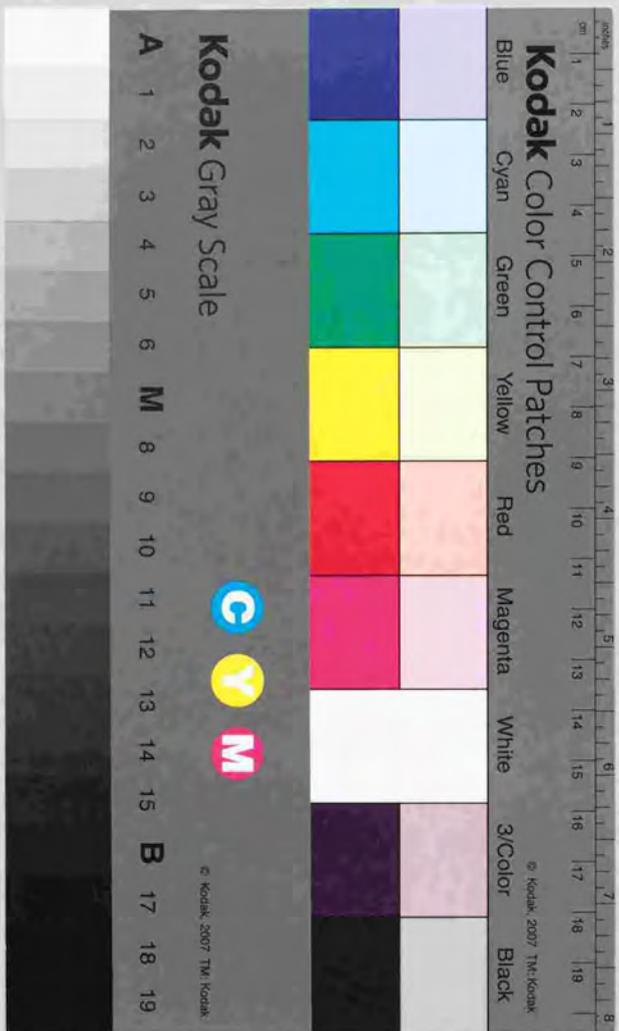


結晶界面の電子論的研究

香山正憲



①

結晶界面の電子論的研究

1992年3月

香山正憲

目次

	頁
第1章 序論	1
1-1 緒言	1
1-2 各種結晶界面の電子構造からの解明の現状	1
1-3 本研究の目的と本論文の構成	10
文献	15
第2章 理論計算手法—強結合近似電子論	18
2-1 強結合近似法の特徴	18
2-2 強結合近似法におけるハミルトニアンを組み立てと電子構造計算	18
2-3 強結合近似法における全エネルギー計算	35
2-4 強結合近似法における原子に働く力の計算	43
2-5 強結合近似法的第一原理からの検討	45
文献	51
第3章 Si中の対称傾角粒界の原子配列とエネルギー	55
3-1 緒言	55
3-2 粒界の幾何学的記述法	56
3-3 計算方法	56
3-4 $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界 (回転角 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$)	59
3-5 $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界 (回転角 $70.53^\circ < \theta < 180^\circ$)	69
3-6 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界	82
3-7 その後の電顕観察との比較	95
3-8 結論	99
文献	101
第4章 Si中の結晶粒界の原子配列と電子構造	103
4-1 緒言	103
4-2 計算方法	103
4-3 $\{130\} \Sigma=5$ 粒界の原子構造と電子構造	106
4-4 $\{211\} \Sigma=3$ 粒界の原子構造と電子構造	114
4-5 活性準位とバンドテイルの起源	119
4-6 $\{211\}/\{111\}$ フェセットの原子構造と電子構造	122
4-7 結論	129

文献	1 3 1
第5章 Transferable SETB法の検討-ねじり粒界への適用にむけて	1 3 4
5-1 緒言	1 3 4
5-2 SiのTransferable SETB法	1 3 5
5-3 考察	1 4 3
5-4 結論	1 4 4
文献	1 4 6
第6章 セルフコンシステント強結合近似法の開発とSiCへの適用	1 4 8
6-1 緒言	1 4 8
6-2 セルフコンシステント強結合近似法	1 4 9
6-3 原子に働く力の計算	1 5 2
6-4 SiC、Si及びCのためのパラメータと関数型の検討	1 5 4
6-5 SiCとSiの構造安定性	1 6 1
6-6 考察	1 6 6
6-7 結論	1 6 8
文献	1 7 0
第7章 SiC中の結晶粒界の原子配列と電子構造	1 7 2
7-1 緒言	1 7 2
7-2 化合物半導体における極性界面と非極性界面	1 7 3
7-3 SiC中の(122)Σ=9粒界の原子構造モデル	1 7 5
7-4 計算方法	1 7 6
7-5 SiC中(122)Σ=9粒界の非極性界面	1 8 0
7-6 SiC中(122)Σ=9粒界の極性界面	1 9 1
7-7 極性界面と非極性界面の相対的安定性の熱力学的分析	1 9 7
7-8 考察	2 0 0
7-9 結論	2 0 1
文献	2 0 4
第8章 遷移金属/アルミナ界面の電子構造	2 0 6
8-1 緒言	2 0 6
8-2 計算方法	2 0 7
8-3 α-Al ₂ O ₃ 完全結晶とα-Al ₂ O ₃ (0001)表面の電子構造	2 1 0

8-4 Nb/Al ₂ O ₃ (0001)系の電子構造	2 1 5
8-5 実験との比較	2 2 2
8-6 4d遷移金属/Al ₂ O ₃ (0001)系の電子構造	2 2 3
8-7 遷移金属/Al ₂ O ₃ 界面の反応性の全体像	2 3 2
8-8 結論	2 3 2
文献	2 3 4

第9章 総括	2 3 6
--------	-------

謝辞	2 4 3
----	-------

第 1 章 序論

1-1 緒言

各種材料の構造や性質、材料中の様々な現象を微視的レベルから解明し、材料設計の指針を確立することは、現在の材料科学の中心的課題である。とりわけ、材料中の粒界や異相界面、異なる物質間の接合界面など、結晶界面の構造や性質の解明は現在の材料科学の最重要課題の一つと言える。よく知られているように多くのセラミックスや金属材料の特性は粒界、界面に支配され、デバイスや部品としての半導体やセラミックスは様々の同種異種材料界面の集合体である。結晶界面の微視的解明とそれらを通じた界面設計指針の確立は、各種材料の特性向上や新たな機能材料、デバイスの開発を図るうえで、きわめて重要である。本研究は、Si中粒界、SiC中粒界、遷移金属/Al₂O₃界面を取り上げ、各結晶界面の構造や性質を微視的レベル、とりわけ電子構造まで掘り下げて理論的に解明することを試みるものである。

本章では、まず、金属、半導体、セラミックスの各種同種異種結晶界面の電子レベルからの理論的解明の現状を概括し、本研究の位置づけを明らかにしたのち、本研究の目的と本論文の構成を明らかにする。

1-2 各種結晶界面の電子構造からの解明の現状

(1) はじめに

本節では、無機系の各種同種、異種材料間の結晶界面の基礎的性質（界面原子配列、界面エネルギー、結合状態など）や様々の機能が微視的レベル、特に電子構造レベルからどこまで解明されているかを最近の理論的アプローチを中心に概観する。系によっては電子構造まで掘り下げなくても解明できる現象も多々存在するが、基本的には界面の諸性質を支配するのは電子の振舞いである。とりわけ共有結合性の強い系の界面やイオン結合性と共有結合性の混在する系の界面、異なる結合様式の物質間の界面などの場合、電子構造まで掘り下げることが必要である。界面を構成する物質の結合様式（電子構造）と界面結合（界面電子構造）との関係、それらにより界面の構造や性質がどのように支配、決定されるかを具体的に明らかにすることが求められている。

こうした研究の手段として、最近進展の著しいのが各種理論計算によるアプローチである。固体電子論や量子化学などの理論や計算手法の進歩とスーパーコンピュータなど電子計算機の飛躍的発達とにより、いくつかの結晶界面では電子構造の高精度理論計算や、それらに基づく安定原子配列や界面エネルギー、諸性質の理論計算も行われ始めている。以

下、理論計算手法を紹介したのち、各種結晶界面への適用例を概観する。

(2) 結晶界面の理論計算手法¹⁾²⁾

基本的に物質の電子構造は、与えられた原子配置におけるシュレディンガー方程式を解くことにより得られる。得られた電子系の固有値、固有関数から各種物理量が計算できる。また、原子核間相互作用を加えて系の全エネルギーや原子に働く力が求められ、界面や格子欠陥においては原子位置を力の方向に動かすことにより安定原子配列が決定できる。しかし、一般に多電子系のシュレディンガー方程式を解析的に解くことはできず、複雑な数値計算が不可避であり、また電子間の多体相互作用を厳密に扱うことも困難である。

主な電子構造計算法を表1に示す。これまでの各種計算手法の開発の歴史は上記の困難をいかに克服するかの歴史であったと言える。結晶など周期系を扱うバンド計算法と分子、クラスターを扱う分子軌道法に大分される。基本的に電子の波動関数を適当な基底関数系

表1. 主な電子構造計算法¹⁾²⁾

分類		主な方法
バンド計算法	第一原理的方法	KKR法、APW法 LMT0法、LAPW法、FLAPW法 第一原理的LCAO法 ノルム保存擬ポテンシャル法 Car-Parrinelloの方法
	半経験的方法	経験的擬ポテンシャル法 強結合近似法(tight-binding法)
分子軌道法	第一原理的方法	MC-SCF法、CI法 ab initio法 MS-X α 法、DV-X α 法
	半経験的方法	CNDO法、INDO法、MINDO法 拡張ヒュッケル法

で展開してシュレディンガー方程式を効率良く解くもので、電子間の多体相互作用は、通常一電子近似により他電子からの寄与を平均的な場に置き換えて扱う。固体のバンド計算の場合、電子間相互作用は密度汎関数法(局所密度近似)により取り扱われ、少なくとも基底状態の電子構造や全エネルギーについては高精度計算が可能になっている。

計算手法には実験や厳密な計算から決めたパラメータを用いて計算を簡略化する半経験的方法と、それらを用いない第一原理的方法とがある。前者は定量的信頼性に欠けるが複雑な系や現象の本質を解明するモデル計算に適する。後者は高精度であるが扱う原子数が制限される。もちろん、スーパーコンピュータ等の発達と計算手法の改良により扱える原子数は年々増加している。

さて、結晶界面の電子構造計算の場合、様々な工夫が必要となる。界面に二次元周期性が存在する場合、その垂直方向にも界面を周期的に積層した構造を考えれば表1のバンド計算法が適用でき(スーパーセル法)、系によっては全エネルギーや安定原子配列の計算も可能となる。ただし、より実際に近い構造を扱うには積層界面の周期を大きくとることが必要で、単位胞内の原子数が多くなり複雑な界面の取扱は容易ではない。界面構造を原子集団でモデル化してその原子集団の電子構造を計算することも行われ、表1の分子軌道法が適用される(クラスター法)。界面結合の本質を定性的に解明する点で有益であるが、実際の固体中での電子構造ではないことに注意を要する。一方、固体中の界面の局所的な電子構造をそのままの形で求める方法としてGreen関数法がある。これは、シュレディンガー方程式を解くことをGreen関数の計算で置き換えるもので、具体的な計算は強結合近似法やLMT0法の局在基底系を用いたり(リカージョン法)、KKR法に類似した手法(layer KKR法、MS法など)を用いて行われる。

結晶界面の電子構造やそれに基づく各種特性の理論計算について、現在のところ、界面で単純な周期性の成り立つ場合を除いては全てを第一原理から高精度に求めることは困難である。多くの場合、原子配列や計算手法につきモデル化や近似の導入が必要となるが、実験観察で得られない知見が得られ、界面結合の本質や諸性質の解明に重要な貢献をなしつつある。

(3) 各種結晶界面の電子レベルからの解明

(1) 金属/金属界面

① 同種金属界面

同種金属同士の界面として、結晶粒界について経験的原子間ポテンシャルを用いた安定原子配列や界面エネルギーの計算が行われている³⁾。それらによれば界面構造はなるべくバルクの配位数に近くなるような原子多面体の配列で分析でき、安定な界面は特定の原子多面体ユニットの規則的配列で構成されると考えられる。

単純金属や貴金属ではこうしたアプローチも妥当と考えられるが、d電子の共有結合性

の顕著な遷移金属粒界の場合、電子構造まで掘り下げた説明が必要である。最近、Green関数法による第一原理電子構造計算が Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} の各対応粒界につき行われている(ただし、電子構造計算に基づく安定原子配列の決定まではなされていない)。いずれも界面原子の局所状態密度は、隣接原子数の減少を反映してdバンド幅がせばまり単原子層での計算結果に近い形である。FeやNiではフェルミ準位の状態密度が増加しており、界面の結合性は減少しているが化学的に活性であると考えられる。

遷移金属粒界の電子構造は、特に粒界破壊の問題と深く関わっている。SやPなど不純物原子の偏析による粒界脆化のメカニズムについて各種電子構造計算が行われ、大きく二通りの説が提案されている。第一は不純物偏析により周囲の金属間結合あるいは界面そのものの結合が弱まるとする考え方(decohesionモデル)、第二は不純物偏析により界面の構造や結合性、原子の動き易さが変化し、界面での転位の生成や移動を困難にするという説(bond mobilityモデル)である。

前者の説におけるdecohesionの具体的起源について、BriantとMessmer¹⁷⁾はクラスター計算から金属原子から不純物原子への電子移動であるとした。しかし、必ずしも実際の金属中でクラスターと同様の電子移動が起こるとは言えず、固体中の局所的電子構造から分析すべきである。橋本らはFe中の粒界の局所状態密度の計算から、Pの偏析により近傍のFe原子のdバンドにおいてFe原子間結合軌道成分が減少し非結合成分が増加することを見いだしている¹⁸⁾。

Crampinらは、Sの偏析したNi粒界モデルの第一原理電子構造計算を行っている¹⁹⁾。界面に周期的に置換型に偏析した構造についての計算で、S原子間相互作用による界面に平行な結合状態が形成され、界面垂直方向のNi原子間結合軌道成分が減少している。Crampinらは、こうした異方的な界面結合が転位の動きを阻害することから脆化を考えているが、decohesionモデルでの解釈も可能であろう。

一方、最近、Goodwinら²⁰⁾は、計算の比較的容易なAlについての電子構造計算からbond mobilityモデルを支持する結果を得ている。これは、AsやGeを置換型不純物として含むAl(111)原子層を粒界のモデルとして上下にAl(111)原子層を積層したスーパーセルにつき、上下の原子層を変位させたときの全エネルギー変化を電子構造計算から求め、界面原子層間の凝集エネルギー、界面破断の最大引っ張り応力、最大せん断応力を計算したものである。不純物により周囲の金属層間結合は必ずしも弱まるとは言えず、むしろ界面の電子構造がより共有結合的になり最大せん断応力が上昇し原子の動き易さが減っている。これらの結果は必ずしも遷移金属粒界にあてはまるとは言えないが、原子層を動かして界面の応力変化を電子構造から明らかにしたことは重要である。

粒界脆化については、Ni₃Alなど金属間化合物の粒界の内因的な脆性の問題についても様々な計算が行われているが^{19,21)}、同様に二通りの説の間で決着がつかない。いずれにしても粒界の電子構造(結合状態)が現象を支配することは明らかで、不純物原子位置

まで含めて原子配列を電子構造計算からより正確に決定することや具体的な原子の動きまで含めたアプローチが今後必要であろう。

②異種金属界面

異種の単純金属間界面について、Smithらは価電子密度分布と全エネルギーの密度汎関数法に基づく理論計算を行っている¹⁴⁾。イオンの正電荷ポテンシャルを一様に塗りつぶして扱うjelliumモデルを用いたもので、原子の位置は直接には取り入れられていないが自由電子的なsp電子が結合を支配する単純金属では悪い近似ではない。界面で電子が再分布し、主として交換・相関エネルギーの低下により安定化し、界面結合によるエネルギー利得が得られている。

異種遷移金属間界面の場合、界面でのdバンドの局所的電子構造変化が重要であり、磁性や超伝導特性などへの効果が興味深い。最近、金属超格子のバンド計算が行われ、各種特性の解明や予測が試みられている¹⁴⁾。

(ii) 半導体・半導体界面

①同種半導体界面

同種半導体界面としてSi、Geなどの結晶粒界について研究が進展している。多結晶中に頻繁に出現する対称傾角粒界については、電子構造計算からの界面エネルギー、安定原子配列計算が行われている^{15,16)}(本論文第3、4章参照)。いずれの界面でも表面再構成で見られる現象と同様に、なるべくダングリングボンドを減らすように界面原子が変位する。安定な対称傾角粒界の界面は、ボンド長・角歪の比較的小さい五員環や七員環などの構造ユニットの配列で形成され、ダングリングボンドは全て再構成しギャップ中に深い準位を持たない。これらの結果は各種実験観察とよく合致している。一般に共有結合性結晶界面のエネルギーや原子配列を支配するのはボンド形成に関わる電子構造エネルギーと言える。最近の半導体の清浄表面同士の直接接合技術についても、最終的なエネルギー利得はこの観点から理解できる。

より一般的な粒界については、界面の原子構造乱れやエネルギーは対称傾角粒界に比べかなり大きいと考えられる。Geのねじり粒界につき第一原理電子構造計算に基づく安定原子配列計算が行われ、界面に頻繁に三配位や五配位の原子が出現し界面エネルギーもかなり高い結果が得られている¹⁷⁾。筆者らも最近、Siの各種ねじり粒界の計算を行い、界面のボンド長・角歪、weak bond、三配位、五配位の各欠陥がギャップ内に特徴的な準位を生むことを観察している¹⁷⁾。多結晶体で観察されるバンドテイルや深い準位は、こうした構造乱れや不純物に起因すると考えられる。

②異種半導体界面

格子のマッチした異種半導体間では、界面での両者のバンド構造の連続の仕方によりバンド端の不連続値が決まる。このバンド不連続の解明と予測理論の確立が重要である。従来、電子親和力の差から考えられてきたが、実際は界面の電荷移動が関わり複雑である。各種超格子について詳細な第一原理バンド計算が行われ、価電子バンド端につき実験値に近い不連続値の再現に成功している¹⁴⁻¹⁶⁾。ただし、より高精度の値を得るには局所密度近似の密度汎関数法による電子間相互作用の取扱では不十分である。最近、こうした限界を越える理論計算手法の開発が試みられ、バンド不連続への適用も行われ始めている¹⁷⁾。

一方、バンド不連続を定性的に予測するシンプルな理論として Tersoff 氏による理論¹⁸⁾がある。これは各半導体ごとにギャップ中に価電子バンド的性格から伝導バンド的性格に移り変わる準位（電荷中性準位）があり、界面での電荷移動は最終的に両者の半導体の電荷中性準位を揃えるように遮断されバンド不連続が決まるとするものである。また、最近、LMO法によるバンド計算の経験から、界面ボンドの局所的電荷移動による界面分極の効果を直接的に取り入れる予測方法も提案されている¹⁹⁾。

(iii) セラミックス/セラミックス界面

① 同種セラミックス界面

イオン結合性セラミックス中の粒界については、静電力と短範囲斥力からなるイオン間ポテンシャルを用いた安定原子配列と界面エネルギーの計算が行われている²⁰⁾。同種イオン同士が出会わない条件から原子密度の低いオープンな構造を安定とする結果が得られており、粒界拡散や点欠陥、不純物の偏析との関わりが分析されている。

共有結合性や各種電子機能を有するセラミックスの粒界の場合、電子構造まで掘り下げた解明が必要である。SiC、AlN など共有結合性とイオン結合性を併せ持つ系の場合、共有結合性の観点からはなるべく界面で各原子が四配位を保った構造が安定と考えられるが、同種原子同士のボンドや界面の stoichiometry の問題が生じ、これらが界面エネルギーや電子構造、不純物の効果等に多大に影響すると考えられる。SiC 中の粒界について電子構造計算が行われ、界面の同種原子ボンドや stoichiometry の効果の分析や、熱力学ポテンシャルを用いた相対的安定性の分析が試みられている²¹⁾（本論文第7章参照）。

最近、セラミックス超伝導体の大角粒界のコア部分が超伝導状態でなく、粒界をはきんでジョセフソン接合が形成され、これがバルクの焼結体の臨界電流を支配することが示されており²²⁾、逆に粒界を利用した SQUID 作製の試みも注目を集めている。電子構造計算は双晶界面につき開始されているが²³⁾、セラミックス超伝導体の場合、従来の理論的枠内ではバルクの電子構造も充分には記述できない問題もあり、粒界の効果の理論的解明は容易ではなからう。

② 異種セラミックス界面

格子のマッチした界面について、SiC/AlN、SiC/BP、C/BN 系の各超格子の電子構造計算とそれに基づく界面エネルギー計算が行われている²⁴⁾。粒界と同様に界面ボンドを構成する原子の種類により界面電子構造や界面エネルギーが大きく変わることが示されている。

(iv) 金属/半導体界面

金属/半導体界面についてはショットキー障壁の解明、予測が重要である。金属側のフェルミ準位が界面で半導体のバンドギャップ内のどこに接続するかで障壁高が決まる。従来、金属の仕事関数と半導体の電子親和力の差から説明されてきたが、フェルミ準位が界面でギャップ内の特定の位置にピンニングされ決定されることを示す実験結果が多い。具体的なピンニング機構として界面の欠陥準位によるとする説、金属側の波動関数が半導体側にしみだしてギャップ内に連続準位 (MIGS) を形成し、そこにピンニングするとする説がある。シンプルな予測理論として、界面原子の電荷中性条件から MIGS のフェルミ準位が最終的に半導体の電荷中性準位に一致するとするバンド不連続の場合と同様の考え方が提案されている²⁵⁾。

単純金属と半導体の急峻界面につき、詳細な電子構造計算が行われている。Louie 氏は、各種半導体と Al の界面につき、格子のミスマッチの問題を回避するため Al 側を jellium で置き換えてスーパーセル計算を行い、半導体側にしみだした MIGS の存在を示した²⁶⁾。MIGS は表面準位のような局在準位ではなく、金属側に広がった状態が半導体内部に進入し減衰する状態で、界面では半導体表面のダングリングボンドと金属的な状態とが混成したものと見なせる。Zhang 氏²⁷⁾は Al/GaAs (110) 界面につき Al 原子を直接的に扱ったスーパーセル計算 (ノルム保存擬ポテンシャル法) を行い、同様の MIGS を確認している。界面電子分布を見ると、sp 混成の方向になる As-Al 間は共有結合的な分布で、Ga-Al 間や Al-Al 間は金属的な分布である。一般に半導体と単純金属の界面結合は、部分的に共有結合性も含みながら基本的には金属的な結合になっているようである。

単純金属と半導体の界面結合は、金属側の原子密度にも依存する。Batra、Ciraci 氏は、Al/Ge (001) 界面のスーパーセル計算から、積層 Al 原子が一原子層未満の場合と一原子層以上の場合とで界面電子状態に大きな変化があることを明らかにした²⁸⁾。被覆度 0.5 では Al 原子は Ge 表面原子と共有結合的な方向性を持つ結合を形成し、これによる界面局在準位 (化学吸着状態) がギャップ内を占める。しかし、被覆度が 1.0 以上になると Al 原子層は金属的になり、Al-Ge の界面間隔は増えた方が安定化し、界面の電子分布は Al/GaAs の場合と同様に、Al-Ge 間の共有結合的な分布も部分的に残しながら全体的にはより金属的な分布に変わる。このときギャップ内には界面局在準位でなく MIGS が出現している。これらの結果は半導体表面に金属を蒸着させる過程でフェルミ準位のピンニング機構が変化することを示唆する。

以上は単純金属の場合の分析であったが、遷移金属や貴金属との界面の場合、d バンド

の効果により界面電子構造や障壁高はかなり異なった様相になることが、最近、各種金属とGaAsとの界面の第一原理計算から指摘されている³⁰⁾。

遷移金属/半導体界面の場合、界面に化合物層を形成する 경우가多く、シリサイド/Si界面につき研究が進展している。NiSi₂などCaF₂構造のdisilicideでは、Si原子のsp³混成軌道が金属原子の方に伸び、主としてp-d混成による共有結合で安定化し、遷移金属の非結合dバンドにより金属的性質を持つ。disilicide/Si(111)界面構造は、界面バンドがSi-Siバンドの場合(七配位モデル)と金属-Siバンドの場合(八配位モデル)とがあり、NiSi₂/Si(111)は前者、CoSi₂/Si(111)は後者で、共に格子ミスマッチの小さいエピ界面を形成することが知られている。

両者の界面構造の違いの起源について電子構造計算からの解明が行われている。van den Hoekら³¹⁾は、NiSi₂/Si(111)とCoSi₂/Si(111)につき、それぞれ二通りの界面構造モデルでの電子構造の比較をクラスター計算により行った。disilicide(111)表面にはSiのダンダリングバンドと遷移金属原子のダンダリングバンド的なd軌道があり、どちらかがSiの(111)面ダンダリングバンドと結合すると考える。NiSi₂/Si(111)では、Niの電子数が多いため、界面にSi-Siバンドを形成しその準位と遷移金属の準位に電子が入った方が安定であり、CoSi₂/Si(111)では、Coの電子数が少ないため、silicide表面のSiダンダリングバンドを空にしたまま界面にCo-Siバンドを形成しそこに電子が入った方が安定である。以上の定性的な分析は、より実際に近いスーパーセルについての第一原理バンド計算結果(FLAPW法)とよく合致している³²⁾。

シリサイド/Si界面のシャットキー障壁高の理論計算も行われている。NiSi₂/Si(111)界面構造にはNiSi₂側を<111>軸につき180°相互に回転した関係になるAタイプとBタイプとがあり、両者で障壁高が異なることが実験的に知られている。両タイプのスーパーセルについて第一原理バンド計算が行われ、障壁高の差について実験値と合致する結果が得られている³³⁾。差の起源は主として界面局在準位に関わる界面電子分布の違いから説明される。ただし、障壁高の計算値の絶対値については、金属/半導体の急峻界面の場合と同様に局所密度近似による密度汎関数法の限界により現時点では誤差が大きい。

(v) セラミックス/半導体界面

セラミックスとして金属、半導体以外の無機化合物全般を考えると、CaF₂/Si系とSiO₂/Si系について電子構造からの解明が進展している。CaF₂はSiとの格子ミスマッチが小さく安定な絶縁層として注目されている。CaF₂/Si(111)界面構造はdisilicide/Si(111)界面に類似している。Satpathyら³⁴⁾は、第一原理バンド計算から様々の界面構造モデルの全エネルギー計算を行い、Ca-Siバンドを有する電気的特性のよい界面(五配位モデル)の形成と安定化によって、界面F原子の拡散による消失が重要であることを指摘している。SiO₂/Si界面については、Si(100)面上にβクリストパライトをエピ成長させたモデル構造について、

第一原理バンド計算による緩和計算と電子構造の分析が行われている³⁵⁾。

(vi) セラミックス/金属界面

一般にイオン結晶と貴金属は化合物層のない急峻な界面を形成するが、界面の結合力の起源について、StonhamとTaskerは鏡像ポテンシャルに基づく解析を行っている³⁶⁾。イオン結晶側が発する電場により金属側の自由電子が再分布し、イオン結晶側はあたかも反対符号のイオンが鏡像位置にあるように感じ、界面結合はイオン結晶同士の界面と同様に扱えることができる。

最近、格子のマッチしたAg/MgO(100)界面について第一原理電子構造計算が行われ、界面の結合力が少なくとも静電的なものであることが裏付けられている³⁷⁾。LMTO法によるスーパーセル計算によれば、界面原子層のAg dバンドや酸素pバンドには軌道混成による変化が見られるがフェルミ準位よりはるか下で結合には影響せず、界面での電子移動も小さい。界面でAg原子がO原子直上にきたときが最安定で、定性的にはAg中の正イオンと価電子の分布とMgOの各イオンの分布との間の静電相互作用から説明できる。MgO表面にAg単原子層を積層した系のバンド計算でも顕著な軌道混成や電子移動は見られず、同様の結果が得られている³⁸⁾。

共有結合性を有するセラミックスや周期表の左方の遷移金属の場合には、界面での電子移動や軌道混成が重要になると考えられる。遷移金属/Al₂O₃系については早くからクラスター計算が行われ、遷移金属原子d軌道とAl₂O₃表面酸素原子の非結合p軌道の相互作用による共有結合性とイオン結合性を併せ持つ結合形成の可能性が指摘された³⁹⁾。より現実的な界面構造の電子構造計算が求められるが格子のマッチングの問題もあり容易ではない。表面に各種金属層が蒸着したモデル構造のバンド計算がCu/AlN系、Cu/Al₂O₃系⁴⁰⁾、4d遷移金属/Al₂O₃系⁴¹⁾につき行われており、金属蒸着過程での光電子分光測定結果等との比較により界面結合の解明が進展している⁴²⁾(本論文第8章参照)。

(4) まとめ

以上、本節では、無機系の各種結晶界面の電子構造からの解明の現状につき、理論的アプローチを中心に概観した。原子配列も含めて結晶界面の基礎的性質は基本的には電子構造に支配される。結晶界面の電子構造は界面を構成する物質の結合様式やその組合せに依存するが、具体的には理論計算による解明が有益である。現在のところ、いくつかの単純な同種異種結晶界面について電子構造計算からの解明が進展している。もちろん、実際の多くの界面は複雑な構造を有しており直接的な電子構造計算の適用は困難な場合が多く、また、現時点の理論的枠内では完全に扱えない現象も存在する。しかし、こうしたアプローチを各種実験観察とうまく組み合わせることにより、結晶界面の微視的解明は飛躍的に進展する可能性があると言える。

本研究の第一の目的は、結晶界面の基礎的性質を微視的レベルから明らかにし、界面設計指針の確立に寄与することである。とりわけ、界面の結合力や原子構造、諸性質を電子構造まで掘り下げて説明することにより、従来の幾何学的界面理論の限界を越える新たな界面描像の確立を目指すものである。従来の幾何学的界面理論をバルクの結晶における結晶学に相当するものとするならば、本研究の目指すものは電子論に基づく電子構造からの原子間結合や結晶構造安定性の解明に相当する。

本研究では、Si中粒界、SiC中粒界、遷移金属/Al₂O₃界面を取り上げる。これらは、多結晶半導体の太陽電池や各種デバイスへの応用、共有結合性セラミックスの開発、金属/セラミックスの接合技術の開発など、実用的にもきわめて重要な界面であるが、これまであまり理論的な解明の進展していない共有結合性結晶の界面、共有結合性とイオン結合性を併せ持つ系の界面、遷移金属とセラミックス（イオン結合性と一部共有結合性を持つ）との間の界面であり、いずれも基本的に界面の電子構造まで掘り下げ微視的原子間結合を扱うことによって初めて、界面結合や構造、諸性質が理解できるものである。

本研究の第二の目的は、結晶界面研究における電子論に基づく理論的アプローチの有用性を明らかにすることである。本研究では、各種界面の界面エネルギー、原子配列、電子構造などの理論計算による解明を試みる。最近の材料科学における各種理論計算手法の進歩とスーパーコンピュータなど計算手段の飛躍的発展により、各種結晶界面について電子構造計算からの理論的アプローチの適用が可能になってきている。もちろん、粒界や界面は複雑な構造であるため、電子構造計算においては、扱う原子構造や計算手法にいくつか近似を導入せざるを得ない。本研究では、強結合近似電子論による理論計算を行う。強結合近似法は、パラメータを用いてハミルトニアンを組み立てを簡略化する半経験的方法であるが、複雑な系の電子構造や全エネルギー、安定原子配列の計算が行え、現象の本質の解明に適する。なお、本研究では、適用性と精度の向上を目指して、強結合近似法の最先端の理論計算手法の開発、改良も試みる。

もちろん、理論計算だけから全てが解明されるわけではなく、進展の著しい微視的レベルからの各種実験観察と理論計算とをうまく組み合わせることにより、結晶界面の微視的解明が飛躍的に進展すると言える。本研究においても、高分解能電顕観察や光電子分光測定などの結果との比較検討を重視し、理論計算と実験観察との相補的な組み合わせにより理解が一層進展する事例を示すことを目指す。

本論文の構成と内容は以下の通りである。

第2章では、本研究において使用する理論計算手法である強結合近似電子論を概説する。電子構造計算法、それに基づく全エネルギー、原子に働く力の計算法、第一原理からの検討につき詳しく紹介する。

第3章では、Siなど共有結合性結晶中の結晶粒界の全体像を明らかにするため、原子間結合を比較的単純な電子論（結合軌道モデル）により近似して、一連の対称傾角粒界の安定原子配列、粒界エネルギーの計算を行う。対応格子理論や構造ユニットモデルなど、金属で適用される幾何学的理論や原子レベルの描像の適用性を、共有結合性の原子間結合の視点から検討する。さらに最近の高分解能電顕観察結果との比較を試み、全体像を明らかにする。

第4章では、Si中の典型的な規則粒界（対称傾角粒界のうち多結晶中で頻繁に出現する規則度の高い対応粒界）を取り上げ、スーパーセル法電子構造計算に基づく安定原子配列、粒界エネルギーの定量的な理論計算（SETB法）を行い、界面電子構造の詳細な分析を行う。さらに、深い単位やバンドテイルに関わるより乱れの大きい構造として、ファセットの電子構造計算を試みる。多結晶Siの太陽電池や各種デバイスへの応用の見地から計算結果と各種実験結果との比較を行い、Si中粒界の電子構造の特徴を明らかにし、深い単位やバンドテイルの起源について考察する。

第5章では、Si中のねじり粒界のような乱れの大きい粒界の原子配列、電子構造の高精度計算への適用を目指して、従来のSETB法の欠点を克服するものとして提案されている各種配位数の構造に適用可能なTransferable SETB法の検討を行う。その適用性について理論的解明を試みる。

第6章では、SiC中の粒界の原子配列、電子構造の計算への適用において、共有結合性とイオン結合性を併せ持つ系の格子欠陥に適用できるセルフコンシステント強結合近似法（SCTB法）の開発を行い、SiC、Si、Cの基本的性質への適用性を検討する。併せてSiC、Siの結晶構造安定性の電子レベルからの解明をこの手法により試みる。

第7章では、SiC中粒界の原子配列、電子構造の理論計算を行う。SiCなど共有結合性セラミックスや化合物半導体の粒界には、同種原子ボンドや界面のstoichiometryの問題が存在し、これらの効果の電子レベルからの解明が重要である。まず、界面のstoichiometryによる極性界面、非極性界面の定義とその出現条件の結晶学的検討を行う。SiC中の対称傾角粒界の極性界面、非極性界面のモデルにつき、SCTB法スーパーセル計算を適用し、粒界エネルギー、安定原子配列、界面電子構造の理論計算を行う。さらにstoichiometryの異なる極性界面、非極性界面間の相対的安定性の熱力学的分析を試みる。

第8章では、金属/セラミックス界面の結合力の起源や反応性の微視的解明を目指して、遷移金属/アルミナ界面の電子構造計算を行う。アルミナ表面に遷移金属層の積層した構造についてのバンド計算であり、従来のクラスター計算の限界を越える試みである。実験的に急峻な界面が得られているNb/Al₂O₃系について詳細な計算を行い、さらに一連の4d遷移金属とアルミナの界面の計算を行う。最近のアルミナ表面への各種金属蒸着過程における光電子分光測定結果などとの比較検討を試み、遷移金属/アルミナ界面の電子構造と反応性の全体像を明らかにする。

第9章では、以上の結果を総括する。

なお、本論文に関する原著論文、国際会議論文等、主な誌上発表は以下の通りである。

- [1] M. Kohyama, R. Yamamoto and M. Doyama, "Structures and Energies of Symmetrical $\langle 011 \rangle$ Tilt Grain Boundaries in Silicon", *Trans. Japan Inst. Met. Suppl.* 27, 99 (1988).
- [2] M. Kohyama, R. Yamamoto and M. Doyama, "Structures and Energies of Symmetrical $\langle 011 \rangle$ Tilt Grain Boundaries in Silicon", *Phys. Stat. Sol. (b)* 137, 11 (1986).
- [3] M. Kohyama, R. Yamamoto and M. Doyama, "Reconstructed Structures of Symmetrical $\langle 011 \rangle$ Tilt Grain Boundaries in Silicon", *Phys. Stat. Sol. (b)* 138, 387 (1986).
- [4] M. Kohyama, "Structures and Energies of Symmetrical $\langle 001 \rangle$ Tilt Grain Boundaries in Silicon", *Phys. Stat. Sol. (b)* 141, 71 (1987).
- [5] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata and M. Kinoshita, "The Atomic and Electronic Structure of a $\langle 001 \rangle$ Tilt Grain Boundary in Si", *J. Phys. C21*, 3205 (1988).
- [6] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Watanabe, Y. Ebata and M. Kinoshita, "The Atomic and Electronic Structure of the $\Sigma=3$ (211) Twin Boundary in Si", *J. Phys. C21*, L695 (1988).
- [7] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata and M. Kinoshita, "Theoretical Calculations of the Structure and Energy of the $\Sigma=5$ Tilt Grain Boundary in Si", *Trans. ISIJ* 28, 836 (1988).
- [8] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata and M. Kinoshita, "Atomic Forces in the Self-Consistent Tight-Binding Model", *Phys. Stat. Sol. (b)* 152, 533 (1989).
- [9] R. Yamamoto, M. Kohyama, Y. Ebata and M. Kinoshita, "Electronic Structure of Al-O-Nb Interface", *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials*, Vol. 8, 183 (1989).
- [10] M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, "The Atomic and Electronic Structure of the $\{211\}/\{111\}$ Facets in Si", *J. Phys.:Condens. Matter* 1, 8251 (1989).
- [11] M. Kohyama, Y. Ebata, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, "Theoretical Studies of the Atomic and Electronic Structures of Grain Boundaries in Silicon and Silicon-Carbide", *J. Physique Coll.* 51, C1-209 (1990).

- [12] M. Kohyama, Y. Ebata, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, "Band-Theoretical Approach to Bonding at Metal-Alumina Interfaces", *J. Physique Coll.* 51, C1-86j (1990).
- [13] M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, "Theoretical Study of the Atomic and Electronic Structure of a Grain Boundary in Silicon-Carbide", *Jpn. J. Appl. Phys. Series 2, Lattice Defects in Ceramics* (1990), p.173.
- [14] M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, "The Self-Consistent Tight-Binding Method: Application to Silicon and Silicon Carbide", *J. Phys.:Condens. Matter* 2, 7791 (1990).
- [15] M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, "A Theoretical Study of the Atomic and Electronic Structure of a Grain Boundary in Cubic SiC", *J. Phys.:Condens. Matter* 2, 7809 (1990).
- [16] M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, "The Atomic and Electronic Structures of Grain Boundaries in Silicon-Carbide and Silicon", *MRS Symposium Proceedings Vol.193*, 197 (1990).
- [17] M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, "Electronic Structures of Metal/Alumina Interfaces", *MRS Symposium Proceedings Vol.193*, 155 (1990).
- [18] M. Kohyama, "On the Transferable SETB Method for Si", *J. Phys.:Condens. Matter* 3, 2193 (1991).
- [19] M. Kohyama, S. Kose and R. Yamamoto, "The Atomic and Electronic Structures of Grain Boundaries in Silicon-Carbide and Silicon", in "Polycrystalline Semiconductors II (Proceedings of POLYSE'90)", edited by J.H. Werner and U.P. Strunk (Springer, Berlin, 1991), p.128.
- [20] M. Kohyama and R. Yamamoto, "Tight-Binding Approaches to Grain Boundaries in Semiconductors and Ceramics", in "Computer Aided Innovation of New Materials (Proceedings of CAMSE'90)", edited by M. Doyama et al. (North-Holland, Amsterdam, 1991), p.233.
- [21] M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, "Electronic Structure Calculations of Metal/Alumina Interfaces", in "Computer Aided Innovation of New Materials (Proceedings of CAMSE'90)", edited by M. Doyama et al. (North-Holland, Amsterdam, 1991), p.225.
- [22] Y. Watanabe, M. Kohyama and R. Yamamoto, "Tight-Binding Calculations of Atomic and Electronic Structure of Tilt Grain Boundaries in Si", in "Computer Aided Innovation of New Materials (Proceedings of CAMSE'90)".

edited by M. Doyama et al. (North-Holland, Amsterdam, 1991), p. 299.

- [23] F.S. Ohuchi and M. Kohyama, "Electronic Structure and Chemical Reactions at Metal-Alumina and Metal-Aluminum Nitride Interfaces", *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1163 (1991).
- [24] M. Kohyama, S. Kose and R. Yamamoto, "Theoretical Study of Polar Interfaces of the {122} $\Sigma=9$ Grain Boundary in Cubic SiC", *J. Phys.:Condens. Matter* **3**, 7555 (1991).
- [25] M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, "Electronic Structure Calculations of Transition Metal-Alumina Interfaces", *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 345 (1992).

本論文の第3章は主として[1]、[2]、[3]、[4]、第4章は主として[5]、[6]、[7]、[10]、[11]、[20]、[22]、第5章は主として[18]、第6章は主として[8]、[14]、第7章は主として[11]、[13]、[15]、[16]、[19]、[20]、[24]、第8章は主として[9]、[12]、[17]、[21]、[23]、[25]に関するものである。

また、邦文の解説類としては以下の通りである。

- [a] 香山正憲, 山本良一, "セラミックス中の結晶粒界の理論的考察", *高温学会誌* **12**, 137 (1986).
- [b] 香山正憲, "シリコン中の結晶粒界の原子構造と電子構造", 「コンピュータによるシリコンテクノロジーII」, 山本良一編(海文堂, 1990), p.122.
- [c] 香山正憲, 山本良一, "半導体中の結晶粒界の原子配列と電子構造", *応用物理* **59**, 1648 (1990).
- [d] 香山正憲, 山本良一, "金属・セラミック接合界面の結合状態計算", *日本金属学会会報* **29**, 893 (1990).
- [e] 山本良一, 香山正憲, "金属・セラミックス界面電子状態の計算機シミュレーション" 「計算物理学—コンピューター支援による物理学の新しい展開」, 日本物理学会編(培風館, 1991), p.167.
- [f] 香山正憲, "コンピュータで探るバウンダリー", *バウンダリー* **7** (8), 36 (1991).
- [g] 香山正憲, 山本良一, "結晶界面の電子構造の計算", *日本金属学会会報* **31**, 86 (1992).

第1章の文献

- 1) 寺倉清之, 浜田典昭, *固体物理* **19**, 448 (1984); *固体物理* **20**, 700 (1985) など.
- 2) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊圭治, "量子化学入門" (化学同人, 1983) など.
- 3) A.P. Sutton and V. Vitek, *Phil. Trans. R. Soc.* **A309**, 1 (1983) など.
- 4) M. Hashimoto, Y. Ishida, S. Wakayama, R. Yamamoto, M. Doyama and T. Fujiwara, *Acta Metall.* **32**, 13 (1984).
- 5) A. Gonis, X.-G. Zhang, J.M. MacLaren and S. Crampin, *Phys. Rev.* **B42**, 3798 (1990).
- 6) S. Crampin, D.D. Vvedensky, J.M. MacLaren and M.E. Eberhart, *Phys. Rev.* **B40**, 3413 (1989).
- 7) E.C. Sowa, A. Gonis, X.-G. Zhang and S.M. Foiles, *Phys. Rev.* **B40**, 9993 (1989).
- 8) C.L. Briand and R.P. Messmer, *Phil. Mag.* **B42**, 569 (1980); R.P. Messmer and C.L. Briand, *Acta Metall.* **30**, 457 (1982).
- 9) L. Goodwin, R.J. Needs and V. Heine, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2050 (1988); *J. Phys.:Condens. Matter* **2**, 351 (1990).
- 10) M.E. Eberhart and D.D. Vvedensky, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 61 (1987).
- 11) K. Masuda-Jindo, *Materials Science Forum* **37**, 97 (1989).
- 12) V. Vitek, S.P. Chen, A.P. Voter, J.J. Kruisman and J.Th.M. DeHosson, *Materials Science Forum* **46**, 237 (1989).
- 13) J. Ferrante and J.R. Smith, *Phys. Rev.* **B31**, 3427 (1985).
- 14) H.v. Lueken, A. Lodder, M.T. Czyzyk, P. Springelkamp and R.A.de Groot, *Phys. Rev.* **B41**, 5613 (1990) など.
- 15) A.T. Paxton and A.P. Sutton, *Acta Metall.* **37**, 1693 (1989).
- 16) 香山正憲, 山本良一, *応用物理* **59**, 1648 (1990) など.
- 17) E. Tarnow, P. Ballot, P.D. Bristowe, J.D. Joannopoulos, G.P. Francis and M.C. Payne, *Phys. Rev.* **B42**, 3644 (1990).
- 18) 香山正憲, 小瀬三郎, 山本良一, 日本金属学会1991年秋期大会講演概要, 635 (1991).
- 19) C.G. Van de Walle and R.M. Martin, *Phys. Rev.* **B35**, 8154 (1987).
- 20) N.E. Christensen, *Phys. Rev.* **B37**, 4528 (1988).
- 21) S.B. Zhang, M.L. Cohen, S.G. Louie and D. Tomaneck, *Phys. Rev.* **B41**, 10058 (1990).

- 22) J. Tersoff, Phys. Rev. B30, 4874 (1984); P. Flores and C. Tejedor, J. Phys. C12, 731 (1979).
- 23) W.R.L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B41, 2832 (1990).
- 24) D.M. Duffy, J. Phys. C19, 4393 (1986) など.
- 25) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, J. Phys.:Condens. Matter 2, 7809 (1990); M. Kohyama, S. Kose and R. Yamamoto, J. Phys.:Condens. Matter 3, 7555 (1991).
- 26) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart, Phys. Rev. B41, 4038 (1990) など.
- 27) Wang Chongyu, Yue Yong and Liu Senying, Phys. Rev. B41, 6591 (1990); D. Agassi and R.V. Kasowski, Phys. Rev. B43, 3055 (1991).
- 28) W.R.L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B40, 9909 (1989); Phys. Rev. B43, 7070 (1991).
- 29) J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 52, 465 (1984).
- 30) S.G. Louie and M.L. Cohen, Phys. Rev. B13, 2461 (1976); S.G. Louie, J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev. B15, 2154 (1977).
- 31) S.B. Zhang, M.L. Cohen and S.G. Louie, Phys. Rev. B34, 768 (1986).
- 32) I.P. Batra and S. Ciraci, Phys. Rev. B29, 6419 (1984); Phys. Rev. B33, 4312 (1986); S. Ciraci, A. Baratoff and I.P. Batra, Phys. Rev. B43, 7046 (1991).
- 33) M. van Schilfgaarde and N. Newman, Phys. Rev. Lett. 65, 2728 (1990).
- 34) P.J. van den Hoek, W. Ravenek and E.J. Baerends, Phys. Rev. Lett. 60, 1743 (1988).
- 35) D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 60, 313 (1988).
- 36) G.P. Das, P. Blochl, O.K. Andersen, N.E. Christensen and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. 63, 1168 (1989); H. Fujitani and S. Asano, Phys. Rev. B42, 1696 (1990).
- 37) S. Satpathy and R.M. Martin, Phys. Rev. B39, 8494 (1989).
- 38) M. Hane, Y. Miyamoto and A. Oshiyama, Phys. Rev. B41, 12637 (1990).
- 39) P.W. Tasker and A.M. Stoneham, J. Chimie Physique 84, 149 (1987).
- 40) P. Blochl, G.P. Das, H.F. Fischmeister and U. Schonberger, "Metal-Ceramic Interfaces", edited by M. Ruhle, A.G. Evans, M.F. Ashby and J.P. Hirth (Pergamon, Oxford, 1990), p.9.
- 41) A.J. Freeman, C. Li and C.L. Fu, "Metal-Ceramic Interfaces", edited by M. Ruhle, A.G. Evans, M.F. Ashby and J.P. Hirth (Pergamon, Oxford, 1990), p.2.
- 42) K.H. Johnson and S.V. Pepper, J. Appl. Phys. 53, 6634 (1982).

- 43) F.S. Ohuchi, R.H. French and R.V. Kasowski, J. Appl. Phys. 62, 2286 (1987).
- 44) 香山正憲, 山本良一, 日本金属学会会報 29, 893 (1990).
- 45) F.S. Ohuchi and M. Kohyama, J. Am. Ceram. Soc. 74, 1163 (1991).

第2章 理論計算手法—強結合近似電子論

2-1 強結合近似法の特徴

本章では、次章以降に主として用いる強結合近似電子論につき、その概要を紹介する。強結合近似法 (tight-binding法、TB法) の特徴は以下のようにまとめられる。

①基本的に原子軌道 (局在軌道) を基底にとり、その線形結合で電子状態を表すLCAO法である。結晶と分子、クラスター、格子欠陥、乱れた系などを同じ観点から扱え、計算結果の物理的解釈が容易である。半導体、絶縁体、遷移金属など、局在基底系により電子構造が有効に表せる系に適する。

②ハミルトニアンを組み立てが簡単で、基底の数も少なくすむ。電子構造とともに全エネルギーや原子に働く力の計算法も開発されている。計算時間が少なくすむため、格子欠陥など、複雑な系の計算に適する。

③いくつかのパラメータを実験や第一原理計算に合うように与える半経験的手法であり、定量的信頼性は限定される。現象を簡単なモデル・ハミルトニアンで記述する方法であり、現象の本質の解明に適する。

歴史的には、分子に用いられるLCAO法を結晶に適用する考え方は早くから提唱されていたが、結晶における第一原理からのLCAO法の適用は膨大な数値計算を必要とする。強結合近似法は、この計算をパラメータを用いることにより簡略化して行う方法であり、SlaterとKoster¹⁾が半経験的バンド計算法として定式化して以来、広く用いられるようになった。(なお、最近では計算機の進歩により第一原理的LCAO法も各種結晶に用いられるようになっている。) これまでの発展と手法の概要を記述した参考文献として、2)、3)、4)がある。本章では、Siなど半導体を扱う場合を中心に最近の進展も含めて紹介する。

2-2 強結合近似法におけるハミルトニアンの組み立てと電子構造計算

(1) 基本的 formalism

(i) LCAO法

強結合近似法では、量子化学におけるLCAO法と同様に電子状態を各原子の原子軌道 (または類似した局在軌道) の線形結合で表す。i原子の α 原子軌道を $|i\alpha\rangle = \phi_{i\alpha}(r-r_i)$ として、基底系 $\{|i\alpha\rangle\}$ につき系の固有関数は、

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{i\alpha} C_{i\alpha} |i\alpha\rangle \quad (1)$$

シュレディンガー方程式は、

$$H|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (2)$$

である。固有ベクトル $\{C_{i\alpha}\}$ 、固有エネルギー E_0 を求めることは以下の行列式を解くことに帰着する (永年方程式)。

$$\det|H - E_0 S| = 0 \quad (3)$$

ただし、ハミルトニアンHと重なりSの各行列要素は、

$$[H]_{i\alpha, j\beta} = \langle i\alpha | H | j\beta \rangle = \int \phi_{i\alpha}^*(r-r_i) H \phi_{j\beta}(r-r_j) dr \quad (4)$$

$$[S]_{i\alpha, j\beta} = \langle i\alpha | j\beta \rangle = \int \phi_{i\alpha}^*(r-r_i) \phi_{j\beta}(r-r_j) dr \quad (5)$$

である。

(ii) 強結合近似法の主たる近似¹⁾

強結合近似法の主たる近似とその概要は以下のようにまとめられる。

①重なり行列Sを単位行列Iと見なす。つまり、基底系 $\{|i\alpha\rangle\}$ は予め直交基底系になっているとして、ハミルトニアンHの行列要素だけ考える。なお、Sの各要素を計算する場合もある (non-orthogonal tight-binding法、NTB法)。以下、特にNTB法と記述しないものはすべてSを無視するものである。原理的には、原子軌道から出発して対称性を保ったまま基底を直交化することが可能であり²⁾、その基底系を用いた有効ハミルトニアンによる永年方程式は $\det|H - E I| = 0$ となる。(なお、有効ハミルトニアンの各要素を元のハミルトニアンとSの各行列要素から近似的に表すこともできる³⁾。)

②ハミルトニアンHの行列要素の計算においては、二中心積分のみを考慮し、三中心積分以上は考えない (二中心近似)。具体的には、ハミルトニアン $H = -1/2\nabla^2 + V$ のうち、ポテンシャルが各原子ごとのポテンシャルの和の形 $V = \sum_i V_i(r-r_i)$ で表せるとすると、

$$\begin{aligned} [H]_{i\alpha, j\beta} &= \int \phi_{i\alpha}^*(r-r_i) H \phi_{j\beta}(r-r_j) dr \\ &= \int \phi_{i\alpha}^*(r-r_i) \{-1/2\nabla^2 + V_i(r-r_i) + V_j(r-r_j)\} \phi_{j\beta}(r-r_j) dr \\ &\quad + \int \phi_{i\alpha}^*(r-r_i) \left(\sum_{\substack{m \neq i \\ m \neq j}} V_m(r-r_m) \right) \phi_{j\beta}(r-r_j) dr \end{aligned} \quad (6)$$

となる。二中心近似は、この最後の行を無視することである。なお、対角項は、

$$\begin{aligned}
 [H]_{\alpha\alpha} &= \int \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) H \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \\
 &= \int \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \{-1/2\nabla^2 + V_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \\
 &\quad + \int \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \left\{ \sum_{m \neq i} V_m(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m) \right\} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \quad (7)
 \end{aligned}$$

で、これも最後の行を無視すれば原子軌道レベル $E_{i\alpha}$ になる。

③二中心積分は、二原子分子のハミルトニアンと同様に、二原子間の回転軸についての対称性から、いくつかの特定の対称性を持つ原子軌道間二中心積分（二中心パラメータ）と二原子間の方向余弦から表すことができる。このための関係式が与えられている（Slater-Koster表¹⁾）。

④ハミルトニアンの要素（二中心積分）の計算は、近接原子間で打ち切つてよい場合が多い。また、基底に内殻軌道を含まず、近接する内殻軌道と価電子軌道との間のハミルトニアン要素も通常無視する。

⑤結局、いくつかの二中心パラメータと対角要素 $E_{i\alpha}$ が与えられれば、ハミルトニアンが組み立てられ、電子構造が計算できる。通常、これらパラメータは、実験や第一原理計算結果をうまく再現するように与える。

⑥完全結晶の計算ではセルフコンシステンシーは無視する場合が多い。なお、格子欠陥を扱う場合やイオン結合性の系、電子相関の強い系の場合、対角項 $E_{i\alpha}$ に原子内、原子間の電子間相互作用を取り入れたセルフコンシステント計算が行われる場合もある。

(iii) Slater-Koster表¹⁾

二中心積分は、表1のSlater-Koster表を用いることにより、二原子間の方向余弦と二中心パラメータに分解される。l軌道まで含めた一覧表はSharmaが与えている¹⁾。たとえば表中の E_{xy} は、i原子のp軌道と隣接するj原子のp軌道との間のハミルトニアン要素であり、i原子からj原子への方向余弦を (l, m, n) として、

$$\begin{aligned}
 E_{ij} &= \int \phi_{ij}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) H \phi_{ij}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) d\mathbf{r} \\
 &= l m (p p \sigma) - l m (p p \pi) \quad (8)
 \end{aligned}$$

である。方向余弦は、常に E_{ij} などの左側の原子iから右側の原子jへのものである。なお、軌道を入れ換えた E_{ji} など、Slater-Koster表に記載のないものもあるが、例えばこ

表1 Slater-Koster表。文献1)より転載。

$E_{s,s}$	V_{ss}
$E_{s,x}$	lV_{sp}
E_{s,x^2}	$l^2V_{pp\sigma} + (1-l^2)V_{pp\pi}$
$E_{s,y}$	$lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$
$E_{s,z}$	$lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}$
$E_{s,xy}$	$3^{1/2}lmV_{dp}$
E_{s,x^2-y^2}	$\frac{1}{2}3^{1/2}(l^2-m^2)V_{dd\sigma}$
$E_{s,3z^2-r^2}$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{dd\sigma}$
$E_{s,xy}$	$3^{1/2}l^2mV_{pdc} + m(1-2l^2)V_{pdc}$
$E_{s,yz}$	$3^{1/2}lmnV_{pdc} - 2lmnV_{pdc}$
$E_{s,zx}$	$3^{1/2}l^2nV_{pdc} + n(1-2l^2)V_{pdc}$
E_{s,x^2-y^2}	$\frac{1}{2}3^{1/2}l(l^2-m^2)V_{pdc} + l(1-l^2+m^2)V_{pdc}$
E_{s,x^2-y^2}	$\frac{1}{2}3^{1/2}m(l^2-m^2)V_{pdc} - m(1+l^2-m^2)V_{pdc}$
E_{s,x^2-y^2}	$\frac{1}{2}3^{1/2}n(l^2-m^2)V_{pdc} - n(l^2-m^2)V_{pdc}$
$E_{s,3z^2-r^2}$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{pdc} - 3^{1/2}ln^2V_{pdc}$
$E_{s,3z^2-r^2}$	$m[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{pdc} - 3^{1/2}mn^2V_{pdc}$
$E_{s,3z^2-r^2}$	$n[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{pdc} + 3^{1/2}n(l^2+m^2)V_{pdc}$
$E_{xy,xy}$	$3l^2m^2V_{dd\sigma} + (l^2+m^2-4l^2m^2)V_{dd\pi} + (n^2+l^2m^2)V_{dd\sigma}$
$E_{xy,yz}$	$3lm^2nV_{dd\sigma} + ln(1-4m^2)V_{dd\pi} + ln(m^2-1)V_{dd\delta}$
$E_{xy,zx}$	$3l^2mnV_{dd\sigma} + mn(1-4l^2)V_{dd\pi} + mn(l^2-1)V_{dd\delta}$
E_{xy,x^2-y^2}	$\frac{3}{2}lm(l^2-m^2)V_{dd\sigma} + 2lm(m^2-l^2)V_{dd\pi} + \frac{1}{2}lm(l^2-m^2)V_{dd\delta}$
E_{yz,x^2-y^2}	$\frac{3}{2}mn(l^2-m^2)V_{dd\sigma} - mn[1+2(l^2-m^2)]V_{dd\pi} + mn[1+\frac{1}{2}(l^2-m^2)]V_{dd\delta}$
E_{zx,x^2-y^2}	$\frac{3}{2}nl(l^2-m^2)V_{dd\sigma} + n[1-2(l^2-m^2)]V_{dd\pi} - n[1-\frac{1}{2}(l^2-m^2)]V_{dd\delta}$
$E_{xy,3z^2-r^2}$	$3^{1/2}lm[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{dd\sigma} - 3^{1/2}2lmn^2V_{dd\pi} + \frac{1}{2}3^{1/2}lm(1+n^2)V_{dd\delta}$
$E_{yz,3z^2-r^2}$	$3^{1/2}mn[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{dd\sigma} + 3^{1/2}mn(l^2+m^2-n^2)V_{dd\pi} - \frac{1}{2}3^{1/2}mn(l^2+m^2)V_{dd\delta}$
$E_{zx,3z^2-r^2}$	$3^{1/2}ln[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{dd\sigma} + 3^{1/2}ln(l^2+m^2-n^2)V_{dd\pi} - \frac{1}{2}3^{1/2}ln(l^2+m^2)V_{dd\delta}$
$E_{x^2-y^2,x^2-y^2}$	$\frac{3}{2}(l^2-m^2)^2V_{dd\sigma} + [l^2+m^2 - (l^2-m^2)^2]V_{dd\pi} + [n^2 + \frac{1}{2}(l^2-m^2)]V_{dd\delta}$
$E_{x^2-y^2,3z^2-r^2}$	$\frac{1}{2}3^{1/2}(l^2-m^2)[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]V_{dd\sigma} + 3^{1/2}n^2(m^2-l^2)V_{dd\pi} + \frac{1}{2}3^{1/2}(1+n^2)(l^2-m^2)V_{dd\delta}$
$E_{3z^2-r^2,3z^2-r^2}$	$[n^2 - \frac{1}{2}(l^2+m^2)]^2V_{dd\sigma} + 3n^2(l^2+m^2)V_{dd\pi} + \frac{3}{2}(l^2+m^2)^2V_{dd\delta}$

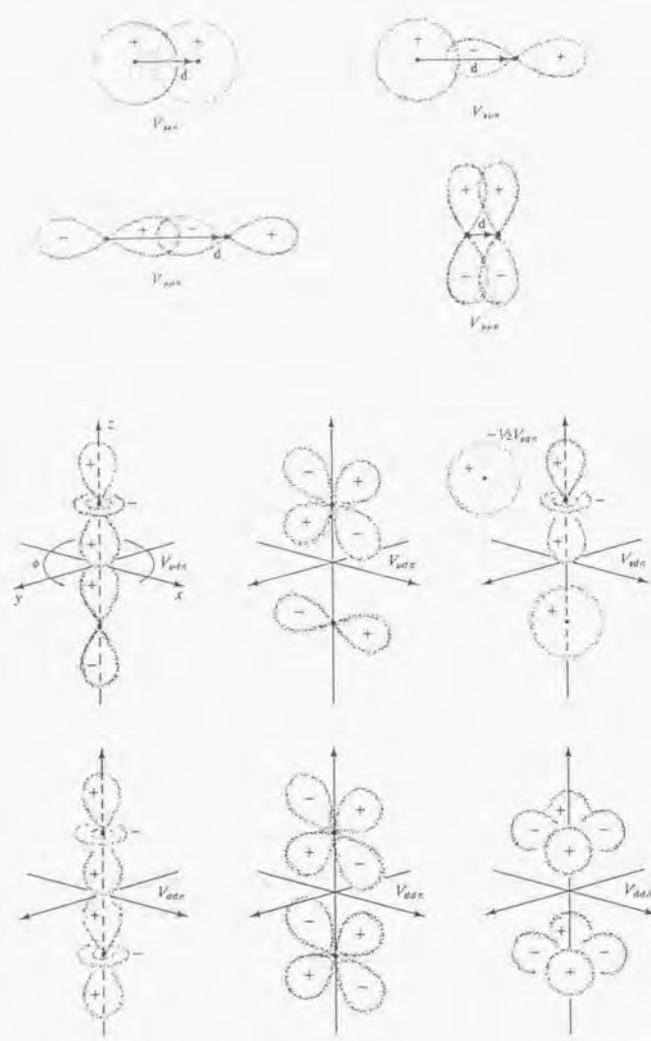


図1 強結合近似法における二中心パラメータ。文献3)より転載。

の場合、二中心積分が実数であるので $E_{\alpha, \beta}(r_1) = E_{\beta, \alpha}(r_1)$ であり、 (l, m, n) を $(-l, -m, -n)$ に変えて (8) 式に代入すればよい。

(p, p, σ) など二中心パラメータは二原子間の軸についての特定の対称性を有する二中心積分であり、二原子間の距離のみの関数と見なせる。図1に二中心パラメータの例を示す。ハミルトニアンが負であることと各原子軌道関数(実数型にしたもの)の正負から二中心パラメータの正負が決まることに注意。また $(p, s, \sigma) = -(s, p, \sigma)$ のように原子軌道の交換については空間反転に対する偶奇性から $(l, l', m) = (-1)^{l+l'} (l', l, m)$ である (l, l' は s, p, d 軌道につきそれぞれ $0, 1, 2$)。

(2) 結晶(周期系)でのハミルトニアンの組み立て

結晶(またはスーパーセルのような周期系)の電子構造計算は、Blochの定理を用いたバンド計算である(以下、バンド理論の基礎は、文献8)等参照のこと)。結晶(周期系)は、格子点ごとに同じ単位胞(ユニットセル)が並んだものであり、原子の位置ベクトルは、単位胞内の位置ベクトル t_i と単位胞(格子点)を指定する格子ベクトル R_l とにより $t_i + R_l$ と表される。格子ベクトル R_l は基本並進ベクトルの線形結合である。こうした無限周期系の固有値、固有ベクトルの計算は、Blochの定理により、実空間格子 $\{R_l\}$ に対する逆格子空間の第一ブリルアン・ゾーン内の波数ベクトル k についての固有値、固有ベクトルの計算となる(厳密には k 点は無限個あるが、実際上、有限個の k についての計算でよい)。

LCAO法の結晶(周期系)への適用においては、予め k ごとにBlochの定理を満たすBloch和を作って、これを基底とする。Bloch和は、

$$\phi_{\alpha, k}(r) = N^{-1/2} \sum_{R_l} \exp[ik \cdot (t_i + R_l)] \phi_{\alpha}(r - t_i - R_l) \quad (9)$$

と表せる。 N は格子点の総数である。これがBlochの定理を満たすことは以下のように示される。格子ベクトル R_m の並進に対して、

$$\begin{aligned} \phi_{\alpha, k}(r + R_m) &= N^{-1/2} \sum_{R_l} \exp[ik \cdot (t_i + R_l)] \phi_{\alpha}(r + R_m - t_i - R_l) \\ &= \exp[ik \cdot R_m] \cdot N^{-1/2} \sum_{R_l} \exp[ik \cdot (t_i + R_l - R_m)] \phi_{\alpha}(r - t_i - R_l + R_m) \\ &= \exp[ik \cdot R_m] \cdot \phi_{\alpha, k}(r) \end{aligned} \quad (\text{証明終り})$$

一つの k につきBloch和の基底の総数は、単位胞内の基底にとる原子軌道総数である。異なる k のBloch和間のハミルトニアンの要素はゼロであるので、ハミルトニアン H の行列は

各原子の \$3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z\$ 軌道を基底にとると、単位胞 2 原子なので、k 点につき基底 (Bloch 和) は計 8 個、ハミルトニアンは \$8 \times 8\$ になる。たとえば、\$t_1\$ の原子の \$s\$ 軌道と \$t_2\$ の原子の \$p\$ 軌道との間の要素 \$[H]_{s_1 p_2}\$ は、(13) 式より

$$[H]_{s_1 p_2} = \sum_{R_1} \exp[ik \cdot (t_1 + R_1)] H_{s_1 p_2}(t_1 + R_1)$$

となる。ここで、ハミルトニアンの要素を第一近接で打ち切るとすると、様々な \$t_1 + R_1\$ のうち残るのは、\$d_1 = a_0/4[1, 1, 1], d_2 = a_0/4[1, -1, -1], d_3 = a_0/4[-1, 1, -1], d_4 = a_0/4[-1, -1, 1]\$ の四つであり、

$$[H]_{s_1 p_2} = \sum_{i=1}^4 \exp[ik \cdot d_i] H_{s_1 p_2}(d_i)$$

となる。ここで、Slater-Koster 表より、\$d_i\$ の方向余弦の \$x\$ 成分を \$l_i\$ として \$H_{s_1 p_2}(d_i) = l_i (s p \sigma)\$ であり、具体的な値を入れると、

$$[H]_{s_1 p_2} = (\exp[ik \cdot d_1] + \exp[ik \cdot d_2] - \exp[ik \cdot d_3] - \exp[ik \cdot d_4]) \times (s p \sigma) / \sqrt{3}$$

となる。

(4) 強結合近似法のパラメータとその距離依存性

上述のように、強結合近似法では、結局、二中心パラメータおよび対角項 \$E_{ii}\$ が与えられれば電子構造の計算が可能である。対角項のセット \$[E_{ii}]\$ については、すべての値でなくそれらの間の差でもよい。Si など半導体を中心にこれらの値の与え方の例を紹介する。

(i) 第一原理計算や実験によるバンド構造への fitting

強結合近似法では、実験や第一原理計算結果を再現するようにパラメータを fitting して用いる。最近、Papaconstantopoulos は、APW 法による第一原理バンド計算結果を高精度に再現するようなパラメータの fitting を全元素につき行い、一覧表を出版している⁶⁾。基本的に価電子軌道を基底にとり、第三近接までの相互作用をとることにより、バンド構造が高精度に再現できている。重なり行列 \$S\$ を扱う NTB 法についての fitting も行っている。

Allen, Broughton らは、Si について、ダイヤモンド構造⁶⁾に加えて、単純立方 (sc) 構造、fcc 構造、bcc 構造の第一原理バンド計算結果をうまく再現する NTB 法のパラメータを決めている⁷⁾。かれらは、それぞれの構造での二中心パラメータの値から、ハミルトニアン

と重なり行列の二中心パラメータの距離依存性を多項式で与えている (図 3、4)。

高精度の再現のためにはパラメータは多い方が好都合であるが、Si など半導体では、価電子の \$s\$ 軌道と三つの \$p\$ 軌道を基底にとり、第一近接原子間の相互作用のみで (かつ \$S\$ も無視して) 少なくとも価電子バンドはうまく再現できることが示されている¹⁰⁾ (以下、こうした第一近接原子間相互作用のみの強結合近似法を第一近接 TB 法 (first-neighbor TB 法) と呼ぶ)。Si について価電子バンドと伝導バンドの低部を比較的上ましく与える第一近接 TB 法のパラメータとして、たとえば Chadi のものが優れている¹¹⁾。なお、伝導バンドを含めたより高精度の再現のためには、第二近接以降の相互作用を取り入れた¹²⁾、基底系に励起した軌道を含めることなどが必要である。

一連の化合物半導体のバンド構造用のパラメータとしては、後述の Vogl らのもの¹³⁾、Falwer, Ting によるもの¹⁴⁾、Kobayashi らのもの¹⁵⁾ 等があり、最近、各種格子欠陥や超格子の計算に用いられている。

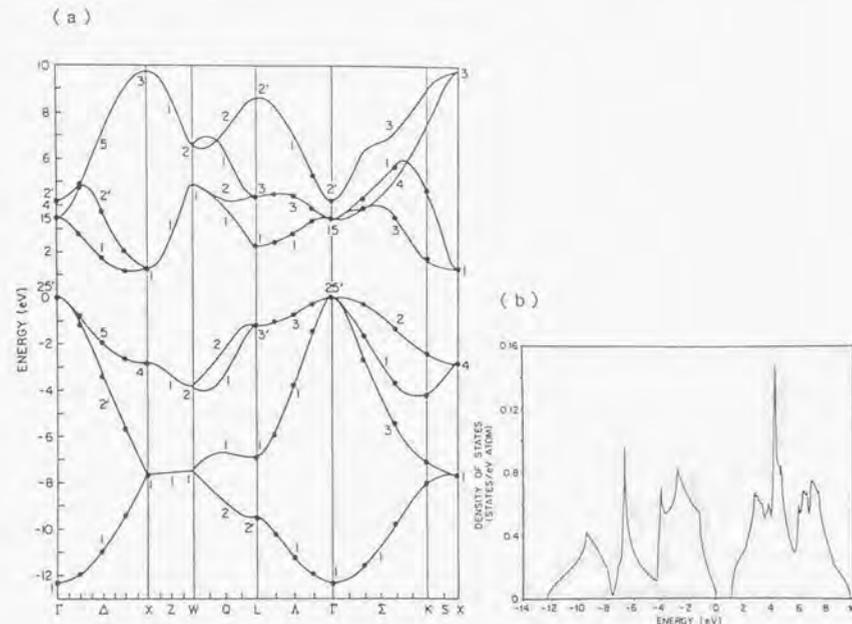


図 3 強結合近似法による Si のバンド構造 (a) と状態密度 (b)。第三近接まで含めた NTB 法による計算で、擬ポテンシャル法によるバンド (点で示す) を再現するようにパラメータが fitting されている。文献 10) より転載。

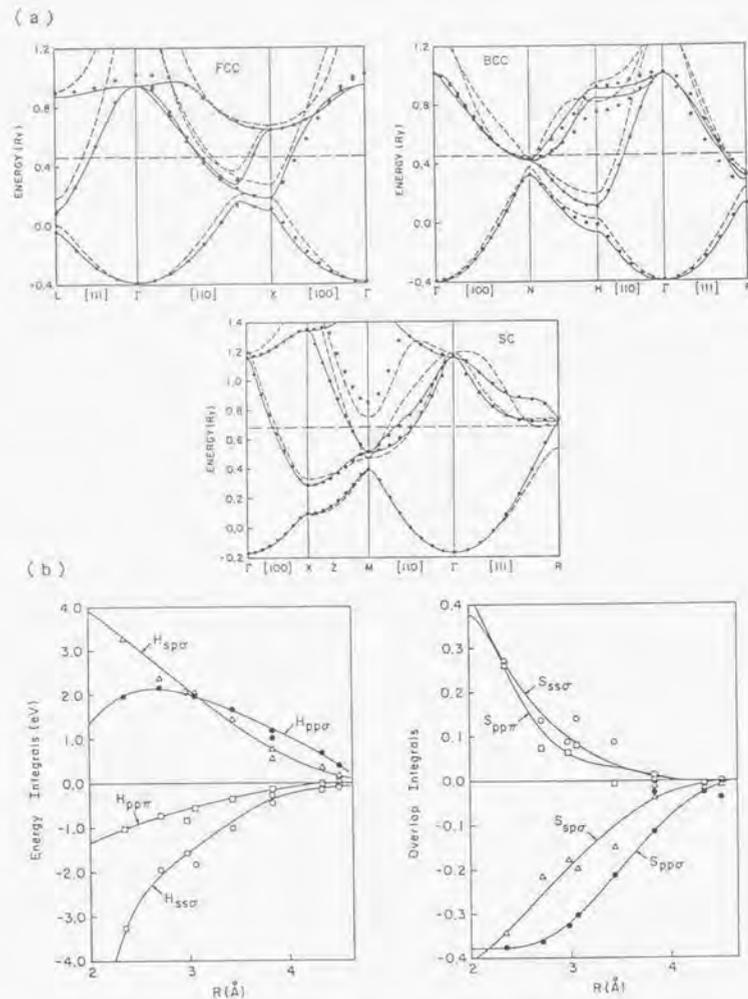


図4 (a) NTB法によるSiの各種結晶構造(原子密度を一定に保っている)でのバンド構造計算結果(実線)。パラメータを点線のLMTO法による計算結果を再現するように調整している。破線は(b)の曲線からのパラメータを用いて計算した結果。(b)各種結晶構造でfittingされたNTB法のパラメータを原子間距離の関数としてプロットしたもの。曲線はそれらを多項式でfittingしたもの。文献11)より転載。

(ii) 統一のパラメータと距離依存性の提案

Harrisonらは、第一近接TB法によるバンド構造と自由電子論によるバンド構造の比較から、s、p軌道間の二中心パラメータの原子間距離依存性につき、一般に r^{-1} 依存性

$$V_{ij}(r) = \gamma_{ij} \frac{h^2}{m r} \quad (14)$$

が成り立つことを提案し、様々な元素や化合物に適用できるユニバーサルパラメータのセット(カ11)を提案した(表2、図5)¹¹⁾。これらを用いて様々な系の電子構造や諸性質を説明することに成功している。格子欠陥など、原子の変位した系の計算にも適用できる。

一方、Vogliら¹²⁾は、一連の半導体、化合物半導体について第一近接TB法でのパラメータfittingを行っている。s軌道と3つのp軌道の基底系(sp³基底)に励起したs軌道を加える(sp³s⁺基底)ことにより、伝導バンドの再現性が向上することを確認している。また、一連のfittingから、Harrisonらと同様にs、p軌道間の二中心パラメータの r^{-1} 依存性を確認し、新たなユニバーサルパラメータを提案している。

また、Robertsonは、各種化合物への適用性から、二中心パラメータごとに別々の距離依存性を提案している¹³⁾。

なお、対角項 E_{ii} は、(7)式からわかるように厳密には原子軌道レベルそのものではなく、他のパラメータと同様にfittingされるものである。以上の統一のパラメータを用いる方法では、対角項 E_{ii} に自由原子軌道レベルの計算値を用いても比較的うまくいくことが示されている。原子間で電荷の移動があるような系ではこれは奇妙なことであるが、原子間の静電ポテンシャルと原子内の静電ポテンシャルが互いに打ち消すように働くことが指摘されている¹⁴⁾。格子欠陥や乱れた系の計算においては、セルフコンシステンシーが重要になる場合があり、金属等では局所的電荷中性条件(local charge neutrality)を満たすように対角項を上下させたり、化合物では原子間と原子内の静電相互作用を対角項に取り入れる方法が提案されている(SCTB法、後述)。

(iii) LMTO法からのパラメータと距離依存性の提案

Andersenらは、第一原理的なLMTO法において局在化した基底系を構築することにより、強結合近似法のものに類似したハミルトニアンを組み立てられることを示し(TB-LMTO法)、局在軌道間の行列要素の距離依存性を与えている¹⁵⁾。Harrisonらは、これらと遷移金属擬ポテンシャル理論とを組み合わせることでd軌道間やs、p軌道とd軌道間の二中心パラメータの距離依存性と統一のパラメータを提案している¹⁶⁾(表2)。これらは遷移金属や遷移金属原子を含む化合物の計算に適用できる。

表2 Harrisonによる二中心パラメータの距離依存性とユニバーサルパラメータ η 。 \hbar 、 m はそれぞれプランク定数、電子質量。 r は原子間距離、 r_0 は遷移金属ごとに与えられたd状態半径。原子ごとの軌道単位(対角項用)、 r_0 などの一覧表が与えられている(文献3)参照)。

原子間行列要素		
(s, p-s, p)	(s, p-d)	(d-d)
$V_{ij\alpha\beta} = \eta_{ij\alpha\beta} \hbar^2 / m r^2$	$V_{ij\alpha\beta} = \eta_{ij\alpha\beta} \hbar^2 / m r^2$	$V_{ij\alpha\beta} = \eta_{ij\alpha\beta} \hbar^2 / m r^2$
$\eta_{s\sigma} = -1.40$	$\eta_{s\sigma} = -3.16$	$\eta_{s\sigma} = -16.2$
$\eta_{p\sigma} = 1.84$	$\eta_{p\sigma} = -2.95$	$\eta_{p\sigma} = 8.75$
$\eta_{p\pi} = 3.24$	$\eta_{p\pi} = 1.36$	$\eta_{p\pi} = 0.0$
$\eta_{d\sigma} = -0.81$		

