

# 卒業論文

## Si単結晶育成法におけるSiO<sub>2</sub>の核生成

関西学院大学 理工学部 情報科学科  
5646 角所 聡一郎

2009年 3月

指導教員 西谷 滋人 教授

## 概要

$\text{SiO}_2$  の多形のひとつである quartz は半導体材料として重要な Si の単結晶育成の増埒として使用されている。しかし、高温で Si を融液化するため quartz 中の酸素も溶け出してしまい、シリコン中に酸素が入り込み  $\text{SiO}_2$  となってしまう。これは半導体中で欠陥のもととなる。 $\text{SiO}_2$  には多くの多形があるが、欠陥の核となっているものが何かは明らかにされていない。

本研究ではチョクラルスキー法で生成される析出核の生成エネルギーを求めることが最終的な目的である。そのために、まずは系の初期状態として、シリコン単結晶中に酸素を 1 個入れたモデルの安定構造を求めることを目的とした。まず、各多形について第一原理計算を行い、各々のエネルギーを求めた。さらに、シリコン単結晶中に酸素原子をさまざまな位置に配置し、それぞれについて第一原理計算を行い、析出核がどの多形に最も近いかを比較検討を行った。その結果現段階では、どの多形に類似しているか断定することは困難であった。

# 目次

第1章	序論	2
1.1	半導体シリコンの歴史	2
1.2	チョクラルスキー法 (Cz 法)	2
1.2.1	核生成	3
1.3	SiO <sub>2</sub> 多形	3
1.4	目的	3
第2章	SiO <sub>2</sub> 多形の基底状態におけるエネルギーの第一原理計算	6
2.1	計算手法	6
2.1.1	MedeA	6
2.1.2	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	6
2.1.3	平面波擬ポテンシャル法	8
2.1.4	PAW(Projector Augmented Wave) 法	8
2.1.5	体積スケールの変更	8
2.1.6	計算ファイルの説明	9
2.1.7	Maple	15
2.2	計算結果と考察	15
2.2.1	結果	15
2.2.2	考察	18
第3章	クラスター計算	21
3.1	計算手法	21
3.1.1	Maya	21
3.1.2	酸素原子の配置	21
3.1.3	ボンド周りのエネルギー	24
3.1.4	内部緩和と外部緩和	26
3.2	多形の構造比較	26
3.3	結果と考察	28
3.3.1	結果	28
3.3.2	考察	30
第4章	総括	33

# 第1章 序論

## 1.1 半導体シリコンの歴史

シリコンウェーハの需要はいまや世界中で毎月1,000万枚に達し、その約70%は日本国内で生産されている。しかし、現在における方法では、単結晶からウェーハに加工するとき結晶半分は粉や屑となって捨てられてしまうことから、全体にかかるコストが大きくなっている。現在の方法に革新が求められている。19世紀の中頃、英国のファラデーやドイツのブラウンらによって半導体という特殊な性質を持つ結晶が見つけられていた。1948年にゲルマニウムによるトランジスタが開発され、1950年代後半に日本で作られたトランジスタラジオが各国で話題になっていた。その頃から米国では次世代における半導体結晶がゲルマニウムからシリコンに移行することが予測され、研究が進められていた。ゲルマニウムトランジスタだけの技術と生産に固執しすぎた日本は大きく引き離される結果となった。1960年前後になって国内数社がシリコン多結晶の試作を始めた。その後、国内の生産量としては25年間で約100倍もの成長を遂げた。1970年頃になるとIC用としてチョクラルスキー法による結晶が使われた。鏡面加工の際にベンガラや酸化セリウムを用いたため、キズやOSF(oxidation induced stacking faults)が発生した。しかし、IC用ウェーハの製法において進んでいた米国では、すでに今日のCMP(chemical mechanical polishing)となる方法が採用されていた。1980年代に入り、結晶メーカー各社はチョクラルスキー法の引き上げ装置の大型化を自己流で進めてきた。しかし、様々な問題が常に発生していた。近年では、コンピュータ化が進み、作業者のミスや不慣れによる乱れは解決の方向に向かっている。過去10数年間はシリコンウェーハの大直径化と品質管理の時代であったといえる。これからは、革新的な技術の出現を望んでいかなければいけない[1]。

## 1.2 チョクラルスキー法 (Cz法)

チョクラルスキー法とはシリコン単結晶育成法の一つである。名前の由来はポーランドの科学者ジャン・チョクラルスキー (Jan Czochralski) によって発明されたことに因む。この手法は、図1.1のような装置を用いて高純度化された多結晶シリコンを quartz によってつくられら坩堝の中で融液化させる。そこに種結晶を接触させてゆっくりと回転させながら引き上げることによって単結晶シリコンを得る。

### 1.2.1 核生成

このチョクラルスキー法で使われている quartz 坩堝は， $\text{SiO}_2$  で作られているため，シリコン多結晶を融液化した時に，再び酸素が融液中に入り込んでしまう．このときの酸素がシリコン単結晶中に過飽和に取り込まれ  $\text{SiO}_2$  の核となり，そのまわりに酸素が集まることにより  $\text{SiO}_2$  が析出する．この  $\text{SiO}_2$  が後のデバイス作成などにおいて，電流リーク (電流漏れ) などの欠陥につながる．数ある  $\text{SiO}_2$  多形のうち，この核がどの多形をとるのかは明らかにされていない．

## 1.3 $\text{SiO}_2$ 多形

$\text{SiO}_2$  は図 1.2 にあるような種々の多形をとることが知られている．これらは，一度できてしまうと常温常圧でも安定に存在する．stishovite を除いた多形においてはシリコンを中心とした  $\text{SiO}_4$  四面体を作る．この局所的な相似性にも関わらず，密度では約 2 倍，体積弾性率は約 18 倍もの広範囲にも及ぶことが  $\text{SiO}_2$  の特徴でもある．また，quartz のほかに，cristobalite，toridymite もそれぞれ低温型と高温型をとる [2]．

## 1.4 目的

本研究では，チョクラルスキー法で生成される析出核の活性化エネルギーを求めることが最終的な目的である．そのためには，析出の始状態と終状態の正確なエンタルピーとエントロピーを求める必要がある． $\text{SiO}_2$  の析出における始状態は，Si 完全結晶中に酸素が一原子配置された状態と考えられる．終状態は複数個の酸素原子が結合し，クラスターを形成した状態となる．本研究では，このような微妙なエネルギー差となる各多形のエネルギー計算が第一原理計算によってどの程度信頼できるのかを評価することを先ず第一の目標とした．また，析出の活性化エネルギーを求める第一歩として初期状態である酸素 1 個が，どのようなエネルギーでどこに配置されるかを精巧に求めることを目的とした．

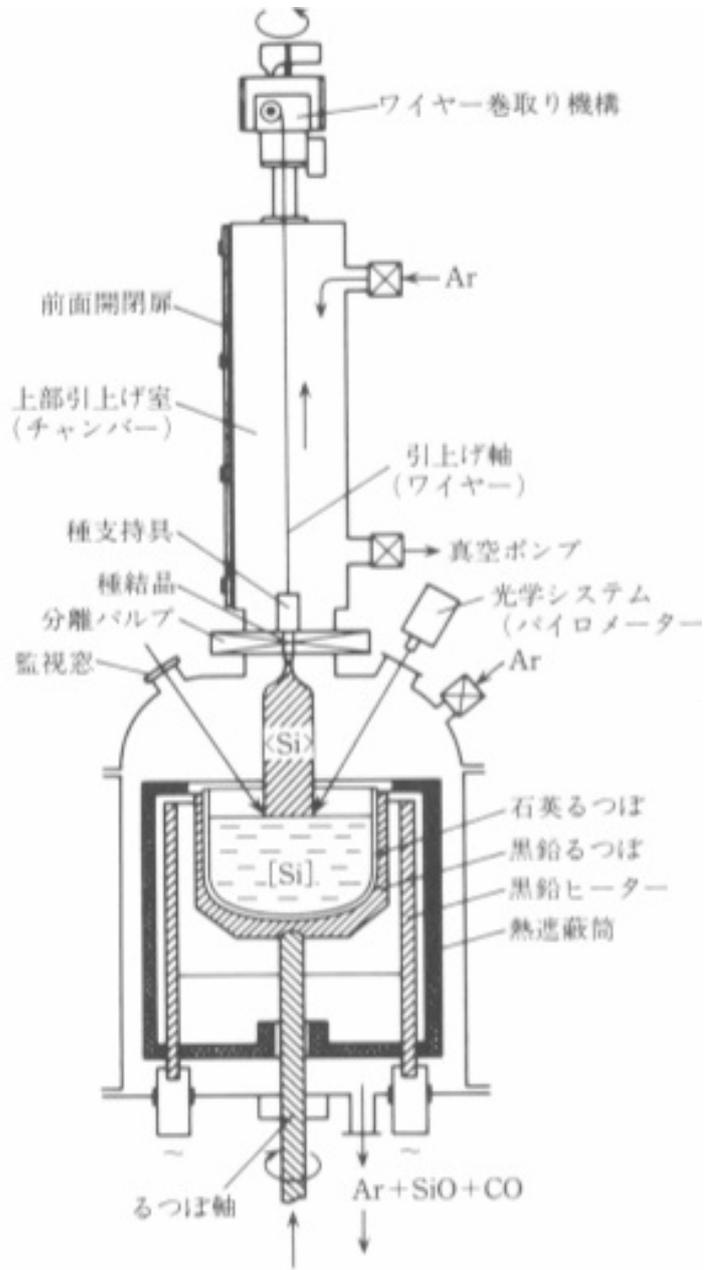


図 1.1: チョクラスキー法引き上げ装置 [1].

