

構造緩和アモルファスシリコンの原子モデリング 及び表面・界面特性評価：分子動力学アプローチ

2004 年 12 月

原 祥太郎

目次

第 1 章	序論	11
1.1	研究背景	11
1.1.1	固体の表面・界面特性と関連した工学的課題	11
1.1.2	表面・界面応力の工学的応用	13
1.1.3	表面・界面応力の実験測定と理論計算	13
1.1.4	アモルファスシリコンの熱力学的・構造特性に関する実験的研究	15
1.1.5	アモルファスシリコンの構造モデリングの現状	19
1.2	本論文の目的と構成	22
第 2 章	原子系での表面と界面の力学的特性の評価手法	24
2.1	古典分子動力学法	24
2.1.1	シリコンの経験的原子間ポテンシャル	25
2.1.2	周期境界条件	28
2.1.3	Book-Keeping 法とその高速化法	28
2.1.4	運動方程式	29
2.1.5	無次元化	32
2.2	共役勾配法による構造最適化	33
2.3	表面・界面の力学的物理量の定義	34
2.3.1	バルク系のひずみ	34
2.3.2	バルク系の応力・弾性定数	34
2.3.3	表面の定義	35
2.3.4	表面系のひずみ	36
2.3.5	表面エネルギーと表面応力	36
2.3.6	表面弾性定数	38
2.3.7	界面への拡張	39
2.4	結言	40

第 3 章	アモルファスシリコンの安定構造探索手法の構築	41
3.1	提案手法	41
3.2	構造緩和アモルファスシリコンのモデリング	
	- 分子動力学アプローチ -	43
3.2.1	解析モデル	43
3.2.2	構造解析手法	46
3.2.3	構造解析結果	47
3.2.4	弾性定数	51
3.2.5	構造緩和のアニール最適温度に関する考察	53
3.3	アモルファスシリコンの安定構造の探索	
	- 分子動力学と第一原理計算の組み合わせアプローチ -	58
3.3.1	解析手法	58
3.3.2	結果および考察	60
3.3.3	配位数欠陥の電子構造	63
3.4	結言	65
第 4 章	結晶・アモルファスシリコン表面の構造と力学的特性	66
4.1	緒言	66
4.2	構造緩和と力学的特性の相関	
	- 分子動力学アプローチ -	67
4.2.1	解析手法	67
4.2.2	表面の構造解析結果	68
4.2.3	表面の力学的特性	71
4.2.4	局所表面弾性定数の膜厚分布	72
4.2.5	表面弾性定数の膜厚依存性	75
4.3	表面の安定構造と表面物性値の定量評価	
	- 分子動力学と第一原理計算の組み合わせアプローチ -	78
4.3.1	解析手法	78
4.3.2	表面エネルギー・表面応力の定量値算出	80
4.3.3	表面の構造解析結果	81
4.3.4	表面の配位数欠陥に関する考察	83
4.4	結言	86

第 5 章	結晶 / アモルファスシリコン界面の構造と力学的特性	87
5.1	緒言	87
5.2	解析手法	88
5.2.1	a-Si/c-Si 界面のモデリング	88
5.2.2	a-Si/c-Si 界面エネルギー・界面応力算出方法	90
5.3	解析結果	93
5.3.1	界面の構造解析結果	93
5.3.2	界面エネルギー・界面応力の算出	93
5.3.3	界面物性値の算出手法の有効性の検討	96
5.4	均質核生成シミュレーションによる考察	97
5.4.1	従来の古典分子動力学による均質核生成シミュレーション	97
5.4.2	解析手法	98
5.4.3	均質核生成過程の観察	101
5.4.4	臨界核サイズの定量的見積もり	103
5.4.5	臨界核サイズに対する計算モデルサイズの影響	106
5.4.6	古典核生成理論から見積もった臨界核サイズ	106
5.5	結言	108
第 6 章	結論と展望	109
6.1	結論	109
6.2	展望	111
6.2.1	アモルファスシリコン薄膜の一次元真性応力予測	111
6.2.2	マルチスケール化	114
付録 A		117
A.1	密度汎関数法パッケージ VASP による第一原理計算	117
A.1.1	密度汎関数理論概要	117
A.1.2	VASP の使い方	120
参考文献		124
研究業績		136
謝辞		140

目次

1.1	Illustration of the Volmer-Weber growth mode. (a) Before island coalescence. (b) After island coalescence.	12
1.2	Illustration of the principle of the cantilever bending method. (a)Before deposition (b) after deposition.	14
1.3	Free energy diagram of amorphous and liquid silicon with respect to crystal silicon [1].	16
1.4	Atomistic representations of intrinsic defects in a-Si. (a) threefold-coordinated atom (b) fourfold-coordinated atom (c) fivefold-coordinated atom.	18
1.5	Polk’s original hand-built model for amorphous silicon. (Fig. 1 of [2].)	19
1.6	A schematic illustration of spacial and temporal scales achievable by various simulation approaches. DFT, density functional theory; TBMD, tight-binding molecular dynamics; CMD, classic molecular dynamics.	20
1.7	Flowchart of the thesis.	23
2.1	Atomic configuration of diamond structure.	25
2.2	Schematic diagram of periodic boundary condition.	28
2.3	Schematic diagram of (left) book-keeping method and (right) domain decomposition method.	29
2.4	Definition of unit cell vector.	30
2.5	Schematic illustration of surface model	36
2.6	Schematic illustration of interface model	40
3.1	Schematic illustration of the strategy to survey a well-relaxed configuration on an energy landscape.	42
3.2	Time evolution of energy variation of the amorphous silicon annealed at various annealing temperatures.	44
3.3	Bond switching mechanism.	45

3.4	Illustration of various structural parameters. (a) Bond angle (b) coordination number and (c) ring statistics.	47
3.5	Atomic configuration of unrelaxed model	48
3.6	Atomic configuration of well-relaxed model	48
3.7	Atomic configuration of CRN(T3) model	49
3.8	Radial distribution function $g(r)$ of the well-relaxed amorphous silicon and the CRN structure.	49
3.9	Snapshot of the a-Si/l-Si interface model to estimate a melting point of a-Si.	54
3.10	(top) Potential energy and (bottom) density of well-relaxed a-Si as a function of temperature.	56
3.11	(top) The concentration of coordinated defects in well-relaxed a-Si as a function of temperature. (bottom) Arrhenius plot of the diffusion constant D of well-relaxed a-Si.	57
3.12	Snapshot of atomic configurations employed in the CMD-DFT calculation.	58
3.13	Flowchart of CMD-DFT scheme.	59
3.14	Radial distribution function $g(r)$ of a-Si obtained from the CMD-DFT scheme. Dotted line shows a result of CMD calculation.	60
3.15	(left) Local geometries and (right) corresponding contour plots of the valence electronic charge density on a plane defined by three atoms (A, B, C). The contour plots are drawn in the same manner as shown in Fig. 5. (a) Threefold and (b) fourfold coordinated defects in the well-relaxed bulk a-Si.	64
4.1	Time evolution of energy variation of the amorphous silicon surface annealed at various annealing temperatures.	68
4.2	(left)Top view of the unrelaxed amorphous surface. (right) Top view of the well-relaxed amorphous surface.	69
4.3	(left)Side view of the unrelaxed amorphous surface. (right) Side view of the well-relaxed amorphous surface.	69
4.4	Distribution of atomic local elastic constants along the z-direction. (100) 1×1 surface model	73
4.5	Distribution of atomic local elastic constants along the z-direction. (100) 2×1 surface model	73
4.6	Distribution of atomic local elastic constants along the z-direction. Unrelaxed amorphous surface model	74

4.7	Distribution of atomic local elastic constants along the z-direction. Well-relaxed amorphous surface model	74
4.8	Surface stress f of (100) 1×1 crystal surface as a function of film thickness L_z	76
4.9	Surface elastic constants d_{11} of (100) 1×1 crystal surface as a function of film thickness L_z	76
4.10	Deviations of in-plane compliance modulus as a function of film thickness.	77
4.11	Side view of an unitcell employed in the DFT calculation. Threefold, fourfold and fivefold coordinated atoms are shown as black, open and gray circles, respectively. .	79
4.12	Flowchart of the CMD-DFT scheme for surface calculation.	79
4.13	Bond angle distributions $g(\theta)$ of (a) threefold, (b) fourfold and (c) fivefold coordinated atoms located in the surface region. Solid line: CMD-DFT scheme, dotted line: CMD calculation.	82
4.14	Distribution function $g(\theta_{ave})$ of averaged bond angle θ_{ave} defined for threefold coordinated atoms in the surface region. Solid line, CMD-DFT scheme; dotted line, CMD calculation.	83
4.15	Typical snapshot of the a-Si surface containing two characteristic threefold coordinated atoms (P1 atom) with p^3 -like bonding and (P2 atom) with sp^2 -like bonding (bottom). Local geometries of (middle: left) the P1 and (middle: right) P2 atoms. Corresponding contour plots of the valence electronic charge density on a plane, which is perpendicular to the surface and contains both A and B atoms, are shown (top). For reference purpose, in both contour plots, the contour lines where the density has the same value are drawn by dotted and thick solid lines, respectively. . .	85
5.1	Snapshots of a-Si/c-Si (001) interface model annealed at 1600 K.	89
5.2	Snapshots of a-Si/c-Si (111) interface model annealed at 1600 K.	89
5.3	Cross sectional view of the a-Si/c-Si (001) model after assignment of the atoms to the interface region.	92
5.4	Cross sectional view of the a-Si/c-Si(111) model after assignment of the atoms to the interface region.	92
5.5	Averaged value of order parameters of each region; E (top) is the potential energy per atom, $\Delta\theta$ (bottom) is the RMS deviation of the bond angle.	94
5.6	Time history of interface energy (solid line) and interface stress (dotted line) for a-Si/c-Si (001) well-relaxed interface	96

5.7	Distributions of the potential energy of the amorphous and crystal structures at 1700 K.	99
5.8	Distributions of the bond-angle deviation of the amorphous and crystal structures at 1700 K.	99
5.9	A schematics of crystal grain.	100
5.10	Time histories of potential energy, pressure (top), and number of crystal atoms (bottom).	101
5.11	Snapshots of the homogeneous nucleation process in amorphous silicon. Only crystal atoms and bonds associated with the crystal and interface atoms appear.	102
5.12	Time histories of order parameters in the nucleation region and non-nucleation region: (a) potential energy per atom, E , (b) bond-angle deviation, $\Delta\theta$, (c) the number of six-membered rings per atom, R_6	103
5.13	Snapshots of the nucleation region. Only crystal atoms and bonds associated with the crystal and interface atoms appear.	105
5.14	Snapshots of the homogeneous nucleation process in amorphous silicon (Large cell model: 10624 atoms). Only crystal atoms and bonds associated with the crystal and interface atoms appear.	107
6.1	Compressive stress generated by surface stress.	112
6.2	Tensile stress generated by island coalescence mechanism.	112
6.3	Evaluation of one dimensional intrinsic stress induced in amorphous silicon thin film.	113
6.4	(a) Illustration of a MD/FEM handshake region. (b) A cross sectional view of an initial configuration of MD/FEM hybrid simulation.	115
6.5	Multiscale modeling island coalescence.	116
A.1	Sample POSCAR file for Si diamond lattice.	121
A.2	The KPOINTS file for structural optimization calc. (Left: Bulk system, Right: Surface system).	121
A.3	The INCAR file for structural optimization calc. (Bulk system).	122
A.4	The INCAR file for structural optimization calc. (Surface system).	122
A.5	The INCAR file for ab-initio MD calc. (Bulk system).	123
A.6	The INCAR file for ab-initio MD calc. (Surface system).	123

表目次

1.1	Intrinsic defect models in a-Si currently proposed by various experimental and theoretical works. (The data is mainly taken from Table. 3.2 of Ref. [3].)	18
2.1	Potential parameters of the T2 and T3 model.	27
2.2	Non dimensional parameter of the silicon.	32
3.1	Structural parameters of various models of a-Si.	50
3.2	Ring statistics (rings/atom) of various models of a-Si.	50
3.3	Elastic constants of various models of a-Si at 0K (in GPa).	52
3.4	Bulk elastic constants C_{ij} of well-relaxed amorphous silicon (GPa).	52
3.5	Structural parameters of the MQ amorphous silicon annealed at various temperatures.	52
3.6	Melting temperature of a-Si T_{al} and c-Si T_{cl} (K)	54
3.7	Structural parameter of a-Si.	62
4.1	The ratio of the coordination number within 5.0 nm from the surface. The standard deviation of amorphous results is in the range of 0 to 2%	70
4.2	Ring statistics of various models of a-Si	70
4.3	Surface energy γ (J/m ²) and surface stress f (N/m) of the surface of crystal silicon and amorphous silicon, whose evaluation area is 7.29 nm ² . The x -direction of the 2 $\times$ 1 surface model corresponds to the dimer-bonding direction.	71
4.4	Surface elastic constants d_{ij} (N/m) of the surface of crystal silicon and amorphous silicon	71
4.5	Surface energy γ (J/m ²) and surface stress f (N/m) of a-Si. The experimental and theoretical data for (001) crystal surfaces are also shown for comparison. The x and y directions run along the dimer bond and the rows of dimers, respectively.	80
4.6	Coordination statistics C_n (%) and ring statistics R_n (rings/atom) of a-Si surface. The results of bulk model are also shown for comparison.	81

5.1	Interface energy (J/m^2) and interface stress (N/m) of a-Si/c-Si (001) and a-Si/c-Si (111) interface.	95
-----	---	----

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 固体の表面・界面特性と関連した工学的課題

真性応力問題

現在の半導体デバイスは、多種多様な薄膜から構成されており、とりわけ近年の大規模集積回路の微細化に伴い、より高度な薄膜形成技術が要求されている。こうした中、形成された薄膜内に応力（膜応力）が発生する問題が数十年も前から知られている [4]。膜応力は、膜と基板のはく離・膜と基板界面からの転位の発生の駆動力となる。また、膜の電気的特性に著しい影響を及ぼし、膜質低下の大きな要因となる。そのため、膜応力制御は今なお深刻な課題となっている。よく知られた膜応力の発生要因の一つは熱応力であり、熱応力は基板と薄膜材料の線膨張係数が既知であれば予測できる。しかしながら、観測される膜応力と熱応力とは一般的に一致しない。なぜなら、熱応力とは別に、薄膜材料の基板上への堆積・成長という過程において、膜内にひずみが蓄積し応力が発生するためである。この応力は熱応力とは区別され、真性応力と称されている。

真性応力発生メカニズムの解明を試みる研究は、これまでも活発に行われており、Doerner ら [5] や Koch [6] は様々な膜種・膜製法・成長様式に応じた応力発生メカニズムを系統的に整理した。特に近年の真性応力問題の関心は、次世代半導体デバイスの薄膜材料として期待される多結晶薄膜、あるいは大規模化が容易なアモルファス薄膜へと向けられている [7]。今後、薄膜の厚みのナノオーダー化と薄膜の多層集積化がより一層進むことが予想され、薄膜形成過程の中でも成長初期に発生する真性応力メカニズムの解明が必要とされている。

多結晶薄膜やアモルファス薄膜は、基板上で Volmer-Weber 型成長（以後 VW 成長）と呼ばれる三次元核成長をすることが知られている。Floro らのグループは、基板のそりを高精度で測定することで、VW 成長初期過程で生じる真性応力のリアルタイム（in-situ）測定を実現した [8]。彼らの実験から、成膜初期には圧縮応力が発生し、その後、膜が堆積するにつれて引っ張り応力が生じるという傾向が得られている。Cammarata ら [9] は、この初期の圧縮応力の有力なメカニズムの一つとしてキャピラリー応力（Capillary-induced growth stress）を

提案した．このメカニズムの基礎は，真性応力の発生要因を表面・界面応力効果とする点にある．すなわち，VW 成長初期には，基板上に独立した微小な三次元核（結晶粒）が形成される．微小な核は表面応力と界面応力の影響を受けてひずみ，表面積に依存した平均原子間距離を持つ．核がある程度大きくなると界面との拘束が強くなり核は自由に変形できなくなるため，圧縮の真性応力が発生する．現在，キャピラリー応力の他にも，表面・界面応力効果に基づく圧縮応力の発生メカニズムがいくつか提案されており，活発な議論がなされている [10–12]．一方，引っ張り応力は，核同士の合体モデルで説明でき，そのメカニズムとして確立しつつある．初期核は成長が進展するに伴い，核同士で合体を始める．合体の有無は表面エネルギーと界面エネルギーの釣り合いで決まり，合体時には核同士が弾性的変形を受ける．この時引っ張り応力が発生する．この応力は，弾性論 [13, 14] や有限要素法 [15, 16] を用いた評価及び実験との比較が行われている．

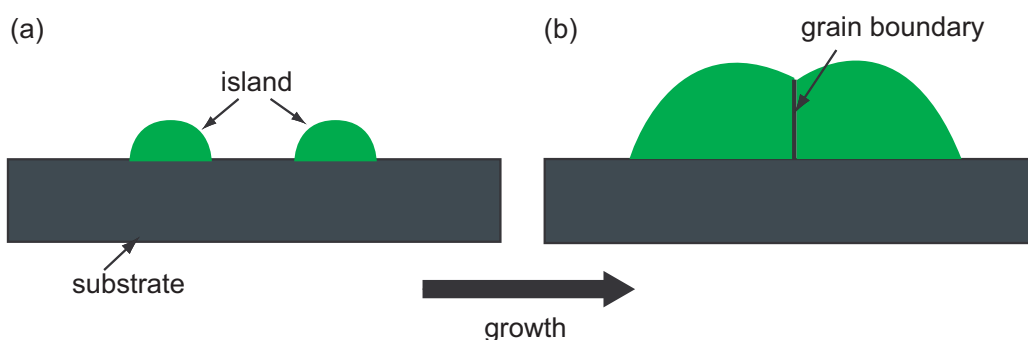


Fig. 1.1 Illustration of the Volmer-Weber growth mode. (a) Before island coalescence. (b) After island coalescence.

このように，薄膜のマクロな機械的特性は，表面と界面の特性に強く支配される．表面と界面は基本的に不均質な部位であり，そこでの連続体近似の成立は疑わしい．よって，従来の連続体ベースの視点にとどまらず，分子レベルでの視点から真性応力制御の問題に取り組むことが重要となる．本研究では，その第一歩として，真性応力予測のキーパラメータである，表面（界面）エネルギー・表面（界面）応力といった物理的特性を分子レベルから評価する．特に半導体分野の中心的材料であるシリコン，中でもその微視的情報が未だ不十分であり，分子シミュレーションの適用が必要不可欠なアモルファスシリコンを中心的研究題材とする．

1.1.2 表面・界面応力の工学的応用

表面（界面）応力は、固体表面のミクロな微視的構造とマクロな特性とを結ぶ固体表面特有の物理量である。歴史的には Gibbs [17] によって熱力学的観点から定義され、その存在は古くから知られてきた。しかしながら、表面応力に強く依存した現象が注目されてきたのは、ナノテクノロジーの発展が著しい近年のことといっていよい。先に述べた真性応力も、表面応力効果のうちの一つであり、その制御と予測が大きな研究分野として現在確立している。他、表面応力効果の例として、ナノ構造体の自己組織化 [18]、表面再構成 [19]、表面での化学反応 [20] といった現象が知られ、多くの研究がなされている¹。中でも近年、表面応力効果を逆にセンサーとして利用する研究が IBM を中心に精力的になされており、注目を集めている [25]。基板表面に分子が吸着すると、表面応力が変化する。その時の応力変化を基板のそりとして計測することで、 10^{-21} mol という微量物質の検知が可能なセンサー開発が実現されている [26]。同様の手法を用いて、Bashir ら [27] は $1 \text{ nm}/5 \times 10^{-5} \Delta \text{pH}$ の高精度な pH センサーを構築している。また、Fritz ら [28] は表面応力を利用して、DNA 生体分子量の検知に成功しており、表面応力はバイオテクノロジー分野への未曾有の貢献の可能性を秘めているといえる。

1.1.3 表面・界面応力の実験測定と理論計算

吸着による表面応力変化の測定と比較して、純粋に薄膜の表面応力値そのものを決定することは難しい。古くは、表面応力によって生じる球状粒子内の弾性ひずみを測定し、弾性論から表面応力を逆算する手法が用いられていた [29]。しかしながら付着物の影響のため、十分な精度が得られないことが指摘されている [24]。他方、Martinez らは薄膜の上下表面を異なる再構成表面とすることで、絶対量は決定できないものの、両再構成表面の表面応力差を測定する方法を提案し、Si(111) (7×7) 表面へと適用している [30]。また、Si(001) (2×1) 表面に対しては、その表面応力異方性量の測定手法がいくつか提案されている [31–34]。Rudd や Shull は、人工的なマルチレイヤーを作成することで、界面応力の実験測定を可能とした。結果、(111)Ag/Ni [35]、(111)Ag/Cu 界面 [36] の界面応力をそれぞれ -2.3 N/m 、 -0.21 N/m と見積もっている²。

一方、清浄表面を対象とした理論計算は、物性値の実験測定の難しさを補うのみならず、ミクロ構造とのつながりを考察する上でも非常に有用なアプローチとなる。Streitz ら [37, 38] は分子動力学計算より、fcc 金属膜の表面応力を算出した。また、Gumbsch ら [39] は fcc 金

¹表面応力全般に関する話題はレビュー文献 [21–24] に詳しい。

²引っ張り応力を正の表面応力とする。この時、表面は縮もうとする。

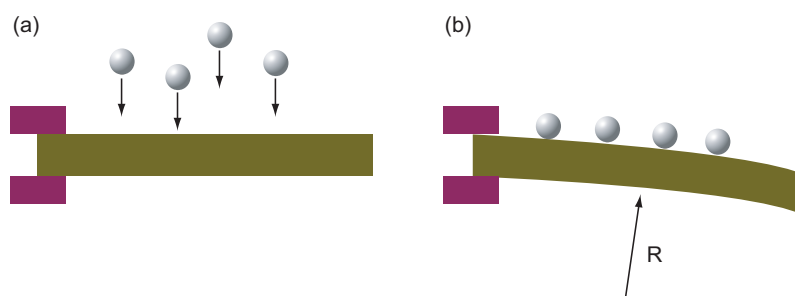


Fig. 1.2 Illustration of the principle of the cantilever bending method. (a)Before deposition (b) after deposition.

属 / 金属界面の界面応力を評価し, ほとんどの界面で引っ張り応力となることを示した. この結果は Rudd や Shull ら [35, 36] の界面応力実験値と一致しない. この計算と実験の差を, Clemens [40] は界面での原子拡散による影響と指摘している. また Needs ら [41] は, 金属を対象に第一原理計算を用いて表面エネルギーと表面応力の定量値算出を行い, 引っ張りの表面応力を算出している. 一般的に, 低指数表面の金属表面で引っ張り応力となるのは, 表面の電子分布をなめらかにする効果によって表面格子緩和が生じる (縮む) ことが原因と考えられている (smoothing effect) [42–44]. しかしながら金属表面では, d 軌道系による相対論効果のため, 第一原理計算を用いても正確な表面電子構造の予測が難しいという問題もある.

シリコンを代表とする半導体表面は, 金属表面に比べ比較的単純な表面電子構造となる. その方向性の強い共有結合ゆえ, 多様な表面再構成をとることが知られている. それに対応して, 表面応力もまた多様な値をとる. Balamane ら [45] は分子動力学を用いて, Si(001), Si(011), Si(111) 面のあらゆる再構成表面について表面エネルギー・応力を算出し, 同時に経験的ポテンシャルの妥当性を検討している. 結果として, Si(111) 表面の様々な再構成表面に対する経験的ポテンシャルの再現不完全性を指摘した. また, Meade ら [46] は, 第一原理計算で Si(111) 表面を緩和し, 圧縮の表面応力となることを示した. その原因を, バルクとは異なる表面の電子状態と微視的構造から説明している. Si(001)2×1 表面では, ダイマーを構成する 3 配位原子間の電荷移動により, 対称ダイマーからよりエネルギー的に安定な非対称ダイマー (バックリング構造) となることが知られている. Miyamoto [47] は, 第一原理計算から, バックリングで導入される結合長・結合角変化と表面応力変化との関係を考察している.

このように, 結晶シリコンに関しては, 表面の微視的構造及びその構造と密接な関係をもつ表面電子構造の解明に向け, 多くの実験的理論的アプローチがなされている. しかしながら一方で, アモルファスシリコンは薄膜の主要材料にもかかわらず, その表面エネルギー・応力の実験データはなく, 理論的アプローチも未だ少ない. この要因の一つは, アモルファス

特有の構造複雑性に由来する実験と構造モデリングの難しさにあるといえる．次節からはアモルファスシリコンの関連研究の現状を概観する．

1.1.4 アモルファスシリコンの熱力学的・構造特性に関する実験的研究

アモルファスとは

アモルファス固体とは「無定形固体」を意味し，結晶がもつ長距離的な並進周期性をもたない固体として定義される．しばしば混在して用いられる用語に「ガラス」があり，二つの用語に普遍的な定義はない．一般的に「ガラス」は，過冷却液体から固化する際にガラス転移を示す「アモルファス固体」として定義される．この定義を用いれば，ガラスはすべて構造論的に定義されるアモルファスに含まれる [48]．また，アモルファス固体の構造に対して「ランダム」という言葉がしばしば用いられるが，これは長距離秩序の欠如という意味であり，局所的な構造を見れば短距離秩序（Short Range Ordering: SRO）を有することが知られている．この SRO をもとにアモルファス固体の構造特性の議論が活発になされている．

熱力学的特性に関する実験的研究

アモルファスシリコン（a-Si）はテトラヘドラル系アモルファス半導体として分類され，太陽電池，TFT（thin film transistor）など幅広い応用を持つ薄膜材料のひとつである．一般的に，水素を含まない a-Si は，イオンインプランテーション・真空蒸着・レーザーアニールといったプロセスから得られる．その大きな特徴は，結晶のような唯一の安定構造が存在せず，熱力学的には非平衡物質な点にある [3]．この a-Si の熱力学的特性の基礎は，Turnbull らのグループによってまとめられた [49]．彼らは，a-Si はガラスではなく，a-Si から l-Si（液体シリコン）への遷移は一次相転移であることを予測している（すなわち a-Si は融点をもつ）³．Donovan [1] ら同グループは，DSC（Differential Scanning Calorimeter: 示差走査熱量計）計算を用いて，結晶化の潜熱を測定し，シリコン（c-Si 相, a-Si 相, l-Si 相）に関する自由エネルギー線図を見積もった（図 1.3）．結果，アモルファス相には完全に構造緩和した状態（well-relaxed state）が存在することを示し，その時の結晶とのエンタルピー差を 0.119 ± 0.7 kJ/mol と決定した．さらに，a-Si の融点 T_{al} が c-Si の融点 T_{cl} （1680 K）よりも低く，およそ 1420 K であることを導いている．また，融点は構造緩和の程度に依存し，well-relaxed な状態に比べ，unrelaxed な状態の a-Si の融点は，およそ 140 K 低い 1280 K となることを予測している．

Roorda ら [51,52] は，熱量計算，X 線回折，ラマンスペクトル実験を駆使し，a-Si の微視的構造が製造プロセスや条件に依存して異なることを実験的に示した．彼らの実験によれば，イ

³a-Si がガラス相転移をするという説もある [50]．

ンプランテーションや真空蒸着で得たままの構造は、エネルギー的に高い構造 (unrelaxed state) となる。しかしながら、500~800 K 程度の温度範囲で秒スケールに及ぶアニールを行うと、ゆっくりとした熱放出が観測され、a-Si のエンタルピーが減少する。彼らはこの結果から、a-Si が構造緩和 (structural relaxation) する材料であることを導いている。またこの構造緩和過程は、欠陥の消滅や結合角偏差の減少といった SRO の回復過程であることを示し、その活性化エネルギーを 1.35~2.20 eV と見積っている⁴。さらに、熱放出後の安定構造 (well-relaxed state) は、製造プロセスや条件に依存しないことも明らかにしている。

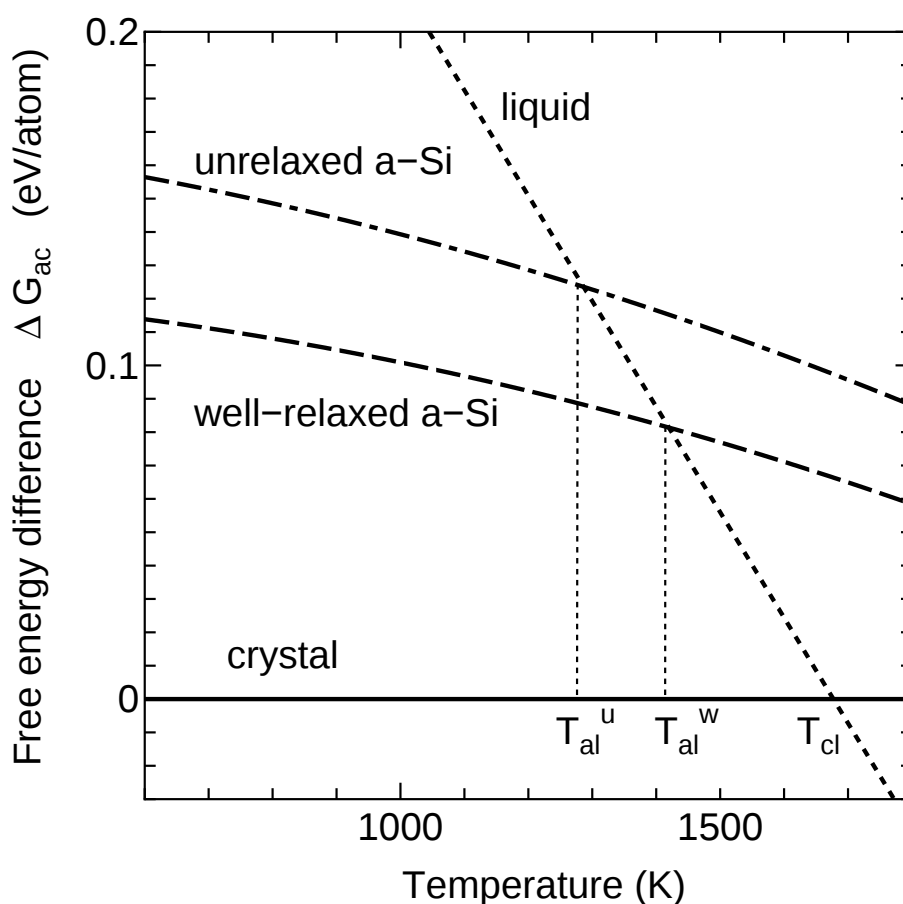


Fig. 1.3 Free energy diagram of amorphous and liquid silicon with respect to crystal silicon [1].

⁴a-Si と c-Si での固相エピタキシャル成長 (Solid Phase Epitaxy Growth: SPE) の活性化エネルギーは 2.7 eV [53] と見積もられている。実験では必ず a-Si/c-Si 界面が存在するため、高温でアニールすると結晶成長する。

構造特性に関する実験的研究

アモルファスシリコンの SRO を，実験から決定する試みは多い．最も一般的な手法は，X 線回折を用いた動径分布関数（Radial distribution function）である [54–56]．RDF の第 1 ピークまでの積分値からは，平均配位数が評価でき，また第 1 ピークと第 2 ピークの関係から角度偏差が算出できる．Laaziri ら [56] の高分解能測定によれば，平均配位数は 3.9 程度となり，未結合手（ダングリングボンド：DB）をもつ原子を含んだ構造が安定という結論が得られている．同時に結合角は正四面体構造から 10 deg 程度のばらつきを有することも報告されている．

ラマンスペクトル（Raman Spectroscopy）は，RDF より結合角偏差の変化を敏感に検知できる実験手段として知られている．a-Si のようなランダム性をもつ固体では，結晶固体で成立する格子振動の運動保存則が緩和されるため，全格子振動モードがラマン活性となる [57]．よってその状態密度スペクトルは，結晶のピーク幅を広げたような形をとる．a-Si では，横型音響振動（TA: およそ 150 cm^{-1} ）と横型光学振動（TO: およそ 480 cm^{-1} ）帯にはっきりとしたピークが見られ，Beeman ら [58] はこの TO 帯のピーク幅と結合角偏差との間に線形関係を見いだしている．a-Si が構造緩和をし，さらに構造緩和とともに結合角偏差が減少することは，ラマンスペクトル実験からも明らかにされている [59]．

ESR（Electron Spin Resonance: 電子スピン共鳴）は，a-Si に含まれる構造欠陥の存在⁵を実験的に検知できる手法である．ESR 法で観測される信号の解釈に関しては未だ議論が多いものの，一般的にはスピンをもつ不対電子に起因すると考えられている．よって，a-Si 中には DB をもつ欠陥（図 1.4(a)）が存在するとの見方が有力視されている．一方で，得られた電子スピンセンターから波動関数の広がりを主張し，ESR 信号を 5 配位結合（フローティングボンド: FB）（図 1.4(c)）によるものと解釈する説もある [60]．また， ^{29}Si との hyperfine 相互作用から得られる ESR 信号を用いて，DB の電子状態をさらに詳細に検討する試みも行われている [61]．結果，DB の電子状態として sp^3 軌道状態の他， sp^2 や p^3 軌道状態をとるモデルが提案されている．表 1.1 に，現在提案されている a-Si の構造欠陥モデルを記す [3]．現状では，これらのモデルに対する完全な結論は得られていない．

実験から得られる a-Si の SRO 情報は貴重である．しかしながら，実験的アプローチだけから a-Si の 3 次元ミクロ構造を予測するには限界がある．例えば RDF は，3 次元情報を 1 次元に平均化した構造の統計平均量にすぎない．よってアモルファスの場合，同じ RDF から複数の微視的構造が候補となりうる [62]．また，実験サンプルには局所的なボイドが存在する可能性もある．その場合，RDF から得られる平均配位数はボイドを含んだ平均量となってしまう．一方，計算機実験では，原子単位で定義できる構造パラメーターを用いることで，角度

⁵a-Si では一般的に配位数によって欠陥を定義する．

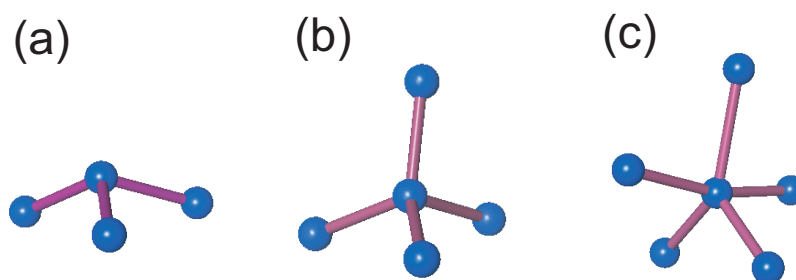


Fig. 1.4 Atomistic representations of intrinsic defects in a-Si. (a) threefold-coordinated atom (b) fourfold-coordinated atom (c) fivefold-coordinated atom.

Table 1.1 Intrinsic defect models in a-Si currently proposed by various experimental and theoretical works. (The data is mainly taken from Table. 3.2 of Ref. [3].)

Kind of Defect	Ref.	Remark
threefold-coordinated Si	[54–56]	dangling bond: DB (neutral Si atom)
threefold-coordinated Si	[63]	sp^2 -like bonding (positive charged Si atom)
threefold-coordinated Si	[63]	p^3 -like bonding (negative charged Si atom)
fivefold-coordinated Si	[60]	floating bond: FB
twofold-coordinated Si	[63]	bandtail state
Si-Si weak interaction	[3]	one bond has a longer bond length (long bond)

* Bonding of normal fourfold-coordinated atom is sp^3 orbital

や配位数といった SRO をより詳細に定義でき、かつ複数の微視的構造の識別が可能となる。本研究の大きな目的の一つは、分子シミュレーションによって、実験に匹敵した安定構造モデルを構築するとともに、多数の微視的構造をもつ a-Si の識別を可能とする構造パラメータベースの評価手法を提案することである。

1.1.5 アモルファスシリコンの構造モデリングの現状

Continuous Random Network モデル

アモルファスシリコンのよく知られる構造モデルは、Continuous Random Network (CRN) と呼ばれる連続ネットワークモデルである。CRN モデルは配位数は必ず 4 という強い拘束条件のもとに、第一近接の結合長、角度偏差を実験値にあわせるよう変化させて構築され、Polk [2] によって初めてその手作りモデルが作成された (図 1.5)。この CRN モデルによって、奇数員環の存在の必要性が明らかとなった。それから後、Wooten らは Bond Switching という簡単な結合組み替え則を導入することで、コンピュータ上で CRN モデルを作成するアルゴリズムを開発した [64]。それ以後、大規模 CRN モデルの構築も行われている [65, 66]。

現在、CRN モデルは理想構造ともいわれ、実験で得られる well-relaxed 構造の 1 候補と考えられている。しかしながら、Tanaka ら [3] は、配位数を完全拘束した CRN モデルは過剰束縛であり、そのネットワークの内部応力緩和の際に構造欠陥が誘起される可能性を指摘している。また、モデル作成過程における Bond Switching 作業に、特に物理的裏付けがない点も問題視されている。加えて、CRN モデルはバルクに対してのみ適用可能なモデリング手法であり、周期性がとぎれることが予想される表面、あるいは二相が混在する界面の安定構造探索には不向きといえる。そこで、実験での作成過程を模擬した、決定論的手法による計算機実験モデルが、a-Si の安定なネットワークモデルを考察する上で一つの有力な手法と考えられている。

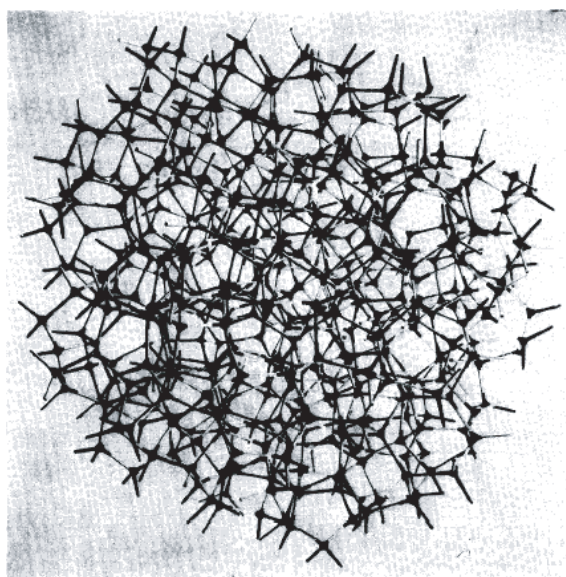


Fig. 1.5 Polk's original hand-built model for amorphous silicon. (Fig. 1 of [2].)

