO を用いた ReRAM にパルス電圧を印加したときの素子抵抗の推移を示し、図 2.14(d) に Ar(100 %) 雰囲気で作成した ReRAM の HRS 状態における抵抗の時間的変化を示す。図 2.14(b) と 2.14(c) の素子の HRS と LRS はそれぞれ HSL-I と HSL-III であり、HSL-II と HSL-IV はそれぞれセットとリセット過程を示している。図 2.14(b) と 2.14(c) の両素子とも抵抗スイッチングが観測され、Ar(100 %) 雰囲気で作成された素子は、O₂+Ar(以降、O₂ 雰囲気) 雰囲気下で作成された素子に比べて PCMO の酸素欠損量が多いため、初期抵抗が高く、リセット時の抵抗スイッチング量が大きかった。しかし、図 2.14(d) に示すように、Ar 雰囲気で作成された素子の HRS の抵抗値は、時間と共に大幅に減少することが確認された。そこで、セット及びリセット後の時間による抵抗の推移を調査した。

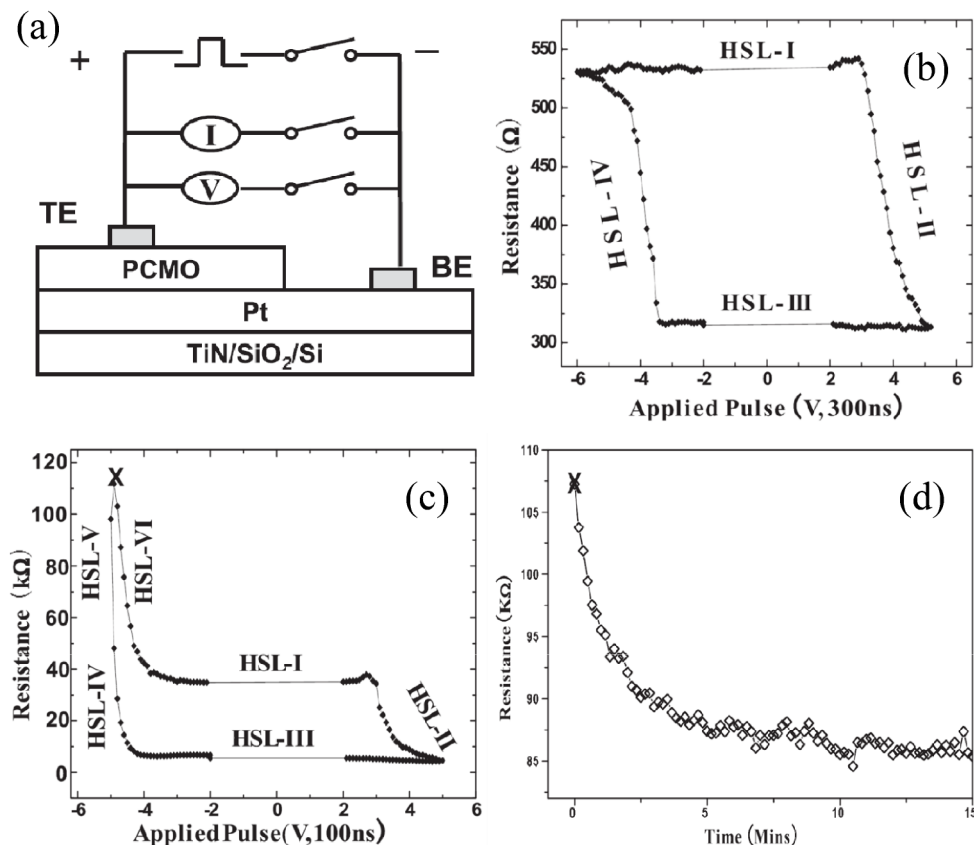


図 2.14 (a) 素子構造と回路図、及び (b)O₂ と (c)Ar 雰囲気で作成された Ag/PCMO/Pt 構造の ReRAM のパルス電圧印加によるスイッチング特性と (d) 高抵抗値の緩和時間

