修士論文

<u>アモルファスシリコン薄膜の</u> <u>真性応力発生機構の</u> <u>分子動力学シミュレーション</u> <u>1p ~ 82p 完</u>

平成 13年 2月 15日 提出

指導教官 酒井 信介 教授

06171 原 祥太郎

目 次

第1章	序論	8
1.1	本研究の背景	8
	1.1.1 薄膜成長技術と現状	8
	1.1.2 真性応力	8
	1.1.3 シリコン系分子動力学シミュレーションの問題点	10
1.2	本研究の目的	11
1.3	本論文の構成	11
第2章	基礎理論	12
2.1	緒言	12
2.2	真性応力.................................	13
	2.2.1 真性応力の方向定義	13
	2.2.2 真性応力の測定手法	14
2.3	表面エネルギーと表面応力.......................	15
	2.3.1 表面エネルギーの定義	15
	2.3.2 表面応力の定義	15
	2.3.3 表面エネルギのひずみ依存性	16
	2.3.4 表面弾性定数	16
	2.3.5 薄膜の応力・ひずみ・弾性定数の定義	17
	2.3.6 表面応力・弾性定数と応力・弾性定数の関係	18
2.4	volmer-weber 型成長における真性応力予測	19
	2.4.1 volmer-weber 型成長	19
	2.4.2 成長初期過程における真性応力発生要因	19
2.5	アモルファスシリコン	22
	2.5.1 アモルファスとは	22
	2.5.2 実験で得られるアモルファスシリコン	22
	2.5.3 アモルファスシリコンの構造欠陥	23
第3章	計算手法	24
3.1	分子動力学法	25

	3.1.1 周期境界条件	25
	3.1.2 book-keeping 法 \dots	25
	3.1.3 領域分割法	27
3.2	原子間ポテンシャル	29
	3.2.1 シリコンの経験的ポテンシャル	29
	3.2.2 Tersoff ポテンシャル	29
3.3	共役勾配法	32
3.4	応力の算出法	33
3.5	アモルファスシリコン作製法	34
	3.5.1 melt-quench 法 \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	34
	3.5.2 計算条件	35
3.6	表面エネルギー・表面応力の算出法	36
	3.6.1 計算モデル	36
	3.6.2 計算条件	37
第4章	シリコン系分子動力学の並列化	38
4.1		38
4.2	背景・目的	39
4.3	並列計算機	40
4.4	並列化手法	41
	4.4.1 領域分割法	41
	4.4.2 3体ポテンシャルにおける通信	41
	4.4.3 通信手順	44
4.5	結果.....................................	46
4.6	考察	49
笛⋷咅	般析 结甲	51
カリ早 5.1	所101和不 线 	51
5.1 5.2	網口 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	51
5.2 5.2	アモルファフシリコンの支当任の快祉・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	55
0.0		55
	0.0.1 昇山御木・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	50
5 /		50
0.4	テレルファスンリョンの衣面エベルキーと衣面心力の同所性 5.4.1 日一手面内でのげたつき亦化	57
	0.4.1 0 一衣山内 CULS フラ変化	Э (СО
	0.4.2 衣山惧ことのはりノさ変化	00
	0.4.3 アセルノア人ンリコノの統計的性質	62 64
	5.4.4 衣面領域の次正	64

第6章 6.1 6.2	考察緒言表面応力の検証6.2.1アモルファスシリコンの弾性定数6.2.2薄膜モデルによる検証6.2.3球状モデルによる検証6.2.4非緩和 (norelaxed) 表面応力と緩和 (relaxed) 表面応力の関係	 66 67 68 68 70
	~ 表面緩和の効果の考察	73
第7章	結論	76
参考文南	秋	80
	あとがき	81

図目次

1.1	Thompson らによるリアルタイム膜応力測定結果	9
2.1	引っ張り応力	13
2.2	圧縮応力	13
2.3	膜応力のリアルタイム測定..........................	14
2.4	volmer weber growth mechanism	19
2.5	合体過程で発生する引っ張り応力	20
2.6	表面応力モデル	20
2.7	原子配置に対する自由エネルギー	22
2.8	ideal fourfold atoms	23
2.9	threefold atoms	23
2.10	fivefold atoms	23
3.1	Periodic boundary condition	26
3.2	book-keeping method for MD calculation	27
3.3	Domain decomposition method for single CPU MD calculation	28
3.4	Diamond lattice of the silicon	30
3.5	melt-quench method	34
3.6	simulation model \ldots	36
4.1	8cpu sample for dimain decomposition method	41
4.2	2体ポテンシャルでの通信領域	42
4.3	3体ポテンシャルでの通信領域	43
4.4	first step of message passing	44
4.5	second step of message passing	45
4.6	4CPU での速度向上率	46
4.7	9CPU での速度向上率	47
4.8	16CPU での速度向上率	47
5.1	Pair correlation function of a-Si	52
5.2	Pair correlation function of c-Si	53

5.3	bond angle distribution of a-Si		
5.4	bond angle distribution of c-Si	54	
5.5	evaluation method of local surface energy and local surface stress \ldots	57	
5.6	Standard deviation of surface enrgy about same relaxed surface 5		
5.7	Standard deviation of surface stress about same relaxed surface \ldots .	58	
5.8	cumulative and probability density function of surface energy 60		
5.9	cumulative and probability density function of surface stress 61		
5.10	Standard deviation (surface energy)	63	
5.11	Standard deviation (surface stress)	63	
5.12	evaluation of surface region	64	
5.13	evaluation of surface region	65	
6.1	アモルファスシリコンの球状モデル....................	70	

表目次

3.1	Tersoff parameter	31
3.2	calculated surface	37
4.1	SGI Origin2000	40
4.2	想定した結晶成長シミュレーション	49
4.3	計算時間の見積もり	49
5.1	surface energy and surface stress	55
5.2	surface energy and surface stress for different quench speed samples $% \left({{{\bf{x}}_{{\rm{s}}}}} \right)$.	56
6.1	elastic module of amorphous silicon	68
6.2	全原子に対する平均原子間距離から算出した歪み	71
6.3	内部原子に対する平均原子間距離から算出した歪み	71
6.4	歪みから予測される表面応力値	72
6.5	弾性論にから予測できる表面応力	74
6.6	the number of surface atoms for each coordinate number $\ . \ . \ . \ .$	74

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 薄膜成長技術と現状

シリコン系薄膜成長プロセスは半導体デバイスの作製の上で極めて重要なプロセ スである。シリコン系薄膜は大きく、単結晶薄膜、多結晶薄膜、アモルファス薄膜 の3種類に分類することができる。このうち、現在主流といってよい化学気相成長 (chemical vapor deposition, CVD)法によって作製される薄膜は多結晶薄膜、アモル ファス薄膜である。ともに、太陽電池、薄膜トランジスタ(TFT)などにも用いられ ており、その用途は広くマイクロマシンの開発にも用いられつつある。一方、近年 の薄膜の微細化、高集積化は激しく、将来的にはCVDによる数 nm 程度の厚さの 膜製造技術が必要であると考えられている。このスケールでの膜成長過程では欠陥 の制御、薄膜内部に残留する真性応力の制御がより高度なレベルで必要であり、特 に薄膜成長の初期過程での現象に対する詳細な情報が必要とされている。成長初期 過程での初期核生成機構[1]、ガス分子との表面反応機構、欠陥発生機構など、解明 すべき点は多いが、実験による観察、解明が難しいスケールの現象であるため、未 だ不明な点が山積みであり、分子シミュレーションによる解明への期待が高まって いる。

1.1.2 真性応力

問題点

薄膜を形成する過程で膜内に内部応力(真性応力)が発生し、残留することは半世 紀程度以前から知られ、その制御は大きな問題であった。真性応力の発生によって 膜の耐久性が損なわれるだけでなく、堆積された膜と基板表面との界面の剥離、ま た基板に転位の発生にもつながり、半導体デバイスとして致命的な欠陥となる。こ れまで真性応力発生機構の解明に向けて、数多くの実験がなされており、数 nm 程度 の薄い膜内部にも応力が発生することがわかってきた。とりわけ近年では、デバイ スの微細化によってシリコン薄膜成長初期過程での真性応力発生メカニズムの解明 と真性応力予測の必要性が高まっている。しかしながら、成長初期での膜応力測定 そのものに高度な技術を要すること、真性応力が薄膜の成長様式、基板と膜の界面 での密着性、膜内部への原子の取り込み、膜内部の格子パラメータの成長に伴う変 化といった膜の原子レベルの性質に大きく依存すること、などが問題となっている。

成長初期の真性応力に関する従来の研究

Thompson らは Ag, Al 等の金属膜を中心に Volmer-Weber 型の成長をする真空蒸 着膜について、リアルタイム膜応力測定と FEM によるアプローチから応力発生メ カニズムの体系化を行った [2][3]。また、Cammarata らは基板上の物体内に応力が 残留するモデルを構築し、弾性論から検証を行った [4]。ともに基板上の物体の表面 エネルギーと表面応力、基板と物体界面での界面エネルギー、界面応力が真性応力 の予測を行う上で重要なパラメータとなっている。Thompson らはポリシリコン薄 膜に対しても十分なリアルタイム測定結果を発表し、金属膜と同等の扱いができる のではないかと提案している (図 1.1)。



図 1.1: Thompson らによるリアルタイム膜応力測定結果

1.1.3 シリコン系分子動力学シミュレーションの問題点

近年のコンピューター能力の向上により、分子動力学シミュレーションで扱える原 子数も飛躍的に多くなってきた。しかしながら、それでもシリコン系の分子動力学シ ミュレーションは 1~5nm 程度の空間スケールの領域の計算に制限されてしまう。な ぜなら、シリコンのような共有結合をする原子を記述するポテンシャルは Lennard-Jones ポテンシャルのような2体ポテンシャルに比べて角度依存項を含むため、3体 ポテンシャルとなり、一般的に計算負荷が大きくなるからである。こうした問題に 対して、近年、理想ともいえる実現象シミュレーションを実現すべく、分子動力学 法の並列化が行われつつあり、2体ポテンシャル分子動力学の並列化例は多い。一 方、シリコン系3体ポテンシャルの並列化はごく限られた並列計算機環境下でのみ なされているのが現状である。

1.2本研究の目的

本研究では半導体プロセス、特に CVD プロセスにおいて重要度の高いアモルファ スシリコンをターゲットとする。アモルファスシリコン薄膜の成長初期過程で発生 する真性応力予測に向けて重要な表面エネルギー、表面応力を分子動力学法により 算出する。

特に以下の点について注目し、検討を行う。

- アモルファス構造特有のばらつきに注目し、ばらつきを考慮した表面エネル ギー、表面応力の算出、評価を行う。
- 薄膜モデル、球状モデルに対して弾性論を導入し、分子動力学との比較を行うことで、本研究で算出したアモルファスシリコンの表面応力の妥当性について検証する。

