

Ag/Ag₂S 系原子スイッチにおける Ag 柱成長とスイッチング挙動の数値シミュレーション

岡島 儀尚 澁田 靖 山口 周 鈴木 俊夫

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 8 (2009), pp. 589-594
Special Issue on Frontiers of Computational Materials Science and Engineering (1)
© 2009 The Japan Institute of Metals

Numerical Simulation of Silver Pillar Growth and Switching Behavior in Ag/Ag₂S Nanometer Scale Switch

Yoshinao Okajima, Yasushi Shibuta, Shu Yamaguchi and Toshio Suzuki

Department of Materials Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

The growth of silver pillars and switching behavior in Ag/Ag₂S nanometer scale switch were numerically simulated. The mechanism of silver pillar growth, which is assumed to be the same one of the frost column growth, was modeled using a phase field method. Supply of the silver flux reduced by tunneling electron at the Ag/Ag₂S interface into the upper part of the pillar led to the growth of silver pillar successfully. The growth velocity of the pillar increased with the increase of the applied voltage. However, it decreased by applying a potential necessary for the precipitation of silver from Ag₂S phase. Moreover, the switching behavior was also well reproduced with the fact that switching time decreased with the increase of the switching voltage.

(Received April 30, 2009; Accepted June 5, 2009)

Keywords: atomic scale switch, silver sulfide, pillar, numerical simulation, phase-field model

1. 緒 言

新しい動作機構を持つ次世代メモリーとして、抵抗変化型不揮発性メモリー(Resistance Random Access Memory: ReRAM)が注目されている^{1,2)}。このメモリー機構は、ナノスケールでの電極間に適切な電圧の大きさと極性を選ぶことで金属架橋の生成と消滅を制御することにより動作する(原子スイッチ)。この機構を持つ材料は多種にわたって研究され、金属酸化物の NiO^{3,4)}、CuO⁵⁾ などや、金属硫化物の Cu₂S^{6,7)}、Ag₂S⁸⁻¹¹⁾ などが報告されている。特に、Ag₂S 系での原子スイッチは実用デバイスとして開発が進められており、その動作機構の解明が急務となっている。

一方、以上の動作機構を解明するため、理論的アプローチからのシミュレーション解析が報告されている¹²⁻¹⁵⁾。Ag₂S 内での Ag 原子の挙動を知るため、密度関数理論を用いた Ag 原子の移動経路やその活性化エネルギーが提案されている^{13,14)}。また、著者らはフェーズフィールド法により、電極に挟まれた理想的な単結晶中の金属イオンが印加電圧の極性によって原子スイッチの架橋生成と消滅プロセスを提案している¹⁵⁾。

このように、実験と理論との両側面から原子スイッチに関する研究が報告されているが、その詳細な動作機構は解明されておらず、メモリー素子として最適な設計や制御可能なモデルの構築が必要である。そこで本研究では、Ag/Ag₂S

系、原子スイッチでの Ag 架橋の析出、固溶プロセスを再現するモデルを構築することを目的とし、具体的には、Ag₂S 内での Ag⁺ と電子の挙動、Ag/Ag₂S 界面での Ag 析出および固溶条件の導出、フェーズフィールド法を用いた Ag 柱成長に注目し、数値シミュレーションモデルを導出する。さらに、このモデルを用いて、Ag 柱成長とスイッチング挙動について解析する。

2. 解析方法

2.1 Ag₂S の電気伝導

カルコゲナイト構造を持つ Ag₂S では S²⁻ が副格子を形成し、この副格子間を Ag⁺ は自由に拡散する¹⁶⁻¹⁸⁾。したがって、印加電圧下の Ag₂S 中での Ag⁺ フラックス $\bar{J}_{Ag^+}^{Ag_2S}$ は次式で表される。

$$\bar{J}_{Ag^+}^{Ag_2S} = -M_{Ag^+}^{Ag_2S} \nabla \bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag_2S} = -M_{Ag^+}^{Ag_2S} \nabla |\bar{\mu}_{Ag^+}^{Ag_2S} + Fz_{Ag}\phi| \quad (1)$$
$$= -M_{Ag^+}^{Ag_2S} \nabla |RT \ln a_{Ag^+}^{Ag_2S} + Fz_{Ag}\phi|$$

$$M_{Ag^+}^{Ag_2S} = \frac{D_{Ag^+}^{Ag_2S}}{RT} a_{Ag^+}^{Ag_2S} \quad (2)$$

ここで、上付き添え字は相を、下付き添え字は原子あるいはイオンを、 $\bar{\mu}$ は電気化学ポテンシャル、 μ は化学ポテンシャル、 ϕ は電位ポテンシャル、 a は活量、 D は拡散係数、 z は価数、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は温度を表す。Ag₂S は一般に電子イオン混合伝導体とされるが、常温では電子伝導体と近似でき、

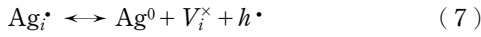
$$\sigma_{\text{Ag}_2\text{S}} = \sigma_{\text{Ag}^+} + \sigma_{e^-} \approx \sigma_{e^-} \quad (3)$$

系内の電流は次式で与えられる.