決定論的手法によるモデリングの現状と課題

現在，材料科学分野で頻繁に用いられる決定論的手法としては，第一原理分子動力学（First Principle Molecular Dynamics: FPMD），タイトバインディング分子動力学（Tight Binding Molecular Dynamics: TBMD），古典分子動力学（Classical Molecular Dynamics: CMD）が挙げられる．こうした手法は，適切なモデリングが行われていれば，知りたい材料の物性または現象をミクロレベルから解き明かしてくれる．しかしながら，分子シミュレーションのモデリングでは，二つの問題が大きな障壁となる．一つは扱える空間スケールの問題，もう一つは扱える時間スケールの問題である．図 1.6 に，各計算手法が現在の計算機能力で扱える，おおよその空間・時間スケールを描いた．当然，手法の近似の度合いに応じて，扱える空間・時間スケールは異なる．材料の物性を知る究極の方法は電子の基底状態にまで遡り，第一原理的な立場から計算を実施することである．しかしながら，現状で可能な第一原理計算は，たかだか原子百個程度で数ピコ程度の時間スケールの現象を追うことしかできない．すなわち，対象としたい現象の空間・時間スケールに対応した手法の選択あるいはモデリング戦略が極めて重要となる．

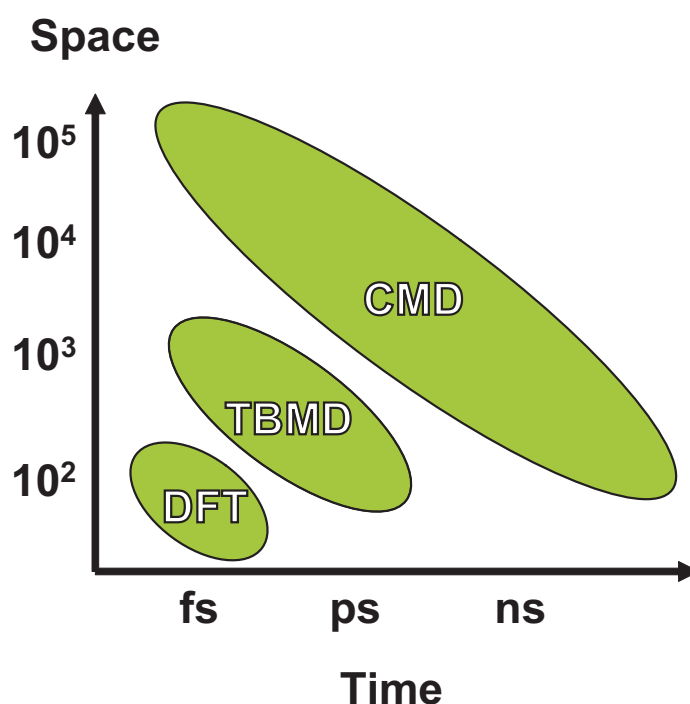


Fig. 1.6 A schematic illustration of spacial and temporal scales achievable by various simulation approaches. DFT, density functional theory; TBMD, tight-binding molecular dynamics; CMD, classic molecular dynamics.

a-Si を決定論的手法でモデリングする上で、結晶と大きく異なる点は、実験での生成過程を模擬した冷却あるいは構造緩和というプロセスをシミュレーションせねばならない点である。これまでも、上述した各々の手法によって、多くのコンピューターモデルが構築され、その構造・振動・電気・光学特性が検討されてきた [55, 67–78]。中でも Stich ら [67]、Car と Parrinello らのグループによって実施された、FPMD による a-Si の安定構造モデルの予測はその先駆的試みとして広く知られている。しかしながら現状では、こうした決定論的手法で得た a-Si の微視的構造が、実験に匹敵する構造に到達しているとは言い難い。

この実験と計算機実験モデルとの差異が生ずる要因の一つは、実験を模擬すべく実施する冷却・構造緩和プロセスの計算が、実際には実験で実現不可能なほどの急冷（およそ 10^2 倍）、あるいは実験に比べ極めて短時間の緩和（およそ 10^{-9} 倍）となっている点にある。つまり、既存の FPMD によるモデリングは計算スキームとしては精度が高いものの、上述した時間スケールのモデリングに不備があるため、実験モデルとの比較レベルに到達していないと考えられる。すなわち、a-Si の安定構造の探索のためには、構造緩和の時間スケールの問題を克服し、なおかつ定量議論が可能な精度の高い計算を実施する必要がある。

アモルファスの構造緩和の時間スケールの問題は、バルク構造にのみ限定された問題ではない。a-Si 表面、あるいは a-Si/c-Si 界面の微視的構造を決定論的手法から検討する研究も行われてきた [79–83]。しかしながら、現状ではバルク同様、a-Si の構造緩和という現象への着眼は不十分であるといえる。バルク以上に、表面・界面の物理的特性は、構造緩和による微視的構造変化に大きく依存すると考えられる。本論文では、表面・界面にも適用可能な a-Si の安定構造のモデリング手法の構築を試みる。

1.2 本論文の目的と構成

a-Si の表面・界面の安定構造探索のためには、構造緩和の時間スケールの問題を克服し、なおかつ定量議論が可能な精度の高い計算を実施する必要がある。そこで、本論文では、古典分子動力学と第一原理計算のそれぞれの長所をうまく利用した、a-Si 表面と a-Si/c-Si 界面のモデリング手法を新たに構築し、表面・界面の微視的構造を明らかにするとともに、表面・界面の特性評価を行う。

本論文は、本章を含め、全 6 章から構成される。以下に各章の概要を示す。

第 2 章では、本論文で用いた分子動力学法の主な計算アルゴリズムについて述べた後、表面（界面）の物理的特性（表面（界面）エネルギー・表面（界面）応力・表面（界面）弾性定数）の定義を述べ、原子系での評価手法を導出する。

第 3 章では、a-Si の安定構造の探索手法を構築する。まず、a-Si の構造緩和の時間スケールの問題克服のため、古典分子動力学を用いた構造緩和の加速化手法を提案する。ここでは、加速化手法の有効性をバルクの a-Si を対象として検証を行い、その妥当性を示す。つづいて、得られた a-Si の緩和構造と実験モデルとの比較議論を可能にすることを目的に、古典分子動力学結果を第一原理計算へと受け渡す手法を提案する。得られたバルク構造を構造解析し、受け渡し法の有効性を検討する。また a-Si の配位数欠陥に関する既存の議論を整理する。

第 4 章では、3 章で提案した a-Si の安定構造探索手法を表面へと適用する。まず古典分子動力学によって、構造緩和した a-Si 表面の力学的特性を算出し、微視的構造との相関を検討する。同時に、古典分子動力学から表面弾性定数を算出し、表面弾性定数に関する基礎的検討を加える。また、薄膜モデルについて原子系と連続体近似とを比較する。つづいて、古典分子動力学で得た構造を第一原理計算へと受け渡すことで、構造緩和した a-Si 表面の微視的な安定構造を解明し、表面エネルギー・表面応力の定量値を算出する。a-Si 表面の配位数欠陥の構造評価を行い、古典的手法から得られる表面構造と、電子状態を考慮した本手法から得られる表面構造との違いを明らかにする。

第 5 章では、4 章同様、3 章で提案した手法に基づき、構造緩和した a-Si/c-Si 界面モデルを古典分子動力学を用いて構築する。つづいて、構造パラメータを界面へと適用し、構造緩和した界面の界面エネルギー・界面応力の算出手法を新たに提案する。その際、界面の構造緩和の程度と界面物性値との相関についても検討する。加えて、分子動力学で得られた物性値の妥当性を検証するため、実験を直接模擬した均質核生成過程分子動力学シミュレーションを実施する。核生成シミュレーションでは、実験との比較を考察するため、熱力学的臨界核サイズを見積もる。最後に、古典核生成理論による連続体近似の妥当性について検討する。

第 6 章では、本論文で得られた結果を総括し、今後の展望について述べる。

本論文の構成を図 1.7 に示す．

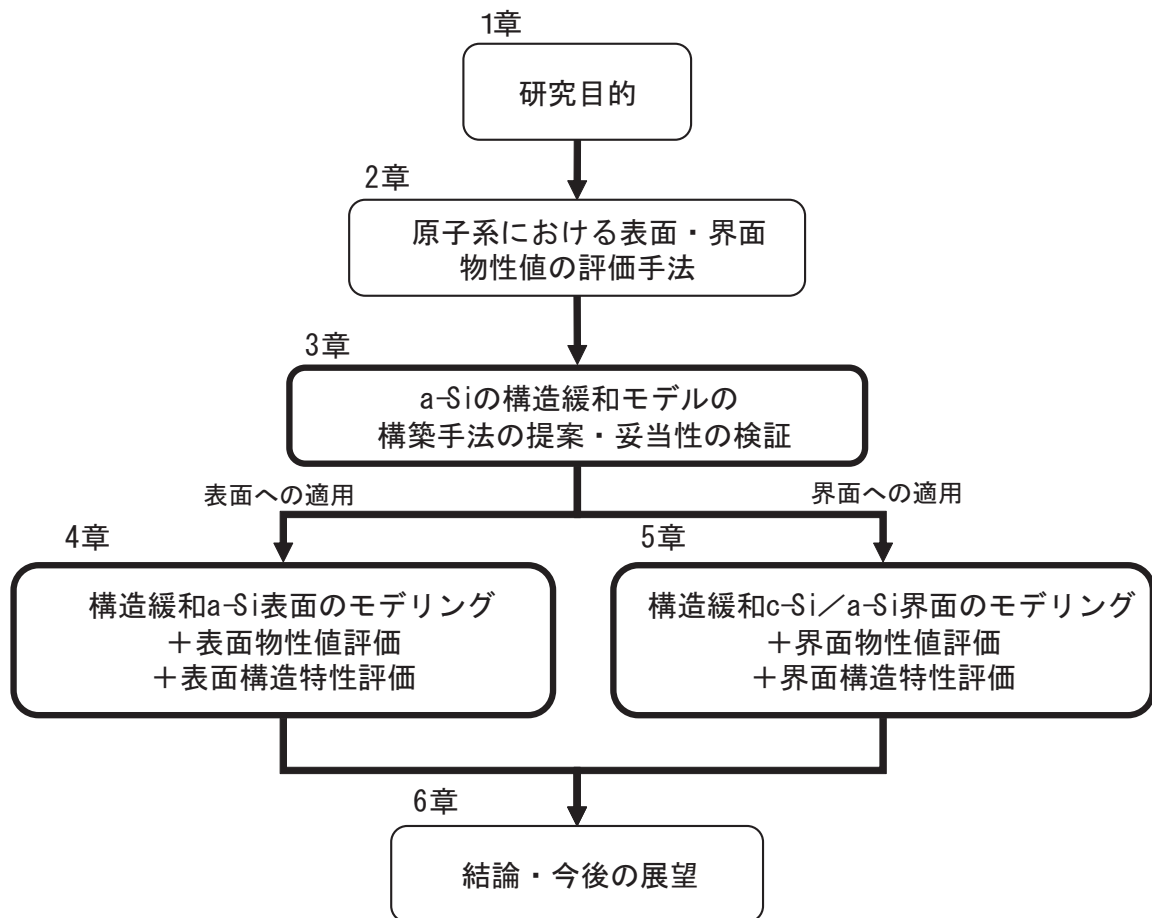


Fig. 1.7 Flowchart of the thesis.

第2章 原子系での表面と界面の力学的特性の評価手法

本章では、まず古典分子動力学の基礎理論について述べる。ただし、古典分子動力学の手法としての枠組みは既に完成しているため、一般的概論は関連図書 [84–88] にゆずることとする。ここでは、古典分子動力学の種々の技法のうち、本論文で用いた技法についてのみ簡潔に記述する。また本論文では、密度汎関数法に基づいた第一原理計算は、VASP パッケージ [89,90] を用いて実施した。第一原理計算で必要となる量子力学の基礎・密度汎関数理論による定式化・バンド理論概要については、詳細な記述がなされた良書が多数出版されているので、それらを参考にされたい [62,85,91–94]。そこで付章にて、VASP パッケージの実践的な使用手法のみ簡潔に記した。本章では主に、表面（界面）の重要物理量である表面エネルギー・表面応力・表面弾性定数の定義を示し、原子系での算出手法を記述する。

2.1 古典分子動力学法

分子動力学法では、原子間相互作用を特徴づける経験的ポテンシャルを定義することで、各原子に働く力を評価する。各原子に古典的力学法則を適用し、ニュートンの運動方程式を数値的に解く。例えば原子数を N とし、 N 原子の初期条件を規定すれば、 $6N$ 次元の位相空間上にただ一つの軌跡が定まり、各原子の時間発展を決定論的に追従できる。この時、各時間ごとに系の力学量の瞬間値が定義できる。瞬間値の長時間平均が位相空間平均に等しいというエルゴード仮説を用いれば、マクロな物理量を得ることができる。実際のシミュレーションアルゴリズムは、以下に示すように初期構造作成後、2~5 のサイクルを繰り返すことになる。

1. 初期条件作成
2. 周期境界条件に基づき、原子間力を計算する原子対を算出（Book-keeping 法）
3. ポテンシャルから原子間力を算出
4. Verlet 法により、 Δt 後の原子位置・速度を評価
5. 物理量の算出
6. 2 に戻る

2.1.1 シリコンの経験的原子間ポテンシャル

分子動力学では、原子間ポテンシャルは全粒子の位置の関数として扱われる。よって、原子間力は、ポテンシャルを Φ とすれば、ヘルマン・ファイマン則から、 $F_a = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_a}$ として原子位置での微分から得られる。分子動力学計算で物質の物理的性質や構造が再現できるかどうかは、適用する経験的ポテンシャルの精度にほぼ一存する。それゆえ様々な関数形のポテンシャルが開発されてきた。一般的にはポテンシャルの関数形は対象物質の結合特性に依存する。例えば無機化合物形であれば、2 原子間の距離のみの関数である Lennard-Jones 型、Morse 型 [95] といった 2 体ポテンシャルが広く用いられる。共有結合形では、3 原子の位置関係の関数である 3 体ポテンシャル (Tersoff 型 [96] , Keating 型 [97] 等) が挙げられる。また、電子の密度を関数として埋め込んだ EAM [98] 型のポテンシャルは金属に対して多くの成果を挙げている。

シリコンに対しても、これまでに様々な経験的ポテンシャルが提案されている。シリコンは共有結合の結合方向性ゆえ、2 体ポテンシャルでの記述は困難であり、いずれも 2 体ポテンシャルに比べ計算が煩雑な多体ポテンシャルとなる。主なものに、Stillinger-Waber (SW) ポテンシャル [99] , Tersoff ポテンシャル [96] , EDIP ポテンシャル [100] が挙げられる。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。各ポテンシャルの特徴は Balamane ら [45] の論文に詳しくレビューされている。

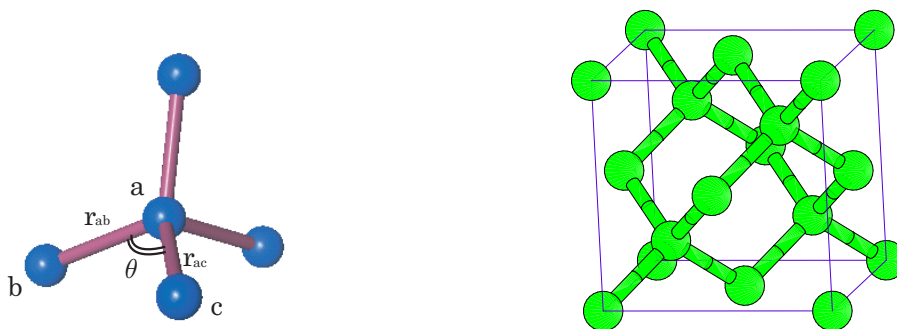


Fig. 2.1 Atomic configuration of diamond structure.

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。\$r_{ab}, r_{ac}, \cos\theta_{abc}\$ は図 2.1 に示す距離と角度である。

$$\Phi = \sum_a \Phi_a = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} V_{ab} \quad (2.1)$$

$$V_{ab} = f_c(r_{ab})[a_{ab} f_R(r_{ab}) + b_{ab} f_A(r_{ab})] \quad (2.2)$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad (2.3)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (2.4)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin[\frac{\pi}{2}(r - R)/D], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad (2.5)$$

\$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
- 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 \$\zeta_{ab}\$ を導入している。さらに \$\zeta_{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。

$$b_{ab} = (1 + \beta^n \zeta_{ab}^n)^{-1/2n} \quad (2.6)$$

$$\zeta_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} f_c(r_{ac}) g(\theta_{abc}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3] \quad (2.7)$$

$$g(\theta) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos\theta)^2] \quad (2.8)$$

$$a_{ab} = (1 + \alpha^n \eta_{ab}^n)^{-1/2n} \simeq 1 \quad (2.9)$$

$$\eta_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} f_c(r_{ac}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3] \quad (2.10)$$

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ィングされたモデルのもの (T2 model) と、弾性的性質を合わせるようにフィッティングさせたもの (T3 model) が提案されている。Tersoff は両方を表現するフィッティングは不可能であったと報告している。また、\$R, D\$,

Table 2.1 Potential parameters of the T2 and T3 model.

	Si(model2)	Si(model3)
A(eV)	3.2647×10^3	1.8308×10^3
B(eV)	9.5373×10^1	4.7118×10^2
$\lambda_1(\text{\AA}^{-1})$	3.2394	2.4799
$\lambda_2(\text{\AA}^{-1})$	1.3258	1.7322
α	0.0	0.0
β	3.3675×10^{-1}	1.0999×10^{-6}
n	2.2956×10^1	7.8734×10^{-1}
c	4.8381	1.0039×10^5
d	2.0417	1.6218×10^1
h	0.0000	-5.9826×10^{-1}
$\lambda_3(\text{\AA}^{-1})$	1.3258	1.7322
R($\text{\AA}$)	3.0	2.85
D($\text{\AA}$)	0.2	0.15

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 T3 モデルを使った．用いたシリコンのパラメータの値を表 2.1 に示す．

ポテンシャル形が定まれば，原子配置の一次微分量として力が，ひずみの一次微分量として応力が，ひずみの二次微分量として弾性定数が計算できることになる．ただし，Tersoff ポテンシャルはパラメータ間に複雑な依存関係をもつため，その微分形式は非常に煩雑なものになる．詳細な微分形式は文献 [101] が非常に参考になる．

2.1.2 周期境界条件

年々計算機能力は向上しているものの、アボガドロ数個もの原子を扱うことはできずスーパーコンピュータの力を借りても現状では 10^9 個程度である [102]。そこで、通常バルクの性質を表すために周期境界条件が用いられる。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 2.2) で、擬似的な無限系を作ることができる。

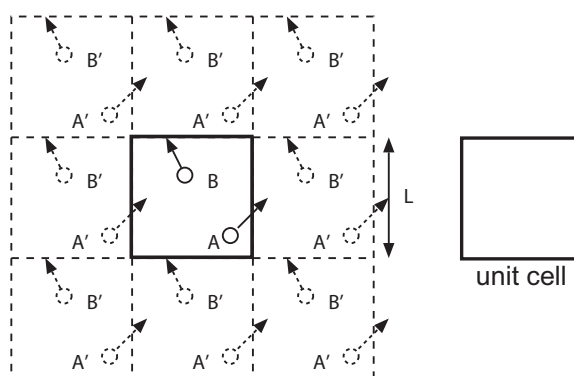


Fig. 2.2 Schematic diagram of periodic boundary condition.

2.1.3 Book-Keeping 法とその高速化法

クーロン力のような長距離に及ぶ原子間力を考慮しない場合、一般的に原子間力の計算には数 Å 程度のカットオフ距離が導入される。この時、原子間の相互作用範囲を半径 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リストアップしておき、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。さらに、登録する範囲を r_c より少し大きい $R_c (> r_c)$ としておけば、毎ステップの再登録が必要なくなり効率的である。以上の方法を book-keeping 法と呼ぶ。図 2.3 にその概念図を示す。 R_c 、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 を求めれば、粒子の最大速度は平均速度の 3 倍程度となる ($v_{max}^T \approx 3v_{ave}^T$)。この速度と計算時間 (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中に粒子が動ける最大距離 $\Delta r_c = v_{max}^T N_{up}\Delta t$ となる。これより、 N_{up} ステップ中では、 $R_c (= r_c + \Delta r_c)$ 外の粒子は r_c 内に入らないという条件が得られる。

上述した book-keeping 法を用いると、更新登録のたびにかかる計算時間が $O(N^2)$ に比例する。毎ステップ登録を行うわけではないが、大規模な系を扱う場合、好ましいアルゴリズム

とはいえない．そこで本論文では，領域分割法を用いることで登録に要する計算時間を $O(N)$ に削減した．図 2.3 に領域分割法の 2 次元概念図を示す．

MD セル全体を一辺 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，そのサブセル内あるいは隣接するサブセル内に属することとなる．2 次元であれば計 9 個，3 次元であれば計 27 のサブセルに対してのみ登録計算を行えばよく，計算時間の短縮が可能となる．

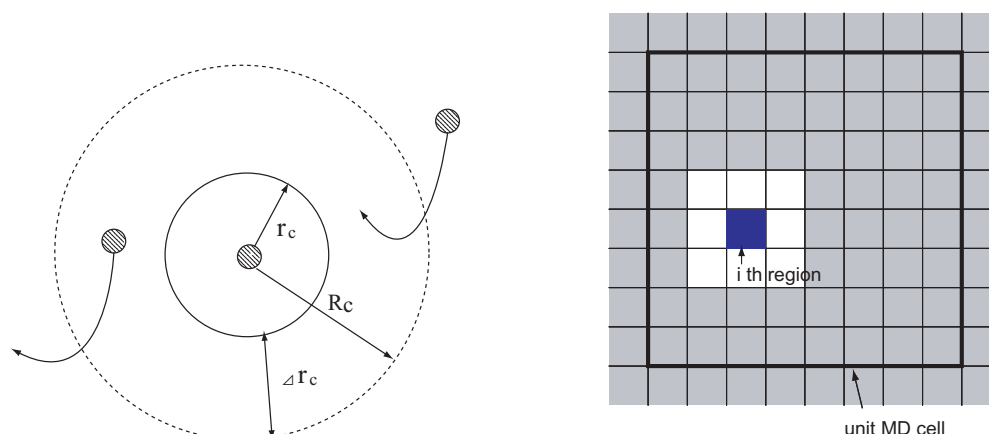


Fig. 2.3 Schematic diagram of (left) book-keeping method and (right) domain decomposition method.

2.1.4 運動方程式

分子動力学法では，設定したアンサンブルに応じて異なる運動方程式を用いる．最も基礎的な原子数 (N)・体積 (V)・エネルギー (E) 一定のミクロカノニカルアンサンブル (NVE) の場合，解くべき運動方程式はニュートンの運動方程式 (式 (2.11)) に他ならない．

$$F_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.11)$$

本論文では NVE アンサンブルの他，

- 温度 (T) が一定に保たれるカノニカルアンサンブル (NVT)
- 圧力 (応力: P) が一定のアンサンブル
- 温度と圧力が一定のアンサンブル (NTP)

を必要に応じて使い分けた．

温度制御法

分子動力学において，系の温度 T は，粒子の運動 $\mathbf{v}$ の揺らぎとして統計熱力学観点から式 (2.12) で記述できる．

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \sum_a \frac{1}{2}m_a v_a^2 \quad (2.12)$$

この温度 T の制御を実現する有用な方法として，能勢の方法 [103] と束縛法（速度スケーリング）法が知られている．本論文ではより実装が簡便な後者を用いた．速度スケーリング法では，各原子の速度 $\mathbf{v}_a$ を強制的にスケーリングすることで，系の運動エネルギーを調節し，系の温度を設定温度へと近づける．即ち，ある時刻 t での原子速度から測定した温度を T ，設定温度を T_c とした時，式 (2.13) による速度変換を適用すればよい．

$$\dot{\mathbf{v}}_a = \sqrt{\frac{T_c}{T}} \mathbf{v}_a \quad (2.13)$$

圧力制御法

Andersen は系に等方的な変形を与え，体積を一つの動力学変数とし，運動方程式内に導入することで系の圧力を一定に保つ手法を提案した [104]．さらに Parrinello と Rahman は，任意の変形に対応した手法への拡張を行った [105, 106]．本論文でも圧力制御は Parrinello-Rahman 法により実施した．

まず次のようなユニットセルの基本ベクトルの拡張を行う．すなわち，ユニットセルの形を3つの基本ベクトル $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ からなる平行六面体と考え，粒子の座標を式 (2.14) のように規格化して表す．こうすることで， ρ を一定のまま，格子マトリクス（格子形状） $\mathbf{h}$ の値を定めることによって，系に任意の変形を与えることができる．

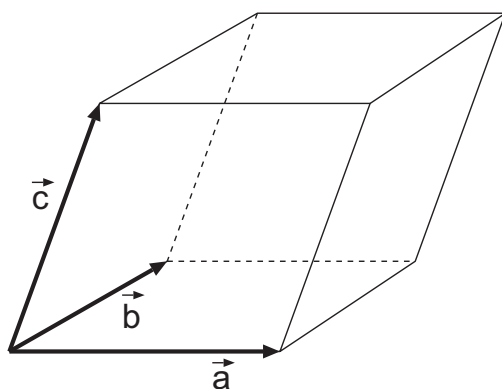


Fig. 2.4 Definition of unit cell vector.

$$r_i^\alpha = a_i \rho_1^\alpha + b_i \rho_2^\alpha + c_i \rho_3^\alpha = h_{ij} \rho_j^\alpha \quad (0 < \rho_1^\alpha, \rho_2^\alpha, \rho_3^\alpha < 1) \quad (2.14)$$

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

つづいて、格子マトリクス h も動力学変数とした運動方程式を組み立てる。つまり、 h の変動を許す重さ W のピストンが作用した系を想定し、ピストンを含んだ系のハミルトニアン H を記述する (式 (2.16))。

$$H(\mathbf{s}, \boldsymbol{\pi}, h, \Pi) = \sum_a \frac{\boldsymbol{\pi}_a^t G^{-1} \boldsymbol{\pi}_a}{2m_a} + \sum_a \Phi(hs_a) + K_{cell}(h, \Pi) + U_{cell}(h) \quad (2.16)$$

$$K_{cell} = \frac{1}{2} \text{Tr}(\Pi^t \Pi) / W \quad (2.17)$$

$$U_{cell} = V_0 \text{Tr}(t\varepsilon) \quad (2.18)$$

$$s_a = h^{-1} \mathbf{q}_a, \quad \boldsymbol{\pi}_a = h^t \mathbf{p}_a \quad (2.19)$$

式 (2.16) の第 1 項は粒子の運動エネルギー・第 2 項は粒子のポテンシャルエネルギーであり、通常の NVE ハミルトニアンと同じである。第 3 項はピストンの運動エネルギー、第 4 項はピストンの弾性エネルギーに相当する。また、 s_a と $\boldsymbol{\pi}_a$ はそれぞれ原子 a の格子座標 $\mathbf{q}_a$ と共役な運動量 $\mathbf{p}_a$ をカノニカル変換したもの、 Π は h に共役な運動量である。 G は $G = h^t h$ で表される。また、 t は第 2 Piola-Kirchhoff 応力を、 ε はグリーン・ラグランジェひずみ (詳細な定義は 2.3 節にて行う) を示す。以上より、運動方程式が $(\mathbf{s}, \boldsymbol{\pi})$ と (h, Π) から導出することができる。

さらに本論文において、圧力と温度を同時に制御する場合には、Parrinello-Rahman 法と速度スケールリング法を併用した。

運動方程式の数値積分法

アンサンブルを定めれば、あとは適当な数値積分法を用いて運動方程式を解けばよい。本論文では分子動力学の数値積分法として広く用いられている速度 Verlet 法 [107] を用いた。この時、時間刻み Δt はシリコンの振動周期のおよそ 0.01 程度と設定し、桁落ちすることなく全エネルギーが保存することを確認した。

2.1.5 無次元化

物理量はすべて Å, eV 系で無次元化し, 計算結果に一般性を持たせた. 本シミュレーターで用いた無次元化を以下に示す.

$$\text{距離} \quad x^* = \frac{x}{d} \quad (r^* = \frac{r}{d}) \quad (2.20)$$

$$\text{質量} \quad m^* = \frac{m}{m_{Si}} \quad (2.21)$$

$$\text{時間} \quad t^* = \frac{t}{d \sqrt{\frac{m_{Si}}{eV}}} \quad (2.22)$$

$$\text{速度} \quad v^* = \frac{v}{\sqrt{\frac{eV}{m_{Si}}}} \quad (2.23)$$

$$\text{力} \quad F^* = \frac{F}{\frac{eV}{d}} \quad (2.24)$$

$$\text{加速度} \quad a^* = \frac{a}{\frac{eV}{m_{Si}d}} \quad (2.25)$$

$$\text{温度} \quad T^* = \frac{T}{\frac{eV}{k_B}} \quad (2.26)$$

$$\text{圧力 (応力)} \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{\frac{eV}{d^3}} \quad (2.27)$$

$$\text{ポテンシャル} \quad \Phi^* = \frac{\Phi}{eV} \quad (2.28)$$

Table 2.2 Non dimensional parameter of the silicon.

m_{Si}	シリコン原子の質量	$4.6643445 \times 10^{-26}$ (kg)
k_B	ボルツマン定数	1.38062×10^{-23} (J/K ⁻¹)
eV	1 electron Volt	1.60219×10^{-19} (J)
d	原子径の無次元パラメータ	1.00×10^{-10} (m)

2.2 共役勾配法による構造最適化

分子動力学は原子に運動エネルギーを与え、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 $\mathbf{x}$ の関数で表されるポテンシャル $\Phi(\mathbf{x})$ 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。 $\mathbf{d}_1 = -\nabla\Phi(\mathbf{x})$
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、

$$\Phi(\mathbf{x}_k + \beta \mathbf{d}_k) < \Phi(\mathbf{x}_k) + \nu \beta \nabla\Phi(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{d}_k \quad (2.29)$$

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。

3. 原子位置の更新

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \beta_k \mathbf{d}_k \quad (2.30)$$

4. 探索方向の更新

γ には式 (2.32) Fletcher-Reeves の公式を用いた。

$$\mathbf{d}_{k+1} = -\nabla\Phi(\mathbf{x}_{k+1}) + \gamma_k \mathbf{d}_k \quad (2.31)$$

$$\gamma_k = \frac{\|\nabla\Phi(\mathbf{x}_{k+1})\|^2}{\|\nabla\Phi(\mathbf{x}_k)\|^2} \quad (2.32)$$

5. $k=k+1$ において 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 $\mathbf{d}_k = -\nabla\Phi(\mathbf{x}_k)$ と探索方向を最急降下方向に取り直す。

2.3 表面・界面の力学的物理量の定義

2.3.1 バルク系のひずみ

一般に，原子系においては，原子変位は変形に対して線形にならず，個々に安定な位置に変位する．この連続体近似場と原子変位の差を内部変位と呼ばれる．bcc や fcc 完全結晶においては，内部変位が発生しないため考慮する必要はない．一方，ダイヤモンド構造や粒界・アモルファスなどの不均質な構造においては内部変位が発生するため，考慮が不可欠となる．

内部変位の発生によって，連続体近似場のようにひずみを原子変位から定義することは難しい．よって，固体系の分子動力学では一般に MD セル全体の平均ひずみを定義する．定義にあたっては，MD セルの形状マトリックス h の概念を用いる（2.1 節参照）．

基準状態の原子座標を形状マトリックスを使って $r_0^\alpha = h_0 \rho_0^\alpha$ と表す， h_0 を h に変化させることによって，変形後の平均ひずみによって変位した原子座標は $r^\alpha = h \rho_0^\alpha$ となる．両者の関係から $r^\alpha = h h_0^{-1} r_0^\alpha$ が得られるため，変形勾配テンソルを $F = h h_0^{-1}$ で定義できる．グリーンラグランジェひずみ η は， F を使って，式 (2.33) で表すことができる．

$$\eta = \frac{1}{2}(F^t F - I) = \frac{1}{2}(h_0^{-t} G h_0^{-1} - I) : (G = h^t h) \quad (2.33)$$

2.3.2 バルク系の応力・弾性定数

Martin [108, 109] は，変形による原子間距離変化に，その中では変形に対して変位が線形な副格子同士の相対変位（内部変位）を含ませ，弾性定数を静的に定義した．以下にその手法について示す．詳細は文献 [101] を参照されたい．結晶内には，その中では変形が均一な副格子がいくつか含まれる（ここで基本格子が 2 個の場合は副格子は 2 つ，原子 1 個をひとつの副格子と置いてもかまわない）．この副格子同士の相対的な変位を考える．

いま，原子 1 個をひとつの副格子とすれば，原子 α, β 間の距離 $r^{\alpha\beta}$ は，式 (2.34) のように，右辺（第 1 項）の均一な変形の項と，相対変位の項（第 2 項）で表すことができる．ここで下添字 0 は変形前を意味する．

$$r^{\alpha\beta} = F r_0^{\alpha\beta} + u^\beta - u^\alpha \quad (2.34)$$

回転不変量とするために，内部変位ベクトルを新たに $\xi^p = F^t u^p$ と定義すると，距離の回転不変量 $s^{\alpha\beta} = (r^{\alpha\beta})^t r^{\alpha\beta}$ は以下のように表すことができる．

$$\begin{aligned}
s^{\alpha\beta} &= (r_0^{\alpha\beta})^t(2\eta + I)r_0^{\alpha\beta} + 2(\xi^\beta - \xi^\alpha)r_0^{\alpha\beta} \\
&+ (\xi^\beta - \xi^\alpha)(2\eta + I)^{-1}(\xi^\beta - \xi^\alpha)
\end{aligned} \quad (2.35)$$

これによって、変形 F （平均ひずみ η ）に対する、原子間距離の変化を記述できる．さらに内部変位が極小、かつ無応力という条件のもとで弾性定数は式 (2.37) で定義できる． Φ は単位体積あたりのエネルギーである．

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^0, \quad \sigma_{ij}^0 = \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_{ij}} \Big|_{\eta, \xi=0} \quad (2.36)$$

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}^0 + C_{ijkl}^* \quad (2.37)$$

$$C_{ijkl}^* = -D_{ijm}^\alpha g_{mn}^{\alpha\beta} D_{nkl}^\beta \quad (2.38)$$

$$C_{ijkl}^0 = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \Big|_{\eta, \xi=0} \quad (2.39)$$

$$D_{ijk}^\alpha = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta_{ij} \partial \xi_k^\alpha} \Big|_{\eta, \xi=0} \quad (2.40)$$

$$E_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi_i^\alpha \partial \xi_j^\beta} \Big|_{\eta, \xi=0} \quad g_{ij}^{\alpha\beta} E_{jk}^{\beta\gamma} = \delta^{\alpha\gamma} \delta_{ik} \quad (2.41)$$

D_{ijk}^α はピエゾ定数、 $E_{ij}^{\alpha\beta}$ は副格子間の力定数に関連する量である．式 (2.41) の力定数テンソルの逆 g ($3N \times 3N$) は系の自由度が ($3N - 3$) であるため（薄膜の場合は $3N - 4$ ），そのままでは解けない．独立でない 3 自由度を除くために E の固有値・固有ベクトルを求めて直交化し、 g を求めなければならない．

結果として応力は内部変位の影響をうけない．また、式 (2.37) の右辺第 1 項を局所弾性定数（Born 項 C_{ijkl}^0 ）、第 2 項を緩和弾性定数（Relaxation 項 C_{ijkl}^* ）と呼ぶ．前者は、内部変位が生じないと考えた場合の弾性定数であり結合の硬さを表す、後者は内部変位の影響を含む弾性定数である．

2.3.3 表面の定義

分子動力学において表面を定義するため、図 2.5 に示すような、 x, y 方向には周期境界を課し、 z 方向は自由境界とした薄膜モデルを用いる．上下 2 つの表面が生成されるため、薄膜の厚みは表面同士の干渉がないよう十分厚くする必要がある．

薄膜モデルでは $\sigma_{zz} = 0$ が成り立つ．このことは平面応力状態が成立することを意味する．よって表面系の定義はすべて平面応力条件のもと行う．

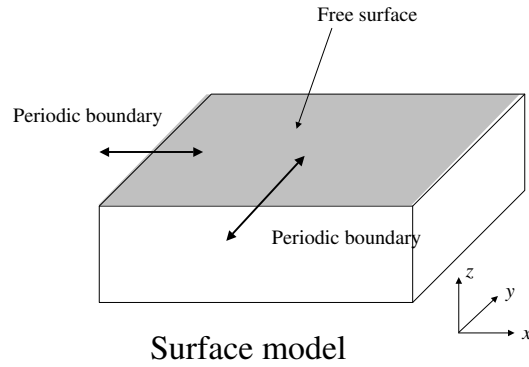


Fig. 2.5 Schematic illustration of surface model

2.3.4 表面系のひずみ

薄膜モデルは厚さ z 方向のセルサイズは定義できないため，形状マトリックスは式 (2.42) の形になる．これよりひずみの定義を行う．すなわち，面内ラグランジェひずみ $\hat{\eta}$ は式 (2.33) となる．

$$\hat{\mathbf{h}} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{12} & h_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_x & 0 \\ 0 & L_y \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

$$\hat{\eta} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{F}}^t \hat{\mathbf{F}} - \hat{\mathbf{I}}) = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{h}}_0^t \hat{\mathbf{G}} \hat{\mathbf{h}}_0^{-1} - \hat{\mathbf{I}}), \quad (\hat{\mathbf{G}} = \hat{\mathbf{h}}^t \hat{\mathbf{h}}) \quad (2.43)$$

この定義を形式的に 3 次元表記すれば，式 (2.44) のようになる．

$$\hat{\mathbf{F}} = \begin{pmatrix} \hat{F}_{11} & \hat{F}_{12} & 0 \\ \hat{F}_{21} & \hat{F}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\eta} = \begin{pmatrix} \hat{\eta}_{11} & \hat{\eta}_{12} & 0 \\ \hat{\eta}_{21} & \hat{\eta}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

内部変位 $\hat{\xi}^\alpha$ はバルク同様取り扱うことができる．注意すべきは， z 方向の変形は内部変位として扱われる点である．

2.3.5 表面エネルギーと表面応力

表面エネルギー・表面応力は熱力学的観点により，オイラー座標系を用いた定義が一般になされている．しかしながら，固体においては，変形を考慮する必要があるため，ラグランジェ

座標系による定義が必要となる．同様な問題は，NiX らによっても指摘されている [110]．本研究では，ラグランジェ座標系での有限変形を考慮した定義を行った．

表面エネルギー γ は表面生成による単位面積あたりのエネルギー変化で式 (2.45) で定義される [111]． E^{surf} , E^{bulk} は表面がない系と表面がある系でのエネルギーである． A は表面積を表す．ただし，バルクで応力がゼロになる格子間距離をひずみゼロとする．本論文では，算出の際， $\hat{\eta} = 0$ の場合のみを取り扱った．

$$\begin{aligned}\gamma(\hat{\eta}) &= \frac{1}{A(\hat{\eta})} (E^{surf}(\hat{\eta}) - E^{bulk}(\hat{\eta})) \\ &= \frac{E^\gamma(\hat{\eta})}{A(\hat{\eta})}\end{aligned}\quad (2.45)$$

表面応力を， $\hat{\eta}_{ij}$ の面内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ー変化 ($E^{surf} - E^{bulk}$) として，式 (2.46) のように定義する．すなわち，表面生成によって発生する応力に対応する． A_0 は変形前のひずみゼロの時の表面積 ($= A(\hat{\eta} = 0)$) である．

$$f_{ij}(\hat{\eta}) = \frac{1}{A_0} \left. \frac{d(A(\hat{\eta})\gamma(\hat{\eta}))}{d\hat{\eta}_{ij}} \right|_{\hat{\eta}'=0, \hat{\xi}'=0}, \quad (i, j = 1, 2) \quad (2.46)$$

$\hat{\eta}'$ は，微分している項以外の成分をすべてゼロにすることを意味する．表面応力は膜厚に依存しない表面固有の物性値となる．

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

$$f_{ij} = \frac{1}{A_0} \cdot A_0 \delta_{ij} \gamma = \gamma \delta_{ij} \quad (2.47)$$

$\gamma(\varepsilon)$ がひずみに依存する量（固体）と考えと，

$$f_{ij}(\hat{\eta}) = \gamma(\hat{\eta}) \delta_{ij} + \frac{A(\hat{\eta})}{A_0} \frac{d\gamma(\hat{\eta})}{d\hat{\eta}_{ij}}. \quad (2.48)$$

となり，第二項が固体固有の項となる．

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．

$$\begin{aligned}f_{ij}(\hat{\eta}) &= \frac{1}{A_0} \left. \frac{dE^\gamma}{d\hat{\eta}_{ij}} \right|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} = \frac{1}{A_0} \left. \frac{\partial E^\gamma}{\partial \hat{\eta}_{ij}} \right|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} \\ &= \frac{1}{A_0} \left(\left. \frac{\partial E^{surf}(\hat{\eta})}{\partial \hat{\eta}_{ij}} \right|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} - \left. \frac{\partial E^{bulk}(\hat{\eta})}{\partial \hat{\eta}_{ij}} \right|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} \right) \\ &= f_{ij}^{surf}(\hat{\eta}) - f_{ij}^{bulk}(\hat{\eta}) \quad (i, j = 1, 2)\end{aligned}\quad (2.49)$$

応力が内部変位に依存しないことを考慮すれば， η を用いた定義と $\hat{\eta}$ を用いた定義は平面応力条件のもと $i, j = 1, 2$ で等価となる．

$$\begin{aligned} f_{ij}^{bulk}(\hat{\eta}) &= \frac{1}{A_0} \frac{\partial E^{bulk}}{\partial \hat{\eta}_{ij}} \bigg|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} \\ &= \frac{1}{A_0} \frac{\partial E^{bulk}}{\partial \eta_{ij}} \bigg|_{\eta', \xi'=0}, \quad (i, j = 1, 2) \end{aligned} \quad (2.50)$$

よって薄膜応力は，薄膜の厚み L_z （ここで $V_0 (= A_0 L_z / 2)$ ）を仮定すれば，式 (2.51) で定義できる．

$$\sigma_{ij}^{surf}(\hat{\eta}) = \frac{1}{V_0} \frac{dE^{surf}}{d\hat{\eta}_{ij}} \bigg|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} = \frac{2f_{ij}^{surf}(\hat{\eta})}{L_z} \quad (2.51)$$

2.3.6 表面弾性定数

表面弾性定数は，表面応力と面内ひずみを結びつける量であり，表面生成に伴う弾性定数の変化分として示される．式 (2.52) が成り立つ．表面弾性定数は

$$\begin{aligned} d_{ijkl}(\hat{\eta}) &= \frac{1}{A_0} \frac{d^2(A(\hat{\eta})\gamma(\hat{\eta}))}{d\hat{\eta}_{ij}d\hat{\eta}_{kl}} \bigg|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} \\ &= \frac{1}{A_0} \left(\frac{d^2 E^{surf}(\hat{\eta})}{d\hat{\eta}_{ij}d\hat{\eta}_{kl}} \bigg|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} - \frac{d^2 E^{bulk}(\hat{\eta})}{d\hat{\eta}_{ij}d\hat{\eta}_{kl}} \bigg|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} \right) \\ &= d_{ijkl}^{surf}(\hat{\eta}) - d_{ijkl}^{bulk}(\hat{\eta}) \quad (i, j, k, l = 1, 2) \end{aligned} \quad (2.52)$$

$$d_{ijkl}^{surf} = (d_{ijkl}^0)^{surf} + (d_{ijkl}^*)^{surf} \quad (2.53)$$

$$(d_{ijkl}^*)^{surf} = - \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{A_0} D_{ijm}^{\alpha} g_{mn}^{\alpha\beta} D_{kln}^{\beta} \quad (2.54)$$

$$(d_{ijkl}^0)^{surf} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 E^{surf}}{\partial \hat{\eta}_{ij} \partial \hat{\eta}_{kl}} \bigg|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} \quad (2.55)$$

$$D_{ijk}^{\alpha} = \frac{\partial^2 E^{surf}}{\partial \hat{\eta}_{ij} \partial \hat{\xi}_k^{\alpha}} \bigg|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} \quad (2.56)$$

$$\begin{aligned} E_{ij}^{\alpha\beta} &= \frac{\partial^2 E^{surf}}{\partial \hat{\xi}_i^{\alpha} \partial \hat{\xi}_j^{\beta}} \bigg|_{\hat{\eta}', \hat{\xi}'=0} \\ &; \sum_{\beta} g_{ij}^{\alpha\beta} E_{jk}^{\beta\gamma} = \delta^{\alpha\gamma} \delta_{ik} \end{aligned} \quad (2.57)$$

$(d_{ijkl}^0)^{surf}$ と $(d_{ijkl}^*)^{surf}$ はそれぞれバルクの弾性定数同様，局所項，緩和項を意味する．また， D_{ijk}^α と $E_{ij}^{\alpha\beta}$ もそれぞれピエゾ定数と原子間の力定数に関する量である．

弾性定数は内部変位に依存し，バルクと表面モデルでは，ひずみと内部変位の定義が異なる（薄膜においては膜厚方向のひずみが定義できない）．よって $2d_{ijkl}^{bulk}/L_z$ はバルクの弾性定数と異なり， $\sigma_z = \gamma_{xz} = \gamma_{yz} \equiv 0$ という拘束条件のもとに，弾性定数を縮重させた，二次元平面応力場における弾性定数 ${}^{pl}C_{ijkl}$ と等価となる（式 (2.58)）．

$$d_{ijkl}^{surf} = \frac{L_z}{2} {}^{pl}C_{ijkl}^{surf}, \quad d_{ijkl}^{bulk} = \frac{L_z}{2} {}^{pl}C_{ijkl}^{bulk}. \quad (2.58)$$

結晶シリコンのような直交異方性材料の場合， ${}^{pl}C_{ijkl}^{bulk}$ は式 (2.59)–(2.61) となる．ここで，弾性定数の表記には Voigt 表記を用いた．

$${}^{pl}C_{11}^{bulk} = \left(C_{11} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \quad (2.59)$$

$${}^{pl}C_{22}^{bulk} = \left(C_{22} - \frac{C_{23}^2}{C_{33}} \right) \quad (2.60)$$

$${}^{pl}C_{12}^{bulk} = \left(C_{12} - \frac{C_{12}C_{13}}{C_{33}} \right) \quad (2.61)$$

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left. \frac{d^2 E^{bulk}}{d\eta_{ij} d\eta_{kl}} \right|_{\boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\xi}'=0}, \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3). \quad (2.62)$$

最終的に，薄膜の平面応力弾性定数と表面弾性定数の関係は式 (2.63) となる．

$${}^{pl}C_{ijkl}^{surf} = {}^{pl}C_{ijkl}^{bulk} + \frac{2}{L_z} d_{ijkl} \quad (2.63)$$

すなわち，薄膜の平面応力弾性定数は膜厚に依存することがわかる．

2.3.7 界面への拡張

分子動力学において界面を定義するため，異なる層が 1 方向（ z 方向）に重なった周期境界条件の系，すなわちスーパーセルを設定する（図 2.6）．よって，界面は上下に 2 つ生成することとなる．無限に薄い界面を仮定する連続体と異なり，分子動力学で得られる原子系の界面は，有限の幅を持つ構造遷移層と考えられるため，両界面の干渉を避けるためには膜厚は十分厚くなければならない．

ひずみは，バルク同様，変形前の形状マトリックス（式 2.64）を用いて，Green-Lagrange ひずみ $\boldsymbol{\eta}^I$ として定義される．ここでのひずみは系全体の平均ひずみであり，ひずみゼロの形

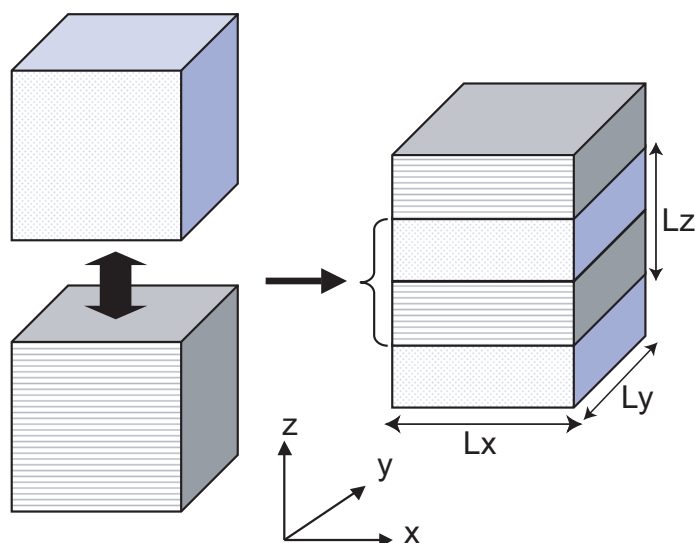


Fig. 2.6 Schematic illustration of interface model

状は，界面の影響を除いた状態で系全体の平均応力がゼロになる時の形状とする．しかしながら，格子定数の違いからミスフィットひずみが発生するため，平均応力はゼロでも各層の応力はゼロとならない．ミスフィットは物性値に影響するため，可能な限りミスフィットを小さくする系を考える必要がある．

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} L_x & 0 & 0 \\ 0 & L_y & 0 \\ 0 & 0 & L_z \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

また，バルクと同様に，ひずみ η_I 以外の原子変位は内部変位 ξ_I^α となる．内部変位には界面近傍原子の不均質な変位その他，二つの層の弾性的性質のミスマッチにより生じるひずみによる変位も含まれる．

界面エネルギー，界面応力，界面弾性定数は式 (2.45), (2.49), (2.52) の $E^{surf}, \hat{\eta}, \hat{\xi}^\alpha$ を E^{inter} (界面がある系でのエネルギー), η_I, ξ_I^α におきかえれば算出できる．

2.4 結言

本論文で必要な解析手法の基礎を述べた．また，表面 (界面) エネルギー・応力・弾性定数について，ラグランジェ座標系による再定義を行い，分子動力学への適用を可能とした．

第3章 アモルファスシリコンの安定構造探索 手法の構築

3.1 提案手法

第1章で述べたように、分子シミュレーションでは着目すべき現象の空間・時間スケールの考慮が重要である。a-Si の場合、構造緩和という時間スケールの長い現象をシミュレーション上で十分に遂行することが、その未知なる安定構造の解明と表面・界面の力学的特性の正しい評価につながるといえる。本章では、“構造緩和の時間スケール”の問題を克服するとともに、a-Si の安定構造を精度よく探索できる手法を提案する。

現在、固体の安定構造と物性とを、最も正確に決定できる理論的アプローチは、基底電子状態から原子に作用する力を導く第一原理計算手法である。特に、第一原理計算は結晶シリコンの表面計算に対して多くの成功をおさめている。例えば、結晶シリコン (c-Si) の (111) 7×7 DAS 構造 [112]、(111) 2×1 π 結合機構 [113]、(001) 2×1 非対称ダイマー模型 [114] が、実験観察 [112, 115] とよい一致を示すことから実証されている。それゆえ、a-Si に関しても、そのバルク・表面構造に焦点を当てた第一原理計算がなされてきた [67, 68, 79]。しかしながら、従来研究にはアモルファス構造のモデル化過程に問題があったといえる。例えば、Stich ら [67] は、第一原理分子動力学を用いて液体シリコンを急冷し、アモルファス構造を作成した。その後、さらに数ピコ秒間の熱アニールを施し、構造緩和を行った。この過程を経て得た a-Si 構造の正四面体構造からの結合角のずれ・結晶シリコンとのエネルギー差といった SRO 特性は、実験値と大きな差が生じている。この差の要因は、構造緩和が不十分な点にあったと考えられる。

アモルファスの構造緩和はナノから秒に及ぶ現象である [51, 52]。第一原理計算ではピコ秒オーダーを越えた時間の熱アニールは困難であり、それゆえ第一原理計算だけでは追えない現象といえる。この問題は、第一原理計算に比べ計算精度は劣るが、長い時間スケールを扱える古典分子動力学 (CMD) を用いれば克服できると考えられる。

本章では次のような手法を提案する。まず CMD により構造緩和を加速化する。すなわち、時間スケールの必要な構造緩和過程は CMD で計算する。十分なアニールにより a-Si 構造はエネルギーを下げ、モデルポテンシャルでの最安定構造に近づくと考えられる (図 3.1)。そこ

で、安定構造に近づいたアモルファス構造を、密度汎関数法に基づく第一原理計算へと受け渡す。

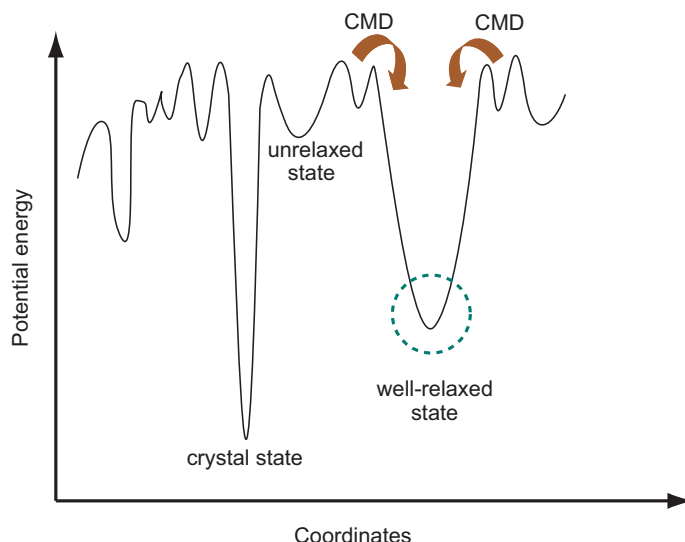


Fig. 3.1 Schematic illustration of the strategy to survey a well-relaxed configuration on an energy landscape.

