

多結晶酸化物薄膜を用いた  
抵抗変化メモリの動作機構に関する研究

2017年 1月  
森山 拓洋

# 目次

第1章	序論	1
1.1	高度情報化社会	1
1.1.1	データ流通量の増加	1
1.1.2	デジタルデータを保持するメモリの種類	2
1.2	フラッシュメモリの特徴と問題点	5
1.2.1	フラッシュメモリの構造と動作機構	5
1.2.2	フラッシュメモリの微細化限界	7
1.2.3	更なる大容量化に向けた取り組み	11
1.3	抵抗変化メモリ (ReRAM)	14
1.3.1	ReRAMの基本構造	14
1.3.2	ReRAMの電流-電圧 ( $I-V$ ) 特性	15
1.3.3	二元系金属酸化物 ReRAMの動作報告例	17
1.3.4	ReRAMの性能	19
1.3.5	導電性パスモデル	21
1.3.6	ReRAMの実用化に向けた課題	23
1.4	本研究の目的と構成	27
第2章	多結晶 NiO 薄膜を用いた抵抗変化箇所の推定	36
2.1	素子作製	36
2.1.1	使用するスパッタリング装置	36
2.1.2	NiOメモリ層/Pt下部電極構造の作製	39
2.1.3	スパッタリング堆積電極 (D-EL) 素子の作製	43
2.1.4	ソフトプローブコンタクト電極 (C-EL) 素子の作製	45
2.2	実験方法	46
2.2.1	形状評価	46
2.2.2	結晶性評価	46
2.2.3	抵抗変化特性の評価	47
2.3	実験結果および考察	50
2.3.1	NiO多結晶薄膜の形状および結晶性	50
2.3.2	結晶粒モデルの構築	50
2.3.3	抵抗変化モードの分類	56
2.3.4	各素子における電流-電圧 ( $I-V$ ) 特性	58
2.3.5	初期抵抗値 $R_{ini}$ の電極直径 $D$ 及び膜厚 $d$ 依存性	61
2.3.6	抵抗変化モードの電極サイズ, 接触法及び膜厚依存性	64

2.3.7	各パラメータの累積分布関数 (CDP) の接触法および $d$ 依存性	68
2.4	モンテカルロシミュレーションを用いた $R_H$ の CDP の導電性パス本数依存性	77
<b>第 3 章</b>	<b>第一原理計算を用いた微視的な抵抗変化機構の予測</b>	<b>80</b>
3.1	単結晶 NiO の結晶構造	80
3.2	計算方法	82
3.2.1	単結晶 NiO の特性評価	82
3.2.2	周期スラブモデルを用いた表面エネルギー密度の評価	83
3.2.3	有限温度における第一分子動力学シミュレーション	83
3.3	計算結果および考察	85
3.3.1	単結晶 NiO の最適化	85
3.3.2	表面エネルギー密度の面方位依存性	89
3.3.3	局所状態密度 (LDOS) の面方位依存性	95
3.3.4	(11-2) 表面の様々な構造の表面エネルギー密度と表面電子状態	98
<b>第 4 章</b>	<b>Grain surface tiling model の提案</b>	<b>103</b>
4.1	結晶粒表面における伝導経路の形成モデル	103
4.2	提案モデルと従来モデルの比較	108
<b>第 5 章</b>	<b>第一原理計算を用いた提案モデルの一般性検証</b>	<b>112</b>
5.1	様々な金属酸化物の結晶構造	112
5.1.1	酸化コバルト (CoO)	112
5.1.2	酸化マグネシウム (MgO)	113
5.2	計算方法	116
5.2.1	単結晶 CoO の特性評価	116
5.2.2	単結晶 MgO の特性評価	116
5.2.3	周期スラブモデルを用いた表面エネルギー密度の評価	117
5.2.4	有限温度における第一分子動力学シミュレーション	117
5.3	計算結果および考察	118
5.3.1	単結晶 CoO の最適化	118
5.3.2	単結晶 MgO の最適化	122
5.3.3	表面エネルギー密度, 局所状態密度 (LDOS) の金属酸化物依存性	126
5.3.4	様々な構造の表面エネルギー密度と表面電子状態	130
5.4	抵抗変化特性を決定するパラメータ	133
<b>第 6 章</b>	<b>結論</b>	<b>137</b>
<b>第 7 章</b>	<b>今後の展望</b>	<b>139</b>
<b>第 8 章</b>	<b>研究業績</b>	<b>141</b>

# 第1章 序論

## 1.1 高度情報化社会

### 1.1.1 データ流通量の増加

今日、高度情報化社会が進んでおり、我々が触れるデータ量は爆発的に増加している。情報を表すデータは、アナログデータとデジタルデータの2種類に分けられる。2000年以降、全データに対するデジタルデータの割合は急速に増加し、2007年には全データの94%がデジタルデータであるとされている[1]。

図1.1に2012年に報告された米国におけるデータ流通量の予測を示す[2]。データ流通量は3年毎に倍増し、2020年には6.6ゼタバイトに達すると予測されている<sup>1</sup>。この情報量の爆発的な増加は、iPod等の携帯型デジタル音楽プレーヤー、スマートフォンなどのデジタル機器、ソーシャルネットワークサービス、クラウドサービスの普及などによるデジタルデータの増加に起因しており、今後デジタルデータを保持するメモリの重要性は益々高まることが容易に推察できる。

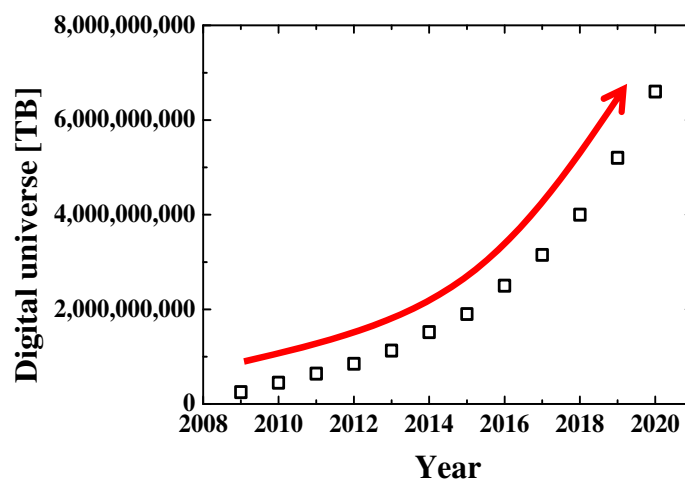


図 1.1: 米国における情報流通量の予測 [2]

<sup>1</sup> ゼタバイト (ZB) =  $10^9$  テラバイト (TB)。2017年上半期に Western Digital 社から量産出荷予定である世界最大容量の 12 TB 3.5 インチハードディスクドライブ (HDD)[3] と比較すると如何に膨大なデータ量であるかが分かる。

### 1.1.2 デジタルデータを保持するメモリの種類

”0”と”1”の2進数で扱うデジタルデータは全てメモリに保存されるため、メモリがこれらの高度情報化社会を支える基盤であると言っても過言ではない。デジタルデータを保持するメモリは、揮発性メモリ (Volatile memory) と不揮発性メモリ (Non volatile memory) の2種類に分類される (図 1.2)。機器の電源がオンの状態でメモリに対してデータの書き込みを行う。その後、機器の電源をオフにすると書き込んだデータが消去されてしまうメモリを揮発性メモリと呼ぶ。一方、電源をオフにしても書き込まれたデータが保持されるメモリを不揮発性メモリと呼ぶ。

表 1.1 に、現在主に使われている揮発性及び不揮発性メモリの種類と特徴を示す [4]。揮発性メモリとして使われているのは、SRAM(Static Random Access Memory) 及び DRAM(Dynamic Random Access Memory) の2種類である。これらは動作が高速であり、 $10^{16}$  回以上の書き換え可能回数 (Endurance) を有するが、素子サイズの微細化が困難である。一方、不揮発性メモリの代表であるフラッシュメモリは動作が遅く書き換え回数も少ないが、不揮発性という特徴を有する (フラッシュメモリの詳細は後述)。

揮発性メモリの問題点として、消費電力が大きい点が挙げられる。図 1.3 に揮発・不揮発性メモリにおける消費電力の違いを表すイメージ図を示す。(a) 揮発性メモリではデータ保持のため、常に電源を ON にしなければならない。よって、データの書き込み時に必要となる書き込み電力に加えてデータ保持のための待機電力を要する。しかし、(b) 不揮発性メモリでは電源を OFF にしてもデータの保持が可能であるため、消費電力はデータの書き込み電力のみで済む。今後扱われるデータ量の増加を鑑みると、消費電力の少ない不揮発性メモリの性能向上 (高速動作、高書き換え回数) が課題である。

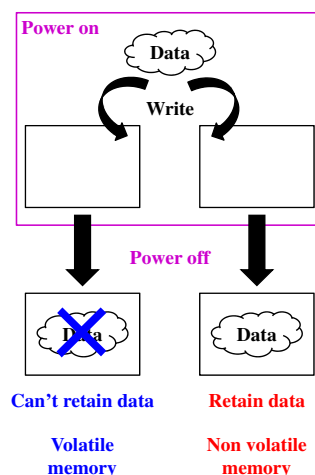
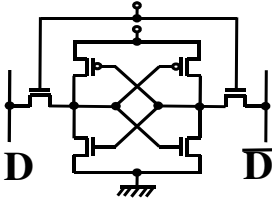
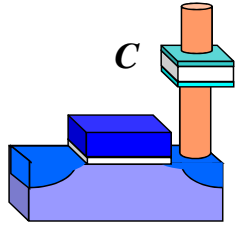
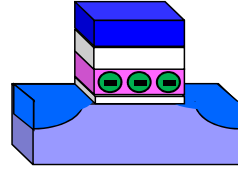


図 1.2: 揮発性メモリ (Volatile memory) および不揮発性メモリ (Non volatile memory) の特徴

表 1.1: 広く普及している主な揮発・不揮発性メモリの特徴 [4].  $F$ : 最小加工寸法 (Feature size)

Memory	SRAM	DRAM	Flash
Structure			
Size $F$ [nm]	45	36	22
Area	$140F^2$	$6F^2$	$4F^2$
Write time [s]	$0.2 \times 10^{-9}$	$< 10 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-3}$
Erase time [s]			$0.1 \times 10^{-3}$
Read time [s]			
Non-volatility	×	×	○
Endurance	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	$10^4$

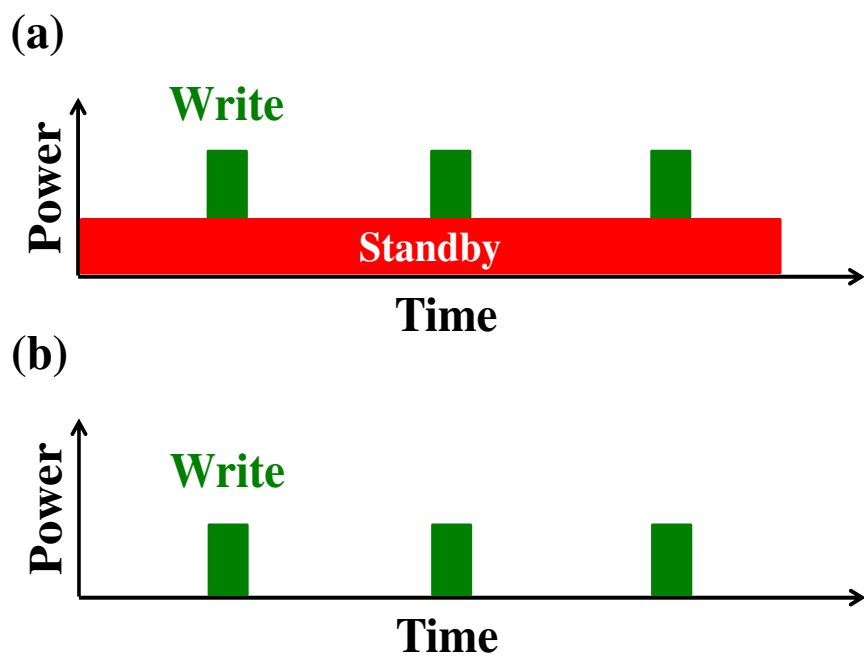


図 1.3: (a) 揮発性, (b) 不揮発性メモリにおける消費電力の違い. 揮発性メモリはデータの書き込み電力 (Write power) の他に, データを保持するための待機電力 (Standby power) を要する.

## 1.2 フラッシュメモリの特徴と問題点

### 1.2.1 フラッシュメモリの構造と動作機構

高度情報化社会に対するメモリの需要の爆発的な増加に応じてきたのが、フラッシュメモリに代表される MONOS (Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Silicon) 型の不揮発性メモリである。図 1.4 にフラッシュメモリの構造図を示す。MOS トランジスタの構造を基本としており、コントロールゲート (Control gate) とチャネルの間の酸化物 (Metal oxide) 絶縁層の間にフローティングゲート (Floating gate) と呼ばれる窒化物層が挿入されている。このフローティングゲートに対して電荷を蓄積・放出させることで、データを書き込み・消去する。

図 1.5 にフラッシュメモリにおけるデータ保持の仕組みを示す。コントロールゲートに電圧を印加することで、ソース・ドレイン間を流れる電流がゲート側に引き寄せられる。このとき、電子はトンネル効果 (Tunnel effect) によりトンネル絶縁膜を通過し、フローティングゲートに蓄積される (図 1.5(a))。逆にゲートを接地してソースに電圧を印加することで、フローティングゲートに蓄積された電荷は再びトンネル効果によりゲートへ放出される。これらの動作により、フローティングゲート内に電荷を蓄積・放出させる (図 1.5(b))。データの読み出しはソース-ドレイン間に電圧を印加し、そのときの電流値  $I_{SD}$  の違いを利用する。電荷が蓄積 (放出) された状態では  $I_{SD}$  は小さく (大きく) なる。この  $I_{SD}$  の大小を "0", "1" に対応させることで、不揮発性メモリとして動作する。



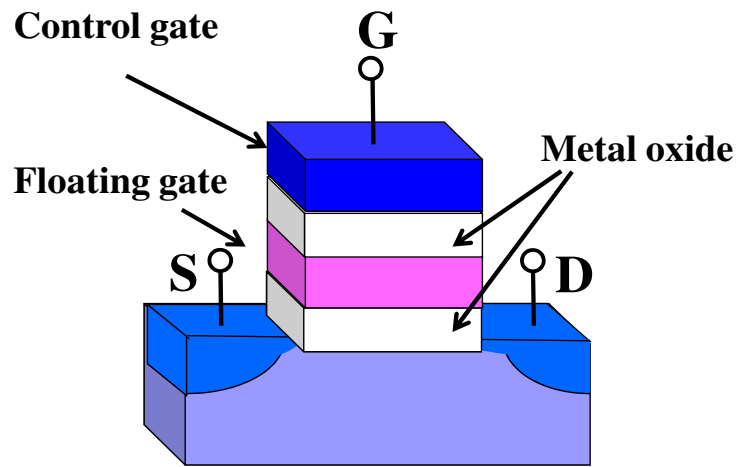


図 1.4: MONOS 型フラッシュメモリの構造図

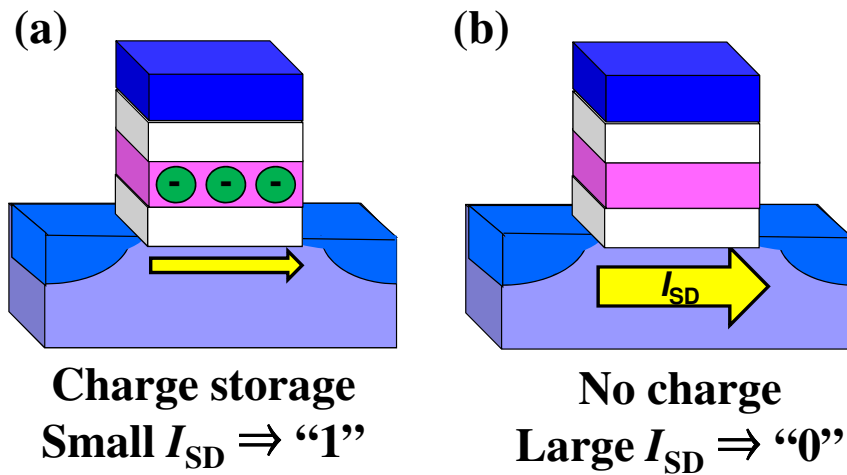


図 1.5: フラッシュメモリの動作原理. フローティングゲートに蓄えられた電子の有無により, ソース・ドレイン電流 ( $I_{SD}$ ) が変化する. (a) 電子が蓄えられた場合, (b) 蓄えられていない場合

## 1.2.2 フラッシュメモリの微細化限界

フラッシュメモリは微細加工技術の進歩により大容量化を実現してきた。図 1.6 に微細化による大容量化のイメージ図を示す。予め決められたメモリ領域中に、正方形から成るメモリセルが  $L$  の間隔毎に複数形成される場合を考える。微細加工技術が進歩し、メモリセルが  $L/2$  の間隔毎で形成可能になると、メモリ領域に保持できるデータ量は4倍となる。また、フラッシュメモリは製品としての長い実績を持つことからビット単価 (1bit あたりの製造コスト) が他の技術を圧倒しているメリットもある。これらの理由から、フラッシュは不揮発性メモリの代表として様々な用途で使われている。しかし、近年フラッシュメモリの微細化の限界が懸念されている [5]。

前述の通り、フラッシュメモリはフローティングゲート層に電荷が蓄積・放出されることでデータを保持する電荷蓄積型である。しかし微細化が進むと、隣接したセル同士の容量結合による干渉が電荷の蓄積に影響を与え [6]、データ保持が困難になる。また、微細化には各絶縁膜の薄膜化が必要であるが、微細化によるトンネル絶縁膜の薄膜化に伴い、蓄積された電荷がトンネル効果によってフローティングゲートから放出される可能性が増加する。結果として、電圧印加無しでフローティングゲートに電荷を蓄積することが出来ず、データ保持が困難となる (図 1.7)。これはフラッシュメモリの物理的な構造上、更なる微細化が困難であることを意味する。図 1.8 にロジック LSI と NAND フラッシュメモリにおけるハーフピッチの ITRS ロードマップを示す [7]。ロジック LSI のハーフピッチは 2030 年頃まで減少傾向にあり、微細加工技術の更なる発達が期待される。一方、NAND フラッシュメモリでは 2023 年に微細化限界を迎えると予測されている。これは微細化によるフラッシュメモリの大容量化が困難であることを示している。

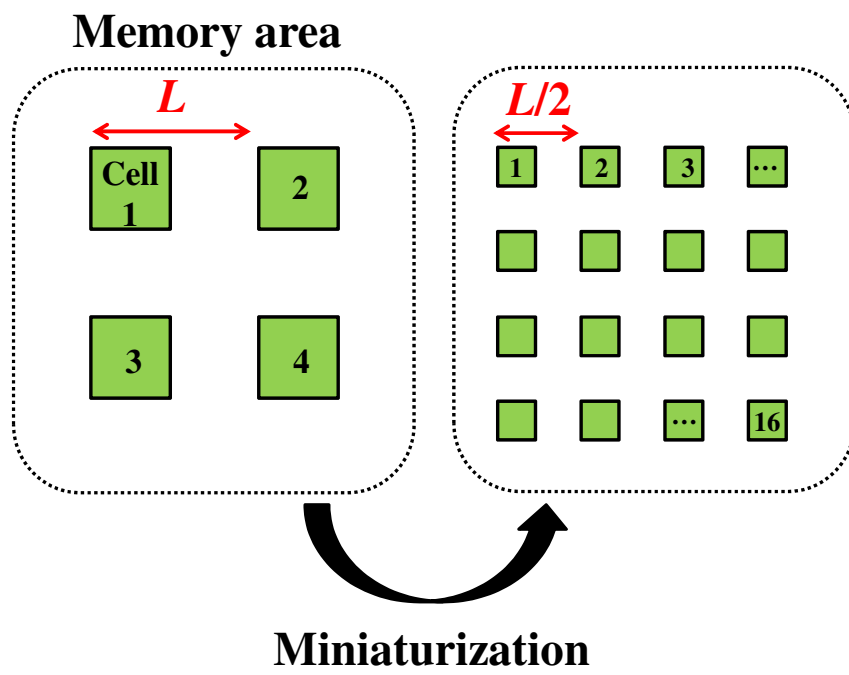


図 1.6: メモリセルの微細化による大容量化

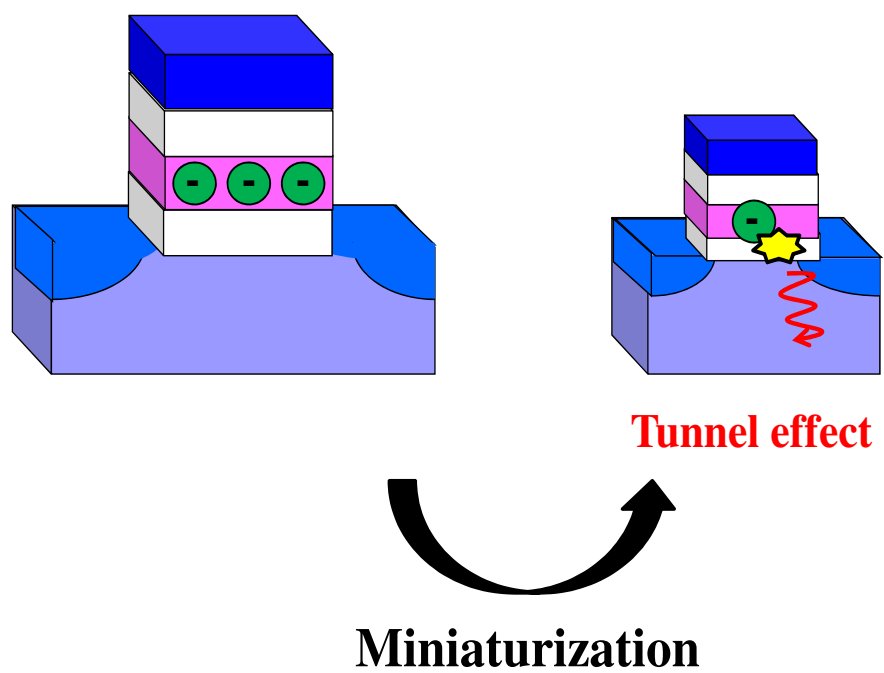


図 1.7: フラッシュの微細化限界. 絶縁膜の薄膜化に伴い, フローティングゲートに蓄えられた電荷がトンネル効果 (Tunnel effect) によって放出してしまい, データの保持が困難になる.

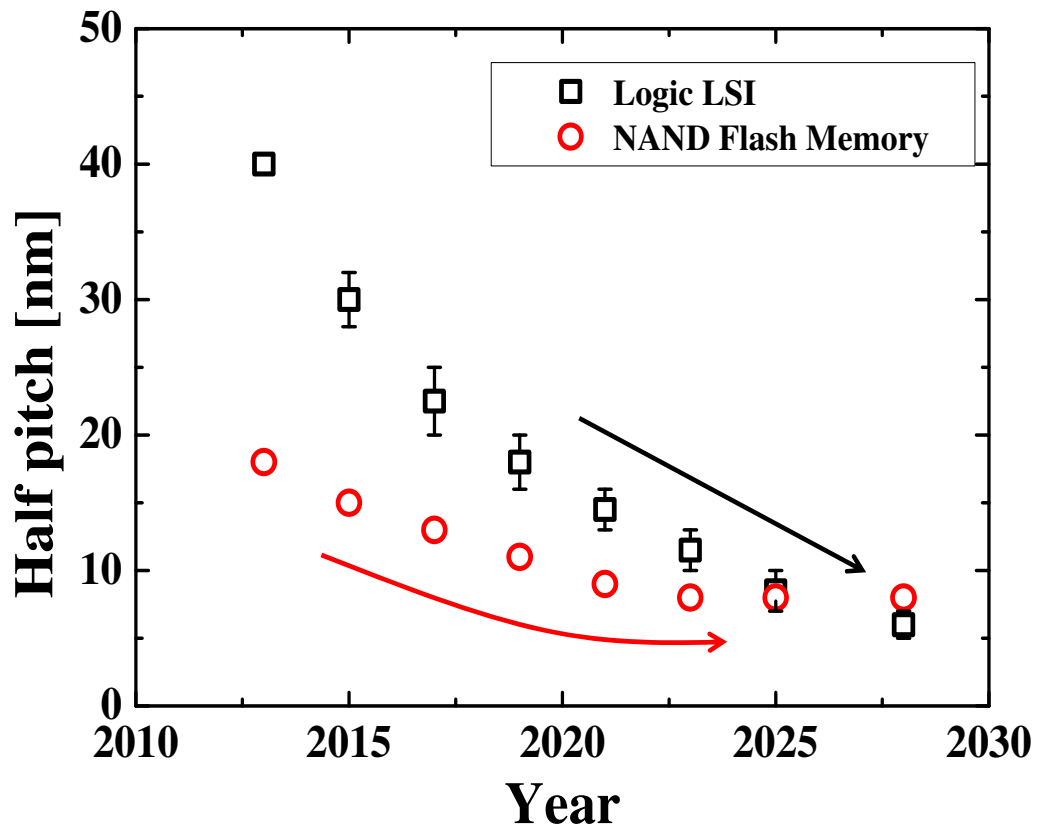


図 1.8: ロジック LSI と NAND フラッシュメモリにおけるハーフピッチの ITRS ロードマップ [7]

### 1.2.3 更なる大容量化に向けた取り組み

フラッシュメモリの微細化限界を超えた大容量化を実現させるため、大きく2つのアプローチで次世代メモリの研究・開発が行われている。1つ目のアプローチは、既存のフラッシュメモリの3次元化(3D NAND フラッシュ)である。2つ目のアプローチはストレージ・クラス・メモリと呼ばれる、フラッシュメモリとは全く異なる動作原理を有する不揮発性メモリの開発である。

#### NAND フラッシュメモリの3次元化

図1.9に2007年に東芝から発表された3D NAND フラッシュのイメージ図を示す[8]。平面上に作製されていた素子を垂直方向に積み重ねることで、素子を微細化することなく大容量化の実現を可能にする。2013年8月にSamsung Electronicsが24層の3D NAND フラッシュメモリの量産開始を発表した[9]。その後積層数は32層、48層と増加し、2016年7月には東芝とWestern Digitalが64層の3D NAND フラッシュメモリのサンプル出荷を開始した[10, 11]。しかし、積層数の増加に伴い、膜平坦性の維持やアスペクト比の大きいホールの形成などの技術的な課題が顕在化し、今後さらに積層数が増加するか不透明な点がある。

#### ストレージ・クラス・メモリの開発

3D NAND フラッシュの代わりに注目されているのが、ストレージ・クラス・メモリである。図1.10にストレージ・クラス・メモリにおけるデータ記憶方法を示す。フラッシュメモリは電荷蓄積型であり、電荷の“有り”、“無し”による読み出し電流の違いを“0”、“1”に対応させてデータを保存する。一方ストレージ・クラス・メモリは状態変化型である。状態変化型は、メモリ素子自体を“状態A”(図1.10(a))、“状態B”(図1.10(b))に変化させることによる読み出し電流の違いを“0”、“1”に対応させる。ストレージ・クラス・メモリはメモリ素子自体の状態変化を利用するため、微細化しても状態の変化は無く、且つ隣接したセルの影響を受けにくい。そのため、フラッシュ以上の微細化による大容量化が見込まれている。図1.11に国際学会(ISSCC, VLSI Circuits, ASSCC, IEDM, VLSI Tech.)で報告された不揮発性メモリ(NAND フラッシュメモリと各種ストレージ・クラス・メモリ)の容量推移を示す[12]。NAND フラッシュメモリは継続的に容量を増加させているが、前述の物理的な微細化限界によって、容量の増加幅は鈍化している。一方、ストレージ・クラス・メモリには相変化メモリ(Phase change random access memory: PRAM)、強誘電体メモリ(Ferroelectric random access memory: FeRAM)、磁気抵抗メモリ(Magnetoresistive random access memory: MRAM)、抵抗変化メモリ(Resistive random access memory: ReRAM)の4種類が存在し、その中でもReRAMのメモリ容量が急速に増加していることが分かる。

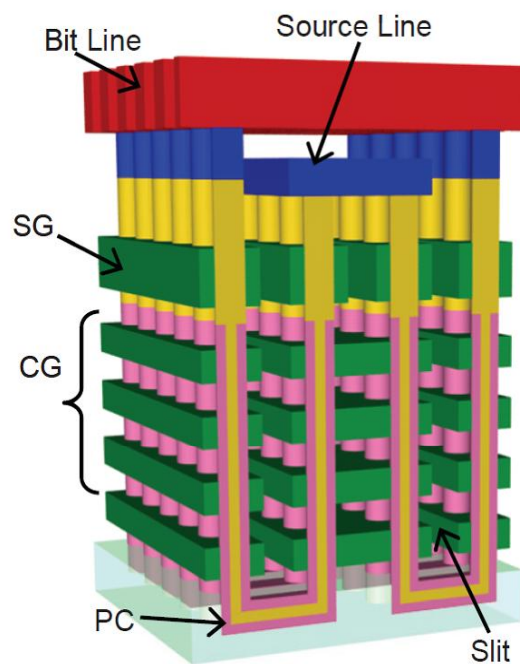


図 1.9: 3D NAND フラッシュメモリ [8]

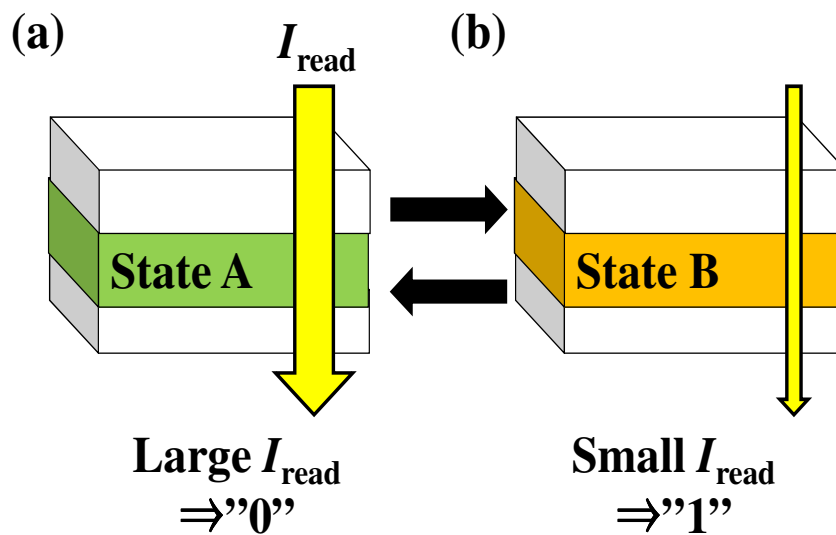


図 1.10: ストレージ・クラス・メモリ (Storage class memory) (a) 読み出し電流  $I_{read}$  が大きい状態 A, (b)  $I_{read}$  が大きい状態 B

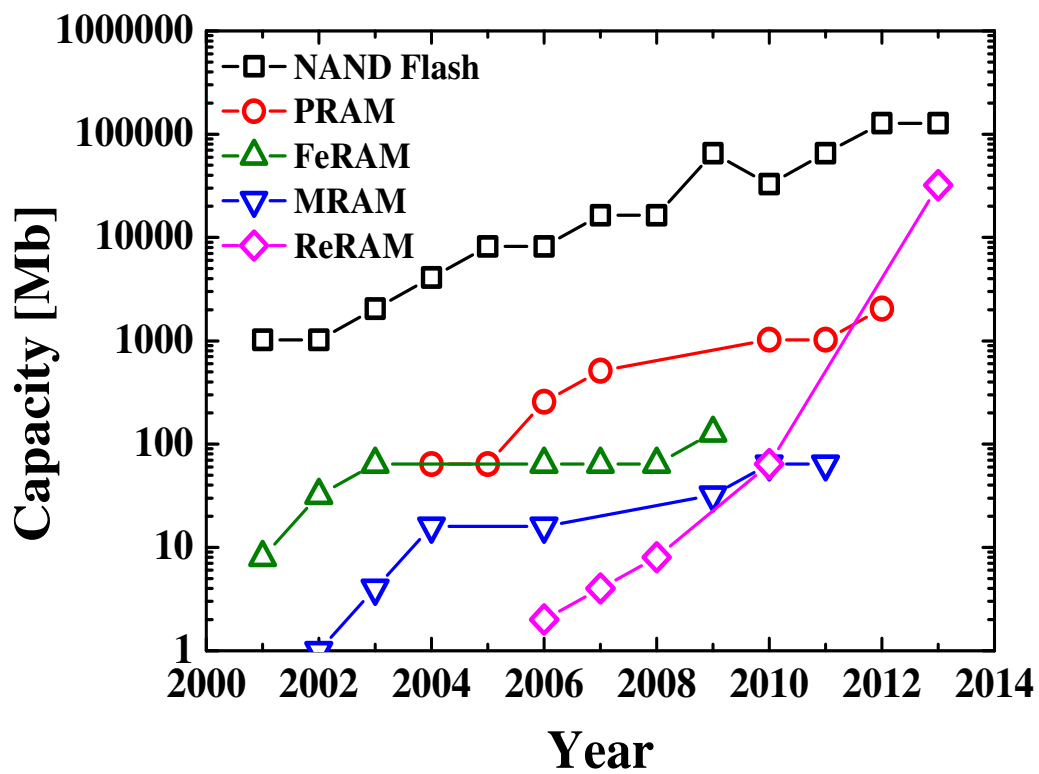


図 1.11: 各種不揮発性メモリにおける容量の推移 [12]. 国際学会 (ISSC, VLSI Circuits, ASSCC, IEDM, VLSI Tech.) で報告された各種メモリ容量の最大値のみをプロットした.



## 1.3 抵抗変化メモリ (ReRAM)

### 1.3.1 ReRAMの基本構造

図 1.12(a) に基本的な ReRAM 構造の断面模式図を示す。ReRAM はメモリ層として機能する金属酸化物を電極で挟んだ単純構造を持ち、金属酸化物の抵抗の状態変化を利用したストレージ・クラス・メモリである。低抵抗状態 (図 1.12(b)) および高抵抗状態 (図 1.12(c)) をそれぞれ”0”, ”1” とすることで、データを保持する。

ReRAM は単純構造を持つが、ReRAM を構成する酸化物および電極には様々な材料が用いられる。例えば、金属酸化物には二元系あるいはペロブスカイト型金属酸化物がしばしば用いられる。また、二元系金属酸化物を用いた ReRAM の場合でも、2種類の二元系金属酸化物を積層させた構造がメモリ層として用いられることもある。電極材料には、Pt [13], W [14], TiN [15] などが用いられる。本研究では、CMOS プロセスとの親和性が良く、スパッタリング法を用いて成膜が可能な二元系金属酸化物を用いた ReRAM に注目する。以降、二元系金属酸化物 ReRAM を単に ReRAM と呼ぶ。

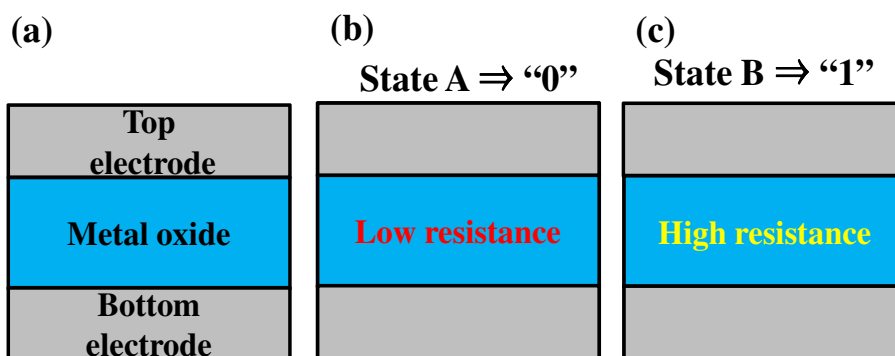


図 1.12: (a) 基本的な ReRAM 構造の断面模式図。ReRAM は抵抗の状態変化を利用してデータを保持する。(b) 状態 A: 低抵抗状態, (c) 状態 B: 高抵抗状態。

### 1.3.2 ReRAMの電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性

図 1.13(a), (b) に典型的な ReRAM の電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性および抵抗値の推移をそれぞれ示す. ReRAM はフォーミング (Forming), リセット (Reset), セット (Set) の3種類の動作から構成されている.

#### フォーミング (Forming)

絶縁性の高い二元系金属酸化物を用いた ReRAM の初期状態は高抵抗状態であり, 通常フォーミング (Forming) 過程と呼ばれる前処理動作が必要となる. ReRAM に対して電圧を印加すると, ある電圧 (図 1.13(a) に示した実線の場合は約 4.0 V) で急激に電流が流れ, 高抵抗状態から低抵抗状態へ変化する (図 1.13(b) 実線). この時の電圧をフォーミング電圧  $V_{form}$  このとき, 素子に過電流を流さないように, 外部装置やトランジスタによって素子に流れる電流を制限する. これを制限電流  $I_{comp}$  と呼ぶ.

#### リセット (Reset)

フォーミングは一種の絶縁破壊に近い現象と捉えることが出来る. しかし, ReRAM の不思議な点は, フォーミングによって低抵抗状態となった素子に再び電圧を印加すると, ある電圧 (図 1.13(a) に示した破線の場合は約 1.1 V) で急激に電流が流れにくくなり, 低抵抗状態から高抵抗状態に変化する点である (図 1.13(b) 破線). これを通常リセット (Reset) 過程と呼び, リセットする際の印加電圧および電流をそれぞれリセット電圧  $V_{reset}$ , およびリセット電流  $I_{reset}$  と呼ぶ.

#### セット (Set)

セットによって高抵抗状態に変化した素子に再び電圧を掃印すると, ある電圧 (図 1.13(a) に示した点線の場合は約 2.8 V) で急激に電流が流れやすくなり, 低抵抗状態から高抵抗状態に変化する (図 1.13(b) 点線). これを通常セット (Set) 過程と呼び, セットする際の電圧をセット電圧  $V_{set}$  と呼ぶ.

このように, ReRAM はフォーミングを経ることでセット, リセットが繰り返し発現する. 低抵抗状態および高抵抗状態をそれぞれ "0", "1" と対応させ, セットおよびリセットによるデータの書き込みおよび消去により, ReRAM はメモリとして機能する. 初期, 低抵抗, および高抵抗状態における抵抗値は  $R_{ini}, R_L$ , および  $R_H$  とそれぞれ定義される. これまで示したパラメータ ( $V_{form}, V_{set}, V_{reset}, I_{reset}, I_{comp}, R_{ini}, R_L, R_H$ ) は ReRAM の抵抗変化特性を議論するために, しばしば用いられる.

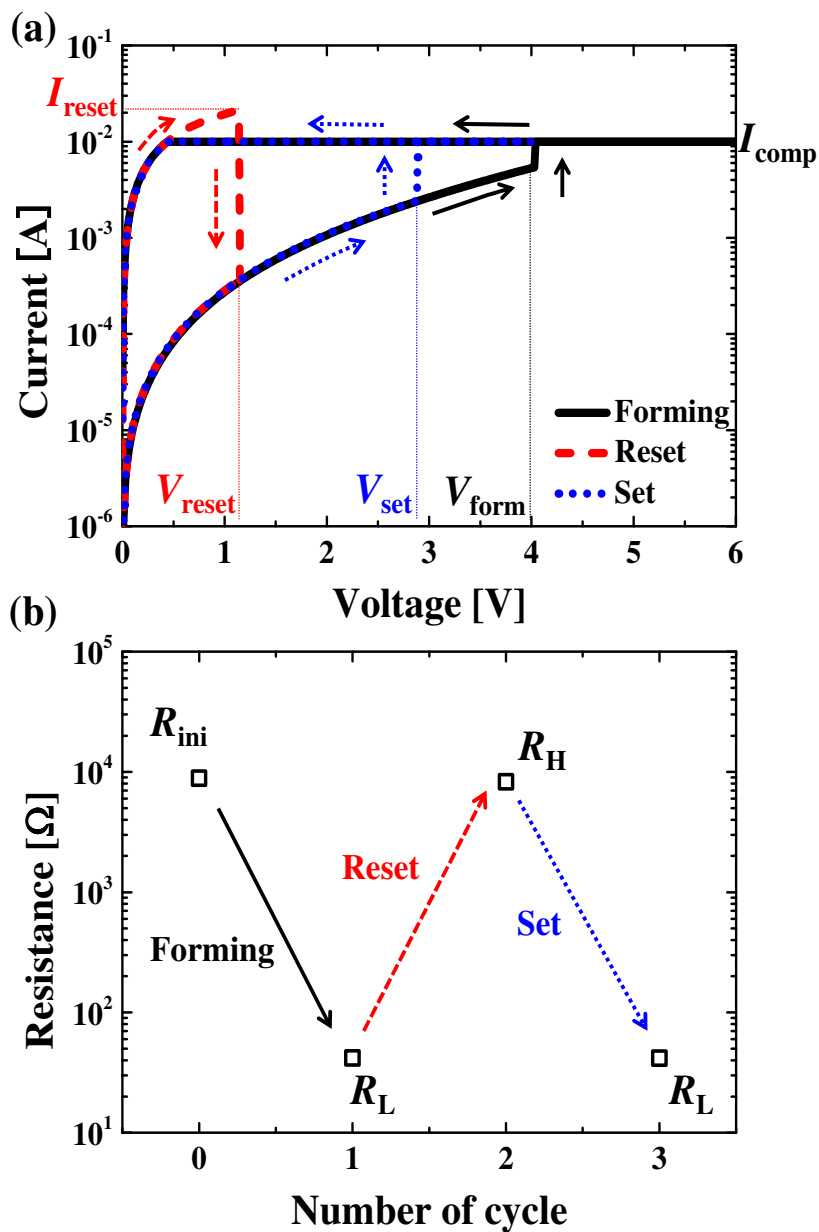


図 1.13: 典型的な ReRAM の (a) 電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性および (b) 抵抗値の推移. 実線: フォーミング, 破線: リセット, 点線: セット

### 1.3.3 二元系金属酸化物 ReRAM の動作報告例

図 1.13 に示した抵抗変化特性は、様々な金属を母体とした金属酸化物薄膜で報告されている。図 1.14 に ReRAM 動作が報告されている金属酸化物薄膜の母体材料である金属を示す。また、各金属酸化物における抵抗変化の報告例を下記に記す。1962 年に金属酸化物薄膜の抵抗変化現象が初めて報告されたが [16]、これらの金属酸化物材料全ての抵抗変化特性を網羅する動作機構は未だ明らかにされておらず、ReRAM 実用化のためには抵抗変化機構の解明が急務である。

- MgO[17, 18, 19, 20]
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[21, 22, 23]
- SiO<sub>2</sub>[24, 25, 26, 27]
- TiO<sub>x</sub>[28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]
- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[46]
- MnO[47]
- FeO<sub>x</sub>[48, 49]
- CoO<sub>x</sub>[50]
- NiO[13, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75]
- CuO<sub>x</sub>[76, 77, 78]
- ZnO[79, 80, 81, 82, 83, 84]
- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[85, 86]
- HfO<sub>x</sub>[87, 88, 89, 90, 91]
- Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[92]
- TaO<sub>x</sub>[93, 94, 95, 96]
- WO<sub>x</sub>[97, 98, 99, 100]
- WO<sub>3</sub>[101]

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	*2	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Unt	Fl	Unp	Lv	Uus	Uuo
Uue	Ubn	*1 Lanthanides, *2 Actinides															

図 1.14: ReRAM 動作が報告されている金属酸化物の母体材料として使われている金属.

