

分子動力学計算による異種酸化物界面のダイポール形成機構に関する考察

Mechanism of Dipole Layer Formation at high-k/high-k interface by Molecular Dynamics Simulation

早大理工¹ °金丸翔大¹, 中川宣拓¹, 高橋憶人¹, 渡邊孝信¹Waseda Univ.¹ °S. Kanemaru¹, N. Nakagawa¹, O. Takahashi¹, and T. Watanabe¹

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

【研究背景】

high-k 絶縁膜と SiO₂ 層の界面には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。ダイポール層形成メカニズムには諸説あるが、異種酸化物界面において酸素原子密度の差が緩和される方向に酸素原子が移動してダイポールが形成されるという、酸素原子密度差緩和モデル^[1]は様々な high-k 材料に適用できるとして注目されている。実際、Al₂O₃/SiO₂ 界面の分子動力学(MD)計算で O⁻イオン同士の反発相互作用によって密度差を緩和する方向に O⁻イオンが移動する様子が再現されている^[2]。本研究では、この酸素密度差緩和モデルの適用可能範囲を明らかにするため、様々な high-k/high-k 界面の MD シミュレーションを実施した。

【シミュレーション方法】

Fig.1 に MD 計算で用いたモデルを示す。1000K の定温定圧下で熱処理をした後、室温まで緩やかに冷却することでアモルファス a-high-k(1)と a-high-k(2)を z 軸方向に積層させたモデルを作成した。サイズは 7nm×7nm×10nm で、3次元周期的境界条件を課している。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^[4]を採用した。

【シミュレーション結果】

MD 計算で再現した各 high-k 酸化物のアモルファス状態における酸素原子密度を Fig.2 に示す。Fig.3 に high-k/high-k 積層構造の界面付近の電荷密度分布を示す。TiO₂/SrO 界面 (Fig.3 a) および TiO₂/MgO 界面 (Fig.3 b) では、酸素原子密度の高い酸化物側に正電荷、低密度側に負の電荷が生じており、酸素原子密度差緩和モデルに準じたダイポール層が形成された。一方、TiO₂/Al₂O₃ 界面 (Fig.3 c) では酸素原子密度が低い TiO₂ 側に正電荷、高密度の Al₂O₃ 側に負電荷が生じており酸素原子密度差緩和モデルの予測とは逆向きのダイポールが形成された。ダイポール形成に寄与しているイオンを明らかにするため、各イオン種による電荷移動モーメント(CMM)^[5]を計算した (Fig.4)。TiO₂ と他の high-k 界面では、いずれも、TiO₂ 側の O⁻イオンの移動による寄与が大きく、これがダイポール形成の主要因であると判明した。TiO₂/SrO 界面および TiO₂/MgO 界面に形成されたダイポールは、酸素原子密度差緩和モデルに準じたものであると言える。酸素原子密度差緩和モデルで期待される向きと逆向きのダイポールが形成された TiO₂/Al₂O₃ 界面でも、TiO₂ 側の O⁻イオンの移動に

よる寄与が大きいことも判明した。TiO₂ と Al₂O₃ の酸素密度差は小さいが界面で大きなダイポールが形成されていることから、酸素密度以外の要因、例えば金属イオンの価数の違い等も、O⁻イオンの移動方向を決める要因となっている可能性がある。

【謝辞】

本研究は科研費・基盤研究(B)(15H03979)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) [4] F. Yonezawa, Molecular Dynamics Simulations, Springer-Verlag (1990),p88 [5] K. Shimura et al., JJAP 55, 04EB03 (2016).

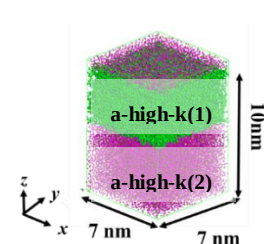


Fig.1 high-k/high-k モデル

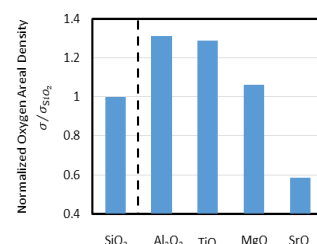


Fig.2 各 high-k 材料の酸素密度

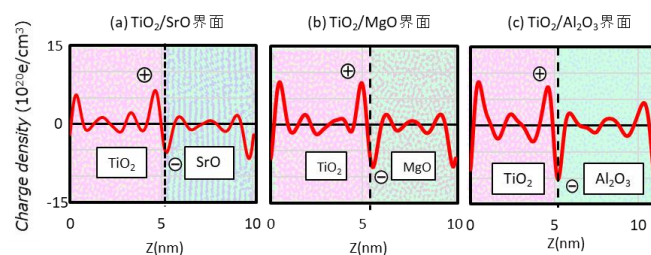


Fig.3 電荷密度分布

(a) TiO₂/SrO 界面 (b) TiO₂/MgO 界面 (c) TiO₂/Al₂O₃ 界面

Oxide	Species	CMM [10 ⁻¹³ (C/cm)・cm]
TiO ₂	Ti	10.2
	O _{Ti}	-12.3
SrO	Sr	-9.62
	O _{Sr}	8.92
TiO ₂	Ti	8.31
	O _{Ti}	-10.7
MgO	Mg	-9.35
	O _{Mg}	10.2
TiO ₂	Ti	10.7
	O _{Ti}	-13.2
Al ₂ O ₃	Al	-8.48
	O _{Al}	10.0

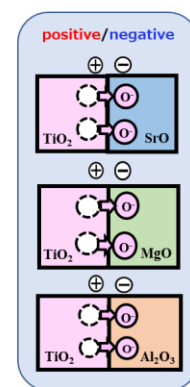


Fig.4 CMM の値とダイポール形成時のイオンの動きの模式図