図 2.15(a) と 2.15(b) にそれぞれ負と正のパルス電圧を Ag 電極に印加した時の抵抗の推移を示す。パルス電圧を 1 回印加する毎に抵抗の時間的変化を観測した。抵抗の推移はパルス電圧を印加した直後の抵抗 (黒塗りの菱形) からパルスで生じさせた抵抗スイッチングとは逆の抵抗値の変化を時間と共に示し、抵抗値は飽和状態へ緩和した。この抵抗の緩和はセットとリセットで共に観測された。以上の結果から抵抗スイッチングは以下のように説明できる。Ag/PCMO/Pt 構造の Ag 電極に負のパルス電圧を印加することで、PCMO 内の酸素欠損が Ag/PCMO 界面に集中し、PCMO の電気伝導路である Mn-O 鎖が断裂することでリセットする。しかし、電圧印加後に集中した酸素欠損が拡散することで抵抗が時間と共に緩和する。セットはこの Ag/PCMO 界面に集中した酸素欠損を正電圧により拡散させ、Mn-O 鎖を修復することで生じる。従って、Ag/PCMO/Pt 構造の抵抗スイッチングは、PCMO の電気伝導路である Mn-O 鎖が酸素欠損の集中/拡散により断裂/修復することで生じる。

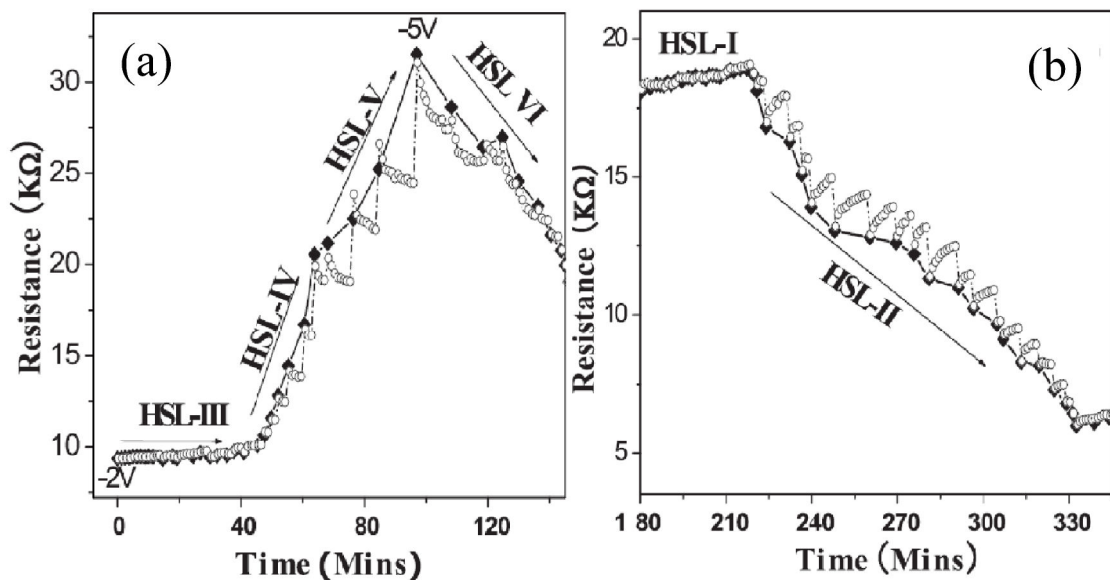


図 2.15 (a)セットと (b)リセット時の抵抗値の緩和

空間電荷制限電流 (SCLC) モデル

Harada ら [32] は LaAlO(LAO) 基板の上にパルスレーザー堆積法を用いて M/PCMO/LaNiO₃ 構造 (M = Al, Au) を製作し, 空間電荷制限電流 (SCLC) モデルを提案した.

図 2.16 に素子構造と PCMO, LaNiO₃(LNO) と LAO 層の原子間力顕微鏡 (AFM) 像と反射高速電子回折 (RHEED) パターンを示す. LNO と PCMO は *a* 軸配向のエピタキシャル膜であるが, 3 層積層構造に起因する 1 nm 程度の小さな凹凸を観測した.

