ルチル型 TiO_2 単結晶の酸素空孔分布制御による抵抗変化の繰返し特性

Repetition characteristics of resistive switching by the control of oxygen vacancy distribution in rutile type TiO_2 single crystals

○(M1)清水拓磨，竹内正太郎，酒井朗（阪大院基礎工）
○Takuma Shimizu, Shotaro Takeuchi, Akira Sakai (Grad. Sch. Of Eng. Sci., Osaka Univ.)
E-mail: sakai@ee.es.osaka-u.ac.jp

概要：新規不揮発性メモリである ReRAM や脳型コンピュータにおけるシナプス素子への応用が期待されるメモリスタの材料として、抵抗変化（RS）現象を示す TiO_2 が挙げられる。メモリスタ素子はこれらの応用に向けて、高繰返し耐性や抵抗値の多値化などが必要とされている。そこで、ドーパント（酸素空孔）分布を電界により制御することに着目し、我々は TiO_2 単結晶基板上に作製した 4 端子平面型素子で酸素空孔分布の精密制御と RS 特性の評価を行っている。前回、ルチル型 TiO_2(001)および(100)での RS 特性の結晶方位依存性を報告した[1]。今回、ルチル型 TiO_2(001)単結晶基板に作製した 4 端子平面型素子について、RS 特性の繰返し特性評価を行った。

実験方法：ルチル型 TiO_2(001)単結晶基板に対し、真空度 10^{-6} Pa で 700℃、6 時間の熱還元処理を行い、結晶中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（図 1）。真空プローバ内において、電極 1-3 間、2-4 間に電圧 1V で流れる電流 $I_{1\text{-}3}$、$I_{2\text{-}4}$ を計測した（手順 1）。その後、電極 1 と 3 を接地し、電極 2 と 4 に同時に電圧 $V_{2,4}$ を x 秒間印加し（手順 2）、y 秒後に手順 1 の計測を行った。電圧 $V_{2,4}$ は 6V→-6V と変化させ、これを 15 回繰返した。電圧印加時間については、A: x=50s y=0s、B: x=20s y=0s、C:x=20s y=100s の 3 パターンで測定をした。

実験結果：電圧印加の繰返し回数に対する $I_{1\text{-}3}$ の変化を図 2 に示す。ルチル型 TiO_2(001)面では面内が等方的なため $I_{1\text{-}3}$ と $I_{2\text{-}4}$ は逆の変化をする。正電圧の印加により $I_{1\text{-}3}$ の増加と $I_{2\text{-}4}$ の減少、負電圧の印加により $I_{1\text{-}3}$ の減少と $I_{2\text{-}4}$ の増加を確認した。これは前回の報告の通り、図 3(a)のように酸素空孔が集積した低抵抗領域が形成され、可逆的に変化したことを示している[1]。測定条件：A と B の比較において、繰り返し回数の増加とともに、A では特に顕著な低抵抗化の傾向が見られた。この時の A の素子表面の光学顕微鏡像（透過光）を図 3(b)に示す。電極周辺には、酸素空孔の集積が原因と考えられる暗いコントラストが形成されており、長時間の電圧印加とその繰返しによって、TiO_2 結晶の低抵抗化をもたらす不可逆的な構造変化が生じていると考えられる。次に B と C の比較において、電圧印加後の時間 y を長くすることで、電流値の変化幅が減少し、一定となる安定した繰り返し特性が得られた。この違いの原因の一つとして、電圧印加による酸素空孔のドリフト後の熱拡散現象が考えられる。

以上の結果から、RS 特性の繰返し特性は、酸素空孔分布制御に関わる電圧印加の時間と、電圧印加間隔を調整することによって最適化できることがわかった。

[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

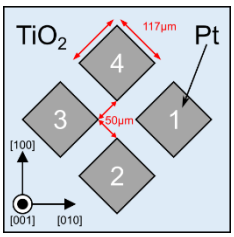

Fig. 1. A schematic of four terminal device structure.

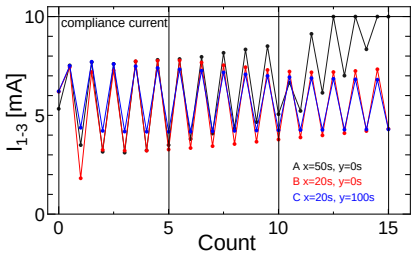

Fig. 2. Variation of $I_{1\text{-}3}$ depending on $V_{2,4}$ applying count.

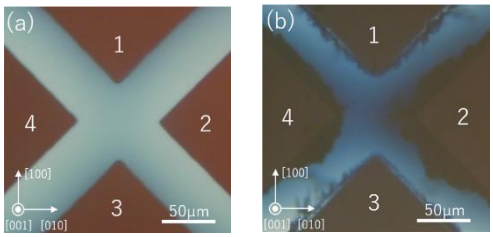

Fig. 3. Optical microscope images showing inner structures of the device just after the application of (a) $V_{2,4}$=6V at first and (b) $V_{2,4}$=-6V at 15th .