

27 第一原理計算によるシリコン単結晶の理想せん断強度

Quantum Mechanical Calculations of Theoretical Strength of Silicon

○ 楠 幸久 (神戸大・院)

渋谷 陽二 (大阪大・院)

富田 佳宏 (神戸大・工)

Yukihisa KUSUNOKI, Grad. Sch. Sci. & Tech., Kobe University, Nada, Kobe

Yoji SHIBUTANI, Dept. of Mechanical Engng. and Systems, Osaka University, Suita, Osaka

Yoshihiro TOMITA, Dept. of Mechanical Engng., Kobe University, Nada, Kobe

1. 緒言

半導体デバイスの製造あるいは使用プロセスにおいて発生する転位は、デバイスの電気的特性を劣化させること(電流リークの発生)が知られている。したがって、シリコン基板内での転位発生基準を明確にすることは、デバイスの信頼性を保証する上で必要不可欠⁽¹⁾である。

従来より、原子間力を正弦関数で近似し半無限体の結晶間のすべりを考慮したFrenkelモデルでは、理想せん断強度 τ_{th} が次式で与えられる。(ここで μ はせん断弾性定数である。)

$$\tau_{th} = \frac{\mu}{2\pi} \quad (1)$$

しかしながら、この理想せん断強度が現実に観測されるせん断応力のオーダーよりも極めて大きく、非現実的な値であることはよく知られている。この知見が後のPeierls-Nabarro応力の転位の移動に要する応力評価へと修正された。現実の結晶では、初期欠陥(転位)を含むことでせん断強度の低下が引き起こされるが、デバイス材料としてのシリコンは一般に無転位状態で供給される。したがって、無欠陥材に対してより厳密な第一原理計算から転位発生応力を推定することは、シリコン基板における転位発生基準の確立のために重要になる。

一般に、塑性変形は、転位によるすべり変形、双晶変形、そして拡散による変形を基礎メカニズムとされている。転位によるすべり変形が最も多く観察されることはもちろんであるが、bcc金属の場合すべりと同時に双晶の発生は実験的にもよく観察されている⁽²⁾。 α -Feの常温での分子動力学シミュレーションでも、これまで転位の射出と同時に双晶が発生し、それらは競合関係にあることが指摘されている⁽³⁾。fcc金属の場合には低温においても転位の発生が見られるので、双晶よりも転位の挙動が支配的で重要になることが予想される。しかしながら、積層欠陥モデルからの転位発生の定量化は、一般的に周期条件を課する第一原理計算では困難なため、双晶モデルを仮定した転位発生を評価する試みがPaxtonらにより行われている⁽⁴⁾。双晶は2つの共面すべり系の活動によって表現できるので、双晶モデルによる検討は部分転位に対するFrenkelモデルを第一原理計算で求めていることと等価である。

そこで、本研究では、共役勾配法を用いた平面波基底の第一原理計算により、内部変位を考慮したシリコン双晶

モデルに対する双晶発生応力(あるいは部分転位に対するFrenkel応力)を求め、せん断弾性定数に対する比の推定を目的とする。

2. 解析方法および解析モデル

2.1 解析方法

2.1.1 電子系の最適化

本解析では、密度汎関数法⁽⁵⁾に基づいた平面波基底の擬ポテンシャル法を用いて第一原理計算を行う。原子核と電子の間の相互作用を表す擬ポテンシャルにはBHS型擬ポテンシャル⁽⁶⁾を、交換相関エネルギーの表現式にはPerdewとZungerによる関数形⁽⁷⁾を使用する。電子系の収束計算手法には、BKL法⁽⁸⁾を用いる。

BKL法は、全エネルギーではなくエネルギー期待値 $\varepsilon_{nk} = \langle \Psi_{nk} | H | \Psi_{nk} \rangle$ の最小化を共役勾配法で行い、電子系を最安定配置に収束させる方法である。以下にBKL法について簡単に記す。(直交化、規格化、前処理についての記述は省略)

$$\text{残差ベクトル: } \mathbf{G}_{kn}^i = (H - \varepsilon_{kn}) \mathbf{C}_{kn}^i \quad (2)$$

$$\text{探索方向: } \mathbf{D}_{kn}^i = (\mathbf{G}_{kn}^i + \gamma^i \mathbf{D}_{kn}^{i-1}) \quad (3)$$

$$\gamma^i = \frac{\mathbf{G}_{kn}^i \cdot \mathbf{G}_{kn}^{i-1}}{\mathbf{G}_{kn}^{i-1} \cdot \mathbf{G}_{kn}^{i-1}} \quad (4)$$

$$\mathbf{C}_{kn}^{i+1} = \alpha \mathbf{C}_{kn}^i + \beta \mathbf{D}_{kn}^i \quad (5)$$

