

(様式2)

学位論文の概要及び要旨

氏名 花田 明紘 印

題目 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

学位論文の概要及び要旨

メモリ層にPr_{1-x}Ca_xMnO₃(PCMO)やSrTiO₃等のペロブスカイト型酸化物を用いた抵抗変化型メモリ(ReRAM)は高速動作、低消費電力や多値化が容易等の特徴から既存メモリの代替として期待されている。しかし、ペロブスカイト酸化物系ReRAMの抵抗スイッチング機構は酸素イオンの移動に起因すると考えられているが、未だ議論が収束しておらず、ReRAMの構成材料や特性の最適化が行われていない。その一要因として、メモリ層に多結晶膜或いはエピタキシャル膜が用いられることが挙げられる。故に、抵抗スイッチング機構の解明のため、メモリ層に銅酸化物超伝導体のバルク単結晶を用いる。これにより、粒界の影響や基板からのストレスを受けることなく物性評価を行える。メモリ層に銅酸化物高温超伝導体Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} (Bi-2212)単結晶を用いた。Bi-2212単結晶の超伝導臨界温度(T_c)は酸化度に強く依存する。従って、メモリ効果とT_cの関係を評価することでメモリ効果と酸化度の関係が得られる。また、Bi-2212単結晶は大きな結晶異方性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、膜厚の制御及び清浄かつ平坦な表面を得ることができる。更に、スイッチング機構の解明に必要な抵抗スイッチングが生じる領域の特定を、Bi-2212単結晶の大きな抵抗異方性を用いることで容易にできる。本論文では、メモリ層にBi-2212バルク単結晶を用いてReRAMを製作し、メモリ特性を評価した。メモリ特性の電極材料(ギブズエネルギー)及びアニール条件依存性を検討することで抵抗スイッチングの動作モデルを提案した。

単結晶の表裏(ab面)にM(= Al, Au, Pt)電極とPt電極をそれぞれ形成することでM-TE/Bi-2212/Pt-BE構造を得た。Pt/Bi-2212/Pt構造はメモリ効果を示さなかったのに対し、Al/Bi-2212/Pt構造のas-prepared試料はセットとリセットがそれぞれAl電極に正と負の電圧を印加することにより生じた。ここで、セット(リセット)は高抵抗から低抵抗状態(低抵抗から高抵抗状態)への変化を意味し、セットとリセットがそれぞれ正電圧と負電圧で生じるI-V測定を酸素イオンモードと定義する。アニール温度の増加に従い高抵抗、低抵抗状態共に抵抗が増加し、ヒステリシスがより顕著になった。Bi-2212の大きな抵抗異方性を利用して抵抗スイッチング領域を測定した結果、メモリ効果がAl/Bi-2212界面で生じることが明らかになった。四端子法により抵抗率-温度(ρ-T)特性を評価するため、単結晶表面にPt電極を4つ形成し、電圧端子間にAlを堆積した試料を作製した。as-preparedのT_cは84 Kであったが、300或いは400 °C

でのアニール処理後はそれぞれ83, 75 Kに低下した。Al堆積無しの試料ではアニール処理を施しても T_c に顕著な変化が見られないため、 T_c の減少はBi-2212の酸素がAlに奪われ、不足ドープ組成になったことによる。以上の結果から、メモリ効果の発現にはBi-2212に酸素欠乏層の導入が不可欠なことを示し、抵抗スイッチングは電界によりBi-2212の酸素イオンが移動することによる酸素欠乏層の修復/生成(酸化/還元)で生じると明らかにした。

Ar及びH₂アニール処理を施したPt/Bi-2212/Au構造と、そのH₂アニールした試料にArアニール処理を施した試料の*I-V*特性を調査した。Arアニールを施したPt/Bi-2212/Au構造の*I-V*特性ではヒステリシスが観測されず、メモリ効果が生じなかった。一方、H₂(5 %)雰囲気下でアニール処理した試料の*I-V*測定ではセットとリセットがPt電極に負と正の電圧をそれぞれ印加することで生じた。以降、セットとリセットがそれぞれ負電圧と正電圧で生じる*I-V*測定を水素イオンモードと定義する。この水素イオンモードは印加電圧の極性と生じる抵抗スイッチングの関係が前述した酸素イオンの移動による抵抗スイッチング(酸素イオンモード)と逆である。更に、同一試料にArアニール処理を施すことで、抵抗スイッチングは水素イオンモードから酸素イオンモードに変化した。抵抗スイッチングの生じる領域を測定した結果、水素と酸素イオンモードの試料の抵抗スイッチングは共にPt/Bi-2212界面で生じると明らかになった。これらの結果から、Pt/Bi-2212/Au構造のメモリ効果は以下の様に説明できる。Pt/Bi-2212/Au構造をH₂アニールすることでPtの触媒作用によりPt電極近傍のBi-2212に水素還元されたBi-2212の高抵抗層が導入され、高抵抗状態になる。電界により水素イオンが移動することによる高抵抗層の修復/生成(酸化/還元)で、メモリ効果が生じる。更に、試料をArアニールすると試料内の水素イオンが水として放出され、同時にPt/Bi-2212界面に酸素欠乏層が導入されることで、酸素の移動に起因してメモリ効果を生じる。従って、抵抗スイッチングが水素イオンモードから酸素イオンモードに切り替わる。

本論文ではペロブスカイト型ReRAMのメモリ効果が酸素イオンの移動のみならず水素イオンの移動によるBi-2212還元層の酸化/還元反応によって生じると示した。従って、メモリ効果は酸素イオンの移動のみに制限されない広義の酸化/還元によって生じることを明らかにした。