

論文の内容の要旨

論文題目 ナノイオニクス型Cu₂Sスイッチングデバイスの
固体電気化学的研究

氏 名 土 屋 敬 志

近年、次世代型不揮発性メモリーへの応用に向け遷移金属酸化物を金属電極で挟んだキャパシター構造を持つ抵抗変化型不揮発性メモリー(ReRAM)や同様の構造で硫化物を用いた原子スイッチなどのナノスイッチング素子の開発が進められている^[1-3]。これらはいずれも構造中に金属/半導体ヘテロ接触界面が存在しスイッチング動作への界面特性の影響が示唆されているものである。これらのスイッチング素子における最大の特徴は電圧印加、すなわち分極により電気的特性に不揮発的抵抗変化を生じる点にあり、分極下のヘテロ接触界面における不揮発的变化が関与するものと考えられている。しかしながら、ヘテロ接触界面における金属/半導体間の電荷移動により形成されるショットキー障壁に見られるような電子欠陥の分極による変調は一般に非常に短い緩和時間しか示さない。これに起因する電気的特性も界面を構成する半導体の伝導キャリア及び電子構造により決定されると考えられるため、単独での不揮発的变化の発現は考えにくい。通常の半導体とイオン移動が可能なイオン-電子混合導電体の最も重大な相違点は半導体ではイオンが輸率・移動度を持たないという点にある。イオンが有限の輸率・移動度を持つ実際の系においては空間電荷層や外部電圧によって生じる分極による電界によってイオンおよびイオン欠陥の拡散が起こるため、イオン欠陥と電子欠陥の競合的拡散によるナノスケールで生じる緩和現象であるナノイオニクス現象を考慮する必要がある。本研究では分極により生じる特異な不揮発性の起源を明らかにするために、これまで議論されてこなかった混合伝導性による電気的特性への寄与、すなわち電子欠陥/イオン欠陥による競合的緩和現象に注目し、新たに不定比性キャリア変調(Nonstoichiometry-Induced Carrier Modification, 以下NICM)という概念を導入し検討を行う。NICMは、金属/混合伝導体ヘテロ接触界面、及びバルクのキャリア濃度がイオン欠陥の局所平衡により変調される現象として定義される。この混合伝導性とは一定のイオン伝導性を有する半導体を指す。本研究では特異な不揮発性を有するスイッチングデバイスにおいてNICMが電気的特性に与える影響について電気化学測定に加えてX線光電子分光, X線吸収分光, 紫外可視赤外分光といった分光学的手法によって検討し、ナノイオニクス現象の電子構造に立脚した描像を得、その理解への実践的指針を

示すことを目的とする。

第1章においては本研究が取り扱う原子スイッチの開発背景、動作機構に関する問題点、及び周辺技術である ReRAM について概観するとともに、問題点を明確にして本研究の目的を示した。

第2章では原子スイッチの動作機構において最も基礎となる局所的な導電パスの存在、及び(2)固体電気化学的プロセスによるスイッチングについて検討した。走査型プローブ顕微鏡を用いて分極状態における $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}$ 表面の電流像観察を行い、原子スイッチにおいて生じる低抵抗状態での伝導パスが局所的構造であることを確認した。本研究結果より Cu_2S 表面において、周辺領域が数 nA 以下の非常に低い電流値しか示さないのに対して $1 \mu\text{A}$ を超える高い電流値を示す領域が局在することがわかった。またこの領域はより大きな正電圧印加によって消失するという挙動を示した。これにより原子スイッチにおける抵抗スイッチング現象は Cu 架橋と思われる局所的な低抵抗パスの生成・消滅を動作原理としていることが示唆された。

第3章では様々な電極を不活性電極側に成膜した不活性金属電極/ $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}$ 電極2端子セルを用いた電気化学的特性の調査と原子スイッチの動作機構に関する固体電気化学的検討を行った。金属架橋生成時においては電気特性はオーミック的であることが想定されたため、特に架橋の生成していない状態における電気特性に注目して直流分極、並びに直流電圧印加状態での交流インピーダンス測定を行った。この結果より、電流-電気特性に顕著な整流性が認められるが、不活性金属電極に代えて Cu 電極を用いた場合には整流性が観察されないことを見出した。また直流分極においてイオンによる緩和を示唆する電流値の経時変化を観察した。

