

理工学研究科

2009年 3月

修士論文

擬調和振動子近似による熱振動効果を
取り入れた有限温度の第一原理計算

関西学院大学 情報科学専攻 M7402 石井 英樹
指導教員 西谷 滋人 教授

目次

第 1 章	緒言	1
第 2 章	計算原理	2
2.1	結晶構造の作成	2
2.2	phonon-DOS 法	2
2.2.1	格子定数の計算のながれ	2
2.2.2	平面波基底擬ポテンシャル法	3
2.2.3	VASP(VIENNA Ab-initio Simulation Package)	3
2.2.4	PAW(Projector Augmented Wave) 法	4
2.2.5	力の定数 [3]	5
2.2.6	分散関係 [4][5]	5
2.2.7	状態密度	7
2.2.8	自由エネルギー	8
2.2.9	格子定数	9
2.2.10	熱膨張	9
2.3	E-V 曲線から簡便法を用いた有限温度の第一原理計算 [6]	9
2.3.1	Debye 関数	10
2.3.2	Debye 温度 θ_D , Debye 振動数 ω_D	11
第 3 章	SiC 多形の計算物性	15
3.1	比較対象とした SiC 多形 [2]	15
3.2	E-V 曲線	16
3.3	phonon-DOS 法による SiC 多形の自由エネルギー	18
3.3.1	一定体積の場合	19
3.3.2	熱膨張による体積変化を考慮した場合	28
3.4	E-V 曲線からの SiC 多形の自由エネルギー	50
3.4.1	下準備	51
3.4.2	体積弾性率	51
3.4.3	Debye 温度	55
3.4.4	Debye 関数	56
3.4.5	熱振動効果を含む自由エネルギー	57
3.4.6	4H-SiC の熱振動効果を含む自由エネルギーのプロット	58

3.4.7	温度による体積の増加率	60
3.5	SiC 多形の自由エネルギー計算の比較	61
3.5.1	熱膨張による体積増加率の比較	61
3.5.2	SiC 多形の熱膨張を考慮した振動効果を含む自由エネルギー	64
第 4 章	ZrCr₂Laves 相の各型の計算物性	67
4.1	ZrCr ₂ Laves 相の各型 [11]	67
4.2	phonon-DOS 法と E-V 曲線からの簡便法での計算結果の比較	69
4.2.1	体積膨張率の簡便法と実験値比較	70
4.2.2	phonon-DOS 法と E-V 曲線からの簡便法を用いた計算結果 の変化量の比較	70
第 5 章	総括	72
付 録 A	MedeA による phonon の使用法	75
A.1	手順	75
A.2	セルの作成	75
A.2.1	モデルウィンドウを開く	75
A.2.2	対称性の設定	75
A.2.3	格子定数の設定	76
A.2.4	原子の入力	77
A.3	VASP の計算	78
A.3.1	計算設定	78
A.3.2	計算実行	79
A.3.3	計算結果	79
A.4	Phonon の計算	80
A.5	phonon の計算結果	80
付 録 B	VASP の計算ファイルのソース	81
B.1	INCAR ファイル	81
B.2	KPOINTS ファイル	82
B.3	POSCAR ファイル	82

第1章 緒言

有限温度での物性を計算により求めることは、実用上非常に必要である。第一原理計算は元来原子の振動のない基底状態における物性を求める手法と考えられてきた。ところが実用材料は有限温度、すなわち原子が振動する状態で用いられる。このとき熱膨張、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大きく受ける。そのため有限温度での物性を計算により求めるには、振動の効果を取り入れて計算することが必要となる。今日の計算機の日覚ましい発展により、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。自由エネルギーを求める手法として $F=H-TS$ から、エンタルピー: H 、エントロピー: S 、の2項に分けて計算を行っている。そこで、そのエントロピー項に振動の効果を考慮することにより、有限温度での物性の計算が可能になる。現在まで西谷研究室においてはエンタルピーは第一原理計算により、エントロピー項は phonon-DOS 法を用いて、振動効果を含む自由エネルギーを計算して来た。しかし、複雑な多形を多く計算する際、phonon-DOS 法では計算量が多く時間がかかってしまい、実用的ではなかった。そこで、本研究では 3C, 4H, 6H 及び 2H-SiC 多形と ZrCr_2 Laves 相の各構造計算に対し、このエントロピー項計算を E-V (Energy-Volume) 曲線から、状態密度関数を近似し、それを積分することにより計算する簡便法を提案し、実験値とより精度の高い phonon-DOS 法と比較することで、その信頼性を調べた。

第2章 計算原理

この章では，擬調和振動子近似である phonon-DOS 法からの熱振動効果を含んだ自由エネルギー計算と E-V 曲線から簡便法を用いた，熱振動効果を含んだ自由エネルギー計算の計算原理を紹介する．

2.1 結晶構造の作成

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 [1]．

2.2 phonon-DOS 法

今日の第一原理計算は振動効果のない状態，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熱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，熱振動の効果を取り入れて計算する事が必要となる．また，今日の計算機のめざましい発展により，熱振動の効果を取り入れて計算する事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．本研究は後者の direct method を用いて計算した．

2.2.1 格子定数の計算のながれ

格子定数を求める計算は，おおまかには次のような手順をふむ．

1. 第一原理計算ソフトは VASP[2](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. 動かした原子の移動距離とかかった力より力の定数を求め，それより周波数 ω 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．

2.2.2 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 1 電子方程式を解く事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．

2.2.3 VASP(VIENNA Ab-initio Simulation Package)

VASP 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てさほど計算量を増やす事なく，精度を上げる事ができる．バルク構造，表面，界面など多岐に渡る問題に適用できる汎用的なソフトウェアである．また，VASP の計算を実行するために必要なファイルがどのような入力を担うかを簡単に記しておく．詳しくは附録を参照せよ．

INCAR

計算を制御するための入力パラメータが収められているファイル。VASP の中心となるファイルで、VASP をどのように何をさせるか決めるものである。このファイルを扱うときにはエラーや失敗の元となるので気をつけなければならない。

KPOINTS

波動関数を波数空間上 (k -空間) で展開する際に、どのくらいの刻み幅にするかを指定するためのファイルで、計算の精度に直接関わる。詳しくは附録を参照。

POSCAR

計算モデルの格子定数 (primitive vectors) と原子座標 (lattice coordinates) が収められている。

POTCAR

計算に使用されている各元素の原子核ポテンシャルが収められている。大きなファイルなので、閲覧する際は `more,head` や `grep` 等のコマンドを用いたほうがよい。

2.2.4 PAW(Projector Augmented Wave) 法

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に示す [1]。

フルポテンシャル	<ul style="list-style-type: none">○ 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	<ul style="list-style-type: none">○ 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)	<ul style="list-style-type: none">○ 計算時間を軽減× アルカリ金属、アルカリ土類、希土類に難

2.2.5 力の定数 [3]

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

$$F = -Cu \quad (2.1)$$

ここで， F は力， C は力の定数， u は動かした距離を表す．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 次元でも基本的に求め方は同じであるが，力の式は次のように示される．

$$F = -\sum_l C_l \cdot u \quad (2.2)$$

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 3×3 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 (2.2 式) より，力の定数の値を求める．

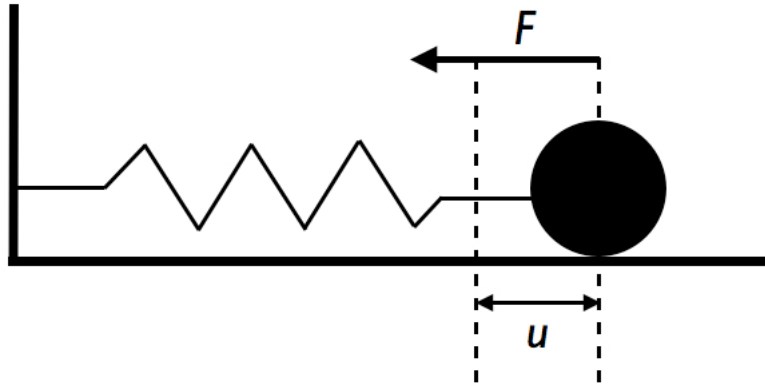


図 2.1: 1 次元調和振動子の簡易なモデル．

2.2.6 分散関係 [4][5]

まず例として 1 次元のバネモデルから分散関係を求める (図 2.2)．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に示される．

$$M \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = C(u_{n+1} - u_n) - C(u_n - u_{n-1}) \quad (2.3)$$

この式に次のような進行波の解

$$u_n = A \exp[i(\omega t - kna)] \quad (2.4)$$

を代入すると式 (2.3) は次のように変形できる．ただし， A は振幅， a はバネの長さを表す．

$$-M\omega^2 u_n = -4Cu_n \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad (2.5)$$

$$\therefore \omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}ka\right) \right| \quad (2.6)$$

式 (2.6) を波数 k についてプロットすると，図 2.3 のようになる．

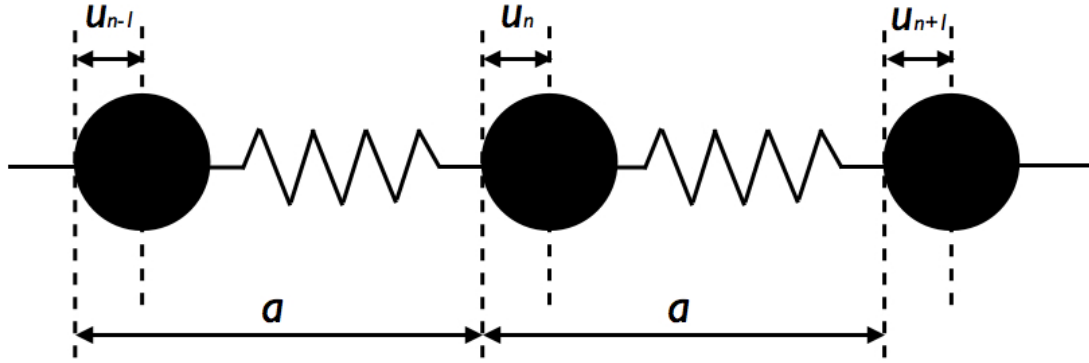


図 2.2: 1次元バネモデル．

3次元の場合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

$$m \frac{\partial^2 u_0}{\partial t^2} = - \sum_l C_l \cdot u_l \quad (2.7)$$

であり，この式に平面波の解として

$$u_l(k) = A \exp[i(k \cdot r_l - \omega t)] \quad (2.8)$$

を代入すると，

$$m\omega^2 A = \sum_l C_l \cdot A \exp[ik \cdot r_l] \quad (2.9)$$

さらに，ダイナミカルマトリックスを次式で定義する．

$$D(k) = \frac{1}{m} \sum_l C_l \cdot \exp(ik \cdot r_l) \quad (2.10)$$

式 (2.10) を用いると，式 (2.8) は次のようなものとなる．

$$\omega^2 A = D(k) \cdot A \quad (2.11)$$

$D(k)$ は 3×3 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事により波数 k と周波数 ω 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．

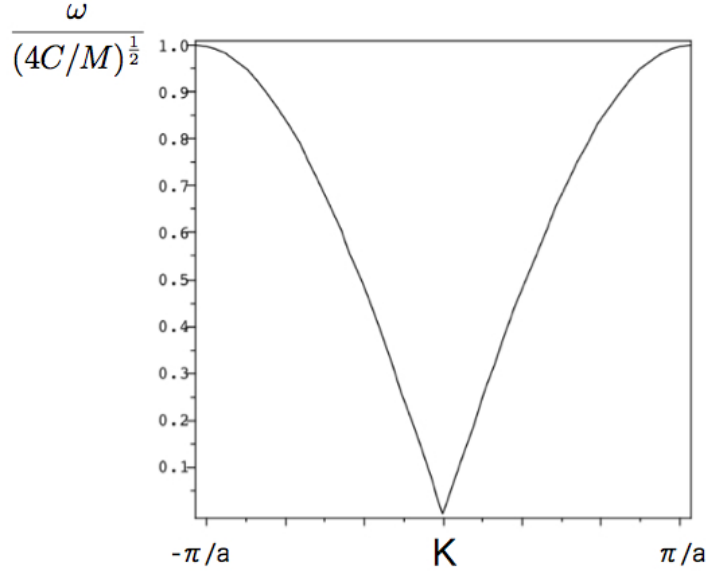


図 2.3: 1 次元の第一ブリルアンゾーン内の分散曲線．

2.2.7 状態密度

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

$$D(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{shell} d^3k \quad (2.12)$$

となる． L は立方体の一辺の長さを表す．積分は, k 空間において, フォノンの周波数が一定の値 ω をとる表面と $\omega + d\omega$ との間にはさまれた殻上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 ω の面上の面積素片を dS_ω とすると

$$\int_{shell} d^3k = \int dS_\omega dK_\perp \quad (2.13)$$

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

$$|\nabla_k \omega| dK_\perp = d\omega \quad (2.14)$$

したがって、体積素片は

$$dS_{\omega}dK_{\perp} = dS_{\omega} \frac{d\omega}{|\nabla_k \omega|} = dS_{\omega} \frac{d\omega}{v_g} \quad (2.15)$$

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 2.12 は

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_{\omega}}{v_g} \quad (2.16)$$

となりフォノンの状態密度が求められる．

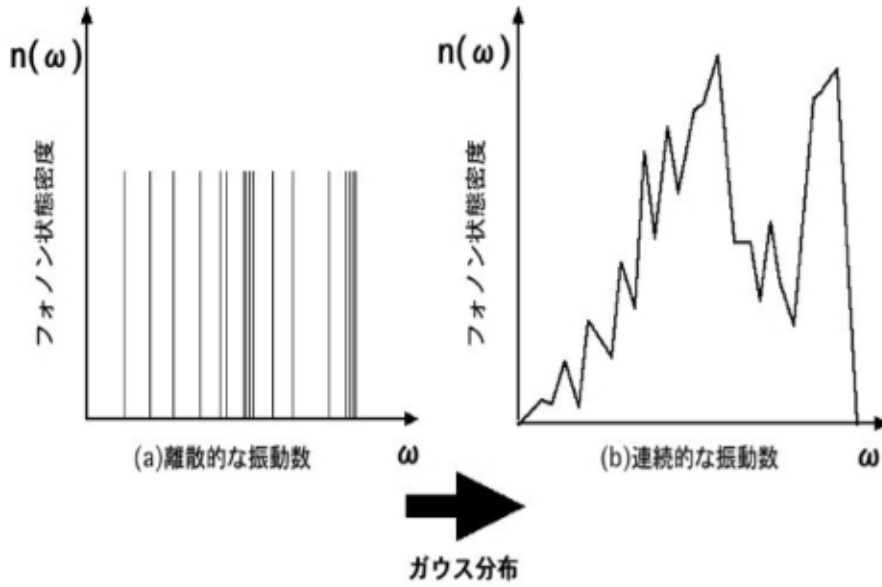


図 2.4: フォノン状態密度．

2.2.8 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．

$$F(a, T) = E_{stat}(a) + \int_0^{\omega_{max}} D(\omega) f(\omega, T) d\omega \quad (2.17)$$

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．

$$f(\omega, T) = kT \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{4\pi kT} \right) \right] \quad (2.18)$$

式 (2.17) 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， \hbar はプランク定数をあらわす．

2.2.9 格子定数

式 (2.17) 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 (2.17) 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の格子の長さをその温度での計算上の格子定数とする．

2.2.10 熱膨張

熱膨張率とは温度の上昇によって物体の長さ・体積が膨張する割合を，1K 当たりで示したものである．特に，体積の変化する割合を体積膨張率といい，固体の体積膨張率 β ，物体の体積 V ，温度 T を用いて次のように定義される．

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (2.19)$$

2.3 E-V 曲線から簡便法を用いた有限温度の第一原理計算 [6]

結晶の E-V 曲線を求める計算は第一原理計算の基本的な計算ではあるが，重要な物性を与えてくれる．その一つに，結晶の硬さの指標となる体積弾性率を求める事ができる．その体積弾性率から，有限温度における，熱振動効果を含む自由エネルギー，熱膨張を考慮した体積増加率，体積熱膨張率を計算で求めていく．

まず，E-V 曲線の体積を原子間距離 r に変数変換し，

$$E(r) = a + br + cr^2 + dr^3 + er^4 \quad (2.20)$$

に fitting させる．ここで a, b, c, d, e は適当な定数である．また，圧力 P ，体積弾性率 B は次のように定義される．

$$P = -\frac{dE}{dV}, B = -V \frac{dP}{dV} \quad (2.21)$$

また，体積 V を適当な定数 A を用いて

$$V = Ar^3 \quad (2.22)$$

と定義すると，体積弾性率 $B(r)$ は

$$B(r) = \frac{r}{3} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{3Ar^2} \frac{dE}{dr} \right) \quad (2.23)$$

で表される．次に自由エネルギー F は原子間距離 r と温度 T の関数として，

$$F(r, T) = E(r) + E_D(r, T) - TS_D(r, T) \quad (2.24)$$

のように定義される．式 (2.24) の右辺第 2 項，第 3 項は Debye 関数 D と Debye 温度 θ_D を用いて以下のように表せる．

$$E_D(r, T) = 3k_B T D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + E_0 \quad (2.25)$$

$$S_D(r, T) = 3k_B \left[\frac{4}{3} D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}\right) \right] \quad (2.26)$$

さらに，式 (2.25) の右辺第 2 項は基底状態のエネルギーを表し，Debye 温度 θ_D を用いて以下のように表せる．

$$E_0 = \frac{9}{8} k_B \theta_D \quad (2.27)$$

したがって，自由エネルギー $F(r, T)$ は次式のようになる．

$$F(r, T) = E(r) - k_B T \left[D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 3 \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}\right) \right] + \frac{9}{8} k_B \theta_D \quad (2.28)$$

これで自由エネルギーを求める式が求まった [7]．次に導出過程で出てくる，Debye 関数，Debye 温度についてまとめておく．

2.3.1 Debye 関数

Debye 関数の定義の流れを以下に示す．関数 $f(x)$ を定義する．

$$f(x) = \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} \quad (2.29)$$

この式を以下の様に積分することで，Debye 関数が定義される．

$$D = \frac{3}{y^3} \int_0^y f(x) dx \quad (2.30)$$

次に Debye 関数のプロットを図 2.5 に示す．

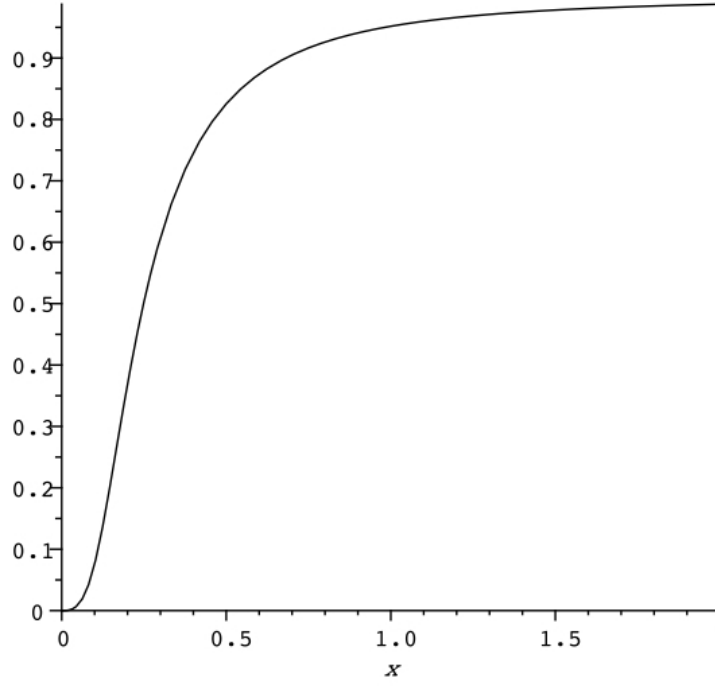


図 2.5: $D\left(\frac{1}{x}\right)$ 曲線

2.3.2 Debye 温度 θ_D , Debye 振動数 ω_D

Debye 温度 θ_D , Debye 振動数 ω_D の定義の導出過程を以下で示す．Debye 温度と Debye 振動数は比例関係にある．まず Debye 振動数をフォノンの状態密度関数より求める．そして，Debye 温度と Debye 振動数の比例関係から Debye 温度を導出する．最終的に求まる θ_D は，

$$\theta_D = 41.63 \left(\frac{r_B}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

