



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ファセット化した Σ 3CSL粒界原子構造のHRTEM観察と第一原理電子状態計算に基づく解析
Author(s)	坂口, 紀史; 渡辺, 精一; 市野瀬, 英喜
Citation	日本金属学会誌, 72(11), 886-891 https://doi.org/10.2320/jinstmet.72.886
Issue Date	2008-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76945
Type	journal article
File Information	J. Jap. Inst. Met. Mater. V. 72(11) 886.pdf



ファセット化した $\Sigma 3$ CSL 粒界原子構造の HRTEM 観察と第一原理電子状態計算に基づく解析*

坂口紀史¹ 渡辺精一¹ 市野瀬英喜²

¹北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センターマルチスケール機能集積分野

²理化学研究所フロンティア研究システム単量子操作研究グループ

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 11 (2008), pp. 886-891

© 2008 The Japan Institute of Metals

Atomic Structure of Faceted $\Sigma 3$ CSL Grain Boundary in Silicon: HRTEM and *Ab-Initio* Calculation

Norihito Sakaguchi¹, Seiichi Watanabe¹ and Hideki Ichinose²

¹Laboratory of Integrated Function Materials, Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

²Single Quantum Dynamics Research Group, Frontier Research System, Riken, Saitama 350-0395

{112} $\Sigma 3$ CSL grain boundary in silicon was investigated by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and *ab-initio* calculation. A {112} $\Sigma 3$ CSL boundary consisted of two segments which differed in atomic structure. The segment near the corner and connected to {111} $\Sigma 3$ CSL boundary showed symmetric structure and the other long segment, which was the distant and away from the corner, showed asymmetric structure. It was shown that the asymmetric structure is more stable than the symmetric one. In the symmetric segment a 5-fold coordinated atom presented, which elevated the structure energy of the boundary and produced a new state in the band gap.

(Received June 18, 2008; Accepted August 5, 2008)

Keywords: coincidence site lattice (CSL) grain boundary, atomic structure, electronic structure, high-resolution electron microscopy, *ab-initio* calculation

1. 研究の背景と目的

シリコンにおける整合、非整合 $\Sigma 3$ 対応 (CSL; Coincidence Site Lattice) 粒界の原子構造は、実験的¹⁻⁴⁾ならびに数値計算⁵⁻⁸⁾により古くから研究されてきた。特に、非整合 {112} $\Sigma 3$ CSL 粒界について、例えばシリコンのような共有結合性の物質では、各々の結晶粒の剛体並進移動による特徴的な緩和構造を取ることが知られており、多くの興味を引きつけてきた⁹⁻¹¹⁾。このような特徴的な原子構造により、粒界においてはバルクとは異なる新たな機能を発現する可能性が指摘されており¹²⁾、粒界固有の原子構造と電子構造との相関を正確に評価することは量子デバイス材料への応用の観点から特に重要である。

本論文では、超高分解能超高压電子顕微鏡 (HRHVTEM) を用いて非整合 {112} $\Sigma 3$ CSL 粒界の原子構造を解析した結果を示す。特に、整合 {111} $\Sigma 3$ 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結果に基づき議論する。

2. 実験方法

11N グレードの超高純度多結晶シリコンロッドを薄く切り出し、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、TEM 観察用試料とした。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、広範囲の領域で表面損傷層の少ない試料を得ることができた。観察した領域の試料厚みは 10 nm 以下である。結晶粒界近傍における結晶構造像は、北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センターに設置のマルチビーム超高压電子顕微鏡 (JEOL JEM-ARM-1300) を用いて撮影された。本装置の点分解能は、シェルフォーカス条件 ($\Delta f = -53 \text{ nm}$) 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。

3. 第一原理電子状態計算

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するため、密度汎関数理論¹³⁾に基づく第一原理電子状態計算を行った。ここで、相関交換ポテ

* Mater. Trans. 48(2007) 2585-2589 に掲載

ンシヤルには一般化密度勾配近似 (GGA; generalized gradient approximation)¹⁴⁾を採用した. 実験的に得られた粒界原子構造を元に, 周期境界条件を考慮して二つの平行な CSL 粒界を含む 96 原子からなるスーパーセルを構築し, 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. 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 PHASE コード¹⁵⁾を用いた. 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 $4 \times 4 \times 2$ とし, サンプリング法には Monkhorst-Pack による手法¹⁶⁾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 $\Sigma 3$ CSL 粒界の構造

Fig. 1 には, ファセット化した $\Sigma 3$ CSL 粒界を $[1\bar{1}0]$ 方向から観察した (a) 結晶構造像と, 非整合 $\{112\}\Sigma 3$ 粒界と整合 $\{111\}\Sigma 3$ 粒界との (b) 連結部, および (c) $\{112\}\Sigma 3$

CSL 粒界中央部の拡大像を示した. 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条件のそれ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.

