

# 卒業論文

## SiCの表面エネルギーの第一原理計算

関西学院大学 理工学部 情報科学科  
5688 藤井 将平

2009年 2月

指導教員 西谷 滋人 教授

## 概 要

SiC は近年、家庭や工場で使われる電気エネルギーの熱損失等を大幅に削減可能な半導体材料として注目されている。SiC は現在使用されている Si 半導体に比べると高耐圧、低損失であり、さらに熱伝導率が高い。加えて、Si の 3 倍のバンドギャップを持ち、融点が高いことから、高温状態でも動作が可能である。

現在 SiC のバルク成長には気相成長法が主に使用されており、原理的に低欠陥な結晶作成が可能な液相成長法の開発は困難と考えられてきた。ところが、温度勾配を結晶成長の駆動力とするのではなく、結晶表面のエネルギー差を駆動力とし、高品質の SiC の単結晶を生成する成長手法が関西学院大学の金子教授らによって開発された。これは液相成長法である準安定溶媒エピタキシー (Metastable Solvent Epitaxy) と呼ばれている。

MSE は未だに成長機構に不明な点が多く、SiC 単結晶の結晶表面が原子レベルでどのような構造であるかは定かではない。MSE では、4H-SiC を基板、3C-SiC を原料板として使用し、その間に溶媒として液体 Si の薄膜を挟み込むことで、SiC を Si の準安定溶媒からエピタキシャル成長させる。ところが、このプロセスにおける結晶成長の制御には表面エネルギーの方位依存性を明らかにする必要がある。そこで、本研究では、SiC の代表的な結晶表面において第一原理計算を行い、表面エネルギーを計算し、成長しやすい面の検討を行った。その結果、以下の知見が得られた。

表面エネルギーを計算した結果、3-, 4H-, 6H-SiC の (0001) 面, (11-20) 面, (1-100) 面の中で最も安定なのが 3C-SiC の (0001) 面であるということ。また各面の表面エネルギーは 3C, 4H, 6H-SiC のいずれの多形でもほぼ同じ値となり、いずれの多形も 0001 面が最も小さくなった。MSE の実験によると 0001 面が最も面積が大きく平坦な成長を見せているため、この計算結果は実験結果を裏付けるものとなったといえる。

# 目次

第 1 章	序論	2
1.1	半導体炭化ケイ素の歴史	2
1.2	SiC の結晶構造	3
1.3	単結晶 SiC の面方位	4
1.4	SiC の物性	6
1.5	単結晶成長プロセス	8
1.5.1	従来の SiC の結晶成長法	8
1.5.2	MSE	9
1.5.3	MSE プロセスの素過程	10
第 2 章	計算原理	12
2.1	従来の計算	12
2.2	ケミカルポテンシャルによる計算	12
2.2.1	ケミカルポテンシャル	12
2.3	表面エネルギーの計算手法	14
2.3.1	計算対象とする SiC の表面	14
2.4	実際の表面エネルギーの計算の仕方	18
2.5	SiC のモデル作成	18
2.5.1	格子モデル構築	18
2.6	MedeA について	24
2.7	平面波基底擬ポテンシャル法について	25
第 3 章	結果および考察	26
3.1	計算結果	26
3.2	考察	31
第 4 章	総括	32
付 録 A	”First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga-and As-stabilized GaAs(100) surface”の和訳	35

# 第1章 序論

## 1.1 半導体炭化ケイ素の歴史

半導体炭化ケイ素 (SiC) は、Si と C という地球上に多く存在する元素から構成されているにもかかわらず、天然には隕石中にわずかに見出せるだけで、大きな結晶塊は存在しない。しかし、研究上では19世紀の初めにはその存在が知られており、歴史的には最も古い化合物半導体の一つである。

SiCが半導体として研究されるようになったのは、1955年に昇華法 (Lery 法) [1] により高純度の SiC 単結晶が得られるようになってからである。しかし、レーリー法は自然核発生を利用する結晶成長技術であるために、結晶の大きさは10mm角ほどで、形も不揃いであったため、工業的には適さなかった。また、Si 素子の驚異的な発展により、SiC 素子の研究開発は1970年代には下火になってしまった。しかし、1981年に Tairov らによって開発された改良レーリー法により大きな 6H-SiC 単結晶のインゴットが得られるようになる。改良レーリー法は、温度勾配を設けた成長系内を不活性ガスで満たすことにより原料の輸送過程を制御し、さらに種結晶を使うことにより結晶成長の各生成過程を制御することがバルク結晶成長法として大きなブレイクスルーとなった。一方、エピタキシャル成長においては、1987年に (0001) Si 面から数度傾いた結晶面を用いることによりステップでの成長を促進させる、「ステップ制御エピタキシー」が開発され、成長ポリタイプの制御、成長表面の平坦化と成長表面の低温化が達成された。これと同時期に米国のベンチャー企業から 6H-SiC ウエハの市販が始まり、良質な基盤結晶とエピタキシャル膜が得られるようになったことで、SiC は半導体素子用材料として再び注目されるようになった。素子化技術においては、1980年代以降、SiC は多くの青色発光候補材料で困難であった pn 接合が可能であったことから、青色発光ダイオード素子の有力な材料として研究開発が進められていた。しかし、1993年に窒素化合物半導体で高輝度青色発光素子が開発されると、間接遷移型半導体である SiC は、研究対象からはずれ、その後は、高パワー、高周波パワーデバイスが主な研究開発のターゲットとなった。[1]

しかし近年、再び SiC は家庭や工場で使われる電気エネルギーの熱損失等を大幅に削減可能な半導体材料として注目され始めた。また、現在 SiC のバルク成長には気相成長法が主に使用されており、原理的に低欠陥な結晶作成が可能な液相成長法の開発は困難と考えられてきた。しかし、液相成長法である準安定溶媒エピタキシー (Metastable Solvent Epitaxy) が確立された。そこで、その MSE プ

プロセスにおける結晶成長の制御には表面エネルギーの方位依存性を明らかにする必要があるとされている。

## 1.2 SiC の結晶構造

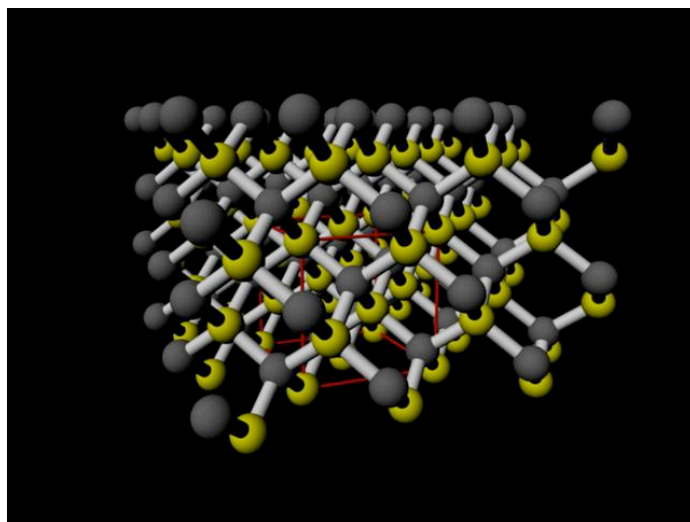


図 1.1: 3C-SiC の結晶構造.

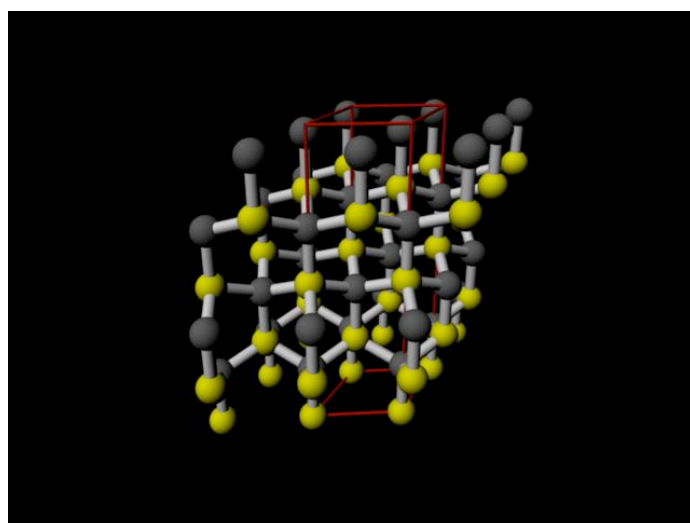


図 1.2: 4H-SiC の結晶構造.

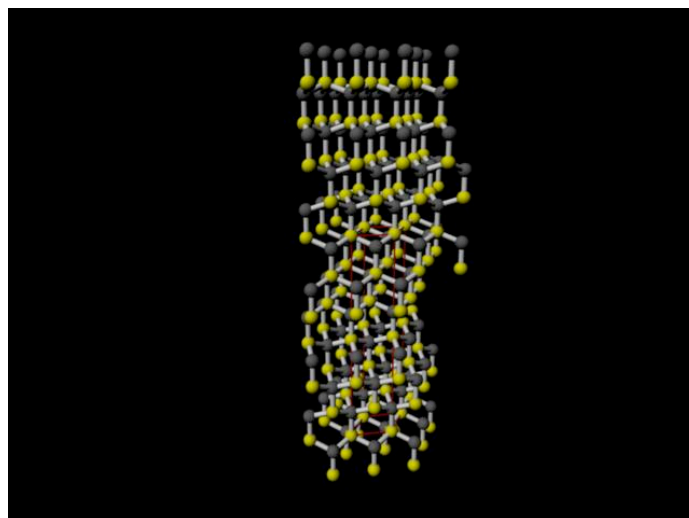


図 1.3: 6H-SiC の結晶構造.

図 1.1, 1.2, 1.3 はそれぞれ 3C-, 4H-, 6H-SiC の結晶構造である. 赤線で囲まれているのがそれぞれのユニットセルである. 3C-SiC は炭素原子が 3 周期で立方晶をなし, 4H-, 6H-SiC は炭素原子がそれぞれ 4 周期, 6 周期で六方晶をなす結晶構造である.

SiC はケイ素 (silicon:Si) と炭素 (carbon:C) の 4 族原子同士から構成された唯一の化合物である. Si が C より電気陰性度が高いことにより約 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 軸方向に対して多様な積層構造をとることができる. また 100 種類以上の結晶多形が存在する. 結晶多形とは一次元的な積層構造の異なる結晶構造を表す. 多くの結晶多形の中でも発生確率の高い 3C-, 4H-, 6H-SiC である (図 1.6). 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, 結晶系の頭文字を組み合わせで表されている. 立方晶は 3C のみで, これを  $\beta$ -SiC, その他を  $\alpha$ -SiC と呼んだりもする. 結晶多形によって種々の物理的特性が異なるため, 応用上重要な意味を持つてくる.

### 1.3 単結晶 SiC の面方位

本研究では, 典型的な面である 3 面を対象としている. 立方晶をなす 3C-SiC は, (111) 面, (1-10) 面, (11-2) 面. また, 六方晶をなす 4H-, 6H-SiC では, (0001) 面, (11-20) 面, (1-100) 面の表面エネルギーの計算を行った.

(0001) 面, (11-20) 面, (1-100) 面を簡単な六方晶の図と MAYA によって視覚化された結晶モデルを用いて説明する. また, 以下の図では 4H-SiC の結晶モデルを使用している.

