## 修士論文

# <u>シリコンの固相成長速度への不純物原子の影響に関する</u> <u>分子動力学解析</u>

## <u>p.1-p.60 完</u>

## 平成17年2月10日 提出

指導教員 泉 聡志 講師

学生証番号 36173 村井 克成

図目次	4
表目次	5
第1章 序論	5
1.1 背景	6
1.2 従来の研究	7
1.3 研究目的	9
1.4 本論文の構成	0
第2章 解析手法	1
2.1 分子動力学法	1
2.2 原子間ポテンシャル	1
2.2.1 シリコンの経験的ポテンシャル	1
2.2.2 Tersoff ポテンシャル 12	2
2.3 NEB (NUDGED ELASTIC BAND)シミュレーション 14	4
2.3.1 Plain Elastic Band Method	4
2.3.2 Locally Updated Planes Algorithm	5
2.3.3 Nudged Elastic Band Method 1	5
2.3.4 MD と NEB による結晶化メカニズムの観察	6
2.4 評価手法	6
2.4.1 角度偏差を用いた結晶とアモルファス相の判定	6
2.4.2 結晶化速度の決定	7
2.5 不純物原子の添加	9
2.5.1 As 原子の添加	9
2.5.2 Ar 原子の添加	0
2.5.3 B 原子の添加	1
第3章 シリコンの SPE シミュレーション	3
3.1 初期条件	3
3.2 結果	4

3.2.1	SPE シミュレーションの様子
3.2.2	各温度における結晶化速度
3.2.3	Arrhenius plot 28
3.3 考察	察29
3.3.1	実験との差について
3.3.2	自己拡散係数
3.3.3	SPE におけるサイズの影響
3.3.4	NEB 法による結晶化過程の詳細な観察
3.3.5	アモルファスでの欠陥の生成
3.4 シリ	リコンの SPE について
第4章	不純物を添加したシミュレーション40
/1 Ac	を添加した SDE シミュレーション
4.1 AS	2 報 加 C / C S F E シミュレーション 40
4.1.1	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} $
4.1.2	シミュレーション 柿木
4.1.3	- - - - - - - - - -
4.2 AR	を添加した SPE シミュレーション
4.2.1	シミュレーション条件
4.2.2	濃度変化を変化させた場合の結晶化速度47
4.2.3	考察
4.3 Bを	を添加した SPE シミュレーション
4.3.1	シミュレーション条件
4.3.2	温度が変化した場合の結晶化速度の変化
4.3.3	考察
4.4 不統	吨物添加時の結晶化速度の変化
第5章	結論
参考文献	
謝辞	

## 図目次

Fig. 1.1	Progress of semiconductor process technology	7
Fig. 1.2	Plot of regrowth rate versus reciprocal temperature[5]	8
Fig. 1.3	SPE velocity as a function of the B content [7](left),[8](right)	9
Fig. 2.1	figure of distance and angle of atom12	2
Fig. 2.2	difference of two cut off functions14	4
Fig. 2.3	Distribution of angle deviation at 1800K1	7
Fig. 2.4	Dicision of time scale to calculate slope of crystallization velocity1	8
Fig. 3.1	initial condition of SPE viewed from (110)24	4
Fig. 3.2	Snapshots of SPE(100) at 1600K2	5
Fig. 3.3	Snapshots of SPE(100) at 1800K	6
Fig. 3.4	The number of crystallized atoms at 1500-1800K2	7
Fig. 3.5	The number of crystallized atoms at 1900-2400K	7
Fig. 3.6	Dependence of crystallization velocity on Temperature (average of two samples)2	8
Fig. 3.7	Comparison of average potential energy	9
Fig. 3.8	Dependence of diffusion constant on temperature	0
Fig. 3.9	Dependence of crystallization velocity on Temperature(number of atom : 1600) 3	1
Fig. 3.10	Dependence of crystallization velocity on Temperature(number of atom : 2600)32	2
Fig. 3.11	Dependence of crystallization velocity on Temperature (various sample size)32	2
Fig. 3.12	Snapshots of roughness comparison at 2600 atom and 10400atom	3
Fig. 3.13	The result of NEB method. (Colored atom moves to vacancy site.)	4
Fig. 3.14	Various patterns of crystallization which obtained by MD+NEB	5
Fig. 3.15	Illustration of mechanisms for crystallization.(left : simple mechanism, right	:
com	plex mechanisum)[4]	6
Fig. 3.16	Dependence of number of defect formed atoms on Temperature	8
Fig. 4.1	Snapshots of 3at% of As-doped SPE at 1600K4	1
Fig. 4.2	Dependence of crystallization velocity on temperature (various As concentrations)42	2
Fig. 4.3	Dependence of diffusion constant on temperature (various As concentrations)4	3
Fig. 4.4	Snapshots of 5 at% B-doped SPE at 1300 K(left:initial, center:551ps, right:799ps) 44	4
Fig. 4.5	Snapshots of 5at% of As-doped SPE at 1600K	5
Fig. 4.6	Dependence of crystallization velocity on Ar concentration at 1800 K	7
Fig. 4.7	Dependence of crystallization velocity on Ar concentration at 1800 K	8
Fig. 4.8	Snapshots of 3at% of Ar-doped SPE at 1800K	9
Fig. 4.9	Dependence of crystallization velocity on temperature (various B concentrations).5	1

Fig. 4.10	Dependence of diffusion constant on temperature (various B concentrations)	52
Fig. 4.11	Snapshots of 5 at% B-doped SPE(left:initial, center:1080ps, right:2149ps)	53
Fig. 4.12	Comparison of average potential energy in crystal structure or amorphous struc	ture
at 16	00 K	55

## 表目次

Table 2.1	Tersoff potential parameter of Si	13
Table 2.2	Tersoff potential parameter of As(comparison of parameter of Smit	h and
Nakar	nura)	20
Table 2.3	2 body potential parameter of SiB	22
Table 2.4	3 body potential parameter of SiB	22
Table 3.1	Comparison of energy change at various moving patterns.	35

## 第1章 序論

### 1.1 背景

近年の情報化社会において、半導体産業の発展は現在まで留まることを知らず、Fig. 1.1 に示す図のように半導体製造プロセス技術は 2,3 年ごとに次世代の技術へと変化しており、 今後も継続的な発展が期待されている.しかし、近年の半導体素子の微細化、高集積化は 激しく、酸化膜などは原子数個のサイズとなっており、欠陥の存在は大きな悪影響を与え ると考えられる.シリコン系薄膜成長プロセスは半導体デバイスの作製の上で極めて重要 なプロセスであり、太陽電池、薄膜トランジスタ(TFT) などにも用いられており、より高 性能な製品を作成するためには欠陥の制御が必要と考えられるが、薄膜成長過程での現象 は詳細が分かっていないため、メカニズムの解明が必要であると考えられる.

また、シリコンを半導体として使用するためには、不純物の存在が重要である.半導体 素子の微細化とともに、素子の p/n junction のサイズも微細化しており、次世代の素子を作 成するためには数十 nm の p/n junction を作成する必要がある.このような小さなサイズに するためには p/n junction 部に今まで以上の濃度の不純物原子を添加しなくてはいけないが、 高濃度の不純物を添加する際には不純物の拡散が生じてしまい電気的特性の劣化が起こる といった問題が生じる.その問題に対して、Si に添加される原子の代表である B 原子にお いて、結晶層にインプランテーションを行って原子を添加するのではなく、アモルファス 層にインプランテーションを行った後に SPE(Solid Phase Epitaxy)を行うと B 原子の TED(Transient Enhanced Diffusion) が発生し電気的特性の劣化が生じる現象を防ぐことが出 来るという研究結果が報告されている<sup>[1]</sup>.しかし、この Si の SPE では、不純物が Si 結晶 中にうまく組み込まれず電気的特性が悪化するといった問題も生じており更なる研究が必 要である.従って、このナノスケールでの現象についての知見を得ることはシリコンのマ イクロエレクトロニクスの更なる発展に繋がると考えられる.



