

非晶質半導体材料構造の進展*

牧野 仁*・竹歳 和久**

The Development of Structural Analyses on Amorphous Semiconductor Material

Hitoshi Makino, Kazuhisa Taketoshi

Abstract: In order to study nondestructively in-situ observation of fragile specimens such as amorphous semiconductors, the novel instruments have been developed. The principles are on the reduction of electron beam energies improving SN of pre-amplifier or gains of electron-bombarded amorphous silicon. Structural investigations obtained by above instruments for amorphous gallium arsenide (a-GaAs) and structural changes for evaporated amorphous selenium (a-Se) were shown. Besides, the progresses of analytical methods of reverse Monte Carlo simulation are presented.

Keywords: a-GaAs, a-Se, ED-AMI, RMC, Stereographic structure

1 はじめに

非晶質材料は結晶とは異なり周期性がなく構造は非常に複雑である。様々な研究者によって非晶質材料の構造解析が行われてきており、ある程度の短距離秩序は解明されている。しかし、非晶質材料の構造を完全に解明するためには、長距離秩序を含んだ三次元構造モデルを構築することが必要となる。構造を調べる際、照射 X 線や電子ビームの強度が強いと、非晶質材料の構造が変化する。そこで弱い照射ビームを使ってその場観察することが必要になる。この目的に適合するよう装置が改良・工夫されている。

1 つは回折像の検出増幅器の SN の改善であり、他は増幅層に電子打ち込み非晶質シリコン (a-Si) 積層増幅型 MOS 撮像素子 (AMI)¹⁾⁻²⁾を用いた電子回折計 (ED-AMI) である。

これらの工夫で得られた、非晶質ガリウム砒素 (a-GaAs) の構造 (含電気的特性) と、a-Se の光誘起構造変化の最新の知見と、逆モンテカルロシミュレーション (RMC) を使って得た光照射前後の三次元 (3D) 構造モデルを紹介する。

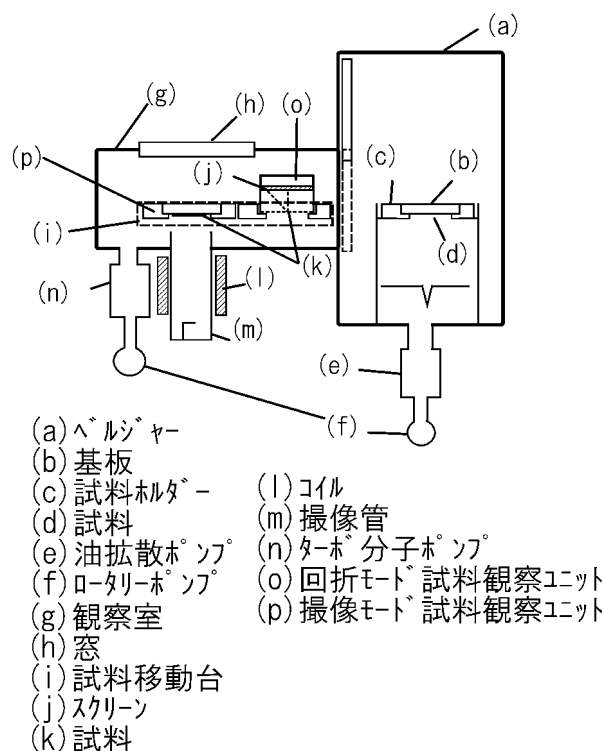


図1 観察用チャンバー付蒸着装置の構成

* 本資料は学位論文を加筆・修正したものである。
応用システム工学付，双信電機株式会社勤務 工学博士
Ph.D., Graduate School of Applied Systems Engineering,
SOSHIN ELECTRIC Co., LTD

** 工学部電気電子工学科 教授 理学博士
Dc. of Sci., Professor, Department of Electrical and Elec-
tronics Engineering, Faculty of Engineering

2 実験装置

2.1 高 SN 回折測定室付蒸着装置

図1は高 SN 回折測定室内でテレビ (TV) 走査線と電子線回折ビームの両方として働く電子銃を持った蒸着

装置の構成を示す。蒸着装置のベルジャー(a)は油拡散ポンプ(e)とロータリーポンプ(f)で 10^{-5} Pa以下に排気され、蒸着が行われる。観察室(g)は蒸着装置のベルジャーに取り付けられており、ターボ分子ポンプ(n)によって常に真空度を 10^{-5} Pa以下に保持されている。(m)は撮像管を示しており、(l)の偏向コイルは電磁石である。回折モードにおいて試料は金属メッシュ基板に蒸着され、入射電子ビームは試料で回折される。回折像は硫化カドミウムがITO付ガラス基板(e)上に塗布された蛍光スクリーンに投影される。その強度プロファイルはファラデーケージや写真撮影を使って測定され、さらに高感度測定の場合では電子打ち込み増倍型超高感度撮像装置が用いられる³⁾。回折モードではスクリーンの表面電位は二次電子放出比(δ : $\delta > 1$)の1次クロスオーバーより高い。スクリーン、試料、メッシュの電位は1000~2000 Vの範囲である。一方TVモードでは、試料はITO付ガラス基板に蒸着され、撮像用ターゲットとなる。このときターゲットの表面電位は二次電子放出比が1より小さいのでカソード電位になる。ターゲット両側の試料電位はTVモードで5~8 Vである。

2.2 浮遊容量のSN比に対する影響

観察室のTV増幅器の設計において、線路、試料周り、試料ホルダー周りの対接地浮遊容量は除去しなければならない。浮遊容量が大きいと信号ノイズ(SN)比が減少するからである。理想的なSN比はフルショットノイズの場合であり、信号電流に含まれる全てのノイズは光子雑音のみである。試料移動台にアクリル樹脂を用い⁴⁾、真空中に全ての前置増幅器を取り付け全浮遊容量を1 pF以下して高SN化を図っている。

2.3 ED-AMI付蒸着装置

図2はED-AMIを取り付けた蒸着装置の構成図を示す。蒸着装置はターボ分子ポンプと油拡散ポンプによって 10^{-6} Paに排気される。電子銃の部分はターボ分子ポンプで排気することで 10^{-6} Paの高真空に保持される。測定部は回折に適するように改良した改良型EB-AMIからなる。

図3は改良型EB-AMIの構成を示す。 $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}/\text{a-Si}$

