

抵抗変化メモリ ReRAM の酸素欠陥フィラメントを 超高感度プローブとして用いた金属酸化物における 新たな欠陥生成・移動機構の検証

東京理科大学 理学部第一部応用物理学科 木下健太郎

Proving New Defect Generation/Movement Mechanism in Metal Oxides
by Using Oxygen Vacancy Filament of Resistance Random Access Memory (ReRAM)
as an Ultrasensitive Probe

Kentaro Kinoshita

Department of Applied Physics, Tokyo University of Science

本研究の目的は、金属酸化物 (MO) をベースとする抵抗変化メモリ ReRAM の酸素欠陥 (Vo) フィラメントを Vo 密度の変化を検出するためのセンサーとして利用することで、MO において初めて、電子励起に伴う欠陥の生成・移動の存在を実証することにある。本報告では、このコンセプトを発展させ、フィラメントの局所性故に、フィラメント直近での Vo 発生・移動確率が低く、検出に長時間を要する欠点を、電極 / 金属酸化物界面全体で電圧誘起抵抗変化を示すとされる、面型 ReRAM の導入により解決することを提案している。スズドープ酸化インジウム (ITO)/Nb ドープ SrTiO₃ (Nb:STO) 構造の面型 ReRAM 素子に対して、ITO 透明電極を通して Nb:STO へ UV 光を照射し、Nb:STO 空乏層中における自由電子-ホール対の生成を促した。その結果、UV 光照射による抵抗値の減少が確認された。この現象は STO の強い電子-格子相互作用故に、発生したホールが Nb:STO の結晶格子を歪ませて自己束縛励起子を形成し、結果として分子状酸素と Vo 対が生成されることに起因すると考えられる。

The purpose of this study was to use the filament consisting of oxygen vacancies (Vo s) in the resistance random access memory (ReRAM) based on metal oxides as a sensor to detect the change in Vo density, and to demonstrate the existence of defect formation and migration associated with the excitation of free electrons. However, the probability of Vo generation and migration in the immediate vicinity of the filament is low due to the locality of the filament, and it takes a long time to be detected. In this report, we propose to solve the drawbacks by introducing surface-type ReRAM, which shows voltage-induced resistance changes in whole of the area over the electrode/metal oxide interface. A tin-doped indium oxide (ITO)/Nb-doped SrTiO₃ (Nb:STO) device was fabricated and ultraviolet (UV) light transmitted through the ITO electrode was incident on the Nb:STO layer, promoting the generation of free electron-hole pairs in the depletion layer of Nb: STO. As a result, the resistance value was reduced by the UV light irradiation. It can be understood that this phenomenon is due to the strong electron-lattice interaction in STO, and the generated holes form self-bound excitons, resulting in the formation of molecular oxygen and Vo pairs.

1. 研究の背景

電極 / 金属酸化物 (MO) / 電極 構造に電圧を印加することで生じる巨大かつ可逆的な抵抗のスイッチングを利用したメモリである抵抗変化型メモリ (ReRAM) は、微細化限界に直面したフラッシュメモリを引き継ぐ次世代メモリとしての重責を担うべく、研究開発が進められている。ReRAM の抵抗スイッチングは酸素欠陥 (V_O) の集合により形成されるフィラメント状の導電パス (CF) の形成と断裂により生じるとされる。しかし、フィラメントの形成 / 断裂の機構は未解明であり、性能を制御し、信頼性を確立するための指針は立っていない。ReRAM は電荷蓄積型のメモリに比べてソフトエラー耐性が高いとされて来たが、科学的な根拠が乏しく、実験的な検証が必要であった。我々は下部電極にスズドープ酸化インジウム (ITO) 透明電極を有する Pt/NiO/ITO 構造を作製し、ITO 側から NiO に光照射することで、電子励起がデータ保持に及ぼす影響を調べた¹⁾。その結果、 V_O の導入により伝導体近傍に導入される欠陥準位 $E_{V_O} < E < \text{バンドギャップエネルギー}(E_g)$ を満たすエネルギー E の光を入射した場合には低⇒高抵抗のデータ反転 (RE: リセットエラー) が、 $E > E_g$ を満たす光を入射した場合には高⇒低抵抗のデータ反転 (SE: セットエラー) と RE の両方が生じることが確認された。この結果は、価電子準位 E_V から E_{V_O} への電子励起により RE が、 E_V から伝導帯準位 E_C への電子励起により SE が、それぞれ生じることを示唆する。Kamiya らは TiO_2 中の V_O が帯電することで V_O 間に反発力が働き、フィラメントが断裂 (リセット) する可能性を第一原理計算により示した²⁾。申請者らが観測した上記 RE は $E < E_g$ の光子の入射による欠陥準位への電子励起によって生じることから、Kamiya らが提案するリセット機構と整合する。一方、 $E > E_g$ の光子の入射による SE は、自由電子の励起により発生すると考えられる。自由電子の励起による欠陥の生成及び移動は NaCl 等のアルカリハライドでは確立された概念である³⁾。自由電子の励起により誘起された格子歪により、ハロゲンイオンが格子点から弾き出され、欠陥が導入される。弾き出されたハロゲンイオンは隣接格子点のハロゲンイオンを弾き出し、これを繰り返すことで玉突き状に移動する。我々が ReRAM で観測した $E > E_g$ の光照射による SE は、これと類似の現象が MO でも発生することを示唆する。