Fig. 1(b), (c) 中において, $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界に直交する左右結晶粒の $(11\bar{1})$ 面トレースをそれぞれ線 L, R で示した. 線 L_1, R_1 で示されるように, $\{111\}\Sigma 3$ 粒界と $\{112\}\Sigma 3$ 粒界の連結部直下においては左右の結晶粒の $(11\bar{1})$ 面が一致しているのに対し, $\{112\}\Sigma 3$ 粒界中央部においては粒界上での不一致が認められる (線 L_3, R_3). 同様の不連続性は粒界連結部付近においても観察される (線 L_2, R_2). $(11\bar{1})$ 面のずれの平均的な大きさはおよそ $0.15a_0[11\bar{1}]$ であった. この様に $(11\bar{1})$ 面の不一致が生じている領域は $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界のほとんどを占めていた. すなわち, $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界のほとんどの部分において, 一方の結晶粒が他方に対し $[11\bar{1}]$ 方向に剛体並進移動しており, またその移動量 ($0.15a_0[11\bar{1}]$) は沢田らにより報告された値¹⁰⁾に良く一致した. 剛体並進移動量は $\{111\}\Sigma 3$ 粒界との連結部に近づくにつれて急激に減少する. これは, 連結部近傍では $\{111\}\Sigma 3$ 粒界と周囲の結晶粒による幾何学的拘束のため, 剛体並進移動が妨げられることに起因する.

