アモルファス状態における原子と電子の動きの可視化*

——古典的な分子動力学法と量子力学的分子動力学法——

米沢富美子**, 坂本昇***

Visualization of Atomic and Electronic Movements in Amorphous States

——Classical and Quantum-Mechanical Molecular Dynamics——

Fumiko YONEZAWA and Shoichi SAKAMOTO

アモルファス系の研究において、コンピューター・シミュレーションが非常に大きな寄与をしていること、さらに、そこから得られた結果の解析において、コンピューター・グラフィックスがこの上もなく重要な役割を果たしていることを、いくつかの例を通して解説する。具体的には、まず、古典的な分子動力学法を使って、アモルファス構造の本質を解明し、次に、量子力学的な分子動力学法を使って電子の動きを追ひ、アモルファス物質における原子構造と電子分布の関係を明らかにする。

1. はじめに

凝縮系の物理学の分野では、非結晶物質の研究は結晶の研究に比べてずっと遅れている。結晶についていえば、X線回折による結晶構造の解析が提案されたのは1910年代であり、その後今日に至るまで、結晶構造は詳細に調べられている。また、1920年代に量子力学が確立された後、1930年代には、早々と結晶の電子状態の基礎が築かれた。そこでは、ブロッホの定理に代表されるさまざまな理論が量子力学にのっとなって展開された。

これらの実験的研究、または、理論的表式においては、結晶構造が周期性をもつこと、換言すると、並進対称性をもつことが、フルに利用されて

いる。

しかし、凝縮系の仲間には、結晶でない物質が結晶よりも多く存在している。非結晶固体や液体がその例である。これらの物質は、原子構造が並進対称性を持たないことが共通点であり、原子配置のこの性質は、「非結晶」「非周期」「不規則」「ランダム」「アモルファス」「ガラス」等、さまざまな表現で記述されるが、これらの表現はほぼ同じ意味で使われている。本稿でも、これらの言葉と同義語的に使うことにする。

アモルファス構造に関して実験から得られる情報のなかで、結晶の周期性(あるいは並進対称性)は、片鱗も残っていないことと、各原子の近傍の局所的な配置は結晶におけるものと変わらないことの2点が、最も重要なものである。前者は、長距離秩序の欠如と呼ばれ、後者は、短距離秩序の存在と呼ばれている。この2点はすべてのアモルファス構造に共通のものであるが、それ以上の詳細は実験からは直接には得られない。この事情は、将来実験装置が大幅に進歩しても変わらない。

こういう状況を考慮すると、コンピューター・シミュレーション、なかでも、分子動力学法(Molecular Dynamics 法—略して、MD法と呼ぶ)が一番威力を発揮するのは、不規則系の研究においてであることは、容易に想像がつく。実際、分子動力学法が導入された1950年代以降、M

*原稿受付 1991年12月4日

**慶応義塾大学理工学部

***成蹊大学工学部

D法の対象として研究されたのは、ほとんどが不規則系であった。

本稿では、MD法コンピュータ・シミュレーションによって、不規則系の中の原子や電子に関してどのような情報が得られているのかを紹介する。第2節では、古典的なMD法を使って、ガラス転移の様子、および、アモルファス構造の特徴を調べる。特に、アモルファス構造を安定にする原子の並び方とはどんなものであるのかを明らかにする。第3節では、量子力学的MD(QMD)法を使って、アモルファス・シリコンの物性を研究するための方針を述べ、第4節では、得られる物性を電子分布との関連で議論する。これらの結果はいずれも、コンピュータ・グラフィックスを使って可視化し、解析に利用する。第5節に関連の情報を記す。

2. ガラス転移

分子動力学法というのは、系を構成する多数の粒子(分子であったり原子であったりする)のおのおのに対するニュートン運動方程式を解くことによって、粒子の運動の時間発展を求め、系の諸物性を導く方法である。構成粒子の数が N 個ある場合には、 N 個の連立微分方程式を解くことになる。実際に、コンピュータで扱う際には、微分方程式を差分方程式に置き換える。