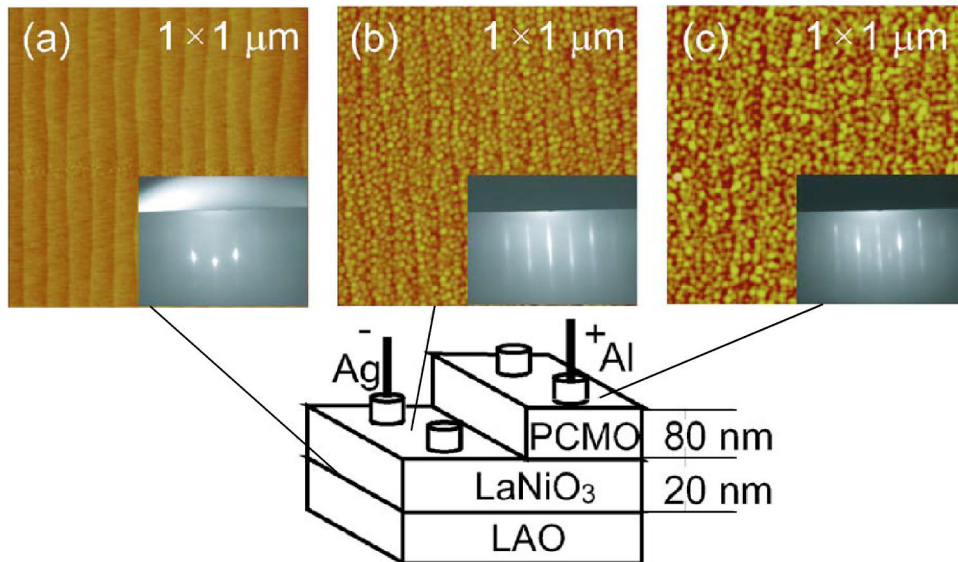


図 2.16 素子構造と (a)LAO, (b)LNO と (c)PCMO の AFM 像及び RHEED パターン

図 2.17(a) に Al/PCMO/LNO 構造の I - V 特性を示す. LNO 電極を接地し, Al 電極に電圧を印加した. Al 電極に正と負の電圧を印加することでそれぞれリセットとセットが生じた. PCMO と Al の仕事関数はそれぞれ 4.9 と 4.28 eV であり, Al/PCMO 界面は *p* 型のショットキー障壁を形成する. 一方で, 仕事関数が 5.1 eV の Au 電極を用いた Au/PCMO/LNO 構造では抵抗スイッチングが観測されず, PCMO とショットキー障壁を形成する電極を用いた場合のみメモリ効果が生じた. 従って, メモリ効果は Al/PCMO 界面で生じていると考えられる. Al/PCMO/LNO 構造の抵抗は Al/PCMO の界面 ($R_{interface}$), PCMO 薄膜 (R_{PCMO}) と LNO 電極 (R_{LNO}) の抵抗の総和になる. LRS において R_{PCMO} は 1 Ω 以下であり無視できるが, 350 Ω 程度の抵抗を持つ R_{LNO} が重要になる. そこで, メモリ効果が生じていると考えられる Al/PCMO 界面の I - V 特性は R_{LNO} による電圧降下を取り除いて, 次式のように表される.

$$V_{interface} = V - IR_{LNO} \quad (2.1)$$

図 2.17(b) に Al/PCMO/LNO 構造の HRS の両対数 I - $V_{interface}$ 特性を示す. 両対数 I - $V_{interface}$ 特性の傾きが 2 となることから HRS の伝導機構は SCLC と決定される [84]. また, Al/PCMO 界面では薄い PCMO の還元層と AlO_x 絶縁層が形成される. このような不完全な絶縁層を持つ SCLC では, 絶縁層に電荷がトラップされたと

