

シリコン結晶中の水素の電子状態と構造

吉田 博・佐々木 泰 造*

東北大学理学部 980 仙台市青葉区荒巻字青葉
*金属材料技術研究所 153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

(1992年1月6日受理)

Electronic States and Structures of Hydrogen in Crystalline Si

Hiroshi KATAYAMA-YOSHIDA and Taizo SASAKI*

Department of Physics, Tohoku University
Aramaki Aoba, Sendai 980*National Research Institute for Metals
Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153

(Received January 6, 1992)

ボロンなどのアクセプタをドーブしたp型シリコン結晶中では、侵入した水素不純物によって、その電気的活性が失われる。さらに、数百度Cに保持することによってアクセプタの電気的活性は再び回復する。この現象は、水素による不動態化 (Hydrogen Passivation) と呼ばれている。水素による不動態化の機構を解明するために、母体のシリコン、アクセプタであるボロン不純物、そしてその中を拡散してゆく水素不純物を含む系において、十分な自由度のもとでそれらの構造配置と電子状態を第一原理計算から決定する。第一原理からの電子状態計算に基づいて、水素によるアクセプタの不動態化機構を解明する。さらに、シリコン結晶中の水素原子の電子状態と構造に関連する最近の研究成果を解説する。

1. はじめに

近年、MOVCDなどの新しい結晶育成技術によって半導体結晶を作成しようという研究が盛んに行われている。このような原子状水素が関係する成長過程では、表面水素の役割が重要視されており、それについて多くの研究が行われている。一方、このようにして作られた結晶では、表面のみならずバルク中にも相当量の水素原子が混入しているものと考えられる。特に浅い不純物をドーブしたp型やn型の半導体¹⁾バルク中の水素の振舞いには、以下のような重要かつ興味ある問題がある。

1983年、Pankoveら²⁾や、Sahら³⁾は、Bをドーブしたp型シリコンにおいて、侵入した水素(H)原子不純物によって、Bによるアクセプタの電気的活性が失われてゆく現象を発見した。さらに、数百度Cに保持することによってアクセプタの電気的活性は再び回復する。この現象は、水素による不動態化 (Hydrogen Passivation) と呼ばれている⁴⁻⁶⁾。水素によって電気的に不活性化さ

れたp型シリコン結晶中でアクセプタ単位に関係した光ルミネッセンスの強度が減少するという実験事実から、H不純物とアクセプタが不純物複合体を形成していることが強く示唆された⁴⁾。SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) による不純物濃度の測定と電気抵抗の同時測定により、シリコン表面からのH原子の侵入の領域とアクセプタによるキャリアが不活性化される領域が一致することがわかる (図1)⁶⁾。また、水素によって不活性化されたp型シリコン結晶中のアクセプタ不純物核 (¹¹¹In) 位置での電場勾配の対称性を γ 線振動相関角法で調べると $\langle 111 \rangle$ 軸方向への3回対称性をもっている⁶⁾。これらのことは、H不純物とアクセプタが不純物複合体を形成し、H不純物の作り出す電場勾配をアクセプタ不純物核の位置でみると、3回対称をもつことを示している。不純物複合体が形成され、しかもアクセプタがSiの置換位置を占めると仮定すると、H不純物はSiとアクセプタ原子をつなぐ $\langle 111 \rangle$ 軸上に位置していると考えられる。これらの実験事実から、水素による不活性化の

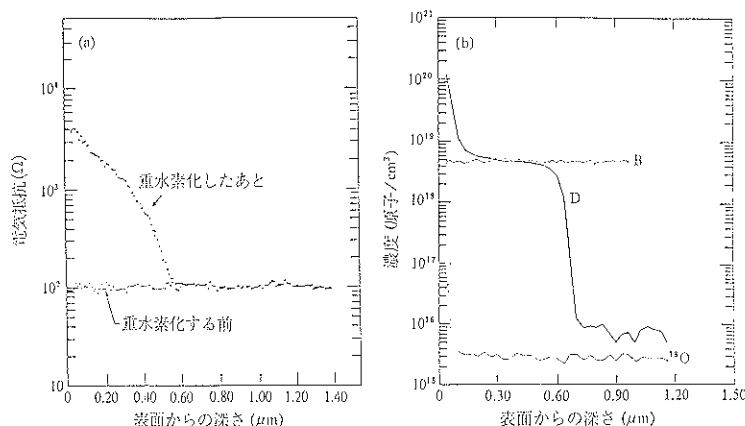


図1 p型シリコン結晶の表面から重水素(D)不純物を拡散したときの、(a)電気抵抗と(b)B, ^{18}O , Dの不純物濃度を表面からの深さの関数としてプロットしたもの⁵⁾