また、シリコンを対象とした分子動力学シミュレーションの並列化アルゴリズムの 開発により、今ある計算機環境下での実現象シミュレーションの可能性を検討する。

1.3 本論文の構成

- 第1章 序論 では、本研究の背景と従来の研究について概説し、本研究の目的を示した。
- 第2章 基礎理論 では、本研究に必要な基礎的な理論について説明する。
- 第3章 計算手法 では、本研究で用いた計算手法について説明を行う。
- 第4章 並列化手法 では、独立した章として、シリコンを対象とした並列化手法を 提案し、並列化を行った結果、考察を行う。
- 第5章 解析結果 では、分子動力学法によって解析された項目に対する結果を示す。
- 第6章 考察 では、第5章の結果に対する考察を行い、本研究で算出されたアモル ファスシリコンの表面応力に対する妥当性の検証を行う。

第7章 結論 では、本研究を通して得られた結論を総括する。

第2章 基礎理論

2.1 緒言

本章では本研究を行なうに際して必要である、以下の事項についてその理論を説 明する。

- 1. 真性応力について
- 2. 表面エネルギーと表面応力
- 3. 真性応力予測
- 4. アモルファスシリコン

2.2 真性応力

一般的に膜の内部に残留する応力は大きく二つに区分することが可能である。一 つは基板と膜との熱膨張の差による歪みから生じる熱応力と熱応力を取り除いてま だ膜内に存在する真の応力である。膜応力を議論する時は両者の区別を明確にして おく必要がある。ここで後者は真性応力と呼ばれる。真性応力は膜形成過程に伴う 構造変化から発生する歪みに起因するものであり、本研究では真性応力のみを取り 扱い、熱応力は扱わない[5]。

2.2.1 真性応力の方向定義

膜応力は基板による束縛の結果膜内に生じるものである。膜が成長過程で収縮し ようとすれば基板はそれを妨げるため、図2.1のように膜面を内側にして曲がる。こ のとき引っ張り応力が発生しているとする。また逆に膜が成長過程で膨張しようと する時、基板は膜を縮めようとするため、図2.2のように膜面を外側にして曲がる。 このとき圧縮応力が発生しているとする。



図 2.1: 引っ張り応力





図 2.2: 圧縮応力

2.2.2 真性応力の測定手法

薄膜・基板が作る弾性体の図 2.1 または図 2.2 のような変形を考える。この時、基板と膜のヤング率、ポアッソン比、厚さをそれぞれ E_s , ν_s , D, E_f , ν_f , d とすると曲率半径 R と薄膜の応力 σ との関係は式 (2.1) で表される。

$$\frac{1}{R} = \frac{6d(1-\nu_s)}{E_s D^2} \sigma \tag{2.1}$$

式 (2.1) は薄膜の厚さ *d* が極めて小さく基板の厚さに比べて無視でき、かつ、中立面 が基板中央にある場合にのみ成立し、stony の式といわれる。

実験的には基板のたわみを測定し、1/Rを求め、式 (2.1) から薄膜の応力を測定す るという手順となる。たわみの測定方法には

- 基板一端を固定した時の自由端の変位量δを測定する手法
- 曲面の形をそのまま二次元画像として処理し見積もる手法

などがある。前者の手法に対して、光てこ、光干渉法、電気容量法を用いた測定が 広く行われている。以下図 2.3 に Thompson らのリアルタイム変位測定法の概念図 を示しておく。



(C.V.Thompson, J. Appl. Phys. 2001)

図 2.3: 膜応力のリアルタイム測定

2.3 表面エネルギーと表面応力

2.3.1 表面エネルギーの定義

表面エネルギとは、物体内に表面を作り出すことによって生じる単位面積当たり のエネルギである。よって、注意すべき点として、弾性変形によるエネルギを含ま せてはいけない。

$$\gamma(\varepsilon) = \frac{1}{A(\varepsilon)} \left(E^{surf}(\varepsilon) - E^{bulk}(\varepsilon) \right)$$
(2.2)

これによって、生じる全エネルギ値は当然、 $E^{\gamma} = \gamma(\varepsilon)A(\varepsilon)$ である。

2.3.2 表面応力の定義

表面応力とは、 ε_{ij} のひずみが生じた場合の単位面積あたりの表面の全エネルギ (E^{γ}) 変化であり、ひずみゼロの位置を基準に取ると、

$$f_{ij} = \frac{1}{A_0} \left. \frac{\partial (A(\varepsilon)\gamma(\varepsilon))}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\varepsilon=0}$$
(2.3)

ここで、 $\gamma(\varepsilon)$ がひずみに依存しない量(液体)と考えると、

$$f_{ij} = \frac{1}{A_0} \cdot A_0 \delta_{ij} \gamma = \gamma \delta_{ij} \tag{2.4}$$

 $\gamma(\varepsilon)$ がひずみに依存する量(固体)と考えると、

$$f_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \frac{A(\varepsilon)}{A_0} \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}}$$
(2.5)

となり、第二項が固体固有の項となる [6] [7]。

次に、この式を分子動力学に適用する。原理に戻り、 E^{γ} を使って定義することに すると、

$$f_{ij} = \frac{1}{A_0} \left. \frac{\partial E^{\gamma}}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\varepsilon=0}$$
(2.6)

$$= \frac{1}{A_0} \left. \frac{\partial (E^{surf}(\varepsilon) - E^{bulk}(\varepsilon))}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{\varepsilon=0}$$
(2.7)

$$= \frac{1}{A_0} \left(\frac{\partial E^{surf}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} \bigg|_{\varepsilon=0} - \frac{\partial E^{bulk}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} \bigg|_{\varepsilon=0} \right)$$
(2.8)

$$= f_{ij}^{s} - f_{ij}^{b} \quad (i, j = 1, 2)$$
(2.9)

2.3.3 表面エネルギのひずみ依存性

$$\frac{\partial \gamma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}}\Big|_{\varepsilon=0} = -\frac{A_0}{A(\varepsilon)^2} \delta_{ij} \left(E^{surf}(\varepsilon) - E^{bulk}(\varepsilon) \right) + \frac{1}{A(\varepsilon)} \left(\frac{\partial E^{surf}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} - \frac{\partial E^{bulk}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \Big|_{\varepsilon=0}^{10} = -\delta_{ij} \frac{A_0}{A(\varepsilon)} \gamma(\varepsilon) + \frac{A_0}{A(\varepsilon)} f_{ij} = \frac{A_0}{A(\varepsilon)} (-\delta_{ij} \gamma(\varepsilon) + f_{ij})$$
(2.11)

2.3.4 表面弹性定数

$$d_{ijkl} = \frac{1}{A_0} \left. \frac{d^2(A(\varepsilon)\gamma(\varepsilon))}{d\varepsilon_{ij}d\varepsilon_{kl}} \right|_{\varepsilon=0}$$
(2.12)

$$= \frac{1}{A_0} \left(\frac{d^2 E^{surf}(\varepsilon)}{d\varepsilon_{ij} d\varepsilon_{kl}} \bigg|_{\varepsilon=0} - \frac{d^2 E^{bulk}(\varepsilon)}{d\varepsilon_{ij} d\varepsilon_{kl}} \bigg|_{\varepsilon=0} \right)$$
(2.13)

$$= d_{ijkl}^{s} - d_{ijkl}^{b} \quad (i, j, k, l = 1, 2)$$
(2.14)

 d^b_{ijkl} は、 $\sigma_z\equiv 0$ と考えることによって、弾性定数 $C_{ijkl}(i,j,k,l=1,2,3)$ を縮重させる。すなわち、直交異方性の場合は、以下のようになる。

$$d_{11}^b = \frac{1}{L_z} \left(C_{11} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right)$$
(2.15)

$$d_{22}^{b} = \frac{1}{L_{z}} \left(C_{22} - \frac{C_{23}^{2}}{C_{33}} \right)$$
(2.16)

$$d_{12}^{b} = \frac{1}{L_{z}} \left(C_{12} - \frac{C_{13}C_{23}}{C_{33}} \right)$$
(2.17)

$$d_{66}^b = \frac{1}{L_z} C_{66} \tag{2.18}$$

また、*f*⁰_{*ij*}をひずみゼロの表面応力として、以下の式より、表面応力のひずみ依存 性の式が表面弾性定数を用いて得られる。

$$f_{ij}^b = d_{ijkl}^b \varepsilon_{kl} \tag{2.19}$$

$$f_{ij}^s = d_{ijkl}^s(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^0) \quad \left(\varepsilon_{kl}^0 = -(d_{ijkl}^s)^{-1} f_{ij}^0\right)$$
(2.20)

$$f_{ij} = d_{ijkl}\varepsilon_{kl} + f_{ij}^0 \tag{2.21}$$

また、 $f_{ij}^s = 0$ を考えれば、系の一番エネルギが低いひずみが得られて、

$$\varepsilon_{ij}^0 = -(d_{ijkl}^s)^{-1} f_{ij}^0 \tag{2.22}$$

この式は弾性論的に、解釈すると、

$$\varepsilon_{ij}^{0} = -(L_z C_{ijkl}^s)^{-1} (L_z \sigma_{ij}^s) = -(C_{ijkl}^s)^{-1} (\sigma_{ij}^s)$$
(2.23)

 L_z はキャンセルされてなくなる。

2.3.5 薄膜の応力・ひずみ・弾性定数の定義

薄膜のひずみは、変形前後の形状マトリックスを

$$\boldsymbol{h} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{12} & h_{22} \end{pmatrix}$$
(2.24)

$$\boldsymbol{h}_{0} = \begin{pmatrix} h_{11}^{0} & h_{12}^{0} \\ h_{12}^{0} & h_{22}^{0} \end{pmatrix}$$
(2.25)

として、変形勾配テンソルは $F = hh_0^{-1}$ で定義される。よって、ひずみは以下のように定義される。

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (F_{ki} F_{kj} - \delta_{ij}) \quad : (i, j = 1, 2)$$
(2.26)

応力・弾性定数は、エネルギのひずみによる 1,2 階微分として定義される。弾性 定数を求める

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{dE}{d\varepsilon_{ij}} \bigg|_{\varepsilon=0,\xi=0} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \bigg|_{\varepsilon=0,\xi=0}$$
(2.27)

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \left. \frac{d^2 E}{d\varepsilon_{ij} d\varepsilon_{kl}} \right|_{\varepsilon=0,\xi=0} = C_{ijkl}^0 - D_{ijm}^p g_{mn}^{pq} D_{kln}^q$$
(2.28)

$$C_{ijkl}^{0} = \frac{1}{V} \frac{\partial^{2} E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \Big|_{\varepsilon=0,\xi=0}$$
(2.29)

$$D_{ijk}^{p} = \frac{1}{V} \frac{\partial^{2} E}{\partial \xi_{k}^{p} \partial \eta_{ij}} \Big|_{\varepsilon=0,\xi=0}$$

$$(2.30)$$

$$E_{ij}^{pq} = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i^p \partial \xi_j^1} \right|_{\varepsilon=0,\xi=0}$$
(2.31)

