

## 0.1 Si 中の酸素の侵入位置

### 0.1.1 序論

Cz 法において、原料である多結晶 Si の融液中に酸素原子が侵入し、種結晶の Si 単結晶中で SiO の核を生成する。さらに O 原子が凝集することでクラスタ化し、SiO<sub>2</sub> として析出される。これは金属不純物のゲッターとして有益な役割を果たす一方、自身が結晶欠陥の一種であり、半導体デバイスでの電流漏れ(リーク)の一因を担う。しかしながら、SiO<sub>2</sub> の析出挙動は未解明である。本研究では、Cz 法で生成される析出核の活性化エネルギーを求めることを最終目的としている。そのため、まずは計算の信頼性の検証として、SiO<sub>2</sub> 多形の相転移時の圧力値を計算で求め、文献値と比較した。次に析出の始状態として、Si 完全結晶中に侵入する酸素 1 原子の安定位置を、VASP を用いた第一原理計算により求めた。

### 0.1.2 SiO<sub>2</sub> 多形の第一原理計算

**SiO<sub>2</sub> 多形** 図 1 は SiO<sub>2</sub> の状態図である。このように SiO<sub>2</sub> は種々の多形をとることが知られている。これらは、一度できてしまうと常温常圧でも安定に存在する。stishovite を除いた多形においてはシリコンを中心とした SiO<sub>4</sub> 四面体を作る。この局所的な相似性にも関わらず、密度では約 2 倍、体積弾性率は約 18 倍もの広範囲にも及ぶことが SiO<sub>2</sub> の特徴でもある [1]。また、高温で安定な cristobalite, tridymite の 2 つの多形は、急冷却することで低温型として準安定となることが確認されている [2]。

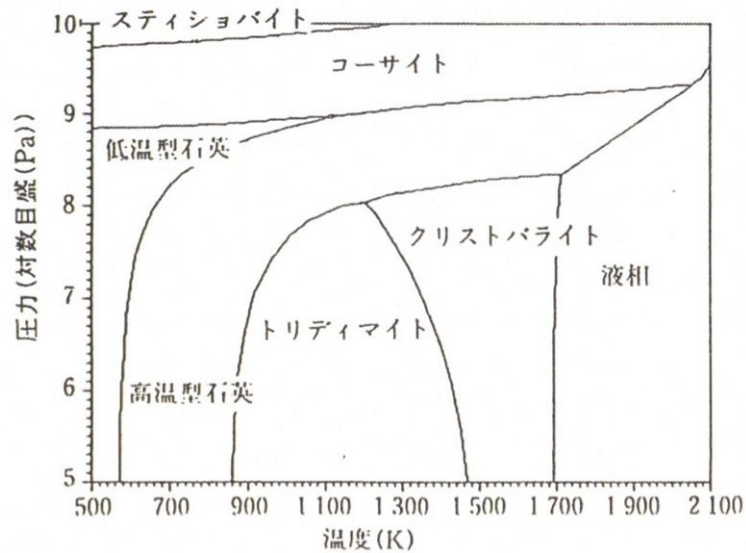


図 1: SiO<sub>2</sub> 多形の状態図。

図 2 (a) は、VASP を用いて描いた、各 SiO<sub>2</sub> 多形の基底状態における E-V 曲線である。縦軸、横軸はそれぞれ、一原子あたりのエネルギー、体積を表している。この図より高压で安定な stishovite 以外はほぼ同じエネルギーで安定となった。

**結果の信頼性** ここで VASP で求めたエネルギーの信頼性を評価していきたい。まず熱力学の第一法則より、内部エネルギー変化  $dE$  は、系に取り込まれた熱  $\delta Q$  から系のした仕事  $\delta W$  をひいて

