HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	シリコン対応粒界における原子構造評価と電子状態予測
Author(s)	坂口, 紀史
Citation	日本金属学会誌, 78(1), 1-6 https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2013043
Issue Date	2014-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76944
Type	journal article
File Information	J. Jap. Inst. Met. Mater. V. 78(1) 1-6.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第78巻 第1号(2014)1–6
依頼解説論文

シリコン対応粒界における原子構造評価と電子状態予測

坂口紀史*

北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 78, No. 1 (2014), pp. 1–6
© 2014 The Japan Institute of Metals and Materials
Invited Review

Analysis of Atomic and Electronic Structures on CSL Boundary in Silicon

Norihito Sakaguchi*

Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060–8628

Σ3 CSL grain boundaries in poly–crystalline silicon were investigated by high–resolution transmission electron microscopy (HRTEM), electron energy–loss spectroscopy (EELS) and *ab initio* calculations. A {112} Σ3 CSL boundary consisted of two segments which differed in atomic structure. The segment near the corner and connected to {111} Σ3 CSL boundary showed symmetric structure while the other long segment, which was the distant one and away from the corner, showed asymmetric structure. *Ab initio* calculations revealed that the asymmetric structure is more stable than the symmetric one. A pronounced pre–edge shoulder was detected only in Si–L_{23} electron energy–loss near–edge structure (ELNES) acquired from the symmetric segment of the {112} and {111}Σ3 CSL boundaries. It was indicated that the shoulder in the ELNES acquired from the CSL junction resulted from the formation of the deep gap state originated by the 5–fold–coordinated silicon atom.
[doi:10.2320/jinstmet.J2013043]

(Received June 21, 2013; Accepted July 30, 2013; Published January 1, 2014)

Keywords: *coincidence site lattice (CSL) boundary, gap state, high–resolution electron microscopy, electron energy–loss spectroscopy, ab initio calculations*

1. 研究の背景と目的

シリコンにおける整合，非整合Σ3対応(CSL: Coincidence Site Lattice)粒界の原子構造は，高分解能電子顕微鏡法(HRTEM: high–resolution transmission electron microscopy)や計算機シミュレーションにより古くから研究されてきた[1–8]．一方，整合・非整合Σ3 CSL粒界の交点においては，電気的に活性な状態が現れ，キャリアの再結合場所となりうることが近年の電子線誘起電流法(EBIC: electron beam induced current)やケルビン力顕微鏡(KFM: Kelvin force microscopy)を用いた観察・測定により明らかにされつつある[9–11]．ただし，このような粒界連結部や粒界三重点における原子構造は不明な点が多く，さらに電子構造との相関についての知見はあまり得られていない．本論文では，超高分解能超高圧電子顕微鏡を用いて，整合{111}Σ3 CSL粒界に連結した非整合{112}Σ3 CSL粒界の原子構造を解析した著者の最近の研究成果[12–14]について概説する．特に，整合Σ3 CSL粒界との交点に現れた特徴的な原子構造とその電子構造との相関について，擬ポテンシャル法による第一原理電子状態計算，ならびに粒界部における電子エネルギー損失分光法(EELS: electron energy–loss spectroscopy)を用いた分析の双方から議論する．