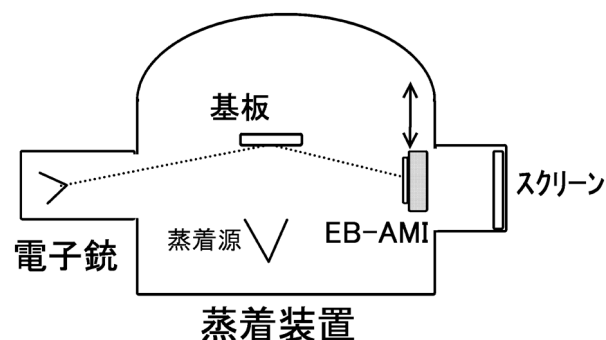
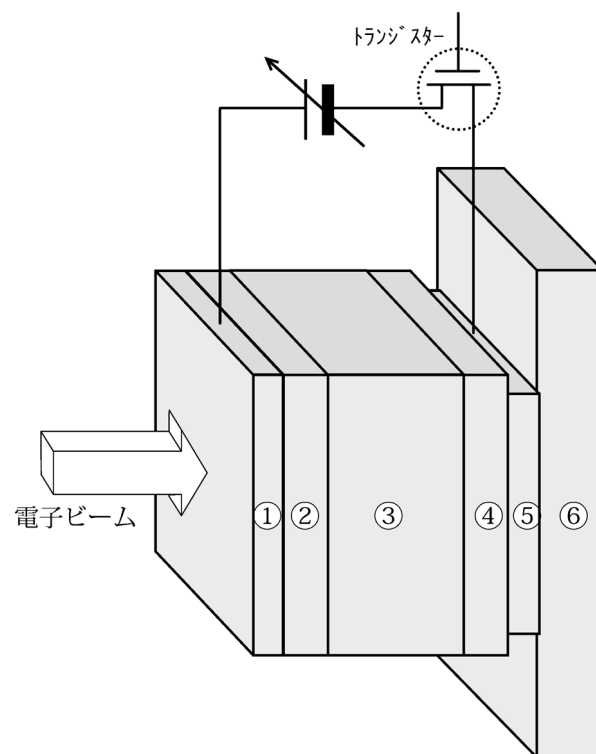


図2 ED-AMI付蒸着装置の構成

層上部にあるAl層厚は300 Åでターゲット電圧印加電極として働く。二つの $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$ 層は電子とホルルのブロック層として働き、層厚はそれぞれ200 Åである。水素化非晶質シリコン(a-Si:H)層の厚みはAMIへの電子の貫通による破壊を防ぐために3.5 μmである。高電圧1次電子(10 kV~22 kV)はAl, $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$ 層に侵入する。 $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}/\text{a-Si}$ 層の下のAl層(3000 Å)は信号電極として働く。1次電子は電子-ホール対を発生させる。10 V~25 Vのターゲット電圧が両方のAl層に印加されており電子-ホール対を集めるためのMOSトランジスターをリセットする。この対がAMIによって読み出される。

2.4 利得

ED-AMIはTaketoshiらが開発した素子¹⁾⁻²⁾と動作条件が異なるので、ED-AMIを改良するために加速電圧と利得の関係を研究することは重要である。



- | | |
|---------------------------------|--------|
| ① : Al | 300 Å |
| ② : $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$ | 200 Å |
| ③ : a-Si:H | 3.5 μm |
| ④ : $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$ | 200 Å |
| ⑤ : Al | 3000 Å |
| ⑥ : AMI (380K pixels) | |

図3 改良型ED-AMIの構成

利得はAMIの上部にあるAlとa-Si層厚に依存する。電子と原子の衝突はラザフォードの電子による内核遮蔽散乱断面積を基礎として記述できる²⁾。

$$d\sigma/d\Omega = e_0^4 f N Z^2 / ((8\pi\epsilon_0)^2 E^2 (1 - \cos\theta + 2\alpha)^2), \quad (7)$$

ここで $d\sigma/d\Omega$ は単位体積あたりの微分断面積であり、 e_0 は電荷、 N は単位体積あたりの原子数、 Z は原子番号、 ϵ_0 は自由空間での誘電率、 E は電子のエネルギー、 θ は散乱角である。式(7)において、 f は電子同士の散乱に関係する非弾性散乱角因子で、 α は軌道電子の原子核電荷に関する遮蔽パラメータである。

$$f = 1 + 0.8/Z, \quad (8)$$

$$\alpha = 4.34Z^{2/3}/E, \quad (9)$$

平均自由行程 (λ) は $\int (d\sigma/d\Omega) d\Omega$ の断面積の逆数で、この積分は全立体角に渡ってなされる。電子の減速度はベータの阻止能の方程式で記述される。この関数は(10)式となる。

$$dE/ds = -C\rho Z^{4/5}/(AE^{2/3}), \quad (10)$$

ここで ρ は密度で、 A は原子質量、 s は電子が通過した距離、 C は常数である。もし λ に Δ のエネルギー損失があるなら、励起されたキャリアの数は $\Delta/2.8Eg$ となる。ここで Eg は電子が衝突する材料 (a-Si) のバンドギャップを表す⁵⁾。

電子がAl層に到達した場合、散乱角は式(7)で決定される。これに加えて s, λ, Δ は式(10)で決定される。最後に励起されたキャリアの数が得られる。

利得は加速電圧とともに増加し20 kVのとき3500倍になる。

3 ノイズの除去

3.1 固定パターンノイズ (FPN) の減少

従来装置のスクリーンとED-AMIの間には粒状性においてかなりの差がある。この理由は従来装置でのスクリーンが粗い蛍光面であるのに対し、ED-AMIでは蒸着したa-Si層が微細で粒状性がない。

3.2 FFT フィルターによるショットノイズの除去

FFT フィルターでスクリーンに入射する電子のショットノイズを除去することができる。 C_j が空間周波数 j のフーリエ係数とすると、

$$C_j = 1/\sqrt{(n)} \cdot \sum \text{Im } r \cdot \exp(i \cdot 2\pi j/n) r, \quad (11)$$

C_j をある周波数範囲で制限した C_j の値とすると、逆FFTは式(12)になる。

$$\text{Im}' r = 1/\sqrt{(n)} \cdot \sum C_j \cdot \exp(i \cdot 2\pi r/n) j, \quad (12)$$

FFT フィルターはある空間周波数範囲の成分に $\text{Im } r$ を制限することによってショットノイズと非晶質材料の回折におけるある程度のインコヒーレント成分を抑制する。

3.3 円周積分法によるショットノイズの除去

回折中心から距離 r に位置する画素の強度 I_r とすると、半径 r の円に沿った平均強度 $\text{Im } r$ は次式のように

なる。

$$\text{Im } r = \left(\int I_r \cdot dr \right) / N, \quad (13)$$

ここで N は中心から半径 r の円に沿った画素の数を表す⁶⁾。円周積分による平均化は SN 比を増加させる。従来法で半径に対して垂直な画素数を L とすると、従来法での SN 比は $\sqrt{(L \cdot I_r)}$ となる。円周積分で平均化された SN 比は $\sqrt{(N \cdot I_r)}$ となる。 SN 比は $\sqrt{(N/L)}$ で増加する。 N が1024、 L が25とすると、円周積分による平均化によって SN 比の改善は32 dBになる。

3.4 SN 比とED-AMIの動作領域

増倍過程におけるノイズが入射電子ビームのショットノイズによって表されるとすると、1画素の SN 比はよく知られているように次のようになる。

$$SN = 20 \log ((IsG)/\text{sqr}(2eIsG^2B + Namp^2)), \quad (14)$$

ここで Is は回折電流、 G は利得 (3500)、 B はバンド幅 ($4.3 \cdot 10^6$ MHz)、 $Namp$ はAMIの初段増幅器ノイズ (2.5 nA) である⁷⁾。ED-AMIの過剰ノイズ係数はほぼ1である²⁾。従来装置の SN 比 (SNc) は次のように記述される。

$$SNc = 20 \log ((Is\eta)/\text{sqr}(2eIs\eta B + Namp^2)), \quad (15)$$

ここで η は蛍光面と CCD の光学レンズとの間の光学効率 (0.08)、 $Namp^2$ は CCD の初段増幅器ノイズ (0.5 nA) である。

ED-AMIの SN 比は回折電流73 nAにおける従来装置の値より大きく26.0 dBである。73 nAでの SN 比は47.3 dBで、これはフルショットノイズとよく一致する。図4はED-AMIで得られた画像処理された回折像を示す。