これまで MO では報告がなかった自由電子励起に伴う欠陥の導入と移動が観測にかかった理由として、フィラメント状 V_O の存在という ReRAM の特殊な環境が考えられる。フィラメントを構成する V_O が局所的に途切れることで ReRAM の高抵抗状態が実現されるならば、自由電子励起に伴う V_O の生成によりこの断裂箇所が繋がれば、劇的な抵抗の減少が確認されることになる。つまり、発生率の低さ故にこれまで観測にかからなかった、MO における光誘起の欠陥生成・移動が、フィラメント状 V_O という ReRAM の特殊環境で初めて観測にかかった可能性が高い。本研究の目的は、この V_O フィラメントの稀有な性質を活かし、 V_O 密度の変化を検出するためのセンサーとして利用することで、MO において初めて、電子励起に伴う欠陥の生成・移動の存在を実証することにある。

2. 面型ReRAMへの展開

金属酸化物への光照射による欠陥の生成・移動をフィラメントでセンシティブに捉えるのが当初の主要なコンセプトであった。しかし、フィラメントの局所性故に、フィラメント直近での素励起発生の確率が極めて低く、検出に長時間を要することが明らかになってきた。フィラメントの本数を増やすことで検出確率の向上が期待されるが、フィラメント

の本数制御に関する明確な指針は確立されていない。そこで、本研究では面型 ReRAM と呼ばれる電極 / ペロブスカイト酸化物構造素子に着目した。面型 ReRAM はその名の通り電極 / ペロブスカイト酸化物界面全体で抵抗化が生じるとされる。故に、高抵抗状態にある電極 / ペロブスカイト酸化物素子に UV 光を照射し、ペロブスカイト酸化物の空乏層内に欠陥の生成・移動が生じ、局所で起こる極めて稀な減少を点ではなく、面で捉えることが狙いである。

3. 実験方法

3.1 ポストアニール処理によるITO電極の低抵抗化

図1にガラス基板上に膜厚 300 nm の ITO を室温, Ar 雰囲気にて, パワー300 W で RF スパッタ法により成膜した後, ポストアニール処理された ITO/glass の写真を示す。図1には4つの ITO/glass 構造が示されており, 左からそれぞれ室温 (ポストアニールなし), 600°C, 700°C, 800°C で Ar 雰囲気にて10分間のポストアニール処理がなされている。同 ITO/glass 構造の抵抗評価の結果を図2に示す。何れもタングステン (W) 製プローブ対を 10 mm の間隔を空けて ITO 膜表面に接触させ, 同一条件にて2端子抵抗測定を行うことで評価された。透明度の高さ及び抵抗率の低さから, ポストアニールの最適温度は 600°C であると結論付けた。

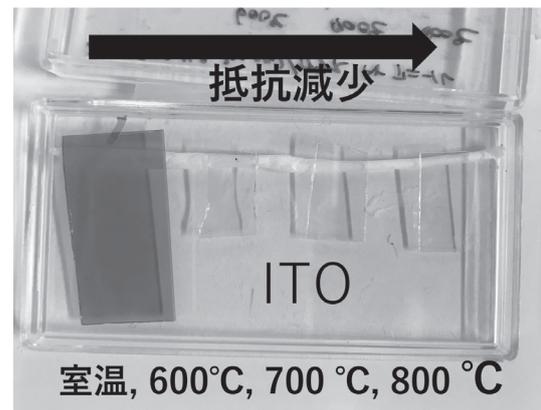


図1 ガラス基板上に膜厚 300 nm の ITO を室温, Ar 雰囲気にて, パワー300 W で RF スパッタ法により成膜した後, ポストアニール処理された ITO/glass の写真。左から室温 (ポストアニールなし), 600°C, 700°C, 800°C で Ar 雰囲気にて10分間のポストアニール処理がなされている。

