

アモルファスアルミナの電子・原子構造に対する酸素欠損の効果: 第一原理計算

梶田浩義¹, 大野隆央^{2,1}, 児子精祐², 北澤英明², 木戸義勇²

東京大学生産技術研究所¹, (独)物質・材料研究機構²

Abstract

アモルファス・アルミナを用いた抵抗変化型メモリは、次世代不揮発性メモリとして期待されている¹⁾。素子動作機構の完全な理解には至っていないが、実験的に酸素欠損の重要性が示されており、酸素空孔に関する電子・原子レベルの基礎物性解析が必要である。

本研究では、現実的なアモルファスアルミナモデルを用いた第一原理計算によって²⁾、電子・原子構造に対する酸素欠損の影響を調べた。モデル構造のAl配位数は4と5が多数であり、NMR等の測定結果と一致する。化学量論的アモルファス構造のバンドギャップ計算値は、α結晶よりも約2 eV程度小さく、実測結果と矛盾しない。モデル構造に酸素空孔を導入すると、ギャップ中に空孔局在準位が現れる。空孔準位のエネルギー位置は、空孔の荷電状態によって変化する。これは、空孔への電子の出入りによる空孔近傍の原子 (Alイオン) 変位に起因することが分かった。空孔のエネルギー安定性やα結晶との比較なども議論する。

Introduction

■ アルミ酸化膜を用いた抵抗変化型メモリ (1)

- ◆ 大きな電気抵抗変化を利用した次世代不揮発性メモリ
- ◆ 電気抵抗変化の微視的メカニズム
 - ・一般にいくつかのモデルが提案されているが、完全な理解に至っていない
 - ・酸素空孔の重要性が認識されている
- ◆ 低抵抗状態の伝導経路領域の原子構造
 - ・アモルファス構造 (Al配位数は4が多数: 結晶や絶縁領域よりも低配位)
 - ・O/Al比 << 化学量論組成1.5 (酸素欠損、高密度の酸素空孔)