Fig. 1.1 Progress of semiconductor process technology

### 1.2 従来の研究

シリコンの Solid Phase Epitaxy(SPE)に関する研究はこれまでに数多く行われており, SPE の代表的な実験として, Olson ら<sup>[2]</sup>による実験が挙げられる. そして, その実験により Olson らは SPE の活性化エネルギーが約 2.7 eV となることを示している. また, SPE の分子動力 学シミュレーションについても T. Motooka ら<sup>[3]</sup>により活性化エネルギーが 2.6 eV となる, 実験値に近い結果を得たシミュレーションが行われている. しかし, アモルファスの構造 緩和が十分でないという問題や, データのばらつきが考慮されていないといった問題があ る. また, N. Bernstein ら<sup>[4]</sup>は Environment Dependent Interatomic Potential (EDIP)を用いてシ ミュレーションを行っており, 活性化エネルギー(2.0±0.5eV)を求め, SPE の原子レベルの メカニズムについての考察を行っている.

不純物を添加した SPE については、L.Csepregi らにより P,As,B,O,C,N,Ar を添加した実験が行われている<sup>[5][6]</sup>. そして、L.Csepregi らによる実験によって Fig. 1.2 のように電気的に活性な P,As を添加した場合の SPE では Si のみの場合の約6倍,B を添加した場合の SPE

では Si のみの場合の約 20 倍の速度での結晶成長が行われたと報告している.また,電気 的に不活性な原子については,O,N を添加した場合は約 10 分の 1 倍,C を添加した場合は 約 3 分の 1 倍の速度で成長し,Ar を添加した場合は途中で結晶成長が止まっていると報告 している.



Fig. 1.2 Plot of regrowth rate versus reciprocal temperature[5]

ボロンを添加した SPE のシミュレーションは L.Wang ら, A.Mattoni らによって SW ポ テンシャルを用いて行われている<sup>[7][8][9]</sup>. そして, Fig. 1.3 のようにボロンの添加量によっ てエピタキシャル速度が変化しているという結果を得ている. A.Mattoni らはボロンの添加 量が増加するに従って結晶化速度が減少したのはボロンのクラスタリングによる影響であ るといっている. しかし, L.Csepregi らの実験で得られたようなボロンが添加されること によって SPE 結晶化速度が大幅に増加するという現象については, どちらのシミュレーシ ョンにおいても実現されていない.



Fig. 1.3 SPE velocity as a function of the B content [7](left),[8](right)

### 1.3 研究目的

SPE に不純物を入れた場合の速度の大幅な増加,および減少については電気的に活性な 原子を入れると結晶化速度が増加し,電気的に不活性な原子を入れると減少することが分 かっているだけで,メカニズムについては解明が不十分であるといえる.したがって,本 研究では SPE において不純物を添加すると起こる結晶化速度の大幅な変化が起こる現象を MD で実現し, SPE のメカニズムに関する知見を得ることを目的とする.

### 1.4 本論文の構成

第1章 序論 では、本論文の研究背景、および研究目的について述べた.

第2章 解析手法 では、本論文で用いた解析手法についての説明、分子動力学法に使用す るポテンシャルについての説明を行う.

第3章 シリコンの SPE シミュレーション では,不純物を添加しない場合のシミュレーションについて結果,考察を行う.

第4章 不純物を添加したシミュレーション では、さまざまな不純物原子をシリコン中に 添加した場合のシミュレーションについて結果、考察を行う.

第5章 結論では、本論文により得られた結論について述べる.

## 第2章 解析手法

### 2.1 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, 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では、以下のようなサイクルを繰り返すことになる.

(1) 計算系の原子に対して、初期座標、初期速度などの初期条件を用意する

(2) 原子間力を計算する原子対を求める(book-keeping 法)

(3) ポテンシャルにより原子間力を算出

(4) Verlet 法によって、 △t 後の原子の位置・速度を求める

(5) 物理量の算出

(6)(2) に戻る

という手順で各原子の時間軌跡が求まることになる。

### 2.2 原子間ポテンシャル

#### 2.2.1 シリコンの経験的ポテンシャル

シリコンの経験的ポテンシャルとして、様々なモデルが提唱されてきた。主なものに、 • Stillinger-Weber ポテンシャル<sup>[10]</sup>

• Tersoff ポテンシャル<sup>[11]</sup>

• EDIPポテンシャル<sup>[12]</sup>

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

## 2.2.2 Tersoff ポテンシャル

Tersoff はポテンシャルの複雑な表現を避け,物理化学的直観によって,配位数に依存す るようにポテンシャルを2体の形式で記述し,3体効果を暗に含ませた.  $r_{ij}$ ,  $r_{ik}$ , cos  $\theta_{ijk}$  は Fig. 2.1 に示す距離と角度である.



Fig. 2.1 figure of distance and angle of atom

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij} \tag{2.1}$$

$$\phi_{ij} = E^{rep}_{\ ij} + E^{con}_{\ ij} \tag{2.2}$$

$$E^{rep}_{ij} = f_c(r_{ij}) A_{ij} \exp(-\lambda_{1,ij} r_{ij})$$
(2.3)

$$E^{con}_{\ ij} = f_c\left(r_{ij}\right) b_{ij} B_{ij} \exp\left(-\lambda_{2,ij} r_{ij}\right)$$
(2.4)

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta^{\eta_{ij}}_{\quad ij}\right)^{-\delta_{ij}} \tag{2.5}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) \left\{ c_i + d_i \left( h_i - \cos \theta_{ijk} \right)^2 \right\} \exp \left[ \alpha_{ijk} \left\{ \left( r_{ij} - R_{ij}^e \right) - \left( r_{ik} - R_{ik}^e \right) \right\}^{\beta_{ijk}} \right]$$
(2.6)

$$f_{c}(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} \leq R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left\{\frac{\pi(r_{ij} - R)}{2D}\right\} - \frac{1}{16} \sin\left\{\frac{3\pi(r_{ij} - R)}{2D}\right\} (R - D < r_{ij} < R + D) & (2.7) \\ 0 & (R + D \leq r_{ij}) \end{cases}$$

 $E^{rep}_{ij}$ は反発項,  $E^{con}_{ij}$ は引力項を表現し,  $b_{ij}$ 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。各パラメーターの値は、弾性的性質を合わせるようにフィッテン グさせたTable 2.1 にしめすT3ポテンシャルパラメーターを用いる。カットオフ関数 $f_c$ に関 してはMurty ら<sup>[13]</sup>の用いた二次の微分まで連続な関数を用いた。Tersoffの提案したカット オフ関数との比較をFig. 2.2に示す。

	Si-Si
A[eV]	1830.8
B[eV]	471.18
$\mathcal{X}_{I}$ [Å <sup>-1</sup> ]	2.4799
$\lambda_2$ [Å <sup>-1</sup> ]	1.7322
17	0.78734
δ	0.635
R	2.85
D	0.15
$R^{e}$	2.35
a	5.1975
β	3
С	0
d	0.16
h	-0.59826

 Table 2.1
 Tersoff potential parameter of Si



Fig. 2.2 difference of two cut off functions

### 2.3 NEB (Nudged Elastic Band)シミュレーション

原子レベルの SPE のメカニズム解明のために活性化エネルギーと反応経路を正確に求める NEB 法を用いた. NEB 法とは初期の状態と最終の状態とからその 2 つの状態を結ぶ状態の中で必要なエネルギーが最も低くなる状態を探し出す手法である<sup>[14]</sup>.

#### 2.3.1 Plain Elastic Band Method

Plain Elastic Band Method(以下 PEB 法)は、初期状態(反応物)と最終状態(生成物)の状態を 1 つの位相点と考え、状態間を補間していくつかの位相点を作成する. 隣り合った位相点 を仮想的なバネでつなぐとすると全ての位相点とバネの全エネルギーは式(2.8)で示される. PEB 法ではこの目的関数 *S<sup>PEB</sup>*を最小化することによって Minimum Energy Path(MEP)を探し 出す.

$$S^{PEB}(\vec{R}_{i},\cdots,\vec{R}_{P-1}) = \sum_{i=0}^{P} V(\vec{R}_{i}) + \sum_{i=1}^{P} \frac{Pk}{2} (\vec{R}_{i} - \vec{R}_{i-1})^{2}$$
(2.8)

 $\vec{R}_i: i$ 番目の位相点の位置ベクトル , P:位相点の数

V:ポテンシャルエネルギー , k: ばね定数

しかし, PEB には corner cutting を起こして, MEP ではない経路に収束してしまう欠点と, 鞍点付近の位相点の数が少なくなってしまう(sliding down)という欠点が指摘されている.

