

Title	逆モンテカルロシミュレーションを利用した水素化アモルファスシリコンの構造に関する研究
Author(s)	田淵, 慎一
Citation	
Issue Date	2005-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2174
Rights	
Description	Supervisor: 松村 英樹, 材料科学研究科, 博士

逆モンテカルロシミュレーションを利用した 水素化アモルファスシリコンの構造に関する研究

松村研究室 140013 田淵慎一

1 研究の背景

水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)は太陽電池や液晶ディスプレイの駆動素子など、特に大面積デバイスを中心に担っている材料である。しかし、光・電流劣化の構造的要因が解明されていないなどの問題があり、詳細なa-Si:Hの構造モデルを構築する方法が求められている。また、近年水素含有量の少ないa-Si:Hのデバイス特性が良好で劣化も少ないことが注目されており[1]、この構造的原因の解明も求められている。

a-Si:Hの構造解析法には従来から動径分布関数(RDF)が用いられてきたが、2次元情報であるRDFから3次元構造の決定は困難である。一方、3次元構造の構築手法としてモンテカルロシミュレーション[2]や分子動力学シミュレーション[3]が挙げられるが、これらは計算負荷が大きいことからモデルの大きさが数百個の原子程度に限定される問題がある。また、各種実験による解析結果を満足する3次元構造の構築も未だなされていない。

そこで、本研究では計算付加の少なく、実在試料の構造解析が可能な逆モンテカルロ(RMC)シミュレーション[4]に注目し、構成原子が多く中距離以上の秩序性の確認が可能なa-Si:Hの3次元構造モデルの構築を目的とする。具体的には、最初に水素含有量が少なく、アモルファスシリコン(a-Si)に構造が近いと考えられる触媒化学気相成長法(Cat-CVD)で作製されたa-Si:Hについて、RMCシミュレーションを実施し、短距離構造情報を評価できるラマン分光法および中距離から長距離情報を評価できる小角X線散乱(SAXS)法による複数の測定結果を満足する3次元構造モデルを構築できるシミュレーション条件を確立する。続いて、このシミュレーション条件をa-Si:Hを用いたデバイス作製に一般的に用いられているプラズマ化学気相成長法(PECVD)で作製された水素含有量の多いa-Si:Hについて適用し、ラマン分光法やSAXS法を満足する構造が得られるかどうか検討する。最後に、水素含有量の異なる構造モデルを比較して水素含有にともなうa-Si:Hの構造変化を明確にすることを最終的な目的とする。

2 逆モンテカルロシミュレーション

RMCシミュレーションは、コンピュータ上の任意の3次元構造から計算されるRDFと実際の試料の測定から得られるRDFの違いが最小になるまでコンピュータ上の3次元構造の構成原子を動かしていく方法である。この方法には、(1) RDFを導出する回折パターン、(2) 密度、(3) 最小原子間距離、が必要とされるが、本研究では、(1)はXRD測定、(2)はRBS測定、(3)は文献値[5]よりそれぞれ決定した。また、本研究で構築するモデルの構成原子数は4096個であり、モデルの大きさは1辺が約44Åの立方体となる。

3 結果と考察

(1) 実測データを満足するシミュレーション条件の決定

水素含有量が3.3%と少ないCat-CVD a-Si:Hの構造解析を実施する。a-Si:Hはa-Siと比較して構造の自由度が高いことが予想されるため、当初、拘束条件を加えずにシミュレーションを実施した。この結果について図1に示す。図1に示されるように実測値によるRDFとシミュレーションで構築した構造のRDFは非常に良い一致を示しており、XRD測定結果を満足する構造が構築されたことが確認できる。図2にはこの方法により構築された3次元構造を示している。シミュレーションで取り扱った領域は1辺44Åの立方体であるが、分かりやすいように、26Å×26Å×5Åの部分を引き取って示している。また、シミュレーションで取り扱ったのはシリコン(Si)原子のみで

