

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740230

研究課題名（和文）不揮発性強誘電体メモリのインプリント現象の第一原理計算と分子動力学計算による解明

研究課題名（英文）Investigations of imprint phenomena in ferroelectric random access memories (FeRAM) with first-principles and molecular-dynamics calculations

研究代表者

西松 毅 (TAKESHI NISHIMATSU)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70323095

研究成果の概要（和文）：

強誘電体に特化した高速分子動力学計算プログラムを開発し、フリーソフトウェア feram として <http://loto.sourceforge.net/feram/> から配布している。平成23～24年度には13回のバージョンアップを行った。PbTiO₃のための有効ハミルトニアンのパラメータを新しく決定し、PbTiO₃の90°ドメイン構造のシミュレーションに初めて成功するなどの成果を上げた。

研究成果の概要（英文）：

We are developing a molecular dynamics (MD) simulator for ferroelectrics and distributing it from <http://loto.sourceforge.net/feram/> as free software. We firstly succeeded in MD simulations of 90° domain structures in PbTiO₃.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

 キーワード：強誘電体、分子動力学シミュレーション、FeRAM、第一原理計算、フリーソフトウェア、ドメイン構造、PbTiO₃、相転移

1. 研究開始当初の背景

強誘電体メモリ Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM) は強誘電体薄膜キャパシタのヒステリシスを利用し正負の自発分極を1と0に対応させた不揮発性の半導体メモリである。現在広く利用されているフラッシュ・メモリより高速かつ低電圧で動作する。その微細化(=ダウンサイジング=軽薄短小化)により高集積・大容量化が進めばパーソナルコンピュータ等のDRAMをFeRAMで置き換えが可能となり、使用するときだけ瞬時に立ち上がる低消費電力なコ

ンピュータの実現が可能になる(ノーマリーオフコンピューティング)。しかしながら、その微細化によって、今までには知られていなかった物理が明らかになりつつある。(A) 不揮発性強誘電体メモリの分極反転を10⁸～10¹³回のオーダーで繰り返すと、ヒステリシスループが細ってしまう現象。(B) 不揮発性強誘電体メモリにデータを書き込んだまま、すなわちある方向に分極させたまま長時間放置すると、ヒステリシスループの電圧軸がシフトしてしまう現象(インプリント現象)。の2つが特に応用上問題となっている。

2. 研究の目的

そこで、西松は第一原理計算により得られたポテンシャルに基づく強誘電体のバルクおよび薄膜キャパシタの高速な分子動力学シミュレーションが可能なプログラム feram を作成した。feram プログラムにより西松と Waghmare らは例えばでは、チタン酸バリウム BaTiO_3 の薄膜キャパシタが短絡された電極間にはさまれている場合のエピタキシャル成長ひずみ-温度の相図と電極の不完全な遮蔽の影響を明らかにした。また、では、上述(A)の繰り返しの分極反転で疲労した薄膜キャパシタの細ったヒステリシスループの分子動力学シミュレーションに初めて成功した [Takeshi Nishimatsu, Umesh V. Waghmare, Yoshiyuki Kawazoe and David Vanderbilt: "Fast molecular-dynamics simulation for ferroelectric thin-film capacitors using a first-principles effective Hamiltonian", Phys. Rev. B 78, 104104 (2008),]. 一方、[Takeshi Nishimatsu, Masaya Iwamoto, Yoshiyuki Kawazoe and Umesh V. Waghmare: "First-principles accurate total-energy surfaces for polar structural distortions of BaTiO_3 , PbTiO_3 , and SrTiO_3 : consequences to structural transition temperatures", Phys. Rev. B 82, 134106 (2010)] では Wu と Cohen らによる新しい一般化された密度勾配近似 (GGA) により、分子動力学シミュレーションのための高精度な有効ハミルトニアンを構築する手順を解説した。