#### (0001) 面

この面は $\alpha$ -SiCにとって最も基本となる面である。この面は昇華法により成長したバルク結晶からも多く切り出せる面であり、貴重なSiCバルク結晶の有効利用という観点からも最も優れた面である。結晶学的にこの面を見ると、最表面原子は1層下の3つの原子と結合を持っている。そして、最表面原子がSi原子の面を(0001)面またはSi面と呼び、最表面原子がC原子の面を(000-1)面またはC面と呼ぶ。SiCは12%のイオン結合性を有した共有結合により結ばれており、Si原子とC原子の電気陰性度は異なる。このため、Si原子はわずかに正に帯電しており、C原子が並んだC面とSi原子が並んだSi面はそれぞれ極性を有している。

#### (11-20) 面

この面は、 $\alpha$ -SiCにとって最も基本となる(0001)面に対して垂直な、代表的な面の一つであり、(0001)から[11-20]方向に $90^\circ$ 傾けた面である。この面は、 $\alpha$ -SiCの周期的折り返し構造を反映したSi原子とC原子からなるジグザグの原子配列が表面を覆う。このため、この面は無極性面であり、電子移動度が高い、酸化速度が早いなどの特徴を有しており、MOSトランジスタの基板面として近年注目されている。

#### (1-100) 面

この面は、(0001)面と(11-20)面に対して垂直な面であり、(0001)から[1-100]方向に $90^\circ$ 傾けた面である。この面は、最表面のSi原子とC原子が同じ高さで表面を覆う。このため、この面は無極性面で、原子配列より平坦な面を作りやすい。

また、立方晶をなす3C-SiCの3面と六方晶をなす4H-, 6H-SiCの3面はそれぞれ、(111)面は(0001)面、(1-10)面は(11-20)面、(11-2)面は(1-100)面に対応している。(図1.4参照)

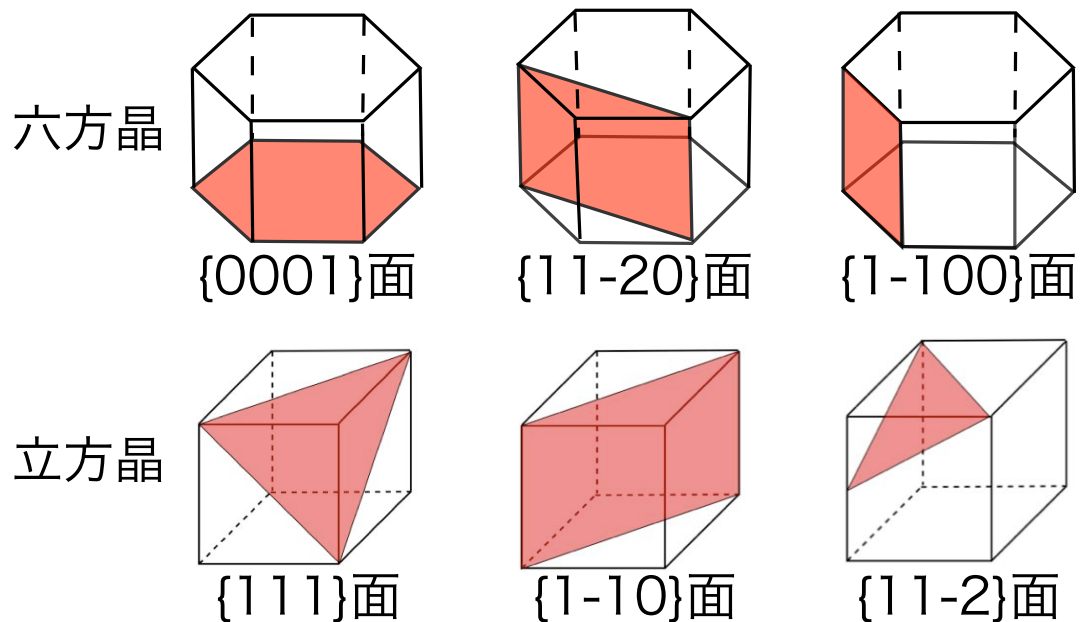


図 1.4: 計算対象の面.

## 1.4 SiC の物性

SiC は多くの結晶多形が存在し、それぞれ物性が異なる。SiC は Si と比べて約 3 倍バンドギャップが大きく、約 4 倍の熱伝導度と熱の放射能力が大きいため、大電力制御の半導体デバイスの適用において、高温まで安定な動作が可能で、破壊に対する耐量大きい。また、絶縁破壊電圧が Si に比べると大きく、Si パワーデバイスでは困難だった大容量と高速動作の両立が可能となる。

3C-SiC はポリタイプの中で唯一、立方晶をとり、結晶の対象性が高く、等方的であるため、デバイス設計が容易である。また、低温において良質な結晶が作製可能なため、大面積化によるコスト低減や、さまざまなデバイスへの応用などが魅力的である。また、従来、デバイス化研究 6H-SiC が用いられてきたが、4H-SiC の方が移動度は高く、移動度の異方性が小さいことから、パワーデバイス作製時に



半導体	Si	GaAs	SiC 3C	SiC 4H	SiC 6H	GaN	ダイヤモンド
結晶構造	Dia	ZB	ZB	Hex	Hex	WZ	Dia
格子定数 (Å)	5.43	5.65	4.36	$3.08^a, 10.05^c$	$3.08^a, 15.12^c$	$3.16^a, 5.12^c$	3.567
バンドギャップ $E_g$ (eV)	1.1135	1.428	2.2	3.02	2.86	3.39	5.47
熱伝導度 $\kappa$ (w/cmK)	1.51	0.54	4.9	4.9	4.9	1.3	20

図 1.5: 一般的な半導体材料 (Si, GaAs) と代表的なワイドバンドギャップ半導体 (SiC, GaN, ダイヤモンド) の物性値.

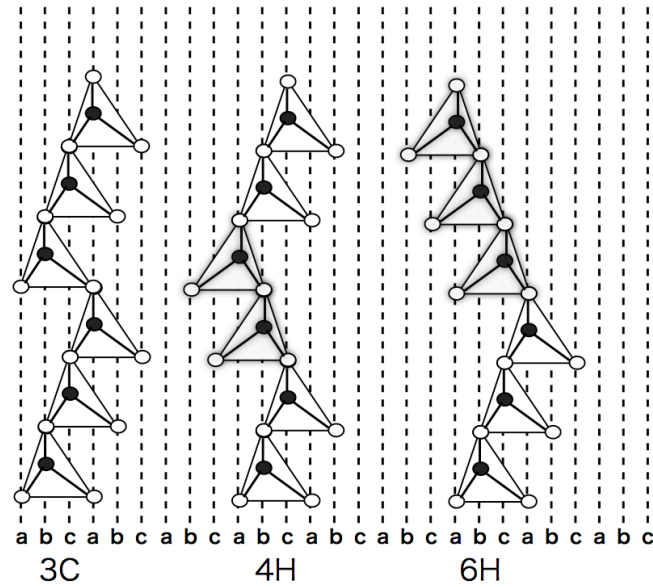


図 1.6: SiC 単結晶の結晶構造の (11-20) 面への投影図. 黒ボールが C 原子, 白ボールが Si 原子を表している.

高い性能が期待される。また、SiC は極性結晶であり、デバイス作製時に 0001 面を使う場合には (0001) Si 面と (000-1) C 面の選択がある。面方位によって SiC の結晶成長や酸化速度などが異なることや、成長の様相が違う。そのためデバイス設計には異方性も考慮しなくてはならない。

## 1.5 単結晶成長プロセス

### 1.5.1 従来の SiC の結晶成長法

#### 昇華法

昇華法は SiC 単結晶作成に用いられている最も一般的な手法であり、非熱平衡状態でプロセスは進行する。昇華法での SiC 単結晶の成長は閉ざされた黒煙るつぼの中で 2500 °C 程度の環境のもとで進行するため、その成長過程は明らかにされていない。しかし成長過程は大きく 3 段階に分けられる。まず原料である SiC が昇華し、Si,  $SiC_2$ ,  $Si_2C$  を主に含んだ昇華ガスとなり、次に昇華ガスが種結晶へと拡散によって輸送され、最後に昇華ガスが種結晶上で再結晶化するものと考えることができる。そのため SiC 単結晶の高品質化には昇華ガスの高純度化、また 2000 °C を超える環境に黒煙るつぼや断熱材がさらされるため、含有している不純物等の低減が必要であり、わずかな不純物が種結晶上で取り込まれただけで欠陥発生の原因となる。また、多種類のガスを多く含んだ昇華ガスを種結晶上に輸送しなければならないため、種結晶上でガス組成にムラが生じやすく、マイクロパイプ欠陥が生じやすい。

#### dip 法

dip 法とは液相から SiC の単結晶を成長させる手法である。液相成長法では気相成長法（昇華法）に比べ熱平衡状態で進行するためマイクロパイプ欠陥のような格子欠陥も少なく高品質な SiC 単結晶が得られると考えられる。しかし液体シリコン中の炭素溶解度（二元系溶液を用いた場合）が極めて低いため気相成長法に比べ、SiC 単結晶の成長速度が非常に遅く、単結晶成長には向かないと考えられてきた。ヒータ（高周波コイル）種結晶付近とるつぼのそこ付近に温度差をつけ、温度勾配を駆動力として結晶成長は進行する。dip 法ではこの液体 Si 中の炭素溶解度を二元溶液に第三元素（遷移金属）を加えた Si-C-X 系溶液を用いる事で液体 Si 中の炭素溶解度を飛躍的に上げ、成長速度を早めている。 [2]

### 1.5.2 MSE

液相成長法である準安定溶媒エピタキシー (Metastable Solvent Epitaxy) は 4H-SiC を seed (基板) とし, 3C-SiC を feed (原料板) としている. また seed と feed の間に液体 Si の薄膜をとり, 等温過程において feed 側は溶け出して, seed 側に SiC の単結晶が成長し, その時の駆動力は 3C-SiC と 4H-SiC の化学ポテンシャル差となっている. しかし, MSE はまだ成長機構に不明な点が多い. なお, MSE の環境下では, 薄膜なので液体 Si の対流が見られず, 3C-SiC から溶け出た C 原子は 4H-SiC への輸送が拡散によってのみ行われる.

図 1.7 は MSE の簡単な模式図であり, MSE を簡略化した図である.

図 1.8 は MSE による実際の SiC 単結晶の生成の様子を表した図である.

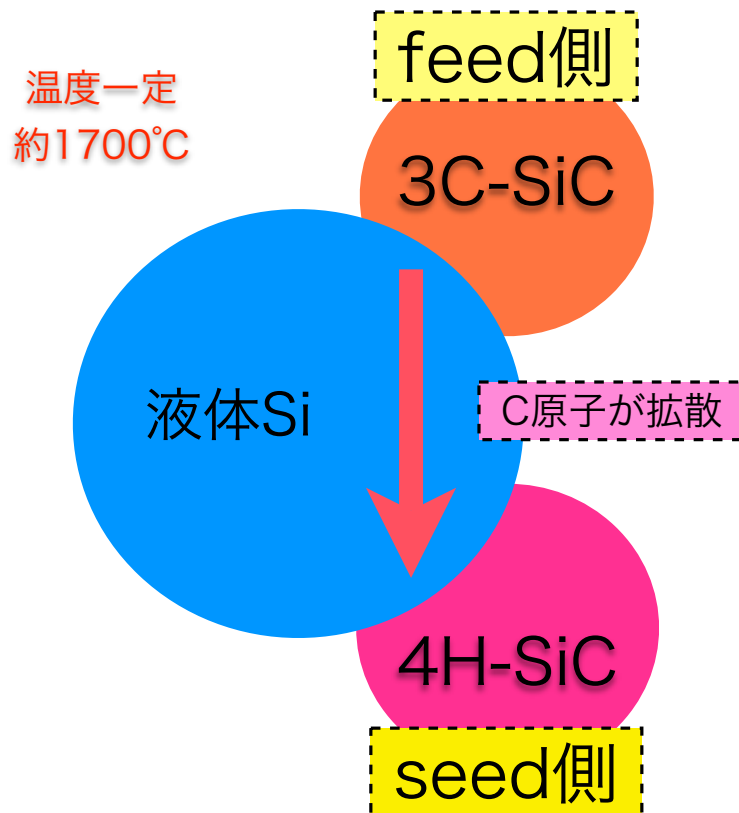


図 1.7: MSE の模式図.