アルミナ中の酸素空孔が電子状態に与える影響を明らかにする必要がある

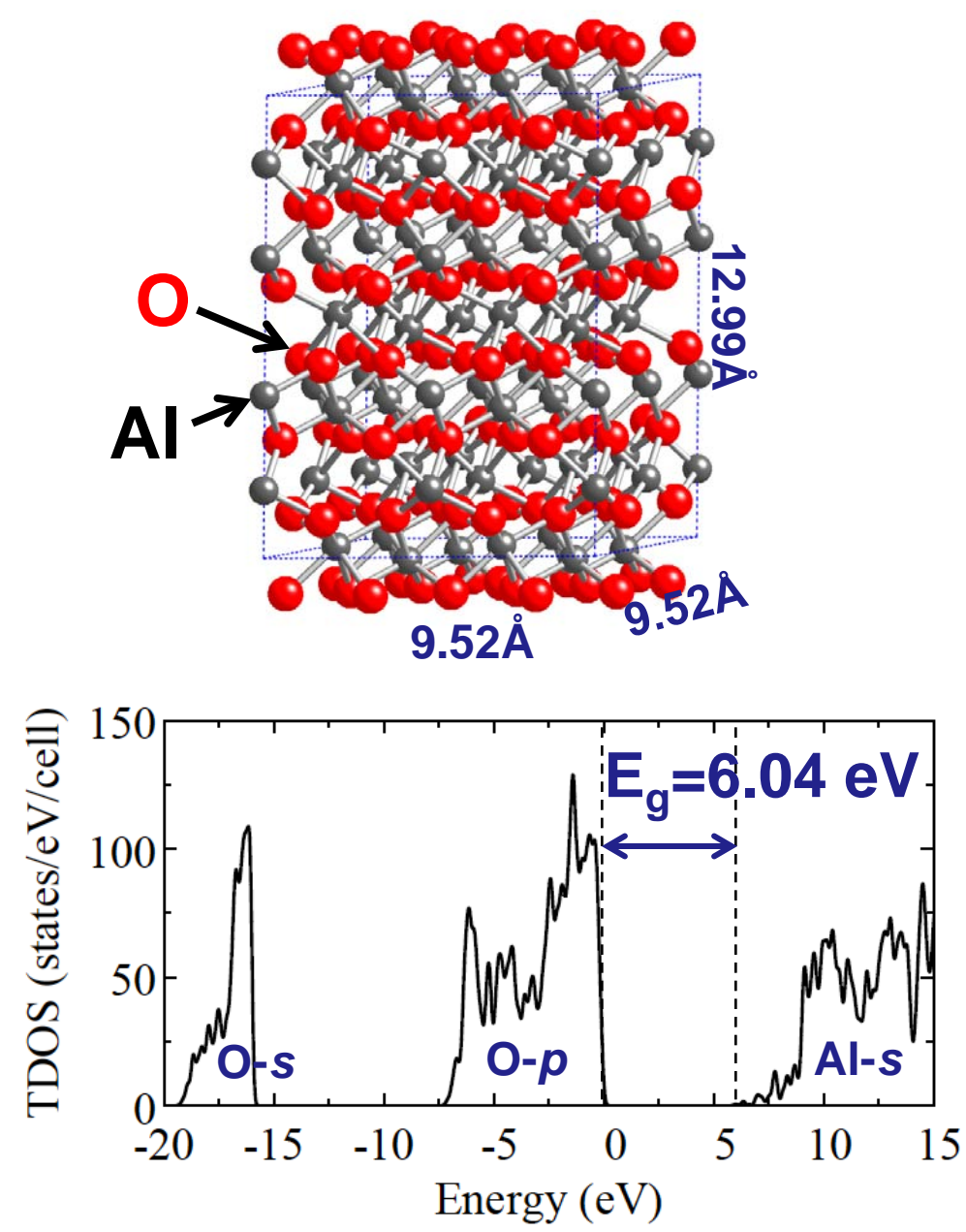
