

修士論文

シリコン結晶化過程の分子動力学

通し番号 1-65 完

平成 13 年 2 月 16 日 提出

指導教官

丸山 茂夫 助教授

96154 井上 知洋

第 1 章 序論	4
1.1 研究の背景	5
1.1.1 シリコン半導体	5
1.1.2 シリコン結晶	5
1.1.3 シリコンの結晶化方法	5
1.1.4 製造プロセスの微細化と CVD 技術	7
1.2 シリコンに関する数値計算	8
1.2.1 シリコンに関するポテンシャルモデル	8
1.2.2 本岡，西平らによる SPE 計算	10
1.3 研究の目的	11
第 2 章 計算方法	12
2.1 分子動力学法	13
2.2 ポテンシャル関数	14
2.2.1 Tersoff ポテンシャル	14
2.2.2 Lennard-Jones ポテンシャル	17
2.3 時間刻み	18
2.4 周期境界条件	19
2.5 領域分割法	20
2.6 温度制御法 (Langevin 法)	22
2.7 実際の計算系	23
2.7.1 SPE シミュレーション	23
2.7.2 初期結晶核の成長シミュレーション	24
2.7.3 結晶化過程の可視化	26
第 3 章 SPE 成長のシミュレーション	28
3.1 はじめに	29
3.2 [111]方向の SPE 成長	29
3.2.1 2000K での計算結果	29
3.2.2 2400K での計算結果	33
3.2.3 2600K での計算結果 (二相平衡)	35
3.2.4 結晶成長速度の活性化エネルギー	35
3.3 [001]方向の SPE 成長	39
3.3.1 2000K での計算結果	39

3.3.2 結晶欠陥	41
3.3.3 結晶成長速度の活性化エネルギー	43
3.4 結言	46
第4章 初期結晶核成長のシミュレーション	47
4.1 はじめに	48
4.2 シード原子セット	48
4.3 クラスタ結晶化計算の結果	48
4.3.1 結晶化過程のスナップショット	48
4.3.2 結晶核サイズの時間変化	51
4.4 結晶核の臨界サイズ	54
4.5 結言	55
第5章 結論	56
5.1 結論	57
5.2 今後の課題	57
謝辞	58
参考文献	59
付録	60
A Tersoff ポテンシャルの微分形式	61

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 シリコン半導体

近年，半導体産業は自動車に代表される機械産業，石油化学産業と並んで世界で最も大規模な産業の一つとなった．1945年にトランジスタが発明されて以来わずか半世紀の間に半導体技術が急速に発展した背景の一つとして，原料となるシリコンが比較的安価に採掘・精錬できることが挙げられる．最近ではシリコン以外の材料を用いた化合物半導体の研究も進められているが，シリコンは将来的な資源寿命も極めて長く（Si元素は地表上において酸素に次いで豊富に存在する），自然環境への悪影響も小さいため，量産される集積回路や太陽電池パネルなどでは今後とも長期にわたって使用されることが予想される．このためシリコン半導体への研究開発のニーズは依然として極めて高い．

1.1.2 シリコン結晶

デバイスとして用いられるシリコンの状態は，単結晶，多結晶，アモルファスの三つに分けられる．デバイスとしての性能は当然結晶性が高いほど良くなるが，その分コストもかかる．一般にシリコンの結晶状態を作るには，一度融点（1690K）近くまで加熱し融解させた後再結晶化させるため，1400以上の温度に耐えうるルツボや石英プレートを用いなければならず，製造コスト上の課題となっていた．最近では，レーザー照射によってアモルファスSi膜を比較的低温（500以下）で多結晶化する技術が開発され，TFT液晶パネルなどに用いられ始めている．将来的には，量子ドットなどを用いた新たな超微細デバイスの実現のために，シリコンウェーハ上の結晶構造を直接制御できる技術の実現が期待されている．

Table 1-1 Silicon crystal and devices.

結晶相	製造方法	主な用途
単結晶	引き上げ法（シリコンウェーハ） エピタキシャル成長	集積回路 （宇宙用）太陽電池パネル
多結晶	CVD + レーザアニール	太陽電池パネル TFT液晶パネル（Silicon On Glass）
アモルファス	CVD	太陽電池パネル TFT液晶パネル

1.1.3 シリコンの結晶化方法

(a) 引き上げ法

集積回路の基板となるシリコンウェーハは主に引き上げ法（CZ法）によって作られる（Fig. 1-1）．石英ルツボ中のシリコン融液に単結晶シリコンシードをつけ，回転させながら単結晶棒を引き上げる方法である．結晶成長は固液界面で進行する．現在，次世代のウェーハ口径として300mmが

国際的に合意され、装置の開発が進められている。また、半導体加工プロセスが微細化するに従ってウェーハ中に存在する極微小欠陥がデバイスの歩留まりなどに影響するようになってきており、それらの欠陥を制御する技術も必要となってきた。

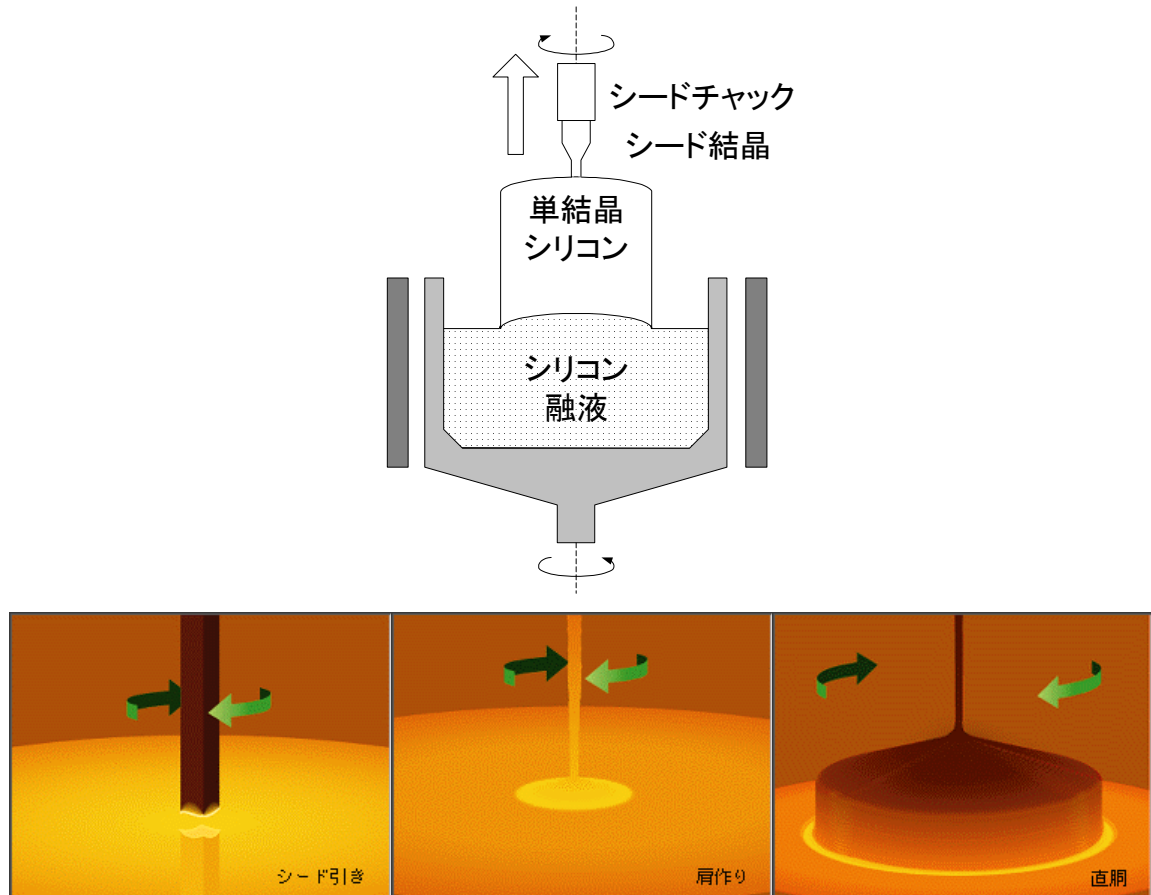


Fig. 1-1 Image of CZ Method.

(b) CVD (Chemical Vapor Deposition) 法

現在の半導体製造プロセスの中で中核をなす技術であり、酸化絶縁膜、窒化絶縁膜、金属膜など様々な薄膜を気相中から堆積成長させる方法である。薄膜の原料となる SiH_4 などをガスとして供給し、熱やプラズマ励起などによってガスを活性化させ、チャンパー中の気相反応および基板上の表面反応によって薄膜を形成する。同様な技術に PVD (Physical Vapor Deposition) 法 (スパッタリング法) があるが、CVD では原料として供給するガス分子と形成される薄膜物質が異なるために、原料や薄膜物質の選択などの自由度が多く拡張性の高い方法である。このため製造プロセスの様々な場面で CVD 法が用いられている。また CVD 法ではシリコンウェーハに限らず、ガラス基板上など様々な素材の上に薄膜を形成できるため、TFT 液晶ディスプレイパネルなどの非チップ系半導体デバイスの製造においても欠かせない技術となっている。

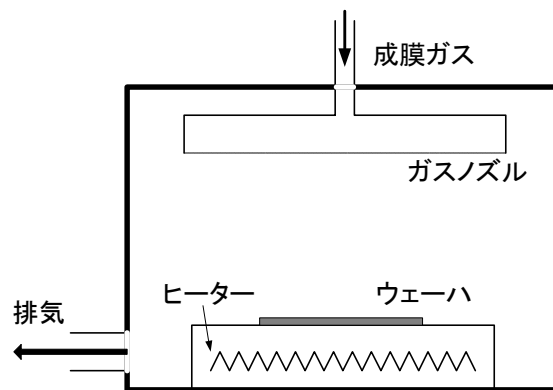


Fig. 1-2 Image of a CVD equipment.

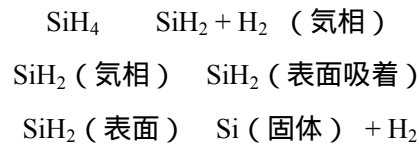


Fig. 1-3 Simplest example of reaction scheme of SiH₄CVD process.

1.1.4 製造プロセスの微細化と CVD 技術

次世代の半導体製造技術における最小設計寸法の目標は $0.1 \mu\text{m}$ ($=100\text{nm}$) であり、このときの MOS ゲート酸化膜の厚さは 1nm ($=10 \text{\AA}$) 近くになることが予想されている。これは原子 3 から 4 層程度の厚さであり、このスケールを工業的に実現するためには製造技術、特に CVD 技術のさらなる高度化が必要である。また微細化とともに配線遅延やリーク電流の問題が顕在化してきており、これを解消するために Cu や複合酸化膜など今までと異なる材料を用いることが考案され、CVD による薄膜形成の研究が進められている。また今まで問題とならなかった結晶の微小欠陥がデバイス特性に影響を及ぼすようになるため、より高品質で安定した薄膜を形成する技術が必要となってきた。しかし CVD プロセスの技術開発は応用と実用化が先行し、現象や機構の解明が後追いとなっている分野であり、例えば気相中の化学反応スキームや表面反応において支配的な分子の種類、ナノスケールでの結晶成長のメカニズムなど基礎的な機構についても未解明のものが多数存在する。このため各反応素過程についての体系的な知識の構築がなお求められているが、CVD では制御すべきパラメータの数が非常に多く実際の装置から反応の素過程を調べるのが困難である場合が多い。

1.2 シリコンに関する数値計算

半導体産業からの潜在的な基礎研究の需要や物理学的興味を背景に、シリコンに関する研究には膨大な資源が注がれてきた。それらの研究の大部分は実験的研究であったが、近年ではコンピュータの処理速度の飛躍的向上や、それにともなう電子構造計算など量子力学的計算手法の確立・発展とともに、数値計算的な研究がシリコン研究においても多くの割合を占めるようになった。しかしそれらの多くはクラスターなどの原子数の少ない系や、単結晶とその表面などある程度の対称性をもつ系を対象にするケースが多く、アモルファスや結晶界面などの複雑で原子数の多い構造を対象とする計算例は比較的少なかった。また、分子動力学法のような時間項を入れた動的な計算を行う例は比較的最近になって行われるようになったにすぎない。その原因の一つに、大規模な分子動力学計算を行う場合に必須となる、シリコン原子間の経験的ポテンシャルモデル、特にある程度の汎用性と精度を兼ね備えた古典ポテンシャルモデルが欠如していることが挙げられる。

1.2.1 シリコンに関するポテンシャルモデル

シリコンは炭素と同様に共有結合型の元素であり、原子間ポテンシャル関数では原子周りの結合数（配位数）や結合間角度などによる効果を取り込まなくてはならない。これに対し、古典ポテンシャルモデルでは大きく分けて二つのアプローチがあり、その代表例が以下に挙げる Stillinger-Weber モデルと Tersoff モデルである。ここではその二つを紹介し、さらに量子力学的な効果を取り入れた経験的ポテンシャルの一例として最近開発が進み盛んに利用されるようになってきている Tight-Binding モデルについても説明する。

(a) Stillinger-Weber ポテンシャル

Stillinger および Weber によって考案された、シリコンに関して現在使われている中では最も古い古典ポテンシャルモデルである[1]。一般的な二体間ポテンシャルに三体間の相関項を付加した形で表現されている。

$$E = \sum_i \sum_{j>i} v_2(i, j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} v_3(i, j, k) \quad (1.1)$$

$$v_2(r_{ij}) = \varepsilon f_2(r_{ij} / \sigma)$$

$$v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \varepsilon \left\{ h \left(\frac{r_{ij}}{\sigma}, \frac{r_{ik}}{\sigma}, \theta_{ijk} \right) + h \left(\frac{r_{ji}}{\sigma}, \frac{r_{jk}}{\sigma}, \theta_{jki} \right) + h \left(\frac{r_{ki}}{\sigma}, \frac{r_{kj}}{\sigma}, \theta_{kij} \right) \right\} \quad (1.2)$$

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} + r^{-q}) \exp\left(\frac{1}{r-a}\right) & , (r < a) \\ 0 & , (r \geq a) \end{cases} \quad (1.3)$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \begin{cases} \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij}-a} + \frac{\gamma}{r_{ik}-a}\right) g(\theta_{ijk}) & , (r_{ij} < a \text{ and } r_{ik} < a) \\ 0 & , (r_{ij} \geq a \text{ or } r_{ik} \geq a) \end{cases}$$

$$g(\theta) = \lambda \left(\cos \theta + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (1.4)$$

ここで $r_i, r_{ij}, \theta_{ijk}$ はそれぞれ、原子 i の座標、原子 I と原子 j の距離、結合 $i-j$ と結合 $i-k$ 間の角度である。このポテンシャルは式(1.4)から明らかなように、基本的にダイヤモンド型 ($\cos\theta = -1/3$) の単結晶構造しかターゲットとしておらず、それ以外の構造には原則的に用いることはできない。このため Gong らは、このポテンシャルをシリコンクラスター系へ適用するために、式(1.4)を式(1.5)のように修正しより多くの構造へと適用できるようにした修正 S-W ポテンシャルを提案している[2]。

$$g_{Gong}(\theta) = \lambda_1 \left(\cos \theta + \frac{1}{3} \right)^2 \left\{ (\cos \theta + C_2)^2 + C_1 \right\} \quad (1.5)$$

しかしこの修正ポテンシャルでも、小さなシリコンクラスターの構造自体は量子計算の結果と一致するものの、その結合エネルギーの値やクラスターの解離計算では良い結果を残していない。また一般的に、二体ポテンシャルに三体相関項だけを付加することによって複雑な共有結合系を表すことは困難だという指摘もされている。

(b) Tersoff ポテンシャル

Tersoff によって考案された、現在最も広く使われている古典ポテンシャルである[3]。基本的には二体間の結合強度が配位数や結合間角度に依存する形となっている。

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} f_C(r_{ij}) \{ f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij}) \} \quad (1.6)$$

$f_R(r), f_A(r)$ はそれぞれ斥力項、引力項にあたり、 $f_C(r)$ はカットオフ関数である。結合価関数 b_{ij} が結合強度を表している。Tersoff は炭素やゲルマニウムに関してもパラメータを求めて、Si-C や Si-Ge 系に関しても計算を行っている。また式(1.6)は、Petifor らが Tight-Binding モデルを元に提案しているボンドオーダーポテンシャルモデルの考え方に非常に近く、精度の高いポテンシャルを表現するのに適していると考えられる。Tersoff ポテンシャルに関しては2.2.1節で詳しく述べる。

(c) Tight-Binding モデル

Tight-Binding 電子模型理論に基づいて電子軌道の計算を行い，原子間力を求める計算手法である．拡張 Hückel 近似に基づく物理理論を元としているため，比較的単純なモデルでありながら量子力学的な効果を記述することができる．また，パラメータの持つ物理的意味が明確なため計算結果に対しても物理的解釈を与えやすいという特徴もある．経験的ポテンシャルであり Self-Consistent な計算が不要であるために，*ab-initio* 法や第一原理計算法よりも計算量が遙かに少なくすむが，従来の古典ポテンシャルと比較すると依然として計算量は大きく大規模な系へ適用することは未だ困難である．このため，系の原子数 N に対し $O(N)$ (オーダー N) で計算できる手法や，Tight-Binding モデルの近似から陽関数で記述できるボンドオーダーポテンシャルを開発しようとする研究が進められている．

1.2.2 本岡，西平らによる SPE 計算

本岡，西平らは Tersoff ポテンシャルを用いた [001]方向の SPE (Solid Phase Epitaxy / 固相中の結晶成長) の分子動力学シミュレーションを行い，高温領域 (1600-2000K) と低温領域 (1450-1550K) で結晶成長の活性化エネルギーが異なることを示した[4] (Fig. 1-4) .

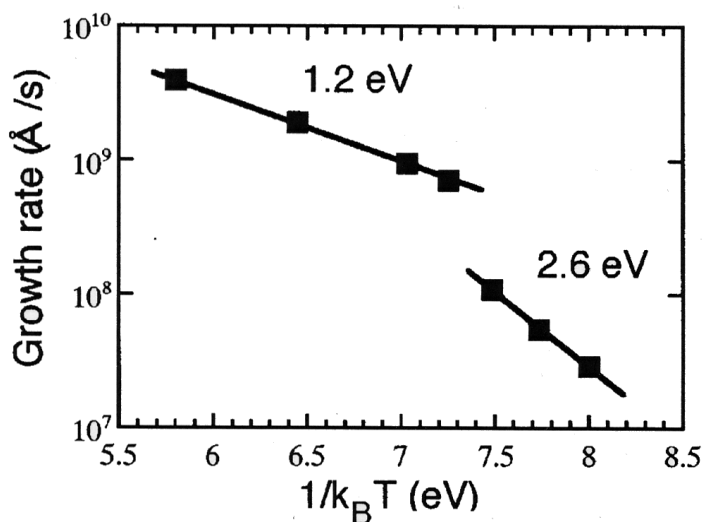


Fig. 1-4 Arrhenius plot of SPE growth.

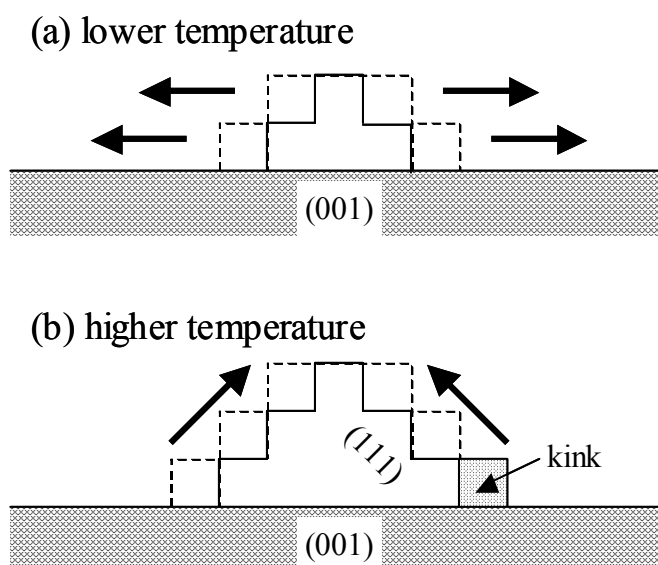


Fig. 1-5 Rate limiting steps of SPE growth.