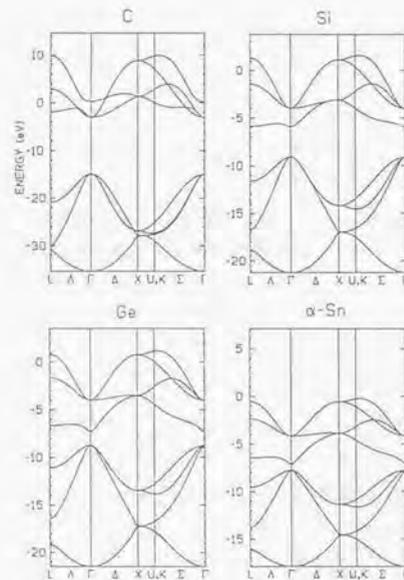


図5 ユニバーサルパラメータによる半導体のバンド構造計算結果。文献17)より転載。

(iv) 量子化学からのハミルトニアン要素の計算

量子化学の拡張ヒュッケル法の結晶への適用は、実質上強結合近似法と同様の計算となる。この場合、二中心パラメータを拡張ヒュッケル近似により原子軌道間の重なりSの計算から与えることになる。Siなどへの適用が行われている¹⁷⁾。また、Slater型原子軌道関数を用いて二中心パラメータを実際に計算したり、MINDO法からの行列要素を用いることなども行われている¹⁸⁾。

(5) 電子構造計算法

強結合近似法における電子構造計算法として、通常周期系のバンド計算(k空間の方法)とGreen関数による方法(実空間の方法)とがある。前者は結晶のバンド計算や格子欠陥についてのスーパーセル計算(格子欠陥を含む大きなセルを単位胞に取ってバンド計算を行う格子欠陥の電子構造計算法)に用いられる。後者は、結晶や格子欠陥、乱れた系の局所状態密度の計算を行う方法で周期性を必要としない。

(i) 周期系(結晶、スーパーセル)の電子構造計算法-k空間の方法

基底(Bloch和)は、 $\phi_{i\alpha}$ をセル内i原子 α 軌道として(9)式と同様に波数ベクトルkごとに

$$|i\alpha, k\rangle = N^{-1/2} \sum_{R_l} \exp[ik \cdot (t_l + R_l)] \phi_{i\alpha}(r - t_l - R_l) \quad (15)$$

である。ハミルトニアン要素は、

$$\begin{aligned} H_{i\alpha, j\beta}(k) &= \langle i\alpha, k | H | j\beta, k \rangle \\ &= \sum_{R_l} \exp[ik \cdot (t_l + R_l - t_l)] \int \phi_{i\alpha}^*(r - t_l) H \phi_{j\beta}(r - t_l - R_l) dr \end{aligned} \quad (16)$$

で、エルミート行列である。固有エネルギー $E_{n, k}$ 、固有ベクトル $[C_{i\alpha}^n]$ を求める永年方程式は、

$$\det | H_{i\alpha, j\beta}(k) - E_{n, k} I | = 0 \quad (17)$$

固有状態は、

$$|n, k\rangle = \sum_{i\alpha} C_{i\alpha}^n |i\alpha, k\rangle \quad (18)$$

である。n はバンドを指定するものであり、総数はセル内の基底総数に等しい。固有ベクトルの規格直交化条件は、

$$\sum_{i\alpha} C_{i\alpha}^{n*} C_{i\alpha}^{m} = \delta_{nm} \delta_{ii'} \quad (19)$$

である。

k 点についてハミルトニアンを組み立て、通常のエルミート行列対角化プログラムによってハミルトニアンを対角化し、固有値、固有ベクトルを求めればよい。いわゆるバンド構造図は、ブリルアン・ゾーン内の対称線に沿って、対称線上の k 点の固有値を明示したものである。価電子軌道を基底にとった Si の強結合近似バンド計算では、k 点についてハミルトニアンは 8×8 行列で、8 個の固有値のうち、下から 4 個が価電子バンド、残りが伝導バンドを構成する。

状態密度 (density of states, DOS) $N(E)$ は、エネルギーに対する固有状態の分布関数であり、固有値 $E_{n, \alpha} = E_n(k)$ を k 空間内の連続関数 (かつ逆格子点についての周期関数) として、

$$N(E) = \sum_n \Omega / (2\pi)^3 \int_{E_n(k)=E} dS / |\text{grad } E_n(k)| \quad (20)$$

$$= \sum_n \Omega / (2\pi)^3 \int_{B.Z.} \delta(E - E_n(k)) dk^3 \quad (21)$$

である。ただし、スピンは考えていない。Ω はユニットセル体積であり、一つのバンド当たりブリルアン・ゾーン内の状態数 1 に規格化している。具体的な計算方法は、(20) 式についての interpolation 法が精度が高い²⁵⁾。状態密度曲線を得る簡単な方法としては、(21) 式のブリルアン・ゾーン内積分をサンプルした k 点での δ 関数の和で置き換えて Gauss 型関数などで broadening する方法がある。いずれの方法もブリルアン・ゾーン内のメッシュの k 点についてのみ固有値計算を行えばよい。部分状態密度 (partial density of states, PDOS) は、状態密度を基底 $|i\alpha, k\rangle$ の成分について分解したもので、

$$N_{i\alpha}(E) = \sum_n \Omega / (2\pi)^3 \int_{E_n(k)=E} |C_{i\alpha}^{n*}|^2 dS / |\text{grad } E_n(k)| \quad (22)$$

$$= \sum_n \Omega / (2\pi)^3 \int_{B.Z.} |C_{i\alpha}^{n*}|^2 \delta(E - E_n(k)) dk^3 \quad (23)$$

であり、状態密度と同様に計算される。

状態密度と部分状態密度につき、下から電子を埋めていけばフェルミエネルギー E_F と各軌道の占有数 (occupancy) $Q_{i\alpha}$ が求まる。原子軌道と原子の占有数は、スピンを考慮して、

$$Q_{i\alpha} = 2 \times \int_{-\infty}^{E_F} N_{i\alpha}(E) dE$$

$$Q_i = \sum_{\alpha} Q_{i\alpha} \quad (24)$$

で与えられる。

占有単位のエネルギー総和がバンド構造エネルギー E_{tot} であり、ユニットセル当たり、

$$\begin{aligned} E_{tot} &= 2 \times \int_{-\infty}^{E_F} N(E) E dE \\ &= 2 \sum_n \Omega / (2\pi)^3 \int_{-\infty}^{E_F} \int_{B.Z.} E_n(k) \delta(E - E_n(k)) dk^3 dE \end{aligned} \quad (25)$$

である。これもブリルアン・ゾーン内積分であるので状態密度や部分状態密度と同様の方法で計算できる。なお、ブリルアン・ゾーン内積分は、半導体のように離れたバンドの場合、特殊点法 (special point 法)²⁶⁾ により特定の k 点の固有値の重み付き和で置き換えることができる。たとえば、特殊点と重みのセット $\{k_i\}$ 、 $\{w_i\}$ について、

$$E_{tot} = \sum_n \sum_i w_i E_n(k_i) \quad (26)$$

の形で計算できる。n についての和は占有バンドの和である。

(ii) 非周期系の電子構造計算法 - 実空間の方法 (Green 関数法)

強結合近似法では、Green 関数を用いることにより格子欠陥やアモルファスなど乱れた系の電子構造を計算することができる。詳細は文献 2) 参照のこと。

一般に、局在基底系を $\{|i\alpha\rangle\}$ 、系の固有ベクトルを $\{|n\rangle\}$ 、固有エネルギーを E_n とする。Green 関数 (演算子) を

$$G = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} (E + i\eta - H)^{-1} \quad (27)$$

で定義すると、その trace は、

$$\begin{aligned} \text{Tr } G &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \langle n | (E + i\eta - H)^{-1} | n \rangle \\ &= \sum_n \lim_{\eta \rightarrow 0^+} (E + i\eta - E_n)^{-1} \end{aligned} \quad (28)$$

また、 $|i\alpha\rangle$ についての対角要素は、

$$G_{i\alpha}(\omega) = \langle i\alpha | G | i\alpha \rangle$$

$$= \sum_n \frac{|\langle i\alpha | n \rangle|^2 \lim_{\eta \rightarrow 0^+} (E + i\eta - E_n)^{-1}}{\eta} \quad (29)$$

となる。ここで、 $\lim_{\eta \rightarrow 0^+} (E + i\eta - E_n)^{-1}$ の虚部が $-\pi \delta(E - E_n)$ になることを利用すれば、状態密度 (DOS) と局所状態密度 (local density of states, LDOS) は Green 関数を使って、

$$N(E) = \sum_n \delta(E - E_n) = -(1/\pi) \text{Im}(\text{Tr}G) \quad (30)$$

$$N_{i\alpha}(E) = \sum_n |\langle i\alpha | n \rangle|^2 \delta(E - E_n) = -(1/\pi) \text{Im}[G_{i\alpha}(E)] \quad (31)$$

と表される。一方、バンド構造エネルギーは、

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= 2 \times \int_{-\infty}^{E_F} N(E) E dE \\ &= 2 \sum_{i\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} N_{i\alpha}(E) E dE = -2 \sum_{i\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} (1/\pi) \text{Im}[G_{i\alpha}(E)] E dE \end{aligned} \quad (32)$$

以上のように、局在基底についての Green 関数の対角要素 $G_{i\alpha}(E)$ が求まれば、Bloch の定理の成り立たない非周期系であっても局所状態密度やバンド構造エネルギーなどの計算が可能である。具体的に Green 関数の対角要素 $G_{i\alpha}(E)$ を計算する方法として、リカーゾン法などがある^{2,27)}。リカーゾン法では、局在基底 $|i\alpha\rangle$ から始めてハミルトニアンを三重対角化行列に変換するようにまわりの基底を作り変える。Green 関数の対角要素 $G_{i\alpha}(E)$ は、結局、連分数展開の形に表される。連分数展開は適当な次数で打ち切られることになるが、半導体の場合、打ち切りのやり方によってバンド端やギャップ中の状態密度が正しく求まらないことがあるので注意を要する^{2,27)}。

(6) セラミックスの電子構造計算例

Si など半導体の電子構造計算例を中心に紹介してきたが、セラミックスについての最近の強結合近似法によるバンド計算例として以下のようなものがある。

Lira²⁸⁾ および Talwar²⁹⁾ は SiC のバルク及び各種点欠陥の電子構造計算を行い、第一原理計算とよく合致する結果を得ている。Robertson³⁰⁾ は Si₃N₄ の結晶及びアモルファスの電子構造計算を行っている³¹⁾。

NaCl 型やペロブスカイト型の遷移金属酸化物については、Mattheiss³²⁾ により APW 法バンド計算に fitting させたパラメータを用いた計算が早くから行われている。セラミックス超伝導体について、Papaconstantopoulos³³⁾ は LaCuO₃、La₂CuO₄、Ba₂CuO₄、YBa₂Cu₃O₇ の第

一原理バンド計算結果に fitting させて強結合近似バンド計算のパラメータを求め、それらを用いた計算から原子置換や酸素原子空孔導入の効果を調べている³⁴⁾。また、Richert と Allen³⁵⁾ は、基本的に Harrison の距離依存則³⁶⁾ (表 2) を用いていくつかのパラメータを調整した強結合近似計算から、多くのセラミックス超伝導体のバンド構造の第一原理計算結果が再現できることを確認している³⁴⁾。

SiO₂ 系については早くから強結合近似バンド計算が行われているが³⁷⁾、最近、化合物半導体の酸化物について、Harrison の距離依存則とパラメータを第二近接について調整したものをを用いた電子構造計算が行われている³⁸⁾。

2-3 強結合近似法における全エネルギー計算

(1) 結合軌道モデルでの全エネルギー

固体の凝集エネルギーや弾性的性質、格子欠陥の形成エネルギーなどの計算のために、強結合近似法の範囲で系の全エネルギー E_{tot} (価電子とイオンの系の全エネルギー、与えられた原子配置についての内部エネルギー) の計算法が提案されている。

diamond 構造や zinc-blende 構造の四配位半導体を扱う最もシンプルな手法として結合軌道モデル (bond orbital model)³⁹⁾ がある。これは、各原子から四本の sp³ 混成軌道が出ていて、原子間の結合を向き合う sp³ 混成軌道間に形成される結合軌道と反結合軌道から説明するものである。全エネルギー E_{tot} はバンド構造エネルギー E_{band} とそれ以外の主として原子間の短範囲斥力項 E_{r} の和から

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{band}} + E_{\text{r}} \quad (33)$$

と表せる。結合軌道モデルでは、向き合う sp³ 混成軌道間に形成される結合軌道 (原子間バンド) に 2 電子が入るとして E_{cb} を計算し、 E_{r} もバンドごとに計算する。

向き合う 2 本の sp³ 混成軌道を $|\alpha\rangle$ 、 $|\beta\rangle$ とすると、各ボンドの結合軌道レベル E_{cb} と反結合軌道レベル E_{cb} は、

$$E_{\text{cb}} = (E_{\alpha} + E_{\beta})/2 - [V_{\alpha\beta}^2 + V_{\alpha}^2]^{1/2} \quad (34a)$$

$$E_{\text{cb}} = (E_{\alpha} + E_{\beta})/2 + [V_{\alpha\beta}^2 + V_{\alpha}^2]^{1/2} \quad (34b)$$

となる。ただし、 E_{α} と E_{β} はそれぞれ 2 本の sp³ 混成軌道単位、 $V_{\alpha\beta}$ はこれらの間の差 $E_{\alpha} - E_{\beta}$ である。 $V_{\alpha} = \langle \alpha | H | \beta \rangle$ であり、通常の強結合近似法と同様に Slater-Koster 表を用

いて計算される。

ハミルトニアンの中中心パラメータの原子間距離依存性は通常、 r^{-2} 型にとる。 E_0 について、Harrisonは、向き合う sp^3 混成軌道間の重なり $S = \langle \alpha | \beta \rangle$ からの寄与が大きいと見て、拡張Eijkel近似より r^{-4} 型の斥力ポテンシャルを提案している¹⁰⁾。以上の方法から、様々な半導体の凝集エネルギーや弾性的性質の再現が試みられている。

結合軌道モデルの本質は、 E_{00} をバンド計算やGreen関数法から与えるのではなく、バンドごとの $2 E_0$ の和から与えて計算を簡略化することである。これは、ハミルトニアンの基底系を各原子間の結合軌道と反結合軌道のセットに変換し、結合軌道と反結合軌道との間のハミルトニアン行列要素を無視するという近似に基づく。このとき、バンド構造エネルギー E_{00} は結合軌道の基底のみによる行列(サブマトリックス)の固有値の和であり、これは行列を対角化しなくてもそのtraceを計算すればよく、結合軌道レベルの和で近似できることになる¹¹⁾。もちろん、原子変位の大きい系では、近接する結合軌道と反結合軌道との行列要素は無視できず、誤差が大きくなる。

(2) 半経験的強結合近似法 (SETB法)における全エネルギー

(i) 基本的 formalism

強結合近似バンド計算から格子欠陥の全エネルギーを計算する手法として、Chadiは半経験的強結合近似法 (semijempirical tight-binding 法、SETB法) を提案し、Si表面などの計算に用いた^{11), 17)}。全エネルギーはバンド構造エネルギー E_{00} とそれ以外の寄与 E_0 の和から(3.3)式と同様に

$$E_{tot} = E_{00} + E_0$$

と表せる。 E_{00} は二中心パラメータを r^{-2} 型にとった第一近接TB法バンド計算から与えられる。 E_0 は原子変位に対する E_0 の変化分 ΔE_0 (完全結晶における値との差)を各バンドごとのバンド長歪 ϵ_{ij} の関数として、

$$\Delta E_0 = \sum_{ij} (U_1 \epsilon_{ij} + U_2 \epsilon_{ij}^2) \quad (3.5)$$

とする。 U_1 、 U_2 は平衡体積や体積弾性率を再現するように決められる。

E_0 の物理的起源は、Chadiによれば、Hartree近似では、 E_{e-e} を電子-イオン、 E_{e-e} を電子-電子、 E_{e-i} をイオン-イオン相互作用エネルギーとして、 $E_{00} = E_{e-e} + 2 E_{e-i}$ があるので、

$$E_{e-i} = E_{e-i} + E_{e-e} + E_{e-i}$$

$$= E_{e-i} - E_{e-i} + E_{e-i}$$

(3.6)

と表せる。このとき $E_{e-i} = E_{e-i} - E_{e-i}$ であり、 E_{e-i} は長距離では遮蔽され、短範囲の斥力項と考えてよい。

E_0 の物理的起源についてはいろいろな議論があり、様々な形が提案されている。上述のHarrisonの重なり S の議論¹⁰⁾から r^{-4} 型の二体斥力ポテンシャルも用いられる^{11), 17)}。また、全エネルギーをバンド長 r の関数 $E_{tot}(r) = E_{00}(r) + E_0(r)$ と表し、 $E_{00}(r)$ を r^{-2} 型第一近接TB法バンド計算から与え、残りの $E_0(r)$ を第一原理計算からの $E_{tot}(r)$ 曲線にfittingさせて与える試みも行われている¹⁸⁾。いずれにしても E_0 は短範囲の原子間斥力ポテンシャルで経験的にうまくいくことが知られており、後述のように、密度汎関数法から正当化する試みが行われている(2-5参照)。

以上のSETB法や類似した手法は、後述のようにセルフコンシステンシーや配位数の問題もあるが、少なくとも四配位を保った各種半導体の系については良好な結果を与えることが知られており、原子に働く力の計算が容易なこともあって、格子欠陥のエネルギー、安定原子配列や各種弾性的性質の計算に頻繁に用いられている。最近も各種化合物半導体の凝集エネルギーや弾性的性質計算用の関数型とパラメータが提案されている¹¹⁾。

(ii) セルフコンシステンシーの問題

通常SETB法ではセルフコンシステンシーは無視される。しかし、Si表面のようにダングリングバンドのある系など、原子ごとの電子占有数 Q_i が大きく異なる場合、原子内や原子間の静電相互作用が重要になると考えられる。原子内静電相互作用の変化を考慮するものとして、電子構造計算における対角項 E_{ii} にハバード項 $U(Q_i - Q^0)$ (Q^0 は完全結晶における電子占有数)を加えて、 Q_i に応じて対角項を上下させてセルフコンシステントに計算することが行われている¹⁹⁾。このとき、上記のような $E_{tot} = E_{00} + E_0$ の計算においては、 E_{00} 内double countingの補正として $1/2 \sum_i U(Q_i - Q^0)$ を差し引く必要がある。また、金属やバンドギャップの小さい半導体など、電荷のばらつきが容易に遮蔽されると考えられる系では、セルフコンシステンシーの近似として原子ごとに局所的電荷中性条件(local charge neutrality)を満たすよう対角項を上下させることも行われる(この方法を用いるSETB法は特にTBB法、light-binding bond modelと呼ばれる^{13), 40)})。これによるエネルギー変化はsiteエネルギーとして E_{00} に含まれる。

(iii) 配位数の問題

Siなどについて E_{00} を r^{-2} 型第一近接TB法バンド計算から与え、 E_0 を適当な原子間斥力ポテンシャルで近似する以上のSETB法は、四配位の構造については諸性質をうまく再現することが示されてきた。しかし、配位数の少ない分子やクラスター、あるいはbcc構造や

fcc構造のような稠密構造についてまで正しいエネルギーや構造的性質を与えることは一般に困難である³³⁾(図6)。その改善のためには、二中心パラメータの距離依存性や原子間斥力関数型について修正が必要である。しかし、あらゆる構造のエネルギーや特性をうまく再現するような単純な二中心パラメータの距離依存性や斥力関数型が存在する原理的な保障はなく、試行錯誤が避けられない。

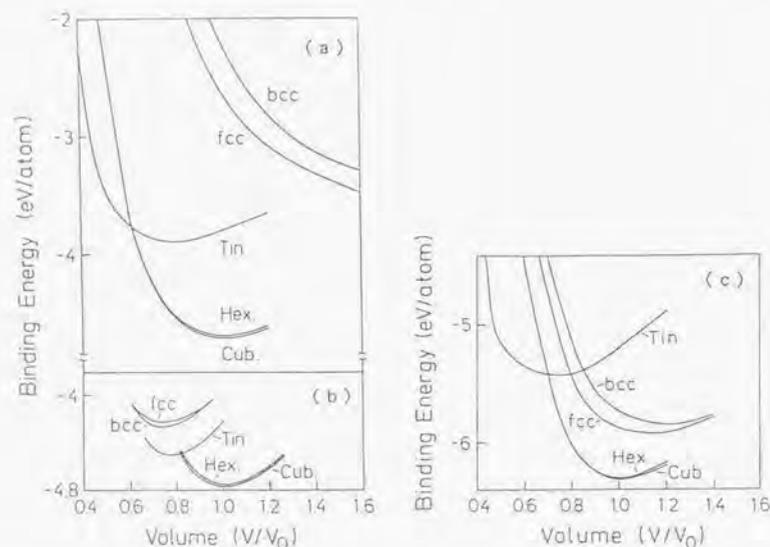


図6 SETB法によるSiの各種結晶構造の結合エネルギー(自由原子を基準にした全エネルギー)VS体積曲線の計算結果。文献39)より転載。(a)は r^{-4} 型斥力ポテンシャルを用いたもの、(c)は r^{-6} 型斥力ポテンシャルを用いたもの、(b)は第一原理計算の結果。

この問題について、TomanekとSchluter³⁴⁾は、Siクラスターの計算において、四配位以外でも E_{tot} をうまく与える E_{ij} の関数型として、ボンド数依存性を取り入れ、

$$E_{ij} = \sum_j E_{ij}(r_{ij}) = N_{ij} [\phi_i(n_{ij}/N) + \phi_j(n_{ij}/N) + \phi] \quad (37)$$

を用いている。 E_{ij} は r^{-6} 型第一近接TB法バンド計算から与える。 N は全原子数、 n_{ij} は系

の全ボンド数である。 $E_{ij}(r_{ij})$ は二原子分子の第一原理計算によるエネルギーを再現するようにfittingした原子間斥力ポテンシャルである。(37)式の第二項は、二原子分子の時にゼロになる条件のもとで、diamond構造とbcc構造の E_{ij} をうまく与えるようにパラメータ ϕ_i 、 ϕ_j 、 ϕ を決めたものである。

最近、Goodwinら³⁵⁾は、Siのfcc構造など稠密構造のエネルギーや平衡体積をも正しく与えるような二中心パラメータや原子間斥力ポテンシャルの関数型を提案している。これは、ハミルトニアン H の二中心パラメータや斥力ポテンシャルについて、減衰関数をかけることにより、diamond構造における平衡ボンド長 r_0 付近では従来と同様の振舞いをするが長距離ではスムーズに減衰するようにし、稠密構造での振舞いを修正するものである。たとえば二中心パラメータと斥力ポテンシャルの関数型は、diamond構造での平衡体積の時の値をそれぞれ $h(r_0)$ 、 $\phi(r_0)$ とすると、

$$h(r) = h(r_0)(r_0/r)^n \exp[n \ln(r/r_0)^m + (r_0/r)^{n'}] \quad (38)$$

$$\phi(r) = \phi(r_0)(r_0/r)^m \exp[m \ln(r/r_0)^{n'} + (r_0/r_0)^{n'}] \quad (39)$$

である。 $r = r_0$ 付近では、それぞれ r^{-n} 型、 $r^{-n'}$ 型に近い。これらの関数型の減衰のしかたは r と n' によって決まる。 n' が大きければ r を越えると急速に減衰する。Goodwinらは、 n 、 m 、 r_0 、 n' など各種パラメータを調整することにより、各結晶構造でのエネルギーVS体積曲線の計算結果が、第一原理計算結果に近くなることを主張している。

一方、Sawadaは、二中心パラメータや斥力ポテンシャルの減衰関数による改善に加えて、斥力ポテンシャルに局所的な配位数依存性を取り入れることにより、各結晶構造でのエネルギーVS体積曲線がよりうまく再現できることを提案している³⁶⁾。この場合、原子間斥力ポテンシャル $\phi(r_{ij})$ は r^{-6} 型に減衰関数 S をかけて、

$$\phi(r_{ij}) = A_{ij} S(r_{ij}) r^{-6} \quad (40)$$

であるが、 A_{ij} は i 原子と j 原子の有効配位数 Z_i 、 Z_j に依存し

$$A_{ij} = a_i - a_j (Z_i + Z_j) \quad (41)$$

である(a_i 、 a_j はパラメータ)。

最近、筆者は、Goodwinらの方法とSawadaの方法の詳細な比較検討を実行したが、後者の方が良好であった。 E_{tot} の計算において単純な二体斥力よりも配位数依存性など局所構造依存性を入れた方がSETB法の定量的精度は向上すると言える。その物理的起源は、 E_{tot} 計算

において重なり S を無視したため、それによる斥力を E_{ij} に含める必要があり²⁰⁾、これを表すのは単純な二体斥力では不十分なためと考えられる(詳細は第5章参照)⁴⁷⁾。

(3) セルフコンシステント強結合近似法 (SCTB法) における全エネルギー

化合物半導体や絶縁体など sp 化合物の電子構造や全エネルギー計算において、イオン結合性と共有結合性を同じ立場から扱う強結合近似法として、セルフコンシステント強結合近似法 (self-consistent tight-binding 法、SCTB法) が提案されている^{4, 20, 21, 22)} (詳細は第6章参照のこと)。これは、原子間の電荷移動の効果を原子内静電相互作用と原子間静電相互作用として、ハミルトニアンに対角項に取り入れるものである。

一般に局在基底系 $\{|i\alpha\rangle\}$ についてハミルトニアンは、

$$H = \sum_{i\alpha} |i\alpha\rangle \langle i\alpha| + \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} |i\alpha\rangle \langle j\beta| H_{i\alpha, j\beta} \langle j\beta| \quad (4.2)$$

と表せる。 $H_{i\alpha, j\beta}$ はハミルトニアンの非対角要素であり、通常の強結合近似法と同様に計算される。SCTB法では、ハミルトニアンの対角要素 $E_{i\alpha}$ に原子内静電相互作用と原子間静電相互作用、および原子軌道間の重なり S の効果を以下のように取り入れてセルフコンシステントに計算する。

$$E_{i\alpha} = E_{i\alpha}^0 + U_i (Q_i - Z_i) + \sum_{j\neq i} (Q_j - Z_j) V(r_{ij} - r_{ij}^0) + f_{i\alpha} \quad (4.3)$$

$E_{i\alpha}^0$ は、自由原子軌道準位、 U_i は原子内の二電子クーロン積分、 Q_i と Z_i は i 原子の電子占有数とイオン核の電荷である。 Q_i は固有ベクトルを $|n\rangle = \sum_{i\alpha} C_{i\alpha}^n |i\alpha\rangle$ として、

$$Q_i = \sum_{\alpha} Q_{i\alpha} \\ Q_{i\alpha} = \sum_n^{\text{occ}} C_{i\alpha}^n \langle n | C_{i\alpha}^0 | n \rangle \quad (4.4)$$

で与えられる。なお和はスピンを含めて占有状態についてとる。 $V(r_{ij} - r_{ij}^0)$ は i 原子と j 原子の間の有効静電相互作用関数である。近距離では電荷の重なり効果を取り入れ、遠距離では通常のクーロン相互作用関数になる。(4.3) 式の第二項と第三項は、電荷移動により i 原子上の電子の感じる原子内静電ポテンシャルの変化と原子間静電ポテンシャルである。第四項は、近接原子軌道との重なりによる補正であり、 S について一次のオーダーで取り入れる場合、

$$f_{i\alpha} = - \sum_{j\beta} S_{i\alpha, j\beta} \langle j\beta | H_{i\alpha, j\beta} | i\alpha \rangle \quad (4.5)$$

である^{1, 20, 21)}。

全エネルギーは、Hartree近似の範囲内でバンド構造エネルギーから二重に数えた電子間静電エネルギーを差し引き、イオン間静電エネルギーを加えることにより、以下のように表せる。

$$E_{\text{total}} = E_{\text{band}} + E_{\text{ion}} + E_{\text{ion-ion}} + E_{\text{ion-e}} \quad (4.6a)$$

$$E_{\text{band}} = \sum_i \left(\sum_{\alpha} Q_{i\alpha} (E_{i\alpha}^0 - U_i - Z_i) + 1/2 U_i (Q_i - Z_i) \right) \quad (4.6b)$$

$$E_{\text{ion}} = \sum_{i\alpha} Q_{i\alpha} f_{i\alpha} \quad (4.6c)$$

$$E_{\text{ion-ion}} = 1/2 \sum_i \sum_{j\neq i} (Q_i - Z_i) (Q_j - Z_j) V(r_{ij} - r_{ij}^0) \quad (4.6d)$$

$$E_{\text{ion-e}} = E_{\text{ion}} - \sum_{i\alpha} Q_{i\alpha} E_{i\alpha} = \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} P_{i\alpha, j\beta} H_{i\alpha, j\beta} \quad (4.6e)$$

ここで $P_{i\alpha, j\beta}$ はボンドオーダーであり、

$$P_{i\alpha, j\beta} = \sum_n^{\text{occ}} C_{i\alpha}^n \langle n | C_{j\beta}^0 | n \rangle \quad (4.7)$$

で与えられる。和はスピンを含めて占有状態についてとる。(4.6) 式の E_{band} は自由原子のエネルギーを基準にとればプロモーションエネルギーであり、原子内静電相互作用エネルギーの変化、原子間の電子移動による利得も含む。 E_{ion} は重なり斥力である。 $E_{\text{ion-ion}}$ は各原子の有効電荷 $(Q_i - Z_i)$ 間の静電相互作用エネルギーであり、結晶におけるマードルングエネルギーである。 $E_{\text{ion-e}}$ は共有結合エネルギーである。

Majewski と Vogl は、上記の手法につき、 $H_{i\alpha, j\beta}$ の二中心パラメータの距離依存性を r^{-1} 型にとり、 $S_{i\alpha, j\beta}$ の二中心パラメータを r^{-2} 型として、いくつかのパラメータを調整するだけで多くの sp 化合物の凝集エネルギーや構造的性質が良好に再現されることを確認している^{2, 24)} (図7、8)。

$$\begin{aligned} \partial E_{i\alpha} / \partial r_i = & \sum_n \sum_{\alpha'} E_{i\alpha'} (\sum_n C_{i\alpha'}^* C_{i\alpha'}) / \partial r_i \\ & + \sum_n \sum_{\alpha'} \sum_{j\beta} C_{i\alpha'}^* C_{j\beta} \partial^2 (\partial H_{i\alpha'} / \partial r_i) \end{aligned} \quad (5.3)$$

規格化条件 $\sum_{\alpha} C_{i\alpha}^* C_{i\alpha} = 1$ より第一項は消えて、

$$\partial E_{i\alpha} / \partial r_i = \sum_n \sum_{\alpha'} \sum_{j\beta} C_{i\alpha'}^* C_{j\beta} \partial^2 (\partial H_{i\alpha'} / \partial r_i) \quad (5.4)$$

結局、 $\partial E_{i\alpha} / \partial r_i$ は、固有ベクトルさえ求めれば、ハミルトニアンを微分した行列 $(\partial H_{i\alpha'} / \partial r_i)$ に作用させて計算することができる。なお、(4.7) 式のボンドオーダー $P_{i\alpha} = \sum_n C_{i\alpha}^* C_{j\beta}$ を使えば、

$$\partial E_{i\alpha} / \partial r_i = \sum_{\alpha'} \sum_{j\beta} P_{i\alpha} \partial^2 (\partial H_{i\alpha'} / \partial r_i) \quad (5.5)$$

である。

周期系では、(5.4) 式の占有状態についての和の計算は、各バンドごとブリルアン・ゾーン内の占有部分の積分になる。E₁などの計算と同様であり、半導体など完全に満ちたバンドについては特殊点法が使える。非周期系では、(5.5) 式につきGreen関数を用いてボンドオーダーの計算ができる。最近、Paxton, Suttonらは、リカージョン法によりボンドオーダーを計算し、原子に働く力を求めるformalismを開発している⁴³⁾。

(2) SCTB法における原子に働く力

SCTB法においては、非対角項 $H_{i\alpha} \beta$ のみならず、対角項 $E_{i\alpha}$ も原子位置に直接あるいは間接に依存し、また $E_{i\alpha}$ と斥力項 E_R を単純に分離できないため、原子に働く力の導出はSETB法のように簡単ではない。しかし、筆者らは、SCTB法においてもHellmann-Feynmanの定理が適用でき、原子に働く力が簡単に与えられることを初めて示した⁴⁴⁻⁴⁶⁾。これによりSCTB法を格子欠陥などの計算に適用することが初めて可能となった。証明と導出は本文第6章に与えてある。結果を記すと、(4.6) 式の微分について、

$$\begin{aligned} -F_i = \partial E_{i\alpha} / \partial r_i = & \sum_{\alpha'} Q_{i\alpha'} (\partial f_{i\alpha'} / \partial r_i) \\ & + 1/2 \sum_{j\beta} \sum_{\alpha'} (Q_{i\alpha'} - Z_{i\alpha'}) (Q_{j\beta} - Z_{j\beta}) (\partial V(r_i - r_j) / \partial r_i) \\ & + \sum_{\alpha'} \sum_{j\beta} P_{i\alpha} \partial^2 (\partial H_{i\alpha'} / \partial r_i) \end{aligned} \quad (5.6)$$

である。第一項は重なり相互作用による項、第二項は原子間静電相互作用による項、第三項は共有結合エネルギーによる項である。イオン結合性と共有結合性の両者を扱えることがわかる。

(3) 強結合近似法における分子動力学計算

SETB法などにおいては、電子構造、全エネルギー、原子に働く力が比較的容易に計算できるため、原子の動きの度ごとに電子構造計算を行う分子動力学計算も不可能ではない。従来の分子動力学法では、原子の動きの度ごとに経験的な原子間ポテンシャルを用いて全エネルギー（内部エネルギー）と原子に働く力を求めるが、一般にどのような局所構造についても適用できる正しい原子間ポテンシャルの構築は困難で、原子の動きの度ごとに電子構造計算を行うことが理想的である。

最近、Wangらは、SETB法により、原子の動きの度ごとに巨大な行列の対角化を繰り返して電子構造計算を行い、原子に働く力を正しく求めることにより、Siクラスター、Siの格子振動、液体Si、点欠陥等の分子動力学計算を行っている^{47, 48)}。

一方、ハミルトニアンを対角化して固有値、固有ベクトルを求める過程は計算時間と主記憶容量を食うため、最近提案されたCar-Parrinelloの方法⁴⁹⁾（固有値計算を固有ベクトル成分を座標とする位相空間での分子動力学計算で置き換える便法）を用いる強結合近似分子動力学計算も試みられ、Siクラスターや表面、液体Siの分子動力学計算が行われている⁵⁰⁾。

これらの計算においては、全エネルギーの表式として、Wangらのもの⁴⁷⁾、Tomanekらのもの⁴⁸⁾、Goodwinらのもの⁴⁵⁾ が用いられている。より高精度のためには2-3 (2) でふれたように配位数の問題の克服が重要であろう。

2-5 強結合近似法の第一原理からの検討

(1) いくつかの問題点

強結合近似法はこれまでかなり良い結果を与えてきたが、多くの近似を含むことは上述の通りである。かなり大胆な近似にも関わらず良い結果が得られることの理由は完全にはわかっていない。各種近似の妥当性と限界について、第一原理からの解明や基礎づけが必要である。

ハミルトニアンを組み立てや全エネルギー計算について、第一原理から検討すべき点として、価電子系の少数の基底でうまくいく理由、二中心近似の妥当性、行列要素を計算する範囲の問題、二中心パラメータにつき統一的な距離依存性やパラメータが原理的に存在しうるかどうか、重なり行列Sの無視の問題、セルフコンシステンシーの問題、斥力項の

起源や具体的形の問題などがある。

(2) 第一原理からの局在基底の構築

強結合近似法においてハミルトニアン H の行列要素の計算を短範囲で打ち切ることの妥当性については、最近第一原理からの局在基底の構築の試みが行われている。LMO法からのアプローチは2-2(4)で紹介した²¹⁾。別のアプローチとして早くから提唱されているものにAdams-GilbertやAndersonの局在関数理論^{22,23)}(chemical pseudo-potential法とも呼ぶ)がある。系のハミルトニアン H 、固有関数のセット $\{|\Psi_n\rangle\}$ につき、射影演算子 $P = \sum_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|$ が一般に定義でき、 $HP = PH$ である。系を構成する原子などの孤立系のハミルトニアンを H_0 とする。今、 $\{|\Psi_n\rangle\}$ をその線形結合で表すことができ、かつ H_0 の固有関数に近いような局在関数系 $\{|\Phi_n\rangle\}$ が存在するとする。このとき、前者の条件から $P|\Phi_n\rangle = |\Phi_n\rangle$ であり、

$$H|\Phi_n\rangle = PHP|\Phi_n\rangle = 0 \quad (5.7)$$

後者の条件から

$$PH_0P|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle \quad (5.8)$$

となる。両式を併せて

$$[H_0 + U_n - PUP]|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle \quad (5.9)$$

が組み立てられる(Adamsの局在軌道方程式)。 $U_n = H - H_0$ である。この式を見ると、孤立系のハミルトニアン H_0 に対する系の他の部分からの影響 U_n が、 PUP により遮蔽され、 $|\Phi_n\rangle$ は孤立系の固有関数に近くなっていることがわかる。この式を満たすような局在軌道系 $\{|\Phi_n\rangle\}$ が求める局在基底系であり、系の固有状態はこの局在関数系の線形結合で与えられることになる。類似した方程式をGilbertやAndersonも提唱している。具体的にこれらに従う局在関数系の構築が行われている^{24,25)}。

(3) 密度汎関数理論からの基礎づけ

Siなどの格子欠陥の計算をSETB法で行う場合、セルフコンシステンシーを無視したり、近似的なセルフコンシステンシーとして局所的電荷中性条件を課すことが行われている。また、バンド構造エネルギー E_n 以外の項 E_B を短範囲の原子間二体ポテンシャルで近似することも行われている。これらから比較的良好な結果が得られること理由について、最

近、Suttonら²⁶⁾やFoulkesら²⁷⁾は、以下のように密度汎関数理論からの解明の試みを行っている。

密度汎関数理論では、全エネルギー E_{TOT} は電子密度分布 $\rho = \sum_n^occ |\Psi_n(r)|^2$ の関数として以下のように表される($\Psi_n(r)$ は固有関数)。

$$E_{TOT} = T[\rho] + F[\rho] \quad (6.0a)$$

$$F[\rho] = \int V_{ion}(r)\rho(r)dr + 1/2 \int \int \rho(r)\rho(r')/|r-r'|dr'dr' + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion} \quad (6.0b)$$

$$T[\rho] = \sum_n^occ \int \Psi_n^*(r)(-1/2\nabla^2)\Psi_n(r)dr = \sum_n^occ E_n = \int V(r)\rho(r)dr \quad (6.0c)$$

$V(r)$ はハミルトニアン H のポテンシャル部分で、

$$V(r) = V_{ion}(r) + V_H(r) + \mu_{xc}(r) \quad (6.0d)$$

$$V_H(r) = \int \rho(r')/|r-r'|dr' \quad (6.0e)$$

である。 V_{ion} はイオンによるポテンシャル、 V_H は電子間静電相互作用によるHartreeポテンシャル、 μ_{xc} と E_{xc} は交換相関ポテンシャル、交換相関エネルギーである。 E_{ion} はイオン間の静電相互作用エネルギーである。以上から、

$$E_{TOT} = \sum_n^occ E_n = \int (1/2V_H(r) + \mu_{xc}(r))\rho(r)dr + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion} \quad (6.1)$$

と表せる。密度汎関数理論では、 μ_{xc} 、 E_{xc} は電子密度分布の汎関数であり、通常、局所密度近似により、一様な電子ガスの電子1個当りの交換相関エネルギー $\epsilon_{xc}(\rho)$ を用いて、

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))dr \quad (6.2a)$$

$$\mu_{xc}(r) = \epsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r)d\epsilon_{xc}(\rho(r))/d\rho(r) \quad (6.2b)$$

で計算される。

密度汎関数理論から、セルフコンシステントな電子密度分布 $\rho^{(i)}$ につき (6.0) (6.1) 式の $E_{(i)}$ は停留値をとり最小になる。今、自由原子の電荷 ρ_i の重ね合わせ $\sum_i \rho_i$ をインプットの電子密度分布 $\rho^{(0)}$ として、これを用いて組み立てたポテンシャルについてハミルトニアンを一回対角化した結果の電子密度分布を $\rho^{(1)}$ とすると、 $\rho^{(0)}$ と $\rho^{(1)}$ を (6.1) 式に用いて計算した全エネルギー値と $\rho^{(1)}$ による真の全エネルギー値との差は、密度差につき高々 2 乗のオーダーであり、

$$E_{(i+1)} = \sum_{\alpha}^{occ} E_{\alpha} - \int \rho^{(i)} (1/2 \nabla^2 u^i + u_{(i)}^{-1}) d\tau + E_{(i)}[\rho^{(i)}] + E_{(i)} + O(\rho^{(i)} - \rho^{(i+1)})^2 \pm O(\rho^{(i+1)} - \rho^{(i+2)}) \quad (6.3)$$

と表せる。 $V_{(i)}^{-1}$ 、 $u_{(i)}^{-1}$ は $\rho^{(i)}$ により組み立てたものである。 ρ を密度演算子と見なせば、 $\sum_{\alpha}^{occ} E_{\alpha} = \text{Tr} \rho^{-1} H$ である。また $\text{Tr} \rho^{-1} H = \sum_i \rho_i (-1/2 \nabla^2 + V_{(i)0} + V_{(i)}^{-1} + u_{(i)}^{-1})$ であり、 $V_{(i)0} = \sum_i V_{(i)}$ 、 $V_{(i)}^{-1} = \sum_i V_{(i)}^{-1}$ のように原子に分けて書くと ($V_{(i)}^{-1}$ は ρ_i による Hartree ポテンシャル)、(6.1) 式は以下のように変形される。

$$E_{(i+1)} = \sum_i (\text{Tr} \rho_i (-1/2 \nabla^2 + 1/2 V_{(i)}^{-1} + v_{(i)}) + E_{(i)}[\rho_i]) + \text{Tr} (\rho^{(i+1)} - \rho^{(i)}) H + \Delta E_{(i)} + \Delta E_{(i)} \quad (6.4 a)$$

ここで、

$$\Delta E_{(i)} = \sum_i \text{Tr} \rho_i \sum_{\alpha}^{occ} (1/2 \nabla^2 v_{(i)} + v_{(i)}) + E_{(i)} \quad (6.4 b)$$

$$\Delta E_{(i)} = E_{(i)}[\rho^{(i)}] - \sum_i E_{(i)}[\rho_i] \quad (6.4 c)$$

である。(6.4 a) 式の第一行目は各自由原子のエネルギーであり、第二行目が強結合近似法におけるバンド構造エネルギーに対応する。 $\Delta E_{(i)}$ は原子間の静電相互作用エネルギー項であり、相互作用のない自由原子状態から電子密度をそのまま重ね合わせることによる変化である。 $\Delta E_{(i)}$ は、交換相関エネルギー項で、同様に相互作用のない自由原子状態から電子密度をそのまま重ね合わせることによる変化である。

(6.3) 式から、金属や半導体では、セルフコンシステントな電子分布の代わりに自由原子の電子分布の重ね合わせを用いても誤差はそれほど大きくならないと言える。強結合近似法におけるセルフコンシステンシーの無視や局所的電荷中性条件の妥当性はこの点から説

明することができる。また Sutton ら²²⁾ や Poulkas ら²⁷⁾ は、(6.4) 式の $\Delta E_{(i)} + \Delta E_{(i)}$ を SETB 法における $E_{(i)}$ の起源とすると、これを短範囲の原子間ポテンシャルの和の形で表しても悪い近似ではないことを主張している。(なお、Sutton ら²²⁾ や Poulkas ら²⁷⁾ は、SETB 法におけるバンド構造エネルギー計算で重なり積分 S を無視することの効果の分析は行っていないが、厳密には SETB 法における $E_{(i)}$ の起源には S の効果も含まれるはずである²⁸⁾。そのため $E_{(i)}$ を単純な原子間ポテンシャルで近似することは必ずしも正当化されないことが、筆者により指摘された²⁷⁾。第 5 章参照。)

(4) 第一原理的 LCAO 法

第一原理からのバンド計算法の中で強結合近似法に最も近いものは、第一原理的 LCAO 法である。局所密度汎関数近似の範囲で、たとえば Gauss 型関数で表した原子軌道関数を基底にとり LCAO 法バンド計算を行うことが、計算機の発達と共に可能になっている^{29) 30)}。ノルム保存擬ポテンシャルの使用により、基底に内殻軌道を含まなくてよい。これらの方法では、通常、(6.0 d) 式のポテンシャル $V(r)$ は実空間で組み立てられ、Gauss 型基底関数間のハミルトニアン行列要素を計算しやすいように各原子を中心とする Gauss 型関数の和で fitting される。一方、局所密度汎関数近似のノルム保存擬ポテンシャル法の計算では、平面波基底を用いてポテンシャルの組み立てやハミルトニアンの行列要素の計算を k 空間で行う方が便利である³¹⁾。そこで、擬ポテンシャルについての原子軌道計算から求めた原子軌道関数 (pseudo-atomic-orbital) をフーリエ展開したものを基底にとることにより、行列要素の計算を実質上 k 空間の方法で行う LCAO 法も提案されている³¹⁾。

強結合近似法の様々の近似の基礎を解明するには、こうした第一原理的 LCAO 法による計算との比較を進めることが有益である。最近、Sankey ら³²⁾ は、Si について、自由原子の電荷密度の重ね合わせをポテンシャル部分にインプットした局所密度汎関数近似ノルム保存擬ポテンシャル法のハミルトニアンと、一定の領域を出るとゼロになる境界条件のもとで擬ポテンシャルについて解いた原子軌道関数の基底を使って、強結合近似法 (NTB 法) の各行列要素の厳密な計算を行った。さらに、各演算子の各原子軌道間の要素ごとに、様々な原子の位置関係に対応できるように原子位置の関数として適当な関数形やパラメータで詳細な fitting を行った。つまり、第一原理 LCAO 法の計算における各種行列要素について、あらゆる原子配置に対応する正確で詳細なデータベースを構築したわけであり、一度構築したデータベースを用いれば、いちいち基底関数を用いて行列要素をはじめから計算しなくとも高精度計算を比較的短時間で行うことが可能になる。

Sankey らは、この方法により、様々な原子配置、結晶型について全エネルギーが良好に再現できることを確認している。また、アモルファス Si や クラスターの分子動力学計算も行っている³³⁾。なお、同様のデータベース構築の試みがカーボンや GaAs³⁴⁾ についても行われている。

なお、(61) (62) 式より全エネルギーは局所密度近似においてバンド構造エネルギーとそれ以外の寄与に分けて次のように表せる。

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} + [E_{\text{H}} - 1/2 \int \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}d\mathbf{r}'] \\ + \int \rho(\mathbf{r})\{\varepsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) - \mu_{\text{xc}}(\mathbf{r})\}d\mathbf{r} \quad (65)$$

Sankeyらは、上述のようにして与えた行列要素を使って、(65) 式の計算を行い、第二項と第三項がSFTB法の E_{H} と同様に実際に斥力項として働くことを確認している。

第2章の文献

- 1) J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- 2) "Solid State Physics, Vol. 35", edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1980).
- 3) W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids" (Freeman, San Francisco, 1980).
- 4) J.A. Majewski and P. Vogl, "The Structure of Binary Compounds, Cohesion and Structure, Vol. 2", edited by F.R. de Boer and D.G. Pettifor (North-Holland, Amsterdam, 1989), p. 287.
- 5) P.O. Lowdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950).
- 6) E.C. Goldberg, A. Martin-Rodero, R. Monreal and F. Flores, Phys. Rev. B39, 5684 (1989).
- 7) R.K. Sharma, Phys. Rev. B19, 2813 (1979).
- 8) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics, 6th Ed" (Wiley, New York, 1986).
- 9) D.A. Papaconstantopoulos, "Handbook of the Band Structure of Elemental Solids" (Plenum, New York, 1986).
- 10) L.F. Mattheiss and J.R. Patel, Phys. Rev. B23, 5384 (1981).
- 11) P.B. Allen, J.Q. Broughton and A.K. McMahan, Phys. Rev. B34, 859 (1986).
- 12) D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Stat. Sol. (b) 68, 405 (1975).
- 13) D.J. Chadi, Phys. Rev. B29, 785 (1984).
- 14) K.C. Pandey and J.C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 32, 1433 (1974); Phys. Rev. B13, 750 (1976).
- 15) D.N. Talwar and C.S. Ting, Phys. Rev. B25, 2660 (1982).
- 16) A. Kobayashi, O.F. Sankey, S.M. Volz and J.D. Dow, Phys. Rev. B28, 935 (1983).
- 17) S. Froyen and W.A. Harrison, Phys. Rev. B20, 2420 (1979).
- 18) P. Vogl, H.P. Hjalmarson and J.D. Dow, J. Phys. Chem. Solids 44, 365 (1983).
- 19) J. Robertson, Phil. Mag. B47, 133 (1983).
- 20) W.A. Harrison, Phys. Rev. B31, 2121 (1985).
- 21) O.K. Anderson, Solid State Commun. 13, 133 (1973); O.K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 53, 2571 (1984); N.E. Christensen, S. Satpathy and Z. Pawlowska, Phys. Rev. B36, 1032 (1987).
- 22) W.A. Harrison and S. Froyen, Phys. Rev. B21, 3214 (1980).

- 23) K.W. Lodge, S.L. Altmann, A. Lapiocirella and N. Tomassini, *Phil. Mag.* **B49**, 41 (1984).
- 24) J.A. Verges and F. Yndurain, *Phys. Rev.* **B37**, 4333 (1988); M. Besson, G.G. De Leo and W.B. Fowler, *Phys. Rev.* **B38**, 13422 (1988).
- 25) G. Lehman and M. Taut, *Phys. Stat. Sol.* (b) **54**, 469 (1972).
- 26) D.J. Chadi and M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **B8**, 5747 (1973).
- 27) R. Haydock, V. Heine and M.J. Kelly, *J. Phys.* **C5**, 2845 (1972); *J. Phys.* **C8**, 2591 (1975).
- 28) G. Allan, *J. Phys.* **C17**, 3945 (1984); M.U. Luchini and C.M.M. Nex, *J. Phys.* **C20**, 3125 (1987).
- 29) Y. Li and P.J. Lin-Chung, *Phys. Rev.* **B39**, 1130 (1987).
- 30) D.N. Talwar and Z.C. Feng, *Phys. Rev.* **B44**, 3191 (1991).
- 31) J. Robertson, *Phil. Mag.* **B63**, 47 (1991).
- 32) L.F. Mattheiss, *Phys. Rev.* **B5**, 290 (1972); *Phys. Rev.* **B6**, 4718, 4740 (1972).
- 33) D.A. Papaconstantopoulos, W.E. Pickett and M.J. DeWeert, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 211 (1988); M.J. DeWeert, D.A. Papaconstantopoulos and W.E. Pickett, *Phys. Rev.* **B39**, 4235 (1989).
- 34) B.A. Richert and R.E. Allen, *Phys. Rev.* **B37**, 7869 (1988); *J. Phys.:Condens. Matter* **1**, 9443 (1989).
- 35) S.J. Sferco, G. Allan, I. Lefebvre, M. Lannoo, E. Bergignat and G. Hollinger, *Phys. Rev.* **B42**, 11232 (1990); I. Lefebvre, M. Lannoo, J. Olivier-Pourcade and J.C. Jumas, *Phys. Rev.* **B44**, 1004 (1991).
- 36) W.A. Harrison, *Phys. Rev.* **B27**, 3592 (1983).
- 37) D.J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1062 (1978).
- 38) O.F. Sankey and R.E. Allen, *Phys. Rev.* **B33**, 7164 (1986).
- 39) A.T. Paxton, A.P. Sutton and C.M.M. Nex, *J. Phys.* **C20**, L263 (1987); A.T. Paxton and A.P. Sutton, *J. Phys.* **C21**, L481 (1988); *Acta Metall.* **37**, 1693 (1989).
- 40) C.Z. Wang, C.T. Chan and K.M. Ho, *Phys. Rev.* **B39**, 8586 (1989).
- 41) Chiu-Yu Yeh, A.-B. Chen and A. Sher, *Phys. Rev.* **E43**, 9138 (1991).
- 42) O.L. Alerhand and E.J. Mele, *Phys. Rev.* **B37**, 2536 (1988).
- 43) A.P. Sutton, M.W. Finnis, D.G. Pettifor and Y. Ohta, *J. Phys.* **C21**, 35 (1988).
- 44) D. Tomaneck and M.A. Schluter, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1055 (1986); *Phys. Rev.* **B36**, 1208 (1987).

- 45) I. Goodwin, A.J. Skinner and D.G. Pettifor, *Europhys. Lett.* **9**, 701 (1989).
- 46) S. Sawada, *Vacuum* **41**, 612 (1990).
- 47) M. Kohyama, *J. Phys.:Condens. Matter* **3**, 2193 (1991).
- 48) J.A. Majewski and P. Vogl, *Phys. Rev.* **B35**, 9666 (1987).
- 49) M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata and M. Kinoshita, *Phys. Stat. Sol.* (b) **152**, 533 (1989).
- 50) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, *J. Phys.:Condens. Matter* **2**, 7791 (1990).
- 51) C.Z. Wang, C.T. Chan and K.M. Ho, *Phys. Rev.* **B40**, 3390 (1989); *Phys. Rev.* **B42**, 11276 (1990); *Phys. Rev. Lett.* **66**, 189 (1991); C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan and K.M. Ho, *Phys. Rev.* **B43**, 5024 (1991).
- 52) R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985); *Phys. Rev. Lett.* **60**, 204 (1988).
- 53) F.S. Khan and J.Q. Broughton, *Phys. Rev.* **B39**, 3688 (1989); *Phys. Rev.* **B43**, 11754 (1991); R. Virkkunen, K. Laasonen and R.M. Nieminen, *J. Phys.:Condens. Matter* **3**, 7455 (1991).
- 54) W.H. Adams, *J. Chem. Phys.* **34**, 89 (1961); T.L. Gilbert, "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology", edited by P.O. Lowdin and B. Pullman (Academic, New York, 1964), p.405.
- 55) P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **181**, 25 (1969).
- 56) T. Hoshino, T. Asada and K. Terakura, *Phys. Rev.* **B31**, 2005 (1985); *Phys. Rev.* **B34**, 8933 (1986).
- 57) W.M.C. Foulkes and R. Haydock, *Phys. Rev.* **B39**, 12520 (1989).
- 58) J.R. Chelikowsky and S.G. Louie, *Phys. Rev.* **B29**, 3470 (1984); D. Vanderbilt and S.G. Louie, *Phys. Rev.* **B30**, 6118 (1984).
- 59) N. Kurita and K. Nakao, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 4442 (1987).
- 60) J. Ihm, A. Zunger and M.L. Cohen, *J. Phys.* **C12**, 4409 (1979).
- 61) R.W. Jansen and O.F. Sankey, *Phys. Rev.* **B36**, 6520 (1987).
- 62) O.F. Sankey and D.J. Niklewski, *Phys. Rev.* **B40**, 3979 (1989).
- 63) O.F. Sankey, D.J. Niklewski, D.A. Drabold and J.D. Dow, *Phys. Rev.* **B41**, 12750 (1990); D.A. Drabold, F.A. Pedders, O.F. Sankey and J.D. Dow, *Phys. Rev.* **B42**, 5135 (1990); G.B. Adams and O.F. Sankey, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 867 (1991).
- 64) D.A. Drabold, R. Wang, S. Klemm, O.F. Sankey and J.D. Dow, *Phys. Rev.* **B43**, 5132 (1991); J. Broughton, M. Pederson, D. Papaconstantopoulos and D. Singh,

第3章 Si中の対称傾角粒界の原子配列とエネルギー

3-1 緒言

多結晶Siを用いた太陽電池や各種デバイスの開発が注目されている。当然のことながら多結晶Siの電気的性質は結晶粒界に支配される。したがって粒界の微視的原子配列と電子構造の解明が重要な課題である¹⁻⁴⁾。Si, Geなどの共有結合性結晶では、第一近似として各原子から四本の sp^3 混成軌道が出て四面体方向の第一近接原子とボンドを形成していると見なせる。粒界では方向の異なる二つの結晶粒が向かい合うため界面にどのような原子間結合が生じるかが問題となる。ダングリングボンドや大きく歪んだボンドが存在する場合、ギャップ中の準位が生まれ、ポテンシャル障壁が生じたり、電子・正孔対の再結合中心として働いたりする。半導体中の結晶粒界の問題は、界面付近の乱れた原子配列とその電子構造の問題であり、転位芯やアモルファス、結晶表面と多くの共通点を持つといえる。

一方、一般に粒界の研究においては、粒界の原子配列とエネルギー（安定性）を結晶との比較から明らかにすることがまず必要である。早くから研究が進展している金属の粒界については、後述の対応格子モデルのような幾何学的、結晶学的解析法やそれによる安定な粒界の条件が提案され、実験観察によりその一定の適用性が明らかになっている。さらに最近では高分解能電顕観察や計算機シミュレーションの進展により、原子レベルからの描像が明らかになってきており⁵⁾、構造ユニットモデルなど金属中の粒界原子構造を統一的に説明する描像も提案されている⁶⁾。半導体中の結晶粒界についても、まず、こうした原子配列とエネルギーの全体像を金属の粒界などとの比較から明らかにすることが求められる。これは、共有結合性結晶中の粒界の一般的特徴を明らかにすることであり、SiCなど共有結合性セラミックスの粒界特性の解明にとっても重要である。共有結合性結晶の粒界の場合、界面の局所的な原子間結合が構造やエネルギーを支配することが予想され、金属やイオン結晶の粒界とはかなり異なった様相を有すると考えられる。

本章では、Siなど共有結合性結晶の粒界の原子配列とエネルギーの全体像を明らかにするため、一連の対称傾角粒界について原子構造モデルを構築し、比較的簡単な電子論的手法（結合軌道モデル）からエネルギーと安定原子配列の計算を行う⁷⁻⁹⁾。粒界構造モデルについては、これまで転位芯構造と同様に原子とボンド（ボールとスティック）によるモデル作りは行われていたが^{10, 11, 12)}、全角度領域に渡ってモデルを構築し電子論的にエネルギーを計算したのは本研究が初めてである。

Si中の粒界について解明されるべき主な点は、①特定の対応粒界（規則粒界）の安定性、②構造ユニットモデルの適用性、③再構成構造の安定性などである。実験的に特定の対応粒界が頻繁に出現することが知られており、そのことの物理的起源を微視的レベルから解

明する必要がある。構造ユニットモデルは、金属中の粒界の原子構造とエネルギーについての原子間ポテンシャルを用いたシミュレーション結果の解析から提案されたもので、界面構造が特定の原子多面体のユニットの配列で分析され、安定な対応粒界は特定のユニットの規則的配列で構成されるとするものである。再構成構造については、Si中の転位芯などと同様にダングリングボンドがすべて再構成したモデルが規則粒界について可能であり、その安定性の判定にはエネルギー計算が必要である。

3-2 粒界の幾何学的記述法

まず、対応格子モデル (coincidence site lattice model, CSL model)¹¹⁾ など、材料中の粒界の幾何学的記述法を簡単に紹介する。粒界を形成する二結晶を仮想的に延長して両結晶を重ね合わせると相重なる格子点 (対応格子点) が生じる。この対応格子点の割合の逆数が Σ 値である。対応格子点は両結晶の格子が一致する点であり、対応格子点の密度の高い粒界が安定と考えられる。対応格子点密度の高い (Σ 値の低い) 方位関係で対応格子点密度の高い面を界面とする粒界を特に対応粒界という。この場合、界面には対応格子点を周期とする二次元周期性が出現する。対応粒界は、Siも含めて各種材料中で観察されており、一般に出現頻度が高く、安定と考えられる。

粒界の幾何学的記述には、以上の二結晶の方位関係 (Σ 値) と粒界面に加えて、厳密な対応格子関係からの相対並進が必要である。これは、界面に垂直な膨張や圧縮、界面に平行なずれである。なお、二結晶の方位関係にわずかのずれのある対応粒界の場合、界面に粒界転位が入ることにより安定な対応粒界の界面構造を保とうとすると考えられる。こうした粒界転位の存在もSiを含めて各種材料中でしばしば観察されている。

ところで、粒界を形成する二結晶が共通の結晶軸に対して回転関係にあり、粒界面が回転軸に垂直なものをねじり粒界 (twist boundary)、粒界面が回転軸に平行なものを傾角粒界 (tilt boundary) という。特に粒界面がマクロにみて鏡像面になっている場合を対称傾角粒界と呼ぶ。これらは低次・高次の双晶である。〈011〉対称傾角粒界は、粒界を形成する二結晶が〈011〉軸について回転したものである。

3-3 計算方法

粒界のように原子配列の乱れが広範囲に及ぶ複雑な系の全エネルギー、安定原子配列、電子構造の計算は、第一原理的には原子核 (イオン) と電子の集団につきセルフコンシステントにシュレディンガー方程式を解くわけであるが、原子数が多くなるため容易ではな

い。最も単純な計算手法は、電子レベルまで掘り下げずに全エネルギーを原子間のポテンシャルの和で表す方法である。この場合、エネルギーや力の計算が短時間でできるため、多くの原子を含む系の安定原子配列計算が行える。最近、Siにつき多体力を含んだ経験的原子間ポテンシャルが活発に提案されている¹²⁾。Siなど半導体で早くから用いられているものに価電子力場近似¹³⁾がある。これは、原子変位によるエネルギー上昇を各原子間のボンド長、ボンド角の歪の関数で表すものである。Keatingの提案した形では全エネルギーの上昇 ΔE_{tot} は、

$$\Delta E_{tot} = \sum_i \left[(3\alpha/16ra^3) \sum_{j=1}^4 (r_{ij}^2 - ra^2)^2 + (3\beta/16ra^3) \sum_{j,k}^4 (r_{ij} + r_{ik} + ra^3/3)^2 \right] \quad (1)$$

で与えられる。jとkはi原子の第一近接原子を示す。raは平衡ボンド長である。パラメータの α と β は、弾性定数や格子振動数¹⁴⁾を再現するようにfittingされる。原子変位が大きい場合には非線形効果を取り入れた形のもの¹⁵⁾も提案されている。しかし、価電子力場近似は、ダングリングボンドがうまく取り扱えないこと、パラメータのあわせ方に結果がかなり依存すること、原子変位の大きい場合の信頼性に欠けることなど、適用性に限界がある。

本章では、粒界のエネルギーと安定原子配列の計算を以下に示す結合軌道モデル (bond orbital model)^{16-18,20)}により行った (第2章参照)。この方法では、原子間のボンドの歪によるエネルギー上昇の計算を原子間の結合軌道単位のエネルギーおよび重なり斥力エネルギーの計算から行う。各原子から四本のsp³混成軌道が出て第一近接原子の向き合うsp³混成軌道と結合軌道を形成するとすると、その準位は強結合近似から、

$$E_b = E_s - |V_{sb}| \quad (2)$$

で与えられ、ボンド当り2個の電子がこの準位を占有する。E_sはsp³混成軌道準位、V_{sb}は混成軌道間のハミルトニアン¹⁶⁾の要素で、

$$V_{sb} = 1/4[\beta_{ss} + \sqrt{3}(P_{11} - P_{12})\beta_{ss}\sigma - 3P_{11}P_{12}\beta_{ss}\sigma + 3(P_{11} - P_{12})\beta_{ss}\sigma] \quad (3)$$

で与えられる²¹⁾。β_{ss}等は原子軌道間の二中心積分である。ここでP₁₁ = 1/2(1+mm+nn)、P₁₂ = 1/2(1+mm+nn)、P₁₃ = 1/2(1+l₁m+m₁n+n₁)で、(l₁, m₁, n₁)、(l₂, m₂, n₂)、(l₃, m₃, n₃)は、それぞれボンドを形成する二つのsp³混成軌道のlobe方向と二原子間の方向余弦である。ここで二中心積分β_{ss}等は、原子間の距離のみに依存すると見なせ、通常、r⁻²型やexp型

で近似できる。本章のSiの計算では以下のexp型関数を用いた。

$$\beta_{ij}(r_{ij}) = \beta_{ij}^0 \exp[-q(r_{ij} - r_0)] \quad (4)$$

一方、原子間の接近による重なり斥力はボンドごとの二体ポテンシャル $f(r_{ij})$ で近似でき、Born-Mayer型ポテンシャル

$$f(r_{ij}) = f(r_0) \exp[-p(r_{ij} - r_0)] \quad (5)$$

を用いた。Si完全結晶の二中心パラメータ (β_{ij}^0) はHarrisonのもの¹⁶⁾を用い、原子軌道レベルはHerman-Skillmanのもの²²⁾を用いた。パラメータ p 、 q 、 $f(r_0)$ はSiの凝集エネルギー E_{coh} 、体積弾性率 B 、平衡ボンド長 r_0 を再現するように決めた(表1)。

表1 計算に用いたパラメータ。

r_0 (nm)	E_{coh} (eV/bond)	B (10^{11} J/m ²)	E_0 (eV)	E_1 (eV)	p (nm ⁻¹)	q (nm ⁻¹)	$f(r_0)$ (eV)
0.235	2.32	0.988	-13.55	-6.52	18.25	9.432	6.234

以上より、ボンドごとに $2E_0 + f(r_{ij})$ を計算することにより系の全エネルギーが与えられる。これは、各原子位置と各原子の sp^3 混成軌道のlobe方向の関数となるので、格子緩和計算は各原子の位置とともに sp^3 混成軌道のlobe方向の緩和も行う必要がある。幸い原子に働く力とともにlobeを回転させる「トルク」の計算も解析的に行うことができる。こうしてボンドのつながり関係を保った範囲での原子位置と sp^3 混成軌道方向の最適化計算が容易に行える。

今回の各粒界モデルについては、バルクの結晶部分を固定して界面近傍約25Å幅の領域を緩和させた。もちろん、界面平行方向には対応粒界の二次元周期性による周期境界条件を用いた。二結晶間の様々な相対並進については、緩和計算を繰り返すことにより最適の相対並進を決定した。

結合軌道モデルの利点は、計算手法が単純なため多くの原子を含む複雑な系の安定原子配列とエネルギーの計算が可能で、ダングリングボンドの取扱いも基本的に可能であるこ

とである。原理的には結合軌道モデルは、基底系を原子間の結合軌道と反結合軌道のセットに変換し、近接する結合軌道と反結合軌道との間の相互作用(ハミルトニアン行列要素)を小さいとして無視する近似法である。このとき電子系のエネルギーつまり占有電子準位の総和は、結合軌道のセットによるハミルトニアンのサブマトリックスの固有値の和となるが、これは対角化しなくてもtraceをとればよいはずで、結局、対角項つまり結合軌道準位の和で置き換えられることになる。しかし、原子変位の大きい場合には、近接する結合軌道と反結合軌道との間要素は無視できず、これらの相互作用を取り入れたり、あるいは、基底を sp^3 混性から脱混成、再混成させるなど結合軌道セットの作りなおしが必要であり、結果の定量性には限界がある²³⁾。

3-4 <011>対称傾角粒界(回転角 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$)

(1) 原子構造と粒界エネルギー

Si、Geなど半導体の多結晶中には{111}面を界面とする一次双晶が頻りに出現する。これは、{111}面の積層欠陥と同様に界面の構造の乱れが主として二面角変化のみで、低エネルギーであるためと考えられる。この{111}双晶は、実は<011>軸について 70.53° 回転した $\Sigma = 3$ 対称傾角粒界である。このことに関連して多結晶半導体中には、頻りに<011>対称傾角粒界が出現する。原子構造とエネルギーの解明は、まず<011>対称傾角粒界の一連の対応粒界から始めねばならない。

SiやGe中の<011>対称傾角粒界は、回転角 θ の低角度側から高角度側まで一連の粒界について、早くから原子構造モデルが提案されてきた^{10,11)}。電顕観察の進展とともに、価電子力場近似など、比較的シンプルな手法による安定原子配列と粒界エネルギーの計算も行われ始めた^{14,25)}。従来のモデル作りと計算結果から特徴的なことは、少なくとも $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ の領域の<011>対称傾角粒界は、各原子が四配位の関係を保ったまま比較的小さなボンド長・角歪の範囲内でダングリングボンドのない界面を形成できそうなことである。

本節では、まず、 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ の領域のSi中の<011>対称傾角粒界につき、これまでの様々なモデルを含めて、なるべくダングリングボンドや歪んだボンドが少なくなるような様々な構造モデルを構造ユニットの配列の観点から構築した。これらにつき粒界エネルギー、安定原子配列の計算を結合軌道モデルにより行い、各回転角の対応粒界ごとに最安定構造を決定した。

図1(a)(b)(c)は、低角度側から、Si中の{155} $\Sigma = 51$ 粒界($\theta = 16.10^\circ$)、{144} $\Sigma = 33$ 粒界($\theta = 20.05^\circ$)、{133} $\Sigma = 19$ 粒界($\theta = 26.53^\circ$)の結合軌道モデルによる安定原子配列計算結果を示す。図中のA、Bは、完全結晶と同様の六員環と、七員環、五員環によるユニット(以下7-5ユニットと呼ぶ)を示す。少なくとも $\theta = 26.53^\circ$ まではA、Bのユ

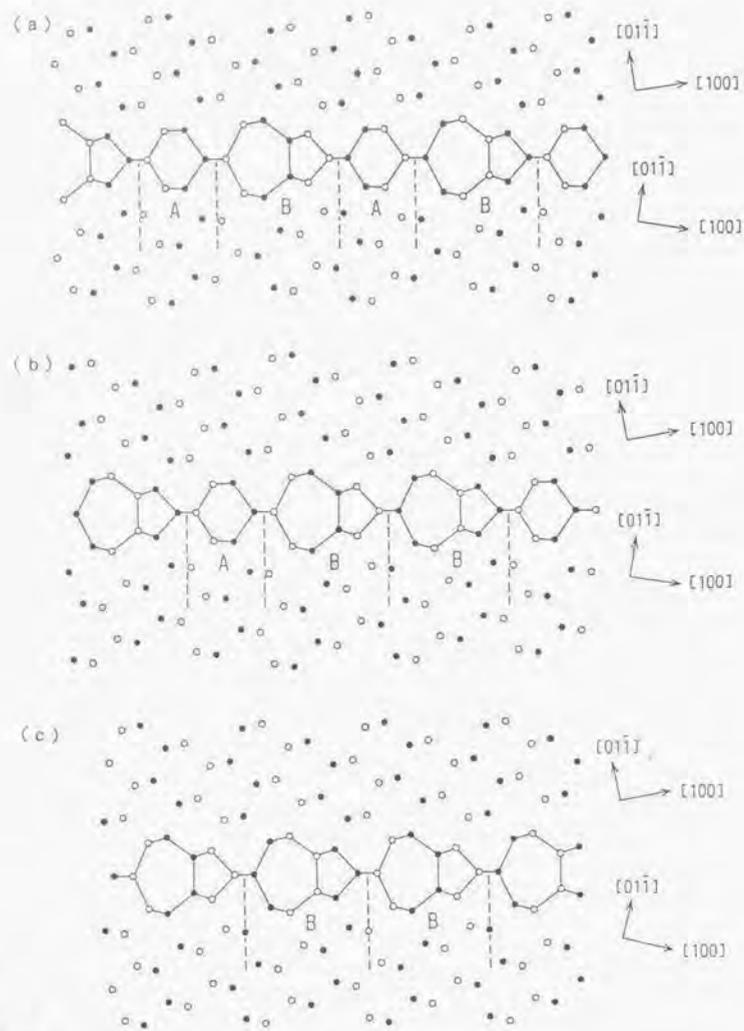


図1 Si中の (a) {155} $\Sigma=51$ 粒界 ($\theta=16.10^\circ$)、(b) {144} $\Sigma=33$ 粒界 ($\theta=20.05^\circ$)、(c) {133} $\Sigma=19$ 粒界 ($\theta=26.53^\circ$) の結合軌道モデルによる安定原子配列計算結果。<011>投影図で、黒丸と白丸は別の(022)原子面にある原子を示す。

ユニットの直線配列の構造が安定で、角度が増えるにしたがってBユニットの割合が増える。

Bのユニットはバーガース・ベクトル $b=1/2 a_0[0, 1, -1]$ のLomer転位¹¹⁾であり、これらは転位の配列による小傾角粒界とも言える。粒界エネルギー計算値は順に0.941J/m²、1.011J/m²、0.777J/m²である。連続体の弾性理論に基づく転位論¹²⁾によれば、転位の配列で形成される粒界の面積当りのエネルギーは回転角 θ の関数として

$$E_g = E_0 \theta \left[(\theta/2M) \coth(\theta/2M) - \ln(2 \sinh(\theta/2M)) \right] \quad (6)$$

で表せる。ただし、 $E_0 = \mu b/4\pi(1-\nu)$ 、 $M = b/2\pi R$ である。Rは刃状転位芯のカット

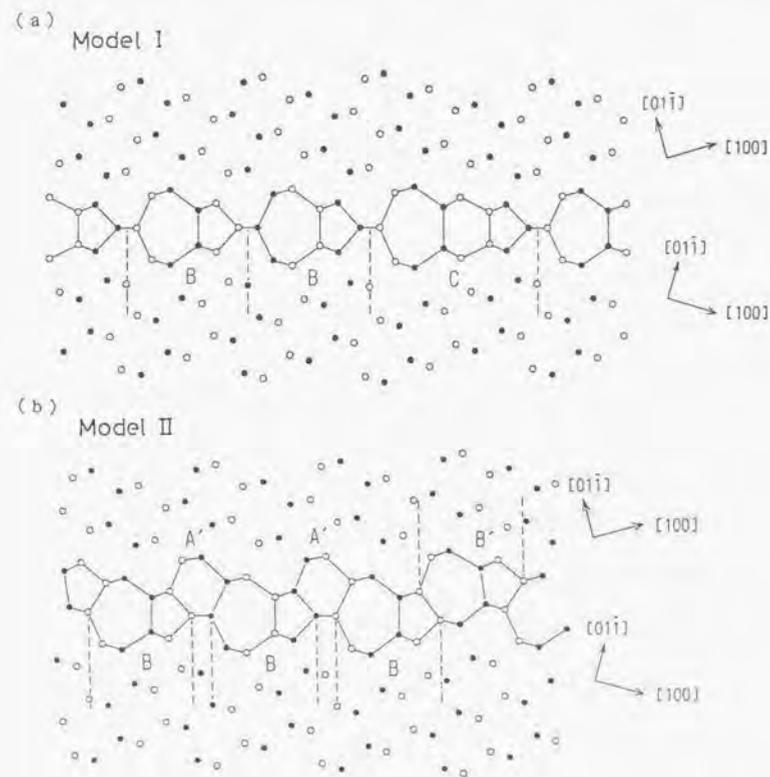
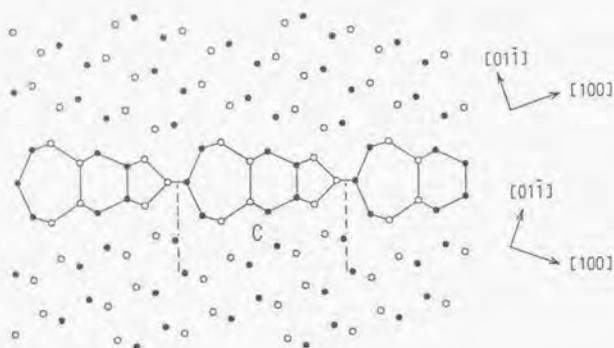


図2 Si中の{255} $\Sigma=27$ 粒界 ($\theta=31.59^\circ$) の二つの構造モデル、モデルI (a)、モデルII (b) の結合軌道モデルによる格子緩和後の原子配列。

オフ半径である。 $E_a = 2.0 \text{ J/m}^2$ (2000 erg/cm^2)、 $R = 0.3b$ とした計算では、図5に示すように $\Sigma=51$ 粒界と $\Sigma=33$ 粒界のエネルギーは弾性論からの転位の相互作用で理解できそうである。 $\Sigma=19$ 粒界 ($\theta=26.53^\circ$) になると転位同士が接近し過ぎ、弾性論からの見積りは不適當である。歪エネルギーは界面により局在し、界面の7-5ユニット自体はより安定化している。(なお、今回の粒界エネルギーの計算値自体は、他のより正確な手法による結果に比べて少し高めに見積られている²⁰⁾。この問題と、(6)式について転位芯のエネルギーが無視されていること、 E_a 、 R をパラメータとしてfittingしていることから、図5にお

(a) Model I



(b) Model II

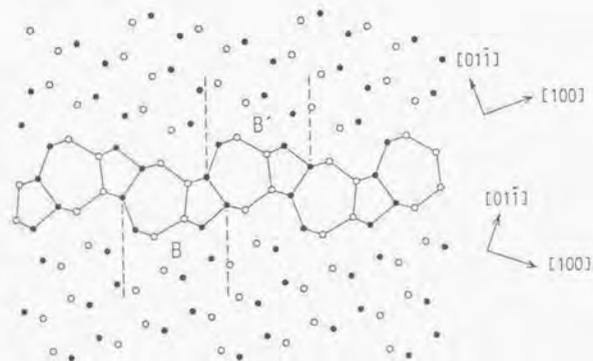


図3 Si中の $\{122\}$ $\Sigma=9$ 粒界 ($\theta=38.94^\circ$) の二つの構造モデル、モデルI (a)、モデルII (b) の結合軌道モデルによる格子緩和後の原子配列。