である．以下は θ_D の導出過程である．Debye 振動数 ω_D と Debye 温度の関係式は，

$$\frac{h}{2\pi} \omega_D = k_B \theta_D \quad (2.32)$$

で表される． h はプランク定数 k_B はボルツマン定数を表す．次に Debye 振動数を導出するため，フォノンの状態密度関数 $g(\omega)$ を定義する．フォノンの状態密度関数 $g(\omega)$ は，

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_S^3} \quad (2.33)$$

として定義される．ここで v_S は音速， V は体積を表す． v_S はすべての方向にわたって平均したものであり，

$$\frac{1}{v_S^3} = \frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \quad (2.34)$$

と 1 つの縦波の音響分枝 v_L と，2 つの横波の音響分枝 v_T で表記できる． v_S を式 (2.33) に代入すると，

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \quad (2.35)$$

となる．これよりまず，状態密度関数から状態総数を求めていく．状態総数は状態密度関数を積分することにより求まる．この場合，Debye 振動数 ω_D まで積分して求める．状態総数 (モードの数) は原子数 \times 次元である．今，1 原子，3 次元で考えているので，状態総数は 3 となり，となる．

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3 \quad (2.36)$$

よって式 (2.35) を式 (2.36) に代入して計算すると，

$$\frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \omega_D^3 \quad (2.37)$$

となり，Debye 振動数 ω_D が求まった．次に，三個の音響分枝の平均 v を，

$$\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} = 3v^{-3} \quad (2.38)$$

のように定義する．これは音響分枝 (縦波，横波) を考える事により，振動の効果を厳密に求めるためである．式 (2.38) を式 (2.37) に代入すると，

$$\frac{V}{6\pi^2} v^{-3} \omega_D^3 = 1 \quad (2.39)$$

となる．ここで V は体積であり， $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ とする．次ぎに v を定義する． v は密度 ρ と体積弾性率 B で，

$$v = \left(\frac{B}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.40)$$

のように定義される．また密度 ρ を定義する． ρ は $\frac{M}{V}$ で定義されるので，

$$\rho = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (2.41)$$

となる． M は原子量を表す．よって ω_D は式 (2.39)，式 (2.40)，式 (2.41) より，

$$\omega_D = \left(6\pi^2 \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{B}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.42)$$

となる．また θ_D は式 (2.32) の式変形より，

$$\theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} \omega_D \quad (2.43)$$

と表記され，式 (2.42)，式 (2.43) より，

$$\theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} (6\pi^2)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{B}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.44)$$

と導出される．ボルツマン定数 $k_B = 1.38026 \times 10^{-23} [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$ ，プランク定数 $h = 6.62620 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}]$ より，これらを式 (2.44) に代入して計算すると，

$$\theta_D = 67.48 \left(\frac{rB}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.45)$$

となる．次に縦波の音響分枝 v_L ，横波の音響分枝 v_L をそれぞれ体積弾性率 B であらわし計算していく．まず3つの音響分枝の平均である v を，

$$v = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (2.46)$$

のように示す．音響分枝を縦波音響分枝 v_L の弾性率 L で表し，

$$v_L = \left(\frac{L}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

横波の音響分枝 v_T を横波音響分枝の弾性率 S で表すと，

$$v_T = \left(\frac{S}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.48)$$

となる． $T = 1.42B$, $S = 0.3B$ を式 (2.47)，式 (2.48) に代入し，それを式 (2.45) に代入して計算すると，

$$v = 0.617 \left(\frac{B}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.49)$$

となる．出て来た係数 0.617 は3つの音響分枝を考慮した際，出現する v の定数である．音響分枝の弾性率を含んだ v はこの定数により，音響分枝の硬さの概念が考慮される．よって，この v を用いて， θ_D を計算する．すなわち，式 (2.45) に 0.617 を掛けると，

$$\theta_D = 41.63 \left(\frac{rB}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.50)$$

となり，式 (2.32) は導出された [7] ．

2節の参考文献

- [1] MedeA 2.0 使用説明書, 株式会社, 菱化システム, 科学技術システム本部計算科学部 .
- [2] VASP マニュアル ”<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>” .
- [3] 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 . (1966)
- [4] 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 .
- [5] 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 .
- [6] J.R. Hook and H.E. Hall 著, 「固体物理学入門」, 福山秀敏 監訳, 松浦民房, 鈴村順三, 黒田義浩 共訳, (丸善 (株), 東京, 2002).
- [7] V.L.Moruzzi, J.F.Janak and K. Schwarz, ”*Calculated thermal properties of metals*,” Phys. Rev. B, 37(1998), 790-799.

第3章 SiC 多形の計算物性

次世代半導体材料として注目されている，SiC の代表的な多形である 3C, 2H, 4H 及び 6H-SiC 多形を対象として，E-V 曲線からの簡便法とより精度の高い phonon-DOS 法での有限温度での第一原理計算を行った．そして，体積増加率と振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性の結果を比較し，簡便法の信頼性を調べた．

3.1 比較対象とした SiC 多形 [2]

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．そこで，関学の金子らは SiC 単結晶成長法として，準安定溶媒エピタキシー (MSE) を開発した．このプロセスは，図 3.1 のように，TaC のるつぼ内に，3C-SiC を原料版 (feed)，4H-SiC を基板 (seed) とし，その間に液体 Si の薄膜を挟み込んだ構成を取る．そして，温度は一定に保たれたままで，単結晶成長が進むことが知られている．その際の結晶成長の駆動力は原料版と基板に用いられた SiC 多形の化学ポテンシャルの差である．

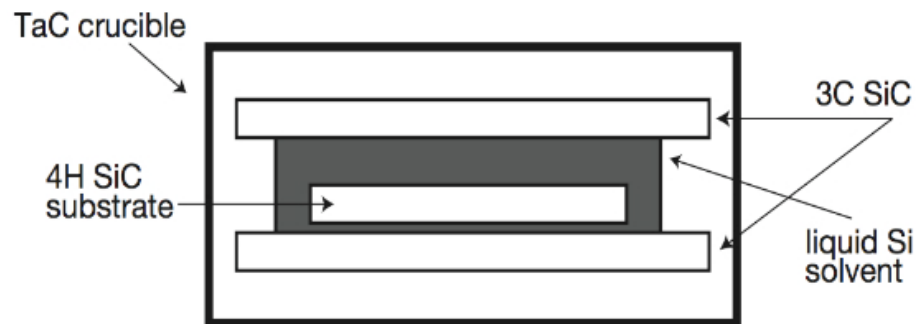


図 3.1: MSE プロセスの模式図 .

3.2 E-V 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，エネルギー基準としてゼロにとる．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，極小を取る位置が平衡状態であり，その x 座標の値が各結晶における最安定時の体積となり， y 座標の値が結合エネルギーとなる．図 3.2 では 3C, 4H, 6H 及び 2H-SiC とも相安定性の結合エネルギーがほぼ同様であることが見てとれる．また，この曲線の一次微分は圧力を示し，その傾きは硬さを示す指標となる．図 3.3 は体積で一次微分した図である．4H, 6H 及び 2H-SiC はほぼ同じ傾きをとっていますが，3C-SiC は他の多形に比べ，体積が増加するにつれて硬さが増している．

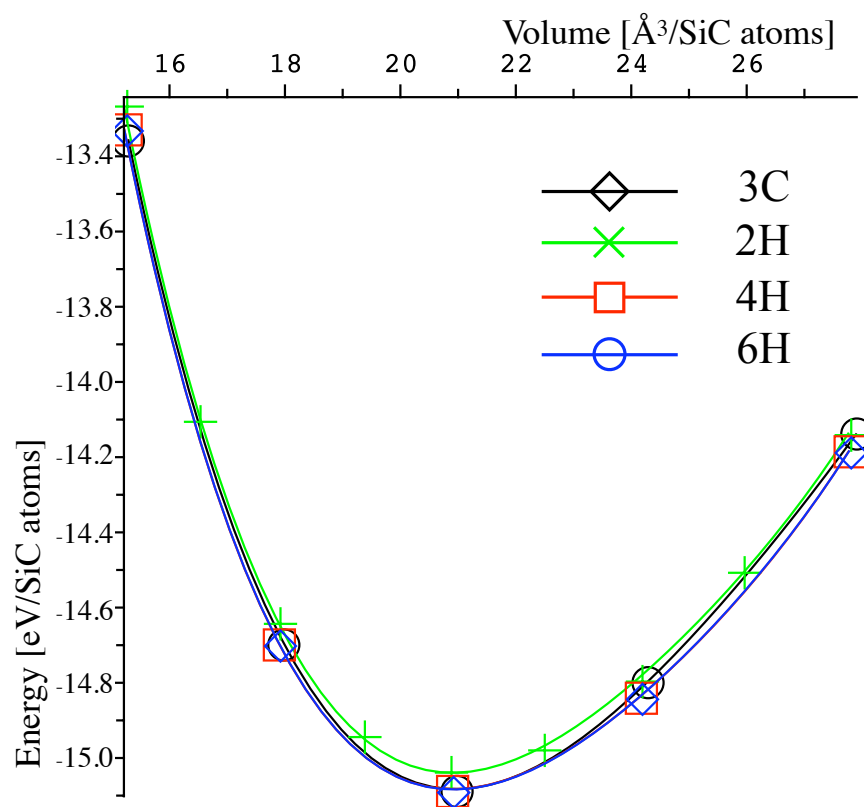


図 3.2: 第一原理計算で求めた SiC 多形の E-V 曲線 .

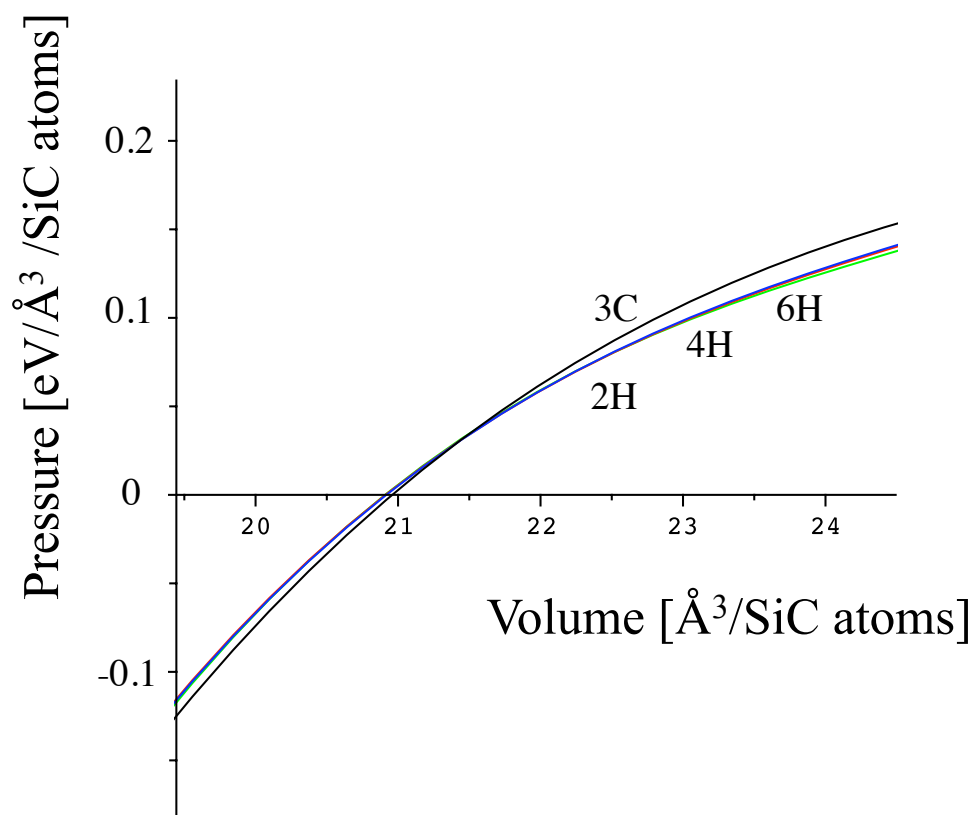


図 3.3: 図 3.2 を体積で一次微分した曲線 .

3.3 phonon-DOS 法による SiC 多形の自由エネルギー

一定体積の場合と熱膨張を考慮しての体積変化での熱振動効果を含む自由エネルギーを求めた .

3.3.1 一定体積の場合

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 及び 2H-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 3.4 , 図 3.5 , 図 3.6 及び図 3.7 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，2H-SiC は 6 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．

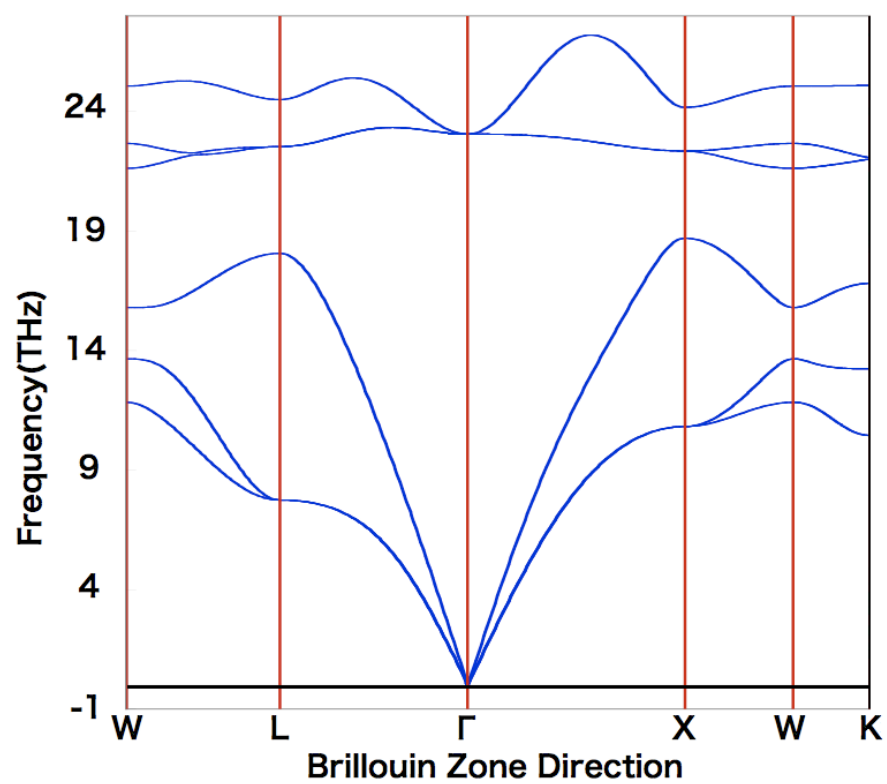


図 3.4: 3C-SiC のフォノン分散曲線 .

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

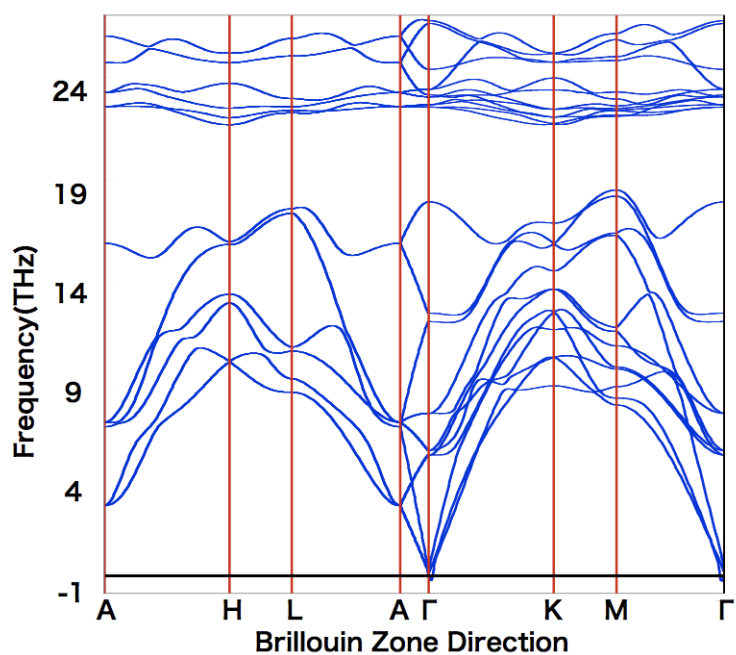


図 3.5: 4H-SiC の分散曲線 .

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

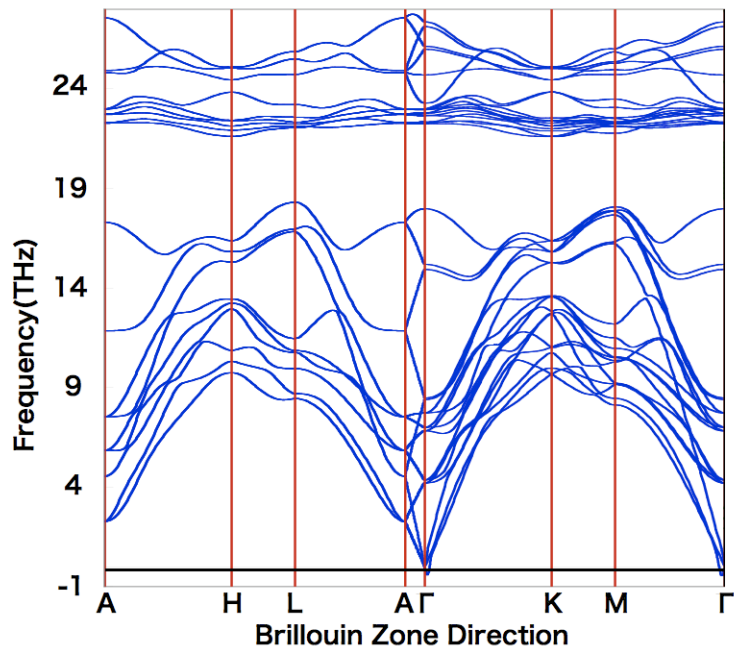


図 3.6: 6H-SiC のフォノン分散曲線 .