それぞれの系を特徴づけるのは、粒子間ポテンシャルである。ここでは、粒子間にレナード・ジョーンズ型の対ポテンシャルが働く系に対するMDシミュレーションの結果を紹介する^{1)~3)}。周期境界条件を採用し、粒子の数は864個で、積分の時間ステップは 0.5×10^{-14} sである。

このMD法で、われわれはアモルファス構造が液体からガラス転移を経て作成される様子を詳細に調べ、系の中の原子の動きをコンピュータ・グラフィックスを使って映像化し、その様子を映画にした。可視化を通してガラス転移、アモルファス構造などに関する多くの知見を得ることができた。

特に、ガラスを作成する時の冷却速度の違いによって、ガラスの安定性がどのように変わってくるかを調べ、その結果を解析することによって、

アモルファス構造を安定化するミクロな原子配置の特徴を明らかにした。

ガラス転移以下の温度でガラスをアニールすると、非常に速い冷却速度(10^{10} K/s)で作成したガラスは結晶化するのに対して、急冷ではあるが上述のものよりは遅い冷却速度(10^{11} K/s)で作成したガラスは安定で、相当長い時間の後にもアモルファス構造を保持していることが分かった。

この結果はつぎのように説明される。冷却速度が著しく速い場合には、できるだけ低いエネルギーの構造を選ぶために、アトムたちが並び換えをする時間がほとんどないので、広い範囲の原子の再配列は実現せず、各原子のごく近傍だけの並び換えが行われる。したがって、多くの二十面体構造が系の中に作られる。

この超急冷の過程で作られる二十面体構造は、図1(a)に示されるような形をしており、中心の原子を囲む最隣接原子12個が一重の殻をなしている。このクラスターには最隣接原子をむすぶボン드가42本ある。図1(b)および(c)には、比較のために、他の13原子クラスター(具体的には、面心立方(fcc)クラスターと六方稠密(hcp)クラスター)が描かれている。これらのクラスターのボンダの数は36である。一般に対ポテンシャルでは、ボンダが1本あるごとにエネルギーが得をするので、ボンダの数が多いほどクラスターのエネルギーは低くなる。これが、球対照的なポテンシャルをもつ原子からなるアモルファス構造の中に、二十面体的な局所対称性が多く現れる理由である。

図1 中心の原子を12個の原子が囲んでいるクラスター(括弧内の数字はクラスター内の最隣接ボンダの数): (a) 二十面体のクラスター(42); (b) 面心立方(fcc)クラスター(36); (c) 六方稠密(hcp)クラスター(36)。

超急冷によって作成されたアモルファス構造のなかには図1(a)のような二十面体クラスターが多く現れるが、上にも述べたようにそれぞれの局所構造の広がりはいささか小さいので、アニーリングの過程において、比較的簡単に結晶クラスターに組み込まれてしまう。

一方、冷却速度が、速いけれども上述のものより低いという場合には、アトムたちは並び換えのために多少は長い時間を費やすことができるので、最隣接より少し遠い所までを含めた再配列が可能になる。その結果、図1(a)のような一重殻の二十面体構造より大きくて、かつ二十面体対称性をもつクラスターが誕生し得る。そのようなクラスターの候補として、図2(a)に描かれたようなものが考えられる。このクラスターには、55個の原子があり、ボンドの数は234である。やはり、55個の原子からなるfccクラスターが図2(b)に示されており、ボンドの数は216である。したがって、この二重殻クラスターの場合も、二十面体対称性を

図2 (a)二重の殻を持つ二十面体的クラスターの説明図(55原子から成り、234の最隣接ボンドをもつ)：(上)中心の原子が、(第一殻に属する)12個の原子に囲まれている；(中)第二殻に属する42個の原子；(下)第一殻の原子と第二殻の原子との相対的な位置関係 (b)二重の殻を持つfccのクラスターの説明図(55原子から成り、216の最隣接ボンドをもつ)：(上)中心の原子が、(第一殻に属する)12個の原子に囲まれている；(中)第二殻に属する42個の原子；(下)第一殻の原子と第二殻の原子との相対的な位置関係

図3 二十面体の対称性をもつ原子(黒い原子)のクラスターとfccの対称性をもつ原子(灰色の原子)のクラスターとが、互いに入り組んだ構造で共存していて、系全体の結晶化を妨げている

