

理工学研究科

2012年 3月

修士論文

第一原理計算による  
S i 中の C u 析出物，酸素原子の安定性

M0330 谷口 僚  
(情報科学専攻)

## 概要

Si 中に混入する不純物である銅 (Cu) と酸素 (O) の析出に着目し、析出物の原子構造やエネルギーに関する第一原理計算を行った。

Si 中に比較的高濃度の Cu が添加された系において、今まで報告されていなかった  $\text{Cu}_3\text{Si}$  化合物が析出することが見出された。観察された化合物  $\text{Cu}_3\text{Si}$  が生成可能であるかを検討し、その原子構造を明らかにすることを目的として計算を行った。Zintl 相などの化合物結晶の原子配列パターンから計算モデルを検討し、bcc 構造の一種である  $\text{D0}_3$  型モデルと fcc 構造の一種である  $\text{L1}_2$  型モデルを採用した。また文献的に安定とされる  $\eta$  相の化合物モデルも採用した。それら 3 種のモデルに対して、VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) コードを用いた第一原理電子構造計算を行い、結晶の格子定数やエネルギー、状態密度分布を調べた。その結果、 $\text{L1}_2$  型と  $\text{D0}_3$  型の 2 つの  $\text{Cu}_3\text{Si}$  モデルは共に偏析極限よりもエネルギーが低く安定となり、生成可能であるという結論が得られた。 $\eta$  相の化合物モデルと比べ、 $\text{L1}_2$  型モデルが最安定となり、 $\text{D0}_3$  型モデルが準安定となった。また  $\text{D0}_3$  型構造と diamond 構造の純結晶 Si との構造の比較を行ったところ、良い整合性が確認された。さらに、2 つの  $\text{Cu}_3\text{Si}$  モデルの電子状態密度分布では、どちらも導体であるという結論が得られた。

次に、Si 中に混入した O 原子が安定となる原子位置を求め、その O 原子がクラスタ化することで生成される  $\text{SiO}_2$  の析出核の生成エネルギーを求めることを最終目的として計算を行った。析出の始状態として、Si 完全結晶内に 1 つの O 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、O 原子の安定位置を特定する。VASP コードを用いた第一原理計算により、配置位置各々における構造エネルギーの正確な数値を求め、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、2 つの第一近接 Si 原子のボンドセンターから  $0.28\text{\AA}$  の距離で、Si 原子と約  $160^\circ\text{C}$  のボンド角を形成するオフセンターの位置に O 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 O 原子をもう 1 つ加えた場合では、2 つの O 原子は、それぞれ 2 つの第一近接 Si 原子のボンドセンターから  $0.19\text{\AA}$  程の距離で、Si 原子と約  $179^\circ\text{C}$  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 O 原子の第一、および第二近接 Si 原子が、O 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。しかしながら 4 つの O 原子を配置した系では、同様の Si 原子の移動は見られるものの、O 原子の安定位置がボンドセンターとなった。これは、4 つの O 原子が共有する第一近接 Si 原子を中心として、Si 原子と O 原子の平衡原子間距離を維持しやすい  $\text{SiO}_4$  の四面体構造を形成しているためであると示唆される。

# 目次

第 1 章	序論	3
1.1	半導体材料 Si	3
1.1.1	背景とその基礎物性	3
1.2	チョクラルスキー法 (Cz 法)	3
1.2.1	手法	3
1.3	Cu-Si 系化合物の析出	4
1.3.1	実験結果	4
1.3.2	Cu-Si 系化合物の状態図	6
1.4	SiO <sub>2</sub> の核生成	7
1.4.1	SiO <sub>2</sub> の結晶多形	7
第 2 章	計算原理	9
2.1	VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)	9
2.1.1	第一原理計算 (計算原理とその特徴)	9
2.1.2	構造緩和	11
2.2	VASP の入出力ファイル	13
2.2.1	INCAR	13
2.2.2	POSCAR	15
2.2.3	OUTCAR	15
2.3	MedeA	15
2.4	Maple	15
第 3 章	Cu 析出物の相安定性	16
3.1	研究概要	16
3.2	計算モデル	16
3.2.1	計算モデルの検討	16
3.2.2	採用した原子構造モデル	16
3.3	計算手法	18
3.4	計算結果	18
3.4.1	最安定構造	18
3.4.2	エネルギー組成図	20
3.4.3	D0 <sub>3</sub> 型構造と diamond 構造の整合性	21
3.4.4	Cu <sub>3</sub> Si の DOS(Density of States) 分布	21
3.5	結論	23
第 4 章	酸素原子の安定な侵入位置	24
4.1	研究概要	24
4.2	SiO <sub>2</sub> 多形の第一原理計算	24

4.2.1	結果の信頼性 . . . . .	24
4.3	Si 完全結晶内に侵入した O 原子 1 つの安定位置 . . . . .	26
4.3.1	O 原子配置モデル . . . . .	26
4.3.2	格子位置配置 . . . . .	27
4.3.3	格子間位置配置 . . . . .	27
4.4	Si 完全結晶内に侵入した O 原子 2 つの安定位置 . . . . .	28
4.4.1	格子位置配置 . . . . .	30
4.4.2	格子間位置配置 . . . . .	31
4.5	Si 完全結晶内に侵入した O 原子 4 つの安定位置 . . . . .	33
4.5.1	格子間位置配置 . . . . .	33
4.6	結論 . . . . .	34
第 5 章 総括 . . . . .		36

# 第1章 序論

## 1.1 半導体材料 Si

### 1.1.1 背景とその基礎物性

古くは18世紀にラボアジエにより見出されていたシリコン (Si) は、1950年代後半から半導体産業の基盤となる材料としてこれまで主に扱われてきた。半導体初期にはゲルマニウム (Ge) も半導体の基板材料の一つとして利用されていたが、約1420℃という高い融点や高い熱伝導率を持つなど、高温におけるSiの安定性に注目が集まり、高温への耐性のある実用的で安定な半導体への道筋が示された。

Siの酸化膜は金属不純物を取り除くゲッターとしての役割を果たすことに優れる。またSi中に、ボロン (B) などの3価元素の不純物 (アクセプタ) や、リン (P)、およびナイトライド (N) などの5価元素の不純物 (ドナー) を人為的に添加 (ドーピング) させることで、正孔の移動により電流を生じさせるP型半導体、自由電子の移動により電流を生じさせるN型半導体を作り出すことが容易である。[1, 2]

このように意図的に不純物を添加する場合もあれば、偶発的に不純物が混入してしまう場合もある。特に、高純度の単結晶Siを製造する工業的な過程では、融点の高いSiを溶融するために1400℃以上の高温の環境を用意する必要があるが、高温であるからこそその弊害が生じてしまう。

## 1.2 チョクラルスキー法 (Cz法)

チョクラルスキー法 (Cz法) は、Siの超高純度単結晶の育成法の一つである。ポーランドの化学者であるジャン・チョクラルスキー (Jan Czochralski, 1885-1953) によって発明されたことから、この名が付けられた。ドイツのある電機メーカーの技術者として働いていた彼は、1916年、インク入れと間違えペンを坩堝に入れたとき、引き上げたペンの先の毛細管に薄い金属が固まっており、さらにその金属が単結晶であったことをきっかけとしてこの手法を考え出すに至った。

### 1.2.1 手法

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 ( $\text{SiO}_2$ ) 坩堝の中に充填し、ヒーターで加熱、約1500℃雰囲気において融液化させる (図1.1 (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 1.1 (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 単結晶を一定の直径で成長させることが可能となる。[1, 6, 7]

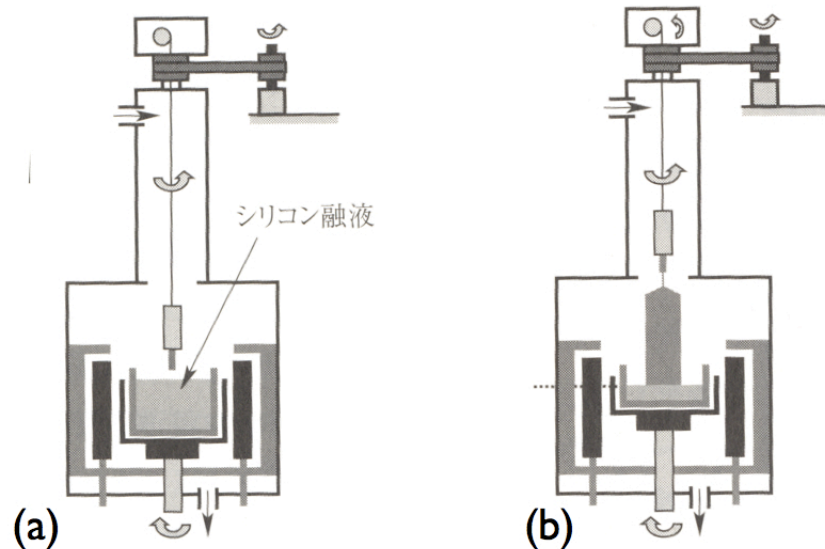


図 1.1: チョクラスキー法による単結晶 Si 製造装置の模式図 [1]. (a) 初期段階. (b) 成長段階.

## 1.3 Cu-Si 系化合物の析出

上述の結晶成長過程や半導体デバイスの製造過程において、金属不純物である Cu が単結晶 Si 中に混入し、Cu-Si 系化合物を析出したという報告がある。この析出物が Si と異なる電子移動度を持つ半導体である場合、電気の通りやすさに局所的なムラが出来るため、全体として質の悪い半導体となる。この析出物が導体である場合、半導体 Si の薄膜において電流漏れ（リーク）の原因となりうる。今後も高性能化を続ける半導体の製品開発の障害となるため、その物性の解明が求められている。

### 1.3.1 実験結果

Cu を比較的高濃度含んだ Si 単結晶中の Cu 析出物が、東北大の大野らによって観察されている。図 1.2 (a) には、Si と Cu 析出物を [100], [011], [111] の 3 方向から見た電子線回折図形が描かれている。これらの図から分かることは、この Cu 析出物からの回折斑点が、diamond 構造をもつ Si からのものとよく一致しているということである。さらに、図 1.2 (b) に示したエネルギー分散 X 線分析の結果は、析出物の Si 原子と Cu 原子の含有比率が 1 : 3 であることを示している。これらの実験結果から、観察された Cu 析出物が  $\text{Cu}_3\text{Si}$  の組成を持つこと、またその構造が bcc 構造の一種であり、diamond 構造と良い整合性を示すことが示唆される（図 1.3）。

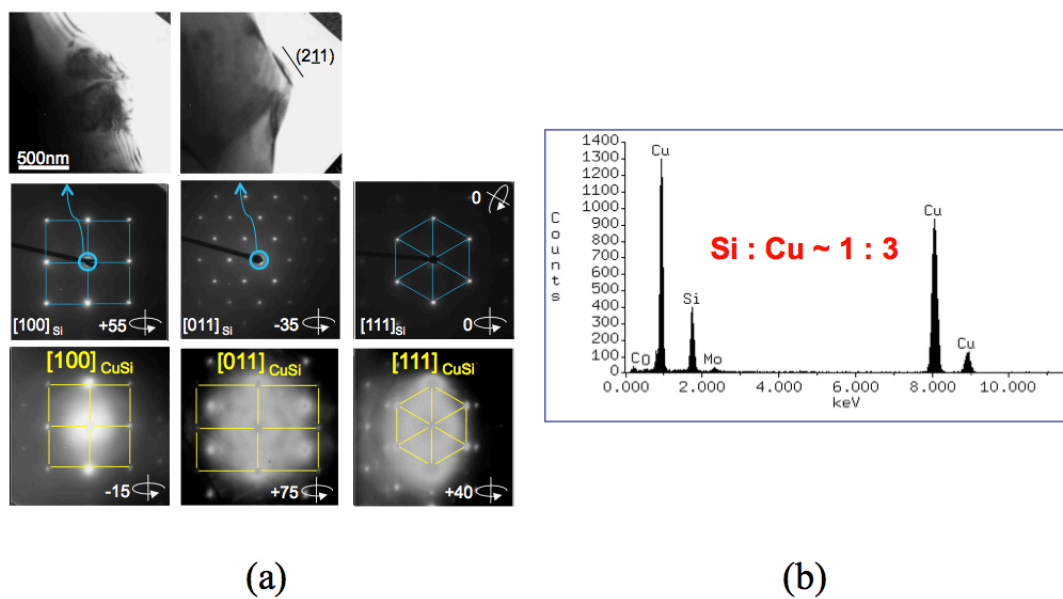


図 1.2: TEM による実験結果. (a) 電子線回折図形, (b) エネルギー分散 X 線分析.

