

## 第1部(1) 半導体材料の界面応力/弾性定数の原子レベル評価

## The atomic level evaluation of the interface stress and interface elastic constants for semiconductor materials

○正 泉 聡志(東大工)、原 祥太郎、熊谷 知久、酒井 信介

Satoshi IZUMI, Shotaro HARA, Tomohisa KUMAGAI, Shinsuke SAKAI, Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

For nano-scale thin film, effects of surface and interface, which can be ignored on a macro scale, become important. For example, surface (interface) energy and stress are key parameters for predicting the intrinsic stress of thin films. Several researchers have reported that the elastic constants of thin films are different from those of bulks. We have recently proposed new definitions and calculation methods regarding surface/interface stress and elastic constants for thin films by extending Martin's method within the framework of the molecular dynamics method.

We applied our method to thin films of crystal and amorphous silicon and the interface between them. The effects of surface and interface structures are also investigated. The well-annealed surface and interface have remarkably different properties compared with the unrelaxed ones. The width of the surface and the interface are also discussed in terms of newly defined atomic-level elastic properties and order parameters. It is found that the width of the surface and the interface are about 0.2nm to 0.8nm.

**Key Words :** Molecular Dynamics, Surface, Interface, Elastic constants, Surface Stress

## 1. 緒 言

近年、半導体デバイスの高集積化、微細化は進み、薄膜の厚みは数十 nm 程度にまで達しつつある。これまで以上に高品質な膜製造が必要とされる中、膜と基板の間の剥離や界面での転位の発生を引き起こす真性応力(残留応力)を制御することが半導体製造プロセスにおいて大きな課題となっている<sup>(1)</sup>。真性応力発生メカニズムを解明を試みる研究は従来より多く行われており、真性応力が原子レベルでの微視的構造や成長様式に強く依存していることがわかっている<sup>(2)-(4)</sup>。特に、真性応力の発生原因とされる、キャピラリー応力(Capillary-induced growth stress)と、結晶粒同士の合体時の応力(Coalescence-induced stress)の予測においては、表面・界面の表面エネルギー・応力がキーパラメータとなっている。しかしながら、これらの物性値を実験より直接求めることは困難であり、理論解析手法からの予測が重要となっている<sup>(5)-(7)</sup>。また、従来の議論においては、薄膜の弾性定数はバルクと同じであると仮定されているが、膜厚が数 nm 程度になると、界面・表面の影響を受けて変化するものと考えられ、今後表面・界面弾性定数の予測も重要になるものと考えられる。

分子動力学は、これらのミクロな物性値を算出するための有効な方法である。定量値に関する課題は残されるが、アモルファス構造の物性値を求める際に重要となってくる空間的ばらつきの評価<sup>(8)</sup>や表面・界面の安定形状の探索には極めて有効であり、今後、第一原理計算と組み合わせることで高精度な評価が確立するものと考えられる。

本研究では分子動力学による表面/界面エネルギー・応力・弾性定数の定義と算出手法に関する基礎的な検討を行う<sup>(9)</sup>。具体的な材料として、結晶シリコン・アモルファスシリコンの表面・界面に着目した。

## 2. 表面エネルギー・応力・弾性定数の定義と算出手法

表面物性を求めるための、表面の定義法を示し、弾性的性質算出において重要となるひずみと内部変位の定義について示す。そして、ひずみ・内部変位を使った表面エネルギー・応力・弾性定数の定義を行う。

**2.1 表面の定義** 分子動力学において表面を定義するため、1方向( $z$ 方向)に自由境界条件、他の2方向に周期境界条件を課した薄膜モデルを考える(図1)。よって、相対する面の2つの面が評価対象となり、両表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。また、表面の微視的な再配列は表面物性に大きな影響を及ぼすため別途検討が必要となる。

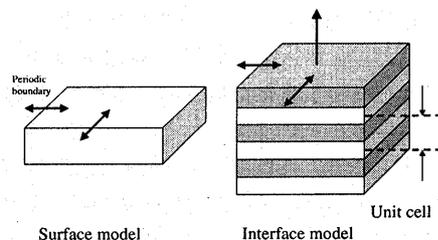


Fig. 1 Surface and interface model

**2.2 ひずみの定義**  $z$ 方向に周期境界条件を課していないため、MDセルの形状マトリックスは式(1)であらわされる。よって、面内の変形勾配テンソルは  $\hat{F} = \hat{h}\hat{h}_0^{-1}$  となる。ここで添え字0は変形前をあらわす。面内 Green-Lagrange ひずみテンソルは式(2)となる。

$$\hat{h} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{12} & h_{22} \end{pmatrix} \quad (1)$$

