

電子励起原子移動を用いた マテリアルデザインと新物質創製



研究ノート

吉田 博*

Materials Design and New Material Fabrication using Electronic-Excitation-Induced Atomic-Displacement

Key Words : Materials Design, ab initio Electronic Structure Calculation,
Electronic Excitation, Atomic Displacement

1. はじめに

半導体に放射光などの強力な光をあて、電子を励起するとドーパした不純物原子や母体原子が大きく原子移動する現象が Si, GaAs, ZnSe, GaN などで見いだされている。光誘起欠陥生成反応、不純物位置の双安定性、非平衡ドーピング、不純物原子の凝集、拡散、脱離などである¹⁾。電子系の励起が誘起するこのような原子移動(電子励起原子移動)は、結合状態にある価電子を反結合状態の伝導帯へ励起するのであるから、凝縮物質一般で起きる普遍的かつ必然的な振舞いである。半導体における電子励起原子移動の制御方法を第一原理計算により発見し、これらに基づいたマテリアルデザインと新物質創製について議論する。

2. アモルファス半導体の光誘起欠陥生成機構 と電子励起結晶化促進反応のデザイン

欠陥の少ない水素化アモルファスシリコンを

可視光にさらすとバンドギャップ中に常磁性ダングリングボンド ($g=2.0055$) が生成し、キャリアをトラップするので電気抵抗が増大し、光劣化が生じる。この現象は Staebler-Wronski 効果とよばれている²⁾。光劣化した試料は 500 K でアニールすることにより再び元の状態に回復する。光劣化の微視的な機構は長い間未解決のままであった。最近、パルス ESR の実験に

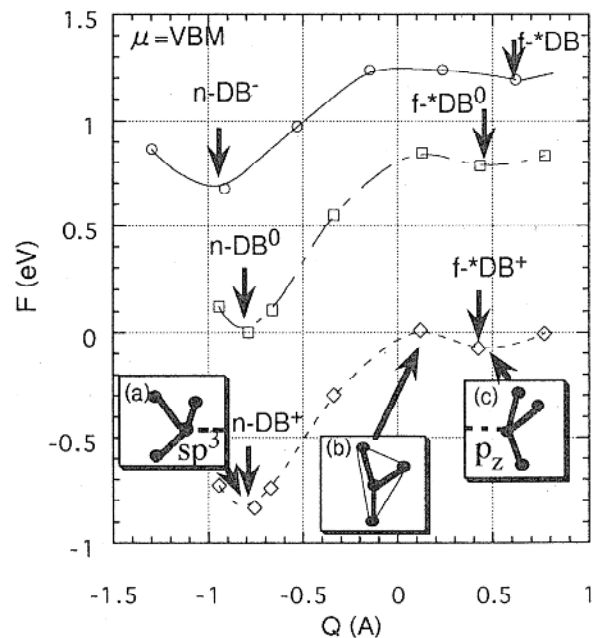


図1 水素化アモルファスシリコン中の双安定性を持つ2種類のダングリングボンド(n-DBとf-*DB)における形成エネルギーのシリコン原子変位依存性。電子の化学ポテンシャル μ は価電子帯のトップVBMにある($\mu=VBM$)。