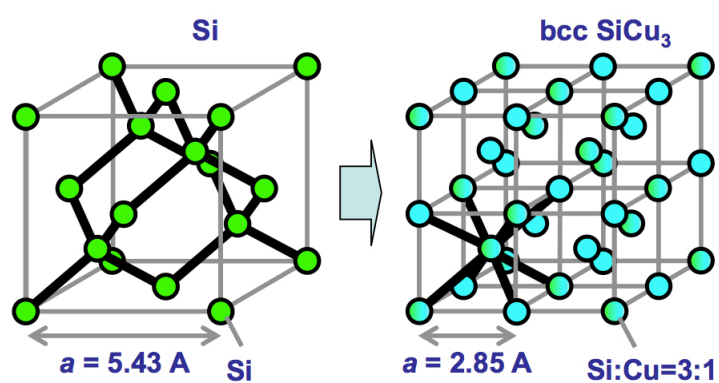


図 1.3: 実験結果から予想される Cu 析出物の原子構造.

### 1.3.2 Cu-Si 系化合物の状態図

図 1.4 は Cu-Si 系化合物の状態図である．[3] Cu-Si 系化合物では，これまでにいくつかの組成が実験的に観察されているが，そのほとんどの原子構造は特定されていない．今回の研究対象である  $\text{Cu}_3\text{Si}$  の組成比で見ると，文献的に安定とされる  $\eta$  相の化合物モデルがある．[4] しかしながら， $\eta$  相は長周期構造をとり，図 1.5 に示したその単位胞は三方晶の構造をとるため，diamond 構造との整合性は低いと考えられる．

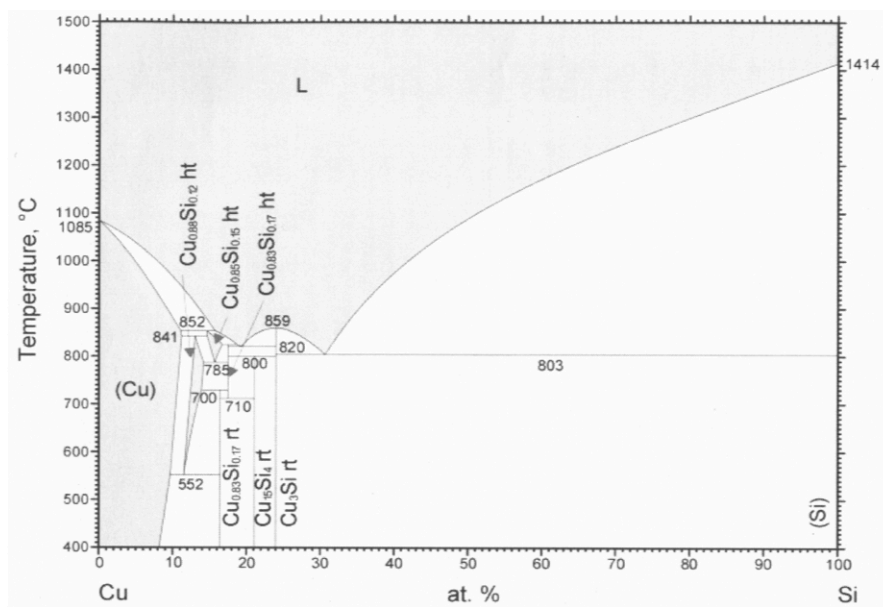


図 1.4: Cu-Si 系化合物の状態図.

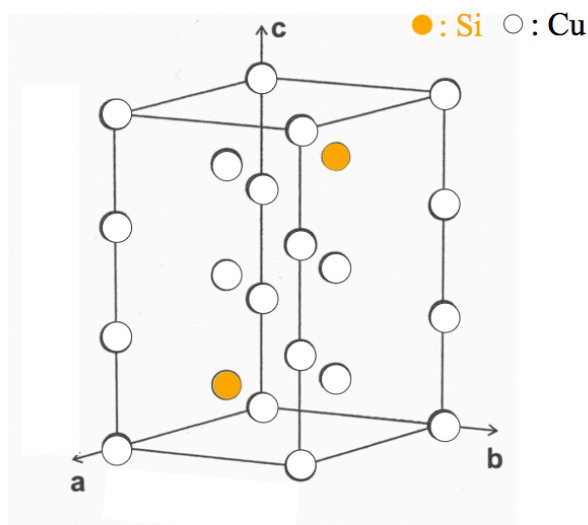


図 1.5:  $\eta$  相の単位胞.



$\eta$  相 Cu-Si 系化合物において、 $\text{Cu}_3\text{Si}$  の組成で安定とされる。温度によりその形態を変化させ、Si 結晶中の Cu 含有率が 24 % の場合、室温での安定相を  $\eta''$ 、約 531 °C 以上での安定相を  $\eta'$ 、そして 600 °C 以上での安定相を  $\eta$  と呼ぶ。 $\eta$  の単位胞が長周期で連なり、原子空孔や積層欠陥を含むことによって  $\eta$  の LPAPD (図 1.6) に変化する。それはやがて  $\eta'$  に移行し、さらに  $\eta'$  の構造が連なることで  $\eta''$  を形成すると考えられている。 $\eta'$ 、 $\eta''$  の長周期構造の解明は推論の域を出ないが、 $\eta$  相の構造がその初期段階を形成している。[4]

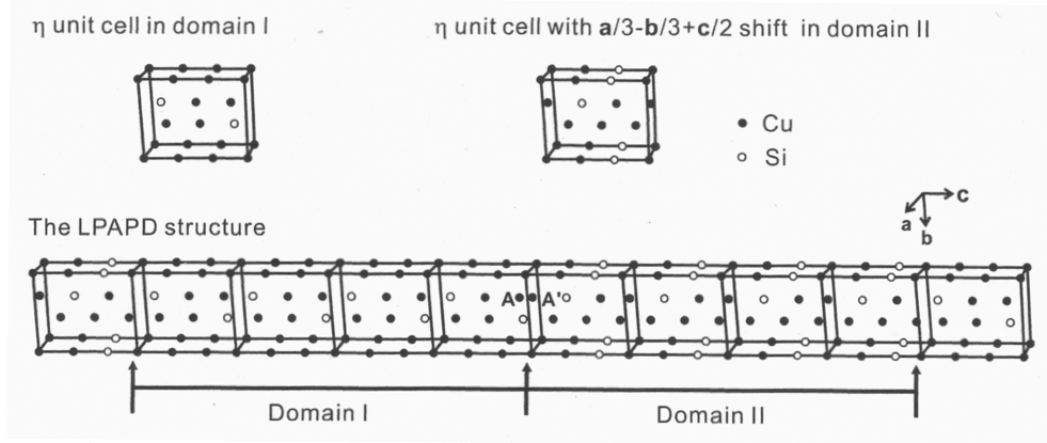


図 1.6:  $\eta$  相の長周期逆位相領域 (the Long Period Anti - Phase Domains : LPAPD) . [4]

## 1.4 $\text{SiO}_2$ の核生成

Cz 法による Si 単結晶の成長過程では、約 1500 °C 雰囲気において原料の Si 多結晶を溶融する際、石英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  $\text{SiO}_2$  の核を形成し、その大部分は  $\text{SiO}$  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  $\text{SiO}_2$  として固化し、 $\text{SiO}_2$  の析出物を伴った単結晶 Si として生成される [1, 6]。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、リーク電流の一因を担う。その析出挙動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。

### 1.4.1 $\text{SiO}_2$ の結晶多形

図 1.7 は  $\text{SiO}_2$  の状態図である。このように  $\text{SiO}_2$  は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 [6]。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型として準安定となることが確認されている [10].

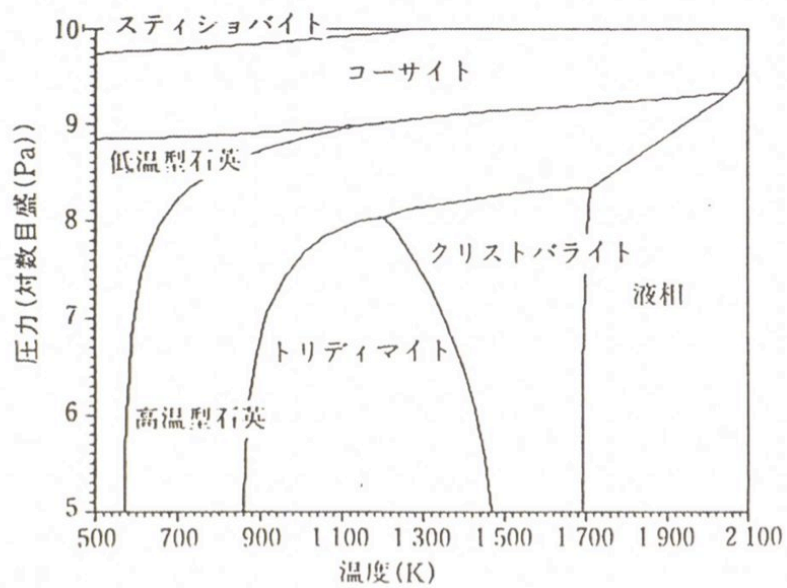


図 1.7: SiO<sub>2</sub> 多形の状態図.

## 第2章 計算原理

本研究では、物質系の原子位置からシュレディンガー方程式により電子構造を求め、最もエネルギーが低く安定な原子構造、および物質の電気的特性等の予測を可能とする第一原理計算 (First principles calculations) [11] を用いた。第一原理計算の実行には、密度汎関数法を用いた平面波・擬ポテンシャル法による電子構造計算を行う、VASP コードを用いた。この手法では、3次元における周期的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。

### 2.1 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。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の1つとして幅広く用いられる。擬ポテンシャル法によって内殻電子をポテンシャルに置き換えて取り扱うことで、波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らすことが可能となり、計算量の軽減を実現する [12]。なお、内殻電子の取り扱いについては PAW 法を採用しており、擬ポテンシャル法と比べさほど計算量を増やすことなく計算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。

#### 2.1.1 第一原理計算 (計算原理とその特徴)

第一原理計算では、系の原子位置を入力として、電子構造を Schrödinger 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。Schrödinger 方程式は

$$\begin{aligned} H\psi &= \epsilon\psi \\ \left(\frac{d^2}{dx^2} + V\right)\psi &= \epsilon\psi \end{aligned} \quad (2.1)$$

と書かれる。それぞれハミルトニアン (Hamiltonian:  $H$ ) と波動関数 (wave function:  $\psi$ )、エネルギー固有値 (energy Eigen value:  $\epsilon$ ) 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 2.1 の出力である電子波動関数  $\psi$  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。

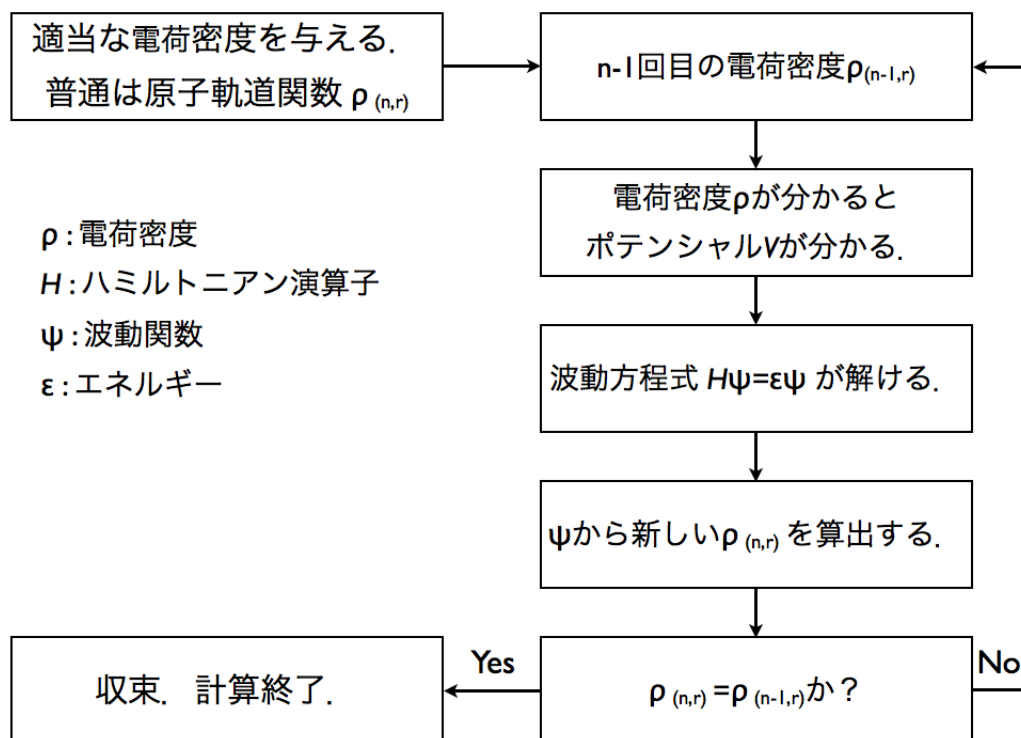


図 2.1: セルフ・コンシステント・ループの模式図. [13]

第一原理計算手法につけられた名称の多くは、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。

**核ポテンシャル** 原子核の静電的ポテンシャルは、全く近似を用いない Full Potential (FP) と、内殻電子を有効的に取り込んだ Pseudo Potential (Pseudo P) に 2 分される。Pseudo P にはその作り方によって ultra soft, norm 保存などがある。

