

平成 22 年 1 月 4 日現在

研究種目：基盤研究 (C)	
研究期間：2007～2008	
課題番号：19560077	
研究課題名 (和文)	原子論的シミュレーションによる半導体ナノワイヤの成長機構と力学的特性の解明
研究課題名 (英文)	Elucidation of the growth mechanism and mechanical properties of semiconductor nanowires via atomistic simulation
研究代表者	
新谷 一人 (SHINTANI KAZUHITO)	
電気通信大学・電気通信学部・教授	
研究者番号：00162793	

研究成果の概要：VLS 成長機構において触媒として重要な役割を果たすクラスターの特性解析を行い、2 個のクラスターの合体過程を調べて、合体後の形態を決定する支配因子は温度とクラスターの大きさであることを明らかにした。また、コアシェル型と軸方向積層型のナノワイヤの引張特性を調べ、コアシェル型ナノワイヤのヤング率は限られた Ge 分率の範囲で、Vegard 則に従うこと、軸方向積層型ナノワイヤのヤング率の方向依存性はほとんどないことが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：ナノメカニクス

科研費の分科・細目：機械工学 機械材料・材料力学

キーワード：ナノ材料、ナノワイヤ、VLS 成長、クラスター、コアシェル、積層、ヤング率、分子動力学法

1. 研究開始当初の背景

一次元ナノ構造は、軸に垂直方向のサイズが 1～100nm 程度の細線構造として定義され、幾何学的にはナノワイヤ、ナノロッド、ナノリボン、ナノチューブなどに分類される。無機材料のナノワイヤには金属と半導体いずれのナノワイヤも存在し、特に、半導体ナノワイヤはナノエレクトロニクス、ナノフォトニクスの基本構成要素として注目されている。

ナノワイヤの形成法としては、VLS (Vapor-Liquid-Solid) 成長機構を利用する方法が有

力である。Lieber らはこの方法により、コアシェル型ヘテロ構造ナノワイヤ、軸方向積層型ナノワイヤの作製に成功した。その応用範囲は、電界効果型トランジスター、光検出器、発光ダイオード、論理回路、生体・化学センサーなど極めて広い。

VLS 成長法では、まず触媒となる金属クラスターを基板表面上に堆積させる。基板を加熱すると金属クラスターは基板を構成する原子とともに合金液滴となる。ナノワイヤを構成する原子を種々の方法で気相から供給すれば、原子は合金液滴に取り込まれ、液層

での平衡濃度を超えると基板に近い部分から結晶が析出する。原料となる原子の気相からの供給が続けば、ナノワイヤは合金液滴を先端に載せたまま軸方向に成長を続ける。ナノワイヤの直径は金属クラスターの大きさによって決定されることから、金属クラスターの特性評価が重要である。

基板上に分布した金属液滴は合体によって粗大化し、その粒径を変化させる。この粒径を決定する上で重要な現象として、クラスターの成長過程において生起する合体による粗大化と同種の現象が実験によって確認されている。したがって、クラスターの粗大化の過程において、形態変化はどのように進行するのか、その進行速度を支配するのはどのようなパラメータなのかは、物理的に興味深いとともに、ナノワイヤ成長の触媒としての役割を担うクラスターを考える際においても決して無視することができない。しかし、合体過程の研究は主として実験的に行われてきており、シミュレーションを主体として、その詳細を議論した研究は見当たらない。

一方、ナノワイヤの安定構造と電子状態については、主として第一原理計算によって研究が行われてきており、コアシェル型ヘテロナノワイヤの構造因子が Vegard 則にある程度従うことが示されている。また、連続体理論によって、軸方向積層型ヘテロナノワイヤ（ナノワイヤ超格子）の臨界半径は薄膜の臨界膜厚に比較して1桁程度大きくなること、コアシェル型ヘテロナノワイヤでは、コア半径が臨界値より小さければすべてのシェル半径に対して安定なコヒーレント構造が存在すること、コア半径がこの臨界半径を超えれば安定なコヒーレント構造がシェルの臨界半径以下で存在し、このシェルの臨界半径はコア半径に依存することが分かっている。臨界半径については、連続体理論に基づいていくつかの研究が行われている。しかし、結果の精度は原子論的観点から確認しなければならないにもかかわらず、その確認は捗っていないのが現状である。

