<u>修士論文</u>

<u>シリコン結晶核生成の分子動力学法シミュレーション</u> <u>1-57 ページ 完</u>

<u>平成15年2月14日提出</u>

指導教官 丸山 茂夫 助教授

<u>16186 手島 一憲</u>

1.1 研究の背景	4
1.1.1 シリコン半導体	4
1.1.2 シリコン結晶粒	4
1.1.3 シリコン結晶粒の製作法	6
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 シリコン核成長に関するシミュレーションの研究	10
1.3 研究の目的	14
第2章 計算方法	15
2.1 分子動力学法	16
2.2 Tersoff ポテンシャル	17
2.3 時間刻み	19
2.4 周期境界条件	20
2.5 領域分割法	21
2.6 実際の計算系	22
2.7 結晶化過程の可視化	23
第3章 結果と考察	24
3.1 はじめに	25
3.2 シード原子	25
3.3 Twinning の存在	26
3.4 Twinning の生成機構	26

3.5 Twinning の構造	28
3.6 Twinning による結晶の形の発現	28
3.6.1 多層の twinning	29
3.6.2 溝 (Groove)	29
3.6.3 Twinning の消失	30
3.6.4 正 4 面体構造 (Regular tetrahedral structure)	32
3.6.5 5 回対称準結晶(Five-fold symmetry quasi-crystal)	33
3.6.6 正 8 面体 (Regular octahedron)	34
3.6.7 平行 4 辺形 (Parallelogram)	35
3.6.8 無秩序な結晶	35
3.7 スケール効果	36
3.8 臨界サイズ	37
3.9 結晶成長の温度依存性	43
第4章 結論	44
4.1 結論	45
4.2 今後の課題	45
謝辞	46
参考文献	51
付録	53
A Tersoff ポテンシャルの微分形式	54

1.1 研究の背景

1.1.1 シリコン半導体

シリコン (Si) は半導体産業を支えている物質であり、その研究開発の必要性は現在においても 非常に高い⁽¹⁻³⁾.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1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⁽³⁾.その半導体産業の中核を担ってきたのはSiであり、産業の米 と言われてきた.

(a) コスト優位性

半導体には元素半導体・化合物半導体・酸化物半導体があるが、電子の移動度では酸化物半導体が 1 番優れており、その後に化合物半導体・元素半導体の順に続く⁽²⁾. しかし、材料としての 作りやすさ・結晶の実現性・コストなどは元素半導体・化合物半導体・酸化物半導体の順に優れ ている. これらの半導体の中で、Si は元素半導体に属する. 元素半導体には Si の他にゲルマニウム (Ge) やスズ (Sn) があるが、地殻の表面近くに存在する元素の組成比を概算した数値であるクラーク数を比較すると、Ge の 6.5×10⁴ と Sn の 4×10³ に対して Si は 25.8 であり、著しく大きい ^(1,2). そのため、Si はコスト的に大変優れた半導体物質である.

(b) シリコン酸化膜

また, Si を優れた半導体物質たらしめている要素として,シリコン酸化膜がある^(2,3).シリコン 酸化膜は絶縁膜として機能するとともに Si の表面を覆い, Si に余計な不純物原子の侵入を防ぎ, 特性の変化を防いでいる.

以上の2点,低コスト・シリコン酸化膜の優れた特性から,Siは半導体産業を支える重要な物 質となり、今後もこの2点を同時に超える物質が現れない限りにおいては何らかの形で半導体産 業に貢献しつづけることが予想される.そのため、電子移動度などにおいてSiの物理限界が問題 となってきている現在⁽¹⁾においても、依然として研究開発の必要性は非常に高い.

1.1.2 シリコン結晶粒

現在,コストと性能の双方をバランスよく兼ね備える物質として,比較的大きな Si 結晶粒の開 発が必要とされている⁽¹⁾.

デバイスとして用いられる Si の状態は、単結晶シリコン (c-Si: crystal Si) ・ポリシリコン (p-Si: poly Si) ・アモルファスシリコン (a-Si: amorphous Si) 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 c-Si が良いが、その分コストが高い. 一方、a-Si のコストは低いが、性能は c-Si に大きく劣る. p-Si は c-Si が多数集まって構成されている物質であるため、性能は c-Si に

準じて良く,安価な a-Si もしくは液体シリコン (I-Si) から様々な気相成長 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法⁽⁴⁻²¹⁾・エキシマレーザー結晶化 (ELC: Excimer-Laser Crystallization) 法⁽²²⁻²⁴⁾・エキシ マレーザーアニール (ELA: Excimer-Laser Annealing) 法⁽²⁵⁻²⁷⁾を用いて作るために c-Si よりはコス トがかなり低い. そのため, p-Si はコストパフォーマンスが良く,現実的である.

(a)太陽電池

1997年12月に京都国際会議場で開催された気候変動枠組み条約第3回締結国会議(COP3)で 日本は議長国を務め、法的拘束力のある「京都議定書」を採択した⁽²⁸⁾. この条約で、我が国は地 球温暖化の主要因である CO₂ などの温室効果ガスの排出量について、2008~2012年の間に1990 年に比べ6%の削減をすることが義務付けられた.それにより、CO₂削減に有効な手段として太陽 光発電が注目を集めることとなった.現在、単結晶シリコン太陽電池が最も効率がよいが、非常 にコストがかかるために普及が実現するかどうか定かではない.一方、アモルファスシリコン太 陽電池は最も低コストであるが、その効率は単結晶のものの半分程度である.そのような状況下 において、現在注目を集めているのが、多結晶シリコン太陽電池である^(9,10,23,26). これは、a-Si 程 は低価格ではないが c-Si よりははるかに安価であり、その効率は c-Si ほど高くは無いが a-Si より ははるかに高いというものである.そのため、太陽電池を実現するためには、この p-Si 太陽電池 が成否を握っているといっても過言ではない.

(b)液晶ディスプレイ (LCD: Liquid Crystal Display)

欧州では携帯電話の普及率は70%程とかなり高い数字となっているが,我が国でも普及率は60% 程であり生活に身近なものとなっている.その携帯電話などに使用されている LCD は, p-Si を用 いて作ると, a-Si に比べて2桁以上も高い電子移動度により精細度や高解像度を実現でき,また ドライバ回路を基板上に直接造り込むことができる事から部品点数や接続点数を大幅に削減でき, 低価格を実現できると期待されている^(8,9,12,13,22-25,27).

(c)半球状の粒にされたシリコン (HSG-Si: HemiSpherical Grains Si)

コンピュータ処理性能の工場のため,現在以上の高密度・高性能の DRAM (Dynamic Random Access Memory) が必要とされている.しかし,DRAM は多くのコンデンサーを用いてその機能を 実現しているため,高密度化を進める際に必然的に生ずる表面積の減少に伴う静電容量の現象に より動作が不安定になるという問題を抱えている.その問題を解決するには,誘電率を上げる・ 電極間距離を狭める・表面積を増やすの3つの方法がある.その中で,誘電率を上げるのは物性 値の変更を伴うために新たな物質の開発が必要となり,困難である.また,電極間距離を縮める と導電が生ずる恐れがあり,これを防ぐには各層を非常に高精度で平滑にする必要があり微細加 工技術の更なる向上を要求する上に,量子効果から生ずるトンネル電流の発生を防がなくてなら

ず,非常に困難である.従って,表面積を増やす事を模索するのが最も現実的で応用が利く方法 であるのだが,それを可能にするのが HSG-Si^(14-21,29,30)である.これは,酸化シリコン膜の上に a-Si の膜を堆積した後,600℃程度でアニールする事により a-Si 膜の表面に p-Si の核が生ずるという 現象であり,この現象によって生ずる突起だらけの形状を用いる事により表面積を増加させるこ とが出来る.

以上の3 例に共通していることは、いかに質の良い p-Si を製作するかということであり、p-Si を構成しているのは c-Si の結晶粒である. そのため、c-Si の結晶粒の大きさや密度を制御する事 は非常に重要であり、そのことを実現すべく数多くの実験による研究が行われている.

1.1.3 シリコン結晶粒の製作法

(a)気相成長 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法

CVD は目的とする物質を作成するために必要な原料となる気体を1種類あるいは数種類容器の 中に入れ、高温にすることで気体の反応を生じさせ、蒸気圧の低い物質を析出させる方法である. この方法は、単結晶を成長させるときはエピタキシャル成長といわれ、いまや完全に工業的に確 立され、いろいろな薄膜の作成に利用されている^(4,31).

(i) 低圧気相成長(LPCVD: Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 法

LPCVDはSiの{100}面・{110}面もしくは上に酸化シリコン (SiO₂)を堆積させた後にその上に a-Siを堆積させ、その後低圧のシランガス(SiH₄)環境下で a-Si と c-Si の遷移温度付近である 600℃ 付近でアニールするという方法である^(5-10,14-19). c-Si の結晶粒はアニール時に a-Si 中に生ずる.

この方法の利点は、他の方法と比較して制御を施す温度が低く、非常に再現性に優れ、調査範 囲を広く取れ、コストが低くて済むと報告されている.

(ii)プラズマ気相成長(PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)法

PECVD は普通の CVD で Si や TIC を析出させる反応を行った場合に,1000℃程度の高温を必要 するという欠点を防ぐべく開発された方法である.これは,熱エネルギーを加えることによって 行われた反応の代わりに電磁気的なエネルギーを加える事により,熱エネルギーを減らして低温 で薄膜を形成することが可能である^(13,31).

用いる周波数は 1MHz 以上もあればよく, 13.56MHz がよく用いられる.ただ,周波数が高くなるほど放電を維持するための電極間距離を小さく取ることが出来るため,より小さな容器で放電を行わせることが可能となる.そのため,周波数 2.45GHz を用いるマイクロ波放電 CVD という方法も用いられている^(11,12).また,マイクロ波放電を行うと電子サイクロトロン共鳴 (ECR: Electron Cyclotron Resonance)を生じさせることが可能となるため, ECR が生じる状況下で作られ

たプラズマを ECR plasma と呼んでいる⁽³¹⁾. しかし,マイクロ波放電 CVD や ECR plasma を用いる CVD は基本的に PECVD と同じである.

(iii) 低圧気相成長(LPCVD) 法+部分的ドーピング(partial doping)

これは、基本的には LPCVD と同じであるが、PECVD を用いてリン(P)をドーピングした a-Si 基板の上に何も加えていない a-Si 基板を堆積する'partial doping'という技術を付加している点が普 通の LPCVD と異なる⁽¹⁰⁾. この方法を用いると、P をドーピングした層から初期核が優先的に生じ、 その後何も加えていない a-Si 層の原子を原料として核成長を行うため、通常の方法よりも大きな 核で構成される p-Si を製作することが出来る上に、このようにして出来たもの中で 80%以上が c-Si になり、非常に高い電子移動度を実現できるという報告がされている.