時間スケールの問題に対するもう一つの有効な解決策は、古典分子動力学の経験的ポテンシャルの開発もしくは改良によって、第一原理の理想的安定点を探し出してしまふことである。一般的に、ポテンシャル開発では、合わせ込みたい現象もしくは構造に関する物性値を実験や第一原理計算から得る。しかしながら、a-Siの場合、微視的構造そのものが未だ明確でない。また、様々な系を一挙に記述できる経験的ポテンシャルの開発は極めて困難という問題もある。例えば、本研究では、最終的に検討したい表面や界面系に対応したポテンシャル開発・改良が必要となり、効率的でないといえる。

本章では、バルクの a-Si を本受け渡し法の適用課題とし、その妥当性を検討する。まず古典分子動力学の構造緩和加速化により、従来研究のモデルと比較して十分に構造緩和した構造が生成していることを示す。つづいて、第一原理計算へと受け渡し安定構造を得る。得られた構造をもとに、現在議論のさなかにある a-Si のバルク構造に存在する欠陥構造に関して考察を加える。また、本章では上記のことを検討することを目的に、構造パラメータベースの a-Si の構造評価手法の構築も行う。

3.2 構造緩和アモルファスシリコンのモデリング

- 分子動力学アプローチ -

3.2.1 解析モデル

Melt-Quench モデル

一般的なアモルファス構造の作成手法の一つは、液体構造を冷却する手法であり、Melt-Quench 法 (MQ) と呼ばれる。a-Si の場合、冷却時の結晶化を抑制するのに 10^{12}K/sec 以上の速度を要するため、実験的な生成は困難であることが知られている。しかしながら、分子動力学ではこの冷却速度を容易に達成することができる。よって、MQ 法は、簡便かつ物理プロセスに沿った a-Si 構造の生成手法として従来より広く用いられている。本論文では、次のような手順に沿って、a-Si 構造を作成した¹。

1. 結晶シリコン (c-Si) を NVT アンサンブルのもと、4000 K で加熱し、50 ps 間溶解させ、液体シリコン (l-Si) とする。
2. l-Si を、 10^{14}K/sec の速度で目的温度に達するまで急冷する。
3. 目的温度下において、系の応力がゼロとなるようにセルサイズを調節する。

構造緩和の加速化手法

MQ 法の急冷によって得られた a-Si 構造は、構造緩和が不十分な配位数欠陥を高濃度に含まれた構造となる。よって、より短距離秩序 (SRO) を持った安定なアモルファス構造を得るためには、十分な構造緩和を行うことが必要となる。

実験では、構造緩和は 500 K~800 K の温度範囲で 10^{-9}s から 10^0s に及ぶ時間スケールを要する。よって、同条件の分子動力学により、構造緩和を直接行うことはできない。そこで構造緩和の加速化が必要となる。本研究では構造緩和の加速化手法として、MD の扱える時間内での高温アニールを行う。図 3.2 に急冷後の構造を 300, 1000, 1600, 2200 K でアニールした時の系のエネルギー変化を示す。この時、系の応力がゼロとなるよう 1000 ステップごとに MD セルのサイズを調節した。また、各温度においてエネルギーの変化が一定となるまでアニールを続けた。エネルギーの値は温度に依存するため、図 3.2 において、縦軸は初期エネルギーに対して正規化した値とした。

300, 1000, 2200 K でのアニールに比べ、1600 K でアニールによるエネルギーの減少が大きい様子がわかる。本研究では、最もエネルギーの低い構造を得ることができた、1600 K で 10 ns 間

¹手順 1 において、NPT アンサンブルを用いても最終的な結果は変わらない。

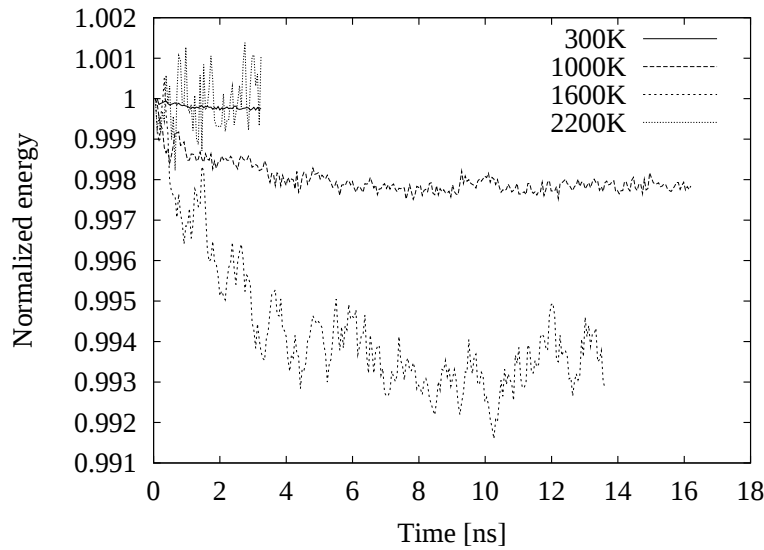


Fig. 3.2 Time evolution of energy variation of the amorphous silicon annealed at various annealing temperatures.

のアニールを，構造緩和の加速化が可能な最適条件として決定した．最適化条件については別途 3.2.5 節で考察した．以後，本論文では，MQ 法を用いて冷却しただけのモデルを unrelaxed モデル，unrelaxed モデルを 1600 K で 10 ns の間，構造緩和させたモデルを well-relaxed モデルと呼ぶこととする．原子数は 1,000 個，約 $2.7\text{nm} \times 2.7\text{nm} \times 2.7\text{nm}$ の系とし，サンプル数は 3 とした．

Continuous Random Network モデル

MQ 法で得られる構造との比較のため，テトラヘドラル系アモルファス半導体に対する幾何学的 CRN 構造 (continuous random network) も作成した．CRN 構造の作成手法は，Wooten らによって開発された WWW 法 [64] を用いた．WWW 法では，図 3.3 に示すような bond switching アルゴリズムと呼ばれる結合の組み換え作業の繰り返しが基本となる．実際には，一回の結合の組み換えは，原子位置を移動させて行うのではなく，book-keeping での結合原子リストの変更により実施する（全原子 4 配位なのでリストの総数は変わらない）．変更後の結合リストに対してエネルギー・力計算を行い，構造緩和を行う．この時，式 (3.1) に示す Keating ポテンシャル [97] を用いる．

$$E = \frac{3}{16} \frac{\alpha}{d^2} \sum_{i,j} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} - d^2)^2 + \frac{3}{8} \frac{\beta}{d^2} \sum_{ij,ik} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik} + \frac{1}{3} d^2)^2 \quad (3.1)$$

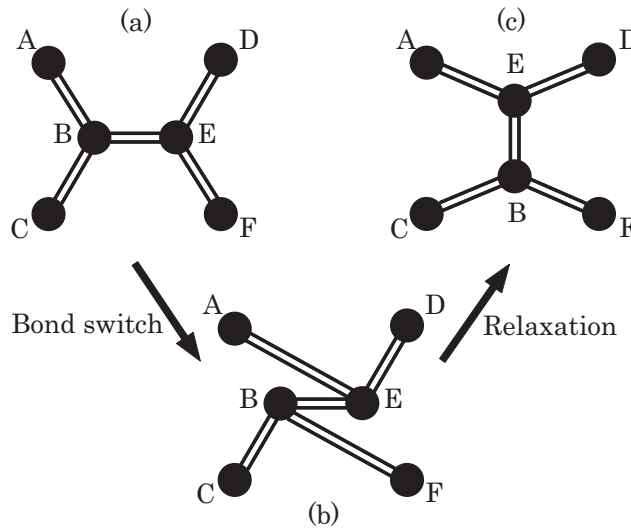


Fig. 3.3 Bond switching mechanism.

ここで, $d = 2.35\text{\AA}$ はダイヤモンド構造での Si-Si 間の平衡結合距離を, また, α, β はそれぞれ結合の伸びと結合の曲げに対する力定数パラメータを示す. 本論文では, Si に対してフィッティングされた $\alpha = 2.965\text{ eV}$ [116], $\beta = 0.285\alpha$ [117] を用いた.

具体的な作成手順は次のようになる.

1. 周期境界を課した結晶構造から無作為に結合を抽出し, bond switching と構造緩和を行う. この過程を系の結晶性が失われるまで繰り返す. 本論文では, およそエネルギーが 1.7 eV/atom , 結合角偏差が 22 deg. となるまで繰り返した².
2. 続いて, bond switching を一つの現象とみなし, メトロポリスモンテカルル口法を用いて annealing 作業を行う. すなわち, 無作為に選んだ結合の組み換えを accept するか reject するかは次式の確率に従う.

$$P = \min \left[1, \exp \left(\frac{E_b - E_f}{k_B T} \right) \right] \quad (3.2)$$

ここで, E_b, E_f は一回の bond switching と構造緩和を実施する前と後の系の全エネルギーである. また, $k_B T = 0.25\text{ eV}$ とし, 1 原子あたり 100 回程度の組み換えを行う.

3. 2 と同様にメトロポリスモンテカルル口法を用いて quenching 作業 ($k_B T = 0\text{ eV}$) を行う. 1 原子あたり 100 回程度の組み換えを行う.
4. エネルギーと角度偏差の変化がなくなるまで, 手順 2-3 を繰り返す.

²およそ全原子数の 60% 回の組み換えに相当する. また構造緩和後の AE, BF の結合距離が $2.35\text{\AA}$ の 1.7 倍以上となる時は, その組み換えを認めない.

本論文では、さらに CRN 構造を Tersoff3 ポテンシャルで構造最適化 (0 K) をした (CRN(T3) モデル)。また、CRN モデルも、原子数は 1,000 個、約 2.7nm × 2.7nm × 2.7nm の系とし、サンプル数は 3 である。

3.2.2 構造解析手法

動径分布関数

アモルファス固体のような乱れた物質の微視的構造を測定できる実験手段は少ない。その点で、実験的に測定できる動径分布関数は、アモルファスの構造秩序を推測できる貴重な情報となる。実験的に動径分布関数 $g(r)$ を得るには、まず X 線散乱実験より物質の構造因子 $S(k)$ を得る。動径分布関数 $g(r)$ と構造因子 $S(k)$ は、式 (3.3) で結ばれる。

$$\rho g(r) = \rho + \frac{1}{2\pi^2} \int [S(k) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} k^2 dk \quad (3.3)$$

すなわち、構造因子をフーリエ変換すれば動径分布を得ることができる。動径分布関数は、ある原子に着目した時、その原子を中心に半径 r と $r + dr$ で形成される薄い球殻内に存在する原子数密度のアンサンブル平均と系全体の数密度 ρ との比を示す。よって、分子動力学では得られた原子軌跡から、式 (3.4) のような時間平均をとれば動径分布関数を導出することができる。

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \Delta r} \frac{V}{N(N-1)} \left\langle \sum_i^N \Delta N_i(r) \right\rangle \quad (3.4)$$

構造パラメータ

アモルファスシリコンは本来非平衡な物質であり、作成条件・構造緩和の程度に応じて、様々な短距離秩序 (SRO) をもつアモルファスシリコンが存在する。本論文では SRO と密接に関連した次のような構造パラメータを用いてアモルファス構造の特性化を行った。

- 結晶とアモルファスシリコンの単位原子あたりのエネルギー差 ΔE_{ac} (eV/atom)
- 結合角偏差 $\Delta\theta$ (deg)
- 全原子数に対する i 配位原子の割合 N_i (%)
- 平均配位数 N_{ave}
- リング統計 R_i (ring/atom) (3 ~ 7 員環構造)
- 結晶シリコンに対する密度比 ρ/ρ_c

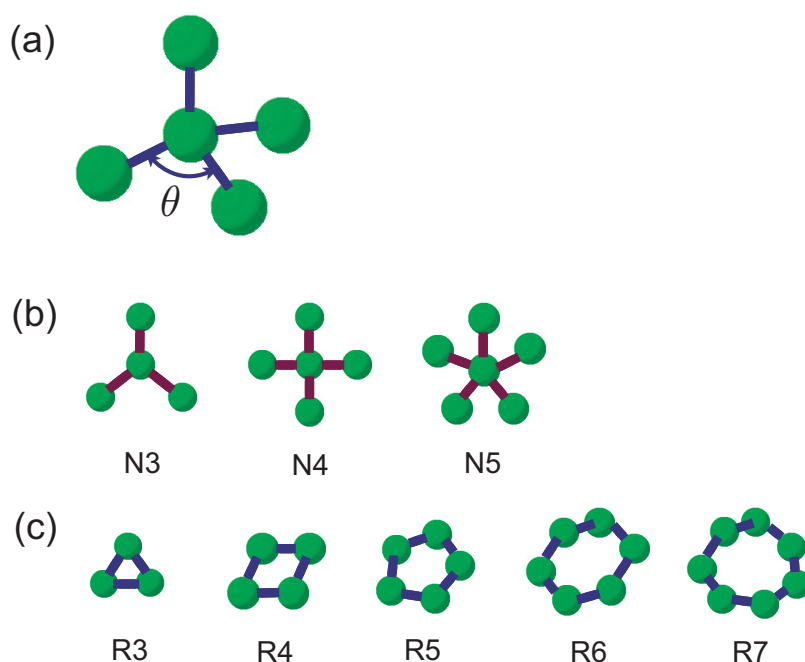


Fig. 3.4 Illustration of various structural parameters. (a) Bond angle (b) coordination number and (c) ring statistics.

3.2.3 構造解析結果

本計算より得られた a-Si の unrelaxed model , well-relaxed model と CRN(T3) model の原子配置を図 3.5, 3.6, 3.7 にそれぞれ示す．図中，薄い灰色の原子は 3 配位原子を，白い原子は 4 配位原子を，より濃い灰色の原子は 5 配位原子を，黒い原子は 6 配位原子を示している．また，表 3.1, 3.2 に各モデルの構造パラメータの算出結果を示す．値はすべて 0 K での各モデルの 3 サンプル平均値とした．

MQ 法で作成した unrelaxed 構造は，実験で得られる unrelaxed 構造に比べ，エネルギー，平均配位数，角度偏差，密度が大きな構造となった．この違いは，実験と MD とのアモルファス構造の生成手法の違いに起因する．実験ではイオンインプランテーションやスパッタリング法が用いられ，unrelaxed 構造もイオン注入のエネルギーによる構造緩和をうける．一方，MD では実験では達成できないほどの急速な冷却から得ているため，ほとんど構造緩和されず，液体シリコンの凍結に近い構造になったためと考えられる．

この unrelaxed 構造を長時間高温アニールを行うことで，短距離秩序に非常に大きな変化がみられた．配位数欠陥の密度は減少し，平均配位数は 4 へと近づく．また，角度偏差も小さくなる．同時にアモルファスのエネルギーは低下する．この傾向は，実験と一致した．Roorda らは，構造緩和過程が配位数欠陥の消滅と，消滅に伴う結合ゆがみの回復過程であることを

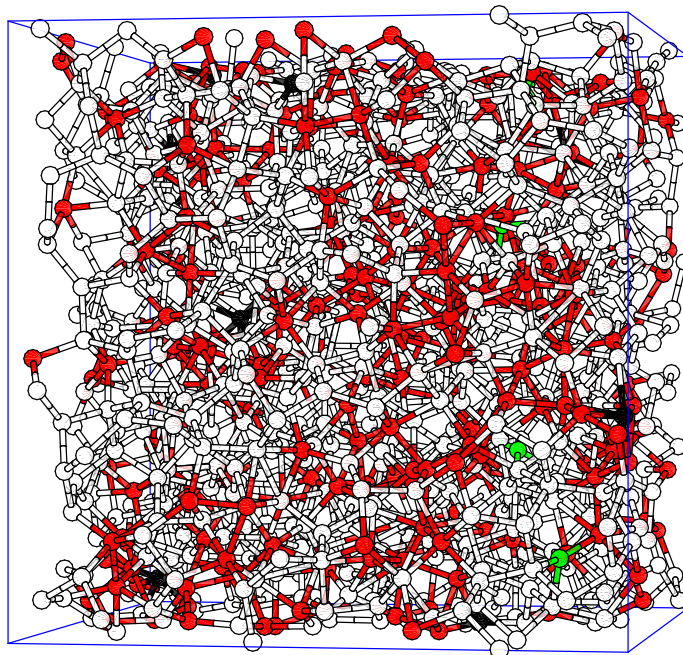


Fig. 3.5 Atomic configuration of unrelaxed model

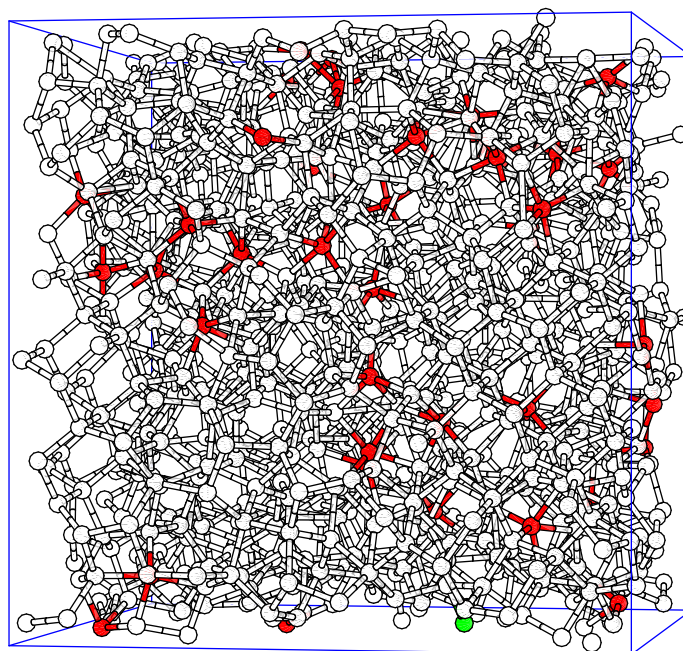


Fig. 3.6 Atomic configuration of well-relaxed model

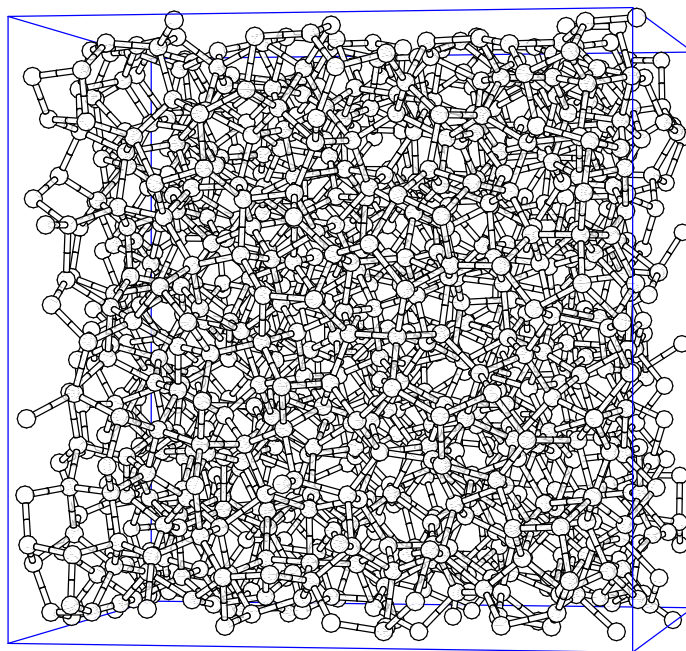


Fig. 3.7 Atomic configuration of CRN(T3) model

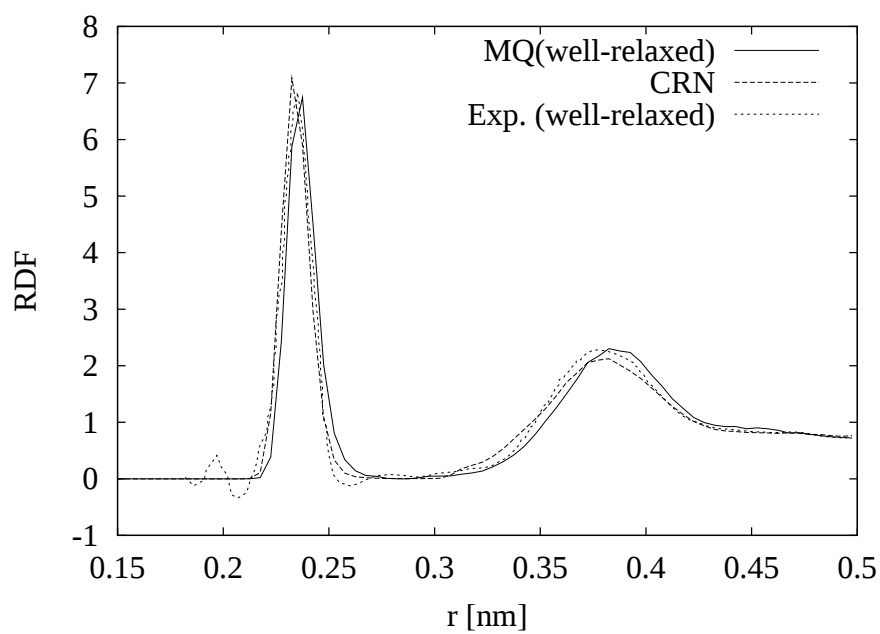
Fig. 3.8 Radial distribution function $g(r)$ of the well-relaxed amorphous silicon and the CRN structure.

Table 3.1 Structural parameters of various models of a-Si.

Type	N_{atom}	ΔE_{ac} (eV/atom)	N_3 (%)	N_4 (%)	N_5 (%)	N_{ave}	$\Delta\theta$ (deg)	ρ/ρ_0
unrelaxed	1000	0.28	0.3	76.5	22.5	4.24	17.1	1.012
well-relaxed	1000	0.19	0.1	95.1	4.8	4.05	11.7	0.984
CRN(T3)	1000	0.24	0.1	98.9	1.0	4.01	10.7	0.961
Exp. (unrelaxed)	-	$< 0.188^a$	-	-	-	$< 3.79^b$	$< 10.8^c$	0.982^d
Exp. (well-relaxed)	-	$< 0.137^e$	-	-	-	$< 3.90^f$	$< 9.7^g$	0.983^h

^{a,e} Reference [52]^b Reference [56]^{c,f,g} Reference [54]^{d,h} Reference [118]

Table 3.2 Ring statistics (rings/atom) of various models of a-Si.

Type	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7
unrelaxed	0.02	0.14	0.65	0.96	1.21
well-relaxed	0.00	0.03	0.41	1.02	1.06
CRN(T3)	0	0.03	0.46	0.81	0.97

実験的に予測した．本シミュレーションでの構造パラメータ変化は，Roorda らの予測を支持する結果といえる．また，10 ns 以上アニールをしても，エネルギーにほとんど変化しなかったことから，well-relaxed 構造は Tersoff ポテンシャルの最安定構造であると考えられる．

一方，CRN(T3) 構造は，全モデル中，最も配位数欠陥が少なく，角度偏差が小さな構造となった．しかしながら，そのエネルギーは well-relaxed 構造より高くなった．また，CRN 構造を再度 1600 K でアニールしたところ，well-relaxed 構造へと構造変化した．すなわち，CRN 構造は Tersoff ポテンシャルにとって最安定構造でないといえる．

unrelaxed 構造と異なり，well-relaxed 構造の角度偏差，配位数欠陥の割合，密度は実験に近い値となった．これらの値は，SW, EDIP, Tersoff ポテンシャルを用いた，従来研究のアモルファス構造 [55, 76–78] より実験値に近い（表 3.7 参照）．よって本研究で提案した構造緩和の加速化手法は，より十分な構造緩和の達成と安定構造探索を可能にする有効な手法であるといえる．しかしながら，実験では 3 配位欠陥が主体と考えられているのに対し，たとえ従来計算より構造緩和をしても，支配的な配位数欠陥はこれまでと同じく 5 配位欠陥となった．この特徴は動径分布（図 3.8）からも見て取れる．図には比較のため，実験データ [56] も示した．第 3 ピークの消滅は，アモルファス構造であることを示し第 1 ピーク位置は実験ともほぼ一致する．しかしながら，わずかに第 2 ピークの位置が，well-relaxed 構造，CRN(T3) 構造，実験の順で左にずれている．この傾向は，実験が 5 配位欠陥を well-relaxed 構造より含まないことを示すといえる．

また，アモルファスと結晶との単位原子あたりのエネルギー差 ΔE_{ac} は実験よりも大きな値となった．これらの不一致は，経験的ポテンシャルに原因があると考えられる．第一原理計算を用いたより定量的な議論が必要と考えられる．

3.2.4 弾性定数

バルクの力学的特性として弾性定数の算出を行った．算出結果を表 3.3 に示す．また，表 3.4 に well-relaxed a-Si の弾性定数の Born 項，Relax 項も同時に示す．

内部変位の影響により，弾性定数の軟化が見られた．この傾向は実験と同じとなった．また， $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ という関係式がほぼ成り立つことから，a-Si は等方性であることがわかる．ただし，構造緩和の程度と弾性定数には大きな相関は見られなかった．

Table 3.3 Elastic constants of various models of a-Si at 0K (in GPa).

Type	C_{11}	C_{12}	C_{44}
unrelaxed	141.3 ± 1.5	64.1 ± 0.5	38.3 ± 0.5
well-relaxed	143.9 ± 1.4	62.8 ± 0.9	40.6 ± 1.0
CRN(T3)	131.5	60.3	37.0
c-Si(T3)	142.6	75.4	69.0
a-Si(Exp. at 300K)	156	58.4	48.8
c-Si(Exp. at 300K)	166	64	79

Table 3.4 Bulk elastic constants C_{ij} of well-relaxed amorphous silicon (GPa)

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Born	213.9 ± 5.8	56.0 ± 1.8	78.9 ± 0.8
Relax	72.6 ± 4.7	-8.1 ± 1.5	40.6 ± 0.5
Total	141.3 ± 1.5	64.1 ± 0.5	38.3 ± 0.5

Table 3.5 Structural parameters of the MQ amorphous silicon annealed at various temperatures.

	ΔE_{ac} (eV/atom)	N_3 (%)	N_4 (%)	N_5 (%)	N_{ave}	$\Delta\theta$ (deg.)
300 K	0.24	0.6	85.8	1.3	4.12	14.7
1000 K	0.21	0.0	91.2	0.9	4.09	13.2
1600 K	0.19	0.4	95.3	0.4	4.04	11.7
2200 K	0.28	0.5	76.2	2.2	4.24	17.4

3.2.5 構造緩和のアニール最適温度に関する考察

1600 K でのアニールの妥当性を検討するため, 300 K, 1000 K, 2200 K で構造緩和したアモルファスの構造パラメータを算出した (表 3.5) .

構造パラメータ結果より, 1600 K に比べ, 300 K, 1000 K, 2200 K でアニールをした場合, 構造緩和が不十分であることがわかる. この理由は, 1600 K より低温でのアニールでは, MD での時間スケール内に構造緩和に必要な活性化過程を超えることができなかったためと考えられる. Roorda ら [51] は, 構造緩和の活性化エネルギーが 1.35 ~ 2.2 eV の範囲をもち, 低温アニールの場合ほど活性化エネルギーは低く, 低温アニールでは活性化エネルギーの低い構造緩和プロセスしか起こらないことを予測している. 同様のことが MD でも生じているといえる.

一方, 1600 K より高温の 2200 K でのアニールで構造緩和しなかったのは, アニール温度が a-Si の融点を超えていたことが原因と推測できる. Tersoff ポテンシャルの c-Si の融点が実験値よりも高く見積もることは既に知られているが, a-Si の融点は明らかでない. そこで, 別途 Tersoff ポテンシャルの a-Si の融点の算出を行った.

a-Si の融点

バルクの融点の算出手法はいくつか提案されている. 中でも, より正確に融点を決定できる手法として, 二相共存系から算出する手法 [74, 119, 120] が知られている. よって, 本研究でもこの方法を採用した. 用いた計算系を, 図 3.9 に示す.

まず, 計算系の x, y, z 方向には周期境界条件を適用し, アモルファス相と液相とが z 方向に交互に積み重なった系を作成する. すなわち, 両相の間には二つの平らな a-Si/l-Si 界面が存在することになる. また, アモルファス相には十分に構造緩和した well-relaxed モデルを用いた. 系のサイズは a-Si の平衡原子間距離を a_0 とすれば, $5a_0 \times 5a_0 \times 10a_0$ とした. 総原子数は 2000 個に相当する. 系の初期温度 T_0 は, 融点のおおよその予測値付近に設定する. また, 融点は圧力に依存するため, 圧力がゼロのもとでシミュレーションを行う. そこで, x, y 方向のセルサイズは, a_0 を設定温度での平衡原子間距離を用いて固定した. 一方, z 方向には Parrinello-Rahman の手法を適用し, シミュレーション中 z 方向の圧力が常にゼロとなるようセルサイズの変化を許容した. 以上の条件のもと, 温度制御は課さず, 系の温度の時間発展を観測した.

初期設定温度 T_0 が融点 T_{al} より大きくずれていなければ, a-Si/l-Si の界面が平衡状態に達するため, 両相の温度は一定の値 T_{al} へと収束する. 本シミュレーションではおよそ 50 ps 以降, 一定値へ収束した. 揺らぎの効果も含めれば, 得られた a-Si の融点は 1900 ± 50 K となった. また, c-Si と l-Si の二相共存系も作成し, c-Si の融点 T_{cl} も算出した. 結果, $T_{cl} = 2350 \pm 50$

K が得られた．この値は Marques ら [121] が同様のシミュレーションで得た値と一致した．表 3.6 に融点の算出結果をまとめて示す．

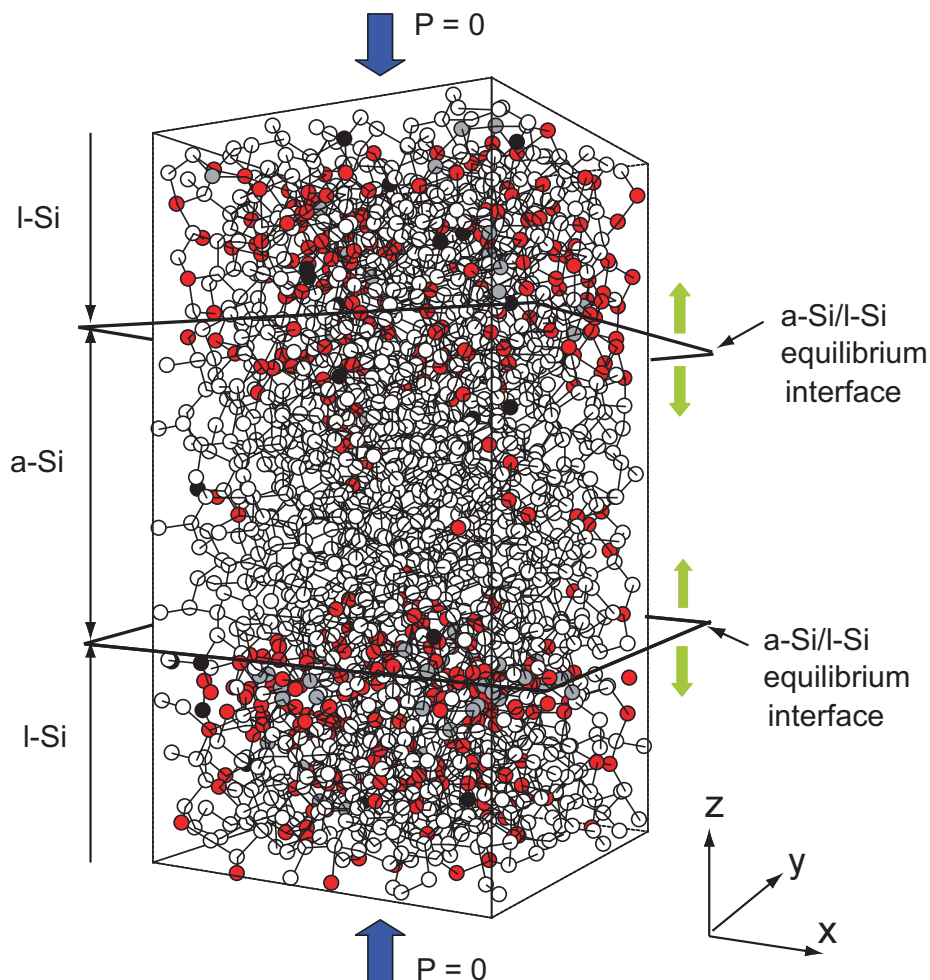


Fig. 3.9 Snapshot of the a-Si/l-Si interface model to estimate a melting point of a-Si.

Table 3.6 Melting temperature of a-Si T_{al} and c-Si T_{cl} (K)

	T3	SW	EDIP	Exp.
T_{al}	1900 ± 50	1060 [76]	1200 [74]	1420 [1]
T_{cl}	2350 ± 50	1691 [99]	1520 [74]	1683
T_{al}/T_{cl}	0.81	0.63	0.79	0.84

つづいて、十分に構造緩和した a-Si の高温での構造パラメータの振る舞いを検討した。図 3.10, 3.11 にポテンシャルエネルギー、密度、配位数欠陥密度、自己拡散定数の温度依存性を示す。図より算出した融点 1900 K あたりから構造パラメータが大きく変化していることがわかる。特に密度、配位数欠陥原子密度にその変化が顕著に見られた。 Tersoff ポテンシャルでは、液体シリコンの密度と配位数欠陥密度が結晶シリコンより大きくなり（それぞれ 2.4 g/cm^3 , $N_{ave}=4.8$ ）、実験とその傾向が一致することが知られている。すなわち、図 3.10, 3.11 における密度、配位数欠陥原子密度の振る舞いは、1900 K を超えたあたりで a-Si から l-Si への一次相転移したことを反映していると考えられる。

これらの結果をまとめると、2200 K での a-Si のアニールは融点を超えたアニールであり、液相へと転移したと考えられる。一方、1600 K という温度は融点より低く、かつ高温度であり、構造緩和の加速度化に最適な温度といえる。この最適温度を実験と比較する場合、注意を要する。従来より指摘されてきたとおり、Tersoff ポテンシャルの c-Si の融点は、実験値より高い。また、a-Si の融点も実験より高い値となった。しかしながら、a-Si の融点の c-Si の融点に対する比 (T_{al}/T_{cl}) は、実験値と非常によい一致を示した。よって、Tersoff ポテンシャルを用いて温度の議論を行う場合、実験温度との直接的比較はできず、融点に対する相対値での議論が有効と考えられる。

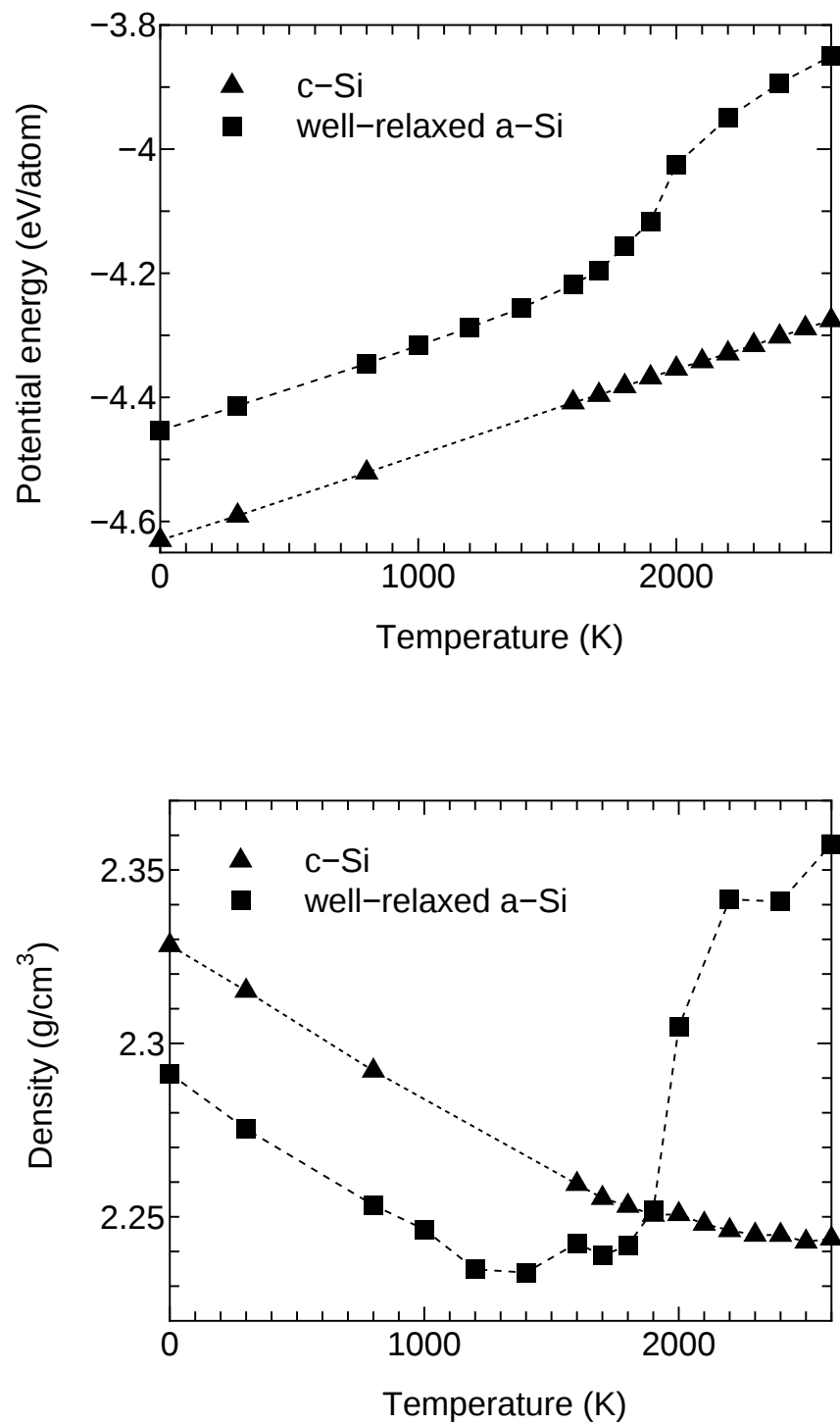


Fig. 3.10 (top) Potential energy and (bottom) density of well-relaxed a-Si as a function of temperature.

