

(様式7)

## 学位論文審査結果の要旨

氏名	花田 明紘
審査委員	委員長 岸田 悟 委員 安東 孝止 委員 大観 光徳 委員 李 相錫 委員
論文題目	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 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
審査結果の要旨	<p>メモリ層に <math>\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3</math> (PCMO) や <math>\text{SrTiO}_3</math> 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十分には明らかにされていない. 本論文では, 抵抗スイッチング機構を解明するために, メモリ層に銅酸化物超伝導体のバルク単結晶 <math>\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}</math> (Bi-2212) を用いた. Bi-2212 単結晶の超伝導臨界温度 (<math>T_c</math>) は酸化度に強く依存することや 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, 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. 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.</p> <p>単結晶の表裏 (<math>ab</math> 面) に <math>M</math> (<math>= \text{Al}, \text{Au}, \text{Pt}</math>) 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が, 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. 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. Al 堆積無しの試料ではアニール処理を施しても <math>T_c</math> に顕著な変化が見られないため, <math>T_c</math> の減少は Bi-2212 の酸素が Al に奪われ, 酸素不足の組成になると考えられる.</p> <p>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) で生じることを明らかにした.</p> <p>Ar アニールを施した Pt/Bi-2212/Au 構造の <math>I-V</math> 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, <math>\text{H}_2</math> (5%) 雰囲気下でアニール処理した試料の <math>I-V</math> 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 <math>I-V</math> 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</p>

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ように説明できる。Pt/Bi-2212/Au構造をH<sub>2</sub>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に水素還元された高抵抗Bi-2212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、抵抗スイッチング機構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ことを示した。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。これらの結果から、抵抗変化メモリを情報関連機器のユニバーサルメモリとして応用するために多くの重要な知見を得た。

以上のことから、本論文は博士の学位を授与するにふさわしい内容であると認める。