

# 半導体デバイスにおける界面デザイン

東北大学

国際集積エレクトロニクス研究開発センター

金田千穂子

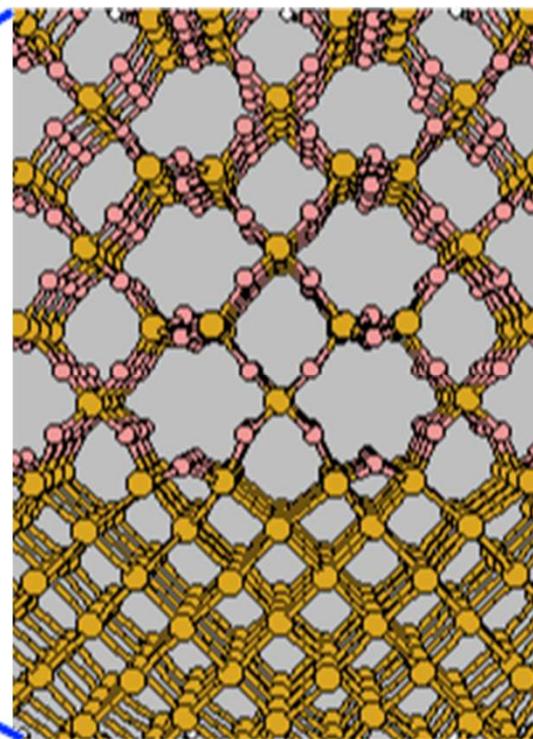
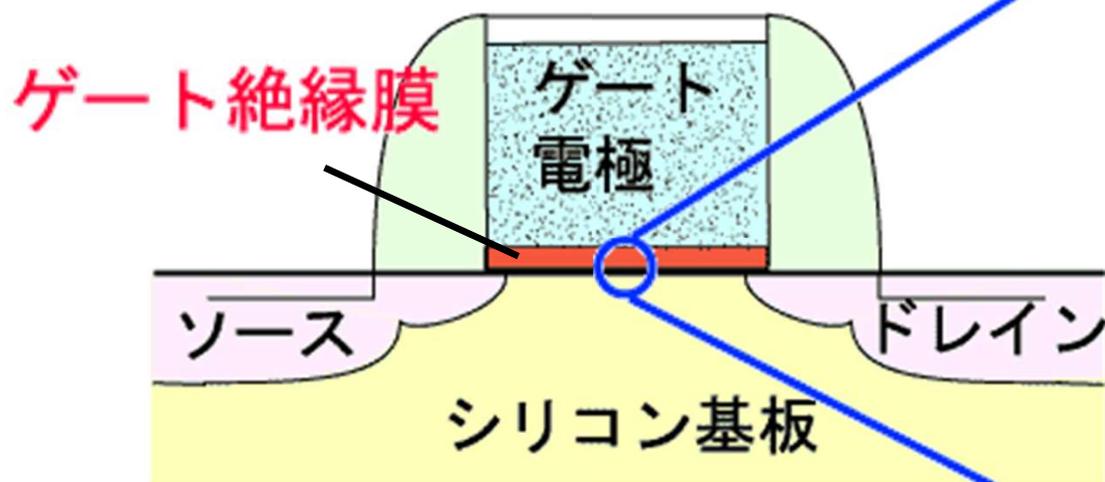
[chkaneta@cies.tohoku.ac.jp](mailto:chkaneta@cies.tohoku.ac.jp)

# 内容

1. 背景 : シリコンナノデバイス  
新材料、新規構造導入の必要性
2. 古くて新しいSi/SiO<sub>2</sub>界面研究: 電氣的性質、酸化  
理想的なSi/SiO<sub>2</sub> 界面の構造と電子状態  
Si/SiO<sub>2</sub>界面の欠陥, 不純物挙動(未結合手、水素)  
Si/SiO<sub>2</sub>界面酸化の動的過程  
古典分子動力学法の最近の発展  
SiC/SiO<sub>2</sub>などその他の界面
3. 高誘電率ゲート絶縁膜材料への  
マルチアンサンブル手法適用例  
結晶化と相分離、界面安定性、欠陥生成と電荷捕獲
4. マテリアルズ・インフォマティクスの利用  
事例紹介 低熱伝導Si/Ge積層構造の設計
5. おわりに  
～原子スケールシミュレーションへの期待～

# 急速に進んだゲート絶縁膜の薄膜化～プレナー型を例に

MOS (Metal-Oxide-Semiconductor)  
トランジスタの断面



ゲート絶縁膜  
(SiO<sub>2</sub>)

シリコン基板

SiO<sub>2</sub>ゲート絶縁膜は  
1nm程度(3~4SiO<sub>2</sub>層)まで薄膜化

トランジスタの動作領域付近



界面領域の割合が増大

# ナノデバイス開発における課題

## ・ 微細化

異種材料が近接

→ 界面領域増大、

各種相互作用増大

数個の欠陥が信頼性に影響

量子効果の顕在化

ダイレクトトンネリング

電子の波動性

局所化

不純物ゆらぎ

→ 連続性（従来モデル）の破綻

“濃度” という概念はもはや使えない

## ・ 新規材料導入

ゲート電極：Poly-Si → 金属

ゲート絶縁膜：SiO<sub>2</sub>系 → high-k材料

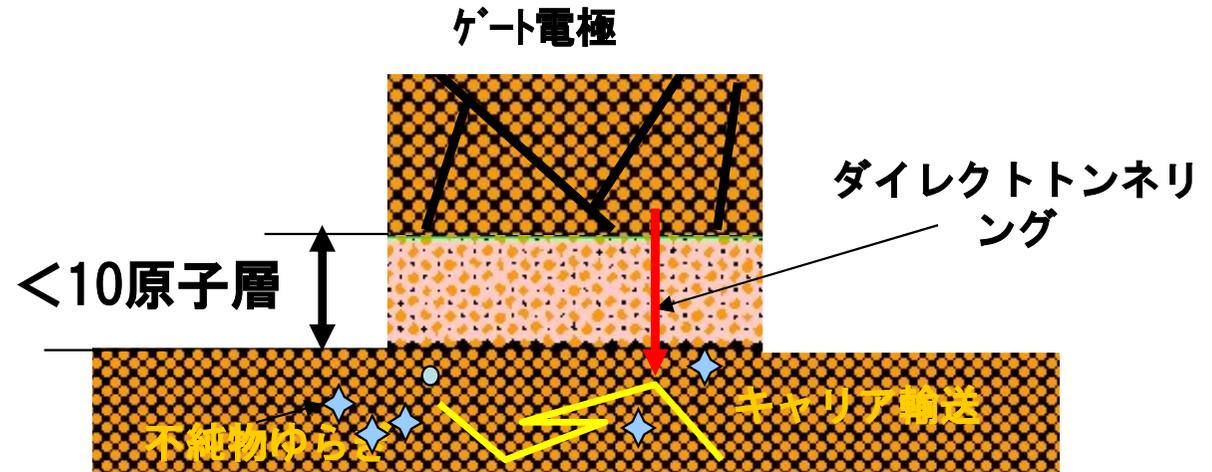
配線：Cu → カーボンナノチューブ？

チャネル：Si → Ge, GaAs

## ・ 新構造デバイス

→ Fin型、nanosheet トランジスタ など

## MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) 構造



シミュレーションによる  
理解、モデル化

特性・限界予測、制御法探索

微細化で最も重要なのが材料科学！  
(半導体開発者の見解)

# 量子シミュレーションの必要性

---

微細化に伴う新たな現象（特に量子効果）の理解・解析

定性的、定量的理解

モデル化

物理限界の見極め

絶縁膜厚などの物理的限界は？

界面特性は？

新規材料、構造（界面デザイン等含む）の探索・設計

誘電率

伝導性 etc.

製造プロセス条件絞込み、デバイス機能予測 etc.

比較的最近では、

マテリアルズ・インフォマティクスにおける学習用データとして

# (ほぼ)無料で利用可能な量子シミュレーションソフトウェア

---

- AkaiKKR(Machikaneyama)、STATEなど  
大阪大学CMD
- PHASEシステム  
NIMS / Nano-simulation Software  
<https://azuma.nims.go.jp/cms1>
- OpenMX  
<http://www.openmx-square.org/>
- Quantum ESPRESSO  
ヨーロッパ、アメリカの研究者を中心に開発  
<http://www.quantum-espresso.org/>
- CP2k  
<http://www.cp2k.org/>
- MateriApps (物質科学シミュレーションのポータルサイト)  
<https://ma.issp.u-tokyo.ac.jp/>

etc.

# 古くて新しいSi/SiO<sub>2</sub>界面の研究

- ・Siの酸化など、比較的単純な方法で特性の優れた界面が作れるため、従来型のMOSトランジスタ以外にも、基本構造としてさまざまな領域に利用。(NやHが導入されることもある。)

  - 高誘電率膜とSi基板の界面層

  - マルチゲートトランジスタ、ナノワイヤトランジスタなど

  - Si量子ドット(単電子デバイス、太陽電池など)

- ・デバイスの微細化で界面領域の占める割合が増大し、界面の重要性も増大。

  - 界面状態がデバイス特性や信頼性に大きく影響

- ・長年にわたる多くの研究

  - 類似の界面を研究する上でのリファレンス

    - 例えば、SiCパワーデバイスにおけるSiC/SiO<sub>2</sub>界面など

# LSI における酸化膜の役割

---

- 不純物拡散, イオン注入の際のマスク
- 表面保護膜
- **ゲート絶縁膜**
- 層間絶縁膜
- デバイス間の絶縁

# 計算方法

## 第一原理分子動力学法

密度汎関数法 LDA + GGA (Generalized Gradient Approximation)  
(局所密度近似(LDA)+電荷密度勾配の補正)

### 擬ポテンシャル

Ultrasoft pseudopotential for O and H

D. Vanderbilt, Phys. Rev. **B41**, 7892 (1990)

Norm-conserving pseudopotential for Si

Troullier-Martins type : Phys. Rev. **B43**, 1993 (1991)

原子を価電子部分と内殻部分(イオン)に分割



イオンと電子を含む系のシュレーディンガー方程式を解く

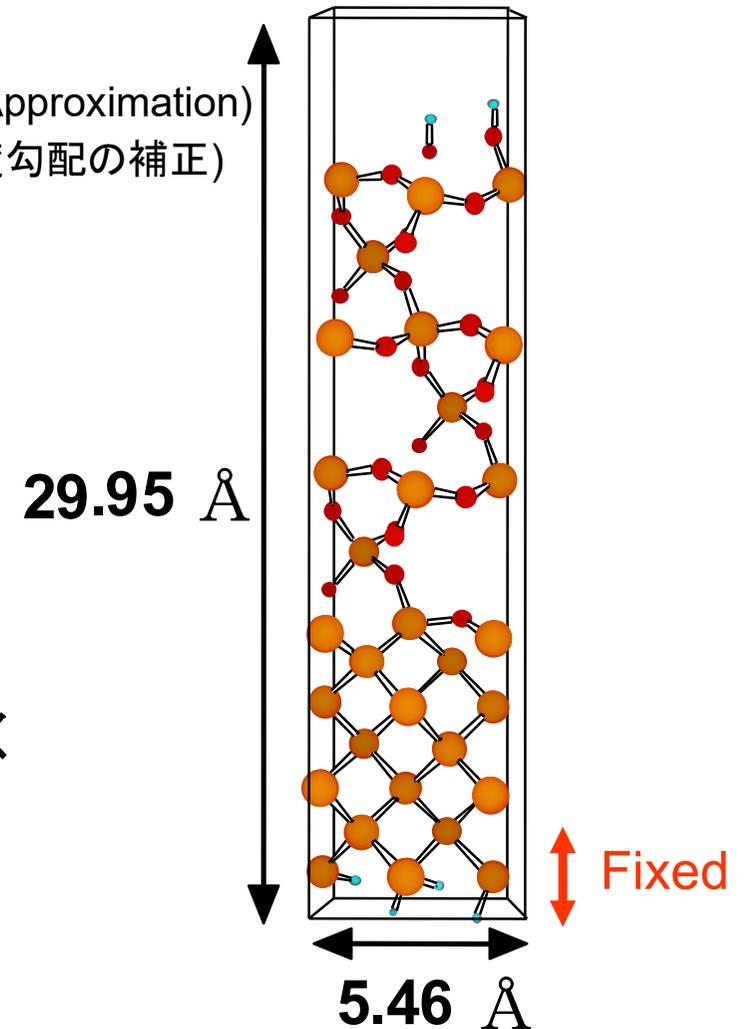
周期的境界条件 35 – 106 atoms/unit cell

カットオフエネルギー

波動関数 25Ryd.

電荷密度 144Ryd.

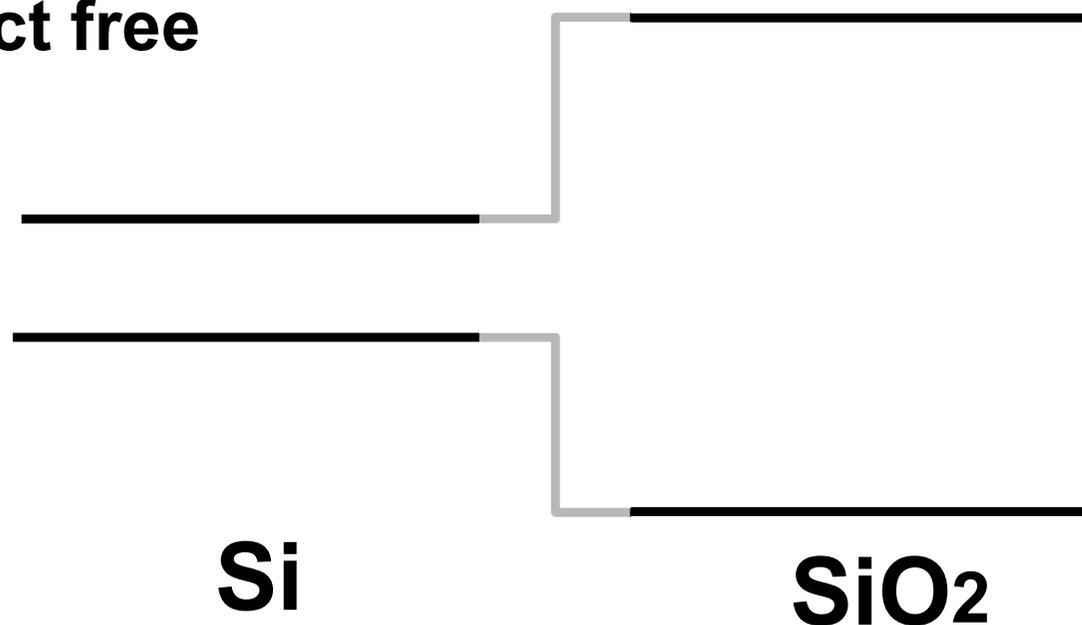
4k-points



Unit Cell of Type-Q

# Si/SiO<sub>2</sub>界面で電気的性質はどう変化するか？

Abrupt  
No transition layer  
Defect free

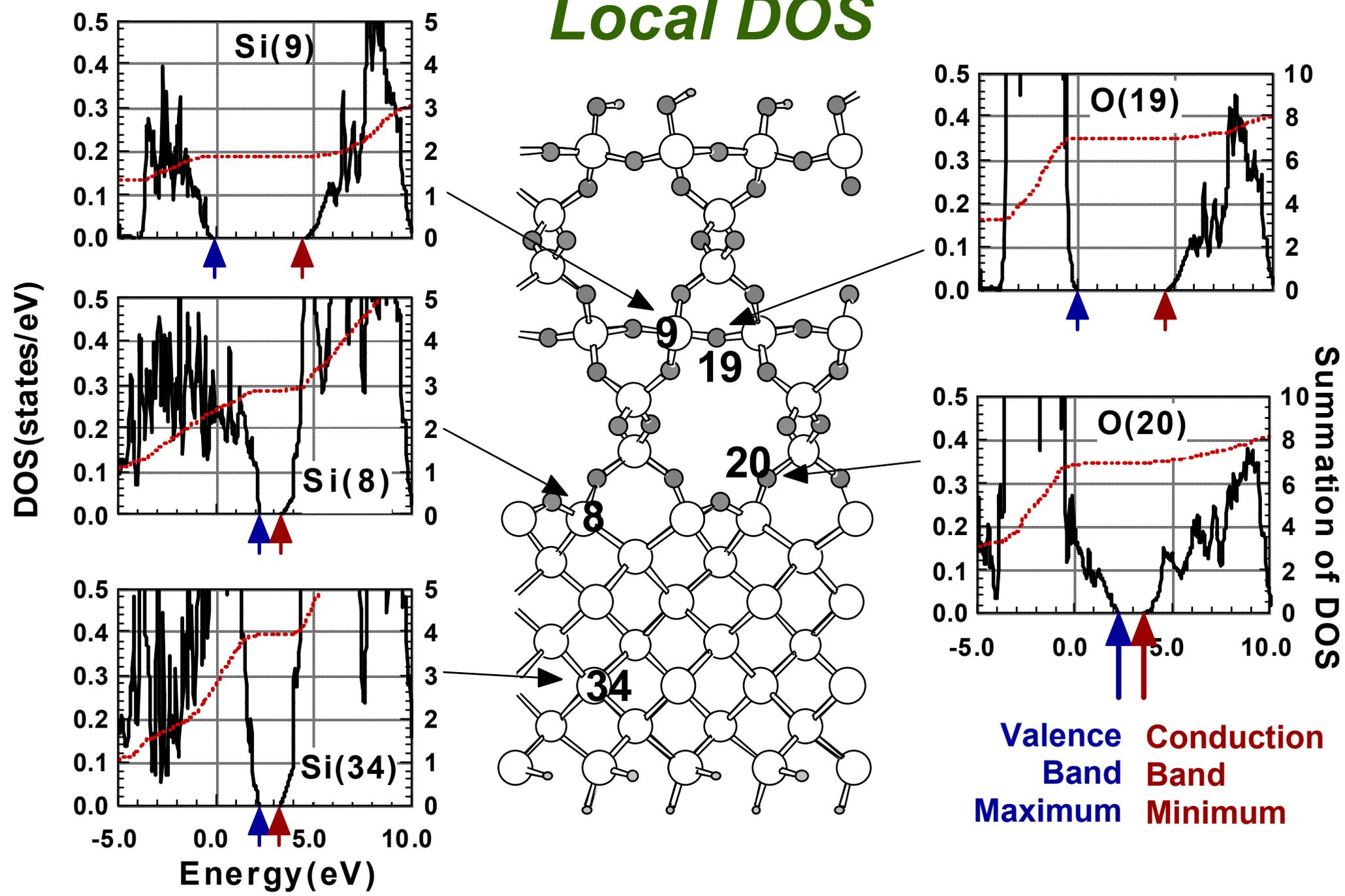


薄いSiO<sub>2</sub>では測定法により系統的な膜厚の違い

物理膜厚 > 分光エリプソメトリで得た膜厚

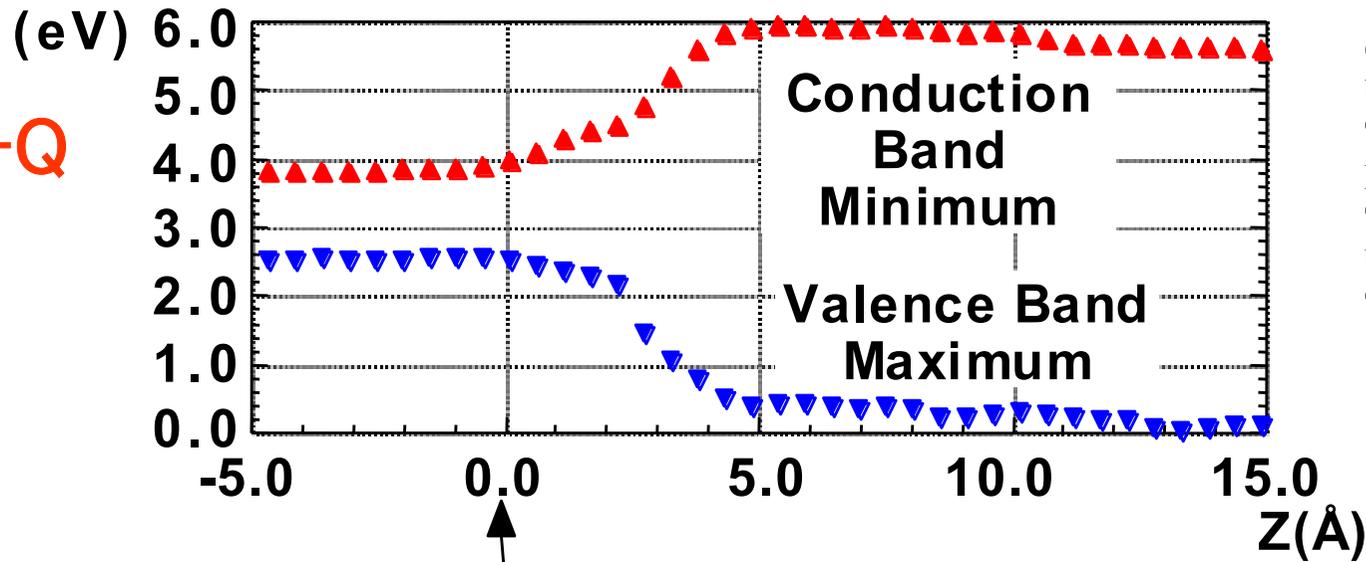
> 容量測定から換算した膜厚

# Local DOS

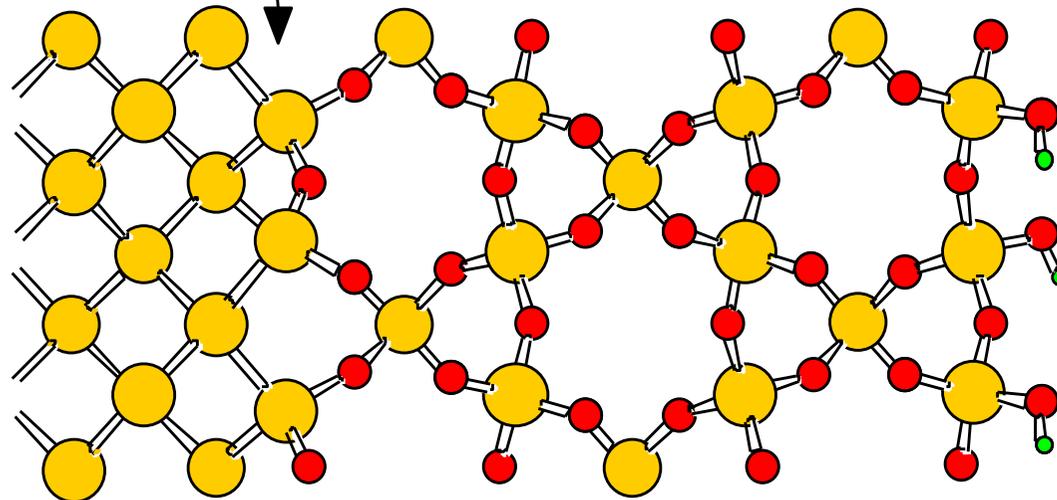


# Si/SiO<sub>2</sub>界面でのバンドギャップの変化

Type-Q



C. Kaneta, T. Yamasaki, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura : *Microelectronic Engineering* 48, 117(1999);  
T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura : *Phys. Rev. B* 63, 115314 (2001).

