

シリコンクラスター解離過程の分子動力学

Molecular Dynamics of Dissociation Process of Silicon Clusters

伝正 丸山 茂夫 (東大工)

機学 *井上 知洋 (東大院)

Shigeo MARUYAMA¹ and Tomohiro INOUE²

¹Eng. Res. Inst., The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

²Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Dissociation process of small silicon clusters was studied by classical Molecular Dynamics method, and was compared with the experimentally known size-dependent fragment patterns. We studied the direct simulation of dissociation process of Si_n ($6 \leq n \leq 11$) using Tersoff and Gong potential models. Tersoff Si(B) model could roughly describe fragment patterns while Gong model was not satisfying. We tried simple predictions of fragment patterns with cluster binding energy and with a model similar to RRK. The effect of dynamic process of dissociation was observed for the limited cases.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Silicon Cluster, Dissociation

1. はじめに 原子・分子クラスターのレーザー励起や衝突励起による解離現象の解明は、理論的興味とともに半導体製造プロセス制御などの工学的な観点からも極めて重要である。特にシリコンクラスターの解離過程については、半導体材料との関点から多くの注目を集めており、現在までにレーザー照射によるクラスターの解離実験⁽¹⁻³⁾、パuffaガスとの衝突による解離実験⁽⁴⁾などが行われ、クラスターサイズによって特徴的な解離パターンが存在することが明らかになっている。またその物理機構に関して、非経験的分子軌道法により求められたクラスターの最安定構造と結合エネルギーをベースに説明が試みられているが⁽⁵⁾、きわめて短時間で解離する反応に対して単純な熱力学的取り扱いが可能かどうかを含めて疑問点が多い。本研究では分子動力学法 (MD) を用いてシリコンクラスターの解離過程を直接シミュレートし、動的なプロセスが解離パターンに与える影響の評価を試みた。また、クラスターの幾何学形状や解離特性をよく表現する原子間ポテンシャルについても検討を加えた。

2. 計算方法 既報⁽⁶⁾と同様に、シミュレーションのモデルとして Jarrold らが行った CID (Collision-Induced Dissociation) 実験⁽⁴⁾を想定した。この実験では、Ar パuffaガスを注入した Drift Tube にシリコンクラスターイオンを高い並進運動エネルギーで打ち込み、ガスとの衝突によってクラスターを解離させる。結果的にレーザー解離実験⁽¹⁻³⁾とほぼ同じ解離パターンが得られている。本研究では、 $400 \times 200 \times 200$ の周期境界セルの中に 100 個の Ne パuffa分子とシリコンクラスターを配置し、クラスターに大きな並進運動エネルギー (50~140 eV) を与えて初期条件とした。クラスターの初期構造は用いたポテンシャルでの最安定構造 (300K の平衡状態に温度制御済み) である。原子間ポテンシャルには古典的多体ポテンシャルで

ある Tersoff ポテンシャル⁽⁷⁾と Gong が Stillinger-Weber ポテンシャルを修正したもの⁽⁸⁾を用い、Si-Ne, Ne-Ne に関しては Lennard-Jones ポテンシャルを用いた ($\sigma_{Si-Ne} = 3.23 \text{ \AA}$, $\epsilon_{Si-Ne} = 4.995 \times 10^{-22} \text{ J}$, $\sigma_{Ne-Ne} = 2.72 \text{ \AA}$, $\epsilon_{Ne-Ne} = 6.489 \times 10^{-22} \text{ J}$)。Tersoff モデルではバルクシリコンに対して良く用いられる Si(C) パラメータセットと、Si(B) パラメータセットを比較し最終的に Si(B) を採用した⁽⁶⁾ (Fig. 1 を参照)。

