

# 修士論文

## SiCの有限温度における相安定性の第一原理 計算

関西学院大学 理工学研究科 情報科学専攻

M6442 竹田 諒平

2008年 3月

指導教員 西谷 滋人 教授

## 概 要

シリコンカーバイド (SiC) はすぐれた物性的特徴から次世代半導体材料として注目されている。SiC 以外の半導体材料ウェーハは液相からの成長によって低コストで製造されているが、SiC ではいまだ確立していない。これは、SiC 相を液相と同じ組成から直接に凝固で得られないからである。そこで新しく金子らによって、SiC を液相からエピタキシャル成長させる方法が開発された。その構成はよく知られた "溶媒移動 (Traveling Solvent) 法" と似ているが、温度勾配が存在しなく、溶媒移動の駆動力は SiC の代表的な多形である 3C,4H,6H-SiC の安定性の差である。この研究では実験では不明な点である 3C,4H,6H-SiC の有限温度の自由エネルギーを第一原理計算で求めた。

計算手法は次のとおりである。

1. 第一原理計算ソフトは VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて結晶の静止エネルギー (振動していないときの格子の持つエネルギー) および、原子を 1 つ動かしたときに各々の原子にかかる力を求める。
2. 振動の自由エネルギーの求め方は擬調和振動子近似である phonon-DOS 法を用いた。
3. phonon-DOS 法での計算に熱膨張を考慮した。特に、4H,6H-SiC の六方晶の場合 a,c 軸を独立して考えなければならない。

計算結果は、第一原理計算ソフト VASP で求めた基底状態の安定性は  $3C < 4H < 6H$  となっており、他の研究者が求めた第一原理計算と同等な結果が得られている。振動の効果を考慮した場合、低温では 4H が最安定であるという新たな知見を得た。高温では 6H-SiC が最も安定であり、中間温度域では  $3C < 4H < 6H$  となっている。これは、温度に対する結晶多形の発生確率の結果と一致しており、結晶成長させるときの実験結果とも一致している。

# 目次

第1章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	SiCの結晶多形(ポリタイプ)	1
1.3	ワイドギャップ半導体	3
1.4	SiCの温度に対する発生確率とエネルギー計算値比較	3
1.5	SiCの相安定性に関する実験結果	5
1.5.1	結晶構造と相変態	5
1.5.2	Si + C系状態図	5
1.5.3	液体シリコン中へのカーボンの溶解度	6
1.5.4	$\alpha$ 相および $\beta$ 相の定圧比熱	8
1.6	準安定溶媒エピタキシー法	11
1.6.1	準安定溶媒エピタキシー法の装置と試料	11
1.6.2	準安定溶媒エピタキシー法の原理	12
1.6.3	準安定溶媒エピタキシー法の特徴	14
第2章	計算原理	16
2.1	SiCの構造の作成	16
2.2	quasi-harmonic 近似法	16
2.2.1	調和近似による自由エネルギー計算	17
2.2.2	二次モーメント近似によるフォノン状態密度の導出	17
2.2.3	原子間距離の計算	19
2.3	phonon-DOS 法	20
2.3.1	格子定数の計算のながれ	20
2.3.2	平面波基底擬ポテンシャル法	21
2.3.3	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	21
2.3.4	PAW(Projector Augmented Wave) 法	22
2.3.5	力の定数 [7]	22
2.3.6	分散関係 [8][9]	23
2.3.7	状態密度	25
2.3.8	自由エネルギー	26
2.3.9	格子定数	27
2.3.10	熱膨張	28

第 3 章	計算結果	29
3.1	概要	29
3.2	エネルギー・体積曲線	29
3.3	一定体積の場合	32
3.3.1	フォノン分散曲線	32
3.3.2	フォノン状態密度	36
3.3.3	自由エネルギー	36
3.4	体積変化を考慮した場合 ( $c/a$ を最安定値に固定した場合)	40
3.4.1	フォノン分散曲線	40
3.4.2	自由エネルギーのフィッティング	47
3.4.3	自由エネルギー	49
3.5	体積変化を考慮した場合 ( $c/a$ を文献値に固定した場合)	51
3.5.1	フォノン分散曲線	51
3.5.2	自由エネルギー	55
3.6	体積変化を考慮した場合 ( $c/a$ を固定しない場合)	57
3.6.1	熱膨張の比較	57
3.6.2	自由エネルギーのフィッティング	60
3.6.3	自由エネルギー	63
第 4 章	まとめ	65
付 録 A	MedeA による PHONON の使用法	68
A.1	手順	68
A.2	セルの作成	68
A.2.1	モデルウィンドウを開く	68
A.2.2	対称性の設定	68
A.2.3	格子定数の設定	69
A.2.4	原子の入力	70
A.3	VASP の計算	71
A.3.1	計算設定	71
A.3.2	計算実行	71
A.3.3	計算結果	71
A.4	Phonon の計算	72

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

シリコンカーバイド (SiC) はすぐれた物性的特徴から次世代半導体材料として注目されている。SiC 以外の半導体材料ウェーハーは液相からの成長によって低コストで製造されているが、SiC ではいまだ確立していない。これは、SiC 相を液相と同じ組成から直接に凝固で得られないからである。そこで我々は、SiC を液相からエピタキシャル成長させる方法を紹介する。その構成でよく知られた “溶媒移動 (Traveling Solvent) 法” と似ているが、温度勾配が存在しない。溶媒移動の駆動力は SiC の代表的な多形である 3C, 4H, 6H-SiC の化学ポテンシャルの差である。この研究では 3C, 4H, 6H-SiC の有限温度の自由エネルギーを第一原理計算で求める事によって、SiC の結晶成長を制御する必要な知見を得ることを目的とする。

## 1.2 SiC の結晶多形 (ポリタイプ)

SiC の IV 族原子同士の結合であるが、Si が C より電気陰性度が大きいことにより約 18 のイオン性を持つ共有結合型の結晶で、結晶学的には、同一の組成で c 軸方向に対して多用な積層構造をとることができ、100 種類以上の結晶多形 (ポリタイプ) が存在する。多くの結晶多形のなかでも発生確率が高く、応用上重要となる 3C-, 4H-, 6H-SiC ( Ramsdell の表記法 ) の結晶構造を図 1.1 に示す。これら結晶多形の表記方法は、積層方向の単位格子に含まれる Si-C 単位層の数と、結晶系の頭文字 ( C : 立方晶, H : 六方晶 ) を組み合わせて表されている。

SiC の全ての結晶多形において、Si と C の比は 1 対 1 で、 $1/4$  の C ( $1/4$  の Si) を四つの頂点に配し、中央に Si (C) 配した正四面体を基本最小構造とする。この正四面体を頂点が重なるように配置すると、a, b, c の 3 種類の配置が考えられる。また、正四面体は面内で  $180^\circ$  回転した配置を取ることができ、このときの配置を  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  とする。この 3 種類の配置にどの向きの正四面体を重ねていくかによって SiC の結晶多形が形成される。

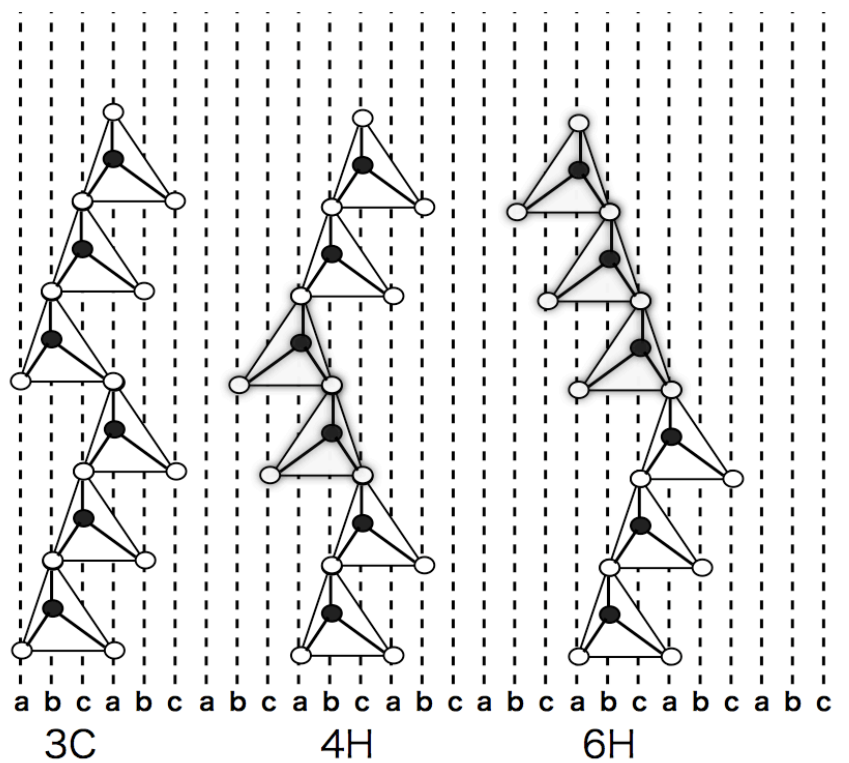


図 1.1: 代表的な SiC 結晶多形の結晶構造の (11-20 面) への投影図.  $\bullet$  がシリコン (Si),  $\circ$  がカーボン (C) である. 中心に 1 つの Si,  $1/4$ C を 4 つの頂点に配した正四面体を SiC の最小単位として, この正四面体の積層周期の違いが SiC における結晶多形である.

### 1.3 ワイドギャップ半導体

表 1.1 に代表的な SiC ポリタイプの主な物理的性質を示す．SiC では Si-C 原子間距離が 0.189nm と短く，結合エネルギーが高いことに起因して，禁制帯幅，絶縁破壊電界が大きい値を示す．数多くの SiC ポリタイプの中で，現在最もデバイス応用に適していると考えられているのは 4H-SiC である．この理由として，禁制帯幅や絶縁破壊電界が大きいこと，良質の単結晶ウェーハーが入手でき，その上に高品質エピタキシャル成長層を形成できることなどが挙げられる．表 1.2 に 4H-SiC,

表 1.1: 代表的な SiC ポリタイプの主な物理的性質 [1] .

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
積層構造	abc	abcb	abcacb
禁制帯幅 (eV)	2.23	3.26	3.02
絶縁破壊電界 (MV/cm)	1.5	2.8	3
飽和ドリフト速度 (cm/s)	$2.7 \times 10^7$	$2.2 \times 10^7$	$1.9 \times 10^7$
熱伝導率 (W/cmK)	4.9	4.9	4.9

Si, GaAs, GaN, ダイヤモンドの主な物性値とそれを基に計算した Johnson の性能指標 (高周波デバイス応用) および Baliga の性能指標 (パワーデバイス応用) を示す (それぞれ Si の値で規格化している) . 同表には，デバイスを作製するときに重要なとなる技術的側面の比較も示している．4H-SiC で特筆すべき物性は，絶縁破壊電界が Si や GaAs の約 10 倍，電子の飽和ドリフト速度が約 2 倍，熱伝導率が Si の約 3 倍と高いことである．

SiC は，広禁制帯幅半導体の中では例外的に p,n 両伝導型の広範囲価電子制御が容易であること，Si と同様に熱酸化により良質の絶縁膜 ( $\text{SiO}_2$ ) が形成できること，および導電性あるいは絶縁性ウェーハーが市販されていることが特長である．SiC は広い禁制帯幅を有し，熱的に安定な材料であることから，当初は高温動作デバイス用材料として研究開発が進められた．通常，Si を用いたデバイスでは，最高動作温度が 150 ~ 200 　に制御されるが，SiC では 500 　の高温の温度でもデバイス動作が可能である．

### 1.4 SiC の温度に対する発生確率とエネルギー計算値比較

図 1.2(b) は複数の研究者が第一原理計算で計算した SiC 結晶多形に対する全エネルギー値の比較したものである．この図では SiC の結晶成長によく現われる 3C,4H,6H-SiC のエネルギー差はほとんどない．図 1.2(a) は各種の実験で得られた

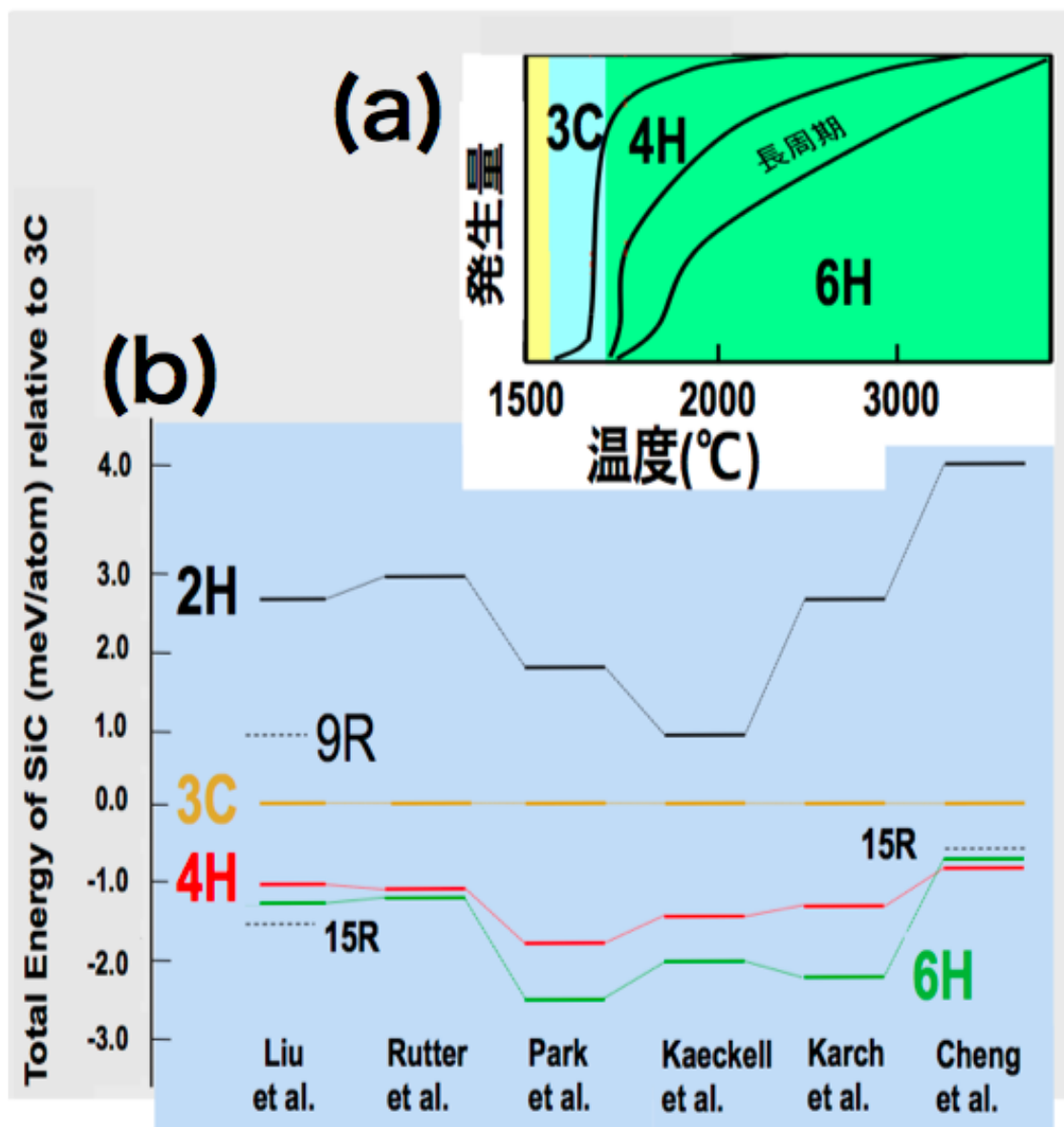


図 1.2: (a) 昇華法における SiC 結晶多形の発生確率の温度の依存性 [2] . (b) 複数の研究者が第一原理計算で計算した SiC 結晶多形に対する全エネルギー値の比較 .



表 1.2: 4H-SiC, Si, GaAs, GaN, ダイヤモンドの主な物性値, 性能指標, および技術の現状 ( :容易あるいは入手可能, :可能だが限定される, ×:困難)[1] .

	4H-SiC	Si	GaAs	GaN	ダイヤモンド
禁制帯幅 (eV)	3.26	1.12	1.42	3.42	5.47
絶縁破壊電界 (MV/cm)	2.8	0.3	0.4	3	8
飽和ドリフト速度 (cm/s)	$2.2 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$	$1.0 \times 10^7$	$2.4 \times 10^7$	$2.5 \times 10^7$
熱伝導率 (W/cmK)	4.9	1.5	0.46	1.3	2.0
Johnson の性能指標	420	1	1.8	580	4400
Baliga の性能指標	470	1	15	680	13000
p 型価電子制御					
n 型価電子制御					×

温度に対する SiC 結晶多形の発生確率で, 低温では 3C が, 中間温度では 4H, 高温では 6H が発生しやすい. つまり, 温度によって発生する SiC 結晶多形の確率が変わってくることが実験的には示されている. このような矛盾を解明するため, 第一原理計算でもとめた絶対零度のエネルギーに振動効果を取り入れた計算によって有限温度のエネルギー差を精密に計算することを本研究の目的とした.

## 1.5 SiC の相安定性に関する実験結果

京都大学の藤原によってまとめられた SiC の熱力学データを採録する.

### 1.5.1 結晶構造と相変態

- Ref.1 によれば  $\beta$  が cubic で,  $\alpha$  が hexagonal である. 包晶温度以下の全温度範囲で  $\beta$  が安定相としている.
- Ref.2 によれば, Ramsdell notation で 6H, 15R, 4H と表記される  $\alpha$  の多形が存在することが示唆される.
- また, Ref.2 では 2000 K 以上で  $\alpha$  が安定とする論文 (Ref.3) があることを紹介している.
- しかし, Ref.4 は  $\beta$  のみを安定相とし, 2000 K 以上での  $\beta$  から  $\alpha$  への変態に否定的である.

### 1.5.2 Si + C 系状態図

- Ref.1,2 の状態図は図 1.3 のとおりである.

- Ref.5 では高温で  $\beta$  から  $\alpha$  への変態する状態図を採用している．また，低圧かでの状態図が収録されている．図 1.4 のとおりでる．

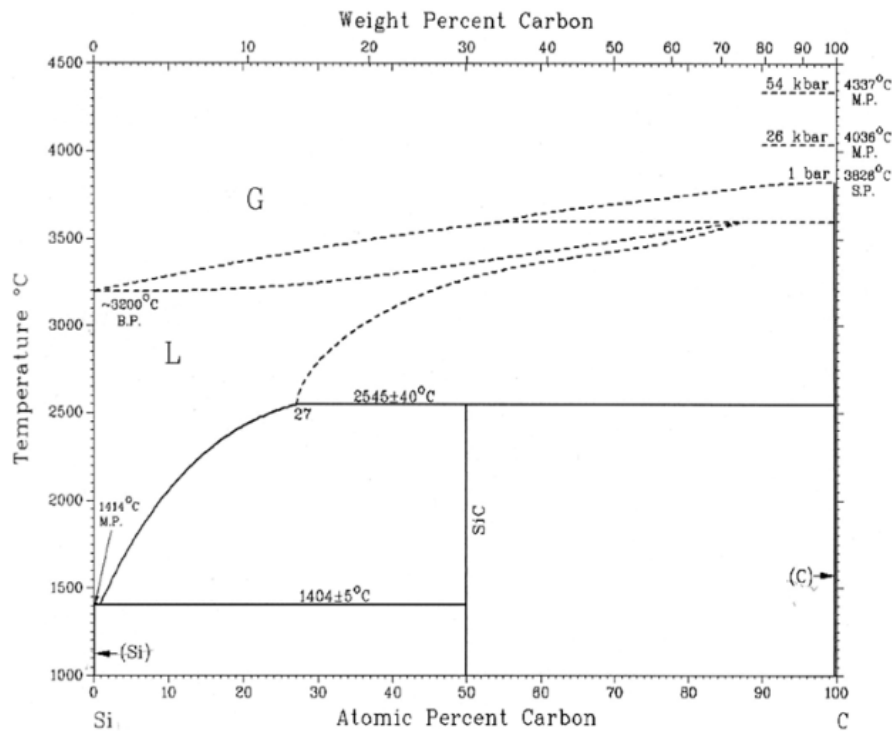
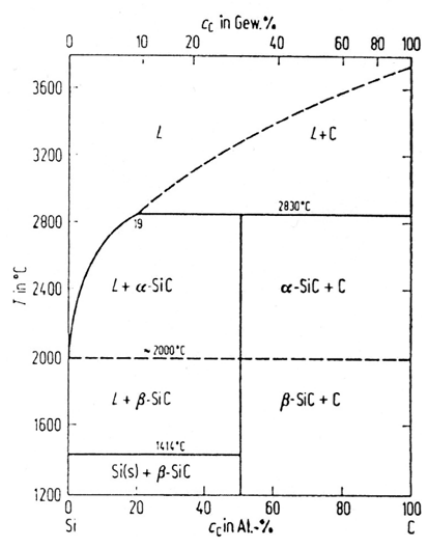


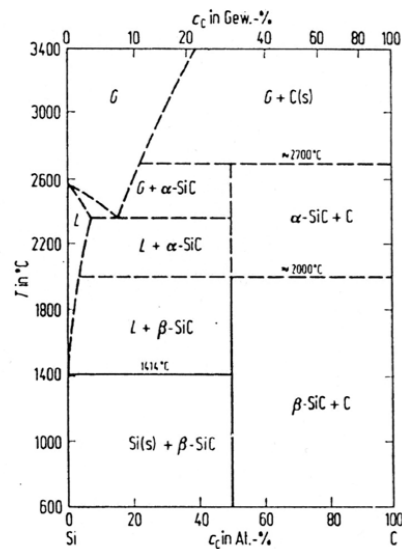
図 1.3: Phase diagram of Si+C binary system[1] .