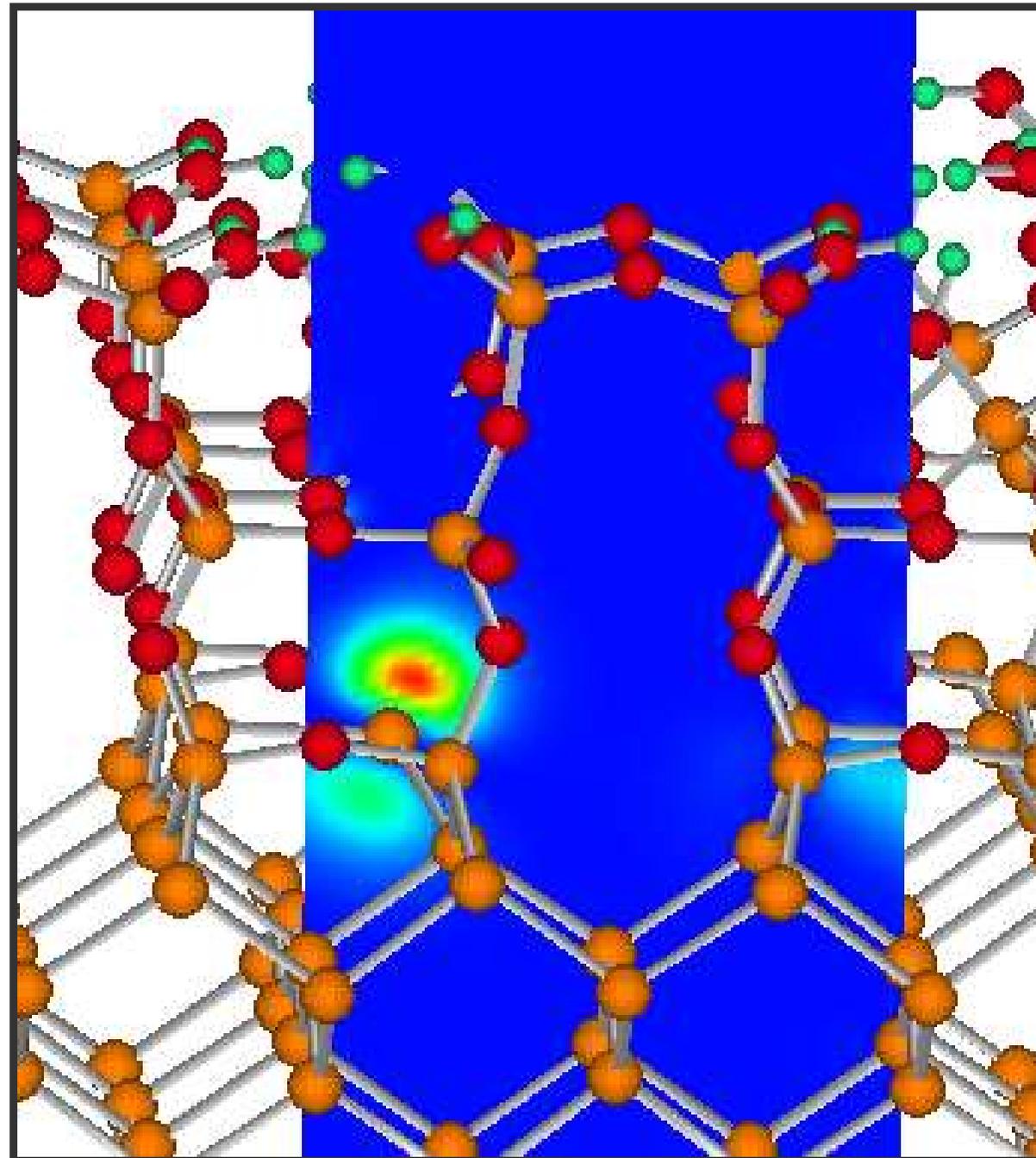


原子スケールで見ると、  
原子配置から決まる界面と電気的な界面の位置は異なる

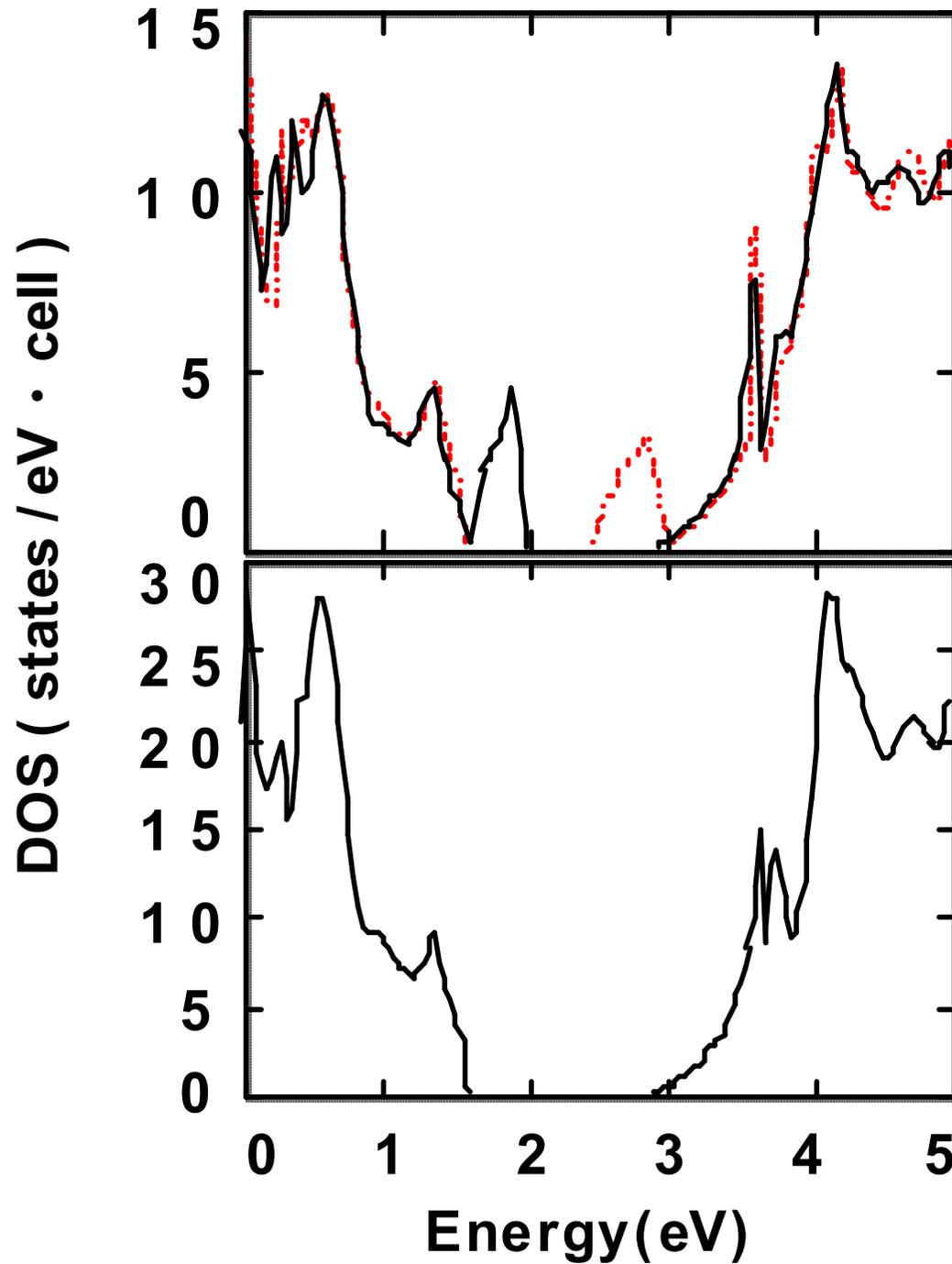
# Si/SiO<sub>2</sub> 界面の未結合手

半導体デバイスの  
電気特性に悪影響

電子、正孔の両方  
に対して捕獲サイト  
として作用する



# 界面の未結合手によるギャップ中の準位と水素による消失

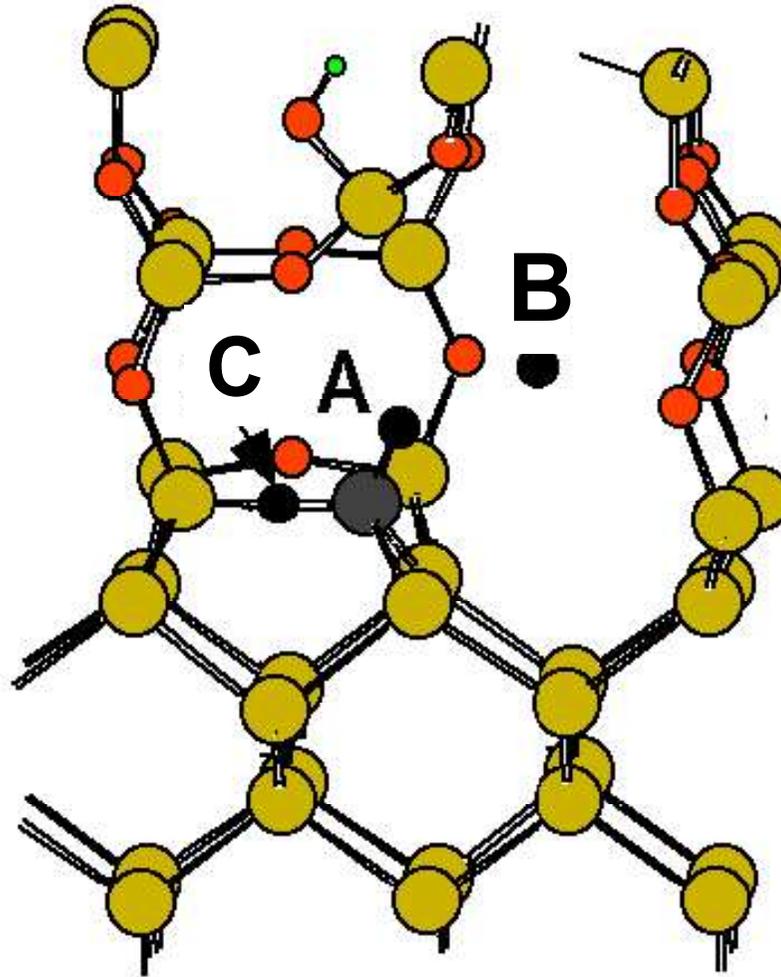


# Si/SiO<sub>2</sub>界面の水素

Si-Hの  
結合解離エネルギー

A→B ~3.5 eV

A→C 1.2 eV  
(エネルギー障壁  
1.6 eV)



C. Kanet et al.  
Proceedings of the  
25<sup>th</sup> Int. Conf.  
Phys.Semicond.  
P.419 (2000)

Si-HがAの位置で直接電荷を捕獲して解離する可能性は小さい。

少しのエネルギーをもらって、準安定な位置Cへ動けば、電荷を捕獲して解離が起こる。

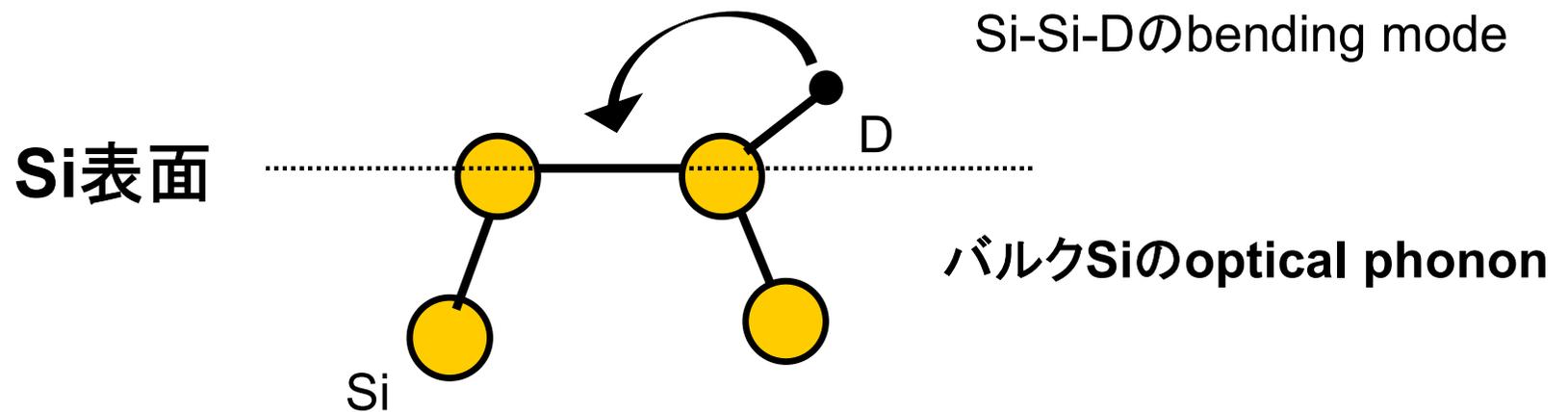


絶縁膜劣化

# 重水素の効果

## DによるSi/SiO<sub>2</sub> 界面劣化抑止

### Si表面のDの挙動からの類推



Dの振動モードからSiバルクphononへのエネルギー散逸

→ Dの解離は起こりにくい

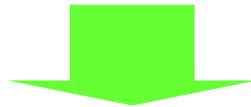
# 古典分子動力学法を用いた Si/SiO<sub>2</sub>界面酸化のシミュレーション

## 長年にわたる研究の歴史

しかし、酸化過程全体の一部の議論が多く、  
動的過程を一貫した枠組みの中で扱った例は少ない。

## 第一原理計算の問題点

計算負荷が重くなりがちであるため、  
数百原子以上の規模の系  
動的過程のシミュレーション(長時間の時間ステップ)  
が要求される場合は実用的ではない。

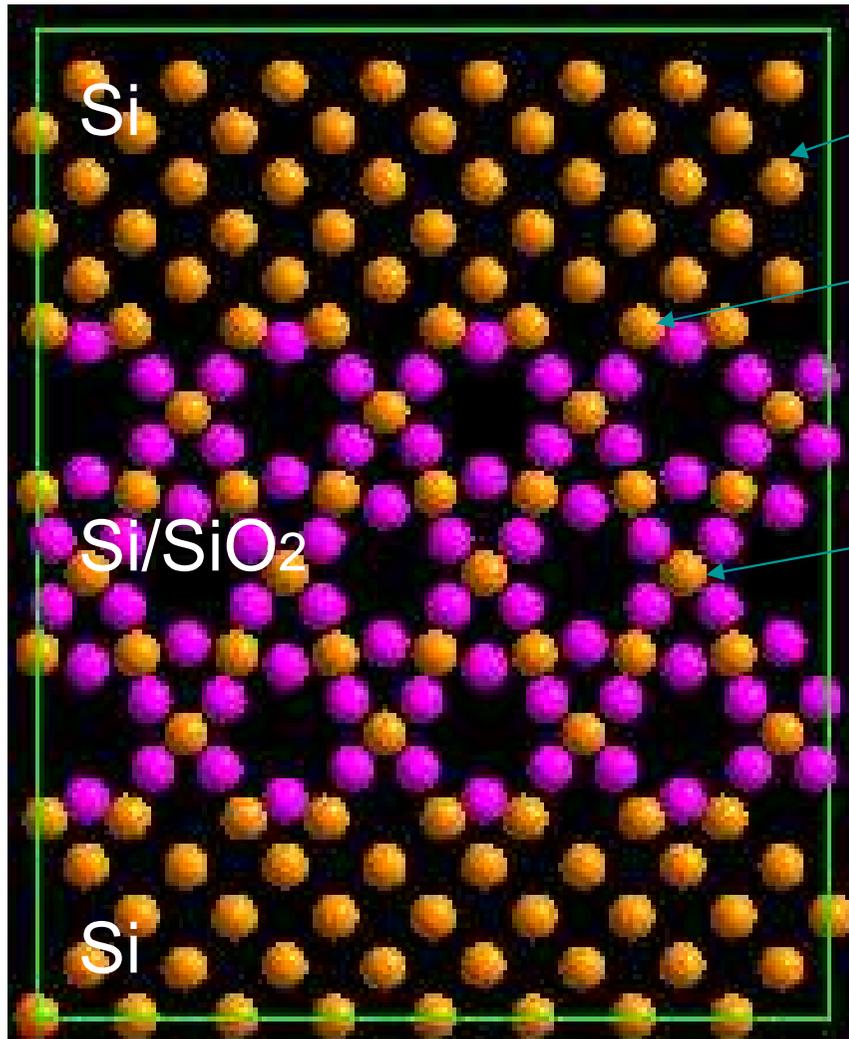


## 古典分子動力学法

モデル化された原子間ポテンシャルを用い、ニュートン力学  
にしたがって原子の運動を記述。電子状態の議論はできない。  
ただし、電荷分布の効果はモデル的に取り込み可能。

# 古典分子動力学の問題点 ～異種素材の界面をどう扱うか？～

Si/SiO<sub>2</sub>系



0→Siへの電荷移動



Si上の電荷量の違い

電荷は配置ごとに(各MD  
ステップ毎に)変化する。

# 可変電荷法で用いる原子間ポテンシャル

ここでは、古典分子動力学法の Tersoff 型ポテンシャル関数を改良して、電荷の効果を取り込む

電荷平衡法に基づいて決定  
静電エネルギー最小の電荷の組合せを各 MD ステップ毎に計算

$$\begin{aligned}\Phi &= \sum_i E_i^{self} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij} \\ \phi_{ij} &= E_{ij}^{rep} + E_{ij}^{cov} + E_{ij}^{ion} \\ E_i^{self} &= E_i^0 + \chi q_i + \frac{1}{2} J q_i^2 \\ E_{ij}^{rep} &= f_c(r_{ij}) \left(1 + \frac{Q}{r_{ij}}\right) A \exp(-\lambda_A r_{ij}) \\ E_{ij}^{cov} &= f_c(r_{ij}) f_q(q_i) b_{ij} \sum_{m=1,3} B_m \exp(-\lambda_{B_m} r_{ij}) \\ E_{ij}^{ion} &= \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \\ b_{ij} &= \left(1 + \zeta_{ij}^\eta\right)^{-\delta} \\ \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \left\{c + d(h - \cos \theta_{ijk})^2\right\} \\ &\quad \times \exp\left[\alpha \left\{(r_{ij} - R_{ij}^e) - (r_{ik} - R_{ik}^e)\right\}^\beta\right] \\ f_c(r_{ij}) &= \begin{cases} 1 & r_{ij} \leq R_1 \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos\left(\frac{\pi(r_{ij} - R_1)}{R_2 - R_1}\right)\right] & R_1 < r_{ij} < R_2 \\ 0 & r_{ij} \geq R_2 \end{cases} \\ f_q(q_i) &= \frac{N_i(q_i)(N_i^0 - N_i(q_i))}{N_i(0)(N_i^0 - N_i(0))} \\ N_i(q_i) &= N_i^{neutral} - q_i \end{aligned}$$

[1] A. K. Rappé and W. A. Goddard III,  
J. Phys. Chem. 95, 3358 (1991).

[2] T. Kumagai, S. Izumi, S. Hara, S. Sakai,  
ICCM 2004, Singapore, 2004, Conference  
Digest pp. 75.

# 可変電荷法 (1)

電荷平衡法 (QE<sub>q</sub>法)<sup>[1]</sup> に基づいた  
可変電荷法

[1] A. K. Rappé and W. A. Goddard III,  
J. Phys. Chem. **95**, 3358 (1991).

系の全静電エネルギーは、

$$E(Q_1 \cdots Q_N) = \sum_A (E_{A0} + \chi_A^0 Q_A) + \frac{1}{2} \sum_{A,B} Q_A Q_B J_{AB} \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{A0} : \text{原子Aの中性状態でのエネルギー} \\ \chi_A^0 : \text{原子Aの電気陰性度} \\ J_{AB} : \text{原子A-B間の二中心クーロン積分} \end{array} \right. \quad (2)$$

(1)の両辺を $Q_A$ で微分すると、

$$\frac{\partial E}{\partial Q_A} \equiv \chi_A(Q_1 \cdots Q_N) = \chi_A^0 + J_{AA} Q_A + \sum_{B \neq A} Q_B J_{AB} \quad (3)$$

$\chi_A$  : 原子Aの化学ポテンシャル

# 可変電荷法 (2)

各原子の化学ポテンシャルが等しいという要請により、

$$\chi_1 = \chi_2 = \cdots = \chi_N \quad (4)$$

また全電荷一定の条件から、

$$Q_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N Q_i \quad (5)$$

(4),(5)から、 $N$ 個の原子の電荷  $\{Q_1, Q_2, \dots, Q_N\}$  に関する  $N$ 個の一次方程式(QEq方程式)が得られる。

それらを連立して解くことにより電荷  $\{Q_1, Q_2, \dots, Q_N\}$  を求めることができる。

# 可変電荷法 (3)

QEq方程式は、

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ J_{21} - J_{11} & J_{22} - J_{12} & \cdots & J_{2N} - J_{1N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ J_{N1} - J_{11} & J_{N2} - J_{12} & \cdots & J_{NN} - J_{1N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{\text{tot}} \\ \chi_1^0 - \chi_2^0 \\ \vdots \\ \chi_1^0 - \chi_N^0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

(6)式を解くためには、二中心クーロン積分  $J_{ij}$  を何らかの方法で求めておく必要がある。

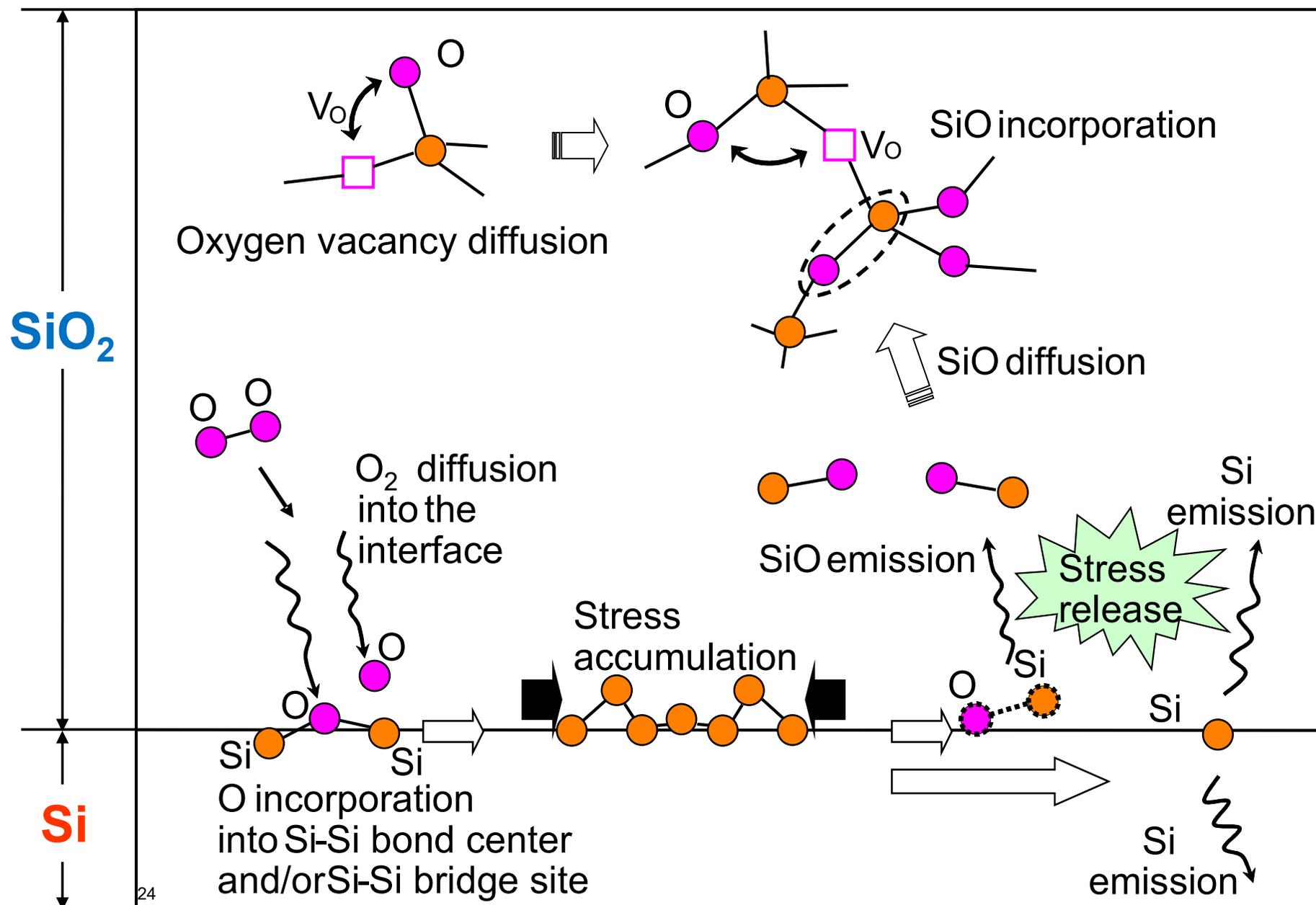
➡ Slater型の1s軌道関数(1s STO)を各原子上に置き、その解析式を用いて求める。

# 可変電荷法を用いたSi酸化の動力学シミュレーション

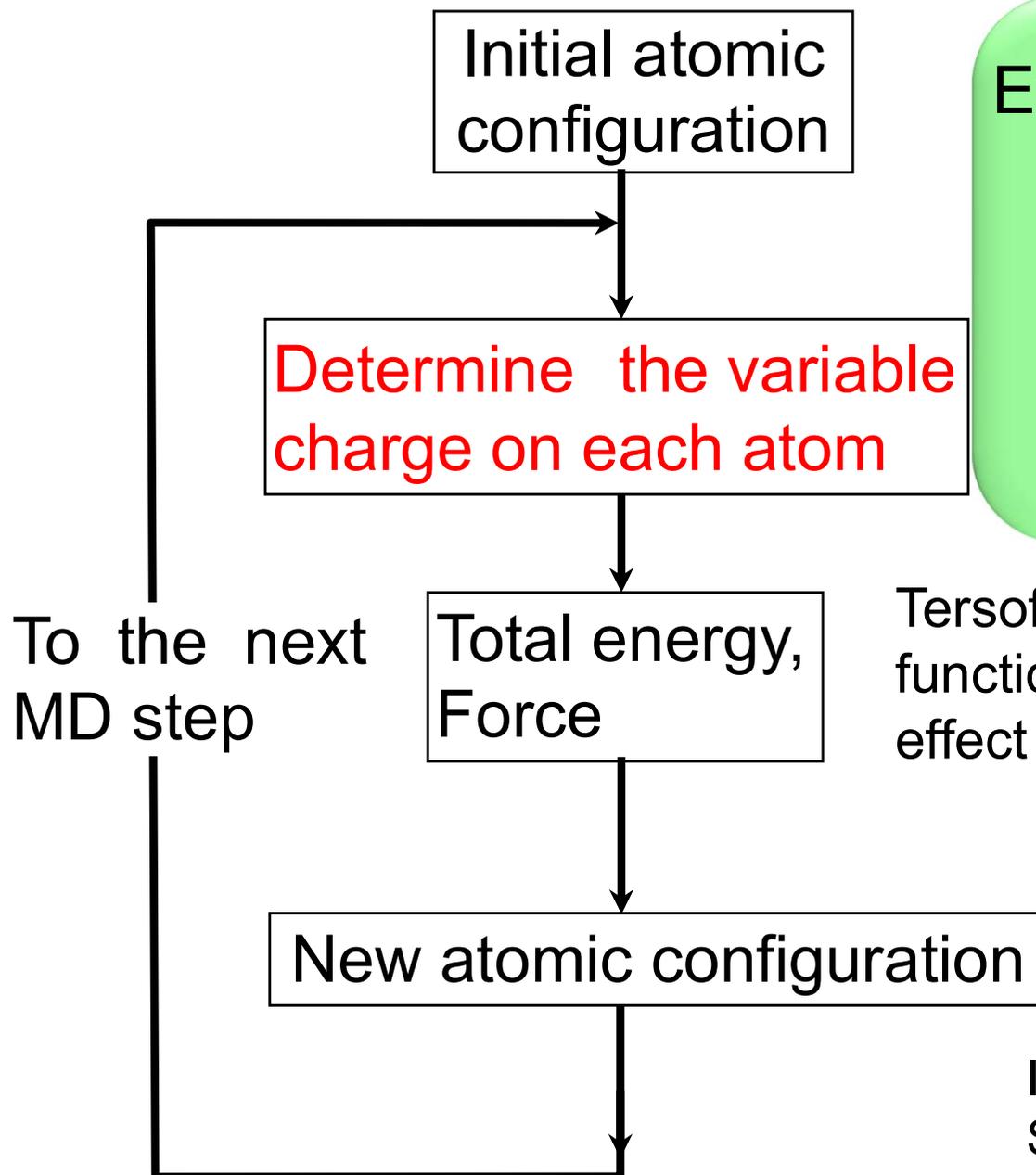
---

- 1) N. Takahashi, T. Yamasaki, and C. Kaneta, J. Appl. Phys. 115, 224303 (2014).
- 2) N. Takahashi, T. Yamasaki, and C. Kaneta, Phys. Status Solidi B 251, pp.2169-2178(2014). (*Invited*)
- 3) N. Takahashi T. Yamasaki, and C. Kaneta I. Ext. Abs. of 2009 Int. Conf. on Solid State Devices and Materials, 2009, pp46-47.
- 4) N. Takahashi T. Yamasaki, and C. Kaneta, Mol. Sci. 2, NP010 (2007), 5th Int. Symp. On Control of Semiconductor Interfaces(2007).