ED-AMIはもろい材料の構造変化を微弱回折で解析するのに適しており、また、まばらなリングパターンの強度評価に適している。

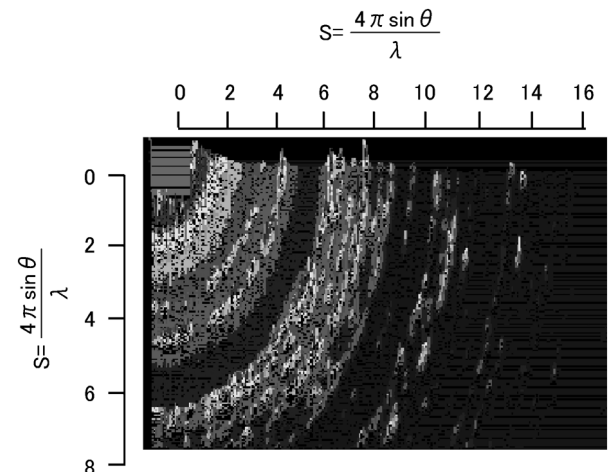


図4 ED-AMIで得られた画像処理された回折像

4 a-GaAs の特性

4.1 試料作成

a-GaAs は図 1 の装置を用いて作成、評価がなされる。GaAs 薄膜は砒素が不足するのを防ぐために、ホットウォールシリンドー内でフラッシュ蒸着法によって作製される。移動度測定用試料は ITO 付ガラスあるいはランダムな配向でカットされたフッ化カルシウム (CaF_2) 基板に、電子線回折測定用試料は金属メッシュ基板に蒸着される。撮像特性評価用試料は ITO 付ガラス基板に非晶質セレン (a-Se) 層 ($1\mu\text{m}$) を蒸着後、a-GaAs 層 ($100\sim 700\text{\AA}$) を同一真空中で引き継いで蒸着される。

4.2 移動度・抵抗率測定

a-GaAs の抵抗率はホール効果を用いる方法と電子線走査測定法によって評価される。 210°C より低い基板温度で作成された GaAs 膜の電子移動度は $0.17\sim 0.45\text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、抵抗率は $10^7\Omega\text{cm}$ である。 210°C より高い基板温度で作成された膜の電子移動度は $125\sim 175\text{ cm}^2/\text{Vs}$ で、抵抗率は $10^2\Omega\text{cm}$ である。これらの差は構造の差に関係している。電子線回折パターンからは、 210°C より低い基板温度で作成された GaAs 膜は非晶質になり、 210°C 以上では結晶になる。これら a-GaAs の電子移動度は Murri によって測定された $8\times 10^{-2}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超え⁸⁾、Park らによって得られた値⁹⁾に近い。

4.3 光電流測定

a-Se/a-GaAs ターゲットにおける赤色光 (波長 $\lambda = 6000\text{\AA}$) の光電流は印加電圧と共に増加し、青色光 ($\lambda = 4500\text{\AA}$) の光電流は飽和特性を示す。赤色光で飽和特性が失われるのは励起されたキャリアがジェミニート再結合によって再結合するからである¹⁰⁾。ターゲットが a-GaAs のない単層の a-Se で作られていた場合、整流効果がなくなり全走査電子線は a-Se 層に流れ暗電流は 200 nA 以上になる。この場合光電流は観察されない。また、一時的な強い光によって走査電子線が不足しネガ画像が生じたとしても a-GaAs 層をもつターゲットの回復スピードは通常の電子線ブロッキング層である Sb_2S_3 ¹¹⁾より速かった。これは a-GaAs 層が Sb_2S_3 よりも優れた電子線ブロッキング層であることを示している。限界解像度は a-GaAs 層の膜厚と共に変化する (すなわち、画素間抵抗)。a-GaAs 層の膜厚が 700\AA 以下だと限界解像度は 500 TV 本以上になる。

4.4 a-GaAs の分子構造

非晶質材料での動径分布関数 (RDF) は次式のように表される。

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r/\pi \times \int s \cdot \text{Im}(s) \exp(-Bs^2) \sin(sr) ds, \quad (16)$$

ここで r はある一つの原子からその周囲の原子までの距離であり、 $\rho(r)$ は距離 r での単位体積あたりの原子数、

ρ_0 は平均原子数、 Im は可干渉的に回折した電子線の非晶質分子項、 s は $4\pi \sin \theta/\lambda$ 、 θ はブラッグ角、 λ は電子線の波長、 B は人工温度因子で、 s が最大の時に $\exp(-Bs^2) \cong 0.1$ となるように選ぶ¹²⁾。RDF のピークの形は次式のように表される。

$$4\pi r^2 \rho(r) = Ni / (4\pi(Ai+B))^{1/2} \times \exp(-(r-ri)^2/4(Ai+B)), \quad (17)$$

ここで Ni は i 番目原子の配位数、 $2Ai$ は i 番目原子距離 ri のボンド長ゆらぎの標準偏差、 B は人工温度因子である。

式 (17) によって図 5 における明瞭な二つのピークが同定される。第一ボンドの長さ (2.48\AA) は Ga (1.26\AA) と As (1.18\AA) の原子半径¹³⁾から決定されるボンド長 (2.44\AA) より 1.64% 長い。第一ピークの値は Shevchick と Paul¹⁴⁾によって決定された値と同じであるが、第二ボンドの長さ (4.0\AA) は彼らが決定した値 (4.10\AA) より小さい。これら二つのピーク (2.48\AA , 4.0\AA) は a-GaAs の四面体分子のボンド長を示している。As-Ga-As あるいは Ga-As-Ga 二等辺三角分子の挟角は等しい二辺の長さを a 、残りの一辺を b とすると $\cos^{-1}((b^2-2a^2)/2a^2)$ から 107.501° となる。ここで $a=2.48\text{\AA}$, $b=4.0\text{\AA}$ である。四面体分子が単原子あるいは実効的に単原子からなる場合、以下の式が立つ。

$$2r \cos(\alpha) = A/2, \quad (18)$$

$$A/2 = h \cos(30^\circ) \quad (19)$$

$$(2ro)^2 = h^2 + x^2, \quad (20)$$

$$a^2 = (2ro+x)^2 + h^2, \quad (21)$$

ここで ro は原子半径、 x は四面体内の中心原子の高さ、 h は四面体の 1 面の角から中心までの長さである。 h と x を A と r で置換することによって、 α が 35.264° と θ が 109.471° が得られる。

107.501° は実際の四面体が単原子非晶質分子 (109.471°) から -1.8% ひずんでいることを示している。上記の考察は非晶質二元合金に適用できる。Ga 原子あるいは As 原子の四面体中の原子位置を占める確率