#### 2.3.2 Locally Updated Planes Algorithm

Locally Updated Planes Algorithm(以下 LUP)では以下の(2.9)式により位相点の位置を決定 する.

$$\frac{\partial \vec{R}_{i}}{\partial t} = -\vec{\nabla} V(\vec{R}_{i})[1 - \hat{q}_{i}\hat{q}_{i}]$$

$$\begin{bmatrix} \hat{q}_{i} = \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}|}: 経路の接線方向ベク トノレ \end{bmatrix}$$
(2.9)

式(2.9)に従い,経路に垂直な方向にポテンシャルエネルギーの垂直方向成分だけ位相点の 位置を移動させて,MEPを探し出す手法がLUPである.このLUPの欠点としては,各位 相点同士が結合していないため,位相点の分布が偏ったものになってしまう欠点と,MEP が複数存在する場合,各位相点が別のMEPに収束してしまい得られた経路が不連続になっ てしまうという欠点が指摘されている.

#### 2.3.3 Nudged Elastic Band Method

Nudged Elastic Band Method(以下 NEB)は PEB と LUP の良い点を組み合わせた手法である. PEB の問題として corner cutting と sliding down があったが,その原因はそれぞれ,経路に 垂直なばね力が位相点を MEP から遠ざける力となってしまうため,経路方向のポテンシャ ルエネルギー勾配によって位相点が低いエネルギーにいってしまうためである.したがっ て,この欠点をなくすため NEB では以下の式(2.10)を用いる.

$$\vec{F}_i^0 = -\vec{\nabla} V(\vec{R}_i) \Big|_{\scriptscriptstyle \parallel} + (\vec{F}_i^S \cdot \hat{\pi}_{\scriptscriptstyle \parallel}) \hat{\pi}_{\scriptscriptstyle \parallel}$$
(2.10)

#### â::経路の接線方向単位ベクトル

位相点に働く力 $F_i^0$ を経路に垂直なポテンシャルエネルギーの勾配と経路に平行なばね力 の和によって表現している.また、このままでは経路に沿って急激にエネルギーが変化す る場合に経路に垂直な方向の力が小さくなり MEP への収束が悪くなることがあるので、隣 接する点との角度によって変化するスイッチング関数 $f(\phi) = \frac{1}{2}[1 + \cos{\pi(\cos\phi)}](\phi)$ :隣接する 点との角度)を導入して位相点に働く力を式(2.11)により

$$\vec{F}_{i}^{NEB} = \vec{F}^{0} + f(\phi_{i})\{\vec{F}_{i}^{s} - (\vec{F}_{i}^{s} \cdot \hat{\pi}_{\parallel})\hat{\pi}_{\parallel}\}$$
(2.11)

と表現する.そして,この $F_i^{\text{NEB}}$ を最小化するように位相点の位置を決定して MEP を探し出 す手法が NEB 法である.

#### 2.3.4 MD と NEB による結晶化メカニズムの観察

SPE の結晶化のメカニズムを調べるために MD と NEB を組み合わせて, 詳細に原子の移動を観察する. そのために, 以下のような手順をとる.

1. MDの初期状態を用意して、その初期状態に対して共役勾配法を行い、座標比較を 行うための状態(反応物)を保存する

2. 現在の MD の状態に対して MD 計算を行う

3. 設定ステップに達したら MD 計算を一時とめる

4. 設定ステップ後の状態に対して、共役勾配法を行い、状態(生成物)を保存する

5. 現在の状態と前の時点の状態を比較して座標が大きく変化している原子がない場合は3のMDの状態を用いて2へ戻り,変化した原子が存在している場合は6に進む

6. 状態が変化した原子から一定の距離以内の原子を NEB 計算を行う対象に設定する
 7. 対象とした範囲の原子に対して NEB 計算を行い活性化エネルギー,その時の原子の配置を求める

8. 3のMDの状態を用いて2に戻り同様の計算を続ける

9. MDのステップが終了するまで繰り返す

こうして,活性化エネルギーと原子の移動とを関連付けて結晶化時の原子の動きを観察する.ただし,設定ステップ数は状態の変化が複数起こってしまわないように十分小さくするよう工夫した.

### 2.4 評価手法

て(2.12) 式から角度偏差 θ<sub>dev</sub>を求める.

#### 2.4.1 角度偏差を用いた結晶とアモルファス相の判定

SPE における結晶成長は界面の成長が一様ではないため界面の位置を見て、結晶とアモルファス相の界面を判断すると観察者による主観が入ってしまうと考えられる.そこで、本研究では構造パラメータを用いて客観的にある原子が結晶かアモルファスかを分類する. そして、ここでは構造パラメータとして角度偏差を用いることにする<sup>[15]</sup>. 判定を行う対象の原子*i*に対して、その周りの原子間の角度を測定し、10 ps の平均をとっ

$$\theta_{dev}^{2} = \sum_{j,k} \left(\theta_{ijk} - \overline{\theta}\right)^{2} / N$$
(2.12)

求めた θ<sub>dev</sub> から結晶かアモルファスかを判定するために,角度偏差の基準を定める.その

ために、バルクの結晶シリコンとアモルファスシリコンについて、各々一定の温度に保ち MDシミュレーションを行った.それにより、角度偏差の分布が Fig. 2.3 のようにバルクの 結晶シリコンの角度偏差が低い値に分布し、バルクのアモルファスシリコンの角度偏差が 高い値に分布していることから、重なりを 0.5% 以下にして結晶かアモルファスかを判定 する基準を定めることが出来る.そして、温度ごとにこの角度偏差の基準を決めて、その 基準値以下の角度偏差を持つ原子を結晶原子と定め、結晶化した原子数を決定する.



Fig. 2.3 Distribution of angle deviation at 1800K

#### 2.4.2 結晶化速度の決定

3

前節の角度偏差を用いることによって, MD シミュレーション途中の結晶原子の数を定めることが出来る.したがって,時間と結晶化原子数との関係を求めることが出来る.そして,結晶化原子数から式により結晶化速度を決定する.

結晶化速度
$$[m/s] = { 結晶化原子数[m/s] \times L_z \over 2} \times L_z$$
 (2.13)

Lz は z 方向の格子サイズである.シミュレーションの初期段階,および a-c 界面が影響を 及ぼしあうと考えられるシミュレーションの最終段階での結晶化は SPE の結晶化と考えら れないので, Fig. 2.4 に示すようにアモルファス相でのエネルギーがほぼ一定となっている 領域での傾きを用いて結晶化原子数を決定することとする.region1~region5 は結晶,結晶 原子およびアモルファス原子との結合状況によって分類した a-c 界面,アモルファスを表 している<sup>[15]</sup>.



Fig. 2.4 Dicision of time scale to calculate slope of crystallization velocity

### 2.5 不純物原子の添加

アモルファスシリコン中に添加する原子として, Ar, As, Bの3種類の原子を用いた. それぞれの原子に用いたポテンシャルについての説明を以下に行う.

#### 2.5.1 As 原子の添加

As-As 間のポテンシャルとして, R.Smith<sup>[16]</sup>がバルクおよびクラスターAs に合わせこんだ ポテンシャル, M.Nakamura ら<sup>[17]</sup>が提案したポテンシャルがある. ポテンシャル形は式(2.1) ~(2.7)に対して,式(2.6),(2.7)を式(2.14),(2.15)とした Tersoff ポテンシャルの原形を用いた.

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) \gamma_{ij} \left\{ 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2} \right\}$$
(2.14)  
$$f_c(r_{ij}) = \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left\{ \frac{\pi(r_{ij} - R)}{2D} \right\} (R - D < r_{ij} < R + D) \\ 0 \qquad (R + D \le r_{ij}) \right\}$$
(2.15)

それぞれのパラメータの値は Table 2.2 に示す. Si-As 間のパラメータは R.Smith, M.Nakamura らのパラメータに対して, Si 間のパラメータと As 間のパラメータを式 (2.16),(2.17)のように加算平均, 累乗平均をとる Tersoff の手法<sup>[18]</sup>を用いた値をパラメータと して用いた.