ける $\Sigma=51$ 粒界と $\Sigma=33$ 粒界の計算値と(6)式の曲線の一致自体はそれほど重要ではない。重要なことは、 $\Sigma=19$ 粒界が定性的に他と異なっていることである。)

図2(a)(b)は、 $\{255\}$ $\Sigma=27$ 粒界 ($\theta=31.59^\circ$) の二つのモデル(モデルI、モデルII)の格子緩和後の構造である(粒界エネルギーの計算値はそれぞれ 1.223 J/m^2 、 0.917 J/m^2)。 θ が 26.53° より大きくなると7-6-5ユニット(Cユニット)の導入や7-5ユニット(Bユニット)のzigzag配列の導入が必要になる。図2(a)の7-6-5ユニット中の六員環はポット形六員環であり、 $\theta=70.53^\circ$ の $\{111\}$ $\Sigma=3$ 粒界(一次双晶)界面を構成する六員

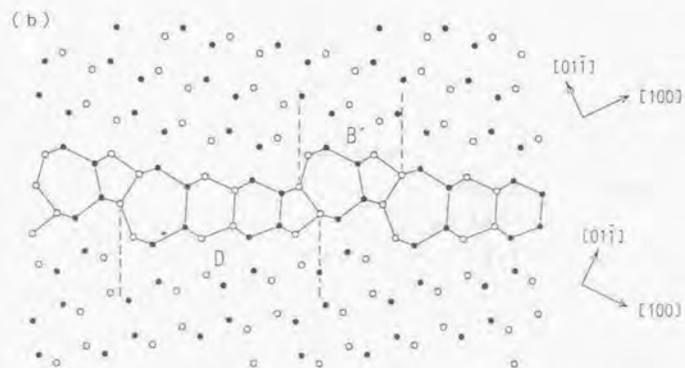
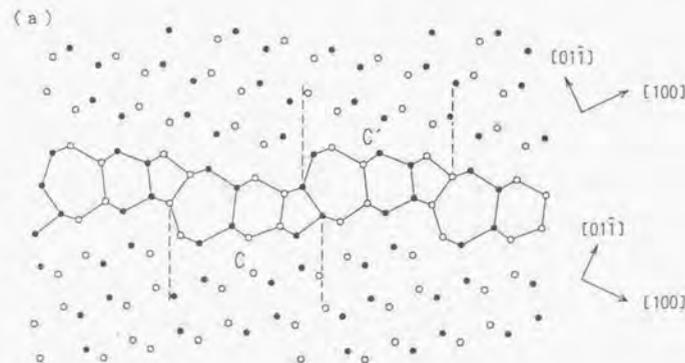


図4 Si中の $\{233\}$ $\Sigma=11$ 粒界 ($\theta=50.48^\circ$) の二つの構造モデル(a)、(b)の結合軌道モデルによる格子緩和後の原子配列。(a)の|C C'|構造の方が安定である。

環と同じである。界面に垂直なボンドについて第二近接原子の間の関係がバルクに比べて 50° 回転した関係 (eclipsed) になっている。図 2 (b) の A', B' は zigzag 配列のもう一方の側にあるユニットを示す。この角度以降では、基本的にモデル I、モデル II のように構造ユニットの直線配列と zigzag 配列の二つのタイプのモデルが可能である。これらは巨視的には界面の対称性と三結晶の相対並進が異なる。

図 3 (a) (b) は $(122) \Sigma=9$ 粒界 ($\theta=38.94^\circ$) の同様の二つのモデルの格子緩和後の構造である。この角度では、C ユニットのみの直線配列か B ユニットのみの zigzag 配列である。これらは早くから提唱されていたモデルと同じである¹¹⁾。粒界エネルギー計算値はモデル I、II につき 1.402 J/m^2 、 0.664 J/m^2 で、 $\Sigma=27$ 粒界と同様に zigzag 配列の方が安定である。この結果は、Ge 中で早くからモデル II と推定される電顕格子像が得られている¹²⁻¹⁴⁾ ことと合致している。モデル II では 7-5 ユニットの目体がかかなり安定化しており、歪エネルギーも周囲に広がっておらず、粒界エネルギーは $(111) \Sigma=3$ 粒界の次に低い (図 5)。これは、実際に $(122) \Sigma=9$ 粒界が二次双晶として Si や Ge の多結晶中で頻りに観察されることとよく合致している。

さらに回転角が大きくなると ($\theta > 38.94^\circ$)、界面の構造は、たとえば 7-6-5 ユニットのボート型六員環を次々に挿入した 7-6-6-5 ユニットの (D ユニットの)、7-6-6-6-5 ユニットの (E ユニットの) などを含めた構造ユニットの直線または zigzag 配列で組み立てられる。この極限がボート型六員環のみで構成される $(111) \Sigma=3$ 粒界 ($\theta=70.53^\circ$ 、一次双晶) である。この領域ではユニットの組合せと配列の自由度が大きいため、すべてのモデルを計算しているわけではないが、 $(355) \Sigma=59$ 粒界 ($\theta=45.98^\circ$)、 $(233) \Sigma=11$ 粒界 ($\theta=50.48^\circ$)、 $(344) \Sigma=41$ 粒界 ($\theta=55.88^\circ$) の各粒界は、構造ユニットの直線配列モデルはエネルギーが高く、それぞれ、B、C ユニットの zigzag 配列、C ユニットの zigzag 配列 (図 4)、D ユニットの zigzag 配列が安定であった (粒界エネルギー値は図 5 に示す)。なお、回転角 θ が 70.53° に近くなると、 $(111) \Sigma=3$ 粒界に転位を導入した立場で分析した方が有効であろう。

以上のように、 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ の領域の一連の $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界は、七員環、五員環、六員環による構造ユニットの配列により、比較的小さなボンド長・角歪の範囲内でダングリングボンドのない界面を形成できた。粒界エネルギーの計算値と回転角の関係を図 5 に示す。 $(133) \Sigma=19$ 粒界 ($\theta=26.53^\circ$) までは構造ユニットの直線配列、これ以降は zigzag 配列のものが安定である。

(2) 構造ユニットモデルの検討

(1) 構造ユニットの配列による界面構造の一般的構築

上述のように七員環、五員環、六員環からなるダングリングボンドを含め構造ユニットを考えると、今回の $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ の範囲の $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の構造とエネルギーは、

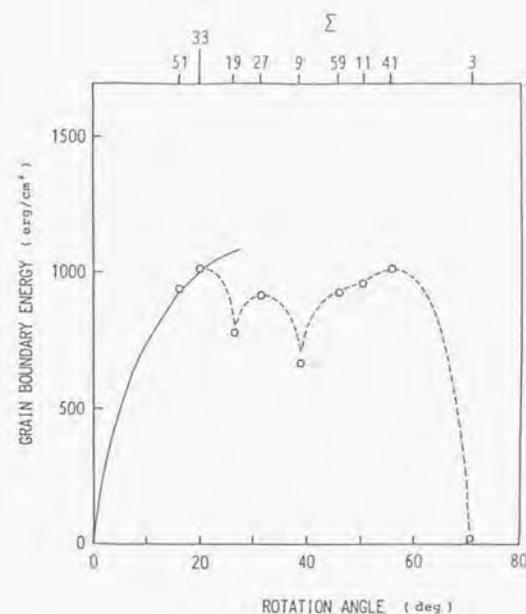


図 5 Si 中 $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の一連の対応粒界 (回転角 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$) の結合軌道モデルによる粒界エネルギー計算値。実線の曲線は (6) 式により fitting したものである。

金属中の対称傾角粒界¹⁵⁾と同様にユニットの種類や配列の仕方から分析できる。

表 2 に一連の $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の対応粒界について構造ユニットの配列で組み立てうる構造モデルの例を示す。表中では通常の六員環 (A ユニットの) から 7-6-6-6-6-6-6-6-6-5 ユニットの (I ユニットの) までが用いられている。直線配列と zigzag 配列が可能である。zigzag 配列については B B' のように二つ併せて一つのユニットと考えることにする。¹⁶⁾ と ¹⁷⁾ で囲まれたユニットの並びが界面の一周を構成する構造ユニット配列である。対応格子理論からの周期性の整数倍まで含めるといくらでもモデルが可能であるが、表は一倍周期のものに限った。直線配列モデルにおけるピリオド τ は図 1 (c) のように同じユニット並びが一周に 2 回繰り返すことを意味する (ただし $\langle 011 \rangle$ 方向に $1/4 a_0 [011]$ ずれている)。

表2 Si中<011>対称傾角粒界の一連の対応粒界の構造モデル(回転角 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$)。構造ユニットの配列による構築モデルの例。界面の一周期を構成する構造ユニットの並びを示す。※印は図5にエネルギーの計算値を示してあるもの。

θ	Σ	粒界面	直線配列モデル	zigzag配列モデル
0°	1		A	
13.44°	73	{166}	A A B A B	
16.10°	51	{155}	A B, A B ※	
20.05°	33	{144}	A B B ※	
22.84°	51	{277}	A B B B B	
26.53°	19	{133}	B, B ※	
29.70°	137	{388}	B B B B C	B A' B A' B A' B A' B B'
31.59°	27	{255}	B B C	B A' B A' B B' ※
34.89°	89	{499}	B C B C C	B A' B B' B A' B B' B B'
38.94°	9	{122}	C	B B' ※
42.89°	187	{599}	C D, C D	B B' C B', B B' C B'
44.00°	57	{477}	C D D	B B' C B' C B'
45.98°	59	{355}	D, D	C B', C B' ※
47.69°	153	{588}	D D E	C B' C B' C C'
50.48°	11	{233}	E	C C' ※, D B'
53.59°	123	{577}	F, F	D C', D C' , E B', E B'
55.88°	41	{344}	G	D D' ※, E C' , F B'
58.99°	33	{455}	I	E E' , F D' , G C' , H B'
70.53°	3	{111}		

こうしたモデルは、以下のように、界面の周期ベクトルを構造ユニットのベクトルで分解する見地から一般的に構築できる。まず、diamond構造の<011>対称傾角粒界の界面周期構造について、界面に沿って<011>軸に垂直な方向の界面周期ベクトルを考える。対応格子理論で解析できる有限の周期を持つ粒界については、 k_1, k_2 をゼロ以上の整数として、

界面の格子点から出発して[100]方向に $k_1 a_0$ 進み、[0, 1, -1]方向に $k_2 a_0/\sqrt{2}$ 行くと一周期になるような k_1, k_2 が必ず存在する(結晶の方位やベクトルは図1~4の下側の結晶を基準にする)。たとえば図1(a)では、 $k_1=5, k_2=1$ である。界面周期ベクトルは一般に $k_1 a_0[100] + k_2 a_0/2[0, 1, -1] = 1/2 a_0[2k_1, k_2, -k_2]$ で与えられ、粒界面は (k_2, k_1, k_1) である。 Σ 値は、 $(2k_1 + k_2^2)/n$ 、 n は Σ 値が奇数になるように1または2である。なお、一倍周期しか考えない場合、 k_1, k_2 は互いに素である。

これらを使えば、回転角 θ は、

$$\theta/2 = \tan^{-1}(k_2/k_1/\sqrt{2}) \quad (7)$$

である。今回の $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ の範囲の<011>対称傾角粒界は、 $k_1 \geq k_2$ の条件のもと、 k_2/k_1 の比を0から1に近づけていって作ることができる。比較的簡単な整数比 k_2/k_1 になるような角度の粒界が今回計算した対応粒界である。(なお、 $k_1 < k_2$ のものが次節で扱う $70.53^\circ < \theta < 180^\circ$ 領域の粒界である。)

一方、図1~3からわかるように、直線配列におけるA、B、C、Dユニットなどは、界面に沿って<011>軸に垂直にそれぞれ $a_0[100], 1/4 a_0[6, 1, -1], 1/2 a_0[4, 1, -1], 1/4 a_0[10, 3, -3]$ のベクトルを構成する(以下、構造ユニットベクトルと呼ぶ)。また、zigzag配列におけるB B'などについても構造ユニットベクトルを考えると、直線配列のCユニットとzigzag配列のB B'(図3参照)、DユニットとC B', EユニットとC C'またはD B'(図4参照)など、それぞれの構造ユニットベクトルが同じである。なお、D、E、Fと、このやり方でユニットを作っていく極限は(111)双晶の界面であり、構造ユニットベクトルは界面に沿って[2, 1, -1]方向のベクトルに近づく。

表2の構造ユニットの直線配列構造モデルとzigzag配列構造モデルは、界面周期ベクトル $1/2 a_0[2k_1, k_2, -k_2]$ を、これら構造ユニットベクトルへ分解することにより構築できるのである。たとえば、(144) $\Sigma=33$ 粒界($\theta=20.05^\circ, k_1=4, k_2=1$) (図1(b))の界面周期ベクトルは、 $1/2 a_0[8, 1, -1] = a_0[100] + 1/2 a_0[6, 1, -1]$ と分解でき、これにより|A B B|と組み立てられることがわかる。また、(355) $\Sigma=59$ 粒界($\theta=45.98^\circ, k_1=5, k_2=3$)は、 $1/2 a_0[10, 3, -3] = 1/4 a_0[10, 3, -8] + 1/4 a_0[10, 3, -3]$ から、二つのDユニットの直線配列、またはC B'のzigzag配列で組み立てられると言える。

一方、 $k_1 \geq k_2$ の条件のもとで、任意の k_1, k_2 について<011>対称傾角粒界を作ったとき、その界面周期ベクトル $1/2 a_0[2k_1, k_2, -k_2]$ は、少なくともこれを整数倍すれば、必ず $a_0[100], 1/4 a_0[6, 1, -1], 1/2 a_0[4, 1, -1], 1/4 a_0[10, 3, -3]$ などの一連の構造ユニットベクトルの和の形に分解することが可能なのである。つまり、任意の k_1, k_2 についての粒界は、必ず上記構造ユニットの配列で周期構造モデルを構築することが一般的に可能と言える。

逆に任意の θ を考えると、(7)式について必ずしも k_1 、 k_2 が整数で表せるとは限らない。つまり(7)式で $k_2/k_1 = \eta$ で、 η が無理数になるような角度が存在する。その場合、界面の構造ユニットの配列は周期を持たなくなる。最近、こうした界面を一次元準結晶と捉える理論が提案されている¹⁰⁾。

(ii) 特別な界面の存在

さて、表2の様々な配列について、いくつかの特別な粒界は、単一の構造ユニットやユニットペアの配列で構築できることがわかる。たとえば、(133) $\Sigma=19$ 粒界($\theta=26.53^\circ$)、(122) $\Sigma=9$ 粒界($\theta=38.94^\circ$)、(355) $\Sigma=59$ 粒界($\theta=45.98^\circ$)などであり、少なくとも今回計算した範囲では、こうした特別な粒界は相対的に安定であった。また、これらの間の角度の粒界は、両側の特別な粒界を構成するユニットの混合で組み立てられ、角度に対する構造に連続性があると言える。このような相対的に安定な特別な粒界とその間の粒界の存在、ユニットの混合による粒界構造の連続性は、SuttonとVitek⁸⁾が金属中の対称傾角粒界のシミュレーションにおいて見いだしたものと類似しており、構造ユニットモデルはSiの<011>対称傾角粒界についても有効のようである。

(3) まとめ

Si中の<011>対称傾角粒界の回転角 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ の領域の一連の対応粒界について、構造モデルを構築し結合軌道モデルにより安定原子配列と粒界エネルギーの計算を行った。少なくともこの領域においては、ダングリリングボンドの再構成した構造ユニットの配列による構造モデルの構築が可能である。粒界エネルギーは構造ユニットの種類や配列の仕方に大きく依存することが示された。金属粒界における構造ユニットモデルと同様に、単一の構造ユニットから組み立てられる特別な粒界と、それらの間の構造ユニットの混合で作られる粒界とがあることが示され、単一のユニットからなる(122) $\Sigma=9$ 粒界($\theta=38.94^\circ$)などが相対的に安定であった。

3-5 <011>対称傾角粒界(回転角 $70.53^\circ < \theta < 180^\circ$)

(1) $70.53^\circ < \theta < 180^\circ$ 領域の再構成モードの提案

この領域については、ダングリリングボンドの導入が不可避と考えられてきた^{10,11,24)}。従来提案されているダングリリングボンドを含むモデルについての結合軌道モデルによる計算結果を表3に示す。 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ 領域のダングリリングボンドのない粒界に比べて、粒界エネルギーがかなり高いことがわかる。

表3 Siの<011>対称傾角粒界($70.53^\circ < \theta < 180^\circ$)のダングリリングボンドを含むモデルの結合軌道モデルによる粒界エネルギー計算結果。

θ	Σ	粒界面	構造モデル	粒界エネルギー(J/m ²)
93.37°	17	{322}	Mollerによるモデル ²⁴⁾	2.562
109.47°	3	{211}	Hornstraによるモデル ¹³⁾ Kohnによるモデル ¹⁰⁾	4.096 2.808
129.52°	11	{311}	Hornstraによるモデル ¹¹⁾ Mollerによるモデル ²⁴⁾	3.839 3.556
141.06°	9	{411}	Kohnによるモデル ¹⁰⁾ Mollerによるモデル ²⁴⁾	3.378 3.480

一方、PaponとPetit¹¹⁾は、 30° 部分転位芯の再構成モデル¹²⁾と類似した<011>方向の再構成モードを導入することにより、この領域においても比較的小きなボンド長・角歪の範囲内で、ダングリリングボンドの再構成した構造モデルが構築できることを提案した。彼らの提案した<011>方向の再構成モードを含む構造ユニットを図6に示す。彼らはこれらの配列により粒界構造が組み立てられることを提案している。

図6では<011>方向からみた原子環(リング)を一つの構造ユニットとしている。ユニットの属性を示す記号 N^i_j が与えられている。Nはリングが五員環、六員環、七員環のどれであるかを示す。iは<011>方向再構成モードの数で、jはリング中の<011>方向にずれたダブルボンド部分の数を示す。aはリングの形がボート型bであったり平坦iであったりするものを示す。なおj=2の場合は通常なので省いている。図に示すように<011>方向再構成モードにはC'パターンとC''パターンの二種類があり、それぞれ丸と二重丸で示されて

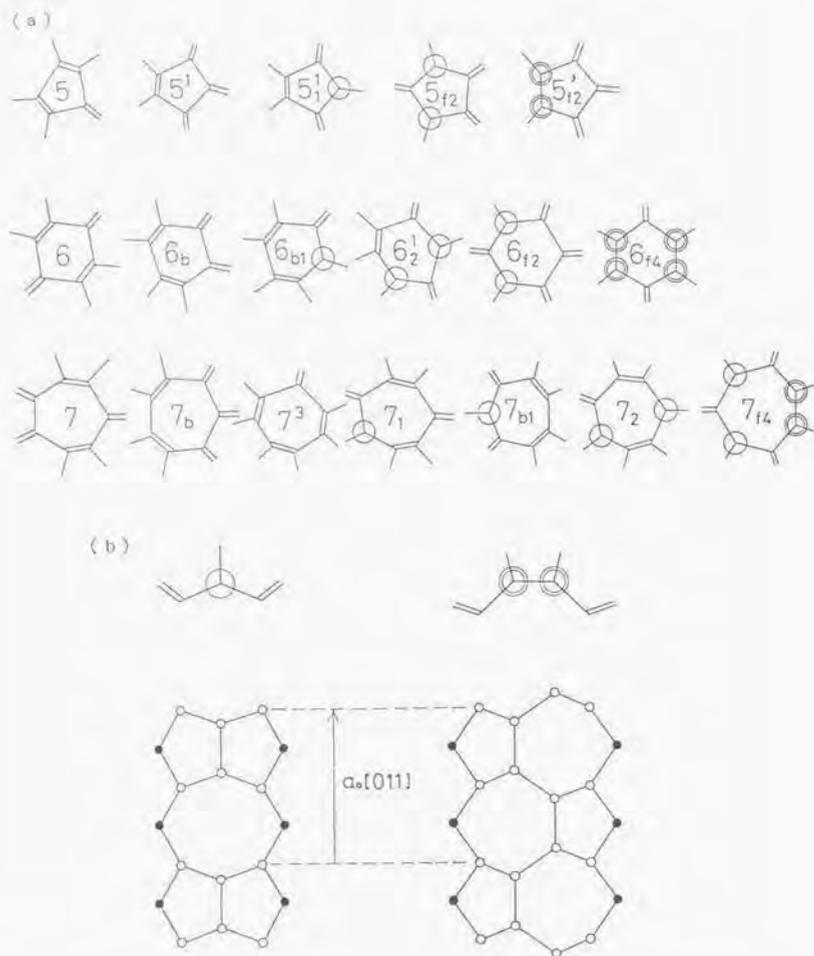


図6 (a) diamond構造の $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界を構成する構造ユニット(原子環)の $\langle 011 \rangle$ 方向から見た図。○と◎はそれぞれ二種類(CパターンとC'パターン)の $\langle 011 \rangle$ 方向再構成モードを示す。(b) CパターンとC'パターンの断面図。

いる。Cパターンは 30° 部分転位芯の再構成モデルのものに類似している。CパターンとC'パターンは $\langle 011 \rangle$ 方向に繰り返し、再構成のない構造に比べて $\langle 011 \rangle$ 方向周期は二倍にな

る。また、一つの(022)原子面について $\langle 011 \rangle$ 方向再構成の向きは上下二通りに自由度があるため、 $\langle 011 \rangle$ 方向再構成モードが隣合ったとき、向きの組合せによって異なるモデルが組み立てうる。以上の点は、界面の周期性に影響を与え、実験観察による検出に関して重要な点である(3-7参照)。

(2) 再構成構造モデルの構築とエネルギー計算

$70.53^\circ < \theta < 180^\circ$ 領域の(322) $\Sigma=17$ 粒界($\theta=93.37^\circ$)から(811) $\Sigma=33$ 粒界($\theta=159.95^\circ$)までの主な対応粒界について、Papon, Petit¹¹⁾やFontain, Smith¹²⁾の提案したダングリングボンドを含まない構造ユニットの配列により、様々な再構成モデルを構築し、前節と同様に結合軌道モデルによる粒界エネルギーと安定原子配列の計算を行った。表4に計算したモデルをPapon, Petitの記号の配列で示す。モデルごとに再構成の向きの自由度があり、最安定のものエネルギー計算値を示す。二結晶間の相対並進も格子緩和計算を繰り返すことにより最適なものを選定した。 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ 領域のものとは違い $\langle 011 \rangle$ 方向の相対並進が入るものがあり、表に示してある。エネルギー計算値にアンダーラインのあるものが対応粒界ごとの最安定のものである。なお、 $\langle 011 \rangle$ 軸に垂直方向の粒界の周期についてはすべて一倍周期のモデルのみを扱っている。(実験的には2倍周期のものが観察される例がある。3-7参照。)

表4に示すように扱ったモデルはグループ1から6までの6グループに分けることができる。 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ 領域と同様に構造ユニットモデルでの分析が可能である。いくつかのユニット(本節では各リングを一つのユニットとしている)をまとめた一つのパターン(以下、Papon, Petitに従ってオリジナルパターンと呼ぶ)で構成できる特別な粒界と、それらオリジナルパターンの混合で組み立てられる粒界とがある。6グループの分類はオリジナルパターンの配列による粒界構造の連続性からのものである。(211) $\Sigma=3$ 粒界($\theta=109.47^\circ$)、(311) $\Sigma=11$ 粒界($\theta=129.52^\circ$)、(511) $\Sigma=27$ 粒界($\theta=148.41^\circ$)が特別な粒界であり、表4に示すように界面は単一のオリジナルパターン(四角で囲んでいる)で構成される。(111) $\Sigma=3$ 粒界($\theta=70.53^\circ$)も6のみから構成される特別な粒界である。これらの間の粒界は、両側の特別な粒界のオリジナルパターンの混合で組み立てられる。こうしたオリジナルパターンの配列による界面構造の一般的構築については、前節で示した $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ 領域での界面周期ベクトルの分解の観点と同様に説明できよう。

グループ1のモデルは、 $\Sigma=17$ から $\Sigma=27$ までは他のグループのものより安定であり、後述の図10はこれらの値を使っている。単一のオリジナルパターンで構成される特別な粒界 $\Sigma=3$ 、 $\Sigma=11$ 、 $\Sigma=27$ 粒界がこれらの間の粒界よりも相対的に安定になっており、 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ 領域で見られたことと同様である。(811) $\Sigma=33$ 粒界は他のグループのものの方が安定であった。図7にグループ1の $\Sigma=17$ 、 $\Sigma=3$ 、 $\Sigma=11$ 、 $\Sigma=27$ の各粒界の格子緩和後の原子配列を示す。

表4 Si中<011>対称傾角粒界の $70.53^\circ < \theta < 180^\circ$ の領域の一連の対応粒界の再構成構造モデルと結合軌道モデルによる計算結果。界面の一周期を構成する構造ユニットの配列をPapon, Petitの記号¹¹⁾で示す(図6参照)。特別な粒界のオリジナルパターンを四角で囲んでいる。E_cは粒界エネルギー計算値。下線は各対応粒界ごと最安定なものを示す。Tは<011>方向相対並進でr₀(平衡ボンド長)単位で記す。(022)面間隔は0.82r₀である。

θ	Σ	粒界面	構造ユニットの配列	E _c (J/m ²)	T
グループ1					
93.37°	17	{322}	$\begin{array}{cc} & 6_b, 6_{b1} \\ 6_b, 7_b & 5_{r2} \\ & 5, 7_1 \end{array}$	<u>1.01</u>	—
109.47°	3	{211}	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> $\begin{array}{cc} 6_b, 6_{b1} & \\ & 6_{r2} \\ 5, 7_1 & \end{array}$ </div>	<u>1.02</u>	—
121.01°	33	{522}	$\begin{array}{ccc} 6_b, 6_{b1} & 6_b, 6_{b1} & \\ & 6_{r2} & 6_{r2} & 6_{r2} \\ 6_b, 6_{b1} & 6_b, 6_{b1} & 5, 7_1 \end{array}$	<u>1.32</u>	—
129.52°	11	{311}	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> $\begin{array}{cc} 6_b, 6_{b1} & 6_{b1} \\ & 6_{r2} & 6_{r2} \\ 6_b, 6_{b1} & 6_{b1} \end{array}$ </div>	<u>0.95</u>	—
141.06°	9	{411}	$\begin{array}{cc} 6_b, 6_{b1} & \\ & 6_{r2} & 7_{r2} \times 5'_{r2} \\ 6_b, 6_{b1} & \end{array}$	<u>1.31</u>	—
148.41°	27	{511}	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> $\begin{array}{cc} 6_b, 6_{b1} & 6_{b1} \\ & 7_{r2} \times 5'_{r2} & 7_{r2} \times 5'_{r2} \\ 6_b, 6_{b1} & 6_{b1} \end{array}$ </div>	<u>1.18</u>	—

表4 (続き)

159.95°	33	{811}	$\begin{array}{ccc} 6_b, 6_{b1} & & 6_b, 6_{b1} \\ & 7_{r2} \times 6_{r2} \times 5'_{r2} & 7_{r2} \times 6_{r2} \times 6_{r2} \times 5'_{r2} \\ 6_b, 6_{b1} & & 6_b, 6_{b1} \end{array}$	1.66	—
グループ2					
93.37°	17	{322}	$\begin{array}{ccc} & & 6_b, 6_{b1} \\ 6_b, 6_b, 7_b & & 5_{r2} \\ & & 6_b, 6_{b1} \end{array}$	1.58	—
109.47°	3	{211}	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> $\begin{array}{cc} 6_b, 6_{b1} & \\ 7_b, 5_{r2} & \\ & 6_b, 6_{b1} \end{array}$ </div>	1.10	—
121.01°	33	{522}	$\begin{array}{ccc} 6_b, 6_{b1} & 6_b, 6_{b1} & 6_b, 6_{b1} \\ & 6_{r2} & 6_{r2} & 5_{r2}, 7_b \\ 6_b, 6_{b1} & 6_b, 6_{b1} & 6_b, 6_{b1} \end{array}$	1.33	—
グループ3					
93.37°	17	{322}	$\begin{array}{ccc} & & 5 \\ 6_b, 7_b & & 6_b, 7_b \\ & & 5 \end{array}$	1.22	—
109.47°	3	{211}	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> $\begin{array}{cc} 5 & \\ 7_b & 7_b \\ & 5 \end{array}$ </div>	1.67	—
グループ4					
148.41°	27	{511}	$\begin{array}{ccc} & & 5^1_1 & & 5^1_1 \\ & & 7_1 & 7_1 & 7_1 & 7_1 \\ & & 5^1_1 & & 5^1_1 \end{array}$	2.42	0.41r ₀

表4 (続き)

		$\begin{array}{cc} 7_1 & 7_1 \\ 5^1_1 & 5^1_1 \\ & 7_1 \end{array}$	2.35	0.41r ₀
		$\begin{array}{cc} 5^2 & 7^2 \\ 6_{b1} & 5_{r2}7_1 \end{array}$	1.75	0.18r ₀
159.95°	33 (811)	a) $\begin{array}{cccc} 6 & 6 & 7_1 & 7_1 \\ & 5^1_1 & & 5^1_1 \end{array}$	-	-
		b) $\begin{array}{ccc} 7_1 & & \\ 5^1_1 & 5^1_1 & \\ 6 & 6 & 7_1 6 & 7_1 \\ & & 5^1_1 & 5^1_1 \\ & & & 7_1 \end{array}$	-	-
		c) $\begin{array}{cccc} 5^1 & 7^2 & 6_{b1} & 5_{r2}7_1 \\ & & 5^1 & 7^2 \end{array}$	1.51	0.10r ₀
		d) $5^1_1 7_1 5^1_1 7_1 5^1_1 7_1 5^1_1 7_1 6$	1.58	0.34r ₀
グループ5				
109.47°	3 (211)	$\begin{array}{cc} 6^1_{r2} & \\ 7_{b1} & 5^1_1 \end{array}$	1.60	0.22r ₀
129.52°	11 (311)	$\begin{array}{cc} 6^1_{r2} & 6^1_{r2} \\ 6^1_{r2} & 6^1_{r2} \end{array}$	1.50	0.41r ₀

表4 (続き)

141.06°	9 (411)	a) $\begin{array}{cc} 6^1_{r2} & 7_1 5^1_1 \\ 6^1_{r2} & 6^1_{r2} \end{array}$	1.75	0.26r ₀
		b) $\begin{array}{ccc} 6^1_{r2} & 5^1_1 & 7_1 \\ 5^1_1 & 7_1 & 6^1_{r2} \end{array}$	2.01	0.24r ₀
148.41°	27 (511)	$\begin{array}{cc} 6^1_{r2} & \\ 5^1_1 & 7_1 \end{array}$	1.48	0.18r ₀
159.95°	33 (811)	$\begin{array}{cccc} 6 & 6 & 5^1_1 & 7_1 \\ & & 7_1 6 & 5^1_1 & 7_1 \\ & & & 6^1_{r2} & \end{array}$	1.58	0.10r ₀
グループ6				
109.47°	3 (211)	$\begin{array}{cc} 5^1_{r2} & 6_{b1} 7_2 \\ 6_{b1} 7_2 & 5^1_{r2} \end{array}$	1.56	-

グループ2は、(211)Σ=3粒界についてグループ1のものとは別の構造ユニットでも組み立てられることから付近の粒界をそのオリジナルパターンの混合で組み立てたものであり、Σ=11以降はグループ1のものに連続する。グループ3は、(211)Σ=3粒界について Fontain, Smithが提案した(011)面内のみで再構成させる構造モデルであり、Σ=17も同様のユニットで構成できる。いずれも、(211)Σ=3粒界についてグループ1の構造モデルが最安定であるため、付近の粒界もグループ1のものの方が安定である。

一方、高角度側から見ると、(811)Σ=33粒界(θ=159.95°)や(511)Σ=27粒界(θ=148.41°)は、θ=180°の完全結晶にバーガス・ベクトルb=a_u[100]の刃状転位を導入して作ることができる。図8は、a_v[100]刃状転位の4種類の再構成構造モデル(モデル1、

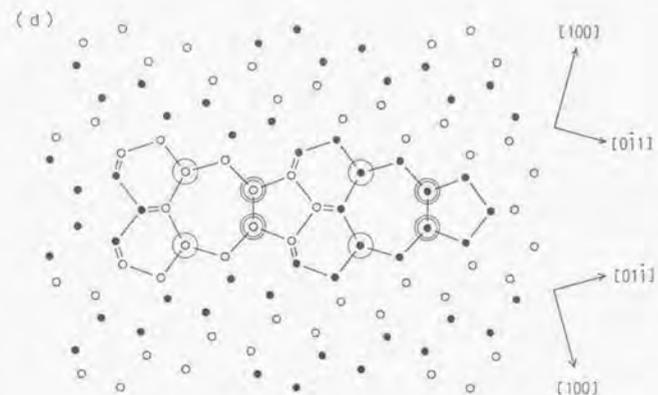
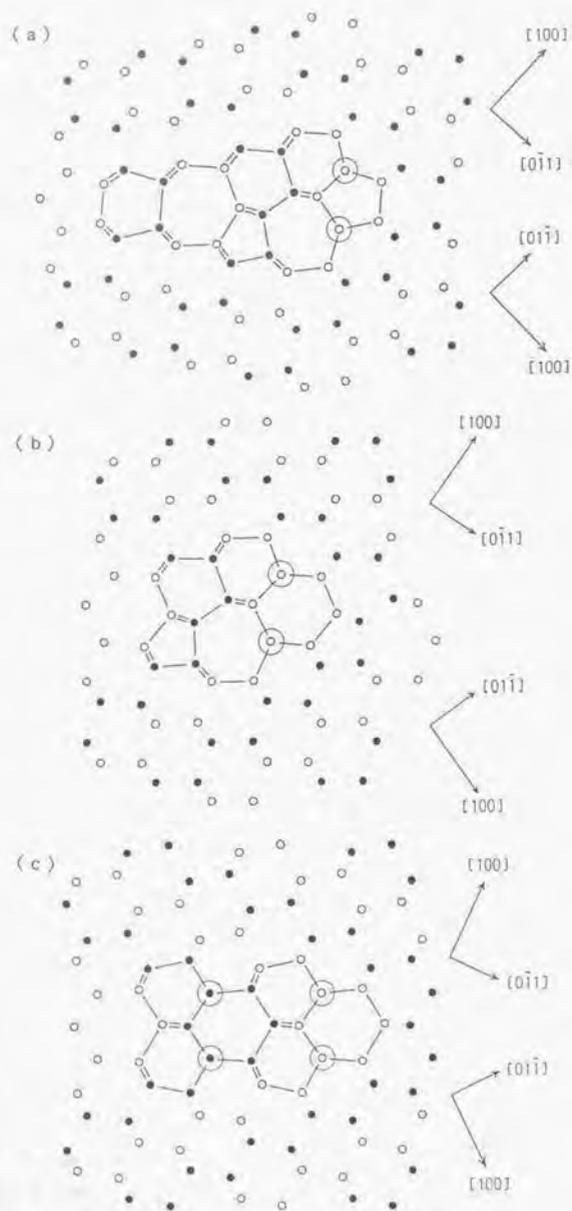


図7 Si中の (a) $[322] \Sigma=17$ 粒界 ($\theta=93.37^\circ$)、(b) $[211] \Sigma=3$ 粒界 ($\theta=109.47^\circ$)、(c) $[311] \Sigma=11$ 粒界 ($\theta=129.52^\circ$)、(d) $[511] \Sigma=27$ 粒界 ($\theta=148.41^\circ$) の結合軌道モデルによる最安定原子配列。すべてグループ I (表4) の再構成モデルである。白丸と黒丸は別の(022)原子面にある原子を示す。界面の一周期を構成する構造ユニットのボンドを線で示す。○、◎は $\langle 011 \rangle$ 方向再構成部分 (図6参照)。

II、III、IV) を示す。表4のグループ4、5は、こうした転位芯構造の配列から組み立てたものである。グループ4の $\Sigma=27$ 粒界と $\Sigma=33$ 粒界のa、b、cの各モデルはそれぞれ転位芯モデルI、II、IIIの配列によるものである。なお、 $\Sigma=33$ 粒界のモデルdは刃状転位が分裂した 60° 転位の配列によるものである。グループ5の $\Sigma=27$ 粒界と $\Sigma=33$ 粒界は、転位芯モデルIVの配列によるものである。この場合、類似したユニットやパターンの配列によるモデルがより低角度側まで組み立てられる。

さて、図8の転位芯再構成モデルでは、黒丸と白丸は異なる(022)原子面にある原子を示す。図中に矢印で示すように、本来同じ(022)原子面の原子とボンドを構成するはずなのに $1/4 a_0 [011]$ ずれた原子とボンドを作らざるを得ない部分が生じている。これらのボンドやこれらを含む $\langle 011 \rangle$ 再構成箇所をそれぞれDボンド、Dパターンと呼ぶことにする。これらの存在により、図8の転位芯再構成モデルから作られるグループ4、5の粒界モデルは、表4に示すようにすべて $\langle 011 \rangle$ 方向の相対並進が入り、エネルギーも他のグループのモデルより高い。図8の各モデルのうち、Dボンド、Dパターンの数が少ないのはモデルIII、IVであり、グループ4、5の $\Sigma=27$ 粒界と $\Sigma=33$ 粒界モデルのうち、これらによって作られるモデルが相対的に安定であった。 $[811] \Sigma=33$ 粒界については、グループ4のモデルcが他

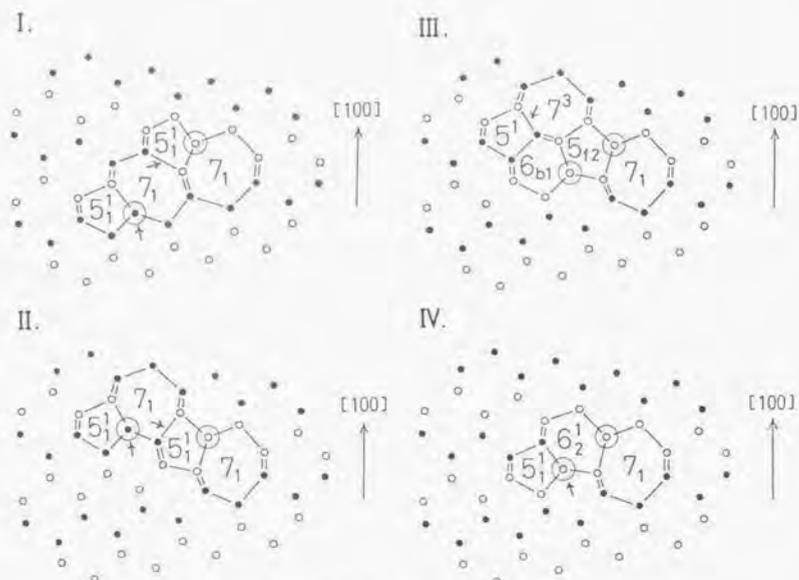


図8 $a_0[100]$ 刃状転位の4種類の再構成構造モデル(モデルI、II、III、IV)。

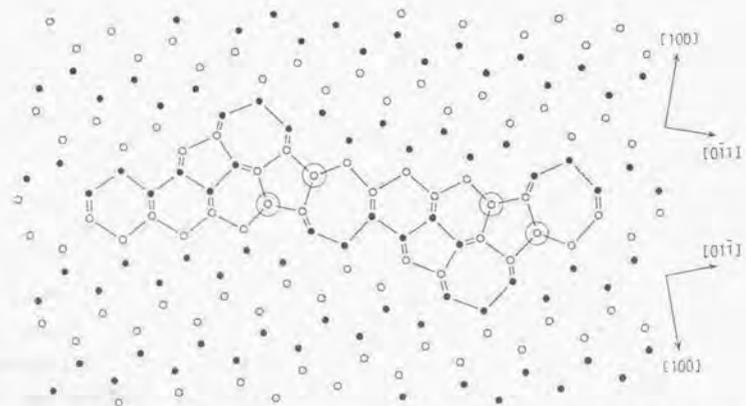


図9 Si中の $\{811\}$ $\Sigma=33$ 粒界 ($\theta=159.95^\circ$) の結合軌道モデルによる最安定原子配列。グループ4のモデルc(表4)である。

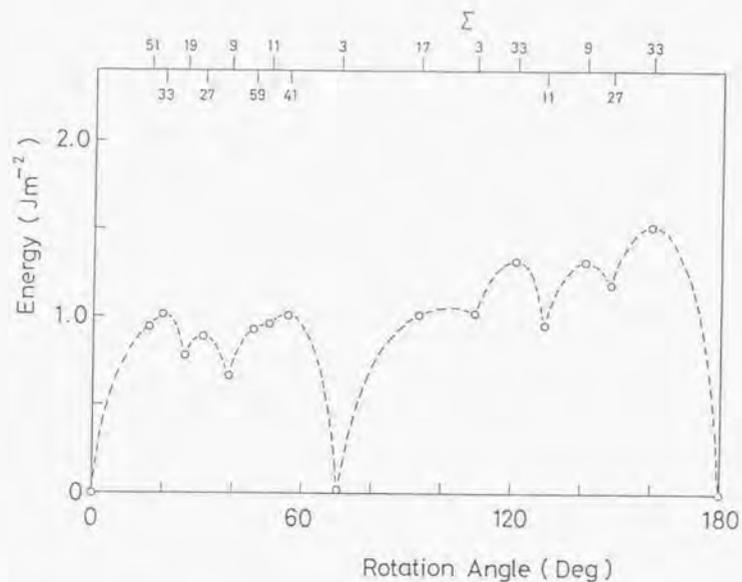


図10 Si中の $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の主な対応粒界の結合軌道モデルによる粒界エネルギー計算結果。

のグループも含めて最安定であった。図9に格子緩和後の構造を示す。

なお、表4のグループ6は、 $\{211\}$ $\Sigma=3$ 粒界についてPapon, Petitが提案した別のモデルで、他のグループには分類できないものである。

図10に $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ の領域も含めて、これまでの $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の主な対応粒界の最安定なモデルの粒界エネルギー計算値を回転角 θ の関数として示す。 $70.53^\circ < \theta < 180^\circ$ の領域では、 $\Sigma=17$ ($\theta=93.37^\circ$) から $\Sigma=27$ ($\theta=148.41^\circ$) までがグループ1のモデルであり、 $\Sigma=33$ ($\theta=159.95^\circ$) がグループ4のモデルcである。少なくとも $\Sigma=27$ ($\theta=148.41^\circ$) までは構造ユニットモデルから予想される構造連続性があると言え、しかも、単一のオリジナルパターンからなる $\Sigma=3$ 、 $\Sigma=11$ 、 $\Sigma=27$ 粒界のエネルギーが相対的に低い。 $\Sigma=33$ ($\theta=159.95^\circ$) 以降では、 $a_0[100]$ 刃状転位の配列による小傾角粒界と考えられる。

$70.53^\circ < \theta < 180^\circ$ の領域では、少なくとも、表3のダングリングボンドを含む構造に比べて再構成構造モデルのエネルギー計算値は大きく安定であり、 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ の傾

域の計算値と同じレベルと言える。以上から、再構成構造が全角度領域に渡って存在する可能性があると言える。

ここで、表3のダングリグボンドを含むモデルの計算値について、結合軌道モデルではダングリグ軌道の再混成やまわりの軌道との相互作用を取り入れないため、エネルギーを高く見積りすぎている可能性もある。そこで、ダングリグボンドのエネルギーを計算せずに、歪エネルギーのみを結合軌道モデルで計算し、再構成モデルとそうでないものの比較を行った。結果を表5、6に示す。 $\Sigma=3$ 、 $\Sigma=11$ の最安定な再構成モデルとの比較では、少なくとも一本のダングリグボンド形成のエネルギーが0.11eVや0.07eV以下でない限りダングリグボンドをもつ構造は安定化しないことがわかる。ただし、エネルギーの高い $\Sigma=33$ ($\theta=159.95^\circ$) 粒界については、グループ5のモデルのDパターンのところだけをダングリグボンドにした場合、その形成エネルギーが0.55eV以下ならば最安定な再構成モデル(グループ4のモデルc)よりも安定になりうる。

表5 Si中の(211) $\Sigma=3$ 粒界($\theta=109.47^\circ$)と(311) $\Sigma=11$ 粒界($\theta=129.52^\circ$)の再構成モデルとダングリグボンドを含むモデルとの歪エネルギーの比較。同じ列にあるモデルはCパターン、Dパターン導入によるダングリグボンドの再構成前と後に対応する。上段はダングリグボンド以外のボンドの歪エネルギーを結合軌道モデルで計算した値。中段は再構成モデルの全ての歪エネルギー。下段は両者の差をダングリグボンド一本当りで表した値(eV単位に注意)で、再構成に伴う歪エネルギー上昇分に相当。

	(211) $\Sigma=3$		(311) $\Sigma=11$	
ダングリグボンドを含むモデル(J/m ²)	1.19 ^{a1)}	0.98 ^{a1)}	1.25 ^{a1)}	0.85 ^{a1)}
再構成モデル(J/m ²)	1.60 ^{a1)}	1.02 ^{a1)}	1.50 ^{a1)}	0.95 ^{a1)}
ダングリグボンド一本当りの差(eV)	0.46	0.11	0.19	0.07

^{a1)} Kohnによるモデル³⁾、^{a2)} Mollerによるモデル²⁴⁾、^{a3)} グループ5のモデル、^{a4)} グループ1のモデル、^{a5)} グループ1のモデルのCパターンをダングリグボンドに替えたモデル。

表6 Si中の(811) $\Sigma=33$ 粒界($\theta=159.95^\circ$)の再構成モデルとダングリグボンドを含むモデルとの歪エネルギーの比較。上段はグループ5のモデルのDパターンをダングリグボンドに替えたモデルの歪エネルギー。

ダングリグボンドを含むモデル(J/m ²)	1.37	1.37
再構成モデル(J/m ²)	1.58 ^{a)}	1.51 ^{b)}
ダングリグボンド一本当りの差(eV)	0.79	0.55

^{a)} グループ5のモデル、^{b)} グループ4のモデルc。

(3) まとめ

Si中の<011>対称傾角粒界の回転角 $70.53^\circ < \theta < 180^\circ$ の領域の一連の対応粒界について、Papon, Petitの提案した<011>方向再構成モードを取り入れることにより、ダングリグボンドの再構成した構造ユニットの配列から様々な構造モデルを構築し、結合軌道モデルによる安定原子構造、粒界エネルギーの計算を行った。いずれの粒界も安定な再構成構造モデルのエネルギーはダングリグボンドを持つものより低く、 $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ の領域の粒界と同様のレベルであった。従って、この領域においても再構成構造は存在しうると言える。また、構造ユニットモデルの見地からの分析が有効であり、(211) $\Sigma=3$ 粒界($\theta=109.47^\circ$)、(311) $\Sigma=11$ 粒界($\theta=129.52^\circ$)、(511) $\Sigma=27$ 粒界($\theta=148.41^\circ$)は、単一のパターンから構成される特別な粒界であり、粒界エネルギーは相対的に低い。これらの間の角度の粒界は、両側の特別な粒界を構成するパターンの混合から構成される。こうした粒界構造の連続性は少なくとも $\theta=148.41^\circ$ ($\Sigma=27$ 粒界)まで存在している。これより大きい角度では、完全結晶に $a_0[100]$ 刃状転位を導入した立場から組み立てた粒界が安定のようである。

(I) 対応粒界の組み立て

<001>軸について回転した<001>対称傾角粒界についても早くからモデルが提案されている¹⁾が、理論、実験ともに<011>対称傾角粒界に比べ遅れている。特に統一的なモデル作りやエネルギー計算は行われていない。本節では、前節までの<011>対称傾角粒界と同様に、統一的な立場から一連の対応粒界について様々な構造モデルを組み立て、結合軌道モデルによるエネルギー計算を行い、安定原子配列を決定し、全体像を明らかにする。

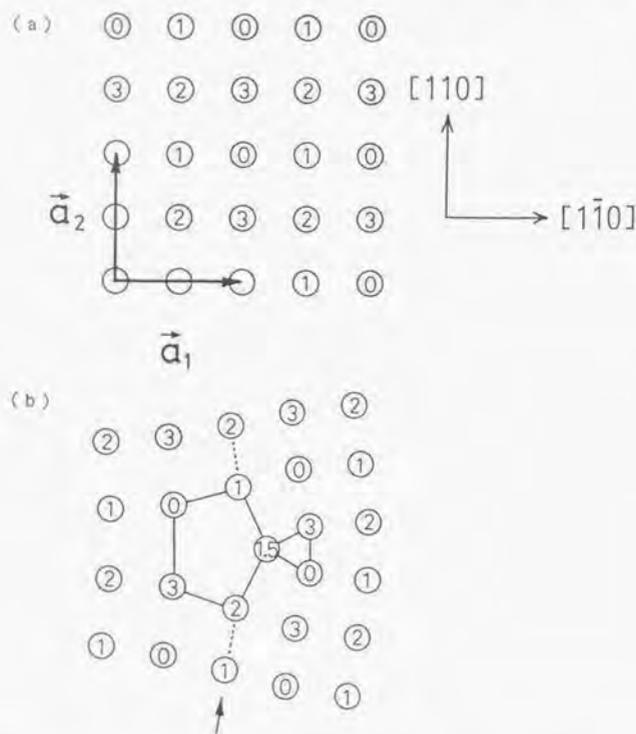


図1 (a) Si完全結晶の<001>投影図。(b) バーガース・ベクトル $b = 1/2 a_0 [110]$ の刃状転位芯の再構成構造。5-3ユニットを実線で示す。円内の数字は<001>方向高さを $1/4 a_0$ 単位で示す。矢印で示すボンドのつながりから転位芯周囲に<001>方向のせん断応力が生じることがわかる。

diamond構造の<001>対称傾角粒界は以下のようにして作られる。図1 (a)は完全結晶の<001>投影である。図のように三つのベクトル $a_1 = 1/2 a_0 [1, -1, 0]$ 、 $a_2 = 1/2 a_0 [110]$ 、 $a_3 = a_0 [001]$ を定義する (以下[001]方向は図からこちらに向かう方向である)。 (110)面を回転角 $\theta = 0^\circ$ の粒界面とすると、 $\theta = 90^\circ$ までの<001>対称傾角粒界 (対応粒界) は一般にゼロ以上の互いに素な整数 k_1, k_2 ($k_1 > k_2$) の組で定義でき、<001>軸に垂直な界面周期ベクトルが $k_1 a_1 + k_2 a_2$ 、粒界面が $(k_1 - k_2, k_1 + k_2, 0) / m$ 、 Σ 値が $[(k_1 - k_2)^2 + (k_1 + k_2)^2] / n$ で与えられる。ただし、 m は $k_1 - k_2$ と $k_1 + k_2$ の共約数、 n は Σ 値が奇数になるように1または2である。回転角 θ は、

$$\theta/2 = \tan^{-1}(k_2/k_1) \quad (8)$$

である。

以下示すように、比較的簡単な k_1, k_2 による一連の<001>対称傾角粒界の対応粒界について、前節までと同様に構造ユニットモデルの立場から構造モデルを構築した。いずれもダングリングボンドの再構成した構造ユニットの周期的配列によるモデルが可能である。

(2) $0^\circ \leq \theta \leq 53.13^\circ$ の領域の原子構造とエネルギー

(i) 構造モデル

この領域では、粒界はバーガース・ベクトル $b = 1/2 a_0 [110]$ の刃状転位を配列したものである。図1 (b)に転位芯再構成構造を示す。転位芯は<001>方向から見て五角形と三角形のユニット (以下5-3ユニットと呼ぶ) である。ただし、五員環、三員環ではなく七員環、五員環の一部である。この領域の界面構造は、<001>方向から見て、この5-3ユニットと通常の $1/2 a_1, 1/2 a_2$ で囲まれた四角形 (以下4ユニットと呼ぶ) の配列で組み立てられる。バーガース・ベクトルと界面周期ベクトルの関係から、一般に (k_1, k_2) で指定される粒界の界面の一周期は、 $2k_2$ 個の5-3ユニットと $(2k_1 - 4k_2)$ 個の4ユニットで構成されると言える。たとえば、後述の図1 2 (a)の $\{230\} \Sigma=13$ 粒界 ($\theta=22.62^\circ$) の場合、 $(5, 1)$ であり、2個の5-3ユニットと6個の4ユニットで構成される。

もちろん、これらのユニットの配列には自由度がある。なるべく5-3ユニットが均等間隔に入った方が安定と考えられる。5-3ユニットが界面について直線配列でなるべく均等間隔に並ぶモデルをタイプI、zigzag配列でなるべく均等間隔に並ぶものをタイプIIとする。

(ii) $\{450\} \Sigma=41, \{340\} \Sigma=25, \{230\} \Sigma=13, \{350\} \Sigma=17$ 粒界

回転角 $\theta=28.07^\circ$ の $\Sigma=17$ 粒界までのこれら四粒界については、タイプI、IIおよびそれぞれにつき5-3ユニットを $1/2 a_1$ ずらせて不均等に配列したモデルにつき計算した。いず

れも等間隔直線配列のタイプI構造が最も安定であった。表7にエネルギー計算値を示す。図12(a)(b)に(230) $\Sigma=13$ 粒界($\theta=22.62^\circ$)と(350) $\Sigma=17$ 粒界($\theta=28.07^\circ$)の格子緩和後の最安定構造を示す。

表7 Si中の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界($0^\circ \leq \theta \leq 53.13^\circ$)の粒界エネルギーと相対並進の結合軌道モデルによる計算結果。E_gは粒界エネルギー、Tは $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進の値で $1/4 a_0$ 単位。

θ	Σ	粒界面	(k_1, k_2)	構造	E _g (J/m ²)	T
0°	1	(110)	(1, 0)	-	0	0
12.68°	41	(450)	(9, 1)	タイプI	1.09	0.14
16.26°	25	(340)	(7, 1)	タイプI	1.18	0.17
22.62°	13	(230)	(5, 1)	タイプI	1.22	0.24
28.07°	17	(350)	(4, 1)	タイプI	1.26	0
36.87°	5	(120)	(3, 1)	タイプI	1.00	0.40
46.40°	29	(250)	(7, 3)	タイプI	1.24	0.17
53.13°	5	(130)	(2, 1)	タイプI タイプII	1.09 0.95	0 0.57

表7には、 $\langle 001 \rangle$ 方向の最適の相対並進の大きさTも示されている。 $\Sigma=17$ 粒界では他の三粒界と異なりゼロである。 $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進の大きさは界面に並ぶ5-3ユニット間の関係から決まる。図11(b)に矢印で示すように、ボンドのつながりから5-3ユニットのコア部分には上側の結晶を $1/4 a_0 [0, 0, -1]$ ずらすようにせん断応力が存在する。この応力の向きは、5-3ユニットが $1/2 a_0$ や $1/2 a_0$ ずれて存在すると逆転する。図12(a)の $\Sigma=13$ 粒界では隣合う5-3ユニットの生む応力の方向が同じであるため、二結晶間に $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進が入る。図12(b)の $\Sigma=17$ 粒界では、隣合う5-3ユニットが生む応力方向は、矢印と二本の矢印で示す点線のボンドのつながりからわかるように互いに逆であるため、 $\langle 001 \rangle$ 方向の相対並進は入らない。ところで、図12の点線のように $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って下の結晶から上の結晶にいくルートを考えると、 $\Sigma=13$ 粒界の場合、一周期当り10本あり、そのうち2本が5-3ユニットのコア部分を通り、上の結晶を $1/4 a_0 [0, 0, -1]$ ずらすように動く。したがって、 $1/4 a_0$ の1/5程度の大きさの $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進が入ると予想され、表7

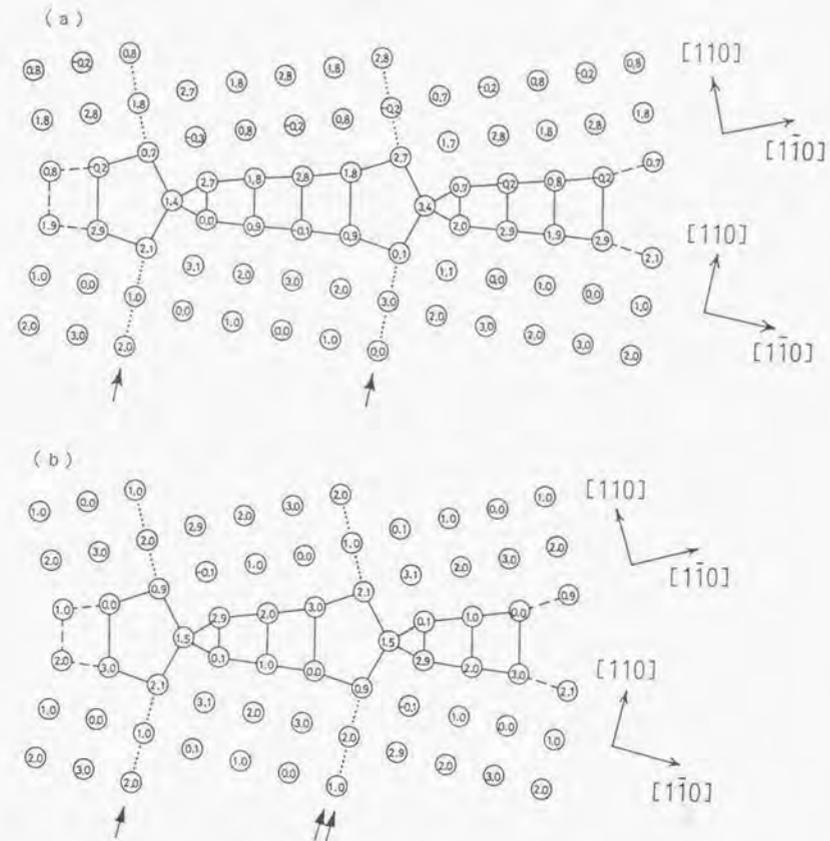


図12 Si中(a) (230) $\Sigma=13$ 粒界($\theta=22.62^\circ$)、(b) (350) $\Sigma=17$ 粒界($\theta=28.07^\circ$)の結合軌道モデルによる最安定原子配列($\langle 001 \rangle$ 方向投影)。円内の数字は $\langle 001 \rangle$ 方向高さを $1/4 a_0$ 単位で示す。界面の一周期を構成する構造ユニットが実線で示されている。矢印及び二重矢印で示す $\langle 110 \rangle$ 方向のボンドのつながりは、下側の結晶に対して上側の結晶をそれぞれ $1/4 a_0 [0, 0, -1]$ 、 $1/4 a_0 [0, 0, 1]$ だけずらすようなせん断応力を生ぜしめる。

のTの値がreasonableであると言える。表7の(450) $\Sigma=41$ 粒界、(340) $\Sigma=25$ 粒界の結果も同様に理解できる。

ところで、刃状転位の配列による小傾角粒界のエネルギーは、連続体の弾性論²⁷⁾から(6)式より厳密な式では、

$$E_{\Sigma} = (kb^2/D) \{ \eta a \coth \eta a - \ln(2 \sinh \eta a) \} + E_c/D \quad (9)$$

と表せる。ただし、 $\eta a = \pi r_0/D$ 、 $D = b/2 \sin(\theta/2)$ 、 $kb^2 = \mu b^3/4\pi(1-\nu) = 9.57 \times 10^{-14} \text{ J/m}$ である。Dはとなり合う転位間の距離であり、 E_c と r_0 は転位芯のエネルギーと半径である。図13に $r_0 = b$ 、 $E_c = 4.0 \text{ eV/格子ベクトル}$ とした場合の(9)式からの曲線を示す。(450) $\Sigma=41$ 粒界は曲線に乗っている。なお、 E_c の値は(450) $\Sigma=41$ 粒界での原子ごとの歪エネルギー計算値からのものである。

(450) $\Sigma=41$ 粒界より角度が大きくなると、転位芯自体(5-3ユニット)のエネルギーが低下し、弾性エネルギーも界面に局在化するようになり、弾性論の見積は適用しない。

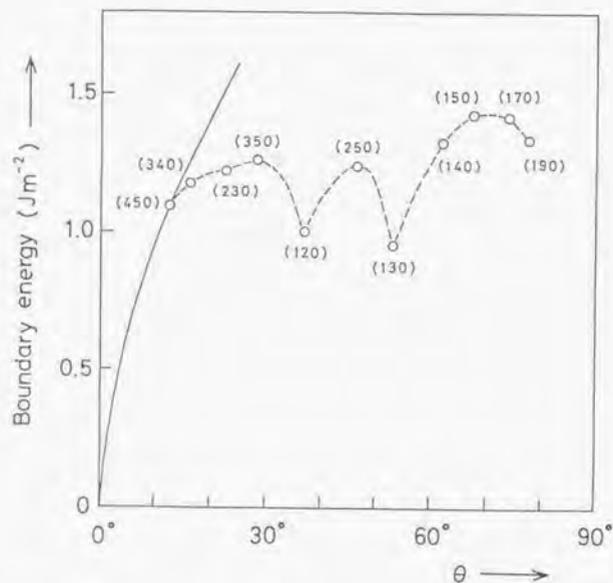


図13 S1中の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の主な対応粒界の結合軌道モデルによる粒界エネルギー計算結果。実線は(9)式による計算結果。

(111) (120) $\Sigma=5$ 、(250) $\Sigma=29$ 、(130) $\Sigma=5$ 粒界

(120) $\Sigma=5$ 粒界 ($\theta=36.87^\circ$) と (250) $\Sigma=29$ 粒界 ($\theta=46.40^\circ$) については、 $\Sigma=17$ 粒界までと同様にタイプ I、II および 5-3 ユニットのずれさせたモデルを、(130) $\Sigma=5$ 粒界 ($\theta=58.18^\circ$) についてはタイプ I、II を計算した。表7に示すように前二者では $\Sigma=17$ 粒界までと同様にタイプ I が最安定であったが、(130) $\Sigma=5$ 粒界ではタイプ II のほうが安定であった。また、図13に示すように(120) $\Sigma=5$ 粒界と(130) $\Sigma=5$ 粒界は他の粒界より特に安定で、 θ についてのエネルギー曲線でカスプを形成している。

図14に(120) $\Sigma=5$ 粒界の格子緩和後の構造を示す。本質的には、低角度側の $\Sigma=17$ 粒界までと同様の 5-3 ユニットの直線配列構造であるが、粒界エネルギーがかなり低い。これは、5-3 ユニットの密度が増すことにより、大きな $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進を入れることが可能になり(表7)、5-3 ユニット部分の歪エネルギーが大きく減少するためである。上述のように5-3 ユニットのコア部分自体は $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進により安定化する。図14の点線のように $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って下の結晶から上の結晶にいくルートを考えて、一周期当たり6本中2本が $1/4 a_0 [0, 0, -1]$ 相対並進させるように働き、全体では $1/12 a_0$ 近い並進が入っている。

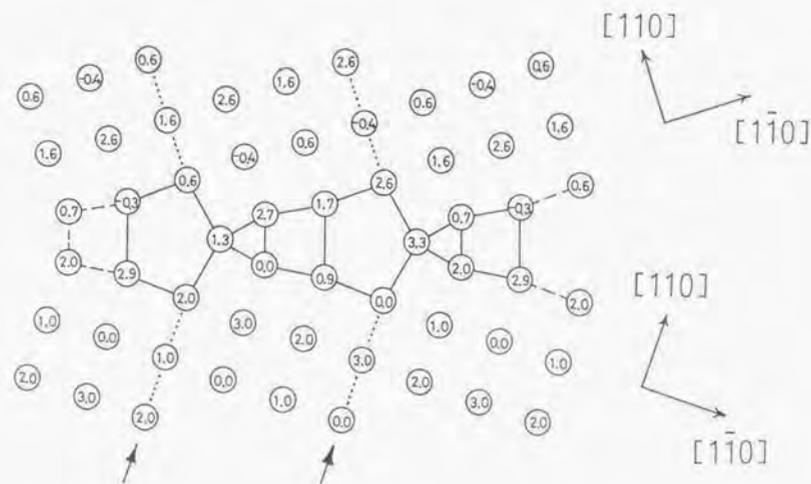


図14 S1中の(120) $\Sigma=5$ 粒界 ($\theta=36.87^\circ$) の結合軌道モデルによる最安定構造。

(250) $\Sigma=29$ 粒界の安定構造は、図14の(120) $\Sigma=5$ 粒界の構造ユニットと図15(a)の(130) $\Sigma=5$ 粒界タイプI構造の構造ユニットの混合である。これらの組合せでは、 $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進の導入による5-3ユニット部分の安定化がうまくいかず、 $\Sigma=29$ 粒界の粒界エネルギーは低くない。

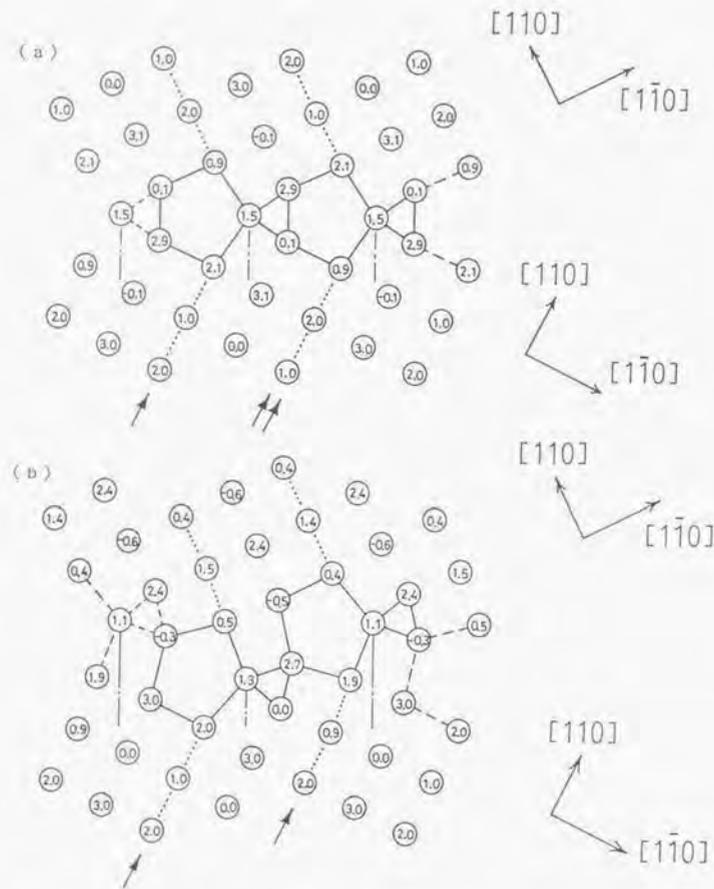


図15 Si中の(130) $\Sigma=5$ 粒界 ($\theta=53.13^\circ$) の二種類の構造モデル、(a) タイプI、(b) タイプIIの結合軌道モデルによる格子緩和後の原子配列。それぞれ界面の一周期を構成する5-3ユニットが実線で示されている。一方、一点鎖線で区切った原子環の並びは $53.13^\circ < \theta \leq 90^\circ$ の領域の粒界を構成する3-5 Iユニット、3-5 IIユニットである。

図15(a)(b)に(130) $\Sigma=5$ 粒界のタイプI、タイプIIのモデルの緩和後の構造を示す。この粒界では直線配列よりもzigzag配列のモデル(タイプII)の方が安定になる。タイプIは早くからHornstra¹²⁾が提案していたもので、タイプIIはBaemannら¹³⁾が提案したものである。図からわかるように、 $\langle 001 \rangle$ 方向の相対並進の導入による5-3ユニットの安定化は、タイプIでは不可能だがタイプIIでは可能である。図15(b)の点線のように $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って下の結晶から上の結晶にいくルートを考えて、一周期当たり4本中2本が上の結晶を $1/4 a_a [0, 0, -1]$ だけ相対並進させるように働く。したがって、全体では $1/8 a_a$ 近い並進が入っており、5-3ユニットは大きく安定化している。この並進の大きさはBaemannらがGe中で観測したものに近い。

(3) $53.13^\circ < \theta \leq 90^\circ$ の領域の原子構造とエネルギー

(1) 構造モデル

図15(a)(b)の(130) $\Sigma=5$ 粒界 ($\theta=53.13^\circ$) の構造モデルでは、5-3ユニットが直線またはzigzagにコンパクトに並んでいる。いま、連続した5-3ユニット並びを図中に一点鎖線で示すように区切れば、新たな構造ユニット、3-5 Iユニット(図15(a))、3-5 IIユニット(図15(b))が定義できる。図16(a)~(d)に示すように、 $53.13^\circ < \theta$ の領域では、これら3-5 Iユニットと4ユニットの配列(タイプI)、あるいは3-5 IIユニットと4ユニットの配列(タイプII)で組み立てられる。実は、3-5 Iユニットのペアは、バーガース・ベクトル $1/2 a_a [0, 0, -1]$ と $1/2 a_a [011]$ の 45° 転位芯のペアであり、3-5 IIユニットのペアは、バーガース・ベクトル $1/2 a_a [110]$ と $1/2 a_a [-1, 1, 0]$ の刃状転位芯のペアである。つまり、これらの構造ユニットの配列による粒界は、 $\theta=90^\circ$ の方から見て、(010)面を界面としてバーガース・ベクトル $a_a [010]$ の転位を導入して粒界を作ったとき、 $a_a [010] = 1/2 a_a [0, 0, -1] + 1/2 a_a [011]$ や $a_a [010] = 1/2 a_a [110] + 1/2 a_a [-1, 1, 0]$ の反応によって、 $a_a [010]$ 転位が 45° 転位ペアや刃状転位ペアに分裂したものである。

なお、界面の一周期を構成する4ユニットの数と3-5 Iユニット、3-5 IIユニットのペア数は、一般に (k_1, k_2) の粒界について、それぞれ $2(2k_1 - k_2)$ と $k_1 - k_2$ である。たとえば、図16の(170) $\Sigma=25$ 粒界 ($\theta=73.74^\circ$) は、 $k_1=4$ 、 $k_2=3$ であり、4個の4ユニットと1ペアの3-5 Iユニットまたは3-5 IIユニットで組み立てられる。なお、図16(a)~(d)にも示すように、3-5 Iユニットや3-5 IIユニットのペアの間に4ユニットが入る配列の自由度につき、3-5 Iユニットや3-5 IIユニット同士がとなり合っているものをタイプIa、タイプIIa、となり合わない場合、間に入る4ユニットが増えるごとに例えばタイプIb、タイプIcとしていく。

(11) (140) $\Sigma=17$ 、(150) $\Sigma=13$ 、(170) $\Sigma=25$ 、(190) $\Sigma=41$ 粒界

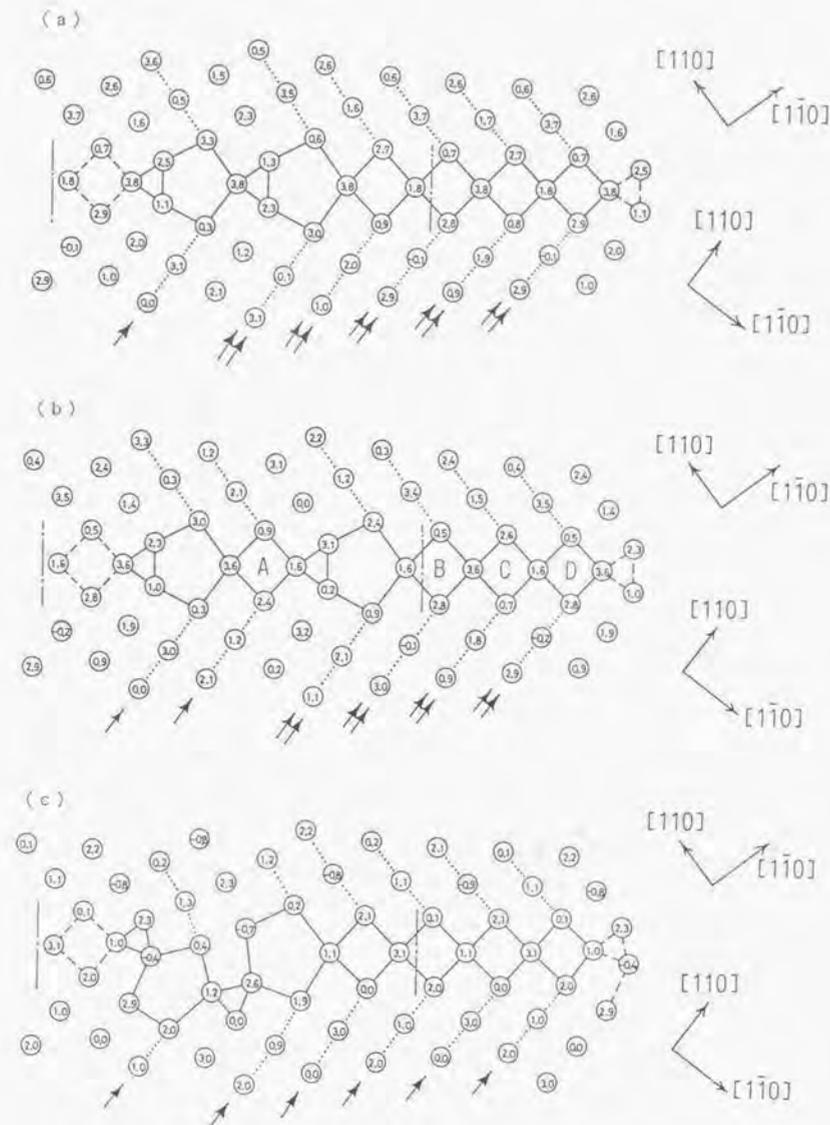
$53.13^\circ < \theta \leq 90^\circ$ の領域の四粒界についての計算結果を表8に示す。図16に(170) Σ

=25 粒界 ($\theta=73.74^\circ$) の各モデルの格子緩和後の原子配列を示す。なお、この領域では、 $\{110\} \Sigma=5$ 粒界 ($\theta=53.13^\circ$) の構造に 4 ユニットを挿入していく見地から、 $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進の値は、 $\theta \leq 53.13^\circ$ の粒界と同様な $\langle 001 \rangle$ 方向位置関係を基準にしていることに注意。たとえば、図 1 B で $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って下の結晶から上の結晶にいくルートにつき、矢印や点線のないルートが $\langle 001 \rangle$ 方向高さについて完全結晶と同様なボンドのつながりになる関係を基準にしている。そのため $\theta=90^\circ$ (完全結晶) に近づくとき $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進の大きさは $1/4 a_c$ に近づく。

表 8 S_1 (中の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界 ($53.13^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$)) の粒界エネルギーと相対並進の結合軌道モデルによる計算結果。E_v は粒界エネルギー、T は $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進値で $1/4 a_c$ 単位。

θ	Σ	粒界面 (k_1, k_2)	構造	E _v (J/m ²)	T	構造	E _v (J/m ²)	T	
53.13°	5	{110}	(2, 1)	タイプ I	1.09	0	タイプ II	0.95	0.57
61.93°	17	{140}	(5, 3)	タイプ I	1.43	0.26	タイプ II	1.33	0.69
67.38°	13	{150}	(3, 2)	タイプ Ia	1.52	0.42	タイプ IIa	1.43	0.74
				タイプ Ib	1.56	0	タイプ IIb	1.50	0.74
73.74°	25	{170}	(4, 3)	タイプ Ia	1.50	0.57	タイプ IIa	1.42	0.81
				タイプ Ib	1.54	0.29	タイプ IIb	1.49	0.81
				タイプ Ic	1.55	0	タイプ IIc	1.50	0.83
				dipoleモデル	1.75	0.52			
77.32°	41	{190}	(5, 4)	タイプ Ia	1.40	0.58	タイプ IIa	1.34	0.88
				タイプ Ib	1.44	0.45	タイプ IIb	1.40	0.88
				タイプ Ic	1.46	0.23	タイプ IIc	1.41	0.88
				タイプ Id	1.46	0	タイプ IId	1.42	0.88
90°	1	{010}	(1, 1)	-	0	0			

表 8 の結果で特徴的なことは、いずれの粒界でも、タイプ II モデルが安定で、しかも 3-5 ユニットペアの間に 4 ユニットの入っていないもの (タイプ IIa) が最安定である。タイプ I の方でもタイプ Ia が相対的に安定である。これらは、 $a_c [010]$ 転位が 45° 転位ペアや刃状転位ペアに分裂しても拡張はしない方が安定であることを意味する。図 1 B (a)



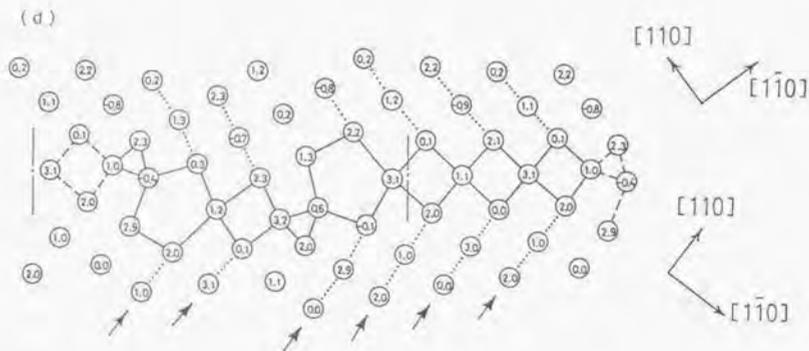


図16 Si中の $\{110\}$ $\Sigma=25$ 粒界 ($\theta=73.74^\circ$) の四種類の構造モデル、(a)タイプIa、(b)タイプIb、(c)タイプIIa、(d)タイプIIbの結合軌道モデルによる格子緩和後の原子配列。一点鎖線で区切った領域やA~Dについては本文参照。