なおパuffaガスはあらかじめ平衡状態 (300K) に達するまで計算したものを用意し、計算時間を短縮するためにシリコンクラスターとの衝突計算では Ne-Ne 間の力を省略した。実験においてクラスターは常に新鮮なガスと衝突することを考慮し、衝突によって高いエネルギーを持った Ne 分子は取り除き、新たにボルツマン分布から選んだ速度の分子をランダムな位置に挿入した。この手法によって同時にガスの温度制御が実現される。Jarrold の実験では Ar ガス $2.1 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ の条件であるが、本研究では計算時間圧縮のために Ne ガス $2.1 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$ とした。運動方程式の数値積分には改良 Verlet 法を用い、時間刻みは Tersoff ポテンシャルでは 0.25 fs, Gong ポテンシャルでは 2.5 fs とした。

3. 結果と考察 それぞれのポテンシャルモデルから Simulated Annealing によって得られたシリコンクラスターの最安定構造とそのときの結合エネルギーを Fig. 1, Fig. 2 に示す。Si₇までの幾何構造に関しては、理論計算 [HF(MP4)] による結果⁽⁶⁾が分光実験によって確認されており⁽⁹⁾、Gong の構造はこれとほぼ完全に一致している。Tersoff Si(B)の構造も妥協できる範囲である。一方 Si₁₁までの結合エネルギーを HF(MP4)と比較すると、Tersoff Si(B)では絶対値は異なるものの Si₇を除いた全体的な傾向が良く一致する。しかし Gong の結合エネ

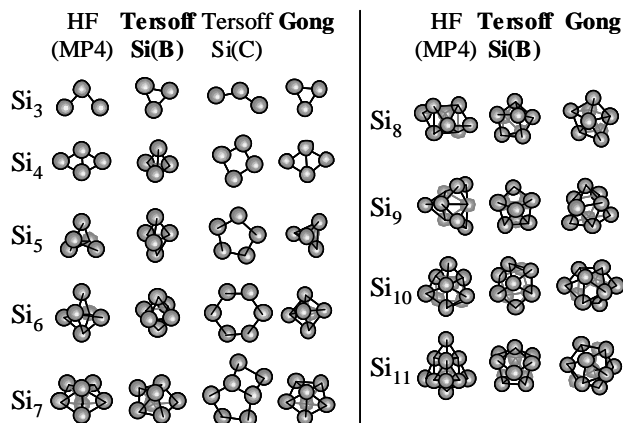


Fig. 1 Energetically stable geometries.

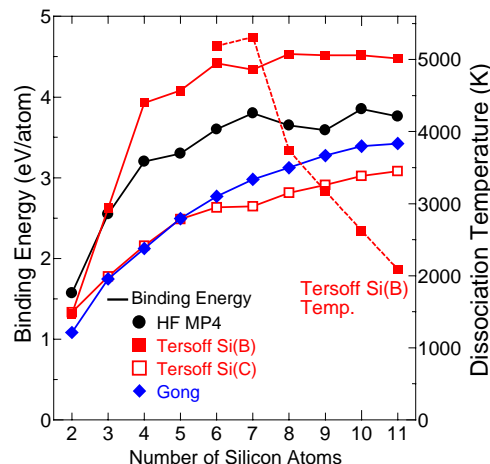


Fig. 2 Binding energy and dissociation temperature.

