

卒業論文

化合物半導体の積層欠陥エネルギーの 第一原理計算

関西学院大学 理工学部 情報科学科
6691 大島 多恵

2010年3月

指導教員 西谷 滋人 教授

概要

現在シリコン (Si) に代表される半導体や、2種類以上の元素からなる化合物半導体は電気回路やコンピュータなどのデバイスに使用されており、私たちの生活には欠かせないものとなっている。しかし、半導体材料中には各種の欠陥が見られ、使用したときにリーク電流が起こり、故障の原因となることが知られている。特に積層欠陥は線欠陥（転位）の拡張幅を決定する要因で、半導体材料の欠陥生成の容易さを知る上で重要なパラメータである。

積層欠陥エネルギーは、zincblende(閃亜鉛鉱)構造（以下 ZB 構造）と wurtzite(ウルツ鉱)構造（以下 W 構造）とのエネルギー差と相関があることが知られている。本研究では、参考文献 [1] より実験的に得られている転位の拡張幅と、この2種の構造エネルギー差の計算結果との相関を検討することを目的とした。構造エネルギーの計算手法として、まず原子モデル構築ソフト 'MedeA' を用いて結晶モデルを作成した。作成したモデルの構造エネルギーは、第一原理計算ソフト 'VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)' を用いて算出した。

結果として、計算した構造エネルギー差からわかる最安定構造と規定の最安定構造では、GaN, ZnO, BeO において矛盾している。また実験値の積層欠陥エネルギーとの比較において、計算結果との相関性が確認できなかった。ここで考えられるのが、VASP の計算誤差である。VASP で用いられている平面波擬ポテンシャル法では軽元素での誤差が大きいとされている。よって、第二周期である Be, C, N, O を含む半導体または化合物半導体に関する計算結果には誤差があると考えられる。

また単一元素からなる半導体とは異なり、イオン性のある化合物半導体においては電荷量の偏りについて考慮するべきである。しかし本研究での計算は平面波基底を用いており、電荷量の偏りをみるには局在基底を用いる必要がある。よって今回はその点について検討することができなかった。

目次

第1章	序論	2
1.1	半導体と化合物半導体	2
1.2	積層欠陥と積層欠陥エネルギー	3
第2章	化合物半導体の構造エネルギーの第一原理計算	8
2.1	MedeA	8
2.2	格子定数の計算	8
2.3	平面波基底擬ポテンシャル法	8
2.4	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	8
2.4.1	INCAR	9
2.4.2	KPOINTS	11
2.4.3	OUTCAR	11
2.4.4	POTCAR	12
2.4.5	POSCAR	12
2.5	PAW (Projector Augmented Wave) 法	12
第3章	結果	14
3.1	c/a と積層欠陥エネルギーの比較	14
3.2	構造エネルギー差と積層欠陥エネルギーの比較	21
第4章	総括	30
	謝辞	31
	参考文献	32
	付録	33

第1章 序論

昨今、我々の生活に欠かせないものとなっている半導体と化合物半導体。現在シリコン (Si) に代表される半導体や、2種類以上の元素からなる化合物半導体は電気回路や電気回路やコンピュータなどのデバイスに使用されている。また中国の経済発展によるデジタル家電や携帯電話機の需要の増加、次世代を担うスーパーコンピュータやロボットへの使用など、ますますの普及が期待されている。しかし、半導体材料中には各種の欠陥が見られ、使用したときにリーク電流がおり、故障の原因となることが知られている。そこで本研究では、半導体材料の欠陥生成の容易さを知る上で重要なパラメータである積層欠陥に着眼した。積層欠陥は線欠陥（転位）の拡張幅を決定する要因である。また積層欠陥の起こりやすさである積層欠陥エネルギーは、ZB 構造と W 構造とのエネルギー差と相関があることが知られている。本研究では、参考文献 [1] より実験的に得られている転位線の拡張幅と、この2種の構造エネルギー差の計算結果との相関を検討することを目的とした。

1.1 半導体と化合物半導体

半導体とは、電気をよく通す良導体や電気を通さない絶縁体に対して、それらの中間的な性質を示す物質である。このとき、結晶構造はダイヤモンド構造（以下 D 構造）となる。電気をどの程度通すかという電気伝導性を周囲の電場や温度によって敏感に変化させる性質は、今日の電子機械にとって重要であり、電子工学で使用される IC のような半導体素子はこの半導体の性質を利用している。また、化合物半導体とは、2つ以上の原子がイオン結合により結合して出来る半導体である。一般的に、イオン結合は陽イオンと陰イオンとの強い静電引力によって絶縁体になる。しかし、陽イオンと陰イオンの組み合わせによっては、静電引力が弱く、半導体となる。このとき、結晶構造は ZB 構造や W 構造となる。化合物半導体となる元素の組み合わせは代表的なものに III 族と V 族元素、II 族と VI 族元素があり、それぞれ III-V 族半導体、II-VI 族半導体と呼ばれている。

表 1.1 は takeuchi-suzuki によってまとめられた 20 種類の半導体または化合物半導体の部分転位の拡張幅から求められた積層欠陥エネルギー及び c/a の値である。[1] しかし ZB 構造と W 構造のエネルギー差は実験的には求まらないため、評価されていない。そこで本研究では、各構造のエネルギー差を算出し、その結果

と積層欠陥エネルギー及び c/a の値との比較を検討する．なお実験値の c/a の値において GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs の値が空白になっているが，それらは本来 W 構造をとるものではないために c/a の値が求まらないからである．本研究ではそれらも無理矢理に W 構造のモデルを作り c/a の値を算出していく．

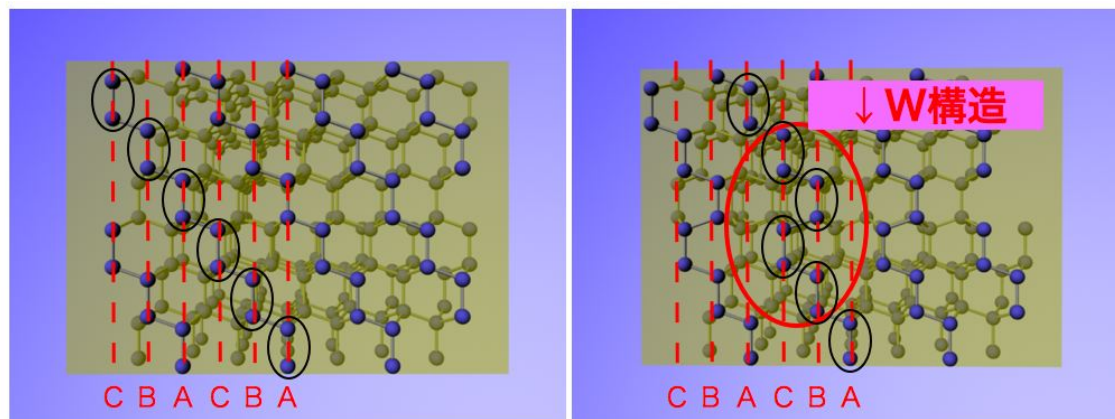
表 1.1: 実験値一覧

	最安定構造	積層欠陥エネルギー [meV/bond]	c/a		最安定構造	積層欠陥エネルギー [meV/bond]	c/a
C	D	98	1.660	ZnSe	ZB	0	1.634
Si	D	44	1.653	ZnTe	ZB	16	1.645
Ge	D	52	1.662	CdTe	ZB	10	1.637
GaP	ZB	34	-	AlN	W	115	1.600
GaAs	ZB	39	-	GaN	W	11	1.627
GaSb	ZB	53	-	InN	W	28	1.611
InP	ZB	17	-	ZnO	W	57	1.603
InAs	ZB	30	-	CdS	W	8	1.632
InSb	ZB	43	1.635	CdSe	W	14	1.635
ZnS	ZB	5	1.637	BeO	W	16	1.623

1.2 積層欠陥と積層欠陥エネルギー

結晶格子を格子面が規則的に積み重なった構造であると見なしたとき，その積み重なり方の配列が乱れている面が積層欠陥 (stacking fault) である．典型的な積層欠陥は面心立方格子や六方最密格子の最密面に生じる積層欠陥である．例えば，ZB 構造は原子が ABCABC... という原子配列であるのに対し，W 構造は ABABAB... という原子配列である．ZB 構造の規則的な原子配列に何らかの力が加わることにより，原子配列が乱れ ABCBCA... と W 構造をとる，これが積層欠陥である．積層欠陥部分が BCB または CBC となっていることから，そこが W 構造をとっていることがわかる (図 1.1 参照) また，積層欠陥の起こりやすさのこと

