

中性真性点欠陥形成エネルギーの Si/Ge 比較

Comparison of the formation energy of uncharged intrinsic point defects in Si and Ge

岡山県立大 情報工 〇神山 栄治, 末岡 浩治

Okayama Pref. Univ., Dep. Communication Eng., 〇Eiji Kamiyama, Koji Sueoka

E-mail: ejkamiyama@aol.com

Si 結晶育成中に成長界面から取り込まれる真性点欠陥は、融点における空孔と格子間原子の熱平衡濃度が大きく違わないことから、両者が拮抗する。これらは育成した Si 結晶が冷却される過程で、対消滅により主に優勢な欠陥種のみが残り、更に、それが過飽和に達した時点で二次欠陥を形成する。但し、これら両者濃度の優劣は、この過飽和となり二次欠陥を形成する段階が重要であり、結晶成長後の冷却過程における温度変化による拡散能の変化や結晶成長速度の変化に対しても敏感である。これら温度変化（空間勾配）や結晶成長速度を定量的に記述したものとして、Voronkov モデル[1]が知られる。一方、Ge 結晶において、結晶成長時に形成される欠陥種は、空孔に起因した二次欠陥である Void 欠陥のみであり、著者らが知る限り、格子間 Ge 原子に起因した欠陥種の報告はない。しかしながら、この原因は未解明のままである。

点欠陥の熱平衡濃度を支配する物性パラメータに形成エネルギーがある。融点近傍において、点欠陥は電氣的に中性と考えられるので、中性点欠陥の形成エネルギーを知ることは、結晶成長で発生する二次欠陥種を予測する上で重要である。Si 結晶では、表 1 の B, C に示すように、密度汎関数法による数多くの報告があるにもかかわらず、点欠陥の形成エネルギー値は収束していない。この原因として、交換相互作用を含まない密度汎関数法でバンドギャップ値を過小評価してしまうことが考えられる。一方 Ge 結晶では、Si 結晶より報告は少なく、表 1 の D~G の通りである。特に Ge 結晶では、少ない計算資源で実行可能な交換相互作用を含まない密度汎関数を用いると、バンドギャップが閉じてしまうため、形成エネルギー値の算出は課題として残されている。

本報告では、交換相互作用を含まない密度汎関数を用いるものの、図 1 のような膜モデルによるキャリアの閉じ込め効果によりバンドギャップを実験値に近いものとするにより、点欠陥形成エネルギーを第一原理計算で算出することを試みた。特に Si と Ge 両者に対して、図 1 タイプの共通モデルを適用することで、Si/Ge 間の形成エネルギーの相対的な比較を行った。これにより、既知である Si 結晶中の点欠陥熱平衡濃度から、Ge 結晶中のそれらを評価した。下式にその結果を示す。ここで、(1) エントロピー項においてフォノン項を無視し、(2) 配置のエントロピーは Si と Ge が同じダイヤモンド構造のため等しいとした。本計算により算出された空孔/格子間原子の形成エネルギーを表 1 の A に示す。空孔の熱平衡濃度が Si/Ge 間で大差ないのに対し、Ge の格子間原子のそれは Si より 1 桁以上低いことが示された。

$$\frac{C_{eq}^{V_{Si}}}{C_{eq}^{V_{Ge}}} \approx \exp \left[-\frac{E_f^{V_{Si}}}{k_B T_m^{Si}} + \frac{E_f^{V_{Ge}}}{k_B T_m^{Ge}} \right] = 1.259, \quad \frac{C_{eq}^{I_{Si}}}{C_{eq}^{I_{Ge}}} \approx \exp \left[-\frac{E_f^{I_{Si}}}{k_B T_m^{Si}} + \frac{E_f^{I_{Ge}}}{k_B T_m^{Ge}} \right] = 36.234$$

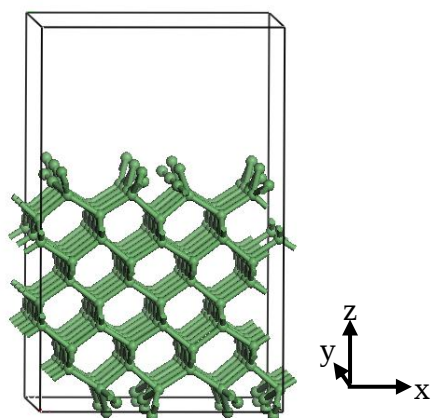


図 1. 12 原子層膜モデル

	$E_f^{V_{Si}}$	$E_f^{I_{Si}}$	$E_f^{V_{Ge}}$	$E_f^{I_{Ge}}$	Method
A	3.87	3.55	2.80	>= 2.92	Calculation by ab initio using twelve layer plate models [This work]
B	3.88	3.56 or 3.86	-	-	Estimation from dopant diffusion experiments and calculated diffusivity by ab initio [Vanhellemont 2012]
C	3.17~3.7	2.88~4.406	-	-	Ab initio results [B. Puchala, "Table 2.1 and 2.2," Ph.D. thesis, The University of Michigan, 2009] since 2001
D	-	-	2.87	3.61	Standard calculation by ab initio using hybrid function HSE06 [Śpiewak 2009, 2011]
E	-	-	2.33	3.17	Ab initio LDA+U method [Śpiewak 2007, 2008]
F	-	-	1.93	2.3	Standard ab initio [Antonio 2001]
G	-	-	2.56	3.5	Standard ab initio [Sueoka 2006]

表 1. Si/Ge 点欠陥形成エネルギー比較 (単位: eV)

参考文献 [1] V. V. Voronkov, *J. Cryst. Growth*, **59** (1982) 625.