き、閾値 V_T で大幅な電流の増加が生じる。実際に、 -3.5 V の V_T を越えると、電流が V^7 に比例した。故に、図 2.17(b) に示される劇的な抵抗の減少は Al/PCMO 界面の SCLC に起因して生じる。図 2.17(c) に LRS の I - \sqrt{V} 特性を示す。LRS では電荷のトラップにより SCLC が解消されるため、Al/PCMO/LNO 構造の抵抗は Al/PCMO 界面のプーレンケル効果 ($I \propto \exp\sqrt{V}$) により与えられる。実際に、印加電圧が 1 V 以上で線形的な特性が観測された。従って、Al/PCMO/LNO 構造の抵抗スイッチングは Al/PCMO 界面の電荷のトラップ/デトラップにより SCLC が解消/発現することで生じる。

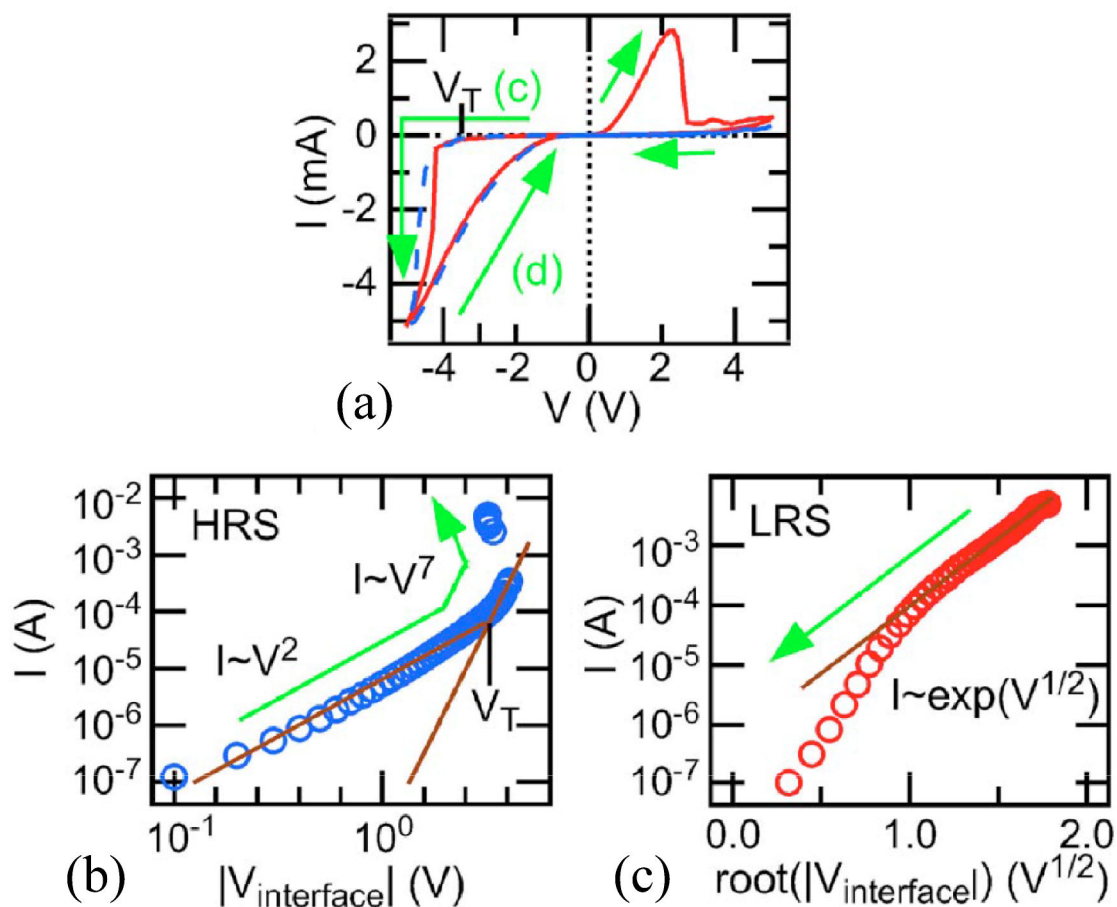


図 2.17 Al/PCMO/LNO 構造の (a) I - V , (b)HRS の両対数 I - V と (c)LRS の I - \sqrt{V} 特性

以上のように、TMO 層に同一材料の PCMO を用いた ReRAM に限ったとしても、様々な動作モデルが提案されており、未だ議論が収束していない。

2.5 抵抗スイッチング機構の解明への問題点

ReRAM の抵抗スイッチング機構が未解明の要因として、下記の様な大きな問題点が挙げられる。第一に、清浄表面、結晶サイズの確保、膜厚制御の困難さ等に起因して、TMO 層に多結晶 [29, 35, 31, 34] やエピタキシャル薄膜 [27, 38, 39, 40, 41] が用いられることである。そのため、粒界や基板から受けるストレスが酸素イオンの移動や電気伝導に影響を及ぼし、抵抗スイッチング機構の解明を妨げている。第二に、抵抗スイッチングが TMO 層の酸素欠損に起因すると考えられているが、TMO 中の微小な酸素量の変化を正確に測定する分析方法が存在せず、抵抗スイッチングが酸素欠損に起因するものか明らかにするのが困難、第三に、スイッチング電圧を数 V に抑えるために、TMO 層の膜厚を 100 nm 程度に制御しなければならず、物性解明に有効なバルク単結晶の適用が困難。第四に、物性解明には TMO 層のクリーンな表面が必要不可欠となるが、TMO のクリーンな表面の取得は困難。最後に、抵抗スイッチング領域の特定は抵抗スイッチング機構の解明において重要であるが、抵抗異方性の小さい材料を TMO に用いた ReRAM では、抵抗スイッチング領域の特定にナノワイヤー [56] を用いる等、試料形状を工夫する必要がある (詳細は第 4 章に示す)、特定が困難なことが挙げられる。そこで、ReRAM の TMO 層に高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) のバルク単結晶の導入が抵抗スイッチング機構の解明に有効となる。Bi-2212 は容易に大きなバルク単結晶が得られ、TMO 材料として用いることで粒界や基板からのストレスの無い ReRAM 構造を形成できる。