

帯電時の斜方晶・単斜晶 HfO_2 の安定性：第一原理計算による検討Stability of orthorhombic and monoclinic HfO_2 in charged states: first-principles study千葉大理¹, 名大未来研²°(M1)白石悠人¹, 長澤立樹¹, 洗平昌晃², 白石賢二², 中山隆史¹Chiba Univ.¹, Nagoya Univ.²°Y. Shiraishi¹, R. Nagasawa¹, M. Araidai², K. Shiraishi², T. Nakayama¹

E-mail: aeta1804@chiba-u.jp

HfO_2 は様々な結晶構造を持ち、特に斜方晶 HfO_2 は強誘電性を示し、次世代の不揮発性メモリー材料等として期待されている。Si 等を doping すると強誘電相の安定性が増すことが指摘されているがその起源は未だ明らかでない[1]。一方、第一原理計算によると単斜晶が最安定であり、斜方晶は準安定であることが知られている[2]。どのような仕組みで斜方晶が安定になるかは興味深い。そこで本研究では、帯電に注目し、斜方晶と単斜晶の安定性の帯電依存性を第一原理計算により検討した。

Fig.1(a), 1(b)に示すような斜方晶・単斜晶(HfO_2)₃₂の unit cell を用意し、欠陥のないバルク系、セル内に O 空孔を 1 つ含む系 (V_O が 3.1%)、O 空孔+近接 Hf サイトに Si を dope した系 (Si が 3.1%) の 3 つの系を考えた。それぞれの系を正負に帯電させて両結晶相の安定性を比較した。計算には密度汎関数理論の基づく第一原理計算(VASP コード、GGA)を用いた。

Fig.2 に、斜方晶と単斜晶のエネルギー差を帯電数の関数として示す。特に右端の +0.0625 はセルが+2 価に帯電した場合 (つまり V_O が+2) に対応する。欠陥のないバルク系では、中性時には斜方晶は 0.089eV/ HfO_2 不安定である。しかし正に帯電すると、両者のエネルギー差は減少する。これは、正の帯電時には O の負の価数が減り、イオン結合の有効な単斜晶が有利でなくなるためと思われる。しかし、欠陥のないバルク系自身を帯電させることは難しい。そこで、 V_O 、 V_O +Si 等の欠陥がある系を考えた。中性の場合のエネルギー差が若干小さいことは、これら欠陥は斜方晶の中ほど作られやすいことを示す。さらにこれら欠陥は+2 価に帯電しやすく、その場合、両結晶相のエネルギー差は V_O^{2+} 近傍で 0.069eV/ HfO_2 、 V_O^{2+} +Si 近傍で 0.055eV/ HfO_2 と減少し、斜方晶の不安定性は小さくなるのが分かる。これら結果は、O 空孔が+2 に帯電しているとその周辺で斜方晶がより形成されやすいことを示唆している。講演では、これら詳細を、帯電が安定性を変化させる仕組みと共に議論したい。

[1] T. S. Bösccke et al, Appl. Phys. Lett. 99, 102903 (2011),
[2] E. Chagarov et al, AiMES 2018, Cancun MX, D01-694.

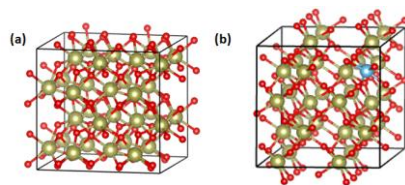


Fig.1 Schematic pictures of (a) orthorhombic and (b) monoclinic HfO_2 unit cells adopted in this work.

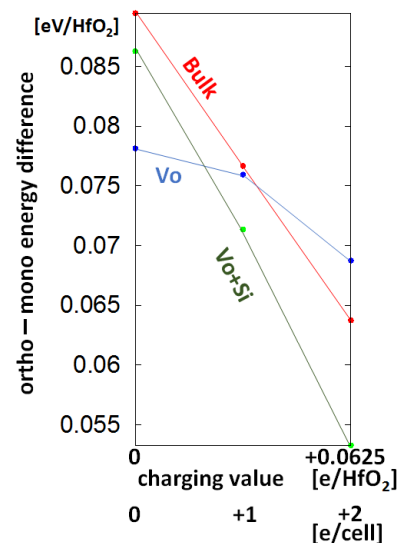


Fig.2 Energy difference between orthorhombic and monoclinic HfO_2 , as a function of charge. The cases of bulk, V_O vacancy, and V_O +Si complex are shown.