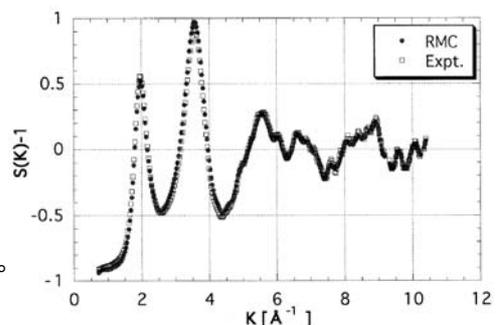


図1 実測 RDF と RMC シミュレーションで構築した RDF との比較

あり、水素(H)原子の位置および Si-Si 結合は取り扱っていない。図2で示される Si-Si 結合は、Si 原子と Si 原子の距離が2体分布関数から評価された Si-Si の最大長さ 2.7 Å 以下となる場合に表記してある。図2で示されるように、RMC シミュレーションで構築された構造は密な部分と粗な部分を多く持つ構造であることが確認される。この結果に対し、図3に同一試料の SAXS 法による構造解析結果を示す。図2で示されるように、図中の Guinier プロットから評価される空孔の慣性半径は 1.73 Å であり、その形状を球と仮定すると空孔の大きさは直径 2.24 Å と、Si 原子程度の大きさとなる[6]。これは、大きなポイド構造を持たない均一な構造であることを示しており、シミュレーション結果と実測結果が一致しない結果を表している。

以上より、実際の a-Si:H 構造を反映した3次元構造を構築するために、RMC シミュレーションに新たな拘束条件を導入する必要がある。ここでは、Si 原子は必ず4配位であると仮定し、配位数拘束条件を加えることを検討した。ただし、Si 原子のみのシミュレーションであるので、H との結合による配位数の減少を考える必要がある。

図4に水素含有量と密度の関係を示しているが[7]、図中の直線は、Si 原子が一つ欠損して残った 4つのダングリグボンドを 4つの H 原子が終端した場合の密度変化を示している。今回使用した Cat-CVD a-Si:H の水素含有量と密度の関係もこの関係にほぼ一致しており、図3の SAXS 測定結果もこれを裏付ける結果となっている。これは、Si-H との結合箇所に Si 原子の欠損部があると考えられることを示している。そこで、図5には Cat-CVD a-Si:H のフーリエ変換赤外線分光 (FT-IR) 測定結果を示す。図5では、2000 cm^{-1} 付近に Si-H 結合のピークが、2100 cm^{-1} 付近には Si-H₂ 結合のピークが確認できる。これらのピークから Si-H 結合と Si-H₂ 結合の含有量はそれぞれ 1.71% および 1.62% と計算できる[8]。ここで、Si-H 結合を持つ Si 原子は3配位、Si-H₂ 結合を持つ Si 原子は2配位とすると、3配位の Si 原子は 1.71%、2配位の Si 原子は H 原子を2つ持つために 1.62% の半数の 0.81% 存在することになる。この配位数拘束に、残りの Si 原子は全て4配位を取る拘束を加えて、RMC シミュレーションに使用する配位数拘束条件を決定した。

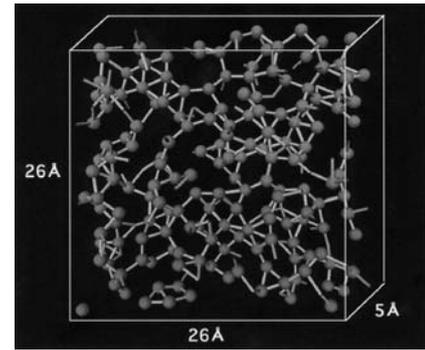


図2 RMC シミュレーションで構築された3次元構造

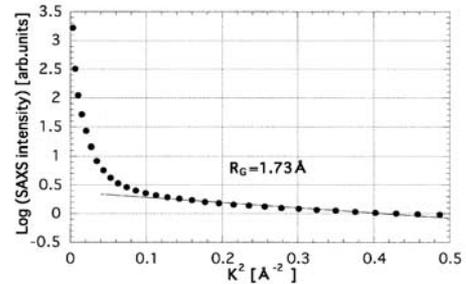


図3 Cat-CVD a-Si:H の SAXS 測定結果

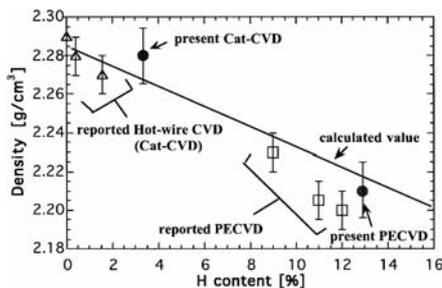


図4 a-Si:H の水素含有量と密度の関係 [6]

