

強誘電体薄膜における「負の誘電率」発現の原子論的シミュレーションに成功  
— 半導体デバイス微細化への道を拓く —

### 1. 発表者：

笠松秀輔（東京大学物性研究所 附属物質設計評価施設 助教）

渡邊聡（東京大学大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 教授）

Seungwu Han（ソウル国立大学 Department of Materials Science and Engineering 教授）

Cheol Seong Hwang（ソウル国立大学 Department of Materials Science and Engineering 教授 兼 Inter-university Semiconductor Research Center 所長）

### 2. 発表のポイント：

- ◆スーパーコンピュータを用いたシミュレーションによって、強誘電体（注1）薄膜が、電圧を増幅する「負の誘電率」（注2）という性質を示す機構を明らかにした。
- ◆実験的には負の誘電率の発現が示唆されていたが、原子レベルでの理解、特に分極ドメイン（注3）の動きに関する知見が不足しており、材料開発も手探り状態であった。
- ◆半導体デバイスのさらなる微細化・高性能化・高耐久性化や、負の誘電率を利用した新しい機能デバイスの開発が期待される。

### 3. 発表概要：

半導体デバイスでは、電極に電子を充電したり放電したりすることで on/off のスイッチや、データの読み書きを行っています。そして、コンピュータの演算性能やデータ容量の増大は、半導体デバイスを小型化してより狭い面積に敷き詰める微細加工技術によって支えられています。小型化しても同じように動作させるためには、電気容量と呼ばれる、電圧を加えたときに電子を蓄える能力を維持する必要があります。言い換えれば、面積あたりの電気容量を高める必要があります。面積あたりの電気容量は、デバイス中で電気を通さない絶縁体部分の誘電率に比例し、その厚さに概ね反比例しますが、現状では、誘電率の向上も薄膜化も物理的な限界に近づいています。

そこで最近、「負の誘電率」という、外から加えた電圧を増幅させる性質を有する物質を利用することで、薄膜化を進めずに電気容量を増やすという提案がなされています。東京大学物性研究所笠松助教らの研究グループは、原子・電子の動きを予測する原子論的シミュレーションをスーパーコンピュータ上で行うことで、デバイス中の原子数個分の厚さの強誘電体薄膜に電圧を加えたときに、分極ドメイン構造が消失することで負の誘電率が発現する機構を初めて明らかにしました。

この成果により、強誘電体の負の誘電率のデバイス応用について理論的な裏付けがなされました。半導体デバイスのさらなる微細化・集積化によるコンピュータやスマートフォンなどの高性能化が期待されます。

### 4. 発表内容：

強誘電体薄膜が負の誘電率を示すことは近年、幾つかの実験から示唆されています。一方、先行研究における連続体モデル（注4）の理論解析では、プラス電荷とマイナス電荷のずれ（分極）が単一方向に揃っている状態であれば負の誘電率が発現するが、実際には分極ドメイン構造が生じた方が安定であり、これによって負の誘電率の発現が抑制されることが示されています。

す。しかしながら、連続体モデルは、ナノメートルサイズの薄膜での現象の解析には適さない可能性があるという問題点を抱えています。

また、デバイス動作で重要な電圧の影響を考慮していないことから、本質的なメカニズムを捉え切れていない可能性があります。実際に、かなり大きな負の誘電率効果を示す実験報告を理論的に説明することができていません。そこで本研究グループは、分極ドメインを導入した強誘電体薄膜を含むデバイスモデルに対して、量子力学の基本原則に立脚した第一原理（注5）計算を実施し、電圧をかけた際の原子・電子の振る舞いを調べました。

今回計算したモデル（図1）は、 $\text{SrRuO}_3$ （金属）/ $\text{BaTiO}_3$ （強誘電体）/ $\text{SrTiO}_3$ （常誘電体）/ $\text{SrRuO}_3$ （金属）の多層膜構造であり、縞状の分極ドメインを考慮するため、388原子からなるユニットで構成されています。これは第一原理計算としては比較的大きなモデルであり、また、電圧を考慮する場合はさらなる精度を要求されるため、計算量が大きすぎて通常のコンピュータでは実行不可能です。今回のシミュレーションは、東京大学物性研究所のスーパーコンピュータシステムを利用することで実現できました。