3.2 ITO/NbドーブSrTiO₃素子の作製

図3に本研究で用いた ITO/Nbドーブ SrTiO₃ 素子 (ITO/Nb:STO) の構造を示す。Nb を 0.5 wt% ドープした面方位 (100), サイズ 10 mm × 10 mm × 厚さ 1 mm の SrTiO₃ 単結晶基板上に上記条件にて ITO をスパッタ成膜した後, 2.1にて最適化された条件 (Ar 雰囲気にて 600°C, 10分) でポストアニール処理を行うことで ITO/Nbドーブ SrTiO₃ 素子 (ITO/Nb:STO) を作製した。なお, Nb:STO 基板裏面に Ti を厚さ 50 nm, 続いて Ti の酸化防止のため Pt を厚さ 100 nm 成膜し, この Ti/Pt 電極を通じて Nb:STO への電氣的接触を確保している。N型半導体である Nb:STO に仕事関数の低い Ti (4.1 eV) を接触させることで, オーミック接触が実現される。ITO/

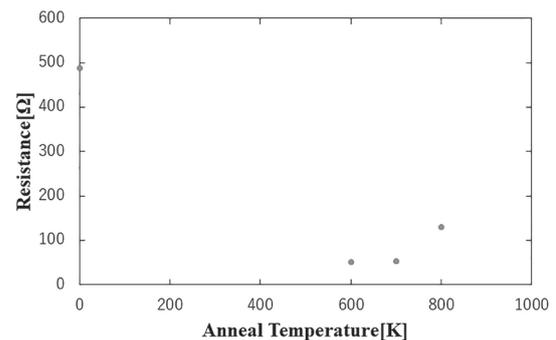


図2 ITO 抵抗値の Ar アニール温度依存性。

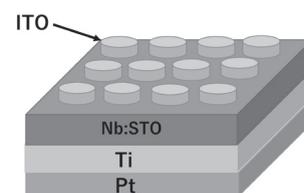


図3 ITO/Nb:STO 素子の構造。

Nb:STO 素子のポストアニール処理前後の I - V 特性を半導体パラメータアナライザ (Agilent E5270B) にて評価した。

3.3 ITO/Nb:STO素子のデータ保持特性及び光照射効果の評価

図4にデータ保持特性及び光照射測定の実験系を示す。ソースメジャーユニット (Keithley 236) にて抵抗評価を行いながら光学ユニット (Ushio Optical Module X, 超高圧水銀ランプ, 定格ランプ入力 500 W) による光照射を行った。超高圧水銀ランプの出力光の放射強度スペクトルを図5に示す。波長 310, 370, 440 nm を始め、300-600 nm の範囲に複数の特徴的なピークが存在する。