彼らはこの違いを低温領域と高温領域での結晶成長メカニズムの違いであると考え、低温では(001)面上の二次元の核生成が律速段階となるが (Fig. 1-5 a), 高温では(111)ファセットによって作られるキंकサイトにSi原子がトラップされる原子拡散が律速段階である (Fig. 1-5 b)と議論している。そして 2.6eV は(001)面上の二次元核生成の活性化エネルギーであり, 1.2eV は(111)面でのSi原子の表面拡散の活性化エネルギーに由来するとしている。しかし, [001]方向の結晶成長の計算によって(111)面の表面拡散を議論することは間接的であり, また計算のサンプル数が少ないために仮説の段階を出していない。

1.3 研究の目的

工学的に非常に重要な技術である CVD による結晶薄膜成長の最適化や, レーザアニールなどによる Si 結晶化技術の高度化に向けて, 原子レベルの結晶化機構を明らかにすることを目標に分子動力学シミュレーションを行う。

本岡らによって提案された, 結晶成長過程における(111)ファセットの影響について検証するとともに, シード原子から結晶を成長させる計算手法を構築し, より詳細な結晶成長メカニズムの検討を行う。

第2章 計算方法

2.1 分子動力学法

分子動力学法では各分子の位置に依存する関数として系全体のポテンシャルエネルギー E を定義し, 各分子 i は Newton の運動方程式

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

に従う質点として扱う. これを数値積分することにより, 各時間での分子の位置と速度が求まる. 積分法には Taylor 展開の第 2 項までの近似による Verlet 法を用いた. その差分式は以下のとおりである.

微小時間 Δt について \mathbf{r}_i を 2 次の項まで Taylor 展開をすると

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \\ \mathbf{r}_i(t - \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \end{aligned} \quad (2.2)$$

両式の和と差をとると

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}_i(t) \quad (2.4)$$

よって時刻 $t + \Delta t$ での速度と t での速度が

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (2.6)$$

で与えられる. この方法は数値計算上安定であり発散は起こらないことが知られている. 単純な Verlet 法では位置と速度の時刻が Δt ずれているため, 実際の計算では次の差分式

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)\} \quad (2.8)$$

を使った修正 Verlet (Velocity Verlet) 法を用いている.

2.2 ポテンシャル関数

シリコンに関する既存のポテンシャルモデルについては1.2.1節ですでに述べたが、本研究ではシリコン原子間には Tersoff ポテンシャルモデルを採用した。また、後述する壁面とシリコン原子間のポテンシャルは Lennard-Jones 型のポテンシャルを用いている。ここではそれぞれについて説明する。

2.2.1 Tersoff ポテンシャル

Tersoff らが主にシリコンの計算のために考案した多体ポテンシャルであり、結合価関数を含むボンドオーダーポテンシャルの一種である。

系全体のポテンシャルエネルギー E_s は各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される。

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} f_C(r_{ij}) \{a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\} \quad (2.9)$$

ここで r_{ij} は原子 i, j 間の距離である。 $f_R(r)$, $f_A(r)$ はそれぞれ斥力項, 引力項にあたり, 以下に示すように Morse 型の指数関数で表されている。

$$\begin{aligned} f_R(r) &= A \exp(-\lambda_1 r) \\ f_A(r) &= -B \exp(-\lambda_2 r) \end{aligned} \quad (2.10)$$

$f_C(r)$ はカットオフ関数であり, 結合を一定の距離で打ちきっている。また遠距離の原子間相互作用は無視されている。

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2} (r - R) / D \right], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad (2.11)$$

$f_R(r)$, $f_A(r)$ にかかる係数 a_{ij} , b_{ij} はこのポテンシャルを特徴づける結合価関数であり, 原子 i, j 間の結合状態 (Bond Order) を意味している。

$$\begin{aligned} a_{ij} &= 1 \\ b_{ij} &= \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n\right)^{-1/2n} \\ \zeta_{ij} &= \sum_{k(\neq i, j)} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \\ g(\theta) &= 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2} \end{aligned} \quad (2.12)$$

具体的には, 結合 $i-j$ と隣り合う結合 $i-k$ が存在すると (Fig. 2-1), その角度 θ_{ijk} に応じて結合の状態

が変化するかたちとなる。

後述の Si(C)パラメータを用いた場合のポテンシャルの概形をFig. 2-2 , Fig. 2-3に示す。

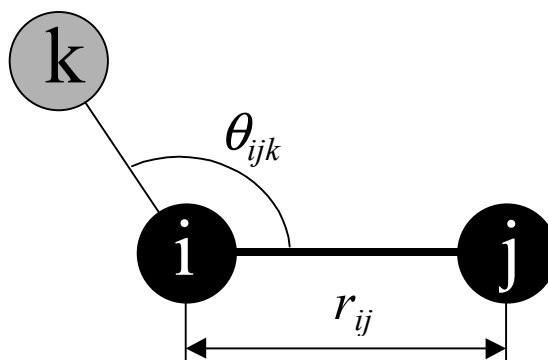


Fig. 2-1 Bond.environment.

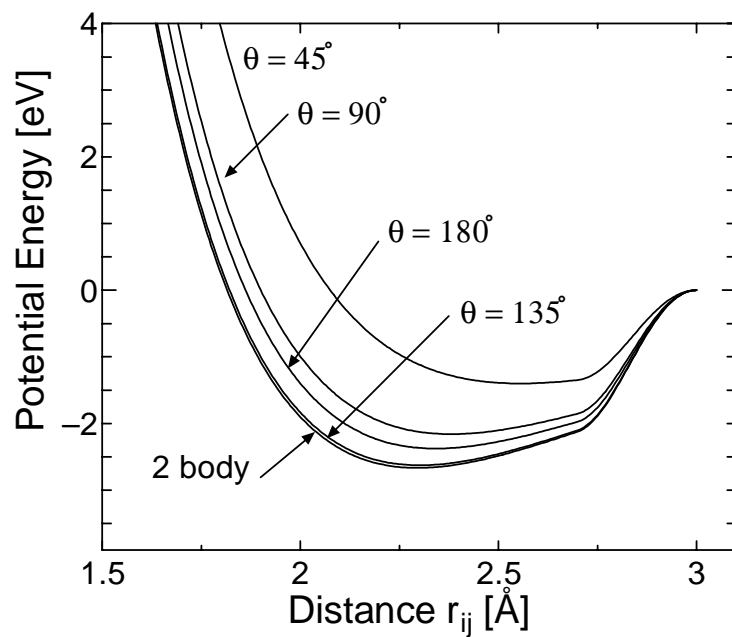
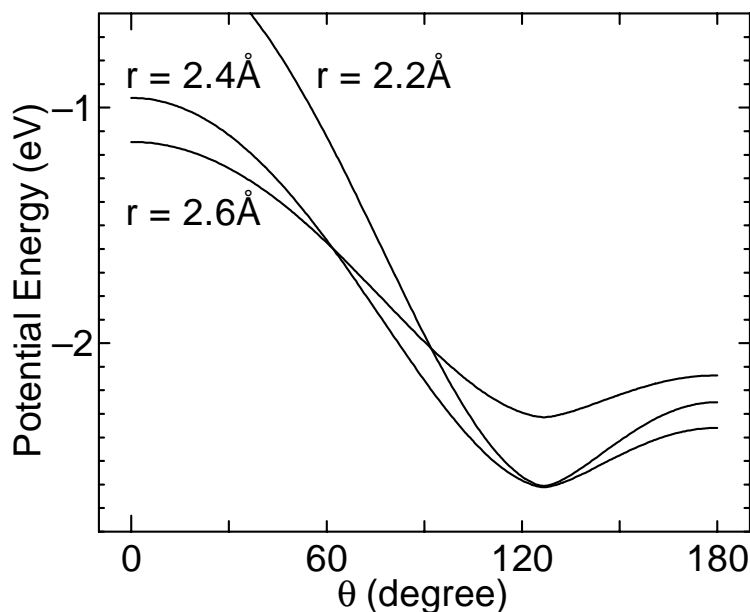


Fig. 2-2 Bond-order variation by θ_{ijk} .

Fig. 2-3 Potential energy vs. θ .

(a) Tersoff ポテンシャルの評価

本研究ではTable 2-1に示す二つのパラメータセットのうち, Si(C)を用いた. 著者らの研究により, 小さいサイズのシリコンクラスターや表面状態の記述には Si(C)よりも Si(B)モデルの方が適していることが明らかとなっているが, 今回用いた系では予備的な計算において結晶化に至る結果を得ることができなかつたため Si(C)モデルを採用した. これは Si(B)モデルでは結合間角度によるポテンシャルエネルギーの違いがほとんどないために, 局所的に結晶化へ至る効果が働かないためだと考えられる. 一方, Si(C)モデルでは, ポテンシャルエネルギーの結合間角度依存性が非常に強く, 配位数が小さい場合でも 109.5° のダイヤモンドの結合角度を選ぶ傾向があることが分かっている. また, シリコンの融点の実験値は約 1700K であるが, Tersoff Si(C)モデルではおおよそ 2600K 程度になることが知られており, 融点近くの計算では計算系と実際の現象で温度領域が大きく異なってしまうことに留意しなければならない.

Table 2-1 Parameters of Tersoff potential model.

	Si(B)	Si(C)		Si(B)	Si(C)
A (eV)	3.2647×10^3	1.8308×10^3	c	4.8381	1.0039×10^5
B (eV)	9.5373×10^1	4.7118×10^2	d	2.0417	1.6217×10^1
λ_1 (\AA^{-1})	3.2394	2.4799	h	0.0	-5.9825×10^{-1}
λ_2 (\AA^{-1})	1.3258	1.7322	R (\AA)	3.0	2.85
β	3.3675×10^{-1}	1.1000×10^{-6}	D (\AA)	0.2	0.15
n	2.2956×10^1	7.8734×10^{-1}			

2.2.2 Lennard-Jones ポテンシャル

希ガス元素などのファンデルワールス力表現する場合，一般に分子間距離の一価関数で表される．

$$\phi_{L-J} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (2.13)$$

ここで ϵ はエネルギーのパラメータであり ϕ_{L-J} の極小値となる． σ は長さのパラメータであり $r = \sigma$ のとき $\phi_{L-J} = 0$ となる．Fig. 2-4にその概形を示す．

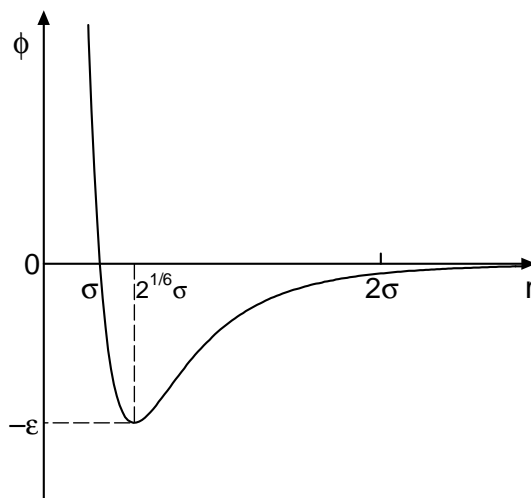


Fig. 2-4 Lennard-Jones potential.

アルゴン，ネオンなどの物質に関しては実験によって知られている様々な物性値を再現するように，それぞれ ϵ, σ の値が求められている．本研究で使用したパラメータについては2.7.2節に述べる．

(a) 一次元平均壁面ポテンシャル

Fig. 2-5のようにある分子で構成される無限の壁面からのポテンシャルを考える．

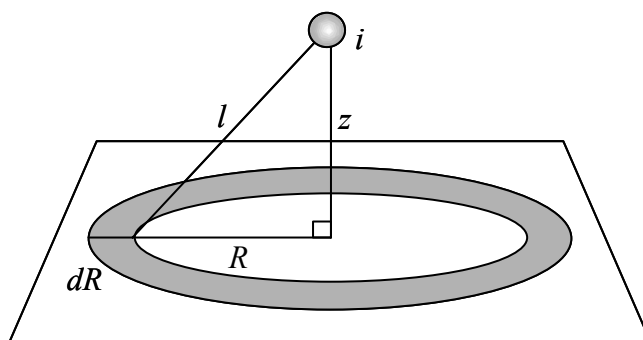


Fig. 2-5 L-J potential on infinite wall.

無限平面上に分子が数密度 ρ で平均的に敷き詰められ、平面上の任意の点から力を受けると仮定すると、任意の 2 体ポテンシャル関数 $f(r)$ について壁面全体からのポテンシャル $F(z)$ は次のように壁からの距離 z のみに依存する関数で表される一次元ポテンシャルとなる。

$$\begin{aligned}
 F(z) &= \rho \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) dx dy \\
 &= \rho \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} R f(\sqrt{R^2 + z^2}) d\theta dR \\
 &= 2\pi\rho \int_0^{\infty} R f(\sqrt{R^2 + z^2}) dR \\
 &= 2\pi\rho \int_{|z|}^{\infty} l f(l) dl
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

特に Lennard-Jones ポテンシャルの場合、 $F(z)$ は

$$\begin{aligned}
 F(z) &= 2\pi\rho \int_z^{\infty} r f(r) dr \\
 &= 8\pi\rho\epsilon\sigma^2 \int_z^{\infty} \left\{ \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{-11} - \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{-5} \right\} dr \\
 &= 4\pi\rho\epsilon\sigma^2 \left\{ \frac{1}{5} \left(\frac{z}{\sigma}\right)^{-10} - \frac{1}{2} \left(\frac{z}{\sigma}\right)^{-4} \right\}
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

となる。

2.3 時間刻み

差分化による誤差には局所誤差と累積誤差の二種類がある。局所誤差は 1 ステップの計算過程で生じる差分化に伴う誤差であり、時間刻み Δt が小さいほど小さくなる。一方、累積誤差はこの局所誤差が全積分区間で累積されたもので、全ステップ数 $\propto 1/\Delta t$ が大きいほどこの誤差は増える。したがって Δt は小さければよいというものでもない。また、シミュレーションの時間スケールは Δt に比例することから、 Δt はエネルギー保存の条件を満たす範囲でできるだけ大きくするのが望ましい。本研究では、系全体のエネルギーが保存される最大の値として $\Delta t = 0.4\text{fs}$ とした。

2.4 周期境界条件

物質の諸性質を考えると、通常のマクロな性質を持つ物質には 10^{23} 個程度の分子が含まれることになるが、計算機でこれらすべてを取り扱うのは現実的でない。そこで、一部の分子を取り出して立方体の計算領域（基本セル）の中に配置するがここで境界条件を設定する必要がある。分子動力学法でよく用いられる周期境界条件では、計算領域の周りすべてに計算領域とまったく同じ運動をするイメージセルを配置する。（Fig. 2-6は、二次元平面内の運動の場合を表す）

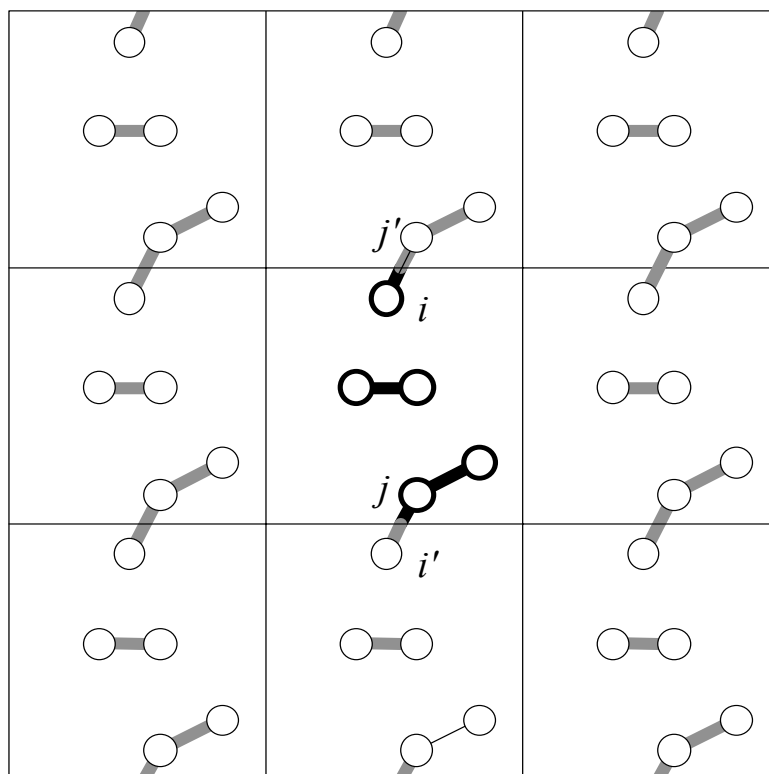


Fig. 2-6 Periodic boundary condition.

計算領域内から飛び出した分子は反対側の壁から同じ速度で入ってくる。また計算領域内の分子には計算領域内だけではなくイメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる。このような境界条件を課すと計算領域が無限に並ぶ事になり、これによって表面の存在しないバルクの状態が再現できたといえる。実際の計算においては、計算時間の短縮、空間当方性の実現のため、分子 i に加わる力を計算する際、分子間距離 r が打ち切り距離より離れた分子 j からの力の寄与は無視する。ここでは、注目している分子にかかる力は、その分子を中心とした計算領域の一辺の長さ lv の立方体内にある分子からのみとした。分子 i から見た分子 j の位置ベクトルの成分が、 $lv/2$ より大きいとき lv だけ平行移動する事によって実現する。Fig. 2-6の場合、分子 i に影響を及ぼす分子 j はイメージセル内の分子 j' として、逆に分子 j に影響を及ぼす分子 i はイメージセル内の分子 i' 考えるわけである。Tersoff ポテンシャルなどカットオフ関数により打ち切り距離が定義されている場合は lv をその距離の2倍以上にとれば問題ない。

2.5 領域分割法

分子動力学法の計算はおおまかに三つの段階に分けられる．計算領域の中からカットオフ距離内にある原子 i と原子 j のペアを全て捜し出す Book Keeping ステップ，得られたペアの情報からそれぞれの原子に働く力を計算する力計算ステップ，そして時間積分のアルゴリズムに従って原子の位置と速度を更新する時間更新ステップである．通常の古典分子動力学法においては，このうち最も計算時間の少ない段階は時間更新ステップであり，逆に最も多いのが Book Keeping ステップである．これは，力計算ステップと時間更新ステップでは計算量が原子数 N に単純に比例するのに対し，Book Keeping ステップは通常の線形探索アルゴリズムを用いた場合計算時間が $O(N^2)$ に比例してしまうためである．このため系の原子数が多くなるとこの計算時間が非常に大きくなり，効率の良い Book Keeping アルゴリズムを用いない限り大規模な系への適用が困難になる．そのようなアルゴリズムには粒子登録法と領域分割法が知られているが，ここでは Tersoff ポテンシャルのようにカットオフ距離が短い場合に効果的な領域分割法について説明する．

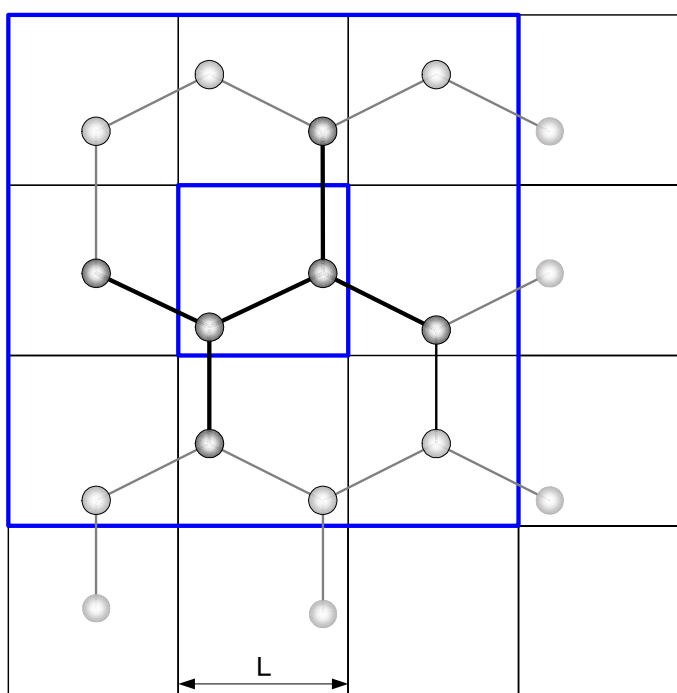


Fig. 2-7 Domain division method.