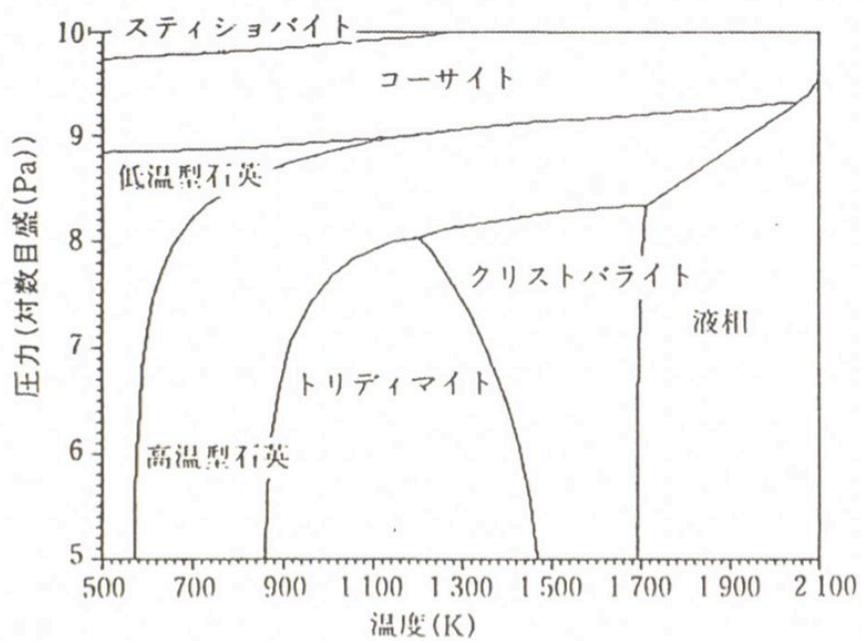


図 1.2: SiO<sub>2</sub> 多形 [2] .

# 第2章 SiO<sub>2</sub>多形の基底状態におけるエネルギーの第一原理計算

## 2.1 計算手法

計算の流れを以下に示す．

1. MedeA を使用し多形のバルクモデルを作成する．
2. VASP を用いて 1 で作成したモデルの基底状態におけるエネルギーを計算する．
3. 体積スケールを変更したモデルの作成．
4. それぞれの体積におけるエネルギーの計算

これらを各多形について行う．以下さらに詳しく説明していく．

### 2.1.1 MedeA

MedeA は、データベースと第一原理計算の手法を一つのプラットフォームで統合した、材料設計支援のための統合ソフトウェアである．グラフィックスイインターフェースおよび計算プログラムは全て Windows システム上で稼働するので、構造の検索、構築、編集、計算、解析までを1つのプラットフォーム上で行うことができる．また、VASP で計算を行うための計算ファイルを作成することができる．  
図 2.1 は MedeA を用いて作成した low-cristobalite のスラブモデルである．

### 2.1.2 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)

第一原理計算ソフト VASP は平面波擬ポテンシャル法 (ならびに PAW 法) を用いて高速かつ高精度に計算するプログラムである．平面波を用いる利点として、その系の原子にかかる力の計算を正確かつ高速に行える点が挙げられる．このことから、VASP は構造最適化や第一原理分子動力学計算のツールとして幅広く用いられる．また、擬ポテンシャル法により、内殻電子をポテンシャルに置き換えて取り扱うので、波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らし、計算量

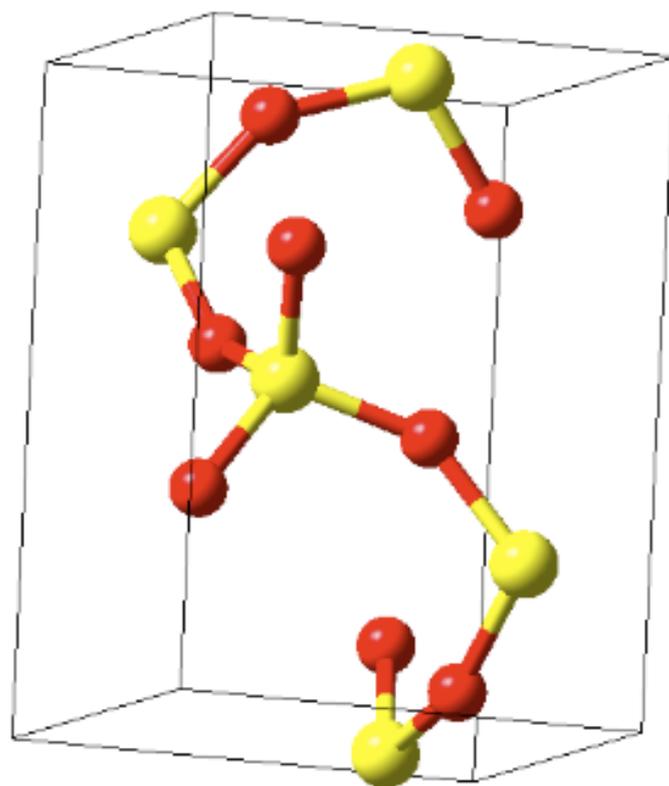


图 2.1: low-cristobalite .

を軽減する．内殻電子の取り扱いについては，擬ポテンシャル法と比べ，さほど計算量を増やす事なく精度を上げることができる．バルク構造，表面，界面など広範に渡る問題に適用できる汎用的なソフトウェアである．

### 2.1.3 平面波擬ポテンシャル法

密度汎関数に基づく第一原理擬ポテンシャル法によるバンド計算 VASP code を用いて計算を行う．この手法では，3次元周期境界条件を満たす平面波の基底関数を用いて電子被占有の軌道を展開し，その波動関数をもとに一電子方程式を解く事により，電子状態を求める．交換相関ポテンシャルは GGA (general gradient approximation) を用いた．そして，擬ポテンシャルとして PAW (projector augmented wave) を用いた．

### 2.1.4 PAW (Projector Augmented Wave) 法

VASP を使用するにあたり，擬ポテンシャル法として PAW 法を用いた．擬ポテンシャル法には，フルポテンシャル・PAW ポテンシャル・(ウルトラ型) 擬ポテンシャルの3つに分類される．PAW 法は，Blochl が考案した全電子計算の方法でフルポテンシャルの精度と擬ポテンシャルの高速性の両者を兼ね備えた方法である．それぞれの特徴を表 2.1 にまとめる [3]．

表 2.1: 擬ポテンシャル法とフルポテンシャル法の比較．

フルポテンシャル	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 精度が高い</li> <li>○ 全元素対応</li> <li>× 計算時間がかかるため，小さな系のみ</li> <li>× 原子半径等，パラメータ設定に熟練が必要</li> </ul>
PAW 法	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ フルポテンシャルの精度を維持しながら計算時間を軽減</li> <li>○ 全元素対応</li> </ul>
(ウルトラソフト型)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 計算時間を軽減</li> <li>× アルカリ金属，アルカリ土類金属，希土類に難</li> </ul>

### 2.1.5 体積スケールの変更

体積スケールの変更は MedeA でモデル作成時に作られる計算ファイルの POSCAR を書きかえることにより行う．POSCAR に記述されている体積スケールを変更す

ることにより変更が可能となる．以下に例として，本研究で使用した stishovite の POSCAR を示す．

```
1.0
4.0440000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000700000000 4.0440000000000000 0.0000000000000000
0.0000000500000000 0.0000000500000000 2.6190000000000000
2 4
Direct
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
0.3038999999999987 0.3038999999999987 0.0000000000000000
0.8038999999999987 0.1961000000000013 0.5000000000000000
0.1961000000000013 0.8038999999999987 0.5000000000000000
0.6961000000000013 0.6961000000000013 0.0000000000000000
```