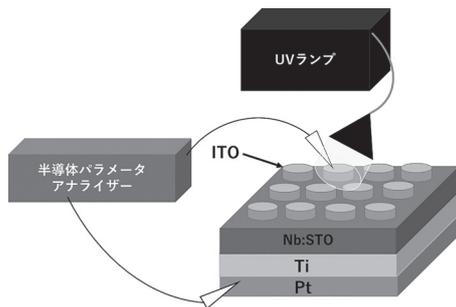


図4 データ保持特性及び光照射測定の実験系のイメージ図。

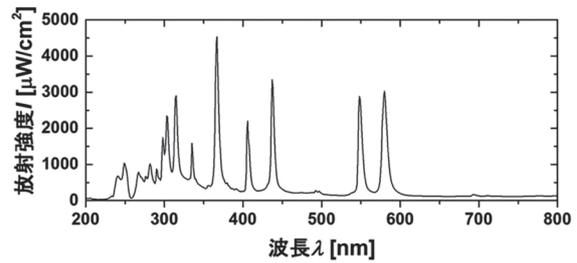


図5 超高圧水銀ランプの出力光の放射強度スペクトル。

4. 結果及び考察

4.1 ITO/NbドープSrTiO₃ (Nb:STO)素子の I - V 特性 -ポストアニール効果-

図6に ITO/Nb:STO 素子における Ar アニール前後の I - V 特性を示す。ITO 電極に正バイアスを印加することで高抵抗から低抵抗 (セット)、負バイアス印加で低抵抗から高抵抗 (リセット) への変化が確認された。Ar アニールにより、安定した抵抗変化が確認されるようになり、ヒステリシスもより顕著になることが分かる。Ar アニール後の試料では、高抵抗状態 (HRS) と低抵抗状態 (LRS) における抵抗の比 (R_{HRS}/R_{LRS}) は約 1.8 であり、リセットが緩やかに生じることから、リセット時の電圧掃引幅 (パルス動作時にはパルス高さ) による R_{HRS} の制御が可能である。ここで、抵抗値は電圧 $V = 0.2$ V における電流値に対してオームの法則を適用することで算出した。

比較のため、図7に Pt/Nb:STO 素子の I - V 特性を示す。ここで、Pt 電極を備えた Pt/

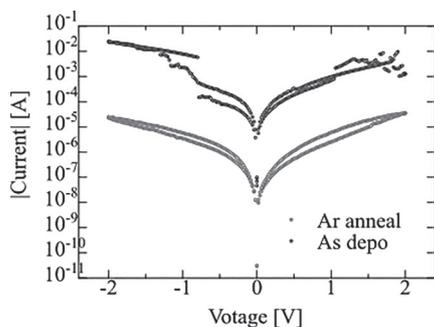


図6 ITO/Nb:STO 素子のアニール前 (青), 後 (赤) の I - V 特性。

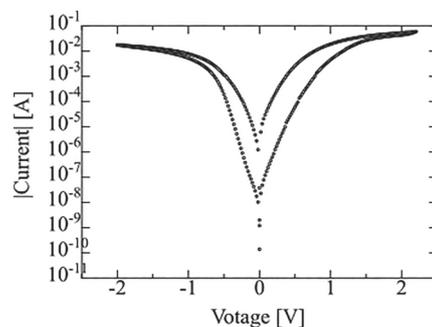


図7 Pt/Nb:STO 素子の I - V 特性。

Nb:STO 構造は STO ベースの ReRAM における最も一般的な素子構造である．図 6 との比較より，電極を ITO にすることで Pt 電極の場合に比べて I - V 特性のヒステリシスが小さくなることが分かる．図 7 の I - V 特性より見積もられる Pt/Nb:STO 素子の $R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}}$ は約 120 である．この結果は，ITO 電極の採用により Pt 電極の場合に比べてメモリウィンドウが大幅に狭くなったことを意味するが，この理由は ITO と Pt の仕事関数の差にあると推測される．ITO と Pt の仕事関数はそれぞれ 4.4 eV と 5.6 eV であり，一方，Nb を 0.7wt% ヘビードープされた Nb:STO ではフェルミレベルが伝導体の直下に位置し，電子親和力は 3.9 eV と報告されている⁴⁾．故に，ITO/Nb:STO, Pt/Nb:STO のショットキー障壁の高さ ϕ_B はそれぞれ 0.5 eV と 1.7 eV と見積もられる．故に後者では前者に比べ， ϕ_B が高くて幅 w の広いショットキー障壁が形成され，より高い R_{HRS} が実現される．ITO/Nb:STO 素子のヒステリシスの縮小が主に R_{HRS} の減少に起因することから，電極/Nb:STO 素子の抵抗変化現象は，高抵抗のショットキー界面への電圧印加，或いは電流注入により， ϕ_B と w の変調を生じさせることで起こると考えられるが，初期状態における ϕ_B 及び w が大きくなるよう設計しておくことで， $R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}}$ を大きくすることができると考えられる．