**波動関数** 電子の波動関数の二乗が電子の存在確率になる。現実の固体中の波動関数を記述するには原子サイトからの複雑なポテンシャルにしたがって、微調整する必要がある。その出発点としては、原子的な軌道 (Atomic Orbital: AO) と、平面波 (Plane Wave: PW) の 2 種類がある。AO の線形結合 (Linear Combination) の LCAO, 計算を速めるための工夫が施された PW には、改良 (Augment) した APW, 線形化 (Linearized) した LAPW などの名前がついている。原子ポテンシャルとして FP を用いた場合はすべての電子を計算するという意味で、All Electron (AE) の計算と呼ばれる。AE の一種である Projector Augmented Wave は、内殻の変化を取り入れた Pseudo P のような形式となっており、計算時間が早い。

**電子の相互作用** 電子の相互作用を近似する方法には局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) と一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) がある。あるいは開発者の version によって Perdew-Wang 91 などと呼ばれる。

周期的境界条件 PW を効率的に記述し、計算を高速化するため、計算は逆空間 (k-space) で行われる。これは、高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transformation : FFT) の発展が大いに寄与している。実空間 (real space) での計算もあるが、積分の精度が上がらずあまり普及していない。この PW のため、周期的境界条件 (periodic boundary condition) が第一原理計算では大きな制約条件となっている。

## 2.1.2 構造緩和

第一原理計算を行うにあたって、まず計算者は結晶構造あるいは原子配置を与える必要がある。しかし、平衡状態あるいは基底状態の計算でも、与えられた結晶構造が最適な構造とは限らない。最適な構造とは各原子にまったく力のかからない状態である。完全結晶であっても、特に体積は文献値や実験値からずれているので、注意が必要である。そこで一度、第一原理計算を行い、原子に働く力を計算する。後は得られた力の向きにそって原子を移動させ、その構造に対して再度第一原理計算を行う。この過程を繰り返し、エネルギー的に一番安定な構造を見つける。このように原子、または原子の集団を移動させて、最安定構造を見つけることを構造緩和という。

### E-V 曲線

構造緩和の第一歩は系のエネルギーの体積依存性を示す E - V 曲線 (Energy-Volume curve) である。図 2.2 は、実際に diamond 構造の Si の体積を変化させた E - V 曲線である。この E - V 曲線を一度計算すると、平衡体積、凝集エネルギー、体積弾性率という最も重要な物性を求めることができる。結晶の硬さを表す体積弾性率 B は、エネルギーに対する体積 V の二次微分

$$B = \frac{1}{V} \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (2.2)$$

から求められる。これらの物性のほとんどは、すでに計算や実験で求められているので、計算の信頼性を確かめる最初の一步となる。

### 内部・外部緩和

構造緩和には各原子一つ一つを移動させる内部緩和と、格子定数を変化させ格子の構造自体を緩和させる外部緩和に大別される。図 2.3 のような格子モデルを考えたとき、原子一個一個は、実線の矢印のように格子の内部で動くことができる。さらに、点線の矢印で示した格子全体を構成する軸ベクトルも、長さ、および方向を変化させることが可能である。第一原理計算では、エネルギーと同時に力 (Force) が求まり、そのベクトルの向きと大きさに従って原子を動かすことで内部緩和を行う。これに対して外部緩和では cell の形を変化させたときのエネルギー依存性から求める。

### 軸と断熱ポテンシャル面 (adiabatic potential surface)

格子緩和において、自由に動かせるパラメータ自身を軸と呼ぶ場合がある。またその数を自由度あるいは次元と呼ぶ。例えば、図 2.3 の原子を一つ動かす場合は、a, b, c の 3 方向に動か

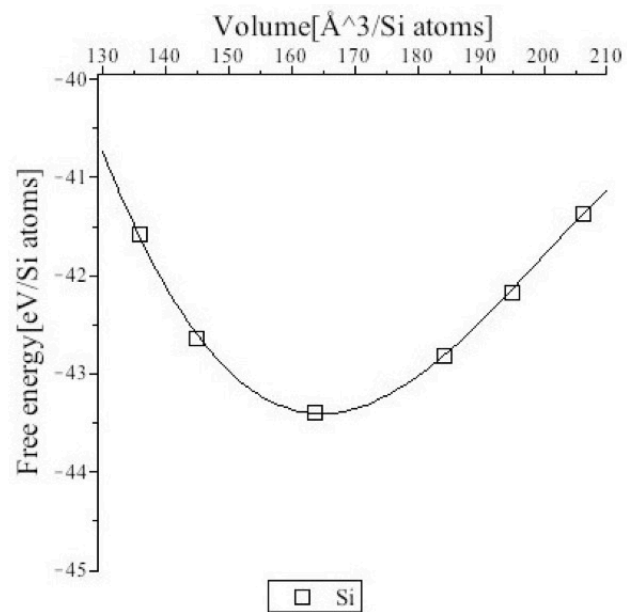


図 2.2: Si の E-V 曲線 (Energy-Volume curve : エネルギー体積曲線)

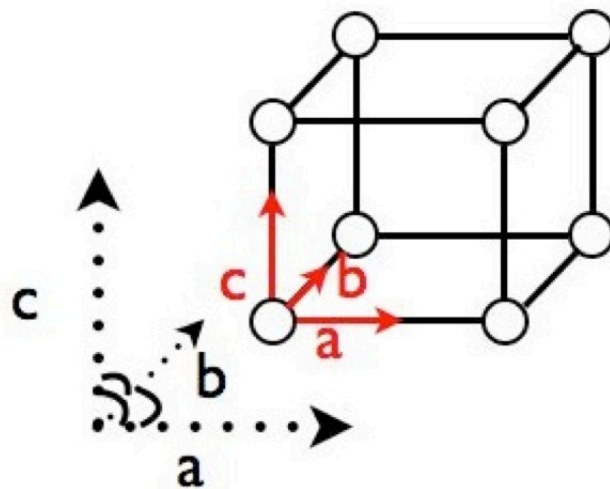
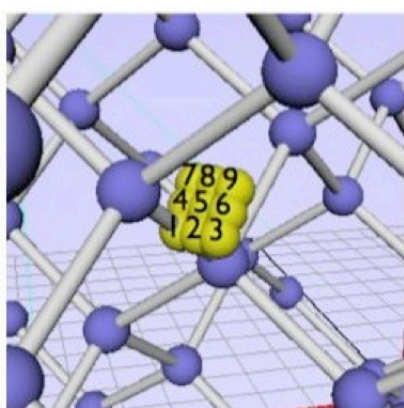


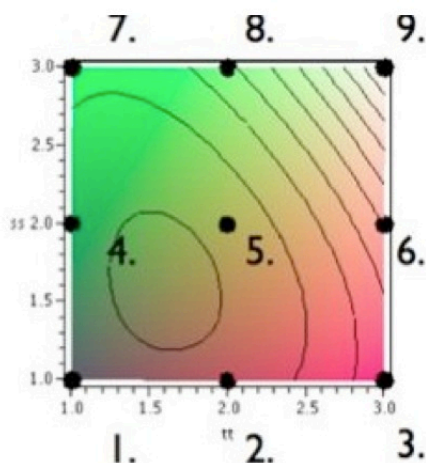
図 2.3: 格子構造モデル, 実線の矢印が内部緩和に関する軸を, 点線の矢印が外部緩和に関する軸ベクトルを表す.

せるため、自由度3となる。”b 方向には動かさない”などの制約をつけることで、動かせる軸を減らすと、それにつれて自由度は下がっていく。内部緩和の自由度だけでなく、前述のように外部緩和の軸角も自由度に含まれる。このようなパラメータを軸として、複数の点で第一原理計算をすることによって、ポテンシャルエネルギーの等しい場所が求められる。

例えば、Si 完全結晶中に侵入した酸素 (O) 原子の安定位置を特定する場合 (4 節に詳述)、図 2.4 (a) のように酸素原子の配置位置を定めて第一原理計算を行うとする。第一原理計算では、原子の動きに対して電子は高速に反応するので、相互作用がないとする断熱近似を用いている。多様な軸上の原子配置に対して求めた電子系のエネルギーを断熱ポテンシャルという。断熱ポテンシャルから得られた等高線図のような図 2.4 (b) を断熱ポテンシャル面と呼ぶ。構造緩和とは、この断熱ポテンシャル面のもっとも低い位置を探すことに相当する。この面の傾きが Force の向きと強さを意味している。軸が増えると面という捉え方は難しくなるが、多次元の面での最適化問題と等価である。従って、その分野での一般的な手法である、最急降下法や準ニュートン法、共役勾配法などが構造緩和に使われる。



(a)



(b)

図 2.4: Si 完全結晶内の格子間位置に O 原子を配置した模式図とその断熱ポテンシャル面. (a) O 原子配置面, (b) (a) のモデルの配置面に対応する断熱ポテンシャル面.

## 2.2 VASP の入出力ファイル

VASP は上述の通り、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り、計算に関わる適切な情報を入力することで、有用な計算結果をもたらしてくれる。そこで本節では、今回の研究において重要となる VASP の設定や計算条件など簡単に記述する。

### 2.2.1 INCAR

INCAR file では、計算を制御するための入力パラメータ、計算条件を設定する。全ての計算の指針を決めるため、VASP におけるコアな入力ファイルと言える。パラメータは、計算の精

度，波動関数の表示手法，そして計算の終了条件など多岐に渡る．ここでは構造の緩和に関するパラメータである，IBRION, NSW, ISIF を取り上げて説明する [8].

## IBRION

原子の構造緩和を行う手法を指定するパラメータ.

IBRION	手法
-1	原子を緩和しない
0	分子動力学 (MD:molecular dynamics)
1	準ニュートン法 (quasi-Newton)
2	共役勾配法 (conjugate-gradient)
3	最急降下法 (steepest descent)

## NSW

構造緩和において原子，または原子の集団を動かす回数を決めるパラメータ．少なすぎると収束せずに計算が終了する場合がある．緩和を行わない場合は 0 とし，内部緩和と外部緩和の両方を十分に考慮したい場合は 100 など大きな値とする．

## ISIF

応力テンソルをどのように計算させるかを決めるパラメータ．force や応力テンソル，原子 (ion) の移動，セルの形や体積を変化させるかを指定．

ISIF	calculate force	calculate stress tensor	relax ions	change cell shape	change cell volume
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	total pressure	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 2.1 に，VASP での計算において，計算モデルの構造最適化のために行う緩和の手法に関するパラメータの数値を示した．内部緩和は，構造の内部の原子位置を動かすことによる最適化であり，外部緩和とは，構造自体の体積や軸角を変化させることでの最適化である．なお，内部緩和，外部緩和どちらも考慮したとき計算量が膨大となり時間が多くかかるため，後述する POSCAR file において内部緩和させる原子を指定することで，計算時間を短縮することが可能である．



表 2.1: 系の緩和に関する INCAR の記述（共役勾配法を用いた場合） [6].

緩和	IBRION	NSW	ISIF
固定	-1	0	-
内部緩和	2	100	2
外部緩和	2	100	6
内部緩和+外部緩和	2	100	3

## 2.2.2 POSCAR

POSCAR file は計算モデルに関するファイルであり、モデル構築において、格子ベクトルなどユニットセルの形状に関する情報や内部の原子位置を決定する。なお、内部緩和を行う場合、原子位置を動かす原子とそうでない原子を設定することが可能である。本研究で用いる計算モデルの POSCAR file の設定は、後述する MedeA における GUI を用いることで視覚的に行った。

## 2.2.3 OUTCAR

OUTCAR file は計算終了後に作成されるファイルであり、ここに計算結果が出力される。この計算結果ファイルから、計算モデルの安定構造のエネルギーやその原子座標、体積、ならびに計算に要した時間などの情報を読み出す。

## 2.3 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]。

## 2.4 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 [6]。

本研究において、交換相関ポテンシャルの近似手法には GGA (Generalized Gradient Approximation) を用い、波動関数には PAW (Projector Augmented Wave) を用いた。VASP の入力ファイル作成のために、MedeA を一部使用した。計算結果としてエネルギー曲面図や電子状態密度分布グラフ等を表示するために、数式処理ソフトである Maple を使用した。

## 第3章 Cu析出物の相安定性

### 3.1 研究概要

実験で観察された Cu 析出物は、 $\text{Cu}_3\text{Si}$  という組成を持ち、diamond 構造と良い整合性を示している。その一方で、同組成で文献的に安定とされる  $\eta$  相は三方晶の長周期構造であり、原子配置の異なったものである。そのため、今回観察された Cu 析出物が計算において生成可能であるかを検討し、その原子構造を明らかにすることを目的として研究を行った。まず、Zintl 相などの化合物結晶の原子配列パターン等を参考にし、原子構造モデルを検討した。次に、採用したモデルに対して第一原理電子構造計算を行い、結晶の格子定数やエネルギー、状態密度分布を調べた。

