

材料界面の知的材料設計—半導体, セラミックスの粒界・ 界面の原子・電子構造計算

Intelligent Design of Materials Interfaces—Atomistic and Electronic Structure Calculations of Grain Boundaries
and Interfaces in Semiconductors and Ceramics

香山正憲*・山本良一**
Masanori KOHYAMA and Ryoichi YAMAMOTO

セラミックス, 半導体中の粒界および異種物質界面の原子配列, 電子構造の理論計算について, 筆者らの研究を中心に紹介する. Si, SiC 中の粒界の原子-電子構造 Al_2O_3 と遷移金属界面の電子構造についてその具体像を明らかにするとともに界面の構造が性質を支配する因子の解明, 界面設計指針の検討を行っている.

1. はじめに

本稿では, 筆者らの半導体, セラミックスの粒界・界面の理論計算例を紹介する^{1)~4)}. これらは, 粒界・界面の原子・電子構造計算により, 界面の構造と性質を支配する因子を探り, 界面設計の指針の確立を試みたものである⁵⁾.

2. Si/Si 界面

(1) はじめに

Si の結晶粒界の原子・電子構造の解明は, 多結晶 Si のデバイスへの応用や Si 直接接合技術の確立の見地から, また共有結合性結晶の界面の一般的特徴を明らかにする見地から重要である. 従来, 対称傾角粒界の研究⁶⁾が進展しているが, 筆者らは, ねじり粒界 (界面が回転軸に垂直なものがねじり粒界, 平行なものが傾角粒界) の原子・電子構造, 界面エネルギーの解明を試みた¹⁾.

用いた計算方法は, 強結合近似法に基づくスーパーセル法バンド計算である. 固体における界面にはバンド計算の適用が望ましい. 界面のバンド計算は, 二次元周期を持つ界面が三次元方向にも積層したスーパーセルについての計算となる.

Si 粒界には, 強結合近似法のうち Transferable SETB 法⁷⁾を用いた. これは, Si の表面や傾角粒界に用いられてきた SETB (semi-empirical tight-binding) 法⁶⁾の欠点を改良し, 乱れの大きい構造やさまざまな配位数の構造についても全エネルギー, 原子・電子構造を良好に再現するようにしたものである.

(2) ねじり粒界の原子構造とエネルギー

{011}, {111}, {001} の各面を界面に持つねじり粒界

の対応粒界 (二次元周期構造を持つ粒界) として, $\langle 011 \rangle \Sigma = 3$ 粒界 (回転角 109.5°), $\langle 111 \rangle \Sigma = 7$ 粒界 (回転角 $38.2^\circ, 98.2^\circ$), $\langle 001 \rangle \Sigma = 5$ 粒界 (回転角 $36.9^\circ, 53.1^\circ$) の格子緩和計算を行い, 原子・電子構造, 界面エネルギーを求めた. また, 多結晶 Si 中に頻繁に出現する $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界 (回転軸 $\langle 011 \rangle$, 等価な面同士で構成される傾角粒界) として, $\{122\} \Sigma = 9$ 粒界の同様の計算を行った.

二結晶間の相対並進は, $\Sigma = 9$ 粒界では電顕で観察されているモデルに基づき界面垂直成分のみ最適化した. ねじり粒界については, 実験情報がないため理想表面を回転して可能な各種の相対並進下 (DSC セル内の多数のメッシュ点⁹⁾) での格子緩和を繰り返し, 構造とエネルギーの全体像を探った. スーパーセルでの界面積層周期は大きいことが望ましい. $\Sigma = 9$ 粒界では約 3.3nm , ねじり粒界では各種並進下での計算には約 1nm くらい小さいセルを用い, さらにいくつかの並進下で大きいセル (界面間隔 $2 \sim 3\text{nm}$) で緩和を行い, より定量的な結果を求めた.

まず, 対称傾角粒界の $\{122\} \Sigma = 9$ 粒界は, 界面が五員環と七員環の配列で dangling bond なしに安定に構成され, 界面エネルギーは 0.32J/m^2 である. ボンド長・角歪はおのおの $-1.6\% \sim +1.5\%$, $-16.2^\circ \sim +20.8^\circ$ で, 比較的小さい. したがって, 最小ギャップ内 (価電子バンド上端と伝導バンド下端の間) に入り込む電子準位は生じていない. これらは従来の対称傾角粒界の結果⁶⁾と同様である.

一方, ねじり粒界では, $\langle 011 \rangle \Sigma = 3$ 粒界の各種並進下での構造 (60原子セル) は, 界面原子がすべて四配位の構造も可能だが (配位数は半径 0.28nm 以内の近接原子数で定義) ボンド歪が大きく, 界面エネルギーは $1.1 \sim 1.7\text{J/m}^2$ である. 並進によっては五配位原子を含んで

*工業技術院 大阪工業技術試験所

**東京大学生産技術研究所 第4部

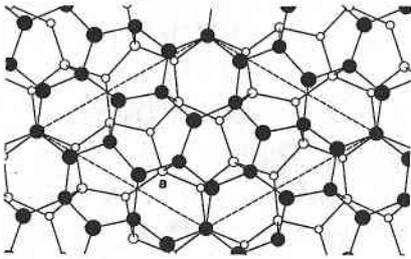


図1 Siの $\langle 111 \rangle \Sigma = 7$ ねじり粒界(回転角 38.2°)の安定原子配列。界面の四原子層の $\langle 111 \rangle$ 投影図。黒丸は上側の結晶、白丸は下側の結晶。破線は対応粒界の周期構造のセル(CSLユニットセル)を示す。

