

Prediction of Intrinsic Defects in Hydrogenated Amorphous Silicon by *ab initio* Molecular Dynamics

吉田博（東北大理）、織田望（電総研）

研究の目的

水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)は準安定状態にあり、光励起によって原子移動が生じ、ダングリングボンドによる欠陥がつくられる。第一原理分子動力学法によるシミュレーションによってa-Si:Hをつくり、水素原子添加の役割、アモルファス固有の欠陥、および光誘起欠陥の生成機構を解明する。

計算結果

64個のシリコン原子（1 - 64番までの原子）と8個の水素不純物（65 - 72番までの原子）を含む単位胞を無限に並べたスーパーセル法と局所密度汎関数法に立脚した第一原理分子動力学法により、結晶シリコンを室温から約0.25ピコ秒間（計算の1ステップは0.5フェムト秒）かけて1800Kに加熱し、液体状態をつくり約0.5ピコ秒保持したのち、0.75ピコ秒の間に300Kまで急冷し（ 2×10^{15} K/秒）、そこで約0.25ピコ秒間アニールすることによりa-Si:Hを作製した。図1は作製したa-Si:Hの300Kにおける(a) Si-Si, (b) Si-H, (c) H-Hの動径分布関数である。Si-Hの動径分布関数から大半の水素はシリコンのダングリングボンドを末端していることがわかりa-Si:Hが平均4配位に近くなるのはこのためである。またこのような効果によってギャップ中に深い不純物として存在していたダングリングボンドが水素と強く結合することによって価電子帯中に引き込まれ、深い不純物準位が消失する。また図1のH-Hの動径分布関数から、水素原子が集まっている領域と排除された領域とが存在することがわかる。水素の排除された領域では水素原子によって末端されていないダングリングボンドを持つ3配位のシリコンが2種類(sp^2 or sp^3)存在する(16, 25, 37, 39番のSi原子)。図2はa-Si:Hの構造配置であるが、8個の水素原子のうち6個の水素原子はシリコンのダングリングボンドを末端している(65, 66, 67, 69, 70, 71番の原子)。また、残りの2個の水素原子(図3の68, 72番の原子)はSi-H-Siの3中心結合をつくっている。3中心の結合角度は68と72番の原子で168.8度と166.6度である。Si-H-Siの3中心結合はH原子を中心に蝶番のように10度程度回転しても全エネルギーはほとんど変化しないので、これによってアモルファス中では局所秩序をもつ平均4配位のシリコン同志を少ない歪みでつなぎ構造を柔軟にする役目をしている。

今回のシミュレーションではSi-H-Siの3中心結合とSi-Hの結合のみが観測されており、Si-H₂は見られない。水素原子によって末端されたダングリングボンド(Si-H)に帰属するシリコンとその再近接のシリコン(Si-Si)は結合が弱くなるweak bondは存在しない。

計算では、さらに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おり、浮遊ボンドと呼ぶ(図4)。アモルファスシリコンにおけるダングリングボンドと浮遊ボンドは結晶シリコンにおける固有欠陥である原子空孔と格子間位置におけるシリコン自身(self-interstitials)に対応している。

ギャップ中に不純物準位をつくるのはダングリングボンドとSi-H-Siの3中心結合である。今回の計算では、ダングリングボンド(D)は sp^2 的なものと sp^3 的な構造を持つものが見いだされている。このことはダングリングボンドの周りの環境によっては負の電子相関をもち $2D^0 \rightarrow D + D^+$ の反応により常磁性スピンを持たないことを示唆している。また、局

所的な環境によっては正の電子相関を持つダングリングボンド (D^+) が存在することを示唆している。またSi-H-Siの3中心結合も、 $Si-H^+-Si$ または $Si-H^--Si$ に荷電しており常磁性スピンをもたない。電子は $(64 \times 4 + 8 \times 1)/2 = 132$ 番のバンドまで電子が詰まっている。(図5)。常磁性スピンをもたない D^+ , D や $Si-H^+-Si$ または $Si-H^--Si$ は負の電子相関系となっており常磁性スピンをもつ D^0 や $Si-H^0-Si$ が存在しないようになっている。固体シリコンの場合のダングリングボンド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にも周辺原子の局所的な構造配置によって負の電子相関系が実現される場合とそうでない場合がある。また、シリコン結晶中のSi-H-Siの3中心結合も負の電子相関系となっていることが知られているが、アモルファスシリコンの場合にも負の電子相関系となっていると考えられる。