*Hiroshi KATAYAMA-YOSHIDA

1951年4月21日生

1979年大阪大学大学院理学研究科
博士課程修了

現在、大阪大学産業科学研究所、
量子物性研究分野、教授、理学博士、
量子物性

TEL 06-879-8535

FAX 06-879-8539

E-Mail hiroshi@sanken.osaka-u.ac.jp



より水素原子と光劣化により生じるダングリングボンドは距離が充分離れており、水素は直接には関係しないことが明らかになった³⁾。筆者らは第一原理分子動力学法を用いて、水素を含む結晶シリコンを高温で融解し、液体状態から急冷することによって水素化アモルファスシリコンをコンピュータシミュレーションにより作製した⁴⁾。その結果、通常(normal)の sp^3 構造を持つダングリングボンド(n-DB, 図1a)とフリップ(flipped)した p_z 構造を持つ準安定(*)なダングリングボンド(f^* -DB, 図1c)が存在することを発見した。2種類のダングリングボンドには双安定性があり、+, 0, -の3つの荷電状態の全エネルギー $\{E(N); N=+, 0, -\}$ の計算から、n-DBはヤンテラー効果による負の電子相関系($U=E(-)+E(+)-2E(0)=-0.10\text{eV}$)となる。一方、 f^* -DBはフリップし、ゆがんだ構造のため、充分な格子緩和エネルギーが得られず正の電子相関系($U=+0.04\text{eV}$)となる。負の電子相関系ではバンドギャップ中に不純物準位はなく、常温では $2n\text{-DB}^0 \rightarrow n\text{-DB}^+ + n\text{-DB}^-$ の反応により+と-の電荷状態しか安定には存在しないので常磁性中心は観測されない。しかし、低温にして格子緩和できない状態におき、光励起により電子や正孔を導入すると、+や-の荷電状態にあるn-DBが電子や正孔をトラップして2種類の常磁性ダングリングボンド($g=2.01$ と $g=2.004$)が150K以下でのみ観測される。室温において可視光により電子励起すると双安定性のため電子励起原子移動が生じ、n-DBから f^* -DBへ移行する。 f^* -DBの電子相関エネルギーは正なので常磁性ダングリングボンドが形成されESRで観測される。光誘起により生じた準安定な f^* -DBは高温でアニールすることによってポテンシャル障害を越えてより安定なn-DBに移行し、負の電子相関系となり常磁性ダングリングボンドは消失して電気伝導は回復する。

双安定性をもつダングリングボンドに属するシリコンの内殻電子を放射光照射により励起すると、オージェ崩壊により多価イオン状態が生成し、大きな電子励起原子移動により原子空孔と格子間原子対が生成される(図2)。原子空

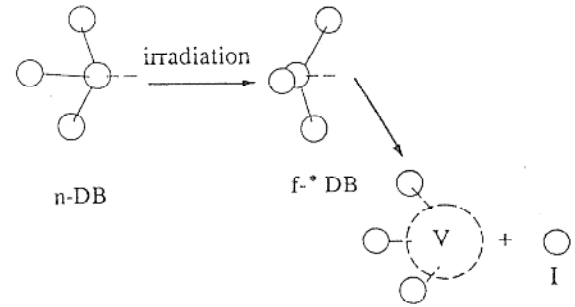


図2 電子励起原子移動による原子空孔の生成過程

孔の生成エネルギー(E_f)は5eVであり、原子空孔の移動エネルギー(E_m)は0.5eVである。アモルファスシリコンから結晶シリコンへの固相反応の結晶成長速度は原子空孔の生成と移動によるので $\exp\{-(E_f+E_m)/k_B T\}$ に比例する。電子励起原子移動により低温で原子空孔を既に高密度で導入しておけば結晶成長速度は $\exp\{-(E_m)/k_B T\}$ のみに比例し、 \exp の中身は一桁小さくなるので、結晶化促進反応が起きる。このような現象が実際アモルファスシリコンの放射光照射結晶化促進反応として観測されている⁵⁾。電子励起による結晶化促進反応を水素化アモルファスカーボンからダイヤモンドへの結晶化に適用することにより、筆者らはダイヤモンド単結晶薄膜の製造方法のデザインを行っている⁶⁾。

3. p型, n型同時ドーピングによる低抵抗p型ワイドギャップ半導体結晶製造方法のデザイン^{7), 8), 9)}

バンドギャップの大きいZnSeやGaNなどは青色レーザーの材料として注目されている。ZnSeやGaNではドナによるn型ドーピングは容易であるが、アクセプタによるp型ドーピングでは補償効果により、ドーブ量が 10^{18}cm^{-3} を越えるとアクセプタ原子が格子間位置に移動しドナとなり、ドナ・アクセプタ対形成による補償が生じて急激に電気抵抗が増大する。このような系のドーピングではフェルミ準位を3eV近く変化させるのであるから、電子系を励起させたことに対応し、補償効果も広い意味での電子励起原子移動と捉えることができる。このような見地から、第一原理計算により補償効果を