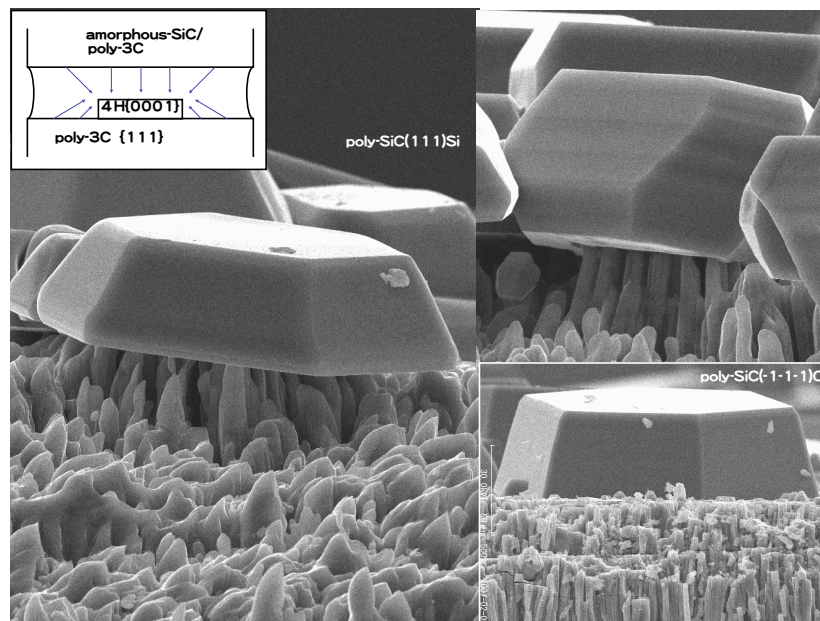


図 1.8: MSE による SiC 単結晶.

### 1.5.3 MSE プロセスの素過程

素過程とは素構造 (elementary structure; それ以上分解できない基本単位) によって構成される構造の挙動のことである. MSE プロセスにおいて素過程となるのは「拡散」, 「吸着」, 「放出」である.

図 1.8 に結晶表面の構造を示した. 結晶表面は図 1.9 に示されているようにテラス, ステップ, キンク, 空孔に大別する事が出来る. 結晶表面のテラスについての原子はテラスで拡散しながら, 徐々にステップの方へと近づいて行く. その後ステップからキンクへたどり着き, 結合し析出する.

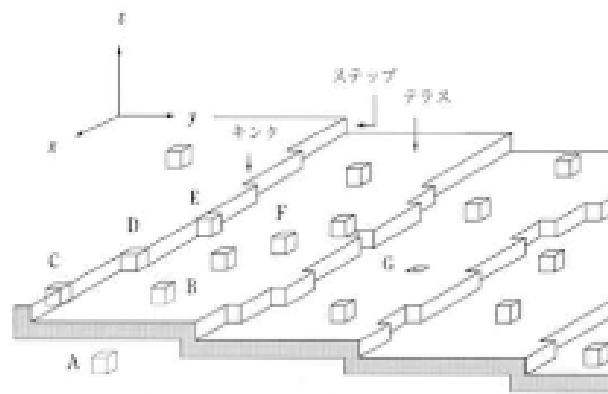


図 1.9: 結晶表面の構造.

## 第2章 計算原理

### 2.1 従来の計算

物質の表面エネルギーはバルクモデルからその面を切り出すのに必要なエネルギーとして定義される。従来の手法としてバルクモデルのエネルギーとスラブモデルのエネルギーから以下のような式で見積もってきた (図 2.1)。内容はまず、表面一原子あたりのエネルギー差を求める。 $E_{slab}$  をスラブモデルのエネルギー、 $E_{bulk}$  をバルクモデルのエネルギーとすると表面一原子あたりのエネルギー差  $\Delta E$  は次のように表す。

$$\Delta E = E_{slab} - E_{bulk} \leq 0 \quad (2.1)$$

次に面積を  $S$  とすると単位面積あたりの表面エネルギー  $E_{surf}$  を求めることができる。

$$E_{surf} = \frac{\Delta E}{S} \quad (2.2)$$

しかし、この計算では成長面の方位依存性を考慮できていない。そこで、以後ケミカルポテンシャルによる計算を行う。

### 2.2 ケミカルポテンシャルによる計算

#### 2.2.1 ケミカルポテンシャル

ケミカルポテンシャル (Chemical potential) は熱力学で用いられるエネルギー量で一般に  $\mu$  で表される。これはモルあたり (あるいは 1 分子あたり) のギブズエネルギーを意味し、通常は成分ごとに分けて考える。例えば成分  $i$  の化学ポテンシャルは  $\mu_i$  で表す。従って、ある反応系において各成分の化学ポテンシャルの総和はギブズエネルギーとなる。従ってギブズエネルギーは以下のように表現できる。

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (2.3)$$

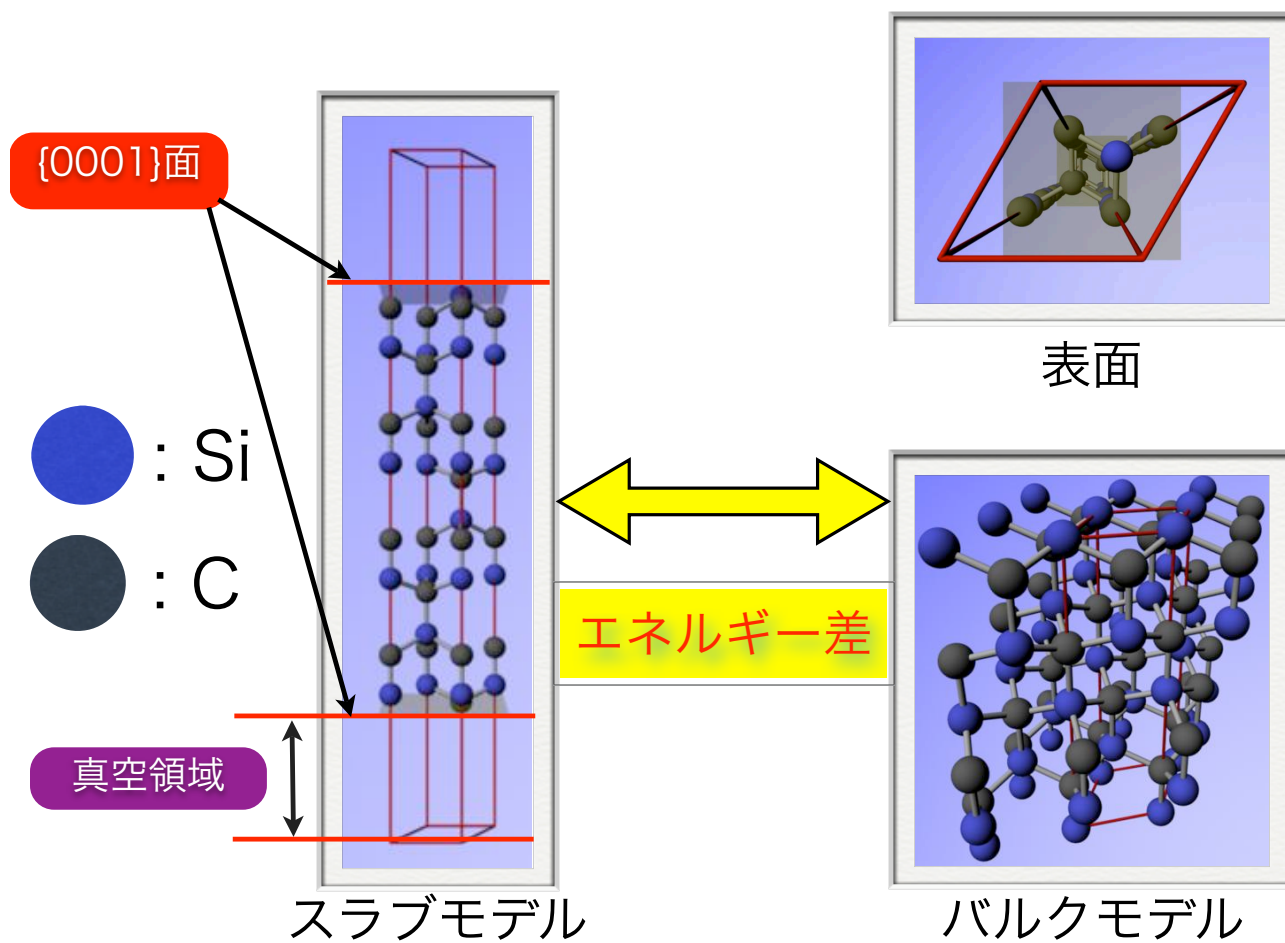


図 2.1: 4H-SiC のスラブモデル.

## 2.3 表面エネルギーの計算手法

以下の式を用いて表面エネルギーを求める．[3]

$$\mu_{Si} + \mu_C = \mu_{SiC(bulk)} \quad (2.4)$$

$$= \mu_{Si(bulk)} + \mu_{C(bulk)} - \Delta H_f \quad (2.5)$$

$$\mu_{Si(bulk)} - \Delta H_f \leq \mu_{Si} \leq \mu_{Si(bulk)} \quad (2.6)$$

$$\mu_{C(bulk)} - \Delta H_f \leq \mu_C \leq \mu_{C(bulk)} \quad (2.7)$$

$$E_{surface} = E_{SiC(slab)} - \sum_i \mu_i n_i \quad (2.8)$$

SiC の (0001) 面は，Si 面，C 面が交互に並ぶ極性面となっている．MedeA によるスラブモデルは c+軸方向面は Si 面で終端し，c-軸方向面は C 面で終端している．欠陥を有する面が Si 面，C 面の両方の面があるので，従来の手法ではこの両面と同一のエネルギーを持つ面として考えている．そこで，新たな手法では片方の面を Si 面または C 面で覆うことで，純粋な Si 面，C 面とする．しかし，そうするとスラブモデルでの Si と C の原子数が 1:1 でなくなるため，バルクモデルで差をとることができなくなる．そこで SiC 中のケミカルポテンシャルによって，スラブモデルからのエネルギー差を得る．

SiC バルク，Si バルク，C バルクのエネルギーから式 2.4，式 2.5 に従って SiC 中の Si，C のケミカルポテンシャルを求めた（式 2.6，式 2.7）．そして，式 2.8 のようにスラブモデルのエネルギーと，その原子数に応じたケミカルポテンシャルの差をとることで表面エネルギーを求めた．

### 2.3.1 計算対象とする SiC の表面

1. 3C-SiC の表面
2. 4H-SiC の表面
3. 6H-SiC の表面

図 2.2 から図 2.4 の図より，立方晶の (111) 面と六方晶の (0001) 面，立方晶の (1-10) 面と六方晶の (11-20) 面，立方晶の (11-2) 面と六方晶の (1-100) 面がいずれも等価である様子がわかる．



