

卒業論文

シリコン中の酸素クラスターの第一原理計算

関西学院大学 理工学部 情報科学科

8615 塚原 一貴

2012年3月

指導教員 西谷 滋人 教授

概 要

Si 中に混入した酸素原子が安定となる原子位置を求め、その酸素原子がクラスタ化することで生成される SiO_2 の析出核の生成エネルギーを求める計算を行った。

析出の始状態として、Si 完全結晶内に 1 つの酸素原子を様々に配置したモデルを作成した。その計算モデルの最安定構造を求め、酸素原子の安定位置を特定した。VASP を用いた第一原理計算により、Si 完全結晶に酸素 1 原子を添加した系の構造エネルギーを求め、配置位置によるエネルギー依存性を確認した。さらに析出の過程として、配置する酸素原子数を増やしながら同様の計算を行い、その都度、配置位置による系のエネルギーや結合長、および結合角の比較を行った。

その結果、析出の始状態では、Si-Si 結合のボンドセンターから 0.28\AA 程離れた、Si 原子と約 160° のボンド角を形成するオフセンターの位置に酸素原子を配置した系が最安定となった。析出の過程として始状態の系に酸素原子をもう 1 つ加えた場合では、2 つの酸素原子は、Si-Si 結合のボンドセンターから 0.19\AA 程離れた、Si 原子と約 166° のボンド角を形成するオフセンターの位置で最安定となった。またどちらの系でも計算前後では、配置した酸素原子の第一、および第二近接 Si 原子が、酸素原子から離れる方向に大きく動いていることが分かった。4 つの酸素原子を配置した系では、酸素原子の安定位置はボンドセンターから 0.85\AA 程離れた、Si 原子と約 118° のボンド角を形成するオフセンターの位置で安定となった。これらの系の物性値やエネルギー値の比較を行ったところ、2 原子、4 原子挿入したモデルでは、準安定モデルであることが示唆された。

目次

第1章 序論	3
1.1 SiO ₂ 核生成	3
1.2 単結晶 Si	3
1.3 Cz 法の工程	4
1.4 SiO ₂ 結晶多形	4
1.5 研究目的	5
第2章 手法	6
2.1 第一原理計算の特徴	6
2.2 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	7
2.3 PAW(Projector Augmented Wave) 法	7
2.4 MedeA	7
2.5 Maple	8
2.6 Pauling File	8
第3章 計算	9
3.1 SiO ₂ 多形の第一原理計算	9
3.1.1 計算の信頼性	9
3.2 Si 完全結晶中に侵入した酸素 1 原子の安定位置	11
3.2.1 格子位置置換	11
3.2.2 格子間位置挿入	13
3.2.3 計算結果の比較	17
3.3 Si 完全結晶中に侵入した酸素 2 原子の安定位置	21
3.3.1 格子位置置換	21
3.3.2 格子間位置挿入	22
3.3.3 計算結果の比較	24
3.4 Si 完全結晶内に侵入した酸素 4 原子の安定位置	24
3.4.1 格子間位置挿入	25
3.4.2 酸素 3 原子ボンドセンター, 1 原子オフセンター挿入モデル	26
3.4.3 酸素 2 原子ボンドセンター, 2 原子をオフセンター挿入モデル	28
3.4.4 まとめ	29
3.5 低温型石英との物性値比較	31

3.6 希薄固溶極限とのエネルギー差	31
第4章 総括	33

第1章 序論

1.1 SiO₂ 核生成

単結晶 Si の工業的な製造法である Cz 法では，約 1500 °C 雰囲気において原料の Si 多結晶を溶融している．その際，石英 (SiO₂) 坩堝の成分の一つである酸素 (O) も微量ながら溶け出してしまう．溶け出した酸素は原料となる Si 原子と SiO₂ の核を形成し，その大部分は SiO として蒸発することで排気される．しかしながら，一部は Si 原子と共に O₂ として固化し，SiO₂ の析出物を伴った単結晶 Si として生成される [1, 4]

Si の酸化膜は半導体に付着した金属不純物を取り除くための優れたゲッターとして広く利用されるが，それ自体が結晶欠陥の一種であり，電流漏れ (リーク) の一因を担う．その析出挙動については未だ解明されておらず，その研究によってリーク電流の発生原因となる欠陥の根本的な解決に繋がる可能性がある．

1.2 単結晶 Si

Si の単結晶は立方晶であり，2つの面心立方格子がその対角線方向に 1/4 だけずれて配置されたダイヤモンド構造を構成する．そのダイヤモンド構造を図 1.1 に示した．単結晶 Si はすべて規則正しくつながっているため高い電子移動度を誇り，半導体における主要な基板材料として用いられる．基板に用いられる Si は超高純度の単結晶である必要がある．

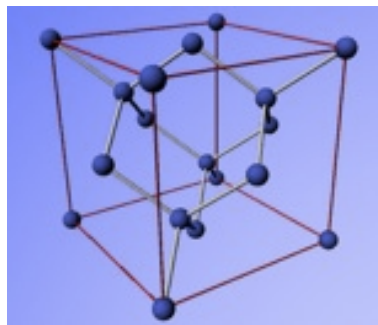


図 1.1: 単結晶 Si のダイヤモンド構造のモデル．

1.3 Cz 法の工程

Cz 法では，高純度化された Si の多結晶を原料 (feed) として，Si の単結晶を種結晶 (seed) として用いる．まず，原料である Si 多結晶を石英 (SiO_2) 坩堝の中に充填し，ヒーターで加熱，約 1500°C 雰囲気において融液化させる (図 1.2(a))．次に，加熱溶融した Si 融液の表面に，円柱または角柱状にした種結晶である単結晶 Si を降ろし接触させる．このとき接触した融液部分が単結晶として固化し，これをわずかに上方に引き上げることで固化部分が冷やされる．

冷えた固化部分の Si 単結晶がまた種結晶の働きをし，さらに接触する融液部分を固化することとなる．種結晶は回転させながら引き上げるが，この作業を連続して実行するためにその速度を一定に保ち，また通常，減少する融液の表面を常に同じ高さに保つために坩堝も同じく上昇させる必要がある (図 1.2(b))．

上述の連続的な固化プロセスを結晶成長と呼び，これにより超高純度の Si 単結晶を望みの直径で成長させることが可能となる [1, 3, 4]．

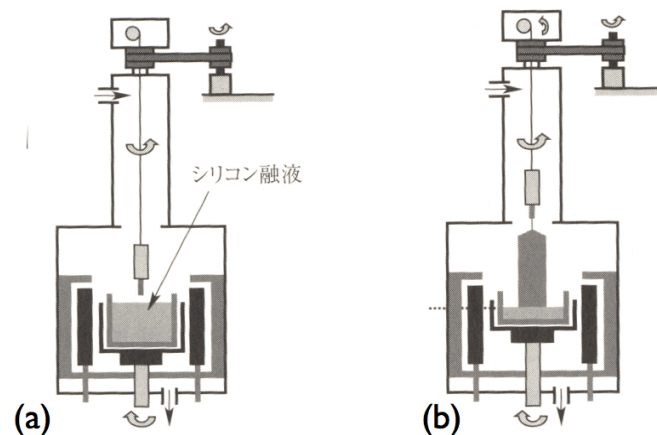


図 1.2: チョクラスキー法による単結晶 Si 製造装置の模式図 [1]．(a) 初期段階．(b) 成長段階．

1.4 SiO_2 結晶多形

SiO_2 は種々の多形をとることが知られている．図 1.3 は SiO_2 の温度圧力状態図である．これら高温，高压相は，一度できてしまうと常温常圧でも安定に存在す

る場合がある。Stishovite を除いた多形においてはシリコンを中心とした SiO_4 四面体を作る。この局所的な相似性に関わらず、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 SiO_2 の特徴でもある [1]。また、高温で安定な Cristobalite, Tridymite の 2 つの多形は、急冷却することで低温では準安定相として存在することが確認されている [8]。

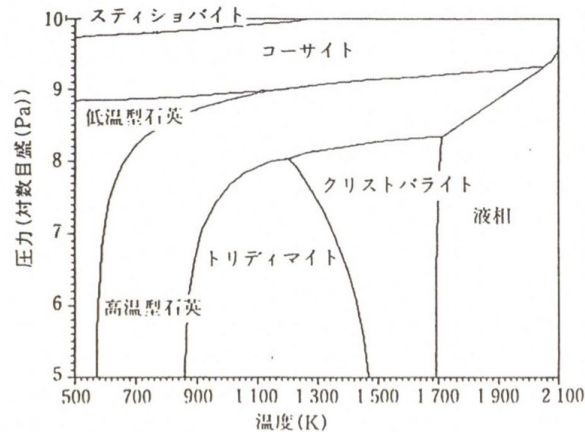


図 1.3: SiO_2 多形の状態図.

1.5 研究目的

欠陥の核となりうる SiO_2 の析出挙動を明らかなものとするため、Cz 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を目標として掲げている。

SiO_2 の析出において、始状態とは Si 完全結晶中に酸素を 1 原子配置した状態を、終状態とは酸素原子が複数個結合しクラスタを形成する状態を指す。そのため本研究では、Si 完全結晶中の様々な場所に、酸素原子を配置し、それぞれの系の持つエネルギーを第一原理計算により詳細に求めること、および最もエネルギーの低い安定な配置位置を推断することを目的とした。

第2章 手法

本研究では、Schrödinger 方程式により原子の種類だけから電子構造を求め、様々な物性の予測を可能とする第一原理計算 (First principles calculations) を用いた。それにより、構築したいいくつかの計算モデルに対して、そのエネルギー計算を行った。

第一原理計算には VASP と呼ばれる、密度汎関数法を用いた平面波・擬ポテンシャル法電子構造プログラムを用いる。この手法では、3次元における周期境界条件を満たす平面波の基底関数を用い電子被占有の軌道を展開し、その波動関数をもととして一電子方程式を解くことにより、電子状態を求めることが出来る。

また maple, MedeA などを利用し、計算結果のまとめ等の作業を行った。

2.1 第一原理計算の特徴

まずはじめに「第一原理計算」とは系の原子位置を入力として、電子構造を方程式に従って計算し、系のエネルギーポテンシャルを出力する計算法のことである。電子系の応答は、原子系の動きより圧倒的に早いため、分離して計算することができる。(断熱近似 adiabatic approximation)。

まず Schrödinger 方程式は、

$$H\psi = \epsilon\psi \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + V\right)\psi = \epsilon\psi \quad (2.2)$$

と書かれる [6]。それぞれハミルトニアン (Hamiltonian: H) と波動関数 (wave function: ψ)、エネルギー固有値 (energy Eigen value: ϵ) を表わす。ハミルトニアンは運動エネルギー (Kinetic Energy) を表わす微分作用素項 ($d^2\psi/dx^2$) と、ポテンシャルエネルギーを表わす項 ($V\psi$) とからなる。ポテンシャル (potential: V) には、入力として入れた原子座標にある原子がもつ核ポテンシャル (nuclear potential) と、周りの電子の相互作用 (交換相関相互作用, exchange-correlation interaction) が含まれている。したがってこのポテンシャルは繰り返し計算によって決定されなければならない。つまり、左辺に入力として入れるポテンシャルは周りの電子の構造に依存するため、式 2.2 の出力である電子波動関数に依存する。通常は、この入力と出力のループを、エネルギーあるいは波動関数が収束するまで繰り返す必要がある。このループを self consistent loop と呼ぶ。第一原理計算手法につけられた沢山の名

前は、この核ポテンシャル、波動関数、電子の相互作用の近似の組み合わせにつけられている [6].