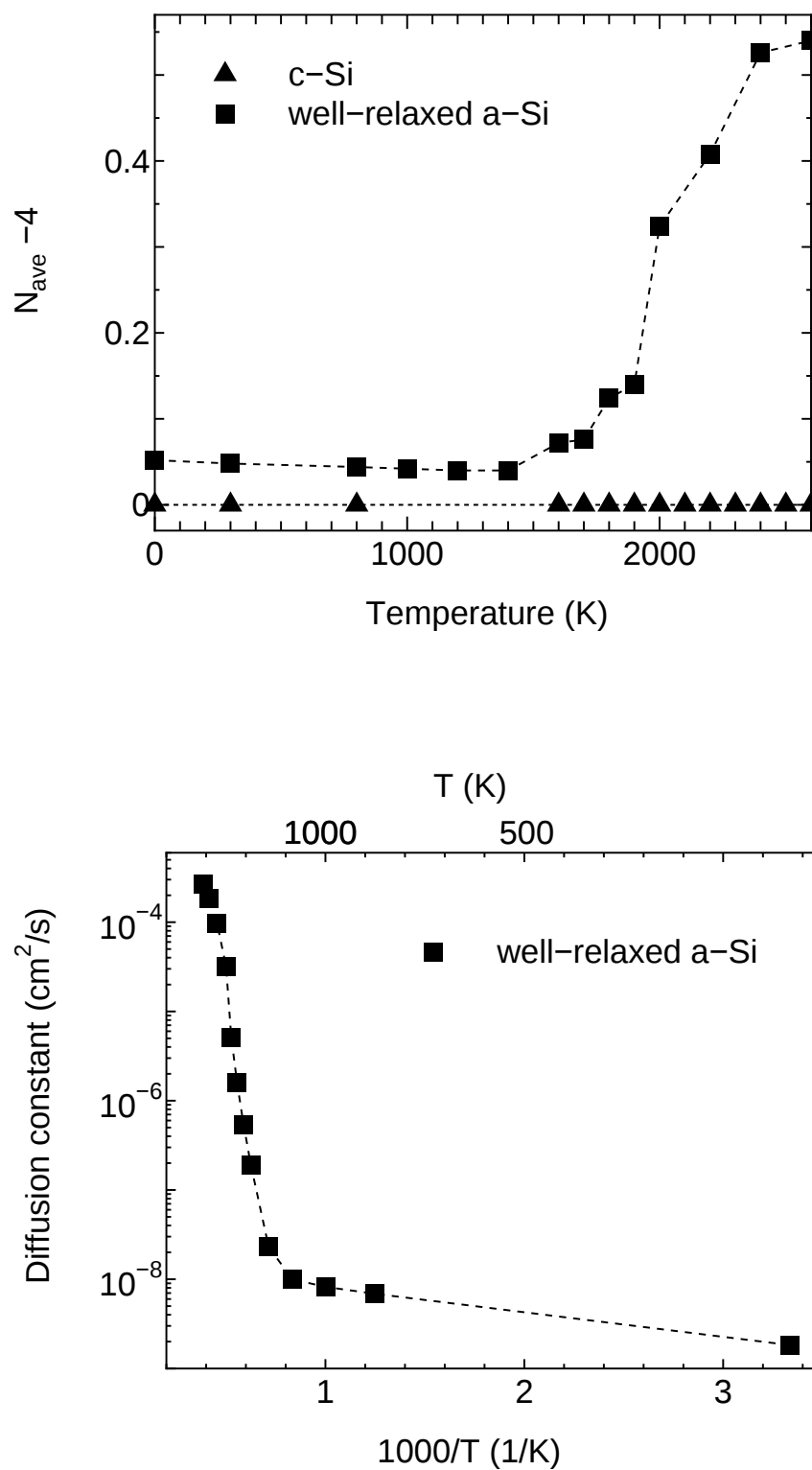


Fig. 3.11 (top) The concentration of coordinated defects in well-relaxed a-Si as a function of temperature. (bottom) Arrhenius plot of the diffusion constant D of well-relaxed a-Si.

3.3 アモルファスシリコンの安定構造の探索

- 分子動力学と第一原理計算の組み合わせアプローチ -

前節の高温・ナノ秒におよぶ古典分子動力学計算によって、十分に構造緩和したアモルファス構造を得ることができた。つづいて、経験的ポテンシャルで生成した構造を第一原理計算へと受け渡す。本節では、この組み合わせ解析により、アモルファス構造の安定構造を探索するとともに実験モデルとの定量的な比較を行う。同時に、バルクの配位数欠陥の安定構造に関する現状での議論を整理し、本手法の妥当性を検討する。

3.3.1 解析手法

アモルファス構造の生成及び、生成したアモルファス構造の構造緩和には、古典分子動力学 (CMD) を用いる。その手法は前節で述べた手法を用いた。すなわち、melt-quench 法で生成した後、1600 K で 10 ns 間でアニールを行った。第一原理計算を用いるため、計算モデルの大きさが制限される。本計算では、セルサイズ $1.08 \text{ nm} \times 1.08 \text{ nm} \times 1.08 \text{ nm}$ ，原子数 64 個とした。図 3.12 に本手法で用いた計算ユニットセルを示す。

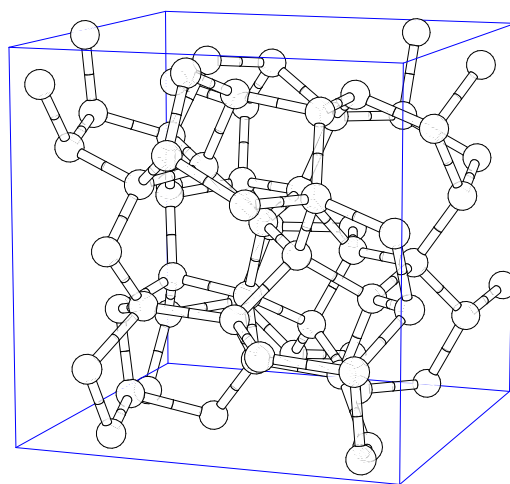


Fig. 3.12 Snapshot of atomic configurations employed in the CMD-DFT calculation.

次に、CMD 計算で得たアモルファス構造を、密度汎関数理論 (DFT) [122] に基づく第一原理計算を用いて構造緩和する。第一原理計算には、平面波基底密度汎関数法パッケージ

VASP [89,90] を使用した．擬ポテンシャルは，Vanderbilt によるウルトラソフト型擬ポテンシャル [123] とし，交換相関エネルギーの近似には Perdew と Wang によって提案された GGA [124] を採用した．ブリルアンゾーン積分は，Monkhorst-Pack の特殊点法 [125] で発生させた k 点グリッドに対して，Methfessel-Paxton 法 [126] を用いて行った．

本研究では安定構造探索のため，まず第一原理分子動力学（FPMD）によるアニールを行った．第一原理分子動力学の計算条件として， Γ 点のみをブリルアンゾーン積分に使い，平面波のカットオフを 150 eV とした．計算ステップを 1.0 fs と設定し，原子に 1200 K 相当の運動エネルギーを与え³，1 ps 間アニールを行った⁴．この時，NVT アンサンブルを用いた．アニール後，0 K へと系を冷却し，構造最適化を行った．この構造最適化過程では，平面波のカットオフエネルギーは 225 eV， k 点グリッド数は（ $2 \times 2 \times 2$ ），収束条件は 1 meV/atom とし，波動関数の収束計算には RMM-DIIS，原子の収束計算には共役勾配法を用いた．セル体積と形状を変化させることで，最終的に系全体の応力がゼロとなる構造を得た．エネルギーの一次微分である応力も精度よく算出するため，用いたカットオフエネルギー（225 eV）は，擬ポテンシャルの初期設定値（150 eV）に比べ十分に大きな値とした．図 3.13 に本組み合わせ解析法のフローチャートを示す．

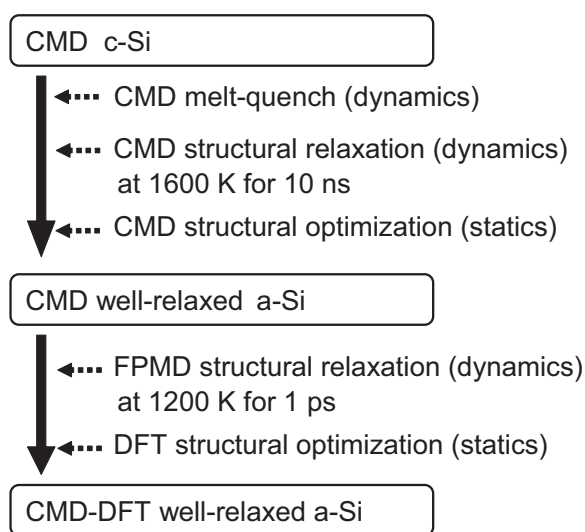


Fig. 3.13 Flowchart of CMD-DFT scheme.

³DFT での a-Si, c-Si の正確な融点は知られていないが，Stich ら [127] の FPMD 計算によれば，実験の c-Si の融点（ ~ 1680 K）近くの 1800 K で液体構造が得られることがわかっている．よって，ここでは DFT が実験融点を再現するものと仮定し，FPMD でのアニール温度（1200 K）は，CMD でのアニール温度の融点比 0.68（ $=1600$ K/2350 K）と一致するよう設定した．

⁴現状での計算機能力を考慮し，アニール時間は 1 ps にとどめた．少なくともこのアニール時間内では構造変化はほとんど見られなかった．

比較のため, WWW 法を用いて作成した CRN 構造も同様に評価を行った．以後, 古典分子動力学と第一原理計算の組み合わせを CMD-DFT, WWW 法と第一原理計算の組み合わせを CRN-DFT と表記することとする．

また, 原子数が制限された第一原理計算に a-Si を適用する場合, 解析サンプル数を十分多くとる必要がある．なぜなら, a-Si は c-Si と異なり, その構造に空間的ばらつきを有するため, a-Si の物性値は, 正規分布となる空間的分布をもつためである．本研究では物性値の平均とばらつきを精度よく決定するため, CMD-DFT モデルのサンプル数は 15 とした．また, CRN-DFT モデルのサンプル数は 5 とした．

3.3.2 結果および考察

CMD-DFT 計算で得られたバルクモデルの動径分布関数 $g(r)$ を実験データ [56] とともに, 図 3.14 に示す．ただし, CMD-DFT 法の $g(r)$ は, 0 K での原子配置を, 15 サンプルについて平均化することで算出した．また, 構造パラメータによる解析結果を表 3.7 に示す．比較のため, 第一原理分子動力学 (FPMD)・Tight-binding 分子動力学 (TBMD)・古典分子動力学 (CMD)・WWW 法 (CRN) で得られた既存の分子シミュレーション結果も列挙した．同時に既存の実験データも示した．

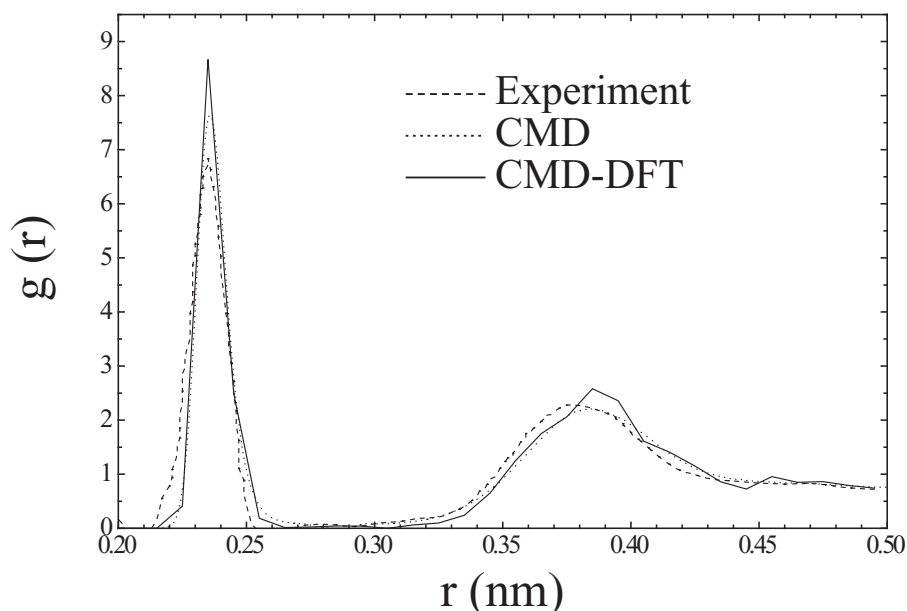


Fig. 3.14 Radial distribution function $g(r)$ of a-Si obtained from the CMD-DFT scheme. Dotted line shows a result of CMD calculation.

まず、構造緩和の程度を表すエネルギー、角度偏差について、実験値と定量的な比較を行う。CMD で十分に構造緩和した (well-relaxed) 構造は、DFT による構造緩和によって、エネルギー、角度偏差がさらにそれぞれの実験値に近づく。経験的ポテンシャルの a-Si のエネルギー値は、過剰見積もりであったといえる。最終的に得られた CMD-DFT による well-relaxed 構造の両構造パラメータ値は、実験と非常に良い一致を示した。さらにこれらの値は、FPMD・TBMD・CMD の MQ 法によって作成された従来のどのアモルファス構造の値よりも実験値に近い。一方、FPMD から得られた Stich ら [67] のモデルの構造パラメータは、CMD-DFT 法で得られた unrelaxed 構造の構造パラメータとほぼ一致しており、FPMD による直接生成では、構造緩和が不十分な構造となることがわかる。

第1章で述べたように、a-Si のバルクの安定構造は未だ明らかでなく、一般的には、配位数欠陥を全く含まない CRN 構造が理想的安定構造と考えられている。しかしながら、配位数欠陥の存在は実験的に実証されており、Laaziri ら [56] による最新の高分解能 X 線回折の動径分布関数結果からは、3 配位欠陥を含むバルクモデルが提案されている。一方で、ほとんどの理論的アプローチは [55, 67, 71, 76–78]、5 配位欠陥を優位とする構造を予測している。中には逆に、FPMD 計算からダングリングボンドが主要配位数欠陥であることを示唆した研究もある [68]。しかしながら、こうした理論アプローチ全般の問題点は、構造緩和が不十分な点であり、この問題が実験モデルとの配位数欠陥に関する議論を複雑化させていた。そこで、CMD-DFT で得た well-relaxed 構造と CRN-DFT 構造とを比較した。本計算では、CMD-DFT で得た well-relaxed 構造のエネルギー (0.15 ± 0.01 eV/atom)・角度偏差 (10.3 ± 1.0 deg.) は、DFT で構造緩和した CRN-DFT 構造のエネルギー (0.15 ± 0.02 eV/atom)・角度偏差 (9.7 ± 0.6 deg.) はほぼ同じとなった。両者の違いは、CRN 構造が完全な 4 配位であるのに対し、CMD-DFT で得た well-relaxed 構造には若干のダングリングボンド (0.5%) とフローティングボンド (2.4%) を含んだ点である。この違いから、a-Si は c-Si と異なり、少数の配位数欠陥があっても安定に存在できるものといえる。また、CMD-DFT の well-relaxed 構造には、ダングリングボンドがわずかに存在した。一方、CMD の well-relaxed モデルには見られない。このことは、a-Si においてダングリングボンドの存在の安定性を示すこと、また Tersoff ポテンシャルが 5 配位欠陥を優位とする欠点があることを示している。ただし、CMD の well-relaxed モデルは実験のように 3 配位欠陥を主要欠陥とする結果とはならなかった。本手法から得られたモデルは、両配位数欠陥をわずかに含み、どちらが優位かという問題を結論づけることはできない。しかしながら、過去に行われたどの計算よりも 4 配位原子が多く、5 配位欠陥が少ない。つまり、本組み合わせ手法は、a-Si の最安定構造を明示することができないものの、理想的な無欠陥構造に近い、実験と比較可能な a-Si を得ることができる有効な手法と考えられる。

Table 3.7 Structural parameter of a-Si.

	Type	N_{atom}	ΔE_{ac} (eV/atom)	N_3 (%)	N_4 (%)	N_5 (%)	N_{ave}	$\Delta\theta$ (deg)	ρ/ρ_0
This work									
CMD-DFT	well-relaxed	64	0.15	0.5	97.0	2.4	4.02	10.2	0.980
CMD	well-relaxed	64	0.18	0.0	94.4	5.6	4.05	11.3	0.988
CMD-DFT	unrelaxed	64	0.26	1.3	91.9	6.9	4.06	15.0	0.987
CMD	unrelaxed	64	0.30	0.6	79.0	20.0	4.20	16.9	1.004
CRN-DFT		64	0.15	0	100	0	4	9.7	0.969
FPMD									
Stich [67]	LDA(MQ)	64	0.28	0.2	96.6	3.2	4.03	15.5	1.00
Cooper [68]	LDA(MQ)	64		4.7	92.6	1.6	3.96	15.2	
Fedders [69]		63	0.2468					11.0	
TBMD									
Kim [71]		64		3.2	82.8	12.5	4.28	16.3	1.112
Urbassek [72]	TBMD(MQ)	128	0.25	1.6	96.9	1.5	4.00	~15.5	
Ivashchenko [73]	TBMD(MQ)	64		10.9	81.3	7.8	3.97		1.013
CMD									
Kluge [55]	SW(MQ)	216		0	88	12	4.12	13.6	
Luedtke [76]	SW(MQ)	588		0.5	87.8	11.5	4.12	14.7	1.009
Justo [77]	EDIP(MQ)	1728	0.22	0.2	94.4	5.3	4.05	14.0	0.968
Ishimaru [78]	Tersoff(MQ)	1000		0.2	92.8	7.0	4.07	12.5	1.000
CRN									
Djordjevic [65]	WWW	4096	0.336	0	100	0	4	10.51	1.000
Mousseau [66]	WWW	1000	0.264	0	100	0	4	9.20	1.040
Exp.									
Donovan [1]	well-relaxed		0.119						
Roorda [52]	unrelaxed		0.154						
[52]	well-relaxed		0.117						
[51]	unrelaxed		0.188						
[51]	well-relaxed		0.137						
Fortner [54]	unrelaxed						3.55	10.8	
[54]	well-relaxed						3.90	9.7	
Benfatto [128]							3.97	9.6	
Laaziri [56]	unrelaxed						3.79		
[56]	well-relaxed						3.88	9.63	
Custer [118]	unrelaxed								0.982
[118]	well-relaxed								0.983

3.3.3 配位数欠陥の電子構造

本手法によって、構造緩和が十分なバルク構造にも 3 配位欠陥が安定に存在することを新たに示した。しかしながら、これまでの結合の定義は動径分布関数より定められた ($2.85 \text{ \AA}$) 幾何学的定義であり、厳密には、結合の有無は電子構造特性から決定すべきという指摘がなされている [67]。そこで、バルクの安定構造中に存在する 3 配位欠陥の微視的構造を解析した。Fig. 3.15 にバルクの 3 配位原子の幾何学的構造と、対応する価電子密度分布とを示す。価電子密度分布の破線と太線で描かれた等高線は、それぞれ同じ密度値の等高線であり、等高線の間隔はすべて同じである。

4 配位原子の結合の価電子密度分布 (Fig. 3.15 (b)) は、c-Si の sp^3 結合とほぼ同じとなった。また、5 配位原子の結合特性 (Fig. 3.15 (c)) は、Stich ら [67] が示した特性と同じ傾向となった。すなわち、5 本の結合のうち 1 本は、結合距離 (AC) が長く (long bond)、その結合間には小さな 2 つの電子密度の極大値が存在する結合 (weak bond) となった。次に、Fig. 3.15 (a) が 3 配位欠陥であることを電子構造から明らかにする。Fig. 3.15 (a) の原子 C は、原子 A から 4 番目に近いサイトに位置する原子を示した。AC 間の距離 (0.307 nm) は幾何学的な結合判定距離 (0.285 nm) より長く、この AC 間に価電子がほとんど分布していないことが Fig. 3.15 (b) と比較してもわかる。つまり、AC 間に結合はなく、Fig. 3.15 (a) はダングリングボンドを有する 3 配位欠陥といえる。

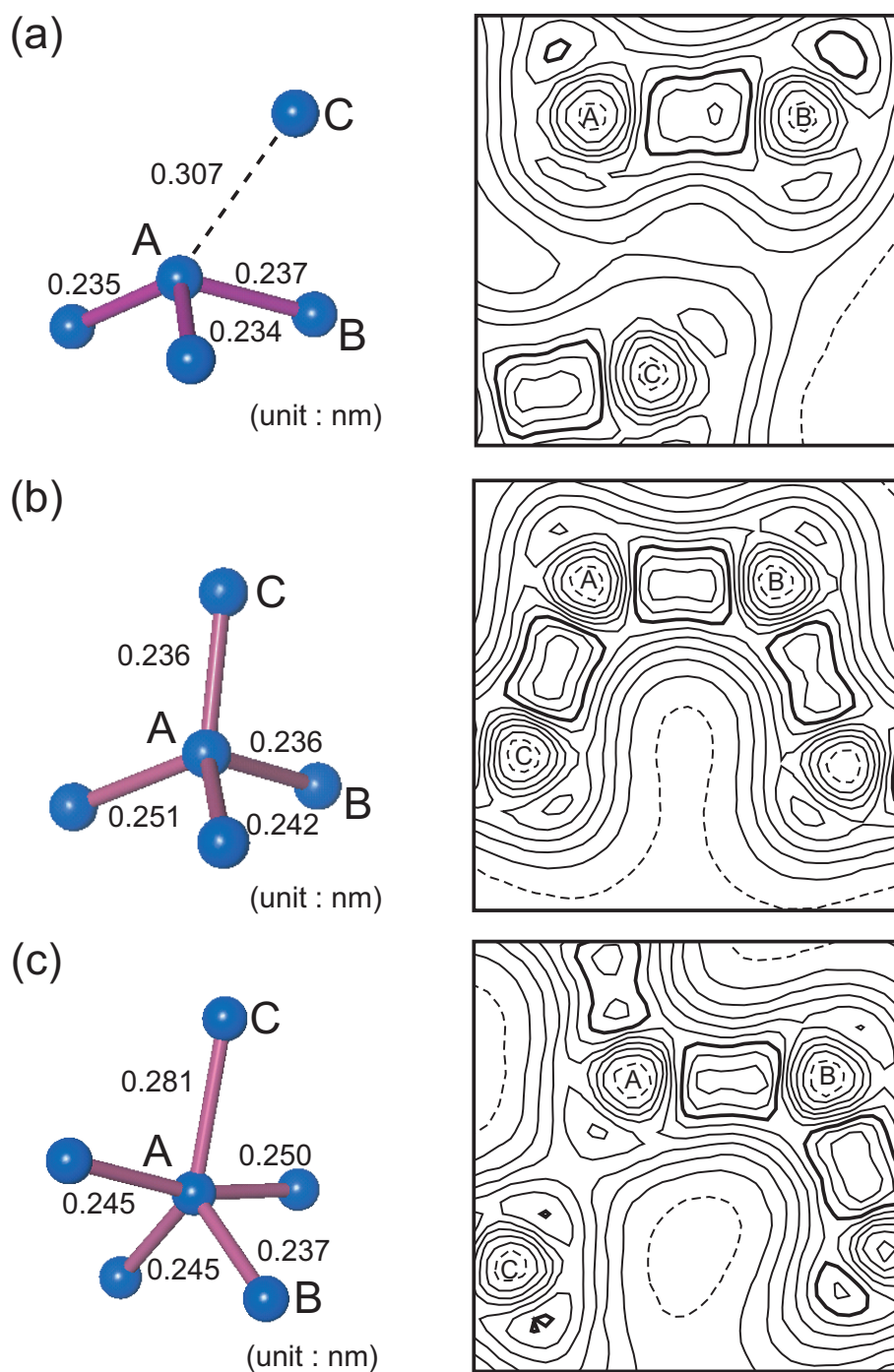


Fig. 3.15 (left) Local geometries and (right) corresponding contour plots of the valence electronic charge density on a plane defined by three atoms (A, B, C). The contour plots are drawn in the same manner as shown in Fig. 5. (a) Threefold and (b) fourfold coordinated defects in the well-relaxed bulk a-Si.

3.4 結言

本章では、まず古典分子動力学によって構造緩和を加速化する手法を提案し、手法の妥当性を検討した。以下に得られた知見を示す。

- 結晶シリコンとのエネルギー差、結合角偏差、配位数分布、密度、リング統計を用いれば、アモルファス構造を特性化し、構造緩和の程度を定量化することができる。
- 古典分子動力学によるアニールの最適条件として、設定温度をアモルファスシリコンの融点以下、かつ高温とすれば、古典分子動力学が扱える時間スケール(ナノ秒オーダー)内で、構造緩和の加速化が可能となる。
- 十分に構造緩和したアモルファス構造は、 Tersoff ポテンシャルで記述しうる最安定構造となる。

つづいて、古典分子動力学で構造緩和したモデルを第一原理計算へと受け渡すことで、アモルファスシリコンの安定構造を探索する手法を提案し、手法の妥当性を検討した。以下に得られた知見を示す。

- 得られた構造は4配位原子を97%含む、理想構造に近い、安定な構造となった。また、エネルギー・結合角偏差・密度は実験値と非常に良い一致を示した。
- アモルファスの安定構造には、わずかな配位数欠陥を含むことができる。また、ダングリングボンドを配位数欠陥として許容しうる。

第4章 結晶・アモルファスシリコン表面の構造と力学的特性

4.1 緒言

近年の実験技術の発達によって、結晶表面の原子レベルでの観察が可能となってきた。しかしながら、構造の周期性が欠けた a-Si 表面の微視的構造は、その実験的観察が困難なため、未だ不明である。また、実験的に表面エネルギー・表面応力の絶対的な大きさを決定することは難しく、結晶シリコン表面の実験データでさえ、現状ではばらつきが大きい [32, 34, 129]。加えて、a-Si の表面エネルギー・応力の実験データはまだ知られていない。

一方で、分子シミュレーションは、表面の微視的構造を明らかにし、同時に表面物性値をも導出可能とする極めて有用な手段である。特に結晶シリコン表面の安定構造に関しては、第一原理計算により多くのことが明らかとなった。しかしながら 3 章で示したように、アモルファスシリコンを第一原理計算だけでモデル化した場合、その時間スケールの問題から、構造緩和が不十分なアモルファス構造の物性を評価するおそれが生じる。

本章では、十分に構造緩和したアモルファス表面を解析するため、3 章で提案した a-Si のモデル化手法を表面系へと適用する。まず古典分子動力学法によってナノ秒スケールのアニールを施し、構造緩和表面を作成する。作成後、2 章で提示した定義を用いて表面物性値の算出を試み、構造パラメータを用いることで、アモルファス表面の微視的構造特性と力学的特性との相関を検討した。また、表面固有の力学的特性である表面応力・表面弾性定数について、その膜厚分布、膜厚依存性といった基礎的性質を評価し、シリコン表面の不均質性が弾性的性質に及ぼす影響について考察した。

つづいて、古典分子動力学と第一原理計算を組み合わせた手法を表面系へと適用した。すなわち、分子動力学で得た、安定構造に近づいたアモルファス構造を、第一原理計算へと受け渡す。この組み合わせ手法により、構造緩和した a-Si 表面の表面エネルギー・表面応力の定量値算出を行い、結晶表面結果との比較を行った。また、a-Si 表面を詳細に構造解析し、微視的な安定構造を評価した。さらに、a-Si 表面に存在する配位数欠陥の局所構造を解析し、古典的手法から得られる表面構造と、電子状態を考慮した本手法から得られる表面構造との違いを考察した。

4.2 構造緩和と力学的特性の相関

- 分子動力学アプローチ -

4.2.1 解析手法

結晶表面モデリング

解析に用いる結晶表面モデルとして、(001)1×1 理想表面と、理想表面上の未結合手 (ダングリングボンド) 同士の結合 (ダイマー構造) を有する、(001)2×1 再構成表面を用意した。表面をもつ薄膜モデルは、 x, y, z 方向に周期境界を課した結晶バルクモデルの z 方向周期境界をはずすことで作成した。薄膜モデルでは上下に二つの表面をもつ。表面同士の干渉をできるだけ回避するため、膜厚は十分に厚く設定した (2.7 nm)。表面生成後、 $\sigma_z = 0$ となるように各表面構造での安定配置の探索を行った。薄膜モデルに静的な共役勾配法を適用した場合、正確な安定構造への到達が達成できなかったため、まず系全体に 1 K に相当する熱エネルギーを与え、表面原子の十分な緩和緩和を行い、その後、 1.0×10^{10} K/sec の速度で 1 K から 0 K へとゆっくりと運動エネルギーを取り除き、最終的な平衡状態を得た。

アモルファス表面モデリング

アモルファス表面の解析モデルには、第 3 章のバルクモデルと同じく、構造緩和が不十分な表面 (unrelaxed surface) と構造緩和が十分な表面 (well-relaxed surface) とを作成する。表面生成は、結晶表面と同じく、バルクモデルの z 方向の周期境界条件を取り除くことで表面を生成させた。用いたバルクモデルは、第 3 章にて作成した well-relaxed モデル (セルサイズは約 $2.7\text{nm} \times 2.7\text{nm} \times 2.7\text{nm}$ で原子数は 1,000 個であり、配位数欠陥が 5 % 以下のモデル) とした。

周期境界を外しただけの表面は、未結合手をもつ原子を多く含んだ構造緩和が不十分な表面 (unrelaxed surface) となる [130]。そのため、熱アニールを行い、表面原子を再配列・再結合させる必要がある。ここで注意すべき点は、正確に表面エネルギー・応力を評価するには、熱アニール時のバルク部のエネルギー・応力変化をできる限り小さくしなければならないということである。熱アニールによる構造緩和の加速化は、高温の方が効率的である。しかしながら、バルクの構造緩和が最も加速化された温度 (1600 K 程度) で系全体をアニールした場合、たとえ十分構造緩和したバルクモデルを用いたとしても、バルク部の応力は 500 MPa 以上変化した。これは表面応力値に 0.675 N/m 以上の誤差を含むことに相当する。そこで、表面原子がバルク原子より拡散しやすい特性を生かし、低温・長時間のアニールを実施することで、表面層だけを十分に緩和した。本研究では、1200 K で 2 ns 間アニールし、アモルファス表面構造 (well-relaxed surface) を得た。図 4.1 に系のエネルギーの時間変化を示す。

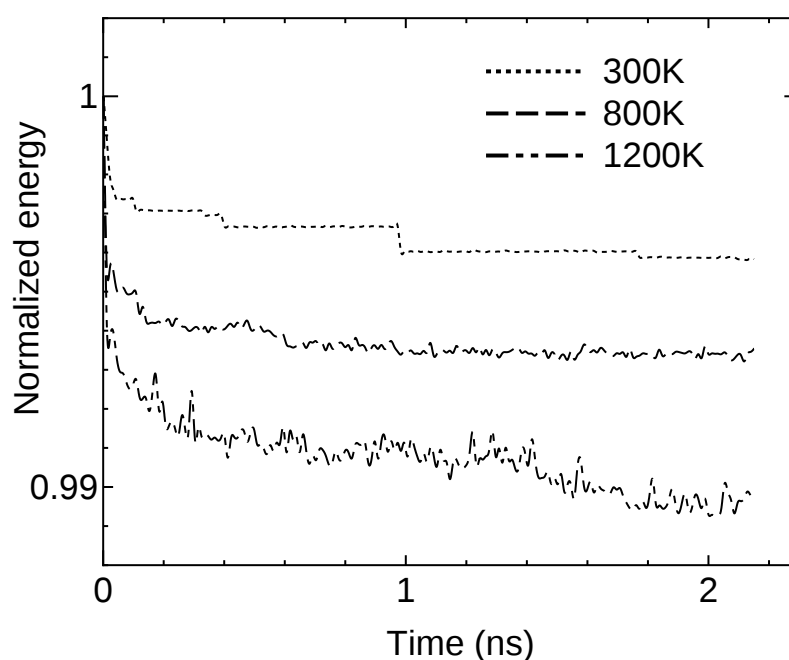


Fig. 4.1 Time evolution of energy variation of the amorphous silicon surface annealed at various annealing temperatures.

300 K, 800 K でのアニールに比べ, 1200 K でのアニールの方が相対的なエネルギー変化が大きく, 効率よく構造緩和ができていることがわかる。すなわち, 第3章で示したバルクと同様, ナノ秒オーダーの熱アニールを行えば, 十分に構造緩和した表面が作成できることがわかる。また, 1200 K のアニールでは, バルク部のエネルギー・応力変化はそれぞれ ± 1 meV/atom, ± 100 MPa であり, この変化が物性値に与える影響 (表面エネルギーの場合, ± 0.013 J/m², 表面応力の場合 ± 0.135 N/m の誤差) は小さいといえる。

4.2.2 表面の構造解析結果

本計算より得られた a-Si の unrelaxed 表面と well-relaxed 表面の原子配置を図 4.2, 4.3 に示す。図 4.2 は表面上側から見た図, 図 4.3 は横から見た断面図である。図 4.2, 4.3 において, より薄い灰色の原子は 1 または 2 配位原子を, 黒い原子は 3 配位原子を, 白い原子は 4 配位原子を, より濃い灰色の原子は 5 配位原子を示している。また, 表 4.1, 4.2 に c-Si(001) 表面と a-Si 表面に配位数分布とリング統計を示す。表面の構造特性は, 表層部 0.5 nm 内の領域の原子に対して解析した。比較のため, バルクの結果も示す。

unrelaxed な a-Si 表面には, 1, 2 配位原子が多く分布 (8.8 %) している。熱アニールによる構造緩和を通じて, こうしたダングリングボンド数の多い, すなわちエネルギーの高い原子は,

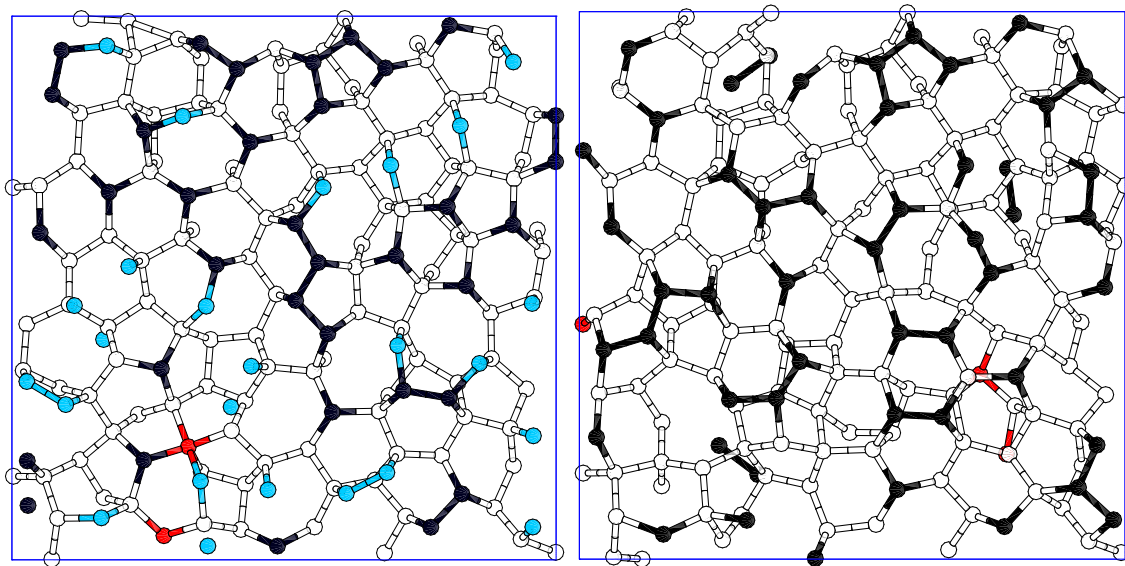


Fig. 4.2 (left)Top view of the unrealized amorphous surface. (right) Top view of the well-relaxed amorphous surface.

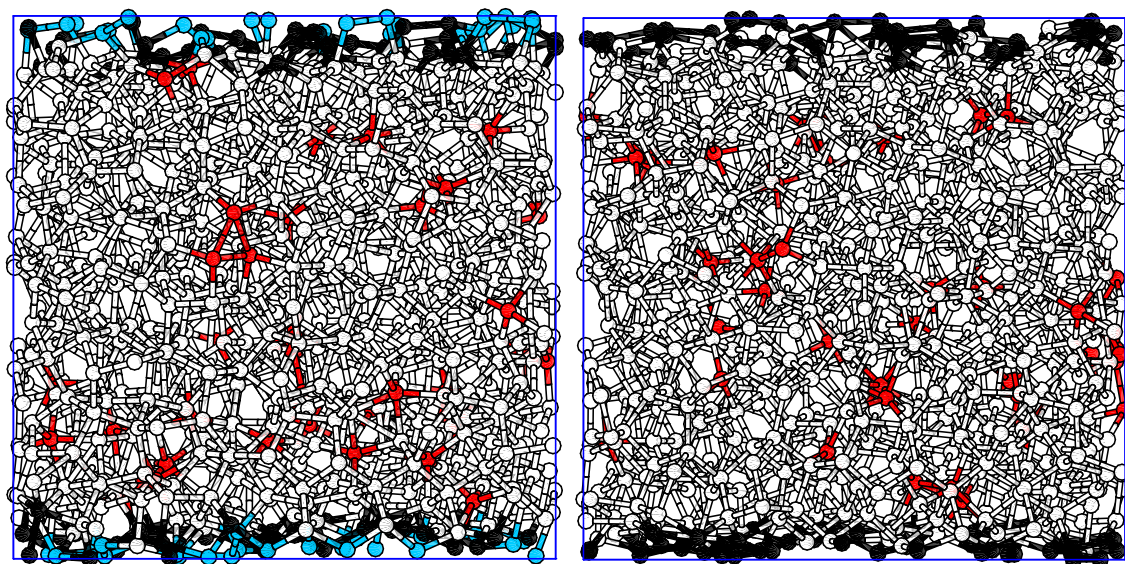


Fig. 4.3 (left)Side view of the unrealized amorphous surface. (right) Side view of the well-relaxed amorphous surface.

Table 4.1 The ratio of the coordination number within 5.0 nm from the surface. The standard deviation of amorphous results is in the range of 0 to 2%

Model	N_2	N_3	N_4	N_5	N_{ave}
c-Si(001)1×1	22.2	0	77.8	0	3.56
c-Si(001)2×1	0	22.2	77.8	0	3.78
c-Si(bulk)	0	0	100	0	4
a-Si(unrelaxed)	8.8	20.7	65.9	3.8	3.63
a-Si(well-relaxed)	0	22.6	74.8	2.5	3.79
a-Si(bulk)	0	0.1	96.2	3.7	4.03

Table 4.2 Ring statistics of various models of a-Si

Model	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7
c-Si(001)1×1	0	0	0	1.33	0
c-Si(001)2×1	0	0	0.22	1.44	0.22
c-Si(bulk)	0	0	0	2	0
a-Si(unrelaxed)	0	0.03	0.32	0.69	0.66
a-Si(well-relaxed)	0	0.03	0.40	0.81	0.80
a-Si(bulk)	0	0.03	0.40	1.03	1.03

完全に消滅した。構造緩和過程で再結合がなされ、よりエネルギー的に安定な 3 配位、4 配位原子が増加がした。結果、well-relaxed 表面の配位数分布は、(001)2×1 のそれとほぼ同じとなった。図 4.2 において、well-relaxed 表面では (001)2×1 と同じダイマー結合、特徴的な原子配置としてみられた。(001)2×1 表面との違いは、ダイマーの並びに規則性がない点であり、バルク同様、表面でも a-Si の中距離、長距離秩序が欠落していることがわかる。リング統計は、a-Si の構造緩和によって 6 員環と 7 員環の増加が見られ、バルクの値に近づく傾向となり、well-relaxed 表面では unrelaxed 表面に比べ、より安定なネットワーク構造を有していることがわかる。

Table 4.3 Surface energy γ (J/m^2) and surface stress f (N/m) of the surface of crystal silicon and amorphous silicon, whose evaluation area is 7.29 nm^2 . The x -direction of the 2×1 surface model corresponds to the dimer-bonding direction.