高エネルギーの構造も出現した。安定な相対並進を選んで大きいセル(156原子)で求めた最安定構造では、すべて四配位だがボンド歪が大きく($-2.4\% \sim +2.0\%$, $-35.5^\circ \sim +28.5^\circ$), 四員環も存在し、界面エネルギーは 1.02J/m^2 であった。

$\langle 111 \rangle \Sigma = 7$ 粒界の各種並進下での構造(84原子セル)は、界面原子がすべて四配位の構造も可能だが、並進によっては三配位原子が出現し、界面エネルギーは $1.3 \sim 1.7\text{J/m}^2$ 程度である。安定な並進を選んで大きいセル(156原子)で求めた最安定構造(図1)では、界面原子はすべて四配位だが、 $\langle 011 \rangle \Sigma = 3$ 粒界と同様にボンド歪が大きく($-1.4\% \sim +4.6\%$, $-23.6^\circ \sim +21.3^\circ$), 界面エネルギーは対称傾角粒界より大きい(1.28J/m^2)。

$\langle 001 \rangle \Sigma = 5$ 粒界の各種並進下での構造(60原子セル)は、 $\langle 011 \rangle \Sigma = 3$ 粒界や $\langle 111 \rangle \Sigma = 7$ 粒界よりも複雑で、三配位や五配位の配位数欠陥が頻繁に出現し、はるかに高エネルギーである($2.2\text{J/m}^2 \sim 3.0\text{J/m}^2$)。安定な並進を選んで大きいセル(140原子)で求めた最安定構造では、界面原子がすべて四配位になっているが、ボンド歪はかなり大きく($-2.5\% \sim +16.0\%$, $-24.4^\circ \sim +37.3^\circ$), 界面エネルギーも大きい(2.05J/m^2)。

以上のように、いずれのねじり粒界と対称傾角粒界に比べ原子構造乱れと界面エネルギーがかなり大きい。 $\langle 011 \rangle \Sigma = 3$ 粒界と $\langle 111 \rangle \Sigma = 7$ 粒界では、界面原子がすべて四配位の構造も可能であるが、ボンド歪が大きく、界面エネルギーは対称傾角粒界の3倍近い。 $\langle 001 \rangle \Sigma = 5$ 粒界は他のねじり粒界に比べて構造乱れと界面エネルギーが特に大きく、配位数欠陥が頻繁に出現している。

(3) 界面の原子構造乱れと電子構造の関係

一方、電子構造もねじり粒界と対称傾角粒界とで大きく異なっている。ねじり粒界では大きな原子構造乱れを反映して最少ギャップ内に浅い準位や深い準位が頻繁に出現している。大きなセルでの緩和構造の詳細な分析から、界面の局所的原子構造乱れと電子構造との間に以下のような明確な相関が見いだされた。

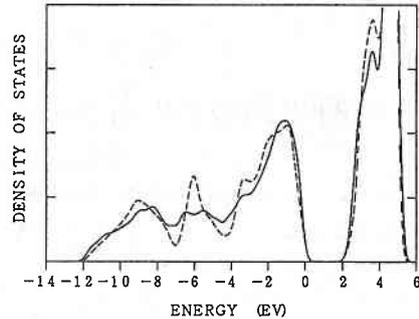


図2 Siの $\langle 122 \rangle \Sigma = 9$ 傾角粒界の界面原子(五員環と七員環の両方に属する原子)の局所状態密度。破線はSi完全結晶の状態密度。

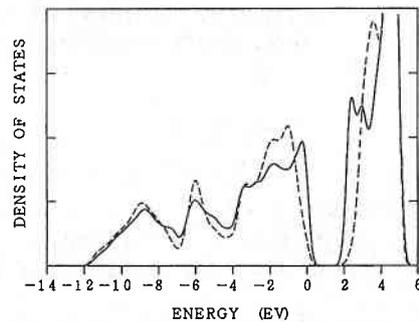


図3 Siの $\langle 111 \rangle \Sigma = 7$ ねじり粒界の界面原子(図1のaの原子)の局所状態密度。

(a) 奇数員環

まず、 $\{122\} \Sigma = 9$ 傾角粒界の分析から奇数員環が電子構造に及ぼす効果がわかる。図2のように界面原子の局所状態密度(LDOS)において、完全結晶の状態密度に比べ価電子バンドの二つ目のピークが小さくなり、ピーク間の状態が増え、最上のピーク以外がぼけた形になっている。この変化は界面の奇数員環の原子にのみ見られ(五員環と七員環の両方に属するものに顕著)、奇数員環の効果と考えられる。こうした変化はアモルファスSiで実験的にも観察されている。今回の界面構造は完全結晶中に奇数員環だけを埋め込んだ構造で、ボンド歪は大きくなく、奇数員環の効果を鮮明に示している。

(b) ボンド長・角歪

$\langle 111 \rangle \Sigma = 7$ 粒界の緩和構造(図1)の分析からボンド歪の効果がわかる。これは、図3のように歪んだボンドの原子のLDOSにおいて、価電子バンド上端と伝導バンドの底にピークが出現することである。図1の構造は奇数員環を含んでおらず、もっぱらボンド歪のみの効果と言える。

(c) 特に伸びや歪の大きいボンド(weak bond)

