

酸素過剰アモルファス Al_2O_3 の電子状態：第一原理計算

Electronic Structure of Oxygen-Excess Amorphous Al_2O_3 : First-Principles Calculations

阪大産研¹, (株)UACJ² [○] 梶田 浩義¹, 芦澤 公一², 大塚 尚孝², 佐々木 勝寛², 小口 多美夫¹

Osaka Univ.¹, UACJ Co.², [°]Hiroyoshi Momida¹, Koichi Ashizawa², Naotaka Ohtsuka²,

Katsuhiko Sasaki², Tamio Oguchi¹

E-mail: momida@sanken.osaka-u.ac.jp

アモルファスアルミナ ($a\text{-Al}_2\text{O}_3$) は CMOS トランジスタ絶縁膜や抵抗変化型メモリ (ReRAM) の候補材料のひとつである。 $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた ReRAM では、材料中に多量に含まれる酸素欠損がバンドギャップ中に欠陥バンドを形成し、電気的特性に著しい影響を与えることが報告されている。一方で、物理蒸着法により成膜された $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対して、過酸化状態の O-O 結合に由来する欠陥状態がバンドギャップ中に存在することが報告されている[1]。本研究では、酸素過剰状態にある $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ の電子状態を第一原理電子状態計算により明らかにし、過剰酸素がバンドギャップ近傍の電子構造に与える影響を理論的に解明することを目的とする。

$a\text{-Al}_2\text{O}_3$ における Al 配位数平均値は 4~5 の範囲内にあり、結晶 (α 相では 6) とは局所的な原子環境が異なった、空間的に疎なネットワーク構造をもつことが知られている。我々は、構造等の実験値を良く再現するアモルファス Al_2O_3 モデル構造 (120 原子スーパーセル) を使用し、モデル中に存在する空隙に O を追加した複数のモデル構造を作成した。O 追加モデルでは荷電状態 ($q = +2, +1, 0, -1, -2$) を考慮し、全モデル構造に対して第一原理計算によって原子位置を最適化した。

電荷中性状態 ($q = 0$) の $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の過剰 O は、2つの O が近接した O-O 過酸化状態にある。バンドギャップ近傍には、O-O 反結合性状態に由来したバンドが出現し、価電子帯上端には π^* および伝導帯下端には σ^* の特徴を持った過剰酸素由来のバンドが作られる。電荷中性状態では、いずれのモデルもバンドギャップを持つ絶縁体の電子状態を示す。この酸素過剰 $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ に正孔を供給 ($q > 0$) すると、O-O の π^* 状態は空位となり、価電子帯上端には非占有バンドが存在するため、電子構造は p 型的な特徴を示す。一方で、電子を供給 ($q < 0$) すると、反結合性 σ^* 状態を電子が占有し、O-O 間には斥力がはたらくため、O-O 結合は解離することが期待される。このとき、O-O 解離によって、過剰酸素 O-O 由来の σ^* バンドは消失すると考えられる。

これらの過剰酸素に起因した欠陥荷電状態による電子構造変化は、およそ 10 種類のモデル構造に対する第一原理計算から確認された。計算された局所原子構造安定性と電子構造変化は、追加 O 近傍のホスト原子環境に依存した 2つのタイプに分類されることが明らかとなった。すなわち、ホール供給 ($q = +2$) 状態が安定化され、 p 型的バンド構造を示すもの、および電子供給状態 ($q = -2$) が安定化され、O-O 解離によって絶縁性を維持するものである。特に、前者の特徴を有する過剰 O は、 $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ の電気的特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。

[1] C. Århammar *et al.*, PNAS **108**, 6355 (2011).