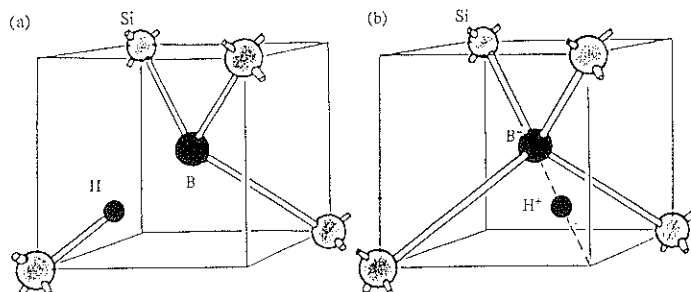


図2 Si, B, H不純物系での構造配置
(a)結合中心位置モデル, (b)反結合位置モデル

モデルとして、二つの場合が考えられる(図2)。

図2(a)では、H不純物はSi原子とアクセプタであるB原子の間の結合中心位置に入り、これを「結合中心位置モデル」と呼ぶことにする。この場合、B原子は3価であるから、H不純物が結合中心位置にはいることによって、Hとは結合の手を切って3配位となる。このとき、相手方のSiは、自らのダングリングボンドを結合中心位置に入ってきたH不純物によってつぶして、4配位となって安定化する。その結果、アクセプタ準位はなくなり正孔は作られなくなるので、電気的活性は失われると考える。

一方、図2(b)に示したモデルでは、H不純物はSiとB原子の結合の反結合位置である格子間位置にはいる。これを「反結合位置モデル」と呼ぶ。このとき、H不純物からB原子への電荷移動によって、3価のBは B^- となり4配位となる。それによってB原子はまわりのSi原子と4本の共有結合をすべて2個ずつの電子によって占めることができる。このときアクセプタ準位は電子によって占拠されており、B原子はアクセプタとしての機

能を失い、電気的活性は失われると考える。

物性物理学の問題としては、「p型シリコン結晶中に侵入したH不純物は、実際には、どのようにしてアクセプタから生じるキャリアを消失させてその電気的活性を奪ってゆくのであろうか？」また「上記の推論された二つのモデルのうちどちらが正しいのか？」もしくは「第3の別のモデルがあるのか？」などを解明することである。これらに対して実験的立場から正しい解答を与えることは、現時点ではむずかしい。理論的には、二つのグループによって小さなクラスターを用いた電子状態の計算が行われた^{7,8)}。しかしながら、小さなクラスターでは限られた自由度の中でしか構造配置が決められず、しかも境界条件などの意味づけのできない調節可能なパラメータが多く存在し、互いに矛盾する結論を得ている^{7,8)}。そこで、定量的に信頼できる理論的手法による第一原理計算が登場することになる。

2. 定量的に信頼できる理論的手法（第一原理計算）

最近、第一原理（密度汎関数法）⁹⁾ に立脚したノルム保存型擬ポテンシャル法¹⁰⁾による電子状態の計算では、スーパーコンピュータの性能向上と普及によって、従来は不可能とされていたような大規模科学計算が高精度で可能となった。擬ポテンシャル法を用いると、内殻電子の寄与を見かけ上は消して結合に寄与する外殻電子のみ直接扱うことができるので、全エネルギーが内殻電子まで含めた全電子計算と比較して3けたから4けた小さくなり、問題とする小さいエネルギーの値に対する信頼度を上げることができる。また、擬ポテンシャルは一般に弱いので基底関数として平面波を用いることができる。このため結晶中でそれぞれの原子の感じるヘルマン・フeynマンの力の計算が特に簡単になるという利点がある¹¹⁾。