(b)エキシマレーザー結晶化 (ELC: Excimer-Laser Crystallization) 法

エキシマレーザーはアルゴンとフッ素ガスを反応させた時に生ずる紫外光をもとにして作るレ ーザーであり、a-Si に対する吸収係数が大きいという特徴を持つ.そのため、基板温度を上げず に a-Si 層のみを短時間加熱し溶融でき、Si 融液の冷却速度が非常に大きくなる.融液成長を用い た核成長は結晶粒内品質が優れており、100 (cm²/Vs)程度という高い電子移動度を達成すること が出来る.しかし、多量の結晶核が Si 融液と基板の界面に形成されるため、結晶粒径が小さくな るという問題点を抱えている⁽²²⁻²⁴⁾.そこで、大粒径を実現するために様々な方法が付加されてい る.

(i) 温度勾配法 (gradient method)

これは、エキシマレーザーのエネルギー密度を空間的に調節することにより薄膜中の熱エネ ルギーが垂直方向に逃げるようにし、垂直方向の温度勾配を実現する方法である⁽²²⁾. この方法は 応用範囲の大きい方法であり、これにより通常の ELC に比べて大きな結晶粒径を得られるという 報告がある.

(ii) 位相変調エキシマレーザー結晶化 (PMELC: Phase-Modulated Excimer-Laser Crystallization) 法

PMELC は位相変調膜を用いてエキシマレーザーの位相を変調する技術を加えた方法である⁽²³⁾. この方法により,通常の ELC に比べて大きな結晶粒径を得られるという報告がある.

(c)エキシマレーザーアニーリング (ELA: Excimer-Laser Annealing) 法

ELA は基本的には ELC と同じであるが, PECVD で製作した p-Si の結晶核を再度エキシマレー ザーで溶かして融液成長を行わせ,その結晶核の質と径の増大を実現する方法である⁽²⁵⁻²⁷⁾.この 方法により,通常の PECVD に比べて欠陥構造が少なくて結晶粒径の大きな質のよい p-Si を得る ことが出来るという報告がある.この方法も,急速温度アニーリング⁽²⁵⁾や基板構造を変える⁽²⁶⁾な どの新たな方法を付加して, p-Si の更なる品質の向上を目指している.

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から、シリコンに関しては非常に多 くの研究が行われてきた.それらの大部分は実験的な研究であったが、近年ではコンピュータ処 理速度の飛躍的な向上やその結果可能となった電子構造計算などの量子力学的計算手法の確立と 発展により、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 かしながら、このような状況下においても分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) 法のような時間 項を入れた動的な計算を行う研究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要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の作成が非常 に難解であることが考えられる.

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るため、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 (SW) 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いる中では最も古い 古典ポテンシャルモデル⁽³⁵⁾である.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.

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

$$v_2(r_{ij}) = \varepsilon f_2(r_{ij} / \sigma)$$
(2.1)

$$v_{3}(\mathbf{r}_{i},\mathbf{r}_{j},\mathbf{r}_{k}) = \varepsilon \left\{ h\left(\frac{r_{ij}}{\sigma},\frac{r_{ik}}{\sigma},\theta_{ijk}\right) + h\left(\frac{r_{ji}}{\sigma},\frac{r_{jk}}{\sigma},\theta_{jki}\right) + h\left(\frac{r_{ki}}{\sigma},\frac{r_{kj}}{\sigma},\theta_{kij}\right) \right\}$$
(2.2)

$$f_{2}(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} + r^{-q}) \exp\left(\frac{1}{r-a}\right) &, (r < a) \\ 0 &, (r \ge a) \end{cases}$$

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

$$g(\theta) = \lambda \left(\cos \theta + \frac{1}{3}\right)^{2} \qquad (2.4)$$

ここで \mathbf{r}_{i} , r_{ij} , θ_{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 (rad)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 θ = -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⁽³⁶⁾.

$$g_{Gong}(\theta) = \lambda_1 \left(\cos\theta + \frac{1}{3}\right)^2 \left\{ \left(\cos\theta + C_2\right)^2 + C_1 \right\}$$
(2.5)

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^(37,38). 基本的には二体間の結合強度が配意数や結合間角度に依存する形となっている.

$$E_{s} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} f_{C}(r_{ij}) \left\{ f_{R}(r_{ij}) + b_{ij} f_{A}(r_{ij}) \right\}$$
(2.6)

 $f_R(r)$, $f_A(r)$ 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にしているため,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言う特徴もある.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-inito* 法や第一原理計算法よりも計算量が遙かに少 なくてすむが,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 シリコン核成長に関するシミュレーションの研究

コンピュータ処理速度の向上に伴い,近年Siに関するMDを用いた研究が盛んに行われている. しかし,結晶成長を再現するには多くの分子数と膨大な計算回数を必要とするために非常に多く の計算時間がかかり,そのために現在においても十分な研究がなされたとはいえない.ここでは, そのような過酷な状況下において結晶成長を行っている数少ない例を紹介することとする.

(a)Cesar R. S. da Silva and A. Fazzio の研究

Silva と Fazzio は Tersoff3 (2.2 節を参照) ポテンシャルをモンテカルロ (MC: Monte Carlo) 法に 組み込んだ c-Si の融解のシミュレーションを行った⁽³⁹⁾. SW モデルの方が融点の一致が良いとい う利点があるにもかかわらず Tersoff3 を用いた理由として, Tersoff3 が複合物 (compounds) に適 用できることを挙げている.

計算系としては,64000 個の原子で構成される{100}面で囲まれる立方体の c-Si を融点以上の温度で溶かし,a-Si 層と c-Si 層を観察した.彼らが MC を用いたのは,計算回数の増加に伴う累積 誤差を少なくするためである.ただし,MC は実際の動力学を再現しているわけではなく,計算

回数と時間との関係性は厳密には無い. しかしながら,計算回数と時間との間に は比例関係が成立すると彼らは主張し ており,そのような考えに基づいて時間 履歴を伴う結果の分析を行っている.

彼らの研究による結晶の形状に関す る主要な成果としては,[110]方向と [111]方向は[100]方向に比べて溶けやす いという報告がある (Fig.1-1). この結果





は c-Si と a-Si の界面の研究を趣旨としている場合には,界面形状の傾向をシミュレーションで示 したという点で意義がある.しかし,これは c-Si を非常に高温で溶かしたことにより生じた面で あるので,実際に融点以下で成長する核成長で生じる面とは各面の活性化エネルギーが異なって いる恐れがあり,核成長の形状としては十分とは言えない.

(b)J. K. Bording and J. Taftøの研究

Bording と Taftø は Tersoff Ge を用いたゲルマニウム (Ge) の結晶核生成の MD シミュレーショ ンを行った⁽⁴⁰⁾. Tersoff ポテンシャルを用いたのは、より正確な計算を行うためには多体の影響を 考慮したポテンシャルが必要であったためであると述べている.

計算系としては、まず周期境界条件を施した1辺約4.5 (nm)の立方体の計算領域を作り、その中に4096個の原子からなるアモルファスゲルマニウム (a-Ge)を再現し、原子数一定で2000K・ OPaの条件下で10 psの間アニールを行った、次に、直径の異なる球形のゲルマニウム結晶 (c-Ge) 核を15種類用意し、a-Ge中に空けた穴に核を配置し、それぞれの場合について原子数一定で 2000K・OPaの条件下で0.7nsの間計算を行った(Fig.1-2).なお、Geの実際の融点は約1210Kであ るが、Tersoff Geの融点は3200Kとなることが知られており、温度の絶対値を実際の現象と比較 することは出来ない、時間刻みは2.0fsで積分方法としては修正Verlet (Velocity Verlet)法を用いた.



Fig. 1-3 Velocity of the c/a boundary as a function of the nuclei size at 2000K.

Fig. 1-4 Snapshots of nucleus at 2000K.(a) Slightly smaller than the critical size.(b) Larger than the critical size.

彼らの研究の成果としては、古典核生成理論に記述がある臨界サイズを直径 2.0 (nm)の球であ ると定め (Fig. 1-3, Fig. 1-4),その存在を確認したことである.また、c-Ge と a-Ge の境界エネル ギーや核の最大成長速度を 0.5 (m/s) と算出している (Fig. 1-3).ただ、結晶の形に関する記述は、 twin boundary や空孔や進入型欠陥が生じなかったという報告にとどまっている.これは、彼ら自 身が述べていることであるが、Tersoff ポテンシャルが Lennard-Jones ポテンシャルよりも複雑であ ることから計算に非常に多くの時間がかかり、その結果、臨界サイズに成長するまでの小さな核 のシミュレーションまでしか行うことが出来なかったことが原因であると考えられる.

(c)Luis A. Marqués, María-J. Caturla, and Tomás Díaz de la Rubiaの研究

Marqués と Caturla と Rubia は SW ポテンシャルを用いてイオン励起 (ion-induced) された Si の 結晶核生成の MD シミュレーションを行った⁽⁴¹⁾. SW ポテンシャルを選んだ理由として, 記述が シンプルであることと c-Si と l-Si の両方の再現に優れ, 融点が実験値と非常に良い一致が得られ ていること, さらには SW が c-Si と a-Si の界面の研究に広く使用されてきたことを挙げている.

計算系としては,まず周期境界を施した立方体の計算領域中に 4096 個の原子からなる c-Si を配置し,融点以上の温度で溶かした後にイオン励起で核成長を行っているときの実験の温度である 773K にまでゆっくりと冷却をして a-Si を再現した.このようにして出来た 4096 個の原子から構成される a-Si を 8 個つなぎ合わせて緩和を施すことで,32768 個の原子からなる a-Si を得た.次に,格子定数 (a₀) の 2 倍と 3 倍の大きさの半径をもつ球形の c-Si の核を作り,4096 個の原子からなる a-Si の中心に半径 2.2a₀の穴を空けて半径 2a₀の核を配置し,一方 32768 個の原子からなる a-Si の中心に半径 3.2a₀の穴を空けて半径 3a₀の核を配置し,一方 32768 個の原子からなる a-Si の中心には半径 3.2a₀の穴を空けて半径 3a₀の核を配置し,その後どちらも 773K で数 ps の間 緩和を施した.そして,600 ps の間に渡り計算を行った.なお,計算中は原子数と体積を一定に しており,温度と圧力の変動は計算結果に重大な影響を与える程大きなものでは無かったと報告 している.



その結果としては半径 3aoの核を用いたものは 300 ps までは成長したがその後は成長せず、半

Fig. 1-5 Number of crystalline atoms of sample $3a_0$.



Fig. 1-6 Crystal grain radius of sample2a₀.

径 2a₀の核を用いたものは縮んでついには消失した (Fig. 1-5). この結果から,半径 3a₀と 2a₀の間 に臨界サイズが存在すると彼らは報告している.

さらに、半径 2a₀の核を SW モデルの a-Si の融点である 1060K よりも高い温度である 1100・1175・ 1250・1325・1400・1450・1500・1530・1600K でアニールして成長の様子を観察することも行っ ており、その結果は 1500K で成長速度はピークを迎え、その温度から離れるにしたがって速度は 小さくなるというものであった (Fig. 1-6).

また、古典核生成理論を用いて a-Si と 1-Si の界面エネルギーを算出することも行っている.