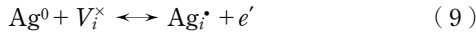
$$\bar{i}_{(\text{Ag}_2\text{S})} \approx \bar{i}_{e^-} = -\sigma_{e^-} \nabla \mu_{e^-} = -\sigma_{e^-} \nabla (\mu_{e^-} + Fz_e \phi) \quad (4)$$

$$\sigma_{e^-} = \frac{\sigma_{e^-}^0}{Fz_e} \quad (5)$$

ここで, σ は電気伝導度, $\sigma_{e^-}^0$ は定常状態での電子の電気伝導度, n は電子濃度を表す. さらに, 系の局所平衡を仮定すれば次式が成り立ち,



これらから, 欠陥反応に対する次式が導かれる.



また, この反応の平衡定数 K は次式となる.

$$K = \frac{[\text{Ag}_i^*] \cdot n}{a_{\text{Ag}^0}^{\text{Ag}_2\text{S}}} \quad (10)$$

さらに, 電気的中性条件を仮定すれば,

$$[\text{Ag}_i^*] = n \quad (11)$$

となるので, 式(10)は n についての次式として整理できる.

$$n = (Ka_{\text{Ag}^0}^{\text{Ag}_2\text{S}})^{1/2} \quad (12)$$

したがって, Ag_2S 内での電流を表す式(4), (5)は, 式(12)を用いて次式に書き直せる.

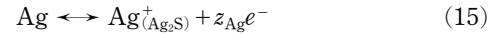
$$\bar{i}_{(\text{Ag}_2\text{S})} = -\sigma_{e^-} Fz_e \nabla \phi \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{e^-} &= \frac{\sigma_{e^-}^0}{Fz_e} (Ka_{\text{Ag}^0}^{\text{Ag}_2\text{S}})^{1/2} \\ &= \frac{\sigma_{e^-}^{\text{Ag}_2\text{S}}}{Fz_e} a_{\text{Ag}^0}^{\text{Ag}_2\text{S}1/2} \end{aligned} \quad (14)$$

なお, Ag_2S 内の電子の化学ポテンシャルは一定であることから, $\nabla \mu_{e^-} = 0$ とおける¹⁹⁾. また, Ag_2S 内の電気伝導は $a_{\text{Ag}^0}^{\text{Ag}_2\text{S}}$ によって決定され, その挙動はスケールに関係なく決定できる.

2.2 Ag/Ag₂S 界面における Ag の析出と固溶

Ag_2S 系原子スイッチ内では, トンネル電流電子による Ag^+ の還元反応あるいは酸化反応によって Ag_2S 表面に析出, あるいは Ag_2S 中に固溶する. この反応は,



と表せるが, Ag の導電率が高いことから $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 界面で生じることが知られ, その反応平衡式は次式となる.

$$\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} = \bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{Ag}_2\text{S}} + z_{\text{Ag}} \bar{\mu}_{e^-}^{\text{Ag}} \quad (16)$$

しかし, この反応の進行には, S^{2-} 副格子から Ag が析出あるいは固溶するための一定過飽和度に対応した過剰自由エネルギー G^{excess} が必要とされ^{1,11)}, 析出の場合には次の関係を満たさなければならない.

$$\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} < \bar{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{Ag}_2\text{S}} + G^{\text{excess}} \quad (17)$$

上式を両相の Ag , Ag^+ の活量と電位ポテンシャルを用いて整理すれば,

$$\begin{aligned} RT \ln a_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} + Fz_{\text{Ag}} \phi^{\text{Ag}} - (RT \ln a_{\text{Ag}^+}^{\text{Ag}_2\text{S}} + Fz_{\text{Ag}} \phi^{\text{Ag}_2\text{S}}) &< -(\mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{Ag}^+}^0 - z_{\text{Ag}} \mu_{e^-}^{\text{Ag}}) + G^{\text{excess}} \\ &= z_{\text{Ag}} FE^0 + G^{\text{excess}} \\ &= z_{\text{Ag}} FE^{\text{excess}} \end{aligned} \quad (18)$$

となる. なお, 上式の E^0 は標準電位に対応するが, G^{excess} の値は求められていないので, 本研究では E^0 と, 電位差に換算した G^{excess} の和を電位差 E^{excess} (以下, 過電圧)として表し, 以下の解析ではパラメータとして取り扱う. なお, 式(18)の条件により析出, 逆符号を乗じた条件により固溶が決定される.

2.3 Ag 柱の成長モデル

上述のように, 原子スイッチでは $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 界面で Ag^+ が還元され, 対向電極と Ag_2S の間を柱状に成長する. 還元された Ag 原子は等電位となる Ag 相中での拡散駆動力を持たないため, Ag 柱成長機構は, 還元された Ag 原子が Ag 結晶を押し上げながら成長する, 霜柱成長に類似したものと考えられる. そこで, 本研究では Ag 柱の成長を霜柱成長と同様の機構によるモデル化する. Ag 柱の成長を正確に再現するには, 既に析出した Ag を析出量に応じて上方に移動する操作が必要であり, 計算は複雑なものとなる. しかし, 報告されている Ag 柱半径の高さ方向変化が大きくないことから, Fig. 1 のように簡略化したモデルで取り扱うことができる. すなわち, 式(18)を満たす $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 界面領域での Ag フラックス $\bar{J}_{\text{interface}}$ を, 下向き鉛直方向のフラックス $\bar{J}_{\text{interface}}$ として既析出 Ag 表面に供給することにより, 霜柱成長とほぼ等価な Ag 柱の成長が再現できる.