2.2 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) を用いることで、高速かつ高精度に計算を進めるプログラムである。詳しい計算原理については VASP マニュアルに記載 [7].

2.3 PAW(Projector Augmented Wave) 法

本研究において VASP を使用する際、擬ポテンシャル法として PAW 法を用いた。核ポテンシャル法は、大きく分けてフルポテンシャル (全電子法)、PAW ポテンシャル、(ウルトラソフト型) 擬ポテンシャルの 3 つに分類される。PAW 法は Blochl が考案した擬ポテンシャルの一手法として、フルポテンシャルにおける計算精度の高さと擬ポテンシャルにおける高い計算速度の兼備を目指した方法である [11]。本研究において、交換相関ポテンシャルは GGA (Generalized Gradient Approximation) を用い、核ポテンシャルとして PAW (Projector Augmented Wave) ポテンシャルを用いた。擬ポテンシャル法 3 種それぞれにおける特徴を、表 2.1 に示す。

表 2.1: 擬ポテンシャル法とフルポテンシャル法の比較 [4].

フルポテンシャル	○精度が高い ○全元素対応 ×計算時間がかかるため、小さな系のみ ×原子半径等、パラメータ設定に熟練が必要
PAW ポテンシャル	○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 ○全元素対応
(ウルトラソフト型) 擬ポテンシャル	○計算時間を軽減 ×アルカリ金属、アルカリ土類、希土類に難

2.4 MedeA

MedeA は、データベースと第一原理計算の手法を 1 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。グラフィックスインタフェー

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，そして解析までの行程を 1 つのプラットフォーム上で行うことが出来る．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可能である [6]．今回 VASP の入力ファイル作成のため，MedeA を一部使用した．

2.5 Maple

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．その手軽で直感的なインタフェースにおいて，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，ならびにフーリエ変換に至るまでの基本的な数式処理，数値計算を，手計算で生じやすい計算ミスを軽減した上で可能とする [4]．今回エネルギー曲面図やグラフの表示等の作業において，数式処理ソフトである Maple を利用した．

2.6 Pauling File

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 [10]．表 2.2 は Pauling File より引用した SiO_2 多形の物性値である．計算結果と比較する SiO_2 多形のボンドの長さ，O-Si-O の角度を Pauling File より引用した．

表 2.2: 各多形の物性値．[11]

多形	Si-O ボンド長 [\AA]	Si-O-Si 結合の角度 [deg]
stishovite	1.76	130°
coesite	1.57~1.62	140°, 180°
low-quartz	1.70	110°
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°

第3章 計算

本研究では、Cz 法成長した Si 単結晶中に発生する SiO_2 の析出核の活性化エネルギーを詳細に求めることを最終目的としている。そのために、 SiO_2 核生成の基礎過程となる Si 完全結晶内に酸素原子が挿入された系のエネルギーや、挿入した酸素原子の安定位置を求める。まずは計算の信頼性の検証として、 SiO_2 多形の相転移時の圧力値を計算し、文献値との比較を行った。次に、析出の始状態として、Si 完全結晶内に配置した 1 つの酸素原子の安定位置を求めるための計算を行った。さらに、生成された SiO の核がクラスタ化する過程として、始状態の系にさらに酸素原子を追加し、酸素原子の安定位置を求める計算を行った。これらの計算結果に関しても、Si-O 結合のボンド長や Si-O-Si のボンド角等の物性値を文献値や SiO_2 多形と適宜比較した。

3.1 SiO_2 多形の第一原理計算

図 3.1 は、 SiO_2 多形 8 種の基底状態における E-V 曲線である。縦軸、横軸はそれぞれ一原子あたりのエネルギー [eV/ SiO_2]、体積 [$\text{\AA}^3/\text{SiO}_2$] を表している。この図において、高圧で安定なステイショフ石 (Stishovite) 以外はほぼ同じエネルギーで安定となっていることが分かる。ここから、各多形のうち、ステイショフ石 (Stishovite)、コース石 (Coesite)、および低温型石英 (Low Quartz) の E-V 曲線から相転移時の圧力値を計算し、VASP で求めたエネルギーの信頼性を評価していく。

3.1.1 計算の信頼性

まず熱力学の第一法則より、内部エネルギー変化 dE は、系に取り込まれた熱 δQ から系のした仕事 δW をひいて

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (3.1)$$

これは可逆な断熱過程では $\delta Q = 0$ および $\delta W_{\text{rev}} = PdV$ であるから

$$dE = -PdV \quad (3.2)$$

よって、圧力 P は

$$P = -\frac{dE}{dV} \quad (3.3)$$

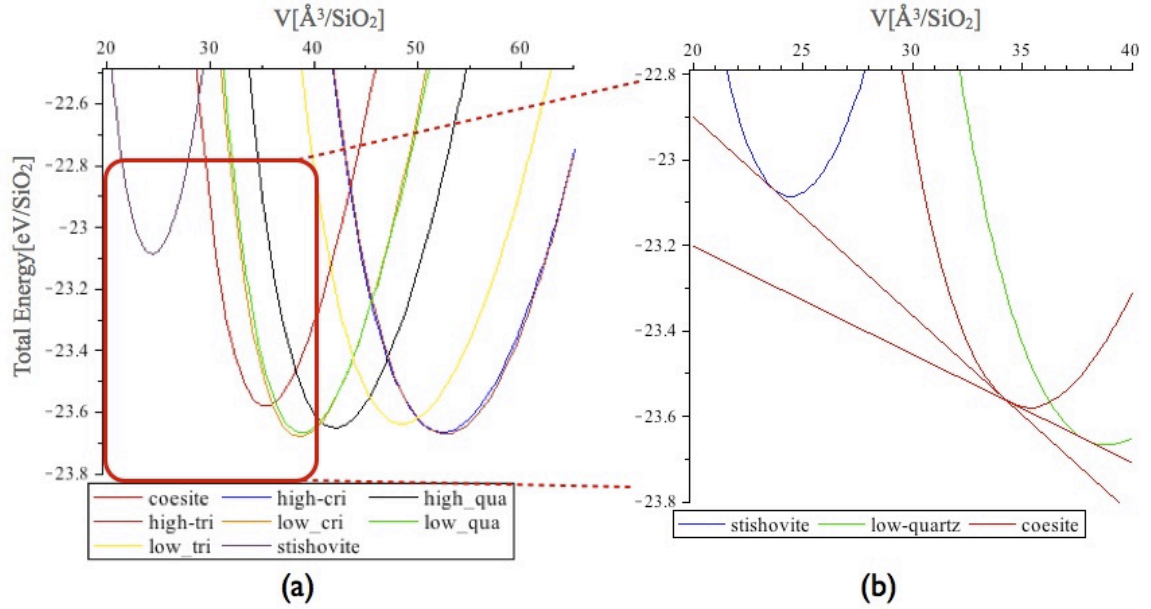


図 3.1: SiO_2 多形の E-V 曲線. (a) 多形 8 種の E-V 曲線. (b) stishovite と coesite, coesite と low quartz の共通接線.

で求めることができる. この式 (3.3) より, E-V 曲線の傾きが圧力に関係していることがわかる. このことから, 2 種類の E-V 曲線があるとき, その共通接線の傾きは相転移時の圧力と等しいといえる [6]. そこで図 3.1(b) のように VASP により算出した stishovite, coesite, low quartz の E-V 曲線を取り出して, stishovite と coesite, coesite と low quartz の E-V 曲線の共通接線の傾きを, 文献値と比較した. ここで共通接線の傾きの単位は $\text{eV}/\text{\AA}^3$ であり, これを圧力の単位 GPa に変換すると

$$1[\text{GPa}] = 0.00624150948[\text{eV}/\text{\AA}^3] \quad (3.4)$$

となる. この式 (3.4) をもとに stishovite と coesite, coesite と low quartz の E-V 曲線の共通接線の傾き -0.047, -0.025 を圧力に変換した結果を表 3.1 にまとめた. 計

表 3.1: 2 相が共存するときの圧力 [9].

	計算結果 [GPa]	文献値 [GPa]
stishovite coesite	7.5	10.0
coesite low-quartz	4.5	3.5

算値と文献値を比べると, 圧力のズレの絶対値は最大 25 % 程もある. しかし, 計算値の 2 つの相転移圧力の大小関係は, 文献値と変わらない. 定性的だけでなく, 定量的には数 10 % 程度の信頼性があると言える.