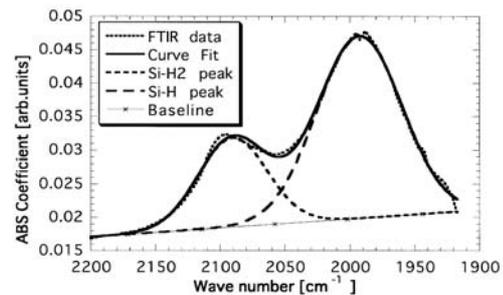


図5 Cat-CVD a-Si:H の FT-IR スペクトル

図6に、上記の配位数拘束条件を加えた RMC シミュレーションでの RDF と実測 RDF の比較を示す。図6に示されるように、配位数拘束条件を加えた場合でも実測値と良い一致を示した。これは XRD 測定結果に加え、FT-IR 測定結果を満足する構造を構築できたことを示している。図7には、配位数拘束を加えた方法により構築された3次元構造を示している。図7では、図2の3次元構造図で確認されたような Si 原子の粗な部分と密な部分は確認されず、均一な構造を構築できたことが示されている。以上の結果から、Si-H 結合および Si-H₂ 結合の含有量を基に 3配位および 2配位の拘束条件を決定し、残りの Si 原子は全て4配位を取る拘束を加えることで、SAXS 測

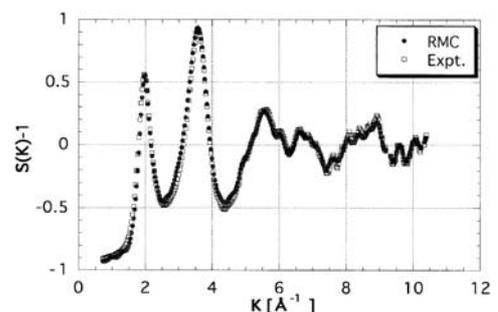


図6 実測 RDF と配位数拘束 RMC シミュレーションで構築した RDF との比較 (Cat-CVD a-Si:H)

定を満足する構造を構築することができることが確認された。

(2) 水素含有量の多い PECVD a-Si:H への拡張

(1) に続いて、同様の手法で a-Si:H を用いたデバイス作製に一般的に用いられている PECVD a-Si:H の構造解析を実施し、PECVD a-Si:H の様な水素含有量の多い場合でも実験結果とシミュレーション結果が一致するかどうか確認する。

試料には、水素含有量が 12.9 % の PECVD a-Si:H を使用した。この試料についても、水素含有量と密度の関係が図4の直線とほぼ一致することから、Si-Hとの結合箇所にSi原子の欠損部があると考えられることができる。この FT-IR スペクトルについて図8に示す。ここでの Si-H 結合および Si-H₂ 結合ピークから、その存在量はそれぞれ 10.18 % および 2.72% となることから、3配位拘束量は 10.18 %、2配位拘束量は 1.36 % となる。この拘束条件を基に RMC シミュレーションを実施した結果は図9であり、この場合でも実測の RDF と良い一致を示すことが確認できる。

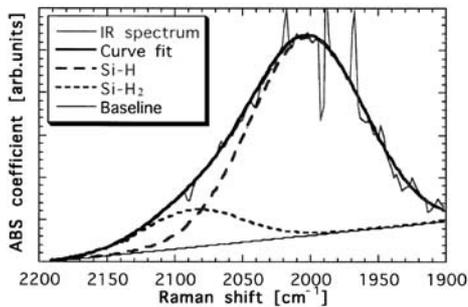


図8 PECVD a-Si:H の FT-IR スペクトル

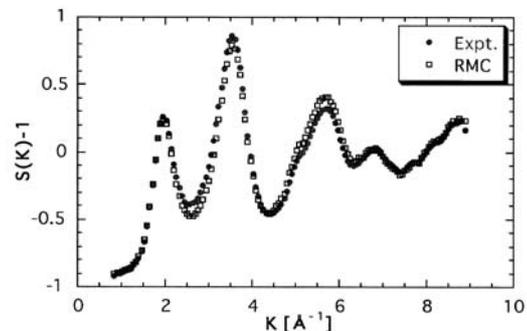


図9 実測 RDF と配位数拘束 RMC シミュレーションで構築した RDF との比較 (PECVD a-Si:H)