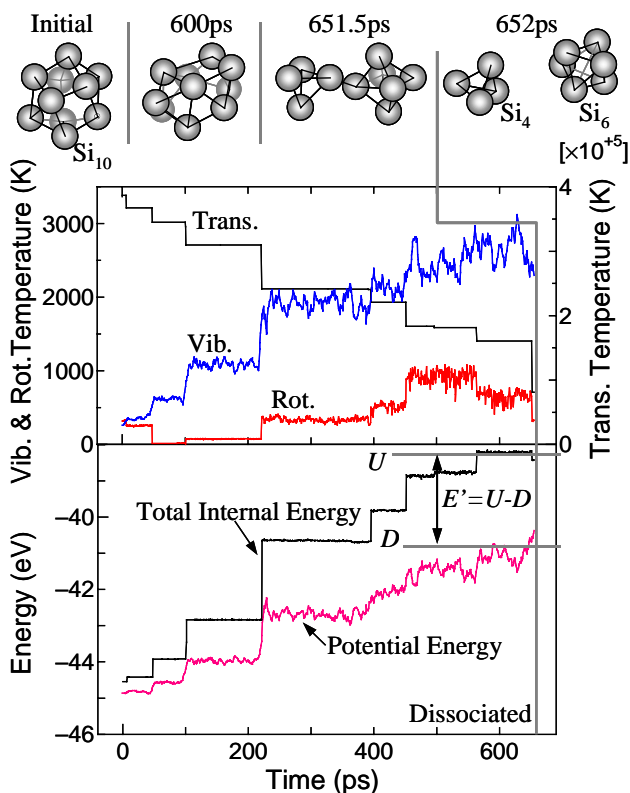


Fig. 3 Dissociation process of Si₁₀. Note the level of rotational temperature fluctuated around the vibrational temperature due to much less number of freedom.

ルギーはクラスターサイズによる特異なエネルギーギャップを表現できていない。

本シミュレーションでの Si₁₀[Tersoff Si(B)]の典型的な解離過程とシリコンクラスターの温度履歴を Fig. 3 に示す。この系ではクラスターは約 40ps, 100ps, 220ps などにガス分子とインパクトの大きな衝突を起こしている。衝突の都度クラスターの並進エネルギーは失われ、内部エネルギーに変換される。ここでクラスターの回転温度は、その自由度が相対的に小さいため試行のたびに大きく変化する。多数回の衝突を経て高温になったクラスターは構造変化を繰り返しながら、やや唐突に Si₄ と Si₆ が 1, 2 本の結合で連結された構造になった後、解離している。同様のシミュレーションを Si_n (6 ≤ n ≤ 11) について 100 回ずつ行い、クラスターサイズ別の解離パターンを得た。Fig. 4 にクラスターが解離した後の大きい方のフラグメントクラスターの個数分布を実験結果⁽⁴⁾ と比較して示す。Tersoff Si(B)の結果では、Si₆ → Si₅ + Si₁, Si₇ → Si₆ + Si₁, Si₁₀ → Si₆ + Si₄の解離パターンは、実験結果と良く一致しており、シリコンクラスターの特異な解離パターンを良く再現している。しかし Si₈, Si₉ に関しては実験結果との差が極めて大きい。一方 Gong ポテンシャルでは、主な解離反応は Si_n → Si_{n-1} + Si₁ であり実験結果との一致が見られなかった。

前報で、解離後の結合エネルギーの和から解離パターンの予測が可能であることを示した⁽⁶⁾。Si_n → Si_x + Si_{n-x}の解離に関して、Si_xの結合エネルギー-E_xを元に、解離後の結合エネルギーの和を E_{n→x} = E_x + E_{n-x} として、親クラスター Si_nからのフラグメント Si_{n→x}の割合を

$$P_{n \rightarrow x} = \left\{ \exp(-E_{n \rightarrow x} / kT) \right\} / \left\{ \sum_i \exp(-E_{n \rightarrow i} / k_B T_n) \right\} \quad (1)$$

のように仮定する。この式を用いて Tersoff Si(B)モデルでの最安定結合エネルギー (Fig. 2) と解離温度 T_n (解離する直前の振動温度を 100 回の試行で平均した値) から解離パターンを予測した結果を Fig. 5 に示す、予測パターンと

Tersoff Si(B)による計算結果はおおよそ一致した。これはクラスターの大きな構造変化がおこるような解離反応では、MDシミュレーションにおいても解離後の結合エネルギーによって解離パターンをおおよそ予測できることを示している。また Fig. 4 において Si₈の結果が不満足であることは、Si₇の結合エネルギーが Tersoff と MP4 で大きく食い違っている (Fig. 2) ことから理解できる。しかし Si₉ に関しては、MDの結果と予測の不一致が無視できない。