もつクラスターの方が低いエネルギーをもつことが分かる。

実際に、急冷ではあるが比較的低い冷却速度で作成されたアモルファス構造の中には、この種類のクラスターが含まれており、空間的に広がったコヒーレンスをもっているので、構造として安定である。もうひとつ大事なポイントは、この二重殻の二十面体クラスターでは、第一殻の原子と第二殻の原子との相対的な位置関係はfcc結晶的になっており、まわりの結晶クラスターと共存しやすい形になっていることである。そのため、これらの二重殻の二十面体クラスターはアモルファス構造を安定に保つことが理解できる。具体的には、図3で示されるような状況が実現して、アモルファス構造は安定に保たれる。

3. 第一原理分子動力学法による a-SiH の研究

第一原理分子動力学法というのは、MDの対象として、古典力学的な原子に加えて、量子力学的な粒子である電子も考慮するもので、そのための効率的な方法が最近、カーとバリネロによって提案された⁴⁾。前節で紹介したような従来のMD法では、原子間ポテンシャルの形を何らかの物理的な根拠に基づいて仮定する必要があったが、第一原理MDでは電子の分布もセルフコンシステントに求める筋書きになっているので、原子間のポテンシャルもシミュレーションの一環として導出することができるのである。

ここでは、この方法を使って、水素化アモルファス・シリコン (a-SiH) のステブラー・ロンスキー効果における光誘起欠陥生成のミクロな機構を研究する。

太陽電池は21世紀のエネルギー問題を救う夢のデバイスといわれており、a-SiH がいま最も広く使われている。しかし、1975年以前は、a-Si の光電変換効率は著しく低く、太陽電池の実用化は問題外であった。変換効率が低い原因は主として、a-Si 中に多数存在するダングリング・ボンドの作るギャップ準位に起因していた。

1975年に、SiH₄ のプラズマ分解による a-SiH の作成法が導入され、a-SiH は太陽電池のデバイスとして現実的なものになった。この方法による作成の際には、多数の水素原子が存在し、これらの水素原子がダングリング・ボンドを満たして、ギャップ準位が消えてしまうために、変換効率が大幅に改善されたのである。ここでは、水素が救世主であった。

ところが、この作成法で作られた a-SiH においては、強度の光照射の後、光伝導度も暗伝導度もともに2~3桁減少することを、1977年に、ステブラーとロンスキーが見つけた。その際、欠陥(主としてダングリング・ボンド)が増加することもその後、確かめられた。この過程は、150°Cでの温度アニールによって、完全に元にもどることも確認された。この効果をステブラー・ロンスキー (SW) 効果と呼ぶ⁵⁾。

a-SiH の中では、水素は Si-H の形でのみ存在することが、実験から分かっている。したがって、光誘起欠陥生成の機構としては、フォトンが Si-H ボンドを切ってダングリング・ボンドを作り、水素の方は拡散して行って、弱い Si-Si ボンドを切り、さらにダングリング・ボンドを増やすというシナリオが実験から示唆されている。生成されたダングリング・ボンドは当然、変換効率を下げるわけだから、この意味では、水素はトラブルの種であると考えられる。

実際にどういふ機構で光劣化が起こっているのかを解明することは、太陽電池の効率安定という見地からも急務である。

SW 効果の素過程は局所的なものであり、全系

の原子構造の詳細にはよらないと考えられるので、われわれの MD では、a-SiH の中で起こっている局所的な環境をシミュレートするような原子と電子の配置を作ることにする。具体的には、規則的な構造の中に不規則性を導入したり、凍結法によってアモルファス構造をコンピューターの中に実現したりして、ミクロな世界を探る。

次の三つのステップによって、SW 効果のミクロな素過程を明らかにする^{6),7)}。

1. アモルファスのネットワークの中に、確かに弱い Si-Si ボンドが存在することを示す。
2. 弱い Si-Si ボンドの近傍に水素が存在するとき、何が起きるかを示す。
3. Si-H ボンドを切るために必要なエネルギーと、ボンドのスイッチをおこすために必要なエネルギーを計算する。