### 3.2 計算モデル

#### 3.2.1 計算モデルの検討

Zintl 相等の化合物結晶の立方晶構造における原子配列パターンを図 3.1 の左上に示した。このモデルは、fcc 構造の結晶 A, B, C, D 4 サイトを組み合わせた立方晶モデルである。[5] 図 3.1 の左下に示した [110] 面を見ると、4 サイトが c 軸方向に規則的に並んでいる様子を窺うことができる。このモデルにおいて、A, B, C, D が同一元素である場合、bcc 構造の結晶（図 3.1 右上）を表し、その内 2 つのサイト（図 3.1 では C, D）が空孔となる場合、diamond 構造の結晶（図 3.1 右下）を表すことが出来る。このように bcc 構造と diamond 構造の違いが空孔の有無で表されるなど、構成原子の種類や組成の違いによって、4 種類の原子位置の組み合わせが異なる（図 3.2）。[5] 今回の研究対象である  $\text{Cu}_3\text{Si}$  は、Cu 原子と Si 原子の含有比率が 3 : 1 であることから、“ $\text{D0}_3$ ” 型と呼ばれる bcc 構造の原子配置が妥当であると考えられる。

#### 3.2.2 採用した原子構造モデル

以上のことから、図 3.3 の 3 種類の原子構造モデルを採用した。図 3.3 の黄色と白色の丸は、それぞれ Si 原子と Cu 原子を表している。まず、図 3.3 (a) は、16 原子を含んだ bcc 構造の  $\text{D0}_3$  型モデルである。これは先に述べた立方晶構造の原子配列パターンを参考にしたものである。次に、図 3.3 (b) は、4 原子を含んだ fcc 構造の  $\text{L1}_2$  型モデルである。純結晶 Cu の最安定構造が fcc 構造であるため、今回このモデルを採用した。最後に、図 3.3 (c) は、Cu-Si 系化合物に関して文献的に安定とされる  $\eta$  相の構造モデルである。 $\eta$  相は室温では長周期構造をとるが、その厳密な原子配置は特定されていない。そのため、今回はその単位胞を構造モデルとして採用した。このモデルの Cu 原子と Si 原子の含有比率は 7 : 2 であり、比率が 3 : 1 である 2 種類の  $\text{Cu}_3\text{Si}$  モデルとは組成比が異なる。

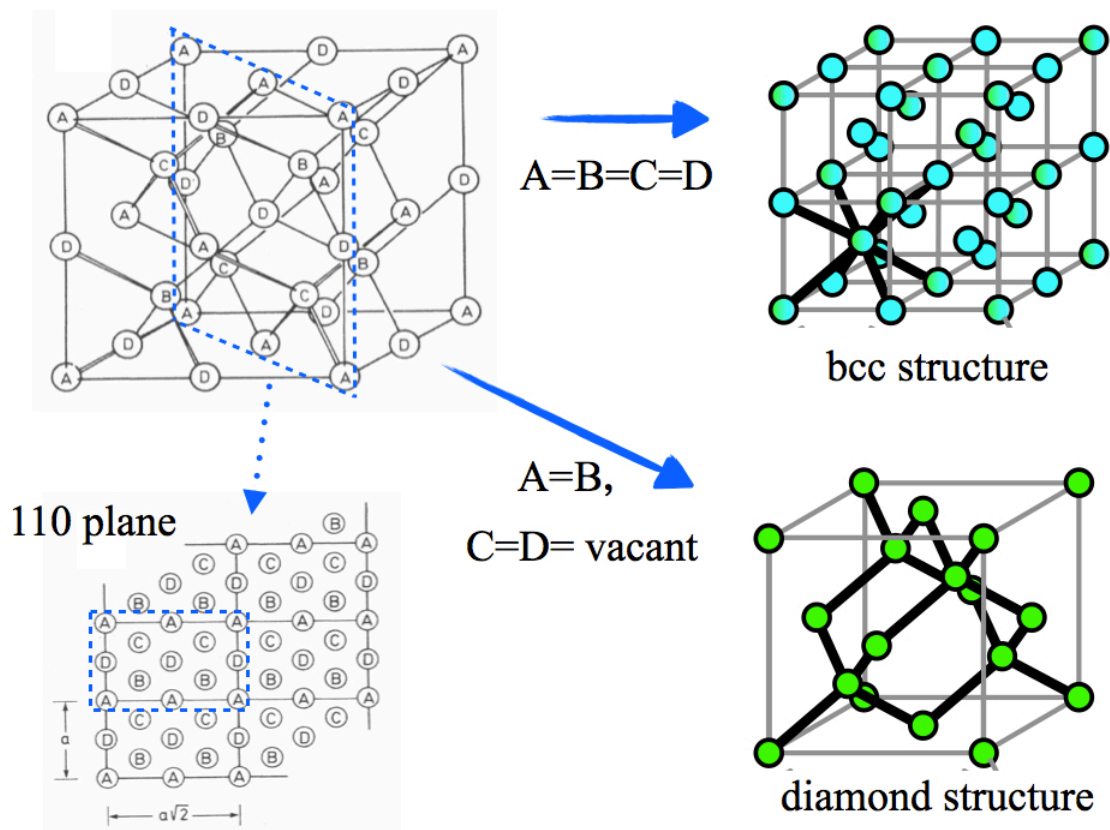


図 3.1: 立方晶構造における原子配列パターン。

Structure	Name	Example	Position A (0,0,0)	Position B (1/4,1/4,1/4)	Position C (3/4,3/4,3/4)	Position D (1/2,1/2,1/2)
A2	bcc	Cs	Cs	Cs	Cs	Cs
B2	CsCl	CsCl	Cs	Cl	Cl	Cs
B3	diamond	Si	Si	Si	(vacant)	(vacant)
	zinc blende	GaAs	Ga	As	(vacant)	(vacant)
B32	NaTl	NaTl	Na	Tl	Na	Tl
L2 <sub>1</sub>	Heusler alloys	Cu <sub>2</sub> MnAl	Cu	Mn	Al	Cu
D0 <sub>3</sub>	BiF <sub>3</sub>	$\beta$ -Li <sub>3</sub> Sb	Sb	Li	Li	Li
B1	NaCl	NaCl	Na	(vacant)	(vacant)	Cl
C1	CaF <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Sn	Sn	Mg	Mg	(vacant)
Cl <sub>3</sub>	d	MgLiSb	Sb	Mg	Li	(vacant)
	d	MgCuSb	Sb	Cu	(vacant)	Mg

図 3.2: 立方晶構造における原子配列パターンの諸例。

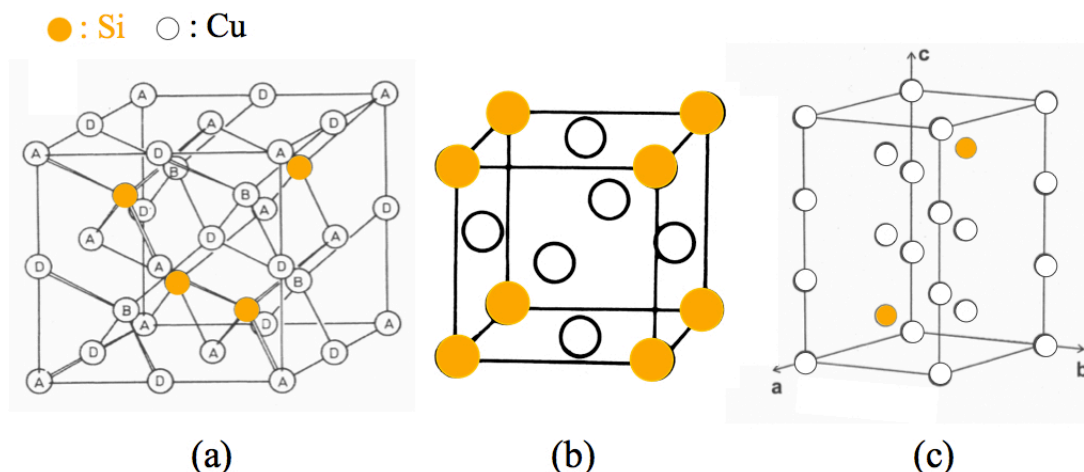


図 3.3: 原子構造モデル. (a)D0<sub>3</sub> 型モデル, (b)L1<sub>2</sub> 型モデル, (c) $\eta$  相の単位胞.

### 3.3 計算手法

今回の計算手法として, 原子モデル構築ソフト 'MedeA' を使い, Cu-Si 系化合物 3 種類の原子構造モデルを作成した. そしてそれら 3 つのモデルに対し, 'VASP' コードを用いた第一原理計算を行った. 計算精度に関しては, k 点の間隔が  $0.1/\text{\AA}$ , cutoff エネルギーが  $1000\text{eV}$  である. 構造緩和に関しては, 全てのモデルに対して外部緩和と内部緩和を共に適用した.

### 3.4 計算結果

#### 3.4.1 最安定構造

##### $\eta$ 相構造モデル

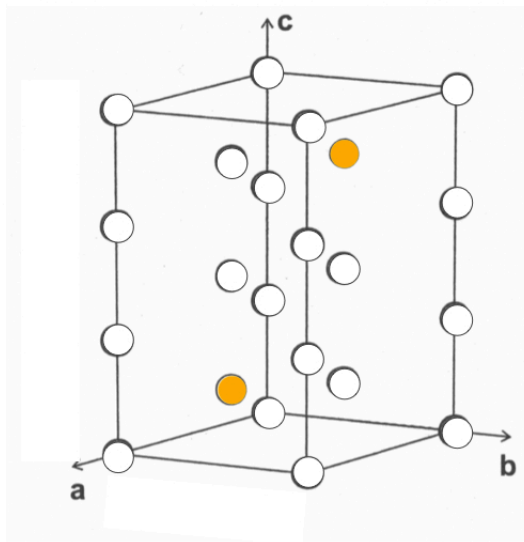
まず,  $\text{Cu}_7\text{Si}_2$  の組成を持つ  $\eta$  相の構造モデルに関する計算結果を, TEM (透過型電子顕微鏡) を用いた in situ (加熱, および冷却を行った場での) 観察を行った C.-Y. WEN らの実験結果と比較する. [4] 本計算で得られた物性値を, C.-Y. WEN らの実験に基づく文献値と共に表 3.1 に記載した. また本計算の初期構造として用いた  $\eta$  相の単位胞と, 構造最適化後の構造を共に図 3.4 に描いた. 今回の計算では, 文献値と比べ, 計算による格子定数の値が 3 軸全ての方向に大きくなっている. しかし,  $c/a$  の比率において計算値が文献値の範囲内であることから, この格子定数の差異は想定内の誤差であると考えられる.

##### 2 種類の $\text{Cu}_3\text{Si}$ モデル

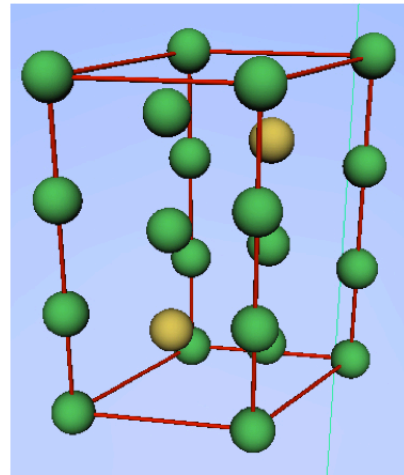
次に, 2 種類の  $\text{Cu}_3\text{Si}$  モデルに関する計算結果として, 体積のエネルギー依存性のグラフを図 3.5 に示した. 図 3.5 (a), (b) は, それぞれ D0<sub>3</sub> 型と L1<sub>2</sub> 型モデルのグラフである. X 軸が体積 [ $\text{\AA}^3$ ], Y 軸が 1 原子当たりのエネルギー [ $\text{eV/atom}$ ] を表している. 2 種類のモデルの最安

表 3.1:  $\eta$  相構造モデルの最安定構造の物性値.

$\eta$ 相の単位胞	格子定数 [ $\text{\AA}$ ]		c/a	体積 [ $\text{\AA}^3$ ]	エネルギー [eV/atom]
	a,b 軸方向	c 軸方向			
文献値	4.06	7.33	1.78-1.84	104.75	no data
計算値	4.10	7.54	1.84	109.62	-4.122



(a)



(b)

図 3.4:  $\eta$  相の構造図. (a) 初期構造, (b) 構造最適化後.

