

令和元年6月4日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K20953

研究課題名(和文) 酸化物界面における誘電応答変調の第一原理解析

研究課題名(英文) First-principles analysis of modification of dielectric response at oxide interfaces

研究代表者

笠松 秀輔 (Kasamatsu, Shusuke)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：60639160

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属/酸化物/金属キャパシターに電圧を印加した状況をシミュレーションするための「軌道分離法」プログラムの高速化を進め、開回路および閉回路条件に対応するための機能追加を行った。これを使って、理想的な結晶構造を有する強誘電体・常誘電体2層キャパシターに電圧を印加したシミュレーションを行い、「負のキャパシタンス」が発現すること、その起源は強誘電体分極ドメインのダイナミクスにあることを突き止めた。

さらに、界面の欠陥分布を熱力学的に予測するため、レプリカ交換モンテカルロ法と第一原理計算を直接組み合わせるプログラムを開発し、界面の欠陥分布の予測精度を飛躍的に向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「負のキャパシタンス」は従来の半導体のスケーリング則を打ち破り、ナノエレクトロニクスのさらなる発展を実現するための有望な現象とされている。本研究によってその起源を明らかにしたことで、実用化により一層近づいたと言える。

また、欠陥分布の予測ソフトウェアは今後、欠陥を積極的に利用した機能材料の開発に不可欠なものになると考える。

研究成果の概要(英文)：In this project, we started with the optimization and development of the "orbital-separation approach" program code for performing first-principles simulation of metal/insulator/metal capacitors under bias in closed-circuit and open-circuit boundary conditions. We then used the developed code to simulate a ferroelectric/paraelectric bilayer capacitor under bias. We found that "negative capacitance" emerges as a result of the dynamics of the ferroelectric polarization domains.

Furthermore, we developed a simulation framework for directly combining first-principles calculations with replica-exchange Monte Carlo sampling of configurational disorder in solids. This was used to dramatically increase the prediction accuracy of the distribution of defects at oxide interfaces.

研究分野：計算物質・材料科学

キーワード：第一原理計算 統計熱力学 誘電率 界面 格子欠陥

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

#### 1. 研究開始当初の背景

ナノエレクトロニクスの進展により、デバイス中で「バルク」と見なすことのできる領域は減り続けており、界面の物性がデバイス性能に顕著な影響を及ぼすようになってきている。しかしながら、界面物性を制御するための微視的理解は現状では不十分であり、新規デバイス開発の進展を阻んでいる。観察されている種々の界面物性が、理想的な界面において発現するものなのか、種々の欠陥やインターミキシング(界面の混ざり合い)に依存して発現するものなのか、実験のみで結論づけるのは難しい。そこで本研究では、量子力学に立脚した第一原理計算を基盤としたシミュレーション技術の開発と応用を進めることで、特にナノエレクトロニクスで重要となる界面の誘電物性変調の微視的起源を明らかにすることを旨とした。

#### 2. 研究の目的

本研究では、熱力学的な検討に基づいたなるべく現実的な界面モデルを構築し、材料選択や、欠陥、インターミキシングの有無が、界面の誘電応答にどのような影響を及ぼすのか明らかにすることを目的とした。とくに、半導体デバイスの微細化を推し進める上で鍵となると目されている強誘電体の「負のキャパシタンス」について、その発現機構の微視的な詳細について明らかにすることを当初の第一課題とした。

#### 3. 研究の方法

通常的第一原理計算パッケージを用いて、電子状態や安定性、反応や拡散のエネルギー障壁を計算すると共に、下記の手法開発を進め、研究に応用した。

軌道分離法の整備、高速化、応用 - 以前の研究で開発した「軌道分離法」によって、ナノサイズのキャパシタにバイアスを印加するシミュレーションを行い、界面の誘電応答を調べた。本手法は広く用いられている第一原理計算プログラム Vienna ab initio Simulation Package (VASP)に実装済みであったが、本研究では、当研究向けに高速化、機能拡張を進めた。

熱力学サンプリングフレームワークの開発 - 熱力学的条件下での欠陥分布やインターミキシングを予測するための第一原理熱力学サンプリング計算フレームワークの開発を行い、ベンチマーク及び応用計算を進めた。

#### 4. 研究成果

(1) 軌道分離法の機能拡張 - 本研究で利用するバイアス印加シミュレーション手法である軌道分離法の拡張を行い、従来から可能であったバイアス電圧の制御に加えて、自由電荷量の計算・制御を可能にし、開回路状態の計算を行うことができるようになった【論文】。

