



**19a-TQ-3**

## 陽極酸化アルミナの電子構造

### The electronic structure of anodic amorphous alumina

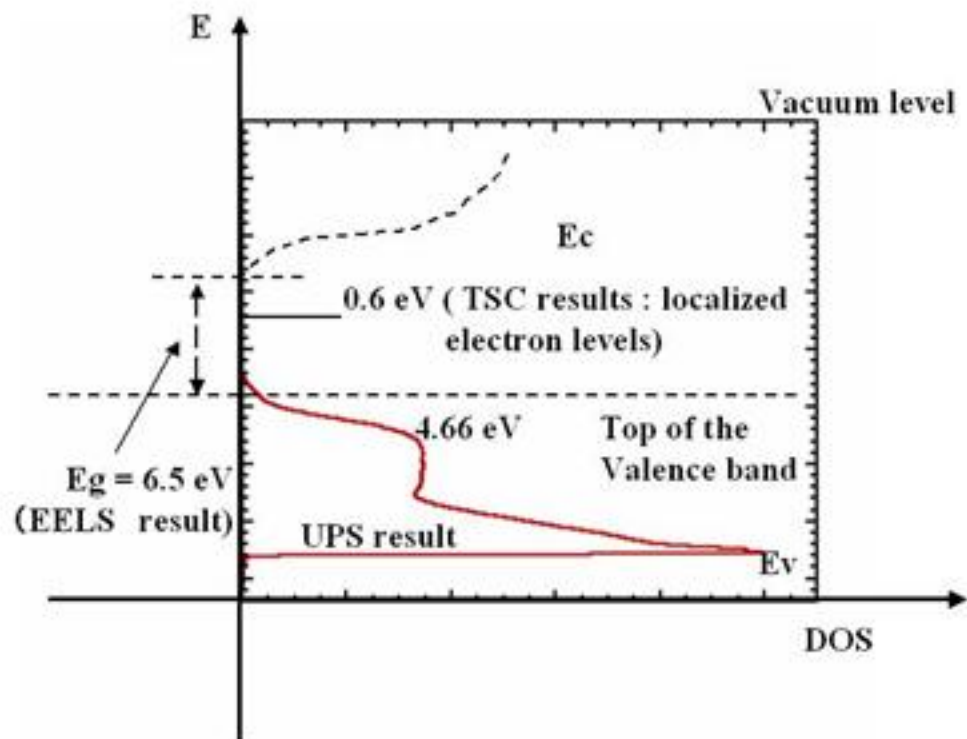
原田善之<sup>Ⓐ</sup>、児子精裕、李政裕、加藤誠一<sup>Ⓐ</sup>、  
大吉啓司、中野嘉博<sup>Ⓑ</sup>、北澤英明、木戸義勇<sup>Ⓐ</sup>