上述のようなボンド歪はしばしばギャップ内の浅い準位を生むが、図1では歪んだボンドが高密度で存在する

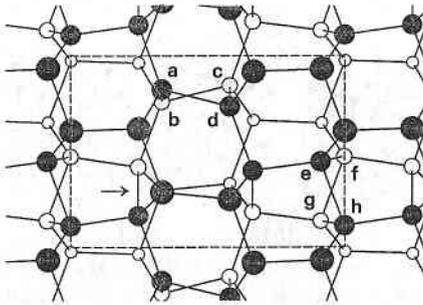


図4 Siの $\langle 011 \rangle \Sigma = 3$ ねじり粒界(回転角 109.5°)の緩和構造。界面の四原子層の $\langle 011 \rangle$ 投影図。矢印は8.1%伸びたボンドを示す。英字は四員環を示す。

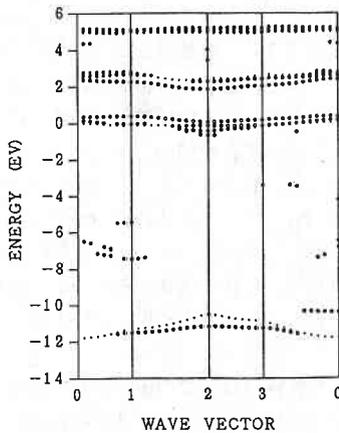


図5 Siの $\langle 011 \rangle \Sigma = 3$ ねじり粒界(図4)の界面原子構造。界面に平行な二次元ブリルアン・ゾーン内の対称線に沿って計算した固有状態のうち、波動関数成分の75%以上が界面四原子層に局在するものをプロットしている。点線は完全結晶のバンド端の投影。

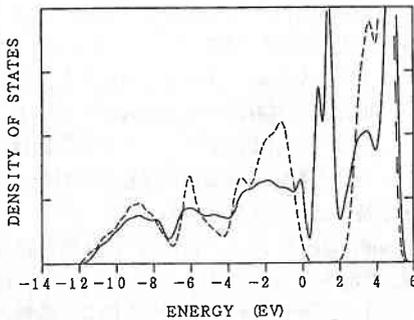


図6 Siの $\langle 001 \rangle \Sigma = 5$ ねじり粒界(回転角 36.9°)に出現した三配位原子の局所状態密度。フェルミ単位は 0.91eV 。

ので、浅い準位は界面には局在するが界面に平行方向には必ずしも局在しない。一方、ボンド歪がさらに大きくなると、より深く、より局所性の強い準位を生むと考えられる。図4は $\langle 011 \rangle \Sigma = 3$ 粒界の特定の並進下の緩和構造(界面エネルギー 1.21J/m^2)で、矢印のボンドは

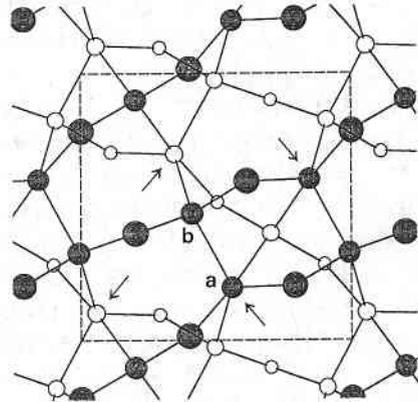


図7 Siの $\langle 001 \rangle \Sigma = 5$ ねじり粒界(回転角 53.1°)の緩和構造。界面の四原子層の $\langle 001 \rangle$ 投影図。矢印は五配位原子を示す。

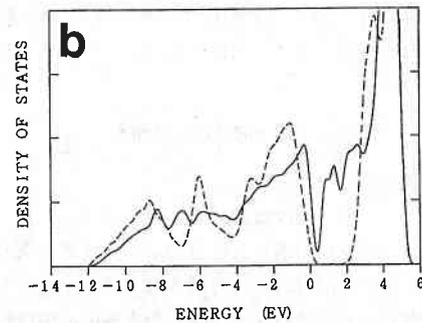
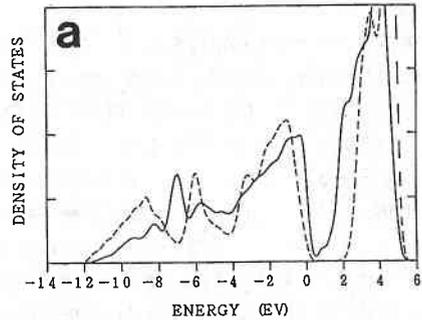


図8 Siの $\langle 001 \rangle \Sigma = 5$ ねじり粒界(図7)の界面原子の局所状態密度。(a)、(b)は、図7にa、bで示す五配位原子と五配位の第五近接原子のもの。フェルミ単位は 1.0eV 。

8.1%も伸びており、ボンド角歪も大きい($-11.3^\circ \sim +24.2^\circ$)。このボンドは、図5に示すように価電子バンドの上と伝導バンドの下に比較的深い準位(バンド)を生んでいる。これらはこのボンドと近接原子に比較的強く局在している。このボンドは上述の歪んだボンドとdangling bondとの中間的なweak bondと呼ぶことができる。

(d) 三配位欠陥 (dangling bond)

$\langle 001 \rangle \Sigma = 5$ 粒界には頻繁に配位数欠陥が出現した。図6は三配位原子のLGOSの例である。三配位欠陥は

ギャップ中央に深い準位を生むが、その波動関数は LDOS の鋭いピークが示すように三配位原子に強く局在している。

(e) 五配位欠陥 (floating bond)