この POSCAR の最初の 1.0 の部分がユニットセルの体積の倍率を表している．これを 1.2 , 0.8 など書き換えるとそれぞれ体積を拡大 , 縮小することができる．本研究では , スケールを 0.8 から 1.2 までの中で 0.02 ずつ刻んで行った．また POSCAR の下の部分は原子の座標を表している．

## 2.1.6 計算ファイルの説明

本研究で使用した計算ファイルをここで簡単に説明する．

INCAR 計算を制御するための入力パラメーターが収められている．

POSCAR 計算する原子モデルの格子定数を原子座標が収められている．

OUTCAR 計算結果の出力のメインファイルであり , エネルギー , 計算後の原子の座標はここから読み出す．

次に本研究で使用した各多形の POSCAR を示す [7] ．

stishovite

stishovite

1.0000000000000000

4.0440000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000

0.0000000700000000 4.0440000000000000 0.0000000000000000

0.0000000500000000 0.0000000500000000 2.6190000000000000

2 4

Direct

0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000

0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000

0.3038999999999987 0.3038999999999987 0.0000000000000000

0.8038999999999987 0.1961000000000013 0.5000000000000000

0.1961000000000013 0.8038999999999987 0.5000000000000000

0.6961000000000013 0.6961000000000013 0.0000000000000000

```
coesite
1.0000000000000000
7.1400000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
3.5700001100000000 6.1855000000000000 0.0000000000000000
-3.6243095000000000 0.0000002000000000 6.1923344300000000
8 16
Direct
0.0317999999999969 0.2165999999999997 0.0722999999999985
0.7516000000000034 0.2165999999999997 0.4277000000000015
0.9682000000000031 0.7834000000000003 0.9277000000000015
0.2483999999999966 0.7834000000000003 0.5722999999999985
0.3487000000000009 0.3162000000000020 0.5407000000000011
0.3350999999999971 0.3162000000000020 0.9592999999999989
0.6512999999999991 0.6837999999999980 0.4592999999999989
0.6649000000000029 0.6837999999999980 0.0407000000000011
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.6161999999999992 0.7676000000000016 0.2500000000000000
0.3838000000000008 0.2323999999999984 0.7500000000000000
0.1433000000000035 0.2471999999999994 0.9406000000000034
0.6094999999999970 0.2471999999999994 0.5593999999999966
0.8566999999999965 0.7528000000000006 0.0593999999999966
0.3905000000000030 0.7528000000000006 0.4406000000000034
0.2062000000000026 0.2083999999999975 0.3275000000000006
0.5853999999999999 0.2083999999999975 0.1724999999999994
0.7937999999999974 0.7916000000000025 0.6724999999999994
0.4146000000000001 0.7916000000000025 0.8275000000000006
0.8046999999999969 0.4239999999999995 0.4780000000000015
0.7712999999999965 0.4239999999999995 0.0219999999999985
0.1953000000000031 0.5760000000000005 0.5219999999999985
0.2287000000000035 0.5760000000000005 0.9780000000000015
```

low-cristobalite

low\_cristobalite

1.0000000000000000

4.9780000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000

0.0000000900000000 4.9780000000000000 0.0000000000000000

0.0000001300000000 0.0000001300000000 6.9480000000000000

4 8

Direct

0.30040000000000033 0.30040000000000033 0.0000000000000000

0.80040000000000033 0.1995999999999967 0.7500000000000000

0.1995999999999967 0.80040000000000033 0.2500000000000000

0.6995999999999967 0.6995999999999967 0.5000000000000000

0.2397599999999969 0.1032399999999996 0.1784400000000019

0.7397599999999969 0.3967600000000004 0.5715599999999981

0.26024000000000031 0.6032399999999996 0.0715599999999981

0.76024000000000031 0.8967600000000004 0.6784400000000019

0.8967600000000004 0.76024000000000031 0.3215599999999981

0.3967600000000004 0.7397599999999969 0.4284400000000019

0.6032399999999996 0.26024000000000031 0.9284400000000019

0.1032399999999996 0.2397599999999969 0.8215599999999981

high-cristobalite

high\_cristobalite

1.0000000000000000

0.0000001300000000 3.5830000700000000 3.5830000000000000

3.5830000700000000 0.0000007000000000 3.5830000000000000

3.5830000700000000 3.5830000000000000 0.0000000000000000

2 4

Direct

0.12500000000000000 0.12500000000000000 0.12500000000000000

0.87500000000000000 0.87500000000000000 0.87500000000000000

0.00000000000000000 0.00000000000000000 0.00000000000000000

0.50000000000000000 0.00000000000000000 0.00000000000000000

0.00000000000000000 0.50000000000000000 0.00000000000000000

0.00000000000000000 0.00000000000000000 0.50000000000000000

low-quartz

low\_quartz

1.0000000000000000

4.9134000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000  
-2.4566999000000000 4.2551292800000000 0.0000000000000000  
0.0000001000000000 0.0000001700000000 5.4052000000000000

3 6

Direct

0.46990000000000026 0.0000000000000000 0.6666666699999979  
0.00000000000000000 0.46990000000000026 0.3333333300000021  
0.5300999999999974 0.5300999999999974 0.0000000000000000  
0.14600000000000008 0.7319200000000023 0.5480000000000018  
0.2680799999999977 0.4140799999999984 0.2146666699999997  
0.5859200000000016 0.8539999999999992 0.8813333299999968  
0.4140799999999984 0.2680799999999977 0.7853333300000003  
0.7319200000000023 0.14600000000000008 0.4519999999999982

high-quartz

high\_quartz

1.0000000000000000

4.9980000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000  
-2.4989998900000000 4.3283950300000000 0.0000000000000000  
0.0000001000000000 0.0000001700000000 5.4570000000000000

3 6

Direct

0.50000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000  
0.50000000000000000 0.50000000000000000 0.3333333300000021  
0.00000000000000000 0.50000000000000000 0.6666666699999979  
0.2075999999999993 0.4151999999999987 0.5000000000000000  
0.79240000000000007 0.2075999999999993 0.8333333300000021  
0.58480000000000013 0.79240000000000007 0.1666666699999979  
0.79240000000000007 0.58480000000000013 0.5000000000000000  
0.2075999999999993 0.79240000000000007 0.8333333300000021  
0.4151999999999987 0.2075999999999993 0.1666666699999979

low-tridymite

low\_tridymite

1.0000000000000000

5.0070000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000

2.5035000800000000 4.3002000000000000 0.0000000000000000

-0.2168135600000000 0.0000001500000000 8.2140390500000000

4 8

Direct

0.7691000000000017 0.6146000000000029 0.2107999999999990

0.3836999999999975 0.3853999999999971 0.7107999999999990

0.7180999999999997 0.7184000000000026 0.8352000000000004

0.4365000000000023 0.2815999999999974 0.3352000000000004

0.5354999999999990 0.5060000000000002 0.2531999999999996

0.0414999999999992 0.4939999999999998 0.7531999999999996

0.6792999999999978 0.9294000000000011 0.3081999999999994

0.6086999999999989 0.0705999999999989 0.8081999999999994

0.1086999999999989 0.3594000000000008 0.2702999999999989

0.4680999999999997 0.6405999999999992 0.7702999999999989

0.4157999999999973 0.3335999999999970 0.5198000000000036

0.7494000000000014 0.6664000000000030 0.0197999999999965

```

high_tridymite
1.0000000000000000
5.0520000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-2.5259998900000000 4.3751604000000000 0.0000000000000000
0.0000001500000000 0.0000002600000000 8.2700000000000000
4 8
Direct
0.3333333300000021 0.6666666699999979 0.4380000000000024
0.6666666699999979 0.3333333300000021 0.9380000000000024
0.6666666699999979 0.3333333300000021 0.5619999999999976
0.3333333300000021 0.6666666699999979 0.0619999999999976
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.0000000000000000
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
0.3333333300000021 0.6666666699999979 0.2500000000000000
0.6666666699999979 0.3333333300000021 0.7500000000000000

```

## 2.1.7 Maple

本研究では，グラフの表示等に数式処理ソフトである Maple を使用した．Maple は，1980 年にカナダのウォータールー大学で生まれた数式計算機能をコアテクノロジーとして持った統合技術計算，技術文書作成環境である．電卓代わりの計算から連立方程式や微分方程式の求解，微積分計算，フーリエ変換，ラプラス変換などの基本的な数式計算，数値計算を直感的で手軽なユーザーインターフェイスで可能にし，これまでの手計算などでは生じやすかった計算ミスの軽減を可能にする [8]．