結論

第一原理分子動力学法を用いてシリコン64原子、水素8原子からなるスーパーセル法により水素化アモルファスシリコンを作製した。計算結果から、(1) Si-H-Siの3中心結合とSi-Hの結合のみが計算から観測されており、 $Si-H_2$ は見られない。(2) 大半の水素はシリコンのダングリングボンドを終端している。ギャップ中に深い不純物として存在していたダングリングボンドが水素と強く結合することによって価電子帯中に引き込まれ、深い不純物準位が消失する。(3) Si-H-Siの3中心結合はH原子を中心に蝶番のように10度程度回転しても全エネルギーはほとんど変化しないので、これによってアモルファス中では局所秩序をもつ平均4配位のシリコンを小さいひずみによってつなぎ構造を柔らかくする役目をしている。また、これらは負の電子相関系となっており、 $Si-H^+-Si$ または $Si-H^--Si$ のみが存在する。(4) 水素原子が集まっている領域と、逆に水素のすくない領域が存在し、そこではダングリングボンドを持つ3配位のシリコンが存在する。これらの一部は負の電子相関系となっており、 D^+ と D に分解している。(5) また、5配位のシリコンが存在し、4配位と5配位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浮遊ボンドが存在する。(6) 水素原子によって終端されたダングリングボンドに帰属するシリコンとその再近接のシリコンは結合が弱く (weak bond) ならず、むしろ結合が強くなる傾向にある。

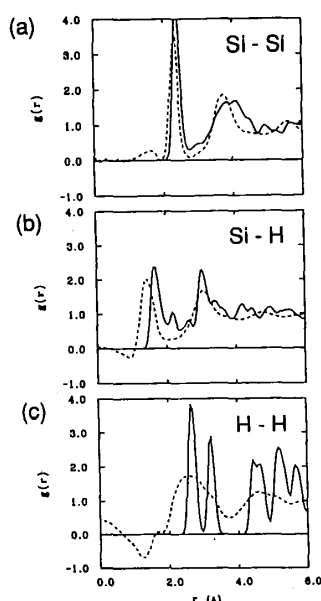


図1: 300 K での $Si_{64}H_8$ からなる水素化アモルファスシリコンにおける動径分布関数。(a) Si-Si, (b) Si-H, (c) H-H 実線(計算), 破線(実験)。

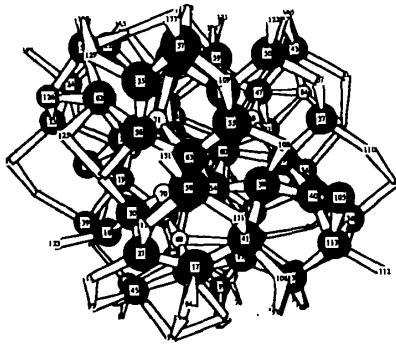


図2: 300 Kでの Si_xH_y からなる水素化アモルファスシリコンの原子配置。

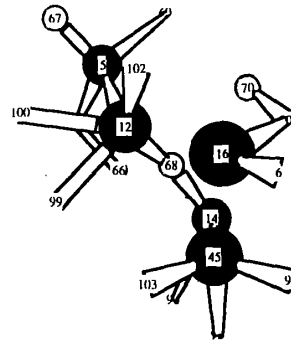


図3: 300 Kでの Si_xH_y からなる水素化アモルファスシリコンにおけるSi-H-Siの3中心結合からなる水素原子(68、72番の水素原子)。

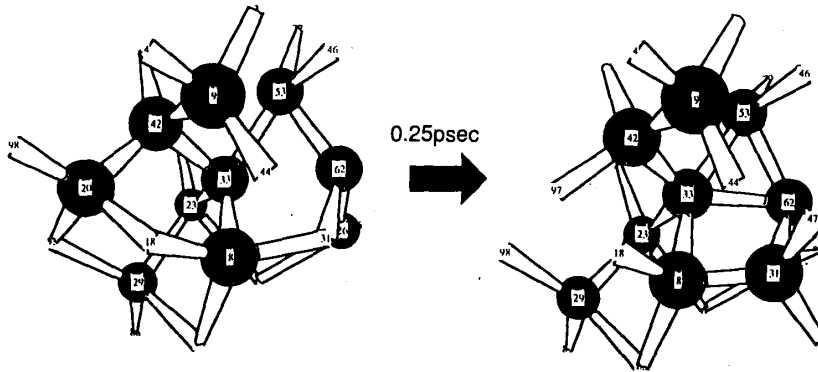


図4 浮遊ボンド

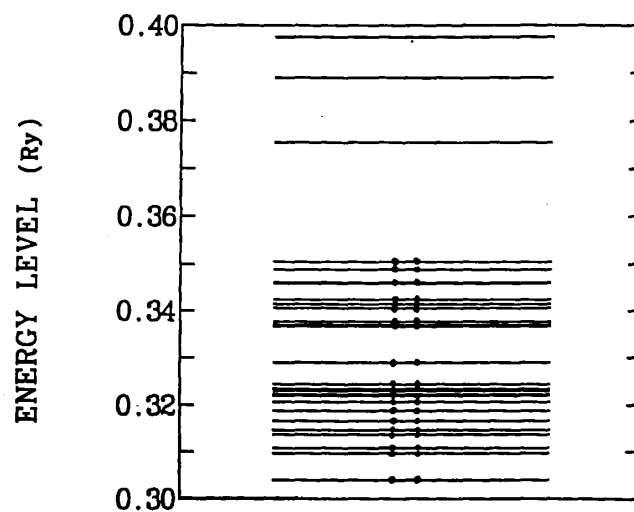


図5: 300 Kでの Si_xH_y からなる水素化アモルファスシリコンにおける価電子帯周辺の Γ 点における一電子準位。