Bi-2212 は大きな結晶異方性に起因する高い劈開性を有しており、劈開により結晶にダメージを与えることなく、容易に膜厚の制御及びクリーンな表面が得られる。また、Bi-2212 単結晶の超伝導臨界温度 T_c は結晶の酸化度 δ に強く依存するため [45, 46]、メモリ効果と T_c の関係を調査することで、メモリ効果と酸素量の関係を明らかにできる。更に、Bi-2212 単結晶の大きな抵抗異方性を利用することで、抵抗スイッチング領域の特定を容易に行える。本論文では、他に類を見ない Bi-2212 超伝導単結晶の特徴を用いて、ReRAM の抵抗スイッチング機構を解明する。

2.6 銅酸化物高温超伝導体

1911年にライデン大学の Onnes[77] は水銀の温度を低下させると約 4.2 K で電気抵抗が突然消失する現象を発見した。この電気抵抗がゼロとなる現象は超伝導と呼ばれ、その転移温度は臨界温度 (T_c) と呼ばれる。この超伝導現象の理解は Bardeen, Cooper, Schrieffer による BCS 理論 [78] でなされ、BCS 理論による T_c の上限は 30 K と予想された。しかし、1986年に BCS 理論の予想を上回る La 系銅酸化物超伝導体が Bendnorz と Müller[79] により発見された。それ以降、 T_c が液体窒素温度 (77 K) 以上となる Y 系 [48], Bi 系 [47] などの銅酸化物超伝導体が発見された。液体窒素温度以上の臨界温度を有する超伝導体は今日において銅酸化物のみである。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 超伝導単結晶

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) 超伝導体は高い超伝導臨界温度 T_c (最大で 90 K) に加え、臨界電流密度も高く、大気中で安定であり、構成元素に希土類を含まず、元素が豊富といった特徴を持つ。また、結晶中の酸素含有量 δ の変化により T_c 及び常伝導状態の抵抗率が大きく変化する性質を示す。図 2.18(a) と (b) にそれぞれ Bi-2212 の面内 (ab 軸) と面間 (c 軸) 方向の抵抗率-温度 (ρ - T) 特性の酸素量依存性 [46] を示し、酸素量 δ が減少すると結晶中のキャリアー数が減少するため T_c と抵抗率はそれぞれ減少と増加する。たとえば、図 2.19 より、 T_c が 82 から 75 K に変化したとすると、その時の Bi-2212 単結晶内の酸素含有量は、 2.2×10^{21} から $2.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ に変化したことになる。このように T_c を測定することによって、本来測定が困難な微小な酸素量の変化を調べることができる。本論文では、単結晶の T_c を調査し、このプロセスを用いてメモリ効果と酸素含有量の相関を明らかにした。