これらの結果に基づき、ギャップレス型原子スイッチにおける可逆的スイッチングの動作機構を矛盾なく説明できるモデルとして、分極下におけるイオン欠陥の再分配に起因して誘起される NICM に着目し考察した。また NICM によって抵抗変化を生じる系のインピーダンススペクトルに特徴的に現れる容量性半円について議論し、抵抗成分が非常に長い緩和時間を持って交流電圧に追従することが理由となっていることを明らかにした。

次に、電気化学測定に基づき議論した原子スイッチ内における NICM、すなわちイオン欠陥の再分布による電子欠陥濃度の変調に起因した電気特性変化について解析的手法を用いて検証を行った。本研究では Patterson らの用いた直流電圧印加下、定常状態を仮定し混合伝導体層内における電位・活量分布を求める手法により検討した。また、直流分極による電流-電圧特性について金属/半導体ヘテロ界面における障壁モデルとの対比を行い、本系における電気特性の特徴について明らかにした。こうした議論を基に原子スイッチの金属 Cu 架橋の生成・切断による可逆的スイッチング原理について考察した。

第4章では、電気化学的特性に対応して分極によって変化すると予想される金属/ Cu_2S ヘテロ接触界面の電子構造に注目し、電子分光及び光学分光測定による検討を行った。Cu 活量の異なる $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}$ 、及び $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Au}$ を参照試料とした軟 X 線光電子分光、吸収分光を行

い両者について比較し、 $S_{2p_{1/2}}$, $S_{2p_{3/2}}$ 占有軌道における化学シフト、及び Cu_{2p} 占有軌道から $3d$ 空軌道への励起過程において生じる S_{3s} への電荷移動に起因するサテライト構造の変化を観察した。また硬 X 線光電子分光においても、軟 X 線分光法と整合性のある結果を確認した。次に $Pt/Cu_2S/Cu$ 非対称 2 端子セルを用い、分極下における光電子分光測定を行った。ここでは、分極によって誘起される S_{1s} 軌道の化学シフト、および励起過程において生じるフェルミ準位近傍での電子-正孔対の生成によるエネルギー損失に起因したスペクトル形状変化について議論した。

さらにバンドギャップ近傍の電子構造変化が光エネルギーによるバンド間遷移過程に影響を及ぼすことに注目し光学的検討を行った。電子分光で用いた Cu_2S/Cu , Cu_2S/Au を参照試料とした FT-IR 測定において自由電子キャリアのプラズマ散乱反射に起因した反射率差を確認するとともに、絶対反射率法を用いた NIR 測定における価電子帯頂上の DOS の違いにより生じる反射率の変化を観察した。透明電極として ITO を用いた分極下での反射率測定では反射率の分極に対する指数関数的な増大を観察した。この変化は長い緩和時間を持ち、イオン輸送の関与が示唆されるが、想定した変化とは異なった傾向を示し、ITO/ Cu_2S 界面に形成された pn 接合の形成による界面での電荷移動及び ITO 電極側における緩和による影響が考えられる。

第 5 章では、微細レベルにおける破壊現象に対して高い検出能力を持った非破壊の計測技術として知られているアコースティックエミッション測定を用いて、原子スイッチにおけるミクロスコピックな変化の観察を行った。Au 電極/ Cu_2S/Cu 対極, Au 電極/ Cu_2S/Au 対極, 及び Cu 電極/ Cu_2S/Cu 対極セルを用いた AE 測定によって、NICM に起因する Cu_2S 格子の歪み、及び不活性金属電極/ Cu_2S , Cu 電極/ Cu_2S ヘテロ接触界面における金属 Cu クラスタ析出・溶解反応に伴う AE 信号検出について検討した。NICM に起因する Cu_2S 格子の歪みに伴う AE 信号は Cu の析出・溶解反応と比較してより低い周波数領域に分布していることが示唆され、両者が判別可能であることを示した。

第 6 章では、本研究における検討内容について総括するとともに今後のナノイオニクスデバイスの可能性について検討した。