Fig. 2-7に領域分割法の2次元の場合の概念図を示す．系全体を長さ L (カットオフ距離以上) の小さなセルに均等に分割した場合，ある原子が作るペアの相手原子は，その原子が属するセルないしその隣接するセルだけに存在する．そのため，あらかじめ全てのセルに属する原子のリストを記憶しておけば，Book Keeping にかかる計算時間を大幅に減らすことができる．具体的には，全ての原子についてそれぞれがどこのセルに属しているかを配列に記憶し，その後それぞれのセルについて，隣接するセルの中からカットオフ距離内の原子ペアを探して登録する．このとき，

ペアの二重登録を避けるために隣接する 26 (三次元の場合) のセルの中から半分のセルだけを選んでペアを探す必要がある。このようなアルゴリズムを実装することによって、メモリ帯域などによるボトルネックがない理想的な条件では $O(N)$ の計算時間で Book Keeping を行うことができる。領域分割法は分割されたセルの数が多いほど効率が上がるが、同時にメモリの使用量も大きくなるため、計算領域が大きい場合にはメモリ使用量の増大による実行速度低下に注意しなければならない。

2.6 温度制御法（Langevin 法）

本研究では結晶化を扱うために、系全体の温度を制御する方法が重要となる。一般的に用いられる速度スケーリングによる温度制御法では、原子の速度に直接手を加えることとなり計算の信頼性の面で疑問の余地が残ってしまう。そこで本研究では Langevin 法[5]に基づいた温度制御を特定の原子に施すことによって、熱浴に接した固体表面を実現した。ここでは Langevin 法について説明し、具体的な計算系については次節で述べる。Langevin 法は分子動力学法において定温条件を実現する手段であり、一般的な運動方程式は次のように表される。

$$\begin{aligned}
 m \ddot{\mathbf{x}} &= \mathbf{f}_{Potential} + \mathbf{f}_{Random}(\sigma) - \alpha \dot{\mathbf{x}} \\
 \sigma &= \sqrt{\frac{2\alpha k_B T_{Control}}{\Delta t_S}} \\
 \alpha &= m \frac{\pi}{6} \omega_D \\
 \omega_D &= \frac{k_B \theta}{\hbar}
 \end{aligned}
 \tag{2.16}$$

ここで $\mathbf{f}_{Potential}$ は通常のポテンシャルによって受ける力、 $\mathbf{f}_{Random}(\sigma)$ はランダムな加振力であり、 $m, \alpha, T_{Control}, \Delta t_S, \omega_D$ はそれぞれ原子の質量、ダンピング係数、設定温度、計算時間刻み、デバイ振動数である。原子は通常の（NVE アンサンブルの）運動方程式に加えて、減衰定数 α の減衰力および、標準偏差 σ の正規分布に従うランダムな加振力 \mathbf{f}_{Random} （3 方向）を受ける。前者は、1 ステップ Δt_S の間に phonon の伝播速度で出ていく熱エネルギーに相当し、後者は奪われるエネルギーを補填する力である。系の温度が $T_{Control}$ の時には、加振力によって入力されるエネルギーの期待値が減衰力によって奪われるエネルギーとちょうど等しくなり、系全体は $T_{Control}$ に保たれる。この温度制御法において与えるべき唯一のパラメータはシリコンのデバイ温度 θ であるが、文献[6]より $\theta = 645\text{K}$ とした。

2.7 実際の計算系

本研究では二種類の系を用いて計算を行っている．ひとつは[111]および[001]方向の Solid Phase Epitaxy (SPE) 成長の計算であり，1.2.2節で触れた本岡らの計算結果の検証と同時に，[111]と[001]方向での結晶成長のメカニズムの相違を検証することを狙った．もうひとつは，結晶核生成の初期段階を検討するための計算で，結晶核の限界サイズや結晶成長の方向性について観察した．ここではその二つのシミュレーションの詳細を説明する．

2.7.1 SPE シミュレーション

Fig. 2-8に計算系の一例を示す．図中，原子の色の違いはその原子の持つ結合数の違いを意味している．(赤：2，オレンジ：3，黄色：4，黄緑：5，緑：6以上)

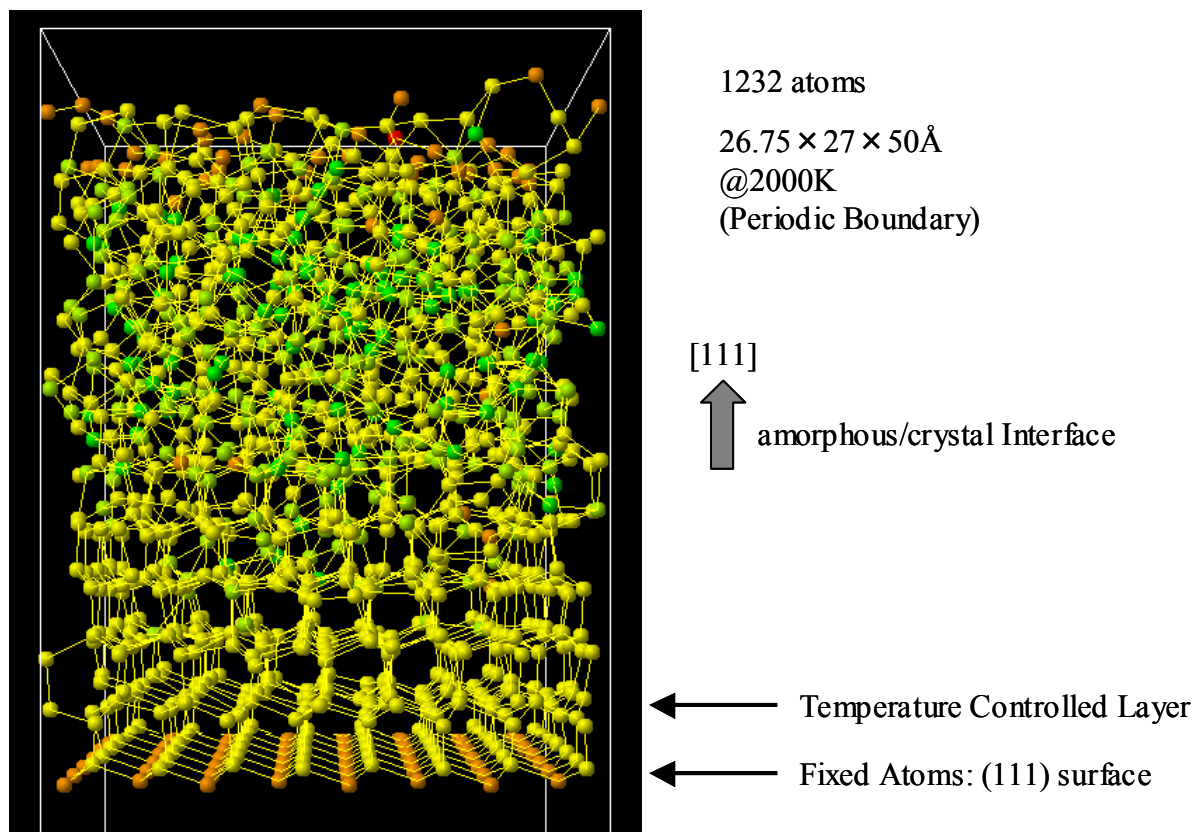


Fig. 2-8 MD system for SPE calculation.

この系は[111]方向への SPE 計算であり，周期境界セルの中に 1232 個の Si 原子を配置し，アモルファス / 結晶界面 (a/c 界面) が時間とともに移動する様子を計算した．なお，最下層の原子は (111)あるいは(001)結晶表面の格子位置に固定し，その一つ上の層に対して2.6節で述べた温度制御を施した．これにより，系全体は温度制御層での熱伝導を通して一定温度に保たれる．さらに，最下層原子の位置を固定することによって，最下層の表面の存在を隠蔽し，下方向には無限に広

がった仮想バルクの状態を実現している．次に初期条件の生成法について次に述べる．

(a) 初期条件

初期条件は以下の手順で作成した．

1. シリコン単結晶を作成し，それを制御温度に保ちながら，単結晶のポテンシャルエネルギーが最小になるよう周期境界セルサイズを緩和させる．
2. 最下層の原子位置を固定したまま，系の上部領域を Langevin 法によって 1ns 程度の間 3000K に加熱し，上部領域をアモルファス化する．
3. 50ps の間系全体に温度制御をかけることによって系を設定温度まで急冷する．

以上の手順で得られた初期条件の例を[111]方向と[001]方向それぞれについて示す．どちらも設定温度は 200K で，[111]では原子数 1232 個，[001]では 1176 個である．なお，図は全系の正射影をとったものである．

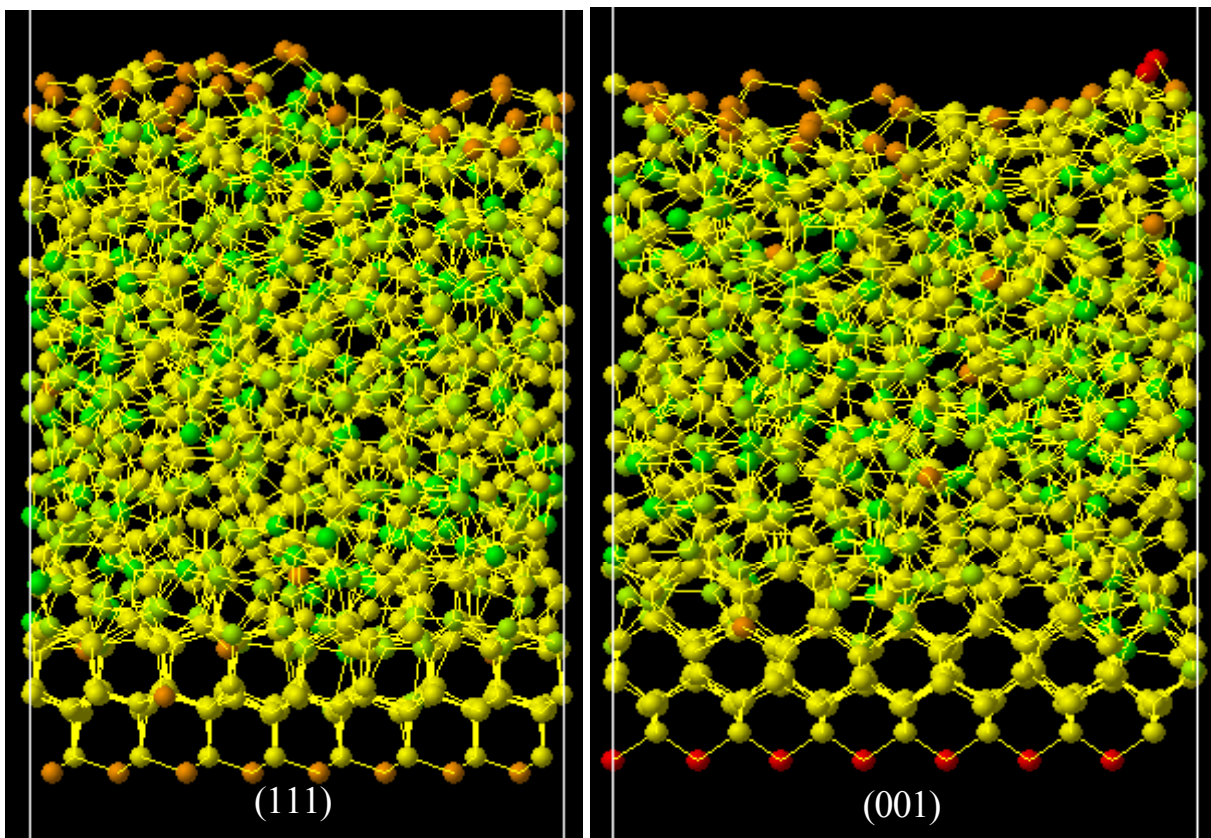


Fig. 2-9 Initial conditions of SPE calculations.

2.7.2 初期結晶核の成長シミュレーション

SPE 成長の計算だけでは，結晶成長を律速する核生成段階の詳細を観察することが困難であ

ったため、結晶の核生成と初期核の成長に的を絞った計算を行った。計算系をFig. 2-10に示す。

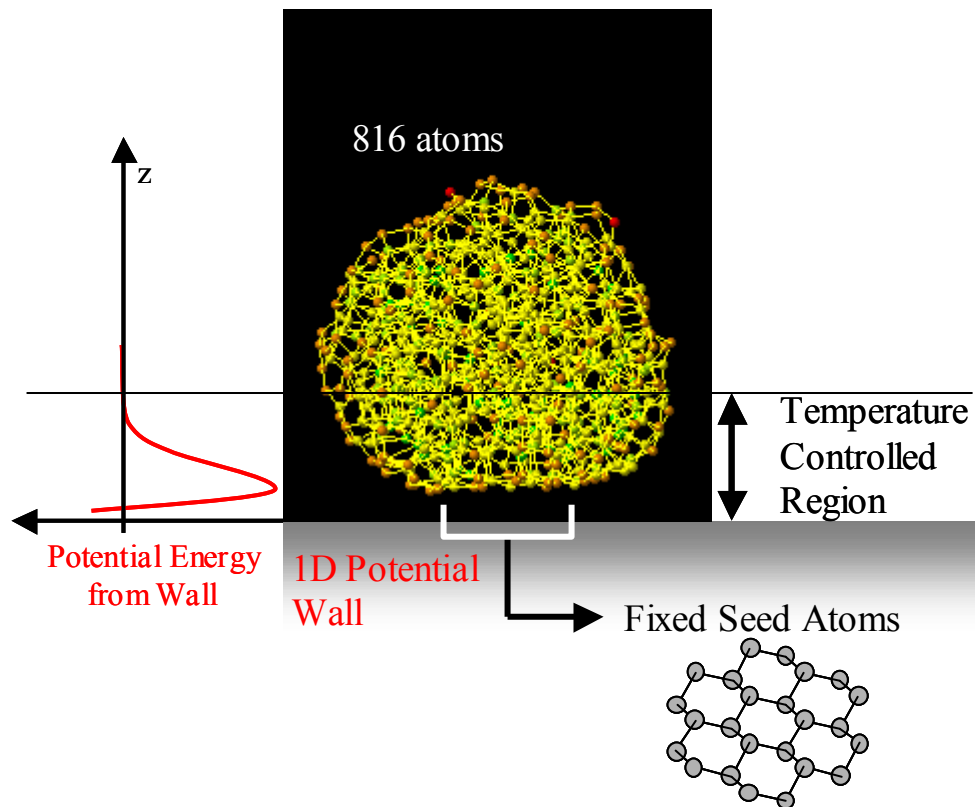


Fig. 2-10 MD system for crystal nucleus growth.

1次元ポテンシャルで表した仮想的な壁面（ SiO_2 酸化膜などのアモルファス表面を想定）に、アモルファス状のクラスター粒子を付着させ、結晶核の生成を観察した。この際、一次元ポテンシャルの仮想壁面だけでは長時間の計算でも結晶核が生成する結果を得られなかったため、壁面上にあらかじめ結晶格子位置に固定したシード原子を配置しそこからの結晶の成長を観察した。壁面からのポテンシャルには2.2.2節で述べた一次元平均壁面ポテンシャル[式(2.17)]を用いた。

$$F(z) = 4\pi\rho\varepsilon\sigma^2 \left\{ \frac{1}{5} \left(\frac{z}{\sigma} \right)^{-10} - \frac{1}{2} \left(\frac{z}{\sigma} \right)^{-4} \right\} \quad (2.17)$$

ポテンシャル中のパラメータについては参考となる情報が乏しかったため、シリコンのファンデルワールス原子半径を参考に $\sigma = 3.23\text{\AA}$ とし、壁面上のクラスターの接触角がおおよそ90度となるような値として $\rho\varepsilon = 0.0578\text{ (J/m}^2\text{)}$ とした。この時のポテンシャルエネルギーの絶対値は、 $z = \sigma$ のとき最大で0.142eVであり、Si-Si結合のポテンシャルエネルギーと比べると10分の1程度の小さい値となっている。なお、ポテンシャルの打ち切り距離は $z = 4\sigma$ とした。

さらに、クラスターは壁面を通して熱をやりとりすることを考慮して、壁面と相互作用をしている領域（ $z < 4\sigma$ ）に対して Langevin 法による温度制御を施し、系を一定温度に保っている。

(a) 初期条件

次に初期条件について述べる。Fig. 2-10のような初期条件を恣意性を排して人工的に用意することは困難なため、Fig. 2-11のようにあらかじめ用意されたシード原子にむかってクラスターをゆっくりと付着させることで初期条件とした。このためクラスターが壁面に付着し、定着するまでのおおよそ 1ns の間は初期緩和時間と見なさなければならない。なお、シード原子については、壁面からのポテンシャルエネルギーが最小値になる位置にあらかじめ配置している。

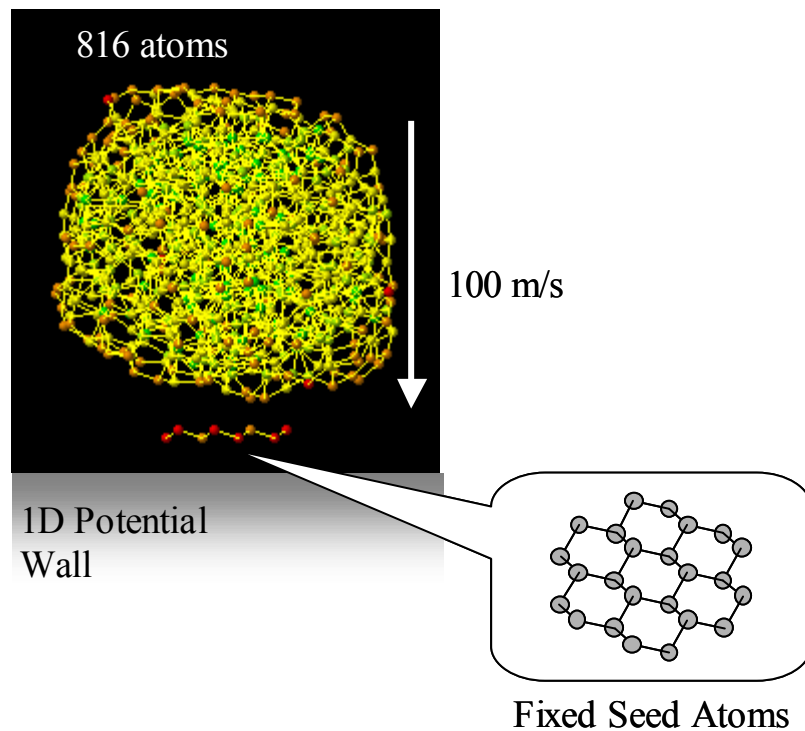


Fig. 2-11 Initial Condition for nuclei growth calculations.