ひずみの定義は x, y 方向にしかされていないために、z 方向の変形の効果は内部 変位 ξ に入り、z 方向の効果を含めた弾性定数が定義される。

具体的には、直交異方性の場合には、先にあげた例のとおりである。

2.3.6 表面応力・弾性定数と応力・弾性定数の関係

基本的に、薄膜においては膜厚方向のひずみが定義できないため、バルクと同じ 応力・弾性定数は定義できない。弾性定数・応力は縮退した形(平面応力場)になっ てしまう。よって、応力・弾性定数を直接比較することは出来ないが、バルクの応 力・弾性定数を $\sigma_z \equiv 0$ の拘束条件を付けて縮退させれば(平面応力場での定義を行 えば)比較可能である。

薄膜の応力を求める際に膜厚 L_zを仮定した場合、以下の関係式が成り立つ。

$$f_{ij} = L_z(\sigma^s_{ij} - \sigma^b_{ij}) \quad (i, j = 1, 2)$$
 (2.32)

$$d_{ijkl} = L_z (C_{ijkl}^{s*} - C_{ijkl}^{b*}) \quad (i, j, k, l = 1, 2)$$
(2.33)

 C^*_{ijkl} は縮退した形を意味する。よって、

$$C_{ijkl}^{s*} = C_{ijkl}^{b*} + \frac{d_{ijkl}}{L_z}$$
(2.34)

薄膜が厚くなると右辺第二項はゼロに近づく(バルクの弾性定数に近づく)。

基本的に、表面応力・表面弾性定数は、表面領域の overlap がなければ膜厚に依存 しないと考えられる。

2.4 volmer-weber 型成長における真性応力予測

2.4.1 volmer-weber 型成長

薄膜成長過程で図 2.4 のような 3 次元核成長をする時、このような成長過程を volmer-weber 型成長という [8]。



 \square 2.4: volmer weber growth mechanism

基板上の島状物体 (ここではその形状から island と表記) の表面エネルギーを γ_f 、 基板の表面エネルギーを γ_s 、基板と島状物体との界面エネルギーを γ_i とすると、

$$\gamma_s - \gamma_f < \gamma_i < \gamma_s + \gamma_f \tag{2.35}$$

が成り立つとき、volmer-weber型成長をすることが知られている。近年のTEM観察実験よりポリシリコン薄膜の成長初期過程ではアモルファス状の3次元核が発生すると考えられている。

2.4.2 成長初期過程における真性応力発生要因

volmer-weber 型成長様式の成長過程で生じる真性応力要因のうち、主たる要因について説明を行う。

島合体過程

3次元核は島状に成長をし、やがて島同士が合体、連続化する。合体過程では表面 を減らそうとする作用から、島が弾性変形をする。そのとき、界面の拘束のもと島同 士はくっつこうとするので引っ張り応力が発生する。島表面エネルギーを γ_s 、島と島



図 2.5: 合体過程で発生する引っ張り応力

の界面エネルギーを γ_i としたとき、合体時に発生する引っ張り応力は $\Delta \gamma = 2\gamma_s - \gamma_i$ と島半径 r で表すことができる。

島成長過程で島内部に残留する応力

図 2.6 のような表面応力と界面応力 f, g, h が物体に作用したモデルを考える。



図 2.6: 表面応力モデル

表面応力が作用している状態と物体内部と外部に圧力差 (ラプラス圧) $\triangle P_r$, $\triangle P_z$ が生じている状態とは弾性論では等価になる。このとき仮想仕事の原理から、ラプ ラス圧と表面応力は物体の厚み t、半径 r として、

$$\Delta P_r = (f+g)/t + h/r \tag{2.36}$$

$$\Delta P_z = 2h/r \tag{2.37}$$

で関係づけられる。このとき、物体内部には

$$-\triangle P_r = \sigma_{xx} = \sigma_{yy} \tag{2.38}$$

$$-\triangle P_z = \sigma_{zz} \tag{2.39}$$

より応力 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ が発生していると考えることができる。この応力が生じる時、 半径方向の歪み ε_{rr} が生じていることは明らかである。

つまり、表面応力が作用するとき、*r*と*t*できまる応力と歪みが物体内部に生じることになる。今、膜成長に伴い*r*が変化することを考える。もし*f*+*g*が正であれば、*r*の増加に伴い物体内部に生じる歪みは小さくなる、つまり、物体内部はふくらもうとすることになる。この変化に対して界面が強く拘束をするので物体内部には圧縮応力が残留することになる。

合体過程で生じる真性応力予測では表面エネルギーが、島成長過程で生じる真性 応力予測では表面応力と界面応力が重要なパラメータとなる。

2.5 アモルファスシリコン

2.5.1 アモルファスとは

アモルファスとは構造的には結晶のように原子配列が規則的でなく、短距離秩序 は有するが長距離秩序は持たない固体のことをいう [9]。短距離秩序とは最近接原子 数、結合距離、結合角がほぼ定まっている状態のことをいう。熱力学的には結晶の ように自由エネルギー最小の平衡安定状態にはなく、非平衡準安定状態として自由 エネルギーの極小値にある (図 2.7)。アモルファス状態は様々な原子配置に対する自 由エネルギーの極小値が数多く存在する。



図 2.7: 原子配置に対する自由エネルギー

2.5.2 実験で得られるアモルファスシリコン

液体の急冷によりアモルファスシリコンを得るには $10^9 K/sec$ 以上の冷却速度が 必要とされる。実験でこれだけの速度の急冷を行うことは困難であるため、一般的 には気相状態からの CVD 法による作製、もしくはイオン打ち込みによるアモルファ ス層の作製という手法がとられる。膜質という点で SiH₄ ガスを用いた CVD 法によ る作製法が取られることが多い。こうして得られるアモルファスシリコンはガス中 の H 原子を取り込むため、水素化アモルファスシリコン (α -Si:H) と呼ばれる。一方、 イオン打ち込みによって得られるアモルファス、もしくはシミュレーションで得ら れるアモルファスは水素を含まないので水素フリーのアモルファス (α -Si) として区 別される。

2.5.3 アモルファスシリコンの構造欠陥

アモルファスシリコンの構造欠陥の検出には ESR(electron spin resonance) 信号の 観測が行われる [10]。ESR 信号により不対電子の評価が可能となる。図 2.8 のような 4 配位構造には不対電子は存在せず、図 2.9, 2.10 のような 3 配位、5 配位構造中に不 対電子は存在する。しかしながら、これまで 5 配位構造に対応する ESR 信号は確認 されていない。よって水素フリーのアモルファスシリコン中に含まれる $10^{19}cm^{-3}$ 程 度の密度の欠陥は 3 配位 Si(ダングリングボンド) によるものであると考えられてき た。ところが、急冷法によりシミュレーションで作製されるアモルファスシリコン は 3 配位よりも 5 配位原子の生成率が大きい。とはいえシミュレーションから得られ るアモルファスシリコンは急冷速度が現実に比べ極めて速いこと ($10^{14} \sim 10^{15}K/sec$ 程度)、また実系に比べて扱う原子数が小さいこと (数百から数万程度)、などの問題 もありシミュレーション結果に対する十分な妥当性は確かめられていない。アモル ファスシリコンの構造欠陥が果たして 3 配位原子によるものなのか 5 配位原子によ るものなのかは未だ議論の余地が残る大きな課題となっている [11][12]。



 \boxtimes 2.8: ideal fourfold atoms



 \boxtimes 2.9: threefold atoms



 \boxtimes 2.10: fivefold atoms

第3章 計算手法

3.1 分子動力学法

分子動力学法とは、計算機上の分子・原子にある経験的ポテンシャルを与えるこ とによって原子に働く力を求め、与えられた系の運動方程式に基づいて原子を動か し、挙動を捉える計算手法である。原子レベルでの挙動が容易に計算できることか ら多くの研究がなされてきた。 実際には

(1) 初期条件の作成

(2) 原子間力を計算する原子対を求める (book-keeping 法)

(3) ポテンシャルにより原子間力を算出

- (4) Verlet 法によって、 Δt 後の原子の位置・速度を求める
- (5) 物理量の算出
- (6) (2) に戻る

という手順で各原子の時間軌跡が求まることになる。

3.1.1 周期境界条件

実際に計算機で 10²² 個程度の原子は今の計算機能力では扱えない。そこで、通常 バルクの性質を表すためには周期境界条件を用いる。バルクの性質を見る場合には 境界として周期境界条件を使うのが一般的である。周期境界条件とは、原子の集合 を長さ L の 1 つの単位胞 (unit cell) と考え、その周り (image unit) に同じものが周 期的に並んでいると考える境界条件 (図 3.1) で、擬似的な無限系を作ることができ、 エネルギーが正確に保存され、物理的矛盾が少ない。

3.1.2 book-keeping法

原子間の力は原子間距離が長くなれば非常に小さくなるので、せいぜい数単位格 子長さ範囲を計算すれば近似的に良いとされている。原子間力を計算する範囲を半 径 r_c とすると、ある原子の半径 r_c の球内の原子をあらかじめ覚えておいて、その原 子との間の力のみを求めれば計算時間を削減できる。また、登録する原子を r_c 内だ けに設定すると原子の位置が更新されるたびに再登録をする必要があるので、登録 する範囲を r_c より少し大きい $R_c(>r_c)$ とすれば毎回の再登録が必要でなくなり効率 的である。以上の方法をbook-Keeping 法と呼ぶ。図 3.2 にその概念図を示す。 R_c 、



 \boxtimes 3.1: Periodic boundary condition

または有効ステップ N_{up} は以下のように決定される。

温度 *T*K での粒子の運動エネルギーから平均粒子速度 v_{ave}^{T} を出す。粒子の最大 速度は平均速度の 3 倍程度なので (分布より確認)、 $v_{max}^{T} \simeq 3v_{ave}^{T}$ 、これと計算時 間 (有効ステップ) $N_{up}\Delta t$ を掛け合わせたものがその時間ステップに粒子が動ける最 大距離 $\Delta r_{c} = v_{max}^{T} N\Delta t$ なので、 r_{c} に Δr_{c} を足せば少なくとも N_{up} ステップでは、 $R_{c}(=r_{c} + \Delta r_{c})$ 外の粒子は r_{c} 内に入らないという条件が得られる。



 \boxtimes 3.2: book-keeping method for MD calculation

3.1.3 領域分割法

第3.1.2節での手法を素直に用いると、更新登録のたびにかかる計算時間が $O(N^2)$ に比例することになる。毎ステップ登録計算を行うわけではないが、計算原子数の大きな系を想定する場合、好ましいアルゴリズムとはいえない。この問題は計算時間をO(N)にする領域分割法を用いることで解決することができる[13]。以下図3.3に2次元での領域分割法の概念図を示す。MDセル全体を R_c 以上の小さなサブセルに分割し、全計算原子をサブセルに登録する。この時、あるサブセルに登録された原子 (region A) が力の計算を行うために登録すべき結合原子はそのサブセル内か隣接するサブセル内 (resion B) に属していることになる。2次元であれば計9個のサブセル、3次元であれば計27のサブセルになる。この手法によってO(N)の book-keepingが可能となる。本研究では大きな系を扱う必要性があるので、領域分割法を用いている。