* Corresponding author, E–mail: sakaguchi@eng.hokudai.ac.jp

2. 実 験 方 法

供試材として半導体グレード(11 N)の超高純度多結晶シリコンロッドを用いた．ロッドから薄く切り出した試料片を厚さ10 μm以下となるまで機械研磨した後，加速電圧3 kVのArイオンビームを用いて孔が開くまでイオン研磨した．イオン研磨の際，ビーム入射角を3°以下とすることにより，広範囲で表面損傷層の少ないTEM観察用試料を得た．HRTEM観察した領域の試料厚みは20 nm以下である．結晶粒界近傍における結晶構造像は，北海道大学に設置のマルチビーム超高圧電子顕微鏡(JEOL JEM–ARM–1300)を用いて撮影した．本装置の点分解能は，加速電圧1250 kV，シェルツァーフォーカス条件($\Delta f = -53$ nm)において0.118 nmであり，投影ポテンシャル像においてシリコンの原子位置を見分けるのに十分な分解能を有している．EELS分析には加速電圧200 kVの電界放射型TEM(JEOL JEM–2010F)を用い，付属のエネルギーフィルター(Gatan Image Filter Model–678)を用いてSi–L_{23}エッジのEELSスペクトルを取得した．スペクトルは1 nmのプローブ径，0.05 eV/chの条件で取り込み，この条件でのエネルギー分解能は約1.2 eVであった．なお，取得したスペクトルはlow–passフィルター(0.2 eV)を用いて平滑化し，その後バックグラウンドを除去した．

3. 計算方法

密度汎関数理論[15]に基づく第一原理電子状態計算により，観察された粒界原子構造の妥当性や粒界エネルギー，および電子構造を詳細に検討した．計算には，平面波基底ノルム保存擬ポテンシャル法に基づく第一原理電子状態計算が可能な ABINIT コード[16]を用いた．相関交換ポテンシャルには一般化密度勾配近似（GGA: generalized gradient approximation）[17]を採用した．実験的に得られた粒界原子構造をもとに，周期境界条件を考慮して二つの平行な Σ3 CSL 粒界を含む 96 原子からなるスーパーセルを構築した．原子に働く力を最小化することで構造緩和した粒界原子構造を定めるとともに，粒界エネルギーや電子状態密度（DOS: density of state）を求めた．ここで，平面波カットオフエネルギーは 270 eV，ブリュアンゾーン内の k 点サンプリング数は 4×4×2 とし，サンプリング法には Monkhorst–Pack による手法[18]を用いた．同条件における全エネルギーの計算精度は 0.01 eV/atom 以下であり，また構造緩和は各原子に働く力が 0.025 eV/nm 以下となるまで実行した．

4. 結果と考察

4.1 Σ3 CSL 粒界の原子構造[12,13]

Fig. 1 には，ファセット化した Σ3 CSL 粒界を[1$\bar{1}$0]方向から観察した(a)結晶構造像と，{112}Σ3 CSL 粒界と{111}Σ3 CSL 粒界との(b)連結部，および(c){112}Σ3 CSL 粒界中央部の拡大像をそれぞれ示した．ここで，観察領域の厚みはおよそ 8 nm，またフォーカスはずれ量はほぼシェルツァーフォーカス($\Delta f = -53$ nm)と等しいことを高分解能像シミュレーションにより確認した．{112}Σ3 CSL 粒界に直交する左右結晶粒の(11$\bar{1}$)面トレース(線 L，R)を見ると，粒界中央部では[11$\bar{1}$]方向への剛体並進移動によるずれが確認できるのに対し，{111}Σ3 CSL 粒界と{112}Σ3 CSL 粒界の連結部直下においては左右の結晶粒の(11$\bar{1}$)面の位置が完全に一致している．粒界中央部における剛体並進移動量はおよそ $0.15a_0$[11$\bar{1}$]であり，これは沢田らにより報告された安定{112}Σ3 CSL 粒界における実測値[19]とよく一致した．また，剛体並進移動量は{111}Σ3 CSL 粒界との連結部に近づくにつれて急激に減少するが，これは連結部近傍では{111}Σ3 CSL 粒界と周囲の結晶粒による幾何学的拘束のため並進移動が妨げられることに起因する．

Fig. 2(a)には，{112}Σ3 CSL 粒界中央部より得られた結晶構造像を示した．シリコンダンベル位置に対応した領域は，暗い棒状のコントラストとして観察されている．一方，粒界の所々ではシリコン単原子コラムに対応した暗円状のコントラストも現れている．結晶構造像より決定した粒界原子構造モデルを Fig. 2(b)に示す．ここで，シリコンダンベル中の各々の原子位置は白と灰色の丸で示されており，これらは異なる(2$\bar{2}$0)面上に存在していることを意味している．また，単原子コラムを濃い灰色の丸で示した．この構造モデルによれば，単原子コラムに存在する原子は隣接する灰色の丸で示された原子と同一の(2$\bar{2}$0)面上に存在している．粒界における原子構造の単位ユニットは，それぞれ一つの七員環，五員環および歪んだ六員環により構成されていることが分かる．この粒界原子構造モデルを初期配置とし，第一原理電子状態計算による構造緩和後の粒界原子構造の[1$\bar{1}$0]方向からの投影図，および[11$\bar{1}$]方向からの投影図を Fig. 2(c)と(d)