このような霜柱状成長の解析にはどのような数値手法を用いても良い. しかし, 原子スイッチの解析では, 2次元の電荷保存式 (Poisson-Nernst-Planck 方程式^{20,21)}) を数値的に解き, 電位分布を求めなければならない. しかも, 成長する Ag 形状は時間変化すること, Ag_2S 相, Ag 相, 真空領域の電気伝導度が大きく異なることから, 曲面形状を持つ Ag 柱界面をシャープ界面とした場合には数値計算上の困難が生じる. そこで, 本研究では, 各相界面を有限巾領域として取り扱うフェーズフィールド法²²⁻²⁴⁾を用いる. 原子スイッチの解析では $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}/\text{真空}$ の領域を取り扱うが, 必ずしも多相フェーズフィールドモデルを用いる必要はない. 上述のように S^{2-} 副格子は Ag の析出によっても変化しないことから, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 界面および $\text{Ag}_2\text{S}/\text{真空}$ 界面の位置変化はなく, これらの界面はシャープな界面として扱うことができる. したがって, Fig. 1 に示すようにフェーズフィールドモデルは対向電極と Ag_2S の間の領域にのみ適用すればよい. また, Ag 柱の成長は $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 界面で求めた Ag フラックスの供給により決まり, 界面領域でのみ物質移動を考えればよいので, 簡単のためにこの領域を仮想合金系として取り扱う. なお, 仮想系は Ag-S 合金系とし, その物性値とフェーズフィールドパラメータを用いている. 以下の記述では Ag 相を α , 真空領域に対応する相を β としている.

2.4 数値計算方法

Ag₂S, Ag, 真空, Pt 電極の 4 つの領域での電位分布は, 次の電荷保存式から求められる.

$$\nabla \cdot \vec{j}_i = \nabla \cdot [\sigma_i \nabla \phi] = 0 \quad (19)$$

ここで, Ag₂S 内で $\sigma_i = \sigma_{Ag_2S}^{Ag_2S^{1/2}}$, Ag 内で $\sigma_i = \sigma_e^{Ag}$, Pt 電極内で $\sigma_i = \sigma_e^{Pt}$ とする. なお, Pt 電極-Ag 間の真空中に流れるトンネル電流は上式で記述できないので, 真空領域に十分小さな伝導度 $\sigma_i = \sigma_e^{\beta}$ を仮定した.

Ag₂S 相中の Ag⁺ および Ag 柱の界面領域における Ag の移動は各領域でのフラックス \vec{J}_i を用いて次の拡散方程式から求められる.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_i \quad (20)$$

ここで, Ag₂S 領域でのフラックスは

$$\vec{J}_{Ag^+} = -M_{Ag^+} \nabla (RT \ln a_{Ag^+}^{Ag_2S} + Fz_{Ag} \phi^{Ag_2S}) \quad (21)$$

$$M_{Ag^+} = \frac{D_{Ag^+}}{RT} \alpha_{Ag^+}^{Ag_2S} \quad (22)$$

また, Ag 領域でのフラックスは

$$\vec{J}_{Ag} = -M_{Ag} \nabla \left(RT \ln \frac{C_{Ag}^\alpha}{1 - C_{Ag}^\alpha} \right) \quad (23)$$

$$M_{Ag} = \frac{D(\xi)}{RT} [p(\xi) C_{Ag}^\alpha (1 - C_{Ag}^\alpha) + (1 - p(\xi)) C_{Ag}^\beta (1 - C_{Ag}^\beta)] \quad (24)$$

$$D(\xi) = \begin{cases} D_{Ag}^\alpha & (\xi > 0.9) \\ D_{Ag}^\beta & (\xi < 0.1) \end{cases} \quad (25)$$

$$p(\xi) = \xi^3 (10 - 15\xi + 6\xi^2) \quad (26)$$

で表される. なお, Ag 柱の成長に必要な Ag/Ag₂S 界面における Ag フラックスは, 式(18)の条件式より決定され, 界面両側での電気化学ポテンシャル差を要素サイズで除した次式で与えた.

$$\vec{J}_{interface} = -M_{Ag_2S-Ag} \{ Fz_{Ag} \phi^{Ag} - (RT \ln a_{Ag^+}^{Ag_2S} + Fz_{Ag} \phi^{Ag_2S}) - Fz_{Ag} E^{excess} \} / \Delta y \quad (27)$$

ここで, M_{Ag_2S-Ag} は Ag₂S 相での値と Ag 柱界面領域での値の平均値とし, 界面フラックスは Ag⁺ が酸化還元反応できる範囲として $0.1 < \xi$ とした.