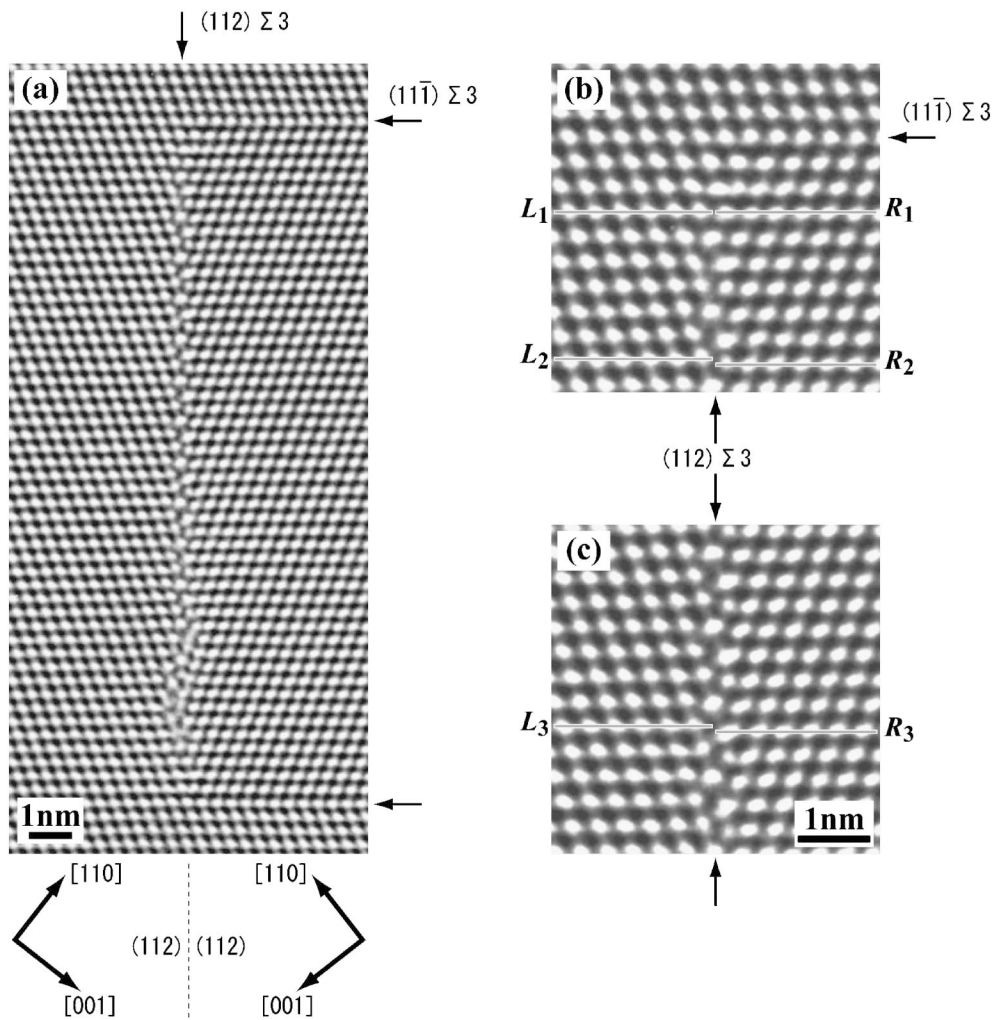


Fig. 1 (a) A high-resolution image of wide view of a silicon $\{112\}\Sigma 3$ CSL grain boundary, and magnified segmental images of (b) near the connecting corner to the $\{111\}\Sigma 3$ CSL boundary and (c) long central region.

4.2 $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界中央部の原子構造

前節で示された様に, $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界では中央部と連結部近傍において剛体並進移動の有無が確認された. これは各々の粒界原子構造が異なることを明示しており, それぞれの原子構造を詳細に検討する必要がある. Fig. 2(a)は, $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界中央部における結晶構造像である. 結晶構造像では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, 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粒界の所々に現れている. Fig. 2(b)に, 結晶構造像より決定した粒界原子構造モデルを示す. ここで, シリコンダンベルにおける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. また単原子コラムを濃い灰色の丸で示した. 同図より, 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. さらに幾何学的な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 $(2\bar{2}0)$ 面上にある. 即ち, 単原子コラムにある原子の配位数は三配位となり, ダングリングボンドが存在する構造であることが予想される.

結晶構造像より決定された粒界原子構造の幾何学モデルを初期配置とし, 緩和した粒界原子構造を得るために第一原理電子状態計算を行った. 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)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幾何学モデルとほとんど変わらないことが Fig. 2(c)より明らかである. 構造緩和後においても, 実験的に観察された粒界での $(11\bar{1})$ 面の不一致が確認で

きる. 一方, Fig. 2(d)に示した $[11\bar{1}]$ 方向から投影した原子構造からは構造緩和に伴う原子位置の大きな変化が見られた. 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. 構造緩和前後におけるこれら原子位置の変化を Fig. 3 に示す. 構造緩和前のモデルによれば, 各々の三配位原子の原子間距離は 0.384 nm であり, これは $\{110\}$ 面の面間隔と一致する. 一方, 構造緩和後は, 隣接する三配位原子がそれぞれ $[1\bar{1}0]$ と $[\bar{1}10]$ 方向に変位することにより, 原子間距離は 0.245 nm まで変化する. 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%の大きさであり, 隣接する三配位原子同士が共有結合を形成することを意味する. また, 構造緩和後の原子構造は Papon らによって提唱された $pm(1\times 2)$ モデル¹⁷⁾と非常に類似していた. 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/m² であり, 種々の異なる $\{112\}\Sigma 3$ 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かった. これより, 粒界中央部で観察された非対称な $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界構造は最も安定な原子構造であり, 三配位原子などの配位数欠陥を導入することなく, ボンド歪みを最小にした構造であると言える. さらに, 電子状態密度の計算からは, バンドギャップ内に如何なる欠陥準位も存在しないことが分かった.

4.3 $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界連結部の原子構造

$\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界と $\{111\}\Sigma 3$ 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 Fig. 4(a)と(b)にそれぞれ示した. $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界について, 連結部付近で見られる原子構造は中央部のそれとは明