<sup>Ⓐ</sup>(独) 物質・材料研究機構

<sup>Ⓑ</sup>日本GIT

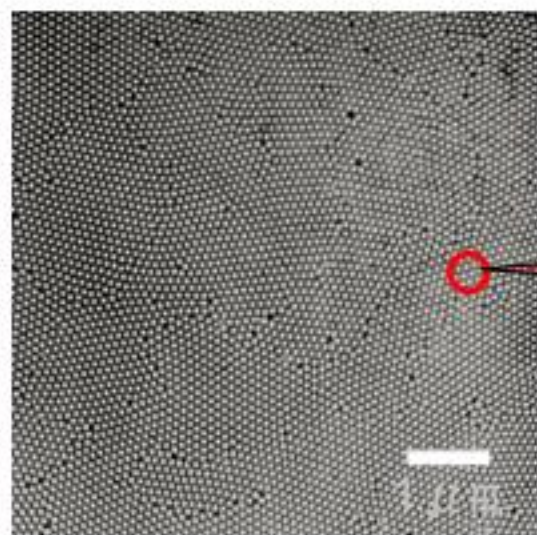
# Outline

- 背景
- 実験方法
- 実験結果
  - UPS
  - EELS
- 考察
- まとめと今後の計画

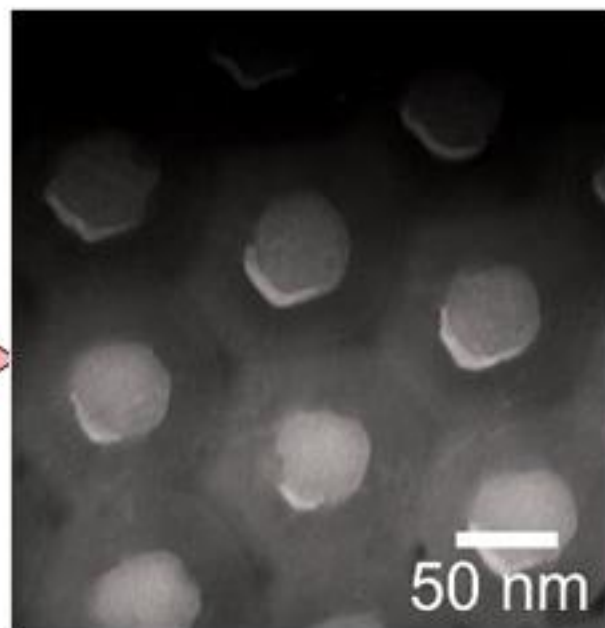


陽極酸化膜の電子状態密度

# 背景(陽極酸化アルミナ)



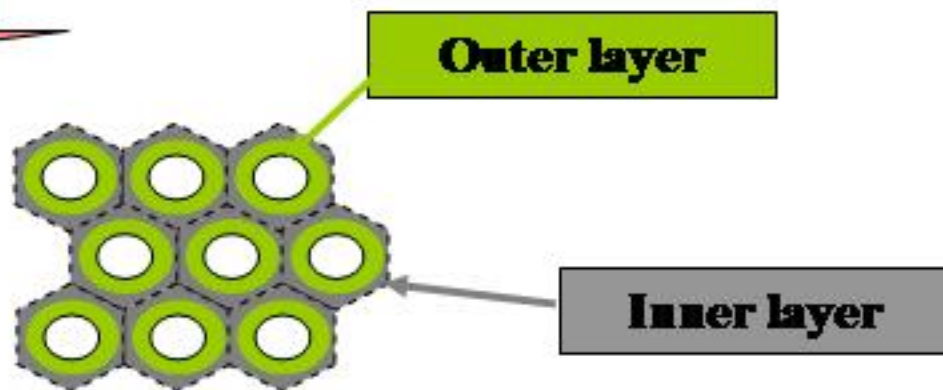
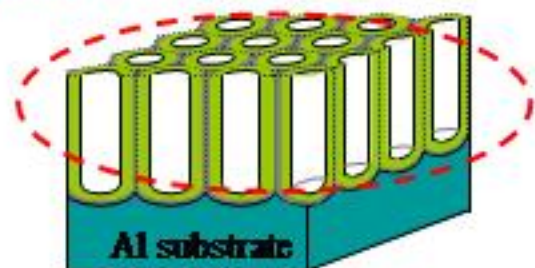
Zoom  
in



ハニカム構造

TEM観察結果

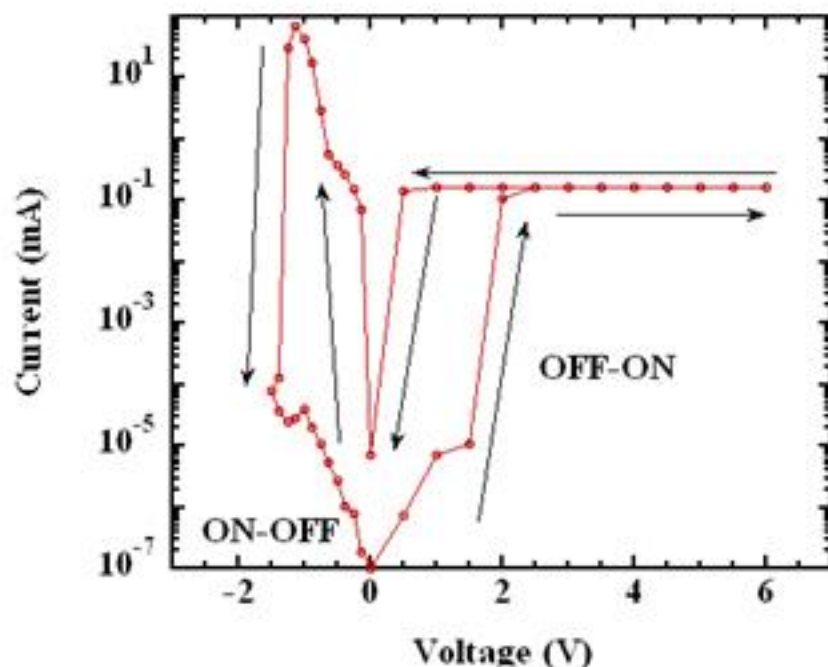
Porous alumina



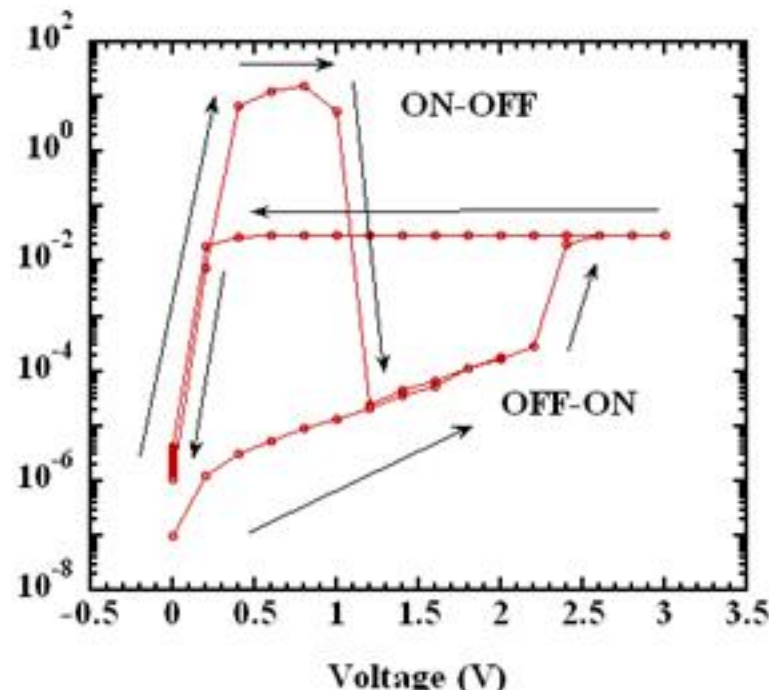
自己組織化ナノ構造の利用に興味があつまる

## 背景 ( $I$ - $V$ 特性)

### 陽極酸化アルミによる ReRAM 動作の確認



### バイポーラ型動作



### アンポーラ型動作

元素戦略プロジェクト

[1] S. Kato, *et al.*, J. Phys. Conference Series 38 (2006) 148.