さらに本研究課題では、その feram プログラムを改良し、強誘電体薄膜キャパシタの膜中もしくは膜と電極との界面に電気双極子モーメントを持つ欠陥がある場合をシミュレート可能にし、そのどちらが上述(B)の強誘電体メモリのインプリント現象の原因なのかを解明することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

feram プログラムは、第一原理計算により得られた有効ハミルトニアンに基づく分子動力学計算を行う。薄膜キャパシタの高速なシミュレーションは電極(金属板)が電荷に対して静電的な鏡とみなせることを巧妙に利用して西松が初めて可能にした。ペロブスカイトのユニットセル1つにつき1つの電気双極子を定義するという粗視化、逆空間での長距離力の計算、高速フーリエ変換(FFT)、OpenMP による並列化など様々な物理的数学的手法と計算機的手法とにより高速化が図られている。また、Linux クラスタやスーパーコンピュータ上で高速に動作する。誘電率や外部電場に対する応答など様々な物性の評価が可能で、従前のモンテカルロ法と違い、分子動力学計算は真の時間発展計算が可能であるので、

昇温/降温過程やヒステリシスループなどの履歴現象がシミュレート可能である。

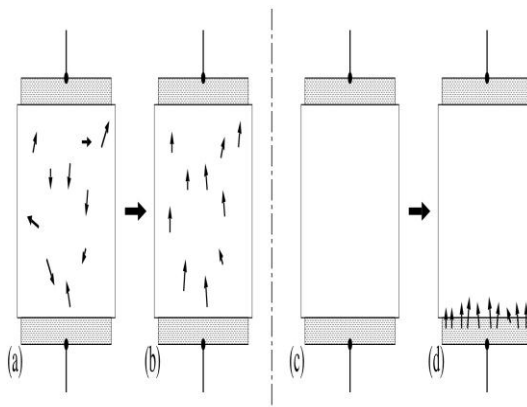


図: 強誘電体薄膜キャパシタのインプリント現象の2つのモデル。白色矩形が自発分極のある強誘電体薄膜。その上下の灰色矩形が電極。

(a) 膜中欠陥モデルの初期状態。

(b) 長時間の放置後、欠陥に起因する双極子が熱的にそろってしまう。そろった方向が自発分極に平行か反平行かは欠陥の種類による。

(c) 強誘電体-電極界面モデルの初期状態。

(d) 長時間の放置後、界面に双極子が「成長」する。

インプリント現象の原因としては次の2つのモデルを考えた。

- (i) 膜中欠陥モデル(図(a)→(b)): 強誘電体膜中の電気双極子モーメントをもつ欠陥(例えば金属陽イオン-酸素陰イオンペア空孔)が長時間の全体的な分極の下で双極子の方向がそろって固定化される。
- (ii) 強誘電体-電極界面モデル(図(c)→(d)): 長時間の分極の下、界面のイオンの移動等により界面で双極子を持った欠陥が「成長」する。初年度は、図(a)→(d)の状態に欠陥の双極子を固定して、ヒステリシスループの分子動力学シミュレーションが行えるように feram プログラムを改造し、ヒステリシスループの電圧軸のずれが起きるか、また、欠陥の量や双極子モーメントの大きさに対して電圧軸のずれがどの程度なのかを見積もった。

4. 研究成果

ひきつづき開発している強誘電体に特化した高速分子動力学計算プログラム feram を、フーリー

ソフトウェアとして

<http://loto.sourceforge.net/feram/> から配布している。平成23~24年度には13回のバージョンアップを行った。feram は世界中で使用されている。PbTiO₃ のための有効ハミルトニアンのパラメータを新しく決定し、その有効ハミルトニアンによりPbTiO₃ の90° ドメイン構造のシミュレーションに初めて成功するなどの成果を上げた。

[Takeshi Nishimatsu et al.: "Molecular Dynamics Simulation of 90° Ferroelectric Domains in PbTiO₃", J. Phys. Soc. Jpn. 81, 124702 (2012)]. また、PbTiO₃ 薄膜キャパシタ (FeRAM の基本構造) のシミュレーションを行った (現在論文を投稿中)。

さらに、副産物として強誘電体の電気熱量効果の間接的なシミュレーションができるようになった [S. P. Beckman, L. F. Wan, Jordan A. Barr and Takeshi Nishimatsu: "Effective Hamiltonian Methods for Predicting the Electrocaloric Behavior of BaTiO₃", Materials Letters 89, 254-257 (2012)].