### 1.5.3 液体シリコン中へのカーボンの溶解度

- Ref.6 ~ 16 に溶解度の実測値．データのプロットは図 1.5 のとおりである．
- Ref.8(Ref.6,7 が引用) には直接溶解度につながるデータの記載は見当たらない．
- Ref.13,15 は未入手で，Ref.16 表から転載である．
- ASM の状態図 (Ref.1,2 で Ref.9 に準拠) を支持するデータはほとんどない．
- Ref.5 は Ref.9 を採用している．

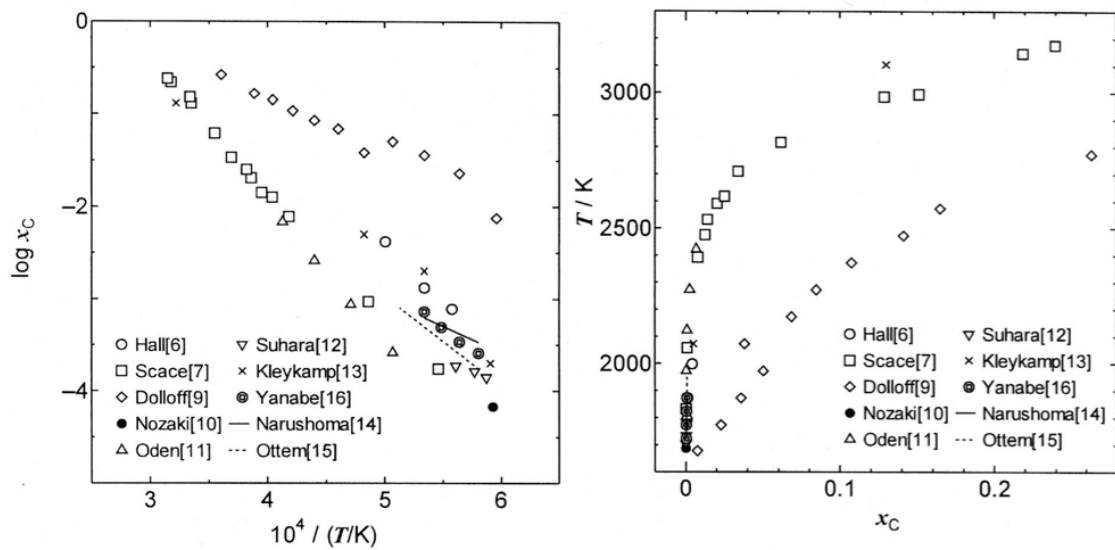


System Si-C



System Si-C for  $p \leq 1$  atm

☒ 1.4: Phase diagram of Si+C binary system(ref. [5]: Fromm and Gebhardt) .



☒ 1.5: Solubility of carbon in liquid silicon .

#### 1.5.4 $\alpha$ 相および $\beta$ 相の定圧比熱

- 純粋な SiC に対する Ref.4 の熱力学データは図 1.6 のとおりである .
- $\beta$  と  $\alpha$  の自由エネルギーの差はごくわずかである . 標準生成エンタルピーの精度と比べて有意差が明らかといえる .
- Ref.4 によれば , 標準生成エンタルピーはそれぞれ

$$\Delta_f H(\alpha\text{-SiC}, 298.15\text{K}) = -71.546 \pm 6.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(\beta\text{-SiC}, 298.15\text{K}) = -73.220 \pm 6.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

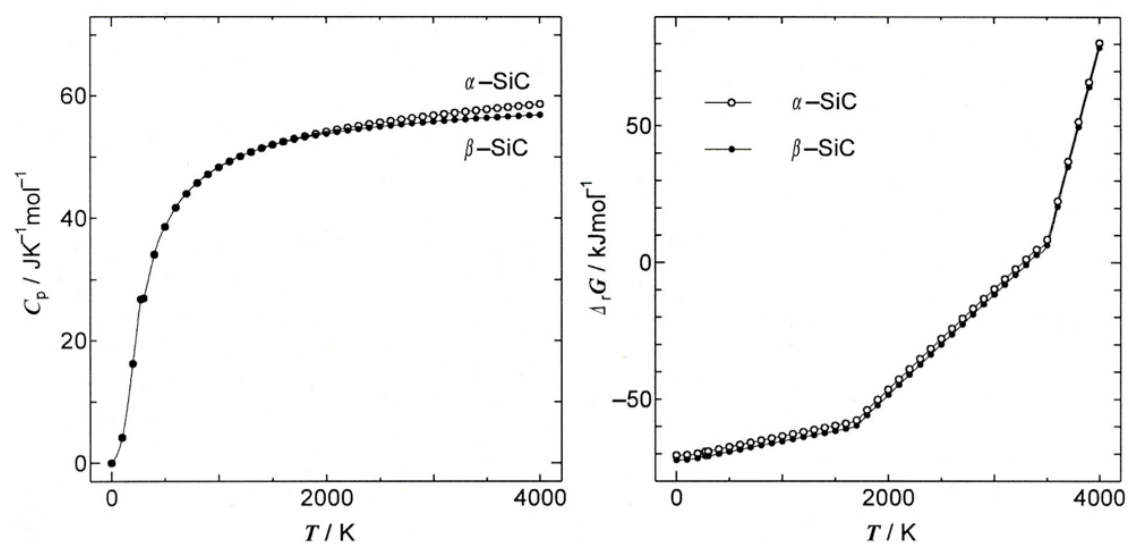


図 1.6: Heat capacity and Gibbs energy of SiC(ref.4:JANAF Table 4<sup>th</sup>) .

## 1.5 節の参考文献

- [1] R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd. ed.(1996)
- [2] R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol.5, No.5,(1984) pp.486/489
- [3] A.R.Verma and P.Krishna Polymorphism and Polytypism in Cristal John Wiley and Sons, New York (1966)
- [4] M.W.Chase,Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed. ACS, AIP and NIST, New York(1998)
- [5] E.Fromm and E.Gebhardt Gase und Kohlenstoff in Metallen, II Daten Springer-Verlag, Berlin(1976)
- [6] R.N.Hall J.Appl. Phys. Vol. 29, No. 6,(1958) pp.914/917
- [7] R.I. Scace and G.A. Slack J. Chem Phys. Vol. 30, No. 6, (1959) pp.1551/1555
- [8] W.C. Dash J. Appl. Phys. Vol. 29, (1958) pp.736
- [9] R.T. Dolloff WADD Tech. Report 60-143, (1960) pp.1/22
- [10] T. Nozaki, Y. Yatsurygi and N. Akiyama J. Electrochem Vol. 117, No. 12,(1970) pp.1566/1568
- [11] L.L. Oden and R.A. McCune Metall. Trans. A Vol. 18A, No.12,(1987) pp.2009/2014
- [12] S.Suhara, N.Yuge, M.Fukai and F.Aratani 材料とプロセス Vol.2,No.4(1989) p.1341
- [13] H. Kleykamp and G. Schumacher Ber. Bunsenges. Phy. Chem Vol.97, No.6,(1993) pp.799/805
- [14] Y.Iguchi and T. Narushima 1st. Int. Conf. on Processing Materials for Properties The Minerals, Metals & Metarials Society(1993) pp.437/440

- [15] L.Ottem SINTEF Report STF34 F93027,(1993)
- [16] K.Yanabe, M.Akasaka, M.Takeuchi, M.Watanabe, T.Narushima and Y.Iguchi  
Materials Trans.,JIM Vol.38,No.11,(1997) pp.990/994

## 1.6 準安定溶媒エピタキシー法

### 1.6.1 準安定溶媒エピタキシー法の装置と試料

図 1.7 に新しいプロセスの試料周辺の構成を模式的に示した。TaC るつばに SiC と Si のサンドイッチ構造を保持している。これを高真空雰囲気下でタングステンヒーターによって均質に加熱する。サンドイッチ構造は、SiC と Si の板で構成されており、その順序は図 1.7 の通りである。SiC の局所的な原子配置は閃亜鉛鉱 (zinc blende) 構造と同じ、Si のまわりに C が 4 配位し、逆に C は Si に囲まれている。しかし、その積層順序は多様で、エネルギーの近い結晶多形が存在する。中でも、3 周期で立方晶 (cubic) をなす 3C、および 4 周期で六方晶 (hexagonal) をなす 4H 構造が安定な相としてよく現われる。図 1.7 に示した準安定溶媒エピタキシー法の構成では、多結晶 3C SiC の板は原料を供給するフィードとなり、単結晶の 4H SiC がエピタキシャル成長の基板つまりシードとなる。るつばを SiC エピタキシャル成長温度である 1800 まで加熱すると、Si は融けて炭素を運ぶ溶媒として働く。溶媒の厚みは極めて薄く、数十から数百  $\mu\text{m}$  である。成長プロセスにおいては高温で数分間保持した後、冷やされる。

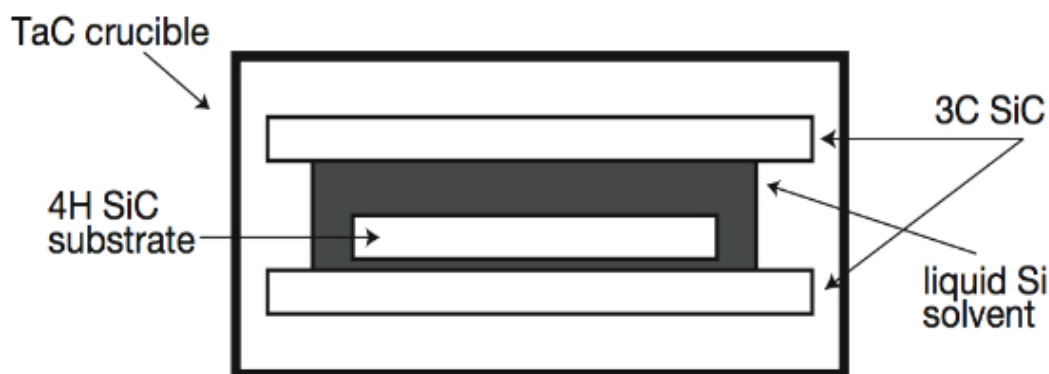


図 1.7: 準安定溶媒エピタキシー法の試料周辺の構造図。

図 1.8 に成長温度で 10 分間保持した試料の断面の走査顕微鏡像を示した。4H SiC の基板上に新たに 4H SiC が約 25  $\mu\text{m}$  エピタキシャル成長しているのが観測される。基板の 4H SiC は窒素ドーピングされているため、元々の基板と新たに成長した層は明確に区別される。多結晶の 3C SiC は昇温前はより緻密であるが、溶媒 Si と接すると界面から優先的に溶解し、加熱処理後にはまばらになっている。エピタキシャル成長中は、液体 Si の領域がフィードからシードへ炭素を供給する溶媒

として働く，波長分散 X 線 (WDX) による炭素濃度プロファイルが同じ写真に示されている．Si 溶解中の炭素濃度はほぼ零であるが，溶媒が極めて薄いため結晶成長に十分な炭素が供給される．多結晶 3C SiC シードと単結晶 4H SiC 基板とを位置関係が逆になるようにしても，同じ 4H SiC のエピタキシャル成長が起こるため，意図しない温度勾配が坩堝内にあるとは考えられない．

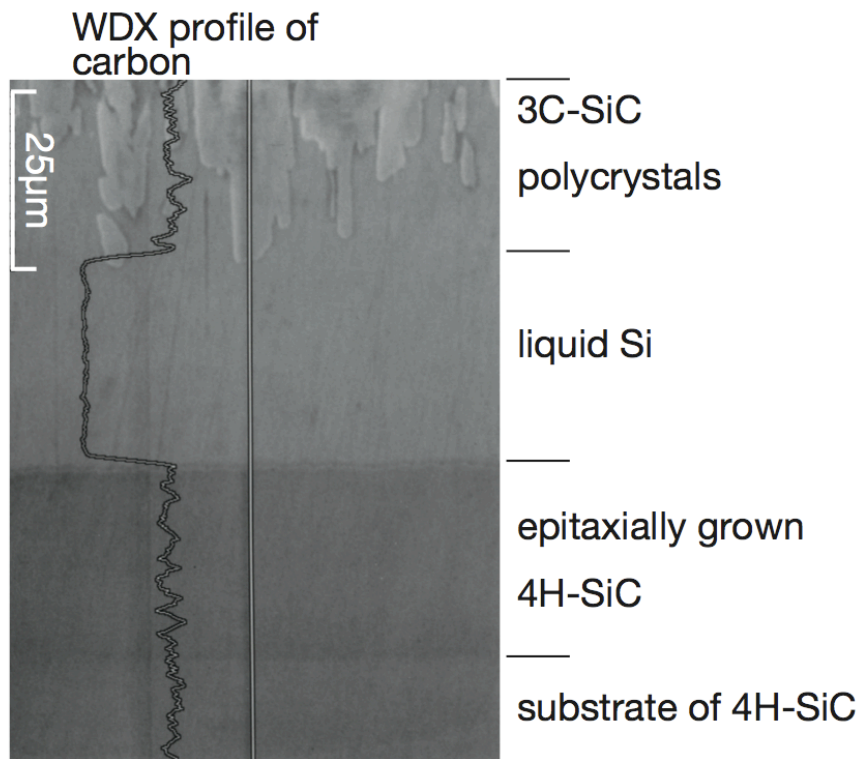


図 1.8: 準安定溶媒エピタキシー法で得られた試料周辺の走査電子顕微鏡像と波長分散 X 線 (WDX) による炭素濃度のプロファイル．

### 1.6.2 準安定溶媒エピタキシー法の原理

準安定溶媒エピタキシー法において 4H SiC が成長する駆動力を説明する．その駆動力は，小学校の理科の実験でやったミョウバンの結晶成長と同じく，濃度勾配である．そこでは，まず始めに温度を上げた水にミョウバンを溶解する．この水溶液の温度を下げるとミョウバンは過飽和となり，うまく種を置けば単結晶として析出する．

準安定溶媒エピタキシー法の系は少し込み入っているので，よく似た装置構成を持った図 1.9(a) の”溶媒移動 (traveling solvent) 法” から見ていく．SiC のフィードとシードで薄い Si 層を挟んだサンドイッチ構造が，Si 層に垂直に温度勾配を持



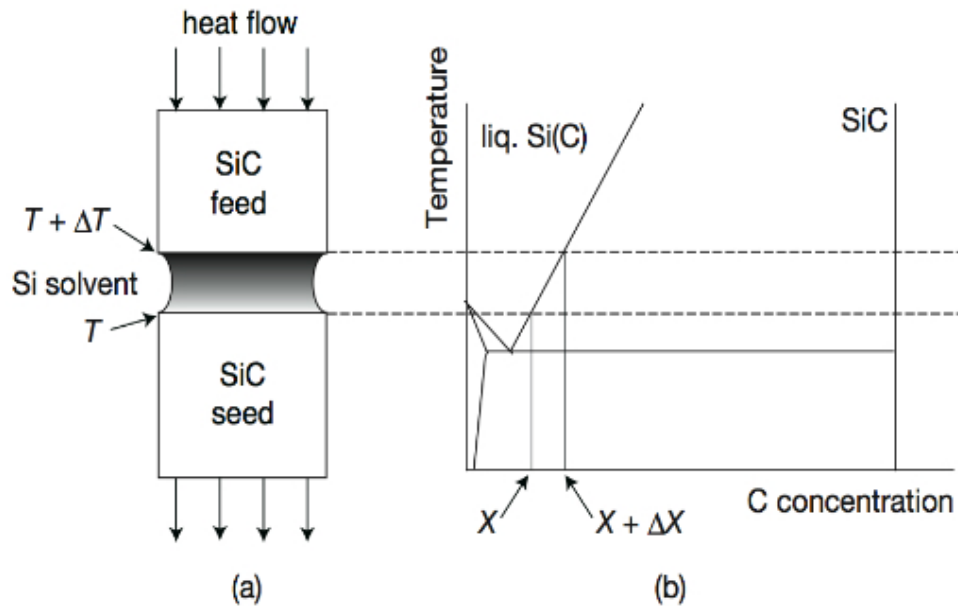


図 1.9: 溶媒移動 (traveling solvent) 法の原理を示す模式図．(a) が装置構成を，(b) が対応する状態図を示している．

つように上側から加熱される．フィードの界面温度が  $T + \Delta T$  であるので，図 1.9(b) の状態図から分かる通り，Si に対する SiC の溶解度は  $X + \Delta X$  % である．シードの界面での温度  $T$  での溶解度限は  $X$  % である．溶解度はより高い濃度へ誇張して書いている．この濃度勾配によって，過剰な SiC はフィードの界面から溶解し，液体 Si 溶媒を拡散し，シードの界面に析出する．このように，液体 Si 層がフィード側の下から上へと自動的に移動することから，溶媒移動法と呼ばれている．このとき，溶媒をを移動させる駆動力は，温度勾配から得られる濃度勾配である．新しいプロセスでは，しかし，結晶成長の間中，温度は空間的にも時間的にも一定に保持される．同じ組成を持った材料が向かい合っているため，濃度勾配を得ることは困難に思われる．そうすると溶媒層が上へ行くのか下へ行くのか，あるいはむしろその場にとどまるのか確証がないように思えるかも知れない．しかし，方向は以下に示すとおり決まっている．

これは図 1.10(a) に模式的に示した SiC のダブル状態図から明確に導かれる．ダブル状態図は冶金学においては Fe-C 系のごとくなじみ深く [3]，準安定相を含んだ系においては一般に現われる． $\text{Si(l)} = \text{Si(s)} + \text{SiC(3C)}$  の準安定共晶温度は， $\text{Si(l)} = \text{Si(s)} + \text{SiC(4H)}$  の安定共晶温度よりも低い温度にある．対応する組成-自由エネルギー図は図 1.10(b) に模式的に示した．それぞれの相の溶解度限は，共存相の自由エネルギーの共通接線で得られる．温度  $T$  において，準安定 3C SiC の溶解度は  $C(3C)$  で，対応する液相線が図 1.10(b) の破線で示されている．

もう一つの安定 4H SiC の固溶限は C(4H) で実線で示した液相線に対応している．濃度勾配が，3C と 4H SiC と間に挟んだ Si 薄膜のサンドイッチ構造から得られる．その模式的な濃度プロファイルを図 1.10(c) に示した．3C SiC の準安定溶解度から濃度勾配によって，フィードから炭素が取り出される．おなじ温度勾配によって，炭素は液体 Si 中を拡散し，シードの界面へ持ち来らされる．そこで，炭素は 4H SiC に対して過飽和なため，析出する．

### 1.6.3 準安定溶媒エピタキシー法の特徴

このプロセスを”準安定溶媒エピタキシー (Metastable Solvent Epitaxy)”．と命名した．この MSE 法は SiC のエピタキシャル成長に対して魅力的な多くの特徴を有している．溶媒移動法と共通する特徴は，(1) シードとフィードの組成が同なので安定した成長が得られる，(2) シードとフィードのサンドイッチ構造によってるつばが不必要である．(3) 装置に移動部位がない．

MSE に独自の特徴の第一は，もちろん上で述べた駆動力である．第二は，結晶成長中に空間的にも時間的にも温度勾配がないという点である．通常の凝固において，界面の不安定性や多結晶が現われる大きな原因のひとつは，いわゆる組成的過冷却である．これは温度勾配と濃度勾配の制御の失敗によってもたらされる．温度勾配がないため，濃度勾配だけで成長の動力学が制御されるので，エピタキシャル成長を自動的に安定化させることが可能となる．

第三の MSE に独自の特徴は液体 Si 溶媒の薄さである．液相 Si 溶媒中を炭素が拡散する間，安定状態図から分かる通り炭素は過飽和であるため，溶媒は不安定である．したがって，溶媒が厚くなると，4H SiC 基板以外で核生成する機会が現われる．溶媒は，核生成を抑えるために薄くしなければならない．これが溶媒を薄くする主な目的であるが，副次的な効果がいくつもある．

**対流の抑制** 液相 Si の厚みは，通常の凝固プロセスの拡散層程度であるので，対流はほとんど起こらない．

**拡散量** Si-C 系は Si 中の炭素の溶解度限が非常に小さく，結晶成長に必要なだけの量の炭素を供給できないと信じられてきた．しかし，単純な計算から分かる通り，拡散長を短くすれば，十分な炭素を供給でき，結晶成長が可能となる．

**低い操作温度** 炭素の溶解度限は，拡散長を短くすれば，高い必要がない．したがって，炭素の溶解度を十分に取るために必要な操作温度を上げるという通常の戦略も必要なくなる．

**液相 Si の蒸発抑制** 真空中に晒す表面積を小さくできるため，低い操作温度とあいまって揮発性溶媒でも長時間操業が可能となる．

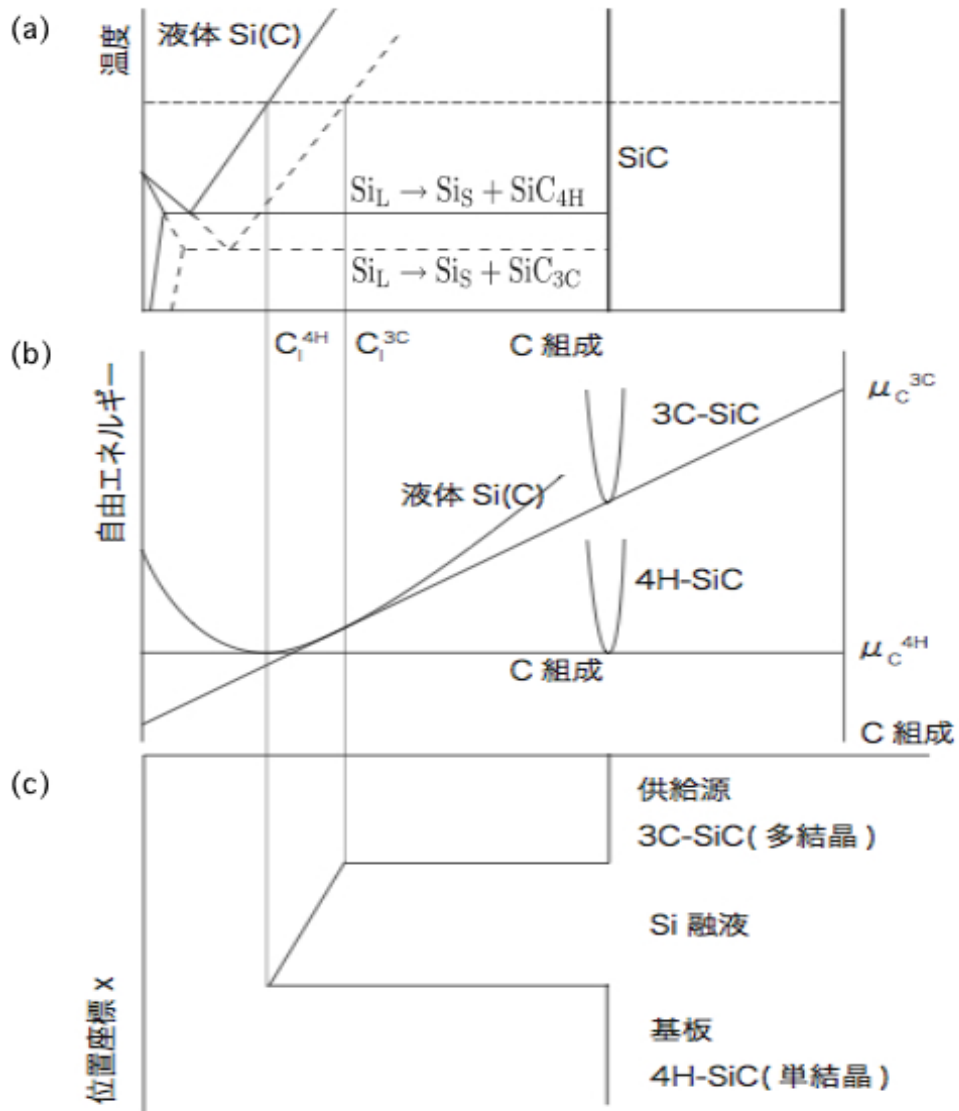


図 1.10: 準安定溶媒エピタキシー法の原理を説明する模式的な (a) ダブル状態図, (b) 組成-自由エネルギー図および (c) 炭素濃度プロファイル.