仮想合金系として取り扱う Ag 柱を含む領域では, 次式の

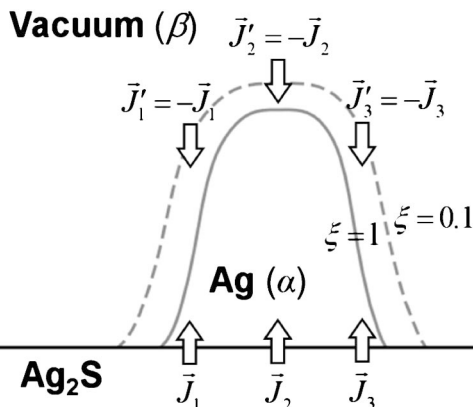


Fig. 1 Schematic drawings of the model for the silver pillar growth. The flux at Ag/Ag₂S interface is supplied to the upper part of the pillar.

フェーズフィールド方程式を用いた. これを, Fig. 1 に模式的に示したフラックス $\vec{J}_{interface}$ を $\xi = 0.1$ の範囲に供給する条件下での解を求め, Ag 柱の成長を解析した.

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = M_\xi \left[\varepsilon^2 \nabla^2 \xi + \frac{\partial p(\xi)}{\partial \xi} \frac{RT}{V_m} \ln \frac{C_{Ag}^\alpha C_{Ag}^\beta}{C_{Ag}^\beta C_{Ag}^\alpha} - W \frac{\partial g(\xi)}{\alpha \xi} \right] \quad (28)$$

ここで, M_ξ , ε , W はフェーズフィールドパラメータであり, 文献にその定義が示されている²³⁾.

Fig. 2 に 2 次元領域 (75 nm × 150 nm) を模式的に示す. 領域の下部に Ag₂S 相, その中央部に高さ 7 nm の初期 Ag 相, その上方 25 nm に Pt 対向電極を配している. なお, スイッチング挙動の解析では対向電極の位置を固定したが, Ag 柱成長の解析では柱の成長に応じて Ag 先端と対向電極の距離が一定になるように電極を上方に移動した.

数値解析では拡散方程式, フェーズフィールド方程式の解を陽的差分法により, 電荷保存式の解を逐次緩和法 (SOR) 法により求めた. なお, 境界条件としては中央対称線で全て対称境界, 水平方向の外部境界では Ag₂S の Ag⁺ の活量を 1, 電位を断熱境界とした. また, Ag₂S 下端の電位を 0 V とし, 対向電極上端に電圧を印可した. なお, 系の温度は

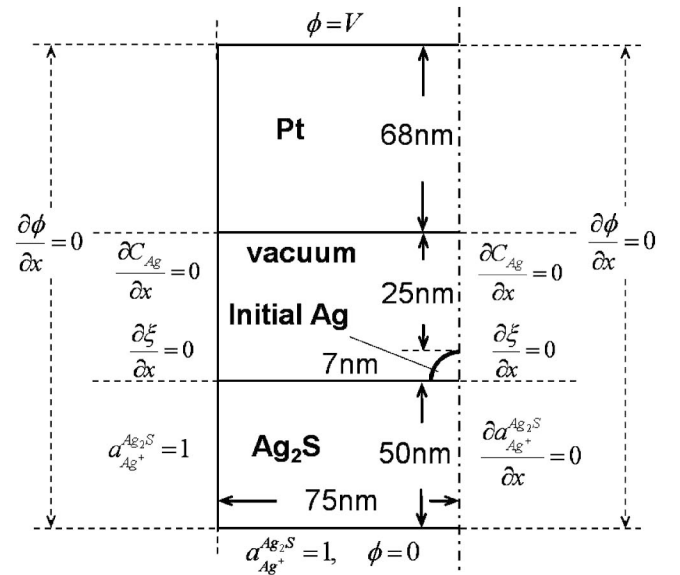


Fig. 2 Schematic drawings of the calculation area and boundary conditions.

Table 1 Diffusion coefficient and electrical conductivity used in the simulation.

Physical parameters	Symbol	Value
Diffusion coefficient of Ag in $\alpha/m^2 s^{-1}$	D_{Ag}^α	1.0×10^{-18}
Diffusion coefficient of Ag in $\beta/m^2 s^{-1}$	D_{Ag}^β	5.4×10^{-11}
Diffusion coefficient of Ag ⁺ in Ag ₂ S/ $m^2 s^{-1}$	D_{Ag^+}	5.4×10^{-12} ²⁵⁾
Electrical conductivity of Pt/ $m^{-1} \Omega^{-1}$	σ_e^{Pt}	9.66×10^6
Electrical conductivity of Ag/ $m^{-1} \Omega^{-1}$	σ_e^{Ag}	6.3×10^6
Electrical conductivity of Ag ₂ S/ $m^{-1} \Omega^{-1}$	$\sigma_e^{Ag_2S}$	7.0×10^{-3} ²⁶⁾
Electrical conductivity in $\beta/m^{-1} \Omega^{-1}$	σ_e^β	1.0×10^{-10}

α : silver phase β : fictitious phase representing vacuum region

Table 2 Parameters used in the phase-field simulation.