今回の研究では、まず、図1のモデルにおいて縞状の分極ドメイン構造がある場合と、分極が一方向に揃っている場合で、どちらがより安定であるか計算し、分極ドメイン構造を有する状態の方が安定であることを確認しました。そして、縞状の分極ドメイン構造を有するデバイスモデル両端の金属部分に電圧を加えたシミュレーションを行うことで、分極の変化と、それに伴う電気容量を計算しました。電圧が小さいときは、連続体モデルを解析した先行研究同様、負の誘電率と電圧の増幅は見られませんでした。しかしながら、0.3 Vの電圧を加えたところ、分極ドメインが完全に消失し、単一方向に分極が揃った単一ドメイン状態が生まれました。そして、この状態では負の誘電率とそれに伴う電圧増幅が見られることが分かりました。さらに、図1のモデルから強誘電体の部分を除いて接合させたモデルと比較することで、強誘電体薄膜によって電気容量が増大していることが確認されました。この単一ドメイン状態に転移すると、0.1 V未満に電圧を下げるまでは安定で、それより電圧を下げると縞状のドメイン構造が再生することが分かりました。また、分極ドメインが消失・再生する状態の転移そのものも、大きな電気容量増幅に寄与することが示されました。以上を模式的にまとめると図2のようになります。

以上から、連続体モデルを用いた先行研究同様、分極ドメイン構造によって負の誘電率効果が抑制されることが確認できました。そして、半導体デバイスでは標準的といえる0.2 V程度の電圧範囲で分極ドメイン構造が消失し、負の誘電率が発現するというメカニズムが、今回のシミュレーションで初めて明らかになりました。

今回の成果は、半導体デバイスの設計や動作のプログラミングの重要な設計指針となることが期待されます。例えば、今回の成果を踏まえて動作電圧を設定することで、負の誘電率を積極的に活用することが想定されます。また、電極として異なる金属物質を用いることで、分極ドメインが消失する電圧を制御できることが予測されることから、それを指針とした電極材料の探索が活発化することが期待されます。

なお、本研究は日本学術振興会アジア研究教育拠点事業の助成を受けて開始し、その後科学研究費補助金（補助金番号 20104007, 20360016）の助成により実施されました。

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：Advanced Materials

論文タイトル：Emergence of Negative Capacitance in Multi-Domain

Ferroelectric-Paraelectric Nano-Capacitors at Finite Bias

著者：Shusuke Kasamatsu\*, Satoshi Watanabe, Cheol Seong Hwang\*, Seungwu Han

DOI 番号：10.1002/adma.201502916

アブストラクト URL：http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201502916/abstract

## 6. 問い合わせ先：

東京大学物性研究所

特任研究員 鈴木博之

東京大学物性研究所

助教 笠松 秀輔

東京大学大学院工学系研究科

教授 渡邊 聡

## 7. 用語解説：

**(注1) 強誘電体：**外部電場がない状態でも自発的な分極（注3）を有し、その方向を外部電場によってスイッチングできる誘電体（注2）を強誘電体と呼び、そのような性質を強誘電性と呼ぶ。区別のため、強誘電性を示さない誘電体のことを常誘電体と呼ぶことがある。

**(注2) 負の誘電率：**絶縁体に外部電場をかけたときに、電場を打ち消そうとしてイオンや電子が微小変位することで電気双極子（正電荷と負電荷の対）が整列し、分極が生じる性質を誘電性と呼ぶ。誘電性を示しつつ、金属のような導電性のない物質を誘電体と呼ぶ。電場に対する分極の大きさの度合いは誘電体によって異なり、これを誘電率という物理量で表す。通常は正の値を取る。外部電場に対する分極が大きく、外部電場を打ち消すどころか逆方向に内部電場が生じ、電場を増幅させる物質の場合、誘電率は負になる。

**(注3) 分極ドメイン：**強誘電体物質の結晶は一般的に、様々な方向にプラス電荷とマイナス電荷が分極したドメイン（分域）に分かれている。分極ドメインの整列の仕方を分極ドメイン構造と呼ぶ。例えば、数ナノ（ $10^{-9}$ ）メートル程度の厚さまで薄膜化した強誘電体では、互いに逆向きの分極ドメインが縞状に整列することが知られている。

**(注4) 連続体モデル：**実際の物質は原子が間隔をおいて配列して構成されているが、そのような不連続性を平均化し、物質を連続的な媒質からできていると見なすモデルを連続体モデルと呼ぶ。多くの場合、原子をあらわに取り扱うモデルよりも計算が容易になる。

**(注5) 第一原理：**経験的なパラメータなどを含まないもっとも基礎的な法則。物性物理学の分野では、量子力学の基本原則であるシュレーディンガー方程式に基づいた計算を行い、原子・電子の挙動を予測することを第一原理計算と呼ぶ。