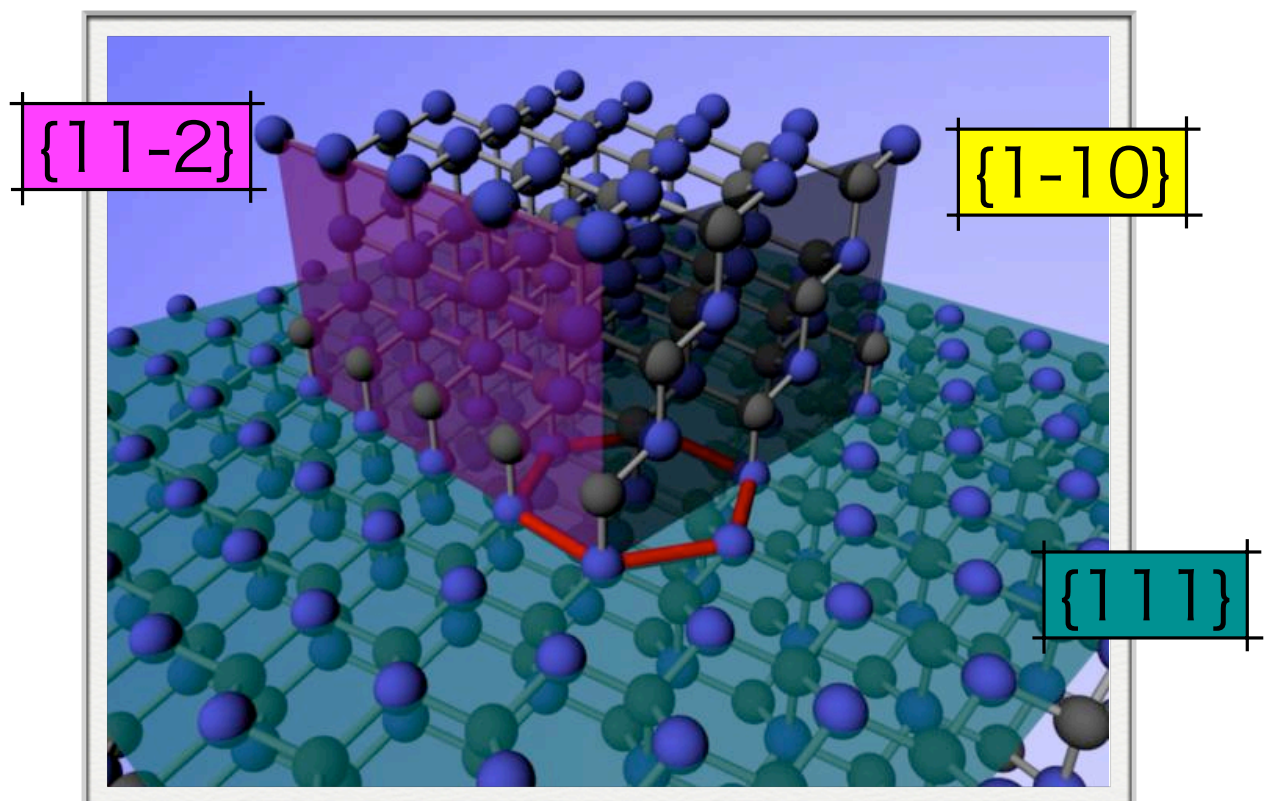


图 2.2: 3C-SiC Surface.

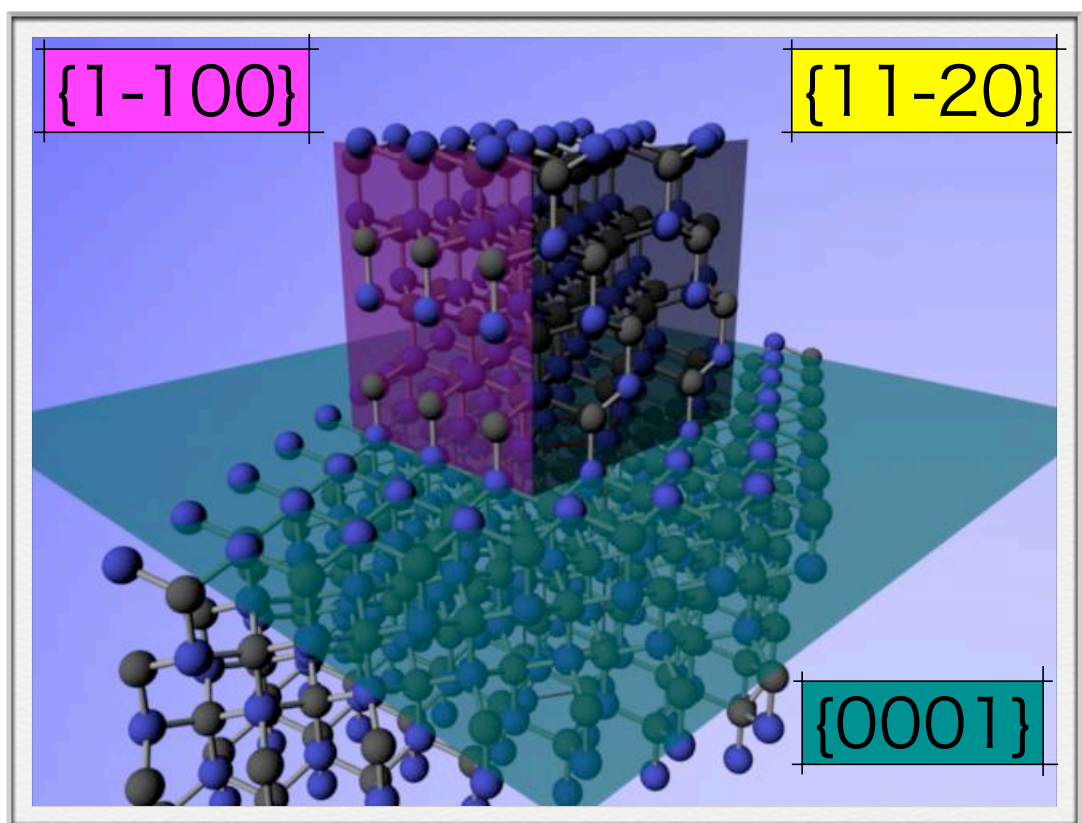


图 2.3: 4H-SiC Surface.

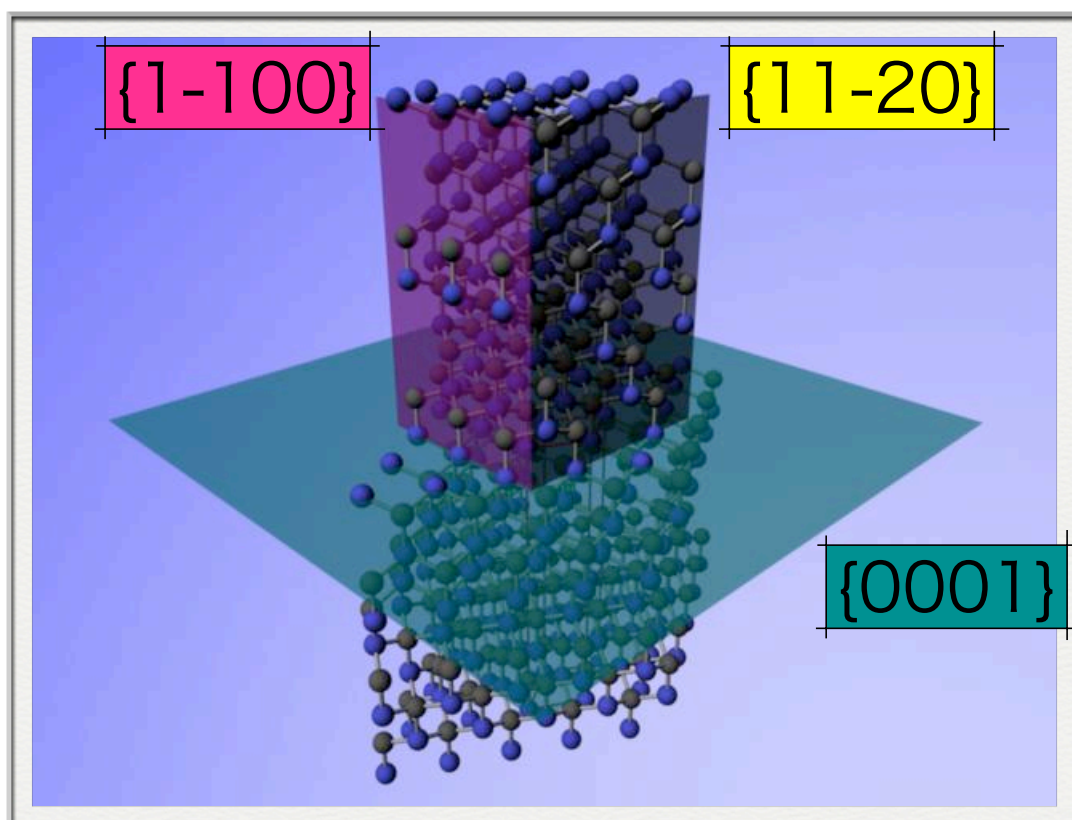


图 2.4: 6H-SiC Surface.

## 2.4 実際の表面エネルギーの計算の仕方

表面エネルギーを求める計算のながれについて簡単に説明する。次のような手順で行う。

1. MedeA というソフトウェアを使って SiC 多形のバルクモデルとダイヤモンド構造の Si, C のバルクモデル, 各面のスラブモデルを作成する。
2. 第一原理計算ソフトは VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて 1 で作成したスラブモデルのエネルギーを求める。
3. VASP で求めたスラブモデルのエネルギーとバルクモデルのエネルギー差を計算し, 表面エネルギーを求める
4. 1 から 3 を繰り返す。
5. なお (0001) 面は, Si 面と C 面が交互に並んでいる。そこで Si 面と C 面を区別するために図 2.7~図 2.12 のようなモデルを考えた。

そして, 計算結果の確認を行う。以下さらに詳しく説明していく。

## 2.5 SiC のモデル作成

### 2.5.1 格子モデル構築

図 2.7 から図 2.12 は欠陥を有する表面の被覆率が  $\theta$  Si=1,  $\theta$  Si=1/2,  $\theta$  Si=0 の場合のモデルであり, このモデルのエネルギーを求めた。

青色のボールは Si 原子, 黒色のボールは C 原子である。

Si-face とは  $\theta$  Si=1, Si-half とは  $\theta$  Si=1/2, C-face とは  $\theta$  Si=0 ( $\theta$  C=1), C-half とは  $\theta$  Si=1/2 ( $\theta$  C=1/2) の時のモデルの名前としている。

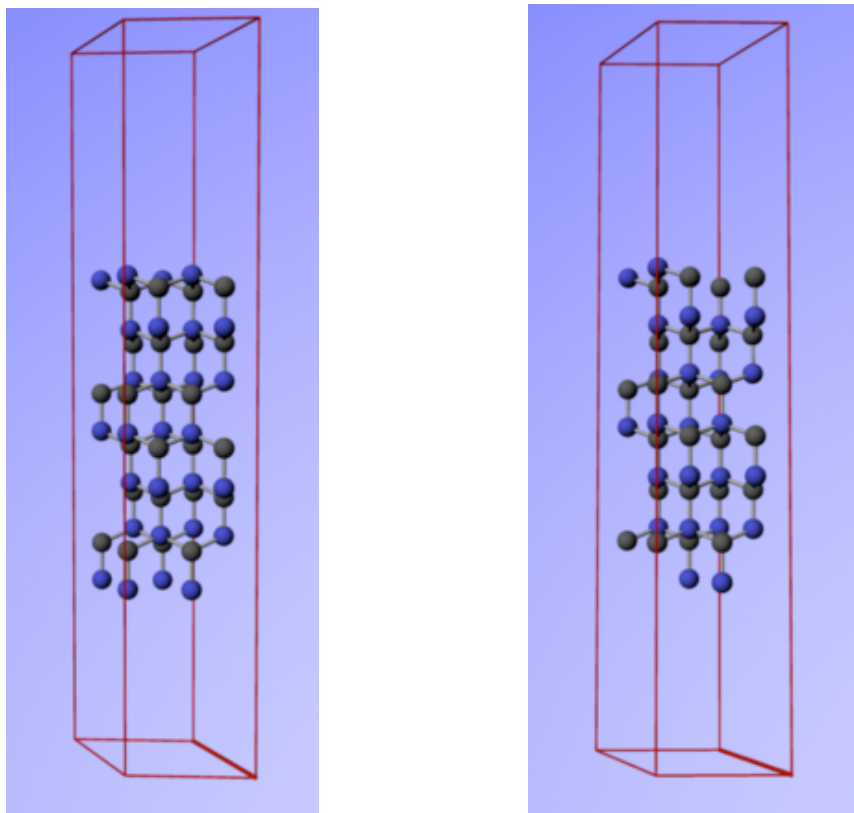


図 2.5: 左:3C-SiC のスラブモデルの Si-face 右:3C-SiC のスラブモデルの Si-half.

左図は 3C-SiC の被覆率を  $\theta_{\text{Si}}=1$  とするために, Si 原子をスラブモデルの下面に 4 つ加えた.