図 7 に $\langle 001 \rangle \Sigma = 5$ 粒界の特定の並進下での緩和構造例を示す (界面エネルギーは 2.57 J/m^2)。この構造はセル内に対称性から等価な四つの五配位欠陥を含む。五配位原子と周囲の原子との距離はすべて通常のボンドより伸びている (+6.9% ~ +15.6%)。ギャップ内には深い準位と浅い準位が存在する。準位の分布と LDOS の分析 (図 8) から、浅い準位は五配位原子とその近接原子に局在していること、深い準位は五配位原子には存在せず、近接原子のいくつかに局在していることが判明した。これらはアモファス Si での五配位欠陥の予測⁹⁾と合致している。

(4) まとめ

原子構造とエネルギーの計算結果は、対称傾角粒界に比べてねじり粒界が一般に高エネルギーであることを示しており多結晶 Si 中でねじり粒界のほとんど観察されないことの原因をよく説明している。

今回の電子構造計算におけるギャップ内準位を生む各種の原子構造乱れは、Si の一般的な粒界や界面で観察されるバンドテイルや深い準位⁶⁾の (不純物以外の) 起源のモデルと考えられる。また、今回の界面構造のいくつかは、特定の原子構造乱れを完全結晶の間に挟み込んだものになっており、アモファス Si などの一般の原子構造乱れと電子構造の関係の解明にも寄与するものである。

3. SiC/SiC 界面

(1) はじめに

セラミックスの特性は粒界・界面に支配される場合が多く、粒界・界面の構造と性質の解明が重要である。しかし、イオン結晶以外の共有結合性とイオン結合性を併せ持つセラミックスの粒界・界面の理論的解明は行われていない。最初の試みとして、SiC の対称傾角粒界の原子・電子構造、界面エネルギーの理論計算を行った^{2), 3)}。

計算方法は、原子間の電子移動と静電相互作用が重要なため、SCTB (self-consistent tight-binding) 法を用いた。この方法では、電子移動による原子内、原子間の静電ポテンシャルの変化をハミルトニアンに対角項に取り入れ、各原子の有効電荷を自己無撞着に計算し、電子移動と静電相互作用の効果をより正確に扱う。

(2) 極性界面と非極性界面の結晶学的考察

共有結合性とイオン結合性を併せ持つ系では、同種原子ボンドとストイキオメトリの問題が重要である。まず、その結晶学的分析を行った²⁾。二元化合物中の界面につき表面と同様にストイキオメトリから極性界面、非

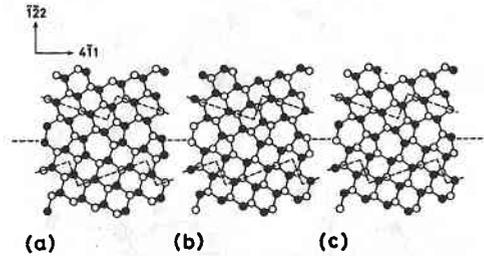


図 9 zinc-blende 構造における $\{122\} \Sigma = 9$ 粒界の原子構造モデル。(a) N-type 極性界面, (b) P-type 極性界面, (c) 非極性界面。 $\langle 011 \rangle$ 投影図で、原子間の二重線は $\langle 011 \rangle$ 方向に高さの異なる上下の原子面の原子とボンドを示す。黒丸と白丸はアニオンとカチオン。バルク中の破線は界面領域とバルク領域の境界の例。

極性界面が定義できる。極性界面はノンストイキオメトリな界面である。議論を対称傾角粒界に絞り、点欠陥の導入がないとすると、極性界面は極性面のアニオン面同士、またはカチオン面同士で構成され、非極性界面は極性面のアニオン面とカチオン面、または非極性面同士で構成される。一方、極性の向きから paratwin と orthotwin が定義できる¹⁰⁾。前者は二結晶の極性が界面につき鏡対称で、全体の反転から二種類存在する。後者は前者の一方の結晶の極性を反転したもので一種類のみである。

以上から、対称傾角粒界での極性界面と非極性界面の出現条件は、 $\{111\}$ や $\{122\}$ など極性面を界面とする場合、二種の極性界面と一種の非極性界面が構成され (おのおの paratwin と orthotwin に対応)、 $\{211\}$ 面など非極性面を界面とする場合、非極性界面のみが構成されると言える。

zinc-blende 構造の対称傾角粒界について、Si の場合と同様に界面原子がすべて四配位とすると、界面のストイキオメトリは同種原子ボンド (アニオン-アニオンボンドとカチオン-カチオンボンド) の種類と数に影響する。極性界面は、どちらか一方の同種原子ボンドのみ有する、あるいは一方が優勢であり、非極性界面は、同種原子ボンドを持たない、あるいは二種類の同数の同種原子ボンドを持つはずである。

図 9 に zinc-blende 構造の $\{122\} \Sigma = 9$ 傾角粒界の極性界面と非極性界面のモデルを示す。Si の同種粒界 (上述) と同じボンドのトポロジーを持つ。極性界面は $\{122\}$ 面のアニオン面同士、カチオン面同士のもので、一種類の同種原子ボンドを持つ。非極性界面はアニオン面とカチオン面によるもので、二種類の同種原子ボンドを同数持つ。

