

不純物系の第一原理的研究

First-principles study on impurity systems

原嶋 庸介

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学領域

1. 研究目的

本課題では、物性の制御に欠かせない不純物添加の効果を予測するための解析を行う。本年度は特に HfO_2 および ZrO_2 の構造安定性に対する不純物添加の効果について研究を実施したのでそれを報告する。

HfO_2 および ZrO_2 は高誘電率酸化絶縁膜の候補物質であり、MOSFET などの半導体デバイスへの応用が期待されている。 HfO_2 と ZrO_2 は結晶多形を示すことが知られている。単斜晶は室温で安定であり、正方晶よりも誘電率が低い。その結晶構造を図 1 に示す。高誘電率な正方晶相を安定化できれば、デバイスの性能向上が期待される。このような特定の相を安定化させる戦略の一つとして不純物添加がある。不純物添加による HfO_2 や ZrO_2 の正方晶相の安定化はこれまでも試みられているが、不純物配置の自由度が考慮された理論的解析は行われていなかった。

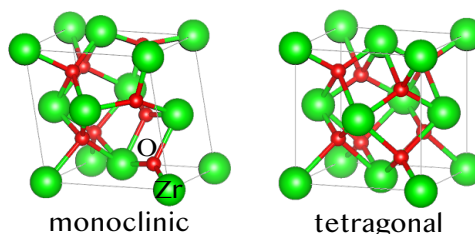


図 1. HfO_2 の斜方晶(monoclinic)と正方晶(tetragonal)構造。

本研究の目的は、第一原理計算を用いて HfO_2 や ZrO_2 の正方晶相を安定化させる不純物元素を探索することである。

2. 研究成果の内容

本研究では、II, III, IV, V, VI, VII 族元素を使った置換による安定化効果を系統的に調べた。計算には第一原理計算プログラム VASP を用いた。単位セルを $2 \times 2 \times 2$ 倍にしたスーパーセル中で原子を置換した。複数の原子を置換する場合はとりうる全ての不純物配置について全エネルギー

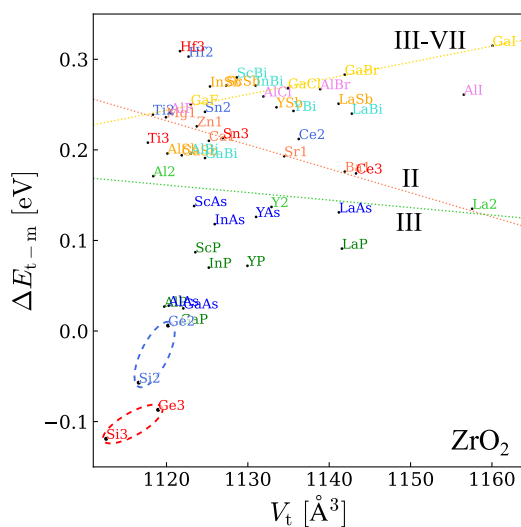


図 2. ZrO_2 に対する置換元素の安定化効果。

ギーを計算し、最も安定なものを選択した。各置換元素、各濃度について、斜方晶と正方晶の両方の計算を行い、それらのエネルギーの差分を計算した。そのためにおよそ 12,000 パターンの第一原理計算を実施した。

結果を図 2 と図 3 にまとめた。この中で特に Si と Ge が正方晶を安定化すること、置換濃度に対して安定性が非線形に変化することを示した。また、不純物配置に注目すると、最も安定な不純物配置は空間的に一様に並んだものではなく、配置

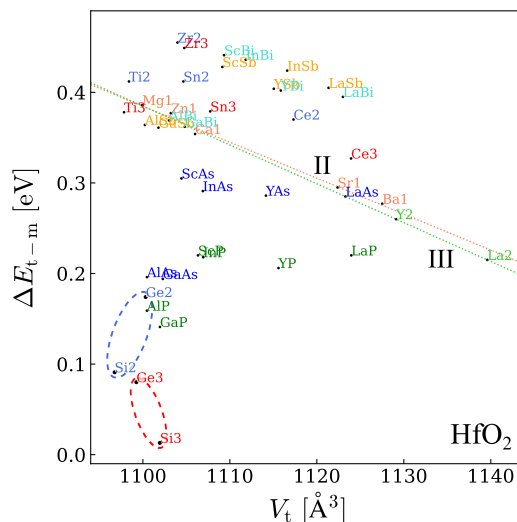


図 3. HfO₂ に対する元素置換の安定化効果。

によってとりうるエネルギーの幅は 0.1eV/cell のオーダーという比較的大きな値を示した。これは、相安定性を議論する上で不純物配置を考慮することの重要性を示唆している。

3. 学際共同利用プログラムが果たした役割と意義

本課題では不純物の効果を主題として取り扱っているが、不純物の導入は系の周期性を破るので、一般的に計算量が大きくなる傾向がある。さらに上記の HfO₂ および ZrO₂ 中の置換元素による安定化効果についての研究では、膨大な数の配置を網羅的に計算する必要があるため、学際共同利用計算機の果たした役割は大きい。

4. 今後の展望

上記の研究で得られたデータを用いて機械学習モデルを構築し、置換元素のバーチャルスクリーニングに用いる。

5. 成果発表

(1) 学術論文

1. Y. Harashima, *et al.* “Systematic search for stabilizing dopants in ZrO₂ and HfO₂ using first-principles calculations”, IEEE Trans. Sem. Man., accepted, doi: 10.1109/TSM.2023.3265658.

(2) 学会発表

1. Y. Harashima, *et al.* “Systematic search for stabilizing dopants in ZrO₂ and HfO₂ using first-principles calculations”, International Symposium on Semiconductor Manufacturing (ISSM 2022).

(3) その他

1. (受賞) ISSM 2022 Best Paper Award.

筑波大学計算科学研究センター 2022 年度学際共同プログラム利用報告書

使用計算機	使用計算機に ○	配分リソース※	
		当初配分	追加配分
Cygnus	○	5670	0
Wisteria/BDEC-01		0	0
※配分リソースについてはノード時間積をご記入ください。			