

論文の内容の要旨

論文題目 デバイス材料の構造的・機能的信頼性評価のための原子モデリング解析

氏名 久保 淳

1. 緒論

近年、デバイスの微小化によって、デバイスの設計において信頼性を材料レベルで考えること、特に原子シミュレーションの重要性が高まっている。ここで、デバイス材料の信頼性は (A) 静力学的構造信頼性・(B) 動力学的構造信頼性および (C) 機能信頼性の 3 種類に分類できると考える。例えばすべりや劈開といった現象は、原子レベルでは静力学的な構造信頼性問題として扱うことができる。一方、粒界拡散やクリープなどにおいては温度による個々の原子の動力学的な運動が材料の構造変化に本質的な役割を果たす。また、外力によって電磁気的な性能が大きく影響を受けるケースなどは機能的信頼性問題とみなすことができる。

デバイス材料は一般に、遷移金属のような典型的な構造材料と比べて複雑な構造・物性を有している。また、信頼性評価シミュレーションでは最安定構造とは大きく異なった状態を扱う必要がある。そのため、トランスフェラビリティの高い、すなわちフィッティング時に考慮していない構造・物性に対しても高い信頼性を保持する原子間ポテンシャルが必要である。さらに、上述の 3 種類の信頼性問題ごとに原子間ポテンシャルに要求される機能が異なる。しかしながらデバイス材料に対して、それぞれの信頼性問題の観点を原子間ポテンシャルの評価・作成の手法と関連付けて議論した研究はほとんどない。

本研究の目的は、デバイス材料の構造的・機能的問題の視点から、原子間ポテンシャルの評価・作成を実施したうえで、精度の高い原子レベル材料信頼性評価シミュレーションを実践し、原子シミュレーションがデバイス材料の信頼性評価に有効であることを実証することである。

本研究では構造的信頼性に関する静力学問題として SiC の強度解析、動力学問題として Sn の粒界拡散および YSZ の構造相転移・酸素空孔拡散解析を扱う。また、マルチフィジクス問題を含む機能的信頼性評価として強誘電体 PbTiO_3 の分極スイッチング解析および強磁性体 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の界面・粒界構造解析を実施する。

2. 材料信頼性評価のための原子間ポテンシャル作成手法の提案

2.1. 概要

本研究では原子構造に対する物性評価手法として、古典分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) 法および密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いる。前者は計算コスト、後者は精度に利点をも

つことから、第一原理計算によって算出した基礎的な物性を基に原子間ポテンシャルを作成して、MD解析に適用するというアプローチが合理的であると考えられる。

2.2. 原子間ポテンシャルの最適化工程

原子間ポテンシャル作成手順は次の5段階よりなる。

(i) 対象材料の物性に合わせた原子間ポテンシャルモデルを選択する。本研究では材料に応じて Angular-Dependent Potential (ADP) モデル[1]および Dipole model[2]の2種類のポテンシャルモデルを採用した。

(ii) 合金系のように主要な要素と副次的な要素が明確であるような場合には、解探索を効率化するために、複数の段階に分けてパラメータを最適化してゆく。

(iii) フィッティングのターゲットとなる物性値・物理量 (リファレンスデータ) を第一原理計算によって算出する。諸々の構造 (リファレンス構造) について、凝集エネルギー、原子に作用する力およびセルに作用する応力をリファレンスデータとして用いる。

(iv) リファレンスデータを再現できるようにポテンシャルパラメータを最適化する。本研究では最適化における評価関数を Force-Matching 法[3]によって与える。

(v) 最適化した原子間ポテンシャルを MD 解析に適用し、その妥当性を評価する。目的の構造や物性を正しく再現できない場合には、問題となる構造をリファレンスデータに追加して再度最適化を行う。

以上の工程において、(iii) リファレンスデータの作成と (v) 妥当性評価では、3種類の信頼性問題でそれぞれ異なった点に留意する必要がある。静力学的問題のためのモデリングでは、第一原理計算に基づいた理想強度解析の結果をリファレンスデータとして採用し、パラメータ最適化を行った。妥当性評価工程では、作成したポテンシャルを用いて第一原理計算と同様の理想強度解析を実施し、特に強度の低い変形モードを良く再現できるように、最適化の重みを再調整する。

