

帯電が誘起する強誘電直方晶 HfO_2 薄膜の安定性：第一原理計算による検討Charging-induced stability of ferroelectric orthorhombic HfO_2 film: first-principles study千葉大理¹, 名大未来研²°(M1)新井千慧¹, 白石悠人¹, 洗平昌晃², 白石賢二², 中山隆史¹Chiba Univ.¹, Nagoya Univ.²°K. Arai¹, Y. Shiraishi¹, M. Araidai², K. Shiraishi², T. Nakayama¹

E-mail:afpa6711@chiba-u.jp

HfO_2 は様々な結晶構造を持つ。その中でも直方晶 HfO_2 (Pca2₁: 以下 Ortho1 相)は強誘電性を示すため、次世代の不揮発性メモリーへの応用が期待されている。しかし、常温における HfO_2 の安定結晶相は、バルクでは単斜晶(P2₁/c: Mono 相)[1]、超薄膜では別の直方晶(Pnm2₁: Ortho2 相)[2]であり、実験においてどのようなメカニズムで Ortho1 相が実現されているかは未だ明らかでない。我々はこれまでに第一原理計算を用いて、バルク結晶において、 HfO_2 中の酸素空孔 V_O が正に帯電すると、Mono 相に代わり Ortho1 相が安定になる可能性を示した[3]。そこで、本研究では薄膜 HfO_2 層を対象として、第一原理計算により、 V_O の帯電が Ortho1, Ortho2, および Mono 相の安定性をいかに変化させるかを検討した。

Fig.1(a), (b), (c)に本研究で採用した Ortho1, Ortho2, Mono 薄膜を示す。いずれも 2x4x8 (膜厚が 8 分子層) からなる $(\text{HfO}_2)_{64}$ の unit cell である。これらの中の様々な場所に V_O を 1.6 および 3.2% 作り、各系を正負に帯電させた場合の全エネルギーを比較した。計算には密度汎関数理論の基づく標準的な第一原理計算(VASP コード、GGA 等)を用いた。

Fig.2 に、3.2%の V_O が分散分布している場合の 3 種類の薄膜層のエネルギーを、各系の帯電数の関数として示した。 V_O が不在中性時には先行研究[2]と同様に Ortho2 相が最安定となるが、 V_O が入ると Mono 相が安定となる。これら系が正に帯電 (V_O あたり約+2 弱) すると、他の相に比べて Ortho1 相が安定になることが分かる。この結果から、バルクだけでなく薄膜の場合でも、 HfO_2 が V_O をある程度(数%)含み正に帯電すると Ortho1 相が発生する可能性が高いことが分かる。

講演では、これら薄膜の場合の詳細をバルクの場合と比較して議論すると共に、その V_O 分布依存性や Si 等の doping の効果についても議論する予定である。

[1] T. S. Böске et al, Appl. Phys. Lett. 99, 102903 (2011), [2] R. Batra et al, Appl. Phys. Lett. 108, 172902

(2016), [3] 白石悠人 他, 電子デバイス界面テクノロジー研究会(第 25 回研究会) (2020) pp.9-14.

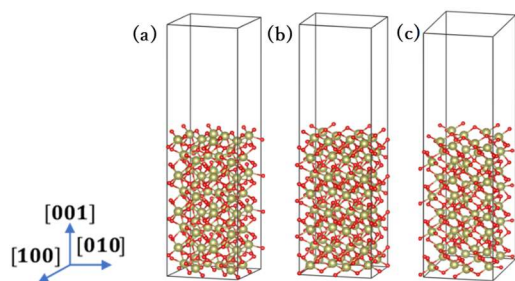


Fig.1 Schematic unit cells of (a) Ortho1 (Pca2₁), (b) Ortho2 (Pnm2₁) and (c) Mono (P2₁/c) HfO_2 films adopted in this work.

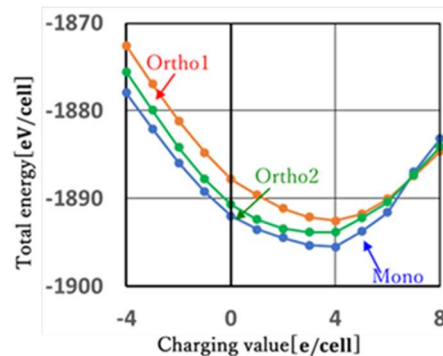


Fig.2 Total energies of Ortho1, Ortho2, and Mono films with 3.2% V_O as a function of charging value.