H はハミルトニアン演算子を、 $\mathbf{C}$ は波動関数のフーリエ展開係数を成分とする固有ベクトルを、上付きの添字 i は反復回数を表す。 α , β は、 $\mathbf{C}_{kn}^i$, $\mathbf{C}_{kn}^{i+1}$ を基底とする 2×2 のハミルトニアンマトリクスの小さい方の固有値に対する固有ベクトルの成分である。

以上のBKL法を用いて、シリコンのダイヤモンド構造に対する体積変化と全エネルギーの関係を、従来の結果⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾と比較したのが図(1)である。本計算条件は、平面波の打ち切りエネルギー E_{cut} を24[Ry]、 $\mathbf{k}$ 点を60個(ブリルアンゾーン(以降BZと称する)の最小領域内の数、サンプリング手法にはMonkhorstとPackの方法⁽¹¹⁾)を使用した。文献(9)は、Tight-Bindingによる方法、文献(10)は、本解析法と同様の平面波基底の第一原理計算で、 E_{cut} および $\mathbf{k}$ 点の数は同じである。両者の良好な一致から、本解析法の信頼性が確認される。

[Na00-4] 熱流体系および固体系のミクロシミュレーションに関する合同シンポジウム・第5回分子動力学シンポジウム講演論文集(00-3-3,4,浜松)

2.1.2 原子系の最適化

原子系の最適化は、最急降下法を用いた分子静力学法により行う。この方法では、まず固定された電子配置において原子に働く力(Hellmann-Feynman 力⁽¹²⁾)を求め、各原子の変位量を次式で与える。

$$\Delta u_i = \gamma \times F_i \quad (6)$$

γ は、例えば格子定数の1/100程度になるように適当に定める。以上からもとめられる新しい原子配置に対して、電子系の最適化を行う。このような計算を全エネルギーの変化量 $\Delta E = |F_i \Delta u_i|$ が十分小さくなるまで繰り返す。

2.2 解析モデル

ダイヤモンド構造は、基本的にfcc構造と同様な双晶変形を呈し、その双晶面は $\{111\}$ 、双晶方向が $\langle 112 \rangle$ である。本解析では、図(2)の双晶変形経路を仮定する。

このモデルでは、ダイヤモンド構造を構成する2つのfcc構造のうち一方に双晶面を設定する。双晶面が設定されたfccに属する原子に対してはfccの双晶変形経路を与え、もう一方のfcc構造に属する原子に対しては仮定した変形経路を与える。同図(2)は、 $\{110\}$ 上の原子配列を示しており、太い実線で囲まれた平行四辺形が変形初期のユニットセルを表し、太い破線で囲まれた灰色の平行四辺形が双晶完成時のユニットセルを表す。4通りの経路に対する基本並進ベクトルの変化は同一で次式で表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a_0}{2}(0, 1, 1) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a_0}{2}(1, 0, 1) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a_0}{2}(1, 1, 0) + \frac{a_0 x}{6}(1, 1, 2) \quad (0 \leq x \leq 1) \end{aligned} \quad (7)$$

x は双晶方向のせん断ひずみを表し、双晶完成時の値 $a_0/\sqrt{2}$ で正規化した量である。以上のような変形経路を与え、無緩和に対するエネルギー変化を図(3)に示す。計算条件は、 $E_{cut} = 12[\text{Ry}]$ 、 k 点100個(BZ全体内の数、 k 点のサンプリング手法にはMonkhorstとPack⁽¹¹⁾の方法を使用)である。ダイヤモンド構造では1ユニットセルに2原子を含むため、非対称なエネルギー変化が得られる。