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

定義を仮想的に三次元表記すると以下ようになる。

$$\hat{F} = \begin{pmatrix} \hat{F}_{11} & \hat{F}_{12} & 0 \\ \hat{F}_{21} & \hat{F}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\eta} = \begin{pmatrix} \hat{\eta}_{11} & \hat{\eta}_{12} & 0 \\ \hat{\eta}_{21} & \hat{\eta}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

**2.3 内部変位ベクトルの定義** 一般に、上記で定めたひずみに対する原子の変位は線形弾性体のように線形にならず、個々の原子は最安定位置に変位する。この連続体近似と実際の原子変位との差を内部変位と呼ぶ。

原子  $\alpha$  と  $\beta$  の距離ベクトル  $r^{\alpha\beta}$  は、変形前の距離ベクトルに変形勾配テンソルをかけた式(4)右辺第一項に第二項の相対変位を足したものとなる。

$$r^{\alpha\beta} = \hat{F} r_0^{\alpha\beta} + u^\beta - u^\alpha. \quad (4)$$

内部変位ベクトルは回転不変性変数として、 $\hat{\xi}^\alpha = \hat{F}^t u^\alpha$  で定義される。この定義を使えば、回転不変の距離  $s^{\alpha\beta} = (r^{\alpha\beta})^t r^{\alpha\beta}$  は式(5)で表現できる。

$$s^{\alpha\beta} = (r_0^{\alpha\beta})^t (2\hat{\eta} + \hat{I}) r_0^{\alpha\beta} + 2(\hat{\xi}^\beta - \hat{\xi}^\alpha) r_0^{\alpha\beta} + (\hat{\xi}^\beta - \hat{\xi}^\alpha)(2\hat{\eta} + \hat{I})^{-1} (\hat{\xi}^\beta - \hat{\xi}^\alpha).$$

これより、変形によるエネルギーの変化には、原子間距離の変化、すなわち平均ひずみと内部変位の影響を考える必要があることがわかる。

**2.4 表面エネルギーの定義** 表面エネルギーは表面生成による単位面積あたりのエネルギー変化として、式(5)で記述される。 $E^{surf}$  と  $E^{bulk}$  は表面系のエネルギーと、表面の影響がないと考えた場合のエネルギー(連続体近似した場合のエネルギー)であり、バルクの分子動力学計算により別途求める。 $A$  は二つの表面の面積である。

ここで、ひずみはバルクが無応力のひずみをゼロひずみとして設定する。つまり、バルクで応力ゼロの格子間距離に対応するひずみをゼロとする。

$$\gamma(\hat{\eta}) = \frac{1}{A(\hat{\eta})} (E^{surf}(\hat{\eta}) - E^{bulk}(\hat{\eta})) = \frac{E^\gamma(\hat{\eta})}{A(\hat{\eta})} \quad (5)$$

**2.5 表面応力の定義** 表面応力とは、ひずみ  $\hat{\eta}_{ij}$  に対する表面エネルギー  $E^\gamma$  の変化であり、表面生成により発生した応力に相当する。以下に有限ひずみ下の定義を示す。

$$f_{ij}(\hat{\eta}) = \frac{1}{A_0} \frac{d(A(\hat{\eta})\gamma(\hat{\eta}))}{d\hat{\eta}_{ij}} \Big|_{\hat{\eta}'=0}, \quad (i, j = 1, 2) \quad (6)$$

$\hat{\eta}'$  は微分している項以外の成分をすべてゼロにするという意味である。薄膜の応力とは異なり、表面応力は膜厚に依存しない。何故なら式(6)では表面の効果を体積で割らず、表面積で割っているからである。よって、表面応力は表面固有の性質であるといえる。

この定義を分子動力学に適用すると、式(7)が  $E^\gamma$  を使って得られる。

$$\begin{aligned} f_{ij}(\hat{\eta}) &= \frac{1}{A_0} \frac{dE^\gamma}{d\hat{\eta}_{ij}} \Big|_{\hat{\eta}'=0} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial E^\gamma}{\partial \hat{\eta}_{ij}} \Big|_{\hat{\eta}'=0} \\ &= \frac{1}{A_0} \left( \frac{\partial E^{surf}(\hat{\eta})}{\partial \hat{\eta}_{ij}} \Big|_{\hat{\eta}'=0} - \frac{\partial E^{bulk}(\hat{\eta})}{\partial \hat{\eta}_{ij}} \Big|_{\hat{\eta}'=0} \right) \\ &= f_{ij}^{surf}(\hat{\eta}) - f_{ij}^{bulk}(\hat{\eta}) \quad (i, j = 1, 2) \quad (7) \end{aligned}$$

