

化合物半導体中の結晶粒界の理論的研究 —SiC 中の規則粒界の分析[†]

香山正憲・山本良一*

工業技術院大阪工業技術研究所材料物理部 563 池田市緑ヶ丘 1-8-31
* 東京大学生産技術研究所 106 東京都港区六本木 7-22-1

(1993 年 6 月 1 日受付, 1993 年 10 月 7 日掲載決定)

Theoretical Study of Grain Boundaries in Compound Semiconductors: Analysis of Coincidence Tilt Boundaries in SiC

Masanori KOHYAMA and Ryoichi YAMAMOTO*

Osaka National Research Institute, AIST
1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563

* Institute of Industrial Science, University of Tokyo
7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received June 1, 1993: Accepted October 7, 1993)

The interface stoichiometry and the wrong bonds between like atoms are important subjects of consideration in the study of grain boundary properties of compound semiconductors. The polar and non-polar interfaces are defined from the interface stoichiometry. A general definition of the interface stoichiometry has been presented. The atomic and electronic structures of one type of coincidence tilt boundary in SiC, the $\{211\}$ $\Sigma=3$ boundary, have been calculated on the base of the reconstructed models by using the self-consistent tight-binding method. These have been compared with the previous results of the $\{122\}$ $\Sigma=9$ boundary in SiC. It has been shown that the wrong bonds make the boundary energy fairly high by the repulsive electrostatic energies and generate localized states at the band edges. It has been also shown that the different bond lengths of the wrong bonds affect the local bond distortions to a great extent at the interfaces, which determines the relative stability between the present models. The stability of the wrong bonds in the interfaces of general heterovalent compound semiconductors has been also discussed.

1. はじめに

多結晶半導体を太陽電池や各種デバイスに応用する研究の進展に伴い、半導体中の結晶粒界の構造や性質を微視的レベルから解明することが求められている。Si や Ge など単体の半導体中の結晶粒界については比較的研究が進展している^{1,2)}。これまでのところ、多結晶試料中には周期的な原子配列をもつと考えられる特定の規則粒界が頻繁に出現すること、これらは as-grown ではギャップ内準位をもたないことが実験的に知られている。これら規則粒界の多くは、 $\{122\}$ $\Sigma=9$ 粒界など $\langle 011 \rangle$

軸について回転した $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の対応粒界³⁾である (なお、以下 $\{122\}$ $\Sigma=9$ 粒界などの表記は、 $\{122\}$ 面を界面とする Σ 値³⁾が 9 の対応粒界を意味する)。これらの規則粒界について、高分解能電顕観察から、五員環、七員環などからなる構造ユニットの配列によりダングリングボンドのすべて再構成した構造モデルが提案されている⁴⁾。バンド計算に基づく格子緩和計算から、こうした再構成構造が比較的小さいボンド歪で安定に存在しうること、最小ギャップ内に準位をもたないことが示されている^{2,4-7)}。実験的に観察されるバンドテイルや深い準位は、不規則粒界の乱れた原子構造⁸⁾や不純物・ドーパントの偏析、析出に関係すると考えられている。

一方、GaAs や SiC, ZnO といった化合物半導体、あ

[†] 第 12 回表面科学講演大会 (1992 年 12 月 15~17 日) にて発表

るいは共有結合性セラミックスの粒界の構造や性質はどうであろうか。セラミックスとしての SiC や ZnO の特性は粒界に支配される場合が多く、その構造と性質の解明が重要である。こうした化合物半導体の粒界について、最近の高分解能電顕観察によれば、少なくとも規則粒界については Si や Ge のものと類似した原子配列を有するようである⁹⁻¹²⁾。しかし、化合物半導体の粒界の場合、同種原子ボンドと界面のストイキオメトリの問題が生じてくる。

筆者らは、前報においてこれらの問題の理論的分析を初めて行った^{13,14)}。表面の場合と同様に、界面のストイキオメトリにより極性界面と非極性界面が定義できる。zinc-blende 構造の SiC の {122} $\Sigma=9$ 粒界について、極性界面と非極性界面の構造モデルを構築し、自己無撞着強結合近似 (SCTB) 法により緩和構造、界面エネルギー、電子構造の計算を行い、SiC の粒界における同種原子ボンドの効果を明らかにした。さらに、ストイキオメトリの異なる界面間の相対的安定性が、界面の熱力学ポテンシャル $\Omega = E - TS - \sum_i n_i \mu_i$ の理論計算により原子の化学ポテンシャルの差 $\mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{C}}$ の関数として分析できることを示した。

