

シリコンクラスター解離過程の分子動力学法シミュレーション

MD Simulation of Dissociation Process of Silicon Clusters

正 丸山 茂夫 (東大工) 井上 知洋 (東大院)

Shigeo MARUYAMA, Eng. Res. Inst., The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656
Tomohiro INOUE, Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Key Words: Molecular Dynamics Method, Silicon Cluster, Dissociation

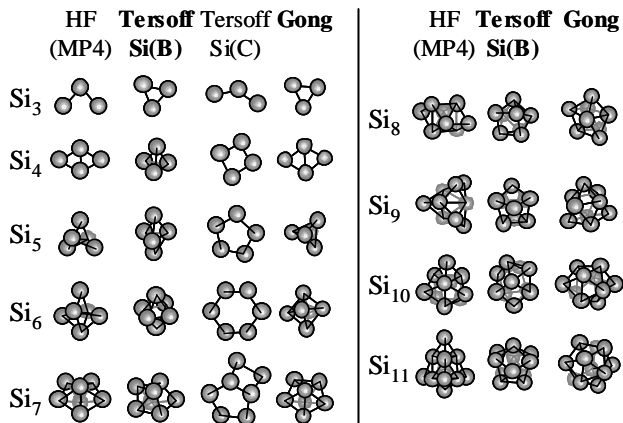
1. はじめに 原子・分子クラスターのレーザー励起や衝突励起による解離現象の解明は、理論的興味とともに半導体製造プロセス制御などの工学的な観点からも極めて重要である。特にシリコンクラスターの解離過程については、半導体材料との関点から多くの注目を集めており、現在までにレーザー照射によるクラスターの解離実験⁽¹⁻³⁾、バッファガスとの衝突による解離実験⁽⁴⁻⁵⁾などが行われ、クラスターによって特徴的な解離パターンが存在することが明らかになっている。またその物理機構に関して、非経験的分子軌道法により求められたクラスターの最安定構造と結合エネルギーをベースに説明が試みられているが⁽⁶⁾、きわめて短時間で解離する反応に対して単純な熱力学的取り扱いが可能かどうかを含めて疑問点が多い。本研究では分子動力学法 (MD) を用いてシリコンクラスターの解離過程を直接シミュレートし、動的なプロセスが解離パターンに与える影響の評価を試みた。また、クラスターの幾何学形状や解離特性をよく表現する原子間ポテンシャルについても検討を加えた。

2. 計算方法 既報⁽⁷⁾と同様に、シミュレーションのモデルとして Jarrold らが行った CID (Collision-Induced Dissociation) 実験⁽⁴⁾を想定した。この実験では、Ar バッファガスを注入した Drift Tube にシリコンクラスターイオンを高い並進運動エネルギーで打ち込み、ガスとの衝突によってクラスターを解離させる。結果的にレーザー解離実験^(1,3)とほぼ同じ解離パターン

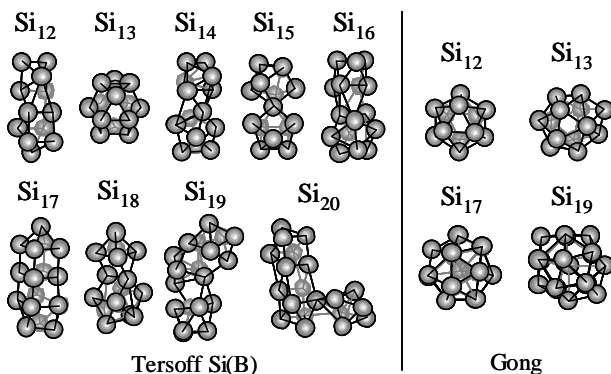
が得られている。本研究では、 $400 \times 200 \times 200$ の周期境界セルの中に 100 個の Ne バッファ分子とシリコンクラスターを配置し、クラスターに大きな並進運動エネルギー (50 ~ 140 eV) を与えて初期条件とした。クラスターの初期構造は用いたポテンシャルでの最安定構造 (300K の平衡状態に温度制御済み) である。原子間ポテンシャルには古典的多体ポテンシャルである Tersoff ポテンシャル⁽⁷⁾と Gong による修正 Stillinger-Weber ポテンシャル^(9, 10)を用い、Si-Ne, Ne-Ne に関しては Lennard-Jones ポテンシャルを用いた ($\sigma_{\text{Si-Ne}} = 3.23 \times 10^{-10}$, $\epsilon_{\text{Si-Ne}} = 4.995 \times 10^{-22}$, $\sigma_{\text{Ne-Ne}} = 2.72 \times 10^{-10}$, $\epsilon_{\text{Ne-Ne}} = 6.489 \times 10^{-22}$)。Tersoff モデルではバルクシリコンに対して良く用いられる Si(C) パラメータセットと、Si(B) パラメータセットを比較し最終的に Si(B) を採用した (Fig. 1(a)を参照)。