理論計算の最先端では、結晶構造や対称性を仮定しないで、経験的パラメータを一切含まない計算により物性予測が行われるようになってきている。不純物を含むような系では、スーパーセルと呼ばれる大きな単位胞を周期的に並べ、それぞれのスーパーセルの中に構成原子をばらまいておき、第一原理から力を計算する。計算された力に基づいて各構成原子を動かしながら、各原子に働く力がゼロになるように電子状態と構成原子の構造配置を決定する。スーパーセル法には、密度汎関数法に基づくバンド計算と同等の高い計算精度をもつという利点がある。こうした計算では、擬集エネルギーで 100 meV、格子定数や体積弾性率で 10 meV、格子振動では 1 meV 以内のエネルギー差を議論しなければならないが、上で述べた計算手法はそれに十分耐える精度をもっている¹²⁾。さらに、有限温度における情報がほしい場合には、分子動力学法と組合せることによって、第一原理から動的な物性を予測することができる¹³⁾。

3. 真性シリコン結晶中の水素不純物

p型シリコン結晶中のH不純物にはいるまえに、アクセプタのドーパされていない真性シリコン結晶中のH不純物の安定な構造配置と電子状態を明らかにする。真性シリコン結晶中のH不純物の構造配置を決定するためにイオンチャネリングの実験が行われた。Picraux ら¹⁴⁾の実験によると、H不純物は、Si と Si の共有結合の反結合位置（格子間位置）にはいると結論された。一方、Nielsen ら¹⁵⁾の実験によると 87% のH不純物は Si と Si の結合中心位置に入り、残りの 13% のH不純物は四面体格子間位置から少し離れた位置に入ると結論されて

いる。これらのイオンチャネリングのデータは互いに矛盾している。

一方、H原子の約 1/9 の質量をもつ水素原子の擬同位体であるミュオンを用いたシリコン結晶中の μ SR の実験からは、 T_d 対称性の超微細相互作用定数をもつ正常ミュオニウムと、3 回対称性の異方的な超微細相互作用定数をもつ異常ミュオニウムの、2 種類の信号が見つかった¹⁶⁻¹⁸⁾。正常ミュオニウムの信号は、シリコンの四面体格子間位置に止まったミュオニウムが電子をトラップしたものからきていていると信じられているが¹⁹⁾、異常ミュオニウムについてはその起源は不明であった¹⁸⁾。

このように、互いに矛盾するイオンチャネリングや、 μ SR の実験データを統一的に説明するために、母体の Si 原子と結晶中を拡散して動く H 不純物を含む系について、各原子位置での力を計算し、各原子がその力によって動けるような自由度を与えておいて、すべての原子で力がゼロになる構造配置と電子状態を決定した^{20,21)}。その結果、図 3(a) に示したように H 不純物は Si と Si の結合中心位置に入り、最近接の Si を約 35% 歪ませて安定化する。また図 3(b) のように Si と Si の反結合中心位置に入ったものも安定である。 μ SR での正常ミュオニウムの起源と信じられていた四面体格子間位置における H 不純物は不安定になっていて、四面体格子間位置から Si 原子の方向へ、0.35 Å 離れた反結合位置が安定点になっている。ミュオンの反結合位置におけるゼロ点振動の振幅をその廻りの断熱ポテンシャルから評価すると 0.42 Å となり、これは最近接の反結合位置との距離 0.57 Å と同程度である。このことから、正常ミュオニウムは、四面体格子間位置の廻りの等価な四つの反結合位置を軽いミュオンがホッピングしている状態から出てきた信号であると考えられる²⁰⁾。また、異常ミュオニウムは、結合中心位置に入ったミュオンであると結論される²⁰⁾。結合中心位置および反結合中心位置における H 不純物は、バンドギャップ中に深い不純物単位を生じる。これらに占有された不対電子が主としてスピン密度に寄与するが、結合中心位置における H 不純物のバンドギャップ中の不純物単位からの電荷密度分布は H 不純物からみて p 的な対称性をもち、しかも H 原子位置から十分に離れた位置に広がっている（図 3(c)）。一方、反結合位置における不純物単位からの電荷密度分布は H 不純物からみて s 的な対称性をもち、強く局在している（図 3(d)）。この結果は、前に述べたミュオン核の見る超微細相互作用定数の対称性とも定性的に一致している。また最近では、実験によって、異常ミュオニウムの作り出すスピン密度と核スピンをもつ母体の ^{29}Si 核との超微細相互作用定数を決定し、スピン密度の広がりとその