## 第2章 計算原理

この章では，quasi-harmonic 近似法と phonon-DOS 法について説明する．本研究では，phonon-DOS 法で振動の自由エネルギーを求めているが，比較するために同様な手法である quasi-harmonic 近似法についても説明する．

### 2.1 SiC の構造の作成

MedeA というソフトウェアを使って結晶モデルを作成する．MedeA は，データベースと第一原理計算の手法を 1 つのプラットフォームで統合した，材料設計支援のための統合ソフトウェアである．グラフィックスインターフェースおよび計算プログラムは全て Windows システム上で稼働するので，構造の検索・構築・編集，計算，解析までを 1 つのプラットフォーム上で行うことができる．

### 2.2 quasi-harmonic 近似法

Sutton らが開発した quasi-harmonic 近似法は，二次モーメント近似をもちいてフォノン状態密度を求め，そこから有限温度の自由エネルギーを算出する方法である [4][5]．ここで，各温度での原子間距離は，自由エネルギーを最小にするように決める．

Quasi-harmonic 近似法では次のような手順で計算をおこなう．

1. 原子間距離をあたえ，対象とする格子を生成する．
2. バネ定数  $k$  を求め，振動数の二次のモーメント (二乗の平均)  $\mu_2$  を  $\mu_2 = k/m$  から求める ( $m$  は原子質量) ．
3. 二次のフォノン状態密度 ( $\omega$  についての状態密度) を楕円近似で描く．ここで楕円の中心には 2 で求めた  $\mu_2$  をもちいる．そして二次の状態密度から一次の状態密度を生成する．
4. 得られた一次の状態密度から，調和近似をもちいて自由エネルギーを計算する．

以上の計算を，原子間距離を変えながらおこない，自由エネルギーを最小にする原子間距離を求める．この詳しい計算原理について以下に述べる．

### 2.2.1 調和近似による自由エネルギー計算

熱力学の公式によると，ある温度  $T$  におけるフォノン 1 つの自由エネルギー  $f$  は  $f = -k_B T \ln Z$  で示される．ここに調和近似を適用すると，振動数が  $\omega$  であるフォノンの自由エネルギーは

$$f = k_B T \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \right] \quad (2.1)$$

となる．よって，系の全自由エネルギーは，フォノン状態密度  $n(\omega)$  をもちいて，次式で示される．

$$F = E_s + k_B T \int_0^\infty n(\omega) \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \right] d\omega \quad (2.2)$$

ここで， $E_s$  は静止エネルギー（平衡原子位置に原子が止まっているときのエネルギー）を示す．原子間距離を決めると  $E_s$  は求まるので，フォノン状態密度が決まれば，式 2.2 から系の自由エネルギーが求まる．

### 2.2.2 二次モーメント近似によるフォノン状態密度の導出

フォノン状態密度  $n(\omega)$  は図 2.1(b) で示したような複雑な形をしており，これを厳密に計算するためには煩雑な計算が必要となる．そこで Sutton らはフォノン状態密度を二次モーメント近似から求めた．二次モーメント近似とは二次曲線などの簡単な図形で状態密度を近似する手法であり，その図形は二次モーメント  $\mu_2$  が実際の状態密度の  $\mu_2$  と等しくなるように決める．以下に，二次モーメント近似による状態密度の描き方を述べる．

二次のモーメント  $\mu_2$  は次式で与えられる．

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \int_0^\infty \omega^2 \cdot n(\omega) d\omega \\ &= \int_0^\infty \omega^2 \cdot g(\omega^2) d\omega^2 \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで， $g(\omega^2)$  は振動数の二乗についての状態密度（二次の状態密度）を示す．実際  $g(\omega^2)$  は図 2.1(a) で示されるような形状である．図 2.1(a) のように，系の二次モーメント  $\mu_2$  を中心に持つ半楕円を描くと，この半楕円の二次モーメントも  $\mu_2$  にな

る．よって，この半楕円は  $g(\omega^2)$  の近似形として採用できる． $g(\omega^2)$  と  $n(\omega)$  の間には式 2.4 で示される関係が成り立つので， $g(\omega^2)$  が楕円の式で与えられれば， $n(\omega)$  は解析的に求まる．

$$n(\omega) = 2\omega \cdot g(\omega^2) \quad (2.4)$$

よって， $n(\omega)$  は  $g(\omega^2)$  から解析的に求められるので，半楕円をもちいて  $g(\omega^2)$  を描けば，図 2.1(b) のような一次のフォノン状態密度が得られる．

この二次のモーメント近似を適用すると  $g(\omega^2)$  は楕円の式で次のように描ける．

$$g(\omega^2) = \frac{6}{\pi\mu_2^2} \left[ \mu_2^2 - (\omega^2 - \mu_2)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

ここで，係数は  $\int_0^\infty g(\omega^2) d\omega^2 = 3$  を満たすように決めた (3 は各原子の自由度を示す)．また， $\mu_2$  として  $\mu_2 = k/m$  をもちいる ( $k$  はバネ定数)．このとき式 2.4 から  $n(\omega)$  を次のようになる．

$$n(\omega) = \frac{12\omega^2}{\pi\mu_2^2} \left( 2\mu_2 - \omega^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

$\omega = (2\mu_2)^{1/2}y$  と変数変換すると，

$$\int_0^\infty n(\omega) d\omega = \int_0^\infty \frac{12\omega^2}{\pi\mu_2^2} \left( 2\mu_2 - \omega^2 \right)^{\frac{1}{2}} d\omega = \frac{48}{\pi} \int_0^1 y^2 (1 - y^2)^{\frac{1}{2}} dy \quad (2.7)$$

となる．以上より，系の全自由エネルギーは次式のようになる．

$$F = E_s + \frac{48k_B T}{\pi} \int_0^1 y^2 (1 - y^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{cy}{2} \right) \right] dy \quad (2.8)$$

ただし， $c = \hbar(2\mu_2)^{1/2}/k_B T$  である．

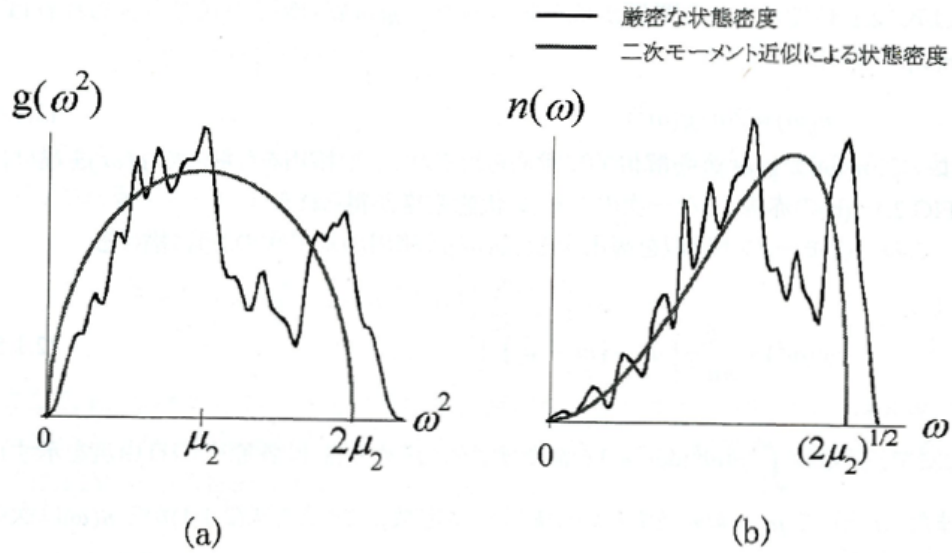


図 2.1: (a) 二次の状態密度 (b) 一次の状態密度 .

### 2.2.3 原子間距離の計算

quasi-harmonic 近似法における平衡原子間距離の求め方を述べる．式 2.8 から，原子間距離があたえられれば自由エネルギーが決まる．そこで，ある温度で原子間距離を変えながら自由エネルギー  $F$  を計算する場合を考える．原子間の距離を基底状態の平行距離から広げていくと，式 2.8 の右辺第一項である静止エネルギーは上昇していく．また，原子間距離が広がるとバネ定数が小さくなる（軟らかくなる）ので，振動数は小さく（振幅は大きく）なり，式 2.8 の右辺第二項の振動項は減少する．このように，原子間距離が広がるにつれ，静止エネルギーの項が増加し，振動項が減少するので，ある原子間距離において自由エネルギーは最小値を取る（図 2.2）．この原子間距離が，その温度の平衡原子間距離である．

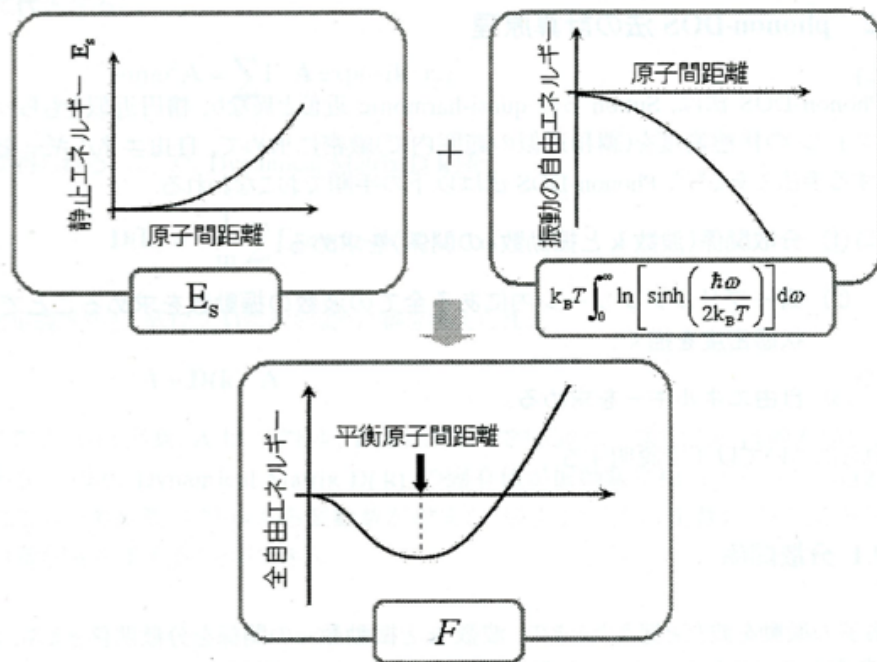


図 2.2: 平衡原子間距離の決定 (模式図) .

## 2.3 phonon-DOS 法

今日の第一原理計算は振動の効果のない状態，すなわち絶対零度での計算となっている．しかしながら，熱膨張率，比熱，電気伝導率などの諸物性は有限温度において振動の影響を受ける．そのため，有限温度での物性を計算により求めることは，振動の効果を取り入れて計算することが必要となる．また，今日の計算機のめざましい発展により，振動の効果を取り入れて計算することが可能となっている．

計算の過程でフォノンの分散関係を求める．第一原理法によるフォノンの分散関係の求めた方は大きく分けて 2 種類ある．1 つ目はスーパーセルを用いない linear response method，もう 1 つはスーパーセルを用いる direct method である．本研究では後者の direct method を用いて計算する．

### 2.3.1 格子定数の計算のながれ

格子定数を求める計算のながれについて簡単に説明する．次のような手順をふむ．

1. 第一原理計算ソフトは VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて結晶の静止エネルギー (振動していないときの格子の持つエネルギー) および，原子を 1 つ動かしたときに各々の原子にかかる力を求める．



2. 動かした原子とかかった力より力の定数を求め，それより周波数  $\omega$  と波数  $k$  の関係 (分散関係) を求める．
3. 分散関係よりフォノンの状態密度を求める．
4. 状態密度より振動の自由エネルギーを求め，それに静止エネルギーを足して系全体の自由エネルギーを求める．
5. 格子の長さを変化させて，1 から 4 を繰り返す．そして各温度で自由エネルギーを格子の長さについてプロットし，自由エネルギーが極小値をとるときの格子の長さをその温度における計算上の平衡な格子定数とする．

以下さらに詳しく説明していく．

### 2.3.2 平面波基底擬ポテンシャル法

密度汎関数に基づく第一原理擬ポテンシャル法によるバンド計算 VASP code を用いて計算を行う．この手法では，3 次元周期境界条件を満たす平面波の基底関数を用いて電子被占有の軌道を展開し，その波動関数をもとに一電子方程式を解くことにより電子状態を求める．交換相関ポテンシャルは GGA (generalized gradient approximation) を用いた．そして，擬ポテンシャルとして PAW (projector augmented wave) を用いた．

### 2.3.3 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP[6] は平面波・擬ポテンシャル法 (ならびに PAW 法) による第一原理バンド計算プログラムである．平面波基底の重ね合わせで波動関数を表現し，密度汎関数理論に基づいて電子状態の計算を行う．平面波を使用する利点として，その系の原子にかかる力の計算を正確かつ高速に行える点が挙げられる．このことから，VASP は構造最適化や第一原理分子動力学計算のツールとして幅広く用いられている．また，擬ポテンシャル法により内殻電子をポテンシャルに置き換えて取り扱うので，波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らし，計算量を軽減する．内殻電子の取り扱いについては，擬ポテンシャル法の他に，全電子計算 PAW 法を採用しており，擬ポテンシャル法と比べさほど計算量を増やすことなく，精度を上げることができる．バルク構造，表面，界面など広範に渡る問題に適用できる汎用的なソフトウェアである．

### 2.3.4 PAW(Projector Augmented Wave) 法

本論では，VASP を使用するに至り，擬ポテンシャル法として PAW 法を用いた .. 擬ポテンシャル法には，フルポテンシャル・PAW ポテンシャル・(ウルトラソフト型) 擬ポテンシャルの 3 つに分類される．PAW ポテンシャルは Blochl が考案した全電子計算の方法で，フルポテンシャルの精度と擬ポテンシャルの高速性の両者を兼ね備えた方法で，それぞれの特徴を表 2.1 に示す．

表 2.1: 擬ポテンシャル法とフルポテンシャル法の比較

フルポテンシャル	精度が高い 全元素対応 × 計算時間がかかるため，小さな系のみ × 原子半径等，パラメータ設定に熟練が必要
PAW 法	フルポテンシャルの精度を維持しながら計算時間を軽減 全元素対応
(ウルトラソフト型)	計算時間を軽減 × アルカリ金属，アルカリ土類，希土類に難

### 2.3.5 力の定数 [7]

力の定数の求め方は 1 次元調和振動子 (図 2.3) を例にすると，力の式は次のように示される．

$$F = -Cu \quad (2.9)$$

ここで  $F$  は力， $C$  は力の定数， $u$  は動かした距離をおらわす．このように，力の値と動かした距離がわかれば力の定数  $C$  の値が求められる．3 次元では基本的に求め方は同じであるが，力の式は次のようなものとなる．

$$F = - \sum_l C_l \cdot u_l \quad (2.10)$$

力  $F$  および動かした距離  $u_l$  はベクトル，力の定数  $C_l$  は  $3 \times 3$  の行列となっている．また  $l$  は原子の番号をあらわす．この (2.10 式) より，力の定数の値を求める．

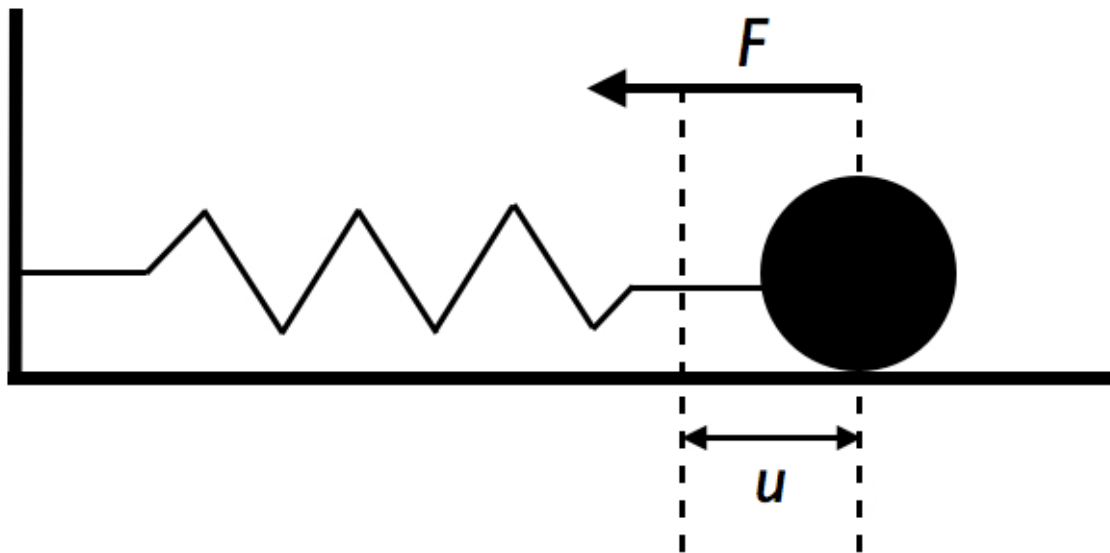


図 2.3: 1次元調和振動子

### 2.3.6 分散関係 [8][9]

まず例として1次元の分散関係を求める (図 2.4) . ある時刻  $t$  において  $n$  番目の原子の平衡位置からの変位を  $u_n$  とする .  $n$  番目の原子に働く力を考えると運動方程式は次のようなものとなる .

$$M \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = C(u_{n+1} - u_n) - C(u_n - u_{n-1}) \quad (2.11)$$

この式に次のような進行波の解

$$u_n = A \exp[i(\omega t - k n a)] \quad (2.12)$$

を代入すると式 (2.11) は次のように変形できる . ただし  $A$  は振幅 ,  $a$  はバネの長さをあわらす .

$$-M\omega^2 u_n = -4C u_n \sin\left(\frac{1}{2}ka\right)$$

$$\therefore \omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right| \quad (2.13)$$

式 (2.13) を波数  $k$  についてプロットすると , 図 2.5 のようになる . 3 次元の場合に

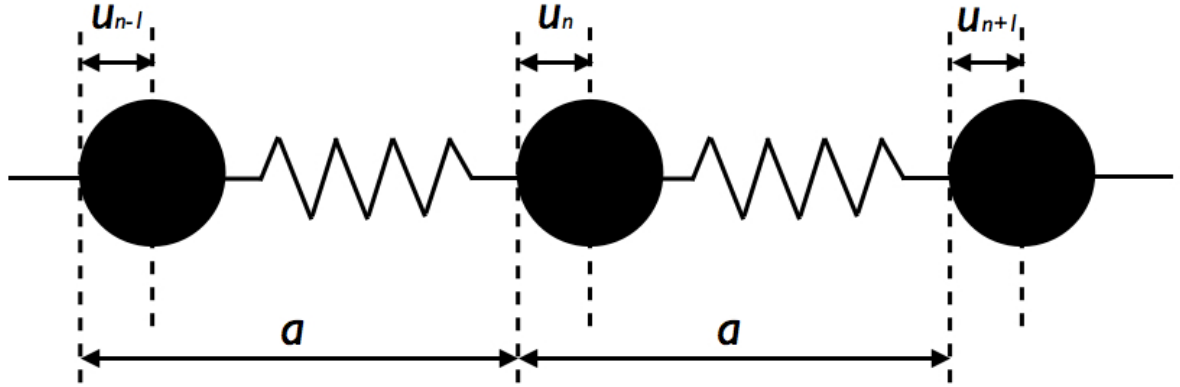


図 2.4: 1 次元バネモデル

についてもほぼ同様の計算を行う . 原点での運動方程式は

$$m \frac{\partial^2 u_0}{\partial t^2} = - \sum_l C_l \cdot u_l \quad (2.14)$$

式 (2.14) に次に示す平面波の解を代入する .

$$u_l(k) = A \exp[i(k \cdot r_l - \omega t)] \quad (2.15)$$

すると式 (2.14) は

$$m\omega^2 A = \sum_l C_l \cdot A \exp[ik \cdot r_l] \quad (2.16)$$

さらにダイナミカルマトリックスを次式で定義する .

$$D(k) = \frac{1}{m} \sum_l C_l \cdot \exp(ik \cdot r_l) \quad (2.17)$$

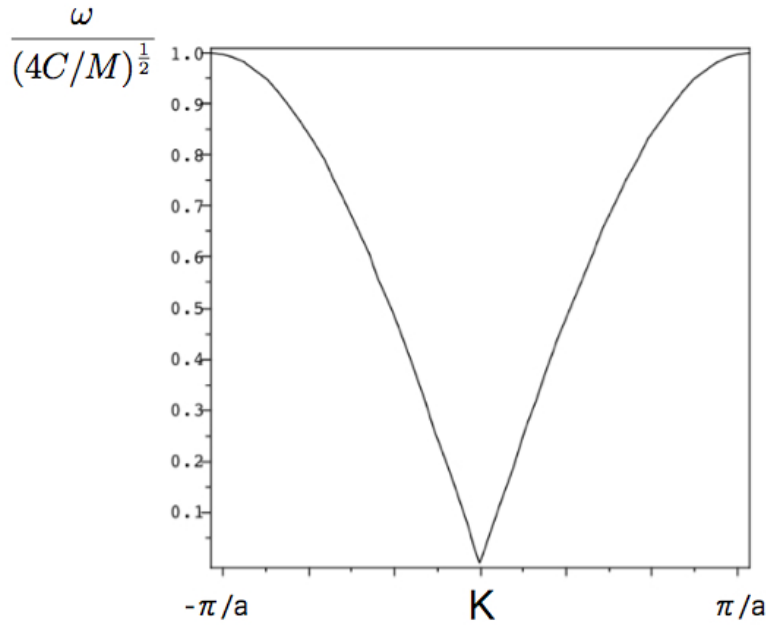


図 2.5: 1次元の第一ブリルアンゾーン内の分散曲線

式 (2.17) を用いると式 (2.16) は次のようなものとなる .

$$\omega^2 A = D(k) \cdot A \quad (2.18)$$

$D(k)$  は  $3 \times 3$  の行列 ,  $A$  はベクトルとなっている . すなわち 3 次元では固有値問題となっていて , ダイナミカルマトリックスの固有値を求めることにより波数  $k$  と周波数  $\omega$  の分散関係が求められる . ただし , 3 次元分散曲線では横波と縦波が存在するため , 曲線は複数個存在する .