4.2 ITO/Nb:STO素子のデータ保持特性に対する光照射の影響

図 8 (a) に HRS 及び LRS における ITO/Nb:STO 素子の抵抗値の時間依存性を示す．HRS, LRS それぞれの状態へと抵抗値の書き込みを行った直後を $t=0$ と定義し，その後の時間変化が示されている．図 8 (b) に図 8 (a) を log-log プロットで示す．同図より分かるように，log-log プロットに対して比較的よい直線性が確認されることから，両抵抗状態の抵抗緩和が Curie-von Schweidler の法則，即ち $I(t) \propto t^{-\beta}$ に従うことが分かる．ここで， $I(t)$ は電流の時間 t 依存性を表し， β は $0 < \beta < 1$ の定数である． R_{LRS} , R_{HRS} が log-log プロットで線形と述べたが，後者は極めて時間変化が小さいことから，以降， R_{LRS} についてのみ議論する．べき乗の関係式は単一の特徴的な時間スケール τ をもつデバイ型の誘電緩和 $I(t) \propto \exp\{-t/\tau\}$ の指数関数的な関係式とは明らかに異なる．Jonscher 等は $I(t) \propto t^{-\beta}$ の関係が

$$t^{-\beta} = \frac{1}{\Gamma(\beta)} \int_0^{\infty} \tau^{-(\beta+1)} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad \cdots(1)$$

により与えられることを示した⁵⁾．ここで， $\Gamma(\beta)$ はガンマ関数である．この式は Curie-von Schweidler の法則があらゆる時間スケール τ に関するデバイ緩和の重ね合わせで与えられることを示唆する．故に (1) 式は

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad \cdots(2)$$

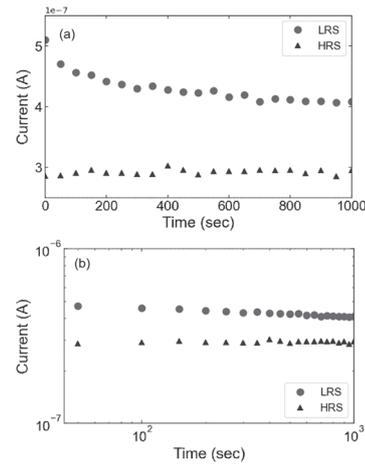


図 8 (a) ITO/Nb:STO 素子における低抵抗状態 LRS 及び高抵抗状態 HRS における抵抗値の時間依存性．(b) (a) の log-log プロット．

の様に τ_i を持つデバイ緩和の足し合わせにより表現することができる。ここで、 $A_i = C_i V$ であり、 C_i は緩和時間 τ_i の異なる分極機構により与えられる静電容量、 V は印加電圧である。Yan 等は $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ (BST) セラミクスに (2) 式を適用し (厳密には (2) 式にリーク電流を考慮した定数項を加えた式)、 $n = 3$ とすることで緩和電流 I の実験結果がよく再現されることを示した⁶⁾。これは、BST

セラミクスの誘電緩和が主に 3 種の異なる分極機構により引き起こされることを意味する。そこで、図 8 の ITO/Nb:STO 素子の LRS における電流の時間依存性に対して (2) 式の最小二乗フィッティングを試みたところ、 $n = 2$ で最適なフィッティング結果が得られた (図 9)。その結果、 A_1 と τ_1 はそれぞれ $4.79 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{s}$ と $6.97 \times 10^4 \text{ s}$ 、 A_2 と τ_2 はそれぞれ $2.53 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{s}$ と $6.51 \times 10^3 \text{ s}$ と見積もられた。よって、およそ 10^5 s と 10^4 s 程度の時間スケールの緩和時間を持つ 2 つの異なる緩和要因が電流の変化に寄与していることになる。

緩和要因の候補としては、Nb:STO の空乏層中の酸素欠陥 V_0 や Sr と置換された Nb の不純物準位が挙げられるが、後者については Nb ドーピングにより導入される欠陥準位が伝導のごく近傍であり、キャリアの生成率がほぼ 100% であることから 10^4 s 以上の比較的長い緩和の要因になるとは考え難い⁷⁾。一方、 V_0 には、+2, +1, 0 価に帯電した欠陥状態 V^{2+} , V^{1+} , V^0 が存在し得る。これらは、それぞれ電子をトラップしていない V_0 、1 個トラップしている V_0 、2 個トラップしている V_0 に相当し、Nb:STO の伝導帯下端から、それぞれ 0.28 eV, 0.57 eV, 0.7 eV だけ下方のバンドギャップ中に欠陥準位を形成する⁸⁾。 $I(t)$ の緩和は R_{LRS} 書き込み時の電圧印可により、これらの欠陥準位にトラップされた電子の放出過程を反映したものと考えられる。即ち、 τ_1 と τ_2 の起源は V^{2+} , V^{1+} にトラップされた電子が解放されるのに要する時間スケールに対応することが示唆される。以上の結果を踏まえ、電極/Nb:STO 素子の抵抗変化機構をモデル化すると、図 10 の様になる。即ち、電極に負 (正) バイアスを印可し、電極の E_F を上方 (下方) へシフトさせることで、電極 $\Rightarrow \text{V}_0$ ($\text{V}_0 \Rightarrow$ 電極) への電子移動が生じ、電極/Nb:STO 界面近傍の V_0 が電子で満たされて ϕ_B 及び w が増加する (V_0 の電子が引き抜かれ、正に帯電することで ϕ_B 及び w が減少する) 結果、HRS (LRS) が実現する。