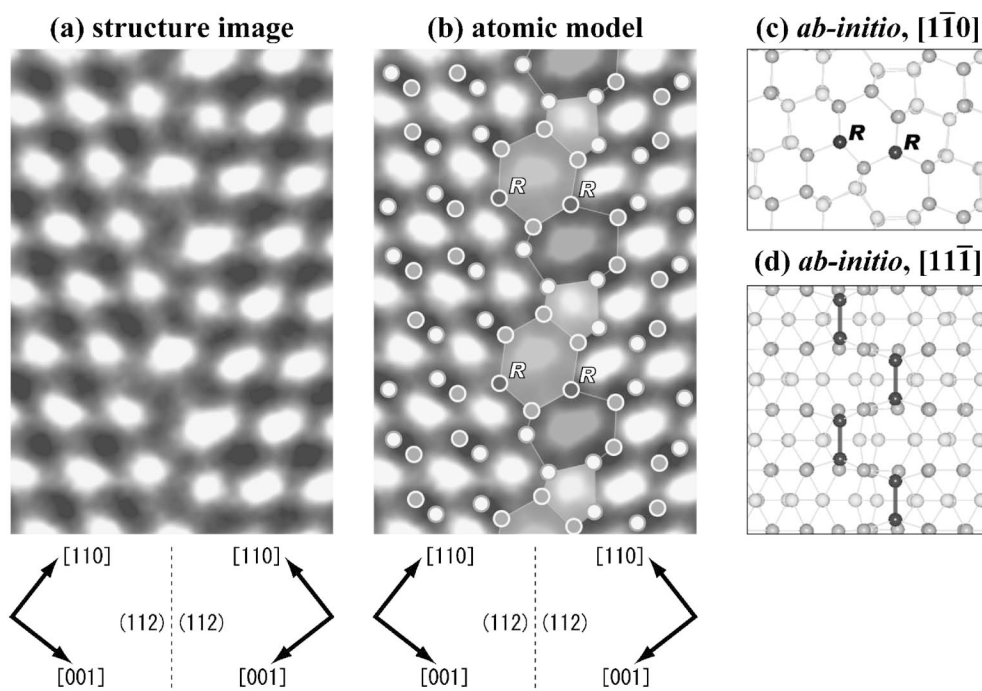


Fig. 2 (a) A structure image of the $\{112\}\Sigma 3$ CSL boundary and (b) a geometrical atomic structure model superimposed on (a). (c) Relaxed structure of $[110]$ and (d) $[111]$ projection obtained by *ab-initio* calculation. Index "R" denotes the atoms of the single atomic columns.

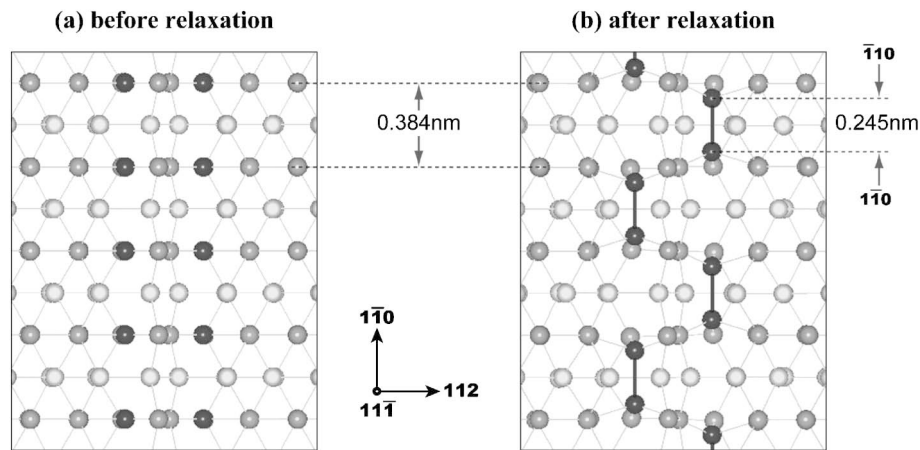


Fig. 3 $[11\bar{1}]$ projection images of (a) a geometrical atomic structure model and (b) a relaxed structure obtained by *ab-initio* calculation.