彼らの研究における結晶の形状に関する報告としては,1250K において成長を行った際に進入型欠陥と空孔が c-Si 中に生じたが,それらは結晶化を妨げるものではなくその後結晶内に取り込まれた(Fig. 1-7)ということと,{111}面の成長速度は遅いために表面を構成しやすい (Fig. 1-7)ということを挙げている.また,さらには1250K と1400K で twinning が生じており (Fig. 1-7, Fig. 1-8),その原因として{111}面が新たな{111}面を構成する際に1本のボンドしか必要としないことと,ab initio で計算した Si の 6 晶系のダイヤモンド構造 (hexagonal diamond structure) と立方晶系のダ







- Fig. 1-7 Three snapshots taken during annealing of sample $2a_0$ at 1250K.
 - (a) Initial stages of the crystallization process.
 - (b) After 240 ps.
 - (c) After 480 ps.

イヤモンド構造 (cubic diamond structure) の1原 子あたりの最小エネルギー差がわずか 16 (meV) であることと, twinning と正常な{111}面の最小 の違いは第3近接の位置であり, SW はカットオ フ値の特性のために第3近接を考慮しないこと を指摘している.

以上のように彼らは結晶の成長の傾向と形に 対して非常に多くの重要な指摘を行っており、そ の研究意義は非常に高い.しかし、半径 3a₀の核 を用いた核成長において、300ps 以降、結晶がわ ずか 340 個程の大きさにしかなっていないにも かかわらず成長が止まっており、これは周囲の a-Si が約 4000 個の原子から構成されていること を考慮すると不自然である.この原因としては、 体積を一定にしているために、c-Si の成長ととも に a-Si と c-Si の間の密度差が広がり、それがあ る限界に値達したときに成長が止まったことが 考えられる.そのため、彼らが報告している臨界 サイズや形状は信頼性という点で疑問が残る.



Fig. 1-8 Hexagonal diamond structure obtained during the grain growth at 1400K.

1.3 研究の目的

シリコン結晶核生成の分子動力学法シミュレーションを行い、その性質を明らかにする.

(i) Si の結晶核の制御は現在必要とされている技術であるため、工業的意義がある.

(ii) 結晶成長の様子を観察することは熱力学と結晶学の適用状態を確認するという観点から,学問的意義がある.

(iii) MD を用いて結晶成長を行った研究は非常に少ないために,結晶成長という特殊な環境下において Potential の妥当性が判定でき,分子動力学法という研究手法に対する意義がある.

(iv) 結晶成長のシミュレーションは膨大な計算時間を要求するために十分な研究が行われたとは いえず, 先駆的な研究としての意義がある.

第2章 計算方法

2.1 分子動力学法

分子動力学法⁽³²⁻³⁴⁾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

$$\mathbf{F}_{i} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_{i}} = m_{i} \frac{d^{2} \mathbf{r}_{i}}{d^{2} t}$$
(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, 各時刻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

$$\mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) + \Delta t \mathbf{v}_{i}(t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{2m_{i}}$$

$$\mathbf{r}_{i}(t - \Delta t) = \mathbf{r}_{i}(t) - \Delta t \mathbf{v}_{i}(t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{2m_{i}}$$
(2.2)

両式の和と差をとると

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t)+\mathbf{r}_{i}(t-\Delta t)=2\mathbf{r}_{i}(t)+(\Delta t)^{2}\frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.3)

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t)-\mathbf{r}_{i}(t-\Delta t)=2\Delta t\,\mathbf{v}_{i}(t)$$
(2.4)

よって時刻 $t + \Delta t$ での速度と t での速度が

$$\mathbf{r}_{i}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}_{i}(t) - \mathbf{r}_{i}(t-\Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.5)

$$\mathbf{v}_{i}(t) = \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \mathbf{r}_{i}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{i}(t - \Delta t) \right\}$$
(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

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

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

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

2.2 Tersoff ポテンシャル

Si 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 Si 原 子間に Tersoff ポテンシャルを用いる^(37,38). これは Tersoff らが主に Si 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.

$$E_{s} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} f_{C}(r_{ij}) \left\{ a_{ij} f_{R}(r_{ij}) + b_{ij} f_{A}(r_{ij}) \right\}$$
(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.

$$f_{R}(r) = A \exp(-\lambda_{1}r)$$

$$f_{A}(r) = -B \exp(-\lambda_{2}r)$$
(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おり,遠距離の原子間相互作用は 無視されている.

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

$$a_{ij} = 1$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n})^{-1/2n}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_{C}(r_{ik}) g(\theta_{ijk})$$

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

(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⁽³⁸⁾のうち, Si(C)を用いた.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⁽⁴²⁾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 なかったため 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.なお,Siの MD の研究分野では,Tersoff Si(C)を Tersoff3 を 記述することが広く行われているため,今後は Tersoff3 と記述することにする.

	Si(B)	Si(C)		Si(B)	Si(C)
A (eV)	3.2647×10 ³	1.8308×10 ³	С	4.8381	1.0039×10 ⁵
<i>B</i> (eV)	9.5373×10 ¹	4.7118×10 ²	d	2.0417	1.6217×10^{1}
λ_1 (Å ⁻¹)	3.2394	2.4799	h	0.0	-5.9825×10 ⁻¹
$\lambda_2 (\text{\AA}^{-1})$	1.3258	1.7322	<i>R</i> (Å)	3.0	2.85
β	3.3675×10 ⁻¹	1.1000×10 ⁻⁶	D (Å)	0.2	0.15
п	2.2956×10 ¹	7.8734×10 ⁻¹		•	

Table 2-1 Parameters of Tersoff potential model.

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 $\Delta t = 0.4$ fs とした.

2.4 周期境界条件

次にMDで広く用いられている周期境界 条件について記す.本研究では使用しない が,非常に重要な方法である.

物質の諸性質を考えるとき,通常のマク ロな性質を持つ物質には10²³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きて立方体の 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



Fig. 2-4 Periodic boundary condition.

配置する. (Fig. 2-4 は 2 次元平面内の運動の場合を表す)

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 *w* 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, *w*/2 より大きいとき *w* だけ平行移動する事によって実現する.Fig.2-4 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 *w* 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のは時間更新ス 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(N²)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. 2-5 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に注意しなければならない.

2.6 実際の計算系

本研究では Si の結晶成長を再現すべく, Tersoff3 ポテンシャルを用いた MD シミュレーション を行い,結晶核の臨界サイズや結晶成長の方向性について観察し,定性的な傾向を得ることを目 的とした. Tersoff3 を用いるのは, Si の核成長は a-Si 中か 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^(38,43), l-Si の状態もある程度よく表現できる^(44,45)と いう理由からである.

Fig. 2-6 に計算系の一例を示す.原子数・温度・圧力が一定である NTP アンサンブル^(46,47) (NTP: Number/Temperature/Pressure) を実現するために,自由境界を有するクラスター形状の a-Si・1-Si を用いる.4096 個の原子から構成される c-Si を Tersoff3 の融点である 2600K 以上の温度に相当する 3000K で融解し,その後,1800・1900・2000K まで 1.0×10^{12} (K/s) で冷却して各温度の a-Si も しくは I-Si を得た.次に、半径 $4.0 \sim 9.5$ (Å) の球形の c-Si の初期核を用意し、それぞれの核の半径よりも 1.0 (Å) 大きい半径をもつ球形の空洞を a-Si・1-Si に空け、そこに核を配置した.500ps 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環境の影響を受けて変化する.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.そして、緩和終了後の計算結果を初期条件とし、原子の固定をやめて全ての原子に温度制御を施して核の成長を行った.温度制御は Velocity scaling 法という、設定温度をT₀、温度をTとしたときに、各分子の速度を

$$\upsilon' = \upsilon \sqrt{\frac{T}{T_o}}$$

(2.13)

と、 v から v'へ補正することで設定温度を保つ方法である.

なお,2000K においてはスケール効果を確認するため,約8000 個の原子からなる a-Si もしくは 1-Si を作り出し,同様の方法を用いて核の成長を行った.

また, Tersoff3 の融点は約 2600K で⁽⁴⁸⁾a-Si の融点は 1900±50K である⁽⁴⁹⁾ので, 今回核成長の計 算に用いた温度は 1800・1900・2000K は a-Si の融点であるが融点よりは低い温度であるという物 理的意味をもつ.



about 4000 atoms



2.7 結晶化過程の可視化

核成長の分析を行う際には結晶の詳細な観察が重要であり、そのためには c-Si となった部分だけを判定して可視化することが重要である.そこで、本研究では c-Si は安定した sp3 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、これを全て満たす原子を c-Si であると判定して可視化した.

- (i) 結合を4つ持つ.
- (ii) 結合角が 109.5±8° である.
- (iii) 条件(i)(ii)を 10ps (10 visualization step) 以上の間満たす.

また,成長とともに c-Si に界面が生じ p-Si が形成される.その際に p-Si を普通に同じ色で可視 化していたのでは構造の分析が非常に困難である.そこで,各 c-Si 原子が有している 4 本のボン ドの向きが一致するもの毎に色分けを行い,単結晶毎に識別することを可能とした.

実際の可視化の例を Fig. 2-7 に記す. (a)は普通に上記の(i)-(iii)の条件を満たす c-Si 原子を白で, それらの原子間のボンドを黄色で,その他の原子間のボンドを青であらわしたものである. これ より, a-Si もしくは l-Si 中で確かに核成長が生じていることが認識できる. (b)は c-Si 原子とそれ らの間のボンドのみを取り出し,さらに各 c-Si 毎に色分けを行ったものである. これより,確か に p-Si が生じていることが認識できる.



(a)

Fig. 2-7 Visualization of crystallized atoms.(Example of n067_1900) (a) An overview of normal crystallized atoms. (b) Colored crystallized atoms.

第3章 結果と考察

3.1 はじめに

2.6 節で述べたように、本研究では Si 結晶核生成を MD を用いて、初期核の大きさ・a-Si また は c-Si の大きさ・温度を変えて再現した.

3.2 シード原子

初期核を作るのに用いたシード原子の種類を Fig. 3-1 に示す. ここで例えば n10r4.0 のような記 号が使用してあるが,これは 10 個 (n: number) の Si 原子から構成される半径 (r: radius) 4.0 の球 形の c-Si であるシード原子を意味している. なお, 2.6 でも述べたことであるが,シード原子は a-Si または1-Si 中に配置して 500ps 程の間その位置を固定して周囲は所定の温度制御を施すという 方法で緩和を施しており,その際に核は周囲環境の影響を受けて変化する. 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.



Fig. 3-1 Sets of seed atoms for crystal nucleation.

3.3 Twinning の存在

Fig. 3-2 は 2000K で計算を行った際に生 じた核の 1 例である. ここで n44_2000 とい う記号を使用しているが,これは 44 個 (n: number)のSi原子から構成される初期核を 用いて 2000K (_2000)の温度制御下で計算 を行ったことを意味する.また,3.3~3.6 章で取り扱う結晶は,全て約 4000 個の原子 からなる a-Si もしくは 1-Si 中で核成長を行 ったものである.この原子数の違いを n と N で表し,具体的には例えば n44 2000 は約



Fig. 3-2 Twinning of n44 2000 type.