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (1)$$

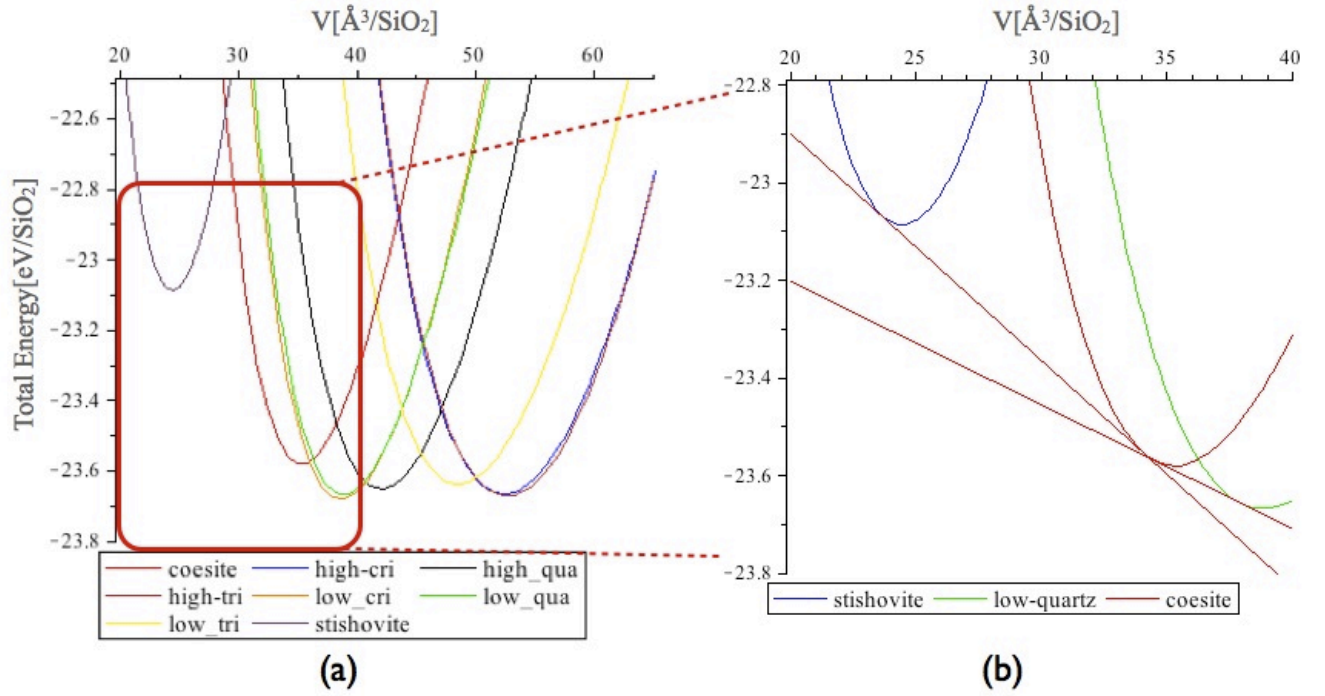


図 2: SiO<sub>2</sub> 多形の E-V 曲線. (a) 多形 8 種の E-V 曲線. (b) stishovite と coesite, coesite と low quartz の共通接線.

これは可逆な断熱過程では  $\delta Q = 0$  および  $\delta W_{\text{rev}} = PdV$  であるから

$$dE = -PdV \quad (2)$$

よって、圧力  $P$  は

$$P = -\frac{dE}{dV} \quad (3)$$

で求めることができる. この式 (3) より, E-V 曲線の傾きが圧力に関係していることがわかる. このことから, 2 種類の E-V 曲線があるとき, その共通接線の傾きは相転移時の圧力と等しいといえる. そこで図 2 (b) のように VASP により算出した stishovite, coesite, low quartz の E-V 曲線を取り出して, stishovite と coesite, coesite と low quartz の E-V 曲線の共通接線の傾きを, 文献値と比較した結果を表 1 に示した.

ここで共通接線の単位は eV/Å<sup>3</sup> であり, これを GPa に変換すると

$$1[\text{GPa}] = 0.00624150948[\text{eV}/\text{\AA}^3] \quad (4)$$

となり, この式 (4) をもとに stishovite と coesite, coesite と low quartz の E-V 曲線の共通接線の傾き -0.047, -0.025 を変換した結果を表 1 にまとめた.

結果を考察すると, 文献値と計算結果が同じような結果が算出されたため今回の計算は信頼できるものといえる.