表 3.4: 2H 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
:	:	:	:	:	:	:
0.61	0.018	0.045	0.053	7.629	7.632	17.781
0.6138	-0.319	0.242	0.632	7.624	7.64	17.776
0.6176	0.188	0.483	1.069	7.609	7.68	17.763
0.6214	0.591	0.744	1.504	7.586	7.74	17.741
0.6252	0.877	1.035	1.943	7.556	7.823	17.711
:	:	:	:	:	:	:
1.1081	0.689	0.859	1.618	7.682	7.745	17.744
1.1114	0.374	0.645	1.266	7.66	7.695	17.76
1.1147	-0.248	0.431	0.916	7.644	7.659	17.771
1.1179	-0.338	0.217	0.558	7.634	7.637	17.778
1.1212	0.018	0.045	0.053	7.629	7.632	17.781

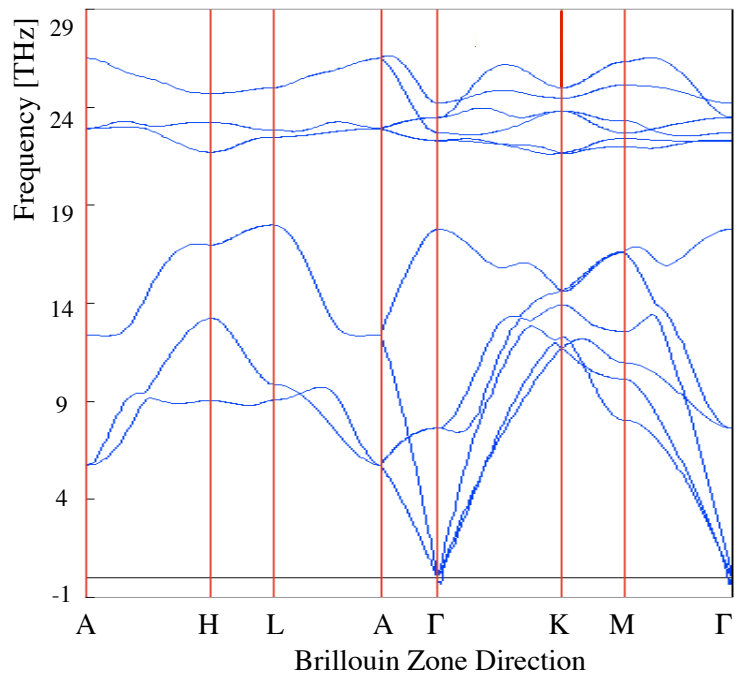


図 3.7: 2H-SiC のフォノン分散曲線 .

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 3.8] は振動数が $0 \sim 20$ [THz] の音響モードでは 3C, 4H, 6H 及び 2H-SiC で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 及び 2H-SiC に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 及び 2H-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では似たような形になっているのか．それは，3C, 4H, 6H 及び 2H-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 の結合様式が同様であるからである．

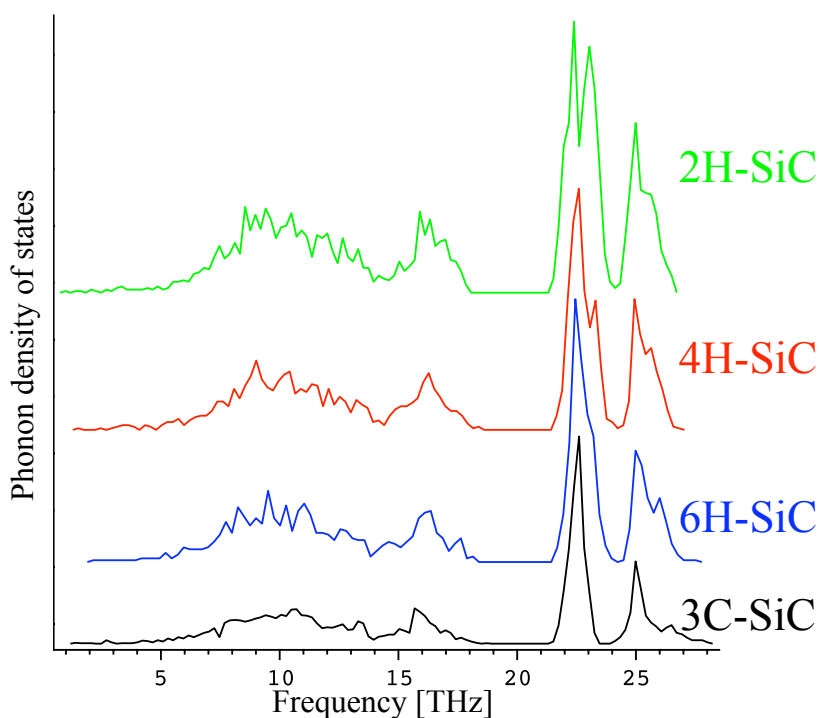


図 3.8: SiC 多形の phonon-DOS.

熱振動効果を含む自由エネルギー

最終的に求める熱振動効果を含む自由エネルギーは，各々の phonon-DOS 関数 [図 3.8] を式 2.17 に当てはめて積分する事で得られる．以下に，熱膨張を考慮しない，一定体積下での phonon-DOS 法で得られた結果を表示させた．

- 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 3.5: 3C-SiC の phonon-DOS 法での計算結果の数値 .

T	C_v	$E(T)-E(0)$	$S(T)$	$-(A(T)-E(0))$	$E(T)$	$A(T)$
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 3.6: 4H-SiC の phonon-DOS 法での計算結果の数値 .

T	Cv	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 3.7: 6H-SiC の phonon-DOS 法での計算結果の数値 .

T	Cv	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	-30.0794	-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

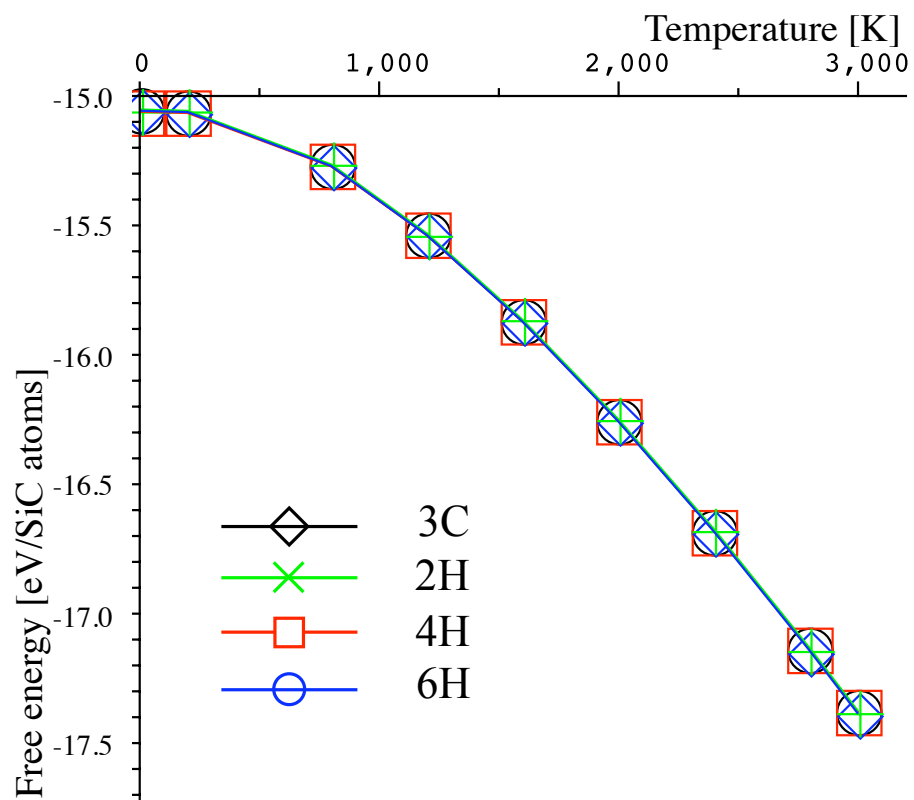


図 3.9: SiC の熱振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性 .

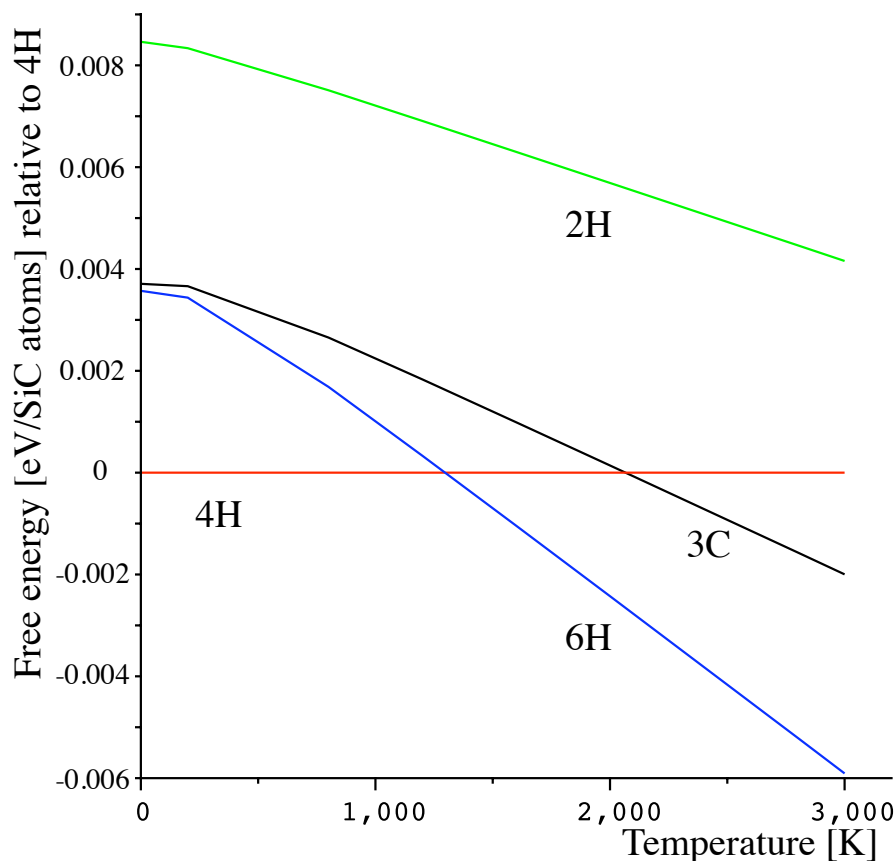


図 3.10: 4H-SiC を基準にとった場合の SiC の熱振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性 .

図 3.9 は 3C,4H,6H 及び 2H-SiC の熱振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性を出したものであるが、温度に対して各多形のエネルギー差が極めて小さいことが分かる．そこで、図 3.10 は 4H-SiC を基準にして、熱振動効果を含む自由エネルギー差の温度依存性を出したものである．こちらは、温度に対して各多形のエネルギー差があることが見て取れ、低温では 4H-SiC、中間温度～高温では 6H-SiC が最も安定なエネルギーを取る．つまり、その変態点である、約 1400K において、相変態がおこっていることがわかる．

3.3.2 熱膨張による体積変化を考慮した場合

3.3.1 節では体積を考慮しない場合の計算結果を示している．次に、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。3.3.1 節での体積を 1.0 と基準にし、3C-SiC は立方晶であり c/a が 1:1 のため、0.990~1.03 まで 0.0025 ずつ増やした計 17 点の体積で計算し、4H,6H,2H-SiC では c/a を固定させずに、 a 軸に 1.0~1.025 まで 0.005 ずつ増やし、 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、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。

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、2H-SiC は $3 \times 3 \times 2$ のスーパーセルでフォノンの分散曲線を求めた。表 3.8, 表??での 3C SiC のフォノン分散曲線の Γ 点周辺の数値は虚の値がほとんどない。しかし、表 3.10, 表 3.11, 表 3.12, 表 3.15 での 4H,6H-SiC のフォノン分散曲線の Γ 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でる理由は単純な 2 次元のポテンシャル曲線で考えると、下に凸 (図 3.11) 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。

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

振動数は次式で表される

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

k バネ定数であり、 k の正負によって振動数 ν 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 ν も正になる。もし曲線が上に凸 (図 3.11) であるとする、 k は負になり、振動数 ν 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、より低い状態に移行することができる。つまり不安定であることがいえる。

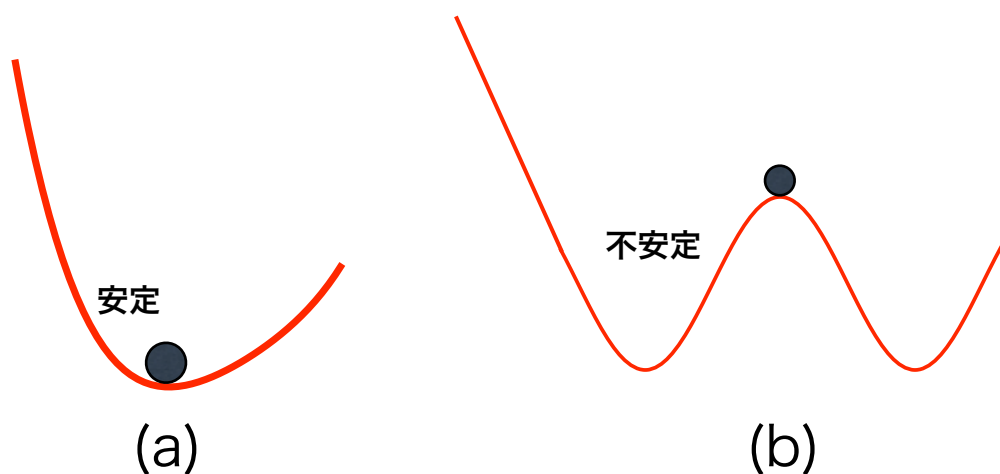


図 3.11: (a) 下に凸の曲線 . (b) 上に凸の曲線

表 3.8: 3C-SiC のフォノン分散曲線 (1.01 倍) の Γ 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 3.9: 3C-SiC のフォノン分散曲線 (1.02 倍) の Γ 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 .

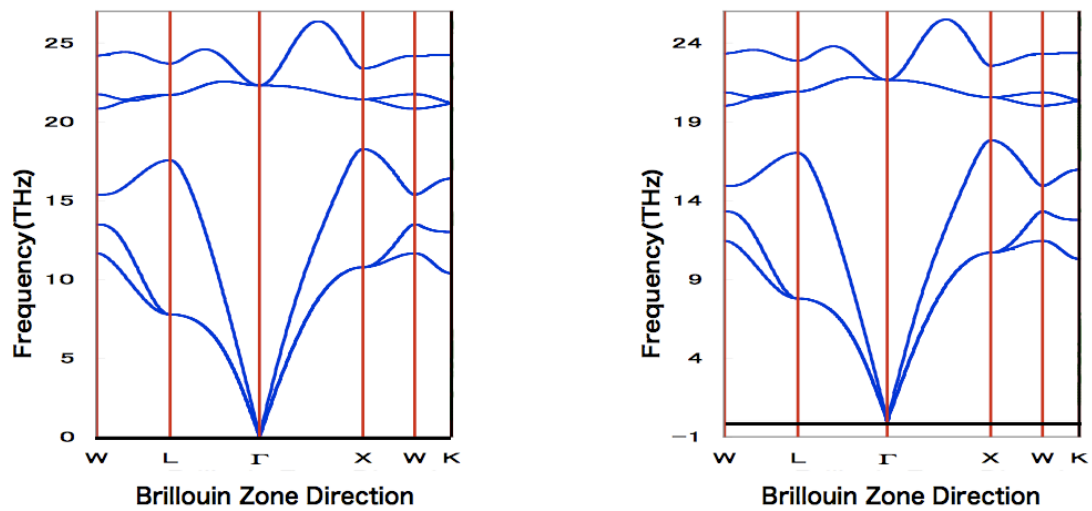


図 3.12: 3C-SiC の分散曲線 .

表 3.10: 4H-SiC のフォノン分散曲線 (1.01 倍) の Γ 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 3.11: 4H-SiC のフォノン分散曲線 (1.02 倍) の Γ 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

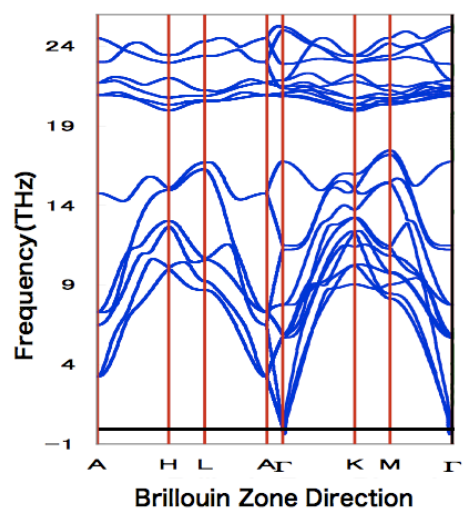
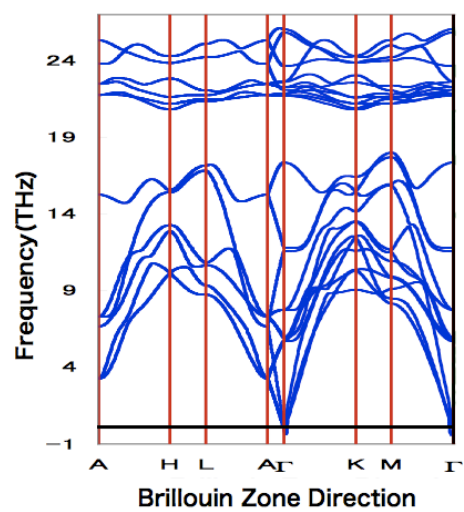


図 3.13: 4H-SiC の分散曲線 .

表 3.12: 6H-SiC のフォノン分散曲線 (1.01 倍) の Γ 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 3.13: 6H-SiC のフォノン分散曲線 (1.02 倍) の Γ 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

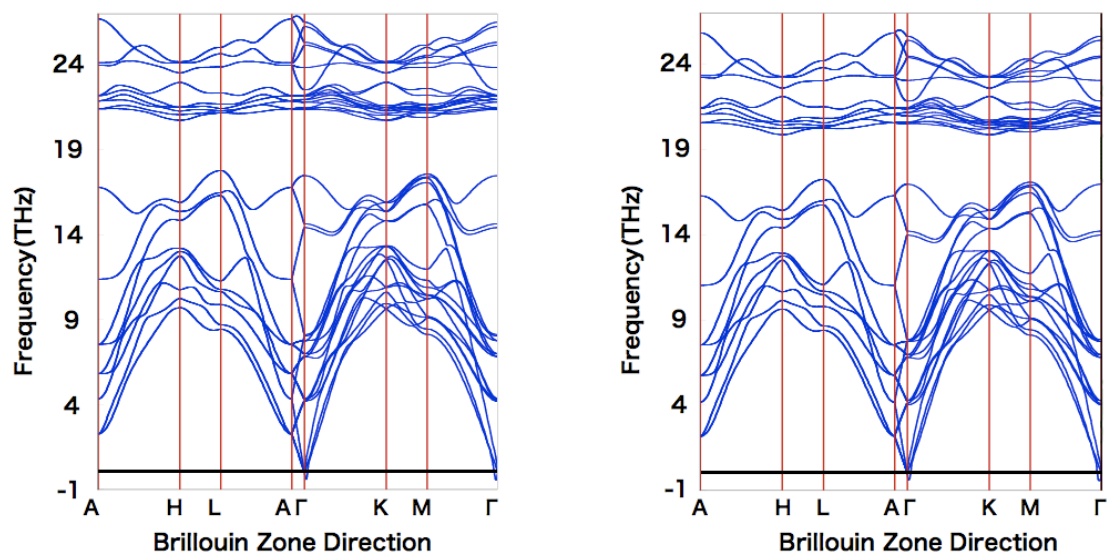


図 3.14: 6H-SiC の分散曲線 .