### 1.3.4 ReRAMの性能

ReRAMの利点として、高集積化が容易である点と、高速動作が可能である点の2つが挙げられる。表1.2に各種ストレージ・クラス・メモリ(MRAM, PRAM, ReRAM)のメモリ性能を示す[4]<sup>2</sup>。図1.12で示したように、ReRAMは単純構造であるため、素子の微細化に有利である。そのため、ReRAMの最小加工寸法 $F$ はMRAMおよびPRAMと比較して20%以下となっている。また、データ読み出し時間および書き込み耐性は各メモリ間で大きな差は無いが、データの書き込みおよび消去時間は、ReRAMが他のメモリと比べて約2桁短く、高速動作が期待される。

高速動作が可能であることは、データ通信速度の向上に直結する。図1.15に電子デバイスに搭載されている各種メモリの容量とアクセス時間の関係を示す[102]。電子デバイスではSRAM, DRAM, HDD, SSD<sup>3</sup>等の様々なメモリが使われている。SRAMおよびDRAMはアクセス時間が短いが容量が少なく、前述の通り揮発性メモリである。HDDおよびSSDは不揮発性かつ大容量だが、アクセス時間がDRAMに比べて2桁以上長いという欠点がある。電子デバイス全体のデータ通信速度は最もアクセス時間が長いデバイスに支配されるため、アクセス時間のギャップを埋めるメモリデバイスの開発が必要となる。ストレージ・クラス・メモリは高度情報化社会に伴う大容量メモリデバイスとしてのみならず、アクセス時間のギャップを埋めるメモリデバイスとしても注目されている。表1.2に示したように、ReRAMは特に高速動作する可能性を秘めており、ストレージ・クラス・メモリの中で特に注目されている。

---

<sup>2</sup>各項目の値は、最も良い報告値を示している。それゆえ、「表の全ての性能を満たす素子が報告されている」という意味では無く、「各項目でどの程度の可能性を秘めているか」という意味で比較すること。

<sup>3</sup>ソリッド・ステート・ドライブ(Solid state drive)の略。HDDが磁気ディスクを用いたストレージであるのに対し、SSDは半導体素子メモリを用いたストレージである。

表 1.2: 各種ストレージ・クラス・メモリの性能 [4]

Memory	MRAM	PRAM	ReRAM
Size $F$ [nm]	65	45	9
Area	$20F^2$	$4F^2$	$4F^2$
Write time [ns]	35	100	0.3
Erase time [ns]	35	100	0.3
Read time [ns]	35	12	< 50
Non-volatility			
Endurance	$> 1 \times 10^{12}$	$1 \times 10^9$	$1 \times 10^{12}$

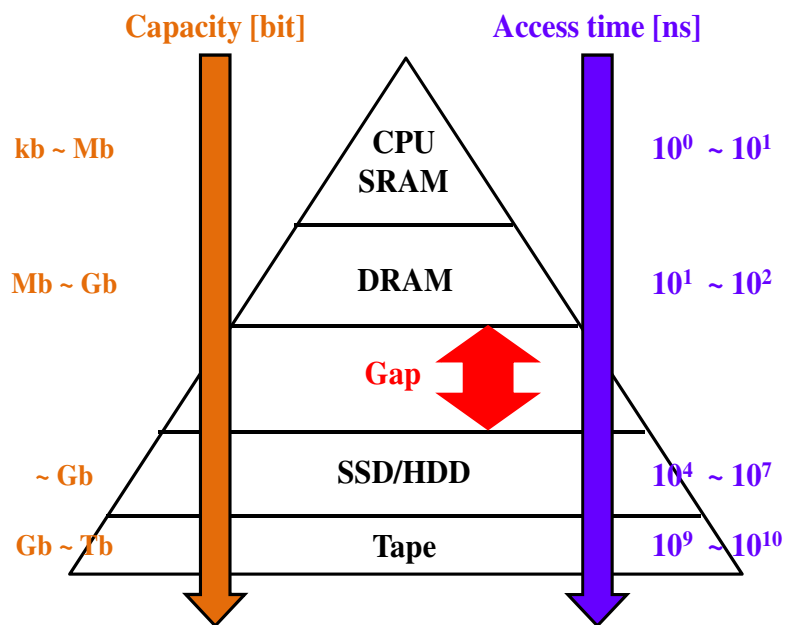


図 1.15: 各種メモリの容量とアクセス時間の関係 [102]

### 1.3.5 導電性パスモデル

前述のように ReRAM はストレージ・クラス・メモリの中でも注目されているが、抵抗変化機構は完全に解明されていない。そのため、ReRAM の性能向上に向けた設計指針が明確になっておらず、実用化に伴う大きな課題となっている。これまでに様々な抵抗変化機構が提唱されているが、その中でも広く支持されているモデルが、導電性パスモデルである [75]。図 1.16 に導電性パスモデルの模式図を示す。このモデルでは、フォーミングにより初期状態から低抵抗状態へ変化する際、金属酸化物内部に電気伝導度の高いパス（導電性パス）が生成される。その後、リセットおよびセットにより導電性パスが断裂および再形成されることで、抵抗値が変化する。

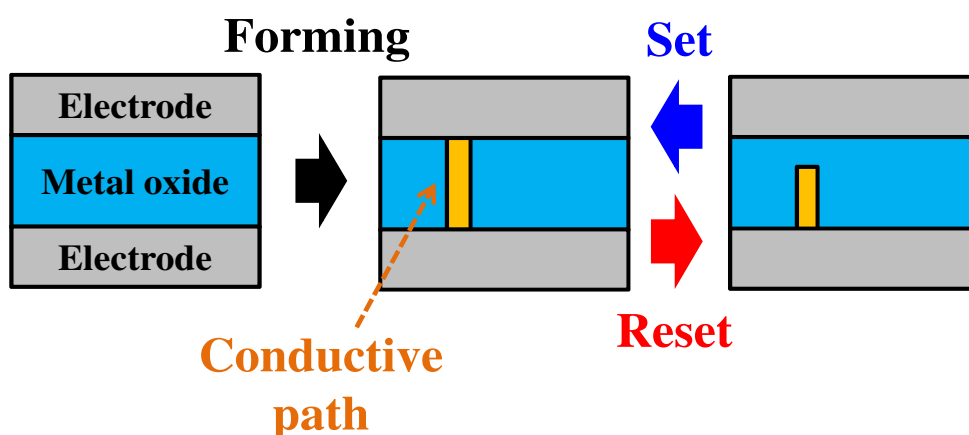


図 1.16: ReRAM の導電性パスモデル

図 1.17 に  $\text{TiO}_x$  を用いた導電性パスモデルの検証実験を示す [103]。まず、高抵抗を示す初期状態の素子に対して電圧を印加すると、素子は低抵抗状態に変化する (図 1.17(a): 実線+プロット)。次に、低抵抗状態に変化させた素子を、図 1.17(b) に示すように 2 つに分割し、分割された素子 (Piece 1, 2) に対して再び電圧を印加した。その結果、Piece 1 では低抵抗状態を維持しており、リセット動作が確認され (図 1.17(a): 実線)、Piece 2 は高抵抗状態に変化した。これらの結果は、抵抗変化が金属酸化物全体ではなく、局所領域で生じることを示しており、導電性パスモデルを支持する。また、導電性パスは nm オーダーの領域で形成されると考えられている [104]。さらに、導電性パスは酸素欠陥の連なりによって構成されており、酸素イオンの拡散により導電性パスが酸化・還元されることで抵抗変化が生じると考えられている [105, 106, 107]。



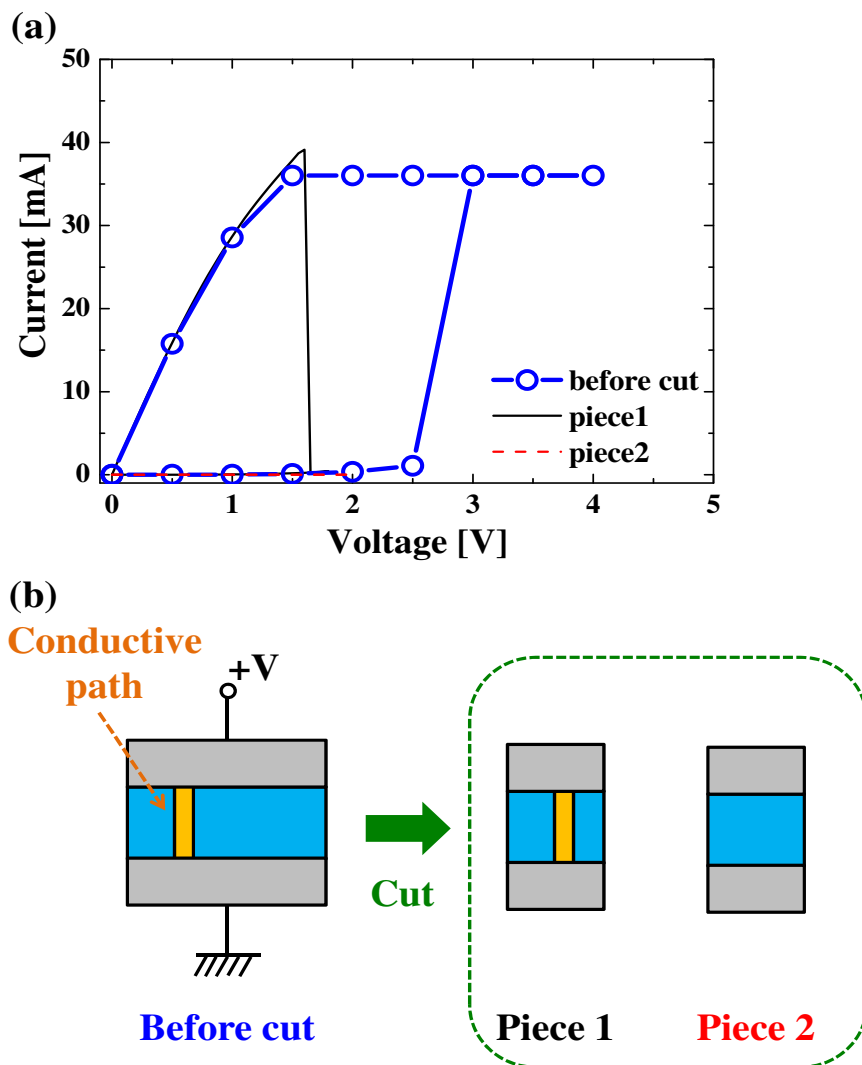


図 1.17:  $\text{TiO}_x$  を用いた導電性パスモデルの検証実験 [103]. (a)  $I$ - $V$  特性, および (b)  $I$ - $V$  特性から得られる導電性パスによる抵抗変化モデル

### 1.3.6 ReRAMの実用化に向けた課題

ReRAMの性能向上のためには、抵抗変化機構の解明の他に、抵抗変化特性を決定するパラメータの特定が必須である。しかし、導電性パスは上部電極下に存在する金属酸化物薄膜の局所領域に生成され、導電性パスの直接的な物性評価が困難であるため、抵抗変化機構の解明およびパラメータの特定は十分に進んでいない。透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM) を用いて導電性パスの直接観察を試みる研究も存在するが [108], 観察サンプルの作製時に導電性パスに物理的なダメージを与えられる可能性があるため、導電性パスの本質的な物性理解が進んでいるとは言い難い。これらの背景から、間接的なアプローチで抵抗変化機構の解明および抵抗変化特性を決定するパラメータの特定が進んでいる。これらは大きく実験的な手法と理論計算に基づいた手法の2種類に分類される。

#### 実験的手法による抵抗変化機構の予測

酸素欠陥の拡散による導電性パスの生成・断裂モデルに基づくと、酸素欠陥を拡散させるドライビングフォースとして以下の3種類が考えられる [109]。

- 酸素欠陥の濃度勾配によって生じるフィック拡散 (Fick diffusion)
- 電圧印加によるポテンシャル勾配によって生じるドリフト拡散 (Drift diffusion)
- 温度勾配によって生じるソレー拡散 (Soret diffusion)

そこで、各ドライビングフォースに対して方程式を記述し、実際に観測される  $I$ - $V$  特性を再現する試みがされている。図 1.18 にフィック拡散とドリフト拡散に基づき、リセット時の  $I$ - $V$  特性を再現した報告例を示す [110]。リセット電流は数 mA 程度であることが多く、これらの電流は導電性パスを流れると考えられる。導電性パスは nm オーダーで生成されることが考えられるため、導電性パスには高電流密度の電流が流れ、導電性パスの温度が上昇することが推察される。図 1.18(a) - (d) は、様々な電圧値における導電性パス周囲の温度分布をシミュレーションした結果であり、導電性パスが 650 K 程度まで上昇すると予測された。図 1.18(e) および (f) に、リセット時の  $I$ - $V$  特性、および電圧印加による抵抗値の推移を示す。シミュレーションによって再現された  $I$ - $V$  特性および電圧印加による抵抗値の推移 (実線) は、実験結果 (プロット) と整合した。これは、酸素欠陥がフィックおよびドリフト拡散によって拡散して導電性パスが断裂することでリセットが生じることを示す。これらのシミュレーションから、導電性パスの直径を減少させることにより、リセット電流の減少が可能であることを提案している。しかし、これらのシミュレーションには導電性パスの直径、電気抵抗率、熱抵抗率および導電性パスの断裂速度などの実際に測定が困難であるパラメータが用いられており、良好なフィッティング結果が得られても、パラメータの妥当性が不明である。それゆえ、シミュレーション結果の ReRAM デバイス設計への反映が進んでいるとは言い難い。また、実際に作成される金属酸化物薄膜は多結晶であ

ることが殆どであるにも関わらず [111, 112], 実験結果に基づいた抵抗変化モデルでは粒界の影響が考慮されていないことが多い。

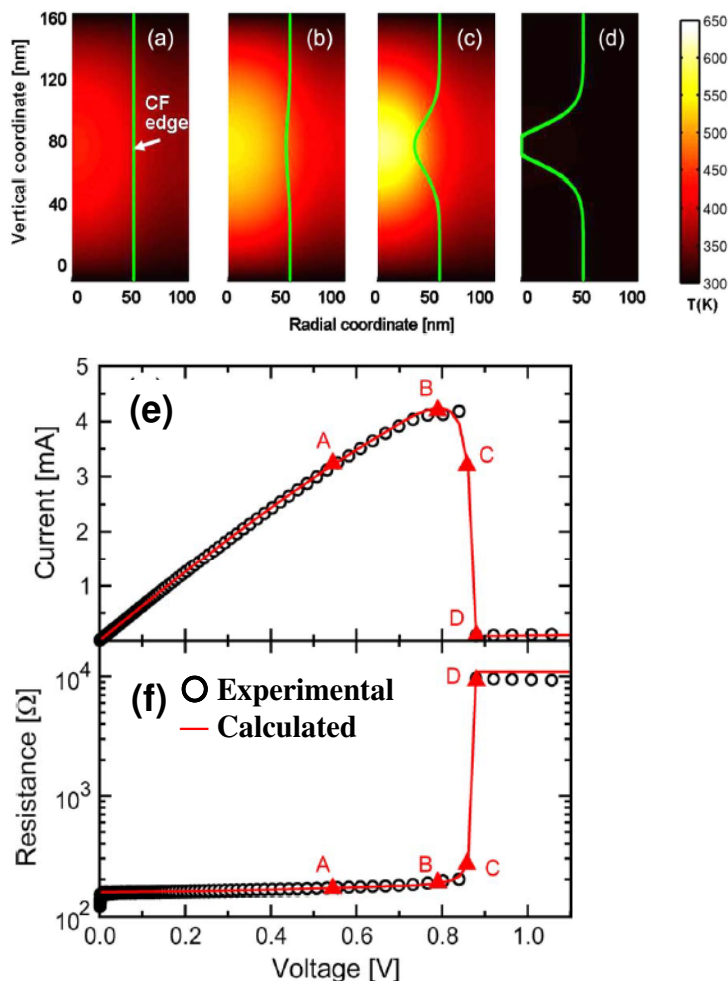


図 1.18: 電圧印加時における導電性パス (CF) 周囲の温度分布のシミュレーション結果 [110]: (a) 0.53 V, (b) 0.78 V, (c) 0.85 V, (d) 0.87 V 印加時の温度分布. (e)  $I$ - $V$  特性および (f) 電圧印加による抵抗値の推移の実験値 (プロット) およびシミュレーション結果 (実線). (a) - (d) に示した温度分布は, (e) および (f) に示したプロット A - D と対応する.

## 第一原理計算を用いた抵抗変化機構の予測

フィックおよびドリフト拡散などの方程式を用いて  $I$ - $V$  特性を再現する試みの他に、第一原理計算を用いて抵抗変化機構を予測するアプローチも存在する。図 1.19 にその報告例を示す [113]。図 1.19(a) に示した Pt/単結晶 NiO/Pt 構造に対して酸素欠陥が導入されていない場合と、各 NiO 層に酸素欠陥を導入し、電子を 1 個除去した場合における [001] 方向のバンド図が計算されている (図 1.19(b), (c))。酸素欠陥を導入していない場合にはバンドギャップが確認され、素子は絶縁性を持つのに対し、酸素欠陥の連なりを導入した場合にはフェルミ準位上に状態が確認され、素子は導電性を示す。以上の結果は、導電性パスが酸素欠陥の連なりによって構成されることを意味し、実験結果を支持する。

しかし、第一原理計算においても計算モデルにおいて欠陥を導入する母体として、単結晶の金属酸化物が用いられることが多く [113, 117]、抵抗変化機構の提案時には粒界の影響が考慮されていないことが多い。また、酸素欠陥の生成および断裂による抵抗変化モデルに従うと、欠陥の生成エネルギーおよび拡散エネルギーが重要なパラメータとなり得る。バルク NiO 中における O の生成エネルギーの計算値は 4.42 eV [113] であり、NiO 中における Ni および O の拡散エネルギーの計算値はそれぞれ 2.65 eV および 1.56 eV である [114]。しかし、前述したリセット時における導電性パスの発熱シミュレーションでは、導電性パスの温度は 650 K と予測された [110]。また、実際の  $I$ - $V$  特性から見積もられた導電性パスの温度は 570 K [115]、430 ~ 1400 K [116] との報告もある。これらの値は、理論計算から得られた抵抗変化特性を決定し得るパラメータ (欠陥の生成および拡散エネルギー) と整合しない。それゆえ、理論計算から得られた抵抗変化機構の予測結果も、実際の ReRAM デバイス設計への反映が進んでいるとは言い難い。

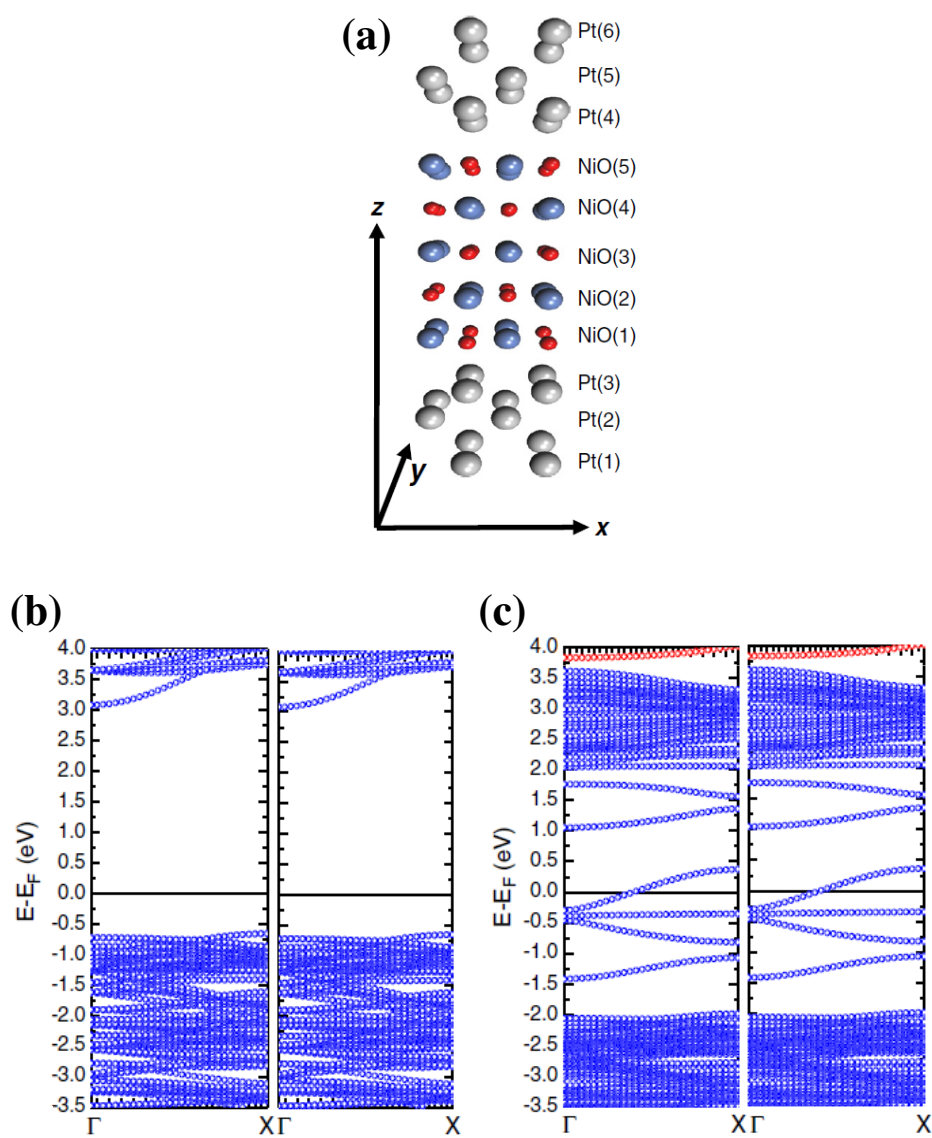


図 1.19: 第一原理計算による導電性パス生成機構の予測 [113]. (a) 計算で用いられた Pt/単結晶 NiO/Pt 構造, (b) 単結晶 NiO に酸素欠陥が導入されていない場合, および (c) 各 NiO 層に酸素欠陥を導入し, 電子を 1 個除去した場合における [001] 方向のバンド図. (b) および (c) の左右のバンド図は, それぞれアップおよびダウンスピンの電子を示す.

## 1.4 本研究の目的と構成

ReRAMの実用化に向けて、これまで実験および理論計算の両観点から、抵抗変化機構の解明および抵抗変化特性を決定するパラメータの特定が試みられてきた。しかし、実験の観点ではパラメータの妥当性が不明である点、理論計算の観点では実験結果との整合性が乏しい点が問題点として存在している。また、実験および理論計算共に、抵抗変化機構には金属酸化物薄膜の粒界が考慮されていないことが多い。そのため、実際の ReRAM デバイス設計への応用が進んでいるとは言い難い。そこで本研究では、これらの問題点を解決するため、実験および理論計算を相補的に用いることで、より実際の素子に近い状況（すなわち、多結晶金属酸化物薄膜）における抵抗変化機構を提案し、実験あるいは理論によって妥当性の検証が可能なパラメータを用いた抵抗変化特性の予測方法を提案する。

まず、第2章において多結晶 NiO 薄膜における抵抗変化箇所を推定する。実際に多結晶 NiO 薄膜を用いた素子を作製し、膜厚、素子サイズおよび上部電極の作成方法を変化させて抵抗変化を引き起こし、抵抗変化の様子とその抵抗値および動作電圧の累積分布を比較することで、実験的な抵抗変化箇所の特定を行う。

次に、第3章にて第一原理計算を用いた微視的な抵抗変化機構を予測する。実際に作成した多結晶薄膜の形状および結晶性評価を基に構築した結晶粒モデルを出発点として、様々な表面の安定性および電子状態の解析を行うことで、原子レベルでの抵抗変化機構を予測する。

その後、第4章で実験および理論計算によって得られた知見を基に、多結晶 NiO 薄膜における抵抗変化モデルを提案する。提案モデルから得られる抵抗状態の変化に要する活性化エネルギーと、従来モデルで考えられる欠陥の生成および拡散エネルギーを、実験的に見積もられる導電性パスの温度と照らし合わせて比較することで、提案モデルの優位性を述べる。

第5章では、提案モデルの一般性を検証するために、金属酸化物（酸化コバルト: CoO, 酸化マグネシウム: MgO）に対して第一原理計算による表面の安定性および電子状態を解析し、NiO の計算結果と比較する。これらの比較から抵抗変化特性を決定するパラメータを提案し、ReRAM の性能向上に向けた素子設計の指針を示す。最後に、第6章で本研究の結論を述べる。

## 参考文献

- [1] M. Hilbert and P. Lopez, *Science* **332**, 60 (2011).
- [2] J. Gantz and D. Reinsel, “ The digital universe in 2020: Big data, bigger digital shadows, and biggest growth in the far east, ” in *Proceedings of the IDC iView: IDC Analyze the Future*, 2012. (2017/1/24)
- [3] Western Digital, <https://www.wdc.com/about-wd/newsroom/press-room/2016-12-06-western-digital-introduces-advanced-devices-to-manage-evolving-data-center-application-demands.html> (2017/1/24)
- [4] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2011 Edition, <http://www.itrs2.net/itrs-reports.html> (2017/1/24)
- [5] K. Kinam, J. H. Choi, J. Choi, and H. Jeong, *Proc. Int. Symp. VLSI Technology*, Kyoto, 2005, p. 88.
- [6] A. Fazio, *MRS Bulletin* **29**, 814 (2004).
- [7] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2013 Edition, <http://www.itrs2.net/itrs-reports.html> (2017/1/24)
- [8] H. Tanaka, M. Kido, K. Yahashi, M. Oomura, R. Katsumata, M. Kito, Y. Fukuzumi, M. Sato, Y. Nagata, Y. Matsuoka, Y. Iwata, H. Aochi, and A. Nitayama, *IEEE VLSI Technology* (2007).
- [9] Samsung village, <http://www.samsungvillage.com/blog/2013/08/06/samsungblog-samsung-starts-mass-producing-industrys-first-3d-vertical-nand-flash/> (2017/1/24)
- [10] Toshiba, [http://www.toshiba.co.jp/about/press/2016\\_\\_07/pr\\_\\_j2701.htm](http://www.toshiba.co.jp/about/press/2016__07/pr__j2701.htm) (2017/1/24)
- [11] Western Digital, <https://www.wdc.com/about-wd/newsroom/press-room/2016-07-26-western-digital-announces-worlds-first-64-layer-3d-nand-technology.html> (2017/1/24)
- [12] ISSCC, [http://isscc.org/doc/2013/2013\\_\\_Trends.pdf](http://isscc.org/doc/2013/2013__Trends.pdf) (2017/1/18)

- [13] S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D. S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J. S. Kim, J. S. Choi, and B. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5655 (2004).
- [14] A. Demolliens, C. Muller, D. Deleruyelle, S. Spiga, E. Cianci, M. Fanciulli, F. Nardi, C. Cagli, and D. Ielmini, 2009 IEEE Int. Memory Workshop DOI:10.1109/IMW.2009.5090606.
- [15] L. Goux, X. P. Wang, Y. Y. Chen, L. Pantisano, N. Jossart, B. Govoreanu, J. A. Kittl, M. Jurczak, L. Altimime, and D. J. Wouters, *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, H244 (2011).
- [16] T. W. Hickmott, *J. Appl. Phys.* **33**, 2669 (1962).
- [17] W. Lu, W. Chen, P. Thapaliya, R. O'. Dell, and R. Jha, MWSCAS 2015.
- [18] H. -H. Huang, W. -C. Shih, and C. -H. Laia, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 193505 (2010).
- [19] E. Miranda, J. Martin-Martinez, E. O 'Connor, G. Hughes, P. Casey, K. Cherkaoui, S. Monaghan, R. Long, D. O 'Connell, and P.K. Hurley, *Microelectronics Reliability* **49**, 1052 (2009).
- [20] C.Yoshida, M.Kurasawa, Y. M. Lee, M. Aoki, and Y. Sugiyama, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 113508 (2008).
- [21] T. W. Hickmott, *J. Vac. Sci. Technol.* **6**(5) 828 (1969).
- [22] D. S. Jeong, B.-K. Cheong, and H. Kohlstedt, *Solid-State Electron.* **63**, 1 (2011).
- [23] C.-Y. Lin, D.-Y. Lee, S.-Y. Wang, C.-C. Lin, and T.-Y. Tseng, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 628 (2008).
- [24] J. G. Simmons, and R. R. Verderber, *Radio Electron Eng.* **34**, 81 (1967).
- [25] X. Yang, B. J. Choi, A. B. K. Chen, and I. W. Chen, *ACS Nano* **7**, 2302 (2013).
- [26] J.-Y. Chen, C.-L. Hsin, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, Y.-T. Huang, S.-J. Lin, W.-W. Wu, and L.-J. Chen, *Nano Lett.* **13**, 3671 (2013).
- [27] F. Argall, *Solid State Electron.* **11**(5) 535 (1968).
- [28] J. P. Strachan, M. D. Pickett, J. J. Yang, S. Aloni, A. L. D. Kilcoyne, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, *Adv. Mater.* **22**, 3573 (2010).



- [29] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nature* **453**, 80 (2008).
- [30] J. J. Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, C. N. Lau, and R. S. Williams, *Nanotechnology* **20**, 215201 (2009).
- [31] S. C. Chae, J. S. Lee, S. Kim, S. B. Lee, S. H. Chang, C. Liu, B. Kahng, H. Shin, D.-W. Kim, C. U. Jung, S. Seo, M.-J. Lee, and T. W. Noh, *Adv. Mater.* **20**, 1154 (2008).
- [32] J. H. Yoon, J. H. Han, J. S. Jung, W. Jeon, G. H. Kim, S. J. Song, J. Y. Seok, K. J. Yoon, M. H. Lee, and C. S. Hwang, *Adv. Mater.* **25**, 1987 (2013).
- [33] C. Yoshida, K. Tsunoda, H. Noshiro, and Y. Sugiyama, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 223510 (2007).
- [34] D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, *Electrochem. Solid State Lett.* **10**, G51 (2007).
- [35] H. Schroeder and D. S. Jeong, *Microelectron. Eng.* **84**, 1982 (2007).
- [36] K. J. Yoon, M. H. Lee, G. H. Kim, S. J. Song, J. Y. Seok, S. Han, J. H. Yoon, K. M. Kim, and C. S. Hwang, *Nanotechnology* **23**, 185202 (2012).
- [37] S. C. Chae, J. S. Lee, W. S. Choi, S. B. Lee, S. H. Chang, H. Shin, B. Kahng, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 093508 (2009).
- [38] K. M. Kim, B. J. Choi, Y. C. Shin, S. Choi, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 012907 (2007).
- [39] D. B. Strukov, F. Alibart, and R. S. Williams, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **107**, 509 (2012).
- [40] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 148 (2010).
- [41] B. J. Choi, S. Choi, K. M. Kim, Y. C. Shin, C. S. Hwang, S.-Y. Hwang, S.-S. Cho, S. Park, and S.-K. Hong, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 012906 (2006).
- [42] B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke, *J. Appl. Phys.* **98**, 033715 (2005).
- [43] S. H. Chang, S. B. Lee, D. Y. Jeon, S. J. Park, G. T. Kim, S. M. Yang, S. C. Chae, H. K. Yoo, B. S. Kang, M.-J. Lee, and T. W. Noh, *Adv. Mater.* **23**, 4063 (2011).

- [44] C. Nauenheim, C. Kuegeler, A. Ruediger, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 122902 (2010).
- [45] G. H. Kim, J. H. Lee, Y. Ahn, W. Jeon, S. J. Song, J. Y. Seok, J. H. Yoon, K. J. Yoon, T. J. Park, and C. S. Hwang, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1440 (2013).
- [46] S.-C. Chen, T.-C. Chang, S.-Y. Chen, C.-W. Chen, S.-C. Chen, S. M. Sze, M.-J. Tsai, M.-J. Kao, and F.-S. Y. Huang, *Solid-State Electron.* **62**, 40 (2011).
- [47] S. Zhang, S. Long, W. Guan, Q. Liu, Q. Wang, and M. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 055112 (2009).
- [48] I. H. Inoue, S. Yasuda, H. Akinaga, and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **77**, 035105 (2008).
- [49] S. B. Lee, S. C. Chae, S. H. Chang, C. Liu, C. U. Jung, S. Seo, and D. W. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **51**, S96 (2007).
- [50] H. Shima, F. Takano, Y. Tamai, H. Akinaga, and I. H. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **46**, L57 (2007).
- [51] G.-S. Park, X.-S. Li, D.-C. Kim, R.-J. Jung, M.-J. Lee, and S. Seo, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 222103 (2007).
- [52] S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, S. K. Choi, D. S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. S. Byun, I. R. Hwang, S. H. Kim, and B. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 093509 (2005).
- [53] S.-E. Ahn, M.-J. Lee, Y. Park, B. S. Kang, C. B. Lee, K. H. Kim, S. Seo, D.-S. Suh, D.-C. Kim, J. Hur, W. Xianyu, G. Stefanovich, H. A. Yin, I.-K. Yoo, A.-H. Lee, J.-B. Park, I.-G. Baek, and B. H. Park, *Adv. Mater.* **20**, 924 (2008).
- [54] R. Jung, M.-J. Lee, S. Seo, D. C. Kim, G.-S. Park, K. Kim, S. Ahn, Y. Park, I.-K. Yoo, J.-S. Kim, and B. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022112 (2007).
- [55] D. C. Kim, M. J. Lee, S. E. Ahn, S. Seo, J. C. Park, I. K. Yoo, I. G. Baek, H. J. Kim, E. K. Yim, J. E. Lee, S. O. Park, H. S. Kim, U. I. Chung, J. T. Moon, and B. I. Ryu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232106 (2006).
- [56] S. B. Lee, S. C. Chae, S. H. Chang, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 173504 (2009).
- [57] C. Cagli, D. Lelmini, F. Nardi, and A. L. Lacaita, *IEEE Int. Electron Devices Meet., Tech. Dig.* **2008**, 301.

- [58] S. H. Chang, S. C. Chae, S. B. Lee, C. Liu, T. W. Noh, J. S. Lee, B. Kahng, J. H. Jang, M. Y. Kim, D. W. Kim, and C. U. Jung, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 183507 (2008).
- [59] L. He, Z.-M. Liao, H.-C. Wu, X.-X. Tian, D.-S. Xu, G. L. W. Cross, G. S. Duesberg, I. V. Shvets, and D.-P. Yu, *Nano Lett.* **11**, 4601 (2011).
- [60] H. Y. Peng, Y. F. Li, W. N. Lin, Y. Z. Wang, X. Y. Gao, and T. Wu, *Sci. Rep.* **2**, 442 (2012).
- [61] L. Goux, J. G. Lisoni, M. Jurczak, D. J. Wouters, L. Courtade, and C. Muller, *J. Appl. Phys.* **107**, 024512 (2010).
- [62] M. Bocquet, D. Deleruyelle, C. Muller, and J.-M. Portal, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 263507 (2011).
- [63] C. Cagli, F. Nardi, B. Harteneck, Z. Tan, Y. Zhang, and D. Ielmini, *Small* **7**, 2899 (2011).
- [64] K. Jung, H. Seo, Y. Kim, H. Im, J. Hong, J.-W. Park, and J.-K. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052104 (2007).
- [65] K. M. Kim, B. J. Choi, S. J. Song, G. H. Kim, and C. S. Hwang, *J. Electrochem. Soc.* **156**, G213 (2009).
- [66] M. G. Kim, S. M. Kim, E. J. Choi, S. E. Moon, J. Park, H. C. Kim, B. H. Park, M. J. Lee, S. Seo, D. H. Seo, S. E. Ahn, and I. K. Yoo, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **44**, L1301 (2005).
- [67] K. Kinoshita, T. Tamura, M. Aoki, Y. Sugiyama, and H. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 103509 (2006).
- [68] K. Kinoshita, K. Tsunoda, Y. Sato, H. Noshiro, S. Yagaki, M. Aoki, and Y. Sugiyama, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 033506 (2008).
- [69] S. B. Lee, S. C. Chae, S. H. Chang, J. S. Lee, S. Seo, B. Kahng, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 212105 (2008).
- [70] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, and A. L. Lacaita, *IEEE Trans. Electron Devices* **56**, 193 (2009).
- [71] J. Y. Son and Y. H. Shin, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 222106 (2008).
- [72] J.-B. Yun, S. Kim, S. Seo, M.-J. Lee, D.-C. Kim, S.-E. Ahn, Y. Park, J. Kim, and H. Shin, *Phys. Status Solidi RRL* **1**, 280 (2007).
- [73] D. Choi and C. S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 193507 (2014).

- [74] X.-C. Yuan, J.-L. Tang, H.-Z. Zeng, and X.-H. Wei, *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 268 (2014).
- [75] J. F. Gibbons, and W. E. Beadle, *Solid State Electron.* **7**, 785 (1964).
- [76] K. Fujiwara, T. Nemoto, M. J. Rozenberg, Y. Nakamura, and H. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **47**, 6266 (2008).
- [77] C.-Y. Liu and J.-M. Hsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 084202 (2010).
- [78] T. Yajima, K. Fujiwara, A. Nakao, T. Kobayashi, T. Tanaka, K. Sunouchi, Y. Suzuki, M. Takeda, K. Kojima, Y. Nakamura, K. Taniguchi, and H. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 060215 (2010).
- [79] W.-Y. Chang, Y.-C. Lai, T.-B. Wu, S.-F. Wang, F. Chen, and M.-J. Tsai, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 022110 (2008).
- [80] J.-Y. Chen, C.-L. Hsin, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, Y.-T. Huang, S.-J. Lin, W.-W. Wu, and L.-J. Chen, *Nano Lett.* **13**, 3671 (2013).
- [81] D. Xu, Y. Xiong, M. Tang, and B. Zeng, *J. Alloys Compd.* **584**, 269 (2014).
- [82] Q. Xu, Z. Wen, and D. Wu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 335104 (2011).
- [83] S. Lee, H. Kim, D.-J. Yun, S.-W. Rhee, and K. Yong, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 262113 (2009).
- [84] D. L. Xu, Y. Xiong, M. H. Tang, B. W. Zeng, and Y. G. Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 183501 (2014).
- [85] H. Sim, D. Choi, D. Lee, S. Seo, M. J. Lee, I. K. Yoo, and H. Hwang, *IEEE Electron Device Lett.* **26**, 292 (2005).
- [86] W. R. Hiatt and T. W. Hckmott, *Appl. Phys. Lett.* **6**, 106 (1965)
- [87] D. Ielmini, F. Nardi, and S. Balatti, *IEEE Trans. Electron Devices* **59**, 2049 (2012).
- [88] S. Yu, X. Guan, and H. S. P. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 063507 (2011).
- [89] S. Yu, R. Jeyasingh, Y. Wu, and H. S. P. Wong, *IEEE Int. Electron Devices Meet. (IEDM)* **2011**, 12.1.1.
- [90] P.-S. Chen, Y.-S. Chen, K.-H. Tsai, and H.-Y. Lee, *Microelectron. Eng.* **112**, 157 (2013).
- [91] X. A. Tran, W. Zhu, W. J. Liu, Y. C. Yeo, B. Y. Nguyen, and H. Y. Yu, *IEEE Trans. Electron Devices* **60**, 391 (2013).

- [92] K. L. Chopra. *J. Appl. Phys.*, **36**, 184 (1965).
- [93] F. Miao, J. P. Strachan, J. J. Yang, M.-X. Zhang, I. Goldfarb, A. C. Torrezan, P. Eschbach, R. D. Kelley, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, *Adv. Mater.* **23**, 5633 (2011).
- [94] F. Miao, W. Yi, I. Goldfarb, J. J. Yang, M.-X. Zhang, M. D. Pickett, J. P. Strachan, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, *ACS Nano* **6**, 2312 (2012).
- [95] T. Liu, M. Verma, Y. Kang, and M. K. Orlowski, *ECS Solid State Lett.* **1**, Q11 (2012).
- [96] H. K. Yoo, S. B. Lee, J. S. Lee, S. H. Chang, M. J. Yoon, Y. S. Kim, B. S. Kang, M. J. Lee, C. J. Kim, B. Kahng, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 183507 (2011).
- [97] S. Kim, K. P. Biju, M. Jo, S. Jung, J. Park, J. Lee, W. Lee, J. Shin, S. Park, and H. Hwang, *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 671 (2011).
- [98] D. S. Shang, L. Shi, J. R. Sun, B. G. Shen, F. Zhuge, R. W. Li, and Y. G. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 072103 (2010).
- [99] D.-S. Shang, L. Shi, J.-R. Sun, and B.-G. Shen, *Nanotechnology* **22**, 254008 (2011).
- [100] W.-T. Wu, J.-J. Wu, and J.-S. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 2616 (2011).
- [101] D.-S. Shang, L. Shi, J.-R. Sun, and B.-G. Shen, *Nanotechnology* **22**, 254008 (2011).
- [102] H. Ohno, T. Endoh, T. Hanyu, N. Kasai, and S. Ikeda, 2010 Int. Electron Devices Meet. (2010) p 9.4.1
- [103] K. Kinoshita, T. Tamura, M. Aoki, Y. Sugiyama, and H. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L991 (2006).
- [104] J. -B. Yun, S. Kim, S. Seo, M. -J. Lee, D. -C. Kim, S. -E. Ahn, Y. Park, J. Kim, and H. Shin, *Phys. stat. sol.(RRL)* **1**, 280 (2007)
- [105] I. G. Baek, M. S. Lee, S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, D.-S. Suh, J. C. Park, S. O. Park, H. S. Kim, I. K. Yoo, U-In Chung, and J. T. Moon, *Tech. Dig. -Int. Electron Devices Meet.* **587** (2004).
- [106] I. G. Baek, H. -J. Kim, E. K. Yim, J. E. Lee, S. O. Park, H. S. Kim, U. -I. Chung, J. T. Moon, and B. I. Ryu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 202102, (2006).

- [107] K. Kinoshita, T. Tamura, H. Aso, H. Noshiro, C. Yoshida, M. Aoki, Y. Sugiyama, and H. Tanaka, Proceedings of IEEE Nonvolatile Memory Workshop, 2006 (unpublished), pp. 84-85.
- [108] D. -H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X. -S. Li, G. -S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, Nature Nanotechnology **5**, 148 (2010).
- [109] D. B. Strukov, F. Alibart, and R. S. Williams, Appl. Phys. A **107**, 509 (2012).
- [110] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, and A. L. Lacaita, IEEE Trans. Electron Devices **56**, 193 (2009).
- [111] B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke, J. Appl. Phys. **98**, 033715 (2005)
- [112] S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D. -S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J. -S. Kim, J. S. Choi, and B. H. Park, Appl. Phys. Lett. **85**, 5655 (2004).
- [113] A. Sarhan, H. Nakanishi, W. A. Dino, H. Kishi, and H. Kasai, Surface Science **606**, 239 (2012).
- [114] J. Yu, M. Rosso, and S. M. Bruemmer, J. Phys. Chem. C **116**, 1948 (2012).
- [115] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, A. L. Lacaita, S. Spiga, C. Wiemer, M. Perego, and M. Fanciulli, IEDM Tech. Dig. 2007, 775.
- [116] T. Moriyama, R. Koishi, K. Kimura, S. Kishida, and K. Kinoshita, Adv. Sci. Technol. **95**, 84 (2014).
- [117] H. D. Lee, B. Magyari-Kope, and Y. Nishi, Phys. Rev. B **81**, 193202 (2010).

## 第2章 多結晶NiO薄膜を用いた抵抗変化箇所の推定

本章では、実際に作製された ReRAM の抵抗変化特性から抵抗変化箇所を推定する。本研究ではこれまでに抵抗変化特性が最も多く報告されている材料の一つである酸化ニッケル (NiO) をメモリ層として用いた。まず、NiO を用いた ReRAM 素子の作製方法を述べる。その後、作製した ReRAM 素子の形状像・結晶性を評価した後、抵抗変化特性を測定し、抵抗変化箇所を推定する。

### 2.1 素子作製

#### 2.1.1 使用するスパッタリング装置

サンプルの作製には、スパッタリング法を用いた。図 2.1 および図 2.2 に、実験に用いた DC および RF マグネトロンスパッタリング装置の真空排気システムをそれぞれ示す。

DC マグネトロンスパッタリング装置は対向式ターゲットとなっており、カーボンコンジットヒーターを用いて高温成膜が可能である。また、サンプルステージの直径が十分に大きく回転機構を持つため、一度に多数のサンプルを同時成膜可能である。ただし、成膜毎にチャンバーを大気開放する必要があるため、ロータリーポンプ (RP) およびクライオポンプ (CP) を用いた真空排気に 3~4 時間を要する。

RF マグネトロンスパッタリング装置は非対向式ターゲットとなっており、Pt ヒーターを用いて高温成膜が可能である。また、2つのチャンバー (メインチャンバー、サブチャンバー) を持っており、メインチャンバーは常にターボ分子ポンプ (TMPM) を用いて真空排気されている。そのため、真空排気はサブチャンバーのみで済むため、真空排気は 20~30 分で完了する。ただし、サンプルホルダーの直径が  $28 \times 28 \text{ mm}^2$  であるため、1枚のサンプルの大きさはホルダー直径によって制限される。

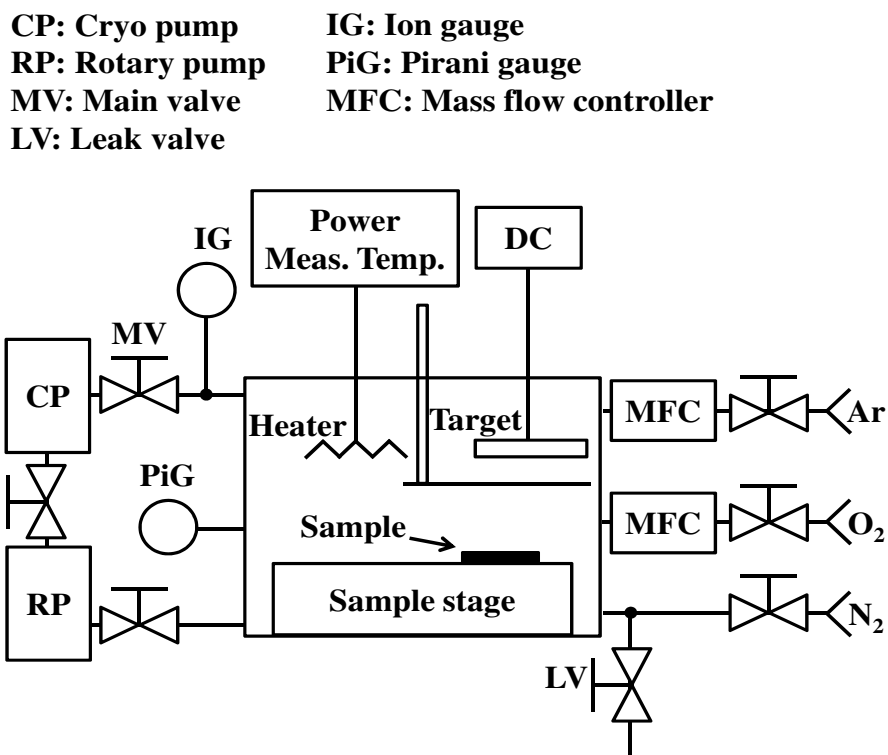


図 2.1: 実験に用いた真空排気系統: DC マグネトロンスパッタリング装置



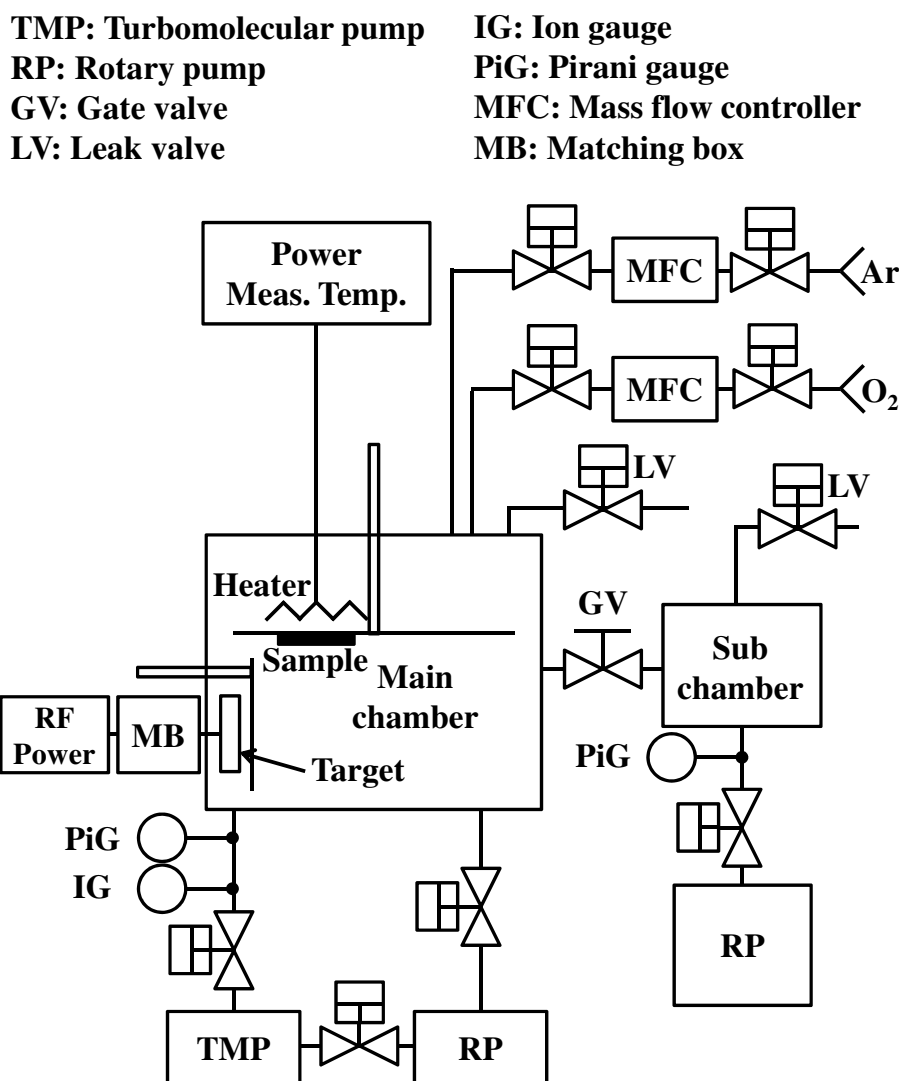


図 2.2: 実験に用いた真空排気系統: RF マグネトロンスパッタリング装置

### 2.1.2 NiO メモリ層/Pt 下部電極 構造の作製

図2.3に本研究で用いる ReRAM の製作工程を示す. Ti(20nm)/SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si(625 μm) 基板の上に Pt(100 nm)/NiO/Pt(100 nm) の ReRAM 構造を作製した. 各層は DC および RF マグネトロンスパッタリングを使い分けることで成膜した.

#### Ti 密着層の成膜

基板には Advantech 社の 6 インチ熱酸化膜付き Si ウエハーを用いた. 表 2.1 にその仕様を示す. SiO<sub>2</sub>/Si ウエハーを 28 × 28 mm<sup>2</sup> に割って基板として使用した. まず, Pt 下部電極の密着性向上のために, 基板の上に Ti 密着層を 20 nm 堆積させた. 表 2.2 に Ti 密着層の成膜条件を示す. クライオポンプを用いて 7.00 × 10<sup>-4</sup> Pa 程度の真空を得た後に, 6.60 × 10<sup>-1</sup> Pa の Ar 雰囲気中にて 6 inch Ti(純度 99.99 %) ターゲットを用いて DC マグネトロンスパッタリング法で堆積させた. このとき, 基板温度, DC 出力はそれぞれ室温 (RT), 0.80 kW に設定した.

#### Pt 下部電極の成膜

Ti 密着層を堆積させた後, Pt 下部電極 (Bottom Electrode: BEL) を RF スパッタリング法を用いて 100 nm 堆積させた. 表 2.3 に Pt BEL の成膜条件を示す. ターボ分子ポンプ (TMP) を用いて 4.00 × 10<sup>-4</sup> Pa 程度の真空を得た後に, 1.0 Pa の Ar 雰囲気中にて 2 inch Pt(純度 99.99 %) ターゲットを用いて RF マグネトロンスパッタリング法で堆積させた. このとき, 基板温度, RF 電力はそれぞれ RT, 300 W に設定した. 成膜中はマッチングボックスを用いてインピーダンス整合を取り, 反射電力は 3.0 W 以下に抑制した.

