

# アクセプタ添加 TiO<sub>2</sub> 薄膜の電気化学的酸化還元挙動

## Electrochemical redox behavior of acceptor-doped TiO<sub>2</sub> thin films

東北大院工<sup>○</sup>(DC) 石井 暁大, 及川 格, 高村 仁

Tohoku Univ. <sup>○</sup>(DC) Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura

E-mail: aishii@ceram.material.tohoku.ac.jp



**【研究背景】** 導電ナノフィラメントの生成/消失を繰り返す抵抗変化型メモリ (ReRAM) は待機電力ゼロの次世代省エネルギーメモリとして注目されているが、スイッチング電圧が高い問題がある。スイッチング電圧は、TiO<sub>2</sub> 薄膜からなる ReRAM の場合には、酸素空孔生成エネルギーや酸素空孔拡散障壁により決まる。これらの低減には酸素空孔で補償されるアクセプタ不純物の導入が有効な可能性があるが、詳細は不明である。そこで、本研究では Al 添加 TiO<sub>2</sub> 薄膜の電気化学的酸化還元挙動を実験的に調査し、更に DFT 計算からもアクセプタ添加効果を調査した。

**【実験方法】** 膜厚約 70 nm の TiO<sub>2</sub> 系薄膜はパルスレーザー堆積法により酸素分圧 0.5 Pa 下で作製され、XRD、顕微 Raman 分光、STEM、AFM、分光エリプソメトリで評価された。電気化学測定の際には、スパッタ法で作製された Pt 電極を用いて 2.8 mm<sup>2</sup> 又は 7x10<sup>-2</sup> mm<sup>2</sup> サイズの Pt|TiO<sub>2</sub>|Pt セルを作製し、定電圧直流 2 端子法で上部電極にバイアスを印加し *I-V* 特性曲線を得た。DFT 計算は GGA-PBE 型交換相関汎関数を用いた WIEN2k コードによりルチル構造を対象に行われた。

**【結果と考察】** 熱力学的平衡状態では TiO<sub>2</sub> 中への Al 固溶限は 1 mol% 以下であるが、10 mol% Al 添加 TiO<sub>2</sub> 薄膜の STEM 観察からは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相が認められず、更に光学特性分析からは Al 添加に起因する電子性キャリアが認められなかった。故に、添加された Al は酸素空孔で補償されるアクセプタ状態だと考えられる。この 10% Al 添加 TiO<sub>2</sub> 薄膜を用いた 2.8 mm<sup>2</sup> サイズの Pt|TiO<sub>2</sub>|Pt セルはユニポーラ型抵抗変化挙動を示し、そのスイッチング電圧は Fig. 1 に示す様に無添加 TiO<sub>2</sub> 薄膜の場合と比べ約 2 V 低かった。7x10<sup>-2</sup> mm<sup>2</sup> サイズのセルの場合では、無添加 TiO<sub>2</sub> 薄膜は抵抗変化挙動を示さなかった一方で、10% Al 添加 TiO<sub>2</sub> 薄膜はユニポーラ型、20% Al 添加 TiO<sub>2</sub> 薄膜はバイポーラ型の抵抗変化挙動を示した。これらの結果は、酸素空孔で補償される Al アクセプタの導入により酸素空孔生成エネルギーや酸素空孔拡散障壁が低下することを示唆する。更に、DFT 計算では Fig. 2 に示す様に Al 添加により酸素空孔生成エンタルピーが低減されうると示唆された。本研究により、酸素空孔で補償されるアクセプタが添加された TiO<sub>2</sub> 薄膜が低消費電力 ReRAM となる可能性が示された。

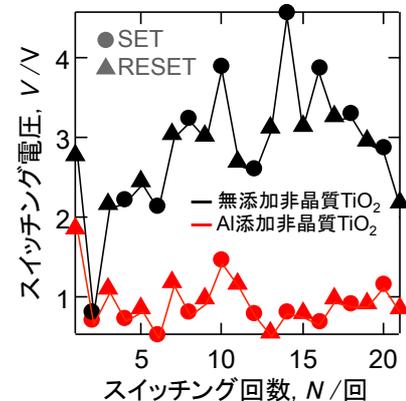


Fig. 1 Al 添加がスイッチング電圧に及ぼす影響.

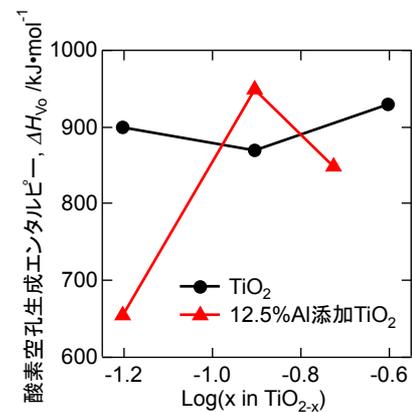


Fig. 2 Al 添加が酸素空孔生成エンタルピーに及ぼす影響.