表 3.14: 2H-SiC のフォノン分散曲線 (1.01 倍) の Γ 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
:	:	:	:	:	:	:
0.604	-0.027	-0.024	0.026	7.684	7.694	17.141
0.6192	0.926	1.077	1.94	7.624	7.869	17.074
0.6345	1.976	2.276	3.713	7.509	8.394	16.88
0.6498	3.077	3.393	5.421	7.57	9.176	16.579
0.6651	4.227	4.427	6.985	8.008	10.118	16.206
:	:	:	:	:	:	:
1.0572	3.413	3.649	5.91	8.412	9.419	16.597
1.0704	2.592	2.726	4.474	8.116	8.683	16.83
1.0837	1.744	1.767	3.03	7.884	8.136	17.001
1.0969	0.729	0.876	1.6	7.737	7.803	17.106
1.1101	-0.027	-0.024	0.026	7.684	7.694	17.141

表 3.15: 2H-SiC のフォノン分散曲線 (1.02 倍) の Γ 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
:	:	:	:	:	:	:
0.598	-0.05	0.015	0.031	7.694	7.697	16.584
0.6132	0.919	1.067	1.905	7.634	7.869	16.522
0.6283	1.973	2.27	3.625	7.534	8.364	16.34
0.6434	3.064	3.39	5.287	7.6	9.106	16.057
0.6586	4.196	4.422	6.824	8.008	10.005	15.705
:	:	:	:	:	:	:
1.0468	3.399	3.632	5.742	8.401	9.334	16.076
1.0599	2.581	2.711	4.352	8.113	8.634	16.294
1.073	1.736	1.748	2.955	7.888	8.116	16.454
1.0861	0.699	0.873	1.572	7.744	7.801	16.551
1.0992	-0.05	0.015	0.031	7.694	7.697	16.584

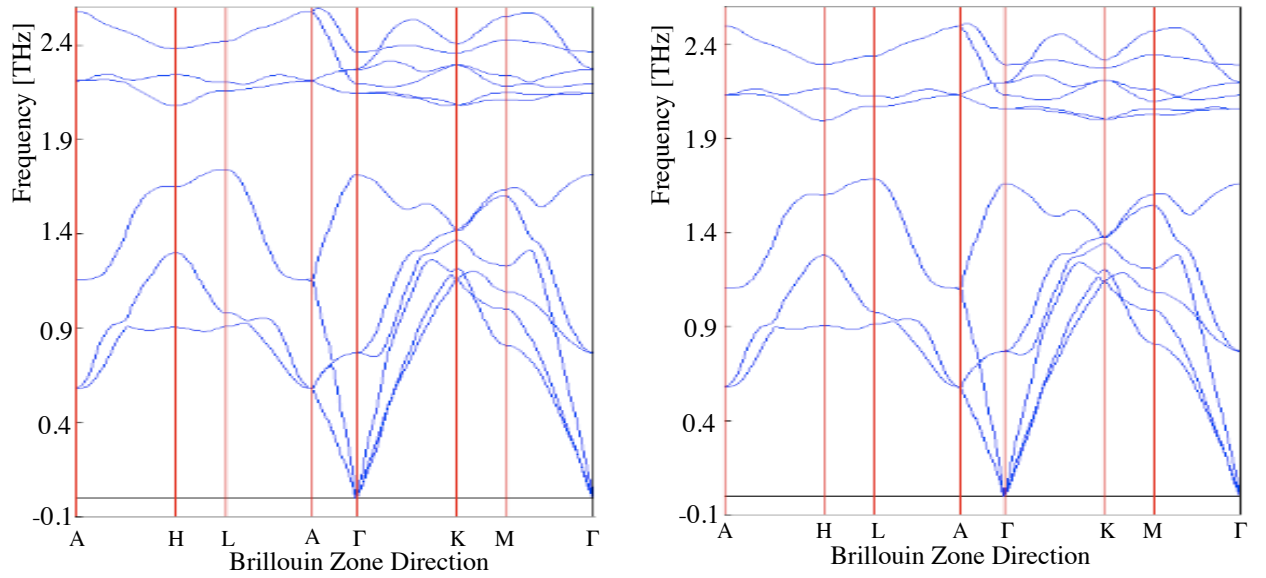


図 3.15: 2H-SiC の分散曲線 .

熱振動効果を含む自由エネルギーのフィッティング

3C-SiC の自由エネルギーのフィッティングは温度 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 3.16] . 極小値を取るとき r の値が平衡原子間距離 r_0 になる . 図 3.16 より, 平衡原子間距離が増加していることが分かる .

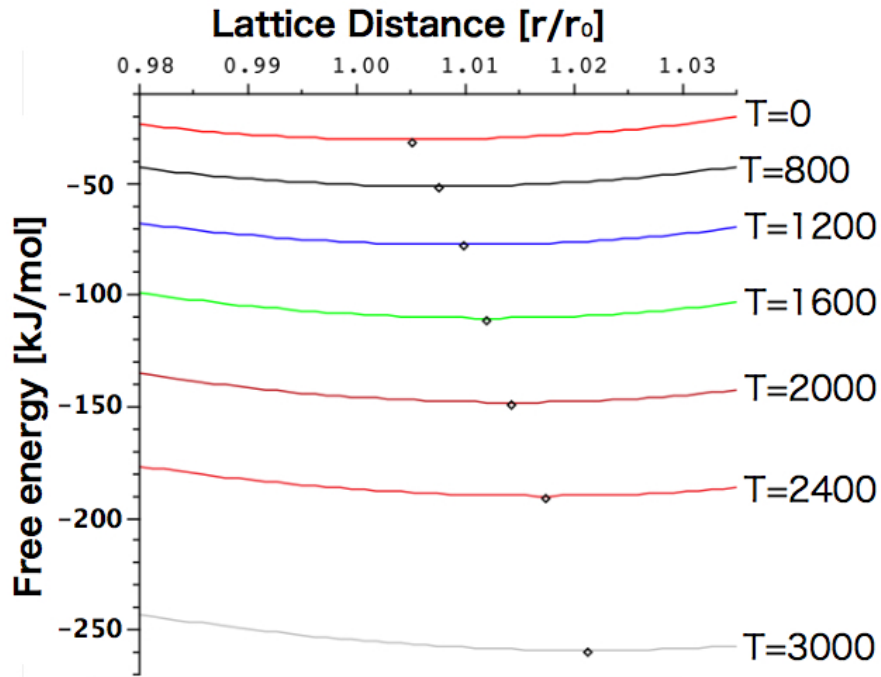


図 3.16: 3C-SiC の熱膨張の自由エネルギー .

4H,6H,2H-SiC の自由エネルギーのフィッティングは各温度における , エネルギー局面を描く . まず , 図 3.17 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 3.17 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 .

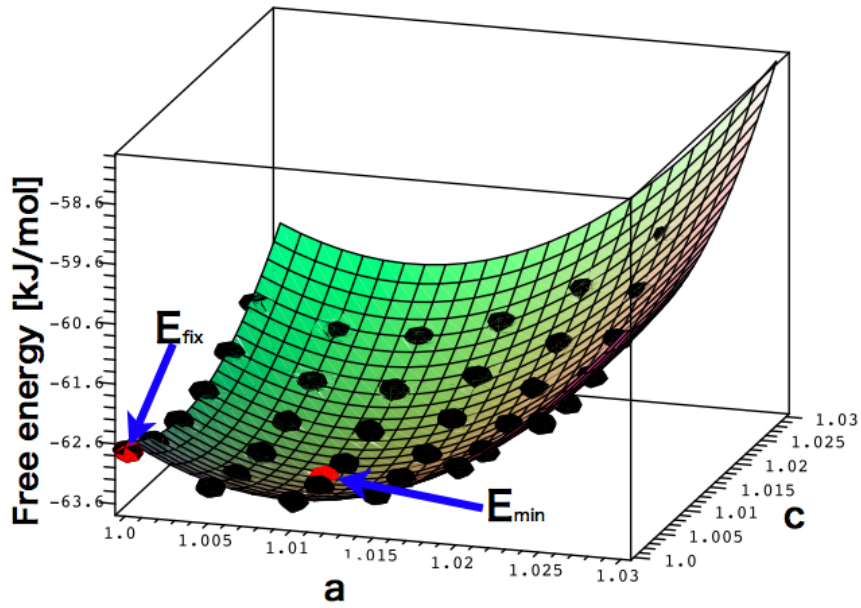


図 3.17: 4H-SiC の 1000K 時の c/a を変化させた振動効果を含み自由エネルギー .

図 3.18 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 3.18 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 .

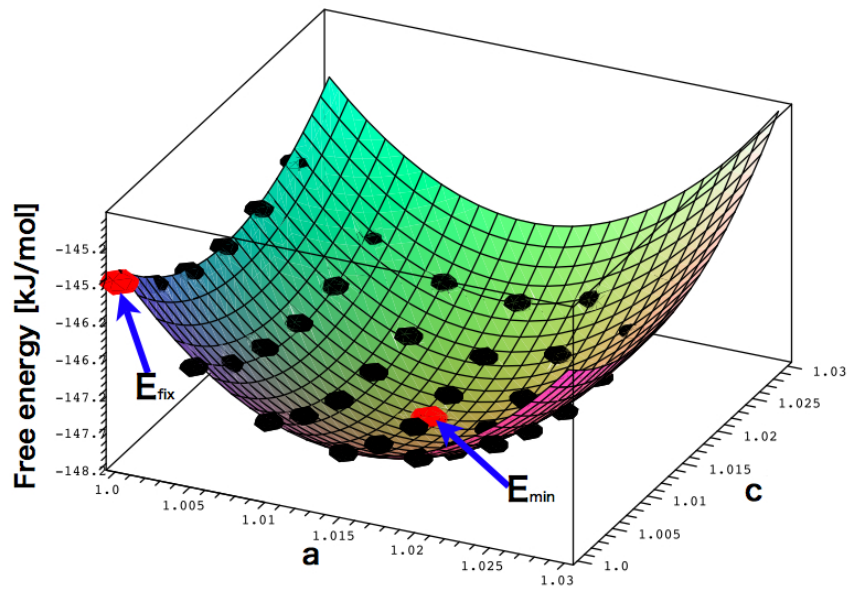


図 3.18: 4H-SiC2000K 時の c/a を変化させた振動効果を含む自由エネルギー .

図 3.19 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 3.19 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 .

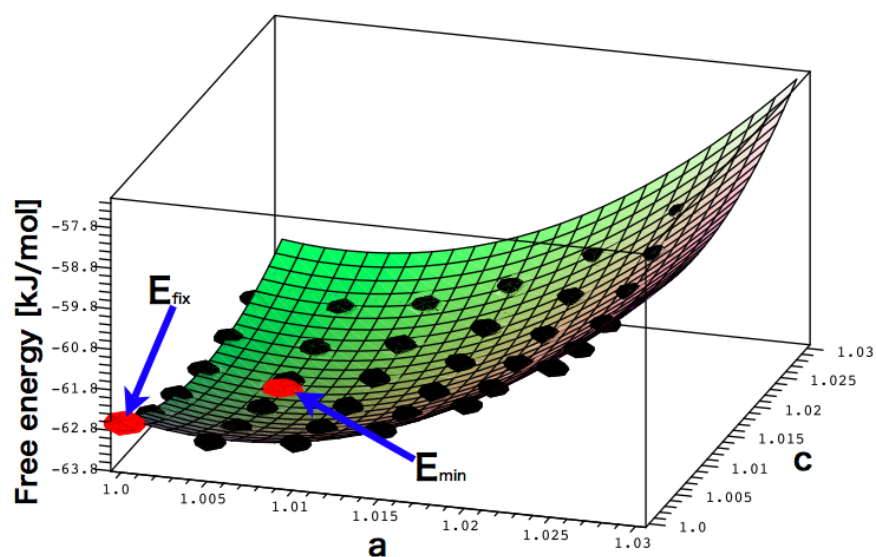


図 3.19: 6H-SiC1000K 時の c/a を変化させた振動の自由エネルギー .

図 3.20 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 の時の振動の自由エネルギーの極小値である . 図 3.20 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 .

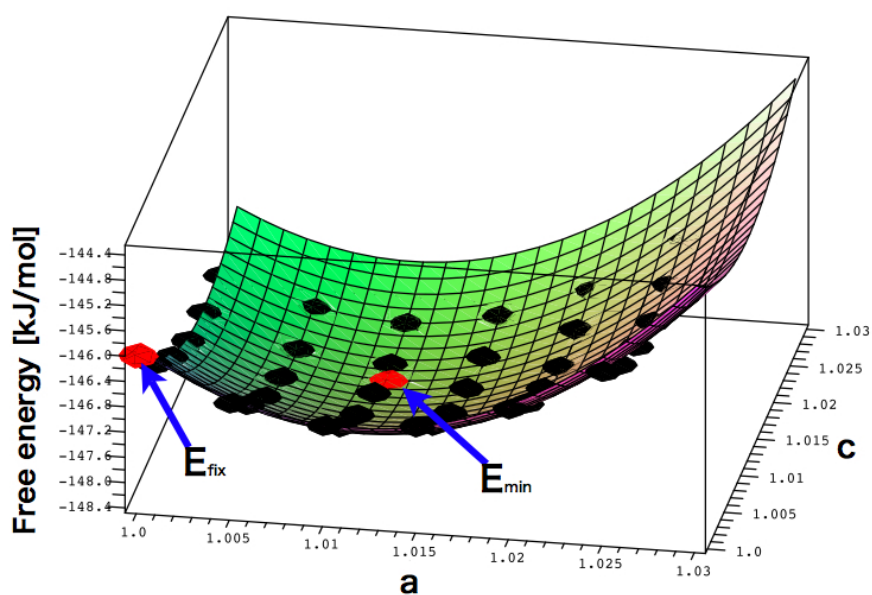


図 3.20: 6H-SiC2000K 時の c/a を変化させた振動の自由エネルギー .

図 3.21 は 2H-SiC の 1000K の時の a 軸, c 軸を膨張させた振動効果を含む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 の時の振動効果を含む自由エネルギーの極小値である. 図 3.21 では膨張させない時のエネルギーと振動効果を含む自由エネルギーの極小値では 2.432677[kJ/mol] 低くなっている .

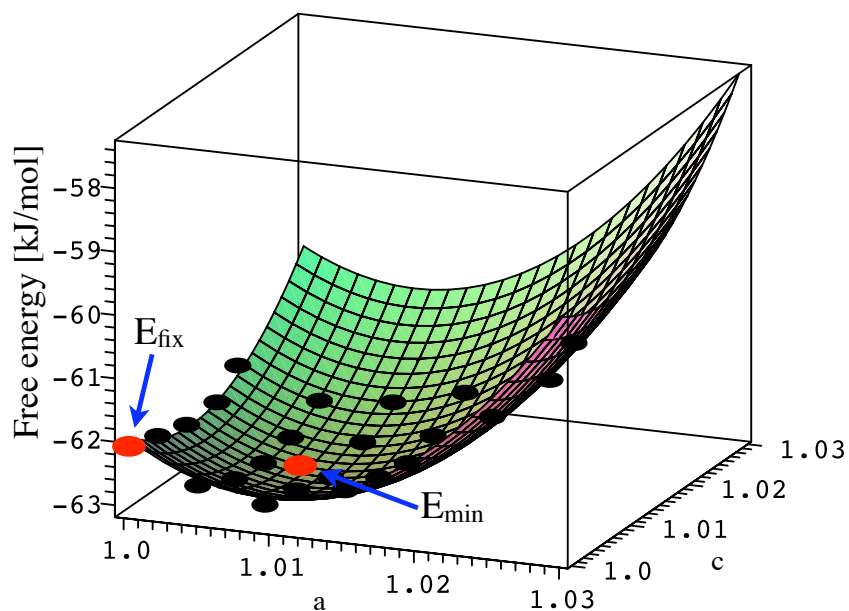


図 3.21: 2H-SiC2000K 時の c/a を変化させた熱振動効果を含む自由エネルギー .

図 3.22 は 2H-SiC の 1500K の時の a 軸, c 軸を膨張させた振動効果を含む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 1500K の時の振動効果を含む自由エネルギーの極小値である . 図 3.22 では膨張させない時のエネルギーと振動効果を含む自由エネルギーの極小値では 3.121269[kJ/mol] 低くなっている .

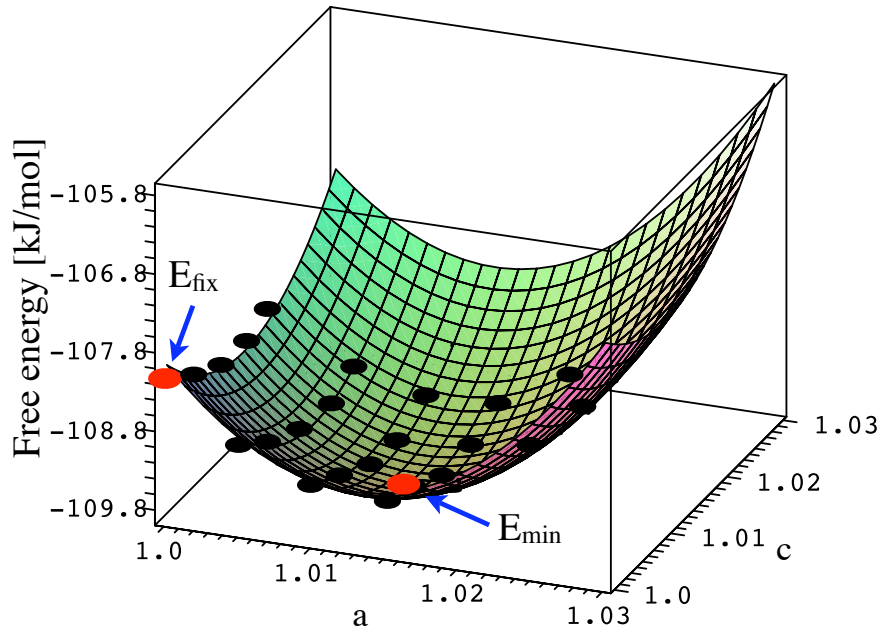


図 3.22: 2H-SiC1500K 時の c/a を変化させた熱振動効果を含む自由エネルギー .