### 2.3.7 状態密度

フォノンの分散関係がわかったことにより , フォノンの状態密度が求められる . フォノンの周波数が  $\omega$  と  $\omega + d\omega$  の間にある可能な  $k$  の数は

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{shell} d^3k \quad (2.19)$$

となる． $L$ は立方体の一辺の長さをあらわす．積分は， $k$ 空間において，フォノンの周波数が一定の値 $\omega$ をとる表面と $\omega+d\omega$ の間にはさまれた殻状の体積にわたって行う．ここで， $k$ 空間のある一定の周波数 $\omega$ の面上の面積素片を $dS_\omega$ とすると

$$\int_{shell} d^3k = \int dS_\omega dK_\perp \quad (2.20)$$

であり， $dK_\perp$ は $\omega$ 一定の面と $\omega+d\omega$ の面との垂直距離である．また， $\omega$ の勾配 $\nabla_k\omega$ も $\omega$ が一定の面に垂直だから，

$$|\nabla_k\omega| dK_\perp = d\omega \quad (2.21)$$

したがって，体積素片は

$$dS_\omega dK_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_k\omega|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_g} \quad (2.22)$$

ただし $v_g$ はフォノンの群速度である． $V = L^3$ を用いると，式(2.19)は

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{v_g} \quad (2.23)$$

となりフォノンの状態密度が求められる．

### 2.3.8 自由エネルギー

自由エネルギーは次式によって与えられる．

$$F(a, T) = E_{stat}(a) + \int_0^{\omega_{max}} D(\omega) f(\omega, T) d\omega \quad (2.24)$$

ここで $a$ は格子の長さをあらわし， $T$ は温度をあらわす．また，右辺第一項の $E_{stat}(a)$ は静止エネルギー，すなわち振動していないときに格子が持つエネルギーをあらわ

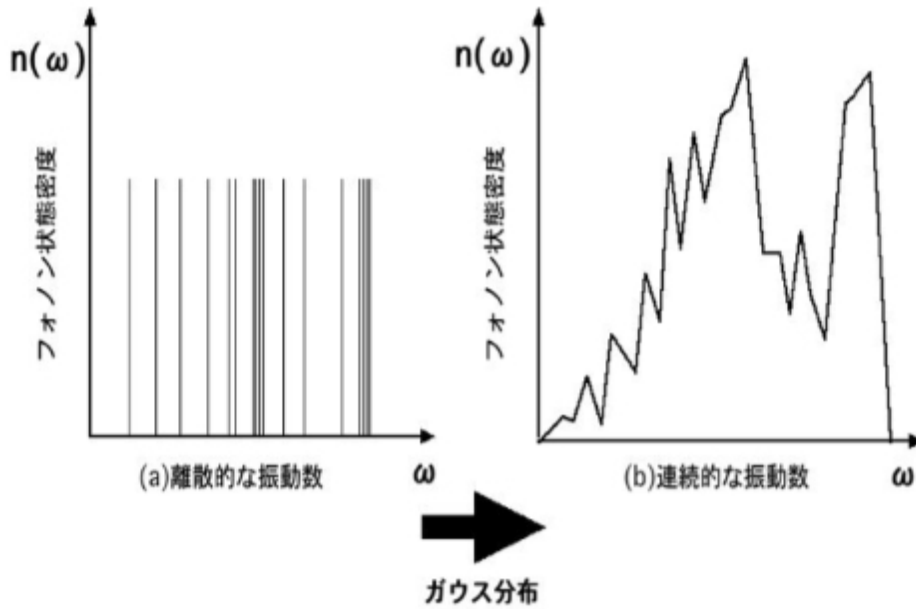


図 2.6: フォノン状態密度の描き方 .

し，右辺第二項は振動の自由エネルギーをあらわす．また，右辺第二項の  $f(\omega, T)$  はフォノン一個あたりの自由エネルギーをあらわし，次式で定義される．

$$f(\omega, T) = kT \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{h\omega}{4\pi kT} \right) \right] \quad (2.25)$$

式 (2.24) を用いてある格子定数のもとでの各々の温度における自由エネルギーを求める．ただし， $k$  はボルツマン定数， $h$  はプランク定数をあらわす．

### 2.3.9 格子定数

式 (2.24) の右辺第一項は格子の長さに依存し，格子の長さに対して単調に増加する関数となる．また，フォノンの状態密度  $D(\omega)$  が格子の長さに依存する．そのため，右辺第二項は温度を一定にすると，格子の長さに対して単調に減少する関数となる．

よって式 (2.24) の右辺第一項と第二項を足し合わせることで，極小値が得られる．そして，自由エネルギーが極小値をとるときに格子の長さをその温度での計算上の格子定数とする．

### 2.3.10 熱膨張

まず，線形熱膨張率は次式で定義される．

$$\epsilon(T) = \frac{a(T) - a_0}{a_0} \quad (2.26)$$

ここで  $a_0$  は基準となる格子の長さをあらわす．  
線形熱膨張係数は次式で定義される．

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_0} \left( \frac{da(T)}{dT} \right) \quad (2.27)$$



## 第3章 計算結果

### 3.1 概要

準安定溶媒エピタキシー法の駆動力となっているのは SiC の代表的な多形である 3C, 4H, 6H-SiC の安定性の差である．節 1.6.1 より，準安定溶媒エピタキシー法の実験では 4H-SiC のエピタキシャル成長が起こっている．これは 4H が 3C より安定な相であることに起因している．節 1.4 で示したとおり，種々の SiC 作製法によって得られた多形の発生頻度によると，準安定溶媒エピタキシー法が行われる 1800 °C では 3C より 4H の発生確率が高い．しかし，節 1.5 で示したとおり，熱力学的測定では cubic である  $\beta$  が安定相とされている．このように実験では異なったデータがでている．そこで 3C, 4H, 6H-SiC の有限温度における自由エネルギーを第一原理計算で求めた．

まず，振動の自由エネルギーを求めるためには結晶の静止エネルギーを求めなくてはならない．そのため，第一原理バンド計算プログラムである VASP を使用して 3C, 4H, 6H-SiC の静止エネルギーを求めて，エネルギー・体積曲線を求めた．図 1.2 の他の研究者と同等な結果が得られた．したがって，この研究での第一原理計算の結果は他の第一原理計算と同じ程度の精度を持つと判断できた．

次に，phonon-DOS 法を用いて一定体積の場合の振動の自由エネルギーを求めた．熱膨張による体積変化を考慮する場合は， $c/a$  を最安定値に固定， $c/a$  を文献の値に固定， $c/a$  を固定しない順に計算した．

### 3.2 エネルギー・体積曲線

エネルギーの体積依存性を求めた曲線，いわゆる E-V 曲線は，第一原理計算の基本ながら重要な情報を与えてくれる．x 軸座標に体積をとり，y 軸座標にエネルギーをとっている．y 軸座標は下にいくほどエネルギーが低くなっている．無限遠ではお互いが相互作用せず，エネルギー準位としてゼロにとる．そこから距離を近づける（体積を小さくする）と，お互いが引き寄せ合う．さらに，近づけすぎると急激に反発が強くなる．この特徴的な振る舞いは，2 原子間の結合を支配する二つの重要な構成要素を示している．引力と斥力がちょうどつり合う位置で，2 原子は平衡を保つ．この曲線において，頂点にあたる位置が平衡状態であり，x 座標が各結晶における最安定時の体積となり，y 座標が結合エネルギーとなる．図 3.1 で

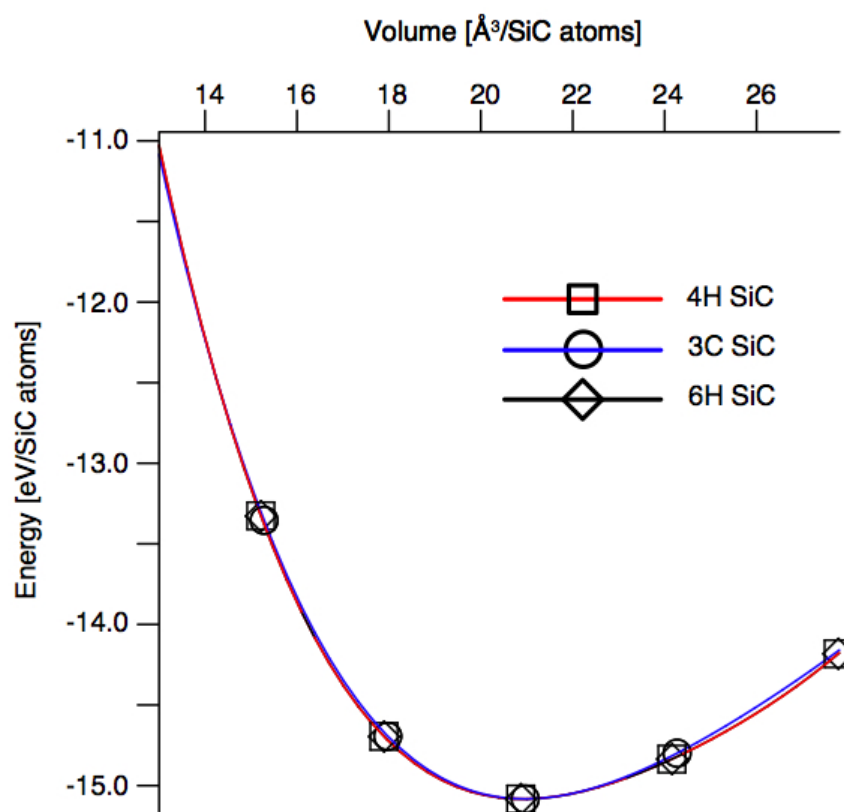


図 3.1: 第一原理計算で求めた 3C,4H,6H-SiC のエネルギー・体積 (E-V) 曲線 .

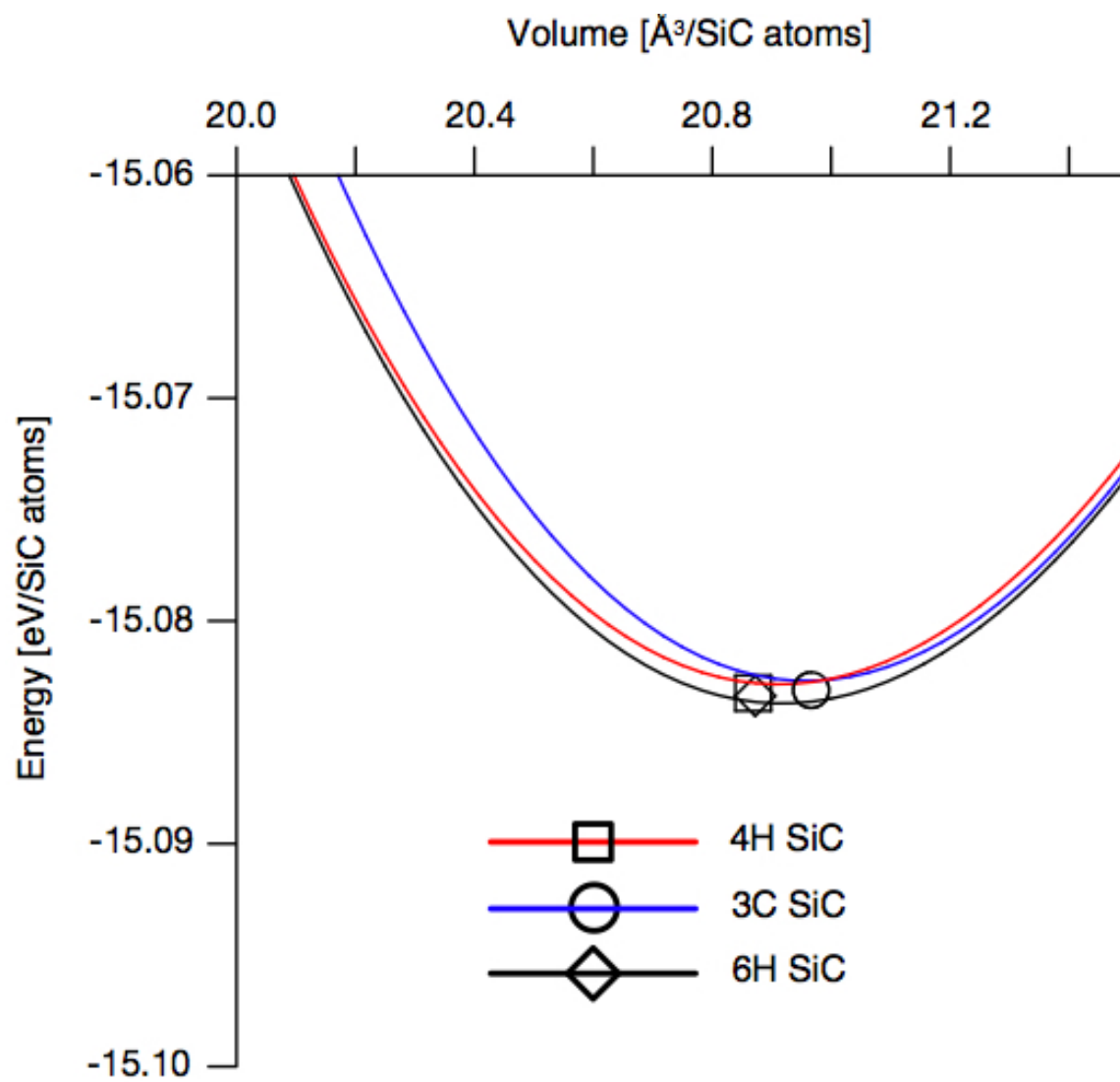


図 3.2: 図 3.1 の極小値をくわしく示した曲線 .

は 3C 4H 6H SiC と相安定性の結合エネルギーが同様であることが見てとれる．しかし，極小値の所を細かくみた図 3.2 では相安定性は  $6H > 4H > 3C$  となっており，図 1.2 の他の研究者と同等な結果が得られている．したがって，この研究での第一原理計算の結果は他の第一原理計算と同じ程度の精度を持つと判断できる．

### 3.3 一定体積の場合

#### 3.3.1 フォノン分散曲線

3C-SiC は  $2 \times 2 \times 2$  のスーパーセルであり 4H,6H-SiC は  $3 \times 3 \times 1$  のスーパーセルでフォノンの分散曲線を求めた．図 3.3，図 3.4，図 3.5 で分枝の個数が異なるのは単位格子あたりの原子の数が違うからであり，単位格子あたり  $n$  個の原子があるときには， $3n$  個の分枝が存在することになる．したがって，3C SiC は 6 個，4H SiC は 24 個，6H SiC は 36 個の分枝が存在する．

表 3.1: 3C SiC のフォノン分散曲線の数値．

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
0	11.832	13.652	15.794	21.622	22.663	25.063
0.002	11.83	13.652	15.794	21.623	22.662	25.064
0.004	11.823	13.65	15.794	21.625	22.66	25.065
0.0061	11.811	13.648	15.794	21.629	22.656	25.069
0.0081	11.795	13.645	15.794	21.635	22.65	25.073
:	:	:	:	:	:	:
0.3549	0.406	0.406	0.607	23.061	23.061	23.069
0.3574	0.203	0.203	0.303	23.059	23.059	23.061
0.3599	-0.008	-0.008	-0.008	23.059	23.059	23.059
0.3627	0.238	0.238	0.345	23.058	23.058	23.064
0.3656	0.477	0.477	0.69	23.058	23.058	23.08
:	:	:	:	:	:	:

以下 397 点続くが省略する．

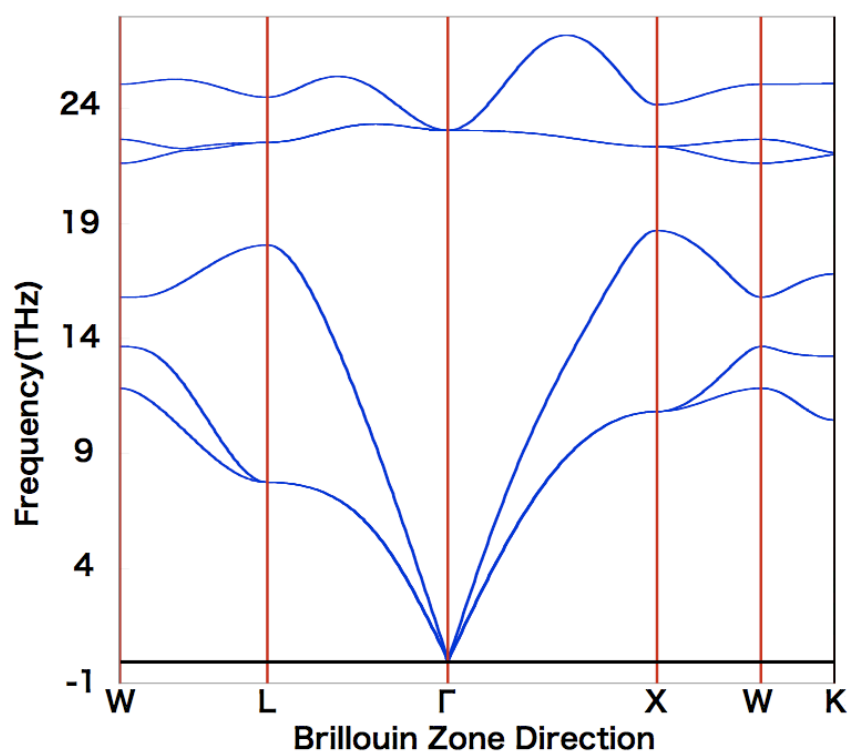


図 3.3: 3C SiC の分散曲線 .

表 3.2: 4H SiC のフォノン分散曲線の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.5595	0.058	0.067	0.11	5.683	5.7	5.926
0.5604	-0.07	-0.01	0.033	5.689	5.706	5.921
0.5642	-0.372	0.246	0.671	5.702	5.708	5.929
0.568	0.027	0.497	1.12	5.702	5.755	5.94
0.5718	0.597	0.767	1.561	5.699	5.834	5.958
:	:	:	:	:	:	:
1.0583	0.619	0.848	1.679	5.762	5.855	5.988
1.0615	0.231	0.636	1.322	5.731	5.789	5.959
1.0648	-0.363	0.425	0.964	5.709	5.742	5.938
1.0681	-0.396	0.214	0.594	5.694	5.715	5.926
1.0714	-0.07	-0.01	0.033	5.689	5.706	5.921

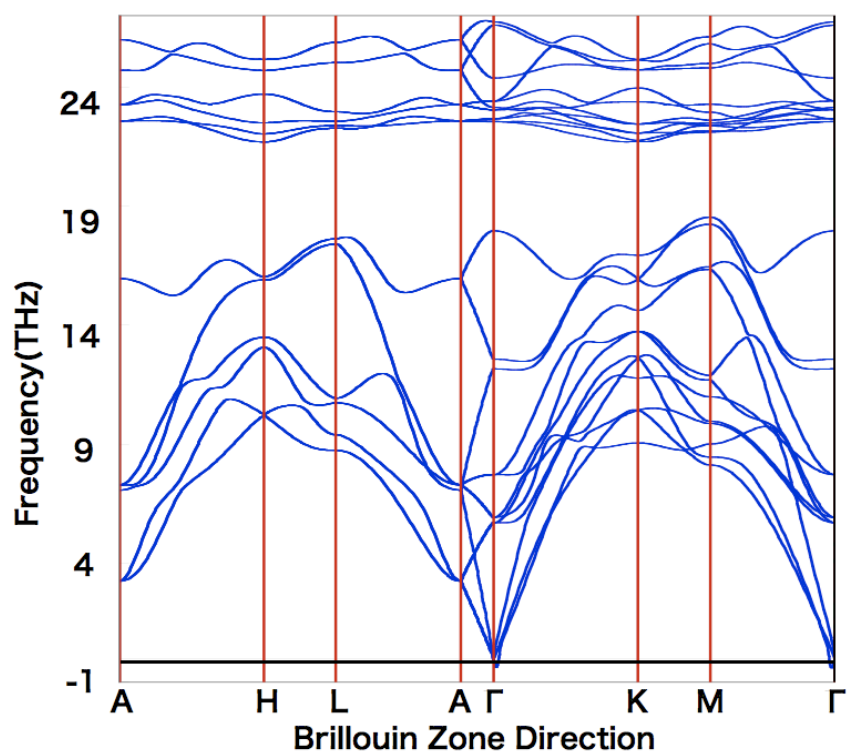


図 3.4: 4H SiC の分散曲線 .

表 3.3: 6H SiC のフォノン分散曲線の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.5409	0.053	0.057	0.064	4.184	4.204	4.359
0.5415	-0.063	0.039	0.049	4.19	4.21	4.353
0.5453	-0.414	0.239	0.69	4.207	4.216	4.367
0.5491	-0.25	0.476	1.132	4.22	4.268	4.379
0.5528	0.531	0.728	1.56	4.235	4.36	4.4
:	:	:	:	:	:	:
1.0368	0.554	0.839	1.681	4.283	4.393	4.443
1.04	-0.092	0.63	1.331	4.244	4.313	4.405
1.0433	-0.418	0.421	0.978	4.216	4.255	4.377
1.0466	-0.421	0.214	0.61	4.197	4.221	4.36
1.0498	-0.063	0.039	0.049	4.19	4.21	4.353

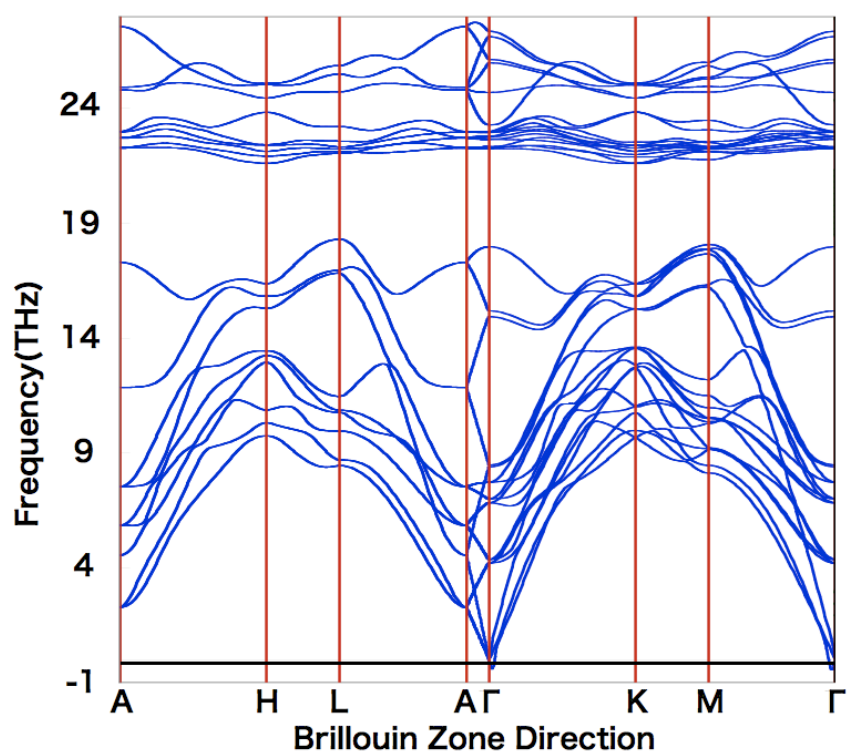


図 3.5: 6H SiC の分散曲線 .