2.7.3 結晶化過程の可視化

本研究では結晶成長の詳細な観察が一つの目標であるため、結晶の様子をわかりやすく可視化することが必要である。そこでアモルファス中の結晶化した原子を選別して可視化を行う手法を開発し、適用した。本研究では以下の条件を満たす原子を結晶化していると判断している。

1. サイトポテンシャルエネルギーが閾値（本研究では-4.25eV とした）以下の原子。
2. 1.を満たす原子が 4 以上の原子数のクラスターを形成している。

ここで、Tersoff モデルではポテンシャルエネルギーは本来結合が持つが、これを結合両端の原子が 1/2 ずつエネルギーを持つとして、サイトポテンシャルを求めた。

さらに、実際には（純粋にアモルファス中からの）均質的な結晶核生成はどの条件においても見

られなかったため、アモルファス中に孤立して存在している結晶候補原子のクラスターは無視した。

以上の条件を満たす原子を取り出して可視化した様子をFig. 2-12に示す。図中、黄色で描かれている結合は結晶原子同士の結合であり、青色はアモルファス原子の結合である。なお赤色の結合は、上記 1. の条件を満たすもののそれ以外の条件で結晶化されていると判断されなかった原子同士の結合であり、結晶格子位置にトラップされていないもののローカルなポテンシャルエネルギーが下がっていることを示している。

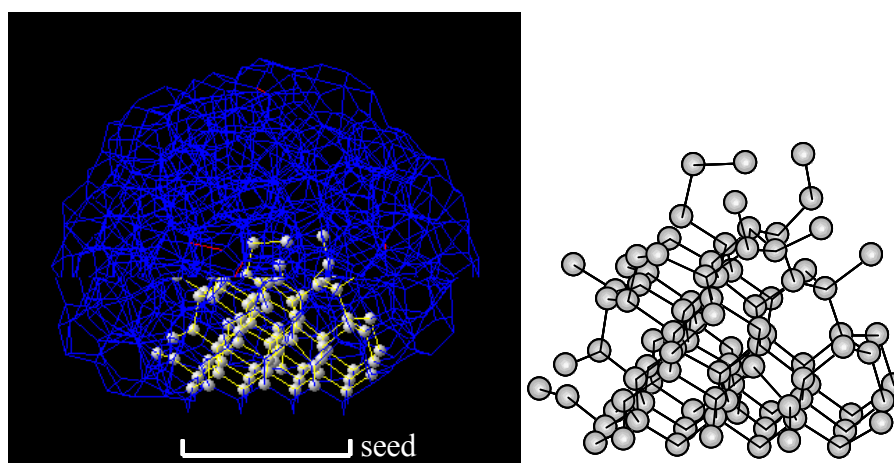


Fig. 2-12 Visualization of crystallized atoms.

第3章 SPE 成長のシミュレーション

3.1 はじめに

本章では[111]方向および[001]方向への Solid Phase Epitaxy (SPE; 固層中の結晶成長) の分子動力学シミュレーションによって、結晶成長メカニズムの相違を検討することを目的として計算を行った。

3.2 [111]方向の SPE 成長

[111]方向の SPE 成長の計算は 1800-2600K の条件で行った。いくつかの温度について詳細を示し、温度による違いを見る。

3.2.1 2000K での計算結果

(a) Snapshots

2000K の条件で行った計算の結果を示す Fig. 3-1はそのスナップショットであり、Fig. 3-2は2.7.3節の方法で結晶部分だけを可視化したものである。

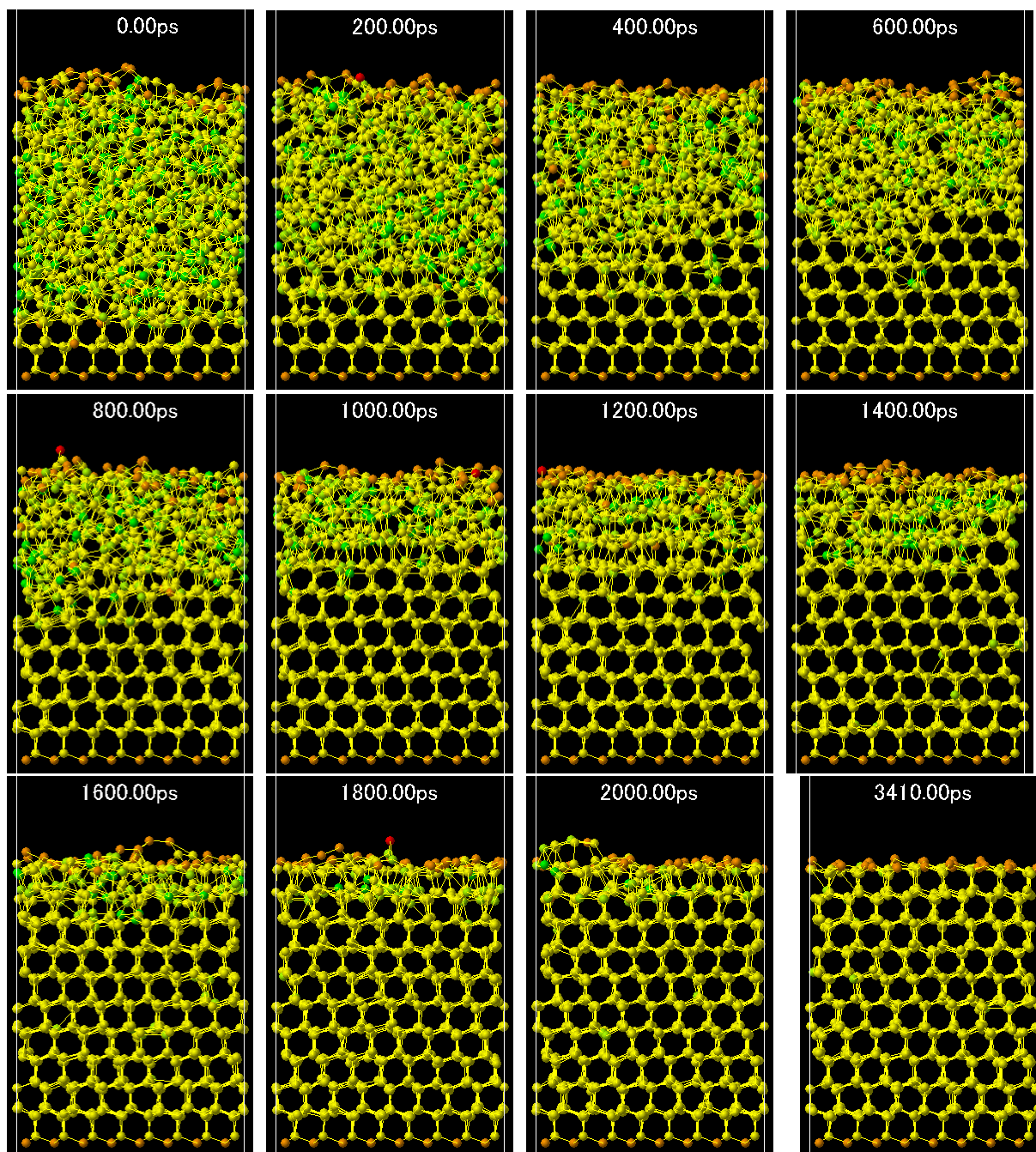


Fig. 3-1 Snapshots of SPE [111] at 2000K.

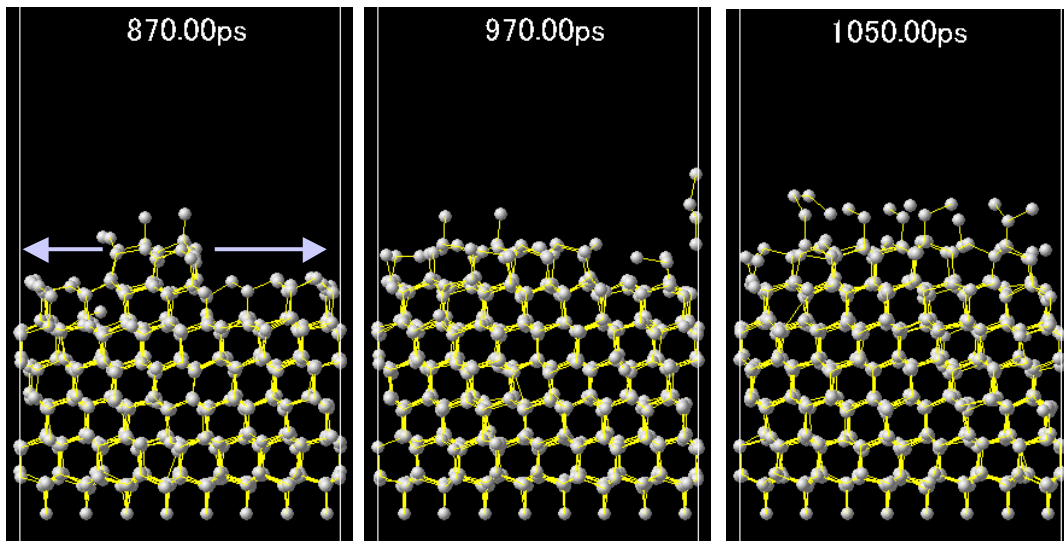


Fig. 3-2 Detail of [111] layer-by-layer growth process.

1000ps 付近まではアモルファス / 結晶界面 (a/c 界面) はおよそ一定の速度で移動しているが, 1000-1400ps の間と, 1600-2000ps の間では界面の移動速度が極端に遅くなっている. これは層間での結晶の二次元核生成が起こらず, 結晶成長を律速しているためだと思われる. 界面が 2, 3 相にわたる遷移領域も見られたが, 結晶成長のメカニズムとしてはFig. 3-2のように基本的には一層ずつ, 結晶ステップが平面方向に伝播していくことで進んでいくことがわかった. また, 結晶化が表面まで達した場合, 表面が再構成して完全な結晶表面にアニールされるまでにかかる時間は, 一層の結晶成長にかかる時間に比べかなり長いことがわかる.

(b) 結晶界面の移動速度

a/c 界面の位置と系のポテンシャルエネルギーの時間履歴をFig. 3-3に示す. 界面移動速度が小さくなっている領域ではポテンシャルエネルギーの減少も緩やかになっている. 層間の二次元核生成の待機時間を含めて界面移動速度を評価することはサンプル数の関係上困難であるため, 図中において直線になっている部分を界面の最大移動速度と定義することにした. この値は 1.74m/s であり, 実験で報告されている SPE の最も早い成長速度である 1cm/s の 100 倍以上の速度となっている. この差は第一義的には, 二次元核生成を考慮しない理想的な成長速度のためだと考えられる. しかし, Tersoff Si(C)ポテンシャルの非常に強い角度依存性や, 現実の融点 (1700K) と温度が大きく異なることが原因である可能性も考えられる.

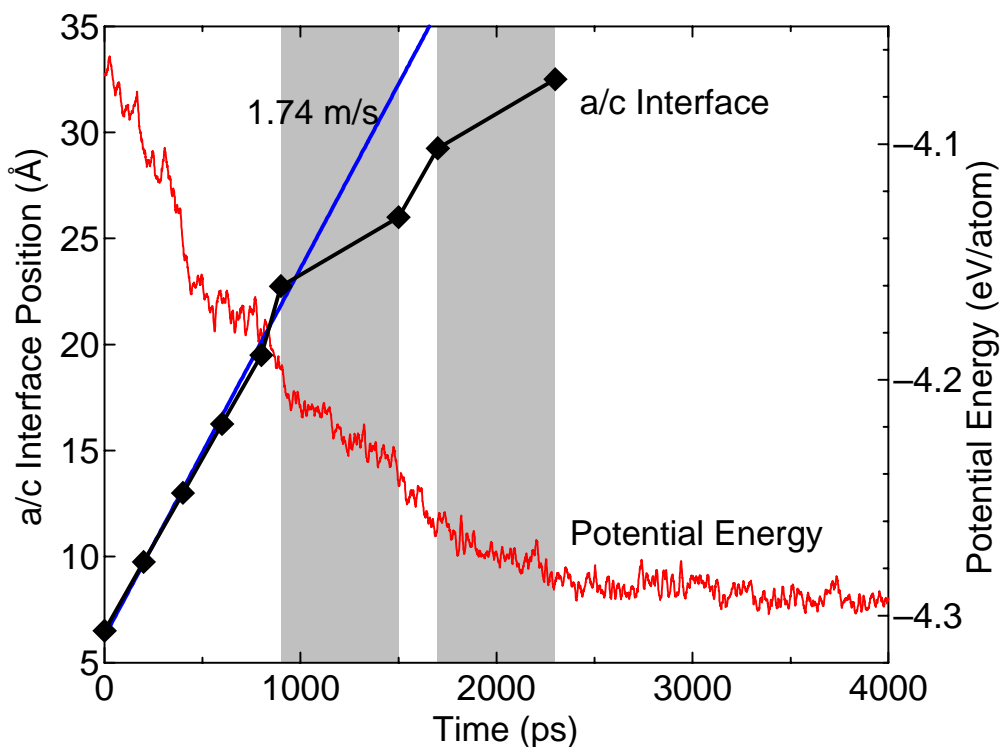


Fig. 3-3 Time profile of a/c interface position and potential energy at 2000K.

(c) 結晶欠陥

2000Kでの結晶化の最終状態をFig. 3-4に示す。図中の横線は積層欠陥の境界を示している。 Tersoffポテンシャルでは二面角を考慮しないため、図のように上下対称な積層欠陥を含んでも系のポテンシャルエネルギーは正常な結晶の場合と全く同じになる。層間の二次元核生成の段階では正常な結晶格子位置の方が選ばれやすいため、基本的には正常な結晶が成長するが、一度積層欠陥が周期境界の一層にわたってできてしまうと、エネルギー差がないために熱的なアニールが行われず欠陥が残ってしまう。このために、現実のシリコン結晶と比較して高い割合で積層欠陥ができたのだと考えられる。平面方向（結晶成長に垂直な方向）の周期境界サイズを広げて計算を行えば、今回の条件よりは積層欠陥のできる割合は少なくなることが予想される。

一方 $[111]$ 方向のSPE成長では格子間原子や空孔などの点欠陥は全く見られなかった。(図中、黄色以外の色で表されているイレギュラーな原子も熱振動の範囲内であり、平均的には格子位置に存在している。)

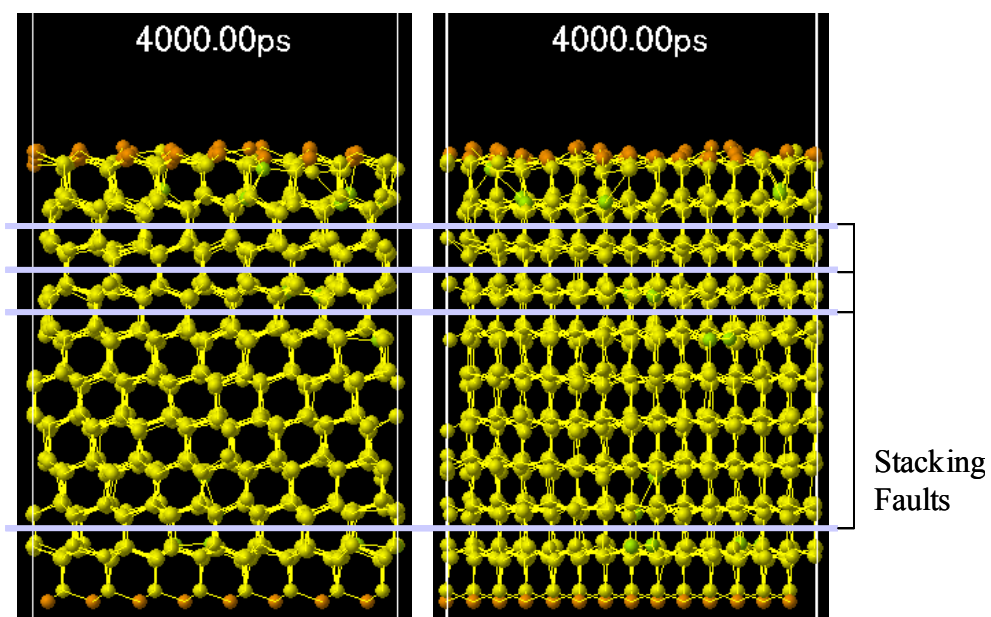


Fig. 3-4 Stacking faults of [111] SPE growth.

3.2.2 2400K での計算結果

比較のために、2400K で行った同様の計算の結果をFig. 3-5, Fig. 3-6に示す。2000K の場合と比較すると、結晶成長の速度がおおよそ一定で 3.57m/s と倍程度の速さであることを除けば、一般的な傾向はほとんど同じである。

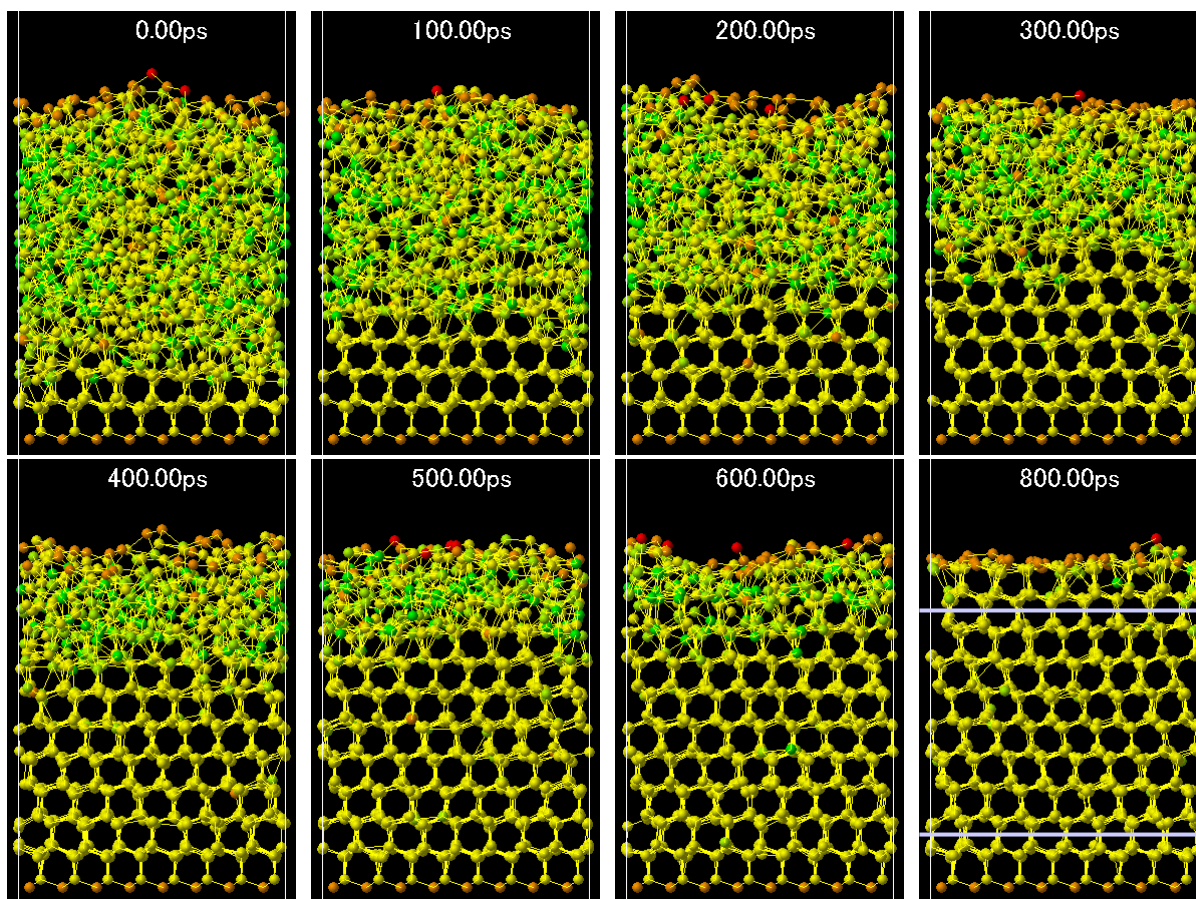


Fig. 3-5 Snapshots of SPE [111] at 2400K.