## 2.2 計算結果と考察

### 2.2.1 結果

図 2.2 が各多形の基底状態におけるエネルギーをグラフにしたものである．縦軸は 1 原子あたりのエネルギーを表すため，ユニットセルあたりのエネルギーを原子数で割った値を表す．横軸についても同様に 1 原子あたりの体積を求めるため

に原子数でユニットセルの体積を割った．以下に high-cristobalite のグラフを求め  
るために使用した Maple に入力した式を例として示す．

```
high_cri_data:=[[.8, -.61296329], [.82, -10.413686], [.84, -18.617715],  
[.86, -25.459676], [.88, -31.083147], [.9, -35.646652], [.92, -39.278707],  
[.94, -42.100759], [.96, -44.229168], [.98, -45.754216], [1.0, -46.747017],  
[1.02, -47.310472], [1.04, -47.501266], [1.06, -47.376626], [1.08, -46.979530],  
[1.1, -46.363305], [1.12, -45.564742], [1.14, -44.618395], [1.16, -43.540435],  
[1.18, -42.385294], [1.2, -41.172354]];
```

ここで原子のデータの読み込みを行っている．第 1 成分が体積スケールで，第 2 成分がエ  
ネルギーを表している．

```
a_high_cri:=7.166:  
b_high_cri:=7.166:  
c_high_cri:=7.166:  
high_cri_atom:=2:  
V_high_cri:=evalf(((a_high_cri*b_high_cri*c_high_cri)/4)/high_cri_atom);
```

ここではユニットセルの 1 原子あたりの体積を求めている．

```
for i from 1 to nops(high_cri_data) do  
  high_cri_data[i,1]:=evalf(V_high_cri*high_cri_data[i,1]^3);  
  high_cri_data[i,2]:=high_cri_data[i,2]/high_cri_atom;  
end do:  
xmin_high_cri:=high_cri_data[1,1];  
xmax_high_cri:=high_cri_data[nops(high_cri_data),1];  
体積の最大値と最小値を求める．
```

```
pointplot(high_cri_data):  
poi_high_cri:=pointplot(high_cri_data,color=blue):  
最初に読み込んだデータをプロットする式の作成．
```

```
data_high_cri:=convert(transpose(convert(high_cri_data,array)),listlist):  
fit1:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4+c5*x^5,  
{c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data_high_cri):  
fit_high_cri:=unapply(rhs(fit1),x);  
先ほどプロットした点についてフィッティングを行い関数を作成する．
```

```
p_high_cri:=plot(fit_high_cri(x),x=xmin_high_cri..xmax_high_cri,  
color=blue,legend="high-cri");  
plist:=op(plist),p_high_cri]:  
display(poi_high_cri,p_high_cri);  
ymin_high_cri:=fit_high_cri(fsolve(diff(fit_high_cri(x),x)=0,  
x=xmin_high_cri..xmax_high_cri));  
ymax_high_cri:=high_cri_data[1,2];  
フィッティングを行った関数をプロットする．
```

また、図 2.3 は stishovite と coesite のグラフの共通接線を引いた図である。このとき、面 S にかかる力を F とすると、圧力 P は次式で求まる。

$$P = \frac{F}{S} \quad (2.1)$$

$$F = \frac{dE}{dL} \quad (2.2)$$

$$P = \frac{\frac{dE}{dL}}{S} = \frac{dE}{dV} \quad (2.3)$$

よって、エネルギー－体積曲線の接線の傾きはそれぞれの圧力を表している [4]。また、2つの曲線の共通接線の傾きは2相が共存するとき、つまり相変態が起こっているときの圧力を示す。表 2.2 は coesite と low-quartz も同じ計算を行い、それぞれ傾きの計算結果と文献値より得た圧力を比較したものである。以下に Maple による stishovite と coesite の共通接線の式の求め方を示す。

```

tt:=0:
xx0:=20:
xmin:=30:
xmax:=xmin+9:
yuukou:=5:
F1:=unapply(fit_sti(x),x):
F2:=unapply(fit_coe(x),x):
for j from 0 to yuukou do
  t:=evalf(10^(-j)):
  x0:=xx0+tt:
  for i from 1 to 9 do
    x1:=x0+t*i:
    a0:='a0':
    b0:='b0':
    a0:=subs(x=x1,diff(F1(x),x)):
    b0:=solve(subs(x=x1,a0*x+b0=F1(x)),b0):
    for k from xmin to xmax do:
      werden:=(a0*k+b0)-F2(k):
      if (werden>0) then
        break:
      end if:
    end do:
    if (werden>0) then
      xx0:=xx0+t*(i-1):
      break:
    end if:
  end do:
  print(xx0):
end do:
xx0:
a0:='a0':
b0:='b0':

```

```

a0:=subs(x=xx0,diff(F1(x),x));
b0:=solve(subs(x=xx0,a0*x+b0=F1(x)),b0);
fit_sti_coe:=unapply(a0*x+b0,x);

```

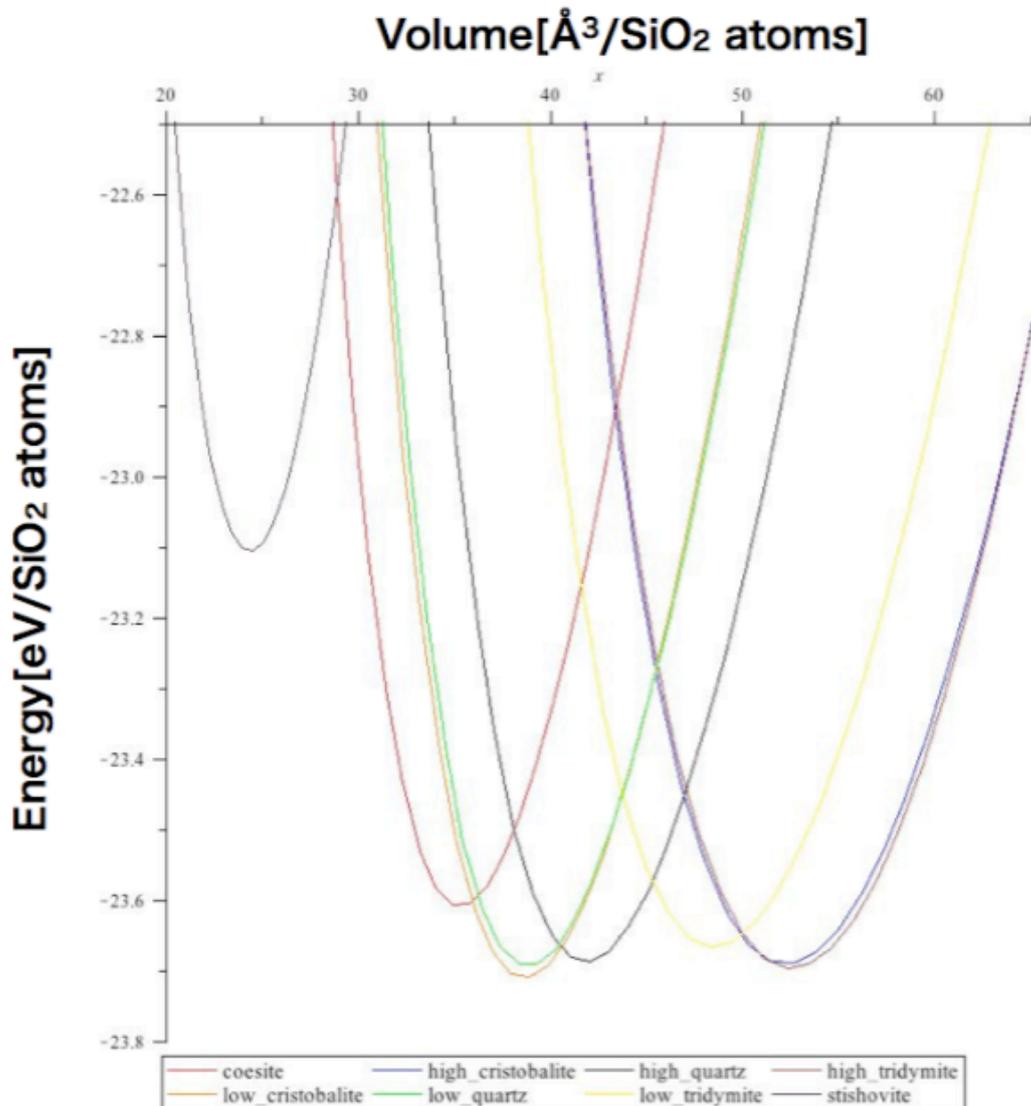


図 2.2: 多形のエネルギー-体積曲線．高圧で安定な stishovite 以外はほぼ同じエネルギーで安定となっている．

## 2.2.2 考察

図 2.2 よりこの段階では，多形のうちのどの構造が基底状態において安定であるのかは微妙である．low-quartz と high-cristobalite ， high-cristobalite と high-tridymite

