

# シリコンクラスター解離過程の分子動力学シミュレーション

## MD Simulation of Dissociation Process of Silicon Clusters

正 丸山 茂夫(東大工) 学 井上 知洋(東大工院)

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<sup>(1-3)</sup>、バッファガスとの衝突による解離実験<sup>(4-5)</sup>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<sup>(6)</sup>、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を評価することを試みた。

**2. 計算方法** 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<sup>(4)</sup>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<sup>(1, 3)</sup>とほぼ同じ解離パターンが得られている(Fig. 4を参照)。本研究では、Fig. 1に示すように400×200×200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-Si<sub>n</sub>(6 ≤ n ≤ 11)を配置し、クラスターに大きな並進運動エネルギー(50~100 eV)を与えて初期条件とした。クラスターの初期構造はこの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。

Si-Siの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 モデル<sup>(7)</sup>を用い、Si-Ne, Ne-Neに関しては Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。Table 1に本研究で用いたパラメータを示す。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。これは Si(C)では結合角度依存の項による力が大きすぎ、比較的小さなクラスターの安定構造が5員環, 6員環構造になってしまうためである(Fig. 2を参照)。

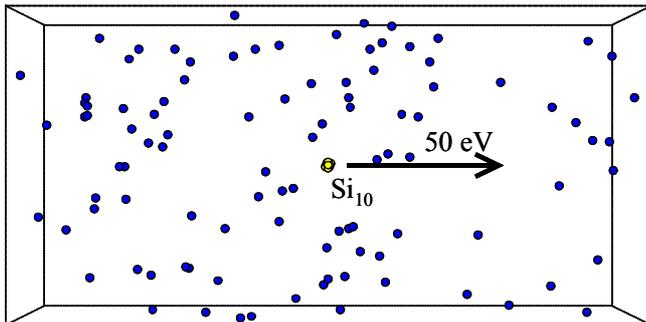


Fig. 1 Simulation Model.

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。実験においては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 分子を取り除き、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新たに挿入することによって、ガスの温度制御を実現している。この方法は Anderson による温度一定条件<sup>(8)</sup>と類似の効果を有すると考えられる。Jarrold の実験では Ar ガス 2.1×10<sup>-6</sup> kg/m<sup>3</sup>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<sup>-2</sup> kg/m<sup>3</sup>とした。

運動方程式の数値積分には改良 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.25 fs とした。

Table 1 Potential Forms and Parameters.

Tersoff Potential					
$E_{Tersoff} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} f_c(r_{ij}) \{ f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij}) \}$					
$f_R = A \exp(-\lambda_1 r) \quad f_A = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}$					
$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i, j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \quad g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2}$					
$f_c = \begin{cases} 1 & (r < R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[ \frac{\pi}{2} (r - R) / D \right] & (R - D < r < R + D) \\ 0 & (r > R + D) \end{cases}$					
Tersoff	Si(B)	Si(C)	Tersoff	Si(B)	Si(C)
A (eV)	3.2647×10 <sup>3</sup>	1.8308×10 <sup>3</sup>	h	0.0	-5.9825×10 <sup>-1</sup>
B (eV)	9.5373×10 <sup>1</sup>	4.7118×10 <sup>2</sup>	R (Å)	3.0	2.85
λ <sub>1</sub> (Å <sup>-1</sup> )	3.2394	2.4799	D (Å)	0.2	0.15
λ <sub>2</sub> (Å <sup>-1</sup> )	1.3258	1.7322	<b>Lennard-Jones</b>		
β	3.3675×10 <sup>-1</sup>	1.1000×10 <sup>-6</sup>	σ (Si-Ne)	3.23×10 <sup>-10</sup>	
n	2.2956×10 <sup>1</sup>	7.8734×10 <sup>-1</sup>	ε (Si-Ne)	4.995×10 <sup>-22</sup>	
c	4.8381	1.0039×10 <sup>5</sup>	σ (Ne-Ne)	2.72×10 <sup>-10</sup>	
d	2.0417	1.6217×10 <sup>1</sup>	ε (Ne-Ne)	6.489×10 <sup>-22</sup>	