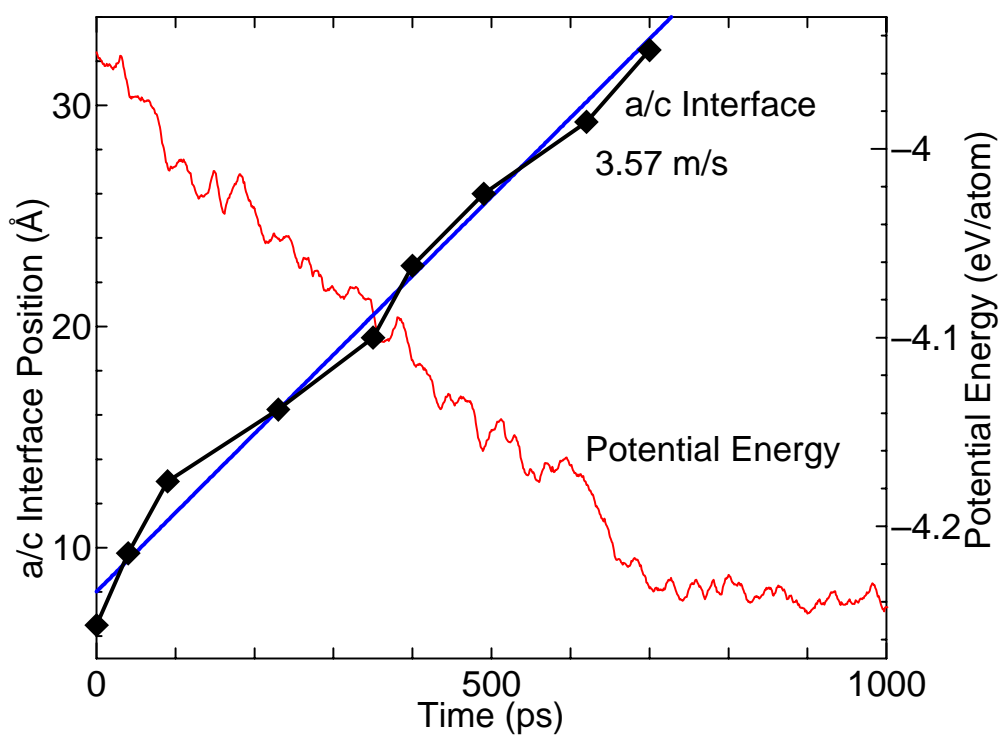


Fig. 3-6 Time profile of SPE growth at 2400K.

3.2.3 2600K での計算結果（二相平衡）

2600K で行った同様の計算をFig. 3-7, Fig. 3-8に示す．この温度は Tersoff Si(C) ポテンシャルでの融点付近であり，一度結晶化した領域が再び液体に戻るといった様子が観察された．

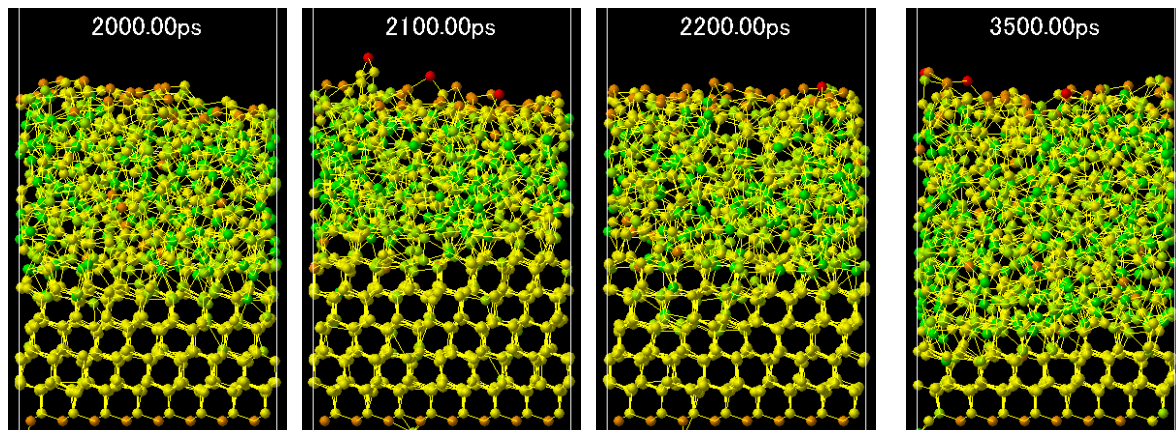


Fig. 3-7 Snapshots of crystal-liquid equilibrium.

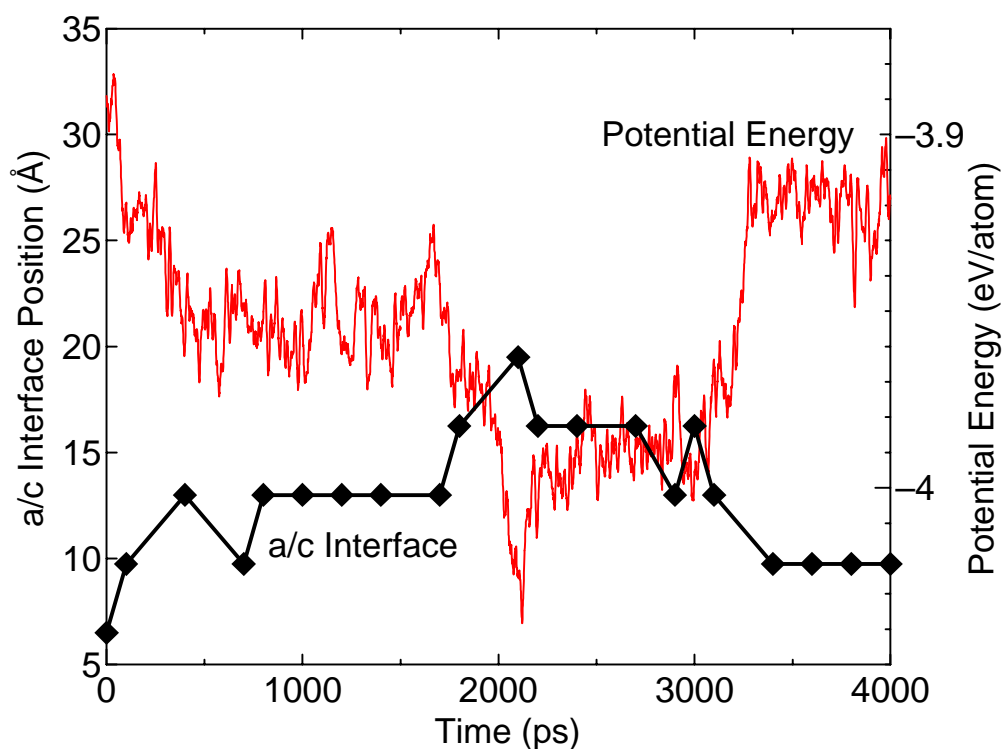


Fig. 3-8 Time profile of interface position and potential energy near melting point.

3.2.4 結晶成長速度の活性化エネルギー

以上のような計算を 1800K-2500K について行った．それぞれの条件における a/c 界面位置の時間履歴をFig. 3-9に示す．

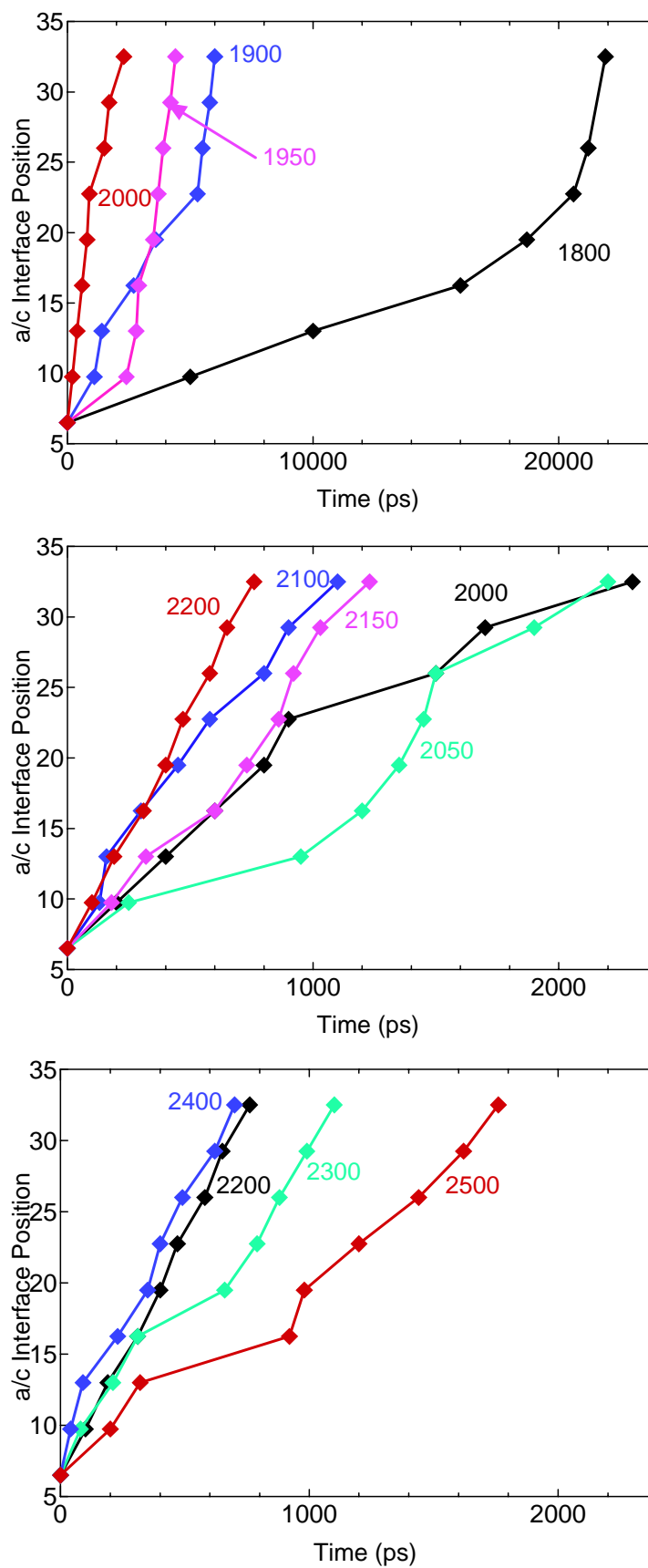


Fig. 3-9 [111] SPE growth at various temperature.

ここからさらに、それぞれの温度での（最大の）結晶成長速度を見積もり、温度の逆数に対して対数プロットしたものをFig. 3-10に示す。

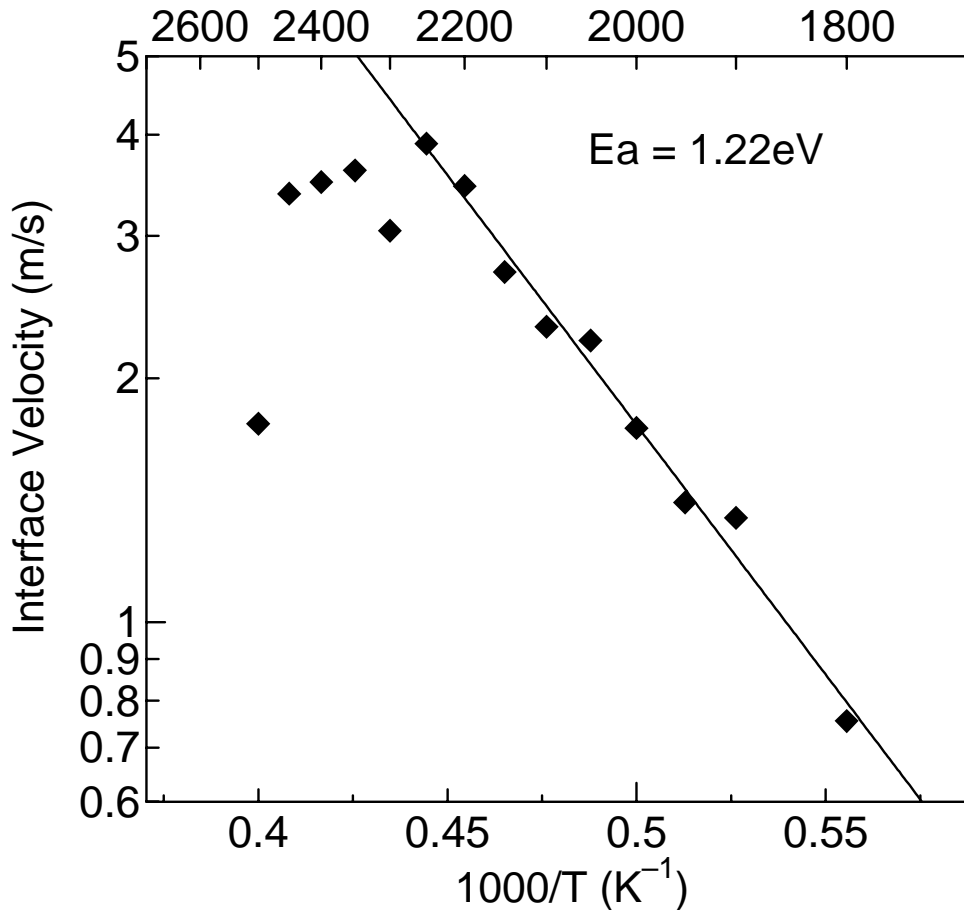


Fig. 3-10 Arrhenius plot of crystal growth speed.

1800-2250K では成長速度は温度とともに増加しているが、それ以上の温度では速度は飽和し2500K では逆に小さくなっていることが分かる。

一般的にある反応が単純な（他に律速する要素のない）一段階反応だと仮定すると、反応速度 k は Arrhenius の式

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

に従う。ここで A は定数であり、 E_a を反応の活性化エネルギーと呼ぶ。反応速度の対数をとると T の逆数に比例し、そのときの傾きが活性化エネルギーとなる。

$$\log k = \frac{E_a}{k_B T} + C \quad (3.2)$$

これをふまえてFig. 3-10を見ると, 2250K 以下ではほぼ直線上に乗っており, この温度領域での結晶成長速度の活性化エネルギーをおよそ 1.2eV と見積もることができる. この値は, 本岡・西平らが報告している[001]方向への結晶化数値計算の高温での活性化エネルギーと一致している(1.2.2節参照). また, 本研究で示している結晶成長速度では相関の二次元核生成の待機時間を除いているため, Fig. 3-2のような平面方向への結晶ステップの拡大が律速段階になる. このため 1.2eV という値は確かに, (111) a/c 界面での Si 原子の表面拡散の活性化エネルギーだと言える.

3.3 [001]方向の SPE 成長

[001]方向についても同様に計算を行い比較した。

3.3.1 2000K での計算結果

2000K で行った計算についてスナップショットをFig. 3-11, Fig. 3-12示す。

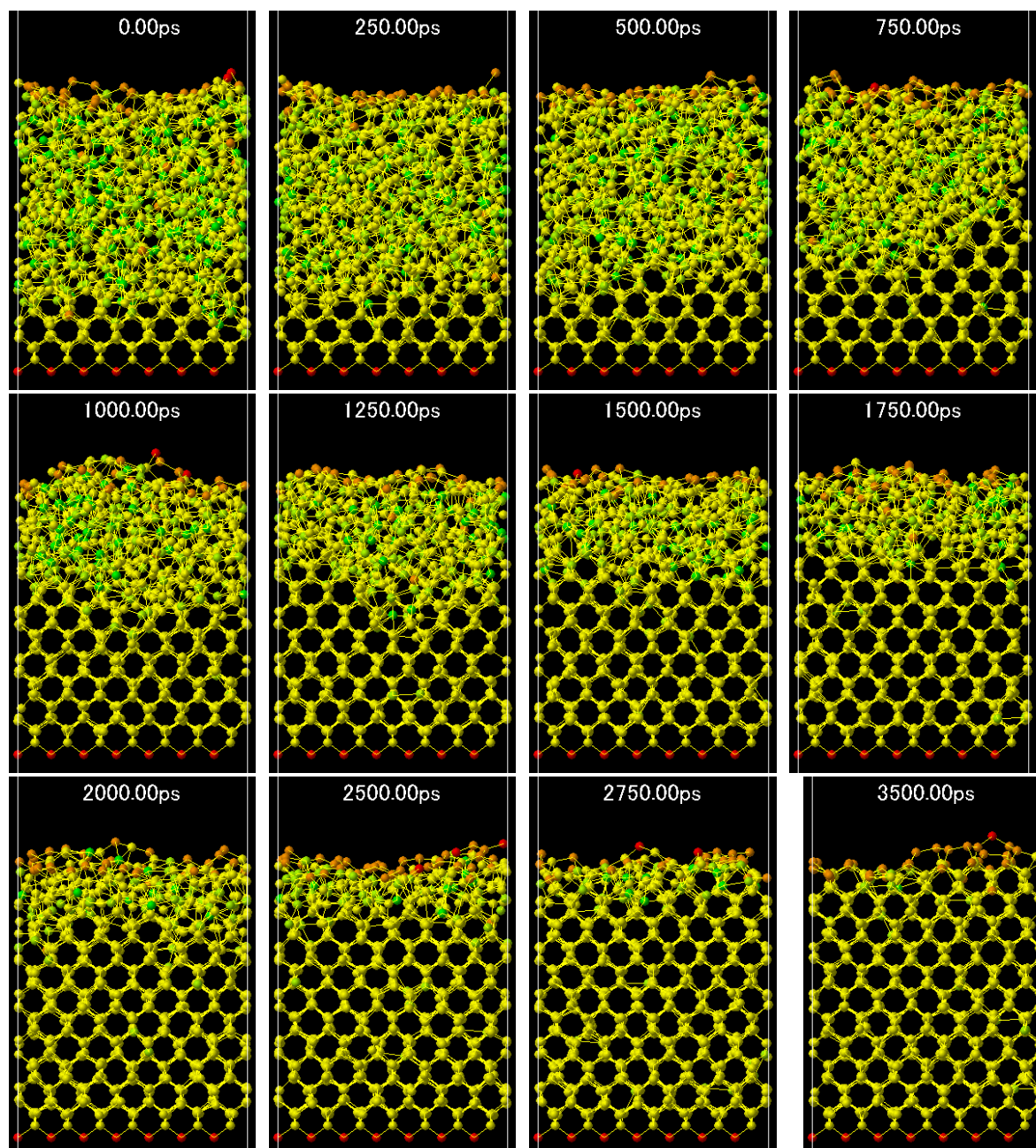


Fig. 3-11 Snapshots of [001] SPE growth at 2000K.