2. 研究の目的

以上のような背景に基づいて、本研究の当初の目的は、分子動力学シミュレーションと第一原理計算によって、

- (1) 半導体ナノワイヤの VLS 成長機構におけるサイズ効果と Au 原子の表面マイグレーションの役割
- (2) 軸方向積層型ヘテロナノワイヤ、コアシェル型ヘテロナノワイヤの安定構造、臨界半径、力学的特性、電子状態を調べることであった。

(1)については、Au クラスターの合体においても Au 原子の表面マイグレーションが現象の支配因子の一つであること、基板上に置

かれたクラスターの合体過程の主役はクラスターそのものあることから、今回はクラスター間の相互作用に焦点を当てた。

(2)については、計算機性能の問題から、力学的特性に焦点を絞って解析を行うこととした。

3. 研究の方法

(1)実際に半導体ナノワイヤの成長が行われるのは基板上の系においてであるが、基本的な現象の素過程に対しては、クラスターと基板との間の相互作用を無視して扱っても、クラスター粗大化の過程の本質的な部分は把握できるであろう。すなわち、解析の第一段階としては、クラスターの粗大化の過程において、形態変化はどのように進行するのか、進行速度を支配するのはどのようなパラメータなのかは、クラスター間の相互作用によって決定されるものと考えられる。

正二十面体構造クラスター同士の合体過程を分子動力学法を用いて解析し、表面および内部の形態が原子種及び温度の違いによってどのように変化するかを焦点をあてた。合体前のクラスターの構成原子種、原子数が合体後の異種金属クラスターの合体の進行過程、形態変化に及ぼす影響を調べた。

シミュレーションは分子動力学法を用い、異種金属原子間の相互作用を表現した g -EAM ポテンシャルを使用した。温度制御法に速度スケールリング法、時間刻み幅は 0.1fs、シミュレーションステップ数は 1000 万、積分アルゴリズムは速度ベルレ法を用いた。異種原子の組み合わせとして Au-Cu と Au-Ag を選んで合体シミュレーションを行った。まず、合体の前準備として、クラスターを平衡化しておく。初期構造としてはクラスターの安定構造を実現するファセットをもつ正 20 面体構造を考え、原子数を魔法数に従い 13、55、147、309、561 個とし、300K~1500K の範囲にある温度一定の条件で合体させる。合体の際の 2 つのクラスターの原子数は 1:1 とし、2 つのクラスターを 0.3~0.4 Å 離して初期速度を与えずに配置した。2 つのクラスターは、自然に合体を始める。

(2)コアシェル型ナノワイヤと軸方向積層型ナノワイヤのひずみ下での安定構造を求め、ヤング率を計算するための引張シミュレーションを行った。なお、使用したポテンシャルはいずれも Tersoff ポテンシャル、時間刻みは 0.2fs、設定温度は 300K である。

図 1 に Ge コア/Si シェルのナノワイヤモデルの断面 (a) $\langle 110 \rangle$ 方向、(b) $\langle 111 \rangle$ 方向を示す。ヤング率に対する Ge コア原子の成分比依存性を調べるため、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方向でそれぞれコアの直径を変えた 8 個の初期構造を作成した。

Ge コア/Si シェルナノワイヤのようなヘテ

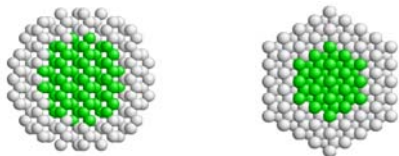


図1. コアシェル型ナノワイヤ断面. (a) $\langle 110 \rangle$ ナノワイヤ, (b) $\langle 111 \rangle$ ナノワイヤ.

