

第一原理分子動力学法による不純物化学反応 と拡散機構の予測

吉田 博・織田 望*・佐々木泰造**

東北大学理学部 980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉
*電子技術総合研究所 305 つくば市梅園 1-1-4
**金属材料技術研究所 153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

(1994年1月31日受理)

Prediction of the Impurity Chemical Reaction and Diffusion Mechanisms by *ab initio* Molecular Dynamics

Hiroshi Katayama-YOSHIDA, Nozomi ORITA* and Taizo SASAKI**

Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980-77
*Electrotechnical Laboratory, Tsukuba 305
**National Research Institute for Metals, Tokyo 153

(Received January 31, 1994)

半導体表面吸着原子系や不純物原子系における特異な電子状態として、多重荷電状態、負の電子相関、触媒効果を取りあげる。このような特異な電子状態が重要な働きをする例として、ワイドギャップ半導体である ZnSe 中のアクセプターの新しい補償機構、負の電子相関と触媒効果による結晶シリコン中のシリコンの低温での高速拡散機構、そして水素化アモルファスシリコンにおける水素の役割と固有欠陥反応を選び、第一原理分子動力学法により、これらの系に特有な新奇な反応機構や拡散機構の予言と発見を試みる。また、いままで認識されてなかった電子励起原子移動による新しい物質科学の創成と発展の可能性についても言及する。

1. はじめに

理論物理学や実験物理学と肩を並べ「第三の物理学」と呼ばれる計算物性物理学の第一の目的は、計算物理学的手法によって新しい物理現象を発見することである。実験結果を定量的に説明することも計算物理学の重要な役割の一つではあるが、「第三の物理学」という側面からは、新しい物理現象の発見こそが最もチャレンジングな課題であると筆者らは考える。

半導体表面の吸着原子系や半導体中の不純物原子系では、表面（母体）原子の波動関数と吸着（不純物）原子の波動関数が共有結合性のため強く混じり合う。そのため、これらの系では、多重荷電状態、負の電子相関、触媒効果といった特異な電子状態があらわれ、多様な拡散現象や新しい化学反応機構の恰好の舞台となっている。第一原理分子動力学法に基づいてこのような系での不純

物反応の電子状態や動力学の計算を行い、いまだ実験的に見出されていないような新しい反応機構や拡散機構の発見を行うことが本研究の目標である。

2. 半導体表面吸着原子系や不純物原子系の 電子状態の三つの大切

半導体の表面吸着原子系や不純物原子系における化学反応機構の基礎となる特異な電子状態としてつぎの三つ（三つの大切）があげられる。

2.1 多重荷電状態

半導体中の不純物系や表面吸着原子系では、ドーピングにより化学ポテンシャルをわずかに変化させるだけで、普通のイオン結晶中や金属中では見出しにくい多重荷電状態が安定に出現する。シリコン中の Mn の場合の第一原理計算では、フェルミ準位をわずか 1.2 eV 動かすあいだに Mn^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{+} , Mn^0 , Mn^{-} の 5 個の状態

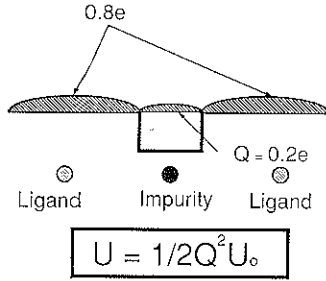


図 1 多重荷電状態の説明図

がつぎつぎと出現する¹⁻³⁾。このような多重荷電状態が出現する理由は、母体半導体と不純物原子の波動関数が共有結合性によって強く混成し、不純物単位の波動関数が広がるためである。このような系に電子を1個余分に付け加えると、約0.8個分の電子は伝導帯からなる波動関数の広がった状態に入り、不純物原子内の局在電子数の増加分は約0.2個分程度に抑えられる(図1)。広がった不純物状態にはいる2個の電子は空間的に互いに避けて運動することができ、原子内クーロン相互作用(電子相関エネルギー, U)が自由原子のそれ(U_0)と比べて2けた近く減少し($U = 1/2 \times (0.2)^2 U_0 = 0.02 \times U_0$)、多重荷電状態が安定化する。