3.2 Si 完全結晶中に侵入した酸素 1 原子の安定位置

核生成の始状態として，Si 完全結晶内に酸素原子を 1 つ配置した系に対して第一原理計算を行った．この計算では，計算モデルの土台となる Si 完全結晶として，図 3.2(a) の Si8 原子のダイヤモンド構造のユニットセルを，三軸方向にそれぞれ 2 倍ずつ拡張した図 3.2(b) のような Si64 原子のスーパーセルを用いる．酸素の侵入位置として格子位置，格子間位置があるが，その両方で計算を行い，エネルギー値と安定位置を求めた．

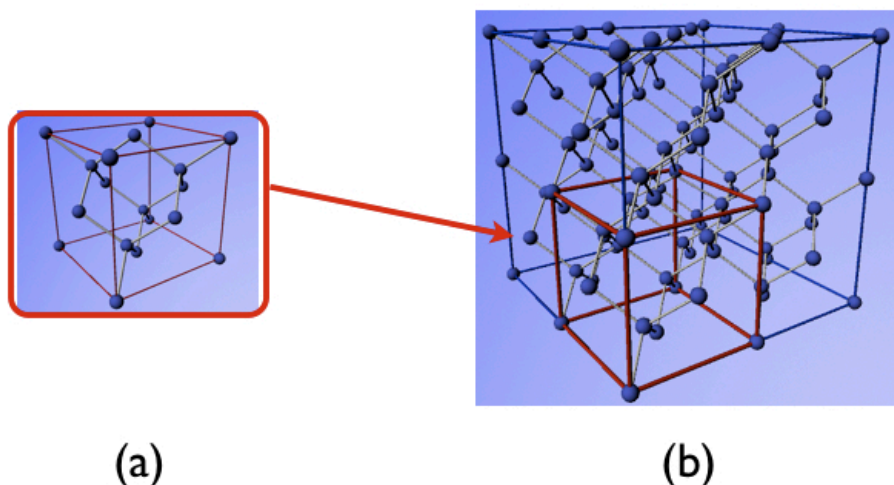


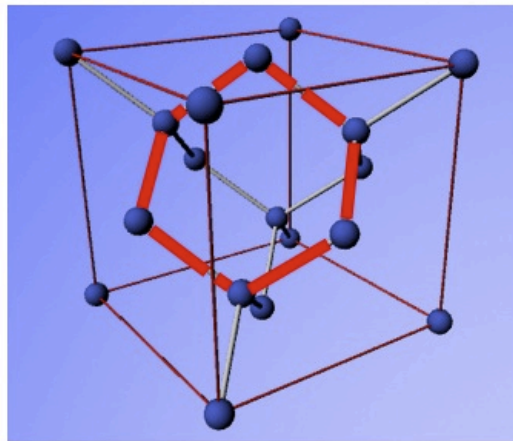
図 3.2: Si 完全結晶. (a)Si8 原子のユニットセル (b)Si64 原子のスーパーセル.

ここで，格子位置，格子間位置に関して記述する．Si 完全結晶のユニットセルを図 3.3(a) のように示した．そのとき，赤線部を取り出して図 3.3(b) のように表示する時，図 3.3(c) は，青玉で表した Si 原子が本来配置されている場所である格子位置に，黄玉で示した酸素原子を置換している．このことを格子位置置換という．また図 3.3(d) のように Si-Si 格子の間の位置に挿入することを格子間位置挿入という．

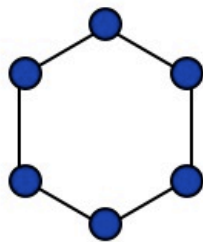
3.2.1 格子位置置換

計算条件

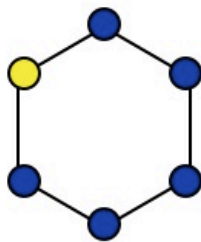
酸素 1 原子を Si 完全結晶中の格子位置に置換したときのモデルの計算を行った．図 3.4 が酸素 1 原子を Si 完全結晶中の格子位置に置換したときのモデルである．図中の黄玉が Si 原子，赤玉が酸素原子である．今回行った計算精度は，cut-off エネルギーが 600eV，k 点の間隔は 0.3/Å である．また構造緩和に関しては，系の外部緩和は行わず，すべての原子の内部緩和のみを考慮した．



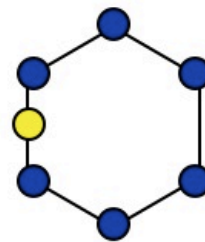
(a)



(b)



(c)



(d)

図 3.3: 格子位置, 格子間位置の違い. (a)Si 完全結晶ユニットセル. (b)pureSi. (c) 格子位置置換. (d) 格子間位置挿入.

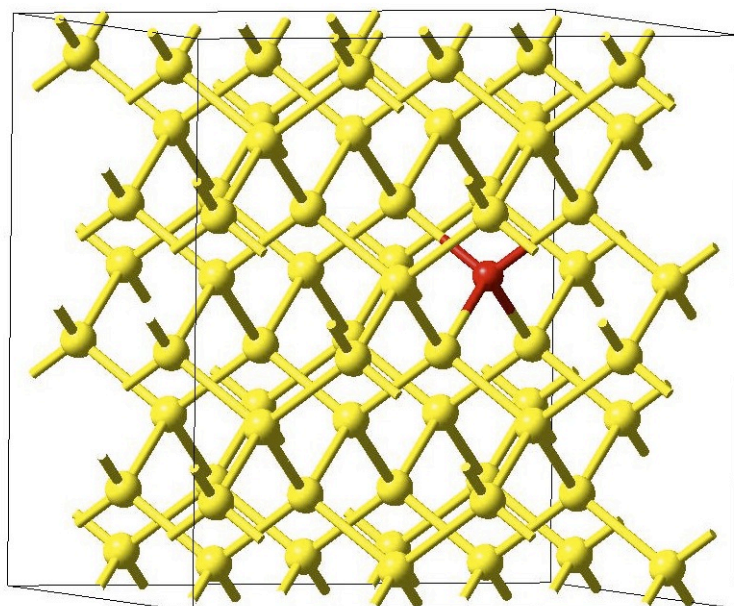


図 3.4: Si 完全結晶の格子位置に置換する酸素原子の位置.

計算結果

得られた系の最安定構造の格子定数, および結合長, 結合角等の物性値は表 3.2 に表した. 酸素原子が置換されることにより, 配置された酸素原子の最近接 Si 原子 2 つが格子位置の酸素原子に近づく. これは, Si-Si ボンド長と比べて, Si-O ボンド長が短いためである. このように酸素原子が混入すると Si 完全結晶は局所的な歪みを持つ.

表 3.2: 酸素原子 1 つの格子位置配置モデルの最安定構造の物性値.

Si _{63+O1} 格子位置配置	格子定数 [Å]	体積 [Å ³]	エネルギー [eV]	ボンド角 [deg] Si-O-Si 角	ボンド長 [Å]	
					Si-O 結合	Si-Si 結合
計算値	10.9374	1308.4	-351.95	109.5	2.167	2.387

3.2.2 格子間位置挿入

SiO₂ 完全結晶では, Si-Si の結合は酸素を介しているが, まっすぐに結合している訳ではない. 従って, 酸素は Si 中では Si-Si 結合の真ん中となるボンドセンター

の近くではあるが、少し離れたオフセンターに入ることが予想される。

先行研究

前述のように酸素原子はオフセンターに入ることが予測されることから、谷口は図 3.5 のようなスーパーセルの Si-Si 結合に直交する面の 9 カ所に酸素原子 1 原子を配置し酸素原子の安定位置とエネルギー値に関する計算を行った。そのモデルを視覚的に表している。黄色い玉が挿入する酸素原子、青い玉が Si 原子を示している。この計算の精度は、cut-off エネルギーが 600eV、k 点の間隔は $0.3/\text{\AA}$ である。また、構造緩和に関しては、系の外部緩和は行わず、酸素原子の第一、第二近接 Si 原子を内部緩和させた。

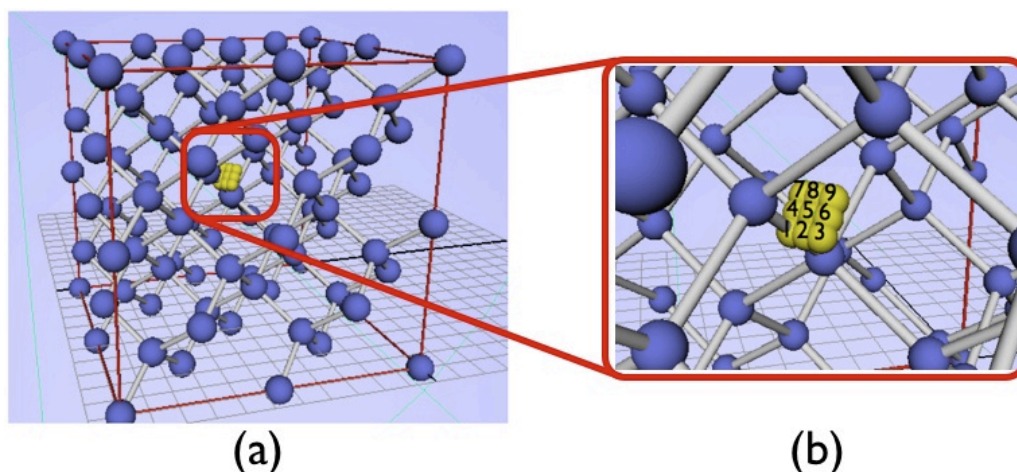


図 3.5: 酸素原子の配置面。 (a) Si スーパーセル, (b) Si スーパーセル内の酸素配置面。

その結果、図 3.6 のようなエネルギー曲面図が得られた。この図では site1, 2, 4, 5 に囲まれた範囲に安定な点が存在することが分かる。そのため site1, 2, 4, 5 内の計算点を 5×5 の 25 点定め、同様の計算を行った。その結果得られたエネルギー曲面図を図 3.7(b), (c) に描いた。

このエネルギー曲面図は一見すると、site1 を軸として、site2 から site4 にかけて扇形のエネルギー安定域があるように見える。だが site2, site4 が本当に最安定なのか分からない。計算した範囲内では、エネルギー値が収束、安定しているかどうか確認できなかった。

計算手法

計算点を 5×5 の 25 点から 7×7 の 49 点に計算範囲を広げ、先行研究と同様の計算を行った。その計算モデルを図 3.8 に示した。図 3.8(c) の site1, site2, site4,

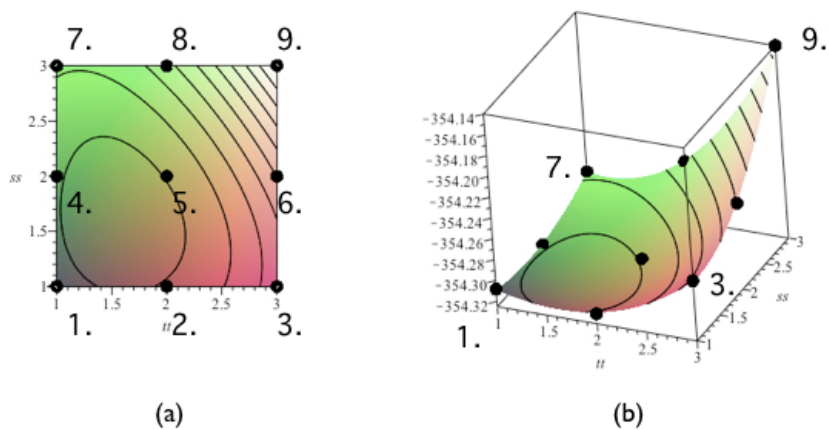


図 3.6: 酸素原子を 9 カ所に配置した際のエネルギー曲面図, (a) 曲面図を真上から見た図 (b) (a) を斜め上から見た曲面図.