(2) 強誘電体・常誘電体二層キャパシタにおける負のキャパシタンスの起源 - 強誘電体  $\text{BaTiO}_3$ ・常誘電体  $\text{SrTiO}_3$ の2層薄膜を  $\text{SrRuO}_3$ 金属で挟んだキャパシタ構造に対して、軌道分離法を使ってバイアス電圧を印加した第一原理計算を行い、分極ドメイン構造の変化やキャパシタンスの評価を行った。電圧がかかっていないときは界面垂直方向に並んだ縞状の  $180^\circ$ ドメイン構造が安定であるが、電圧を加えることで分極ドメイン壁が消失し、単一ドメイン構造が実現することが分かった。また、ドメイン壁の消失に伴って、キャパシタンスの増幅が発現することが分かった。その結果、常誘電体だけのキャパシタとくらべて強誘電体・常誘電体2層キャパシタの方がキャパシタンスが大きくなる計算によって予測され、強誘電体薄膜によってキャパシタンスの増幅が見られること、言い換えれば強誘電体薄膜が「負のキャパシタ

ンス」を有することを明らかにした【論文】。

(3) 二層グラフェンの電場応答およびドーピングによる電子状態変化 - 近年の酸化物エレクトロニクスにおいて、グラフェンに代表される二次元系や、酸化物界面の二次元電子ガスを電極やチャンネル材料として用いることが検討されている。応用上は高いキャリア移動度や負のキャパシタンスの発現などが期待される。このような低次元系では、従来の一般的な3次元バルク金属と異なり、電場やドーピングによって電子構造が変調されやすく、誘電応答に対する量子効果、すなわち量子キャパシタンスの成分が無視できなくなる。そこで、界面の誘電応答変調の統一的理解に向けてのステップとして、チャンネル材料として期待される二層グラフェンの電場応答を調べた。まず、面直方向の電場によってバンドギャップが生じるという先行研究の結果を再現し、この状況で二層グラフェンの誘電率を評価した。内部電場と外部電場の比から求めた誘電率の値は6程度であり、また、非常に弱いが有限の電場強度依存性を見いだした。ドーピングによるバンドギャップの変化は、実験的に現実的な範囲では電場に比べてやく1/10とかなり小さいことが分かった【論文】。

(4) ヒドロキシアパタイトエレクトレットの分極メカニズム解析 - 当初の計画になかったものの、強誘電性およびイオン伝導性の両方を有するとされる興味深い物質であるヒドロキシアパタイトについても研究を行い、分極・イオン拡散メカニズムを明らかにした。ヒドロキシアパタイトは人間の骨の主成分であるセラミック材料であり、高温下で分極処理を行うことで、半永久的に分極を固定できる（エレクトレット化する）ことが知られている。医療への応用や、IoT向けの振動発電への応用を念頭に研究がなされているが、分極やイオン伝導のミクロスコピックなメカニズムについては、中性子散乱などを介した限定的な知見しかなかった。本研究で初めて、ミクロスコピックなメカニズムの詳細について、シミュレーションで可視化することができた【論文】。分極固定に関する界面の役割の解析は今後の課題である。

(5) 格子モンテカルロ法と第一原理計算を直接組み合わせたシミュレーションコードの開発 - 酸化物中のイオン欠陥などに由来する不規則性をシミュレーションするためのコード開発を進めて、動作を確認した。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルのカチオン副格子の不規則性や、ヒドロキシアパタイトのOHイオンの整列、Pt/ZrO<sub>2</sub> 界面における酸素空孔空間電荷層の生成などについて、テスト計算を行った。スーパーコンピュータを活用することで、クラスター展開などの軽量モデルを介さずに、第一原理計算による熱力学的サンプリングを直接、十分に行うことができることを確認した【論文】。従来難しかった多成分イオン結晶や、固体同士の電気化学界面の配置不規則性のシミュレーションを飛躍的に進める足がかりとなることが期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

“Direct coupling of first-principles calculations with replica exchange Monte Carlo sampling of ion disorder in solids”, S. Kasamatsu and O. Sugino, J. Phys.: Condens. Matter 31, 085901 (2019) (査読有)。  
DOI: 10.1088/1361-648X/aaf75c

“Hydrogen adsorption on Pt (111) revisited from random phase approximation”, L. Yan, Y. Sun, Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, I. Hamada, and O. Sugino, J. Chem. Phys. 149, 164702 (2018) (査読有)。  
DOI: 10.1063/1.5050830

“ First-principles investigation of polarization and ion conduction mechanisms in hydroxyapatite ” , S. Kasamatsu and O. Sugino, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 8744 (2018) ( 査読有 ) .

