

# 卒業論文

## Cz 法における SiO の核生成 ならびに 歪み Si のための SiGe の局所的な規則性

関西学院大学 理工学部 情報科学科

6631 谷 口 僚

2010 年 3 月

指導教員 西谷 滋人 教授

## 概 要

シリコン (Si) はこれまで、その実用性に優れた性質から半導体産業における基盤材料として用いられてきた。その工業的な製造法の主であるチョクラルスキー (Cz) 法において、原料である Si 多結晶と石英坩堝から熔融した酸素 (O) が  $\text{SiO}_2$  の核を形成する。この核はやがて析出し、欠陥としてリーク電流の一因となることが分かっているが、その析出挙動は未だ明らかになっていない。

今回の研究における最終目的の一つは、その解明のため、 $\text{SiO}_2$  の析出核の生成エネルギーを求めることである。そこで析出の始状態として、Si 完全結晶内の Si ボンド付近に酸素 1 原子を様々に配置したモデルを作成し、その安定位置を特定する。VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いた第一原理計算により、その配置位置各々における構造エネルギーの正確な数値を求め、その配置位置によるエネルギー曲面を表した。その結果、第一近接 Si と等距離で約 175 度のボンド角を形成する位置の酸素原子が最安定となり、またボンドを囲むように円形の安定域が存在する可能性を見出した。

さらに、米 IBM により開発された “歪み Si (strained Si)” 技術に用いられるシリコンゲルマニウム (SiGe) に関する研究も報告する。この技術は、Si より格子間隔の大きい結晶の層の上で Si 層を成長させ、歪みを加えることにより Si の格子間隔を拡げることで、そのチップ速度の高速化を実現する手法である。Si を歪ませるための基板として SiGe が現在主に使用されるが、その局所的な規則性とその原子組成による格子定数変化等との相関は未解明である。

そこで今回、その局所的な規則性を解明するため SiGe の 4 種類の組成モデルを扱い、VASP を用いた第一原理計算により、その安定構造と共に、Si のモデルを基準とした格子定数・体積変化、並びにその組成とボンド長や最安定エネルギーとの相関等を計算した。この SiGe 組成とボンド長との相関は、Yonenaga 氏らの論文における実験によるグラフとよく一致している。その結果として、利用した 4 種のモデルの内、3 種の組成モデルに関しては SiGe 中の Ge 含有量に伴いそれぞれのボンド長、エネルギー、そして格子定数・体積の変化率が線形的に増加することが分かった。しかしながら、SiGe 組成比 4 : 12 のモデルにおいて線形性から逸脱したエネルギー値が算出されるなど、他のモデルとは傾向の異なる結果が得られた。現在この原因に関して、局所的な結合数変化などから検討を進めている。

# 目次

第1章	序論	3
1.1	半導体材料 Si	3
1.1.1	背景とその基礎物性	3
1.1.2	結晶の構造	3
1.2	チョクラルスキー法 (Cz 法)	5
1.2.1	手法	5
1.2.2	SiO <sub>2</sub> の核生成	5
1.2.3	目的	6
1.3	歪み Si(strained Si)	6
1.3.1	歪み Si 技術	6
1.3.2	SiGe の局所的な規則性	7
1.3.3	目的	8
第2章	計算原理	9
2.1	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	9
2.2	PAW(Projector Augmented Wave) 法	9
2.3	VASP の入出力ファイル	10
2.3.1	INCAR	10
2.3.2	POSCAR	12
2.3.3	OUTCAR	12
2.4	MedeA	12
2.5	Maple	12
第3章	Cz 法における SiO の核生成	13
3.1	計算モデル	13
3.2	計算結果	15
3.2.1	surface1	15
3.2.2	surface2	17
3.2.3	最安定位置	18
第4章	歪み Si のための SiGe の局所的な規則性	20
4.1	計算モデル	20
4.2	計算結果	20

4.2.1	格子定数に対するエネルギーの依存性 . . . . .	22
4.2.2	組成比とエネルギーとの相関 . . . . .	25
4.2.3	Si 完全結晶を基準とした , 格子定数と体積の変化率 . . . . .	25
4.2.4	組成比によるボンド長変化 . . . . .	28
第 5 章 総括		30
付 録 A (計算データ)		33
A.1	SiO . . . . .	33
A.2	SiGe . . . . .	36
付 録 B (Maple における Fitting)		37

# 第1章 序論

## 1.1 半導体材料 Si

### 1.1.1 背景とその基礎物性

古くは18世紀にラボアジエにより見出されていたシリコン (Si) は、1950年代後半から半導体産業の基盤となる材料としてこれまで主に扱われてきた。半導体初期の1950年頃には、ゲルマニウム (Ge) も半導体の基板材料の一つとして利用されていた。しかしながら Si の物性として、その熱伝導率が Ge の熱伝導率  $0.59\text{W/cmK}$  よりも高い  $1.48\text{W/cmK}$  を誇り、また Ge が約  $938^\circ\text{C}$  で融点に達するのに対し約  $1420^\circ\text{C}$  まで耐えることが出来るなど、その高温における安定性に注目が集まることとなった。このことにより Si の利用が主流化し、高温への耐性のある実用的で安定な半導体への道筋が示された。