### 3.3.2 フォノン状態密度

フォノンの分散関係から得られた状態密度 (図 3.6) は振動数が  $0 \sim 20$  [THz] の音響モードでは 3C, 4H, 6H-SiC 共通して低い値で安定している．振動数が  $20 \sim 30$  [THz] の光学モードでは 3C, 4H, 6H-SiC 共通して値が急激に上がったり，下がったりしている．なぜ，3C, 4H, 6H-SiC では異なる形のフォノン分散曲線になっているのにフォノン状態密度は似たような形になっているのか．それは，3C, 4H, 6H-SiC はユニットセルでは原子数や原子配置が異なっているが，局所的には Si-C の結合様式は同様であるからである．

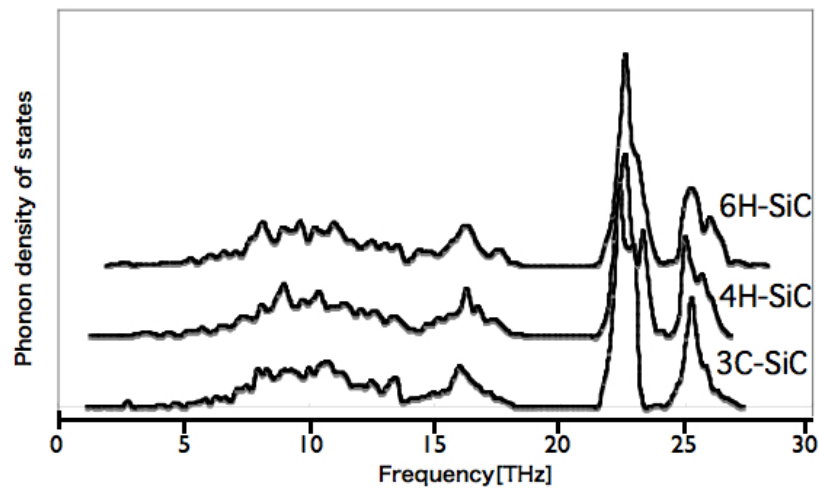


図 3.6: 3C 4H 6H SiC のフォノン状態密度．

### 3.3.3 自由エネルギー

$C_v$  : vibrational heat capacity at constant volume.

$E(T) - E(0)$  : the change in vibrational internal energy from 0 K.

$E(0)$  is the zero point energy (ZPE).

$S(T)$  : the vibrational entropy at temperature  $T$ .

$-(A(T) - E(0))$  : the change in the vibrational Helmholtz free energy from 0 K.

$E(T)$  : the electronic plus vibrational energy of formation.

$A(T)$  : the electronic plus vibrational Helmholtz free energy.



表 3.4: 3C SiC の Phonon 計算結果の数値 .

T	C <sub>v</sub>	E(T)-E(0)	S(T)	-(A(T)-E(0))	E(T)	A(T)
K	J/K/mol	kJ/mol	J/K/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-30.1161	-30.1161
100	4.5382	0.1144	1.4893	0.0346	-30.0017	-30.1507
200	16.9247	1.1816	8.3904	0.4965	-28.9345	-30.6126
400	34.5887	6.5658	26.3376	3.9692	-23.5503	-34.0853
800	45.0984	23.0581	54.5058	20.5462	-7.0580	-50.6624
1600	48.6118	60.9838	87.2317	78.5860	30.8677	-108.7021
2000	49.0645	80.5288	98.1332	115.7364	50.4127	-145.8525
2400	49.3133	100.2087	107.1027	156.8364	70.0926	-186.9525
2800	49.4644	119.9664	114.7167	201.2382	89.8503	-231.3543
3000	49.5186	129.8649	118.1313	224.5268	99.7488	-254.6429

表 3.5: 4H SiC の Phonon 計算結果の数値 .

T	C <sub>v</sub>	E(T)-E(0)	S(T)	-(A(T)-E(0))	E(T)	A(T)
K	J/K/mol	kJ/mol	J/K/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-30.3941	-30.3941
100	4.4999	0.1140	1.4800	0.0340	-30.2802	-30.4282
200	16.7892	1.1710	8.3146	0.4919	-29.2231	-30.8861
400	34.5041	6.5322	26.1799	3.9397	-23.8619	-34.3338
800	45.0712	23.0051	54.3121	20.4443	-7.3891	-50.8385
1600	48.6046	60.9196	87.0275	78.3235	30.5254	-108.7176
2000	49.0599	80.4622	97.9277	115.3919	50.0681	-145.7861
2400	49.3102	100.1406	106.8965	156.4095	69.7465	-186.8036
2800	49.4622	119.8973	114.5100	200.7289	89.5032	-231.1230
3000	49.5166	129.7953	117.9245	223.9760	99.4012	-254.3701

表 3.6: 6H SiC の Phonon 計算結果の数値 .

T K	$C_v$ J/K/mol	$E(T)-E(0)$ kJ/mol	$S(T)$ J/K/mol	$-(A(T)-E(0))$ kJ/mol	$E(T)$ kJ/mol	$A(T)$ kJ/mol
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-30.0794	-30.0794
100	4.6351	0.1181	1.5333	0.0352	-29.9613	-30.1146
200	16.9741	1.1928	8.4885	0.5049	-28.8866	-30.5843
400	34.6062	6.5827	26.4567	3.9999	-23.4966	-34.0793
800	45.1043	23.0791	54.6325	20.6266	-7.0002	-50.7059
1600	48.6135	61.0074	87.3607	78.7689	30.9280	-108.8482
2000	49.0657	80.5529	98.2625	115.9710	50.4735	-146.0503
2400	49.3142	100.2332	107.2323	157.1226	70.1539	-187.2020
2800	49.4652	119.9913	114.8463	201.5763	89.9119	-231.6557
3000	49.5192	129.8898	118.2610	224.8909	99.8105	-254.9703

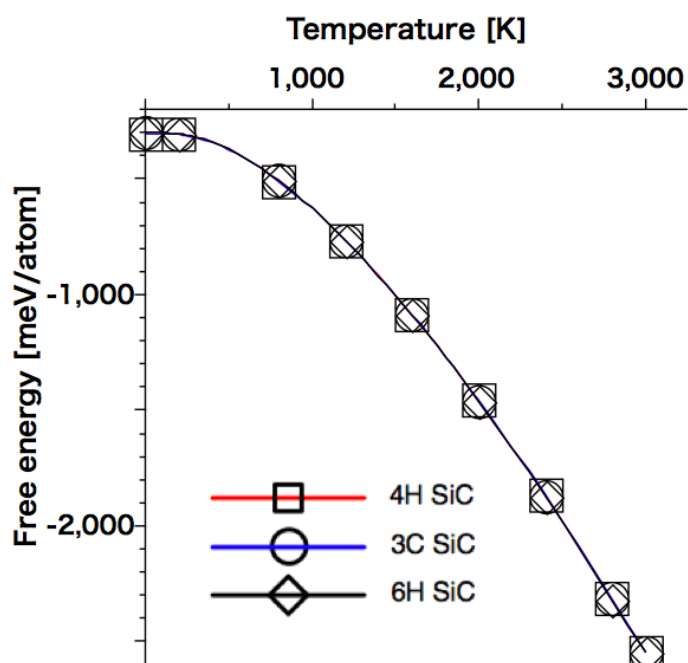


図 3.7: SiC の振動の自由エネルギーから求めた温度依存性 .

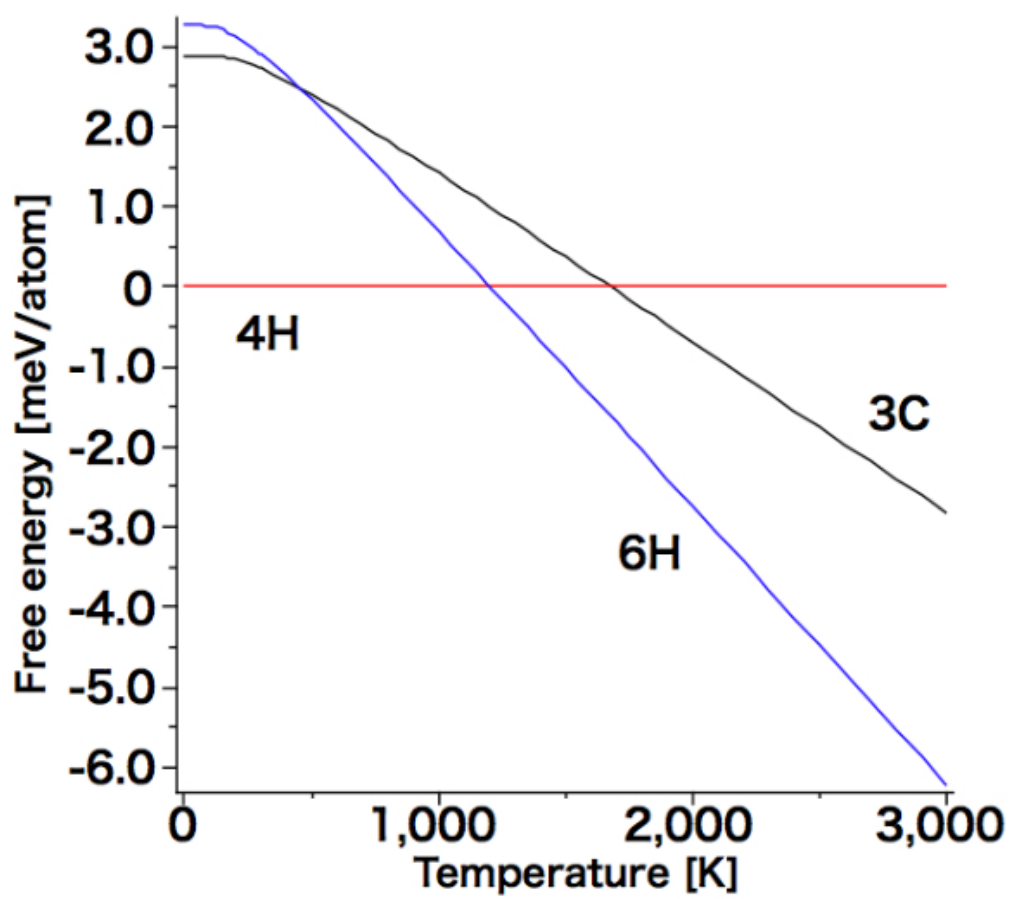


図 3.8: 4H を基準にとった , SiC の振動の自由エネルギーから求めた温度依存性 .

図 3.7 は 3C,4H,6H-SiC の温度に対する自由エネルギーを出したものであるが、温度に対してエネルギーの差がないことが分かる。このスケールで見ると、図 3.8 は 4H-SiC を基準にして温度に対する自由エネルギーを出したものである。こちらは、温度に対してエネルギーの差があることが分かる、低温では 3C,4H-SiC、高温では 6H-SiC が最も安定な構造であり、中間温度の自由エネルギーは  $3C > 4H > 6H$  となっており、これは、温度に対する結晶多形の発生確率の結果と一致しており、結晶成長させるときの実験結果とも一致している。

### 3.4 体積変化を考慮した場合 ( $c/a$ を最安定値に固定した場合)

3.3 節では体積を考慮しない場合の計算結果を示している。しかし、固体の体積が温度の上昇につれて増加する熱膨張を考慮する。これは熱によって分子運動がはげしくなり、分子間距離が大きくなるためである。3.3 節での体積を 1.0 と基準にし、今回の計算では 3C, 4H, 6H-SiC とともに 0.990, 0.9925, 0.995, 0.9975, 1.0, 1.0025, 1.005, 1.0075, 1.01, 1.0125, 1.015, 1.0175, 1.02, 1.0225, 1.025, 1.0275, 1.03 の計 17 点の体積で計算しそれぞれの温度に対して極小のエネルギーを出している。その場合の熱膨張率は  $c/a$  を最安定値に固定している。

#### 3.4.1 フォノン分散曲線

3C-SiC は  $2 \times 2 \times 2$  のスーパーセルであり 4H,6H-SiC は  $3 \times 3 \times 1$  のスーパーセルでフォノンの分散曲線を求めた。表 3.7, 表 3.8 での 3C SiC のフォノン分散曲線の  $\Gamma$  点周辺の数値は虚の値がほとんどない。しかし、表 3.9, 表 3.10, 表 3.11, 表 3.12 での 4H,6H-SiC のフォノン分散曲線の  $\Gamma$  点周辺の数値は体積の倍率を増やすとともに虚の値が増大している。虚の振動が出る理由は 2 つある。1 つは計算精度が不十分である。もう一つは構造が不安定である。計算精度が原因の場合は、精度を上げていくことで分散曲線が改善されていくかを確認する必要がある。Phonon の計算を行うときには、計算に用いる構造モデルが重要である。Phonon 計算を行う前に構造最適化を行う。このときに収束条件を厳しく設定することで計算精度を上げることができる。しかし、今回の場合は計算精度が原因であると考えより構造が不安定であるのが原因と考えられる。なぜならば、Phonon 計算を行う前の構造が熱膨張を考慮し体積変化させているため基底状態において最適ではないからである。

安定でない構造のとき虚の振動数が出る理由は単純な 2 次元のポテンシャル曲線で考えると、下に凸 (図 3.9) な場合、その曲線の底がエネルギー最安定な状態に対応している。この点の振動数を見積もるとき、例えば 2 次曲線近似を導入する

と、エネルギーは次式で定義される。

$$E = k(r - r_0)^2 \quad (3.1)$$

振動数は次式で定義される。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (3.2)$$

$k$  バネ定数であり、 $k$  の正負によって振動数  $\nu$  は正の値あるいは虚の値になる。下に凸の曲線の場合は  $k$  は正であり、振動数  $\nu$  も正になる。もし曲線が上に凸 (図 3.9) であるとする、 $k$  は負になり、振動数  $\nu$  も虚になる。ポテンシャル曲線が上に凸であるということは、この極点はエネルギーが高い状態にあり、より下がることできる。つまり不安定であることがいえる。

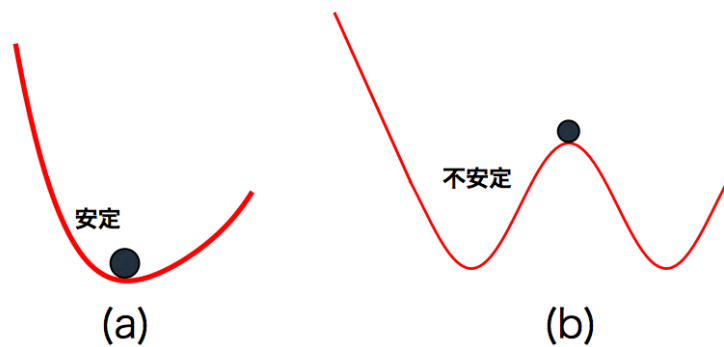


図 3.9: (a) 下に凸の曲線。(b) 上に凸の曲線

表 3.7: 3C SiC のフォノン分散曲線 (1.01 倍) の  $\Gamma$  点周辺の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.3514	0.406	0.406	0.591	22.299	22.299	22.307
0.3539	0.208	0.208	0.299	22.297	22.297	22.299
0.3563	0.049	0.049	0.049	22.296	22.296	22.296
0.3591	0.24	0.24	0.342	22.296	22.296	22.302
0.362	0.471	0.471	0.678	22.296	22.296	22.318
:	:	:	:	:	:	:

以下 397 点続くが省略する .

表 3.8: 3C SiC のフォノン分散曲線 (1.02 倍) の  $\Gamma$  点周辺の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.348	0.393	0.393	0.562	21.648	21.648	21.656
0.3504	0.191	0.191	0.277	21.646	21.646	21.648
0.3528	-0.056	-0.056	-0.056	21.646	21.646	21.646
0.3556	0.223	0.223	0.321	21.646	21.646	21.651
0.3584	0.456	0.456	0.649	21.645	21.645	21.645
:	:	:	:	:	:	:

以下 397 点続くが省略する .

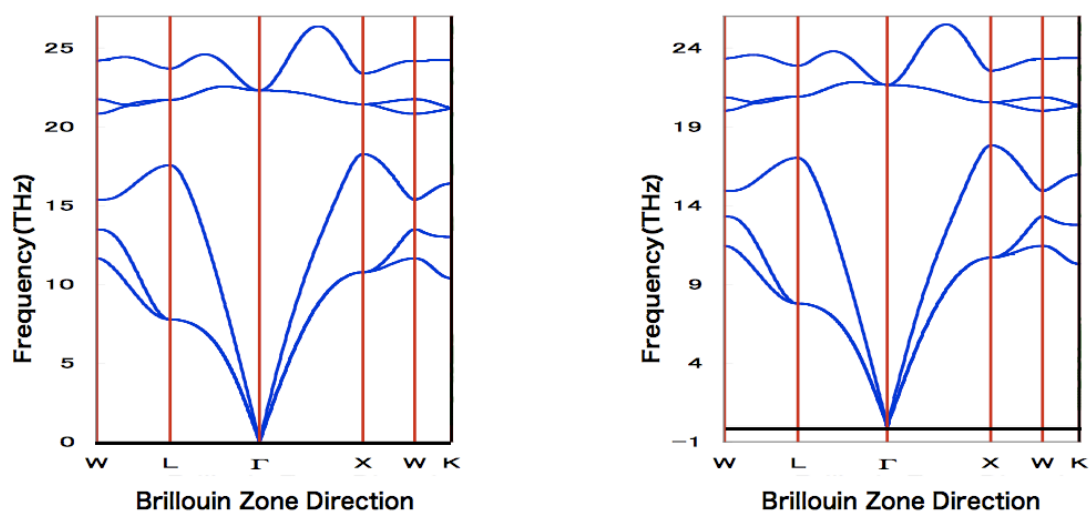


図 3.10: 3C SiC の分散曲線 .

表 3.9: 4H SiC のフォノン分散曲線 (1.01 倍) の  $\Gamma$  点周辺の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.554	0.051	0.056	0.112	5.705	5.718	5.913
0.5549	-0.05	-0.029	-0.018	5.711	5.724	5.907
0.5586	-0.395	0.242	0.673	5.722	5.728	5.922
0.5624	-0.204	0.492	1.111	5.72	5.772	5.947
0.5661	0.542	0.756	1.536	5.717	5.845	5.966
:	:	:	:	:	:	:
1.0478	0.548	0.847	1.654	5.781	5.863	5.978
1.051	-0.088	0.635	1.31	5.752	5.801	5.949
1.0543	-0.412	0.424	0.963	5.73	5.758	5.927
1.0575	-0.416	0.211	0.6	5.717	5.732	5.912
1.0608	-0.05	-0.029	-0.018	5.711	5.724	5.907

表 3.10: 4H SiC のフォノン分散曲線 (1.02 倍) の  $\Gamma$  点周辺の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.5486	0.056	0.06	0.065	5.671	5.695	5.899
0.5494	-0.104	-0.018	0.028	5.676	5.701	5.893
0.5531	-0.392	0.247	0.657	5.69	5.702	5.897
0.5568	-0.204	0.499	1.087	5.699	5.735	5.908
0.5606	0.536	0.766	1.504	5.7	5.806	5.926
:	:	:	:	:	:	:
1.0375	0.527	0.845	1.62	5.747	5.833	5.971
1.0407	-0.145	0.634	1.285	5.718	5.774	5.943
1.0439	-0.419	0.423	0.946	5.696	5.733	5.92
1.0472	-0.418	0.213	0.588	5.681	5.709	5.901
1.0504	-0.104	-0.018	0.028	5.676	5.701	5.893

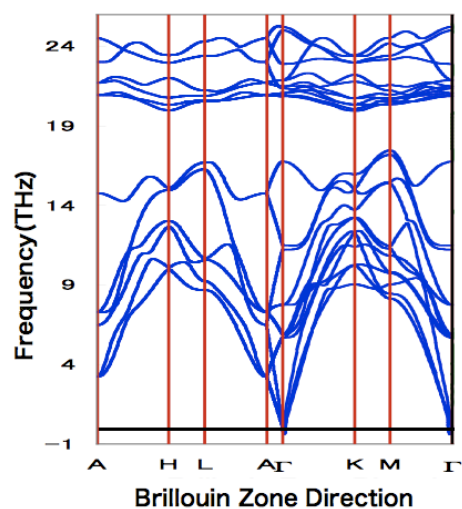
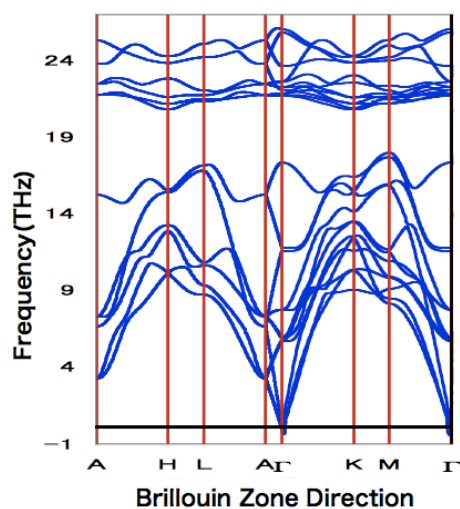


図 3.11: 4H SiC の分散曲線 .