線形熱膨張の比較

図 3.23 の 3C-SiC の実験値は Z. Li and R. C. Bradt[7] の論文のデータを使用している．線形熱膨張率 ϵ [%] を求めている．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 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．

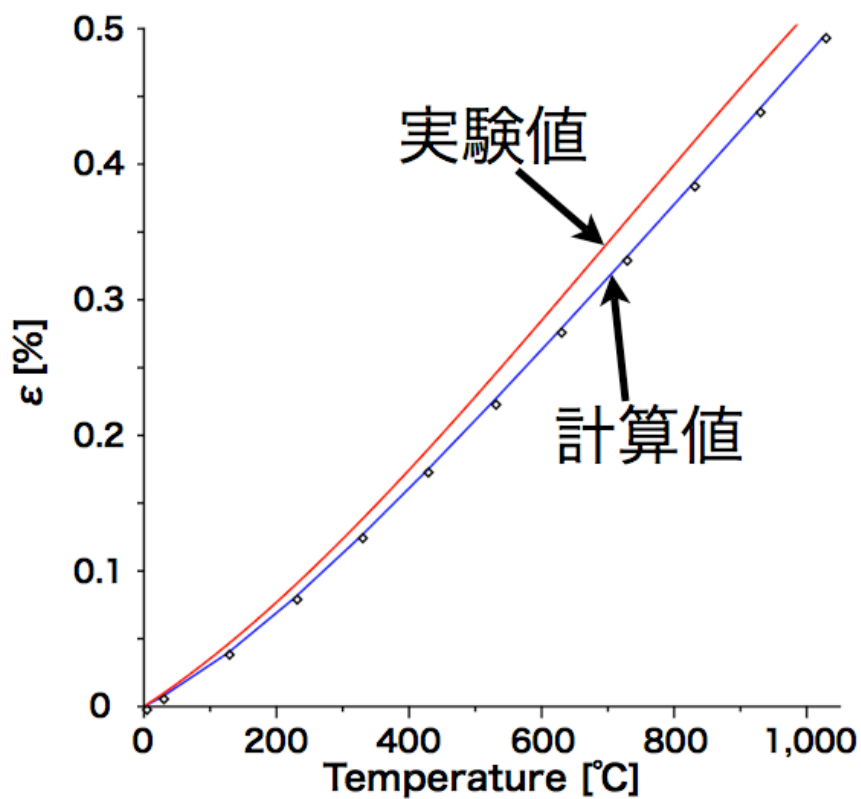


図 3.23: 3C-SiC の線形熱膨張率の比較 .

図 3.24 の 4H-SiC の実験値は Z. Li and R. C. Bradt[8] 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 0.065 % 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．

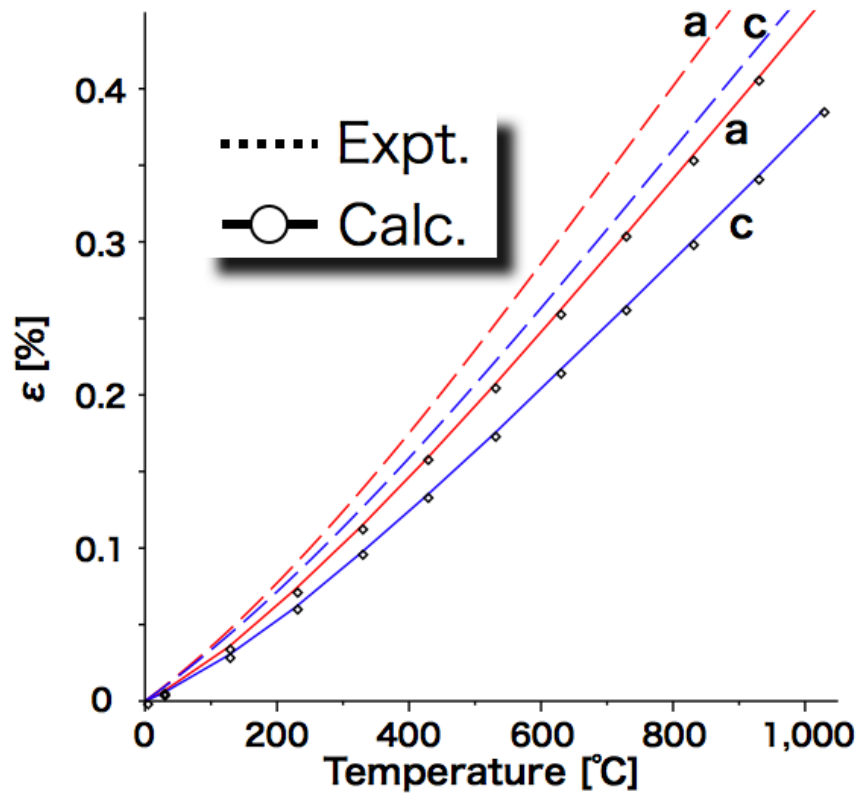


図 3.24: 4H-SiC の線形熱膨張率の比較 .

図 3.25 の 6H-SiC の実験値は Z. Li and R. C. Bradt[9] 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 3.25 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．

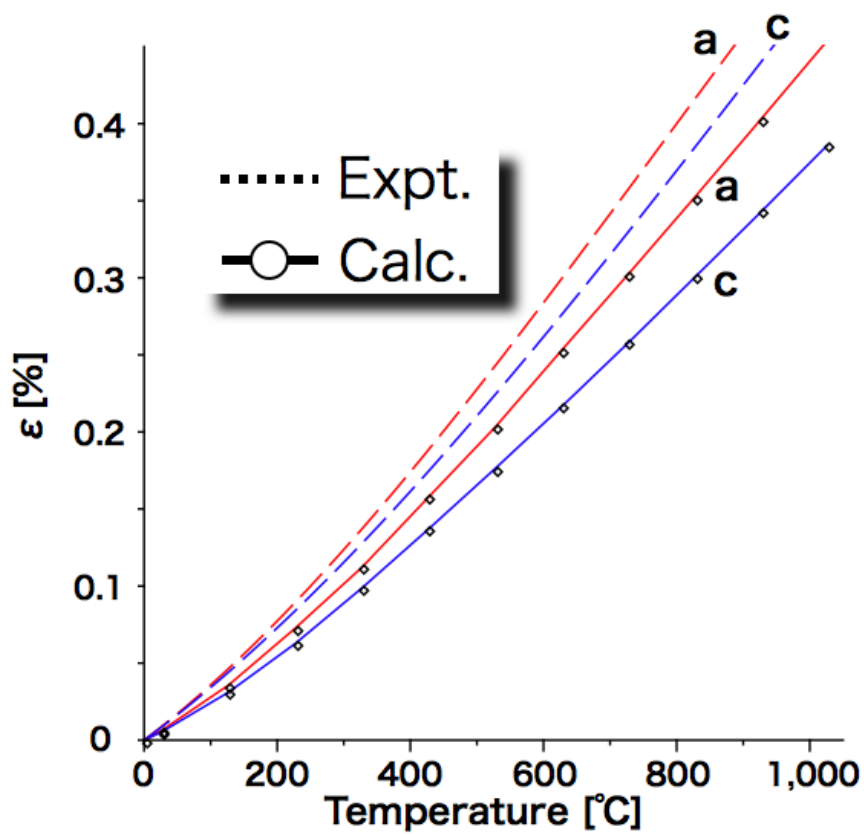


図 3.25: 6H-SiC の線形熱膨張率の比較 .

熱膨張による体積の増加率

0K 時の体積を基準として、温度による体積の増加率として計算された結果が図 3.26 である。この図であきらかなように、4H、6H 及び 2H-SiC がほぼ同値であるのに対し、3C-SiC の体積の増加率が極端に高くなっているのがわかる。

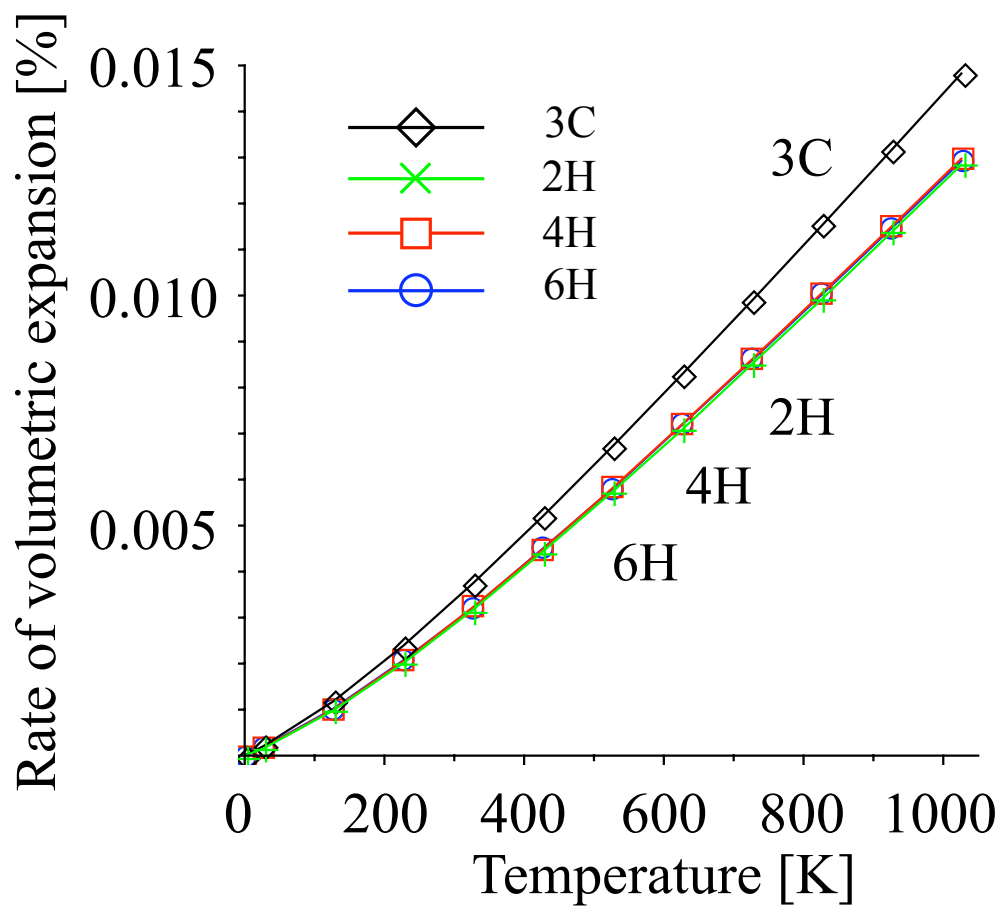


図 3.26: SiC 多形の体積増加率の温度依存性 .

熱膨張を考慮した振動効果を含む自由エネルギー

図 3.27 は 3C, 4H, 6H 及び 2H-SiC の熱膨張を考慮した振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性であるが，温度に対する各多形のエネルギー差がないことが分かる．そこで，図 ?? は 4H-SiC を基準にした，熱膨張を考慮した振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性を出したものである．熱膨張を考慮しない，一定体積の結果と比べ，2H と 6H はほとんど変化はないが，3C-SiC が高温でより，不安定化したことがわかる．これは，第 3.2 の基底状態の E-V 曲線の一次微分の傾きから見られた，3C-SiC の硬さの上昇によるものと考えられる．

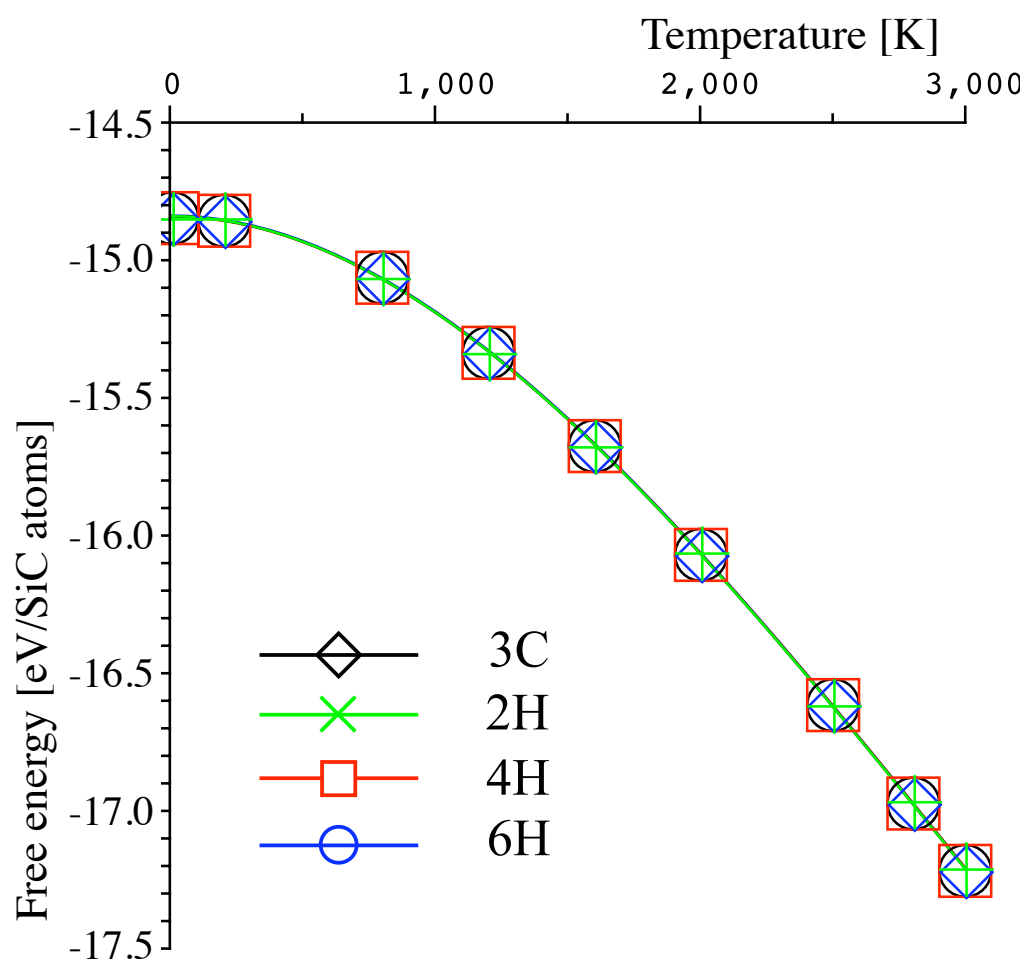


図 3.27: SiC 多形の熱膨張を考慮した振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性 .

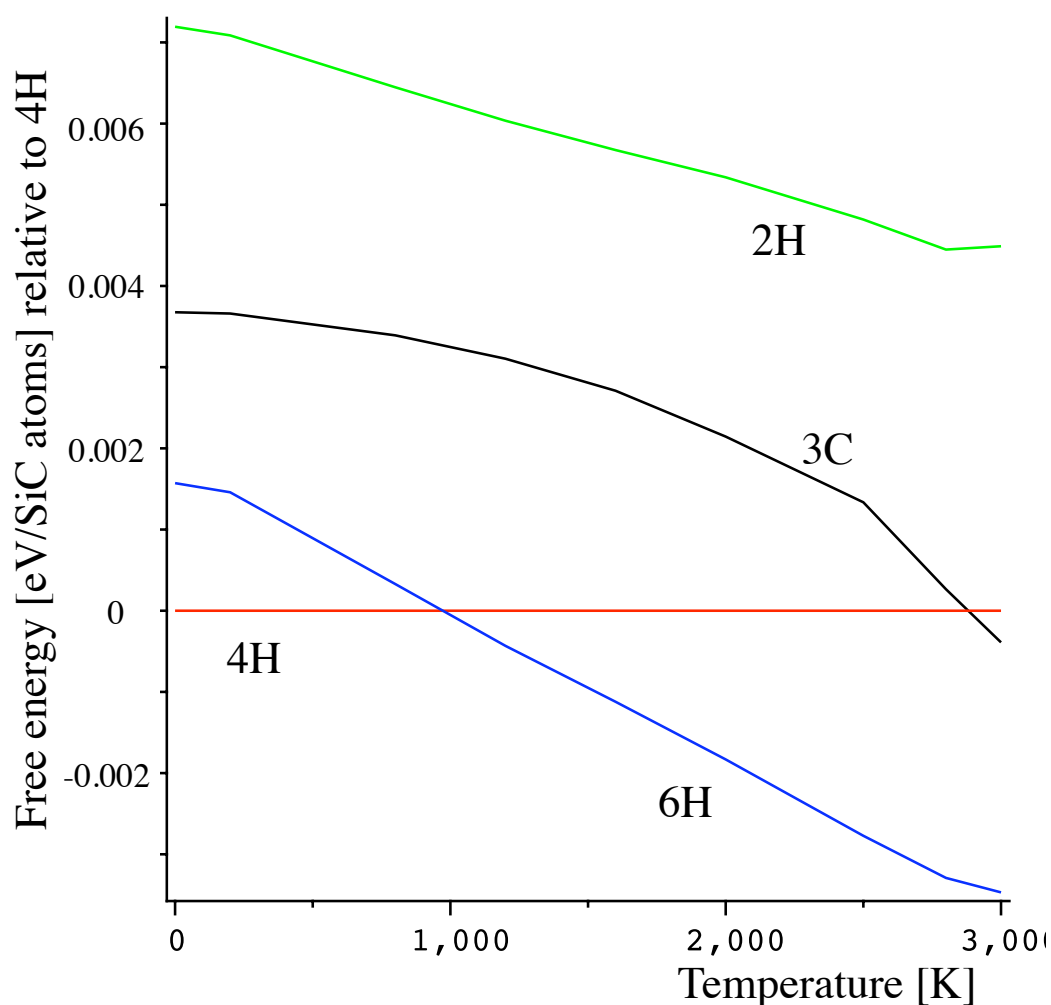


図 3.28: 4H-SiC を基準にとった場合の SiC の熱膨張を考慮した振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性 .

3.4 E-V 曲線からの SiC 多形の自由エネルギー

VASP により求めた E-V 曲線の fitting 関数から , 体積弾性率 , Debye 温度 , Debye 関数を求めて SiC 多形の熱振動効果を含む自由エネルギーの体積依存性と温度による体積の増加を求めた . 計算には数式処理ソフトの Maple を用いた . 4H-SiC を例にとって , 以下プログラム解説と共に説明していく .