Hypothetical parameters	Symbol	Value
Melting point of Ag/K	T_M	1235.0
Fictitious slope of phase boundary/K	m_e	2828.8
Fictitious partition coefficient	k_e	3.0×10^{-2}
Equilibrium composition of Ag in α	c_{Ag}^α	0.99
Equilibrium composition of Ag in β	c_{Ag}^β	0.677
Partial molar volume/ $m^3 mol^{-1}$	\bar{V}_m	1.0×10^{-5}
Interfacial energy/ Jm^{-2}	γ	0.1
Linear kinetic coefficient/ $m s^{-1} K^{-1}$	μ_0	0.4

α : silver phase β : fictitious phase representing vacuum region

293 K, 計算要素サイズは 1.0 nm, とした. Table 1 に解析で用いた拡散係数および電気伝導率を示す. また, Ag 柱の成長を記述するフェーズフィールドモデルで用いられるパラメータは, Ag-S 合金系仮想状態図を想定し, 系の温度での α 相, β 相の平衡濃度をそれぞれ 0.99, 0.677 とし必要な値を求めた. Table 2 に用いたパラメータを示す. 過電圧は実測できない値であるので, ここでは予備的な計算によって実験におけるスイッチング電圧を再現する過電圧として 20 mV を選択した.

3. 結果及び考察

3.1 Ag 柱の成長

Ag₂S/Pt 電極間に電圧を印加することにより, 真空中へ Ag 柱が成長する. ここでは, 印加電圧および過電圧の有無による Ag 柱成長の変化を解析した. Fig. 3 に Ag 柱成長形状の時間変化を示す. いずれも場合も印加電圧は -0.2 V であるが, (a) は $E^{\text{excess}} = 0$ mV で 0.376 ms 毎の, (b) は $E^{\text{excess}} = 20$ mV, 1.853 ms 毎の Ag 柱の成長過程を表す. なお, 図中の半球形状の破線部は Ag の初期核形状を示す. 両者を比較すると, E^{excess} の有無により成長速度は異なり, (a) の成長速度は (b) のおよそ 7.3 倍となっている. また, (a) では同じ径の柱が成長しているのに対し, (b) では先端が徐々に肥大していく傾向がみられる. これは, 成長速度が小さい場合には曲率効果により成長先端半径が増加するためである. Fig. 4 に印加電圧を -0.2 V とし, 過電圧が異なる場合 ((a) 0 mV, (b) 20 mV) にほぼ同じ高さまで Ag 柱が成長した時点での 0.01 V 毎の等電位線を示す. いずれの場合も導体の Pt, Ag 中で等電位となり, Ag₂S 内の電位勾配は Ag/Ag₂S 界面近傍で大きく, Ag/Ag₂S 界面で優先的に酸化還元反応を生じることがわかる.

Fig. 5 に Ag 柱高さの時間変化を示す. 図の (a), (b) はそれぞれの過電圧 0 mV, 20 mV の場合の結果を示し, Pt 電極と Ag 柱先端の距離を一定に保つことによりすべての条件で一樣な成長が再現されている. また, Fig. 6 は Fig. 5 のそれぞれの条件から得られる成長速度と印加電圧の関係を示す. 過電圧 0 V の場合にはすべての印加電圧で Ag 柱が成長するのに対し, 過電圧がある場合には約 -0.2 V 以上の印加電圧でなければ Ag 柱は成長しないことがわかる. したがっ

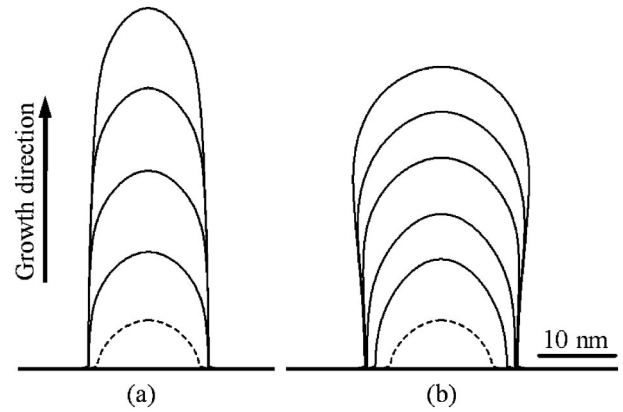


Fig. 3 Evolution of silver pillar. (a) $E^{\text{excess}} = 0$ mV, every 0.376 ms, (b) $E^{\text{excess}} = 20$ mV, every 1.853 ms.

