九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

等温等圧下におけるシリコンの物性のシミュレー ション

柿本, 浩一 九州大学機能物質科学研究所

末永,英俊 三菱電機株式会社

尾添, 紘之 九州大学機能物質科学研究所

https://doi.org/10.15017/7887

出版情報:九州大学機能物質科学研究所報告.12(1), pp.7-10, 1998-07-31.九州大学機能物質科学研究所 バージョン: 権利関係:

等温等圧下におけるシリコンの物性のシミュレーション

柿 本 浩 一・末 永 英 俊*・尾 添 紘 之

Physical Properties of Silicon Estimated by Molecular Dynamics Under a Condition of Constant Temperature and Pressure

Koichi KAKIMOTO, Hidetoshi SUENAGA* and Hiroyuki OZOE

Molecular dynamics simulation was carried out to estimate volume expansion coefficients and compressibility of solid and liquid silicon. The numerical simulation employed constant temperature and pressure algorithms based on Andersen's method. Stillinger-Weber potential was used as a model potential. Calculated result shows no anomaly of density in the melt near the melting point. Estimated thermal-expansion coefficients of the solid and the melt are $1.4 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ and $0.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, respectively. Calculated compressibility of the solid and the melt is almost identical to experimental data.

. 7

1.緒 言

高度情報化社会の根幹をなすシリコンデバイスは、中 央演算処理装置(MPU)の超高速化やメモリーの大容量化 に対する要求が迫られている.これらを実現するために は、高品質の大口径単結晶の製造が必須である.シリコ ン単結晶の口径が増加するに従い、結晶中の温度分布も 大きくなる.この大きな温度分布のために、結晶中に応 力が誘起されることが従来数値計算等から明らかになっ ている⁽¹⁾.また、RAM (Random Access Memories)等のデバ イスで必須の酸化膜近傍では、非常に大きな応力が発生 していることが一般に知られている.このような大きな 圧力は、空孔や格子間原子等の点欠陥の拡散係数に大き な影響を与え、結果として酸化膜形成時の生成速度に影 響を与えることが推測されている.しかし、現在までに 定量的に検討された例はない.

従来,点欠陥の拡散係数の測定にはいろいろな方法が 提案されており⁽²⁾,欠陥濃度の温度依存性やサーマルドナ ーの空間分布等から拡散係数を推定しているが,報告者 によって数桁以上のバラツキが生じているのが現状であ る⁽²⁾. これらのデータは、応力の無い場合での値である.しか し、実際には結晶直径の大口径化や FET (Field Effect Transistors)のゲートやドレイン近傍のバーズビークでは、 高い圧力が発生しており、高圧下における点欠陥の移動 現象を定量的に明らかにすることは重要である.

一方, 千川ら⁽³⁾によればシリコンの固体液体界面近傍に は, 固体中に液体ドロップレットが形成されるとの報告 がある.このように固体と液体の2相が共存した場合に, 体積変化等を考慮し,どの程度の圧力が界面近傍に印加 されるかを推定する必要がある.固体が融液に変化する 場合,シリコンでは体積が減少するために融液には引っ 張りの応力が印加されることとなる.しかし,現在まで に報告されている実験結果は,実験の容易さから圧縮応 力の場合のみの実験値が報告されているのみである.

そこで、本研究は、一定の圧力下における点欠陥の拡 散現象を明らかにするコード開発の前段階として、さら に融液に負の圧力を印加した場合の体積変化を明らかに するために、圧力の制御可能なコード、すなわち定圧定 温下における分子動力学コードの開発を行うことを目的 とした.

2. 計算方法

受理日 1998年6月12日 *三菱電機(株)

計算対象であるシリコンの系を一定圧力と一定温度に

設定するために、以下のようなアルゴリズムを採用した. まず、温度一定条件に対しては運動エネルギーを設定温 度にスケーリングする方法を用いた.

一定圧力を達成するためには、Andersenの方法⁽⁴⁾を採用した.ここで、Andersenの方法を簡単に説明する.

Fig.1に示すように閉鎖系の一方にピストンを配置し, 容器内の原子の運動に対応してピストンが移動する系を 考える.系の体積 V を変数としてもつ拡張力学系の Lagrange 関数を式(1)のように定義する.拡張系であ るために,右辺第1項と2項が示す原子の運動エネルギ ーとポテンシャルエネルギーに加えて,第3項と第4項 の仮想ピストンの運動エネルギーとポテンシャルエネル ギーをそれぞれ追加することにより,外界からの圧力(Pex) とこの系が釣り合い平衡となることが表現できる.