	γ	f_{11}, f_{22}
(001) 1×1	2.27	-0.88
(001) 2×1	1.48	0.40, -1.34
a-Si(unrelaxed)	1.62 ± 0.06	-0.50 ± 0.19
a-Si(well-relaxed)	1.07 ± 0.06	1.38 ± 0.19

Table 4.4 Surface elastic constants d_{ij} (N/m) of the surface of crystal silicon and amorphous silicon

	d_{11}, d_{22}	d_{12}	d_{44}
(001) 1×1	-8.07	0.28	-3.55
(001) 2×1	-17.84, -0.70	-0.55	-0.40
a-Si(unrelaxed)	-11.2 ± 2.3	-5.66 ± 1.77	-2.41 ± 0.5
a-Si(well-relaxed)	-7.13 ± 4.17	-4.93 ± 0.42	-1.19 ± 2.72

4.2.3 表面の力学的特性

第 2 章で示した定義に基づき，表面エネルギー・表面応力・表面弾性定数を算出した．表 4.3, 4.4 に (001)c-Si と a-Si の表面エネルギー γ と表面応力 $f = (f_{xx} + f_{yy})/2$ を示す．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．表 4.4 に表面弾性定数 d (N/m) を示す．a-Si 表面の値は，表面積 7.5 nm^2 の 3 サンプルの平均値である．

(001) 結晶の表面エネルギーは表面再構成に伴い， 2.27 J/m^2 から 1.48 J/m^2 へと大きく減少する．また， -0.88 N/m の圧縮の表面応力は， -0.50 N/m ($f = (f_{xx} + f_{yy})/2$) へと引張り成分が増加する．このエネルギー低下は，表面のダングリングボンド数の減少による．引張り成分の増加は，ダイマー結合の生成により，表面領域のダイマー結合方向の平均結合距離が減少したことに起因する．a-Si 表面も表面構造緩和に伴い，(001) 結晶表面と同様の傾向で，表面エネルギーの減少と引張り応力の増加が見られた．これは，a-Si 表面の構造緩和過程において，多くの未結合原子が再結合をし，安定化したためである．また，a-Si の表面弾性定数は表面の

構造緩和に伴い減少した．このことは薄膜の弾性定数が構造緩和に伴って、バルクに近づくことを意味し、微視的構造がバルクに近づくという前節で示した傾向と一致する．すなわち、表面での構造緩和に伴う微視的構造の変化は、表面の力学的特性と強い相関があることがわかった．

また、(001)2×1 と well-relaxed 表面はほぼ同じ配位数分布を示したにもかかわらず、(001)2×1 に比べ、well-relaxed 表面の方が表面エネルギーが小さいという結果を得た．さらに、表面応力は正、すなわち a-Si 表面は引っ張り状態となった．しかしながら、ここで得た a-Si の表面エネルギーと表面応力値は、分子動力学の経験的ポテンシャルを用いた値であり、定量性に乏しい．そこで第一原理計算を用いた、物性値のより定量的な議論は 4.3 節で述べることにする．

4.2.4 局所表面弾性定数の膜厚分布

系全体のエネルギーを導出される第一原理計算と異なり、分子動力学では各原子サイトごとのエネルギーを定義することができる．よって、マクロな量として定義される応力または弾性定数を、原子系へと拡張した局所応力 σ_{ij}^α (式 (4.1))、局所弾性定数 C_{ijkl}^α (式 (4.2)) が定義できる [101]．

$$\sigma_{ij}^\alpha = \frac{1}{\Omega^\alpha} \sum_\beta \frac{\partial \Phi}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}}, \quad \left(\sigma_{ij} = \frac{1}{N} \sum_\alpha \sigma_{ij}^\alpha \right) \quad (4.1)$$

$$C_{ijkl}^\alpha = \frac{1}{\Omega^\alpha} \sum_\beta \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}}, \quad \left(C_{ijkl}^0 = \frac{1}{N} \sum_\alpha C_{ijkl}^{\alpha 0} \right) \quad (4.2)$$

局所応力 σ_{ij}^α 、局所弾性定数 C_{ijkl}^α は定量値としては意味をなさないが、局所的な領域の情報を定性的に表現できるという点で極めて有意義な量となる．

ここでは、同様の観点から、表面弾性定数を原子系へと拡張した式 (4.3) で示すような局所表面弾性定数 $(d_{ijkl}^{0\alpha})^{surf}$ を定義し、表面の効果が及ぶ範囲、すなわち表面の厚みを検討した．

$$\begin{aligned} d_{ijkl}^{0\alpha} &= (d_{ijkl}^{0\alpha})^{surf} - (d_{ijkl}^{0\alpha})^{bulk} \\ &= \frac{A_0}{A_0^\alpha} \sum_\beta \frac{\partial f_{ij}^{surf}}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}} - (d_{ijkl}^{0\alpha})^{bulk}, \quad \left(d_{ijkl}^0 = \frac{1}{N} \sum_\alpha d_{ijkl}^{0\alpha} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

N と A_0^α は原子数と単位原子あたりの表面積である． $d_{11}^{0\alpha}$ と $d_{44}^{0\alpha}$ の膜厚方向に対する分布を図 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 に示す．

表面の不均質な効果が及んでいるのは、原子層にしておよそ 4 層程度であることがわかる．つまり、表面から 0.5 nm の領域において、負の表面弾性定数が発生していることがわかる．

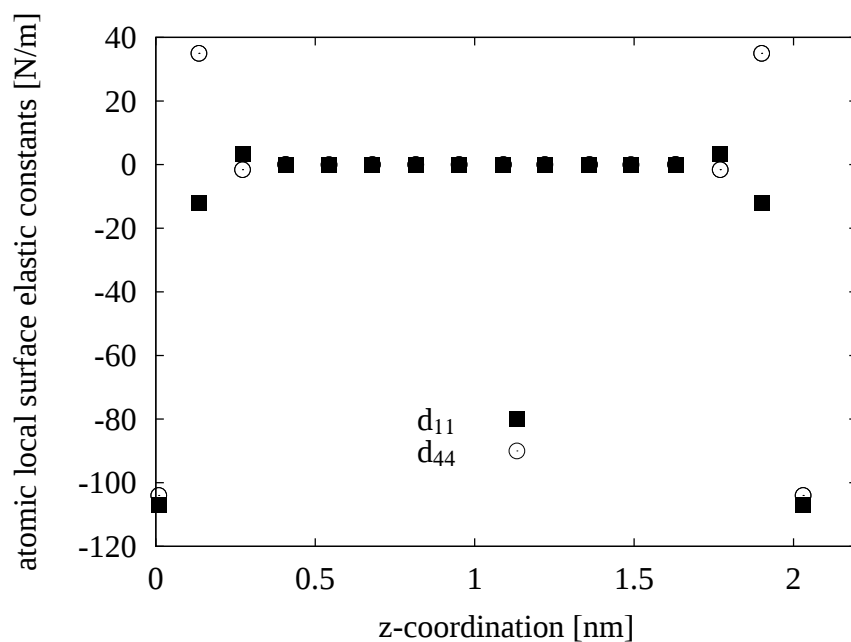


Fig. 4.4 Distribution of atomic local elastic constants along the z-direction. (100) 1×1 surface model

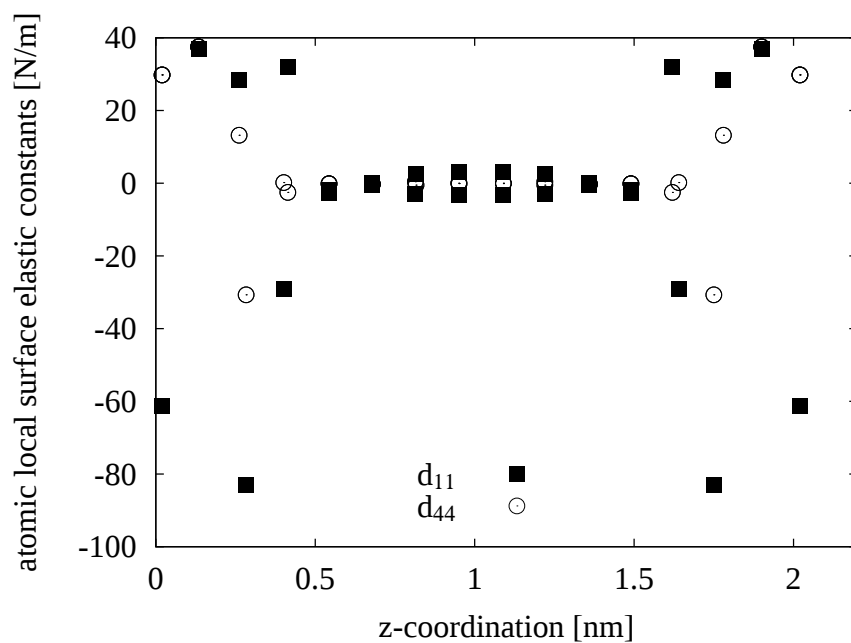


Fig. 4.5 Distribution of atomic local elastic constants along the z-direction. (100) 2×1 surface model

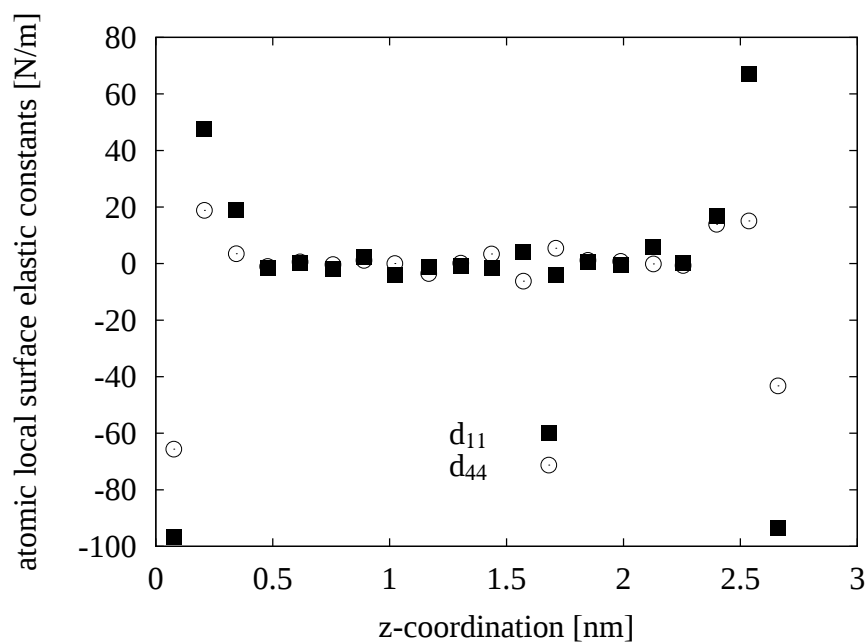


Fig. 4.6 Distribution of atomic local elastic constants along the z -direction. Unrelaxed amorphous surface model

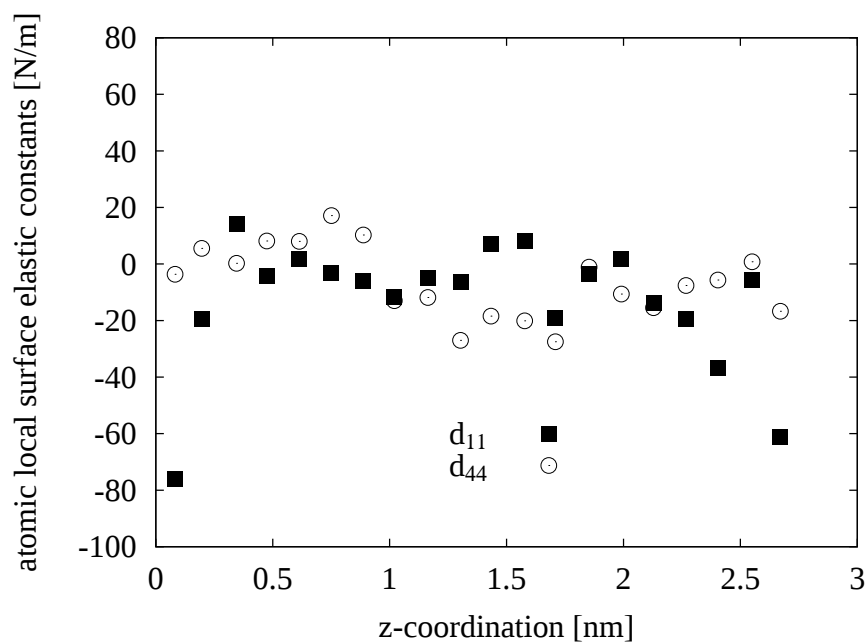


Fig. 4.7 Distribution of atomic local elastic constants along the z -direction. Well-relaxed amorphous surface model

4.2.5 表面弾性定数の膜厚依存性

表面応力，表面弾性定数は表面固有の物性値であり，膜厚が十分に厚ければ，膜厚によらず一定値になると考えられる．そこで，結晶 c-Si(100)1×1 表面を対象とし，膜厚の異なる薄膜モデルを用意し，表面応力・表面弾性定数の膜厚依存性を検討した．以下，図 4.8 に表面応力 f の膜厚依存性を，図 4.9 に表面弾性定数 d_{11} の膜厚依存性を示す．

表面応力 f ，表面弾性定数 d_{11} の値とも膜厚には依存せず，ほぼ一定値をとることがわかる．また，膜厚 1nm 以下の領域で表面弾性定数 d_{11} のわずかな変化がみられる． d_{12} , d_{44} についても同様の傾向が見られた．表面効果はおよそ原子層にして 4 層，およそ 0.5 nm 程度に及ぶことから，膜厚 1nm 以下では表面どおしが干渉するため，変化が生じたと考えられる．

連続体近似からのずれ

次に，表面応力によって薄膜に生じるひずみについて考察する．表面弾性定数は，表面固有の値であり，薄膜の膜厚には依存しない．よって膜厚が増加し，膜厚に対し表面領域の割合が小さくなるにつれて，薄膜の弾性定数はバルクの弾性定数に近づくことになる．シリコン表面の場合，表面弾性定数は負であり，表面は薄膜の弾性的特性を軟化させる役割をもつ．よって表面応力による面内ひずみは，膜厚が増加するに従い，減少すると考えられる．

表面応力 f による薄膜の面内ひずみ $\hat{\eta}^{surf}$ は，式 (4.4) で与えられる．

$$\hat{\eta}^{surf} = \frac{1}{d_{11}^{surf} + d_{12}^{surf}} f \quad (4.4)$$

ここで， $d_{ij}^{surf} = d_{ij}^{bulk} + d_{ij}$ の関係を用いれば $\hat{\eta}^{surf}$ が算出できる．一方，薄膜を連続体と仮定し，弾性論を用いた場合，つまりバルクの弾性定数を用いた時の面内ひずみ $\hat{\eta}^{bulk}$ は，

$$\hat{\eta}^{bulk} = \frac{1}{d_{11}^{bulk} + d_{12}^{bulk}} f = \frac{1}{L_z} \frac{f}{C_{11} + C_{12} - 2C_{12}^2/C_{11}} \quad (4.5)$$

となる．ここで $\sigma_z \equiv 0$ と $\sigma = -f/L_z$ の関係を用いた．図 4.10 に $\hat{\eta}^{surf}$ の $\hat{\eta}^{bulk}$ からのずれ (式 (4.6)) の膜厚依存性を示す．

$$deviation = \frac{\hat{\eta}^{surf} - \hat{\eta}^{bulk}}{\hat{\eta}^{bulk}} \quad (4.6)$$

表面弾性定数はほぼ一定であるため，膜厚の増加に伴い，表面の影響は小さくなる．およそ膜厚が 5 nm を超えると連続体近似とのずれが 5 % 以下となることがわかる．つまり，この

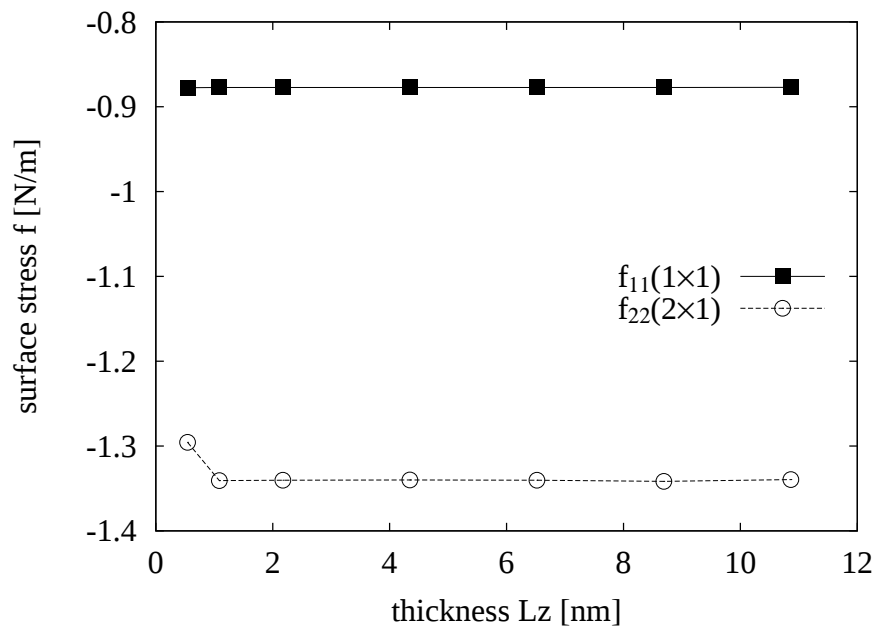


Fig. 4.8 Surface stress f of (100) 1×1 crystal surface as a function of film thickness L_z .

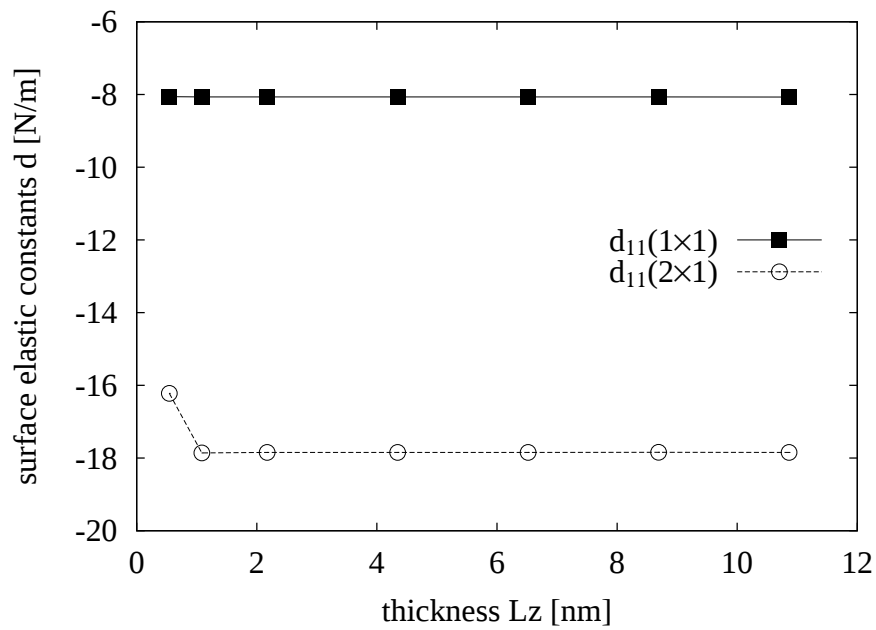


Fig. 4.9 Surface elastic constants d_{11} of (100) 1×1 crystal surface as a function of film thickness L_z .

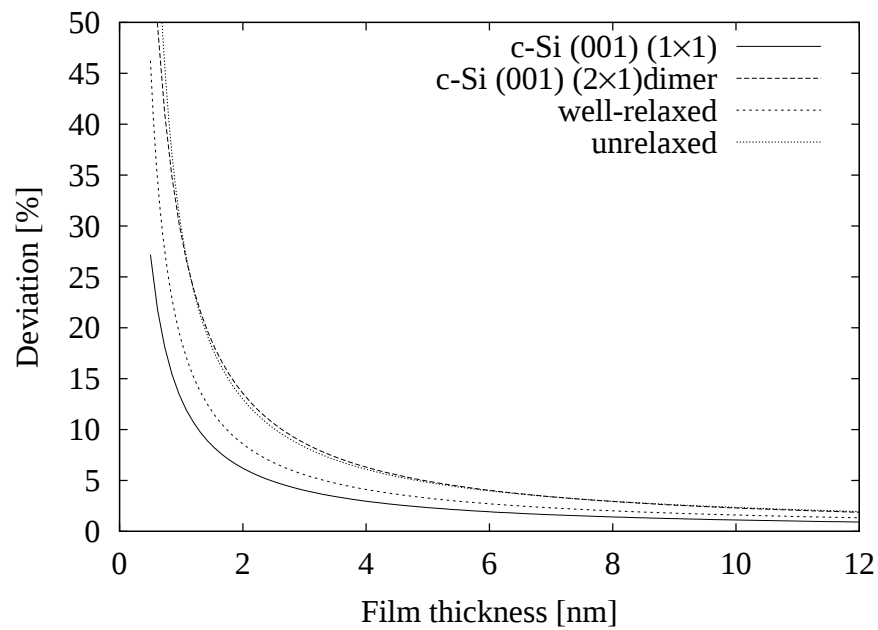


Fig. 4.10 Deviations of in-plane compliance modulus as a function of film thickness.

程度の厚みを持つ薄膜においては、連続体近似がおよそ成り立つと考えてよい。一方、膜厚が1 nm 以下の場合、連続体近似とのずれは非常に大きい。これは、薄膜の両表面が干渉する厚さとなることが原因といえる。

4.3 表面の安定構造と表面物性値の定量評価

- 分子動力学と第一原理計算の組み合わせアプローチ -

前節において、分子動力学 (CMD) による長時間アニールすることで構造緩和アモルファス表面をモデル化することができた。本節では CMD で得られた最終構造を DFT へと受け渡し (CMD-DFT 計算)、構造緩和表面の安定構造を明らかにするとともに、構造緩和表面の表面物性値の定量値を算出する。

4.3.1 解析手法

表面エネルギー・応力で必要となるバルクモデル (参照系) には、第3章の CMD-DFT 計算で得たモデルを用いた。ただし、2つの同一バルクモデルを1方向 (z 方向) に積み重ね、 z 方向のセルサイズがおおよそ 2.18 nm、原子数 128 個のモデルとした。こうすることで、表面作成時に上下二つの表面同士が干渉することをできるだけ回避した。積み重ね後、 z 方向の周期境界を外し、表面を作成した。その後、古典分子動力学を用いて 1200 K で 2 ns 間アニールし (前節 4.2 参照) 十分に構造緩和した表面モデルを準備した。

つづいて密度汎関数法に基づく第一原理計算を実行した。表面計算のユニットセルにはスーパーセル法を適用した。すなわち、3次元周期境界のうち1方向に対して、図 4.11 のように、有限の厚みを持つスラブ状の薄膜と真空層とを交互に積み重ねたユニットセルを構築した。

まず、第一原理分子動力学により原子の設定温度を 840 K とし、1 ps 間アニールした。その後、0 K で構造最適化し、エネルギー・応力値を算出した。スーパーセル法を用いた表面計算を実行する場合、真空層の厚み、平面波打ち切りエネルギー値、 k 点グリッド数が、表面エネルギー値の収束を十分に保証する条件でなければならない [131, 132]。そこで、構造のばらつきの影響を無視できる (001) 1×1 結晶表面を対象に、様々な条件で表面エネルギーを算出し、最適条件を決定した。その結果、真空層が原子層 5 層分 (0.68 nm)、平面波の打ち切りエネルギーが 225 eV、 k 点グリッド数が (2 $\times$ 2 $\times$ 1) の時、表面エネルギーは 1 meV/atom 以内に収束し、かつ計算負荷が最も小さくなることを確認した。それゆえ、本条件をアモルファス計算にも適用した。収束条件はバルク計算同様、1 meV/atom とした。図 4.12 に本 CMD-DFT 解析のフローチャートを示す。

DFT 計算で扱える原子数は限られるため、a-Si の表面エネルギー・応力の空間的ばらつきは大きいと考えられる。本研究では平均値とばらつきを精度よく評価するため、サンプル数を 15 とした。

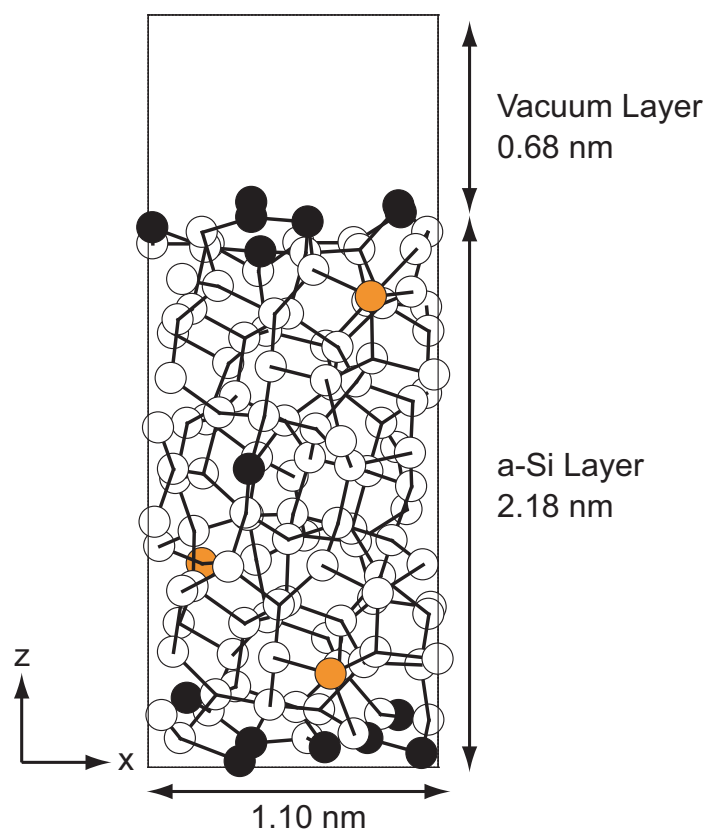


Fig. 4.11 Side view of an unitcell employed in the DFT calculation. Threefold, fourfold and fivefold coordinated atoms are shown as black, open and gray circles, respectively.

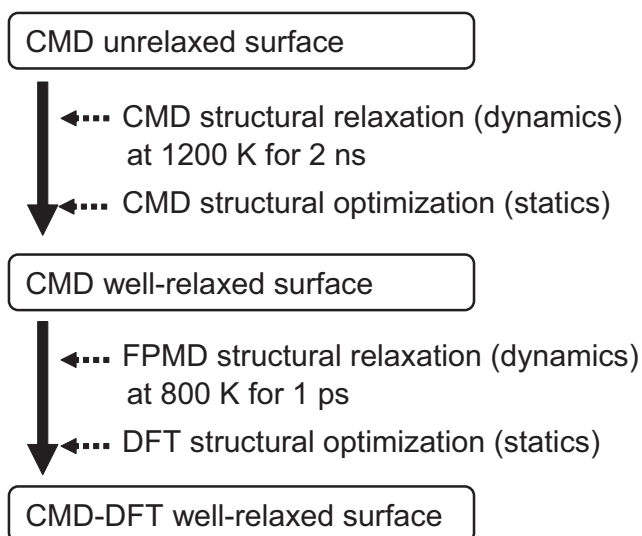


Fig. 4.12 Flowchart of the CMD-DFT scheme for surface calculation.

4.3.2 表面エネルギー・表面応力の定量値算出

表 4.5 に a-Si の表面エネルギー γ と表面応力 $f = (f_{xx} + f_{yy})/2$ の算出結果を示す．比較のため，同表面積の CMD 計算から得られた表面エネルギー・応力値も示す．物性値の評価面積は 1.21 nm^2 ，サンプル数は 15 である（個々のサンプルは上下に 2 つの表面をもつ）．また，完全結晶の $s(001) 2 \times 1$ ， $p(001) 2 \times 2$ 表面についても両物性値を算出し，a-Si 表面との比較を行った． $s(001) 2 \times 1$ ， $p(001) 2 \times 2$ の表面応力 f は f_{xx} （ダイマー結合方向）， f_{yy} （ダイマー列方向）の値とした．

Table 4.5 Surface energy γ (J/m^2) and surface stress f (N/m) of a-Si. The experimental and theoretical data for (001) crystal surfaces are also shown for comparison. The x and y directions run along the dimer bond and the rows of dimers, respectively.

	γ (J/m^2)	f_{xx}, f_{yy} (N/m)
a-Si		
CMD-DFT ^a	1.05 ± 0.14	1.5 ± 1.2 ^b
CMD ^a	1.13 ± 0.09	0.7 ± 1.0 ^b
$s(001) 2 \times 1$		
DFT ^a	1.40	0.73, -1.06
DFT [133]	-	0.81, -2.08
DFT [47]	-	0.75, -1.19
CMD ^a	1.48	0.40, -1.34
$p(001) 2 \times 2$		
DFT ^a	1.28	1.24, 0.60
DFT [47]	-	1.33, 0.51
(001) 2×1		
Exp. [129]	1.36	-
Exp. [31]	-	1.12 ± 0.16 ^c
Exp. [32]	-	0.56 ^c
Exp. [33]	-	$1.28 \sim 2.08$ ^c

^a This work

^b Averaged values of f_{xx} and f_{yy}

^c Values of anisotropy; $f_{xx} - f_{yy}$

a-Si の表面エネルギーは (001) 表面の値より小さくなり、かつ CMD-DFT 計算と CMD 計算とではほぼ一致した。a-Si の表面応力は引張り応力となり、そのばらつきは、表面エネルギーのばらつきに比べ一桁大きくなった。また、DFT 計算による $s(001)$ 2×1 、 $p(001)$ 2×2 の表面応力結果は、以前行われた DFT 計算結果 [47, 133] と一致した。さらに、結晶シリコンに関して、表面エネルギー、表面応力ともに実験値とおおむねよい一致を示していることもわかる。

4.3.3 表面の構造解析結果

アモルファスシリコン表面の物理的特性は、バルクとは異なる表面の微視的構造に強く依存すると考えられる。そこで、a-Si の表面構造を、配位数統計 C_n 、リング統計 R_n 、結合角情報 θ を用いて詳細に解析した。構造解析は、表面層 0.5 nm に存在する原子に対して行った。また、結合の有無を定めるカットオフ距離は、動径分布関数 (Fig. 3.14) より、第一近接と第二近接間の極小点である 0.285 nm と幾何学的に決定した。Table 5.1 に配位数統計とリング統計の結果を示す。比較のため、CMD 計算から得られた表面構造 (CMD surface)、CMD 計算と CMD-DFT 計算のそれぞれから得られたバルク構造 (CMD bulk、CMD-DFT bulk) の解析結果も示す。また Fig. 4.13 に配位数別の結合角分布を示す。

CMD-DFT 法で得られた a-Si 表面 (CMD-DFT surface) は、主として 3 配位原子 ($22.3 \pm 3.9\%$) と 4 配位原子 ($73.5 \pm 2.9\%$) から構成され、5 配位原子 ($4.2 \pm 3.4\%$) はわずかにし

Table 4.6 Coordination statistics C_n (%) and ring statistics R_n (rings/atom) of a-Si surface. The results of bulk model are also shown for comparison.

	CMD-DFT	CMD	CMD-DFT	CMD
	surface	surface	bulk	bulk
C_3	22.3±3.9	25.6±1.7	0.5±1.0	0.0±0.0
C_4	73.5±2.9	70.8±3.7	97.0±2.2	94.4±3.6
C_5	4.2±3.4	3.5±3.6	2.4±2.0	5.6±3.6
R_3	0.05±0.04	0.00±0.01	0.00±0.01	0.01±0.01
R_4	0.08±0.04	0.08±0.03	0.02±0.03	0.04±0.03
R_5	0.52±0.07	0.54±0.08	0.40±0.11	0.42±0.11
R_6	1.05±0.12	1.07±0.13	0.97±0.15	1.00±0.15
R_7	1.12±0.16	1.13±0.16	0.96±0.21	0.99±0.19

が存在しない．この配位数分布は，22.8%の3配位原子と77.2%の4配位原子をもつ(001) 2×1 表面と近い分布となった(前節参照)．配位数欠陥の空間分布は，最終的に得られた系全体の断面スナップショット (Fig. 4.11) からわかるように，表面層内の真空側に3配位原子が分布し，バルク側に5配位原子が分布した．また，CMD 表面と CMD-DFT 表面では，リング統計にわずかな違いが生じた．両表面の4, 5, 6, 7員環数はほぼ同じであったが，CMD 表面には 0.00 ± 0.01 rings/atom しか生成しない3員環構造 R_3 が，CMD-DFT 表面には 0.05 ± 0.04 rings/atom 生成した．この3員環構造は，CMD-DFT 法で得たバルク構造にもほとんど分布しない (0.00 ± 0.01 rings/atom) ことから，表面層に特徴的な構造といえる．

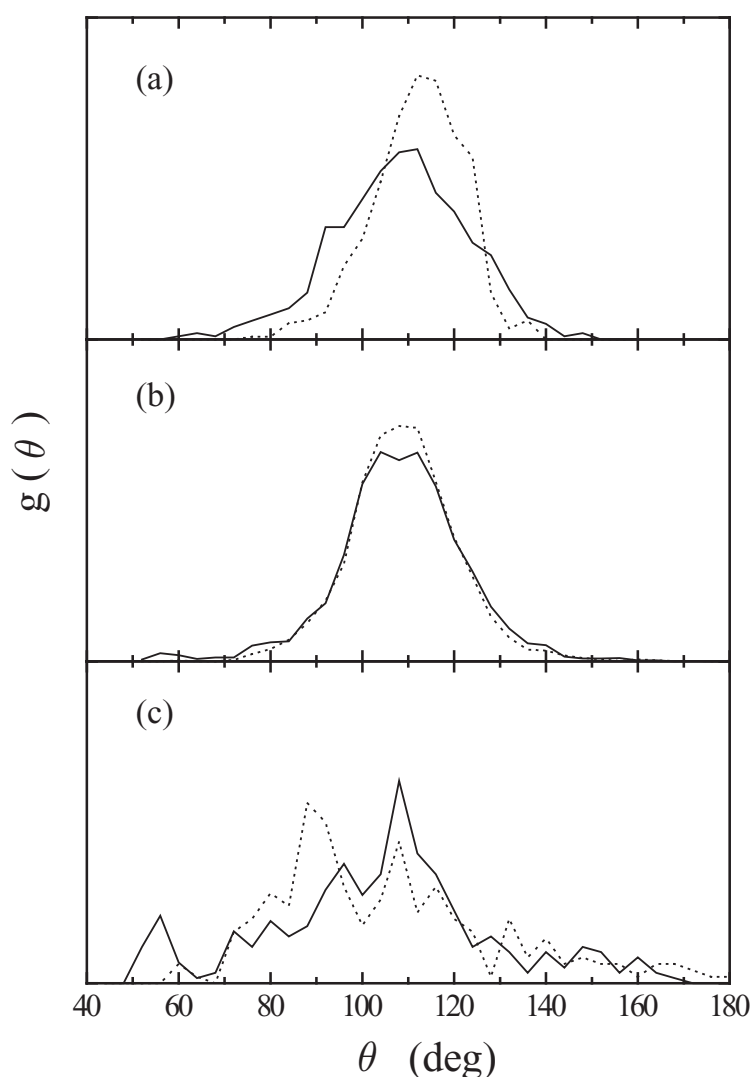


Fig. 4.13 Bond angle distributions $g(\theta)$ of (a) threefold, (b) fourfold and (c) fivefold coordinated atoms located in the surface region. Solid line: CMD-DFT scheme, dotted line: CMD calculation.

Fig. 4.13 (a) より, CMD 表面と CMD-DFT 表面とで, 3 配位原子の結合角分布が異なることがわかる. CMD 表面に比べ, CMD-DFT 表面の方が広い角度分布を持ち, ピーク位置の角度はやや小さくなった. 一方, 4 配位原子の分布 (Fig. 4.13 (b)) はほぼ一致した. 5 配位原子はサンプル数が少なく比較は難しいが, 結合角はともに広い分布をもつ結果となった (Fig. 4.13 (c)).

4.3.4 表面の配位数欠陥に関する考察

Fig. 4.13 (a) の 3 配位原子の結合角分布が CMD 表面と CMD-DFT 表面とで大きく異なる結果は, 両者の 3 配位原子の局所的な構造が異なることを意味すると考えられる. そこで, 3 配位原子が持つ 3 本のバックボンドがなす角度の平均値 θ_{ave} を新たに定義した. すなわち, θ_{ave} は 3 本のバックボンドのなす 3 角すいの頂角を特徴づけ, $\theta_{ave}=120^\circ$ の時, バックボンドは同一平面上に存在し, θ_{ave} が 120° より小さくなるにつれて 3 角すいの頂角は鋭くなる. 以下, Fig. 4.14 に θ_{ave} の分布を示す.

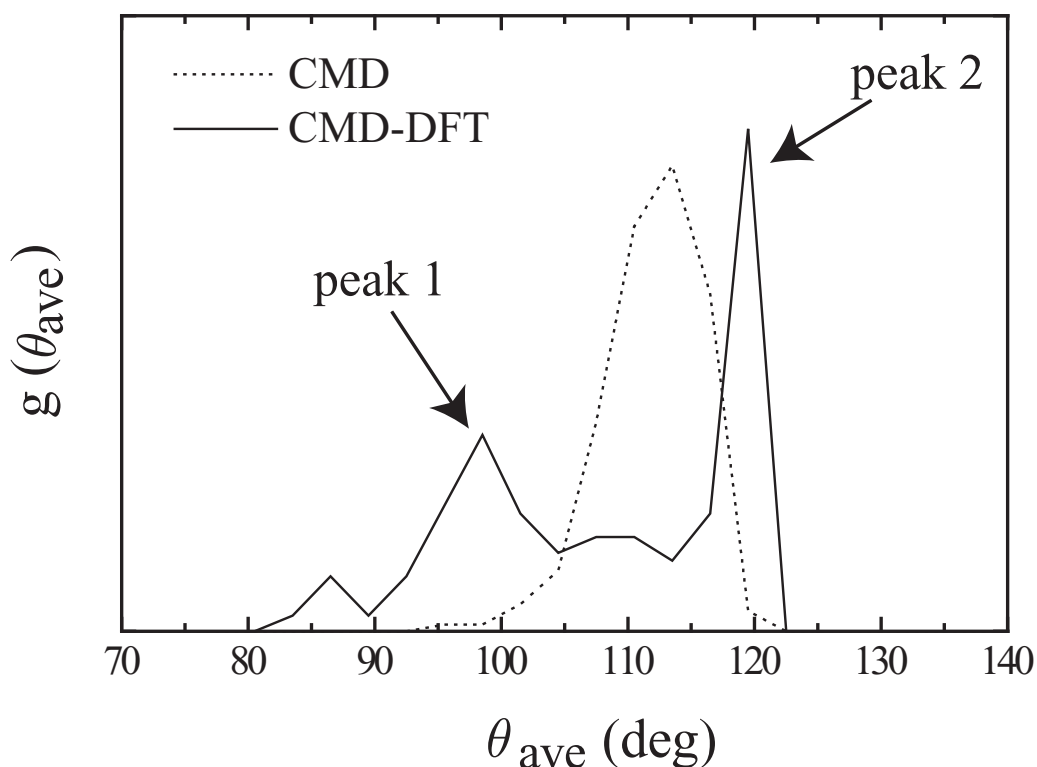


Fig. 4.14 Distribution function $g(\theta_{ave})$ of averaged bond angle θ_{ave} defined for threefold coordinated atoms in the surface region. Solid line, CMD-DFT scheme; dotted line, CMD calculation.

CMD 表面と CMD-DFT 表面の θ_{ave} 分布に大きな違いが生じる興味深い結果となった。CMD 表面では 113° 付近に 1 つのピークをもつ分布となったのに対し、CMD-DFT 表面では、 100° と 120° 付近に大きな 2 つのピーク (peak1 と peak2) を持つ分布となった。ここで、peak1 に対応する構造を P1, peak2 に対応する構造を P2 とし、それぞれの微視的構造を詳細に解析した。Fig. 4.15 に、P1, P2 構造を含む表面のスナップショットと、それぞれの幾何学的構造と価電子密度分布を示す。価電子密度分布において、破線と太線で描かれた等高線は、それぞれが同じ密度値をもつ等高線であることを意味する。また、等高線の間隔はすべて同じとした。

Fig. 4.15 より、バックボンドのなす頂角が鋭い 3 配位原子 (P1) と、バックボンドが平面上に位置する 3 配位原子 (P2) とが存在する様子がわかる。P1, P2 は、 $\theta_{ave}=109.5^\circ$ となる正四面体構造からずれた構造であり、この構造のずれからバックボンドの電子状態を予測すれば、P1 のバックボンドは p^3 -like な結合を、P2 のバックボンドは sp^2 -like な結合をしていると考えられる。実際に Fig. 4.15 の価電子密度分布から、P2 に比べ P1 では、ダングリングボンドサイト (原子 A の z 方向表面側) により多くの価電子が局在化するという特徴が見とれる。すなわち、P1 と P2 構造では明らかに電子状態が異なることがわかった。

一方、CMD 計算では P1, P2 構造の区別ができなかった。Brenner [134] が指摘しているように、 Tersoff ポテンシャルは、3 配位原子と 4 配位原子が結合する系において、 sp^2 と sp^3 結合の中間的構造を生成するという欠点をもつ。 113° が 120° (sp^2) と 109.5° (sp^3) の中間であることを考慮すれば、本 CMD 結果は、 Tersoff ポテンシャルのこの欠点が反映されたといえる。結果として、本 CMD-DFT 法により、a-Si 表面には微視的構造の異なる 2 種の 3 配位原子が存在することを明らかにすることができた。

バルクの配位数欠陥との比較

バルクの 3 配位欠陥モデルとして sp^2 -like な、あるいは p^3 -like な軌道のバックボンドをもつ 3 配位欠陥モデルが提案されている [3]。最後に、表面とバルクの 3 配位原子の構造を比較するため、バルクの 3 配位原子のバックボンド同士がなす角度の平均値 θ_{ave} を算出した。 θ_{ave} は 108° となり、バルクの 3 配位原子は sp^3 -like な結合を有することがわかった。よって、表面とバルクでは安定構造に含まれる 3 配位欠陥の微視的構造が異なる結論できる。

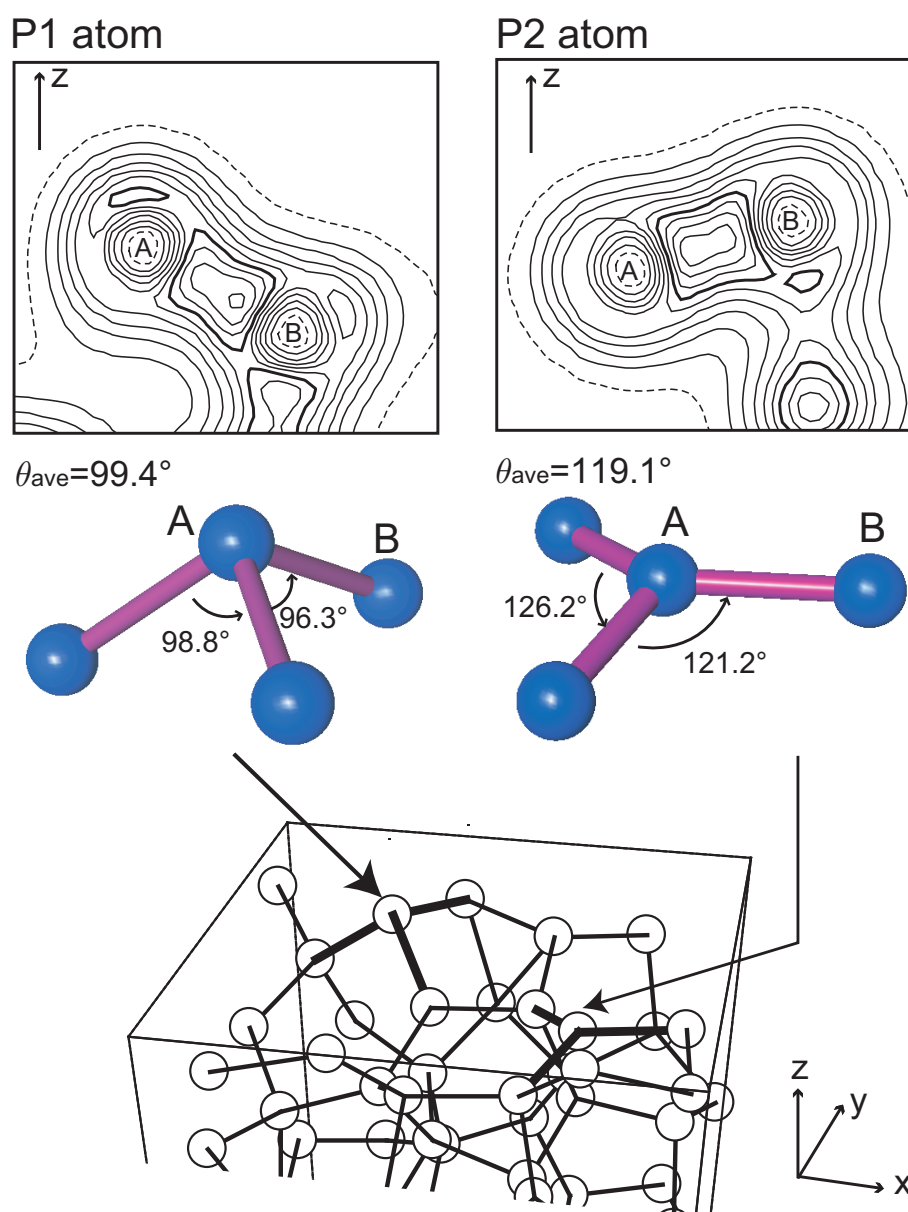


Fig. 4.15 Typical snapshot of the a-Si surface containing two characteristic threefold coordinated atoms (P1 atom) with p^3 -like bonding and (P2 atom) with sp^2 -like bonding (bottom). Local geometries of (middle: left) the P1 and (middle: right) P2 atoms. Corresponding contour plots of the valence electronic charge density on a plane, which is perpendicular to the surface and contains both A and B atoms, are shown (top). For reference purpose, in both contour plots, the contour lines where the density has the same value are drawn by dotted and thick solid lines, respectively.