本報では、最初に、前報までの化合物半導体中の粒界の極性界面と非極性界面についての結晶学的議論の発展として、界面のストイキオメトリの定義方法を最近の半導体表面の議論に基づいて明確化する。つぎに、SiC 中の {211} $\Sigma=3$ 粒界の原子・電子構造の計算を行い、前報までの {122} $\Sigma=9$ 粒界の結果と比較する。{211} $\Sigma=3$ 粒界は、{122} $\Sigma=9$ 粒界と同様に各種試料中で頻繁に出現する基本的な $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の対応粒界である。また、{122} $\Sigma=9$ 粒界が極性面同士で構成さ

れ極性界面と非極性界面を有するのに対して、次章で示すように {211} $\Sigma=3$ 粒界は非極性面同士で構成され非極性界面のみを有する。

2. 化合物半導体の粒界における極性界面と非極性界面

まず、前報までの議論をまとめる¹⁴⁾。一般に立方晶 2 元化合物の結晶粒界や積層欠陥、逆位相界面などについて、表面の場合と同様に、界面のストイキオメトリにより極性界面、非極性界面が定義できる。前者はノンストイキオメトリック、後者はストイキオメトリックな界面である。議論を等価な面同士による対称傾角粒界 (双晶界面) に絞り、かつ点欠陥の導入がないとする。この場合、極性表面のアニオン面同士またはカチオン面同士により極性界面が構成され、アニオン面とカチオン面または非極性表面同士により非極性界面が構成される。一方、対称傾角粒界の場合、paratwin, orthotwin が二結晶の極性の向きから定義できる¹⁵⁾。paratwin は、二結晶の極性が界面について鏡面対称のもので、全体の反転を考えると 2 種類存在する。orthotwin は paratwin の一方の結晶を反転したもので、1 種類のみである。

以上から、一般に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は、{111} や {122} のような極性面を界面とする場合、2 種の極性界面と 1 種の非極性界面が構成でき、おのおの 2 種の paratwin と 1 種の orthotwin に対応する。一方、{211} のような非極性面を界面とする場合、非極性界面のみが構成される。

zinc-blende 構造の化合物半導体の粒界の場合、Si など diamond 構造中の粒界と同様に界面原子がすべて 4 配位の構造とすると、界面のストイキオメトリは同種原

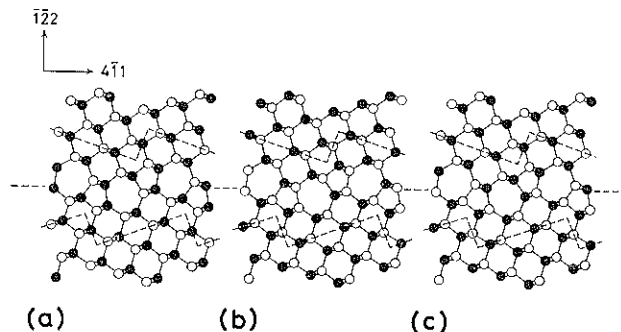


Fig. 1 Atomic models of the {122} $\Sigma=9$ boundary in the zinc-blende structure: (a), N-type polar interface; (b), P-type polar interface; (c), non-polar interface. Atomic positions are projected along the $\langle 011 \rangle$ axis. The open and closed circles indicate the cation and anion atoms, respectively. Dashed lines in the crystals are examples of the boundaries deviding the bulk regions and the interface regions following the method proposed by Chetty and Martin¹⁶⁾.

子ボンド (アニオン-アニオンボンドとカチオン-カチオンボンド) の種類と数に影響する。極性界面は一方の種類の同種原子ボンドのみ有する, または一方の種類が優勢であり, 非極性界面は同種原子ボンドをもたない, または 2 種の同種原子ボンドを同数ずつもつはずである。

Fig. 1 に前報で扱った zinc-blende 構造における $\{122\}$ $\Sigma=9$ 粒界の 2 種の極性界面と 1 種の非極性界面のモデルを示す。Si や Ge 中の同種粒界^{4,5)}と同じボンドのトポロジーをもつモデルで, CVD-SiC においてこれらのモデルで解釈できる構造が観察されている⁹⁾。Fig. 1 (a)(b)の極性界面は, おおの $\{122\}$ 面のアニオン面同士, カチオン面同士によるもので, 極性の向きは paratwin である。ノンストイキオメトリックで, 界面の同種原子ボンドは 1 種類のみである。Fig. 1 (c) の非極性界面は, アニオン面とカチオン面によるもので, orthotwin である。ストイキオメトリックなので 2 種類の同種原子ボンドを同数有する。

