審 査 の 結 果 の 要 旨

つちや　たかし
氏 名　 土屋 敬志

本研究ではCu_2Sを用いたギャップレス型原子スイッチの動作特性を電気化学的方法，分光学的方法，ならびにアコースティックエミッション法により実験的に追求し，ヘテロ接触界面におけるナノイオニクス現象に基づいた固体電気化学的解析による検討を行い，そのスイッチング機構のモデルを提案した.

第1章では，本研究で取り扱う原子スイッチの開発背景，動作機構に関する研究の総括とその問題点，ならびに関連する周辺技術であるReRAMについて概観するとともに，具体的な研究の対象としたイオン/ホール混合伝導体であるCu_2Sを用いた原子スイッチデバイス研究の問題点と未解明の部分を明らかにした. 特に，デバイスの基礎特性とスイッチング現象を理解するための基礎概念に関する問題意識を明確化して，本研究の目的を明示した.

第2章では，走査型プローブ顕微鏡を用いて分極状態におけるCu_2S/Cu表面の表面形状像と電流像観察を行い，原子スイッチにおいて生じる高伝導状態を実現する高伝導パスの空間的分布を調べた. Cu架橋によると思われる局所的な高伝導パス生成は粒界付近などに生じ，比較的広範囲に広がっていること，多くの高伝導パスは可逆的に形成・消滅を繰り返すが，複数回のスイッチングにより高伝導パスの可逆性が失われるものが存在することなど，高伝導パスの基本特性を確認した.

第3章では，不活性電極として様々な金属電極をスパッタ法などにより成膜して不活性金属電極（M）/Cu_2S/Cu電極2端子型原子スイッチを作製し，その電気特性測定と固体電気化学的解析を行った. 直流分極による*I*-*V*測定とバイアス電圧印加（直流分極）条件下における交流インピーダンス測定を行い，不活性金属を用いたブロッキング電極をアノードとした非対称セルの場合には顕著な整流性が認められること，アノードをCu可逆電極とした場合には整流性が観察されないことを見出した. これが直流電圧印加（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た不定比性によるキャリア変調（Nonstoichiometry Induced Carrier Modification: NICM）であるとするモデルを提案し，これに基づいて*I*-*V*特性ならびに交流インピーダンス特性解析を行い，Cu_2S中に形成されるイオン欠陥濃度の分布，すなわち濃度分極によって，ホール濃度分布が生じるために反ショットキー型の整流特性や遅い抵抗緩和が現れることを明らかにした. また，このモデルから導出される局所的な銅イオン活量の推定に基づいて，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がCu_2S中に生じる酸化・還元雰囲気によるものとする新しい固体電気化学的原理に基づいたスイッチング機構を提案した.

第4章では，第3章で提案したモデルから予想される濃度分極を実験的に検証することを目的として，電圧印加に伴う電気化学的分極によって金属/Cu_2Sヘテロ接触界面に生じると予想される電子構造変化の直接観察に挑戦している. 具体的には，電子分光及び光学分光測定によるin-situ分極測定の可能性を検討するため，Pt/Cu_2S/Cu非対称2端子セルを作製し，直流分極下における硬X線光電子分光測定を行った. この測定では，分極によって誘起されるS1s軌道の化学シフトとスペクトル形状の変化を観察し，これらの印加電圧依存性について検討

した. Pt電極直下のCu_2S中には電極間に印加した電圧の約30%程度の直流電圧が加わっていることをピークの化学シフトから推定した. またわずかに還元側に分極することによりピーク形状の非対称性と半値幅, 並びに化学シフトが大きな変化を可逆的に示すことが明らかになり, Cu活量の上昇による過飽和度の変化に対応している可能性を指摘した. この光電子分光実験と同様のセルを用い, 分極下における遠赤外光領域光学吸収測定による検討を行い, 全反射率の変化が現れることを明らかにした.

第5章では, アコースティックエミッション法を用い, Pt/Cu_2S/Cu非対称二端子セルでは原子スイッチ動作時に異なる2種類の音響(AE)信号が現れることを初めて明らかにした. さらに 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測定を行い, これらの2種類の信号が NICMに起因する還元反応に伴うCu_2S格子の歪みによる継続型音響信号と, Cuクラスター析出・溶解によると思われる突発型信号の2種類に分類されることを明らかにした. これらの信号は, 前者では分極電圧印加直後の短期間のみ信号が観察されるのに対し, 後者は直流分極を維持するとその信号が断続的に継続することが明らかになり, NICMモデルから予想される現象と一致することがわかった.

第6章においては本研究を総括するとともに, 今後の原子スイッチ開発の展望を示した.

以上を要すると, Cu_2Sを用いた原子スイッチについて多様な実験手法を利用してその基礎特性を解明すると共に, ナノスケールでのイオン移動による電荷密度変調とこれに伴う酸化・還元状態の分布により駆動されたCuフィラメント架橋の還元析出・成長と酸化溶解によるスイッチングという原子スイッチデバイス作動原理モデルを提案したものであり, 固体イオニクスならびに材料化学の進歩に対する貢献は大きい. したがって, 本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。