

遷移金属酸化物中の酸素空孔の拡散と分布の理論的検討

Diffusion and distribution of oxygen vacancies in transition metal oxides;

First principles study

千葉大理¹, [○](M2)笈川 拓也¹, 長澤 立樹¹, 中山 隆史¹

Chiba Univ.¹, [○]Takuya Oikawa¹, Riki Nagasawa¹, Takashi Nakayama¹

E-mail: afka1723@chiba-u.jp

抵抗変化型メモリ (ReRAM: Resistive Random Access Memory) は低消費電力かつ高速応答であるため、次世代型不揮発性メモリとして期待されている[1-3]。特に TiO₂ 絶縁膜を用いた Vacancy Modulated Conductive Oxide (VMCO) メモリは、集積化・大容量化に優れている[4,5]。これまで我々は、VMCO メモリの動作原理を理解するために、TiO₂ 中での酸素空孔(Vo)の拡散や安定な分布形態を調べてきた[6,7]。その結果、帯電時には TiO₂ 中で Vo は拡散し分散した分布を取ることが明らかになった。Vo のこのような性質は酸化物に共通した性質であるかは興味深い。そこで本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算 (VASP code) を用いて、Ti と同族の Hf を用いた HfO₂ (monoclinic) 酸化物中の Vo の性質について検討し、TiO₂(anatase)中の Vo の性質と比較した。

Fig.1(a),(b)はそれぞれ、HfO₂ 及び TiO₂ 中での Vo の中性及び+2 価帯電時の拡散断熱ポテンシャルの計算結果である。ここでは、様々な独立した拡散経路を考えた。この結果から、いずれの物質中でも、Vo は中性時と比べると+2 価帯電時の方が拡散バリア値は小さいことが分かる。これは Vo の+2 価帯電時にはバンドギャップ中にできる Vo 欠陥準位が電子非占有となり、拡散経路途中での Vo 欠陥準位のエネルギー上昇によるエネルギー損が消滅するためである。一方、これら図から、HfO₂ 中の Vo は+2 価に帯電すると障壁が小さくなりあらゆる方向に拡散しやすいが、TiO₂ 中の Vo は+2 価に帯電しても特定の方向以外は拡散しにくいことが分かる。この違いは、原子間結合に強いイオン性を持つ HfO₂ と共有性を持つ TiO₂ の相違、および両者の構造の相違に関係していると考えられる。講演では、両物質中の Vo の安定な分布形態や異なる結晶構造の場合、SiO₂ 結晶の場合についても議論する予定である。

References

[1] I. G. Baek et al., IEDM Tech. Digest (2004), p. 587. [2] K. Kamiya et al., Appl. Phys. Lett., 100 (2012) 073502. [3] Y. Nishi et al., Curr. Appl. Phys., 11(2011) e101. [4] B. Govoreanu et al., VLSI Symp. Tech. Digest, T132 (2015). [5] U. Celano et al., Microelectronic Engineering 178 (2017) 122. [6] T. Nakanishi et al., Microelectronic Engineering 215(2019) 110997. [7] 笈川拓也 他, 電子デバイス界面テクノロジー研究会(第25回研究会)(2020) 55-60.

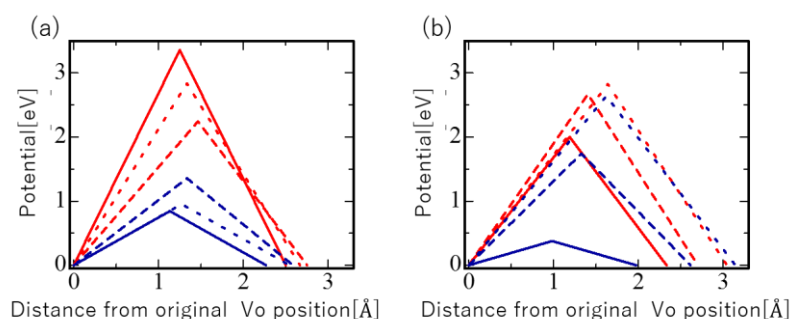


Fig.1 Calculated diffusion potentials for the single-Vo movement in the neutral (red line) and +2-ionized (blue line) states for (a) HfO₂ and (b) TiO₂, as a function of Vo diffusion distance from the original stable Vo position. We considered three independent diffusion paths for each material.