4.4 結言

古典分子動力学による長時間アニールを行えば、十分に構造緩和したアモルファスシリコン表面構造を得ることができる。得られたアモルファスシリコンの表面構造を構造パラメータにより特性化し、表面の力学的特性が表面の微視的構造に強く依存することを明らかとした。

結晶シリコンとアモルファスシリコン表面固有の表面弾性定数の値が、分子動力学法により予測することが可能となった。表面から 0.5 nm 以内の領域に負の表面弾性定数が発生する。また、表面弾性定数は表面干渉のない領域 (膜厚 1nm 以上) で膜厚に依存しない、表面固有の物性値となる。さらに、表面弾性定数の算出によって、原子系と連続体近似との比較・検討が可能となった。結果、薄膜の厚みが 5 nm を超えると、均質仮定をする連続体近似からのずれはおよそ 5 % 以下となることがわかった。

つづいて、表面に古典分子動力学と DFT を組み合わせた手法の適用を行った。結果、十分に構造緩和した a-Si 表面の表面エネルギー・表面応力の定量値算出が可能となった。a-Si 表面の表面エネルギーは $1.05 \pm 0.14 \text{ J/m}^2$ 、表面応力は $1.5 \pm 1.2 \text{ N/m}$ である。また、本手法により、古典的手法だけでは再現できない、a-Si 表面の微視的構造特性が明らかとなった。構造緩和した a-Si 表面では主として、 sp^2 -like な軌道のバックボンドと、 p^3 -like な軌道のバックボンドをもつ 3 配位原子が分布する。一方で、a-Si のバルク構造中に存在した 3 配位原子は、 sp^3 -like な結合を持ち、表面とバルクとで欠陥原子の電氣的、構造的特性が異なることがわかった。

第5章 結晶 / アモルファスシリコン界面の構造と力学的特性

5.1 緒言

アモルファス / 結晶シリコン界面（以後 a-Si/c-Si 界面）は，ポリシリコン薄膜作成過程で生成する，半導体デバイスには欠かせない典型的界面である．この a-Si/c-Si 界面の界面物性値は，膜の機械的特性さらには，膜の電気的特性を制御する上で極めて重要なパラメータとなることが知られている．

実験によるパラメータ算出の試みは多く，例えば a-Si/c-Si 界面の界面エネルギーは均質核生成実験から決定される．しかしながら，不均質核生成の影響により，核生成頻度を過剰に見積もってしまうという問題が指摘されている．その結果，精度の高い界面エネルギー値の導出が困難となっている．よって分子シミュレーションによるアプローチへの期待は高まっている．

前章までの結果より，表面物性値が，表面の構造緩和の程度に強く依存することが明らかとなった．また，構造緩和したアモルファス表面を評価するためには，ナノ秒オーダーの分子動力学計算による構造モデリングが有効であることを示した．同様のことが界面にも適用できると考えられる．本章では，分子動力学を用いて構造緩和した a-Si/c-Si 界面物性評価を行う．a-Si/c-Si 界面の場合，安定な界面構造探索過程で固相成長するため，物性値算出が困難となる．そこで，原子単位で構造を特性化できる構造パラメータを，a-Si/c-Si 界面へと適用することで，十分に構造緩和した界面の界面エネルギー・界面応力の算出手法を新たに提案する．その際，界面の構造緩和の程度と界面物性値との相関についても検討した．

理想的には，前章の表面系同様，構造緩和した界面モデルを第一原理計算へと受け渡し，定量的な界面物性値の算出が望まれる．しかしながら，界面モデルは，表面モデルよりさらに大きな計算系が必要となり（およそ 200~），第一原理計算は容易でないため，界面については分子動力学による物性値算出にとどめた．

また，分子動力学で得られた結果の妥当性検証のため，実験を直接模擬した均質核生成過程分子動力学シミュレーションを別途行い，その結果と実験との対応を考察した．同時に，古典核生成理論による連続体近似の妥当性について検討した．

5.2 解析手法

5.2.1 a-Si/c-Si 界面のモデリング

界面物性値の面方位依存性を検討するため、本研究では a-Si/c-Si (001) 界面，a-Si/c-Si (111) 界面を作成した。

a-Si/c-Si (001) 界面モデルには、図 2.6 のようなスーパーセルモデルを適用し、個別に用意した 1000 個のアモルファスのバルクモデルと 600 個の結晶のバルクモデルとを、c-Si (001) 面に対して上下に貼り合わせることで作成した。構造緩和した界面モデルの考察のためには、a-Si のバルク構造があらかじめ十分に緩和されている必要がある。そこで第 3 章において 1600 K で 10 ns 間のアニールにより作成した配位数欠陥が 5% 以下のモデルを採用した。

貼り合わせの際、ミスフィットの影響をなるべく小さくするように面内方向のセルサイズ L_x, L_y を決定しなければならない。a-Si の格子定数の定義は難しいが、a-Si と c-Si の密度差（およそ 1% 程度）によって、個々のバルク相の系全体の応力がゼロとなるセルサイズ L_a, L_c は 0.5% 程度の違いが生じる。これをミスフィットと考えれば、ミスフィットによる物性値への影響は無視できるほど小さい。そこで、本研究では界面がない系の系全体の平均応力がほぼゼロとなるように、面内方向のセルサイズ L_x, L_y は $(L_a + L_c)/2$ と設定した。

貼り合わせただけの界面は、構造緩和が不十分であるため、系全体に熱エネルギーを与えることで、界面の構造緩和を行う。より構造緩和した界面を得るためには、より高温でのアニールが必要と考えられる。しかしながら、本研究で扱う界面は固相 / 固相界面であり、アニール温度は a-Si もしくは c-Si の融点以下でなければならない。a-Si と c-Si の融点は 1900 ± 50 K, 2350 ± 50 K であるため、a-Si の融点以下の 1600 K でアニールを行った。この温度では固相成長が生じた。固相成長中の断面スナップショットを図 5.1 に示す。ゆっくりと (001) 面に平行に a-Si/c-Si 界面が移動する様子が観察された。本計算では、計算セルサイズは $2.75 \text{ nm} \times 2.75 \text{ nm} \times 4.40 \text{ nm}$ 、成長速度はおよそ $11 \pm 6 \text{ cm/sec}$ 、1 原子が結晶化する MD ステップ数は 23440 となった。アンサンブルには、NVT 一定アンサンブルを用い、時間刻みは 1.08 fs とした。また、物性値のばらつきを評価するため、固相成長途中の構造を一定時間間隔ごとに 30 パターン抽出した。以後、1600 K でアニールした界面モデルを well-relaxed model とする。

また、構造緩和の界面物性値への影響を明らかにするため、300 K でアニールを行った界面モデルも作成した。これらの温度では成長は見られなかったため、系のエネルギー変化が小さくなるまで 2 ns 間アニールし、最終構造のみを抽出した。以後、300 K でアニールしたモデルを unrelaxed model とする。

最終的な解析構造は次のようにして得た。まず、300K・1600K での界面のアニール計算は、分子の初速度を、異なる乱数で発生させた Maxwell 分布とすることで、各々 3 サンプルずつ

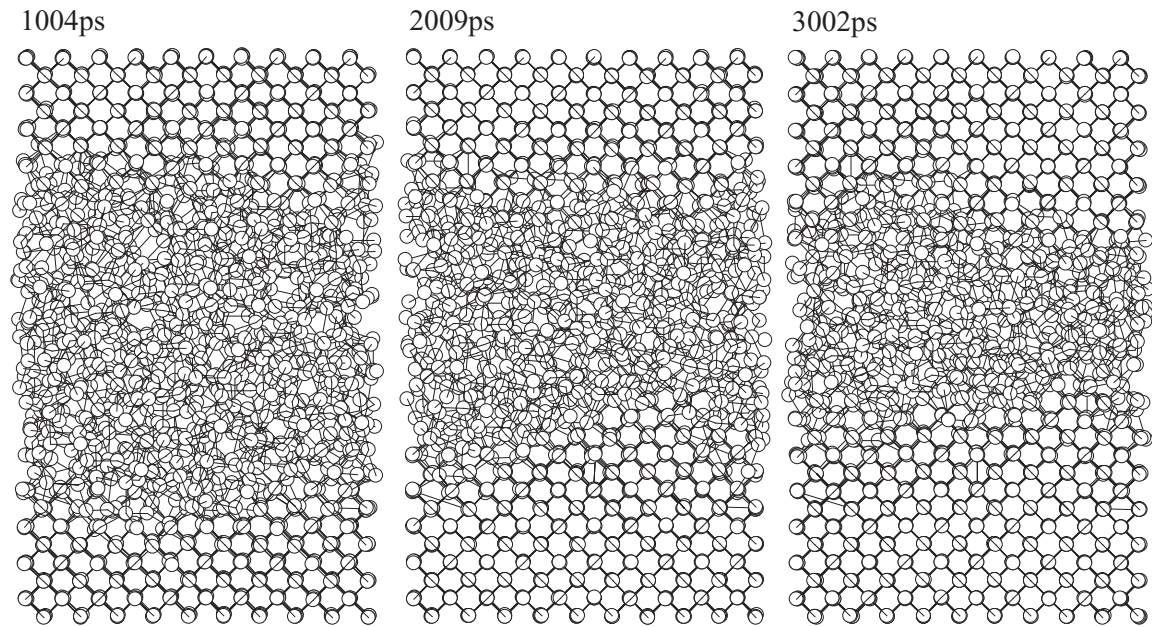


Fig. 5.1 Snapshots of a-Si/c-Si (001) interface model annealed at 1600 K.

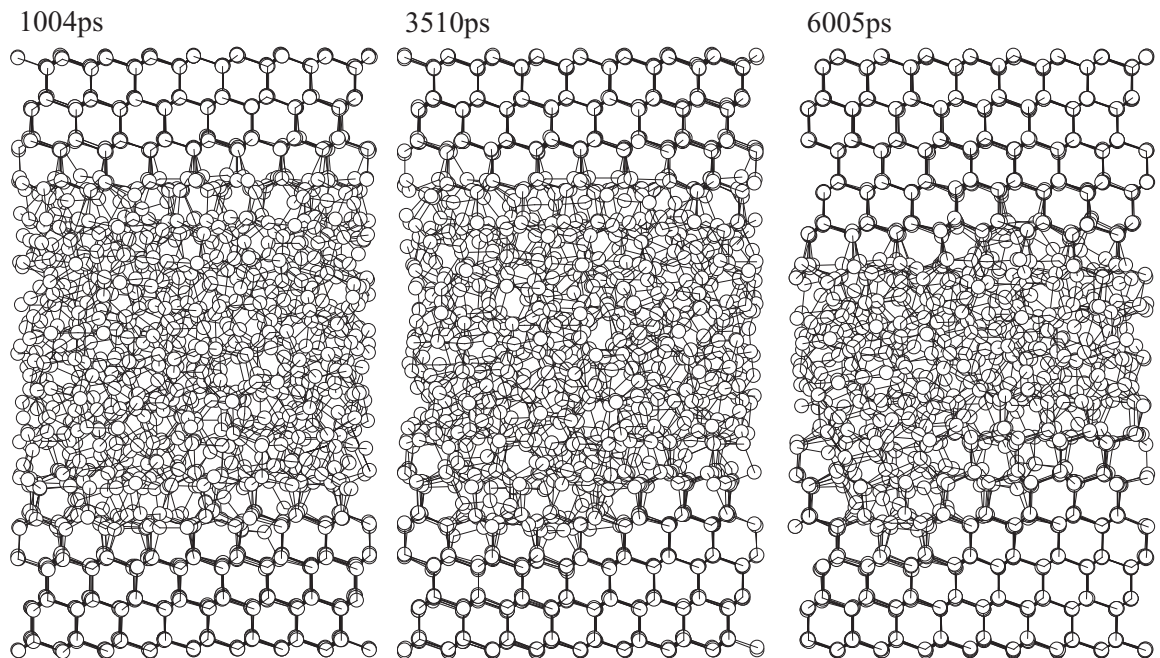


Fig. 5.2 Snapshots of a-Si/c-Si (111) interface model annealed at 1600 K.

行った．すなわち，300 K のモデルからは計 3 (1 × 3) パターン，1600 K のモデルからは計 90 (30 × 3) パターンの界面構造を用意した．得られた界面構造はすべて 0 K に冷却し，静的な解析手法である共役勾配法を用いて，系全体のポテンシャルエネルギーが最小となる原子構造を導出した（構造最適化）．以後，本論文で示すオーダーパラメータ解析，エネルギー・応力の計算結果は全て，静的な最適化計算後の構造から算出した．

a-Si/c-Si (111) 界面モデルも (001) 界面モデルと同様の手法を用いて 300 K, 1600 K でアニールすることで作成した．サンプル数も同じとした．原子数は 1680 個，アニール中のセルサイズは 2.72 nm × 2.69 nm × 4.76 nm とした．1600 K で固相成長中の断面スナップショットを図 5.2 に示す．

5.2.2 a-Si/c-Si 界面エネルギー・界面応力算出方法

界面エネルギーは界面生成による単位面積あたりのエネルギー変化であり，界面応力は，ひずみ η_{ij} に対する界面エネルギーの変化であった．分子動力学における定義式をここで再び記せば，各々，式 (5.1)，(5.2) となる．

$$\gamma^I(\eta) = \frac{1}{A(\eta)} (E^{inter}(\eta) - E^{cont}(\eta)) \quad (5.1)$$

$$f_{ij}^I(\eta) = \frac{1}{A_0} \left(\left. \frac{\partial E^{inter}(\eta)}{\partial \eta_{ij}} \right|_{\eta'=0} - \left. \frac{\partial E^{cont}(\eta)}{\partial \eta_{ij}} \right|_{\eta'=0} \right) \quad (5.2)$$

ここで， E^{inter} は界面を含む系全体のエネルギーであり， E^{cont} は界面がない系全体のエネルギーである． A は二つの界面の面積である．また， η' は微分している項以外の成分をすべてゼロにすることを意味する．

式 (5.1) において E^{inter} は分子動力学の全エネルギーより簡単に定まるが，固相成長する系では E^{cont} の算出は難しい．なぜなら E^{cont} は，無限に薄い連続体近似の界面を系内に想定し，バルク a-Si 相とバルク c-Si 相がその界面位置まで均質のまま広がっていると仮定した仮想的な系の全エネルギーとなるためである [111]．この仮想的な系の定義を原子系へと適用するため，まず原子系で有限の幅となる a-Si/c-Si 界面を界面領域として捉え，その領域に属する原子を同定する．次に界面領域に属する原子を結晶原子かアモルファス原子かのどちらかに割り当てることを行う．以上の手法より E^{cont} が原子系で定まることになる．詳細な手法を以下に記述する．

界面領域の同定

界面を含む系全体を結晶領域・界面領域・アモルファス領域に分け、各原子を各領域に分類化することを行う。分類化には、原子単位で定義できる構造パラメータである、ポテンシャルエネルギー E 、結合角偏差 $\Delta\theta$ 、結合原子数 N を用いた。

まず最初に、個々の原子がバルクの結晶原子かどうかを構造パラメータを用いて判定する。両者の識別に関して、ポテンシャルエネルギーだけでは、両者の判別は難しいことが知られている [121]。そこで、ポテンシャルエネルギー (-4.60 eV/atom 以下) の判定基準に加え、結合角偏差が 3.0° 以下、配位数が 4 の原子を結晶領域に属する原子とした。本基準により、およそ 99.5% 以上の確率で精度よく結晶原子を判別することが可能となる (有限温度の場合は 5.4 節参照)。

次に、残りの原子を界面領域とアモルファス領域に分類化することを考える。しかしながら、アモルファス特有の構造ばらつきのため、単位原子あたりのポテンシャルエネルギー・結合角偏差だけから、構造遷移相である界面領域に属する原子かどうかを定めることは難しい。そこで、結晶領域以外の領域に対して、結晶側から順に、階層的により細かな副領域を定義してゆく。まず、結晶領域の原子と少なくとも一つ結合する原子を副領域 1 の原子とする。つづいて副領域 1 の原子と少なくとも一つ結合する原子を副領域 2 の原子というように、結晶側の一つ下の副領域原子との結合情報から、新しい副領域を定めることを繰り返す。ここで界面領域をいくつかの副領域の集合とし、その副領域数を判断するため、各副領域に属する原子の構造パラメータ平均を算出する。新しく作成した副領域の構造パラメータ平均値と残りのアモルファスの構造パラメータ平均値が一致した段階で分割を終了する。本系では、副領域 1, 2, 3 を界面領域と定め、残りの領域をアモルファス領域とした。界面領域内の副領域を以後、I1, I2, I3 とする。図 5.3, 5.4 に、a-Si/c-Si (001) 界面と (111) 界面の同定後の断面図をそれぞれ示す。図 5.3, 5.4 には界面領域に属する原子のみを示し、結晶領域、アモルファス領域の原子は結合のみを示している。

界面領域の原子が、下部の規則正しく並んだ結晶領域から上部の乱れたアモルファス領域に至るまでの構造遷移領域に位置している様子がわかる。界面領域は原子層にしておよそ 6 ~ 7 層となることがわかる。これはおよそ $0.8 \sim 0.9$ nm に相当する。

界面領域原子の割り当て方法

式 (5.1), (5.2) の E^{cont} を算出するためには、界面領域の原子も結晶原子かアモルファス原子かのどちらかに分類する必要がある。この判定は原子系では一般的に任意であり、従来より様々な判定基準が用いられてきた [135] [80]。本研究では、ギブスの分割面の概念に基づき、

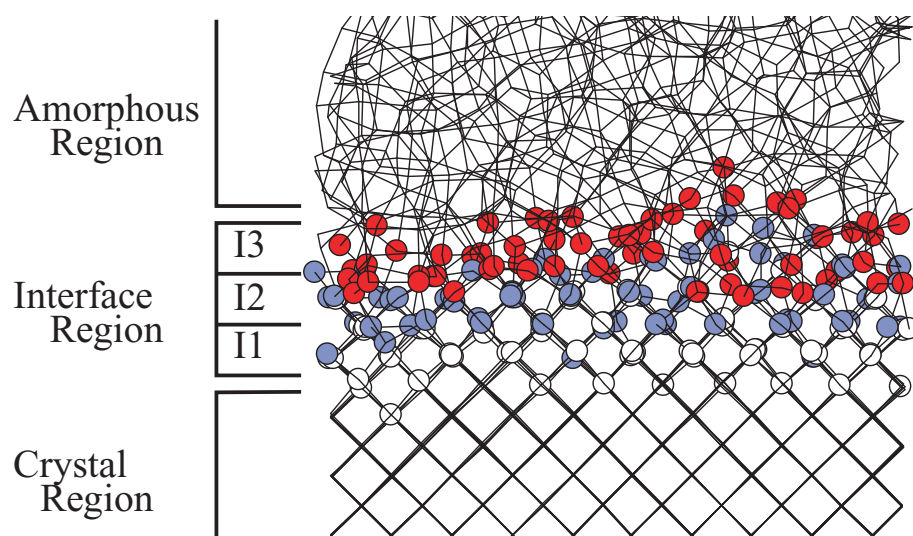


Fig. 5.3 Cross sectional view of the a-Si/c-Si (001) model after assignment of the atoms to the interface region.

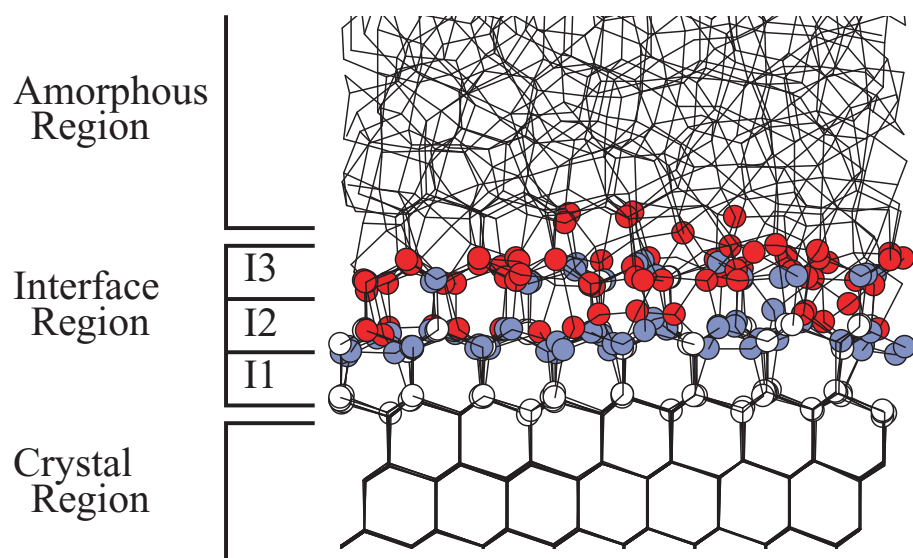


Fig. 5.4 Cross sectional view of the a-Si/c-Si(111) model after assignment of the atoms to the interface region.

界面過剰原子がゼロとなるように割り当てを行った [111] . 本系では I1, I2, I3 の各領域の数密度がほぼ等しいため, 界面領域の原子の半数を結晶原子, 半数をアモルファス原子と割り当て, E^{cont} の算出を行った. 結晶領域・界面領域・アモルファス領域の原子数をそれぞれ n_c , n_{int} , n_a , 1 原子あたりのバルク結晶原子とバルクアモルファス原子のポテンシャルエネルギーを ε_c , ε_a とすれば, E^{cont} は式 (5.3) で示される.

$$E^{cont} = n_c \varepsilon_c + n_a \varepsilon_a + \frac{1}{2} n_{int} (\varepsilon_c + \varepsilon_a) \quad (5.3)$$

5.3 解析結果

5.3.1 界面の構造解析結果

unrelaxed, well-relaxed な a-Si/c-Si (001), a-Si/c-Si (111) 界面について, 原子のポテンシャルエネルギー E , 結合角偏差 $\Delta\theta$ の各領域値を算出することで, 構造遷移領域の構造緩和依存性を検討した. 図 5.5 に a-Si/c-Si (001) 界面の解析結果を示す. 図 5.5 の解析値は, unrelaxed モデルでは 3 サンプル平均値を, well-relaxed モデルでは 90 サンプル平均値を示す.

同様の結果を a-Si/c-Si (111) 面でも得た. unrelaxed な界面モデルはエネルギーの高い界面ができていることがわかる. 構造緩和が不十分であることは, 角度分布からも類推できる. 一方, 高温でアニールすると, 界面が構造緩和され, エネルギー・角度ともに結晶領域からアモルファス領域へのパラメータ変化がなだらかなる傾向が見られた. 界面領域 I1, I2, I3 の構造変化が顕著であることから, 本研究の領域分割手法は妥当であるといえる.

5.3.2 界面エネルギー・界面応力の算出

unrelaxed model と well-relaxed model の界面エネルギー・界面応力の算出を行った. 計算精度の確保のため, 結晶のエネルギーとして, 結晶領域の原子のうち結合原子がすべて結晶領域に属する原子から平均した値を用いた. 界面応力も同様の手順で算出した. また, アモルファスのエネルギーも結晶と同様の手順で定めた. 表 5.1 に界面エネルギー γ^I ・界面応力 f^I の算出結果を実験値と共に示す. 評価面積は 7.5 nm^2 である. unrelaxed model のサンプル数は 3, well-relaxed model のサンプル数は 90 であり, 表 5.1 の解析値は各解析モデルの平均値と標準偏差を示す.

得られた well-relaxed model の界面エネルギーは実験値によく一致した. しかしながら, この値が定量的に妥当な値であることを保証するためには, 密度汎関数法等による第一原理計算が今後必要と考えられる. また, TBMD [80] 結果ともおおむね一致したが, 両者の値を定量的に比較することは, 界面領域原子の割り当て方法が本手法と同じでないため, 困難と考えられる.

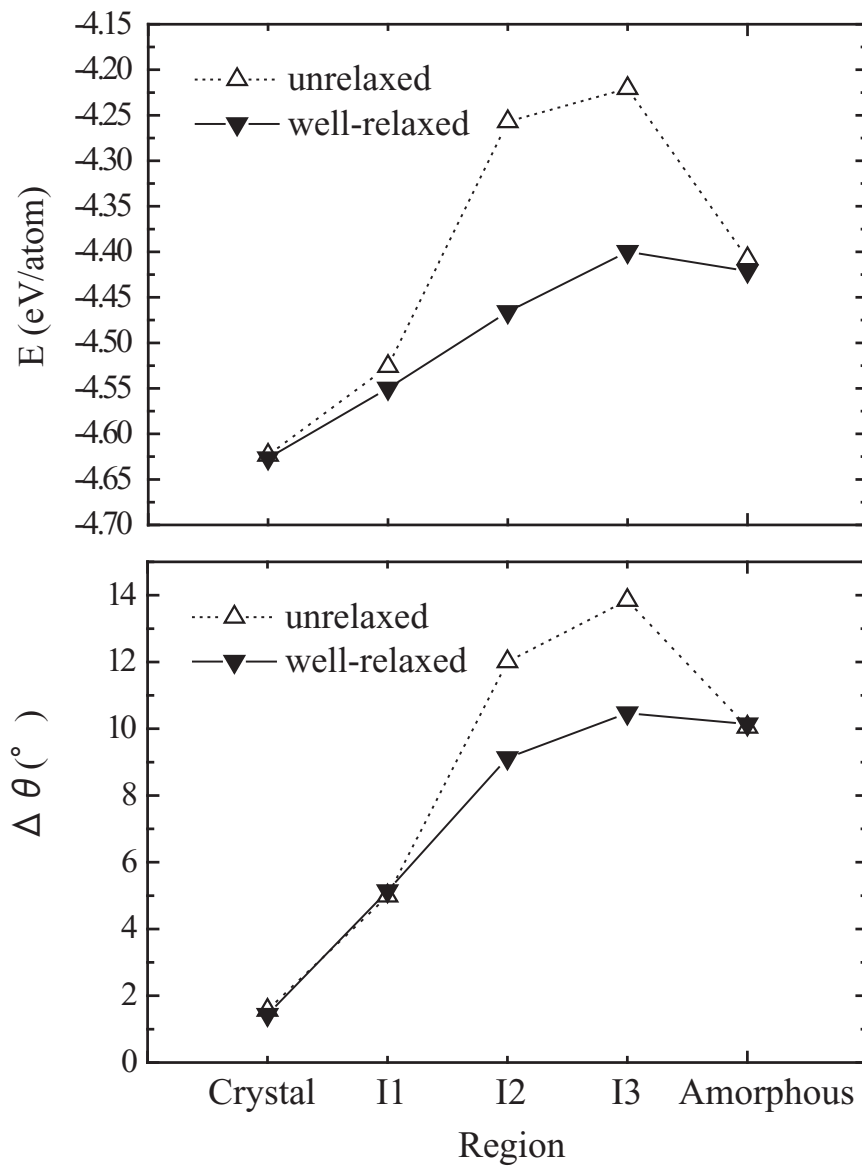


Fig. 5.5 Averaged value of order parameters of each region; E (top) is the potential energy per atom, $\Delta\theta$ (bottom) is the RMS deviation of the bond angle.

また, unrelaxed model に比べ well-relaxed model の界面エネルギーの方が小さくなった。これは, a-Si/c-Si (001), a-Si/c-Si (111) とも同様の傾向となった。すなわち, 界面構造と界面エネルギーには強い相関がある。また, a-Si/c-Si (001) と a-Si/c-Si (111) の界面エネルギーの差は, 分子動力学で算出した c-Si (001) (2×1) と c-Si (111) (1×1) の表面エネルギー差 (0.28 J/m^2) に比べ小さくなり, 結晶表面に比べ a-Si/c-Si 界面の面方位依存性は小さいという結果を得た。界面応力は表面応力と同じく, 界面エネルギーに比べばらつきの大きな値となった。界面応力の実験値が乏しく, 定量評価は難しいが, 金属/金属界面の界面応力が $\pm 2 \text{ N/m}$ 程度 [35] となることを考えると, a-Si/c-Si 界面応力は比較的小さな値であるといえる。

Table 5.1 Interface energy (J/m^2) and interface stress (N/m) of a-Si/c-Si (001) and a-Si/c-Si (111) interface.

	$\gamma^I (\text{J/m}^2)$	$f^I (\text{N/m})$
a-Si/c-Si interface		
(001) unrelaxed	0.96 ± 0.07	0.14 ± 0.01
(001) well-relaxed	0.29 ± 0.08	0.29 ± 0.24
(111) unrelaxed	0.85 ± 0.02	-0.29 ± 0.56
(111) well-relaxed	0.33 ± 0.08	0.21 ± 0.31
TBMD (001) [80]	0.49 ± 0.05	-
Hand-built (111) [135]	0.31	-
Exp. [136]	0.23	-
Exp. [137]	0.25	-
Exp. [138]	0.48	-
l-Si/c-Si interface		
Exp. [139]	0.34	-
Exp. [140]	0.355	-
Exp. [141]	0.40	-
a-Si/l-Si interface		
Exp. [139]	0.20	-

5.3.3 界面物性値の算出手法の有効性の検討

本界面同定手法により，固相成長に伴い移動する界面が正確に捉えられているかどうかの検証を行った．図 5.6 は，a-Si/c-Si (001) well-relaxed モデルの 1 サンプル（30 パターンの界面）から得られた界面エネルギー・界面応力の値を示す．横軸は，各サンプルを得るのに要したアニール時間であり，各物性値は各サンプルを構造最適化した後に得た値である．

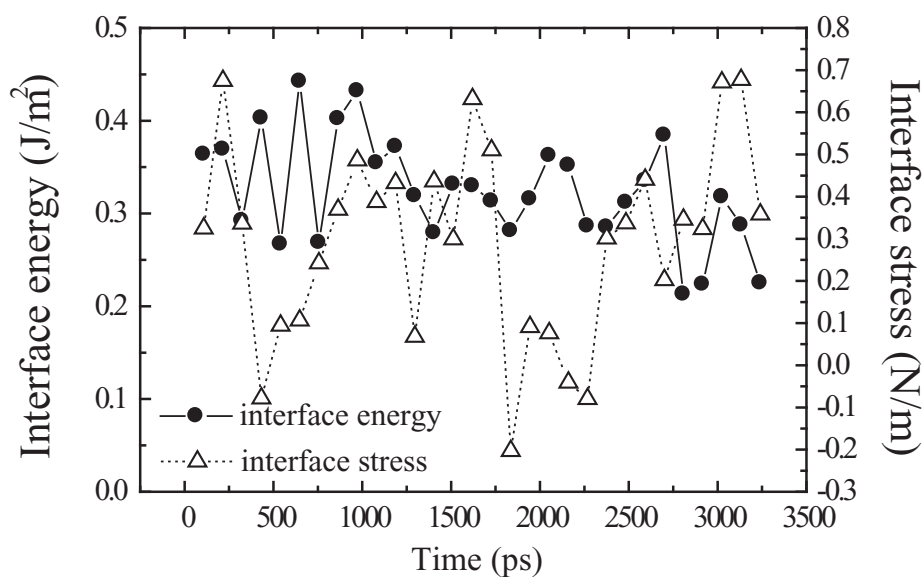


Fig. 5.6 Time history of interface energy (solid line) and interface stress (dotted line) for a-Si/c-Si (001) well-relaxed interface .

図 5.6 から，界面エネルギー・界面応力のばらつきはおよそ一定であることがわかる．提案した手法が妥当であるといえる．

5.4 均質核生成シミュレーションによる考察

表 5.1 に挙げた界面エネルギーの実験値 γ^I は、実験で直接見積もられる値ではなく、核生成実験を通して得られる。具体的には、核生成自由エネルギー ΔG^* とアモルファス相と結晶相の一原子あたりの自由エネルギー差 Δg_{ac} を実験的に求め、古典核生成理論の式 (5.4) に代入し γ^I は得られる。この時、Capillarity theory の式 (5.5) から、核生成で重要な熱力学的臨界核半径 r^* も同時に決定される。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma^I)^3}{3\Delta g_{ac}^2} \quad (5.4)$$

$$r^* = \frac{2\gamma^I}{\Delta g_{ac}} \quad (5.5)$$

Spinella ら [136] の 953 K での均質核生成実験では $\Delta g_{ac} = 0.0985$ eV/atom より $\gamma^I = 0.231$ J/m²、臨界核サイズは半径 0.57 nm、原子数にして 40 個が、また Kahn ら [137] の 853 K での均質核生成実験からは $\Delta g_{ac} = 0.093$ eV/atom より $\gamma^I = 0.250$ J/m²、臨界核サイズは半径 0.66 nm、原子数にして 60 個が予測されている。

本節では、単に原子系で得た界面エネルギー値と実験値とを定量的に比較するにとどまらず、実験を直接模擬した均質核生成分子動力学シミュレーションを行い、原子系で直接観察される臨界核サイズとその実験値との比較を行った。これにより、分子動力学結果の妥当性と、実験値算出の際に適用される古典核生成理論の連続体近似の妥当性について考察した。

5.4.1 従来の古典分子動力学による均質核生成シミュレーション

均質核生成過程を分子シミュレーションで扱うためには、次の二点が問題となる。一点は、結晶核が系の大きさの影響を受けないよう、十分空間的に大きな系を扱う必要があるという問題、もう一点は、均質核生成現象に要する時間スケールが非常に長いという問題である。第一原理計算は計算精度の点で優れているが、扱える原子数と時間スケールが制限されるため、本課題には適さない。一方、古典分子動力学は経験的ポテンシャルの精度に関する課題は残されるが、これまでも LJ 流体の凝縮過程 [142]、固液界面での液滴生成 [143]、水の結晶化 [144] といった、数千原子のナノ秒オーダーに及ぶ均質核生成シミュレーションが実現されており、本課題に適した手法といえる。

これまでも古典分子動力学を用いたアモルファス中の核生成に関する分子動力学計算は行われてきた。しかしながら、直接アモルファスシリコン中の均質核生成を実現した計算は未だなく、アモルファス中に恣意的に一つの初期結晶核を配置し、その結晶クラスターの挙動

から臨界核半径を見積もる計算がされてきた [121, 145]。こうした手法は、結晶粒が初期配置条件に強く影響を受けてしまうと考えられる。ここでは、最適な分子動力学の解析条件を同定することで、アモルファスシリコン中の均質結晶核生成シミュレーションを実現した。加えて、構造パラメータを用いた解析により、熱力学的臨界核の大きさを見積もることを可能とした。得られた熱力学的臨界核の大きさについて、実験と比較し、古典核生成理論の検証を行った。

5.4.2 解析手法

解析条件

分子動力学シミュレーションセルの x, y, z 方向には周期境界条件を課し、計算モデルは原子数 4096 個、系のサイズは $4.42 \text{ nm} \times 4.42 \text{ nm} \times 4.42 \text{ nm}$ とした。サンプル数は、異なる初期アモルファス構造をもつ 3 サンプルとした。初期アモルファス構造には第 3 章で得た well-relaxed 構造を用いた。すなわち、初期アモルファス構造は、十分に配位数欠陥が消滅し、実験値に近い角度偏差をもつ構造である。その後、NVT 一定のアンサンブルのもと、アニールを開始した。一般的に、核生成プロセスは系の温度 T と圧力 P に強く依存する。実験は TEM 観察を容易にするため、900 K 付近の低温で行われるが [136, 137, 146]、そのような温度領域ではシミュレーション時間内に核生成は生じなかった。そこで現象を加速することを目的に、高温でアニールを行った。ただし、アニール温度は a-Si の融点以下でなければならない。そこで Tersoff ポテンシャルでの a-Si の融点以下となる 1700 K でアニールを行った。また、圧力についてはその影響をなくすため、セル体積 V をアモルファスシリコンの系全体の応力がゼロとなるように定めた。時間刻みは 1.08 fs とし、およそ 20 ns 間のアニールを行った。

結晶原子の判定手法

結晶核の大きさを測定するためには、アモルファス原子と結晶原子との識別が必要となる。そこで、5.2 節と同様に、構造パラメータを用いた判定を行った。本シミュレーションでは動力学中の判定を可能にするため、構造パラメータを時間平均 (10.8 ps 間) し、熱振動の効果を除いた。図 5.7, 5.8 に、単位原子あたりのポテンシャルエネルギーと結合角偏差値 $\Delta\theta_{ave}$ の確率密度分布を示す。本図は別途、1700 K のバルクの結晶構造とバルクのアモルファス構造のそれぞれに対して算出した結果である。シリコンの振動周期は数百 fs~ps オーダーであるため、これ以上の長時間平均に分布差は得られなかった。

Marques ら [121] が指摘しているように、ポテンシャルエネルギーだけを判別パラメータに用いた場合、15% 近くのアモルファス原子を結晶原子と判定することとなり、判別精度が低いこ

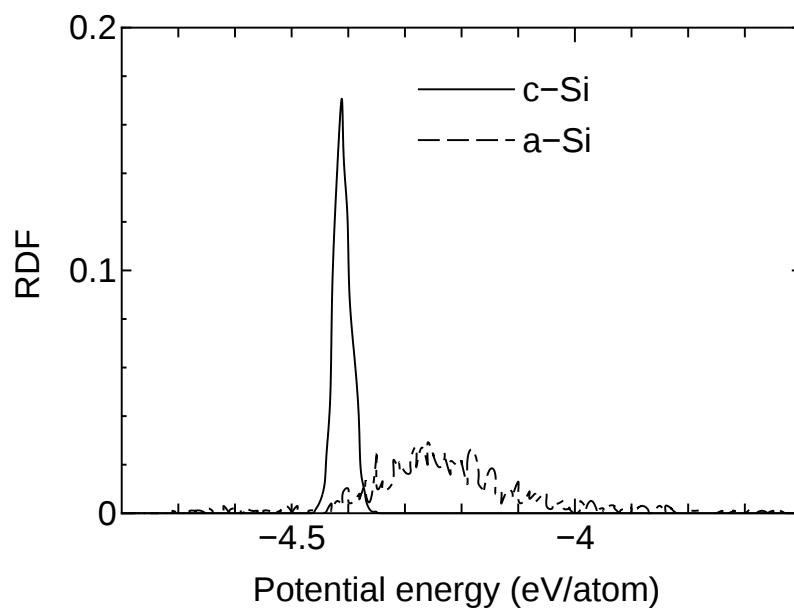


Fig. 5.7 Distributions of the potential energy of the amorphous and crystal structures at 1700 K.

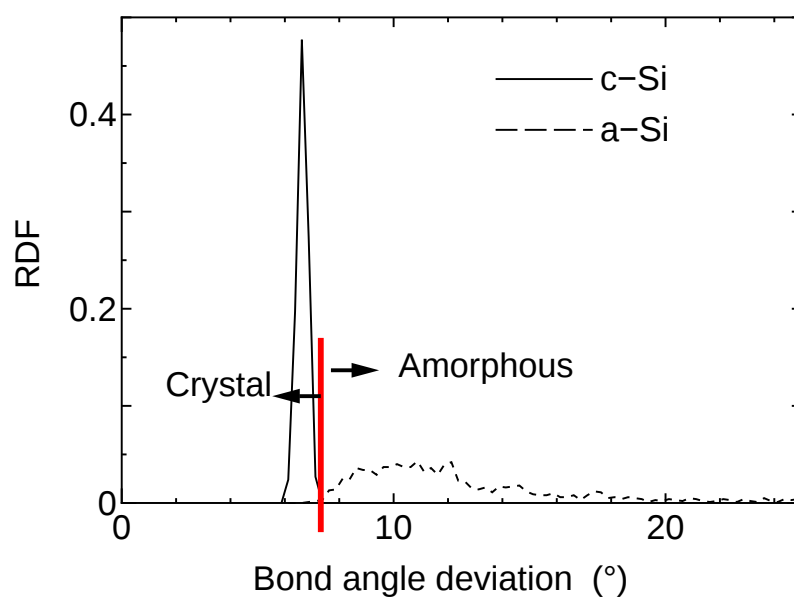


Fig. 5.8 Distributions of the bond-angle deviation of the amorphous and crystal structures at 1700 K.

とがわかる．一方，結合角偏差値 $\Delta\theta_{ave}$ の場合，分布の重なりはおよそ 0.5%以下となり，高精度でバルクのアモルファス原子とバルクの結晶原子との判別可能であることがわかる．結果，結晶シリコンの $\Delta\theta_{ave}$ 分布の最大値 7.60° を基準値とし，その値以下かつ配位数が 4 の原子を結晶原子とした．また，判定精度の観点から結晶原子が 2 つ以上結合した原子のみを結晶原子数 N_c としてカウントした．

結晶原子を判定した後，界面領域の同定および界面領域原子の割り当ては，5.2 節と全く同様の手順で行い（図 5.9），結晶核サイズ N_{nucl} は式 (5.6) で定義した． N_{Ii} は i 番目の界面領域の原子数である．

$$N_{nucl} = N_c + \frac{N_{I1} + N_{I2} + N_{I3}}{2} \quad (5.6)$$

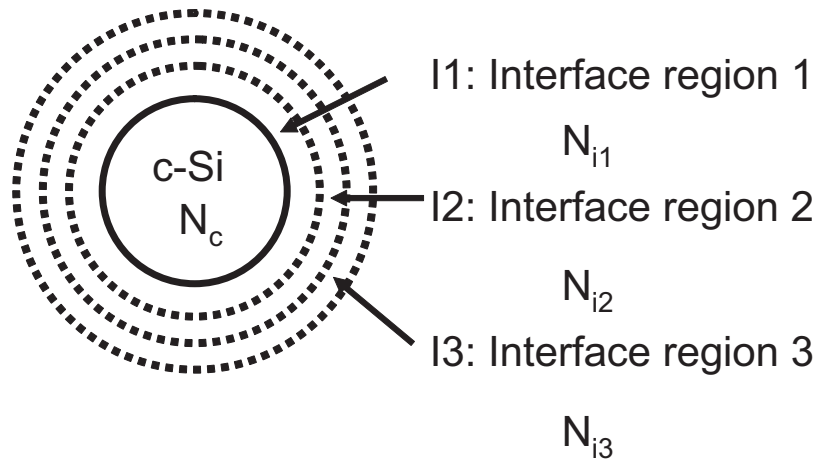


Fig. 5.9 A schematics of crystal grain.

5.4.3 均質核生成過程の観察

図 5.10 に計算系全体のポテンシャルエネルギー，応力，結晶化原子数の時間変化を示す．また，図 5.11 に分子動力学シミュレーションのスナップショットを示す．図 5.11 では，結晶原子のみを $\circ$ で表示し，結合については界面領域の原子と結晶原子の結合も含めて表示した．

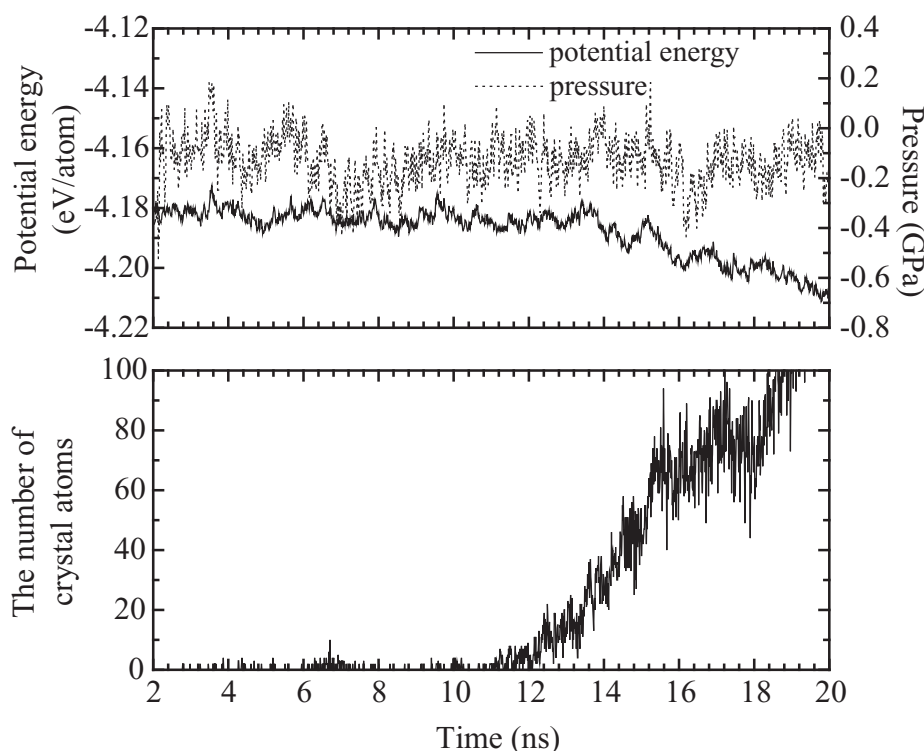


Fig. 5.10 Time histories of potential energy, pressure (top), and number of crystal atoms (bottom).