以上の配位数拘束 RMC シミュレーションで得られた PECVD a-Si:H の 3次元構造図について図10に示す。図10では、構築した3次元構造から 44 Å × 44 Å × 5 Å の部分を抜き出したものを示している。この図10から確認できるように、水素含有量が 12.9 % と多い PECVD a-Si:H でも均一性の高い構造であることが確認できる。図11には PECVD a-Si:H の SAXS 測定結果を示すが、この SAXS 結果でも慣性半径は 1.70 Å と、Cat-CVD a-Si:H での解析結果とほぼ同様な値を示しており、Si 原子1個分程度の空孔しか存在していないことが確認される。この結果は、図4での水素含有量と密度の関係に一致するものであり、RMC シミュレーション結果とも一致する結果となっている。

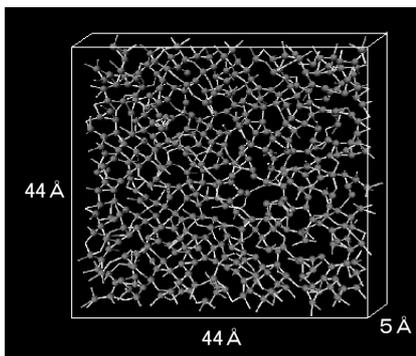


図10 配位数拘束 RMC シミュレーションで構築した PECVD a-Si:H の 3次元構造図

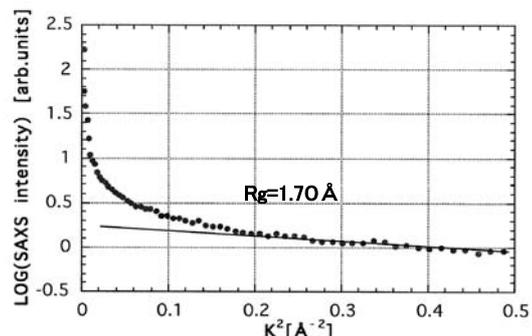


図11 PECVD a-Si:H の SAXS 測定結果

(3) 水素含有にともなう a-Si:H の構造変化

(1) および (2) で構築した3次元構造図から計算したそれぞれの a-Si:H の Si-Si-Si 角度分布を図 12 に示す。図12では (a) が Cat-CVD a-Si:H の分布を、(b) が PECVD a-Si:H の分布を示している。両図を比較すると、PECVD a-Si:H の角度分布は、Cat-CVD a-Si:H の角度分布と比較して、60° 付近および 135° 付近の分布が増加していることが分かる。また、Si のテトラヘドラル結合を示す 109.5° 付近の分布の標準偏差は、Cat-CVD a-Si:H

が 14.0° であるのに対して、PECVD a-Si:H は 10.6° と小さくなっている。一方で、PECVD a-Si:H の分布の中心値 103.7° は Cat-CVD a-Si:H の 105.8° と比べて、結晶 Si のテトラヘドラル角から大きく外れていることが確認できる。この結果は、水素含有量の少ない a-Si:H ほど結晶 Si に近く、エネルギー的に安定した構造となることを示している。