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{2} (\lambda_i + \lambda_j) , \quad \mu_{ij} = \frac{1}{2} (\mu_i + \mu_j)$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{\frac{1}{2}} , \quad B_{ij} = (B_i B_j)^{\frac{1}{2}} ,$$

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{\frac{1}{2}} , \quad D_{ij} = (D_i D_j)^{\frac{1}{2}}$$
(2.16)
(2.16)

	As-As(R.Smith)	As-As(Nakamura)
A[eV]	1571.86	4773.163
B[eV]	546.431	81.32
$\mathcal{X}_{I}$ [Å <sup>-1</sup> ]	2.38413	3.4841
$\lambda_2$ [Å <sup>-1</sup> ]	1.72872	1.7154
17	0.60879	0.608791
δ	0.8213	0.8213
R	3.4	3.4
D	3.6	3.6
С	5.27313	5.27313
d	0.751027	0.751027
γ	0.0074881	0.0074881
h	0.15292	0.152924

 Table 2.2
 Tersoff potential parameter of As(comparison of parameter of Smith and Nakamura)

### 2.5.2 Ar 原子の添加

Ar 原子に対して Si-Ar 間に対象とする原子 2 個の原子番号を与えると原子間のポテンシャルを決定することの出来る斥力のみを表現した Moliere ポテンシャル, Ar-Ar 間に LJ ポテンシャルを用いた. Moliere ポテンシャルを以下に表現する.<sup>[19]</sup>

$$\Phi = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \left\{ 0.35 \exp\left(-0.3\frac{r}{\alpha}\right) + 0.55 \exp\left(-1.2\frac{r}{\alpha}\right) + 0.1 \exp\left(-6.0\frac{r}{\alpha}\right) \right\} \quad (2.18)$$

 $Z_i, Z_j$ は対象とする二つの原子 i, jの電荷数であり, eは陽子の電荷, aは式(2.19)で与えられる Firsovの screening 長さである.

$$\alpha = 0.885\alpha_0 \left(\sqrt{Z_i} + \sqrt{Z_j}\right)^{-\frac{2}{3}}$$
(2.19)

 $a_0$ は Bohr 半径であり、次式で定義される.

$$\alpha_0 = \frac{h^2}{4\pi m e^2} \tag{2.20}$$

今回 Si-Ar に対して用いるので、Zi,Ziがそれぞれ 18.0, 14.0, e<sup>2</sup>/4πε<sub>0</sub>が 14.3997 となる.

また LJ ポテンシャルは以下の式(2.21)によって決定される.

$$\Phi = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$
(2.21)

*σ*に3.405, *ε*に0.01042 を代入する.

#### 2.5.3 B 原子の添加

Si-B間, B-B間のポテンシャルとしては, T.kumagaiの開発したポテンシャルを用いた<sup>[20]</sup>. 関数形としては Tersoff ポテンシャルに対して式変形を施したものとなっている.

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij} \tag{2.22}$$

$$\phi_{ij} = E^{rep}_{\ ij} + E^{con}_{\ ij} \tag{2.23}$$

$$E^{rep}_{ij} = f_c(r_{ij}) A_{ij} \exp(-\lambda_{1,ij} r_{ij})$$
(2.24)

$$E^{con}_{ij} = f_c\left(r_{ij}\right) b_{ij} B_{ij} \exp\left(-\lambda_{2,ij} r_{ij}\right)$$
(2.25)

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta^{\eta_{ij}}_{\quad ij}\right)^{-\delta_{ij}} \tag{2.26}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) \left\{ c_{1,ij} + \frac{c_{2,ij} \left( h_{ijk} - \cos \theta_{ijk} \right)^2}{c_{3,ij} + \left( h_{ijk} - \cos \theta_{ijk} \right)^2} \right\} \exp \left[ \alpha_{ijk} \left\{ \left( r_{ij} - R^e_{ij} \right) - \left( r_{ik} - R^e_{ik} \right) \right\}^{\beta_{ijk}} \right] (2.27)$$

$$f_{c}(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} \leq R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left\{\frac{\pi(r_{ij} - R)}{2D}\right\} - \frac{1}{16} \sin\left\{\frac{3\pi(r_{ij} - R)}{2D}\right\} (R - D < r_{ij} < R + D) (2.28) \\ 0 & (R + D \leq r_{ij}) \end{cases}$$

 $E^{rep}_{ij}$ は反発項,  $E^{con}_{ij}$ は引力項を表現し,  $b_{ij}$ 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.

	Si-Si	Si-B	B-B
А	1830.8	2473.874413	3406.688717
В	471.18	44.265389	31.031233
$\lambda_{1}$	2.4799	3.913064	4.815937
$\lambda_2$	1.7322	1.171105	1.058925
η	0.78734	6.053889	2.9
δ	0.635050	0.078914	0.34786
Re	2.339617	2.021031	1.742268
R	2.85	2.65	2.45
D	0.15	0.15	0.15

Table 2.32 body potential parameter of SiB

Table 2.43 body potential parameter of SiB

	Si-Si-Si	Si-Si-B	Si-B-B	B-Si-Si	B-Si-B	B-B-B
α	5.197495	1.878135	1.414802	8.005695	0.832702	7.45513
β	3	1	1	1	1	1
<b>c</b> <sub>1</sub>	0.000001	0.018687	0.244882	0.492166	0.289271	0.100585
<b>c</b> <sub>2</sub>	42.149563	0.799004	0.356687	0.327770	1.000000	0.310191
<b>c</b> <sub>3</sub>	262.991089	1.000000	0.183144	0.233282	0.225056	0.030300
h	-0.59825	-0.401051	-0.842214	-0.367636	-0.205114	0.400000

## 第3章 シリコンの SPE シミュレーション

#### 3.1 初期条件

SPE を行うシミュレーション条件は以下のようにした.

- ・ Si 原子数 2600 個(結晶 600 個, アモルファス 2000 個)(Fig. 3.1 参照)
- ・ 体積 27.5×27.5×71.2 Å
- ・時間刻み 1.04 fs
- xyz 周期境界
- ・ 全原子に対して速度スケーリングによる温度制御
- ・ N(原子数)V(体積)T(温度)アンサンブル

SPE シミュレーションを行うために a-Si/c-Si (001)界面モデルの作成が必要となる.本研究では,個別に用意したアモルファスのバルクモデルと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モデルの作成を行った.ただし,バルクのアモルファスシリコンは meltquench 法で得られた構造を 1600K で 10 ns アニールしてエネルギー的 に安定な構造になったモデルを使用している. c-Si (001)面に対してアモルファスを貼り合わる際には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を決定 しなくてはならない.そこで,結晶とアモルファスの応力フリーとなる格子定数  $a_{c}$ ,  $a_{A}$ からミスフィットひずみ  $\epsilon_{m}=(a_{A}-a_{C})/a_{C}$ を算出するとおよそ 0.005 程度となる.一般的に,ミスフィットひずみが 1%以下の時,ミスフィットの影響は無視できると考えられているため[5],本研究では個々の格子定数の中間値  $a_{AC}=(a_{A}-a_{C})/2$ を用いてセルサイズを決定した.また,貼り合わせによる界面は結晶とアモルファスを強引に張り合わせているため構造緩和が不十分である.そこで,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.より緩和を行うためには高温でのアニールが必要であるが,高温でのアニールを行うと結晶の成長が起こるので本研究では 1200K で 500ps のアニールを行い,SPE シミュレーションを行うための a-Si/c-Si (001)界面モデルの初期状態を作成した.