さて, Fig. 1 の各モデルは $\{122\}$ 面が点欠陥の導入なしに積層した構造と見なすことができ, 界面でのアニオン面, カチオン面の積層の仕方からストイキオメトリを考えることができた。上述の極性界面と非極性界面の出現条件もこうした構造を前提とするものである。しかし, 点欠陥が導入された場合や大きく乱れた原子配列をもつ界面など, 一般の界面のストイキオメトリを明確に定義することが必要である。これは, Chetty と Martin¹⁶⁾により最近提案された化合物半導体表面のストイキオメトリの定義法を用いることにより可能である。

この方法は, 対称性の高い面を使ってストイキオメトリを保つバルク領域とそれ以外の表面・界面領域を区切り (境界上の原子は $1/2$ に区切る), 表面・界面領域の原子数を数える方法である。zinc-blende 構造の場合, 鏡映対称と回映 (S_4) 対称の面である $\{011\}$ 面と $\{001\}$ 面を使えばよい。 $\{011\}$ 面と $\{001\}$ 面で区切られたブロックは zinc-blende 構造のバルクの最小単位になることがわかる。Fig. 1 の破線は, この方法を粒界に適用してバルク領域と界面領域を分割した例である。界面領域の 1 周期当りのアニオン原子数, カチオン原子数を数えると, (a) の N-type 極性界面はアニオン 11 個, カチオン 10 個, (b) の P-type 極性界面はアニオン 10 個, カチオン 11 個, (c) の非極性界面はアニオン, カチオンがおおの 10.5 個であり, 従来の議論と同様のストイキオメトリであることがわかる。

この方法を使えば界面における点欠陥導入や置換のストイキオメトリへの効果を明確に分析できる。一般の原子価の異なる原子間の化合物半導体やイオン結晶の極性界面では, 点欠陥導入や置換による安定化の可能性が考

えられ, それらの分析において特に有益である。

3. SiC 中の $\{211\}$ $\Sigma=3$ 粒界

3.1 原子構造モデル

最近, CVD-SiC 中の $\{211\}$ $\Sigma=3$ 粒界の電顕観察が行われている¹²⁾。Si や Ge 中と同様に $\{111\}$ $\Sigma=3$ 粒界と直交して出現している。得られている高分解能像はあまり鮮明でなく, 場所によって原子配列が異なる可能性もあり, 構造モデルの構築は容易ではない。本報では, Si や Ge 中の同種粒界について提案されている構造モデルと同じボンドのトポロジーをもつモデル^{6,12)}を構築し, その緩和構造, 界面エネルギー, 電子構造の計算を前報と同様の方法により試みる。

Fig. 2, Fig. 3 に $p2'/mm'$ (1×2) モデル, pm (1×2) モデルを示す。おおの Type A と Type B の 2 種の paratwin のモデルである。一方の結晶を反転して orthotwin モデルの構築も可能であるが, orthotwin と考えられる $\{111\}$ $\Sigma=3$ 粒界 (この粒界の paratwin は

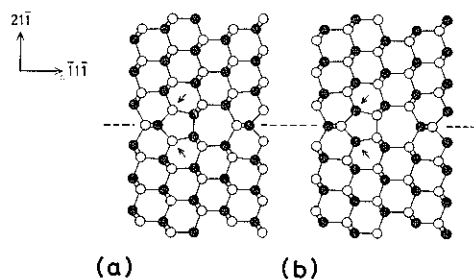


Fig. 2 $p2'/mm'$ (1×2) model of the $\{211\}$ $\Sigma=3$ boundary in SiC. Two types of paratwins, (a) Type A and (b) Type B, are shown. Atomic positions are projected along the $\langle 011 \rangle$ axis. The open and closed circles indicate the cation and anion atoms, namely Si and C atoms, respectively. Arrows indicate the reconstructed bonds along the $\langle 011 \rangle$ axis.

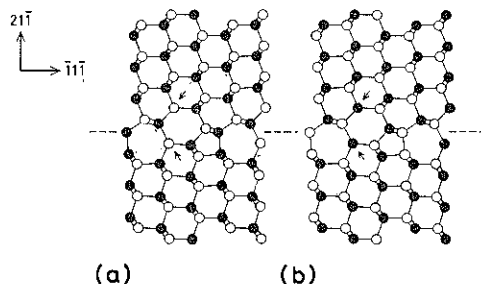


Fig. 3 pm (1×2) model of the $\{211\}$ $\Sigma=3$ boundary in SiC. Two types of paratwins, (a) Type A and (b) Type B, are shown.