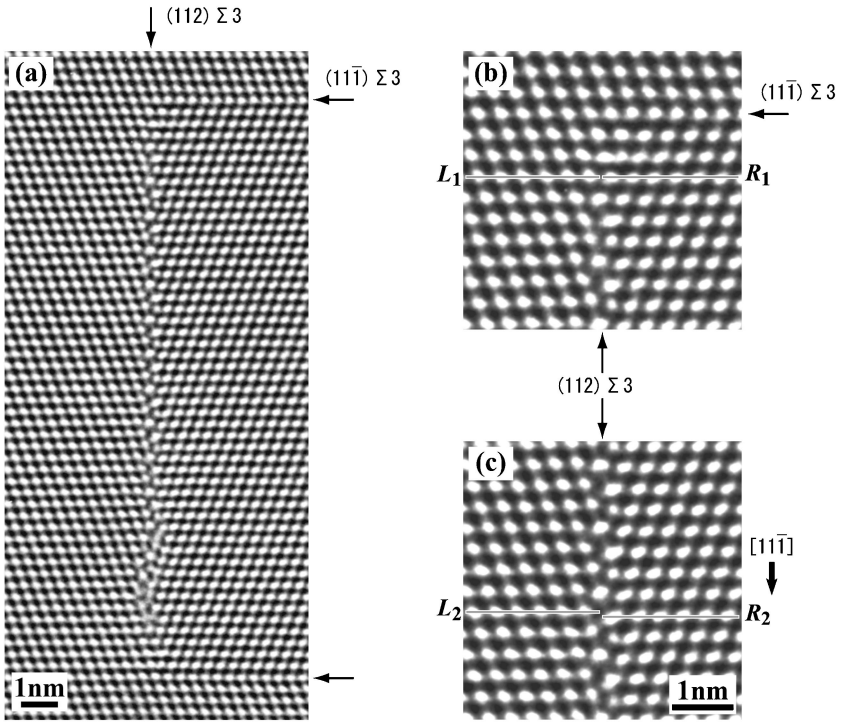


Fig. 1 (a) HRTEM of a silicon {112}Σ3 CSL grain boundary, and magnified segmental images of (b) near the junction to the {111} Σ3 CSL boundary and (c) central region.

にそれぞれ示した．[1$\bar{1}$0]方向から投影した原子構造は，実験的に決定されたモデルとほとんど変わらない．また，[11$\bar{1}$]方向からの投影図より，単原子コラムに存在する原子は互い違いに[1$\bar{1}$0]もしくは[$\bar{1}$10]方向に変位し，隣接する三配位原子同士で新たな結合を生じることが明らかとなった．これら原子の結合長は 0.245 nm であり，これはバルクシリコン結晶における最近接原子間距離(0.235 nm)の 104％の大きさである．この構造は，Papon らによって提唱された *pm*(1×2)モデル[20]とよく類似している．また，第一原理電子状態計算より求められた粒界エネルギーは 0.56 J/m^2 であり，種々の異なる{112}Σ3 CSL 粒界原子モデルより得られたエネルギーの中で最も低い値を示した．これより，粒界中央部で観察された非対称な{112}Σ3 CSL 粒界は最安定な粒界構造であり，三配位原子などの配位数欠陥を導入することなく結合長・角の歪みを最小にした構造であるといえる．