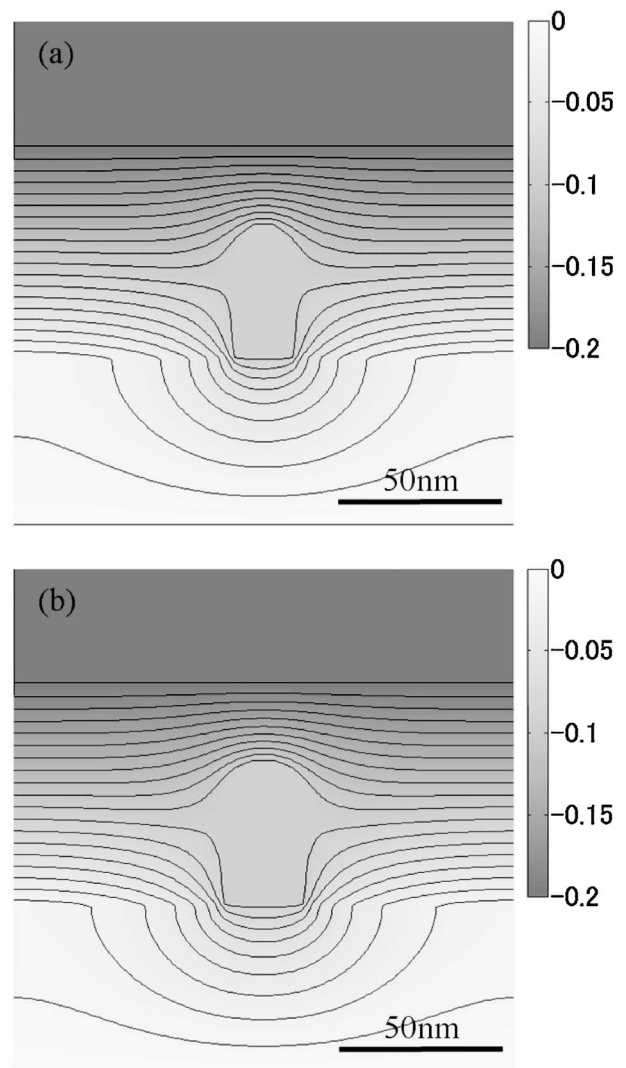


Fig. 4 Contour of the electrical potential during the growth of silver pillar at $V = -0.2$ V. (a) $E^{\text{excess}} = 0$ mV, (b) $E^{\text{excess}} = 20$ mV.

て, 過電圧 20 mV の場合には解析値近似直線と成長速度 0 の横軸の交点から, 印加電圧約 -0.14 V が Ag^+ 還元の間値電圧となることがわかる.

3.2 Ag スwitchングプロセス

ここでは、Ag 柱成長と同様の手法で、過電圧を 20 mV とした場合の Pt 電極 - Ag₂S 間の Ag 架橋の生成と消滅によ

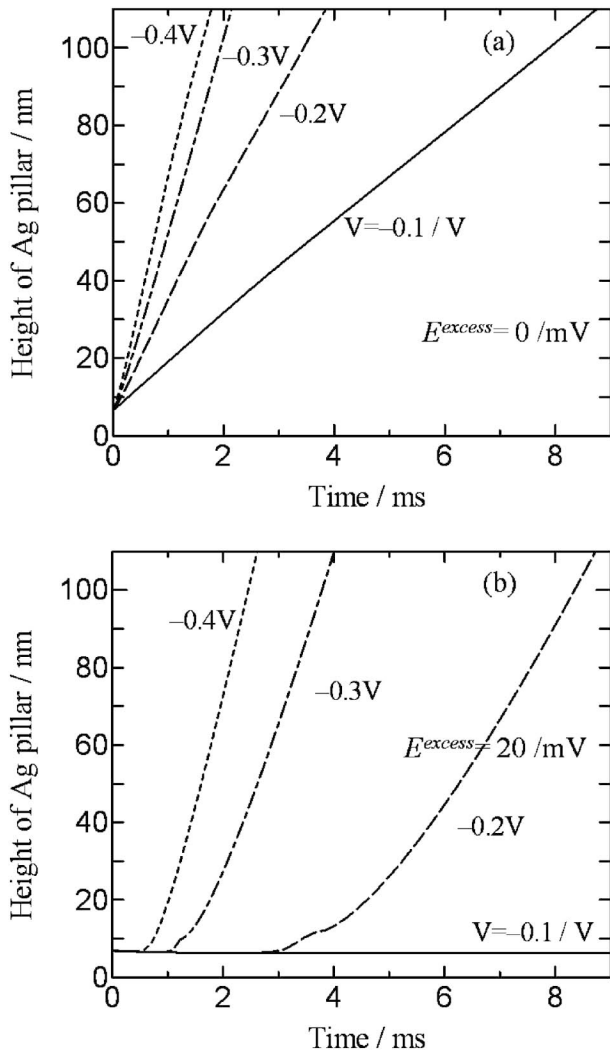


Fig. 5 Height of the pillar as a function of time. (a) $E^{excess} = 0$ mV, (b) $E^{excess} = 20$ mV.

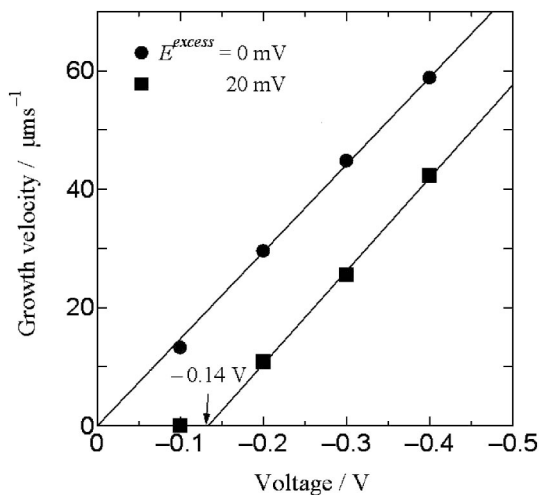


Fig. 6 Growth velocity of silver pillar as a function of applied voltage.