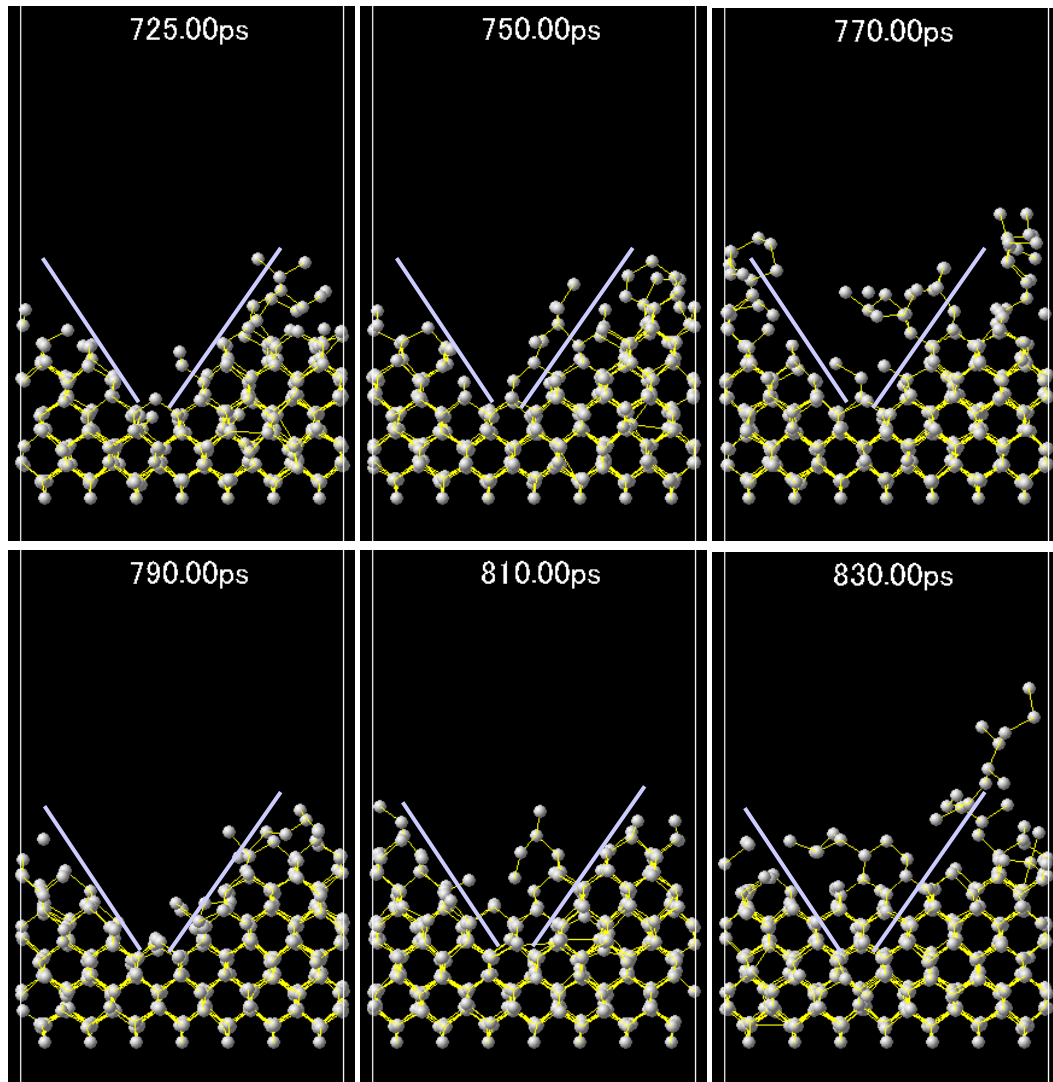


Fig. 3-12 Detail of [001] SPE growth.

[111]方向のSPE成長の場合には、(111)面に沿ったlayer-by-layerの成長メカニズムが支配的であったが、[001]方向の場合は2から3層の結晶化遷移領域が頻繁に見られた。これは本岡らが議論したように、遷移領域にできる(111)ファセットが結晶成長に支配的な役割を持っているからだと考えられる (Fig. 3-12)。つまり、(111)ファセットと(001)ないし(111)面によって作られるキंक点にSi原子がトラップされることによって結晶が成長するというメカニズムである。

なお今回の計算の中では、結晶成長が表面まで達しても完全な(001)面を再構成する様子は見られなかった。これは(001)面は(111)面比べて不安定なため、表面再構成に時間がかかるからと思われる。

このときの位置とポテンシャルエネルギーの変化をFig. 3-13に示す。定性的な傾向は[111]方向の計算結果と変わらない。

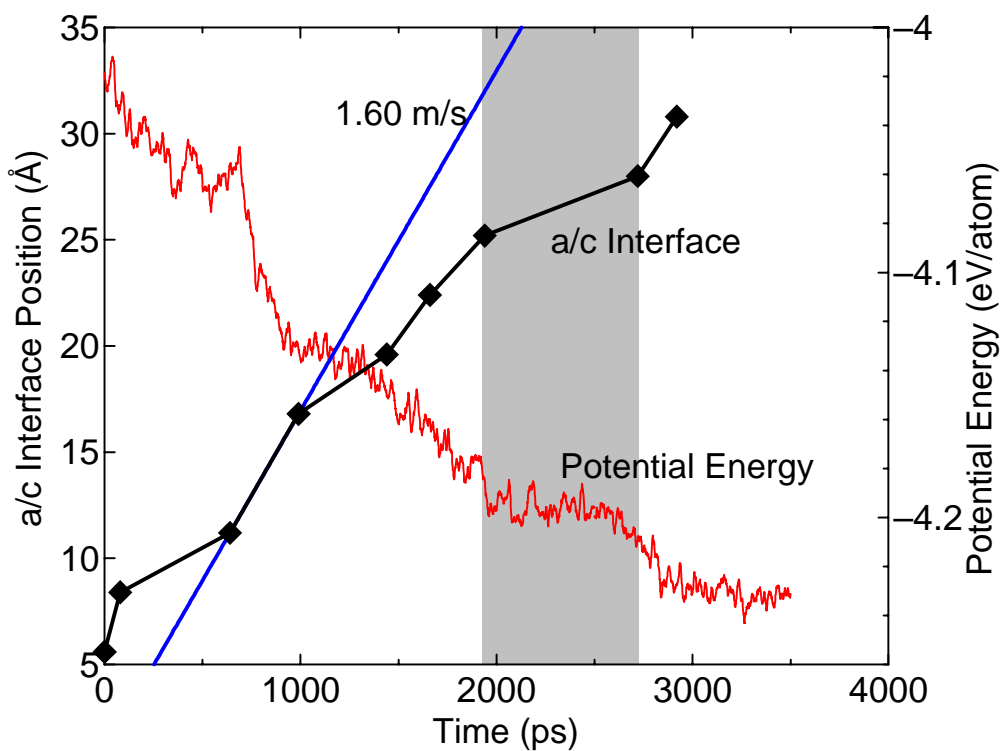


Fig. 3-13 Time profile of [001] SPE growth at 2000K.

3.3.2 結晶欠陥

2100K で行った計算では特異な結晶欠陥が見られた (Fig. 3-14) .

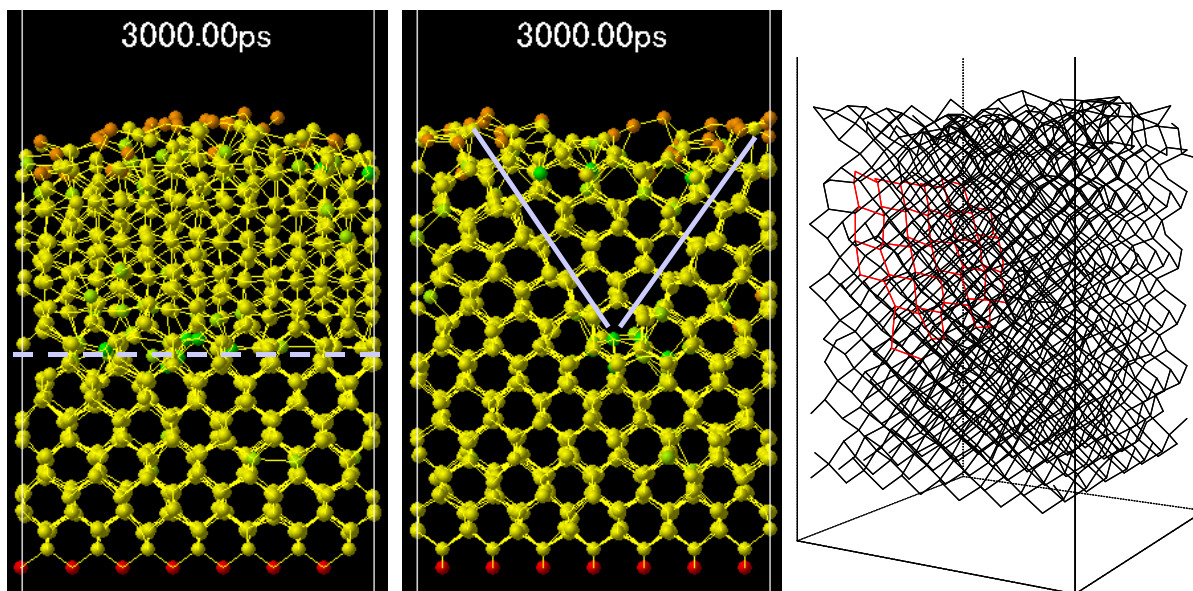


Fig. 3-14 Plane defects of crystal.

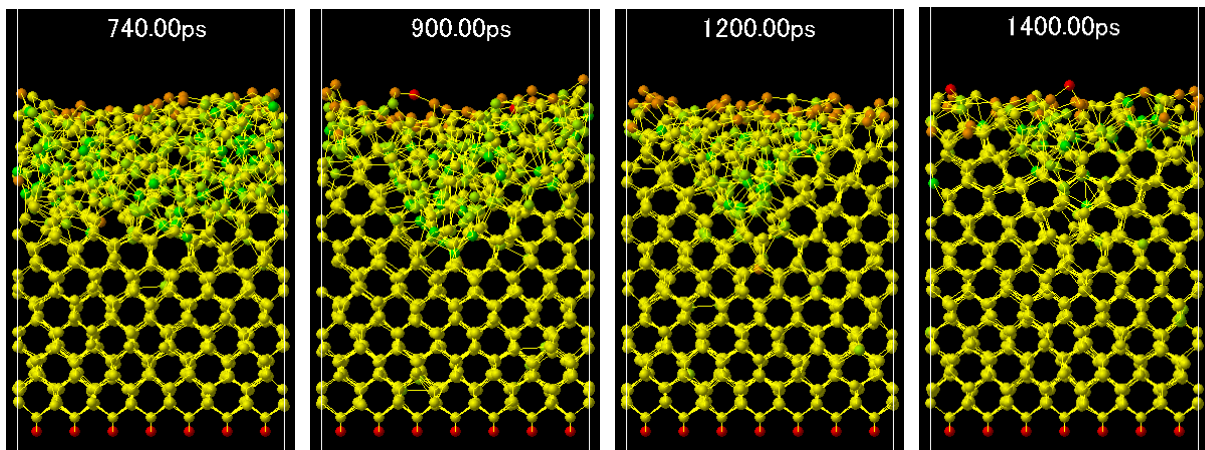


Fig. 3-15 Snapshots of defect introduction process.

正常な単結晶の中に半格子ずれた面欠陥として二つの(111)面 (Fig. 3-14中青実線で示される) が楔形に形成され, V 字の頂点に当たる直線部分には転移状の点欠陥がいくつか存在した. またこのような欠陥は 1800K の計算でも見られた. Fig. 3-15のような遷移領域中の(111)ファセットに前述の (3.2.1(c)節) 積層欠陥ができた場合に, このような欠陥ができるのだと考えられる. また, 1900K の計算ではFig. 3-16のように面欠陥とともに結晶方位の異なった結晶欠陥が見られた.

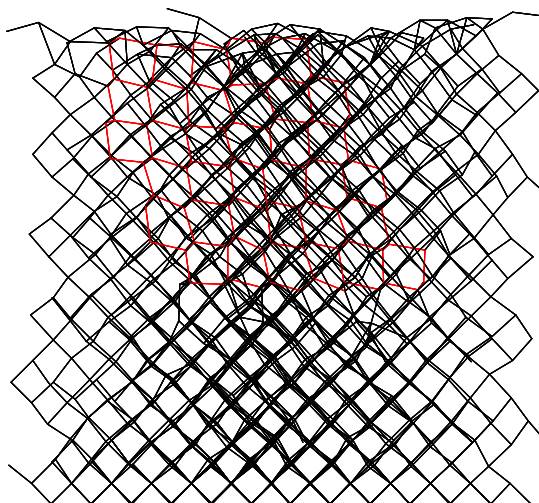
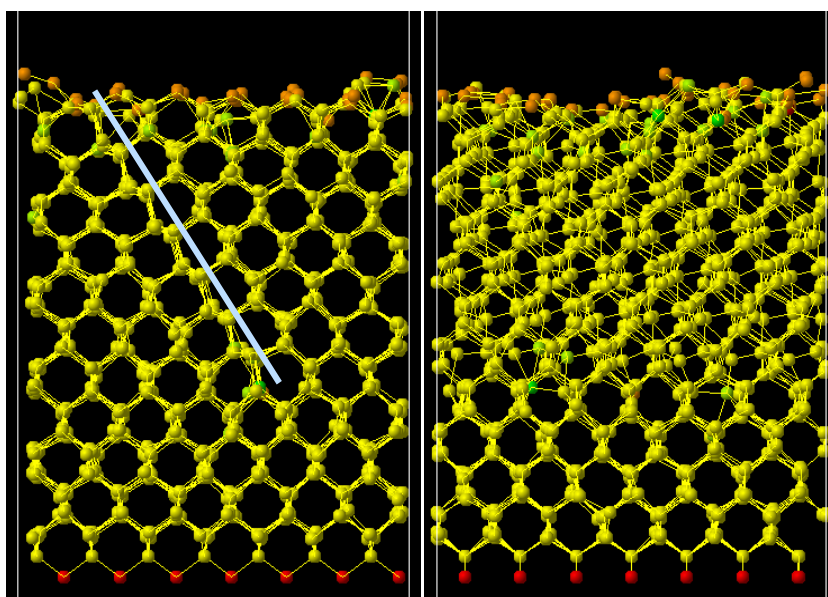


Fig. 3-16 Difference of crystal orientation.

なお、このような欠陥は3.2.1(c)節の積層欠陥とは異なり点欠陥も含むためにエネルギー的には完全な単結晶に比べて不利である。しかし、本研究で行った設定温度と計算時間のうちにはこの構造が完全な単結晶へアニールされることはなかった。

3.3.3 結晶成長速度の活性化エネルギー

1800-2500K について a/c 界面位置の時間履歴をFig. 3-17に示す。また、[111]の場合と同様に反応速度の Arrhenius Plot をとりFig. 3-18に示した。定性的な傾向は[111]の場合と変わらない。結晶成長速度については[001]の方が若干小さい結果となったが、誤差の範囲内とも考えられる。活性化エネルギーの値についても、[111]と[001]でほぼ等しくなった。

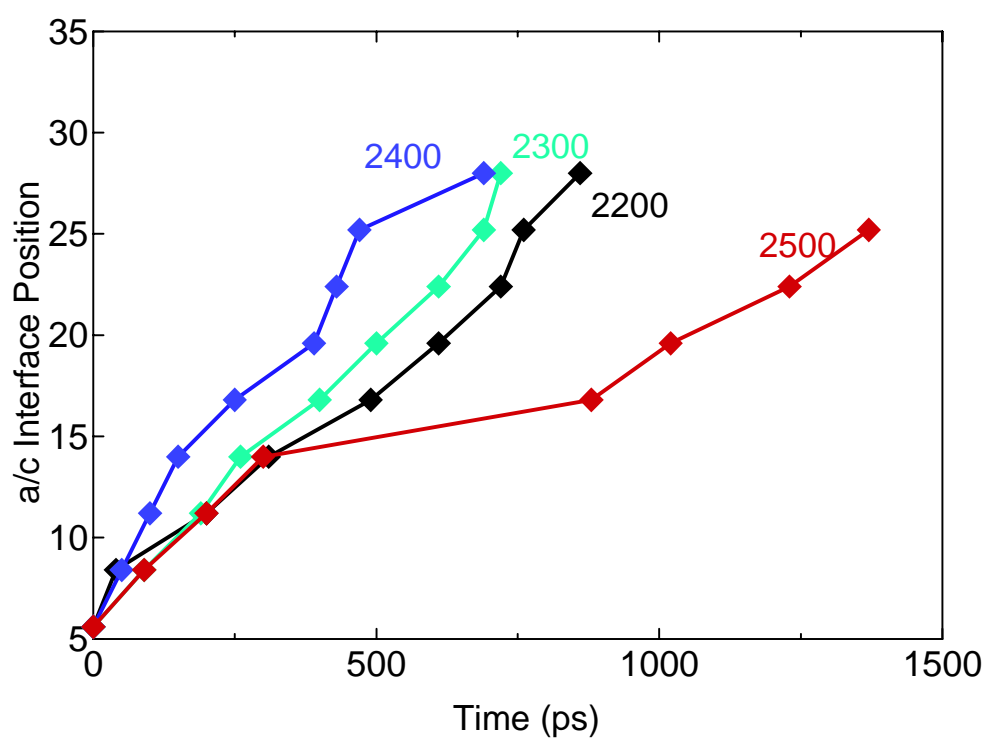
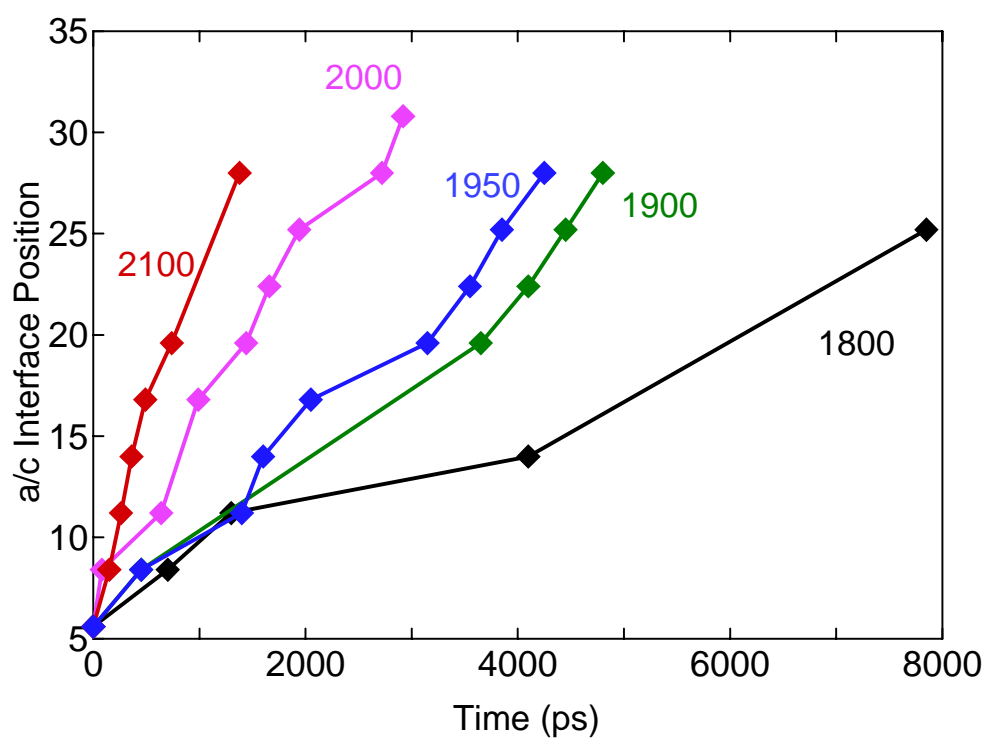


Fig. 3-17 [001] SPE growth at various temperature.

