

# ダイナミックデザイン

大阪大学産業科学研究所・産業科学ナノテクノロジーセンター、ナノ機能予測研究分野

## ダイナミックデザインとは

・原子の動きを利用した材料設計

原子を動かして、望ましい構造に変える



方法: 温度、圧力、外場など  
例

絶縁体を超伝導体に変える

・原子の動きを制御

半導体中の不純物分布の制御



例

半導体デバイスの微細化

## 第一原理分子動力学法による物質予測

**第**一原理電子計算とは、実験パラメータを一切使わない、量子力学の基本原則からのみ出発して、物質の電子状態、性質を精度良く計算する方法です。分子動力学法とは、ミクロの原子の運動をシミュレーションするものです。この二つを統合したものが第一原理分子動力学法と呼ばれるもので、これにより、物質の静的な性質（結晶構造とか、バンド構造<sup>+</sup>）だけでなく、有限温度での原子の拡散、相転移など現実に興味ある現象が計算機の中で再現されます。

これらの強力な研究道具を使って、現在ある物質の性質を解明する。しかし理論の使命はそれにとどまるだけでなく、まだ未知の物質、作成されていない構造の物質を理論から予測し、実験家をリードする役目を担っております。またそれをいかにして実現するかプロセスについても予測することを目的としております。



<sup>+</sup>バンド構造: 固体の電子的構造を記述する基本理論で、これにより固体が絶縁体か、金属か、あるいは半導体として振る舞うかが分かる。

活動している

## 関連国際会議

### 半導体物理

29th Int. Conf. Physics of Semiconductors (Brazil, 2008)

2論文、うち口頭1

### 半導体格子欠陥

24th Int. Conf. Defects in Semiconductors (USA, 2007)

3論文

### 高圧半導体物性

13th Int. Conf. High-Pressure Semiconductor Physics (Brazil, 2008)

招待講演1

### フォノン物理

12th Int. Conf. Phonon Scattering in Condensed Matter (Paris, 2007)

2論文、うち口頭1

### ホウ素関連物質

16th Int. Symp. Boron, Borides and Related Materials (Matsue, 2008)

3論文、うち口頭1、および超伝導特別セッションの企画

# 半導体を超伝導体に変える

従来の高度な半導体デバイス技術+超伝導機能を1チップで実現

現在高度に発達した半導体デバイスの上に、超伝導機能も兼ね備わると、高速かつ低消費電力のデバイス、あるいは複合機能デバイスが実現される。

問題は、半導体はそのままでは超伝導を示さないことである。しかし近年の材料技術の向上により、キャリアを大量にドーピングすることで超伝導が実現されている。超伝導転移温度も今のところ10 Kくらいだが、50 K以上になる可能性がある。

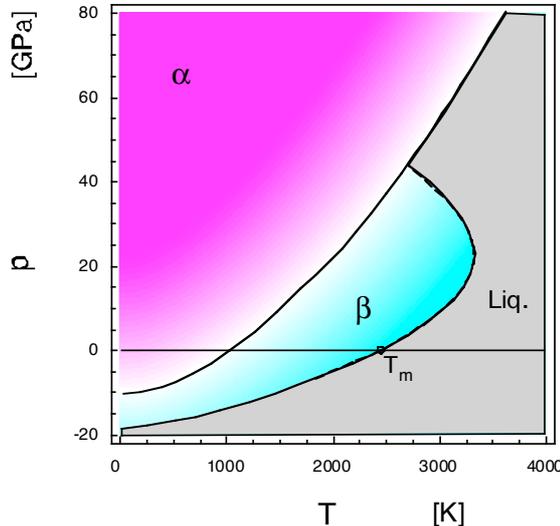


図1 ホウ素の相図予測

デアは、高圧を掛け、金属転移をおこさせてやる方法である。このために高圧での相転移を正確に予測する必要がある。図1は理論からのホウ素の相図予測である。実際に $\alpha$ 相は200 GPaまで安定に存在し、かつ160 GPaで超伝導になることが実験的に示された。