# 原子スケールで見たシリコンの酸化過程



# シミュレーションの流れおよび計算条件



Evaluation of energy barriers  
NTP ensembles  
100ps × 10-20 MD trials  
with different velocity distributions  
→ 1-2 ns  
comparable with the time of  
elementary process to occur

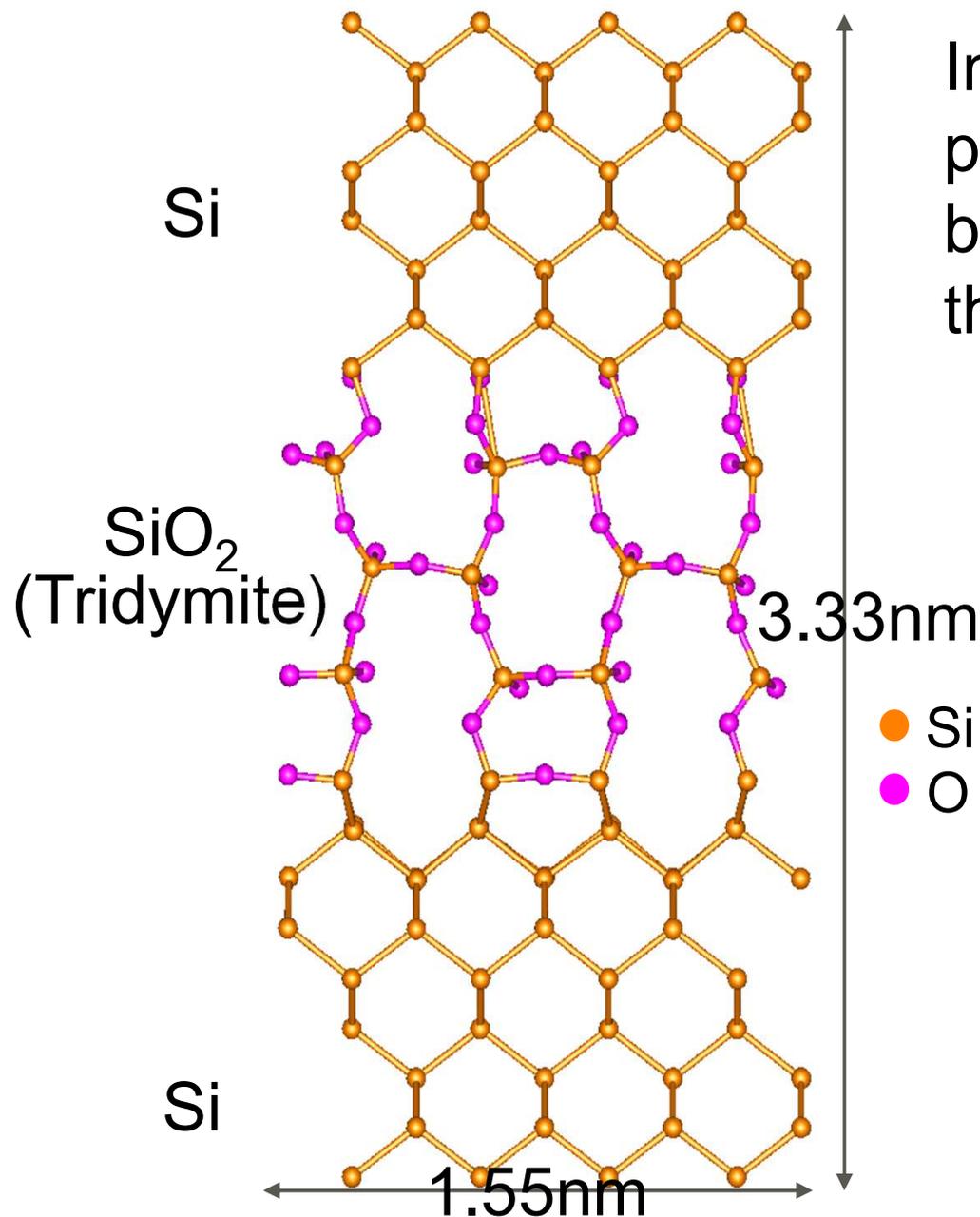
Tersoff type three-body potential functions<sup>1)</sup> with the charge transfer effect parameterized by Kumagai et al.<sup>2)</sup>

1) J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **56**, 632 (1986); Phys. Rev. **B 39(8)**, 5566 (1989).

2) T. Kumagai et al., ICCM 2004, Conference Digest pp. 75.

Implemented to the MD program  
SCIGRESS MD-ME (FUJITSU)

# Si(100)/SiO<sub>2</sub> 界面構造モデル



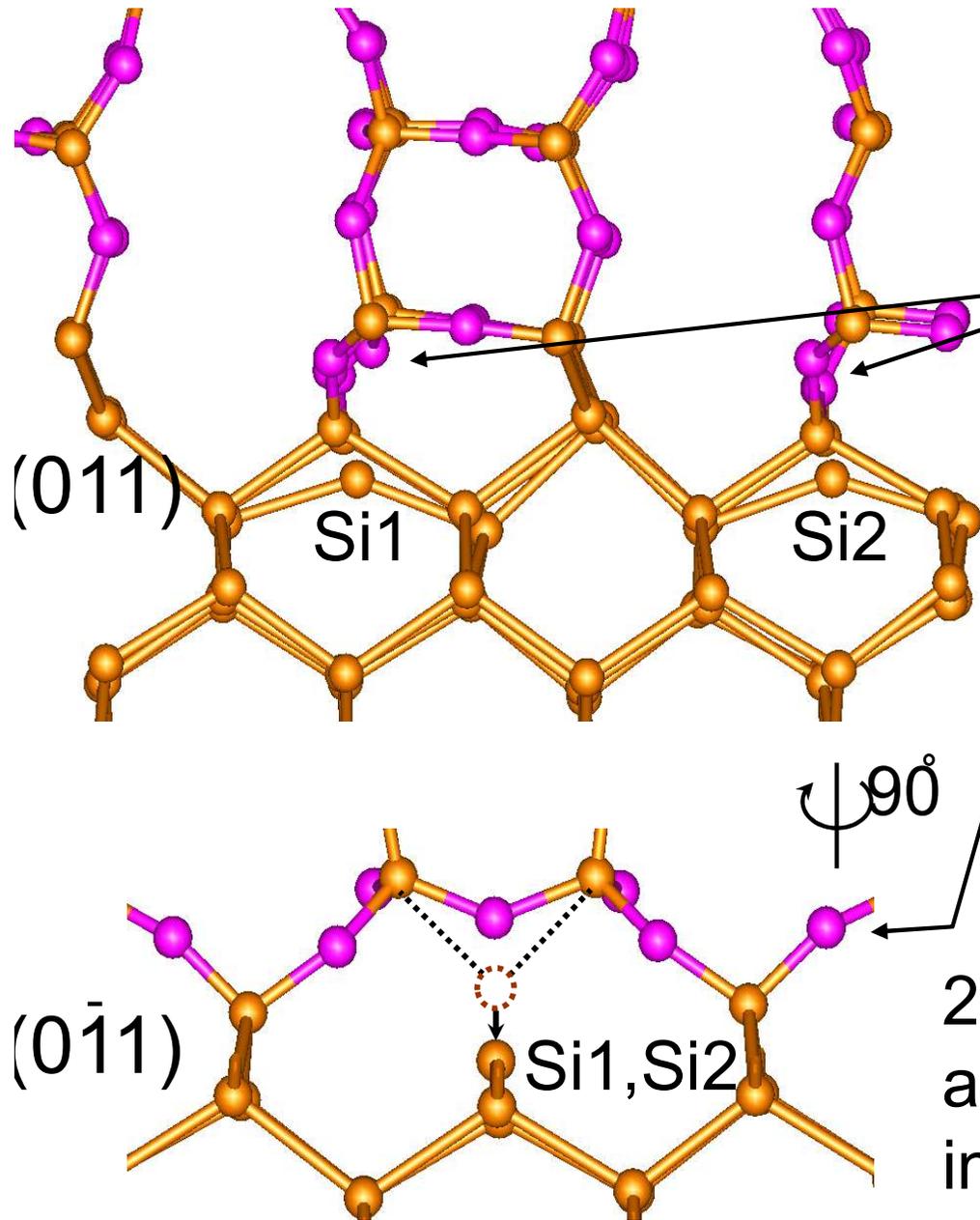
Initial Si(100)/SiO<sub>2</sub> structure prepared for MD simulation based on the result of the first-principles calculations<sup>1,2)</sup>

- 3D periodic boundary condition
- 448 atoms in the unit cell

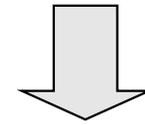
1) C. Kaneta et al., Microelectronic Engineering **48**, 117 (1999);

2) T. Yamasaki et al., Phys. Rev. B **63**, 115314 (2001).

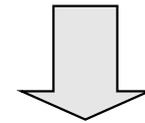
# 過剰なOを含むSi/SiO<sub>2</sub> 界面構造モデル



10 O atoms are introduced into the Si-Si bond center and Si-Si bridging sites at the interface.



MD simulations for structural relaxation  
constant NTP conditions  
N=458, T=25°C, P=1atm

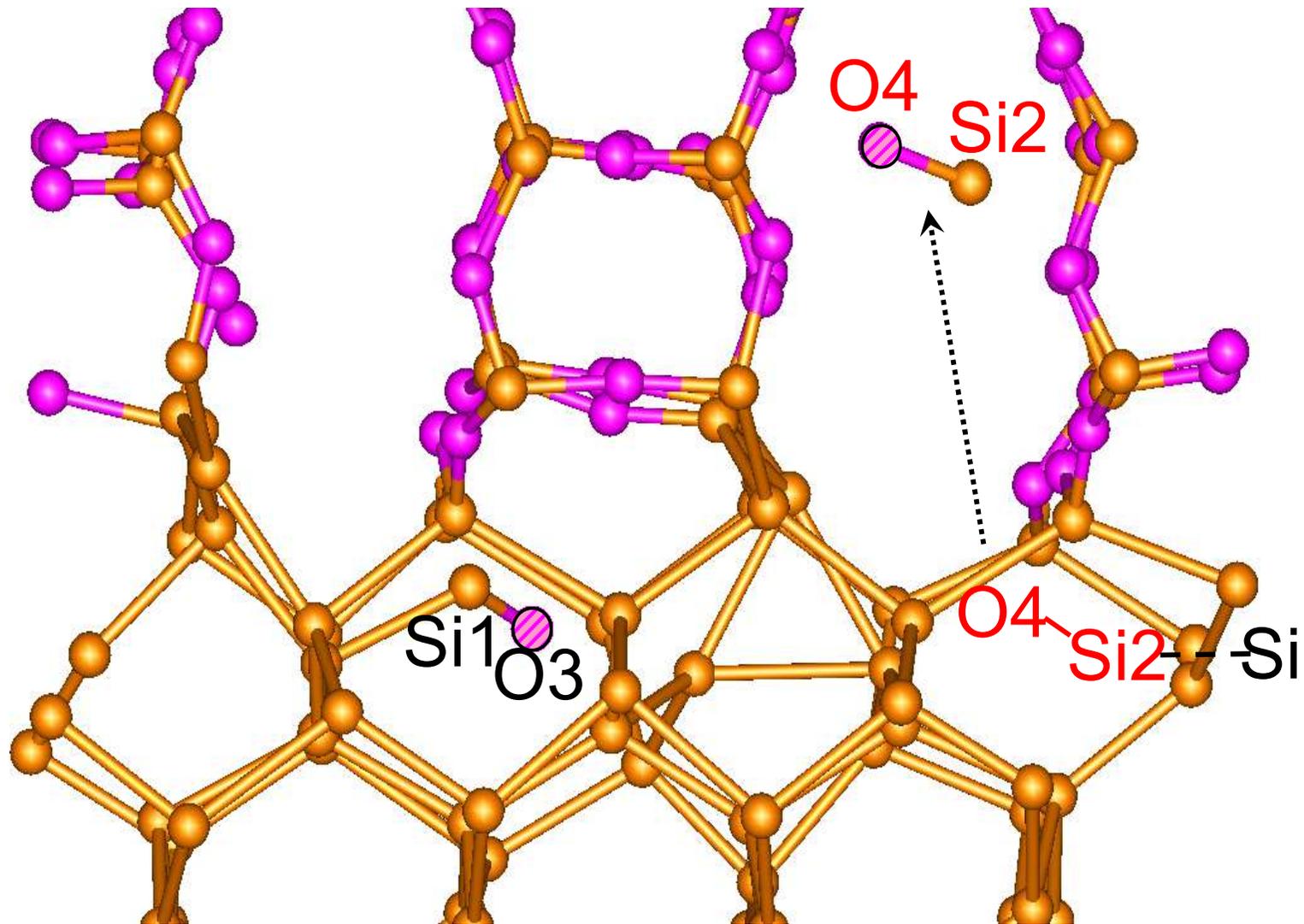


2-folded Si (Si1 and Si2) are formed and behave as the reactive sites in the following oxidation steps.

# Si/SiO<sub>2</sub> 界面におけるSiO 分子の放出

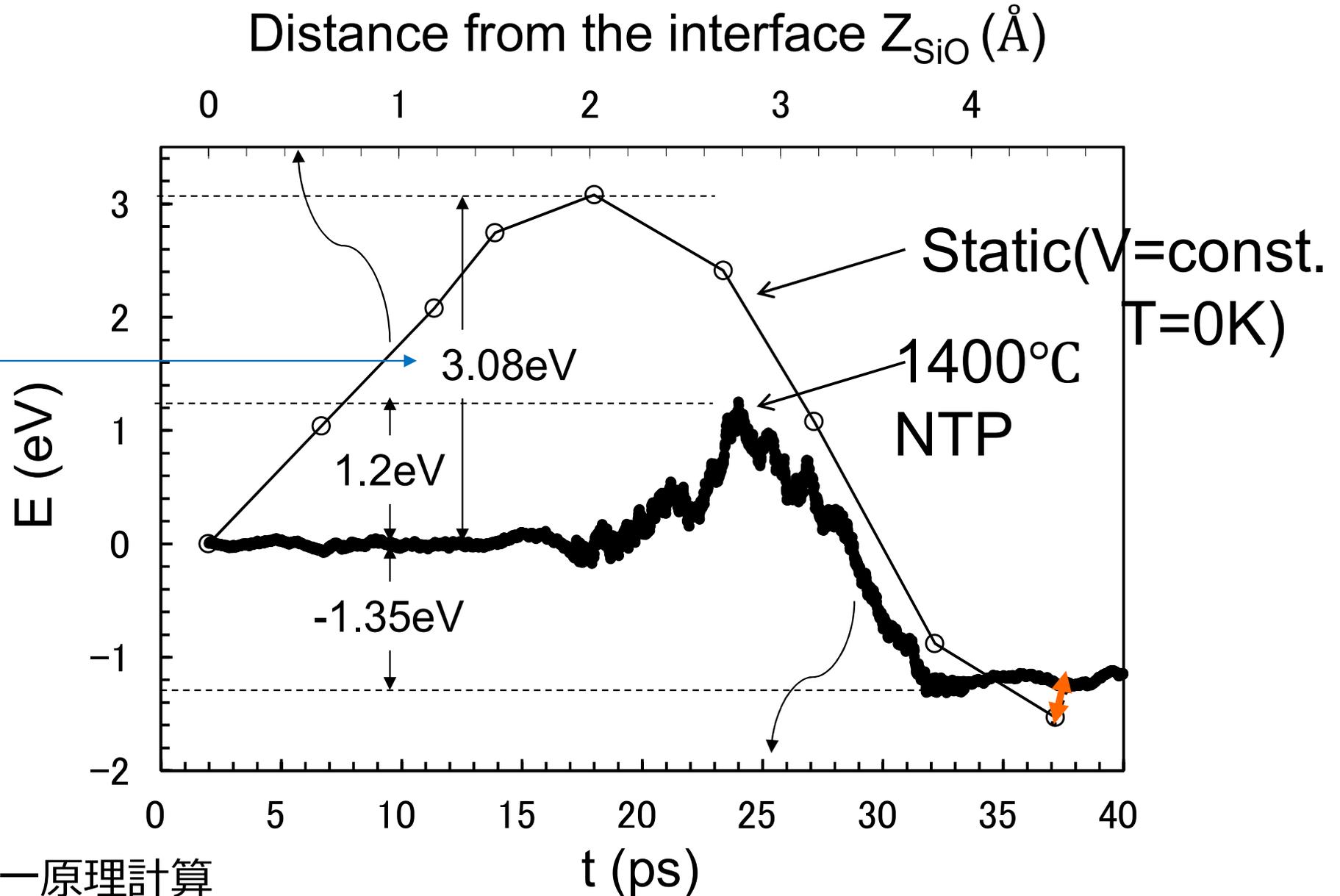
31 ps

(011)



# SiO 放出に伴うエンタルピー変化

N. Takahashi, T. Yamasaki, and C. Kaneta, J. Appl. Phys. 115, 224303 (2014).



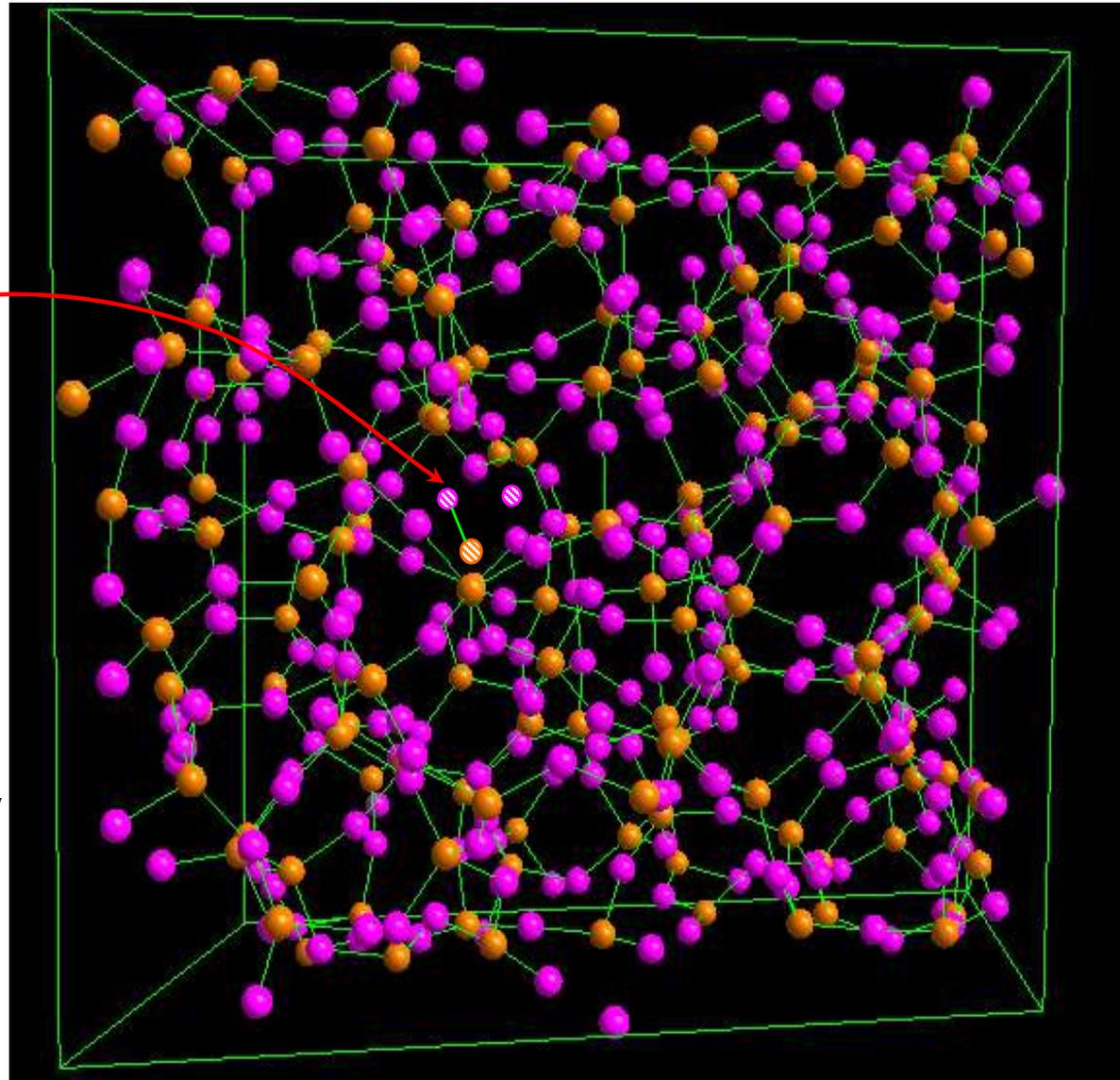
cf. 第一原理計算  
2.81 eV

# SiO<sub>2</sub> 中のSiO および O欠損

a-SiO<sub>2</sub>

● Si  
● O

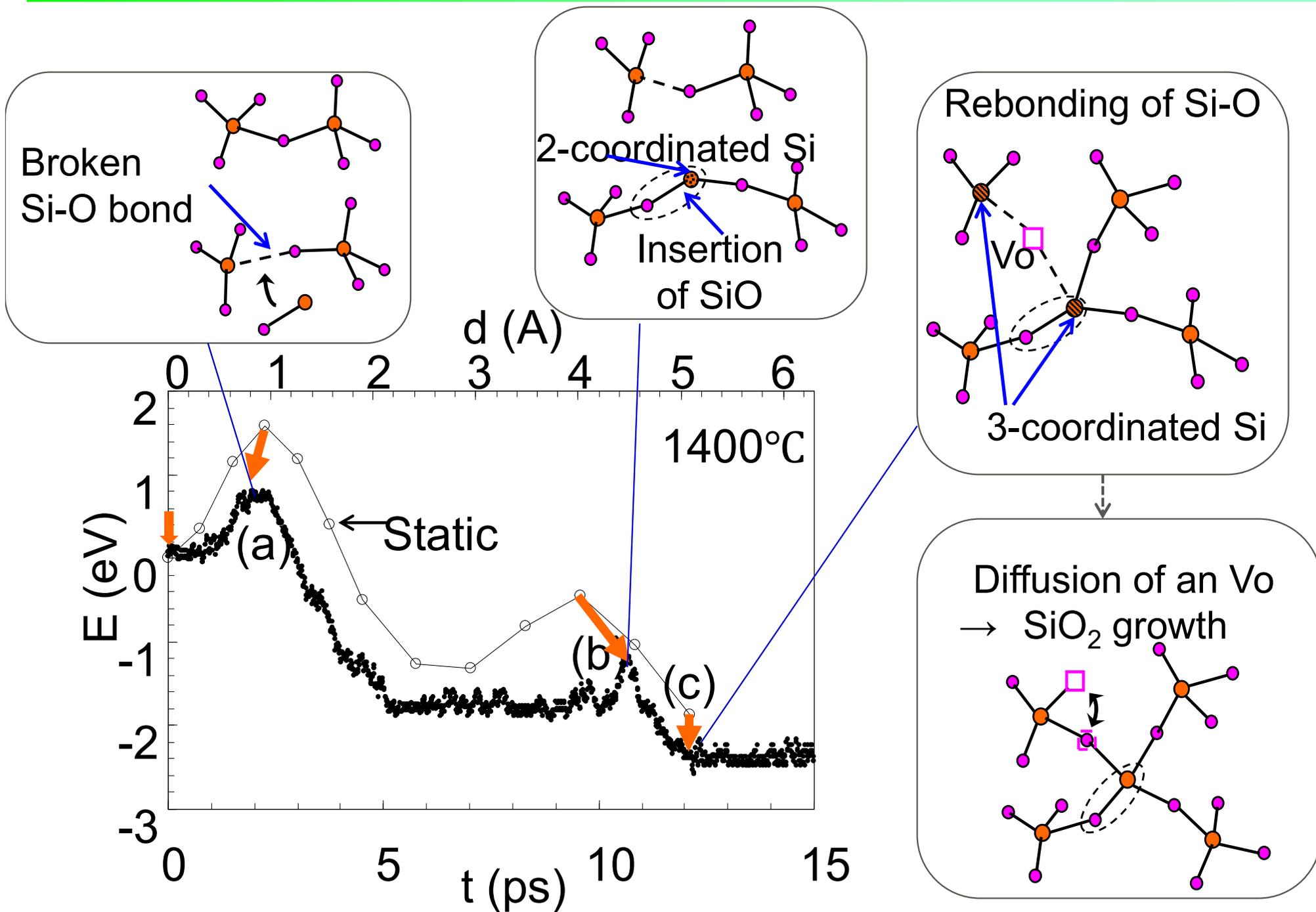
SiO  
at an  
interstitial  
site in SiO<sub>2</sub>



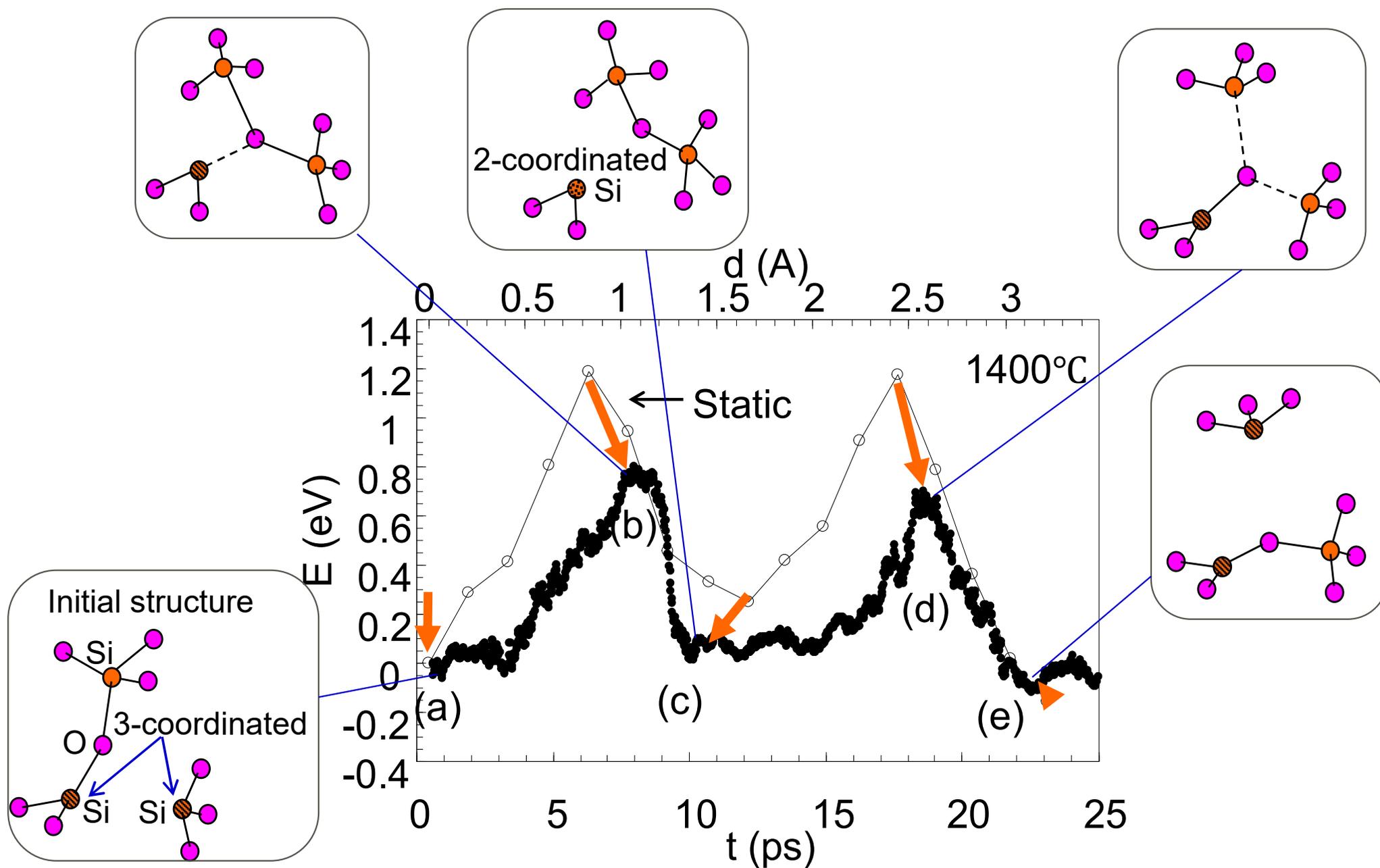
- 435 atoms in unit cell
- Periodic boundary condition
- constant NTP
- T = 1400°C

Takahashi et al. Proc. of the 217th Electrochemical Society Meeting 2010. ECS Transactions, 28(1) 361-368 (2010) 10.1149/1.3375622.