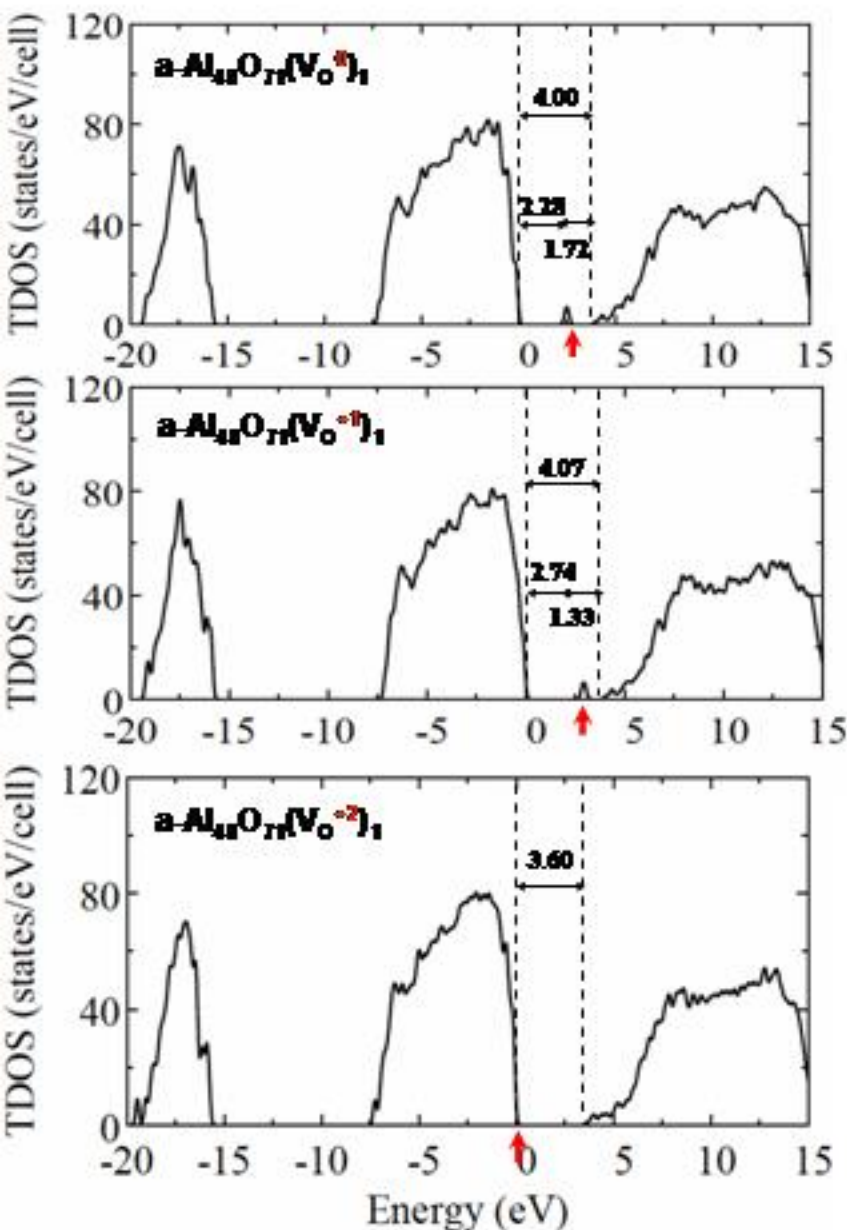
[2] S. Kato, *et al.*, J. Phys. Conference Series 109 (2008) 012017.

# 背景 (第一原理計算)

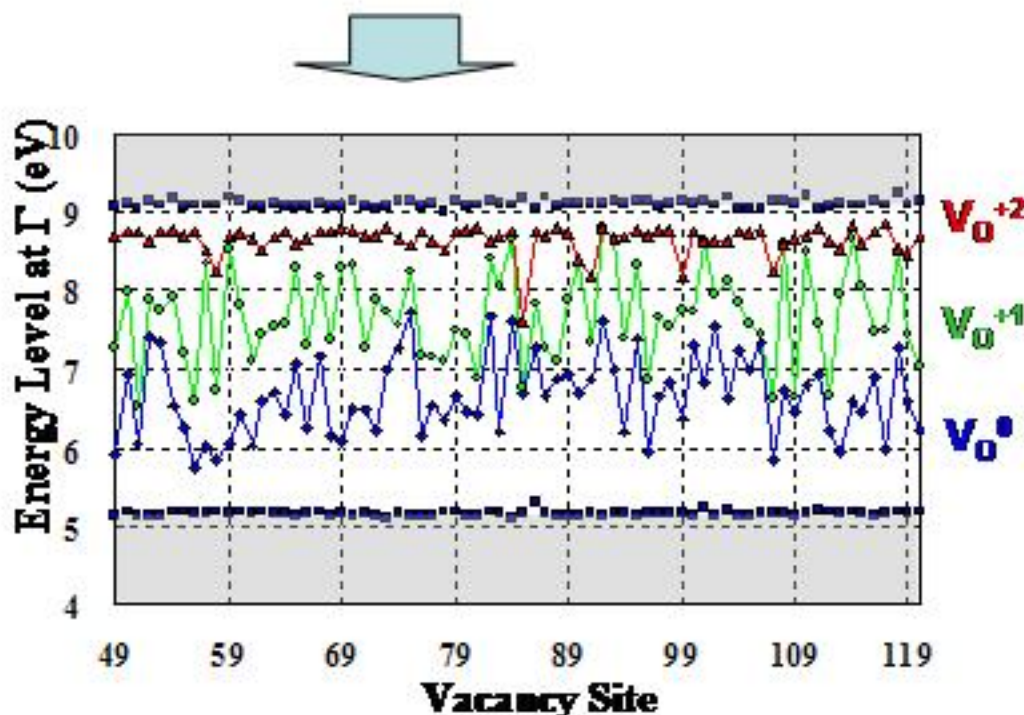


[3] 応物2009春 粉田等

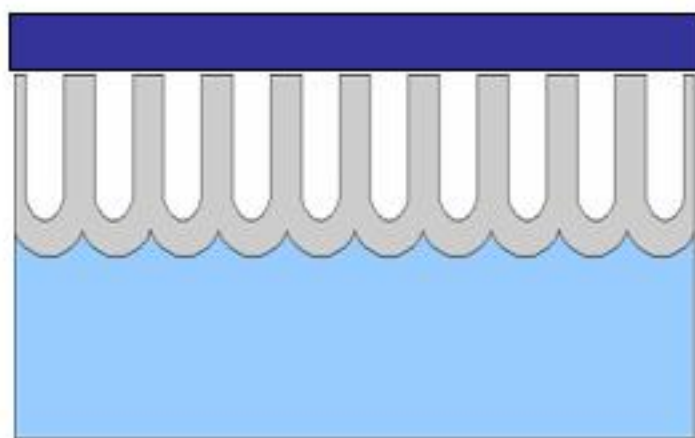
- **Oxygen Vacancy level  $V_0$  is existed among the band gap.**
- **This level is shifted by charge injection.**



**Total DOS of amorphous aluminium**  
(cell 120 atom,  $V_0$  site = O050)



**Oxygen Vacancy level**  
of **amorphous alumina**



Top electrode

Anodic porous alumina (APA) layer

Bottom electrode : Al plate (4N)