一方，Fig. 3(a)と(b)に，{112}Σ3 CSL 粒界と{111}Σ3 CSL 粒界との連結部における結晶構造像と，これに対応した粒界原子構造モデルを示す．連結部付近では，{112}Σ3 CSL 粒界は左右対称な原子構造となっていた．この場合の粒界構造ユニットは，それぞれ一つの七員環，五員環および二つの六員環により構成されており，幾何学的な関係から Fig. 3(b)中に“5”と示されている原子は五配位となる．Fig. 3(c)と(d)には，第一原理電子状態計算に基づく構造緩和後の構造の[1$\bar{1}$0]方向からの投影図と[11$\bar{1}$]方向からの投影図をそれぞれ示した．構造緩和後においてもボンド再構成が起こることはなく，五配位シリコン原子は安定に存在することが明らかとなった．これより，結晶粒界のような結晶の対称性や周期性が低下した乱れた領域においては，五配位原子が存在する可能性が示された．また，五配位原子を含む{112}Σ3 CSL 粒界の粒界エネルギーは 0.76 J/m^2 と計算され，これは Fig. 2 に示された最安定な粒界のそれと比較して 0.2 J/m^2 程高い．これは，{111}Σ3 CSL 粒界や周囲の結晶粒による幾何学的拘束により，粒界連結部付近では準安定な原子構造が現れていることを意味している．

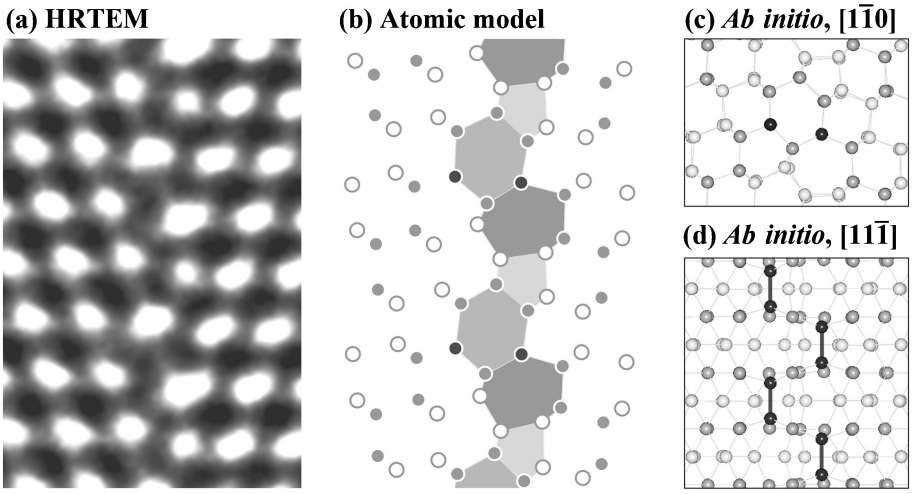


Fig. 2　(a) HRTEM of the {112}Σ3 CSL boundary and (b) a geometrical atomic structure model. (c) Relaxed structure of [1$\bar{1}$0] and (d) [11$\bar{1}$] projection obtained by *ab initio* calculations.