界面ボンドがすべて同種原子ボンドで¹⁵⁾、高エネルギーと考えられる)と直交して存在することから、実際の $\{211\}$ $\Sigma=3$ 粒界は paratwin と考えられる。

$p2'mm'$ モデルは、二つの鏡映面と C_2 軸を有し、 pm モデルは鏡映面を一つ有する。 (1×2) は、図に垂直な $\langle 011 \rangle$ 方向の再構成ボンドのため $\langle 011 \rangle$ 方向の周期性が2倍になっていることを意味する。これら $\langle 011 \rangle$ 再構成ボンドは同種原子ボンドである。同種原子ボンドは $\{011\}$ 面に平行なものも存在する(本報では界面ボンドと呼ぶ)。非極性界面であるため各界面で C-C ボンドと Si-Si ボンドの数は等しい。重要なことは、各モデルの Type A と Type B とで、界面の同種原子ボンドの位置と種類が逆になっていることである。Type A では $\langle 011 \rangle$ 再構成ボンドが Si-Si ボンド、界面ボンドが C-C ボンドであるが、Type B では逆である。

Ge 中のこの粒界は、高分解能電顕観察から、 pm (1×2) モデルの $\langle 011 \rangle$ 再構成ボンドの方向を $\langle 111 \rangle$ 方向の1周期ごとに交互に入れ換えた cm (2×2) 構造を有すると考えられている¹⁷⁾。Si での半経験的強結合近似 (SETB) 法によるエネルギー計算からもこの構造が最安定であることが示されている^{6,7)} (ただし、 pm (1×2) モデルとのエネルギー差は小さい)。こうした表面再構成と類似した現象は、全体のボンド歪エネルギーを下げる観点から理解される。今回は、簡単のため、 $\langle 011 \rangle$ 再構成ボンドの方向については1種類のみとして (1×2) モデルのみを扱った。

3.2 計算方法

3.2.1 自己無撞着強結合近似法

Fig. 2 と Fig. 3 の構造モデルにつき、前報と同様に自己無撞着強結合近似 (SCTB) 法により、緩和構造、界面エネルギー、電子構造を計算する。SCTB 法は、強結合近似の範囲内で原子内、原子間の静電相互作用、自己無撞着な電子分布を扱う方法で^{18,19)}、イオン性の強い SiC の取り扱いには特に有効である。まず、電子構造は各原子の価電子の s , p 軌道を基底にとり、第一近接強結合近似バンド計算により与えられる。電子移動の効果は原子内静電ポテンシャル、原子間静電ポテンシャルの変化として、以下のようにハミルトニアンに対角項に取り入れる。

$$E_{ia} = E_{ia}^0 + U_i(Q_i - Z_i) + P_i + f_{ia} \quad (1)$$

第一項は中性原子 i の α 軌道エネルギー、第二項は原子内静電ポテンシャル変化項で、 Q_i と Z_i は i 原子の占有電子数とイオン電荷、 U_i はパラメータである。第三項は i 原子上の電子の感じる他原子からの静電ポテンシャル項で、各原子の有効原子電荷 $Q_i - Z_i$ からの寄与の和である。第四項は、基底とった原子軌道間の重

なり積分による補正項である。第二項、第三項が電子構造計算結果(原子の占有電子数)を含むので、計算は自己無撞着に行う。

系の全エネルギーは、電子構造計算による占有電子準位の総和(バンド構造エネルギー)から2重に数えた電子間静電相互作用を差し引き、イオン間静電相互作用を加えて計算される。自由原子の全エネルギーを基準にとった結合エネルギー E_B は、 E_{pro} , E_{Mad} , E_{ov} , E_{cov} の四項の和の形に表わすことができる。 E_{pro} は自由原子の電子配置と比べたプロモーションエネルギー、異種原子間の電子移動による準位差の利得、原子内静電相互作用変化を含む。 E_{Mad} は有効原子電荷間の原子間静電相互作用の総和である。 E_{ov} は重なり積分に起因する原子間斥力エネルギー項、 E_{cov} は共有結合エネルギー項である。

この方法では、ハミルトニアン²⁰⁾の2中心積分や重なり積分の関数形やパラメータをうまく選定すれば、共有結合結晶からイオン結合結晶まで、広範囲の典型元素化合物の電子構造、安定原子構造、全エネルギー、各種弾性的性質などを良好に再現できる¹⁸⁾。この方法においても SETB 法と同様に原子に働く力が簡単に計算でき¹⁹⁾、第一原理的手法に比べて多数の原子の系の格子緩和計算を容易に行うことができる。SETB 法では扱えないイオン結合性の強い系にも有効である。もちろん、半経験的方法なので定量的信頼性は限られるが、今回のように各原子が4配位を保った構造については定量的もそれほど悪くないと考えられる。