**Fig. 3.1** initial condition of SPE viewed from (110)

### 3.2 結果

### 3.2.1 SPE シミュレーションの様子

1600 K, 1800 K でアニールを行ったシミュレーションの様子をそれぞれ Fig. 3.2, Fig. 3.3 に表す. xyz 方向に対して周期境界条件を採用しているため a/c 界面は2箇所に存在することになり、上下両方向からの結晶化が起こっている.時間が経つにつれてアモルファスが界面部分から結晶へと変わっていく様子が分かる.そして、1600 K では10 ns 経っても系全体が結晶へと変化していないが、1800 K では2 ns ほどで系全体が結晶化しており、アニール温度の違いによって結晶化速度に大きな違いが存在することが分かる.



**Fig. 3.2** Snapshots of SPE(100) at 1600K



**Fig. 3.3** Snapshots of SPE(100) at 1800K

### 3.2.2 各温度における結晶化速度

同じ初期条件のサンプルに対して,アニール温度を変化させた場合の結晶化の様子を Fig. 3.4, Fig. 3.5 に示す.結晶化の様子にばらつきがみられるものの,基本的に温度の上昇とともに結晶化速度が増加している様子が分かる.



Fig. 3.4 The number of crystallized atoms at 1500-1800K



Fig. 3.5 The number of crystallized atoms at 1900-2400K

#### 3.2.3 Arrhenius plot

1500 K から 2400 K の温度について SPE シミュレーションを行い,各温度における結晶 化速度を算出し2 サンプルに対して平均をとり,温度の逆数に対して対数グラフ化したも のを Fig. 3.6 に示す. Tersoff ポテンシャルにおける結晶 Si の融点付近である 2400 K では, シミュレーション中に溶解が起き結晶化速度の算出が出来なかったのでグラフ化していな い. 1900 K を境に低温側,高温側にて傾きが異なっているのは,アモルファス Si の融点が 約 1900 K であり,1900 K 以上の温度ではアモルファス Si が存在せず,液体 Si となってお り液相成長のシミュレーションとなっているからと考えられる<sup>[21]</sup>. 結果を Arrhenius の式 (3.1)に代入し活性化エネルギーを求める.

$$v = v_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \tag{3.1}$$

v:結晶化速度[m/s], v<sub>0</sub>:速度定数[m/s], E<sub>a</sub>:活性化エネルギー[eV],
 k<sub>B</sub>:ボルツマン定数[J/K], T:温度[K]

得られた活性化エネルギーは低温側で 2.1±0.5eV, 高温側で 0.7±0.2eV となった.



Fig. 3.6 Dependence of crystallization velocity on Temperature (average of two samples)

### 3.3 考察

#### 3.3.1 実験との差について

結晶化速度の値は実験<sup>[2]</sup>で見られた最大の速度よりも 10 倍以上の速度となった. これは Si の融点が本来は 1685 K であり Tersoff ポテンシャルの融点がこの実験値よりも大きな約 2400 K であるためであると考えられる. また, バルクのアモルファス, 結晶について平均 のポテンシャルエネルギーについて比較を行ったグラフをエラー! 参照元が見つかりませ ん。に示すが, アモルファスの平均ポテンシャルエネルギーの値は 1700 K 以上の温度では 結晶 Si の平均ポテンシャルエネルギーと比べて差が大きくなっており, 1600 K 以下の温度 においても実際のエネルギー差約 0.1 eV より大きな差が存在する上, それ以上の温度では さらに大きな差が生じて結晶化の駆動力となるためであると考えられる.



Fig. 3.7 Comparison of average potential energy

#### 3.3.2 自己拡散係数

各温度における Siの自己拡散係数を求めたグラフを Fig. 3.8 に示す.

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| r(t) - r(0) \right|^2 \right\rangle$$
(3.2)

自己拡散係数は式(3.2)により求めた.アモルファス構造であるためにばらつきが見られる が,温度の上昇とともに自己拡散係数が増加し,また自己拡散の活性化エネルギーが1900 Kから2000 Kの付近で変化している様子が見られる.アモルファス Siの特性を MD によ り調べた L.A.Marques ら<sup>[22]</sup>の結果と似た結果が得られた.低温域での活性化エネルギーは 結晶成長の活性化エネルギーと近い値となっている.



Fig. 3.8 Dependence of diffusion constant on temperature

#### 3.3.3 SPE におけるサイズの影響

(i) 初期条件

SPE において系のサイズの影響について考えるために,3 種類の系のサイズを用意した. それぞれ,

・1600 個(結晶 600+アモルファス 1000),格子サイズ: 27.45×27.45×43.9 Å<sup>3</sup>

- ・2600 個(結晶 600+アモルファス 2000),格子サイズ: 27.45×27.45×71.2 Å<sup>3</sup>
- ・10400 個(結晶 2400+アモルファス 8000),格子サイズ: 54.9×54.9×71.2 Å<sup>3</sup>
- とした.

(ii) 結晶化速度の結果

1600 個の系に対しては3サンプルに対してシミュレーションを行った結果をFig. 3.9に, 2600 個の系に対しては2サンプルに対してシミュレーションを行った結果をFig. 3.10に示 し,それぞれの平均値,および10400 個の系に対しては1サンプルでの結晶化速度の値を Fig. 3.11 に示す.



Fig. 3.9 Dependence of crystallization velocity on Temperature(number of atom : 1600)



Fig. 3.10 Dependence of crystallization velocity on Temperature(number of atom : 2600)



Fig. 3.11 Dependence of crystallization velocity on Temperature (various sample size)

(iii) サイズの影響

1600 個での結晶化速度の分布と 2600 個での結晶化速度の分布を比較すると 1600 個で の結果のばらつきが大きいと考えられる. これは 1600 個の系ではシミュレーション中に 界面がすぐに影響を与え合ってしまい, ばらつきが大きい SPE の結晶化速度に対して, さ らに 2 方向から結晶成長するという別の現象が入ってしまったためであると考えられる. また, (100)方向の結晶成長において界面は平坦でなく, 凹凸面を作成することが知られて いるが<sup>[3]</sup>, 今回行ったシミュレーションにおいても Fig. 3.12 に示すように(111)ファセット と考えられる界面の作成が行われた. そして, 2600 個での様子と 10400 個での様子を比 較すると, 周期境界条件となっている xy 方向の格子サイズの違いにより 10400 個の系で はより大きな凹凸が観察された. しかし, Fig. 3.11 を見るとシミュレーションでも実験で も結晶化速度にばらつきが存在する SPE において, 格子サイズによる結晶成長速度の変化 はほとんど見られないという結果となった. これより, 結晶成長速度のばらつき, 計算時 間を考え, 不純物の影響を調べる系は 2600 個の系を用いることとする.



Fig. 3.12 Snapshots of roughness comparison at 2600 atom and 10400atom

### 3.3.4 NEB 法による結晶化過程の詳細な観察

SPE 結晶成長中に Si 結晶の結合長さである 2.35 Å以上に移動した原子を詳細に観察す ることによって,原子の移動の様子,移動するための活性化エネルギー,移動によって下 がるエネルギーを求めた. Fig. 3.13 に初期の4配位の状態から鞍点付近の3配位の状態を 経由して最終状態である4配位の結晶構造位置に移動している原子が観察された例を示す. 移動した原子とその周囲の原子の系にて,移動の際の活性化エネルギーが0.18 eV であり, 全体としてエネルギーが0.7 eV 下がっている.

また,同様にして観察された原子の移動の様子,その時のエネルギーの変化を Fig. 3.14, Table 3.1 に示す. それぞれ,(i) 二つの原子がボンドスイッチングによって結晶格子位置に 移動する場合,(ii) 結合している二つの原子がボンドスイッチを起こしている時に格子位 置に原子が移動する場合,(iii),(iv) 移動している原子から見て,空いている結晶格子の方 向に存在する原子の移動とともに別の原子との結合を切断して結晶格子位置に移動する場 合,である. 2.35 Å以上の移動から構造変化を判定し,これらの移動過程が得られること が分かった.



Fig. 3.13 The result of NEB method. (Colored atom moves to vacancy site.)



Fig. 3.14 Various patterns of crystallization which obtained by MD+NEB.