アニール開始後，2 ns から 14 ns の間，エネルギー，応力ともに時間的揺らぎをもちつつも，ある一定の値を保っている．エネルギーと応力が，アモルファス構造の構造緩和プロセスに敏感な物理量であることを考慮すれば，この傾向は，本計算が構造緩和したアモルファス構造下でシミュレーションを行えていることを示している．また，10 ns までの間，数原子から成る小さな結晶核が系内の様々な位置に発生し，すぐに消滅する様子が観察された．その後，10~12 ns 間では，小さな結晶核がある特定の位置（nucleation site）で生成・消滅を繰り返す様子が観察された．12 ns 以降，ある程度の大きさに達したその結晶核は，その後消滅することなく成長した．この観察結果から，12 ns までに核生成し，12 ns 以降では臨界核を超えた結晶核が成長する過程となっていることが予測できる．このことは 14 ns 以降，結晶化原子数の急激な増加に伴って，系全体のエネルギーが単調に現象していることから予測できる．また

15 ns 後には別の位置に新しい核が発生し、一つ目に生成した結晶核と同様の傾向でその後成長に達する様子も観察された。その他のサンプルについても同様の傾向で、核生成後、成長に至ることを確認した。

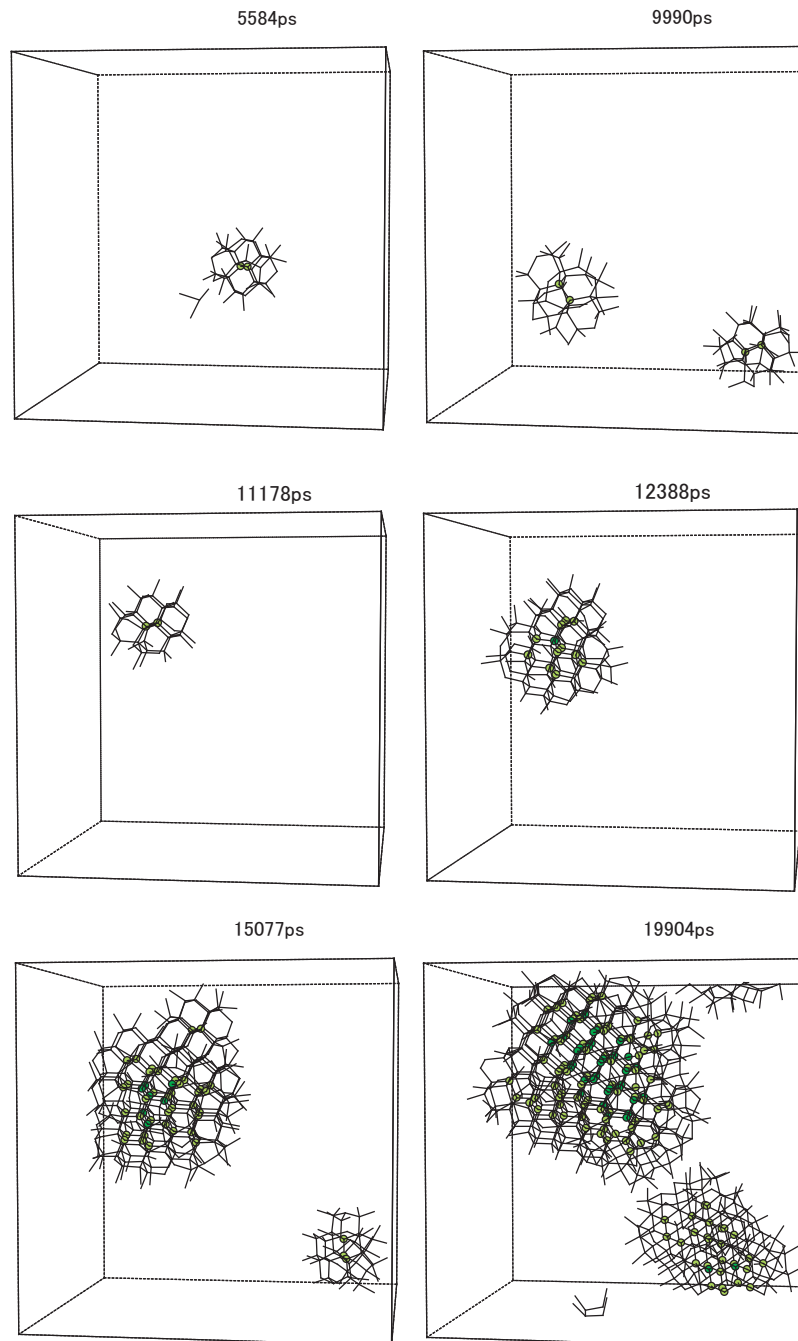


Fig. 5.11 Snapshots of the homogeneous nucleation process in amorphous silicon. Only crystal atoms and bonds associated with the crystal and interface atoms appear.

5.4.4 臨界核サイズの定量的見積もり

図 5.10 の構造パラメータの時間変化には、核生成サイト以外の揺らぎの効果も含まれるため、臨界核を超えたシミュレーション時間を同定することが難しい。そこで、核生成したサイト (nucleation site) を含む、より小さな領域を別途抽出し、その領域の構造特性を評価した。ここでは原子数にして 120~130 個を含む、一辺 1.4 nm の立方体状の領域 (nucleation region) について解析を行った。構造解析を行う構造パラメータには、ポテンシャルエネルギー E ・結合角偏差 $\Delta\theta_{ave}$ ・六員環数 R_6 を用い、これらの領域平均値を算出した。図 5.12 にこれらの構造パラメータの 15 ns 間の時間変化を示す。また比較のため、20 ns 後まで核生成が起きなかった、同サイズの領域 (non-nucleation region) についても同様の解析を行った。

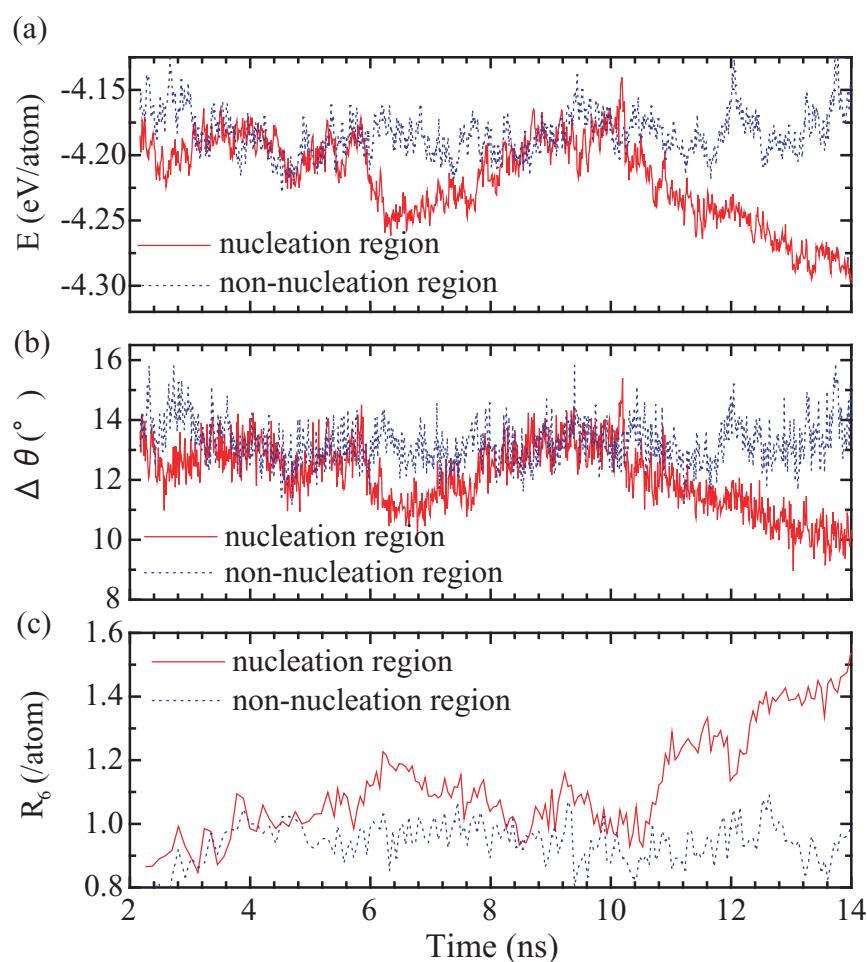


Fig. 5.12 Time histories of order parameters in the nucleation region and non-nucleation region: (a) potential energy per atom, E , (b) bond-angle deviation, $\Delta\theta$, (c) the number of six-membered rings per atom, R_6 .

5 ns あたりから, non-nucleation 領域の構造パラメータと nucleation 領域の構造パラメータとにずれが生じていることがわかる。これは領域内で構造変化が生じていることを示す。10 ns での nucleation 領域のエネルギーの大きな変動後, エネルギーと角度偏差が除々に減少し, 六員環数が急激に増加していることがわかる。それ以後, アモルファス構造に戻ることなくゆっくりとエネルギーは減少していった。これは nucleation 領域が完全な結晶化をしたことを示している。六員環数の変動に対応した, nucleation 領域のスナップショットを図 5.13 に示す。10 ns に至るまで, 六員環で構成される小さな結晶核が, その配置と形を変えながら, その生成と消滅を繰り返した後, 11 ns での急激な六員環数の増加と対応して大きな結晶核を生成している様子が見られる。この構造パラメータの変化から判断すると, 11 ns で結晶核は熱力学的臨界核サイズを超えたと考えられる。臨界核サイズには大きな時間ゆらぎの影響が含まれるが, 式 (5.6) を用いれば, 臨界核サイズ N_{crit} はおよそ原子数にして 30~50 個程度となった。この値は, Spinella ら [136] の実験値 40 個および Kahn ら [137] の実験値 60 個と非常によく一致をした。

また, 臨界核の形状は, 図 5.13 の 11.2 ns 後のスナップショットより, おおよそ球状に近いことがわかった。分子動力学ではアモルファス / 結晶界面の界面エネルギーの面方位依存性が小さくなることから, 球状に近いことは妥当な結果といえる。他 2 サンプルの場合も, 同様の構造パラメータ変動が見られ, およそ 6.5 ns 後, 11.5 ns 後に同じ臨界核サイズ (30~50 個) を越えたと判定できた。3 サンプルの平均ではあるが, 1700 K での核生成の待ち時間はおよそ 10 ns となった。

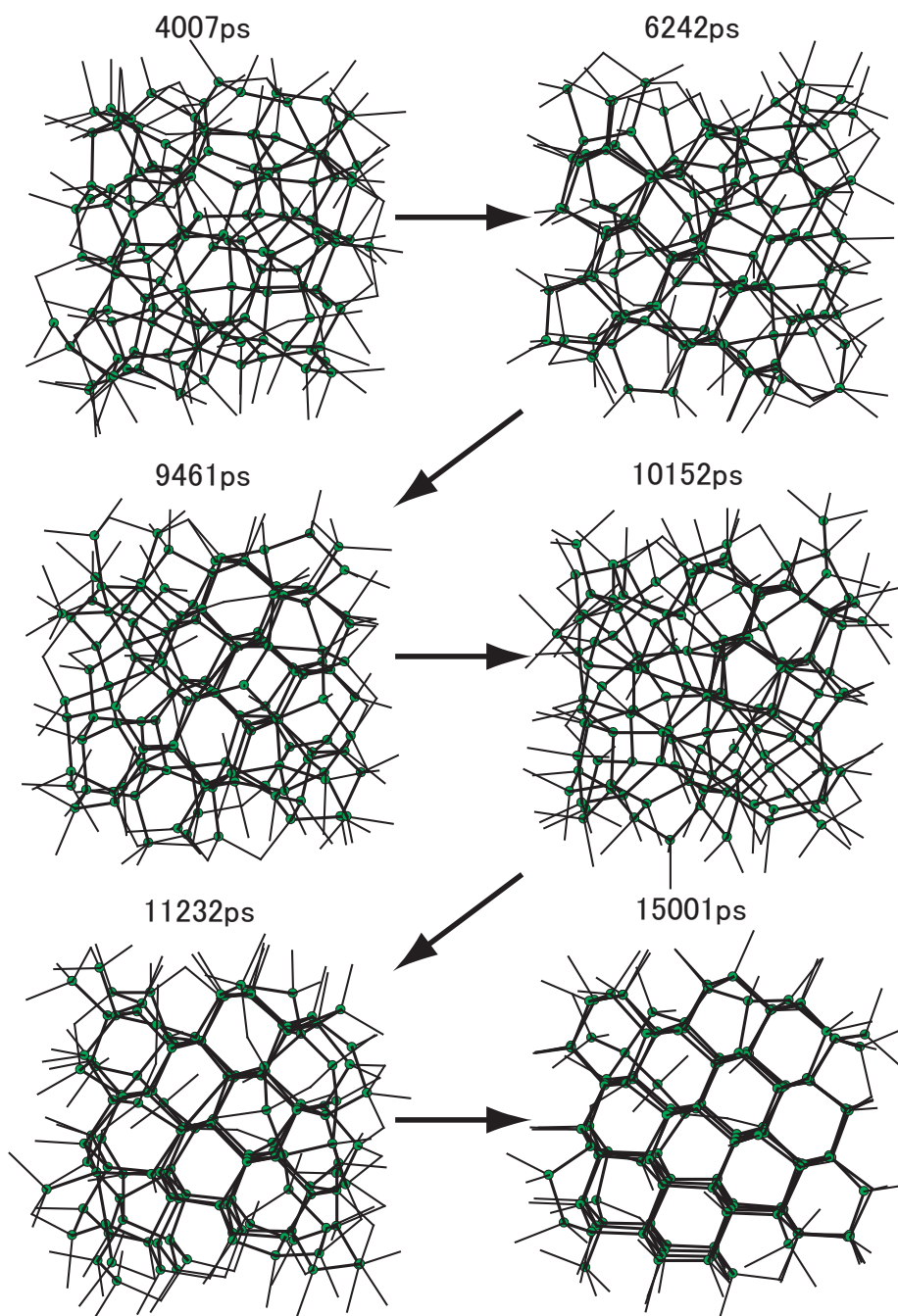


Fig. 5.13 Snapshots of the nucleation region. Only crystal atoms and bonds associated with the crystal and interface atoms appear.

5.4.5 臨界核サイズに対する計算モデルサイズの影響

臨界核サイズにおいて、全界面原子数と結晶原子数の和は、100 原子程度に及ぶ。それゆえ、周期境界条件による影響を除くためには、十分に大きなセルサイズを用いたシミュレーションである必要がある。そこで、本手法で用いたセルサイズの妥当性を検証するため、10624 原子を含む $6.02 \text{ nm} \times 6.02 \text{ nm} \times 6.02 \text{ nm}$ のより大きなセルサイズのシミュレーションを実行した。セルサイズ以外の計算条件はすべて同じとした。図 5.14 に均質核生成のスナップショットを示す。

結果として、臨界核サイズはほぼ 4096 原子を含むセルモデルの結果とほぼ同じとなった。すなわち、本シミュレーションでのセルサイズの影響は小さいと考えられる¹。

5.4.6 古典核生成理論から見積もった臨界核サイズ

古典核生成理論では、Capillary theory より連続体近似を行い、界面の幅を無限小と仮定する。しかしながら、原子系では連続体と本質的に異なり、界面は構造遷移相であり有限幅となる。従来より、界面の幅を無視した理論の問題点の指摘がなされてきた [111, 147]。本シミュレーションの場合、界面幅はおよそ $0.8 \sim 0.9 \text{ nm}$ である。この幅は、予測された臨界核半径 ($\sim 0.6 \text{ nm}$) と同程度のスケールであり、このような小さな結晶核に対して連続体近似が妥当であるかどうかは疑わしい。そこで、古典核生成理論の妥当性を検証するため、分子動力学から得られた材料物性値を古典核生成理論へと適用し、臨界核サイズの算出を行った。Capillary theory では、アモルファス相と結晶相の一原子あたりの自由エネルギー差 Δg_{ac} と界面エネルギーから、式 (5.5) より臨界核半径 r^* が決定できる。

界面エネルギー γ^I の値は、曲率のない界面から得た 0 K での値 (a-Si/c-Si (001) 界面に対する値 $\gamma(001) = 0.29 \text{ J/m}^2$ と a/c (111) 界面に対する値 $\gamma(111) = 0.33 \text{ J/m}^2$) より、 $\gamma_{ac} = (\gamma(001) + \gamma(111))/2 = 0.31 \text{ J/m}^2$ とした。一方、 Δg_{ac} は、図 5.9 の結晶領域のエネルギー平均 (0 K での値) と、実験から想定されるエントロピー項の寄与分 (均質核生成シミュレーションを行った温度でおよそ 0.03 eV/atom [1]) とを考慮した値より、 $\Delta g_{ac} = 0.17 \text{ eV/atom}$ とした。

結果として、得られた臨界核サイズは原子 10~20 個となった。直接均質核生成シミュレーションから見積もったサイズ 30~50 個に比べ、やや小さな値となった。分子動力学で得た値には、界面エネルギーの曲率の影響が含まれていないこと、あるいは、界面幅を考慮しない Capillary theory の制約も一つの原因と考えられる。特に前者に関して、本結果のような曲率の大きな核の場合、界面でのダングリングボンド密度がフラットな界面に比べて大きくなる

¹逆に全 1000 原子からなる小さな系の場合、周期境界の影響が生じた。例えば、境界をまたいで自らの核同士が干渉するといった現象が観察された。

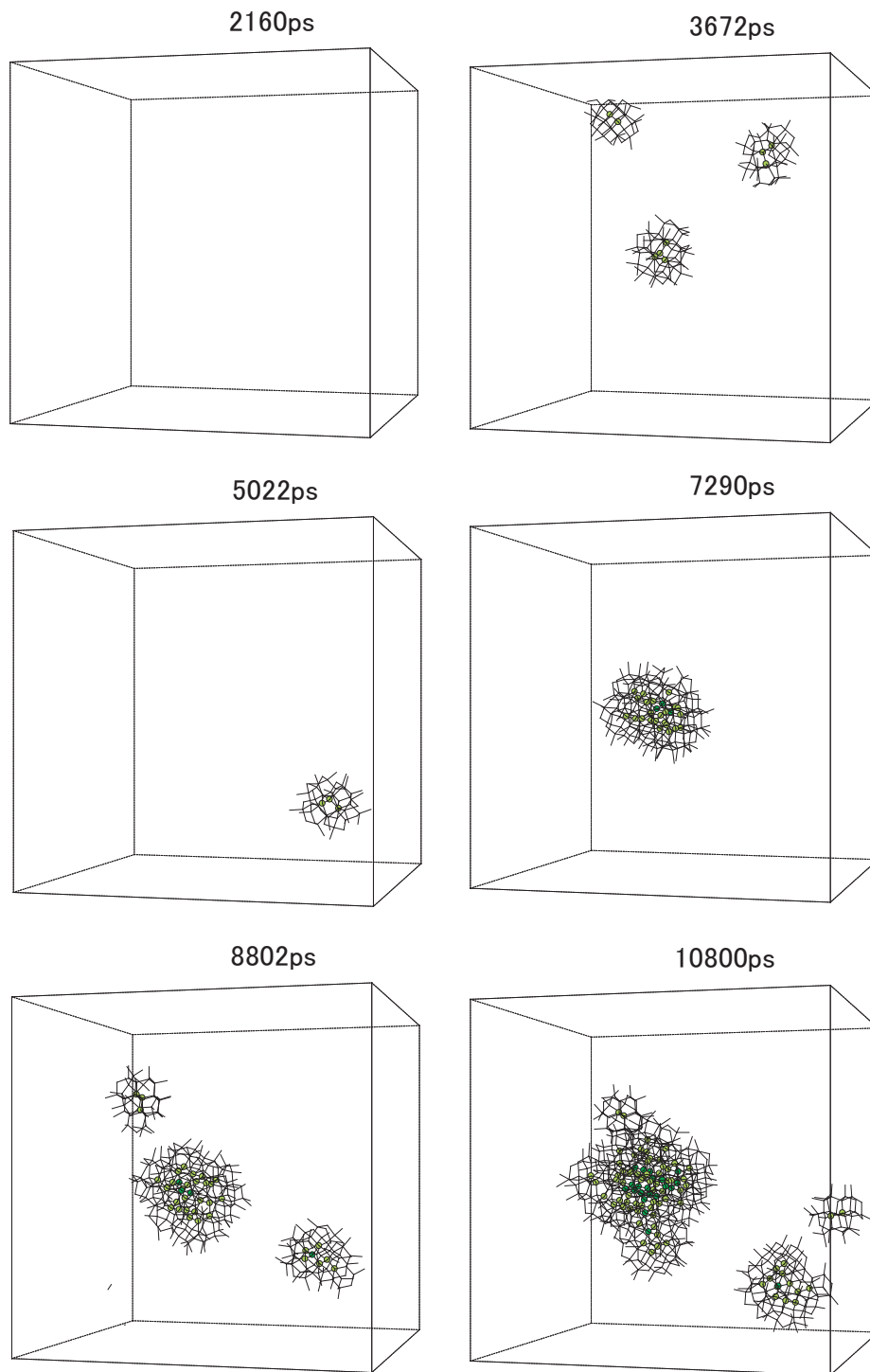


Fig. 5.14 Snapshots of the homogeneous nucleation process in amorphous silicon (Large cell model: 10624 atoms). Only crystal atoms and bonds associated with the crystal and interface atoms appear.

可能性がある．もしこの影響を含めば，ダングリング密度の増加によって界面エネルギーは増加し，理論から評価される臨界核はより大きくなる．しかしながら，オーダーは一致しており，古典核生成理論は妥当とみなせるといえる．

5.5 結言

原子単位で定義されるポテンシャルエネルギー・配位数・結合角偏差を構造パラメータとして用いることで，十分に構造緩和した a-Si/c-Si 界面の界面エネルギー・界面応力の評価を可能とした．界面エネルギーは a-Si/c-Si (001) 面で $0.29 \pm 0.08 \text{ J/m}^2$ ，a-Si/c-Si (111) 面で $0.33 \pm 0.08 \text{ J/m}^2$ となり，実験値によく一致した．また，結晶表面に比べて界面エネルギーの面方位依存性は小さく，界面応力は界面エネルギーに比べてばらつきが大きかったことがわかった．

熱力学的臨界核サイズについて実験との比較・考察を行った．およそ 20 ns 間に及ぶ高温長時間アニールを行うことで，アモルファスシリコンからの均質核生成シミュレーションを初めて実現した．核生成が生じる領域では構造パラメータの変動が大きく，その時間変動から臨界核を判定することができる．臨界核の大きさを見積もったところ，原子数にしておよそ 30~50 個程度となり実験とよく一致した．また，核生成シミュレーションの実現により分子動力学の枠組みで，古典核生成理論の妥当性の検討が可能となった．

第6章 結論と展望

6.1 結論

本論文では、古典分子動力学と第一原理計算を用いて、構造緩和したアモルファスシリコン表面の微視的構造、あるいは構造緩和した結晶 / アモルファスシリコン界面の微視的構造を明らかにするとともに、表面・界面の物理的特性を評価した。

第2章では、古典分子動力学法の基本アルゴリズムを整理した後、ラグランジェ座標系を用いた表面（界面）物性値の定義を述べ、原子系における評価手法を明らかにした。

分子シミュレーションから a-Si の表面・界面の特性を正しく理解するためには、次の2点に目を向けたモデリングが重要となる。1点は構造緩和の時間スケールの問題を克服したモデリングであること。もう1点は安定構造解明に向けて、実験と比較可能な定量計算を実施することである。従来の第一原理計算のみによるアプローチは、定量計算であるものの、構造緩和が達成されておらず、安定構造の解明と物性値評価としては不十分であった。

そこで第3章では、次のような a-Si の安定構造のモデリング手法（組み合わせ法）を新たに確立した。まず長時間スケールを扱える古典分子動力学の長所を生かし、構造緩和の加速化を実施する。つづいて古典分子動力学結果を第一原理計算へと受け渡すことで、a-Si の安定構造を定量的に評価することを可能とする。本章では、バルクの a-Si に対して提案手法を適用し、その妥当性を検討した。古典分子動力学による構造緩和の加速化は、融点近く高温でかつナノ秒オーダーのアニールすることで実現した。結果、採用した経験的ポテンシャルでの最安定構造を得ることができることを明らかにした。次に、第一原理計算へと受け渡しを行った。得られたバルク構造は、構造パラメータが実験モデルと一致し、配位数欠陥が3%以下の理想構造に近い構造となることを示した。本組み合わせ手法は、実験モデルに匹敵し、かつ定量的な比較を可能とする a-Si の生成手法であるといえる。

第4章では、3章で提案した a-Si の安定構造探索手法を表面へと適用した。まず、古典分子動力学を用いた長時間高温アニールの実施により、構造緩和アモルファス表面を作成し、その力学的特性の基礎的性質をまとめた。具体的には表面弾性定数の値を初めて予測可能とするとともに、その膜厚依存性・膜厚分布特性を明らかにした。つづいて、古典分子動力学で得た構造を第一原理計算へと受け渡すことで、a-Si の表面エネルギー・表面応力の定量値を初め

て見積もり，結晶表面の値との定量比較を可能にした．また，構造パラメータベースの解析を実施し，構造緩和 a-Si 表面の微視的安定構造を新たに見出した．すなわち，構造緩和 a-Si 表面では主として， sp^2 -like な軌道のバックボンドと， p^3 -like な軌道のバックボンドをもつ 3 配位原子が分布することがわかった．一方で，a-Si のバルク構造中に存在した 3 配位原子は， sp^3 -like な結合を持ち，表面とバルクとで欠陥原子の電氣的，構造的特性が異なることを明らかにした．

第 5 章では，第一原理への受け渡しによる定量的議論が，計算能力上困難であることから，古典系での計算にとどめた．表面同様，3 章で提案した古典分子動力学による構造緩和加速化法を界面にも適用し，構造緩和界面をモデル化を実現した．本界面系の物性値算出には，界面位置の原子レベルでの決定が必要となる．そこで新たに構造パラメータベースの界面物性値評価手法を構築した．結果，構造緩和した界面応力値を初めて評価することが可能となった．また，界面エネルギーは実験値と一致し，その面方位依存性は小さいことを示した．つづいて，古典分子動力学計算の妥当性を検証することを目的に，界面エネルギー算出実験を直接模擬した均質核生成シミュレーションを初めて古典分子動力学の枠組み内で実現した．得られた臨界核サイズは実験値と一致し，本古典分子動力学計算が妥当であることを明らかにした．

本論文の特色を要約すれば次の 2 点になる．1 点は，構造緩和という時間スケールの長い現象を加速化という形で，比較的長時間扱える古典分子動力学により取り込み，かつ第一原理計算への受け渡しを行い，実験と定量比較が可能な a-Si のモデリング手法を確立したこと，さらに表面・界面の正確な特性評価を可能とした点である．もう 1 点は，無数の微視的構造をもつ a-Si のバルク・表面・界面に対して，構造パラメータベースの評価手法を確立したことである．

本論文では，多種存在するアモルファス固体の中でも，最も基礎的で，かつ最もポピュラーな半導体材料であるアモルファスシリコンだけを対象とした．他，同分野ではアモルファス SiO_2 の表面・界面に関して，未解決な問題が山積しているのが現状である．さらに近年，半導体分野以外にも，高い材料強度特性を有するアモルファス金属へと注目が高まっている．こうした分野では，アモルファスという性質上，実験だけで解明できないことも多く，分子シミュレーションによって微視的な 3 次元構造を構築することの貢献度は大きいと考えられる．この点で本研究は，今後のアモルファス固体のモデリング，さらに構造パラメータベースのバルク・表面・界面の評価手法が，大きな指針になることを期待する．

6.2 展望

6.2.1 アモルファスシリコン薄膜の一次元真性応力予測

本論文の結果，アモルファスシリコンの表面エネルギー・応力，さらに結晶/アモルファスシリコンの界面エネルギー・応力の値が明らかとなった．よってこれらの物性値を用いれば，一次元真性応力予測が可能となる．実際のプロセスでは，ガラス基板上に多結晶あるいはアモルファス薄膜は堆積されるが，ここでは簡単のため，シリコン基板上的アモルファスシリコン薄膜を想定した．また，応力発生メカニズムは，現在提案されている既存のものを仮定した．

キャピラリー効果に伴う応力

表面応力の効果によって真性応力が生成するメカニズムは今なお論争中であり，決定的なメカニズムが確立しているわけではない．本章では，多結晶金属薄膜，ポリシリコン薄膜，アモルファスゲルマニウム薄膜の応力進展をうまく説明できる，Capillary 効果による応力発生機構を採用した．

Cammarata ら [9] によると，円柱状の島を仮定した場合，キャピラリー効果に伴い島内部に発生する応力は以下の式で与えられる．

$$\sigma^{cap} = \frac{(f + g)}{A} \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0} \right) \quad (6.1)$$

ここで， f は表面応力， g は基板との界面応力， A は島のアスペクト比， t_0 は島が基板に拘束を受け始める膜厚（半径）である．応力予測のため，a-Si の表面応力 $f=1.5$ N/m を，c-Si/a-Si の界面応力 $g=0.25$ N/m（ここでは (001) 面と (111) 面の間値とした）を用いた．また，アスペクト比 $A=1$ を仮定した．この時， t_0 に対する膜厚と発生応力との関係を図 6.1 に示す．

膜厚が t_0 に達しないうちは，界面の拘束がないため，応力が発生しない． t_0 に到達後，膜が成長するにつれ，圧縮応力が増加していくことがわかる．その大きさは最大でも 2 GPa に満たない．実験でも合体前に圧縮応力が発生することが知られており [148]，本結果はその実験結果を説明しうるものと考えられる．

島の合体に伴う応力

Freund ら [14] は，弾性体の接触理論を用いて島同士の合体に伴う応力 σ^{zip} を次のような形で見積もった．

$$\frac{\sigma^{zip}}{E} = A_N \left(\frac{\Delta\gamma}{2rE} \right)^{C_N} \quad (6.2)$$

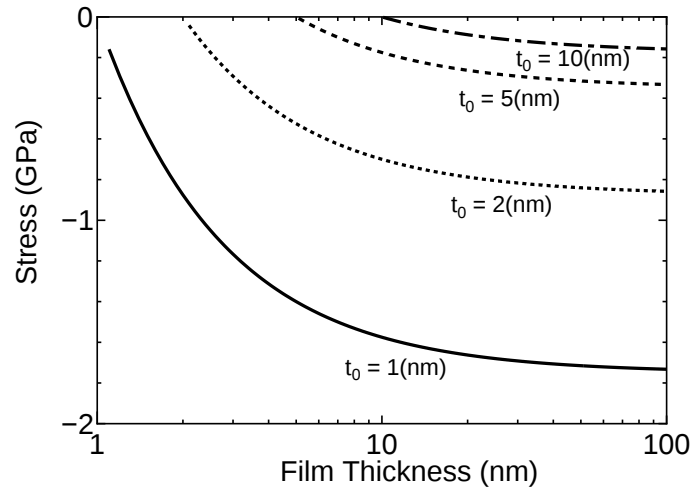


Fig. 6.1 Compressive stress generated by surface stress.

ここで, r は合体時の島半径である. また, N は次元数であり, $N=1$ の時, 一次元長方形形状の島を, $N=3$ の時, 3次元半球状の島を表す. A_N, C_N は次元数に応じた構造パラメータである ($A_1=0.82, C_1=1/2, A_3=4, C_3=1$). E はヤング率, $\Delta\gamma=2\gamma - \gamma_{gb}$ で, γ は表面エネルギー, γ_{gb} は島と島の間の粒界エネルギーを意味する.

粒界エネルギー $\gamma_{gb}=0 \text{ J/m}^2$ を仮定し, 本論文で得た a-Si の表面エネルギー $\gamma=1.05 \text{ J/m}^2$ とヤング率 $E=105.7 \text{ (GPa)}$ を代入することで, 合体時の島半径と発生応力との関係を見積もった (図 6.2).

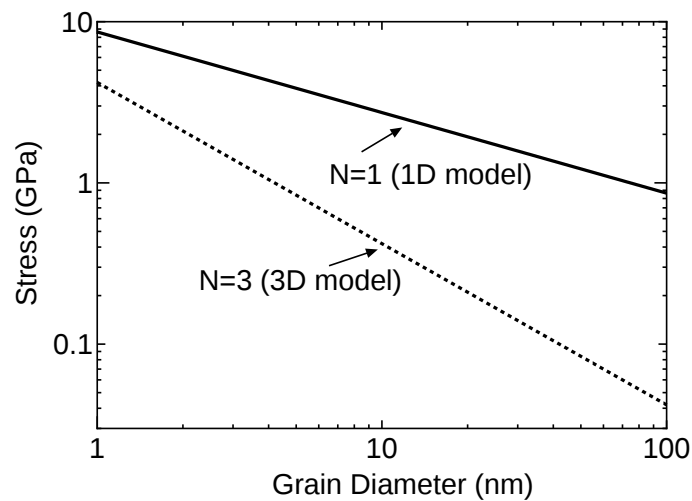


Fig. 6.2 Tensile stress generated by island coalescence mechanism.

引っ張り応力の大きさは、島形状に強く依存することがわかる．通常，実験では引っ張り応力は 1GPa 以下となることから [7]，一次元モデルでは引っ張り応力を過剰に見積もってしまう傾向があるといえる．一方で，三次元モデルは妥当な応力値を示している．この引っ張り応力が粒界拡散によって緩和するというメカニズムも提案されており [11]，真性応力の定量的予測のためには，膜種のカインेटクスに関するさらなる考察が今後必要と考えられる．

重ね合わせ

上記の二つのメカニズムによってのみ，真性応力が発生するものとし，アモルファスシリコン薄膜の一次元真性応力予測を行った．図 6.3 に膜厚と真性応力の関係を示す．ここで，島同士の合体が始まる時の島半径は 3.5 nm，島が界面から拘束を受け始めるのは半径 1 nm の時と仮定した．

Floro らのアモルファスシリコン薄膜の実験結果によれば，膜厚 100 nm の時，-580 MPa の一定の圧縮応力が発生する [148]．この実験結果と本予測結果はよく一致している．

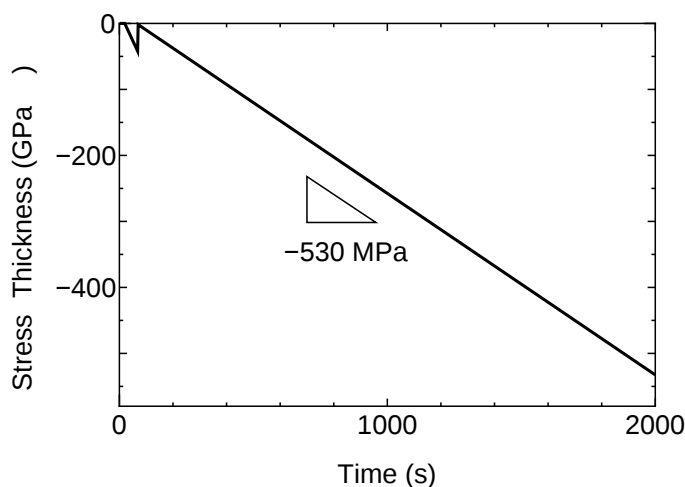


Fig. 6.3 Evaluation of one dimensional intrinsic stress induced in amorphous silicon thin film.

今後，より現実的な SiO₂ から成るガラス基板とアモルファスとの界面物性値算出，並びにその他仮定パラメータの定量予測が可能となれば，十分現実的な応力予測ができると考えられる．このようなアプローチを様々な異種界面材料に対して適用し，より応力の発生が抑制された薄膜材料の選択が可能となることを期待する．

6.2.2 マルチスケール化

前節では弾性論を用いて一次元の応力予測を行ったが、より現実的な三次元真性応力予測シミュレーターが今後必要になると考えられる。例えば、三次元で薄膜構造体の応力解析ができれば、転位の発生を促進する高応力発生位置の同定が可能となる。本質的に真性応力は原子レベルの問題に起因するため、その三次元解析に向けた一つのアプローチは、ナノ構造体すべてを原子で扱った解析を行うことである。しかしながら、薄膜構造全体の原子解析には、多大な計算コストが伴う。

真性応力問題のような、表面や界面といった限られた不均質部位のみがマクロな応力場を支配する問題は、マルチスケールアプローチが極めて有効であると考えられる。例えば、ひずみ勾配の大きな表面・界面付近には原子スケールの分子動力学 (MD) を適用し、微小変形仮定が妥当なバルク部分は有限要素法 (FEM) で連続体近似が行えれば、大幅な計算コストの削減と内部微視的構造を反映した実スケールの応力解析が実現できる。このような空間的な MD/FEM ハイブリッド手法は現在盛んに研究されており、様々な方法論が提案されている [149–152]。

例えば、有用な手法の一つに Concurrent Coupling Length Scales Approach (CLS) 法 [149, 150] がある。CLS 法は、系全体を空間的に MD 領域、MD/FEM 領域 (Handshake 領域ともいう)、FEM 領域に分け、系全体のハミルトニアンを組み立て、原子と節点の時間発展を同時に追従する手法である。二次元モデルを示せば図 6.4 のようになる。

現在、CLS 法はき裂進展のシミュレーション等への適用が示されている。今後、き裂進展問題だけでなく、例えば基板上の島同士の合体プロセスに対して、表面部分を原子系でそれ以外の部分を有限要素法にした真性応力予測シミュレーターモデル (図 6.5) 等が期待できる。

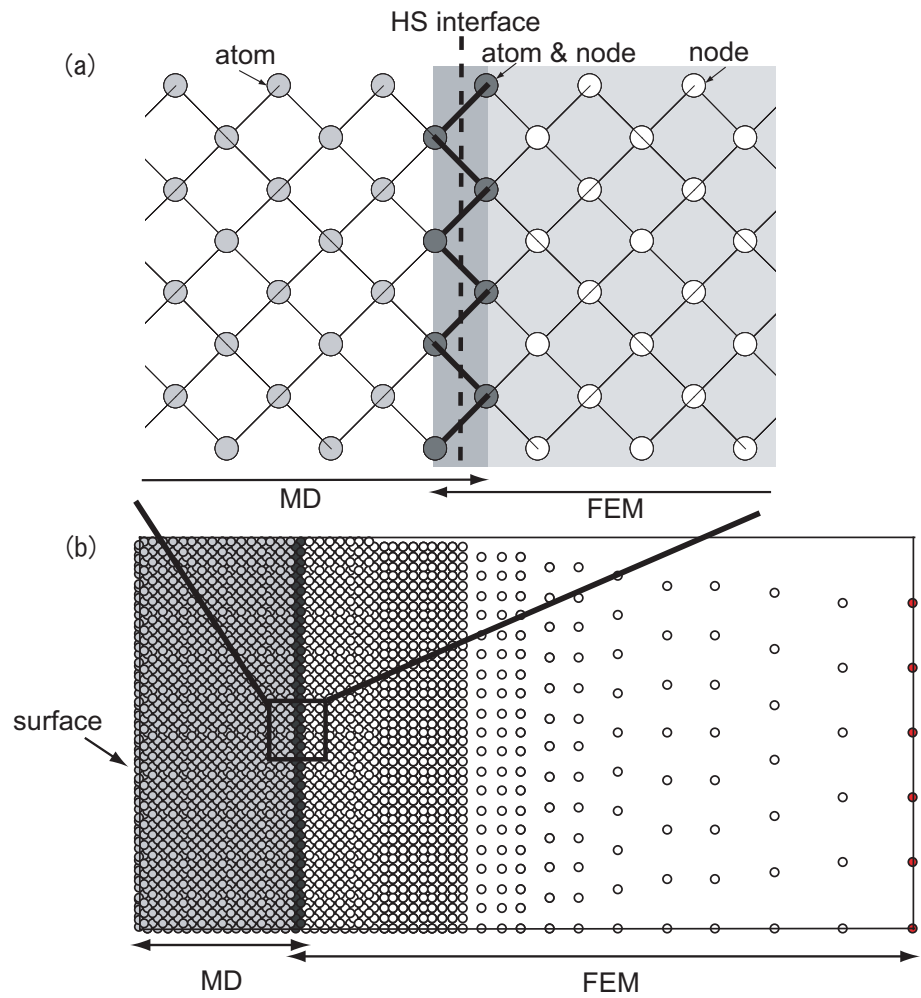


Fig. 6.4 (a) Illustration of a MD/FEM handshake region. (b) A cross sectional view of an initial configuration of MD/FEM hybrid simulation.

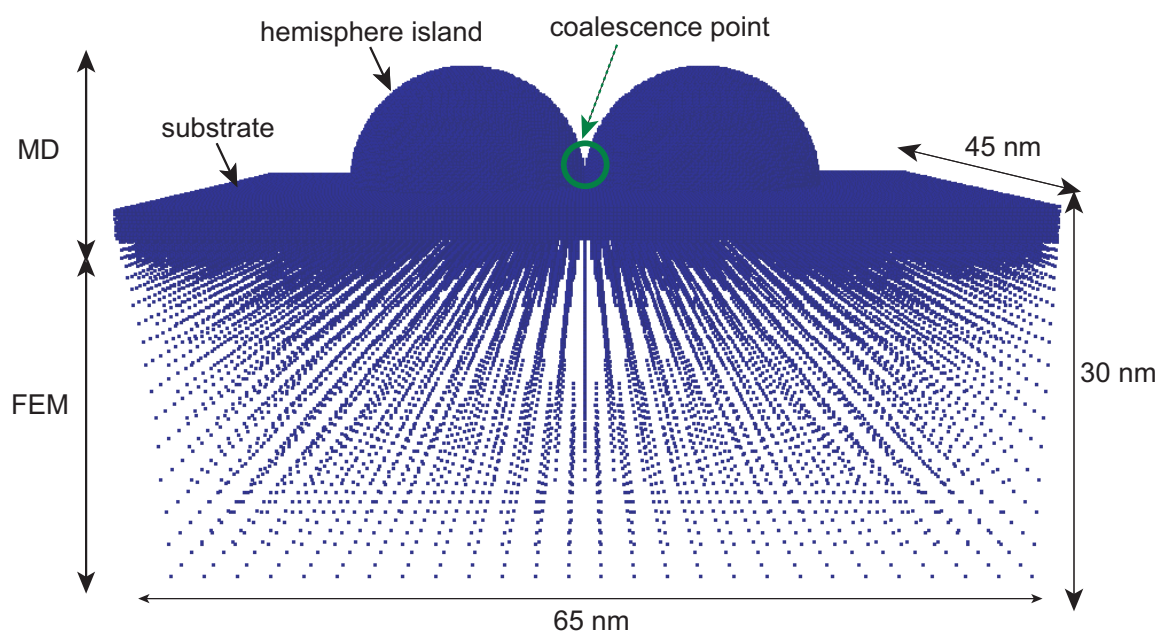


Fig. 6.5 Multiscale modeling island coalescence.

付録 A

A.1 密度汎関数法パッケージ VASP による第一原理計算

以下に密度汎関数理論による平面波擬ポテンシャル法を用いた第一原理分子動力学の枠組みについて説明する.

A.1.1 密度汎関数理論概要

Born-Oppenheimer 近似

電子の質量が原子核に比べ充分小さいため, 原子核の運動に対して瞬時にその原子配置に対する最安定構造を取ることができるとした近似が Born-Oppenheimer 近似 (断熱近似) である. 系に対して, この Born-Oppenheimer 近似を行う. これによって, 原子の力学と電子の力学とを分離して, 個別に計算できるようになる.

密度汎関数理論とバンド計算

まず現在の原子の位置に対する電子状態を密度汎関数理論を用いて計算することになる.

密度汎関数法とは以下のように基底状態の電子状態を求める手法である. 電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として, 多電子系の基底状態の全エネルギー $E_{tot}[\rho]$ が以下のように一意的に与えられる.

$$E_{tot}[\rho] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3 + T[\rho] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'^3 d\mathbf{r}^3 + E_{xc}[\rho] \quad (\text{A.1})$$

第 2 項は ρ を与えるような一電子近似の電子系の運動エネルギー, 第 3 項は電子間静電相互作用, 第 4 項は全ての電子間多体相互作用を含む交換相関エネルギー項である.

この $E_{tot}[\rho]$ を $\rho(\mathbf{r})$ について変分することにより, 以下の Kohn-Sham 方程式が求められる.

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2})$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (\text{A.4})$$

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (\text{A.5})$$

この Kohn-Sham 方程式は一電子 Schrödinger 方程式であり, これによって多電子問題を解決できる. Kohn-Sham 方程式を自己無撞着に解くことによって, 波動関数を求めることができる. そして, 波動関数から以下のように電子密度 ρ が求められる.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.6})$$

しかし, 交換相関エネルギーと交換相関ポテンシャルの正確な形がわからない. ここで, 局所密度近似 (LDA) により, 一様電子ガスの交換相関エネルギー密度 ϵ_{xc} を用いて,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{A.7})$$

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad (\text{A.8})$$

と表せる. また, 一般化密度勾配近似 (GGA) を用いると, $f_{xc}(\rho, \nabla \rho)$ を一様な電子密度に密度勾配を考慮した補正を施した関数として,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{xc}(\rho, \nabla \rho) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{A.9})$$

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial f_{xc}}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial f_{xc}}{\partial \nabla \rho} \quad (\text{A.10})$$

となる.

平面波擬ポテンシャル法

kohn-sham 方程式においては価電子のみを解き, 内殻の効果を価電子のハミルトニアンと擬ポテンシャルを平面波基底で展開を行う. 擬ポテンシャルとは, 電子が感じる screen された有効ポテンシャルのことであり, 計算に用いる平面波基底を減らすためにこれを設定したカットオフ距離以内ではポテンシャルを浅く滑らかにする. カットオフ距離以内での擬波動関数のノルムを保存するようにしたノルム保存擬ポテンシャルやさらにソフトネスを高めたウルトラソフト型擬ポテンシャルなどがある.