動力的問題では広い温度領域で原子の運動を精度よく記述することが必要である。本研究では温度ゆらぎを模擬するためにランダムな微小変位をもつ構造をリファレンス構造として与えた。さらに妥当性評価工程で温度一定条件での MD 計算を実施し、その際のスナップショットをリファレンス構造に追加して繰り返し最適化を行う。

機能的信頼性問題では着目する機能性の要素を正しく評価できる必要がある。本研究で扱う強誘電体と強磁性体について考えると、強誘電体では結晶構造と電気分極が関連するため、ポテンシャルモデルの枠組みの中で電気分極を記述できることが要求される。磁性体については、応力分布から磁気弾性異方性の変化を評価することができるため、必ずしも原子間ポテンシャルモデルの枠組みの中で磁気特性を考慮する必要はない。この場合は応力分布を再現できるように弾性係数を精度よく評価できることが要求される。

2.3. Force-Matching 法

Force-Matching 法[3]は原子間ポテンシャル最適化手法の一種である。Force-Matching 法では評価関数は次式で与えられる。

$$Z(\xi) = \sum_k \sum_i |\mathbf{F}_{ki}(\xi) - \mathbf{F}_{ki}^0|^2 + \sum_r w_r (A_r(\xi) - A_r^0)^2 \quad (1)$$

ここで ξ はポテンシャルパラメータセットである。 \mathbf{F}_{ki}^0 および $\mathbf{F}_{ki}(\xi)$ は構造 k の原子 i に作用する力に関して第一原理的に求めた値 (リファレンスデータ) およびパラメータ ξ を用いて求めた値である。 A^0 および $A_i(\xi)$ についても同様であり、これらは力以外のリファレンスデータを表す。本研究では力以外のデータとして構造の凝集エネルギーおよびセルに作用する応力を考慮する。Force-Matching 法の特徴は、個々の原子に作用している力をリファレンスデータとして用いている点である (式 (1) 右辺第一項)。これはエネルギー曲面の原子配置による微分 (勾配) をフィッティングしていることと同義であり、フォノン分散曲線の影響を取り入れた場合と同様の効果が期待できる。ゆえにトランスフェラビリティの高い原子間ポテンシャルを作成するにあたって Force-Matching 法は有効であると考えられる。

3. 準静的荷重条件下での強度に関する構造信頼性評価

SiC の強度解析に適した原子間ポテンシャルを作成するために、第一原理計算による理想強度解析の結果をリファレンスデータとして採用した。強度の異方性、多軸応力の効果を検討した。

作成したポテンシャルによって評価した立方晶 SiC の多軸応力下での 3 種類の方位に対する理想強度を、第一原理計算および既存のモデルでの結果と比較して図 1 に示す。本ポテンシャルは既存のモデル[4]よりも SiC の強度を精度よく評価することができ、また多軸応力下での結晶構造の変化を再現することができた。

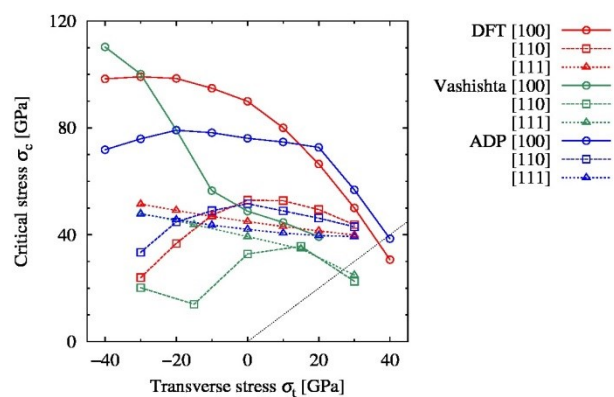


図 1. 第一原理計算 (DFT), 既存のモデル (Vashishta) [4]および本研究 (ADP) で得られた多軸応力下での立方晶 SiC の引張強度。

4. 原子拡散・構造相転移に関する動力的構造信頼性評価

Sn の粒界拡散解析およびイットリア安定化ジルコニア (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) の構造相転移・拡散解析を扱った。両問題とも原子拡散を扱い、また、後者では温度変化による結晶構造相転移も同時に再現できる必要があることから、有限温度での振舞いに関する高度な扱いが要求される。

Sn, YSZ ともに、既存のモデル[5,6]よりも大幅に精度よく空孔ジャンプエネルギーを再現する原子間ポテンシャルを作成することができ、拡散問題に適用可能であることを示した。また、YSZ では立方晶-正方晶相の構造相転移特性は CALPHAD 法[7]と定量的にも非常によく一致した (図 2)。YSZ における