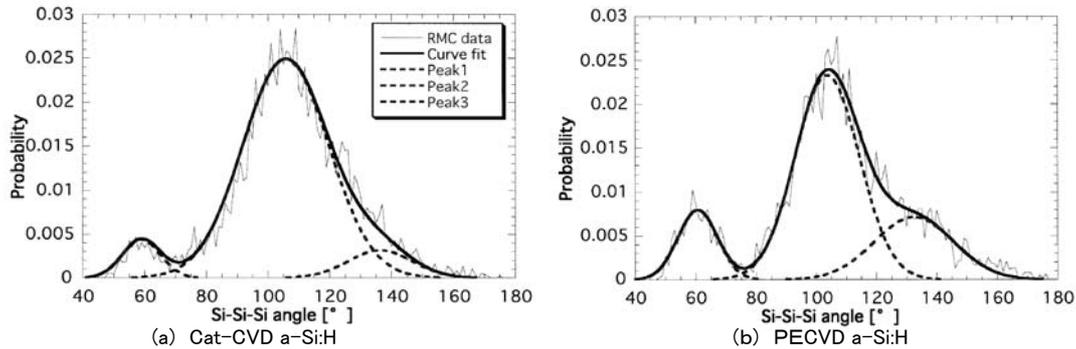


図12 3次元構造図から計算された Si-Si-Si 角度分布

図13には両試料のラマン分光測定結果を示すが、ラマン分光では Si-Si-Si 角度の増加は 480 cm^{-1} 付近に観測される横型光学フォノン (TO) ピークの半値幅に、中心値のシフトは 170 cm^{-1} 付近に観測される横型音響フォノン (TA) ピークの増加に現れることが知られており[9]、RMC シミュレーションでの解析結果とラマン分光測定結果の示す傾向は一致していることが確認される。これは、同時に、RMC シミュレーションで構築された3次元構造は、近距離および中から長距離構造を評価する測定結果と一致する、精度の高いモデルが構築可能であることを示している。

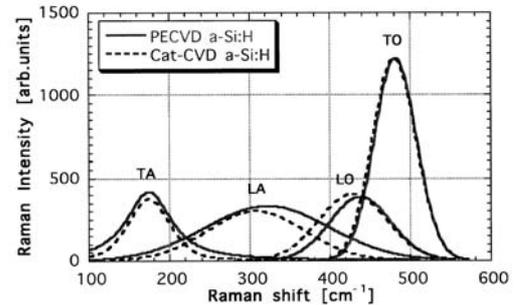


図13 Cat-CVD a-Si:H と PECVD a-Si:H のラマン分光測定結果の比較

参考文献

- | | |
|--|--|
| [1] P. R. i Cabarroca, et al., SID (2003) 1096. | [5] A. H. Mahan, et al., Phys. Rev. B40 (1989) 12024. |
| [2] N. Mousseau, et al., Phys. Rev. B41 (1990) 3702. | [6] Z. Rames, et al., Phys. Rev. B56 (1997) 12710. |
| [3] I. Stich, et al., Phys. Rev. B44 (1991) 11092. | [7] A. A. Langford, et al., Phys. Rev. B45 (1992) 13367. |
| [4] R. L. McGreevy, et al., Molec. Sim. 1 (1988) 369. | [8] T. Ishidate, et al., Solid State Commun. 42 (1981) 197. |
| [5] F. H. Stillinger, et al., Phys. Rev. B31 (1985) 1087. | |

論文目次

第1章 序論	...	1
第2章 アモルファスシリコンの構造解析に関する基礎事項	...	21
第3章 逆モンテカルロシミュレーションに関する基礎事項	...	42
第4章 Cat-CVD 法による水素含有量の少ないアモルファスシリコンの構造解析	...	53
第5章 PECVD 法による水素を多量に含むアモルファスシリコンの構造解析	...	82
第6章 水素含有量によるアモルファスシリコンの構造変化	...	96
第7章 総括	...	105

業績

- (1) Norikazu Tabuchi, Toshio Kawahara, Takashi Arai, Jun Morimoto and Hideki Matsumura, "Development of Structural Analysis Method Based on Reverse Monte Carlo Simulation and Its Application to Catalytic Chemical Vapor Deposition Hydrogenated Amorphous Silicon", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **43** (2004) 6873-6879.
- (2) Toshio Kawahara, Norikazu Tabuchi, Takashi Arai, Yoshikazu Sato, Jun Morimoto and Hideki Matsumura, "Coordination Number Constraint Model for Hydrogenated Amorphous Si deposited by Catalytic Chemical Vapor Deposition", J. Phys. Condens. Matter, **17** (2005) S103-S110.