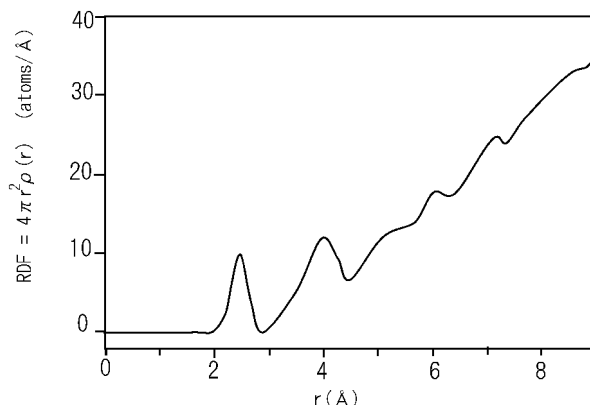


図5 a-GaAs の RDF

が正確に50%の場合、角度はGaAs結晶と同じく109.471°になる。107.501°は化学量論から過剰なAs原子存在を示し、化学分析によるとa-GaAs中のGaとAsの比が1.0対1.08となる。この結果はMatsumoto and Kumabe¹⁵⁾の提案と一致する。

4.5 a-GaAs 抵抗シートの設計

前述したようにa-GaAsの抵抗率は電子線走査測定法を使っても評価方法できる。a-Se/a-GaAsターゲットにおいて各画素のサイズと画素間のサイズを L 、a-Seの膜厚を $d1$ 、a-GaAsの膜厚を $d2$ とすると、画素間電位差(δV)は単位蓄積時間後に式(22)のようになる。

$$\delta V = V_{\text{initial}} \exp(-t/\tau), \quad (22)$$

ここで V_{initial} は光学的パターンで決まる画素間電位差である。二つの隣接する画素に蓄積された電荷が放電する時定数(τ)は式(23)になる。

$$\tau = \epsilon_0 \epsilon_r L^2 \rho / (d^1 d^2), \quad (23)$$

ここで ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r はa-Seの比誘電率(5.0)、 ρ はa-GaAsの抵抗率($10^7 \Omega \text{cm}$)である。500 TV本に相当する L は20 μm である。 $L=20 \mu\text{m}$ の時 $\tau \geq 1/30 \text{ s}$ なら高解像度(500 TV本以上)のための最適なGaAs膜厚は700 Åより薄くなる。計算値と実験値はよく一致し、ホール測定で得られた ρ の値の正確さが示される。

5 a-Se の構造

5.1 試料作成

試料は図4の装置を用いて、室温に保持した CaF_2 に $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空中で熱蒸着することによって作成され、回折像は蒸着中ずっと1/5秒毎にリアルタイムで撮影される。最初の回折像を撮影後a-Se膜に500 Wのキセノンランプで光照射し、その後直ちに二回目の回折像撮影が同一真空中で行われる。

5.2 RMC 法

RMCシミュレーションの要点は次のように略述される¹⁶⁾。 $Q=4\pi \sin(\theta)/\lambda$ 、 ρ を密度とすると、単位体積当たりの原子数の計算値 gc は式(24)になる。

$$gc(r) = n(r) / (4\pi r^2 dr \rho), \quad (24)$$

ここで θ はブラッグ角、 λ は波長、 $n(r)$ は dr 当たりの原子数、 r は中心からの球半径、 dr は球殻の幅である。式(24)から、動径分布関数(RDF)は式(25)になる。

$$RDF = 4\pi r^2 gc(r), \quad (25)$$

構造因子 $Ac(Q)$ は式(26)になる。

$$Ac(Q) - 1 = \rho \int 4\pi r^2 (gc(r) - 1) \sin(Qr) / (Qr) dr, \quad (26)$$

構造因子の観察値と計算値の差 Di は式(27)になる。

$$Di = \sum (Ao(Qi) - Ac(Qi))^2 / \sum Ao(Qi)^2, \quad (27)$$

ここで Di は別名信頼因子と呼ばれる。また Ao は観察した構造因子、 \sum は Qi についてなされる。

その後、計算後の Di が計算前の値より小さいと、 i

番目の原子座標(xi, yi, zi)に補正が加えられる。これらの手法は従来の最小二乗法と同様である。

5.3 構造因子の差

p を原子組成比とすると式(24)の $gc(r)$ が $(1-p)g1c(r)$ と $pg2c(r)$ の二つに分離でき、その二つの構造がコヒーレントな回折で新たな構造を生まず、独立無関係なら、次の式が成り立つ。

$$gc(r) = (1-p)g1c(r) + pg2c(r), \quad (28)$$

$$g1c(r) = n1(r) / (4\pi r^2 dr \rho), \quad (29)$$

$$g2c(r) = n2(r) / (4\pi r^2 dr \rho), \quad (30)$$

ここで $n1(r)$ と $n2(r)$ は二つの部分の原子数である。

式(26)から次の式が成り立つ。

$$A2c(Q) - 1 = \rho \int 4\pi r^2 (g2c(r) - 1) \sin(Qr) / (Qr) \times dr, \quad (31)$$

$$pA2c(Q) - p = \rho \int 4\pi r^2 (pg2c(r) - p) \sin(Qr) / (Qr) \times dr, \quad (32)$$

式(32)と同様に式(33)が成り立つ。

$$(1-p)A1c(Q) - (1-p) = \rho \int 4\pi r^2 ((1-p)g1c(r) - (1-p)) \times \sin(Qr) / (Qr) dr, \quad (33)$$

式(32)と式(33)の和を取ることにより式(34)と式(35)が得られる。

$$pA2c(Q) + (1-p)A1c(Q) - 1 = \rho \int 4\pi r^2 (X) \sin(Qr) / (Qr) dr, \quad (34)$$

$$X = (1-p)g1c(r) + pg2c(r) - 1, \quad (35)$$

式(28)と式(26)から式(36)、(37)、(38)が得られる。

$$X = gc(r) - 1, \quad (36)$$

$$Ac(Q) = pA2c(Q) + (1-p)A1c(Q), \quad (37)$$

$$Ac(Q) - (1-p)A1c(Q) = pA2c(Q), \quad (38)$$

ここで $A1c(Q)$ は $g1c(r)$ の構造因子、 $A2c(Q)$ は g

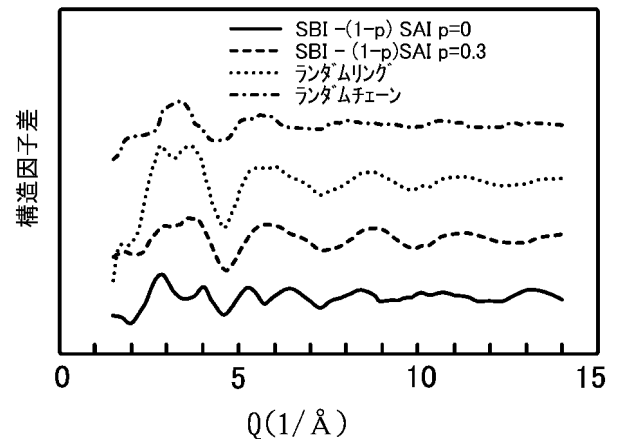


図6 光照射前後の構造因子差とランダムリングとランダムチェーンの構造因子

$2c(r)$ の構造因子である。

図6に光照射前後の構造因子差とランダムリングとランダムチェーンの構造因子を示す。 $p=0.3$ ではランダムリングに似ている。この事はa-Seがリングを含まないと考えられていたけれども、光照射前のa-Seは部分的にランダムリングを含み(1013個のネットワーク原子に関して30%の原子)、残り部分の構造が光照射後とほとんど同じであると考えられる。

