



熱刺激電流TSC法による AIOx-ReRAM オフ機構の解析

児子精祐¹、岡田 廣²、初田浩義¹、柳町 治¹、井上純一¹、李政祐¹、加藤誠一¹、北澤英明¹、木戸義男¹

(独)物質・材料研究機構¹、(株)コベルコ科研²

背景

ReRAMは、金属酸化物の電界誘起抵抗変化を利用した次世代メモリとして期待されているが、その動作原理の全貌は解明されていない。通常、電子デバイスの動作原理はバンド構造によって理解されるが、アルミ陽極酸化膜(AIOx)などのアモルファスでは、第1原理計算の前提となる原子構造が決まらないため、結晶のようにバンド構造を求めることができなかった。今回、別途報告するように、結晶アルミナの原子構造を初期条件とした分子動力学(MD)シミュレーションにより、急冷条件を変えた収束計算を行い、アモルファス・アルミナの原子構造を求めることが可能になった。その原子構造を用いた第1原理計算により電子構造を求めることが可能となり、更に、原子構造モデルの特定サイトの酸素を欠損させて酸素空孔を形成し、その酸素空孔電子を2, 1, 0個に変化させた場合のバンド構造変化と、酸素空孔近傍のAl原子(イオン)が局所的に変位し、内部エネルギーの低い状態に構造緩和すること等をシミュレーションできるようになった。(講演番号 2a-P16-17)

上記シミュレーション結果の示唆することは、①AIOxに酸素空孔が存在するとバンドギャップ内に空孔準位が形成される、②酸素空孔電子の増減により、空孔準位レベルが変化する、③酸素空孔に1個の電子が存在する状態が空間的に重なりとギャップ内にバンドが形成されて導通状態になる、④電子が放出され空位になった空孔準位は、伝導帯下端まで上昇して合体し、ギャップ内に離散型準位の残存する絶縁状態になる、⑤空孔電荷のクーロン力で酸素空孔近傍のAlイオンが変位して局所構造緩和することによって、③と④の電子状態が双安定になる。これらの結果は、実験による知見に符合するものである。

今回の報告では、TSC装置による測定結果と見えてきた動作原理の全貌を概説する。

測定実験の目的

ReRAMのオフ動作に関連した現象として、素子の温度によってオフ電圧が変化すること、電極の周囲を断熱することによってオフ動作が安定すること等が報告されている。これらの報告は、『ジュール熱がオフ動作のトリガーになる』ことを示唆しており、今回の講演番号 2a-P16-18 で報告するように、バイポーラ動作する AIOx-ReRAM が、 $V_{on} > V_{off}$ & $I_{on} < I_{off}$ の条件を満たせば、ノンポーラ動作することに符合する。

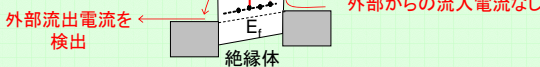
フィラメントモデルで『フィラメントが切れてオフになる』現象は、ジュール熱によって酸素空孔近傍のAlイオンが内部エネルギーの低い状態に構造緩和し、電極電位が下げれば、空孔準位の電子はフォノンを介して電極に非平衡熱励起・放出され、空孔準位は空位になる。空位になった空孔準位は伝導帯に合体し、ギャップ内バンドが消滅してギャップ内に離散型準位の残存するバンド絶縁体になるシーケンシャル機構によると考えられる。オフ機構を検証するため、TSC測定装置を用いた下記2件の測定実験を行った。

- (実験1) オフ状態のAIOx : TSC法により、室温で励起されない深いレベルのバンドギャップ内に高密度の離散型準位が存在することを確認
- (実験2) 電圧印加によってオン・オフ動作する素子は、外部加熱によってもオフ動作することを確認(空孔電子の非平衡熱励起・放出による空位化を模擬実験)

★実験2: 外熱式管状炉の真空中で一定昇温速度で加熱し、ジュール熱による影響が無視できるように外部抵抗100Ωを挿入し、微小電流の変化を測定

TSC測定原理

絶縁体のフェルミレベルより高い離散型準位にトラップされた電子を非平衡熱励起・放出し、微小な外部電流として検出



Thermally Simulated Current

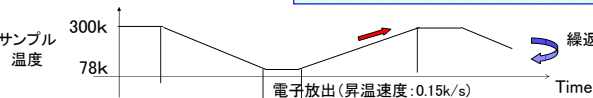


図1. TSC測定パターン

・トラップ電子の活性化エネルギー
 k : ボルツマン定数 $E_t = kT_m \cdot \ln(T_m / \beta)$
 T_m : ピーク温度
 β : 昇温速度 (K/s) = 0.15 K/s $E_t \approx 0.6\text{eV}$ at 300 K