#### NiO メモリ層の成膜

メモリ層である NiO の堆積には DC 反応性マグネトロンスパッタリング法を用いた. 表 2.4 に NiO の成膜条件を記す. クライオポンプを用いて 7.00 × 10<sup>-4</sup> Pa 程度の真空を得た後に, カーボンコンポジットヒーターを 570 °C まで加熱した. このとき, 温度校正の結果から, 基板温度が 380 °C になることを確認している. 基板温度を十分飽和させるために, カーボンコンポジットヒーターが 570 °C に達した後, 1 時間放置した. ヒーター加熱後のベース真空度は 4.00 × 10<sup>-3</sup> Pa 程度であった.

マスフロー流量およびスパッタリング装置のメインバルブ位置を調整することで, Ar, O<sub>2</sub> 混合雰囲気 (Ar : O<sub>2</sub> = 4.40 × 10<sup>-1</sup> Pa : 0.60 × 10<sup>-1</sup> Pa) を作り, 6 inch Ni(純度 99.99 %) ターゲットを用いて DC 反応性マグネトロンスパッタリング法により NiO 薄膜を堆積させた. このとき, DC 出力は 1.00 kW に設定し, 成膜時間を調整することで, NiO の膜厚  $d$  を 30 あるいは 90 nm に制御した.

Pt 上部電極の作成にはスパッタリング法とソフトプローブコンタクトの 2 種類の方法を用いた.

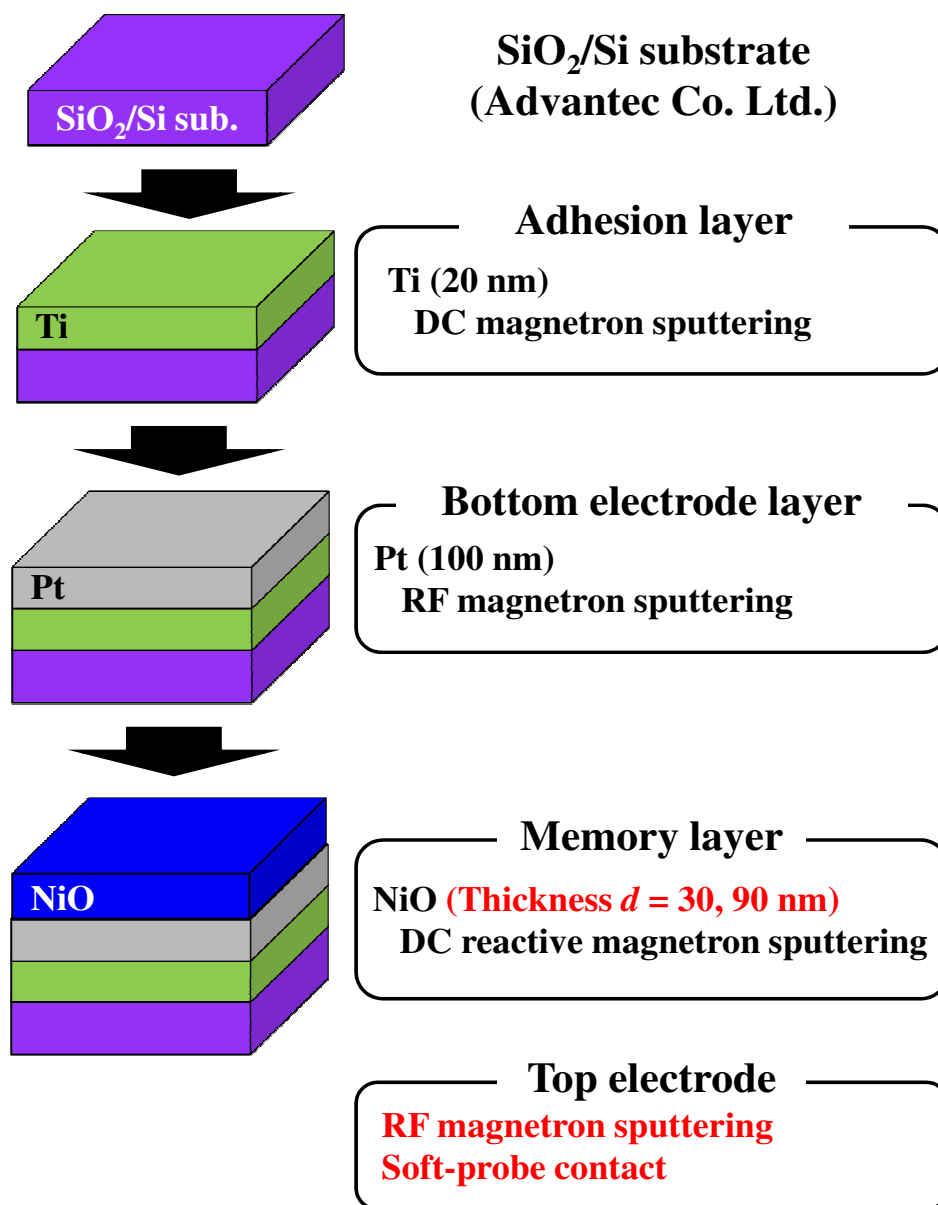


図 2.3: ReRAM の製作工程

表 2.1: 基板として用いる熱酸化膜付き Si ウエハー (Advantech 社) の仕様

成長方法	チョクラルスキー法 (Czochralski (Cz) 法)
結晶方位	$\langle 100 \rangle \pm 2^\circ$
導電型	p 型
直径	$150 \pm 1.0$ mm
厚み	$625 \pm 50$ $\mu$ m
抵抗値	0.1 ~ 100 $\Omega$ cm
OF <sup>1</sup>	$47.5 \pm 2.5$ mm
パーティクル	0.2 $\mu$ m 30 個
熱酸化膜厚さ	100 nm $\pm$ 10 %
備考	片面ミラー

<sup>1</sup>オリエンテーションフラット (Orientation flat) の略. オリフラとも呼ばれる. ウエハーの結晶軸の方向を示すために, ウエハーに導入される直線の切れ込みのこと.

表 2.2: Ti 密着層 成膜条件

ターゲット	Ti (6 inch, 99.99 %)
ベース真空度 [Pa]	$\sim 7.00 \times 10^{-4}$
基板温度 [ ]	RT
DC 出力 [kW]	0.80
成膜圧力 (Ar:O <sub>2</sub> ) [Pa]	$6.60 \times 10^{-1} : 0$
サンプルステージ回転速度 [rpm]	15.6

表 2.3: Pt 下部電極 成膜条件

ターゲット	Pt (2 inch, 99.99 %)
ベース真空度 [Pa]	$\sim 4.00 \times 10^{-4}$
基板温度 [ ]	RT
RF 電力 [W]	300
成膜圧力 (Ar:O <sub>2</sub> ) [Pa]	1.0 : 0
サンプルホルダー回転速度 [rpm]	1.00

表 2.4: NiO メモリ層 成膜条件

ターゲット	Ni (6 inch, 99.99 %)
ベース真空度 [Pa]	$\sim 7.00 \times 10^{-4}$
ベース真空度 (ヒーター加熱後) [Pa]	$\sim 4.00 \times 10^{-3}$
基板温度 (ヒーター温度) [ ]	380 (570)
DC 出力 [kW]	1.00
成膜圧力 (Ar:O <sub>2</sub> ) [Pa]	$4.40 \times 10^{-1} : 0.60 \times 10^{-1}$
サンプルステージ回転速度 [rpm]	15.6

### 2.1.3 スパッタリング堆積電極 (D-EL) 素子の作製

スパッタリング法による Pt 上部電極 (Top electrode: TEL) の作製には, メタルマスク (TM-3, 材質: Ni, 板厚: 30  $\mu\text{m}$ ) を用いた. 図 2.4 に使用したメタルマスク TM-3 の図面を示す. メタルマスクには 6 種類の穴 ( $\phi 40, 60, 80, 100, 150, 200 \mu\text{m}$ ) が 58 セット空いており, その周囲を囲うように  $\phi 2 \text{ mm}$  の穴が空いている. 基板上にメタルマスクを貼り付け,  $\phi 2 \text{ mm}$  の穴にダイヤモンドペンで傷を付けた後に Pt を 100 nm スパッタすることで Pt TEL を形成した. Pt TEL の堆積条件は BEL 作製時と同一条件にした (表 2.3). 図 2.5 に作製した素子の断面模式図を示す.  $\phi 2 \text{ mm}$  の穴に堆積された Pt は, Pt 下部電極と導通する. そのため, 6 種類の穴を TEL (電極直径  $D$ ),  $\phi 2 \text{ mm}$  の穴を BEL として利用することで, Pt/NiO/Pt 構造の ReRAM 素子を得る. 以降, スパッタリング法を用いて Pt TEL を作製した素子を, スパッタリング堆積電極 (Deposited-EL: D-EL) 素子と呼ぶ.

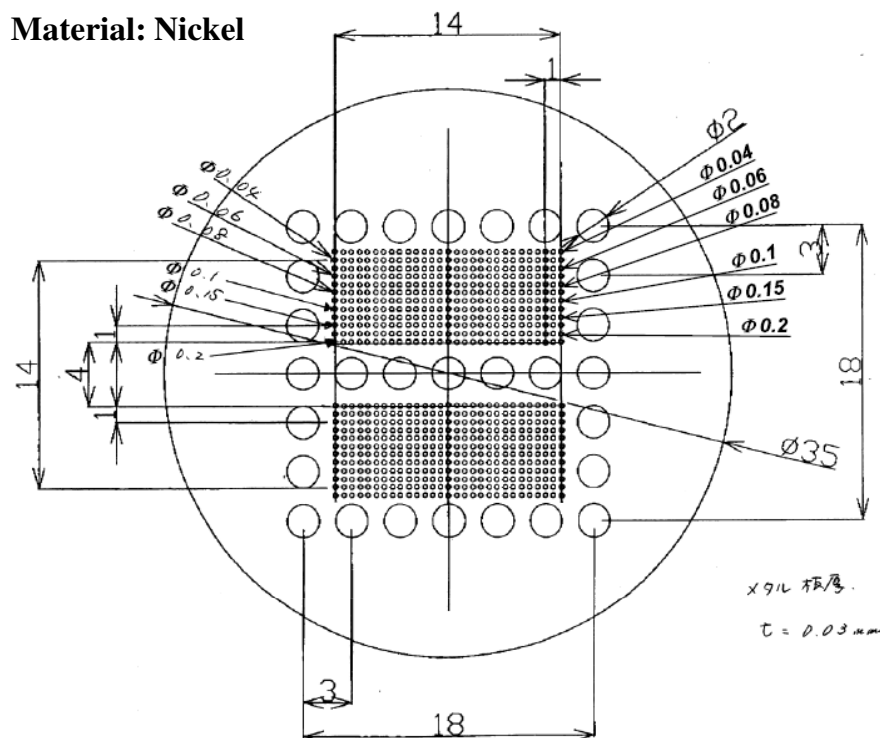


図 2.4: メタルマスク (TM-3) の図面

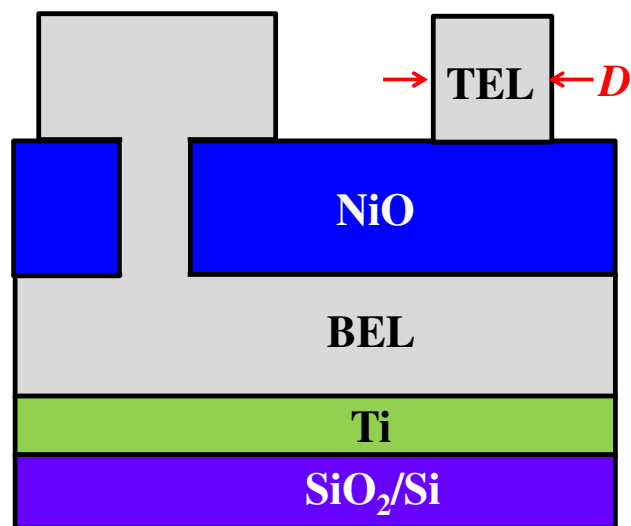


図 2.5: スパッタリング堆積電極 (D-EL) 素子の断面模式図

### 2.1.4 ソフトプローブコンタクト電極 (C-EL) 素子の作製

D-EL 素子の他に、ソフトプローブを用いた素子も作製した。図 2.6 にソフトプローブの概略図を示す。ソフトプローブは W ワイヤの先端に Pt 球が接続された構造を持つ [1]。Pt 球はレジスト膜でコーティングされており、フォトリソグラフィによって  $\phi 100 \mu\text{m}$  の領域が露光されている。W ワイヤのバネ性を利用して露光された領域をサンプル表面にコンタクトさせることで、サンプルに物理的および化学的なダメージを与えることなく電気的接触を得ることができる。このソフトプローブを NiO 表面にコンタクトさせることにより、コンタクト領域に Pt/NiO/Pt 構造の素子を形成した。素子の電極直径  $D$  は、露光領域である  $100 \mu\text{m}$  とした。以降、この素子をソフトプローブコンタクト電極 (Contacted EL: C-EL) 素子と呼ぶ。

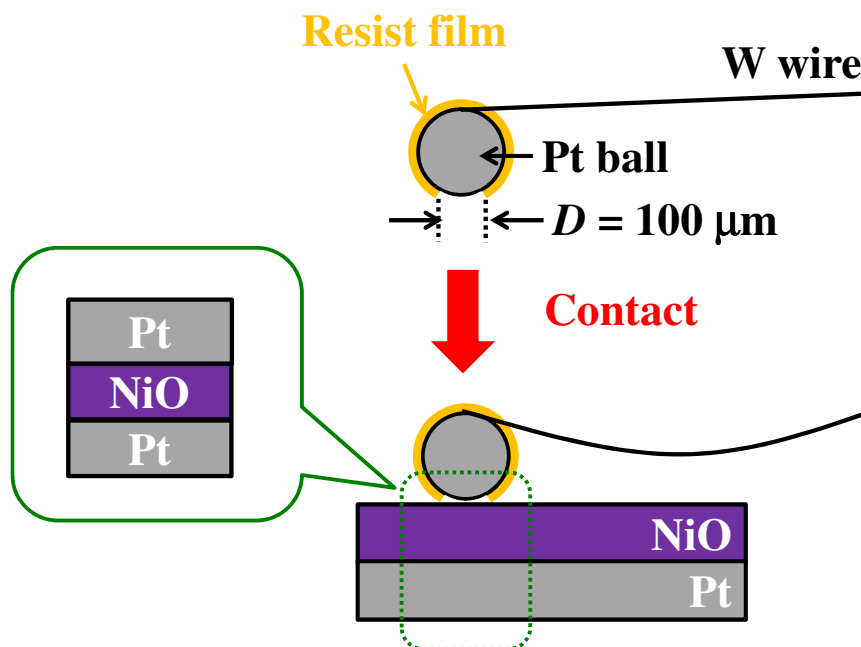


図 2.6: ソフトプローブの概略図



## 2.2 実験方法

### 2.2.1 形状評価

作製した素子の形状評価には、電界放出型走査電子線顕微鏡 (FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope) を用いた。本研究で使用した FE-SEM 装置の仕様を表 2.5 に示す。作製した試料の表面および断面形状を観察した。

表 2.5: 本研究で用いた FE-SEM の仕様

型番	HITACH, S-4800
加速電圧	0.5 ~ 30.0 kV
分解能	1.0 nm(15 kV), 2.0 nm(1.0 kV)
倍率	× 30 ~ 800k

### 2.2.2 結晶性評価

作製した素子の結晶性評価には、X 線回折 (XRD: X-ray Diffraction) を用いた。本研究で用いた XRD 装置の仕様を表 2.6 に示す。2 $\theta$ - $\theta$  スキャン方式で走査することで、サンプルの結晶構造解析を行った。このとき、管電圧および管電流はそれぞれ 50 kV, 300 mA に設定され、 $\theta$  は 10 °から 90 °まで変えられた。

表 2.6: 本研究で用いた XRD の仕様

型番	RIGAKU, RINT-TTR III
X 線源	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 0.15418$ nm)
定格管電圧	60.0 kV
定格管電流	300 mA

### 2.2.3 抵抗変化特性の評価

抵抗変化特性の評価には、半導体 DC パラメトリック測定メインフレーム (Agilent E5270B) を用いた。E5270B は 8 スロットのモジュールを組み込むことができ、任意のシステムを構築することが出来る。本研究では中電力ソース/モニタ・ユニット (Middle power source monitor unit: MPSMU) である E5281B を 2 スロット用いた。表 2.7 に本研究で用いた MPSMU の仕様を示す。

図 2.7(a) および (b) に D-EL 素子における電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性の測定回路および等価回路図をそれぞれ示す。各 MPSMU から同軸ケーブルを介して同軸プローブ (Micronics Japan Co. Ltd.) に接続し、同軸プローブを素子の D-EL にコンタクトさせた。表 2.8 に本研究で用いた同軸プローブの仕様を示す。スロット 1, 2 の MPSMU をそれぞれ電圧掃印モードおよびグラウンドに設定することで、図 2.7(b) に示す回路を得た。また、C-EL 素子の測定時には、スロット 1 側に接続されている同軸プローブの先端に C-EL を取り付け、NiO 表面において D-EL が堆積されていない領域に C-EL をコンタクトさせた。C-EL の露光領域が正常に NiO 表面にコンタクトされているか確認するため、マニピュレータを用いて C-EL を  $125\ \mu\text{m}$  ずつ下降させながら抵抗値を測定した。また、C-EL の押し付け強さを一定にするため、正常にコンタクトされたことを確認した後のマニピュレータの下降量は  $250\ \mu\text{m}$  に統一した。

図 2.8 に MPSMU から素子に印加される電圧波形の概形を示す。0 V から電圧ステップ幅  $V_{step}$  で任意電圧  $V$  まで往復掃引することで、素子の  $I$ - $V$  特性を測定した。また、 $I$ - $V$  特性の測定には、Agilent VEE Pro Ver. 9.2.13522.0 (Mar 22, 2010) により作成したプログラムを用いた。 $V_{step}$  は、 $V \leq 10\ \text{V}$ ,  $V > 10\ \text{V}$  のとき、それぞれ 10 mV, 20 mV に設定した。

表 2.7: 中電力ソース/モニタ・ユニット (MPSMU) の仕様

型番	Agilent, E5281B
動作範囲 (電圧)	-100 V ~ 100 V
動作範囲 (電流)	-100 mA ~ 100 mA
測定分解能 (電圧)	20 $\mu$ V (電圧レンジ $\pm$ 20 V 時)
測定分解能 (電流)	100 nA (電流レンジ $\pm$ 100 mA 時)

表 2.8: 本研究で用いた同軸プローブの仕様

型番	Micronics Japan Co. Ltd., HFP-120A-201
先端直径	25 $\mu$ m
電流	100 mA
電圧	100 V
インピーダンス	50 $\pm$ 50 $\Omega$
高周波特性	短形波 200 MHz

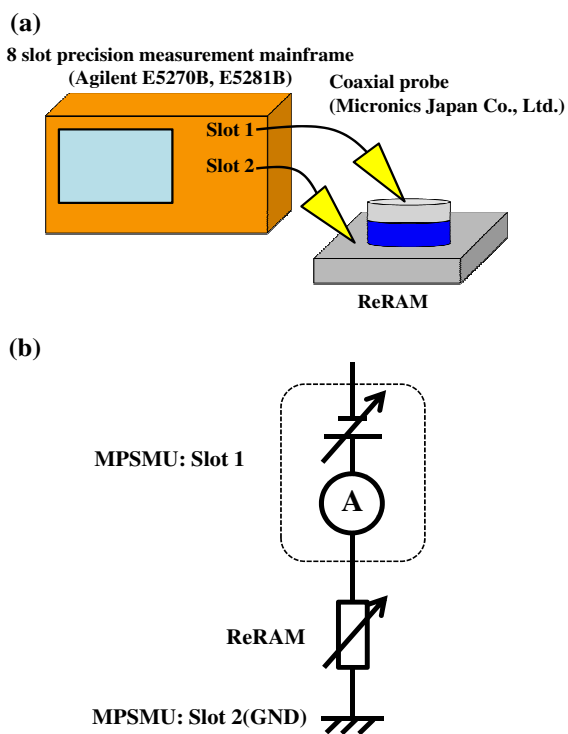


図 2.7: D-EL 素子における (a) 電流-電圧 ( $I-V$ ) 特性の測定回路および (b) 等価回路図

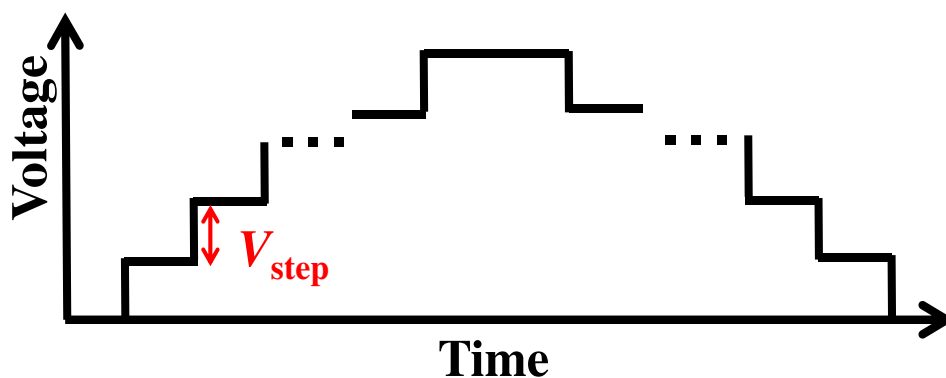


図 2.8: 印加電圧波形の概形

## 2.3 実験結果および考察

### 2.3.1 NiO 多結晶薄膜の形状および結晶性

#### FE-SEM 観察像

図 2.9(a), (b) および図 2.10(a), (b) に NiO( $d = 30$  nm)/Pt, NiO( $d = 90$  nm)/Pt 構造における断面および表面 FE-SEM 像をそれぞれ示す。断面像より, NiO 薄膜は柱状結晶から成る多結晶薄膜であることが分かる。また, 表面像から多結晶 NiO の平均結晶粒径は  $d = 30$  および  $90$  nm のとき, それぞれ  $28, 44$  nm であり, 柱状構造の先端には三角錐状の構造が観察された。

#### XRD 回折パターン

図 2.11 に  $2\theta$  を  $10^\circ$  から  $90^\circ$  まで  $0.02^\circ$  刻みに変化させて測定した NiO (膜厚  $d$ )/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 構造における XRD パターンを示す。比較として NaCl 構造<sup>2</sup>の NiO(格子定数  $a = 4.1684$  ) および Pt(格子定数  $a = 3.9110$  ) のリファレンスピーク [2, 3] も合わせて示す。測定した XRD パターンのうち  $2\theta = 39.76, 46.48, 67.72, 81.42, 85.86^\circ$  に観察されたピークに着目すると, ピーク強度は  $d$  に依らず一定であり, Pt のリファレンスピークと一致することが分かる。また,  $2\theta = 37.28, 43.30^\circ$  に観察されたピークは, それぞれの NiO(111) および NiO(200) に起因するピークと一致した。

NiO(111) および NiO(200) に起因するピークの強度を比較するために,  $2\theta$  を  $30^\circ$  から  $60^\circ$  まで  $0.01^\circ$  刻みに変化させて測定した NiO/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 構造における XRD パターンを図 2.12 に示す。破線は図 2.11 に示した NiO および Pt のリファレンスピークを示す。NiO(111) および NiO(200) に起因する回折ピークは,  $d$  に依存して増加することが分かる。以上の結果から, 作製した薄膜は NiO/Pt 構造を形成しており, NiO 薄膜は (200) および (111) が優先的に配向していることが示された。

### 2.3.2 結晶粒モデルの構築

多結晶 NiO 薄膜における抵抗変化箇所および動作機構に関する議論のために, これまでの NiO/Pt 構造の形状および結晶性評価を基に, 図 2.13 に示す NiO の結晶粒モデルを構築した。作製された NiO 薄膜は, 表面が三角形の構造を示す多数の柱状の結晶粒から成ることから<sup>3</sup>, 結晶粒が三角柱に三角錐が乗った構造から成り, それらが Pt 下部電極上に多数配置されている。また, この結晶粒は (111) に優先配向している。この結晶粒モデルに従い, 次節から導電性パスの生成箇所を議論する。ま

<sup>2</sup>塩化ナトリウム (NaCl) 構造はブラベー格子の一種である面心立方格子 (face-centered cubic: fcc) に属する。

<sup>3</sup>図 2.13 に示す SEM 表面および断面像は, 本研究で用いた  $d = 30, 90$  nm の NiO 薄膜とは異なり, NiO(111) が特に優先配向している NiO 薄膜である。

た, 後述する第一原理計算を用いた微視的な抵抗変化機構の検討時にも同モデルを用いる.

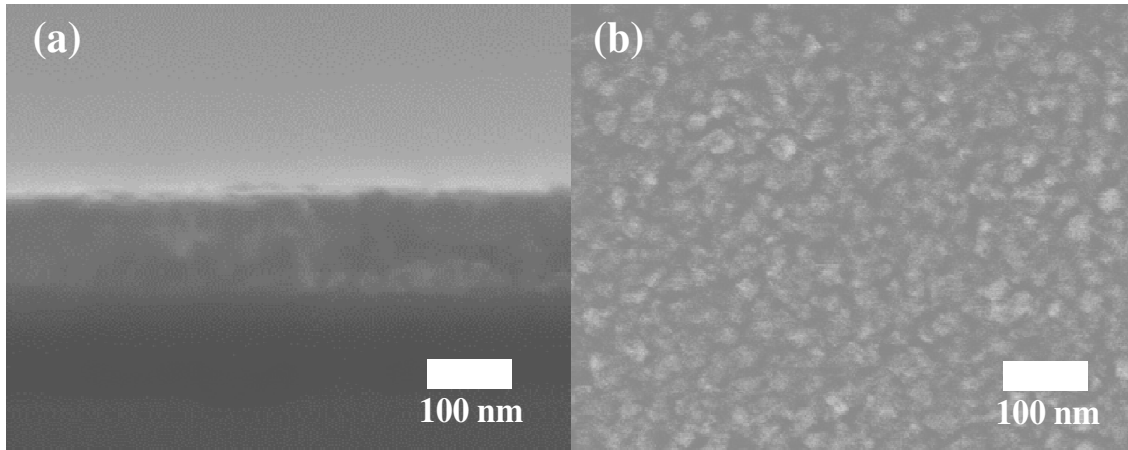


図 2.9: NiO( $d = 30$  nm)/Pt 構造の (a) 断面, (b) 表面 FE-SEM 像

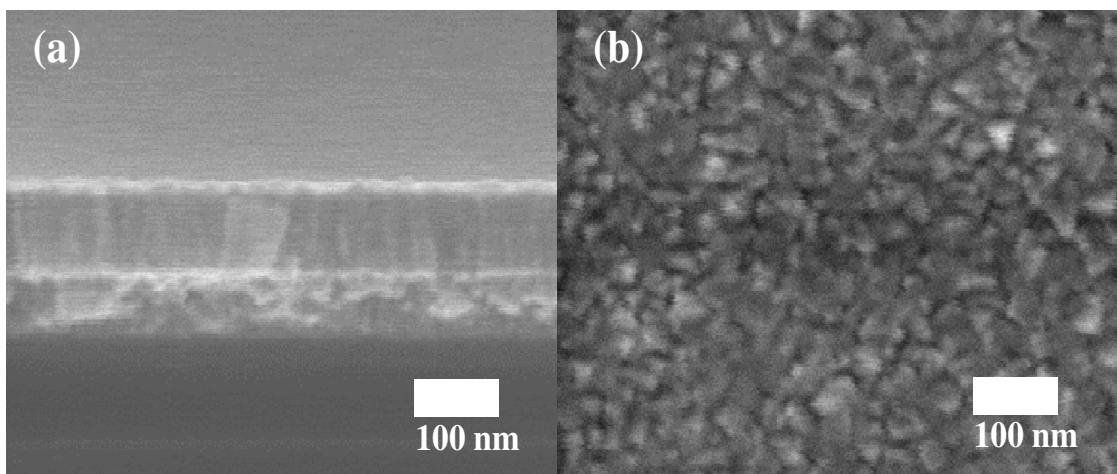


図 2.10: NiO( $d = 90$  nm)/Pt 構造の (a) 断面, (b) 表面 FE-SEM 像

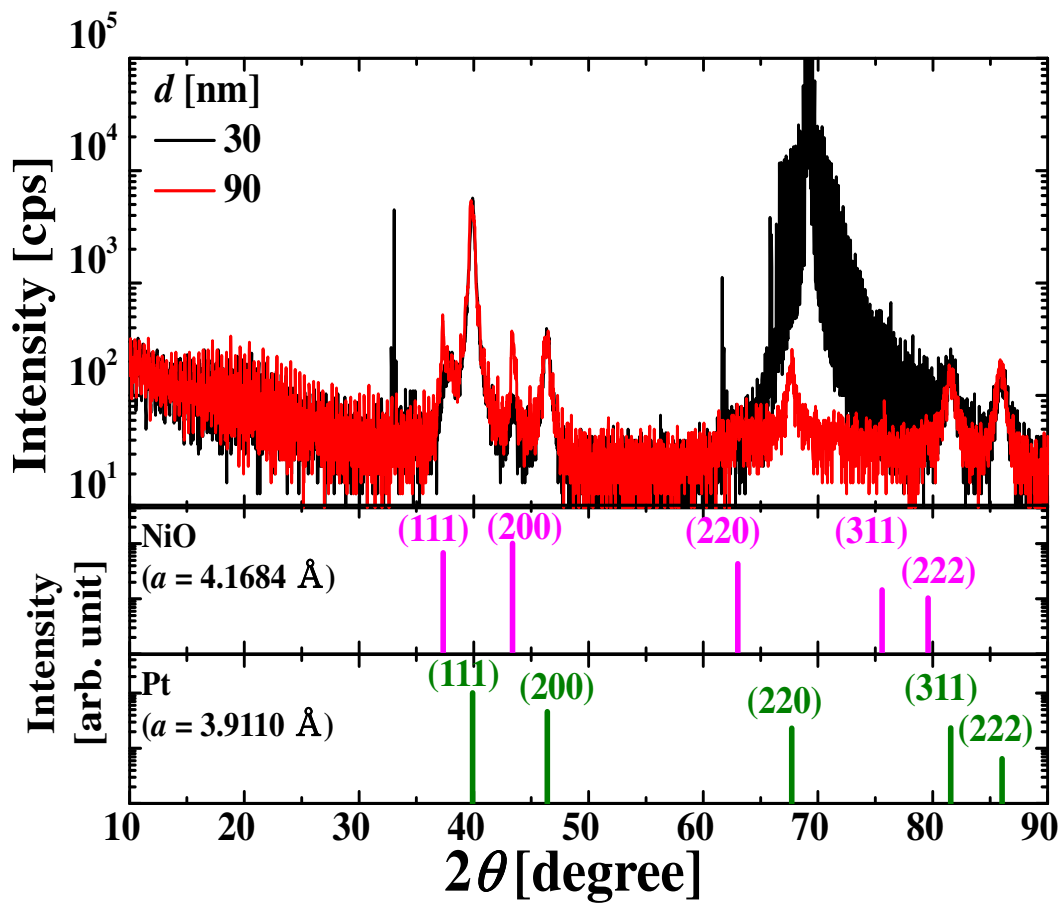


図 2.11: NiO (膜厚  $d$ )/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 構造における XRD パターンと NaCl 構造を持つ NiO[2] および Pt[3] のリファレンスピーク.  $2\theta$  は 10 °から 90 °まで 0.02 °刻みで変化させた.



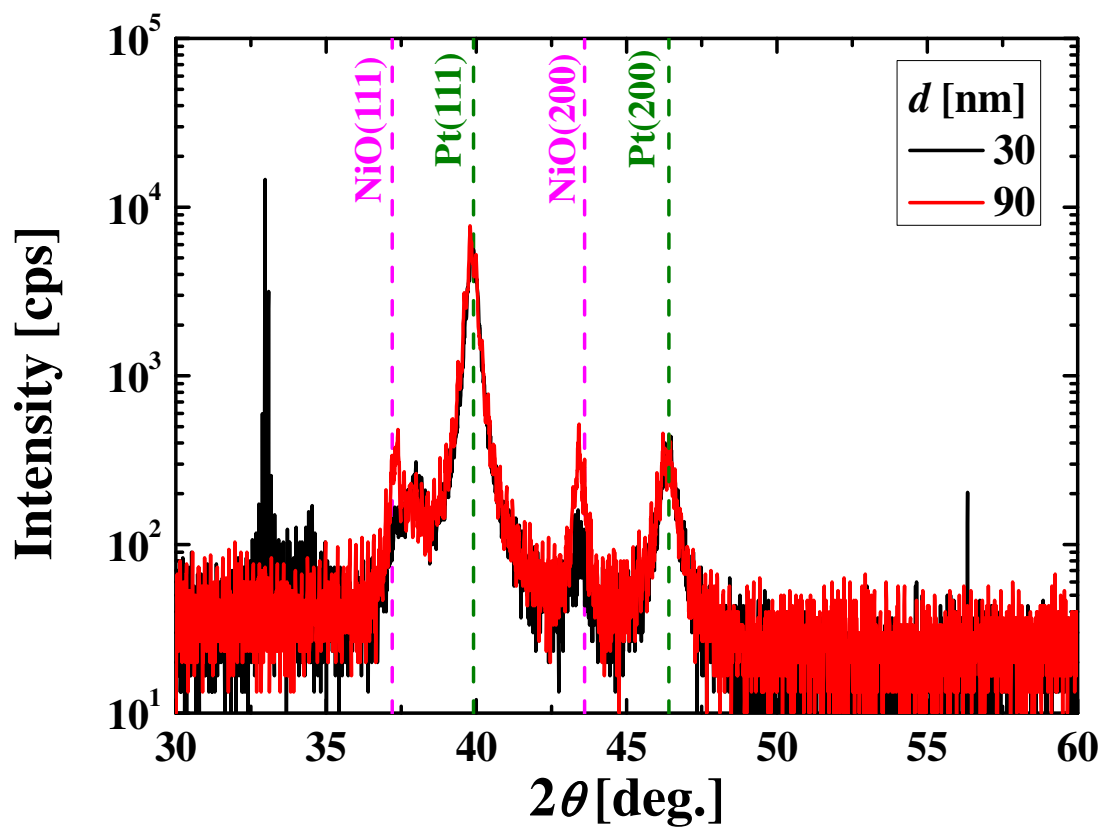


図 2.12: NiO/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 構造における XRD パターン.  $2\theta$  は 30 ° から 60 ° まで 0.01 ° 刻みで変化させた. 破線は図 2.11 に示した NiO および Pt のリファレンスピークを示している.

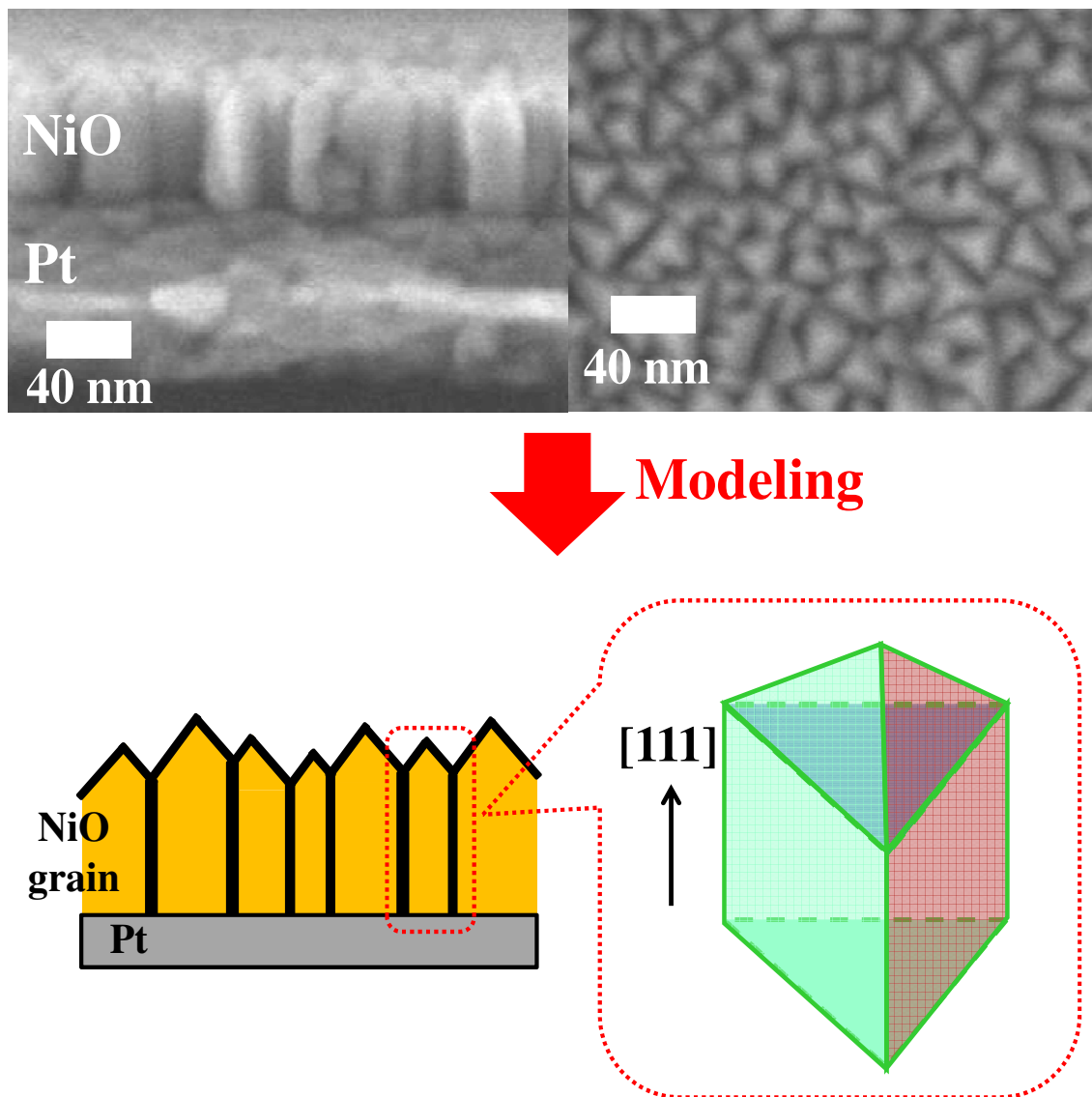


図 2.13: NiO 結晶粒モデル

### 2.3.3 抵抗変化モードの分類

各素子における1回目の抵抗変化の様子(抵抗変化モード)は, フォーミングスタートモード, リセットスタートモード, リークモードの3種類に分類された. 図 2.14(a)-(c) にフォーミングスタートモード, リセットスタートモードおよびリークモードを示す  $I$ - $V$  特性の例をそれぞれ示す. また, 図 2.14(a)-(c) の  $I$ - $V$  特性に対応する抵抗値の推移を図 2.14(d)-(f) にそれぞれ示す.

#### フォーミングスタートモード (F-mode)

初期抵抗値  $R_{ini}$  は  $10^4\Omega$  程度であり, 最初の抵抗変化はフォーミングを示す (図 2.14(a), (d): 桃色). その後はリセット (緑), セット (赤) を繰り返す.

#### リセットスタートモード (R-mode)

初期抵抗値  $R_{ini}$  は  $10^2\Omega \sim 10^3\Omega$  程度であり, 最初の抵抗変化はリセットを示す (図 2.14(b), (e): 緑色). その後はセット (赤) を示し, リセットおよびセットを繰り返す.

#### リークモード (L-mode)

初期抵抗値  $R_{ini}$  は  $10^1\Omega$  程度であり, 抵抗変化は生じない (図 2.14(c), (f)).

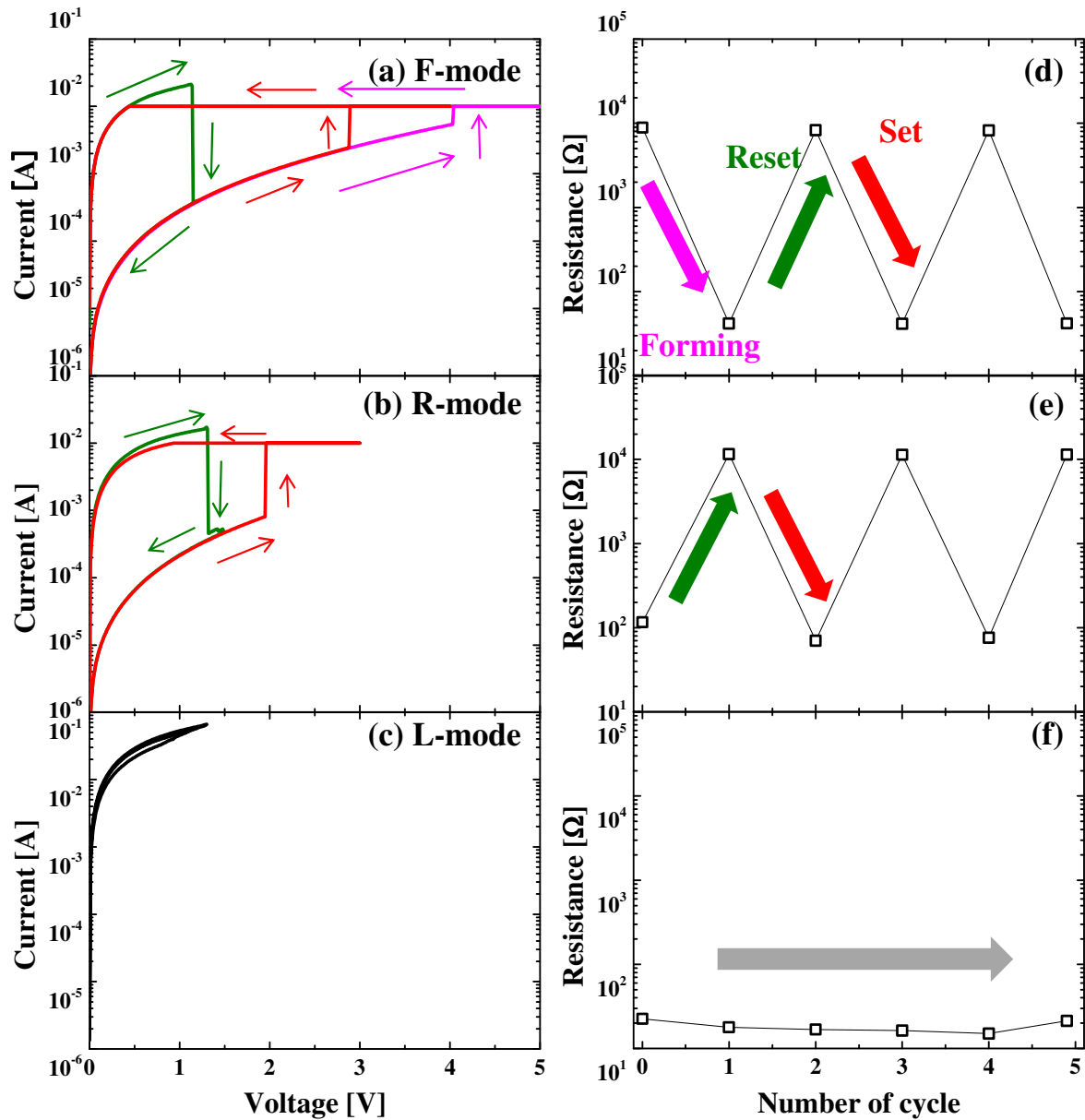


図 2.14: ReRAM の抵抗変化 mode の分類. (a) 初期抵抗値が高く, 最初にフォーミングを示す場合 (F-mode: フォーミングモード). (b) 初期抵抗値が低く, 最初にリセットを示す場合 (R-mode: リセットモード). (c) 初期抵抗値が R-mode を示す素子より低く, 抵抗変化が生じない場合 (L-mode: リークモード). (d) F-mode, (e) R-mode および (f) L-mode を示す素子の電圧印加による抵抗値の推移.

### 2.3.4 各素子における電流-電圧 ( $I-V$ ) 特性

図 2.15(a), (b) に F-mode を示す D-EL 素子における代表的な電流-電圧 ( $I-V$ ) 特性, および抵抗値の推移をそれぞれ示す. また, 図 2.15(c), (d) に R-mode を示す D-EL 素子における代表的な  $I-V$  特性, および抵抗値の推移をそれぞれ示す. このとき, NiO の膜厚  $d$  および電極直径  $D$  はそれぞれ 90 nm, および 100  $\mu\text{m}$  に統一した. また, 動作モードの違いを明確に示すため, 1 回目 ~ 3 回目の  $I-V$  特性を太い実線で示した (図 2.15(a), (c)). 動作モードに依らず, 200 回以上の抵抗変化を示す素子が確認された.

図 2.16(a), (b) に C-EL 素子 ( $d = 90$  nm) における  $I-V$  特性, および抵抗値の推移をそれぞれ示す. 図 2.15(a), (c) と同様に, 1 回目 ~ 3 回目の  $I-V$  特性を太い実線で示した (図 2.16(a)). C-EL 素子においても 200 回以上の抵抗変化を示す素子が確認された. また, C-EL 素子のフォーミング電圧 (約 13.5 V) は, F-mode を示す D-EL 素子のフォーミング電圧 (約 1.4 V) に比べて非常に高い.

より詳細な抵抗変化特性の違いを議論するため, 各素子の抵抗変化パラメータを以下の方法で抽出した.

初期抵抗値  $R_{ini}$ , 高抵抗値  $R_H$ , および低抵抗値  $R_L$

0.20 V の電圧を印加した際に流れる電流値を読み取り, オームの法則を用いて算出した.

セット電圧  $V_{set}$

まず, 電圧掃印前後の抵抗値に着目し, 抵抗比が 0.1 以下である場合をセット過程と定義した. 電圧掃印により抵抗値が急激に増加する際の電圧 (制限電流  $I_{comp}$  の 90 % に達する直前の電圧) を  $V_{set}$  と定義した.

リセット電圧  $V_{reset}$ , リセット電流  $I_{reset}$

まず, 電圧掃印前後の抵抗値に着目し, 抵抗比が 10 以上である場合をリセット過程と定義した. リセット過程を示す  $I-V$  特性の中で, 素子に流れる最大の電流値を  $I_{reset}$  と定義し, その時素子に印加されている電圧を  $V_{reset}$  と定義した.

また, 1 つの素子を 200 回程度スイッチングさせることで得られた全ての  $I-V$  特性に対して上記手法で各パラメータを抽出し, 累積分布関数 (Cumulative distribution function: CDF) を作成した. 各 NiO 膜厚  $d$ , 電極直径  $D$ , および接触法において 30 個の素子に対してそれぞれ測定を行った.