定構造の値がグラフの赤色の丸に相当する．なお青色の丸は，最安定構造に対して，0.05 % ずつ 0.8～1.2 倍の外部緩和を行った際の計算値である．どちらのモデルにおいても，エネルギーと体積の典型的な曲線を描いた．2 種類のモデルの最安定構造の格子定数，および体積，1 原子当たりのエネルギーの値は表 3.2 のようになり，そのときの原子構造を図 3.6 に描いた．この図では，Cu 原子と Si 原子をそれぞれ緑色と黄色の玉で表している．

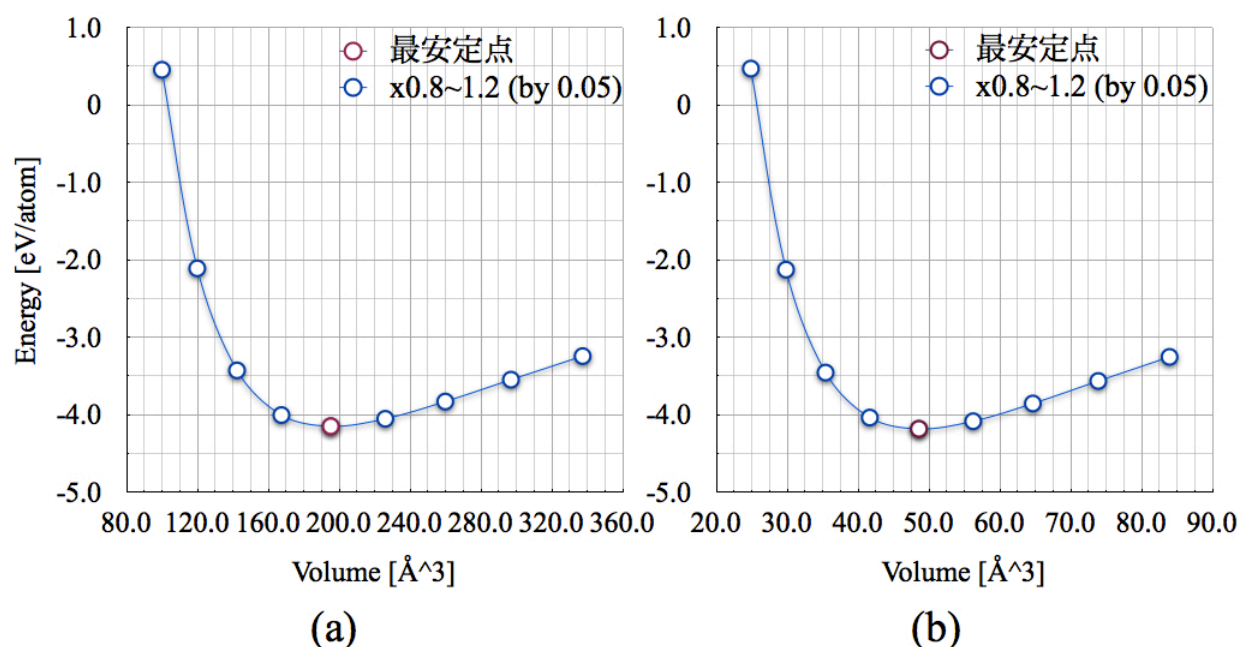


図 3.5: 体積のエネルギー依存性グラフ．(a)D0<sub>3</sub> 型モデル，(b)L1<sub>2</sub> 型モデル．

表 3.2: Cu<sub>3</sub>Si モデルの最安定構造の物性値．

Cu <sub>3</sub> Si モデル	格子定数 [Å]	体積 [Å <sup>3</sup> ]	エネルギー [eV/atom]
D0 <sub>3</sub> 型	5.8017	195.29	-4.153
L1 <sub>2</sub> 型	3.6490	48.59	-4.187

### 3.4.2 エネルギー組成図

ここまでの計算結果を，Cu-Si 系化合物のエネルギーと組成の依存性のグラフとして，図 3.7 (a)，(b) にまとめた．これらのグラフは，横軸に示した化合物中の Si 原子の含有率による，縦軸に示した 1 原子当たりのエネルギーの変化を表している．Si 含有率 0～100 % の全域を描いた図 3.7 (a) において，Si 含有率 25 % 近傍の拡大図を図 3.7 (b) に示した．純粋な Cu と Si の



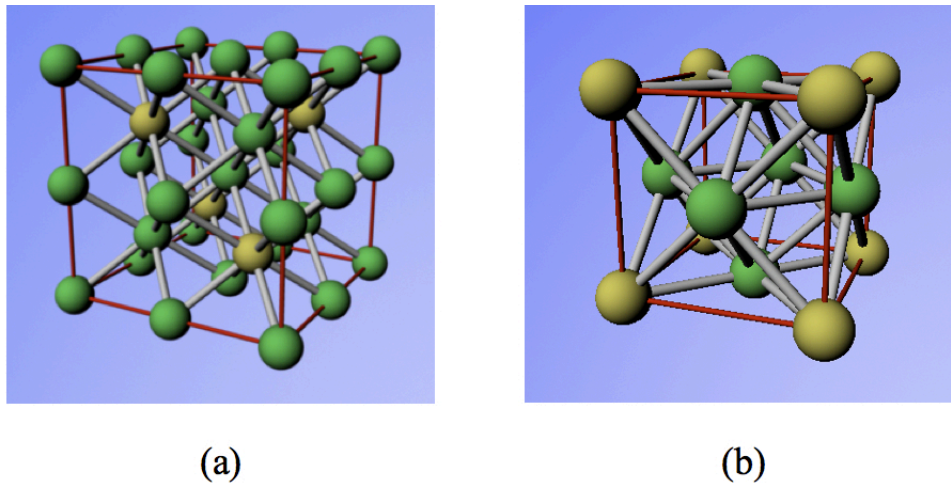


図 3.6:  $\text{Cu}_3\text{Si}$  モデルの最安定構造図. (a) $\text{D0}_3$  型モデル, (b) $\text{L1}_2$  型モデル.

二相が共存する極限, すなわち 2 種類の純結晶が融け合わずに単純に混合されるときエネルギーの値を, 偏析極限 (Segregation Limit) と呼ぶ. 図 3.7 (b) を見ると, 2 種類の  $\text{Cu}_3\text{Si}$  モデルのエネルギーの値が, 青色の三角で示した偏析極限の値よりも低く, 安定となっていることが分かる. この 2 種類のモデルを比較すると,  $\text{L1}_2$  型モデルのほうが  $\text{D0}_3$  型モデルよりも偏析極限との差が約 5 倍程大きく安定となっている. さらに, 緑色の十字で示した  $\text{Cu}_7\text{Si}_2$  の  $\eta$  相に関しても, 1 原子当たりのエネルギーが偏析極限より低く, 安定となった. 純結晶 Cu と  $\text{Cu}_7\text{Si}_2$  を結ぶ図 3.7 上の点線は, Cu と  $\text{Cu}_7\text{Si}_2$  の共存相に対して,  $\text{D0}_3$  型モデルが準安定であり,  $\text{L1}_2$  型モデルが最安定であることを示している.

### 3.4.3 $\text{D0}_3$ 型構造と diamond 構造の整合性

次に,  $\text{D0}_3$  型モデルと Si の純結晶との構造の整合性に関して検証した. それぞれの構造を,  $[100]$ ,  $[011]$ ,  $[111]$  3 方向から見たときの構造の比較図を図 3.8 に描いている. 3 方向から見た面全てにおいて, 構造全体の大きさには 6 % 程度の差しか見られず, 構造の整合性の良さが確認された.

### 3.4.4 $\text{Cu}_3\text{Si}$ の DOS(Density of States) 分布

さらに, 2 つの  $\text{Cu}_3\text{Si}$  モデルの電気的特性を調べるため, 電子状態密度 (DOS: Density of States) の分布グラフを図 3.9 に描いた.  $\text{D0}_3$  型と  $\text{L1}_2$  型はどちらも, 価電子帯と伝導帯の間にバンドギャップが観察されなかった. 従って,  $\text{Cu}_3\text{Si}$  が金属的な物性を有することが予測される. これは, 半導体キャリアの測定においては影響を与えないが, この析出物が巨大化する場合において, 電流リークの原因となることが示唆される.

現在観察されている析出サイズは数 nm と非常に細かく, 粒同士が接することなく点在していることで大きなリーク源にならずに済んでいる. これは, 析出物の構造の整合性が大きな制約として働いているためと考えられる. すなわち, 周りを Si で囲まれた方が安定であるため, 析出物が巨大化してリーク源となることが妨げられていると示唆される.

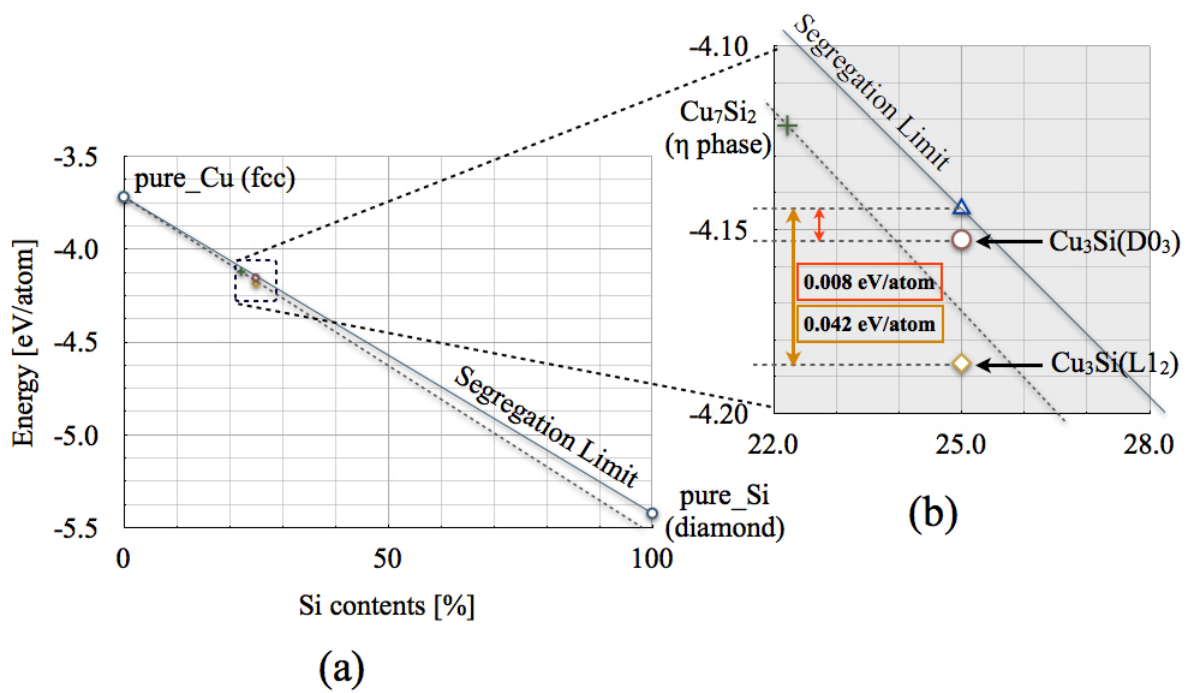


図 3.7: CuSi 系のエネルギー組成図. (a) 全体図, (b) Si 含有率 25 % 近傍の拡大図.

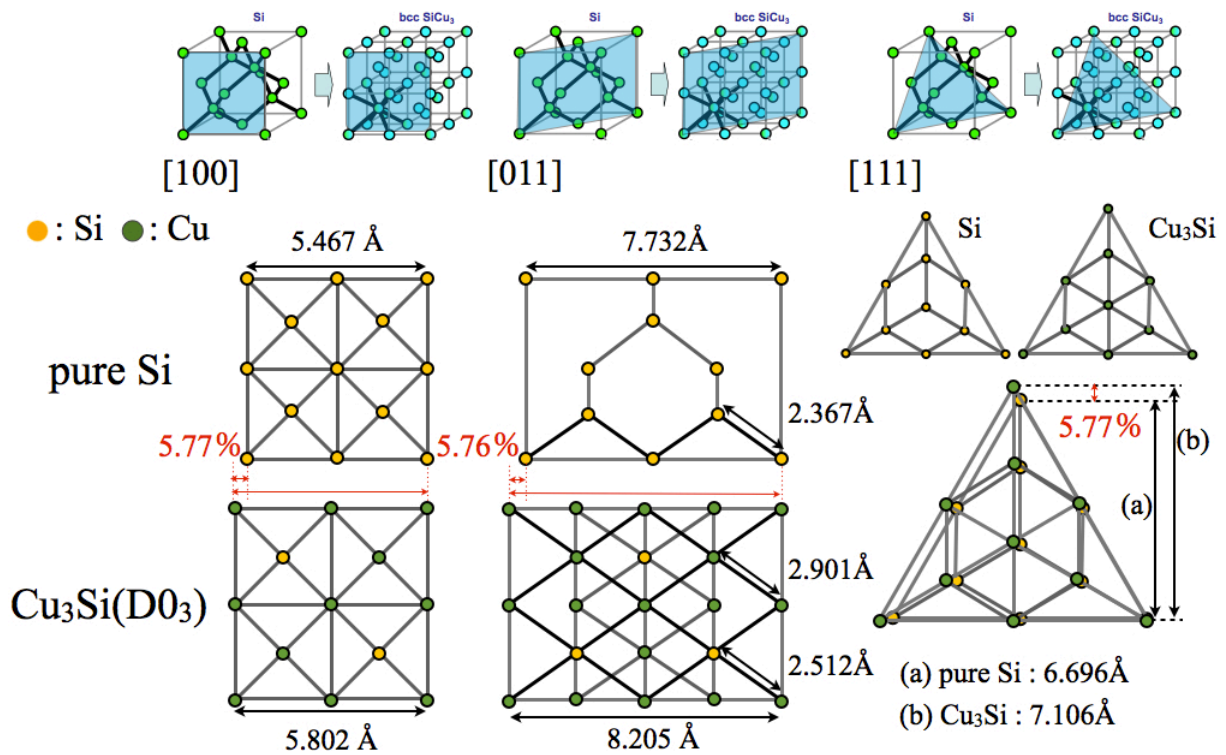


図 3.8: D0<sub>3</sub> 型モデルと純結晶 Si の構造の整合性.



