

# シリコン結晶化過程における構造形成の分子動力学

## Molecular Dynamics of Structure Formation in Silicon Crystal Nucleation Process

伝正 \*丸山 茂夫 (東大院)

手島 一憲 (東大院学)

Shigeo MARUYAMA and Kazunori TESHIMA

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

The nucleation and crystallization process of silicon were studied with molecular dynamics simulations using Tersoff 3 potential. Amorphous or liquid silicon clusters with a crystal seed in the center are kept at certain temperature. Depending on the seed crystal size, either growth or decay of crystal was observed. The simulated silicon crystal had usually several twin defects, which clearly demonstrated the appearance of (111) surface during the growth and the nano-scale 2-D nucleation process. Furthermore, several nanoscale crystal morphologies were observed such as regular tetrahedron, regular octahedron, and pseudo-crystal with 5-fold symmetry.

*Key Words:* Molecular Dynamics Method, Crystallization, Silicon, Nucleation, Twinning

### 1. はじめに

比較的大きなシリコン(Si)結晶粒を容易に形成できれば、ポリシリコン(p-Si)薄膜太陽電池では結晶粒径を活性膜厚よりも大きく出来るために高変換効率が望め、ポリシリコン液晶ディスプレイではp-Siの高い電子移動度により精細度や高解像度、低価格を実現できると言われている。Si結晶粒の形成を制御するにはその結晶化の過程を詳しく知る必要があり、その性質を分子動力学法(MD:Molecular Dynamics)を用いて明らかにする試みがなされている。しかし、結晶化の過程をシミュレーションするには膨大な計算時間が必要で、十分な知見は得られていない。そこで、本研究ではSiの結晶化過程をMDを用いて再現して検討した。

### 2. 計算方法

#### 2.1 ポテンシャル

Si原子間のポテンシャル関数にTersoff<sup>(1)</sup>を用いた古典MDシミュレーションを行った。Siの核成長はアモルファスSi(a-Si)中か液体Si(l-Si)中からのどちらからか生ずる現象であり、Tersoff3はa-Siの状態をよく表現でき<sup>(2)</sup>、l-Siの状態もある程度よく表現できる<sup>(3)</sup>。運動方程式の時間積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みは0.4fsとした。なお、シリコンの融点の実験値は約1700Kであるが、Tersoff3モデルではおおよそ2600K程度になる<sup>(4)</sup>ことが知られており、以下で述べる温度の絶対値に関しては実際の現象と直接比較することはできない。

#### 2.2 計算モデル

計算系をFig. 1に示す。原子数・温度・圧力一定の系を再現するために、自由界面を有するクラスター状のa-Si・l-Siを用いる。4096個の原子から成るc-Siを3000Kで溶かし、その後、1800, 1900, 2000Kまで $1.0 \times 10^{12}$ (K/s)で冷却して、各温度のa-Siもしくはl-Siを得た。次に半径4.0~9.5(Å)の球形のc-Si初期核を用意し、a-Siもしくはl-Siの核の半径よりも1.0(Å)大きい球形部分の原子を取り除き、そこに核を配置した。500(ps)程の間は核の位置を固定して周囲を所定の温度に制御し、周囲環境との緩和を行った。緩和の際、当初設定した初期核が周囲の環境の影響を受けて変化する。

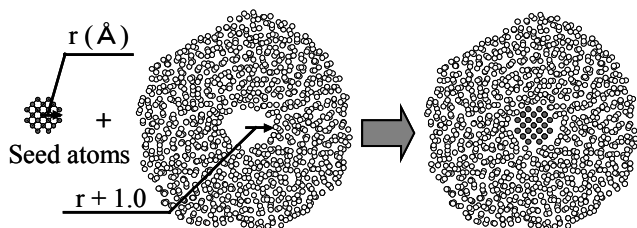


Fig. 1 Crystal nucleation from amorphous Si or liquid Si.

そのため、初期核の大きさとしては緩和後の数値を用いる。その後原子の固定をやめ、全ての原子に温度制御を施すことにより核の成長の様子を観察した。温度制御はVelocity scaling法で行った。

なお、2000Kにおいてはスケール効果を確認するために、約8000個の原子からなるa-Siもしくはl-Siを作り、同様の方法を用いて核の成長を行った。

#### 2.3 結晶の判定と可視化

結晶成長を観察する際にはc-Siとなった部分だけを判定し、可視化することが重要である<sup>(5)</sup>。そこで、本研究ではc-Siは安定したsp<sup>3</sup>構造を有するという特徴を元に以下の(i)-(iii)の条件を設定し、これを満たす原子をc-Siであるとして可視化した。

- (i) 結合を4つ持つ。
- (ii) 結合角が $109.5 \pm 8^\circ$ である。
- (iii) 条件(i)(ii)を10ps(10可視化step)以上の間満たす。