応力は内部変位に依存しないため<sup>(10)</sup>、ひずみによる全微分は偏微分となる。

$f_{ij}^{bulk}(\hat{\eta})$  はエネルギーと同様、別途バルクの計算により見積もる。一般に、バルクの応力テンソルは以下のような形状マトリックスを使って定義される。

$$h = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{12} & h_{22} & h_{23} \\ h_{13} & h_{23} & h_{33} \end{pmatrix} \quad (8)$$

この定義を使ったひずみテンソルを  $\eta$ 、内部変位ベクトルを  $\xi^\alpha$  として、応力を求めると、応力が内部変位に依存しないため、次式のように、 $\eta$  を使った定義と  $\hat{\eta}$  を使った定義が  $i, j = 1, 2$  の場合には等価になる。ただし、体積を  $V_0 = A_0 L_z / 2$  とした。

$$\begin{aligned} f_{ij}^{bulk}(\hat{\eta}) &= \frac{1}{A_0} \frac{\partial E^{bulk}}{\partial \hat{\eta}_{ij}} \Big|_{\hat{\eta}', \xi'=0} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial E^{bulk}}{\partial \eta_{ij}} \Big|_{\eta', \xi'=0} \quad (9) \\ &= \sigma_{ij}^{bulk}(\hat{\eta}) L_z / 2, \quad (i, j = 1, 2) \quad (10) \end{aligned}$$

表面を含む系の応力テンソルは以下のように定義できる。

$$\sigma_{ij}^{surf}(\hat{\eta}) = \frac{1}{V_0} \frac{dE^{surf}}{d\hat{\eta}_{ij}} \Big|_{\hat{\eta}', \xi'=0} = 2f_{ij}^{surf}(\hat{\eta}) / L_z \quad (11)$$

**2.6 表面弾性定数の定義** 表面弾性定数は表面エネルギーのひずみによる二階微分であり、表面生成による弾性的性質の変化を表す。

$$\begin{aligned} d_{ijkl}(\hat{\eta}) &= \frac{1}{A_0} \frac{d^2(A(\hat{\eta})\gamma(\hat{\eta}))}{d\hat{\eta}_{ij}d\hat{\eta}_{kl}} \Big|_{\hat{\eta}', \xi'=0} \\ &= \frac{1}{A_0} \left( \frac{d^2 E^{surf}(\hat{\eta})}{d\hat{\eta}_{ij}d\hat{\eta}_{kl}} \Big|_{\hat{\eta}', \xi'=0} - \frac{d^2 E^{bulk}(\hat{\eta})}{d\hat{\eta}_{ij}d\hat{\eta}_{kl}} \Big|_{\hat{\eta}', \xi'=0} \right) \\ &= d_{ijkl}^{surf}(\hat{\eta}) - d_{ijkl}^{bulk}(\hat{\eta}) \quad (i, j, k, l = 1, 2) \quad (12) \end{aligned}$$

$$d_{ijkl}^{surf} = (d_{ijkl}^0)^{surf} + (d_{ijkl}^*)^{surf} \quad (13)$$

$$(d_{ijkl}^*)^{surf} = -\frac{1}{A_0} D_{ijm}^{\alpha} g_{mn}^{\alpha\beta} D_{klm}^{\beta} \quad (14)$$

$$(d_{ijkl}^0)^{surf} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 E^{surf}}{\partial \hat{\eta}_{ij} \partial \hat{\eta}_{kl}} \Big|_{\hat{\eta}', \xi'=0} \quad (15)$$

$$D_{ijk}^{\alpha} = \frac{\partial^2 E^{surf}}{\partial \hat{\eta}_{ij} \partial \xi_k^{\alpha}} \Big|_{\hat{\eta}', \xi'=0} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} E_{ij}^{\alpha\beta} &= \frac{\partial^2 E^{surf}}{\partial \xi_i^{\alpha} \partial \xi_j^{\beta}} \Big|_{\hat{\eta}', \xi'=0} \\ &; g_{ij}^{\alpha\beta} E_{jk}^{\beta\gamma} = \delta^{\alpha\gamma} \delta_{ik} \quad (17) \end{aligned}$$

ここで、 $(d_{ijkl}^0)^{surf}$  と  $(d_{ijkl}^*)^{surf}$  はそれぞれ局所項、緩和項と呼ばれる。 $\hat{\xi}_i^{\alpha}$  は内部変位ベクトルであり、 $z$  方向の変形による変位を含む。 $D_{ijk}^{\alpha}$  と  $E_{ij}^{\alpha\beta}$  はそれぞれピエゾ弾性定数と力定数に相当する量である。弾性定数は内部変位に依存するので、以下の式のように、 $2d_{ijkl}^{bulk}/L_z$  は通常バルクで定義される弾性定数とは異なるものとなる。

$$\frac{d^2 E^{bulk}}{\hat{\eta}_{ij} d\hat{\eta}_{kl}} \Big|_{\hat{\eta}', \xi'=0} \neq \frac{d^2 E^{bulk}}{d\eta_{ij} d\eta_{kl}} \Big|_{\eta', \xi'=0} \quad (i, j = 1, 2) \quad (18)$$