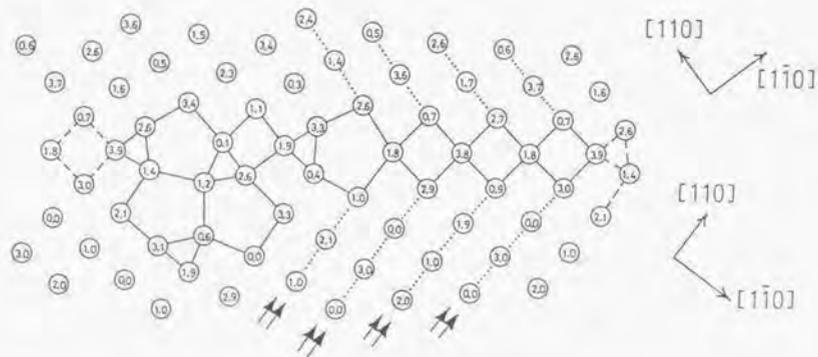


図17 Si中の $\{110\}$ $\Sigma=25$ 粒界 ($\theta=73.74^\circ$) のdipoleモデルの結合軌道モデルによる格子緩和後の原子配列。

~(d)の $\{110\}$ $\Sigma=25$ 粒界について、一点鎖線ではさんだ構造ユニット部分の歪エネルギーは、タイプIaとIbでは5.40eVと5.69eV、タイプIIaとIIbでは5.46eVと6.11eVであり、3

-5 Iユニットや3-5 IIユニットのペア間に4ユニットをはさむとエネルギーが上昇している。図16(b)では、3-5 Iユニットのペア間にはさまれた4ユニットAを安定化させる $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進の向きは、それ以外の4ユニットB、C、Dを安定化させる向きと逆になっているためエネルギーが上がるのがわかる。

図13には、 $53.13^\circ < \theta \leq 90^\circ$ の領域の各粒界で最安定なタイプII、タイプIIaモデルの計算値を示す。この領域の粒界のエネルギーは一般に高く、また表8の各モデル間のエネルギー差も $0^\circ \leq \theta \leq 53.13^\circ$ の領域のものに比べてそれほど大きくない。図13のこの領域の粒界エネルギーの回転角に対する変化は以下のように説明できる。一連のタイプII、タイプIIa構造は、 $\{130\}$ $\Sigma=5$ 粒界 ($\theta=53.13^\circ$) のタイプII構造(3-5 IIユニットのみ)に4ユニットを挿入していったものである。挿入された4ユニットのためはじめエネルギーは上昇するが、角度が大きくなると4ユニットも増えるので $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進も大きくなり、4ユニット自体が安定になっていく。それとともに θ が 90° に近づくほど3-5 IIユニットペアの密度が減り、粒界エネルギーは小さくなる。

(iii) $\{110\}$ $\Sigma=25$ 粒界と $\{100\}$ $\Sigma=41$ 粒界のdipoleモデル

ところで、d'AnterrochesとBourret²³は、Ge中の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界につき、 $\{100\}$ $\Sigma=25$ 粒界と $\{100\}$ $\Sigma=41$ 粒界の電顕観察を行っている。分解能の点から界面の転位芯部分の詳細な格子像は得られていないが、 $a_0[010]$ 転位の分裂の仕方については情報が得られている。これによれば、 $\{100\}$ $\Sigma=25$ 粒界についてはタイプIbモデル、 $\{100\}$ $\Sigma=41$ 粒界についてはタイプIcモデルにそれぞれ近い転位の並びが確認されている。つまり、 $a_0[010]$ 転位は 45° 転位ペアに分裂し、さらに拡張している。拡張する方が有利とするなら等間隔になるはずだがそうでもない。観察される構造(転位の並び)の相対的安定性は筆者らのSiの計算からは理解できない。(GeとSiの違いは本質的ではないと思われる。次節で紹介する最近のBourretらのGeについての経験的原子間ポテンシャルによる計算も筆者らと同様の結果である。)

d'AnterrochesとBourretは、こうした転位の並びを説明するため、図17に示すようなdipoleモデルを考えている。そこで、dipoleモデルについて結合軌道モデルによるエネルギー計算を実行してみた。結果を表8に示すが、このモデルが相対的に安定とは考えにくい。

dipoleモデルにつき価電子力場近似による格子緩和計算も試みた。(1)式のKeatingポテンシャル¹⁶⁾と次式の実線形性も取り入れた修正Keatingポテンシャル¹⁷⁾

$$\Delta E_{tot} = \sum_i \left\{ (3\alpha/16r_0^2) \sum_{j=1}^4 (r_{ij}^2 - r_0^2)^2 \exp[(4\sqrt{3}\gamma'/3\alpha r_0)(r_{ij}^2 - r_0^2)] \right. \\ \left. + (3\beta/16r_0^2) \sum_{j,k}^4 (r_{ij} \cdot r_{ik} + r_0^2/3) \exp[(4\sqrt{3}\epsilon'/3\beta r_0)(r_{ij}^2 - r_0^2)] \right\}$$

$$\frac{1}{2}(\sqrt{3}\delta^2/4r_0^3)\sum_{j,k}(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_k + r_0^2/3) \quad (10)$$

の両者で行った結果を表9に示す。パラメータ α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε はKeatingの与えたものを用いている。他の粒界についての結果も合わせて示す。いずれも結合軌道モデルによる結果と定性的には同様の結果が得られており、 $\{170\}\Sigma=25$ 粒界のdipoleモデルは、Keatingポテンシャルでは他のモデルよりエネルギーは高く、修正Keatingポテンシャルでは安定な配列が得られなかった。

表9 Si中の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界エネルギーの価電子力場近似による計算結果。KP、MKP、BOMは、それぞれKeatingポテンシャル、修正Keatingポテンシャル、結合軌道モデルによる結果。

θ	Σ	構造	粒界エネルギー (J/m ²)		
			KP	MKP	BOM
22.62°	13	タイプI	1.02	1.01	1.22
36.87°	5	タイプI	0.93	0.96	1.00
46.40°	29	タイプI	1.10	1.07	1.24
53.13°	5	タイプI	0.98	0.91	1.09
		タイプII	0.92	0.90	0.95
73.74°	25	タイプIa	1.23	1.18	1.50
		タイプIb	1.25	1.21	1.54
		タイプIc	1.25	1.21	1.55
		タイプIIa	1.18	1.19	1.42
		タイプIIb	1.26	1.23	1.49
		タイプIIc	1.27	1.24	1.50
		dipoleモデル	1.48	-	1.75

(4) まとめ

Si中の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の一連の対応粒界について、構造ユニットモデルの見地から統一的にモデルを構築し、結合軌道モデルにより安定原子配列と粒界エネルギーの計算を行った。回転角 θ の全角度領域に渡って構造ユニットの配列による再構成構造モデルの構築

が可能である。 $0^\circ \leq \theta < 53.13^\circ$ の領域と $53.13^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ にそれぞれ界面構造の連続性が存在する。前者の領域では、5-3ユニット(1/2 a₀[110]刃状転位)の直線配列構造が安定である。 $\theta = 53.13^\circ$ の $\{130\}\Sigma=5$ 粒界からはzigzag配列が安定になる。これ以降の領域では、3-5 IIユニットペア(a₀[010]転位が刃状転位ペアに分裂したもの)の配列によるものが安定であった。いずれの構造も $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進が粒界構造の安定化に深く関わっている。また、 $\{120\}\Sigma=5$ 粒界と $\{130\}\Sigma=5$ 粒界は大きく安定で、 θ についてのエネルギー曲線でカスプを形成している。

高角度領域での $\{170\}\Sigma=25$ 粒界や $\{190\}\Sigma=41$ 粒界の界面構造についてのGeでの観察結果と今回の計算結果の差の問題は、今回考えた構造モデルや計算手法の範囲では解決できない。もちろん、観察試料の問題等の検討もなされるべきだが、より第一原理からの計算手法の適用、あるいは内部エネルギーのみでなくエントロピー項の計算なども、実在する構造の安定性を解明するには必要かもしれない(次節参照)。

3-7 その後の電顕観察との比較

(1) $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界

前節までの筆者らの計算と並行して、半導体中の対称傾角粒界の電顕観察に多大の進展があった。最近までの観察結果と筆者らの計算結果の比較検討を試みる。

電顕観察では、高エネルギー電子線回折(HEED)により界面の二次元周期性がわかり、 α -fringe解析等により相対並進が決められる。高分解能電顕による格子像観察からは具体的原子配列の情報が得られる。表10、11にSi、Ge中の一連の $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界と $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界につき、なんらかの電顕格子像の得られているものを示す^{27,28,35,40,41}。ただし、すべての例につき原子配列が明瞭に確認されているわけではない。これらの多くは種結晶を傾角配置にして融体から成長させた双結晶界面の観察である。これまでのところGeについての観察が多いが、GeとSiとで本質的な差はないようである。

$\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界について低角度側から考える。Skrotzkiら²⁷は、Ge中の $\{155\}\Sigma=51$ 粒界($\theta=16.10^\circ$)と $\{144\}\Sigma=33$ 粒界($\theta=20.05^\circ$)を観察し、これらの粒界が図1(a)(b)のようにLorner転位の等間隔直線配列で構成されていることを確認している(ただし、転位芯構造が明瞭に観察されているわけではなく、また、角度のずれに起因する二次転位が頻繁に観察される)。

$\{255\}\Sigma=27$ 粒界($\theta=31.59^\circ$)については、計算で安定であった図2(b)の構造(表2の|BA⁻BA⁻BB⁻|モデル)に類似した|AB⁺BA⁺BB⁺|モデルと合致する格子像がSiとGe中で得られている^{35,40}。少なくとも、この粒界については、A、Bユニットのzigzag配列で形成されることは確かと言える。実は、表2の $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の構造ユニットの

表1.0 SiおよびGe中の<011>対称傾角粒界の高分解能電子顕微鏡による格子像観察例。ただし、すべての観察例について原子配列が明瞭に確認できているわけではない。

θ	Σ	粒界面	観察例
16.10°	51	{155}	Ge: Skrotzki et al. (1988) ²⁵³
20.05°	39	{144}	Ge: Skrotzki et al. (1988) ²⁵⁴
31.59°	27	{255}	Si: Vaudin et al. (1983) ²⁵⁵
38.94°	9	{122}	Ge: Bourret and Bacmann (1985, 1986) ¹⁷⁷
			Si: Elkajbaji and Thibault-Desseaux (1988) ²⁵⁶
			Putaux and Thibault-Desseaux (1990) ¹⁵⁷
42.89°	187	{599}	Ge: Krivanek et al. (1977) ²⁵⁷
			d'Anterroches and Bourret (1984) ²⁵⁸
50.48°	11	{233}	Si: Putaux and Thibault-Desseaux (1990) ¹⁵⁹
55.88°	41	{344}	Ge: Bourret and Bacmann (1985, 1986) ¹⁷⁷
			Si: Putaux and Thibault-Desseaux (1990) ¹⁵⁹
70.53°	3	{111}	Ge: Skrotzki et al. (1988) ²⁵⁹
109.47°	3	{211}	Si, Ge: d'Anterroches and Bourret (1984) ²⁵⁸
			Si: Ichinose et al. (1986) ²⁶⁰
			Ge: Bourret and Bacmann (1985, 1986) ¹⁷⁷

zigzag配列モデルは、ユニットの並び順の全ての自由度についてのエネルギー計算は行っておらず、この粒界についてはAとBの並び順を変えた方が安定になるようである。

これより高角度の{122} $\Sigma=9$ 粒界 ($\theta=38.94^\circ$) については計算で安定となる|B B'|モデル(図3(b))が早くからGe、Si中で観察されている^{257, 259, 260, 261}。

一方、最近、PutauxとThibault-Desseauxは、Siの{122} $\Sigma=9$ 粒界 ($\theta=38.94^\circ$) を含む双結晶を高温下で変形することにより、 $\Sigma=9$ 粒界が $\Sigma=187$ 、 $\Sigma=11$ 、 $\Sigma=41$ など、より高角度側の対応粒界(の集合体)に変化することを観察し、格子像を得ている¹⁵⁷。{599} $\Sigma=187$ 粒界 ($\theta=42.89^\circ$) の格子像は、表2の|B B' C B'|、B B' C B'|Tと合致しており、筆者らの予測の通りである。{233} $\Sigma=11$ 粒界 ($\theta=50.48^\circ$) についても図4(a)の|C C'|モデルと合致する格子像が得られている。

しかしながら、Putauxらは、{233} $\Sigma=11$ 粒界については、より高温で変形して作製した場合、別の構造も出現することを観察している。これは、図4(a)の|C C'|モデルにつきC'ユニットの方をB B'を圧縮したユニット(両方の七員環が接する)で置き換え、さらにこれがC'ユニットの上側と下側に交互に並び、界面の周期性が2倍になるものであり、BourretとBacmann¹⁷⁷がGeで観察したものと同一である。Putauxらは、{344} $\Sigma=41$ 粒界についても同様のBユニットがコンパクトに詰まった部分とDユニットの混合で構成されることを観察している。

以上から、少なくとも低角度側から{122} $\Sigma=9$ 粒界 ($\theta=38.94^\circ$)、{599} $\Sigma=187$ 粒界 ($\theta=42.89^\circ$)、{233} $\Sigma=11$ 粒界 ($\theta=50.48^\circ$) くらいまでは、筆者らの計算結果や構造ユニットモデルからの描像は妥当のようである。{233} $\Sigma=11$ 粒界 ($\theta=50.48^\circ$) から{111} $\Sigma=3$ 粒界 ($\theta=70.53^\circ$) までは、別の構造ユニットも存在するようである。しかしながら、少なくとも、五員環、六員環、七員環の配列でダングリングボンドの再構成した構造を有することは確かである。もちろん、実際の観察は必ずしも最安定構造が見えているとは限らないこと、また、これまでの計算はエントロピー項を含まない内部エネルギーのみであることにも注意せねばならない。

70.53° < θ < 180° 領域の<011>対称傾角粒界では、BourretとBacmannがGe中の{211} $\Sigma=3$ 粒界 ($\theta=109.47^\circ$) について詳細な電顕観察を行っている¹⁷⁶。高エネルギー電子線回折から<011>方向に2倍の周期性を確認しており、これはまさに図6に示すような<011>方向再構成モードが存在することを裏付けるものである。相対並進観察と格子像観察からは、筆者らが最安定とした図7(b)の構造がよく合致する。ただし、高エネルギー電子線回折から<111>方向(界面に沿って<011>軸に垂直方向)にも2倍の周期性を観察している。これは、図7(b)に示す界面の一周期単位の<011>方向再構成モードの向きを隣の周期単位では逆にすることで理解できる(この構造の詳細については次章参照。この方が全体の歪エネルギーは小さいようである)。少なくとも筆者らの計算結果は一倍周期に限れば観察結果と合致していると言える。

70.53° < θ < 180° 領域の他の<011>対称傾角粒界の観察例はないが、{211} $\Sigma=3$ 粒界の例からも<011>方向再構成モードの存在は確実と考えられるので、図7の他の粒界モデルも存在する可能性はあると言える。

なお、<011>対称傾角粒界の特定の対応粒界の相対的安定性については、多結晶Si中の粒界の分析から、特定の対応粒界の出現頻度が高いことが観察されている²⁶¹。

(2) <001>対称傾角粒界

上述のd'AnterrochesとBourretの観察²⁵⁸に加えて、最近、BourretとRouviere^{158, 159}は、Ge中の一連の対応粒界について電顕格子像観察を行い、構造モデルを構築している。併せて経験的原子間ポテンシャル¹⁶¹(Tersoffポテンシャル)によるエネルギー計算から構造

の安定性を議論している（以下、結晶軸の方位の定義と回転角の定義は本論文前節のものを採用し、Bourretらの文献と異なることに注意）。

表 I 1 SiおよびGe中の<001>対称傾角粒界の高分解能電子顕微鏡による格子像観察例。ただし、すべての観察例について原子配列が明瞭に確認できているわけではない。

θ	Σ	粒界面	観察例
22.62°	13	{230}	Ge: Bourret and Rouviere (1989) ⁴¹⁾
53.13°	5	{130}	Ge: Bourret and Rouviere (1989) ⁴¹⁾
59.43°	65	{3,11,0}	Ge: Bourret and Rouviere (1989) ⁴¹⁾
67.38°	13	{150}	Ge: Rouviere and Bourret (1989) ⁴⁰⁾
73.74°	25	{170}	Ge: d'Anterroches and Bourret (1984) ³⁸⁾ Bourret and Rouviere (1989) ⁴¹⁾
77.32°	41	{190}	Ge: d'Anterroches and Bourret (1984) ³⁸⁾ Bourret and Rouviere (1989) ⁴¹⁾

まず、{230} $\Sigma=13$ 粒界 ($\theta=22.62^\circ$) について、Bourretらは、図1.2(a)の5-3ユニットの等間隔直線配列構造に合致する格子像を得ている。{130} $\Sigma=5$ 粒界 ($\theta=53.13^\circ$) については、筆者らが安定としたタイプIIモデル(図1.5(b))とよく合致する格子像を得ている。彼らは、<001>方向と<310>方向の二方向の格子像につき、タイプIIモデルからの格子像シミュレーションを行い、合致することを確認している。また観測される<001>相対並進の大きさも筆者らの計算値に近い。

{130} $\Sigma=5$ 粒界 ($\theta=53.13^\circ$) と {140} $\Sigma=17$ 粒界 ($\theta=61.93^\circ$) の間にある {3,11,0} $\Sigma=65$ 粒界 ($\theta=59.43^\circ$) については、筆者らの {140} $\Sigma=17$ 粒界 ($\theta=61.93^\circ$) についての計算結果と類似した3-5 IIユニットと4ユニットの配列による構造が観察されている。

以上の対応粒界については、Bourretらの原子間ポテンシャルによる計算結果も筆者らの結果と定性的に合致している。少なくとも、{140} $\Sigma=17$ 粒界 ($\theta=61.93^\circ$) の回転角領域までは、筆者らの計算結果や構造ユニットモデルによる分析は観察結果と合致し妥当と言える。

問題は、高角度側の {150} $\Sigma=13$ 粒界 ($\theta=67.38^\circ$)、{170} $\Sigma=25$ 粒界 ($\theta=73.74^\circ$)、{190} $\Sigma=41$ 粒界 ($\theta=77.32^\circ$) である。前節でも指摘したように、 $\Sigma=25$ 粒界と $\Sigma=41$ 粒界

につき、Ge中での観察結果⁴¹⁾は筆者らのモデルと計算からは理解できないものであった。Bourretらは、これら三粒界につき、より詳細に電顕観察を行い、共通の特徴を見いだしている。すべてダングリグボンドの再構成した構造で説明できるが、 $a_0[010]$ 転位芯部分(図1.6、1.7)につき、数種類の類似した新たな構造が存在し、これらが場所によって様々に出現している。Bourretらの原子間ポテンシャルによる計算では、筆者らの扱ったモデルについては筆者らと定性的に同様の結果を得ているが、新たな構造モデルについての計算も含めると、これら高角度側の粒界の各モデルは全体的に粒界エネルギーが高く、またモデル間でエネルギー差が小さい。結局、こうした内部エネルギー計算からは特定の構造が最安定と明確に結論できない。Bourretらは、観察される構造は、エントロピー項まで含めて自由エネルギー($E-TS$)から理解されるものと結論している。筆者らの計算においても、これら高角度側の粒界はエネルギーが高く、モデル間のエネルギー差も小さいものであった。また、こうした特徴は<011>対称傾角粒界の {811} $\Sigma=33$ 粒界 ($\theta=159.95^\circ$) の計算でも見られたことであった。

以上から言えることは、少なくとも全角度領域に渡って、ダングリグボンドの再構成した構造モデルを構造ユニットの配列により組み立てうるが、特定の明確に安定な構造を持つ粒界と、いく通りかの準安定な構造をもつ比較的高エネルギーの粒界に分かれるようである。

3-8 結論

Si中の一連の<011>対称傾角粒界と<001>対称傾角粒界について、構造モデルを構築し、結合軌道モデルによるエネルギーと安定原子配列の計算を行った。どちらも、回転角が低角度側から高角度側まで一連の対応粒界につき、ダングリグボンドの再構成した構造ユニットの配列による再構成モデルの構築が可能であり、ダングリグボンドを持つものより安定であることが示された。一般的に、任意の回転角の粒界も、こうした構造ユニットの配列による再構成構造モデルの構築が可能である。

一連の対応粒界のうち、たとえば<011>対称傾角粒界の {133} $\Sigma=19$ 粒界、{122} $\Sigma=9$ 粒界、{211} $\Sigma=3$ 粒界粒界、<001>対称傾角粒界の {130} $\Sigma=5$ 粒界などのように、単一のユニットやパターンのみで形成できる特別な粒界があり、これらは他の粒界よりエネルギー計算値が相対的に低く、安定であった。これらの間の角度の粒界は、これら特別な粒界を構成するユニットやパターンの混合で組み立てられ、安定な一連の構造について粒界構造の連続性が見られた。こうした特徴は、金属中の粒界原子配列のシミュレーション結果からの構造ユニットモデルの描像と一致している。

これまでの電顕観察結果との比較からは、特に粒界エネルギー計算値が相対的に低い粒

界については、計算による安定原子配列と観察される格子像はよく合致しており、また多結晶中で出現頻度が高いことが確認されている。一定の角度領域では、今回の計算結果と構造ユニットモデルから予想される粒界構造が観察されている。ただし、対応格子理論からの周期性の2倍の周期性を持つものや今回扱わなかった新たな構造ユニットも一部には存在しているようである。また、明確に安定な構造を持つ粒界と、 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の高角度側のようにいく通りかの準安定な構造をもつ比較的高エネルギーの粒界とがあるようである。後者の場合、出現している構造を理解するにはエントロピー項も考慮に入れる必要があるかもしれない。

第3章の文献

- 1) C.R.M. Grovenor, *J. Phys.* **C18**, 4079 (1985).
- 2) "Polycrystalline Semiconductors", edited by G. Harbeke (Springer, Berlin, 1985).
- 3) "Polycrystalline Semiconductors", edited by H.J. Moller, H.P. Strunk and J.H. Werner (Springer, Berlin, 1989).
- 4) "Polycrystalline Semiconductors II", edited by J.H. Werner and H.P. Strunk (Springer, Berlin, 1991).
- 5) *Trans. Japan Inst. Met. Suppl.* **27** (1986) 中の文献など.
- 6) A.P. Sutton and V. Vitek, *Phil. Trans. R. Soc.* **A309**, I, 37, 55 (1983).
- 7) M. Kohyama, R. Yamamoto and M. Doyama, *Phys. Stat. Sol.* **(b)137**, 11 (1986).
- 8) M. Kohyama, R. Yamamoto and M. Doyama, *Phys. Stat. Sol.* **(b)138**, 387 (1986).
- 9) M. Kohyama, *Phys. Stat. Sol.* **(b)141**, 71 (1987).
- 10) J. A. Kohn, *Am. Mineral.* **43**, 263 (1958).
- 11) J. Hornstra, *Physica* **25**, 409 (1959).
- 12) J. Hornstra, *Physica* **26**, 198 (1960).
- 13) W. Pollmann, "Crystal Defects and Crystalline Interfaces" (Springer, Berlin, 1970).
- 14) F.H. Stillinger and T.A. Weber, *Phys. Rev.* **B31**, 5262 (1985); *J. Tersoff*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632 (1986); *Phys. Rev.* **B37**, 6991 (1988) など.
- 15) P.N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966); *Phys. Rev.* **149**, 674 (1966).
- 16) G.A. Baraff, E.O. Kane and M. Schluter, *Phys. Rev.* **B21**, 5662 (1980).
- 17) H. Koizumi and T. Ninomiya, *J. Phys. Soc. Japan* **44**, 898 (1978).
- 18) W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids" (Freeman, San Francisco, 1980).
- 19) M. Lannoo, *J. Physique* **40**, 461 (1979).
- 20) K. Masuda(Jindo), K. Kojima and T. Hoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 1240 (1983).
- 21) J.C. Slater and G.F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- 22) F. Herman and S. Skillman, "Atomic Structures Calculations" (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1963).
- 23) M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata and M. Kinoshita, *Trans. ISIJ* **28**, 836 (1988).
- 24) H.J. Moller, *Phil. Mag.* **A43**, 1045 (1981).

- 25) J.T. Weiwei, A.A. Levi and D.A. Smith, Trans. Japan Inst. Met. Suppl. 27, 1061 (1986).
- 26) A. Bourret, J. Desseaux and A. Renault, Phil. Mag. A45, 1 (1982).
- 27) J.P. Hirth and J. Lothe, "Theory of Dislocations" (McGraw Hill, New York, 1968), p. 672.
- 28) O.L. Kriyanok, S. Isoda and K. Kobayashi, Phil. Mag. 36, 931 (1977).
- 29) C. d'Anterrosches and A. Bourret, Phil. Mag. A49, 783 (1984).
- 30) A.P. Sutton, Acta Metall. 36, 1291 (1988).
- 31) A.M. Papon and M. Petit, Scripta Met. 19, 391 (1985).
- 32) S. Marklund, Phys. Stat. Sol. (b) 100, 77 (1980).
- 33) C. Fontain and D.A. Smith, Appl. Phys. Lett. 40, 153 (1982).
- 34) J.J. Bacmann, A.M. Papon, M. Petit and G. Silvestre, Phil. Mag. A51, 697 (1985).
- 35) W. Skrotzki, H. Wendt, C.B. Carter and D.L. Köhstedt, Phil. Mag. A57, 383 (1988).
- 36) M.D. Vaudin, B. Cunningham and D.G. Ast, Scripta Met. 17, 191 (1983).
- 37) A. Bourret and J.J. Bacmann, Surf. Sci. 162, 495 (1985); Trans. Japan Inst. Met. Suppl. 27, 125 (1986).
- 38) M. Elkajbaji and J. Thibault-Desseaux, Phil. Mag. A58, 325 (1988).
- 39) J.L. Putaux and J. Thibault-Desseaux, J. Physique Coll. 51, C1-323 (1990).
- 40) H. Ichinose, Y. Tajima and Y. Ishida, Trans. Japan Inst. Met. Suppl. 27, 258 (1986).
- 41) A. Bourret and J.L. Rouviere, 文献3)のp.8.
- 42) J.L. Rouviere and A. Bourret, 文献3)のp.19.
- 43) A. Garg, W.A.T. Clark and J.P. Hirth, Phil. Mag. A59, 479 (1989).

第4章 Si中の結晶粒界の原子配列と電子構造

4-1 緒言

前章で紹介したように、SiやGeなど半導体中の結晶粒界について、少なくとも頻繁に出現する規則粒界(本章では、多結晶中で頻繁に出現する対称傾角粒界の対応粒界を特に規則粒界と呼ぶ)はダングリングボンドの再構成した構造が相対的に安定と考えられ、電顕観察結果もこうした構造モデルで説明できるものが多い。しかしながら、前章の計算は結合軌道モデルや価電子力場近似によるものであり、粒界の詳細な電子構造計算に基づいた結果ではない。そのため、粒界エネルギー計算値は定量的信頼性に欠け、結果はあくまで定性的なものであった¹⁾。再構成構造の安定性を真に確認するには、より定量的な検討が必要である。一方、最近、粒界の電気的特性の実験観察技術が進展し、具体的に界面単位を探索することも行われてきている²⁾。観察される粒界活性単位やバンドテイルの起源など、粒界電子構造を理論的に解明することが求められている。

以上の目的ためには、粒界の電子構造計算を行い、これを通じた安定原子配列、粒界エネルギーの定量的決定、そして界面電子構造の詳細な解明が必要である。すでにSi中の単純な積層欠陥や(111) $\Sigma=3$ 粒界(一次双晶)については、この種の定量的な計算が行われている³⁻⁴⁾。本章では、まず、Si中の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界と $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の典型的な規則粒界である(130) $\Sigma=5$ 粒界と(211) $\Sigma=3$ 粒界を取り上げ、電子構造計算に基づく安定原子配列と粒界エネルギーのより定量的な計算を行い、再構成構造の安定性を論じる⁵⁻⁶⁾。さらにこれらの界面電子構造を具体的に示し、規則粒界の電子構造の特徴を明らかにする。ボンド歪や奇数員環などを伴う界面の構造ユニットが具体的にどのような電子状態をもたらすかが興味深い。以上の結果を各種粒界の電気的特性の実験観察結果と比較し、粒界活性単位とバンドテイルの起源につき考察する。最後により不規則な部分へのアプローチとして、規則粒界に導入された欠陥である(211)/(111)フラセットの電子構造計算を行う⁷⁾。

4-2 計算方法

(1) 半経験的強結合近似法

Si中の格子欠陥の全エネルギー、安定原子配列をより定量的に取り扱うには、その電子構造まで掘り下げるのが不可欠である。最近、各種理論計算手法の進歩とスーパーコンピュータなど計算手段の飛躍的発達により、粒界のように原子配列の乱れが広範囲に及ぶ系についても電子構造計算からの安定原子配列や全エネルギーの決定が可能になってき

ている。

本章では、半経験的強結合近似法 (SETB法)^{8,9)}に基づくスーパーセル法により、粒界エネルギー、安定原子配列、界面電子構造の計算を行う。SETB法はもともと半導体の表面の原子構造と電子構造の計算に用いられてきた方法であり、原子数の多い複雑な系の計算に適する (詳細は第2章参照)。まず、全エネルギーは、価電子系のバンド構造エネルギー E_{val} とそれ以外の主として原子間の重なり斥力に起因する項 E_{rep} の和で表せる。 E_{val} は原子軌道間二中心積分を r^{-2} 型とした強結合近似バンド計算から与えられる。 E_{rep} 項はボンド長の関数と考え、その変化分 ΔE_{rep} は例えばボンド長さの二次までの関数として、

$$\Delta E_{\text{rep}} = \sum_{i>j} (U_1 \phi_{ij} + U_2 \varepsilon_{ij}^{-2}) \quad (1)$$

で近似される。和は全ボンドについての和である。 U_1 と U_2 は、バルクの平衡条件や弾性的性質を再現するように fitting される。今回は、Si の平衡条件と体積弾性率を再現するように決めた (表1)。

表1 SETB法のパラメータ。二中心パラメータは完全結晶での値。すべてeV単位。

$V_{\text{val}\sigma} = -1.938$	$V_{\text{val}\sigma} = 1.745$	$V_{\text{val}\sigma} = 3.050$	$V_{\text{val}\pi} = -1.075$
$E_{\text{rep}} = -5.25$	$E_{\text{rep}} = 1.20$	$U_1 = -16.28$	$U_2 = 55.38$

さて、 E_{val} は占有単位の和である。この計算は、規則粒界の場合、スーパーセル法を用いる。界面の二次元周期性に加えて、界面に垂直な方向に交互に反転対称な界面構造が積層した三次元スーパーセル構造を想定することにより通常のバンド計算の適用が可能になる。このとき、基底関数は、Siの場合、各原子の3s、3p軌道により

$$|i\alpha, k\rangle = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_i + \mathbf{R})] \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \quad (2)$$

で表される。 $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R})$ は、 \mathbf{R} で表されるセル内の i 原子の α 軌道である。 \mathbf{k} はスーパーセルの逆格子空間のブリルアン・ゾーン内の波数ベクトルである。基底間のハミルトニアン¹⁰⁾の要素は、

$$\langle i\alpha, k | H | j\beta, k \rangle = \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_j + \mathbf{R} - \mathbf{t}_i)] V_{\alpha\beta}(\mathbf{t}_i, \mathbf{t}_j + \mathbf{R}) \quad (3)$$

と表せる。 $V_{\alpha\beta}(\mathbf{t}_i, \mathbf{t}_j + \mathbf{R})$ は、 $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i)$ と $\phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_j - \mathbf{R})$ の間のハミルトニアン行列要素である。Slater-Koster表¹⁰⁾により原子軌道間二中心積分と方向余弦で表される。二中心積分には r^{-2} 型の距離依存性を用い、第一近接相互作用のみをとった。原子軌道レベルと二中心パラメータはChadiが与えたものを用いた¹¹⁾ (表1)。これらは、Siの完全結晶の価電子バンドと伝導バンド底部を良好に再現することが知られている。

SETB法では、Hellmann-Feynmanの定理により原子に働く力が容易に計算でき、その方向に原子を緩和させることにより安定原子配列の決定が行える。 E_{rep} からの寄与は簡単だが、 E_{val} からの寄与は、例えば1原子に働く力について、

$$F_i = -\partial E_{\text{val}} / \partial \mathbf{t}_i = - \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{k}}^{\text{occ}} \langle \mathbf{n}, \mathbf{k} | \partial H / \partial \mathbf{t}_i | \mathbf{n}, \mathbf{k} \rangle \quad (4)$$

で与えられる。ここで $|\mathbf{n}, \mathbf{k}\rangle$ は、被数ベクトル \mathbf{k} についての n 番目の固有関数である。全バンドにつきブリルアン・ゾーン内のスピン自由度を含めた占有部分の和をとることになる。固有関数は基底系で表され、結局、

$$|\mathbf{n}, \mathbf{k}\rangle = \sum_{i\alpha} C_{i\alpha}^{\mathbf{n}, \mathbf{k}} |i\alpha, \mathbf{k}\rangle \quad (5)$$

$$F_i = - \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{k}}^{\text{occ}} \sum_{i\alpha, j\beta} C_{i\alpha}^{\mathbf{n}, \mathbf{k}} C_{j\beta}^{\mathbf{n}, \mathbf{k}} \langle j\beta, \mathbf{k} | \partial H / \partial \mathbf{t}_i | i\alpha, \mathbf{k} \rangle \quad (6)$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned} \langle i\alpha, \mathbf{k} | \partial H / \partial \mathbf{t}_i | j\beta, \mathbf{k} \rangle \\ = \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{t}_j + \mathbf{R} - \mathbf{t}_i)] \partial V_{\alpha\beta}(\mathbf{t}_i, \mathbf{t}_j + \mathbf{R}) / \partial \mathbf{t}_i \end{aligned} \quad (7)$$

である。

実際の計算では、積層する界面の間隔はなるべく大きい方が望ましいため、スーパーセルの単位胞には多くの原子を含むことになる。後述するように規則度の高い粒界でも100原子以上が望ましく、数百から数千次元のハミルトニアン¹⁰⁾の対角化を \mathbf{k} 点について繰り返すことになる。こうした線形計算の計算速度は、スーパーコンピュータの発達により飛躍的に向上している。なお、 E_{val} と原子に働く力の計算における \mathbf{k} 点についてのブリルアン・ゾーン内積分には特殊点法¹¹⁾を用いた。特殊点の数は、粒界のスーパーセルと同じ原子数、周期性を持つ完全結晶スーパーセルでの計算において、diamond構造での計算値をうまく再現する条件から決めた。また、二結晶間の最適の相対並進は、様々な並進に対する格子緩和計算を繰り返すことで決定した。なお、格子緩和計算を始める前の構造はKeatingポテン

ジャンル¹⁶⁾ (パラメータは格子振動数から決めたもの¹⁷⁾)により予備緩和させている。

ところで、強結合近似によるE₀とF₁の計算は、上記のスーパーセル法以外にリカージョン法により行うことも可能である¹⁴⁾ (第2章参照)。ただし、スーパーセル法に比べてリカージョン法では、バンド端付近の状態密度が正確にもとまらないことが欠点である。

(2) (122)Σ=9 粒界への適用例

SETB法は、原子数の多い複雑な系の電子構造、全エネルギー、格子緩和の計算に威力を発揮するが、定量的信頼性の点で、原子の配位数が完全結晶と大きく異なった場合や各原子の電子分布がかなり不均一な場合には問題が生じることが知られている (第2章参照)。後述のように、本章で扱う規則粒界についてはこれらの問題は生じない。すでに早くから電顕格子像の得られていた(122)Σ=9粒界について最初にSETB法が適用され¹⁸⁾、さらに信頼性の高い第一原理からの方法として密度汎関数法(局所密度近似)に基づくノルム保存擬ポテンシャル法¹⁹⁾による計算も行われ¹⁷⁾、結果の比較から規則粒界についてのSETB法の適用性が確認されている。

ThomsonとChadi¹⁵⁾は、電顕格子像と合致する第3章図3(b)の(122)Σ=9粒界モデルについて、SETB法による粒界エネルギー、安定原子配列、界面電子構造の計算を行った。粒界エネルギーは $0.32 \pm 0.03 \text{ J/m}^2$ であり、(111)双晶の計算値よりも一桁大きい。表面エネルギーとの比較から界面形成によるエネルギー利得があると言える。界面の五員環、七員環は、 $-20^\circ \sim +29^\circ$ のボンド角歪や最高-2.3%のボンド長歪を伴うが、界面に安定に存在しうると言える。一方、DiVincenzoら¹⁷⁾は、密度汎関数法に基づくノルム保存擬ポテンシャル法によりエネルギー計算を行い、やはり同じ構造が安定であることを確認している(粒界エネルギーは 0.29 J/m^2)。この場合、計算時間の関係から、スーパーセルの界面間隔は短く、また、格子緩和計算にはSETB法を用いているが、セルを大きくとれば、安定原子配列、エネルギー計算値はSETB法と大きくは異なることが示された。重要なことは、どちらの計算の場合も界面でのダンダリングボンドの再構成に対応してギャップ中の深い準位が出現していないことである。ノルム保存擬ポテンシャル法での結果には、伝導バンド端に浅い準位が見だされているが、バルクの伝導バンドの最下端よりも上にあり、電気的には特性のよい界面であると言える。これは、後述のように各種実験と合致している。

本章では、電子構造計算からの解明の行われていない<001>対称傾角粒界から(130)Σ=5粒界を、<011>対称傾角粒界の高角度側($70.53^\circ < \theta < 130^\circ$)のものから(211)Σ=3粒界を取り上げ、SETB法を適用する。

4-3 (130)Σ=5 粒界の原子構造と電子構造

(1) 原子構造と粒界エネルギー

前章で紹介したように、基本的な<001>対称傾角粒界である(130)Σ=5粒界($\theta=53.13^\circ$)には、これまで二つの原子構造モデルが提案されている。Si中のこの粒界の二つのモデルにつきSETB法によるスーパーセル計算を行い、安定原子配列、粒界エネルギー、界面電子構造を求めた¹⁾。図1は、二つの構造モデルの格子緩和計算後の原子配列を示す。モデルAはHornstra¹¹⁾によるモデル、モデルBはBaemannら¹²⁾によるモデルである。共に界面ではダンダリングボンドが再構成しているが、五角形と三角形の構造ユニット(5-3ユニット)が、前者では直線に、後者ではzigzagに配列している。後者では、界面に平行に<001>方向の相対並進が入った方が安定化する。なお、五角形と三角形はそれぞれ七員環と五員環の一部である。界面の対称要素は、モデルAでは<310>軸によるらせん操作、(1,-3,0)面と(001)面についての映進操作がある。モデルBでは<310>軸によるらせん操作のみである。スーパーセル構造は、前者では斜方晶D_{2h}、後者は単斜晶C_{2v}となる。

スーパーセルの積層界面間隔約26Å、セル原子数120個で計算した粒界エネルギーは、モデルAが 0.42 J/m^2 、モデルBが 0.26 J/m^2 であった。これらは前述の(122)Σ=9粒界の計算値^{18),17)}と同レベルである。なお、粒界エネルギーは同じ原子数と同様の周期性を持つ完全結晶スーパーセルの計算値との差から計算される。最適の相対並進は、モデルAでは、界面に垂直なわずかの膨張($0.0023 \text{ a.u.}[1,-3,0]$)である。なお、モデルAの場合、厳密な対応格子関係に対しはじめてから界面に平行に $0.05 \text{ a.u.}[310]$ の並進が入っていることに注意。モデルBの場合、界面に垂直なわずかの膨張($0.0064 \text{ a.u.}[1,-3,0]$)に加えて、界面に平行に $0.145 \text{ a.u.}[0,0,-1]$ であった。(以上はすべて、図1の下側の結晶を基準とする。なお、[001]方向は、図に対してこちらから向こうへ向かう方向である。)安定なモデルBの相対並進の計算結果は、Ge中の同粒界についてのα-fringe解析による測定結果^{13),20)}とほぼ合致している。また前章で紹介したように、最近、Bourretら¹⁾はGe中の同粒界の詳細な電顕観察を行い、モデルBに合致する格子像を得ており、観察される相対並進も<001>方向に $0.13 \pm 0.01 \text{ a.u.}$ 、界面に垂直に $0.006 \pm 0.003 \text{ a.u.}$ であった。Si中の同粒界についての詳細な実験観察はまだ行われていないが、Ge中と同様にモデルBが存在しうると考えられる。

モデルBの安定原子配列では、ボンド長歪が-1.4%~+2.1%、角歪が $-15.1^\circ \sim +15.0^\circ$ であり、(122)Σ=9粒界の結果¹⁸⁾と同程度である。二面角乱れや奇数員環もボンド長・角歪と同様に界面の構造ユニットに集中している。モデルAの方は、歪の範囲は同程度だが、モデルBに比べて大きいボンド長歪を持つボンドの割合が多く、これがエネルギー差の原因と考えられる。

なお、これら構造乱れに起因する各原子ごとの電荷のばらつきは、モデルBで $-0.076e$ から $+0.068e$ で、界面近傍に集中している。モデルAも同程度である。セルフコンシステンシーを取り入れた計算ではもう少し小さくなると考えられる。いずれにしても、この程度であれば全エネルギー値にはそれほど影響しないと考えられ、後述のように局所的電荷中性

条件を用いた計算結果²⁾とほとんど変わらない。

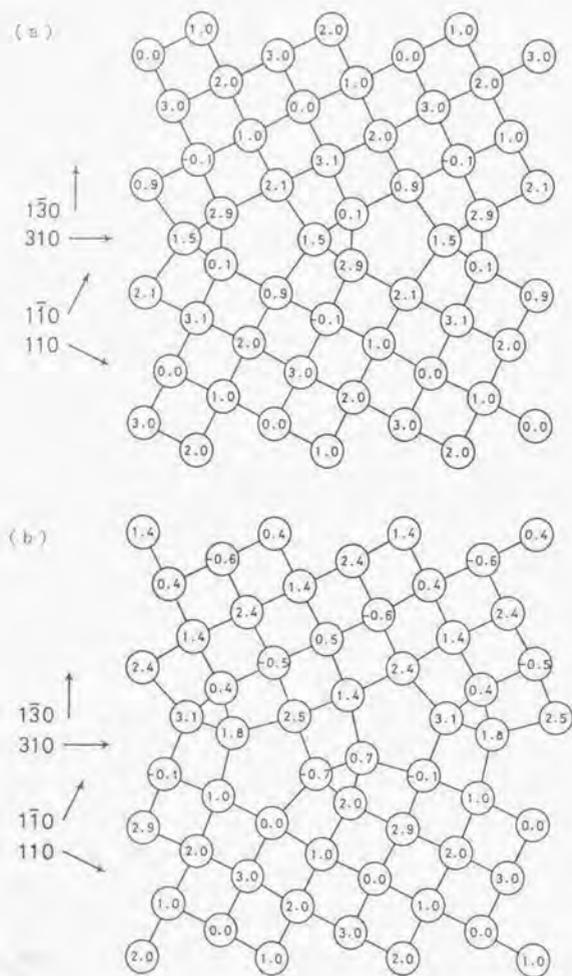


図1 Si中の $\{130\}$ $\Sigma=5$ 粒界の二つの構造モデルのSETB法による格子緩和後の原子配列。(a) モデルA、(b) モデルB。どちらも5-3ユニット1ペアで粒界の一周期を構成する。円内の数字は、 $\langle 001 \rangle$ 方向の高さを $1/4 a_0$ 単位で示す。

(2) 界面電子構造

界面のボンド長・角度、二面角乱れ、奇数員環などの構造乱れがどのような電子構造をもたらすかが興味深い。図2は、モデルAの斜方晶スーパーセルのブリルアン・ゾーンを示す。なお、モデルBの単斜晶スーパーセルのブリルアン・ゾーンは、 $\langle 001 \rangle$ 方向相対並進成分の存在により、 k_z 方向のエッジの形が若干異なるが、対称性を利用して置き換えて良いことが示され、同じブリルアン・ゾーンが使える。以下、図2の $k_z=0$ 面の対称線に沿ったバンド構造を計算した。スーパーセルの積層界面間隔を大きくとれば、図2の k_z 方向のブリルアン・ゾーンの幅が小さくなり、 k_z 方向の電子構造の分散は無視でき、計算結果は二次元界面電子構造と見なせる。

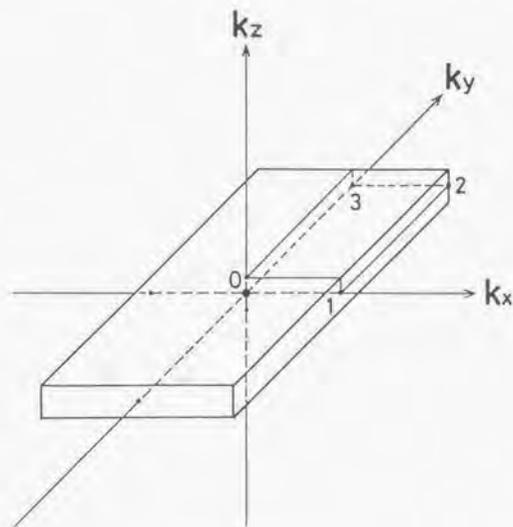


図2 モデルAの斜方晶スーパーセル構造のブリルアン・ゾーン。y軸は $\langle 001 \rangle$ 方向に、x軸は $\langle 310 \rangle$ 方向にとっている。x-y面が粒界面であり、z軸は界面垂直方向である。このときスーパーセル格子の基本並進ベクトルのうち、界面に平行なものは $(R_1, 0, 0)$ 、 $(0, R_2, 0)$ 、 $R_1 = (\sqrt{10}/2) a_0$ 、 $R_2 = a_0$ であり、これらはモデルA、Bに共通である。図中の点0、1、2、3は、それぞれ $(0, 0, 0)$ 、 $(\pi/R_1, 0, 0)$ 、 $(\pi/R_1, \pi/R_2, 0)$ 、 $(0, \pi/R_2, 0)$ である。

図3はモデルAと同じサイズ、周期性の完全結晶スーパーセルについての $k_x = 0$ 面の対称線に沿ったバンド構造である。図2の k -方向に π/R ずらせたブリルアン・ゾーンの端の線に沿った同様の計算も行い、 k -方向分散がほとんど無視できることを確認した。両者の固有値をあわせて完全結晶バンド $\langle 110 \rangle$ 方向投影のエッジを決めた(図4、5に点線で示す)。

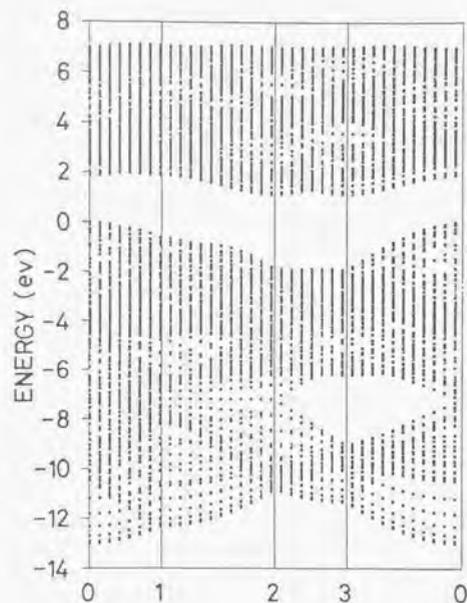


図3 Si完全結晶のバンド構造。 $\langle 110 \rangle \Sigma = 5$ 粒界のスーパーセルと同じ原子数、周期性の完全結晶スーパーセルについての結果。

図4、5にモデルA、モデルBの電子構造を示す。同時に波動関数成分が界面近傍の原子層(原子数で30%)に75%以上局在する準位を界面局在準位としてプロットしている。特徴的なことは、両方のモデルともにダンクリングボンドの再構成に対応して深い準位が

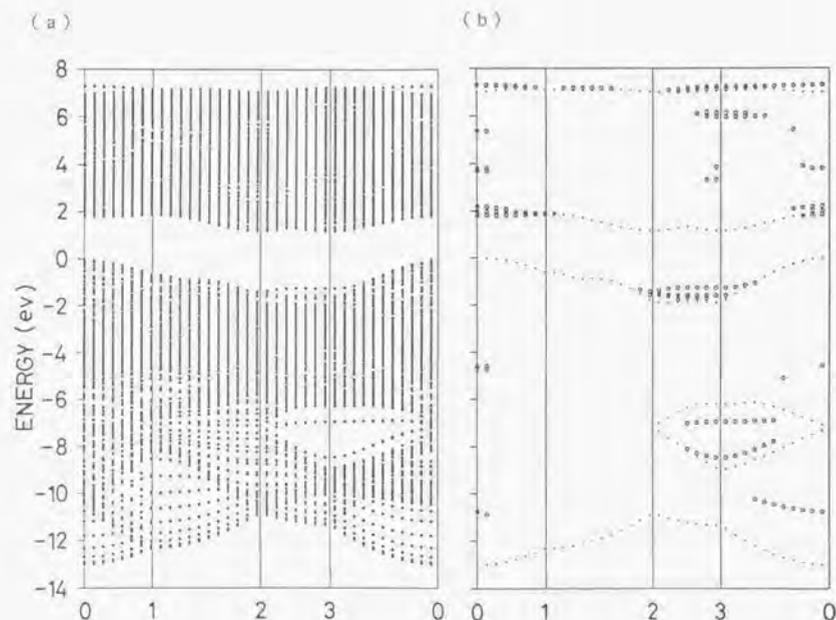


図4 (a) Si中の $\langle 110 \rangle \Sigma = 5$ 粒界のモデルAのバンド構造。(b) 界面局在準位。界面近傍の原子層の原子(セル当り36原子)に波動関数成分が3/4以上局在する準位のみプロットしている。点線は完全結晶バンド構造の $\langle 110 \rangle$ 投影を示す。

生じていないことである。これは、上述の $\langle 112 \rangle \Sigma = 9$ 粒界の結果^{16,17)}と共通である。一方、図4(b)、5(b)からわかるように、モデルA、Bともにバンド端やバンド内部に界面局在準位が生じている。

モデルB(図5(b))では、点0付近の伝導バンド下端と上端の状態、点2から3に沿った価電子バンド上端の状態、価電子バンド内のpseudo-gap内の状態が特に強く界面付近に局在している。価電子バンド上端の準位はバンドギャップの内部に入っているが、価電子バンド最上端よりは下にある。点3における価電子バンド上端の界面局在準位の波動関数成分の分布例を図6に示す。

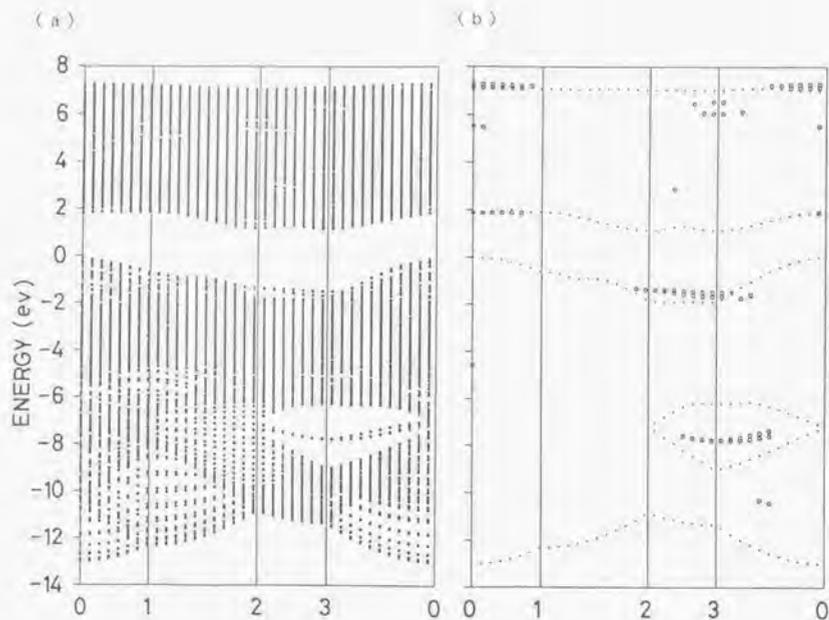


図5 (a) Si中の(130) $\Sigma=5$ 粒界のモデルBのバンド構造。(b) 界面局在単位。界面近傍の原子層の原子(セル当り36原子)に波動関数成分が3/4以上局在する単位のみプロットしている。点線は完全結晶バンド構造の(130)投影を示す。

こうした界面局在単位は、すでに(122) $\Sigma=9$ 粒界¹³⁾、(111) $\Sigma=3$ 粒界(一次双晶)や積層欠陥²⁴⁾の計算でも見られており、かなり一般的なものであると考えられる。界面のボンド長・角度、二面角乱れ、奇数員環などの構造乱れに起因すると考えられる。アモルファス半導体における議論では、二面角乱れが価電子バンド上端、奇数員環が伝導バンド下端の局在単位にそれぞれ関与することが論じられている²⁵⁾。もちろん、大きなボンド長・角度もバンド端に浅い単位を生むだろう。Divincenzoら¹⁷⁾の(122) $\Sigma=9$ 粒界の計算では伝導バンド下端に界面局在状態が見いだされている(ただし、スーパーセルサイズはかなり小さい)。価電子バンド内のpseudo-gap内の状態については、Thomsonら¹⁵⁾の(122) $\Sigma=9$ 粒

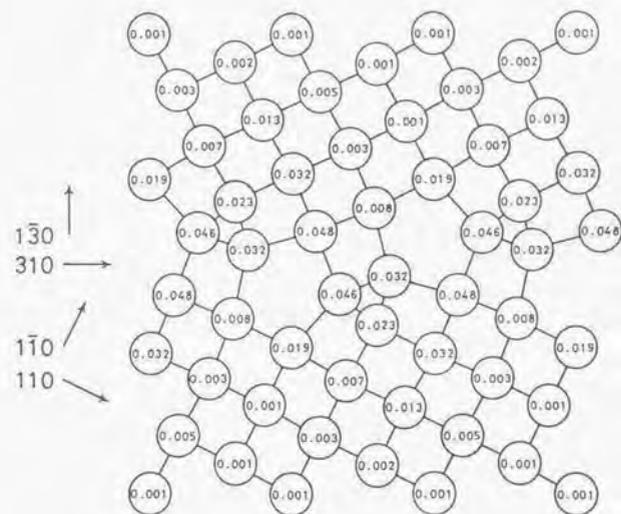


図6 モデルBの点3での価電子バンド上端の界面局在単位(図5(b))の波動関数成分の分布。円内の数字は、この状態についての各原子ごとの電子存在確率である。スーパーセル当り1に規格化している。

界の計算でも類似した単位の存在が指摘されている。こうした状態は奇数員環に起因する可能性が指摘されている²⁴⁾。なお、これらの構造乱れは本質的に混成して存在しており、具体的にどの構造乱れがどの局在単位を生んでいるかの分析は困難である。むしろ、界面の構造ユニットが独自の電子構造を生んでいる立場からの分析の方が有益のようである。こうした点について4-5(2)であらためて詳しく考察する。

(3) まとめ

Si中の<001>対称傾角粒界の典型例として、(130) $\Sigma=5$ 粒界をとりあげ、その安定原子配列、粒界エネルギー、界面電子構造を、SETB法によるスーパーセル計算から明らかにした。最近Geにつき格子像が観察されている5-3ユニットのzigzag配列モデルの方が、直線配列モデルより安定であることが示された。相対並進の計算結果も観測値とよく一致している。この構造の粒界エネルギーは、これまでの(122) $\Sigma=9$ 粒界のバンド計算による理論計算値と同レベルであり、現実はこの再構成モデルがSi中にも存在しうると言える。

界面電子構造については、両方のモデルともにダングリングボンドの再構成に対応して、ギャップ中に深い準位は存在していないが、界面の構造乱れに起因する界面局在準位が、バンド端やバンド内に見いだされた。特に両モデルともに価電子バンド上端にギャップ内に入る局在準位が生じているが、これらは価電子バンド最上端より低く、最小ギャップ内には入っていない。したがって、Si中の(130) $\Sigma=5$ 粒界は、本性的には活性準位を持たない電氣的に良性の粒界であることが結論づけられる。

以上の結果は、類似した構造ユニットの配列で形成されると考えられる他の<001>対称傾角粒界の対応粒界(規則粒界)についても、ダングリングボンドの再構成した電氣的特性のよい界面を形成しうる可能性を示唆する。

4-4 (211) $\Sigma=3$ 粒界の原子構造と電子構造

(1) 原子構造と粒界エネルギー

<011>対称傾角粒界では、上述のように $0^\circ \leq \theta \leq 70.53^\circ$ の領域で頻繁に出現する(122) $\Sigma=9$ 粒界については、実験観察と理論計算の両面から多くのことが解明されていると言える。一方、SiでもGeでも、 $70.53^\circ < \theta < 180^\circ$ の領域で最も頻繁に出現する粒界が(211) $\Sigma=3$ 粒界($\theta=109.47^\circ$ 、非整合一次双晶)である。この粒界については、早くから構造観察や電氣的特性の測定が行われ、様々の構造モデルが提案されてきたにもかかわらず、その具体的原子構造や界面の本性的な電氣的特性は、長く未解明であった。

この粒界の構造モデルの構築を可能にする詳細な電顕観察が、BourretとBacmann^{10, 12)}によりGe中で初めて行われた。それによると、高エネルギー電子線回折から、界面に平行な三方向、<011>方向と<111>方向につき対応格子理論からの周期性のそれぞれ2倍の周期性を有し、界面の二次元空間群¹¹⁾で示せば $cm(2 \times 2)$ と表記できる。<011>方向への2倍の周期性の存在は、PaponとPetitの提案した<011>方向の再構成モード²⁵⁾(第3章図6参照)の存在を裏付けるものである。<111>方向の相対並進の存在と電顕格子像からは、PaponとPetitの考えたモデル²⁶⁾($pm(1 \times 2)$ モデル、第3章図7(b))がよく合致する。Bourretらは、図7に示すように<011>方向再構成モードの向きを交互に逆にするにより、第3章

図7(b)に比べ<111>方向へ2倍の周期性を有するモデルを構築した。

以上の観察とモデルにつき最終的な確認を行うには、電子構造計算による粒界エネルギーと安定原子配列のより定量的な計算が必要である。<011>方向の再構成モードを含む構造がはたして安定に存在すると言えるか興味深い。また、これまでこの粒界に付随してしばしば活性準位(深い準位)が見いだされており、これが原子構造そのものの本性的効果なのか、それとも不純物や欠陥など外因の効果なのか決着がつかない。具体的な原子構造に対する界面電子構造計算が必要である。

筆者らは、Si中の同粒界につき、Bourretらのモデルに基づき、前節と同様にSETB法スーパーセル計算による格子緩和を行った¹⁾。まず、図7の構造モデルであるが、<111>方向の周期ベクトルは $R_1=2a_0[-1, 1, -1]$ 、<011>方向は $R_2=a_0[011]$ で、二次元長方格子にとれる(後述のように実は二次元面心長方格子にもとれるが簡単化のため二次元長方格子を使う)。二結晶間の相対並進は界面の膨張・圧縮に加えて<111>方向に入る可能性があり、界面構造の対称性は(011)面の鏡映のみである。そのため反転対称の界面構造を<211>方向に積層したスーパーセル構造は単斜晶 C_{2v} となる。スーパーセルでの界面積層間隔は、約23Åをとった。界面に平行な二次元周期が大きいため、セル内の原子数は336個となり、1344x1344のハミルトニアンを対角化をk点(特殊点)について繰り返すことになる。スーパーコンピュータの発達によりこうした計算も困難ではない。

なお、予備緩和は前節と同様にKeatingポテンシャル^{12, 13)}を用いた。最適の相対並進の値も原子数が多いためKeatingポテンシャルによる緩和から決めた。これらは、界面の膨張 $0.020a_0[2, 1, -1]$ 、平行に $0.094a_0[-1, 1, -1]$ であり、SiやGe中での観測値^{10, 12)}に近い値である。

格子緩和後の構造は、図7に示すとおりである。粒界エネルギーの計算値は、 $0.30J/m^2$ であった。これはSi中の他の規則粒界のこれまでの計算値((122) $\Sigma=9: 0.32, 0.29J/m^2$ 、(130) $\Sigma=5: 0.26J/m^2$)^{5, 15, 17)}と同レベルである。界面の乱れた領域のボンド長歪は、 $-2.31\% \sim +2.46\%$ 、ボンド角歪は $-18.8^\circ \sim +17.5^\circ$ 、<011>方向再構成ボンドの伸びは2.46%、2.42%であった。これらもSi中の規則粒界についてのこれまでの計算値¹¹⁾と同程度であった。今回の再構成構造は、Si中の(211) $\Sigma=3$ 粒界構造として安定に存在する可能性が高いと言える。もちろん、他のあらゆる構造モデルについて計算を行う必要があるのは当然であるが、電顕格子像や周期性、相対並進など、全てを満たすような原子構造モデルの自由度は、それほど大きくないのである。なお、筆者らと同時期にPaxtonとSuttonはTBB法¹⁴⁾(局所的電荷中性条件を課すこと以外はSETB法と等価)に基づき、リカージョン法を用いて格子緩和計算を行い、我々と同様の結果を得ている¹⁴⁾。彼らは、ダングリングボンドを含むほかのモデルや、PaponとPetitの<111>方向に一倍周期の $pm(1 \times 2)$ モデルの計算も行い、やはり<111>方向に二倍の周期をもつ $cm(2 \times 2)$ モデル(図7)が最安定になることを確認している。筆者らも、 $pm(1 \times 2)$ モデルと $cm(2 \times 2)$ モデルにつきKeatingポテンシャルでの格子緩和

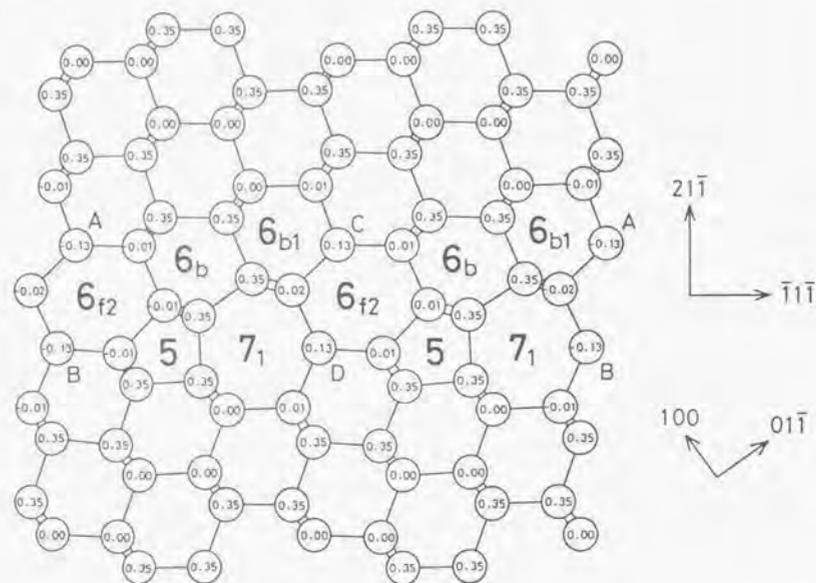


図7 Si中 $\{211\}$ $\Sigma=3$ 粒界の構造モデルのSETB法による格子緩和後の原子配列。円内の数字は $\langle 011 \rangle$ 方向高さを a 単位で示す。 $\langle 111 \rangle$ 方向の一周期を構成する構造ユニットがPapon、Petit²⁶⁾の記号で記されている。A、B、C、Dは、 $\langle 011 \rangle$ 方向再構成箇所を示す。A、BとC、Dとで再構成の向きが逆になっていることに注意。

和計算から比較を行ったが、後者の方が安定であった。粒界面について見たとき、 $\langle 011 \rangle$ 方向再構成モードが、前者では長方格子の周期($1/2R_1$, R_2)で並び、後者では $1/2R_1$ ごとに $1/2R_2$ だけ交互にずれて面心長方格子に並んでおり、この方が歪エネルギーは少ないようである。

(2) 界面電子構造

図7に示した複雑な界面構造は、どのような界面電子構造を持つであろうか。局所状態密度しか求まらないリカーション法²⁶⁾に比べて、スーパーセル法では積層する界面間隔を大きくとればギャップ内やバンド端付近の準位を細かく分析できるのが利点である。

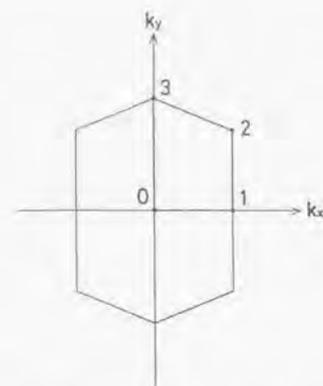


図8 $\{211\}$ $\Sigma=3$ 粒界の界面電子構造計算用の二次元面心長方格子のブリルアン・ゾーン。

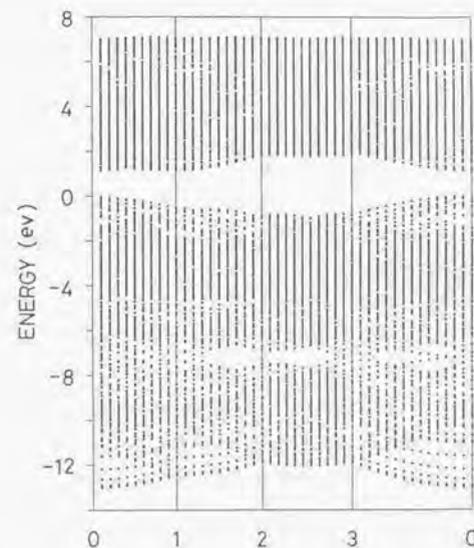


図9 Si完全結晶のバンド構造。 $\{211\}$ $\Sigma=3$ 粒界スーパーセルと同じ原子数、周期性の完全結晶スーパーセルについての計算結果。0、1、2、3は図8参照。

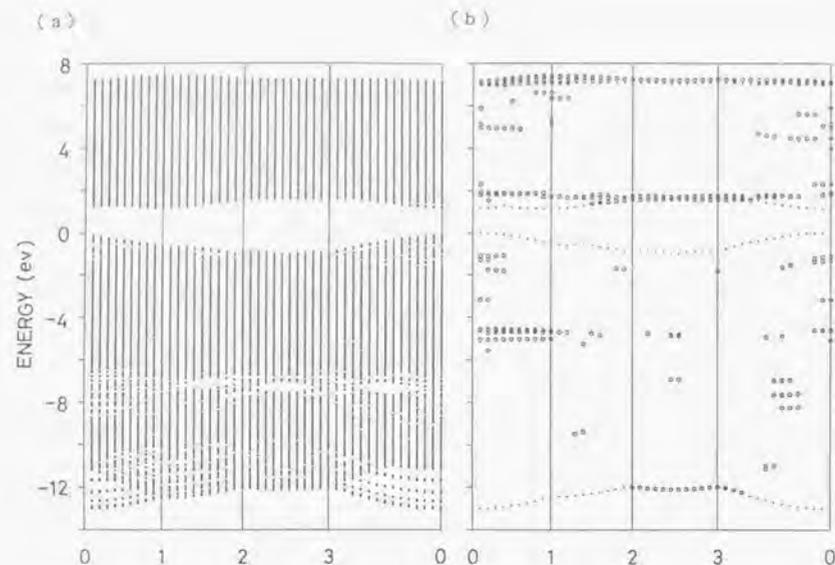


図10 (a) Si中(211) $\Sigma=3$ 粒界のバンド構造。(b) 界面局在準位。図7の界面構造ユニット部分に波動関数成分の70%以上が局在している準位のみプロットしている。点線は完全結晶バンド構造の(211)投影のエッジを示す。

界面バンド構造計算は、 $a_1=1/2R_1+1/2R_2$ 、 $a_2=1/2R_1-1/2R_2$ による二次元面心格子のブリルアン・ゾーン(図8)について行った。実際には三次元スーパーセルのブリルアン・ゾーンの $k_x=0$ 面についての計算である。界面間隔を大きくとってあるので k_x 方向の分散は無視できる。図9は、同じサイズ、周期性の完全結晶スーパーセルについての電子構造計算結果である。図10は今回の緩和構造の界面電子構造計算結果を示す。すでに行われているリカージョン法による計算結果と同様にダングリングボンドの再構成に対応してギャップ中に深い準位は出現していない。しかし、図10(b)からわかるようにバンド端付近などに、界面局在準位が出現している。とりわけ、伝導バンド下端に強く局在した準位が出現し、点2から3にかけて一部はギャップ内に入っている。ただし、これらは伝導バンド最下端よりは上にあり、最小ギャップ内のバンドテイルとは言えない。類似した

界面局在準位は、上述の(110) $\Sigma=5$ 粒界、(122) $\Sigma=9$ 粒界^{15,17)}や積層欠陥^{1,11)}の計算でも見いだされている。同様に界面のボンド長・角度、二面角乱れ、奇数員環など、構造乱れに起因すると考えられる(4-5(2)で詳しく考察する)。

(3) まとめ

Si中の(211) $\Sigma=3$ 粒界(非整合一次双晶)のBourretとBaemannのモデルについてSETB法によるスーパーセル計算を実行した。格子緩和した再構成構造の粒界エネルギーやボンド長・角度などは、他の規則粒界の再構成構造と同程度であり、今回の再構成構造はSi中に安定に存在しうると言える。界面電子構造は、ダングリングボンドの再構成に対応して深い準位を持たない。界面の構造乱れは、バンド端などに界面局在準位を生ぜしめるが、これらは最小ギャップ内には入り込んでいない。

以上から、Si中の(211) $\Sigma=3$ 粒界は、従来の予想とは異なり、本性的にはギャップ中に深い準位を持たず、電気的に性質のよい界面である可能性が高い。したがって、この粒界に付随して観測される活性準位は、後述するように、ファセットや粒界転位など二次的欠陥や不純物偏析など、外因的効果とみなすべきである。

また、(211) $\Sigma=3$ 粒界において、PaponとPetitの提案した $\langle 011 \rangle$ 方向の再構成モードが安定に存在しうることは、前章で議論したように $70.53^\circ < \theta < 180^\circ$ の領域の他の $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界についても再構成構造の存在する可能性を示すものである。

4-5 活性準位とバンドテイルの起源

(1) 活性準位に関する実験観察と計算結果の比較

Siの粒界について、前章や前節までの構造モデルの構築とそれに基づく理論計算から明らかになったことは、少なくとも頻繁に出現するいくつかの規則粒界は、ダングリングボンドの再構成によりギャップ中に深い準位を持たず、本性的には電気的に良質であることである。では、実際の粒界の電気的特性はどのようなものであろうか。

粒界に深い準位が存在する場合、多数キャリアが落ち込み、界面の両側にポテンシャル障壁が生じる。また、電子・正孔対の再結合中心として働き、粒界で再結合速度が大きくなる。粒界の界面準位などを実験的に探る方法として、大きく三つの方向からのアプローチがある。第一には、コンダクタンス測定やDLTS法など主として多数キャリアが界面準位にトラップされて生じる界面の電気的特性から界面準位を探るもの、第二に、ESR法などによりダングリングボンドの検出を行うもの、第三には、EBIC法やMBIC法のように励起した電子・正孔対の粒界での再結合速度を探るものである。これまで特定の方に保った二つの種結晶から成長させた双結晶や太陽電池用の多結晶Si(液相から固化したもの)の粒界

について実験観察が行われている。

Poullainら³²は、Si双結晶のコンダクタンス測定とEBIC観察を行っている。〈011〉対称傾角粒界の(122)Σ=9粒界と〈001〉対称傾角粒界の(150)Σ=13粒界、(170)Σ=25粒界のような規則粒界の場合、as-grownにおいては界面に活性準位は存在せず、ポテンシャル障壁もEBICコントラストも生じない。一方、非対称な粒界面を持つ粒界や不規則粒界の場合、as-grownにおいてもポテンシャル障壁が存在している。850°CでPOCl₃拡散処理を行った場合、(122)Σ=9粒界と(150)Σ=13粒界は不活性のままであったが、角度のずれから粒界転位を含む(170)Σ=25粒界は活性化し、as-grownで活性であった不規則粒界等ではより高いポテンシャル障壁が出現した。Stutzlerら³⁵も同様にSi双結晶についてのコンダクタンス測定から、(144)Σ=33粒界がas-grownにおいて不活性であること、同じく〈011〉対称傾角粒界の(311)Σ=11粒界、(611)Σ=19粒界はas-grownでポテンシャル障壁を持つが、それが局所的な粒界転位密度に依存していることを見いだしている。どの場合も750°Cの熱処理により 10^{17}cm^{-2} 程度の界面準位が出現している。Poullainらの実験と同様に酸素の偏析、析出が関係すると考えられる。

一方、Buisら³⁶は、多結晶Si中の(211)Σ=3粒界と(111)Σ=3粒界のファセットについてEBIC観察とTEM観察を併せて行っている。(211)Σ=3粒界と(111)Σ=3粒界は、一次双晶の方位関係にある二結晶の間で界面が互いに直交する関係にあり、しばしば階段状のファセットとして出現する。彼らは、(211)Σ=3粒界の部分も(111)Σ=3粒界と同様に不活性であること、キャリアの再結合速度の大きい活性な部分は、(211)界面と(111)界面の交わる部分(ファセット交点)に存在するマイクロファセットや転位、(211)界面中のステップ等に結び付いていることを見いだしている。

Mauriceら^{37,38}も、多結晶Si中の(211)Σ=3粒界と(111)Σ=3粒界のファセットについてEBIC観察とTEM観察を併せて行い、(211)Σ=3界面と(111)Σ=3界面の部分自体は不活性であること、活性準位は界面の交わる部分などに結び付いていることを確認している。また、(130)Σ=5粒界についても活性準位が界面そのものでなく二次転位に結び付いていること観察している。彼らは、活性準位の起源として、これらランダムな部分への不純物析出の可能性を主張し、アニールにより析出相がこれらの部分に出現することを確認している。

同様に多結晶Si中の粒界について、下川ら³⁹は、MBIC測定から、頻繁に出現する(111)Σ=3粒界や(122)Σ=9粒界など規則粒界は不活性であり、規則粒界からずれた粒界や不規則粒界が活性であることを確認している。また、安武ら⁴⁰は、EBICコントラストの温度依存性の測定から、(111)Σ=3粒界や(122)Σ=9粒界においても、角度のずれがある場合、粒界転位に偏析した不純物に起因すると考えられる準位が出現することを見いだしている。

さて、様々な実験結果は、以下のようにまとめられる。

①対称性の高い規則粒界は、少なくともas-grownにおいては活性準位を持たない^{32,35,39}。

②活性な粒界の場合、その界面準位密度は $10^{16}\sim 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 程度である。活性準位は、規則粒界に導入された転位、ファセットなど二次的欠陥や、不規則粒界に結び付いている場合が多い^{32,35,39,40}。

③熱処理により活性準位が出現したり、活性準位が熱履歴に依存したりする場合が多い。これはドーパントや不純物(酸素や遷移金属)の偏析、析出と関係がある^{32,35,39,40}。CuやNiを含む析出物が確認されている場合もある^{37,38,40,41}。

以上のように、規則粒界が深い準位を持たないとするこれまでの計算結果は、各種実験結果とよく合致しており、これまでの計算はその原因を原子、電子レベルから明らかにするものである。粒界の活性準位が、規則粒界に導入された二次的欠陥や、不規則粒界など、規則粒界の界面よりもよりランダムな部分に起因することは確かなようである。特にその部分に偏析、析出した不純物が活性準位の起源であることを示唆する実験が多い。もちろん、不規則な部分の内因的なダングリングボンドなどが活性準位を生んでいる可能性もある。これらを真に解明することが今後の課題である。

(2) バンドテイルと界面局在準位の関係

一方、Wernerら⁴²は多結晶Siや双結晶Siにつき、アモルファスSiやSi/SiO₂界面で観測されているものに類似したバンドテイル(状態密度のバンド端の指数関数的に減衰する局在準位の裾野)を観測している。ここで、図4、5、10の規則粒界の界面電子構造をもう一度見てみよう。いずれの界面にも界面の構造乱れに起因すると考えられる界面局在準位が出現している。Si中の(122)Σ=9粒界^{15,17}や積層欠陥³⁴の電子構造計算においても類似した界面局在準位が見いだされている。問題は、実験的に観測されるバンドテイルとこうした界面局在準位との関係である。

ここで、規則粒界の界面局在準位の起源について、バルクの電子状態が界面の構造乱れにより散乱される効果から分析することも可能と思われるが、一般に半導体の系の局所的電子構造は数原子の短範囲で決定されることから、界面原子層の持つ局所的電子構造から分析することができる。つまり、バンド幅の異なる半導体を挟み込んだ超格子と同様に考えるわけである。バルクの原子層に挟み込まれたバンド幅の異なる半導体の原子層について、その価電子バンド上端付近や伝導バンド下端付近がバルクのバンドギャップ内に入るとき、それらバンド端付近の状態はバルク中に伝播することができず、界面原子層に局在する準位となる。規則粒界における界面局在準位も、バルクと異なる原子構造を持つ界面原子層(構造ユニットの配列)がバルクと異なる電子構造やバンド幅を持つとき、バルクのバンドと重ならない部分が界面局在準位になると言える。(界面の二次元周期性から二次元ブリルアン・ゾーンのkベクトルごとの固有状態につき、界面局在準位が定義できる。実際の電気的性質に大きく関わるのはバルクの最小ギャップ内にはいる局在準位である。)