るスイッチングプロセスを解析する。前述のように、この場合の還元反応の閾値電圧は -0.14 V であるので、 -0.2 V を初期値として与え、この電圧を 6.115 ms まで維持し、その後 0.093 ms 毎に $+0.05$ V ずつ電圧を掃引した。さらに、 $+0.2$ V に達したら 0.279 ms 間その電圧を維持し、0.093 ms 毎に -0.05 V ずつ電圧を掃引する。なお、連続した電圧掃引を行うにはタイムステップ毎に電位分布を求める必要があるが、これに要する計算時間が膨大となるため、ここではステップ掃引とした。各時刻で得られた Pt 電極上端境界で求めた電流と印加電圧の関係を Fig. 7 に示す。図中の (a) の状

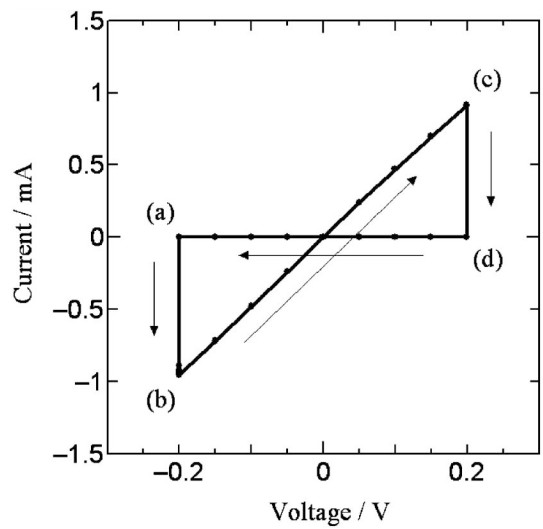


Fig. 7 V-I plot during switching.

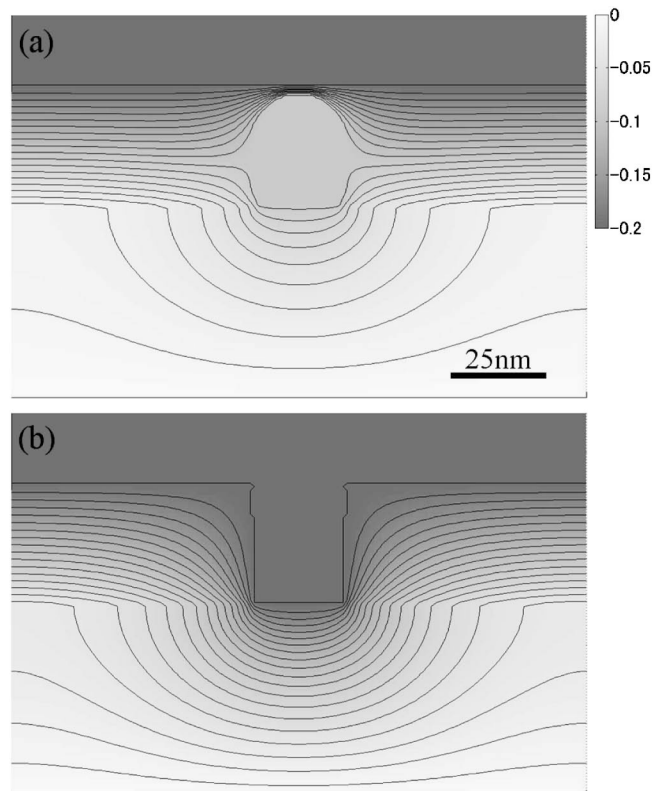


Fig. 8 Contour of the electrical potential during switching. (a) before bridging, (b) after bridging.

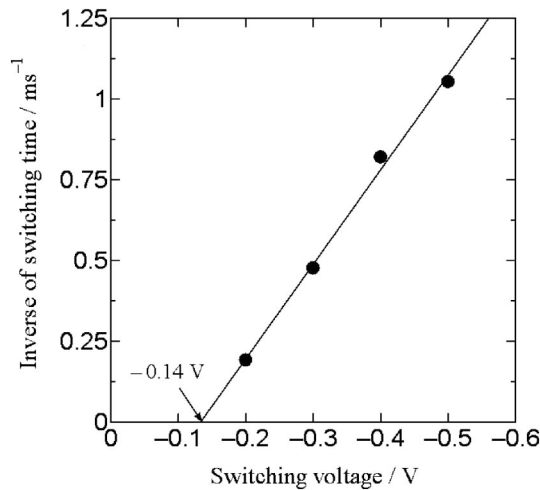


Fig. 9 Inverse of switching time as a function of the switching voltage.

態は Ag が柱状に成長している段階であり、電流はほとんど流れていない。(b)で Ag 柱が Pt 電極に達し、架橋が形成されたため、電流が生じている(On 状態)。(b)から(c)では Ag 架橋が形成されている状態が維持され、その電流特性は電位掃引速度が速いためほとんどオーミックな挙動を示す。(c)へ達すると間もなくして Ag が Ag₂S 相に再固溶、Ag 架橋は消滅した(d)の状態(Off 状態)となる。

Fig. 8(a), (b)はそれぞれ、Fig. 6 中記号の状態に対応した Ag 架橋直前と直後の電位分布を表す。(a)では Ag 架橋が形成されていないため、Ag, Pt 電極間で高電場を持ち、Ag₂S 内での電位勾配はさほど大きくない。一方、架橋が生成した(b)では、Pt 電極と Ag 内の電位は等しくなり、Ag/Ag₂S 界面へ直接電圧を印加することと等価になる。その結果、Ag₂S 内に電流が生じるようになる。なお、前述のように Ag₂S は電子伝導体と近似できるので、ほぼオーミックな伝導特性を示すことになる。なお、Fig. 7 の(c)から(d)への過程も同様に電位分布変化が得られる。