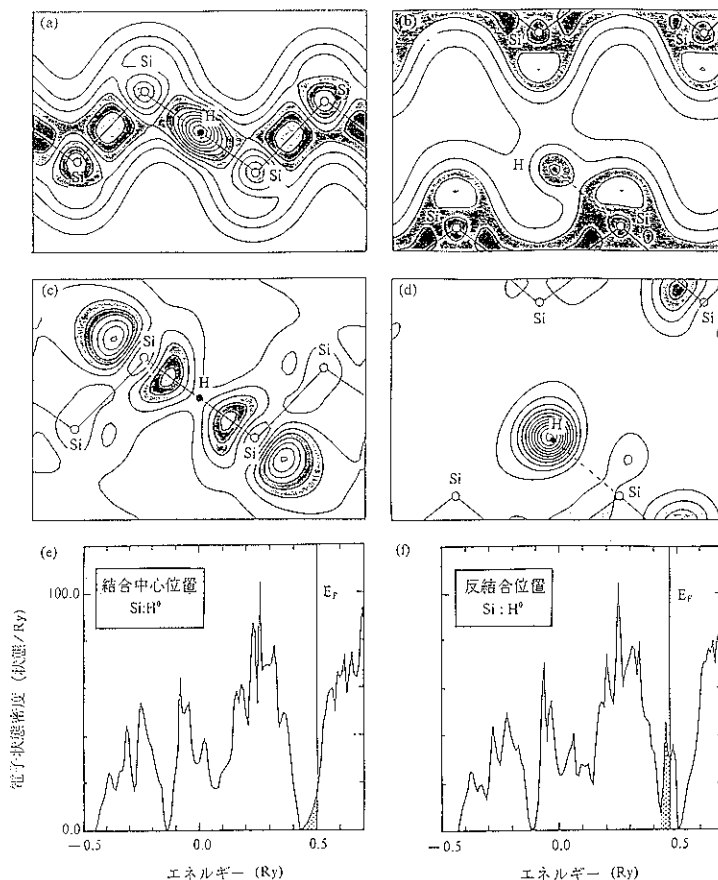


図 3 真性シリコン中のH不純物の安定位置の電荷密度分布 (a, b), バンドギャップ中の不純物単位からの電荷密度分布 (c, d), ならびに電子状態密度 (e, f)
(a, c, e) は結合中心位置, また (b, d, f) は反結合位置にH不純物が入った場合^{20,21)}

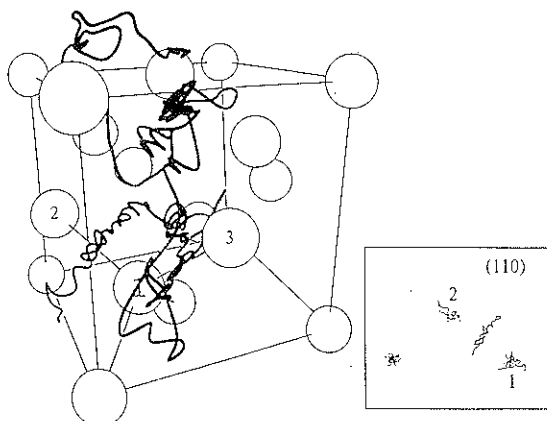


図 4 主図は $T=1200\text{ K}$ におけるシリコン結晶中の H 不純物の 1.5 ピコ秒間の軌跡を表わしている。Si 原子の熱平衡位置は大丸で示してある。挿入図は、1, 2, 3 の Si 原子よりなる (110) 面へ射影した Si 原子 (1.5 ピコ秒間) と H 不純物 (0.2 ピコ秒間) の軌跡を示している²³⁾