右図は 3C-SiC の被覆率を  $\theta_{\text{Si}}=1/2$  とするために, スラブモデルの上面の Si 原子を 2 つ除去し, 下面に Si 原子を 2 つ加えた.

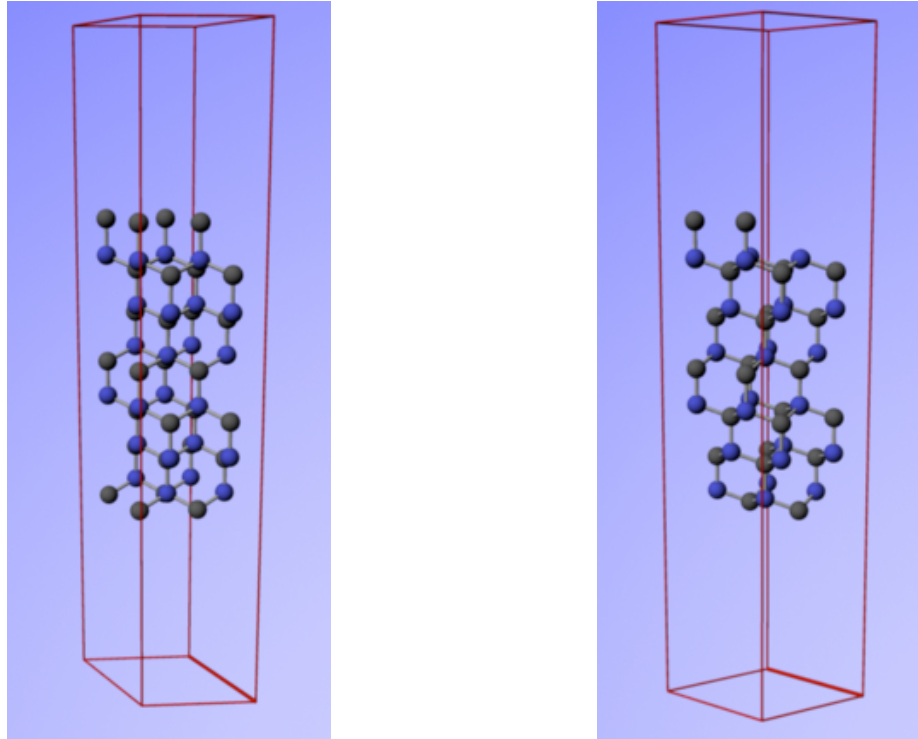


図 2.6: 左:3C-SiC のスラブモデルの C-face 右:3C-SiC のスラブモデルの C-half.

左図は 3C-SiC の被覆率を  $\theta$  Si=0 とするために, C 原子をスラブモデルの上面に 4 つ加えた.

右図は 3C-SiC の被覆率を  $\theta$  Si=1/2 とするために, スラブモデルの下面の C 原子を 2 つ除去し, 上面に C 原子を 2 つ加えた.

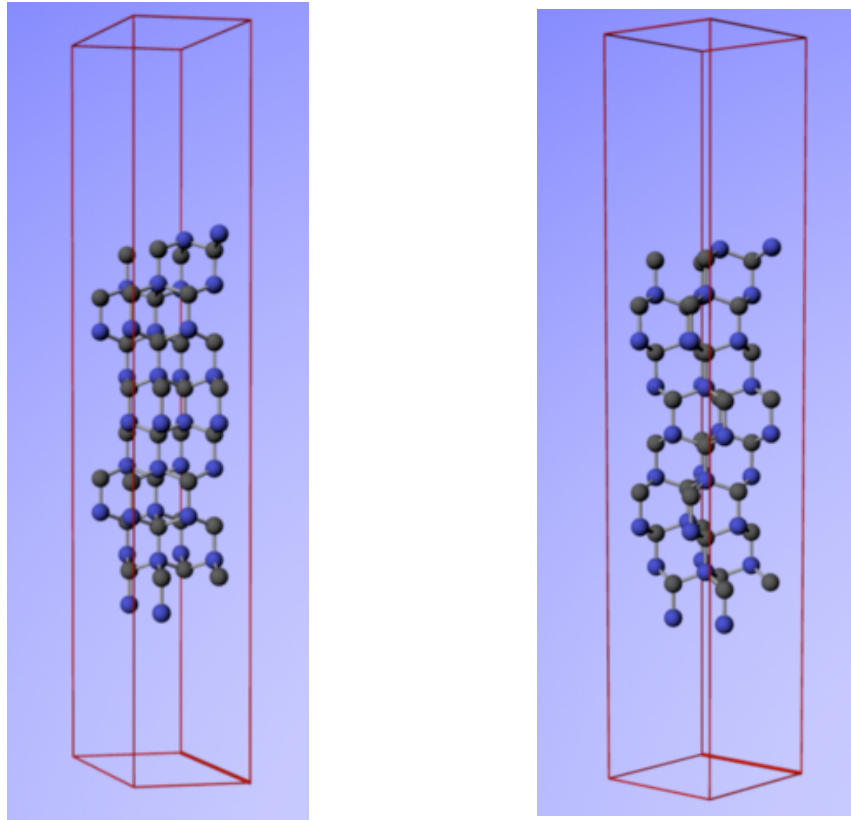


図 2.7: 左:4H-SiC のスラブモデルの Si-face 右:4H-SiC のスラブモデルの Si-half.

左図は 4H-SiC の被覆率を  $\theta_{\text{Si}}=1$  とするために, Si 原子をスラブモデルの下面に 4 つ加えた.

右図は 4H-SiC の被覆率を  $\theta_{\text{Si}}=1/2$  とするために, スラブモデルの上面の Si 原子を 2 つ除去し, 下面に Si 原子を 2 つ加えた.

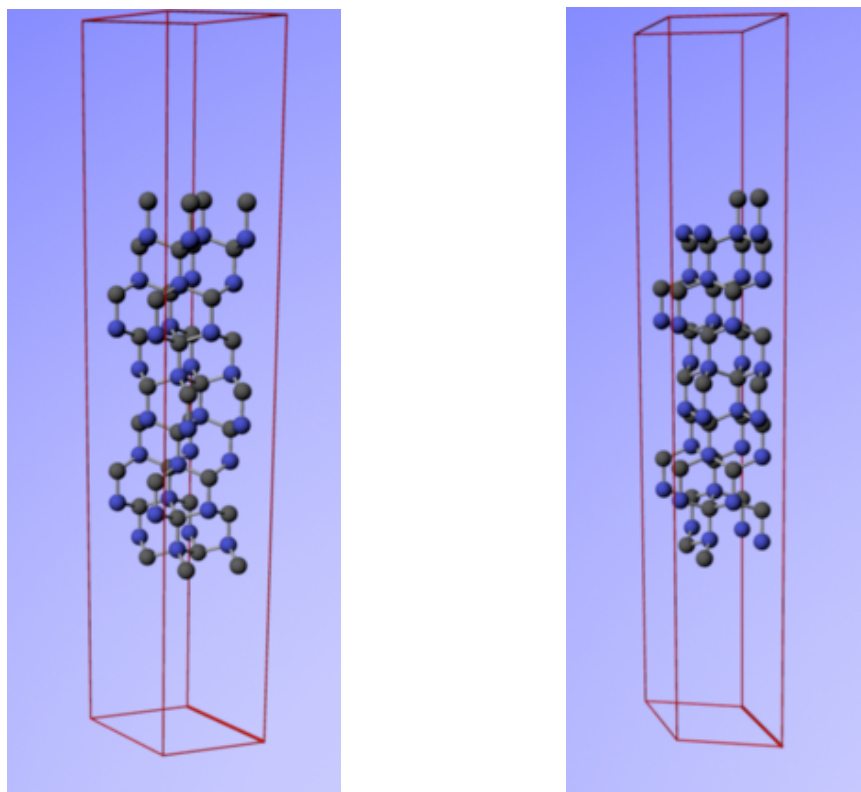


図 2.8: 左:4H-SiC のスラブモデルの C-face 右:4H-SiC のスラブモデルの C-half.

左図は 4H-SiC の被覆率を  $\theta$  Si=0 とするために, C 原子をスラブモデルの上面に 4 つ加えた.

右図は 4H-SiC の被覆率を  $\theta$  Si=1/2 とするために, スラブモデルの下面の C 原子を 2 つ除去し, 上面に C 原子を 2 つ加えた.



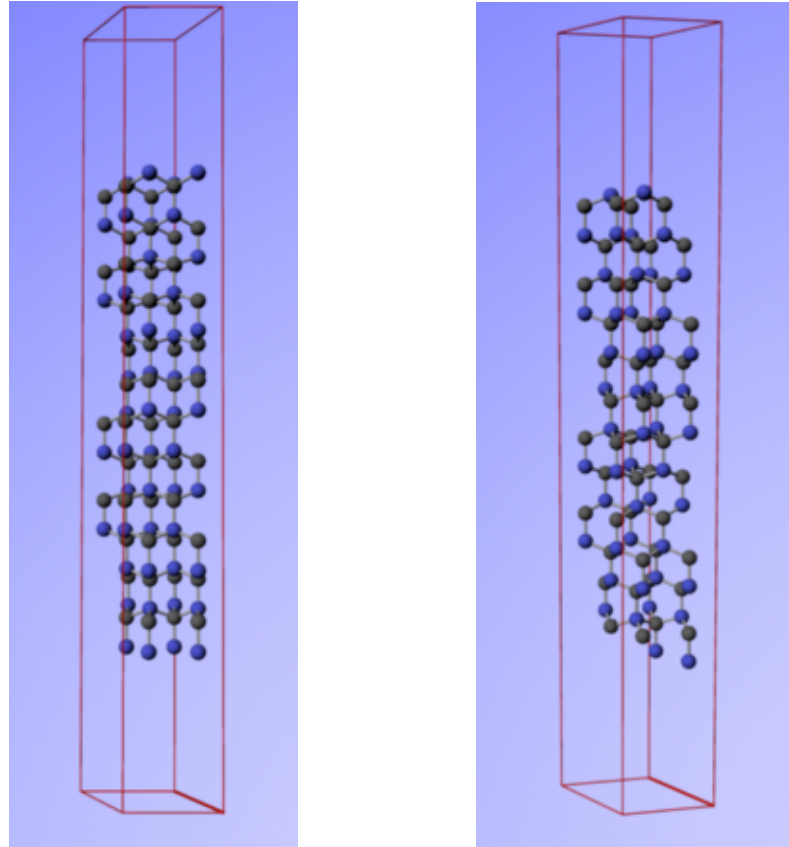


図 2.9: 左:6H-SiC のスラブモデルの Si-face 右:6H-SiC のスラブモデルの Si-half.

左図は 6H-SiC の被覆率を  $\theta_{\text{Si}}=1$  とするために, Si 原子をスラブモデルの下面に 4 つ加えた.

右図は 6H-SiC の被覆率を  $\theta_{\text{Si}}=1/2$  とするために, スラブモデルの上面の Si 原子を 2 つ除去し, 下面に Si 原子を 2 つ加えた.