 \boxtimes 3.3: Domain decomposition method for single CPU MD calculation

3.2 原子間ポテンシャル

3.2.1 シリコンの経験的ポテンシャル

シリコンの経験的ポテンシャルとして、様々なモデルが提唱されてきた。主なものに、

- Stillinger-Waber モデル
- Tersoff モデル
- Biswas-Hamann モデル
- EAM モデル

が挙げられる [14]。シリコンは結合の配向性が強く 2 体ポテンシャルでは表せな いため、いずれも多体ポテンシャルであり、計算は複雑なものになる。それぞれに 長短・適用範囲があるが、本研究ではシリコン原子間ポテンシャルに Tersoff のモデ ルを採用した。

3.2.2 Tersoff ポテンシャル

Tersoff はポテンシャルの複雑な表現を避け、物理化学的直観によって、配位数に 依存するようにポテンシャルを2体の形式で記述し、3体効果を暗に含ませた [15]。 $r_{ab}, r_{ac}, \cos\theta_{abc}$ は図 3.4 に示す距離と角度である。

$$E = \sum_{a} E_a = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} V_{ab} \tag{3.1}$$

$$V_{ab} = f_c(r_{ab})[a_{ab}f_R(r_{ab}) + b_{ab}f_A(r_{ab})]$$
(3.2)

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \tag{3.3}$$

$$f_A(r) = -B\exp(-\lambda_2 r) \tag{3.4}$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin[\frac{\pi}{2}(r - R)/D], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases}$$
(3.5)

 f_R は反発力、 f_A は引力を表現し、 b_{ab} に暗に3体項を含ませることによって配位数依存を取り入れている $(a_{ab} \simeq 1)$ 。 b_{ab} は

• ボンドあたりのエネルギーは配位数の単調な減少関数であること



 \boxtimes 3.4: Diamond lattice of the silicon

● 3~12の配位数ではエネルギーが一定であること

の条件を満たさなければならず、有効配位数 ζ_{ab} を導入している。さらに ζ_{ab} に近傍との相対距離・結合角の情報を含ませ、3体力による結合力の変化を取り入れている。

$$b_{ab} = (1 + \beta^n \zeta_{ab}^n)^{-1/2n} \tag{3.6}$$

$$\zeta_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} f_C(r_{ac}) g(\theta_{abc}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3]$$
(3.7)

$$g(\theta) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos\theta)^2]$$
(3.8)

$$a_{ab} = (1 + \alpha^n \eta_{ab}^n)^{-1/2n} \simeq 1$$
 (3.9)

$$\eta_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} f_C(r_{ac}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3]$$
(3.10)

各パラメーターの値は、表面の再配列に着目してフィッテングされたモデルのもの (modelB) と、弾性的性質を合わせるようにフィッテングさせたもの (modelC) が 提案されている。Tersoff は両方を表現するフィッテングは不可能であったと報告している。また、 R,D,λ_3 については最適化は行なわれていない。本論文では弾性的な 性質が合う modelC を使った。パラメータの値を表 3.1 に示す。

	Si(modelB)	Si(modelC)
A(eV)	3.2647×10^{3}	1.8308×10^{3}
B(eV)	9.5373×10^{1}	4.7118×10^2
$\lambda_1(\mathring{A}^{-1})$	3.2394	2.4799
$\lambda_2(\mathring{A}^{-1})$	1.3258	1.7322
α	0.0	0.0
β	$3.3675 imes 10^{-1}$	1.0999×10^{-6}
n	$2.2956\! imes\!10^{1}$	7.8734×10^{-1}
с	4.8381	1.0039×10^{5}
d	2.0417	1.6218×10^{1}
h	0.0000	-5.9826×10^{-1}
$\lambda_3(\mathring{A}^{-1})$	1.3258	1.7322
R(A)	3.0	2.85
D(A)	0.2	0.15

表 3.1: Tersoff parameter

3.3 共役勾配法

分子動力学は原子に運動エネルギを与え、熱平衡状態を実現する手法であるが、 一般の分子動力学において原子構造を静的に扱う場合は、共役勾配法を用いて最適 化構造を見つける手法が優れている。

原子位置 x の関数で表されるポテンシャル $\Phi(x)$ を最適化する共役勾配法の手順 を以下に簡単に説明する。ただし、分子動力学で用いられる多体ポテンシャルのような複雑なポテンシャルは Hessian の算出における計算量が多いことを考慮して、 Hessian を求める必要がない手法を用いた。

- 1. 初期の探索方向を設定する。 $d_1 = -\nabla \Phi(x)$
- 2. 直線探索によって $\Phi(\mathbf{x}_k + \beta_k \mathbf{d}_k)$ を最小にする β_k を求める。 β の算出には、Armijo の基準を満たす値を 2 分法によって求めた。Armijo の条 件とは $0 < \nu < 1$ を満たす k(共役勾配法のステップ数) に依存しない定数 ν に対 して、

$$\Phi(\boldsymbol{x}_k + \beta \boldsymbol{d}_k) \le \Phi(\boldsymbol{x}_k) + \nu \beta \nabla \Phi(\boldsymbol{x}_k)^T \boldsymbol{d}_k$$
(3.11)

を満たす β を β_k に選ぶという条件である。適切な ν を設定し、 β を 1.0 から Armijo の基準を満たすまで 1/2 する。

原子位置の更新

$$\boldsymbol{x}_{k+1} = \boldsymbol{x}_k + \beta_k \boldsymbol{d}_k \tag{3.12}$$

4. 探索方向の更新

 γ には式 (3.14)Fletcher-Reeves の公式を用いた。

$$\boldsymbol{d}_{k+1} = -\nabla \Phi(\boldsymbol{x}_{k+1}) + \gamma_k \boldsymbol{d}_k \tag{3.13}$$

$$\gamma_k = \frac{\|\nabla \Phi(\boldsymbol{x}_{k+1})\|^2}{\|\nabla \Phi(\boldsymbol{x}_k)\|^2}$$
(3.14)

5. k=k+1 とおいて 2. へ戻る。

収束性の向上のために再出発の周期を設定し、再出発時は $d_k = abla \Phi(x_k)$ と探索方向を最急降下方向に取り直す。

3.4 応力の算出法

連続体力学において、応力 (Cauchy) とはある面素 ds に働く力 df_n を出発点として定義される、力のつりあいから求まるテンソル量である。原子 1 個 1 個まで、視点を落すと働いている力は原子間力であるため、非局所性を持ち、連続体と同じ定義はできない [16]。

以下は周期境界条件を採用した統計集合における定義である。統計集合では、形 状マトリクス *h*・系のひずみ・系のエネルギが明確に定義できる。

このとき、微視的応力テンソル $\tilde{\sigma}$ は式 (3.15) で表されることが知られている。ここでは原子位置を q rと書き直した。index は a, b, c...は原子番号を表し、i, j, k...は指標を表す。よって r_{ai} は原子 a の指標 i の座標値を示す。

$$\tilde{\sigma_{ij}} = V^{-1} \left(\sum_{a} \frac{p_{ai} p_{aj}}{m_a} - \sum_{a} r_{ai} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{aj}} \right)$$
(3.15)

3.5 アモルファスシリコン作製法

3.5.1 melt-quench法

本研究においてアモルファスシリコンは一般的な手法である melt-quench 法によっ て作製した [17]。melt-quench 法は結晶 Si をまず十分に高温で溶かし液化させる。次 に液化させた Si を室温程度にまで急冷させる手法である。冷却速度は実験に比べ非 常に速いものの、比較的実験に近いアモルファス構造が得られることが知られてい る。図 3.5 に α-Si 作製方法概要を示す。



 \boxtimes 3.5: melt-quench method

本研究で作製したアモルファスシリコンの作製過程を示す。

- 1. 4000K で 10ps 間溶かす (NPT アンサンブル)。
- 2. 5ps 間緩和 (NVE アンサンブル)。
- 3.1000K まで一定速度のもと冷却 (NVT アンサンブル)。
- 4. 密度が実験値 2.29g/cm³ になるようにセルサイズを微調整。一度にセルを動か す量は 0.1% 以下とし 20ps 間断続的に調整後、20ps 間 1000K を保ち、応力緩和 を行った。
- 5. 300K まで一定速度のもと冷却 (NVT アンサンブル)
- 6. 10ps 間緩和 (NVE アンサンブル)
- 7.0Kまで一定速度のもと冷却

3.5.2 計算条件

本研究では Tersoff3 ポテンシャルを原子間ポテンシャルに採用した分子動力学法 により系の大きさ $8(nm) \times 8(nm) \times 8(nm)$ 、原子数 27000 個からなるバルクのア モルファスシリコンを冷却速度を変えて 3 サンプル作製した。冷却速度はそれぞれ 0.5×10^{14} , 1.0×10^{14} , 2.0×10^{14} (K/sec) とした。従来の研究では結晶を対象とした表 面エネルギー、表面応力の算出が多く、その規則的構造ゆえ計算原子数は数百原子 程度で十分であると考えられたが、本研究ではアモルファス構造を取り扱うため、 ばらつきの考慮が必要となる。そこで比較的大きな系のアモルファスシリコンを用 意した。

表面応力、表面エネルギー算出のためには応力ができるだけフリーなバルクのア モルファスを準備する必要がある。そこで 0K まで冷却の後、共役勾配法によって エネルギーが極小値となる状態に落ち着くまで構造最適化とセルの調整を行った。 各サンプルとも静水圧にして 10*MPa* 以下であることを確認し、この状態を応力フ リーなアモルファスとした。

3.6 表面エネルギー・表面応力の算出法

本研究の主たる目的はアモルファスシリコンの表面エネルギー、表面応力をばら つきの考慮のもと算出することである。表面応力、界面応力に算出に関してこれま で金属などの結晶構造の分子動力学シミュレーション算出例はあったが、その算出 方法やシミュレーションモデルに優れた手法があったわけではなく、表面応力・界 面応力の算出は未だ議論の残された課題となっている[18][19][20]本研究で用いた両 物性値の算出手法、計算モデルについて述べる。

3.6.1 計算モデル

図 3.6 に解析モデルの概要を示す。バルクモデルは 3.5 節によって得られた応力フ リーなモデルを用いた。すなわち、系の大きさが $8(nm) \times 8(nm) \times 8(nm)$ 、原子数 27000 個である。このとき応力 0、歪み ε 0 であり、歪みを定義する基準位置とした。 アモルファスシリコン表面はバルクモデルの中心面を切り出すことによって得た。 xy 方向の周期境界条件はそのままで z 方向の周期境界条件をなくすことになる。切 り出した時の z 方向に厚みも表面応力、表面エネルギーに影響を及ぼす可能性があ る。なぜなら、厚さ 2nm 程度の薄膜の弾性定数など物理的性質はバルクのそれと異 なるためである。そこで、本モデルでは厚みの影響がなるべくなくなるよう、切り 出した表面モデルの下から 0.5nm を固定層とすることで、下方向に対して半無限な バルクを想定した。



 \boxtimes 3.6: simulation model
3.6.2 計算条件

表面エネルギー、表面応力は2.3節で示した定義に従うことで算出することがで きる。ここで動的因子による応力のばらつきを無視するため、表面応力、表面エネ ルギーの算出には共役勾配法を用いた。また、表面エネルギーと表面応力は表3.2に 示すような表面について算出を行った。今後、それぞれを norelaxed surface, relaxed surface と呼ぶことにする。