Fig. 1 Schematic diagram of pressure system shield by a piston with ideal mass (M).

$$L_{2} = \frac{m}{2} \sum_{i} L^{2} (\dot{s}_{i})^{2} - \Phi(Ls) + \frac{1}{2} M \dot{V}^{2} - P_{ex} V \quad (1)$$

ここで, m, L, s, Φ, M, V はそれぞれ, 原子の運動エネル ギー, システムの一辺の長さ, Lで規格化した原子の位 置, 原子のポテンシャル, ピストンの質量および系の体 積である.

$$P_{ex}V = \frac{2}{3} < K > + \frac{1}{3} < \sum_{i} r_{i} \cdot F_{i} >$$
(2)

式(1)を変形することにより,式(2)で示す運動方程 式が得られる.ここで、 P_{ex} 、K、 r_i 、 F_i はそれぞれ外部圧力, 運動エネルギー、原子の相対位置、そして力である.さ らに、 r_i と F_i はそれぞれの原子の位置ベクトルとカベク トルである.く 〉は平均値をとることを意味する.

ここで,式(2)の右辺第2項はビリアル数と呼ばれ,一 定圧力の分子動力学計算を行う場合は重要な物理量であ る.実際の計算では、2体力項と3体力項のビリアルを それぞれ求め、積算することによりこのシステムのビリ アル数を求めた.

求められた各原子の位置,体積そして速度を,同時に 予測子修正子法を用いて逐次更新していくことにより一 定圧力の分子動力学計算が可能となった.ここで用いた 予測子修正子法は、5次の Gear 法を用いた.また、計算 時間の短縮のために Book keeping 法を採用して原子位置 の計算の高速化を行っている.

3. 計算結果

3.1 コードの健全性の確認

今回開発した数値計算コードの健全性をチェックする ために、本研究で保存量と規定した式(3)に示すハミル トニアンが計算中に保存しているかを確認する必要があ る. Fig.2にこの系のハミルトニアンの時間変化を示した. これより、保存量であるべきハミルトニアン(H)が時間に 対してほぼ一定であることがわかる.

$$H_{2}\left(\vec{s},\vec{\pi},V,\Pi\right) = \sum_{i} \frac{1}{2mL^{2}} \cdot \vec{\pi_{i}}^{2} + \Phi\left(\vec{L s}\right) + \frac{1}{2M}\Pi^{2} + P_{ex}V \quad (3)$$

ただし, πとΠはそれぞれ式(4)と(5)に示す関係を 満たす.

$$\vec{\pi}_i = \partial L_2 / \partial s_i = m L^2 \vec{s}_i$$
(4)

$$\Pi = \partial L_2 / \partial V = M V \tag{5}$$



Fig. 2 Hamiltonian of the system as a function of time.

3.2 圧力変化

Fig.3は印加圧力が0気圧の場合における系の圧力と体 積の時間変化を示した.この計算結果から、体積と圧力 の時間変化に対する位相関係が180度ずれていることが わかる.

これは,系の体積が収縮すると系内の圧力が上昇する ことから理解できる.体積と圧力が時間に対して大きく 変化している原因は,原子の数が64個と少ないためであ る. このような変動は原子数が 512 個, 1026 個と増加し ていくにしたがって減少する傾向にある.

次に詳細な計算結果と実験結果との比較を行う.最初 に、固体の印加圧力に対する変化、すなわち体積圧縮率 について検討した結果について報告する.Fig.4は、この システムに正負の静水圧を印加した場合の体積時間変化 を示した.実験では固体や融液に負の静水圧を印加する ことは困難であるために、実験結果と計算結果との比較 は正の静水圧を印加した場合のみ示した.



Fig. 3 Volume and pressure variation as a function of time under an external pressure of 0 Kbar.



Fig. 4 Relative volume of solid and liquid silicon as a function of positive and negative hydrostatic pressures.

実験結果は Landort-Bernstein⁽⁵⁾ に記載されている推奨 値であり、固体と液体ともに正の圧力範囲ではほぼ一致 していることがわかる. さらに, 負の圧力を液体と固体 に印加した場合の静水圧による密度変化, すなわち体積 変化は, 正の圧力の場合よりも絶対値は約10%大きく, 符号が逆転することがわかった. さらに, 負の圧力を融 液に印加する実験は従来全く行われてはいなかったため に, このデータは推測値となる.