4000 個の原子から成る a-Si もしくは l-Si を用いたもので, 一方 N34_2000 は約 8000 個の原子から 成る a-Si もしくは l-Si を用いたものを意味することとする.

2.7 で述べたように各 c-Si 毎に色分けを行っているのであるが, Fig. 3-2 は p-Si であり, その界 面が {111} 面の積層欠陥である twinning で構成されていることがわかる. なお, 今ここで Fig. 3-2 のような {111} 面の積層欠陥を twinning と表現したが twin boundary の中の 1 つが twinning である. 本論文では具体的に示すために, 今後 Fig. 3-2 で観察された {111} 面の積層欠陥を twinning と表記 することとする.

3.4 Twinning の生成機構

結晶核の観察により,各 c-Si の界面が twinning で構成されていることが解った.そこで, twinning の生成機構を明らかにするために,より詳細な観察を行った.

結晶の成長は 3 面で囲まれた位置であるキンク・2 面で囲まれた位置であるステップからの成 長と,1 面から突然結晶核が生じる 2 次元核生成とに大別される.従って,その成長状況の違い による成長過程の違いを観察することが重要であると考え,その違いを詳しく観察した.Fig. 3-3 にステップからの成長の過程を,Fig. 3-4 に 2 次元核生成による成長の過程を示す.Fig. 3-3 の緑 色の破線は 3100ps 時に生じた {111} 面を示し,Fig. 3-4 の赤い破線は 2600ps 時に生じた {111} 面を 示し,青い破線は 2850ps 時に生じた {111] 面を示す.

まず, Fig. 3-3 のステップからの成長であるが,この場合,新たに結晶が出来るときに構造上の 束縛が大きいため,周囲のものと全く同じ結晶が作られる.一方,Fig. 3-4 は 2 次元核生成による 成長であるが,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,構造の構成が自由であり twinning が確率的に生ずる.いま,確率的に生ずると述べたが, そのことは Fig. 3-4 に現れている.2600~2850psの間は赤い破線の{111}面から twinning が成長し ているが,2850~3000ps の間は青い破線の {111} 面から通常のダイヤモンド構造である立法晶系 のダイヤモンド構造 (cubic diamond structure) が成長している.この現象は, twinning が確率的に 生ずる証拠である.



Fig. 3-3 Growth at step interface of n44_2000 type.



Fig. 3-4 2-dimensional nucleation of n44_2000 type.

3.5 Twinning の構造

Fig. 3-5 は twinning の構造と cubic diamond structure を示す. どちらも全ての原子は sp³構造を取 るのだが, cubic diamond structure は 1 層目と 2 層目の 6 員環が互いにずれているが, twinning が 生じている場合は 2 層目の 6 員環は 1 層目のものをひっくり返した $\{111\}$ 面の構造をとるために重 なり合っている. それゆえに, 2 つの構造の最小単位の違いは, 1 層目と 2 層目の sp3 構造がねじ れの関係にあるか, 重なりの関係にあるかということである. つまり, 第 3 近接にある原子の位 置が異なっているということなのであるが, 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しないため, twinning と cubic diamond structure を区別することが出来な い. このことは c-Si を完全に記述するために問題があるように思えるが, *ab initio* で twin を毎層 含んだ構造である 6 晶系のダイヤモンド構造 (hexagonal diamond structure) は cubic diamond structure に比べて最小のポテンシャルエネルギー差が 1 原子あたり 16 (meV) もしくは 11.4 (meV) 高いのみである^(50,51)という報告がある. この値は, 2000K における理想気体の熱エネルギーは 1 原子あたり約 260 (meV) であり, その標準偏差は約 210 (meV) であることを考えると容易に超え ることができるエネルギーであるので. Tersoff3 は高温領域ではある程度適切な構造を再現するこ とが出来ると考えられる.

3.6 Twinning による結晶の形の発現

3.4でtwinningが{111}面からの2次元核生成を生ずるときに確率的に形成され,3.3でそれがp-Siの界面になっていることを述べた.Twinがp-Siの界面になるということはtwinningの生じる位置が結晶の形に大きな影響を与えていることを暗示し,またtwinningが確率的に作られるということは様々な形が発現する可能性があることを意味している.そこで,ここではtwinningによって



Fig. 3-5 The structure of twinning and cubic diamond structure.

もたらされた様々な形の結晶を観察し検討した.

3.6.1 多層の twinning

Fig. 3-6 は twinning が平行に多く生じ層をなして いるものである. c-Si において{111}面が取り得る 方向が4つ存在することを考慮すると,1つの方向 にここまで多くの twinning が生じるのは非常に珍 しいことであり,実際に本研究においても珍しいこ とであった.ここで,生じた twinning を数えてみる



ことにする. 図中では{111}面を形成したものを 1 Fig. 3-6 Many twinning layer of n44_1900 type. 層として, 層の数を 1~13 まで数えている. 数字が赤いものは通常の成長を行った層で, 緑色の ものは twinning が生じた面である. これより, twinning が 50%に近い確率で生じていることが解 る. Tersoff3 は高温領域で{111}面が生じやすいという報告がある⁽⁵²⁾が, twinning の存在は確かに {111}面が存在したという証拠と成るので, その報告の確認となる証拠である.

3.6.2 溝 (Groove)

Fig. 3-7 に結晶中に生じた溝 (groove) を破線で示す. なお, この結晶において溝を作ることに 関与していない c-Si は表示しないようにしてあるので, 実際には結晶の数は表示しているものよ りも多い. この溝は 3550ps に twinning と cubic diamond structure が同じ層に生じ, それ構造が互い に残りつつ成長したことによって生じた構造である. この構造は twinning が cubic diamond structure と比較して同等の安定性を有する証拠である.



Fig. 3-7 A groove of n127_1800 type.

3.6.3 Twinning の消失

3.6.2 で, twinning は cubic diamond structure と安定な構造であると述べた.確かに, 3.6.2 で示し たような溝は数多く観察された上に, 3.5 で示したように Tersoff3 は twinning と cubic diamond structure を区別できないため,その安定性は当然のもののように思える.さらに,溝ではなくて1 層全てが twinning である場合は,その安定性は疑いようのないもののように思える.しかし,数 多く行った計算の中でたった1例だけ,1層全てが twinning であったものが cubic diamond structure に構造を変えたものがあった.これは非常に興味深いものである.そこで,Fig. 3-8 にその計算結 果を示す.なお,Fig. 3-8 で黄色と緑色の Si 原子は結晶化していない原子の中でそれぞれ4つと5 つの結合を持つものである.

5150ps 時に 1 層全てが twinning で構成されている赤い色で色分けされた層がある. この層は 5200ps 時に一端が何かの原因で twinning の層に引き続いて出来る原子配置ではなくなってしまい, その結果, 白色で色分けされている結晶である cubic diamond structure を成長させるきっかけが出 来てしまった. その原因としては, 熱ゆらぎが考えられる.

そこで、twinning が cubic diamond structure になる過程をより詳細に観察した.Fig. 3-9 は注目し ている twinning を構成している 2 つの原子をそれぞれ青・紫に色分けし、その周辺部分を拡大し た領域を時間経過を追って詳しく観察したものである.青の原子と赤の原子は、twinning から cubic diamond structure に変化する際に一貫して結合を持ちつづけ、その座標も多少は変化するものの全 く他の場所に独立して移動してしまうような大幅な変化は生じない.しかし、2 つの原子の相対 的な向きは大幅に変化する.そのことは、Fig. 3-9 では紫色の原子から青色の原子に向かうベクト ルを取っているが、その向きの変化は非常に大きい.このことから、twinning から cubic diamond



Fig. 3-8 Disappearance of twinning of n188_2000 type.



Fig. 3-9 The changing process from twinning to cubic diamond structure.



Fig. 3-10 Twin of n76_1900 type



Fig. 3-11 Dark field micrographies of two selected grains showing the presence of twin boundaries. On the right-hand side the grain structure is schematically depicted.

structure への変化は、原子の大幅な移動によるものではなく、周囲の原子との相対的な位置の変 更、すなわち原子のずれが伝播していくことによって生じていることが解る.この考えは Tersoff3 が強い角度依存性を持つために、一度 sp³構造を形成してしまうとその後はなかなかその形を大幅 に崩すことが出来ないことに合致している.そのため、ずれが伝播していくという考えは、Tersoff3 を用いたシミュレーションの場合においては妥当な考え方である.

3.6.4 正 4 面体構造 (Regular tetrahedral structure)

Fig. 3-10 に本研究で得られた,双晶 (twin) を示す. なお,この twin を表示する際に妨げとなっ ている他の結晶は表示しないようにしてあり,実際に最終的に出来た結晶はもっと大きい p-Si で ある. Twin とは 2 個体の単結晶が一定の対称関係をもって共生したものである.また,双晶境界 (twin boundary) とは 2 個体間に新しく導入された接合面を表す.そして,対称面で双晶関係が生 まれるときにその面を双晶面と呼び,接合面と双晶面が一致する場合には,その twin を接触双晶 と呼ぶ. Fig.3-10 で表した twin は接触双晶であり,双晶境界は twinning で構成されている. さら に重要なことには,この twin は{111}面で構成される正 4 面体構造が 2 つ結合した構造であり,こ のような twin が実在することは実験から確かめられている.

Fig. 3-11 は C. Spinella・S. Lombardo・S. U. Campisano が行った, クリプトン (Kr) のイオン照射 を伴う CVD 法を用いて 320~480℃で a-Si から p-Si を作る実験の際に生じた, p-Si の透過型電子 顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) で取った写真である⁽⁶⁾. この結果から, 完全な形 ではないが{111}面に囲まれた正 4 面体構造をした twin の存在が確認できる.

さらに,彼らは p-Si 核の形は{111}面の a/c (amorphous/crystal)境界面で決定されると報告しており,その証拠として Fig. 3-11の下側の TEM 写真を記載している.このことはこの先で述べる,

{111}面で構成される様々な形をした結晶が実在する可能性を示唆するものである.

3.6.5 5 回対称準結晶 (Five-fold symmetry quasi-crystal)

Fig. 3-12 は本研究で得られた, 5 回対称準結晶の成長途中の結晶である. Fig. 3-13 は予備研究で 行った,本研究とは多少異なる計算方法で行った Tersoff3 を用いた核性長の結果であり, 5 回対称 準結晶が非常に良く成長した例である. Fig. 3-12・3-13 より,本研究で得られた 5 回対称準結晶 は{111}面で囲まれる正 4 面体を 5 つ合わせた構成を取っていることがわかる. 5 つの結晶が接合 する地点では 5 員環が生じているが,この 5 員環は結合を 4 つ持つ上に各々の結合角が 108°で ある. これは最も安定な sp³構造と非常に似通った構造であり,非常に安定である.また,5 員環 を構成していない原子は全て安定な sp³構造である.従って,本研究で得られた 5 回対称準結晶は 非常に安定な結晶構造を持ち,実際に存在する可能性が高い.