表面応力の算出の際、 f_{xx} , f_{yy} が求まることになるが、ここではアモルファスシリコンは等方性であるとして、表面応力 fを式 (3.16)で定義し、算出した。

	想定表面
norelaxed surface	共役勾配法による構造緩和を行わない表面
relaxed surface	共役勾配法による構造緩和を行った表面

表 3.2: calculated surface

$$f = \frac{f_{xx} + f_{yy}}{2}$$
(3.16)

第4章 シリコン系分子動力学の並列化

4.1 緒言

この章ではシリコンを対象とした分子動力学の並列化について述べる。独立した 章として扱うため、

- 1. 並列化の背景、目的
- 2.3体ポテンシャルの並列化手法
- 3. **結果**
- 4. **考察**

としてまとめた。

4.2 背景·目的

近年のコンピュータの発達に伴い、これまでは高価であった並列計算機も身近に 使える環境になりつつある。分子シミュレーションにおいて並列計算機を用いる利 点は

- 計算速度が向上すること
- 計算規模が大きくなること

の2点が挙げられる。しかしながら並列計算機への現環境からの移植はソースレベ ルでの改良を必要とするため、時と場合によっては莫大な労力を必要とすることも ある[21]。また、いくら計算規模を大きくできたとしても、並列効率が低くては並 列計算機を用いる意義がない。本研究で扱うシリコン系の分子動力学は1CPU計算 ではせいぜい 1~5nm 程度の計算領域であり、実スケール (20nm 程度) シミュレー ションには到底及ばないのが現状である。この点でシリコン系の分子動力学の並列 化の価値は大きい。ここでシリコン系分子動力学に関する従来の研究について簡単 に述べる。シリコン系の3体ポテンシャルの並列化事例は2体ポテンシャルに比べ ると少ない。全く事例がないというわけではなく並列化で世界的に有名な Vashishta らは3体ポテンシャルを用いた並列分子動力学法で億単位の原子数を扱った計算を 行っている [22]。彼らは 1000 から 10000 程度の CPU を持つ最速並列計算機を有し ており、並列効率を議論する以前にはあまりに我々との環境が異なりすぎる。これ まで3体ポテンシャルの並列化はアルゴリズム的に複雑なため通信量がネックとな り並列効率があがりにくいといわれてきたが、並列手法、計算機アーキテクチャに も依存するため、明確な指標というものがなかった。そこで本研究ではまずシリコ ン系の並列分子動力学シミュレーターを開発する。そして現環境 (4~64CPU 程度) において並列効率がどの程度見込めるのかを検討し、また、実スケールシミュレー ションの可能性についての検討を行う。

4.3 並列計算機

本研究で並列化を行った環境を表 4.1 にまとめる。

また、プログラムは Fortran90 を使用し、MPI(Message Passing Interface) ライブ ラリを用いて通信部の記述を行った。

並列計算機	SGI Origin 2000
CPU	MIPS R12000 $400MHz$
CPU num	64
Memory	64G(共有)
理論性能	800MFLOPS/CPU

表 4.1: SGI Origin2000

4.4 並列化手法

4.4.1 領域分割法

本研究では領域分割法を用いたシリコン系並列分子動力学シミュレーターの開発 を行った。領域分割法の概念図を図 4.1 に示す。領域分割法はその名の通り、計算対 象となる MD セル全体を空間的に CPU 数分にメッシュ分割を行う [23]。各 CPU は 分割された領域内に属している分子についてのみ計算を行うことになる (図中太枠 部)[24]。領域周辺に位置する原子の力を計算するためには隣接する CPU に属する 原子の位置情報が必要となる。そこで隣接 CPU との間で必要最低限の通信を行わ なければならない [25]。また領域周辺で隣接 CPU 領域に出入りする原子についても 通信を行う必要がある。



☑ 4.1: 8cpu sample for dimain decomposition method

4.4.2 3体ポテンシャルにおける通信

並列化はいかに通信量を減らすかで並列効率は決まるといってよい。本研究で用いるような短距離型のポテンシャルならば必要最低限の情報を隣接 CPU から通信すればよいので領域分割法による通信量を *O*(*N*) にすることができる。これは領域分割法の大きな利点である。

しかしながら本研究で扱う Tersoff ポテンシャルのような3体ポテンシャルと Lennard-Jones 系の2体ポテンシャルでは必要最低限の通信領域が異なる。図4.2,図4.3 はそ れぞれ2体ポテンシャル、3体ポテンシャルでの通信概念図である。2体ポテンシャ ルの場合、*i-j*原子間の力を求めるには*i-j*間の距離のみがわかればよく、もとの領 域Aからカットオフ距離分だけ外側の領域に属する原子の情報を通信すればよい。 一方3体ポテンシャルの場合、*i-j*原子間の力を求めるのに*i-j*原子間距離だけでな く*j-k*結合に関する情報も必要となる。よってもとの領域Aからカットオフ距離の2 倍分に相当するだけ外側の領域に属する原子の情報を通信しなければならない。こ の手法により3体ポテンシャルについても並列化が容易に可能となるが、3体ポテ ンシャルの通信量は2体ポテンシャルに比べて増えるため、並列効率は低下すると 考えられる。



図 4.2: 2体ポテンシャルでの通信領域



図 4.3: 3 体ポテンシャルでの通信領域

4.4.3 通信手順

必要最低限の分だけを通信する方法は MPI では1体1通信によって行う必要があ る。1対1通信は図4.4,4.5のような手順に沿って行われる[26]。ここでは簡単のた め2次元の場合を示した。まず1step 目でx方向両隣りに位置する CPU とお互いに 必要な領域だけを1対1通信で行う図4.4。次に1step 目の通信分を含めた領域でy 方向両隣りに位置する CPU と1対1通信を行う図4.5。実際は3次元であるので通 信ステップは3段階に分けて行われることになる。この手順を全 CPU がそれぞれ行 うことで元の領域の外側 $2R_c$ 分の情報を通信しあうことが可能となる。



☑ 4.4: first step of message passing



 \blacksquare 4.5: second step of message passing

4.5 結果

4.4 節で示した手法によって開発した3体ポテンシャルの並列ソフトが1CPUの結果と同じになることを確認後、実際にどの程度の並列化効率が見込めるのかを検証した。ここで速度向上率・並列化効率は式(4.1)(4.2)で定義することにした。

$$nCPU$$
の速度向上率 = $\frac{1CPU100step 計算の所要時間}{nCPU100step 計算の所要時間}$ (4.1)

$$nCPU$$
の並列化効率 = $\frac{nCPU$ の速度向上率}{n} \times 100 (4.2)

ここで 1step とは分子動力学計算での 1step のことである。また、所要時間に I/O 時間は含まず、CPU 時間だけを測定した。n=4,9,16 のそれぞれの場合について計 算原子数を 1000 個程度から 200000 程度にまで変え、各原子数に対する並列化効率 を求めた。図 4.6, 4.7, 4.8 にその結果を示す。



図 4.6: 4CPU での速度向上率



図 4.7: 9CPU での速度向上率



図 4.8: 16CPU での速度向上率

4CPUを用いたとき、当然理想的な並列化は4倍となる。原子数が多くなるにしたがって並列効果は大きくなり、およそ計算原子数が20000個程度で速度向上率が3倍を超えた。

9CPUを用いたときも計算原子数の増加に伴い、並列効率は理想に近づく。40000 個程度の計算で速度向上率は7倍程度になった。

16CPU を用いたときも 4CPU, 9CPU と同じ傾向が見られた。10万個程度では 8 倍程度の速度向上率しか得られなかったが、20万個程度では 13 倍程度の速度向上 率があることがわかる。

4.6 考察

各 CPU 数での結果からもわからるようにすべての場合について原子数の増加に伴い、並列化効率が理想値に近づくことがわかる。原子数が少ないところで効率が悪いのは 1 CPU あたりの原子数が少なく、その原子数に対して通信部分の領域原子数の割合が大きいからである。必ず通信は発生するので完全に理想値にはなり得ないが、領域分割法の特徴は通信量がO(N) になる点であるから、原子数の増加に従って、速度向上率が悪くなることはないと考えられる。よって、本研究手法によって開発した並列ソフトでは 3 体ポテンシャルの並列化効率はおおよそ 80% 程度は見込めるということがわかった。また、80% 程度の並列効率を見込むためには 1 CPU あたりの原子数にして 5000 から 10000 個程度が必要であることもわかる。たとえば 1000 CPU の資源があると仮定すると、1000 CPU 並列計算で効率 80% を見込むためには 1000×5000=5000000 最低 500 万から 1000 万原子は取り扱わなければならない。そしてこのとき、1 CPU に比べ 800 倍速く計算が可能ということになる。

ここまでは 1CPU に対する速度向上率に視点を当ててきたが、実際には並列計算 機に使用時間の制限があり、たとえ効率が 80% に到達する条件であってもその条件 での計算総時間が使用制限時間を超えてはあまり意味がない。そこで実際に想定さ れる実スケールシミュレーションを行うのに必要な計算時間を本並列ソフトで測定 した'1step あたりの計算時間'から見積もりを行った。

ここで想定したシミュレーションは表 4.2 のような条件の結晶成長シミュレーションである。

原子間ポテンシャル	Tersoff3
原子数	25万個 (20nm×20nm×10nm) 相当
計算時間	100万 step (500ps から 1ns 相当)

表 4.2: 想定した結晶成長シミュレーション

以下表 4.3 に計算見積もり結果を示す。

表 4.3: 計算時間の見積もり

CPU 数	4	9	16	32	64
計算時間	493h	278h	139h	70h	35h
速度向上率	3.2	7.2	12.8	25.6	51.2

CPU 数が 128 個を超えると扱う全原子数が 640000 個以上でなければ速度効率が 得られない。かつ、計算機占有時間を 1 日程度とすると、この計算仮定条件で最も 効率がよいのは 64CPU で 80% の効率で 35h 計算をする時、ということになる。現 環境ではこの条件の計算を簡単に行うことはできず、原子数の削減、もしくは時間 スケールの短縮化など、なにかしら制約をくわえなければならない、ということが わかった。また、並列化効率と並列計算時間という 2 点から本手法による並列手法 が最適とする CPU 数を決定することが可能となった。

第5章 解析結果

5.1 緒言

本章では、解析結果を示し、その傾向について説明を行う。

5.2 アモルファスシリコンの妥当性の検証

3.5 節で述べた melt-quench 法で得られるアモルファスシリコンの構造が本当にア モルファスシリコンとしての性質を有したものか、その妥当性を検証した。

平衡状態の物質の分子動力学シミュレーションの結果から行われる構造評価法と して有用なものに2体相関関数と角度分布関数がある。2体相関関数 g は原子の空 間的な分布を表したものであり、ある原子が原点 r=0 に存在するとき、g(r)dr は距 離 r にある体積要素 dr に別の原子が存在する確率を表す [27]。一方、角度分布関数 はその名の通り、結合角の分布を示したものである。