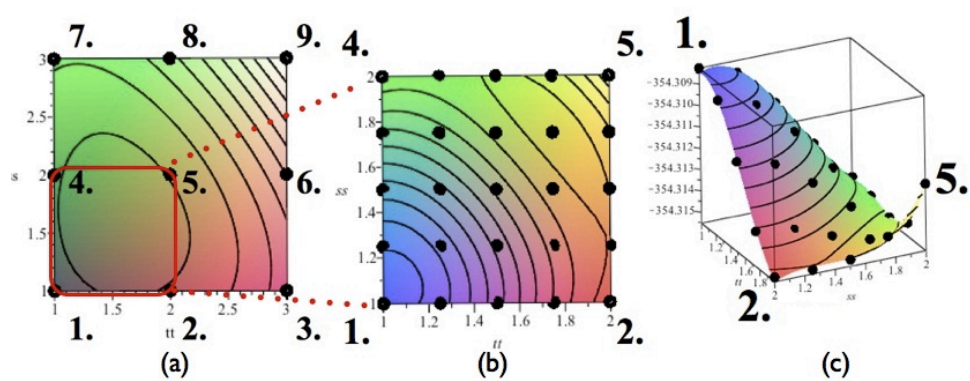


図 3.7: 酸素原子の侵入位置の違いによるエネルギー曲面図. (a) 求めたエネルギー曲面図, (b) site1, 2, 4, 5 で囲まれた範囲のエネルギー曲面図, (c) (b) を斜め上方からみたエネルギー曲面図の 3 次元図. [5]

site5 は、図 3.8(b) で表したエネルギー曲面図の site1, site2, site4, site5 と対応している。この図では、酸素原子を赤玉で、酸素原子の第一、第二近接 Si 原子を青玉で表している。計算精度は cutoff エネルギーが 520eV, k 点の間隔が $0.3/\text{\AA}$ である。また、構造緩和については系の外部緩和を行わず、酸素原子の第一、第二近接 Si 原子を内部緩和を考慮した。

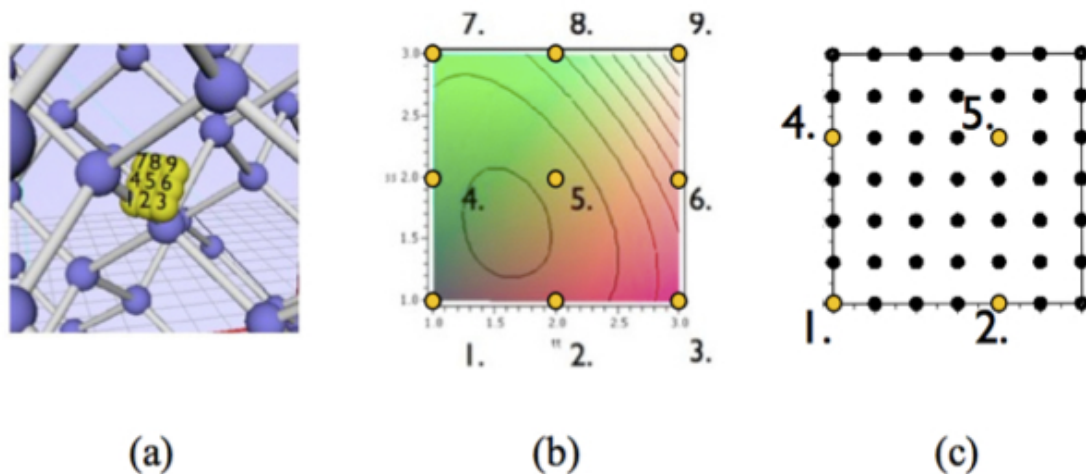


図 3.8: Si 完全結晶 64 原子における酸素原子の配置面. (a) 酸素原子 9 点の配置面, (b) (a) でのエネルギー曲面図, (c) 酸素原子の配置面 49 点.

計算結果

図 3.9 は Si 完全結晶の格子間位置に酸素原子を 1 原子配置したモデルのエネルギー曲面図である。図 3.9 の赤点は $-354.32132 \sim -354.32141[\text{eV}]$ で安定となった点である。また緑の点は図 3.7(b) の site1, 2, 4, 5 と対応している。

このエネルギー曲面図を、その対称性からボンドセンターのまわり 360° に展開すると図 3.10 が描かれる。この図はエネルギー曲面に垂直な方向から見たものであり、半透明の青い軸は Si ボンドを表している。

この図を考察すると第一近接 Si と第二近接 Si をつなぐボンドと重なる位置に酸素原子の安定位置があることがわかる。そのため 6 つの Si-Si ボンドと酸素原子の挿入位置は、何らかの関係性があると考えられる。

六回対称

そこで図 3.8 と同じ面上に酸素原子を 6 つの Si-Si ボンドに重なる位置に配置したモデルが図 3.11 である。青玉で表した Si-Si ボンドのボンドセンターを赤玉で表

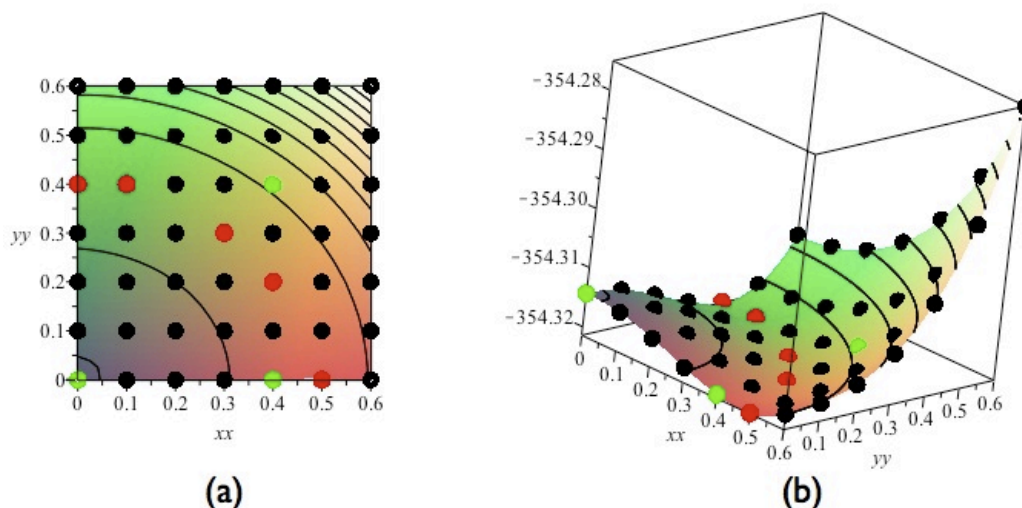


図 3.9: Si 完全結晶の格子間位置に酸素原子を 1 原子配置したモデルのエネルギー曲面図. (a) 求めたエネルギー曲面図. (b)(a). を斜め上方から見た図.

し、配置した酸素原子を黄玉で示した。酸素原子の配置位置は赤玉を中心として、 60° ずつ異なっており、六回対称の位置である。この 6 点を計算点として、酸素 1 原子配置した系に対して計算を行った。計算精度は、cutoff エネルギーが 600eV、k 点の間隔が $0.3/\text{\AA}$ である。また、構造緩和については系の外部緩和を行わず、酸素原子の第一、第二近接の Si 原子を内部緩和させて行った。

その結果、すべての計算点において系のエネルギーは -354.31532eV という値になった。このことから、Si 完全結晶の格子間位置に酸素原子を 1 原子挿入したモデルには、六回対称性があることが確認された。

3.2.3 計算結果の比較

表 3.3 は、酸素 1 原子を格子位置、格子間位置に配置したモデルの結果と、文献値との比較を行ったものである。格子位置配置モデルと格子間位置配置モデルの原子数には Si 原子 1 個分の差がある。そのため、互いの系の最安定エネルギーを比較する上で、格子位置配置モデルのエネルギーには Si 完全結晶の Si 原子 1 個当たりのエネルギーとして -5.42eV を足している。その上でエネルギーを比較した結果、格子間位置に配置した系のほうがエネルギーが 2.4eV 程低い。ため、 SiO_2 核生成の始状態における酸素原子は格子間位置に入りやすいと示唆される。格子間位置配置に関する文献値との比較を行うと、ボンド長はほぼ等しい長さになっているが、Si-O-Si 結合角では 10 度以上の差がある。この差は、森口らが行った計算では実空間で他の原子から切り離され水素終端したクラスターを用いて構造最適