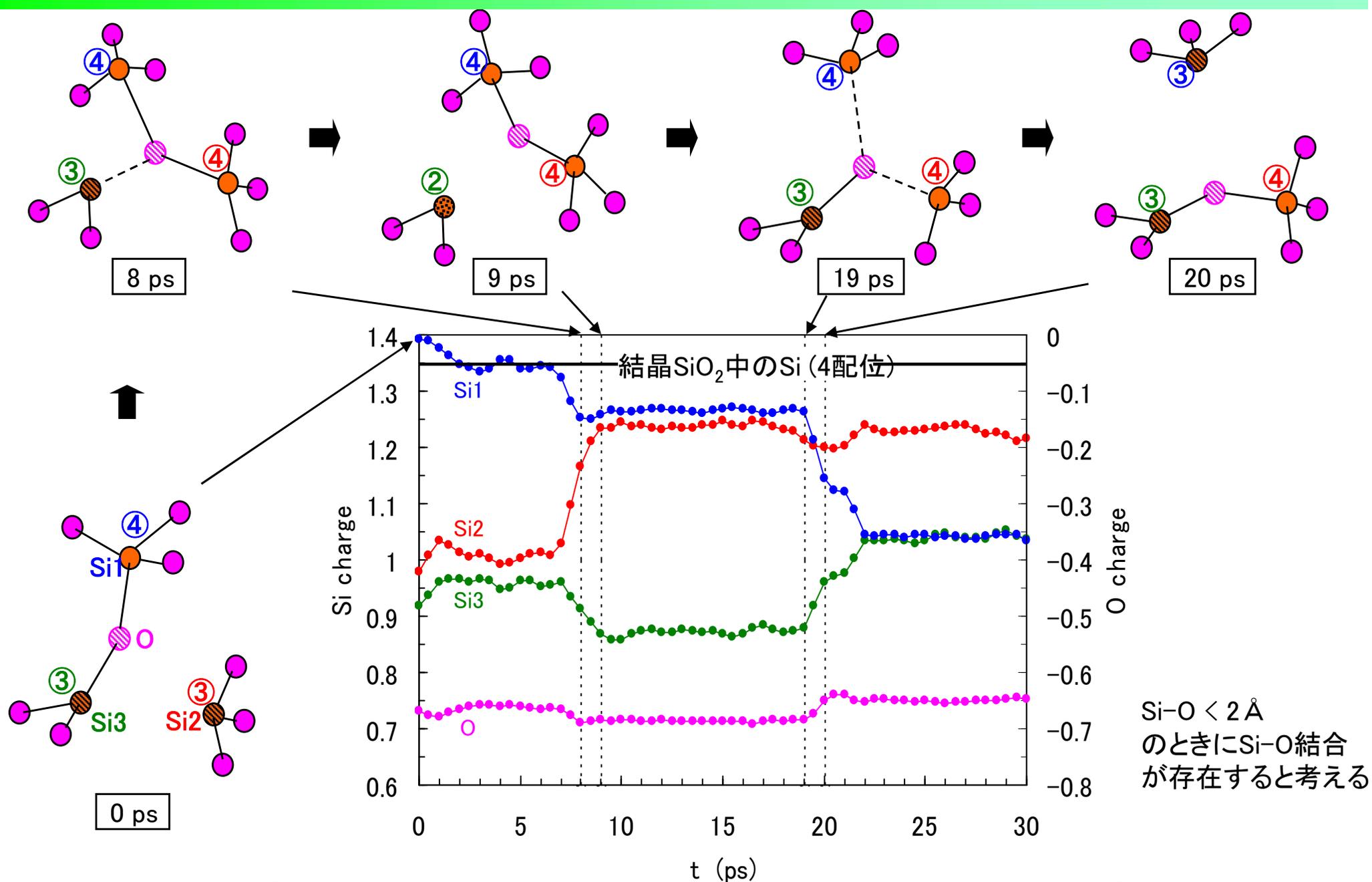
# SiO<sub>2</sub>へのSiO 組込に伴うエンタルピー変化



# SiO<sub>2</sub>中の0欠損の拡散の素過程におけるエンタルピー変化



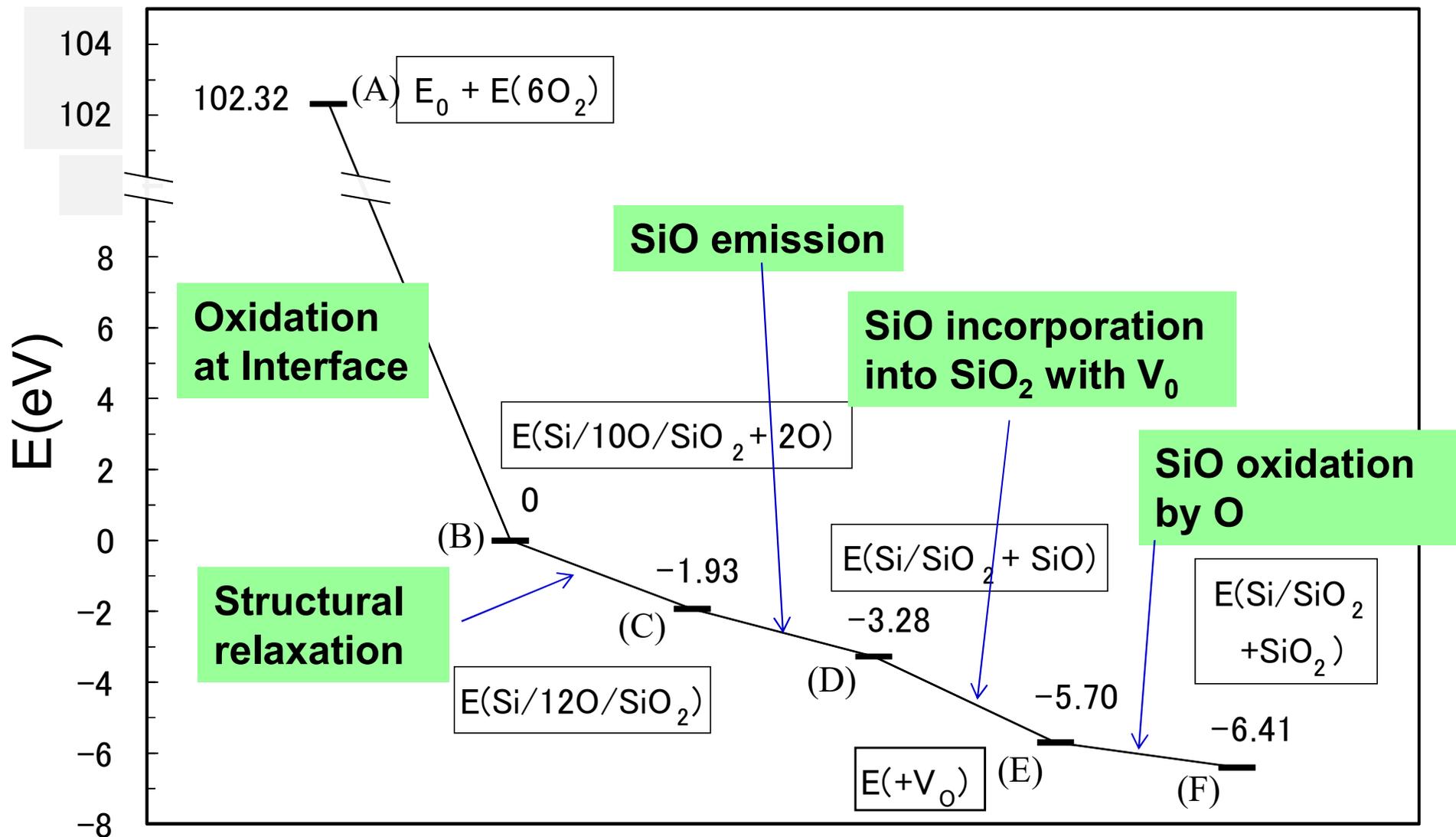
# 酸素(酸素欠陥)の拡散に伴う各原子の電荷の変化



結合の組み換え、配位数変化と電荷の値の変化が対応

# SiO 放出を伴う酸化過程におけるエネルギー変化

N. Takahashi, T. Yamasaki, and C. Kaneta, J. Appl. Phys. 115, 224303 (2014).



O<sub>2</sub>あたりのenergy gain = 19.48 eV

Cf. Si(結晶) + O<sub>2</sub>(分子) → SiO<sub>2</sub>(結晶) の凝集エネルギー 21.48eV

# 古典分子動力学法を用いたSi/SiO<sub>2</sub>界面酸化シミュレーション まとめ

We investigated the oxidation processes at the Si(100)/SiO<sub>2</sub> interface focusing on the dynamics of Si and SiO emissions from the interface and the following incorporation into the Si substrate and/or SiO<sub>2</sub> using variable charge MD methods.

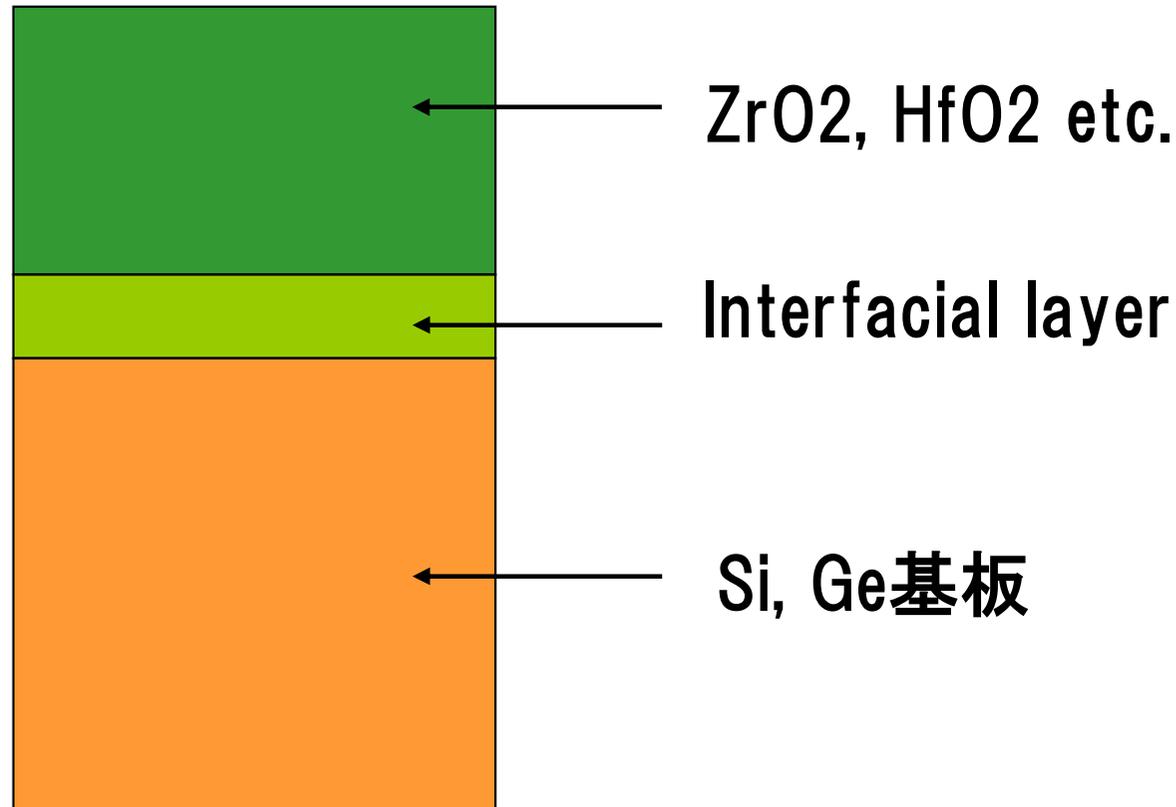
- 1) It is found that the SiO emission into the SiO<sub>2</sub> region occurs prior to the Si emission into the substrate or SiO<sub>2</sub>, which are consistent with previous studies.
- 2) Two-folded Si atoms are formed after the O incorporation into the interface and are emitted as SiO molecules into the SiO<sub>2</sub> with energy barrier of 1.2 eV.
- 3) The emitted SiO molecule is incorporated into the SiO<sub>2</sub> network through an Si-O rebonding process with generating an oxygen vacancy.
- 4) In the oxygen vacancy diffusion processes, the energy barriers are relatively small ( 0.7-0.8 eV ).

# 可変電荷ポテンシャルのHigh-k/Si, Ge 系への適用

---

T. Iwasaki, J. Mater. Res., 20, 1300(2005).

T. Iwasaki, J. Mater. Res., 19, 1197(2004).



# 第一原理計算を利用した ポテンシャルパラメータの決定

- 方法1) クラスタモデルを用いて、Gaussianなどの分子軌道法のプログラムを適用。
- 方法2) 小規模な固体のモデルについて第一原理分子動力学計算を行ない、参照データを採取。
- 方法3) 方法2) + 機械学習の利用

- ・ポテンシャルパラメータに関して一定の信頼性が確保される。
- ・実験データが不足している場合でも、ポテンシャルパラメータの作成が可能。
- ・計算に相当の時間がかかる場合も。
- ・分子系の結果を利用する場合は固体用に再調整が必要なことも。
- ・一般にフィッティングパラメータ、データ共に数が多く、フィッティングの方法に工夫が必要だが、機械学習の利用により効率化。ただし、パラメータの物理的意味は希薄。
- ・学習データの選定、取得に注意が必要。

# 第一原理分子動力学計算からのポテンシャルパラメータ決定事例

## 参考文献:

So Takamoto et al., Journal of Applied Physics 120, 165109 (2016).

ポテンシャルパラメータ:108個 Tersoff potential をベースにパラメータ再調整  
cutoff, 電荷の取り扱いの違い等

## Potential Fitting

- ・Si, SiO<sub>2</sub>, OやSiが過剰なSiO<sub>2</sub>系など(原子数20-50個程度)、合計約5100種類の構造を準備し、第一原理電子状態計算を実行。
- ・各構造におけるエネルギー、各原子に働く力と電荷など、第一原理計算から得られた合計約800000個以上の値を利用し、fittingに利用するデータを段階的に増やしながらか、遺伝的アルゴリズムで合わせ込む。
- ・結果の評価に利用した値:凝集エネルギー、格子定数、弾性圧縮率、  
体積変化に伴う全エネルギーの変化、結晶構造

## 利用したプログラム

第一原理電子状態計算:PHASE <https://azuma.nims.go.jp>

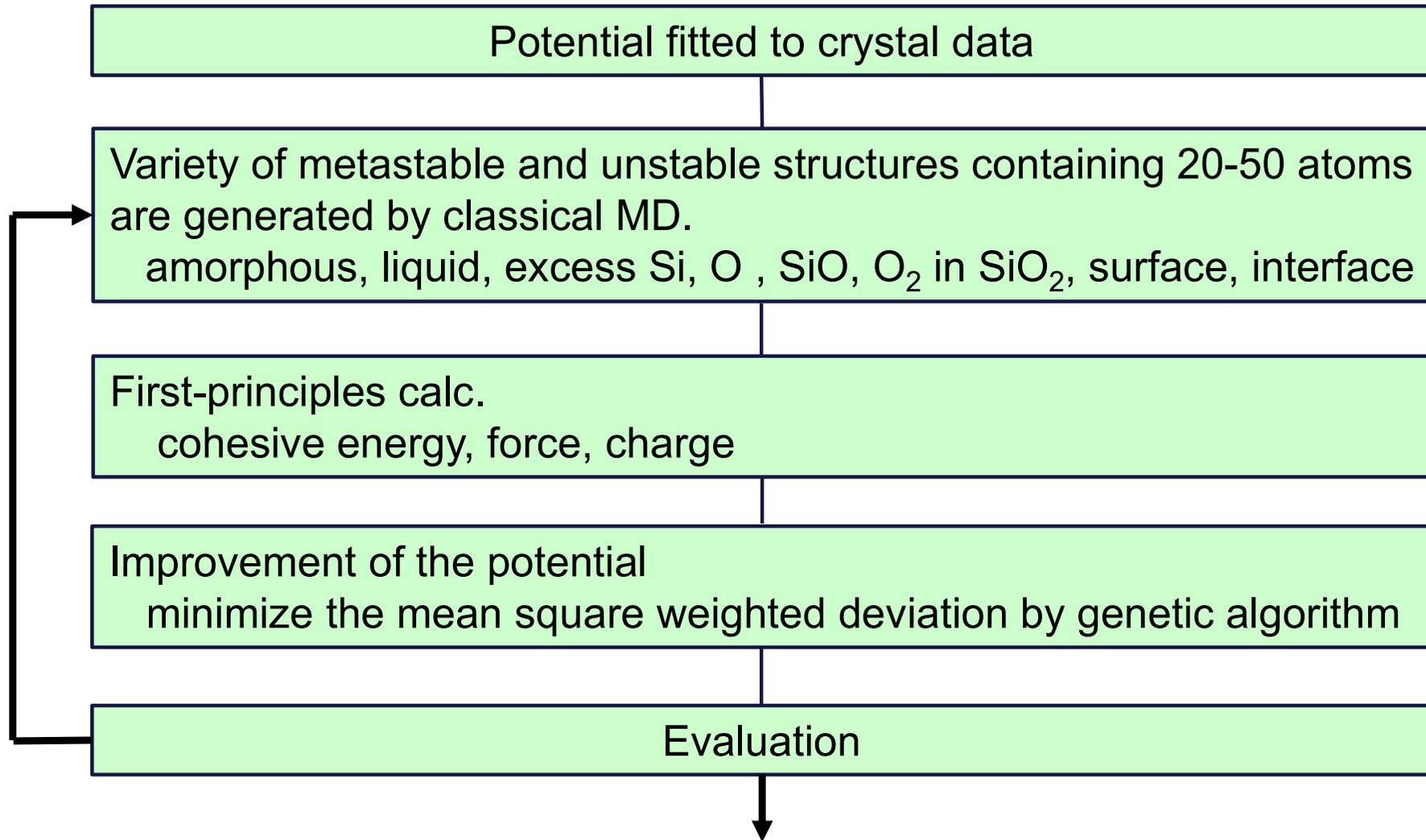
古典分子動力学シミュレーション:LAMMPS

S. Plimpton, J. Comput. Phys. 117, 1(1995) <http://lammps.sandia.gov/>

遺伝的アルゴリズム

# Potential fitting

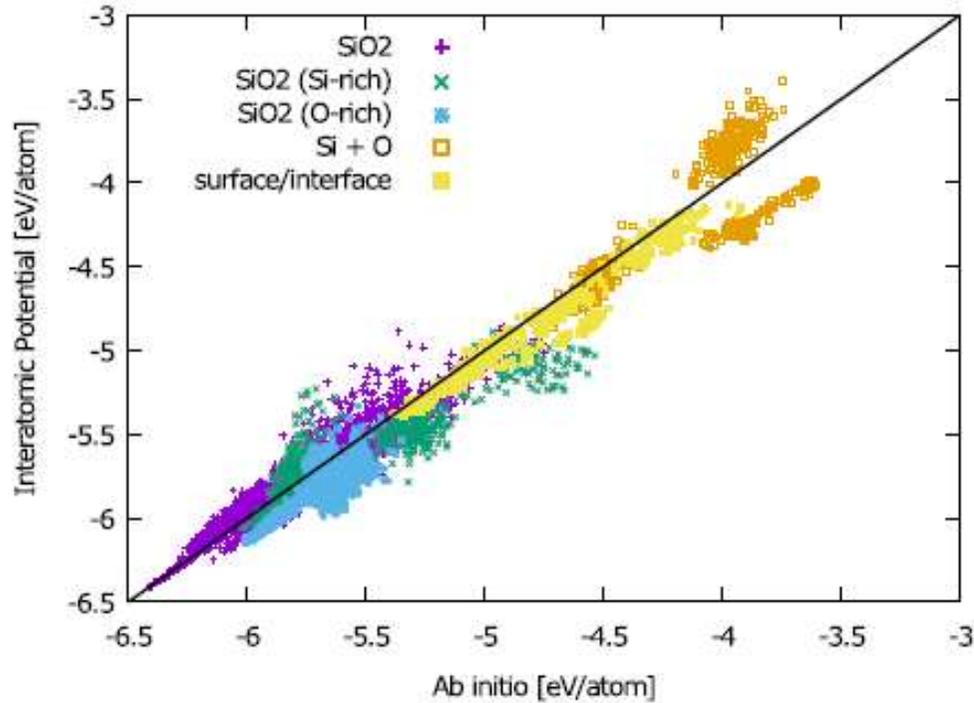
---



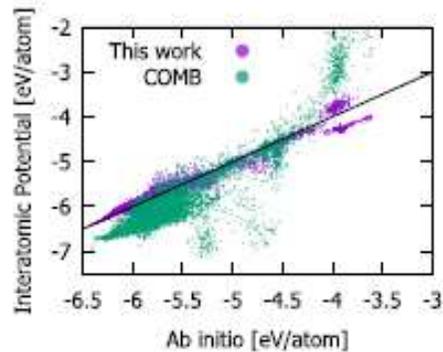
Optimizing the more than 100 parameters with about 5000 structures and more than 800000 values obtained from the first-principles calculations

# 第一原理分子動力学計算からのポテンシャルパラメータ決定

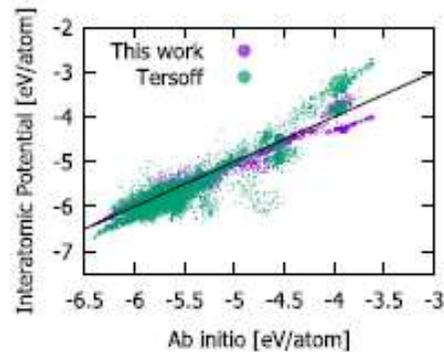
Energy



(a) Our interatomic potential

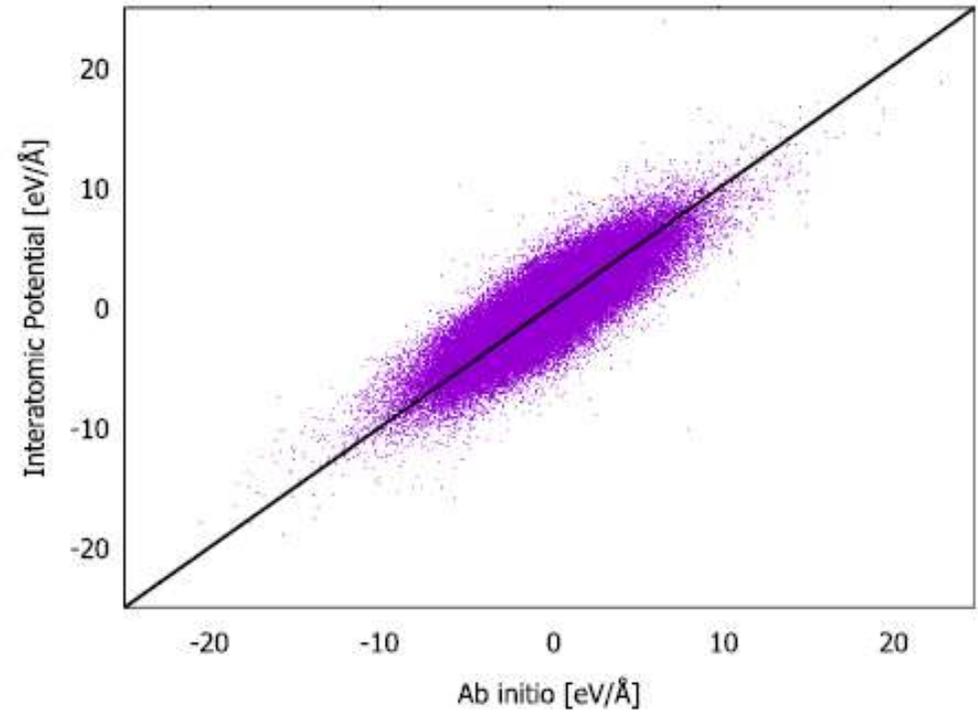


(b) COMB potential

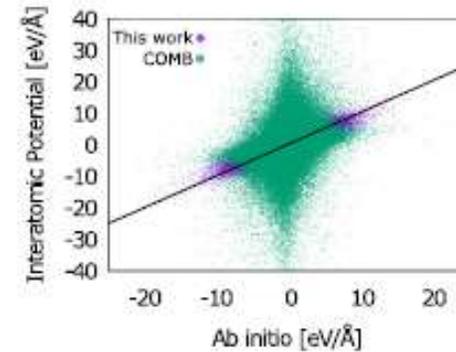


(c) Munetoh Tersoff-type potential

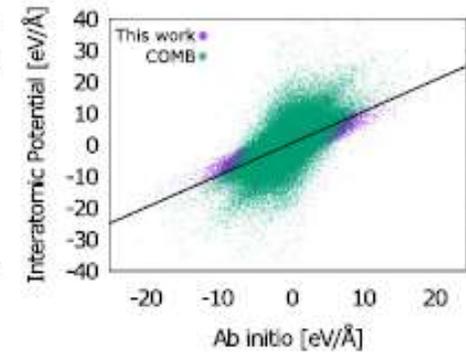
力



(a) Our interatomic potential



(b) COMB potential



(c) Munetoh Tersoff-type potential

# 動径分布関数

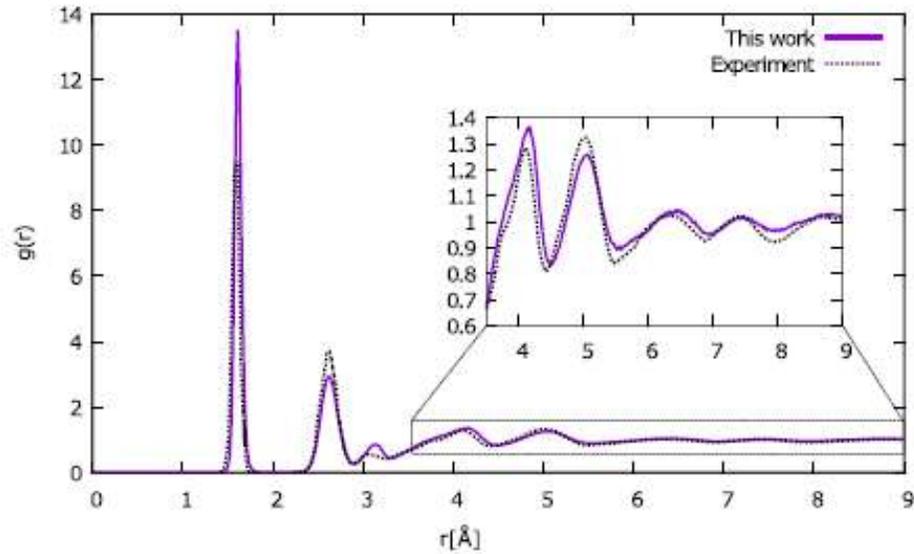


FIG. 6. RDF for amorphous  $\text{SiO}_2$ . Dotted line: neutron scattering.<sup>46</sup>