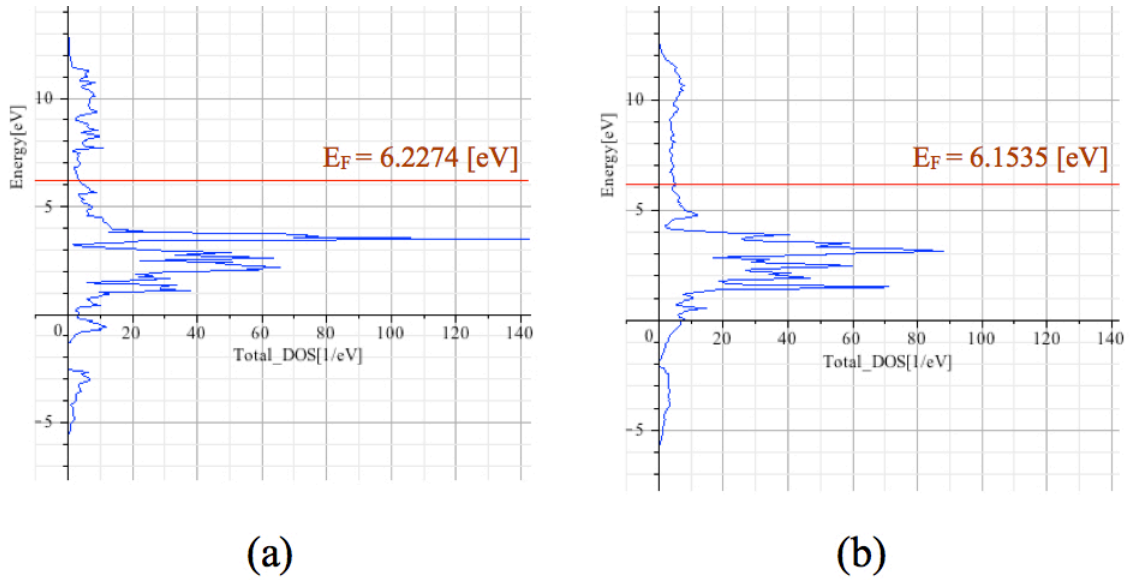


図 3.9: 電子状態密度分布グラフ. (a)D0<sub>3</sub> 型モデル, (b)L1<sub>2</sub> 型モデル.

### 3.5 結論

Cu-Si 系化合物のエネルギー組成図 (図 3.7) では, 2 種類の Cu<sub>3</sub>Si モデルが共に, 偏析極限と比べてエネルギーが低く, 安定であるという結果が得られた. このことから, D0<sub>3</sub> 型, および L1<sub>2</sub> 型の構造を持つ Cu<sub>3</sub>Si はどちらも実際に生成可能であると考えられる.

さらに, L1<sub>2</sub> 型構造が D0<sub>3</sub> 型よりもエネルギーが低く, 2 つの Cu<sub>3</sub>Si モデルにおいて最安定であるという結果も得られた. この結果は, 実験において析出した Cu<sub>3</sub>Si が D0<sub>3</sub> 型モデルとよく似た立方晶構造を示していることと一見矛盾しているように感じられる. しかし図 3.8 において検証した通り, D0<sub>3</sub> 型構造は Si の diamond 構造と良い整合性を示している. このことから, Si 単結晶中という Si-rich な環境において, L1<sub>2</sub> 型ではなく D0<sub>3</sub> 型構造の Cu<sub>3</sub>Si が析出したのではないかと示唆される.

以上のことに加えて, 図 3.9 に示した電子状態密度分布において, 2 種類の Cu<sub>3</sub>Si モデルには共にバンドギャップが確認されなかった. このことから, D0<sub>3</sub> 型, および L1<sub>2</sub> 型構造を持つ Cu<sub>3</sub>Si はどちらも導体としての特性を示すと考えられる. この析出物は, 巨大化すると電流リークの原因となりうるが, そのサイズは非常に小さく, また Si 単結晶中に点在しているため, 今のところ大きなリーク源には発展していない. このことに関しても, Si と析出物の構造の整合性の寄与により, 析出物の巨大化が妨げられていると考えられる.

## 第4章 酸素原子の安定な侵入位置

### 4.1 研究概要

本研究では、Cz 法成長した Si 単結晶中に発生する  $\text{SiO}_2$  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、 $\text{SiO}_2$  核生成の基礎過程となる Si 完全結晶内に O 原子が挿入された系のエネルギーや、挿入した O 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、 $\text{SiO}_2$  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 O 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 O 原子を追加し、O 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と適宜比較した。

### 4.2 $\text{SiO}_2$ 多形の第一原理計算

図 4.1 は、 $\text{SiO}_2$  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/ $\text{SiO}_2$ ]、体積 [ $\text{\AA}^3/\text{SiO}_2$ ] を表している。この図において、高压で安定な Stishovite 以外はほぼ同じエネルギーで安定となっていることが分かる。ここから、各多形の内、スティショフ石 (Stishovite)、コース石 (Coesite)、および高温型石英 (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。

#### 4.2.1 結果の信頼性

まず、熱力学の第一法則より、エネルギーと圧力の関係式を導く。内部エネルギー変化  $dE$  は、系に取り込まれた熱  $\delta Q$  と系のした仕事  $\delta W$  の差として、

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (4.1)$$

と表される。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

$$dE = -PdV \quad (4.2)$$

となるため、圧力  $P$  は

$$P = -\frac{dE}{dV} \quad (4.3)$$

と表される。この式 (4.3) より、圧力の値が E-V 曲線の傾きと反比例の関係にあることが分かる。よって、2 種類の E-V 曲線があるとき、その共通接線の傾きが相転移時の圧力値と等しくなる。そこで図 4.1 (b) に描いたように、Stishovite, Coesite, Low Quartz の E-V 曲線を取り出す。Stishovite と Coesite、および Coesite と Low Quartz の E-V 曲線の共通接線の傾きから

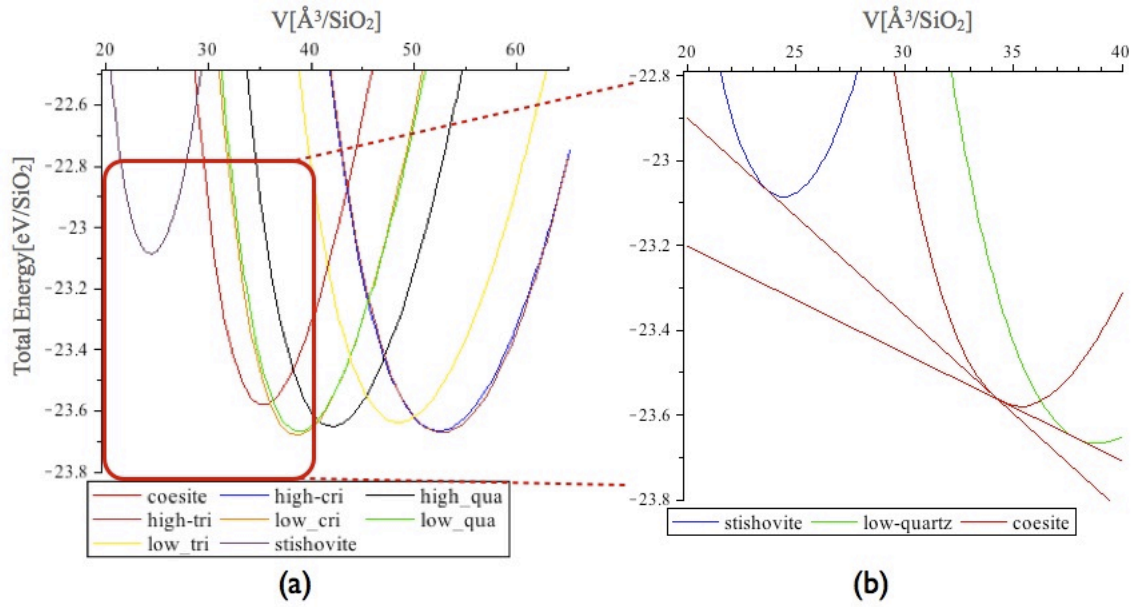


図 4.1:  $\text{SiO}_2$  多形の E-V 曲線. (a) 多形 8 種の E-V 曲線. (b) stishovite と coesite, coesite と low quartz の共通接線.

相転移時の圧力値を求め、文献値 [9] との比較を行った.

ここで、共通接線の単位は  $\text{eV}/\text{\AA}$  であり、これは圧力値の単位である GPa とは異なる、そのため、

$$1[\text{GPa}] = 0.00624150948[\text{eV}/\text{\AA}] \quad (4.4)$$

という変換を行った上で、2 種類の相転移時の圧力の計算値と文献値の比較を表 4.1 にまとめた.

表 4.1: 2 相が共存するときの圧力 [9].

	計算値 [GPa]	文献値 [GPa]
Stishovite Coesite	7.5	10.0
Coesite Low Quartz	4.5	3.5

計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.

## 4.3 Si 完全結晶内に侵入した O 原子 1 つの安定位置

### 4.3.1 O 原子配置モデル

まず、核生成の始状態として、Si 完全結晶内に O 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、8 つの Si 原子で構成された diamond 構造のユニットセルを 3 軸方向にそれぞれ 2 倍ずつ拡張した Si<sub>64</sub> 原子のスーパーセルを用いる。図 4.2 に、実際に計算で用いた Si 完全結晶モデルを示した。図の黄色の玉は Si 原子を、赤色の玉は配置した O 原子を示している。O 原子の配置位置を大別すると、結晶内の任意の Si 原子と置換する”格子位置”，Si-Si 格子の間に挿入する”格子間位置”の 2 通りある。図 4.2 (a), (b) はそれぞれ、格子位置、格子間位置に O 原子を配置したモデルである。格子位置、格子間位置それぞれの配置位置で計算を行い、O 原子の安定位置を求めた。

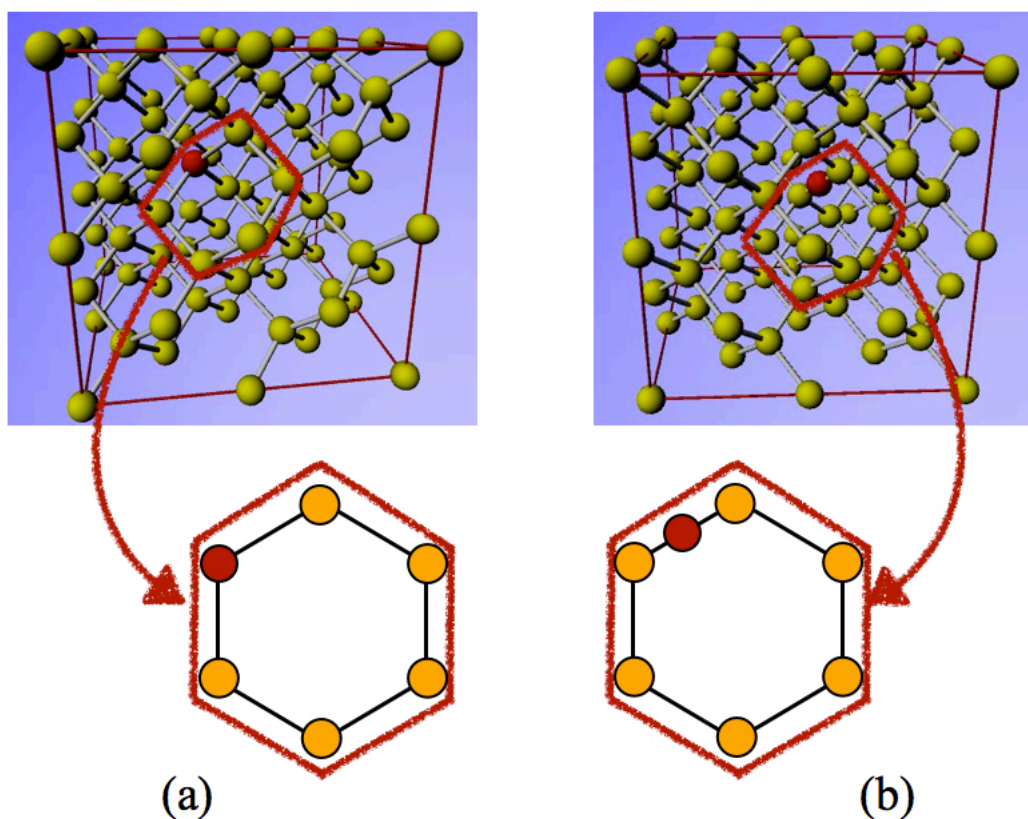


図 4.2: O 原子配置モデルと、O 原子の配置位置の違い。(a) 格子位置配置モデル。(b) 格子間位置配置モデル。

### 4.3.2 格子位置配置

#### 計算条件

図 4.2 (a) のように、O 原子を任意の格子位置に配置したモデルに対して計算を行った。計算モデルの含有原子数は、Si 原子が 63 個、O 原子が 1 個である。計算精度は、cutoff エネルギーが 600 eV、k 点の間隔が  $0.3/\text{\AA}$  である。なお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。