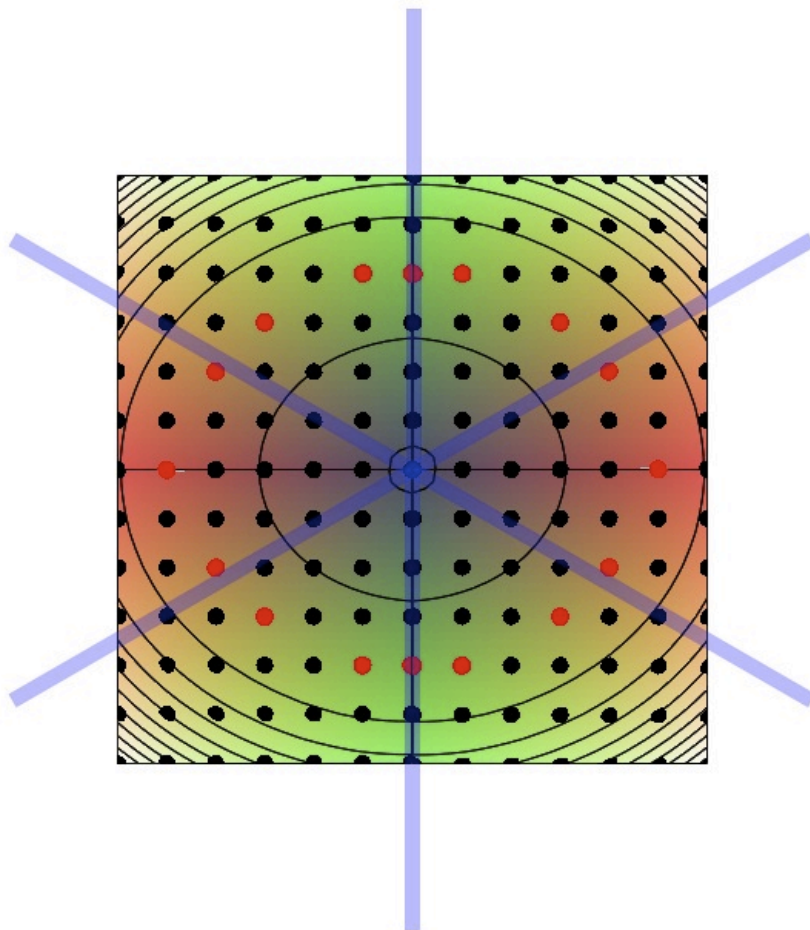


図 3.10: 図 3.9(a). を 360 度に展開したエネルギー曲面図

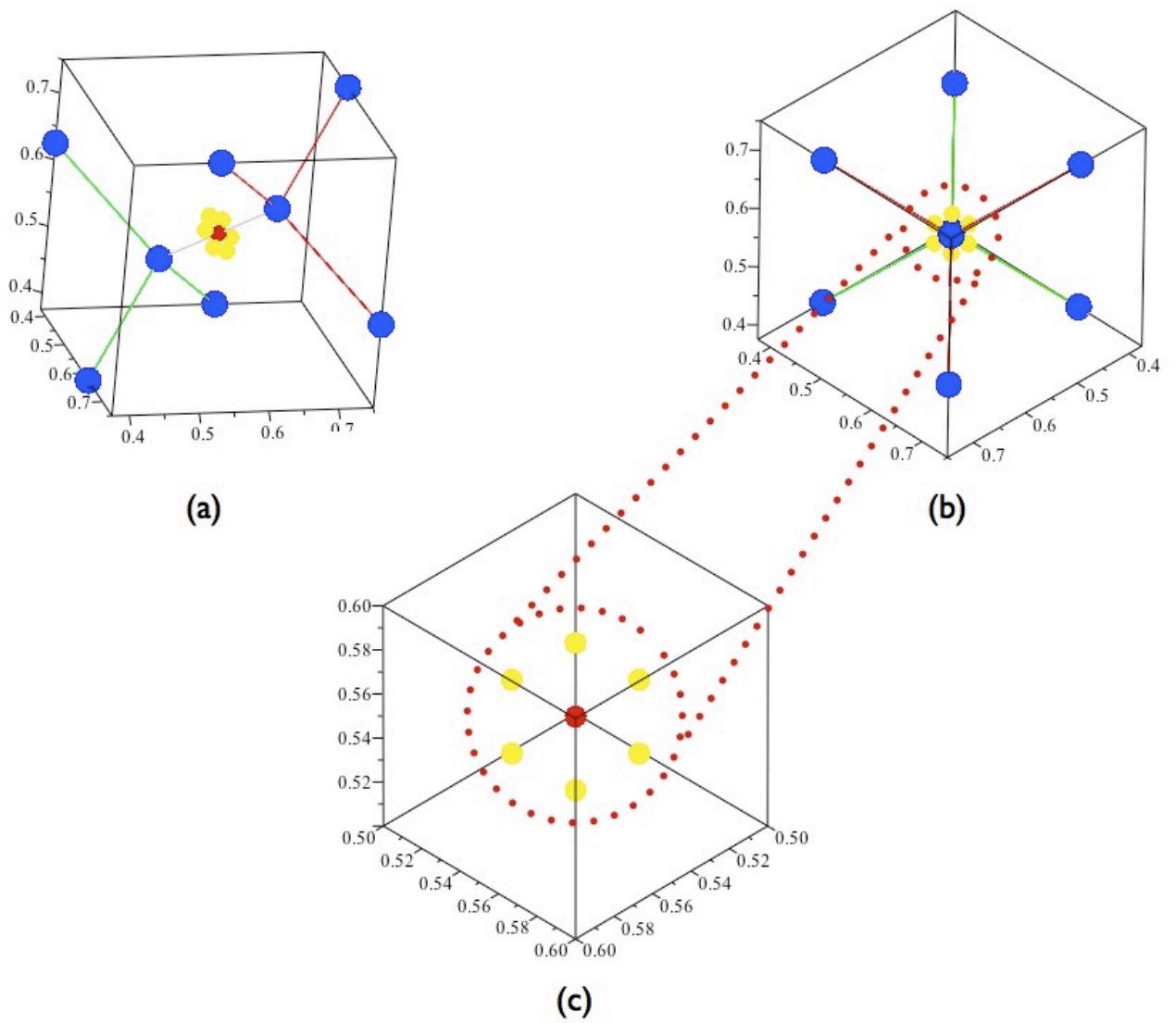


図 3.11: 酸素原子の挿入位置. (a) $[101]$ 方向から見た挿入位置. (b) $[111]$ 方向からみた挿入位置. (c)(b) を拡大した図.

表 3.3: 2 種類の酸素 1 原子配置モデルの計算結果と文献値との比較.

酸素原子 配置モデル	エネルギー [eV]	ボンド長 [Å]		ボンド角 [deg] Si-O-Si 角
		Si-O 結合	Si-Si 結合	
格子位置 $\text{Si}_{63}\text{O}_1(+\text{Si}_1)$	-351.94	2.167	2.387	109.5
格子間位置 Si_{64}O_1	-354.32	1.622	2.331, 3.197	160.2
文献値 Si_{64}O_1	-	1.62	2.33	148.7

化を行っているためと考えられる [3]. また, 格子間位置の Si-Si ボンドの表において文献値と大きくはなれた値も記述しているが, この数値は酸素原子の 2 つの第一近接 Si の距離で, 後述の物性値比較で使用するので記載した.

3.3 Si 完全結晶中に侵入した酸素 2 原子の安定位置

次に SiO の核がクラスタ化する過程として、Si 完全結晶に酸素原子を 2 つ配置し、酸素原子の安定位置を求める計算を行った。格子位置、格子間位置それぞれの配置位置で計算を行い、酸素原子の安定位置を求めた。

3.3.1 格子位置置換

酸素 1 原子の場合は、任意の格子位置に置換しても、その対称性が保たれるため計算結果は変わらないが、酸素 2 原子の場合は近接原子を考慮しなければならない。そのため、二つの酸素が第一近接になるモデル (図 3.12(c))、第二近接になるモデル (図 3.12(d))、第三近接になるモデル (図 3.12(e)) をそれぞれ構築し、計算した。得られた計算結果は表 3.4 にまとめた。

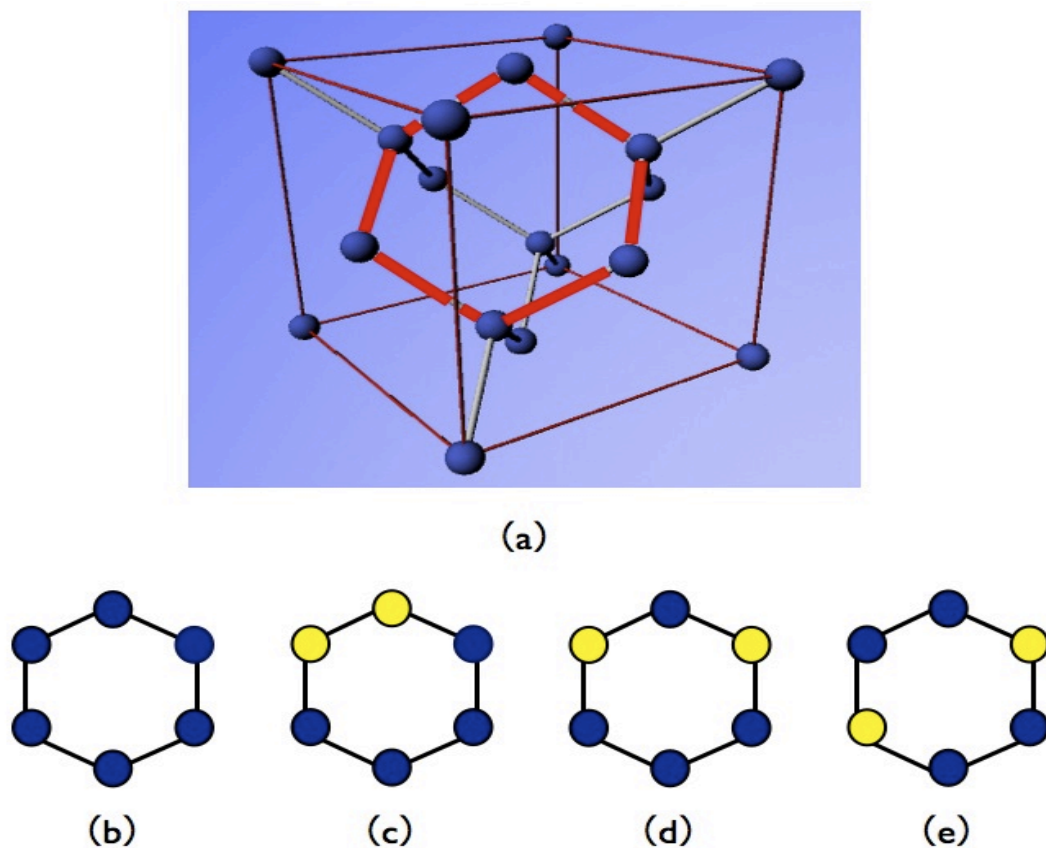


図 3.12: 2 つの酸素原子の格子位置配置. (a) si ユニットセル. (b) si 完全結晶. (c) 第一近接置換. (d) 第二近接置換. (e) 第三近接置換.

表 3.4: 酸素原子 2 つの格子位置配置モデルの物性値.