表 3.11: 6H SiC のフォノン分散曲線 (1.01 倍) の  $\Gamma$  点周辺の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.5356	0.051	0.052	0.088	4.175	4.208	4.321
0.5362	0.03	0.032	0.04	4.182	4.216	4.314
0.5399	-0.401	0.239	0.676	4.199	4.22	4.331
0.5436	-0.235	0.479	1.108	4.224	4.258	4.359
0.5473	0.527	0.734	1.525	4.24	4.345	4.383
:	:	:	:	:	:	:
1.0265	0.543	0.835	1.643	4.276	4.384	4.405
1.0297	-0.105	0.627	1.303	4.237	4.31	4.367
1.033	-0.413	0.419	0.96	4.208	4.257	4.339
1.0362	-0.413	0.211	0.601	4.189	4.226	4.32
1.0394	0.03	0.032	0.04	4.182	4.216	4.314

表 3.12: 6H SiC のフォノン分散曲線 (1.02 倍) の  $\Gamma$  点周辺の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.5303	0.055	0.056	0.059	4.011	4.1	4.268
0.5309	-0.047	0.038	0.04	4.015	4.106	4.262
0.5346	-0.393	0.241	0.66	4.02	4.123	4.27
0.5383	-0.226	0.481	1.082	4.035	4.175	4.283
0.542	0.519	0.739	1.488	4.059	4.261	4.305
:	:	:	:	:	:	:
1.0164	0.523	0.83	1.603	4.152	4.237	4.348
1.0196	-0.148	0.623	1.274	4.099	4.174	4.311
1.0228	-0.416	0.417	0.94	4.055	4.135	4.284
1.026	-0.412	0.211	0.589	4.026	4.113	4.268
1.0292	-0.047	0.038	0.04	4.015	4.106	4.262

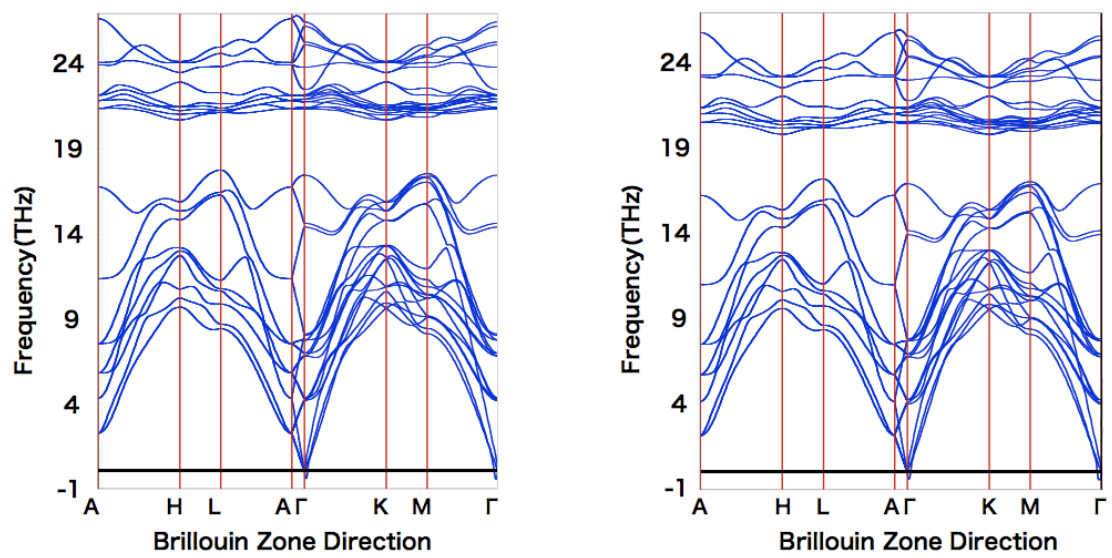


図 3.12: 6H SiC の分散曲線 .

### 3.4.2 自由エネルギーのフィッティング

3C,4H,6H-SiC とともに温度  $T$  を 0,800,1200,1600,2000,2400,3000 と変化させ, 自由エネルギーを求めた (図 3.13, 図 3.14 図 3.15). 極小値を取るときの  $r$  の値が平衡原子間距離  $r_0$  になる. それぞれの図より平衡原子間距離は増加していることが分かる.

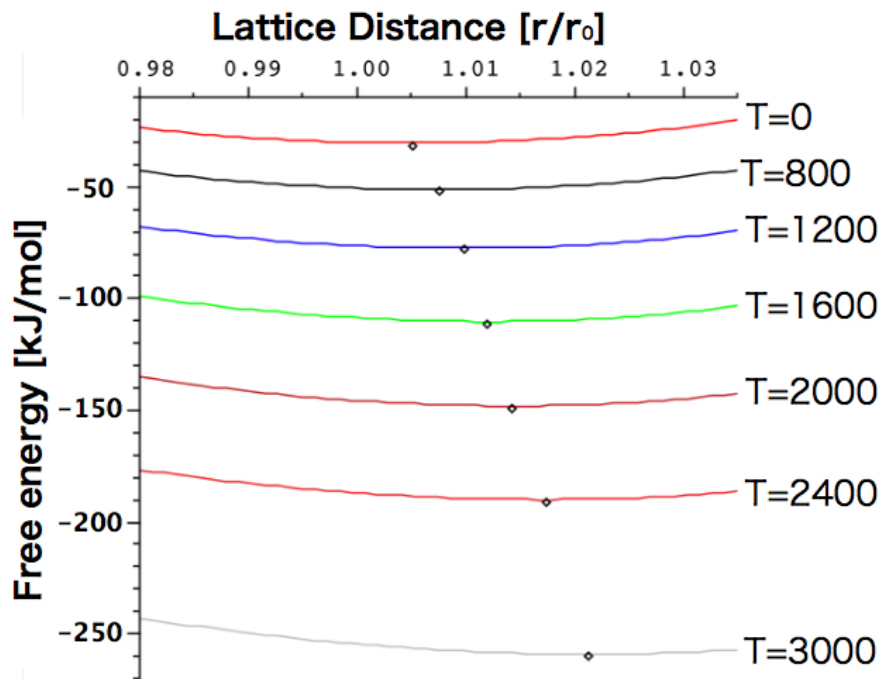


図 3.13: 3C SiC の熱膨張の自由エネルギー .

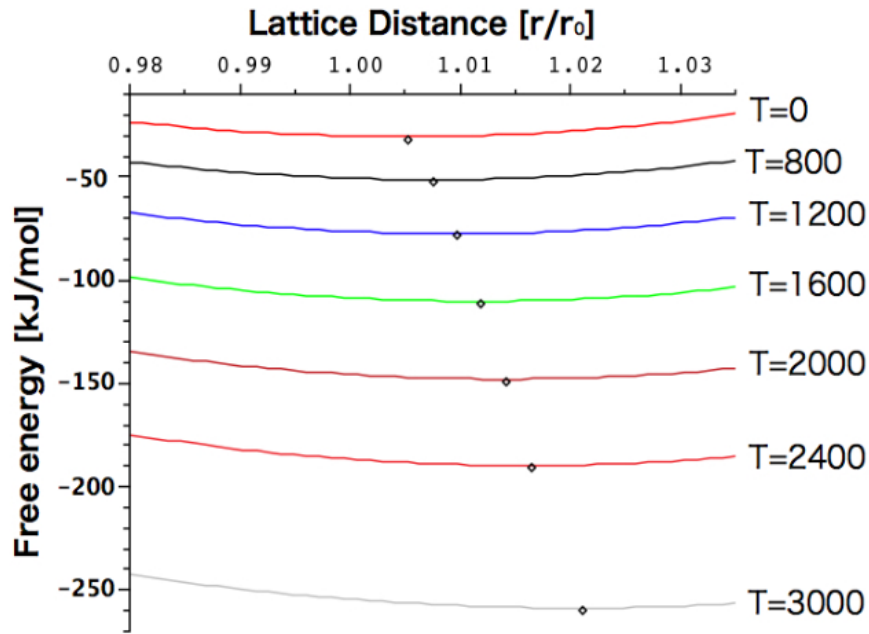


図 3.14: 4H SiC の熱膨張の自由エネルギー .

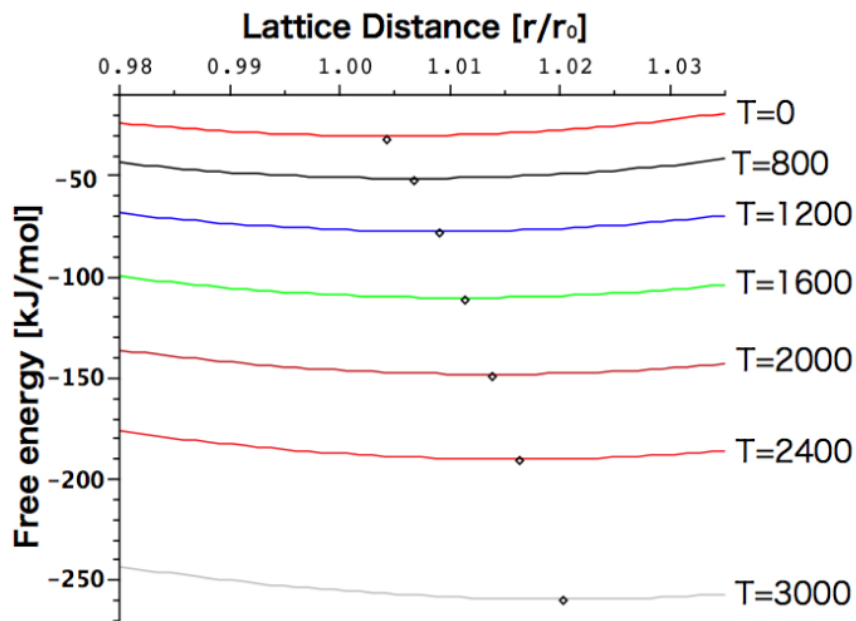


図 3.15: 6H SiC の熱膨張の自由エネルギー .

### 3.4.3 自由エネルギー

図 3.16 は 3C,4H,6H-SiC の温度に対する自由エネルギーを出したものであるが、温度に対してエネルギーの差がないことが分かる。しかし、図 3.17 は 4H-SiC を基準にして温度に対する自由エネルギーを出したものである。こちらは、温度に対してエネルギーの差があることが分かる、低温では 3C,4H-SiC、高温では 6H-SiC が最も安定な構造である、しかし、中間温度の自由エネルギーは  $4H > 6H > 3C$  となっており、これは、温度に対する結晶多形の発生確率の結果と一致してなく、結晶成長させるときの実験結果とも一致していない。理由は 4H,6H-SiC の六方晶の場合  $a,c$  軸を独立して考えなければならないからである。

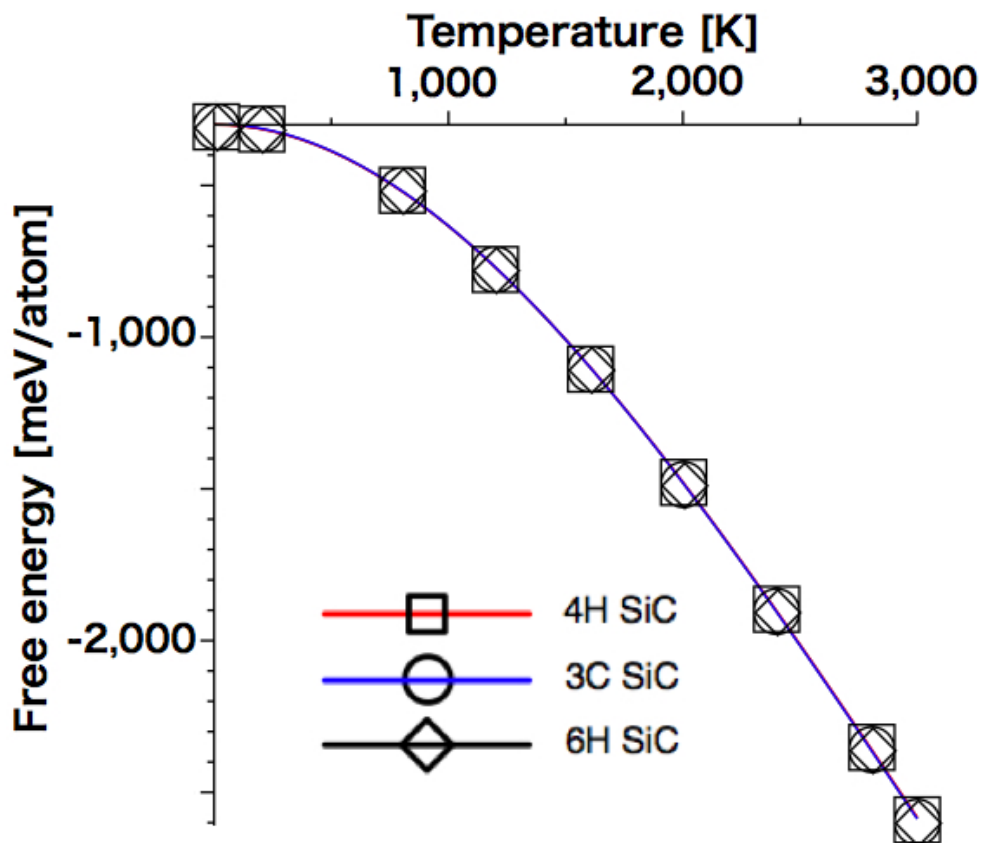


図 3.16: SiC の振動の自由エネルギーから求めた温度依存性。

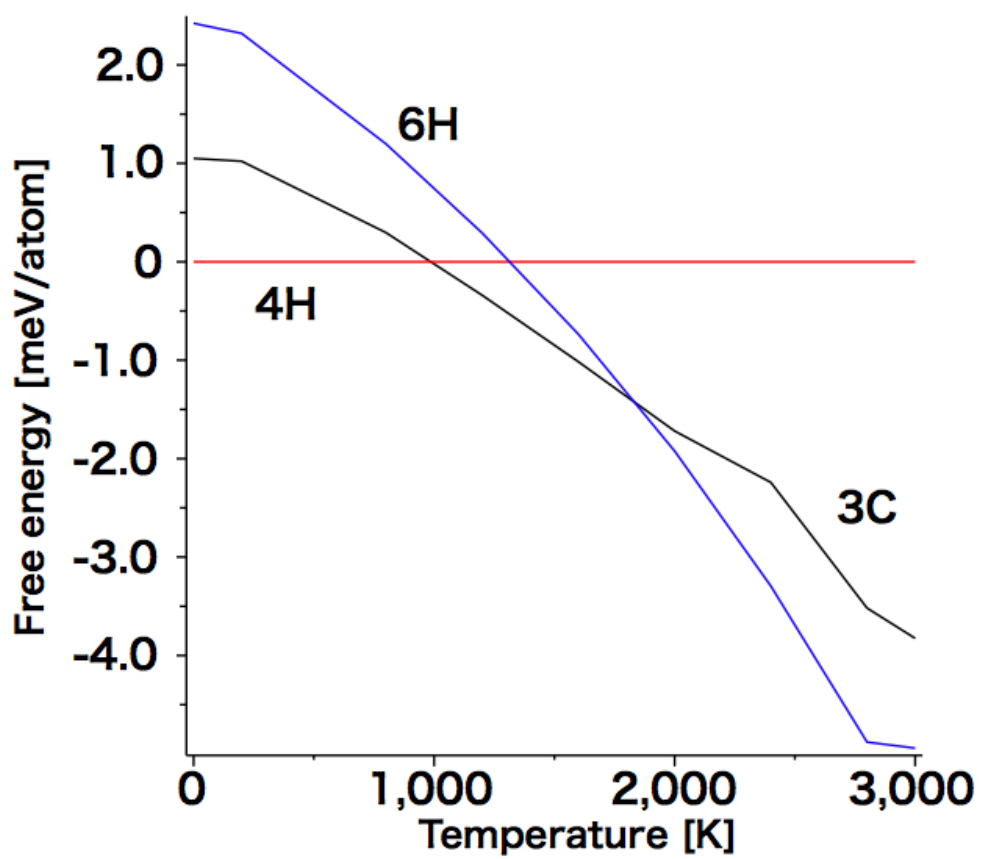


図 3.17: 4H を基準にとった , SiC の振動の自由エネルギーから求めた温度依存性 .

### 3.5 体積変化を考慮した場合 (c/a を文献値に固定した場合)

O. Madelung[10] らのデータを参考に 4H,6H-SiC の熱膨張係数を表 3.13 のようにする．3C-SiC は立方晶のため a,c の長さが同様なため a,c の熱膨張係数も同じになる．

表 3.13: 空間群 P6<sub>3</sub>mc の格子定数と熱膨張係数 (O. Madelung. ed.[10] 参照) .

Crystalline properties		GaN	AlN	InN	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6H-SiC
Lattice Parameter( $\text{\AA}$ )	a	3.186	3.1114	3.5446	4.758	3.081
	c	5.178	4.9792	5.7034	12.991	15.092
Thermal expansion coefficient( $\times 10^{-6}/K$ )	a	5.59	4.2	5.7	7.5	4.2
	c	3.17	5.3	3.7	8.5	4.68

今回の計算では 3C-SiC は前の節での c/a を 1:1 に固定した計算結果を使用し , 4H,6H-SiC は c,a の熱膨張率が異なるので表??を参考に例えば 1000K のときの熱膨張率は次のように仮定する .

$$\alpha_a = 4.2 \times 10^{-6} \times 1000 \quad (3.3)$$

$$\alpha_c = 4.68 \times 10^{-6} \times 1000 \quad (3.4)$$

この計算では 0K, 100K, 200K, 400K, 600K, 800K, 1000K, 1200K, 1400K, 1600K, 1800K, 2000K, 2200K, 2400K, 2600K, 2800K, 3000K, 3200K, 3400K, 3600K, 3800K, 4000K, 4200k, 4400K, 4600K, 4800K, 5000K, 5200K, 5400K, 5600K, 5800K の計 25 点で体積で計算しそれぞれの温度に対して極小のエネルギーを出している .

#### 3.5.1 フォノン分散曲線

3C-SiC は  $2 \times 2 \times 2$  のスーパーセルであり , 3.4 節と同様な計算である . 4H,6H-SiC は  $3 \times 3 \times 1$  のスーパーセルでフォノンの分散曲線を求めた . 表 3.14 , 表 3.15 , 表 3.16 , 表 3.17 での 4H,6H-SiC のフォノン分散曲線の  $\Gamma$  点周辺の数値は c/a を 1:1 に固定した場合にくらべて虚の数値が減少しているが , 虚の振動数が出ている . これは 4H,6H-SiC の構造が熱膨張を考慮し体積変化させているため安定でないからである .

表 3.14: 4H SiC のフォノン分散曲線 (2000K) の  $\Gamma$  点周辺の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.5548	0.071	0.071	0.129	5.671	5.694	5.892
0.5557	-0.008	0.039	0.041	5.677	5.7	5.886
0.5594	-0.368	0.248	0.666	5.691	5.701	5.9
0.5632	0.024	0.496	1.106	5.698	5.741	5.916
0.567	0.6	0.762	1.535	5.698	5.818	5.935
:	:	:	:	:	:	:
1.0494	0.614	0.844	1.648	5.75	5.844	5.955
1.0526	0.227	0.634	1.3	5.72	5.78	5.926
1.0559	-0.359	0.424	0.951	5.697	5.735	5.905
1.0592	-0.389	0.215	0.589	5.682	5.708	5.891
1.0624	-0.008	0.039	0.041	5.677	5.7	5.886

表 3.15: 4H SiC のフォノン分散曲線 (4000K) の  $\Gamma$  点周辺の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.5502	0.057	0.061	0.12	5.661	5.673	5.865
0.5511	-0.035	-0.01	0.018	5.667	5.68	5.859
0.5548	-0.364	0.246	0.655	5.678	5.684	5.872
0.5585	0.051	0.498	1.087	5.68	5.729	5.886
0.5622	0.598	0.765	1.509	5.683	5.803	5.905
:	:	:	:	:	:	:
1.0407	0.605	0.841	1.615	5.737	5.821	5.926
1.0439	0.217	0.631	1.275	5.708	5.758	5.898
1.0471	-0.36	0.421	0.934	5.686	5.714	5.877
1.0504	-0.387	0.211	0.579	5.673	5.688	5.864
1.0536	-0.035	-0.01	0.018	5.667	5.68	5.859



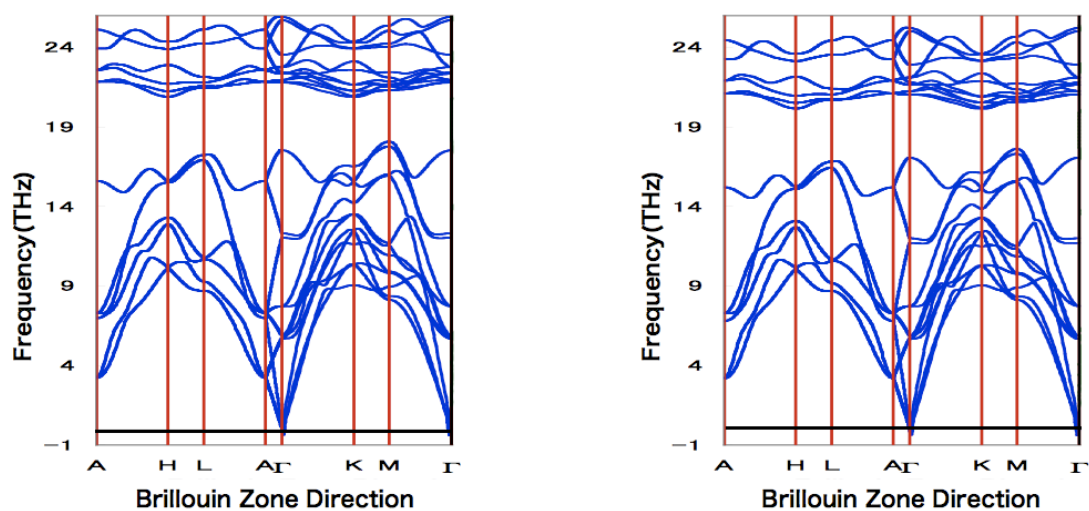


図 3.18: 4H SiC の分散曲線 .

表 3.16: 6H SiC のフォノン分散曲線 (2000K) の  $\Gamma$  点周辺の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.5364	0.028	0.037	0.041	4.217	4.228	4.36
0.537	-0.075	-0.03	-0.006	4.224	4.236	4.352
0.5407	-0.375	0.249	0.661	4.237	4.245	4.362
0.5444	-0.094	0.502	1.098	4.248	4.3	4.376
0.5482	0.591	0.766	1.524	4.266	4.386	4.406
:	:	:	:	:	:	:
1.0281	0.6	0.842	1.639	4.314	4.411	4.444
1.0313	0.201	0.632	1.293	4.276	4.337	4.403
1.0346	-0.369	0.421	0.946	4.248	4.28	4.375
1.0378	-0.395	0.209	0.584	4.231	4.246	4.359
1.0411	-0.075	-0.03	-0.006	4.224	4.236	4.352

表 3.17: 6H SiC のフォノン分散曲線 (4000K) の  $\Gamma$  点周辺の数値 .