2.2 負の電子相関

電子間の有効電子相関エネルギー(U)は、(i)フランク・コンドン遷移による配位座標空間での垂直(vertical)遷移からの寄与(U_{ver})、(ii)ヤン・テラー歪や格子緩和からの寄与(ΔU_{JT})、そして(iii)交換相関相互作用やスピン多重項などの多電子相関エネルギーからの寄与(ΔU_{MC})、によりつぎのように与えられる⁴⁾。

$$U = E(N-1) + E(N+1) - 2E(N) \\ = U_{\text{ver}} + \Delta U_{\text{JT}} + \Delta U_{\text{MC}} \quad (1)$$

ここで $E(N)$ は不純物単位や吸着原子系の単位が N 個の電子によって占有されたときの全エネルギーである。格子緩和やヤン・テラー歪によって ΔU_{JT} が負となり、正の U_{ver} を越えて $U = U_{\text{ver}} + \Delta U_{\text{JT}} < 0$ が生じる場合があり、これをアンダーソン(Anderson)の負の電子相関という³⁾。5章と6章で議論するようにシリコン結晶中の原子空孔や結合中心位置におけるシリコン原子や水素原子などは負の電子相関系となり、ヤン・テラー歪によって電子間に引力が働き電子が2個束縛された状態がより安定化する。一方、 ΔU_{MC} に着目すると、交換相関相互作用のためにフントの規則が成立し ΔU_{MC} が負となり、 $U = U_{\text{ver}} + \Delta U_{\text{MC}} < 0$ が実現して負の電子相関系となる場合があり、交換相関相互作用による負の電子相関と呼ばれる⁴⁾。負の電子相関系では2個の電子間に引力が働いて、原子の移動を伴う電荷の空間的なゆらぎが生

じることにより新奇な化学反応が生じる。

2.3 触媒効果

半導体中の不純物系や吸着原子系では2.1で述べたように電子相関エネルギーが自由原子と比べて2けた近く減少する。このような系では、化学反応の際に不純物原子や吸着原子位置に2個以上の電子がやって来てもエネルギーの上昇が自由電子と比べて2けた近く抑えられることにより、広い意味での触媒効果が生じる。また、吸着(不純物)原子の入る結晶学的位置によって負の電子相関が生じ、2個の電子間に引力が働く。それによって、電荷の再配分と原子移動が生じて新奇な化学反応機構や拡散機構が実現される。

3. 計算方法

半導体中の表面吸着系や不純物原子系における化学反応を経験的なパラメータなしで予測するためには、原子配置に対するグローバルな自由度の中から基底状態の正しい原子配置と電子状態を決定しなくてはならない。そのための計算手法として第一原理分子動力学法(カーパリネロ法)がある⁵⁾。カーパリネロ法は電子状態の計算を分子動力学法により時間発展の方程式として原子の運動と同時に解く計算手法である。局所密度汎関数法(LDA)では全エネルギーは与えられた原子配置 $\{R_n\}$ 、それに対する電子の波動関数 $\Psi_i(r)$ の汎関数としてつぎのように与えられる。

$$E = E[\{R_n\}, \{\Psi_i(r)\}] \quad (2)$$

カーパリネロ法ではこれを原子配置と波動関数の自由度に対する広い意味でのポテンシャル面と考え、エネルギー最低となる原子配置と電子状態を求める。電子の波動関数 Ψ に仮想的な時間依存性を導入することにより、この面上での力学はつぎの運動方程式によって決める。

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -H \Psi_i + \sum_j \epsilon_{ij} \Psi_j \quad (3)$$

$$M_n \ddot{R}_n = -\nabla_n E[\{R_n\}, \{\Psi_i(r)\}] \quad (4)$$

μ は仮想時間に対応する電子の仮想的質量である。(3)式における ϵ は Ψ の規格直交性からくるラグランジュの未定係数でありエネルギー固有値に対応する。(4)式右辺の E は、 Ψ の収束性が十分維持されていれば Born-Oppenheimer 近似での断熱ポテンシャル面となっているので、量子力学的に計算された断熱ポテンシャル面上での質量 M_n をもつ原子核の古典的な運動を正しく記述する。系の安定な構造配置を決定する場合は(3)、(4)の運動方程式を分子動力学法で解きゆっくりと温度を下げる(アニール)ことにより原子の構造配置に対しても電子状態に対しても系を位相空間内の安定な所に落ち着かせることができる。また厳密な断熱ポテンシャル面からのずれがわずかになるような条件で運動方程式を解く