Si62+O2 格子位置	energy [eV]	酸素の移動 距離 [Å]	Si-O-Si 結合 の角度 [deg]	ボンド長 [Å]	
				Si-O 結合	Si-Si 結合
第一近接	-359.17	2.43	118.31	1.955	2.372
第二近接	-357.52	0.68	119.90	1.962	2.370
第三近接	-357.85	0.79	140.62	1.731	2.363

最もエネルギーが低くなったのは、2つの酸素原子を第一近接位置に配置したモデルであった。しかしながら、第一近接配置と第二近接配置のボンド長、およびボンド角には大きな差はない。その一方で、第三近接配置の場合、系のエネルギーは第二近接配置のものと近い値をとったが、ボンド長、およびボンド角では第一、第二近接配置とは異なった値をとっている。特に第一、第二近接と比べて、第三近接配置では、Si-O ボンド長が0.2Å 程短く、Si-O-Si ボンド角は20度以上大きくなった。これは、2原子が平衡原子間距離から離れれば離れるほど相互作用が起これら互いに干渉し合わなくなる、2原子分子のエネルギーの距離依存性と一致する。また2つの酸素原子がSi-Si ボンド長ほど近いと、酸素原子がお互い引き合い大きく動く結果になった。

3.3.2 格子間位置挿入

計算条件

図 3.13 は 2 つの酸素原子を格子間位置に配置したモデルである。図の橙色の玉は挿入する酸素原子を、緑色の玉は Si 原子を表している。今回の計算では、図 3.13 のように、隣接する 3 つの Si 原子のボンドセンターに 2 つの酸素原子を配置し、内部緩和、外部緩和共に考慮する計算を行った。計算モデルの含有原子数は Si64 原子と酸素 2 原子である。また計算精度は、cutoff エネルギーを 520eV、k 点の間隔を 0.3/Å に設定した。

計算結果

図 3.14 には、配置した酸素原子付近の計算前と計算後の原子構造を描いた。図 3.14(a) は全体像を、(b), (c) は、それぞれ [110],[001] 方向から見た原子構造を示している。図の緑玉が計算前の Si 原子を、橙玉が計算前の酸素原子表している。また青玉が計算後の Si 原子を、黄玉が計算後の酸素原子を表している。計算後の最安定構造のエネルギー等の物性値を表 3.6 にまとめた。まず図 3.14 において、緑玉、青玉で表した Si 原子に着目すると、酸素原子の第一、および第二近接 Si 原子は外に押し出されるように移動していることが分かる。これは、Si 原子と酸素原

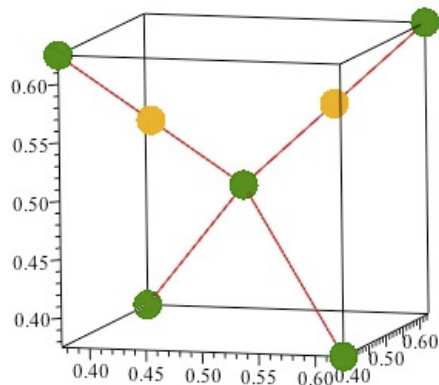


図 3.13: 2つの酸素原子の格子間位置配置モデル

子の相互作用として斥力がかかり、平衡原子間距離を保とうとしているためであると考えられる。

次に黄玉で表した計算後の酸素原子に着目すると、どちらも Si-Si 結合のオフセンターで安定となっていることが分かる。その上で、図 3.14 をみて向かって右側の黄玉のほうが初期座標からより移動しているように見える。この移動は a, b 軸方向に大きく、表 3.6 に示した格子定数にもその影響が現れている。しかしながら、この酸素原子の配置は共有する第一近接 Si 原子を中心に対称であるので、酸素原子 2 つの移動具合の違いは計算誤差である可能性が高い。計算後の Si 原子と酸素原子を図 3.15 のように番号付けし、ボンド長、ボンド角を表した。

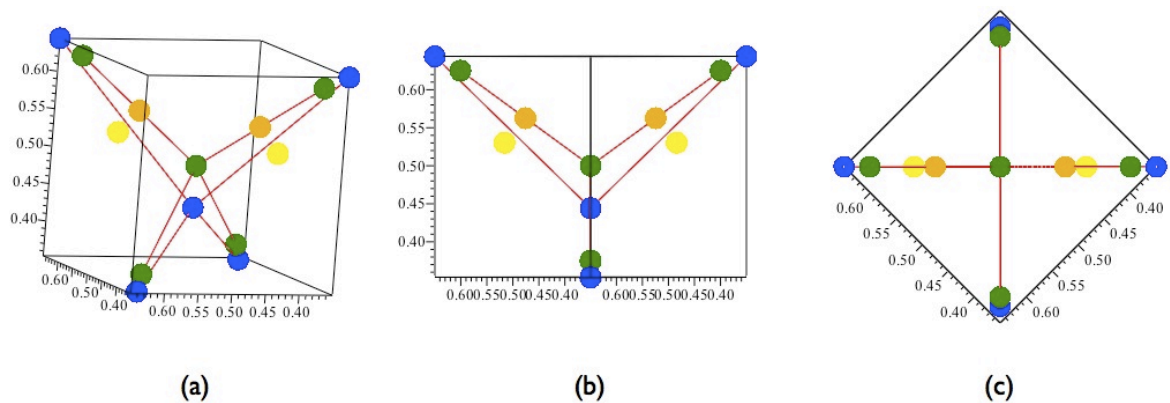


図 3.14: 2つの酸素原子の格子間位置配置モデルの計算前後の構造比較,(a) 全体図,(b)[110] 方向から見た図,(c)[001] 方向から見た図。

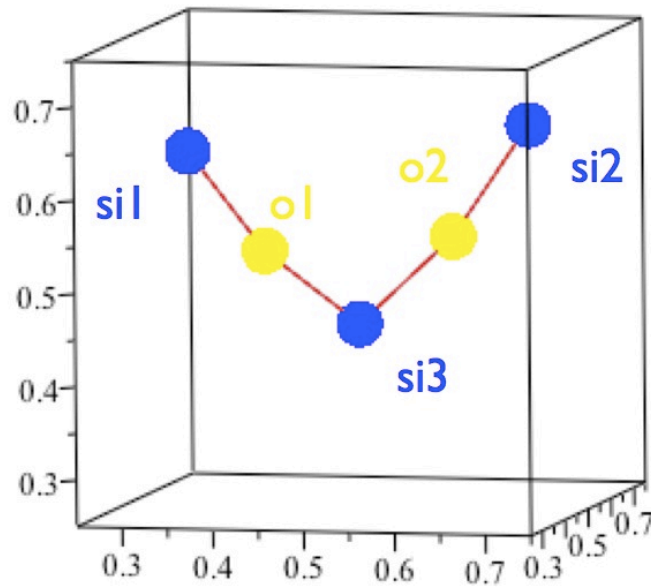


図 3.15: 最安定構造の酸素原子と第一近接 Si 原子の原子構造.

表 3.5: 酸素原子 2 つの格子間位置配置モデルのボンド長と角度.

Si ₆₄ O ₂ 格子間位置	ボンド長 [Å]			ボンド角 [deg]
	Si1-O1	Si3-O1	Si1-Si3	Si1-O1-Si3 角
計算値	1.610	1.628	3.220	166.2

3.3.3 計算結果の比較

格子位置配置モデルと格子間位置配置モデルのエネルギー値を比較すると，格子間位置配置の方が格子位置の最もエネルギーの低かったモデルよりも 3.0eV 程形のエネルギーが低かった．そのため，Si 完全結晶内に酸素 1 原子が Si-Si 結合の格子間位置に入っている時，次の酸素原子も格子間位置に入ることが示唆された．

3.4 Si 完全結晶内に侵入した酸素 4 原子の安定位置

3.2,3.3 節での計算では，格子位置，格子間位置の比較を行ったが格子間位置の方が，酸素が 1 原子のモデルでは 2.4eV，酸素が 2 原子のモデルでは 3.0eV 程エネルギーが低かった．そのため酸素 4 原子配置するモデルでも格子間位置に酸素原子が入ることが予想されるため，格子間位置のみで計算した．

表 3.6: 酸素原子 2 つの格子間位置配置モデルの最安定構造の物性値.

Si ₆₄ O ₂ 格子間位置	格子定数 [Å]		体積 [Å ³]	enegry [eV]
	a, b 軸	c 軸		
計算値	11.0135	11.0097	1334.8	-362.20

3.4.1 格子間位置挿入

計算条件

図 3.16 は、4 つの酸素原子の格子間配置位置の模式図である．図の黄色の玉が Si 原子を、桃色の玉が酸素原子を表している．4 つの酸素原子を図のように隣接する 5 つの Si 原子の 4 つのボンドセンターに配置したモデルを作成し、内部緩和、外部緩和を共に考慮した計算を行った．計算モデルの含有原子数は、Si 原子が 64 個に対して、酸素原子が 4 個である．計算精度は、cutoff エネルギーを 520eV、k 点の間隔を 0.3/Å としている．

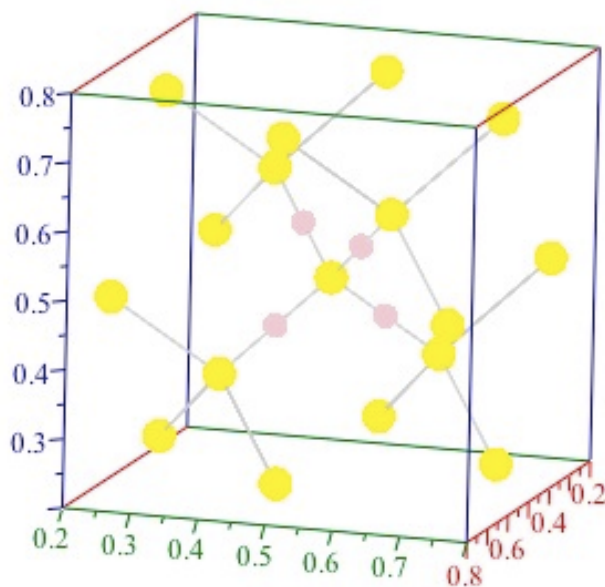


図 3.16: 4 つの酸素原子の格子間位置配置モデル.