なおバッファガスはあらかじめ平衡状態 (300K) に達するまで計算したものを用意し、計算時間を短縮するためにシリコンクラスターとの衝突計算では Ne-Ne 間の力を省略した。実験においてクラスターは常に新鮮なガスと衝突することを考慮し、衝突によって高いエネルギーを持った Ne 分子は取り除き、新たにボルツマン分布から選んだ速度の分子をランダムな位置に挿入した。この手法によって同時にガスの温度制御が実現される。Jarrold の実験では Ar ガス 2.1×10^{-6} kg/m³ の条件であるが、本研究では計算時間圧縮のために Ne ガス 2.1×10^{-2} kg/m³ とした。運動方程式の数値積分には改良 Verlet 法を用い、時刻は Tersoff ポテンシャルでは 0.25 fs, Gong ポテンシャルでは 2.5 fs とした。

3. 結果と考察 それぞれのポテンシャルモデルから Simulated Annealing によって得られたシリコンクラスターの最安定構造とそのときの結合エネルギーを Fig. 1, Fig. 2 に示す。Si₇までの幾何構造に関しては、理論計算 [HF(MP4)] による結果⁽⁶⁾が分光実験によって確認されており⁽¹¹⁾, Gong の構造はこれとほぼ完全に一致している。Tersoff Si(B)の構造も妥協



(a) Comparison of several models to Si_n (3 ≤ n ≤ 11)



(b) Geometries of medium-sized clusters.

Fig. 1 Energetically stable geometries.

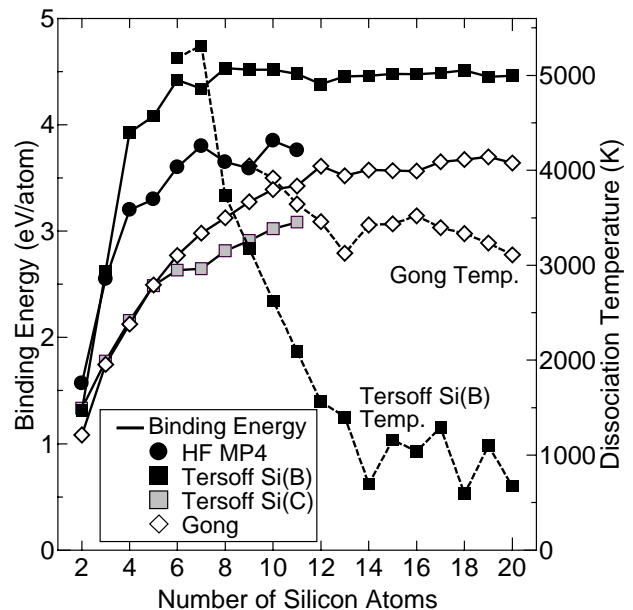


Fig. 2 Binding energy and dissociation temperature.