Fig. 9 に印加電圧とスイッチング時間の逆数との関係を示す。なお、図の実線は解析値の近似直線を表す。電圧の増加につれスイッチング時間は短くなり、-0.12 V 以上での印加電圧ではスイッチングは生じず、近似直線と横軸との交点から閾値電圧は -0.14 V と見積もられる。この値は前述した閾値電圧と同値であり、スイッチング挙動からもその存在を確認できる。

4. 結 言

Ag/Ag₂S 系における原子スイッチプロセスのシミュレーションモデルを構築し、電圧を印加した際の Ag 柱の析出と固溶プロセスについて解析した。Pt 電極へ負の印加電圧を与えることにより、Ag₂S から真空中への Ag 柱成長を再現し、-0.2 V から 0.2 V までの電圧掃引により、スイッチング特性を確認した。さらに、Ag/Ag₂S 界面での Ag⁺ の酸化

還元反応を引き起こすために必要となる過剰エネルギーを考慮することで、Ag 柱を生成するための閾値電圧が求められた。この値は、過電圧 20 mV とした場合、成長速度と印加電圧の関係からおおよそ -0.14 V となり、スイッチング時間と印加電圧の関係からも同値となった。

今後は、真空中でのトンネル電流を正確に扱うことによって、さらに定量的な議論が期待でき、原子スイッチメモリーを設計、制御するための一助となるであろう。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究(439)「高温ナノイオニクスを基盤とするヘテロ界面制御フロンティア」によるものである。また、著者岡島は文部科学省 GCOE プログラム「未来を拓く物理科学結集教育研究拠点」の研究支援を受けている。ここに謝意を表す。

文 献

- 1) K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama and M. Aono: J. Surface Sci. Soc. Jpn **27**(2006) 232-238.
- 2) A. Sawa: Oyo Buturi **75**(2006) 1109-1114.
- 3) I. G. Baek, M. S. Lee, S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, D.-S. Suh, J. C. Park, S. O. Park, H. S. Kim, I. K. Yoo, U.-I. Chung and J. T. Moon: IEDM Tech. Dig. (2004) p. 587.
- 4) S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, D.-S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J.-S. Kim, J. S. Choi and B. H. Park: Appl. Phys. Lett. **85**(2004) 5655.
- 5) K. Fujiwara, T. Nemoto, M. J. Rozenberg, Y. Nakamura and H. Takagi: Jpn. J. Appl. Phys. **47**(2008) 6266-6271.
- 6) T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura, T. Hasegawa, T. Nakayama and M. Aono: Appl. Phys. Lett. **81**(2003) 3032-3034.
- 7) T. Tsuchiya: Dr. Thesis, Dept. of Materials Engineering, The University of Tokyo, (2009).
- 8) K. Terabe, T. Nakayama, T. Hasegawa and M. Aono: J. Appl. Phys. **91**(2002) 10110-10114.
- 9) K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama and M. Aono: Nature **433**(2005) 47-50.
- 10) C. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa and M. Aono: Nanotechnology **18**(2007) 485202.
- 11) K. Terabe, T. Hasegawa, C. Liang and M. Aono: Sci. Adv. Materials **8**(2007) 536-542.
- 12) J. P. Vigneron and I. Derycke: J. Vac. Sci. Technol. B **12**(1994) 2161-2163.
- 13) Z. Wang, T. Gu, T. Kadohira, T. Tada and S. Watanabe: Nano Lett. **7**(2007) 2688-2692.
- 14) Z. Wang, T. Gu, T. Kadohira, T. Tada and S. Watanabe: J. Chem. Phys. **128**(2008) 014704.
- 15) Y. Shibuta, Y. Okajima and T. Suzuki: Scr. Mater. **55**(2006) 1095-1098.
- 16) C. Wagner: J. Chem. Phys. **21**(1953) 1819-1827.
- 17) G. Bonnacaze, A. Lichanot and S. Gromb: J. Phys. Chem. Solids **39**(1978) 299-310.
- 18) G. Bonnacaze, A. Lichanot and S. Gromb: J. Phys. Chem. Solids **39**(1978) 813-821.
- 19) M. H. Hebb: J. Chem. Phys. **20**(1952) 185-190.
- 20) Z. Schuss, B. Nadler and R. S. Eisenberg: Phys. Rev. E **64**(2001) 036116.
- 21) D. Gillespie, W. Nonner and R. S. Eisenberg: J. Phys. Condens. Matter. **14**(2002) 12129-12145.
- 22) S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki: Phys. Rev. E **60**(1999) 7186-7197.
- 23) Y. Shibuta, Y. Okajima and T. Suzuki: Sci. Tec. Adv. Mater. **8**(2007) 511-518.
- 24) Y. Okajima, Y. Shibuta and T. Suzuki: J. Japan Inst. Metals **73**(2009) 601-607.
- 25) K. D. Becker, H. Schimalzried and V. Wurmb: Solid State Ionics **11**(1983) 213-219.
- 26) V. Young: Solid State Ionics **25**(1987) 21-25.