3.4.1 下準備

Maple を用いる際に下準備として，プログラム上で利用する Maple のパッケージの呼び出し．

```
restart;
with(Maplets[Examples]):
with(plots):
with(plottools):
with(stats):
with(LinearAlgebra):
with(linalg):
```

基本的に新しいシートの頭に打ち込んでもらいたい．この他にもたくさんあるが，今回はこれだけのパッケージを呼び出せばよい．

3.4.2 体積弾性率

VASP で求めたスケールとエネルギーのデータと POSCAR ファイルの primitive vectors と lattice coordinates を取り出し，別々に listlist 形式で保存する．

```
SiC_H4_data:=[[.9, -53.150058], [.925, -56.478669], [.95, -58.624952],
               [.975, -59.799362], [1.0, -60.186773], [1.025, -59.941432],
               [1.05, -59.189460], [1.075, -58.038976], [1.1, -56.574620]]:
pr:=[[3.089260627, 2.428372*10^(-10), 2.955363*10^(-10)],
     [-1.544630243, 2.675378219, 3.072398*10^(-10)],
     [1.815168130*10^(-7), 3.226965565*10^(-7), 10.10319970]]:
cood:=[[9.247*10^(-13), 9.367*10^(-13), -0.4581051102e-2],
        [9.247*10^(-13), 9.367*10^(-13), .4954189489],
        [.3333333300, .6666666700, .2454839734],
        [.6666666700, .3333333300, .7454839734],
        [-3.721*10^(-13), -3.770*10^(-13), .1829857237],
        [-3.721*10^(-13), -3.770*10^(-13), .6829857237],
        [.3333333300, .6666666700, .4336113539],
        [.6666666700, .3333333300, .9336113539]]:
```

さらに，計算上必要となってくる格子定数，SiC あたりの原子数及び体積を求めていく．

```
a_SiC_H4:=evalf(sqrt(pr1[1]^2+pr1[2]^2+pr1[3]^2));
b_SiC_H4:=evalf(sqrt(pr2[1]^2+pr2[2]^2+pr2[3]^2));
```

```

c_SiC_H4:=evalf(sqrt(pr3[1]^2+pr3[2]^2+pr3[3]^2));
3.089260627
3.089260624
10.10319970

```

```

SiC_H4_atom:=nops(cood)/2;
SiC_H4_atom := 4

```

```

pr1:=pr[1]:
pr2:=pr[2]:
pr3:=pr[3]:

```

```

beta:=abs(sin(arctan(pr2[2]/pr2[1])));
gam:=abs(sin(arctan(pr3[3]/sqrt(pr3[1]^2+pr3[2]^2))));
0.8660254167
1.000000000

```

```

V_SiC_H4:=evalf((a_SiC_H4*b_SiC_H4*c_SiC_H4*beta*gam)/SiC_H4_atom);
V_SiC_H4 := 20.87558634

```

ここで格子定数は [Å] であらわされており，したがって，体積は [Å³/SiC atoms] である．

以上からも体積弾性率を求めるのは可能であるが，2.3 章での体積弾性率の定義式 (2.23) では，原子間距離 r の関数であるために，上記のパラメータを元に変数変換していく．

まず，POSCAR ファイルの lattice coordinates から Si-C の第一近接の原子間距離を求める．

```

dist:=[]:
for i from 2 to nops(cood) do
  xx:=(Matrix(3,3,pr).Vector(cood[1])-Matrix(3,3,pr).Vector(cood[i]))[1]:
  yy:=(Matrix(3,3,pr).Vector(cood[1])-Matrix(3,3,pr).Vector(cood[i]))[2]:
  zz:=(Matrix(3,3,pr).Vector(cood[1])-Matrix(3,3,pr).Vector(cood[i]))[3]:
  dist:=[op(dist),[evalf(sqrt(xx^2+yy^2+zz^2))]];
end do:
dist;
dist:=[[5.051599850], [3.008820364], [7.854142214],
[1.895024583], [6.946624433], [4.719071183], [9.700887486]]
op(dist[4]);
1.895024583

```

原子間距離を表す `dist` の値は `lattice coordinates` の性質上たくさんでてくるが, Si-C 第一近接の原子間距離だけを決定し, 後の計算に用いる.

続いて元データから静止エネルギーの原子間距離依存性を求める.

```
SiC_H4_data:=[ [.9, -53.150058], [.925, -56.478669], [.95, -58.624952],
               [.975, -59.799362], [1.0, -60.186773], [1.025, -59.941432],
               [1.05, -59.189460], [1.075, -58.038976], [1.1, -56.574620]]:
for i from 1 to nops(SiC_H4_data) do
  SiC_H4_data[i,1]:=SiC_H4_data[i,1]*op(dist[4])*1.89:
  SiC_H4_data[i,2]:=SiC_H4_data[i,2]*(1.602176/21.79872)/SiC_H4_atom:
end do:
SiC_H4_data:=[ [3.223436816, -.9766140778], [3.312976727, -1.037776163],
               [3.402516639, -1.077213376], [3.492056550, -1.098792757],
               [3.581596462, -1.105911301], [3.671136374, -1.101403245],
               [3.760676285, -1.087586017], [3.850216197, -1.066446269],
               [3.939756107, -1.039539229]];
```

ただし, プログラム中の x 軸に対応するデータに対する $\times 1.89$ は $[\text{\AA}] \rightarrow [\text{a.u.}]$, y 軸に対する $\times (1.602176/21.79872)$ は $[\text{eV}] \rightarrow [\text{Ry}]$ に単位変換を行っている.

以上の結果を最少二次近似法を用いて fitting を行った [図 3.29].

```
data_SiC_H4:=convert(transpose(convert(SiC_H4_data,array)),listlist):
fit1:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4,
                      {c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data_SiC_H4):
fit_SiC_H4:=unapply(rhs(fit1),x);
fit_SiC_H4:=22.17658789+(-1)*12.79603777*x+.6118547217*x^2+
            .6246596016*x^3+(-1)*0.8508631729e-1*x^4
poi_SiC_H4:=pointplot(SiC_H4_data):
p_SiC_H4:=plot(fit_SiC_H4(x),x=xmin_SiC_H4..xmax_SiC_H4):
display(poi_SiC_H4,p_SiC_H4);
```

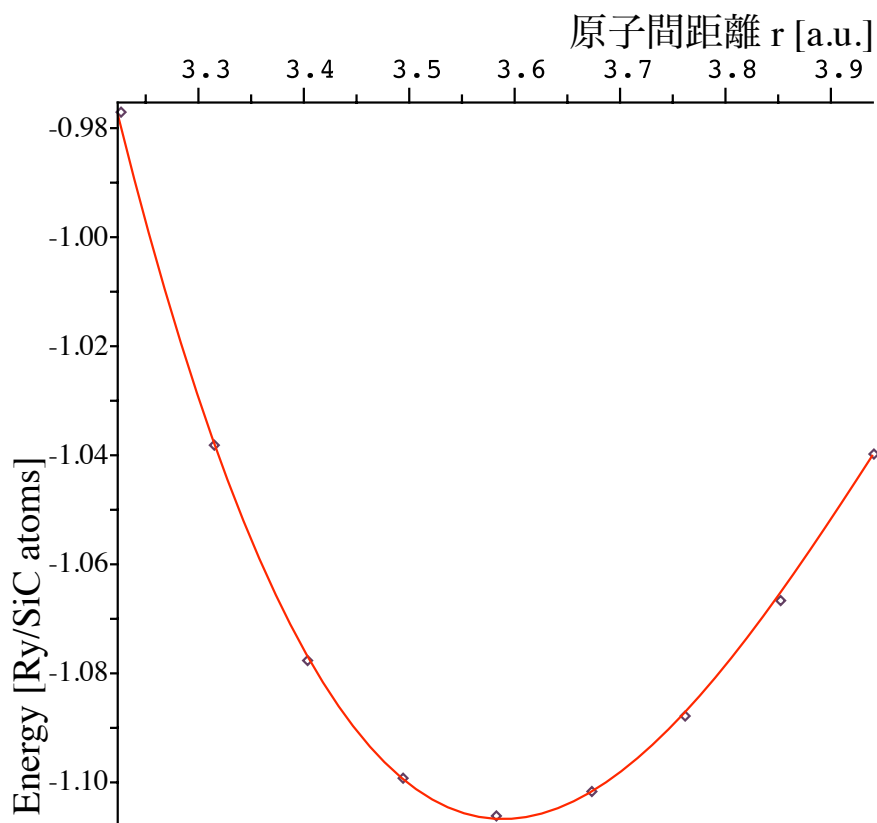



図 3.29: 4H-SiC の静止エネルギーの原子間距離依存性 .

いよいよ体積弾性率を求めていく．体積を r の関数として求めてから，定義式 (2.23) の通りにすると

```
VV:=unapply(solve(op(dist[4])*1.89*x=a_SiC_H4,x)*x
             *solve(op(dist[4])*1.89*x=b_SiC_H4,x)*x
             *solve(op(dist[4])*1.89*x=c_SiC_H4,x)
             *x*beta*gam*1.89^3/SiC_H4_atom,x);
3.079201264*x^3
dV:=unapply(1/diff(VV(x),x),x):
plot(BB(x),x=1..4);
```

で表される [図 3.30] . ただし , 体積弾性率を $[\text{Ry}/\text{a.u.}^3] \rightarrow [\text{eV}/\text{\AA}^3] \rightarrow [\text{GPa}] \rightarrow [\text{kbar}]$ へと単位変換している事に注意する .

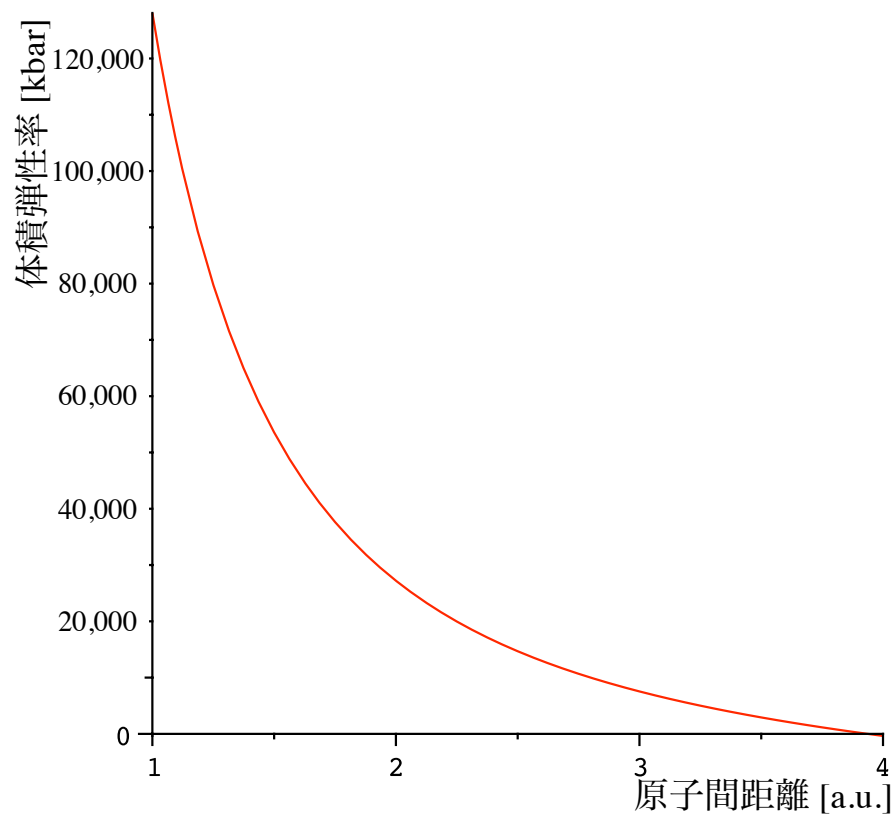


図 3.30: 4H-SiC の体積弾性率の原子間距離依存性 .

また , 基底状態での平衡原子間距離における体積弾性率は以下のようなになる .

```
r0:=fsolve(diff(fit_SiC_H4(x),x)=0,x=3..4);
                                     r0:=3.584989663
BB(r0);
                                     2263.982950
```

3.4.3 Debye 温度

Debye 温度 , 式 (2.32) を求めるプログラムである .

```
M:=40.1:
```

```
thetaD:=unapply(41.63*((r*BB(r))/M)^(1/2),r);
```

```
thetaD(r0);
```

592.5730315

ただし， M は原子量である ($\text{Si}=28.09, \text{C}=12.01$ [10])． θ_D の原子間距離依存性は図 (3.31) である．

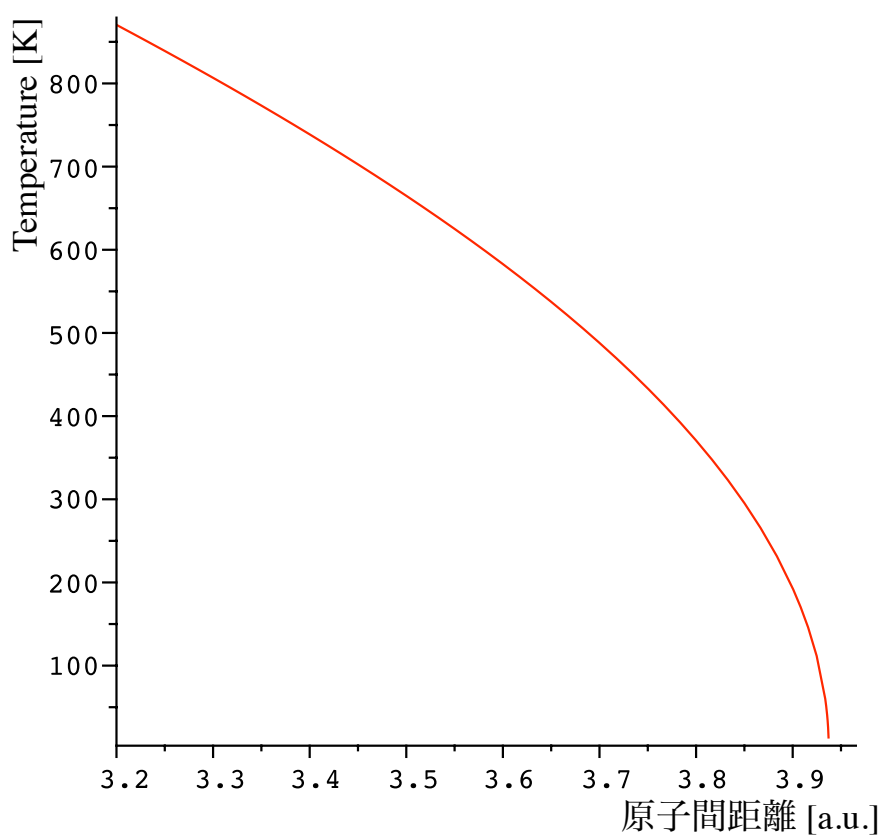


図 3.31: 4H-SiC の θ_D の原子間距離依存性．

3.4.4 Debye 関数

Debye 関数を求めるプログラムとそれをプロットした [図 3.32] ．

```
f1:=unapply(exp(x)*x^4/(exp(x)-1)^2,x):
```

```

Debye:=unapply((3/y^3)*Int(f1(x),x=0..y),y):
Df:=unapply(Re(evalf(Debye(thetaD(r)/T))),r,T):
plot(Df(r,300),r=3.2..4);

```

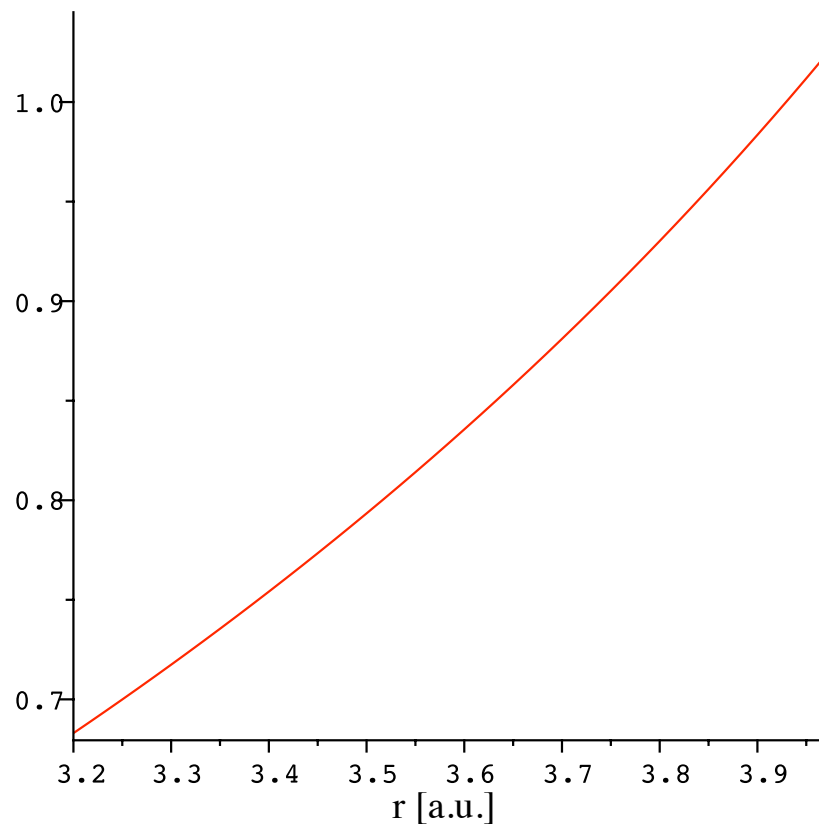


図 3.32: Debye 関数 .

3.4.5 熱振動効果を含む自由エネルギー

静止エネルギーの E-V 曲線，体積弾性率，Debye 温度，Debye 関数より自由エネルギーの式が求まる．以下がそのプログラムであるが，[Ry] \rightarrow [eV] へ単位変換している．

```

Ry:=2.17987*10^(-18):
kb:=1.38026*10^(-23):

```

```

eq1:=unapply((kb/Ry)*T*(Df(r,T)-3*ln(1-exp(-thetaD(r)/T)))
            -(9/8)*(kb/Ry)*thetaD(r),r,T);
g:=(fit_SiC_H4(r)-eq1(r,T))*(21.79872/1.602176):
FF:=unapply(g,r,T):

```

3.4.6 4H-SiC の熱振動効果を含む自由エネルギーのプロット

温度 T を 1,100,200...2000 と変化させ、熱振動効果を含む自由エネルギーを求めた。図 3.33 は求めた自由エネルギー曲線の温度 $T=1,800,1500$ だけをプロットしている。ただし、 x 軸を原子間距離 [a.u.] から体積 [\AA^3] へと変換している。この極小値をとるときの V の値がその温度での体積 V_0 を示す。図 3.33 から見て取れるように、温度が上がるにつれて体積が増加しており、熱膨張が再現されていることがわかる。

```

xmin:=15.21830244:
xmax:=27.78540542:
xmi:=3:
xma:=3.8:
tmp0:=[]:
plist:=[]:
poilist:=[]:
for i from 100 to 2000 by 100 do
    tmp||i:=[]:
end do:

for i from xmi to xma by 0.2 do
    tmp0:=[op(tmp0),[3.067567570*(i/1.89)^3,evalf(FF(i,1))]]:
end do:

data0:=convert(transpose(convert(tmp0,array)),listlist):
fit1:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4,
                    {c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data0):
fit0:=unapply(rhs(fit1),x):
plist:=[op(plist),[plot(fit0(x),x=xmin..xmax)]]:
poilist:=[op(poilist),[pointplot([fsolve(diff(fit0(x),x)=0,x=18..24),
                    fit0(fsolve(diff(fit0(x),x)=0,x=18..24)))]):
for i from 100 to 2000 by 100 do
    for j from xmi to xma by 0.2 do
        tmp||i:=[op(tmp||i),[3.067567570*(j/1.89)^3,evalf(FF(j,i))]]:
    end do:
end do:

```

```

end do:
data||i:=convert(transpose(convert(tmp||i,array)),listlist):
fit1:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4,
                    {c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data||i):
fit||i:=unapply(rhs(fit1),x);
plist:=op(plist),[plot(fit||i(x),x=xmin..xmax)]:
poilist:=op(poilist),[pointplot([fsolve(diff(fit||i(x),x)=0,x=18..24),
                    fit||i(fsolve(diff(fit||i(x),x)=0,x=18..24))))]]:
end do:

display(plist[1],poilist[1],plist[9],poilist[9],
        plist[16],poilist[16],view=[xmin..xmax,-15.6..-14.4]);

```

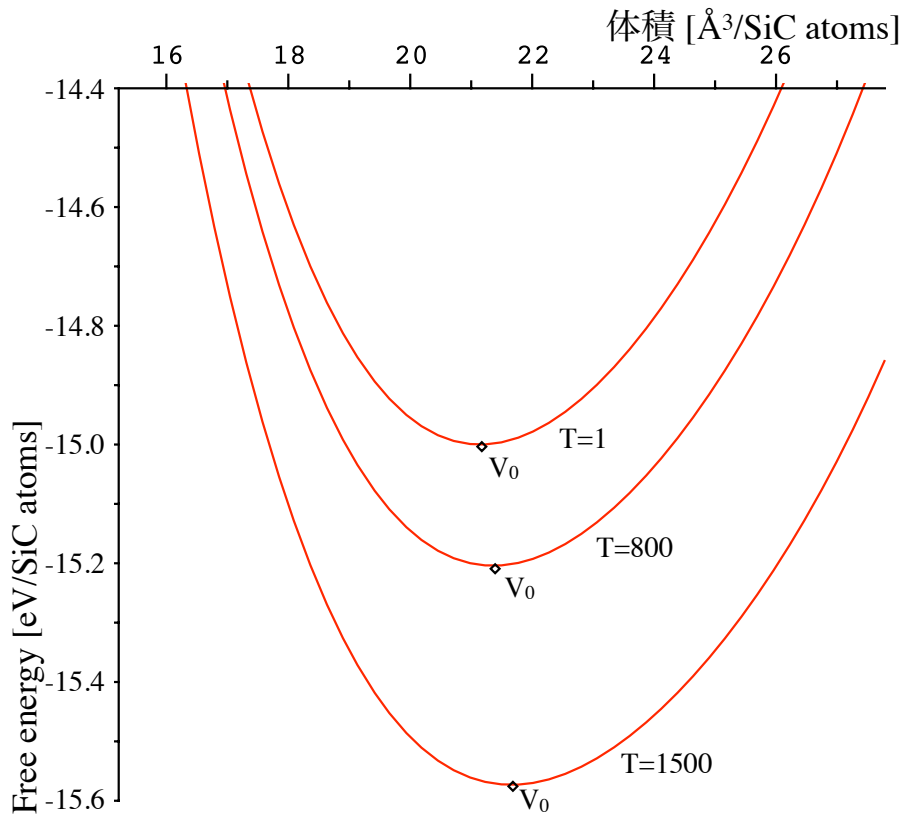


図 3.33: 4H-SiC の熱振動効果を含む自由エネルギー .

