

ルチル型 TiO_2 単結晶メモリスタ素子の抵抗変化領域における価電子状態解析

Analysis of valence electron state in resistance change region of rutile TiO_2 single crystals memristor

○(M1) 山口賢吾¹, 竹内正太郎¹, 五十嵐信行², 酒井朗¹ (¹阪大院基礎工, ²名大未来研)

○Kengo. Yamaguchi¹, Shotaro. Takeuchi¹, Nobuyuki. Ikarashi², Akira. Sakai¹

(¹Grad. Sch. of Eng. Sci., Osaka Univ., ²IMaSS, Nagoya Univ)

E-mail: sakai@ee.es.osaka-u.ac.jp

背景: 抵抗変化 (RS) 現象を示す TiO_2 はメモリスタ素子材料として期待されている。前回の報告で、我々は 4 端子単結晶メモリスタ素子において、電界印加で変化する酸素空孔分布とそれに伴う RS 特性変化の相関を明らかにしてきた[1]。しかしながら、RS を繰り返すと酸素空孔分布が変化しない領域 (不可逆領域) が形成され、抵抗比が減少する現象も確認された。不可逆領域形成機構の解明には、まず抵抗変化領域の電気的特性と結晶構造・価電子状態の相関を明らかにすることが重要である。今回、我々は $\text{TiO}_2(100)$ 単結晶メモリスタ素子の抵抗変化領域において、走査型透過電子顕微鏡法および電子エネルギー損失分光法 (STEM-EELS) による結晶構造・価電子状態の評価・解析を行った。

実験方法: ルチル型 $\text{TiO}_2(100)$ 単結晶基板に対し、真空度 10^{-6} Pa で 700°C 、6 時間の熱還元処理を行い、結晶内に酸素空孔を生成した。その後、基板表面に Pt 電極を配置し 4 端子平面型素子を作製した。真空プローブ内において、電極 2,4 に 8V の電圧を 500 秒間印加し、電極 1,3 間に跨る酸素空孔濃度が高い領域 (抵抗変化領域) を形成した (図 1)。抵抗変化領域における STEM-EELS 用試料作製には集束イオンビーム加工装置を用いた。STEM-EELS 測定では、 $\text{Ti-L}_{2,3}$ 端のピーク位置、および Ti-3d 軌道の e_g 軌道と t_{2g} 軌道のエネルギー分裂を反映したピークの分裂に着目し解析を行った。

実験結果: 作製した試料の基板表面近傍の STEM 像を図 2 に示す。像における明るいコントラストから暗いコントラストを含む領域 (赤枠領域) を選択し、STEM-EELS 測定を行った。測定で得られたスペクトルを図 3 に示す。STEM 像のコントラストに対応して、455 eV から 465 eV (L_3 端) に見えるピークが分裂し、形状が変化していることがわかる。この L_3 端のピーク位置およびピークの分裂の度合いを表す e_g 軌道 t_{2g} 軌道のピークの積分強度比を図 4 に示す。STEM 像の明るいコントラストが確認できる領域ではピーク位置は低エネルギー側にシフトし、それに応じて積分強度比が大きくなっている。これらの結果は、その領域において TiO_2 の組成が還元された状態に変化していることを示しており、素子の抵抗値の変化と直接関連していると考えられる。

謝辞: 本研究の一部は、名古屋大学未来材料・システム研究所における共同研究として実施された。

参考文献: [1]清水拓磨ら, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 14p-A31-7

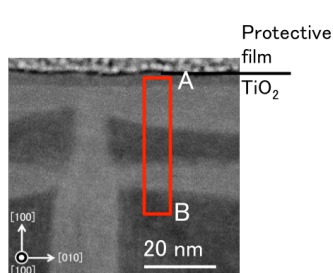


Fig. 2. STEM image of resistive switch area in Fig. 1. Red rectangle indicates measurement area of STEM-EELS.

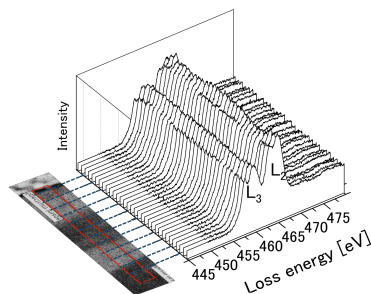


Fig. 3. STEM-EEL spectra of red rectangle region in Fig. 2.

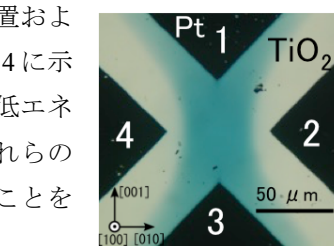


Fig. 1. An optical image of four terminal device structure after applying 8 V voltage to electrodes 2 and 4.

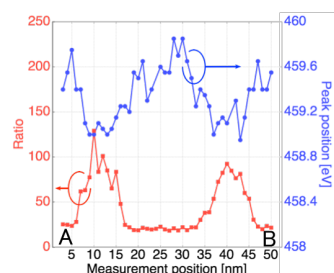


Fig. 4. e_g - t_{2g} peak integral intensity ratio (red) and peak position of Ti-L_3 edge (blue) as a function of measurement position.