を積層欠陥エネルギーと呼ぶ。



ZB構造

積層欠陥

図 1.1: 積層欠陥の説明

ここで、ZB 構造と W 構造のエネルギー差と積層欠陥エネルギーの相関性について説明する。図 1.2 において、積層欠陥が起きた方のモデルには 2 つの W 構造が含まれており、残りの 5 つは全て ZB 構造である。よって、2 つの W (以下 2W) と 4 つの ZB (以下 4ZB) からなる積層欠陥を含んだ結晶のエネルギーから 6 つの ZB (以下 6ZB) の完全結晶のエネルギーとの差をとれば、積層欠陥自体のエネルギーを算出することが出来る。そして、ZB 構造を持つ原子を増やしていくと、現実的な系に近づくので積層欠陥エネルギーに収束していく (図 1.2)

ところで、ZB 構造は上にも記したが ABCABC... という原子配列をとり、3 層で 1 周期となっている。これは立方晶系 (cubic) の対称性を持っていることから、3C と記号する。W 構造は、ABABAB... という 2 層が 1 周期となっている原子配列である。これが六方晶系 (hexagonal) の対称性を持っていることから、2H と記号する。同様に、ABCBAABCBA... という 4 層が 1 周期の原子配列のものは 4H、ABCACBABC... という 6 層が 1 周期の原子配列のものは 6H、ABCABACB... という 8 層が 1 周期の原子配列のものは 8H と記号する (図 1.3, 1.4, 1.5 参照) このように、これらの結晶多系の表記方法は、積層方向の単位格子に含まれる単位層の数と、結晶系の頭文字 (C: 立方晶, H: 六方晶) を組み合わせて表わされている。積層欠陥をもっている実際の系は、ZB 構造の中に限りなく低い比率で W 構造がはいっているため、6H、8H などとの相関を検討する方がより現実に近い結果が出るが、かなりの計算時間を要するため時間の都合上本研究では 3C と 2

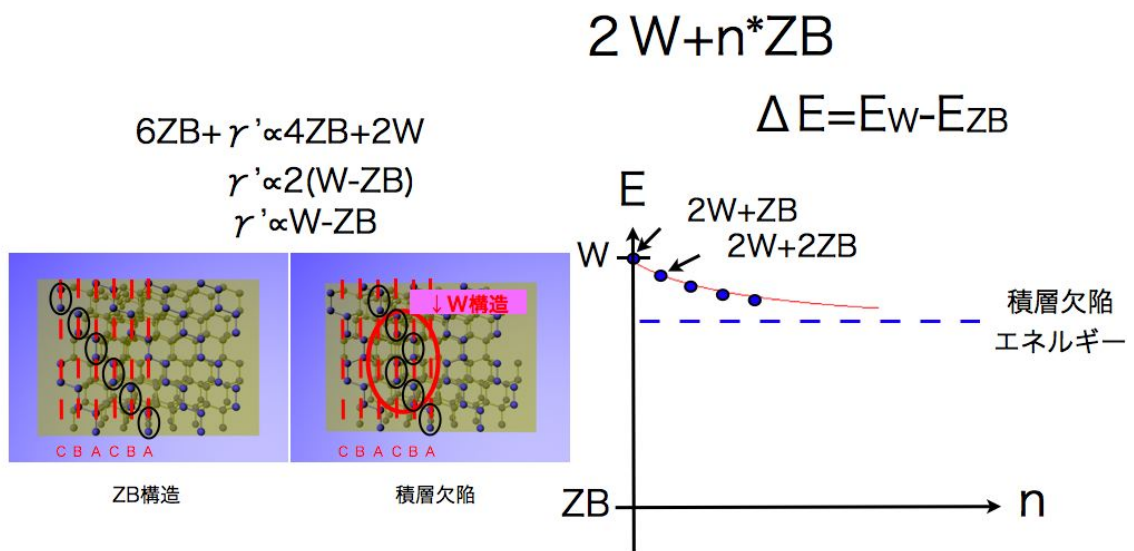
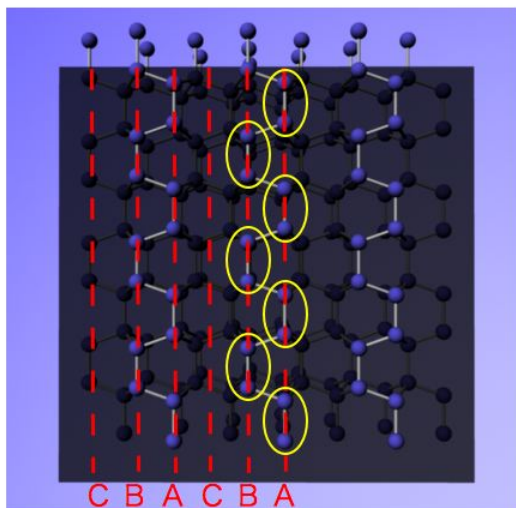
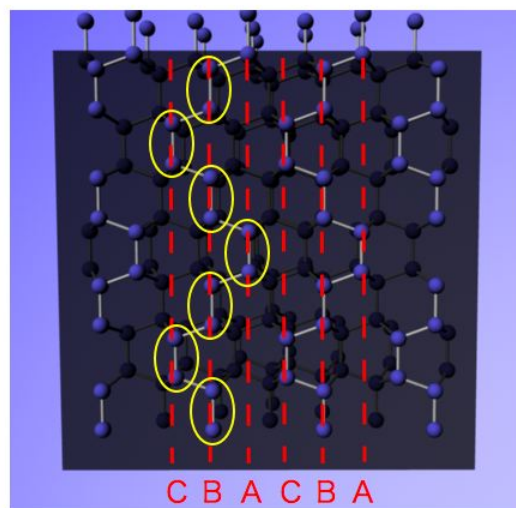


図 1.2: 構造エネルギーの差と積層欠陥エネルギーの相関性について

H を用いた計算を行った .

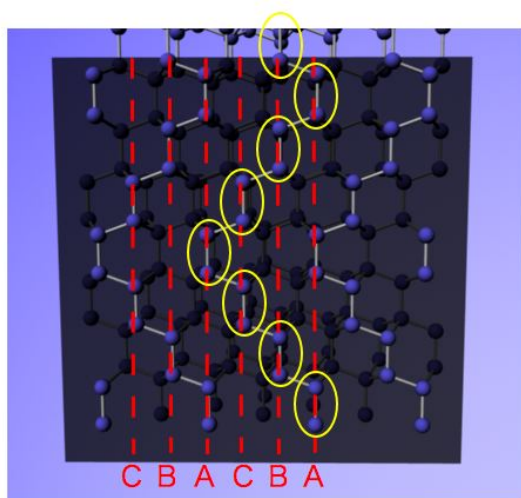


2H

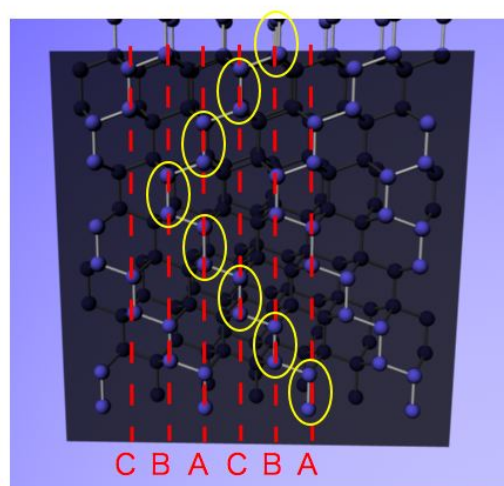


4H

図 1.3: 2Hと4Hのモデル

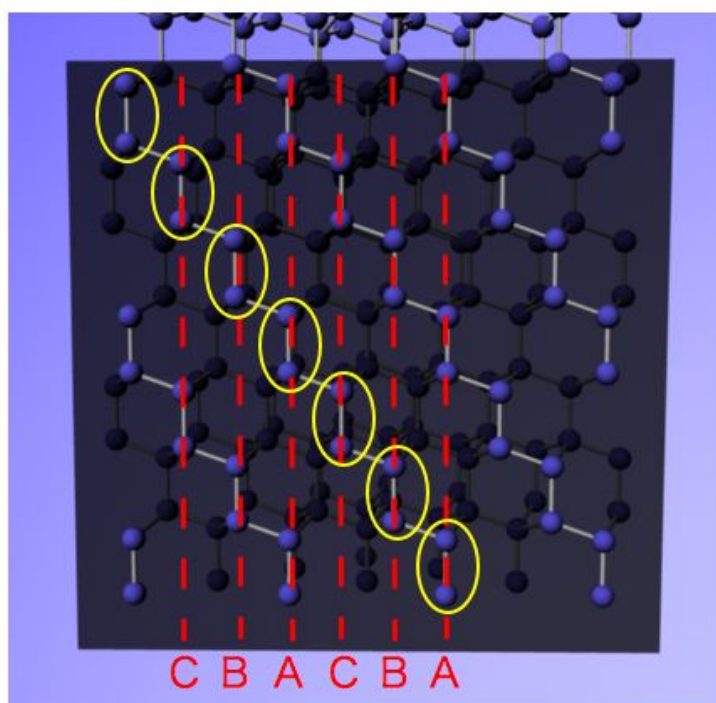


6H



8H

図 1.4: 6Hと8Hのモデル



3C

図 1.5: 3Cのモデル

第2章 化合物半導体の構造エネルギーの第一原理計算

2.1 MedeA

結晶構造の作成のために，MedeA というソフトウェアを使用した．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]