前報までに SiC, Si, diamond の各種特性を再現できる2中心積分と重なり積分などの関数形とパラメータを決定し¹⁹⁾、SiC の粒界に適用してきた。今回も同じ関数形、パラメータを用いた。

3.2.2 スーパーセル法

バンド計算を今回のような粒界に適用する場合、スーパーセル法を用いる。これは、界面に垂直方向に反転対称な界面を交互に積層することにより、界面に平行方向の2次元周期に加えて3次元周期性を導入し、二つの界面を含む大きなセルについて通常のバンド計算を行う方法である。しかし、前報で示したように zinc-blende 構造など反転対称性のない結晶系では、異なる二つの界面を交互に積層せねばならない場合が生じる。今回のような paratwin の場合、各モデルごとに Type A と Type B の2界面を交互に積層したスーパーセルを扱うことになる。

しかしながら、前報でも議論したように、セルサイズを大きくとり二つの界面間に大きな相互作用がない場合は、セル内のおおのの界面の緩和構造や電子構造は妥当と見なせる。また、SCTB 法では、 E_B と E_{pro} , E_{Mad} ,

E_{ov} , E_{cov} の各項を各原子に分配して計算することが可能なので、セル内原子を二つの界面に分配して界面ごとのエネルギーを計算することができる。もちろん、ストイキオメトリックな非極性界面であるので、極性界面のように熱力学ポテンシャルの計算の必要はない。

今回の $p2'mm'$ (1×2) モデルと pm (1×2) モデルのスーパーセルは、それぞれ界面の対称性がうまく保たれるように設定し、前者は斜方晶系 C_{2v} 、後者は単斜晶系 C_{2h} である。セル内の二つの界面間隔は、前者では約 2.1 nm、後者では約 2.2 nm で、セルはおおの 192 原子 (48 {211} 原子層)、200 原子 (50 {211} 原子層) 含む。前報までの経験から界面間隔は十分と考えられる。電子構造計算の k 点は特殊点法²⁰⁾により決定し、サンプル密度は完全結晶の同じサイズのスーパーセル計算から妥当であることを確認した。

格子緩和計算は、界面間中央の完全結晶部 3 原子層を固定して行った。力の最大値が 0.15 eV/nm 以下になるまで緩和を行い、各過程では各原子の占有電子数変化が 10^{-6} 以下になるまで自己無撞着計算を行った。なお、本番緩和の前に各界面の最適の相対並進値を Keating 型ポテンシャル²¹⁾による格子緩和で決定し、完全結晶部をその相対並進位置に固定して本番の緩和を行った。相対並進も SCTB 法による格子緩和の繰返しで決定すべきであるが計算が膨大となる。今回の Keating 型ポテンシャルは、同種原子ボンドのボンド長変化項にバルクの Si, diamond のパラメータ値を用いるもので、{122} $\Sigma=9$ 粒界の予備緩和計算に用いた経験から信頼性は悪くはないと考えられる。

3.3 計算結果

3.3.1 界面エネルギーと原子構造

Keating 型ポテンシャルで決めた界面の相対並進値は、 $p2'mm'$ (1×2) モデルの Type A では界面に垂直方向に 0.001 nm の膨張、Type B では同様に 0.024 nm の膨張である。 pm (1×2) モデルの Type A では 0.016 nm の膨張と $\langle 111 \rangle$ 方向に 0.072 nm のずれ、Type B では同様に 0.032 nm の膨張と 0.068 nm のずれである (膨張を定義する基準は、界面で {211} 原子面がバルクと同じ間隔で積層した構造、 $\langle 111 \rangle$ 方向のずれの基準は、界面の上下で $\langle 011 \rangle$ 再構成ボンドの位置が揃った構造)。両モデルとも界面ボンドが Si-Si ボンドである Type B のほうが膨張が大きい。 pm (1×2) モデルの相対並進は Si での結果と類似している^{6,7)}。

Table 1 に SCTB 法による緩和後の各界面のエネルギー計算結果と構造分析結果を示す。エネルギー値は同数の原子の完全結晶の値との差である。 pm (1×2) モデルの Type A が最安定で、界面エネルギー値や各エネ

Table 1 Energy values and bond distortions of the models of the {211} $\Sigma=3$ boundary in SiC. Energy values are the increases per period against the bulk values, and E_{gb} is the interfacial energy. Δr_{Si-C} and $\Delta \theta$ are the distortions of the Si-C bond lengths and of the bond angles. Δr_{Si-Si} and Δr_{C-C} are the changes of the lengths of the wrong bonds against the bond lengths of bulk Si and bulk diamond.