図 3.33 より，自由エネルギーの温度依存性をプロットする [図 3.34] ．

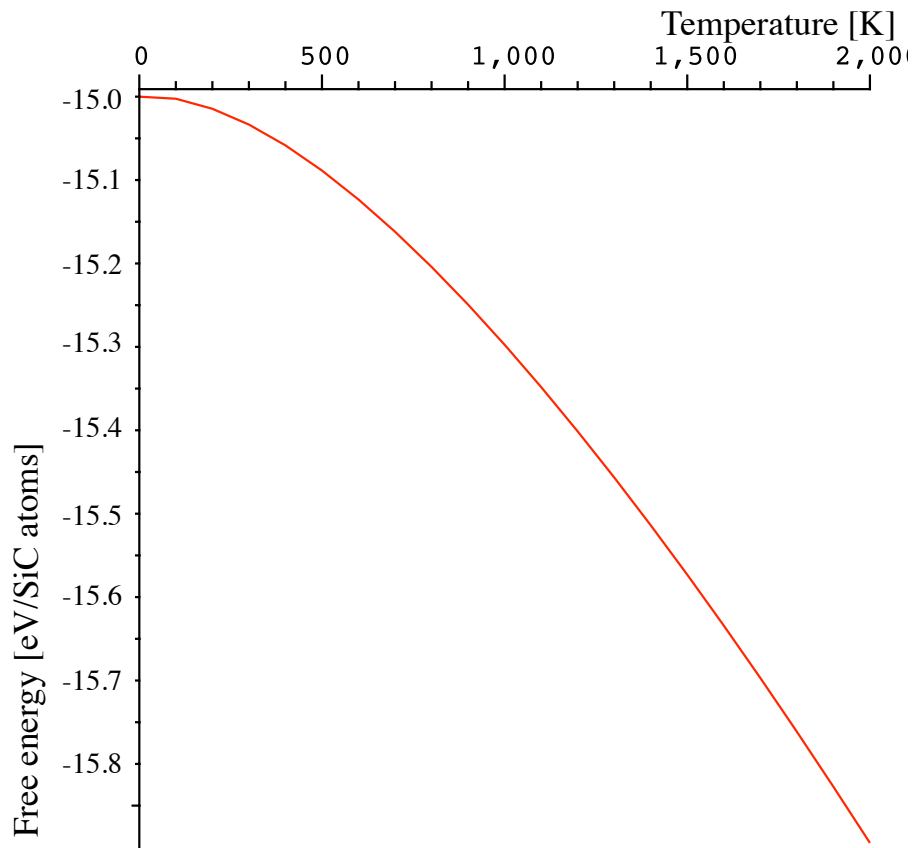


図 3.34: 4H-SiC の自由エネルギーの温度依存性 ．

3.4.7 温度による体積の増加率

図 3.33 で $T=1$ のときの体積 V_0 を基準として，温度による体積の増加率を求めた [図 3.35] ．

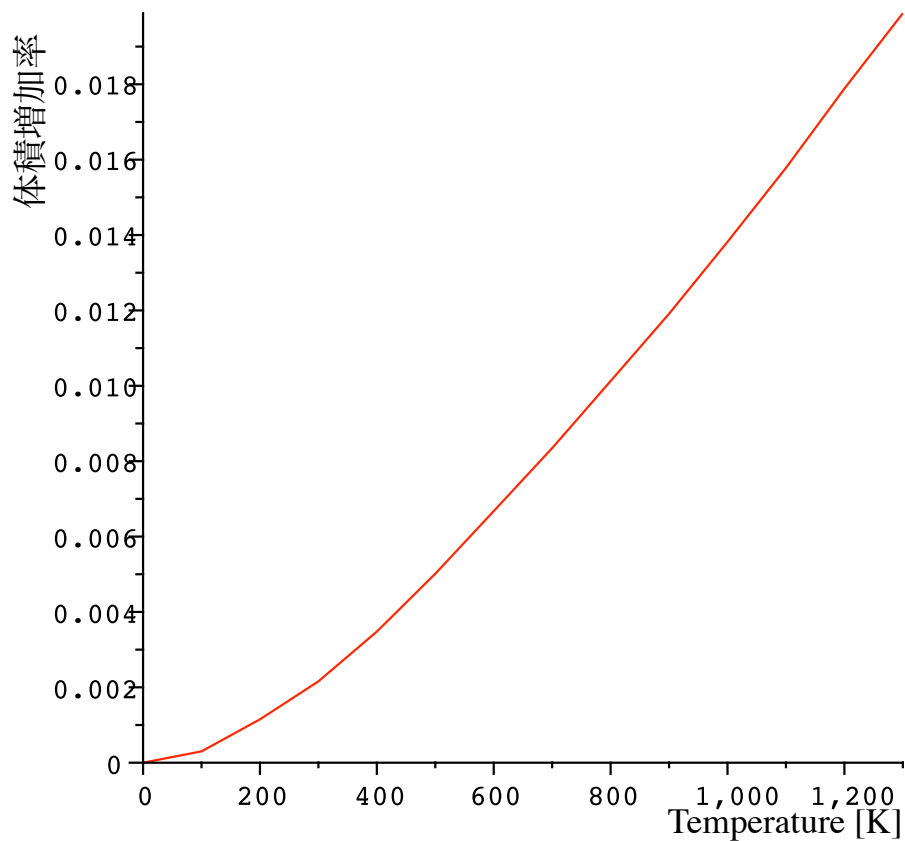


図 3.35: 4H-SiC の体積増加率の温度依存性 .

3.5 SiC 多形の自由エネルギー計算の比較

擬調和振動子近似である phonon-DOS 法と E-V 曲線からの簡便法で，熱振動効果を含む自由エネルギー計算を 3C，4H，6H 及び 2H-SiC に適用し行った．その結果を比較する．

3.5.1 熱膨張による体積増加率の比較

図 3.36 は (a):3C-SiC と (b):2H-SiC の 0K 時の体積を基準とした，熱膨張による体積増加率の温度依存性の比較である．黒の破線が実験結果，赤の実線が phonon-DOS 法での計算結果，青の実線が E-V 曲線からの簡便法での計算結果である．3C-SiC の実験結果は Z. Li and R. C. Bradt[7] の線形熱膨張率の論文のデータから，体積

増加率に計算し直した結果を用いた．3C-SiC で，実験結果と簡便法での計算結果を比較してみると，一番大きな差を取ってみても，たかだか 0.002% 程度の差しかない．また，phonon-DOS 法との比較ではそれ以下の差であり，簡便法を用いたにしては精度よく計算できたと考えられる．また，2H-SiC の phonon-DOS 法と E-V 曲線からの簡便法での熱膨張による体積増加率の比較でも，良い一致が得られたと考えられる．

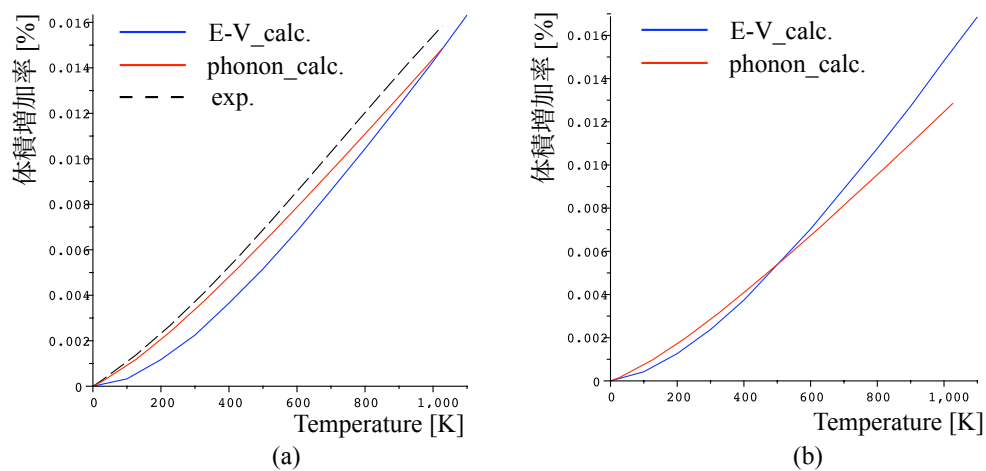


図 3.36: (a):3C-SiC, (b):2H-SiC の熱膨張による体積増加率の比較．

図 3.37 は (a):4H-SiC と (b):6H-SiC の 0K 時の体積を基準とした，熱膨張による体積増加率の温度依存性の比較である．黒の破線が実験結果，赤の実線が phonon-DOS 法での計算結果，青の実線が E-V 曲線からの簡便法を用いて求めた計算結果である．4H-SiC の実験結果は Z. Li and R. C. Bradt[8] の論文のデータから，6H-SiC の実験値は Z. Li and R. C. Bradt[9] の論文のデータから体積増加率に計算し直した結果を用いた．実験結果と簡便法での計算結果を比較してみると，4H と 6H-SiC 共に 3C-SiC と同じく，一番大きな差を取ってみても，たかだか 0.002% 程度の差しかない．

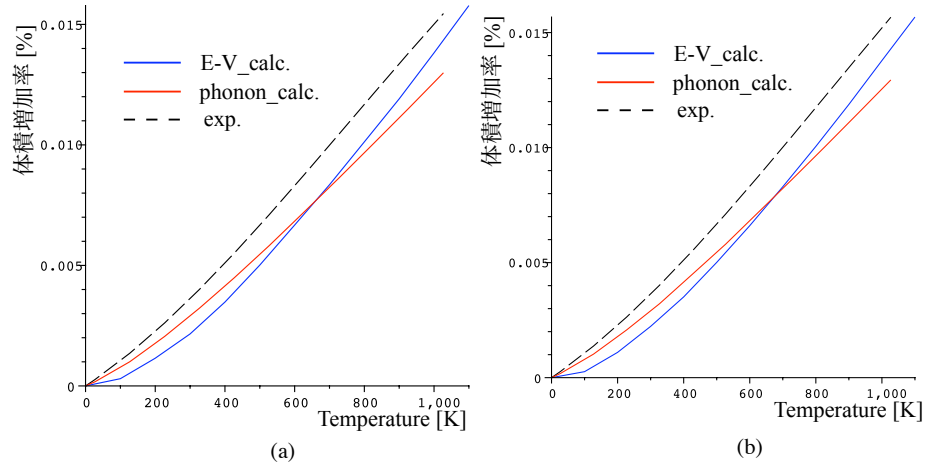


図 3.37: (a):4H-SiC, (b):6H-SiC の熱膨張による体積増加率の比較．

図 3.38 は (a):phonon-DOS 法と (b):E-V 曲線からの簡便法を用いて求めた, 3C, 4H, 6H 及び 2H-SiC の 0K 時の体積を基準とした, 熱膨張による体積増加率の温度依存性である．phonon-DOS 法と簡便法の体積増加率の温度依存性の各多形の傾向を見比べてみると, 2H-SiC だけが違う傾向を示した．しかし, 少し確認しづらいが他の多形の傾向では, 両方ともに 4H と 6H-SiC の体積増加率が等しく, その二つの多形に比べて 3C-SiC の体積増加率が大きくなっていることまで一致した．

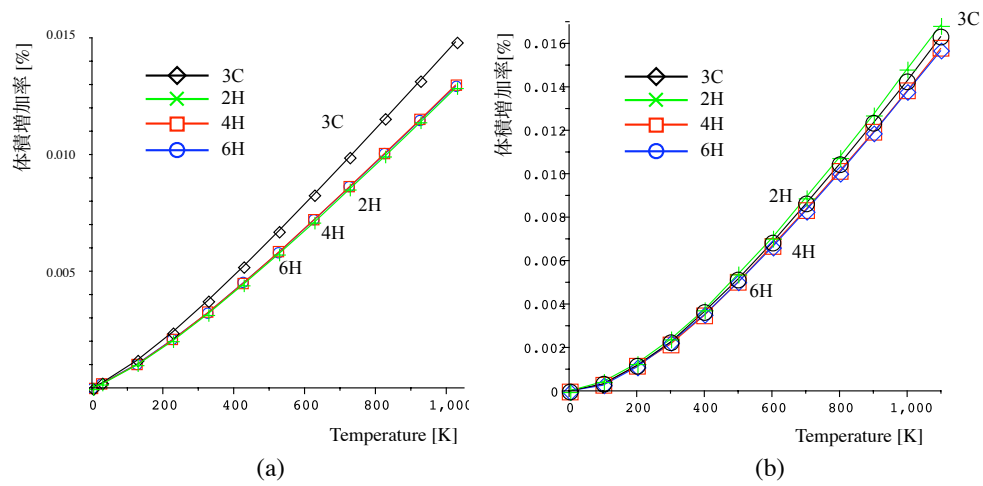


図 3.38: (a):phonon-DOS 法 , (b):E-V 曲線からの簡便法での熱膨張による体積増加率の比較 .

3.5.2 SiC 多形の熱膨張を考慮した振動効果を含む自由エネルギー

図 3.39 が E-V 曲線からの簡便法を用いて求めた , 3C,4H,6H 及び 2H-SiC の熱振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性である .

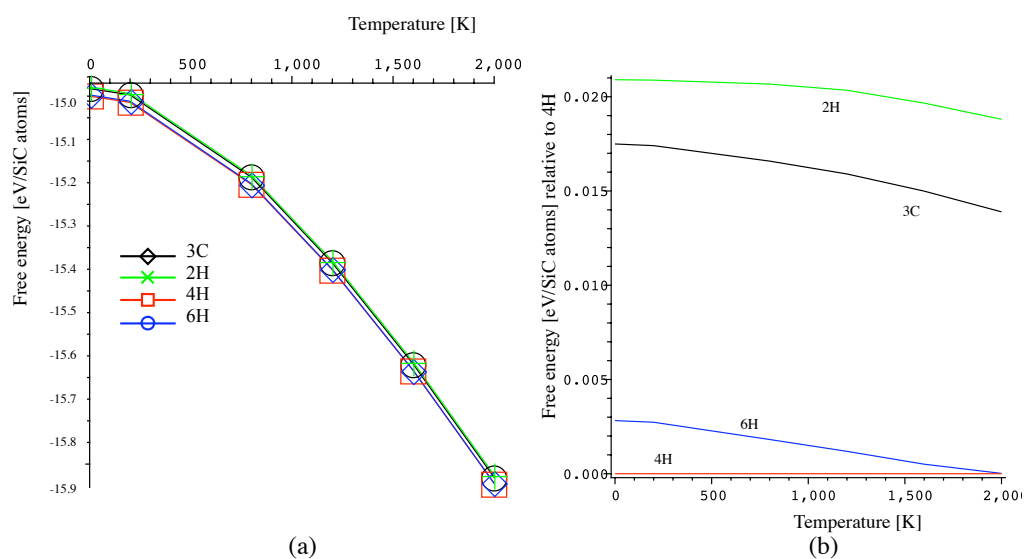


図 3.39: a:SiC 多形の熱振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性．b:4H-SiC を基準とした SiC 多形の熱振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性．

この結果は各温度での安定な体積を元に得られた結果であり，比較対象は図 3.27 と図 3.28 である．一見して，phonon-DOS 法の結果と違う事がわかる．それは基底状態のエネルギーにわずかであるが差があるからであり，構造計算時の計算精度での誤差であると考えられる．そこで，次に自由エネルギーの変化量の温度依存性を比較するために，基底状態におけるエネルギーの値を phonon-DOS 法の値を用いてプロットした [図 3.40]．この図と図 3.28 からわかるように，6H-SiC から 4H-SiC への相変態点の温度が等しく，ほぼ同値の変化量を示していることがわかる．

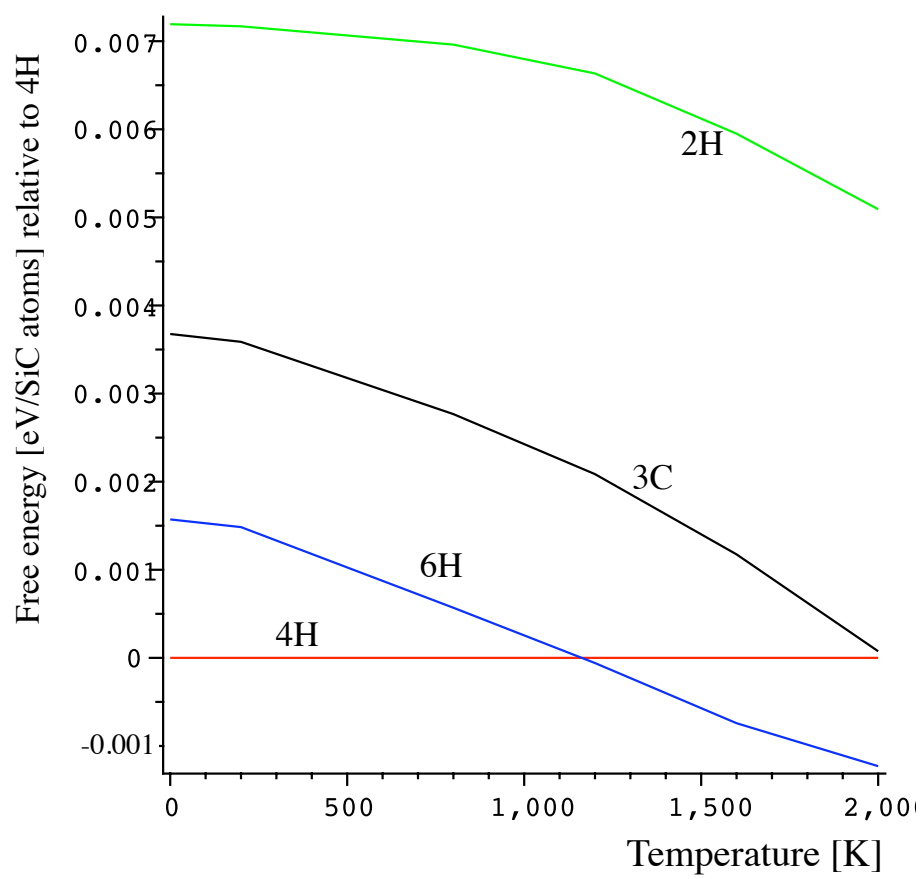


図 3.40: 自由エネルギーの変化量の温度依存性 .