これらの素過程の研究から、SW 効果のミクロな機構を提案することができる。

われわれのシミュレーションでは、時間ステップは、 1.7×10^{-16} s, 原子の数は、8, 16, 32, 64 個、取り入れる平面波の数を決める最大エネルギーとしては 13.5 Ry を選んだ。また、Bachelet⁸⁾による norm-conserving な pseudopotential を使った。

4. a-SiH における原子と電子の構造

4.1 弱い Si-Si ボンド

第一原理 MD 法によるシミュレーションから得られた結果を解析して、a-SiH の中の弱い Si-Si ボンドの存在を示すことができた。弱い Si-Si ボンドの例として次のものが見つかった。

1. アモルファスなネットワークの中に幾何学的な要請から生ずる弱い Si-Si ボンド。
2. Si-H ボンドに隣接する Si-Si ボンドは弱くなる傾向にある。

さらに、弱い Si-Si ボンドの二つの Si 原子は、図 4 に示されるように、光学的な振動をしており、振動の中心の長さは、結晶シリコンにおけるボンドの長さより長い。本稿では、特に断らない限り、長さは結晶シリコンのボンドの長さ (2.35 Å) を単位にして測ることにする。図 4 の結果は、Si-Si ボンドが比較的安定な形で存在し得る

図4 Si-Si ボンドの長さ vs 時間ステップ

ことを保証している。

第一原理MDは原理的には基底状態にしか使えず、励起状態に応用した場合には、電子のエネルギーレベルの精度が落ちる。しかし、原子構造のおおよその様子を調べるだけなら、励起状態も議論できることが知られている。これをふまえて、われわれは励起状態における弱いSi-Siボンドの振る舞いをMDで求めた。励起状態は、光照射によって電子が励起された場合の状況をシミュレートしている。励起状態では弱いSi-Siボンドが長くなることが分かった。すなわち、光照射によって、弱いSi-Siボンドはさらに弱くなるのである。

4.2 弱いSi-Siボンドの近傍の水素原子

弱いSi-Siボンドの近くにいる水素原子に関しては次の結果が得られた。

いま注目している弱いSi-Siボンドがあまり長くない場合には、オフボンドの位置に水素の準安定な場所があることが分かった。水素は、この位置から比較的容易に拡散で流れ出すこともできるし、逆に拡散によってこの位置に比較的容易にもどってくることもできる。

一方、いま注目している弱いSi-Siボンドがかなり長い場合には、一つのSi-Hボンドと一つのダングリング・ボンドが生成される。このミクロな配置は室温では比較的安定で、高温では水素が拡散で流れ出してしまう。

これらの結果は、次のような配置に対する系の全エネルギーを計算することによって得られたものである。

1. 水素がSi-Siボンド上にいる場合。
2. 水素がSi-Siボンドと垂直な直線上にいる場合。

前者の結果は、図5に与えられている。エネルギーはSi-Siボンドの中心からの距離（水素のいる場所）の関数として求められている。図中の百分率は、注目しているSi-Siボンドの長さを示す。ただし、 $2.35\text{\AA}$ を100%としている。Si-Siの長さが110%のときは、ボンドの中心が安定位置である。Si-Siの長さが130%になっても、ボンドの中心が安定位置であることは変わらないが、水素を中心からずらすために必要なエネルギーは

図5 Si-Siボンド上に水素原子がある配置の全エネルギー。水素原子の位置はボンドのセンターから規格化された長さによって測られている。図中の百分率はSi-Siボンドの長さを表している

図6 Si-Siボンドに直角な直線上に水素原子がある場合の配置の全エネルギー。水素原子の位置はボンドのセンターから規格化された長さによって測られている。図中の百分率はSi-Siボンドの長さを表している

非常に高くなる。Si-Si の長さが150%になると、ボンドに沿って、二つの極小点が現れる。

後者の結果は、図6に与えられている。エネルギーは Si-Si ボンドの中心から、ボンドに垂直な方向へ距離（水素のいる場所）の関数として求められている。図中の百分率は、注目している Si-Si ボンドの長さを示す。

Si-Si の長さが110%のときは、ボンドの近くに安定な位置はない。Si-Si の長さが120%から140%の場合には、オフボンドの場所に水素の安定位置が存在する。