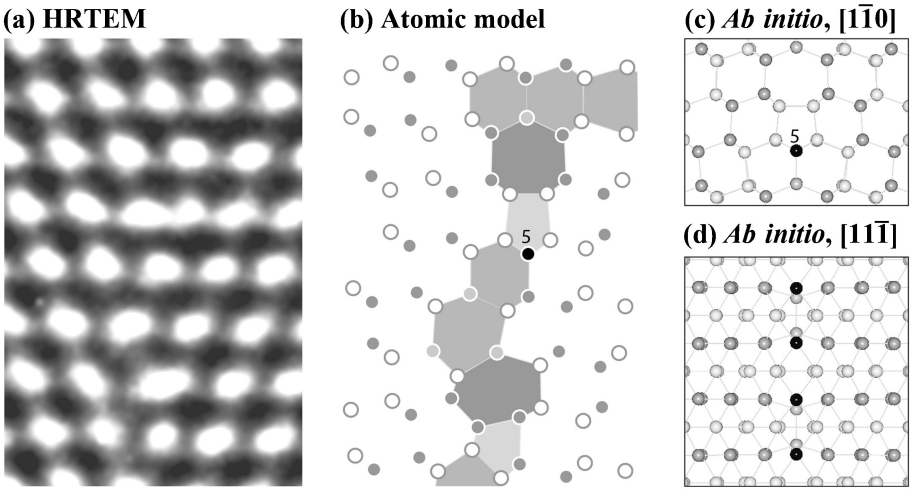


Fig. 3　(a) HRTEM of the {112}Σ3 boundary near the junction to the {111}Σ3 CSL boundary and (b) a geometrical atomic structure model. (c) Relaxed structure of [1$\bar{1}$0] and (d) [11$\bar{1}$] projection obtained by *ab initio* calculations. Index “5” denotes the atoms with 5–fold–coordination.

4.2 Σ3 CSL 粒界の電子状態密度[12,13]

Σ3 CSL 粒界，特に連結部付近に存在する五配位原子が粒界の電子状態に与える影響を検討するため，第一原理電子状態計算により粒界部の電子状態密度を計算した．Fig. 4 には，(a)粒界中央部および(b)連結部付近の粒界原子構造モデルより計算された電子状態密度を実線で，バルクシリコン結晶より計算された電子状態密度を点線でそれぞれ示した．バルク結晶と Σ3 CSL 粒界を含むモデルからの電子状態密度を比較すると，価電子バンド，伝導バンドともにそれほど大きな構造の違いは見られない．一方，フェルミ準位近傍に着目すると，バルク結晶や粒界中央部のモデルによる計算結果ではバンドギャップが形成されているのに対し，五配位原子を含んだ Σ3 CSL 粒界ではギャップ内に新たな状態が形成されバンドギャップは消失した．新たな状態は，フェルミ準位の上部と下部にそれぞれ現れており，配位数欠陥を含まない CSL 粒界ではこの様なギャップ内の準位は全く形成されないことより，これは五配位原子に起因した欠陥準位であることが予想される．さらに Fig. 5 には，五配位原子およびその周囲の原子の部分電子状態密度の計算結果を示した．これより，五配位原子とその周囲の原子は共有結合し，五配位原子では 3*d* 軌道が結合に強く関与することが明らかとなった．また，五配位原子に起因した欠陥準位の形成により，Σ3 CSL 粒界の連結部付近はキャリアの再結合サイトとして作用すると考えられる．これは，EBIC や KFM による観察結果[9–11]と矛盾しない．これより，準安定な{112}Σ3 CSL 粒

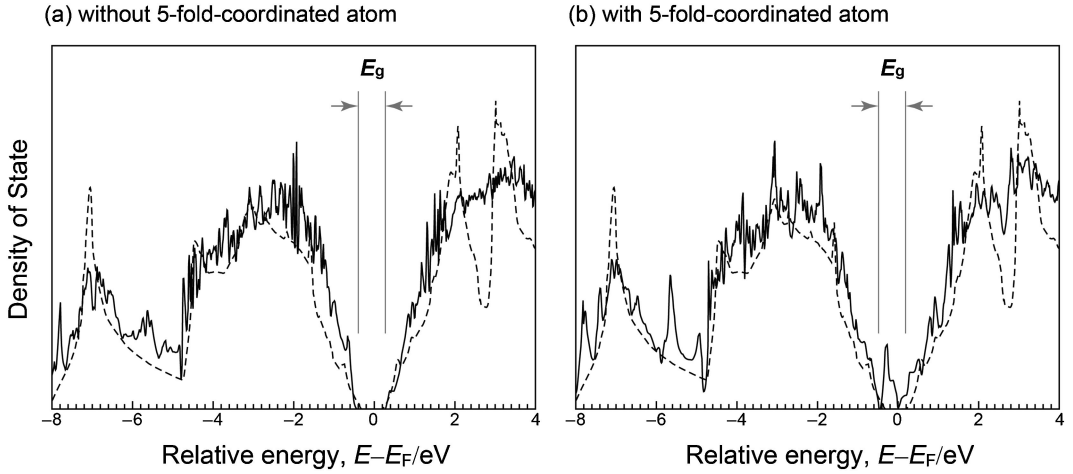


Fig. 4 Calculated density–of–state of bulk silicon crystal (dotted line) and the {112}Σ3 CSL boundary (solid line) in (a) Fig. 2 and (b) Fig. 3.