では、規則粒界の界面原子層が持つバルクと異なる局所的電子構造はどのようなものであろうか。界面の原子構造は、完全結晶との対比からボンド長・角歪、二面角乱れ、奇数員環などで特徴づけられ、アモルファス半導体の局所構造と共通するといえる。界面の構造ユニットは、アモルファス中の微視的構造単位の一つと考えることもできる。ここで、アモルファス半導体の構造乱れと電子構造の相関についての議論を見てみよう。Singh、Cohen、米沢ら¹¹⁾によれば、アモルファスSiの場合、深い準位を生むダンダリングボンド（あるいはフローティングボンド）以外で重要なのは、二面角乱れと奇数員環である。前者が価電子バンドの上端、後者が伝導バンド下端のバンドテイルに関わる。さらにバンドテイルにはボンド長・角歪の効果に加わる。また、奇数員環の存在により価電子バンドの状態密度の谷間が埋まるように変化する¹²⁾。

図4、5、10に見られるバンド端や価電子バンド中央部の界面局在準位、つまり界面の構造ユニット部分が持つ独自の電子構造の起源は、上記アモルファスにおける議論に結び付けて考えることができよう。ただし、アモルファスの議論での二面角乱れと奇数員環のバンド端準位への効果は、完全結晶のバンド端準位を抑制することによるアモルファス中の完全結晶的部分への局在準位の生成であり、完全結晶には含まれた界面原子層の電子構造についてはボンド長・角歪などの効果の方がより重要と思われる。

また、規則粒界の界面局在準位は、清浄表面の表面準位と同様に、界面原子層には局在するが、界面に平行な二次元方向にはバンドの分散も存在し必ずしも局在していない。この点で、規則性の全く失われたアモルファスやあるいは不規則粒界におけるバンド端局在準位とは本質的に異なると言える。

実験的に観察されるバンドテイルとの関係で重要なことは、計算でみられた規則粒界の界面局在準位は、すべて最小ギャップ内には深くは入り込んでいないことである。つまり、規則粒界におけるボンド長・角歪など構造乱れは、最小ギャップ内に準位を生むほどは大きくない。一般にSiについて、ボンド長・角歪がかなり大きくなる限り、ギャップ中に入り込む準位は生まないとする議論もある¹³⁾。したがって、多結晶体で実験的に観測される最小ギャップ内に入り込むバンドテイルは、今回の規則粒界の計算でみられる界面局在準位とは別のものであると考えられる。観察されるバンドテイルは、上述の活性準位と同様に、転位、ファセットなど二次的欠陥や不規則粒界など、より不規則な部分の大きなボンド長・角歪、あるいは不純物やドーパントの偏析などに起因する可能性が高いと言える。

4-6 [211]/[111]ファセットの原子構造と電子構造

(1) 原子構造モデル

活性準位やバンドテイルの起源を原子レベルから解明するには、より不規則な部分への

アプローチが不可欠である。最近、規則粒界に加えてこれらへの二次的欠陥（粒界転位、ファセット、splittingなど）の電顕観察もさかんに行われており^{14), 15), 16), 17)}、いくつかの欠陥について、具体的原子構造モデルの組み立ても可能になりつつある。BourretとBaemannは、Ge中の<011>対称傾角粒界中の様々の二次的欠陥につき電顕格子像を得ており、<011>方向の再構成モードを導入してダンダリングボンドの再構成した構造モデルを組み立てている¹⁸⁾。

本節では、より不規則な部分へのアプローチとして、[211]/[111]ファセットをとりあげる¹⁹⁾。[211]/[111]ファセットは、一次双晶の方位関係にある二結晶の間で、界面が互いに直交する[211] $\Sigma=3$ 粒界と[111] $\Sigma=8$ 粒界とが、階段状やステップとして出現したもので、多結晶中で頻繁に見られる。活性準位がこうしたファセットに結び付いていることを示す実験観察が多い^{20), 21), 22)}。

図11は、Geでの電顕格子像からのBourret、Baemannのモデル¹⁸⁾に基づくSi中の[211]/[111] $\Sigma=3$ マイクロファセットのモデルである。界面の構造ユニットがPapon、Petitの記号²³⁾で示されている。互いに直交する[211]界面と[111]界面が階段状に出現しているが、問題は界面が交わる部分の原子構造と電子構造である。図のように二種類の交点が存在し、交点においても電顕格子像から<011>方向再構成モードによる再構成モデルが可能である。図中のA~Fは、<011>方向再構成箇所を示す。[211]界面のB~Eは前節の[211] $\Sigma=3$ 粒界のものと同じである。一方の交点のAで示した再構成部分は、他の箇所と異なり、周囲にせん断歪を伴い、Bourret、Baemannの記号¹⁸⁾で表せばD+Sである。もう一方の交点のFは、B~Eと同様に周囲にせん断歪をとまわらないD₁である。

図11のモデルでは、[111]界面は[211]界面の6₁ユニットと5₁ユニットが存在するはずの箇所を導入されている。これは、ここに導入されたなら[111]界面で<011>方向の原子の高さが合うこと、6₁ユニットと5₁ユニットの二つの原子リングの<211>方向の幅が[111]界面の二つの六員環のものと同じになることによるものである。界面の良好なボンドの形成の観点からは、ファセットにおいて[111]界面は必ず[211]界面のこの箇所を導入されると考えられる。つまり、ファセットの[211]界面部分の<111>方向長さは、6₁ユニットと5₁ユニットの並びから次の6₁ユニットと5₁ユニットの並びまで、 $a_p[-1, 1, -1]$ （これは対応格子理論から予想される[211] $\Sigma=3$ 粒界の最小周期であり、前節の $c_m(2 \times 2)$ モデルの周期の半分）を最小単位としてその整数倍になるはずである。図11のモデルは、[211]界面の最小単位3個（ $c_m(2 \times 2)$ モデル1.5個分）のものである。もちろん、[111]界面も同様に界面に沿って $a_p/2[2, 1, -1]$ を最小単位とする。図11のモデル以外にも[111]界面部分や[211]界面部分の単位数を変えたモデルも可能だが、少なくとも交点近傍の構造については一般性があると言える。なお、最近、市野瀬らは、Si中の[211]/[111]ファセットの高温における移動過程の高分解能電顕観察から、界面の原子移動が上記と同様の対応格子の最小単位ごと起きることを発見している²⁴⁾。

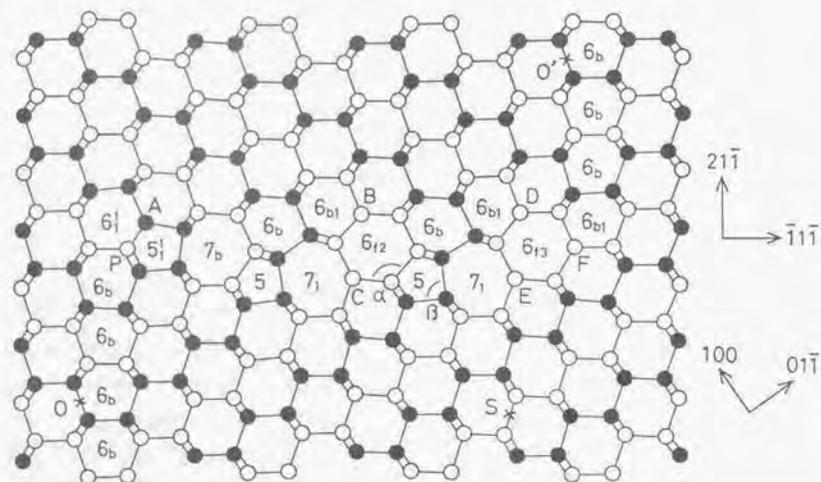


図1-1 Si中の[211]/[111]ファセットの原子構造モデル。〈011〉方向投影図。黒丸と白丸は〈011〉方向に $\sqrt{2}a_0/4$ だけ高さが異なることを示す。〈011〉方向の一周期には、図示されているものに加えてその方向にもう一セットの原子を含む。界面の構造ユニットがPapon、Petit¹⁶⁾の記号で示されている。A、B、C、D、E、Fは〈011〉方向再構成箇所を示す。点Oと点O'はスーパーセル計算におけるファセットの一周期を示し、一つのスーパーセルには点Sについて反転対称なファセットも含む。

構造乱れの大きいファセット交点がどのような電子構造を生むかに着目して、図1-1の構造の電子構造計算をスーパーセル法で行う。この場合、図のO点からO'点までの周期がベクトル OO' 方向へ繰り返すと想定する。つまり、1.9nmの[211]界面と2.0nmの[111]界面が交互に繰り返すマイクロファセットについての計算である。〈011〉方向の周期性は、再構成モードのため完全結晶のものの2倍である。さらに図中S点につき反転対称な位置に反転対称なマイクロファセットが存在するとして、ベクトル OO' に垂直方向の周期性も想定した。こうしてセル当りの原子数は704原子となる。今回のモデルのサイズは、電子構造計算

におけるハミルトニアン行列を解く場合の計算機上の記憶容量の制約から選んだものである。もちろん、[211]界面や[111]界面部分のサイズや、スーパーセルでの隣合う反転対称なファセット間の間隔などは、後述のように特に[211]界面と[111]界面の最適の相対並進の違いによる応力の発生とその緩和に影響を与え、最適なファセットやステップの形態などを決める上では重要と考えられ、今後の課題である。しかし、上述のようにファセット交点の乱れた局所的原子配置が電子構造に及ぼす影響の解明を行う立場からは、以上のスーパーセル構造は充分一般性を持つと考えられる。

構造モデルの安定原子配列の計算は、Keatingポテンシャル¹⁷⁾⁻¹⁸⁾による格子緩和計算から行った。図1-1は緩和後の構造である。本来は、上述のようなSETB法で行うことが好ましいが、原子数が多く、現実には容易ではない。二結晶間の相対並進も緩和の繰り返しにより取り入れた。上述のように[211]界面は図1-1の上側の結晶を右側(〔-1,1,-1〕方向)へずらすように相対並進が入った方が安定化するが、[111]界面の存在はこれを阻害し、[111]界面には圧縮応力がかかることになる。図からわかるように、[111]界面付近に比べて[211]界面の中央部では、[111]原子列の[211]界面の上下でのずれが顕著である。こうしたことは、Ge中の電顕観察でも確認されている²⁰⁾。なお、今回の[211]界面部分の構造であるが、中央部では上述の[211] $\Sigma=3$ 粒界とそれほど異ならない。たとえば、図のB、Cで示す〈011〉方向再構成ボンドの伸びは、それぞれ+2.07%、+2.42%、図の α 、 β で示す部分の角度歪は、+15.0°、-21.0°であるが、[211] $\Sigma=3$ 粒界では(4-4節)、それぞれ、+2.46%、+2.42%、+17.5°、-18.8°であった。

ファセット交点の部分については、二種の交点のうち一方に特に大きい歪がある。図1-2は、図1-1のAで示すD+S再構成とDで示すD₁再構成の部分の〈111〉投影原子配列と、Keatingポテンシャルでの各原子の歪エネルギーである。図1-2(b)のFのD₁再構成の部分やその周囲の歪エネルギーは[211]界面の他の部分と同程度であり、このファセット交点では再構成はスムーズに起きているといえる。一方、図1-2(a)のAのD₁+S再構成部分と周囲には、〈011〉方向のせん断が入るため、かなり大きな局所歪エネルギーがある。ボンド長歪は[211]界面の他の部分と同程度だが、特にボンド角歪が大きい。図にPで示す原子のボンド角歪が特に大きく、-33.1°から+25.4°に及び、エネルギーも高い。

二種類のファセット交点の一方のみが特に原子歪が大きいとする今回の計算結果は、最近の実験観察結果と矛盾しない。Buisら²¹⁾は、Si中の[211]/[111]ファセットの一方の交点のみが活性であることが多く、その交点に転位やマイクロファセット(界面部分の長さがさらに短いもの)が入っていることを確認している。また、Maurice²²⁾もSi中の[211]/[111]ファセットの一方の交点のみが活性であることが多いことを見だし、原因はそこに優先的に偏析、析出した不純物が原因と考えられる結果を得ている。

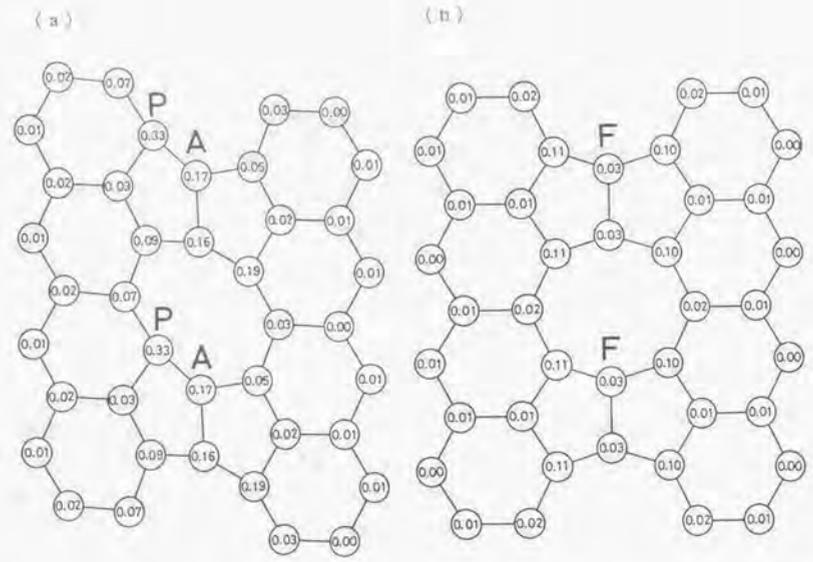


図1-2 (a) ファセット交点<011>方向再構成箇所Aの断面図。(b) ファセット交点<011>方向再構成箇所Fの断面図。円内の数字は、Keatingポテンシャルによる原子ごとの歪エネルギーをeV単位で示す。

(2) 電子構造

図1-1の緩和構造につき上述のようにスーパーセル法による電子構造計算を行った。前節までと同様に、Chadiのパラメータを使い、 r^{-2} 型距離依存性を用いた第一近接強結合近似法によるバンド計算である。今回のスーパーセル構造では、<011>方向周期に比べ(011)面(XZ面とする)に平行な二次元周期はかなり大きい。したがって、その方向への波数ベクトル成分(k_x, k_z)はゼロとして分散を無視でき、<011>方向一次元バンド構造として電子構造が計算できる。実際にはいくつかの k_y につき、2816×2816のハミルトニアンを対角化を行う。

結果を図1-3に示す。ダングリングボンドの再構成に対応してギャップ中に深い準位は出現していない。少なくとも、{211}/{111}ファセットにつき、Bourret, Bacmannの電顕格子像からの構造は、Si中で深い準位を生まないようである。しかしながら、図中に矢印で

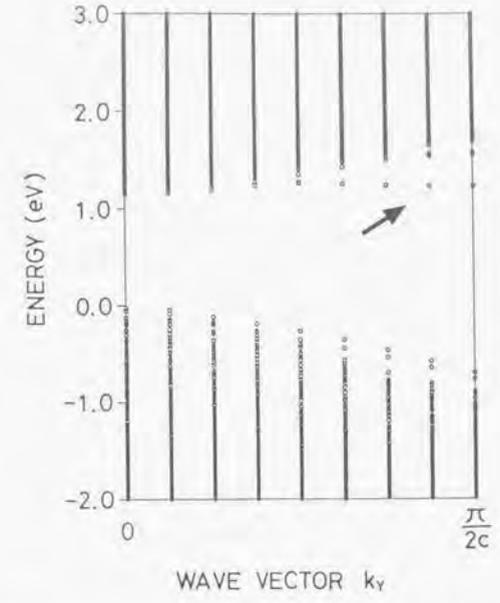


図1-3 Si中の{211}/{111}ファセットの図1-1の原子構造モデルの電子構造。704原子を含むスーパーセルについて<011>方向一次元バンド構造として計算した。バンドギャップ周辺の固有値をプロットしてある。矢印は、Aの再構成箇所に関係すると考えられるバンドを示す。

示すように、伝導バンド端にギャップ内部に入り込むバンドが出現している。ただし、これらは伝導バンド最下端よりは上にあり、最小ギャップ内にはない。これらは、ファセット交点に起因する可能性が高い。この浅いバンドのいくつかの固有ベクトル成分を分析するとAのD+S再構成の周りに局在する状態が確かに含まれている。しかし、はっきりと確認できない状態も含まれる。

そこで、この浅いバンドの起源をはっきりと解明するため、図1-1のAの箇所のD+S再構成を2本のダングリングボンドで置き換えた構造につき、Keatingポテンシャルで緩和して周囲の歪を取り去り、同様に電子構造を計算した。結果を図1-4に示す。ギャップ中に二つの二重縮退したダングリングボンド・バンドが出現している。これは、セル中に2種のダングリングボンドが2本ずつあることに対応している。重要なことは、図1-4には、

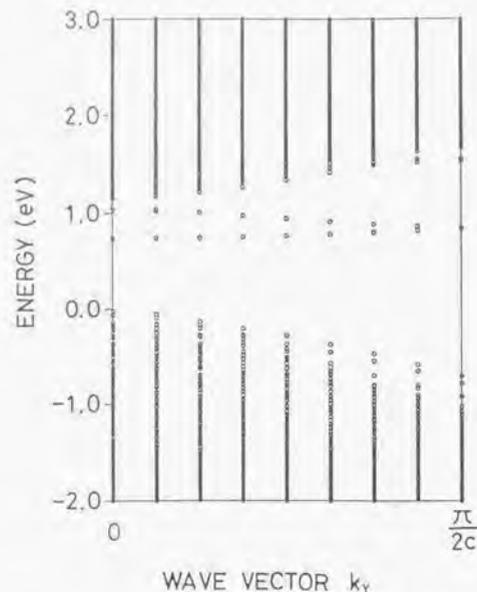


図14 Aの再構成箇所をダングリングボンドで置き換えた構造についての電子構造計算結果。ギャップ内にダングリングボンド・バンドが出現している。

図13に矢印で示した伝導バンド下端の浅いバンドが存在しないことである。したがって、図13の浅いバンドは、AのD+S再構成による局所的原子歪に起因すると言える。

ところで、D+S再構成に関わる状態以外は、図13と図14とであまり変わっていない。完全結晶について類似した周期性のスーパーセルを構築して計算した結果（完全結晶バンドの投影）と比べると、4-4節の(211)Σ=3粒界で見いだされたものと同様に、図13と図14ともに、伝導バンド下端に準位が出現しており、これらは、ファセット交点以外の(211)界面部分に起因するものである。

以上から、D+S再構成を含むファセット交点の部分は、(211)界面や(111)界面の部分に比べて電子構造に大きな影響を与えることがわかる。しかしながら、出現した浅いバンドは、最小ギャップ内には入っていない。これは、かなりボンド長・角歪が大きくなる限りギャップ中に入り込む準位は生まないとする議論¹¹⁾と合致している。もちろん、もっと第一原理からの定量的信頼性の高い計算においては、こうした準位の位置が変わる可

能性もあり、観測されるバンドテイルの起源である可能性もある。いずれにしても、一方のファセット交点の原子構造乱れは、他の部分に比べて電子構造に大きな影響を与えるとと言える。

なお、今回のファセット交点のD+S再構成の安定性についてであるが、Keatingポテンシャルによる歪エネルギーの計算では、D+S再構成を2本のダングリングボンドに置き換えると歪エネルギーは0.68eV安定化する。これはダングリングボンド1本当たり0.34eVのエネルギーを持つならD+S再構成の方が安定ということである。この見積にはダングリングボンドを持つ原子の再混成などの効果は入っていないが、転位芯の再構成の議論¹¹⁾からは今回の再構成も安定に存在しうるのである。

(3) まとめ

Si中粒界のより不規則な部分へのアプローチとして、Si中の(211)/(111)ファセットについて、Bourret、Bacmannの構造モデルに基づき、原子配列と電子構造を計算した。(211)界面と(111)界面が交わる二種のファセット交点のうち、一方だけに大きな原子歪があることが示された。これは、実験的に一方の交点でのみ活性準位が見いだされていることと対応している。このファセット交点の原子歪は、伝導バンド下端に浅いバンドを生み、他の部分に比べて電子構造に大きな影響を与えることが示された。この伝導バンド下端の浅いバンドは、バンドテイルと関係ある可能性もあるが、最小ギャップ内には入っていない。したがって、少なくとも今回の構造モデルが安定に存在するならば、ファセットやステップで観測される活性準位の起源は、歪の大きい一方のファセット交点に偏析、析出した不純物である可能性が大きい。

4-7 結論

本章では、Si中の規則粒界として、典型的な<001>対称傾角粒界と<011>対称傾角粒界である(130)Σ=5粒界と(211)Σ=3粒界を取り上げ、SETB法によるスーパーセル計算から、その原子構造、粒界エネルギー、界面電子構造の理論計算を行った。いずれも再構成構造の安定性とギャップ中に深い準位を持たぬことが示された。以上から、一般に頻繁に出現する規則粒界については、ダングリングボンドの再構成した構造が安定で、ギャップ中に深い準位を持たず、本性的には電気的特性の良好な界面であると考えられる。したがって、観測される粒界の活性準位の起源は、規則粒界に導入された二次的欠陥や不規則粒界など、より原子構造乱れの大きい部分、あるいはそうした部分に偏析、析出した不純物である可能性が高い。これらは最近の各種実験観察をよく説明している。

また、規則粒界の界面電子構造には、界面局在準位がバンド端やバンド内にみられる。

これらは、界面原子層の生む独自の電子構造に起因するものと考えられるが、最小ギャップ中には入り込んでおらず、観測されるバンドテイルの起源とは考えにくい。バンドテイルも活性準位と同様に、より不規則な部分やドーパント、不純物偏析に関係すると考えられる。

活性準位やバンドテイルの起源の解明のためには、より不規則な部分へのアプローチが必要である。より不規則な部分として、 $\{211\}/\{111\}$ フェセットを取り上げ、電顕格子像からのモデルに基づき原子構造と電子構造を計算した。規則粒界部分に比べてフェセット交点に大きな原子歪が存在し、電子構造に大きな影響を与えることが示されたが、少なくとも深い準位は生まず、観測される活性準位の起源は、この部分に優先的に偏析、析出した不純物が関係していると推測される。

第4章の文献

- 1) M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata and M. Kinoshita, Trans. ISIJ **28**, 836 (1988).
- 2) "Polycrystalline Semiconductors", edited by H.J. Mollayr, H.P. Strunk and J.H. Werner (Springer, Berlin, 1989).
- 3) L.F. Mattheiss and J.R. Patel, Phys. Rev. **B23**, 5384 (1981).
- 4) S.G. Louie, J. Physique Coll. **46**, C4-335 (1985).
- 5) M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata and M. Kinoshita, J. Phys. **C21**, 3205 (1988).
- 6) M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Watanabe, Y. Ebata and M. Kinoshita, J. Phys. **C21**, L695 (1988).
- 7) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 8251 (1989).
- 8) D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. **41**, 1062 (1978).
- 9) D.J. Chadi, Phys. Rev. **B29**, 785 (1984).
- 10) J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- 11) D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
- 12) P.N. Keating, Phys. Rev. **145**, 637 (1966); Phys. Rev. **149**, 674 (1966).
- 13) G.A. Baraff, E.O. Kane and M. Schluter, Phys. Rev. **B21**, 5662 (1980).
- 14) A.P. Sutton, M.W. Finnis, D.G. Pettifor and Y. Ohta, J. Phys. **C21**, 35 (1988); A.T. Paxton, A.P. Sutton and C.M.M. Nex, J. Phys. **C20**, L263 (1987).
- 15) R.E. Thomson and D.J. Chadi, Phys. Rev. **B29**, 889 (1984).
- 16) G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schluter, Phys. Rev. **B26**, 4199 (1982); J. Ihm, A. Zunger and M.L. Cohen, J. Phys. **C12**, 4409 (1979); M.T. Yin and M.L. Cohen, Phys. Rev. **B26**, 5668 (1982) など.
- 17) D.P. DiVincenzo, O.L. Alerhand, M. Schluter and J.W. Wilkins, Phys. Rev. Lett. **56**, 1925 (1986).
- 18) J. Hornstra, Physica **26**, 198 (1960).
- 19) J.J. Bacmann, A.M. Papon, M. Petit and G. Silvestre, Phil. Mag. **A51**, 587 (1985).
- 20) R. Bonnet, J. Physique Coll. **46**, C4-61 (1985).
- 21) A. Bourret and J.L. Rouviere, 文献2)のp.8
- 22) A.T. Paxton and A.P. Sutton, J. Phys. **C21**, L481 (1988); Acta Metall. **37**, 1593 (1989).

- 23) J. Singh, Phys. Rev. B23, 4156 (1981); M.H. Cohen, H. Fritzsche, J. Singh and F. Yonezawa, J. Phys. Soc. Japan Suppl. A49, 1176 (1980).
- 24) J.D. Joannopoulos and M.L. Cohen, Phys. Rev. B7, 2644 (1973).
- 25) J. A. Kohr, Am. Mineral. 43, 263 (1958).
- 26) A.M. Papon and M. Petit, Scripta Met. 19, 391 (1985).
- 27) C. Fontain and D.A. Smith, Appl. Phys. Lett. 40, 153 (1982).
- 28) R.C. Pond, D.J. Bacon and A.M. Bastaweesy, "Microscopy of Semiconducting Materials" (Inst. Phys. Conf. Ser. No.76, 1983), p.253.
- 29) A. Bourret and J.J. Bacmann, Surf. Sci. 162, 495 (1985).
- 30) A. Bourret and J.J. Bacmann, Trans. Japan Inst. Met. Suppl. 27, 125 (1986).
- 31) R.C. Pond and D.S. Vlachavas, Proc. R. Soc. Lond. A385, 95 (1983).
- 32) A. Roher and M. Labidi, Revue Phys. Appl. 21, 201 (1986).
- 33) A. Mauger, J.C. Bourgoin, G. Allan, M. Lannoo, A. Bourret and L. Billard, Phys. Rev. B35, 1267 (1987).
- 34) G. Poullain, A. Bary, B. Mercey, P. Lay, J.-L. Chermant and G. Nouet, Trans. Japan Inst. Met. Suppl. 27, 1069 (1986).
- 35) F.J. Stutzler, A.J. Madenach, J. Werner, Y.C. Lu and H.J. Queisser, Trans. Japan Inst. Met. Suppl. 27, 1005 (1986); F.J. Stutzler, L. Tapfer and H.J. Queisser, Mater. Sci. Forum 10-12, 229 (1986).
- 36) A. Buis, Y.S. Oei and F.W. Schapink, Trans. Japan Inst. Met. Suppl. 27, 221 (1986).
- 37) J.-L. Maurice and C. Colliex, 文献2)のp.83.
- 38) J.-L. Maurice, J. Physique Coll. 51, C1-581 (1990).
- 39) R. Shimokawa and Y. Hayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 751 (1988).
- 40) K. Yasutake, A. Takeuchi, Y. Tanaka, K. Yoshii and H. Kawabe, Tech. Digest Int'l PVSEC-3, Tokyo (1987) p.409; 安武潔, 竹内昭博, 鳥居肖史, 田中義治, 芳井熊安, 川辺秀昭, 日本学術振興会「結晶加工と評価技術第145委員会」第42回研究会資料 (1988) P.27.
- 41) A. Broniatowski, Phys. Rev. B36, 5895 (1987).
- 42) S. Martinuzzi, 文献2)のp.148.
- 43) M. Auecourrier, A. Broniatowski, A. Chari and J.-L. Maurice, 文献2)のp.64.
- 44) J.F. Hamet and G. Nouet, 文献2)のp.58.
- 45) J. Werner, W. Jantsch and H. J. Queisser, Solid State Commun. 42, 415 (1982); J. Werner and M. Peisl, Phys. Rev. B31, 6881 (1985); A. J. Madenach and J. H. Werner, Phys. Rev. B38, 13150 (1988).

- 46) J. Petit, M. Lannoo and G. Allan, Phys. Rev. B35, 2868 (1987).
- 47) W. Skrotzki, H. Wendt, C.B. Carter and D.L. Kohlstedt, Phil. Mag. A57, 383 (1988).
- 48) M. Elkaibaji and J. Thibault-Desseaux, Phil. Mag. A58, 325 (1988).
- 49) H. Ichinose and Y. Ishida, J. Physique Coll. 51, C1-185 (1990).
- 50) S. Marklund, Phys. Stat. Sol. (b)100, 77 (1980).

5-1 緒言

前章までに述べたようにSi中に頻りに出現する対称傾角粒界など規則粒界については、界面でうまくダンダリングボンドが再構成しギャップ中に深い準位を持たないことが明らかになってきている。今後の課題は規則粒界に導入された欠陥や不純物の効果の解明、不規則粒界の解明である。最近、多結晶Siにつき不純物でなく粒界の乱れた構造に起因するバンドテールや深い準位の存在を示唆する実験が行われており¹⁾、乱れの大きい界面の生むintrinsic(本性的)な電子状態の解明が重要である。一方、最近、Ge中のねじり粒界について電子構造計算が行われ、傾角粒界に比べて界面構造乱れが大きくギャップ中に準位を持つ可能性が指摘されている²⁾。ねじり粒界の場合、傾角粒界に比べて界面でダンダリングボンドの再構成がスムーズには行えず、ボンド長・角歪など原子構造乱れが大きく、三配位や五配位の原子も出現する可能性がある。こうした乱れの大きい界面の局所的構造は不規則粒界と共通すると考えられる。

こうしたねじり粒界について、前章までと同様に強結合近似電子論に基づくスーパーセル法バンド計算から安定原子配列、界面エネルギー、界面電子構造を計算することを考えると、前章までのSETB法³⁾や次章で扱うSCTB法⁴⁾では計算精度が大きく落ちる恐れがある。これは、SETB法やSCTB法ではSiの各種結晶構造につき四配位の構造以外は全エネルギーと安定体積を定量的にはうまく再現できないためである^{5,6)}(SCTB法での計算例は次章参照。なお、Sutton, PaxtonらのTBB法は本章ではSETB法に含まれるとして議論する)。特にfcc構造やbcc構造など配位数の多い稠密構造の再現性が悪い。一方、最近、SETB法と同様の理論的枠内において、Siの様々な配位数の構造の全エネルギーや安定体積をうまく再現する方法としてTransferable SETB法が提案されている。

本章では、ねじり粒界への適用に向けて、Goodwinら⁷⁾及びSawada⁸⁾により別々に提案されているTransferable SETB法の比較検討を行う。検討の結果、Sawadaの方法の方が優れていること、Goodwinらのものには深刻な欠陥があることが判明したが、その理由をSETB法の斥力項の物理的起源の考察から理論的に明らかにする。(なお、筆者らは、最近、Sawadaの方法をSi中の<011>、<001>、<111>の各ねじり粒界に適用し界面の乱れた原子配列と電子構造を分析し、ボンド長・角歪の大きい領域、weak bond、三配位欠陥(ダンダリングボンド)、五配位欠陥(フローティングボンド)の各欠陥がギャップ内に特徴的な準位を生み、観察されるバンドテールや深い準位のintrinsicな起源となりうることを明らかにした。これらの結果の発表は別の機会に譲る。)

5-2 SiのTransferable SETB法

(1) Goodwinらの方法とSawadaの方法

Goodwinら及びSawadaは、従来のSETB法を様々な配位数の構造に適用可能なように拡張した方法(Transferable SETB法)をそれぞれ独立に提案している^{7,8)}。これらは、最近の多体力や局所環境依存性を取り入れたSiの原子間ポテンシャルの開発^{9,10)}に刺激されたもので、多くの原子間ポテンシャルと同様に、ノルム保存擬ポテンシャル法など第一原理から計算されたSiの各種結晶構造の全エネルギー(結合エネルギー)VS体積曲線¹¹⁾を再現することを直接の目的としている。従来のSETB法などでは、ハミルトニアン¹²⁾の二中心積分や原子間斥力ポテンシャルの長距離での振舞いが不適切なため、配位数の多い結晶構造の全エネルギー(結合エネルギー)VS体積曲線の再現性が悪い。Transferable SETB法では二中心積分や原子間斥力ポテンシャルの長距離での振舞いを修正し、適当な減衰関数でスムーズに打ち切るようにして再現性の向上を図るもので、Sawadaの方法ではさらに斥力ポテンシャルに配位数依存性を取り入れている。

SETB法の理論的枠内では、自由原子を基準にした結合エネルギー E_c は、バンド構造エネルギー E_b (占有固有エネルギー準位の総和から自由原子の占有エネルギー準位の和を差し引いた値)と原子間斥力エネルギー E_{rep} (通常、原子間短距離斥力ポテンシャルの和)で与えられる^{3,13)}。従来の方法では、ハミルトニアン¹²⁾の二中心積分は $V_{ij}(r) = \phi(r_0/r)^n$ の形であり、 r が原子間距離、 r_0 がSiの平衡原子間距離、 n は2である^{3,13)}。原子間斥力ポテンシャルは例えば、 $\phi(r) = \phi(r_0)(r_0/r)^m$ の形であり、 m は4あるいは5が用いられ、少なくともSiの四配位の構造はうまく扱える^{3,13,14)}。

Goodwinらは配位数の大きい稠密構造のエネルギーと体積の再現性の向上を目指して二中心積分と斥力ポテンシャルにつき、以下のような関数型を用いることを提案した。

$$V_{ij}(r) = V_{ij}(r_0) \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \exp \left[n \left\{ - \left(\frac{r}{r_0} \right)^{n'} + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n'} \right\} \right] \quad (1)$$

$$\phi(r) = \phi(r_0) \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \exp \left[m \left\{ - \left(\frac{r}{r_0} \right)^{m'} + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{m'} \right\} \right] \quad (2)$$

これらは従来の関数型にdiamond構造での第一近接と第二近接の間で急速に減少するような減衰関数(step関数)をかけたものである。 r がstepの位置を示し、 n' がstepの鋭さを示す。Goodwinらは、各パラメータにつき、 $n=2$ として $(V_{ij}(r))$ のセットにHarrison¹⁵⁾のものを用い、他のパラメータをSiのfcc構造での安定体積、全エネルギー、体積弾性率¹⁶⁾を再現するように決めた。これらは $m=4.54$ 、 $r_0=3.67\text{\AA}$ 、 $n'=6.48$ である。ハミルトニアン¹²⁾の対角項のs、p軌道のエネルギー差 ΔE_{sp} も同様に決めたパラメータで、8.295eVである。以上により多くの結晶構造についての結合エネルギーVS体積曲線の再現性が向上す

るとしている。Goodwinらの基本的考え方は、(1)、(2)式により従来のSETB法における結合エネルギーVS体積曲線がrescalingされるというものである。

一方、Sawadaの提案した方法では、二中心積分の距離依存性について

$$V_{ij}(r) = \eta_{ij}(r) S(r) r^{-n} \quad (3)$$

とし、 $S(r)$ は減衰関数で

$$S(r) = 1 / [1 + \exp[\mu(r - R_0)]] \quad (4)$$

である。斥力ポテンシャルも同様の形

$$\phi(r_{ij}) = A_{ij} S(r_{ij}) r_{ij}^{-m} \quad (5)$$

である。しかし、 A_{ij} は*i*原子と*j*原子の有効配位数 Z_i 、 Z_j に依存し、

$$A_{ij} = a_1 - a_2(Z_i + Z_j) \quad (6)$$

であり、これにより斥力エネルギーが局所環境依存性を持つことがGoodwinらの方法と大きく異なる点である。有効配位数は、

$$Z_i = \sum_{j \neq i} \exp[-\lambda_i(r_{ij} - R_0)^2] \quad (7)$$

$$R_0 = \sum_{j \neq i} \{r_{ij} \exp[-\lambda_0(r_{ij} - R_0)]\} / \left\{ \sum_{j \neq i} \exp[-\lambda_0(r_{ij} - R_0)] \right\} \quad (8)$$

で決められる。なお、パラメータ n 、 μ 、 R_0 は、二中心積分のそれぞれの種類と斥力ポテンシャルに別々に与えられるものである。

表1にパラメータの値を示す。まず、二中心積分のパラメータについて、Robertson¹²⁾に従って n は種類により異なる値としている。 $\eta_{ij}(r)$ 、 μ 、 R_0 はdiamond型構造のSiについて、Pandey, Phillips¹³⁾の第二近接まで含めた強結合近似法のバンド計算における二中心積分値を再現するように決めている。斥力ポテンシャルのパラメータは様々な結晶型での結合エネルギーと平衡体積を再現するように決めてあり、 a_1 、 a_2 が最後に決定される。実は a_1 、 a_2 以外のパラメータを適当に決めれば、様々な構造ごとに必要となる A_{ij} の大きさを(6)式のように配位数の簡単な関数型で表すことが可能になるのである。もちろん、有効配位数の決め方やパラメータを変えれば関数型は別のものになる可能性もある。

表1 Sawadaの方法におけるパラメータ¹⁾。なお、下記以外のものは、 $\Delta E_{\text{fcc}} = 4.36\text{eV}$ 、 $\lambda_1 = 1.086\text{\AA}^{-2}$ 、 $\lambda_0 = 8.511\text{\AA}^{-2}$ 、 $a_1 = 300.2715\text{eV}\text{\AA}^3$ 、 $a_2 = 4.8227\text{eV}\text{\AA}^3$ である。 a_1 、 a_2 は今回調整したもの。

	二中心積分			斥力ポテンシャル	
	ss σ	sp σ	pp σ	pp π	
n	4	3	2	2	5
$\eta_{ij}(r)$ (eV \AA^3)	-63.9	27.7	13.1	-2.94	-
μ (\AA^{-1})	5.96	5.96	2.55	2.55	2.55
R_0 (\AA)	3.17	3.17	3.83	3.83	3.83

(2) Siの様々な結晶型の結合エネルギーVS体積曲線の再現性

Goodwinらの方法とSawadaの方法につき、彼らの与えたパラメータをそのまま用いてSiのfcc、bcc、sc(simple cubic)、 β -tin、wurtzite、diamondの各構造の結合エネルギーVS体積曲線の計算を行った。 β -tin構造とwurtzite構造の軸比はそれぞれ0.5516と理想値に固定して行った。GoodwinらとSawadaのオリジナルの論文では二中心積分、斥力ポテンシャルにつき計算に入れるものを適当な近接原子以外は打ち切っているが、今回の計算では乱れた系への適用性を探るため、それぞれが充分収束してほとんどゼロになるまですべて取り入れて計算した。またオリジナルの論文では E_{fcc} の計算にリカーション法を用いているが、今回はより正確にk空間でのバンド計算により行った。なお、ブリルアン・ゾーン内積分はwurtzite、diamond構造については特殊点法¹⁴⁾、他の構造については均一のメッシュ点の単純なサンプリングによった。もちろんk点のメッシュは充分密にとった。例えばsc構造の安定構造につき64倍にメッシュを密にしても E_{fcc} の変化は0.002eV/atom以下であった。

上記のようにして計算した結果はやはりオリジナルの論文の結果^{12,13)}と少し違っている。しかし、乱れた系に適用するには上記のような方針での計算で各種配位数の構造をうまく再現できなければならない。

さて、図1及び表2にGoodwinらの方法の結果を示す。確かにfcc構造やbcc構造の安定な体積やdiamond構造の結合エネルギーに対する相対的な結合エネルギーは従来のSETB法に比べて改善されており、diamond構造の安定性、高圧での β -tin構造への転移も再現されている。しかしながら、最近各種提案されている原子間ポテンシャルを用いる方法^{15,16)}に匹敵する精度を求める観点からはいくつか問題がある。第一に、fcc、bcc、sc、 β -tin構造の安定体積が第一原理計算に比べて約10%大きくなっている。第二に、fccとbccのエネルギー

の大小関係が第一原理計算に比べて逆転している。第三に、diamond構造の結合エネルギーに対するsc構造と β -tin構造の安定構造の相対的な結合エネルギーが、第一原理計算に比べて1.6倍、1.7倍になっている。

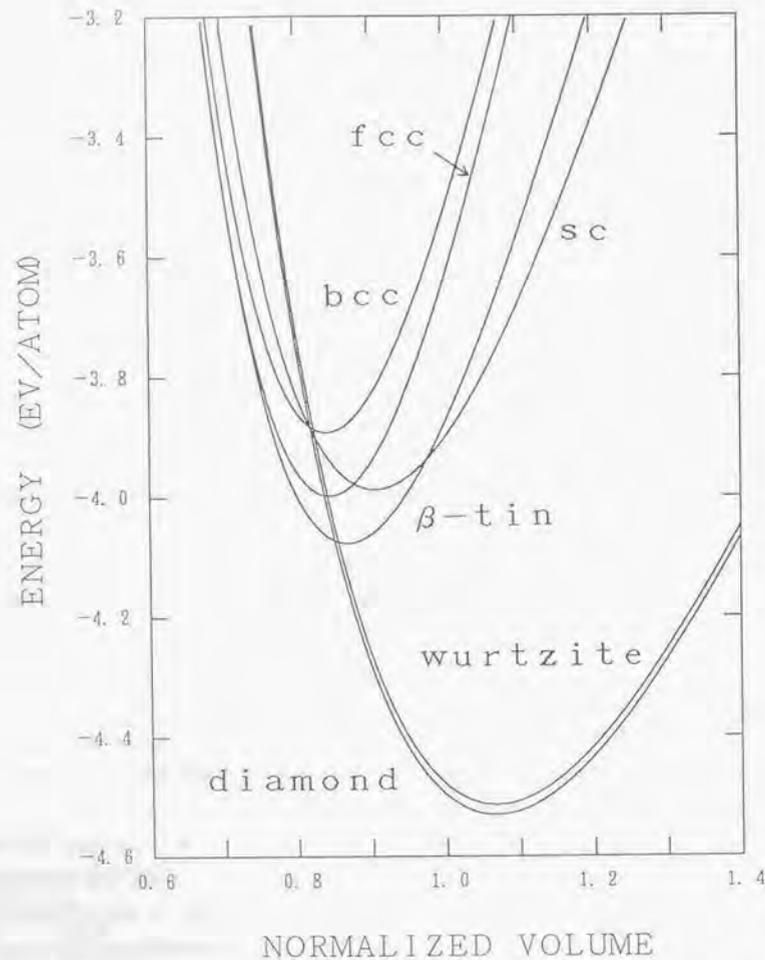


図1 Siの各種結晶型の結合エネルギーVS体積曲線のGoodwinらの方法による計算結果。

表2 Siの各種結晶型の安定体積 V_{eq} とそのときの結合エネルギー $E_{eq}^{(0)}$ のGoodwinらの方法による計算結果。括弧内はYin, Cohenによる第一原理計算結果¹⁾。Vはdiamond構造での平衡体積の実験値、 $\Delta E_{eq}^{(0)}$ はdiamond構造の $E_{eq}^{(0)}$ との差。なお、diamond構造の平衡体積での体積弾性率の計算値は1.156MBar(実験値0.99MBar)であった。

	diamond	fcc	bcc	sc	β -tin	wurtzite
V_{eq}/V_0	1.066	0.843	0.841	0.906	0.868	1.066
$E_{eq}^{(0)}$ (eV/atom)	-4.531 (-4.84)	-3.998 (0.733)	-3.892 (0.736)	-3.988 (0.808)	-4.077 (0.773)	-4.514 (1.015)
$\Delta E_{eq}^{(0)}$	0.0	0.533 (0.57)	0.639 (0.53)	0.544 (0.35)	0.454 (0.27)	0.017 (0.015)

第一の点はdiamond構造の体積も6.6%大きくなっているのでパラメータを調整すれば改善できるかもしれない。しかし、第二、第三の問題点は、通常のSETB法にも存在するもので、Goodwinらのrescalingの考え方で改善することは難しそうである。diamond構造の正しい平衡体積を再現する条件を課してパラメータの m と ϕ (ra)の調整を試みてみた。全体の結合エネルギーシフトにかまわなければ、例えば $m=4.72$ 、 ϕ (ra)=3.086を用いれば第一の点はかなり改善された。しかし、第二、第三の点は改善されず、新たにfcc、bccのエネルギーが下がりすぎる問題が生じた。

Goodwinらの方法の最大の欠点はdiamond構造のバンド構造につき、バンドギャップがゼロの半金属的なものになることである。これはパラメータとして決めたハミルトニアン対角項の差 ΔE_{ss} の値が大きすぎること、第二近接の二中心積分の値がゼロでないことに起因する。例えば、第二近接までの二中心積分を考えると、 Γ 点($k=0$)でのハミルトニアン行列要素のうちゼロでない項は四種類である。 Γ 点での価電子バンド端と伝導バンド端はこれらを使って解析的に与えることができ、バンドギャップが生まれる条件は、

$$E_{s'} - E_{s''} < |4E_{ss}| + |4E_{s's}| \quad (9)$$

で、 $E_{s'} = E_s + 12V_{ss\sigma}$ (2)、 $E_{s''} = E_s + 4V_{pp\sigma}$ (2) + $8V_{pp\pi}$ (2)、 $4E_{ss} = 4V_{ss\sigma}$ (1)、 $4E_{s's} = 4(1/3V_{pp\sigma}$ (1) + $2/3V_{pp\pi}$ (1))であり、括弧内の1、2は第一近接、第二近接を示す。今回の場合、(9)式の右辺は0.045eVとなるが、左辺は $\Delta E_{ss} = E_{s'} - E_{s''}$ が大きいこ

と第二近接の二中心積分の寄与により9.075eVとなり、条件を満たしていない。

ΔE_0 を小さくすることによる改善を試みたが、例えば0.45eVとして m と ϕ (r_0)を適当に調整した場合、diamond構造の結合エネルギーに対する稠密な構造の相対的エネルギー値がかなり大きくなってしまふ。Goodwinらの方法においては、大きな ΔE_0 の値が稠密な構造の相対的エネルギーを下げるうえで必要なようである。

一方、Sawadaの方法ではかなり満足すべき結果が得られた。しかし、やはりオリジナルのパラメータは各結晶型につき近接原子以外の相互作用を適当に打ち切って決めたものであるため、若干問題がある。そこで、今回の計算方法で各結晶構造の結合エネルギーVS体積曲線をより精度よく与えるように、Sawadaのやり方にしたがってパラメータ a_1 、 a_2 の調整のみを行った。特にdiamond構造の平衡体積を精度よく与えるようにした。表1の値は今回調整したものである。これを用いた結果を図2、表3に示す。なお、結合エネルギーの計算について、基準とする自由原子の全エネルギーの計算につき、Sawadaの方法ではスピン偏極エネルギーを取り入れていない(Goodwinらの方法や次章で扱うSCTB法では取り入れている)が、これは全体の定数シフトであり、diamond構造のSi完全結晶に対してエネルギー変化を計算する場合は問題ない。

表3 Siの各種結晶型の安定体積 V_{min} とそのときの結合エネルギー $E_{e^{*1/2}}$ のSawadaの方法による計算結果。ただし、パラメータ a_1 、 a_2 は今回調整したものを使っている。括弧内の値はYin, Cohenによる第一原理計算結果¹²⁾。 V_0 はdiamond構造での平衡体積の実験値、 $\Delta E_{e^{*1/2}}$ はdiamond構造の $E_{e^{*1/2}}$ との差。なお、diamond構造の平衡体積での体積弾性率の計算値は0.915MBar(実験値0.99MBar)であった。

	diamond	fcc	bcc	sc	β -tin	wurtzite
V_{min}/V_0	1.000	0.737	0.805	0.790	0.744	0.999
	(1.012)	(0.733)	(0.756)	(0.808)	(0.773)	(1.015)
$E_{e^{*1/2}}$ (eV/atom)	-4.795	-4.092	-4.318	-4.454	-4.508	-4.782
	(-4.84)					
$\Delta E_{e^{*1/2}}$	0.0	0.703	0.477	0.342	0.287	0.013
		(0.57)	(0.53)	(0.35)	(0.27)	(0.016)

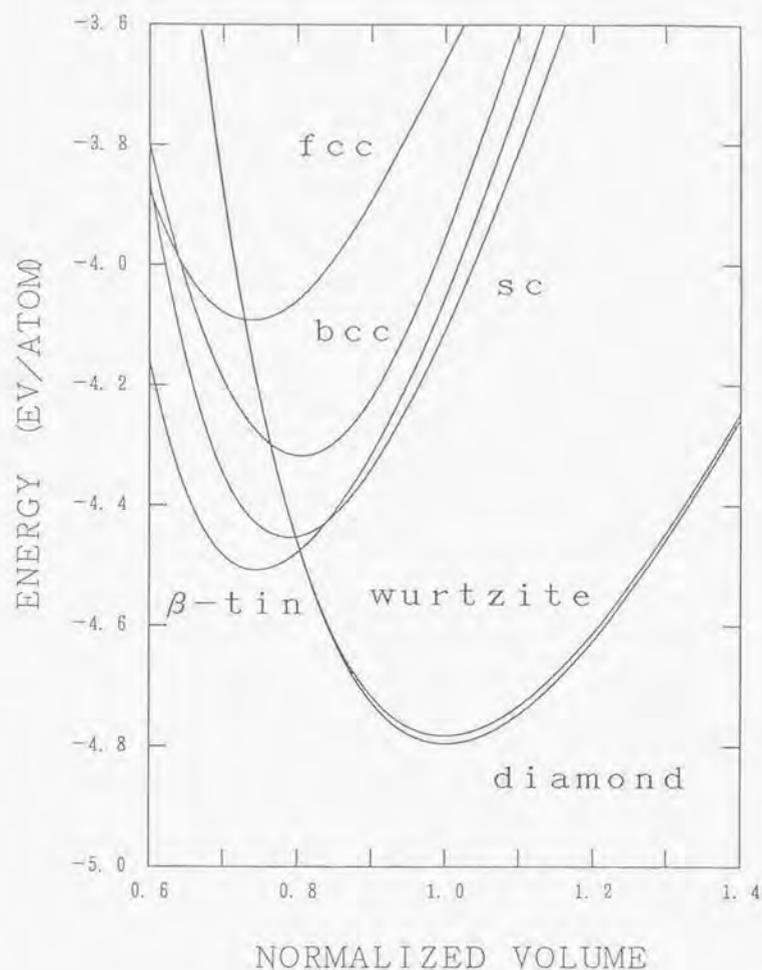


図2 Siの各種結晶型の結合エネルギーVS体積曲線のSawadaの方法による計算結果。ただし、パラメータ a_1 、 a_2 は今回調整したものを使っている。

図2及び表3からわかるように、各種構造の安定体積はほとんど数%以内の誤差で第一原理計算の結果と合っている。diamond構造に対する相対的な結合エネルギーもfccを除いて精度よく再現されている。fccとbccのエネルギーの大小関係も正しく再現されている。diamond構造の体積弾性率の計算値も実験とよく合っている。顕著な欠点はfcc構造のエネルギーが約20%過大に再現されていることのみである。この方法によるdiamond構造のバンド構造計算結果を図3に示す。Pandey、Phillipsによる第二近接まで取り入れたもの¹⁰⁾と同様の精度のはずであるが、第三近接以降の相互作用も入ってくるためか最小ギャップ値が少し大きくなっている。

以上により、ねじり粒界のように乱れの大きい系には、今回調整したパラメータと共にSawadaの方法を用いることが有効と考えられる。

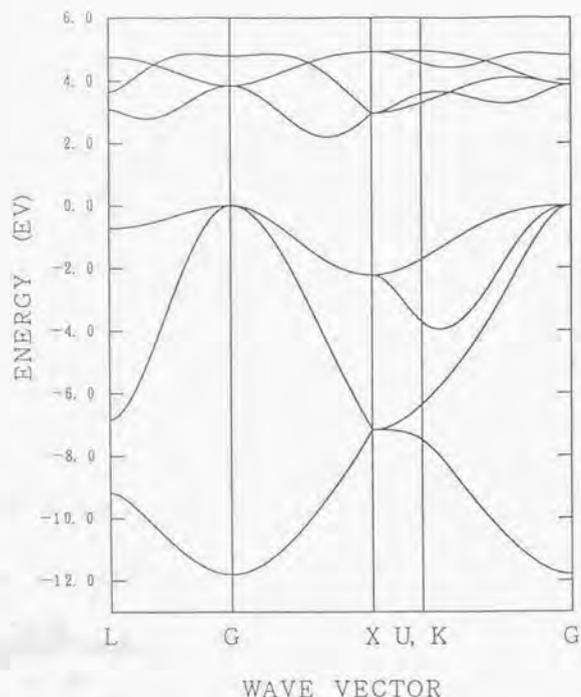


図3 Sawadaの方法によるdiamond構造Siのバンド計算結果。

5-3 考察

前節で示されたようにGoodwinらの方法では配位数の異なる系のエネルギーや安定構造について十分な精度が得られないことは、Transferable SETB法においてSawadaの方法のように斥力項 E_{rep} に局所環境依存性を取り入れることの重要性を示唆している。このことは、以下のようにSETB法における斥力項の物理的起源から説明することができる。

SETB法における斥力項 E_{rep} の起源について、これまで二通りの考え方が提案されている。一つは静電及び交換相関相互作用を起源とするものである。Chadi¹¹⁾は、Hartree近似の範囲では、イオン間静電相互作用エネルギー $E_{ion-ion}$ からバンド構造エネルギー E_{band} 内に二重に数えられた電子間静電相互作用エネルギー E_{e-e} を差し引いた $E_{ion-ion} - E_{e-e}$ が斥力項の起源であることを最初に提案した。確かにこの考え方によれば電子移動のない系では斥力項が短範囲の原子間ポテンシャルで表しうることがわかる。この考え方は最近、より厳密に密度汎関数法から補強されている^{12,13,14)}。Siのように原子間の電子移動が顕著でない場合、電子分布を自由原子の電子分布の重ね合わせと近似しても全エネルギー計算の点ではそれほど悪くはない。この電子分布につき密度汎関数法からの全エネルギー計算を試みると、 E_{rep} 以外の項は、二重に数えられた電子間静電相互作用エネルギーの補正と電子間の交換相関相互作用の補正項、及びイオン間の静電相互作用である。これらは、自由原子の電子分布の重ね合わせである場合、原子間のtransferableな斥力ポテンシャルの和で近似しても悪くないことが示されている^{15,16)}。

一方、もう一つの考え方はHarrison^{14,15)}により提案されたもので、原子軌道間の重なり相互作用を起源とするものである。SETB法など強結合近似法の電子構造計算では、基底にとる原子軌道間の重なり積分 S は通常無視され、はじめから直交しているとして重なり行列を単位行列で置き換えて計算している。しかし、厳密に重なり積分を考慮すれば、これは斥力エネルギーを生むはずである。もちろん、様々な構造につき、重なりがゼロになるような局在基底を構築することは可能だが、SETB法では必ずしもそのような基底のつくり替えを構造ごとに行うわけではない。Majewski、Vogl¹⁷⁾はハミルトニアン H の対角項に一次近似の範囲で重なり行列の効果を取り入れた計算を行い、斥力エネルギーを生むことを確認している(次章のSCTB法参照)。重要なことは、重なり相互作用による斥力項は本来重なり行列を含むシュレディンガー方程式を解くことにより得られるもので、 E_{rep} と同様に電子構造や局所環境に依存するもので、原理的に単純な原子間ポテンシャルの和の形で得られるものではない。

さて、上記二通りの斥力項の起源について、両者共に実際の斥力項の起源と考えるのが適当である。最近、この点は化学擬ポテンシャル法による分析からも指摘されている¹⁸⁾。そして、重なり相互作用の寄与の方がSETB法のtransferabilityにとっては重要と言える。確かに、上記のFoulkesやSankeyによる密度汎関数法からの厳密な議論^{19,20)}によれば斥力

項は静電及び交換相関相互作用を起源とし、 E_{ij} はGoodwinらの方法のように単純な原子間ポテンシャルで表しても良いことになるが、PoulkesやSankeyらの議論においては、バンド構造エネルギー E の計算において基底にとる原子軌道間の重なり積分を正しく含んでいることに注意せねばならない。つまり、原子軌道間の重なり積分をはじめから無視するSETB法においては、静電及び交換相関相互作用に起因する斥力項にさらに重なり相互作用の寄与をあとから加える必要があり、重なり相互作用の性質上、斥力項を単純な原子間ポテンシャルの和で表すことは不適当となるのである。

以上が斥力項に局所環境依存性を取り入れたSawadaの方法がGoodwinらの方法に比べうまくいくことの物理的根拠と考えられる。もちろん、Sawadaの方法自体ははじめからこうした効果を狙って開発されたものではなく多分に現象論的なものであるが、現時点では、様々な配位数の構造の結合エネルギーや安定体積の計算において優れたものと言える。

なお、上記のように本来は重なり積分の効果は電子構造計算の内部に含めるべきである。Sawadaの方法もSETB法と同様にこの点では問題があり、そのため四配位以外の構造でのバンド構造の再現性の点では充分ではない(図4に結晶各種構造のバンド計算結果を示す)。バンド構造計算のtransferabilityについてはこの重なり積分の問題が重要であり²⁷⁾、重なり行列を完全に扱うnon-orthogonal TB (NTB) 法では各種結晶構造のバンド構造がうまく再現できることが示されている²⁸⁾。今後の改善方向として、NTB法や重なり積分の効果に対角項に含めるSCTB法²⁹⁾(第6章参照)につき、Sawadaの方法やGoodwinらの方法のような改良を加えることにより、バンド構造、結合エネルギー、安定体積など、多くの点でのtransferabilityをもつ手法が開発できる可能性があろう。

5-4 結論

従来のSETB法の欠点を補う方法として、Siの様々な配位数の構造に適用可能なTransferable SETB法について、最近提案されたGoodwinらによる方法とSawadaによる方法との詳細な比較を行った。両方法とも二中心積分と原子間斥力ポテンシャルの長距離での振舞いを修正するもので、後者の方法ではさらに斥力項に局所環境依存性を取り入れている。比較の結果、Sawadaの方法の方が優れていること、Goodwinらの方法にはいくつかの致命的な欠点が存在することが明らかになった。今後、ねじり粒界など、乱れの大きい構造のスーパーセル法バンド計算にはSawadaの方法が適用できるといえる。

Sawadaの方法が優れていることの原因について、SETB法における斥力エネルギー項の物理的起源からの解明を試みた。斥力項には重なり積分 S の寄与が大きく、そのため斥力項を単純な原子間ポテンシャルの和の形で表すよりも局所環境依存性を入れた方がよいといえる。

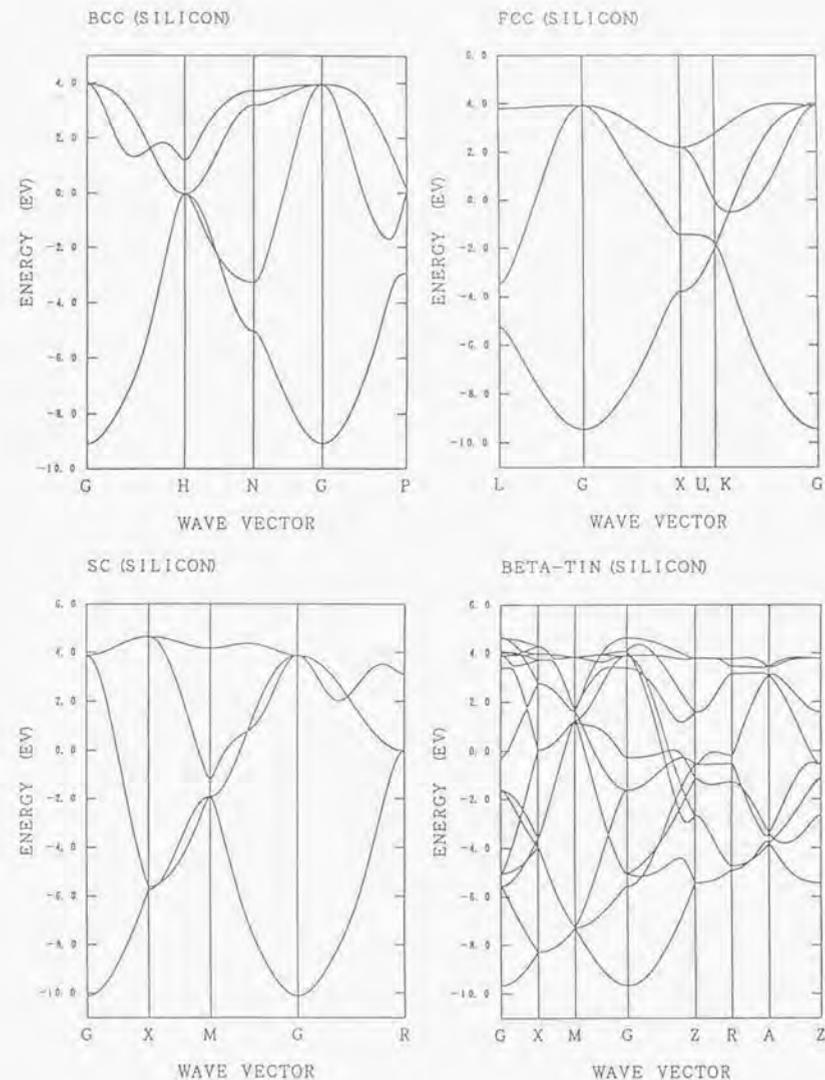


図4 Sawadaの方法によるSiの各種結晶構造でのバンド構造計算結果。各構造で原子体積をdiamond構造のものと同じに保っている。第一原理計算に比べて全体的にバンド幅が小さく再現されている。

- 1) K. Yasutake, A. Takeuchi, K. Yoshii, H. Kawabe, J. Masuda and K. Kaneko, Tech. Digest Int'l PVSEC-5, Kyoto (1990).
- 2) D. Jousse, S.L. Delage and S.S. Iyer, Phil. Mag. B63, 443 (1991).
- 3) E. Tarnow, P. Dallot, P.D. Bristowe and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B42, 3644 (1990).
- 4) D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 41, 1062 (1978); Phys. Rev. B29, 785 (1984).
- 5) A.T. Paxton, A.P. Sutton and C.M.M. Nex, J. Phys. C20, L263 (1987); A.T. Paxton and A.P. Sutton, Acta Metall. 37, 1693 (1989).
- 6) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, J. Phys.:Condens. Matter 2, 7791 (1990).
- 7) L. Goodwin, A.J. Skinner, and D.G. Pettifor, Europhys. Lett. 9, 701 (1989).
- 8) S. Sawada, Vacuum 41, 512 (1990); to be published in "Ordering at Surfaces and Interfaces" (Springer, Berlin, 1991).
- 9) F.H. Stillinger and T.A. Weber, Phys. Rev. B31, 5262 (1985).
- 10) R. Biswas and D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 55, 2001 (1985); Phys. Rev. B36, 6434 (1987).
- 11) J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 56, 632 (1986); Phys. Rev. B37, 6991 (1988).
- 12) J.R. Chelikowsky and J.C. Phillips, Phys. Rev. B41, 5735 (1990).
- 13) M.T. Yin and M.L. Cohen, Phys. Rev. B26, 5668 (1982).
- 14) W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids" (Freeman, San Francisco, 1980).
- 15) W.A. Harrison, Phys. Rev. B27, 3592 (1983).
- 16) J.A. Majewski and P. Vogl, Phys. Rev. B35, 9666 (1987).
- 17) W.A. Harrison, Phys. Rev. B24, 5835 (1981).
- 18) J. Robertson, Phil. Mag. B47, L33 (1983).
- 19) K.C. Pandey and J.C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 32, 1433 (1974); Phys. Rev. B13, 750 (1976).
- 20) D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Rev. B8, 5747 (1973).
- 21) A.P. Sutton, M.W. Finnis, D.G. Pettifor and Y. Ohta, J. Phys. C21, 35 (1988).
- 22) W.M.C. Foulkes and R. Haydock, Phys. Rev. B39, 12520 (1989).
- 23) O.F. Sankey and D.J. Niklewski, Phys. Rev. B40, 3979 (1989).
- 24) D.G. Pettifor, "Many-Atom Interactions in Solids", edited by R.M. Nieminen,

- M.J. Puska and M.J. Manninen (Springer, Berlin, 1990), p.64; A.J. Skinner and D.G. Pettifor, J. Phys.:Condens. Matter 3, 2029 (1991).
- 25) M. van Schilfgaarde and W.A. Harrison, Phys. Rev. B33, 2553 (1986).
 - 26) P.B. Allen, J.Q. Broughton and A.K. McMahan, Phys. Rev. B34, 859 (1986).

第6章 セルフコンシステント強結合近似法の開発とSiCへの適用

6-1 緒言

結晶粒界のように原子構造の乱れが広範囲に及び格子欠陥や乱れた系の安定原子配列や全エネルギーの計算手法は、非経験的方法と経験的方法、及び半経験的方法に分類できる。非経験的方法は、電子構造の第一原理計算により安定原子配列や全エネルギーを計算する方法で、定量的信頼性は最も高い。ただし、他の二者の分類の方法に比べ扱える原子数が限られることが欠点である（最近、Car-Parrinelloの方法¹⁾の開発により克服されつつある）。経験的方法は、電子構造まで掘り下げずに適当な原子間ポテンシャルで原子配列と全エネルギーを扱う手法であり、計算が容易なため多原子系の各種シミュレーションが可能である。単純金属やイオン結晶では、系の全エネルギーを原子間やイオン間の単純な二体ポテンシャルの和で表しても悪い近似ではない²⁾。Siのような共有結合結晶では多体ポテンシャル項が必要で、早くから提案されていた価電子力場近似に加えて、最近様々な配位数の環境でも使える経験的原子間ポテンシャルが提案されている³⁾。しかしながら、共有結合性の系の場合、一般にあらゆる局所的環境に有効な原子間ポテンシャルが構築できる保証はなく、原子配列やエネルギーは局所的な電子構造に支配されるため、本質的には電子構造計算が必要である。

第三の分類の半経験的手法は、前二者の間に位置する手法であり、半経験的な電子構造計算から系の全エネルギー、原子構造を計算する手法である。概して経験的手法より定量的にも定性的にも信頼性が高く、非経験的手法よりも多くの原子を扱うことができる。もちろん、非経験的手法に比べて信頼性や適用性は限られるが、扱う系によってはきわめて有効である。前章までに紹介したSETB法⁴⁾、TBB法⁵⁾などの強結合近似法がこの分類に入る。こららはバンド構造エネルギーを強結合近似⁶⁾により計算し、半導体や遷移金属につき有効であることが知られている（第2章参照）。

ところで、重要なことは、SETB法では通常セルフコンシステンシーは無視され、TBB法では局所的電荷中性条件が課せられることである。つまり、両方法とも完全結晶や格子欠陥においてセルフコンシステントな電子密度分布が自由原子の電子密度分布を重ね合わせたものとそれほど変わらない系について有効な方法であり（遷移金属やバンドギャップ幅の狭い半導体ではこの条件はほぼ満たされる）、イオン結合性を持ち有効原子電荷同士の静電相互作用が無視できない系への適用（特に格子欠陥など完全結晶でない系の場合）には原理的に問題が生じる。したがって、SiCのように共有結合性とイオン結合性を併せ持つ系の格子欠陥や乱れた系の全エネルギーや原子配列の計算を第三の分類の半経験的手法で行うためには、イオン結合性も扱える新たな手法を開発する必要がある。

最近、MajewskiとVoglは、セルフコンシステント強結合近似法（SCTB法）から多くのsp元素の化合物（完全結晶）の全エネルギーや構造的性質が再現できることを示している⁷⁾。これは強結合近似の範囲内で原子内と原子間の静電相互作用を取り入れて電子構造計算を行うものであり、共有結合性とイオン結合性を区別せず、同じ立場から扱える。もちろん、いくつかのパラメータを用いる半経験的手法であるが、共有結合性とイオン結合性を併せ持つ系の格子欠陥や乱れた構造のエネルギー、原子配列の計算に応用できる可能性がある。そのため、SETB法やTBB法と同様に原子に働く力がHellmann-Feynmanの定理により簡単に与えられることがまず必要であり、また、様々な性質を再現するようなパラメータや関数型などの導出も必要である。

本章では、次章でのSiC中の結晶粒界計算への適用をめざして、SCTB法の検討を行う。以下に示すようにSCTB法においても原子に働く力が簡単に計算できることを明らかにし⁸⁾、格子欠陥計算用のSCTB法formalismを確立する。さらにパラメータと関数型の検討を行い、SiCやSi、C（diamond）の基本的性質がSCTB法により再現できることを明らかにする⁹⁾。

6-2 セルフコンシステント強結合近似法

Majewski, Voglの提案したものを改良することにより、SCTB法によるスーパーセルや完全結晶など周期系の電子構造、全エネルギー、および原子に働く力の計算は、以下のように定式化できる。

まず、基底は直交化しているとして、

$$\langle i | \alpha, k \rangle = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} \exp[i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{t} + \mathbf{R})] \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t} - \mathbf{R}) \quad (1)$$

で表される。ここで $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t} - \mathbf{R})$ は $\mathbf{t} + \mathbf{R}$ の位置にある i 原子の α 原子軌道である。 \mathbf{R} は周期系の単位胞を指定する格子ベクトルであり、 \mathbf{t} は単位胞内位置ベクトルである。 N は周期系のセル総数である。電子の固有関数は波数ベクトル \mathbf{k} の n 番目の固有状態につき

$$|n, \mathbf{k}\rangle = \sum_{i\alpha} C_{i\alpha}^{(n)} |i, \alpha, \mathbf{k}\rangle \quad (2)$$

である。

ハミルトニアンは、

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{i\alpha} | \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t} - \mathbf{R}) \rangle E_{i\alpha} \langle \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{t} - \mathbf{R}) |$$

$$= \sum_R \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha} |\phi_{i\alpha}(r-t_i-R)\rangle H_{\alpha\beta}(t_i+R, t_j+R') \langle \phi_{j\beta}(r-t_j-R')| \quad (3)$$

である。ここで $H_{\alpha\beta}(t_i+R, t_j+R')$ は原子軌道間の非対角要素であり、二中心近似により二中心積分と原子間の方向余弦から与えられる¹¹⁾。通常、二中心積分の値や距離依存性は他の強結合近似法と同様に実験値を再現するよう経験的に与える。

SCTB法では、以下のように対角要素 $E_{i\alpha}$ に電荷移動の効果と原子軌道の重なり効果をセルフコンシステントに取り入れる。

$$E_{i\alpha} = E_{i\alpha}^0 + U_i(Q_i - Z_i) + P_i + I_{i\alpha} \quad (4)$$

$E_{i\alpha}^0$ は自由原子 i の α 軌道準位である。第二項は、電荷移動による原子内静電ポテンシャルの変化を表す。 Q_i はセルフコンシステントに計算される i 原子の占有数電子数、 Z_i は i イオンの電荷、 U_i は価電子についての原子内二電子間クーロン積分の平均である。 Q_i は以下のように与えられる。

$$Q_i = \sum_{\alpha} Q_{i\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_{n,k} C_{i\alpha}^{n*} C_{i\alpha}^{k*} \quad (5)$$

n と k についての和は占有準位についての和である。

(4) 式の第三項は i 原子上の電子の感じる原子間静電ポテンシャルであり、次式で与えられる。

$$P_i = (Q_i - Z_i) \Phi_0 + \sum_{j \neq i} (Q_j - Z_j) \Phi_{ji} \quad (6)$$

$$\Phi_0 = \sum_{R \neq 0} V(R),$$

$$\Phi_{ji} = \sum_R V(t_i + R - t_j)$$

ここで j は単位胞内の i 原子以外の原子を示す。 $V(r_j - r_i)$ は二原子間の有効静電相互作用関数であり、短距離では電荷の重なり効果を取り入れ、遠距離では通常の静電相互作用を表す。

(4) 式の第四項は基底に取った原子軌道間の非直交化(重なり)の効果を一次のオーダーで取り入れるもので¹²⁾、

$$I_{i\alpha} = - \sum_{j\beta} S_{i\alpha j\beta} H_{i\alpha j\beta} \quad (7)$$

で与えられる。原子軌道間の重なりによる補正は同様にハミルトニアン¹³⁾の非対角項にも含まれるはずだが、それは非対角項の距離依存性の中に自動的に含まれるとする。

電子構造は、以上によるシュレディンガー方程式をセルフコンシステントに解くことにより与えられる。一方、系の全エネルギーはHartree近似の範囲内で、

$$E_{tot} = E_{tot}^0 - E_{tot}^1 + E_{tot}^2 \quad (8a)$$

である。これはバンド構造エネルギー E_{tot}^0 から二重に数えられた電子-電子静電相互作用 E_{tot}^1 を差し引き、イオン-イオン静電相互作用 E_{tot}^2 を加えたものである。バンド構造エネルギーは占有された固有値 $E_{n\alpha}$ の和であり、

$$\begin{aligned} E_{tot}^0 &= \sum_{n,k} E_{n\alpha} \\ &= \sum_{i\alpha} Q_{i\alpha} E_{i\alpha} \\ &+ \sum_{n,k} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} C_{i\alpha}^{n*} C_{j\beta}^{k*} \sum_R \exp[ik \cdot (t_i + R - t_j)] H_{\alpha\beta}(t_i, t_j + R) \end{aligned} \quad (8b)$$

である。自由原子の全エネルギー E_{tot}^0 を基準に取った結合エネルギー E_{tot}^1 は、以下のよう

$$E_{tot}^1 = E_{tot}^0 - E_{tot}^0 = E_{tot}^1 + E_{tot}^2 + E_{tot}^3 + E_{tot}^4 \quad (9a)$$

$$E_{tot}^1 = \sum_i \sum_{\alpha} Q_{i\alpha} (E_{i\alpha}^0 - U_i(Z_i + 1/2 U_i) Q_i) - E_{tot}^0 \quad (9b)$$

$$\begin{aligned} E_{tot}^2 &= E_{tot}^0 - \sum_{i\alpha} Q_{i\alpha} E_{i\alpha} \\ &= \sum_{n,k} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} C_{i\alpha}^{n*} C_{j\beta}^{k*} \sum_R \exp[ik \cdot (t_i + R - t_j)] H_{\alpha\beta}(t_i, t_j + R) \end{aligned} \quad (9c)$$

$$E_{tot}^3 = \sum_{i\alpha} Q_{i\alpha} I_{i\alpha} \quad (9d)$$

$$E_{tot}^4 = 1/2 \sum_i (Q_i - Z_i)^2 \Phi_0 + 1/2 \sum_{i,j \neq i} (Q_i - Z_i)(Q_j - Z_j) \Phi_{ji} \quad (9e)$$

E_{tot}^1 はプロモーションエネルギーと原子内静電エネルギーの変化、原子間の電子移動による利得を含む。 E_{tot}^2 は共有結合エネルギーで、原子間の共有結合相互作用からの寄与のみ含む。 E_{tot}^3 は重なり相互作用エネルギーで、圧縮下における電子の運動エネルギーの上昇

を表す¹⁹⁾。この項はSCTB法やTBB法では原子間短範囲斥力ポテンシャルの形で与えられるが、(9d)式の形は局所的な電子構造の効果を取り入れることができる。E_{0i}は原子間静電相互作用エネルギーで、有効原子電荷(Q_i-Z_i)の間の相互作用の和である。

原子に働く力は次式から与えられる(証明は次節参照)。

$$\begin{aligned}
 F_i &= \partial E_{0i} / \partial r_i \\
 &= \sum_n \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} C_{i\alpha}^{n*} C_{j\beta}^{n*} \sum_R \exp[ik \cdot (r_i + R - l)] (\partial H_{\alpha\beta} / \partial r_i) \\
 &\quad + \sum_{i\alpha} Q_{i\alpha} (\partial f_{i\alpha} / \partial r_i) + 1/2 \sum_{i,j\alpha} (Q_i - Z_i)(Q_j - Z_j) (\partial \Phi_{ij} / \partial r_i) \quad (10)
 \end{aligned}$$

重要なことは、原子に働く力はシュレディンガー方程式をセルフコンシステントに解きさえすれば容易に与えられることであり、これによりスーパーセル法による格子緩和計算が容易に行える。

以上のformalismで特徴的なことは、SCTB法においては、共有結合性もイオン結合性も扱えることである。有効原子電荷が小さい系ではE_{0i}項のエネルギーや力への寄与は小さく、他の強結合近似法と同様になるが、逆にイオン結合性の強い系ではE_{0i}項がエネルギーや力を支配することになる。問題はハミルトニアンの中二中心積分や重なり積分の値や距離依存性、原子間静電相互作用関数の形などの与え方である。

6-3 原子に働く力の計算

筆者らは、以下に示すようにSCTB法においてもHellmann-Feynmanの定理から原子に働く力が簡単に計算できることを示した¹⁹⁾。

簡単のため周期性を想定しない一般系でSCTB法を表す。基底を(|iα>)として、固有ベクトルは|n> = ∑_{iα} C_{iα}ⁿ |iα>、i原子の電子占有数はQ_i = ∑_α Q_{iα} = ∑_α ∑_n C_{iα}^{n*} C_{iα}ⁿである。シュレディンガー方程式は、}

$$\begin{aligned}
 (E_{i\alpha}^0 + U_i(Q_i - Z_i) + f_{i\alpha}) C_{i\alpha}^n \\
 + C_{j\beta}^n \sum_{j\beta} (Q_j - Z_j) V(r_i - r_j) + \sum_{j\beta} H_{i\alpha j\beta} C_{j\beta}^n = E_n C_{i\alpha}^n \quad (11)
 \end{aligned}$$