## 陽極酸化アルミを用いたReRAM素子の基本構造

ReRAMへの応用



動作原理の解明

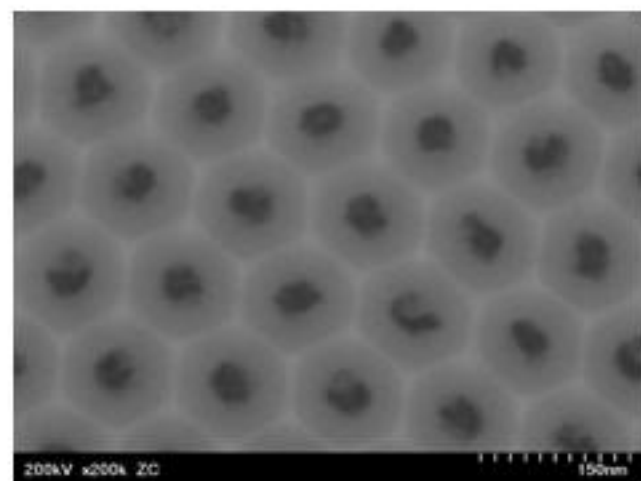
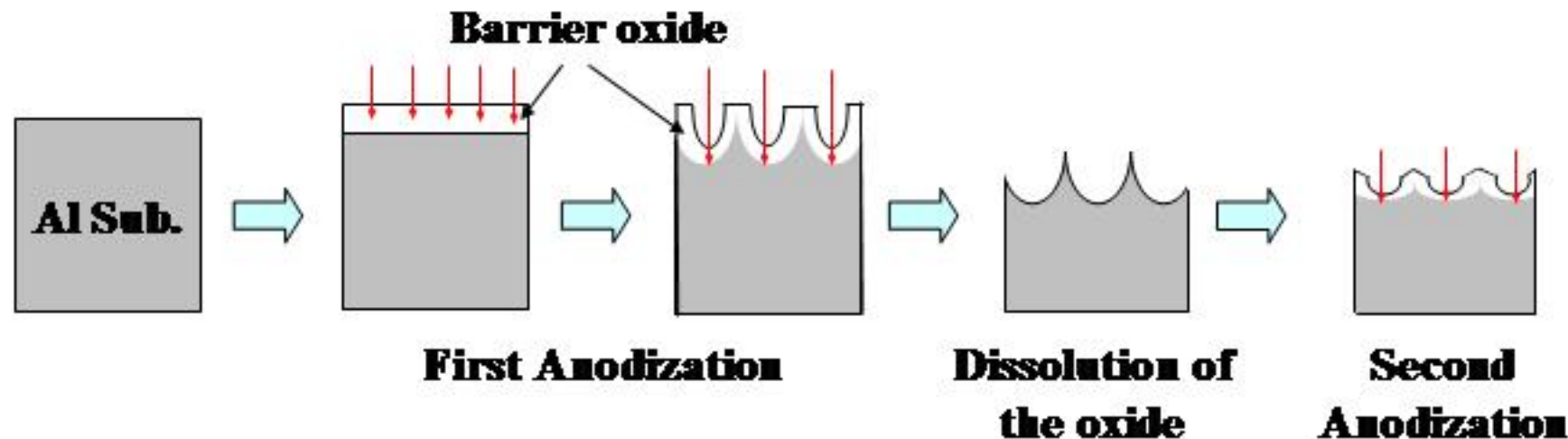


