

論文の内容の要旨

論文題目 半導体材料の結晶粒界原子・電子構造

氏名 沢田英敬

【1.緒言】

結晶粒界は、その結晶とは異なる構造を活かして、ナノ領域に新奇物性を作る場所として期待できる。半導体材料においては、欠陥構造の物性が薄膜の電氣的・光学的物性に非常に大きな影響を与えることを考えると、結晶粒界における原子尺度の構造変化が粒界特有の電子状態を作ること、それが全体の物性に影響を与えそうなことが期待される。結晶とは異なる構造を活かしたナノ構造を利用するには、まず原子・電子構造を探ることが必要である。しかし、その構造は原子数層分しかない局所構造であったため、粒界の性質を支配する原子・電子構造は明らかにするのは困難であった。いままで行われてきた結晶粒界原子構造解析は周期性から構造を類推するもので、直接的原子構造解析の例は少ない。また、ある電子状態がどの原子構造に関与したものであるかなど、結晶粒界特有の電子構造を実験的に決定された原子構造との相関を探りながら研究する必要がある。

そこで、本研究の目的は、第一に、半導体材料において、結晶粒界の原子構造の直接決定を行うこととした。第二に、特定された原子構造を基に、結晶粒界特有の電子構造を探る。粒界特有の電子状態がどの原子に局在したものなのかを電子論的に捉えることを挙げた。半導体材料としては、シリコンとダイヤモンドを取り上げる。シリコンは、すでに現在の半導体産業の中心材料であるが今後のナノテクノロジーにおいても当分主役の座は揺るがず、研究すべき事項は特にナノテクノロジーの立場に立つとまだ多い。結晶における各種物性に関しては十分研究されているが、結晶とは異なる構造である粒界に関しては原子尺度の研究は未だ十分ではない。ダイヤモンドは電氣的光学的性質だけでなく物理的・化学的性質も他の半導体に比べ優れ、炭素の環境・生体への適合性を併せ持つため近未来の中心的半導体として期待される。このような次世代半導体であるダイヤモンドの、結晶とは異なる構造における原子・電子構造を探る研究を先んじて行っておく必要があるだろう。カーボンナノチューブ等構造の多様性に富む炭素を原料としているダイヤモンドは、構造によって異なる電子状態をとることが示唆されており、原子構造と電子構造、物性の相関を探る研究はたいへん興味深い。

こうした原子尺度での粒界・界面研究の手段として今日分解能が向上した高分解能電子顕微鏡法を採用する。この手法では、原子の持つポテンシャルの投影が観察できる。粒界・界面のような局所領域で実験的に原子配列を決定できる唯一の手段である。具体的には、分解能 0.1nm を越える超高压超高分解能電子顕微鏡を用いる。また相補う手段として、スーパーセルを用いた第一原理分子動力学計算法を用いる。

【2.実験及び計算方法】

2.1 超高压超高分解能電子顕微鏡による粒界原子構造解析

実験に用いた超高压電子顕微鏡(JEM-ARM1250)は、加速電圧 1250kV(波長 0.736pm)、対物レンズの球面収差 $C_s=1.4\text{mm}$ 、色収差 $C_c=2.5\text{mm}$ である。分解限界は 0.1nm を切っている。高純度多結晶シリコン試料は、水素還元法により作製した。電子顕微鏡観察試料薄片化には、機械研磨後 Ar イオン研磨を用いた。ダイヤモンド多結晶は、CVD 法で作製した。FIB あるいは、Ar イオン研磨法で薄片化を行った。

2.2 第一原理擬ポテンシャル分子動力学法

電子構造計算には、第一原理計算プログラムを用いた。この方法は結晶粒界を含んだスーパーセルを用いたバンド計算法であり、初期原子モデルから共役勾配法に基づいた分子動力学計算法で安定原子配列を求めることが出来る。本計算法では、非常に精度高く粒界の性質を電子論的に解釈できる。擬ポテンシャルは、シリコンには HSC 型、カーボンには TM 型を用いた。計算に用いる適切な格子定数を計算した。平面波基底打ち切りエネルギーは、シリコンは 15Ry、ダイヤモンドは 60Ry とした。超高圧電子顕微鏡観察から構築した粒界原子構造モデルを用いて、原子数 96 或いは 48 個のスーパーセルを作成した。その後、第一原理分子動力学法にて、粒界原子構造緩和を行った。

