

# 第一原理計算によるルチル型 TiO<sub>2</sub> 中の酸素空孔挙動 及び剪断面構造の外部電場依存性解析

First principles calculations of oxygen vacancy behavior and shear plane structures  
under electric field in rutile TiO<sub>2</sub>

阪大院基礎工 〇(M2)小泉優紀, DIAO ZHUO, 藤平哲也, 酒井朗

Osaka Univ., °Yuki Koizumi, Zhuo Diao, Tetsuya Tohei, Akira Sakai

E-mail: tohei@ee.es.osaka-u.ac.jp

**背景:** ルチル型 TiO<sub>2</sub> は、抵抗変化型メモリやメモリスタへの応用が注目される材料の一つである。特に還元されたルチル型 TiO<sub>2</sub> 素子では、電圧印加によって材料中の酸素空孔の分布を変化させることで抵抗を制御する[1]。また、酸素空孔が高濃度に凝集した面欠陥（剪断面）の形成が、その抵抗変化特性に影響を与えることが知られている[2]。しかし、これらの現象において、その素過程となる外部電場下での酸素空孔のドリフト・拡散や凝集の挙動の詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、Berry phase 法[3]に基づく外部電場下における第一原理計算手法を用いて、ルチル型 TiO<sub>2</sub> 内部及び剪断面構造とその近傍における酸素空孔挙動の外部電場依存性について理論的に解析した。

**計算方法:** 計算モデルとしてルチル型 TiO<sub>2</sub> の 3×3×4 スーパーセル (Fig. 1) を構築し、バルク結晶中の酸素空孔の形成と移動過程を計算した。また、ルチル型構造を剪断面に平行な方向に分割し、剪断面ベクトル  $1/2[0\bar{1}1]$  によって片方の構造を平行移動させ、(121)及び(132)剪断面構造のモデルを構築した。零電場における全エネルギー及び構造最適化計算には平面波基底 PAW 法の VASP code を使用し、酸素空孔の移動経路は Nudged Elastic Band (NEB) 法により計算した。上記で求めた構造に対して、Berry phase 法に基づいて外部電場の効果を導入し、外部電場下における全エネルギーは CP2K code を用いた一点計算によって求めた。

**計算結果:** Fig. 2(a)(b)にルチル型 TiO<sub>2</sub> の[100]方向と[001]方向に沿った+2 価の酸素空孔の移動経路 (Path A, Path B) と電界の印加方向を示す。Fig. 2(c)に Path A に順方向電界 ([100]方向) を印加した時の拡散エネルギープロファイルを示す。電界の印加により、移動エネルギー障壁の値が変化している。Fig. 2(d)に Path A, Path B それぞれに順方向及び逆方向の電界を印加した時の拡散エネルギーの変化を示す。全体的に[100]方向の拡散エネルギーは [001]方向と比べて小さいことがわかる。この結果は[100]方向に酸素空孔が凝集しやすいという実験結果[2]と一致する。また、順方向に 10 MV/cm の電界を印加すると、Path A, Path B それぞれで拡散エネルギーが 14.9%、14.5%減少し、逆方向ではそれぞれ 14.7%、11.6%増加した。このような電界依存性の傾向は、剪断面内における電界下の拡散エネルギーの計算結果でも見られ、剪断面の伸長・消滅過程に寄与する可能性がある。講演では、実験による剪断面の伸長・消滅過程の観察結果とも比較し、そのメカニズムについて議論する。

<謝辞:本研究の一部は JSPS 科研費 JP23H01687、JP24K00926 の助成を受けた>

[1] R. Miyake *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. **4**, 2326(2022). [2] S. Takeuchi *et al.*, Sci. Rep. **9**, 2601 (2019).

[3] Al. M. El-Sayed *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 064102(2018).

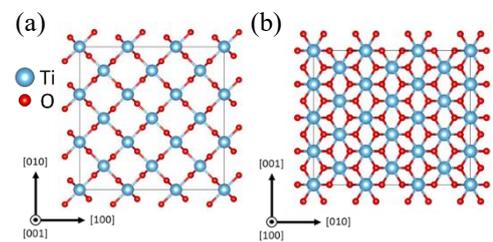


Fig. 1. 3×3×4 supercell model (216 atoms) of rutile TiO<sub>2</sub> (a) 001 plane, (b) 100 plane

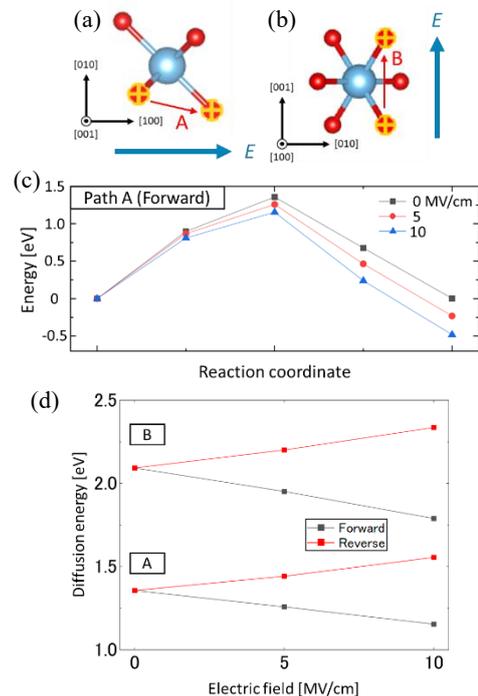


Fig. 2. (a, b) Migration paths of oxygen vacancy and directions of external electric field (c) Migration energy profiles for the oxygen vacancy under forward electric field (d) Values of migration energy under electric field.