コアシェル型ナノワイヤのモデルの場合、コア(Ge)原子の格子定数とシェル(Si)原子の格子定数が違うため、平衡化の作業によって安定構造を求めることが難しい。また格子定数の違いによって伸縮が起これ、この伸縮が引張計算中に大きな影響を及ぼす。引張計算中の伸縮をできるだけ軽減し、軸方向と断面方向のひずみを取除くため、ワイヤ両端の数原子層に軸方向と断面方向の拘束条件をかけたまま緩和計算を行った。軸方向と断面方向の拘束条件は20万ステップ毎に切り替えた。また、ヘテロ構造の場合、初期構造の格子定数をどのような値とするかということも重要になってくる。今回は全てのモデルをGeの格子定数で作成し、計算を行った。格子定数には温度依存性を考慮した式を用いた。緩和計算の手順としては、i)速度スケールで系全体の温度を300Kに保ち、ワイヤ両端の数原子層に軸方向と断面方向の拘束条件を20万ステップ毎に切り替えながら合計120万ステップ緩和計算を行い、ii)NVEアンサンブルに移行し、ワイヤ両端の数原子層にワイヤ軸方向のみ移動可能な拘束条件をかけ、50万ステップ計算を行う。軸が $\langle 110 \rangle$ 方向のナノワイヤに対しては断面が楕円であるとして、軸が $\langle 111 \rangle$ 方向のナノワイヤに対しては断面が六角形であるとして断面積を計算した。

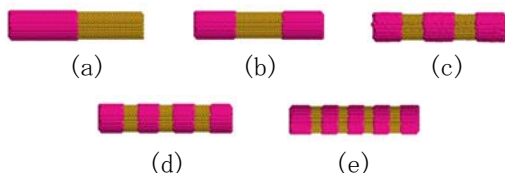


図2. 軸方向積層型ナノワイヤモデル. (a)model-1, (b)model-2, (c)model-3, (d)model-4, (e)model-5.

軸方向積層型ナノワイヤのモデルを図2に示す。図は軸が $\langle 110 \rangle$ 方向のモデルであり、 $\langle 111 \rangle$ 方向のモデルも同様に作成し、分割の粗い順にmodel-6~10と呼ぶ。Ge原子数とSi原子数の比はmodel-1とmodel-6が5:5、その他のモデルで6:4である。緩和計算の手順はコアシェル型ナノワイヤの場合と同じである。

引張シミュレーションの手順は、i)ナノワイヤ両端の数原子層を指定し、軸方向のみに移動可能な拘束条件をかけ、ii)拘束をかけた原子層の原子1つ1つに外力を加え、速度

スケールで系全体を300Kに保ちながら、引張シミュレーションを行うが、このとき、1回外力を増加させるごとに10000ステップの緩和計算を行う。

4. 研究成果

(1)合体後のバイメタルクラスターの3形態を図3に示す。温度が低い場合あるいはクラ

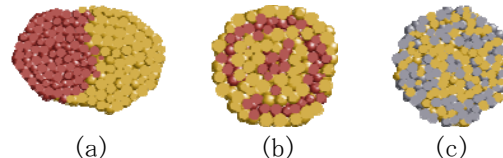


図3. バイメタルクラスターの最終形態(断面). (a)Au₅₆₁-Cu₅₆₁, T=300K. (b)Au₃₀₉-Cu₃₀₉, T=700K. (c)Au₅₆₁-Ag₅₆₁, T=900K.

スターのサイズが大きい場合には、2個のクラスターは合体の初期段階で異種原子の界面を形成した後、相互の原子の移動は進まない(図3(a))。バルクの格子定数が大きい方の原子がもう一方の原子のクラスターの外側を覆おうとするが、被覆部分は極めて少ない。界面は、基板上のヘテロエピタキシャル構造のように不完全ではあるが、格子不整合転位が確認できる場合がある。

ある大きさのクラスターの合体において、それほど低温でも高温でもない適当な温度域で、コアシェル型クラスターがシミュレーションのステップ数1000万ステップ後の最終形態として残ることがある(図3(b))。コアシェル構造は、2層、3層の場合もあるが、内部の界面は、はっきりと確認できない場合もある。最外殻の1層は、比較的明確に識別できる場合が多い。最外殻を形成する原子は、バルクでの格子定数が大きい方の原子であり、内側のクラスターの表面を表面拡散によって被覆する。

温度がある程度高くなれば、異種原子が均一に混合する合金クラスターが形成される(図3(c))。この時、2種の原子は体積拡散によって移動しており、2つのクラスターは液相状態にあるものと考えられる。