実験による電子構造の理解が必要



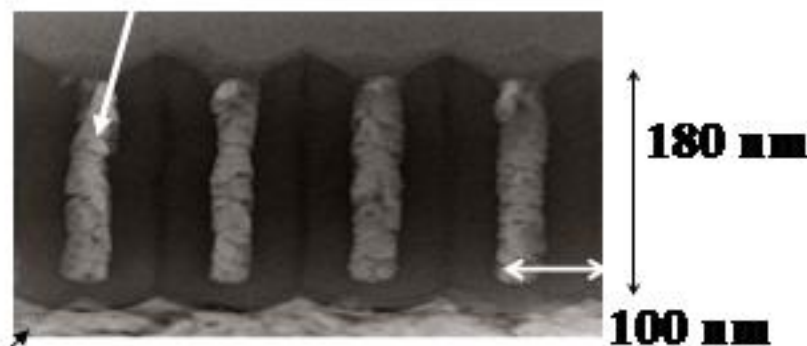
UPS及びEELSによる電子構造評価

# 実験方法(陽極酸化アルミナ作製方法)



**STEM**

**Nano-hole**



**TEM image**

**Al Substrate**

**2 step anodization process**

**[4] H. Masuda, *et al.*, Science 268 (1995) 1466.**

# 実験方法(UPS及びEELS)



## UPS



**Ulvac-Phi ESCA-5800**  
(京都府中小企業技術センターHP)

**He I line (21.22 eV)**

**Nissan arc Co. Ltd.**

## TEM-EELS

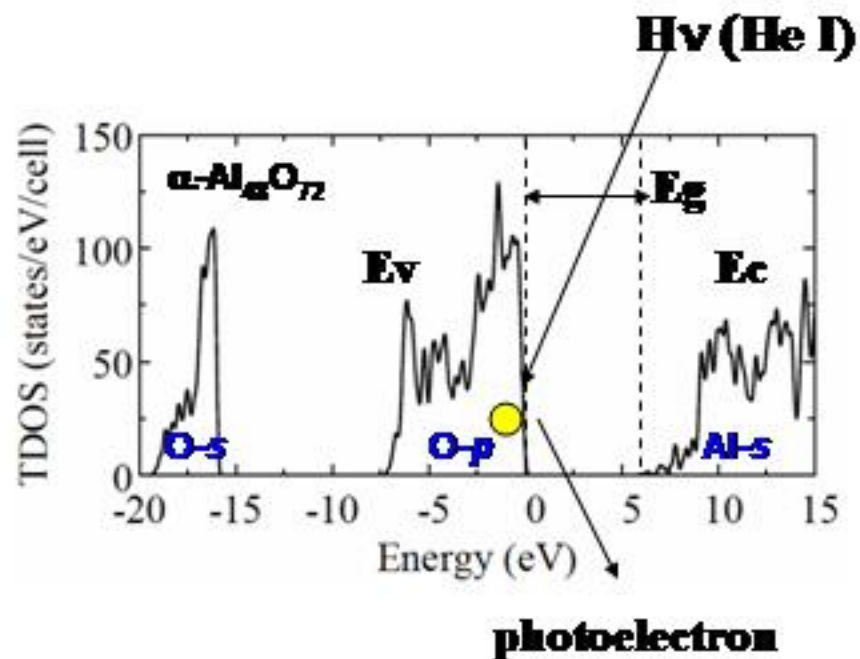
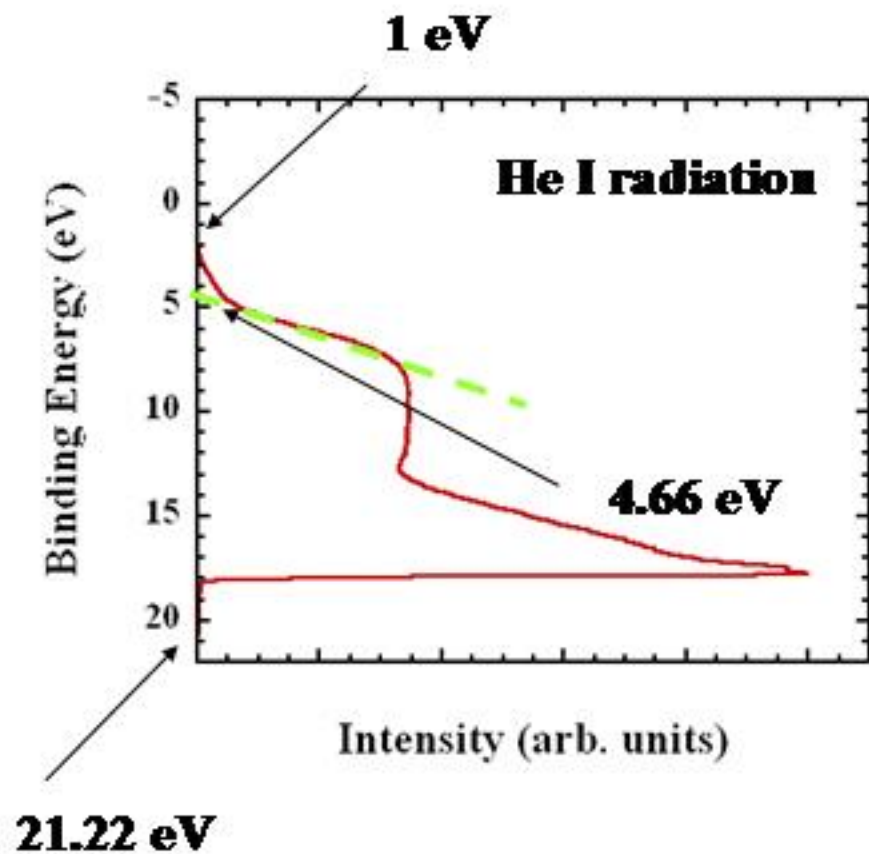