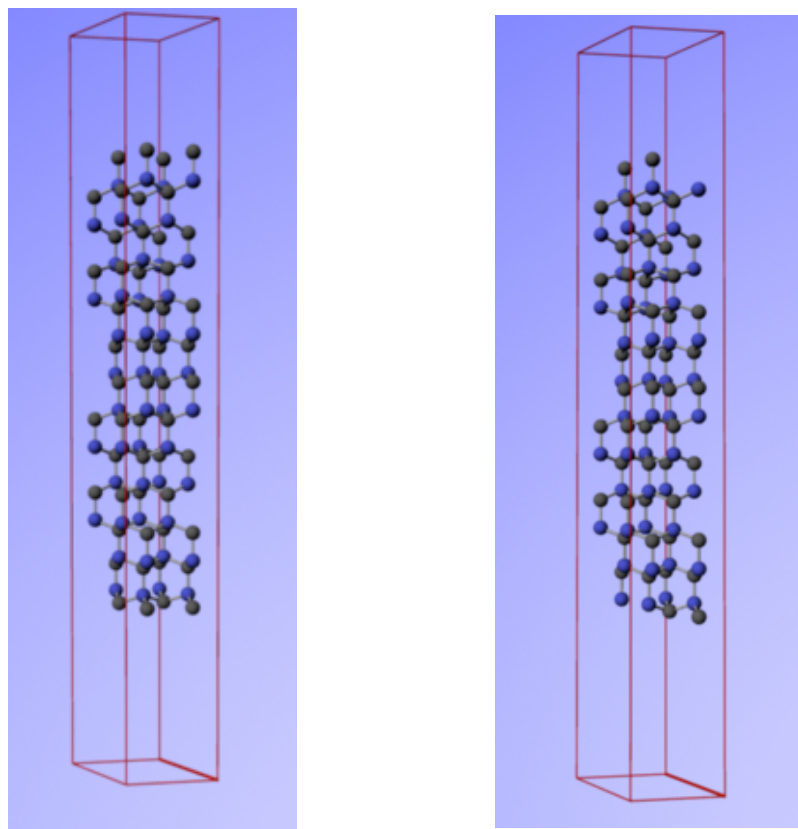


図 2.10: 左:6H-SiC のスラブモデルの C-face 右:6H-SiC のスラブモデルの C-half.

左図は 6H-SiC の被覆率を  $\theta$  Si=0 とするために, C 原子をスラブモデルの上面に 4 つ加えた.

右図は 6H-SiC の被覆率を  $\theta$  Si=1/2 とするために, スラブモデルの下面の C 原子を 2 つ除去し, 上面に C 原子を 2 つ加えた.

## 2.6 MedeA について

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一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.

## 2.7 平面波基底擬ポテンシャル法について

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。

## 第3章 結果および考察

### 3.1 計算結果

表 3.1 から表 3.3 はケミカルポテンシャルを考慮して計算を行った結果である.

表 3.4 は 3C-,4H-,6H-SiC の (1-100) 面, (11-20) 面の表面エネルギーを求めた結果を示したものである.

表 3.1: 結果 (3C-SiC Surface energy).

表面	$\text{J}/\text{m}^2$
Si-face Si-rich	2.617584783
Si-face C-rich	3.156032528
C-face Si-rich	8.232220013
C-face C-rich	7.693772268
Si-half Si-rich	4.994973133
Si-half C-rich	4.994973133
C-half Si-rich	5.358019290
C-half C-rich	5.358019290

表 3.2: 結果 (4H-SiC Surface energy).

表面	$\text{J}/\text{m}^2$
Si-face Si-rich	2.726420103
Si-face C-rich	3.283868791
C-face Si-rich	8.367481460
C-face C-rich	7.810032772
Si-half Si-rich	5.106817616
Si-half C-rich	5.106817616
C-half Si-rich	5.468050794
C-half C-rich	5.468050794

表 3.3: 結果 (6H-SiC Surface energy).

表面	$\text{J}/\text{m}^2$
Si-face Si-rich	2.671609185
Si-face C-rich	3.227619941
C-face Si-rich	8.280531580
C-face C-rich	7.724520824
Si-half Si-rich	5.043608648
Si-half C-rich	5.043608648
C-half Si-rich	5.389856973
C-half C-rich	5.389856973

また、図 3.1 から図 3.3 は極性面の Si-face Si-rich, Si-face C-rich, C-face Si-rich, C-face C-rich, Si-half Si-rich, Si-half C-rich, C-half Si-rich, C-half C-rich の場合を考えて計算し、その結果を Maple によってグラフ化したものである。

図 3.4 は表 3.1 から表 3.4 の結果をまとめたものである。なお、(0001) 面の結果の値については MSE の生成法で、「原料板と基板の間に液体 Si の薄膜をとっている」ので Si の供給量が多くなる」という観点から Si-rich の値を採用した。

表 3.4: 結果 (3C-,4H-,6H-SiC の表面エネルギー. )

表面	$\text{ev}/\text{m}^2$
3C-SiC(11-2) 面	4.285345205
3C-SiC(1-10) 面	3.503066453
4H-SiC(1-100) 面	4.419880277
4H-SiC(11-20) 面	3.384627229
6H-SiC(1-100) 面	4.301843117
6H-SiC(11-20) 面	3.462718376

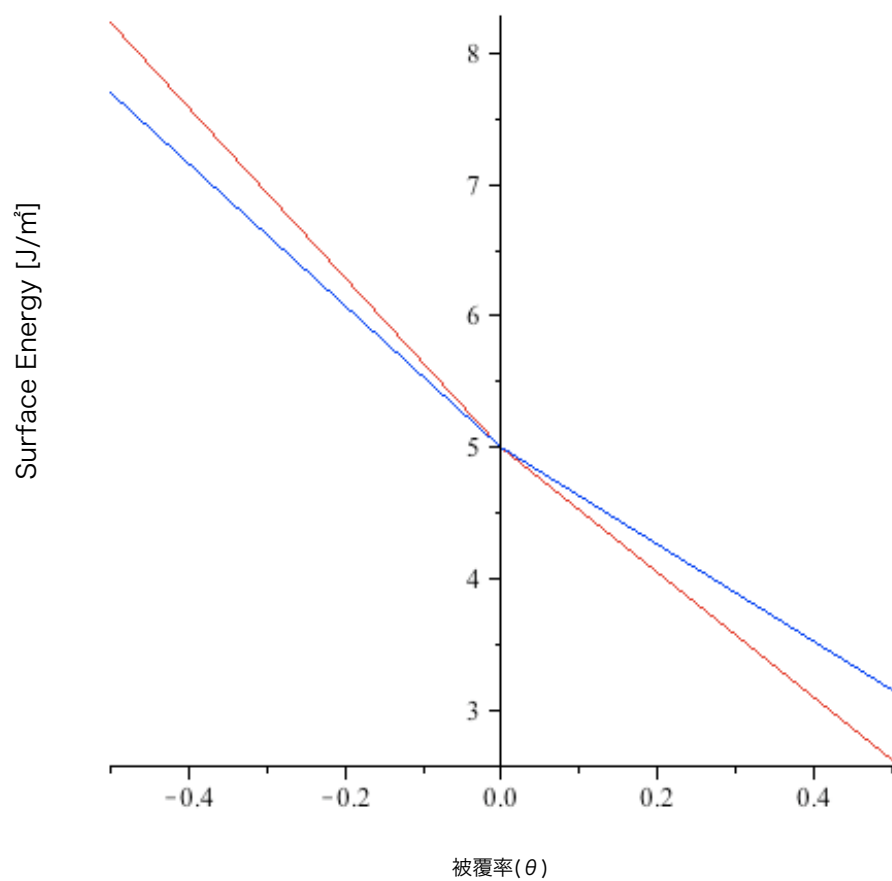


図 3.1: Maple によってグラフ化した 3C-SiC の (111) 面における表面エネルギー (横軸:被覆率 縦軸: $J/m^2$ ). 赤色のラインは C-face Si-rich の値と C-half Si-rich の値, Si-half Si-rich の値と Si-face Si-rich の値を線で結んだものである. 青色のラインは C-face C-rich の値と C-half C-rich の値, Si-half C-rich の値と Si-face C-rich の値を線で結んだものである.

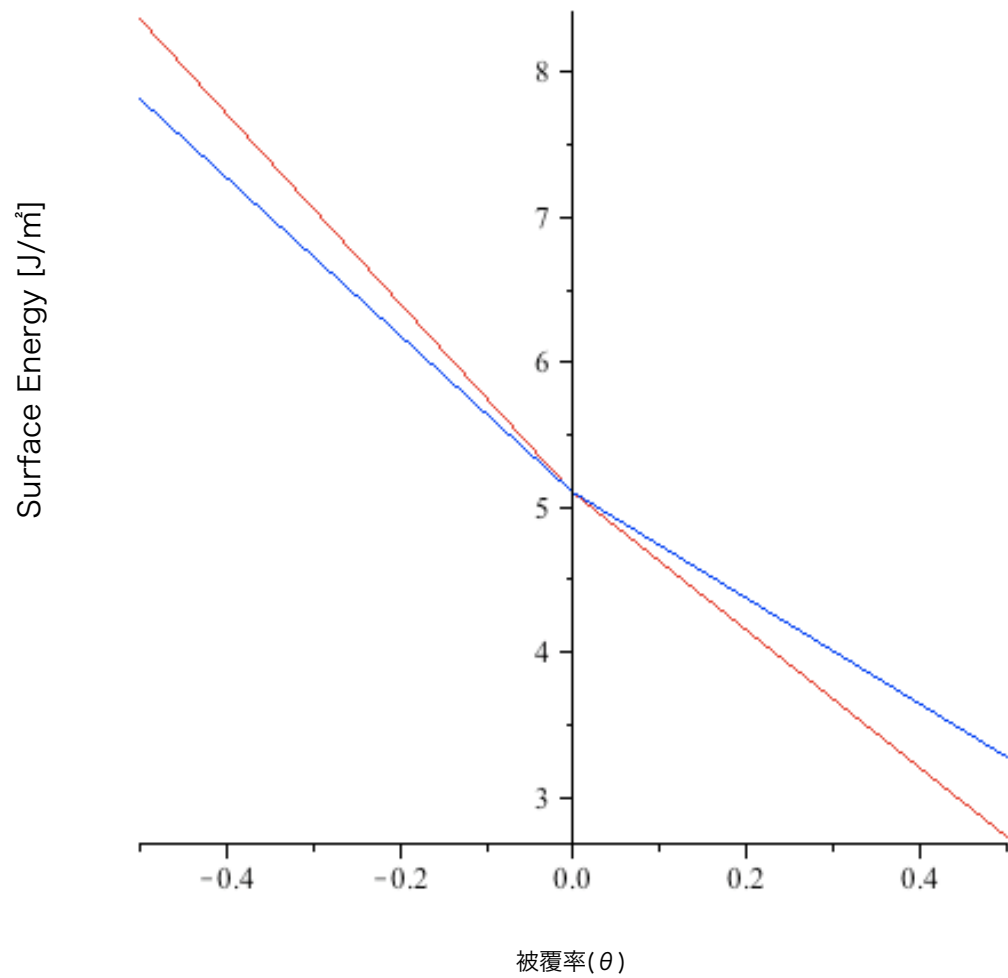


図 3.2: Maple によってグラフ化した 4H-SiC の (0001) 面における表面エネルギー (横軸:被覆率 縦軸: $\text{J/m}^2$ )。赤色のラインは C-face Si-rich の値と C-half Si-rich の値, Si-half Si-rich の値と Si-face Si-rich の値を線で結んだものである。青色のラインは C-face C-rich の値と C-half C-rich の値, Si-half C-rich の値と Si-face C-rich の値を線で結んだものである。