対称性が決定されたが²²⁾、ここでの計算結果と定性的に一致している。

以上の計算は、絶対ゼロ度のもとでのものであるが、有限温度におけるシリコン中のH不純物の拡散などの動的な性質を調べるために、第一原理からの力の計算と分子動力学法とを組合せた第一原理的分子動力学法による計算も行われている²⁰⁾。図4は、 $T=1200$ Kにおいて、シリコン結晶中を約1.5ピコ秒間に拡散するH不純物原子の軌跡である。H不純物は、SiとSiの間の結合中心位置と反結合中心位置に比較的長く滞在し拡散してゆくことがわかる。ウィンドウの図は、1, 2, 3のSi原子をふくむ(110)面へ射影したSi原子およびH不純物原子の軌跡である。H不純物は、絶対ゼロ度の計算結果と似て、1と2のSiの結合中心位置を巡って拡散し、その際、最近接のSi原子は反結合方向に大きく歪んでいることがわかる。一方、第2近接のSi原子はあまり歪むことなく等方的な熱振動による軌跡を示している。このような計算からは、拡散定数の温度依存性も計算でき、実験データと定量的によい一致を示している²³⁾。

では、このようにしてシリコン結晶中を拡散してゆくH不純物は、B不純物をドーパしたp型シリコンのアクセプタの電気的活性をどのようにして奪ってゆくのだろうか。

4. p型シリコン結晶中の水素不純物

p型シリコン結晶中のアクセプタが水素によって電気的に不活性化される系では、母体のSi原子、B不純物、そしてH不純物を含む不純物複合体が形成されている可能性がある。これらを解明するためには、第一原理に立脚した電子状態の計算に基づいて、不純物複合体の構造配置を十分な自由度の中から決定する必要がある。そのために、スーパーセル中にばらまいたSi原子、B不純物原子、そしてH不純物原子位置での力を計算し、その力の方向に各構成原子を動かしながら、力がゼロになる構造配置と電子状態を決定する。準安定な構造配置が得られる場合もあるので全エネルギーを同時にモニタし、その比較から安定な構造配置を決定する。図5は、このようにして得られた、Si, B, H不純物系での最も安定な構造配置と電子状態である²⁴⁾。それによると、安定な構造では、H不純物がSi原子と置換位置に入ったB不純物との結合中心位置に入り、最近接のSiとB原子を大きく歪ませて、Si-H-Bからなる3中心結合を作り不純物複合体は安定化している。電子状態密度で見ると、価電子帯の中に3中心結合による共鳴状態が存在し、一方電子に占有されていない反結合状態の不純物単位が伝導帯の底に生じている。その様子は、不純物単位にはい

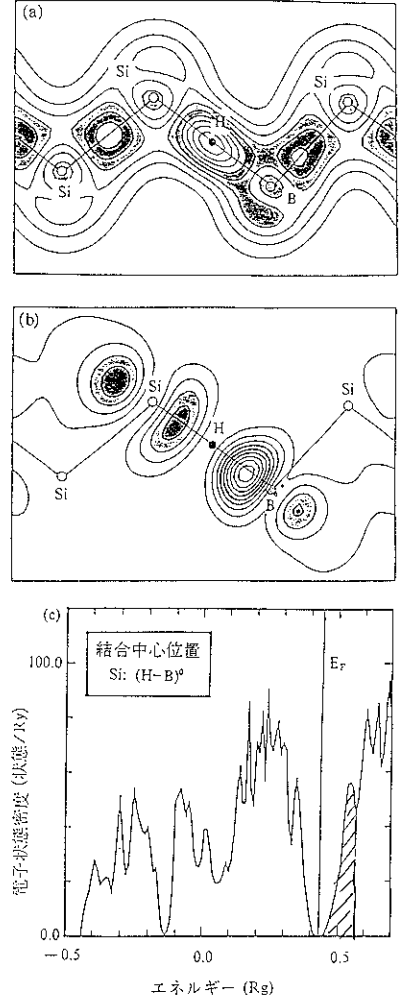


図5 Bをドーパしたp型シリコン中のH不純物の一番安定な構造配置での(a)電荷密度分布と(b)は非占有の反結合状態(図cの斜線部)における電荷密度(c)は電子状態密度²⁴⁾

