

アモルファス HfO_2 の強誘電体特性の古典分子動力学シミュレーション Classical Molecular Dynamics Simulation of Ferroelectric Properties of a- HfO_2

早大理工, [○]大場 淳平, 平井 健太郎, 内藤 真慈, 西村 祐亮, 渡邊 孝信

[○]J. Ohba, K. Hirai, M. Naito, Y. Nishimura, T. Watanabe (Waseda Univ.)

E-mail: junpeita@akane.waseda.jp

【はじめに】 HfO_2 薄膜は数 nm の膜厚でも強誘電性を示すことが報告されており^[1,2]、次世代の不揮発性メモリ材料として注目されている。強誘電性を示す HfO_2 構造は $\text{Pca}2_1$ 相とされている^[3]が、不純物ドーピングや高速熱処理によって残留分極が変化するメカニズムなど、まだまだ不明な点が多い。これまで、96 原子の HfO_2 結晶モデルを用いた第一原理分子動力学計算(Molecular Dynamics; MD)で強誘電性を再現した例^[4]や、機械学習 MD の一種である DeepMD^[5]による HfO_2 の構造転移シミュレーションが報告されているが^[6]、現実の薄膜に近い数 nm 以上のサイズで HfO_2 の強誘電性の MD シミュレーションが実施された例は、我々が知る限り報告されていない。

本研究では、イオン結合を表現する最も単純な原子間相互作用モデルである Born-Mayer-Huggins (BMH)型ポテンシャル^[7-10]を用いて、外部電界をかけた状態で HfO_2 の MD 計算を行った。その結果、アモルファス構造(a- HfO_2)ではあるが、顕著なヒステリシスが再現できることがわかった。

【計算方法】 Fig.1 に MD 計算に用いたモデルを示す。Fig.1a, 1b, 1c はそれぞれ、a- SiO_2 構造、a- HfO_2 構造、 $\text{Pca}2_1$ 相 HfO_2 構造である。いずれも 3 次元周期境界条件を適用している。 $\text{Pca}2_1$ 相の c 軸は z 方向とした。これらの構造の z 軸方向に電界を印加し、モデル全体の z 軸方向の双極子モーメントを計算した。0.3 ps ごとに外部電界を +0.05 MV/cm ずつ増加させ、+20 MV/cm に達したのち、同じペースで -20 MV/cm まで電界をスイープさせた。そのあと、再び +20 MV/cm まで同じペースで外部電界を増加させた。Trinastic らが開発した Hf, Si, O 系用 Morse-BKS ポテンシャル^[10]をベースに、当グループの平井らが BMH ポテンシャルでフィッティングし直したパラメータセット^[11]を用いた。

【計算結果】 Fig.2 に電界-分極特性を示す。ここでは初期構造に残留していた分極成分は差し引かずそのまま示している。a- HfO_2 において $\text{Pr}^+ - \text{Pr}^- \approx 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度のヒステリシスが確認された。なお、各イオンの初期位置からの変位を用いて分極を計算しているため、このヒステリシスは周期境界を跨いだイオンの移動による artifact ではないことを強調しておく。一方、a- SiO_2 と $\text{Pca}2_1$ - HfO_2 において、今回印加した電界の範囲ではヒステリシスは生じなかった。その原因として真っ先に疑われるのは、原子間ポテ

ンシャルの再現能力であるが、同じアモルファス構造であるのに SiO_2 ではヒステリシスが生じず HfO_2 で生じたことは興味深い。詳しい解析は進行中であるが、主に HfO_2 中の O イオンの塑性変位によってヒステリシスが生じたようである。このシミュレーションが現実の系をいくばくか反映しているなら、結晶粒界のように構造秩序が乱れた個所が、電界印加によるイオンの塑性変位を促している可能性が考えられる。

【謝辞】 本研究は科研費・基盤研究(B)(23K22800)の助成を受けて実施した。

【参考文献】 [1] 島海明, 応用物理 88, 586 (2019). [2] X. Tian et al., APL 112, 102902 (2018). [3] T. Shimizu et al., APL 107, 032910 (2015). [4] P. Fan, et al., J. Chem. Phys. 35, 21743 (2019). [5] L. Zhang et al., PRL 120, 143001 (2018). [6] J. Wu et al., PRB 103, 024108 (2021). [7] F. G. Fumi et al., J. Phys. Chem. Solids. 25, 31(1964). [8] M. P. Tosi et al., J. Phys. Chem. Solids. 25, 45 (1964). [9] M. Matsui, Phys. Chem. Miner. 23, 345 (1996). [10] J. P. Trinastic, et al., J. Chem. Phys. 139, 154704 (2013). [11] 平井他, 第 85 回秋季応物(2024).

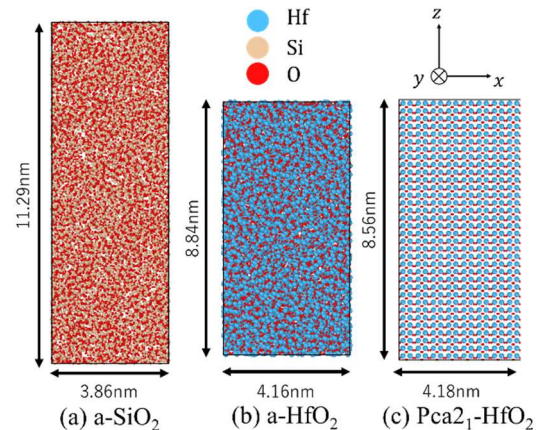


Fig. 1 Model structures for Molecular Dynamics simulations.

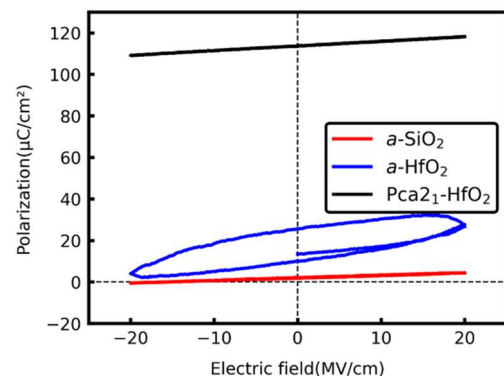


Fig. 2 Polarization vs. electric field plots.