### 0.1.3 Si 完全結晶内での O 原子の侵入位置

**計算モデル** O 原子を配置する Si 完全結晶は, ダイヤモンド構造を示す Si8 原子のユニットセルを 3 次元方向にそれぞれ 2 倍ずつ拡張したスーパーセルを作成する. 任意の Si-Si 結合付近に

表 1: 2 相が共存するときの圧力 [3].

	計算結果 [GPa]	文献値 [GPa]
stishovite coesite	7.5	10.0
coesite low-quartz	4.5	3.5

酸素を 1 原子配置し, SiO の核生成における始状態を再現する. 図 3(a) は視覚的に表した今回の計算モデルである. 含有原子数は Si 原子 (図の青玉) が 64 個に対して, O 原子 (図の黄玉) が 1 個である. なお, この図において O 原子がいくつも配置されている面は, Si-Si 結合に垂直であり, 析出の始状態における O 原子の配置面である. 対称性の観点から, 結晶の (111) 面に直交する Si-Si 結合のボンドセンターを site1 として, 計 9ヶ所の配置位置を図 3(b) のように定めた. 隣接する 9つの配置サイト間の距離は約  $1.62\text{\AA}$  であり, Si-Si 結合の  $1/8$  の長さと同しくなるように定めた.

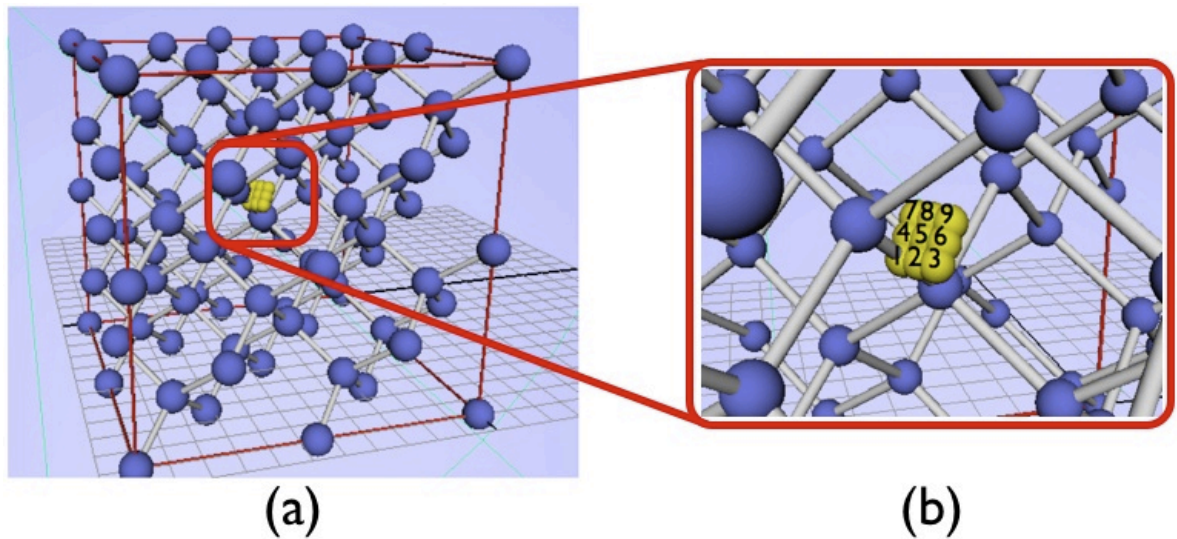


図 3: Si 完全結晶内に O 原子を配置した構造モデル. (a) Si スーパーセル. (b) O 原子の配置面.

**計算手法** 上記の面に配置する O 原子の第一, および第二近接 Si 原子である 8 原子を緩和させ, それ以外の原子を固定させ, 安定位置と系のエネルギーを求める計算を行った.

**計算結果** 図 4(a) は, 酸素原子の配置面の site1, 3, 7, 9それぞれの座標を (1.0, 1.0), (3.0, 1.0), (1.0, 3.0), (3.0, 3.0) として 9 点の規格位置を定めたエネルギー曲面図である. この図から, site1, 2, 4, 5 で囲まれた範囲にエネルギーの最安定域が存在することが分かるため, その範囲に対してより詳細な計算を行った.