この5回対称準結晶の構造はFig. 3-14に示したような正20面体 (Regular icosahedron)の一部分であり,同図の赤い線で表示されている部分に相当する.また,Fig. 3-15はH. Kumomi, T. Yoneharaのイオン照射を伴う CVD で、核を選択的に成長させることに成功した方法である SENTAXY



Fig. 3-12 Five-fold symmetry of n55 1900 type.





Fig. 3-14 Regular icosahedron.



Fig. 3-13 Five-fold symmetry by other calculation system.



Fig. 3-15 A plan-view SEM micrograph of
the typical results of CVD-Si SENTAXY using
SiOx (x<2) formed by focused ion beam of Si^{2+} .Fig. 3
regulation

Fig. 3-16 The gap of regular icosahedron.

(SElective Nucleation-based EpiTAXY) でエピタキシャル成長を行い、その際に観察された核を SEM (Scanning Electron Microscope) で観察した写真であり⁽⁴⁾, 彼らは multiply twinned icosahedron が生じているのを確認したと報告している。どれがその結晶なのかは明記されていないが、おそ らくは左から1列目で3行目にあるものなどがそれにあたると思われる.ただし、この結晶の大 きさは 50 (µm) 程度であることから,双晶面が全て twinning で構成された正 20 面体では無いと 予想される.なぜならば,正4面体をゆがみ無く張り合わせて正20面体を作ると,Fig. 3-16のよ うな亀裂が生ずる⁽⁵³⁾ため,通常はこの亀裂分を埋めるために sp³結合に多少のゆがみが生じて無 理が生じているからである.このことは先ほど述べた、5回対称準結晶中の5員環が大変安定な 構造をもつとは言えども 108°という最も安定な sp3 結合の角度とは幾分かずれが生じることか ら予想されることである. そのため, twinning が安定して存在しうる長さは, 数 (nm) であると いわれている. そのため、ステップなどが生じている可能性がある. しかしながら、この結晶が 正 4 面体と twinning だけから構成される 20 面体ではないとしても,結果として正 20 面体に非常 に近い構造が生じているということは、この結晶の成長初期できれいな正 20 面体の結晶が生じた 結果であると考えられる.従って,正4面体と twinning のみで構成される正 20面体は実際に存在 すると考えても妥当であると思われる.

3.6.6 正 8 面体 (Regular octahedron)

Fig. 3-17 は、本研究で得られた正 8 面体結晶の成長途中のものであり、形状を確認しやすくす るために Fig.3-18 に正8面体の形状を示す. この正8面体は8つの{111}面で構成されているが, これは{111}面が取りえる4つの方向の中の2つを2つづつ使用した結果生じた構造である.実際 の核成長において{111}面が非常に現れやすいことを考慮すると、このような正8面体構造を持つ 結晶は実在する可能際が高い.

c-Si の正 8 面体構造を実験で指摘している情報を得ることはできなかったが、チョクラルスキ



Fig. 3-17 Part of regular octahedron of n176 1900 type.





Fig. 3-18 Regular octahedron. Fig. 3-19 Precipitates of

(CZ: CZochralski) 法で c-Si を作る際に混入する O₂
 により生じた SiO₂の析出物で,正 8 面体構造を有する
 結晶を得たという報告^(54,55)を確認することが出来た.
 その結晶の TEM 像⁽⁵⁵⁾を Fig. 3-19 に記す. これより,
 たしかに正 8 面体構造を有する結晶であることが確認
 できる. また,正確にはこの結晶は a-SiO2 であるが,
 c-SiO₂のものも存在する



3.6.7 平行 4 辺形 (Parallelogram)

Fig. 3-20 は本研究で得られた平行 4 辺形の結晶であ

Fig. 3-20 Parallelogram of n211_2000 type.

る. なお,平行4辺形の結晶部分を識別しやすくするために,余計な c-Si は表示しないようにし てある. この構造は{111}面で構成されており,その面の構成の仕方が正8面体と多少異なるのみ である. しかし,正8面体と比べると体積あたりの表面積の割合が大きくなり表面エネルギーを 増加させてしまうので,実際には存在する確率は非常に低いと考えられる. ただし, {111}面で構 成される形の発現としては当然存在が予測されるべきものであり,その存在が計算で確認できた ことは幾何学的に意味がある. また,実際の計算結果はこの平行4辺形の結晶の周囲に他の結晶 が生じ,全体の形としては球形に近い形状で成長していくので,結晶核全体としての表面エネル ギーは低く抑えられている.

3.6.8 無秩序な結晶

Fig. 3-21, 3-22, 3-23 に本研究で得られた無秩序な結晶を示す. これまで紹介してきた結晶は正 4 面体や正 8 面体などのきれいな立体であったが, {111}面からの 2 次元核生成に伴って確率的に 生ずる twinning が p-Si の界面を形成して結晶の形に大きな影響を与えていることを考えると, 無 秩序な結晶が生ずるのは同然のことであると予想される. 実際の計算結果では半分ほどが明らか に無秩序な結晶であった. しかし, 無秩序であるとはいえ, その無秩序な構造は{111}面が生ずる 場所がきれいな結晶を作るのには都合の悪い場所に生じたためであるので, {111}面で界面が構成 されているという法則は依然として守られている.



Fig. 3-21 The shape of n188_2000 type.



Fig. 3-22 The shape of n52_1800 type.



Fig. 3-23 The structure of n61 1800 type.

3.7 スケール効果

分子シミュレーションを行う際に常に気を配らなくてはならないことの1つとして、計算系の 大きさが適切であるかどうかという問題がある.このことが、いかに重要なことであるかという ことは、a-Siと c-Siの界面を Tersoff3 を用いたモンテカルロ法で再現した Cesar R. S. da Silva・A. Fazzio⁽³⁹⁾も、a-Si 中における Si の初期核成長を SW を用いた分子動力学法で再現した Luis A. Marqués、・María-J. Caturla、・Tomás Díaz de la Rubia⁽⁴¹⁾らも、同じ方法を用いた計算系で計算領域 を変えたものでその妥当性を確認していることから解る.

そのため、本研究においても主な計算である約 4000 個の原子からなる a-Si もしくは I-Si 中での 核成長の計算系を 2 倍にしたもの、すなわち約 8000 個の原子からなる a-Si もしくは I-Si 中での核 成長の計算を 2000K について行った. なお、1900・1800K について計算を行わなかったのは、計 算領域の増大にともなう計算時間の増加のために時間が足りなかったからである.

Fig. 3-24 にその結果を示す.まず twinning の存在は明らかに生じており,また (c) の twinning が多層に現れている結晶に 3.6.1 節と同様の考え方を用いることにより,その生成確率がおおよそ 50%であることも解る.次に結晶の形であるが,twinning と cubic diamond が同じ層に現れること により生ずる溝は (e) で確認でき,正4 面体構造は (a)・(d)・(f) で,五回対称準結晶は (a)・(f) で, 平行四辺形は (b) で確認でき,さらに (e) が無秩序な結晶となっている.残念ながら正8 面体構





(b)

(c)



Fig. 3-24 The shapes of nuclei in Si cluster made of about 8000 atoms. (a) The shape of N42_2000 type. (b) The shape of N74_2000 type. (c) The shape of N111_2000 type. (d) The shape of N188_2000 type. (e) The shape of N226_2000 type. (f) The shape of N264_2000 type.

造を得ることは出来なかったが、これは確率的なことであると考えられる.

以上のことから,計算系が2倍になってもその結果の傾向が変化しないことが解るので,4000 個の原子からなる a-Si もしくは1-Si を用いた計算系は適切であると考えられる.

3.8 臨界サイズ

結晶核成長においては、ある大きさ以上の核になると安定して成長するが、それに満たない大きさの核は成長と収縮を繰り返すということが知られている.このような安定して成長するために必要な最小限の核の大きさを、古典核生成理論⁽⁵⁶⁻⁶²⁾では臨界サイズと呼んでいる.そこで、ここで少し紙面を割いて古典核生成理論の説明をすることとする.

まずは取り扱いを簡単にするため、初めは結晶核の形が球形であると仮定することとする.そのような仮定をした場合、半径 r の核が生じた場合の系の自由エネルギーの変化Δ G(r)は次のよう記述できる. そのグラフを次ページの Fig. 3-25 に示す.

$$\Delta \mathbf{G}(r) = -\frac{4\pi r^3}{3\upsilon} \Delta \mu + 4\pi r^2 \gamma \tag{3.1}$$

ここで, vは結晶の分子 1 個の体積・Δ μは化学ポテンシャルの差・ γは表面エネルギー密度 である.ここで, (3.1)の第 1 項はクラスターの体積(粒子数)に比例して表面エネルギーに関与 しておらず, バルク自由エネルギーと呼ばれる.一方, (3.1)の第 2 項は表面エネルギーである.

核生成の駆動力であるΔ μは、融液相・気相・溶液相に応じてそれぞれ次のようになる.

融液相:
$$\Delta \mu = \frac{l\Delta T}{T_{\rm m}}, \qquad \Delta T = T_{\rm m} - T$$
 (3.2)

気相
$$\Delta \mu = kT \log_e \frac{p}{p_e} = kT \log_e (1+\sigma), \qquad \sigma = \frac{p-p_e}{p_e}$$
 (3.3)

溶液相
$$\Delta \mu = kT \log_e \frac{C}{C_e} = kT \log_e (1+\sigma), \qquad \sigma = \frac{C-C_e}{C_e}$$
(3.4)

ここで、*l* は融解の潜熱 (原子 1 個あたり)、 T_m は平衡温度(融点)、*T* は実際の温度である. また、p、 p_e はそれぞれ実際の蒸気圧と平衡(飽和)蒸気圧、C、 C_e は実際の溶質濃度と平衡(飽和)濃度である.小さな結晶核では、表面エネルギー不利がバルク自由エネルギーの有利さを上回るため、r と共に Δ G は増加する.しかし、臨界半径 r^* を越すと、バルク自由エネルギーの減少が表面エネルギー不利に打ち勝ち、r と共に Δ G が減少し続ける.従って、結晶核は成長し続ける. Δ G を最大にする臨界半径 r^* と、 Δ G の極大値 Δ G*を求めると次の結果が得られる.

$$r^* = \frac{2\upsilon\gamma}{\Delta\mu} \tag{3.5}$$

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} (4\pi r^{*2} \gamma) = \frac{4 \cdot 4\pi \gamma^3 \upsilon^2}{3\Delta \mu^2}$$
(3.6)

これまでは、結晶核を球形と仮定してきたが、実際には核の形はエネルギー的に1番安定な多面体であると考えられる.しかしながら、その場合も今まで述べてきた考え方と全く同じである. ただ、ウルフ点と呼ばれる結晶の中心から表面(i)までの垂直距離 h_i が関連してくる.そこで、結晶核が多面体となるときの自由エネルギーの変化 Δ G、臨界半径 r*、 Δ G の極大値 Δ G*は次のように表される.

$$\Delta G = -\Delta \mu \frac{V_s}{v_s} + \sum_i r_i A_i$$
(3.7)

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \sum_i A_i^* \gamma_i \tag{3.8}$$

$$h_i^* = \frac{2\nu_c \gamma_i}{\Delta \mu} \tag{3.9}$$

ここで、 V_S は結晶核の体積、 v_s は原子 1 個あたりの体積、 A_i は i 番目の表面の面積、 A^*_i は臨 界核を構成する i 番目の表面の面積、 γ_i はその面の表面エネルギー密度である. (3.7) と (3.8)を 比較すると解ることだが、 Δ **G***は核の形には依らずに全表面エネルギー不利の 1/3 に等しい.