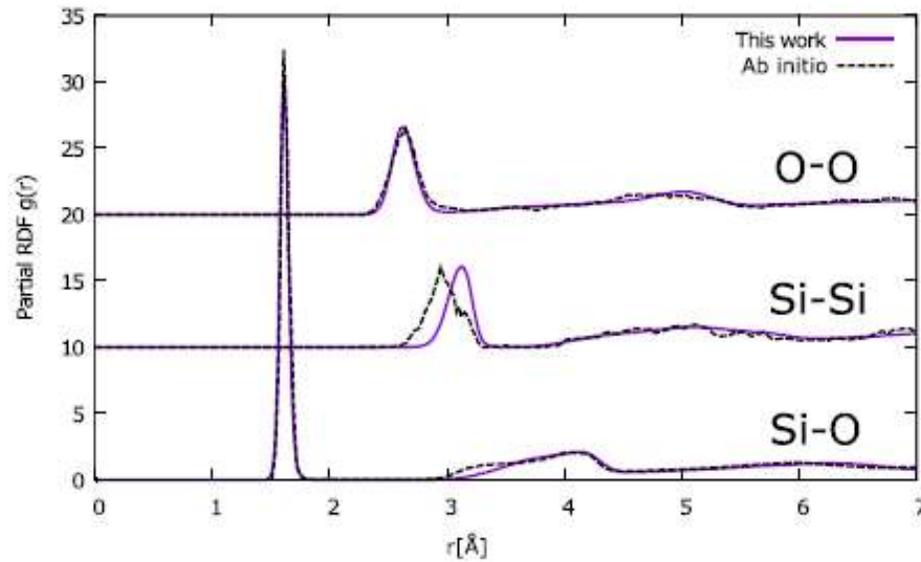
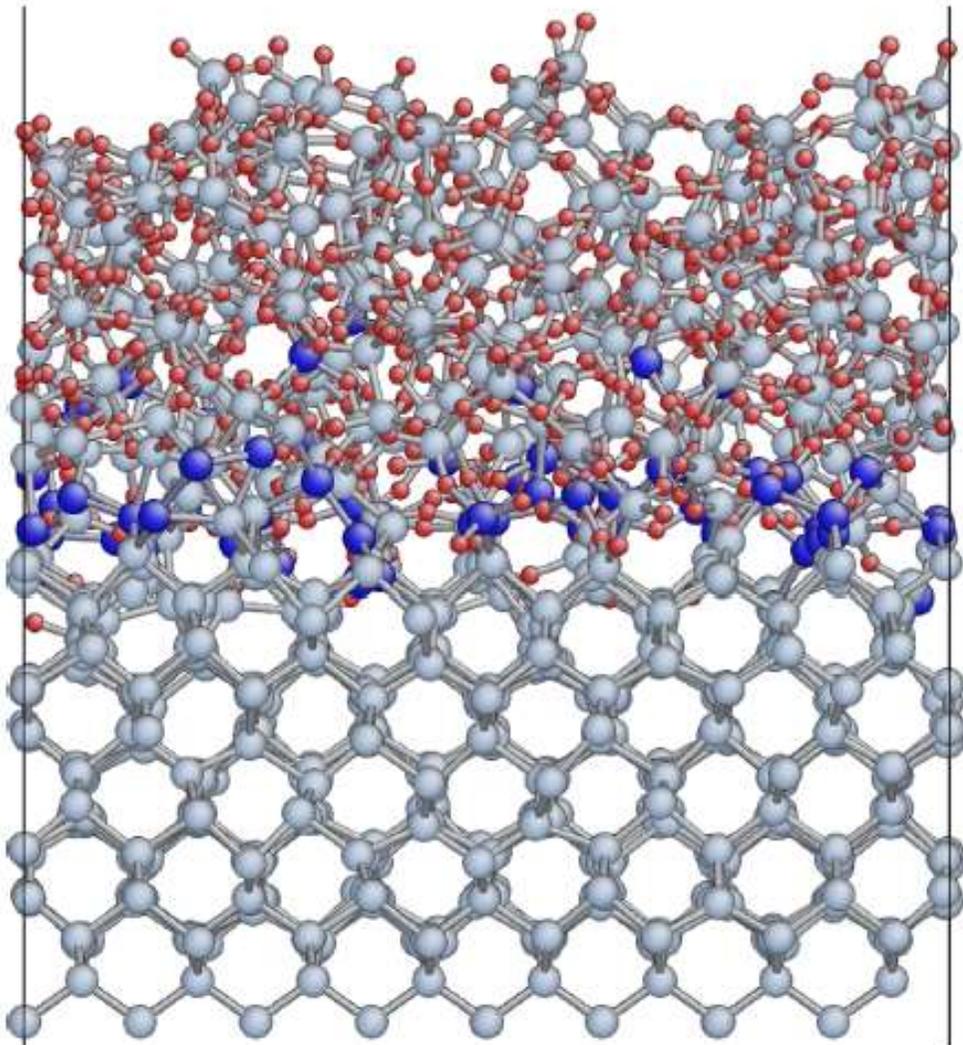


FIG. 7. Partial RDF for amorphous  $\text{SiO}_2$ . Dashed line: *ab initio*.<sup>45</sup>

So Takamoto et al.,  
Journal of Applied Physics 120, 165109 (2016).

# 酸化界面の電荷分布



1312 atoms  
1200K  
NTV ensemble

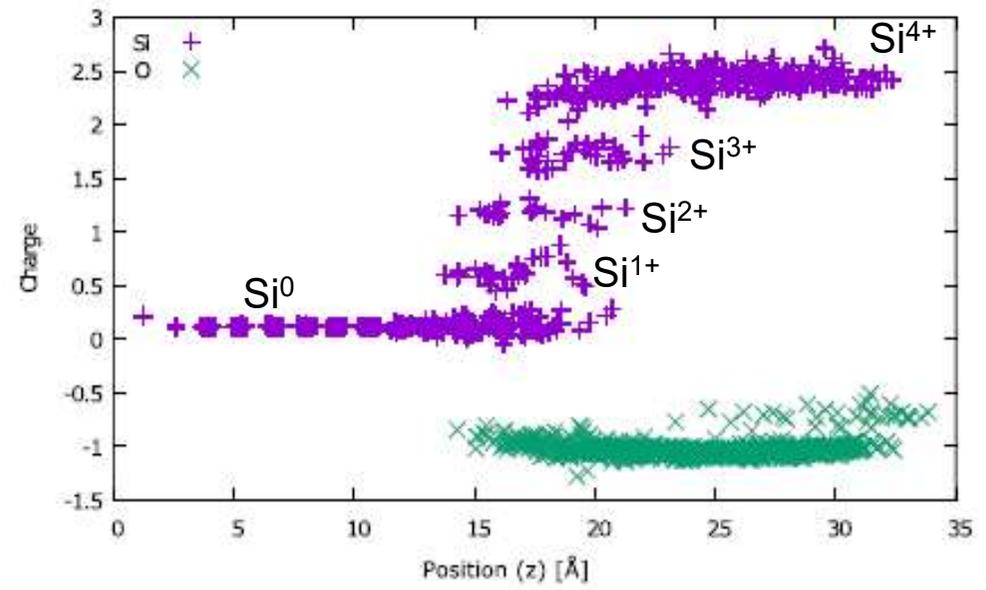
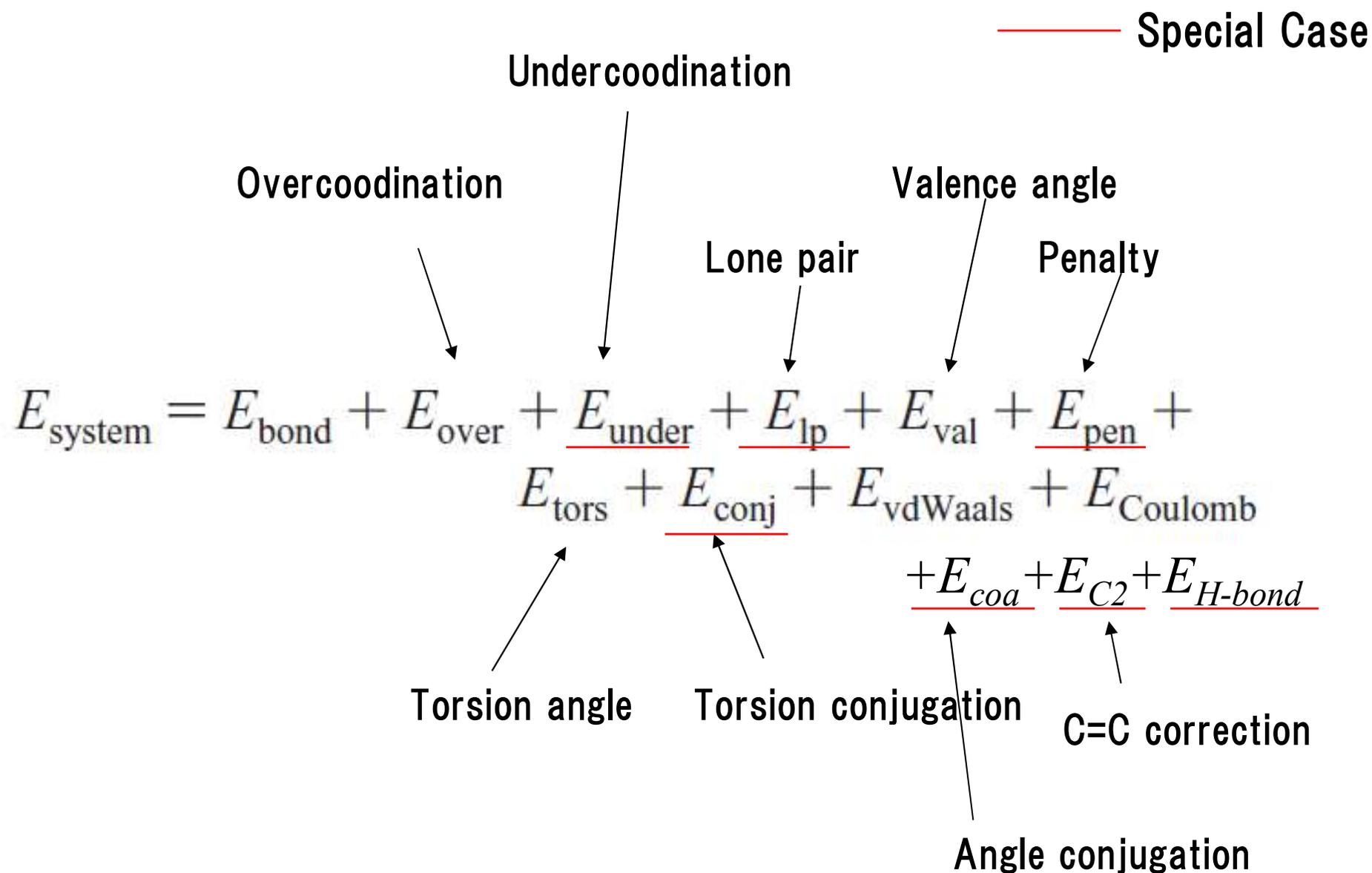


FIG. 12. Si/SiO<sub>2</sub> interface structure obtained by oxidation simulation. Larger spheres are Si atoms, smaller ones are O atoms. Blue atoms denote the 13th layer of crystal silicon.

FIG. 13. Charge distribution along the z-axis for the Si/SiO<sub>2</sub> interface obtained by oxidation simulation.

# 比較: Reactive Force Field



# Reactive Force Field によるSiの酸化シミュレーションの例

---

Khalilov et al., J. Phys. Chem. C 2012, 116, 8649–8656.

Dumpala et al., Appl. Phys. Lett. 106, 011602 (2015).

Kim et al. IWDTF2011

# SiC/SiO<sub>2</sub>界面

## 1) 酸化

Akiyama et al., Surface Science 641, 174–179 (2015) .

“First-principles investigations for oxidation reaction processes at 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> interface and its orientation dependence”

Takamoto et al., Journal of Applied Physics 123, 185303 (2018).

“Elucidation of the atomic-scale mechanism of the anisotropic oxidation rate of 4HSiC between the (0001) Si-face and (000 $\bar{1}$ ) C-face by using a new Si-O-C interatomic potential”

## 2) 界面電子状態

Devynck et al., Phys. Rev. B 76, 075351 (2007).

“Structural and electronic properties of an abrupt 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> interface model: Classical molecular dynamics simulations and density functional calculations”

## 3) 欠陥

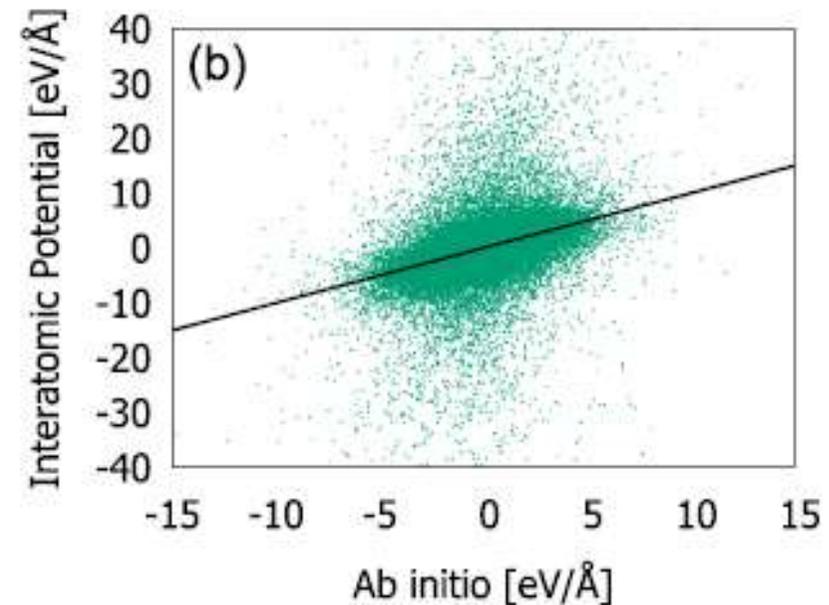
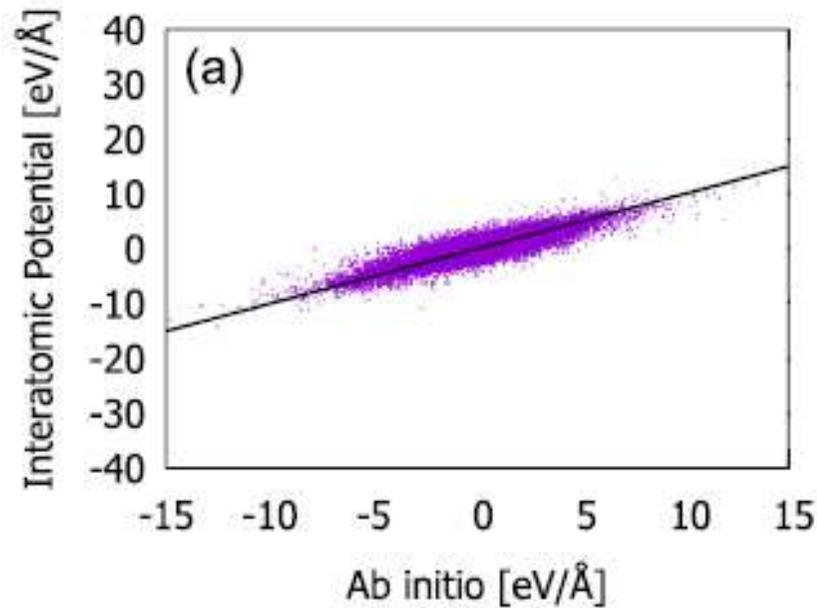
Devynck et al., Phys. Rev. B 84, 235320 (2011).

“Charge transition levels of carbon-, oxygen-, and hydrogen-related defects at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface through hybrid functionals”

# SiC/SiO<sub>2</sub>界面の酸化

古典分子動力学用の原子間ポテンシャルの開発

利用したデータ 約1,000,000

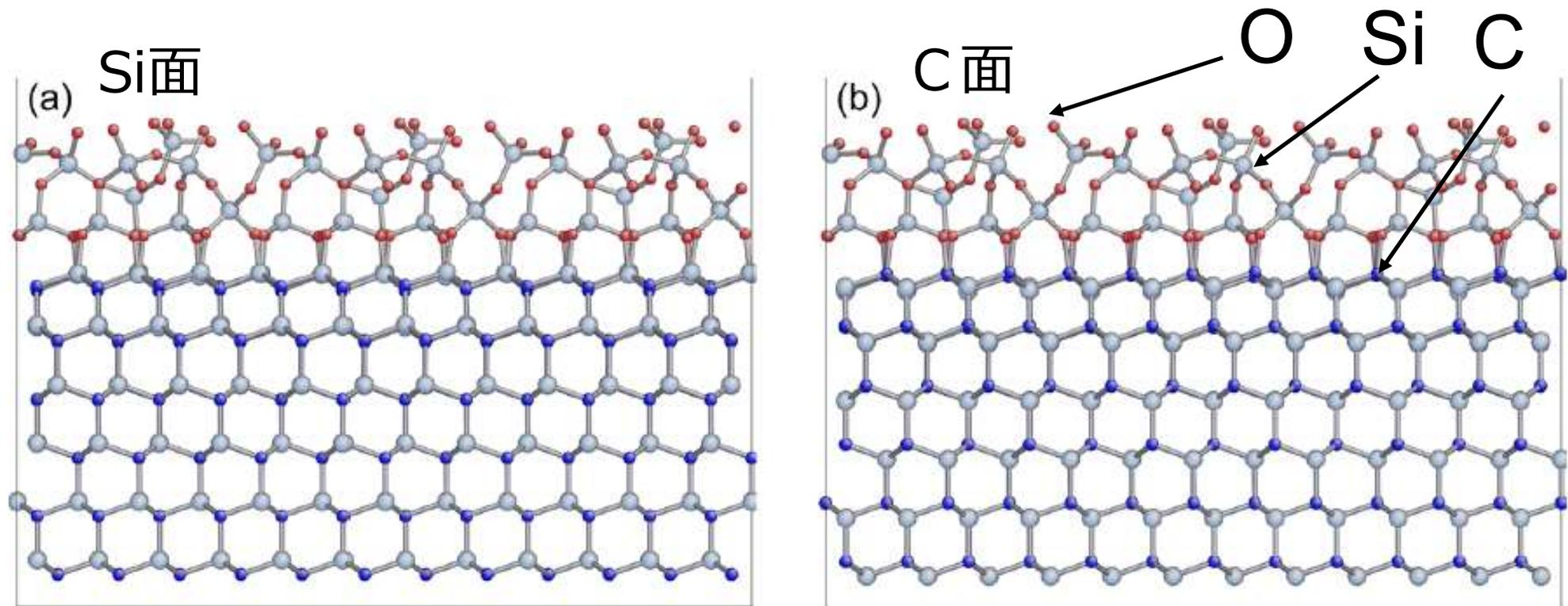


密度汎関数法と古典分子動力学用のポテンシャルで計算された原子間力の比較

(a) ここで開発された原子間ポテンシャル. 相関係数は0.91

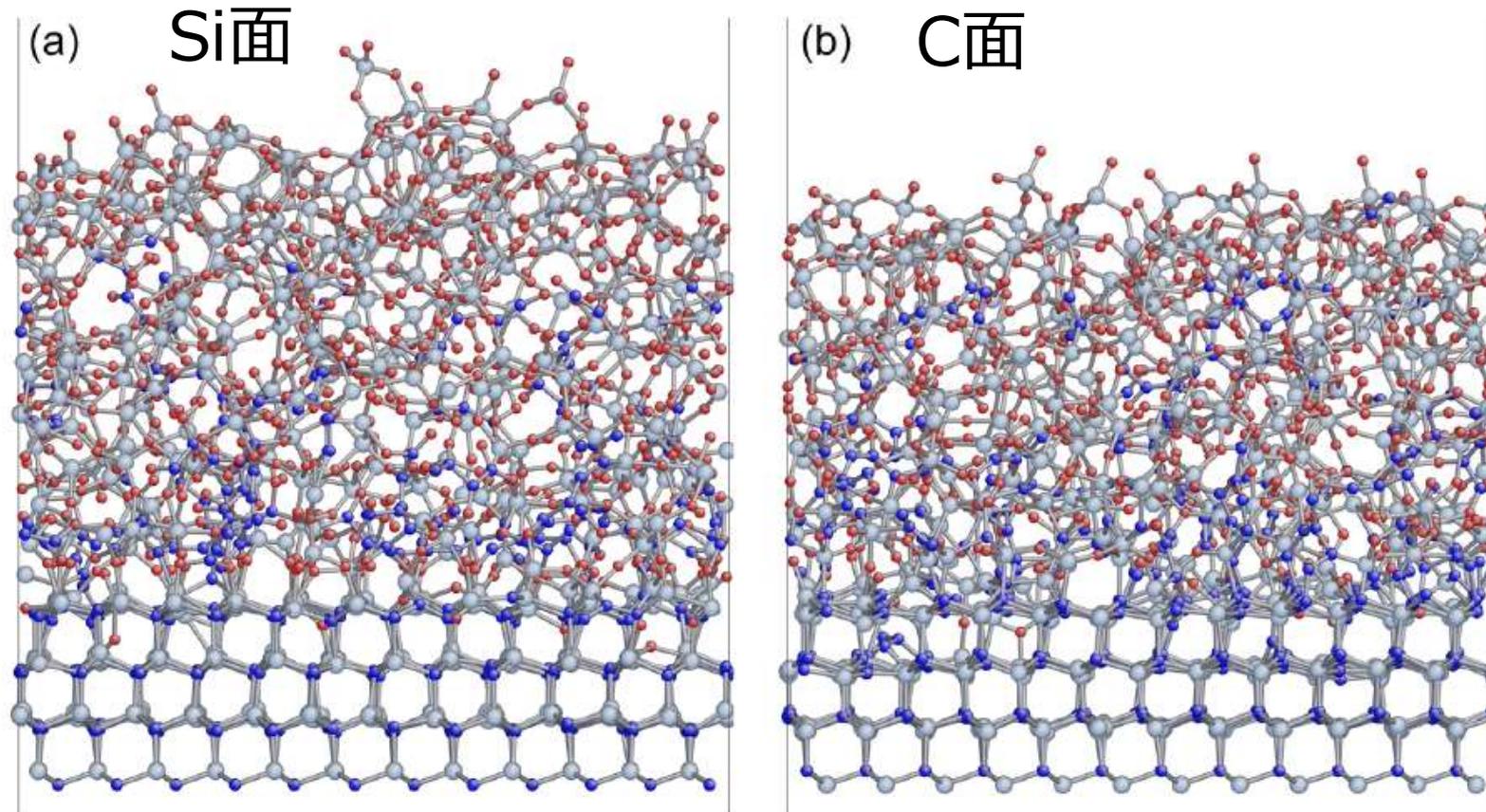
(b) ReaxFF. 相関係数は0.43

# SiC/SiO<sub>2</sub>界面の酸化の初期構造



- SiO<sub>2</sub>部分の構造は同じ
- 約1700原子
- SiO<sub>2</sub>部分は5000K 1ps + 2000K 1 ps で構造最適化
- NVT (熱膨張は考慮)