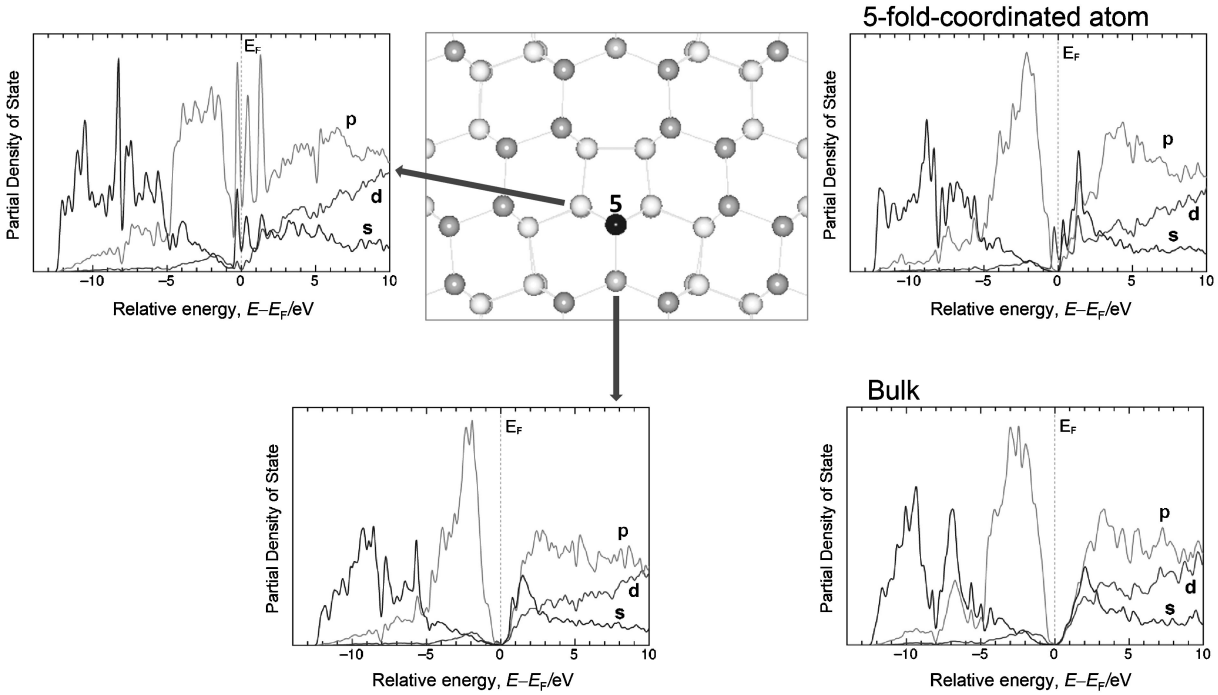


Fig. 5 Calculated partial density–of–state of silicon atoms neighboring the 5–fold–coordinated atom. The partial density–of–state of the 5–fold–coordinated atom and bulk silicon are also given.