ここでアモルファスシリコンの2体相関関数と角度分布関数は300Kで系を平衡に落ち着いた後の10000step間の時間平均として算出した。

以下に分子動力学シミュレーションによって得られたアモルファスシリコン2体 相関関数図5.1と角度分布関数図5.3を示す。比較のため、結晶の2体相関関数図5.2 と角度分布関数図5.4 もそれぞれ示す。



 \boxtimes 5.1: Pair correlation function of a-Si



 \boxtimes 5.2: Pair correlation function of c-Si



 \boxtimes 5.3: bond angle distribution of a-Si



 \boxtimes 5.4: bond angle distribution of c-Si

α-Si は短距離秩序は存在するが長距離秩序は存在しない。具体的には第一近接、 第二近接原子に相当するピークは存在するが第三近接原子に相当するピークが存在 しない。図5.1,5.2からもわかるように本研究で得られた α-Si も同様の傾向が見られ る。また、結合角分布からもアモルファスの特徴的な構造が見られる。結晶の109.5 度での鋭いピークに対して、アモルファスではゆるやかなカーブとなり、角度にば らつきが生じている。このばらつきは実験でも確認されている。 本研究で得たアモルファスが実験で得られる構造と近い構造をもつアモルファスで あることがわかる。

5.3 アモルファスシリコンの表面エネルギー・表面応力 の算出

5.3.1 算出結果

アモルファスシリコンの表面エネルギーと表面応力を 3.6 節で述べた手法により 算出した。バルクのアモルファスとして準備した 3 サンプルのアモルファスに対し て構造のばらつきから生じる統計処理の必要性を考慮し、各々について 10 表面ずつ 計 30 表面計算対象として準備した。ここでは 30 表面での平均値と標準偏差を算出 した。

以下表 5.1 にその結果を示す。比較のため c-Si(100) 表面の値も示す [28]。上段は norelaxed surface の値、下段は relaxed surface の値である。c-Si(100)2×1 の f は $f_{xx}($ ダイマー結合方向)、 $f_{yy}($ ダイマー列方向) の値である。

	α -Si	c-Si(100) 1×1	c-Si(100) 2×1
$\gamma ~(J/m^2)$	$1.75{\pm}~0.04$	2.31	2.31
	$1.44{\pm}~0.03$	2.27	1.48
f(N/m)	$0.29{\pm}~0.03$	-0.14	-0.14, -0.14
	-0.48 \pm 0.06	-0.71	0.40, -1.34

 \mathbf{a} 5.1: surface energy and surface stress

表面エネルギー・表面応力ともばらつきをもった物性値になることがわかる。ア モルファスシリコンの場合、ばらつきまで含めた考慮の必要性があったということ になる。また、 α -Siの表面応力は緩和によって正の値から負の値へ大きく変化して いることがわかる。また、表面エネルギー、表面応力ともばらつきが生じたが、そ の中でも relaxed surface での表面応力のばらつきが大きいこともわかる。表面エネ ルギーの結果に注目すると、再配列が規則的に生じている c-Si(100)2×1 ほどではな いが、再配列のない c-Si(100)1×1 に比べると、構造変化によるエネルギー変化が大 きいこともわかる。

5.3.2 冷却速度依存性の検証

5.3.1節で求めた表面エネルギー、表面応力のばらつきを評価するためには、この ばらつきの要因がアモルファスの作製条件、つまり quenching speed の違いから生じ たものであるのかどうかを検証しておく必要がある。ここで quenching speed がそ れぞれ 0.5×10^{14} , 1.0×10^{14} , 2.0×10^{14} (K/sec) のものを qs05, qs10, qs20 として区別す る。以下、表 5.2 にその結果を示す。上段は norelaxed surface の値、下段は relaxed surface の値である。

	qs05	qs10	qs20
$\gamma ~(J/m^2)$	1.76 ± 0.04	1.75 ± 0.04	1.74 ± 0.03
	1.44 ± 0.03	$1.45 \pm \ 0.03$	$1.43 \pm \ 0.03$
f(N/m)	0.30 ± 0.02	0.26 ± 0.02	0.30 ± 0.03
	-0.45 ± 0.04	-0.51 ± 0.05	-0.48 ± 0.07

 \mathbf{E} 5.2: surface energy and surface stress for different quench speed samples

表 5.2 からわかるように quench speed の違いによる表面エネルギー、表面応力に は平均値、ばらつきとも大きな相違はみられない。ここでの quench speed の違いは もっとも大きなものともっとも小さいものでも 4 倍しかかわらないため、大きな構 造の違いは生じないものと思われる。今後は全 30 表面をサンプル表面として扱うこ とにする。

5.4 アモルファスシリコンの表面エネルギーと表面応力 の局所性

5.3.1 節の結果からもわかるようにアモルファスシリコンにおいては統計的な取り 扱いが必要である。ここでは、作製した 30 表面について様々な表面積で表面エネル ギー・表面応力を算出することで、アモルファスシリコンの表面エネルギーと表面 応力の局所性を統計的な考察を加えて、評価、検討を行う。

5.4.1 同一表面内でのばらつき変化

一つのサンプル内でも場所ごとで表面エネルギー、表面応力は異なる値をもつの であろうか?また、ばらつくとすれば、そのばらつきはどの程度であるのかを検討 した。評価方法の概念図を以下図 5.5 に示す。もとの 8nm×8nm の表面を 2 分割か ら最大 8 分割まで行い、分割された各々の面積ごとの表面エネルギー、表面応力を 算出した。当然、平均値は面積最大のものの値に一致することになる。



 \boxtimes 5.5: evaluation method of local surface energy and local surface stress

ーつの表面内での表面積に応じた表面エネルギーと表面応力のばらつき変化について調べた結果をそれぞれ図 5.6, 5.7 に示す。ここでは緩和後の表面について評価を行った。またここで選択した表面は全 30 表面のうちから無作為に選んだもので、表面エネルギーが 1.43(relaxed)(J/m^2),表面応力が-0.50(relaxed)(N/m)の表面である。



☑ 5.6: Standard deviation of surface energy about same relaxed surface



 \boxtimes 5.7: Standard deviation of surface stress about same relaxed surface

同一表面内においては面積が小さくなるにつれて表面エネルギー、表面応力のば らつきが大きくなることがわかる。表面エネルギー、表面応力が局所的にばらつい ていることはアモルファス構造の局所的に構造が異なること、アモルファスシリコ ンの局所性を表している。

アモルファスシリコンが結晶シリコンとは異なり、自由エネルギー最小の平衡安 定状態にはなく、様々な原子配置に対してローカルな安定状態、非平衡準安定状態を 多く持つという性質があるため、表面構造によって安定構造が異なったためである と考えられる。表面エネルギーのばらつきに対して、表面応力のばらつきが大きい ことから表面応力が表面構造変化に非常に敏感な物性値であるということもわかる。 5.4.2 表面積ごとのばらつき変化

表面エネルギーと表面応力の統計的性質を調べるため、一つの表面に対してだけ ではなく、全表面サンプルについて面積ごとの表面エネルギーと表面応力のばらつ きを評価することを考える。そのためにはもっともサンプル数の多い、評価面積の もっとも小さな場合について表面エネルギーと表面応力がどのような分布をもって いるのかを評価すればよい。以下図 5.8、図 5.9 にその結果を示す。図 5.8、図 5.9 は評 価面積 S が最小の $1nm^2$ の時の表面エネルギー (relaxed surface) と表面応力 (relaxed surface) の累積分布関数と確率密度関数をそれぞれ示している。



 \boxtimes 5.8: cumulative and probability density function of surface energy



 \boxtimes 5.9: cumulative and probability density function of surface stress

表面エネルギー、表面応力とも累積分布関数の傾きが直線となることから分布が 正規分布となることがわかる。面積 S が最小の時 (1nm²)の表面エネルギーと表面 応力の標準偏差はそれぞれ 0.29, 0.52 となった。表面応力の分布からわかるように、 最小面積での表面応力はばらつきが大きいため、正の値をとったり、負の値をとっ たりすることになる。局所的には表面が縮もうとするところもあれば、表面が膨張 しようとしているところもあるということである。評価面積が小さいと正確な表面 応力を求めることは困難であるといえる。

5.4.3 アモルファスシリコンの統計的性質

図 5.8, 図 5.9 は評価面積 S が最小の 1nm² の時の表面エネルギー (relaxed surface) と表面応力 (relaxed surface) の累積分布関数と確率密度関数であった。これらはア モルファスシリコンの表面エネルギーと表面応力が正規分布となることを示したも のであった。5.4.2 節ではアモルファスシリコンのばらつき評価を各面積ごとの算出 を行ったが、統計学をもちこめば、もっと明確にばらつきの評価をすることが可能 となる。

統計学によると、正規分布となる事象のばらつきは中心極限定理によって整理する ことができる。母数 n_1 での標準偏差を σ_1 、母数 n_2 での標準偏差を σ_2 とするとき、

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{n_1}{n_2}} \sigma_1 \tag{5.1}$$

が成り立つ。今、表面エネルギー、表面応力が正規分布となるので、式 (5.1) が適用 できる。母数 n と評価面積 S は比例し、 $1nm^2$ の時の表面エネルギーと表面応力の 標準偏差は $0.29(J/m^2)$, 0.52(N/m) であるから、

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\sqrt{S}} \tag{5.2}$$

が成り立つ。表面エネルギーの時、 σ_0 は $0.29(J/m^2)$ 、表面応力の時、0.52(N/m)である。式 (5.2) によって表面積に応じた表面エネルギー、表面応力のばらつきが評価できる。

本研究の大きな目的はばらつきを考慮した上で表面エネルギー、表面応力を算出す ることである。それゆえ、分子動力学法による表面エネルギー、表面応力の算出モ デルには比較的大きなモデルを用いた。結果、アモルファスシリコンの表面応力は 表面構造のばらつきゆえ、ばらつきが大きく、小さな系での算出は難しいというこ とがわかった。一般的に分子シミュレーションによる物性値の算出手法として最も 正確だと考えられているのは第一原理計算である。金属の表面応力について第一原 理計算を用いた例は多い。しかしながら、第一原理計算で扱える原子数はたかだか 数十個にすぎず、1nm² 程度の表面積が扱えるかどうかという程度である。結晶の ような規則正しい構造のものに対しては第一原理計算が有効であるだろうが、アモ ルファスの場合、この程度の評価面積では変動係数にして表面エネルギーだと0.20、 表面応力だと1.08 にもなるため、特に表面応力の算出の際には十分に注意を払わな ければならないといえる。一方、分子動力学法は第一原理計算に比べると正確性は 劣るものの、大きな系で統計的な取り扱いが可能であり、本研究目的においては有 効な手段であったといえる。

また、表面エネルギー、表面応力の面積に対するばらつきを MD と中心極限定理 のそれぞれで評価したものを以下、図 5.10, 5.11 に示す。ここでの表面エネルギー、 表面応力は緩和後の値である。



 \boxtimes 5.10: Standard deviation (surface energy)



 \boxtimes 5.11: Standard deviation (surface stress)