った電子が作るであろう電子密度分布(図5(b))をみると明瞭にわかる。また、中性のSi-H-B不純物複合体のフェルミ準位(E_F)は、バンドギャップの中央に位置し、B不純物によるアクセプタは中性化していることがわかる。結局、われわれの計算結果によれば、H不純物の1s軌道と、H不純物の最近接のBやSiの軌道との強い混成によって、Bによる価電子帯直上のアクセプタ単位はH不純物の強いポテンシャルによって価電子帯中に引き込まれて3中心共鳴結合状態を作る。その結果として、価電子帯直上のアクセプタ単位は消え、正孔を供給することができなくなり、電気的活性は失われると考えられる。Si-H-Bの3中心結合の電荷密度分布を見ると、電荷はH原子からみてSi原子とB原子の方向へは

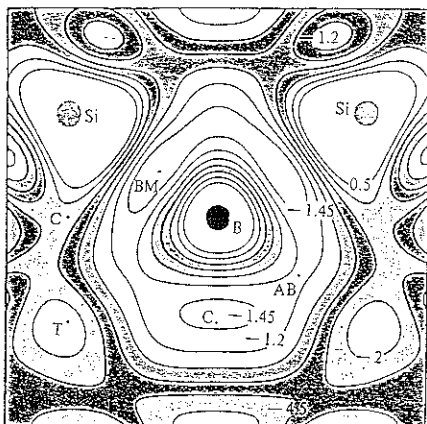


図 6 B原子を含む (110) 面におけるH原子に対するポテンシャル面の等高線図

中心の黒丸はB原子を表わし、他の黒丸はSi原子の位置を表わす。BMによって示された位置が最も低く、ABによって示された位置は鞍点になっている。図中の数字はeV単位になっており、等高線は0.25eVの幅でかかれています。最も高いところは0.05eV²⁶⁾、図中のC、Tは対称性の高い格子間位置を表わす

ほぼ同じように分布し、しかもSi-H、B-Hの結合距離にあまり差がない。このことは、2中心結合にもとづいて推論した結合中心位置モデル(図2(a))とは本質的に異なっており、量子力学的共鳴状態である3中心結合が生じることによって不活性化が生じることを示している。

ここで述べたわれわれの計算のほかにも、Xeroxや、IBMグループでも同様の計算がなされ本質的には同じ結論が得られている^{28,26)}。図6は、廻りの格子歪を取り入れたときのH不純物の感じる断熱ポテンシャル面の計算結果であるが、温度がある程度高くなると、H不純物は、SiとB原子の結合中心位置からポテンシャルの低い反結合中心位置を通過してとなりの結合中心位置へと移動すると考えられる。最近になって、H不純物原子のこのような移動が $T=60$ K 付近で観測された²⁷⁾。一軸性の応力のもとで、Si-Hの格子振動モードの変位方向と垂直な方向に分極させた遠赤外吸収で観測し、その強度の変化からこのような移動が起こることが確認された。しかも、H不純物が結合中心位置からとなりの結合中心位置に移動するときに反結合位置を越えて通ってゆくが、そのときの活性化エネルギーも測定され、0.19eVである²⁷⁾。われわれの計算では²⁴⁾、0.23eV、またIBMグループの計算では²⁰⁾、0.20eVと予言されていたが、これらは実験値とのよい一致を示している。また、Si-H-B不純物複合体での格子振動の基準振動数などについても、計算値と実験値との定量的一致はよい^{26,26)}。

5. おわりに

シリコン結晶中の水素原子の電子状態と構造配置や、さらにp型シリコン結晶中における水素不純物によるアクセプタの不活性化の機構を解明するために、経験的パラメータを用いずに、十分な自由度のもとで、出現する不純物複合体の構造とその電子状態を決定した。このような計算結果にもとづいて、シリコン結晶中の水素原子の電子状態と構造配置や水素によるアクセプタの不活性化の機構が解明された。ここで議論した水素原子によるアクセプタの不活性化は結晶成長中に原子状水素の存在するMOCVDなどの成長法では、IV族半導体に限らず、III-V、およびII-VI族化合物半導体中でも常に付きまとう問題であり、これらは今後のII-VI族半導体のp型ドーピング制御と関係してますます重要になってくるであろう。

ここで示したように、定量的に信頼できる理論的手法とスーパーコンピュータの能力の進歩と普及によって、実験的手法だけでは解明できないような現象についても、理論計算によってその機構が解明され、物性予測が可能となる時代が到来しつつある。このような状況は、必然的にわれわれをコンピュータを用いた物質設計へと導いてゆくであろうし、物性理論のこのような役割は、今後ますます大きくなってゆくと思われる。