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
activation energy of system	1.13 eV	0.93 eV	0.11 eV	0.38 eV
energy gap of system	-2.1 eV	0.68 eV	-0.73 eV	-2.3 eV
activation energy of moving atom	0.42 eV	1.0 eV	0.42 eV	0.17 eV
energy gap of moving atom	0 eV	0.1 eV	-0.28 eV	-0.23

 Table 3.1
 Comparison of energy change at various moving patterns.

#### (i) 界面についての考察

SPE 中の界面付近での原子の格子間への移動の観察を行い,その際の活性化エネルギー を得たが,その値は実験値の2.7 eV,シミュレーションにより得られた SPE の活性化エネ ルギー2.1 eV よりも小さい値となっている.Bernstein ら<sup>[4]</sup>も界面付近での結晶化過程の観 察を Fig. 3.15 のように行っており,結晶化過程のエネルギーバリアはエネルギーバリアを 約3回越える複雑なメカニズムで約 0.2eV,2 つの原子が移動してエネルギーバリアを1回 越える移動となるシンプルなメカニズムでは約 0.6eV となっている.本研究で得られた活 性化エネルギーやBernstein らが得た活性化エネルギーの値が SPE シミュレーションにより 得られた活性化エネルギーの値と比較して小さいという点,および Fig. 3.14(iii),(iv)におい て結晶格子に移動している原子とその原子と連動して移動している原子の動きは似ている のに,得られた活性化エネルギーの値が異なっている点から,結晶化の過程において移動 している原子だけでなく,周囲の環境が重要であることが考えられる.特に結晶における 原子の配置は同じであるが,アモルファスの状態が大きな影響を与えると考えられる.



Fig. 3.15 Illustration of mechanisms for crystallization.(left : simple mechanism, right : complex mechanisum)[4]

#### 3.3.5 アモルファスでの欠陥の生成

前節より,界面だけでは結晶化過程の説明が困難であると考えられることから,アモルファス部分にも注目する必要があると考える.結晶成長のメカニズムとしては(1)欠陥の生成(2)欠陥の拡散(3)界面での結晶化,の3つのステップが考えられるため,アモルファス部分に注目して,(1),(2)の欠陥の生成,および欠陥の拡散の現象に注目する必要がある.ここで,アモルファスの欠陥について考えると,アモルファスには結晶で定義されるようなvacancyやinterstitialといった欠陥を定義することが難しく結合の4配位からのずれがbond defect として定義される.そこで,バルクのアモルファス中で配位数が変化した原子を欠陥が生成された原子と考えてその数が温度に対してどのように変化するのか検討する.

- (i) シミュレーション条件
- ・アモルファス Si:1000 個
- ・格子サイズ:27.5×27.5×27.5[Å<sup>3</sup>]
- ・NVT アンサンブル
- ・温度変化:1600 K~2500 K

そして、1000step(1ps)ごとに配位数の平均をとり、平均値を四捨五入することにより対象 とする原子のその1000 stepにおける配位数の値を求め、前の1000 stepにおける配位数の 値と比較することにより配位数の変化とし、配位数の変化した原子を記録した.

(ii) 結果

シミュレーションにより得られた結果を Fig. 3.16 に示す. 結晶化速度や自己拡散係数と 同じく Arrhenius plot に折れ曲がりが見られた. 低温域,高温域に分けて Arrhenius の式に より活性化エネルギーを求めると,低温域で 0.74 eV,高温域で 0.35 eV の値が得られた.



Fig. 3.16 Dependence of number of defect formed atoms on Temperature

(iii)欠陥についての考察

得られた活性化エネルギー0.74 eV と界面での活性化エネルギー1 eV 程度との和を考え ると,実験により得られた活性化エネルギー2.7 eV, MD により得られた SPE の活性化エ ネルギー2.1 eV と比較して,小さい値となっている.これは配位数の変化しない構造の変 化であるボンドのスイッチングについての考慮が出来ていないためであると考えられる. 自己拡散係数から得られる低温域での活性化エネルギーが 2.5 eV であるが,原子の拡散は 欠陥の拡散よりも起こりづらいと考えられる.そこで,今回得られたボンド欠陥の生成+ ボンド欠陥の移動だけでなくボンドスイッチングによる欠陥の移動を定量的に評価するこ とが出来れば,MD により得られた活性化エネルギーを評価することが出来るのではない かと考える.

### 3.4 シリコンの SPE について

シリコンの SPE において,アモルファス中での欠陥生成+拡散,界面での反応の両方が 重要であるということは以下に述べる点から考えられると考察した.

(i)温度を変化させて SPE シミュレーションを行った結果 2 種類の活性化エネルギーが得られた.

高温域ではアモルファスが融けて液体になっているために活性化エネルギーが異なってい ると考えると、高温域においては液体であるために原子の移動が激しく欠陥の生成や拡散 が容易であり、界面での反応のみが律速過程となり活性化エネルギーが低い値となってい ると思われる.逆に、低温域と高温域での活性化エネルギーの差は液体でなくアモルファ スであるために生じた差、つまりアモルファス中での欠陥生成、拡散に速度が律速されて いるための差であると考えられる点.

(ii)NEB 法より得られた界面付近での結晶化の活性化エネルギーが MD により得られる活 性化エネルギーよりも小さい.

界面付近で原子が移動するだけでなく、アモルファス中で原子がより結晶化しやすい構造 になり(欠陥),その構造が界面付近に移動することで低い活性化エネルギーで結晶化が生 じると考えられる点.

しかしながら、欠陥の移動についての評価, Izumi らが行っている界面の分類<sup>[15]</sup>で考えら れる界面付近でのアモルファスについての評価を行えず、評価法を確立することが今後の 課題であると考える.

## 第4章 不純物を添加したシミュレーション

### 4.1 As を添加した SPE シミュレーション

#### 4.1.1 シミュレーション条件

- ・ Si 原子数 2600 個(結晶 600 個, アモルファス 2000 個)
- ・ 体積 27.5×27.5×71.2 Å
- ・時間刻み 1.04 fs
- xyz 周期境界
- ・ 全原子に対して速度スケーリングによる温度制御
- ・ N(原子数)V(体積)T(温度)アンサンブル

R. Smith, M. Nakamura らの As-As ポテンシャルの両者に対して, 1200 K でのシミュレーションを行ったところ, 結晶化速度の増加が見られたのは R. Smith の As-As ポテンシャルを 用いた場合であったので, R. Smith のポテンシャルを用いて, アモルファス中に 1,2,3,5 at% の As 原子を添加したサンプルを用意して, それぞれのサンプルに対して温度を変化させた シミュレーションを行った.

#### 4.1.2 シミュレーション結果

(i)SPE の様子

As 濃度 3%, アニール温度 1600 K での結晶化の様子を Fig. 4.1 に示す. Si のみの場合と 比較して,結晶化速度が大幅に増加している.



Fig. 4.1 Snapshots of 3at% of As-doped SPE at 1600K

(ii)温度変化に対する結晶化速度の変化

As 原子を添加した場合の温度変化に対する結晶化速度のグラフを Fig. 4.2 に示す. As の 結晶化の基準が結晶格子を目視で判断するというあいまいなものであるということ,1 サ ンプルでのシミュレーションであるために結晶化速度にばらつきが考慮されていないとい う問題があるものの,As 原子の濃度によって結晶化速度には大きな差が表れている.1% の As 原子を添加した場合においては Si 原子のみの場合に比べて結晶化速度が減少し,2% の As 原子を添加した場合では Si 原子のみの場合と同程度の結晶化速度となり,3%の As 原子を添加した場合では Si 原子のみの場合の最大 10 倍程度の結晶化速度,5%の As 原子 を添加した場合では Si 原子のみの場合に比べて最大 100 倍程度の結晶化速度となっている. しかし,5%の As 原子を添加した場合においては,1100 K~1300 K においては結晶化速度 が温度の上昇とともに増加しているが,1400K 以上の温度では温度が上昇しても結晶化速度 度が減少している.



