

# 歪環境下における Ni シリサイドの相図

Phase diagram of Nickel silicide in strain field

飯塚将太, 中山隆史

千葉大学 理学研究科

S.Iizuka, T.Nakayama, Department of Physics, Chiba Univ.

E-mail: iizuka@chiba-u.jp

## 1、背景・目的

ナノ構造のデバイスではヘテロ界面から巨大な歪場が発生し、通常の成長では存在できない結晶相が現れることがある。最近、東工大の岩井・角嶋グループでは、Si ナノワイヤーに Ni シリサイド電極を形成した場合、同条件で平坦な Si 基板上にシリサイドを形成する時には現れない組成のシリサイドが成長することを見出した [1]。その原因として、ワイヤーを囲む SiO<sub>2</sub> 酸化膜から大きな歪場を受けていることや、ワイヤー断面積の小ささに起因して成長過程に変化が起こることなどが考えられる。しかし、未だその起源は明らかでない。そこで本研究では、熱平衡時の自由エネルギーの観点から、歪場が Ni シリサイドの組成相図に与える効果とその原因を数値計算により検討した。

## 2、計算方法

数値計算には密度汎関数法に基づく第一原理計算を用いた。本研究では、Ni シリサイド Ni<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>のうち、fig.1 に示す、組成比が x:y=3:1、2:1、1:1、1:2 の 4 つの相を考慮した [2]。歪場としては、

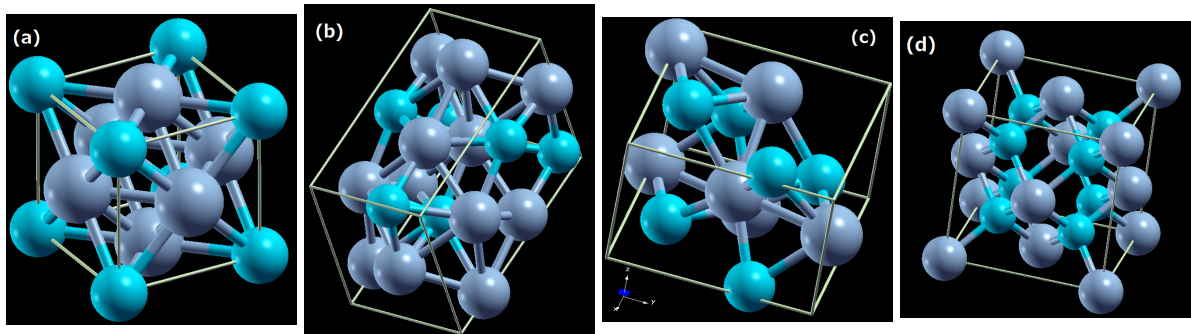


fig.1 Crystal structure of Ni silicides. (a)Ni<sub>3</sub>Si ( cubic AuCu<sub>3</sub>-type), (b)Ni<sub>2</sub>Si ( orth. Co<sub>2</sub>Si-type), (c)NiSi ( orth. MnP-type), and (d)NiSi<sub>2</sub> ( cubic CaF<sub>2</sub>-type) structures.

シリサイドは歪んだ Si と格子整合して界面を形成していると仮定し、2 軸性の伸長及び圧縮歪の両方を考える。 $x : y = 3 : 1$ 、 $1 : 1$  は (001) 面、 $x : y = 2 : 1$  は (010) または (111) 面、 $x : y = 1 : 2$  は (111) 面で Si に接しているとする。Si 基板の格子定数が -5%、-3%、+3%、+5% 歪んだ環境の下でさまざまな組成のシリサイドの最安定構造を決定し、その時の全エネルギーを使って、相図を、Si と Ni の供給量、すなわち化学ポテンシャルの関数として求める。

### 3、Free standing な場合の相図

まず、歪のないとき (free standing な場合) の相図を fig.2 に示す。図中央、青い破線で囲まれた

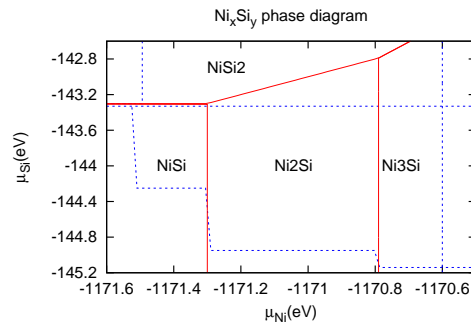


fig.2 歪がないときの  $Ni_xSi_y$  の相図.

部分が、各相が Si と Ni に相分離せずに安定に存在できる領域であり、赤い実線は各組成相の相境界を表す。1:2 の相は、存在が可能な領域の境界に位置しているが、第一原理計算による様々な誤差は 0.1eV 程度は存在すること、実験では 2:1 の相は現実に存在することを考えると、 $\mu_{Si}$  の上限線は実際はもう少し上にあると考えられる。この図から、その他の相に関しては、Si と Ni の供給量に応じて安定に存在できることがわかる。また、電荷分布とバンド構造解析から、各相は金属結合、共有結合を併せ持ち、結晶を作っていることがわかる。

### 4、歪環境下での結果

次に、Free standing な Ni シリサイドに圧縮、または伸長歪を与え、1 原子あたりの全エネルギーを計算したものが fig.3 である。横軸は歪の割合、縦軸は Free standing なシリサイドからのエネルギー変化である。相境界は、2 相の全エネルギーのどちらが安定かによって決まる。例えば 1:1 と 1:2 の全エネルギーは、圧縮、伸長歪のいずれの環境下でも 1:2 の方が高いので、Free standing の場合の相境界線は歪環境下では上方に移動することがわかる。つまり、歪が大きくなると 1:2 の相は存在しにくくなる。この原因は、1:2 の相は対称性の高い構造を持つために、1:1 と比べると歪に対して固いためだと考えられる。