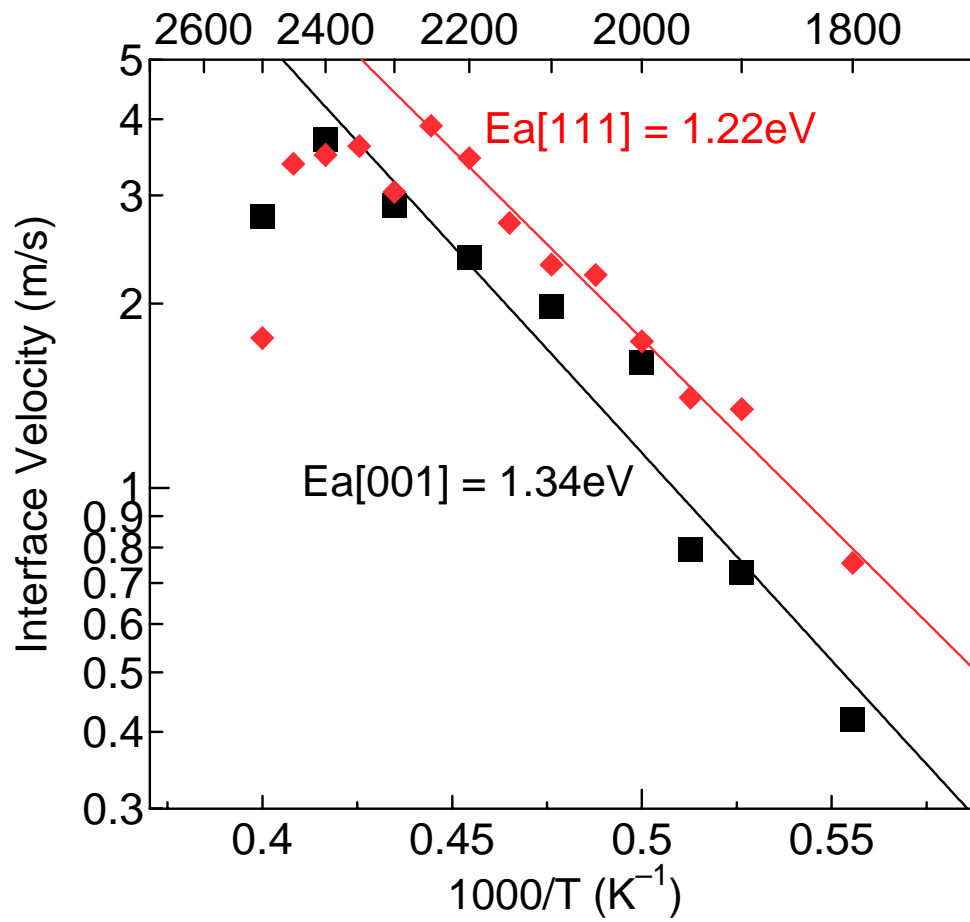


Fig. 3-18 Arrhenius plot of SPE growth velocity.

3.4 結言

この章では、[111]方向および[001]方向の結晶成長過程を比較して以下のような知見を得た。

◆ 結晶成長機構

[001]方向では、本岡らが議論したように結晶化遷移領域中の(111)ファセットが大きな役割を果たすことを確認した。一方[111]方向の場合には layer-by-layer のメカニズムが結晶成長において支配的であることがわかった。

◆ 結晶中に導入される成長中欠陥 (as-grown defects)

[111]の場合では積層欠陥が多く見られた。[001]の場合では成長中の(111)ファセットに起因すると思われる面欠陥や、結晶方位の異なる欠陥が作られる場合があった。しかしこれらの欠陥が生じる原因は Tersoff ポテンシャルが積層欠陥のエネルギー差を考慮しないためである可能性が高い。

◆ 結晶成長速度と活性化エネルギー

見積もられた最大結晶成長速度には両者に顕著な違いは見受けられず、その活性化エネルギーの値もほぼ一致した。このことから、この温度領域での律速段階は(111) a/c 界面における原子拡散であり、その活性化エネルギーが約 1.2eV であると推測される。

第4章

初期結晶核成長のシミュレーション

4.1 はじめに

本章ではより詳細な結晶成長のメカニズムを知るために結晶成長の初期段階に注目し、初期の結晶核がどのような傾向で成長していくかについて考察を加えた。なお、この章の計算は全て 2000K の設定温度で行った。

4.2 シード原子セット

本研究で用意したシード原子の種類をFig. 4-1示す。

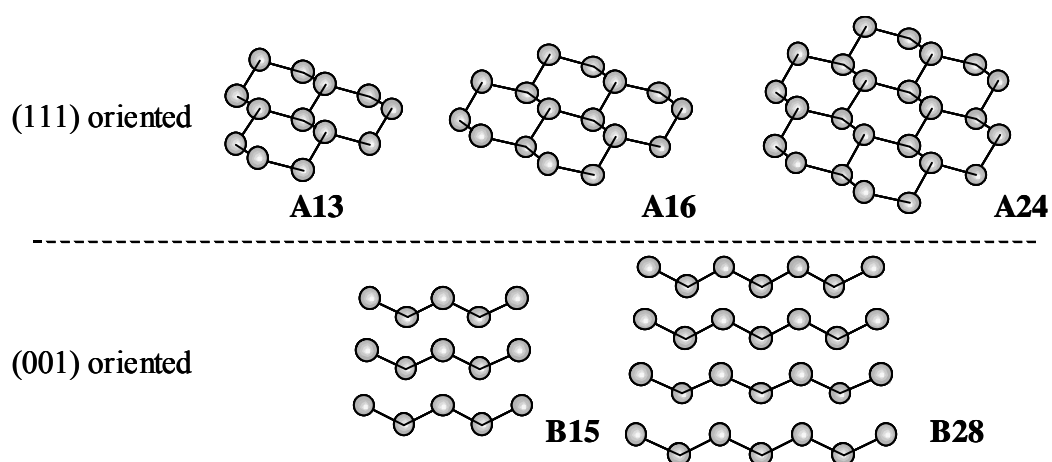


Fig. 4-1 Sets of seed atoms for crystal nucleation.

(111)面および(001)面から切り出した 5 種類のセットを用意した。以降識別のために、それぞれのシード原子セットに太字で示した名前を付けることにする。(名前中の数字は原子数である)

4.3 クラスタ結晶化計算の結果

先に、それぞれのシードセットでの結晶化計算の結果をTable 4-1に示す。(111)面由来の A セットの中では原子数 16 以上の場合に結晶化し (001)由来の B では 28 原子以上の場合に結晶化した。

Table 4-1 Simulation results of crystal nucleation.

シードセット	A13	A16	A24	B15	B28
結晶成長	×			×	

4.3.1 結晶化過程のスナップショット

結晶化した A16, A24, B28 のセットについて、結晶化過程を可視化した様子をスナップショットで示す。

(a) A16

長い待機時間の後, 11ns 後程度から急速に結晶化した. 待機時間の間では一度原子数 50 程度まで成長した結晶核が潰れて再びアモルファスになる様子も観察された. Fig. 4-2中の斜体の数字は結晶核のサイズ(原子数)を表している.

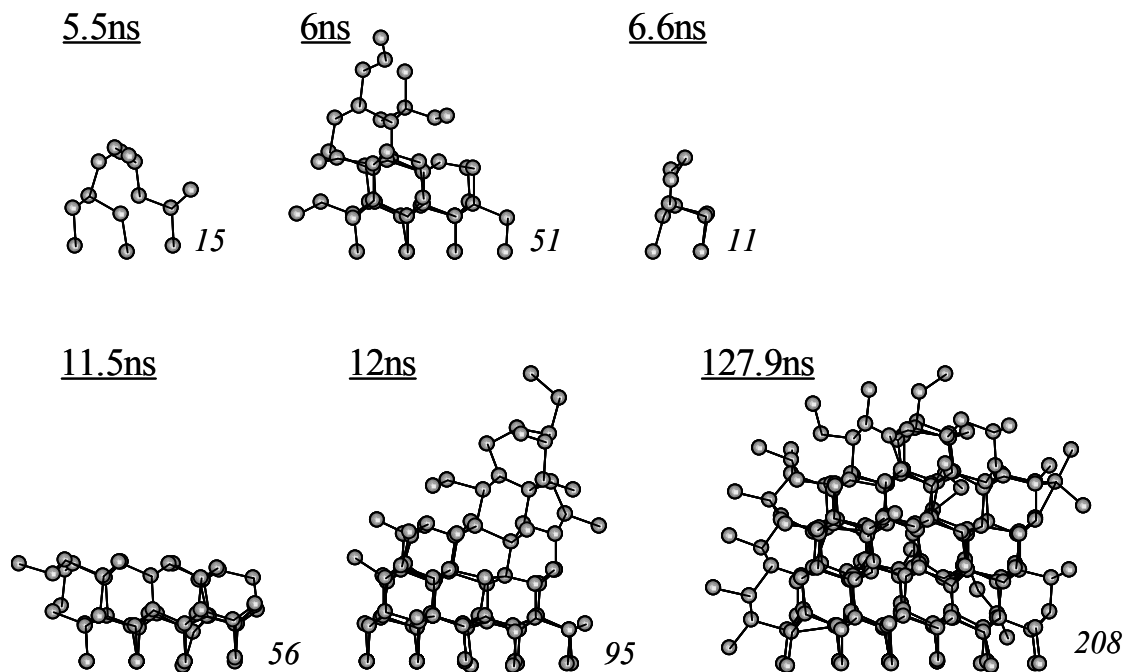
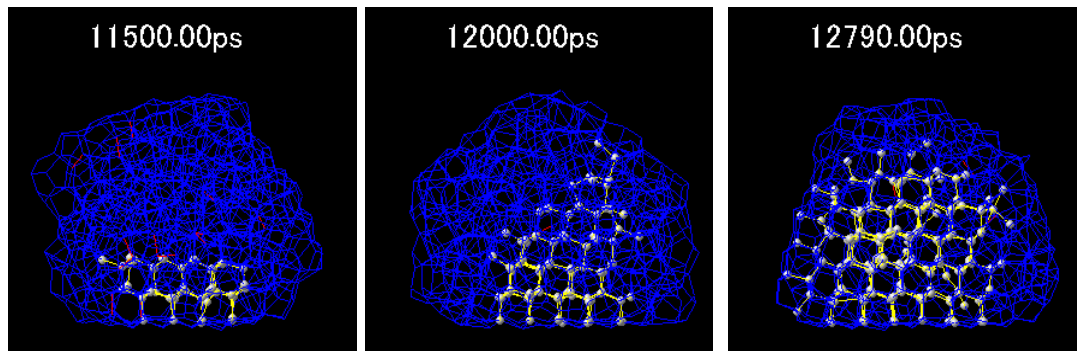


Fig. 4-2 Snapshots of A16.

(b) A24

速やかに結晶化した. 結晶の成長方向をFig. 4-4にて示す. 図中赤い破線は(111)に対応する面であり, 青い破線は(001)に対応する面である. 明らかに[111]方向への成長が支配的であることが分かる. これはおそらく, (001)面は揺らぎが大きいのにに対し, いちど成長した(111)面は小さな面であっても比較的安定なため, そこからさらに[111]方向に向かって成長できるからだと思う.

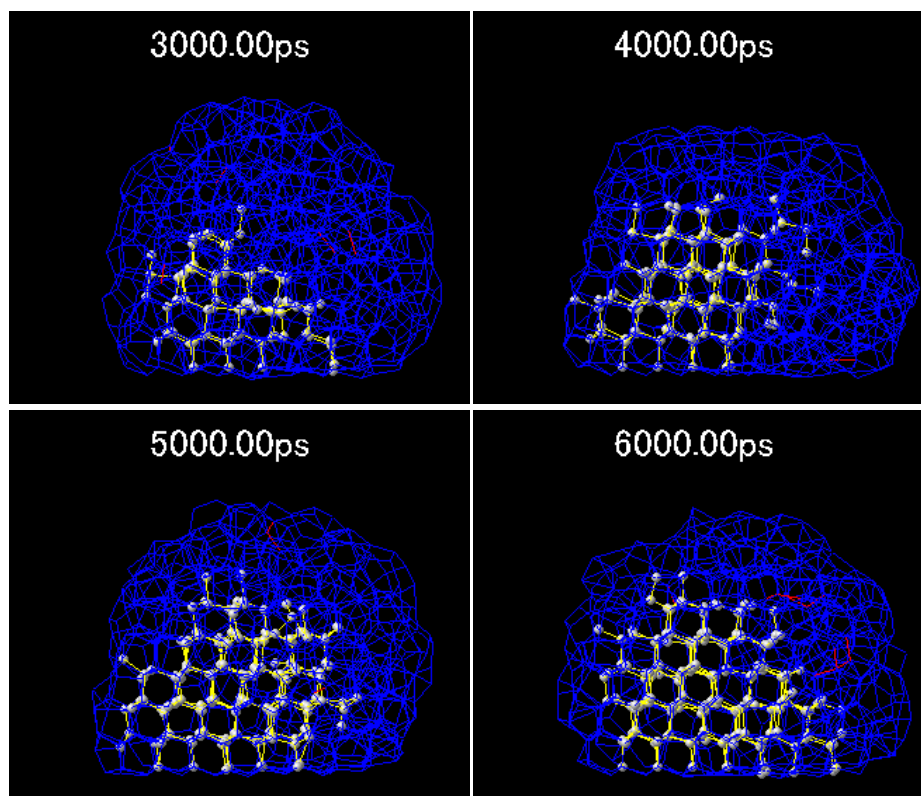


Fig. 4-3 Snapshots of A24

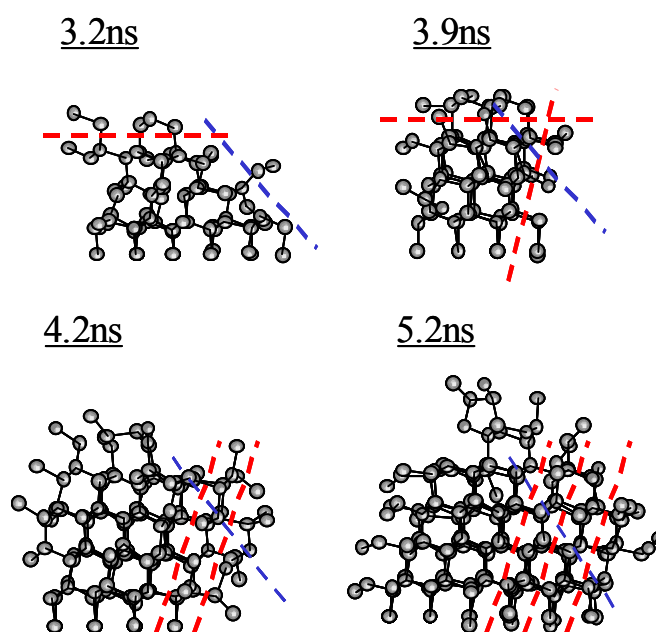


Fig. 4-4 Growth direction.

(c) B28

8ns の待機時間のあと急速に結晶化した .

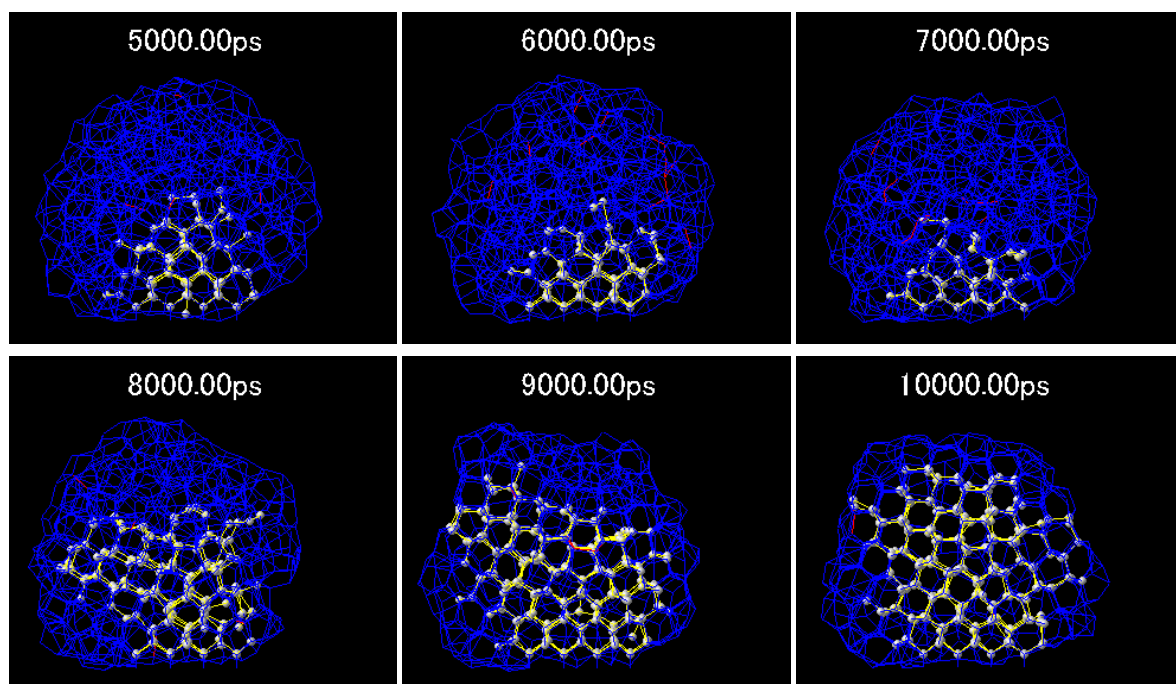


Fig. 4-5 Snapshots of B28

4.3.2 結晶核サイズの時間変化

それぞれのセットについて結晶核サイズの時間履歴を示す。

(a) A13

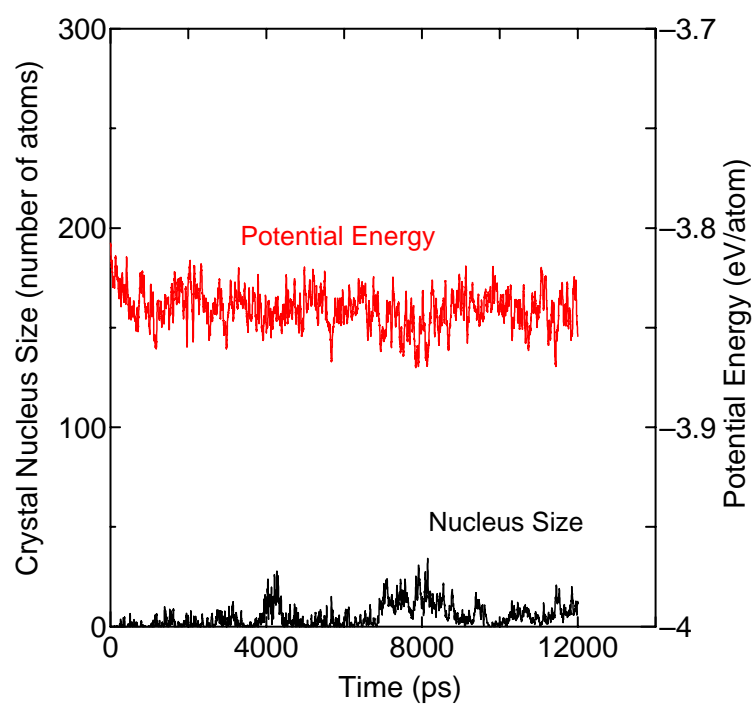


Fig. 4-6 Time profile of A13.

(b) A16

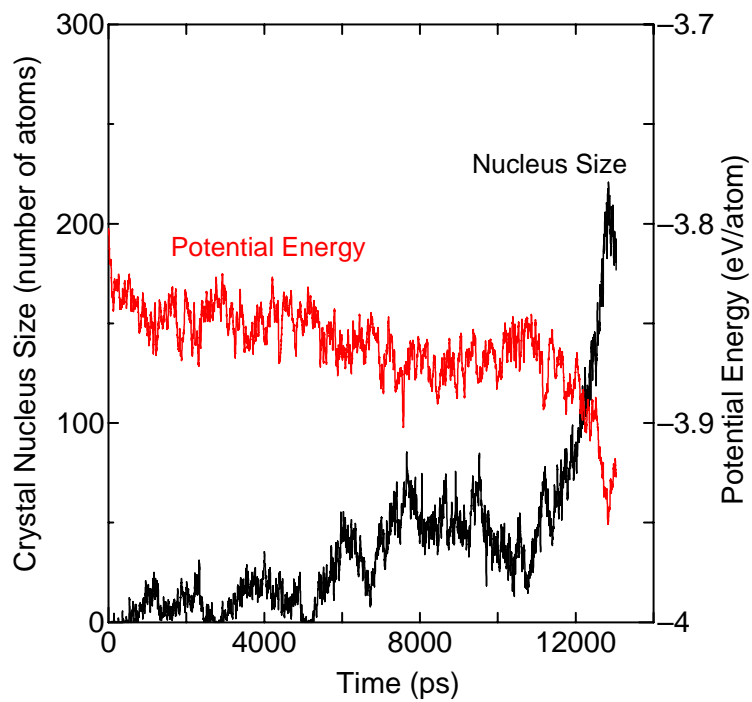


Fig. 4-7 Time profile of A16.