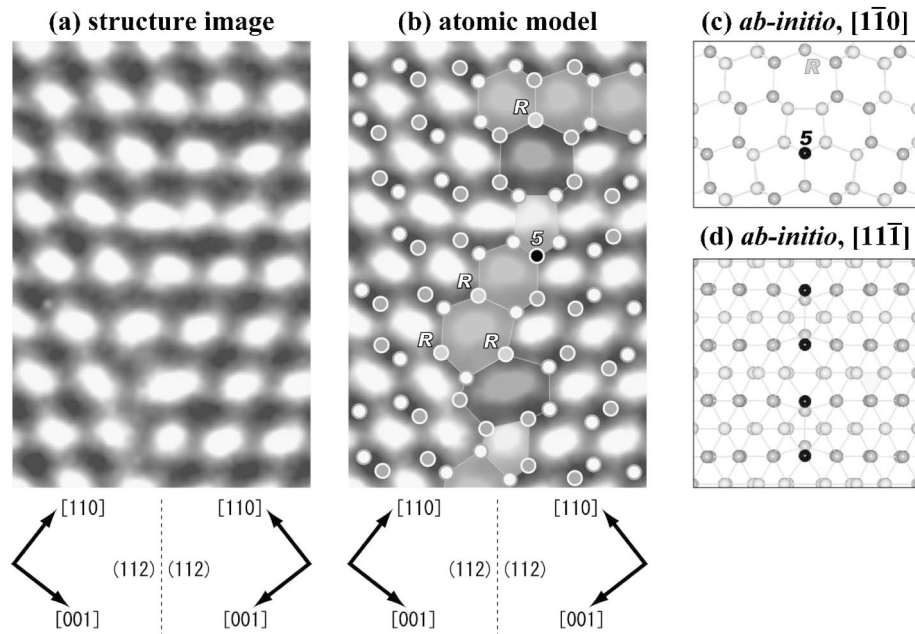


Fig. 4 (a) A structure image of the $\{112\}\Sigma 3$ boundary near the connecting corner to the $\{111\}\Sigma 3$ CSL boundary and (b) a geometrical atomic structure model superimposed on (a). (c) Relaxed structure of $[1\bar{1}0]$ and (d) $[11\bar{1}]$ projection obtained by *ab-initio* calculation. Index “R” denotes the atoms of the single atomic columns and index “5” denotes the atoms with 5-fold-coordination.

らかに異なり、粒界を挟んだ $(11\bar{1})$ 面の不一致は見られず、左右対称な原子構造が示された。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いる。幾何学的な解析によれば、Fig. 4(b)中に“5”と示されている原子は五配位となる。Fig. 4(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。sp₃結合を有するシリコン結晶では、シリコンは基本的に四配位となるが、アモルファスシリコン中ではフローティングボンドと呼ばれる五配位シリコン原子の存在が指摘されている^{18,19}。Stich らにより示された五配位シリコン原子は四本の等価な結合手の他に一本のや

や伸びた結合手を持ち、これは $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界に存在する五配位原子の構造とは完全には一致しない。しかしながら、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は否定できない。また、本研究で観察された $\Sigma 3$ CSL 粒界連結部における粒界原子構造は、香山らによりタイトバインディング法を用いて計算された配位数欠陥のない原子構造モデル⁵⁾とは一致しない。さらに、五配位原子を含む $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界について計算された粒界エネルギーの値は 0.76 J/m^2 であり、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 程高い値を示した。これは、粒界連結部近傍においては準安定な原子構造が現れていることを意味しており、 $\{111\}\Sigma 3$ CSL 粒界と周囲の結晶粒による幾何学的拘束による結果である。