図 11 に ITO/Nb:STO 素子のデータ保持特性における UV 光照射実験の結果を示す。オレンジ色で塗られた $t = 280 \text{ s}$ から 580 s の領域で UV 光照射が行われた。照射が始まると素子抵抗が下がり始め、照射開始時に $310 \text{ k}\Omega$ 程度であった抵抗は $t = 580 \text{ s}$ では $285 \text{ k}\Omega$ と、10% 程度減少した。RLRS は本測定の前直前に ITO 電極に正

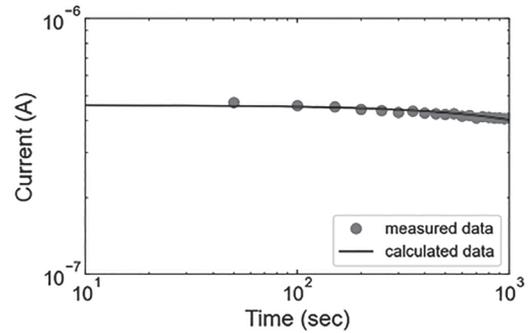


図 9 LRS における抵抗値の時間依存性及び (2) 式によるフィッティングの結果。

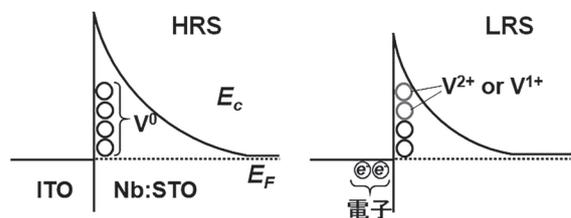


図 10 HRS と LRS のイメージ図。電極に負 (正) バイアスを印可し、電極の E_F を上方 (下方) へシフトさせることで、電極 $\Rightarrow \text{V}_0$ ($\text{V}_0 \Rightarrow$ 電極) への電子移動が生じ、電極/Nb:STO 界面近傍の V_0 が電子で満たされて ϕ_B 及び w が増加する (V_0 の電子が引き抜かれ、正に帯電することで ϕ_B 及び w が減少する) 結果、HRS (LRS) が実現する。

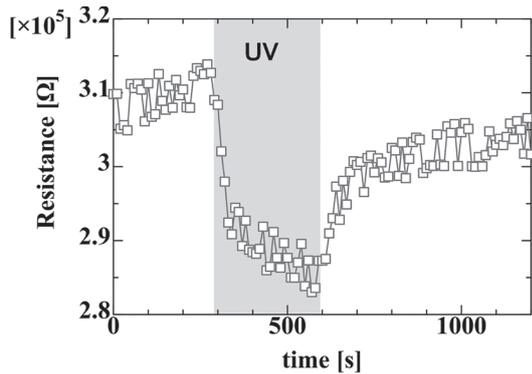


図 11 LRS における抵抗値の時間依存性及び (2) 式によるフィッティングの結果.

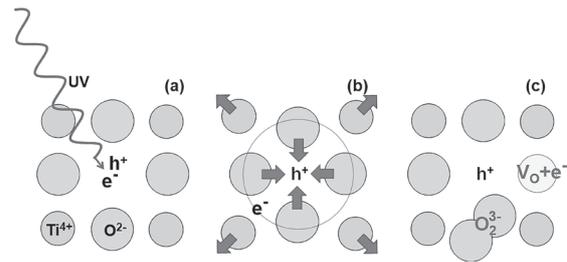


図 12 自由電子励起による Vo 生成のイメージ図.