ある大きさのクラスターに対して温度を変化させて合体のシミュレーションを行い、3種類の最終形態がどの温度範囲で形成されるかを調べた。さらに、クラスターの大きさを変化させて同様のシミュレーションを行えば、3種類の合体後の最終形態によって、温度とクラスターの大きさの平面上でマップを作成することができる。

Au-Cuバイメタルクラスターに対するマップを図4に、Au-Agバイメタルクラスターに対するマップを図5に示す。Au-Cuバイメタルクラスターの場合には、明瞭に3種類の最終形態が現れるが、Au-Agバイメタルクラ

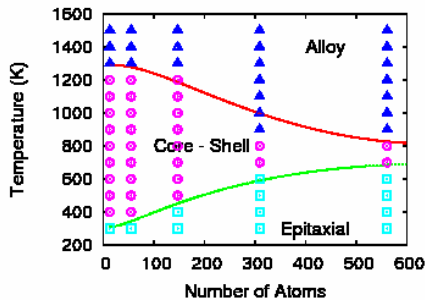


図 4. Au-Cu バイメタルクラスター最終形態による温度と原子数平面上のマップ。

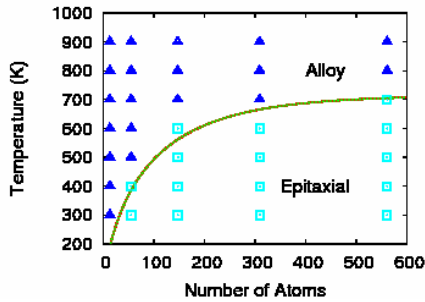


図 5. Au-Ag バイメタルクラスター最終形態による温度と原子数平面上のマップ。

スターの場合には、コアシェル型のクラスターは形成されない。この2種類の組み合わせに対して、合体前のクラスターを形成する原子のバルクでの格子不整合度を調べてみれば、Au-Cu の格子不整合度は 0.120、Au-Ag の格子不整合度は 0.002 であり、後者は前者に比較して2桁程度小さいことが分かる。すなわち、コアシェル型のバイメタルクラスターが最終形態として形成される条件として、合体前の2種類の原子のバルクでの格子不整合度がある程度大きいことが必要であることが推測される。このことが一般的に成り立つかどうかを確認するためには、今後、より広範な原子種のペアに対して合体シミュレーションを繰り返し、最終形態によってマップを作成する必要がある。

コアシェル型クラスターは、表面側に現れる触媒作用の強い原子種を適当に選択できれば、半導体ナノワイヤ作製のための価格の低い触媒を提供できる可能性を秘めており、2個のクラスターの合体によりコアシェル型クラスターが形成されることを確認できた意味は大きい。

(2) コアシェル型ナノワイヤの無ひずみ条件下での安定構造を求め、原子間距離を計算した。〈110〉コアシェル型ナノワイヤに対する結果を図6に、〈111〉コアシェル型ナノワイヤに対する結果を図7に示す。各原子間の結合距離は、全ての原子間距離を計算した後、カットオフ距離以内にある原子同士を結合原子とみなし、それぞれ Si-Si 結合、Ge-Ge 結合、Si-Ge 結合として求めた。Average は

全ての結合距離を平均したものである。Wangらは第一原理計算を用いてGeコア/Siシェルナノワイヤの安定構造と電子特性の成分比依存性について研究を行っている。本シミュレーションによって求めた原子間結合距離は、彼らの結果と比較すると若干の差はあるが、成分比依存の傾向は一致する。