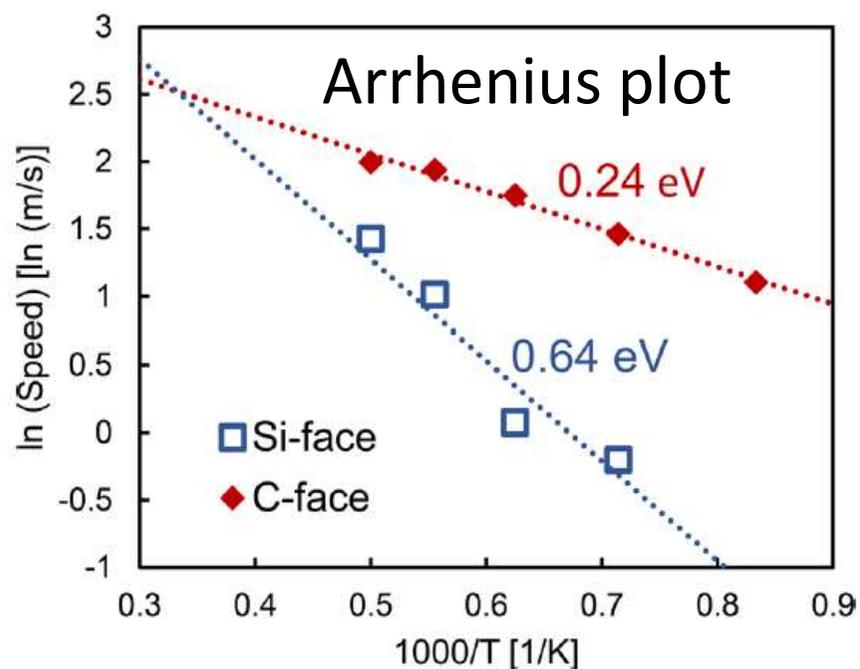
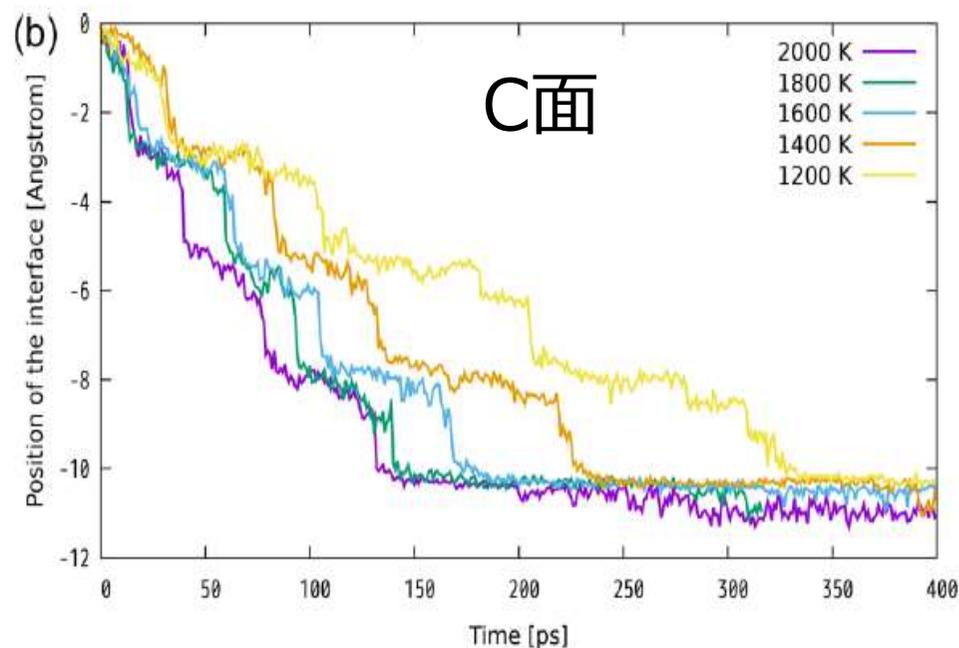
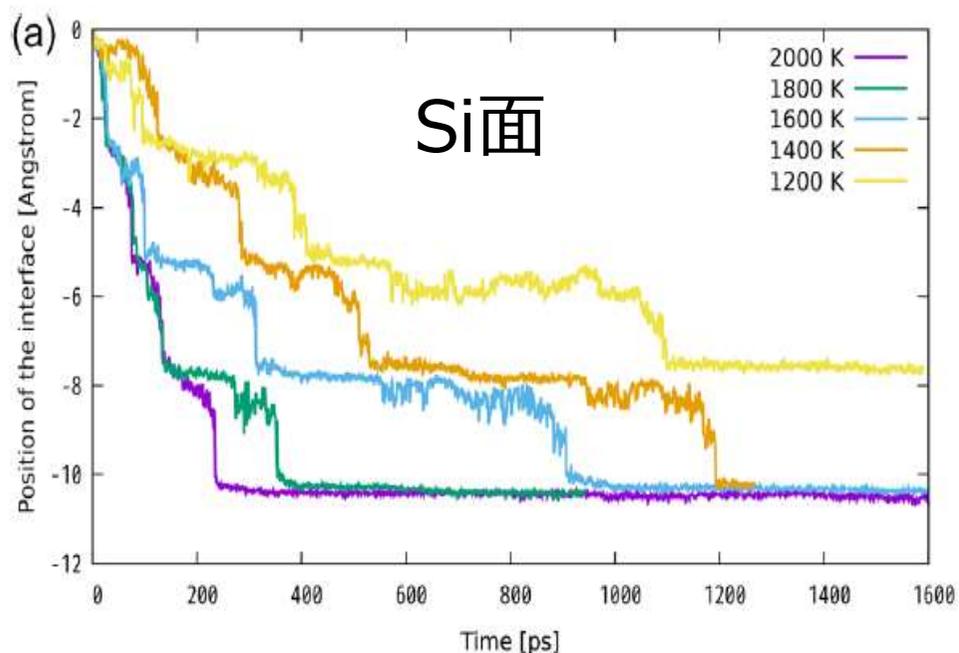
# SiC/SiO<sub>2</sub>界面の酸化の進行



- 1) SiO<sub>2</sub> 部分の空隙をランダムに選択してO<sub>2</sub>を挿入する
  - 2) 1ps後に反応していないO<sub>2</sub>は取り除く(外拡散)
  - 3) 1ps後に反応で生成したCOとCO<sub>2</sub>があれば取り除く (外拡散)
- 1)~3)を繰り返す

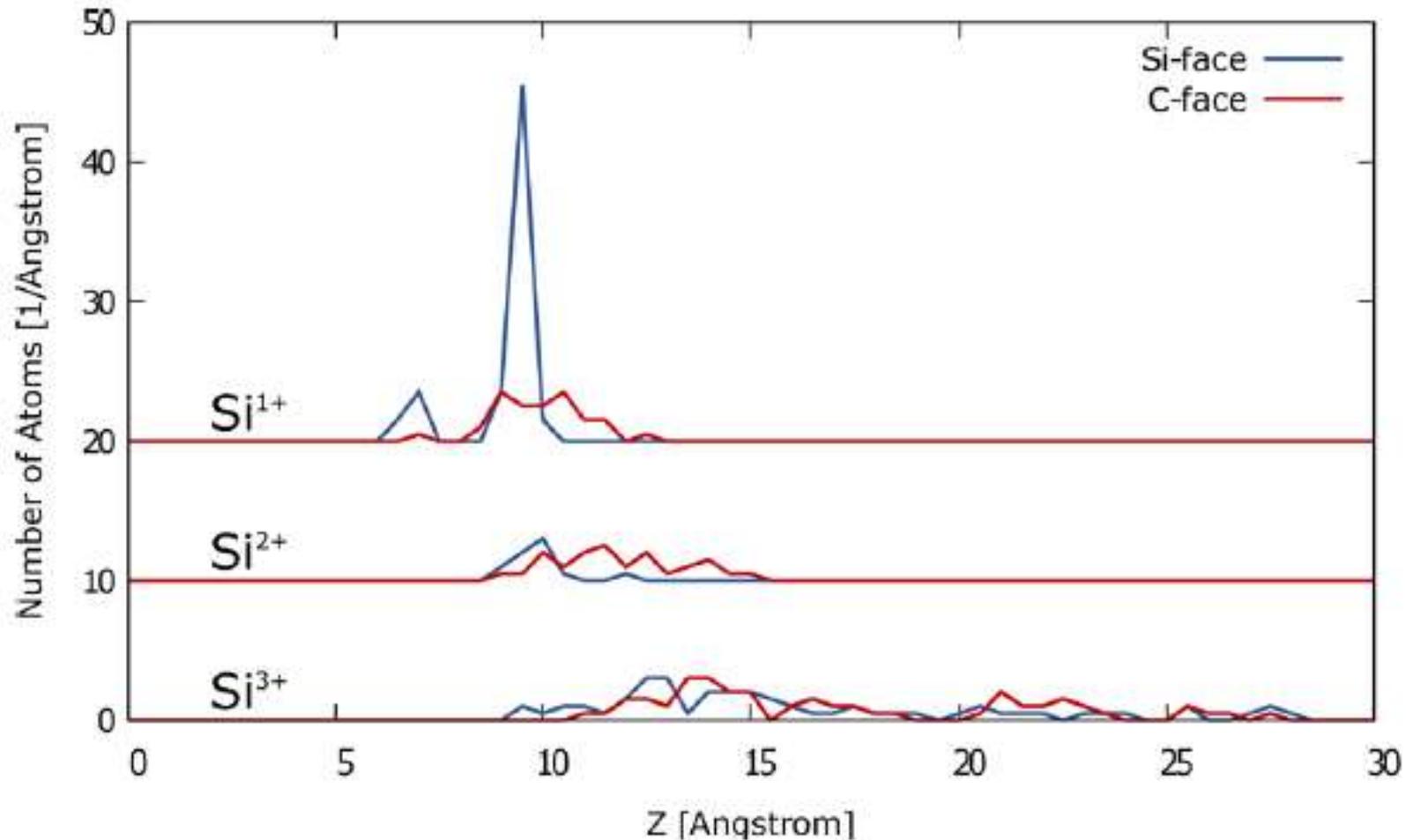
C面のほうが酸化が速く進行 (酸化速度はSiO<sub>2</sub>/SiC界面位置の変化から計算)

# SiC/SiO<sub>2</sub>界面の酸化の進行



酸化の活性化エネルギー  
Si面 0.64 eV  
C面 0.24 eV  
実験の結果と定性的に一致

# SiC/SiO<sub>2</sub>界面の酸化状態の解析

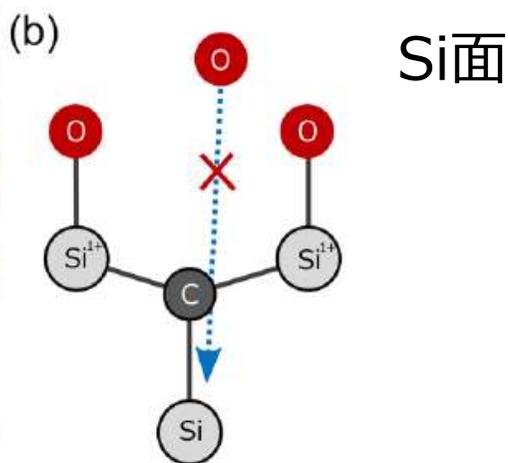
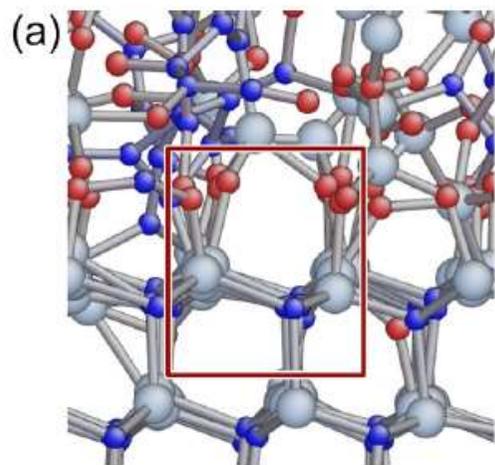


SiC(Si面)/SiO<sub>2</sub> 界面の平坦性を反映して、Si面では、Si<sup>1+</sup>の鋭いピークが出現  
Si<sup>2+</sup>は、C面の場合のほうが多い  
XPSの実験結果と一致

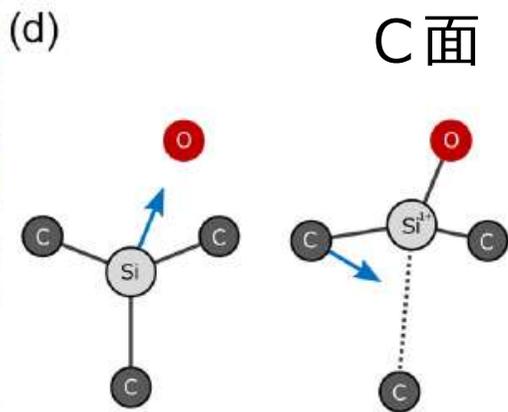
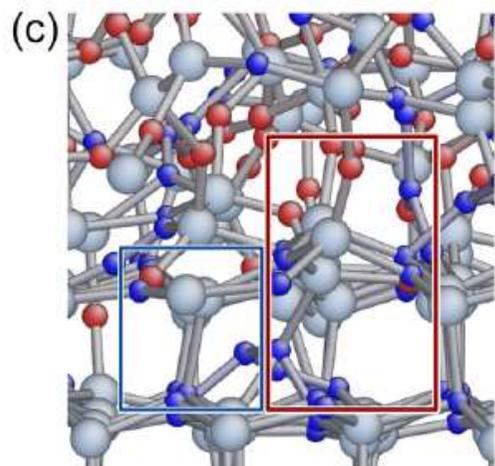
# SiC/SiO<sub>2</sub>界面の酸化の活性化エネルギーの詳細解析

	Si-face (eV)	C-face (eV)	Corresponding reaction path
$E_1$	0.7	0.2	$\text{Si}^{1+} \rightarrow \text{Si}^{2+}$
$E_2$	0.3	0.2	$\text{Si}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{3+}$
$E_3$	0.1	0.0	$\text{Si}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$

Siの酸化が構造変化の鍵

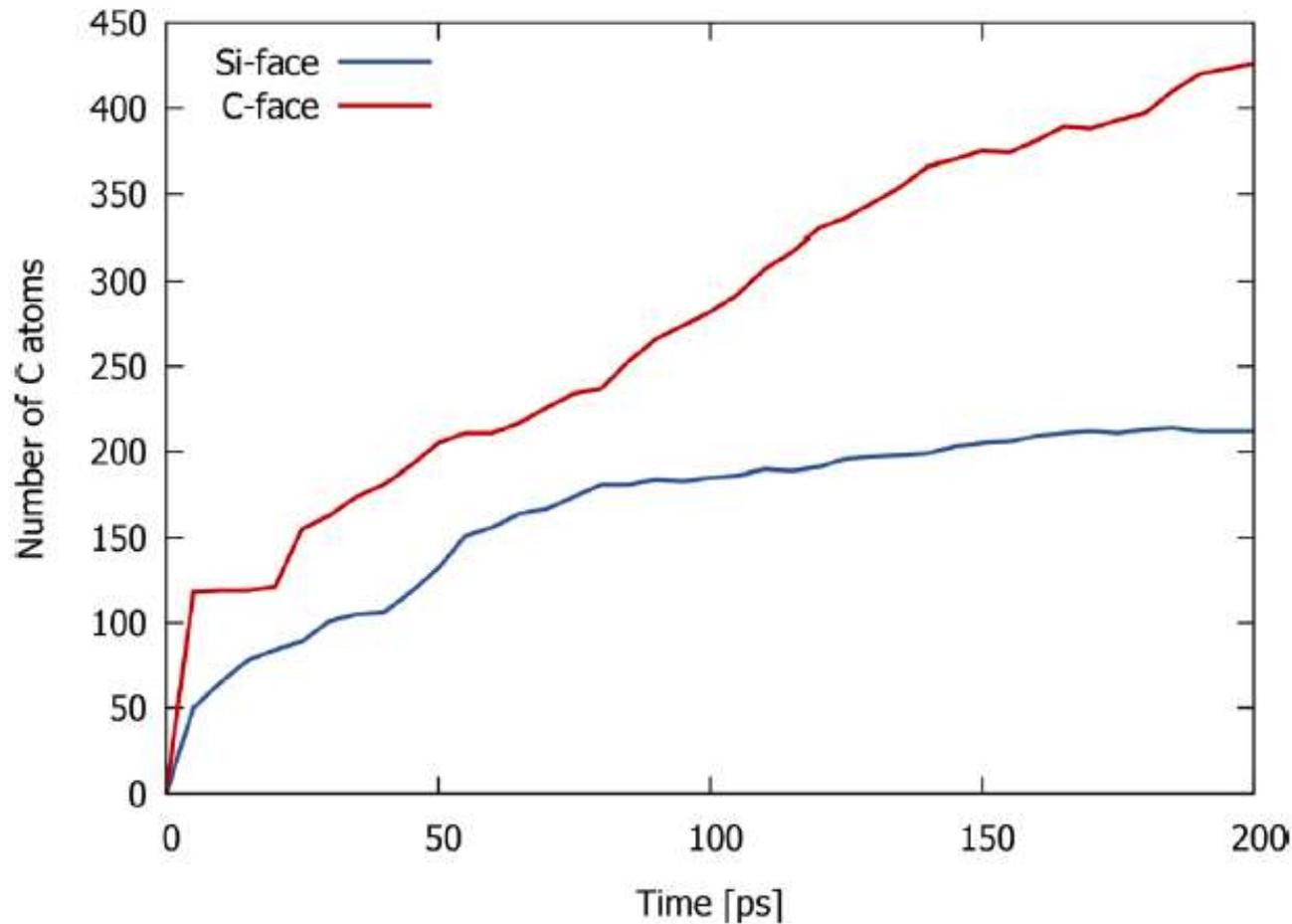


Siの周りの構造はあまり変化せず、平坦界面が形成されやすい



SiがOによって引き抜かれやすく、構造が大きく変化する

# SiC/SiO<sub>2</sub>界面の残留炭素



C面では酸化が速く進行し、多くの炭素が界面およびSiO<sub>2</sub>膜中に残留



これらの残留炭素は絶縁膜中に欠陥準位を生成し、性能劣化の原因に

# その他の半導体/絶縁膜 or 半導体界面

---

## 1) Geの酸化

Li et al., Appl. Phys. 110, 222902 (2017).

“Germanium oxidation occurs by diffusion of oxygen network interstitials”

## 2) GaNの酸化

Jackson et al., Phys. Rev. B 88, 165201 (2013).

“Oxidation of GaN: An ab initio thermodynamic approach”

Northrup., Phys. Rev. B 73, 115304 (2006).

“Oxygen-rich GaN(10 -10) surfaces: First-principles total energy calculations”

## 3) Graphene on SiC

Takamoto et al., Phys. Rev. B 97, 125411 (2018).

“Atomistic mechanism of graphene growth on a SiC substrate: Large-scale molecular dynamics simulations based on a new charge-transfer bond-order type potential”

# マテリアルズインフォマティクス（材料ゲノム）の歴史

2008 全米科学アカデミー 「物質・材料研究にかかわる計算手法と情報分析手法を統合すれば、現在10-20年かかる材料開発サイクルを2-3年に短縮可能」  
 (“Integrated Computational Materials Engineering”)

2011- 国家的取組 **Materials Genome Initiative**

<https://www.whitehouse.gov/mgi>

5省庁横断で役割分担。2014年までに2.5億ドル以上投資。その後も1.5億ドル以上の投資を計画。

目標：材料開発にデータ科学を活用し、材料の発見から製品化までのスピードを従来比2倍に

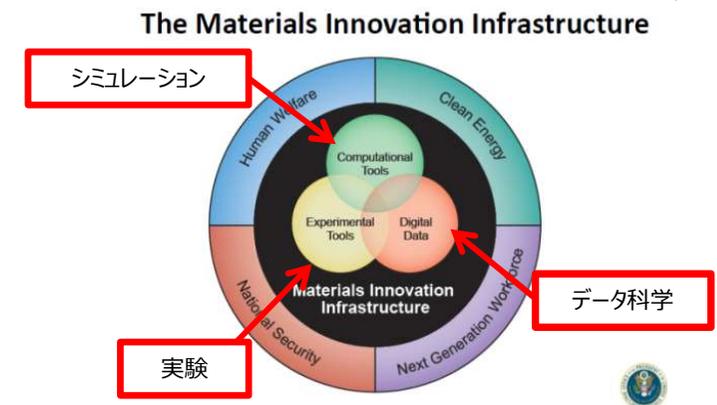
具体的プログラム

NSF “Designing Materials to Revolutionize and Engineer our Future (DMREF)” **コミュニティの裾野拡大・人材育成**

NIST “Building the Materials Innovation Infrastructure : Data and Standards” **拠点形成**

DARPA “Materials Development for Platforms (MDP)” **挑戦的テーマ**

日本でも、  
物質材料研究機構（材料データベースに優位性）  
京都大学（シミュレーション事例）  
等が早い段階で取組開始



<http://www.nist.gov/mgi/>

# 事例紹介に先立って シミュレーションベースのMIの産業利用 基本的考え方

---

- 実用性重視:使われてこそそのMI
- 計算負荷をできるだけ軽く
- 時間的な制約と精度のバランスを考慮
- 最後は実験で詰める

# 低熱伝導率Si/Ge積層構造の設計手法の開発

---

参考文献: Takahashi, Liu, Kaneta,  
Jpn. J. Appl. Phys. 59, 051005 (2020)

共同研究者

高橋 憲彦 富士通研究所

劉 宇 富士通研究所

# 背景：サーマルマネジメントのための材料技術

- 地球温暖化、電子機器の発熱、熱の遮断、…
  - 熱エネルギーの再利用への関心の高まり
- 薄膜成長技術、ナノスケールの構造作製技術の発展
  - 構造の不連続性，不均一性，不規則性を利用し、  
フォノン散乱を制御  
低環境負荷でありふれた安価な材料による高機能性の実現

## SiGe系：低熱伝導率材料

高温領域での遮熱コーティング材料

熱電変換材料 etc.

従来から利用されているSiGe系混晶の他、

最近では、

Si/Ge core-shell ナノワイヤ、

Si/Ge超格子ナノワイヤ

なども研究されている

熱電材料の性能指数  $Z$

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$$

$\sigma$  : 電気伝導度

$S$  : ゼーベック係数

$s$  : 電気伝導率

$\kappa$  : 熱伝導率

# 分子動力学法を用いた格子熱伝導率計算手法

## (1) 直接法

系に熱流を与えて温度勾配を作る

(問題点)

直感的な方法であるが、フォノン散乱が過剰に生じる

## (2) 平衡法 (Green-Kubo法)

平衡状態に達した系から熱流束を求める

(問題点)

セラミックス材料を含む多くの酸化物のようにクーロン相互作用が重要となる場合、収束に時間がかかり、長時間のシミュレーションが必要

## (3) 摂動分子動力学法<sup>[1,2]</sup> ➡ (1), (2) の問題点を解消する手法

運動方程式に構成原子の位置および速度に基づき得られた摂動を適用し、その結果生じた熱流束を求め、熱伝導率を求める。

[1] M. Yoshiya et al.,  
Mol. Simulat., **30**, 953  
(2004).

[2] K. K. Mandadapu et al.,  
J. Chem. Phys., **130**,  
204106 (2009).

平衡状態の各原子に対して一軸方向に摂動 $F_{ext}$ を与え、その方向の熱伝導率を求める。

運動方程式 :

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} & (1) \\ \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i + \underbrace{\mathbf{D}_i \cdot \mathbf{F}_{ext_i}}_{\text{摂動テンソル}} & (2) \end{cases}$$

摂動項

$\mathbf{r}_i$  : 原子 $i$ の位置

$\mathbf{p}_i$  : 原子 $i$ の運動量

$m_i$  : 原子 $i$ の質量

$\mathbf{F}_i$  : 原子 $i$ に働く力

熱伝導率  $k$  :

$$\kappa = \frac{V}{F_{ext} T} \cdot \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N J_x(s) \quad (3)$$

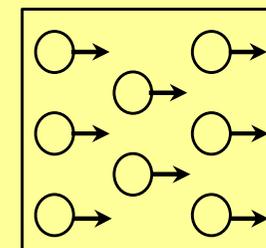
ステップ $N$ までの $J_x(s)$ の  
平均値から求める

$V$  : 系の体積

$T$  : 系の温度

$F_{ext}$  : 摂動の大きさ

$J_x(s)$  : ステップ $s$ での  
熱流束 $J$ の $x$ 方向成分



⇨  $x$

# Tersoffポテンシャル関数

全ポテンシャル  $\Phi = \sum_i \sum_{j>i} f_c [a_{ij} E_r(r_{ij}) - b_{ij} E_a(r_{ij})]$

## Tersoffポテンシャル関数<sup>[3]</sup>

- 全ポテンシャル中に二体項と三体項を含む複雑な関数形
- 共有結合系に対して開発された三体力ポテンシャル関数
- SiGe系を精度よく計算できる

二体項  $\left\{ \begin{array}{l} E_r(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) \\ E_a(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \end{array} \right.$

$$a_{ij} = \varepsilon_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \tau_{ij}^{n_i})^{-\frac{1}{2n_i}}$$

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \xi_{ij}^{n_i})^{-\frac{m_i}{2n_i}}$$

$$\tau_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \delta_{ik} g(\theta_{ijk})$$

三体項  $\left\{ \begin{array}{l} \xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \exp[\sigma_{ik}(r_{ij} - r_{ik})] \\ g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2} \end{array} \right.$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2}$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} < R_{ij}) \\ \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos \left( \pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}} \right) \right] & (R_{ij} \leq r_{ij} < S_{ij}) \\ 0 & (S_{ij} \leq r_{ij}) \end{cases}$$

[3] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988);  
J. Tersoff, Phys. Rev. B **38**, 9902 (1988).

# Si結晶、Ge結晶の格子熱伝導率

高橋、金田 応用物理学会2016秋

	本計算	実験値
Si	65	30~50 <sup>[4-6]</sup>
Ge	24	17 <sup>[6,7]</sup>

(温度  $T = 1000$  K、単位 : W/mK)

[4] W. S. Capinski et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 2109 (1997).

[5] M. Kazan et al., J. Appl. Phys. **107**, 083503 (2010).

[6] C. J. Glassbrenner et al., Phys. Rev. **134**, A1058 (1964).

[7] M. G. Holland, Phys. Rev. **132**, 2461 (1963).