(c) A24

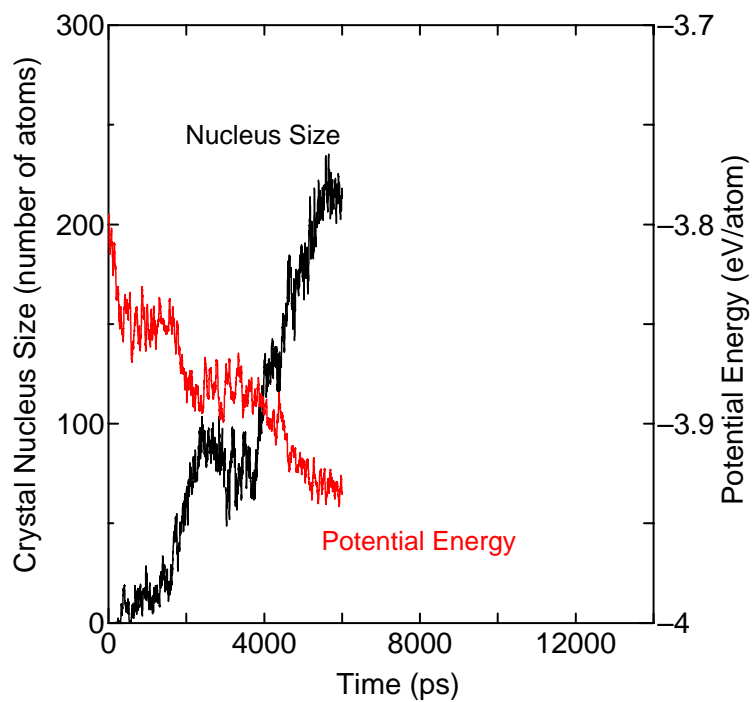


Fig. 4-8 Time profile of A24.

(d) B15

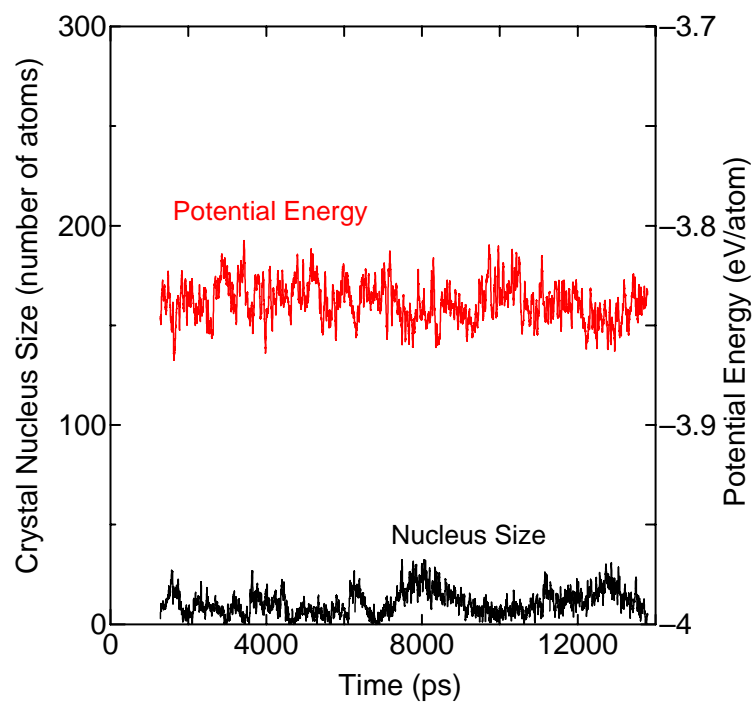


Fig. 4-9 Time profile of B15

(e) B28

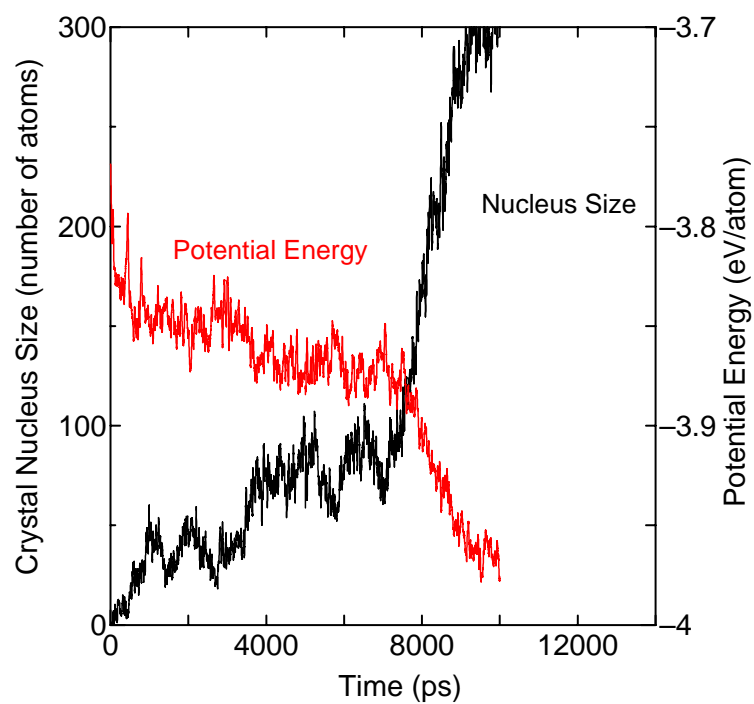


Fig. 4-10 Time profile of B28.

4.4 結晶核の臨界サイズ

4.3.2節のグラフより，結晶核のサイズが一定値以上になると急激に結晶化が進行し，最終的に結晶がクラスター全体まで成長するという様子が観察された．そこで各セットについて結晶核サイズの時間変化をプロットしたものをFig. 4-11に示す．結晶核が原子数約 110 を越える大きさまで成長すると，その後は潰れることなく急激にまで成長していることが分かる．液体の凝縮現象などの説明に用いられる古典的な核生成理論では，そこから安定して（凝縮などの）反応が進行し得る核の最小半径を臨界半径という．核が臨界半径以上の大きさとなると，系の自由エネルギーは核が大きくなるほど小さくなる方向に向かい，（凝縮）核は自発的に成長するようになる．古典的核生成理論は結晶成長においては凝固核生成の問題として扱われるが，今回の系のように固相中の結晶成長，系全体が凝固点以下の温度である場合には原子拡散の頻度が小さいため同様に扱える保証はない．しかしFig. 4-11の時間履歴は凝縮核生成の場合と相似しており同じような考え方を適用できる可能性を示している．このとき，Fig. 4-11から結晶核の臨界サイズは原子数 110 程度だと考えることができる．A13 や B15 のシード原子セットでは，原子数 110 を超えるサイズまで結晶核が成長することが確率的に難しく，結果として結晶成長に至らないのだと思われる．

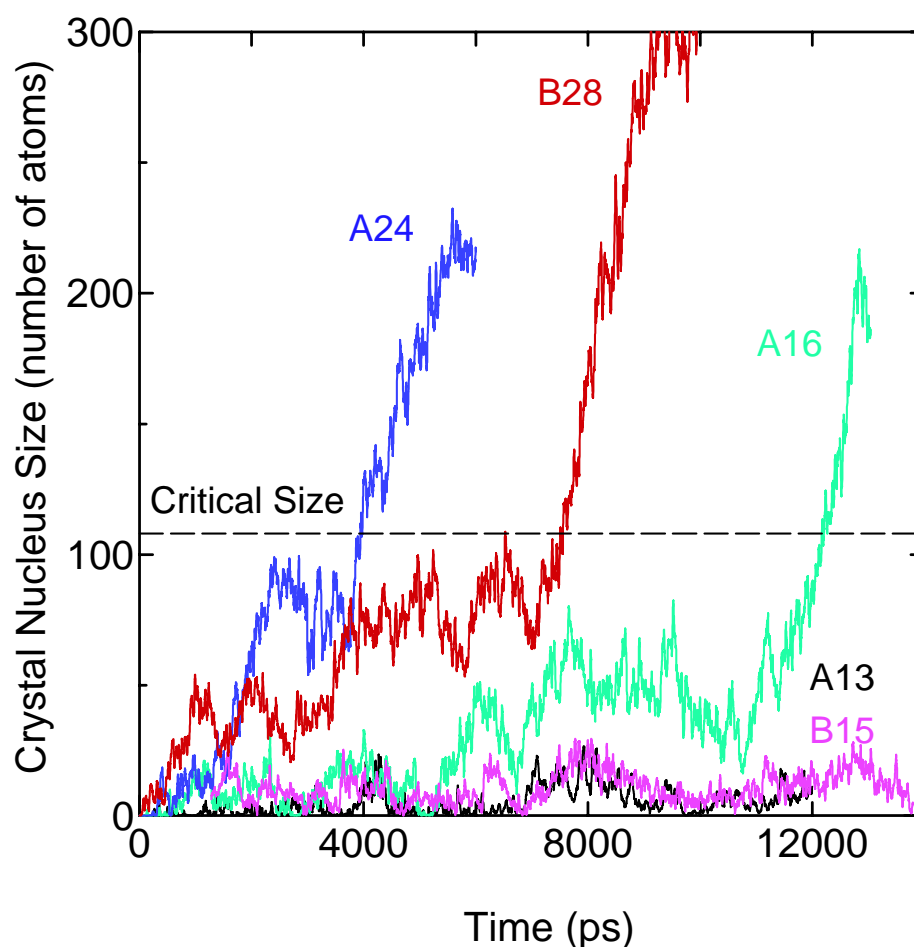


Fig. 4-11 Critical size of crystal nuclei.

4.5 結言

この章で得られた知見を以下にまとめる．

◆ 結晶成長方向

(111)および(001)面に由来するシード結晶を用いて結晶化を行ったが、結晶成長は基本的に[111]方向に進んだ．これは、(001)面に比べ(111)面の方が安定に存在し得るため、一度(111)面が完成するとそこからさらに二次元核生成によって(111)面が成長していくためだと考えられる．特に高温では(001) a/c 界面はかなりの揺らぎを持つため、相対的に(111)面の寄与が多くなるのだと思われる．

◆ 結晶核の臨界サイズ

結晶核の古典核生成理論的な臨界サイズを、原子数にしておよそ 110 程度であると見積もった．

第5章 結論

5.1 結論

Tersoff Si(C)ポテンシャルを用いたシリコン結晶化の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。

- ◆ 結晶成長機構

高温領域では、原子レベルで見た結晶成長は主に[111]方向への成長が支配的であることがわかった。これはアモルファス/結晶界面において(001)面が高温では不安定なのに対し、相対的に安定な(111)面からの結晶成長の割合が増えるからだと考えられる。このため、[001]方向のSPE成長では(111)ファセットによって結晶が成長する機構になるのだと考えられる。

- ◆ 結晶成長速度と活性化エネルギー

[111], [001]それぞれの方向について最大結晶化成長速度を見積もったが、両者に顕著な違いは見受けられず、その活性化エネルギーの値もほぼ一致した。

- ◆ クラスターの結晶化計算と結晶核の臨界サイズ

あらかじめ配置したシード原子から結晶を成長させる計算手法を提案し、周期境界条件を用いない結晶化の計算系を構築した。それを用いて、結晶核の古典核生成理論的な臨界サイズを評価し、原子数にしておよそ110程度であると見積もった。

5.2 今後の課題

SPE計算結果の結晶成長速度は、実験から報告されている値よりもかなり大きいものである。これは第一義的には層間の二次元核生成の待機時間を考慮していないためだと思われる。実験結果と比較をするためには、シミュレーションでもこの待機時間を平均値として見積もらなければならない。具体的には計算系をもっと大きくして、さらに多数回のSPE計算を行い平均を取る必要がある。

謝辞

本論文の作成に当たり，忙しいなか指導して下さった丸山助教授，研究室を支えて下さった井上さんや河野さんに深く感謝します．

木村さんには，研究室の計算機環境から可視化ソフトの細かい話まで色々とお手数おかけしました．日々お世話になった崔さん，井上さん，また長い間苦楽をともにしていただいた渋谷さん，向江さん，ありがとうございました．最後に，謝辞が短くて本当にごめんなさい．

参考文献

- [1] Stillinger, F. & Weber, T., “Computer simulation of local order in condensed phase of silicon”, *Phys. Rev. B*, **31**-8, p. 5262, 1985.
- [2] Gong, G., “Empirical-potential studies on the structural properties of small silicon clusters”, *Phys. Rev. B*, **47**-4, p. 2329, 1993.
- [3] Tersoff, J., “Empirical interatomic potential for silicon with improved properties”, *Phys. Rev. B*, **38**-14, p. 9902, 1988.
- [4] Motooka, T., *et al.*, “Molecular-dynamics simulations of solid-phase epitaxy of Si: Growth mechanisms”, *Phys. Rev. B*, **61**-12, p. 8537, 2000.
- [5] Blömer, J. & Beylich, A., *Surface Science*, **423**, p. 127., 1999
- [6] キッテル固体物理学入門(上), 丸善株式会社, p. 139

付録

A Tersoff ポテンシャルの微分形式

系全体のエネルギーは

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} f_C(r_{ij}) \{f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\} \quad (\text{A.1})$$

で表される．各項については以下の通りである．

$$\begin{aligned} f_R(r) &= A \exp(-\lambda_1 r) \\ f_A(r) &= -B \exp(-\lambda_2 r) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2} (r - R) / D \right], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} b_{ij} &= (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \\ \zeta_{ij} &= \sum_{k(\neq i, j)} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2}$$

実際の分子動力学法の計算では，ある原子についてカットオフ内の距離にいる原子をあらかじめリストしておき，それぞれの組み合わせに対して力を計算し，ベクトルの和の形で重ね合わせる場合が多い．そこで(1)式を結合 $i-j$ と結合 $i-k$ (トリプレット ijk と呼ぶこととする) について書き直してみる (Fig. A-1)．この場合ではメインの結合は $i-j$ で，そこに結合 $i-k$ が隣接している．

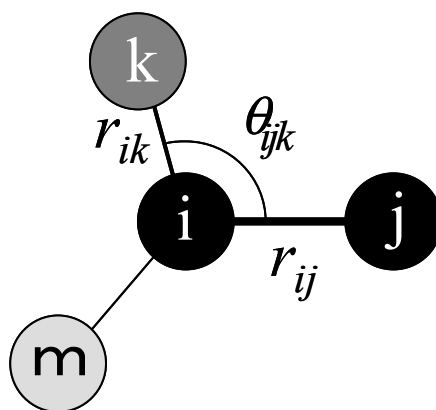


Fig. A-1

このときの $i-j$ の結合エネルギーは，次のようになる．

$$\begin{aligned}
E_{ij} &= f_C(r_{ij}) \left\{ f_R(r_{ij}) + \frac{b_{ij} + b_{ji}}{2} f_A(r_{ij}) \right\} = f_C(r_{ij}) f_R(r_{ij}) + b_{ij}^* f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij}) \\
b_{ij}^* &= \frac{b_{ij} + b_{ji}}{2} \\
b_{ij} &= (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \\
\zeta_{ij} &= \sum_{m(\neq i, j)} f_C(r_{im}) g(\theta_{ijm})
\end{aligned} \tag{A.5}$$

(A.5)式を微分した形は以下のようになる .

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_i &= -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \left\{ -\frac{d}{dr_{ij}} (f_C(r_{ij}) f_R(r_{ij})) - b_{ij}^* \frac{d}{dr_{ij}} (f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij})) \right\} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ij}} - f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} b_{ij}^* \\
\mathbf{F}_j &= -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} = \left\{ -\frac{d}{dr_{ij}} (f_C(r_{ij}) f_R(r_{ij})) - b_{ij}^* \frac{d}{dr_{ij}} (f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij})) \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} b_{ij}^* \\
\mathbf{F}_k &= -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} = -f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_k} b_{ij}^*
\end{aligned} \tag{A.6}$$

\mathbf{F}_i , \mathbf{F}_j の第一項は i - j 方向の力である . これらの力は結合 i - j に関して , トリプレット ijk とは独立に計算しておく . 残りの項については力の重ね合わせを考慮して , トリプレット ijk 固有の量だけを計算する .

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} b_{ij}^* = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_n} + \frac{\partial b_{ji}}{\partial \mathbf{r}_n} \right) \quad (n = i, j, k) \tag{A.7}$$

このときトリプレット ijk に関しては $\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_n}$ だけを計算する . $\frac{\partial b_{ji}}{\partial \mathbf{r}_n}$ はトリプレット jim として計算される .

$$\begin{aligned}
\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} &= -\frac{1}{2n} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{\frac{1}{2n}-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n) \\
\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} &= -\frac{1}{2n} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{\frac{1}{2n}-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n) \\
\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} &= -\frac{1}{2n} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{\frac{1}{2n}-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_k} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)
\end{aligned} \tag{A.8}$$

さらに,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n) &= n \beta^n \zeta_{ij}^{n-1} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n) &= n \beta^n \zeta_{ij}^{n-1} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \\
\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_k} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n) &= n \beta^n \zeta_{ij}^{n-1} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k}
\end{aligned} \tag{A.9}$$

ここで本来は,

$$\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_n} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} \left(\sum_{m(\neq i, j)} f_C(r_{im}) g(\theta_{ijm}) \right) = \sum_{m(\neq i, j)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} f_C(r_{im}) g(\theta_{ijm}) \quad (n = i, j, k) \tag{A.10}$$

であるが, トリプレット ijk については $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk})$ の項のみ計算する.

$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} f_C(r_{im}) g(\theta_{ijm})$ ($m \neq k$) の項については, トリプレット ijm でそれぞれ計算される.

$\zeta_{ijk} \equiv f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk})$ とおくと,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \zeta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_i} &= g(\theta) \frac{df_C(r_{ik})}{dr_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ik}} + f_C(r_{ik}) \frac{dg(\theta)}{d(\cos \theta)} \frac{\partial \cos \theta}{\partial \mathbf{r}_i} \\
\frac{\partial \zeta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_j} &= f_C(r_{ik}) \frac{dg(\theta)}{d(\cos \theta)} \frac{\partial \cos \theta}{\partial \mathbf{r}_j} \\
\frac{\partial \zeta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_k} &= g(\theta) \frac{df_C(r_{ik})}{dr_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} + f_C(r_{ik}) \frac{dg(\theta)}{d(\cos \theta)} \frac{\partial \cos \theta}{\partial \mathbf{r}_k}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \cos \theta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_i} &= \left(-\frac{\cos \theta}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ik}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ij}} + \left(-\frac{\cos \theta}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{ij}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ik}} \\
\frac{\partial \cos \theta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_j} &= \left(-\frac{\cos \theta}{r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \right) \\
\frac{\partial \cos \theta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_k} &= \left(-\frac{\cos \theta}{r_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right)
\end{aligned} \tag{A.12}$$

最後に,

$$\frac{dg(\theta)}{d(\cos\theta)} = \frac{2c^2(\cos\theta - h)}{\{d^2 + (h - \cos\theta)^2\}} \quad (\text{A.13})$$

となり，全ての項が計算できる．

以上 .

通し番号 1-65 完

修士論文

平成 13 年 2 月 16 日 提出

96154 井上 知洋