波動関数の仮想的な運動方程式から電子状態を解く手法

前節のように, Kohn-Sham 方程式を平面波展開して行列を対角化して解くには, N^3 オーダの計算量が必要となる. ところが, 波動関数に関しての仮想的な運動方程式から電子状態を解

く手法を用いれば, 計算量を最大 $N \log N$ まで減らすことができる. この考え方を用いた手法を統べて, 広義に Car-Parrinello 法と呼ぶ. この手法には狭義の Car-Parrinello 法, 最急降下法, 共役勾配法などがある.

まず, $\{\psi_i\}$ の規格化条件付きの最小化を Lagrange の未定定数法を使うと以下ようになる.

$$\tilde{E}_{tot} = E_{tot} - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (\text{A.11})$$

これの変分は以下ようになる.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{E}_{tot}}{\partial \psi_i^*} &= \frac{\partial E_{tot}}{\partial \psi_i^*} \psi_i - \lambda \psi_i = [H - \lambda] \psi_i \\ (\lambda &= \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

この $-[H - \lambda] \psi_i$ を波動関数の 2 階微分 (波動関数に働く力) としたのが狭義の Car-Parrinello 法である. 解く方程式は μ を波動関数の仮想的な質量として, 以下ようになる.

$$\mu \ddot{\psi}_i = -[H - \lambda] \psi_i \quad (\text{A.13})$$

この $-[H - \lambda] \psi_i$ を波動関数の 1 階微分 (波動関数の速度) としたのが最急降下法である. 解く方程式は以下ようになる.

$$\mu \dot{\psi}_i = -[H - \lambda] \psi_i \quad (\text{A.14})$$

この $-[H - \lambda] \psi_i$ と共役勾配方向に波動関数を変化させるのが共役勾配法である. 最急降下法よりも早く収束する.

ψ_i をこれらの運動方程式または共役勾配法に従って変化させて行き, 最終的に $-\frac{\partial \tilde{E}_{tot}}{\partial \psi_i^*} = -[H - \lambda] \psi_i = 0$ を満たす ψ_i が求まる. これは $H\psi_i = \lambda\psi_i$ であり, Kohn-Sham 方程式を解くのと同等である.

A.1.2 VASP の使い方

VASP は、平面波基底-擬ポテンシャル法による構造最適化・第一原理分子動力学が可能な汎用ソフトとして、幅広く固体材料の物理的特性評価に用いられている。主たる特徴として、

- Vanderbilt ウルトラソフト擬ポテンシャルによる内殻電子の取り扱い
- Bloechl 全電子 PAW 法の採用
- 局所密度近似 (LDA) あるいは一般化密度勾配近似 (GGA) の使用
- スピン分極の考慮の選択
- 表面・界面系スラブ系への適用
- 全エネルギー・力・応力計算
- バンド構造・全状態密度・部分状態密度の算出
- 行列対角化の効率化と Pulay/Broyden の密度ミキシング法の採用

が等が列举できる。VASP コードの中身自体は非常に複雑なものであるが、ユーザーとして上記のような計算を実行する場合には、いくつかの基本設定ファイルを用意するだけでよい。計算に必ず必要となるファイルは、

- POSCAR file (原子配置の記述)
- KPOINTS file (k 点の記述)
- POTCAR file (擬ポテンシャルの記述)
- INCAR file (設定パラメータの記述)

の四つのファイルである。中でも設定パラメータを記述した INCAR ファイルが最も重要となる。設定パラメータは全 50 ほど存在するが、実際にはこのうち自分が実施したい計算に係るパラメータのみフラグをたてればよい。全パラメータの意味と各ファイルの詳細な設定方法は VASP のオンラインマニュアル (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>) に記述されている。ここでは、本論文で行った構造最適化計算 (バルク系と表面系) 及び、第一原理分子動力学計算 (バルク系と表面系) で用いた設定ファイルを記しておく。

POSCAR ファイル

結晶シリコンの単位格子の POSCAR ファイルのサンプルを図 A.1 に示す。セルベクトル・イオン数・イオン配置から成る。

```
Si:bulk
1.000000
5.445000 0.000000 0.000000
0.000000 5.445000 0.000000
0.000000 0.000000 5.445000
8
Direct
0.000000 0.000000 0.000000
0.250000 0.250000 0.250000
0.500000 0.500000 0.000000
0.750000 0.750000 0.250000
0.500000 0.000000 0.500000
0.750000 0.250000 0.750000
0.000000 0.500000 0.500000
0.250000 0.750000 0.750000
```

Fig. A.1 Sample POSCAR file for Si diamond lattice.

KPOINTS ファイル

構造最適化計算に用いた KPOINTS ファイルを図 A.2(左図はバルク計算用、右図は表面計算用) に示す。

Automatic mesh	Automatic mesh
0	0
Monkhorst-Pack	G
2 2 2	2 2 1
0. 0. 0.	0. 0. 0.

Fig. A.2 The KPOINTS file for structural optimization calc.(Left: Bulk system, Right: Surface system).

POTCAR ファイル

POTCAR ファイルは当然対象材料によって異なる。ファイル内の ENMAX というパラメータがデフォルトのカットオフエネルギーとなる。

構造最適化の INCAR ファイル

図 A.3,A.4 にそれぞれバルク系と表面系の構造最適化計算で用いた INCAR ファイルを示す。表面エネルギー・応力の正確な算出のためには、両計算の ENCUT,ISMEAR(SIGMA) は必ず同じ条件にしておく必要がある。

```

system=Perdew-Wang 91
GGA=91          ! xc-type:PW PB LM or 91
VOSKOWN=1       ! use Vosko, Wilk, Nusair interpolation
ISYM=0          ! symmetry (0:nonsym, 1:usesym)
NSW=1000        ! allow 1000 step
PREC=Accurate   ! calc. quality
ENCUT=225       ! energy cutoff for stress calc. (def:150 eV)
IALGO=48        ! RMM-DIIS method for electrons
ISIF=3          ! what to relax (3:volume and shape no fixed)
ISPIN=1         ! not spin polarized calc.
ISTART=0        ! job start (0:new, 1:cont.)
IBRION=2        ! CG ionic relaxation
ISMEAR=1        ! Gaussian smearing method
SIGMA = 0.1     ! smearing param. (eV)
EDIFF=1E-4      ! stopping criterion for ionic updata (1E-4eV)
LREAL=AUTO      ! non-local projectors in real space

```

Fig. A.3 The INCAR file for structural optimization calc.(Bulk system).

```

system=Perdew-Wang 91
GGA=91          ! xc-type:PW PB LM or 91
VOSKOWN=1       ! use Vosko, Wilk, Nusair interpolation
ISYM=0          ! symmetry (0:nonsym, 1:usesym)
NSW=1000        ! allow 1000 step
PREC=Accurate   ! calc. quality
ENCUT=225       ! energy cutoff for stress calc. (def:150 eV)
IALGO=48        ! RMM-DIIS method for electrons
ISIF=2          ! what to relax (2:volume and shape fixed)
ISPIN=1         ! not spin polarized calc.
ISTART=1        ! job start (0:new, 1:cont.)
IBRION=2        ! CG ionic relaxation
ISMEAR=1        ! Gaussian smearing method
SIGMA = 0.1     ! smearing param. (eV)
EDIFF=1E-4      ! stopping criterion for ionic updata (1E-4eV)
LREAL=AUTO      ! non-local projectors in real space

```

Fig. A.4 The INCAR file for structural optimization calc.(Surface system).

第一原理分子動力学の INCAR ファイル

図 A.5,A.6 にそれぞれバルク系と表面系の第一原理分子動力学計算で用いた INCAR ファイルを示す。

```

system=Perdew-Wang 91
GGA=91      ! xc-type:PW PB LM or 91
VOSKOWN=1   ! use Vosko, Wilk, Nusair interpolation
NSW=375     ! allow 10000 => step = 10psec
NBLOCK=1    ! verlocity scaling in 1 step
KBLOCK=10   ! outer block
PREC=low    ! in moleculer dynamics prec-low is sufficient
IALGO=48    ! RMM-DIIS method for electrons
NELMIN=4    ! number of minimum electoric steps for bulk calc.
BMIX=2.0    ! cutoff wave vector for Kerner mixing scheme
MAXMIX=50   ! maximum number step stored in Broyden mixer
ISYM=0      ! symmetry (0:nosym, 1:usesym)
ISIF=2      ! what to relax (2:volume and shape fixed)
ISPIN=1     ! not spin polarized calculation
ISTART=1    ! job start (0:new, 1:cont.)
IBRION=0    ! verlet method
POTIM=1.0   ! MD time step (fs)
TEBEG=300   ! start temperature
TEEND=0     ! end temperature
SMASS=-1    ! velocity scaling
ISMEAR=1    ! Gaussian smearing method
SIGMA=0.1   ! smearing param. (eV)
EDIFF=1E-3  ! stopping criterion for ionic updata (1E-3eV)
LREAL=Auto  ! non-local projectors in real space

```

Fig. A.5 The INCAR file for ab-initio MD calc. (Bulk system).

```

system=Perdew-Wang 91
GGA=91      ! xc-type:PW PB LM or 91
VOSKOWN=1   ! use Vosko, Wilk, Nusair interpolation
NSW=280     ! number of steps for ionic update
NBLOCK=1    ! verlocity scaling in 1 step
KBLOCK=10   ! outer block
PREC=low    ! in moleculer dynamics prec-low is sufficient
IALGO=48    ! RMM-DIIS method for electrons
NELMIN=8    ! number of electoric steps for surface calc.
BMIX=2.0    ! cutoff wave vector for Kerner mixing scheme
MAXMIX=50   ! maximum numner step stored in Broyden mixer
ISYM=0      ! symmetry (0:nonsym, 1:usesym)
ISIF=2      ! what to relax (2:volume and shape fixed)
ISPIN=1     ! not spin polarized calc.
ISTART=1    ! job start (0:new, 1:cont.)
IBRION=0    ! MD (verlet method)
POTIM=1.0   ! MD time step (fs)
TEBEG=840   ! start temperature
TEEND=0     ! end temperature
SMASS=-1    ! velocity scaling
ISMEAR=1    ! Gaussian smearing method
SIGMA=0.1   ! smearing param. (eV)
EDIFF=1E-3  ! stopping criterion for ionic updata (1E-3eV)
LREAL=Auto  ! non-local projectors in real space

```

Fig. A.6 The INCAR file for ab-initio MD calc. (Surface system).

参考文献

- [1] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate, and D. C. Jacobson. Calorimetric studies of crystallization and relaxation of amorphous Si and Ge prepared by ion implantation. *J. Appl. Phys.*, Vol. 57, pp. 1795–1804, 1985.
- [2] D. E. Polk. Structural model for amorphous silicon and germanium. *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 5, pp. 365–376, 1971.
- [3] 田中一宜, 丸山瑛一, 嶋田壽一, 岡本博明. アモルファスシリコン. オーム社, 1993.
- [4] 金原粲, 河野彰夫, 生地文也, 馬場茂. 薄膜の力学的特性評価技術. Realize inc., 1992.
- [5] M. F. Doerner and W. D. Nix. Stresses and deformation processes in thin films on substrates. *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol. 14, pp. 225–268, 1988.
- [6] R. Koch. The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 6, pp. 9519–9550, 1994.
- [7] J. A. Floro, E. Chason, R. C. Cammarata, and D. J. Srolovitz. Physical origins of intrinsic stresses in volmer-weber thin films. *MRS Bulletin*, Vol. 27, pp. 19–25, 2002.
- [8] J. A. Floro, S. J. Hearne, J. A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S. C. Seel, and C. V. Thompson. The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin films. *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, pp. 4886–4897, 2001.
- [9] R. C. Cammarata and T. M. Trimble. Surface stress model for intrinsic stresses in thin films. *J. Mater. Res.*, Vol. 15, pp. 2468–2474, 2000.
- [10] S. P. A. Gill, H. Gao, V. Ramaswamy, and W. D. Nix. Confined capillary stresses during the initial growth of thin films on amorphous substrates. *J. Appl. Mech.*, Vol. 69, pp. 425–432, 2002.
- [11] F. Spaepen. Interfaces and stresses in thin films. *Acta mater.*, Vol. 48, pp. 31–42, 2000.

-
- [12] C. Friesen and C. V. Thompson. Reversible stress relaxation during precoalescence interruptions of Volmer-Weber thin film growth. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 89, pp. 126103(1)–126103(4), 2002.
- [13] W. D. Nix and B. M. Clemens. Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thine films. *J. Mater. Res.*, Vol. 14, pp. 3467–3473, 1999.
- [14] L. B. Freund and E. Chason. Model for stress generated upon contact of neighboring islands on the surface of a substrate. *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, pp. 4866–4873, 2001.
- [15] S. C. Seel, C. V. Thompson, S. J. Hearne, and J. A. Floro. Tensile stress evolution during deposition of Volmer-Weber thin films. *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, pp. 7079–7088, 2000.
- [16] S. C. Seel and C. V. Thompson. Tensile stress generation during island coalescence for variable island-substrate contact angle. *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, pp. 9038–9042, 2003.
- [17] J. W. Gibbs. *The scientific papers of J. Willard Gibbs*. London: Longmans Green, 1906.
- [18] R. A. Kiehl, M. Yamaguchi, O. Ueda, N. Horiguchi, and N. Yokoyama. Patterned self-assembly of one-dimensional arsenic particle arrays in GaAs by controlled precipitation. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, pp. 478–480, 1996.
- [19] R. J. Nichols, T. Nouar, C. A. Lucas, W. Haiss, and W. A. Hofer. Surface relaxation and surface stress of Au(111). *Surf. Sci.*, Vol. 513, pp. 263–271, 2002.
- [20] E. Kampshoff, E. Hahn, and K. Kern. Correlation between surface stress and the vibrational shift of CO chemisorbed on Cu surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 73, pp. 704–707, 1994.
- [21] R. C. Cammarata. Surface and interface stress effects in thin films. *Prog. in Surf. Sci.*, Vol. 46, pp. 1–38, 1994.
- [22] H. Ibach. The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures. *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 29, pp. 193–263, 1997.
- [23] P. Müller and A. Saúl. Elastic effects on surface physics. *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 54, pp. 157–258, 2004.
- [24] W. Haiss. Surface stress of clean and adsorbate-covered solids. *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 64, pp. 591–648, 2001.

-
- [25] A. Bietsch, J. Zhang, M. Hegner, H. Lang, and C. Gerber. Rapid functionalization of cantilever array sensors by inkjet printing. *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 873–880, 2004.
- [26] R. Berger, E. Delamarche, H. P. Lang, C. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, and H. Guntherodt. Surface stress in the self-assembly of alkanethiols on gold. *Science*, Vol. 276, pp. 2021–2024, 1997.
- [27] R. Bashir, J. Z. Hilt, O. Elibol, A. Gupta, and N. A. Peppas. Micromechanical cantilever as an ultrasensitive pH microsensor. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, pp. 3091–3093, 2002.
- [28] J. Fritz, M. K. Baller, H. P. Lang, H. Rothuizen, P. Vettiger, E. Meyer, H. J. Guntherodt, C. Gerber, and J. K. Gimzewski. Translating biomolecular recognition into nanomechanics. *Science*, Vol. 288, pp. 316–318, 2000.
- [29] H. J. Wasserman and J. S. Vermaak. On the determination of the surface stress of copper and platinum. *Surf. Sci.*, Vol. 32, pp. 168–174, 1972.
- [30] R. E. Martinez, W. M. Augustyniak, and J. A. Golovchenko. Direct measurement of crystal surface stress. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 64, pp. 1035–1038, 1990.
- [31] O. L. Alerhand, D. Vanderbilt, R. D. Meade, and J. D. Joannopoulos. Spontaneous formation of stress domains on crystal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 61, pp. 1973–1976, 1988.
- [32] B. S. Swartzentruber, N. Kitamura, M. G. Lagally, and M. B. Webb. Behavior of steps on Si(001) as a function of vicinality. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, pp. 13432–13441, 1993.
- [33] H. J. W. Zandvliet and H. B. Elswijk. Morphology of monatomic step edges on vicinal Si(001). *Phys. Rev. B*, Vol. 48, pp. 14269–14275, 1993.
- [34] M. T. Middel, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema. Surface stress anisotropy of Ge(001). *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88, pp. 196105(1)–196105(4), 2002.
- [35] J. A. Ruud, A. Witvrouw, and F. Spaepen. Bulk and interface stresses in silver-nickel multilayered thin films. *J. Appl. Phys.*, Vol. 74, pp. 2517–2523, 1993.
- [36] A. L. Shull and F. Spaepen. Measurements of stress during vapor deposition of copper and silver thin films and multilayers. *J. Appl. Phys.*, Vol. 80, pp. 6243–6256, 1996.
- [37] F. H. Streitz, R. C. Cammarata, and K. Sieradzki. Surface-stress effects on elastic properties. I. Thin metal films. *Phys. Rev. B*, Vol. 49, pp. 10699–10706, 1994.

-
- [38] F. H. Streitz, R. C. Cammarata, and K. Sieradzki. Surface-stress effects on elastic properties. II. Metallic multilayers. *Phy. Rev. B*, Vol. 49, pp. 10707–10716, 1994.
- [39] P. Gumbsch and M. S. Daw. Interface stresses and their effects on the elastic moduli of metallic multilayers. *Phy. Rev. B*, Vol. 44, pp. 3934–3938, 1991.
- [40] B. M. Clemens, W. D. Nix, and V. Ramaswamy. Surface-energy-driven intermixing and its effect on the measurement of interface stress. *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, pp. 2816–2820, 2000.
- [41] R. J. Needs and M. J. Godfrey. Surface stress of aluminium and jellium. *Phy. Rev. B*, Vol. 42, pp. 10933–10939, 1990.
- [42] 村田好正. 表面物理学. 朝倉書店, 2003.
- [43] 塚田捷. 表面における理論 I. 丸善, 1995.
- [44] 小間篤. 表面・界面の電子状態. 丸善, 1997.
- [45] H. Balamane, T. Halicioglu, and W. A. Tiller. Comparative study of silicon empirical interatomic potentials. *Phy. Rev. B*, Vol. 46, pp. 2250–2279, 1992.
- [46] R. D. Meade and D. Vanderbilt. Origins of stress on elemental and chemisorbed semiconductor surfaces. *Phy. Rev. Lett.*, Vol. 63, pp. 1404–1407, 1989.
- [47] Y. Miyamoto. Comparative study of Si(100) surface stress with dimerized group-IV adatoms. *Phy. Rev. B*, Vol. 49, pp. 1947–1951, 1994.
- [48] S. R. Elliott. *Physics of amorphous materials*. Longman, 1983.
- [49] D. Turnbull. Turnbull. *J. Phys.*, Vol. 43, pp. C1–259, 1982.
- [50] A. Hedler, S. L. Klaumünzer, and W. Wesch. Amorphous silicon exhibits a glass transition. *Nature Materials*, Vol. 3, pp. 804–809, 2004.
- [51] S. Roorda, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, S. Dierker, B. S. Dennis, D. J. Eaglesham, F. Spaepen, and P. Fuoss. Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, Vol. 44, pp. 3702–3725, 1991.
- [52] S. Roorda, S. Doorn, W. C. Sinke, P. M. L. O. Scholte, and E. van Loenen. Calorimetric evidence for structural relaxation in pure amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 62, pp. 1880–1883, 1989.

-
- [53] E. P. Donovan, F. Spaepen, J. M. Poate, and D. C. Jacobson. Homogeneous and interfacial heat releases in amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 55, pp. 1516–1518, 1989.
- [54] J. Fortner and J. S. Lannin. Radial distribution functions of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, Vol. 39, pp. 5527–5530, 1989.
- [55] M. D. Kluge and J. R. Ray. Amorphous-silicon formation by rapid quenching: A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, Vol. 36, pp. 4234–4237, 1987.
- [56] K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J.L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High-energy x-ray diffraction study of pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, Vol. 60, pp. 13520–13533, 1999.
- [57] R. Shuke and R. W. Gammon. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 25, pp. 222–225, 1970.
- [58] D. Beeman, R. Tsu, and M. F. Thorpe. Structural information from the raman spectrum of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, Vol. 32, pp. 874–878, 1985.
- [59] W. Sinke, T. Warabisako, M. Miyao, T. Tokuyama, S. Roorda, and F. W. Saris. Transient structural relaxation of amorphous silicon. *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 99, pp. 308–323, 1988.
- [60] S. T. Pantelides. Defects in amorphous silicon: A new perspective. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 57, pp. 2979–2982, 1986.
- [61] M. Stutzmann and D. K. Biegelsen. Dangling or floating bonds in amorphous silicon? *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 60, p. 1682, 1988.
- [62] 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之. 固体-構造と物性-. 岩波講座, 1994.
- [63] D. Adler. Density of states in the gap of tetrahedrally bonded amorphous semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 41, pp. 1755–1758, 1978.
- [64] F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire. Computer generation of structural models of amorphous Si and Ge. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 54, pp. 1392–1395, 1985.
- [65] B. R. Djordjević, M. F. Thorpe, and F. Wooten. Computer model of tetrahedral amorphous diamond. *Phys. Rev. B*, Vol. 52, pp. 5685–5689, 1995.

-
- [66] N. Mousseau and G. T. Barkema. Fast bond-transposition algorithms for generating covalent amorphous structures. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 5, pp. 497–502, 2001.
- [67] I. Stich, R. Car, and M. Parrinello. Amorphous silicon studied by ab initio molecular dynamics: Preparation, structure, and properties. *Phys. Rev. B*, Vol. 44, pp. 11092–11104, 1991.
- [68] N. C. Cooper, C. M. Goringe, and D. R. McKenzie. Density functional theory modelling of amorphous silicon. *Comput. Mate. Sci.*, Vol. 17, pp. 1–6, 2000.
- [69] P. A. Fedders, D. A. Drabold, and S. Klemm. Defects, tight binding, and first-principles molecular-dynamics simulations on a-Si. *Phys. Rev. B*, Vol. 45, pp. 4048–4055, 1992.
- [70] M. Durandurdu, D. A. Drabold, and N. Mousseau. Approximate ab initio calculations of electronic structure of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, Vol. 62, pp. 15307–15310, 2000.
- [71] E. Kim and Y. H. Lee. Structural, electronic, and vibrational properties of liquid and amorphous silicon: Tight-binding molecular-dynamics approach. *Phys. Rev. B*, Vol. 49, pp. 1743–1749, 1994.
- [72] H. M. Urbassek and P. Klein. Constant-pressure molecular dynamics of amorphous Si. *Phys. Stat. Sol.(b)*, Vol. 217, pp. 461–471, 2000.
- [73] V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, V. I. Shevchenko, L. A. Ivashchenko, and G. V. Rusakov. Tight-binding-molecular-dynamics investigation of the atomic and electronic structure properties of a-C, a-Si and a-SiC. *Diamond and related materials*, Vol. 12, pp. 993–997, 2003.
- [74] P. Keblinski, M. Z. Bazant, R. K. Dash, and M. M. Treacy. Thermodynamic behavior of a model covalent material described by the environment-dependent interatomic potential. *Phys. Rev. B*, Vol. 66, pp. 064104(1)–064104(14), 2002.
- [75] S. J. Cook and P. Clancy. Comparison of semi-empirical potential functions for silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, pp. 7686–7699, 1993.
- [76] W. D. Luedtke and U. Landman. Preparation and melting of amorphous silicon by molecular-dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, Vol. 37, pp. 4656–4663, 1988.
- [77] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, and S. Yip. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, pp. 2539–2550, 1998.

-
- [78] M. Ishimaru. Molecular-dynamics study on atomistic structures of amorphous silicon. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 13, pp. 4181–4189, 2001.
- [79] K. Kilian, D. A. Drabold, and J. B. Adams. First-principles simulations of a-Si and a-Si:h surfaces. *Phys. Rev. B*, Vol. 48, pp. 17393–17399, 1993.
- [80] N. Bernstein, M. J. Aziz, and E. Kaxiras. Amorphous-crystal interface in silicon: A tight-binding simulation. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, pp. 4579–4583, 1998.
- [81] B. Weber, D. M. Stock, and K. Gärtner. Defect-related growth processes at an amorphous-crystalline interface: a molecular dynamics study. *Materials Science and Engineering B*, Vol. 71, pp. 213–218, 2000.
- [82] Cesar R. S. da Silva and A. Fazzio. Formation and structural properties of the amorphous-crystal interface in a nanocrystalline system. *Phys. Rev. B*, Vol. 64, pp. 075301(1)–075301(7), 2001.
- [83] M. Peressi, L. Colombo, and S. Gironcoli. Role of defects in the electronic properties of amorphous-crystalline Si interface. *Phys. Rev. B*, Vol. 64, pp. 193303(1)–193303(4), 2001.
- [84] 上田顯. 分子シミュレーション. 裳華房, 2003.
- [85] 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる. コンピューター・シミュレーションによる物質科学-分子動力学とモンテカルロ法. 共立出版, 1996.
- [86] 岡崎進. コンピュータ・シミュレーションの基礎. 化学同人, 2000.
- [87] 北川浩, 北村隆行, 澁谷陽二, 中谷彰宏. 初心者のための分子動力学. 養賢堂, 1997.
- [88] 日本機械学会編. 原子・分子を用いる数値シミュレーション. コロナ社, 1996.
- [89] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, Vol. 45, pp. 558–561, 1993.
- [90] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, Vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [91] 小出昭一郎. 量子力学. 裳華房 (I)(II), 1990.
- [92] 水谷宇一郎. 金属電子論 (上). 内田老鶴圃, 1995.
- [93] C. Kittel. 固体物理学入門 (上). 丸善, 1988.

-
- [94] 藤原毅夫. 固体電子構造-物質設計の基礎-. 朝倉書店, 1999.
- [95] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels. *Phys. Rev.*, Vol. 34, pp. 57–64, 1929.
- [96] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, Vol. 38, pp. 9902–9905, 1988.
- [97] P. N Keating. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. *Phys. Rev.*, Vol. 145, pp. 637–645, 1966.
- [98] M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, Vol. 29, pp. 6443–6453, 1984.
- [99] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, Vol. 31, pp. 5262–5271, 1985.
- [100] M. Z. Bazant, E. Kaxiras, and J. F. Justo. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Phys. Rev. B*, Vol. 56, pp. 8542–8552, 1997.
- [101] 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.
- [102] F. F. Abraham, R. Walkup, H. Gao, M. Duchaineau, T. D. de La Rubia, and M. Seager. Simulating materials failure by using up to one billion atoms and the world’s fastest computer: work-hardening. *PNAS* 99, Vol. 9, pp. 5783–5787, 2002.
- [103] S. Nose. A unified formation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys*, Vol. 81, pp. 511–519, 1984.
- [104] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys*, Vol. 72, pp. 2384–2393, 1980.
- [105] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics mehod. *J. Appl. Phys.*, Vol. 52, pp. 7182–7190, 1981.
- [106] M. Parrinello and A. Rahman. Strain flucuations and elastic constants. *J. Chem. Phys*, Vol. 76, pp. 2662–2666, 1982.
- [107] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, Vol. 159, pp. 98–103, 1967.

-
- [108] J. W. Martin. Many-body forces in metals and the brugger elastic constants. *J. Phys. C*, Vol. 8, pp. 2837–2857, 1975.
- [109] J. W. Martin. Many-body forces in solids and the brugger elastic constants. II. Inner elastic constants. *J. Phys. C*, Vol. 8, pp. 2858–2868, 1975.
- [110] W. D. Nix and H. Gao. An atomistic interpretation of interface stress. *Scripta Materialia*, Vol. 39, pp. 1653–1661, 1998.
- [111] F. Spaepen. Homogeneous nucleation and the temperature dependence of the crystal-melt interfacial tension. *Solid State Phys.*, Vol. 47, pp. 1–32, 1994.
- [112] K. D. Brommer, M. Needels, B. E. Larson, and J. D. Joannopoulos. Ab initio theory of the Si(111)-(7×7) surface reconstruction: A challenge for massively parallel computation. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 68, pp. 1355–1358, 1992.
- [113] F. Ancilotto, W. Andreoni, A. Selloni, R. Car, and M. Parrinello. Structural, electronic, and vibrational properties of Si(111)2×1 from ab initio molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 65, pp. 3148–3151, 1990.
- [114] Z. Zhu, N. Shima, and M. Tsukada. Electronic states of Si(100) reconstructed surfaces. *Phys. Rev. B*, Vol. 40, pp. 11868–11879, 1989.
- [115] R. A. Wolkow. Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 68, pp. 2636–2639, 1992.
- [116] R. Alden, J. E. Smith, M. H. Brodsky, and D. Weaire. Theory of infrared and raman spectra of amorphous Si and Ge. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 30, pp. 1141–1144, 1973.
- [117] R. M. Martin. Elastic properties of ZnS structure semiconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 1, pp. 4005–4011, 1970.
- [118] J. S. Custer, M. O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke, and F. Spaepen. Density of amorphous Si. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 64, pp. 437–439, 1994.
- [119] J. R. Morris, C. Z. Wang, K. M. Ho, and C. T. Chan. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases. *Phys. Rev. B*, Vol. 49, pp. 3109–3115, 1994.
- [120] L. Brambilla, L. Colombo, V. Rosato, and F. Cleri. Solid-liquid interface velocity and diffusivity in laser-melt amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, pp. 2337–2339, 2000.

-
- [121] Luis A. Marqués, María-J. Caturla, Tomás Díaz de la Rubia, and G. H. Gilmer. Ion beam induced recrystallization of amorphous silicon: A molecular dynamics study. *J. Appl. Phys.*, Vol. 80, pp. 6160–6169, 1996.
- [122] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, Vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [123] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, Vol. 41, pp. 7892–7895, 1990.
- [124] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, Vol. 45, pp. 13244–13249, 1992.
- [125] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, Vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [126] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B*, Vol. 40, pp. 3616–3621, 1989.
- [127] I. Stich, R. Car, and M. Parrinello. Bonding and disorder in liquid silicon. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 63, pp. 2240–2243, 1989.
- [128] M. Benfatto, C. R. Natoli, and A. Filipponi. Thermal and structural damping of the multiple-sattering contributions to the x-ray-absorption coefficient. *Phys. Rev. B*, Vol. 40, pp. 9626–9635, 1989.
- [129] D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. moriya, and D. C. Jacobson. Equilibrium shape of Si. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 70, pp. 1643–1646, 1993.
- [130] G. Hadjisavvas, G. Kopidakis, and P. C. Kelires. Structural models of amorphous silicon surfaces. *Phys. Rev. B*, Vol. 64, pp. 125413(1)–125413(11), 2001.
- [131] G. Kern, J. Hafner, and G. Kresse. Atomic and electronic structure of diamond (111) surfaces I. reconstruction and hydrogen-induced de-reconstruction of the one dangling-bond surface. *Surf. Sci.*, Vol. 366, pp. 445–463, 1996.
- [132] J. Oviedo, D. R. Bowler, and M. J. Gillan. A first principles study of sub-monolayer Ge on Si(001). *Surf. Sci.*, Vol. 515, pp. 483–490, 2002.

-
- [133] M. C. Payne, N. Roberts, R. J. Needs, M. Needels, and J. D. Joannopoulos. Total energy and stress of metal and semiconductor surfaces. *Surf. Sci.*, Vol. 211-212, pp. 1–20, 1989.
- [134] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, Vol. 42, pp. 9458–9471, 1990.
- [135] F. Spaepen. A structural model for the interface between amorphous and crystalline Si or Ge. *Acta Metall.*, Vol. 26, pp. 1167–1177, 1978.
- [136] C. Spinella, S. Lombardo, and F. Priolo. Crystal grain nucleation in amorphous silicon. *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, pp. 5383–5414, 1998.
- [137] H. Kahn, A. Q. He, and A. H. Heuer. Homogeneous nucleation during crystallization of amorphous silicon produced by low-pressure chemical vapor deposition. *Phi. Mag. A*, Vol. 82, pp. 137–165, 2002.
- [138] C. M. Yang. PhD thesis, California Institute of Technology, 1987.
- [139] S. R. Stiffler, M. O. Thompson, and J. P. Peercy. Supercooling and nucleation of silicon after laser melting. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 60, pp. 2519–2522, 1988.
- [140] Y. Shao, F. Spaepen, and D. Turnbull. An analysis of the formation of bulk amorphous silicon from the melt. *Metallurgical and materials transactions A*, Vol. 29A, pp. 1825–1828, 1998.
- [141] R. P. Liu, T. Volkman, and D. M. Herlach. Undercooling and solidification of Si by electromagnetic levitation. *Acta Mater.*, Vol. 49, pp. 439–444, 2001.
- [142] K. Yasuoka and M. Matsumoto. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase. I. Lennard-Jones fluid. *J. Chem. Phys.*, Vol. 109, pp. 8451–8462, 1998.
- [143] T. Kimura and Shigeo Maruyama. Molecular dynamics simulation of heterogeneous nucleation of a liquid droplet on a solid surface. *Micro. Thermophys. Eng.*, Vol. 6, pp. 3–13, 2002.
- [144] M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine. Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing. *Nature*, Vol. 416, pp. 409–413, 2002.
- [145] J. K. Bording and J. Taftø. Molecular-dynamics simulation of growth of nanocrystals in an amorphous matrix. *Phys. Rev. B*, Vol. 62, pp. 8098–8102, 2000.

-
- [146] T. Motooka and S. Munetoh. Molecular-dynamics simulation of nucleation and crystallization in supercooled liquid silicon: Temperature-gradient effects. *Phys. Rev. B*, Vol. 69, pp. 073307(1)–073307(3), 2004.
- [147] K. F. Kelton. Crystal nucleation in liquids and glasses. *Solid State Physics*, Vol. 45, pp. 75–177, 1991.
- [148] J. A. Floro, P. G. Kotula, S. C. Seel, and D. J. Srolovitz. Origins of growth stresses in amorphous semiconductor thin films. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 91, pp. 096101(1)–096101(4), 2002.
- [149] J. Q. Broughton, F. F. Abraham, N. Bernstein, and E. Kaxiras. Concurrent coupling of length scales: Methodology and application. *Phys. Rev. B*, Vol. 60, pp. 2391–2403, 1999.
- [150] R. E. Rudd and J. Q. Broughton. Concurrent coupling of length scales in solid state systems. *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol. 217, pp. 251–291, 2000.
- [151] W. A. Curtin and R. E. Miller. Atomistic/continuum coupling in computational materials science. *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 11, pp. 33–68, 2003.
- [152] E. Lidorikis, M. E. Bachlechner, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta. Coupling of length scales for multiscale atomistics-continuum simulations: atomistically induced stress distribution in Si/Si₃N₄ nanopixels. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, pp. 086104(1)–086104(4), 2001.

研究業績

雑誌論文

1. S. Hara, S. Izumi, T. Kumagai and S. Sakai, "*Surface energy, stress and structure of well-relaxed amorphous silicon: A combination approach of ab-initio and classical molecular dynamics*", Surface Science, (投稿中).
2. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, "*Molecular dynamics study of homogeneous crystal nucleation in amorphous silicon*", Journal of Crystal Growth, Vol. 274/1-2 pp. 47-54, 2005.
3. 原祥太郎・泉聡志・熊谷知久・酒井信介, "シリコンのアモルファス-結晶界面の構造/力学的特性：分子動力学的アプローチ", 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 701, 2005 .
4. 原祥太郎・熊谷知久・泉聡志・酒井信介, "第一原理計算と古典分子動力学の組み合わせ解析によるアモルファスシリコン表面の構造・力学的特性評価", 材料, Vol. 54, No. 1, 2005 .
5. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, "*Structural and mechanical properties of well-relaxed amorphous-crystal interface in silicon: Molecular dynamics study*", Computational Materials Science, Vol. 31/3-4, pp. 279-286, 2004.
6. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, "*Classification of amorphous-silicon microstructures by structural parameters: Molecular dynamics study*", Computational Materials Science, Vol. 31/3-4, pp. 258-268, 2004.
7. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, "*A method for calculating surface stress and surface elastic constants by molecular dynamics: Application to the surface of crystal and amorphous silicon*", Thin Solid Films, Vol. 467, pp. 253-260, 2004.
8. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, "*Elastic properties of the surfaces and interfaces*

of crystal and amorphous silicon”, IUTAM Symposium on Mesoscopic Dynamics of Fracture Process and Materials Strength, Eds. H. Kitagawa and Y. Shibutani (Kluwer, Netherlands) pp. 117-127, 2004.

9. 泉聡志, 原祥太郎, 酒井信介, ”アモルファスシリコンの界面応力の統計的性質”, 材料, Vol. 52, No. 3, pp. 231-234, 2003.

国際会議

1. S. Hara, T. Kumagai, S. Izumi, S. Sakai, ”*Structural and mechanical properties of amorphous silicon: ab-initio and classical molecular dynamics study*”, 11th International Congerence of Fracture (ICF11), Turin, Italy, Mar. 2005 (講演予定) .
2. S. Hara, T. Kumagai, S. Izumi, S. Sakai, ”*Structural and mechanical properties of amorphous silicon surfaces: A combination study of ab-initio and classical molecular dynamics*”, Second International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM-II), Los Angeles, CA, USA, Oct. 2004 pp. 579-581.
3. S. Hara, T. Kumagai, S. Izumi, S. Sakai, ”*Molecular Dynamics Study of Homogeneous Crystall Nucleation in Amorphous silicon*”, The 1st International Symposium on Micro & Nano Technology (ISMNT-1), Honolulu, Hawaii, USA, March 2004 pp. 158.
4. S. Hara, S. Izumi, S. Sakai, ”*Statistical properties of interface stress of amorphous silicon*”, International Conference on Computational Engineering & Science (ICES '02) (Publisher: Tech Science Press), Reno, Nevada, USA, July 2002.

国内会議

1. 原祥太郎・熊谷知久・泉聡志・酒井信介, ”三次元分子動力学-有限要素法連結手法に関する基礎的検討”, 日本機械学会第 17 回計算力学講演会, 仙台市民会館, 2004 年 11 月 pp. 137-138
2. 原祥太郎・熊谷知久・泉聡志・酒井信介, ”第一原理—古典分子動力学法によるアモルファスシリコン表面の力学的特性評価”, 日本材料学会第 9 回分子動力学シンポジウム, 岡山大学, 2004 年 5 月 pp. 55-60

3. 原祥太郎・熊谷知久・泉聡志・酒井信介, "第一原理-古典分子動力学ハイブリッド法によるアモルファスシリコンの最安定構造の探索", 日本機械学会第 16 回計算力学講演会, 神戸大学, 2003 年 11 月 pp. 485-486
4. 原祥太郎・熊谷知久・泉聡志・酒井信介, "シリコンの固相成長に関する分子動力学シミュレーション", 日本機械学会材料力学講演会 M&M2003, 富山大学, 2003 年 9 月 pp. 487-488
5. 原祥太郎・熊谷知久・泉聡志・酒井信介, "アモルファス/結晶シリコン界面の構造/力学的特性に関する分子動力学シミュレーション", 日本材料学会第 8 回分子動力学シンポジウム, 工学院大学, 2003 年 5 月 pp. 69-74
6. 原祥太郎・熊谷知久・泉聡志・酒井信介, "アモルファスシリコンのオーダーパラメータと力学的特性の相関: 分子動力学シミュレーション", 第 52 回理論応用力学講演会, 日本学会会議, 2003 年 1 月 pp. 211-212
7. 原祥太郎・泉聡志・酒井信介, "シリコンの表面応力と表面弾性定数", 日本機械学会 2002 年度年次大会, 東京大学, 2002 年 9 月 pp. 235-236
8. 原祥太郎・泉聡志・酒井信介, "アモルファスシリコンの界面応力の統計的性質", 日本材料学会 2002 年度 第 7 回分子動力学シンポジウム, 高松, 2002 年 5 月 pp. 33-37

受賞

1. 第 9 回分子動力学シンポジウム MD 賞 (学生部門) 受賞, 2004 年 5 月
2. 日本機械学会材料力学講演会優秀講演賞受賞, 2003 年 9 月

その他研究の一部を担当した連名論文

投稿論文

1. S. Izumi, Y. Sato, S. Hara, S. Sakai, "Development of a molecular dynamics potential for Si-H systems and its application to the CVD reaction process", Surface Science, Vol. 560, pp. 1-11, 2004.
2. 泉聡志・佐藤裕輔・原祥太郎・酒井信介, "SiH 系分子動力学ポテンシャルの開発と CVD プロセスへの応用", 材料, Vol. 52, No. 3, pp. 226-230, 2003.

国際会議

1. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai, S. Sakai, "A method for calculating surface stress and elastic constants by molecular dynamics", Fifth International Conference for Mesomechanics, Tokyo, Japan, August 2003 pp. 56-63.
2. S. Izumi, Y. Sato, S. Hara, S. Sakai, "The development of molecular dynamics potential for an Si-H system and its application to the translationally activated CVD process", International Conference on Computational Engineering & Science (ICES '02) (Publisher: Tech Science Press), Reno, Nevada, USA, July 2002.

国内会議

1. 熊谷知久・泉聡志・原祥太郎・酒井信介, "シリコンの弾性定数と融点を再現するボンドオーダーポテンシャルの開発", 日本機械学会第 17 回計算力学講演会, 仙台市民会館, 2004 年 11 月 pp. 281-282
2. 熊谷知久・泉聡志・原祥太郎・酒井信介, "Si/SiO₂ 系のための電荷移動原子間ポテンシャルの開発", 日本機械学会 2004 年度年次大会, 北海道大学, 2004 年 9 月 pp. 213-214
3. 村井克成・原祥太郎・泉聡志・酒井信介, "分子動力学法によるシリコンの固層成長速度の評価", 日本材料学会第 9 回分子動力学シンポジウム, 岡山大学, 2004 年 5 月 pp. 19-22
4. 熊谷知久・泉聡志・原祥太郎・酒井信介, "Si/SiO₂ 界面のための電荷移動原子間ポテンシャルの開発", 日本機械学会第 16 回計算力学講演会, 神戸大学, 2003 年 11 月 pp. 525-526
5. 泉聡志・原祥太郎・熊谷知久・酒井信介, "アモルファスシリコンのオーダーパラメータによる分類化", 日本材料学会第 8 回分子動力学シンポジウム, 工学院大学, 2003 年 5 月 pp. 7-11
6. 泉聡志・原祥太郎・酒井信介, "半導体材料の界面応力 / 弾性定数の原子レベル評価", 日本機械学会材料力学部門 2003 年春のシンポジウム, 東京工業大学, 2003 年 3 月 pp. 1-6
7. 泉聡志・佐藤裕輔・原祥太郎・酒井信介, "SiH 系分子動力学ポテンシャルの開発と CVD プロセスへの応用", 日本材料学会 2002 年度 第 7 回分子動力学シンポジウム, 高松, 2002 年 5 月 pp. 5-10

謝辞

本論文は、著者が東京大学大学院工学系研究科在学中、東京大学酒井信介教授のご指導のもと総括したものです。酒井信介教授には、六年間という長期間にわたり、基礎的な研究姿勢から研究活動支援に至るまで懇切丁寧なご指導をして頂きました。深く感謝致します。

また、東京大学泉聡志講師には、研究方針・論文のまとめ方・研究者あり方等、本研究の全般を指導して頂きました。分子動力学に関して全く無知な学生であった著者を、五年間にわたり見捨てることなく、常に献身的にかつ熱心にご指導をしていただいたこと、この場を借りて深く感謝致します。

同研究室の岩崎篤助手には、多くのご助言とご協力をして頂きました。また、研究室の後輩でもある現博士後期課程の熊谷知久氏には、本論文の第一原理計算に関する議論ならびに普段の計算機管理まで、多大な協力をしてもらいました。また、参加させていただいた研究会において、多くの先生方から貴重なご指摘とご意見をいただきました。厚く謝意を申し述べます。

酒井・泉研究室で過ごした六年という歳月の中で、多くの優秀なスタッフ・先輩・同期・後輩達に囲まれ、有意義な生活が送れたことを厚く感謝いたします。

最後に、著者の研究活動に理解と支援を行っていただいた家族に深い感謝の意を捧げます。