千川らにより報告されているように、シリコンの固液 界面近傍において、仮に固体中に融液のドロップェット が形成された場合を想定する.固体から融液に相転移し た場合、体積変化は約10%であるために、Fig.4から固体 と融液に約100Kbar の非常に大きな圧力が印加されるこ ととなる.この値は圧力により固体から融液に相転移す る圧力の約半分であり、現実に固液界面近傍の固体中に 液体が存在しているかの再検討が必要であろう.

3.3 温度変化

- 9 -

Fig.5はこのシステムの温度を1600K一定にしたときの 系の温度の時間依存性を示した.設定温度に対して上下 25 度程度の変動が見られるが,温度の平均値は設定温度 を示していることがわかる.



Fig. 5 Temperature of the system as a function of time.

次に, 融液対流等で重要な物性値である融液の体膨張 係数についての計算結果を示す. Fig. 6 に温度範囲が0K から 2000K までの領域における系の密度の温度依存性を 示す.実験結果と計算結果を固体と融液においてそれぞ れ示す.シリコンの融点である 1685K の温度で固体は, 約 10%の体積収縮を伴い融液に相転移していることがわ かる. Fig. 7 と Fig. 8 にはそれぞれ固体と融液の温度領域 のデータを拡大して示した.

Fig.7 に示すデータの温度に対する勾配から,シリコン 固体の体積膨張率は約 $1.3 \ge 10^{5} \text{K}^{-1}$ という値を得ることが できる. これは, Landort-Bernstein の実験データである $1.3 \ge 10^{5} \text{K}^{-1}$ とほとんど一致していることがわかる. ただし, 低温における零点振動に起因する密度の温度依存性は本 数値解析では表現できないことがわかる.



Fig. 6 Density as a function of temperature. Both solid and liquid data are shown.



Fig. 7 Temperature dependence of density of solid silicon.

Fig. 8 は融点以上の温度領域における密度の変化を示した. 図中には実験値⁽⁶⁾を一次関数で近似した場合の体積の変化を実線で示した.本計算の結果から,シリコン融液の体積膨張率は約 0.6x10⁻⁵K⁻¹という値を得ることができる.これは、Landort-Bernsteinの実験データ⁽⁵⁾である1.43x10⁻⁵K⁻¹の約 40%の値である.これは本研究で用いたポテンシャルが固体の物性は表現可能であるが,液体の場合は未だ不十分であることを示している.しかし,定性的には注目すべき点がある.すなわち,融点近傍の温度領域において Fig. 8 の実験結果に示すような密度の急激な上昇⁽⁶⁾,すなわち密度異常現象は計算結果からは観測

されなかった.この結果は、以前に Glazov ら⁽⁷⁾によって 報告されている傾向とも一致している.したがって、密 度異常の現象は純粋なシリコンでしかも平衡系において は観測されない現象であると推測できる.



Fig. 8 Temperature dependence of density in liquid state.

4. まとめ

等温等圧の分子動力学コードを開発し、シリコン固体 と融液の熱膨張係数と体積圧縮率を推定した.その結果、 以下のような値が得られた.1)固体の体膨張係数 = 約 $1.3x10^{5}k^{-1}$,2)液体の体膨張係数 = 約 $0.6x10^{4}k^{-1}$,3)固体 の体積圧縮率=約 $8x10^{4}$ Kbar⁻¹ である.また、従来報告 されているような密度の異常現象は本計算結果では観測 されなかった.さらに、固体中に融液のドロップレット が存在すると仮定すれば、融液には約100Kbarの非常に 大きな圧力が印加されることとなる.これは、固体から 融液に相転移する圧力の約半分程度の非常に大きな圧力 が融液に印加されることとなり再検討の必要がある.

参考文献

(1) T. Tsukada, M. Hozawa and N. Imaishi, J. Chem. Eng. Japan, 21 184 (1988).

- (2) U. Goesele, Solid State Comm. 45 31 (1983).
- (3) J. Chikawa and S. Shirai, J. Crystal Growth, 39 (1977) 328.
- (4) H. C. Andersen, J. Chem. Phys., 72 2384 (1980).
- (5) Landort-Bernstein Data Book Sereis, Vol. III 369 (1985).

(6) H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima and S. Kimura, J. Crystal Growth, 139 225 (1994).

(7) V. M. Glazov, S. N. Chizevskaya and N. N. Glagoleva, "Liquid Semiconductors" Plenum Press (1969) 14.

謝辞本研究は機能物質科学研究所所長リーダーシップ 経費の援助により行われたものである。