これらの構造では結晶面が点欠陥の導入なしに積層しているのでストイキオメトリの分析が容易で、上述の出現条件もこうした構造を前提としている。一方、点欠陥

の導入がある場合や複雑構造の場合など、一般的な界面のストイキオメトリの定義として、Chetty, Martin の方法¹¹⁾が有効である。これは、{100}面や{110}面により界面領域とバルク領域を区切り、界面領域の原子数を数える方法で、図9にこの方法による界面領域の例を破線で示してある。この場合、一周期当りのアニオン数とカチオン数は、N-type 極性界面でおのおの11個と10個、P-type 極性界面でおのおの10個と11個、非極性界面で10.5個ずつであり、これまでの議論と同様のストイキオメトリである。

(3) {122}Σ=9 粒界の原子・電子構造

SiC 中の{122}Σ=9 粒界について、図9のモデルと合致する電顕像が観察されている¹²⁾。これらの極性界面と非極性界面について、SCTB法に基づく格子緩和と計算を行い、具体的に同種原子ボンダやストイキオメトリの効果を検討する。ただし、極性界面のスーパーセル計算では、二種の極性界面を交互に積層したスーパーセルを扱わねばならない。二種の界面間に顕著な電子移動や相互作用がないならば、おのおのの界面の構造計算が可能である。

144原子セルの計算結果は、完全結晶に比べたセル当りのエネルギー上昇 ΔE_B が極性界面で4.52eV (二種類の界面を含んだ値)、非極性界面で5.07eV である。非極性界面の界面エネルギーは1.43J/m² になる。SCTB法では ΔE_B を主として静電相互作用による ΔE_{pro}+ΔE_{Mad} 項とボンダ歪による ΔE_{ov}+ΔE_{cov} 項に分けて分析できる。いずれの界面でも主として同種原子ボンダの静電反発に起因する ΔE_{pro}+ΔE_{Mad} 項が界面エネルギーの大きな部分 (約半分) を占めている。一般に SiC 粒界では、同種原子ボンダの静電反発エネルギーにより界面エネルギーが高エネルギー化すると言える。なお、表面エネルギーとの比較からは各界面は安定に存在すると言える。

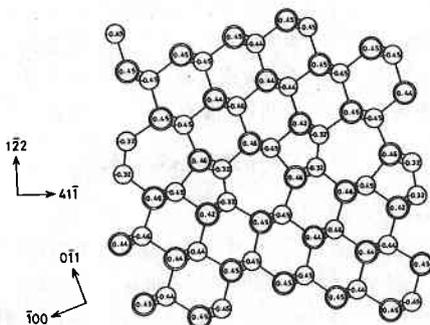


図10 SiC の{122}Σ=9 粒界の N-type 極性界面の安定原子配列と有効原子電荷 (単位 e)。二重丸が Si 原子、一重丸が C 原子。

各界面領域では電荷中性条件が成り立っており、電荷蓄積や巨視的電場は生じていない。これは、SiC が同じ原子価の原子間化合物であるため、同種原子ボンダが余分なキャリアや深い準位を生まず、同種原子ボンダ間の電荷移動も生じないためである (したがって、二種の極性界面を含む今回のスーパーセルは上述の条件を満たしており、計算は有効と言える)。

図10に N-type 極性界面の緩和構造と有効原子電荷を示す。同種原子ボンダはバルクの Si や (diamond) のボンダ長に近くなるように緩和している。Si-C ボンダとボンダ角の歪は、非極性界面で-2.5%~+2.2%、-23.1°~+24.1°、N-type 極性界面で-2.5%~+2.1%、-21.8°~+19.7°、P-type 極性界面で-2.1%~+1.4%、-13.1°~+21.1°で、Si の粒界と同程度である。極性界面の方がむしろ界面のボンダ歪は小さく、歪エネルギーも小さい。これは、極性界面がボンダ長の異なる同種原子ボンダを一種類しか持たないため、局所歪が緩和しやすいからである。

各界面で、図10に示すように同時原子ボンダの有効原子電荷はバルクの約3/4である。これは、同種原子ボンダの原子が3本しかヘテロボンダを持たないからで、SiC での電子移動は主としてボンダの極性による。界面から数原子層離れると原子電荷も原子構造もバルクに近くなっており、少なくとも規則度の高いコヒーレントな界面では、乱れの効果は界面近傍数原子層に限られると言える。

各界面の電子構造は、深い準位は存在しないが、バンド端に同種原子ボンダ局在準位が生じている。C-C ボンダは価電子バンドの底と伝導バンドの上、Si-Si ボンダは価電子バンドの上と伝導バンドの底に局在準位を生んでいる。主としてボンダ長変化に起因すると考えられる。

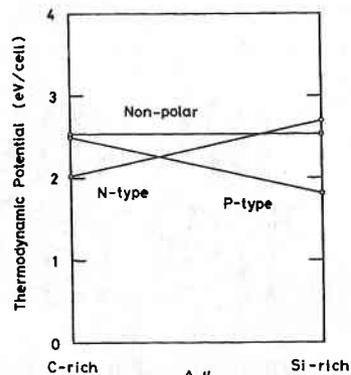


図11 SiC の{122}Σ=9 粒界の極性界面と非極性界面の熱力学ポテンシャルの計算結果。Δμ=μ_{Si}-μ_Cで、Δμの上限で μ_{Si}=μ_{Si}^{bulk}、下限で μ_C=μ_C^{bulk}。