また、結晶の構造を観察しやすくするため、単結晶ごとに色分けを施した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 臨界サイズ

古典核生成理論では安定して結晶が成長し得る結晶核の臨界サイズを定めているが、本研究においても初期核の大きさを変えて成長の様子を観察して臨界サイズを見積もり、その存在を確認した。Fig. 2に核生成の時間履歴を示す。臨界核サイズとしては、1800, 1900, 2000Kの温度に対してそれぞれ原子数で42, 66, 30個、半径で6, 7, 5Åという値が得られた。

#### 3.2 成長速度の温度依存性

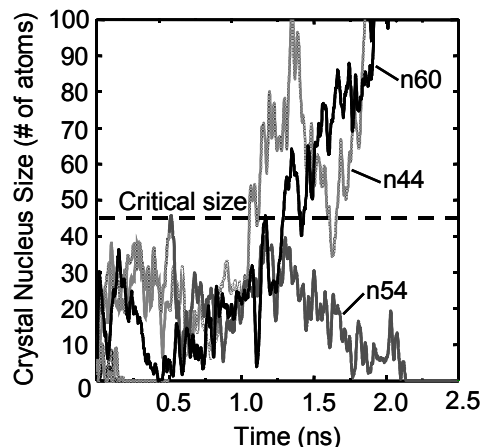


Fig. 2 Nucleation process at 2000K

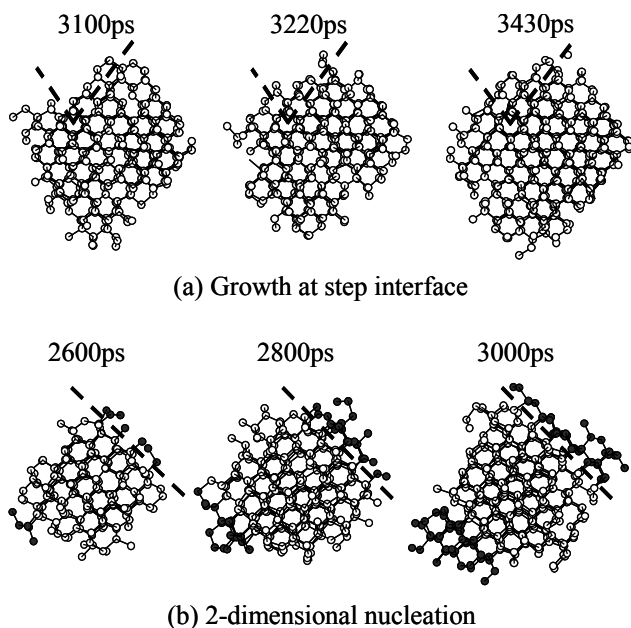


Fig. 3 Growth at step interface and 2-dimensional nucleation

初期核が 70 個の場合に 1800~2200K の間で 50K 間隔で温度を変化させて核生成シミュレーションを行ったところ、2000K を成長のピークにして他の温度では成長速度が鈍化した。これは高温ではエントロピー効果によって結晶化が妨げられ、低温では a-Si と l-Si の拡散速度が減少するためであると考えられる。

### 3.3 Twinning 生成メカニズム

観察の結果、各結晶の粒界は{111}面の積層欠陥である twinning により構成されている事が解った。そこで、twinning の生成機構を明らかにすべく、より詳しい観察を行った。Fig. 3 (a)は{111}面で構成されるステップからの成長を示し、破線は 3100ps 時のステップを示す。この場合、新たに結晶が生ずるときに構造上の束縛が大きいので、周囲のものと同じ結晶が作られる。一方、Fig. 3(b)は 2 次元核生成による成長を示し、破線は 2600ps 時の{111}面で構成されるファセットを示す。この場合は新たな{111}面を構成するためにはわずか 1 本のボンドしか必要としないため、構造上の束縛が少なく twinning が確率的に生ずる。

### 3.4 Twinning の構造

Twinning もダイヤモンド構造もどちらも全ての原子は  $sp^3$  構造を取るが、違いは  $sp^3$  がねじれの構造か重なり構造かという点である。つまり、第 3 近接にある原子の位置が異なるが、Tersoff3 はカットオフ関数の特性により第 3 近接の位置にある原子の力を考慮せず、twinning とダイヤモンド構造を区別することが出来ない。そのため c-Si の構造を記述するのに問題があるように思えるが、twinning を毎層含んだ構造である 6 晶系のダイヤモンド構造と立方晶系のダイヤモンド構造のポテンシャルエネルギー差が僅かに原子当たり 16meV であるという *ab initio* を用いた報告<sup>(6)</sup>があり、この値は 2000K 程度では熱エネルギーに比較してかなり小さく、高温領域においてはある程度適切な構造を再現できると考えられる。