計算値と実験値の差として考えられる要因

vacancyやself-interstitial、同位体効果などによるフォノン散乱の影響

# フォノンモード解析

構造緩和計算  
Tersoff型三体力ポテンシャル関数 [2]

計算プログラム

LAMMPS [1]

各原子を微小に変位させた構造の作成

Phonopy [3]

微小変位構造で各原子に働く力の計算

LAMMPS

Dynamical Matrix の構築、  
調和振動近似で基準振動モード解析

↓

- ・フォノン状態密度
- ・Participation Ratio

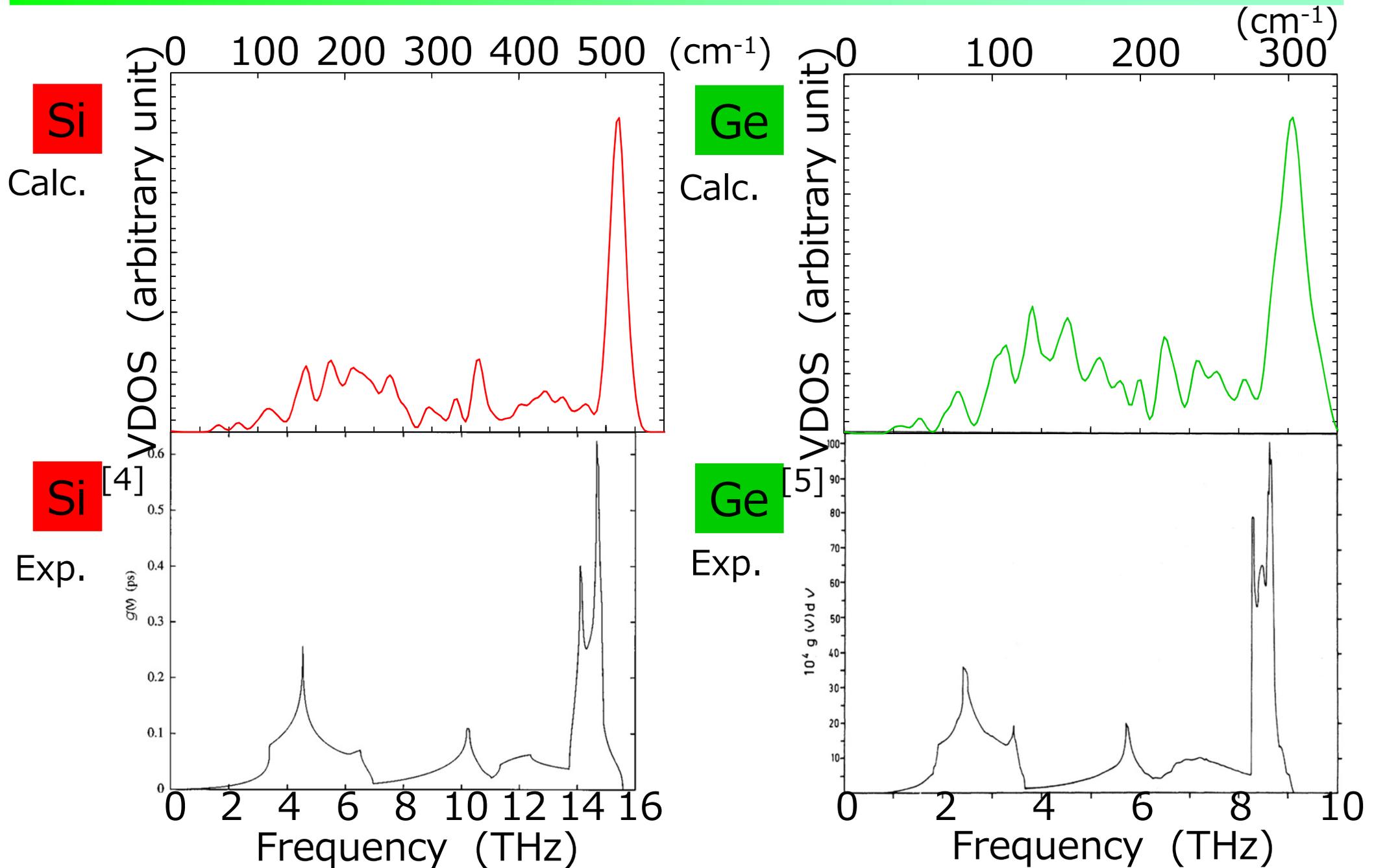
Phonopy

[1] S. Plimpton, J. Comp. Phys., **117**, 1 (1995) ; <http://lammps.sandia.gov/>.

[2] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988) ; J. Tersoff, Phys. Rev. B **38**, 9902 (1988).

[3] A. Togo and I. Tanaka, Scr. Mater., **108**, 1 (2015) ; <http://atztogo.github.io/phonopy/>.

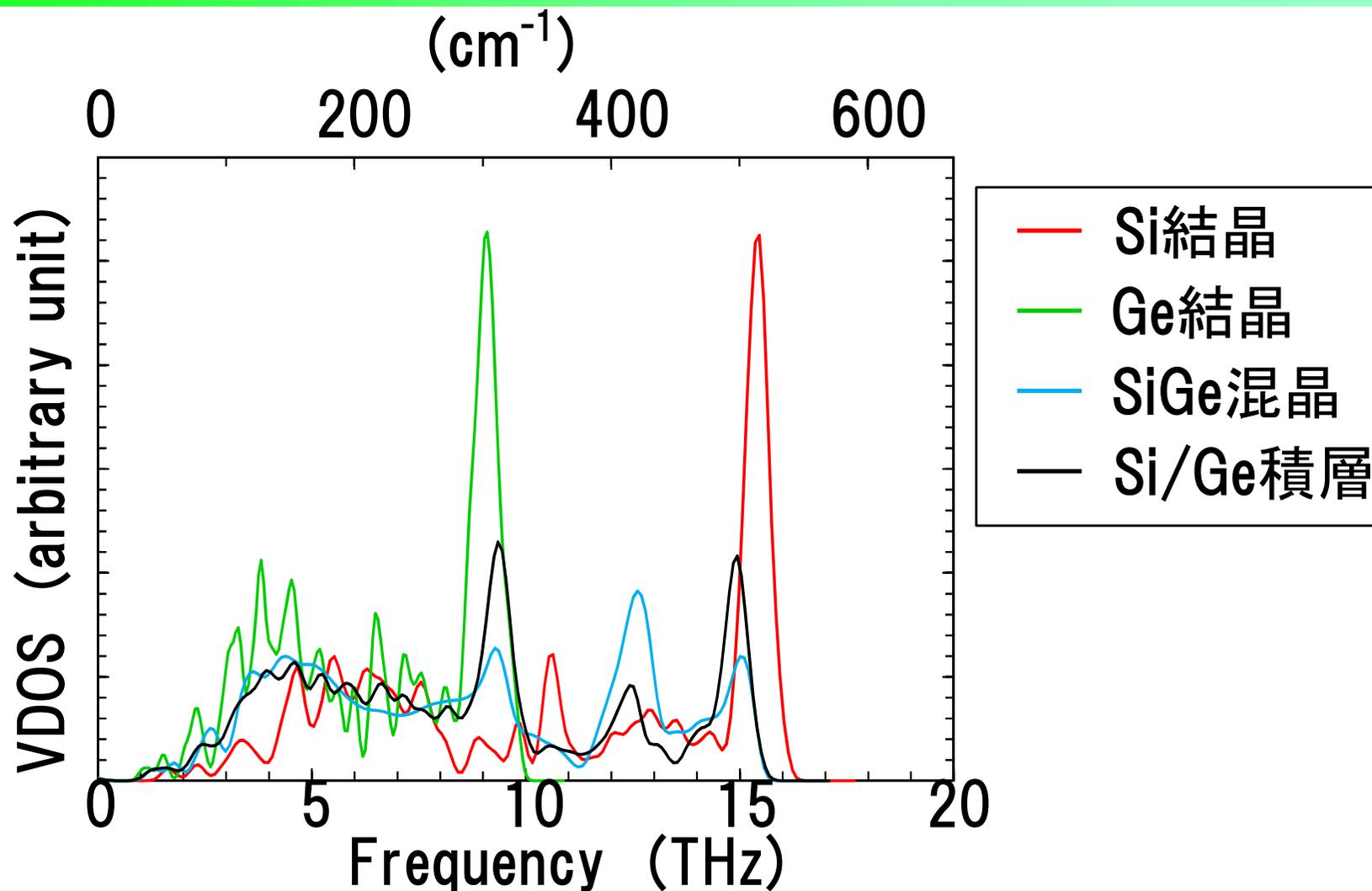
# Si、Ge結晶のフォノンの振動状態密度



[4] C. Flensburg et al., Phys. Rev. B **60**, 284 (1999).

[5] G. Nilsson et al., Phys. Rev. B **6**, 3777 (1972).

# SiGe混晶系、Si/Ge積層系のVDOS



- ・ 混晶系、積層系のピーク位置は、12~13 THz以外はほぼSi、Ge結晶を再現している。
- ・ 混晶系、積層系のピーク強度はSi、Ge結晶と比較して弱くなっていると同時に、スペクトル全体としてはブロードになっている。

# Participation Ratio

あるフォノン振動モード $\lambda$ の、空間的な局在性を表す指標となる値<sup>[6]</sup>

$$p_{\lambda}^{-1} = N \sum_i \left( \sum_{\alpha} e_{i\alpha, \lambda}^* e_{i\alpha, \lambda} \right)^2 \quad (1)$$

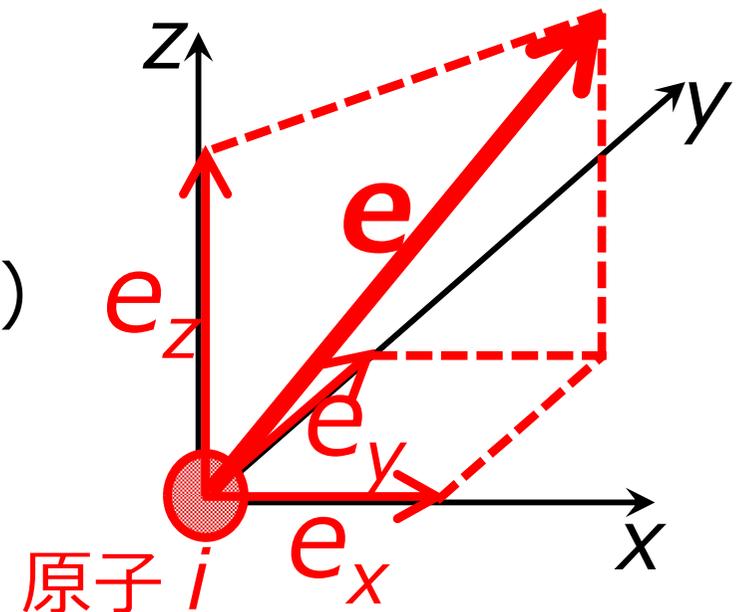
[6] A. Bodapati, P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski, Phys. Rev. B **74**, 245207 (2006).

ここで、

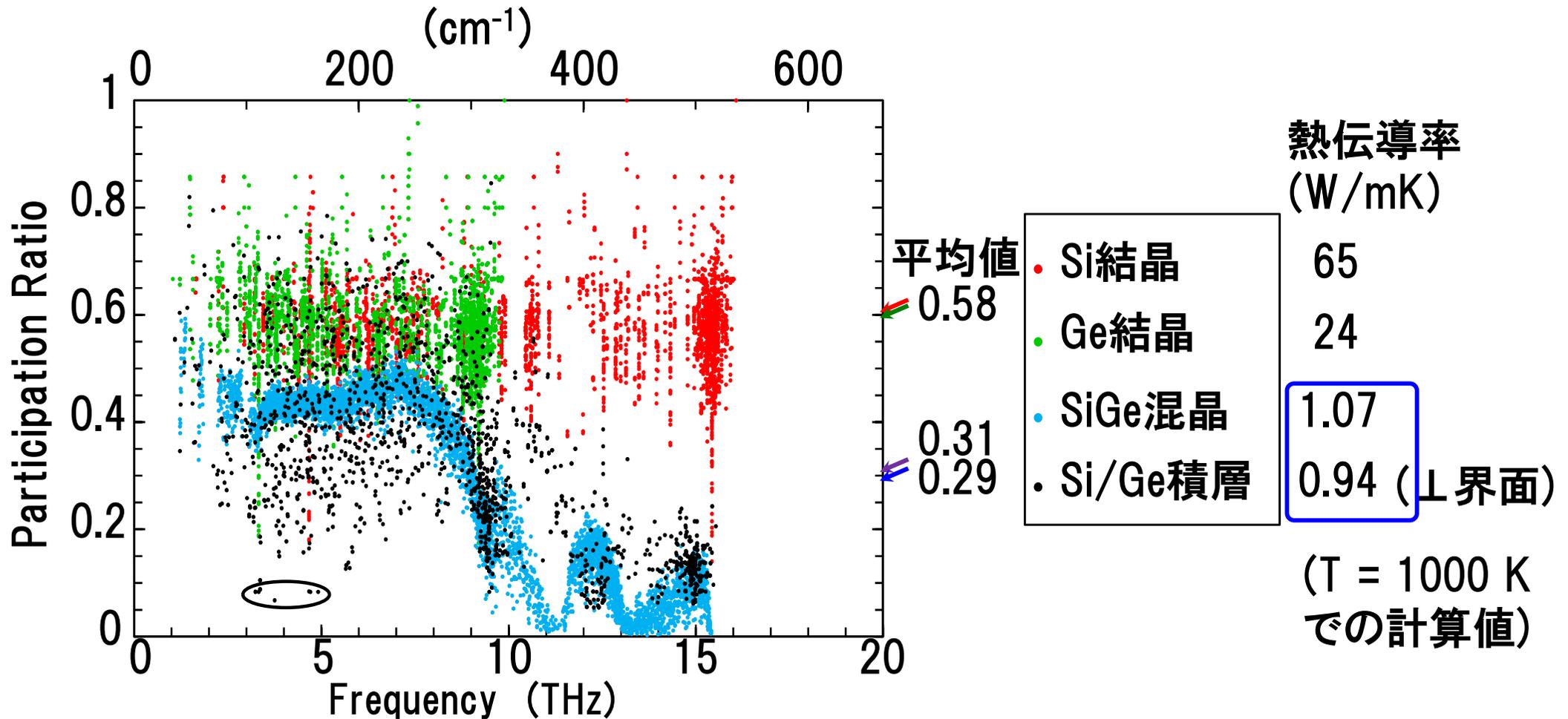
$N$  : ユニットセル内の全原子数  
 $e_{i\alpha, \lambda}$  :  $\lambda$ 番目の基準振動の原子  $i$  の基準ベクトルの  $a$  成分 ( $a = x, y, z$ )

$p_{\lambda}$  は、

$O(1/N)$  (完全に局在化した状態)  $\sim 0$   
 $O(1)$  (完全に非局在化した状態) までの値をとる。



# Participation Ratio と熱伝導率



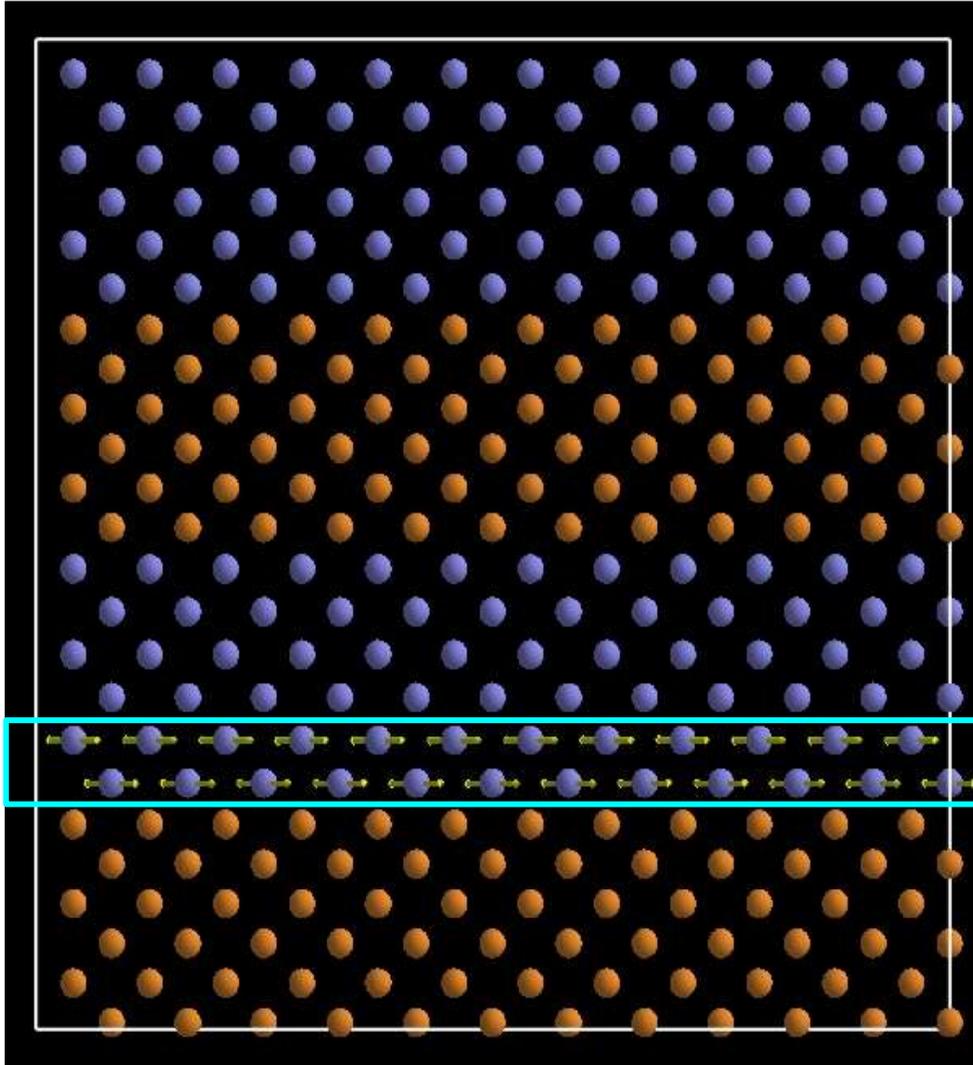
SiGe混晶系、Si/Ge積層系は、Si、Ge結晶と比較してほぼすべての周波数領域でparticipation ratioが減少。  
混晶系、積層系の多くのモードの局在化を示唆。

SiGe系の熱伝導率を低減させる一因と考えられる。

# Participation Ratio の低い振動モードの例

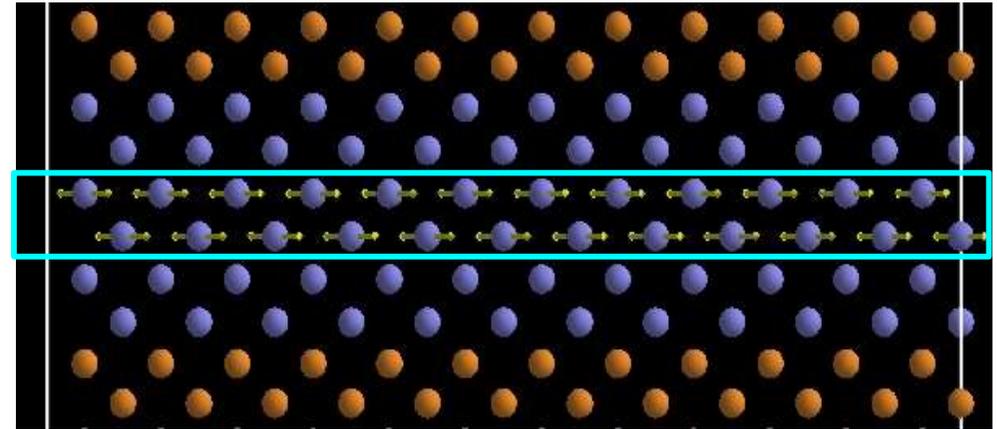
(1) 界面付近のGe2層

縮退度 : 4



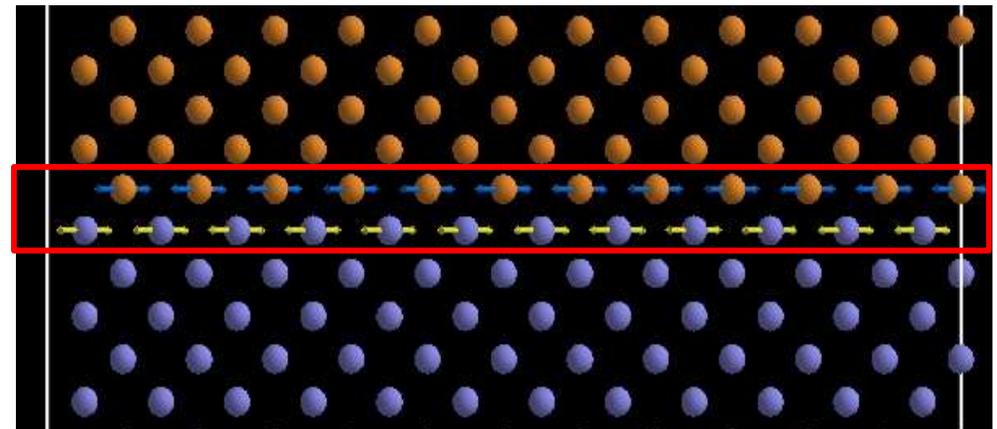
(2) Ge内部の2層

縮退度 : 2



(3) 界面付近のGe1層 + Si1層

縮退度 : 4



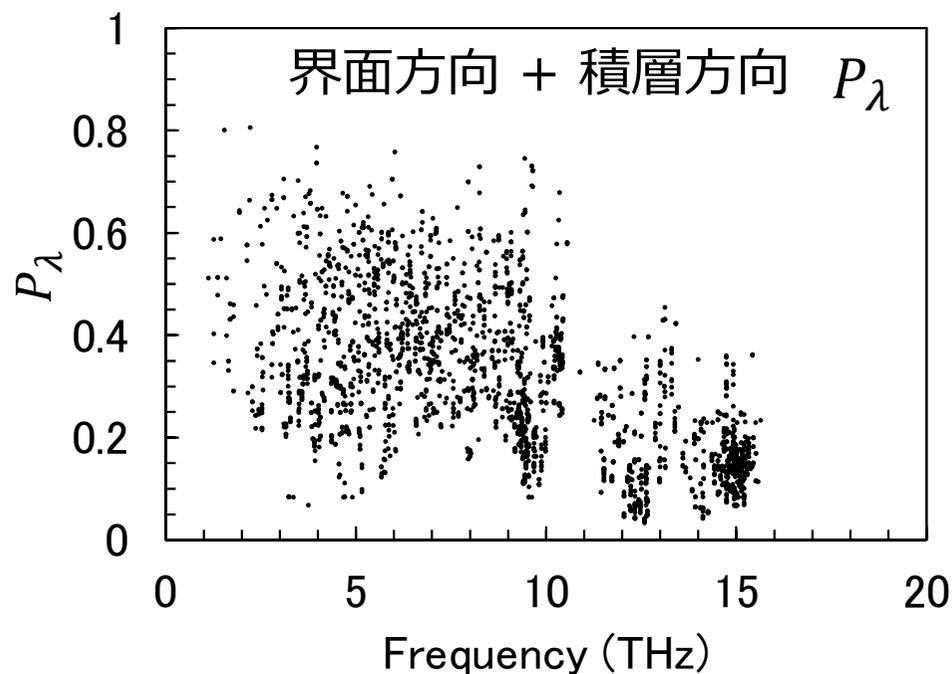
(4) Si内部の2層

縮退度 : 2

(5) 界面付近のSi2層

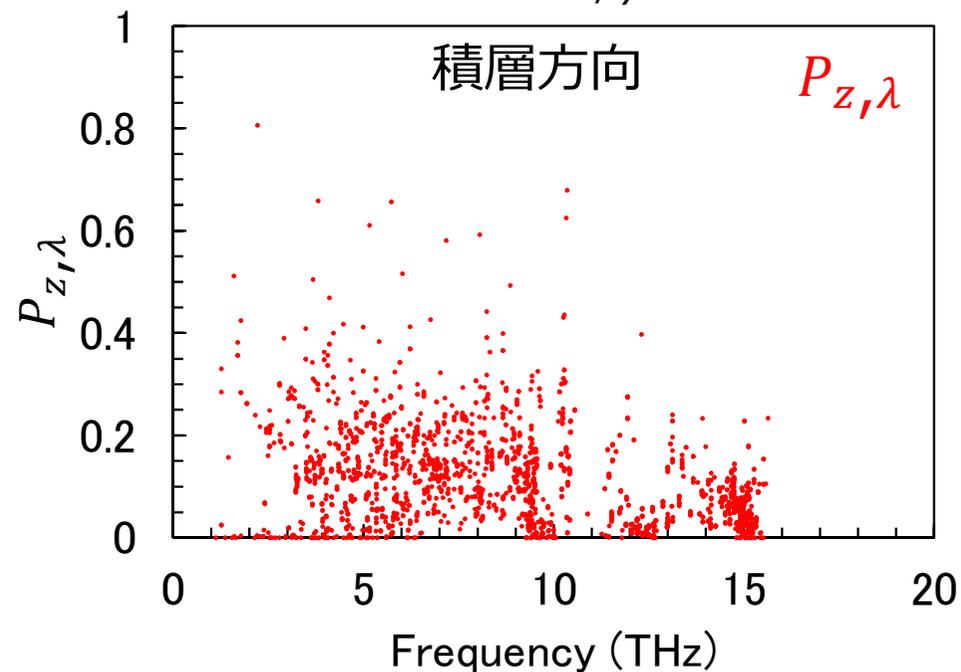
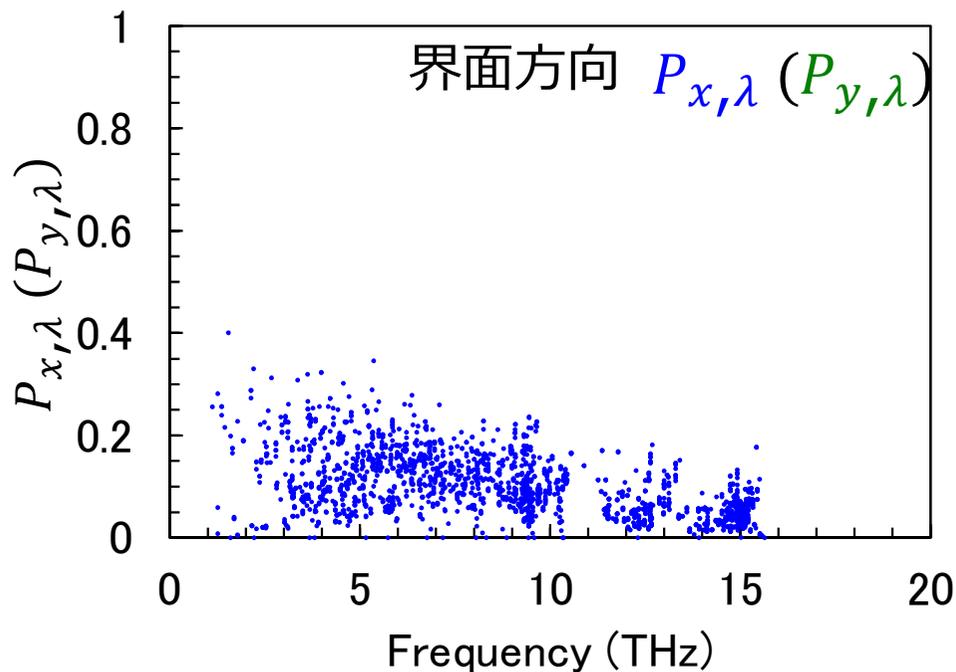
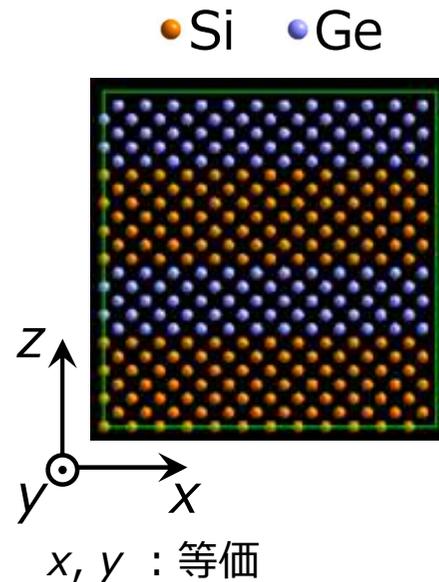
縮退度 : 4