	$p2'mm'$ (1×2)		pm (1×2)	
	Type A	Type B	Type A	Type B
$\Delta E_{pro} + \Delta E_{Mad}$	+2.48 eV	+1.45 eV	+2.19 eV	+1.09 eV
$\Delta E_{ov} + \Delta E_{cov}$	+2.48 eV	+5.45 eV	+1.85 eV	+5.95 eV
ΔE_B	+4.96 eV	+6.90 eV	+4.03 eV	+7.04 eV
E_{gb}	1.71 J/m ²	2.37 J/m ²	1.39 J/m ²	2.42 J/m ²
Δr_{Si-Si}	+1.7%	-3.1%	+3.2%	-4.2%
	+1.7%	-3.1%	+2.9%	-4.0%
Δr_{C-C}	+1.8%	+5.6%	+2.1%	+9.3%
	+1.8%	+5.6%	+1.9%	+8.0%
Δr_{Si-C}	-3.2%	-2.8%	-2.7%	-2.9%
	$\sim +3.3\%$	$\sim +6.3\%$	$\sim +2.2\%$	$\sim +5.3\%$
$\Delta \theta$	-23.5°	-19.1°	-14.2°	-23.8°
	$\sim +21.0^\circ$	$\sim +27.9^\circ$	$\sim +21.5^\circ$	$\sim +17.3^\circ$

ルギー成分比は {122} $\Sigma=9$ 粒界と同程度である。 pm (1×2) モデルの Type B が最も高エネルギーである。

Fig. 4 に最安定の pm (1×2) モデル Type A の緩和構造と有効原子電荷を示す。{122} $\Sigma=9$ 粒界の場合と同様、同種原子ボンドはバンド端準位を生むが余分なキャリアや深い準位は生んでおらず、界面への電荷蓄

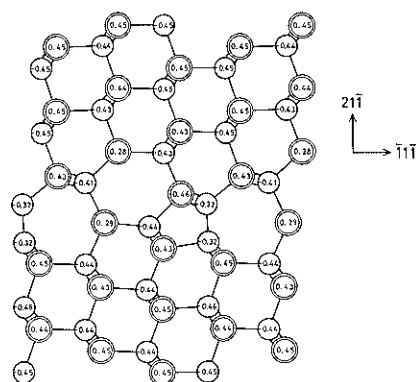


Fig. 4 Relaxed atomic structure and atomic charges of Type A of pm (1×2) model of the {211} $\Sigma=3$ boundary in SiC. Atomic positions are projected along the $\langle 011 \rangle$ axis. The circles and the double circles indicate C and Si atoms, respectively. The numbers inside the circles indicate the effective atomic charges, $-(Q_i - Z_i)$, expressed in units of e. Those in the bulk crystal are $\pm 0.45 e$.

積や巨視的な電場は生じていない。同種原子ボンドの原子の有効電荷はいずれもバルクの値の約 3/4 である。これは電子移動が各ボンドの極性によるもので、同種原子ボンドの原子は 3 本しか Si-C ボンドをもたないためである。同種原子ボンドや歪んだボンドの周囲など、有効原子電荷のばらつきが生じているが、界面から数原子層離れるとバルクの原子構造と原子電荷がほぼ回復している。{122} $\Sigma=9$ 粒界の場合と同様、少なくともコヒーレントで深い単位や電荷蓄積をもたない界面の場合、乱れの効果は界面の狭い範囲に収まるといえる。以上の特徴は今回の他の界面についても同様であった。

Table 1 のエネルギー項のうち、 ΔE_{pro} は主として電子分布がバルクと異なるための電子移動利得の変化と原子内静電エネルギーの変化、 ΔE_{Mad} は原子間静電エネルギーの変化、 $\Delta E_{\text{ov}} + \Delta E_{\text{cov}}$ は主としてボンド長・角歪に起因するエネルギー変化である。{122} $\Sigma=9$ 粒界の場合と同様に、各界面で $\Delta E_{\text{pro}} + \Delta E_{\text{Mad}}$ がかなり大きく、界面エネルギーを大きく上昇させている。最安定な $p2'/mm'$ (1×2) の Type A では $\Delta E_{\text{pro}} + \Delta E_{\text{Mad}}$ が界面エネルギーの半分以上を占めている。各界面で ΔE_{Mad} が正でかなり大きく、同種原子ボンドの原子の ΔE_{Mad} の和が全体の ΔE_{Mad} の 8~9 割で、 ΔE_{Mad} の増加は主として同種原子ボンドの静電反発のためといえる。同種原子ボンドに伴う静電エネルギー上昇による界面エネルギーの高エネルギー化は、最近、SiC の逆位相界面の第一原理計算²²⁾でも指摘されており、SiC 粒界の一般的特徴といえる。