2.2 格子定数の計算

格子の長さを変化させて，各々の系におけるエネルギーを計算する．その結果を格子の長さについてプロットし，エネルギーが極小値をとる時の格子の長さを平衡な格子定数とする．

2.3 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．

2.4 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP[3] 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あげられる．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こと無く，精度を上げることができる．バルク構造，表面，界面など多岐にわた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．詳しくは付録を参照せよ．

2.4.1 INCAR

計算を制御するための入力パラメータがおさ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．

```
# SCF input for VASP
# Note that VASP uses the FIRST occurrence of a keyword
SYSTEM = (Si)4 (P6_3mc) ~tae 0.1 600 19 19 11 (VASP)

PREC = Accurate
ENCUT = 600
IBRION = 2
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

PREC

計算の精度を上げたり、下げたりすることが出来る。精度を上げればその分計算時間は長くなる。Low / Medium / High / Normal / Accurate などがあり、Normal と Accurate は VASP4.5 以降の ver. でのみ使用できる。(default=Medium)

NBANDS

バンドの数を決定するパラメータである。一般的には、記述しなくても適当な値をとってくれる。しかし、大きな系で計算する時に、この値でよくエラーが生じる。単純にこのエラーを解決するには数値を大きくするだけで解決できるのであるが、その反面計算時間が長くなる。よって、最適なバンドの数を指定する必要がある。その解決法として、次のようにすればよい。エラーが出ていようと出ていなくても、計算を行うと OUTCAR というファイルが出来ている。その中に計算に必要なバンドの数が記載されている。つまり、その値をヒントにバンド数を決定すればよい

IBRION

イオンのリラクゼーションの仕方を決定する。0 で分子動力学 (MD:molecular dynamics),1 で準ニュートン法 (quasi-Newton),2 で共役勾配法 (conjugate-gradient),3 で最急降下法を用いて計算する。(default=-1(NSW=0or1),default=0(else))

NSW

イオンのステップ数を決定するパラメータである。構造緩和において大変重要な項目となる。つまり、少なすぎると、計算精度が落ち、収束せずに計算を終える場合がある。その反面大きくすると計算時間が長くなる。(default=0)

ISIF

応力テンソルをどのように計算するかを決めるパラメータである。force や応力テンソル、イオンのリラックス、セルの形や体積の変化など考慮するかしないかを決定できる。詳しく表 2.2 に示す。応力テンソルの計算は比較的時間がかかる。(default=0(IBRION=0),default=2(else))

ISMEAR

波動関数をどのような手法で表示するのかを設定するパラメータである。0 でガ

ウスモデル, -1 でフェルミモデル, 1 以上は Methfessel-Paxton 法を用いる。金属のリラクゼーションを考慮する場合は 1 か 2 を用いるが, この二つは比較的同じような解を算出する。(default=1)