つまり、

$$d_{ijkl}^{bulk} \neq L_z C_{ijkl}/2, \quad \left( C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \frac{d^2 E^{bulk}}{d\eta_{ij} d\eta_{kl}} \Big|_{\eta', \xi'=0} \right) \quad (19)$$

$d_{ijkl}^{bulk}$  は平面応力状態の条件の下で弾性ひずみエネルギーをひずみで二階微分することにより求まる。つまり、平面応力状態の弾性定数に相当する。例えば、直交異方性の場合、式(20)の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} d_{11}^{bulk} &= \frac{L_z}{2} \left( C_{11} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \\ d_{22}^{bulk} &= \frac{L_z}{2} \left( C_{22} - \frac{C_{23}^2}{C_{33}} \right) \\ d_{12}^{bulk} &= \frac{L_z}{2} \left( C_{12} - \frac{C_{12} C_{13}}{C_{33}} \right) \\ d_{44}^{bulk} &= L_z C_{44}/2 \quad (20) \end{aligned}$$

式(12)の定義式から出発すると、表面弾性定数は式(21)のように、表面応力  $f_{ij}$  とひずみ  $\hat{\eta}_{kl}$  の間の係数となることがわかる。ここで、 $f_{ij}(0)$  はゼロひずみにおける表面応力であり、ひずみがバルクの状態を基準に定められることに起因する項である。

$$d_{ijkl}(\hat{\eta})\hat{\eta}_{kl} = f_{ij}(\hat{\eta}) - f_{ij}(0) \quad (21)$$

### 3. 界面エネルギー・応力・弾性定数の定義

**3.1 界面の定義** 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1)。よって、界面領域は上下の2つの面となり、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。

界面エネルギー・応力を決定するためには、界面位置を正確に決定しなければならない。界面決定方法には任意性があるため、界面物性もその任意性の影響を受けることになる。

**3.2 ひずみの定義** ひずみは、バルクモデルと同様に、式(8)の形状マトリックスを使って定義される。ここでのひずみは系全体の平均ひずみとなる。界面の影響を除いて系全体の応力がゼロになる形状をひずみゼロの形状とするが、注意すべき点は、平均応力はゼロになるが、それぞれの層の応力はゼロではない、いわゆるミスフィットが発生するという点である。ミスフィットは物性値に影響するため、理想的にはこれをゼロにする必要があるが、有限系しか扱えない分子動力学では事実上不可能であり、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。

**3.3 内部変位ベクトルの定義** バルクと同様に、ひずみ  $\eta$  以外の原子変位は内部変位  $\xi$  となる。内部変位には、界面近傍原子の不均質な変位の他、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<sup>(11)</sup>。

**3.4 界面エネルギーの定義** 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として、式(22)で記述される。 $E^{inter}$  と  $E^{cont}$  は界面を含む系のエネルギーと、界面の影響がない連続体近似で取り扱った場合のエネルギーである。後者は、界面位置を同定した後、バルク計算から別途求める必要がある。 $A$  は二つの界面の面積である。

ここで、ひずみは連続体近似で無応力のひずみをゼロひずみとして設定する。

$$\gamma^I(\eta) = \frac{1}{A(\eta)} (E^{inter}(\eta) - E^{cont}(\eta)) = \frac{E\gamma^I(\eta)}{A(\eta)} \quad (22)$$

**3.5 界面応力の定義** 界面応力とは、ひずみ  $\eta_{ij}$  に対する界面エネルギー  $E^I$  の変化であり、界面生成により発生した応力に相当する。

$$f_{ij}^I(\eta) = \frac{1}{A_0} \left. \frac{d(A(\eta)\gamma^I(\eta))}{d\eta_{ij}} \right|_{\eta'=0} \quad (23)$$