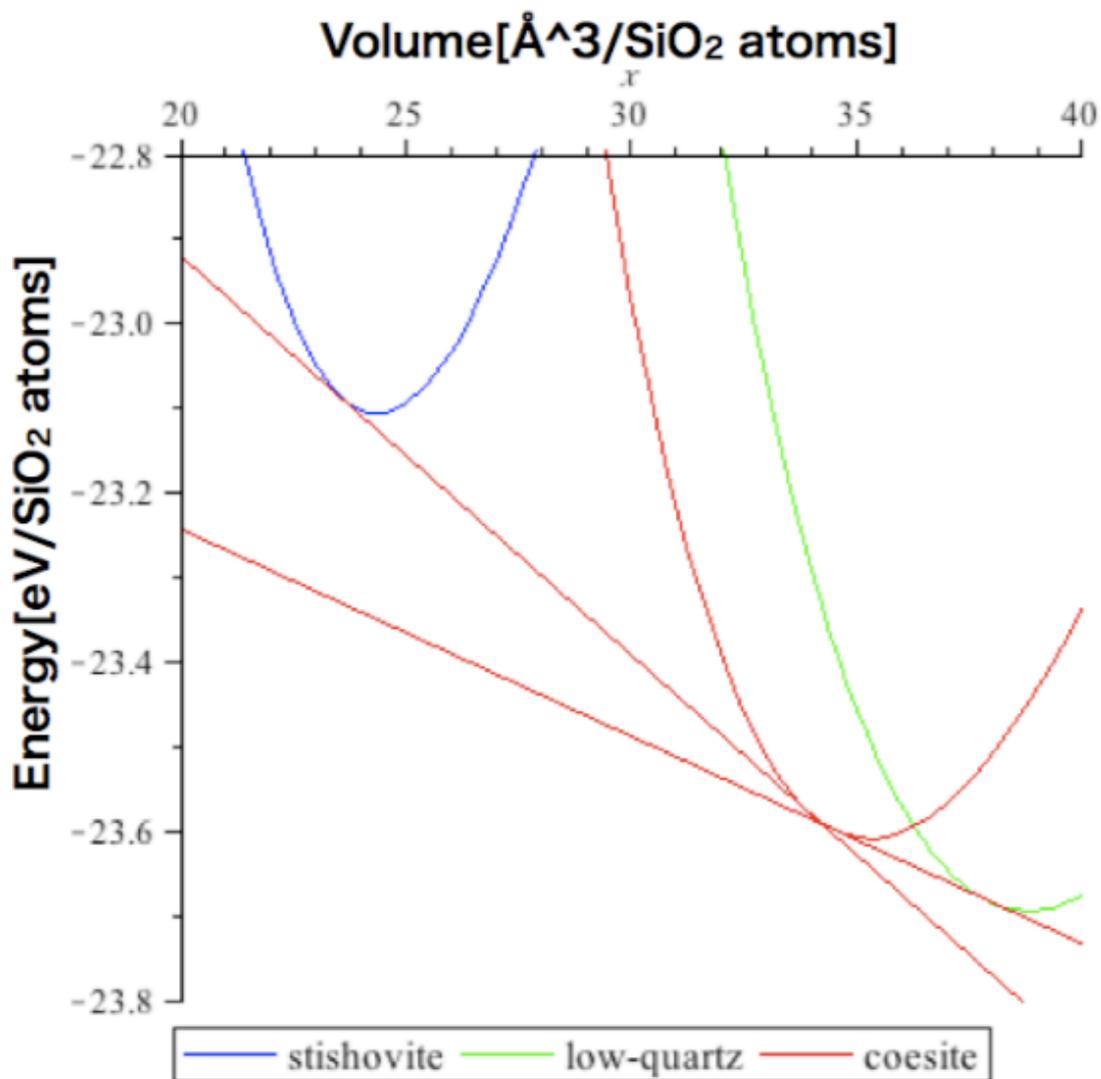


図 2.3: stishovite と coesite , coesite と low-quartz の共通接線 .

表 2.2: 2 相が共存するときの圧力 [9] .

	計算結果 [GPa]	文献値 [GPa]
steshovite coesite	8	10
coesite low-quartz	3.2	3.5

のグラフはほぼ一致していることが見てわかる。各多形は各々で違った構造をとるはずであるにも関わらず、このようにグラフが一致するのは、有限温度における振動自由エネルギーを考慮に入れていないためであると考えられる。しかし、表 2.2 の文献値と計算結果がほぼ一致していることより、今回行っている第一原理計算はかなりの信頼が持てるということがうかがえる。

## 第3章 クラスタ計算

核生成は組織発展の最も初期に起こる現象であり，組織制御のシミュレーションにおいては非常に重要である．ところが，核生成による自由エネルギー変化の信頼できる予測は非常に困難であった．これは，核生成のシミュレーションでは，微小クラスター生成にともなう変化を計算する必要がある．

### 3.1 計算手法

MedeA を使用しシリコン単結晶のスーパーセルを作成する．本研究では  $x$  軸方向に 2 倍， $y$  軸方向に 2 倍， $z$  軸方向に 3 倍した  $2 \times 2 \times 3$  のスーパーセルを使用した．図 3.1 が作成したスーパーセルである．このモデルの中に酸素原子を入れたモデルを作成する．酸素原子の配置は 3DCG 作成ソフトである Maya を使用し座標を決定した．Maya で見た座標位置をそのまま MedeA に入れず，PrimitiveVector(基本並進ベクトル) を考慮に入れて考えなければいけない．

#### 3.1.1 Maya

Maya はモデリング，アニメーション，レンダリングを統合的に扱える 3DCG ソフトウェアである．主に映画やゲームといったエンターテインメント分野向けの CG，とりわけフォトリアリスティックな「3DCG アニメーション」の作成を目的として，カナダのエイリアスシステムズが開発したソフトウェアである．また，MEL というスクリプト言語を用いて，Maya を自分の制作スタイルに合わせて自由にカスタマイズすることが可能である．[6]

#### 3.1.2 酸素原子の配置

以下に示すのは，シリコン単結晶  $2 \times 2 \times 3$  スーパーセルの POSCAR の最初の 4 行である．

```
1.0000000000000000
10.8618000000000006 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000004000000000 10.8618000000000006 0.0000000000000000
0.0000006000000000 0.0000006000000000 16.2927000000000000
```

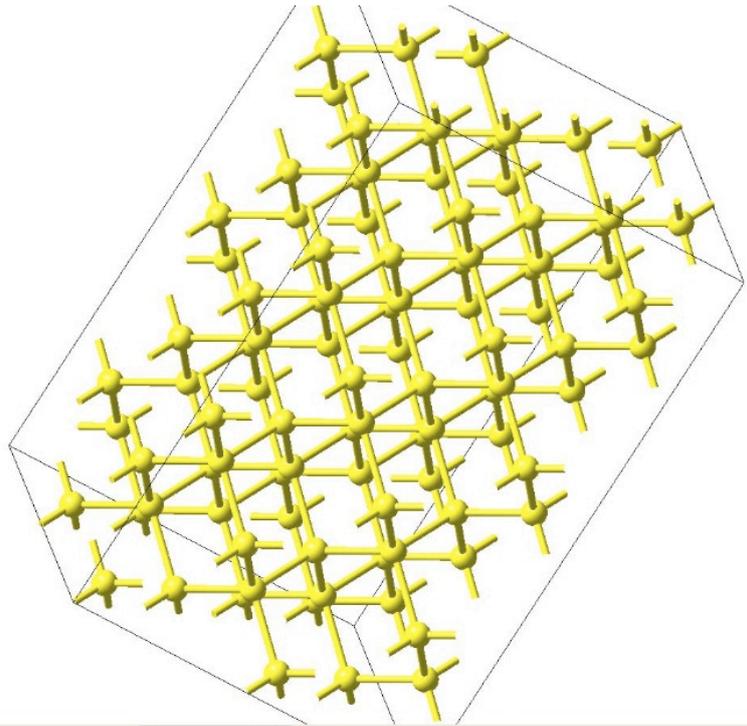


図 3.1: シリコン単結晶  $2 \times 2 \times 3$  のスーパーセル .