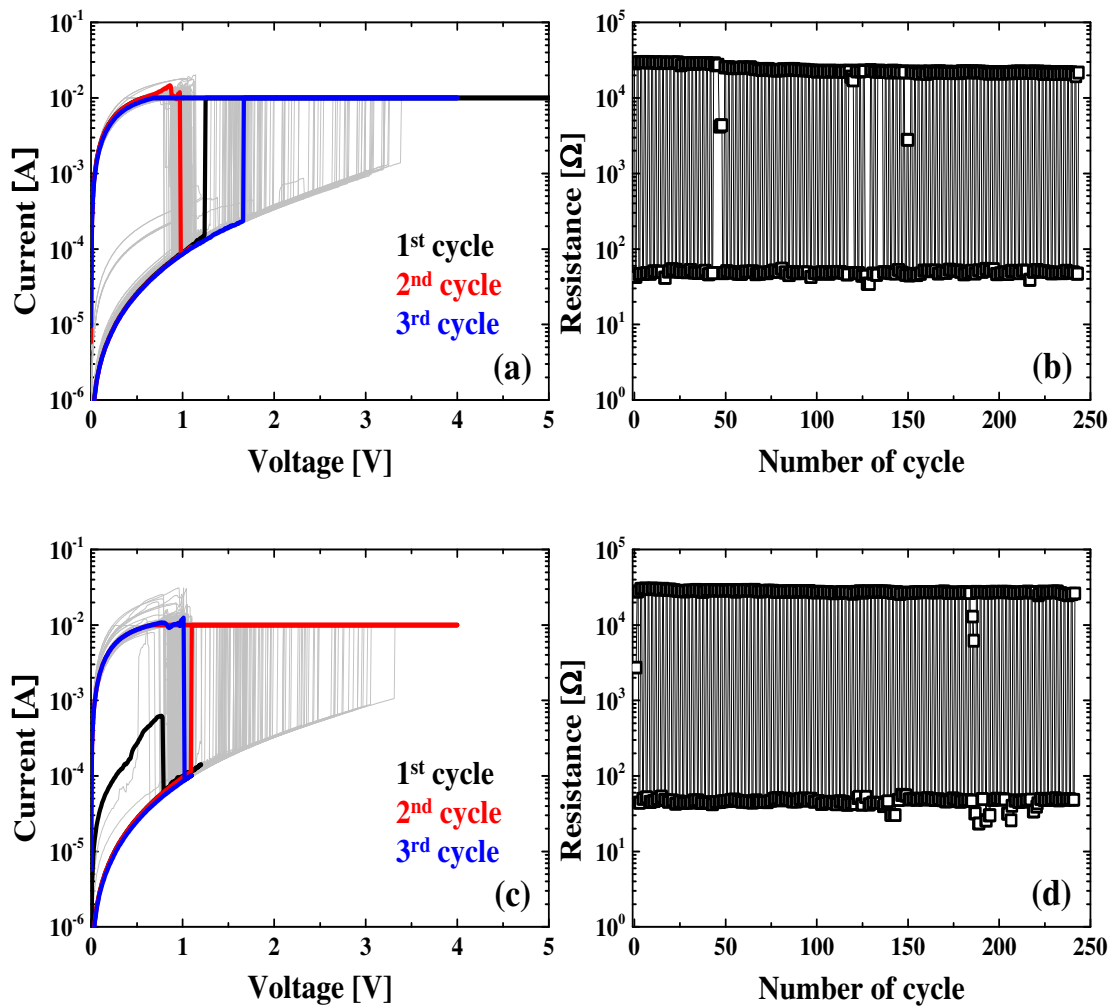


図 2.15: F-mode を示す D-EL 素子における (a)  $I$ - $V$  特性および (b) 抵抗値の推移, R-mode を示す D-EL 素子における (c)  $I$ - $V$  特性および (d) 抵抗値の推移.  $I$ - $V$  特性は 1 ~ 3 回目の波形を黒, 赤, 青で表している. NiO の膜厚  $d$  および電極直径  $D$  はそれぞれ 90 nm, 100  $\mu$ m に統一.

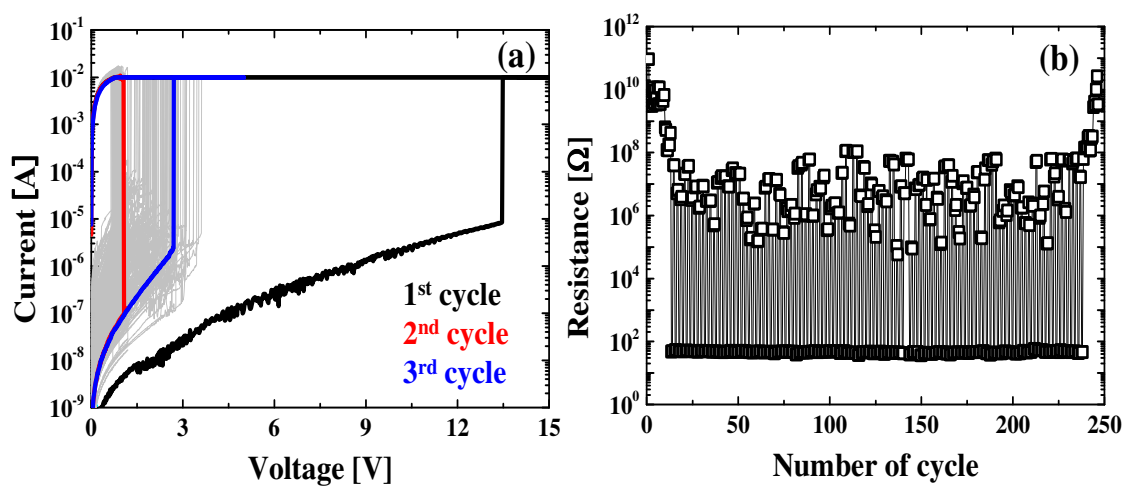


図 2.16: C-EL 素子 ( $d = 90$  nm) における代表的な (a)  $I$ - $V$  特性および (b) 抵抗値の推移.  $I$ - $V$  特性は 1~3 回目の波形を黒, 赤, 青で表している. 抵抗推移のうち  $10^{10}$   $\Omega$  を示す領域のデータは, C-EL の露光領域が正常に NiO 表面へコンタクトされる前後の様子を示す.

### 2.3.5 初期抵抗値 $R_{ini}$ の電極直径 $D$ 及び膜厚 $d$ 依存性

図 2.17(a), (b) に  $d = 30, 90$  nm における初期抵抗値  $R_{ini}$  の電極直径  $D$  および接触法依存性をそれぞれ示す. D-EL 素子については, 動作モード毎にプロットの色を区別している. 図 2.17(a), (b) より, D-EL 素子における  $R_{ini}$  は 3 桁にわたってばらついているが, 各  $D$  における  $R_{ini}$  は値が高い領域から順に F-mode, R-mode, L-mode を示す素子が集中して分布することが分かる. また, F-mode を示す素子に着目すると,  $d$  に依らず  $R_{ini} \propto D^{-2}$  の傾向が成立することが確認できる (破線).

また, 図 2.18(a), (b) に  $d = 30, 90$  nm の D-EL 素子における多結晶 NiO 薄膜の抵抗率  $\rho_{ini}$  の  $D$  および接触法依存性をそれぞれ示す. ここで,  $\rho_{ini}$  は  $R_{ini}$ ,  $D$  および  $d$  を用いて,

$$R_{ini} = \rho_{ini} \frac{d}{S} = \rho_{ini} \frac{4d}{\pi D^2} \quad (2.1)$$

から算出した ( $S$  は素子面積).

図 2.18(a) より,  $d = 30$  nm における F-mode を示す D-EL 素子の  $\rho_{ini}$  の平均値は,  $D = 80, 100$   $\mu\text{m}$  のとき, それぞれ  $1.9 \times 10^3, 4.7 \times 10^3$   $\Omega \cdot \text{m}$  を示した. 同様に図 2.18(b) より,  $d = 90$  nm における F-mode を示す D-EL 素子の  $\rho_{ini}$  の平均値は,  $D = 100, 150, 200$   $\mu\text{m}$  のとき, それぞれ  $2.9 \times 10^3, 2.7 \times 10^3, 3.5 \times 10^3$   $\Omega \cdot \text{m}$  を示し, F-mode を示す D-EL 素子から導出された  $\rho_{ini}$  は,  $d$  に依らず一定値 ( $3.1 \times 10^3$   $\Omega \cdot \text{m}$ ) を示した. これは, F-mode を示す D-EL 素子において  $R_{ini} \propto D^{-2}$  の関係が成立していることと整合し (図 2.17), 多結晶 NiO 薄膜が一定の初期抵抗率  $\rho_{ini}$  を持つことを意味する.

また, F-mode を示す D-EL 素子から導出した  $\rho_{ini}$  の平均値 ( $3.1 \times 10^3$   $\Omega \cdot \text{m}$ ) は, 単結晶 NiO における抵抗率の報告値 ( $10^3 \sim 10^{10}$   $\Omega \cdot \text{m}$  [4, 5]) と比べて小さい. また, R-mode および L-mode を示す D-EL 素子の  $\rho_{ini}$  は,  $10^0 \sim 10^3$   $\Omega \cdot \text{m}$  を示しており, 単結晶 NiO における抵抗率の報告値と比べて遥かに小さい. これらの結果は, 多結晶 NiO 薄膜は一定の初期抵抗率  $\rho_{ini}$  を持ち, 結晶粒界に抵抗率の低い領域が点在することを示唆する.

C-EL 素子の  $R_{ini}$  は  $d$  に依らず  $10^8 \sim 10^9$   $\Omega$  を示しており, D-EL 素子の  $R_{ini}$  と比べて 4 桁高く, ばらつきも小さいことが分かる. これは D-EL が多結晶 NiO 薄膜の結晶粒界の特性を表すのに対し, C-EL 素子は多結晶 NiO 薄膜の最表面の特性を表すことを示唆している. 詳しくは各パラメータにおける累積分布関数のデータと合わせて後述する.



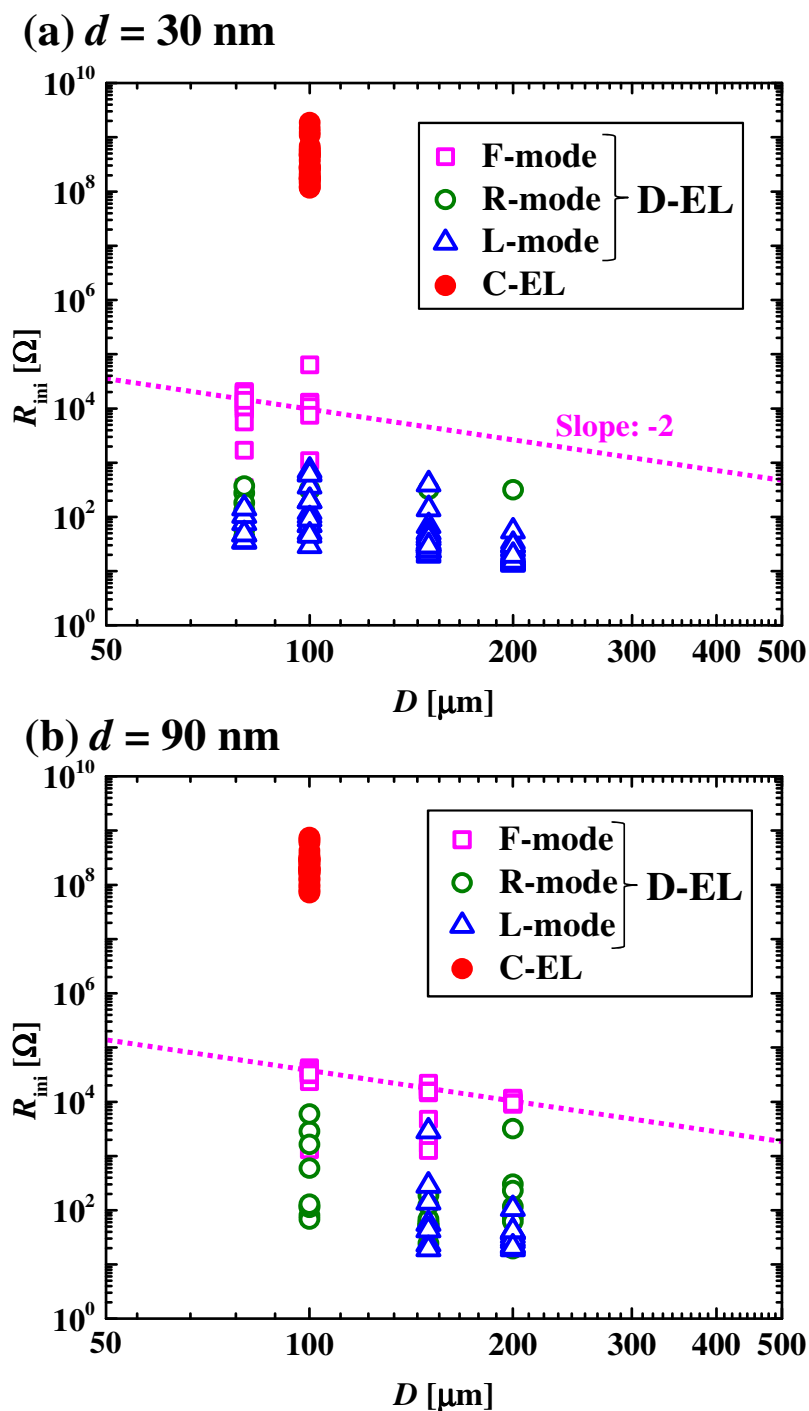


図 2.17: Pt/NiO/Pt 構造における初期抵抗値  $R_{ini}$  の電極直径  $D$  および接触法依存性. (a)  $d = 30 \text{ nm}$ , (b)  $d = 90 \text{ nm}$ . D-EL 素子は動作モード毎にプロットの色を分けた.

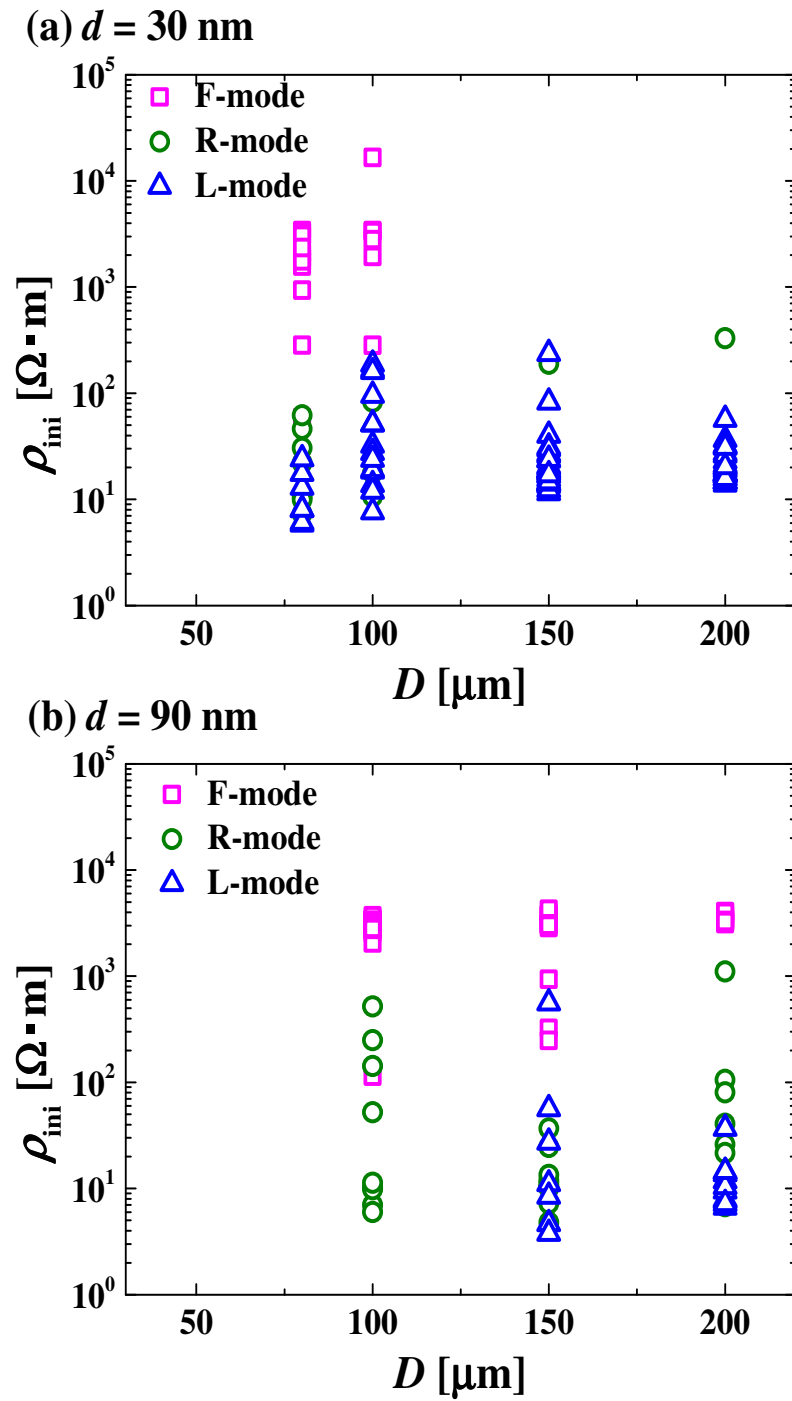


図 2.18: D-EL 素子を用いた Pt/NiO/Pt 構造における初期抵抗率  $\rho_{ini}$  の電極直径  $D$  および接触法依存性. (a)  $d = 30 \text{ nm}$ , (b)  $d = 90 \text{ nm}$ . 動作モード毎にプロットの色を分けた.

### 2.3.6 抵抗変化モードの電極サイズ, 接触法及び膜厚依存性

図 2.19(a), (b) に NiO 膜厚  $d = 30, 90$  nm における動作モードの電極直径  $D$  および接触法依存性を示す.  $d = 30, 90$  nm どちらの場合においても, D-EL 素子の  $D$  が減少するにつれて F-mode の割合 (桃色) が増加することが分かる. 図 2.20 に D-EL 素子における F-mode の割合の  $D$  および  $d$  依存性を示す. F-mode を示す素子の割合と  $D$  との間には  $d$  に依らず, べき乗則が成り立つ事が分かる. また, その指数は  $d = 30, 90$  nm においてそれぞれ  $-2.21 \pm 0.54, -1.22 \pm 0.54$  であった<sup>4</sup>.

D-EL 素子において F-mode を示す素子が  $R_{ini} \propto D^{-2}$  の傾向を示した点 (図 2.17) と,  $\rho_{ini}$  が単結晶 NiO の抵抗率よりも小さい点 (図 2.18) を考慮すると, 多結晶 NiO 薄膜の粒界が D-EL 素子の  $R_{ini}$  を決定する要素として考えられる. 図 2.21(a), (b) に異なる  $D$  を持つ D-EL 素子の断面模式図をそれぞれ示す. 多結晶 NiO 薄膜の粒界には導電性を示す領域 (丸印) が点在しており, この領域が連なった状態で粒界に存在するとリークスポットとなり, その粒界は導電性を示す (破線で囲まれた領域). D-EL は凹凸を持つ多結晶 NiO 表面に隙間無く堆積されるため, D-EL 素子の抵抗値は粒界の伝導率に強く依存すると考えられる. それゆえ,  $D$  が大きい D-EL 素子では電極下にリークスポットが存在する確率が高く (図 2.21(a)),  $D$  の減少に伴い, D-EL 下にリークスポットが存在する確率が減少する (図 2.21(b)). このため, D-EL 素子においては  $D$  の減少に伴い F-mode の割合が増加する. また,  $d$  を増加させると, 初期状態で導電性を示す領域が連なってリークスポットが存在する確率が減少する. そのため, F-mode を示す D-EL 素子の割合は増加する.

D-EL 素子に対して C-EL 素子では,  $d$  に依らず全ての素子が F-mode を示した (図 2.19(a), (b)). この傾向については, 後述する各パラメータの累積分布関数と合わせて議論する.

<sup>4</sup>指数, すなわち図 2.20 におけるグラフの傾きは, Origin (Light Stone 社) の線形フィッティング機能を用いた. 傾きの標準誤差  $\sigma$  はフィッティング結果から求め,  $2\sigma$  の値を本文に記載した.

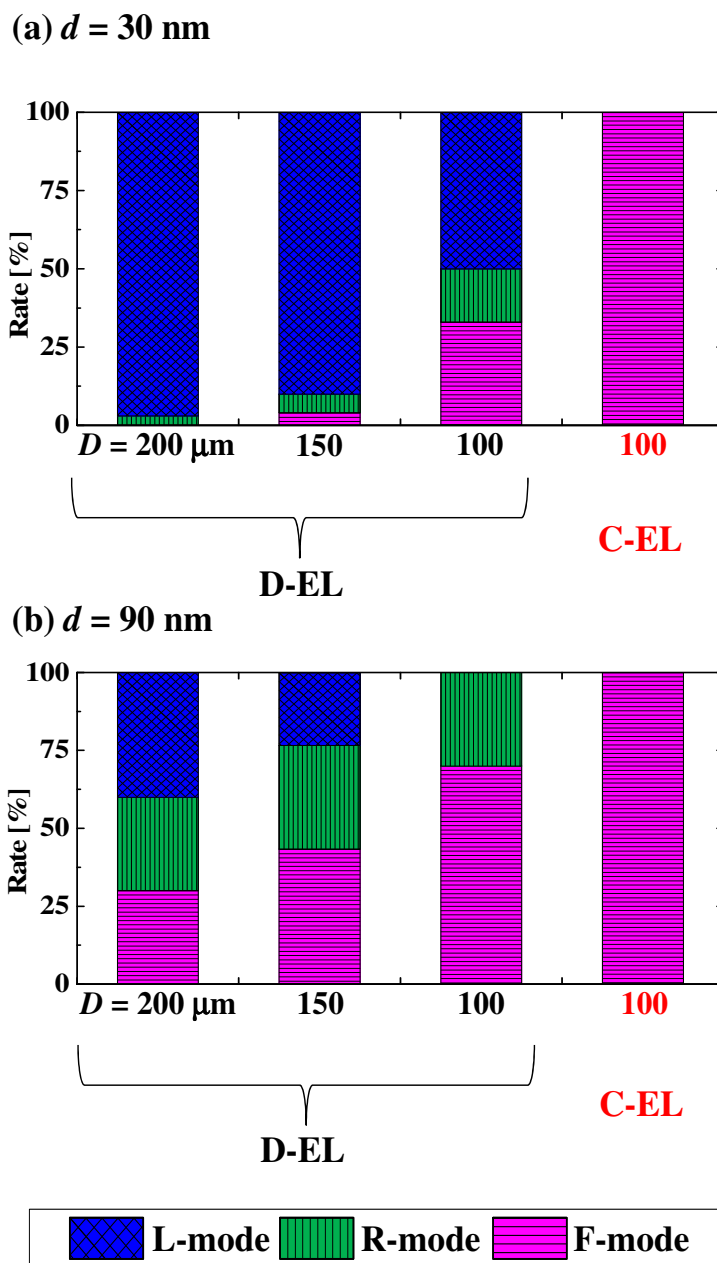
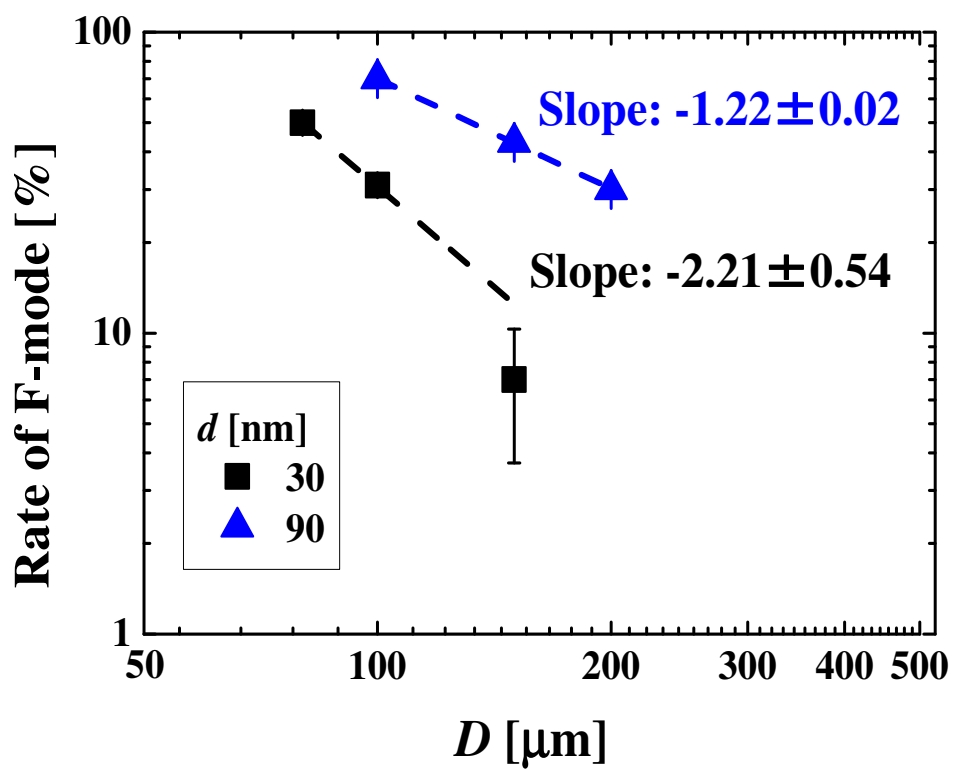


図 2.19: 抵抗変化モードの上部電極直径  $D$ , NiO 膜厚  $d$  および接触法依存性

図 2.20: D-EL 素子における F-mode の割合の  $D$  および  $d$  依存性

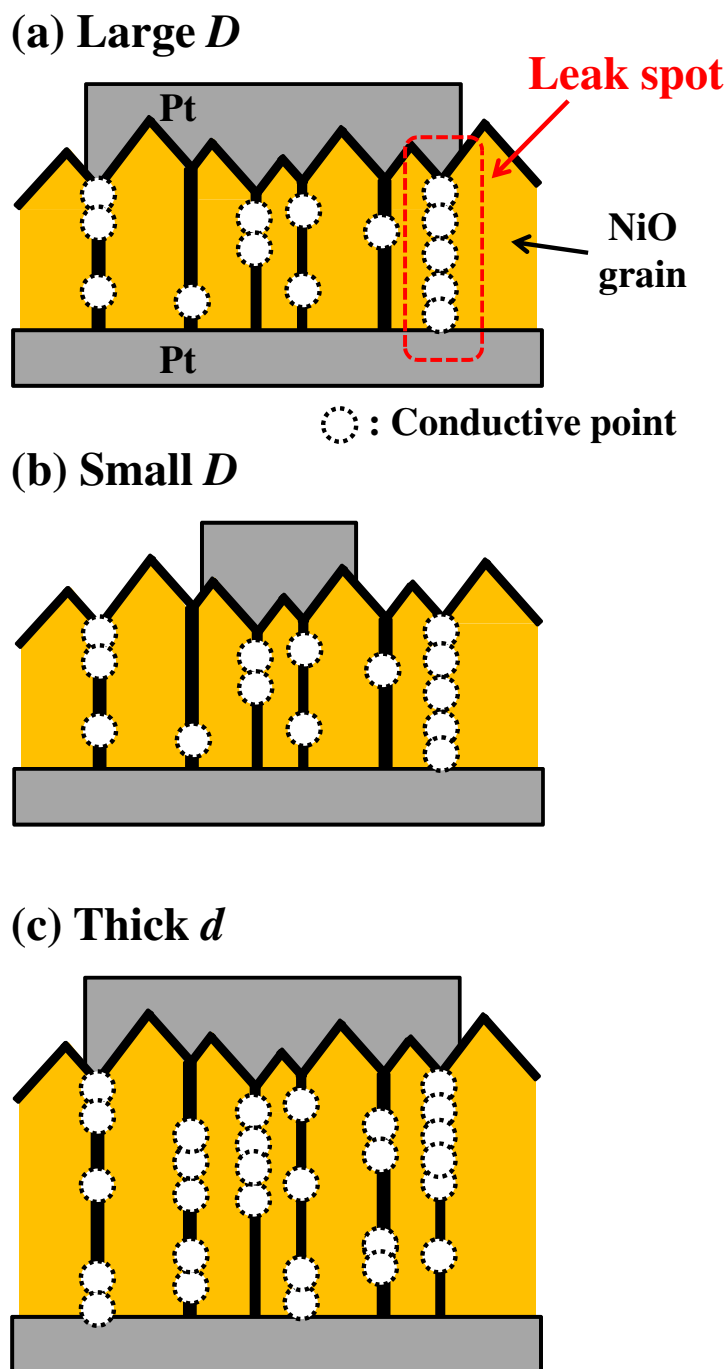


図 2.21: D-EL 素子の断面模式図. (a) 大きい  $D$  を持つ D-EL 素子, (b) 小さい  $D$  を持つ D-EL 素子, (c) NiO 膜厚  $d$  が厚い場合の D-EL 素子. 丸印は金属的な領域を示しており, 電極間に連続的に連なるとリークスポットとなる ((a) の破線部で囲まれた領域).

### 2.3.7 各パラメータの累積分布関数 (CDP) の接触法および $d$ 依存性

前節で示した初期抵抗値  $R_{ini}$  および初回の抵抗変化モードの電極直径  $D$  および NiO 膜厚  $d$  依存性から、粒界が D-EL 素子における  $R_{ini}$  を決定する重要な要素となり得る結果を得た。本節では2回目以降の抵抗変化特性から得られたスイッチングパラメータの累積分布関数 (CDP)<sup>5</sup>の  $d$  および接触法依存性から、抵抗変化箇所の推定を試みる。

#### 高抵抗値 $R_H$ の CDP

図 2.22(a)-(d) に D-EL 素子 ( $d = 30, 90 \text{ nm}$ ) および C-EL 素子 ( $d = 30, 90 \text{ nm}$ ) における  $R_H$  の CDP の確率プロット<sup>6</sup>をそれぞれ示す。測定された素子毎にプロットの形状および色を分けている。ここで、上部電極の直径  $D$  は  $100 \mu\text{m}$  に統一された。図 2.22(a), (b) より、D-EL 素子における  $R_H$  の CDP は  $d$  に依らず  $\sigma$  が小さい対数正規分布に従うことが分かる。また、 $d$  の増加と共に  $R_H$  の CDP の中央値も増加する。一方、図 2.22(c), (d) より、C-EL 素子における  $R_H$  の CDP は  $d$  に依らず  $\sigma$  が大きい対数正規分布に従い、 $R_H$  の CDP の中央値はほぼ一定値を示すことが分かる。以上の結果は、抵抗変化箇所が接触法によって異なる事を意味しており、D-EL 素子では  $d$  に依存する領域、すなわち多結晶 NiO 薄膜の粒界、C-EL 素子では  $d$  に依存しない領域、すなわち多結晶 NiO 薄膜の最表面でそれぞれ抵抗変化が生じることを示唆する。

#### セット電圧 $V_{set}$ の CDP

図 2.23(a)-(d) に D-EL 素子 ( $d = 30, 90 \text{ nm}$ ) および C-EL 素子 ( $d = 30, 90 \text{ nm}$ ) における  $V_{set}$  の CDP の確率プロットをそれぞれ示す。ここで、 $D$  は  $100 \mu\text{m}$  に統一された。図 2.23(a), (b) より、D-EL 素子の CDP は  $1 \sim 2 \text{ V}$  の領域と  $2 \text{ V}$  以上の領域で、異なる正規分布に従うことが分かる。このうち  $1 \sim 2 \text{ V}$  の領域に着目すると、 $d$  の増加に伴い、CDP も高電圧側にシフトすることが確認される。これは、図 2.22(a), (b) から得られた結果 (抵抗変化箇所が多結晶 NiO 薄膜の粒界であること) と整合している。一方、図 2.23(c), (d) より、C-EL 素子の CDP は D-EL 素子とは異なり、1つの正規分布に従う傾向が強く、 $d$  の変化に伴う CDP の変化が弱い事が分かる。これは、図 2.22(c), (d) から得られた結果 (抵抗変化箇所が多結晶 NiO 薄膜の最表面であること) と整合する。また、図 2.22(b), (d) に注目すると、D-EL 素子における  $2 \text{ V}$  以上の領域の CDP と、C-EL 素子の CDP がほぼ一致することも分かる。

<sup>5</sup>累積分布関数はパラメータ  $X$  の確率分布関数を積分した関数であり、パラメータ  $X$  がある値以下になる確率を示す。

<sup>6</sup>パラメータ  $X$  の CDP を確率プロットした際にグラフが直線を示すとき、 $X$  は正規分布に従うことを意味する。縦軸の中央が中央値  $X_{50}$  を表しており、 $X$  が 50 % の確率で  $X_{50}$  以下になることを示す ( $X$  が正規分布に従う場合、 $X_{50}$  は  $X$  の平均値と等しい)。また、 $X$  が正規分布に従うとき、CDP が 15.9 % および 84.1 % をそれぞれ示すときの  $X$  値の差分から、標準偏差  $\sigma$  が求まる。

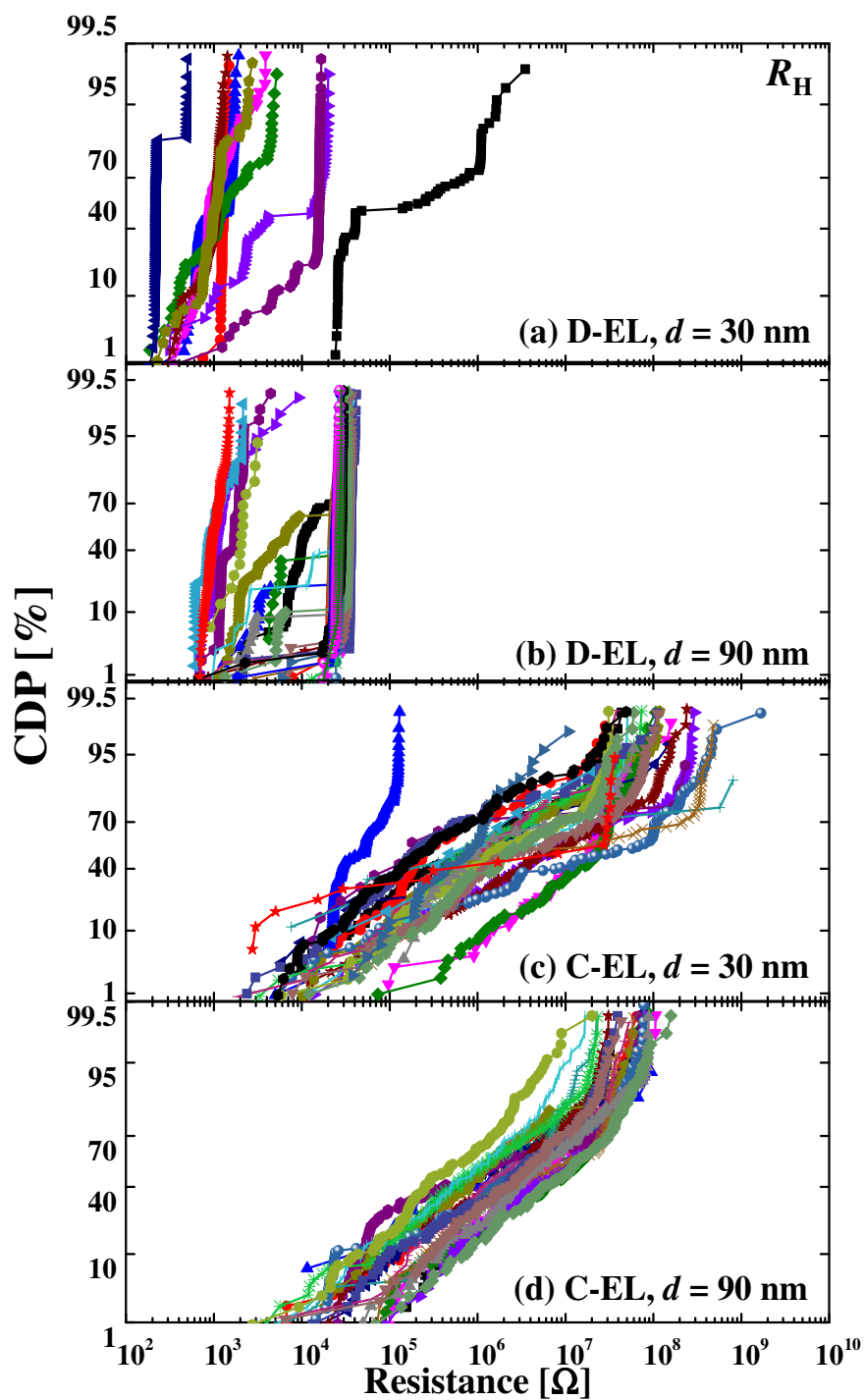


図 2.22:  $R_H$  の CDP の確率プロット ( $D = 100 \mu\text{m}$ ). (a) D-EL 素子 ( $d = 30$  nm), (b) D-EL 素子 ( $d = 90$  nm), (c) C-EL 素子 ( $d = 30$  nm), (d) C-EL 素子 ( $d = 90$  nm). 測定された素子によってプロットの形状および色を分けている.



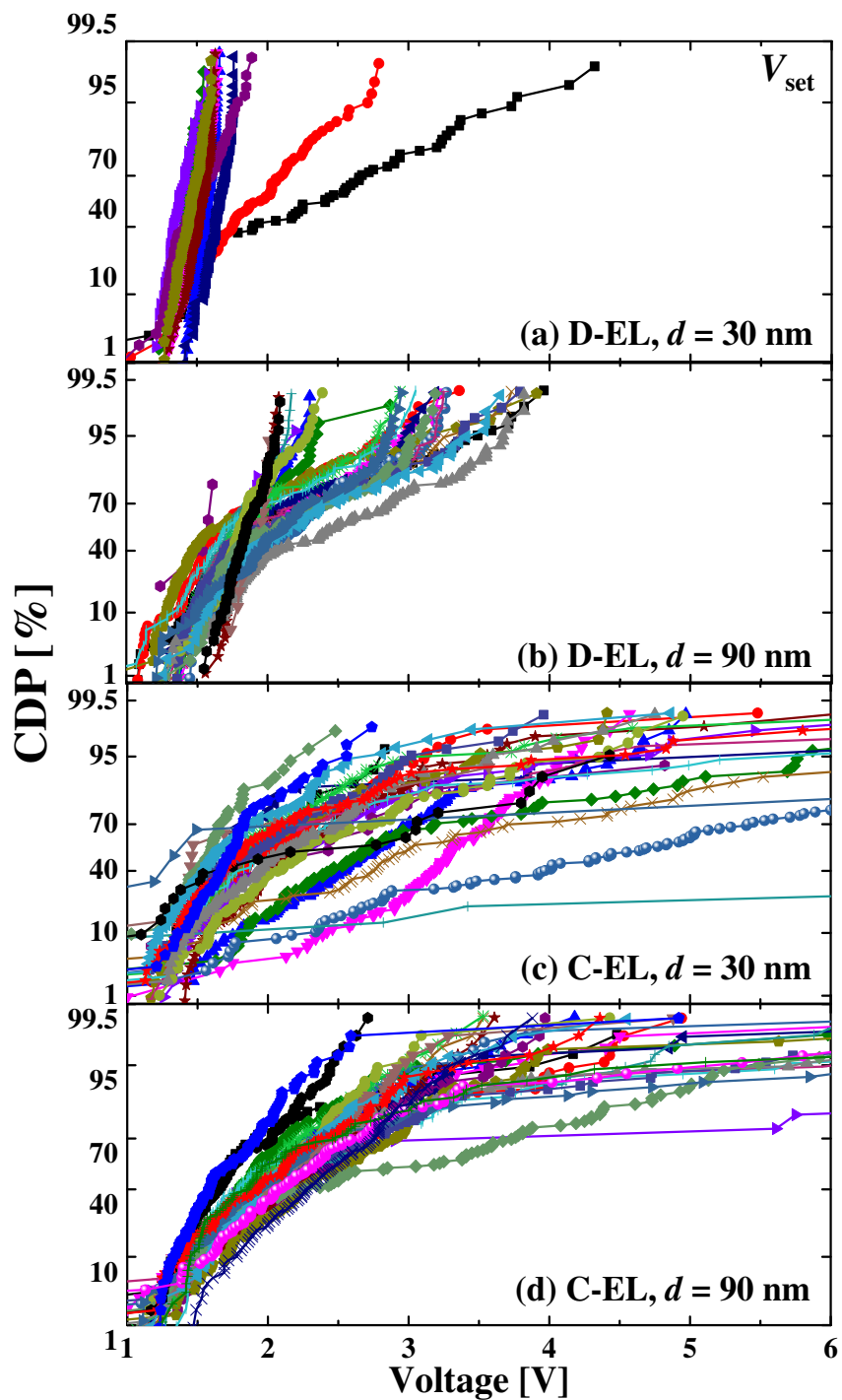


図 2.23:  $V_{set}$  の CDP の確率プロット ( $D = 100 \mu\text{m}$ ). (a) D-EL 素子 ( $d = 30$  nm), (b) D-EL 素子 ( $d = 90$  nm), (c) C-EL 素子 ( $d = 30$  nm), (d) C-EL 素子 ( $d = 90$  nm). 測定された素子によってプロットの形状および色を分けている.

D-EL および C-EL 素子における  $R_H$  および  $V_{set}$  の CDP から, 多結晶 NiO 薄膜における抵抗変化箇所を議論する. 図 2.24(a)-(c) に D-EL 素子における初期状態, 低抵抗状態および高抵抗状態の断面模式図を, 図 2.24(d)-(f) に D-EL 素子における初期状態, 低抵抗状態および高抵抗状態の断面模式図をそれぞれ示す. ここで, 図 2.24(a)-(c) の断面模式図は, F-mode を示す D-EL 素子に関して示している. D-EL が NiO 薄膜表面の凹凸部に隙間無く堆積される点と, D-EL 素子における  $R_H$  および  $V_{set}$  の CDP の  $d$  依存性が確認された点から, 初期状態からフォーミングを行い低抵抗状態に変化させると, 導電性パスは粒界に生成され (図 2.24(b)), 粒界に生成された導電性パスが断裂することで高抵抗状態に変化 (リセット) する描像が描かれる (図 2.24(c)). 一方, C-EL 素子では  $R_H$  および  $V_{set}$  の CDP の  $d$  依存性が確認されなかった. C-EL は NiO 薄膜の最表面の情報が得られることを考慮すると, 初期状態からフォーミングを行い低抵抗状態に変化させることで, 導電性パスは粒界に加えて C-EL の接触部と粒界の間にも導電性パスが生成される (図 2.24(e)). その後リセットによって高抵抗状態へ変化するときには, NiO 最表面の導電性パスが優先して断裂すると考えられる (図 2.24(f)).

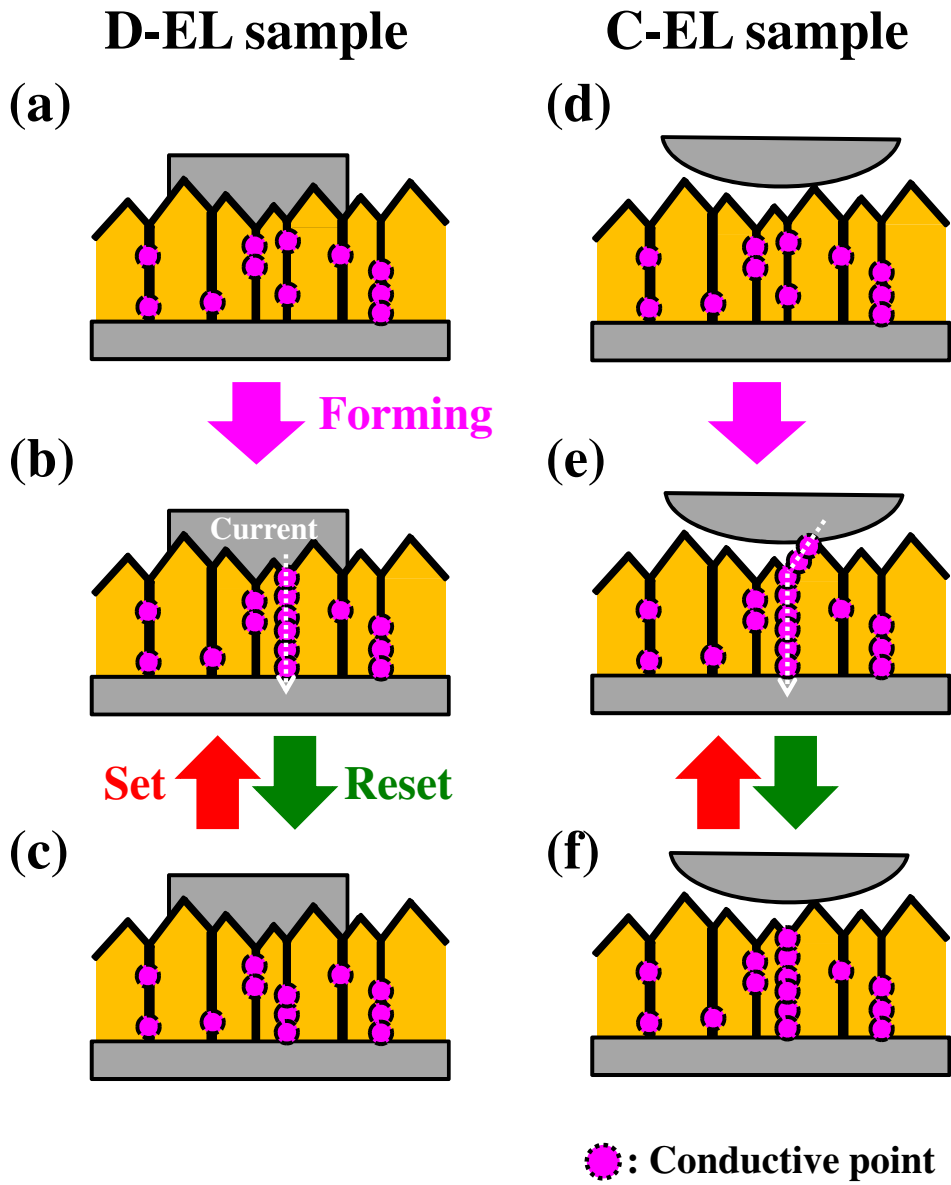


図 2.24: F-mode を示す D-EL 素子における (a) 初期状態, (b) 低抵抗状態, および (c) 高抵抗状態の断面模式図. C-EL 素子における (d) 初期状態, (e) 低抵抗状態, および (f) 高抵抗状態の断面模式図. 破線は電流経路を示す.