界面応力は表面応力と同様、系のサイズには依存しない界面固有の性質である。

この定義を分子動力学に適用すると、式 (24) が  $E^I$  を使って得られる。

$$\begin{aligned} f_{ij}^I(\eta) &= \frac{1}{A_0} \left. \frac{dE^I}{d\eta_{ij}} \right|_{\eta'=0} = \frac{1}{A_0} \left. \frac{\partial E^I}{\partial \eta_{ij}} \right|_{\eta'=0} \\ &= \frac{1}{A_0} \left( \left. \frac{\partial E^{inter}(\eta)}{\partial \eta_{ij}} \right|_{\eta'=0} - \left. \frac{\partial E^{cont}(\eta)}{\partial \eta_{ij}} \right|_{\eta'=0} \right) \\ &= f_{ij}^{inter}(\eta) - f_{ij}^{cont}(\eta) \end{aligned} \quad (24)$$

$f_{ij}^{cont}(\eta)$  は連続体近似から計算する必要がある。

**3.6 界面弾性定数の定義** 界面弾性定数は界面エネルギーのひずみによる二階微分であり、界面生成による弾性的性質の変化を表す。

$$\begin{aligned} d_{ijkl}^I(\eta) &= \frac{1}{A_0} \left. \frac{d^2(A(\eta)\gamma^I(\eta))}{d\eta_{ij}d\eta_{kl}} \right|_{\eta', \xi'=0} \\ &= \frac{1}{A_0} \left( \left. \frac{d^2 E^{inter}(\eta)}{d\eta_{ij}d\eta_{kl}} \right|_{\eta', \xi'=0} - \left. \frac{d^2 E^{cont}(\eta)}{d\eta_{ij}d\eta_{kl}} \right|_{\eta', \xi'=0} \right) \\ &= d_{ijkl}^{inter}(\eta) - d_{ijkl}^{cont}(\eta) \end{aligned} \quad (25)$$

$d_{ijkl}^{inter}$  の算出手法は通常の弾性定数算出手法と同じであり、内部変位  $\xi^\alpha$  を考慮して求める。 $d_{ijkl}^{cont}$  は系を周期境界条件を満たした連続体を見なした場合の系全体の平均弾性定数  $C_{ijkl}^{cont}$  より、 $d_{ijkl}^{cont} = L_z C_{ijkl}^{cont} / 2$  を使って求める。

#### 4. 結晶・アモルファス表面への適用

**4.1 解析モデル** (001) 表面を有するシリコン薄膜を Tersoff ポテンシャル<sup>(12)</sup>によりモデル化した。2種類の表面再配列構造について調べた。つまり、(1×1)と(2×1)再配列である。系の緩和には simulated anneal 法を用いた。

アモルファスモデルについては、サイズが  $2.7 \times 2.7 \times 2.7$  nm の 1000 原子の系を用いた。最初にメルトクエンチ法によりバルクのアモルファスシリコンを作成し、1600K で 10ns のアニールを行い形状を十分に緩和した。z 方向の周期境界条件を取り除くことによって、表面を作成し、共役勾配法で緩和したモデル (relaxed surface) と、1400K で 4ns と 800K で 2ns 緩和したモデル (well-annealed surface) を作成した。緩和のレシピはバルク状態がアニールによって変化しないように選んだ。ばらつきの考慮のためそれぞれ 3 サンプル用意した。

**4.2 結果** 表面エネルギー  $\gamma$ 、表面応力  $f$  (面内  $f_{11}$  と  $f_{22}$ )、表面弾性定数  $d_{IJ}$  を表 1 と 2 に示す。

Table 1 Surface energy  $\gamma$  (J/m<sup>2</sup>) and surface stress  $f$  (N/m) of the surface of crystal silicon and amorphous silicon, whose evaluation area is 14.6 nm<sup>2</sup>. The x-direction of (2×1) surface model corresponds to the dimer-bonding direction.

	$\gamma$	$f_{11}, f_{22}$
(100) 1×1	2.27	-0.88
(100) 2×1	1.48	0.40, -1.34
a-Si(relaxed)	1.62±0.06	-0.50±0.19
a-Si(well-annealed)	1.07±0.06	1.38±0.19

Table 2 Surface elastic constants  $d_{IJ}$  (N/m) of the surface of crystal silicon and amorphous silicon

	$d_{11}, d_{22}$	$d_{12}$	$d_{44}$
(100) 1×1	-8.07	0.28	-3.55
(100) 2×1	-17.84, -0.70	-0.55	-0.40
a-Si(relaxed)	-11.2 ± 2.3	-5.66 ± 1.77	-2.41 ± 0.5
a-Si(well-annealed)	-7.13 ± 4.17	-4.93 ± 0.42	-1.19 ± 2.72