おおむね、表面エネルギー、表面応力とも MD 計算と中心極限定理が一致していることがわかる。

5.4.4 表面領域の決定

原子系は連続体系と異なり、表面領域が存在する。表面領域は表面を切り出した 時に緩和、再配列を受けた領域として決定できる。緩和、再配列の影響は表面エネ ルギー、表面応力として現れるので、構造緩和後 (relaxed surface) について比較す るバルクとエネルギー、応力が変化を生じた領域を評価すればよいことになる。 以下図 5.12, 5.13 にその結果を示す。ここでの結果はひとつの表面について表面を 切り出す前と切り出し後のポテンシャルエネルギーと二軸応力の差を z 方向の距離 に対してプロットしたものである。



 \boxtimes 5.12: evaluation of surface region



 \boxtimes 5.13: evaluation of surface region

表面エネルギーによる評価、表面応力による評価、ともの表面最上部から下 0.4nm 程度の領域で構造緩和による影響を受けていることがわかる。その他の表面に関し てもおよそ同程度の領域となることを確認した。実際には緩和によって z 方向に変 位をしていると考えられるため、正確な値として定義することは難しい。ここでの 0.4nm という値は緩和による変位がないものとしたときの最上部からの距離として 見積もった。

第6章 考察

6.1 緒言

本章では第5章で得られた結果に対する考察を行う。特にアモルファスシリコン の表面応力の妥当性の検討と評価を行う。

6.2 表面応力の検証

本論文で算出した表面応力値の持つ意味を弾性論との比較により考察する。具体的には以下の点について考察を行う。

- 分子動力学法により算出された構造緩和後のアモルファスシリコンの表面応力 値の妥当性を検証するため、薄膜モデルを用いて弾性論との比較を行う。
- 平均原子間距離からの表面応力予測が可能であるかどうか、球状モデルを用いて評価を行う。
- 表面応力に強く依存する表面再配列の影響度を緩和表面応力の発生過程に着目し、検討を行う。ここでは結晶シリコンとアモルファスシリコンとの比較を行うことにより評価を行う。

6.2.1 アモルファスシリコンの弾性定数

弾性論との比較、検証を行うにはアモルファスシリコンの弾性定数が必要となる。 そこで分子動力学法により弾性定数の算出を行った [29]。アモルファスシリコンの 弾性定数は泉らの方法によって算出した [16]。泉らの方法では本研究で用いたよう な大きなモデルによる算出は困難であるので、系の大きさが 2.7(nm) × 2.7(nm) × 2.7(nm)、原子数にして 1000 個のバルクのアモルファスシリコンを用意し、弾性定 数の算出を行った。以下にその結果を示す。

表 6.1: elastic module of amorphous silicon

	(GPa)
C_{11}	143
C_{12}	65.24
C_{44}	38.64
Е	102.1
ν	0.3133

ここで E はヤング率を、 ν はポアソン比である。 $(C_{11} - C_{12})/2=38.88 \approx C_{44}$ となりほぼアモルファスシリコンが等方性であることがわかる。

6.2.2 薄膜モデルによる検証

本論文で採用したモデルは、無限の厚さの板を模擬しており、薄膜の厚さによる 影響を排除している。ここでは、考察を容易にするため、有限の厚さの薄膜を考え る。これにより、薄膜を弾性論により取り扱うことも可能になる。また、2.3.5節の 定義からも明らかなように MD においても x, y の 2 方向に周期境界条件を設定した モデル化が可能となり、面内のひずみ・応力の定義が陽に行なえる。

表面応力とは、表面によって生じるエネルギをひずみで微分した量である。よって、弾性論的には、このエネルギと表面を作り出したことによって生じる仮想的な 圧力差によるエネルギが等しいと仮定した考え方が用いられている[4]。すなわち

$$\Delta P dV = f dA \tag{6.1}$$

$$\Delta P = f(dA/dV) \tag{6.2}$$

本式より、薄膜に生じる応力値は $\sigma_x^e = \sigma_y^e = 2f/t$ となる。

一方、MD では、表面応力 f と発生する応力値 σ^{MD} はそれぞれ式 (6.3),(6.4) で定義される。

$$f_{ij} = \frac{1}{A_0} \left(\frac{\partial E^{surf}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} \bigg|_{\varepsilon=0} - \frac{\partial E^{bulk}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} \bigg|_{\varepsilon=0} \right)$$
(6.3)

$$\sigma_{ij}^{MD} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E^{surf}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} \bigg|_{\varepsilon=0} - \frac{\partial E^{bulk}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon_{ij}} \bigg|_{\varepsilon=0} \right)$$
(6.4)

薄膜の厚さ t は原子系では陽に定義できないが、膜厚 t を仮定すると、表面応力 によって新たに発生する応力 σ^{MD} は表面応力 2f を薄膜厚さ t で割ったものとなり、 $\sigma^{MD} \equiv \sigma^{e}$ となる。ただし、この関係式は十分に膜厚が厚い薄膜にのみ有効である と考えられる。

ここで、応力の比較を行なったが、実験においては、応力値が直接測定されることは少なく、平均原子間距離等によるひずみの測定が用いられることが多い。よって、原子系において、ひずみによって表面応力の推定が可能であるかについて考察する。表面応力により発生するひずみは、弾性論の場合、以下の値となる。

$$\varepsilon = \frac{1-\nu}{E}\sigma\tag{6.5}$$

MDの場合も、単なる弾性変形をする場合は、同様な式が成り立ち、弾性定数に変化がなければ全く同じひずみが生じるはずである。膜厚7[nm]の薄膜を作成し、応力ゼロにセルサイズを緩和した際のひずみを求め、表面応力を推定すると、-0.57[N/m]となり、一方分子動力学で直接求めた表面応力は-0.55[N/m]とほぼ一致した。

MDより求めた応力値・ひずみは、弾性論から予測される値とほぼ一致することがわかり、ここで求めた表面応力値が弾性論に適用可能であることがわかった。

6.2.3 球状モデルによる検証

古くから表面応力の測定には、球状の粒子の平均原子間距離を求める手法がとら れている。ここでは分子動力学により、この実験の手法の妥当性を検討する。

原子系での歪みは周期境界条件を課した時にはじめて定義される。境界条件を課 さず、自由境界としたときには歪みを定義することはできない。薄膜モデルでは xy 方向に周期境界条件を課すことにより面内の歪みを陽に定義できた。ここでは自由 境界条件下の球状モデル(図 6.1)について表面応力が予測可能であるか検討を行っ た。



図 6.1: アモルファスシリコンの球状モデル

まず球状の非緩和構造と緩和構造を分子動力学法により作製した。

- バルクから切り出した緩和を行わないモデル
- 共役勾配法によって緩和を行ったモデル

非緩和構造と緩和構造のアモルファスシリコンの平均原子間距離の変化をひずみ とし、そのひずみについて評価を行った。

球状モデルにおいて表面応力 f が作用する時、弾性論では式 (6.6)~(6.8) が 成り

立つことが知られている[30][31]。

$$\varepsilon_r = \frac{-2(1-2\nu)}{\Gamma} \frac{f}{r} \tag{6.6}$$

$$\varepsilon_{\phi} = \varepsilon_r \tag{6.8}$$

まず、分子動力学法によって球全体についての半径方向と周方向の平均原子間距離から歪みの算出を行い、弾性論でのひずみ場との比較を行った。ここでは曲率の影響ができるだけ少なくなるよう、あらかじめ作製したバルクのアモルファスシリコンから最も半径の大きなモデル(*R*=4*nm*)を切り出し、検証を行った。以下に結果を示す。

表 6.2. 全原子に対する平均原子間距離から算出した	歪み

	ε_r	$\varepsilon_{ heta}$
sample1	-0.0106	0.0018
sample2	-0.0089	0.0011
sample3	-0.0088	0.0012

全原子による平均原子間距離からひずみを算出した時、明らかに式(6.7)が成立していないことがわかる。ひずみ場が弾性論と異なるため、表面応力を見積もることができない。このような結果になったのは表層原子の結合の局所的な歪みを含んでいるからだと考えられる。

そこで、表層原子の変位による影響を除くため、5.4.4節で考察したように最外周から 0.4nm 内にある原子を除いて、平均原子間距離を算出し、ひずみの評価を行った。 以下にその結果を示す。

表 6.3: 内部原子に対する平均原子間距離から算出した歪み

	ε_{rr}	$arepsilon_{ heta}$
sample1	0.000455	0.000423
sample 2	0.000743	0.000657
sample3	0.000828	0.000712

ほぼ、 $\varepsilon_{\theta} = \varepsilon_r$ が成立していることがわかる。このとき、弾性論でのひずみ場にほぼ一致するので、表面応力の予測が可能となる。以下に予測表面応力結果を示す。

表 6.4: 歪みから予測される表面応力値

	f(N/m)
sample1	-0.23
sample 2	-0.39
sample3	-0.43

平均値にして、-0.35(N/m)となった。平面モデルでの表面応力値は-0.48± 0.06 で あり、最終的な原子間距離から評価した歪みによって予測できる表面応力が分子動 力学で求めた値に近いことがわかる。やや小さな値になったことは曲率の影響とも 考えられるが、ここではサンプル数が少ないことも大きな要因であると考えられる。

ここで得た結論をまとめると、全原子間距離のひずみからは表面応力の見積もり ができない(平均原子間距離をもとに弾性論から見積もる)。これは表層の結合が 大きく歪んでいるからである。粒径をrとすると、rの増大に対してこの効果は1/r に比例して効いてくるため、粒径が大きくなっても表層原子による影響はあまり小 さくならないと考えられる。

一方、表層の原子間距離を取り除いた球内部の原子間距離から見積もった表面応 力は本論文で求めた値と近い値となった。粒子内部の原子間距離の変化によって表 面応力の算出は可能であるといえる。
6.2.4 非緩和 (norelaxed) 表面応力と緩和 (relaxed) 表面応力の関係 ~ 表面緩和の効果の考察

緩和 (relaxed) 表面応力は表面状態に強く依存する。例えばシリコン (001) 面の表面応力はダイマライゼーションによる表面再配列の影響によって大きく変化する。 また、表層への原子付着も大きな影響を及ぼすことが知られている。一方、シリコンの (001) 面の (1×1) 構造は、表層の厚さ方向への変位のみの再配列が生じ、(2×1) と全く異なる表面応力となる。よって、緩和表面応力には、z 方向の弾性変形を含めた、表面の再配列の影響が含まれていると考えられる。

つまり、表面応力の発生過程を考えると、まず、原子構造を固定したまま、表面 を作成した場合に norelaxed の表面応力が生じる。その後、z方向の変形と、表面原 子の再配列によって、 $\sigma_z = 0$ の平衡状態が実現し、relaxed の表面応力が生じる。こ こでは、弾性変形の寄与分を見積もることによって、表面再配列の影響について考 察する。考察には、前節と同様薄膜モデルを想定する。

応力ゼロの薄膜をひずみゼロの基準状態とすると、relaxedの状態は、

$$\sigma_x = C_{11}\varepsilon_x + C_{12}\varepsilon_y + C_{13}\varepsilon_z \tag{6.9}$$

$$\sigma_y = C_{12}\varepsilon_x + C_{22}\varepsilon_y + C_{12}\varepsilon_z \tag{6.10}$$

$$\sigma_z = C_{13}\varepsilon_x + C_{23}\varepsilon_y + C_{33}\varepsilon_z \equiv 0 \tag{6.11}$$