EDIFF

電子計算の際, どの程度の差で計算を終了するかを決めるパラメータである。イタレーションごとに前の結果とのエネルギー差を算出し, その値が EDIFF で指定した値以下になれば, 計算が終了する。よって, より細かなデータが必要な時にこの値を小さくすればよい。(default= 10^{-4})

2.4.2 KPOINTS

k 点メッシュは 3 次元空間で表される。また, 区切りの数は整数なので普通のプログラムは a,b,c 軸にそって逆空間を分割するように要求してくる。このときメッシュ間隔が均等になるようにした方がよい。時々単に k 点の総数を聞いてくる場合があるが, おそらくプログラム内部で自動的にメッシュを区切っていると思われる。立方晶で 30 と k 点を指定しても立方根の整数をとるから $3 \times 3 \times 3 = 27$ のメッシュで実際には区切られることになる。次のメッシュは $4 \times 4 \times 4 = 64$ だから, 30, 40, 50, 60 と k を変化させて収束を調べても, すべて 27 で計算している可能性がある。見た目は全く同じ値を返すことに注意しなければならない。六方晶である hcp ではこれと異なる。また k 点の値は, リラクゼーションさせる方向と関連性がある。これという一般的な値はなく, k 点の変化によって時間や精度が変化してくるので, 出来る限りその系での計算の都度検証していくことが望ましい。

2.4.3 OUTCAR

計算終了後に作成されるファイルで, 有用なデータが出力されている。例えば, 計算したバンドの数が載っている。また, 原子にかかるフォースの大きさやかかった計算時間なども出力される。計算時間に関しては, "time" コマンドを使うことにより得られるが, これはバックグラウンドでの処理が出来ない難点がある(小さい系で行う場合は問題ない。)よって, 大きな系での計算精度や計算時間を考察するときには, 大変有用である

2.4.4 POTCAR

各元素のポテンシャルを明記したファイルである。POSCAR で構築した原子配列に関してどの原子を用いるかを決定する。1つのモデルの中に2種類以上の元素を用いる場合はPOSCAR で指定した原子配列と関連づけなければならない。また、カットオフエネルギーの値もこのPOTCAR fileの中に存在する。しかし、INCAR file で直接的にカットオフエネルギーの値を指定することもできる。

cut-off energy

波動関数をいろいろな平面波の足し合わせで考えるとき、より複雑な形の波動関数を表現するためにはなるべく短い波長（つまり大きいエネルギー）の平面波を使うとよい。ということで、カットオフエネルギーは、どこまで短い波長の平面波を使うかに関連するパラメータだと言える。カットオフエネルギーを上げると、使用する波動関数の数が $3/2$ 乗に従って増えるので、計算時間が大きく増加することに注意する。

$$N_{PW} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e E_{cut}}{\hbar^2} \right)^2 \quad (2.1)$$

2.4.5 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。

2.5 PAW (Projector Augmented Wave) 法

[4] 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（全電子法）、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。また、その模式図を図に示す。ポテンシャル V は無限に深いものであると考える。そのポテンシャルを計算する際、擬ポテンシャル法では、図の赤線のようなポテンシャルを仮想して計算する。反対にフルポテンシャルとフルポテンシャルの中間のポテンシャルを計算する。よって、計算精度を維持しつつ、時間も短縮できる（表2.1, 図2.1参照）