ことにより第一原理分子動力学も実現される。

4. ZnSe 中のアクセプターの新しい補償機構とその制御

第一原理分子動力学法によってゆっくりとアニールすることにより、ZnSe 中の Li 不純物の安定な構造配置（準安定状態を含む）と電子状態を決定する。さらに、Zn 置換位置周辺での Li の原子移動に対する構造安定性を計算し、Li のアクセプターとしての不安定性の起源（補償機構）を明らかにする⁶⁾。また、補償機構の逆過程を電子励起でつくることにより、結晶成長中にアクセプターを安定化するための反応機構を予言する⁷⁻⁹⁾。

4.1 アクセプターの新しい補償機構

Li は不純物が入る結晶学的な位置によってまったく逆の働きをする。すなわち、置換位置ではアクセプター

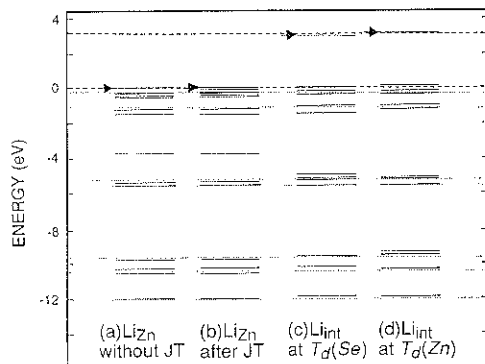


図2 超格子法によって得られた電子により占有されている一電子準位

(a) は Zn 置換位置における Li 不純物の Td 対称性の格子緩和を取り入れたとき、(b) は Zn 置換位置における Li 不純物の完全なヤンテラー格子緩和を取り入れたとき、(c) は Se で囲まれた格子間位置での Li、(d) は Zn で囲まれた格子間位置における Li 不純物・最高占有準位は矢印で示し、点線は母体の ZnSe の準位を示している

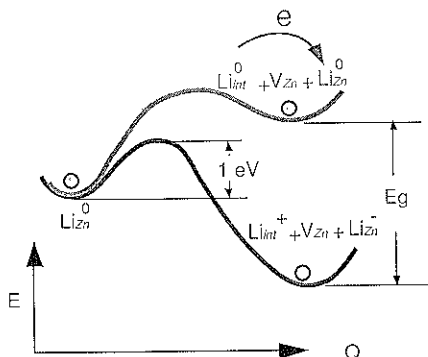


図3 $2\text{Li}_{\text{Zn}}^0 \rightarrow \text{Li}_i^+ + \text{V}_{\text{Zn}}^0 + \text{Li}_{\text{Zn}}^-$ の反応機構

として働き結晶に正孔をドーピングし、格子間位置ではドナーとして働き結晶に電子をドーピングする(図2)。つぎに Zn 置換位置周辺での Li 不純物の移動エネルギーと構造安定性を計算し、Li のアクセプターとしての不安定性の起源を明らかにする。考慮した不純物系に対して計算された全エネルギーを比較すると、 $2\text{Li}_{\text{Zn}}^0 \rightarrow \text{Li}_i^+ + \text{V}_{\text{Zn}}^0 + \text{Li}_{\text{Zn}}^-$ の反応に必要なエネルギーは電荷の移動を考えない場合 1.5 eV である。ここで、 Li_{Zn} 、 Li_i はそれぞれ Zn 位置および格子間位置での Li 不純物であり、 V_{Zn} は Zn 位置の原子空孔である。 Li_i はドナーとして働くので、ドナーである Li_i^0 からアクセプターである Li_{Zn}^0 への電荷移動によりバンドギャップに相当する約 3 eV のエネルギー利得がある。これにより、 $2\text{Li}_{\text{Zn}}^0 \rightarrow \text{Li}_i^+ + \text{V}_{\text{Zn}}^0 + \text{Li}_{\text{Zn}}^-$ の反応では右辺のほうが約 1.5 eV エネルギーが下がるので、原子移動が可能な温度ではこのような不純物反応が促進される(図3)。すなわち、置換位置にドーピングされた Li アクセプターは準安定状態となっており、Li 原子は Zn 置換位置から約 1 eV の原子移動障壁を越え、背後に原子空孔を残したまま格子間位置に移動してドナーを形成する。そしてドナーからアクセプターへ電荷移動が起こりアクセプターは不活性化される。

計算結果に基づいて ZnSe 中の Li アクセプターの新しい二つの補償効果 (Type-A と Type-B) が結論される(図4)。Type-A では、格子間位置を渡り歩くドナーの原子移動障壁は約 0.2 eV と低く、Li 原子は軽いので室温でも格子間位置を通り拡散していく。このようにして拡散する格子間位置のドナーから周辺にいるアクセプターへの電荷移動が起こり、つぎつぎにアクセプター