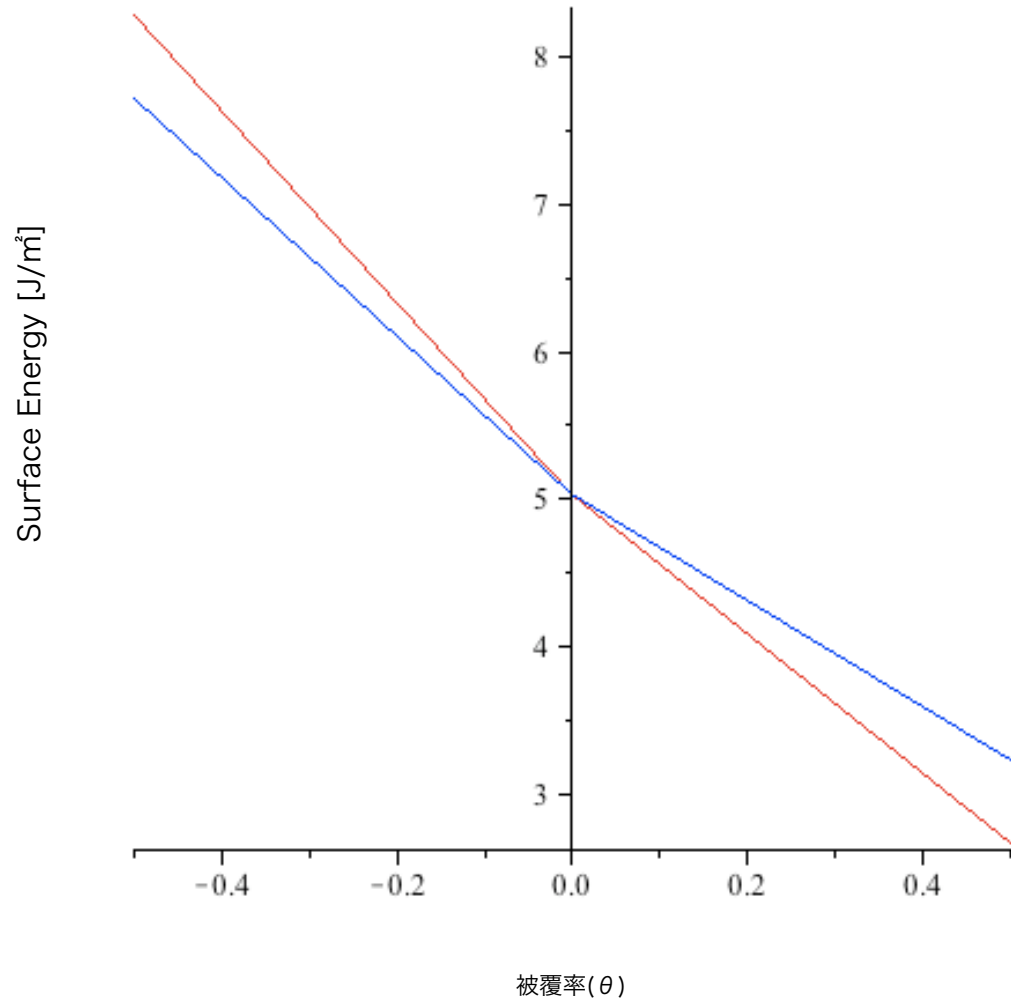


図 3.3: Maple によってグラフ化した 6H-SiC の (0001) 面における表面エネルギー (横軸:被覆率 縦軸: $\text{J}/\text{m}^2$ ). 赤色のラインは C-face Si-rich の値と C-half Si-rich の値, Si-half Si-rich の値と Si-face Si-rich の値を線で結んだものである. 青色のラインは C-face C-rich の値と C-half C-rich の値, Si-half C-rich の値と Si-face C-rich の値を線で結んだものである.



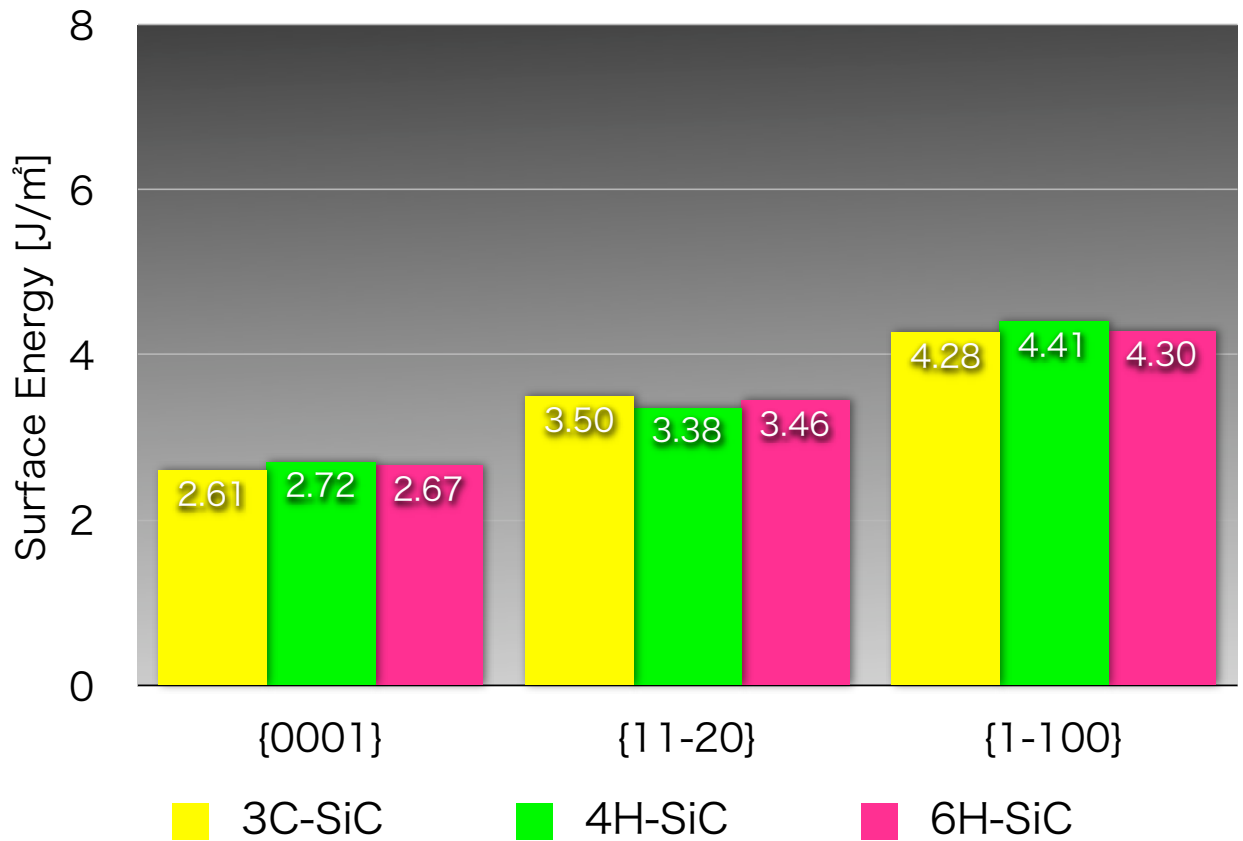


図 3.4: 各表面エネルギーの多形依存性.

### 3.2 考察

(0001)面の計算結果は各多形ごとに、Si-rich or C-richの値が得られる。MSEの環境下では、基板となる4H-SiCが液体Siに覆われているため、C原子に比べ、Si原子の供給量は大きくなると考えられる。つまり、(0001)面の表面エネルギーはSi-richの値となる。各面の表面エネルギーは3C, 4H, 6H-SiCのいずれの多形でもほぼ同じ値となった。そしていずれの多形も(0001)面が最も小さくなった。MSEの実験によると(0001)面が最も面積が大きく平坦な成長を見せているため、この計算結果は実験結果を裏付けるものであると考えられる。

## 第4章 総括

本研究では、結晶表面の原子レベルでの構造をモデル化し、第一原理計算を用いてエネルギーの計算をした。なお(0001)面は、Si面とC面が交互に並んでいる。そこでSi面とC面を区別するために図2.5～図2.10のようなモデルを考えた。これは(0001)面が極性界面であることを考慮してである。そして以下のような知見が得られた。

表面エネルギーを計算した。3-, 4H-, 6H-SiCの(0001)面, (11-20)面, (1-100)面の中で最も安定なのが3C-SiCの(0001)面であるということ。また各面の表面エネルギーは3C, 4H, 6H-SiCのいずれの多形でもほぼ同じ値となり、いずれの多形も(0001)面が最も小さくなった。実験よると(0001)面が最も面積が大きく平坦な成長を見せているため、この計算結果は実験結果を裏付けるものとなったといえる。

# 謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なる有益なご指導，及び丁寧な助言を頂いた西谷滋人教授，戸賀瀬健介さんに深い感謝の意を表します．また，本研究を進めるにつれ，西谷研究室員の皆様にも様々な知識の供給，ご協力を頂き，本研究を大成する事ができました．最後になりましたが，この場を借りて心から深く御礼申し上げます．

## 参考文献

- [1] 寺井 健太 著 「SiC の結晶表面における第一原理計算」(関西学院大学 卒業研究 2008) .
- [2] 坂本 憲 著 「SiC 単結晶成長の原子レベルシミュレーション」(関西学院大学大学院 修士論文 2008) .
- [3] G.-X. Qian, R. M. Martin, and D. J. Chadi, Phys. Rev. B 38, 7649 (1988).

# 付 録 A    ”First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga-and As-stabilized GaAs(100) surface” の和訳

ガリウムヒ素の(100)面の計算はそれぞれのサイドのスラブ幾何学を使って計算されている。表面の不変の解釈は平行の面(x-y)と私たちが作成した空白によって分けられているガリウムヒ素の超格子のzによって保たれている。不必要な大きなユニットセルを使うことをさけるために、私たちは一番上の層から電荷移動するのを適切に防ぐ部分的に帯電したガリウム原子によってスラブのその層を形作った。これは、カギラス氏によって行われた(111)面に似ている。この底の面の上にあるヒ素層は計算を問うして凝固している。ガリウム終端表面は5つのスラブ層と3つの空白層を使っていると見なされ、ヒ素終端表面は6つのスラブ層と2つの空白層（または4つのスラブ層と4つの空白層）によって形作られている。

私たちはスラブの一番上の層に興味があり、他の方法で再現できるかもしれない。超格子（スラブと空白を合わせたもの）は同じ厚さを持っているので、私たちは定誤差が最小になるようにブリルアン領域のエネルギーにおいて正確に同じポイントを使うことができる。原子の合計数の場合においては2つのシステム比較は異なり、正確な相対エネルギーは私たちが蓄えられた原子の正確なエネルギーを得さえすれば発見できる。これは前述のセクションに書かれている。

これらの表面の絶対エネルギーを確立するために、私たちは人工的に帯電しているガリウムのような原子を除いてスラブを計算した。このスラブは両サイドで $\theta=1/2$ , Ga (100)  $1 \times 2$ でリラックスさせた表面を選んだ。それゆえにガリウムとヒ素原子の数は等しく、私たちは直接表面エネルギーを計算できる。それはsection4.Aに載せてある。

他の面のトータルエネルギーはテーブル3に示してある。私たちはこれらの結果について section4.A～section4. Dで話す。ガリウム終端表面の私たちのいくつ

かの結果は以前のレポートに載せてある。

A. ガリウムの範囲の半分の単分子層の表面計算は3つのケースがある。

(1) 理想的なリラックスさせていない  $1 \times 2$  表面

(2) 完全にリラックスさせた  $1 \times 2$  表面

(3)  $2 \times 2$  の空の二量体構造 Fig2 はガリウムヒ素の Ga(100) 表面の上部を表している。Fig2(a) は理想的で  $\theta=1/2$  の  $1 \times 2$  ガリウム終端表面を表している。Fig2(b) は残っているガリウム原子二量体の表面の再建を表している。それぞれの形状のトータルエネルギーはこのセクションの最初で書かれている。リラックスされた二量体の原子配置はテーブル4にまとめられている。両方の電荷密度外形は Fig3 と Fig4 に表されている。2つの特性には言及する価値がある。

(1) ヒ素面で内部緩和されたガリウム原子の表面はほとんどヒ素原子と一緒に同一平面上になる。今の計算と前のタイトバインディングの計算には共通点がある。ガリウム表面原子と2つ目の層のヒ素原子のボンドの長さは理想的なバルク距離と比較すると8%圧迫されている。ヒ素原子は押しのけられるが、As-Asのボンドの長さほどではない。

(2) 二量体表面において Ga-Ga のボンドの長さは  $2.45 \text{ \AA}$  である。リラックスされ二量体化された構造は  $1\text{ev}$  のギャップとともに非金属表面に表れる。しかし私たちは詳しく帯域は調べなかった。