(4) ストイキオメトリの異なる界面間の相対的安定性

SiC の $\{122\}\Sigma = 9$ 粒界の二種の極性界面と一種の非極性界面はおのおのストイキオメトリが異なるため、界面間の相対的安定性は熱力学ポテンシャル $\Omega = E - ST - \sum \mu_i n_i$ により決定される。E は内部エネルギー、ST はエントロピー項、 μ_i と n_i は各原子種の化学ポテンシャルと原子数である。界面の熱力学ポテンシャルの理論計算を初めて試みた。

まず、E に SCTB 法の計算結果を用いる。ST 項は 0°K として無視する。問題は化学ポテンシャルであるが、界面がバルクの SiC、Si、C と平衡にある条件から各原子の μ_i の取りうる範囲を限定することができる。 $\Delta\mu = \mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{C}}$ とすると、 $\Delta\mu$ の取りうる範囲は $\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{C}}^{\text{bulk}} - \Delta H$ と $\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{C}}^{\text{bulk}} + \Delta H$ の間になる。 $\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ 、 $\mu_{\text{C}}^{\text{bulk}}$ 、 ΔH は、バルクの Si、C のギブス自由エネルギー、SiC の生成エンタルピーで、全エネルギー計算値で近似した。

こうして界面の Ω を各 μ_i あるいは $\Delta\mu$ の関数として表すことができる。結果を図11に示す。C-rich 雰囲気中で N-type 極性界面が、Si-rich 雰囲気中で P-type 極性界面が最安定である。また、常に非極性界面よりどちらかの極性界面の方が安定である。各界面間で同種ボンド総数が同じ場合上述のように単一種の同種原子ボンドを持つ極性界面の方がボンド歪の点で安定になると考えられる。

(5) $\{211\}\Sigma = 3$ 粒界の原子・電子構造

一方、SiC の $\{211\}\Sigma = 3$ 粒界は、CVD 試料中で $\{122\}\Sigma = 9$ 粒界と同様に頻繁に出現する対称傾角粒界である。非極性界面も界面とするため非極性界面のみを構成すると考えられる。Si の同種粒界のモデルと同じボンドのトポロジーを持つモデルとして、pm (1×2) モデル¹²⁾ (図12) につき SCTB 法による原子・電子構造計算を行った³⁾。

$\{111\}\Sigma = 3$ 粒界 (orthotwin と考えられる) と直交して出現すること¹³⁾ から、図12に示す Type A、Type B の paratwin のどちらかが存在すると考えられる。こ

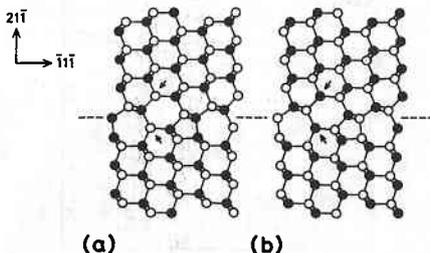


図12 SiC の $\{211\}\Sigma = 3$ 粒界の pm (1×2) モデル。(a)、(b)は Type A と Type B の二種の paratwin を示す。図9と同様の $\langle 011 \rangle$ 投影図で、黒丸と白丸は C 原子と Si 原子。矢印は $\langle 011 \rangle$ 方向再構成ボンドの位置を示す。

れらのモデルでは、 $\langle 011 \rangle$ 方向再構成ボンドにより dangling bond がすべて消え、 $\langle 011 \rangle$ 方向の周期性が対応格子の2倍で、 (1×2) モデルと呼ぶ。同種原子ボンドは、この $\langle 011 \rangle$ 再構成ボンドと $\{011\}$ 面に沿った界面ボンドで、非極性界面なので二種の同種原子ボンドの数は等しい。同種原子ボンドの位置と種類は、Type A と Type B とで逆になっている。

計算の結果、Type A が安定 (界面エネルギー 1.39J/m^2) で、Type B は高エネルギー (2.42J/m^2) であった。 $\Sigma = 9$ 粒界の場合と同様、同種原子ボンドに伴う静電エネルギー上昇が界面エネルギーの大きな部分を占めている。また、同種原子ボンドは、深い準位や余分なキャリアーは生んでいないが、バンド端局在準位を生んでいる。界面の有効原子電荷の状況も $\Sigma = 9$ 粒界の場合と類似している。

モデルの安定性を支配しているのは、同種原子ボンドのボンド長が異なることとその周囲のボンド歪の問題である。Type A では、バルクの Si-C ボンドに比べて伸ばされる $\langle 011 \rangle$ 再構成ボンドを長いボンド長で安定化する Si-Si ボンドが担い、縮小できる位置にある界面ボンドを小さなボンド長で安定化する C-C ボンドが担っている。このため、同種原子ボンド自体の $\Delta E_{\text{ov}} + \Delta E_{\text{cov}}$ 項が小さくなり、周囲のボンド歪も小さくすることができる。一方、 $\langle 011 \rangle$ 再構成ボンドを C-C ボンドが担い、界面ボンドを Si-Si ボンドが担う Type B では、同種原子ボンド自体が高エネルギーで、周囲のボンド歪も大きい。

(6) まとめ

以上の計算結果から、SiC 粒界における同種原子ボンドの効果は、①静電反発による界面エネルギーの高エネルギー化、②バンド端に局在準位を生むこと、③ボンド長変化を生み、界面のボンド歪に影響を与えること、等である。なるべく同種原子ボンドの本数が少なく、かつ同種原子ボンドのボンド長がうまく収まり、全体のボンド歪の少ない構造が安定と言える。また、ストイキオメトリの効果として、①SiC の場合は極性界面も電荷蓄積や余分なキャリアーの問題なしに存在しうること、②ストイキオメトリの異なる界面間の相対的安定性が化学ポテンシャルを通じて雰囲気依存することである。