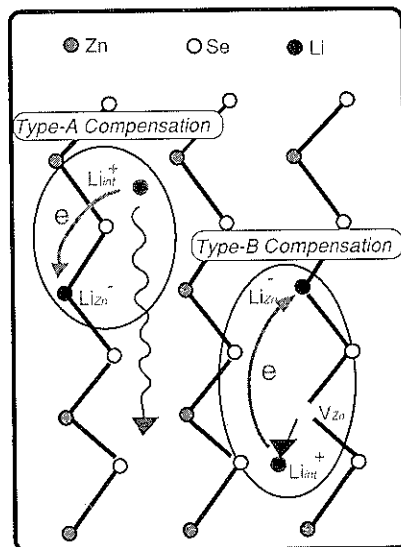


図4 二つの (Type-A と Type-B) の補償機構

ターを不活性化する。このような Type-A の補償機構が電気移動によるアクセプター濃度の測定実験から確認されている。Type-B では Li 原子が Zn 置換位置から格子間位置に移動してドナーを形成し、ドナーからアクセプターへ電荷が移動することにより別のアクセプターを不活性化する。理論計算から予言された Type-B の補償機構は、最近になって核反応を用いた摂動相関角法による Zn 原子空孔濃度の温度依存性の測定により確かめられた。それによると Li 原子が Zn 位置から抜けて原子移動することにより、Zn の原子空孔濃度の急激な増大が、600 K 以上の温度でしかも Li をドーピングした ZnSe でだけ観測された。Type-B の補償機構はワイドギャップ半導体中の熱平衡状態で安定または準安定なアクセプター (N, P, As) について一般的に起っていることが最近の計算と実験から明らかになりつつある¹⁰⁾。

4.2 電子励起による準安定なアクセプターの凍結法

第一原理計算に基づいて提案された熱平衡状態における Type-B の補償機構を結晶育成中に避ける方法として、電子励起による原子移動により、この補償機構を抑制する方法を提案する。

4.2.1 電子線照射による電子励起

図 5 に示したように ZnSe 中の置換型の Li アクセプター (Li_{Zn}^0) の形成エネルギーは化学ポテンシャルの全領域でエネルギー最低の状態とはならず、広い意味での負の電子相関系となっていて熱平衡状態では不安定である。ZnSe の Zn 置換位置に準安定状態である Li 原子を安定にドーピングするためには、結晶成長中に電子線を照射して電子を局所的にドーピングし、化学ポテンシャルを伝導電子帯の底に近づけて Li_{Zn}^- を化学ポテンシャルの高い領域 (n-type) で安定化させる必要がある (図

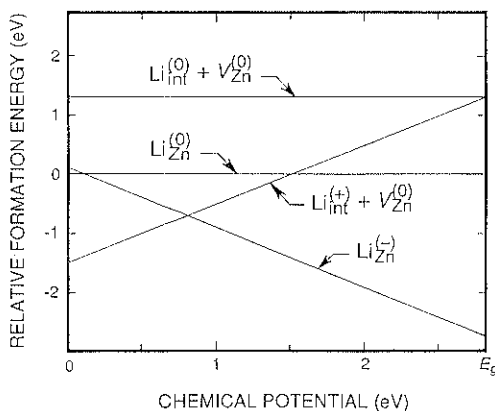


図 5 Li_{Zn}^0 を基準に計算された不純物反応の形成エネルギー。化学ポテンシャルは価電子帯の頂上から測っている

5)。結晶成長が終わったところで、低温にして原子移動を制限し、電子線照射を止めれば化学ポテンシャルは再び価電子帯のトップに下がり、 $\text{Li}_{\text{Zn}}^- \rightarrow \text{Li}_{\text{Zn}}^0$ の反応により Li_{Zn}^0 を準安定状態として凍結することができる。