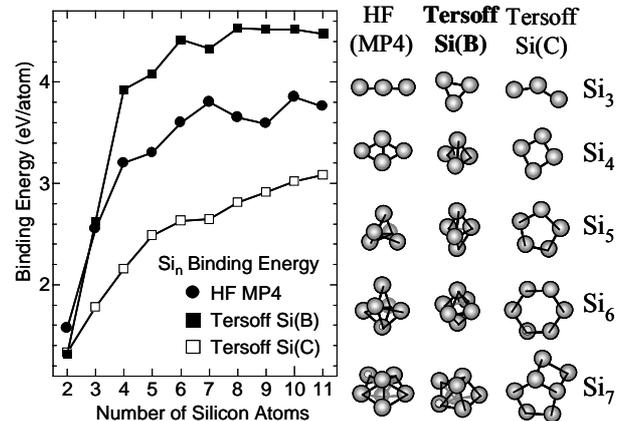


Fig. 2 Binding Energy and Geometries of Silicon Clusters.

**3. 結果と考察** Tersoff 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. 2 に示す. Tersoff Si(B)を HF(MP4)による理論計算の結果<sup>(6)</sup>と比較すると、絶対値は異なるものの Si<sub>7</sub>を除いた結合エネルギーの全体的な傾向が良く一致する. 幾何構造に関しては、Si<sub>7</sub>までは HF(MP4)の構造が分光実験によって確認されており<sup>(9)</sup>、これと比較して Tersoff Si(B)の構造は妥協できるものである.

本シミュレーションでの Si<sub>10</sub> 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 45ps, 100ps, 220ps etc. にガス分子とインパクトの大きな衝突を起こしている. 衝突の都度クラスターの並進エネルギーは失われ、内部エネルギーに変換される. ここでクラスターの回転温度は、その自由度が相対的に小さいため、試行のたびに大きく変化する. 多数回の衝突を経て高温になったクラスターは構造変化を繰り返しながら、やや唐突に Si<sub>4</sub> と Si<sub>6</sub> が 1, 2 本の結合で連結された構造になった後、解離している. クラスターの入射エネルギーやガス圧力によっては、ほぼ 1 回の衝突で解離に至るプロセスも考えられるが、実験的にレーザー励起とガス衝突の結果が一致することからも、第一義的にはこの影響は小さいと考えられる.

同様のシミュレーションを Si<sub>n</sub> (6 ≤ n ≤ 11) について 100 回ずつ行い、クラスターサイズ別の解離パターンを得た. Fig. 4 にそれぞれ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. ここで E<sub>0</sub> はクラ

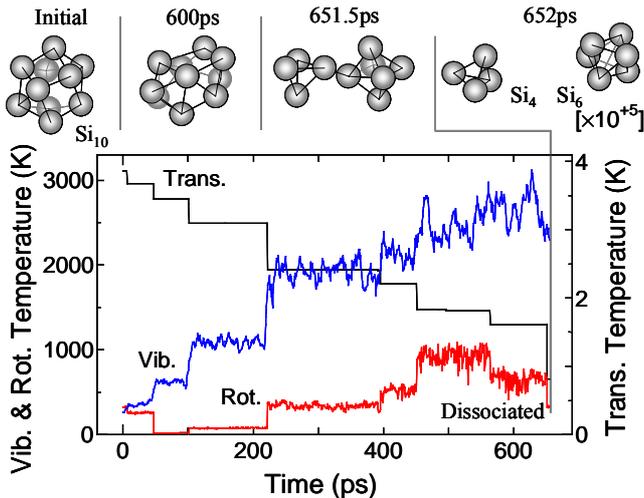


Fig. 3 Dissociation Process of Si<sub>10</sub>. Note the level of rotational temperature fluctuated around the vibrational temperature due to much less number of freedom.

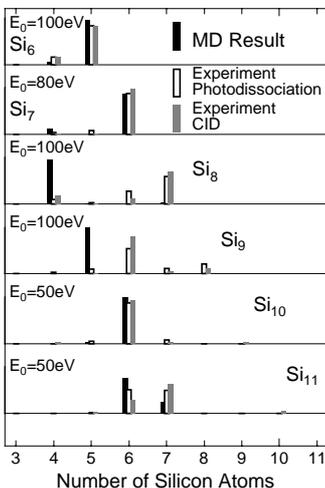


Fig. 4 Fragment Patterns.