4. Al_2O_3 /遷移金属界面

(1) はじめに

セラミックス/金属界面は、最も重要な異種材料界面の一つである。 Al_2O_3 /遷移金属界面は、実験観察が比較的進展している界面で、とりわけ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ 界面は化合物層を介さない急峻な界面構造の存在が観察されており¹⁴⁾、界面結合の解明が興味深い。

具体的には、 Al_2O_3 表面に遷移金属原子層の積層した

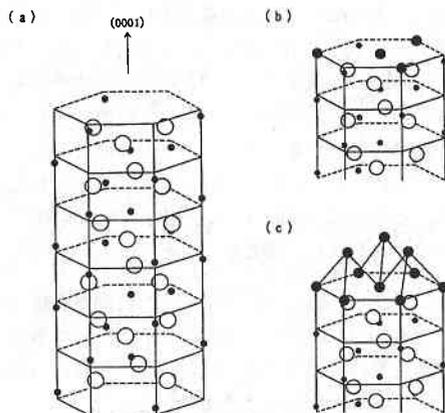


図13 Al₂O₃(0001) 表面電子構造計算用のスラブ構造ユニットセル(a)と金属原子積層モデル。(b)は2/3MLモデル、(c)は2MLモデル。白丸と小さい黒丸、大きい黒丸は、各々O原子、Al原子、遷移金属原子を示す。

モデル構造の強結合近似バンド計算を行った。周期表全体にわたる特徴と傾向を安定的に明らかにするため、原子軌道間のハミルトニアンをユニバーサルパラメータを用いて計算した。これは、各種の元素や化合物などさまざまな系に適用可能なものとして Harrison らにより提案されている統一関数型とパラメータ¹⁹⁾を用いる方法である。電子移動の効果は、遷移金属原子の原子内静電相互作用による d 軌道準位変化を自己無撞着に取り入れた。

(2) Al₂O₃/Nb 界面

図13に Al₂O₃(0001) 表面の電子構造計算用ユニットセルと金属原子積層モデルを示す。この単位が二次元方向に繰り返すスラブについて電子構造を計算する。積層モデルは、(0001) 表面の O 原子六方格子面の O 原子三角形の中心を陽イオン吸着サイトと考え、表面 Al 原子以外のサイトに金属原子を付着させたモデル (2/3ML) と、表面 Al 原子を金属原子が置換し、二層目まで積層したモデル (2ML) である。原子間距離は Slater の原子半径から決めた。

Al₂O₃ 完全結晶の価電子バンドは主として O 原子 2p 軌道からなる上部と 2s 軌道からなる下部の二つに分かれており、伝導バンドは主として Al の 3s, 3p 軌道からなる。(0001) 表面の電子構造は、各原子層の LDOS を分析すると第二 Al 原子層以降は完全結晶のものに近い。表面 Al 原子層の LDOS には分散の少ない空の表面準位がバンドギャップ内に出現しており、一種の dangling bond と見なせる。表面 O 原子層の LDOS は、近接 Al 原子の欠如を反映して価電子バンド上端の非結合 2p 軌道のピークが鋭くなっている。

図14に2/3MLモデルと2MLモデルの計算結果を示す。すべてのモデルについて、界面に Nb 原子 d 軌道と O 原子 2p 軌道の混成による結合状態と非結合状態が形成されていることが LDOS のピークの重なりからわかる。表面 O 原子層の LDOS では、第二 O 原子層の LDOS と比べて価電子バンド上端の非結合 2p 軌道のピークが失われ、1~3eV マイナス側に Nb との結合状態が生じて

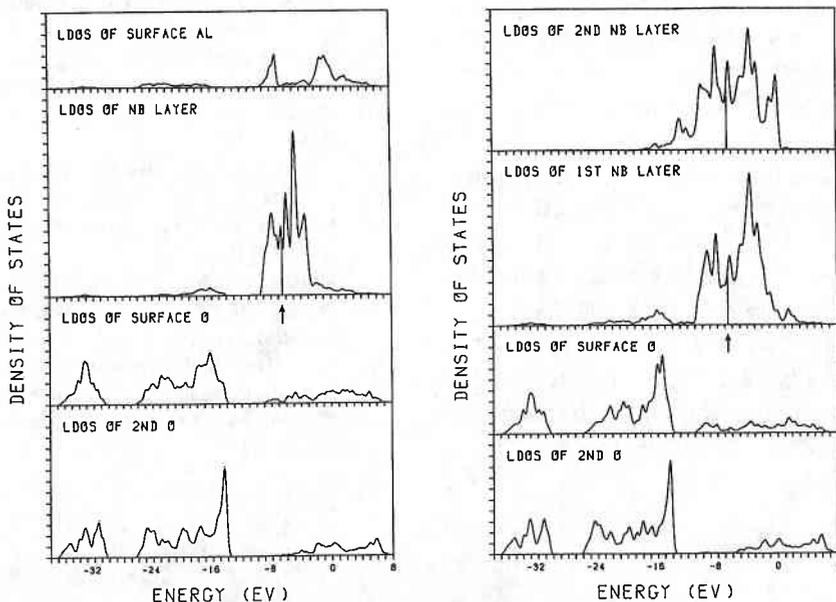


図14 Al₂O₃/Nb 界面電子構造計算結果。(a)2/3MLモデル、(b)2MLモデル。各原子層の局所状態密度を示す。矢印はフェルミ準位。

いることがわかる。反結合状態に対応するピークはフェルミ準位より上にあり、共有結的なエネルギー利得があると言える。また、Nb 側から表面 0 原子へ電子の移動も存在している。2/3ML モデルでは、表面 Al 原子への電子の流れ込みも生じており、実験的に検出される表面 Al 原子の還元や Nb 中への溶出の物理的起源と言える。2ML モデルでは、第二 Nb 原子層は通常の Nb の電子構造に近く、原子層オーダーの結合と言える。