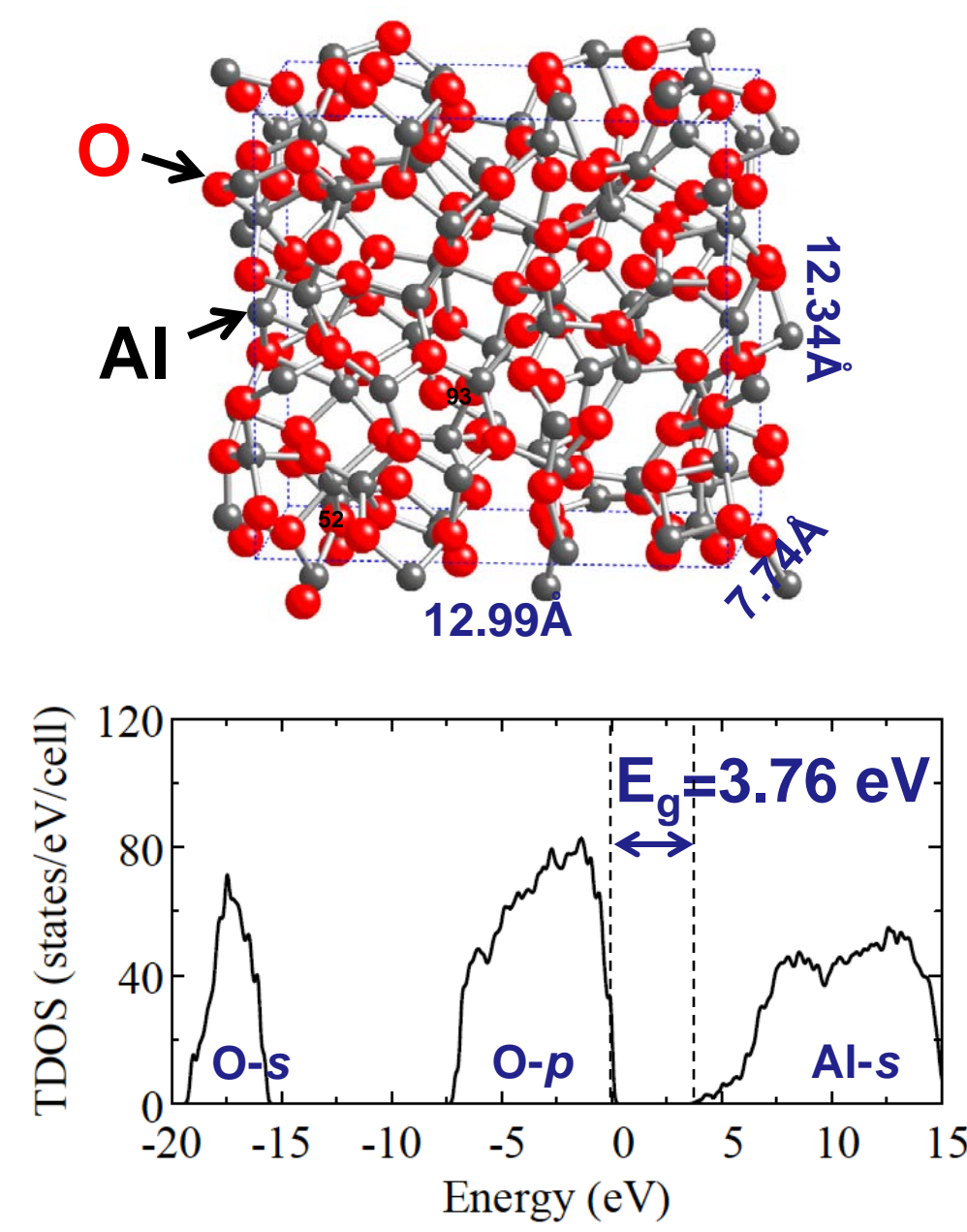
Calculation Model and Methods