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	<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ポテンシャル	<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) 擬ポテンシャル	<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

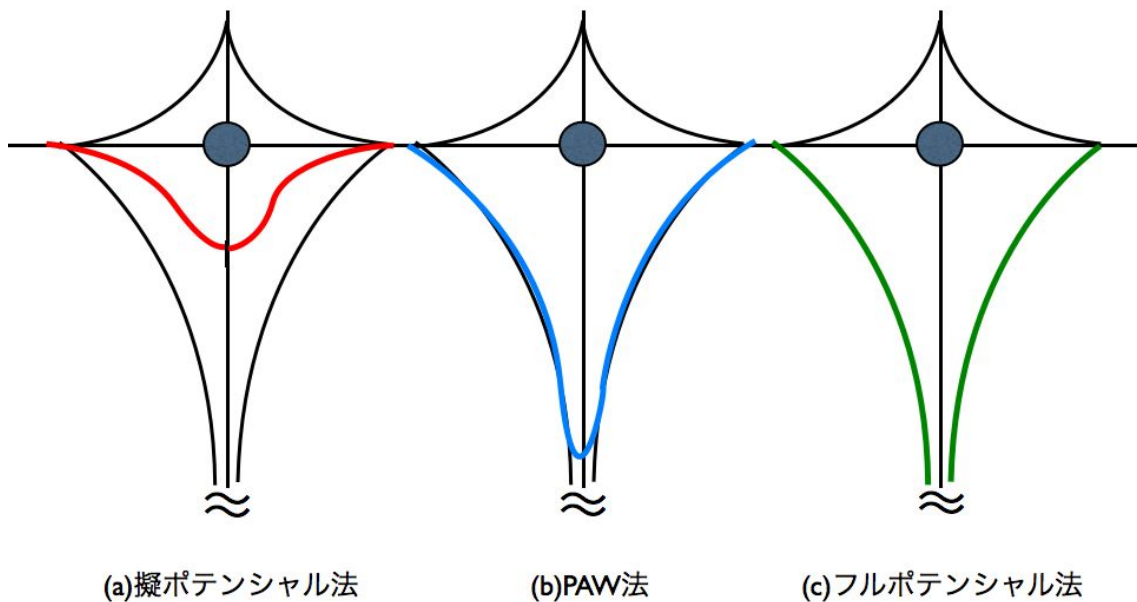
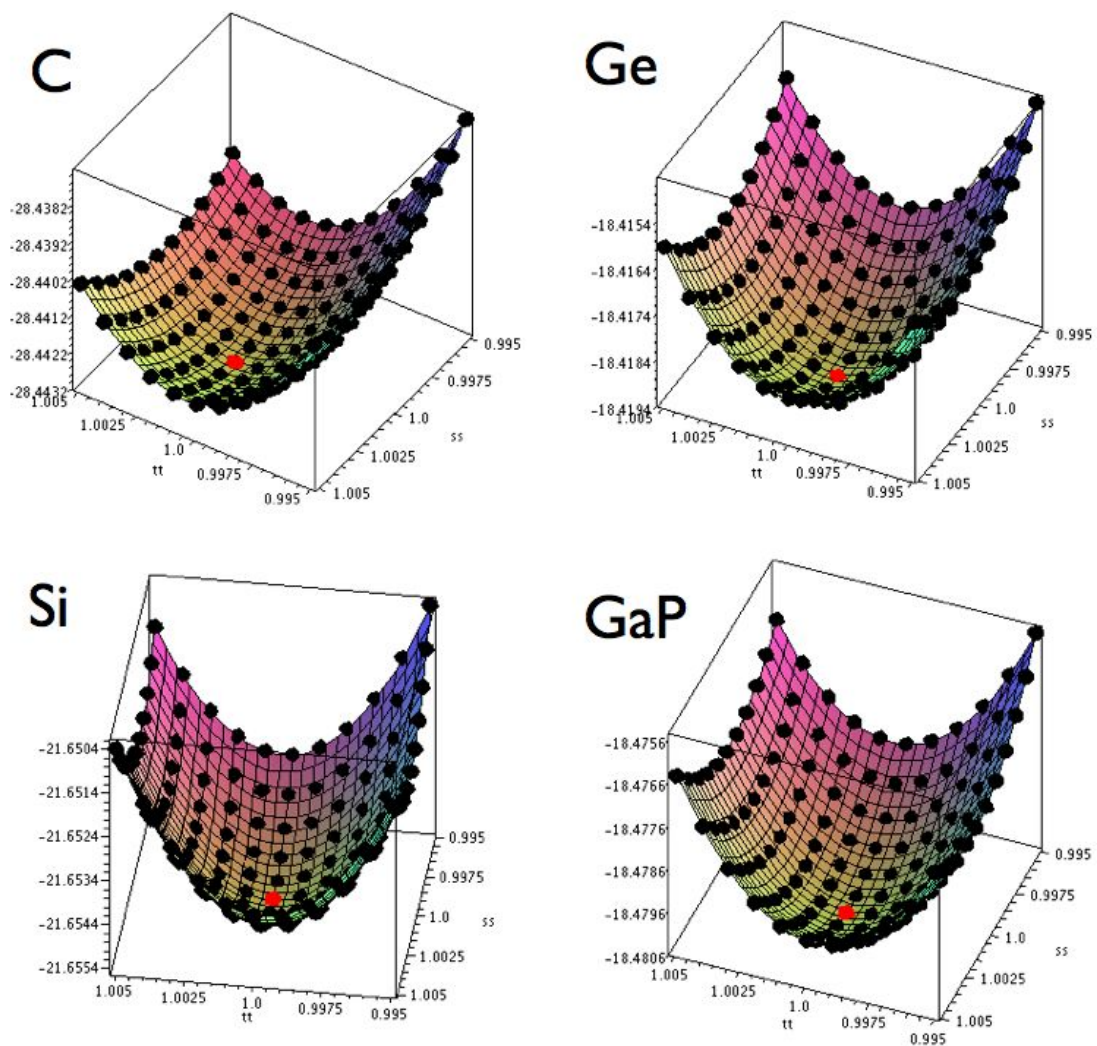


図 2.1: ポテンシャルの計算における各手法の模式図

第3章 結果

3.1 c/a と積層欠陥エネルギーの比較

本研究では、各物質の最安定構造を求める際、格子定数・格子位置共に緩和させて求める方法 (以下、full-relax) と、自分で格子定数を変化させる方法 (以下、手計算) の2種をとった。これらの計算結果が一致すればその計算が信頼できるものであると考えられる。結果、全ての物質においてほぼ一致した。手計算で求めた最安定構造を示す energy surface を図 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 に、その構造エネルギーと full-relax で求められた構造エネルギーの比較を表 3.1 に、それらと積層欠陥エネルギーとの相関を図 3.6 に示した。図 3.1-3.5 の tt 軸は格子定数 a , ss 軸は格子定数 c , 縦軸はエネルギーを示している。ここで、図 3.6 より、積層欠陥エネルギーと c/a は比例の関係にあることが見受けられる。



☒ 3.1: C, Si, Ge, GaP

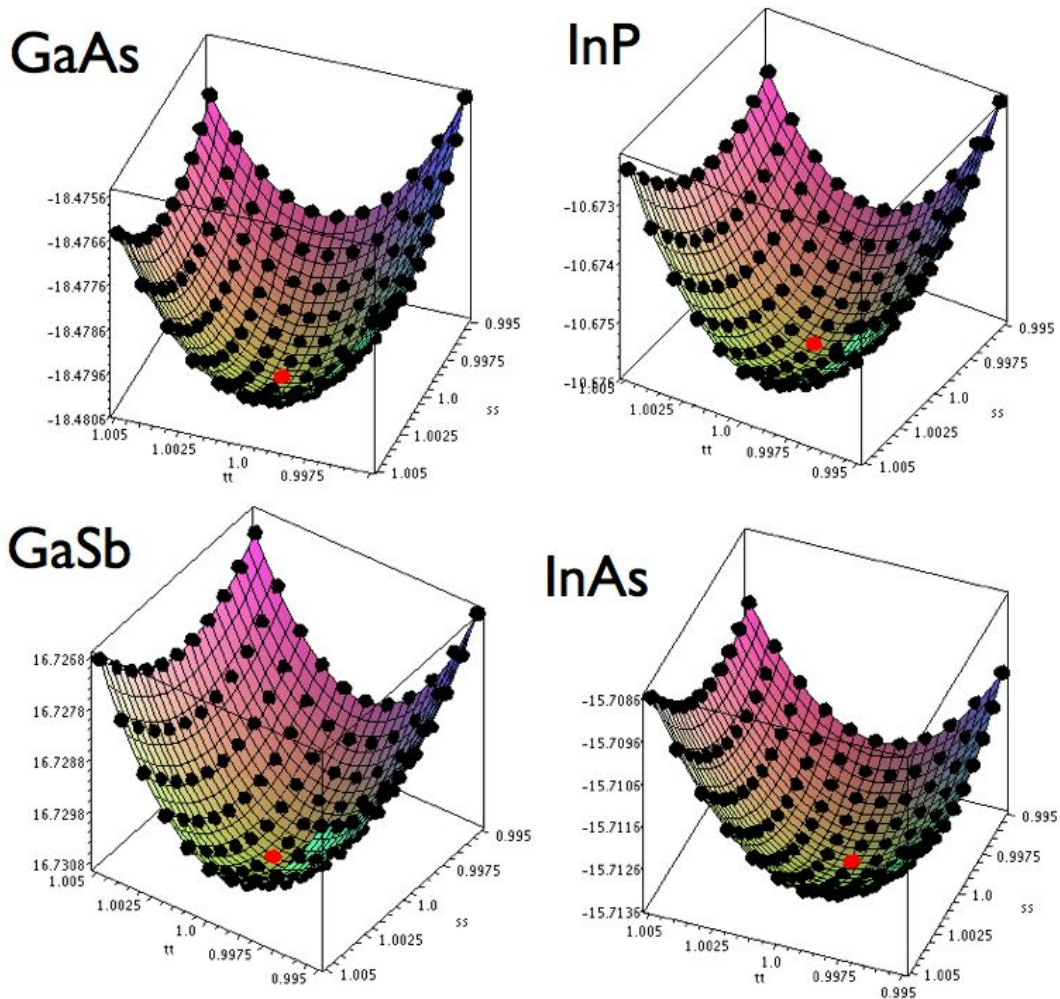


图 3.2: GaAs, GaSb, InP, InAs

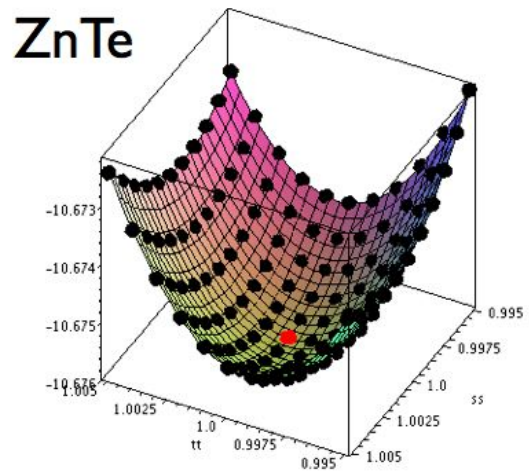
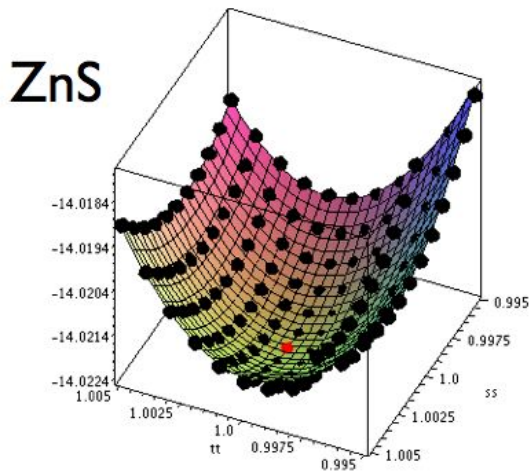
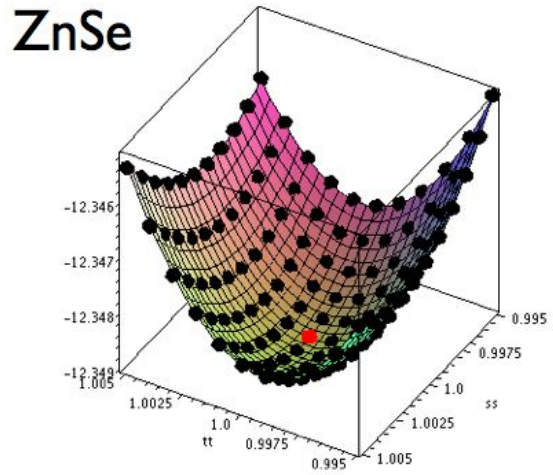
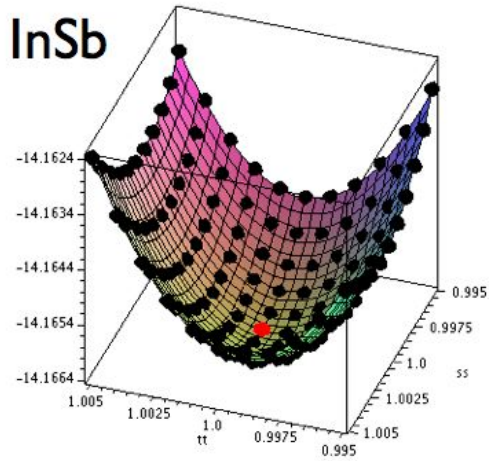


图 3.3: InSb, ZnS, ZnSe, ZnTe

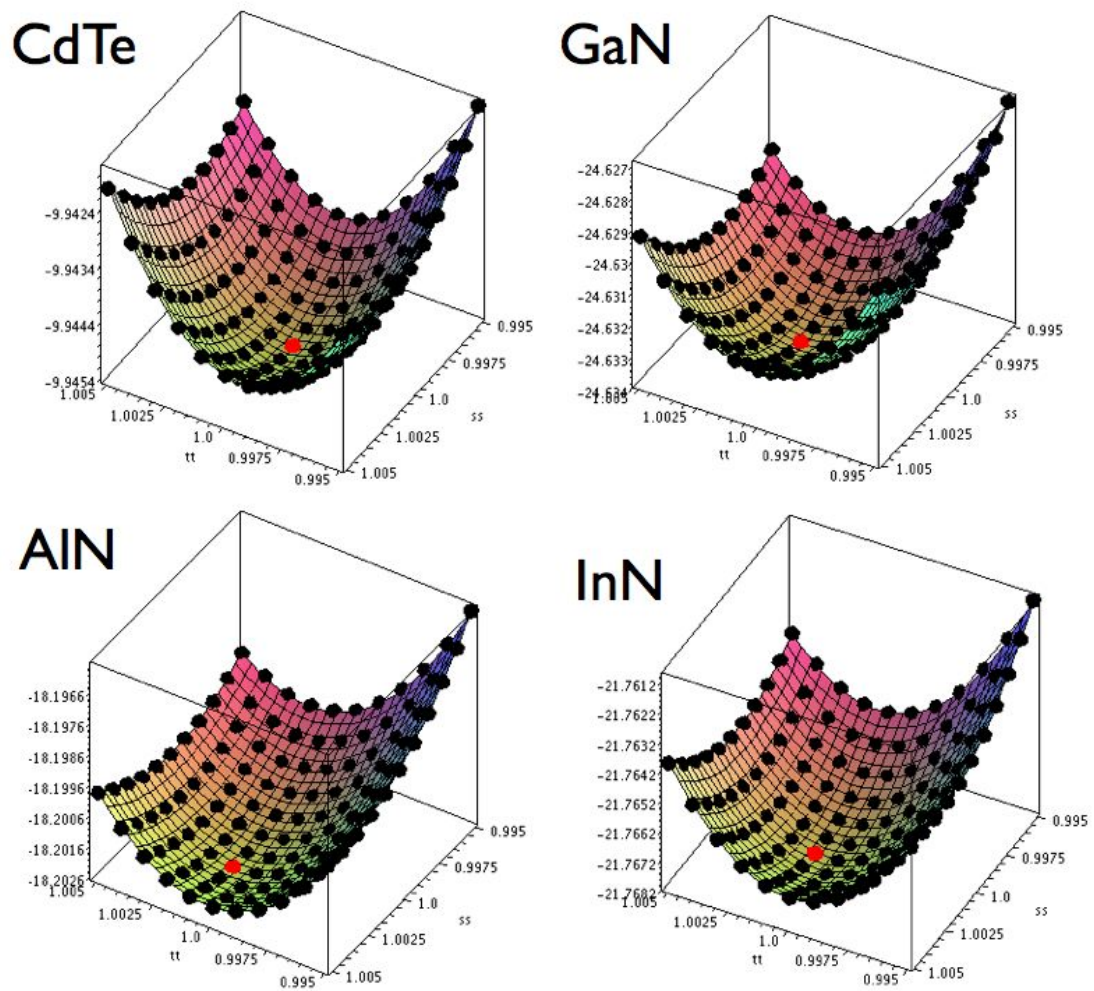


图 3.4: CdTe, AlN, GaN, InN

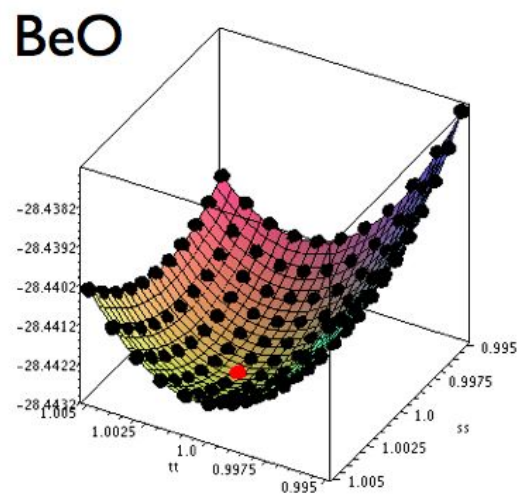
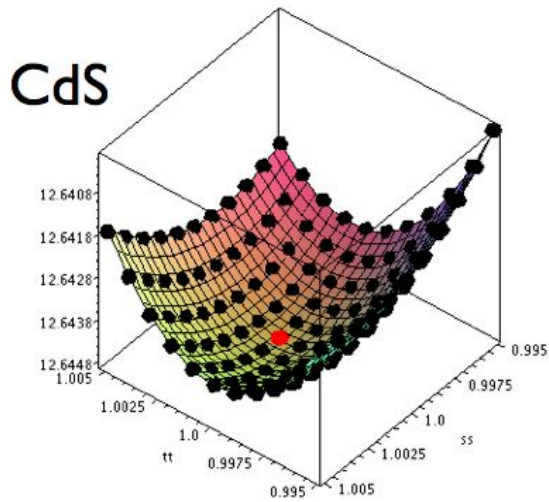
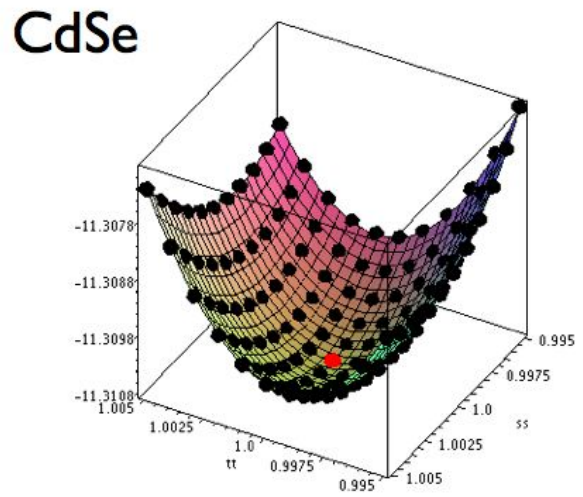
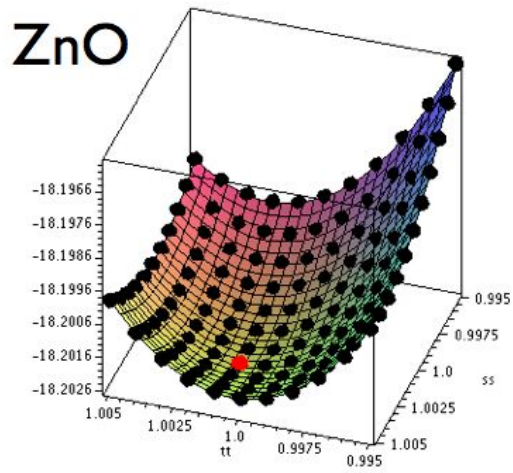


图 3.5: ZnO, CdS, CdSe, BeO

表 3.1: c/aの値一覧

	full-relax	手計算	実験値		full-relax	手計算	実験値
C	1.6642	1.6642	1.660	ZnSe	1.6392	1.6392	1.634
Si	1.6529	1.6529	1.653	ZnTe	1.6424	1.6424	1.645
Ge	1.6489	1.6505	1.662	CdTe	1.6382	1.6382	1.637
GaP	1.6462	1.6478	-	AlN	1.6020	1.6020	1.600
GaAs	1.6460	1.6476	-	GaN	1.6314	1.6297	1.627
GaSb	1.6460	1.6476	-	InN	1.6153	1.6153	1.611