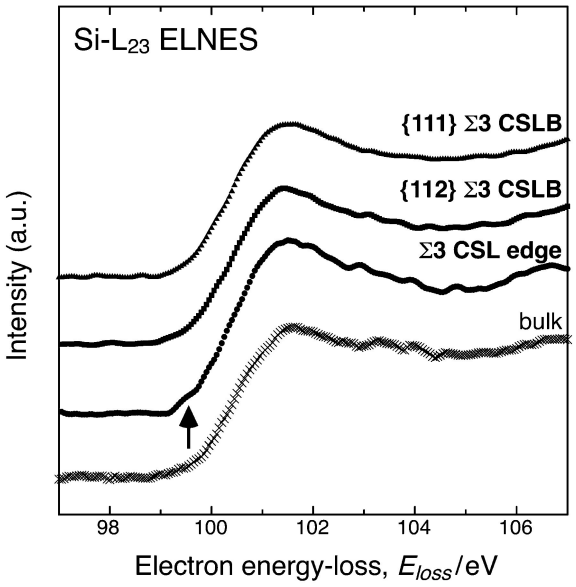


Fig. 6　Si–L_{23} ELNES acquired from a bulk, {112} and {111} Σ3 CSL grain boundaries, and their junction. A pronounced shoulder appeared only in the spectrum taken from the junction of Σ3 CSL boundaries.

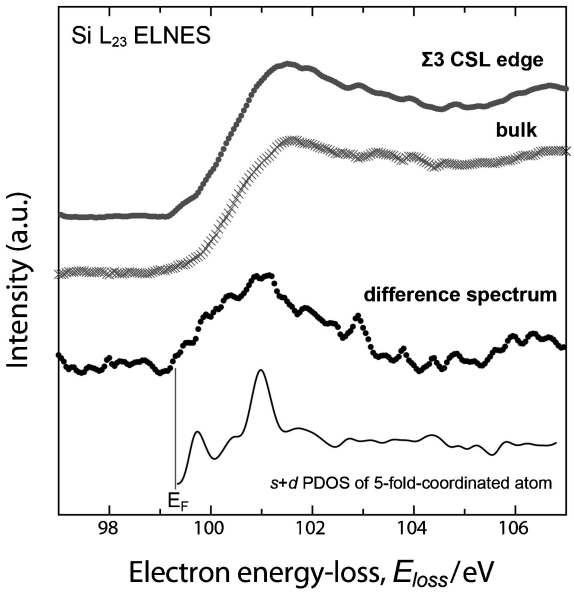


Fig. 7　Difference spectrum of Si–L_{23} ELNES between the Σ3 CSL edge and the bulk silicon. The calculated partial density–of–state (sum of *s*– and *d*–orbits) of the 5–fold–coordinated atom is also plotted.

界の存在は電気伝導特性に影響を及ぼすことが示唆される．

4.3　Σ3 CSL 粒界の EELS 測定[14)]

HRTEM による原子構造解析と，その構造に基づく第一原理電子状態計算より，Σ3 CSL 粒界の連結部付近には五配位となるシリコン原子が存在し，その周囲では電気的に活性な(深い)ギャップ内準位が形成されることが示された．同様の電子状態変化は EELS による内核励起スペクトルの解析からも確認された．Fig. 6 に，{111}および{112}Σ3 CSL 粒界，ならびに Σ3 CSL 粒界連結部付近より得られた典型的な Si–L_{23} 吸収端微細構造(ELNES: electron energy–loss near edge structure)を示す．バルク領域より得られたスペクトルと比較すれば，各 Σ3 CSL 粒界上より得られたスペクトルに大きな違いは見られなかった．一方，五配位シリコン原子を含む Σ3 CSL 粒界連結部付近より得られたスペクトルでは，ピークの立ち上がり(99 eV 付近)に明らかにショルダーが現れているのが見てとれる．Fig. 5 に示した第一原理電子状態計算に基づく部分状態密度の解析結果との比較より，連結部の ELNES に現れたショルダーは五配位原子によりギャップ内に形成された新たな準位によく対応することが分かった．なお，本研究での EELS 測定で用いたプローブ径は約 1 nm であり，測定されたスペクトルには五配位原子の電子状態に関する情報に加え，周辺の(バルクとみなせる)シリコン原子からの情報を多く含んでいると考えられる．そこで，バルクからの寄与を取り去るため，連結部から得られたスペクトルからバルク領域より得られたスペクトルを差し引いた差分スペクトルを求めた．Fig. 7 にはそれぞれのスペクトルと差分スペクトル，ならびに第一原理電子状態計算より得られた五配位原子の伝導バンドにおける部分電子状態密度(*s* 軌道と *d* 軌道成分の和)を合わせて示した．同図より，差分スペクトルの形状やピーク位置は五配位原子の部分電子状態密度の計算結果ときわめてよく一致している．以上の結果より，連結部の ELNES に現れたショルダーは五配位原子によるギャップ内準位の形成を反映しており，粒界に局在した電気的に活性な状態が EELS により検出可能であることが示された．