図 4(b) のように, 新たに縦横 5 点ずつの O 原子配置位置を定め, site1, 2, 4, 5 を含めた合計 25 点それぞれに対する第一原理計算を行った. その計算結果を, 図 4(a) と同様にエネルギー曲面図として表した. 図 4(b) は, site1, 2, 4, 5 で囲まれた範囲内の 25 点それぞれに O 原子を配置した際のエネルギー変化を表しており, この図を site 2 の斜め上方から見た 3 次元

的なエネルギー曲面を図 4(c) としている。図 4(c) における高さ軸はそれぞれの系の持つエネルギーである。

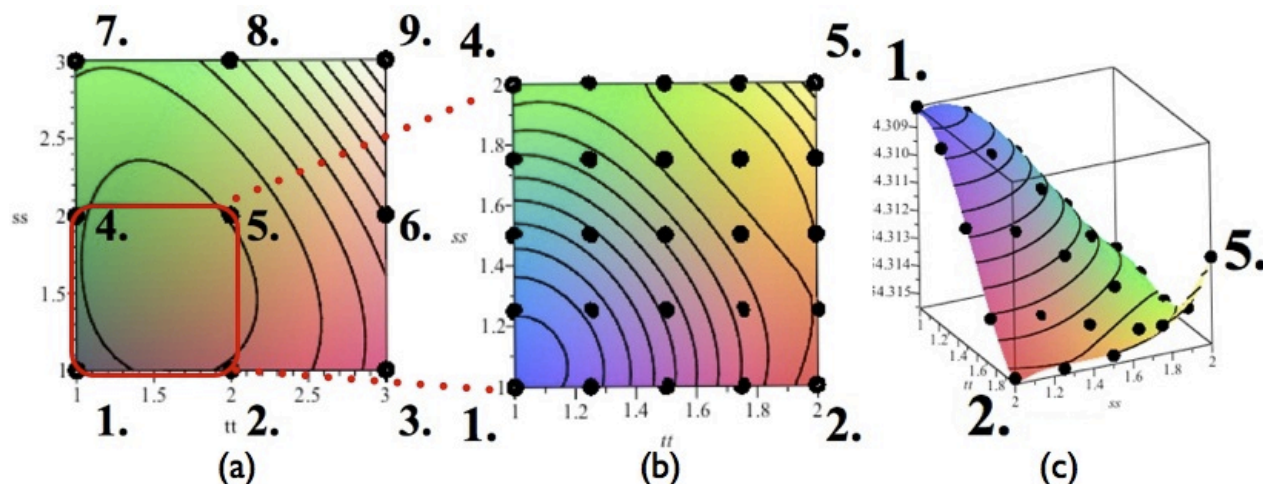


図 4: O 原子の侵入位置の違いによるエネルギー曲面図. (a) 求めたエネルギー曲面. (b) site1, 2, 4, 5 で囲まれた範囲のエネルギー曲面図. (c) (b). を斜め上方からみたエネルギー曲面の 3 次元図.

**結論** 図 4(b),(c) において, Si-Si 結合のボンドセンターである site1 に酸素原子を配置した場合, 最もエネルギーが高く, 不安定となった. その一方で, site2, 4 程度までボンドセンターから離れた位置に酸素原子を配置すると同心円状にエネルギーが低くなり, site5 付近で再びエネルギーが高くなるまで一定の範囲のエネルギー安定域が広がる. 酸素原子の配置面は Si-Si 結合に垂直な面であり, またその対称性から, 結合からその 1/8 程等しく離れた安定域が結合を取り囲むように存在すると考えられる. つまり, Si 完全結晶中に侵入した酸素原子は, 結合の中心を取り囲むドーナツ状の安定域の任意の場所で安定すると示唆される. また, この Si 中の酸素侵入位置を求める計算を VASP の緩和機能を用いて行くと図 3(b) の site1, つまりボンドセンターが最安定となった. このことより VASP の緩和機能を使用する際は注意が必要である.

## 参考文献

- [1] 森口 晃治, 関 彰, 「シリコン-酸素間の局所相互作用から見たバルク物性」 (住友金属 1995).
- [2] 砂川 一郎, 「結晶 成長, 形, 完全性」 (共立出版 2003).
- [3] 黒田 吉益, 諏訪 兼位, 「偏光顕微鏡と岩石鉱物」 (共立出版 1968).