バイアスを印加することで、電子を V_o から ITO へと移動させ、ITO/Nb:STO 界面近傍の V_o を V^{2+} 或いは V^{1+} へと正に帯電させることで書き込まれることを考慮すると、図 11 で確認された UV 光照射による抵抗値の減少 (RLRS の減少) は Nb:STO 中に V^{2+} 或いは V^{1+} が新たに生成されたことで、更なる ϕ_B 及び w の減少が引き起こされた結果であると考えるのが自然である。つまり、バイアス無印加時であっても、UV 光の照射により V_o が生成されると示唆される。ここで重要なのは、超高圧水銀ランプより放射される光の最大エネルギー (図 5 参照) は Nb:STO のバンドギャップである 3.2 eV よりも十分に大きいということである。故に、ここでは UV 光照射による V_o の生成を、価電子帯 \Rightarrow 伝導帯の自由電子励起による V_o 生成と捉え、その機構を考えることとする。

図 12 に自由電子励起による V_o 生成機構のイメージを示す。ただし、同図は Nb:STO 内の TiO_2 層のみに着目して描かれている。(a) ITO/Nb:STO に UV 光が入射すると、価電子帯 \Rightarrow 伝導帯の電子励起が生じ、自由電子-ホールペアが生成される。(b) Ti^{4+} 及び O^{2-} が変位して発生したホールを束縛し、自己束縛励起子が形成される。電荷中性条件を満たすため励起された電子は前記励起子に束縛される。(c) 格子歪みのエネルギーを緩和するため、ホールが導入された酸素原子サイトに隣接する酸素原子が移動し、分子状酸素を形成する。同時に、導入された V_o サイトに電子が束縛される。(a)-(c) の過程を経て UV 光照射により V_o (例として V^{1+}) が生成される。1. 研究の背景で述べた様に、自由電子の励起による欠陥の生成及び移動は NaCl 等のアルカリハライドでは確立された概念である³⁾。本研究に焼き直せば、「自由電子の励起により誘起された格子歪により、酸素イオンが格子点から弾き出され、 V_o が導入される。弾き出された酸素イオンは隣接格子点の酸素イオンを弾き出し、これを繰り返すことで玉突き状に移動する。」ということになる。Pt/NiO/Pt 素子で示唆された自由電子励起による欠陥生成・移動が ITO/Nb:STO 素子においても生じ得ることが示唆された形である。今後、照射光の波長依存性を明らかにすることで、本現象が誠に自由電子励起に起因するものであるか否か、即ち、光子のエネルギーがバンドギャップを超えた時にのみ生じる現象であるかを明らかにする必要がある。以上、基礎物理学的な見地から議論を展開してきたが、光照射による抵抗変化 (抵抗減少) は応用の観点からも有用である。ITO/Nb:STO 素子においては、電気的刺激のみならず、光学的な刺激によっても電気抵抗の制御が可能であることから、視覚で捉えた画像の記憶・学習といった、生体を模した応用への展開も興味深い⁹⁾。

5. 結論

ITO/Nb:STO 構造の面型 ReRAM 素子に対して UV 光を照射し, Nb:STO 空乏層中に自由電子 - ホール対の生成を促した結果, 低抵抗値 RLRS の減少が確認された. この現象は STO の強い電子 - 格子相互作用故に, 発生したホールが自己束縛励起子を形成し, 結果として分子状酸素と Vo 対が生成されることで, Nb:STO 空乏層内の Vo 濃度が増加したために生じた可能性がある. この様な金属酸化物における新規の励起現象の存在が示唆された一方で, 光刺激と電気刺激の両者による抵抗値制御が可能である特徴を生かし, 光信号による学習等, ユニークな応用へと発展する可能性がある.

6. 謝辞

本研究は平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものです. 同助成会に心より感謝いたします.

参考文献

- 1) K. Kimura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **108**, 123501 (2016).
- 2) K. Kamiya *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 073502 (2012).
- 3) Y. Toyozawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 482 (1978).
- 4) J. Robertson, J. Vac. Sci. Technol. **B18**, 1785 (2000).
- 5) S. Das *et al.* Journal of Modern Physics **8**, 1988 (2017).
- 6) S. Yan *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103**, 112908 (2013)
- 7) 太田, 応用物理 **81**, 740 (2012).
- 8) C. Mitra *et al.*, Phys. Rev. **B 86**, 155105 (2012).
- 9) S. Gao *et al.*, ACS Nano **13**, 2634 (2019).