5.　ま　と　め

本研究では，HRTEM，EELS ならびに第一原理電子状態計算により Σ3 CSL 粒界の原子構造と電子状態について調査した．エネルギー的に最安定な{112}Σ3 CSL 粒界は非対称な原子構造をとり，電気的に不活性であることが第一原理電子状態計算より示された．一方，{111}Σ3 CSL 粒界との連結部付近ではエネルギー的に準安定な{112}Σ3 CSL 粒界が現れた．準安定 Σ3 CSL 粒界の原子構造は粒界を挟んで対称であり，五員環と六員環の結合部に五配位シリコン原子が存在していた．第一原理電子状態計算に基づく電子状態密度の計算結果より，準安定 Σ3 CSL 粒界ではバルクシリコン結晶のバンドギャップ内に五配位原子に起因した欠陥準位が形成され，電気的に活性であることが示された．さらに，この領域より得た Si–L_{23} ELNES のピーク立ち上がりにはバルクでは見られない明瞭なショルダーが出現し，差分スペクトルによる解析からこれは五配位原子によりギャップ内に形成された新たな電子状態によく対応することが明らかとなった．

本研究を遂行するに当たり，北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター超高圧電子顕微鏡室の菅原健治氏，大久保賢二氏には超高圧電子顕微鏡観察に際し多大なご協力を頂きました．市野瀬英喜教授には研究に対する様々な御指摘を頂くとともに有益な御助言を頂きました．また，EELS 測定では修士課程大学院生の三宅牧人君(現在・住友電工)にご協力を頂きました．ここに感謝の

意を表します.

文　献

1) H. Ichinose and Y. Ishida: Philos. Mag. A **43**(1981) 1253–1264.
2) C. Fontaine and D. A. Smith: Appl. Phys. Lett. **40**(1982) 153–154.
3) A. Bourret and J. J. Bacmann: Surf. Sci. **162**(1985) 495–509.
4) H. Ichinose, Y. Tajima and Y. Ishida: Supplement to Trans. JIM **27**(1986) 253–260.
5) M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Watanabe, Y. Ebata and M. Kinoshita: J. Phys. C **21**(1988) L695–L700.
6) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto: J. Phys. Condens. Mater. **2**(1990) 7809–7825.
7) J. R. Morris, C. L. Fu and K. M. Ho: Phys. Rev. B **54**(1996) 132–138.
8) H. Sawada, H. Ichinose and M. Kohyama: J. Elec. Micro. **51**(2002) 353–357.
9) A. Buis, Y. S. Oei and F. W. C. Schapink: Supplement to Trans. JIM **27**(1986) 221–228.
10) S. Tsurekawa, K. Kido and T. Watanabe: Philos. Mag. Lett. **85**(2005) 41–49.
11) S. Turekawa, K. Kido and T. Watanabe: Mater. Sci. Eng. A **462**(2007) 61–67.
12) N. Sakaguchi, H. Ichinose and S. Watanabe: Mater. Trans. **48**(2007) 2585–2589.
13) N. Sakaguchi, S. Watanabe and H. Ichinose: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 886–891.
14) N. Sakaguchi, M. Miyake, S. Watanabe and H. Takahashi: Mater. Trans. **52**(2011) 276–279.
15) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136**(1964) B864–B871.
16) ABINIT code obtained from web site at http://www.abinit.org/
17) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**(1996) 3865–3868.
18) H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B **13**(1976) 5188–5192.
19) H. Sawada and H. Ichinose: Scr. Mater. **44**(2001) 2327–2330.
20) A. M. Papon and M. Petit: Scr. Meter. **19**(1985) 391–396.