計算結果

図 3.17 は，配置した酸素原子付近の計算前後の原子構造である．図 3.17 (a)，(b) は，それぞれ [110]，[001] 方向から見た原子構造であり，(c) ではその全体像を見ている．図の薄い色の玉が計算前の原子を，濃い色の玉が計算後の原子を表している．さらに計算後の物性値を，表 3.7 にまとめた．

表 3.7: 酸素原子 4 つをボンドセンターに配置したモデルの物性値．

Si ₆₄ O ₄ 格子間位置配置	格子定数 [Å]	体積 [Å ³]	エネルギー [eV]	ボンド長 [Å]		ボンド角 [deg]
				Si-O 結合	Si-Si 結合	Si-O-Si 角
計算値	11.1130	1372.4	-375.62	1.548	2.369	180

まず図 3.17 において，橙色の玉で表した Si 原子に着目すると，酸素原子の第一，および第二近接 Si 原子は外に押し出されるように移動していることが分かる．ただ，4 つの酸素原子が共有する，図の中心に位置した第一近接 Si 原子は全方向を酸素原子に囲まれていることから，計算前後で座標の変化はみられなかった．次に，赤色の玉で表した酸素原子に着目すると，どちらも Si-Si 結合のボンドセンターで安定となっており，Si 原子を中心とした酸素原子の四面体構造が見られる．酸素原子 1 つ，および 2 つを格子間位置配置したモデルでオフセンターが安定となっていたこれまでの結果とは異なる．

酸素原子をあらかじめオフセンターに挿入した場合どのような結果になるか検証を行った．計算モデルは図 3.18 のように 4 つの酸素原子を隣接する 5 つの Si 原子の 3 つのボンドセンターと 1 つのオフセンターに配置したモデルと図 3.20 のように 4 つの酸素原子を隣接する 5 つの Si 原子の 2 つのボンドセンターと 2 つのオフセンターに配置したモデルである．

3.4.2 酸素 3 原子ボンドセンター，1 原子オフセンター挿入モデル

計算条件

酸素原子は図 3.18 のように隣接する 5 つの Si 原子の 3 つのボンドセンターと 1 つのオフセンターに配置した．このオフセンターに配置した酸素の位置は，酸素 1 原子を格子間位置に挿入したモデルで算出された酸素の安定位置である．そしてそのモデルに内部緩和，外部緩和を共に考慮した計算を行った．計算精度は，cutoff エネルギーを 520eV，k 点の間隔を 0.3/Å としている．

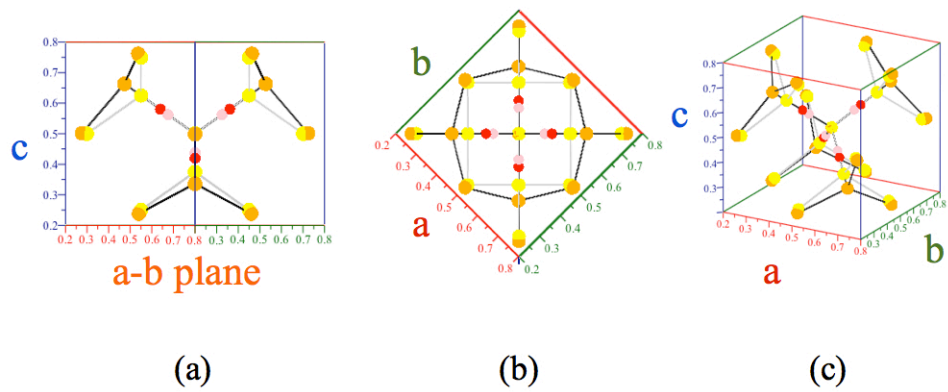


図 3.17: 4つの酸素原子の格子間位置配置モデルの計算前後の構造比較, (a) $[110]$ 方向から見た図, (b) $[001]$ 方向から見た図, (c) 全体図.

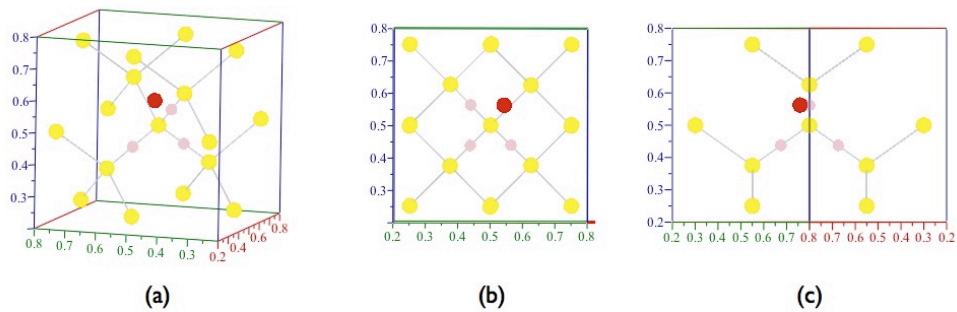


図 3.18: 酸素1原子をオフセンターに配置したモデルの酸素原子配置位置. (a) 酸素4原子の配置位置. (b) $[110]$ 方向からみた配置位置. (c) $[110]$ 方向からみた配置位置.

計算結果

図 3.19 は、配置した酸素原子付近の計算後の原子構造である。図 3.19 (a) ではその全体像を見ており (b), (c) は、それぞれ [001], [110] 方向から見た原子構造を示している。図の橙玉が Si 原子を、赤玉が酸素原子を表している。

このモデルでは、すべての酸素原子がオフセンターに移動しているという結果になった。また系のエネルギーは、 -378.24eV になった。

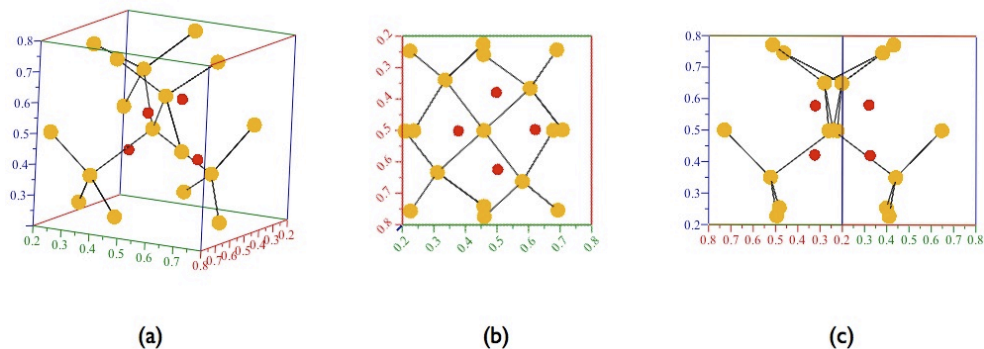


図 3.19: 酸素 1 原子をオフセンターに配置したモデルの計算後の原子構造. (a) 酸素 4 原子の計算後の座標. (b) [001] 方向からみた配置位置. (c) [110] 方向からみた配置位置.

3.4.3 酸素 2 原子ボンドセンター，2 原子をオフセンター挿入モデル

計算条件

酸素原子は図 3.20 のように隣接する 5 つの Si 原子の 2 つのボンドセンターと 2 つのオフセンターに配置した。このオフセンターに配置した酸素の位置は、酸素 2 原子を格子間位置に挿入したモデルで算出された酸素の安定位置である。そしてそのモデルに内部緩和、外部緩和を共に考慮した計算を行った。計算精度は、cutoff エネルギーを 520eV 、k 点の間隔を $0.3/\text{\AA}$ としている。

計算結果

図 3.21 は、配置した酸素原子付近の計算後の原子構造である。図 3.21 (a) では計算後の全体像を見ており (b), (c) は、それぞれ [001], [110] 方向から見た原子構造を示している。図の橙玉が Si 原子を、赤玉が酸素原子を表している。

オフセンターに配置した 2 つの酸素原子の内の一方が離れた Si-Si ボンド付近まで移動しているのが分かる。一つとなりの Si-Si ボンド付近に飛んでいることが見

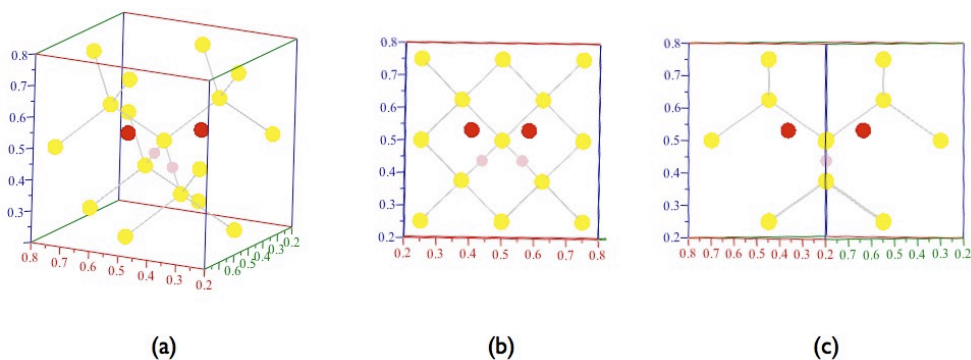


図 3.20: 酸素 2 原子をオフセンターに挿入したときの酸素原子配置位置. (a) 酸素 4 原子の配置位置.(b)[011] 方向からみた配置位置.(c)[110] 方向からみた配置位置.

て取れた. また, 系のエネルギーは-377.99eV になり, 酸素 1 原子をボンドセンターに配置した系と比べて大きな差はなかった.

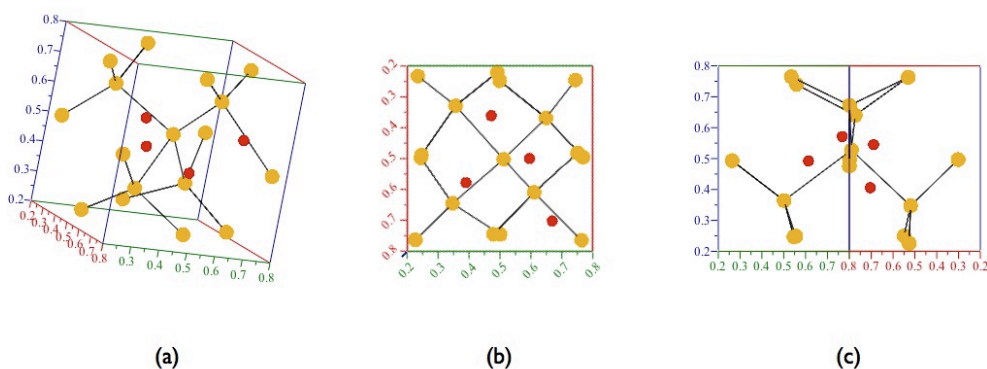


図 3.21: 酸素 2 原子をオフセンターに配置したモデルの計算後の原子構造. (a) 酸素 4 原子の計算後の座標 (b)[001] 方向からみた配置位置.(c)[110] 方向からみた配置位置.