波数空間	振動数 1	振動数 2	振動数 3	振動数 4	振動数 5	振動数 6
:	:	:	:	:	:	:
0.5319	0.042	0.045	0.069	4.189	4.19	4.325
0.5325	-0.042	0.009	0.019	4.196	4.198	4.317
0.5362	-0.369	0.251	0.653	4.201	4.215	4.322
0.5399	-0.092	0.505	1.081	4.212	4.27	4.337
0.5436	0.587	0.768	1.498	4.232	4.356	4.365
:	:	:	:	:	:	:
1.0196	0.591	0.84	1.606	4.283	4.376	4.404
1.0228	0.194	0.631	1.269	4.245	4.299	4.367
1.026	-0.365	0.421	0.93	4.218	4.243	4.341
1.0292	-0.389	0.211	0.577	4.202	4.209	4.325
1.0324	-0.042	0.009	0.019	4.196	4.198	4.317

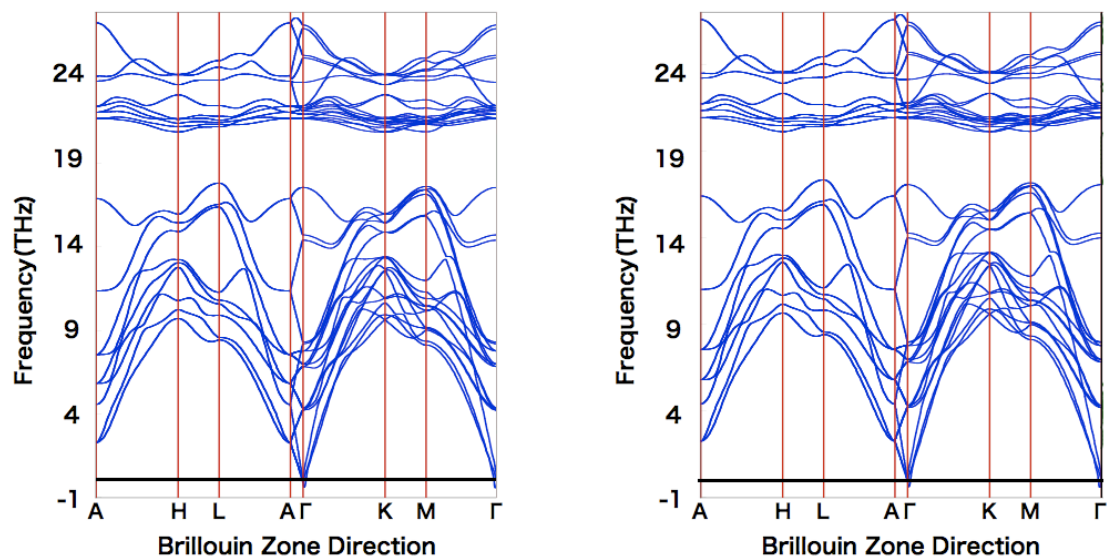


図 3.19: 6H SiC の分散曲線 .

### 3.5.2 自由エネルギー

図 3.20 は 3C,4H,6H-SiC の温度に対する自由エネルギーを出したものであるが、温度に対してエネルギーの差がないことが分かる。しかし、図 3.21 は 4H-SiC を基準にして温度に対する自由エネルギーを出したものである。こちらは、温度に対してエネルギーの差があることが分かる、低温では 4H-SiC、高温では 6H-SiC が最も安定な構造である、しかし、中間温度の自由エネルギーは  $3C > 4H > 6H$  となっており、これは、温度に対する結晶多形の発生確率の結果と一致しており、結晶成長させるときの実験結果とも一致している。理由として考えられるのは、4H,6H-SiC の熱膨張率が  $c/a$  で 1:1 よりも  $c/a$  を 4.68:4.2 にしたことによって正確に熱膨張を再現したと考えられる。

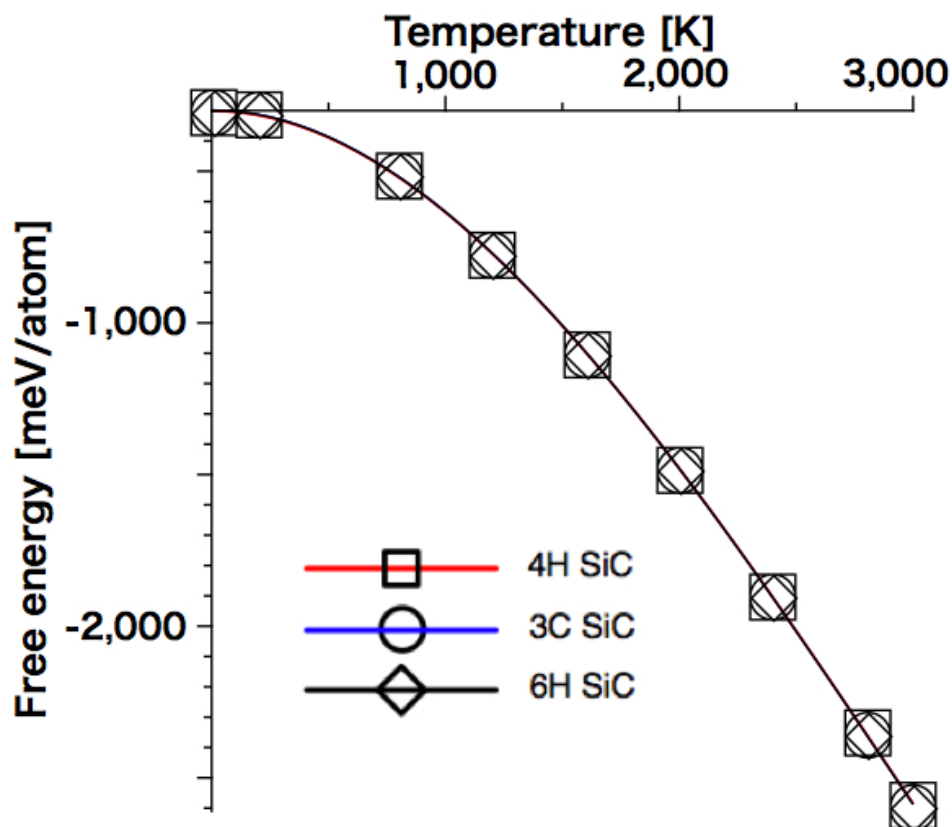


図 3.20: SiC の振動の自由エネルギーから求めた温度依存性。

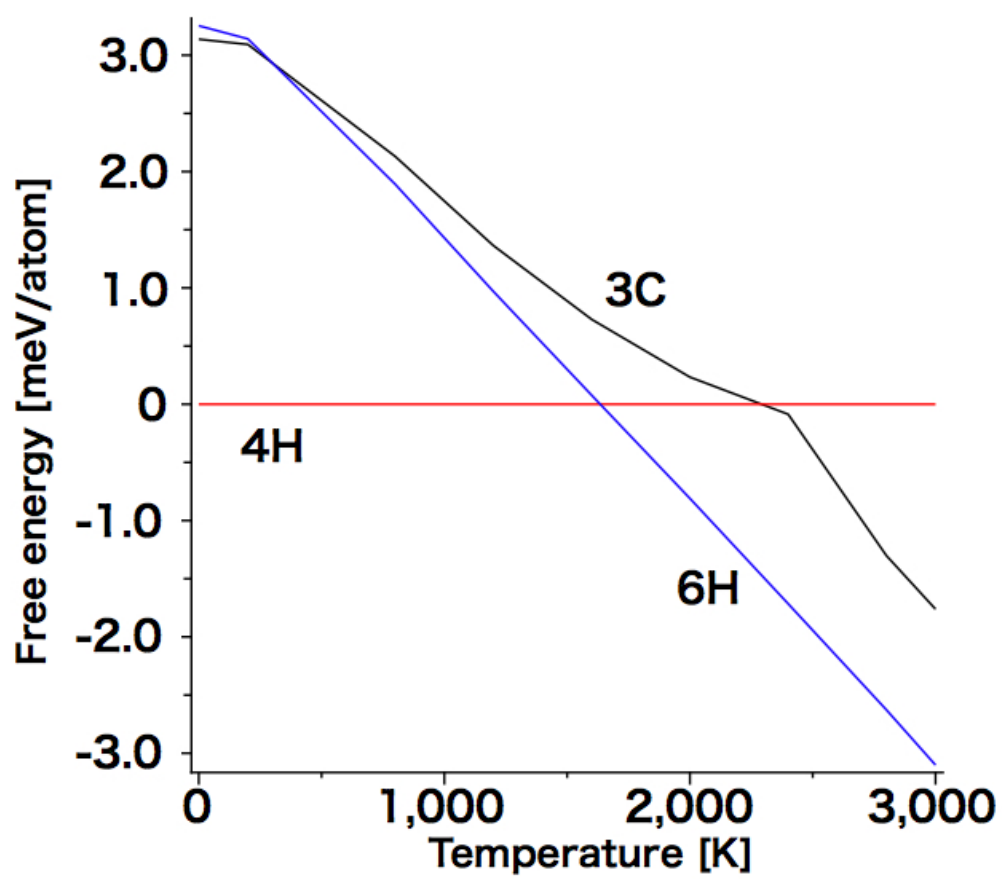


図 3.21: 4H を基準にとった , SiC の振動の自由エネルギーから求めた温度依存性 .

### 3.6 体積変化を考慮した場合 ( $c/a$ を固定しない場合)

3.5 節より熱膨張率は温度によって変化することが熱膨張の原理なので、この節では  $c/a$  を固定しないで計算する。手法は 3.3 節の体積を 1.0 と基準にし、4H,6H-SiC は  $a$  軸に 1.0 ~ 1.025 まで 0.005 ずつ増やす。  $c$  軸も 1.0 ~ 1.025 まで 0.005 ずつ増やして計 36 点体積で計算しそれぞれの温度に対して極小のエネルギーを出している。3C-SiC は立方晶ため  $c/a$  が 1:1 のため 3.4 節のエネルギーを使用する。

#### 3.6.1 熱膨張の比較

図 3.22 の 3C SiC の実験値は Z. Li and R. C. Bradt[11] の論文のデータを使用している。式 (2.26) より線形熱膨張率  $\epsilon$  [%] を求めている。基準となる温度は 0 [ ] とする。図 3.22 での計算値は 700 [ ] 付近では 0.027 % 程度実験値より縮んでいる。1000 [ ] 付近でも高々 0.030 % 程度の差しかない。

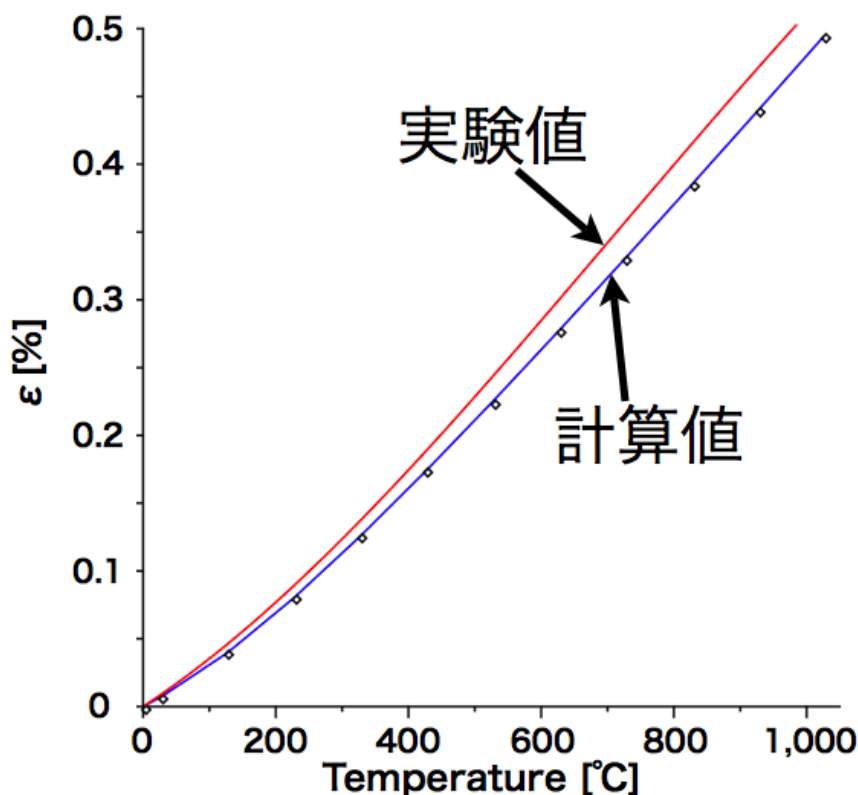


図 3.22: 3C SiC の線形熱膨張率の比較。

図 3.23 の 4H SiC の実験値は Z. Li and R. C. Bradt[12] の論文のデータを使用している。基準となる温度は 0 [ ] とする。図 3.23 での計算値は 700 [ ] 付近では

a 軸は 0.055 % , c 軸は 0.065 % 程度実験値より縮んでいる . 1000[ ] 付近でも高々 a 軸は 0.072 % , c 軸は 0.092 % 程度の差しかない .

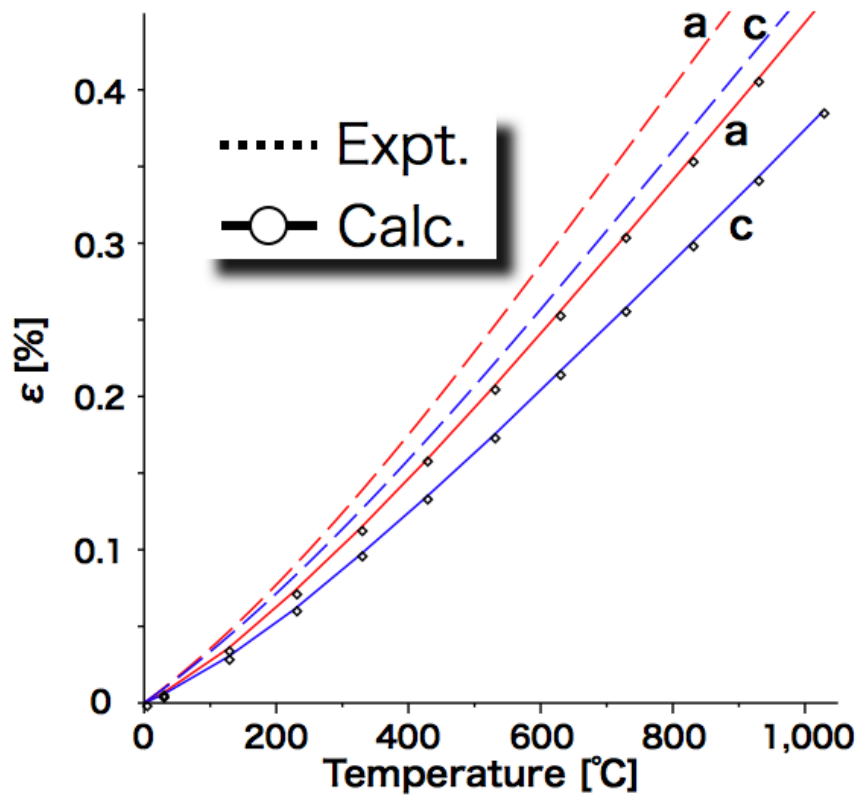


図 3.23: 4H SiC の線形熱膨張率の比較 .

図 3.24 の 6H SiC の実験値は Z. Li and R. C. Bradt[13] の論文のデータを使用している . 基準となる温度は 0[ ] とする . 図 3.24 での計算値は 700[ ] 付近では a 軸は 0.055 % , c 軸は 0.072 % 程度実験値より縮んでいる . 1000[ ] 付近でも高々 a 軸は 0.077 % , c 軸は 0.10 % 程度の差しかない .

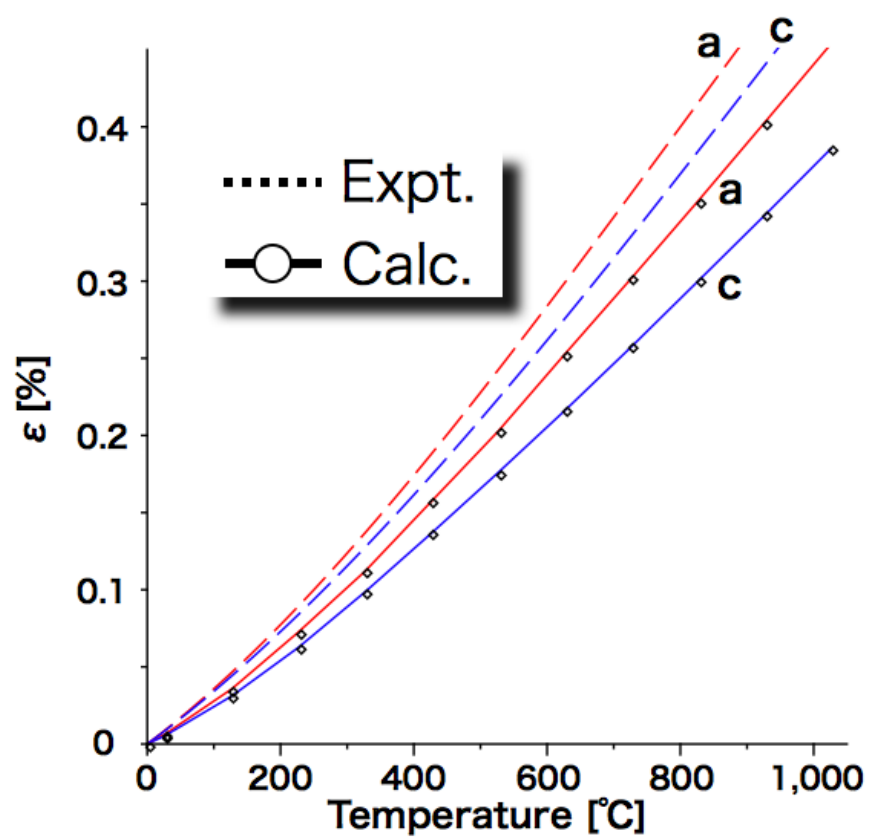


図 3.24: 6H SiC の線形熱膨張率の比較 .

### 3.6.2 自由エネルギーのフィッティング

自由エネルギーのフィッティングは3C SiCは立方晶ため  $c/a$  が1:1のため3.4節のエネルギーを使用する．4H,6H-SiCは各温度において  $a$  軸に1.0～1.025まで0.005ずつ増やす． $c$  軸も1.0～1.025まで0.005ずつ増やして計36点の体積で計算し極小のエネルギーを出している．

図3.25は4H SiCの1000Kの時の  $a$  軸， $c$  軸を膨張させたときの振動の自由エネルギーである． $E_{fix}$ は膨張させない時の自由エネルギーである． $E_{min}$ は各温度の時の振動の自由エネルギーの極小値である．この自由エネルギーの極小値を  $c/a$  を固定しない場合の自由エネルギーとする．図3.25では膨張させない時のエネルギーと振動の自由エネルギーの極小値では0.9204160[kJ/mol] 低くなっている．

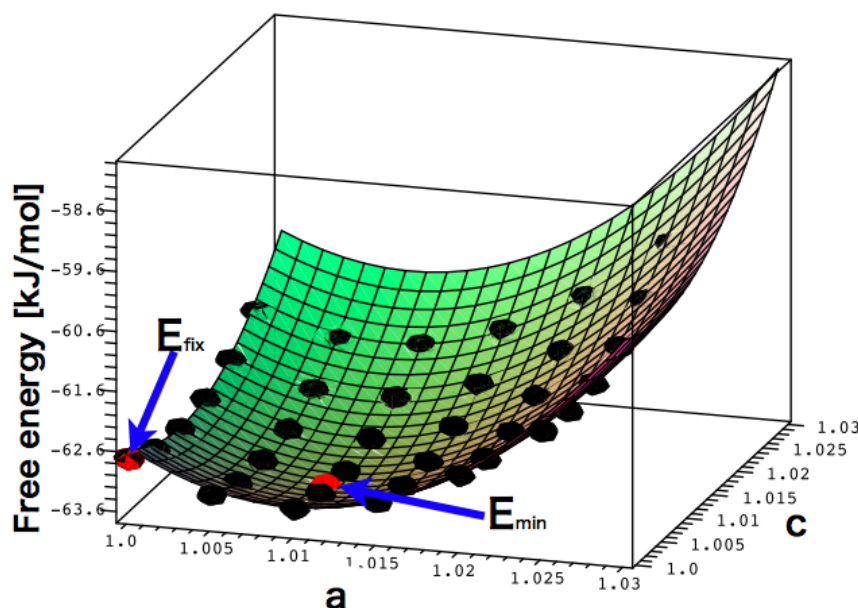


図 3.25: 4H SiC の1000K 時の  $c/a$  を変化させた振動の自由エネルギー．

図3.26は4H-SiCの2000Kの時の  $a$  軸， $c$  軸を膨張させた振動の自由エネルギーである． $E_{fix}$ は膨張させない時の自由エネルギーである． $E_{min}$ は2000Kの時の振動の自由エネルギーの極小値である．図3.26では膨張させない時のエネルギーと振動の自由エネルギーの極小値では2.436058[kJ/mol] 低くなっている．

図3.27は6H-SiCの1000Kの時の  $a$  軸， $c$  軸を膨張させた振動の自由エネルギーである． $E_{fix}$ は膨張させない時の自由エネルギーである． $E_{min}$ は1000Kの時の振動の自由エネルギーの極小値である．図3.27では膨張させない時のエネルギーと振動の自由エネルギーの極小値では0.992297[kJ/mol] 低くなっている．

図3.28は6H-SiCの2000Kの時の  $a$  軸， $c$  軸を膨張させた振動の自由エネルギーである． $E_{fix}$ は膨張させない時の自由エネルギーである． $E_{min}$ は2000Kの時の振



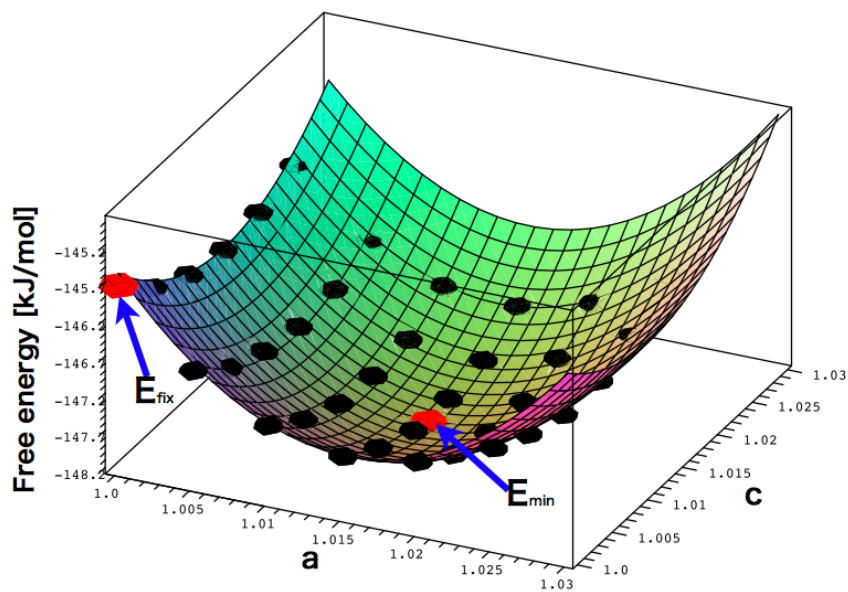


図 3.26: 4H SiC2000K 時の  $c/a$  を変化させた振動の自由エネルギー .