cf. 電子の熱励起エネルギー
 $E_g = kT$
 $E_g \approx 0.026\text{eV}$ at 300 K

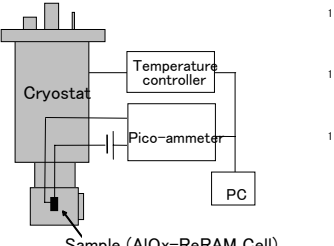


図2. TSC測定装置

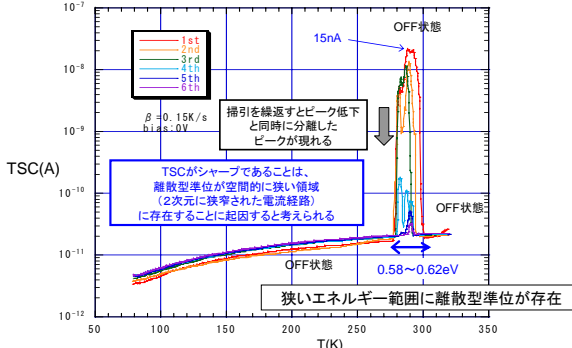


図3. オフ状態のTSC (実験1)

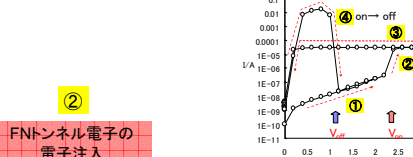


図4. ノンポーラ動作・I-V特性

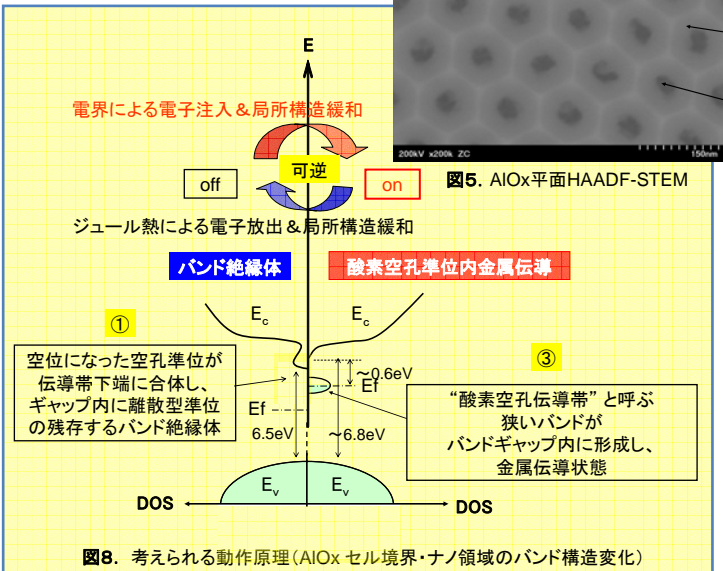


図8. 考えられる動作原理(AIOxセル境界・ナノ領域のバンド構造変化)

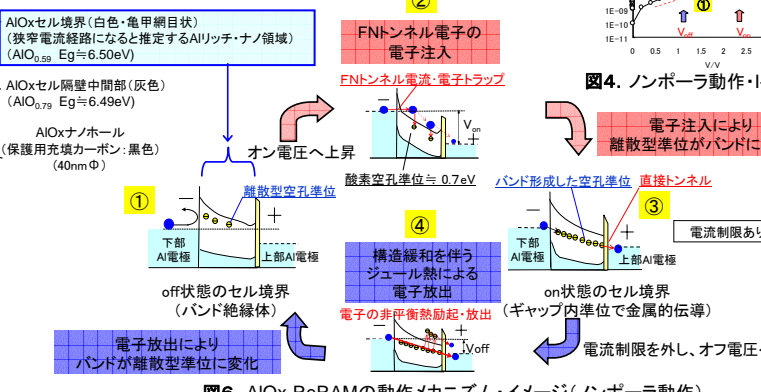


図6. AIOx-ReRAMの動作メカニズム・イメージ(ノンポーラ動作)

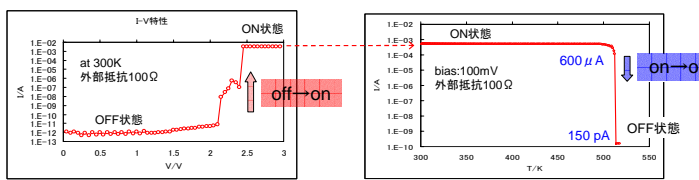


図7. 電圧でオン状態にした素子を真空中で定速加熱すると、オフ動作することの確認実験 (実験2)

まとめ

AIOx-ReRAM動作原理: 『Al陽極酸化膜の高密度・酸素空孔への電界・電子注入とジュール熱・電子放出により、Alイオンの局所構造緩和を伴って酸素空孔電子が、双安定的に増減し、バンドギャップ内に「酸素空孔伝導帯」と呼ぶ狭いバンドが生成消滅することによって、金属的伝導とバンド絶縁体が切替わる』と考えられる。

謝辞: 本研究は、H19年度文部科学省・元素戦略プロジェクト「アルミ陽極酸化膜を用いた次世代不揮発性メモリの開発」の一環として行われている。