InP	1.6403	1.6403	-	ZnO	1.6134	1.6150	1.603
InAs	1.6413	1.6430	-	CdS	1.6327	1.6311	1.632
InSb	1.6429	1.6429	1.635	CdSe	1.6349	1.6349	1.635
ZnS	1.6374	1.6390	1.637	BeO	1.6249	1.6249	1.623

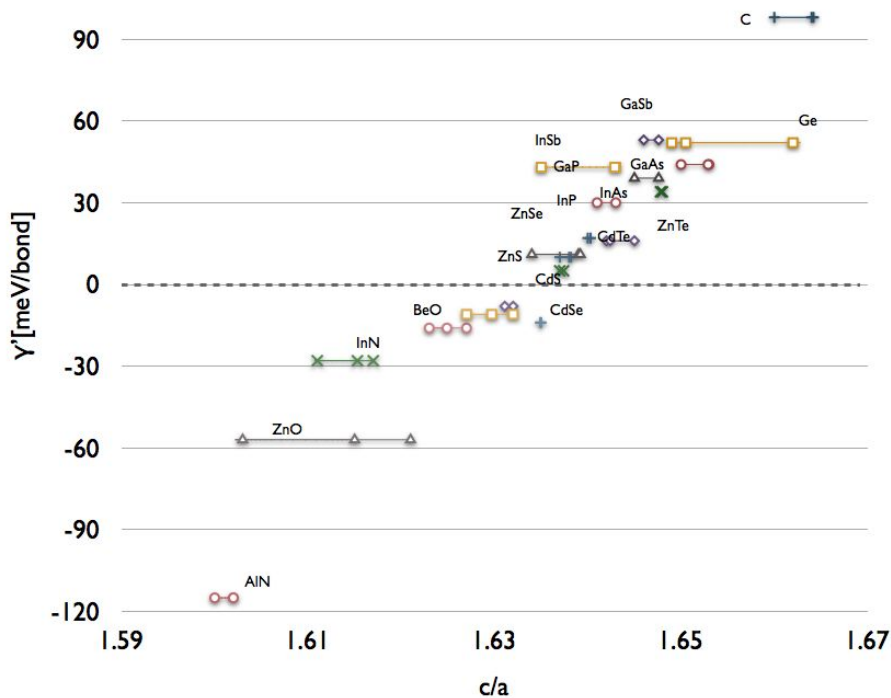


図 3.6: c/aの値と積層欠陥エネルギー γ' との相関図

3.2 構造エネルギー差と積層欠陥エネルギーの比較

計算での k - mesh, 求めた構造エネルギー差 (E) の一覧を表にまとめたものを以下の表 3.2, 3.3 に示した. それぞれ, cut-off は 600[eV], k -point は $0.1[\text{\AA}]$ で設定してある. なお, この精度は非常に高精度で, 信頼できる計算結果である

ここでの構造エネルギー差は, W 構造から ZB 構造の構造エネルギーを引いたものである. この表において, GaN, ZnO, BeO に関しては ZB 構造の方が安定している結果となり, 規定のものと矛盾している.

さらに, 構造エネルギー差と積層欠陥エネルギー (γ') との関係を示すグラフを図 3.7 に示した.

これをみると, 上にも記したとおりだが, GaN, ZnO, BeO に異常がみられる. 本来ならば D 構造, ZB 構造が安定している物質は第 2 象限に, W 構造が安定している物質は第 3 象限上に分布されなければならないが, この 3 物質に関してはそれに反するため, 明らかに計算に誤りがある. ここで考えられるのが, VASP での計算の限界である. 第 2 章で述べたように, 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. しかし, それには軽元素 (1 周期, 2 周期の元素) の計算誤差が大きくなってしまいうという弱点がある. 軽元素の誤差をなくすためにはフルポテンシャル法での計算を採用し

表 3.2: 各構造のエネルギー差一覧

単位 : [eV/ion]

	full-relax	手計算		full-relax	手計算
C	0.0245	0.0245	ZnSe	0.0088	0.0088
Si	0.0111	0.0111	ZnTe	0.0118	0.0118
Ge	0.0191	0.0190	CdTe	0.0063	0.0063
GaP	0.0184	0.0184	AlN	-0.0302	-0.0302
GaAs	0.0234	0.0234	GaN	0.0049	0.0048
GaSb	0.0255	0.0255	InN	-0.0162	-0.0162
InP	0.0106	0.0106	ZnO	0.0057	0.0057
InAs	0.0166	0.0166	CdS	-0.0327	-0.0327
InSb	0.0208	0.0208	CdSe	-0.0397	-0.0397
ZnS	0.0054	0.0054	BeO	0.0075	0.0074

表 3.3: k-mesh一覽

	ZB構造	W構造		ZB構造	W構造
C	31*31*31	29*29*17	ZnSe	20*20*20	19*19*11
Si	21*21*21	19*19*11	ZnTe	18*18*18	17*17*9
Ge	20*20*20	19*19*11	CdTe	17*17*17	17*17*9
GaP	20*20*20	19*19*11	AlN	21*21*21	25*25*13
GaAs	20*20*20	19*19*11	GaN	21*21*21	23*23*13
GaSb	18*18*18	17*17*9	InN	19*19*19	21*21*11
InP	19*19*19	19*19*11	ZnO	21*21*21	23*23*13
InAs	18*18*18	17*17*9	CdS	15*15*15	19*19*11