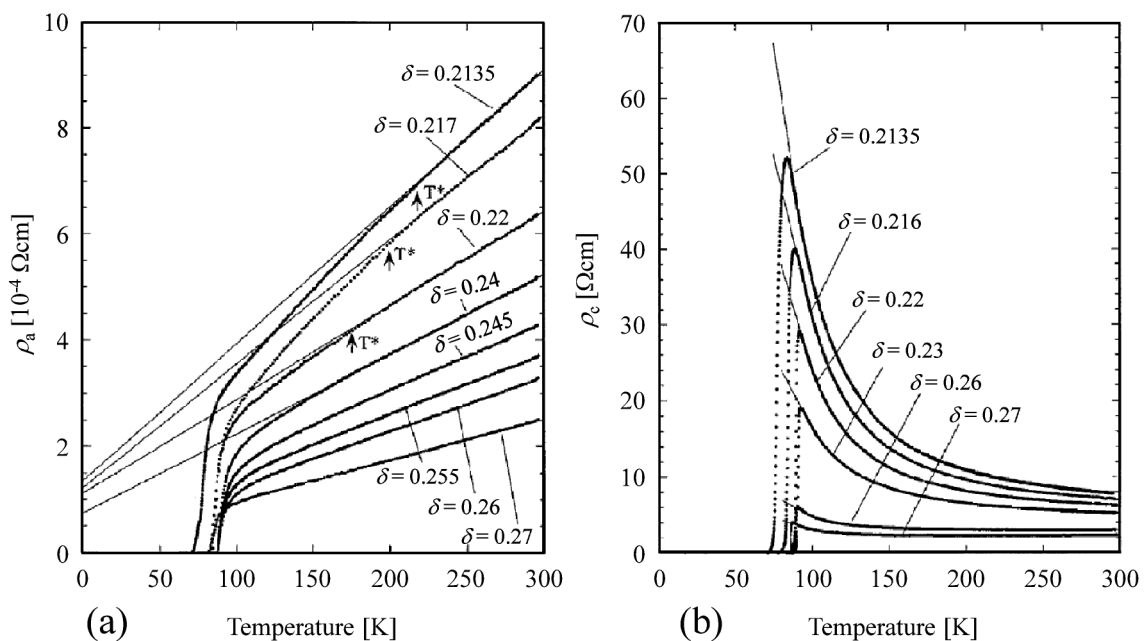


図 2.18 Bi-2212 の (a) 面内と (b) 面間方向の ρ - T 特性の酸素量依存性 [46]

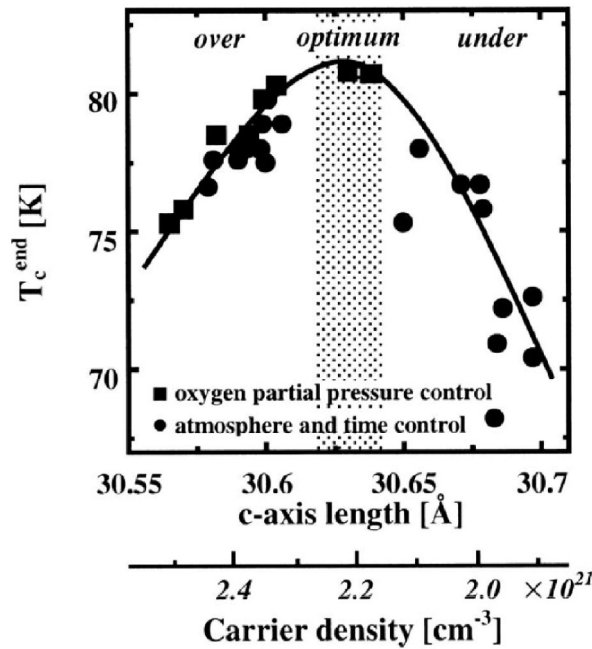


図 2.19 Bi-2212 の T_c の酸素量依存性 [110]