Table 1 の構造分析結果を見ると、両モデルとも Type A のほうが同種原子ボンドの長さがバルクの Si や diamond のボンド長に近くなっており、周囲のボンド歪の程度も小さい。これはバルクの Si-C ボンドより必然的に長く伸ばされる $\langle 011 \rangle$ 再構成ボンドを Si-Si ボンドが担い、圧縮が可能な界面ボンドを C-C ボンドが担うからである。前報でも示したように同じ原子価同士の化合物である SiC 中の同種原子ボンドはバルクの Si や diamond のボンド長に近くなって安定化する傾向にある。逆に Type B では、 $\langle 011 \rangle$ 再構成ボンドの C-C ボンドが大きく伸ばされ、界面ボンドの Si-Si ボンドが圧縮され、周囲のボンド歪も大きくなっている。

Table 1 に明らかなように、各界面のエネルギーの大小関係は、こうしたボンド歪に関係する $\Delta E_{\text{ov}} + \Delta E_{\text{cov}}$ が支配しているといえる。両モデルとも、Type A では同種原子ボンドのボンド長がバルクの Si や diamond に近く、同種原子ボンド自体の $\Delta E_{\text{ov}} + \Delta E_{\text{cov}}$ が小さくなっている。1 周期当りの同種原子ボンドの原子の $\Delta E_{\text{ov}} + \Delta E_{\text{cov}}$ の総和は、 $p2'/mm'$ (1×2) の Type A で +0.40

eV, Type B で +2.05 eV, pm (1×2) の Type A で +1.01 eV, Type B で +2.52 eV である。さらに Type A では、同種原子ボンドの周囲のボンド歪も小さく、 $\Delta E_{\text{ov}} + \Delta E_{\text{cov}}$ がさらに小さくなる。1 周期当りの同種原子ボンド以外の $\Delta E_{\text{ov}} + \Delta E_{\text{cov}}$ の総和は、 $p2'/mm'$ (1×2) の Type A で +2.08 eV, Type B で +3.40 eV, pm (1×2) の Type A で +0.84 eV, Type B で +3.43 eV である。

以上のように、 pm (1×2) の Type A が最安定である原因は、同種原子ボンドのボンド長がバルクの Si や diamond に近くなって安定化し、かつ周囲のボンド歪エネルギーも特に小さく収まることである。 pm (1×2) の Type A が $p2'/mm'$ (1×2) の Type A よりも周囲のボンド歪のエネルギーがかなり小さいことは、Si での同じモデルの格子緩和計算結果と同様である⁹⁾。同種原子ボンドのボンド長変化に関係するボンド歪エネルギーの問題は、{122} $\Sigma=9$ 粒界の場合、非極性界面に対する極性界面の安定性の原因となったが¹⁴⁾、今回の {211} $\Sigma=3$ 粒界の場合も各モデル間の相対的安定性を支配しているといえる。

3.3.2 電子構造

Type A と Type B を含むスーパーセルにつき、前報までと同様にブリルアンゾーンの $k_z=0$ の面上の対称線に沿ってバンド構造を計算し、局在単位を分析した。各界面の電子構造は、基本的に {122} $\Sigma=9$ 粒界の非極性界面と同様の特徴を有している。同種原子ボンドは、深い単位や余分なキャリアーは生まれないが、主としてボンド長変化に起因する同種原子ボンド局在単位^{13,14)}をバンド端に生んでいる。C-C ボンドは価電子バンドの底と伝導バンドの上 (今回の基底での伝導バンドの上で、厳密には励起状態のバンドに埋められる)、Si-Si ボンドは価電子バンドの上端と伝導バンドの底に局在単位を生んでいる。 $p2'/mm'$ (1×2) モデルと pm (1×2) モデルの電子構造は類似している。Si-Si ボンドの生む単位は両モデルとも Type A と Type B とで少し異なっており、Type A の伝導バンドの底の局在単位は Type B のものより少しギャップ内に入り込んでいる。

4. 考 察

前報までと今回の結果をまとめると、SiC 粒界における同種原子ボンドの効果として、第一に静電反発による界面の高エネルギー化、第二にバンド端単位を生むこと、第三にボンド長変化を生み、界面の局所歪に影響を与えることである。なるべく同種原子ボンドの本数が少なく、かつ同種原子のボンド長変化がうまく収まり、全体のボンド歪の少ない構造が安定といえる。また、ス

トイキオメトリの効果として、SiC の場合は極性界面も電荷蓄積や余分なキャリアの問題なしに存在しうること、ストイキオメトリの異なる界面間の相対的安定性が化学ポテンシャルを通じて雰囲気依存することである。