### 低抵抗値 $R_L$ の CDP

図 2.25(a)-(d) に D-EL 素子 ( $d = 30, 90 \text{ nm}$ ) および C-EL 素子 ( $d = 30, 90 \text{ nm}$ ) における  $R_L$  の CDP の確率プロットをそれぞれ示す。ここで、 $D$  は  $100 \mu\text{m}$  に統一した。図 2.25(a), (b) より、D-EL 素子における  $R_L$  の CDP は対数正規分布に従うことが分かる。また、 $d$  の増加に伴い  $R_L$  の CDP の中央値が増加することも分かる。これは、D-EL 素子における抵抗変化箇所が  $d$  に依存する NiO 薄膜の結晶粒界で生じることを示唆している。また、図 2.25(c), (d) より、C-EL 素子における  $R_L$  の CDP は D-EL 素子と同様に対数正規分布に従うが、 $d$  の増加に伴い  $R_L$  の CDP の中央値の変化が弱いことが分かる。これらの結果は、C-EL が多結晶 NiO 薄膜の最表面のみにコンタクトすると考えると、 $d$  に依存しない NiO 薄膜の表面が抵抗変化に支配的に寄与することを示唆している。

### リセット電圧 $V_{reset}$ の CDP

図 2.26(a)-(d) に D-EL 素子 ( $d = 30, 90 \text{ nm}$ ) および C-EL 素子 ( $d = 30, 90 \text{ nm}$ ) における  $R_L$  の CDP の確率プロットをそれぞれ示す。ここで、 $D$  は  $100 \mu\text{m}$  に統一した。 $V_{reset}$  の CDP は上部電極の接触法に依らず 1 つの正規分布に従い、 $d$  の増加に伴い中央値が増加することが確認できる。これは、抵抗変化箇所に  $d$  に依存する NiO 薄膜の結晶粒界が共通して含まれている事を示しており、図 2.24 で示した描像と整合している。さらに、C-EL 素子における  $V_{reset}$  の CDP の中央値は、D-EL 素子における CDP の中央値と比べて低いことが分かる。この現象は  $V_{reset}$  と  $R_L$  の相関および素子が持つ寄生容量を考慮することで説明できる。図 2.27(a),(b) に D-EL および C-EL 素子における  $V_{reset}$ - $R_L$  特性の  $d$  依存性をそれぞれ示す。ここで、図 2.27(a) にはすべての  $D$  におけるデータがプロットされている。 $D$  および  $d$  によらず、 $R_L < 30 \Omega$  では  $V_{reset}$ - $R_L$  特性が負の相関を持ち、 $R_L > 30 \Omega$  では正の相関を持つことが確認できる。同様の傾向は Ti-doped NiO[6] および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [7] を用いた素子でも確認されており、パーコレーション理論[8]を適用することで説明されている[9]。また、セット時において素子が持つ寄生容量に起因した過渡電流が流れることが報告されている[10]。C-EL 素子は Pt 球から成るソフトプローブを NiO 薄膜表面に接触させることで得ているため、D-EL 素子と比べて寄生容量が大きいと考えられる。それゆえ、C-EL 素子におけるセット時に流れる過渡電流は D-EL 素子と比べて大きくなり、C-EL 素子の  $R_L$  は D-EL 素子と比べて小さくなる。その結果、C-EL 素子の  $V_{reset}$  は D-EL 素子と比べて低くなると考えられる。

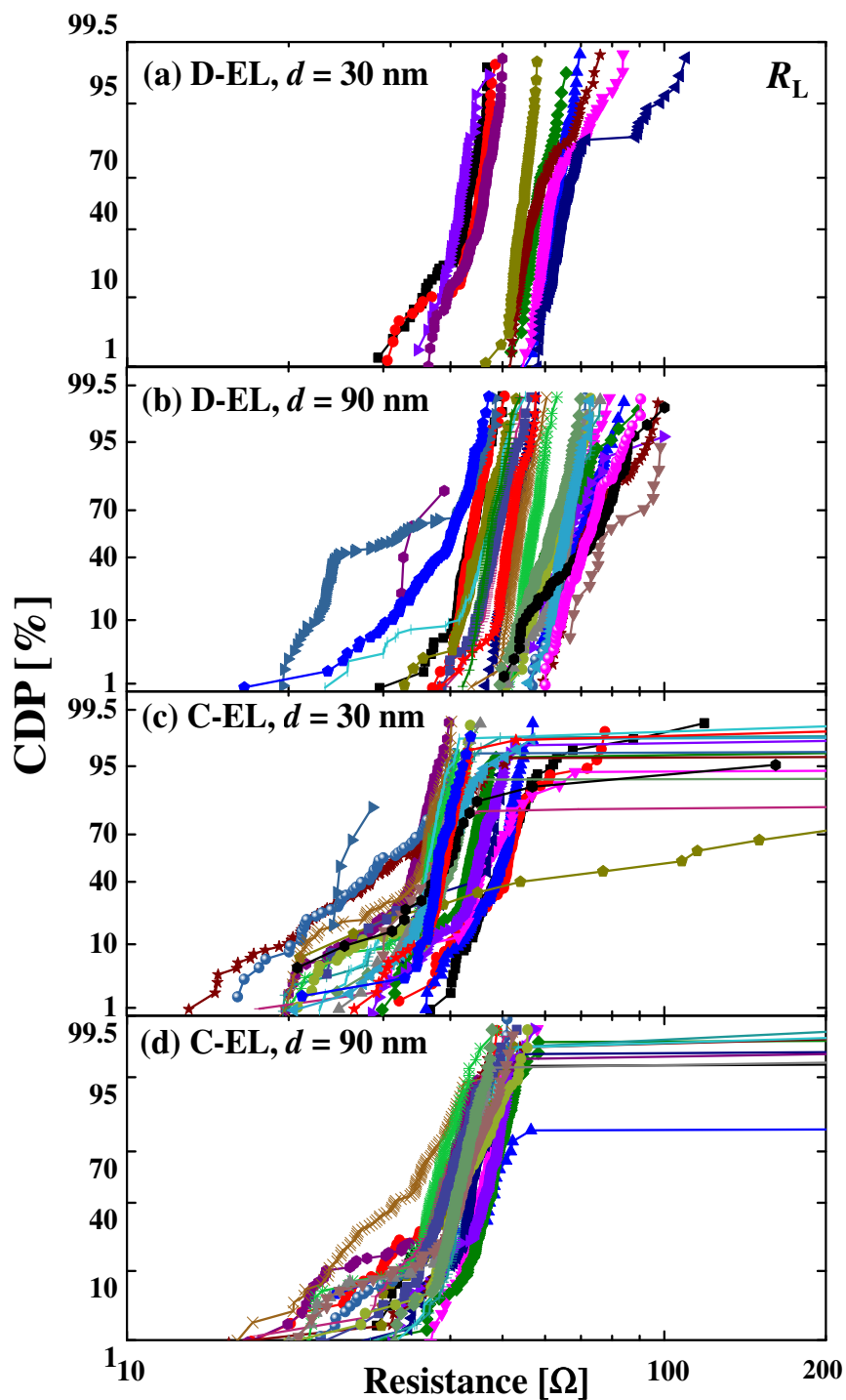


図 2.25:  $R_L$  の CDF の確率プロット ( $D = 100 \mu\text{m}$ ). (a) D-EL 素子 ( $d = 30$  nm), (b) D-EL 素子 ( $d = 90$  nm), (c) C-EL 素子 ( $d = 30$  nm), (d) C-EL 素子 ( $d = 90$  nm). 測定された素子によってプロットの形状および色を分けている.

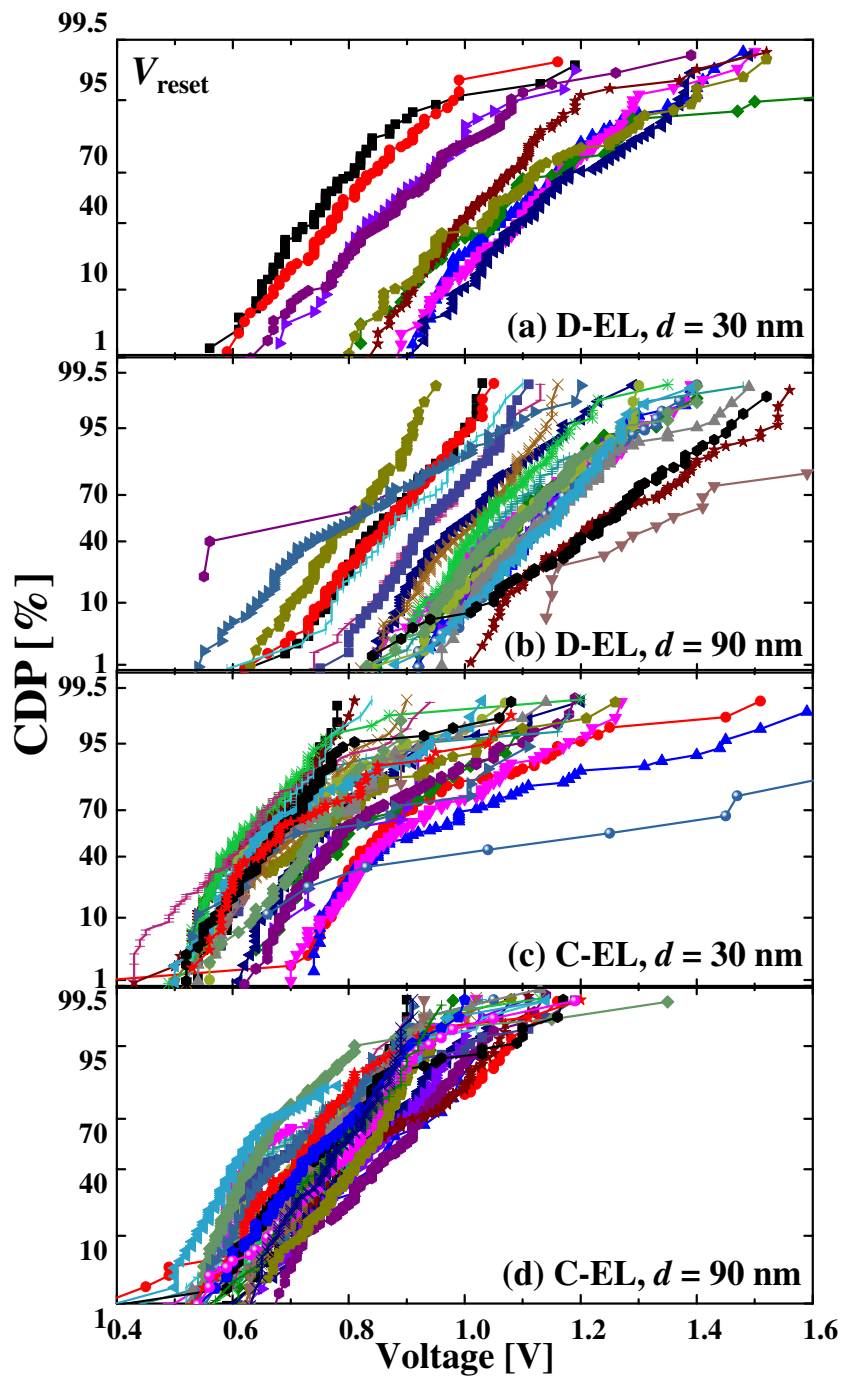


図 2.26:  $V_{reset}$  の CDP の確率プロット ( $D = 100 \mu\text{m}$ ). (a) D-EL 素子 ( $d = 30 \text{ nm}$ ), (b) D-EL 素子 ( $d = 90 \text{ nm}$ ), (c) C-EL 素子 ( $d = 30 \text{ nm}$ ), (d) C-EL 素子 ( $d = 90 \text{ nm}$ ). 測定された素子によってプロットの形状および色を分けている。

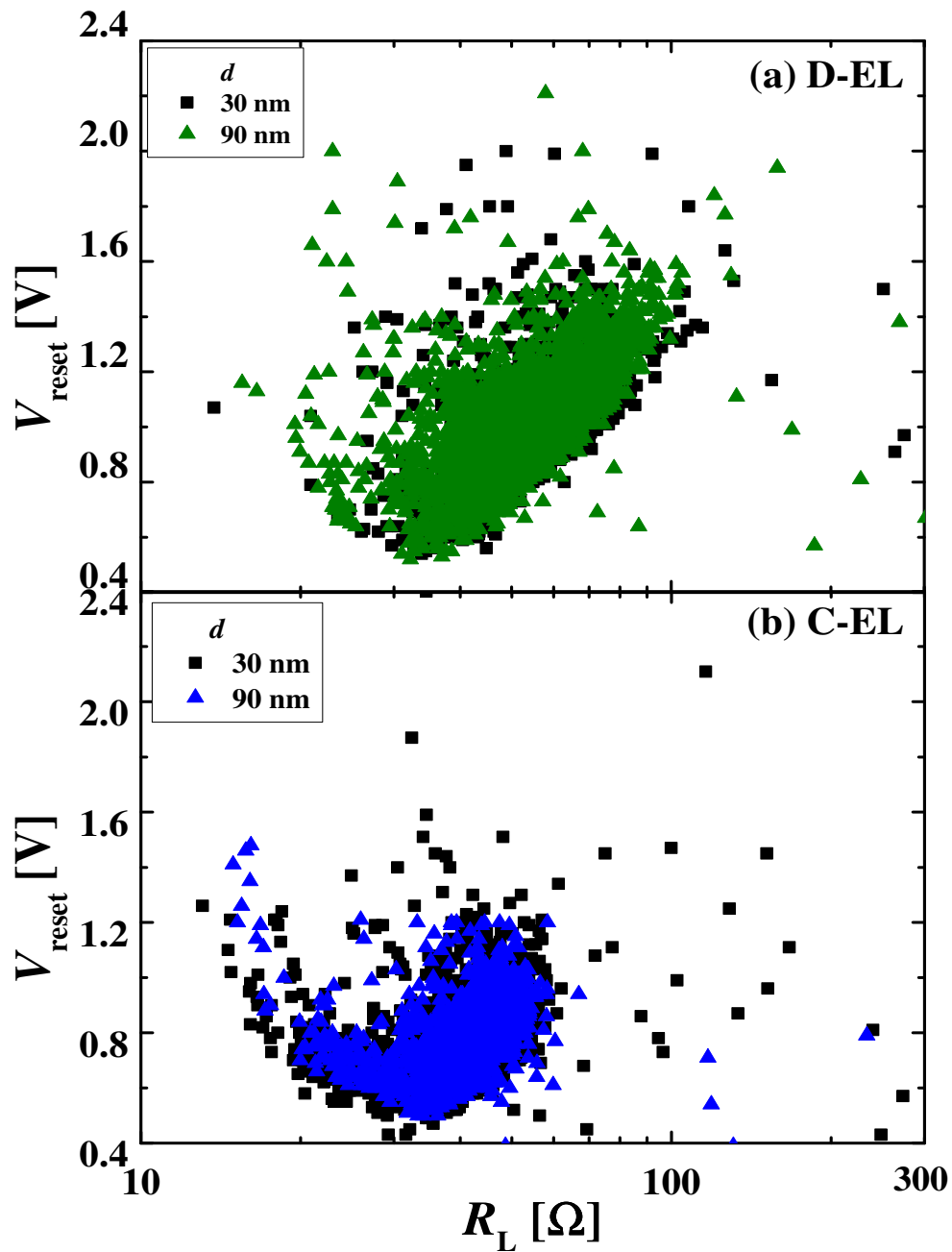


図 2.27:  $V_{\text{reset}}-R_L$  特性の  $d$  依存性. (a)D-EL, (b)C-EL 素子.

## 2.4 モンテカルロシミュレーションを用いた $R_H$ の CDP の導電性パス本数依存性

前節において各パラメータの NiO 膜厚  $d$  および接触法依存性から、D-EL 素子では多結晶 NiO 薄膜の粒界で、C-EL 素子では NiO 薄膜の最表面で抵抗変化が生じる結果を得た。しかし、図 2.24(d)-(e) で示したように、C-EL が NiO 薄膜の最表面にのみコンタクトするのであれば、D-EL 素子に対して  $R_{ini}$  が増加する現象やすべての C-EL 素子が F-mode を示す結果は、C-EL 素子の実効的な素子面積が小さいことのみ起因する可能性もある。この可能性を検証するために、モンテカルロシミュレーションを用いて  $R_H$  の累積分布関数 CDP の導電性パス本数依存性を見積もりを行った。モンテカルロシミュレーションを行うにあたり、以下の2つを仮定した。

1. 1本の導電性パスにおける  $R_H$  の CDP は、1つの対数正規分布に従う。
2.  $N$ 本の導電性パスを持つ素子の抵抗値  $R_{H_{total}}$  は、 $N$ 本の導電性パスの並列抵抗によって決定される。

まず、Box-Muller 法 [11] を用いて一様な乱数を発生し、各導電性パスの  $R_H$  を定める [12]。実験的に得られた C-EL 素子の  $R_H$  の CDP から  $\log R_H$  の平均値  $\langle \log R_H \rangle$  および標準偏差  $\sigma_{RH}$  を抽出した。これらの値と一様乱数を用いることで、各導電性パスの  $R_H$  を定めた。 $N$ 本の導電性パスを持つ素子の抵抗値  $R_{H_{total}}$  は、 $N$ 本の導電性パス  $R_H$  の並列抵抗によって定めた。抵抗変化を  $n$  回行った際の  $R_{H_{total}}$  の CDP を見積もるため、これらのシミュレーションを  $n$  回繰り返すことで、 $n$  個の  $R_{H_{total}}$  を抽出した。実験では1つの素子に対して最大200回程度の抵抗変化を行ったため、各パラメータの CDP には約100個のデータが含まれる。そのため、モンテカルロシミュレーションにおいて、 $n = 100$  に設定した。

図 2.28 に図 2.22(b), (d) で示した  $R_H$  の CDP の実験値を再掲する。"  $N=1$  " と示した実線は、C-EL 素子における  $R_H$  の CDP うち、最も  $\langle \log RH \rangle$  が高い分布の  $\langle \log RH \rangle = 16.0$ 、および  $\sigma_{RH} = 1.8$  を用いてモンテカルロシミュレーションにより1本の導電性パスにおける  $R_H$  の CDP を再現した結果である。ここで、電極直径  $100\mu\text{m}$  の D-EL と C-EL 素子の  $R_H$  の CDP の差が電極面積の違いのみによって現れると仮定すると、C-EL 素子の実効的な電極面積は、図 2.17(b) に示した D-EL 素子における  $R_{ini}$  の  $D$  依存性を C-EL 素子の  $R_{ini}$  の値まで直線外挿することで見積もられる。これより、C-EL 素子の実効的な電極面積は約  $1\mu\text{m}$  と見積もられた。これは、 $R_H$  を示す C-EL 素子が  $10^4$  個並列接続されることで、電極直径  $100\mu\text{m}$  の D-EL 素子を与えられることを意味する。図 2.28 に "  $N=10^4$  " と示した実線は、"  $N=1$  " と示した CDP を表す  $\langle \log RH \rangle$  と  $\sigma_{RH}$  を用いた導電性パスが  $10^4$  本並列接続されたときの  $R_H$  の CDP のシミュレーション結果である。"  $N=10^4$  " の実線は電極直径  $100\mu\text{m}$  の D-EL 素子における  $R_H$  の CDP が再現できないことが分かる。

以上のシミュレーション結果は、D-EL 素子と C-EL 素子の  $R_H$  の CDP の差は実効的な電極面積の差のみで説明出来ないことを意味しており、動作モードの電極直



径,  $d$ , および接触法依存性の実験結果は D-EL および C-EL の接触箇所の違いに起因した効果であることを意味する. 実際にデバイスとして用いる際には上部電極はスパッタリング法などで堆積される場合が殆どであるため, 次章からは多結晶 NiO 薄膜の粒界に着目し, 微視的な抵抗変化機構の理論的検証を行う.

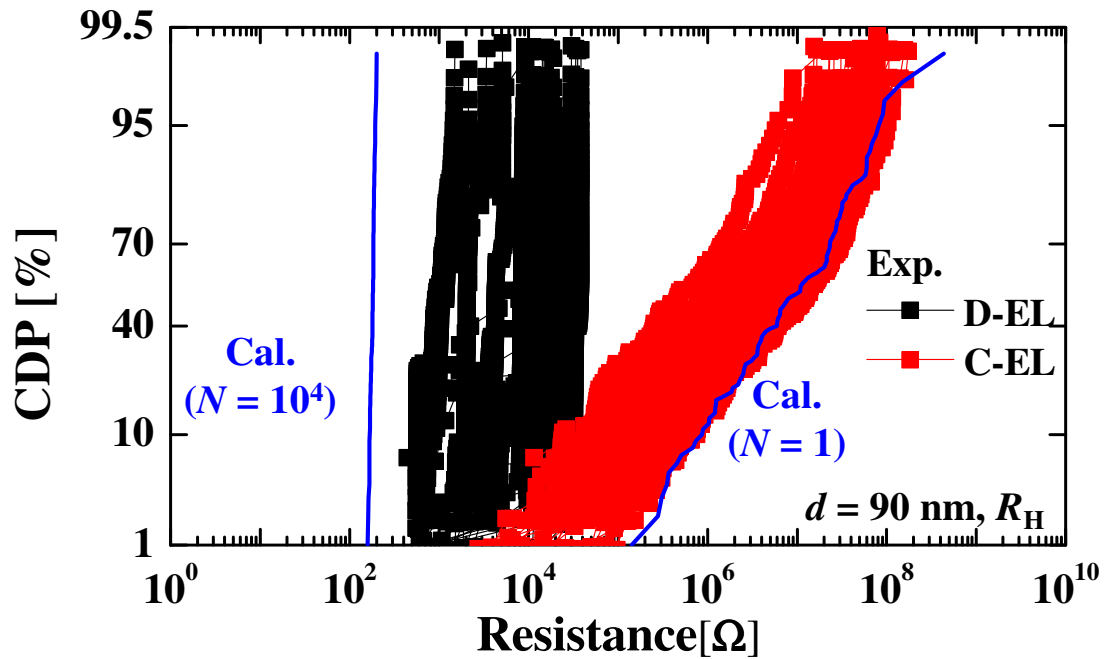


図 2.28:  $d = 90 \text{ nm}$  における D-EL(黒), C-EL(赤) 素子の  $R_H$  の CDF (図 2.22(b), (d) 再掲). 実線はモンテカルロシミュレーションによって得られた導電性パス本数  $N = 1, 10^4$  における  $R_H$  の CDF

## 参考文献

- [1] M. Yoshitake, S. Yagyu, and T. Chikyow, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **13**, 307 (2015).
- [2] R. W. Cairns and E. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 527 (1933).
- [3] T. Barth and G. Lunde, *Z. Phys. Neue Folge. (Wiesbaden)* **121**, 78 (1926).
- [4] V. P. Zhuze and A. I. Shelykh, *Fiz. Tverd. Tela* **5**, 1756 (1963).
- [5] J. G. Aiken and A. G. Jordan, *J. Phys. Chem. Solid* **29**, 2153 (1968).
- [6] S.-E. Ahn, M. J. Lee, Y. Park, B. S. Kang, C. B. Lee, K. H. Kim, S. Seo, D.-S. Suh, D. C. Kim, J. Hur, W. Xianyu, G. Stefanovich, H. Yin, I. K. Yoo, J.-H. Lee, J.-B. Park, I.-G. Baek, and B. H. Park, *Adv. Mater.* **20**, 924 (2008).
- [7] K. M. Kim, B. J. Choi, B. W. Koo, S. Choi, D. S. Jeong, and C. S. Hwang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, G343 (2006).
- [8] M. A. Dubson, Y. C. Hui, M. B. Weissman, and J. C. Garland, *Phys. Rev. B* **39**, 6807 (1989).
- [9] S. B. Lee, S. C. Chae, S. H. Chang, J. S. Lee, S. Seo, B. Kahng, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 212105 (2008).
- [10] K. Kinoshita, K. Tsunoda, Y. Sato, H. Noshiro, S. Yagaki, M. Aoki, and Y. Sugiyama, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 033506 (2008).
- [11] G. E. P. Box and M. E. Muller, *Annals Math. Stat.* **29**, 610 (1958).
- [12] H. Tanaka, K. Kinoshita, M. Yoshihara, and S. Kishida, *AIP Advances* **2**, 022141 (2012).

## 第3章 第一原理計算を用いた微視的な抵抗変化機構の予測

第2章では、多結晶 NiO 薄膜において抵抗変化が結晶粒界で生じることを示す結果を得た。本章では、第一原理計算を用いて結晶粒界における抵抗変化の微視的な発現機構を予測する。

### 3.1 単結晶 NiO の結晶構造

図 3.1 に単結晶 NiO の結晶構造を慣用単位胞で示す<sup>1</sup>。単結晶 NiO は NaCl 構造を持つ強相関電子系の材料であり、[111] 方向に反強磁性秩序を持つことが知られている [2]。NiO の反強磁性秩序を考慮すると、慣用単位格子は一辺の長さが  $2a$  の立方体となる。ここで、 $a$  は単結晶 NiO の格子定数である。図 3.1 に示した矢印および実線で囲まれた領域は単結晶 NiO の基本単位胞を示しており、単結晶 NiO の単位格子ベクトル  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  および  $\vec{c}$  (矢印) あるいはその大きさと各ベクトルがなす角度 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) を用いて式 (3.1) および式 (3.2) のように表される。

$$\vec{a} = \left( a, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right), \vec{b} = \left( \frac{a}{2}, a, \frac{a}{2} \right), \vec{c} = \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, a \right) \quad (3.1)$$

$$|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = \frac{\sqrt{6}}{2}a, \alpha = \beta = \gamma = 33.56^\circ \quad (3.2)$$

さらに、図 3.1 に矢印および実線で示した基本単位胞の面積  $V$  は、式 (3.1) より、

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \frac{a^3}{2} \quad (3.3)$$

で表されることが分かる。

また、基本単位胞に含まれる Ni, O 原子の内部座標は、

$$Ni_1 : (0, 0, 0), Ni_2 : (0.50, 0.50, 0.50), O : (0.25, 0.25, 0.25), (0.75, 0.75, 0.75) \quad (3.4)$$

で表される<sup>2</sup>。

<sup>1</sup>結晶構造は VESTA[1] を用いて描写した。

<sup>2</sup>Ni<sub>1</sub> および Ni<sub>2</sub> はアップスピンを示す Ni 原子およびダウンスピンを示す Ni 原子で区別する。

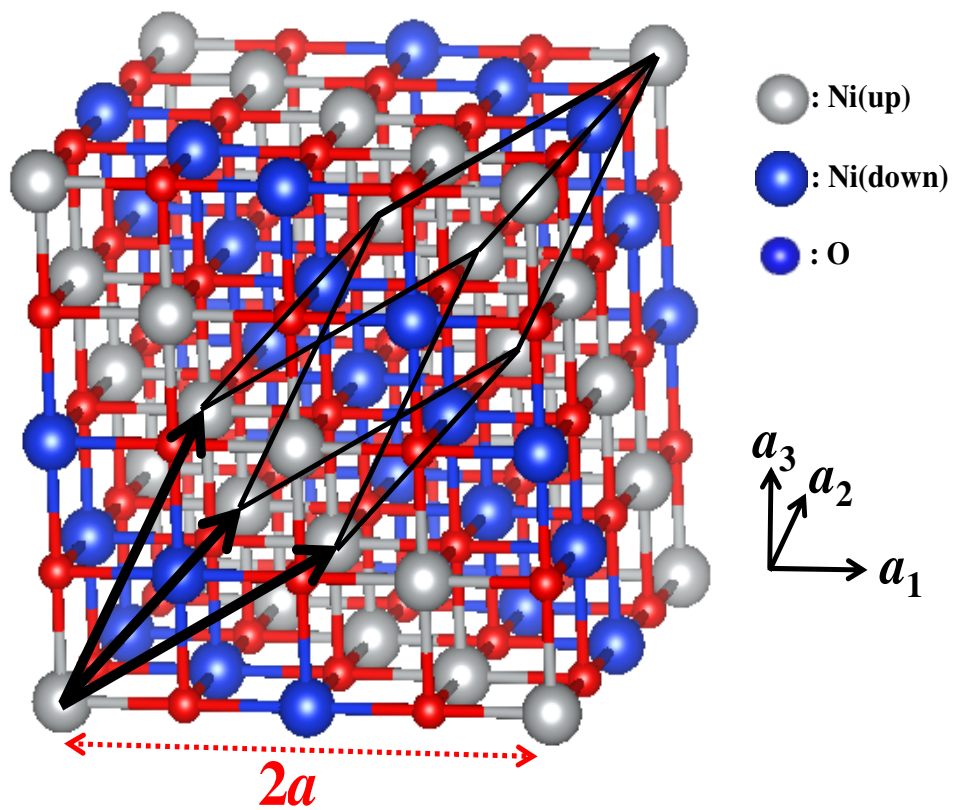


図 3.1: 単結晶 NiO の結晶構造 (慣用単位格子). 矢印および実線はそれぞれ基本単位ベクトルおよび基本単位格子を示す.

## 3.2 計算方法

### 3.2.1 単結晶 NiO の特性評価

本研究では, 密度汎関数理論 [3] に基づいた平面波基底の第一原理分子動力学法プログラム PHASE/0 [4] を用いた. 計算には Ni および O のウルトラソフト擬ポテンシャルを利用し, Ni および O の擬ポテンシャルには Ni の 3d 軌道および O の 2p 軌道の価電子をそれぞれ用いた. 波動関数および荷電密度分布の平面波基底に対する切断エネルギーは, それぞれ 25, 225 Rydberg とした.

第一原理計算で NiO の反強磁性秩序を再現するために, ハバード補正項  $U$  を導入した密度勾配近似 (GGA+U) を導入した.[5] 実効的なハバード補正項  $U_{eff}$  は 5.3 eV に設定した ( $U_{eff} = U - J$ ,  $J$ : 交換相互作用項).

まず, 格子定数等の物性パラメータの最適化を行うため, 単結晶 NiO における全エネルギー  $E$  を計算した. 第2章の XRD パターン (図 2.12) より, 実際に作成された多結晶 NiO 薄膜は, 格子定数 4.168 Å の NaCl 構造であることが明らかになっている. そこで, 単結晶 NiO における基本単位胞において格子定数 4.168 Å を基準に体積  $V$  を  $\pm 15\%$  変化させて  $E$  を計算した.

Monkhorst-Pack 法によって第一ブリルアン領域内に  $k$  点を  $5 \times 5 \times 5$  を採り, 電荷分布密度の計算には四面体法を用いた. 全ての原子に働く力が  $5.0 \times 10^{-4}$  Hartree/Bohr 以下になるまで構造緩和を行った.

### 3.2.2 周期スラブモデルを用いた表面エネルギー密度の評価

NiO の各表面の表面エネルギー密度と電子状態を解析には、周期スラブモデルを用いた。図 3.2(a)-(e) にそれぞれ (001), (110), (1-10), (11-2), (111) 表面の周期スラブモデルを示す<sup>3</sup>。各周期スラブモデルは 10 の真空層が導入されている。(001), (110), (1-10), (11-2) 表面に含まれる Ni および O の数は等しく、反転対称性を持つが、(111) 表面のみ、一方の面は Ni 面で終端されており、もう一方の面は O 面で終端されており、反転対称性を持たない<sup>4</sup>。

これらの周期スラブモデルは、以下に示す単結晶 NiO の拡張ユニットセルに、厚さ 10 の真空層を導入することで得られた。

1. 6 種類の {001} 面から成る立方体セル (64 原子)
2.  $\pm\{111\}$ ,  $\pm\{1-10\}$  および  $\pm\{11-2\}$  表面から成る直方体セル (24 原子)
3.  $\pm\{110\}$ ,  $\pm\{1-10\}$  および  $\pm\{001\}$  表面から成る直方体セル (16 原子)

Monkhorst-Pack 法によって第一ブリルアン領域内に k 点をそれぞれ  $5 \times 5 \times 5$ ,  $2 \times 6 \times 3$ ,  $6 \times 10 \times 2$  に採り、周期スラブモデルでも同密度となるように k 点を採った。スラブの中央層 ( $z = 0$ ) に存在する原子は理想位置に固定し、それ以外の原子は、原子に働く力が  $5.0 \times 10^{-4}$  Hartree/Bohr 以下になるまで構造緩和を行った。

構造緩和の後、表面エネルギー密度  $E_{surf}$  を以下の式で求めた。

$$E_{surf} = \frac{E_{slab} - \alpha E_{bulk}}{2S_{slab}} \quad (3.5)$$

ここで、 $S_{slab}$  はスラブモデルの表面積、 $E_{bulk}$  および  $E_{slab}$  は単結晶 NiO の拡張ユニットセルおよび周期スラブモデルの全エネルギーである。また、 $\alpha$  は単結晶 NiO の拡張ユニットセルに含まれる原子数  $N_{bulk}$  と周期スラブモデル  $N_{slab}$  に含まれる原子数の比であり、

$$\alpha = \frac{N_{slab}}{N_{bulk}} \quad (3.6)$$

で表される。様々なスラブ膜厚に対して  $E_{surf}$  を求めた。

### 3.2.3 有限温度における第一分子動力学シミュレーション

表面の再構成とそれに伴う電子状態の変化を調べるために、有限温度 (1000 K) における第一分子動力学 (MD) シミュレーションも行った。シミュレーションの初期構造には、構造緩和後の (11-2) 表面構造を用いた。熱浴の質量は 700000 に設定し、MD の時間間隔は 1.0 fs, 合計 MD 時間は 2.0 ps にした。

<sup>3</sup>負の面指数は数字の上にバーを付け ( $1\bar{1}0$ ) および ( $11\bar{2}$ ) のように表示されるが、本論文では、(1-10) および (11-2) と表記する。

<sup>4</sup>(111) 表面の周期スラブモデルにおいて両面を Ni 面 (あるいは O 面) のみで終端すると、スラブモデル全体に含まれる Ni 原子と O 原子の数が一致せず、化学量論比 (1:1) からずれてしまうためである。

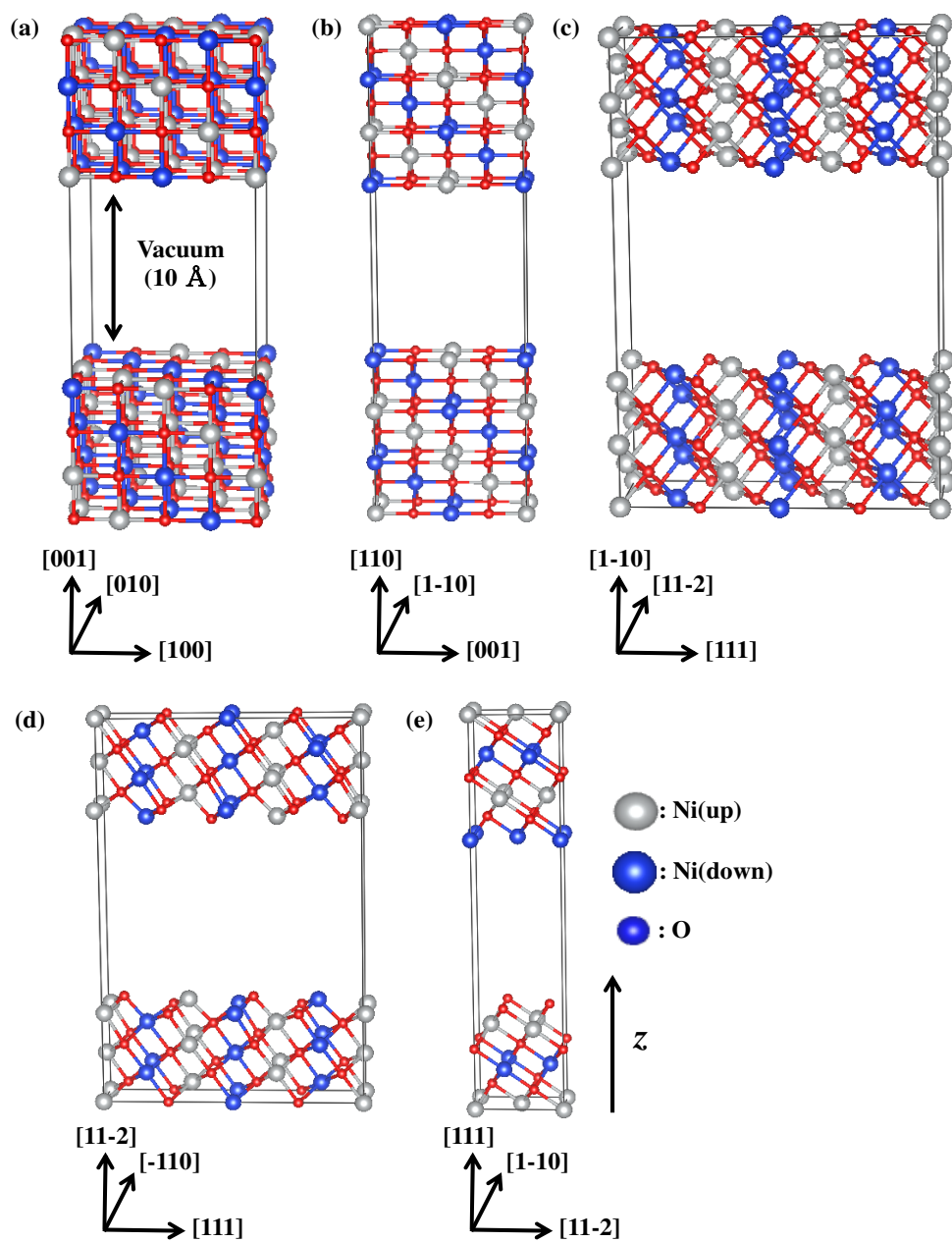


図 3.2: (a)(001), (b)(110), (c)(1-10), (d)(11-2), (e)(111) 表面の周期スラブモデル

### 3.3 計算結果および考察

#### 3.3.1 単結晶 NiO の最適化

図 3.3(a) に単結晶 NiO の基本単位胞の全エネルギー  $E$  を様々な体積  $V$  に対して計算することで得られた  $E$ - $V$  特性を示す. これらのプロットに対して Murnaghan 状態方程式 [7] を用いてフィッティングすることで, 物性パラメータを決定する. Murnaghan 状態方程式は  $E$  を  $V$  の変数として,

$$E(V) = \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[ B' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] + E(V_0) \quad (3.7)$$

で表される式である. ここで,  $B$ ,  $B'$ , および  $V_0$  は, それぞれ単結晶 NiO の体積弾性率, 体積弾性率の圧力による 1 次微分, および  $E$  が極小値を取る際の  $V$  である. これらをパラメータとして  $E$ - $V$  特性に対して Murnaghan 状態方程式を用いてフィッティングした結果を図 3.3(a) に点線で示す<sup>5</sup>. また, 図 3.3(b) に  $V$  の残差も示す. これより, フィッティング曲線は各プロットを小数第 4 位の精度で再現することが分かる. フィッティング曲線から得られた単結晶 NiO の物性パラメータを表 3.1 に示す. ここで, 格子定数の最適値  $a_0$  は,  $V_0$  および式 (3.3) より,

$$a_0 = \sqrt[3]{2V_0} \quad (3.8)$$

で表される. フィッティングにより得られた  $a_0$ ,  $B$  および  $B'$  は, 他の計算値 [8, 9] および実験値 [10, 11, 12] とよく一致する.

次に, 最適格子定数  $a_0 = 4.203$  における単結晶 NiO の状態密度 (Density of states: DOS) を計算することで, 電子状態を解析した. 図 3.4(a)-(d) にそれぞれ単結晶 NiO の Total DOS (TDOS), Up-spin Ni 原子の局所状態密度 (Local density of states: LDOS), Downspin-spin Ni 原子の LDOS, および O 原子の LDOS を示す. 図 3.4(a) より, 単結晶 NiO のバンドギャップ  $E_g$  は 3.1 eV であり, 報告値と整合することが分かる [8, 9, 13]. また, 図 3.4(b) および (c) から, アップスピン Ni 原子およびダウンスピン Ni 原子では LDOS が反転していることが分かる. これは, 単結晶 NiO の反強磁性秩序が反映されていることを意味する.

<sup>5</sup>フィッティングには, Origin (Light Stone 社) の非線形曲線フィット機能を用いた. パラメータの標準誤差  $\sigma$  はフィッティング結果から求め,  $2\sigma$  の値を表 3.1 に記載した.



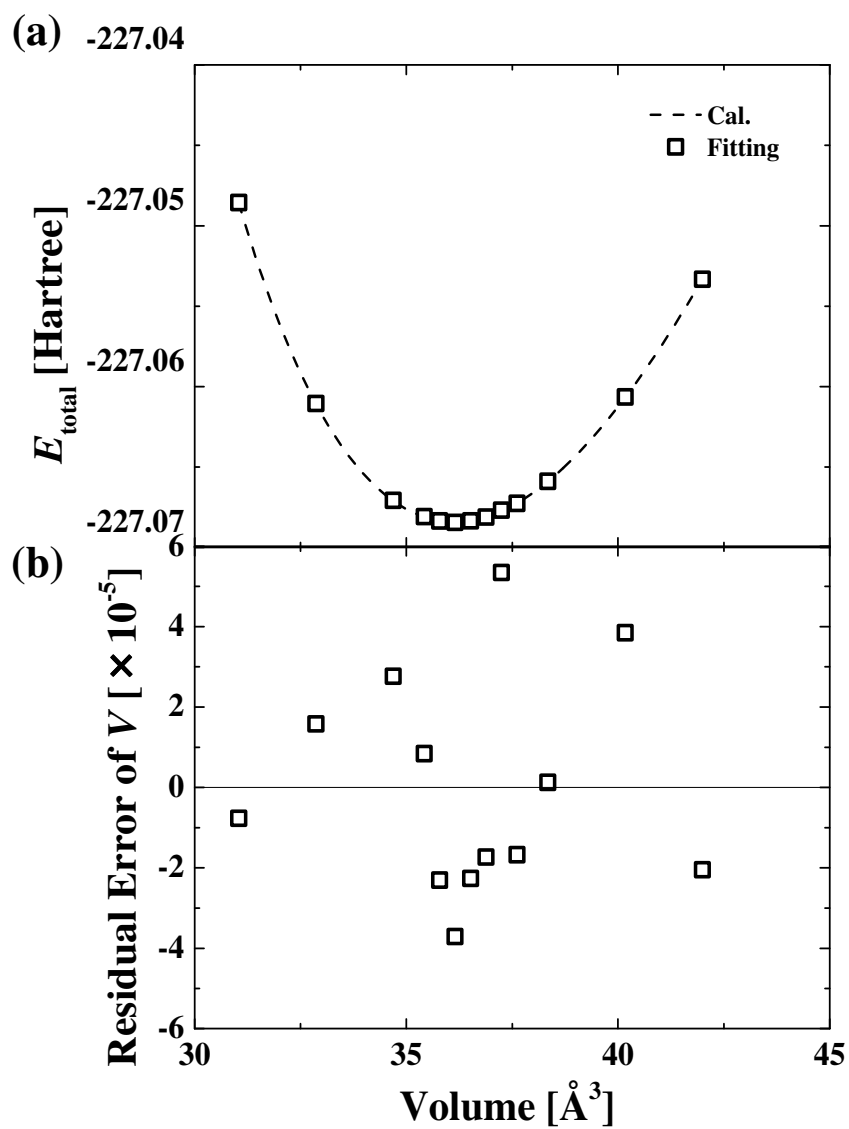


図 3.3: (a) 単結晶 NiO の  $E$ - $V$  曲線. プロット: 計算値, 点線: Murnaghan 状態方程式によるフィッティング結果. (b)  $V$  の残差.

表 3.1: 単結晶 NiO の  $E$ - $V$  曲線に対する Murnaghan 状態方程式によるフィッティングによって得られた単結晶 NiO の格子定数  $a$ , 体積弾性率  $B$ ,  $B$  の圧力による一次微分  $B'$ , バンドギャップ  $E_g$  と文献値

	$a$ [Å]	$B$ [GPa]	$B'$	$E_g$ [eV]	Remarks	Ref.
Cal.	4.203(1)	177.2(7)	4.2(1)	3.1	GGA+U, $U_{eff} = 5.3$ eV	This work
Cal.	4.19	194	3.67	3.1	GGA+U, $U = 6.3$ eV, $J = 1$ eV	[8]
Cal.	4.20	203	-	3.1	GGA+U, $U = 6.3$ eV, $J = 1$ eV	[9]
Exp.	4.168	-	-	-	-	[10]
Exp.	-	199	4.1	-	Drickamer anvil method	[11]
Exp.	4.177(1)	191	3.9	-	Shock wave method	[12]
Exp.	-	-	-	4.3	XPS-BIS method	[13]

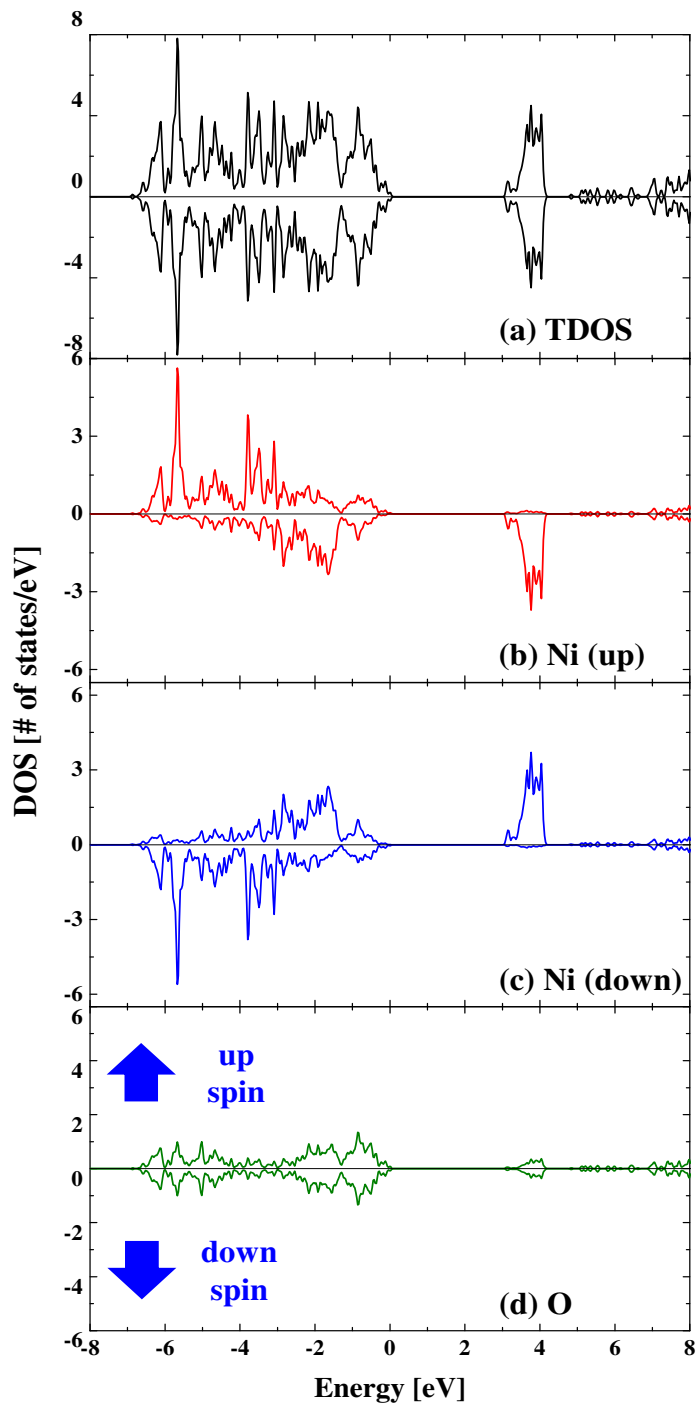


図 3.4: 単結晶 NiO の状態密度 (DOS). (a) Total DOS, (b) アップスピン Ni 原子の局所状態密度 (LDOS), (c) ダウンスピン Ni 原子の LDOS, (d) O 原子の LDOS. +側, -側の DOS は, それぞれアップスピン, ダウンスピンの電子を示す. 価電子帯の上端を 0 eV としている.

### 3.3.2 表面エネルギー密度の面方位依存性

図 3.5(a)-(e) に, (001), (110), (111), (1-10) および (11-2) 表面における  $E_{surf}$  のスラブ膜厚依存性をそれぞれ示す. スラブ膜厚に依らず,  $E_{surf}$  がほぼ一定の値を示す傾向が確認される.

図 3.6 に, NiO(001), (110), (111), (1-10) および (11-2) 表面面方位に対する  $E_{surf}$  の値を示す. この時のスラブ膜厚は, それぞれ 12.61, 17.83, 11.89, 12.01, および 13.35 であった. (001) 表面の  $E_{surf}$  は  $0.87 \text{ J/m}^2$  であり, これまでに報告されている文献値とほぼ同じ値 ( $0.79 \text{ J/m}^2$ ) であった [9]. また, (001) 表面の  $E_{surf}$  は全ての面方位の中で最も低い. また, (111) 表面に対して垂直な面である (1-10) および (11-2) 表面の  $E_{surf}$  は, それぞれ  $2.10, 2.33 \text{ J/m}^2$  であった.

これらの結果から, 実験結果から作成した NiO 結晶粒モデル (図 2.13) を構成する表面に, 適切な面方位を割り当てる (図 3.7). まず, (001) 表面の  $E_{surf}$  が最も安定な表面であることに着目する. NiO は NaCl 構造を持つため, (010) および (100) 表面も (001) 表面と等価である. よって, 結晶粒モデルの三角錐を構成する 3 つの表面に (001), (010) および (100) 表面を割り当てた.

結晶粒モデルの三角錐に (001) 表面を割り当てることで, 三角柱の側面を構成する表面は, 一意的に (11-2) 表面と決定される. 三角柱の側面は, 基板に対する NiO 薄膜の成長方向である [111] および, 三角錐の底辺の 1 辺を構成する [1-10] に, それぞれ直交する必要がある. これらの条件によって, 三角柱の側面は (11-2) 表面が割り当てられる. 同様にすることで, 残りの三角柱の側面に (1-21) および (-211) 表面が割り当てられる.

以上の結果から, 結晶粒モデルを構成する三角錐の表面には {001} 表面を, 三角柱の側面には {11-2} 表面を割り当てた.