臨界せん断応力は次式により求められ、

$$\tau_{crit} = \max\{d(E - E_0)/dx\}/\Omega_0 \quad (8)$$

ここで、 Ω_0 はユニットセルの体積である。上式より求めた結果、 $\tau_{crit}/\mu = 0.12$ となった。

参考文献

- (1) 太田裕之, 三浦英生, 北野誠, 材料, **45-12** (1996), 1322.
- (2) 材料強度の原子論, 日本金属学会 (1985), 201.
- (3) 手塚明則, 第12回計算力学講演会講演論文集, (1999), 49.
- (4) A.T., Paxton, P., Gumbsch and M., Methfessel, *Philosophical Magazine Letters*, **63-5** (1991), 267.
- (5) P., Hohenberg and W., Kohn, *Phys.Rev.*, **136-3B** (1964), 864.
- (6) G.B., Bachelet, D.R., Hamann and M., Schluter, *Phys.Rev.B*, **26-8** (1982), 4199.
- (7) J.P., Perdew and A., Zunger, *Phys.Rev.B*, **23-10** (1981), 5048.
- (8) D.M., Bylander, L., Kleinman and S., Lee, *Phys.Rev.B*, **42-2** (1990), 1394.
- (9) C.Z., Wang, et al., *J.Phys. Condens. Matter*, **11** (1999), 2043.

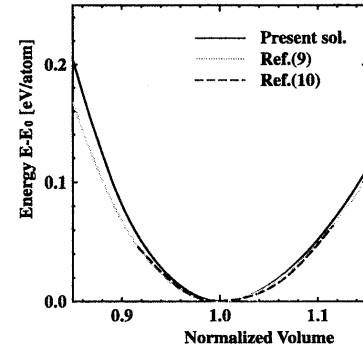


Fig. 1: Energy per atom versus normalized volume.

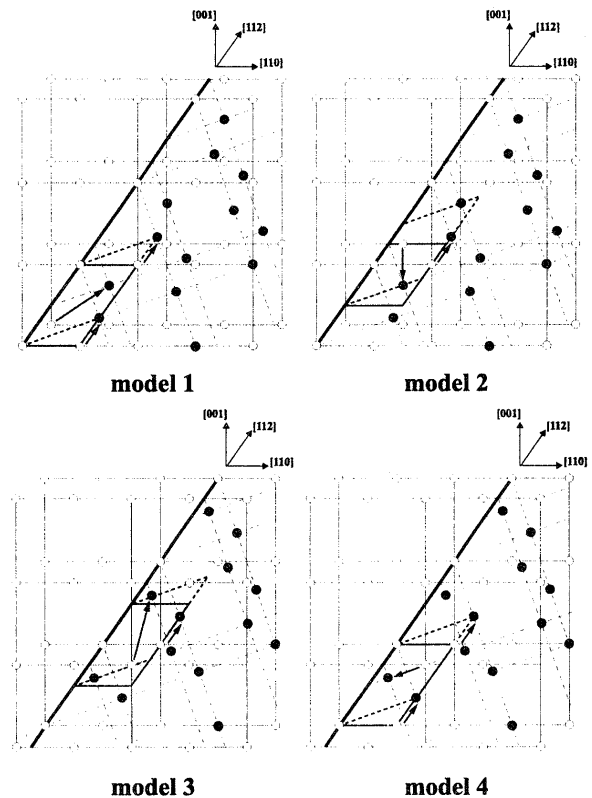


Fig. 2: Four kinds of deformation passes until forming twin.

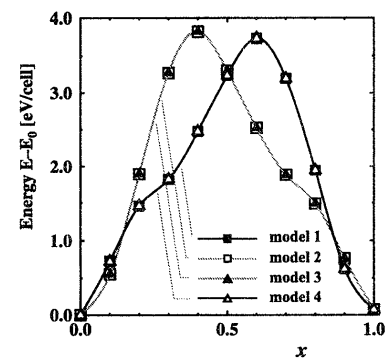


Fig. 3: Energy change versus shearing strain.

- (10) R.J., Needs and A., Mujica *Phys.Rev.B*, **51-15** (1995), 9652.
- (11) H.J., Monkhorst and J.D., Pack *Phys.Rev.B*, **13-12** (1976), 5188.
- (12) J.C., Slater *J.Chem.Phys*, **57** (1972), 2389.