Fig. 4.2 Dependence of crystallization velocity on temperature (various As concentrations)

#### 4.1.3 考察

(i)温度変化に対する自己拡散係数の変化

温度を変化させた場合の自己拡散係数の変化を 0~5 at%の As 原子濃度に対してグラフ にしたものを Fig. 4.3 に示す. 温度, As 原子濃度が高くなるほど自己拡散係数が大きな値 となっている. As 原子を 5%添加した場合の自己拡散係数は 1400 K 以上において Si 原子 のみのアモルファス Si での 1900 K における自己拡散係数 0.2 Å<sup>2</sup>/ps よりも大きな値となっ ている. この 1900 K はアモルファス Si 原子の融点と言われている. そして, 結晶化速度 が温度の上昇とともに増加しなくなっている



Fig. 4.3 Dependence of diffusion constant on temperature (various As concentrations)

(ii)メカニズムについて

As 原子を添加した場合には、自己拡散係数の変化から Si のみの場合と比較して Si 原子の移動が活発になっていることが分かる.これは、不純物なしの場合に比べて質量が大きな As 原子が存在することによって、ボンドが壊れやすくなり、原子の移動が起こりやすくなったためであると考えられる.そして、Fig. 4.4 における結晶化に見られるように As 原子はほとんどクラスタリングを起こさず、ボンドの変化が頻繁に起こるようになったために結晶化速度の増加が起こったと考えられる.また、As 原子を 5%添加した場合に 1400 K 以上の高温域において速度の減少が見られるのは、Fig. 4.5 に示すように、結晶化の進行と同時に後退が起こっているからである.高温になり As 原子がより活発になると構造の変化が起こりやすいアモルファス構造の中を動いて欠陥を生成するだけでなく、より安定した構造である結晶構造まで不安定化させるからであると考えられる.



Fig. 4.4 Snapshots of 5 at% B-doped SPE at 1300 K(left:initial, center:551ps, right:799ps)



Fig. 4.5 Snapshots of 5at% of As-doped SPE at 1600K

### 4.2 Ar を添加した SPE シミュレーション

### 4.2.1 シミュレーション条件

- ・ Si 原子数 2600 個(結晶 600 個, アモルファス 2000 個)
- ・ 体積 27.5×27.5×71.2 Å
- ・時間刻み 1.04 fs
- xyz 周期境界
- ・ 全原子に対して速度スケーリングによる温度制御
- N(原子数)V(体積)T(温度)アンサンブル

1800 Kにおいてアモルファス中に添加する Ar の濃度を 0.5~5 at%に変化させたシミュレーションを行った.

### 4.2.2 濃度変化を変化させた場合の結晶化速度

Ar の濃度を 0.5 at%~5 at%まで変化させた時の結晶化速度を Ar を添加しない場合の結晶 化速度と比較したグラフを Fig. 4.6 に示す. Ar 原子を添加したことにより結晶化速度が約 10 分の 1 以下の値となっている.



Fig. 4.6 Dependence of crystallization velocity on Ar concentration at 1800 K

#### 4.2.3 考察

(i)濃度変化に対する自己拡散係数の変化

Ar の濃度を変化させた場合の結晶成長中の Si の自己拡散係数を Fig. 4.7 に示す. 自己拡 散の値は Ar の濃度によって 1 at%まで減少, 2 at%以上の濃度で増加しているものの, その 変化は結晶成長速度の変化に比較するとほとんど変化していないと言ってよい値となった.



Fig. 4.7 Dependence of crystallization velocity on Ar concentration at 1800 K

(ii)結晶化速度の減少

Ar 原子を添加することによって結晶化速度が 10 分の 1 以下の値となっている. Fig. 4.8 から結晶成長成長中の様子を見ると, Ar 原子は Si を置換して結晶中に入ることが出来ず, 格子間に入るのみである. Si 原子が結晶成長するためには Ar 原子が a-c 界面からアモルファス中もしくは結晶中に移動し, 格子位置への移動が容易になる必要があると考えられる. 従って, Ar 原子は結晶化への障害となっており, 結晶成長速度が小さくなると思われる.



**Fig. 4.8** Snapshots of 3at% of Ar-doped SPE at 1800K

### 4.3 Bを添加した SPE シミュレーション

### 4.3.1 シミュレーション条件

- ・ Si 原子数 2600 個(結晶 600 個, アモルファス 2000 個)
- 体積 27.5×27.5×71.2 Å
- ・時間刻み 1.04 fs
- ・ xyz 周期境界
- ・ 全原子に対して速度スケーリングによる温度制御
- ・ N(原子数)V(体積)T(温度)アンサンブル

アモルファス中のボロンの濃度1,2,5 at%に対してアニール温度を1600 K から1900 K まで 変化させたシミュレーションを行った.

### 4.3.2 温度が変化した場合の結晶化速度の変化

Bの濃度,アニール温度を変化させた場合のシミュレーションの結果を Fig. 4.9 に示す. 結晶化速度は濃度の変化にほとんど影響を受けず,Siのみの場合の結晶化速度とほぼ同じ 速度となっている.



Fig. 4.9 Dependence of crystallization velocity on temperature (various B concentrations)

#### 4.3.3 考察

(i)温度変化に対する自己拡散係数の変化

Bの濃度,アニール温度を変化させた場合のシミュレーションの結果をFig. 4.10に示す. 結晶成長速度と比較すると濃度ごとに拡散係数の値が変化している様子が分かる.5 at%の 時の自己拡散係数はボロンを添加しない場合の自己拡散係数よりも大きな値となっている ことが分かる.



Fig. 4.10 Dependence of diffusion constant on temperature (various B concentrations)

#### (ii)結晶成長時のクラスタリング

Siのみでの SPE シミュレーションにおいても結晶化速度にばらつきがあることを考えると 今回用いたポテンシャルによる B 原子の結晶化速度への影響はほとんどない.しかし,自 己拡散係数を見ると 5 at%の時には拡散が Si のみの場合よりも活発に起こっていることが わかる.原子の拡散がよく起こっているのに結晶化の速度が速くなっていないのは,Fig. 4.11 のように結晶化中にクラスターを作成しているためであると考えられる.右の図には 原子数 4 のクラスターが結晶格子中に,原子数 5 のクラスターがアモルファス中に存在し ている.Bは単独に存在する場合は Si の置換位置に入り込むが,クラスターとして存在し ている場合はクラスターのまま Si 格子の中に入り込むことがある.このクラスターは Ar 原子のように結晶化の障害となると考えられるので,Bを5 at%添加した場合には拡散がよ く起こっても、クラスタリングによる障害のために結晶化速度が速くならなかったと考え られる.



Fig. 4.11 Snapshots of 5 at% B-doped SPE(left:initial, center:1080ps, right:2149ps)

### 4.4 不純物添加時の結晶化速度の変化

本研究にて、不純物を添加することによる SPE での結晶化速度への影響を与えるシミュ レーションを行った.その結果から、結晶化速度が増加すると実験的に言われている As 原子の添加による結晶化速度の増加,減少すると言われている Ar 原子の添加による結晶化 速度の減少が起こったので、影響についての考察を行う.

速度が減少する現象については、Ar 原子は結晶格子位置に置換しない原子であるから、 格子位置に置換しないAr 原子が a-c 界面において Si 原子の結晶格子サイトへの侵入を妨げ るために結晶化速度の減少が起こっていると考えられる.

また、速度が増加する現象について考察を行うために Fig. 4.12、Table 4.1 に濃度の異な る不純物を添加したバルクのアモルファス、結晶に対して、As を添加した系に対して、Si と As の平均ポテンシャルエネルギー、B を添加した系に対して、Si と B の平均ポテンシ ャルエネルギーについての比較を行った結果を示す. この結果から As や B 原子自体は結 晶中に置換するよりもアモルファス中に存在する方が安定であることが分かる. 特に、結 晶化が早くなった As においては 1 eV 以上エネルギーギャップでアモルファス構造の方が 安定となっている. したがって、単独のヒ素の添加ではアモルファス化の効果が強いと考 えられる.

ヒ素を添加したことによる結晶化速度への影響はヒ素の添加による自己拡散係数の増加 に伴う欠陥生成の活性化とヒ素のエネルギーギャップによるアモルファス化であると考え られる.ヒ素の濃度によって結晶化速度に変化が生じたのは両者の影響のトレードオフに よる変化であると考えられる.