3.4.4 まとめ

今回の計算で酸素 4 原子入れたモデルでもオフセンターで安定になることが分かった. その中で最も安定だった, 酸素 3 原子をボンドセンター, 酸素 1 原子をオフセンターに配置した計算モデルの格子定数, 体積, エネルギーを表 3.8 にまとめた. またボンドの長さ, ボンド角についても表 3.9, 3.10 に示した.

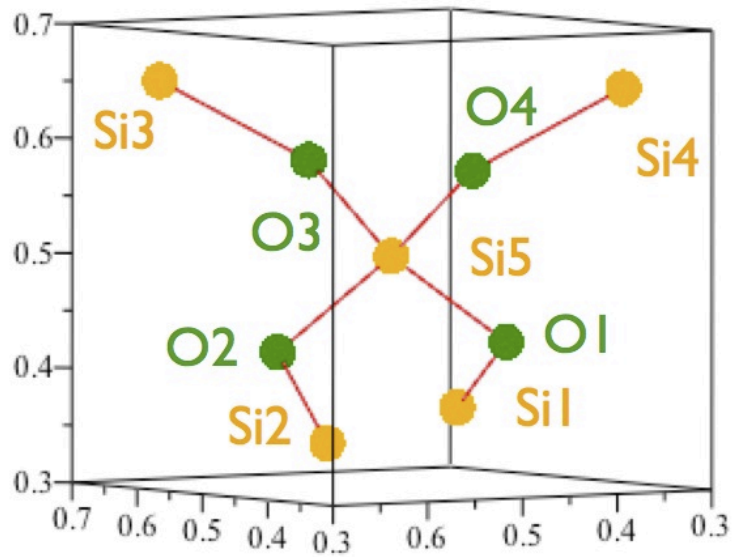


図 3.22: 酸素の第一近接付近の終状態の原子構造

表 3.8: 酸素原子 4 つの格子間位置配置モデルの最安定構造の物性値.

Si ₆₄ O ₄ 格子間位置	格子定数 [Å]			体積 [Å ³]	enegry [eV]
	a 軸	b 軸	c 軸		
計算値	10.9999	10.9976	11.0774	1340.4	-378.25

表 3.9: 酸素原子 4 つと隣接する Si 原子のボンド長.

Si ₆₄ O ₄ 格子間位置配置	ボンド長 [Å]			
	Si1-O1 結合	Si2-O2 結合	Si3-O3 結合	Si4-O4 結合
計算値	1.6706	1.6979	1.7004	1.6975

表 3.10: 酸素原子 4 つと隣接する Si 原子のボンド角.

Si ₆₄ O ₄ 格子間位置配置	ボンド角 [deg]			
	Si1-O1-Si5 角	Si2-O2-Si5 角	Si3-O3-Si5 角	Si4-O4-Si5 角
計算値	117.28	118.61	118.21	118.48

3.5 低温型石英との物性値比較

ここで、今回の計算で得た物性値と、常温常圧で安定な SiO_2 多形である低温型石英の物性値の比較を表 3.11 に示した。 SiO_2 が析出する過程において、侵入する酸素原子の数が増えるごとに、低温型石英の物性値に近づいてくることが予想される。実際に酸素 4 原子挿入した際の、Si-O-Si の角度は低温型石英にきわめて近い結果が得られた。しかしながら、2 原子挿入した系の Si-O-Si 結合角と 1 原子挿入した系の Si-O-Si 結合角を比べると、上昇する結果になった。また 4 原子挿入の系に置いても Si-O の結合距離にずれが出ている。これらの不一致は最安定構造に収束していないことが予測される。しかし、酸素 1 原子の系で詳しい緩和の検証で判明していることであるが、位置は変わってもエネルギー値には大きな差は現れなかった。そこでエネルギー的にも最安定構造かどうか検証を行った。

表 3.11: 計算で算出した系と低温型石英の物性値比較。

系の 原子数	BC-O の距離 [Å]	Si-O 結合長 [Å]	Si-Si 結合長 [Å]	Si-O-Si ボンド角 [deg]
Si_{64}O_1	0.2745	3.1973	1.6217, 1.6223	160.51
Si_{64}O_2	0.1949, 0.1950	3.2196	1.6102, 1.6328	166.21
Si_{64}O_4	0.8443-0.8523	2.7954-2.8421	1.6031-1.7004	117.27-118.61
低温型石英	-	2.6000-2.6500	1.7000	109.50

3.6 希薄固溶極限とのエネルギー差

図 3.23 は、系のエネルギーの違いによるエネルギー変化を表した。図 3.23(a) では系のエネルギーが線形的に減少していることが見て取れたため、詳しい結果を比較するため赤線で表した希薄固溶極限とのエネルギー差を算出した図を図 3.23(b) で表した。この図でも線形的にエネルギーの減少が見られた。そのため酸素の析出につれて、安定化するという予想結果と一致した結果が得られた。そのため今回算出した酸素 2 原子、酸素 4 原子挿入の構造は準安定であることが示唆された。

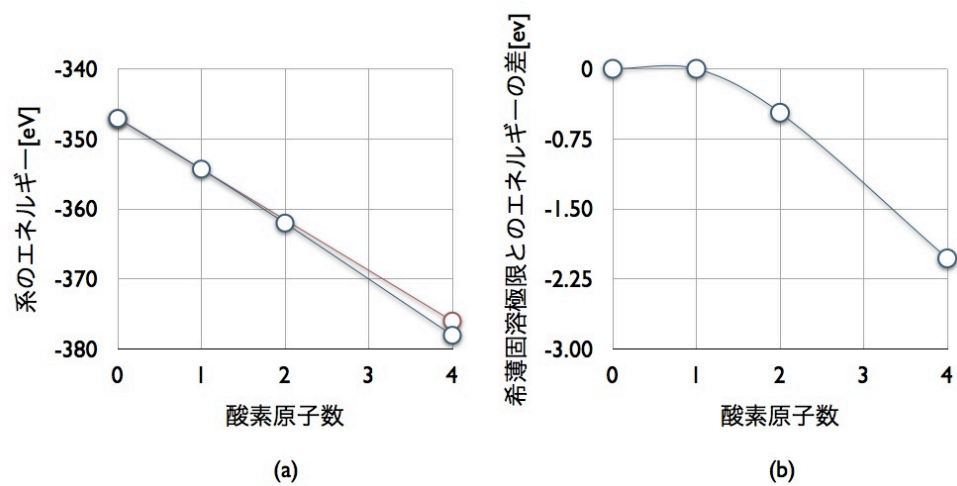


図 3.23: 酸素原子数の違いによる系のエネルギー変化. (a) 計算で算出した系のエネルギー. (b) 希薄固溶極限とのエネルギー差.

第4章 総括

本研究では、Si 単結晶中に混入しリーク電流等の原因となる不純物、酸素 (O) に着目し、析出物のとりうる原子構造やエネルギーに関する第一原理計算を行った。

配置する酸素原子の数に関わらず、格子間位置に酸素原子を配置した系のほうが格子位置に配置した系よりもエネルギーが低く、安定となった。これは、Si-O 結合と Si-Si 結合の長さの違い、すなわち 2 原子の平衡原子間距離の違いに起因すると考えられる。Si 完全結晶という多量の Si に囲まれた環境において、少量の酸素原子が格子位置に配置されると、Si の diamond 構造を可能な限り維持しようとする力が影響し、本来は異なる大きさを持つはずの Si-O 結合と Si-Si 結合の長さが比較的一定に保たれることになる。しかし、酸素原子が格子間位置に配置されると、格子位置配置よりも Si 原子と酸素原子の距離が近く、そして屈曲することができするため、Si-O 結合長が本来の長さに近づきやすくなると考えられる。

酸素原子を格子間位置に配置した系において、酸素原子を 1 つ、もしくは 2 つ配置した場合、Si-Si 結合の中心であるボンドセンターから離れたオフセンターの位置で安定となった。酸素原子 1 つを配置した系では、Si-Si 結合のボンドセンターを中心として 0.27Å 程離れた同心円上に安定位置の存在が確認された。酸素原子 2 つを配置した系でも同様に、Si-Si 結合のボンドセンターから 0.19Å 程離れた場所に安定位置の存在が確認された。酸素原子 4 つを配置した系でも Si-Si 結合のボンドセンターから 0.85Å 程離れた場所に安定位置の存在が確認された。

しかしながら計算で得た物性値と、常温常圧で安定な SiO₂ 多形である低温型石英の物性値の比較を行ったところ、予想傾向と一致した点と、矛盾した点があったため今回計算で算出した系の原子構造は、最安定構造でないと考えられる。しかしながらエネルギー値的に見ると予想傾向と一致する結果が得られた。そのため今回算出した系の原子構造は準安定構造であることが示唆された。

謝辞

本研究を遂行する日々において、終始多大なる心温かい御指導、御鞭撻を頂いた西谷滋人教授に対し、深く感謝致します。また、本研究の成就に至るまで、同研究室に所属する同輩達、ならびに山本洋佑先輩、谷口僚先輩、正木佳宏先輩からの多くのご協力があり、そして知識の共有を頂いたことをここに記します。最後ではありますが、私を支えてくれた全ての友人・仲間・家族に対し、心より深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 福田哲生,「はじめての半導体シリコン」, (工業調査会, 2006), pp17-pp25.
- [2] 遠藤伸裕, 小林伸好, 若宮互,「はじめての半導体製造材料」, (工業調査会 2002) .
- [3] 森口晃治, 関彰,「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) .
- [4] 角所聡一郎,「Si 単結晶成長法における SiO₂ の核生成」, (関西学院大学, 2006) .
- [5] 谷口僚,「Cz 法における SiO の核生成ならびに歪み Si のための SiGe の局所的な規則性」, (関西学院大学, 2008) .
- [6] 西谷滋人,「固体物理の基礎」, (森北出版, 2006) .
- [7] 西谷滋人,「VASP マニュアル」, (2011) .
<http://ist.ksc.kwansei.ac.jp/~nishitani/?RecentPublications>.
- [8] 砂川一郎,「結晶, 成長, 形, 完全性」, (共立出版 2003), pp187.
- [9] 黒川吉益, 諏訪兼位,「偏光顕微鏡と岩石鉱物」, (共立出版 1968), pp90.
- [10] P.Villars,「Pauling File User Manual」, (CRYSTAL IMPACT 2002).
- [11] VASP マニュアル, pp.80, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>.