もし,平衡形が等価な表面{*hkl*}だけから出来た多面体であるならば, (3.8) は次のように書き換えられる.

$$\Delta G^* = \frac{4\omega\gamma(hkl)^3 \upsilon_c^2}{3\Delta\mu^2}$$
(3.10)

ただし、 ω は多面体の種類に依存する形状因子で、Table. 3-1 のような値をとる. γ (*hkl*)は{*hkl*}面の表面エネルギー密度、 v_c は結晶の分子 1 個の体積である.



Table. 3-1 Form factor ω .

臨界核の形	ω	結晶格子	{hkl}
正六面体	24	単純立方格子	{100}
正八面体	12√3	ダイヤモンド格子	{111}
菱形十二面体	$12\sqrt{2}$	体心立方格子	{110}

Fig. 3-25 The variation of free energy.

Fig. 3-26 は各条件における初期核の成長の様子の時間履歴である.まず,2000K の条件で計算 行ったものだが,(a)と(b)から,4000 個・8000 個のどちらかからなる Si クラスターからに対して も,核の大きさが 30 個を超えたものはその後安定して成長し,それにいたらなかったものは成長 と縮小を繰り返すという傾向がわかる.同様に(c)と(d)から,1900K においては 66 個,1800K に おいては 42 個が臨界サイズであると考えられる.なお,図中の赤線は臨界サイズを表しており, (d)の N39_1800 は成長に非常に時間がかかったので,時間軸を他のものとは別にグラフの上の軸 に取ってある.



先ほど、多面体から構成される結晶核について述べたが、理想的には多面体の考え方を適応し

Fig. 3-26 Time profile of nuclei size in several calculation systems.(a) Result calculated in Si cluster made of about 4000 atoms at 2000K.(b) Result calculated in Si cluster made of about 8000 atoms at 2000K.(c) Result calculated in Si cluster made of about 4000 atoms at 1900K.(d) Result calculated in Si cluster made of about 8000 atoms at 1800K.

たほうが良いのであるが,表面エネルギーの測定や面の判定が非常に困難なため球形の核を仮定 して臨界半径を考察することとする.

そのような考え方で臨界半径を求めると,1800・1900・2000K においてそれぞれ半径 6・7・5 (Å) という値が得られた.なお,Tersoff3 は融点がかなりずれているので定量的な結果を得ることは難 しいので,本研究で得られる重要な知見は臨界半径の具体的な大きさではなく,臨界半径を見積 もることにより臨界核という学問上の概念を立証したことにある.

Fig. 3-27 は各条件における結晶核の成長の,計算を行った全ての時間についての時間履歴を示



Fig. 3-27 All time profile of nuclei size in several calculation systems.(a) Result calculated in Si cluster made of about 4000 atoms at 2000K.(b) Result calculated in Si cluster made of about 8000 atoms at 2000K.(c) Result calculated in Si cluster made of about 4000 atoms at 1900K.(d) Result calculated in Si cluster made of about 4000 atoms at 1800K.

す.(a)-(d)より,赤線で表された臨界核を超えた核が安定的に成長し続けていることが確認できる.

また,臨界核にいたるまでの結晶核が成長したり収縮したりすることはこれまでに説明してき た古典核生成理論より明らかであるが,臨界核を越えた後も収縮が生じている.これは結晶に取 り込まれる原子と結晶から離脱する原子の関係が平衡に達しておらず,せめぎ合いを繰り返して いるためであると考えられる.なお,原子が結晶相に取り込まれていく具体的な機構は,着目し た界面の構造に依存し,界面の構造は結晶表面の方位・温度・環境相の種類によって異なるので 成長機構には様々なものがある.界面での分子 (原子)の組み込みの速さを議論する速度論は,界 面カイネティクスと呼ばれる.



Fig. 3-28 Beginning stage of nuclei size in several calculation systems.
(a) Result calculated in Si cluster made of about 4000 atoms at 2000K.
(b) Result calculated in Si cluster made of about 8000 atoms at 2000K.
(c) Result calculated in Si cluster made of about 4000 atoms at 1900K.
(d) Result calculated in Si cluster made of about 4000 atoms at 1800K.

ところで、以上の議論では安定的に成長を開始する結晶核の大きさを臨界サイズと見積もった が、J. K. Bording and J. Taftøの研究と Luis A. Marqués, María-J. Caturla, and Tomás Díaz de la Rubia の研究では、初期核が臨界サイズに達していない場合は即座に核は消滅し、安定して成長しつづ けるものと即座には成長を開始しないがいずれは成長をしつづける核の大きさを臨界サイズとし ている. そこで、本研究でもそのような考えの下で算出される臨界サイズを求めることにする.

Fig. 3-28 は各条件における,非常に初期における核成長の様子の時間履歴である.まず,2000K で計算を行ったものだが,(a)からは臨界サイズが 20 個と求まる一方,(b)からはやや不確実な点 はあるが,大方 20 個程度と考えることが出来る.同様にして 1900K においては 10 個,1800K においては 5 個と求まる.安定的に成長を開始する大きさから求めた値との直接比較は出来ないが,ここで求めた値からは,温度が高くなる程臨界サイズは大きくなるという新たな傾向が得られた.

なお,以上の2通りの方法で臨界サイズを求めたが,Tersoff3は融点がかなりずれていることか ら定量的な結果を得ることは難しいので,本研究で得られる重要な知見は臨界サイズの具体的な 大きさではなく,臨界サイズを見積もることにより臨界核という学問上の概念を立証したことに ある.

3.9 結晶成長の温度依存性

初期核が 70 個の大きさの場合に, 1800~2200K の間において 50K 間隔で温度を変化させて核成 長のシミュレーションを行った. その結果を Fig. 3-28 に示す.

Fig. 3-28 から,2000K で成長速度が最大となり,その温度から離れるに従って成長速度は小さ くなっていくことが解る. 例外として,1900K の方が1950K よりも5.0 ns にいたるまでの成長が 速くなっているが,これは1900K のものが臨界核に到達するのに何かしらの理由により時間がか かったことが原因であると考えられる. 核成長を開始するときには,それまでに位置を固定して いた初期核の位置を動かし始めることになるのだが,そのときの初期の速度は温度に対応したも のを乱数を用いて与えているために,まれに初期核の構造を著しく乱す原因となる速度の組み合 わせが生ずる可能性があり,それが理由の1つとして考えられる.しかし,成長を開始した後の 成長具合を観察すると,その成長速度は1950K の方が1900K を上回っていることが解り,今回の 考察に矛盾しない結果を与えていることが解る.

温度により成長速度が変化する原因としては,高温では核が溶け,低温では a-Si と l-Si の拡散 速度が減少して原子が結晶に取り込まれる頻度が減少するためであると考えられる.

このような挙動は、G. Tamman が 1903 年に行ったピペリン ($C_{17}H_{19}O_3N$)を用いた融液成長の実験でも観察されている⁽⁶³⁾. そのため、実際の挙動と一致している可能性が高い.



Fig. 3-29 Relation between nuclei growth and temperature.

第4章 結論

4.1 結論

Tersoff3 ポテンシャルを用いたシリコン結晶核生成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.

- (i) Tersoff3 では twinning が安定した構造として作られる.
- (ii) 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.
- (iii) Twinning の存在は{111}面が生じた証拠である.
- (iv) 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再現した.
- (v) 臨界サイズを求め, その存在を確認した.
- (vi) 結晶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.

4.2 今後の課題

今回行った核成長のシミュレーションは融点近くの高温領域のものであった.そのため、低温 領域では超えることの出来ない活性化エネルギーの値を超えて、低温領域では生ずることの無い 現象が発現していた可能性がある.そのため、低温領域における研究が必要である.ただ、低温 領域では 3.9 での考察から成長速度が大変低く出る可能性があり、現在の計算機の能力では到底 不可能なことである.そのため、計算機能力が飛躍的に上昇することを待つという受動的な行為 を行うか、もしくは高い計算機能力を有するコンピュータを使用させて頂くべく努力する、もし くはより高速化された計算コードの作成に力を注ぐ等の積極的な行為を行うことが必要であると 予想される.

謝辞

本論文の作成にあたり、私に直接的・間接的に力を分けて下さった全ての方々に心より感謝致 します.

庄司先生は己が莫大な実力を有しているにもかかわらず,それを武器として人を攻撃すること なく,多くの人々を快く助けていらっしゃいました.学生に考える力を付けさせるという指導の 一環のため,己から進んで教えることを控えていらっしゃいましたが,なにか意見を持って伺っ たときには非常に多くの事柄を伝授して下さいました.また,多くの誉め言葉を頂きました.ど うもありがとうございました.これからもよろしくお願い致します.

私の指導教官であられた丸山先生は、研究環境を日々良くしようと日々東奔西走していらっし やいました.才能と実力があっても、計算環境が整わないために結果を出すことが出来ない方々 が多く存在することを知りますと、私のような者が1人で数えきれない程多くの計算機を使わせ て頂きましたことは、感謝の言葉が見つかりません.また、私のような怠け者を即座に見捨てる ことなく、非常に長い目で見て頂きました.さらに、私の主体性を重んじて好きなように研究を させて頂いたばかりではなく、時には私の気付かない事を指摘して下さる所はさすがでした.ま た、個人的に誉め言葉を頂けたことは、身に余る光栄でありました.どうもありがとうございま した.これからもよろしくお願い致します.

井上助手様には日々大変お世話になりました.知らせが無いのは良い知らせとよく言いますが, 研究室で困ったことが生じなかったのは井上さんが影で動いていらっしゃった御蔭であると,私 は思っております.学生を大切にしておられたのは,日々の御行動から容易に推測できます.ど うもありがとうございました.また,御暇でしたら御相手して頂きたく,よろしくお願い致しま す.

渡辺助手様にも大変お世話になりました.ふと気が付いたら無くなりかけていたコピー紙が補 充されていた,というのはまさに渡辺さんのなせる技です.私の少ない分析能力ではすばらしい 御行動の全てを知ることは不可能ですが,井上助手様同様に心より感謝致します.たまには苦労 談などをお聞かせください.よろしくお願い致します.

H14 年に筑波大学に移られた,元丸山研究室助手の河野様にも大変お世話になりました.私は 修士から庄司・丸山研究室に御世話になることになったのですが,当初知り合いが少なく心細かっ た私に,席が隣であったこともあってか河野さんはたくさん話し掛けて下さいました.また,修 平さんと楽しそうにプロレスの話をされており,プロレスに興味を持つきっかけを頂きました. どうもありがとうございました.また,いろいろな御話を聞かせて下さい.よろしくお願い致し ます.