**JEOL JEM-2100F + Gatan 836GIF**  
(JEOL HPより)  
**200KV**

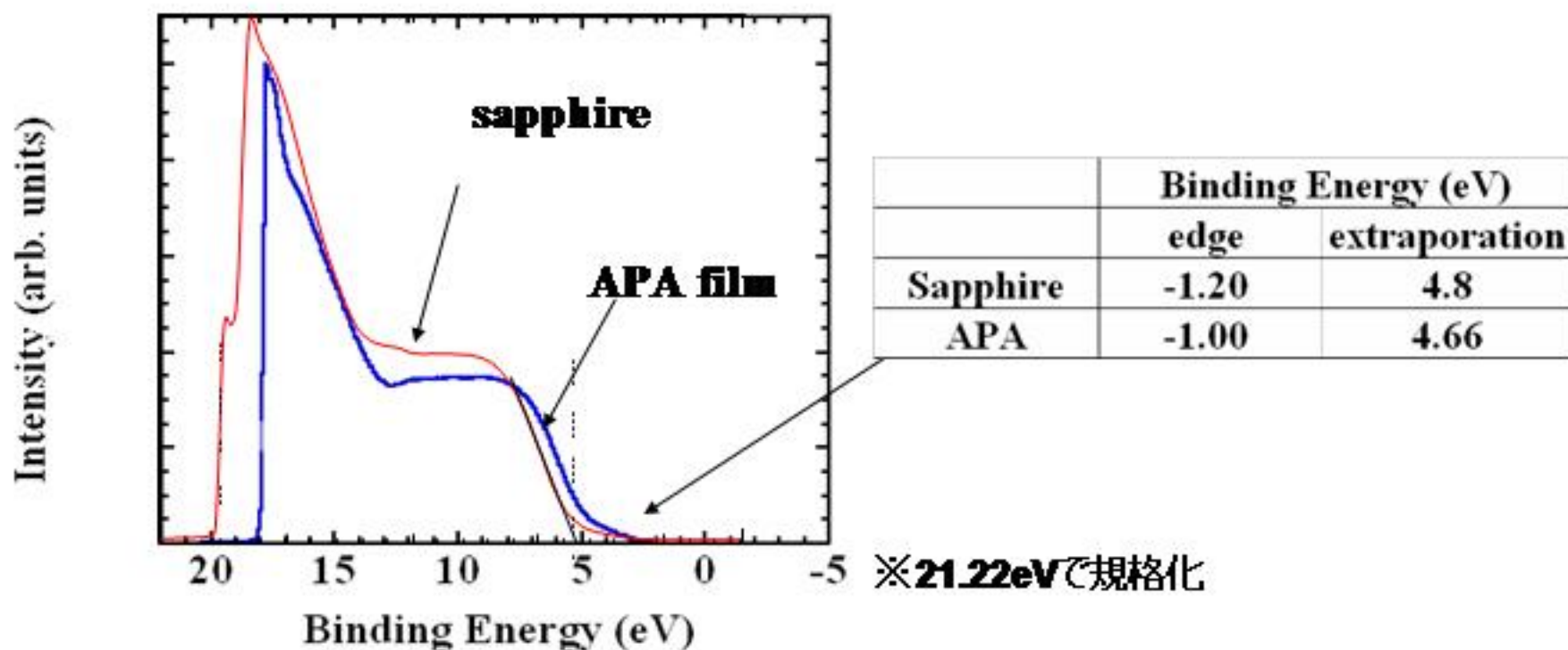
**Kobelco Co. Ltd.**



# 実験結果(UPS of APA film)

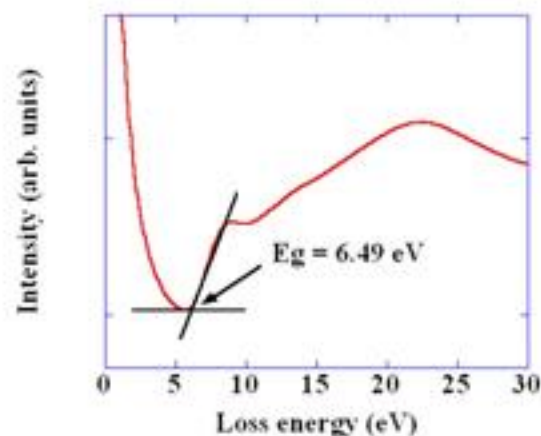
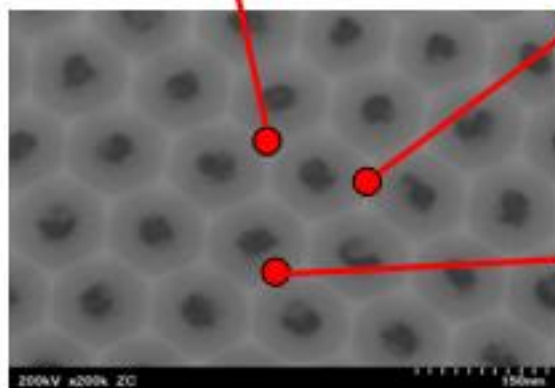
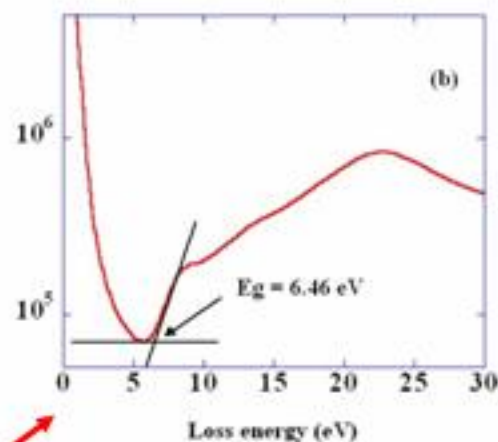
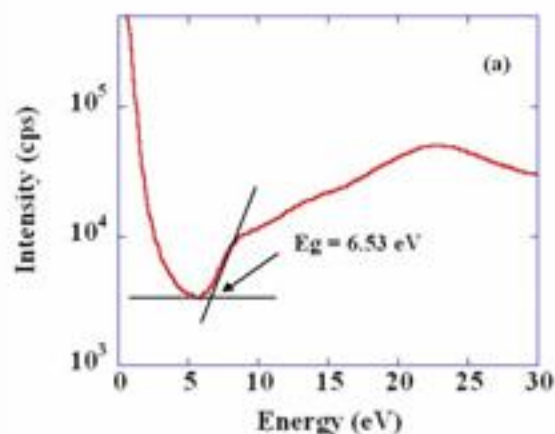


# 実験結果(UPS : APA film とsapphireとの比較)



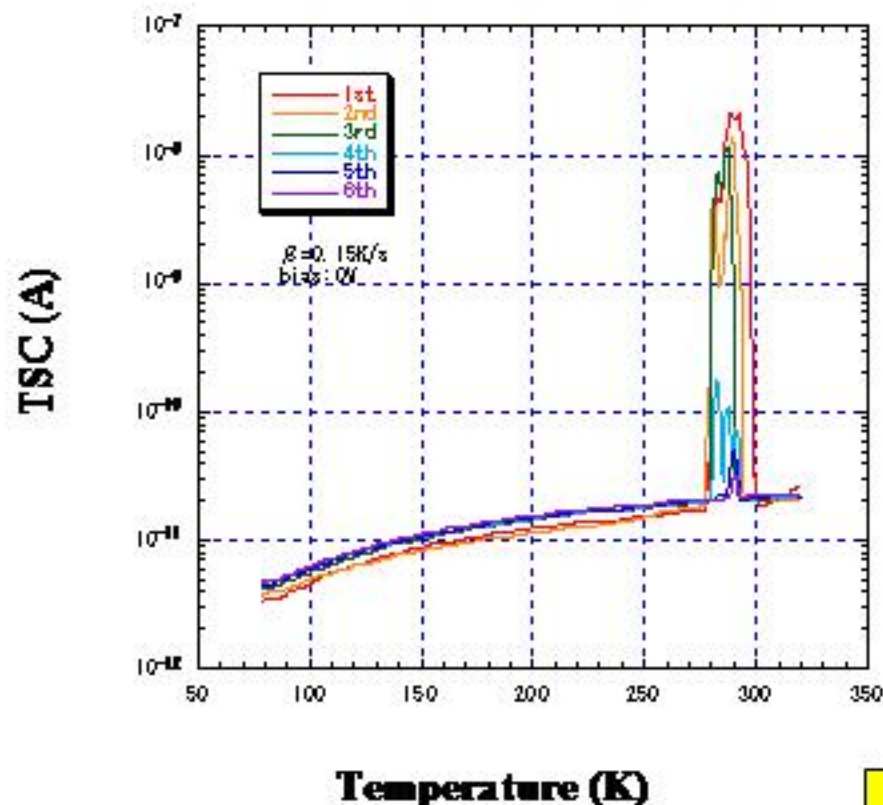
**Valence band top** までの電子状態は**APA film** は **sapphire** と似ている。  
しかし、**APA**は僅かに**Sapphire**よりギャップ端は浅い。