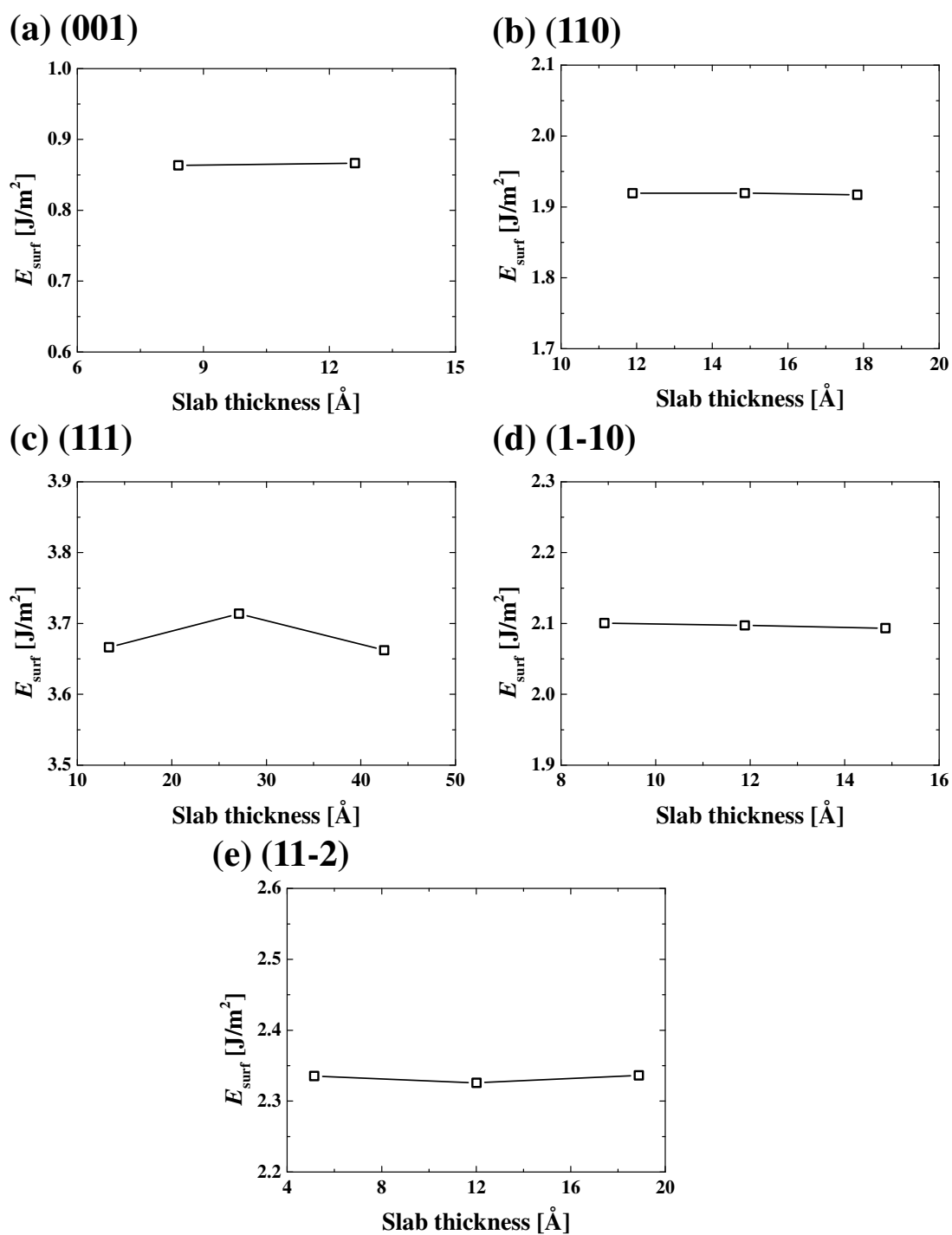


図 3.5: (a)(001), (b)(110), (c)(111), (d)(1-10) および (e)(11-2) 表面における表面エネルギー密度  $E_{surf}$  のスラブ膜厚依存性

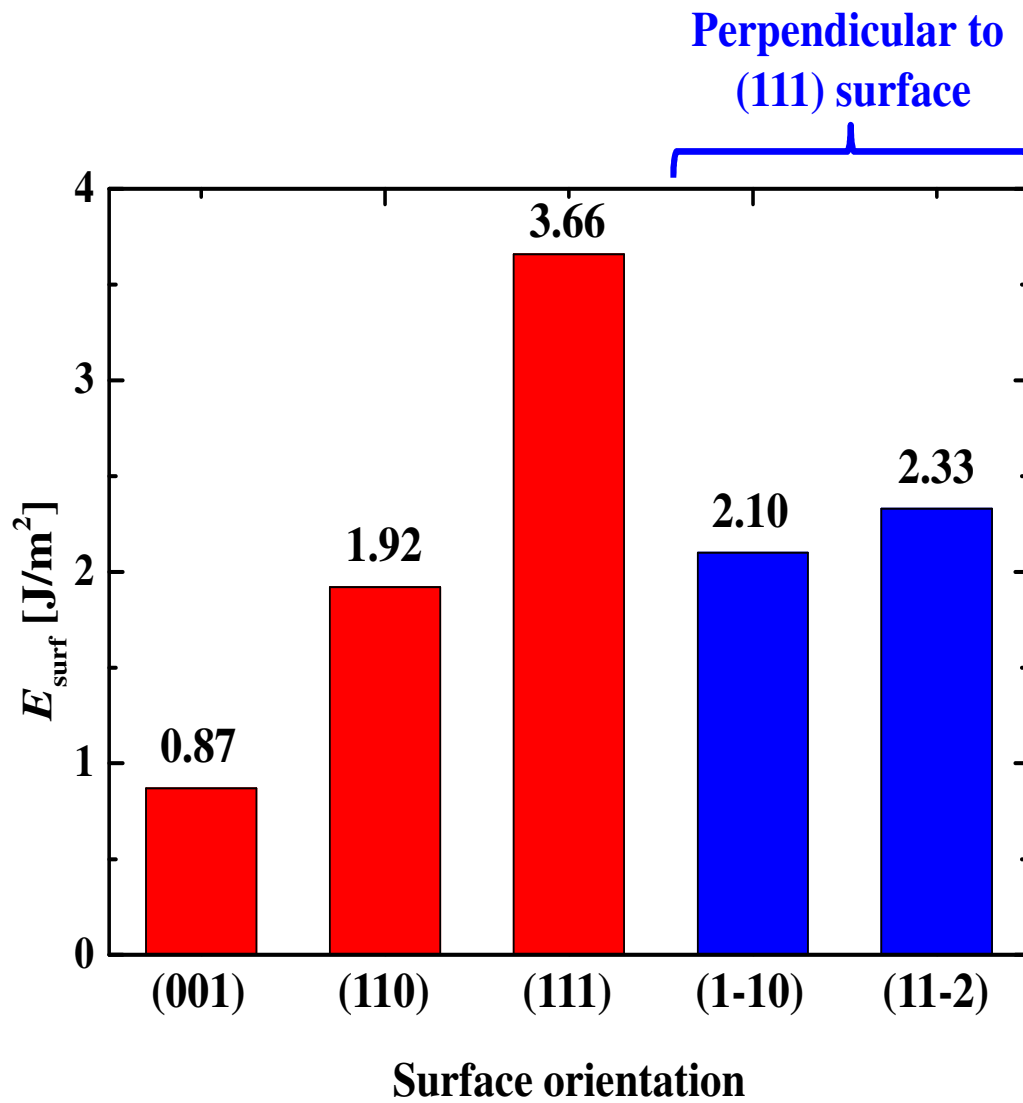


図 3.6: 表面エネルギー密度  $E_{surf}$  の面方位依存性. (1-10) および (11-2) 表面は (111) 表面に対して直交する.

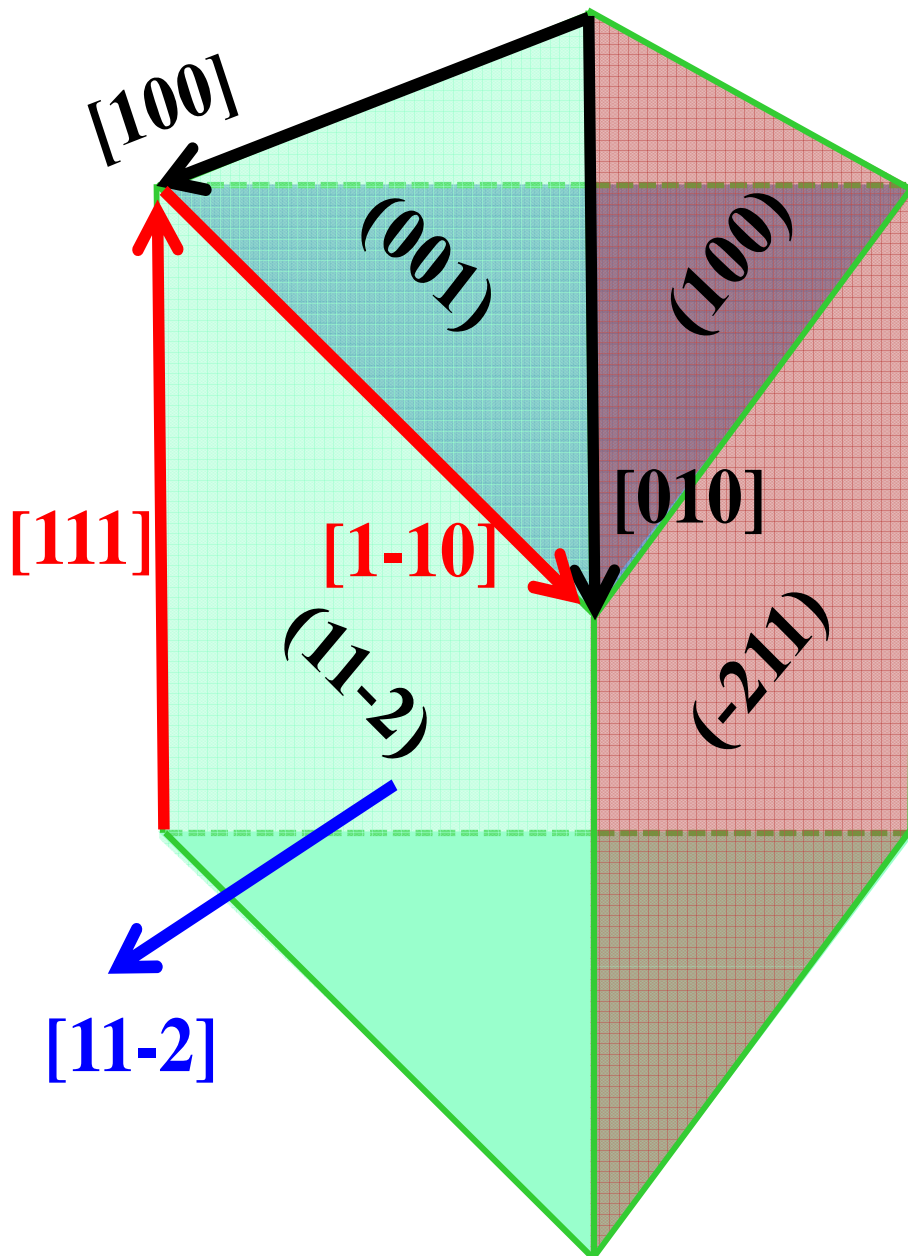


図 3.7: NiO 結晶粒モデル表面への面方位の割り当て. 矢印は法線ベクトルを示す.

ここで、実際に作製された NiO/Pt 薄膜との対応関係を確認するために、 $E_{surf}$  の計算結果から描かれるスパッタリングによる NiO 薄膜の成長機構について議論する。図 3.8(a)-(c) に NiO 結晶粒の核形成、核成長および柱状成長時の上面図と側面図をそれぞれ示す。スパッタリングにより、まず Pt 下部電極上に NiO の核が形成される。図 3.6 で示された (001) が最表面である点と、(001),(010) および (100) 表面がそれぞれ等価である点から、NiO の核は (001), (010) および (100) 表面から構成される三角錐構造となる (図 3.8(a))。スパッタリングが進行すると三角錐構造の NiO の核が平面方向に大きく成長する (図 3.8(b))。核成長が更に進み、隣接した NiO の核が干渉して平面方向への成長が困難になると、NiO の核は垂直方向に柱状成長を始める (図 3.8(c))。これにより、柱状成長した NiO は [111] 方向へ優先配向し、粒界には (11-2) 表面が露出する。 $E_{surf}$  の計算結果に基づいて構築したこの成長機構は図 3.8(d), (e) に示した実際に作製した NiO/Pt 構造の断面および表面 FE-SEM 像と一致する。そこで、次に結晶粒モデルを構成する (001) および (11-2) 表面の LDOS に着目する。



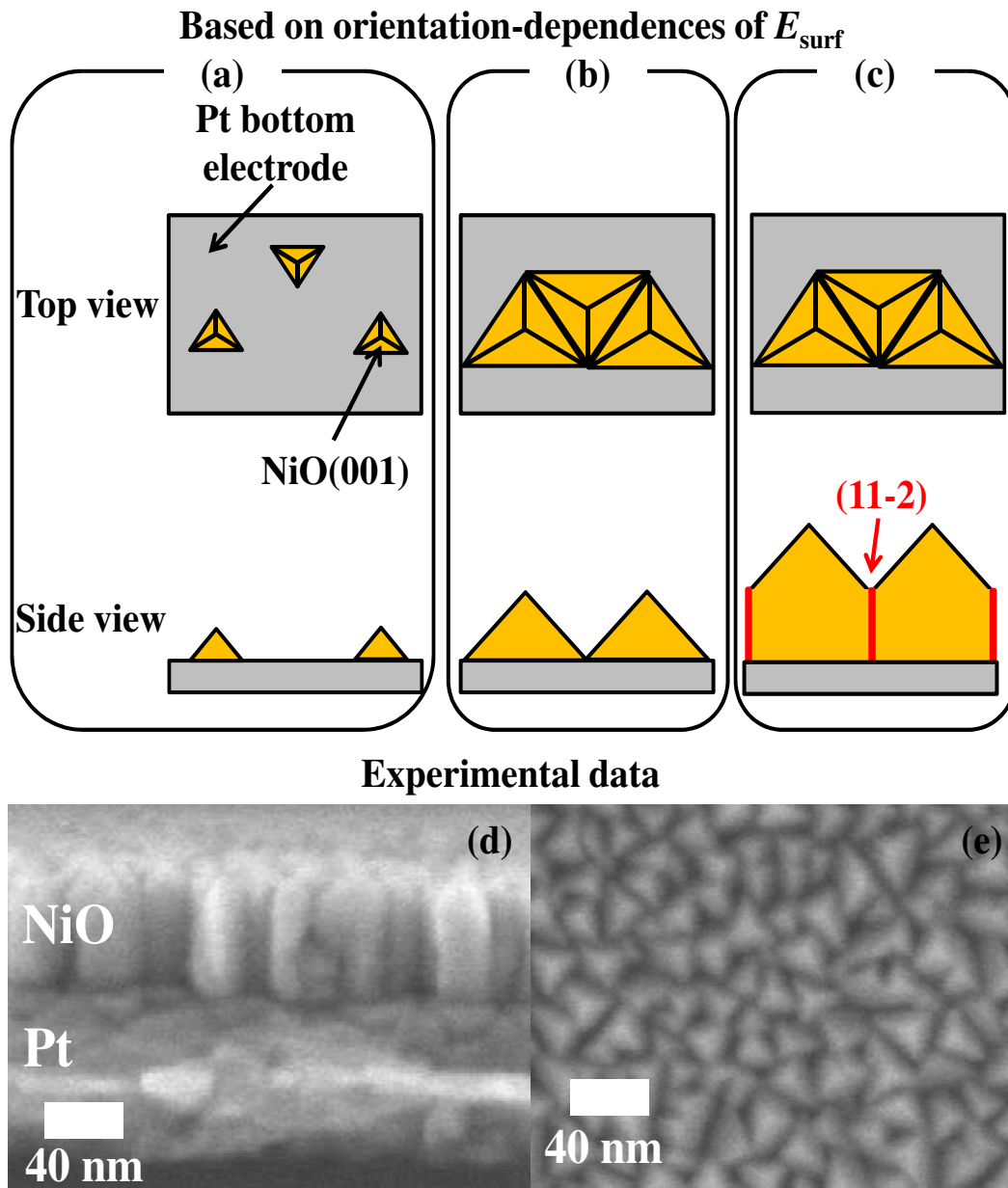


図 3.8:  $E_{surf}$  の計算結果に基づいたスパッタリングによる NiO 薄膜の成長機構. NiO 結晶粒の (a) 核生成, (b) 核成長および (c) 柱状成長時における素子の上面図 (Top view) と側面図 (Side view). 分かりやすくするため, 上面図にある NiO 結晶粒のうち, 下側の 2 つのみを側面図に示している. 実際に作製された NiO/Pt 構造の (d) 断面および (f) 表面 SEM 像 (図 2.13 再掲)

### 3.3.3 局所状態密度 (LDOS) の面方位依存性

図 3.9(a), (b) に (001), (11-2) 表面の周期スラブモデルのスラブ中央層を構成する Ni, O 原子の局所状態密度 (LDOS) をそれぞれ示す。比較として, 単結晶 NiO を構成する Ni, O 原子の LDOS も示す。 (001), (11-2) 表面の周期スラブモデルのスラブ中央を構成する原子の LDOS は, 単結晶 NiO を構成する原子の LDOS と一致することが分かる。これは, 本研究で用いた計算モデルのスラブ膜厚が  $E_{surf}$  および LDOS の評価に充分であることを示す。

図 3.10(a), (b) に (001), (11-2) 表面の周期スラブモデルの表面を構成する Ni, O 原子の LDOS をそれぞれ示す。 (001) 表面の Ni および O 原子の LDOS から, (001) 表面はバンドギャップ 2.6 eV を持つことが分かる。また, (001) 表面の Ni および O 原子の LDOS の形状は, 他の文献と整合することを確認している [14]。この結果より, 単結晶 NiO (3.1 eV) と比べてバンドギャップは小さいが, NiO の (001) 表面も絶縁性を示すことが示唆される。一方で, (11-2) 表面の周期スラブモデルの表面を構成する Ni, O 原子の LDOS では単結晶 NiO および (001) 表面と比べてバンドギャップがほとんど存在せず, (11-2) 表面自体が導電性を持つことを示唆する。以上の結果は, 表面の伝導性が表面面方位に依存していることを示している。

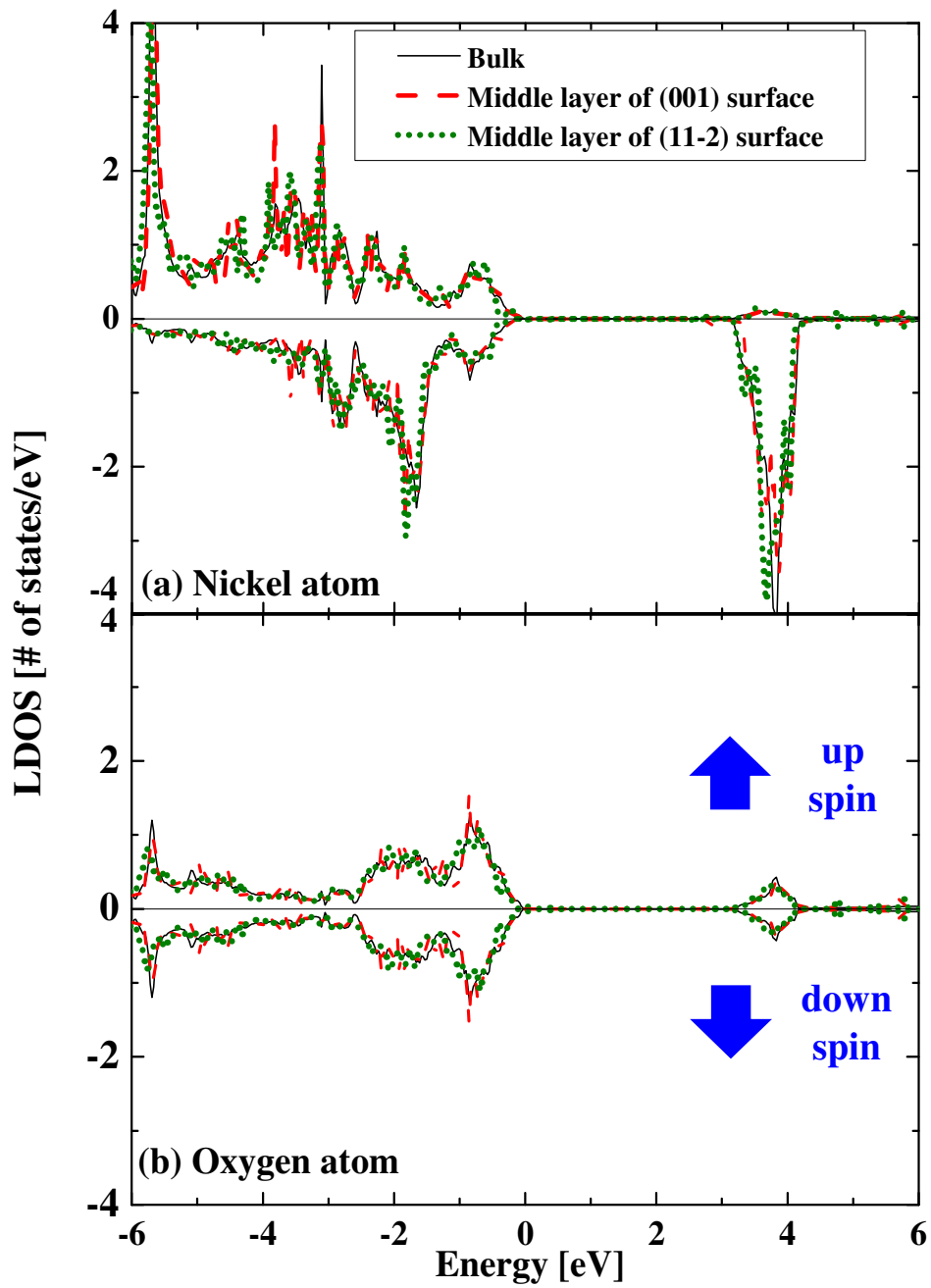


図 3.9: 単結晶 NiO(黒), (001) 表面モデルのスラブ中央層(赤)および(11-2) 表面モデルのスラブ中央層(緑)における (a)Ni, (b)O 原子の LDOS. +側, -側の DOS は, それぞれアップスピン, ダウンスピンの電子を示す. 価電子帯の上端を 0 eV としている.

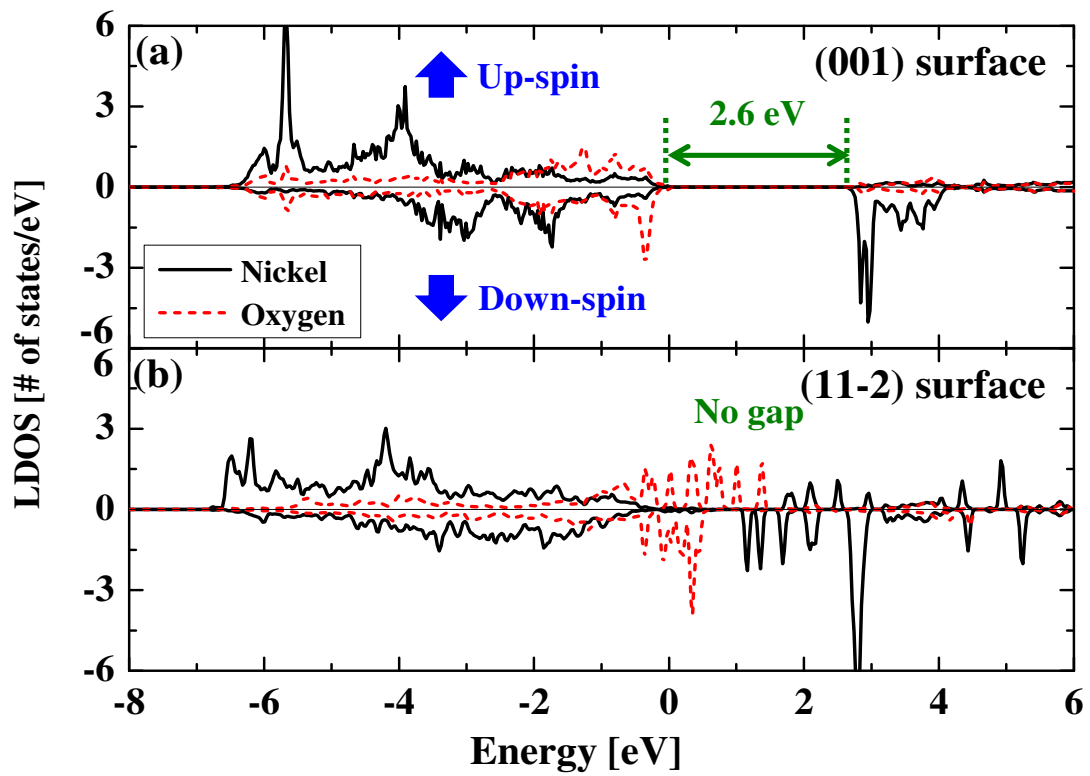


図 3.10: (a)(001) 表面, (b)(11-2) 表面の Ni, O 原子の LDOS. +側, -側の DOS は, それぞれアップスピン, ダウンスピンの電子を示す. 価電子帯の上端を 0 eV としている.

### 3.3.4 (11-2) 表面の様々な構造の表面エネルギー密度と表面電子状態

図 3.11(a)-(c) に (11-2) 表面の理想構造, 第一原理分子 MD シミュレーションによって得られた準安定構造, および最安定構造<sup>6</sup>をそれぞれ示す. これらの表面構造の化学量論比および含まれる原子数は全て同じであり, 最安定構造 (図 3.11(c)) は, 理想構造 (図 3.11(a)) において点線で囲まれた Ni および O 原子のペアを矢印のように移動させることで得た. 準安定構造および最安定構造では, 微小な (001) テラス構造が含まれることが分かる. また, 準安定構造に存在した微小な (001) テラス構造のテラス幅は, 4.2 および 6.4 Å であった. 図 3.12(a)-(c) に準安定構造中 (図 3.11(b)) における矢印 A, B および C で示した Ni 原子の LDOS をそれぞれ示す. 微小な (001) テラスのテラス幅が 4.2 および 6.4 Å しか存在しないにも関わらず, 微小な (001) テラス上の Ni の LDOS にはバンドギャップが確認され, 絶縁性を持つことが分かる. また図 3.13(a)-(b) に図 3.11(c) の最安定構造中の微小な (001) テラス上に存在する Ni および O 原子の LDOS をそれぞれ示す. (001) 表面のバンドギャップ 2.6 eV と比べてギャップ幅は狭いが, (11-2) 再安定構造中の微小な (001) テラスもバンドギャップ 2.2 eV が確認され, 絶縁性を持つことが分かる<sup>7</sup>.

図 3.11(d) に理想構造, 準安定構造, および最安定構造の  $E_{surf}$  の計算結果をそれぞれ示す. 準安定構造, 理想構造, 最安定構造の順に  $E_{surf}$  が減少することが分かる. また, 理想構造と準安定構造, および準安定構造と最安定構造の表面エネルギー密度の差は, それぞれ 0.19, 0.38 J/m<sup>2</sup> であった.

以上の結果は, (11-2) 表面は 1000 K の低い熱エネルギーによる表面再構成により, 表面の伝導性が大きく変化することを示唆する. また, この表面再構成は, 表面原子が数 Å 移動することによって実現される. これらは, 従来提唱されてきた酸素欠陥の拡散による抵抗変化モデルとは全く異なる視点である. 次章では, 面方位により表面自体が導電性を持つ点と, 粒界表面の表面再構成により伝導性が変化し得る点に着目し, 新たな抵抗変化モデルを提案する.

<sup>6</sup>本研究で計算された (11-2) 表面の様々な構造のうち, 最も表面エネルギー密度が低かったため, 「最安定構造」と呼ぶ.

<sup>7</sup>0 - 2.2 eV のエネルギー帯に微小なエネルギー準位が点在することが確認できるが, このエネルギー帯に存在する電子数は 0.1 程度であったため無視した.

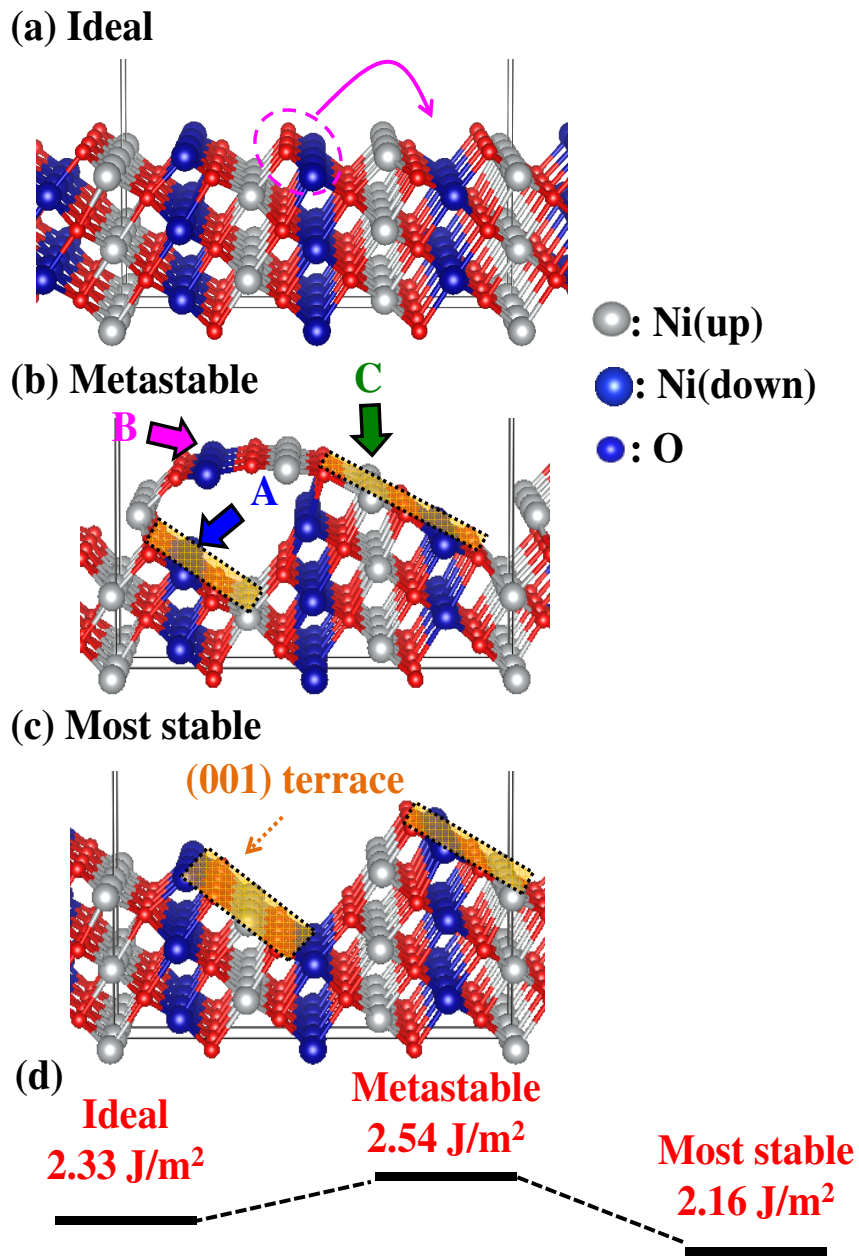


図 3.11: (11-2) 表面の (a) 理想 (Ideal) 構造, (b) 第一原理分子 MD シミュレーションによって得られた準安定 (Metastable) 構造, (c) 最安定 (Most stable) 構造. (d) 各表面構造の  $E_{surf}$ . 最安定構造は, 理想構造において点線で囲まれた Ni および O 原子のペアを矢印のように移動させることで得た.

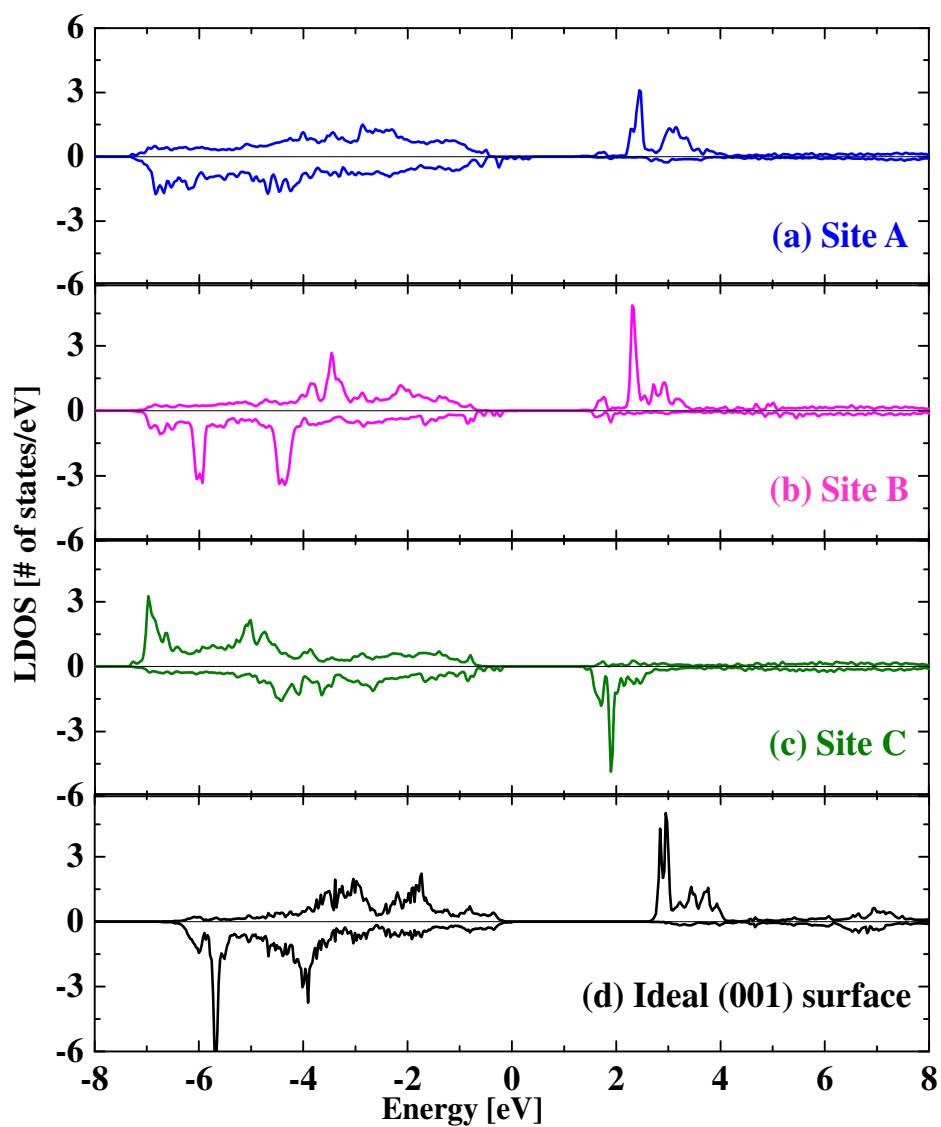


図 3.12: 準安定構造 (図 3.11(b)) における矢印 (a)A, (b)B および (c)C で示した Ni 原子の LDOS. (d)(001) 理想表面上の Ni 原子の LDOS. +側, -側の DOS は, それぞれアップスピン, ダウンスピンの電子を示す. 価電子帯の上端を 0 eV としている.

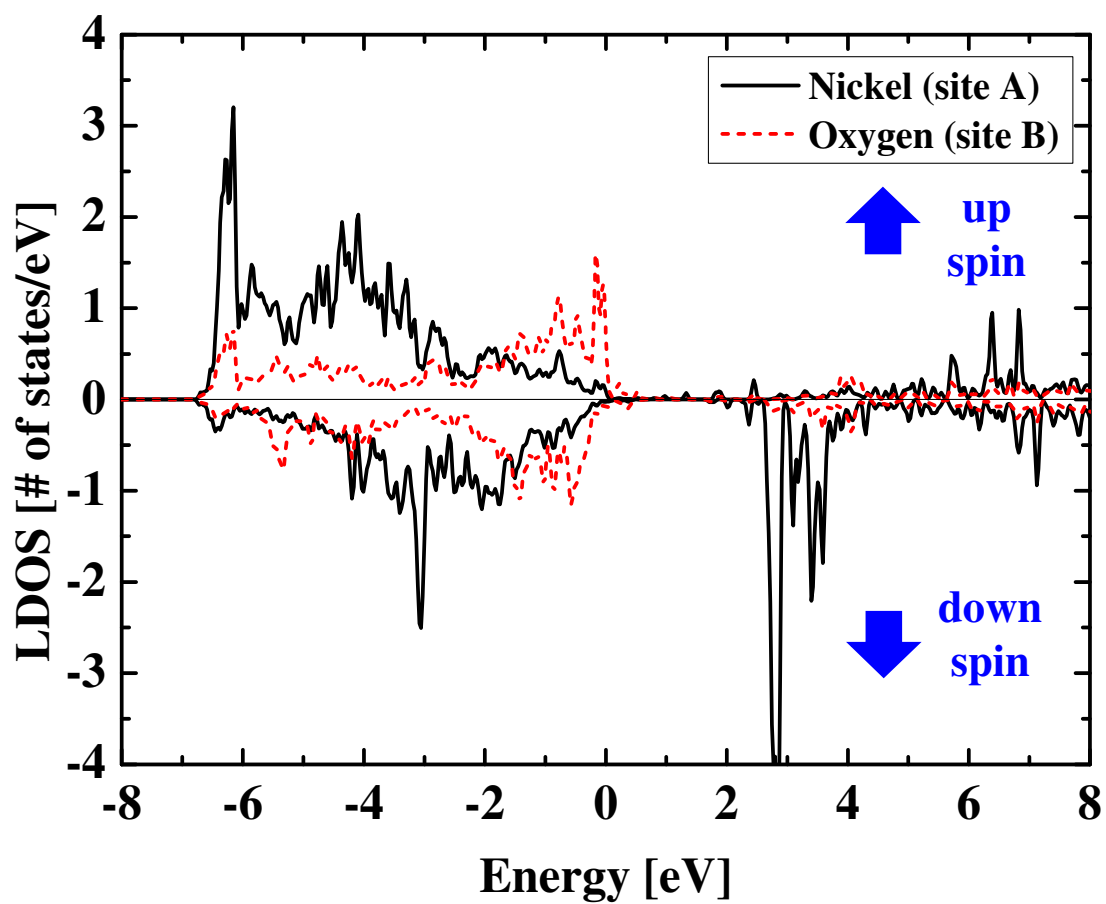


図 3.13: 最安定構造 (図 3.11(c)) における微小な (001) テラス上に存在する Ni, O 原子の LDOS. +側, -側の DOS は, それぞれアップスピン, ダウンスピンの電子を示す. 価電子帯の上端を 0 eV としている.



## 参考文献

- [1] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr* **44**, 1272 (2011).
- [2] W. L. Roth and G. A. Slack, *J. Appl. Phys.* **31**, S352 (1960).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [4] T. Ohno, T. Yamamoto, T. Kokubo, A. Azami, Y. Sakaguchi, T. Uda, T. Yamasaki, D. Fukuta, and J. Koga, *SC'07 Proceedings of the 2007 ACM/IEEE conference on Supercomputing*, Article No. 57 (2007).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [6] S. L. Dudarev, M. R. Castell, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. Muggelberg, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton, and D. T. Goddard, *Micron* **31**, 363 (2000).
- [7] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [8] W. -B. Zhang, Y. -L. Hu, K. -L. Han, and B. -Y. Tang, *Phys. Rev. B* **74**, 054421 (2006).
- [9] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **69**, 075413 (2004).
- [10] N. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 173 (1936).
- [11] R. L. Clendenen and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **44**, 4223 (1966).
- [12] Y. Noguchi, M. Uchino, H. Hikosata, T. Atou, K. Kusaba, K. Fukuoka, T. Mashimo, and Y. Syono, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* **60**, 509 (1999).
- [13] G. A. Sawatzky and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2339 (1984).
- [14] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **69**, 075413 (2004).

## 第4章 Grain surface tiling model の提案

### 4.1 結晶粒表面における伝導経路の形成モデル

第2章で示した実験結果から、抵抗変化は多結晶 NiO 薄膜の粒界および表面で生じることが明らかになった。また、第3章で示した第一原理計算の結果より、表面の伝導性は面方位に依存しており、表面原子の微小な移動による表面再構成によって急激に伝導性が変化し得る知見を得た。これらの結果を踏まえて、粒界表面における抵抗変化機構として、新たなモデルである Grain surface tiling model を提案する。

図 4.1(a), (b) に高抵抗状態 RH および低抵抗状態 RL を示す粒界表面の断面模式図をそれぞれ示す。粒界表面は絶縁性を示す微小表面と導電性を示す微小表面から構成されており、それらの微小表面のタイリングによって粒界表面全体の抵抗値が決定される。電極間の粒界表面が導電性を示す微小表面で接続されているとき、電流は電極間を流ることが可能となり、粒界全体の抵抗値は低抵抗となる (図 4.1(b))。電極間の電流経路を断裂するように絶縁性を示す微小表面が配置されているとき、電流は電極間を流ることができず、粒界全体の抵抗値は高抵抗となる (図 4.1(a))。

このモデルに基づくと、粒界表面を構成する微小表面の伝導性の変化に伴う電極間の電流経路の断裂および修復により、粒界における抵抗値の変化が説明される。図 4.1(b) において点線で囲まれた領域の導電性を持つ微小表面が表面再構成によって絶縁性を示す微小表面に変化した場合 (図 4.1(a))、電極間を接続する電流経路は断裂される。これは低抵抗から高抵抗の変化、即ちリセットに対応する。導電性を示す微小表面として (11-2) 表面の理想構造 (図 3.11(a))、絶縁性を示す微小表面として MD シミュレーションによって得られた (11-2) 表面の準安定構造 (図 3.11(b)) をそれぞれ考えると、熱によって粒界でリセットが生じる描像が描かれる。Pt 上部電極下に図 4.1(a), (b) で示した粒界が存在する場合、素子はそれぞれ F-mode, R-mode を示す。図 4.1(c) に導電性を示す微小表面の割合が非常に高い粒界表面の断面模式図を示す。このとき、導電性を示す微小表面が再構成によって絶縁性を示す表面に変化しても電極間を接続する電流経路を断裂する可能性は低い。Pt 上部電極下に図 4.1(c) で示した粒界が存在する場合、素子は L-mode を示す。

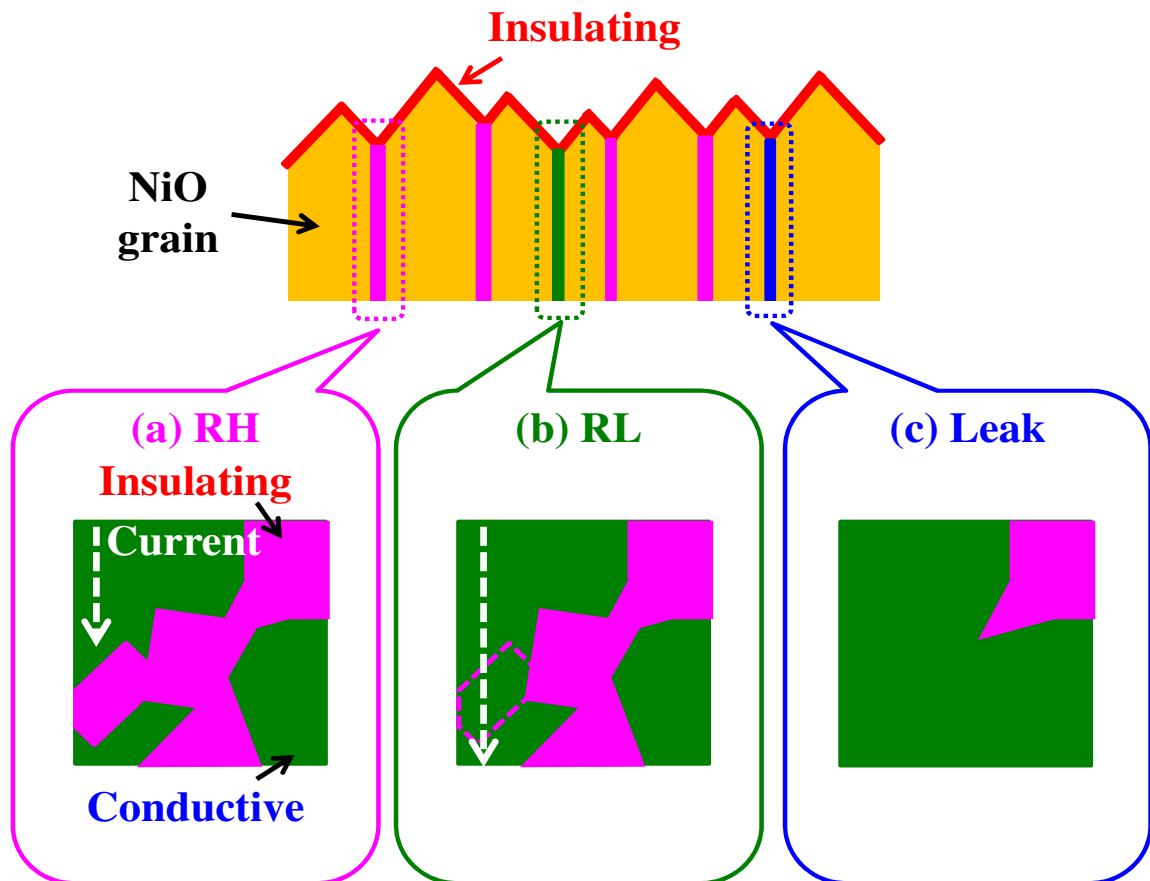


図 4.1: (a) 高抵抗状態 RH, (b) 低抵抗状態 RL, (c) リーク状態を示す粒界表面の断面模式図. 粒界表面は絶縁性を示す微小表面 (赤) と導電性を示す微小表面 (緑) によって構成され, その組み合わせによって粒界全体の抵抗値が決定される. (a) 破線で示された電流経路を断裂するように絶縁性を示す微小表面が形成されている場合は RH を示す. (b) 電流が薄膜表面から下部電極に形成される場合は RL を示す. (b) の点線で囲まれた導電性を示す微小表面が再構成によって絶縁性を示す表面に変化すると, 粒界は RH となる (リセット過程に相当する). (c) 導電性を示す微小表面が多く形成されている場合はリーク状態を示す.

第2章で示した動作モードの電極サイズ, NiO 膜厚, および接触法依存性の実験結果は, これらのモデルを用いて説明される. 図 4.2(a), (b) に電極サイズ  $D$  の大きい D-EL 素子, および小さい D-EL 素子の断面模式図をそれぞれ示す. D-EL は凹凸を持つ多結晶 NiO 表面に隙間無く堆積されるため, D-EL 素子の抵抗値は粒界の伝導率に強く依存すると考えられる. LR, Leak を示す粒界が多結晶 NiO 薄膜中に一定の密度で存在するとした場合,  $D$  が大きい D-EL 素子では電極下に LR あるいは, Leak を示す粒界が存在する確率が高い.  $D$  が小さくなるにつれて, D-EL 下に LR, あるいは Leak を示す粒界が存在する確率が減少する. このため, D-EL 素子においては  $D$  の減少に伴い F-mode の割合が増加する.

図 4.2(c), (d) に NiO 膜厚  $d$  が薄い D-EL 素子, および厚い D-EL 素子における粒界表面の断面模式図をそれぞれ示す. 粒界表面が様々な伝導性を持つ微小表面のタイリングによって構成される本モデルでは,  $d$  が薄いと初期状態において電極間が導電性を持つ微小表面で接続されている可能性は高い.  $d$  が厚くなるにつれて, 初期状態において電極間の電流経路が絶縁性を持つ微小表面によって切断されている可能性が増加する. このため, D-EL 素子において  $d$  の増加に伴い F-mode の割合が増加する. この描像は, 第2章で実験結果から得られたモデル, すなわち粒界に金属的な領域が点在しており, 電極間をこの領域が連なった時にリークスポットとなる描像 (図 2.21) と整合する.

