

異種酸化物界面のダイポール形成に非晶質短距離秩序構造の違いが与える影響

Impact of Short-Range-Order in Amorphous Structure on the Dipole Layer Formation at Oxide Hetero-interfaces

早大理工¹ °金丸翔大¹, 高橋憶人¹, Marc Perea¹, 富田基裕¹, 渡邊孝信¹
Waseda Univ.¹ °S. Kanemaru¹, O. Takahashi¹, M. Perea¹, M. Tomita¹ and T. Watanabe¹

E-mail: kanemaru_syota@watanabe.nano.waseda.ac.jp

【研究背景】

High-k ゲートスタックでは high-k/SiO₂ 界面で電氣的ダイポール層が形成され、フラットバンド (V_{FB}) シフトの原因となることが知られている。このダイポール層形成は、異種酸化物界面において酸素原子密度差が緩和される方向に酸素イオンが移動するというモデル^[1]で概ね説明可能であり、当グループが実施している単純な分子動力学(MD)計算でもこの描像が再現されている^[2]。ただし MgO/SiO₂ 界面のような例外^[3,4]もあり、ダイポール形成機構の全容は明らかになっていない。

MD 計算によると Al₂O₃/SiO₂ 界面と Al₂O₃/TiO₂ 界面では、酸素原子密度はいずれのケースでも Al₂O₃ が大きくなるにも関わらず、両界面で異なるダイポールが形成されることが判明している。価数でイオン半径のみが異なる Si と Ti でなぜこのような明らかな違いが生じるのか。今回、この原因を MD 計算で詳しく調査し、非晶質の短距離秩序構造の変化がダイポールの向きに影響を与えていることを突き止めた。

【シミュレーション方法】

Fig.1 に MD 計算で用いた Al₂O₃/SiO₂ モデルを示す。サイズは約 7nm×7nm×10nm で、3次元周期的境界条件を課している。Si のイオン半径を人為的に γ 倍にした 4 価の仮想カチオンを "M" とし、Si と同じ $\gamma=1.0$ から Ti と同じ $\gamma=1.22$ 、さらに $\gamma=1.30$ までイオン半径が少しずつことなるサンプルを準備した。4000K の定温定積 MD で a(amorphous)-Al₂O₃ と a-MO₂ 構造を作製し、これらを z 軸方向に積層させ、1000K の定温定圧 MD で熱処理後、室温まで緩やかに冷却した。原子間相互作用モデルには Born-Mayer-Huggins 形式の CIM ポテンシャル^[5]を採用した。

【シミュレーション結果】

MD 計算によって作製した各酸化物の酸素原子密度を Fig.2 に示す。各種 MO₂/Al₂O₃ 構造の z 軸方向に沿った電荷密度分布を Fig.3 に示す。Fig.3 (a) $\gamma=1.0$ の SiO₂/Al₂O₃ 界面では、酸素原子密度が高い Al₂O₃ 側に正の電荷が、低い SiO₂ 側に負の電荷が生じ、ダイポールが形成されることが確認された。一方、Fig.3 (b)から(d)に示すように、SiO₂ のカチオン半径を大きくしていくと、酸素密度差が逆転していても関わらずダイポールの向きが反転する結果が得られた。動径分布関数(RDF)による解析結果を Fig.4 に示す。Fig.4 (a) は a-SiO₂ の RDF、Fig.4 (b)はカチオン半径が Ti と同じ($\gamma=1.22$)MO₂ の RDF を示す。両者でカチオン同士(M-M)のピーク位置と数が異なっており、近距離秩序が著しく変化していることが分かる。Fig.4 (c)に示した a-TiO₂ の RDF と Fig.4 (b)はほぼ一致し、カチオンの質量の違いは影響していないと考え

られる。Fig.4 (d)にルチル型結晶の TiO₂ の RDF を示す。Fig.4 (b)の M-M の第 2 ピークがルチル型 TiO₂ 構造のピーク位置と一致しており、構造が a-SiO₂ の Continuum Random Network からより稠密なルチル型に変化するとダイポールの向きが変わることを示している。この結果は、ダイポールの方向が酸素密度の違いだけでなく、非晶質酸化物の近距離秩序構造にも依存することを示唆している。

【謝辞】

本研究は科研費・基盤研究(B)(15H03979)ならびに JST-CREST (JPMJCR15Q7) の助成を受けて実施した。

【参考文献】 [1] K. Kita et al., APL 94,132902(2009). [2]R. Kunugi et al., APEX 10, 031501 (2017). [3] Chen-Yi Su, The Solid Films, 520(2012) [4] S. Y. Lee, ECS Trans, 58(2010) [5] F. Yonezawa, "Molecular Dynamics Simulations, Springer-Verlag," p88 (1990)

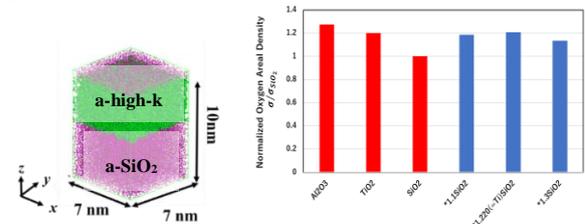


Fig.1 Al₂O₃/SiO₂ model

Fig.2 Oxygen density of employed oxides

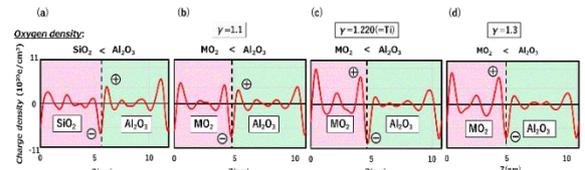


Fig.3 Charge density profile across oxide hetero-interfaces

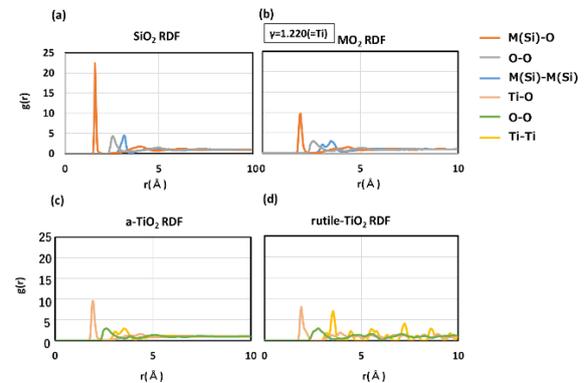


Fig.4 Radial distribution function (RDF). (a) Amorphous SiO₂ (b) Amorphous MO₂ with $\gamma=1.220$ (=Ti). (c) Amorphous TiO₂ (d) Crystalline TiO₂ with rutile structure.