# 実験結果(EELS of APA film)



全てのポイントにおいてバンドギャップは約 **6.5 eV** と見積もられる。  
これはサファイアの **8.0 eV** より低い値を示す。

# Thermally Stimulated Current (TSC) of APA-ReRAM



Activation energy of trap electron

$$E_t = kT_m \ln(T_m^4/\beta)$$

$k$  : Boltzmann constant

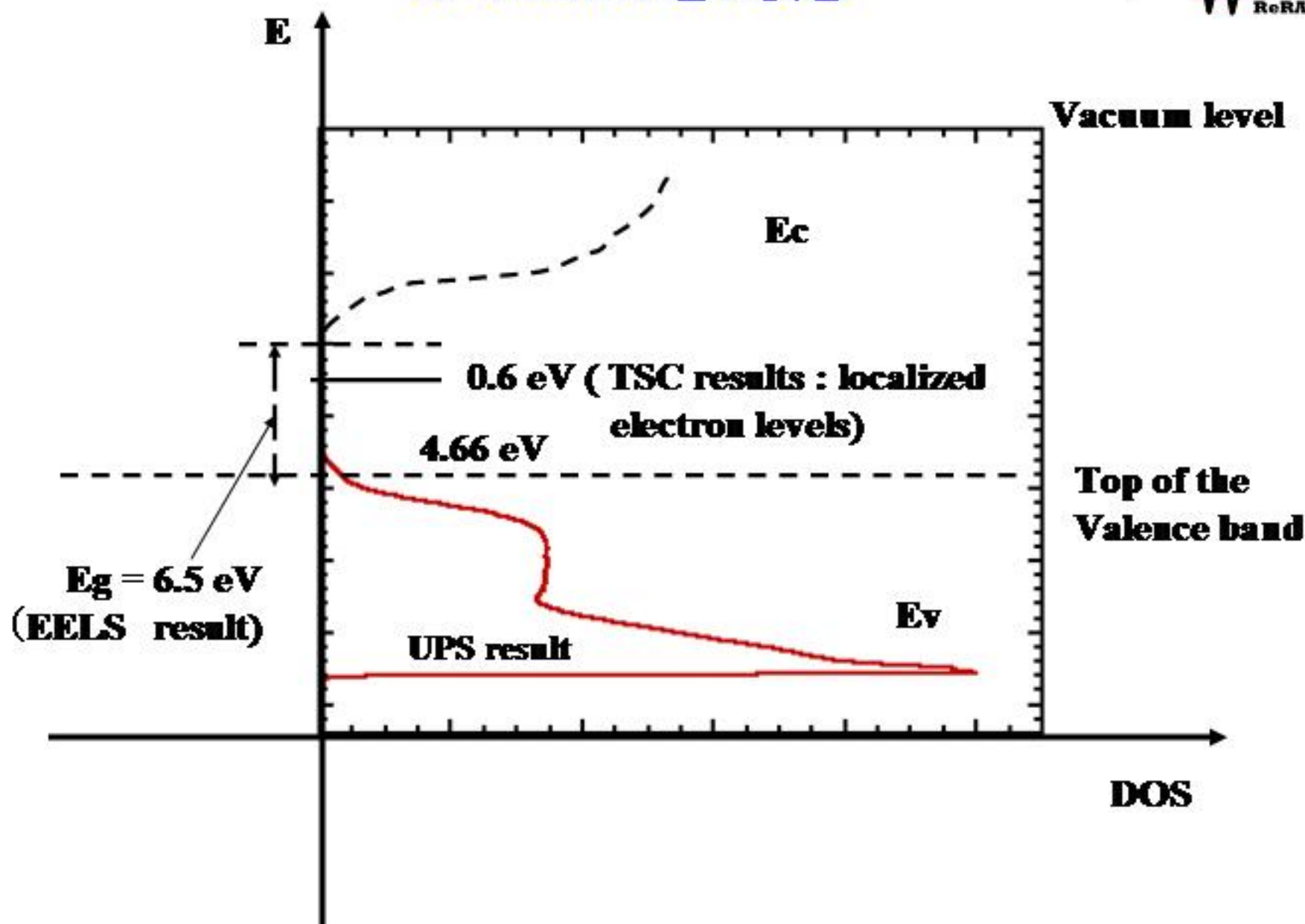
$T_m$  : Peak temperature

$\beta$  : Rate of temperature rise

$E_t = 0.58 \sim 0.62 \text{ eV}$  (low-level from the bottom of the conduction band)

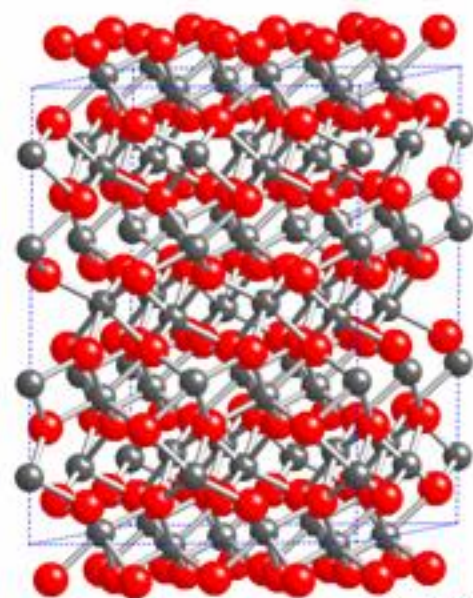
Localized electron state in narrow energy levels

# APA filmの電子状態



# 考察(理論との比較)

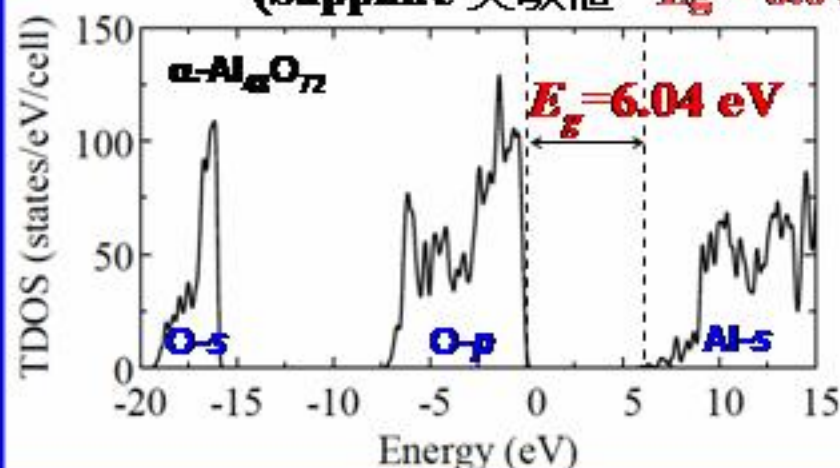
$\alpha$ -crystal (hexagonal super cell 120 atom)