DOI: 10.1039/C7CP08409A

“ Electric field response in bilayer graphene: Ab initio investigation ” , Y. Mori, E. Minamitani, Y. Ando, S. Kasamatsu, and S. Watanabe, Appl. Phys. Express 9, 115104 (2016) ( 査読有 ) .

DOI: 10.7567/APEX.9.115104

“ Emergence of Negative Capacitance in Multidomain Ferroelectric-Paraelectric Nanocapacitors at Finite Bias ” , S. Kasamatsu, S. Watanabe, C. S. Hwang, and S. Han, Adv. Mater. 28, 335 (2016) ( 査読有 ) .

DOI: 10.1002/adma.201502916

“ First-principles calculation of charged capacitors under open-circuit conditions using the orbital-separation approach ” , S. Kasamatsu, S. Watanabe, and S. Han, Phys. Rev. B 92, 115124 (2015) ( 査読有 ) .

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.115124

[ 学会発表 ] ( 計 16 件 )

“ First-Principles Replica Monte Carlo Sampling of Dopant Disorder in Solid Electrolyte ” , S. Kasamatsu and O. Sugino, American Physical Society March Meeting 2019, 2019.

「 第一原理熱力学サンプリングによる酸化物中の欠陥間相互作用の解析 」 , 笠松秀輔, 杉野修, 第 44 回固体イオニクス討論会, 2018.

「 第一原理計算・レプリカ交換モンテカルロ法結合フレームワークの開発と欠陥を有するイオン結晶への応用 」 , 笠松秀輔, PCoMS シンポジウム & 計算物質科学スーパーコンピュータ共用事業報告会 2018, 2018.

“ Ab-Initio Investigation of Polarization and Ion Conduction Mechanisms in the Bone Mineral and Electret Material Hydroxyapatite ” , S. Kasamatsu and O. Sugino, AiMES2018, 2018.

「 第一原理計算・レプリカ交換モンテカルロ法結合フレームワークの開発と欠陥を有するイオン結晶への応用 」 , 笠松秀輔, 杉野修, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018.

「 第一原理熱力学サンプリングによる酸化物中の欠陥間相互作用の解析 」 , 笠松秀輔, 第 14 回固体イオニクスセミナー, 2018.

「 第一原理計算・レプリカ交換モンテカルロ法 結合フレームワークの開発とイオン結晶の不規則性への応用 」 , 笠松秀輔, 杉野修, 物性研究所スパコン共同利用・CCMS 合同研究会「 計算物質科学の今と未来 」, 2018.

“ Feasibility of Direct Use of Ab Initio Energies in Replica Exchange Monte Carlo Simulation of Ion Disorder in Solids ” , S. Kasamatsu and O. Sugino, American Physical Society March Meeting 2018, 2018.

「 ヒドロキシアパタイト中の分極およびイオン拡散メカニズムの第一原理計算による検討 」 , 笠松秀輔, 杉野修, 第 43 回固体イオニクス討論会, 2017.

“ Feasibility of Metropolis Monte Carlo Simulations Directly Using DFT Energies ” , S. Kasamatsu and O. Sugino, The 20th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2017.

「 縞状ドメイン構造を有する強誘電体薄膜キャパシタにおける「負のキャパシタンス」発現の第一原理シミュレーション 」 , 笠松秀輔, 物性研究所スパコン共同利用・CCMS 合同研究会「 計算物質科学の今と未来 」, 2017.

「 強誘電体薄膜キャパシタにおける「負のキャパシタンス」発現の第一原理シミュレーション 」 , 笠松秀輔, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016.

「 ナノキャパシタの第一原理解析—dead layer 効果と負のキャパシタンス 」 , 笠松秀輔, 渡邊聡, Seungwu Han, Cheol Seong Hwang, 第 77 回日本応用物理学会秋季学術講演会, 2016.

「強誘電体薄膜のドメインダイナミクスと負のキャパシタンスの第一原理計算」, 笠松秀輔, 渡邊聡, C. S. Hwang, S. Han, 第 63 回日本応用物理学会春期学術講演会, 2016.

“ Negative capacitance of multidomain ferroelectric nanocapacitors simulated using the orbital separation approach ” , S. Kasamatsu, S. Watanabe, S. Han, and S. Hwang, The 18th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2015.

“ Orbital-Separation Approach for Simulation of Nanosized Capacitors Under Bias Voltage ” , S. Kasamatsu, S. Watanabe, S. Han, and C.S. Hwang, Psi-K 2015 Conference, 2015.

## 6 . 研究組織

### (1)研究協力者

研究協力者氏名：杉野 修

ローマ字氏名：(SUGINO Osamu)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。