この最初の 1.0 以外の部分が PrimitiveVector の記述である .

$$P_x = \begin{bmatrix} 10.8618 \\ 0.0 \\ 0.0 \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

$$P_y = \begin{bmatrix} 0.0 \\ 10.8618 \\ 0.0 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

$$P_z = \begin{bmatrix} 0.0 \\ 0.0 \\ 16.292 \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

上記のように  $x, y, z$  成分の PrimitiveVector をそれぞれ表すものとする . 小数点以下第 5 位以下は微小であるため無視するものとする . maya で表示させたシリコンの原子モデルの中で酸素原子を配置させたいボンドを選択し , その座標を得る . その座標を次のようにおく .

$$A = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

この時 MedeA に入力させる座標は以下の式によって求められる .

$$x = \frac{a}{P_x[0] + P_y[0] + P_z[0]} \quad (3.5)$$

$$y = \frac{b}{P_x[1] + P_y[1] + P_z[1]} \quad (3.6)$$

$$z = \frac{c}{P_x[2] + P_y[2] + P_z[2]} \quad (3.7)$$

図 3.2 がこの方法により作成したモデルである . また , 図 3.3 は MedeA によって酸素の原子位置を少しずらし , ボンドの横に移動させたものである . これらのモデルについてそれぞれエネルギー計算を行った .

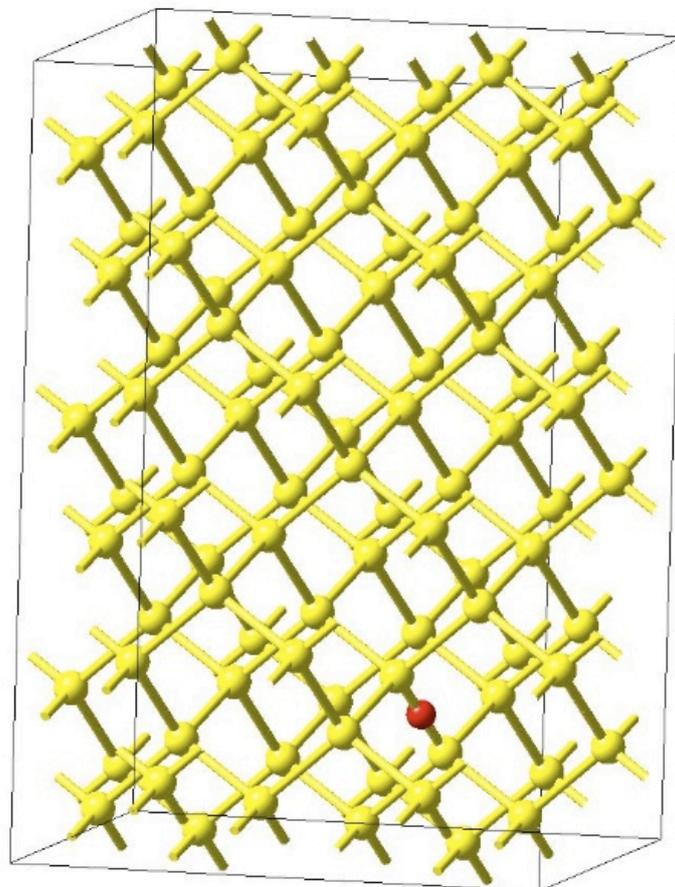


図 3.2: ボンド上に酸素を配置したモデル . 黄色がシリコン原子 , 赤が酸素原子 .

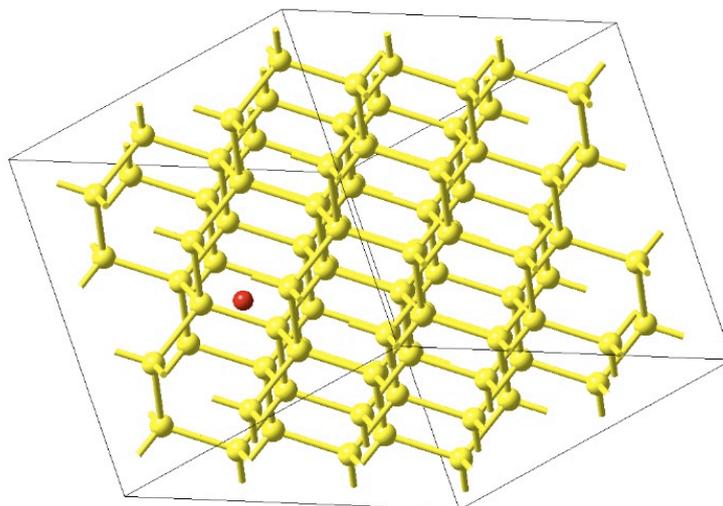


図 3.3: ボンドの横に酸素を配置したモデル．黄色がシリコン原子，赤が酸素原子．

### 3.1.3 ボンド周りのエネルギー

次にボンドから一定の間隔で酸素を配置させたモデルを作成したものが図 3.4 である．酸素の位置はシリコン原子によって作られている六角形の一部の正三角形になるようにとった．その他の位置については，対称性があるため計算不要である．これらの酸素原子一つ一つについてエネルギー計算を行う．この計算では原子を固定して行うため，内部緩和と外部緩和を許容しない条件下での計算となる．以下にこの計算で使用した酸素原子の座標をしめす．

0.6250000230164429	0.3750000092065772	0.1666666650000012
0.6416666915244250	0.3916666771007875	0.1888888876666676
0.6583333600324072	0.4083333449949978	0.2111111103333339
0.6750000285403892	0.4250000128892080	0.2333333330000003
0.6916666970483714	0.4416666807834183	0.2555555556666666
0.7083333655563534	0.4583333486776285	0.2777777783333330
0.6083333581910917	0.4083333431536824	0.1777777763333344
0.6250000266990737	0.4250000110478926	0.1999999990000008
0.6416666952070559	0.4416666789421029	0.2222222216666671
0.6583333637150380	0.4583333468363132	0.2444444443333335
0.6750000322230202	0.4750000147305234	0.2666666669999998
0.5916666933657405	0.4416666771007874	0.1888888876666676
0.6083333618737226	0.4583333449949977	0.2111111103333339
0.6250000303817047	0.4750000128892080	0.2333333330000003

0.6416666988896867	0.4916666807834182	0.2555555556666666
0.5750000285403891	0.4750000110478926	0.1999999990000007
0.5916666970483713	0.4916666789421029	0.2222222216666671
0.6083333655563534	0.5083333468363131	0.2444444443333334
0.5583333637150379	0.5083333449949976	0.2111111103333339
0.5750000322230200	0.5250000128892081	0.2333333330000003
0.5416666988896867	0.5416666789421029	0.2222222216666671