図 4.2 に C-EL 素子の断面模式図を示す. C-EL は NiO 薄膜の最表面にのみコンタクトするため, 電流が粒界を流れるためには必ず結晶粒の表面, 即ち絶縁性を示す (001) 表面を流れる必要がある. それゆえ, C-EL 素子の  $R_{ini}$  は D-EL 素子よりも高く, かつ全ての C-EL 素子が F-mode を示す. 実際に測定された 30 個の C-EL 素子における動作モードは全て F-mode を示し, D-EL 素子の時のみ R-mode および L-mode が観測されたことから, (11-2) 表面が導電性を持つ事を示唆しており, 計算結果と整合する.

以上の考察より, Grain surface tiling model を用いることで, 動作モードの電極サイズ, NiO 膜厚, および接触法依存性の実験結果が説明された.

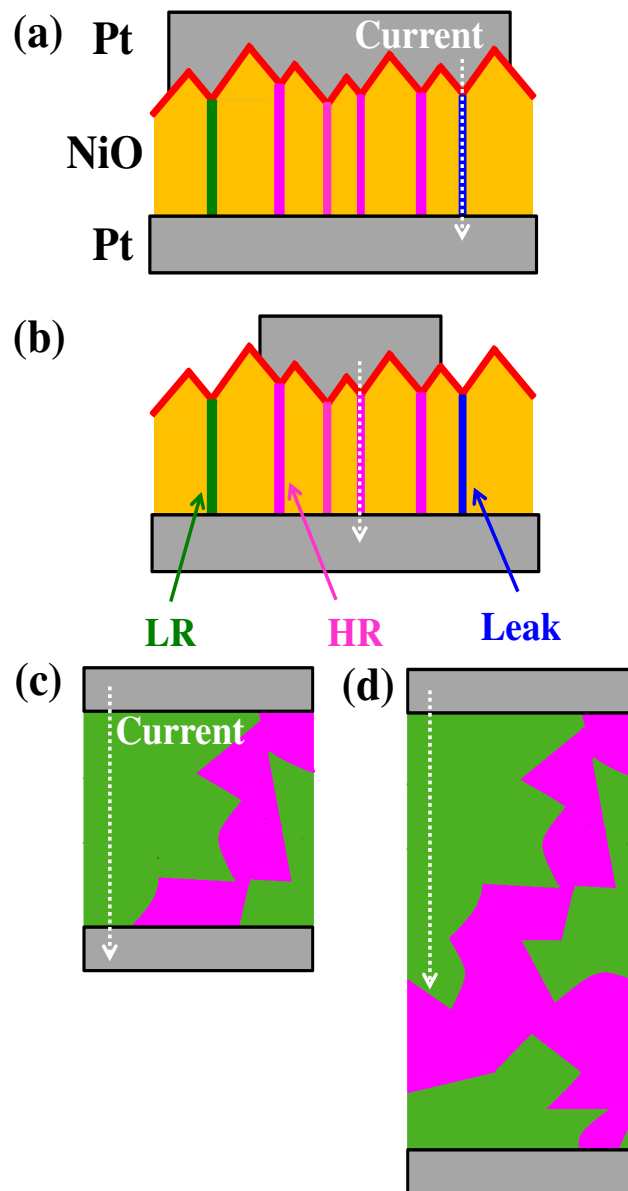


図 4.2: 電極サイズの (a) 大きい, (b) 小さい D-EL 素子の断面模式図. NiO 粒界の色は, 高抵抗状態 RH(桃), 低抵抗状態 (緑), リーク状態 (青) によって分けている.  $D$  の減少に伴い, D-EL の下に LR および Leak を示す粒界が存在する確率が減少する. NiO 膜厚  $d$  の (c) 薄い, (d) 厚い D-EL 素子の粒界表面の断面模式図. 粒界表面の色は絶縁性を  $s$  示す微小表面 (桃), 導電性を示す微小表面 (緑) によって分けている.  $\text{textitd}$  の増加に伴い, 電極間を繋ぐ電流経路が切断される確率が増加する. 破線矢印は電流経路を示す. この描像は, 実験で得られたモデル (粒界に金属的な領域が存在しており, 電極間をこの領域が繋がった時にリークスポットとなるモデル) と整合する (図 2.21).

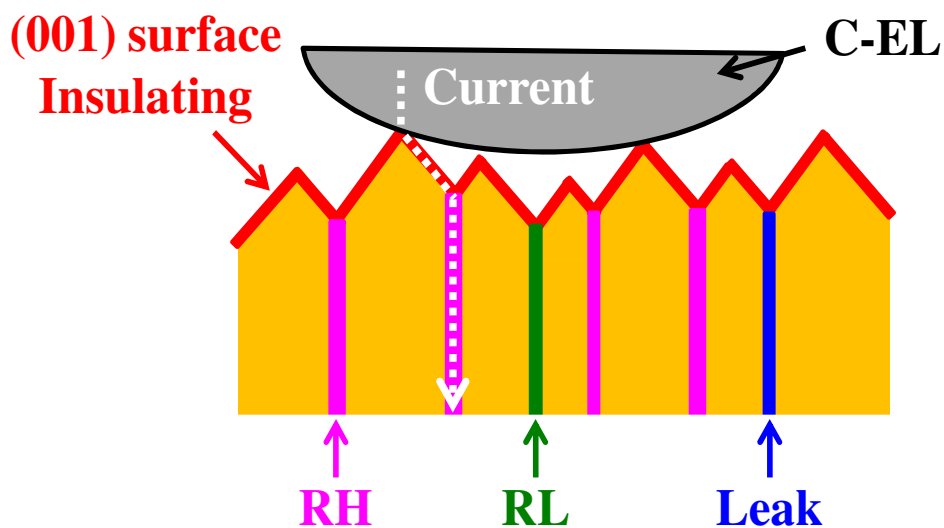


図 4.3: C-EL 素子の断面模式図. 破線矢印は電流経路を示す. C-EL は NiO 薄膜の最表面に接触するため, 電流経路には絶縁性を示す (001) 表面 (赤) が含まれる.

## 4.2 提案モデルと従来モデルの比較

最後に、本研究で提案した Grain surface tiling model と酸素欠陥の生成および断裂による抵抗変化モデル [1, 2] をエネルギーの観点から比較する。酸素欠陥の生成および断裂による抵抗変化モデルに従うと、欠陥の生成エネルギーおよび拡散エネルギーが重要である。表 4.1 に欠陥生成エネルギーおよび拡散エネルギーの報告値を示す。バルク NiO 中における O の生成エネルギーの計算値は 4.42 eV [3] である。また、NiO 中における Ni および O の拡散エネルギーの計算値はそれぞれ 2.65 eV および 1.56 eV であり [4]、実験値である 2.5 eV [5, 6] および 1.14 ~ 1.58 eV [7, 8] とほぼ同じ値を示している。

図 4.4(a)-(c) に (11-2) 表面の理想構造, 準安定構造, および最安定構造を示す。また, 図 4.4(d) に各構造のエネルギー差を表面原子あたりのエネルギーに換算した結果を示す<sup>1</sup>。理想構造と準安定構造, および準安定構造と最安定構造との間のエネルギー差は, 表面原子あたり, それぞれ 0.04, および 0.09 eV であった。さらに, 1000 K における MD シミュレーションによって (11-2) 表面の理想構造が準安定構造に変化したことから, 理想構造から準安定構造に遷移するために要するエネルギー障壁の高さは 0.086 eV 以下である。これらの値は, 前述の酸化物中の欠陥生成エネルギーおよび拡散エネルギーと比べて 1 桁以上小さい。また, リセット時における導電性パスの温度は実験的に 570 K [9], 430 ~ 1400 K [10] と見積もられており, 表面構造の遷移に必要なエネルギー (0.086 eV) とほぼ同等である。

以上の議論より, リセット時における導電性パス温度の実験的な見積もり値と比較すると, 従来提唱されている酸素欠陥の拡散による抵抗変化モデルに対して, 本研究で提案した Grain surface tiling model の方が適することが分かる。また, 従来のモデルでは粒界の影響が考慮されないことが多いが, 提案モデルでは粒界での抵抗変化を扱っているため, 実際に作製される多結晶金属酸化物薄膜に沿った抵抗変化モデルとなっている。次章では, 提案モデルが他の金属酸化物材料にも適用可能であるか検証し, 抵抗変化特性を決定するパラメータについて議論する。

<sup>1</sup>各表面のエネルギー差を表面に存在する原子数 (12 個) で除した。

表 4.1: 酸素欠陥 ( $V_o$ ) およびニッケル欠陥 ( $V_{Ni}$ ) の生成エネルギーおよび拡散エネルギーの報告値

	Energy [eV]	Remarks	Ref.
Formation of $V_o$	4.42	Cal.	[3]
Migration of $V_o$	2.65	Cal.	[4]
Migration of $V_o$	2.5	Exp.	[5, 6]
Migration of $V_{Ni}$	1.56	Cal.	[4]
Migration of $V_{Ni}$	1.58	Exp.	[7]
Migration of $V_{Ni}$	1.44	Exp.	[8]



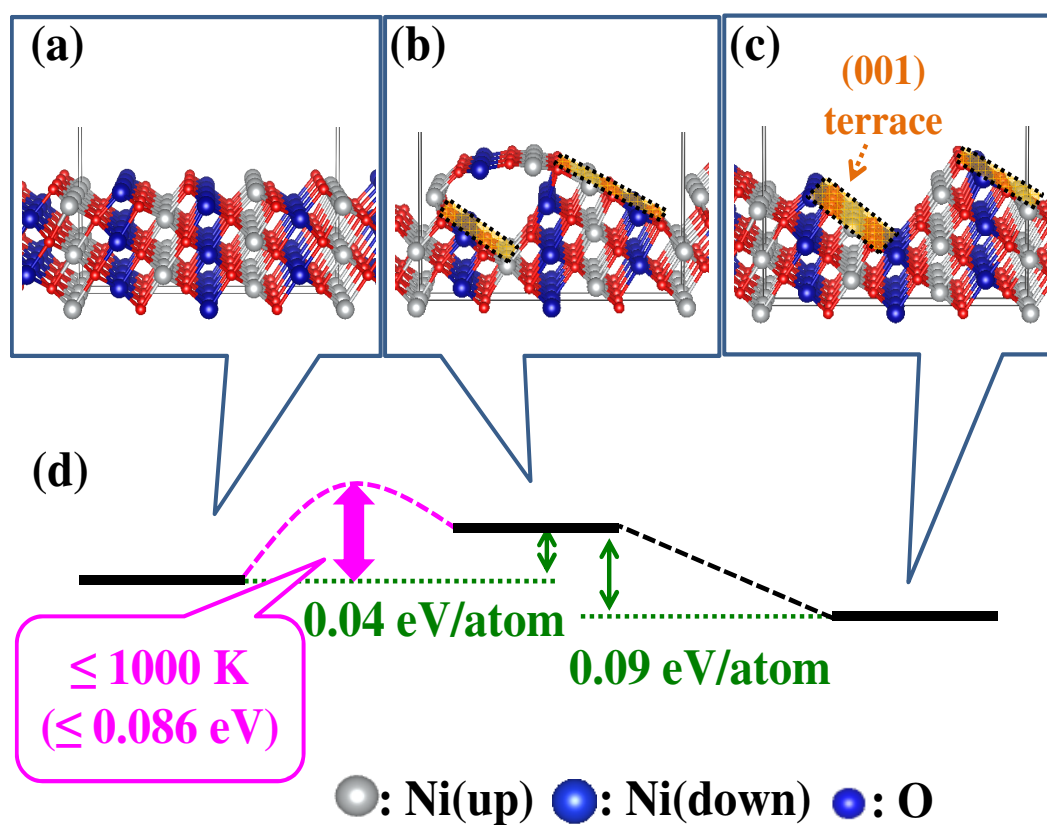


図 4.4: (11-2) 表面の (a) 理想構造, (b) 準安定構造, および (c) 最安定構造と (d) 各構造のエネルギー差. エネルギー差は各表面構造のエネルギー差を表面原子 1 個当たりのエネルギーに換算している.

## 参考文献

- [1] Z. Wei, T. Takagi, Y. Kanzawa, Y. Katoh, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. Katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa, and K. Aono, IEEE Int. Electron Devices Meeting 2011, 721.
- [2] X. Guan, S. Yu, and H.-S. Philip Wong, IEEE Trans. Electron Devices **59**, 1172 (2012).
- [3] A. Sarhan, H. Nakanishi, W. A. Dino, H. Kishi, and H. Kasai, Surface Science **606**, 239 (2012).
- [4] J. Yu, M. Rosso, and S. M. Bruemmer, J. Phys. Chem. C **116**, 1948 (2012).
- [5] P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides (Wiley, 1972).
- [6] M. S. Seltzer and R. I. Jaffee, Defects and Transport in Oxides (Springer, 1973) p. 283.
- [7] A. Atkinson, Rev. Mod. Phys. **57**, 437 (1985).
- [8] R. Haugrud and T. Norby, Solid State Ionics **111**, 323 (1998).
- [9] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, A. L. Lacaita, S. Spiga, C. Wiemer, M. Perego, and M. Fanciulli, IEDM Tech. Dig. 2007, 775.
- [10] T. Moriyama, R. Koishi, K. Kimura, S. Kishida, and K. Kinoshita, Advances in Science and Technology **95**, 84 (2014).

## 第5章 第一原理計算を用いた提案モデルの一般性検証

第4章では、実験および計算結果を相補的に用いることで、多結晶 NiO 薄膜の粒界における新たな抵抗変化モデル (saGrain surface tiling model) を提案した。しかし、第1章で示したように、抵抗変化現象は様々な金属酸化物薄膜で報告されている。本章では、提案モデルが NiO 以外の金属酸化物にも適用可能か検証するため、抵抗変化現象が報告されている酸化コバルト (CoO)、酸化マグネシウム (MgO) に着目した。CoO は NiO と同様に NaCl 構造を持ち、[111] 方向に反強磁性秩序を持つ。MgO も NaCl 構造を持つが、NiO および CoO とは異なり、磁性を持たない。これらの材料の各面方位の安定性および電子状態を計算し、MD シミュレーションを用いて表面再構成の様子を解析することで、提案モデルが NaCl 構造に適用可能であるか検証する。

### 5.1 様々な金属酸化物の結晶構造

#### 5.1.1 酸化コバルト (CoO)

図 5.1 に単結晶 CoO の結晶構造を慣用単位胞で示す。単結晶 CoO は単結晶 NiO と同様に NaCl 構造を持つ強相関電子系の材料であり、[111] 方向に反強磁性秩序を持つことが知られている。CoO の反強磁性秩序を考慮すると、慣用単位格子は一辺の長さが  $2a$  の立方体となる。ここで、 $a$  は単結晶 CoO の格子定数である。図 5.1 に示した矢印および実線で囲まれた領域は単結晶 CoO の基本単位胞を示しており、単結晶 CoO の単位格子ベクトル  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  および  $\vec{c}$  あるいはその大きさと各ベクトルがなす角度 ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) を用いて式 (5.1) および式 (5.2) のように表される。

$$\vec{a} = \left( a, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right), \vec{b} = \left( \frac{a}{2}, a, \frac{a}{2} \right), \vec{c} = \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, a \right) \quad (5.1)$$

$$|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = \frac{\sqrt{6}}{2}a, \alpha = \beta = \gamma = 33.56^\circ \quad (5.2)$$

さらに、図 5.1 に矢印および実線で示した基本単位胞の面積  $V$  は、式 (5.1) より、

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \frac{a^3}{2} \quad (5.3)$$

で表される。

また、基本単位胞に含まれる Co, O 原子の内部座標は、

$$Co_1 : (0, 0, 0), Co_2 : (0.50, 0.50, 0.50), O : (0.25, 0.25, 0.25), (0.75, 0.75, 0.75) \quad (5.4)$$

で表される<sup>1</sup>。

### 5.1.2 酸化マグネシウム (MgO)

図 5.2 に単結晶 MgO の結晶構造を慣用単位胞で示す。単結晶 MgO は単結晶 NiO と同様に NaCl 構造を持つが、単結晶 NiO と異なり磁性を持たない。それゆえ慣用単位格子は一辺の長さが  $a$  の立方体となる。ここで、 $a$  は単結晶 NiO の格子定数である。単結晶 MgO の慣用単位胞を表す格子ベクトル  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  および  $\vec{c}$  (矢印) あるいはその大きさと各ベクトルがなす角度 ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) を用いて式 (5.5) および式 (5.6) のように表される。

$$\vec{a} = (a, 0, 0), \vec{b} = (0, a, 0), \vec{c} = (0, 0, a) \quad (5.5)$$

$$|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = a, \alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ \quad (5.6)$$

さらに、慣用単位胞の面積  $V$  は、式 (5.5) より、

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = a^3 \quad (5.7)$$

で表されることが分かる。

<sup>1</sup>Co<sub>1</sub> および Co<sub>2</sub> はアップスピンを示す Co 原子およびダウンスピンを示す Co 原子で区別する。

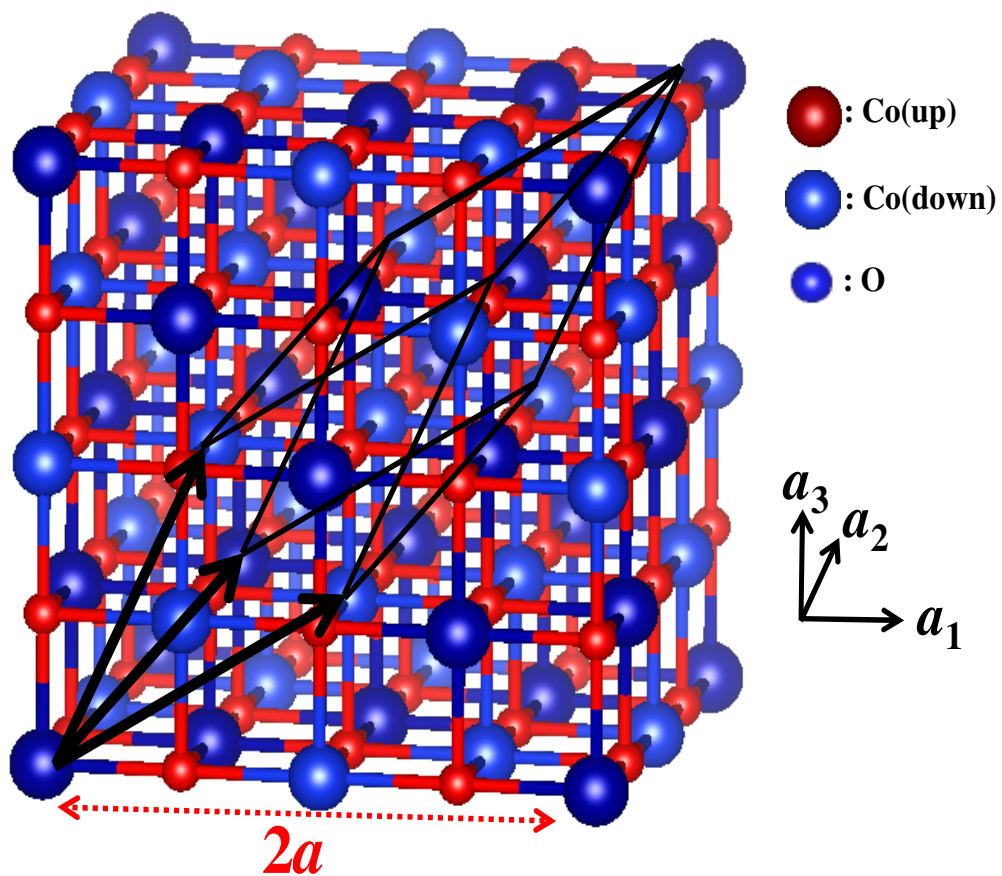


図 5.1: 単結晶 CoO の結晶構造 (慣用単位格子). 矢印および実線はそれぞれ基本単位ベクトルおよび基本単位格子を示す.

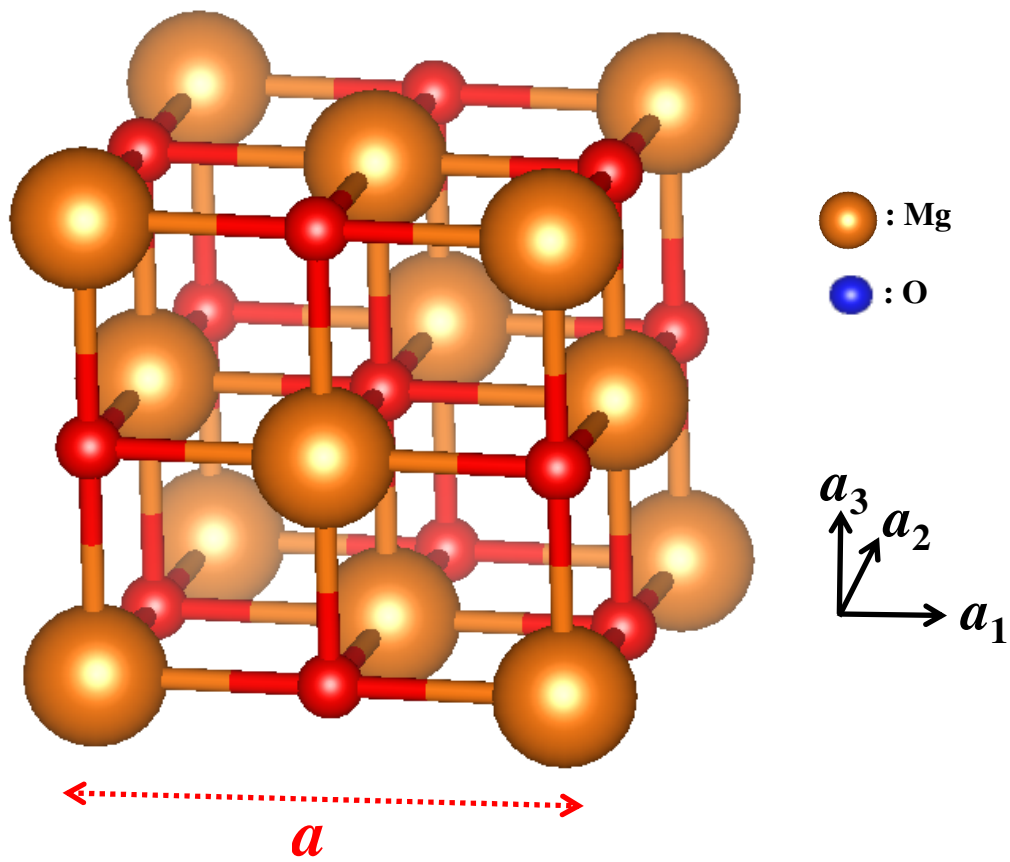


図 5.2: 単結晶 MgO の結晶構造 (慣用単位格子)

## 5.2 計算方法

### 5.2.1 単結晶 CoO の特性評価

ポテンシャルは Co および O のウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。また, Co および O の擬ポテンシャルには Mg の 3d 軌道および O の 2p 軌道の価電子をそれぞれ用いた。波動関数および荷電密度分布の平面波基底に対する切断エネルギーは, それぞれ 25, 225 Rydberg とした。

第一原理計算で NiO の反強磁性秩序を再現するために, ハバード補正項  $U$  を導入した密度勾配近似 (GGA+U) を導入した。実効的なハバード補正項  $U_{eff}$  は 4.0 eV に設定した ( $U_{eff} = U - J$ ,  $J$ : 交換相互作用項)。

第3章で示した単結晶 NiO の時と同様に単結晶 CoO の格子定数等の物性パラメータの最適化を行うため, 単結晶 CoO における全エネルギー  $E$  を計算した。単結晶 MgO における格子定数の実験値は 4.250 Å であるため [1], CoO における基本単位胞において格子定数 4.250 Å を基準に体積  $V$  を  $\pm 10\%$  変化させて  $E$  を計算した。

Monkhorst-Pack 法によって第一ブリルアン領域内に  $k$  点を  $5 \times 5 \times 5$  を採り, 電荷分布密度の計算には四面体法を用いた。全ての原子に働く力が  $5.0 \times 10^{-4}$  Hartree/Bohr 以下になるまで構造緩和を行った。

### 5.2.2 単結晶 MgO の特性評価

ポテンシャルは Mg および O のウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。また, Mg および O の擬ポテンシャルには Mg の 2s 軌道および O の 2p 軌道の価電子をそれぞれ用いた。波動関数および荷電密度分布の平面波基底に対する切断エネルギーは, それぞれ 25, 225 Rydberg とした。

第3章で示した単結晶 NiO の時と同様に単結晶 MgO の格子定数等の物性パラメータの最適化を行うため, 単結晶 MgO における全エネルギー  $E$  を計算した。単結晶 MgO における格子定数の実験値は 4.212 Å であるため [9], MgO における慣用単位胞において格子定数 4.212 Å を基準に体積  $V$  を  $-5\% \sim +10\%$  変化させて  $E$  を計算した。

Monkhorst-Pack 法によって第一ブリルアン領域内に  $k$  点を  $5 \times 5 \times 5$  を採り, 電荷分布密度の計算には四面体法を用いた。全ての原子に働く力が  $5.0 \times 10^{-4}$  Hartree/Bohr 以下になるまで構造緩和を行った。

### 5.2.3 周期スラブモデルを用いた表面エネルギー密度の評価

CoO および MgO の各表面の表面エネルギー密度と電子状態の解析には, NiO と同様に周期スラブモデルを用いた. 単結晶 CoO, MgO の拡張ユニットセルに, 厚さ 10 の真空層を導入することで (001), (110), (1-10), (11-2), (111) 表面の周期スラブモデルを得た. (001), (110), (1-10), (11-2) 表面の含まれる Co(あるいは Mg) および O の数は等しく, 反転対称性を持つが, (111) 表面では一方の面は Co(あるいは Mg) 面で終端されており, もう一方の面は O 面で終端されている.

スラブの中央層 ( $z = 0$ ) に存在する原子は理想位置に固定し, それ以外の原子は, 原子に働く力が  $5.0 \times 10^{-4}$  Hartree/Bohr 以下になるまで構造緩和を行った. 構造緩和の後, 表面エネルギー密度  $E_{surf}$  を NiO の時と同様の手順で求めた.

### 5.2.4 有限温度における第一分子動力学シミュレーション

表面の再構成とそれに伴う電子状態の変化を調べるために, MgO において有限温度 (1000 K) における第一分子動力学 (MD) シミュレーションも行った. シミュレーションの初期構造には, 構造緩和後の (11-2) 表面構造を用いた. 熱浴の質量は 100000 に設定し, MD の時間間隔は 0.2 fs, 合計 MD 時間は 270 fs にした.



## 5.3 計算結果および考察

### 5.3.1 単結晶 CoO の最適化

図 5.3(a) に単結晶 CoO の基本単位胞の全エネルギー  $E$  を様々な体積  $V$  に対して計算することで得られた  $E$ - $V$  特性をプロットで示す. この特性に対して Murnaghan 状態方程式を用いてフィッティングした結果を図 5.3(a) に点線で示す. また, 図 5.3(b) に  $V$  の残差も示す. これより, フィッティング曲線は各プロットを小数第 4 位の精度で再現することが分かる. フィッティング曲線から得られた単結晶 MgO の物性パラメータを表 5.1 に示す. ここで, 格子定数の最適値  $a_0$  は,  $V_0$  および式 (5.3) より,

$$a_0 = \sqrt[3]{2V_0} \quad (5.8)$$

で表される. フィッティングにより得られた  $a_0$ ,  $B$  および  $B'$  は, 実験値 [9] と +0.71% の精度で一致しており, 他の計算値 [2, 3] とよく一致している.

次に, 最適格子定数  $a_0 = 4.292$  における単結晶 CoO の状態密度 (DOS) を計算することで, 電子状態を解析した. 図 5.4(a)-(c) に単結晶 CoO の Total DOS (TDOS), アップスピン, ダウンスピン Co 原子の局所状態密度 (LDOS), および O 原子の LDOS をそれぞれ示す. 図 5.4(a) より, 単結晶 CoO のバンドギャップ  $E_g$  は 2.07 eV であり, 報告値と整合することが分かる [5, 6, 2]. また, 図 5.4(b) から, アップスピン Co 原子およびダウンスピン Co 原子では LDOS が反転していることが分かる. これは, 単結晶 CoO の反強磁性秩序が反映されていることを意味する.

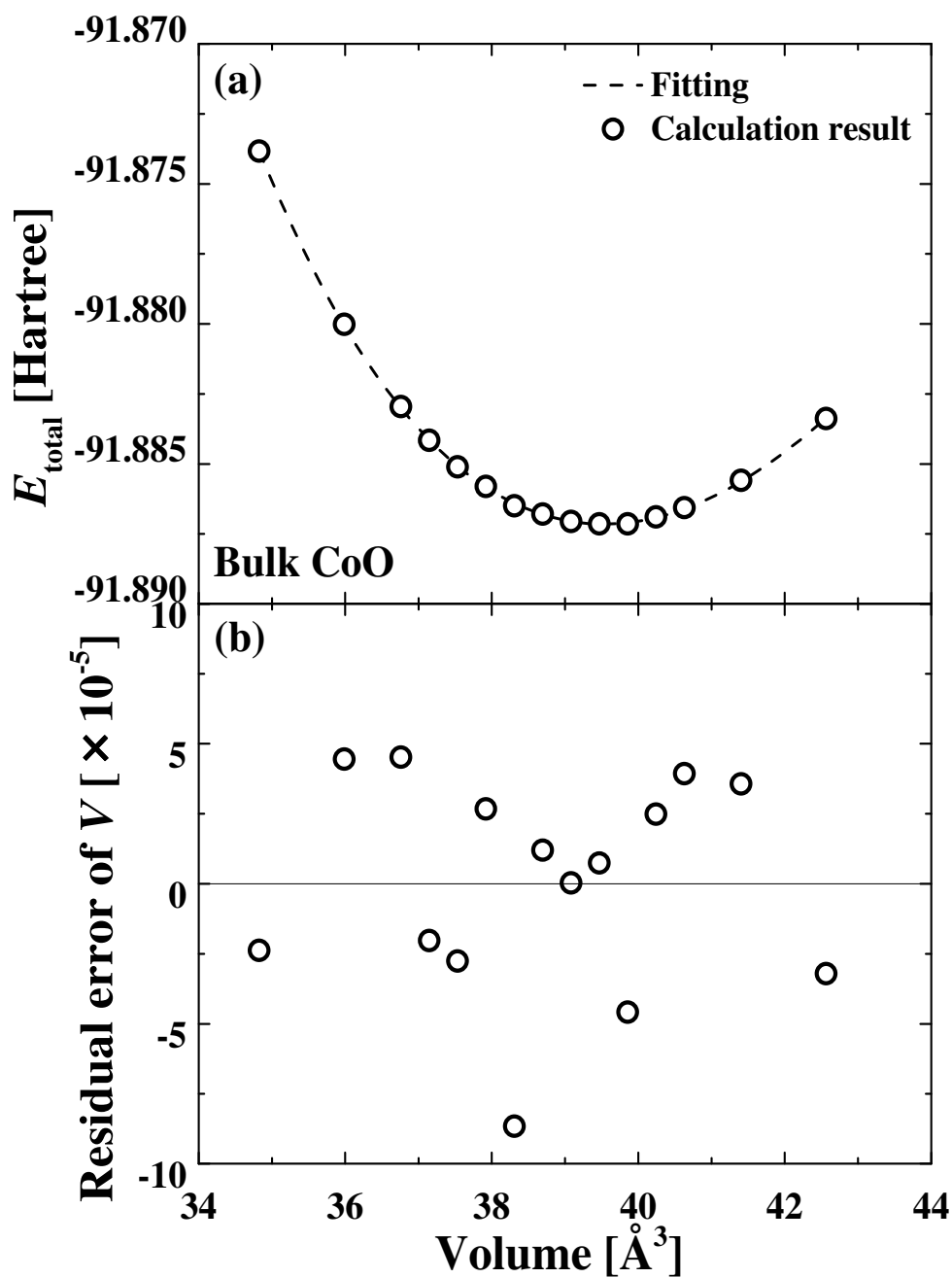


図 5.3: (a) 単結晶 CoO の  $E$ - $V$ 特性. プロット: 計算値, 点線: Murnaghan 状態方程式によるフィッティング結果. (b)  $V$ の残差

表 5.1: 単結晶 CoO の格子定数  $a$ , 体積弾性率  $B$ ,  $B$  の圧力による一次微分  $B'$ , バンドギャップ  $E_g$ 

	$a$ [Å]	$B$ [GPa]	$B'$	$E_g$ [eV]	Remarks	Ref.
Cal.	4.292(1)	163	4.7	2.1	-	This work
Cal.	4.27	-	-	2.77	GGA+U, $U_{\text{eff}} = 6.1$ eV	[2]
Cal.	4.25	-	-	-	HF+PWGGA	[3]
Exp.	4.250	-	-	-	-	[1]
Exp.	-	181	-	-	-	[4]
Exp.	-	-	-	2.5(3)	PES+BIS	[5]
Exp.	-	-	-	2.7	Optical absorption	[6]

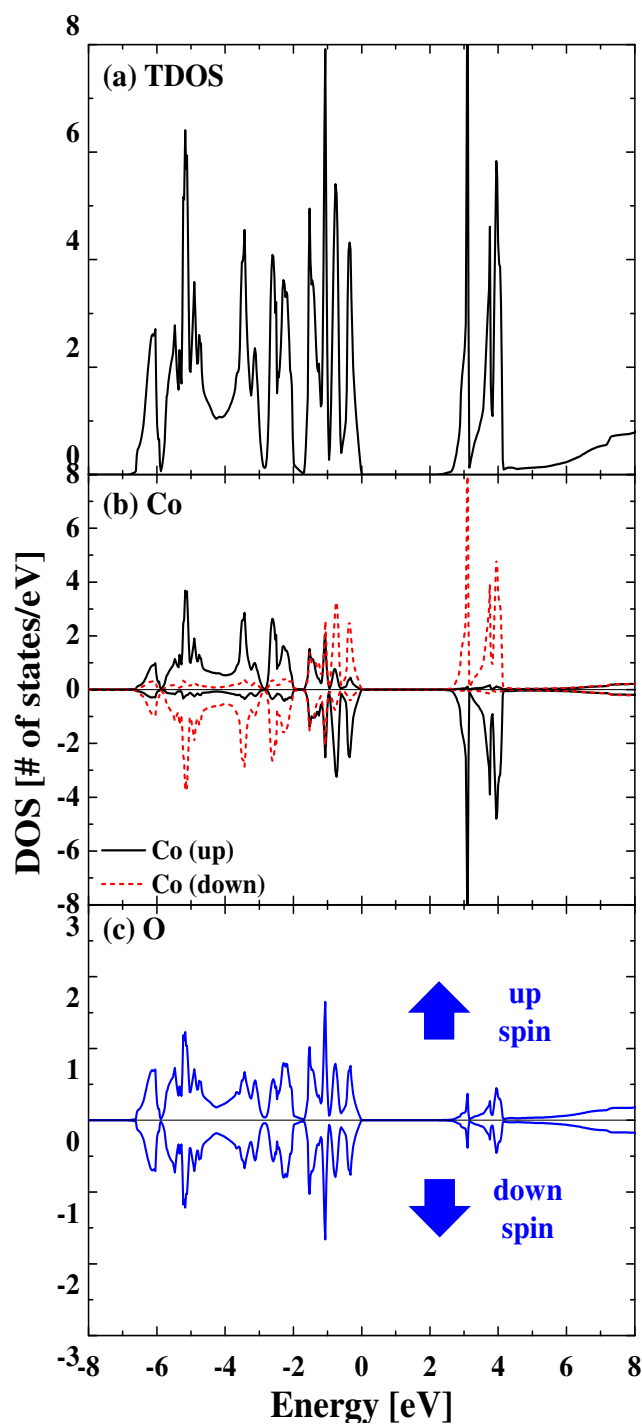


図 5.4: 単結晶 CoO の状態密度 (DOS). (a) Total DOS, (b) アップスピン Co 原子 (黒), ダウンスピン Co 原子 (赤) の局所状態密度 (LDOS), (c) O 原子の LDOS. +側, -側の DOS は, それぞれアップスピン, ダウンスピンの電子を示す. 価電子帯の上端を 0 eV としている.

### 5.3.2 単結晶 MgO の最適化

図 5.5(a) に単結晶 MgO の慣用単位胞の全エネルギー  $E$  を様々な体積  $V$  に対して計算することで得られた  $E$ - $V$  特性のプロットを示す. この特性に対して Murnaghan 状態方程式を用いてフィッティングした結果を図 5.5(a) に点線で示す. また, 図 5.5(b) に  $V$  の残差も示す. これより, フィッティング曲線は各プロットを小数第 4 位の精度で再現することが分かる. フィッティング曲線から得られた単結晶 MgO の物性パラメータを表 5.2 に示す. ここで, 格子定数の最適値  $a_0$  は,  $V_0$  および式 (5.7) より,

$$a_0 = \sqrt[3]{V_0} \quad (5.9)$$

で表される. フィッティングにより得られた  $a_0$ ,  $B$  および  $B'$  は, 実験値 [9] と +0.71 % の精度で一致しており, 他の計算値 [3, 7, 8] とよく一致している.

次に, 最適格子定数  $a_0 = 4.242$  における単結晶 MgO の状態密度 (DOS) を計算することで, 電子状態を解析した. 図 5.6 に単結晶 MgO における Mg および O 原子の LDOS を示す. 単結晶 MgO のバンドギャップ  $E_g$  は 4.4 eV であることが分かる. 文献値と比べて  $E_g$  は小さいが, Mg, O 原子の LDOS の概形は一致している [11].

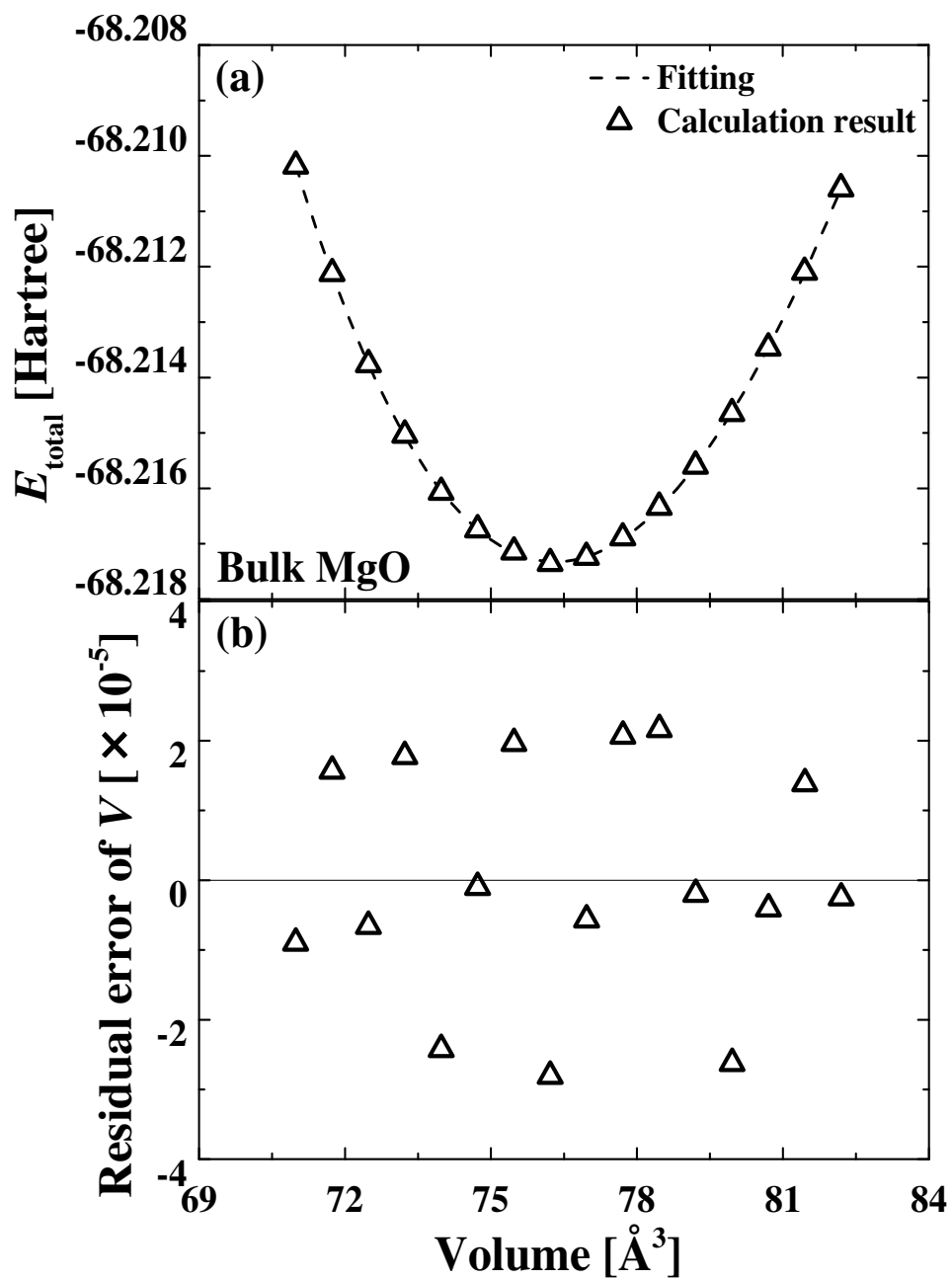


図 5.5: (a) 単結晶 MgO の  $E$ - $V$  特性. プロット: 計算値, 点線: Murnaghan 状態方程式によるフィッティング結果. (b)  $V$  の残差

表 5.2: 単結晶 MgO の格子定数  $a$ , 体積弾性率  $B$ ,  $B$  の圧力による一次微分  $B'$ , バンドギャップ  $E_g$

	$a$ [Å]	$B$ [GPa]	$B'$	$E_g$ [eV]	Remarks	Ref.
Cal.	4.242(2)	147	4.2	4.4	-	This work
Cal.	4.21	-	-	7.4	HF+PWGGA	[3]
Cal.	4.236	-	-	-	B3LYP	[7]
Cal.	4.303	140	-	-	PBE	[8]
Exp.	4.212	-	-	-	-	[9]
Exp.	-	-	-	7.8	-	[10]

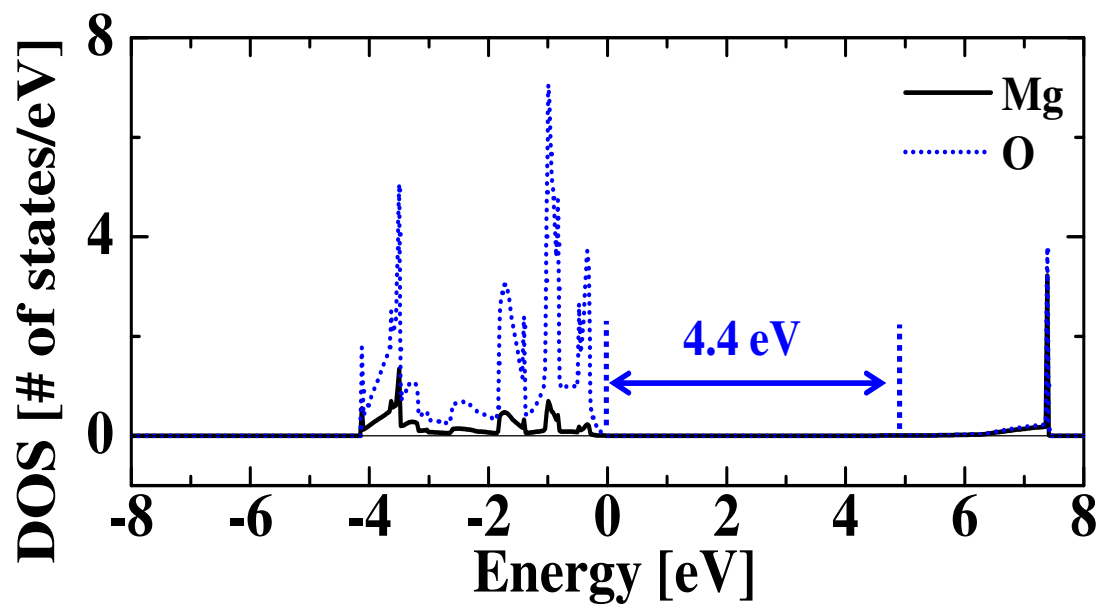


図 5.6: 単結晶 MgO における Mg, O 原子の LDOS. 価電子帯の上端を 0 eV としている.



### 5.3.3 表面エネルギー密度, 局所状態密度 (LDOS) の金属酸化物依存性

図 5.7 に,  $E_{surf}$  の面方位および金属酸化物 (NiO, CoO, MgO) 依存性を示す. 金属酸化物材料に依らず, (001) 表面が最も安定であることが分かる. また, CoO および MgO の  $E_{surf}$  は, 面方位に大きく依存し, NiO と同様の傾向を示した.

図 5.8(a), (b) に (001) および (11-2) 表面の周期スラブモデルの表面を構成する Co, O 原子の LDOS をそれぞれ示す. (001) 表面の Co および O 原子の LDOS から, (001) 表面はバンドギャップ 1.9 eV を持つことが分かる. この結果は, 単結晶 CoO (2.1 eV) と比べてバンドギャップは小さいが, CoO の (001) 表面も絶縁性を示すことが分かる. 一方で, (11-2) 表面の周期スラブモデルの表面を構成する Co, O 原子の LDOS では単結晶 CoO および (001) 表面と比べてバンドギャップがほとんど存在せず, 導電性を持つことが分かる. 同様に, 図 5.9(a), (b) に (001) および (11-2) 表面の周期スラブモデルの表面を構成する Mg, O 原子の LDOS をそれぞれ示す. CoO と同様に, (001) 表面はバンドギャップ 3.5 eV を持ち絶縁性を示す一方, (11-2) 表面はバンドギャップがほとんど存在せず, (11-2) 表面自体が導電性を持つことが分かる.

以上の結果は, 第 3 章で示した NiO における表面伝導度の面方位依存性と同様の傾向であり, NaCl 構造を持つ金属酸化物表面の伝導性が面方位によって変化することを示唆している.

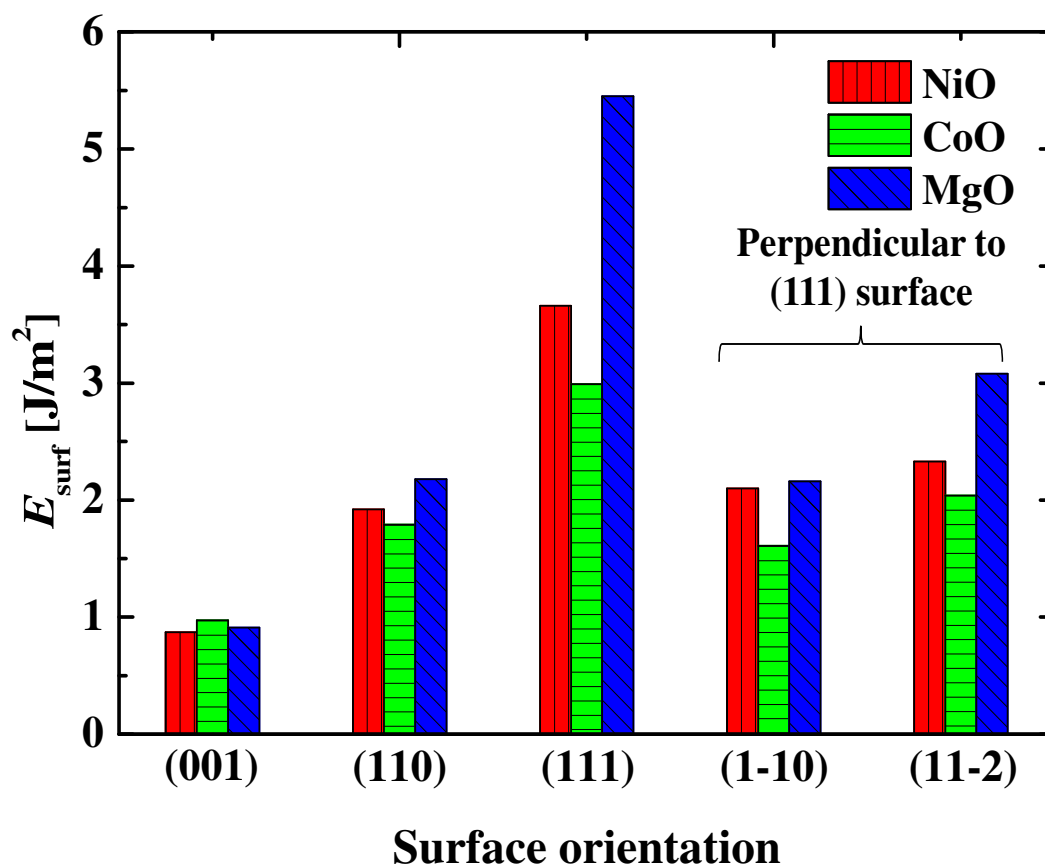


図 5.7:  $E_{surf}$  の面方位および金属酸化物依存性. (1-10), (11-2) 表面は (111) 表面に対して垂直である.