Bi-2212 単結晶は、BiO と SrO 層から成る絶縁層 (12 Å) と二つの CuO₂ 層から成る超伝導層 (3 Å) の積層構造 [53, 80] を持つ銅酸化物である (図 2.20). BiO-BiO 層間は 3.3 Å と Bi-O 結合距離に比べ著しく離れており、ファンデルワールス力により弱結合されている。この構造の特徴は、Bi³⁺ が最外殻に 6s² 孤立電子対をもつため強い分極を示す。Bi-2212 単結晶はこの弱い層間結合により層面に平行な強い劈開性を示し、スコッチテープ等の粘着性テープで容易に劈開できる。これにより、エッチングや研磨等によって結晶にダメージを与えることなく [54, 55], 結晶厚の制御及び清浄かつ平坦な表面を得ることができ、電極と Bi-2212 の界面物性の評価に有利である。

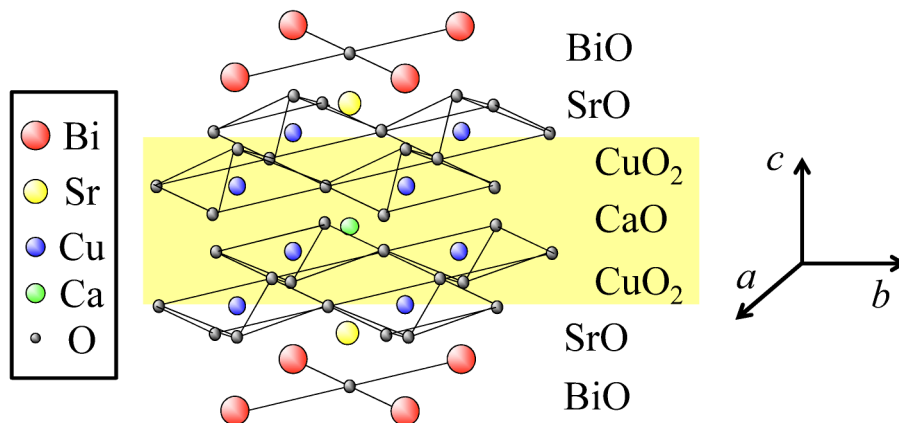


図 2.20 Bi-2212 の結晶構造

更に、Bi-2212 単結晶の積層構造は、層面に平行な強い劈開性だけでなく、他に例を

見ない抵抗率の強い異方性を持ち、その値は $\rho_c/\rho_{ab} > 10^3$ となる [57, 58, 59]. Bi-2212 は先述した結晶構造 (図 2.20) から分かるように c 軸長が長く (31 Å), ab 面と c 軸方向では特性が大きく異なる. 電気伝導及び超伝導は主として CuO_2 面で生じるため、面内の超伝導結合は強いのに対し、面間の相関が弱く、非常に大きな抵抗異方性を示す. ここでは、 ρ - T 特性において面内と面間方向に電流を流したときの抵抗遷移の違いについて述べる. 図 2.18(a) に Bi-2212 単結晶の ab 面内、図 2.18(b) に c 軸方向の典型的な ρ - T 特性を示している [46]. CuO_2 面に平行な方向の抵抗率 ρ_{ab} は金属的 ($d\rho/dT > 0$) な電気伝導を示し、 CuO_2 面に垂直な方向の抵抗率 ρ_c は半導体的 ($d\rho/dT < 0$) な挙動を示す. このような抵抗率の異方性は高温超伝導体に特有のもので、類似の結晶構造を持つ非銅系の擬 2 次元酸化物 (例えば $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, SrRuO_4 , $\text{Bi}_2\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_9$ など) では見られない. これらの酸化物では ρ_{ab} が金属的なら ρ_c も金属的、 ρ_{ab} が半導体的なら ρ_c も半導体的である [81].