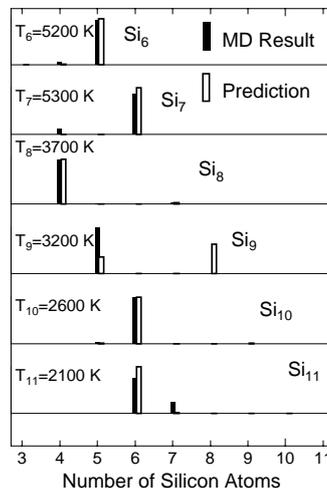


Fig. 5 MD result and Prediction.

スターの入射並進エネルギーを表す. 例えば Si<sub>10</sub> クラスターはほぼ全て Si<sub>4</sub> と Si<sub>6</sub> に解離したことを示している. Si<sub>6</sub> Si<sub>5</sub> + Si<sub>1</sub>, Si<sub>7</sub> Si<sub>6</sub> + Si<sub>1</sub>, Si<sub>10</sub> Si<sub>6</sub> + Si<sub>4</sub>, Si<sub>11</sub> Si<sub>6</sub> + Si<sub>5</sub> 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 (レーザー解離<sup>(1)</sup>, CID<sup>(4)</sup>) 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<sub>8</sub>, Si<sub>9</sub> のシミュレーションでは実験結果との差が極めて大きい.

著者らは前報<sup>(1)</sup>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. Si<sub>n</sub> Si<sub>x</sub> + Si<sub>n-x</sub> の解離に関して、理論計算で求められた Si<sub>x</sub> の結合エネルギー E<sub>x</sub> を元に、解離後の結合エネルギーの和を E<sub>n→x</sub> = E<sub>x</sub> + E<sub>n-x</sub> として、親クラスター Si<sub>n</sub> からのフラグメント Si<sub>n-x</sub> の割合を

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

のように仮定すると、実験結果の解離パターンをおおよそ予測できる. この式を MD シミュレーションに対して適用し、Tersoff Si(B)モデルでの最安定結合エネルギー (Fig. 2) から解離パターンを予測したものが Fig. 5 である. ここで、本シミュレーションにおいて Si<sub>n</sub> が解離するときの振動温度 (100 回の試行の平均) を T<sub>n</sub> とした. Si<sub>9</sub> 以外ではこの予測はきわめて良く一致している. これは 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. 一方 Si<sub>9</sub> に関しては予測と結果の差異は大きく、エネルギーに加えてなんらかの動的なプロセスが解離反応に影響を与えている可能性を示している.

Tersoff の古典的ポテンシャルによる最安定クラスターの幾何構造や結合エネルギーは近似的なものであり、より信頼性の高い分子軌道法による結合エネルギーを用いて同様の予測を行った結果を Fig. 6 に示す. Fig. 4 において MD の結果が不満足であった Si<sub>8</sub>, Si<sub>9</sub> のうち Si<sub>8</sub> についてはかなり実験に近づいた. これは Si<sub>7</sub> 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. Si<sub>9</sub> についても MP4 による予測の方が若干実験に近づいているように見えるが、この予測の是非を含めて問題が残る.

**4. 結論** 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を行い、以下のような知見を得た. 古典的ポテンシャルモデルを用いたシミュレーションにおいてもシリコンクラスターの特徴的な解離パターンをおおよそ再現できた. また、解離後のクラスターの結合エネルギーの和によっておおよそ解離パターンを予測できることが明らかとなった. しかし、Si<sub>9</sub> の解離に関しては結合エネルギーだけでは説明できず、動的なプロセスに関する更なる研究が求められる.

**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) Tersoff, J., *Phys. Rev. B*, **38** (1988), 9902.

(8) Anderson, H., *J. Chem. Phys.*, **72** (1980), 2384

(9) Jarrold, M., *CLUSTER IONS*, WILEY (1993), 165.

Fig. 6 Prediction with ab initio energy.