第4章 $\text{ZrCr}_2\text{Laves}$ 相の各型の計算物性

SiC 多形において、E-V 曲線からの簡便法は、より精度の高い phonon-DOS 法と比較してみても、熱膨張と自由エネルギーの変化量共に良い一致を示したことにより、適用可能であると考えられる。しかし、この簡便法が他の材料でも有効であるのかを検証する必要がある。そこで、次の比較対象として、 $\text{ZrCr}_2\text{Laves}$ 相についても同様に、phonon-DOS 法で熱膨張を考慮しない熱振動効果を含む自由エネルギー計算と E-V 曲線からの簡便法での熱振動効果を含む自由エネルギーを計算し、比較した。

4.1 $\text{ZrCr}_2\text{Laves}$ 相の各型 [11]

まず、 $\text{ZrCr}_2\text{Laves}$ 相について、軽く説明しておきます。Laves 相とは、2 種類の金属 A,B からできる金属間化合物で AB_2 型の組成比を持ち、原子半径比が 1.2:1 となる一連の化合物です。また、金属間化合物の中で最も数が多いグループであり、主な結晶多形として、 $\text{MgCu}_2(\text{C14})$ 型、 $\text{MgZn}_2(\text{C15})$ 型、 $\text{MgNi}_2(\text{C36})$ 型という 3 つの構造を持ちます。図 4.1 は Laves 相の各型を模式的に表した図になります。ユニットセルあたりの原子数は C14 型では 12 原子、C15 型と C36 型では 24 原子となっています。また、C14 型と C36 型は六方構造をとり、C15 型は立方構造を取ります。Laves 相の特徴を用いた例をあげると、ニッケル金属水素化合物 $\text{Zr}(\text{V},\text{Mn},\text{Ni})_2$ の Laves 相は、ニッケル金属水素電池として利用できる次世代金属の一つとして期待されています。しかしながら現在分かっている Laves 相の原子モデルと計算結果は、一般的な安定性を述べるのにはまだ不十分である。

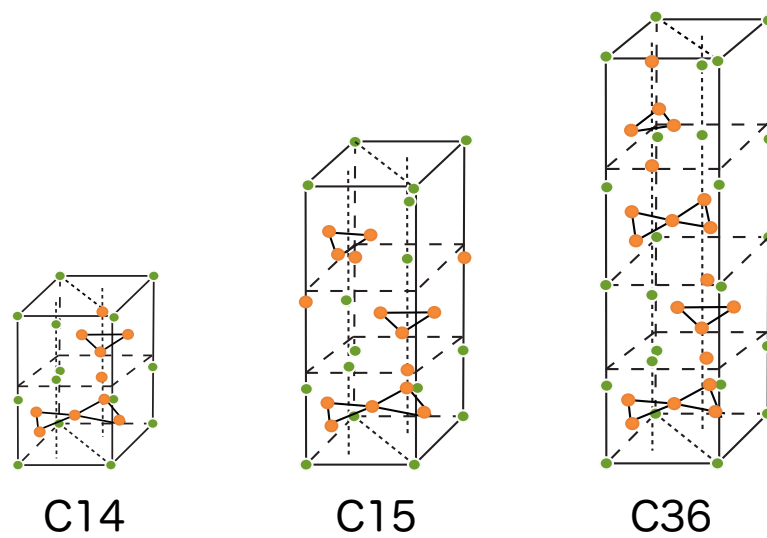


図 4.1: Laves 相の各型の構造の模式図 .

また，図 4.2 は pavlu らの実験 [12] によって求められた， $\text{ZrCr}_2\text{Laves}$ 相の縦軸が温度で，横軸が Zr の組成となる，Zr-Cr 二元系状態図です．各型の温度による相安定が求められており，およそ $1000\text{K} \sim 1800\text{K}$ の比較的低温側では C15 型が安定であり， $1800\text{K} \sim 1900\text{K}$ の中温域では C36 型，およそ $1900\text{K} \sim 1950\text{K}$ では C14 型が安定であるとなっています．

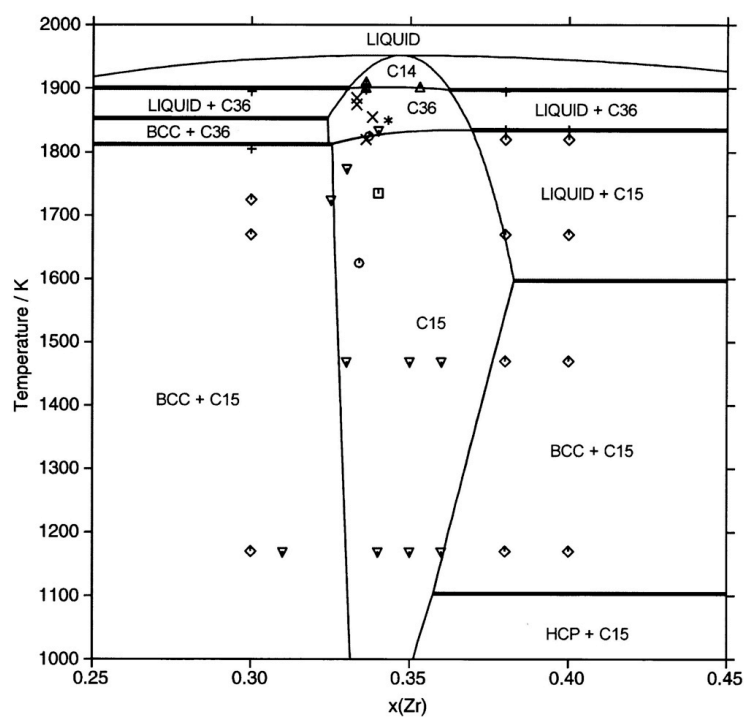


図 4.2: Zr-Cr 二元系状態図 .

4.2 phonon-DOS 法と E-V 曲線からの簡便法での計算結果の比較

今回は, ZrCr_2 Laves 相の各型に対し, phonon-DOS 法により, 熱膨張を考慮しない熱振動効果を含む自由エネルギー計算と E-V 曲線からの簡便法を用いた, 熱膨張を考慮した, 熱振動効果を含む自由エネルギー計算を行った. phonon-DOS 法

において熱膨張を考慮しなかったのは、対象とした、 ZrCr_2 の各型は一つのスケール計算だけでも計算量が多く、時間がかかり過ぎてしまうからである。

4.2.1 体積膨張率の簡便法と実験値比較

熱膨張を考慮していないために、phonon-DOS 法では体積膨張率を計算することができなかったため、簡便法との比較は、A. Kellow らの論文 [13] の実験結果 (C15 型) と比較した [図 4.3]。(a) が Kello らの実験結果 (C15 型) による体積膨張率の温度依存性であり、(b) が E-V 曲線からの簡便法から求めた体積膨張率の温度依存性である。計算式は式 2.19 を用いた。低温での温度による体積膨張率の増加の傾向は等しいととれるが、高温側とオーダーに関してはあまり良い一致が見られず、精度よく計算できなかった。

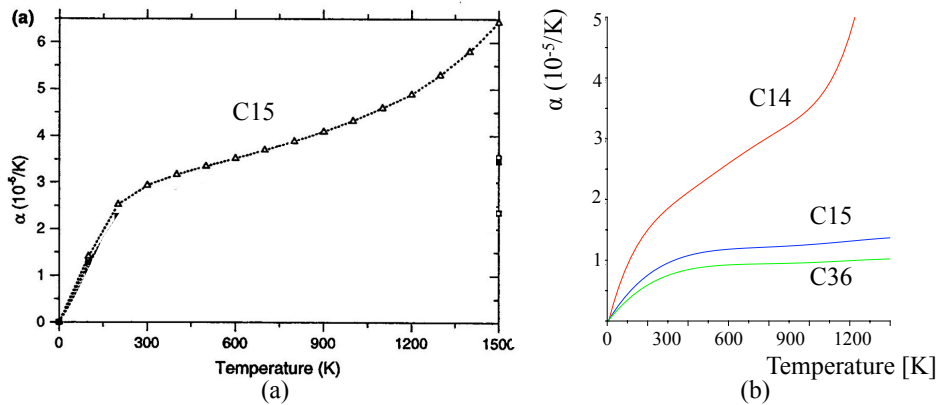


図 4.3: (a):Kellow らの実験結果 (C15 型) , (b)E-V 曲線からの簡便法から求めた体積膨張率。

4.2.2 phonon-DOS 法と E-V 曲線からの簡便法を用いた計算結果の変化量の比較

今回の phonon-DOS 法では熱膨張を考慮せず、有限温度における相安定性を述べるには不十分な計算結果ではあるが、低温で安定な C15 型からおよそ 1100K で

C14 型へと相変態が起こっており，これは Kello らの実験結果の一部を再現できた．しかし，E-V 曲線からの簡便法の計算結果では，各多形に全く相変態が見られず，不十分な結果しか得られなかった．

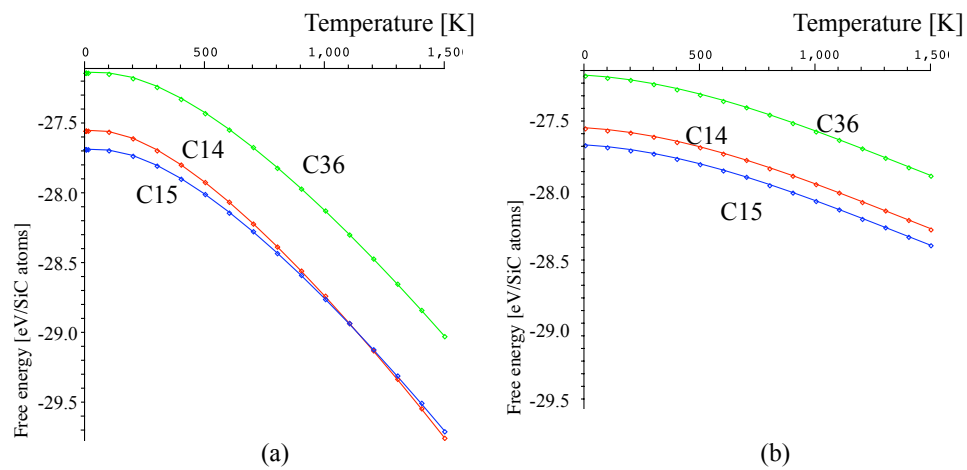


図 4.4: (a):phonon-DOS 法，(b)E-V 曲線からの簡便法から求めた自由エネルギーの変化量．

第5章 総括

SiC 多形と $\text{ZrCr}_2\text{Laves}$ 相の各型に対し，phonon-DOS 法と E-V 曲線からの簡便法を用いて，振動効果を含む自由エネルギー計算を行った．そして，より精度の高い phonon-DOS 法と比較することで，簡便法の信頼性を調べた．

1. SiC 多形の体積増加率の温度依存性は実験結果，phonon-DOS 法の両方で簡便法を用いたにしては，良い一致を示した．
2. SiC 多形の自由エネルギーの変化量は低温では 4H-SiC が安定，中温域から高温側では 6H-SiC が安定となる，相変態を簡便法でも再現でき，精度よく計算できたと考えられる．
3. $\text{ZrCr}_2\text{Laves}$ 相の各型の体積膨張率，自由エネルギーの変化量の両方ともに簡便法では，実験結果を再現できずに，計算精度は不十分であると考えられる．

今回の新しい手法は，SiC のような比較的簡単な系に対しては適用可能である．しかし， $\text{ZrCr}_2\text{Laves}$ 相の各型のように，複雑な系では簡易な見積もりをするのには有効であるが，適用可能性を検証する必要がある．

参考文献

- [1] 西谷滋人著 .『固体物理の基礎』
- [2] 関西学院大学，博士論文，2004 年 1 月，浅岡康著 .『極薄液層環境を用いた単結晶 SiC 薄膜成長に関する研究』
- [3] 宮澤信太郎，責任編集 .『メルト成長のダイナミクス』
- [4] 堀之内總一，酒井幸吉，榎園茂，共著 .『ANSI C による数値計算法入門』
- [5] Crystal Lattice Structures ”<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>”.
- [6] Materials-Silicon Carbide (SiC) Properties
- [7] Z. Li and R. C. Bradt Thermal expansion of the cubic (3C) polytype of SiC, Journal of Materials Science Vol. 21(1986) pp4366-4368
- [8] Z. Li and R. C. Bradt Thermal expansion of the hexagonal (4H) polytype of SiC, Journal of Applied Physics Vol. 60(1986) pp612-614
- [9] Z. Li and R. C. Bradt Thermal expansion of the hexagonal (6H) polytype of SiC, Journal American Ceramic Society Vol. 69(1986) pp863-866
- [10] 元素の周期表と原子量 ”<http://www.inv.co.jp/~yoshi/kigou/frame.html>”.
- [11] 中道啄郎 著 竹内栄 編「非化学量論的金属化合物」丸善株式会社 1975 .
- [12] J. Pavlu, J. Vrest 'al, M.Sob, ”Stability of Laves Phases in the CrZr System”, CALPHAD-COMPUTER COUPLING OF PHASE DIAGRAMS AND THERMOCHEMISTRY, 2009.
- [13] A.Kellou, T.Grosdidier, C.Codder, H.Aourag, Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of Cr₂(Zr,Nb) Laves alloys, Acta Materialia 53(2005) 1459-1466.

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，西谷研究室員や金子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．

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 及び 2H-SiC の格子のエネルギーが最安定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 , 新しいファイルを作成する . 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. 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を右クリックし「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 及び 2H-SiC の対称性は P6₃mc 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\AA 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	α	β	γ
4.36	4.36	4.36	90	90	90

4. 4H,6H 及び 2H-SiC は対称性が $P6_3mc$ 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\AA , 10.05\AA 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\AA , 15.12\AA 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。
6. 2H-SiC の a,c 軸の格子定数はおよそ 3.08\AA , 5.02\AA 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	α	β	γ
3.08	3.08	10.05	90	90	120

表 A.3: 6H-SiC の格子定数の例 .

A	B	C	α	β	γ
3.08	3.08	15.12	90	90	120

表 A.4: 2H-SiC の格子定数の例 .

A	B	C	α	β	γ
3.08	3.08	5.02	90	90	120

7. 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 ウィンドウの下部に表示されて , 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.5: 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.6: 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.7: 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

表 A.8: 2H-SiC の原子位置の例 .

Name	X	Y	Z
Si	0.33333	0.66667	0.37480
C	0.33333	0.66667	0

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 .
- Title 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 takeda4 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 . また両方で空いているところに Job を投げてくれる all がある .
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 .
4. Status が finished になった番号をクリックする .
5. Available Output Files の一番上のファイル Job.out をクリックする . こ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 となっ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ず、Title を自分のわかりやすいように変更するだけでよい。Run ボタンをクリックし計算を開始させる。
5. 計算実行は A.3.2 を参照し行う。ただし、Job が多く存在するためにキューの設定には all を選ぶとよい。

A.5 phonon の計算結果

1. A.3.3 と同様に Status が finished になった番号をクリックし、

付 録 B VASP の計算ファイルの ソース

全てのファイルは 4H-SiC を MedeA から VASP 計算して作成されたものである .
ただし , このファイルは E-V 曲線を作成する為に作成したため , B.2 の計算設定で
の Structure Optimization Parameters の 3 つのチェックボックスには一つもチェッ
クを入れていない .

B.1 INCAR ファイル

```
# SCF input for VASP
# Note that VASP uses the FIRST occurrence of a keyword
SYSTEM = 4H-SiC(hideki)

PREC = Normal
ENCUT = 400.000
IBRION = -1
NSW = 100
ISIF = 3
ALGO = Normal (blocked Davidson)
NELM = 60
NELMIN = 2
EDIFF = 1.0e-05
EDIFFG = -0.02
VOSKOWN = 1
NBLOCK = 1
ISPIN = 1
INIWAV = 1
ISTART = 0
ICHARG = 2
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .FALSE.
```

```

ADDGRID = .FALSE.
ISMear = 1
SIGMA = 0.2
LREAL = .FALSE.
RWIGS = 1.11 0.77

```

- PREC
- ENCUT
- IBRION
- NSW

B.2 KPOINTS ファイル

```

Automatic mesh
0
Monkhorst Pack
5 5 2
0. 0. 0.

```

の手順 1 の後に現れるウィンドウで，SCF のタブの中の Spacing of k-points で設定を行える．内容は k 点のサンプリングを Monkhorst Pack 法とよばれる空間群の対称性を考慮した方法で，上記では x,y 軸に 5 分割，z 軸に 2 分割するとなっている．

B.3 POSCAR ファイル

```

4H-SiC(hideki)
1.0000000000000000
3.0892606272496720 0.0000000002428372 0.0000000002955363
-1.5446302432040640 2.6753782186594290 0.0000000003072398
0.0000001815168130 0.0000003226965565 10.1031997017174300
4 4
Direct
0.00000000000009247 0.00000000000009367 -0.0045810511016330
0.00000000000009247 0.00000000000009367 0.4954189488983671
0.3333333299999814 0.6666666699999769 0.2454839734400882
0.6666666699999773 0.3333333299999812 0.7454839734400881

```

```

-0.00000000000003721 -0.00000000000003770 0.1829857237132894
-0.00000000000003721 -0.00000000000003770 0.6829857237132895
0.3333333299994701 0.6666666699994592 0.4336113539482572
0.6666666699994660 0.3333333299994633 0.9336113539482572

0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00

```

MedeA により作成された，構造の原子位置を与えるデータとなっている．一行目が MedeA で名付けたファイルの名前である．次行はスケールの倍率をあらわします．その次の三行が重要な要素となり，この原子を構成する空間の単位ベクトルを表しており，行列式を用いると，この構造の体積を示します．