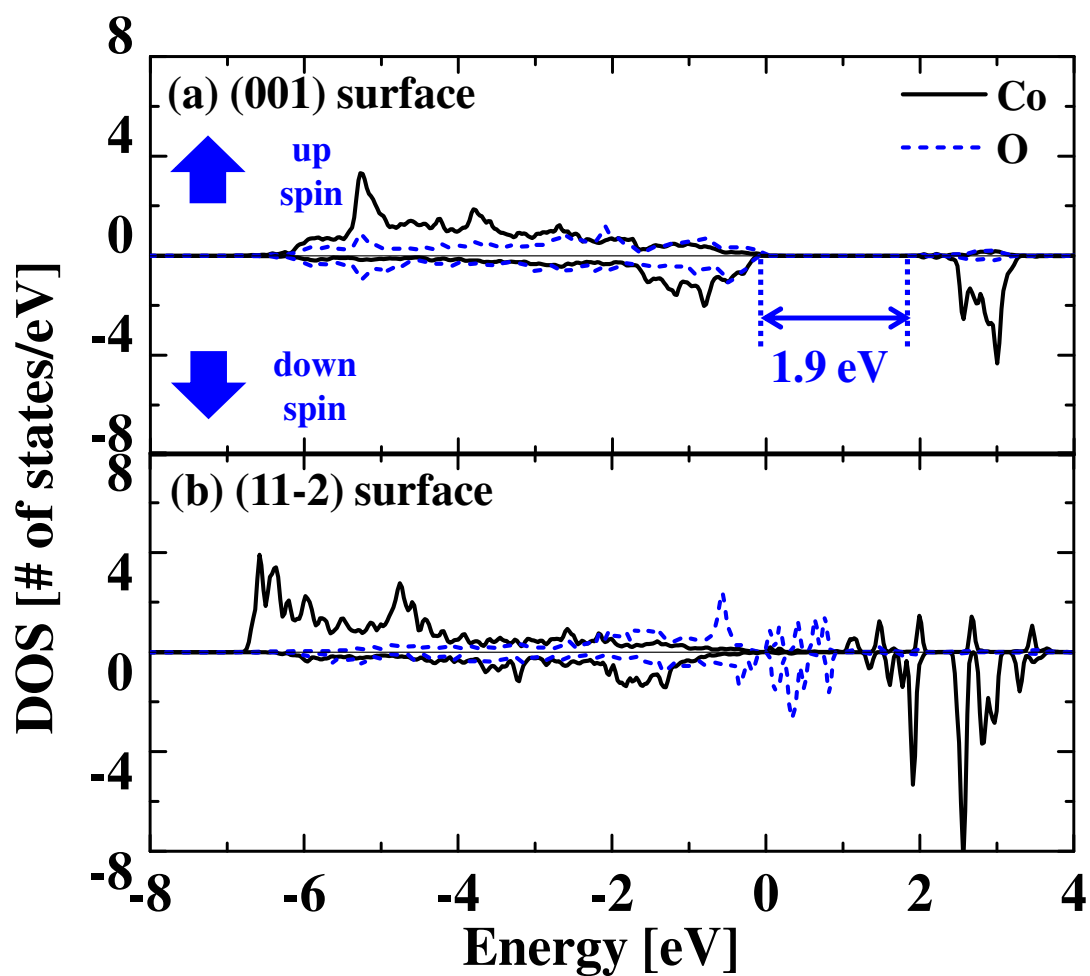


図 5.8: (a)(001) 表面, (b)(11-2) 表面の Co, O 原子の LDOS. +側, -側の DOS は, それぞれアップスピン, ダウンスピンの電子を示す. 価電子帯の上端を 0 eV としている.

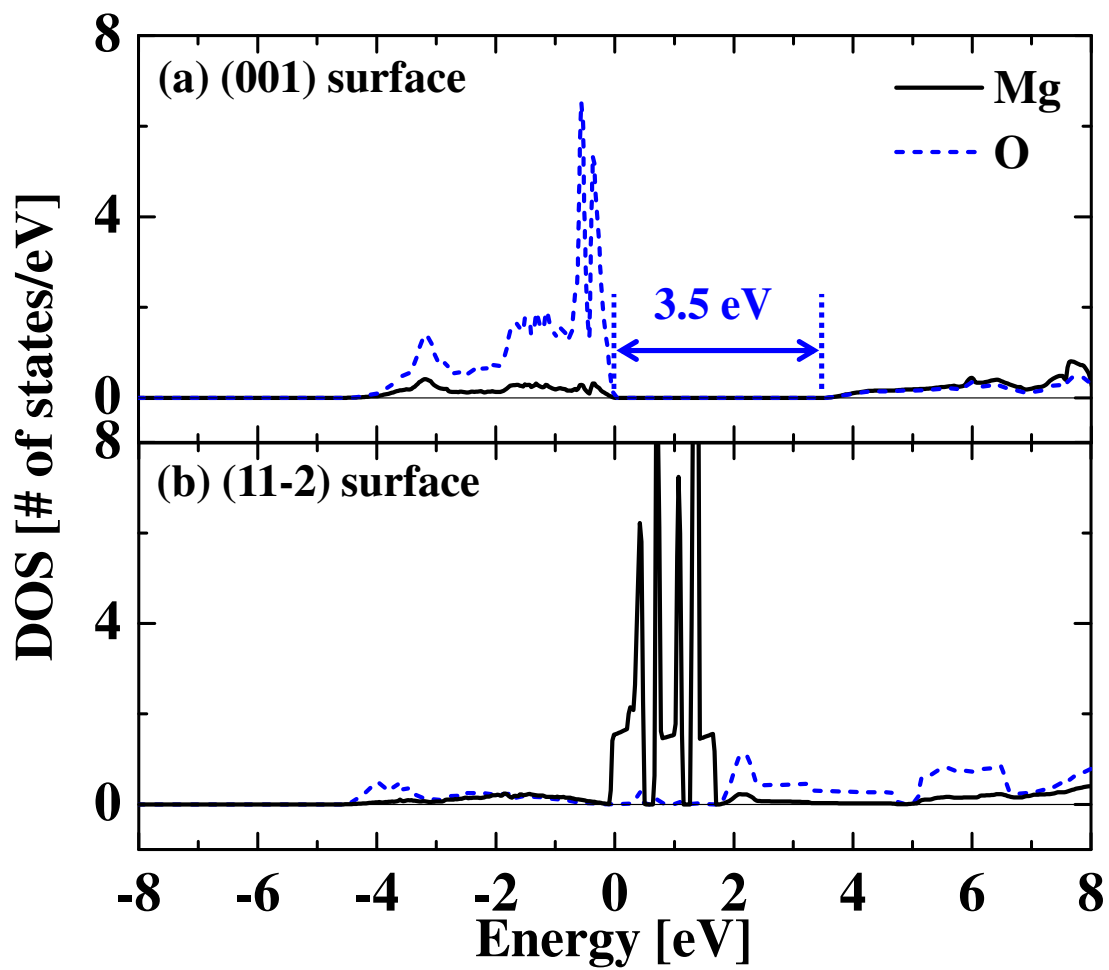


図 5.9: (a)(001) 表面, (b)(11-2) 表面の Mg, O 原子の LDOS. 価電子帯の上端を 0 eV としている.

### 5.3.4 様々な構造の表面エネルギー密度と表面電子状態

図 5.10(a)-(c) に MgO(11-2) 表面の理想構造, 第一原理分子 MD シミュレーションによって得られた準安定構造, および最安定構造<sup>2</sup>をそれぞれ示す. これらの表面構造の化学量論比および含まれる原子数は全て同じであり, 最安定構造 (図 5.10(c)) は, 理想構造 (図 5.10(a)) において点線で囲まれた Mg および O 原子のペアを矢印のように移動させることで得た. 準安定構造および最安定構造では, 微小な (001) テラス構造が含まれることが分かる. また, 準安定構造に存在する微小な (001) テラス構造のテラス幅は, 5.7 および 5.4 Å であった. 図 5.11(a),(b) に準安定構造中における矢印 A および B で示した Mg 原子の LDOS をそれぞれ示す. 微小な (001) テラスのテラス幅が 5.7 および 5.4 Å しか存在しないにも関わらず, 微小な (001) テラス上の Mg の LDOS には 1.7 eV のバンドギャップが確認され, 絶縁性を持つことが分かる.

図 5.10(d) に理想構造, 準安定構造, および最安定構造の  $E_{surf}$  の計算結果をそれぞれ示す. 理想構造, 準安定構造, 最安定構造の順に  $E_{surf}$  が減少することが分かる. また, 理想構造と準安定構造, および準安定構造と最安定構造の表面エネルギー密度の差は, 共に  $0.25 \text{ J/m}^2$  であった. これらの値を, 各安定構造間のエネルギー差に換算すると, 表面原子あたり  $0.11 \sim 0.12 \text{ eV}$  となる<sup>3</sup>. さらに, 1000 K における MD シミュレーションによって (11-2) 表面の理想構造が準安定構造に変化したことから, 理想構造から準安定構造に遷移するために要するエネルギー障壁の高さは  $0.086 \text{ eV}$  以下である. これらの値は NiO(11-2) 表面の場合と同等のエネルギーである.

以上の結果は, MgO(11-2) 表面は 1000 K の低い熱エネルギーによる表面再構成により伝導性が大きく変化することを示唆する. また, 表面原子が数 Å 移動することによって実現される. これらは NiO(11-2) 表面の場合と同様の現象であり, 第 4 章で示した提案モデルが NaCl 構造を持つ金属酸化物に適用可能であることを示唆する.

<sup>2</sup>NiO の時と同様に, 本研究で計算された MgO(11-2) 表面の様々な構造のうち, 最も表面エネルギー密度が低かったため, 「最安定構造」と呼ぶ.

<sup>3</sup>NiO の時と同様に, 各表面のエネルギー差を表面に存在する原子数 (12 個) で除した.

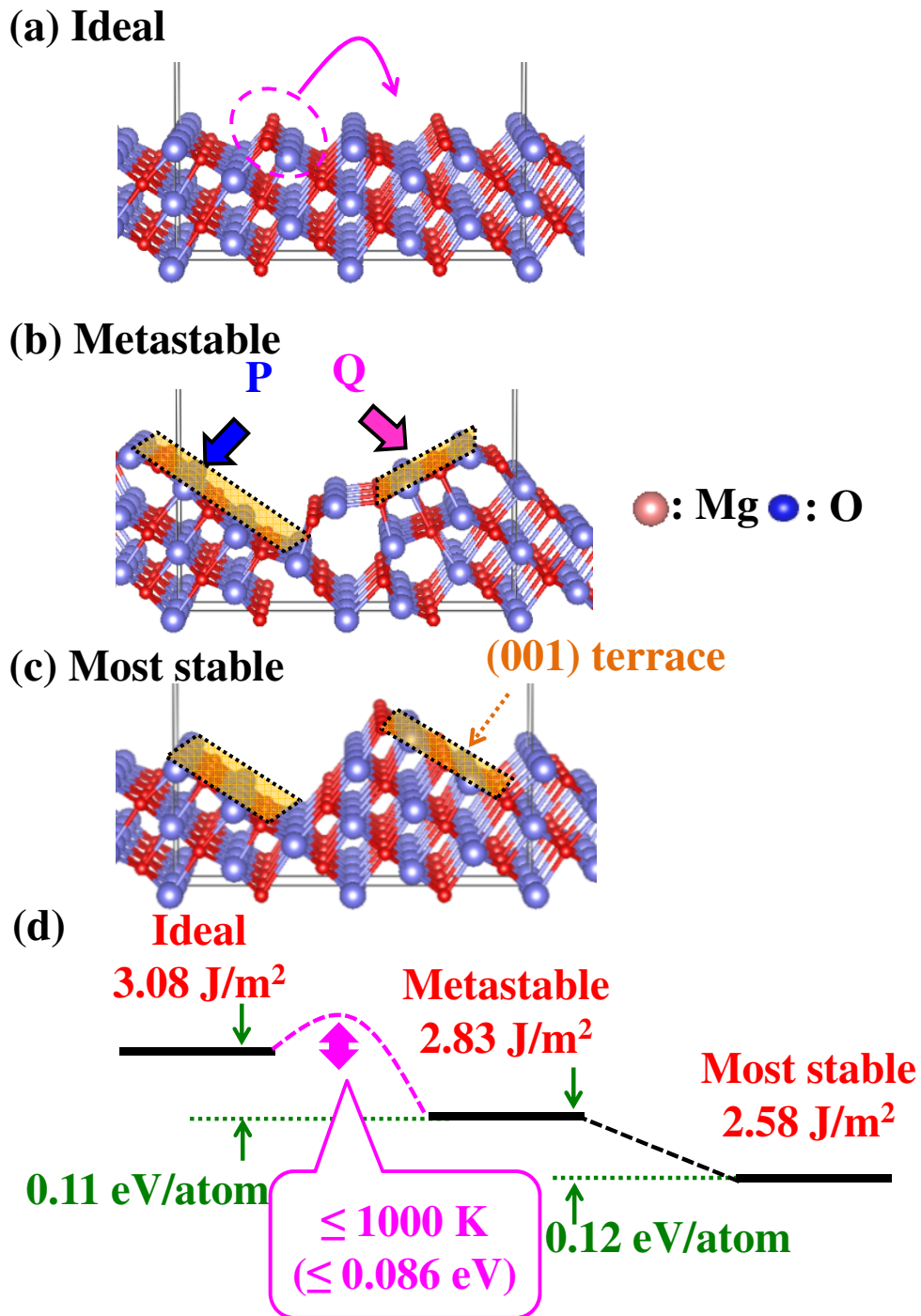


図 5.10: MgO(11-2) 表面の (a) 理想構造, (b) 第一原理分子 MD シミュレーションによって得られた準安定構造, (c) 最安定構造. (d) 各表面構造の  $E_{surf}$  (赤) と各表面のエネルギー差を表面原子 1 個あたりに換算した時のエネルギー差 (緑). 最安定構造は, 理想構造において点線で囲まれた Mg および O 原子のペアを矢印のように移動させることで得た.

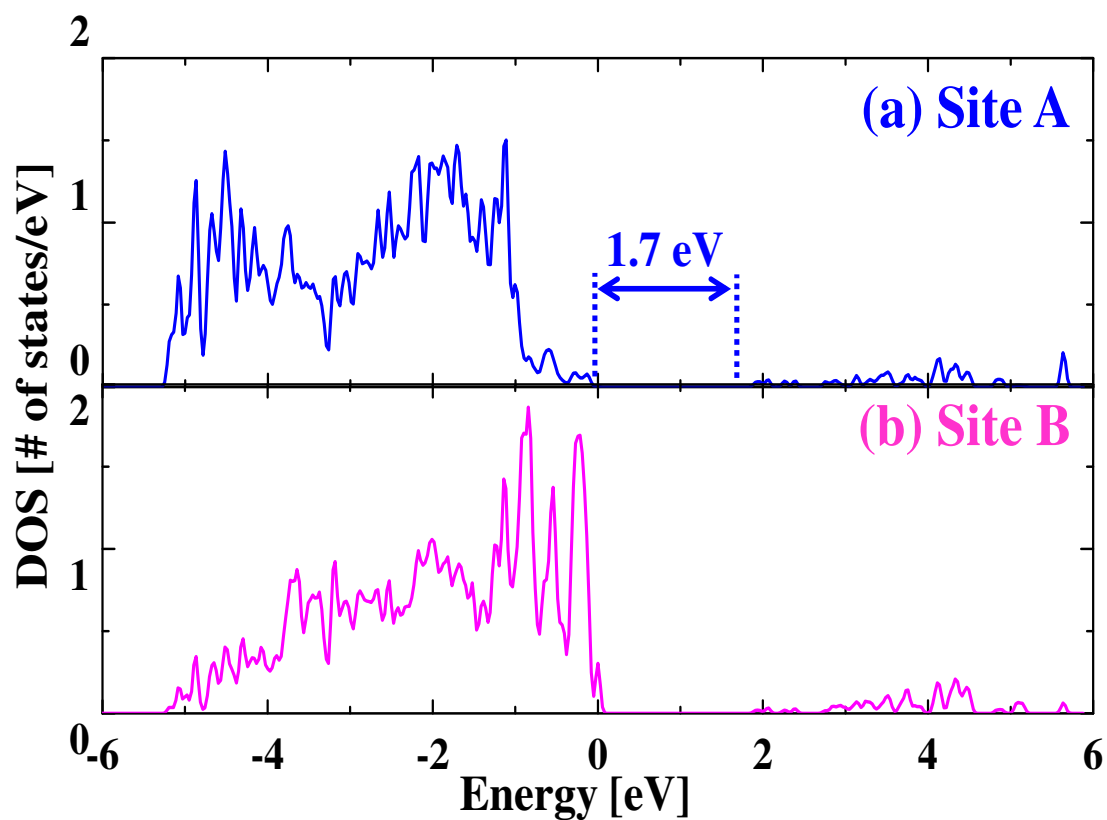


図 5.11: 準安定構造 (図 5.10(b)) における矢印 (a)A および (b)B で示した Mg 原子の LDOS. 価電子帯の上端を 0 eV としている.

## 5.4 抵抗変化特性を決定するパラメータ

図5.12(a)および(b)にこれまで示したNiO(11-2)およびMgO(11-2)表面の様々な表面構造とエネルギーの関係を再掲する。NiO, MgO共に(11-2)表面の理想構造は導電性を示し、最安定構造および理想構造をアニール(1000 K)することによって得られた準安定構造は絶縁性を示した。しかし、理想構造と準安定構造における表面エネルギーの大小関係に着目すると、NiOでは導電性を示す理想構造がより安定であるのに対して、MgOでは絶縁性を示す準安定構造の方が安定である。これは、素子の抵抗状態の安定性が材料によって決定されることを示唆する。実際にPt/NiO/Pt構造の初期状態および高抵抗状態のデータ保持特性(200 )において、50%以上の素子が1000時間後に低抵抗状態へ変化することが報告されており[12]、絶縁性を示す準安定構造よりも導電性を示す理想構造の方がより安定であるモデルと整合する。

以上から、Grain surface tiling modelから得られるReRAMの抵抗変化特性を決定するパラメータについて議論する(図5.13)。伝導性が異なる2種類の微小表面を考えると、LDOSから各微小表面の伝導性が決定される<sup>4</sup>。また、絶縁性を示す微小表面のLDOSから、絶縁性を示す領域幅 $t$ も抽出可能である。さらに、有限温度におけるMDシミュレーションより、2種類の微小表面間を遷移するために必要な活性化エネルギー( $E_{reset}$ ,  $E_{set}$ )が求まる。

これらのパラメータを用いた抵抗変化特性のシミュレーションの模式図を図5.14に示す。まず、多結晶金属酸化物薄膜の結晶粒の大きさおよび膜厚 $d$ を基に粒界表面の大きさを決定し、粒界表面を $t \times t$ の正方形から成るメッシュ(微小表面)によってタイリングする。各微小表面には様々な伝導性をランダムに配置させ、粒界全体の抵抗値を決定させる。例えば、図5.14(a)の場合は電極間の電流経路が切断されているため、高抵抗 $R_H$ になる。この状態に対して電圧あるいは温度を増加させることで、各微小表面は $E_{reset}$ ,  $E_{set}$ の値に従い伝導性が変化する。ある電圧あるいは温度において電極間の電流経路が形成されると、粒界全体の抵抗値は低抵抗 $R_L$ になる。また、粒界サイズ、 $d$ , および $t$ を変化させてシミュレーションを行うことで、素子の微細化に伴う抵抗変化特性の予測も可能となる。

以上の手法を用いることで、Grain surface tiling modelから得られるパラメータを用いて、ReRAMの抵抗変化特性のシミュレーションが可能となる。さらに、本シミュレーションで用いられるパラメータは実験および理論計算によって得ることが可能であり、与えられたパラメータの妥当性も確認可能である。

<sup>4</sup>導電性および絶縁性を示す微小表面は様々な可能性が考えられるが、本研究では(11-2)表面の理想構造および準安定構造の2種類を扱った。



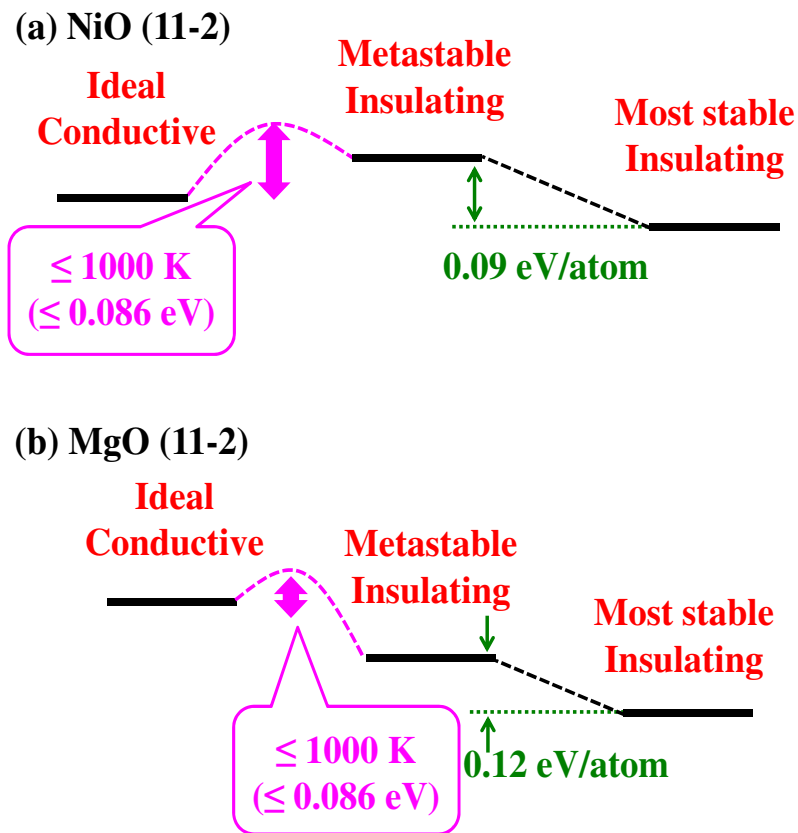


図 5.12: 様々な (a)NiO(11-2), および (b)MgO(11-2) 表面構造の伝導性とエネルギーの大小関係

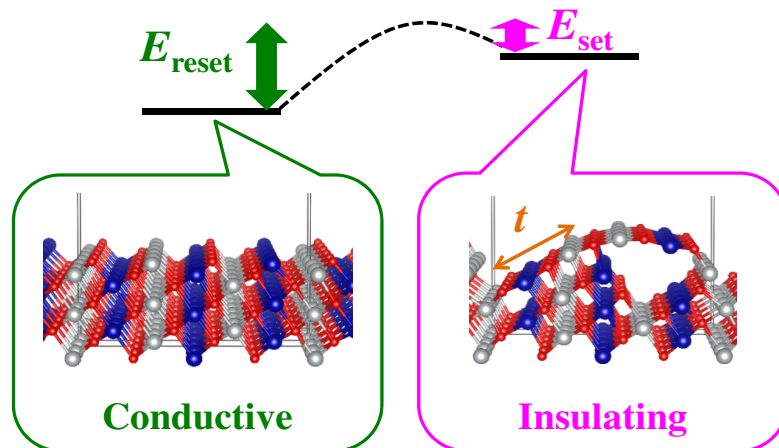


図 5.13: Grain surface tiling model に基づいた抵抗変化特性を決定するパラメータ

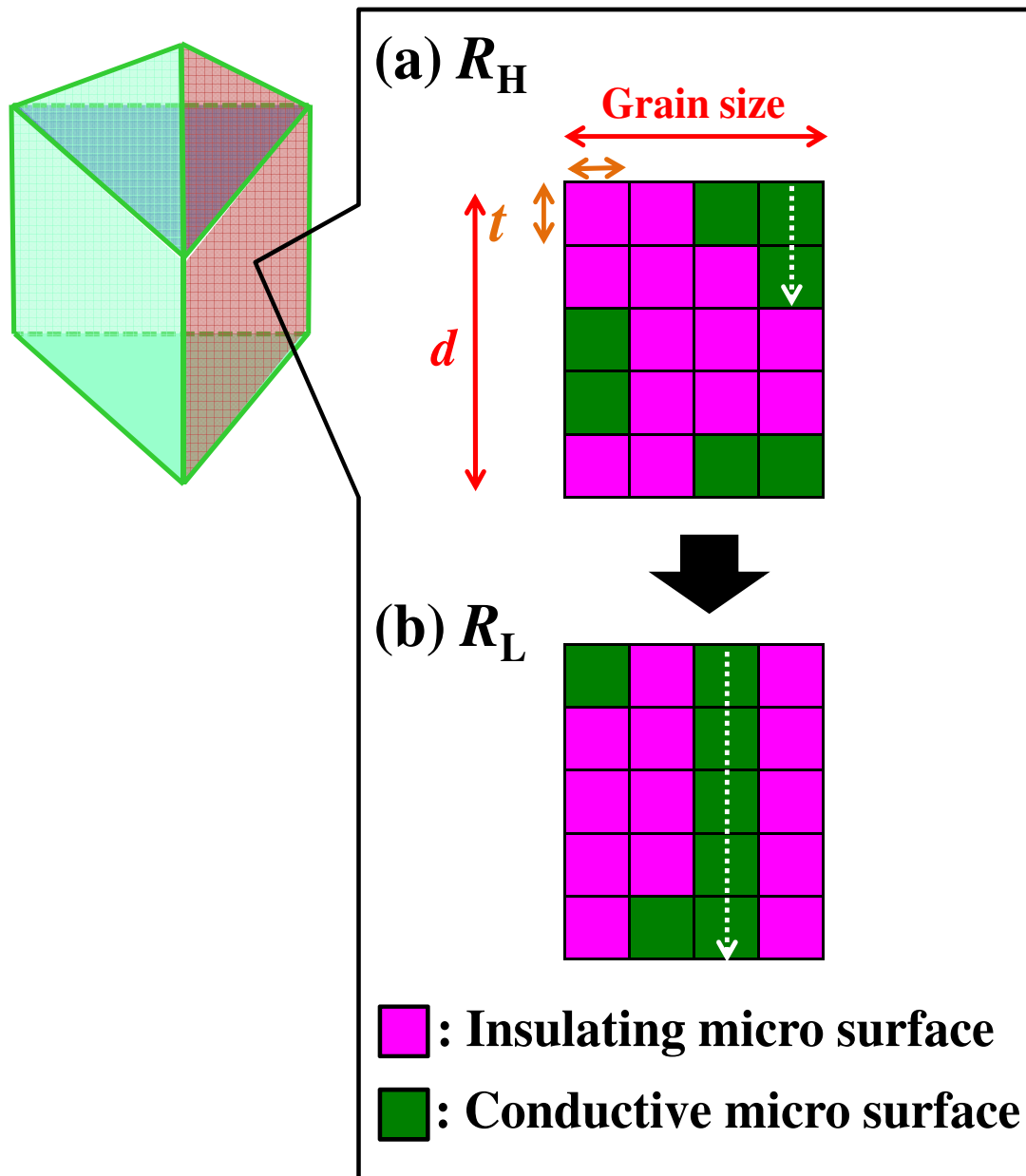


図 5.14: 各パラメータを用いた抵抗変化特性のシミュレーションの模式図: (a) 高抵抗値  $R_H$ , (b) 低抵抗値  $R_L$ . 破線は電流経路を示す.

## 参考文献

- [1] N. C. Tombs, Nature(London) **165**, 442 (1950).
- [2] U. D. Wdowik and K. Parlinski, Phys. Rev. B **75**, 104306 (2007).
- [3] T. Bredow and A. R. Gerson, Phys. Rev. B **61**, 5194 (2000).
- [4] D. B. Sirdeshmukh and K. G. Subhadra, J. Appl. Phys. **59**, 276 (1986).
- [5] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, and T. S. Turner, Phys. Rev. B **44**, 6090 (1991).
- [6] R. J. Powell and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **2**, 2182 (1970).
- [7] A. Wander, I. J. Bush, and N. M. Harrison, Phys. Rev. B **68**, 233405 (2003).
- [8] H. Gronbeck, Topics in Catalysis **28**, 59 (2004).
- [9] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed. (CRC, Boca Raton, FL, 1998/1999).
- [10] W. P. Unruh and J. W. Culvahouse, Phys. Rev. **154**, 861 (1967).
- [11] K. P. McKenna and A. L. Shluger, Phys. Rev. B **79**, 224116 (2009).
- [12] K. Kinoshita, A. Okano, K. Tsunoda, M. Aoki, and Y. Sugiyama, Appl. Phys. Express **1**, 125001 (2008).

## 第6章 結論

本研究では、実験および理論計算を相補的に用いることで、より実際の素子に近い状況(すなわち、多結晶金属酸化物薄膜)における抵抗変化機構を提案し、実験あるいは理論によって妥当性の検証が可能なパラメータを用いた抵抗変化特性の予測方法を提案した。

第2章では、多結晶 NiO 薄膜の抵抗変化箇所を実験的に検証した。サンプル表面に物理的および化学的なダメージを与えることなく電気的接触が得られるソフトプローブを上部電極として用いた素子とスパッタリング法によって上部電極を堆積させた素子の抵抗変化モードと抵抗値および動作電圧の累積分布関数を比較することで、多結晶 NiO 薄膜の粒界および最表面が抵抗変化に寄与する結果を得た。

第3章では、実際に作製した多結晶 NiO 薄膜の形状および結晶性から構築した結晶粒モデルを出発点として、第一原理計算を用いて様々な表面の安定性、電子状態の解析および有限温度における MD シミュレーションを行い、粒界を構成する表面における微視的な抵抗変化機構を予測した。様々な NiO 表面の安定性と電子状態を解析した結果、表面の伝導性は面方位に依存しており、表面自体が導電性を示す面方位が存在することを見出した。また、MD シミュレーションから、表面原子の微小な移動により伝導性の異なる新たな微小表面が形成され、表面全体の急激な伝導性の変化が起こり得ることを見出した。

第4章では、第2章、3章で得られた実験および理論計算結果を基に、新たな抵抗変化モデルである”Grain surface tiling model”を提案した。このモデルでは、粒界を構成する結晶粒表面が様々な伝導性を持つ微小表面のタイリングによって構成され、それらの組み合わせによって粒界全体の伝導性が決定される。この提案モデルにより、第2章で実験的に得られた抵抗変化モードの NiO 膜厚依存性などの傾向が説明された。提案モデルにおいて高抵抗状態と低抵抗状態を推移するために必要な活性化エネルギーは表面原子あたり 0.04 ~ 0.09 eV と見積もられた。これらの値は NiO 内の欠陥生成エネルギー (4.42 eV) および拡散エネルギー (1.56 ~ 2.65 eV) と比べて1桁以上小さく、抵抗変化時における導電性パス温度の実験的な見積もり値 (430 ~ 1400 K) とほぼ同等のエネルギー値であった。以上より、提案モデルが実際の多結晶金属酸化物薄膜における抵抗変化機構として適することを示した。

第5章では、Grain surface tiling model の一般性を検証するために、第一原理計算を用いて酸化コバルト (CoO) と酸化マグネシウム (MgO) の表面の安定性と電子状態解析および有限温度における MD シミュレーションを行った。その結果、CoO と MgO 共に、表面の伝導性が面方位に依存し、表面自体が導電性を示す面方位が存在することを予測した。さらに MgO の MD シミュレーションの結果、表面再構成によっ

て伝導性が急激に変化し得ることが分かり、提案モデルが NiO 以外の金属酸化物材料にも適用可能であることを見出した。NiO および MgO の計算結果を比較することで、ReRAM の抵抗変化を決定するパラメータとして活性化エネルギー、微小表面の LDOS、微小表面の大きさ、結晶粒の大きさを見出した。また、粒界表面をメッシュ状に分割し、上記パラメータを用いて抵抗変化特性の予測する方法を提案した。

本研究で提案した Grain surface tiling model は、粒界の伝導性が様々なバンドギャップを持つ表面の組み合わせで決定されることに着目した。これは従来考えられてきた酸素欠陥の連なりから構成される導電性パスモデルとは異なり、実験および理論計算を相補的に用いることで得られた全く新しいモデルである。また、提案モデルは多結晶金属酸化物薄膜の粒界における抵抗変化機構を説明するモデルに留まらず、多結晶金属酸化物薄膜における粒界の伝導性を決定するモデルとなる可能性を秘めている。本モデルを用いることで ReRAM の性能向上に向けた設計指針が確立されると共に、金属酸化物薄膜の粒界を利用した新たな電子デバイスの開発が期待される。

## 第7章 今後の展望

本研究では実験と理論計算を相補的に用いることで、実際の状況(すなわち、多結晶金属酸化物薄膜の粒界)における抵抗変化機構として Grain surface tiling model を提案した。本モデルを更に実際の素子の状況に近付けて抵抗変化特性を予測するために、以下に示す3点を今後の展望として示す。

### セット過程の発現機構解明と活性化エネルギーの見積もり

Grain surface tiling model から得られた抵抗変化特性を決定するパラメータとして、リセットおよびセットが生じるために必要な活性化エネルギーを挙げた。しかし、本研究では低抵抗状態から高抵抗状態への推移、即ちリセット過程が生じることを示したに過ぎず、セット過程の発現機構、およびセットに要する活性化エネルギーの値は未解明である。リセット過程は熱による影響に着目したが、電界による影響を考慮することで、セット過程の発現機構の予測および活性化エネルギーの見積もりが期待される。

### 結晶構造の異なる金属酸化物における表面の安定性および電子状態解析

本研究では Grain surface tiling model が NaCl 構造を持つ金属酸化物材料 (NiO, CoO, MgO) に適用可能であることを見出した。単斜晶構造を持つ HfO<sub>2</sub>、アナターゼおよびルチル構造を持つ TiO<sub>2</sub> などの金属酸化物の表面の電子状態を計算することで、提案モデルの適用範囲の拡張が期待される。

### 溶媒およびガス吸着表面における電子状態解析

Pt/多結晶 NiO/Pt 構造において、抵抗変化特性が雰囲気依存する実験結果が報告されている [1]。これは、抵抗変化が多結晶 NiO の粒界で生じることを示唆しており、提案モデルと整合する。本研究では表面再構成による伝導性の変化に着目したが、粒界表面に溶媒あるいはガスを吸着させることにより伝導性が変化する可能性も考えられる。実際に雰囲気を変化させて抵抗変化特性を調査すると共に、理論計算によって溶媒などで表面修飾された粒界の電子状態を解析することで提案モデルの妥当性が検証することができ、より実際の素子の状況に近い抵抗変化特性の予測が可能になることが期待される。

## 参考文献

- [1] R. Ogata, M. Yoshihara, N. Murayama, S. Kishida, and K. Kinoshita, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1691**, mrss14-1691-bb10-07 (2014), DOI: <https://doi.org/10.1557/opl.2014.792>.

## 第8章 研究業績

### 査読付学会誌

1. T. Moriyama, T. Yamasaki, S. Hida, T. Ohno, S. Kishida, and K. Kinoshita, "Switching Mechanism in Resistive Random Access Memory by First-Principles Calculation Using Practical Model Based on Experimental Results" Japanese Journal of Applied Physics, Accepted.
2. T. Moriyama, S. Hida, T. Yamasaki, T. Ohno, S. Kishida, and K. Kinoshita "Experimental and Theoretical Studies of Resistive Switching in Grain Boundaries of Polycrystalline Transition Metal Oxide Film" MRS Advances (2017), DOI: <https://doi.org/10.1557/adv.2017.7>.
3. T. Moriyama, T. Yamasaki, T. Ohno, S. Kishida, and K. Kinoshita "Resistance Given by Tiling Grain Surface with Micro Surface Structures in Polycrystalline Metal Oxide" Journal of Applied Physics **120**, 215302 (2016).
4. T. Moriyama, T. Yamasaki, T. Ohno, S. Kishida, and K. Kinoshita "Formation Mechanism of Conducting Path in Resistive Random Access Memory by First Principles Calculation Using Practical Model Based on Experimental Results" MRS Advances **1**, 3367 (2016).
5. T. Moriyama, K. Kinoshita, R. Koishi, and S. Kishida "Pulse Switching Property of Reset Process in Resistive Random Access Memory (ReRAM) Consisting of Binary-Transition-Metal-Oxides" ECS Transactions **50**, 55 (2013).

### 査読付プロシーディング

1. T. Moriyama, R. Koishi, K. Kimura, S. Kishida, and K. Kinoshita "Extraction of Filament Properties in Resistive Random Access Memory (ReRAM) Consisting of Binary-Transition-Metal-Oxides" Advances in Science and Technology **95**, 84 (2014).



## 国際学会発表

1. T. Moriyama, S. Hida, T. Yamasaki, T. Ohno, S. Kishida, and K. Kinoshita  
”Experimental and Theoretical Studies of Resistive Switching in Grain Boundaries of Polycrystalline Transition Metal Oxide Film”  
2016 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit, Boston, Massachusetts, USA, Nov. 27-Dec. 2, EM10.2.10 (2016).
2. T. Moriyama, T. Yamasaki, S. Hida, T. Ohno, S. Kishida, and K. Kinoshita  
”Switching Mechanism in Resistive Random Access Memory by First-Principles Calculation Using Practical Model Based on Experimental Results”  
2016 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tsukuba, Japan, Sep. 26-29, B-a-04 (2016).
3. T. Moriyama, T. Yamasaki, T. Ohno, S. Kishida, and K. Kinoshita  
”Formation Mechanism of Conducting Path in Resistive Random Access Memory by First Principles Calculation Using Practical Model Based on Experimental Results”  
2016 Materials Research Society Spring Meeting & Exhibit, Phoenix, Arizona, USA, Mar. 28-Apr. 1, EP11.9.04 (2016).
4. T. Moriyama, R. Koishi, K. Kimura, S. Kishida, and K. Kinoshita  
”Extraction of Filament Properties in Resistive Random Access Memory (ReRAM) Consisting of Binary-Transition-Metal-Oxides”  
International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC), Montecatini Terme, Italy, 2014, PM:P02.
5. T. Moriyama, K. Kinoshita, R. Koishi, and S. Kishida  
”Pulse Switching Property of Reset Process in Resistive Random Access Memory (ReRAM) Consisting of Binary-Transition-Metal-Oxides”  
The Electrochemical Society, Pacific Rim Meeting 2012 (PRiME), Honolulu, Hawaii, USA, Oct. 7-12, E11-2830 (2012).

## 国内学会発表

1. 森山拓洋, 山崎隆浩, 肥田聡太, 大野隆央, 岸田悟, 木下健太郎  
”多結晶遷移金属酸化物における抵抗変化機構の理論的検証”  
第77回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016年9月13日~16日, 13a-A31-9.
2. 肥田聡太, 山崎隆浩, 森山拓洋, 大野隆央, 吉武道子, 岸田悟, 木下健太郎  
”抵抗変化メモリ (ReRAM) の導電性パス生成機構の検討 電気的接触法による導電性パス生成の差異 ”  
第77回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 2016年9月13日~16日, 15p-P3-15.
3. 森山拓洋, 山崎隆浩, 大野隆央, 岸田悟, 木下健太郎  
”抵抗変化メモリ (ReRAM) の導電性パス生成機構の検討 NiO の様々な表面状態に対する電子状態解析 ”  
第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2016年3月19日~22日, 21p-H111-10.
4. 木下健太郎, 小石遼介, 森山拓洋, 河野公紀, 宮下英俊, 李相錫, 岸田悟  
”ReRAMにおける抵抗変化ドライビングフォースとしてのSoret拡散の検討”  
第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2016年3月19日~22日, 21p-H111-21.
5. 森山拓洋, 岸田悟, 木下健太郎  
”温度特性評価による ReRAM フィラメントの形状評価”  
第76回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知, 2015年9月13日~16日, 15a-2H-5.
6. 森山拓洋, 山崎隆浩, 大野隆央, 岸田悟, 木下健太郎  
”抵抗変化メモリ (ReRAM) の導電性パス生成機構の検討 NiO の様々な面方位における欠陥生成エネルギーの評価 ”  
2015年電子情報通信学会 ソサイエティ大会, 宮城, 2015年9月8日~11日, C-12-4
7. 森山拓洋, 山崎隆浩, 大野隆央, 岸田悟, 木下健太郎  
”抵抗変化メモリ (ReRAM) の導電性パス生成機構の検討 ~ NiO の様々な面方位の第一原理電子状態解析 ~”  
2015年第62回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015年3月11日~14日, 13p-P5-4.
8. 森山拓洋, 榎本雄太郎, 岸田悟, 木下健太郎  
”抵抗変化メモリの低抵抗状態における残留抵抗の起源”  
2015年第62回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015年3月11日~14日, 14p-D10-5.

9. 木下健太郎, 山崎隆浩, 森山拓洋, 大野隆央, 岸田悟  
”第一原理分子動力学法に基づく導電性ブリッジ形成シナリオの検討”  
2014年 第75回 応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月17日~20日, 18p-PA7-10.
10. 森山拓洋, 高相圭, 小石遼介, 木村康平, 越江祐介, 岸田悟, 木下健太郎  
”超微細抵抗変化メモリにおけるリセット過程のパルススイッチング特性”  
2014年 第75回 応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月17日~20日, 20a-A10-7.
11. 木村康平, 森山拓洋, 小石遼介, 岸田悟, 木下健太郎  
”抵抗変化型メモリのリセット過程におけるパルススイッチングの過渡応答特性”  
2014年 第61回 応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2014年3月17日~20日, 17p-PG2-5.
12. 森山拓洋, 小石遼介, 木村康平, 岸田悟, 木下健太郎  
”フィラメント動作型抵抗変化メモリにおけるリセット過程のパルススイッチング特性”  
2014年 第61回 応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2014年3月17日~20日, 17p-PG2-4.
13. 木村康平, 森山拓洋, 小石遼介, 岸田悟, 木下健太郎  
”ノンポーラ型 ReRAM におけるリセット速度のバイアス極性依存性”  
2013年 真空・表面科学合同講演会, 茨城, 2013年11月26日~28日, 27Ep10.
14. 小石遼介, 森山拓洋, 木村康平, 岸田悟, 木下健太郎  
”遷移金属酸化物抵抗変化型メモリにおけるスイッチング速度のフィラメント温度依存性”  
2013年 第74回 応用物理学会秋季学術講演会, 東京, 2013年9月16日~20日, 19a-P3-22.
15. 森山拓洋, 小石遼介, 木村康平, 岸田悟, 木下健太郎  
”フィラメント動作型抵抗変化メモリにおけるフィラメント物性の抽出”  
2013年 第74回 応用物理学会秋季学術講演会, 東京, 2013年9月16日~20日, 18a-D3-9.
16. 森山拓洋, 木下健太郎, 小石遼介, 鶴田 茂之, 岸田悟  
”フィラメント動作型抵抗変化メモリにおけるリセットパラメータ抽出に伴う問題点”  
2013年 第60回 応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2013年3月27日~30日, 27p-F2-5.

17. 小石遼介, 木下健太郎, 森山拓洋, 岸田悟  
”遷移金属酸化物抵抗変化メモリにおけるスイッチング特性の材料依存性”  
第53回真空に関する連合講演会, 兵庫, 2012年11月14日~16日, 16Aa-9.
18. 森山拓洋, 木下健太郎, 小石遼介, 岸田悟  
”二元系遷移金属酸化物 ReRAM におけるリセット過程のパルススイッチング特性”  
応用物理学会 2012年度中国四国支部学術講演会, 山口, 2012年7月28日, Dp-9.

## その他発表

1. 森山拓洋, 肥田聡太, 山崎隆浩, 大野隆央, 岸田悟, 木下健太郎  
”第一原理計算による多結晶酸化物薄膜の抵抗変化メカニズムの検討”  
シリコン材料・デバイス研究会, 奈良, 2016年12月12日, 講演番号: (11).
2. 森山拓洋, 木下健太郎  
”第一原理計算を用いた多結晶薄膜抵抗変化メモリ (ReRAM) の動作機構の検討”  
NIMS ナノシミュレーションワークショップ 2016, 東京, 2016年11月2日, 招待講演.
3. 森山拓洋  
”第一原理計算による抵抗変化メモリ (ReRAM) 動作機構の検討”  
NIMS ナノシミュレーションワークショップ 2015, 東京, 2015年11月27日, 招待講演.
4. 小石遼介, 森山拓洋, 木村康平, 河野公紀, 宮下英俊, 李相錫, 岸田悟, 木下健太郎  
”二元系遷移金属酸化物メモリにおける抵抗変化ドライビングフォースの検討”  
シリコン材料・デバイス研究会, 京都, 2014年12月12日, 講演番号: (25).
5. 森山拓洋, 山崎隆浩, 大野隆央, 岸田悟, 木下健太郎  
”抵抗変化メモリ (ReRAM) における導電性パス生成機構の検討 ~ 第一原理計算手法を用いた NiO の様々な面方位の表面状態解析 ~”  
シリコン材料・デバイス研究会, 京都, 2014年12月12日, 講演番号: (27).

## 謝辞

この論文は筆者が鳥取大学大学院 工学研究科 博士後期課程に行った研究の成果をまとめたものです。

博士論文の作製にあたり、同研究科情報エレクトロニクス専攻 木下健太郎 准教授、並びに同専攻 岸田悟 教授に心からお礼申し上げます。博士論文の審査のみならず、学部4年生に電子物理工学研究室へ配属されてから6年間、日々の実験結果の解釈や議論、研究者としての在り方など、様々なことを教えて頂きました。辛い時期もありましたが、先生方の下で研究していたからこそ、ここまで過ごすことができました。6年間の研究生生活で培った事を忘れることなく、これからの生活に活かしていきたいと思えます。本当にありがとうございました。また、同専攻 大観光徳 教授には、博士論文の審査員として貴重なご意見を頂きました。本当にありがとうございました。

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS) の山崎隆浩 博士には博士論文の審査だけでなく、第一分子動力学法プログラム PHASE/0 の基本的な使い方から、計算結果の信頼性評価および計算結果の解釈や議論で大変お世話になりました。また、電子物理工学研究室の肥田聡太 君には膨大な数の実験データ収集と解析で大変お世話になりました。本当にありがとうございました。

全員の名前を挙げることはできませんが、電子物理工学研究室の皆さんには日々の研究生生活における議論から世間話まで相手になって頂きました。おかげで充実した楽しい研究室生活を過ごすことができました。本当にありがとうございました。

最後に、ここまで育てて下さった両親に深く感謝します。9年にわたる大学生活で多くの迷惑をかけ、進路に関しても不安にさせてきたと思いますが、ずっと支えてくれたおかげでここまで成長することが出来ました。これからは大学生活で学んだ事を生かして、社会に役立てていきたいと思えます。本当にありがとうございました。

本論文で示した計算の一部は、NIMS、東京大学物性研究所スーパーコンピューターセンターおよび京都大学情報環境機構のスーパーコンピューターを用いて得られました。