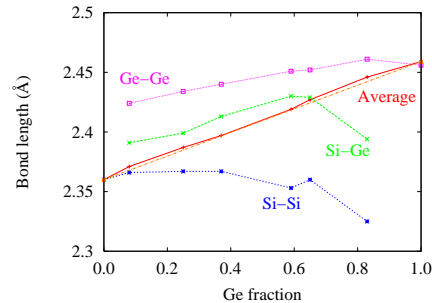


図 6. 〈110〉コアシェル型ナノワイヤの平均原子間結合長。

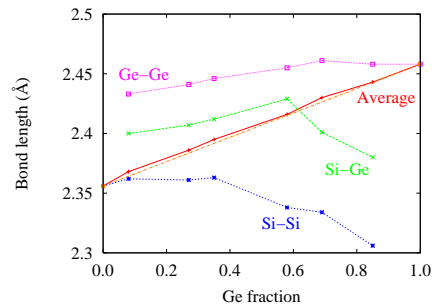


図 7. 〈111〉コアシェル型ナノワイヤの平均原子間結合長。

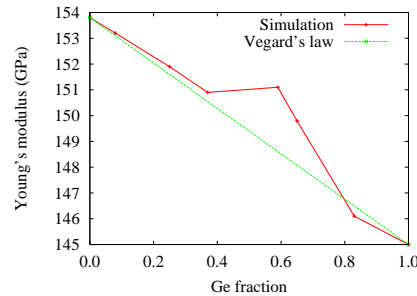


図 8. 〈110〉コアシェル型ナノワイヤのヤング率。

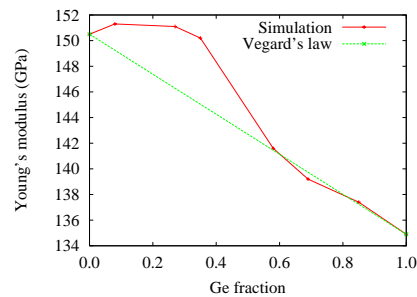


図 9. 〈111〉コアシェル型ナノワイヤのヤング率。

応力ひずみ線図から求めた、〈110〉、〈111〉コアシェル型ナノワイヤのヤング率をそれぞれ図8と図9に示す。直線は、SiナノワイヤとGeナノワイヤのヤング率を結んだものであり、いわゆるVegard則を表す。〈110〉コアシェル型ナノワイヤのヤング率は、Ge分率が0.59と0.65の場合を除いて、ほぼVegard則に従っていると考えられる。一方、〈111〉コアシェル型ナノワイヤのヤング率はGe分率が0.35まではSiナノワイヤのヤング率とほぼ同じ値を示し、Ge分率が0.58以上になるとVegard則に従う。

軸方向によるヤング率の変化の違いは、表面原子の影響によるものと考えて、表面再構成により表面で結合の相手がいる原子と表面に孤立している原子の数を調べた。〈110〉コアシェル型ナノワイヤの場合には、Ge分率による表面原子の結合の明確な違いは見られなかったが、Vegard則から値が外れているGe分率が0.59のとき、表面で再結合している原子が1369と最も多くなっている。〈111〉コアシェル型ナノワイヤでGe分率が0.35までのモデルでは表面で再結合している原子の数が多く、Ge分率が0.58以上のナノワイヤでは孤立原子の数が多くなっていることが分かる。したがって、コアシェル型ナノワイヤのヤング率は表面で再結合している原子の数が多きときVegard則からはずれ、表面の孤立原子が多い場合Vegard則に従って変化する。

〈110〉コアシェル型ナノワイヤの場合は、表面よりも内部構造の影響によって力学的特性が左右される。一方、〈111〉コアシェル型ナノワイヤの場合は、Ge分率が0.58になると、コアであるGe原子が表面からも観察できる形状になり、シェルであるSi原子層は1層分程度しか存在していないことが分かる。その結果コア側の原子の影響が大きくなり、格子不整合の影響を大きく受け、表面で再結合する原子が少なくなる。〈111〉コアシェル型ナノワイヤの場合は、シェル側のSi原子の影響が強く、コア側のGe原子の影響が現れるのは、Ge分率が0.58以上の場合である。

最後に、〈110〉軸方向積層型ナノワイヤのヤング率を表1に、〈111〉軸方向積層型ナノワイヤのヤング率を表2に示す。

表1. 〈110〉軸方向積層型ナノワイヤのヤング率 (GPa)

model-1	model-2	model-3	model-4	model-5
139.2	139.5	141.7	141.8	140.1

表2. 〈111〉軸方向積層型ナノワイヤのヤング率 (GPa)

model-6	model-7	model-8	model-9	model-10
142.0	134.4	144.3	138.7	136.8

〈110〉軸方向積層型ナノワイヤと〈111〉軸方向積層型ナノワイヤのヤング率を比較すると、全体的に大きさの違いを明確に特定できず、方向依存性は小さいことが分かる。