■ アモルファスモデル構造の作成 (2)

- ① 古典分子動力学計算を用いた液体急冷法により初期構造を作成
- ② 得られた初期構造を第一原理計算によって構造最適化

■ 第一原理計算方法

第一原理計算は、局所密度近似の範囲内で密度汎関数理論に基づき、平面波擬ポテンシャル法を用いて行った。計算コードはPHASEを用いた。波動関数および電荷密度に対する平面波カットオフエネルギーは、それぞれ25Ryおよび225Ryを用いた。サンプリングk点は、SCF計算ではΓ点を、状態密度の計算には4×4×4の1様メッシュを用いた。構造は周期的境界条件を適用している。

◆ α-Al₂O₃結晶の構造と状態密度◆ a-Al₂O₃モデルの構造と状態密度

◆ α結晶とアモルファスモデル構造の比較 [括弧内は実験値 (Refs. in 2)].

	α結晶	アモルファスモデル
密度	4.0 g/cm ³	3.27 g/cm ³ (3.05~3.40 g/cm ³)
Al配位数	6	4~6, 平均4.5 (平均4.1~4.8)
O配位数	4	2~4, 平均3.0
バンドギャップ	6.04 eV (~8 eV)	3.76 eV (5.1~6.9 eV)

■ モデル構造の妥当性

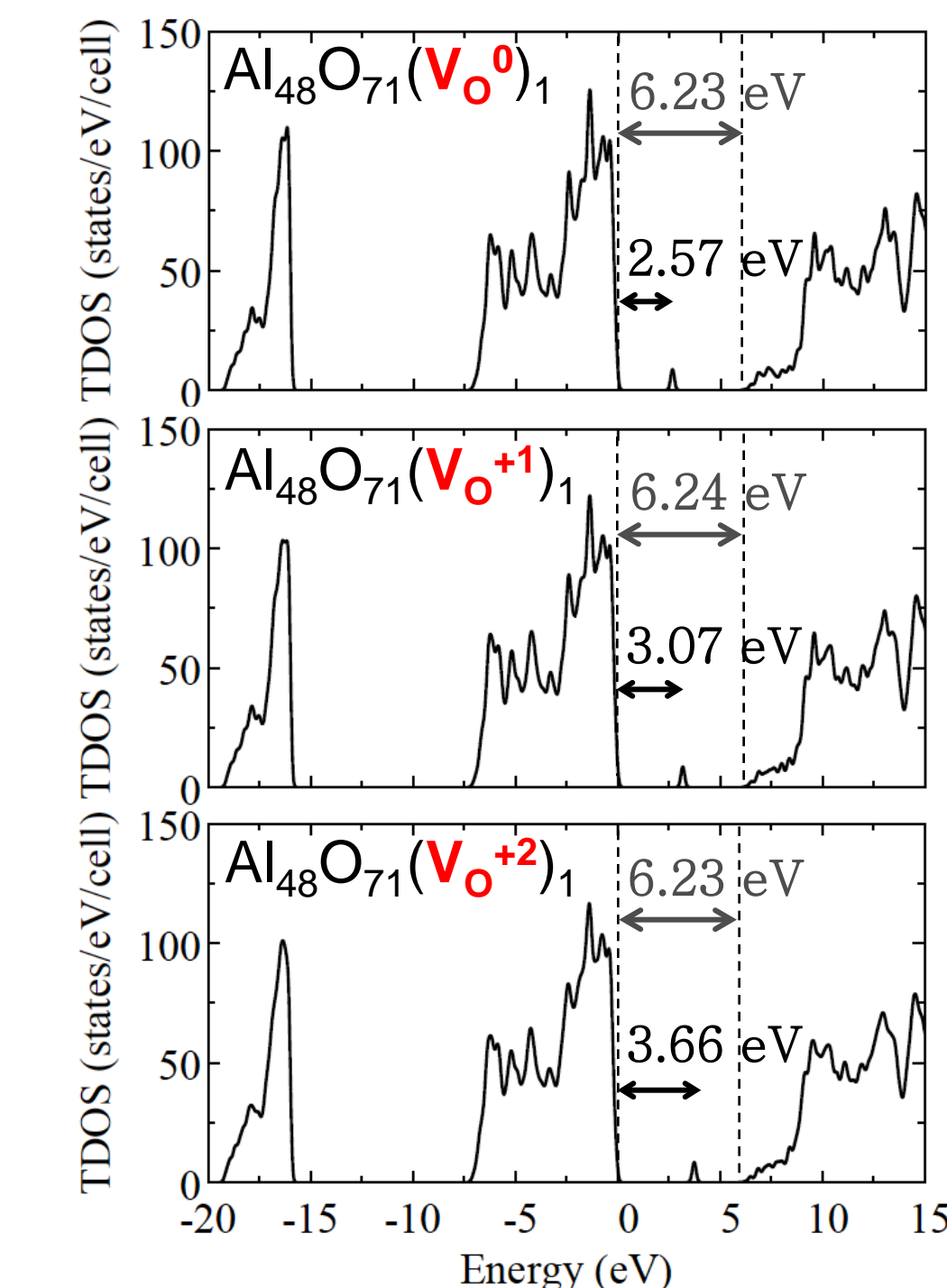
- ◆ アモルファスモデルの原子構造は実測結果を良く再現している⁽²⁾。
- ◆ アモルファスモデルのバンドギャップは、α結晶の値よりも2.3 eV程度小さく実測結果と矛盾しない。ただし、計算値は実測値を2 eV程度過小評価する。