もちろん、これまでは SiC の規則粒界の分析であり、不規則粒界や不純物を含む粒界の分析が今後必要である。また、{211} $\Sigma=3$ 粒界について高分解能電顕観察結果¹²⁾を真に説明するには他のモデルの検討も必要であろう。

ところで、前報でも議論したように¹⁴⁾、GaAs など原子価の異なる原子間の化合物半導体の粒界の場合、同種原子ボンドの性質は SiC とはかなり異なると考えられる。この場合、同種原子ボンドは余分の電子や正孔を生む。非極性界面では、2種類の同種原子ボンド間のキャリア移動によりこれらがすべて補償されると考えられる。最近、GaAs の逆位相界面の電子構造計算が行われ、補償による安定化が示されている²³⁾。しかし、極性界面の場合、補償されないキャリアが残る、界面にトラップされないならば巨視的電場が生じるはずである²⁴⁾。あるいは局所的な置換や4配位以外の構造をとることによりキャリアが補償されて安定化することも考えられる^{23,25)}。

5. ま と め

化合物半導体中の粒界について界面のストイキオメトリの定義を明確化した。SiC 中の {211} $\Sigma=3$ の粒界について原子・電子構造、界面エネルギーの理論計算を行い、従来の結果とあわせて SiC 粒界での同種原子ボンド、ストイキオメトリの効果を明らかにした。

謝 辞

本研究は、科学技術振興調整費総合研究「理想表面創製によるマテリアル・インターコネクションの基盤技術に関する研究」において行われたものである。研究メンバー各位の有意義な助言、ご支援に感謝いたします。

文 献

- 1) J. Thibault, J.L. Rouviere and A. Bourret: "Materials Science and Technology, Volume 4, Electronic Structure and Properties of Semiconductors" (VCH, Weinheim, 1991) p. 321.
- 2) 香山正憲, 山本良一: 応用物理 **59**, 1648 (1990).
- 3) 対応粒界や Σ 値の意味については、たとえば、香山正憲, 山本良一: セラミックス **27**, 456 (1992).
- 4) R.E. Thomson and D.J. Chadi: Phys. Rev. **B29**, 889 (1984).
- 5) D.P. Divincenzo, O.L. Alerhand, M. Schluter and J.W. Wilkins: Phys. Rev. Lett. **56**, 1925 (1986).
- 6) A.T. Paxton and A.P. Sutton: J. Phys. **C21**, L481 (1988); Acta Metall. **37**, 1693 (1989).
- 7) M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Watanabe, Y. Ebata and M. Kinoshita: J. Phys. **C21**, L695 (1988).
- 8) M. Kohyama, S. Kose and R. Yamamoto: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **262**, 567 (1992).
- 9) K. Hiraga: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku University **A32**, 1 (1984).
- 10) H. Ichinose, Y. Inomata and Y. Ishida: "Materials Science Research Vol. 21" (Plenum, New York, 1987) p. 255.
- 11) N.-H. Cho, S. McKernan, D.K. Wagner and C.B. Carter: J. Physique Coll. **49**, C5-245 (1988).
- 12) P. Pirouz and J. Yang: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **183**, 173 (1990).
- 13) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto: J. Phys. Condens. Matter **2**, 7809 (1990).
- 14) M. Kohyama, S. Kose and R. Yamamoto: J. Phys. Condens. Matter **3**, 7555 (1991).
- 15) D.B. Holt: J. Phys. Chem. Solids **25**, 1385 (1964).
- 16) N. Chetty and R.M. Martin: Phys. Rev. **B44**, 5568 (1991).
- 17) A. Bourret and J.J. Bacmann: Trans. Japan Inst. Met. Suppl. **27**, 125 (1986).
- 18) J.A. Majewski and P. Vogl: Phys. Rev. **B35**, 9666 (1987).
- 19) M. Kohyama, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto: J. Phys. Condens. Matter **2**, 7791 (1990).
- 20) D.J. Chadi and M.L. Cohen: Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
- 21) J.L. Martins and A. Zunger: Phys. Rev. **B30**, 6217 (1984).
- 22) W.R.L. Lambrecht and B. Segall: Phys. Rev. **B41**, 2948 (1990).
- 23) W.R.L. Lambrecht, C. Amador and B. Segall: Phys. Rev. Lett. **68**, 1363 (1992).
- 24) W.A. Harrison, E.A. Kraut, J.R. Waldrop and R.W. Grant: Phys. Rev. **B18**, 4402 (1978).
- 25) R.M. Martin: J. Vac. Sci. Technol. **17**, 978 (1980).