**Fig. 4.12** Comparison of average potential energy in crystal structure or amorphous structure at 1600 K (upper left : As-doped Si , upper right : As-doped As , under left : B-doped Si , under right : B-doped B)

 Table 4.1
 energy gap of Si and dopant atoms in amorphous and crystal structure

	Si:1%As-doped Si	Si:5%As-doped Si	As:1%As-doped Si	As:5%As-doped Si
energy difference				
between amorphous and crystal	-0.18	-0.14	1.16	1.17
	Si:1%B-doped Si	Si:5%B-doped Si	B:1%B-doped Si	B:5%B-doped Si
energy difference				
between amorphous and crystal	-0.19	-0.17	0.22	0.29

## 第5章 結論

本研究により以下のような結論が得られた.

- ・3 種類の系のサンプルを用意して SPE シミュレーションを行い, MD による固相成長での活性化エネルギー2.1±0.5eV, 液相成長での活性化エネルギー0.7±0.2eV であることを得た.
- 不純物を添加することにより SPE での結晶化速度への不純物の影響について関するシ ミュレーションを行い、不純物による結晶成長速度増加についての影響が As 原子を添 加した SPE シミュレーションを行ったことにより結晶成長速度の大幅な増加を MD に より行い、原子の移動の活性化が原因であるという知見を得た。
- 不純物による結晶成長速度の減少について、Ar 原子を添加した SPE シミュレーション により、結晶成長速度の大幅な減少をシミュレーションし、置換しない原子である不純 物原子が結晶化を行う Si 原子の障害となるために結晶成長速度が大幅に減少するとい う知見を得た。

#### 参考文献

[1] J.Y. Jin, J. Liu, U. Jeong, S. Mehta, and K. Jones, Study of reverse annealing behaviors of p+/n ultrashallow junction formed using solid phase epitaxial annealing, J. Vac. Sci. Technol. B 20 (2001) 422.

[2] G. L. Olson and J. A. Roth, Kinetics of solid phase crystallization in amorphous silicon, Mat.Sci. Rep., 3(1988) 1.

[3] T. Motooka., K. Nisihira, S. Munetoh, K. Moriguchi and Shintani, Molecular-dynamics simulations of solid-phase epitaxy of Si: Growth mechanisms, Phys. Rev. B 61(2000) 8537.

[4] N. Bernstein, M. J. Aziz and E. Kaxiras, Atomistic simulations of solid-phase epitaxial growth in silicon, Phys. Rev. B, 61(2000)6696.

[5] L. Csepregi, E.F. Kennedy, T.J. Gallagher, J.W. Mayer and T.W. Sigmon, Reordering of amorphous layers of Si implanted with P, As, and B ions, J.Appl. Phys.48(1977)4234.

[6] E.F. Kennedy, L. Csepregi, J.W. Mayer and T.W. Sigmon, Influence of O, C, N, and noble gases on the crystallization of amorphous Si layers, J. Appl. Phys.48(1977)4241.

[7] Liguo Wang, Paulette Clancy, Michael O. Thompson, and Cheruvu S. Murthy, Thermodynamic and kinetic studies of laser thermal processing of heavily boron-doped amorphous silicon using molecular dynamics, J. Appl. Phys.92(2002)2412.

[8] A.Mattoni, and L. Colombo, On the solid-phase epitaxy of the a-Si:B/c-Si interface, Europhys. Lett.62 (2003)862.

[9] A.Mattoni, and L. Colombo, Boron ripening during solid-phase epitaxy of amorphous silicon, Phys. Rev. B 69 (2004)045204.

[10] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber , Computer simulation of local order in condensed phases of silicon , Phys. Rev. B 31(1985)5262.

[11] J.Tersoff, Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties ,Phys.Rev. B 38 (1988)9902.

[12] Martin Z. Bazant, Efthimios Kaxiras and J. F. Justo, Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon, Phys. Rev. B 56(1997)8542.

[13] M. V. Ramana Murty and Harry A. Atwater, Empirical interatomic potential for Si-H interactions, Phys. Rev. B 51(1994)4889.

[14] H. Jonsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, in Classical and Quantum Dynamics in CondensedPhase Simulations, edited by B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker (World Scientific, Singapore, 1998), p. 385.

[15] S.Izumi,S.Hara,T.Kumagai,S.Sakai, Classification of amorphous-silicon microstructures by structural parameters: molecular dynamics study , Comp.Mat.Sci.31 ,(2004)258.

[16] Roger Smith, A semi-empirical many-body Interatomic potential for modeling dynamical processes in gallium arsenide, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 67 (1992) 335.

[17] M. Nakamura, H. Fujioka, K. Ono, M. Takeuchi, T. Mitsui, M. Oshima, Molicular dynamics simulation of III-V compound semiconductor growth with MBE, J. Crystal Growth 209 (2000)
 232.

[18] J.Tersoff, Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems, Phys. Rev. B39 (1989) 5566.

[19] 北川浩, 北村隆行, 渋谷陽二, 中谷彰宏, 初心者のための分子動力学法, 養賢堂, 1997 [20] T.Kumagai, private communication, 2005.

[21] M.Ishimaru, Comment on "Molecular-dynamics simulations of solid-phase epitaxy of Si: Growth mechanisms", Phys. Rev. B63 (2001) 237401.

[22] Luis A. Marques, Lourdes Pelaz, Maria Aboy, Juan Barbolla, The laser annealing induced phase transition in silicon: a molecular dynamics study, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 216 (2004) 57.

#### 謝辞

本研究を行ってきて、お世話になった方々にこの場を借りてお礼を申し上げます. 酒井先生、泉先生、岩崎さんにはお忙しい中、未熟な私への指導をしていただき、大変感 謝しております.特に泉先生には研究のことに関してお世話になりっぱなしでした.仕事 が遅く、うまくいかないことが多かった私がなんとか論文をまとめることができたのは泉 先生の的確なアドバイスのおかげです.本当にありがとうございました.

D3の原さんにはいつも隣にいたということもあり,泉先生以上に研究についていろいろな ことを教えていただきました.そして,研究以外の雑談なども気軽にしていただき快適な 研究室生活を送れたのは原さんのおかげであると言っても過言ではないです.

D1の熊谷さんにはポテンシャルの作成をしていただき、大変ご迷惑をおかけしました. 熊谷さんがいなければ、私はこの論文を書けませんでした. また、昨年の研究室に不慣れな時期に食事に誘っていただき、研究室に慣れることが出来たのは熊谷さんのおかげでした. 泉先生、原さん、熊谷さんがいなければ、私にこの論文を書くことは出来なかったので、3人には感謝の想いが尽きません.

D2 の廬さんとは部屋が違い会う機会がそんなに多くなかったですが、バドミントンに誘っていただいたりして、大変楽しかったです.

M1の3人とは部屋が違ったので、今年に入って交流はあまりありませんでしたが、小林君とは去年隣で見ていて、その仕事への姿勢、寝ている姿勢にはすごいの一言です. これからも変わらぬ姿勢で頑張ってください.

4年生のみんなは8人という大人数でそれぞれの個性を出し合いながら、研究室での存在 感を発揮していて、研究室の雰囲気が変わったと思います.これからの進路も8人8様で いろいろですが、研究室に残る人、社会に羽ばたく人、皆さん頑張ってください.

M2の渡辺君とは3年生の頃からよく一緒にしており,大学生活の半分以上を共有したことになります.長い間どうもありがとうございました.

山口君はみんなと分け隔てなく付き合っていて,バイタリティあふれておりいつも輝いて 見えました.その活発さの何分の一かでも実践したいと思います.

岡島君は後輩に対する面倒見の良さがすばらしいと思いました.今後博士課程に上がりさ らに指導力を発揮する機会が増えるかと思いますが,これからも頑張ってください.

M2のみんなとはこの研究室の2年を共にして,楽しいことやつらいことなどいろいろな出 来事を共有してきました. 学生生活最後の2年間をこれからの思い出として大事に残して いきたいと思います. 今後は場所も離れますが,お互い頑張りましょう.

それでは最後になりますが、皆さんどうもありがとうございました.

以上

## <u>修士論文</u>

## 平成 17 年 2 月 10 日 提出

## 学生証番号 36173 村井 克成