# Participation Ratio の各方向成分



Si/Ge積層構造のP値  
および各方向成分

$$P_\lambda = P_{x,\lambda} + P_{y,\lambda} + P_{z,\lambda}$$



# 計算方法、モデル構造

Participation Ratioのz方向成分の平均値  $P_{z,avr}$

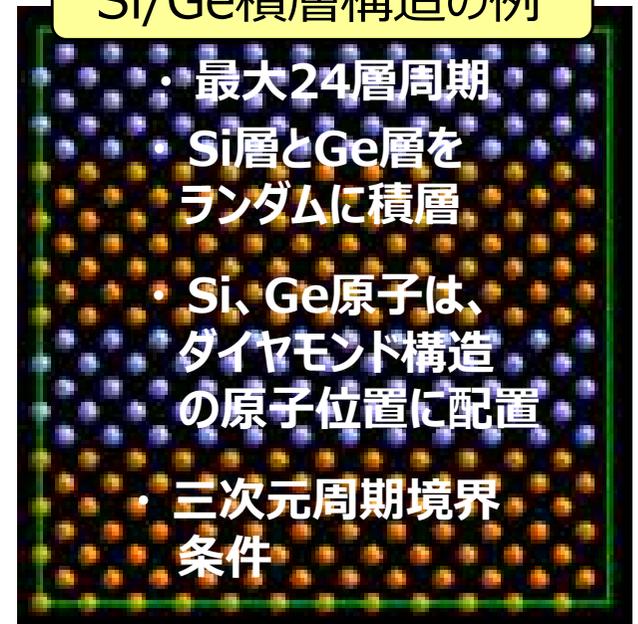
調和近似のもとで基準振動モード解析による  
フォノンモードの計算結果から求める。

- $P_{z,avr}$  として、Acoustic modeを中心とした領域  
(低周波数領域)における $P_{z,\lambda}$ の平均値を用いる。  
Si, Geでは、音響フォノンからの寄与が  
熱伝導の90%以上を占める。

## 遺伝的アルゴリズム(GA)による構造探索

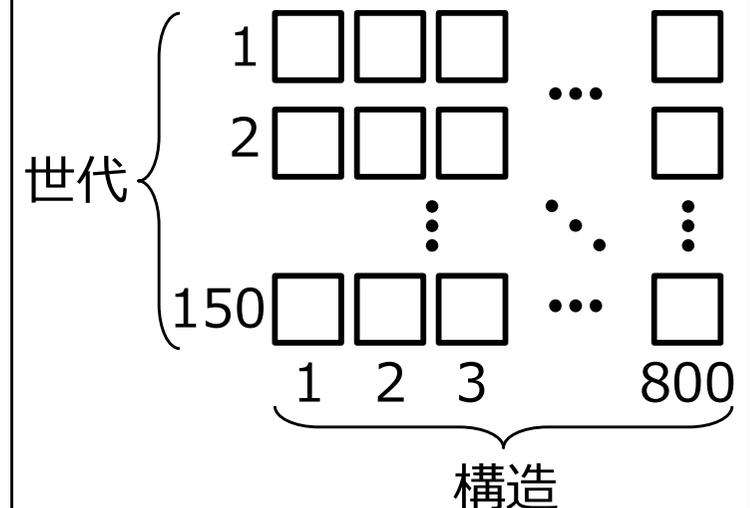
- Si/Ge積層構造に対して $P_{z,avr}$ の低い構造を絞り込む。
- GAの各世代で $P_{z,avr}$ の評価を行う構造の数は800、  
150世代までの計算を行った。
- 遺伝的操作  
Tournament selection without replacement、  
Crossover、Mutation  
Elitism を採用

### Si/Ge積層構造の例



● Si ● Ge

### GAの世代と構造の数



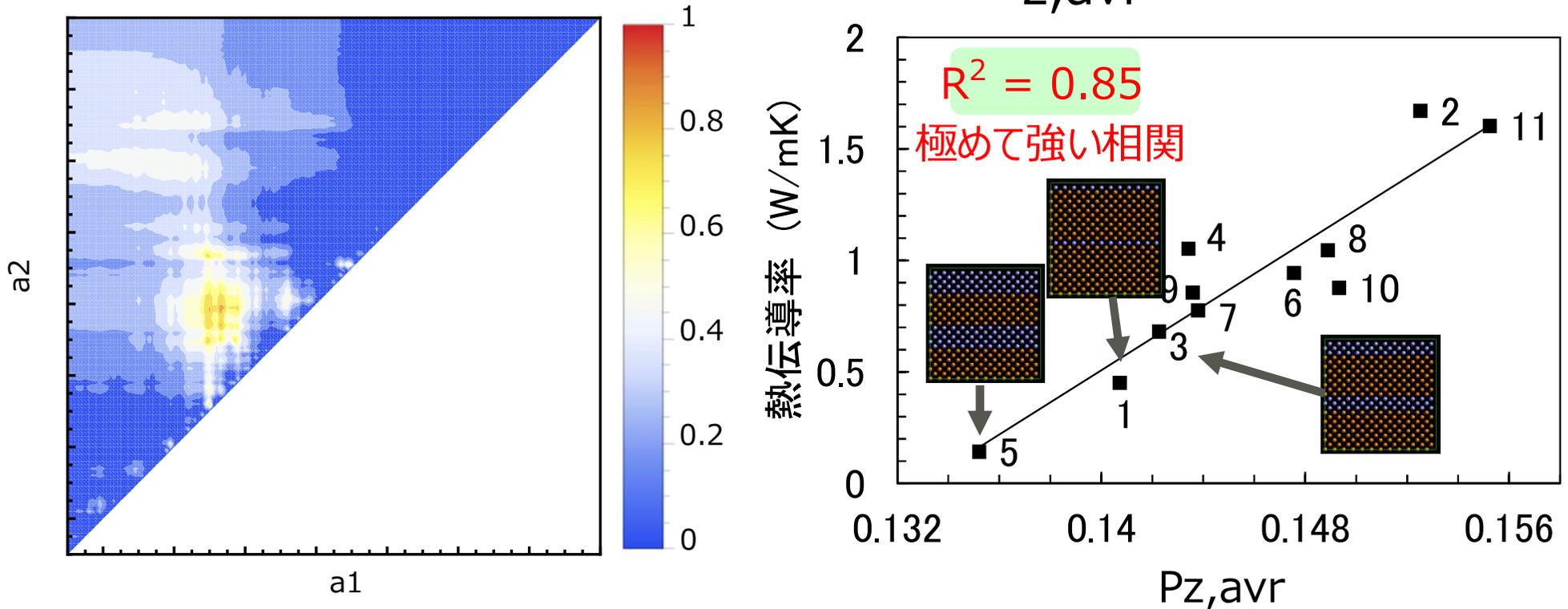
# 遺伝的アルゴリズムを用いた Inverse design

Ref. Kim et al. J. of Computational Phys. 208, 735(2005).

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ のバンドギャップが最大あるいは最小になるように  
原子配置を最適化。間接遷移型、直接遷移型についても議論

# $P_{z,avr}$ と熱伝導率との相関

いくつかの構造の $P_{z,avr}$  と積層方向の熱伝導率の関係



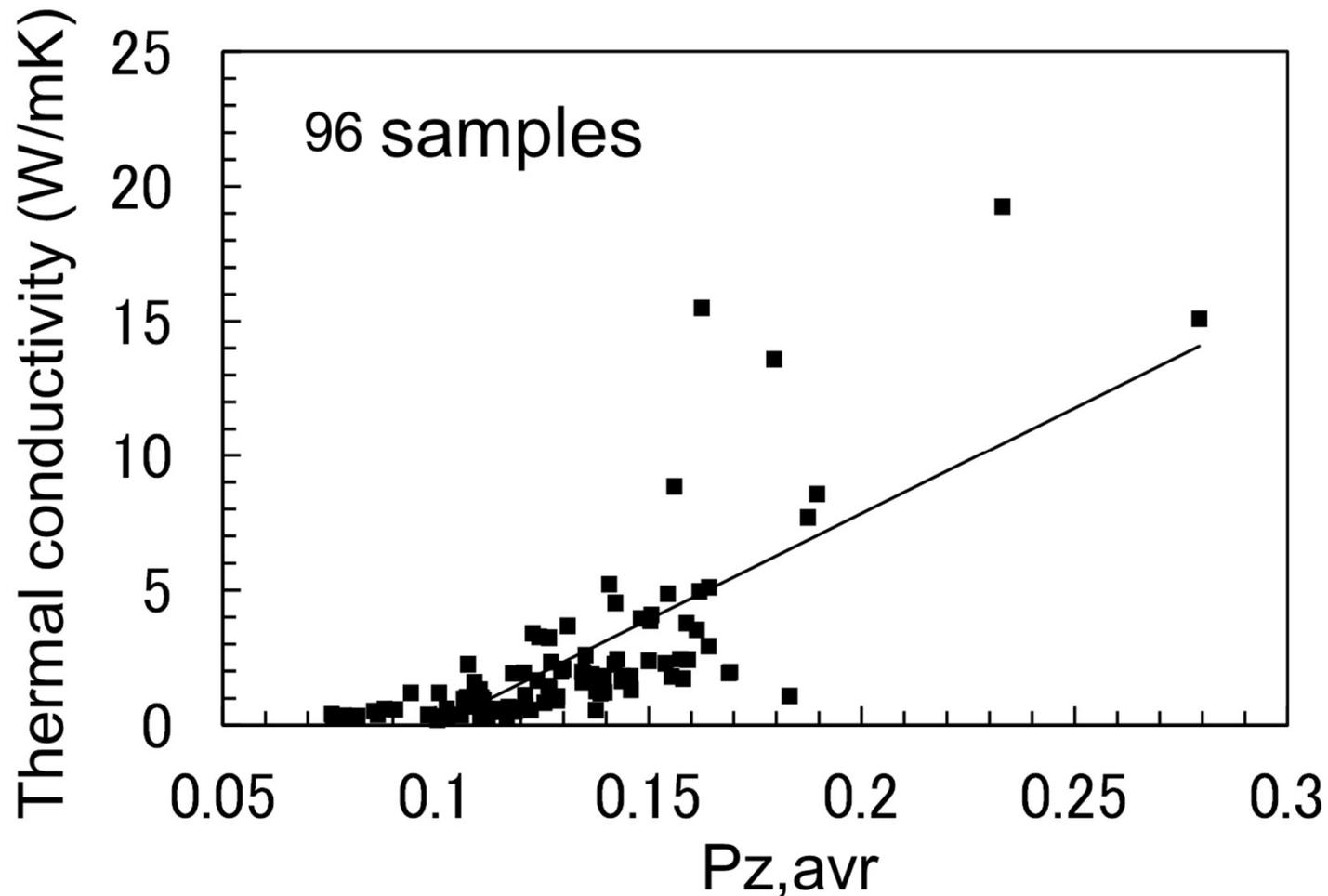
その後の進展

100種類以上の多様な積層構造について熱伝導率を直接計算。

$P_{z,avr}$ をmodifyしたものを記述子として用いると、

$k$ との間により良い相関が得られる。

# $P_{z,avr}$ と熱伝導率との相関



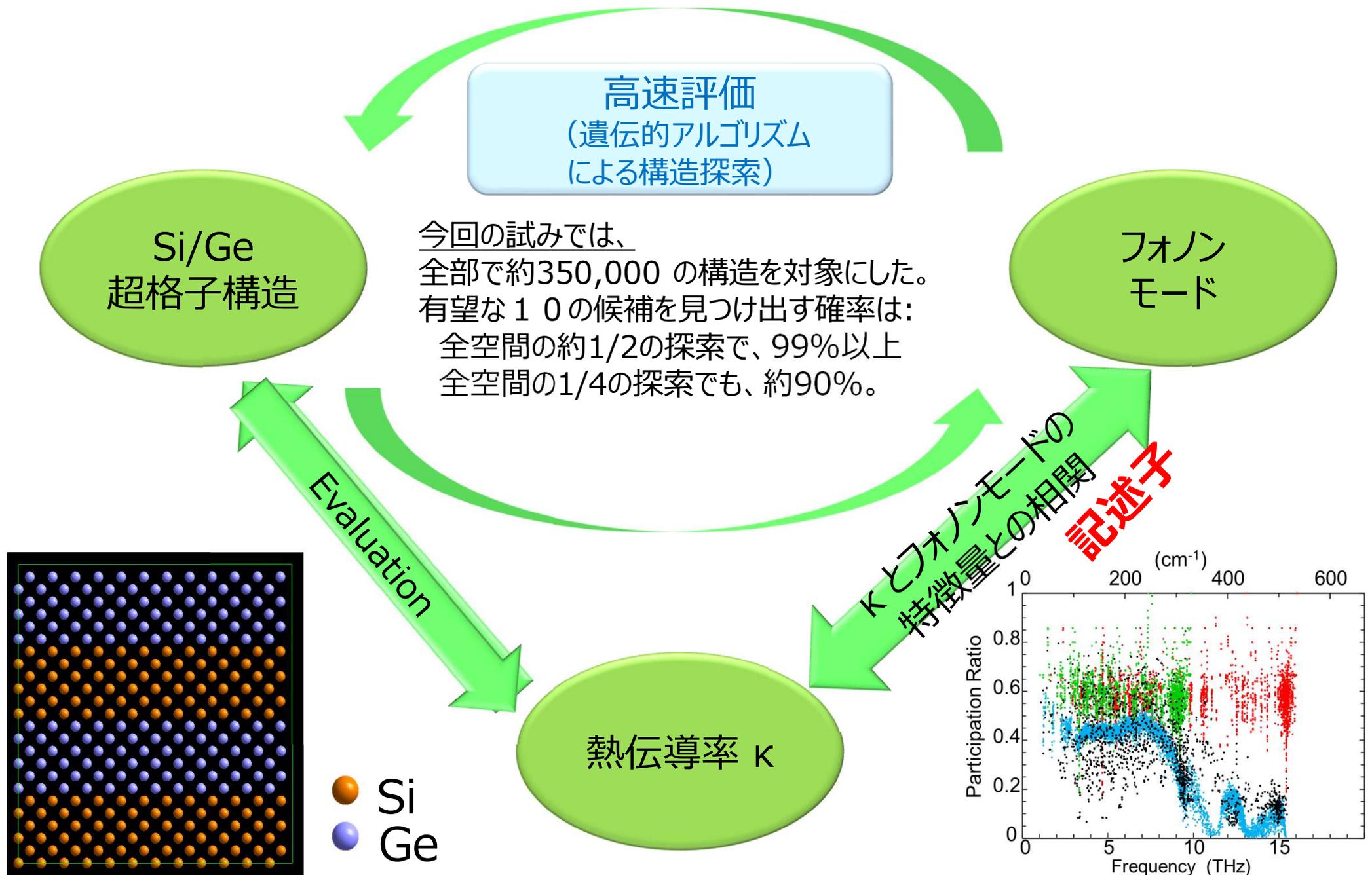
その後の進展

100種類以上の多様な積層構造について熱伝導率を直接計算。

$P_{z,avr}$ をmodifyしたものを記述子として用いると、

$k$ との間により良い相関が得られる。

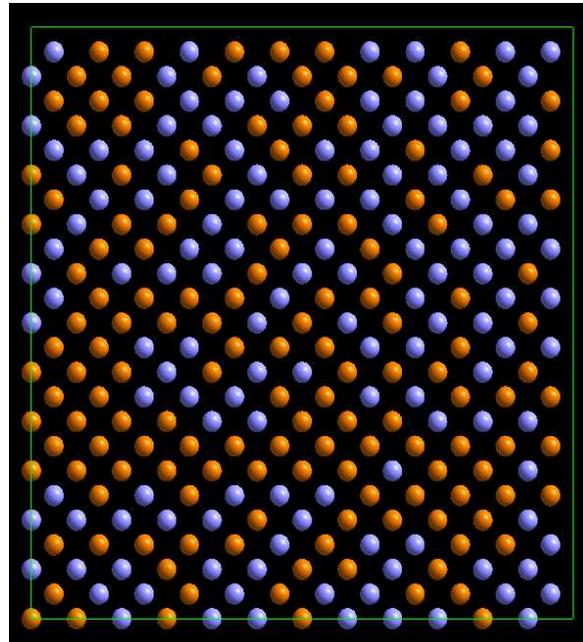
# フォノンモード解析と遺伝的アルゴリズムを用いた 低熱伝導率Si/Ge構造の設計



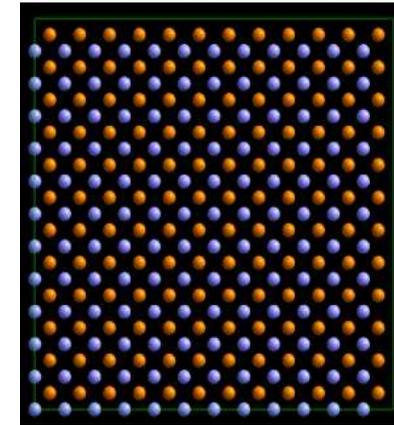
# SiGe混晶系との比較

## SiGe混晶構造

ユニットセル:  
1728原子



## Zinc Blende 構造



## 構造作成手順

- (1) Si原子とGe原子の組成比を決める (この例では1 : 1)
- (2) Si-Ge結合のみを有する構造(Zinc Blende構造) をもとに、ランダムに選んだ同数のSiとGe原子の位置を互いに交換する(上の例では、交換率  $g=0.5$ )
- (3) 構造緩和を行う

# SiGe混晶の熱伝導率

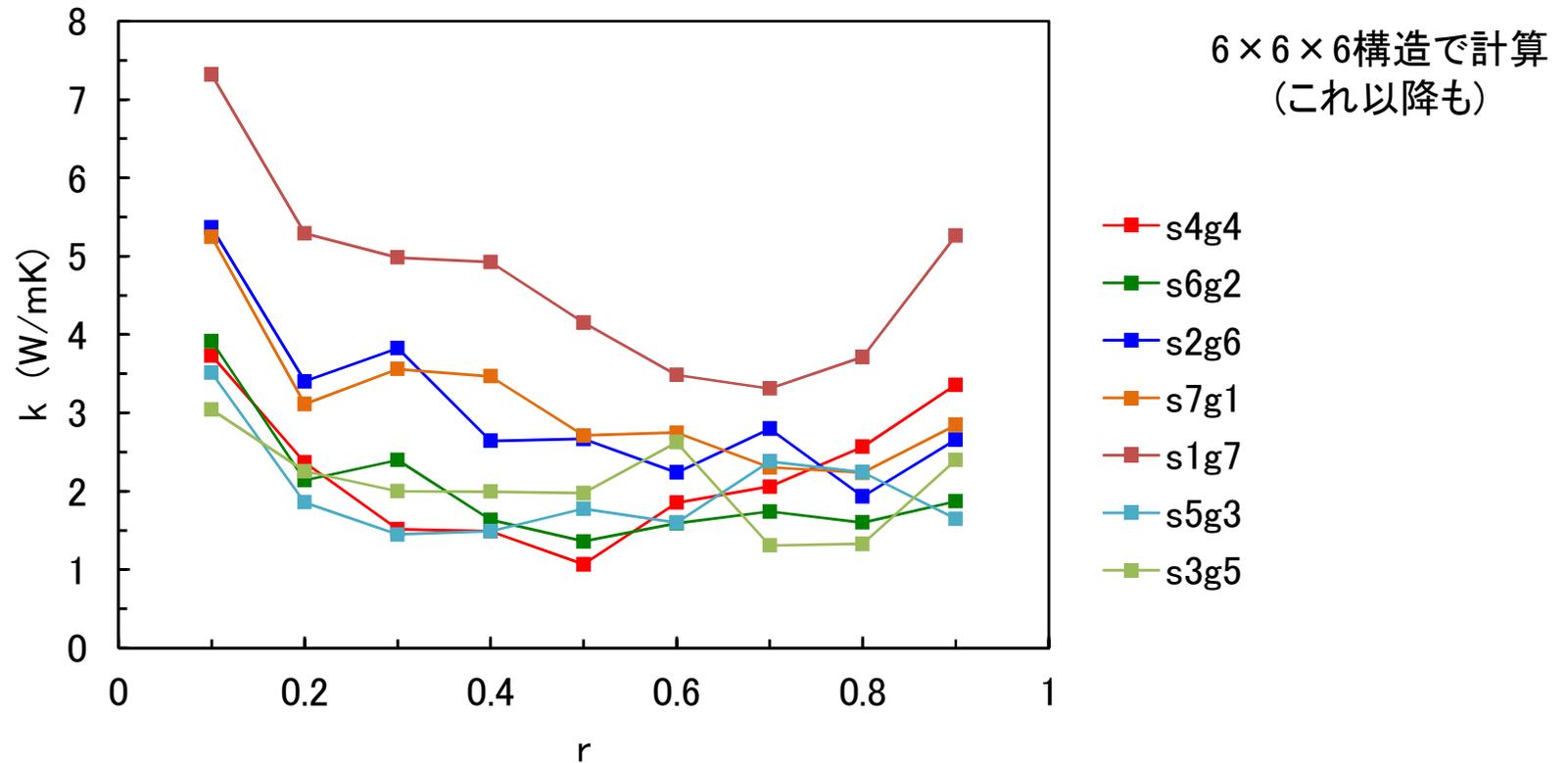
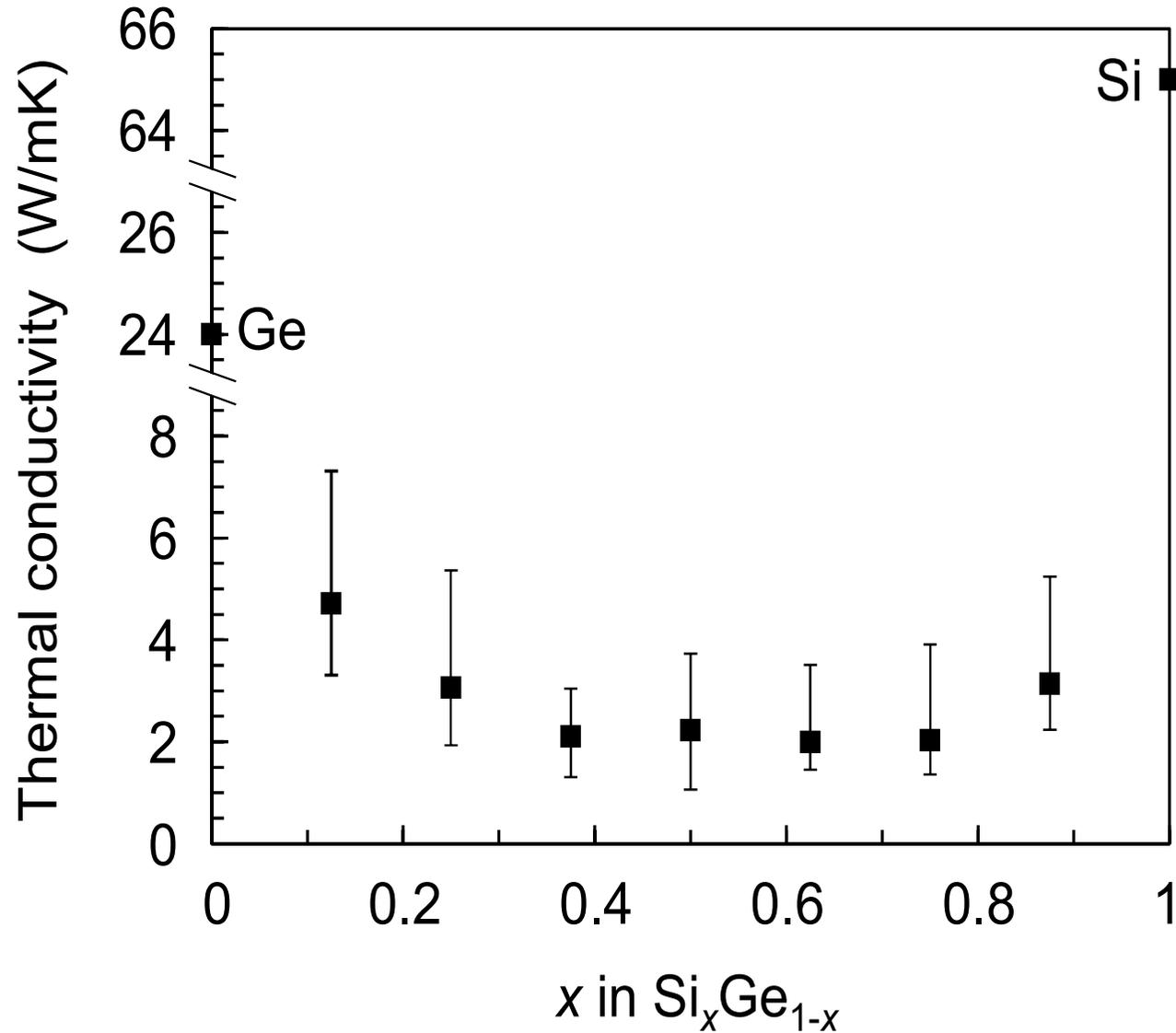


Fig. 1 各組成、各置換率での熱伝導率

- ・横軸はSi → Ge (Ge → Si)置換率 r: 0.1~0.9
- ・ある組成、ある置換率において、Si → Geに置換する個数とGe → Siに置換する個数は等しい。  
(置換前後で組成を同じにするため。)

# SiGe混晶の熱伝導率



組成 :  $x=0, 0.125, 0.25, \dots, 1$

各組成ごとに、異なる9種類のランダムな原子配置について熱伝導率を計算

# 事例まとめ

---

- SiGe系の熱伝導率に関して、  
Participation Ratio を記述子に利用することにより、  
熱伝導の直接計算と比べて1000倍以上の高速な  
評価が可能
- SiGe積層構造により、SiGe混晶系よりも1桁程度低い熱  
伝導率の実現が可能
- 比較的少ないGe量で低熱伝導率構造の実現が可能

# マルチアンサンブル手法適用事例 およびマテリアルズ・インフォマティクス関連事例

---

- "Nature of intrinsic and extrinsic electron trapping in  $\text{SiO}_2$ ", Al-Moatasem El-Sayed et al., Physical Review B **89**, 125201 (2014).
- "A genetic algorithm based inverse band structure method for semiconductor alloys", Kim et al. J. of Computational Phys. 208, 735(2005).
- "Finding Nature's Missing Ternary Oxide Compounds Using Machine Learning and Density Functional Theory", Geoffroy Hautier et al., Chem. Mater. 2010, 22, 3762–3767 (2010).

# ナノシミュレーション利用の今後

## 役割の変化

understanding  
モデリングの支援  
etc.



絞込み：組成、プロセス条件...

予測：多様な材料、それらの組み合わせで  
発現する物性・機能、動作特性 etc.

## 今後の発展～産業利用のために

**精度と計算規模・時間のバランスが重要**

### 予測

高速な量子シミュレーション  
マルチスケール・シミュレーション

**第一原理計算に裏打ちされたパラメータ**

### 絞込み

データベースとの連携  
データマイニングの利用  
クラスタ・システムを利用したコンピューショナル・コンビナトリアル・ケミストリ