さらに解離過程の動力学的影響を検証するため、RRKモデルを用いた単分子崩壊に関する統計理論を参考にして以下の検討を行った。反応体分子の並進以外の全エネルギーを U とし、生成体 p のポテンシャルエネルギーを D_p とすると (Fig. 3 を参照)、生成体 a, b の分岐比は以下ようになる。

$$\gamma_{ab} = (U - D_a)^{s-1} / (U - D_b)^{s-1}$$

ただし s は反応体分子の基準振動モードの数である。これより、反応体分子 Si_n から Si_x が生成する確率は

$$P_{n \rightarrow x} = (U_n - D_{n \rightarrow x})^{s-1} / \sum_i (U_n - D_{n \rightarrow i})^{s-1} \quad (2)$$

と求められる。ここで U_n をシミュレーションから測定した値とし、D_{n-x} は解離温度付近での Si_x, Si_{n-x} のポテンシャルエネルギーの和として解離パターンを予測した結果、計算結果と極めてよく一致した (Fig. 5)。式(1)と式(2)での予測パターンの差異は主に、サイズによるクラスターの結合エネルギーギャップが基底状態と励起状態で異なってくるためだと考えられ、基底状態の解析だけでは解離現象の説明に十分でない可能性を示している。

4. 結論 シリコンクラスターの解離過程に関する分子動力学シミュレーションを行い以下のような知見を得た。

- Tersoff Si(B)モデルでは小さなシリコンクラスターの解離パターンをおおよそ再現できたが、Gong ポテンシャルの結果は実験結果と一致しなかった。
- クラスターの解離パターンに単分子崩壊に関する統計理論を適用し、解離過程がある程度動力学的要因に支配されることを示した。

- 参考文献**
- 丸山 他 3 名, 第 35 回伝熱シンポ(1998), 947.
 - Zhang, Q., 他 4 名, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988), 1670.
 - Bloomfield, L., 他 2 名, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 2246.
 - Jarrold, M. & Bower, J., *J. Phys. Chem.*, **92** (1988), 5702.
 - Raghavachari, K. & Rohlfling, C., *J. Chem. Phys.*, **89** (1988), 2219.
 - 丸山 & 井上, 第 12 回計算力学講演 (1999), 133.
 - Tersoff, J., *Phys. Rev. B*, **38** (1988), 9902.
 - Gong, X., *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 2329.
 - Jarrold, M., *CLUSTER IONS*, WILEY (1993), 165.

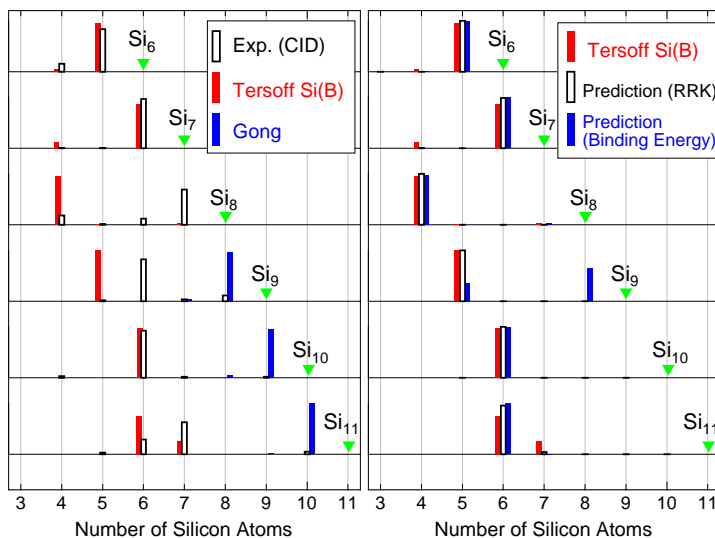


Fig. 4 Fragment patterns.

Fig. 5 Prediction of fragment patterns.