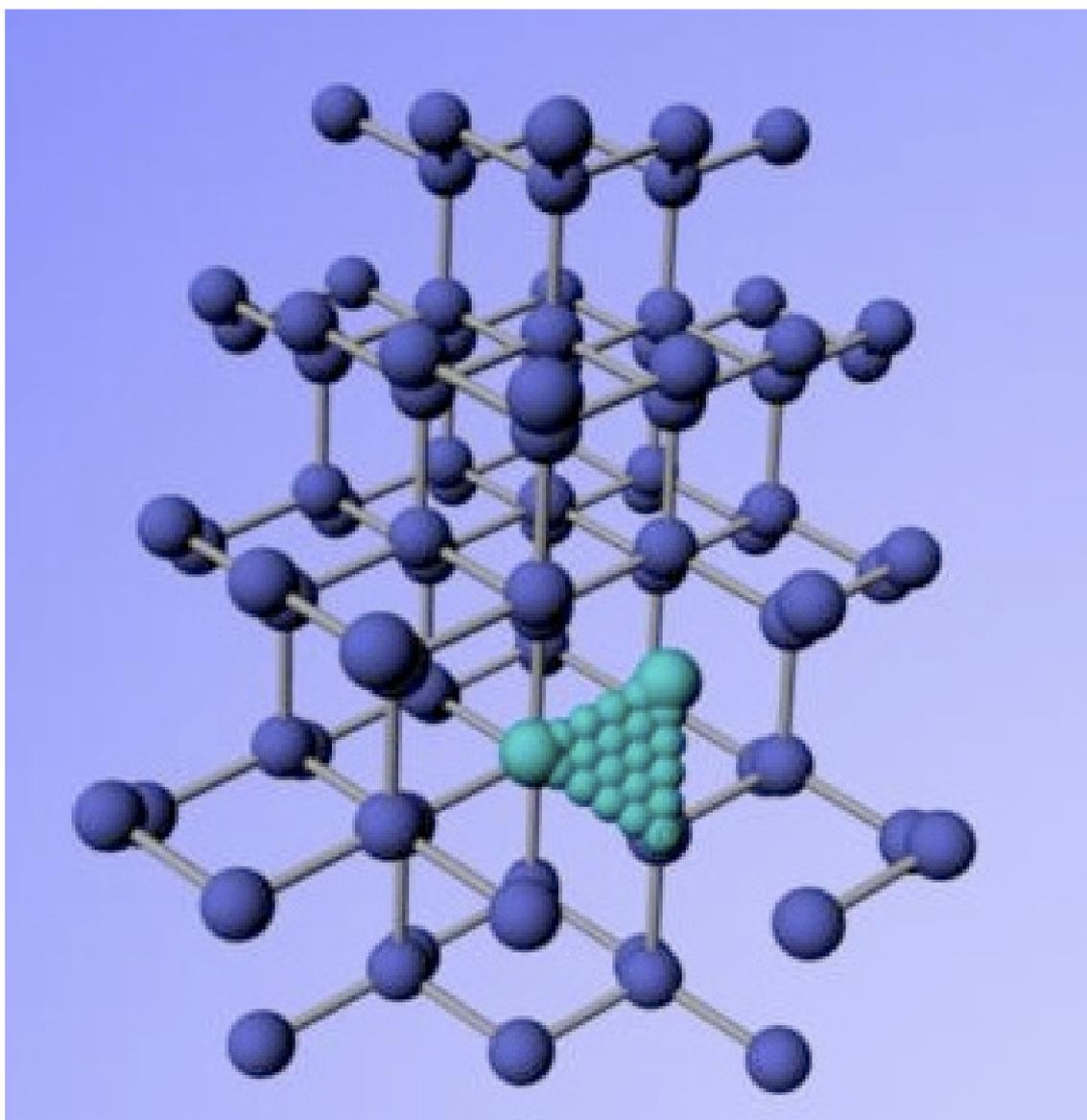


図 3.4: ボンドの周りに配置した酸素原子 .

### 3.1.4 内部緩和と外部緩和

内部緩和は，VASP で計算を走らせた際に原子を安定となる位置に移動させることである．また，外部緩和は計算しているモデルの構造の最適化を行ったり，エネルギーが低くなるように，体積を変化させることをいう．内部緩和，外部緩和の設定は VASP の計算ファイルの一つである INCAR の中の ISIF，IBRION を書きかえることで行える．ISIF は，0 から 6 まで書き換えることが可能である．表 3.1 にそれぞれの数にしたときにどのような緩和が行われるかをまとめる．また，IBRION も ISIF と同じように数字を書き換える必要がある，内部緩和，外部緩和それぞれについて，そのときの INCAR の記述を表 3.2 にまとめた．

表 3.1: ISIF[10] .

ISIF	calculate force	calculate stress tensor	relax ions	change cell shape	change cell volume
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	trace only	yes	no	no
2	yes	yes	yes	no	no
3	yes	yes	yes	yes	yes
4	yes	yes	yes	yes	no
5	yes	yes	no	yes	no
6	yes	yes	no	yes	yes
7	yes	yes	no	no	yes

表 3.2: 内部緩和と外部緩和のときの INCAR の記述 .

	ISIF	IBRION
内部緩和	2	2
外部緩和	6	0
内部緩和+外部緩和	3	2

## 3.2 多形の構造比較

次に各多形の構造を比較してみる．ボンドの長さ，O-Si-O の角度についてはデータベース Pauling File より引用した．Pauling File は，二元系無機物質の様々な性質を総合的に取り扱うデータベースである．1990 年以降に発行された 550 誌，21,000 冊以上の文献から集めたデータを物性データ，結晶構造，粉末 X 線回折パターン，

状態図の4つの分野に整理し，利用できるようにしたものである．これら4つの分野のデータは，分野内および，分野間でリンクされていて，報告されている二元系無機物質についての情報を総合的に調べられる [5]．ボンドの長さはSi-O間の長さを表すものとする．ほとんどの多形は図3.5のようにSi-O-Si間が屈折した結

表 3.3: 各多形の比較．

多形	ボンドの長さ [Å]	Si-O-Si angle
stishovite	1.76	130°
coesite	1.57~1.62	140°,180°
low-quartz	1.59,1.61	130°
low-cristobalite	1.6	146°
high-quartz	1.56,1.64	140°
low-tridymite	1.58~1.61	140°,150°,180°
high-tridymite	1.54,1.56	160°,170°,180°

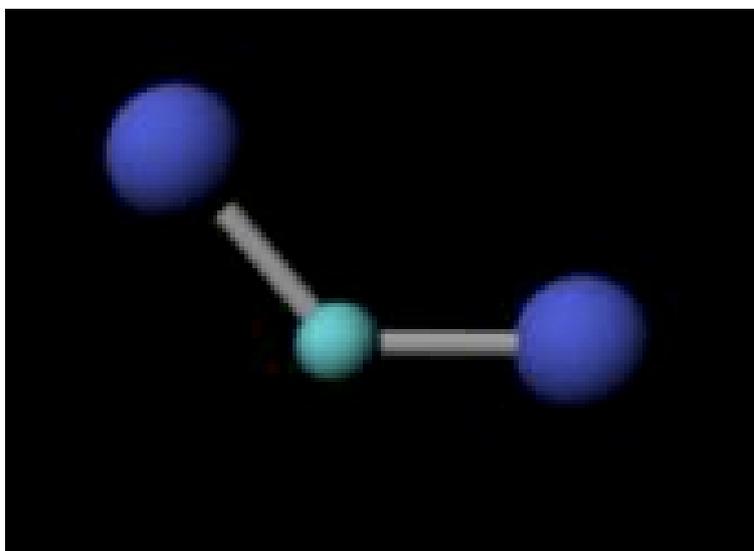


図 3.5: Si-O-Si の結合．

合をもつ．しかし，coesite とトリディマイトにおいては屈折した結合だけでなく，一直線になった結合も含まれている．

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 結果

シリコン単結晶の  $2 \times 2 \times 3$  のスーパーセルのエネルギーを  $E_{si}$  , 計算結果によって求められたエネルギーを  $E_{result}$  としたとき , 以下のようにエネルギー差を定義する .

$$\Delta Energy = E_{result} - E_{si} \quad (3.8)$$

酸素原子をボンドからずらして置いたときは図 3.6 のようにわずかに屈折して結合した . 表 3.4 が酸素原子をボンド上 (bond center) , ボンドの横 (bond side) に配置したもののエネルギーとシリコン単結晶の  $2 \times 2 \times 3$  のスーパーセルのエネルギーを比較したものである . また , シリコン-酸素間のボンドの長さも比較した . ボンドの長さは結果を Maya で表示させ , シリコン原子と酸素原子の座標を求めて以下の式によって求めた .

$$Si = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

$$O = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

$$bondlength = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \quad (3.11)$$

図 3.4 の酸素原子に図 3.7 のように酸素の番号を定め , それぞれの原子におけるエネルギーを表したものが表 3.5 である . その中で最もエネルギー値が低かった 14 番の酸素原子と最近接の 2 つのシリコン原子について , ボンドの長さや角度を計算したものを表 3.6 にまとめた .

表 3.4: クラスタ計算を行った結果の比較 .

	$\Delta Energy[eV]$	bond[Å]
bond center	9.42240	1.17
bond side	1.03478	1.63

図 3.8 は , この結果を用いて作成した , ボンドの周りにおけるエネルギーの移り変わりのシミュレーションである . 赤がエネルギーが高く不安定 , 青がエネルギーが低く安定な位置となる . 図 3.8 中の黒い原子は , 最初にボンドの横に原子を置いて計算を行ったときに酸素が安定となった位置である ,

表 3.5: 酸素原子のエネルギー .

site	$\Delta\text{Energy}[\text{eV}]$
1	-3.89721
2	-4.05721
3	-4.18521
4	-4.18521
5	-4.05721
6	-3.89721
7	-4.30121
8	-4.55521
9	-4.59521
10	-4.55921
11	-4.28521
12	-5.00021
13	-4.99221
14	-5.01121
15	-5.00521
16	-3.8221
17	-2.53021
18	-3.84121
19	3.35079
20	3.34779
21	9.42579

表 3.6: 14 番に置いた時の酸素と最近接のシリコンの位置関係 .