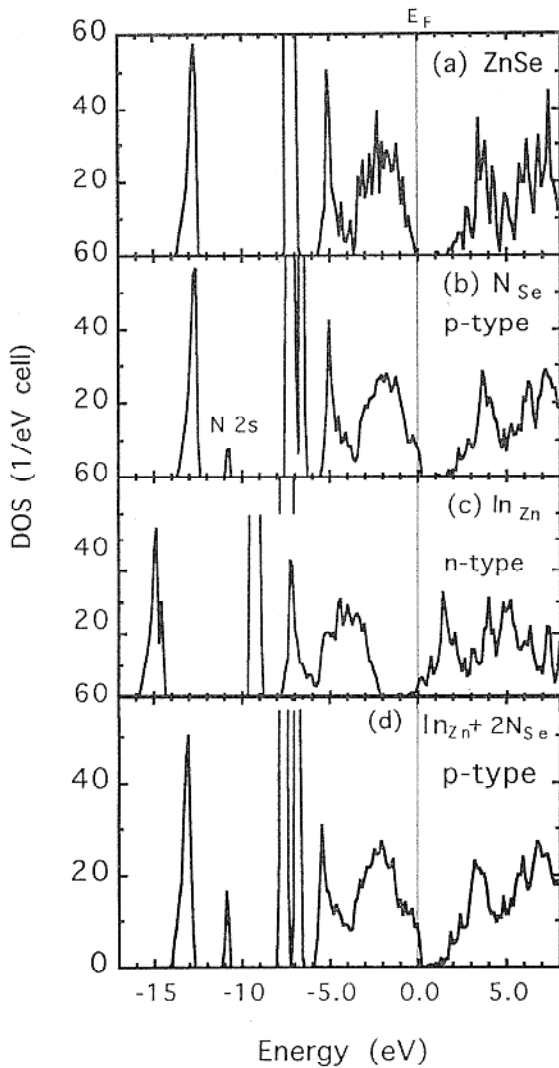


図3 ZnSe (a) のアクセプタ (b) ・ドナ (c) の同時ドーピング (d) における電子状態密度。

抑制するための次のような方法を発見した。アクセプタの安定化の価電子制御法として p 型ドーパントと n 型ドーパントを 2 対 1 の割合で MBE 成長中に同時ドーピングする。これにより 1 対のドナ・アクセプタが形成され静電エネルギーの大きな利益が得られ結晶は安定化する。これによって付け加えたもう一つの p 型ドーパントがより高濃度まで安定化する。図 3 は ZnSe の場合であるが、Se 位置を p 型ドーパントとなる N で 2 箇所置換し、近接の Zn 位置を n 型ドーパントとなる In で置換する構造配置により、N をより安定化することができる。図 4 は GaN の場合であるが Ga 位置を p 型ドーパントとなる Mg で 2 箇所置換し、近接の Ga 位