【3.結果及び考察】

3.1 結晶粒界原子構造

シリコン・ダイヤモンドにおいて結晶部や構造のコンセンサスが取られている{111}Σ3 結晶粒界を用いて、原子構造直接決定が行えることを示した。マルチスライス計算も併せて行い、超高圧電子顕微鏡を用いて十分薄い試料を観察して行った粒界原子構造直接観察では、複雑な粒界構造においても、光学的偽像の導入等により誤った像解釈をすることなく、ポテンシャルの投影像を用いての粒界原子構造決定が行えたことを示した。シリコン{221}Σ9 結晶粒界、{112}Σ3 結晶粒界、{111}/{115}Σ3 結晶粒界、{111}/{552}Σ9 結晶粒界の原子構造決定を行うことが出来た。原子・電子構造が非常に興味を持たれていた{112}Σ3 結晶粒界原子構造を初めて明らかにした。結晶とは異なる構造を向いた Si-Si dumbbell や、単原子コラムサイトの様な特有の原子構造が、粒界にあることを示した。

CVD ダイヤモンドにおいては、{111}Σ3 結晶粒界、{221}Σ9 結晶粒界、{112}Σ3 結晶粒界、{114}Σ9 結晶粒界、5 対称双晶中心の粒界原子直接構造決定を行うことが出来、その構造を明らかにした。{221}Σ9 結晶粒界、5 対称双晶中心は、ダングリングボンドの無い構造であることを示した。{112}Σ3 結晶粒界、{114}Σ9 結晶粒界においては単原子コラムサイトが観察された。EELS 測定により、1s→π*遷移のスペクトルが報告されている結晶粒界では、単原子コラムサイトが観察されたことから、ダイヤモンドのギャップ内準位は単原子コラムサイトと関係があることが示された。

3.2 結晶粒界電子構造

観察した粒界原子構造を基に、粒界特有の電子構造を計算した。粒界ナノ領域において、粒界特有の電子状態が、粒界のどのような原子構造に局在したものなのかを電子論的に解析した。

シリコン{112}Σ3 結晶粒界においては、<110>方向の変位を伴った<110>方向の結合を作ってダングリングボンドを回避していることが高分解能像から示された。電子構造計算を行った結果、シリコン結晶においてダングリングボンドを回避した構造では、バンドギャップ内に粒界特有の準位を持たなかった。シリコン粒界において、{110}平面内で存在する幾何学的な 3 配位原子は、<110>方向への結合を作り、4 配位化することを示した。{111}Σ3 結晶粒界付近で観察されたシリコン{112}Σ3 結晶粒界高分解能像中に見られた単原子コラムサイトにおけるコントラストの黒い濃度の低下は、第一原理計算とマルチスライス像計算を用いて、高い原子密度の領域において原子を取り除いた構造で説明ができた。第一原理計算によるエネルギー計算も原子を取り除いた構造が、取り除かない構造よりも低いエネルギー値を示し、実験像と矛盾しない結果となった。高い原子密度の領域において原子を取り除いた粒界構造では、バンドギャップ内に準位が現れた。シリコン結晶粒界で

観測される準位は、不純物等の外来要因ではなく、高い原子密度の領域において原子を抜いた粒界構造で説明できた。

第一原理分子動力学計算を用いてダイヤモンド{112}Σ3 結晶粒界の電子構造解析を行った結果、単原子コラムサイトに現れた<110>方向の結合はダイヤモンド粒界中では、十分な価電子密度分布の上昇は起きず、その原子間距離も結晶中の C-C 原子間距離に比べ、110%以上広がっていた。ダイヤモンド結晶粒界中の単原子コラムサイトは、3 配位原子+弱い結合となっている計算結果が得られた。単原子コラムサイトが作り出す局在した電子状態が、伝導帯の下に存在するギャップ内非占有準位を生み出していた。ギャップ内準位は、<110>方向の原子間距離に依存していた。高分解能観察結果から導き出された、単原子コラムサイトとギャップ内準位の相関を、電子論的に説明できた。

【4.まとめ】

ポテンシャルの投影像を用いての粒界原子構造決定により、原子尺度で非対称な構造や、原子が電子線方向に取り除かれた構造を特定することが出来た。今までの、格子像を用いての周期性から類推した粒界原子構造解析では、説明できなかった電子構造を説明することが出来、原子・電子構造の相関を捉えることが出来た。

特定した粒界原子構造を基に、粒界特有の電子状態の起源を電子論的に捉えることが出来た。シリコンでは、粒界に存在するダングリングボンドは、新たな結合を作ることにより回避されるが、高すぎる原子密度の領域で原子が取り除かれることにより生じる配位数欠陥が、粒界特有の電子状態を作っていた。ダイヤモンドにおいては、粒界に弱い結合が存在し、それが粒界特有の電子状態の起源となっていた。

以上のように、結晶粒界という第 3 の原子構造において、原子構造と電子構造とが明確な相関を示すことを、実験と計算との協働により示すことができた。また、シリコンとダイヤモンドのように半導体という同種の物質として同列に論じられる傾向のある材料が、局所領域に着目すると、それぞれ個性を持っていることが見えてきた。