表面エネルギーの測定には更なる計算が必要になる。 $1 \times 2$  表面が完全にリラックスされたあと、私たちは両サイドにおいて部分的に帯電していない1.5層のガリウム範囲の単分子層の5つのスラブ層を形作る。その2つの表面は周期性が  $2 \times 2$  のために  $90^\circ$  回転したものを除き、同じである。私たちはガリウムとヒ素原子が8つ含むこの層のトータルエネルギーを計算した。この表面はバルクの化学両論と同じものを持つので、私たちは直接表面エネルギーを求めることができる。これを行うため、私たちはバルクのガリウムヒ素を作り、逆格子においてスペシャルポイントと同じトータルエネルギーを計算するために3層を空間層で満たす。余分な3層においてバルクエネルギーを減ずること、表面エネルギーはテーブル3の中央上段のリラックスされたトータルエネルギーにおいて決定させられる。私たちの知っている限りこれは再配列したガリウムヒ素(100)表面エネルギーは初めて得られた。テーブル3の中央上段の他の構造のエネルギーはこのエネルギーと相対的に決定づけられている。私たちはリラックスされた空間と二量化された空間の構造と類似していることに気づいた。

B. Fig2(c) と 2(d) はリラックスされた  $1 \times 1$  と二量体化された  $2 \times 1$  ガリウム(100)終端表面の様子が示されている。この表面とガリウム終端表面の様子が示されている。この表面とガリウム終端表面の間での特徴ある違いは私たちが金属と極性表面とを処理する。

リラックスされ、二量体化された理想的な表面エネルギーはテーブル3の左上段に集約されている。二量体化された構造の表面エネルギーは  $0.83\text{ev}/1 \times 1 \text{ Surface area}$  で、リラックスされた構造より小さい。緩和効果は小さい、なぜなら表面の原子

には内部的にリラックスするためのガリウム原子の欠損がないからである。

Ga-Ga の二量化は理想的な表面に比べて 1.7eV/dimer 減っている。この表面の原子配置はテーブル 5 である  $\theta$  Ga=1/2 表面についての論の表面エネルギーと比べるために、私たちは余分なガリウム原子を加えずにケミカルポテンシャルを考えなければならない。これを行うために、私たちは余分なガリウム原子が私たちがセクション 3 で述べたように最も安定状態の金属バルクガリウム原産である必要がある。テーブル 3 で示されているように、 $\theta$  Ga=1 の表面エネルギーは  $\theta$  Ga=1/2 に相当する。これは最も小さい表面エネルギーが  $\theta$  Ga=1/2 と  $\theta$  Ga=1 との間の Ga の範囲の表面で発生しているに違いないと表している。a<sub>4</sub> × 2 または c<sub>8</sub> × 2 の表面周期を持つモデルは以前の研究によって提案されている。

C. 空のヒ素再建表面にとって、私たちはセクション 4 の A で書いた空のガリウム表面と似ている 3 つのケースを考える。

(1) 理想的なリラックスされていない 2 × 1 表面

(2) フルリラックスされた 2 × 1 表面

(3) 2 × 2 の空の二量体構造セクション 3 の最初に書かれている 6 層のスラブ配列と 2 層の空の層を合わせたものはこれらの計算で使われている。理想的なリラックスされていない表面にとって 4 層のスラブと 4 層の空の領域の計算は 6 × 2 層の理想的な表面より 0.066eV/1 × 1 surface cell 高いという結果が出た。しかし、シンプルなダングリングボンドの計算はこの表面は非金属だろうと示してあるが、予想外のバンド交差は表面を金属にする。それぞれのスラブは相対的に  $\theta$  Ga=1/2 表面に予備対を持つ。私たちは 1 つのガリウムヒ素のペアの減るエネルギーにより  $\theta$  Ga=1/2 と  $\theta$  As=1/2 表面のエネルギーを比較することができる。これはテーブル 3 で表されているバルクガリウムヒ素と平衡にあるための表面原子を考えることと同等である。エネルギーはテーブル 3 の中央下段に表されている。二量体化された表面は Ga(100) 面のリラックスされた表面より少し小さいぐらいの最も低いエネルギーを持っている。しかし、リラックスされた表面において原子配置は完全に Ga(100) 面と違っており、Fig5 の電荷密度の等高線図から明らかになっている。私たちはヒ素原子は 0.18 Å (層剥離の 13%) 空の領域より上に動いていると気づく。2 つ目の層のガリウム原子はボンドの長さがバルクバリューの 93% まで減らされるためにヒ素原子の横方向に動く。二量体構造において、等高線図は Fig6 に与えられており、ヒ素原子はさらに As-As 二量体のボンドの長さは 2.63 Å (層剥離の 21%) 空の領域より上に動いている。すべてのリラックスや二量体化された構造の原子配置はテーブル 4 に集約されている。

D. この表面のために私たちは前のセクションに書かれているように似た計算を行った。リラックスや二量体化された表面の上面図はもし私たちがガリウムとヒ素の位置を変えるなら、Fig2(c) と 2(d) で見ることができる。スラブモデルは私たちがヒ素列を失うことを除いてセクション 4. C に書かれているのと同様である。余分なヒ素原子はバルクヒ素の蓄積からきているものと考えられる。表面エネルギーは私たちが見た大いに表面エネルギーが減っている二量体構造が集約されて

いるテーブル3の右側下段に書かれている。それぞれの二量体 As-As は 0.7ev ほど減っている。As-As のボンドの長さは 2.52 Å で、Si(100) 面で見られる As システムとよく合致する。原子配置はテーブル5で見ることができる。私たちはまたこの表面のために非二量体を考えた。Ref33 で与えられた  $p2 \times 2$  配列から開始して、私たちは非二量体の表面エネルギーは対称二量体のエネルギーより常に高いことがわかった。間力計算は非対称二量体が低い非対称になり、対称構造に戻ることが示されている。それゆえ私たちは最も安定になるための対称二量体や  $p2 \times 2$  表面においてエネルギーの低いことが Ref33 に書かれている。テーブル3で As(100) 面の表面エネルギーと  $\theta$  As=1/2 や  $\theta$  As=1 を比較すると、私たちは 0.26ev/1  $\times$  1 Surface cell の値が  $\theta$  As=1 の場合より低いとわかった。私たちはガリウムヒ素のヒ素のすべての面はわずかな範囲より有益であると余分なバルクヒ素から結論づけられるだろうか？私たちはもしユニットセル表面が  $2 \times 2$  に制限されるなら、ヒ素のすべての成長面は (0.26ev/surface atom) 欠損配列モデルより有益であるともちろん言える。しかし、私たちは最初の方法からより大きなユニットセルのトータルエネルギーの効果を考えなかった。  $2 \times 4$  の欠損配列モデルのためのタイトバインディング計算はだいたい  $2 \times 2$  セルのエネルギーより 0.3ev/1  $\times$  1 cell 低い。その結果は次のセクションに示してある。

Fig7.  $\Delta n = (n_{As} - n_{Ga})$  の関数としてのエネルギー  $E_{surface(ni)} - \sum \mu_i n_i$  / surface atom (a) は密度汎関数を与え、(b) は密度汎関数とタイトバインディングを合わせた結果である。点はテーブル3から Ga-rich や As-rich のケミカルポテンシャルの極端な場合を計算したデータである。その曲線は化学量論的に異なった他の可能な構造のエネルギーの提案として点を通しての近似の放物線である。斜線部分は中間のケミカルポテンシャルに関しての曲線の連続した群を示す。

P7661 Fig7 で私たちは half-filled ( $\Delta n=0$ ) と filled ( $\Delta n=-1/2, 1/2$ ) の計算によってできた点を通して放物線を書いた。Fig7(a) で私たちは  $\Delta n=0$  に関して2つのエネルギーの誤差は無視した。これらは化学量論的に異なった他の可能な表面を示している。その一般形態は平均場近似において二量体の間の前述の反発相互作用が放物線の形式を導いている。もちろん、単純な化学量論的根拠を伴った好都合な整合構造エネルギーがあるかもしれない。放物線がこれらの特別な化学量論でのエネルギーのために近似膜として考えられているためである。ケミカルポテンシャルの関数として  $\Delta n$  に対してエネルギー曲線は [Ga-rich][As-rich] とつけられた界線の間で変化し、斜線で満たされた曲線族がある。

5. 前のセクションにおいて私たちは、 $\theta$  Ga=1,  $\theta$  Ga=1/2,  $\theta$  As=1,  $\theta$  As=1/2 の濃度を持つ最も外側の表面を伴ったガリウムヒ素の (100) 面の4つのタイプのエネルギー結果を示した。いずれの場合も最も低いエネルギーは二量体構造に見られた。しかし、half-filled の欠損配列構造においてリラックス状態はわずかに高いだけだった。さらに非対称はバルク貯蔵から Ga 原子と As 原子を加えたエネルギーからわかる。ここで、私たちは以前の (110) 面においての作業やタイトバインディング計算からの追加の結果によって、この発見を完全にする。そして、私た



ちは可能な平衡状態のあらゆる種類のもと (100) 面の安定の推測を議論する。

まず第一に私たちは (110) 面と (100) 面のエネルギーの関係について議論する。 $\theta=1/2$  の特例において、奇数の層のスラブは一番縫えと一番下の表面に正確な同じ構造を持つことができる。これはスラブはユニットセルでガリウム原子とヒ素原子を同数持ち、バルク化学量論を持つことを意味する。 $\theta=1/2$  表面の表面エネルギーは直接比較することができ、それゆえバルクまたは (110) 表面を伴う。(110) 劈開面は (100) 表面のユニットエリアごとのエネルギーにとって下限エネルギーを位置づけることが期待される。核エリアの比率を使うことによって、これは (100) 面において  $1 \times 1$  セルごとのエネルギーは (110) 面の対応数の  $1/\sqrt{2}$  倍より大きいに違いないことを意味している。すなわち  $1.22/\sqrt{2}=0.86\text{ev/cell}$  である。

表面エネルギーのこの範囲は Fig7 の縦軸によって示され、ガリウム原子とヒ素原子の数は同数の表面にとってである。私たちはテーブル3の結果は上限ぎりぎりであることがわかり、私たちがより大きなユニットセルでより小さなエネルギーの (100) 面について議論するとき下限は興味深い。

私たちはセクション3でガリウムとヒ素のケミカルポテンシャルによって決まるガリウムやヒ素の数で変化を許可される表面の安定性に注目した。最も小さくなる働きは Eq2 で与えられた化学量論変化のエネルギーである。もし私たちが、

$$n_{tot}=n_{As}+n_{Ga}$$

$\Delta n=n_{As}-n_{Ga}$  と定義すると、方程式 (2) は書かれるかもしれない。

$$E-(\mu_{Ga}n_{Ga}+\mu_{As}n_{As})=E-1/2(\mu_{Ga}+\mu_{As})n_{tot}+1/2(\mu_{Ga}-\mu_{As})\Delta n$$

ケミカルポテンシャルの合計はバルクの平衡によって固定されており『方程式 (1a)』最後の項は実験条件によって変化するかもしれない。ケミカルポテンシャルの違いの範囲は方程式 (1a)-(1c) から来ており、

$$-\Delta H_f \leq (\mu_{As}-\mu_{Ga})-(\mu_{Asbulk}-\mu_{Gabulk}) \leq \Delta H_f$$

私たちが以前考えた極端な場合は AS-rich ( $\mu_{As}-\mu_{Ga}$  の上限) か Ga-rich (下限) に相当するかである。その他のすべての場合、方程式 (4) の  $\Delta n=(n_{As}-n_{Ga})$  の中間係数を持っている。

Fig7 で私たちは前のセクションで計算したヒ素とガリウム表面で満たされたエネルギーの許容範囲を示している。しかし、私たちは中間占有を伴ったいかなる表面エネルギーの計算をしておらず、私たちは他の可能な表面を示すことができるポイントの計算に適した放物線を書いた。私たちは今後その表面についてより多くのことを言うだろう。

Fig7 の斜線部分は平衡持続の間ケミカルポテンシャルの変化によって起こされることができる曲線族を示すことを意味している。興味深い点は、Fig(7a) で示されるように範囲の機能としてバルク貯蔵を伴った原子の変化からのエネルギー変化によって示されている。[3]