### 3.5 Twinning のできかたによる結晶構造の違い

Fig. 4 に得られた結晶の一部を示す。(a)は同じ方向に twinning が多数生じた結晶で、twinning が確率的に生じていることがわかる。また、twinning は{111}面からの 2 次元核生成を伴うときに生ずるので、twinning の存在は{111}面が確実に生じた証拠であり、Tersoff3 を高温領域で使用した場合に{111}面が生じやすいという報告と一致している<sup>(7)</sup>。(b)は{111}面で構成される正 4 面体構造の c-Si である。(c)は正 4 面体の c-Si で構成される 5 回対称準結晶で、正 20 面体の一部である。(d)は{111}面で構成される正 8 面体の c-Si の成長途中である。計算の結果得られた正 4 面体の c-Si や twinning を界面として結合した正 4 面体は TEM(Transmission Electron Microscopy)で確認されており<sup>(8)</sup>、20 面体の p-Si も SEM(Scanning

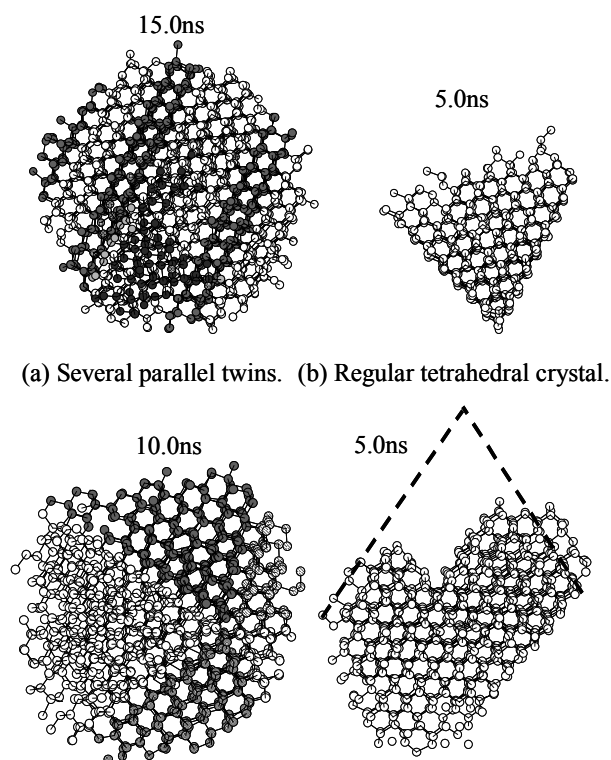


Fig. 4 Several structures of crystals from MD simulation.

Electron Microscope)で確認されている<sup>(9)</sup>。また、本研究では{111}面で囲まれた平行四辺形の c-Si も観察された。規則正しい構造を有する結晶が観察される一方、大半のものは無秩序に twinning が生じた結晶であった。これは twinning が確率的に生じている結果であると考えられる。

### 3.6 スケール効果

今まで述べてきた結果は、約 4000 個の原子からなる計算系を用いたものであったが、2000K においてはスケール効果を確認するために約 8000 個の原子からなる計算系を用いて同様の計算を行った。その結果、正 8 面体を除く全ての構造が同様に得られた。正 8 面体は原子数約 4000 個の計算系でもわずか 1 例確認されたのみであり、twinning が確率的に生ずることから、この違いは確率的なものであると考えられる。

## 4 結論

Tersoff3 を用いたシリコン結晶核生成の古典分子動力学シミュレーションを行い、以下の知見を得た。

- (i) 臨界サイズを求め、その存在を確認した。
- (ii) 核の成長速度は特定温度で最大に達し、その温度から離れるほど小さくなる。
- (iii) Tersoff3 では twinning が安定した構造として作られる。
- (iv) Twinning は{111}面からの 2 次元核生成を生ずるときに確率的に作られる。
- (v) Twinning の存在は{111}面が生じた証拠である。
- (vi) 結晶の形は twinning の出来る場所によって決まり、様々な微結晶構造を実現した。

## 5. 参考文献

- (1) Tersoff, J., Phys. Rev. B, 38 (1988), 9902.
- (2) Ishimaru, M., et al., Phys. Rev. B, 56 (1997), 15133.
- (3) Ishimaru, M., et al., Phys. Rev. B, 53 (1996), 7176.
- (4) Cook, S. J. & Clancy, P., Phys. Rev. B, 47 (1993), 7686.
- (5) 丸山・井上, 38 回伝熱シンポ, (2001), 343.
- (6) Yin, M. T. & Cohen, M. L., Phys. Rev. B, 26 (1982), 5668.
- (7) Motooka, T., et al., Phys. Rev. B, 61 (2000), 8537.
- (8) Spinella, C. & Lombardo, S., Appl. Phys. Lett., 57 (1990), 554.
- (9) Kumomi, H. & Yonehara, T., Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997), 1383.