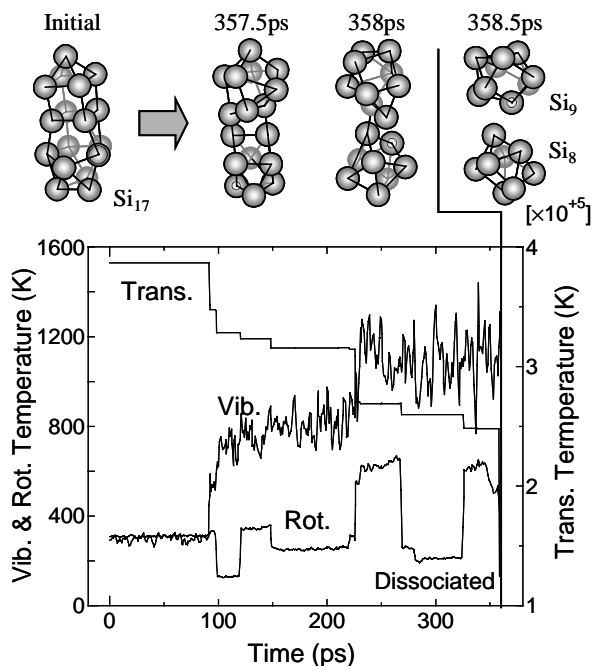


Fig. 3 Dissociation process of Si_{17} . Note the level of rotational temperature fluctuated around the vibrational temperature due to much less number of freedom.

できる範囲である。12-20 のサイズ領域では、Tersoff Si(B)によるシリコンクラスターが Jarrold らの提唱するような円筒型の構造⁽¹¹⁾となる一方、Gong ポテンシャルでは正 20 面体を基本とする構造となる。一方 Si_{11} までの結合エネルギーを HF(MP4)と比較すると、Tersoff Si(B)では絶対値は異なるものの Si_7 を除いた全体的な傾向が良く一致する。しかし Gong の結合エネルギーはクラスターサイズによる特異なエネルギーギャップを表現できていない。

本シミュレーションでの Si_{17} [Tersoff Si(B)]の典型的な解離過程とシリコンクラスターの温度履歴を Fig. 3 に示す。この系ではクラスターは約 90ps, 220ps にガス分子とインパクトの大きな衝突を起こしている。衝突の都度クラスターの並進エネルギーは失われ、内部エネルギーに変換される。ここでクラスターの回転温度は、その自由度が相対的に小さいため試行のたびに大きく変化する。多数回の衝突を経て高温になった Si_{17} は、最終的に円筒が二つに分かれる形で解離している。 Si_{17} の場合は 1300K 程度で解離するためクラスター構造の大きな変化は起こらないが、8 量体ほどの大きさのクラスターでは 3000K 以上の温度となり、激しく構造を組み替えながら解離する様子が見られた⁽⁷⁾。同様のシミュレーションを Si_n ($6 \leq n \leq 20$)について 100 回ずつ行い、クラスターサイズ別の解離パターンを得た。Fig. 4 に 6-11 のサイズのクラスターが解離した後の、大きい方のフラグメントクラスターの個数分布を示す。例えば Si_6 クラスターの大多数は Si_5 と Si_1 に解離したことを示している。Tersoff Si(B)の結果では、 Si_6 $Si_5 + Si_1$, Si_7 $Si_6 + Si_1$, Si_{10} $Si_6 + Si_4$ の解離パターンは、正クラスターイオンに関する実験結果⁽⁴⁾と良く一致しており、シリコンクラスターの特異な解離パターンを良く再現している。しかし Si_8 , Si_9 に関しては実験結果との差が極めて大きい。一方 Gong ポテンシャルでは、主な解離反応は Si_n $Si_{n-1} + Si_1$ のパスであり実験結果との一致が見られなかった。

著者らは前報で、解離後の結合エネルギーの和から解離パターンの予測が可能であることを示した⁽⁷⁾。 Si_n $Si_x + Si_{n-x}$ の解離に関して、 Si_x の結合エネルギー E_x を元に、解離後の結合エネルギーの和を $E_{n \rightarrow x} = E_x + E_{n-x}$ として、親クラスター Si_n からのフラグメント