4.3 電子密度の等高線

前小節で説明した状況は、電子密度の等高線を見ることによって、より明らかに把握することができる。比較のためにまず、結晶シリコン中の Si ネットワークに沿っての等高線を図7(口絵1)に示す。この図で、電子密度の高さは、赤、黄色、

緑、青、白の順に低くなっている。黒い丸は Si 原子を表す。

図8(口絵2)には、弱い Si-Si ボンドに対する等高線が描かれている。図からも明らかなように、ボンドが「弱い」というのは、ボンドの長さが長いという意味だけでなく、ボンドの結合軌道上の電子密度が低いことも意味しているのである。

また、Si-H ボンドに隣接した Si-Si ボンドは弱いことも確かめられる。図9(口絵3)には、H-Si-Si-Si ボンドに沿った等高線が描かれている。水素の電気陰性度の高さを反映して水素原子の近傍の電子密度は高く、したがって Si-H ボンドに隣接する Si-Si ボンドは弱くなっている。この Si-Si ボンドは、長さが長いという意味でも、ボンドの上の電子密度が低いという意味でも、弱いことが分かる。

図10(口絵4)には、オフボンドの準安定配置に対する等高線が描かれている。電子は、注目の

図7 結晶シリコン中のシリコン原子のボンドに沿った電子密度の等高線

図9 Si-Si ボンドに直角な直線上、40%の位置に水素原子がある場合の電子密度の等高線

図8 Si-Si ボンドが結晶シリコンの場合に比べて110%伸びた場合の電子密度の等高線

図10 Si-Si-Si-H ボンドに沿った電子密度の等高線

る二つのSi原子に共有される形になっており、これがエネルギーを下げる原因になっている。

上述の三つのステップを調べることによって、SW効果のミクロな素過程の機構が明らかになった。具体的には、フォトンによってSi-H bondの水素が、隣接の弱いSi-Si bondのオフbond準安定位置にスイッチし、元のSi-Hの位置にダングリング・bondが生成される。水素原子はbondに沿ってつぎつぎにスイッチをし、Si-Siが比較的長いところで、Si-H bondとダングリング・bondが生成されてスイッチは終る。この一連のスイッチによって、二つのダングリング・bondが作られることになる。

5. おわりに

第2節で紹介したわれわれの映画「ガラス転移」は、1989年に科学技術庁長官賞を受賞しました。この映画は、16mmフィルム、および、ビデオの形にまとめられており、興味のある方には、実費でおわけしています。

第一原理分子動力学の研究は、文部省科学研究費、重点領域研究、「計算物理学——物性研究における新展開」の一環として行われました。

文 献

- 1) F. Yonezawa: in "Solid State Physics", vol. 45 (H. Ehrenreich and D. Turnbull, eds.), Academic Press, 1991.
- 2) M. Kimura and F. Yonezawa: in "Topological Disorder in Condensed Matter" (F. Yonezawa, ed.), Springer, 1983.
- 3) F. Yonezawa, S. Nosé and S. Sakamoto: *Neue Folge* **156**, 77(1988).
- 4) R. Car and M. Parrinello: *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471 (1985).
- 5) D. L. Staebler and C. R. Wronski: *Appl. Phys. Lett.* **31** 292 (1977).
- 6) F. Yonezawa, S. Sakamoto, and M. Hori: Invited Talk at "14th International Conference on Amorphous Semiconductors (ICAS14)": To be published in the proceedings of ICAS14 as a special issue of *J. Non-Cryst. Solids* (1991).
- 7) S. Sakamoto and F. Yonezawa: Submitted to *Phys. Rev.* (1991).

口絵1 結晶シリコン中のシリコン原子のボンドに沿った電子密度の等高線

口絵2 Si-Siボンドが結晶シリコンの場合に比べて110%伸びた場合の電子密度の等高線

口絵3 Si-Siボンドに直角な直線上、40%の位置に水素原子がある

口絵4 Si-Si-Si-Hボンドに沿った電子密度の等高線

(本文9頁参照)

(慶応義塾大学 米沢富美子)
(成蹊大学 坂本昇一)