5.4 ランダムリング構造

ランダムリング構造において8個の原子座標 (R_i) は次のように書かれる。

$$R1 = (0, R, h), \quad (39)$$

$$R2 = (X, Y, 0), \quad (40)$$

$$R3 = (R, 0, h), \quad (41)$$

$$R4 = (X, -Y, 0), \quad (42)$$

$$R5 = (0, -R, h), \quad (43)$$

$$R6 = (-X, -Y, 0), \quad (44)$$

$$R7 = (-R, 0, h), \quad (45)$$

$$R8 = (-X, Y, 0), \quad (45)$$

$$h = a \cdot \cos(\theta/2^\circ), \quad (47)$$

ここで R は $C/\sqrt{2}$, X は $R \cdot \cos(\pi/4)$, Y は $R \cdot \sin(\pi/4)$ である。

ランダムチェーンは Misawa と Suzuki の無秩序チェーン¹⁷⁾と同じ構造である。ランダムリングとランダムチェーンにおいて第2近接原子の長さは 3.47 \AA で、結晶構造の値と同じである。実際のランダムリングの生成において、 a の平均は 2.33 \AA 、標準偏差は 0.17 \AA 、 θ の平均は 106.3° 、標準偏差は 5.0° でそれぞれガウス分布である。原子が1013個のスタートモデルは次のように作られる。最初30%のランダムリング ($8 \times 38 : 304$ 個の原子) が半径 19.42 \AA の球の中に生成される。生成において式(39)から(47)で説明される基本ランダムリングは X, Y, Z 軸3軸上で $\pm 180^\circ$ 以内のある角度で3度回転され、インターリング間距離が 3.47 \AA 以上になるようにばらまかれる。次に球の残りの空間はインターリング間距離とインターチェーン間距離が 3.47 \AA 以上になるようにランダムチェーンで満たされる。原子密度は 0.033 (原子/単位体積) で、これは結晶セレンと同じ値である。

5.5 RMC 計算法の詳細

ここで用いられている RMC シミュレーションにおける収斂アルゴリズムは世間一般に認められているもの¹⁸⁾とは僅かに異なる。それは結晶構造解析の初期段階での最小二乗法の対角行列近似に似ている。少ない標本の統計的誤差を減らすために全原子数は1013個になるように選択される。 j 回目の計算において、 i 番目原子 (rij) の原子座標を (xij, yij, zij) とし、次の変位が相互におくと仮定する。

$$xij = xij - 1 + ra * r \max, \quad (48)$$

$$yij = yij - 1 + ra * r \max, \quad (49)$$

$$zij = zij - 1 + ra * r \max, \quad (50)$$

ここで ra は適当な初期値 (0.25 \AA)、 $r \max$ は初期値が1である減衰因子である。上記式で、式(48)の変位が起こるとき xij を除く全ての成分は元の座標のままである。この操作で $Dij < Dij - 1$ なら xij が修正座標として記憶される。 $Dij > Dij - 1$ なら xij, yij, zij は以下のような修正座標として記憶される。

$$xij = xij - 1 - ra * r \max, \quad (51)$$

$$yij = yij - 1 - ra * r \max, \quad (52)$$

$$zij = zij - 1 - ra * r \max, \quad (53)$$

さらにこれらの操作の最後に、実際の信頼因子 (Daj) について j 回目の計算における記憶された全ての修正された rij 値 ($1 \leq i \leq 1013$) に対する信頼因子を求める。 $Daj < Daj - 1$ の場合、本来の rij 値は記憶された rij 値と置換され、 $r \max$ は $0.8 r \max$ と置換される。 $Daj > Daj - 1$ の場合、本来の rij 値は保持され、 $r \max$ は $0.8 r \max$ と置換される。 j の繰り返し回数は30回である。上記の繰り返しで、減衰因子は一定の比に保持される。減衰因子が $(r \max - 0.1) > 0$ である一定の差 (定差ステップ) の場合、減衰因子が定比ステップの場合と同じ rij の収斂値が得られる。これらの収斂条件に加え減衰因子がランダムの値である $r \max, j-1$ 場合 (これはランダムステップと呼び $r \max, j(r \max, j-1 > r \max, j)$ と置換される)、同じ rij の収斂値が得られる。

5.6 構造配置

光照射前のスタートモデルは30%がランダムリングで70%がランダムチェーンであるものが使用される。すなわち30%のランダムリングを含んだランダムチェーン構造 (RCSR) から光照射前構造 (SBI) が得ら

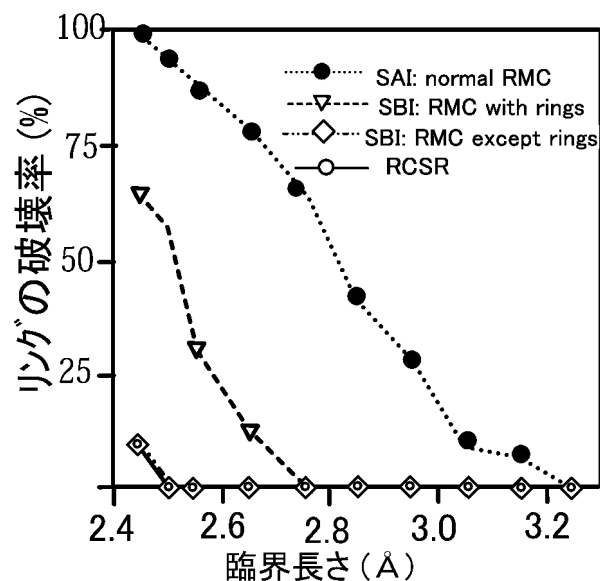


図7 臨界長さとリングの破壊率の関係

れる。次に SBI から光照射後構造 (SAI) が得られる。SBI, SAI における構造因子の実験値と計算値はよく一致しており, SBI の信頼因子は4.5%, SAI の信頼因子は5.3% ($2.0 < Q < 14.6$) である。

SBI の RMC シミュレーションはランダムリングを除く原子に適用される。図7に臨界長さとリングの破壊率の関係を示す。白丸は RCSR の結果, ひし形は SBI の結果, 三角は RCSR の全ての原子に RMC シミュレーションを適用した SBI の結果, 黒丸は SAI の結果を示す。SBI でのリングの破壊率は RCSR の値と同じである。信頼因子は4.5%である。これらの結果はランダムリングの存在を示している。さらに SBI の RMC シミュレーションが RCSR の全ての原子に適用されたとしてもリングの破壊率は2.75 Å 以上で0になり, SAI の値より小さくなる。これは一見してお互いに似ているように見えるけれど, SBI の構造因子自身がランダムリングを含み, SAI とは異なることを示している。

SBI と SAI のボンドと二面角の分布が図8に示してある。SBI の平均ボンド角は105.1°で SAI では104.3°であり, trigonal Se (103.1°) と α -monoclinic Se (105.3°) とほとんど同じである。結果は Shimojo らの報告¹⁹⁾や, Bichara と Pellegatti の報告²⁰⁾と類似している。SBI の分子面交角は101.7°で, SAI の値は100.7°であり, trigonal Se (101.0°) と α -monoclinic Se (101.8°) とほとんど同じである。