#### 計算結果

得られた最安定構造の格子定数や系全体のエネルギー等を表 4.2 にまとめた。O 原子が置換されることにより、配置された O 原子の最近接 Si 原子 2 つが格子位置の O 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。このような結果を格子間位置に配置した際の計算結果と比較する。

表 4.2: O 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 <sub>63</sub> O <sub>1</sub> 格子位置配置	格子定数 [Å]	体積 [Å <sup>3</sup> ]	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	
計算値	10.9374	1308.4	-346.52	2.167	2.387	109.5

### 4.3.3 格子間位置配置

#### O 原子の配置面

図 4.2 (b) のように、O 原子を格子間位置に配置したモデルに対して計算を行った。計算モデルの含有原子数は、Si 原子が 64 個に対して、O 原子が 1 個である。SiO<sub>2</sub> 完全結晶において、O 原子を介した Si-Si の結合が屈曲しているため、O 原子の配置位置を複数個考えなければならない。著者の過去の計算では、図 4.3 (a) のように、Si-Si 結合に垂直な面上に、結合の中心（ボンドセンター）から少し離れた位置（オフセンター）までに複数個の配置位置を定めている [8]。図の青色の玉が Si 原子、黄色の玉が O 原子を表している。対称性を考慮して 90 度の配置域をとり、隣接する配置サイト間の距離を約  $1.62\text{\AA}$  と、Si-Si ボンド長の  $1/8$  の長さと同しくなるように定めた。図 4.3 (a) のように縦横 3 点ずつで計 9 点の配置サイトをとって計算を行い、図 4.3 (b) のような断熱ポテンシャル曲面を描いた。この過去の計算結果では計算点が少なく最安定位置が判断できなかったため、本節では、図 4.3 (c) のような縦横 7 点ずつで計 49 点の配置面に対して計算を行った。

#### 計算条件

計算精度は、cutoff エネルギーが 520 eV、k 点の間隔は  $0.3/\text{\AA}$  である。構造緩和に関しては、系の外部緩和は行わず、上記の面に配置する O 原子の第一、および第二近接に位置する 8 つの Si 原子に対する内部緩和のみを考慮した。

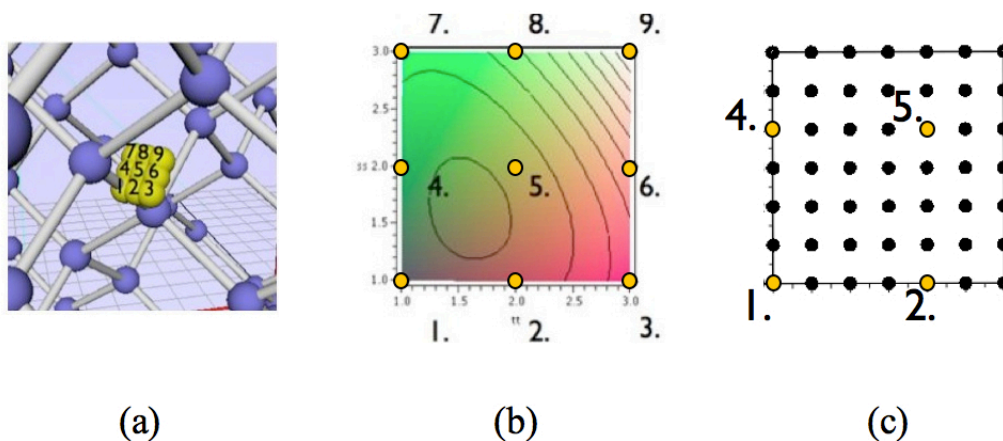


図 4.3: O 原子の配置面. (a) O 原子 9 点の配置面, (b) (a) での断熱ポテンシャル曲面, (c) O 原子の配置面 49 点.

#### 計算結果

配置位置 49 点に O 原子を 1 点ずつ配置して計算を行った系のエネルギーを、断熱ポテンシャル曲面として図 4.4 に描いた. 図 4.4 (a) 上の緑色の点は、同図 (c) 上の黄色の点に対応している. 同図 (a) の左下の緑色の点が Si-Si 結合のボンドセンターに位置する. 赤色の点は、エネルギーが最も低く、最も安定な配置位置となった計算点である. 5 点の系のエネルギーの値は、 $-354.32132 \sim -354.32141$  eV の範囲となり、 $0.1\text{meV}$  程の差しかないためほぼ等価であると考えられる. このことから、ボンドセンターを中心とした同心円上に安定域が存在することが分かる.

以上の結果を表 4.3 にまとめ、文献値との比較を行った. [6] 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  $-5.42$  eV 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  $2.4$  eV 程低いため、 $\text{SiO}_2$  核生成の始状態における O 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化を行っているためと考えられる. [6]

## 4.4 Si 完全結晶内に侵入した O 原子 2 つの安定位置

次に、 $\text{SiO}$  の核がクラスタ化する過程として、Si 完全結晶に O 原子を 2 つ配置し、O 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、O 原子の安定位置を求めた.



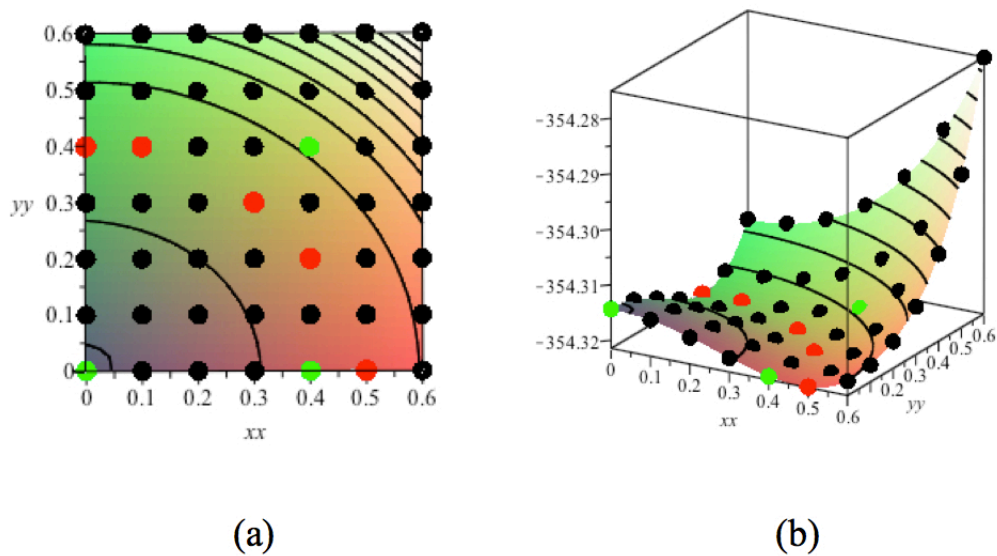


図 4.4: O 原子を格子間位置配置した系の断熱ポテンシャル曲面. (a) 配置位置 49 点の断熱ポテンシャル曲面, (b) (a) を斜め上方から見た, 曲面の 3 次元図.

表 4.3: 2 つの O 原子配置モデルの最安定構造の計算結果比較.

O 原子 配置モデル	エネルギー [eV]	ボンド長 [ $\text{\AA}$ ]		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 $\text{Si}_{64}\text{O}_1$	-354.32	1.622	2.331	160.2
格子間位置 文献値	-	1.62	2.33	148.7

#### 4.4.1 格子位置配置

##### 計算手法

O 原子 2 つの場合は，任意の格子位置に置換可能な O 原子 1 つの場合とは異なり，O 原子同士が互いに及ぼし合う影響も考慮する必要がある．そのため，今回の O 原子 2 つの配置位置を図 4.5 のように定めた．2 つの O 原子を，第一近接原子位置に配置したものが図 4.5 (a)，および第二近接が同図の (b)，第三近接が同図の (c) である．計算精度は，cutoff エネルギーは 600 eV，k 点の間隔は  $0.3/\text{\AA}$  である．なお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．

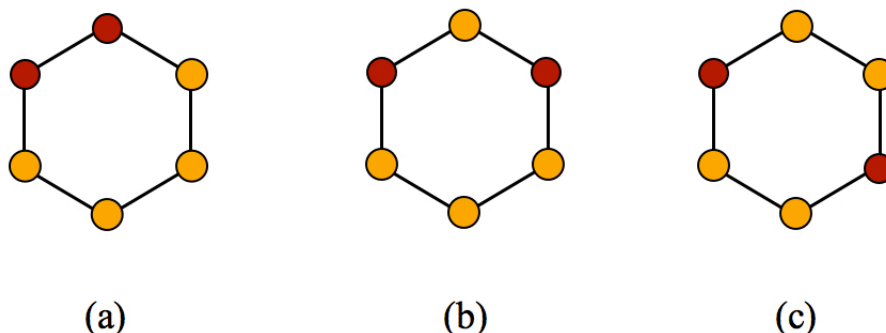


図 4.5: 2 つの O 原子の格子位置配置, (a) 第一近接配置, (b) 第二近接配置, (c) 第三近接配置.

##### 計算結果

3 通りの原子配置それぞれの最安定構造の系のエネルギーや Si-O ボンド長等を表 4.4 にまとめた．最もエネルギーが低くなったのは，2 つの O 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  $0.2\text{\AA}$  程短く，Si-O-Si ボンド角は 20 度以上大きくなった．これはやはり，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らずに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．

表 4.4: O 原子 2 つの格子位置配置モデルの最安定構造の物性値.

格子位置 配置モデル	エネルギー [eV]	ボンド長 [ $\text{\AA}$ ]		ボンド角 [deg] Si-O-Si 角
		Si-O 結合	Si-Si 結合	
第一近接	-359.17	1.955	2.372	118.3
第二近接	-357.52	1.962	2.370	119.9
第三近接	-357.85	1.731	2.363	140.6



## 4.4.2 格子間位置配置

### 計算手法

図 4.6 は、2つの O 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、桃色と水色の玉が O 原子を表している。4.3.3 節では、O 原子の配置位置を図 4.3 (c) のように複数カ所定めた上で、第一、および第二近接 Si 原子に対する内部緩和のみを考慮していた。本節では、図 4.6 のように隣接する 3つの Si 原子の 2つのボンドセンターに 2つの O 原子を配置し、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、O 原子が 2 個である。また計算精度は、cutoff エネルギーを 520 eV、k 点の間隔を  $0.3/\text{\AA}$  としている。

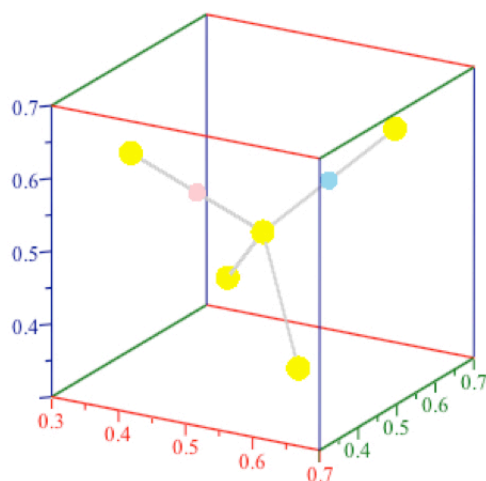


図 4.6: 2つの O 原子の格子間位置配置モデル,

### 計算結果

図 4.7 には、配置した O 原子付近の計算前と計算後の原子構造を描いた。図 4.7 (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。さらに計算後の最安定構造の物性値を、表 4.5 にまとめた。

まず図 4.7 において、橙色の玉で表した Si 原子に着目すると、O 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 O 原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。次に赤色、青色の玉で表した O 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、青色の O 原子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 4.5 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 O 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、O 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。

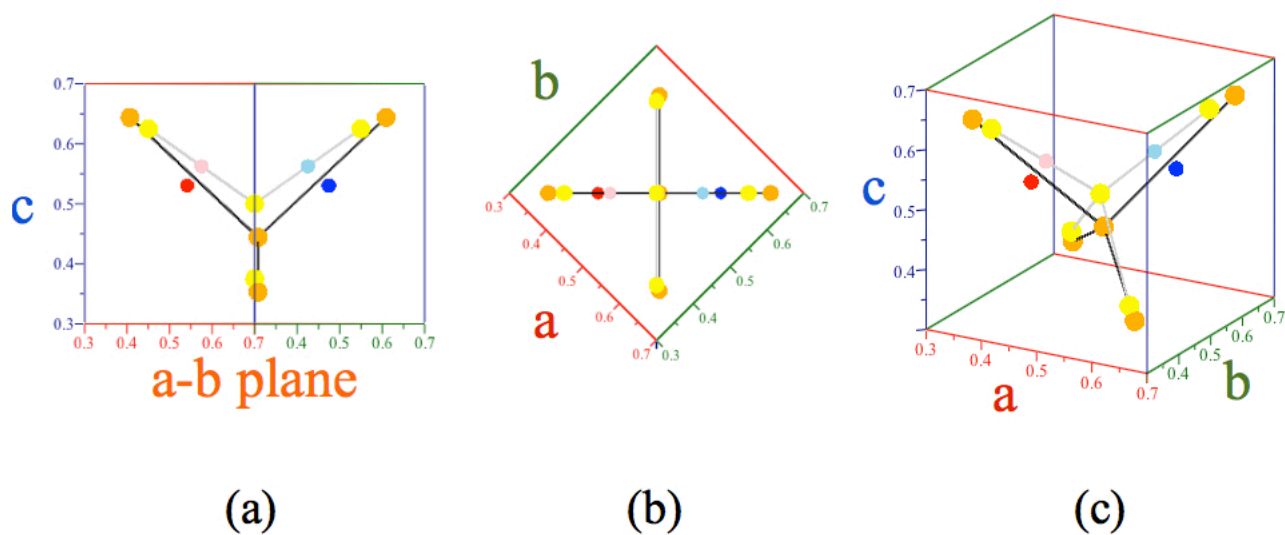


図 4.7: 2つのO原子の格子間位置配置モデルの計算前後の構造比較, (a)  $[110]$  方向から見た図, (b)  $[001]$  方向から見た図, (c) 全体図.