(2×1) 再配列により、結晶の表面エネルギーは 2.27 J/m<sup>2</sup> から 1.48 へと減少する。圧縮の面内表面応力も -0.88 から -0.50 N/m へと変化した。well-annealed アモルファス表面は最低表面エネルギー 1.07 J/m<sup>2</sup> と、大きな引張りの表面応力 1.38 N/m を示した。relaxed アモルファス表面と、オーダーパラメータによる構造解析結果を比較すると、配位数は 2 配位の消滅と 4 配位の増加が見られ、リング統計は 6 員環・7 員環の増加が見られた。再配列により、結合・ネットワーク共に強固な構造へと変化した。表面物性値に大きく影響したものと考えられる。結晶シリコンの (001)(2×1) 表面と比較すると、配位数の傾向はほぼ等しいが、リング統計の傾向において、アモルファス特有の 5 員環・7 員環が多いという特色があり、アモルファスと結晶のネットワークの差を反映していると考えられる。負の表面弾性定数は再配列によって減少する。これは薄膜の弾性的性質がバルクに近づいていることを示している。

**4.3 原子弾性定数の分布** 表面効果の深さを調べるために、新たに原子局所表面弾性定数  $d_{ijkl}^{0\alpha}$  を式 (26) で定義した。表面弾性定数の局所項への原子レベルの貢献を示す。

$$\begin{aligned} d_{ijkl}^{0\alpha} &= (d_{ijkl}^{0\alpha})^{surf} - (d_{ijkl}^{0\alpha})^{bulk} \\ &= \frac{A_0}{A_0^2} \sum_{\beta} \frac{\partial f_{ij}^{surf}}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}} - (d_{ijkl}^{0\alpha})^{bulk}, \\ &\left( \frac{1}{N} \sum_{\alpha} d_{ijkl}^{0\alpha} = d_{ijkl}^0 \right) \end{aligned} \quad (26)$$

$N$  と  $A_0$  は原子数と 1 原子あたりの表面積である。 $d_{11}^{0\alpha}$  と  $d_{44}^{0\alpha}$  の薄膜厚さ方向を (001) 面 (2×1) 表面について、図 2 に示す。連続体近似と異なり、原子の弾性定数は不均質に分布する。表面弾性定数は 3~4 原子層程度に存在し、0.2-0.5nm が影響領域であることがわかった。

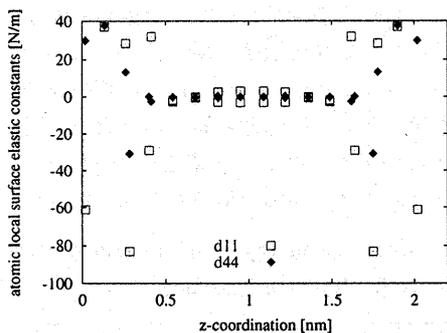


Fig. 2 The distribution of atomic local surface elastic constants along  $z$  direction. (2×1) surface model

**4.4 連続体近似からの偏差** 表面弾性定数は純粋な表面の影響のみを含んでいるため、薄膜の厚さが増加すると、膜全体の弾性定数への影響は小さくなる。等方性の場合、表面応力により面内ひずみ  $\hat{\eta}^{film}$  は  $f_{ij}^{surf} = 0$  の条件により、式 (27) で求めることができる。

$$\hat{\eta}^{film} = \frac{f_{11}}{d_{11}^{surf} + d_{12}^{surf}} \quad (27)$$

この値と連続体近似 (弾性定数一定) のひずみ  $\hat{\eta}^{bulk}$  の偏差は等方性の場合、以下のように、「軟化パラメータ (softening parameter)  $C^*$ 」と薄膜の厚さ  $L_z$  の関数になり、 $L_z$  の増加とともに、ゼロに漸近することがわかる。

$$\text{dev} = \frac{\hat{\eta}^{film} - \hat{\eta}^{bulk}}{\hat{\eta}^{bulk}} = -\frac{1}{1 + L_z C^*},$$

$$\text{here } C^* = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{C_{11}(d_{11} + d_{12})}. \quad (28)$$

well-annealed 表面の場合について、膜厚  $L_z$  の関数として、偏差をプロットすると、おおよそ 5nm を超えると偏差は 5% 以下と小さくなることがわかった。

## 5. 結晶/アモルファス界面への適用

**5.1 解析手法** a-Si/c-Si(100) 界面 (以後 a/c 界面) モデルの作成手法を以下に示す。まず、個別に用意した 1000 個のバルク a-Si と 600 個の c-Si とを、c-Si の (001) 面で上下に張り合わせる。この際、バルク a-Si モデルには 1600K で 10ns アニールした well-relaxed モデルを用いた。貼り付けによる人為性をなくし、固相成長 (Solid Phase Epitaxy) 中の a/c 界面を模倣するため、系全体を 1600K で 3ns 間アニールした。この温度では、ゆっくりと結晶化が進み (成長速度およそ 16cm/s)、(100) 面に平行に a/c 界面が移動する様子が見られた。ここから、508ps、1004ps、1501ps 後の構造を抽出し、系を 0K に冷却後構造緩和を行い、界面構造モデルとして解析を行った。セルサイズは密度が a-Si と c-Si の中間値となるよう