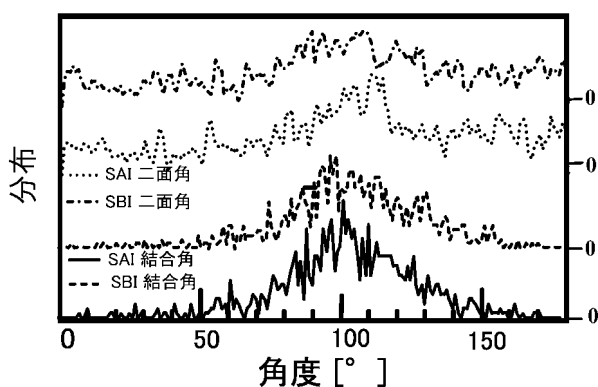


図8 SBI と SAI のボンドと二面角の分布

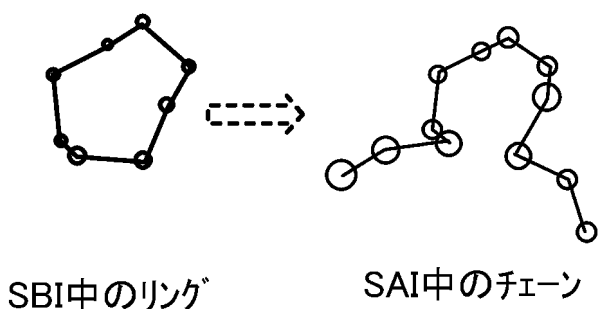


図9 SBI と SAI で得られた構造のリングからチェーンへの変化

図9に SBI と SAI で得られた構造のリングからチェーンへの変化を示している。

SBI で最初に閉じたループを形成しているリングは光照射によって破壊され最後に SAI でチェーン構造に変化する。これらの結果は EXAFS やラマン散乱で得られた Roy らの結果²¹⁾と類似している。

5.7 エネルギー法

構造決定のもう一つの方法として分子ネットワークエネルギーを計算する方法が用いられる。その際エネルギーは4つの成分から成ると仮定される。

第一の成分は二つの近接原子間結合の分子エネルギー (ボンドエネルギー) で次式のように与えられる。

$$E_{bon} = \alpha/2 * (rr1^2 - r0^2)^2 + Eb1 \quad r \leq Ec1 \text{ のとき,} \quad (54)$$

$$E_{bon} = 0 \quad r > Ec1 \text{ のとき,} \quad (55)$$

ここで $rr1$ はボンド長, $r0$ は平衡状態のボンド長, α はボンドエネルギーの係数である²²⁾。 $Eb1$ はレベルパラメータの定数で $Ec1$ はカットオフ長である。

第二の成分はボンド $rr1$ とボンド $rr2$ のインターボンド間のベンドエネルギー, すなわちボンド角 (θ) $\angle rr1rr2$ を決めるエネルギーである。ベンドエネルギー (E_{ben}) は次式で与えられる。

$$E_{ben} = \beta/2 * (rr1 * rr2 \cos(\theta) - c00)^2 + Eb2 \quad r \leq Ec1 \text{ のとき,} \quad (56)$$

$$E_{ben} = 0 \quad r > Ec1 \text{ のとき,} \quad (57)$$

ここで $c00$ は $(rr1 * rr2 * \cos(\theta) - c00)^2 = 0$ で定義される定数, β はベンドエネルギーの係数, $Eb2$ はレベルパラメータである。

一つの共通なファンデルワールス力では実験値と一致させられないので, 2つのファンデルワールス力を使用した。三角分子 (イントラチェーン) $\angle R1RR2$ の形成では Lenard-Jones 型のファンデルワールス力 (Evan) が働き次式で与えられる。

$$E_{1van} = \gamma1 * (-A1/r^6 + B1/r^{12}) + Eb3 \quad Rc1 \leq r \leq Rc2 \text{ のとき,} \quad (58)$$

$$E_{1van} = 0 \quad r < Rc1 \text{ あるいは } r > Rc2 \text{ のとき,} \quad (59)$$

ここで $A1$ と $B1$ はイントラチェーンの係数, $Rc1$ と $Rc2$ はカットオフ長である。インターチェーン間とインターリング間にはもう一つの成分が仮定され, 次式で与えられる。

$$E_{2van} = \gamma2 * (-A2/r^2 + B2/r^{12}) + Eb4 \quad Rc3 < r < Rc4, \quad (60)$$

$$E_{2van} = 0 \quad r > Rc4 \text{ あるいは } r < Rc3 \text{ のとき,} \quad (61)$$

ここで $A2$ と $B2$ はインターチェーンあるいはインターリングの係数, $Rc3$ と $Rc4$ はカットオフ長, $\gamma1$ はイントラチェーンの係数, $\gamma2$ はインターチェーンの係数である。 $Eb1$ と $Eb2$ の値はボンドとベンドエネルギーの

表1 エネルギーパラメータの最適値

a) Energetic parameter.

α	β	γ_1	γ_2	Reliability fact.
1.0	0.2	0.38	1.0	0.2415

b) Level parameter

Eb1	Eb2	Eb3	Eb4
0	0	0	-.115

c) Boundary parameter

Rc1	Rc2	Rc3	Rc4
3.0	4.2	4.2	5.4

d) Van der Waals parameter

A1	B1	A2	B2
-1175	1.769×10^6	-1786.7	8.464×10^6

d) Van der Waals parameter

ro	C00	Ec1	Ecr1
2.373	-1.508	3.0	3.0

表2 ランダムチェーンの最適値

Parameters of random chains.

Inter-chain lgth.	Filling rate	Maximal failing time.	Maximal trial runs.	Maximal chain atoms
3.47 Å	0.769 1/1.3	5 sec.	25 runs.	25.4

バイアスエネルギーにのみ作用し、代わるがわる三角分子形状に作用する。しかしこれらエネルギーはモデルの収斂や最終構造には作用しない。最終構造に影響する最も重要な因子はファンデルワールス力であり、特にインターチェーン型の方である。これは局所的な中距離秩序構造を決定する。表1はエネルギーパラメータの値を示し、表2はランダムチェーンの最適値を示している。

図10に示されているように i 番目以降に連続して配置された i 番目, j 番目, $j+n$ 番目原子間の全エネルギー $U(r_{ij})$ について考える。 $U(r_{ij})$ は次式のように記述される。

$$\begin{aligned}
 U_i(r_{i,j}) = & \alpha/2 * (r_{i,j}^2 - ro^2)^2 + Eb1 \\
 & + \beta/2 * (r_{i,j}^* r_{i,j+1}^* \cos(\theta) - c00)^2 + Eb2 \\
 & + \gamma_1 * (-A1/r_{i,j+1}^6 + B1/r_{i,j+1}^{12}) \\
 & + \sum_j (Y2 * (-A2/r_{i,j+2}^6 + B2/r_{i,j+2}^{12}) + Eb3),
 \end{aligned}
 \quad (62)$$