文 献

- 1) W. Kohn: Solid State Physics, ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1957) Vol. 5, p. 257.
- 2) J. I. Pankove, D. E. Carlson, J. E. Berkeyheiser and R. O. Wance: Phys. Rev. Lett. **51**, 2224 (1983).
- 3) C. T. Sah, J. Y.-C. Sun and J. J.-T. Tzou: Appl. Phys. Lett. **43**, 204 (1983).
- 4) M. L. Thewalt, E. C. Lightowlers and J. I. Pankove: Appl. Phys. Lett. **46**, 421 (1985).
- 5) N. M. Johnson: Phys. Rev. **B 31**, 5525 (1985).
- 6) Th. Wichert, H. Shudlk, M. Deicher, G. Grubel, R. Keller, E. Recknagel and L. Song: Phys. Rev. Lett. **59**, 2087 (1987).
- 7) L. V. C. Assali and J. R. Leite: Phys. Rev. Lett. **55**, 980 (1985); *ibid* **56**, 403 (1986).
- 8) G. G. Deleo and W. B. Fowler: Phys. Rev. **B 31**, 6861 (1985); Phys. Rev. Lett. **56**, 402 (1986).
- 9) P. Hoenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- 10) B. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter: Phys. Rev. **B 26**, 4199 (1982).

- 11) J. Ihm, A. Zunger and M. L. Cohen : J. Phys. **C12**, 4401 (1979).
- 12) M. T. Yin and M. L. Cohen : Phys. Rev. Lett. **45**, 1004 (1980).
- 13) R. Car and M. Parrinello : Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- 14) C. T. Picraux and F. L. Vook : Phys. Rev. **B18**, 2066 (1978).
- 15) B. B. Nielsen, U. Andersen and S. J. Pearton : Phys. Rev. Lett. **60**, 321 (1988).
- 16) J. H. Brewer, K. M. Crowe, F. N. Gyax, R. F. Johnson, B. D. Patterson, D. G. Fleming and A. Schencki : Phys. Rev. Lett. **31**, 143 (1973).
- 17) B. D. Patterson, A. Hintermann, W. Kundig, P. F. Meier, F. Waldner, H. Graf, E. Recknagel, A. Weidinger and Th. Eichert : Phys. Rev. Lett. **40**, 1347 (1978).
- 18) B. D. Patterson : Rev. of Mod. Phys. **60**, 69 (1988).
- 19) H. Katayama-Yoshida and K. Shindo : Phys. Rev. Lett. **51**, 207 (1983).
- 20) T. Sasaki and H. Katayama-Yoshida : Proc. 19th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Warsaw, (Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, 1989) p. 1003.
- 21) T. Sasaki and H. Katayama-Yoshida : Proc. of 15th Int. Conference on Defect in Semiconductors, Budapest, Hungary, 1989, Materials Science Forum Vol. 38-41 (1989) 973.
- 22) R. F. Kiefl, M. Celio, T. L. Estle, S. R. Kreitzman, G. M. Luke, T. M. Riseman and E. J. Ansaldo : Phys. Rev. Lett. **60**, 224 (1988).
- 23) F. Buda, G. L. Chiarotti, R. Car and M. Parrinello : to be published in Proc. 19th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Warsaw, 1988.
- 24) T. Sasaki and H. Katayama-Yoshida : Proc. 3rd Int. Conf. Shallow Impurities in Semiconductors, Linköping, 1988 (IOP Publishing, Bristol, 1989) p. 395 ; J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 1685.
- 25) K. J. Chang and D. J. Chadi : Phys. Rev. Lett. **60**, 1422 (1988).
- 26) C. G. Van de Walle, P. J. H. Dentneer, Y. BarYam and S. T. Pantelides : Phys. Rev. Lett. **60**, 2761 (1988) ; to be published in Proc. 3rd Int. Conf. Shallow Impurities in Semiconductors, Linköping, Sweden 1988 (IOP Publishing, Bristol, 1989) p. 405.
- 27) M. Stavola, K. Bergman, S. J. Pearton and J. Lopata : Phys. Rev. Lett. **61**, 2786 (1988).