	Si1-O	Si2-O	Si1-O-Si2
bond[Å]	1.660	1.661	...
angle	...	...	90°

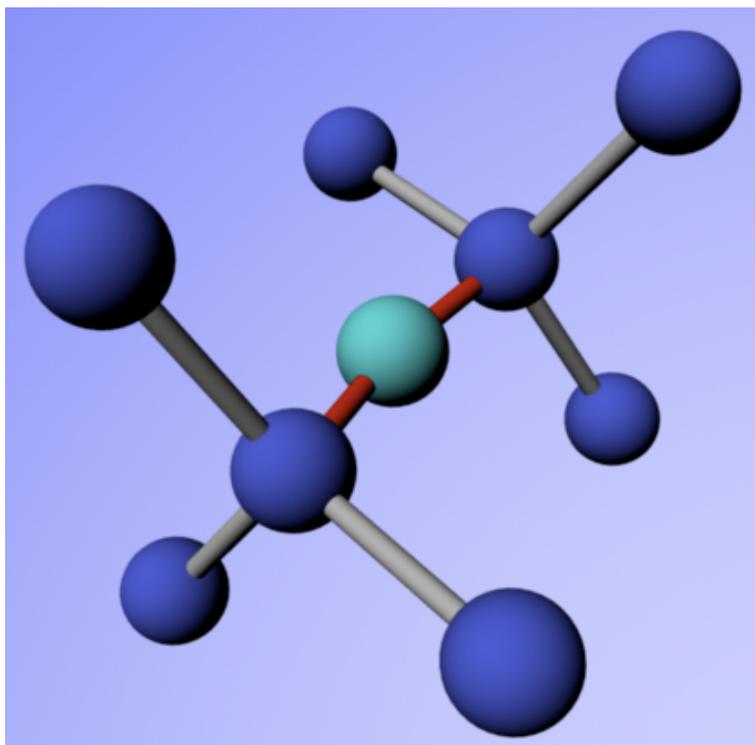


図 3.6: 酸素をボンドの横に置いた計算結果 .

### 3.3.2 考察

表 3.4 から見てわかるように酸素原子はボンド上ではなく、ボンドからずれた位置で安定となることがわかる。図 3.8 から、ボンド周辺はエネルギーが高いことがうかがえる。また、Si-O 間のボンドの長さを見ても、bond center に酸素をおいたときは表 3.3 におけるどの多形とも明らかに違う。したがって酸素はシリコンとシリコンの丁度中間ではなく、少し離れた位置で安定位置を取るものであると考えられる。また図 3.7、表 3.5、図 3.8 からボンドから離れた位置が安定であるものもわかる。

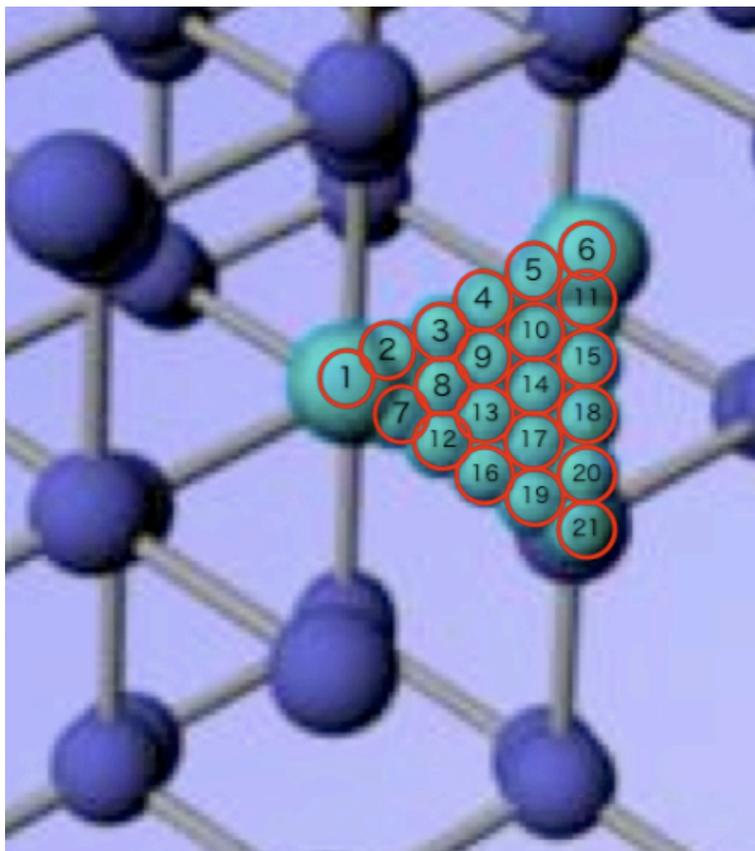


図 3.7: 原子位置の番号 .

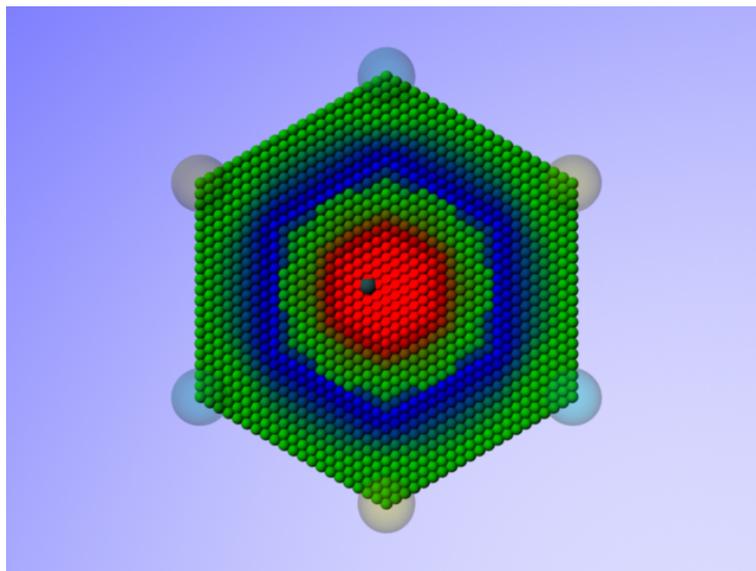


図 3.8: ボンド周りのエネルギーの変化．エネルギーが高い位置を赤，低い位置を青とする．中心がボンド上の位置を表す．ボンドから離れるほどエネルギーが低くなっている．

## 第4章 総括

今回行った第一原理計算は、圧力の計算結果と文献値がほぼ一致していたことより、十分な信頼計算が実行可能と思われる。しかし、図 2.2 のエネルギー-体積曲線を見ると、エネルギーの誤差は少なく多形の中でどれが最安定なものであるかは特定できていない。今後、有限温度における振動自由エネルギーを考慮に入れた計算が必要になってくるとと思われる。

また本研究では、シリコン単結晶中に酸素原子を挿入し、第一原理計算を用いてエネルギーの計算を行った。その結果、酸素はシリコンとシリコンの間ではなく、格子間位置にある方が安定であるという知見が得られた。また、図 3.4 における最安定位置にある酸素は、表 3.3, 表 3.6 より、ボンドの長さにはそれほどの違いは見られないものの、結合角が  $90^\circ$  となっており、どの多形にも類似していない。今回の研究では酸素原子をボンドの横に配置し、内部緩和と外部緩和をともに許容した条件下で計算を行ったにも関わらず、酸素原子がボンドに寄った状態で安定位置となる理由については不明である。これは、これからの研究によって原因を解明していかなければならない。また、析出核の特定のためには、図 3.7 において、今回一番エネルギーが低かった 14 番と二番目に低かった 15 番の原子の間をさらに細分化して酸素原子を配置したモデルの計算。さらに図 3.8 の示す低エネルギー帯を中心に同時にいくつかの酸素原子を入れた状態での計算が必要であると考えられる。

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なる有益なご指導，及び丁寧な助言を頂いた西谷滋人教授に深い感謝の意を表します．また，本研究を進めるにつれ，西谷研究室員の皆様にも様々な知識の供給，ご協力を頂き，本研究を大成することができました．最後になりましたが，この場を借りて深く御礼申し上げます．

## 参考文献

- [1] 阿部 孝夫 著 「アドバンストエレクトロニクスシリーズ 1-5:シリコン結晶成長とウェーハ加工」 (培風館 1994) .
- [2] 森口 晃治, 関 彰 著 「シリコン-酸素間の局所相互作用から見たバルク物性」 (住友金属 1995) .
- [3] 坂本 憲 著 「SiC 単結晶成長の原子レベルシミュレーション」 (関西学院大学 卒業研究 2008) .
- [4] 西谷 滋人 著 「固体物理の基礎」 (森北出版 2006) .
- [5] P.Villars 著 「Pauling File User Manual」 (CRYSTAL IMPACT 2002) .
- [6] Dariush Derakhshani 著 「3D ビギナーのための Maya」 (エイリアスシステムズ 2005) .
- [7] 『Crystal Lattice Structures』 <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/> .
- [8] 『数式処理システム Maple:サイバネットシステム』 <http://www.cybernet.co.jp/maple/> .
- [9] 『二酸化ケイ素 - Wikipedia』 <http://ja.wikipedia.org/wiki/二酸化ケイ素> .
- [10] 『VASP マニュアル』 <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/> .