Results and Discussion

■ α結晶における酸素空孔

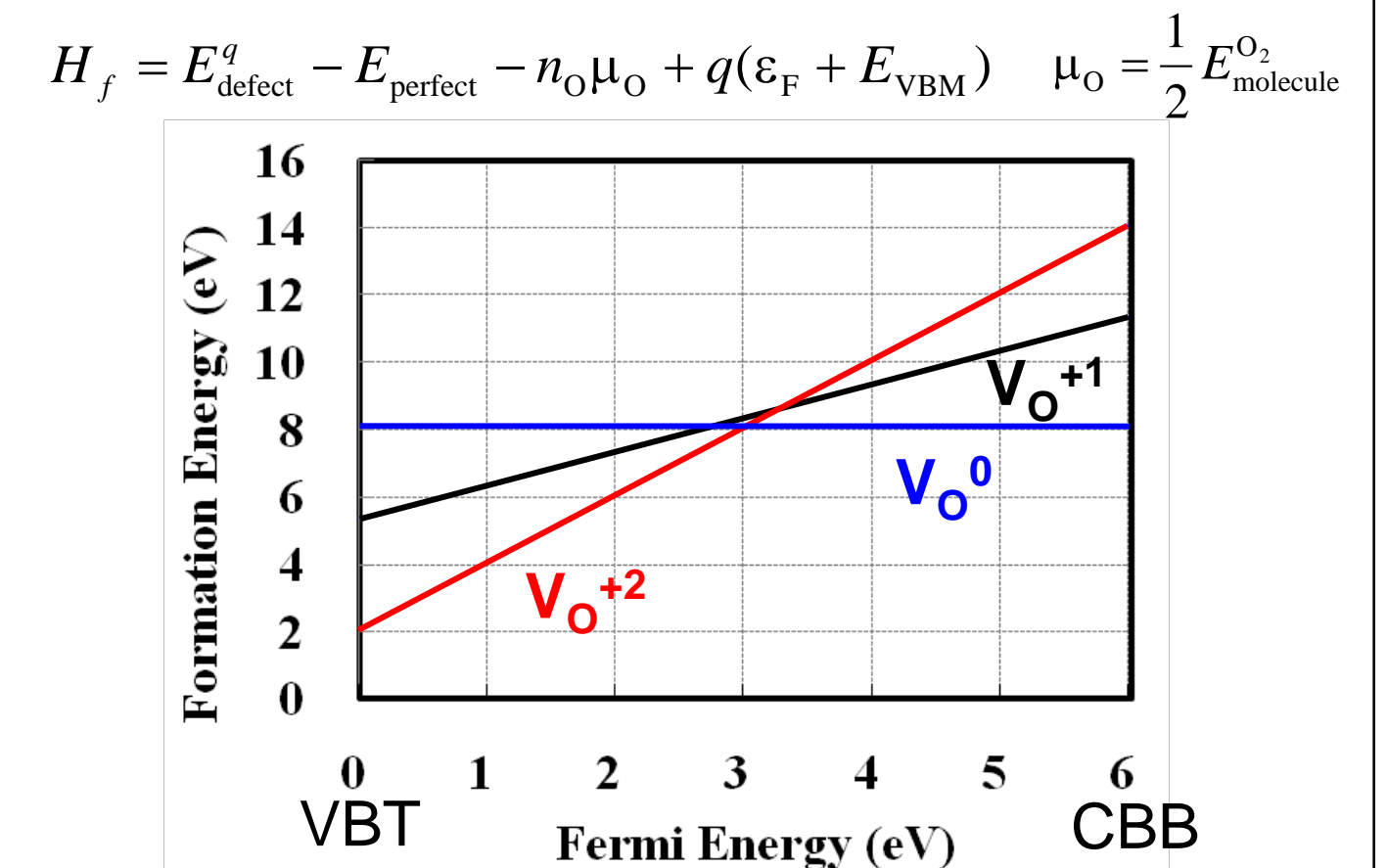
ユニットセル中に1個の空孔を導入し (空孔密度: 8.5 × 10²⁰ /cm³)、空孔の荷電状態 q=0, +1, +2 に対して計算。

◆ 酸素空孔による電子状態変化



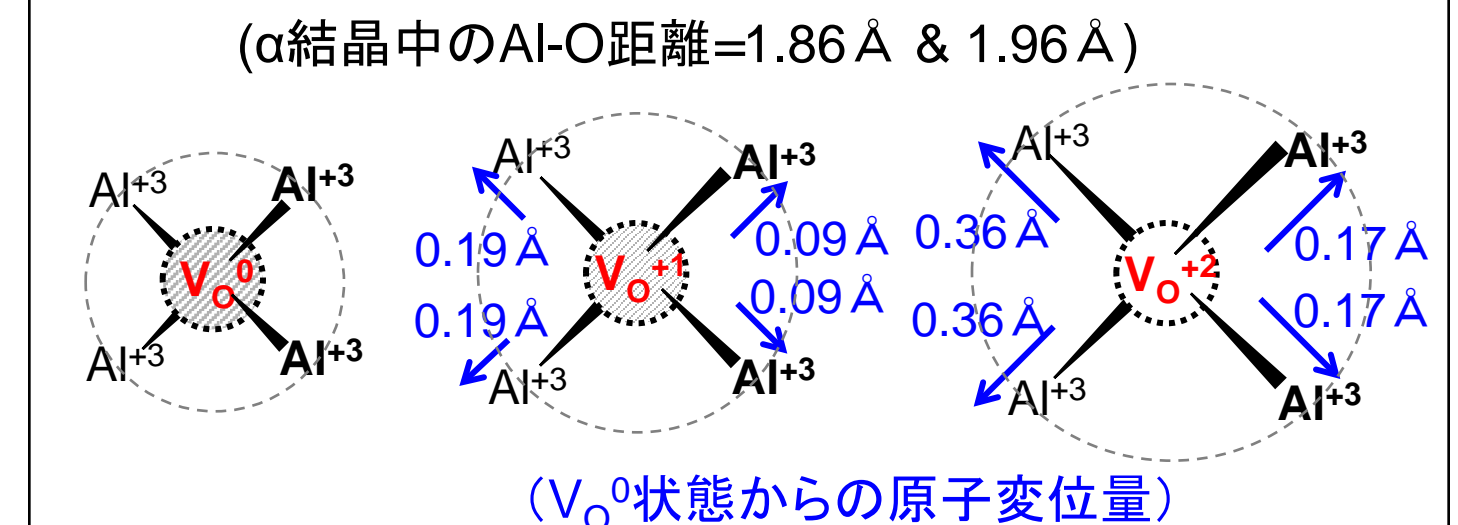
バンドギャップ中に空孔局在準位が出現。空孔準位のエネルギー位置は、空孔の荷電状態 q = 0, +1, +2 の順に上昇。