全エネルギーは、

$$\begin{aligned}
 E_{ij} &= \sum_i \sum_{\alpha} \sum_n^{\text{occ}} C_{i\alpha}^{n*} C_{j\alpha}^n (E_{i\alpha}^0 - U_i(Z_i) + 1/2 U_i(Q_i - Z_i)) \\
 &\quad + \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} C_{i\alpha}^{n*} C_{j\beta}^n f_{i\alpha} + 1/2 \sum_{i,j\alpha} (Q_i - Z_i)(Q_j - Z_j) V(r_i - r_j) \\
 &\quad + \sum_n \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} C_{i\alpha}^{n*} C_{j\beta}^n H_{i\alpha j\beta} \quad (12)
 \end{aligned}$$

このときi原子に働く力は、固有ベクトル成分(C_{iα}ⁿ)もすべてr_iで偏微分し、H_{iαjβ}のエルミート性を使えば、

$$\begin{aligned}
 -F_i &= \partial E_{ij} / \partial r_i \\
 &= \sum_n \sum_{i\alpha} (\partial C_{i\alpha}^{n*} / \partial r_i) [C_{i\alpha}^n (E_{i\alpha}^0 + U_i(Q_i - Z_i) + f_{i\alpha}) \\
 &\quad + C_{i\alpha}^n \sum_{j\beta} (Q_j - Z_j) V(r_i - r_j) + \sum_{j\beta} H_{i\alpha j\beta} C_{j\beta}^n] \\
 &\quad + \sum_n \sum_{i\alpha} [\text{複素共役項}] \\
 &\quad + \sum_n \sum_{i\alpha} C_{i\alpha}^{n*} C_{i\alpha}^n (\partial f_{i\alpha} / \partial r_i) \\
 &\quad + 1/2 \sum_{i,j\alpha} (Q_i - Z_i)(Q_j - Z_j) (\partial V(r_i - r_j) / \partial r_i) \\
 &\quad + \sum_n \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} C_{i\alpha}^{n*} C_{j\beta}^n (\partial H_{i\alpha j\beta} / \partial r_i) \quad (13)
 \end{aligned}$$

となる。第一項と第二項に(11)式を代入すると、

$$\begin{aligned}
 -F_i &= \sum_n E_n \sum_{i\alpha} (\partial C_{i\alpha}^{n*} / \partial r_i) C_{i\alpha}^n + C_{i\alpha}^{n*} (\partial C_{i\alpha}^n / \partial r_i) \\
 &\quad + \sum_n \sum_{i\alpha} C_{i\alpha}^{n*} C_{i\alpha}^n (\partial f_{i\alpha} / \partial r_i) \\
 &\quad + 1/2 \sum_{i,j\alpha} (Q_i - Z_i)(Q_j - Z_j) (\partial V(r_i - r_j) / \partial r_i) \\
 &\quad + \sum_n \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} C_{i\alpha}^{n*} C_{j\beta}^n (\partial H_{i\alpha j\beta} / \partial r_i) \quad (14)
 \end{aligned}$$

規格化条件∑_{iα} C_{iα}^{n*} C_{iα}ⁿ = 1から一行目は消えて、}

$$\begin{aligned}
E_1 = & \sum_{n, i \neq j}^{occ} C_{i\alpha}^n C_{j\alpha}^n (\partial f_{i\alpha} / \partial r_{ij}) \\
& + [1/2 \sum_{i, j \neq k} (Q_i - Z_i)(Q_j - Z_j) (\partial V(r_{ij} - r_{jk}) / \partial r_{ij})] \\
& + \sum_{n, i \neq j}^{occ} C_{i\alpha}^n C_{j\beta}^n (\partial H_{i\alpha, j\beta} / \partial r_{ij}) \quad (15)
\end{aligned}$$

以上により、セルフコンシステントに固有ベクトルや占有数が与えられれば、それらの微分を扱うことなく力が容易に計算できることが示された。

6-4 SiC、Si及びCのためのパラメータと関数型の検討

(1) Majewski, Voglの関数型とパラメータ

SCTB法ではハミルトニアン¹⁾の二中心積分や重なり積分、原子間静電相互作用関数などの関数型やパラメータを半経験的に実験値を再現するように与える。すでにMajewski, Voglは単純な関数型とパラメータから多くのsp元素の化合物の性質が再現されることを明らかにしている¹⁾。本節では、次章でのSiC中の結晶粒界計算への応用をめざして、関数型とパラメータのfittingを行う。SiC中の結晶粒界にはSiやC同士の同種原子間結合が存在する可能性があるため、SiCの構造的諸性質のみならず、SiやCの特性も再現されねばならない。(なお、以下SiCはzinc-blende構造のものを扱う。)

まず、以下に示すMajewski, Voglの関数型とパラメータでSiC、Si及びCの完全結晶の特性がどれほど再現できるか確かめる。ハミルトニアン¹⁾の二中心積分は、各原子のs軌道とp軌道を基底に取り、原子間距離依存性を r^{-2} 型とし、

$$H_{ij}^{(s)} = \eta_{ij} \alpha^2 / m r^2 \quad (16)$$

で与える。この形は半導体の電子構造につき強結合近似によるバンドと自由電子論からのバンドとの比較から提唱されたもので¹⁰⁾、経験的に多くのsp元素や化合物で有効であることが知られている。第一近接原子についてのパラメータのセット (η_{ij}) は、diamond構造やzinc-blende構造の様々な半導体、絶縁体のバンド構造計算へのfittingから統一的な値が決められており¹⁰⁾、表1に示す。通常、第二近接原子間の相互作用は無視できる。各自由原子の軌道単位 E_{α}^0 や原子内クーロン反発 U_{α} も表1に示す^{10, 14)}。

原子間有効静電相互作用関数 $V(r_{ij} - r_{kl})$ は、近距離での電荷の重なるの効果を取り入れるため、Majewski, Voglは次の形を用いている¹⁵⁾。

$$\begin{aligned}
V(r_{ij} - r_{kl}) = & e^2 / |r_{ij} - r_{kl}| \\
= & (e^2 / |r_{ij} - r_{kl}|) \exp[-(U_{\alpha} + U_{\beta}) |r_{ij} - r_{kl}| / (2e^2)] \quad (17)
\end{aligned}$$

U_{α} と U_{β} は、アニオンとカチオンの原子内クーロン反発である。

表1 SCTB法におけるパラメータ¹⁾。添え字の α, β はそれぞれアニオン、カチオンの意。

	Si	C
E_{α}^0 (eV)	-14.66	-19.19
E_{β}^0 (eV)	-8.08	-11.79
U_{α} (eV)	7.64	11.76
$\eta_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$	-1.38	
$\eta_{\alpha\alpha\beta\beta}$	1.68	
$\eta_{\beta\beta\beta\beta}$		1.92
$\eta_{\alpha\beta\beta\alpha}$	2.20	
$\eta_{\alpha\beta\alpha\beta}$		-0.55

(17)式第一項の和は、結晶やスーパーセルでは実空間の計算で収束せず、イオン結晶の計算に用いられるEwald法の利用が必要である¹⁶⁾。(6)式の Φ_{α} と Φ_{β} での(17)式第一項部分の和は以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}
\Phi_{\alpha}^{\pm} = & e^{\pm} \sum_{R \neq 0} 1 / |R| \\
= & e^{\pm} [(\pi / v_c / \gamma^2) \sum_{G \neq 0} \exp(-G^2 / 4\gamma^2) / G^2 / 4\gamma^2 \\
& + \sum_{R \neq 0} (1 / |R|) \operatorname{erfc}(|R| \gamma) - 2\gamma / \sqrt{\pi}] \quad (18a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Phi_{\beta}^{\pm} = & e^{\pm} \sum_{R} 1 / (|t_j + R - t_i|) \\
= & e^{\pm} [(\pi / v_c / \gamma^2) \sum_{G \neq 0} \exp[iG \cdot (t_j - t_i)] \exp(-G^2 / 4\gamma^2) / G^2 / 4\gamma^2 \\
& + \sum_{R} (1 / (|t_j + R - t_i|)) \operatorname{erfc}(|t_j + R - t_i| \gamma)] \quad (18b)
\end{aligned}$$

γ は収束を速くするように選ぶパラメータである。 v は単位胞の体積、 $\{G\}$ 、 $\{R\}$ はそれぞれ周期形の逆格子ベクトルと格子ベクトルである。(10)式の力の計算における微分も(18a)(18b)式の微分形の計算から与えられる。なお、zinc-blende構造のSiCについて、 $\{G\}$ についての和は $\{G\}$ が 20\AA^{-1} 以上のものまで取れば収束し、 $\{R\}$ についての和は $\{R\}$ が 10\AA^{-1} 以上のものまで取れば収束した。なお、(17)式第二項の和はおおよそ 60\AA^{-1} 以上のものまで取れば収束する。

(7)式中の重なり行列の要素 S_{ij} もハミルトニアンと同様に二中心近似によりいくつかの重なり積分のみ与えればよい。二中心重なり積分つき、Majewski, Voglは拡張ヒュッケル法から次の $1/r^3$ 型の関数型を用いている。

$$S_{ij} = \gamma_{ij} [2 / (E_{i0} + E_{j0})] (\hbar^2 / m) (d_{ij} / K r^3) \quad (19)$$

ここで $d_{ij} = e^2 (1/U_i + 1/U_j) / 2$ である。Majewski, Voglは様々な半導体、化合物の格子定数と体積弾性率を全体的にうまく再現するように周期表の行ごとに K の値を決めている。

SiC, Si, Cについて、以上のMajewski, Voglの関数型とパラメータによる結合エネルギー E_{ij} と体積弾性率 B の計算結果を K の値、有効原子電荷とともに表2に示す。 K の値は格子定数の実験値を再現するように系ごとにfittingした。zinc-blende構造とdiamond構造のバンド構造エネルギー計算でのブリルアン・ゾーン内積分は特殊点法¹⁷⁾(60点)を用いた。結合エネルギーと実験値(凝集エネルギー E_{coh} にマイナス符号をつけたもの)を比較するため、基準となる E_{coh}^0 にはスピン偏極エネルギーも含んでいる。

表2 Majewski, Voglの関数型(1/r³型重なり積分)による計算結果。括弧内は実験値。

	Si	SiC	C
K	1.1507	1.4673	1.7637
E_{coh} (eV/cell)	9.59	12.85	15.19
E_{coh}^0 (eV/cell)	-37.33	-59.72	-91.09
E_{coh}^0 (eV/cell)	14.93	23.98	36.44
E_{ij} (eV/cell)	-	-1.47	-
E_E (eV/cell)	-12.81 (-9.26)	-24.36 (-12.68)	-36.47 (-14.74)
B (Mbar)	0.88 (0.99)	2.90 (2.24)	8.24 (4.43)
有効原子電荷	-	0.4498e	-

表2の結果について、SiCの有効原子電荷は格子振動の測定から推定される値 $0.41e^{18)}$ に近い。Siの E_E と B は良好に再現されている。しかし、SiCとCについては E_E 、 B の絶対値がともに実験値に比べかなり大きい値になっている。また、計算値はSiCの熱力学的安定条件 $E_{coh} > (E_{coh}(Si) + E_{coh}(C))$ を再現しておらず、これはSiC中の同種原子バンドのエネルギーを計算する上で問題である。

E_E と B の絶対値を大きく再現することは、Majewski, VoglもBeOなど格子定数の小さな物質で経験している¹⁷⁾。最も重要なものは、重なり積分 S_{ij} の関数型であると考えられる¹⁹⁾。そこで、以下、他の関数型やパラメータは同じとして、 S_{ij} についてのみいくつかの関数型をテストしてみる。

(2) 1/r³型の重なり積分

1/r³型重なり積分のかわりにHarrisonが最初に拡張ヒュッケル法から提案した1/r²型¹⁹⁾を用いてみる。(19)式の $d_{ij}/K r^3$ を $1/K r^2$ で置き換え、 K を格子定数を再現するようにfittingした。 E_E と B などの計算結果を表3に示す。

各エネルギー項を表2のものと比較すると、 S_{ij} の変化は主として E_E に影響し、他の項はほとんど変わらないことがわかる。1/r²型を用いることにより E_E が大きくなり、SiCとCにつき計算値と実験値の隔りは幾分改善されている。Siについては E_E の計算値は実験値に近いが、 B がかなり小さく再現されている。また、SiCの熱力学的安定条件は依然として満たされていない。

表3 1/r²型重なり積分による計算結果。括弧内は実験値。

	Si	SiC	C
K	0.6074	0.9144	1.4502
E_{coh} (eV/cell)	9.70	12.98	15.35
E_{coh}^0 (eV/cell)	-37.43	-59.83	-91.22
E_E (eV/cell)	18.71	30.03	45.61
E_{ij} (eV/cell)	-	-1.46	-
E_E (eV/cell)	-9.02 (-9.26)	-18.29 (-12.68)	-30.26 (-14.74)
B (Mbar)	0.55 (0.99)	1.89 (2.24)	5.42 (4.43)
有効原子電荷	-	0.4483e	-

一般に S_{1100} について $1/r^n$ の形を考えると、 E_F と B につき以下のような単純な分析が可能である。 E_F をボンド長 r の関数とすると各エネルギー項のうち r に直接的に依存するのは E_{100} と E_{000} である。ブリルアン・ゾーン内積分を各ボンドごとの結合軌道準位で置き換える結合軌道モデルの考え方¹⁰⁾から、 E_F のうち直接ボンド長 r に依存する部分を各ボンドごとのエネルギー $E_{0000}(r) = E_{100}(r) + E_{000}(r)$ の和で表すとすれば、 $E_{100}(r)$ と $E_{000}(r)$ は $-\alpha/r^2$ 、 β/r^{n+2} と表せる。 α は SiC、Si、C に共通である。ボンド長 ra を再現する条件から β は α と ra により表され、

$$E_{0000}(ra) = -\alpha/ra^2 + [2/(n+2)]\alpha/ra^2 = -[n/(n+2)]\alpha/ra^2 \quad (20)$$

と表せる。体積弾性率はボンド当りの $E_{0000}(ra)$ の二階微分から

$$B = (1/4\sqrt{3})2n(\alpha/ra^3) \quad (21)$$

となる。

n に 3 と 2 を代入すれば表 2、3 の計算値が (20) (21) 式の関係にはほぼしたがっていることが確認できる。(20) 式のように $E_{100}(ra)$ と $E_{000}(ra)$ の計算値はボンド長の -2 乗に比例しており、 $E_{100}(ra)$ に対する $E_{000}(ra)$ の比は表 2 と 3 でそれぞれ -2/5 と -1/2 である。(21) 式のように B の計算値はボンド長の -5 乗に比例しており、表 2 の値と表 3 の値の比は約 3:2 になっている。

(20) (21) 式分析からは、どのような n の値に対しても、Si と SiC、C についての $E_{100}(ra)$ の比はボンド長の -2 乗に比例し、約 1:1.6:2.3 になり、 B の計算値の比はボンド長の -5 乗から、約 1:3.0:8.2 になることがわかる。これらは E_F 、 B の実験値の Si、SiC、C についての比、1:1.4:1.6 及び 1:2.3:4.5 とかけ離れており、共通な $1/r^n$ 型での Si、SiC、C の三物質の基本的特性の再現は困難であるといえる。

(3) $p/r^m + q/r^n$ 型の重なり積分

Si や SiC、C それぞれごとの特性の計算には $1/r^2$ 型や $1/r^n$ 型の重なり積分は有効であるが、三物質全ての特性を統一的に再現し、特に SiC の熱力学的安定条件を満たすためには他の関数型の検討が必要である。もう少し現象論的に $p/r^m + q/r^n$ 型の関数を考え、 p と q は平衡ボンド長とともに結合エネルギーの実験値をも再現するように fitting するものとする。

まず m と n の値を決めよう (簡単のため整数とする)。(19) 式 S_{1100} の d_0/Kr^3 を $p/r^m + q/r^n$ (ただし、 $p, q > 0, m > n \geq 0$ とする) で置き換える。上述と同様にボンドエネルギーは $E_{100}(r) = -\alpha/r^2 + \beta/r^{n+2} + \gamma/r^{m+2}$ で近似できる (ただし、 $\alpha, \beta,$

$\gamma > 0$)。 β, γ はボンド長、結合エネルギーを再現するように与えられるが、 S_{1100} は専ら E_{100} を変化させるので、 E_F の実験値への fitting は E_F の実験値から E_{100} 以外の項を差し引いた値 E_{0000} への $E_{100}(ra)$ の fitting と考えてよい。結局、 β, γ を $m, n, \alpha, ra, E_{0000}$ で表すことができ、 B は次式のように単純化できる。

$$B = (1/4\sqrt{3})\{1(m+2)(n+2)(1+E_{0000}/E_{100}(ra)) - mn\}\alpha/ra^3 \quad (22)$$

ここで $E_{100}(ra) = -\alpha/ra^2$ である。 $E_{0000}/E_{100}(ra)$ の値は S_{1100} の形にそれほど依存しないから表 2 または 3 の値が使える。 $\beta, \gamma > 0$ の条件のもと、(21) 式での見積りと実験値との関係を参考にすれば、(22) 式について、Si、SiC、C のすべての B の実験値を最もうまく与えるような m, n の値を決めることができ、それは $m=4$ と $n=0$ である。

表 4 に S_{1100} に $p/r^4 + q$ 型関数を用いた計算結果を示す。主として E_{100} が変化して E_F の実験値が再現されている。表 2、3 に比べて、Si、SiC、C すべての B が良好に再現されていることがわかる。もちろん、SiC の熱力学的安定条件も満たされている。

表 4 $p/r^4 + q$ 型重なり積分による計算結果。括弧内は実験値。

	Si	SiC	C
p (\AA^{-2})	0.6883	0.4244	0.2988
q (\AA^{-4})	0.0214	0.0635	0.1586
E_{100} (eV/cell)	9.69	13.09	15.63
E_{000} (eV/cell)	-37.42	-59.93	-91.41
E_{0000} (eV/cell)	18.47	35.61	61.04
E_{0000} (eV/cell)	-	-1.45	-
E_F (eV/cell)	-9.26 (-9.26)	-12.68 (-12.68)	-14.74 (-14.74)
B (Mbar)	0.89 (0.99)	2.36 (2.24)	5.45 (4.43)
有効原子電荷	-	0.4469e	-

表 5 にこれまでの S_{1100} の様々の関数型での結果をまとめて示す。なお、 $p \exp(-qr)$ 型は、 p と q を平衡ボンド長、 E_F の実験値を再現するように決めたものだが、体積弾性率 B がうまく再現できていない。格子振動数 $T_0(\Gamma)$ と s-p mixing の計算結果も示してある。

s-p mixingはp軌道占有数のs軌道占有数に対する比である²⁴⁾。なお格子振動数の計算での全エネルギーの三階微分の計算には、(10)式による原子に働く力の計算を利用した。なお、Siについて計算結果は、PaxtonとSuttonによるTBB法の計算結果²⁵⁾と比較できる。彼らはE₁につき原子間二体ポテンシャルを用いており、今回の1/r⁻¹型、1/r⁻²型の重なり積分が彼らの1/r⁻²型、1/r⁻³型の圧力ポテンシャルに対応する。

以上の結果をまとめると、重なり積分S_{ij}につき、1/r⁻²型はSiCとCの構造的性質を再現するのに適し、1/r⁻¹型はSiに適する。p/r³+q型は、Si、SiC、Cの全ての構造的性質の再現に適し、とりわけSiCの熱力学的安定条件も満たされる。

表5 様々の重なり積分関数型を用いたSCTB法によるSi、SiC、Cの基本的特性計算結果。

	Si	SiC	C
E ₁ (eV/cell)			
1/r ⁻¹	-12.81	-24.36	-39.47
1/r ⁻²	-9.02	-18.29	-30.26
p/r ³ +q	-9.26	-12.58	-14.74
pexp(-qr)	-9.26	-12.68	-14.74
	(-9.26)	(-12.68)	(-14.74)
B (Mbar)			
1/r ⁻¹	0.88	2.90	8.24
1/r ⁻²	0.55	1.89	5.42
p/r ³ +q	0.89	2.36	5.45
pexp(-qr)	0.40	0.84	1.36
	(0.99)	(2.24)	(4.43)
T ₀ (Γ) (THz)			
1/r ⁻¹	16.9	33.8	60.3
p/r ³ +q	17.0	31.1	50.9
	(15.5)	(23.9)	(39.2)
s-p mixing			
1/r ⁻¹	1.872	2.194	2.439
1/r ⁻²	1.888	2.219	2.472
p/r ³ +q	1.887	2.243	2.529

6-5 SiCとSiの構造安定性

(1) エネルギー項の体積依存性

これまで、主として完全結晶の性質の議論であったが、本節では、上述のようにして決めた関数型とパラメータによりSiCとSiの結合の性質や構造安定性がどれほど再現できるか確かめてみる。以下示すように、他の強結合近似法と同様に四配位以外の構造についてはあまり定量的な結果は得られない欠点が存在している。

図1は、SiとSiCの結合エネルギーの各項の体積依存性を示す。重なり積分にp/r³+q型を用いている。Cについての結果も定性的には同様であった。重なり積分に別の関数型を用いる場合、主としてE₀の形が変わる。いずれの場合も主としてE₀とE₁が結合エネルギーや構造的性質を支配していることがわかる。SiCにおけるE₁の体積依存性は小さく、結合エネルギーに占める割合も小さい。ただし、これは完全結晶についての結果であり、格子欠陥においてはE₁が重要になる可能性がある。

図1では、いずれの系でもE₀は体積が減るにしたがってゆっくり増えている。E₁は単体では自由原子から固体が形成されることによりs軌道電子がp軌道に励起するプロモーションエネルギーであるが、SiCでは、プロモーションエネルギーに加えて電荷移動の効果(原子内静電エネルギーの変化と原子単位差による電荷移動でのエネルギー利得)が含まれる。しかし、電荷移動の効果はC原子での原子内静電エネルギーの増加が電荷移動による利得と打ち消し合ってそれほど大きくない。PaxtonらがTBB法の計算で見いだしているように²⁵⁾、s-p mixingが体積の減少と共に増加することが今回のSi、SiC、Cの計算でも見いだされ、これによるプロモーションエネルギーの増加がE₁の体積依存性の主な原因である。

SiCでのE₁の体積依存性は小さいが、体積が増えるにしたがって負方向に絶対値が増えて最小値になり、やがて増加している。これは、体積が増えるほど有効原子電荷が増えることと相互作用関数が小さくなることの相反する二つの効果の結果である。

ところで、体積が大きくなるほど有効原子電荷が大きくなる今回の結果は、ハミルトニアンの非対角項の絶対値が体積、つまり原子間距離と共に減少することの結果であり、強結合近似法に共通のものである¹³⁾。こうした結果は、多くの化合物半導体、絶縁体で観察されるtransverse effective charge e_r'の正の体積依存性²⁶⁾と合致している。ところが、SiCについては圧縮下でのe_r'の増加(負の体積依存性)が実験的に確認されており²⁷⁾、他の化合物の実験結果や強結合近似からの予測と異なっている。最近、Christensenらは、この現象がSiCのC原子が周期表の第一周期にあるため内殻にp軌道を持たぬことによる特別の性質であることをLMO法から第一原理的に示している²⁸⁾。

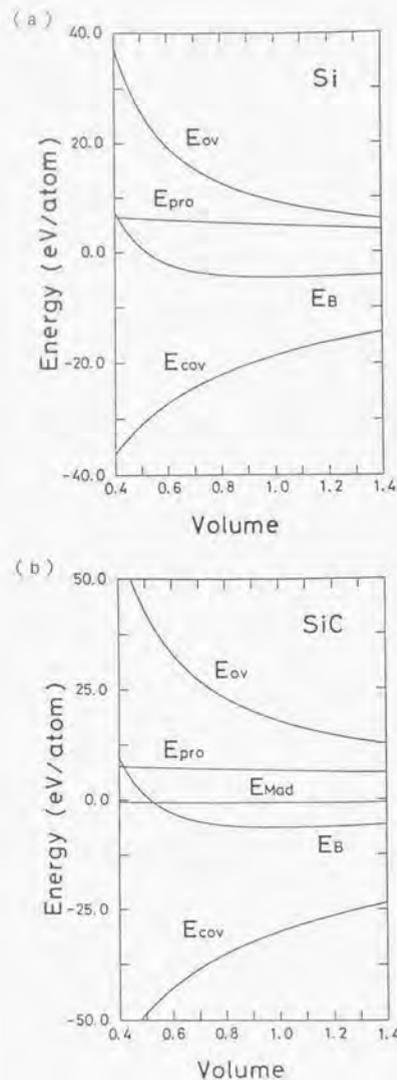


図1 SCTB法による(a) Siと(b) SiCの結合エネルギーと各エネルギー項の体積依存性。重なり積分に p/r^3+q 型を用いている。横軸の1.0が完全結晶平衡体積。

(2) 様々な結晶型の結合エネルギー

図2と3は、SiとSiCの様々な結晶型についての結合エネルギーの体積依存性の計算結果を示す。重なり積分について、 $1/r^3$ 型と p/r^3+q 型の両方の結果を示す。 β -Sn構造の軸比 c/a については、Siは0.5516、SiCは0.6に保った。diamond構造とzinc-blende構造以外の結晶構造については、Majewski, Voglの与えた第二近接用パラメータセット $\{r, \mu, \nu\}$ を使って第二近接原子までハミルトニアンと重なり積分を取ったが、それほど寄与は大きくない。

図2のSiについては、二通りの重なり積分につきdiamond構造の安定性と圧力下での β -Sn構造への相転移の可能性が再現されている。どちらの重なり積分型も少なくとも四配位の構造については信頼性があると言える。しかし、fccやbccといった配位数の大きい稠密構造のエネルギーと平衡体積については、他の強結合近似法^{24,25)}と同様にうまく再現できていない。特に p/r^3+q 型の場合、第一原理計算の結果²⁶⁾に比べて、配位数の大きい稠密構造のエネルギーをかなり高く再現している。

図3のSiCについての結果もSiの結果と似ている。最近の第一原理計算結果^{24,25)}に比べ、稠密構造のエネルギーは高くなっているが、二通りの重なり積分型は共にzinc-blende構造の安定性は再現している。Siと同様に β -Sn構造への加圧による相転移が予想される結果となっている。これは、イオン結合性と結晶構造の関係の議論²⁷⁾からは理解できるが、最近の第一原理計算では、 β -Sn構造よりもNaCl構造への相転移が予想されている^{24,25)}。これもC原子が第一周期にあるため内殻p軌道の不在による特別の効果と考えられる。上記有効原子電荷の体積依存性も含めて、今回のような統一関数型を用いる方法は、こうした第一周期元素に特有の性質を再現するには向かないようである。そのためにはハミルトニアンの要素も含めて、それぞれの物質ごとのfittingが必要であろう。

(3) wurtzite構造との比較

SiとSiCにつき、wurtzite構造のエネルギーを計算し、diamond構造、zinc-blende構造のものと比較した。なお、軸比は理想値に保った。重なり積分に $1/r^3$ 型を用いた結果を表6に示す。

Siの場合、diamond構造の方がwurtzite構造よりも二原子当り0.0055eV安定であった。なお、密度汎関数法による計算では、両者の差は0.02eVである²⁸⁾。各エネルギー項の寄与は次のように分析される。まず、原子間の結合の観点からはwurtzite構造の方が有利でs-p mixingも大きい。したがって E_{ov} はwurtzite構造の方を安定化させ、 E_{cov} は逆に働く。 E_{pro} は、 r が f より大きいためdiamond構造の方が大きい。結局、以上三つの項のバランスからdiamond構造の方が安定になる。微妙なバランスなのでエネルギー差の絶対値は用いたパラメータなどに大きく依存すると考えられる。精度を上げるには、二つ結晶構造の電子構造等を精度よく再現するようパラメータを選ぶことが必要であろう。

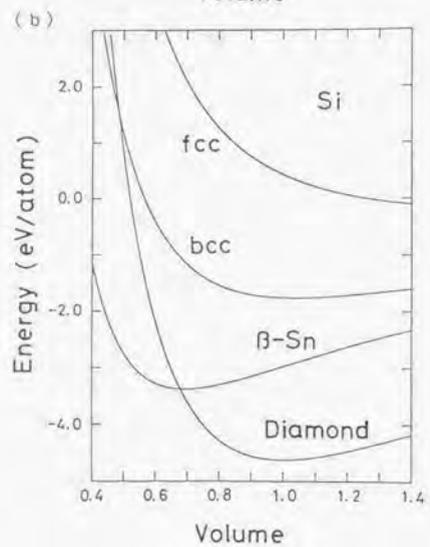
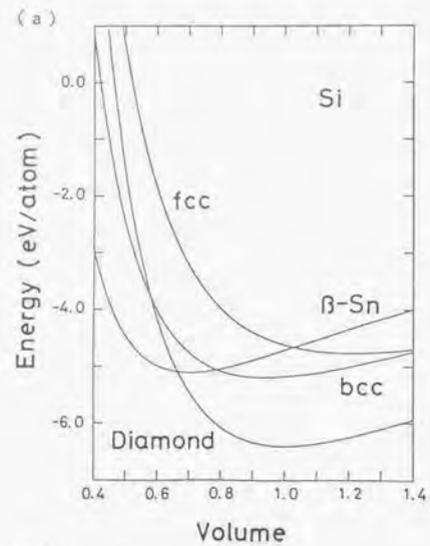


図2 SCTB法によるSiの様々の結晶構造での結合エネルギーの体積依存性の計算結果。
 (a)、(b)はそれぞれ重なり積分に $1/r^3$ 型、 p/r^4+q 型を用いたもの。

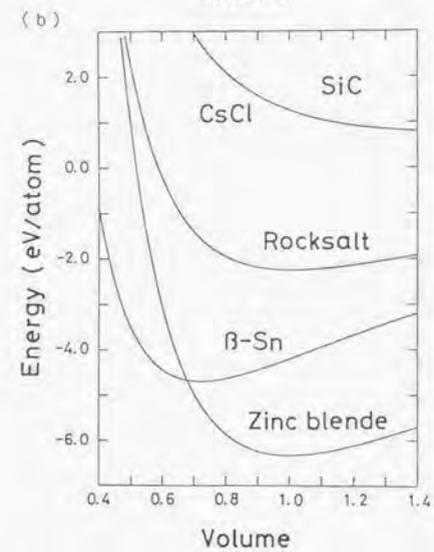
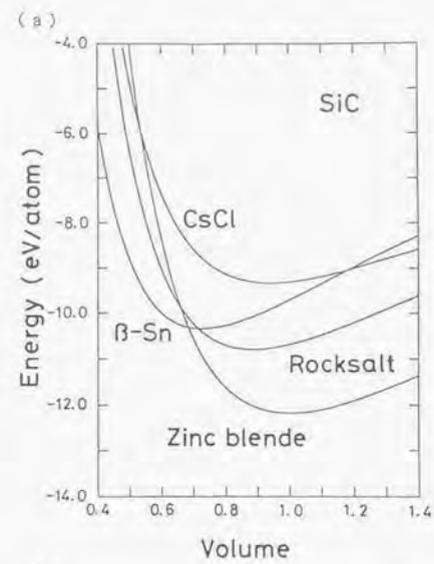


図3 SCTB法によるSiCの様々の結晶構造での結合エネルギーの体積依存性の計算結果。
 (a)、(b)はそれぞれ重なり積分に $1/r^3$ 型、 p/r^4+q 型を用いたもの。

SiCの場合、wurtzite構造の方がzinc-blende構造よりも二原子当り0.0009eV安定であった。これは、zinc-blende構造の方が0.006eV安定とする密度汎関数法の結果²⁹⁾と異なっている。しかしながら、0.006eVはかなり小さな値であり、実験的にもSiに比べて二つの構造でエネルギー差があまりないことが知られている。重要なことは、今回の計算結果はこの点を定性的には再現していることであり、パラメータの与え方により精度をもっと上げることは不可能ではない。表6のエネルギー項を見ると、 E_{core} 、 E_{sp} 、 E_{orb} の二つの構造の安定性についての役割はSiの場合と同じである。重要なことは、wurtzite構造をより安定化させ、二つの構造のエネルギー差を小さくしているのは、Siには含まれない E_{HSA} であることである。wurtzite構造は原子間の静電相互作用にとって有利で、zinc-blende構造の化合物よりイオン結合性の強い化合物がこの構造をとることが知られている³⁰⁾。SiCについて積層欠陥エネルギーや多型間のエネルギー差が小さいことは、こうした有効原子電荷の原子間相互作用の観点から説明できそうであり、 E_{HSA} を扱うSCTB法はこうした性質の取扱が可能である。

表6 Siのdiamond構造、wurtzite構造、SiCのzinc-blende構造、wurtzite構造のSCTB法による比較。1/r³型重なり積分の場合の結合エネルギー、各エネルギー項、s-p mixing、有効原子電荷の計算結果を示す(エネルギーはeV単位で2原子当りのもの)。

構造	E_{c}	E_{core}	E_{orb}	E_{sp}	E_{HSA}	s-p mixing	有効原子電荷
Si							
diamond	-12.8069	9.5917	-37.3310	14.9324	-	1.8717	-
wurtzite	-12.8013	9.6073	-37.3398	14.9312	-	1.8741	-
SiC							
zinc-blende	-24.3626	12.8495	-59.7213	23.9793	-1.4702	2.1935	0.4498e
wurtzite	-24.3638	12.8690	-59.7338	23.9770	-1.4758	2.1965	0.4504e

6. 6. 考察

p/r³+q型の重なり積分は、Si、SiC、Cすべての基本的性質を再現するような統一的なp/r³+q/r³型の関数があると仮定して求めた現象論的関数であり、その形自体が物

理的な意味を持つものではない。当然、他の関数型でのfittingも不可能ではない。しかしながら、今回の関数型を用いることにより、Si、SiC、Cについて、少なくとも各原子が四配位を保って歪もそれほど大きくない系については、エネルギーや構造の性質をうまく与えることは確かである。(これらの条件は次章で扱う粒界モデルでは満たされている。)

もちろん、SCTB法によりもう少し定量的な結果を得るためには、今回のような統一的な関数型やパラメータを用いるよりも物質ごとに関数型やパラメータを選ぶ方が有効であろう。とりわけ、第一周期元素Cの特別な性質に起因する特性を表すには、重なり積分やハミルトニアンの中核積分についてさらなる検討が必要であろう。

なお、Siなどで四配位の構造以外について結合エネルギーや平衡体積の計算精度が大きく落ちることは、今回のSCTB法のみならず、SETB法やTBB法など強結合近似法に共通の欠点である。本論文第5章で検討したように、最近、稠密構造まで含めてエネルギーと平衡体積の再現性の改善を図るTransferable SETB法が提案されている³¹⁻³³⁾。これは、ハミルトニアンや斥力ポテンシャルの長距離での振舞いを修正するものであり、SCTB法についても今後同様の改善が可能と考えられる。

最後に、今回のSCTB法の、従来の強結合近似法、とりわけTBB法⁷⁾に比較した利点について述べる。TBB法においてはセルフコンシステンシーとして局所的電荷中性条件を仮定し、ハミルトニアンの対角項を上下さすことにより原子間の電荷移動を起らないようにする。電子間相互作用は原子内についてのみsiteエネルギーとして取り入れられる。SCTB法においては有効原子電荷がセルフコンシステントに計算され、原子間静電相互作用が E_{HSA} 、原子内静電相互作用が E_{orb} に取り入れられる。TBB法や局所的電荷中性条件は、金属や金属間化合物、あるいはバンドギャップの小さな半導体のように原子間の電荷移動が容易に遮蔽される系では有効と考えられる(この点の議論は第2章2-5節参照)。しかしながら、電子密度分布が自由原子の電子密度分布の重ね合わせと大きく異なるイオン結合性の強い化合物についても有効かどうかは疑問である。

もちろん、物質中の電荷分布を各原子ごとに分割する絶対的な方法はなく、各原子ごとの分割領域で見たとき局所的電荷中性条件が成り立つような分割も不可能ではない。したがって、SCTB法での原子間静電相互作用エネルギーをTBB法でもsiteエネルギーなどとして取り入れることも可能かも知れない。そうした場合、SCTB法とTBB法の主な差は全エネルギーの各エネルギー項への分割法の差に過ぎないことになる。しかしながら、筆者らは、イオン結合性と共有結合性を持つsp元素の化合物を扱う場合、SCTB法の方がTBB法よりも本質的に優れていることを強調したい。なぜならば、sp元素の化合物の性質は有効原子電荷間の相互作用の観点を導入することにより有効に説明できるものが多く、局所的電荷中性条件の観点からは、その物理的起源が説明できない現象が存在するのである。このことは特に格子欠陥や乱れた系を扱う場合に重要である。

たとえば、III-V化合物やII-VI化合物のzinc-blende構造からNaCl構造への相転移は原子

間静電相互作用と共有結合エネルギーのバランスで説明できることが、LMO法でfrozen potential近似を用いることにより示されている¹³⁾。また、いくつかの実験データから、III-V化合物やII-VI化合物では、原子間静電相互作用がwurtzite構造のeclipsed配置をzinc-blende構造のstaggered配置よりも安定化させるように働き、このことが積層欠陥エネルギーを支配するであろうことが推定されている¹⁴⁾。また、最近、有効原子電荷とそれらの相互作用が、化合物半導体の表面原子構造の決定に大きな効果を及ぼすことが指摘されている。Tsaiら¹⁵⁾は、zinc-blende構造化合物半導体の(110)表面の安定原子構造の計算を第一原理から行い、rigid-rotationモデルの範囲内で表面原子の緩和角を決めているが、化合物のイオン結合性が増すほど表面アニオンと表面下のカチオンとの間の静電力により緩和角が小さくなることを見だしている。以上のような現象や性質は、有効原子電荷の間の静電相互作用を取り入れるSCTB法においては説明することが原理的に可能である。しかしながら、局所的電荷中性条件を課すTBB法においては必ずしも可能ではない。

以上の観点はSiCにおいても重要である。SiCの有効原子電荷は小さくはない。最近の第一原理計算によれば、自由原子の電子密度分布の重ね合わせに比べ電子がSi原子からC原子に流れ込んでいることが確認されている^{16,17)}。C原子が第一周期元素のため内殻p軌道を持たないことも電荷移動を促進する一因であり、SiCは従来の分光学的な定義によるイオン結合性¹⁸⁾から推定される性質よりも実質的に大きなイオン結合性を持つと言える。したがって、SiCについての計算には従来のSETB法やTBB法のような方法でなくSCTB法を用いることが必要である。前節でも指摘したように、積層欠陥エネルギーや多型間のエネルギー差が小さいというSiC特有の性質は、原子間静電相互作用を取り入れることにより理解できる。もし電荷中性条件をSiCに課したならば、SiとCの中間的特性しか再現できないであろう。

6-7 結論

SCTB法はイオン結合性と共有結合性を併せ持つ系を扱うことができる。他の強結合近似法と同様に、Hellmann-Feynmanの定理により原子に働く力を簡単に計算できるため、格子欠陥や乱れた系の計算に用いることができる。今回、SCTB法による格子欠陥のスーパーセル計算での、電子構造、全エネルギー、原子に働く力の各計算法の具体的formalismを明らかにした。重なり積分やハミルトニアン¹⁹⁾の二中心積分、原子間静電相互作用関数などの関数型やパラメータをうまく調整することにより、SCTB法は従来の強結合近似法では扱えなかったイオン結合性と共有結合性を併せ持つsp元素化合物の格子欠陥や乱れた系を扱える有力な計算手段となると言える。

SCTB法をSiC中の格子欠陥に適用することをめざして、Si、SiC、Cの基本的性質を再現

できるように関数型やパラメータの検討、調整を行った。重なり積分の関数型について、 $1/r^2$ 型はSiCとCに適し、 $1/r$ 型はSiに適すること、 p/r^2+q 型ではSi、SiC、Cの基本的な構造的性質とSiCの熱力学的安定性が再現できることが明らかになった。また、SiとSiCの結合の性質と構造安定性がSCTB法により分析された。今回の関数型とパラメータにより、SiC中の格子欠陥について、少なくとも各原子が四配位を保った構造については比較的精度の高い原子配列とエネルギー、電子構造の計算が可能であると言える。

第6章の文献

- 1) R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985); Phys. Rev. Lett. 60, 204 (1988).
- 2) "Computer Simulation in Solids", edited by C.R.A. Catlow and W.C. Mackrodt (Springer, Berlin, 1982) など.
- 3) F.H. Stillinger and T.A. Weber, Phys. Rev. B31, 5262 (1985); J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 56, 632 (1986); Phys. Rev. B37, 6991 (1988) など.
- 4) D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 41, 1062 (1978); Phys. Rev. B29, 785 (1984).
- 5) A.P. Sutton, M.W. Finnis, D.G. Pettifor and Y. Ohta, J. Phys. C21, 35 (1988).
- 6) J.C. Slater and G.F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- 7) J.A. Majewski and P. Vogl, Phys. Rev. B35, 9666 (1987).
- 8) M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata and M. Kinoshita, Phys. Stat. Sol. (b)152, 533 (1989).
- 9) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, J. Phys.:Condens. Matter 2, 7791 (1990).
- 10) W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids" (Freeman, San Francisco, 1980).
- 11) W.A. Harrison, Phys. Rev. B23, 5230 (1981).
- 12) P. Vogl, H.P. Hjalmarson and J.D. Dow, J. Phys. Chem. Solids 44, 365 (1983).
- 13) E. Clementi and C. Roetti, At. Data Nucl. Data Tables 14, 177 (1974).
- 14) W.A. Harrison, Phys. Rev. B31, 2121 (1985).
- 15) A.L. Companion and F.O. Ellison, J. Chem. Phys. 32, 1132 (1960).
- 16) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics, 6th ed." (John Wiley, New York, 1986).
- 17) D.J. Chadi and M.L. Cohen, Phys. Rev. B8, 5747 (1973).
- 18) J.G. Phillips and J.A. Van Vechten, Phys. Rev. Lett. 23, 1115 (1969).
- 19) W.A. Harrison, Phys. Rev. B27, 3592 (1983).
- 20) A.T. Paxton, A.P. Sutton and C.M.M. Nex, J. Phys. C20, L263 (1987).
- 21) A.T. Paxton and A.P. Sutton, Acta Metall. 37, 1693 (1989).
- 22) B.A. Weinstein, Solid State Commun. 24, 595 (1977); R. Trommer, H. Muller, M. Cardona and P. Vogl, Phys. Rev. B21, 4869 (1980).
- 23) D. Olego, M. Cardona and P. Vogl, Phys. Rev. B25, 3878 (1982).
- 24) N.E. Christensen, S. Satpathy and Z. Pawlowska, Phys. Rev. B36, 1032 (1987).
- 25) M.T. Yin and M.L. Cohen, Phys. Rev. B26, 5668 (1982).
- 26) K.J. Chang and M.L. Cohen, Phys. Rev. B35, 8196 (1987).
- 27) J.R. Chelikowsky and J.K. Burdett, Phys. Rev. Lett. 56, 961 (1986); J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. B35, 1174 (1987).
- 28) K.J. Chang and M.L. Cohen, Phys. Rev. B31, 7819 (1985).
- 29) A.T. Paxton, Phil. Mag. B58, 603 (1988).
- 30) J.C. Phillips, "Bonds and Bands in Semiconductors" (Academic Press, New York, 1973).
- 31) L. Goodwin, A.J. Skinner and D.G. Pettifor, Europhys. Lett. 9, 701 (1989).
- 32) S. Sawada, Vacuum 41, 612 (1990).
- 33) N.E. Christensen, O.B. Christensen, Phys. Rev. B33, 4739 (1986).
- 34) S. Takeuchi, K. Suzuki, K. Maeda and H. Iwanaga, Phil. Mag. A50, 171 (1984).
- 35) M.-H. Tsai, J.D. Dow, R.P. Wang and R.V. Kasowski, Phys. Rev. B40, 9818 (1989).

第7章 SiC中の結晶粒界の原子配列と電子構造

7-1 緒言

セラミックスの焼結性や各種機械的、電気的、化学的性質等は、その結晶粒界に支配されることが多い。セラミックスの性質を理解し特性の向上や新たな機能の発現をはかるためには、セラミックス中の粒界の構造と特性を微視的レベルから解明することが不可欠である。最近、各種電顕技術の進歩により、セラミックス中の粒界についても原子レベルからの情報が得られてきている¹⁻⁴⁾。一方、各種理論計算手法と計算機の発達により、セラミックス中の粒界の構造や特性についての微視的レベルからの理論的アプローチが可能になってきている。たとえば、MgOやNiOなど、イオン結合性セラミックスの粒界につき、全エネルギーをイオン間ポテンシャルの和で近似することにより、安定原子配列や界面エネルギーの計算が行われている⁵⁻⁷⁾。しかしながら、SiCやSi₃N₄など共有結合性セラミックスの粒界については理論的アプローチはほとんど行われていない。こうした粒界では、電子構造まで掘り下げた取り扱いが必要である。

ところで、本論文の第5章までに紹介したように、SiやGeなど共有結合性半導体中の結晶粒界の原子配列と電子構造については、電顕観察⁸⁻¹¹⁾や理論計算¹²⁻¹⁴⁾により、かなり多くのことがわかってきている。頻繁に出現する各種対称傾角粒界など規則粒界は、たとえば五員環や七員環などの構造ユニットの配列で組み立てられ、界面でダングリングボンドが再構成し電気的に不活性である。次のステップとして興味深いのは、こうした共有結合性半導体中の粒界の特徴が、結晶構造の類似したGaAsなど化合物半導体やSiC、AlNなど共有結合性セラミックス中の粒界にもあてはまるかどうかである。最近、化合物半導体中の粒界の電顕観察も行われてきており^{15,16)}、理論的説明が求められている。

さて、SiCやGaAsなどzinc-blende構造の粒界構造については、Holt¹⁷⁾が早くから一連の考察とモデル作りを行っている。Siなどdiamond構造中の粒界との際だった差異は、同種原子同士のボンド(wrong bond)や界面の極性(polarity)やstoichiometryの問題が生じることである。zinc-blende構造中ではdiamond構造中の粒界と同様の奇数員環は不可避免的に同種原子ボンドを生む。また、一般に二元化合物の粒界の場合、次節で詳述するように、結晶に極性があるため粒界を形成する二結晶の極性の向きの関係から、表面の場合と同様に極性界面、非極性界面が生じる。極性界面はnonstoichiometricな界面であり、イオン結合性が強い場合電荷の中性的問題が生じ、化合物半導体では余分なキャリアーの問題が生ずると考えられ、また界面エネルギーをstoichiometricなバルクに対して定義できない問題も生じる。こうした同種原子ボンドや界面の極性、stoichiometryの問題は、Siなど共有結合性結晶中の粒界とは異なる化合物半導体や共有結合性セラミックス中の粒界独自の

本質的な問題であり、これらの理論的説明が重要である。

本章では、共有結合性セラミックスの粒界への初めての原子、電子レベルからの理論的アプローチとして、 β -SiC中(112) $\Sigma=9$ 粒界(二次双晶界面)を取り上げる。まず、zinc-blende構造中の対称傾角粒界等における極性界面、非極性界面の定義とその出現条件の結晶学的考察を行う(7-2節)。こうした明確化は世界で初めての試みである。次に β -SiC中の(112) $\Sigma=9$ 粒界の非極性界面と極性界面のそれぞれの構造モデルを構築し(7-3節)、これらに前章で開発したSCTB法に基づくスーパーセル計算を適用し、原子、電子構造を理論的に明らかにする。計算結果をSi中の同種粒界のものと比較するとともに、極性、非極性界面の各モデル間の比較を行い、同種原子ボンドやstoichiometryの効果の解明を試みる(7-5、7-6節)。なお、後述のように極性界面のスーパーセル計算には化合物半導体の極性表面の計算^{17,18)}と同様の注意すべき問題点があり、またstoichiometryの異なるモデル間の相対的安定性の比較も極性表面の場合と同様に化学ポテンシャルを用いた熱力学的分析が必要になる。今回、SiC中のこの粒界について電子論に基づく熱力学的分析を初めて行った(7-7節)。最後にGaAsなど化合物半導体における極性界面と非極性界面の安定性について考察を行い、イオン結合性と共有結合性を併せ持つ結晶中の粒界の一般の特徴を明らかにする(7-8節)。

7-2 化合物半導体における極性界面と非極性界面

zinc-blende構造中の粒界の幾何学的記述を考えると、diamond型半導体中の粒界のそれに加えて二結晶の極性(polarity)の関係が必要である。これはzinc-blende構造に反転対称性がないためである(反転操作は二種類の原子を取り換える操作になる)。diamond構造における一種類の粒界構造に対して、zinc-blende構造では二結晶のそれぞれ二種類の極性の向きを考えて四種類の粒界構造が存在することになる。対称傾角粒界については、これら四種類のうち二つが等価で、三種類となる。これらは、既にHolt¹⁷⁾が議論している二種類のparatwin(inversion twin)と一種類のorthotwin(upright twin)である(以下、twinは任意の回転角の一般の対称傾角粒界と考える)。paratwinは二結晶の極性の向きが界面について鏡面対称になる対称傾角粒界である。paratwinを形成する二結晶をともに反転すればもう一つのparatwinが形成される。orthotwinはparatwinの一方の結晶を反転したもので、orthotwinの二結晶を反転しても等価なorthotwinのままである。なお、paratwinとorthotwinの関係は、Holtが議論しているように、 $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の場合、一方の結晶を 180° 余分に回転した関係、 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の場合、 90° 回転した関係にある。

一方、二元化合物における粒界や逆位相界面などでは、界面に点欠陥などが導入されていないとして、極性表面、非極性表面との類似から、界面領域のstoichiometryにより極性

界面と非極性界面を定義することができる。Sutton²¹⁾が指摘しているように、立方晶系の三元化合物結晶では、周期的な構造を持つ粒界は必ず極性表面同士または非極性表面同士により組み立てられる。以下、議論を周期構造を持つ粒界や界面に限定すると、非極性界面は非極性表面同士、またはアニオン面の極性表面とカチオン面の極性界面により組み立てられ、極性界面はアニオン面の極性表面同士、またはカチオン面の極性界面同士により組み立てられることになる。

paratwinやorthotwinといった分類よりも極性界面、非極性界面といった分類の方が一般に重要と考えられる。極性界面はnonstoichiometricな界面であり、イオン結晶の場合、点欠陥が導入されないならば電荷の蓄積の問題が生じるはずである。zinc-blende型の化合物半導体の場合、界面で原子がすべて四配位の局所構造になっているとすると、極性界面では二種類の同種原子ボンド（アニオン-アニオンボンド、カチオン-カチオンボンド）のうち、どちらか一方のみ含まれるかあるいは一方の同種原子ボンドが他方より多いかである。非極性界面では同数の二種類の同種原子ボンドを持つかあるいは同種原子ボンドを持たないかである。以上は界面領域のstoichiometryから導かれる当然の結果である。SiCのように原子価の同じ原子同士のisovalentな化合物は除くが、一般にheterovalentな化合物半導体の同種原子ボンドは電子や正孔など、余分のキャリアを生む。したがって、化合物半導体の極性界面では補償されないキャリアの問題が生じるはずである。この問題は7-8節で議論する。

さて、zinc-blende構造中の対称傾角粒界における極性界面と非極性界面の出現条件及びparatwin、orthotwinとの関係は以下ようになる。点欠陥を導入しない完全な理想表面同士から作られる対称傾角粒界を考えると、極性表面同士で作られるparatwinは極性界面となり、非極性表面同士で作られるparatwinは非極性界面となる。そしてorthotwinは常に非極性界面になる。言い換えれば、界面が{111}や{112}のような極性表面である対称傾角粒界については、二つの極性界面と一つの非極性界面が組み立てられ、これらは二つのparatwinと一つのorthotwinに対応する。そして界面が非極性表面である対称傾角粒界は常に非極性界面のみを持つ。なお、極性表面と非極性表面は原子面のstoichiometryにより定義され、非極性表面のMiller指数は一般に{lodd, odd, even}の形を持つ²¹⁾。

以上の対称傾角粒界での極性界面と非極性界面の出現条件は、paratwinとorthotwinでの二結晶の表面の極性の違いを考えれば容易に理解できる。以上の条件は、diamond構造中の対称傾角粒界のこれまでのいくつかの構造モデル²²⁾をzinc-blende構造におけるparatwinとorthotwinに適用することにより、少なくとも点欠陥を導入しない完全な表面同士による界面構造には適用できることが確かめられる。

一方、逆位相界面における条件は、paratwinと同様に、界面が極性面である場合、極性界面となり、界面が非極性面である場合、非極性界面である。これについてはHoltが同様の考察を行っている²³⁾。

さて、zinc-blende構造の対称傾角粒界の最も単純なものが{111}Σ=3粒界である¹⁷⁾。上記のように、{111}面は極性面であるので二種類の極性界面と一種類の非極性界面が組み立てられ、それぞれparatwinとorthotwinに対応する。非極性界面は{111}面のアニオン面とカチオン面により組み立てられ、同種原子ボンドは含まない。極性界面はアニオン面同士、またはカチオン面同士の二種類が可能で、それぞれ界面はすべて一種類の同種原子ボンドとなる。

7-3 SiC中の{122}Σ=9粒界の原子構造モデル

平賀は、CVD法により作成したβ-SiC中の{122}Σ=9粒界につき、高分解能電顕観察を行い、界面での原子レベルの結合と周期的構造の存在を確認しており¹⁴⁾、本章では、この粒界の原子配列、電子構造を扱う。この電顕格子像とGe中の同じ種類の粒界の電顕格子像¹⁴⁾を比較すると両者がよく似ていることが見いだせる。SiやGe中の{122}Σ=9粒界は、五員環と七員環のzigzag配列から構成されていることがよく知られており^{14, 24, 25)}（以下、五員環と七員環のペアを5-7ユニットと呼ぶ。本論文第3章参照）、SiC中の{122}Σ=9粒界の原子構造についても5-7ユニットのzigzag配列モデルを考えれば電顕格子像をよく説明できる。

さて、{122}面が極性面であることから、前節の議論によりSiC中の{122}Σ=9粒界についても、二種類の極性界面と一種類の非極性界面が組み立てられ、それぞれ二種類のparatwinと一種類のorthotwinに対応するはずである。以上の考察から可能な構造モデルとして、図1に示す極性界面と非極性界面の三種類の原子構造モデルが組み立てられる。界面構造はSiやGe中の同種粒界と同様に5-7ユニットのzigzag配列であり、ダンダリングボンドは含まない。極性界面では、界面の同種原子ボンドとしてC-CボンドまたはSi-Siボンドの一種類のみであり、非極性界面ではC-CボンドとSi-Siボンドとが交互に繰り返す構造となっている。それぞれ、同種原子ボンドの総数では同じである。以下、C-Cボンドを持つ極性界面をN-type、Si-Siボンドを持つ極性界面をP-typeと呼ぶことにする¹⁷⁾。

図1の構造モデルについて、極性界面と非極性界面とが互いに一方の結晶を反転した関係にあることがわかる。また、二つの極性界面は二結晶全体を反転した関係にある。SiとCの{122}原子面の交互の積層関係からは、極性界面では界面に余分のCまたはSi原子面が存在しnonstoichiometricな界面であることがわかる。非極性界面は{011}面についての鏡面対称のみを含み、界面の二次元点群²⁴⁾で pm と表せる。極性界面はSiやGe中の同種界面と同様に界面につきglide-plane対称を有し、 $p2'1m'$ と表記できる。対称性から許される二結晶の相対並進として、極性界面は界面に垂直方向の膨張か圧縮のみ、非極性界面はそれらに加えて界面に平行な<111>方向相対並進がありうる。

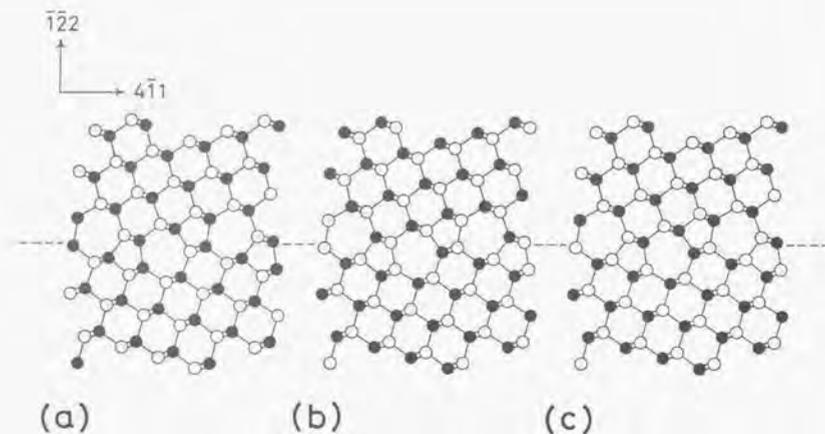


図1 β -SiC中の(112) $\Sigma=9$ 粒界の原子構造モデル。(a) N-type極性界面、(b) P-type極性界面、(c) 非極性界面。白丸と黒丸がそれぞれSi原子とC原子を示す。

最近、Hagegeと平賀らは、電顕格子像のイメージシミュレーションから図1のような5-7ユニットのzigzag配列構造で格子像が説明できることを示している²⁵⁾。しかし、格子像におけるSi原子とC原子の区別は決定されておらず、実験的にも界面の極性(二結晶の極性の方向)は測定されておらず、三種のモデルのうち、どれが存在しているか今のところ実験的情報はない。

本章では、図1の三種のモデルの安定原子配列、界面エネルギー、界面電子構造等の理論計算を行い、相互の比較やSi中粒界との比較を行う。

7-4 計算方法

(1) SCTB法

第4章などのSi中粒界の計算と同様にスーパーセル計算を行う。原子数が多く第一原理からの計算は容易ではないため、第6章で開発したセルフコンシステント強結合近似法(SCTB法)¹⁴⁻¹⁷⁾を用いる。SCTB法の詳細とSiCの構造的諸性質の再現性については第6章に示した。この方法では従来の強結合近似法に比して、原子内静電相互作用と原子間静電相互作用を対角項にセルフコンシステントに含めることにより、イオン結合性と共有結合性

を同じ立場から捉える。自由原子を基準にした系の結合エネルギー E_f が、主としてプロモーションエネルギー、原子内電子間静電相互作用エネルギーの変化、原子間電子移動による利得からなる E_{ion} 、原子間の有効電荷間の静電相互作用エネルギー E_{es} 、原子間重なり斥力エネルギー E_{rep} 、共有結合エネルギー E_{co} の各項の和で与えられ、結果の物理的解釈が容易である。欠陥の導入によるセルフコンシステントな電子の再分布や原子間の静電相互作用の変化も取り扱え、SiCのように共有結合性とイオン結合性を併せもつ系の格子欠陥の計算に適する。原子数の多い複雑な系についても電子構造、全エネルギー、原子に働く力、安定原子配列の計算を比較的容易に行うことができる。もちろん、半経験的手法であるため、定量的信頼性は限られるが、今回のモデルのように各原子が四配位を保った構造の場合、第4章の強結合近似法によるSi中粒界の計算¹⁴⁻¹⁷⁾と同様に、定量的信頼性もそれほど悪くないといえる。

なお、SCTB法で用いる各種関数型、パラメータの詳細は第6章参照のこと。重なり積分 S_{ij} には第6章で検討したように p/r^d+q 型のものを用いる。パラメータ p 、 q は、平衡ボンド長と凝集エネルギーを再現するように決めてある。Si-SiボンドとC-Cボンドについての p 、 q はSi、C単体のものを用いる。

(2) スーパーセル計算における極性界面の問題点とその対策

非極性界面については、第4章で扱ったSi中の粒界のスーパーセル計算と同様にSCTB法に基づくスーパーセル計算を容易に実行することができ、計算結果の分析も比較的容易である。しかしながら、極性界面については、極性表面の場合^{13,14)}に類似した以下の2点の問題点が生じる。第一に、極性界面のスーパーセルではN-type、P-typeの両方の界面を交互に積層しなければならず、二種類の極性界面を別々に扱うことができない。一般に粒界のスーパーセル構造は、反転した界面構造を界面に垂直方向に積層することにより組み立てられ、界面の二次元周期に加えて三次元の周期性が得られる。非極性界面は反転しても等価な構造であるが、極性界面の場合そうではないのである。図2に今回のスーパーセル構造の例を示す。非極性界面は等価なもの二つがユニットセルに含まれ、極性界面はN-type、P-typeの二種類の界面が同じセル内に含まれる。

第二に、極性界面はnonstoichiometricな界面であり、界面エネルギーをバルクのSiC完全結晶に対して定義することができない。こうした系の相対的安定性を解明するには、最近、化合物半導体の極性表面の計算で行われているように、原子の化学ポテンシャルを考慮して熱力学ポテンシャルを計算する熱力学的分析²⁶⁾が必要となる(分析法の概要は7-7参照)。そのためにはそれぞれの界面領域ごとの全エネルギー(または自由原子に対する結合エネルギー)の計算が必要となる。しかし、図2のようなスーパーセルでは、極性界面のペア当り(ペアについてはstoichiometricである)の値の計算は容易だが、それぞれの界面領域に分割した値の計算は一般にバンド計算では容易ではない。

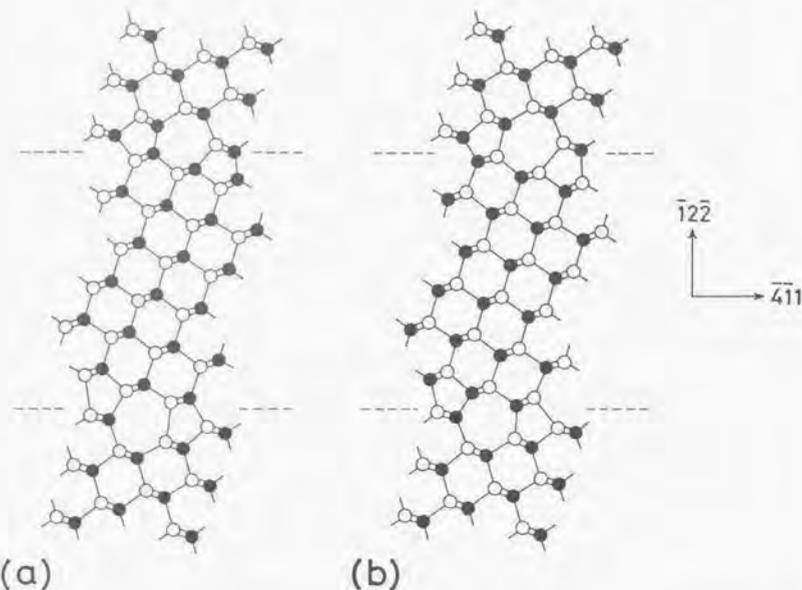


図2 β -SiC中の(122) $\Sigma=9$ 粒界のスーパーセルの例。極性界面(a)と非極性界面(b)のユニットセル(80原子セル)を示す。破線は界面位置を示す。

本章では、まず、極性界面と非極性界面につき、図2のようなスーパーセルでそのまま扱い、SCTB法による格子緩和計算を実行する。極性界面もセルについては非極性界面と同様 stoichiometric であり、セル当りにつき SCTB法の各エネルギー項のバルクとの比較値を求めることができる。格子緩和により求められた安定原子配列や各種特性は、非極性界面のものはそのまま現実のものに対応つけて考えて良いが、極性界面については二種類の界面を含む今回のセルの条件に依存したものである。しかし、もし、セル内の二種の極性界面の間に顕著な電荷移動や相互作用が無いならば、計算されたそれぞれの界面領域の構造や電荷分布や諸特性は、それぞれの極性界面が単独に存在している場合のものと考えても良いはずである。後述するように、今回のSiC中の粒界については、セルを大きく取ればこうした条件が満たされることが判明した。

また、上記第二の問題点について、SCTB法では二種の極性界面を含むセルの計算であっても、それぞれ nonstoichiometric な界面領域ごとの結合エネルギー E_b を計算できる可能

性がある。第6章に示したように、 E_{b1} 、 E_{b2} 、 E_{b3} 、 E_{b4} の各項はユニットセル内の原子ごとに局所的に分割して与えることができる。前三項は第6章の式から自明であり、 E_{b4} 項も原子間のボンドオーダーとハミルトニアン行列要素の積の和で与えられることから原子ごとに分割して与えることが可能である。したがって、今回、極性界面のスーパーセル計算では、格子緩和後の構造について以上の各項を原子ごとに分割して計算した。セルの原子をそれぞれ N-type 界面領域と P-type 界面領域に二分し、それぞれの領域ごとに原子の各項を合計すれば nonstoichiometric な界面領域ごとの結合エネルギーを計算することが可能になり、7-7節で後述するような熱力学的分析が可能となる。もちろん、それぞれの領域ごとの値が物理的意味を持つには、界面領域間で電子のやり取りがなく電荷中性条件が成り立つことが必要条件となるが、後述のようにセルサイズを大きく取れば今回のSiC中の粒界については、この条件がほぼ成り立つことが示された。なお、後述するようにこうした条件はGaAsなど heterovalent な化合物半導体のスーパーセル計算では一般に成り立たないことに注意。

(3) 実際の計算

SiC中の(122) $\Sigma=9$ 粒界についてSCTB法に基づくスーパーセル計算を行い、さらにSi中の(122) $\Sigma=9$ 粒界の同様のモデルにつき同じ方法で計算を行った。Si中の同粒界は、これまで他の理論的手法による計算が行われており^{12,13)}、比較が興味深い。SiCの極性界面、非極性界面のスーパーセル構造はともに斜方晶系(orthorhombic)で、点群 C_{2v} に属する。Siの場合も斜方晶系だが D_{2d} 群である。スーパーセル構造では積層する界面間隔が大きいたことが望ましいが、今回の計算では、80原子セルと144原子セルの二種のセルについて計算を行い、積層界面間隔の効果を調べた。SiCの場合、積層界面間隔は、80原子セルで約15Å、144原子セルで約26Åである。界面を形成する二結晶間の相対並進は、SiCの極性界面及びSiの場合、界面に垂直な膨張または圧縮であり、SiC非極性界面については界面に平行なずれが入る可能性がある。ただし、平行なずれはセルの二つの界面で打ち消しあうのでスーパーセルの基本並進ベクトルには入ってこない。80原子セルについて格子緩和前に様々の初期的相対並進を与えて格子緩和を繰り返すことにより最適な相対並進を決定した。144原子セルについても同じ相対並進を緩和前に与えて格子緩和計算を行った。

ブリルアン・ゾーン内積分のための特殊点kの数、Ewald法での格子和、逆格子和の範囲は、今回の粒界のスーパーセルと同じサイズ、周期性をもつ完全結晶のスーパーセルを組む立て、それについての計算結果が通常の単位胞2原子のSiCやSiの計算結果と一致する条件から決めた。格子緩和計算においては、各ステップごとに、各原子の電子占有数が 10^{-10} の範囲内に収束するまでセルフコンシステント計算を繰り返した。

本節では、格子緩和計算の結果について、まず、分析の容易なSiCの非極性界面の結果とSi中同種粒界の結果の分析を行い、両者の比較を行う。SiCの非極性界面の結果は次節で極性界面の結果と比較する。

(1) エネルギー、安定原子配列、有効原子電荷

表1にSiC中(122)Σ=9粒界非極性界面とSi中同種粒界のエネルギーの計算結果を示す。すべて同数の原子数の完全結晶の値との差である。SiとSiCの144原子セルでの安定原子配列、有効原子電荷を図3と4に示す。表1の計算値のセルサイズ依存性はほとんどなく、144原子セルの計算値をほぼ取束値と見なせる。原子配列や有効原子電荷も二種のセルサイズでの顕著な差はなかった。

表1 SCTB法によるβ-SiC中(122)Σ=9粒界の非極性界面とSi中の同種粒界のエネルギー計算結果。各エネルギー項値は二つの等価な界面を含むセル当りの計算値から同数の原子数の完全結晶の値を差し引いたもの。粒界エネルギー E_{gb} は一つの界面当りの値である。

	β-SiC		Si	
	80原子セル	144原子セル	80原子セル	144原子セル
ΔE_{rel} (eV/cell)	-1.785	-1.785	0.283	0.274
ΔE_{rel} (eV/cell)	4.022	4.021	-0.008	-0.008
ΔE_{rel} (eV/cell)	7.756	7.645	2.410	2.345
ΔE_{rel} (eV/cell)	-4.915	-4.808	-0.829	-0.762
ΔE_{rel} (eV/cell)	5.079	5.072	1.856	1.849
E_{rel} (Jm ⁻²)	1.427	1.425	0.336	0.335

Si中の(122)Σ=9粒界の粒界エネルギー計算値は、SETB法による値(0.32J/m²)¹²⁾や密度汎関数法による値(0.29J/m²)¹³⁾に近く、今回の手法の信頼性を裏付けている。SiC中(122)Σ=9粒界非極性界面の粒界エネルギー計算値と表面エネルギーの見積値¹⁴⁾との比較からは、非極性界面構造モデルはSiC中で安定に存在しうると言える。

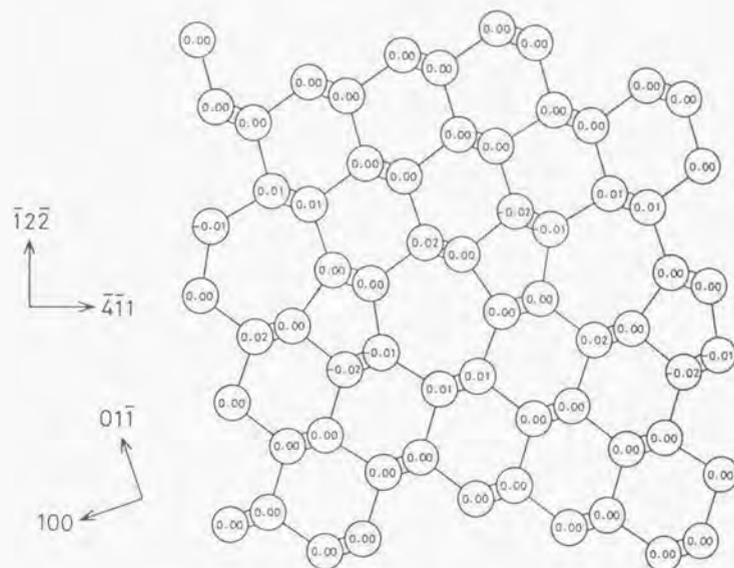


図3 SCTB法によるSi中の(122)Σ=9粒界の安定原子配列と有効原子電荷。<011>方向から見た図。円内の数字は有効原子電荷(-Q_i-Z_i)をeの単位で示す。

図3のSi中粒界についての二結晶間の相対並進の最適値は、界面に垂直なわずかの膨張で、0.005 a₀[-1, 2, -2]である。図4のSiC中粒界非極性界面の場合、glide-plane対称がないので、わずかな膨張0.005 a₀[-1, 2, -2]に加えて界面に平行に0.01 a₀[-4, -1, 1]のずれである。これは、界面で<411>方向の一周期を形成する二つの5-7ユニットが同種原子ボンドの種類の違いのため等価でなく、Si-SiボンドとC-Cボンドの長さの差から<411>方向にずれた方が安定化するためである。この相対並進の存在は非極性界面独自のものであり極性界面モデルと大きく異なる点である。

Si中粒界の安定原子配列では、ボンド長歪は-1.9%から1.5%、ボンド角歪は-16.0°から19.9°の範囲である。これらの値は、これまでのSi中の傾角粒界の計算値と同程度である¹⁵⁾。大きな歪は界面の5-7ユニットとその周囲に集中している。構造乱れによる有効原子電荷のばらつきは-0.02eから+0.02eで、界面の5-7ユニットの原子に局在している。これらの値は、同じ界面に対するSETB法によるセルフコンシステントでない計算値(最大-0.14e)¹⁶⁾よりも信頼性がある。原子電荷のばらつきと構造乱れの間には何らかの相関が

存在するが、詳細な関係はわからない。0.02個の余分の電子を持つ原子は、1.9%と1.2%の収縮したボンドに囲まれているが、一方、0.02個電子が少ない原子も1.7%と1.1%の収縮ボンドに囲まれている。

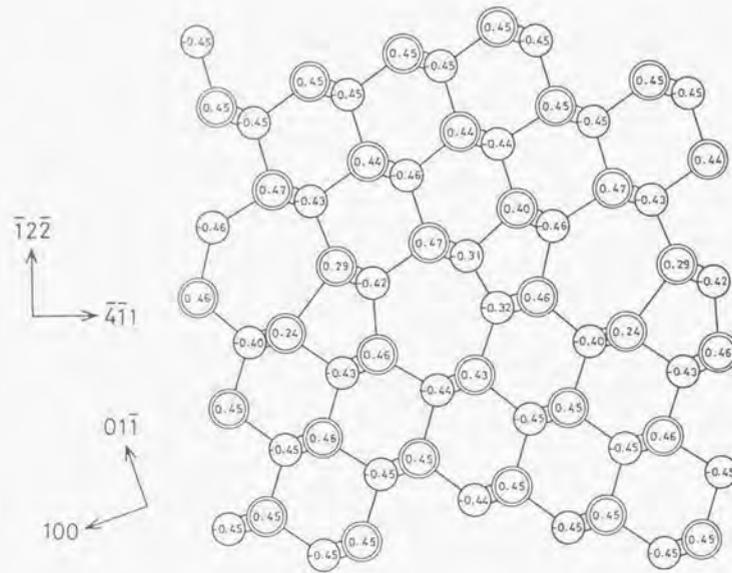


図4 SCTB法による β -SiC中の $\langle 122 \rangle \Sigma=9$ 粒界非極性界面の安定原子配列と有効原子電荷。 $\langle 011 \rangle$ 方向から見た図。一重円と二重円はそれぞれC原子、Si原子を示す。円内の数字は有効原子電荷 $=(Q - Z)$ をeの単位で示す。バルクのSiC中では $\pm 0.45e$ である。

図4のSiC中粒界の非極性界面の安定原子配列では、ボンド角歪は -23.1° から 24.1° の範囲である。ボンド長歪は、Si-Cボンドについては -2.5% から 2.2% である。大きな歪は界面の5-7ユニットとその周囲に集中している。Si-Siの同種原子ボンドのボンド長は、バルクのSiに比べて4.3%収縮している。C-Cボンドのボンド長は、バルクのdiamondに比べて3.8%の膨張である。バルクのSi-Cボンド長に比べると、前者は19.6%長く、後者は15.1%短い。これらの同種原子ボンドの存在により、上述のように $\langle 411 \rangle$ 方向への相対並進が入り、周囲のボンド角歪やSi-Cボンド長の歪もSi中粒界より大きくなっている。しかし、少なくともSi中粒界の場合と同様に界面で共有結合ボンドはうまく成り立っていると云える。

図4に示したように、SiC中粒界の非極性界面の有効原子電荷の変動は特に同種原子ボンドの周囲に存在しており、界面の数原子層の範囲に集中している。これらはセルフコンシステント計算の重要性を示している。最も大きい変動は、C原子ではC-Cボンドの原子で、バルクでの計算値に比べ0.14個電子が少ない。Si原子ではSi-Siボンドの原子で、0.20個電子が多い。

各原子位置で電子が感じる原子間静電ポテンシャル P_i (第6章参照)の変動も界面付近に集中している。 $\pm 0.1eV$ 以上の変動は界面から4Åの範囲内に集中している。興味深いことは、界面構造がglide-plane対称性を持たず、界面の両側の結晶で P_i のずれの方向が逆になっていることである。同種原子ボンドの原子を除いて、図4の上側の結晶では P_i はすべて負方向に変動しており、逆に下側の結晶では正方向に変動している。これらの P_i の変動は界面から離れるにつれ緩やかに小さくなっている。以上の結果は界面にdipole shiftが生じていることを意味する。極性を持つ物質において等価でない表面同士が界面を作る場合、界面dipoleが生じる可能性がある⁽¹⁾。界面近傍の P_i の変動は原子乱れによるものだが、界面から離れた位置での同一方向シフトはdipoleによる電位のシフトである。界面の5-7ユニットの両側の原子の P_i のシフトから見積るとdipole shiftは約0.3eVである。実際には界面の両側で P_i は定数シフトするはずであるが、界面から離れるとスーパーセルの効果によりゼロに近づく。スーパーセルの界面の繰り返しに対して電位のシフトはちょうど鋸の歯のような形に繰り返すことになる。なお、このスーパーセルの効果は、シフトを積分すればわかるように全体のエネルギーにはほとんど影響を与えないはずであり、そのため今回の ΔE_{relax} もほとんどセルサイズ依存性を示していない。

(2) エネルギー項の分析

図3と4の安定原子構造と有効原子電荷から、表1の各エネルギー項を分析することができる。まず、Si中粒界の計算値を分析しよう。Siにおける E_{relax} はプロモーションエネルギーと原子内静電相互作用エネルギーの変化を含む。表1に示された E_{relax} の増加の主たる原因は、界面付近でのs-p mixing (各原子のs軌道占有数に対するp軌道占有数の比⁽¹⁾)の増加である。今回の界面構造ではトータルのp軌道占有数が完全結晶中より増えており、これが E_{relax} の増加を招いている。各原子の原子内静電相互作用エネルギー $1/2U_i = Q_i^2$ の変化は大きくなく、また粒界全体では互いに打ち消し合っている。

界面の各原子のs-p mixingのずれは、 -0.014 から $+0.024$ の範囲 (Siの完全結晶での値は1.887)であり、ボンド長歪との間に相関が認められる。第6章で示したようにボンド長の収縮はs-p mixingの増加をもたらす。たとえば、図3の有効原子電荷 $-0.02e$ を持つ原子は、1.9%と1.2%収縮したボンドに囲まれており、最も大きなs-p mixingの値を持つ。逆に、最も伸びたボンドを形成する二原子は、最小と最小から二番目のs-p mixing値を持っている。つまり今回のSi中の粒界構造では、伸びたボンドよりも収縮したボンドの方が多く、