$Si_{n \rightarrow x}$ の割合を

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

のように仮定する。この式を用いて Tersoff Si(B)モデルでの最安定結合エネルギー (Fig. 2) と解離温度 T_n (解離する直前の振動温度を 100 回の試行で平均した値) から解離パターンを予測したところ、予測パターンと Tersoff Si(B)による計算結果は Si_9 以外できわめて良く一致した。これはクラスターの大きな構造変化がおこるような解離反応では、MD シミュレーションにおいても解離後の結合エネルギーによって解離パターンを予測できることを示している。またこの予測法が正しいと仮定すると、Fig. 4 において Si_8 の結果が不満足であることは、 Si_7 の結合エネルギーが Tersoff と MP4 で大きく食い違っている (Fig. 2) ことから理解できる。

Fig. 5 は 12-20 のサイズのクラスターの解離計算結果である。実験結果と比較すると、Tersoff Si(B)ポテンシャルの結果に関しては定性的な傾向は一致していると言える。しかし Tersoff Si(B)のクラスターは解離エネルギーが小さく、Fig. 2 のように 1000K 程度の非常に低い温度で解離する結果となった。この温度では円筒形⇔球形のようなクラスター構造の大きな変化がほとんど起こらないうちに解離するため、構造異性体などクラスターの初期条件が解離結果へ大きな影響を与えることが予想される。実際に、最安定構造とほぼ等しい結合エネルギーを持つ Si_{17} の異性体について行った計算においては、解離パターンは同じであったものの解離温度が約 980K というさらに低い値となった。異性体別のより詳細な検討が必要である。一方 Gong ポテンシャルについては、小さいサイズの場合と比べて若干実験結果に近づいたものの、依然として差は大きい。このポテンシャルでは小さなクラスターの幾何構造は再現できるが、6-20 のサイズ領域での動的な解離特性に関してはシリコンクラスターの特異性を十分に表現できないことが明らかとなった。

- 参考文献 (1) 丸山 他 3 名, 第 35 回伝熱シンポ(1998), 947.
 (2) Zhang, Q., 他 4 名, *J. Chem. Phys.* **88** (1988), 1670.
 (3) Bloomfield, L., 他 2 名, *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 2246.
 (4) Jarrold, M. & Bower, J., *J. Phys. Chem.*, **92** (1988), 5702.
 (5) Jarrold, M. & Honea, E., *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 9181.
 (6) Ramakrishna, M. & Bahel, A., *J. Chem. Phys.*, **104** (1996), 9833.
 (7) 丸山 & 井上, 機械学会第 12 回計算力学講演 (1999), 133.
 (8) Tersoff, J., *Phys. Rev. B*, **38** (1988), 9902.
 (9) Gong, X., *Phys. Rev. B*, **47** (1993), 2329.
 (10) Gong, X., *J. Phys.: Condens. Matter*, **7** (1995), 577.
 (11) Jarrold, M., *CLUSTER IONS*, WILEY (1993), 165.

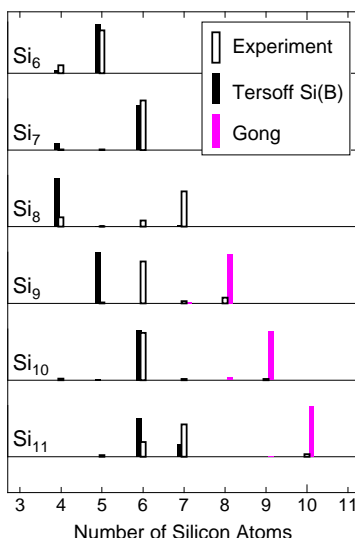


Fig. 4 Fragment patterns of small clusters.

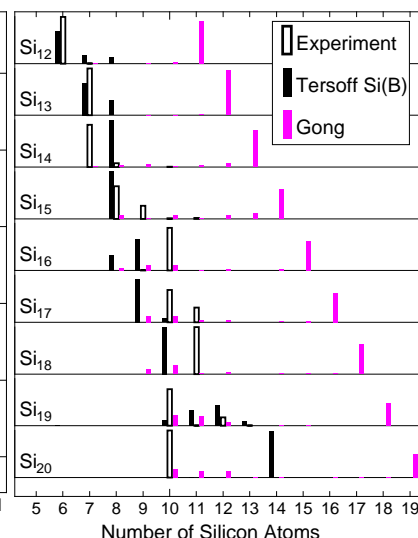


Fig. 5 Fragment patterns of medium-sized clusters.