

Cu/Ta₂O₅ 界面の酸化還元反応と抵抗スイッチ動作の湿度依存性 Humidity dependence of redox reactions at a Cu/Ta₂O₅ interface and its resistive switching behavior

○鶴岡 徹¹, マヌカン セドリック¹, 長谷川 剛², 青野 正和¹ (1. 物材機構, 2. 早稲田大)

○Tohru Tsuruoka¹, Cedric Mannequin¹, Tsuyoshi Hasegawa², Masakazu Aono¹

(1.NIMS, 2.Waseda Uni.)

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

我々は次世代の揮発/不揮発メモリとして、金属イオンの固体電気化学反応を利用した抵抗変化メモリの研究を進めている。これまでTa₂O₅をモデル材料として、その抵抗変化機構の詳細とともに水分吸収の影響について調べてきた[1,2]。さらに、Cu,Ag電極界面における酸化還元反応に伴うイオン電流の観測に成功し、Ta₂O₅膜密度とフォーミング電圧の関係を明らかにした[3]。これらの研究から、酸化物薄膜の吸湿挙動が酸化還元反応と抵抗スイッチ動作に大きく寄与することが分かってきた。本講演では、制御された湿度下で行ったサイクリックボルタンメトリ (CV) 測定と電流-電圧 (I-V) 測定の結果を報告する[4,5]。

SiO₂/Si 基板上にクロスポイント構造のCu/Ta₂O₅/Pt素子を作製した。各層とも電子線蒸着法により堆積した。CV測定には20nm厚のTa₂O₅膜を有した50μmサイズの素子を、I-V測定には15nm厚のTa₂O₅膜を有した5μmサイズの素子をそれぞれ用いた。測定中の相対湿度 (RH) は、乾燥した窒素ガスと水和した窒素ガスの導入量比を変化させることにより5%から85%の広い範囲で制御した。

図1(a)は異なるRHでCu電極にバイアス電圧を100mV/sの掃印速度で印加したCV曲線である。水溶液中のCuの標準酸化還元電位Cu⁺/Cu=0.52V, Cu²⁺/Cu=0.34V, Cu²⁺/Cu=0.16Vから、観測された電流ピークはこれらの酸化還元反応に同定できる。異なる掃印速度で測定した還元電流ピークからRandles-Sevcik式を用いてCuイオンのTa₂O₅膜中の平均濃度c_{ion}と拡散係数Dを見積もった。イオン濃度は低い掃印速度ほど高く、RHの上昇とともに高くなる(図1(b))。これは、低い掃印速度では実効的な反応時間が長くなり、より多くのCuイオンが生成されることと、吸湿によって酸化還元反応が促進されることを示唆している。一方、拡散係数はRHの上昇に対して最初は減少する(図1(c))。これはイオン濃度が高くなることによるイオン間相互作用に起因すると考えられ

る。しかし、RHがさらに上昇すると拡散係数は逆に増大する。同様のRH条件で測定したI-V測定では、不揮発性から揮発性のスイッチ動作変化が観測された。これらの結果から、高いRHではTa₂O₅/Pt界面での吸着水の還元反応によって生成されたプロトンがイオン伝導とスイッチ動作に関与していると考えられる。詳細な議論は講演で行う。

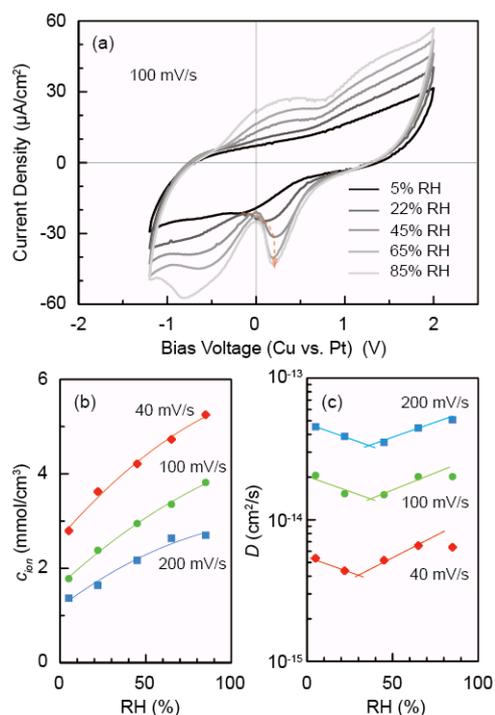


Fig. 1 (a) CV curves measured under varied RH levels. (b,c) Ion concentration c_{ion} and diffusion coefficient D plotted as a function of RH for different sweep rates.

[1] Tsuruoka et al., *Nanotechnol.* **21** (2010) 425205; **22** (2011) 254013, [2] Tsuruoka et al., *Adv. Func. Mater.* **22** (2012) 93, [3] Tsuruoka et al., *Adv. Func. Mater.* **25** (2015) 6347, [4] Tsuruoka et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* (in press), [5] Mannequin et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* (under review).