ここで、膜厚をtと仮定すると、 $\sigma_x = 2f_x/t$ の関係式が成り立つ。 norelaxedの状態は、

$$\sigma_x^0 = C_{11}\varepsilon_x^0 + C_{12}\varepsilon_y^0 + C_{12}\varepsilon_z^0 \tag{6.12}$$

$$\sigma_y^0 = C_{12}\varepsilon_x^0 + C_{11}\varepsilon_y^0 + C_{23}\varepsilon_z^0 \tag{6.13}$$

$$\sigma_z^0 = C_{13}\varepsilon_x^0 + C_{23}\varepsilon_y^0 + C_{33}\varepsilon_z^0 \tag{6.14}$$

ここで、膜厚を t^0 と仮定すると、 $\sigma_x^0 = 2f_x^0/t^0$ の関係式が成り立つ。 $\varepsilon_x = \varepsilon_x^0$ なので、

$$\sigma_x^0 = \sigma_x + C_{13}(\varepsilon_z^0 - \varepsilon_z) \tag{6.15}$$

$$\sigma_y^0 = \sigma_y + C_{23}(\varepsilon_z^0 - \varepsilon_z) \tag{6.16}$$

$$\sigma_z^0 = C_{33}(\varepsilon_z^0 - \varepsilon_z) \tag{6.17}$$

よって、

$$\sigma_x^0 = \sigma_x + \frac{C_{13}}{C_{33}} \sigma_z^0 \tag{6.18}$$

$$\sigma_y^0 = \sigma_y + \frac{C_{23}}{C_{33}} \sigma_z^0 \tag{6.19}$$

のように、norelaxed と relaxed の応力の関係式が弾性論により求まる。また、表面応力も同様に、 $t = t^0$ とすれば、

$$f_x^0 = f_x + \frac{C_{13}}{C_{33}} f_z^0 \tag{6.20}$$

$$f_y^0 = f_y + \frac{C_{23}}{C_{33}} f_z^0 \tag{6.21}$$

となる。 f_x^0, f_y^0, f_z^0 に MD の norelaxed の値を用いると、弾性変形による表面応力 f_x^e, f_y^e が求まる。結果を表 6.5 に示す。

	f^0 (norelaxed) (N/m)	$f^e (N/m)$	f(relaxed)(N/m)
sample1	0.32	0.004	-0.51
sample2	0.24	-0.100	-0.59
sample3	0.32	-0.028	-0.51
average	0.29	-0.043	-0.54

表 6.5: 弾性論にから予測できる表面応力

norelaxed から relaxed に至る弾性変形の寄与分は-0.29-0.043=-0.333 となること がわかる。f=-0.54[N/m]より、再配列の寄与分は-0.54+0.043=-0.497 となり、アモ ルファスシリコンでは再配列の影響のほうが大きいことがわかった。

実際に再配列をしているのか確かめるため、表面応力発生過程での表面構造変化 を調べた。ここでは表面領域の原子の配位数別原子数を算出した。以下表 6.6 にそ の結果を示す。

 \mathbf{a} 6.6: the number of surface atoms for each coordinate number

配位数	1	2	3	4	5
norelaxed	14	160	347	673	114
relaxed	10	127	372	693	106

1,2 配位だったものが緩和後減少し、3,4 配位原子数が増加している。構造緩和の 過程でアモルファスシリコン表面は再配列をしているということが確認できた。 再配列の影響を $c-Si(1\times 1)$ についても調べたところ、弾性変形分は-0.53(N/m) で、 再配列による影響は-0.20(N/m) となった。 $c-Si(1\times 1)$ 表面はダイマライゼーション 等の大きな再配列がないため、弾性変形分の寄与が比較的大きいものと考えられる。



本研究で得た知見を以下に示す。

- 本研究によって、ポリシリコン、アモルファスシリコン薄膜の真性応力発生予測において重要なアモルファスシリコンの表面エネルギー、表面応力をばらつきを考慮して算出することが可能になった。
- 表面応力によって生じる物体内部の歪みについて、分子動力学から得られる最終的な歪みと弾性論から得られる歪みとを薄膜モデルを用いて比較し、膜厚が 十分厚い範囲でおおよそ一致した。本研究で得られた緩和後の表面応力が妥当な値であることがわかった。
- 分子動力学から求まる表面応力には弾性変形分と表面原子の再配列の影響分が含まれると考えられ、弾性変形による影響分を弾性論を用いて予測し結晶シリコンと比較することで、アモルファスシリコンでは再配列による影響の方が大きいことがわかった。
- 分子動力学では歪みの定義できない球体モデルについて物体内部の半径方向の平均原子間距離の変化から弾性論を用いて表面応力予測が可能となり分子動力学結果に近い値を示した。最終的な平均原子間距離から歪みがおおよそ定義でき、それによって物体に作用する表面応力の算出も可能となることがわかった。

関連図書

[1] 井上知洋.シリコン結晶化過程の分子動力学,2000.

- [2] J. A. Hunter P. Kotula E. Chason S. C. Seel C. V. Thompson J. A. Floro, S. J. Hearne. The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescenece of volmer-weber thin films. J. Appl. Phys, 2001.
- [3] S. J. Hearne J. A. Floro S. C. Seel, C. V. Thompson. Tensile stress evolution during deposition of volmer-weber thin films. J. Appl. Phys, 2000.
- [4] D. J. Srolovitz R. C. Cammarata, T. M. Trimble. Surface stress model for intrinsic stresses in thin films. *J. Mater. Res*, 2000.
- [5] 生地 文也 馬場 茂金原 粲. 薄膜の力学的特性評価技術. Realize inc., 1992.
- [6] F. Spaepen. Interfaces and stresses in thin films. Acta mater, 2000.
- [7] B.Mutaftschiev. The Atomistic Nature of Crystal Growth. Springer, 2001.
- [8] 大野英男. 半導体結晶成長. コロナ社, 1999.
- [9] 山本良一. コンピューターによるシリコンテクノロジー 1. KAIBUNDO, 1990.
- [10] 嶋田 喜一 岡本 博明田中一宜. アモルファスシリコン. オーム社, 1993.
- [11] P. C. Kelires G. Hadjisavvas, G. Kopidakis. Structual models of amorphous silicon surface. *Phys. Rev. B*, 2001.
- [12] H. M. Urbassek T. Frauenheim H. Hensel, P. Klein. comparison of classical and tight-binding molecular dynamics for silicon growth. *Phys. Rev. B*, 1996.
- [13] 上田顕. コンピューターシミュレーション. 朝倉書店, 1990.
- [14] 日本機械学会. 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション. コロナ社, 1996.

- [15] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, 1988.
- [16] 泉聡志. 分子動力学によるシリコンの原子レベル弾性の解明と有限要素法との 結合手法の研究. PhD thesis, 東京大学, 1999.
- [17] A. Rahman M. D. Kluge, J. R. Ray. Amorphous-silicon formation by rapid quenching: A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 1987.
- [18] K. Sieradzki F. H. Streitz, R. C. Cammarata. Surface-stress effects on elastic properties. 1. thin metal films. *Phys. Rev. B*, 1994.
- [19] K. Sieradzki F. H. Streitz, R. C. Cammarata. Surface-stress effects on elastic properties. 2 . metallic multilayers. *Phys. Rev. B*, 1994.
- [20] M. S. Daw P. Gumbsch. Interface stresses and their effects on the elastic moduli of metallic multilayers. *Phys. Rev. B*, 1991.
- [21] 青山幸也. 並列プログラミング虎の巻 mpi 版. 日本 IBM 株式会社.
- [22] Rajiv K. Kalia Aiichiro Nakano Priya Vashishta Shuji Ogata Kenji Tsuruta Fuyuki Shimojo, Timothy J. Campbell. A scalable molecular-dynamics algorithm suite for materials simulations: design-space diagram on 1024 cray t3e processors. *Future.Gen.Com.Sys*, 2000.
- [23] S. Plimpton. fast parallel algrithms for short-range molecular dynamics. J. comp. phys, 1995.
- [24] A. Nakano Wei Li I. Ebbsjo P. Vashishta, Rajiv K. Kalia. Molecular dynamics methods and ladge-scale simulations of amorphous materials. *Amorphous Insulators and Semiconductors*, 1997.
- [25] 朴泰祐松原正純. 超並列計算機 cp-pacs における大規模分子動力学シミュレー ション. 情報処理学会, 1999.
- [26] 鶴田健二. 並列分子動力学計算の実状と材料科学への応用. 分子動力学部門委員会講演会資料, 1999.
- [27] 保川彰夫 三浦英生守谷浩志. 分子動力学法を用いた si 薄膜真性応力と微細構造の解析. 日本機械学会, 1997.
- [28] W. A. Tiller H. Balamane, T. Halicioglu. Comparative study of silicon emprical interatomic potentials. *Phy. Rev. B*, 1992.

- [29] C. Bottani G. D. Sandre, L. Colombo. elastic constants in defected and amorphous silicon by tight-binding molecular dynamics. *Matt. Sci and Eng B*, 1996.
- [30] R. C. Cammarata. Surface and interface stress effects on interfacial and nanostructured materials. *Mat. Sci. Eng. A*, 1996.
- [31] 中原一郎. 応用弾性学. 実教出版, 1977.

あとがき

謝辞

本研究は酒井教授と泉助手の御指導のもと進められました。酒井先生と泉助手の 適切なアドバイスのおかげでなんとか無事本論文を提出することができました。本 当にありがとうございました。

特に泉助手には最初から最後の最後までお世話になりっぱなしでした。分子動力 学って何?という状態だった僕がここまで来れたのも、泉助手の丁寧な指導と適切 な研究アドバイス、そして分子動力学に関する深い知識のおかげだと思います。分 子動力学を勉強して2年ですが、分子シミュレーションのむつかしさと奥深さを知 ることができました。本当に感謝しています。

また、本研究で行った分子動力学の並列化は東芝の計算機をお借りして進めるこ とができました。1ヶ月ほどの東芝での実習は日ごろの研究室生活とはまた違った、 よい緊張感の中で作業をすることができました。いい経験ができたと思います。特 に佐藤さんには本当にいろいろお世話になりました。研究だけでなく、食事などに も幾度となくつれていっていただき、ありがとうございました。また、プログラム を組んだことのなかった僕が並列化という敷居の高いプログラムを組むことができ たのも熊谷さんの協力があったからだと思います。その他の東芝の皆さんにも本当 にお世話になりました。この場を借りて感謝をさせていただきます。

最後に研究室の皆さんにもお世話になりました。山際さんのおかげで快適な計算 機環境の中研究することができました。ジャックサニーさんには毎日おやつをいた だきました。ありがとうございます。同学年の岡本君、社会人になってもがんばっ てください。その他、修士1年の諸君、僕よりまじめな4年生諸君、これからもも う少し一緒ですが、がんばって酒井研を盛り上げていきましょう。

それでは簡単ですが謝辞とさせていただきます。



<u>1~82ページ 完</u>

修士論文

<u>平成13年 2月15日 提出</u> 06171 <u>原祥太郎</u>