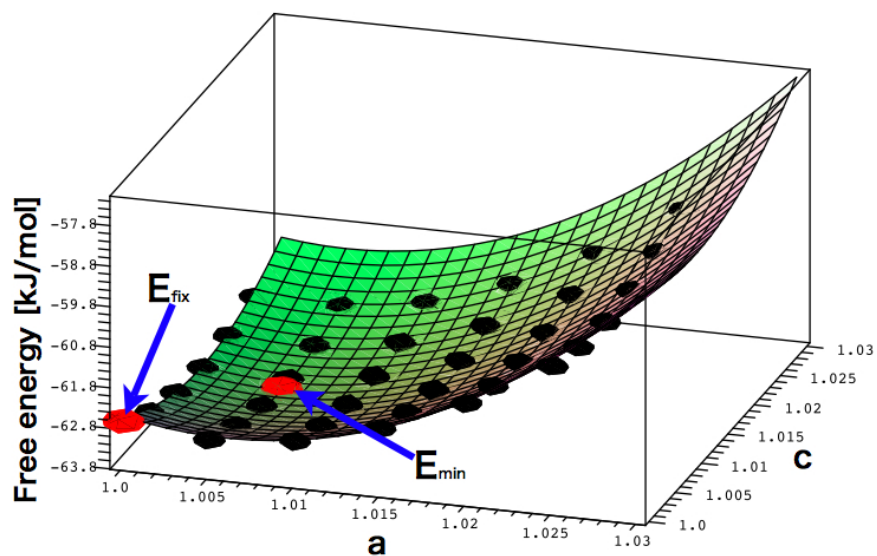


図 3.27: 6H SiC1000K 時の  $c/a$  を変化させた振動の自由エネルギー .

動の自由エネルギーの極小値である．図 3.28 では膨張させない時のエネルギーと振動の自由エネルギーの極小値では 2.348668[kJ/mol] 低くなっている．

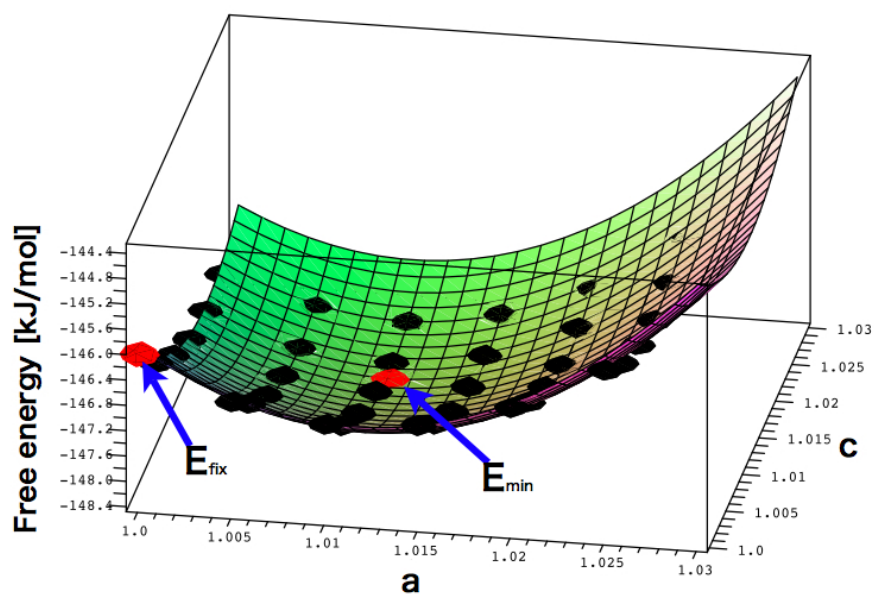


図 3.28: 6H SiC2000K 時の  $c/a$  を変化させた振動の自由エネルギー．

### 3.6.3 自由エネルギー

図 3.29 は 3C 4H 6H-SiC の温度に対する自由エネルギーを出したものであるが、温度に対してエネルギーの差がないことが分かる。しかし、図 3.30 は 4H-SiC を基準にして温度に対する自由エネルギーを出したものである。こちらは、温度に対してエネルギーの差があることが分かる、低温では 4H-SiC、高温では 6H-SiC が最も安定な構造であり、中間温度の自由エネルギーは  $3C > 4H > 6H$  となっており、これは、温度に対する結晶多形の発生確率の結果と一致しており、結晶成長させるときの実験結果とも一致している。

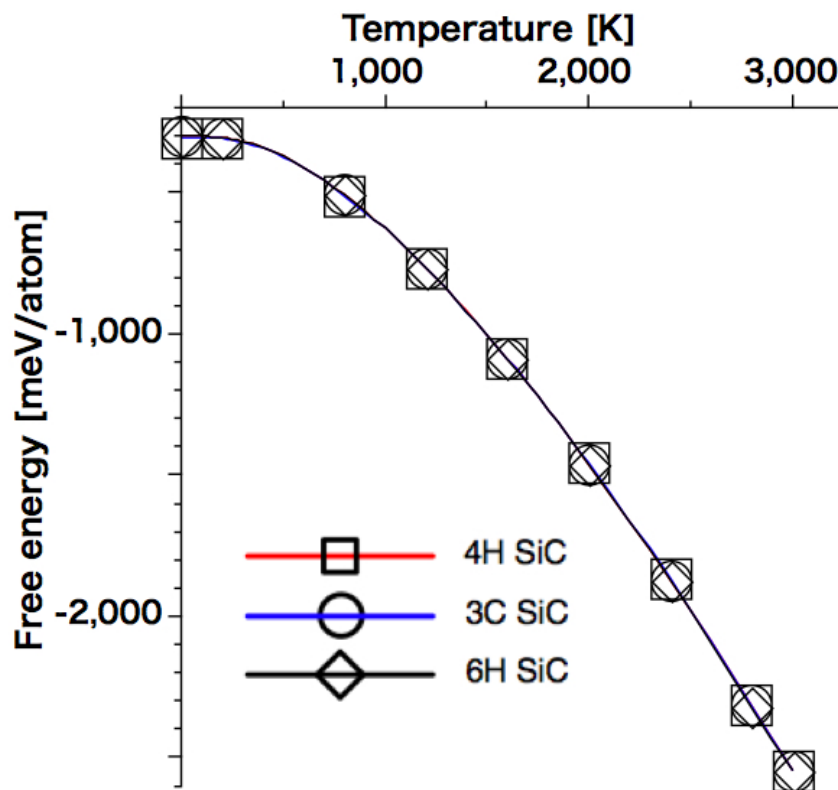


図 3.29: SiC の振動の自由エネルギーから求めた温度依存性。

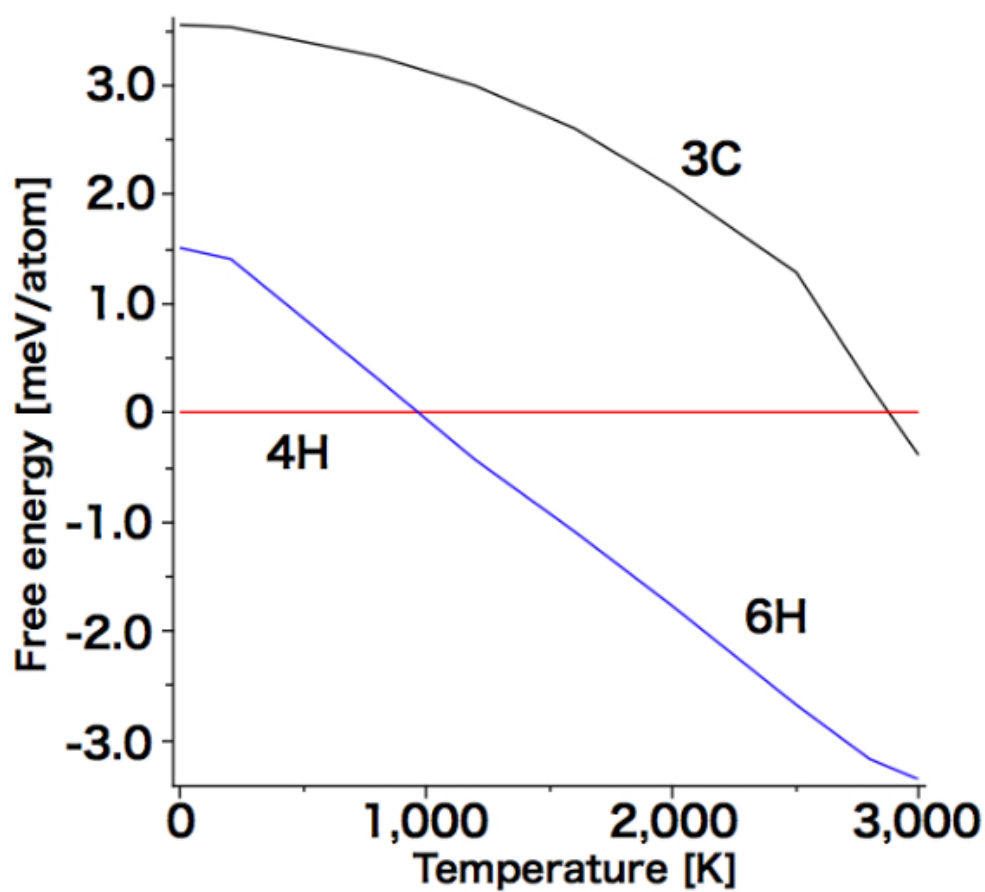


図 3.30: 4H を基準にとった , SiC の振動の自由エネルギーから求めた温度依存性 .

## 第4章 まとめ

本研究では、振動の自由エネルギーの求め方は擬調和振動子近似である phonon-DOS 法を用いて計算した。またそれを 3C, 4H, 6H-SiC に適用し計算を行った。その結果、図 4.1 ような一定体積及び体積変化させた場合の自由エネルギーの温度依存性が得られた。

- 低温では 4H が最安定であるという新たな知見を得た。
- 一定体積では結晶多形の安定性は中間温度域で 3C, 4H, 6H の順に大きくなっている。
- 熱膨張による体積変化を考慮すると結晶多形の安定性が中間温度域から高温温度域にかけての広範囲で 3C, 4H, 6H の順に大きくなっている。

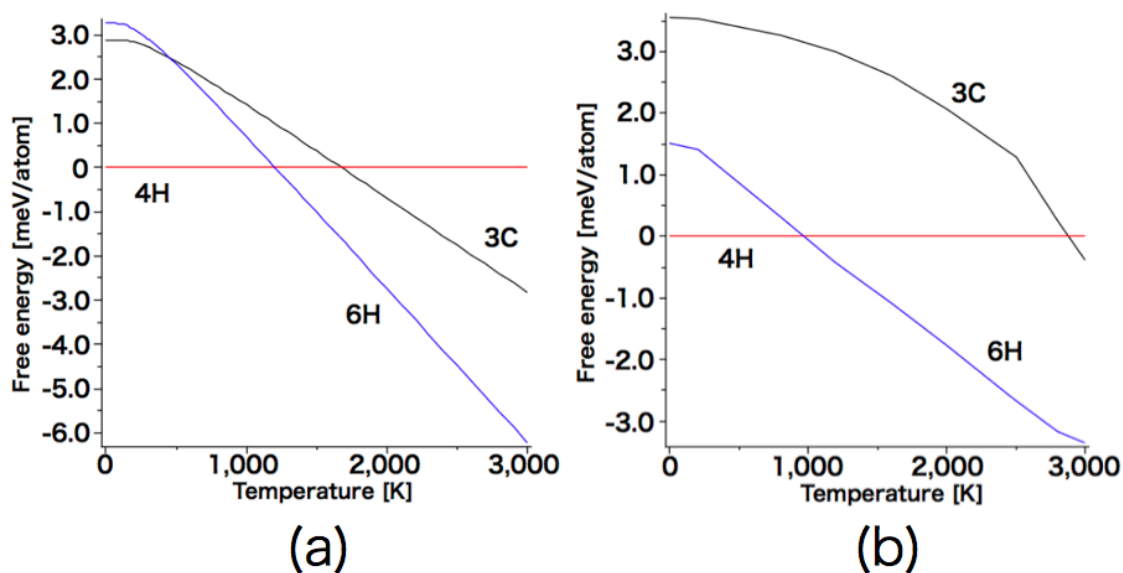


図 4.1: 4H を基準にとった SiC の振動の自由エネルギーから求めた温度依存性。(a) 一定体積の場合 (b) 体積変化をした場合

## 参考文献

- [1] 松波弘之 著, 半導体 SiC 技術と応用, (日刊工業新聞社,2003)
- [2] Y. Inomata, A. Inona, M. Mitomo, H. Sudzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 76(1968)313
- [3] Hansen, M. & Anderko, K. *Constitution of binary alloys*. 2nd Ed., McGraw-Hill N.Y., pp.353-365, 1958
- [4] A.P.Sutton and R.W.Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, (Oxford Science 2001)278
- [5] A.P.Sutton, *Phil.Mag.A.*, 60(1989)147
- [6] VASP マニュアル <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>
- [7] W.Cochran, 小林正一 福地充 訳, 格子振動 (固体物性シリーズ 3) 丸善
- [8] C.Kittel, 宇野良清 津屋昇 森田章 山下次郎 訳, 固体物理学入門 上, 丸善
- [9] G.Burns, 小島誠治 澤田昭勝 中村輝太郎 訳, 固体の諸性質, 東海大学出版会
- [10] O. Madelung, ed. *Data Science and Technology, Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, (1991)
- [11] Z. Li and R. C. Bradt Thermal expansion of the cubic (3C) polytype of SiC, *Journal of Materials Science* Vol. 21(1986) pp4366-4368
- [12] Z. Li and R. C. Bradt Thermal expansion of the hexagonal (4H) polytype of SiC, *Journal of Applied Physics* Vol. 60(1986) pp612-614
- [13] Z. Li and R. C. Bradt Thermal expansion of the hexagonal (6H) polytype of SiC, *Journal American Ceramic Society* Vol. 69(1986) pp863-866

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なる御指導および御教示を賜りました関西学院大学理工学部情報科学科西谷滋人教授に深く感謝の意を表すとともに，厚く御礼申し上げます．

また，常に有益なご助言を頂きました坂本憲様，西川篤史様に深く感謝申し上げます．そして，折に触れご助言を頂きました関西学院大学理工学部情報科学専攻西谷滋人研究室の皆様にも深く感謝の意を表します．最後になりましたが，卒業されました第一期，第二期関西学院大学西谷滋人研究室の皆様にも心から感謝の意を表します．

# 付 録 A MedeA による PHONON の使用法

## A.1 手順

1. MedeA を用いてセルを作る .
2. 第一原理計算ソフト VASP を用いて原子にかかる力を求める .
3. かかった力のデータを PHONON に入力しフォノン分散関係 , 状態密度を計算する .


このような手順によりフォノン分散曲線 , 状態密度を求める . 具体的には 3C 4H 6H SiC の格子のエネルギーが最低となるときの計算について述べる .

## A.2 セルの作成

### A.2.1 モデルウィンドウを開く

File では新しいファイル作成したり , すでにあるファイルを読み込んだりすることができる . ここでは , 新しいファイルの作成する . MedeA のメインメニューから「File > New」を選択する . そしたら , 周期境界を示すボックスのみが表示された「Untitled」の名前がついたウィンドウが表示される .

### A.2.2 対称性の設定

1. まず , 対称性の情報を入力する .
2. MedeA のメインメニューから「Edit > Edit structure...」を選択する . または , モデルウィンドウ上でマウス右クリックし「Edit Symmetry...」を選択する .
3. 「Strucute Editor」が表示される . 現在の対称性は P1 となっている「Space-group:」の右にある  のボタンをクリックする . 3C SiC の対称性は F-43m 4H 6H-SiC の対称性は P6<sub>3</sub>mc なので「Primitive」のリストの中から選択して OK のボタンをクリックする .



### A.2.3 格子定数の設定

1. 続いて、格子定数を変更する。デフォルトでは、新しい格子の定数は  $a=b=c=10$  ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  になっている。
2. MedaA のメインメニューから「Edit > Edit strucute」を選択し、「Structure Editor」を開いたら、「Cell」タブを選択する。または、モデルウィンドウ上では右クリックし、「Edit Cell...」を選択する。
3. 3C SiC は対称性が F-43m と規定されているため、a 軸の長さのみ変更可能になっている。3C SiC の格子定数はおよそ 4.36 なので、A:の右のボックスに 4.36 と入力する。

表 A.1: 3C SiC の格子定数の例。

A	B	C	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
4.36	4.36	4.36	90	90	90

4. 4H 6H SiC は対称性が P6<sub>3</sub>mc と規定されているため、a,c 軸の長さのみ変更可能になっている。4H SiC の a,c 軸の格子定数はおよそ 3.08 , 10.05 なので、A:の右のボックスに 3.08 , C:の右のボックスに 10.05 と入力する。
5. 6H SiC の a,c 軸の格子定数はおよそ 3.08 , 15.12 なので、A:の右のボックスに 3.08 , C:の右のボックスに 15.12 と入力する。

表 A.2: 4H SiC の格子定数の例。

A	B	C	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
3.08	3.08	10.05	90	90	120

表 A.3: 6H SiC の格子定数の例。

A	B	C	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
3.08	3.08	15.12	90	90	120

6. 画面上の周期境界を表す黒い線上にマウスカーソルを持っていくと、MedeA ウィンドウの下に以下に表示されて、格子定数がわかる。

4H SiC の場合

Cell edgers: 3.0800 3.0800 10.0500	Cell angles: 90.00 90.00 120.00
------------------------------------	---------------------------------

## A.2.4 原子の入力

1. MedeA のメニューから 「Edit , Edit structure... 」を選択し , 「Structure Editor 」を開いたら , 「Add Atom」タブを選択する . または , マウス右クリックから 「Add Atom..」を選択し , Structure Editor を開く .
2. まず , C 原子を挿入する . Element 部分にはデフォルトで C が入っているので , そのまま SiC の C を挿入していく . Si 原子はキーボード入力で Si と変更するか , その右側にあるアイコンをクリックして , 周期律表を開き Si を選択する .

表 A.4: 3C SiC の原子位置の例 .

Name	X	Y	Z
Si	0	0	0
C	0.25	0.25	0.25

表 A.5: 4H SiC の原子位置の例 .

Name	X	Y	Z
Si	0	0	0
Si2	0.33333	0.66667	0.25
C	0	0	0.17
C2	0.33333	0.66667	0.43750

表 A.6: 6H SiC の原子位置の例 .

Name	X	Y	Z
Si	0	0	0
Si2	0.33333	0.66667	0.66667
Si3	0.33333	0.66667	0.33333
C	0	0	0.125
C2	0.33333	0.66667	0.45833
C3	0.33333	0.66667	0.79167

## A.3 VASP の計算

### A.3.1 計算設定

1. SiC の構造の最適化を計算する . MedeA メインメニューから「Tools > VASP.4.6」を選択する . しばらくするとメインメニューに VASP.4.6 が追加されるので , 「VASP.4.6 > RUN」を選択する .
2. Calculation タブで以下の設定を行う .
  - Type of calculation を Single Point から Structure Optimization に変更する .
  - Structure Optimization Parameters の 3 つのチェックボックス全てをチェックする .
  - Tile は 4H-SiC なら 4H-SiC などと入力するとよい .
  - 設定が終わったら Run ボタンをクリックする .

### A.3.2 計算実行

1. キューとプライオリティの指定を行う .
2. キューは takeda3 と remote がありお互い 4 つの Job を実行することができ , それ以上の Job を実行すると待ち状態 (pending) になる .
3. プライオリティは優先度のことであり , 数を多くすると優先度が上がり , 小さくすると優先度が下がる . デフォルトでは 5 になっている .
4. 設定が終わったら Run ボタンをクリックする .

### A.3.3 計算結果

1. MedeA メインメニューの「Job Control > View and Job Control」を選択する . しばらくすると , ウェブブラウザが起動し , ジョブ制御画面が現れる .
2. 黒いバーの中あるいはパイパーリンクされている Jobs をクリックすると , ジョブ一覧表が表示される .
3. ジョブの番号が割り当てられている . Status の部分には現在のジョブの状態が分かる . Status 部分には以下の状態が存在する .
  - running 計算が実行されている状態 .

- pending     計算がキューの中に投入されたが待ちになっている状態 .
  - finished     既に計算が終了している状態 .
  - error     計算に何らかの不具合が生じ , エラーとなってしまった状態 .
  - suspended     ジョブサーバ (ジョブを管理するプログラム) に不具合が生じ ,  
計算が止められてしまった状態 .
4.    Status が finished になった番号をクリックする .
  5.    Available Output Files の一番の上のファイル Job.out をクリックする . これ  
のファイルが計算のサマリになる .
  6.    Job.out ファイルの中には計算条件 , 計算結果 ( 構造 , エネルギー , 力 , 圧  
力 , 計算時間 ) に関する情報が収められている . 構造最適化計算を行った場  
合は計算前後の構造についての情報が入っている . 構造最適化の結果 , 元の  
格子からわずかに格子が収縮した状態で安定構造が求まっている .

## A.4 Phonon の計算

1.    構造最適化計算の結果得られた安定構造はデータベースに収められており ,  
モデルウィンドウで開くことができる . MedeA のメインメニューから 「 File  
> Open 」 を選択し Previous Dalculation を選択する .
2.    これまでの計算に使用した構造の一覧が表示されるので 「 minimized: 4-SiC 」  
などの minimized どのしている項目を選択し , [insert >> ] ボタンをクリック  
すると , 「 Available 」 から 「 Curennt 」 覧に移動する . OK ボタンをクリック  
すると , 結晶が表示される .
3.    MedeA メインメニューから 「 Tools > Phonon 」 を選択する . しばらくすると  
メインメニューに Phonon が追加されるので , 「 Phonon > RUN 」 を選択  
する .
4.    Phonon Simulation では特に設定を変えない . Run ボタンをクリックし計算  
を開始させる .