

学位審査報告書

（ふりがな） 氏名	かわい まさのり 河合 正徳
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	理博第 号
学位授与の日付	平成 22 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
（学位論文題目） 単結晶エピタキシャル薄膜を用いた遷移金属酸化物における 抵抗変化現象の研究	
論文調査委員	（主査） 島川 祐一 教授 磯田 正二 教授 宗林 由樹 教授

理学研究科

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	河 合 正 徳
論文題目	単結晶エピタキシャル薄膜を用いた遷移金属酸化物における抵抗変化現象の研究		
(論文内容の要旨)			
<p>固体の電気伝導特性の制御はエレクトロニクスの基幹である。電子デバイスの高集積化、微細化に伴い、ミクロスコピックなレベルでの電気伝導特性の本質的な理解とその制御が重要となってきた。本論文では、近年注目を集めている遷移金属酸化物を対象とし、その特異な電気伝導特性（抵抗変化）を解明するために結晶粒界などの影響のない単結晶エピタキシャル薄膜を作成し、その評価を行なったものである。また、抵抗変化現象の基礎的な物性データからデバイス動作の実証を行い、応用展開の可能性も示した。</p> <p>第1部では、近年注目されている「NiO薄膜における抵抗変化現象」について研究した結果を述べる。金属/NiO/金属から構成されるキャパシタ構造に電圧を印加すると、NiO薄膜中に発生した導電性パス（フィラメント）の開閉により抵抗状態が大きく変化し、高抵抗状態と低抵抗状態が可逆的に切り替わる。この現象を不揮発性メモリへ応用するために多くの研究が行われてきたが、多結晶試料を用いた評価では粒界などが伝導特性に複雑に関与するため、フィラメント開閉機構を含むミクロスコピックな抵抗変化現象の解明や、特性の制御が極めて困難な状況にあった。本研究では、歪み制御技術を用いてNiO単結晶薄膜をキャパシタ構造に組み込むことに初めて成功し、単結晶においても本質的に抵抗変化現象が発現することを初めて見出した。これは、フィラメントが単結晶中にも発生し、結晶内の構造欠陥のネットワークが導電性を担っていることを示すものである。本研究ではさらに、熱処理を施すだけで単結晶中にフィラメントが発生することも見出し、熱による結晶内での欠陥の移動・集合がフィラメントの形成に繋がることが明らかにした。これらの発見は、NiO薄膜における抵抗変化現象がミクロスコピックな構造欠陥の移動に起因するものであることを解明したばかりでなく、単結晶エピタキシャル薄膜を用いることで、抵抗変化特性が制御可能であることを実証したものである。特に、熱処理による欠陥制御は、初期電圧印加のプロセスが不要な低電圧動作不揮発性メモリの開発が可能であることを示す結果である。</p> <p>第2部では、「酸素欠損ニッケルペロブスカイト LaNiO_{3-x} の酸化・還元による構造と抵抗の変化」を、単結晶エピタキシャル薄膜を用いて調べた結果を述べる。この系は、$x=0$ であるペロブスカイト構造 LaNiO_3 から $x=1$ の無限層構造 LaNiO_2 まで結晶の骨格構造を保ったまま酸素量が増減する。酸素量の変化に応じて Ni のイオンの価数が変化することからこれまでにも多くの研究が報告されてきたが、LaNiO_3 を除く他の組成では単結晶試料が得られておらず、詳細な物性変化は明らかにされていなかった。本研究では、はじめに LaNiO_3 単結晶エピタキシャル薄膜を作成し、この試料に CaH_2 を用いた低温還元法を適用することにより、$\text{LaNiO}_{2.5}$、及び無限層構造 LaNiO_2 の単結晶エピタキシャル薄膜を得た。さらに LaNiO_2 を酸素雰囲気下で熱処理するとペロブスカイト構造 LaNiO_3 まで再酸化されることも明らかにした。この結果は、酸化・還元過程におけるトポクティックな酸素の出入りにより、単結晶薄膜の構造を壊すことなく酸素欠損量を可逆に変化させることが可能であることを示した最初のものである。さらに、LaNiO_{3-x} の酸素量の変化に伴い電気抵抗特性も大きく変化することを明らかにした。このように単結晶エピタキシャル薄膜を用いることで、骨格構造の枠組みを変化させることなく可逆的に抵抗特性を制御できることを示したことは、新しい抵抗変化型デバイスへの応用展開の可能性も示すものである。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高品質な単結晶エピタキシャル薄膜を用いて遷移金属酸化物が示す抵抗変化現象の詳細を調べたものである。抵抗変化現象は、基礎物性としても、またデバイス応用の観点からも非常に重要な興味深い現象であり、結晶粒界がなく欠陥密度が低い単結晶エピタキシャル薄膜を用いてその本質を理解するという研究は非常に意義のあるものがある。

第1部では、NiO単結晶エピタキシャル薄膜の抵抗変化現象を研究した結果が述べられている。NiO薄膜における抵抗変化現象に関しては、これまで多結晶試料を用いた多数の研究により様々な発現機構が提案されてきたが、結晶粒界や多くの欠陥構造を分離して評価することが難しく、統一的な機構解明には至っていなかった。本研究は、単結晶エピタキシャル薄膜を用いることで抵抗変化現象の本質的理解に迫ろうとしたものである。特に、NiO単結晶薄膜を作製するために、格子歪み制御技術を用いて下部電極薄膜の結晶成長から精密に制御し、キャパシタ構造中に単結晶エピタキシャル薄膜を組み込むことに初めて成功した。得られた薄膜の抵抗変化特性を評価した結果、単結晶中においても導電性フィラメントが発生し、抵抗変化現象が発現することを初めて見出した。さらに、本論文ではNiO単結晶薄膜中に発生するフィラメントの発現機構、及び開閉機構についても詳しく調べられており、NiO薄膜における抵抗変化現象がミクロスコピックな構造欠陥の移動に起因するものであると結論付けられている。

第2部では、「酸素欠損ニッケルペロブスカイト LaNiO_{3-x} の酸化・還元による構造と抵抗の変化」を、単結晶エピタキシャル薄膜を用いて調べた結果が述べられている。 LaNiO_{3-x} は酸素量の変化に伴うNiイオンの価数変化に注目した研究が固体化学分野では広く行われてきたが、これまでは単結晶試料が得られておらず、本質的な物性変化については、多くの議論が続いていた物質系である。本研究では、ペロブスカイト構造 LaNiO_3 の単結晶エピタキシャル薄膜を得た後、これに CaH_2 を用いて低温還元を行うことで結晶の骨格構造を壊すことなく酸素イオンのみを引き抜くことに成功し、 $\text{LaNiO}_{2.5}$ 及び無限層構造 LaNiO_2 の単結晶エピタキシャル薄膜を得ることに初めて成功した。これらの試料の電気抵抗特性の詳細な結果も報告されている。一連の研究から、 LaNiO_{3-x} における酸化・還元過程におけるトポクティブな酸素欠損の制御とそれに伴う抵抗変化の制御が可能であることが示されており、この結果は新しい抵抗変化型の電子デバイスの応用展開へも繋がるものである。

いずれの研究においても、これまで単結晶が得られていなかった物質系に対し、合成手法を工夫することで、単結晶エピタキシャル薄膜を得ることに成功している。高品質な試料を用いた詳細な構造物性研究から、特に抵抗変化現象の本質を明らかにした先駆的な研究内容であり、固体化学分野における基礎物性のみならず応用展開の可能性までを示した重要な結果を報告している。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年1月19日に論文内容とそれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。