InSb	17*17*17	17*17*9	CdSe	15*15*15	17*17*9
ZnS	21*21*21	19*19*11	BeO	25*25*25	27*27*15

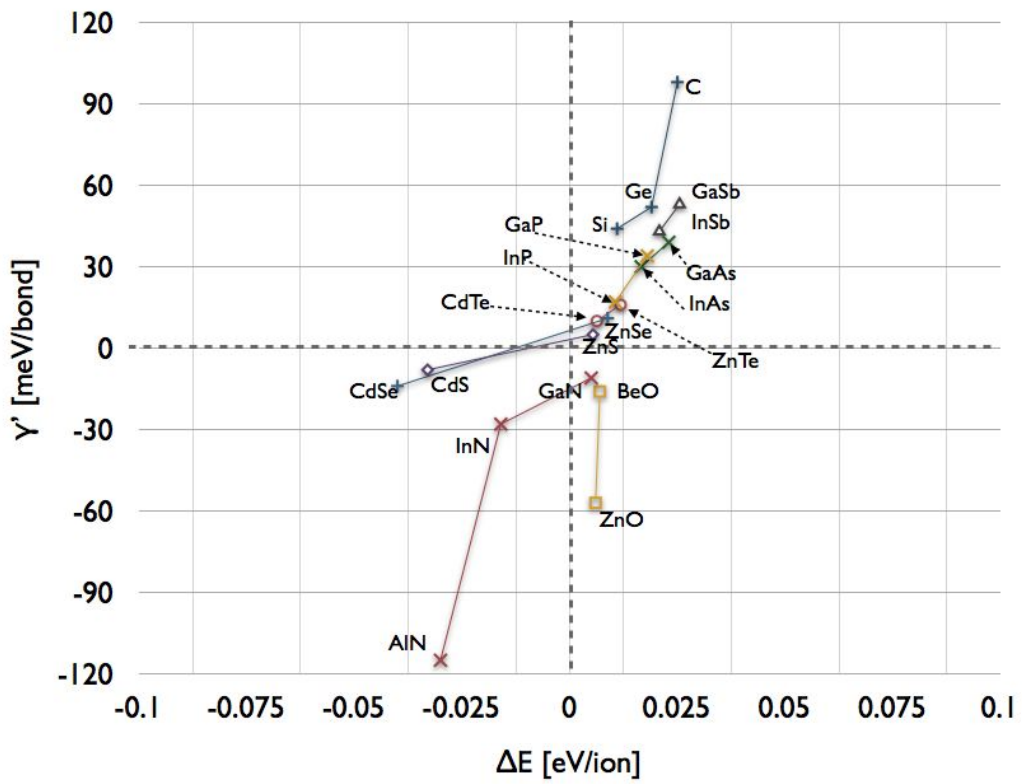


図 3.7: 各構造のエネルギー差 ΔE と積層欠陥エネルギー γ' との相関図

なければならないが、西谷研究室で使用している計算ソフトは VASP のみであり、現段階では不可能である。

ここで VASP で計算した物質のうち、軽元素を除いた物質の構造エネルギー差と積層欠陥エネルギーの関係を図 3.8 に示した。ここでの軽元素とは、BeO, C, AlN, InN, GaN, ZnO である。

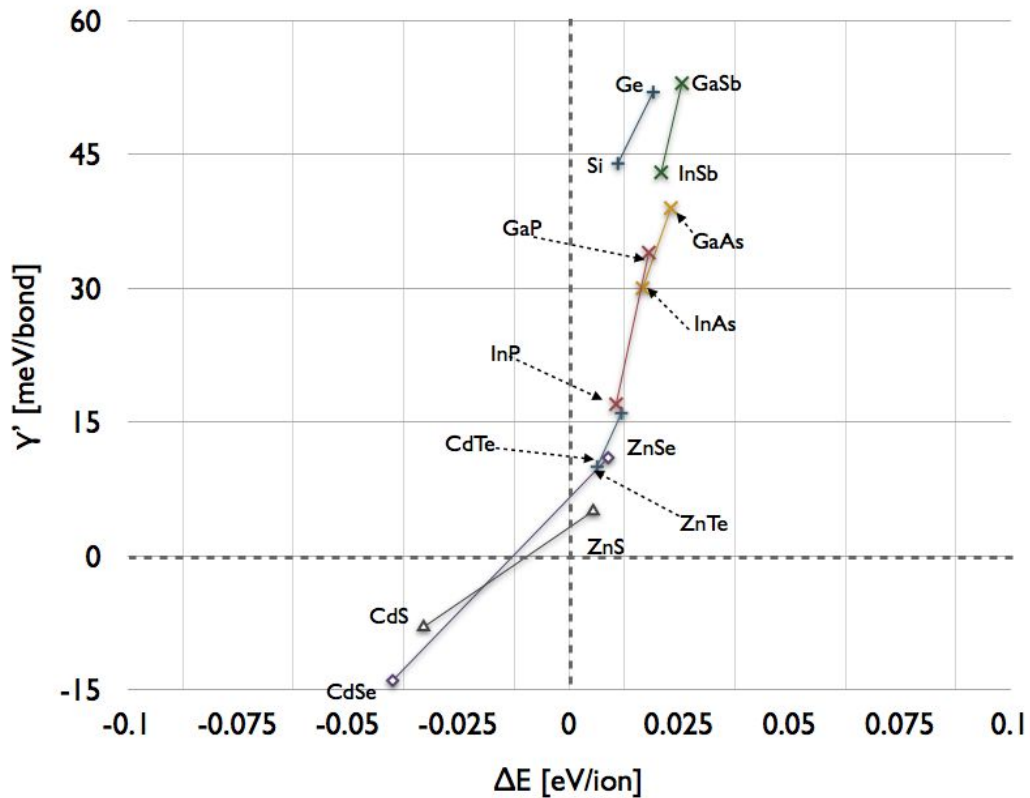


図 3.8: 図 3.7から軽元素を除いたもの

また、より確かな計算結果を検討するため、今回は、Si, GaAs, ZnO, CdSe の 4 つの物質の 2 H, 4 H, 6 H, 3 C (Si については 8 H も) の関係を調べた。(図 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 参照) 理想的な形をとるのが、Si である、この図を見ると、GaAs は理想的な結果であるが、ZnO, CdSe の結果が理想的でないことがうかがえる。

ここで考えられる問題点として以下があげられる、ZnO, CdSe は W 構造が最安定であるが、ZB 構造が最安定である場合と同様の考え方で計算している。W 構造が最安定の場合は W 構造の中に積層欠陥がある結晶エネルギーと W 構造の完全結晶のエネルギーとの差分を求めるべきであった。ただし ZnO に関しては、軽元素であるために VASP の計算誤差であると考えられる。今回は時間の都合上この問

題を追及できなかったが、この点に関しては今後更に検討していく必要がある。

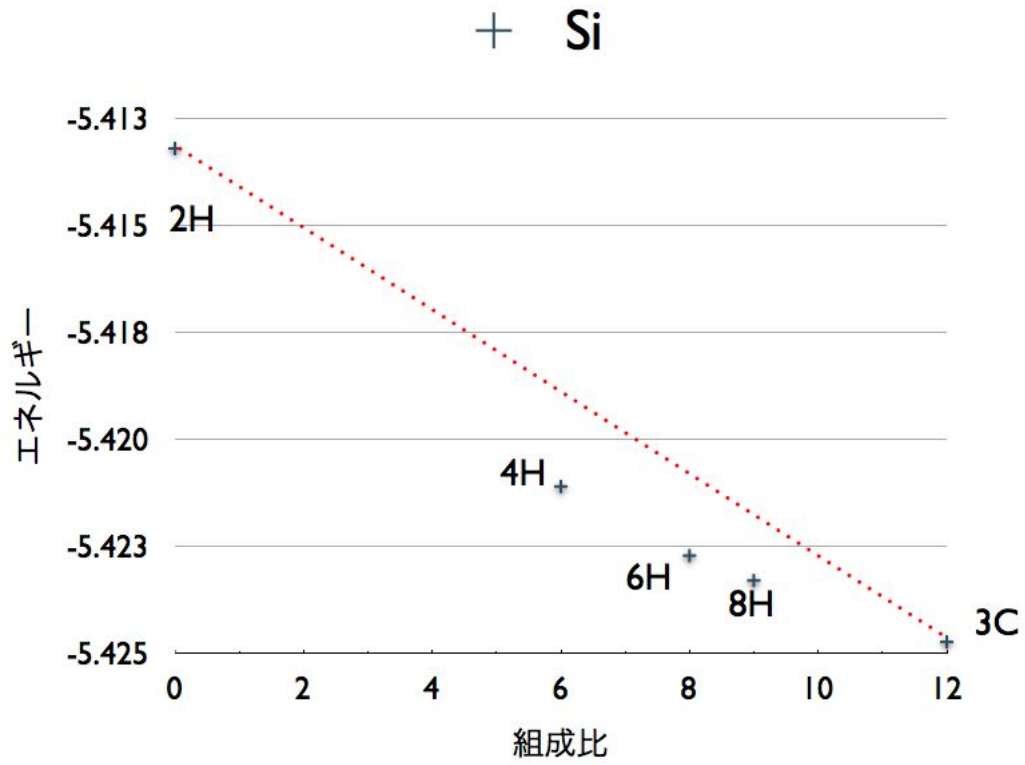


図 3.9: Si

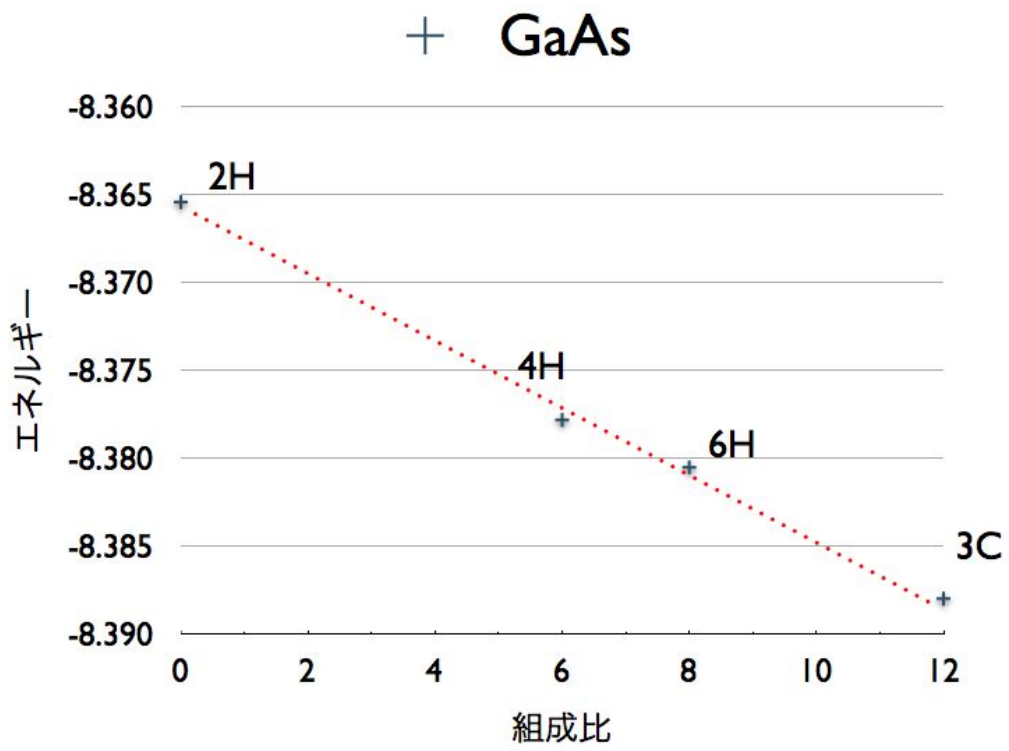


図 3.10: GaAs

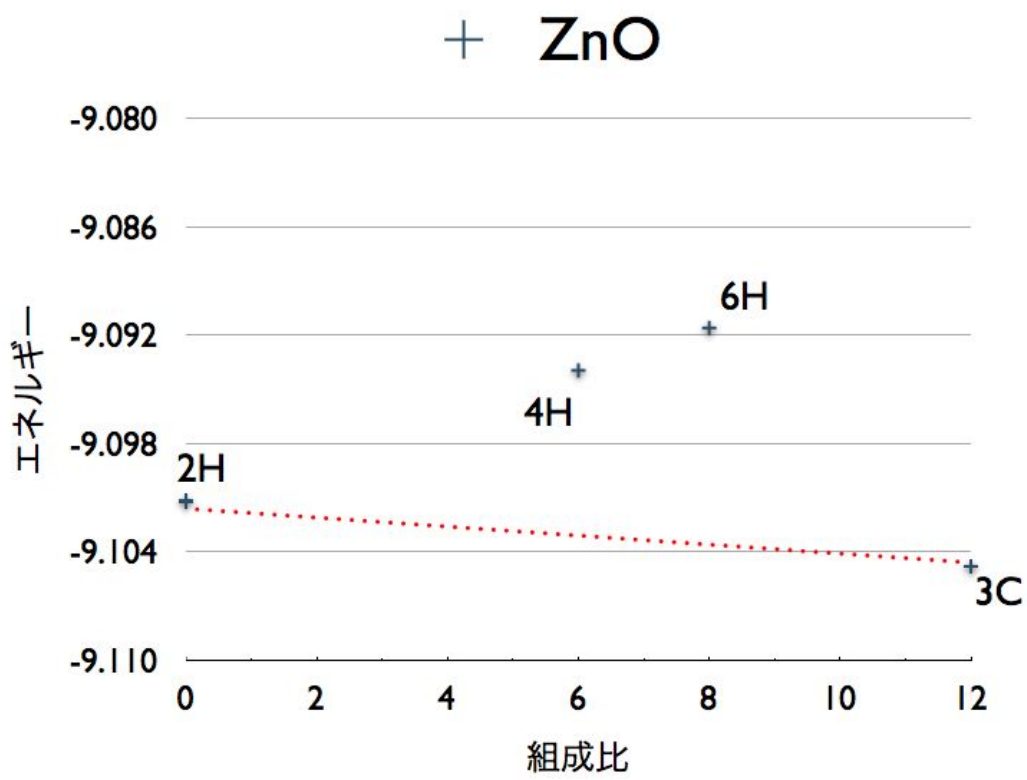


図 3.11: ZnO

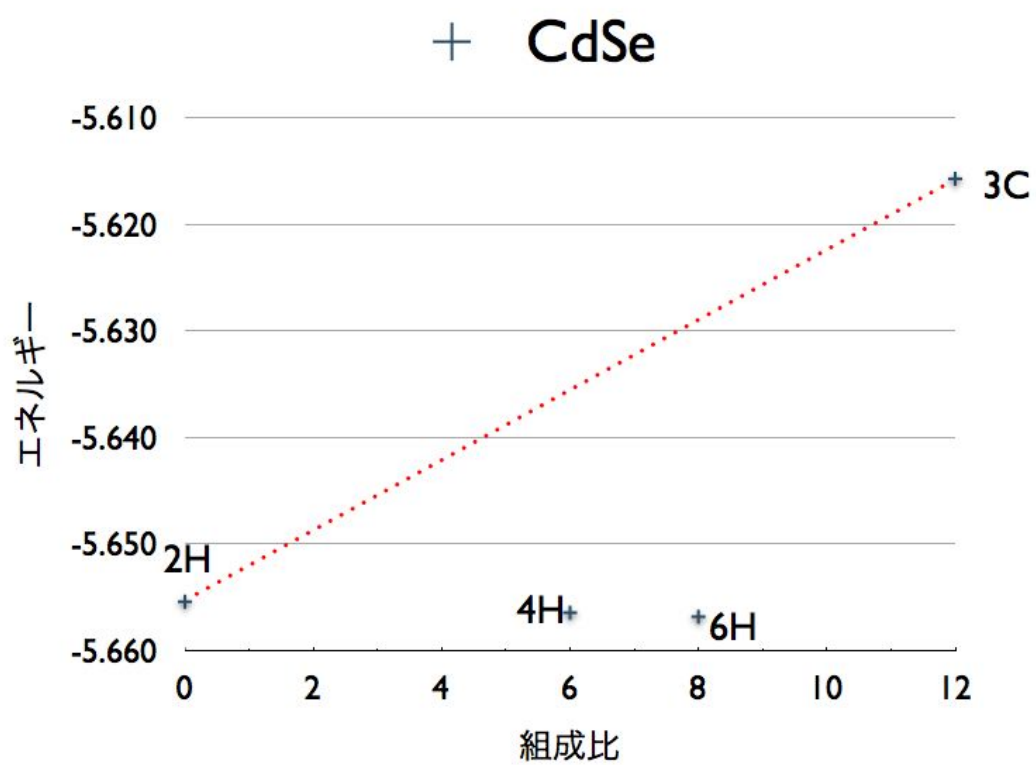


図 3.12: CdSe

第4章 総括

本研究で得られた結果を以下に示す．

- 各物質の最安定構造を求める際，格子定数・格子位置共に緩和させて求める方法と，自分で格子定数を変化させる方法の2種をとり，その双方の結果がほぼ一致した．またそれらと実験値の積層欠陥エネルギーとの相関性は高いと見られる．
- 各構造のエネルギー差を求め，実験値の積層欠陥エネルギーとの相関性を検討したが，VASPでの軽元素の計算には誤差が生じるため，正しい結果が得られなかった．
- より正確な計算結果を検討するため，Si, GaAs, ZnO, CdSeの2H, 4H, 6H, (8H), 3Cのエネルギーの比較をした際，チャージの偏りが本研究の結果に影響しているのではないかという推論に至った．しかしVASPは平面波基底を採用しており，本来局在基底により求められるチャージをVASPで算出するのは困難であるため，時間の都合上今回はこの問題について検討することが出来なかった．しかしこれについては今後更に追求していく必要がある．

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．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] S. Takeuchi and K. Suzuki, “ Stacking Fault Energies of Tetrahedrally Coordinated Crystals ”, Phys. Stat. Sol., (a) vol. 171, (1999) 99.