また、全エネルギーを成分に分けて検討したものが fig.4、5、6、7、8 である。全ての相に共通して、圧縮歪では主に電子の運動エネルギーと、引力である電子-イオン間相互作用エネルギーが損をし、伸長歪では主に、斥力であるイオン間相互作用エネルギーが損をすることがわかった。各相の体積は、圧縮歪では増加、伸長歪では減少しているため、この原因は歪による体積変化によるものと考えられる。

歪環境下での全エネルギーをもとに作成した相図を、free standing な場合の相図と共に fig.9、10、11 に示す。その結果、伸長歪では 1:1 及び 3:1 が存在しやすくなり、圧縮歪では 2:1 が存在しやすくなることがわかる。

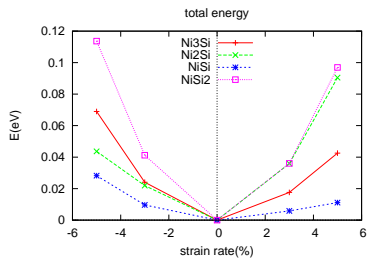


fig.3 歪環境下における  $Ni_xSi_y$  の全エネルギー

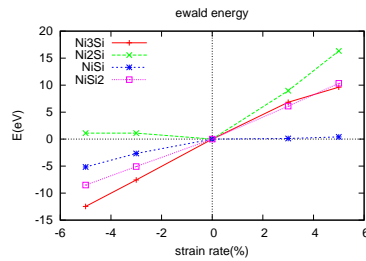


fig.4 歪環境下における  $Ni_xSi_y$  のエwaldエネルギー

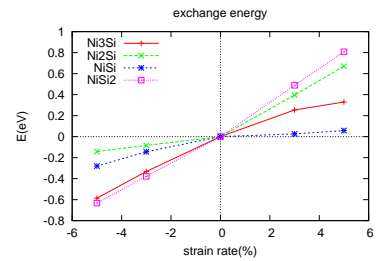


fig.5 歪環境下における  $Ni_xSi_y$  の交換・相関エネルギー

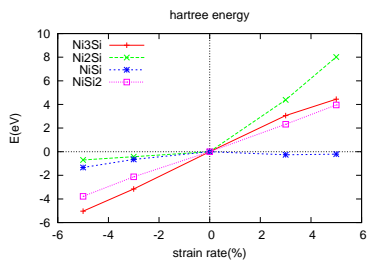


fig.6 歪環境下における  $Ni_xSi_y$  のハートリーエネルギー

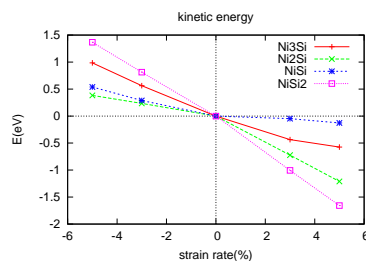


fig.7 歪環境下における  $Ni_xSi_y$  の運動エネルギー

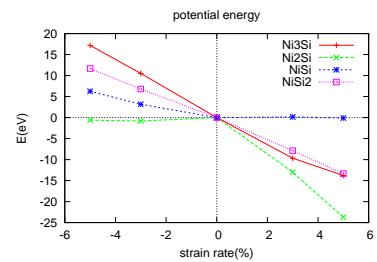


fig.8 歪環境下における  $Ni_xSi_y$  のポテンシャルエネルギー

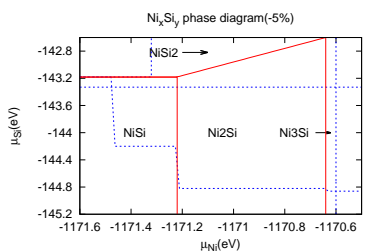


fig.9 圧縮環境下における  $Ni_xSi_y$  の相図

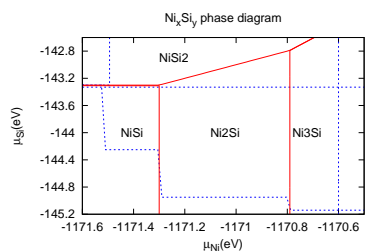


fig.10 歪がないときの  $Ni_xSi_y$  の相図.

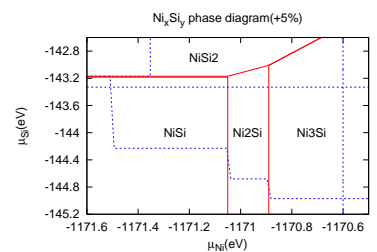


fig.11 伸長環境下における  $Ni_xSi_y$  の相図

## 5、まとめ

2次元の歪環境下でNiシリサイドの最安定構造を決定した。エネルギーを分析したところ、特に1:2の相は歪によるエネルギー損失は他の相に比べて大きく、歪環境下では安定に存在できないことがわかった。また、相図を作成した結果、伸長歪では3:1及び1:1の相が存在しやすくなること、逆に圧縮歪では2:1の相が存在しやすくなることが分かった。

### 参考文献

[1]H.Arai, Master Thesis, Tokyo Institute of Technology,(2010).

[2]LANDOLT-BORNSTEIN New Series Group IV Physical Chemistry Vol.5-I