また、Ge分率が0.59のコアシェル型ナノワイヤのヤング率は、〈110〉コアシェル型ナノワイヤで151.1GPa、〈111〉コアシェル型ナノワイヤで141.6GPaである。成分比率がほぼ等しい積層型ナノワイヤのmodel-2~5、model-6~10のヤング率と比較すると、〈110〉ではコアシェル型の方がヤング率が大きく、〈111〉では、平均してほぼ同程度のヤング率であることが分かる。

コアシェル型ナノワイヤのヤング率がほぼVegard則に従うことが確認されたことから、コアシェル型ナノワイヤのヤング率を成分比により制御する可能性が開かれた。また、軸方向積層型ナノワイヤのヤング率は軸方向異方性がほとんど無いことも確認され、その予測値は、実際にナノワイヤを作製する上での実用的な指針を与える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① S. Mizuno and K. Shintani, Nano-mechanical study of synthesis of metallic core-shell clusters via coalescence, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1130E, 1130-W12-19(6 pages), 2009, 査読有.
- ② S. Mizuno and K. Shintani, Atomistic study of creation of bimetallic clusters by coalescence, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1087E, 1087-V08-01(6 pages), 2008, 査読有.
- ③ Y. Ooi and K. Shintani, Damping Characteristics of Commensurate Double-Walled Carbon Nanotube Oscillators, Materials Research Society Symposium Proceedings (Nanotubes and Related Nanostructures), Vol. 1057E, 1057-III10-17(6 pages), 2008, 査読有.

[学会発表] (計 11 件)

- ① 近藤哲也, 新谷一人, 欠陥を有するグラフェンの第一原理計算, 日本機械学会関東支部第15期総会講演会講演論文集, No. 090-1, 63-64, 2009年3月6日, 水戸.
- ② 水野慎哉, 新谷一人, 金属ナノ粒子の合体による粗大化とコアシェル化機構の原子論的解析, 日本機械学会関東支部第15

- 期総会講演会講演論文集, No. 090-1, 65-66, 2009年3月6日, 水戸.
- ③ 中島隆明, 新谷一人, シリコンナノ粒子の力学的特性解析, 日本機械学会関東支部第15期総会講演会講演論文集, No. 090-1, 67-68, 2009年3月6日, 水戸.
 - ④ 水野慎哉, 新谷一人, バイメタルクラスター形成過程の解析, 日本機械学会2008年度年次大会講演論文集, No. 08-1, 181-182, 2008年8月6日, 横浜.
 - ⑤ 佐藤和騎, 新谷一人, グラファイト基板上の二層カーボンナノチューブの振動解析, 日本材料科学会平成20年度学術講演大会講演予稿集, 51-52, 2008年6月6日, 東京.
 - ⑥ 戸簾博之, 新谷一人, 炭素ナノ材料の電子的・力学的特性の解析, 日本機械学会関東支部第14期総会講演会講演論文集, No. 080-1, 317-318, 2008年3月15日, 東京.
 - ⑦ 中島隆明, 新谷一人, 金薄膜とシリコン基板との界面の原子論的解析, 日本機械学会 M&M2007 材料力学カンファレンス CD-ROM 論文集, 07-03, 502-503, 2007年10月26日, 東京.
 - ⑧ 水野慎哉, 新谷一人, 異種金属クラスターの合体による合金クラスター形成過程の分子動力学解析, 日本機械学会関東支部ブロック合同講演会2007さいたま/第3回埼玉ブロック大会講演論文集, 070-2, 231-232, 2007年9月22日, さいたま.
 - ⑨ 高見圭太, 新谷一人, 異種原子クラスターの合体の研究, 日本材料科学会平成19年度学術講演大会講演予稿集, 51-52, 2007年5月25日, 東京.
 - ⑩ 水野慎哉, 新谷一人, Cu クラスターの堆積シミュレーション, 日本材料科学会平成19年度学術講演大会講演予稿集, 53-54, 2007年5月25日, 東京.
 - ⑪ 三村勇介, 新谷一人, Stone-Wales 欠陥を有するカーボンナノチューブの分子動力学解析, 日本材料科学会平成19年度学術講演大会講演予稿集, 79-80, 2007年5月25日, 東京.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新谷 一人 (SHINTANI KAZUHITO)
電気通信大学・電気通信学部・教授
研究者番号: 00162793

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし