

第一原理量子論的アプローチと微視的シミュレーション

First-Principles Quantum-Theoretical Approach and Microscopic Simulations

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96P00203)

プロジェクトリーダー

押山 淳 筑波大学物理学系・教授

コアメンバー

常行 真司 東京大学物性研究所・助教授

塚田 捷 東京大学大学院理学系研究科・教授

斎藤 晋 東京工業大学大学院理工学研究科・教授



1. 研究目的

デバイスの微細化や新奇な材料の発見に伴い、ナノメートルの世界での現象の解明と新機能の探索が求められている。本研究プロジェクトは、量子力学の第一原理に立脚した全エネルギー・電子構造計算とそれに基づく微視的シミュレーションにより、表面・界面でのダイナミクスを原子スケールで解明し、新構造・新機能創成技術の基礎となる知見を得ることを目的としてスタートした。ターゲットとした物質は、今日のテクノロジーを支えている半導体、および未来材料としての炭素フラレン・ナノチューブ系である。

2. 研究成果概要

2.1 表面・界面ダイナミクスの解明と微視的シミュレーション

半導体エピタキシャル成長は、飛来原子(アドアトム)の吸着とそれに引き続く表面上の拡散、さらには表面からの薄膜結晶への取り込み、という原子素過程の総体として捉えられる。Si、GaAs、ダイヤモンドを例にとりその素過程を第一原理計算によって解明した。

図1はSi(100)面上に新たなSi原子(アドアトム)が飛来し、拡散していく原子過程を明らかにしたものである¹⁾。原子拡散は単なるアドアトムの移動過程ではなく、表面原子、水素原子を巻き込んだ、原子スケールでの協力現象であることが初めて明らかになった。さらに、様々な水素被覆率での、アドアトム拡散の原子スケールでの経路および活性化エネルギー、表面原子ステップとそこでの拡散機構、を詳細な第一原理計算によって解明した²⁾。こうしたミクロな原子過程の解明により、マクロな薄膜のモルフォロジーを予測することが可能である。実際、得られた結果は、従来実験的に見出されている、薄膜モルフォロジーの微視的理由を明らかにし、成膜の新しい可能性を示唆している。

界面形成の例としては、現在の半導体テクノロジーを支えている Si/SiO₂ 界面の形成を取り上げた。近年のデバイス微細化により、酸化膜形成現象は従来の Deal-Grove モデルと不一致が甚だしくなってきた。第一原理計算により、(i) 界面近傍でのボンド・ネットワークを決定し、酸化が進んだ場所では横方向に酸化しやす

いこと、(ii)構造安定化の際にSi原子が格子間に放出されること、が明らかとなった³⁾。(i)の結果はSi酸化が層状に進むことを示しており、最近の実験結果を裏書している。また(ii)で放出されたSi格子間原子の安定位置について計算を実行した結果、Si基板中よりはSiO₂膜中の方が安定であることがわかった。これらの結果に基づき、新しい酸化のモデルを提唱し、Deal-Groveモデルで説明できなかった初期増速酸化現象を見事に解決した。

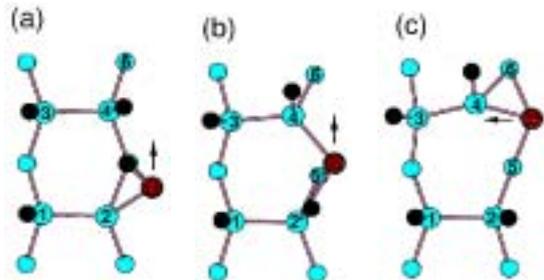


図1：Si(100)面上でのSiアドアトム(赤丸)の拡散機構。(a) Siアドアトムは、水素原子(黒丸)を置換及び捕獲して吸着し、(b)水素原子を放出し、(c)基板に潜り込む。結果としてSi原子が紙面の上方に拡散していくことになる。

同様の量子論的シミュレーションは、GaAsのエピタキシャル成長現象にも適用され、成功を修めた。

2.2 形成された表面・界面の物性

形成された表面あるいは薄膜での諸物性を明らかにする研究も行われた。図2は、極薄Si酸化膜中で、リーク電流を引き起こすと考えられている酸素空孔が、窒素原子と水素原子の共存によって、電気的に不活性になる(リークしなくなる)ことを明らかにしたものである。リーク電流は、半導体禁制帯中の電子準位に関連しているが、窒素原子と水素原子が共存すると、ある安定配置に到達し、その際、電子準位が禁制帯付近から消失することがわかった。

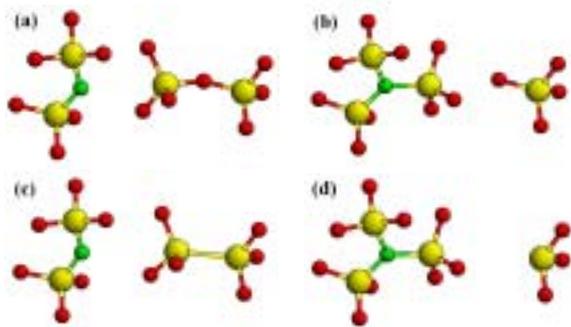


図 2 : SiO₂ 中の窒素と水素の安定配置 (一部)。金色丸が Si、赤丸が酸素、緑丸が窒素を表す。(a) 酸素を窒素が置換した窒素 2 配位配置。(b) 酸素を窒素が置換した窒素 3 配位配置。(c) 酸素空孔の近傍での窒素 2 配位配置。(d) 酸素空孔の近傍での窒素 3 配位配置。図の適当な位置に水素原子がくると更に安定化し、キャリア捕獲準位が消失し、電氣的に不活性化、すなわちリークが抑制される。

2.3 第一原理計算による物質探索

炭素フラレン、ナノチューブは未来材料としての可能性を秘めている。図 3 は最近話題の、炭素ピーポッド (フラレン C₆₀ がナノチューブに收容された) 新材料の構造を計算で決定したものである。 エネルギー的に最適なチューブ径が存在すること、 その径のピーポッドは、性質の異なる 2 種類のキャリアが存在する擬 1 次元金属であることが計算の結果予測された⁵⁾。

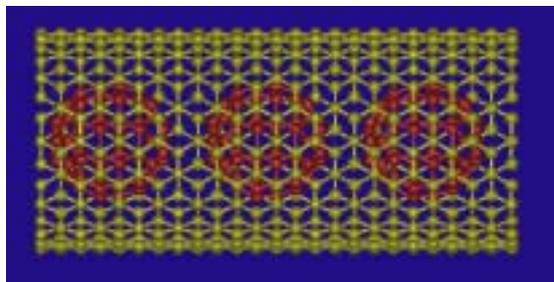


図 3 : 炭素ピーポッド ((10,10) ナノチューブに覆われた C₆₀)

また、ジグザグな端をもつグラフェン (グラファイト・シート) はナノ磁石となることも計算で予測された (図 4)⁶⁾。現在世界中で実験的研究が盛んである。

2.4 新計算手法の開発とその応用

計算と実験の共同という観点では、反射率差スペクトル (RDS) の計算手法の開発を挙げておく。RDS は非破壊で表面構造を決定する有力な実験的手法であるが、そのスペクトルは複雑な様相を示し、理論計算との対応なしには表面構造の情報を引き出せない。本プロジェクトでは、この RDS 計算の手法を一から開発し、実験データの解釈に基盤を与え、また表面・界面構造の同定に貢献した。特に Si 酸化による界面構造の決定に、RDS が使えることを示した⁷⁾ことは大きい。

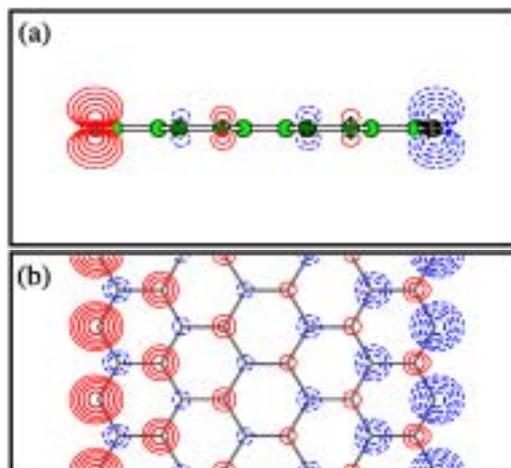


図 4 : ジグザグ端を持つグラファイトシートでの電子スピンドensity分布。(a)シートを横から見た図。(b)シートを上から見た図。上向きスピンドensityは赤い実線、下向きスピンドensityは青い点線で表してあり、密度の値を等高線図で示してある。シートの端に濃いスピンドensityが存在している。

3 . 結論

量子力学の第一原理に基づく理論計算とシミュレーションにより、種々の物質での原子スケールでの現象を明らかにし、新物性・新機能を予測した。こうしたアプローチは、これからの物質科学・工学における有用なアプローチとなるであろう。

主な発表論文

- (1) Jeong & Oshiyama: “Adsorption and diffusion of Si adatom on hydrogenated Si (100) surfaces” Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 4425; Phys. Rev. B **58** (1998) 12958.
- (2) Jeong & Oshiyama: “Structural stability and adatom diffusion at steps on hydrogenated Si (100) surfaces” Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 5366.
- (3) Kageshima & Shiraiishi: “First-principle study of oxide growth on Si surfaces and interfaces” Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 5936.
- (4) Jeong & Oshiyama: “Atomic and electronic structures of N-incorporated Si oxides” Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 3574.
- (5) Okada, Saito & Oshiyama: “Energetics and electronic structures of C nanotubes encapsulating C₆₀”, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 3835.
- (6) Okada & Oshiyama: “Magnetic ordering in hexagonally-bonded sheets with first-row elements”, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 146803.
- (7) Nakayama & Murayama: “Atom-scale optical determination of Si-oxide layer thickness during layer-by-layer oxidation” Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 976.