4.2.2 光照射による電子励起

Type-B の補償効果では $2\text{Li}_{\text{Zn}} \rightarrow \text{Li}_{\text{int}}^+ + \text{V}_{\text{Zn}}^0 + \text{Li}_{\text{Zn}}^-$ の反応によってアクセプターの不活性化が起きる。このような反応を停止させて Li 不純物を準安定な置換位置に置くためには、低温での MBE や MOCVD などの非平衡状態での結晶成長方法を選び、光による電子励起により、 $\text{Li}_{\text{int}}^+ + \text{V}_{\text{Zn}}^0 + \text{Li}_{\text{Zn}}^- \rightarrow \text{Li}_{\text{int}}^0 + \text{V}_{\text{Zn}}^0 + \text{Li}_{\text{Zn}}^0$ の光化学反応を起こさせる。これによって、系を準安定な Li_{Zn} から安定な状態に移行させ (図 4 の逆過程)、Type-B の補償効果が起きないようにする。

5. 負の電子相関と触媒効果による高速拡散機構

結晶シリコン中の格子間シリコン原子が低温で高速拡散する機構を解明するために、第一原理的分子動力学法による拡散のシミュレーションを行って新しい拡散機構を予言した¹¹⁾。図 6 は、結晶シリコン中の格子間を拡散するシリコン原子の断熱ポテンシャル面である。結合中心位置 (B-site) におけるシリコンは負の電子相関系となっている。四面体格子間位置 (T-site) では電子を 2 個伝導帯に放出した Si^{++} の状態が一番安定であるが、原子が移動して B-site にくると負の電子相関系となるため、B-site の直前で伝導帯から電子を 2 個うけとり Si^0 となってより安定する。B-site を通り拡散していく場合、 Si^{++} のままでの拡散と比べて Si^0 となって荷電状態を変えた法が原子移動障壁が低くなるために、高速拡散が十分低温でも起きうる。このような拡散中に電子を吸ったり吐いたりして一番低い断熱ポテンシャル面に沿って高速で拡散する機構がシミュレーションによって明らかになった。

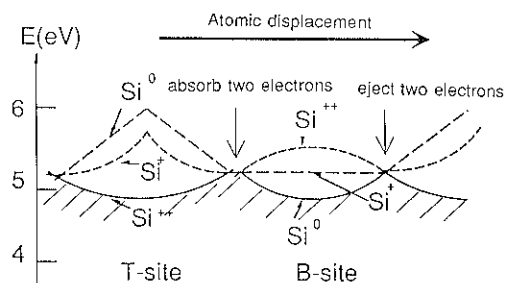


図 6 シリコン中のシリコン不純物が格子間位置 (T-site) から結合中心位置 (B-site) を通り拡散する場合の断熱ポテンシャル面

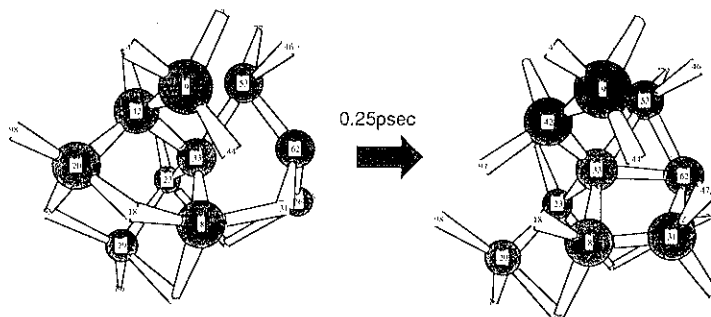


図 9 浮遊ボンド

相関系となっており常磁性スピンをもつ状態は基底状態では存在しない。負の電子相関系に電子励起によって電子をトラップし ($\text{Si-H}^+-\text{Si}+\text{electron} \rightarrow \text{Si-H}^0\text{-Si}$), 低温で原子の移動を制限することにより $\text{Si-H}^0\text{-Si}$ の信号を電子スピン共鳴でとらえることができる。しかし, 温度を上げると負の電子相関系であるために原子の移動と電荷の移動が起こり安定な状態である $\text{Si-H}^+-\text{Si}$ や $\text{Si-H}^-\text{-Si}$ に移行して電子スピン共鳴の信号は消失することが予言される¹³⁾。