したがって全エネルギーは次式のように与えられる。

$$U(r_i) = \sum_i U_i(r_{i,j}) = f(r_i), \quad (63)$$

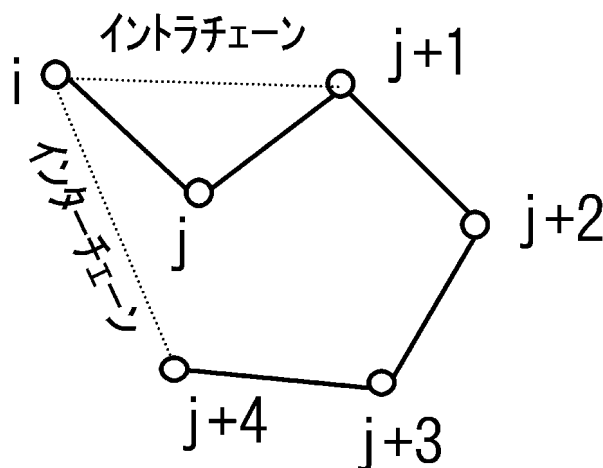


図10 インターチェーンとイントラチェーン

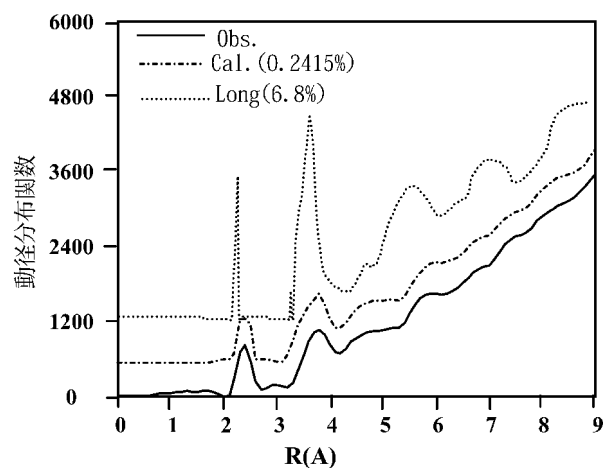
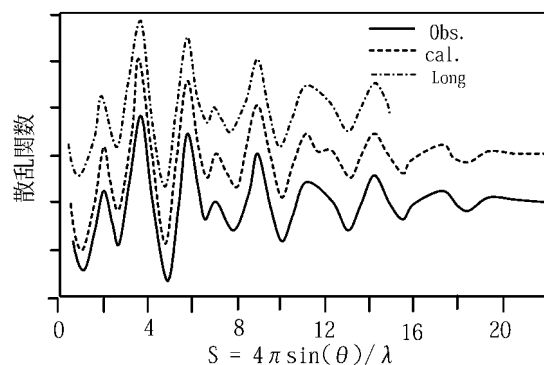


図11 散乱関数と RDF の測定値と計算値の関係

δ_i が r_{ij} に比べ小さな変位であるとする、インターチェーンの周囲の原子位置はほとんど変化しない。次の式が成り立つ。

$$U(r_i + \delta_i) = f(r_i + \delta_i) \approx f(r_i) \delta_i \partial f(r_i) / \partial r_i, \quad (64)$$

ファンデルワールス成分の計算は時間がかかる。なぜならインターチェーン原子数（これは半径 $Rc3$ から $Rc4$ の球殻に含まれる原子数である。）が膨大であるからである。計算時間短縮のために次の方法が用いられる。 U

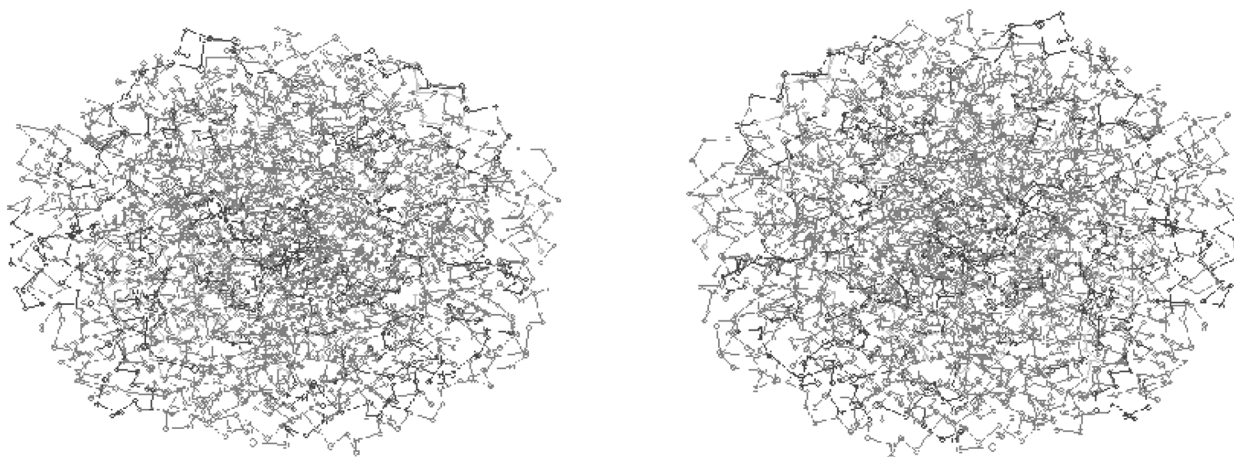


図12 a-Se の立体図

$(r_i + \delta_i) < U(r_i)$ のとき r_i は $r_i + \delta_i$ に置換され、 $U(r_i + \delta_i) > U(r_i)$ のとき r_i は $r_i - \delta_i$ に置換される。インターチェーン数の変動を避けることはエネルギージャンプを避けることを意味するので、全エネルギーは一様に収斂するようになる。加えて、各々の計算の前にこれら近接原子の割り振りを計算すると、計算回数は増加するけれども通常の最小二乗法に比べて全計算時間はかなり短くなる ($< 1/100$)。

パラメータとしてランダムチェーンの平均原子数、初期モデルに含まれるランダムリングの含有量、結合エネルギーの係数を変化させることによって *RDF* と散乱関数の計算値と実験値が良く一致する構造が得られる。初期モデルの選択と二つのファンデルワールス成分の分離が計算値と実験値がベストフィットするモデルを得ることに対して本質的に重要である。

図12(a)に散乱関数の測定値と計算値の関係を示し、図12(b)に *RDF* の測定値と実験値の関係を示す。(a)と(b)の両方で計算値は実験値と良く一致している。散乱関数の信頼因子は $s > 2.2$ の範囲で2.5%である、一方 Long らによって決定された値は21.5%である²²⁾。散乱関数の値は $s < 2.2$ の範囲では異なり、モデルのサイズに依存する。筆者のモデルの信頼因子は $s > 0$ の時でさえ6.25である。*RDF* の信頼因子は0.2415である、一方 Long らのデータは6.8%以上で²²⁾、4.6 Å のピークを説明していない。

5.8 分子形状の分類

分子形状を平行ボンド、チェーンライクボンド、リングライクボンドに分類することは重要である。二つの直線の方向余弦が $(l1, m1, n1)$, $(l2, m2, n2)$ である場合、平行条件は良く知られたように次のようになる。

$$(m1 \cdot n2 - m2 \cdot n1)^2 + (n1 \cdot l2 - n2 \cdot l1)^2 + (l1 \cdot m2 - l2 \cdot m1)^2 = 0, \quad (65)$$