秘書をなさっている渡辺美和子様にも大変お世話になりました.特にH13年に就職担当であら れた庄司先生を1番助け,庄司先生と伴に多くの学生の進路先を開いて下さったことに間違いは 無いでしょう. ありがとうございます. これからもよろしくお願い致します.

H14 年に大阪大学に行かれました山口博士には、研究の内容に止まらず個人的にも大変かわい がって頂きました.私のような態度の悪いものに何時間もかけてアルゴリズムを教えて下さり、 本当にありがとうございます.その後、多少のプログラム変更が必要となったときに、ためらわ ずに変更作業に取り掛かることが出来たのは、山口さんの御陰です.どうもありがとうございま す.私の勤務地は大阪になる可能性が高いため、遊びに行ったら相手をして下さい.よろしくお 願い致します.

H14 年に博士課程を卒業されました木村博士には,個人的に大変かわいがって頂きました. プ ログラムコードが根本から異なるということでしたが,NTPの概念などを教えて頂きました. し かし何よりも,ガンダムに関してはマニアと呼ばれてももういいやと思っている私にとっては, ガンダムの話を躊躇無くして下さる木村さんは,キーボードの打つ音やコンピュータのファンの 音しか聞こえない虚しい空間の清涼剤でした. どうもありがとうございました. これからもよろ しくお願い致します.

H15年に博士課程を卒業される崔さんにも大変お世話になりました. 崔さんの言語能力の高さには大変驚かされるものがありました. 韓国語・英語・日本語を使えるというのは,同じ東洋に生活するものとしては,隣国の人々の気持ちを共感するという意味で大変重要で必要なことでありますが,なかなか出来ないことです. 今後のご活躍を期待しております. 御国に帰られましても,'て'だけでも覚えておいて下されば幸いです.

H15年に博士課程を卒業される井上修平様には、本当にかわいがって頂きました.電器製品に、 特にパソコンのハードに多少でも詳しくなれたのは修平さんが貴重な知識をたくさん教えて下さ った御陰です.また、蝶野・天山を知らなかった私がプロレスの面白さを知ることが出来ました のも、修平さんの御陰です.しかし、なによりもうそ偽りの無い日々の行動には誠に心を打たれ ました.なぜならば、そこで生じる善行は、心からの現れであることが証明済みであるからです. ありがとうございます.これからも末永くよろしくお願い致します.

博士課程2年の渋田様にも大変お世話になりました.ナノチューブのシミュレーションを行っ ている方が研究室内に増える中,その方々を特に指導なさっていたのは渋田さんです.また,私 もいろいろと物理に関する質問に乗って頂きました.しかし,なによりも渋田さんは職業柄かど うか解りませんが,雑学が豊富でした.KA4LAで帽子を見つけることが出来たのは,渋田さんの おかげです.今後の自他共の研究成果とその他もろもろの活動における発展を,心より願ってお ります.どうもありがとうございます.これからもよろしくお願い致します.

H14年の10月から博士課程に入学された村上様にも、大変お世話になりました.東工大の面白い御話を聞かせて頂いたのが印象的でした.あと、私の偏見がたぶんに含まれておりますが、A型にもかかわらず、規格外の行動を多々行われることには、正直言って驚きました.端から見ている分には、大変面白いです.もっとやって下さい.ありがとうございました.

47

H15年に博士課程を卒業される伊藤浩二様にも、大変お世話になりました. つぶれてお宅に泊めて頂いたことが決定的ですが、日々どうしょうもない私の相手をして下さいました. また、氏の人に対する温かな対応には非常に心を打たれました. 表面上のテクニックでは無く、心の中が外に発現してこそ真の実力であるとよく言われておりますが、氏の行動には真にそれが多々表れておりました. また、職場からの使命によりいきなり東京大学の修士課程に入学され、博士を会得するという前代未聞のことに日々立ち向かっていらっしゃっている御姿には、私にはどうしようもないほどの大きさを感じました. どうもありがとうございました. お邪魔でなければ、これからも末永くよろしくお願い致します.

庄司研究室には多くの外国からの留学生がいらっしゃっております. PD でおられた柴様, H14 年に博士課程を卒業された姜様, H15 年に博士課程を卒業される汪様・張様, H14 年に修士課程 を卒業された連様,皆様にも大変お世話になりました.皆様の英語能力が高いことは当然ながら, 日本語能力も大変高いことには心を打たれました. 私も御国々の御言葉を会得しようとしました が,私のような愚才では到底間に合うことは出来ませんでした. その点は,非常に心残りでした. 御会いできる機会が今後あるがどうかは定かではありませんが,もし機会が天より与えられまし たならば,次回は私が御国の言葉を使わせて頂きたいと思っております. どうもありがとうござ いました.

H13 年に修士課程を卒業された井上知洋様には大変お世話になりました. 虎は死して毛皮を残 すと言われておりますが、正にその通りでした. 井上さんが残された多くのプログラムは, 安定 性に優れることのみならず, その記述が大変美しいものでした. その御陰で, 非常に汎用性が高 く,後に新たなプログラムを作る際の基本プログラムとして大変ありがたいものでした. 特に、 修士論文作成時に比較的多くのプログラムを短時間に製作することが出来ましたのは, 井上さん の御陰によるところが大変多いです. また, 御仕事中にもかかわらず, 私の素朴な質問に即座に 答えて下さいました. どうもありがとうございました. 御逢い出来る機会がございましたら, 私 の研究成果についての厳しい評価を戴きたいものです. よろしくお願い致します.

H14 年に修士課程を卒業された小島様・吉野様・安井様・横田様・坂田様にも、大変お世話に なりました.小島さんは心の支えでした.吉野さんはプログラムの先輩でした.安井さんはとに かく面白かったです.横田さんは技術者の先輩でした.坂田さんは冷静な判断がすばらしかった です.どうもありがとうございました.御会いする機会がありましたら、ぜひ近況をお聞かせ下 さい.よろしくお願い致します.

私の代は同学年が多く,非常に幸せでした.私の友人の研究室では同学年は2人しかおらず, しかも修士2年の時に都合のためにもう1人が休学してしまい,友人は1人で修士論文作成に挑 まねばなりませんでした.それに比べると,もったいないほどの幸せでした.実際に,ここで全 ての人の名を挙げさせて頂きますと,千足・宮崎・山神・スラポンさん・呂さんという多くの名 が並びます.呂さんは H13年に台湾から来られ,丸山研に半年在籍しておられました.温かい御

48

人柄と笑顔が印象的でした.スラポンさんは半年遅れて入学されました.いきなり来られて4年 生が下について大変そうでしたが,社会人の経歴があるだけにさすがに毅然とされておられまし た.4年生が成果を出すことが出来たのはスラポンさんの御力有ってこそだと思います.宮崎は 怒っても動揺しても,穏やかに見える行動が印象的でした.あの行動はもはや他人が会得できる ものではなく,一種の天才でしょう.山神は他大から入学して来て,4年生の指導を立派に成し 遂げました.日々の努力の結果から生ずる,確実な知識有ってのものでしょう.そして,私にと ってはやはり千足です.彼とは性格が面白い程に一致しませんでした.しかし,そこが良かった. 私が千足の役に立ったかどうかは解りませんが,私は己に無いものを持つ彼から多くの事柄を学 ばせて頂きました.ただ,不肖手島では,その成果が発現するには莫大な時間を要しそうです. 皆さん,ありがとうございました.また,いつか会いましょう.

修士1年の宮内君・小川君・谷口君・丹下君・石川君・湯浅君にも、大変お世話になりました. しかし、私のほうが先輩ですしまだ在籍しているので、えらそうなことを言って、私らしく終わ ろうと思います. 宮内君はどんどんがんばって下さい. 小川君は楽しんで下さい. 意外に急速に 伸びる可能性があるのではないかと、私は思っています. 谷口君にはなにも教えてあげられませ んでした. 渋田さんと伴にがんばって下さい. 忙しそうですが. 丹下君にはいろいろと教えても らいました. この調子でどんどん教えまくって下さい. 石川君は面白かったです. 株で人が買わ ないような意外なもので儲けて下さい. 湯浅君はでかかったです. 千足に力を貸してやって下さ い.

H14年に卒業された4年生,広川君・山本君・橋本君・対馬君・上田君・戸松君,H15年に卒 業された4年生,五十嵐君・吉永君・枝村君・岩本君・山本君・吉澤君・平兼君・奈良本君・宮 原君にも大変お世話になりました.皆さんを見させて頂いて感じましたことは,皆さんが私の予 測を超えるほどに急速に成果を出され,また多くの事柄について長所があったということであり ます.だめ人間の手島が出来ぬ,多くの人の役に立つための御活躍を願って止みません.

毎週開いて下さった分子研究会では、松本先生・手崎先生・泉先生・高木先生を始めとする多く の方々の助言を頂きました. どうもありがとうございました.

毎月開いて下さったシリコン会議では,東芝の佐藤様・梶川様をはじめとする多くの方々に貴 重な具体的な助言を頂きました. どうもありがとうございました.

また、やはり泉先生と原さんです.堺・泉研究室の泉先生と博士2年の原様には2年間の永き に渡り、本当に大変お世話になりました.いろいろな意味で、御遭い出来て良かったです.助か りました.本当に.さらに、同研究室修士1年の熊谷君にもお世話になりました.私には到底理 解できない高度な計算を、あっさりと行ってくれました.ありがとうございました.

事務の方々にはいつも気持ち良く質問に答えて頂きました. 御陰様で提出書類の解らない所は 事務の方々に伺えば良いのだ, という安心感を得ることが出来ました. ありがとうございました.

機械系三学科図書室の司書の御2人にも大変お世話になりました.本を借りすぎてご迷惑をお

かけ致しました.また,私の多くの質問に気持ちよく答えて下さったばかりでなく,私が知らな かった解決方法を教えて下さったりもしました.どうもありがとうございました.

また,物理工学科・計数工学科の司書の御3人にも大変お世話になりました.台車を貸して下 さったり,検索方法を教えて下さりどうもありがとうございました.

さらに,総合図書館・材料学科・電気学科,その他多くの図書館の司書・受付の方々にも大変 お世話になりました.御陰様で多くの文献を短期間に集めることが出来ました.どうもありがと うございました.

監視員の方々は夜遅くまで校内の安全を守って下さいました.特に,深夜にパトロールをして 下さっていたのには大変心を打たれました.誰もが通過することが出来る東京大学が,何も管理 をしないで安全であるはずはありません.御陰様で安心して大学生活を送ることが出来ました. どうもありがとうございました.

そして,清掃担当の方々にはいつもきれいな環境を提供して頂きました. 御陰様で気持ちよく 生活をすることが出来ました. どうもありがとうございました.

改修工事関係者の方々には、研究を妨害せぬような最大限の配慮を計って頂きました.常に 8 号館の入り口の1つ以上は空いていて、出入りに不自由しないようにして下さりました.御陰様 で修士論文が間に合いました.どうもありがとうございました.