に、 $2.72\text{nm} \times 2.72\text{nm} \times 4.36\text{nm}$  とした。以下図 3 に得られた界面構造モデルのスナップショットを示す。

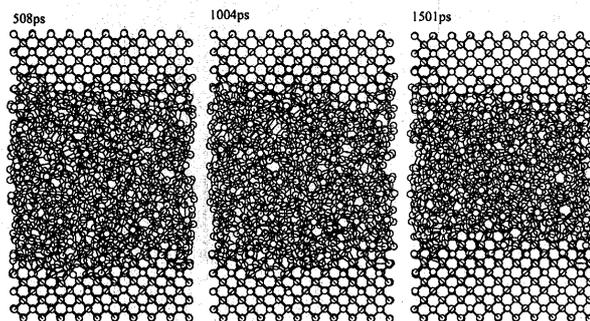


Fig. 3 The a/c interface models made by SPE

**5.2 界面領域の同定手法** 界面位置同定のためには、界面を含む系をバルク c-Si 領域・界面領域・バルク a-Si 領域に分類し、各原子を各領域に割り当てる。本研究では、結合角偏差と結合原子数の 2 つのオーダーパラメータを用いることで分類化と界面領域の同定を行った。まず、個々の原子がバルクの結晶原子かどうかを判定する。判定パラメータには、時間平均化された結合角偏差を用いた。結合角偏差は時間平均をとり、熱振動の効果を取り除くことで有効な判別オーダーパラメータとなるため、10ps 間で平均化した値  $\theta_{dev}$  を用いた。バルク c-Si とバルク a-Si の結合角偏差の確率密度分布を 1600K で求めると、分布の重なりは 0.2% 程度となり、結晶原子の判別が可能であることがわかった。以後、バルク c-Si 領域を RegionA とする。

次に、RegionA の原子 (結晶原子) の情報をもとに、界面を含むその他の領域を分類することを行う。分類は、原子同士の結合情報とオーダーパラメータをもとに以下のようなルールに従って A~E の計 5 つの領域に区分化した。

- RegionA: 結合角偏差より結晶原子とみなされた原子
- RegionB: 結晶化していない原子かつ、少なくとも 1 つは RegionA の原子と結合する原子
- RegionC: 結晶化していない原子かつ、少なくとも 1 つは RegionB の原子と結合する原子
- RegionD: 結晶化していない原子かつ、少なくとも 1 つは RegionC の原子と結合する原子
- RegionE: A~D のどれにも属さない原子

図 4 に本手法によって得られた a/c 界面の断面図を示す。図には界面領域 (RegionB, C) に属する原子のみを示し、バルク c-Si (A)、バルク a-Si 領域 (D, E) は結合のみを示している。それぞれの領域のオーダーパラメータとして、原子のポテンシャルエネルギー  $E[\text{eV/atom}]$ 、結合角偏差  $\Delta\theta[^\circ]$ 、平均配位数  $N_{ave}$  を表 3 に示す。

エネルギー・結合角偏差が結晶からアモルファスへ滑らかにつながっていることがわかる。

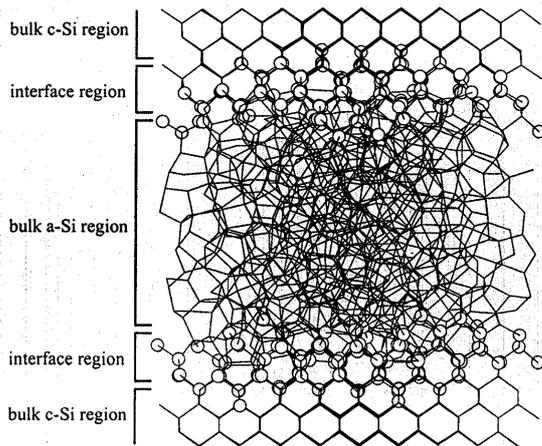


Fig. 4 Classification of the a/c interface system

Table 3 Order parameters of classified region of a/c interface model.