5つのボンド (01234) の形状は次のように分類される。 $\angle 024$ が133°でボンド (13)=Co なら、これらのボンド

表3 結晶、ランダムチェーン、最終構造における平均四面体高さの標準偏差の関係

Sample	No.	Average height	Sigma
α -monoclinic	59	2.4254	0.697354
β -monoclinic	48	2.5291	0.86577
hexagonal	16	2.2875	0.8253
Sj25p 4. fin jnx=3	2756	2.42261	1.35726
Sj25p 4.151 jnx=3	2778	2.31947	0.71179 clear form

はチェーンライクである。 $\angle 024$ が90°でボンド (13)=Co でボンド (04) に平行なら、これらのボンドはリングライクである。 $\angle 024$ の公差は $90 \pm 10^\circ$ 、 $\angle 023$ の公差は $107 \pm 10^\circ$ で、 $\angle 024$ のもう一つの公差は $133 \pm 12.5^\circ$ である。これらの初期値は立体図解析で決定される。

初期モデルにおいて、平行ボンドは243/3003 (8.091%)、リングライクボンドとチェーンライクボンドは400/3003 (13.32%) でチェーン/リング比は1.75/1.0となる。最終モデルでは、平行ボンドは338/3003 (11.25%)、リングライクボンドとチェーンライクボンドは710/3003 (23.6%) でチェーン/リング比は2.3/1.0となる。明らかに初期モデルの平行ボンド、リングライクボンド、チェーンライクボンドの数は最終モデルで増加している。これらはリングとチェーンの微結晶の存在を示してはいないが、実際の a-Se 中で平行ボンド、リングライクボンド、チェーンライクボンドの形状がかなりの短距離秩序をもつことを示している。表3は結晶、ランダムチェーン、最終構造における平均四面体高さの標準偏差の関係をまとめてある。初期ランダムチェーンの平均四面体高さの揺らぎは標準偏差で1.357 Å、一方最終構造では0.7117 Å であり、結晶セレンの値 (α -monoclinic: 0.6973 Å, β -monoclinic: 0.8653 Å, hexagonal: 0.8253 Å) に似ている。最終構造は微結晶では無いが、

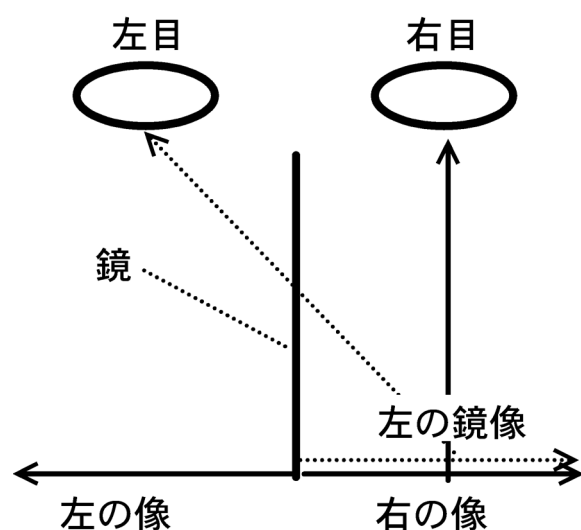


図13 鏡を用いた立体観察の補足

平均四面体高さはセレン結晶の値に似ている。

このように、適当に選択したパラメータを含んだ初期モデルは実験値と一致する。これはランダムチェーン周囲の原子配置が a-Se の形成に重要であることを示す。

図35は得られたモデルの立体図である。それは図36に示されているような鏡を用いた立体観察の補足ガイドによってよく見える。

6 ま と め

非晶質材料の様な速くて弱い構造変化を捉えるのに適しているその場観察蒸着装置紹介し、これら装置を用いて得られた a-GaAs と a-Se の特性を紹介した。

a-Se の構造研究のために用いられた RMC 法とエネルギー法は、その後の研究でこれらの結果に対応がとれていることがわかってきている。両者には一長一短があり RMC 法は収束にすぐれているが疑解を生じる場合があり、エネルギー法は物理的イメージを得ることはできるがパラメータ設定が困難である。したがって今後は更に両者を比較し、併用する方法が期待されている。

参 考 文 献

- 1) F. Andoh, M. Kosugi, T. Kawamura, S. Araki, K. Taketoshi, IEEE. ED, Vol. 45, No. 4, April. (1998) pp. 778~784.
- 2) K. Taketoshi, F. Andoh, IEEE, ED., Vol. 46, No.8, (1999), pp. 1619~1622.
- 3) F. Andoh, J. Yamazaki and M. Kosugi: Ultra-High-Sensitive Electron Bombard Amplified MOS Imager, Proc. IECE, Gen. Conf. D-309, p. 97.
- 4) O. Yamamoto, T. Hara, M. Shimada and Y. Suzuki: Denkigakkai Ronbunshi A [in Japanese], 114, No. 2, 1994, 108~116.
- 5) R. C. Alig, J. Heidenrich: J. Appl. Phys. 49, No. 6 (1978), pp. 3476~3480.
- 6) K. Kozu, K. Nishikawa, K. Somemiya, K. Taketoshi, Y. Shimomoto, H. Saito, Diffraction measurement with an electric micro-photo meter, Proc. IEICE Inform. & Systems Society 1998, D-11~68. p. 183.
- 7) Institute of Television Engineering of Japan: Gazo to Zatsuo [in Japanese], 1975, 58.
- 8) R. Murri: Rivista della Staz. Sper. Vetro, 4, 1988, p. 221.
- 9) M. Park, Y. Takaishi and T. Ito: Study of Laser Science, 12, 1990, p. 121.
- 10) D. M. Pai and R. C. Enck: Phys. Rev. Vol. 11., No. 7, 15, June 1975, 5163.
- 11) K. Tanioka, J. Yamazaki, K. Shidara, K. Taketoshi, T. Kawamura, S. Ishioka, and Y. Takasaki: IEEE. EDL., Vol.8, No. 9, 1987, p. 392.
- 12) S. Takagi: Kesshou Kaisaki [in Japanese], Asakura, 1966, p. 206.
- 13) C. Kittel: "Introduction to Solid State Physics", (John Wiley & Sons, N. Y.) 6th. Edit., 1986, p. 76.
- 14) N. J. Shevchick and W. Paul: J. Non-Cryst. Solid., 13 (1973/74), 1~12.
- 15) N. Matsumoto and K. Kumabe: Jpn. J. Appl. Phys., 19, No. 9, Sep. 1980, pp. 1583~1590.
- 16) R. McGreevy and M. Howe, Phys. Chemi, 24, 1991, 1~12.
- 17) M. Misawa and K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. 44, 1978, 1612.
- 18) S. Kugler, L. Putztai, L. Rosta, P. Chieux and R. Bellissent, Phy. Rev. B. 48, 10, 1993, 7685~7688.
- 19) F. Shimojo, K. Hoshino, M. Watabe and Y. Zempo, J. Phys: Cond. Mat. 10, 1998, 1199~1210.
- 20) C. Bichara and A. Pellegatti, Phy. Rev. 49, 10, March 1994, 6581~6586.
- 21) A. Roy, A. Kolobov, H. Oyanagi and K. Tanaka, Phil. Mag. B, 78, 1, 1998, 87~94.
- 22) M. Long, P. Galison, and R. Allen, Phys. Rev., B. 13 (1976) 1821.