◆ 空孔形成エネルギー



フェルミエネルギー位置がギャップ中央 (~3eV) より価電子帯側のとき Vo⁺² が、伝導帯側のとき Vo⁰ が最安定荷電状態。

◆ 空孔荷電状態と局所構造緩和

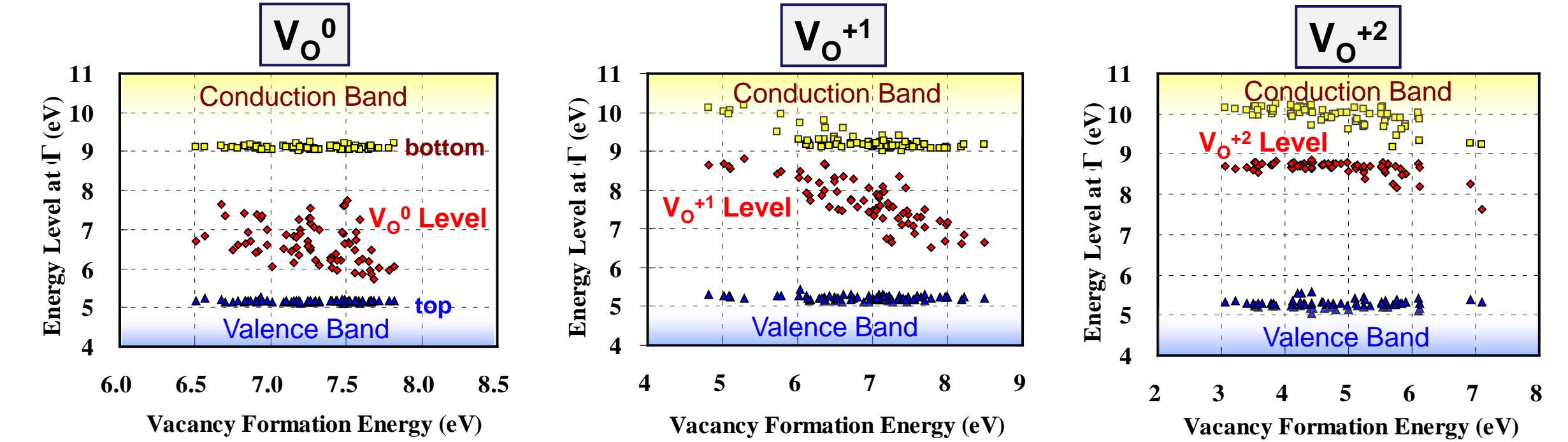


空孔から電子が無くなるにつれて、近接 Al 原子は空孔から遠ざかる方向へ変位。Vo⁰位置のポテンシャルは上昇する。

■ アモルファス構造モデルにおける酸素空孔

- ・空孔密度 8.1 × 10²⁰ /cm³
- ・モデル構造には、原子環境の異なる72種類の酸素サイトがある

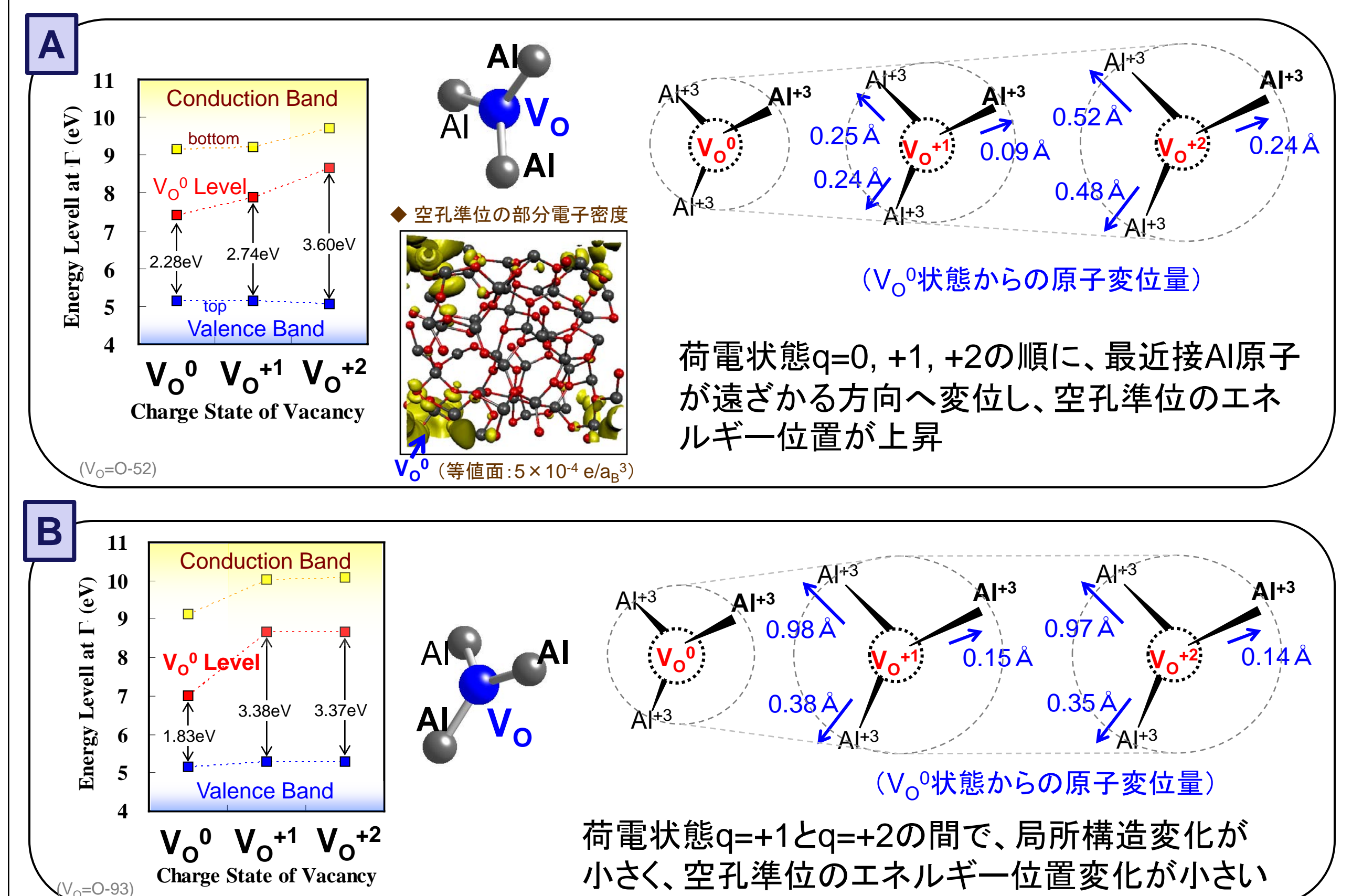
◆ 空孔形成エネルギーと空孔準位位置



$$\text{Vacancy formation energy: } H_f = E_{\text{defect}}^q - E_{\text{perfect}} - n_O \mu_O + q(\epsilon_F + E_{\text{VBM}}) : n_O = 1, \epsilon_F = \frac{E_g}{2}$$

全ての酸素サイトで、空孔準位のエネルギー位置は空孔荷電状態 q = 0, +1, +2 の順に上昇。

◆ 空孔形成エネルギーが低いサイトに注目すると、Bの振舞いが多く見られる



Conclusions

第一原理計算により、α結晶およびアモルファスモデル構造中の酸素空孔が電子状態に与える影響を調べた。酸素空孔によって、アルミナのバンドギャップ内には空孔局在準位が出現するが、そのエネルギー位置は空孔の荷電状態によって変化する。このエネルギー位置の変化は、空孔近傍原子の構造緩和に起因した局所的ポテンシャル変化によって説明される。

References

1. For example, http://www.nims.go.jp/AAA_ReRAM/.
2. H. Momida *et al.*, Phys. Rev. B **73** (2006) 054108; Phys. Rev. B **75** (2007) 195105.