- [2] 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 .
- [3] VASP マニュアル”<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>”.
- [4] 西川篤史” 修士論文 ~ Fe 及び Ti の希薄固溶体の第一原理計算 ~ ”(2008).
- [5] 西谷滋人 ”固体物理の基礎 材料がわかる量子力学と熱統計力学 ” (2006) 森北出版株式会社.

付録

A. MedeA の使用法

A.1 手法

1. MedeA を用いてセルを作る .
2. 第一原理ソフト VASP を用いて最安定構造とそのエネルギーを求める .

このような手順により最安定構造の格子定数とエネルギーを計算する .

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を作成したり , 既にあるファイルを読み込んだりすることが出来る . 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 . そうすると , 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. 「Structure Editor」が表示される . デフォルトの対称性は P1 となっている . 「Space-group:」の右にあるボタンをクリックする . D 構造の対称性は Fd_3m , ZB 構造の対称性は F_43m , W 構造の対称性は P6_3m 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 $a=b=c=10\text{\AA}$ となっている。
2. MedeA のメインメニューから「Edit > Edit structure...」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. 先に対称性を入力しているので、D 構造、ZB 構造の場合ならば a 軸のみ、W 構造の場合ならば a,c 軸の格子定数を変更する。
4. 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格子定数が表示される。

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、右クリックから「Add Atom...」を選択し、「Structure Editor」を開く。
2. 例えば GaAs の場合、デフォルトでは C が入っているので、そこに Ga 原子を挿入する。Ga 原子はキーボード入力で Ga 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、Ga を選択する。また同様に As も入力する。

A.3 VASP の計算

A.3.1 計算設定

1. MedeA の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 自分の名前や精度などを入力しておくとうわかりやすい。
 - 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. プライオリティの指定を行う。
2. プライオリティとは優先度のことであり，数を多くすればするほど優先度が上がる．デフォルトは5となっている。
3. 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ハ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る．Status の部分には現在のジョブの状態がわかる。
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。