トータル $s-p$ mixingが増え、 E_{tot} が増加している。表1の ΔE_{tot} が負の値で ΔE_{tot} が正の値であることも同様の理由からである。

表1からSi中の粒界では ΔE_{tot} は大きな寄与をしないことがわかる。このことは、これまでのSi中の対称傾角粒界の計算について、セルフコンシステントでない計算^{1)~3)}、他の形のセルフコンシステント近似の計算^{1)~3)}や今回の計算で、エネルギー計算値がそれほど異ならない理由を説明している。Si中の粒界については、少なくとも各原子が四配位を保つならば、セルフコンシステントはそれほど重要ではないと言える。

Si中粒界のエネルギーへの最も大きな寄与は、 ΔE_{tot} と ΔE_{tot} であり、今回の計算値はスーパーセル当り1.583eVであった。これは、ボンド長歪やボンド角歪など構造乱れに起因するものである。もちろん今回の界面とは違って伸びたボンドの方が多い場合、 ΔE_{tot} と ΔE_{tot} の正負の符号が変わる可能性がある。今回の E_{tot} の計算法は、従来の強結合近似法におけるもの^{1)~3)}とは大きく異なっているが、全体のエネルギー計算結果はそれほど異なっていない。これは、今回の界面構造のボンド長歪が比較的小さいことも原因であろう。

つぎに、表1のSiC中粒界非極性界面のエネルギー計算値を分析しよう。 ΔE_{tot} の値は負であり、その絶対値はSi粒界のものに比べて大きい。界面付近の電荷のばらつきを調べることにより、主として原子内静電相互作用エネルギーの減少が ΔE_{tot} の値を支配していると言える。完全結晶SiC中に比べて、C-CボンドのC原子の電子占有数 Q_{C} の減少は E_{tot} 中の原子内静電相互作用エネルギー $1/2 \sum_i Q_i^2 / U_i$ の和を大きく減らす。もちろん、Si-Siボンドでの Q_{Si} の増加は逆に働くが、 U_i の値の差から前者の寄与が大きい。一方、同種原子ボンドの存在によりSi原子からC原子に移る電子数はトータルで減少していることと特にC-Cボンドで $s-p$ mixingが上昇していることは、 E_{tot} を正の方向に増やすよう働くが、最初の寄与が最も大きく、 ΔE_{tot} の値は負である。

SiC中粒界においても、界面付近で $s-p$ mixingのばらつきが存在する。C-CボンドのC原子の場合、通常のSi-Cボンドよりもボンド長が減少するため $s-p$ mixingは大きい。逆に、Si-SiボンドのSi原子の $s-p$ mixingは、その長いボンド長により小さくなっている。なお、界面付近のSi-Cボンドの $s-p$ mixingの変動もボンド長歪と相関している。

表1から、SiC中粒界での ΔE_{tot} の寄与は、Si中粒界に比べて大きいことがわかる。界面近傍、特に同種原子ボンドの原子について、電荷の変動と共に原子間静電ポテンシャル P_i の変動が大きい。バルクのSiC中では、Si原子上の P_i は正、C原子上の P_i は負である。同種原子ボンドのC原子では P_i の絶対値は約1.1eV小さくなっており、 ΔE_{tot} への寄与、すなわち $\Delta(1/2 \sum_i Q_i^2 / U_i) P_i$ は+0.396eVと+0.373eVであった。同種原子ボンドのSi原子では P_i の絶対値は約1.2eVおよび約1.4eV小さくなっており、 ΔE_{tot} への寄与は+0.423eVと+0.500eVであった。これらの同種原子ボンドの原子からの寄与は、 ΔE_{tot} の84%を占める。

表1からわかるように、Si中粒界と異なり、SiC中粒界では ΔE_{tot} と ΔE_{tot} が粒界エネルギーのかなりの部分を占めている。これは、同種原子ボンドの存在のためであり、原子

間、原子内の静電相互作用によるものである。このことは、共有結合性とイオン結合性をあわせもつ系の格子欠陥を強結合近似法で扱う場合の、電荷分布や原子間、原子内の両方の静電相互作用をセルフコンシステントに取り扱うことの重要性を示している。

SiC中粒界非極性界面での ΔE_{tot} と ΔE_{tot} は、スーパーセル当り2.837eVであり、主としてボンド長・角歪などに起因すると言える。この値は、Si中粒界での値1.583eVと比較してSiCとSiの弾性的性質の関係から理解できる。ボンド長・角歪を除いた同種原子ボンドの形成そのものは、 ΔE_{tot} と ΔE_{tot} に比べて、 ΔE_{tot} と ΔE_{tot} にはあまり影響を与えない。今回のモデルのスーパーセルのように、4本のSi-Cボンドが2本のSi-Siボンドと2本のC-Cボンドになった場合、それぞれ完全結晶のボンド長とすると第6章の完全結晶の各エネルギー項の計算値の比較からは、 E_{tot} と E_{tot} は0.34eVの減少である（このことは、SiCのSiとCに対する安定性が E_{tot} に起因していることを示す）。

(3) 電子構造

図5と6は、Siの完全結晶と(122) $\Sigma=9$ 粒界の電子構造計算結果を示す。図7と8は、SiCの完全結晶と(122) $\Sigma=9$ 粒界非極性界面の電子構造計算結果である。これらすべては144原子セルの結果であり、完全結晶の電子構造も粒界のスーパーセルと同じサイズ、周期性のセルを構築して計算したものである。結果は、斜方晶ブリルアン・ゾーンの $k_z=0$ の面の対称線に沿って示してある。

なお、今回のSCTB法でのSiとSiCの完全結晶の電子構造計算の精度については、Si、SiCともに伝導バンドの再現性が良くない。diamond構造やzinc-blende構造のブリルアン・ゾーンの Γ 点付近では比較的良好だが、X点やL点付近で伝導バンド下端の準位が下がることが再現できず、間接ギャップも再現できない。したがって、図5と7のバンドギャップ値は過大に再現されていることに注意。これらは、第一近接TB法に共通の欠点であり、相互作用をとる範囲を広げたり、基底系に励起状態の軌道を含めることなどで改良できることが知られている（第2章参照）。価電子バンドについては、Siは今回の手法でうまく再現できる。SiCについては、価電子バンドの幅が実験値や他の計算^{1)~3)}に比べて約25%過小に再現される。もう少し定量的な結果を得るには、ハミルトニアン H の二中心積分などについて、今回のような統一的なパラメータでなくそれぞれの物質ごとにfittingしたものをを用いることが必要と言える。

さて、図6は、Si中の(122) $\Sigma=9$ 粒界の電子構造である。界面局在準位も示してある。界面でのスムーズなダングリングボンドの再構成に対応してギャップ中に深い準位は生じていない。しかしながら、界面の構造乱れに起因する界面局在準位がバンド端やバンドの内部に生じている。これらは、第4章に示したように、SETB法によるSi中傾角粒界の計算^{1)~3)}で見いだされたものと同様のものである。図の価電子バンドのpseudo-gap中の-7.8eVのところの界面局在準位は最も強く局在しており、波動関数成分の90%以上が界面の5-7eV

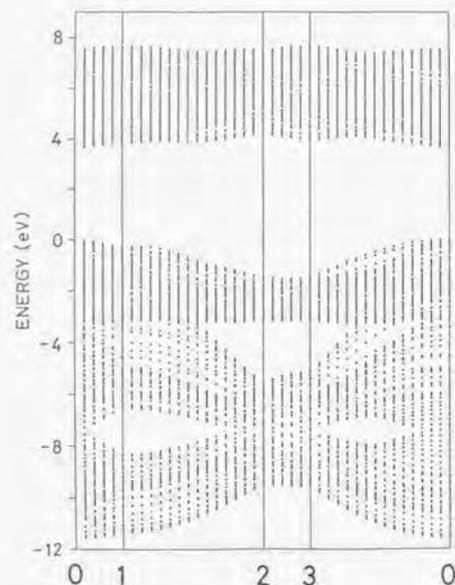


図5. Si完全結晶の電子構造。(122) $\Sigma=9$ 粒界のスーパーセルと同じ原子数(144原子)、同じ周期性のセルについての計算結果。ブリルアン・ゾーン内の $k_{\parallel}=0$ 面上の線に沿って計算した全固有値をプロットしたもの。なお、点0、1、2、3はそれぞれブリルアン・ゾーン内の(0, 0, 0)、 $(\pi/R_1, 0, 0)$ 、 $(\pi/R_1, \pi/R_2, 0)$ 、 $(0, \pi/R_2, 0)$ であり、 $R_1=(3\sqrt{2}/2)a_0$ 、 $R_2=(\sqrt{2}/2)a_0$ である。ブリルアン・ゾーンは[-4, -1]方向を k 軸、[011]方向を k 軸としていることに注意。

ニットの原子に局在している。この準位は、同じ界面構造モデルについてのSETB法による計算¹⁾において見いだされたものと同じと考えられる。なお、今回と同じモデルについての密度汎関数法による計算¹¹⁾では、伝導バンド下端に界面局在準位が見いだされているが、今回の計算では出現していない。上述のように伝導バンド下端付近の再現性があまり良くないことと関わりがあるのかも知れない。

図8は、SiC中の(122) $\Sigma=9$ 粒界非極性界面の電子構造である。Siの場合と同様にギャップ中に深い準位は出現していない。もちろん、余分なキャリアも存在していない。しかし、図7の完全結晶のバンドと比較して、バンド端付近に新たな準位が出現していることがわかる。図8(b)に示すように、これら新たな準位は界面の同種原子ボンドに結び付

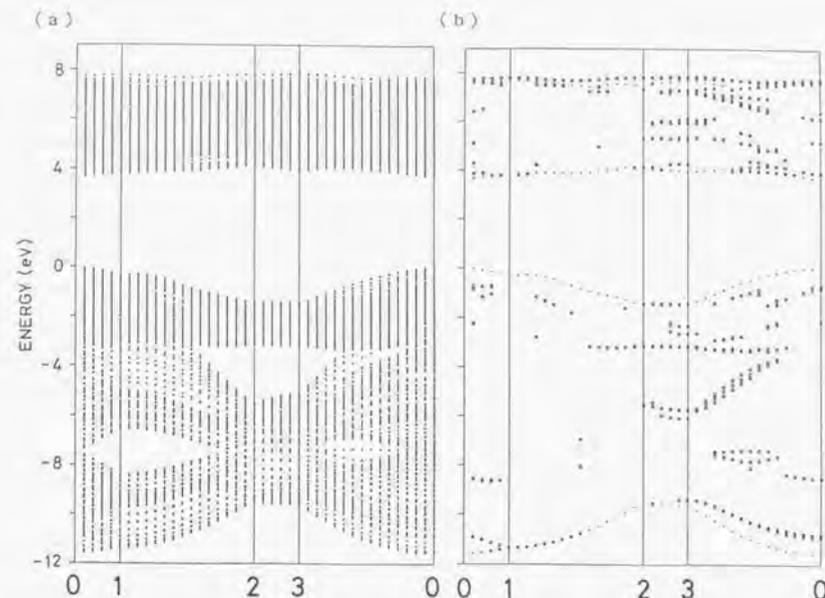


図6 (a) Si中の(122) $\Sigma=9$ 粒界の電子構造。図5と同様に144原子セルの全固有値をプロットしている。(b) Si中の(122) $\Sigma=9$ 粒界の界面局在準位。(a)の固有状態のうち、界面の5-7ユニットの原子に波動関数成分が50%以上局在するもののみプロットしている。点線は完全結晶のバンド端を示す。

いた準位である。価電子バンド上端と伝導バンド下端の新たなバンドは、Si-Siボンドへの局在準位である。特に、点2と3の近傍の伝導バンド下端の準位は強く局在しており、Si-Siボンドと周囲の5-7ユニットの原子に波動関数成分の90%以上が局在している。価電子バンドの下端と伝導バンドの上の新たなバンドは、C-Cボンドに局在した準位である。これらのほとんどは強く局在しており、波動関数成分の90%以上がC-Cボンドと周囲の5-7ユニットの原子に局在している。C-Cボンドへの局在準位は価電子バンド内のpseudo-gap付近にも存在している。また、同種原子ボンドでなく主として5-7ユニットに局在する準位も伝導バンド下端に点2から3に沿って存在している。

もちろん、以上の結果は定性的なものであり、特に上述のように伝導バンド付近のエネルギー準位の信頼性は高いとは言えないが、Si中粒界と違って、SiC中粒界で同種原子ボンドがそれ自身に強く局在する準位を生むことは注目すべき結果である。特に、Si-Siボンド

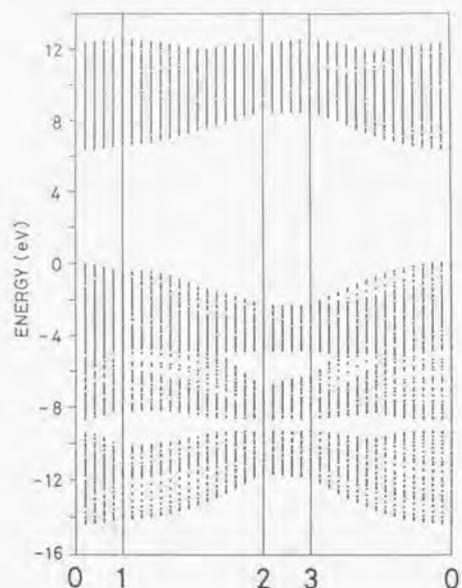


図7 β -SiC完全結晶の電子構造。(122) $\Sigma=9$ 粒界のスーパーセルと同じ原子数(144原子)同じ周期性のセルについての計算結果。

の局在準位は、バンドギャップ内部に存在している。しかし、これらは浅い準位であり、今回のSiC粒界非極性界面はSi中粒界と同様に電気的に不活性な界面と結論づけられる。

SiC中粒界において同種原子ボンダ局在準位が生まれるメカニズムを考えてみる。電子構造は、最終的なセルフコンシステントなハミルトニアンによって決まる。局在準位出現のためには、同種原子ボンダのボンダ長が他のSi-Cボンダの長さとは大きく異なることによるハミルトニアン非対角要素の大きな変化の寄与が最も重要と考えられる。C-Cボンダでは、ボンダ長がバルクのSi-Cボンダに比べ15.1%短く、原子間のハミルトニアンの要素の絶対値は39%増になる。逆にSi-Siボンダは19.6%長く、ハミルトニアンの要素の絶対値は30%減になる。結合軌道モデル¹⁾の観点からは、C原子同士の間では、低いレベルの原子軌道間に結合軌道と反結合軌道が作られ、その二準位間の分裂の大きさはハミルトニアンの要素の絶対値からかなり大きいと言える。逆にSi原子同士の間では、結合軌道と反結合軌道の分裂は大きくない。従って、C原子間の結合軌道と反結合軌道が価電子バンド下端と伝導バンド上端の局在準位に対応し、Si原子間の結合軌道と反結合軌道が価電子バンド上

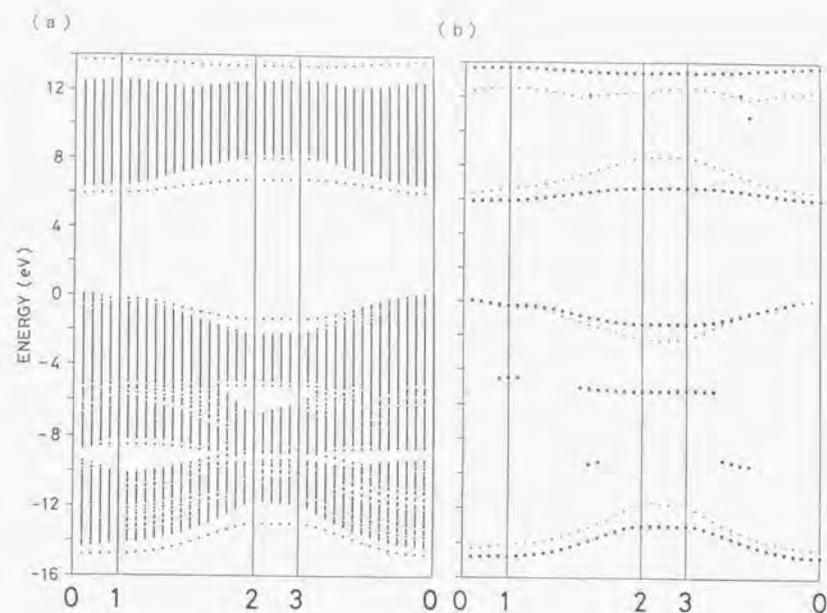


図8 (a) β -SiC中の(122) $\Sigma=9$ 粒界非極性界面の電子構造。144原子セルの全固有値をプロットしている。(b) β -SiC中の(122) $\Sigma=9$ 粒界非極性界面の同種原子ボンダ局在準位。(a)の固有状態のうち、界面の同種原子ボンダの原子に波動関数成分が25%以上局在するもののみプロットしている。点線は完全結晶のバンド端を示す。

端と伝導バンド下端の局在準位に対応すると言える。

同種原子ボンダの原子の対角項 E_{ii} の変化はそれほど大きくないが、これに最も影響を及ぼすのは重なり積分の寄与の変化である。もちろん、対角項中の他の寄与、原子間静電ポテンシャル P と原子内静電ポテンシャル $U(Q-Z)$ は、同種原子ボンダのところで大きく変化しているが、これら二項の変化は互いに打ち消し合っており、トータルでは対角項自身の値にそれほど影響しない。このことは、化合物中の格子欠陥の電子構造計算について、固定した対角項による非セルフコンシステントな強結合近似の計算でも比較的うまくいくという従来の経験を裏付けている。ただし、このことは、エネルギー準位についてであり、全エネルギーの計算については原子内と原子間の静電相互作用を取り入れたセルフコンシステントな計算が重要であることはすでに示した通りである。

以上のように、今回のSiC中粒界の非極性界面の電子構造の計算結果は、かなり一般性を

持ちうるものと考えられる。一方、アモルファスのIII-V化合物やII-VI化合物中の同種原子ボンドはギャップ中に深い準位を生む可能性の高いことが指摘されている²⁴⁾。ギャップ中の準位の起源はカチオン間の結合軌道とアニオン間の反結合軌道である。今回のSiCの場合、同種原子ボンドが深い準位を生まない理由として、C原子とSi原子の原子準位の差が化合物半導体に比べるとそれほど大きくないことや上述のようにC原子間のハミルトニアン行列要素が大きいことなど考えられる。最近のSiC中のantisite欠陥の理論計算では、化合物半導体と異なり同種原子ボンドがギャップ中の深い準位を生まない結果が得られており²⁵⁾、今回の結果と合致している。

ところで、最近、LambrechtとSegall²⁶⁾は、 β -SiC中の(011)逆位相界面(非極性界面)の界面エネルギーと電子構造をLMO法に基づくスーパーセル計算から求めている。彼らも今回の結果と同様に、界面の同種原子ボンドの静電反発エネルギーが界面エネルギーの大きな部分を占めること、Si-Siボンドに局在する準位がギャップ内に生じることを見だしている。しかしながら、Si-Siボンド局在準位は深い準位であり、格子緩和によりさらに伝導バンドに上がっていき、界面が二次元金属的な電子状態になるという結果を得ている。この点は、今回の(122) $\Sigma=9$ 粒界の結果と大きく異なる。(011)逆位相界面では界面ボンド全てが同種原子ボンドで、同種原子ボンド密度が(122) $\Sigma=9$ 粒界よりはるかに大きく、この点が効いているのかも知れない。また、彼らの計算はセルサイズが小さく、格子緩和もkeating形の原子間ポテンシャルを用いて行ったものである。今後、(011)逆位相界面については、セルサイズを多くとってみることや電子構造計算に基づく正しい原子配列での計算を試みる必要があるであろう。もちろん、(122) $\Sigma=9$ 粒界の界面電子構造につき、より第一原理からの定量的信頼性の高い方法で確認することも重要である。

7-6 SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面

本節では、SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面の計算結果を分析し、非極性界面の結果との比較を行う。

(1) エネルギー、安定原子配列、有効原子電荷

表2に極性界面のスーパーセル計算による格子緩和後の各エネルギー項の値を示す。二種の極性界面を含むstoichiometricなセルについての計算値であり、完全結晶の値との差である。比較のため非極性界面のものも示す。各エネルギー項は非極性界面のものと同様にセルサイズにつき顕著な依存性を示しておらず、144原子セルのものを収束値として使える。図9、10にN-typeとP-typeのそれぞれの極性界面の格子緩和後の原子配列と有効原子電荷を示す。144原子セルのものである。界面近傍の原子位置や有効電荷につき、80原子セルの結果と顕著な差はない。最適の相対並進は、C-Cボンドを持つN-type界面については0.018a₀[1, -2, 2]の圧縮、Si-Siボンドを持つP-type界面については0.025a₀[-1, -2, 2]の膨張である。非極性界面と違い界面に垂直な成分のみである。これらは緩和後のセルの構造につき結晶の中心間の距離と完全結晶中での(122)原子層の積層厚との比較から決定された。

表2 SCTB法による β -SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面と非極性界面のエネルギー計算結果。各エネルギー項値はセル当りの計算値から同じ原子数の完全結晶の計算値を差し引いた値。極性界面のセルはN-typeとP-typeの二種類を含み、非極性界面のセルは等価な二界面を含む。完全結晶に対する粒界エネルギー E_{gb} はstoichiometricな非極性界面に対してのみ定義でき、一つの界面についての値である。

	極性界面		非極性界面	
	80原子セル	144原子セル	80原子セル	144原子セル
ΔE_{relax} (eV/cell)	-1.404	-1.411	-1.785	-1.785
$\Delta E_{\text{H}_{23}}$ (eV/cell)	3.685	3.682	4.022	4.021
$\Delta E_{\text{C-C}}$ (eV/cell)	7.691	7.556	7.756	7.645
$\Delta E_{\text{Si-Si}}$ (eV/cell)	-5.448	-5.321	-4.915	-4.808
ΔE_{F} (eV/cell)	4.524	4.516	5.079	5.072
E_{gb} (Jm ⁻²)	-	-	1.427	1.425

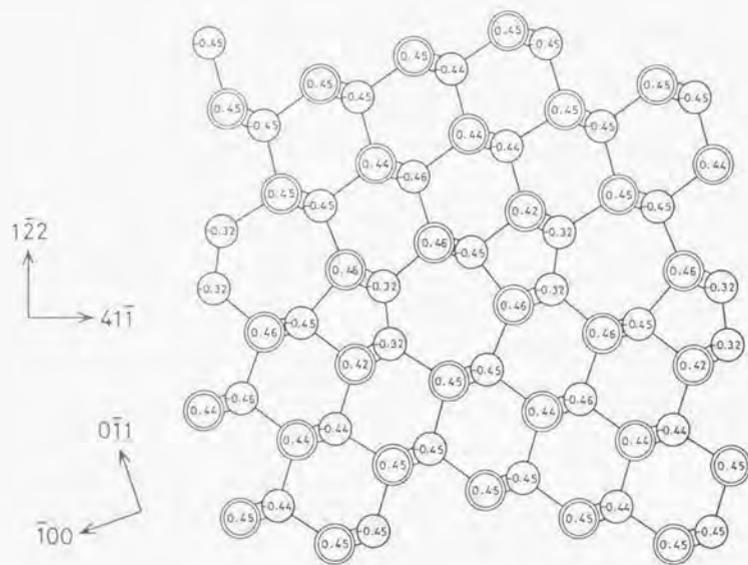


図9 SCTB法による β -SiC中の(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面(N-type)の安定原子配列と有効原子電荷(144原子セルの計算結果)。原子位置は $\langle 011 \rangle$ 方向から見たもの。一重円と二重円がそれぞれで原子とSi原子を示す。円内の数字は有効原子電荷 $-(Q_i - Z_i)$ をe単位で示し、バルクの値は $\pm 0.45e$ である。

今回のスーパーセルのセルフコンシステントな電荷分布について、極性界面への電荷の蓄積や巨視的な電場は生じていない。もし、それぞれの極性界面に一定の正負の電荷の蓄積が存在するならば、ちょうどコンデンサーのようにスーパーセル構造では二種の極性界面間に交互に向きの変わる巨視的電場が生じ、界面近傍での電子の感じる原子間静電ポテンシャル P_i は完全結晶のものから大きくずれ、ずれの大きさは界面間隔に依存することになる。しかしながら、今回の極性界面近傍での P_i のずれは非極性界面のものと同程度であり、界面近傍の電荷分布や P_i は80原子セルと144原子セルとで顕著な差はなく、界面間隔に依存してはいない。表2においても ΔE_{band} はセルサイズに依存していない。

また、今回の二種の極性界面を含むスーパーセルについて、界面間の電荷移動も起こっておらず、それぞれC原子層、Si原子層を一層多く含むnonstoichiometricな界面領域については電荷中性条件がほぼ成り立っている。例えば、144原子セルを中央で二分して、36の

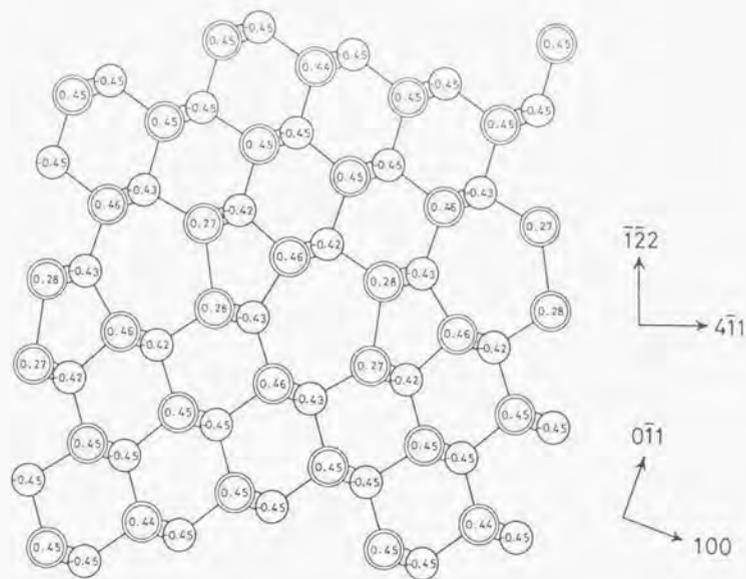


図10 SCTB法による β -SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面(P-type)の安定原子配列と有効原子電荷(144原子セルの計算結果)。

Si(122)原子層と37のC(122)原子層を含むN-type界面領域、36のSi(122)原子層と35のC(122)原子層を含むP-type界面領域を定義すると、N-type界面領域からP-type界面領域に向けての電子移動はわずか $0.0007e$ であった。

今回のセル内の二種の極性界面につき電荷の蓄積や界面間電荷移動が生じていないことは、SiCにおける有効原子電荷の起源から理解できる。つまり、SiCは共に四価の原子間の化合物であり、有効原子電荷は主としてボンドの極性に起因する。例えば、図4や図9、10での同種原子ボンドの原子の有効原子電荷はバルクの値の3/4に近い値を持つが、これはバルク中の原子が4本の極性ボンドを持つのに比べて同種原子ボンドの原子が8本の極性ボンドと電荷移動を生まない1本の非極性ボンドを持つからである。つまり、SiCでは、それぞれのボンドごとに見て電荷の中性条件がほぼ満たされるといえる。もちろん、SiC中の同種原子ボンドが深い準位や余分なキャリアーを生まないことも重要である。化合物半導体などではこの条件が満たされず¹⁸⁾、今回のような二種の極性界面を含むスーパーセルの計算では、非現実的な電荷移動が界面間に生じるはずである。

図9、10において、原子電荷のばらつきは界面近傍、特に同種原子ボンド周辺で大きい。しかし、これら電荷や P の変動は界面近傍に局在し、界面から数原子層離れたとほとんどバルクの値に近くなっている。例えば、 $\pm 0.01e$ 以上の電荷のばらつきや $\pm 0.1eV$ 以上の P のばらつきは界面の5-7ユニットに局在している。もちろん、これはボンド歪などの構造乱れが界面近傍に局在していることと対応している。今回のスーパーセルは界面の乱れの効果が十分に遮蔽されるほど大きく、スーパーセル内の二種の極性界面の間には顕著な相互作用は生じていないと言える。このことは、表2のエネルギー項や後述の界面電子構造がセルサイズにほとんど依存していないことから裏付けられる。

以上のように、今回のスーパーセル内の二種の極性界面について、界面に電荷蓄積が生じていないこと、界面間に電荷移動や顕著な相互作用が生じていないことは、図9、10に示すような今回計算されたスーパーセル内のそれぞれの極性界面の構造や特性が特殊なセル条件に依存するのではなく一般的なものと見て良いことを意味しており、それぞれの極性界面が巨視的電場を生むことなく安定に存在しうる可能性を示すものである。例えば、スーパーセルの二種の極性界面間の間隔を無限大に大きくした極限を考えるならば、それぞれの極性界面は今回のスーパーセル内での状態と同様に単独で存在しうると言える。

さて、図9、10の有効原子電荷であるが、原子電荷の変動の程度は図10のP-type界面の方が少し大きいようである。Si-Siボンドの原子はバルク中に比べてそれぞれ0.17個、0.18個電子が多い。N-type界面のC-Cボンドの原子はバルク中に比べてそれぞれ0.12個、0.13個電子が少ない。P-type界面のSi-Siボンドに電子が比較的多く存在することは5-7ユニットの他の原子に電子が比較的少ないことで埋め合わされている。なお、原子間静電ポテンシャル P の変動について、非極性界面と異なり対称性から界面dipole shiftは存在していない。

図9のN-type界面の原子構造について、C-Cボンドはバルクのdiamond中に比べて2.5%の伸びており、ボンド角歪は -21.8° から 19.7° 、Si-Cボンド長歪は -2.5% から 2.1% の範囲である。図10のP-type界面について、Si-SiボンドはバルクSi中に比べて1.9%縮んでおり、ボンド角歪は -13.1° から 21.1° 、Si-Cボンド長歪は -2.1% から 1.4% の範囲である。両方の界面ともに大きな歪は界面の5-7ユニット周辺に集中している。重要なことは、これら極性界面のC-CボンドやSi-Siボンドの歪、Si-Cボンドの歪の範囲など、すべて非極性界面の値よりも小さく、大きく歪んだボンドの数も非極性界面よりも少ないことである。特にP-type界面のボンド歪が小さい。これらのことは、非極性界面が二種類の同種原子ボンド（同種原子ボンドと通常のボンドの合計三種類）を持つのに対し、極性界面はそれぞれ一種類の同種原子ボンド（通常のボンドと合計二種類）のみであるため、相対並進と格子緩和によりボンド歪の小さい構造が実現されるためと考えられる。

表2の結果につき最も興味深いことは、セル当りの結合エネルギー（全エネルギー）につき極性界面の方が非極性界面の値より低くなっていることである。つまり、二種の極性

界面ペアについての形成エネルギーは非極性界面のそれよりも小さい。この結果は、上記の緩和構造のボンド歪の大小に起因すると考えられる。表2に示すように、静電エネルギーや電荷移動に関わる $\Delta E_{\text{elec}} + \Delta E_{\text{ion}}$ 項は極性界面の方が少し大きいが、主としてボンド歪に起因する $\Delta E_{\text{bond}} + \Delta E_{\text{co}}$ 項は極性界面の方がずっと小さく、全体のエネルギーの大小をこの項が支配している。

(2) エネルギー項の分析

さて、極性界面についての表2の結果を図9、10の結果や原子ごとに与えた各エネルギー項から分析する。セル当りにつき ΔE_{elec} は負の値であるが、これは、非極性界面と同様に主としてC-CボンドのC原子においてバルク中より電子数が少なく、原子内静電エネルギー $-1/2U \cdot Q^2$ が大きくなることに起因する。もちろん、この効果がSi-Siボンドでの同じ項の上昇、C-Cボンドでのs-p mixingの上昇、同種原子ボンドの存在による原子間電荷移動利得の減少で一部打ち消されることも非極性界面と同様である。 ΔE_{elec} の絶対値は非極性界面での値に比べて少し小さい。これは、上述のようにP-type界面のSi-Siボンドの周辺に電子数の減った原子が多く、これらの原子が正の ΔE_{elec} （各原子ごとのエネルギー項はバルクSiC中のそれぞれの原子の値との差を計算した）を持つためと考えられる。

セル当りの ΔE_{ion} は正であり、非極性界面と同様に主として同種原子ボンドの存在に起因する。各原子の ΔE_{ion} は、C-Cボンドの原子につき $+0.382eV$ 、 $+0.396eV$ 、Si-Siボンドの原子につき $+0.443eV$ 、 $+0.453eV$ である。これらは非極性界面での値と同程度で、全体の ΔE_{ion} の91%をこれら同種原子ボンドの原子の値が占める。上述のように電荷分布のばらつきや P の変動は界面近傍に集中しており、 ΔE_{ion} が $\pm 0.05eV$ 以上の原子は5-7ユニットに局在している。

非極性界面の ΔE_{ion} と比較して、極性界面の ΔE_{ion} の方がセル当りの総和につき少し小さい。これは、N-type界面の周辺で界面を圧縮する方向の相対並進により E_{ion} が小さくなっていることによると考えられる。例えば、N-type界面の5-7ユニットの同種原子ボンド以外の原子の ΔE_{ion} の和は、膨張しているP-type界面や非極性界面のものよりかなり小さくなっている。

$\Delta E_{\text{bond}} + \Delta E_{\text{co}}$ は主としてボンド歪に起因するが、極性界面ではセル当り $2.245eV$ 、非極性界面では $2.837eV$ で、極性界面の方がかなり小さい（ $\Delta E_{\text{elec}} + \Delta E_{\text{ion}}$ はそれほど差がない）。上述のようにこれは極性界面の方が比較的小さなボンド長歪、ボンド角歪を持つからである。N-type界面のC-Cボンドも非極性界面のものに比べよりバルクのdiamondのものに近く、エネルギー利得が大きいといえる。また、P-type界面のSi-Siボンドの周辺のC原子では、原子ごとに計算した $\Delta E_{\text{bond}} + \Delta E_{\text{co}}$ 項（バルクのSiC中での値との差）がしばしば負になっている。これは弱いSi-Siボンドに対するback bondの強化の効果と考えられ、これも極性界面の $\Delta E_{\text{bond}} + \Delta E_{\text{co}}$ を小さくすることに関与している。

(3) 電子構造

図11に極性界面の電子構造を示す。二種の極性界面を含む144原子セルの緩和構造についての計算結果で、図6、8と同様にブリルアン・ゾーン内 $k_{\parallel}=0$ 面上の線に沿って固有状態をプロットしたものである。なお、80原子セルの結果と顕著な差はない。

さて、図11の結果は図8の非極性界面の結果とあまり変わらないことがわかる。ギャップ中に深い準位はなく、もちろんキャリアも生まれていない。図7の完全結晶の電子構造と比べて、バンド端などに新たな準位が生まれており、図11(b)に示すように非極性界面と同様にこれらの多くは同種原子ボンド局在準位である。P-type界面のSi-Siボンドに局在する準位が価電子バンド上端と伝導バンド下端に生じており、N-type界面のC-Cボンド局在準位が価電子バンドの底と伝導バンドの上に生じている。これらの準位の多くはかなり強く局在し、いくつかは同種原子ボンドと周囲の5-7ユニットの原子に波動関数成分

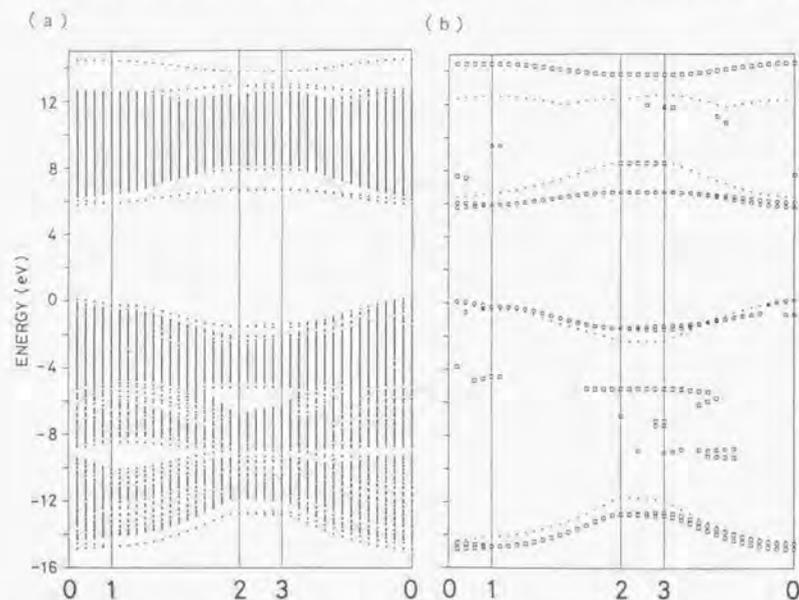


図11 (a) β -SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面の電子構造。二種の極性界面を含む144原子セルの全固有値をブリルアン・ゾーン内の $k_{\parallel}=0$ の線につきプロットしている。点0、1、2、3は図8などと同様。(b) β -SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面の同種原子ボンド局在準位。144原子セルの固有状態のうち、波動関数成分がN-type界面のC-Cボンドに25%以上局在するものを四角で、波動関数成分がP-type界面のSi-Siボンドに25%以上局在するものを丸で示す。点線は完全結晶の電子構造のバンド端を示す。

の90%以上局在している。なお、非極性界面と同様に価電子バンド内部のpseudo-gapの付近にもC-Cボンド局在準位が存在している。また、主としてN-type界面の5-7ユニットの原子に局在する準位や主としてP-type界面の5-7ユニットの原子に局在する準位がそれぞれ伝導バンドの下端の点2、3の付近に出現している(図11(a))。以上の準位はどれも図8の非極性界面の電子構造に対応するものが存在しているが、極性界面に独自なものとして、N-type界面の5-7ユニット原子に局在する準位が伝導バンド上端のところに存在している(図11(a))。また、図11(b)の同種原子ボンド局在準位のいくつかは、図8(b)に比べて同じ界面の同種原子ボンド間の相互作用により縮退が解けていることが観察される。

基本的に極性界面の同種原子ボンドは非極性界面の同種原子ボンドと同様の電子準位を生ぜしめるといえる。N-type界面とP-type界面はそれぞれC-Cボンド局在準位、Si-Siボンド局在準位で特徴づけられるといえる。そして、それぞれの極性界面の5-7ユニットもそれぞれ異なった局在準位をバンド端に生む。もちろん、極性界面はそれぞれ種類の同種原子ボンドのみ持つが、Si原子もC原子も四面であり、化合物半導体と異なりそれぞれ余分なキャリアを生んでいない。本節(1)で述べたことと同様に、今回のそれぞれの極性界面の局所的電子構造の結果は今回のスーパーセルの条件によるのではなく、一般性を持つものと見なせる。

7-7 極性界面と非極性界面の相対的安定性の熱力学的解析

(1) 方法論

本節では、SiC中の(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面と非極性界面の計三種類のstoichiometryの異なる原子構造モデル間の相対的安定性を熱力学的に解析する。基本的方法論は、最近、化合物半導体の極性表面の安定性などの解析^{13,20,21)}で用いられているものと同様である。

原理的にstoichiometryの異なる系の間での相対的安定性は以下の熱力学ポテンシャル Ω

$$\Omega = E - TS - \sum_i n_i \mu_i \quad (1)$$

により決定される^{22,23)}。Eは内部エネルギー(全エネルギー)、Tは温度、Sはエントロピー、 n_i 、 μ_i は系を構成するi-種原子の数と化学ポテンシャルである。

さて、今回の界面はバルクのSiCや適当な原子供給源と平衡状態にあり、それぞれの原子種は自由に交換し、化学ポテンシャルは平衡相間で等しいとする。このとき、各原子の化学ポテンシャル μ_{Si} 、 μ_{C} の値のとりうる範囲は以下のように限定されてくる²⁴⁾。まず、原理的に μ_{Si} 、 μ_{C} の上限はバルクの結晶での値 $\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ 、 $\mu_{\text{C}}^{\text{bulk}}$ である。また、バルク

のSiCとの平衡条件から、

$$\mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{C}} = \mu_{\text{SiC}}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}} + \mu_{\text{C}}^{\text{bulk}} - \Delta H \quad (2)$$

である。 ΔH はSiCの形成エネルギーである。以上から各化学ポテンシャル及び $\Delta\mu = \mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{C}}$ のとりうる値の範囲として、

$$\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}} - \Delta H \leq \mu_{\text{Si}} \leq \mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}} \quad (3a)$$

$$\mu_{\text{C}}^{\text{bulk}} - \Delta H \leq \mu_{\text{C}} \leq \mu_{\text{C}}^{\text{bulk}} \quad (3b)$$

$$\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{C}}^{\text{bulk}} - \Delta H \leq \Delta\mu \leq \mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{C}}^{\text{bulk}} + \Delta H \quad (3c)$$

が得られる。

原理的に $\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ 、 $\mu_{\text{C}}^{\text{bulk}}$ 、 $\mu_{\text{SiC}}^{\text{bulk}}$ はGibbsの自由エネルギーから与えられるものがあるが、固体においては $T=0\text{K}$ の内部エネルギー（全エネルギー）で近似できる²⁰⁾。また、 Ω の計算におけるTS項も三種の界面構造で差がないとして無視することにする。以上から、 E が界面ごとに与えられれば、 Ω は $\{\mu_i\}$ の関数として(3)式の範囲につき与えられることになる。

(2) 計算結果

具体的には、上記の議論での内部エネルギー（全エネルギー）を、各自由原子の全エネルギーを基準にした結合エネルギーで置き換えることにする。これによる効果は打ち消しあうため結果に影響しない。 $\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ 、 $\mu_{\text{C}}^{\text{bulk}}$ 、 $\mu_{\text{SiC}}^{\text{bulk}}$ は第6章のSCTB法での結合エネルギー計算結果、 -12.68eV 、 -4.63eV 、 -7.37eV を用いる（これらは実験値に合わせたものである）。 ΔH は 0.68eV である。 E には7-4節で議論したようにSCTB法により計算した界面ごとの結合エネルギーを用いる。

まず、非極性界面の Ω を計算する。stoichiometricな系であるため(1)式の $\sum_i n_i \mu_i$ は(2)式よりすべて $\mu_{\text{SiC}}^{\text{bulk}}$ になり、 Ω は $\{\mu_i\}$ に依存せず、完全結晶とのエネルギー差になる。これは表1の界面形成による結合エネルギー上昇 ΔE であり、144原子セルの結果から一界面の一周期当り 2.536eV となる。

極性界面の Ω については、(1)式の $\sum_i n_i \mu_i$ は(2)式より原子ペア分の $\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ と余分な μ_{C} または μ_{Si} である。N-type界面については、144原子セルの36Si原子と37C原子分につき各原子のエネルギー項の和から E が与えられ、 Ω はこの値から $36\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ と μ_{C} を差し引いたものである。C-richな極限 $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C}}^{\text{bulk}}$ のとき、 Ω は結局、界面一周期当り

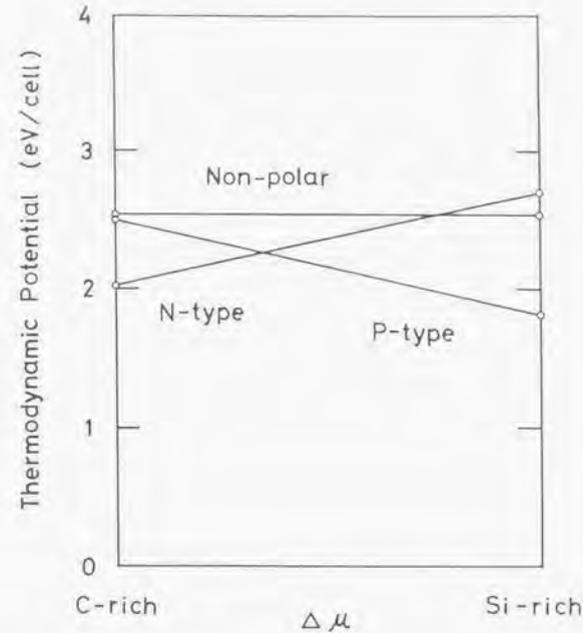


図1-2 β -SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面と非極性界面の相対的安定性の熱力学的分析。stoichiometryの異なる三種の界面構造の熱力学ポテンシャル Ω の計算値をSi原子とC原子の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu = \mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{C}}$ の関数としてプロットしている。 $\Delta\mu$ の下限はC-rich極限 $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C}}^{\text{bulk}}$ に対応し、 $\Delta\mu$ の上限はSi-rich極限 $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ に対応する。

2.021eV になる。P-type界面については、144原子セルの36Si原子と35C原子分につき計算した E から $35\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ と μ_{Si} を差し引けばよい。Si-richな極限 $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ のとき、 Ω は結局、界面一周期当り 1.815eV になる。

図1-2は各界面の Ω を(3)式の条件から $\Delta\mu$ の関数として示したものである。この図が最終的にSiC中の(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面、非極性界面の三種の界面構造の相対的安定性を示すものである。C-richな雰囲気ではC-richなN-type界面が最も安定で、Si-richな雰囲気ではSi-richなP-type界面が最も安定になっている。重要なことは、図1-2からわかるように化学ポテンシャルのとりうる範囲では常に非極性界面よりもどちらかの極性界面の方が安定になることである。図1-2の極性界面の2本の直線の交点の Ω の値の2倍は表

2のセル当りの ΔE 、つまり極性界面ペアの形成エネルギーに等しく、表2に示したように非極性界面のペアの形成エネルギー(図12の非極性界面の Ω の2倍)よりも小さく、従って、常に極性界面の Ω の方が非極性界面のものより小さくなると言える。これは前節で議論したように、主としてボンド歪が極性界面の方が少なくすむためである。

なお、7-4節で議論したように極性界面の界面ごとの結合エネルギー E の値は、自由原子を基準にしているため、それぞれの界面領域ごとに電荷の中性条件が保たれていない場合、物理的な意味を失う。前節で述べたように今回の144原子セルの計算では、二つのnonstoichiometricな界面領域間の電子移動は0.0007個であり、一個の電子が関わる結合エネルギー値は1eV程度であるため、これによる誤差は無視してよいといえる。また、今回の144原子セルにつき、36Si、37CのN-type界面領域、36Si、35CのP-type領域の分割の仕方以外に、境界のSiCペアをN-type領域からP-type領域に移す分け方も可能だが、境界付近のSiCペアはバルクのSiCに近いので結果はほとんど変わらなかった。

7-8 考察

本節では、極性界面と非極性界面の一般的安定性につき考察を行う。

前節までに示したように、SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界についてはそれぞれの極性界面が非極性界面と同様に巨視的な電場や余分なキャリアを生むことなく単独で安定に存在しうると言える。SiC中の同種原子ボンドが深い準位や余分なキャリアを生まないことや界面領域ごとでは電荷の中性が保たれることから、一般的にもSiC中ではイオン結晶とは異なり極性界面も安定に存在しうると考えて良いようである。

また、前節の熱力学的分析から、SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界についてはどちらかの極性界面の方が雰囲気に関わらず常に非極性界面よりも安定である。これは主として同種原子ボンドを一種類のみ持つ極性界面の方が二種類もつ非極性界面よりもボンド歪によるエネルギー上昇が少なくすむことによる。しかしながら、この結果は今回のように極性界面と非極性界面とで同種原子ボンドの総数が等しい場合のものであり、そうでない場合は、SiC中の粒界の極性界面と非極性界面について必ずしも極性界面の方が安定とは言えない。例えば(111) $\Sigma=3$ 粒界では、非極性界面は同種原子ボンドを含まず、極性界面は界面ボンドがすべて一種類の同種原子ボンドである。このような場合には同種原子ボンドの形成エネルギーのため非極性界面の方が安定となるはずである¹⁷⁾。

最後に、GaAsなどIII-IV化合物半導体やII-VI化合物半導体など、heterovalentな化合物半導体の極性界面、非極性界面の安定性を考えよう。この場合、今回のモデルのように全ての原子が四配位で同種原子ボンドが存在する構造を考えると、同種原子ボンドは必然的にoversaturatedまたはundersaturatedなボンドであり、電子か正孔を生む。二種の同種原

子ボンドを同数もつ非極性界面では同種原子ボンド間のやり取りによりこれらのキャリアはすべて補償される(compensation)が、極性界面では一方の同種原子ボンドが多いため余分なキャリアが残ることになる。

こうした化合物半導体の極性界面の安定性のためには、第一に、同種原子ボンドによる余分なキャリアがギャップ中の適当な準位にトラップされることなどにより同種原子ボンドの周囲にうまく局在することが必要であろう。そうでないならば、Harrisonら¹⁸⁾が化合物半導体とGe間の界面につき議論しているように、界面に電荷の蓄積が生じて巨視的電場を生み、界面は不安定となる。第二に、極性界面における余分なキャリアは適当な再構成により補償されることも考えられる。Martin¹⁹⁾が議論しているように、余分なキャリアが補償されることによるエネルギー利得(例えば伝導バンドの底にある電子が価電子バンド付近まで落ちることによる利得)が欠陥形成エネルギーより大きければ、欠陥の形成により補償されることも有り得る。例えばダングリングボンドができ、そこにキャリアがトラップされて補償されることも考えられる¹⁸⁾。こうした極性界面における余分なキャリアの問題は、heterovalentな化合物半導体中の粒界がSiCやSi中の粒界とかなり違った構造や特性をもつ可能性を示唆している。現在、GaAsなどいくつかの化合物半導体の粒界の電顕観察も行われており¹⁹⁾、今後の研究の進展が興味深い。

なお、最後に今回のSiCの極性界面のスーパーセル法による取り扱い、heterovalentな化合物半導体にはそのままでは適用できない。なぜならセル内の二種の極性界面の間での電荷移動によりキャリアの補償が起きてしまい、界面間に不自然な巨視的電場が生じることになるからである。電荷移動を抑える特別な工夫が必要となるであろう¹⁸⁾。

7-9 結論

(1) SiCなど化合物半導体や共有結合性セラミックスの粒界では、Siなど半導体の粒界と異なり、同種原子ボンドや界面のstoichiometryの問題が生じてくる。一般に二元化合物結晶中の粒界について界面領域のstoichiometryから極性界面と非極性界面が定義できる。前者はnonstoichiometric、後者はstoichiometricな界面である。zinc-blende構造の化合物半導体について、四配位結合の粒界構造モデルの範囲では、極性界面は一種類のみの同種原子ボンドまたは一方の同種原子ボンドが多数になる構造であり、非極性界面は同種原子ボンドを持たないまたは同数の二種の同種原子ボンドを持つ構造である。一般に界面が極性面である対称傾角粒界については、二つの極性界面(paratwinに対応)と一つの非極性界面(orthotwinに対応)を組み立てることができる。

(2) β -SiC中の(122) $\Sigma=9$ 粒界につき、二種の極性界面と一種の非極性界面の構造モデルを構築した。これらはSi中の同種粒界と同様に五員環、七員環からなる5-7ユニットを

界面にzigzagに配列したものであり、タンダリングボンドを含まず、界面で原子レベルで結合したもので、平質によるCVD-SiC中粒界の電顕観察像とよく合致する。界面の同種原子ボンドとして、非極性界面はSi-SiボンドとC-Cボンド、N-type極性界面はC-Cボンド、P-type極性界面はSi-Siボンドを持つ。

(8) β -SiC中の(122) $\Sigma=9$ 粒界の三種の構造モデルについて、SCTB法に基づくスーパーセル計算により、粒界エネルギー、安定原子配列、電子構造の理論計算を行い、同じ方法で行ったSi中の同種粒界の計算結果と比較するとともに、三種の構造モデル間の比較を行った。SiC中粒界の電子論的取り扱いが世界で初めての試みである。SCTB法では共有結合性とイオン結合性を同じ立場から扱え、原子ごとの有効電荷や原子間、原子内静電相互作用をセルフコンシステントに取り入れることができる。これらの効果はSiC粒界の計算に不可欠であることが明らかになった。さらに、これら電子構造計算に基づく結果を用いて各構造モデル間の相対的安定性の熱力学的分析を行った。これはstoichiometryの異なる粒界構造の熱力学ポテンシャルを用いた分析であり、世界で初めての試みである。

(4) Si中の同種粒界のSCTB法での計算結果は、5-7ユニットの界面構造が安定で電気的にも不活性であることを示しており、同じ構造モデルについてのSETB法や密度汎関数法による結果とよく合致している。エネルギー項の分析から、少なくとも各原子が四配位を保ったSiの粒界構造については、セルフコンシステンシーはそれほど重要ではないと言える。

(5) SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の非極性界面はstoichiometricな界面で、バルクのSiCに対して粒界エネルギーを定義しうる。粒界エネルギーの計算値と表面エネルギーの見積との比較から、今回の非極性界面モデルはSiC中で安定に存在しうると言える。しかし、Si中の粒界と異なり同種原子ボンドによる静電エネルギー上昇が大きく、粒界エネルギーの大きな部分を占めている。

(6) SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の極性界面はnonstoichiometricな界面で、それぞれの粒界エネルギーをバルクに比べては定義できず、またスーパーセル計算においてN-typeとP-typeの二種の界面を同時に含むセルを扱わねばならない。計算結果からは、セルサイズを大きくとればセル内の二種の界面間に強い相互作用や電荷移動は存在せず、計算されたそれぞれの極性界面の構造や特性は一般性を持つと言える。セル当りのエネルギーについては非極性界面と同様に同種原子ボンドによる静電エネルギー上昇が大きい。今回の結果は、それぞれの極性界面が電荷蓄積や巨視的な電場、余分なキャリアを生むことなく、非極性界面と同様に安定に存在しうることを示している。これは、イオン結晶やheterovalentな化合物半導体と異なり、SiCにおける有効原子電荷が主としてボンドの分極によるものであること、同種原子ボンドが深い準位や余分なキャリアを生まないことによる。

(7) SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の三種の構造モデルの安定な相対並進について、非極性界面は界面に垂直な膨張と $\langle 411 \rangle$ 方向のずれ、N-type極性界面は圧縮のみ、P-type極性界面は膨張のみである。非極性界面では界面dipole shiftが存在するが、極性界面には存在しない。

界面近傍のボンド歪については、一種類の同種原子ボンドを持つ極性界面の方が二種類の同種原子ボンドを持つ非極性界面よりも小さい。このことにより二種類の極性界面ペアについての形成エネルギー計算値は非極性界面のそれより小さくなっている。

(8) 界面電子構造の計算結果では、SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の非極性界面、極性界面ともにギャップ中の深い準位を持たず、Si中粒界と同様に電気的に不活性と言える。しかし、同種原子ボンドはどの界面においても類似した局在準位を生む。C-Cボンドは価電子バンドの底と伝導バンドの上に、Si-Siボンドは価電子バンド上端と伝導バンド下端にそれぞれ局在準位を生み、また界面の5-7ユニットに局在した準位もバンド端に出現している。

(9) SiC中(122) $\Sigma=9$ 粒界の三種のstoichiometryの異なる構造モデルにつき、SCTB法スーパーセル計算による界面領域ごとの結合エネルギー値を使って熱力学ポテンシャルを計算し、化学ポテンシャルの関数として相対的安定性の分析を行った。C-rich雰囲気ではN-type極性界面が、Si-rich雰囲気ではP-type極性界面が最も安定で、さらに雰囲気に関わらず常にどちらかの極性界面が非極性界面よりも安定になることが示された。これは、主として極性界面の方がボンド歪によるエネルギー上昇が少ないことによる。

(10) 今回の結果から言えることは、SiC中粒界においてもSi中粒界と同様に五員環や七員環のような構造ユニットが界面に深い準位を作らず安定に存在しうることである。このことは、SiC中でも半導体中と同様に構造ユニットの配列により原子レベルで再構成した電気的に不活性な粒界が一般的に構築できる可能性を示唆する。これは最近の電顕観察で原子レベルで結合していると思われる界面が見いだされていることと合致している。しかし、SiC中粒界では同種原子ボンドやstoichiometryの効果が重要である。つまり同種原子ボンドの数や種類が界面の特性を左右すると言える。一般に同種原子ボンドの存在による静電エネルギー上昇はSiCの粒界エネルギーのかなりの部分を占め、各種同種原子ボンド特有の局在準位がバンド端や価電子バンド内に生じる。また、stoichiometryの異なる界面の安定性は雰囲気に依存する。粒界における不純物の効果や役割も、こうした同種原子ボンドや界面のstoichiometryとの関わりから分析することが重要であろう。

(11) 今回の結果から、一般にSiC中粒界においては極性界面も電荷蓄積や巨視的な電場、余分なキャリアを生むことなく、非極性界面と同様に安定に存在しうると言える。また、同種原子ボンドの数と同じならば、むしろ極性界面の方が歪エネルギーの面で相対的に安定になる可能性がある。しかし、一般のheterovalentな化合物半導体の極性界面の安定性については、余分なキャリアの局在化や補償の問題が生じ、SiCとは異なると考えられる。

第7章の文献

- 1) K. Hiraga, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A32, 1 (1984).
- 2) G. Thomas, "Materials Science Research Vol. 21", edited by J.A. Pask and A.G. Evans (Plenum, New York, 1987), p.55.
- 3) K.L. Merkle, J.F. Reddy, C.L. Wiley and D.J. Smith, 文献2)のp.241.
- 4) H. Ichinose, Y. Inomata and Y. Ishida, 文献2)のp.255.
- 5) D. Wolf, J. Am. Ceram. Soc. 67, 1 (1984).
- 6) D.M. Duffy, J. Phys. C19, 4893 (1986).
- 7) A.M. Stoneham and P.W. Tasker, 文献2)のp.155.
- 8) D.L. Krivanek, S. Isoda and K. Kobayashi, Phil. Mag. 36, 931 (1977).
- 9) C. d'Anterrosches and A. Bourret, Phil. Mag. A49, 783 (1984).
- 10) A. Bourret and J.J. Bacmann, Surf. Sci. 162, 495 (1985).
- 11) J.L. Putaux and J. Thibault-Desseaux, J. Physique Coll. 51, C1-323 (1990).
- 12) R.E. Thomson and D.J. Chadi, Phys. Rev. B29, 889 (1984).
- 13) D.P. DiVincenzo, O.L. Alerhand, M. Schlüter and J.W. Wilkins, Phys. Rev. Lett. 56, 1925 (1986).
- 14) A.T. Paxton and A.P. Sutton, J. Phys. C21, L481 (1988); Acta Metall. 37, 1643 (1989).
- 15) M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata and M. Kinoshita, J. Phys. C21, 3205 (1988); M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Watanabe, Y. Ebata and M. Kinoshita, J. Phys. C21, L695 (1988).
- 16) N.-H. Cho, C.B. Carter, D.K. Wagner and S. McKernan, "Microscopy of Semiconducting Materials, 1987", edited by A.G. Cullis and P.D. Augustus (Institute of Physics, Bristol, 1987), p.281; N.-H. Cho, S. McKernan, D.K. Wagner and C.B. Carter, J. Physique Coll. 49, C5-245 (1988); N.-H. Cho, D.R. Rasmussen, S. McKernan, C.B. Carter and D.K. Wagner, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 122, 33 (1988).
- 17) J.O. Williams and A.C. Wright, Phil. Mag. A55, 99 (1987).
- 18) D.B. Holt, J. Phys. Chem. Solids 25, 1385 (1964).
- 19) E. Kaxiras, Y. Bar-Yam, J.D. Joannopoulos and K.C. Pandey, Phys. Rev. B35, 9625 (1987); Phys. Rev. B35, 9636 (1987).
- 20) Guo-Xin Qian, R.M. Martin and D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 60, 1962 (1988); Phys. Rev. B38, 7649 (1988).
- 21) A.P. Sutton, "Polycrystalline Semiconductors II", edited by J.H. Werner and

- H.P. Strunk (Springer, Berlin, 1991), p.116.
- 22) M. Kohyama, R. Yamamoto and M. Doyama, Phys. Stat. Sol. (b)137, 11 (1986); M. Kohyama, Phys. Stat. Sol. (b)141, 71 (1987).
- 23) D.B. Holt, J. Phys. Chem. Solids 30, 1297 (1969).
- 24) R.C. Pond and D.S. Vlachavas, Proc. R. Soc. Lond. A386, 95 (1983).
- 25) S. Hagege, D. Shindo, K. Hiraga and M. Hirabayashi, J. Physique Coll. 51, C1-167 (1990).
- 26) J.A. Majewski and P. Vogl, Phys. Rev. B35, 9666 (1987).
- 27) M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata and M. Kinoshita, Phys. Stat. Sol. (b)152, 533 (1989).
- 28) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto, J. Phys.:Condens. Matter 2, 7791 (1990).
- 29) L.D. Landau and E.M. Lifshitz, "統計物理学(第3版)", 小林秋男他訳(岩波書店, 1980), 上巻p.92.
- 30) T. Takai, T. Balicicoglu and W.A. Tiller, Surf. Sci. 164, 341 (1985).
- 31) A.T. Paxton, A.P. Sutton and C.M.M. Nex, J. Phys. C20, L263 (1987); A.T. Paxton, Phil. Mag. B58, 603 (1988).
- 32) L.A. Hemstreet, Jr. and C.Y. Fong, Solid State Commun. 9, 643 (1971); Phys. Rev. B5, 1464 (1972).
- 33) W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids" (Freeman, San Francisco, 1980).
- 34) E.P. O'Reilly and J. Robertson, Phys. Rev. B34, 8684 (1986).
- 35) Y. Li and P.J. Lin-Chung, Phys. Rev. B36, 1130 (1987); C. Wang, J. Bernhole and R.F. Davis, Phys. Rev. B38, 12752 (1988); D.N. Talwar and Z.C. Feng, Phys. Rev. B44, 3191 (1991).
- 36) W.R.L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B41, 2948 (1990).
- 37) J.E. Northrup, Phys. Rev. Lett. 62, 2487 (1989).
- 38) W.A. Harrison, E.A. Kraut, J.R. Waldrop and R.W. Grant, Phys. Rev. B18, 4402 (1978).
- 39) R.M. Martin, J. Vac. Sci. Technol. 17, 978 (1980).

8-1 緒言

構造材料や電子材料としてのセラミックスの実用化のためには、金属とセラミックスとの良好な接合技術の確立が不可欠である。金属とセラミックスとの接合技術を飛躍的に進展させるには、接合の微視的メカニズムを解明することが重要である。最近、高分解能電顕や光電子分光など各種分析手法により、接合界面の原子、電子レベルからの描像が次第には明らかになりつつある。一般に界面には化合物層が生じることが多く、物質移動や化合物との界面を含めて考える必要があるが、まず、金属とセラミックスとがそのまま接した急峻な界面についての理解が不可欠である。これは、界面反応の方向や界面形成の初期過程を明らかにすることであり、また実際にNb/Al₂O₃系など化合物層を介さない急峻な界面例¹⁻³⁾も観察されており、超高真空下での清浄表面同士の直接接合法⁴⁾の開発も試みられている。こうした結合様式の異なる物質間の界面構造や結合状態、界面エネルギーが理論的にどのように理解されるかは、きわめて興味深い問題である。

本章の目的は、金属/セラミックス界面の微視的結合状態や界面結合の物理的起源を原子、電子レベルから理論的に明らかにすることである。金属とセラミックスの界面エネルギーや結合力の起源について、これまでいくつかの理論的研究が行われてきた。貴金属/イオン結晶界面などnon-reactiveな界面の場合、界面での電荷移動や化学結合を考えないアプローチが可能である。StonehamとTasker⁵⁾は、鏡像力からの界面エネルギー計算を試みている。界面では、イオン結晶側の発する電界により金属側の自由電子が再分布し、鏡像ポテンシャルが生じる。このときの界面エネルギーはちょうどイオン結晶同士の界面エネルギーと同様に計算することができる(最近、Ag/MgO界面について第一原理からのバンド計算が適用されたが、こうしたnon-reactiveな界面の結合力の起源が少なくとも静電的な相互作用であることは確かなようである⁶⁻⁷⁾)。

実用上で重要なのは遷移金属であり、また多くのセラミックスはイオン結合性とともに関与性も有している。こうした場合、界面における電荷移動や微視的結合を考えねばならない。バルクの化合物の熱力学的データに基づく考察は、原子レベルでみた界面には適用できず、界面そのものの電子構造やエネルギーから結合性を解明することが必要となる。一般に異種物質間の界面の電子構造や全エネルギーの理論計算は容易ではない。これは第一に、界面で格子のマッチングの成り立たない場合が多く、扱う原子構造が容易には決めにくいこと、第二には、第一のことと関連して扱う原子数が多くなるため電子構造や全エネルギーの理論計算は膨大な計算時間を要し、大幅な近似の導入が必要となることである。第一の問題に関して、通常二通りのモデル構造について電子構造計算が行われる。一つは界面を含む原子集団を取り出してその集団の電子構造計算を行うクラスター計

算、もう一つは、二次元周期性を想定した界面構造についてのバンド計算である(本論文第1章参照)。

金属/セラミックス界面の電子構造に関しては、これまで主としてクラスター計算が行われてきた。JohnsonとPepper⁸⁾は、Al₂O₃と遷移金属の接合性を探るため、Al₂O₃クラスターにFe, Ni, Cu, Agの各原子を付着させた系について第一原理的な分子軌道計算(MS-X α 法)を行った。いずれの場合も、O原子の非結合p軌道と遷移金属原子のd軌道の間に結合性軌道と反結合性軌道が形成され、周期表の左方の遷移金属の場合、結合性軌道が占有され電子の移動も存在し、共有結合性とイオン結合性を併せ持つ結合が成り立つと考えられる。右方になると電子数が増えるため反結合性軌道まで占有され、結合の強さは減ると考えられる。これらの結果は接触せん断強度の測定結果を定性的に説明するものである。

こうしたクラスター計算は、遷移金属/Al₂O₃系⁹⁻¹¹⁾のみならず金属/SiC系¹²⁻¹⁴⁾などでも行われているが、結局、限られた原子数の仮想的分子についての計算であり、実際の界面の特性をどれだけ再現できるか疑問点も多い。そこで、なんらかの二次元周期性を有する界面についてのバンド理論的アプローチが重要となる。この場合界面の無限の広がり効果を取り入れることが可能となる。

この立場からは、セラミックス表面に金属原子層が規則的に積層したモデル構造の電子構造計算が有益である。こうした構造は、必ずしも実際の接合界面と同じとは言えないが、後述するように、実際に清浄表面に遷移金属原子を蒸着させた系の電子状態測定結果と直接に比較できることが利点である。このような理論計算は半導体分野では比較的早くから行われているが、セラミックスと金属との接合性を探る観点からは、Kasowski, OhuchiらによりAlNとAl₂O₃へのCu蒸着系について最初に行われた¹⁴⁻¹⁶⁾。

本章では、より系統的に α -Al₂O₃(0001)表面上に一連の4d遷移金属原子の積層したモデル構造についての電子構造計算を行う¹⁷⁻¹⁹⁾。まず、急峻な界面の存在が知られているNb/Al₂O₃系を扱う。計算結果を最近のOhuchiによる蒸着系の光電子分光等の測定結果¹⁴⁻¹⁶⁾と比較し、急峻な界面の結合力の起源を電子構造から明らかにする。さらに、一連の4d遷移金属系についての計算から金属の周期表の位置による界面電子構造の変化を明らかにし、最近のOhuchiによる各種遷移金属/Al₂O₃系の実験結果¹⁴⁻¹⁶⁾と比較することにより、遷移金属とAl₂O₃との界面結合と反応性について電子構造からの一般的描像を明らかにし、界面設計のための指針を論じる。

8-2 計算方法

計算方法は、Harrisonによるユニバーサルパラメータを用いた強結合近似法²⁰⁻²²⁾であ

る(第2章参照)。一般に強結合近似法によるバンド計算では、電子の波動関数は原子軌道のBloch和

$$|i, \alpha, k\rangle = N^{-1/2} \sum_R \exp[ik \cdot (t_i + R)] \phi_{i, \alpha}(r - t_i - R) \quad (1)$$

を基底にとり、

$$|n, k\rangle = \sum_{i, \alpha} C_{i, \alpha} |i, \alpha, k\rangle \quad (2)$$

のように表される。ハミルトニアンは、

$$\langle i, \alpha, k | H | j, \beta, k \rangle = \sum_R \exp[ik \cdot (t_i + R) - t_j] \times \langle \phi_{i, \alpha}(r - t_i) | H | \phi_{j, \beta}(r - t_j - R) \rangle \quad (3)$$

で与えられ、久年方程式から固有ベクトル $\{C_{i, \alpha}^{(n)}\}$ と固有エネルギー E_n が得られる。なお、 k は波数ベクトル、 n はバンドを示し、 R は系の周期ベクトルである。状態密度(DOS)と部分状態密度(PDOS)は、 Ω をユニットセルの体積として、

$$N(E) = \sum_n \Omega / (2\pi)^3 \int_{B.Z.} \delta(E - E_n) dk^3 \quad (4)$$

$$N_{i, \alpha}(E) = \sum_n \Omega / (2\pi)^3 \int_{B.Z.} |C_{i, \alpha}^{(n)}|^2 \delta(E - E_n) dk^3 \quad (5)$$

で与えられる。 n の和は全バンド、 k 点の積分はブリルアン・ゾーンについてである。局所状態密度(LDOS)は、特定の原子や原子集団についてのPDOSの和である。

強結合近似法では、(3)式中のハミルトニアン原子軌道間行列要素が二中心近似により単純化され、二原子間の方向余弦といくつかの二中心積分 V_{ij} から与えられる²⁴⁾。通常、二中心積分は第一原理計算や実験によるバンド構造をうまく再現するようにパラメータとして与えられるが、Harrisonは、その大きさと原子間距離依存性について、あらゆる系に適用可能な統一的理论を提案した^{25, 26)}。表1に二中心積分の原子間距離依存性とユニバーサルパラメータを示す。 s, p 軌道間の行列要素は、自由電子バンドとの比較から r^{-2} 型の距離依存性が導かれ、パラメータはSi, Geのバンド構造をうまく与えるように理論値を調整している。 s, p 軌道と d 軌道間、および d 軌道間の行列要素は、遷移金属擬ポテンシャル理論とマフィンティオン軌道理論(原子球近似)から距離依存性が導かれ、パラメータはペロブスカイトなどのバンド構造や遷移金属の d バンド幅を再現するように理

論値を調整したものである。

本章の計算では、AlとO原子については s と p 原子軌道を、遷移金属原子については s と d 原子軌道を基底にとり、原子軌道間ハミルトニアンは表1の関数型とパラメータから与えた。ハミルトニアンの対角項 E_s, E_d にはHermanとSkillmanの原子項値²⁷⁾を用いた。 d 軌道のエネルギー単位 E_d は、 d 軌道の占有数に強く依存するため、各原子ごと次の線形性を仮定してセルフコンシストに計算した²⁸⁾。

$$E_d = E_d^0 + U(Z_d - n + 2) \quad (6)$$

Z_d はセルフコンシステントな d 軌道占有数であり、 n は自由原子の s 電子と d 電子の総数である。 E_d^0, U は、 $d^{n-1}s^1$ 配置と $d^{n-2}s^2$ 配置についての原子構造計算から決められた²⁹⁾(表2)。

こうしたユニバーサルパラメータを用いた強結合近似電子構造計算は、シリサイド/Si界面²⁹⁾、遷移金属合金・化合物^{30, 31)}など様々の系に適用されている。もちろん、この方法はパラメータを用いる半経験的手法であり、全エネルギー計算まで行うにはさらに近似の導入が必要となるが、比較的短い計算時間で複雑な系の電子構造を扱え、また周期表全体にわたる傾向を統一的に探れることが利点である。

表1 二中心積分の原子間距離依存性とユニバーサルパラメータ²⁵⁾。 m と \hbar はそれぞれ電子質量とプランク定数。 r_d は遷移金属ごとに与えられた d 状態半径、 r は原子間距離である。

$(s, p - s, p)$ $V_{ij} = \eta_{ij} \hbar^2 / m r^2$	η_{sps}	η_{spc}	η_{spp}	η_{cpc}
	-1.40	1.84	3.24	-0.81
$(s, p - d)$ $V_{ij} = \eta_{ij} \hbar^2 \langle r_d^{-2} \rangle / m r^2$	η_{spd}	η_{pdc}	η_{pdp}	
	-3.16	-2.95	1.36	
$(d - d)$ $V_{ij} = \eta_{ij} \hbar^2 \langle r_d^{-2} \rangle / m r^2$	η_{ddc}	η_{ddp}	η_{ddd}	
	-16.2	8.75	0.0	

表2 計算に用いた対角項のパラメータ^{25,27,28,29} (eV単位)。

	$-E_{\sigma}$	$-E_{\pi}$		n	$-E_{\sigma}$	$-E_{\pi}$	U
Al	10.11	4.86	Zr	4	5.93	7.02	2.00
O	29.14	14.13	Nb	5	6.25	8.43	2.34
			Mo	6	6.53	9.83	2.68
			Ru	8	6.99	12.63	3.30
			Pd	10	7.38	15.44	3.91

8-3 α -Al₂O₃完全結晶と α -Al₂O₃(0001)表面の電子構造

まず、今回の計算手法で α -Al₂O₃の完全結晶と(0001)表面の電子構造がうまく再現できるかどうか検討する。 α -Al₂O₃完全結晶はコランダム構造D_{3h}²であり、ユニットセルはAl原子4個、O原子6個からなる。Al原子は6個のO原子に、O原子は4個のAl原子に囲まれ、半分が第一近接(1.84Å)、残りが第二近接(1.98Å)である。行列要素はこれらの原子間についてとった。図1にバンド構造図及びDOS、PDOSの計算結果を示す。状態密度は、ブリルアン・ゾーンの非既約部分当り16k点での計算結果を、半値幅0.25eVのGauss型関数でbroadeningしたものである。

バンドギャップの計算値は8.2eV(実験値8.8eV)、価電子バンド全体の幅は22.9eVである。価電子バンドは、主としてO原子の2p軌道からなる上部とO原子の2s軌道からなる下部の二つに分かれている。伝導バンドは主としてAlの3s、3p軌道からなる。もちろん部分的な共有結合性を反映して価電子バンド内にAlのPDOS成分も存在している。価電子バンドの上端、-14.1eVのところ(以下図中の目盛りはハミルトニアン対角要素の原子項値と同じにとっている)は、主としてO原子の非結合p軌道からなる分散のほとんどないバンドであり、DOS、PDOSに鋭いピークを生んでいる。第一原理的な計算や実験^{25,26}と比較して、上部下部価電子バンドの幅が少し広い傾向にあるが(この傾向は今回と類似した手法である拡張ヒュッケル法によるバンド計算結果²⁷と同様)、バンドギャップ値や各バンドの成分など、電子構造の基本的特徴はうまく再現されている。

なお、非結合p軌道の起源はReillyの分析²⁸から理解できる。O原子から2本のsp³混成軌道が2個の第一近接Al原子の方向へ、1本のsp³混成軌道が2個の第二近接Al原子の間に伸びると考えると、p軌道が1本残る。これらのsp³混成軌道はAl原子軌道と混成し結合性の価電子バンド、反結合性の伝導バンドを形成するが、O原子上の残りのp軌道は価電

子バンドの上端に非結合p軌道として残るわけである。

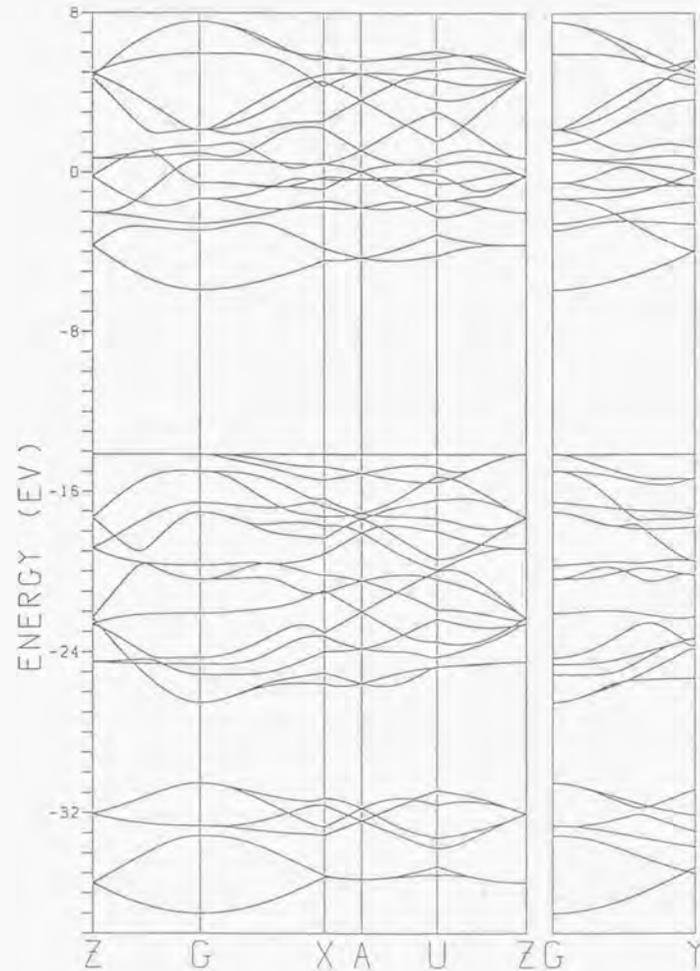


図1(a) α -Al₂O₃完全結晶のバンド構造。

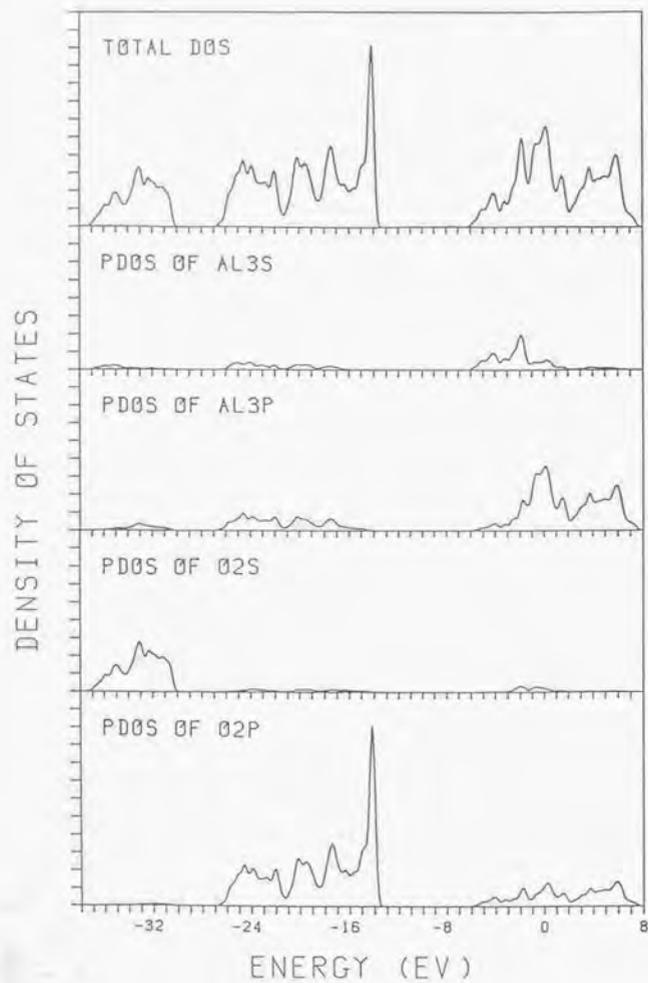


図1 (b) α -Al₂O₃完全結晶の状態密度と部分状態密度。

図2 (a)は、 α -Al₂O₃ (0001)表面の電子構造計算用のスラブ構造ユニットセルを示す。表面電子構造は、二つの等価な表面を持つ薄板(スラブ)についての計算から与えられる。 α -Al₂O₃では(0001)方向にO原子六方格子面が積層し、その間にAl原子が規則的に配列している。(0001)表面の場合、対称性から図のようなO原子層6層とAl原子層12層がスラブの最小単位であり、二次元六方格子の周期性を有する。通常の岩開面の清浄表面(1×1)表面)では図のように最上面はAl原子層である¹⁾。実際の表面ではランプリングなど表面原子変位が存在するはずだが、今回は完全結晶中と同じ原子位置について計算した。