低温領域において ρ_c が増大する理由として以下の 3 つの考え方があ

- c 軸伝導を担うキャリア濃度の減少

2 次元では、まず転移温度で超伝導の秩序パラメタの振幅が有限になり、さらに低い温度で位相がオーダーする. 言い換えると T_c 以上でも超伝導電子が存在し、その密度は低温になるにつれて増大する. このとき、 c 軸伝導を担う粒子は常伝導電子 (準粒子) なので、その密度は温度の低下とともに減少し ρ_c は増大する [81].

- キャリアは 1 粒子では c 軸方向に運動不可

CuO_2 面の電子は強い電子相関のため、ペア (一重項) を作り、面間の 1 粒子ホッピングが強く押さえられる. 低温で系が 3 次元的になるためには、2 粒子 (一重項対) で面間をホップする (超伝導) か、面内、面間ともに局在が起こる (絶縁体) かのどちらかではない [81].

- ρ_{ab} も半導体的

マージナルフェルミ流体は、(異方的)3 次元の電子状態を記述するので、 ρ_c だけでなく、 ρ_{ab} も低温では半導体的になることを予言する. 両者の違いは抵抗率が金属的から半導体的な温度依存性を示すクロスオーバー温度の違いだけである [81].

ペロブスカイト構造は A サイトにイオンサイズの大きな金属元素, B サイトに小さな金属元素が入り, B サイト元素を中心に酸素イオンが 6 配位した八面体構造を有する (図 2.21). また, Bi-2212 の層状ペロブスカイト構造は B サイト元素を中心に酸素イオンが 5 配位したピラミッド構造を有する. 八面体構造或いはピラミッド構造は酸素が欠損しても構造が壊れにくい特徴を持ち, 高温の還元雰囲気下でのアニール処理や A, B 両イオンの価数の和を意図的に +6 から減らすことによって酸素欠損を導入できる [82]. この酸素欠損を介して酸素イオンが容易に結晶中を移動できるため, Bi-2212 単結晶は $1.6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる大きな酸素拡散係数も有する [51, 52].

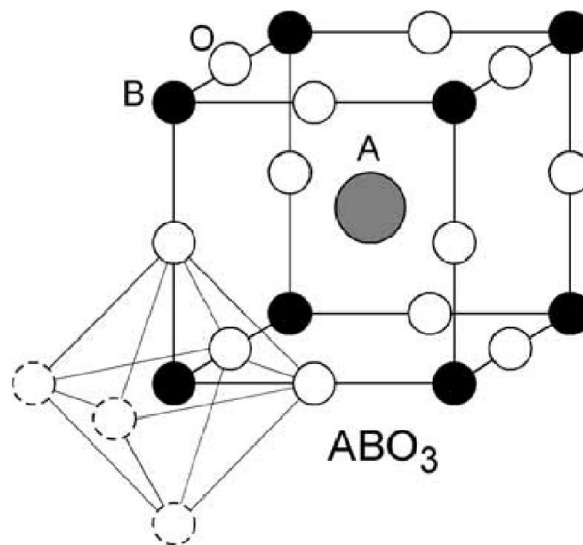


図 2.21 ペロブスカイト構造 [82]

本研究では, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) バルク単結晶に注目した. Bi-2212 単結晶はペロブスカイト構造を有し, かつ Tulina ら [42] によりメモリ効果を持つことが確認されている. Bi-2212 単結晶を TMO 層として用いることで, 抵抗スイッチング機構にバルク単結晶を導入できるだけでなく, 強い劈開性によって結晶にダメージを与えることなく, 平坦な表面を得ることができ, 界面現象の評価に有利である. また, Bi-2212 単結晶の特徴である酸化度に強く依存する超伝導臨界温度 T_c [45, 46] を利用することで, 測定困難なメモリ効果と酸素量の関係を調査できる. さらに, ReRAM の抵抗スイッチングが酸素移動に起因するならば, 大きな酸素拡散係数 [51, 52] を有する Bi-2212 を適用することで, パルス印加時の動作速度の向上も期待される.