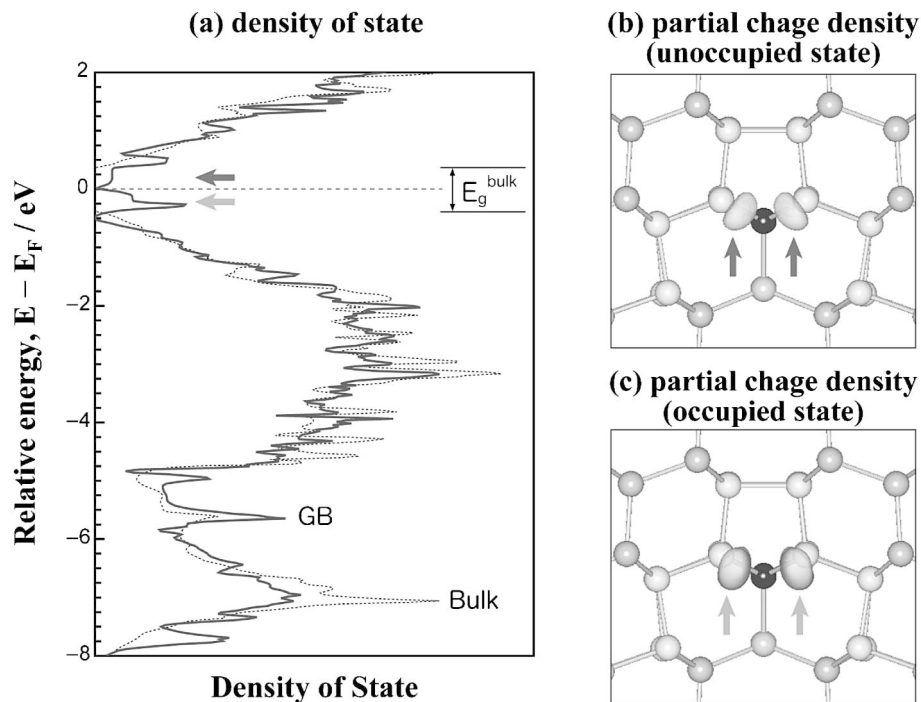


Fig. 5 (a) Calculated DOS of bulk silicon crystal (dotted line) and the $\{112\}\Sigma 3$ CSL boundary with 5-fold-coordinated atoms (solid line), and the partial charge densities of (b) unoccupied and (c) occupied states in the band gap.

4.4 五配位原子を含んだ $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界の電子状態密度

$\Sigma 3$ CSL 粒界の連結部近傍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、Fig. 4 に示した構造緩和後の粒界原子構造モデルを用いて電子状態密度を計算した。Fig. 5(a) に、計算された電子状態密度を実線で示す。図中において、点線はバルクシリコン結晶より計算された電子状態密度である。バルク結晶と粒界の電子状態を比較すると、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粒界ではギャップ内に新たな状態が形成され、明瞭なバンドギャップは見られない。新たな状態は、フェルミ準位の上部和下部にそれぞれ現れている。最安定な $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界では、このよう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。そこで、フェルミ準位から上下に 0.2 eV のエネルギー範囲に属する電子の部分電荷密度を粒界原子構造モデルとともに Fig. 5(b) と (c) にそれぞれ示した。図中矢印で示されるように、非占有軌道(フェルミ準位上部)、占有軌道(フェルミ準位下部)ともに五配位シリコン原子の周囲に局在した電子の存在が明らかとなった。電子状態密度と併せて考えれば、ギャップ内に生じた状態は五配位原子周囲に局在した電子により形成された欠陥準位であると言える。これらの準位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ため、準安定な $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒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。

5. 結 論

本研究では、高分解能電子顕微鏡観察と第一原理電子状態計算によりファセット化した $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界の原子構造を調査した。最安定な $\{112\}\Sigma 3$ CSL 粒界は $\langle 111 \rangle$ 方向への剛体並進移動により非対称な原子構造を有し、七員環、五員環、六員環からなる周期構造ユニットにより構築されていた。また、ボンド再構成により如何なる配位数欠陥も存在しないことが第一原理電子状態計算より示された。一方、 $\{111\}\Sigma 3$ CSL 粒界との連結部近傍では、幾何学的制約により準安定な粒界原子構造が現れた。準安定 $\{112\}\Sigma 3$ 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を含んでいた。電子状態密度の計算結果より、準安定な粒界ではバルクシリコン結晶のバンドギャップ内に新たな電子状態が形成されることが分かった。部分電荷密度の解析より、ギャップ内に生じた状態は五配位原子周囲に局在した電子により形成された欠陥準位であることが明らかとなった。

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: Trans. JIM Suppl. **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. Matter **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. El. M. **51**(2002) 353–357.
- 9) H. Ichinose, Y. Ishida, N. Baba and K. Nakaya: Philos. Mag. A **52**(1985) 51–59.
- 10) H. Sawada and H. Ichinose: Scr. Mater. **44**(2001) 2327–2330.
- 11) K. Tanaka and M. Kohyama: Philos. Mag. A **82**(2002) 215–229.
- 12) N. Sakaguchi, R. Kokado, A. Ochiai, K. Yonezuka and H. Ichinose: Proc. of 16th Int. Microscopy Congress, (Publication committee of IMC16, 2006) p. 1431.
- 13) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136**(1964) B864–B871.
- 14) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**(1996) 3865–3868.
- 15) PHASE code obtained from the RSS21 Revolutionary Simulation Software web site at <http://www.rss21.iis.u-tokyo.ac.jp/en/index.html/>
- 16) H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B **13**(1976) 5188–5192.
- 17) A. M. Papon and M. Petit: Scr. Mater. **19**(1985) 391–396.
- 18) S. T. Pantelides: Phys. Rev. Lett. **57**(1986) 2979–2982.
- 19) I. Stich, R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. B **44**(1991) 11092–11104.