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

1. Takeshi Nishimatsu, Kenta Aoyagi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Yoshiyuki Kawazoe, Hiroshi Funakubo, Anil Kumar and Umesh V. Waghmare: "Molecular Dynamics Simulation of 90° Ferroelectric Domains in PbTiO₃", J. Phys. Soc. Jpn. 81, 124702 (2012), <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.81.124702> doi:10.1143/JPSJ.81.124702.

2. S. P. Beckman, L. F. Wan, Jordan A. Barr and Takeshi Nishimatsu: "Effective Hamiltonian Methods for Predicting the Electrocaloric Behavior of BaTiO₃", Materials Letters 89, 254-257 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.102> doi:10.1016/j.matlet.2012.08.102.

3. L. F. Wan, T. Nishimatsu and S. P. Beckman: "The structural, dielectric, elastic, and piezoelectric properties of KNbO₃ from first-principles methods", J. Appl. Phys. 111, 104107 (2012), <http://dx.doi.org/10.1063/1.4712052> doi:10.1063/1.4712052.

[学会発表] (計8件)

1. 西松毅, Scott P. Beckman, J. A. Barr, L. F.

Wan: 強誘電体の電気熱量効果の直接的な分子動力学計算, 日本物理学会 第68回年次大会, 広島大学, 2013年3月28日.

2. 西松毅: 大規模探索計算で切り開く材料計算科学, シンポジウム公演, 日本物理学会 第68回年次大会, 広島大学, 2013年3月27日.

3. Takeshi Nishimatsu: Molecular-Dynamics Study of Interactions between Point-Defects and Ferroelectric Domains, Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials Workshop 2013, 米国アイオワ州立大学, 2013年1月27~30日.

4. Takeshi Nishimatsu: Molecular dynamics simulations of bulk and thin-film ABO₃ perovskite-type ferroelectrics, The IUMRS International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012), 招待公演, パシフィコ横浜, 2012年9月23~28日.

5. 西松毅, Scott P. Beckman, J. A. Barr, L. F. Wan: BaTiO₃ の電気熱量効果の分子動力学計算, 日本物理学会 2012年秋季大会, 横浜国立大学, 2012年9月20日.

6. 西松毅, 青柳健大, 木口賢紀, 今野豊彦, 川添良幸, Anil Kumar, Umesh V. Waghmare: PbTiO₃ の昇温/降温分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 第67回年次大会, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス, 2012年3月24日.

7. Takeshi Nishimatsu, K. Aoyagi, T. Kiguchi, T. J. Konno, Y. Kawazoe, A. Kumar, Umesh V. Waghmare: Heating-up and cooling-down molecular-dynamics simulations of 90° domain structures in PbTiO₃, Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 2012, 米国イリノイ州 Argonne National Laboratory, 2012年1月31日.

8. 西松毅, 川添良幸, Umesh V. Waghmare: 強誘電体ドメイン境界の格子欠陥によるピン留めの分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 2011年秋季大会, 富山大学, 2011年9月22日.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ

<http://loto.sourceforge.net/feram/> から本研究課題で改良を進めた feram プログラムをフリーソフトウェアとして公開している。また、このホームページでは研究成果の公開も進めている。

解説記事

西松毅：強誘電体薄膜キャパシタのヒステリシスループの分子動力学計算、セラミックス、第46巻6月号、pp.456-461、2011年6月。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西松 毅 (TAKESHI NISHIMATSU)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 70323095