A. Masago et al., Phys. Rev. B 73 104102 (2006).

K. Shirai. et al., Phys. Status Solidi (b) 244 (2007), 303

## ホウ素による超伝導探索

ホウ素は二十面体構造の半導体であるが、適当な金属化により50 Kを超える転移温度を持つ超伝導体となる可能性がある。

問題は、いかにして十分な量のキャリアを導入するかである。一つのアイ

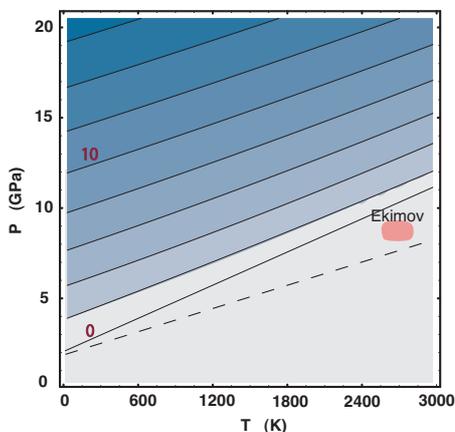


図2 ホウ素をドーピングしたダイヤモンドのB濃度の予測。

## ホウ素ドーピングダイヤモンドによる超伝導探索

ダイヤモンドは典型的な半導体で高圧にかけても金属化しない。しかしホウ素をドーピングすることにより超伝導となることが示された。現在のところ、数at.%のBドーピングで $T_c \sim 10$  Kである。もっとB濃度が高くなれば $T_c$ は上がると考えられているが、現在はこれ以上の濃度は実現されていない。この困難を打開すべくドーピングを高圧で行うことでもっと高いB濃度、ひいては $T_c$ が得られることを提案する。

K. Shirai. et al., Phys. Status Solidi (b) 246 (2009), 673

マテリアルデザインを支える計算エンジン

“Osaka2k”

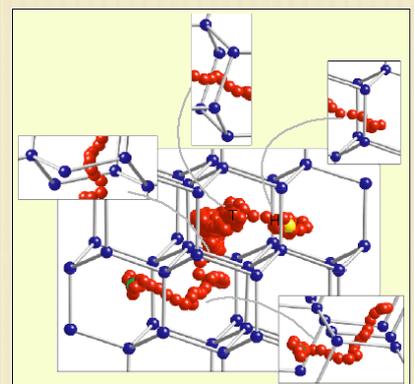
## 第一原理擬ポテンシャル法

### 擬ポテンシャル法

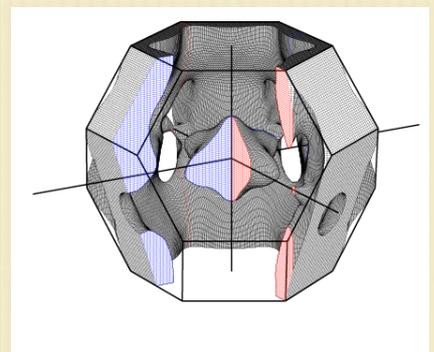
固体の性質を価電子の電荷密度だけで記述しようとする方法。基底状態の原子に働く力が容易に求まるので構造探索、ダイナミックスに強い。

### 分子動力学法

原子の動きを時間の関数として一步一步求めてゆく。



## 高度な計算精度



結晶の対称性など高度な計算技術を使い、高精度、高速演算を行う。

### Further information

<http://www.cmp.sanken.osaka-u.ac.jp/~koun/osaka.html>

# 半導体の高度不純物制御

厳しくなる半導体微細化技術、多面的な用途に応える材料技術の創造

## 遷移金属不純物の制御

遷移金属不純物、分けてもCuは現在のシリコン技術の中で重要な役割を果たしている。配線材料として多用されているので、微量でもデバイス領域に拡散するとデバイス劣化の原因となる。Cuをはじめとする遷移金属の汚染対策は微細化技術の鍵を握る。

Cuのような遷移金属不純物からデバイスを守るためにゲッタリングと呼ばれる方法が用いられている。デバイスの動作領域から離れたところに、遷移金属不純物を捕獲するもの（格子欠陥、不純物）を仕込むことで、遷移金属不純物がデバイス領域に到達できないようにする方法である。その捕獲するものをゲッタリングセ

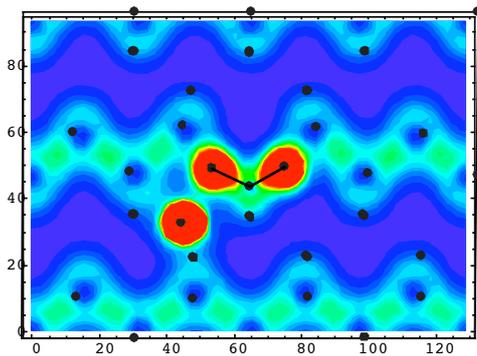


図3 BO<sub>2</sub>に捕捉されたCuの様子。

ンターというが、いかにその捕獲効率の良いものを使うかが重要となる。

図3では、そのゲッタリング効率の良いと予測されたBO<sub>2</sub>によるCuの捕獲された様子を示したものである。CuとOの間に強い共有性結合が見られる。

