

## 審査の結果の要旨

氏名 沢田英敬

結晶粒界における構造研究は、検証が多様な物質におよび精度が増すにつれて、参照規範である幾何学モデルの範疇に収まりきれない実験結果が、無視できない頻度で出現し、この傾向は共有結合物質で著しい。他方、結晶粒界の持つ特殊な原子構造には、新たな物性を生み出しうる未知な源泉として、産業的側面からの早すぎる期待があり、結晶界面は、分類学すら未完のまま、基礎研究と産業化の同時進行を迫られている。そうした中で本論文は、研究対象を現在と未来の主要半導体であるシリコンとダイヤモンドに選び、原子構造直視が可能な、世界唯一の透過型電子顕微鏡を用い、近年発達した電子エネルギー損失分光を応用し、最新の第一原理計算を駆使して、結晶粒界を原子構造、電子構造、物性の三者の相関で捉えるという、困難な試みに挑戦している。

本論文は、全7章からなる。

第1章は、序論である。帰納的アプローチにより始まった初期の結晶粒界構造モデル、その後発展した幾何学的モデルについて述べた後、最近の実験と理論の両方による原子構造研究及び電子構造研究について述べ、本研究の歴史的な位置づけを明確にしている。

第2章では、本研究で用いた実験及び計算手法を述べている。超高分解能電子顕微鏡ポテンシャル投影像の理論、第一原理分子動力学法の理論、試料作製方法、試料薄片化技術、等について明快に述べている。

第3章では、多結晶シリコン粒界の原子構造直接決定を行った結果を述べている。構造が既知な  $\{111\} \Sigma 3$  粒界の観察で、超高分解能電子顕微鏡ポテンシャル投影像法の妥当性を確認した後、 $\{221\} \Sigma 9$  結晶粒界、 $\{112\} \Sigma 3$  結晶粒界、 $\{111\}/\{115\} \Sigma 3$  結晶粒界、 $\{111\}/\{552\} \Sigma 9$  結晶粒界の原子構造を、ポテンシャル投影像により直接決定し、結晶とは異なる方向を向いた Si-Si 対や、幾何学的な配位数欠陥を有する原子が  $\langle 110 \rangle$  方向に並ぶ配位数欠陥原子コラム等、結晶に対して粒界を特徴づける特異な原子構造の存在を見出している。

第4章では、シリコン結晶粒界について第一原理計算による電子構造解析を行った結果を述べている。前章で構造決定を行った粒界のうち、二つの緩和構造を持つ代表的な  $\{112\} \Sigma 3$  結晶粒界について計算し、配位数欠陥を有する一般的な  $\{112\} \Sigma 3$  粒界では、欠陥に起因する準位がギャップ内に存在し得ることを示している。新たに見出した配位数欠陥を持たない構造は、ダングリングボンドが  $\langle 110 \rangle$  方向の結合を作ることによって、実際には欠陥の生成が回避されていることを示し、配位数欠陥が回避された結晶粒界では、粒界特有の準位を作らないことを示している。

第 5 章では、多結晶ダイヤモンド粒界の原子構造直接決定を行った結果を述べている。シリコンの場合と同じ $\{111\}\Sigma 3$  結晶粒界、 $\{221\}\Sigma 9$  結晶粒界、 $\{112\}\Sigma 3$  結晶粒界、 $\{114\}\Sigma 9$  結晶粒界に加え、5 回対称双晶を見出し中心の粒界原子構造を決定している。配位数欠陥原子コラムに原子が実在することが観察され、この構造が電子エネルギー損失分光法によって $\pi^*$  ピークが観測される粒界に対応することを示している。このことによって、ダイヤモンドにおいては、ギャップ内準位は配位数欠陥原子コラムと密接な関係があることを示している。

第 6 章では、電子エネルギー損失分光法と第一原理計算を用いてダイヤモンド結晶粒界の電子構造解析を行った結果を述べている。ダイヤモンド粒界の電子エネルギー分光実験において出現する $\pi^*$  ピークを生み出す源となっている配位数欠陥原子の $\langle 110 \rangle$  方向の結合が、 $\sigma$  型の結合に比べて弱い結合となっていること、この弱い結合は、伝導帯の底部に位置する非占有準位を生み出していること、等を示している。また原子構造解析の結果との比較により、ギャップ内準位は、 $\langle 110 \rangle$  方向の原子間距離が結晶部に比べ 110%以上になると現れることをつきとめ、配位数欠陥原子コラムの原子構造とギャップ内準位との間に密な相関があることを電子論的に説明している。

第 7 章は前章までの結果をまとめ、シリコン結晶粒界とダイヤモンド結晶粒界の比較を行って総括としている。多様なパラメータの中で結局は、配位数欠陥原子の $\langle 110 \rangle$  方向に作る弱い結合が、シリコンとダイヤモンドの結晶粒界を特徴づける特有の電子状態を作ることと述べている。

以上のように、本論文は、超高压超高分解能電子顕微鏡と第一原理計算の協働により、半導体結晶粒界における原子構造と電子構造の相関を初めて具体例で明らかにしている。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、結晶粒界では同一でないことを明確に示している。さらに、結晶粒界特有の電子状態の起源や、原子種による違いをも確認しており、半導体工学や結晶界面学ひいては、近未来の結晶粒界工学への進展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。