水素の排除された領域では水素原子によって終端されていないダングリングボンドをもつ3配置のシリコンが存在する (16, 25, 37, 39 番の Si 原子)。計算では, ダングリングボンド (D) に sp^2 的なものと sp^3 的な構造をもつ2種類のものが見出されている。固体シリコンの場合のダングリングボンドは周りの環境によっては負の電子相関系となる場合があることが知られているが, アモルファスシリコンの場合は周辺原子の局所的な構造配置が場所によって異なるので負の電子相関系が実現される場合とそうでない場合が両方存在する。つまり, sp^2 的な構造をもつダングリングボンドが存在することは局所的な環境によっては正の電子相関をもつダングリングボンドが存在することを示唆しており, また sp^2 的な構造をもつダングリングボンドが存在することはこれらの周りの環境により負の電子相関系となり $2\text{D}^0 \rightarrow \text{D}^- + \text{D}^+$ の反応により常磁性スピンをもたない状態に移行していることを示唆している。負の電子相関系に電子励起によってホールをトラップし ($\text{D}^- + \text{hole} \rightarrow \text{D}^0$), 低温で原子の移動を制限することにより D^0 の信号を電子スピン共鳴でとらえることができる。しかし, 温度を上げると負の電子相関系であるために原子の移動と電荷の移動が起こり安定な状態である D^- や D^+ に移行して電子スピン共鳴の信号は消失する¹³⁾。

また, 計算では5配位のシリコンが存在し, 33番と53番のシリコン原子の間でボンドを時間的にやり取りしている。これは浮遊ボンドと呼ばれ (図 9), 理論的

考察によってその存在が推論されていた¹²⁾。

7. 将来の発展

従来の物質科学では, 自然から与えられた結晶構造のもとで, それぞれの電子状態を探索することが主流であった。ところが最近, 新しい励起光源の出現 (SOR 光, 強力超短パルスレーザー光) や実験技術の進歩などによって, 固体に光や電子線をあて電子を励起すると原子が大きく移動する現象が絶縁体のみならず半導体においてもつきつぎに見い出され始めている。半導体レーザー素子のキャリア注入時に生じる欠陥生成・移動反応, (不純物) 原子の位置の双安定性, 原子の凝集・拡散・光構造変化・相転移, 表面からの原子脱離, …など非常に多岐にわたっている。これらは「電子を励起することで原子系が再配列する現象」と統一的にとらえることができる。

これらの系で, 電子励起による新しい準安定状態や基底状態への移行プロセスを解明, 制御することができれば励起状態での新物質の物質設計が可能となる。電子励起による新物質科学の研究は緒についたばかりであるが, 半導体の表面吸着系や不純物系はこのような研究の恰好の舞台となっているので, 今後の大きな発展が予想される。

文 献

- 1) H. Katayama-Yoshida: "Semiconductor Physics" (Edited by C.E.T.G. Da Silva, L.E. Oliveira and J.R. Leite, World Scientific, 1987) p. 256-280.
- 2) H. Katayama-Yoshida and A. Zunger: Phys. Rev. Lett. **53**, 1256 (1984); Phys. Rev. **B31**, 7877 (1985); ibid **B31**, 8317 (1985).
- 3) H. Katayama-Yoshida: International Journal of Modern Physics **B1**, 1206 (1987).
- 4) H. Katayama-Yoshida and A. Zunger: Phys. Rev. Lett. **55**, 1618 (1985).
- 5) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett.

- 55, 2471 (1985); または日本語による解説として
小口多美夫, 佐々木泰造: 固体物理 **25**, 857 (1990).
 - 6) T. Sasaki, T. Oguchi and H. Katayama-Yoshida
: Phys. Rev. **B 43**, 9362 (1991).
 - 7) H. Katayama-Yoshida, T. Sasaki and T.
Oguchi: The Proc. 5-th Int. Conf. on II-VI
Compounds, J. Cryst. Growth **117**, 625 (1992).
 - 8) T. Sasaki, T. Oguchi and H. Katayama-
Yoshida: Proc. of the Int. Symp. of Wide-
gap Semiconductors, Physica **B 185**, 159
(1993).
 - 9) H. Katayama-Yoshida: Proc. of the Int. Symp.
on Intelligent Design and Synthesis of Elec-
tronic Material Systems (Edited by S. Gonda,
1992) p. 37.
 - 10) T. Sasaki, T. Oguchi and H. Katayama-
Yoshida: "Optoelectronics-Devices and Tech-
nologies (edited by M. Kikuchi and Y.
Hamakawa, 1992), Vol. 7, No. 1, 11.
 - 11) H. Katayama-Yoshida, unpublished.
 - 12) N. Orita, T. Sasaki and H. Katayama-Yoshida:
MRS Symp. Proc. Vol. 297, Amorphous
Silicon Technology, 1993 edited by E.A. Schiff,
M. J. Thompson, A. Madan, K. Tanaka and
P. G. LeComber, p. 171, 1993.
 - 13) N. Orita and H. Katayama-Yoshida: unpub-
lished.
-