また,私が4年生の時に在籍させて頂いた,畑村・中尾研究室の全ての方々にも感謝致します. そして終わりに,家族の方々全てに感謝したいと思います.

コーギー犬のケン太は、短い足を一生懸命動かして、いつも私を出迎えてくれました. ありが とう. 足はもう伸びないけれど、がんばって下され.

最後になりますが,ここに書ききれなかった他の多くの方々にも感謝し,本論文を終えること に致します.ありがとうございました.

参考文献

- (1) 高田清司,小松崎靖男,21 世紀の半導体シリコン産業,(株式会社工業調査会,2000).
- (2) 菊地正典, 半導体のすべて,(株式会社日本実業出版社, 1998).
- (3) 菊地誠, *日本の半導体四〇年*, (中央公論社, 1992).
- (4) H. Kumomi and T. Yonehara, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997), 1383.
- (5) E. Kinsbron, et al., Appl. Phys. Lett., 42 (1983), 835.
- (6) C. Spinella, et al., Appl. Phys. Lett., 57 (1990), 554.
- (7) N. Matsuo, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996), L1215.
- (8) M-K. Ryu, et al., Appl. Phys. Lett., 71 (1997), 3063.
- (9) R. B. Bergmann and J. Krinke, J. Cryst. Growth., 177 (1997), 191.
- (10) T. Matsuyama, et al., J. Non-Cryst. Solids., 198-200 (1996), 940.
- (11) S. Holgado, et al., Appl. Phys. Lett., 69 (1996), 1873.
- (12) J. N. Lee, et al., J. Appl. Phys., 82 (1997), 2918.
- (13) S. Hasegawa, et al., J. Appl. Phys., 85 (1999), 3844.
- (14) H. Watanabe, et al., Appl. Phys. Lett., 58 (1991), 251.
- (15) H. Watanabe, et al., J. Appl. Phys., 71 (1992), 3538.
- (16) N. Matsuo, et al., Appl. Phys. Lett., 60 (1992), 2607.
- (17) H. Watanabe, et al., IEEE. T. Electron. Dev., 42 (1995), 295.
- (18) H. Watanabe, et al., IEEE. T. Electron. Dev., 42 (1995), 1247.
- (19) A. Banerjee, et al., IEEE. T. Electron. Dev., 47 (2000), 584.
- (20) S. Berger, Mat. Sci. Eng. C., 15 (2001), 303.
- (21) S. Berger, et al., NanoStructed Materials., 11 (1999), 1041.
- (22) K. Ishikawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998), 731.
- (23) C-H. Oh, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998), L492.
- (24) A. Hara and M. Okabe, *FUJITSU.* 49, **3** (1998), 191.
- (25) M. D. Efremov, et al., J. Phys.: Condens. Matter., 8 (1996), 273.
- (26) W-C. Yeh and M. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999), L110.
- (27) M. Miyasaka and J. Stoemenos, J. Appl. Phys., 86 (1999), 5556.
- (28) 桑野幸徳, 新·太陽電池を使いこなす,(株式会社講談社, 1999).
- (29) A. Sakai and T. Tatsumi, Appl. Phys. Lett., 61 (1992), 159.
- (30) A. Sakai, et al., J. Vac. Sci. Technol. A., 11 (1993), 2950.
- (31) 金原粲, *薄膜の基本技術*, (財団法人東京大学出版会, 1987).
- (32) 岡田勲, 大澤映二, 分子シミュレーション入門, (海文堂出版株式会社, 1989).

- (33) 神山新一, 佐藤明, 分子動力学シミュレーション,(株式会社朝倉書店, 1997).
- (34) 岡崎進, コンピュータシミュレーションの基礎, ((株)科学同人, 2000).
- (35) FH. Stillinger and TA. Weber, Phys. Rev. B, 31 (1985), 5262.
- (36) X. G. Gong, Phys. Rev. B, 47 (1993), 2329.
- (37) J. Tersoff, Phys. Rev. B, 37 (1988), 6991.
- (38) J. Tersoff, Phys. Rev. B, 38 (1988), 9902.
- (39) CR. S. da Silva and A. Fazzio, Phys. Rev. B, 64 (2001), 75301.
- (40) J. K. Bording and J. Taftø, Phys. Rev. B, 62 (2000), 8098.
- (41) LA. Marqués, et al., J. Appl. Phys., 80 (1996), 6160.
- (42) 井上知洋・丸山茂夫, シリコンクラスターの解離過程の分子動力学シミュレーション, 分子構造総合討論会, 東京, 2000, 230-231.
- (43) M. Ishimaru, et al., Phys. Rev. B, 56 (1997), 15133.
- (44) M. Ishimaru, et al., Phys. Rev. B, 53 (1996), 7176.
- (45) M. Ishimaru, et al., Phys. Rev. B., 54 (1996), 4638.
- (46) HC. Andersen, J. Chem. Phys., 72 (1980), 2384.
- (47) S. Nosé, J. Chem. Phys., 81 (1984), 511.
- (48) SJ. Cook and P. Clancy, Phys. Rev. B, 47 (1993), 7686.
- (49) S. Hara and S. Izumi, (private communication).
- (50) M. T. Yin and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, 26 (1982), 5668.
- (51) T. Kumagaya, (private communication).
- (52) T. Motooka, et al., Phys. Rev. B., 61 (2000), 8537.
- (53) 竹内伸, 準結晶, (産業図書株式会社, 1992).
- (54) F. Shimura, J. Cryst. Growth, 54 (1981), 588.
- (55) Y. Matsushita, J. Cryst. Growth, 56 (1982), 516.
- (56) G. S. Springer, Homogeneous Nucleation, (Advances in heat transfer vol 14, 1978).
- (57) 上羽牧夫, 結晶成長のしくみを探る, (共立出版株式会社, 2002).
- (58) 佐藤清隆, 溶液からの結晶成長, (共立出版株式会社, 2002).
- (59) 宮澤晋太郎, メルト成長のダイナミクス, (共立出版株式会社, 2002).
- (60) 齋藤幸夫, 結晶成長, (株式会社裳華房, 2002).
- (61) 大川章哉, 結晶成長, (株式会社裳華房, 1977).
- (62) 黒田登志雄, 結晶は生きている,(株式会社サイエンス社, 1984).
- (63) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, 1982.

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

$$E_{s} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} f_{C}(r_{ij}) \left\{ f_{R}(r_{ij}) + b_{ij} f_{A}(r_{ij}) \right\}$$
(A.1)

で表される. 各項については以下の通りである.

$$f_{R}(r) = A \exp(-\lambda_{1}r)$$

$$f_{A}(r) = -B \exp(-\lambda_{2}r)$$
(A.2)

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

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n}\right)^{-1/2n} \zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_{C}(r_{ik}) g(\theta_{ijk})$$
(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.



このときの i-j の結合エネルギーは, 次のようになる.

$$E_{ij} = f_{C}(r_{ij}) \left\{ f_{R}(r_{ij}) + \frac{b_{ij} + b_{ji}}{2} f_{A}(r_{ij}) \right\} = f_{C}(r_{ij}) f_{R}(r_{ij}) + b_{ij}^{*} f_{C}(r_{ij}) f_{A}(r_{ij})$$

$$b_{ij}^{*} = \frac{b_{ij} + b_{ji}}{2}$$

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n} \right)^{-1/2n}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{m(\neq i,j)} f_{C}(r_{im}) g(\theta_{ijm})$$
(A.5)

(A.5)式を微分した形は以下のようになる.

$$\mathbf{F}_{i} = -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{i}} = \left\{ -\frac{d}{dr_{ij}} \left(f_{C}(r_{ij}) f_{R}(r_{ij}) \right) - b_{ij}^{*} \frac{d}{dr_{ij}} \left(f_{C}(r_{ij}) f_{A}(r_{ij}) \right) \right\} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ij}} - f_{C}(r_{ij}) f_{A}(r_{ij}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i}} b_{ij}^{*}$$

$$\mathbf{F}_{j} = -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{j}} = \left\{ -\frac{d}{dr_{ij}} \left(f_{C}(r_{ij}) f_{R}(r_{ij}) \right) - b_{ij}^{*} \frac{d}{dr_{ij}} \left(f_{C}(r_{ij}) f_{A}(r_{ij}) \right) \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - f_{C}(r_{ij}) f_{A}(r_{ij}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{j}} b_{ij}^{*}$$

$$\mathbf{F}_{k} = -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k}} = -f_{C}(r_{ij}) f_{A}(r_{ij}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{k}} b_{ij}^{*}$$
(A.6)

F_{*i*}, **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.

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

$$\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{i}} = -\frac{1}{2n} \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n} \right)^{-\frac{1}{2n}-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i}} \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n} \right)
\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{j}} = -\frac{1}{2n} \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n} \right)^{-\frac{1}{2n}-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{j}} \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n} \right)
\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k}} = -\frac{1}{2n} \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n} \right)^{-\frac{1}{2n}-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{k}} \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n} \right)$$
(A.8)

さらに,

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i}} \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n} \right) = n \beta^{n} \zeta_{ij}^{n-1} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{i}}$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{j}} \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n} \right) = n \beta^{n} \zeta_{ij}^{n-1} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{j}}$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{k}} \left(1 + \beta^{n} \zeta_{ij}^{n} \right) = n \beta^{n} \zeta_{ij}^{n-1} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{k}}$$
(A.9)

ここで本来は,

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

であるが、トリプレット *ijk* については $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} f_c(\mathbf{r}_{ik}) g(\mathbf{\theta}_{ijk})$ 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. $\zeta_{ijk} \equiv f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) とおくと,$

$$\frac{\partial \zeta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_{i}} = g(\theta) \frac{df_{C}(r_{ik})}{dr_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ik}} + f_{C}(r_{ik}) \frac{dg(\theta)}{d(\cos\theta)} \frac{\partial \cos\theta}{\partial \mathbf{r}_{i}}$$

$$\frac{\partial \zeta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_{j}} = f_{C}(r_{ik}) \frac{dg(\theta)}{d(\cos\theta)} \frac{\partial \cos\theta}{\partial \mathbf{r}_{j}}$$
(A.11)
$$\frac{\partial \zeta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_{k}} = g(\theta) \frac{df_{C}(r_{ik})}{dr_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} + f_{C}(r_{ik}) \frac{dg(\theta)}{d(\cos\theta)} \frac{\partial \cos\theta}{\partial \mathbf{r}_{k}}$$

$$\frac{\partial \cos\theta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_{i}} = \left(-\frac{\cos\theta}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ik}}\right) \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ij}} + \left(-\frac{\cos\theta}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{ij}}\right) \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ik}}$$

$$\frac{\partial \cos\theta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_{j}} = \left(-\frac{\cos\theta}{r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}}\right)$$
(A.12)
$$\frac{\partial \cos\theta_{ijk}}{\partial \mathbf{r}_{k}} = \left(-\frac{\cos\theta}{r_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ij}}\right)$$

最後に,

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

となり、全ての項が計算できる.

以上

<u>1-57 ページ 完</u>

修士論文

<u>平成 15 年 2 月 14 日 提出</u>

<u>16186 手島 一憲</u>