K. Matsukawa, et al., 29th Int. Conf. Physics of Semiconductors (2008)

遷移金属不純物は、デバイスにとって悪影響を及ぼすものばかりでなく、逆に発光材料など役に立つ場合もある。Cu不純物はある種の複合物を作ると、非常に効率の良い発光中心となる。最近、原因不明の同位体シフトが観測されたが(図4)、その解釈を理論から与えた。

K. Shirai, et al., J. Phys.: Condens. Matter 21 064249 (2009).

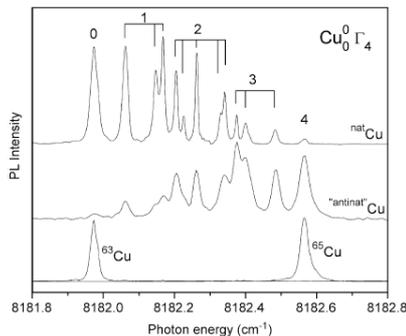
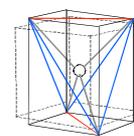


図4 Cu複合物によるフォトルミネッセンスの複雑な同位体シフト。Thewaltの実験より

## 格子欠陥の物理

原子空孔は、格子欠陥の中でも最も基本的なものであるが、最近それがヤーン・テラー効果という物理の興味深い現象と関連して新たな発展がなされた。

シリコン中に原子空孔があると、対称位置からずれるヤーン・テ



ラー効果という現象が起きることは早くから知られていたが、そのダイナミクスはよく分かっていなかった。分子動

力学シミュレーションにより、低温でもある種の回転運動をしていることが分かった(図5)。

J. Ishisada, et al., J. Phys.: Conf. Series 92 012063 (2007).

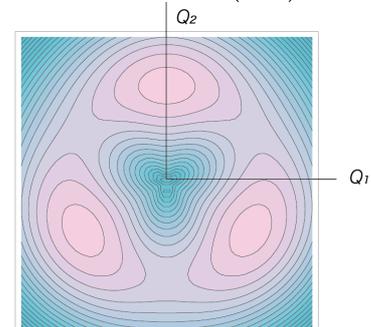


図5 原子空孔によるポテンシャル

## コンピューテーショナル・マテリアルズ・デザインワークショップ

Osaka2kは、大阪大学が進めるコンピューテーショナル・マテリアルズ・デザイン(CMD)コンソーシアムの一員として、年2回のプログラム講習会により教育・啓蒙活動を行っております。この5日間にわたる実習トレーニングを積むことにより、計算原理、計算スキルの向上が計れます。また他では得られない様々な応用例により、物質設計のスキル

経験も確実にアップします。

ビキナーコース  
アドバンスドコース  
エキスパートコース

### 今年のパ予定

15回CMDワークショップ  
9/14(月) - 18(金)  
大阪大学、豊中キャンパス

前回の内容

<http://www.dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp/CMD14/>

## 幽霊の正体（非調和効果）

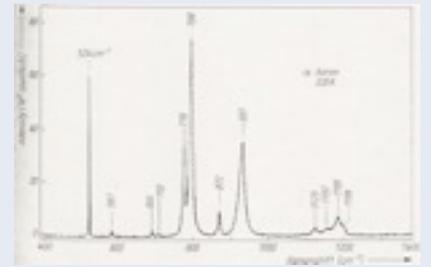
$\alpha$ ホウ素のフォノンで長い間謎であった問題の一つにラマンスペクトルに見られる幽霊線というものがあった。図にはそのスペクトルが示されているが、一見して分かる特徴は $524\text{ cm}^{-1}$ のピークが非常に細いということである。実際それは極めて細く、この他にもいろいろ異常があり、そのためこのピークは通常のフォノンによるピークではなく何か別の原因によるものであると考えられて、「ゴーストピーク」と呼ばれてきた。

このピークの起源は1997年にVastらが「フォノンによるピーク」であることを明らかにして決着をみた。そのフォノンは秤動モードという回転振動である。この発見は驚きであった。秤動モードというものは振動数が低いのが常識だからである。それが今の場

## 物性基礎理論への貢献

合 $524\text{ cm}^{-1}$ と異常に高い。このことはこの発見者たちをして「変角力が異常に強い」と解釈させた。しかし著者たちの詳細な解析により、振動数が高い原因は、変角力を担う共有性ボンダが多数あるからということが明らかになった。