以上から、 Al_2O_3 (0001) 表面に Nb 原子が積層する場合、主として Nb 原子 d 軌道と表面 0 原子 2p 軌道との相互作用による結合状態と反結合状態が界面に形成され、Nb から表面 Al や表面 0 原子への電子移動も存在し、界面結合は共有結合性とイオン結合性を併せ持つ原子層オーダーの結合と言える。計算結果を裏付ける実験として、 Al_2O_3 (0001) 表面に超高真空中で Nb 原子を蒸着しながら光電子分光測定が行われている¹⁶⁾。界面近傍の Nb 原子と 0 原子の内殻シフトから Nb 原子から 0 原子への電子移動が確認された。価電子バンドのスペクトルから、Nb 原子層の蒸着により価電子バンド上端から 1 ~ 2eV マイナス側の状態密度が増加することが示され、結合状態の形成と解釈できる。

(3) Al_2O_3 /遷移金属界面と統一的设计指針

一連の 4d 遷移金属について同様の方法で電子構造計算を行い、周期表の元素位置による変化を調べた。いずれも主として遷移金属 d 軌道と表面 0 原子 2p 軌道の混成による結合状態が形成され、高エネルギーレベル側には反結合状態のピークも出現している。周期表の左方ほど電子移動も顕著で、イオン結合性と共有結合性を併せ持つ微視的結合が成り立つと言えるが、周期表の右方では、反結合性ピークまで占有され、電子移動も複雑で、表面 0 原子層との相互作用は強いとは言えない。また、一般的に表面 Al 原子への電子の流れ込みや軌道の混成が見られる。

さて、Nb に加えて Ti, Ni についても Al_2O_3 表面への蒸着実験が行われている¹⁶⁾。こうした実験結果と計算結果とを比較すると、一連の遷移金属と Al_2O_3 との間の界面の結合性や反応性は、遷移金属-表面 0 原子相互作用、遷移金属-表面 Al 原子相互作用の両者の関係から統一的に説明でき、遷移金属の周期表での位置によってそれらが変化すると言える。Ti や Nb など周期表の左方の遷移金属では、計算で示したように強い遷移金属-表面 0 原子相互作用が期待でき、実験的にもこれ

が界面反応を支配することが確認されている。遷移金属-表面 Al 原子相互作用も強いことが期待でき、表面 Al 原子が金属層に拡散することや金属間化合物の形成も確認されている。周期表の右方の場合、計算で示したように強い遷移金属-表面 0 原子相互作用は期待できず、実験的にも Ni では高真空中で相互作用は検出されない。しかし、遷移金属-表面 Al 原子相互作用は期待でき、金属間化合物形成等が起こりうると言える。

本稿で紹介した研究は、科学技術振興調整費総合研究「理想表面創製によるマテリアル・インターコネクションの基盤技術に関する研究」において行われたものを含みます。関係者のご支援に感謝致します。

(1993年7月15日受理)

参考文献

- 1) M. Kohyama, S. Kose and R. Yamamoto, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 262 (1992) 567; M. Kohyama and R. Yamamoto, to be published in Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 297 (1983).
- 2) M. Kohyama, S. Kose and R. Yamamoto, J. Phys.: Condens. Matter, 3 (1991) 7555.
- 3) 香山正憲, 山本良一, 表面科学に投稿中.
- 4) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, J. Phys. Chem. Solids, 53 (1992) 345.
- 5) 各種界面の理論計算の現状については、香山正憲, 山本良一, 日本金属学会会報, 31 (1992) 86等を参照.
- 6) 香山正憲, 山本良一, 応用物理, 59 (1990) 1648.
- 7) S. Sawada, Vacuum, 41 (1990) 612; M. Kohyama, J. Phys.: Condens. Matter, 3 (1991) 2193.
- 8) E. Tarnow, P. Dallot, P. D. Bristowe, J. D. Joannopoulos, G. P. Francis and M. C. Payne, Phys. Rev. B, 42 (1990) 3644.
- 9) S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett., 57 (1986) 2979.
- 10) D. B. Holt, J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964) 1385.
- 11) N. Chetty and R. M. Martin, Phys. Rev. B, 44 (1991) 5568.
- 12) K. Hiraga, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku University, A32 (1984) 1.
- 13) P. Pirouz and J. Yang, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 183 (1990) 173.
- 14) M. Florjancic, W. Mader, M. Rühle and M. Turwitt, J. Physique, 46 (1985) 129; Y. Ishida, Materials Transactions JIM, 31 (1990) 545.
- 15) W. A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids (Freeman, San Francisco, 1980).
- 16) F. S. Ohuchi and M. Kohyama, J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 1163.