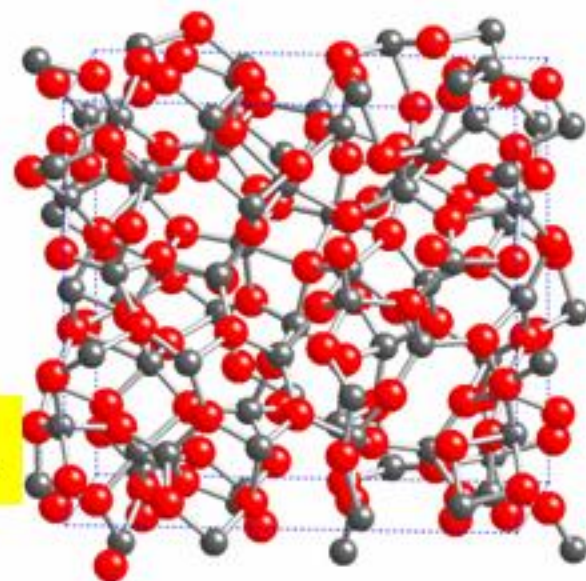
Density  
4.0 g/cm<sup>3</sup>

Actual: 3.89 g/cm<sup>3</sup>

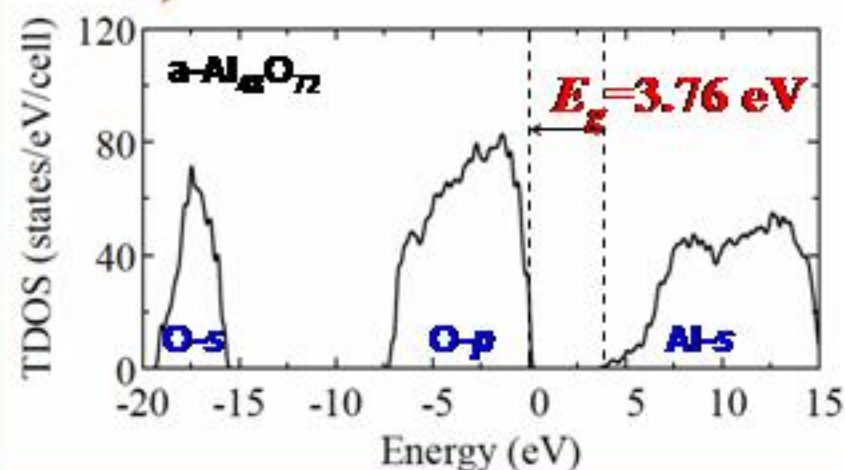
(Sapphire 実験値  $E_g = 8.0$  eV)



amorphous (model-A, 120 atom)



Density  
3.27 g/cm<sup>3</sup>



The melt and  
quench  
Temperature  
control MD

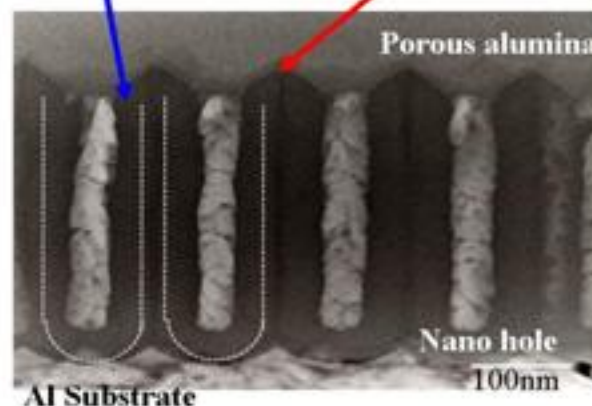
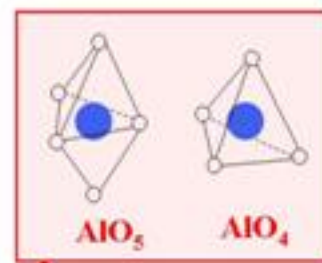
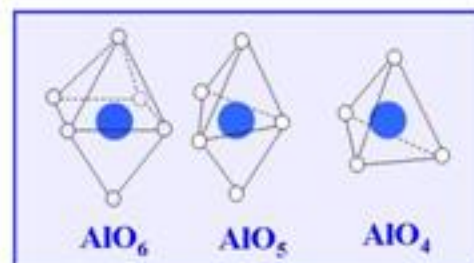


# 考察(理論との比較)



Table 1 Band

Simulation
Experimenta



28 eV  
50 eV

Momida等により計算

これまでの研究により、**配位数には相関が見とれられており、APAにおいてもアルミ及び酸素間の配位数は減少している可能性がある。**



この結果はこれまでのNMRによる結果と一致している

[6] T. Iijima, *et al.*, Chem. Lett. 34 (2005) 9.

## まとめと今後の計画



- **Anodic porous aluminum (APA)膜の電子構造をUPS及びEELS測定から見積もった。**
- **その結果、ValenceのTopまではサファイアとAPAは類似した電子構造を持つことがわかった。**
- **EELSからバンドギャップ( $E_g$ )は約6.5 eVである。**
- **$E_g$ は単結晶(sapphire)より小さい(浅い)。**
- **$E_g$ からAPA内のAl、Oの配位数は単結晶とは異なる。この結果はNMRの結果と同等。**



**Conduction bandのBottom及びギャップ内準位について詳細に調べることにより、APA-ReRAMの動作起源についてより明らかとしていきたい。**



## Acknowledgement

**この実験は文部科学省元素戦略プロジェクトのサポートを受け実施いたしました。またUPS及びEELS測定はコベルコ科研及び日産アーク社において測定されました。**

**ご清聴ありがとうございました。**