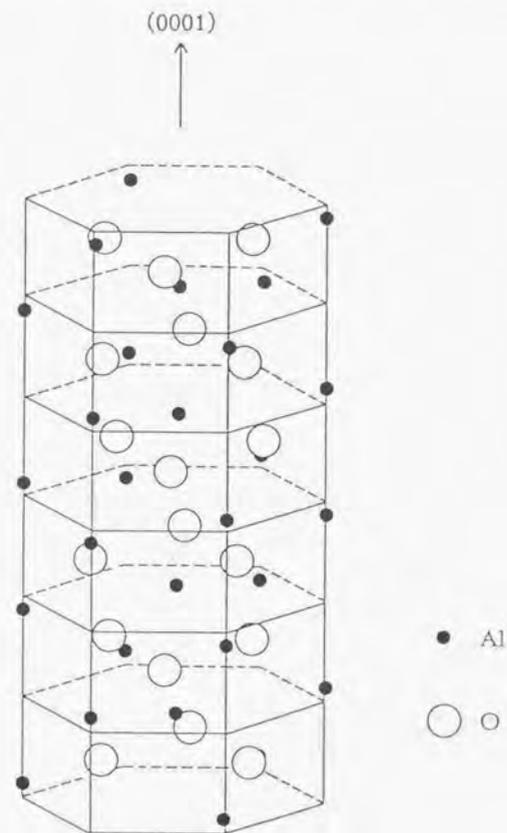


図2 (a) α -Al₂O₃ (0001)表面電子構造計算用スラブ構造ユニットセル。

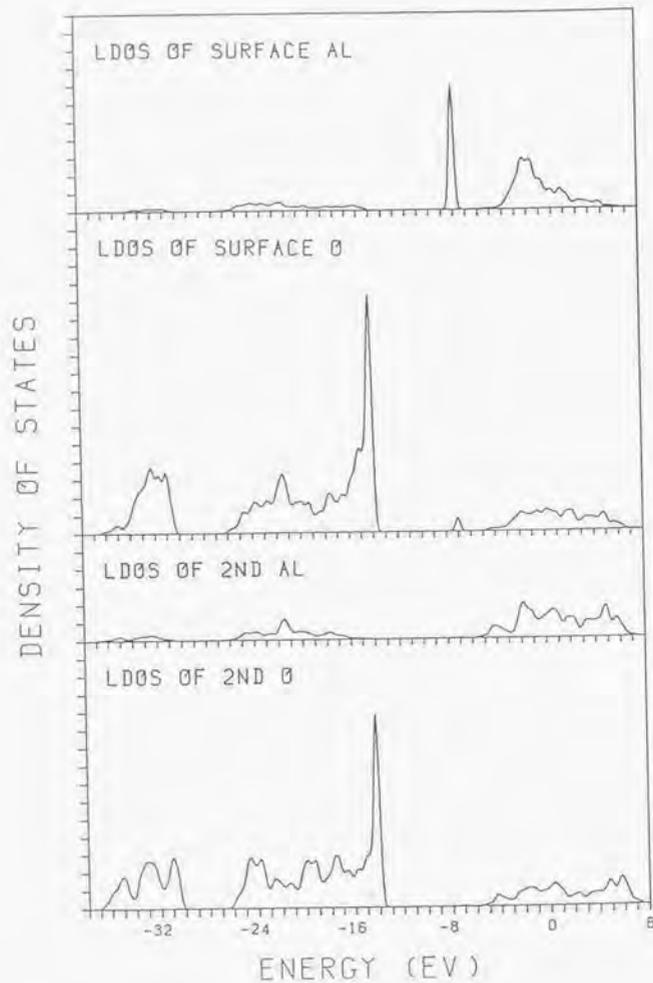


図2 (b) α -Al₂O₃(0001)表面の各原子層の局所状態密度。

図2 (b)は各原子層のLDOSの計算結果である。なお、次節の遷移金属積層系も含めて、LDOS曲線は、二次元ブリルアン・ゾーンの非既約部分当り81k点の計算結果を半値幅0.20 eVのGauss型関数でbroadeningしたものである。バルクの電子構造と比較して特徴的なことは、主として表面Al原子のs軌道とp軌道からなる分散の少ない空の表面準位がギャップ中に出現していることである。これは、近接O原子の欠如による一種のダングリングバンドとみなせる。他の計算²⁵⁾でも同様のバンドが見いだされている。もちろん、このバンドの位置そのものは、原子変位や電荷移動の効果を取り入れた計算では多少変わることが予想される。表面O原子層のLDOSでは、近接Al原子の欠如を反映して、非結合p軌道のピークが鋭くなっている。なお、-21.5eV付近のピークは第二Al原子層のLDOSのピークと重なっており、表面O原子層と第二Al原子層との強められた結合を反映する。

8 = 4 Nb/Al₂O₃(0001)系の電子構造

α -Al₂O₃とNbを真空中で加熱接合した場合、反応層を介さない急峻な界面の形成が高分解能電顕で確認されている¹⁻³⁾。この界面の結合性を理解するため、図2 (a)の(0001)表面にNb原子が積層したいくつかのモデル構造を考え、電子構造計算を行った。(0001)表面のO原子六方格子面上O原子三角形の中心を陽イオン吸着サイトと考えると、(0001)清浄表面は吸着サイトの1/3を表面Al原子が占めている構造である。図3に示すように、残りのサイトに順にNb原子を付着させたモデルを考える。スラブの二次元周期性を保つように全ユニットセルにNb原子を付着させる。1/3MLモデル(MLは単原子層の意味)は結晶中で次のAl原子が占めるサイトにまずNb原子を置いたもの、2/3MLモデルは残りのサイトにもNb原子を置いたものである。さらに表面Al原子をNb原子が置換して表面をNb原子層が覆いつくした1MLモデル、その上にさらに第二層目のNb原子層が積層した2MLモデルを考える。積層したNb原子とO原子の間の距離はSlaterの原子半径²⁷⁾から決めた。これは様々な化合物での原子間距離から導かれたものである。2MLモデルの第二層目のNb原子については、第一層目のNb原子三個とバルクのbcc構造と同じ原子間隔で接するように置いた。

こうしたモデルについての計算は、計算結果を実際にAl₂O₃(0001)表面にNb原子層を蒸着させた系の光電子分光測定などの結果と直接比較できることが利点である。O原子三角形の中心を吸着サイトと考える今回のモデルは、最近行われているCu/Al₂O₃系についての解析結果^{4, 14)}とも合致するものである。また今回のモデルの界面のNb原子密度は、各種観察結果と比べてそれほど違ってはいない。界面のNb原子面内の原子間隔はバルクのbcc結晶中に比べ高々数%の圧縮である。特に1MLモデルや2MLモデルの第一層目のNb原子は、Nb結晶の(110)面間隔とAl₂O₃の(2110)面間隔がほぼ等しいことから、Nb結晶の(110)面を[001]軸方向に少し圧縮してO原子六方格子面に積層した構造に対応し、(0001) || (110)、[0110] ||

[001]の界面エピ関係がなり立っている。このエピ関係はNb-Al合金中での析出Al₂O₃粒子とNbとの界面で観察されており¹¹⁾、1MLモデルと2MLモデルは安定と考えられるこの界面構造の有力な候補の一つである。ただし、2MLモデルのNb原子層の原子配列はバルクのbcc構造とは異なっており、第二層目の面内Nb原子間隔はバルクの原子間隔に比べ伸縮が±11%に及ぶ。Nb/Al₂O₃界面電顕観察^{11)~13)}によれば、Al₂O₃側は界面近傍でも原子配列が完全であるが、Nb側では界面付近数原子層がランダムであったり転位が入っていたりすることも確認されており、Nb側に変形を想定する今回の界面構造モデルは必ずしも現実の界面から遠いわけではない。

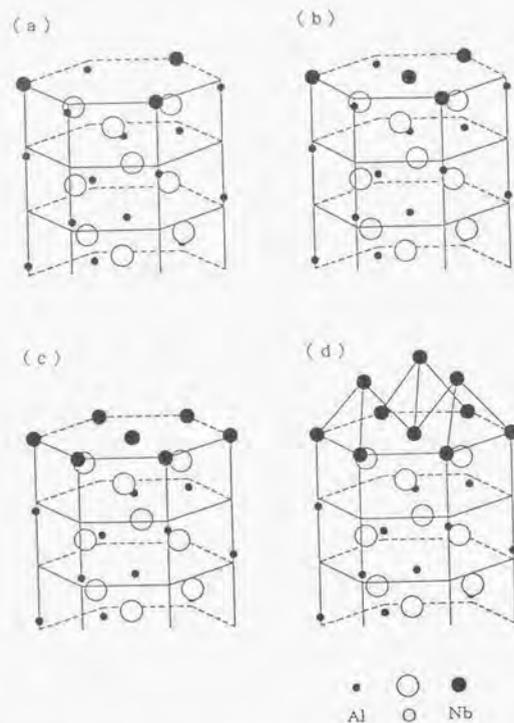


図3 Nb/Al₂O₃(0001)系電子構造計算用モデル。

(a) 1/3MLモデル、(b) 2/3MLモデル、(c) 1MLモデル、(d) 2MLモデル。

図4~7は、それぞれ、1/3MLモデル、2/3MLモデル、1MLモデル、2MLモデルの電子構造計算結果(各原子層のLDOS)である。界面の結合状態は、LDOSのピークの重なりから分析することができる^{14)~16)}。全てに共通なことは、付着したNb原子層と表面O原子層との間に、共有結合性とイオン結合性を併せもつ微視的結合状態が生じていることである。

1/3MLモデル(図4)では、Nb原子のLDOSはNb原子が低密度なのでバルク中のようなバンドには広がっていない。非結合d単位のピークが最も大きくフェルミ単位はそこに位置するが、表面O原子層のLDOSのピークと重なったピークが出現している。表面O原子層のLDOSは、-14.1eVの非結合p軌道のピークが小さくなって新たに-16.6eV付近と-5.3eV付近にピークが出現している。これらは、主としてNbのd軌道と表面O原子のp軌道によるp-d混成の結合状態と反結合状態に対応している。2/3MLモデル(図5)では、Nb原子間の相互作用でNb原子層は二次元の金属的なバンドを形成している。Nb原子層のLDOSと表面O原子層のLDOSの比較から、1/3MLモデルと同様に-16.2eV付近などO原子非結合p軌道ピークよりも2~3eV下に結合状態が、フェルミ単位より高エネルギー側に反結合状態が形成されている。表面O原子層のLDOSでは、非結合p軌道のピークが消え、NbのLDOSと重なった結合性のピークの割合が大きい。さらに、表面Al原子をもNb原子が置換した1MLモデル(図6)でも、これらの特徴はより顕著である。Nb原子層のLDOSには、価電子バンドの領域に表面O原子層のLDOSと重なる結合状態に対応するピークが、高エネルギーレベル側の反結合性のピークと共に出現している。表面O原子層のLDOSでは、非結合p軌道の成分が消え失せ、それより1~2eV下のp-d混成による結合状態のピークが顕著である。重要なことは、いずれのモデルでもフェルミ単位が非結合的なdバンドの位置にあり、反結合状態は占有されておらず、界面で共有結合的なエネルギー利得があると考えられることである。また、今回の計算手法では必ずしも定量的ではないが、いずれの場合も、Nb原子側から表面O原子や表面Al原子への電子移動が生じており、界面の結合はイオン結合性と共有結合性を併せ持つ結合といえる。

2MLモデル(図7)では、表面O原子層とそれに接するNb原子層のLDOSは、1MLモデルのものと同様であり、Nb原子層が新たに重畳しても本質的な変化はないことがわかる。ただし、近接Nb原子数の増大により、dバンド中央の非結合d状態のピークが減少している。新たに積層したNb原子層部分のLDOSは、表面O原子層との混成成分をほとんど持っておらず、電荷移動も少ない。面内のNb原子間隔にバルク中より狭いものがあるためdバンド幅が広く再現されているが、通常の遷移金属、あるいは遷移金属表面に近い電子構造と言える。このことは、界面のO原子層とNb原子層の微視的結合は、ほとんど原子層レベルで生じていると考えてよいことを意味している。O原子層と接するNb原子層は、O原子層との間に共有結合性とイオン結合性を有する微視的結合を形成し、面内および第二層目のNb原子との間には金属結合を形成し、第二層目のNb原子になると通常の遷移金属に近い電子構造と考えられる。

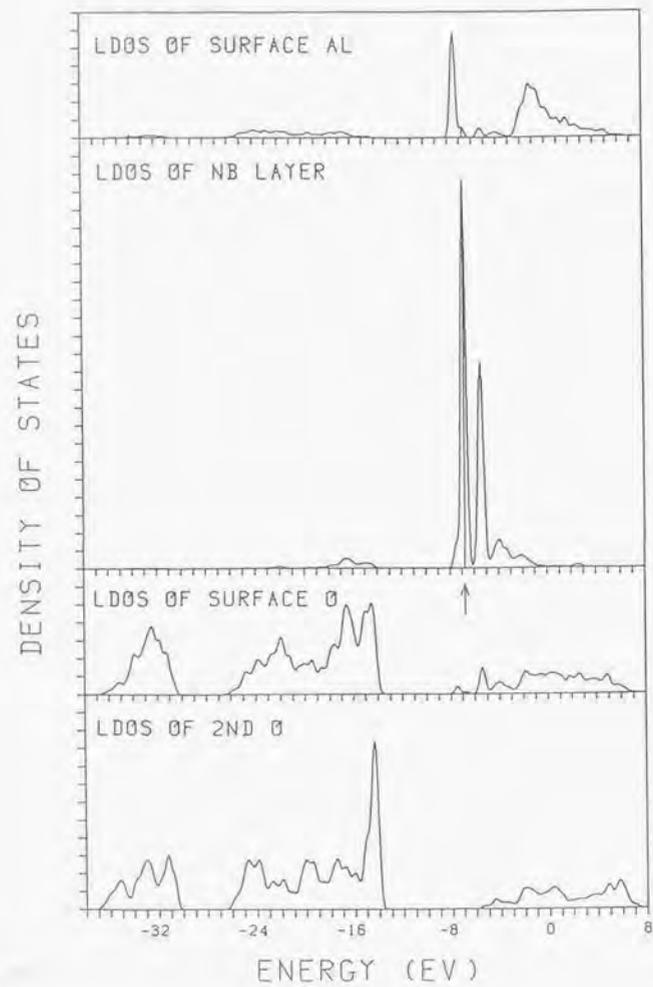


図4 Nb/Al-O(0001)系(1/3MLモデル)の局所状態密度。矢印はフェルミ準位を示す。

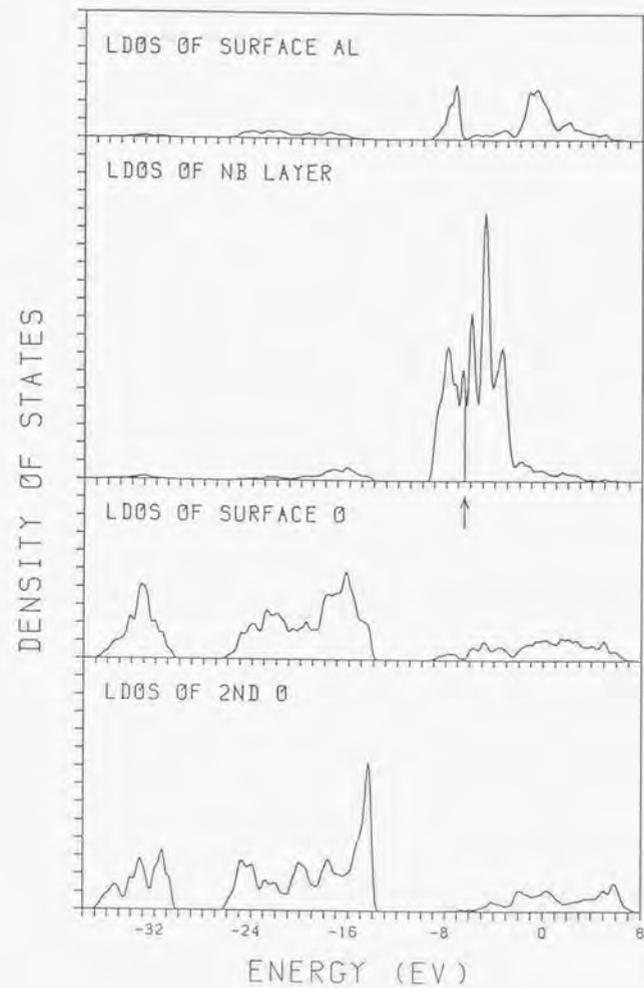


図5 Nb/Al-O(0001)系(2/3MLモデル)の局所状態密度。

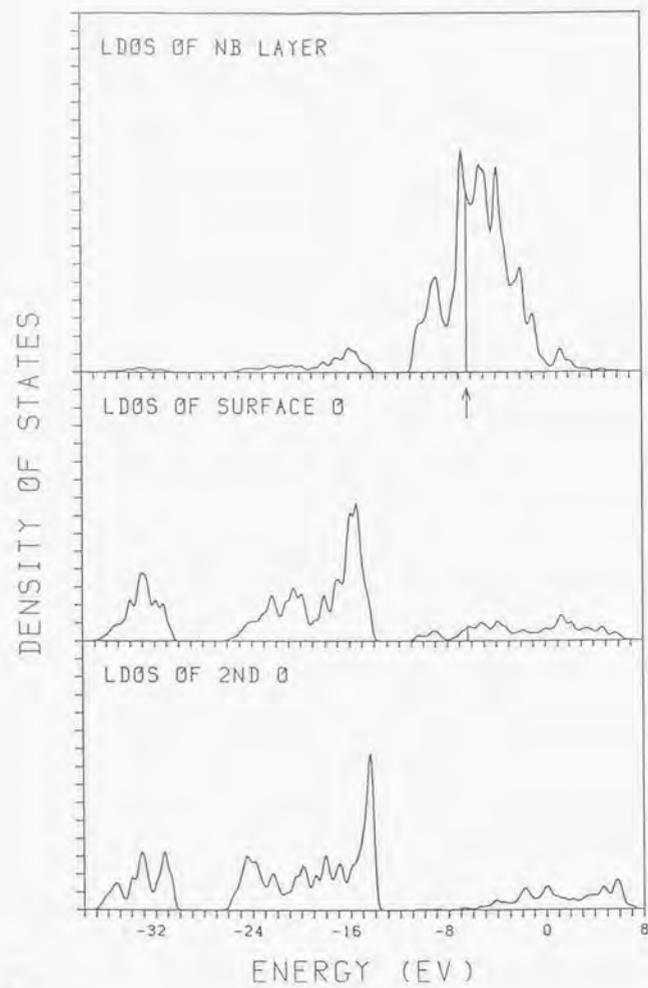


図6 Nb/Al₂O₃ (0001)系 (1MLモデル) の局所状態密度。

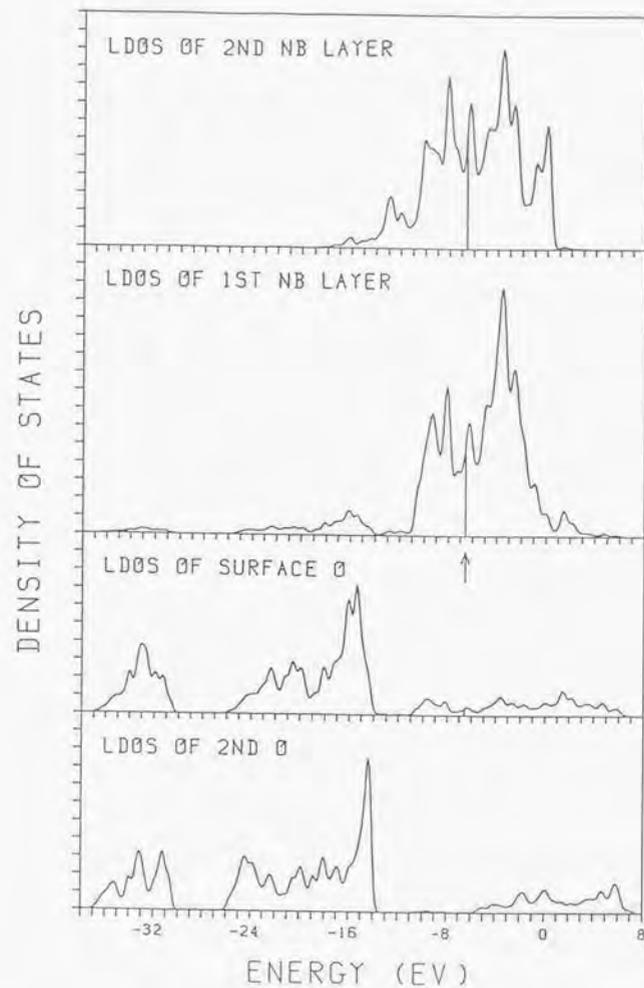


図7 Nb/Al₂O₃ (0001)系 (2MLモデル) の局所状態密度。

以上のように、 α -Al₂O₃(0001)表面にNb原子が積層する場合、主として、Nb原子のd軌道と表面O原子のp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、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。もちろん、s軌道成分のLDOSの形の変化も存在し、これらも部分的には結合に関与すると言える。実際に存在するAl₂O₃とNbとの急峻な界面^{11, 12)}の安定性や結合力の起源は以上の微視的な界面結合から説明できる。なお、遷移金属と典型元素の間の化合物においては、d軌道とs、p軌道の混成による結合状態と反結合状態、および非結合dバンドの形成はよく知られている¹³⁾。重要なことは、明確な化合物層が形成されなくとも、界面に類似した局所的電子状態が形成されて界面結合が生ずる可能性があることである。

8-5 実験との比較

筆者らの初期の計算¹⁷⁾の後、 α -Al₂O₃(0001)表面にNb原子を蒸着しながら光電子分光測定を行う実験がOhuchiにより行われた^{20, 21)}。蒸着したNb原子と界面近傍のO原子の内設シフトの測定から、界面のNb原子からO原子に電子が移動していることが推定される。表面近傍の価電子バンドの光電子スペクトル変化では、清浄表面時のスペクトルとの差分(状態密度の変化に対応)から、Nb原子層が0.3ML積層した段階でAl₂O₃のO原子2p軌道の価電子バンド上端のピークから1~2eV下の状態が増えること、1.4MLではこの増加はやや高エネルギーレベル側に移るがやはり存在していることが示された。これは、前節の計算で示したように、表面O原子のp軌道とNb原子d軌道の相互作用によるp-d混成の結合状態の形成によると解釈できる。2ML以上積層すると金属的な内設シフトやNbバンドが観察されることから、以上の変化は、界面での原子層レベルの反応によると推定できる。

以上の実験結果は、Nb原子層とAl₂O₃表面O原子層との間にイオン結合性と共有結合性を併せ持つ微視的結合が原子層レベルで成り立つとする前節の理論的予測と定性的によく合致している。なお、Al原子がNb原子層側に溶け出すことが実験的に推定され^{22, 23)}、このことは、表面Al原子をNb原子が置換するとした1MLモデルや2MLモデルがそれほど乱暴な単純化でもないことを意味する。1/3MLから2MLにわたる過程での表面O原子層のLDOSのピーク位置の変化を見ると、まず非結合p単位から2.0~2.5eVくらい低エネルギーレベル側に結合性のピークがでる(図4, 5)、表面Al原子をNb原子が置換した1ML~2MLになるとこのピークは1eVくらい高エネルギーレベル側に戻る(図6, 7)。もちろん、他のモデルについての計算も必要であり、今回の計算手法の定量的信頼性にも限界があるが、こうした変化は上述の光電子分光スペクトルの差分のピークのシフトとよく一致している。

一方、前節の計算結果はNb/Al₂O₃界面の高分解能電顕格子像観察結果とも合致している。例えば、MaderとNecker²⁴⁾は、Nb-Al合金の内部酸化析出によるAl₂O₃粒子とNbとの急峻界

面を観察しているが、Nb(110)面とAl₂O₃(0001)面との界面についてミスフィット転位がコヒーレントな界面構造を保つようにNb側に数原子層入ったところ(スタンドオフ位置)に存在している。こうした界面構造は界面でかなり共有結合性の強い局所的な結合が成り立っていることを示唆している。このことは、静電的な相互作用による弱い界面結合と考えられる急峻なAg/CaO界面²⁵⁾について、転位が入らずに界面で格子がずれたままでつながっている構造が観察されることと好対照である。

8-6 4d遷移金属/Al₂O₃(0001)系の電子構造

Al₂O₃と遷移金属との界面の電子構造や結合性の一般的な傾向を探るため、他の4d遷移金属Zr, Mo, Ru, Pdの積層した2/3MLモデルと1MLモデルについて同様の電子構造計算を行った。積層した遷移金属原子とO原子間の距離はSlater原子半径から与えた。

図8, 9に一連の結果を示す。いずれもNbの場合と同様の特徴が見られる。表面O原子のLDOSでは非結合p軌道のピークが消え、主として遷移金属d軌道と表面O原子p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。遷移金属の周期表の位置による変化では、JohnsonとPepperのクラスター計算の結果²⁶⁾に類似した傾向が明確に見られる。周期表を右へ行くほど遷移金属d軌道と表面O原子p軌道のエネルギー単位が接近するため混成の程度は大きくなっているが、界面の電荷移動は必ずしも遷移金属からAl₂O₃側へのもではなく、界面結合は周期表の左方の遷移金属ほどイオン結合的、右方はど共有結合的といえる。しかし、周期表右方では界面のLDOSの占有電子数も増える。Zrではフェルミ単位は非結合dバンドにあるが、Pdでは反結合性の単位まで占有されつつある。このことは共有結合的な結合のエネルギー利得を減らす。

以上から、実際の系では、周期表の左方ではNbの場合と同様のイオン結合性と共有結合性を併せ持つ微視的界面結合が成り立つ可能性があり、界面反応性があると言える。しかし、Pdなど周期表の右方の遷移金属については、今回のモデル構造で扱った遷移金属原子とAl₂O₃表面O原子との相互作用の観点からは、結合による大きなエネルギー利得は期待できそうにない。

この点については、遷移金属と表面Al原子との相互作用が界面結合や反応性に重要な役割を果たす可能性も考える必要がある(もちろん、表面の原子密度からは遷移金属-表面O原子相互作用が急峻な界面形成にとって重要と考えられる)。今回の計算においては遷移金属原子が直接表面Al原子に吸着することは考えていないが、2/3MLモデルにつき、全般的に遷移金属側から表面Al原子の軌道からなるギャップ中表面準位に電子の流れ込みが観察され、Al原子の表面準位と遷移金属d軌道との混成も観察された。この効果は、実験的に

観察される表面Al原子の還元や金属層中への拡散の物理的起源である。Al原子のs、p軌道と遷移金属のd軌道はエネルギーが近いから、全般的に遷移金属原子とAl原子は共有結合的あるいは金属結合的な金属間化合物や合金を形成する可能性がある。

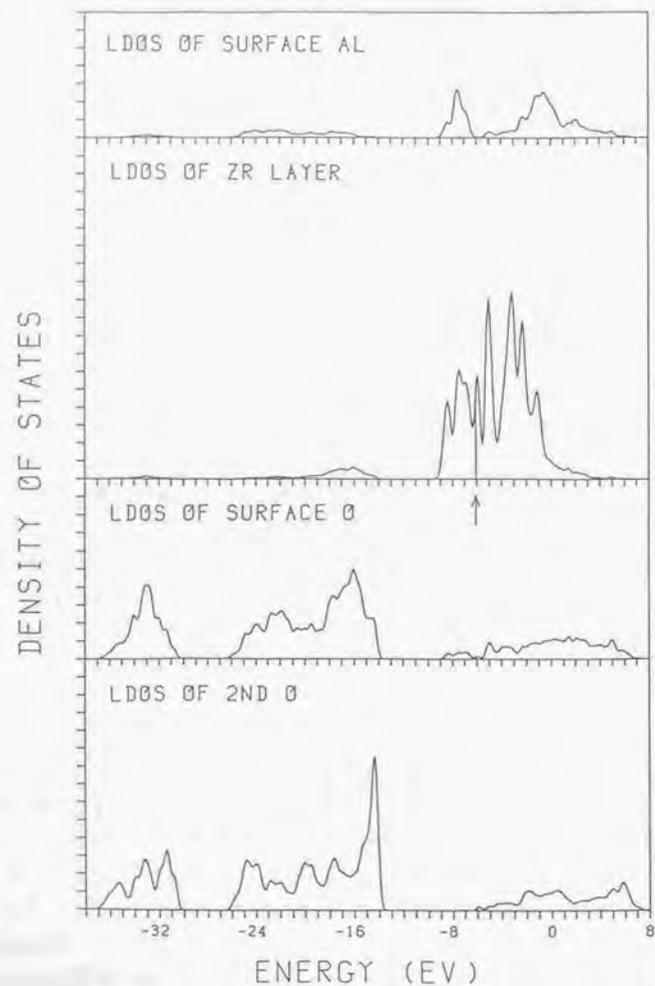


図8 4d遷移金属/Al₂O₃(0001)系(2/3MLモデル)の局所状態密度。(a) Zr。

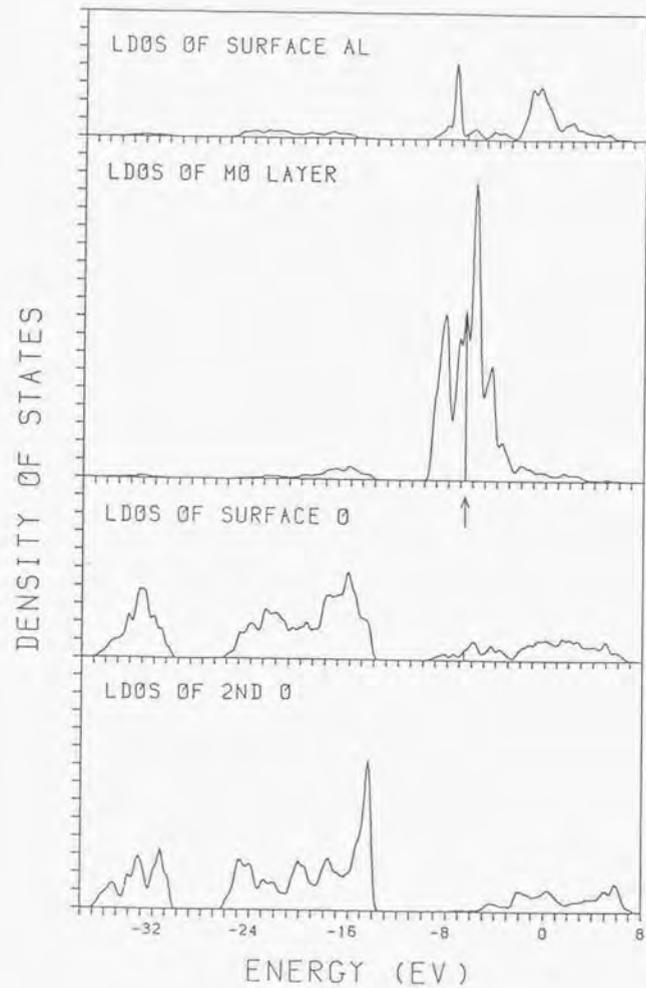


図8 4d遷移金属/Al₂O₃(0001)系(2/3MLモデル)の局所状態密度。(b) Mo。

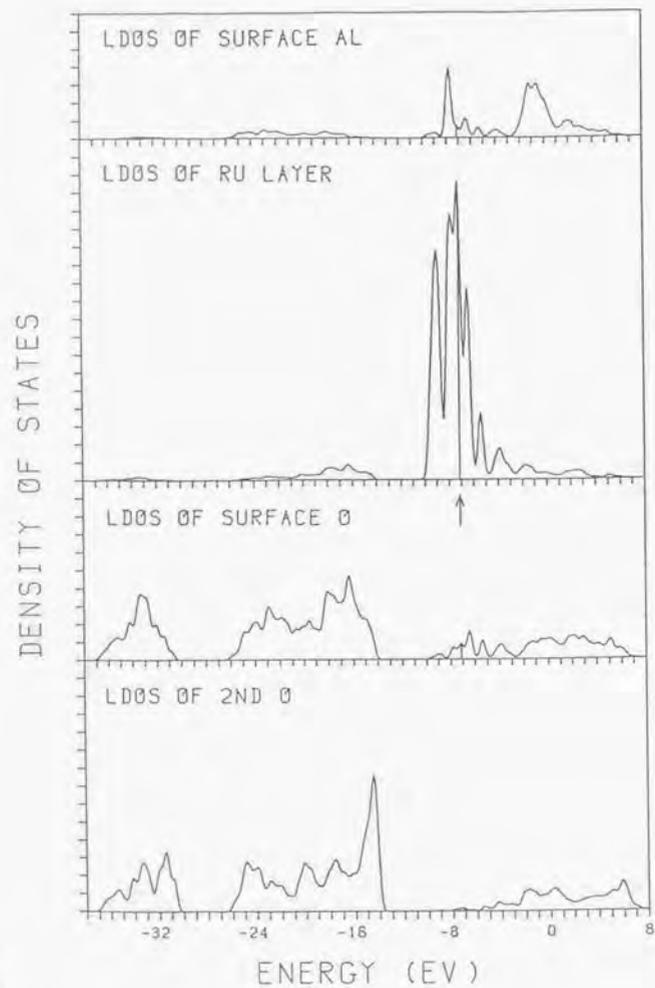


図8 4d遷移金属/Al₂O₃(0001)系(2/3MLモデル)の局所状態密度。(c) Ru。

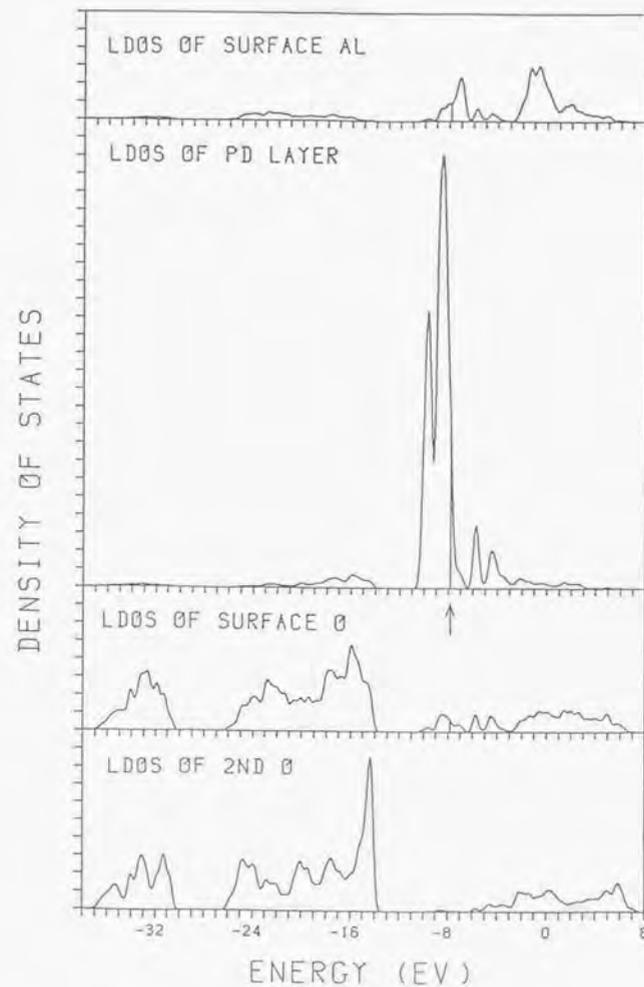


図8 4d遷移金属/Al₂O₃(0001)系(2/3MLモデル)の局所状態密度。(d) Pd。

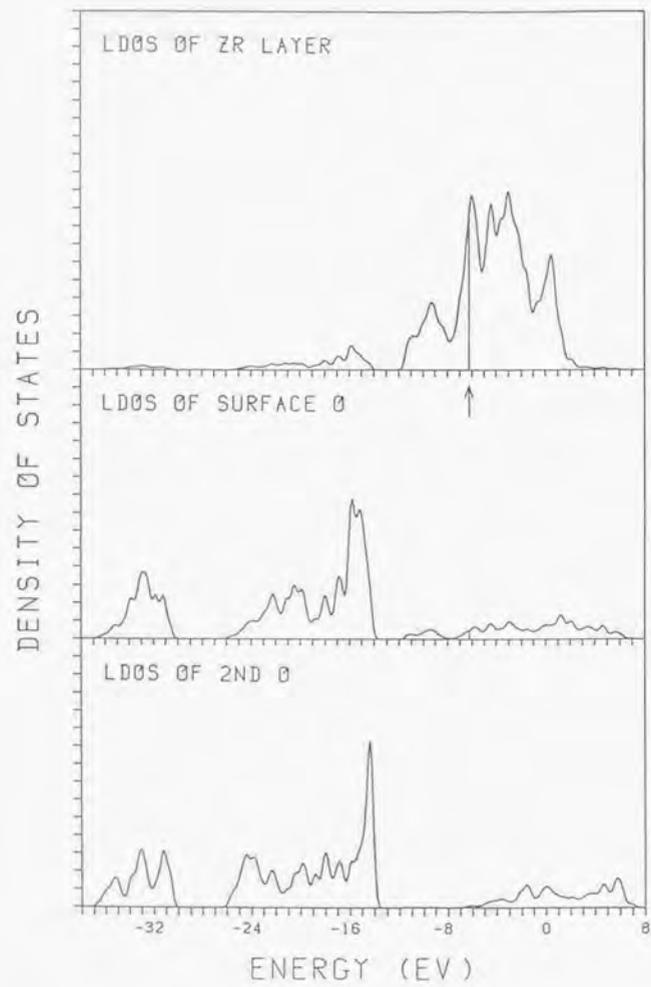


図9 4d遷移金属/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 系 (1MLモデル) の局所状態密度。(a) Zr_2O_3

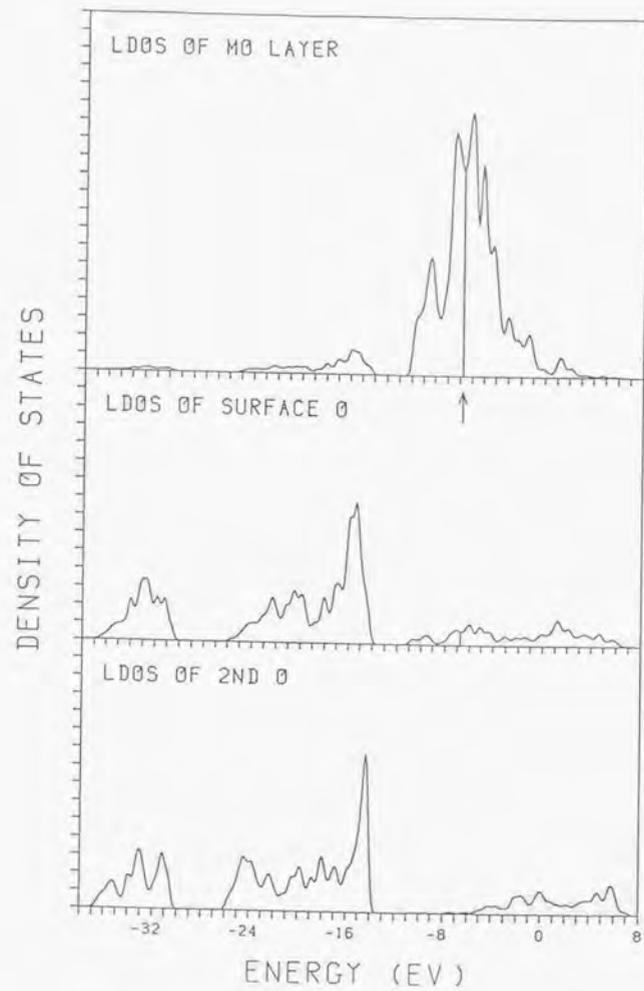


図9 4d遷移金属/ $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 系 (1MLモデル) の局所状態密度。(b) Mo_2O_3

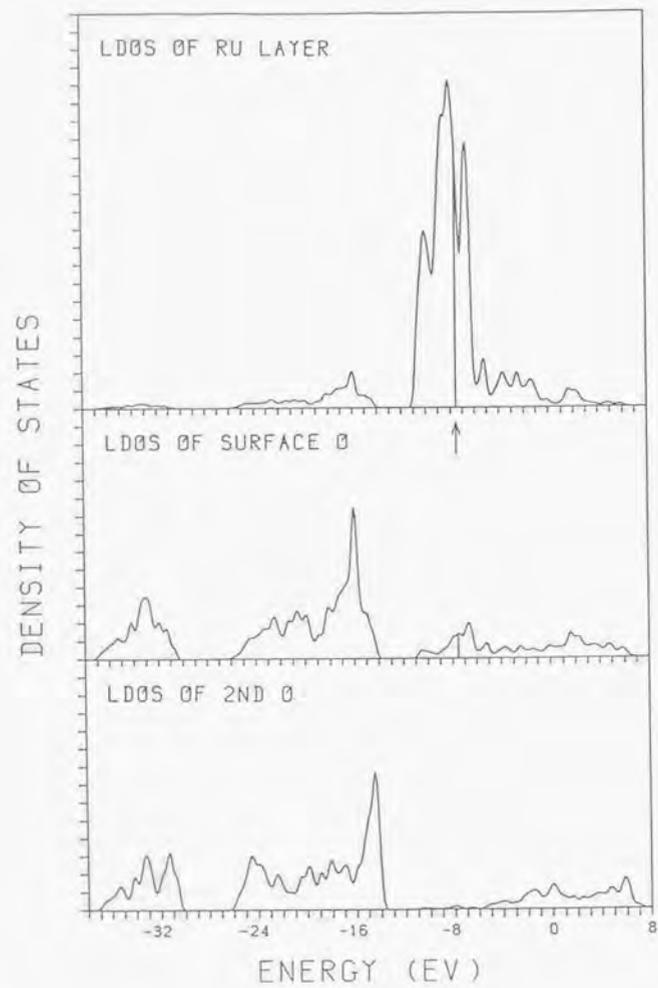


図9 4d遷移金属/Al₂O₃(0001)系(1MLモデル)の局所状態密度。(c) Ru。

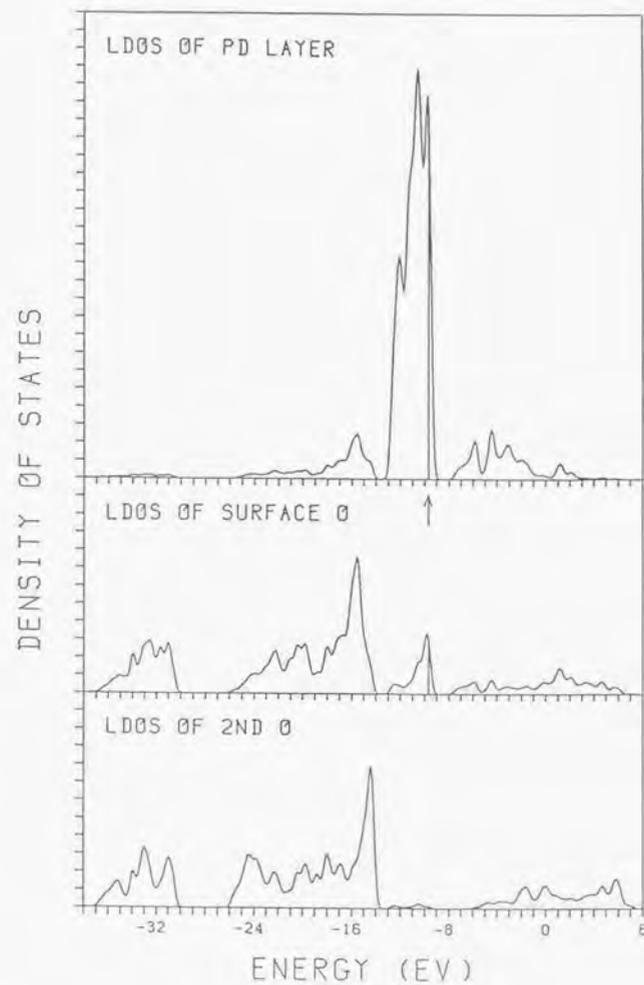


図9 4d遷移金属/Al₂O₃(0001)系(1MLモデル)の局所状態密度。(d) Pd。

8-7 遷移金属/ Al_2O_3 界面の反応性の全体像

最近、Ohuchiらにより超高真空における Al_2O_3 表面への各種遷移金属(Ti, Nb, Ni)の蒸着実験が行われており²⁴⁻²⁶、その結果と前節までの計算結果とを比較するならば、一連の遷移金属と Al_2O_3 との間の界面結合や界面の反応性は、遷移金属-表面O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そうである。TiやNbのように周期表の左方の遷移金属では、前節の計算からも示されたように強い遷移金属-表面O原子相互作用が期待でき、実際にこれが界面反応を支配することが確認されている²⁴⁻²⁵。もちろん、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原子が積層金属層に溶け出すことが確認されている²⁴⁻²⁵。Niの場合、周期表の右方であり、前節の計算で示したように強い遷移金属-表面O原子相互作用は期待できず、実験的にも検出されていない²⁷。しかし、遷移金属-表面Al原子相互作用は期待でき、高真空下で界面にNi-Al金属間化合物が形成されることが確認されている²⁷。

ところで、遷移金属と Al_2O_3 の界面結合のメカニズムにつき、NathとAndersonは異なる考えを提案している¹¹。これは彼らの半経験的手法によるクラスター計算の結果に基づくもので、遷移金属との相互作用によるO原子の2s軌道(下部価電子バンド)の安定化が界面結合のエネルギー利得を支配するとしている。しかしながら、実験的な裏付けは存在せず、理論的にもエネルギー準位の大きく異なる遷移金属d軌道とO原子2s軌道の混成で2s軌道バンドがそれほど変化するとは考えにくく、彼らの計算手法に依存した結果と考えられる。

最後に、本章のような電子構造計算から急峻な界面の結合の強さの傾向を議論する場合、界面近傍の変形も考える必要があろう。界面エネルギーには界面の局所的結合によるエネルギー利得とともに主として金属側の変形エネルギーも入ってくるはずである。電子構造計算から推定される界面の微視的結合性では劣っていても、金属側が容易に変形して原子レベルのコンタクトが形成される系では、安定な界面が形成される可能性があり、またこの逆の場合も考えられる。Nbの場合、界面の微視的結合性が高いのみならず、表面O原子面の吸着サイト密度と金属原子面の原子密度が近いことは、安定な界面形成にとって有利であろう。

8-8 結論

Al_2O_3 とNbとの界面、及び一連の4d遷移金属との界面について、ユニバーサルパラメータを用いた強結合近似法バンド計算を行った。まず、 Al_2O_3 完全結晶と(0001)表面の電子構造が今回の手法で良好に再現できることを確認した。 Al_2O_3 (0001)表面にNb原子層の積層したモデル構造の電子構造計算から、主としてNb原子d軌道と表面O原子p軌道との相互作

用による共有結合性とイオン結合性を併せ持つ原子層レベルの微視的結合が界面に成り立つ可能性が示された。この結果は、最近のOhuchiによる Al_2O_3 (0001)表面へのNb蒸着実験の結果とよく合致するものであり、急峻なNb/ Al_2O_3 界面の結合力や安定性の起源はこうした界面結合から理解できる。

同様の方法により、一連の4d遷移金属と Al_2O_3 との界面の電子構造計算を行った。界面の電子構造は遷移金属の種類(周期表での位置)に大きく依存し、JohnsonとPepperによるクラスター計算と同様の傾向が見いだされた。計算結果と最近の Al_2O_3 表面への各種遷移金属の蒸着実験の結果との比較から、一連の遷移金属と Al_2O_3 との界面結合、反応性は、遷移金属-表面O原子相互作用、遷移金属-表面Al原子相互作用の両者の観点から統一的に理解できることが示された。以上は、今後の界面設計の指針となると言える。

第8章の文献

- 1) M. Florjancic, W. Mader, M. Ruhle and M. Turwitt, *J. Physique Coll.* **46**, C4-129 (1985).
- 2) W. Mader and M. Ruhle, *Acta Metall.* **37**, 853 (1989).
- 3) Y. Ishida, J. Wang and T. Suga, *Proc. MRS Int. Mtg. on Advanced Materials, Vol. 8* (Materials Research Society, Pittsburgh, 1989), p.145; Y. Ishida, *Materials Transactions JIM* **31**, 545 (1990).
- 4) T. Suga, E. Miyazawa and Y. Yamagata, *Proc. MRS Int. Mtg. on Advanced Materials, Vol. 8* (Materials Research Society, Pittsburgh, 1989), p.257.
- 5) A.M. Stoneham and P.W. Tasker, *J. Phys.* **C18**, L543 (1985); P.W. Tasker and A.M. Stoneham, *J. Chimie Physique* **84**, 149 (1987).
- 6) A.J. Freeman, C. Li and C.L. Fu, "Metal-Ceramic Interface", edited by M. Ruhle, A.G. Evans, M.F. Ashby and J.P. Hirth (Pergamon Press, Oxford, 1990), p.2.
- 7) P. Blochl, G.P. Das, H.F. Fischmeister and U. Schonberger, "Metal-Ceramic Interface" edited by M. Ruhle, A.G. Evans, M.F. Ashby and J.P. Hirth (Pergamon Press, Oxford, 1990), p.9.
- 8) K.H. Johnson and S.V. Pepper, *J. Appl. Phys.* **53**, 5634 (1982).
- 9) A.B. Anderson, S.P. Mehandru and J.L. Smialek, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1695 (1985).
- 10) A.B. Anderson, Ch. Ravimohan and S.P. Mehandru, *Surf. Sci.* **183**, 438 (1987).
- 11) K. Nath and A.B. Anderson, *Phys. Rev.* **B39**, 1013 (1989).
- 12) A.B. Anderson and Ch. Ravimohan, *Phys. Rev.* **B38**, 974 (1988).
- 13) S. Li, E.J. Arsenault and P. Jena, *J. Appl. Phys.* **64**, 6246 (1988).
- 14) F.S. Ohuchi, R.H. French and R.V. Kasowski, *J. Appl. Phys.* **62**, 2286 (1987).
- 15) R.V. Kasowski and F.S. Ohuchi, *Phys. Rev.* **B35**, 9311 (1987).
- 16) R.V. Kasowski, F.S. Ohuchi and R.H. French, *Physica* **B150**, 44 (1988).
- 17) E. Yamamoto, M. Kohyama, Y. Ebata and M. Kinoshita, *Proc. MRS Int. Mtg. on Advanced Materials, Vol. 8* (Materials Research Society, Pittsburgh, 1989), p.183.
- 18) M. Kohyama, Y. Ebata, S. Kose, M. Kinoshita and E. Yamamoto, *J. Physique Coll.* **51**, C1-861 (1990).
- 19) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and E. Yamamoto, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **183**, 155 (1990).
- 20) F.S. Ohuchi, *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 1427 (1989).
- 21) F.S. Ohuchi, *Proc. First Japan Int. SAMPE Symposium and Exhibition (SAMPE, Covina, 1990)*, p.1404.
- 22) F.S. Ohuchi, "Metal-Ceramic Interface", edited by M. Ruhle, A.G. Evans, M.F. Ashby and J.P. Hirth (Pergamon Press, Oxford, 1990), p.93.
- 23) Q. Zhong and F.S. Ohuchi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 2107 (1990).
- 24) J.C. Slater and G.F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- 25) W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids" (Freeman, San Francisco, 1980).
- 26) W.A. Harrison and S. Froyen, *Phys. Rev.* **B21**, 3214 (1980).
- 27) F. Herman and S. Skillman, "Atomic Structure Calculations" (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963).
- 28) S. Froyen, *Phys. Rev.* **B22**, 3119 (1980).
- 29) Xu Yongnian, Zhang Kaiming and Xie Xide, *Phys. Rev.* **B33**, 8602 (1986).
- 30) R.J. Hawkins, M.O. Robbins and J.M. Sanchez, *Phys. Rev.* **B33**, 4762 (1986).
- 31) K. Ding and H.C. Andersen, *Phys. Rev.* **B36**, 2687 (1987).
- 32) K.L. Peterson, J.S. Hsiao, D.R. Chopra and T.R. Dillingham, *Phys. Rev.* **B38**, 9511 (1988).
- 33) I.P. Batra, *J. Phys.* **C15**, 5399 (1982); R.H. French, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 477 (1990).
- 34) Xia Shangda, Guo Changxin, Lin Libin and D.E. Ellis, *Phys. Rev.* **B35**, 7671 (1987).
- 35) S. Ciraci and I.P. Batra, *Phys. Rev.* **B28**, 982 (1983).
- 36) M.H. Reilly, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1041 (1970).
- 37) J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2" (McGraw-Hill, New York, 1965), p.307.
- 38) W. Mader and G. Necker, "Metal-Ceramic Interface", edited by M. Ruhle, A.G. Evans, M.F. Ashby and J.P. Hirth (Pergamon Press, Oxford, 1990), p.222.
- 39) C.D. Gelatt, Jr., A.R. Williams and V.L. Moruzzi, *Phys. Rev.* **B27**, 2006 (1983).
- 40) G. Necker and W. Mader, *Phil. Mag. Lett.* **58**, 205 (1988).

本論文の内容は以下のように総括される。

第1章においては、まず、結晶界面の電子構造の理論計算手法と、金属、半導体、セラミックスの各種同種異種結晶界面の構造や性質の電子レベルからの解明の現状を概観し、本研究の目的および本論文の構成を明らかにした。原子配列も含めて結晶界面の基礎的性質は基本的には電子構造に支配される。結晶界面の電子構造は界面を構成する物質の結合様式やその組合せに依存するが、具体的には理論計算による解明が有益である。最近の理論計算手法と計算手段の飛躍的発達により、いくつかの単純な界面では、界面電子構造の高精度理論計算が可能になってきており、それらに基づく諸性質の理論的解明が進展しつつある。もちろん、実際の多くの界面は複雑な構造を有しており、直接的な電子構造計算の適用は困難な場合が多く、また現時点の理論的枠内では完全には扱えない現象も存在する。しかし、こうした理論的アプローチを各種実験観察とうまく組み合わせることにより、結晶界面の微視的解明は飛躍的に進展する可能性があると言える。

本研究の第一の目的は、結晶界面の構造や基礎的性質を微視的レベル、とりわけ電子構造まで掘り下げて解明し、界面設計指針の確立や、従来の幾何学的界面理論の限界を越える新たな界面描像の確立に寄与することである。本研究では、Si中粒界、SiC中粒界、遷移金属/Al₂O₃界面を取り上げる。これらは、多結晶半導体の応用や共有結合性セラミックスの開発、セラミックスと金属の接合技術の開発など実用的にもきわめて重要であるが、これまで理論的な解明のあまり進展していなかった共有結合性結晶中の界面、共有結合性とイオン結合性を併せ持つ系の界面、遷移金属とセラミックス（イオン結合性と一部共有結合性を持つ）との間の界面であり、いずれも界面の電子構造まで掘り下げ微視的原子間結合を扱うことによって初めて、界面結合や構造、諸性質が理解できるものである。本研究の第二の目的は、結晶界面研究における電子論に基づく理論的アプローチの有用性を明らかにすることである。本研究では、各種界面の界面エネルギー、原子配列、電子構造などの理論計算による解明を行う。これは、最近の材料科学における各種理論計算手法の進歩とスーパーコンピュータなど計算手段の飛躍的発達とにより可能になったものである。もちろん、微視的レベルからの各種実験観察結果との比較検討も重視し、理論計算と実験観察とを相補的に組み合わせることにより結晶界面の微視的解明が飛躍的に進展する実例を示すことを目指す。

第2章においては、本研究で用いる理論計算手法である強結合近似電子論を概説した。強結合近似法の特徴は以下の三点にまとめられる。①原子軌道を基底にとりその線型結合で固体の電子状態を記述するLCAO法であり、半導体やセラミックス、遷移金属の電子構造計算に適する。結晶や格子欠陥、乱れた系、クラスターを同じ観点から扱え、結果の物理的解釈が容易である。②パラメータを用いて計算を簡略化する半経験的方法であり、結果

の定量的信頼性は限られるが、ハミルトニアンを組み立てが簡単で基底の数も少なくすむため、現象の本質の解明に適し、格子欠陥や界面など複雑な系に適用できる。③電子構造計算に基づく全エネルギーや原子に働く力の計算法の開発、様々な物質や乱れた系に適用できる統一的パラメータや二中心積分距離依存性の提案など、各種経験や第一原理からの検討により、扱える系や性質など適用性や精度が向上してきている。本研究のようにセル当たり100原子以上含む粒界や界面の電子構造計算には強結合近似法の適用が最も現実的である。本研究は、以上の強結合近似法の利点を界面の計算に利用するものであり、また各種実験観察結果との比較検討によりその弱点を補うものである。なお、強結合近似電子論における最先端の理論的課題として、全エネルギー計算等におけるセルフコンシステンシーと配位数の問題、これらの第一原理からの検討などがあるが、これらは本研究において一定の進展が得られた。

第3章においては、Si中の一連の対称傾角粒界について、原子構造モデルを構築し、結合軌道モデルにより粒界エネルギーと安定原子配列の計算を行った。これは、共有結合性の原子間結合の本質を失わずに単純化する電子論的手法により、共有結合性結晶中の粒界の全体像を明らかにするものである。〈011〉対称傾角粒界も〈001〉対称傾角粒界も、回転角が低角度側から高角度側まで一連の対応粒界について、ダングリングボンドの再構成した構造ユニットの配列による再構成モデルの構築が可能であり、ダングリングボンドを持つものより安定であることが示された。一般の回転角の粒界もこうした構造ユニットの配列で再構成モデルの構築が可能と思われる。一連の対応粒界について、金属中の粒界と同様に構造ユニットモデルによる分析が可能であることが示された。すなわち、〈011〉対称傾角粒界の{133}Σ=19粒界、{122}Σ=9粒界、{111}Σ=3粒界、{211}Σ=3粒界、〈001〉対称傾角粒界の{130}Σ=5粒界など、単一の構造ユニットや構造ユニットのパターンで構成できる特別な粒界があり、これらの粒界構造のボンド長は比較的小さく、他の粒界より相対的に安定である。これらの間の回転角の粒界は、これら特別な粒界を構成するユニットやパターンの混合で組み立てられ、安定な一連の構造について粒界構造の連続性が見られた。最近のGeやSiでの高分解能電顕観察結果との比較では、安定ないくつかの対応粒界は今回の計算結果とよく合致する格子像が得られており、構造ユニットモデルによる描像も基本的に妥当であることが確認できる。ただし、一部には今回計算しなかった構造ユニットの存在や、今回のような内部エネルギーのみの議論からは説明できない構造も観察されており、エントロピー項を含めた検討も必要であろう。

第4章では、Si中の規則粒界として、典型的な〈011〉対称傾角粒界と〈001〉対称傾角粒界である{211}Σ=3粒界と{130}Σ=5粒界を取り上げ、半経験的強結合近似（SETB）法に基づくスーパーセル計算により、安定原子配列、粒界エネルギー、界面電子構造の理論計算を行った。これは、電子構造計算を通じた格子緩和により、定量的に粒界エネルギーと原子配列を求め、得られた原子配列につき界面電子構造の詳細な分析を行うものである。両

方の粒界ともにダンダリングボンドの再構成した構造が安定であり、最小ギャップ内に準位を持たぬことが明らかになった。[100] $\Sigma=5$ 粒界については、Ge中の同粒界で観測される<001>方向相対並進と同じものを持つ構造が最も安定であること、[211] $\Sigma=3$ 粒界については、電顕観察と合致する<011>方向再構成を持つ構造が安定に存在しうることが示された。これらの構造では、ボンド長・角歪は高々 $\pm 2 \sim 3\%$ 、 $\pm 15 \sim 19^\circ$ であり、こうした構造乱れはバンド端やpseudo-gap内に界面局在準位を生んでいるが最小ギャップ内には準位を生まない。以上から、一般に多結晶中で頻繁に出現する規則粒界は、ダンダリングボンドの再構成により深い準位を持たず、本性的には電気的に良性的の粒界であると言える。計算結果と各種実験観察結果との比較からは、観察される粒界の活性準位の起源は、規則粒界に導入された二次的欠陥や不規則粒界など、規則粒界より原子構造乱れの大きい部分、あるいはそうした部分に偏析、析出した不純物に関係すると考えられる。また、観察されるバンドテイルについて、規則粒界の計算で見られたバンド端界面局在準位は、界面原子層の生む独自の電子構造に起因するものであるが、最小ギャップ内に入る準位は生じていない。従って、バンドテイルの起源も、活性準位と同様により不規則な部分や不純物、ドーパントの偏析に関係すると考えられる。より不規則な部分へのアプローチとして、[211]/[111] フェセットを取り上げ、電顕格子像からの構造モデルに基づき原子配列と電子構造を計算した。フェセット交点の原子構造乱れが大きく、バンド端準位の出現など電子構造に大きな影響を与えることが示されたが、少なくとも深い準位は生じていない。従って、フェセットについて観察される活性準位の起源は、交点の乱れの大きい部分に優先的に偏析、析出した不純物が関係していると推定される。

第5章では、ぬじり粒界など、構造乱れの大きい粒界への適用にむけて、Transferable SETB法の検討を行った。第4章においてSiの規則粒界の計算に用いたSETB法は、各原子が四配位を保たない構造については計算精度が落ちることが知られている。こうしたSETB法の欠点を補う方法として、Siの様々な配位数の構造に適用可能なTransferable SETB法が、最近、Goodwinら及びSawadaにより別々に提案された。両方法とも二中心積分と原子間斥力ポテンシャルの長距離での振舞いを改良するもので、Sawadaの方法ではさらに斥力項に局所環境依存性を取り入れている。両方法の比較検討の結果、Sawadaの方法の方が優れていること、Goodwinらの方法にはいくつか致命的な欠点が存在することが判明した。Sawadaの方法の方が優れていることの原因について、SETB法における斥力項の物理的起源からの解明を試みた。すなわち、斥力項は、静電及び交換相互作用と重なり積分Sに起因するが、各種構造への適用性の見地からは後者の寄与が重要である。後者の寄与は局所構造に依存し、前者のように単純な原子間ポテンシャルの和で近似することは好ましくない。従って、斥力項に局所環境依存性を取り入れるSawadaの方法の方が優れていると言える。

第6章では、第4章におけるSi中粒界の計算と同様に、SiC中粒界の原子配列、粒界エネルギー、電子構造の計算の実現のため、格子欠陥や界面に適用できるセルフコンシステ

ト強結合近似(SCTB)法の開発を行った。SCTB法は、強結合近似法の範囲内で原子内、原子間の静電相互作用をセルフコンシステントに取り入れて電子構造や全エネルギーの計算を行う手法であり、SiCのようにイオン結合性と共有結合性を併せ持つ系の計算に適する。今回、SCTB法においてもSETB法などと同様にHellmann-Feynmanの定理により原子に働く力が簡単に計算できることを初めて明らかにし、スーパーセル計算による結晶や格子欠陥の全エネルギー、安定原子配列、電子構造計算の具体的定式化を行った。これにより従来の強結合近似法では正確に扱えなかったイオン結合性と共有結合性を併せ持つsp元素化合物の格子欠陥や乱れた系の原子配列やエネルギーの計算が可能となった。次に、SiC中粒界への適用のため、Si、SiC、Cの基本的性質を再現できるように二中心積分や重なり積分の関数型やパラメータの検討、調整を行った。重なり積分の関数型について、 $1/r^4$ 型はSiCとCに適し、 $1/r^6$ 型はSiに適すること、 p/r^2+q 型ではSi、SiC、Cの基本的性質が再現できることが示された。さらに、SiとSiCの原子間結合の性質と構造安定性がSCTB法により分析され、SiCのように実質的に強いイオン結合性を持つ系については、静電相互作用を有効に取り扱うSCTB法の使用が有効であることが示された。

第7章では、SiC中粒界の原子配列、電子構造の理論計算を行い、同種原子ボンドや界面のstoichiometryの効果が重要であることを明らかにした。まず、化合物半導体や共有結合性セラミックスの粒界について、極性界面と非極性界面の結晶学的分析を行った。一般に界面のstoichiometryにより極性界面、非極性界面が定義でき、前者はnonstoichiometric、後者はstoichiometricな界面である。各原子が四配位を保った界面構造の範囲では、前者は一種類のみの同種原子ボンドを持つ、または一方の同種原子ボンドが多数になる構造であり、後者は同種原子ボンドを持たない、あるいは同数の二種の同種原子ボンドを持つ構造である。一般に界面が極性面である対称傾角粒界の場合、二種の極性界面と一種の非極性界面が組み立てられる。SiC中の{122} $\Sigma=9$ 粒界について、これら計三種の構造モデルを構築した。これらは、Si中の同種粒界と同様に五員環、七員環のユニットのzigzag配列によるものであり、電顕観察と良く合致する。界面の同種原子ボンドとして、極性界面はSi-Siボンド(P-type)またはC-Cボンド(N-type)を持ち、非極性界面は両方を持つ。これら三種の界面構造モデルにつき、SCTB法に基づくスーパーセル計算による格子緩和を実行した結果、三種の界面はともに安定に存在しうることが示された。極性界面についても電荷蓄積や巨視的な電場、余分なキャリアの発生といった問題は生じていない。これは、SiCにおける有効原子電荷がボンドの分極によるものであること、同種原子ボンドが深い準位や余分なキャリアを生まないことによる。しかし、いずれの界面も同種原子ボンドに伴う静電エネルギーの上昇が大きく、バンド端に同種原子ボンド局在準位が生じている。SCTB法によるエネルギー計算値をもとにstoichiometryの異なる三種の界面構造間の相対的安定性の熱力学的分析を試みた。各原子種の化学ポテンシャルの関数として計算した熱力学ポテンシャルの値から、C-rich雰囲気ではN-type極性界面が、Si-rich雰囲気ではP-type極

性界面が最も安定であり、また雰囲気に関わらず常に極性界面の方が非極性界面よりも安定であることが示された。これは、同種原子ボンドの総数が同じならば、どちらか一種類の同種原子ボンドのみ持つ極性界面の方がボンド歪が少なくすむためである。以上から、SiC中粒界について、SiC中粒界のものと同様類似した構造ユニットの配列構造が深い準位を持たずに安定に存在し、極性界面も存在しうるが、界面の同種原子ボンドやstoichiometryの効果は大きく、各種特性や不純物の役割など、これらとの関係からの分析が必要と言える。なお、heterovalentな化合物半導体の極性界面の場合には、同種原子ボンドによる深い準位や余分なキャリアの問題が重要になると考えられる。

第8章では、金属/セラミックス界面の結合力の起源や反応性の微視的解明を目指して、遷移金属 Al₂O₃ 界面の電子構造計算を行った。これは、Al₂O₃ 表面に遷移金属層が積層した系についてのユニバーサルパラメータを用いた強結合近似バンド計算であり、従来のクラスター計算の限界を越えて無限の広がりを持つ界面を扱う現実的な計算である。急峻な界面の得られているNb/Al₂O₃ 界面について、Al₂O₃ (0001) 表面に積層Nb層を増やしていったモデル構造の電子構造計算を行い、界面に主としてNb原子d軌道と表面O原子p軌道との相互作用による共有結合性とイオン結合性を併せ持つ原子層レベルの結合が成り立つことが示された。この結果は、OhuchiによるAl₂O₃ 表面へのNb蒸着過程における光電子分光などの測定結果とよく合致するものであり、観察される急峻なNb/Al₂O₃ 界面の結合力や安定性の起源はこうした界面結合から理解できる。同様の方法により一連の4d遷移金属とAl₂O₃ との界面の電子構造計算を行った。界面の電子構造は遷移金属の種類(周期表での位置)に大きく依存し、周期表の左方の遷移金属ではNbの場合と同様に表面O原子層との共有結合性とイオン結合性を併せ持つ結合が期待できるが、右方の遷移金属では表面O原子層との間の電子移動も複雑で、電子占有数が多いため共有結合性の結合によるエネルギー利得も期待できそうにない。また、一般的に積層遷移金属から表面Alへの電子の流れ込みや軌道の混成も生じており、これが実験的に観察されるAlの還元や金属中へのAlの拡散の起源と考えられる。以上の計算結果と、最近のOhuchiらによるAl₂O₃ 表面への各種遷移金属蒸着実験結果との比較検討から、一般的に遷移金属とAl₂O₃ の界面結合や反応性は、遷移金属-表面O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る。すなわち、周期表の左方の遷移金属の場合、強い遷移金属-表面O原子相互作用が界面結合を支配するが、遷移金属-表面Al原子相互作用も期待でき、Alの金属中への拡散や金属間化合物の生成も起こりうる。周期表の右方の遷移金属の場合、遷移金属-表面O原子相互作用は期待できず、遷移金属-表面Al原子相互作用が界面反応を支配することとなる。

本研究の成果とその意義は以下のようにまとめられる。

SiCの一連の対称傾角粒界の構造モデル作りと結合軌道モデルによる計算は、従来の半導体中の粒界の各種モデル作りを総括し、電子論的なエネルギー計算から半導体中の粒界

の全体像を初めて解明したものであり、その後の電顕観察グループや各種実験グループに多くの影響を与えた。とりわけ、〈001〉対称傾角粒界の総合的なモデルの構築とエネルギー計算は世界で初めてのものであり、その後筆者らの結果を基にした電顕観察とその分析も行われた。また、粒界の種類による界面構造の定性的な差異の解明は、多結晶SiC中の各種粒界の電気的特性の違いを解釈する導きとなった。

SiC中の規則粒界の詳細な計算は、従来(112)Σ=9粒界で行われた試みをより複雑な粒界や未解明の粒界に適用したもので、これにより規則粒界の原子配列と電子構造の一般的な姿が明らかとなった。また、フェセットの電子構造計算は規則粒界に導入された欠陥の電子構造計算として世界で初めてのものである。これらは、粒界の活性準位やバンドテイルの起源を解明する上で理論的に多大の貢献となり、各種実験グループや太陽電池用多結晶SiC開発グループに多くの影響を与えた。

SiC中粒界については、一般に二元化合物における極性界面、非極性界面の定義とその出現条件を初めて明らかにした。現実的なモデルに基づく電子レベルからの理論計算は初めての試みであり、同種原子ボンドやstoichiometryの効果の理論的解明、stoichiometryの異なる界面間の相対的安定性の分析も初めて試みである。これらは、従来の半導体の粒界の理論的研究を化合物半導体や共有結合性セラミックスの粒界へ広げていくものであり、バイオエナジーとして新たな分野を開拓するものである。

遷移金属/Al₂O₃ 界面の電子構造計算は、界面の無限の広がりを取り入れたバンド理論による初めての現実的計算であり、また各種遷移金属の種類による違いを初めてバンド計算から明らかにしたものである。各種実験グループに多くの影響を与え、実験結果との比較検討から界面設計のためのいくつかの有益な結論が導かれた。これらは、金属/セラミックス界面の微視的解明の新たな段階を切り開くものであり、また異種材料界面研究の一つの典型例として基本的な方法論の確立に寄与するものである。

また、本研究では、Transferable SETB法の比較検討、理論的分析を行い、SCTB法について格子欠陥計算用の定式化とSiCへの適用性の検討を行った。これらは、強結合近似電子論の現在の最先端の理論と計算手法の発展に寄与するものであり、材料科学における電子レベルからの理論計算、シミュレーションの新たな可能性を切り開くものである。

本論文の結論は以下のようにまとめられる。

本研究においては、SiC中粒界、SiC中粒界、遷移金属/Al₂O₃ 界面の各結晶界面について、電子論に基づく界面原子配列、エネルギー、電子構造などの理論的解明を行った。いずれの系でも界面の微視的原子間結合や電子構造が界面の基本的性質を支配することが示され、電子構造まで掘り下げたアプローチの重要性が明らかになった。これらは、それぞれの界面の研究の進展に寄与するとともに、電子レベルからの新たな界面描像や界面設計指針の確立に寄与するものである。また、結晶界面研究における微視的レベルからの理論計算の

有用性が示され、とりわけ高分解能電顕観察や光電子分光など、微視的レベルからの実験観察結果と有効に組み合わせるならば大きな力を発揮することが示された。さらに、本研究においては、強結合近似法の様々な系への適用性の拡大と精度の向上において、理論および計算手法につき新たな貢献を行った。

もちろん、本研究で扱った各種界面について、今後解明すべきいくつかの問題点が残されている。強結合近似電子論以外の第一原理からのより高精度の理論計算手法の適用も必要になってきており、最近の新たな計算手法の開発や計算機の進歩により、こうした手法の粒界、界面への適用も可能となりつつある。また、電子レベルからの微視的解明を必要とする重要な結晶界面は他にも多く存在しており、総合的な界面設計理論の構築のためには、まだ多大の研究が必要である。今後、本研究のような理論的研究や、各種微視的レベルからの実験観察との連携による総合的アプローチにより、結晶界面の解明は飛躍的に進展することが期待される。これは材料科学のいっそうの発展や新たな材料や技術の開発に大きく寄与するであろう。

謝 辞

東京大学先端科学技術研究センター教授山本良一先生には、本研究の遂行にあたり懇切なるご指導、ご鞭撻をいただきました。ここに本論文をまとめることができましたことは、先生の多大なるご教示の賜であります。深く御礼申し上げます。

東京大学工学部名誉教授（現西東京科学大学教授）堂山昌男先生には、本研究の遂行にあたり多くの助言と激励をいただきました。とりわけ、材料科学における理論計算、シミュレーションの先達として多くのご教示をいただきました。深く御礼申し上げます。

東京大学工学部教授石田洋一先生には、本研究の遂行にあたり多くの助言と励ましをいただきました。とりわけ、結晶界面研究の先達として、研究の方向を定め、結果をまとめていくうえで貴重なご指摘、ご指導を賜りました。深く御礼申し上げます。

米国DuPont社中央研究所（現ワシントン大学助教授）大内三三夫先生には、金属/セラミックス界面の電子状態の測定結果について多くのご教示をいただきました。本論文第8章は、先生との貴重で幸運な共同研究の賜であります。深く御礼申し上げます。

東北大学金属材料研究所教授平賀賢二先生には、SiC中粒界の電顕観察結果について有益なるご教示をいただきました。厚く御礼申し上げます。電子技術総合研究所主任研究官下川隆一博士には、Si中粒界の電気的特性の実験観察結果について有益なるご教示をいただきました。厚く御礼申し上げます。日本電気基礎研究所沢田信一博士には、Transferable SBTB法について有益なるご教示をいただきました。厚く御礼申し上げます。

また、Si中粒界やSiC中粒界の計算結果をまとめるにあたり、Oxford大学A.P. Sutton博士には、論文のレフェリーとして、あるいは国際会議の場で、いくつかの有益なる助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

本研究は、工業技術院大阪工業技術試験所ガラス・セラミック材料部構造セラミックス研究室において行われたものであります。所長小見山享博士、ガラス・セラミック材料部長木下実博士、構造セラミックス研究室長小瀬三郎氏には、本研究の遂行にあたり、多大のご配慮、励ましをいただきました。厚く御礼申し上げます。

最後に、筆者が同研究室において研究を遂行するにあたり多大の激励と有益なる助言をいただき、今日に至るまで終始暖かいご支援と励ましをいただいた前主任研究官江畑儀弘博士に深く感謝し、心から御礼申し上げます。

