

## Cu(Ag)/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 界面の酸化還元過程とフォーミングに対する Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜密度の影響

Redox processes at Cu(Ag)/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> interfaces and the impact of density of a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film on the forming process

物材機構<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, アーヘン工科大<sup>3</sup>, ユーリヒ研究機構<sup>4</sup> ○鶴岡 徹<sup>1,2</sup>, Iliia Valov<sup>3,4</sup>, 長谷川 剛<sup>1,2</sup>, Rainer Waser<sup>3,4</sup>, 青野 正和<sup>1</sup>

NIMS<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, RWTH-Aachen<sup>3</sup>, FZ-Jülich<sup>4</sup>, ○Tohru Tsuruoka<sup>1,2</sup>, Iliia Valov<sup>3,4</sup>, Tsuyoshi Hasegawa<sup>1,2</sup>, Rainer Waser<sup>3,4</sup>, Masakazu Aono<sup>1</sup>

E-mail: TSURUOKA.Tohru@nims.go.jp

我々はこれまでに、Cu(Ag)/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 抵抗変化素子において、高抵抗(OFF)状態から低抵抗(ON)状態への SET 動作が金属イオン伝導に伴う核形成と成長による金属ナノフィラメントの構築、ON 状態から OFF 状態への RESET 動作がジュール熱による熱酸化反応とイオン濃度拡散によるナノフィラメントの切断に起因することを明らかにした[1]。また、酸化物中の残留水分がスイッチ動作に大きく影響することも見出した[3]。

Cu/SiO<sub>2</sub>系のような酸化物の低電子伝導系において、陽極界面の酸化還元反応に伴うイオン電流を観測できることが報告された[3]。本研究ではこの手法を Cu(Ag)/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 原子スイッチに適用し、Cu(Ag)/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 界面の酸化還元反応の詳細を調べた。

Pt(50nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上にフォトリソグラフィにより 100μm φ のパターンを形成し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を RF スパッタないし電子蒸着により 20nm 堆積した。その上に Cu ないし Ag と保護膜の Pt を 30nm ずつ電子線蒸着した。最後にレジスト膜をリフトオフして素子作製を完了した。電流-電圧 (I-V) 測定は高入力インピーダンスのソ

ース/メジャーユニットを用いて室温大気中で行った。図 1 は Cu 電極に対して +2V から -2V までの印加電圧範囲を異なる掃印速度で測定した I-V 曲線である。+2V 以上の電圧を印加すると、素子はフォーミングして ON 状態となり、その後は電圧掃印に合わせて抵抗スイッチ動作を示す。水溶液中の Cu に対する標準酸化還元電位は Cu<sup>+</sup>/Cu (E<sup>v1</sup>=0.52V), Cu<sup>2+</sup>/Cu (E<sup>v2</sup>=0.34V), Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> (E<sup>v3</sup>=0.16V)となる[4]。観測された電流ピークはこれらの酸化還元反応に対応すると考えられ、界面で可逆的に金属が酸化還元していることを示唆する。

酸化電流成分から Randles-Sevcik 方程式を用いて金属イオンの拡散係数を見積もった。その結果、Cu, Ag とも拡散係数は 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup>/Vs 程度となり、酸化物層厚をナノスケール化によって数桁増大することを見出した。

次に、酸化還元反応に対する Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の膜密度の効果を調べた。高い膜密度 (7.6g/cm<sup>3</sup>) では Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の高い抵抗のため酸化還元電流はほとんど観測されず、電子伝導が支配的である。膜密度が下がると (7.1, 6.2g/cm<sup>3</sup>), より低い電圧で酸化還元反応が起こるとともにその電流成分が支配的になる。膜密度の減少にともない、素子のフォーミング電圧は 4V 以上から 0.3V 程度まで低下する。これは、ポーラスな構造ほど酸化還元反応が低い印加電圧で起こり、より多くの金属イオンが高い移動度で Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜中を伝導することに起因すると考えられる。講演では、酸化還元反応の詳細について述べる。

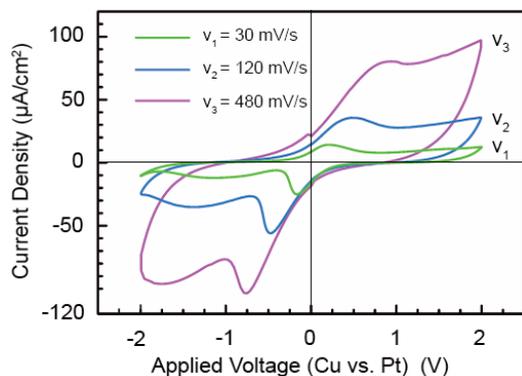


Fig. 1 Typical I-V curves measured for a Cu/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt cell under different sweep rates.

[1] Tsuruoka et al., *Nanotechnol.* **21** (2010) 425205; **22** (2011) 254013, [2] Tsuruoka et al., *Adv. Func. Mater.* **22** (2012) 70, [3] Tapperzohen et al., *Nanoscale* **4** (2012) 3040, [4] Tsuruoka et al. (in preparation).