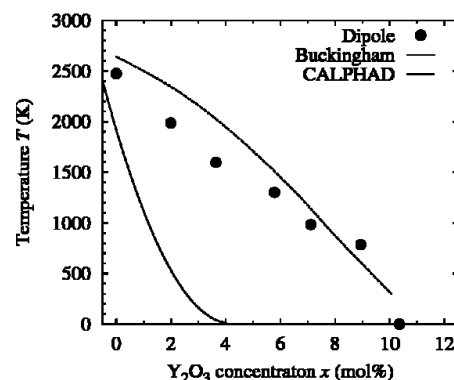


図 2. 本研究 (Dipole), 従来モデル (Buckingham) [6]および CALPHAD 法 [7]により得られた YSZ の構造相転移温度と Y_2O_3 濃度の関係。

酸素拡散解析の結果、拡散特性は構造相転移の影響をほとんど受けない一方、相転移温度付近での

2 相の共存によって発生する内部応力が拡散係数の低下を引き起こす可能性が示された。

5. 強誘電体・強磁性体の機能的信頼性評価

機能的信頼性問題への応用として、強誘電体 PbTiO_3 の分極と磁性材料 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の粒界・界面に関するマルチフィジクス問題への適用を試みた。

PbTiO_3 に対しては、既存のモデル[8]が十分に信頼性評価問題に適用可能であることが判明したため、既存のモデルを用いてマルチフィジクス解析を行い、外部電場や結晶欠陥の影響についても妥当な評価が可能であることを示した。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ に対しては ADP モデルに基づいたポテンシャルを作成し、極めて複雑な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の構造および弾性定数を精度よく再現できることを確認した。界面および粒界モデルに対して構造緩和を実施し、応力分布から磁気弾性異方性を評価した結果、粒界・界面近傍では磁気弾性異方性が低下するということがわかった (図 3)。この結果は、非常に微細な粒径で保磁力が低下するという実験事実[9]と対応している。

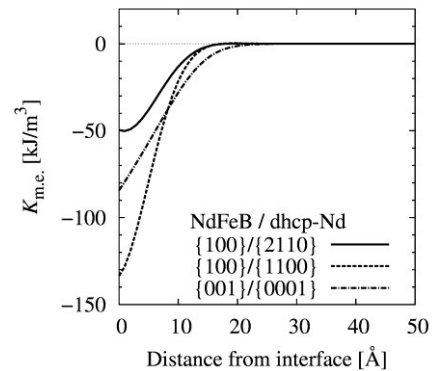


図 3. $\text{Nd}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 界面近傍における磁気弾性異方性の変化

6. 結論

本研究では、複雑な構造・物性を有するデバイス材料の信頼性評価を目的として、原子間ポテンシャルの評価・作成法の検討および材料信頼性評価の原子シミュレーションを実施した。

材料の信頼性問題を静力学的・動力学的機能信頼性と機能信頼性に分類し、それぞれの問題では重視すべき事象が異なること示した。それぞれの問題に応じてトランスフェラビリティの高い原子間ポテンシャルを作成するための一連の工程を具体的に示した。このような手続きにより得られた原子間ポテンシャルをデバイス材料の原子シミュレーションに適用することで、信頼性評価において多くの点で実現象に即した結果を与えるとともに、新たな知見を得ることができた。また、多様な系の解析を実践することで、本研究で提案する原子間ポテンシャル評価及び作成手続きの適用範囲の広さを示した。

参考文献

- [1] Y. Mishin *et al.*, *Acta Mater.* **53** 4029 (2005).
- [2] P. Tangney and S. Scandolo, *J. Chem. Phys.* **117** 19 (2002).
- [3] F. Ercolessi and J. B. Adams, *Europhys. Lett.* **26** 8 (1994).
- [4] P. Vashishta *et al.*, *J. Appl. Phys.* **101** 103515 (2007).
- [5] R. Ravelo and M. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **59** 23 (1987).
- [6] P. K. Schelling *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 7 (2001).
- [7] S. Lakiza *et al.*, *J. Alloys Comp.* **40** 237 (2006).
- [8] T. Shimada *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 325225 (2008).
- [9] P. Nothnagel *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.* **101** 379 (1991).