表 4.5: O 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 <sub>64</sub> O <sub>2</sub> 格子間位置配置	格子定数 [Å]		体積 [Å <sup>3</sup> ]	エネルギー [eV]	ボンド長 [Å]		ボンド角 [deg] Si-O-Si 角
	a, b 軸	c 軸			Si-O	Si-Si	
計算値	11.0135	11.0097	1334.8	-362.20	1.609	2.339	178.7

## 4.5 Si 完全結晶内に侵入した O 原子 4 つの安定位置

### 4.5.1 格子間位置配置

#### 計算手法

図 4.8 が、4 つの O 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 O 原子を表している。前節と同様に、4 つの O 原子を図 4.7 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、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、O 原子が 4 個である。また計算精度は、cutoff エネルギーを 520 eV、k 点の間隔を 0.3/Å としている。

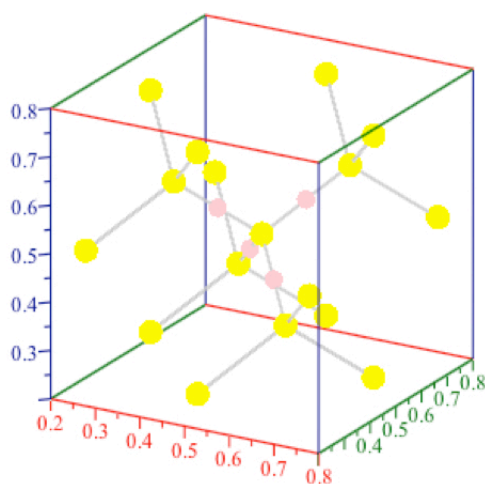


図 4.8: 4 つの O 原子の格子間位置配置モデル,

#### 計算結果

図 4.9 は、配置した O 原子付近の計算前後の原子構造を描いた。図 4.9 (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。さらに計算後の最安定構造の物性値を、表 4.6 にまとめた。

まず図 4.9 において、橙色の玉で表した Si 原子に着目すると、O 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 O 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 O 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 O 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 O 原子の四面体構造が見られる。O 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。これは、O 原子 4 つを格子間配置することにより、O 原子 2 つを格子間配置したモデルで c 軸の一方方向にかかっていた力が釣り合うために、Si 原子と O 原子の平衡原子間距離が保たれる四面体構造をとることが安定であったと考えられる。O 原子 2 つ

を格子間配置したときの安定構造と比べてO原子4つを格子間配置したときはbond長やbond角に大きな変化がみられないにもかかわらず，両者の系のエネルギーに 10 eV 以上の差があるのは，平衡原子間距離を保ちやすい四面体構造を形成しているためであると示唆される．

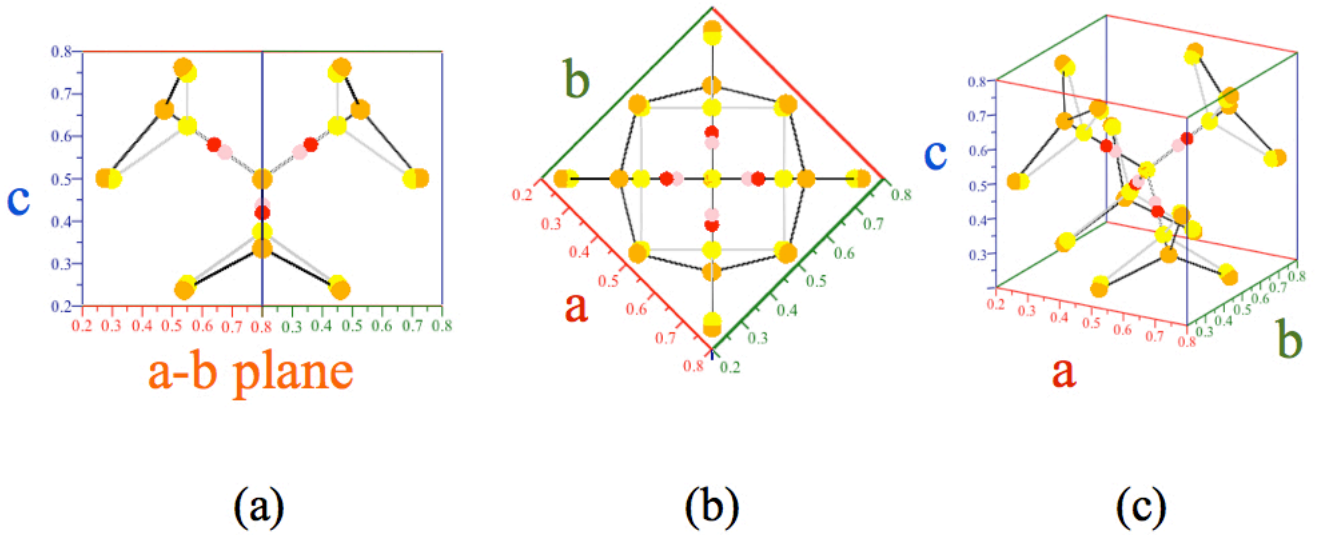


図 4.9: 4つのO原子の格子間位置配置モデルの計算前後の構造比較，(a)  $[110]$  方向から見た図，(b)  $[001]$  方向から見た図，(c) 全体図．

表 4.6: O原子4つの格子位置配置モデルの最安定構造の物性値．

Si <sub>64</sub> O <sub>4</sub> 格子間位置配置	格子定数 [Å]	体積 [Å <sup>3</sup> ]	エネルギー [eV]	bond長 [Å]		bond角 [deg] Si-O-Si 角
				Si-O 結合	Si-Si 結合	
計算値	11.1130	1372.4	-375.62	1.548	2.369	180

## 4.6 結論

配置するO原子の数に関わらず，格子間位置にO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O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，O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O原子の距離が近いために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．

O 原子を格子間位置に配置した系において、O 原子は、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。O 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0.28Å 程離れた同心円上に安定位置の存在が確認された。O 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。

しかし、これらのようにO 原子1 つ、および2 つではオフセンターが安定となったのに対し、O 原子4 つを配置した系ではボンドセンターが安定となった。O 原子2 つを配置した系で平衡原子間距離を保つために2 つのO 原子が共有する最近接Si 原子に対して2 つの斥力の合力がc 軸の一方の方向にかかっていた。この斥力が、O 原子4 つを格子間配置することによって釣り合うため、ボンドセンターに位置してもSi 原子とO 原子の平衡原子間距離が保たれると考えられる。O 原子2 つを格子間配置したときの安定構造と比べてO 原子4 つを格子間配置したときはSi-Si 結合長、およびSi-O 結合長やSi-O-Si 結合角に大きな変化がみられないにもかかわらず、両者の系の最安定エネルギーに10eV 以上の差が生じたのは、この平衡原子間距離を維持しやすいSiO<sub>4</sub> 四面体構造を形成しているためであると示唆される。

## 第5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、銅 (Cu) と酸素 (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。まず、Cu 析出物に関しては、Cu-Si 系化合物のエネルギー組成図 (図 3.7) において、2 種類の  $\text{Cu}_3\text{Si}$  モデルが共に、偏析極限と比べてエネルギーが低く、安定であるという結果が得られた。このことから、 $\text{D0}_3$  型、および  $\text{L1}_2$  型の構造を持つ  $\text{Cu}_3\text{Si}$  はどちらも実際に生成可能であると考えられる。

さらに、 $\text{L1}_2$  型構造が  $\text{D0}_3$  型よりもエネルギーが低く、2 つの  $\text{Cu}_3\text{Si}$  モデルにおいて最安定であるという結果も得られた。この結果は、実験において析出した  $\text{Cu}_3\text{Si}$  が  $\text{D0}_3$  型モデルとよく似た立方晶構造を示していることと一見矛盾しているように感じられる。しかし図 3.8 において検証した通り、 $\text{D0}_3$  型構造は Si の diamond 構造と良い整合性を示している。このことから、Si 単結晶中という Si-rich な環境において、 $\text{L1}_2$  型ではなく  $\text{D0}_3$  型構造の  $\text{Cu}_3\text{Si}$  が析出したのではないかと示唆される。

以上のことに加えて、図 3.9 に示した電子状態密度分布から、 $\text{D0}_3$  型、および  $\text{L1}_2$  型構造を持つ  $\text{Cu}_3\text{Si}$  はどちらも導体としての特性を示すと考えられる。この析出物は、巨大化すると電流リークの原因となりうるが、そのサイズは非常に小さく、また Si 単結晶中に点在しているため、今のところ大きなリーク源には発展せずにすんでいる。このことに関しても、Si と析出物の構造の整合性の寄与により、析出物の巨大化が妨げられていると考えられる。

次に、Si 中に混入した O 原子に関しては、配置する O 原子の数に関わらず、格子間位置に O 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。このため、O 原子は格子位置よりも格子間位置で安定しやすいと考えられる。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 O 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、O 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 O 原子の距離が近いために 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。

O 原子を格子間位置に配置した系において、O 原子は、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。O 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  $0.28\text{\AA}$  程離れた同心円上に安定位置の存在が確認された。O 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  $0.19\text{\AA}$  程離れた場所に安定位置の存在が確認された。

しかし、これらのように O 原子 1 つ、および 2 つではオフセンターが安定となったのに対し、O 原子 4 つを配置した系ではボンドセンターが安定となった。O 原子 2 つを配置した系で平衡原子間距離を保つために 2 つの O 原子が共有する最近接 Si 原子に対して 2 つの斥力の合力が c 軸の一方の方向にかかっていた。この斥力が、O 原子 4 つを格子間配置することによって釣り合うため、ボンドセンターに位置しても Si 原子と O 原子の平衡原子間距離が保たれると考えられる。O 原子 2 つを格子間配置したときの安定構造と比べて O 原子 4 つを格子間配置したと

きは Si-Si 結合長，および Si-O 結合長や Si-O-Si 結合角に大きな変化がみられないにもかかわらず，両者の系の最安定エネルギーに 10eV 以上の差が生じたのは，この平衡原子間距離を維持しやすい  $\text{SiO}_4$  四面体構造を形成しているためであると示唆される．

## 参考文献

- [1] 福田 哲生 著, はじめての半導体シリコン, (工業調査会, 2006).
- [2] 遠藤 伸裕, 小林 伸好, 若宮 互 共著, はじめての半導体製造材料, (工業調査会, 2002).
- [3] Asm Alloy Phase Diagrams Center,  
<<http://www1.asminternational.org/asmenterprise/APD/ViewAPD.aspx?id=1600316>> .
- [4] C. -Y. Wen and F. Spaepen., PHILOSOPHICAL MAGAZINE., 87 No.34-36 (2007) ,  
pp.5581 - 5599.
- [5] N. E. Christensen., PHYSICAL REVIEW., 32 No.1 (1985) , pp.207 - 228.
- [6] 森口 晃治, 関 彰 共著, 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).
- [7] 角所 聡一郎 著, Si 単結晶成長法における  $\text{SiO}_2$  の核生成, (関西学院大学, 卒業研究, 2008).
- [8] 谷口 僚 著, Cz 法における  $\text{SiO}$  の核生成, ならびに歪み Si のための  $\text{SiGe}$  の局所的な規則性, (関西学院大学, 卒業研究, 2010) .
- [9] 砂川 一郎 著, 結晶 成長, 形, 完全性, (共立出版 2003).
- [10] 黒田 吉益, 諏訪 兼位 共著, 偏光顕微鏡と岩石鉱物, (共立出版 1968).
- [11] 西谷 滋人 著, 固体物理の基礎, (森北出版, 2006).
- [12] 西川 篤史 著, Fe 及び Ti の希薄固溶体の第一原理計算, (関西学院大学, 修士論文, 2008).
- [13] 山本 洋佑 著, 擬調和振動子近似による有限温度の第一原理計算, (関西学院大学, 修士論文, 2010).



# 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後輩達、先輩方、ならびに同輩である正木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。