ラマン線の線幅はフォノンの非調和効果の現われである。非調和項の大きさは振動数の圧力依存性に現われる。このモードの振動数の圧力依存性を見ると、ほぼ一定のままである（通常は、圧力の増加に伴って振動数は増加する）。このことよりVastらは秤動モードの非調和効果は小さく、それが線幅が極端に小さい原因となっていると主張する。これに関しても著者らは詳細の解析の結果、「秤動



モードの非調和効果は決して「小さい」ことを明らかにしている。ではそれにも関わらずなぜ線幅が小さいのかというと、機構は複雑だが、一口にいって、それはこのフォノンの壊変過程におけるボーズ粒子統計の特徴に起因するものである。

K. Shirai, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 67-(1998) 3801.

## 赤外励起による拡散の制御

半導体デバイス工程では、違う種の不純物を何回も拡散させ接合をつくる。熱拡散を使うとどうしても熱に依る接合界面のぼやけが生じ、微細化に限度が出てくる。もし異なる不純物種を選択的に拡散させることが出来ると微細化スケールは飛躍的に向上する。

この選択的拡散の方法として、不純物種固有の振動を利用した、赤外励起拡散増速のアイデアがある。漠然としたアイデアとしては以前からあるにはあったが、問題はそれを実現する条件がどの程

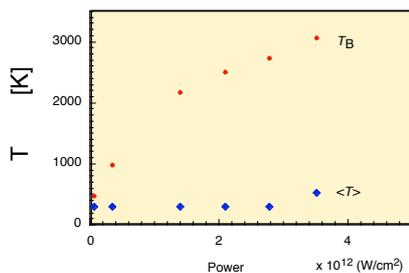


図6 赤外光励起に依るB原子の局所的な加熱効果。

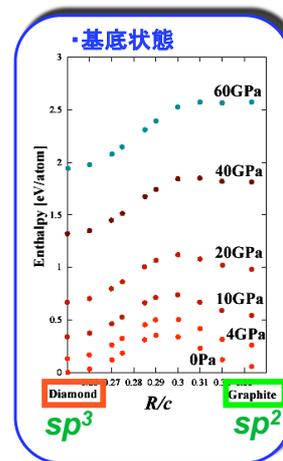
度なものか全く分かっていなかった。それを第一原理動力学法により明らかにし、現在の強力な放射光、自由電子レーザーであれば可能となることを示した。

K. Shirai, et al., Physica B 401-402 (2007) 682

## 電子励起による新物質創成

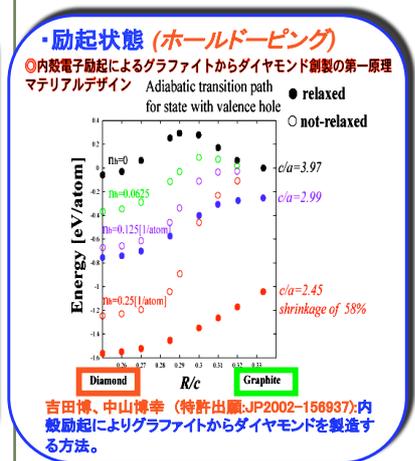
ダイヤモンドを高温に曝すとグラファイトになるが、逆の反応は起きない。ダイヤモンドを得るには非常に高価な高压装置が必要である。しかし熱平衡でない電子励起を用いることで、グラファイトからダイヤモンドへの転換が可能となる。

図7 電子励起によりグラファイトダイヤモンド間の障壁が下がるありさま



電子励起に依る反応は、通常の熱平衡における温度、圧力を変数とする反応の自由度に全く別の自由度、あるいは熱平衡では起きえない反応も可能となる場合がある。

実際の応用として重要な、グラファイト→ダイヤモンド転移についてこのような可能性が明らかにされた。図7では電子励起によりその転移障壁が下がることが示されている。H. Nakayama, et al., J. Phys. Condens. Matter, 15 (2003) R1077.



吉田博、中山博幸（特許出願JP2002-156937）内殻励起によりグラファイトからダイヤモンドを製造する方法。

## 貢献している学術大型プロジェクト

科学研究費補助金特定領域「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」（平成17-20年、赤井代表）、「超並列大規模量子ダイナミクスシミュレータの開発・応用」、終了

この研究会で、ニュース担当を勤め、興味深いニュースレターを多数発行しております。



<http://ann.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tokutei/news.html>

文部科学省科学研究補助金、特定領域研究（平成19年～23年度）「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」（代表：谷垣勝巳、東北大学）、公募研究「二十面体構造のホウ素系物質による超伝導探索」

<http://www-nano.phys.sci.osaka-u.ac.jp/nanospace/>