Region	E [eV/atom]	$\Delta\theta$ [°]	$N_{ave}$
A	-4.62	1.4	4.00
B	-4.56	5.2	4.01
C	-4.46	9.0	4.04
D	-4.39	11.0	4.10
E	-4.41	10.5	4.09

このように、原子系では連続体と異なり、界面は有限の幅を有する。RegionBとCを界面領域とみなせば、a/cの界面領域は原子層にしておよそ5~6層となることが図4からわかる。これはおよそ0.7~0.8nmに相当する。固相成長によるa-Si/c-Si(100)界面のラフネスは実験的には $0.8 \pm 0.06$ nmと見積もられており<sup>(13)</sup>、本研究の界面領域の幅と一致する。

**5.3 表面エネルギー・応力の結果**  $E^{cont}$ の算出のためには、界面領域(RegionB or C)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。この判定は一般的には任意であり、従来より様々な判定基準が用いられてきた<sup>(14)(15)</sup>。しかしながら、 $\gamma^I$ の値はこの判定基準に大きく依存すると考えられ、本研究では判定基準依存性を考察するため、以下に述べるさらなる詳細な分類を行い界面エネルギー・応力の影響を調べた。

1. RegionBの原子を結晶原子、RegionCの原子をアモルファス原子とみなす場合 (Case1)
2. RegionBの原子に加え、RegionCの原子のうちRegionBと結合する原子が3つの原子も結晶原子とみなす場合 (Case2)
3. RegionBの原子に加え、RegionCの原子のうちRegionBと結合する原子が2つの原子も結晶原子とみなす場合 (Case3)

分類領域のエネルギーの変化から類推すると、界面は1.の定義が一番近いと考えられる。また、計算精度の確保

のため、結晶のエネルギーとして、RegionAの原子のうち結合原子がすべてRegionAに属する原子の値を、アモルファスのエネルギーとして、RegionDとEの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。以下、表4に界面エネルギー $\gamma^I$ ・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 $7.5\text{nm}^2$ である。

Table 4 Interface energy  $\text{J/m}^2$ , interface stress  $\text{N/m}$  of a-Si/(100)c-Si interface

	$\gamma$ ( $\text{J/m}^2$ )	$f$ ( $\text{N/m}$ )
Case1	$0.10 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.05$
Case2	$0.14 \pm 0.02$	$0.10 \pm 0.05$
Case3	$0.41 \pm 0.02$	$0.06 \pm 0.06$
TBMD <sup>(14)</sup>	$0.49 \pm 0.05$	-
Hand-built <sup>(15)</sup>	0.23	-
Exp. <sup>(16)</sup>	0.48	-
Exp. <sup>(17)</sup>	0.04	-

実験の界面エネルギーは核生成理論より導かれているため、明確な界面の定義を与えていない。よって、単純な定量値の比較はできない。しかしながら、表面エネルギーより界面エネルギーが小さいという傾向はよく表現していると考えられる。また、界面応力が非常に小さい値であるということをここで初めて示した。

## 6. 結 論

薄膜表面/界面固有の、表面/界面エネルギー・応力・弾性定数を定義し、分子動力学による算出手法を提案した。手法を結晶/アモルファスシリコンの系へ適用し、具体的な物性値の算出を行い、表面/界面構造と物性値との関係について検討した。

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金(若手研究(B)課題番号13750070)の援助を受けて実施されたことを付記し謝意を表します。

## 参 考 文 献

- (1) 金原 榮, 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)
- (2) R. Koch, J. Phys. Condens. Matter, **6**, 9519 (1994)
- (3) C. R. Henry, Cryst. Res. Technol, **33**, 1119 (1998)
- (4) F. Spaepen, Acta mater, **48**, 31-42 (2000)
- (5) P. Gumbsch, M.S.Daw, Phys. Rev. B, **44**, 3934 (1991)
- (6) F. H. Streitz, R. C. Cammarata, K. Sieradzki, Phys. Rev. B, **49**, 10699 (1994), 10707(1994)
- (7) R. J. Needs, M. J. Godfrey, Phys. Rev. B, **42**, 10933 (1990)
- (8) 泉 聡志, 原 祥太郎, 酒井 信介, 材料, (2003) 掲載予定
- (9) 泉 聡志, 川上 崇, 酒井 信介, 機械学会論文集, A64 (1998), 98
- (10) J. W. Martin, J. Phys. C, **8** (1975), 2858
- (11) 泉 聡志, 酒井 信介, 機械学会論文集, A67-657(2001), 7
- (12) J. Tersoff, Phys. Rev. B, **37**, 6691 (1988)
- (13) M. Lohmeier et al, Appl. Phys. Lett., **64**, 1803 (1993)
- (14) N. Bernstein et al, Phys. Rev. B., **58**, 4579 (1998)
- (15) T. Saito et al, Philos. Mag. B., **43**, 673 (1981)
- (16) C. M. Yang et al, Ph. D. thesis, California Institute of Technology, (1997)
- (17) J. Y. Tsao et al, Phys. Rev. Lett., **58**, 2782 (1987)