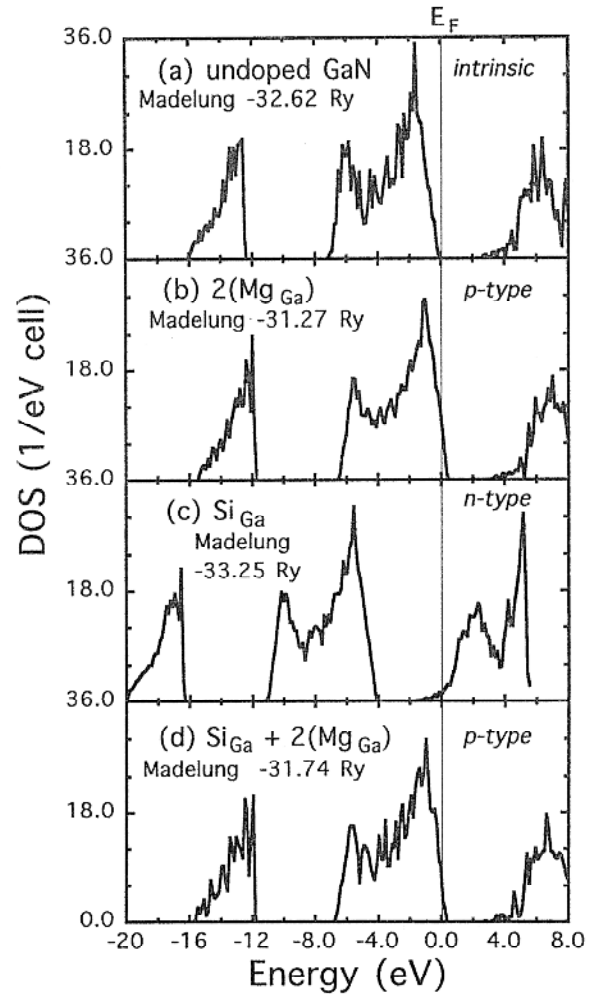


図4 GaN (a) のアクセプタ (b) ・ドナ (c) の同時ドーピング (d) における電子状態密度。

置を n 型ドーパントとなる Si で置換する構造配置により、Mg をより安定化することができる。また、Ga 位置を p 型ドーパントとなる Be で 2 箇所置換し、近接の N 位置を n 型ドーパントとなる O で置換する構造配置も Be の安定化に大きく寄与する。このようなドーピング方法を同時ドーピング (co-doping) とよび、バンドギャップが大きい半導体 (例えば AlN や CuInS₂) において補償効果を抑制するための一般的な価電子制御方法として筆者らにより提案されている。

4. おわりに

電子励起の結果起きる半導体の原子移動を利用して、熱平衡状態や従来の結晶成長方法では実現できない新物質の新しい創製方法を第一原

理計算によりデザインし、新物質創製に結びつけることが可能であることを議論した。近い将来、SPring-8などの強力な放射光が電子励起新物質創製に利用できると、内殻励起による特定原子種の選択励起、強く局在した高エネルギー励起状態の直接生成、オージェ崩壊による多価イオン状態の生成などが結晶成長中に可能となり、第一原理計算に基礎をおいたマテリアルデザインと併用することによりこの分野の大きな発展が期待される。

本研究は、大阪大学大学院生、山本哲也氏と電総研、織田望博士との共同研究によるものである。

参 考 文 献

- 1) 固体物理別冊特集号「電子励起による非平衡固体ダイナミクスー新物理学の創出に向けてー」篠塚雄三, 吉田博編, 1993 アグネ技術センター
- 2) D. L. Staebler and C. R. Wronski, Appl. Phys. Lett. 31, 292 (1977).
- 3) S. Yamasaki et al., Phys. Rev. Lett.

65, 756 (1990).

- 4) T. Matsumura, H. Katayama-Yoshida and N. Orita, Proceedings of MRS Symposium (Amorphous Silicon Technology '95), Vol.377, 1995, pp.275. ; および第19回物性理論物理学谷口シンポジウムプロシーディングス(1996)
- 5) F. Sato, K. Goto and J. Chikawa Jpn. J. Appl. Phys. 30, L205 (1991).
- 6) 特許申請中: 水素化アモルファスカーボンを用いた単結晶ダイヤモンドの合成法 (日本1995特願平7-188030, 米国1996 USP 08 / 671, 946, 欧州共同体 1996 EPC 96110397.5)
- 7) 特許申請中: 高濃度にドーピングしたZnSeの結晶の製造方法 (日本1996特願平8-225818)
- 8) 特許申請中: 低抵抗p型GaNの結晶の製造方法 (日本1996特願平8-258054)
- 9) 特許申請中: カルコパイライト型半導体およびそれを用いた光起電力装置 (日本1995特願平8-14091)