さらに、Si は常温付近で  $1.12\text{eV}$  の有用な大きさのバンドギャップを持ち、その酸化膜は金属不純物を取り除くゲッターとしての役割を果たすことに優れる。またボロン (B) などの3価元素やリン (P)、ナイトライド (N) などの5価元素の不純物を微量に添加 (ドーピング) させることで、正孔の移動により電流を生じさせる P 型半導体、自由電子の移動により電流を生じさせる N 型半導体をそれぞれ作り出すことが容易に出来る。なお P 型、N 型半導体を作り分けるためにドーピングする不純物をそれぞれ、アクセプタ、ドナーと呼ぶ [1]。

### 1.1.2 結晶の構造

Si の結晶は、その結晶形態によって単結晶、多結晶、非晶質の3種の構造に分けることができる [1, 2]。それぞれの構造において物性に関して大きな差はないが、異なった目的で利用される。

#### 単結晶 Si

Si の単結晶は立方晶であり、2つの面心立方格子がその対角線方向に  $1/4$  だけずれて配置されたダイヤモンド構造を構成する。Ge も同じ結晶構造を持ち、どちらも原子の4本の結合がそれぞれ隣の原子と結合し、すべて規則正しく配列する (図 1.1(a))。その性質により高い電子移動度を誇るため、半導体における主要な基

板材料として用いられる．基板に用いられる Si は超高純度の単結晶である必要があり，その工業的な製造には主としてチョクラスキー (Cz) 法が用いられる．

### 多結晶 Si と非晶質 Si

多結晶 Si は，原子がすべて規則正しく並んでいる単結晶に対し，部分的に規則性を示す結晶である (図 1.1(b))．幾つもの単結晶粒 (Grain) が密集した状態であり，それぞれが結晶粒界 (Grain boundary) によって遮られている．電子の移動度が Si 単結晶の 3, 4 割に留まる多結晶 Si ではあるが，その材料的性質はほぼ同じであるため，トランジスタにおいて基板以外の部分に利用される．

それに対し，粒界がなく網目構造を示すものが非晶質 (アモルファス) Si であり，Si 原子が無秩序に結合していることから，ほとんど規則性を持たない (図 1.1(c))．アモルファス Si はそのバンドギャップが約 1.4 ~ 1.8eV と単結晶 Si よりも高く，光吸収度も高いこと，さらに面積の大きい薄膜の製造が安価であり容易であることなどから，液晶ディスプレイに応用される薄膜トランジスタや太陽電池などに利用される．

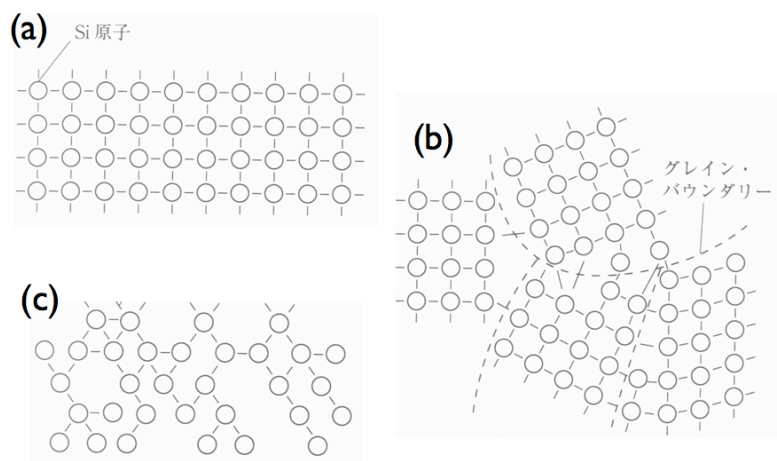


図 1.1: Si の原子配列構造の模式図 [2]．(a) 単結晶 (全体的に規則性)．(b) 多結晶 (部分的に規則性)．(c) 非晶質 (規則性がない)．

## 1.2 チョクラスキー法 (Cz 法)

チョクラスキー法 (Cz 法) は, Si の超高純度単結晶の育成法の一つである。ポーランドの化学者であるジャン・チョクラスキー (Jan Czochralski, 1885-1953) によって発明されたことから, この名が付けられた。ドイツの電機メーカーである AEG (Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft) の技術者として働いていた彼は, 1916 年, インク入れと間違えペンを坩堝に入れたとき, 引き上げたペンの先の毛細管に薄い金属が固まっており, さらにその金属が単結晶であったことをきっかけとしてこの手法を考え出すに至った。

### 1.2.1 手法

Cz 法では, 高純度化された Si の多結晶を原料 (feed) として, Si の単結晶を種結晶 (seed) として用いる。まず, 原料である Si 多結晶を石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 坩堝の中に充填し, ヒーターで加熱, 約 1500 雰囲気において融液化させる (図 1.2(a))。次に, 加熱溶融した Si 融液の表面に, 円柱または角柱状にした種結晶である単結晶 Si を降ろし接触させる。このとき接触した融液部分が単結晶として固化し, これをわずかに上方に引き上げることで固化部分が冷やされる。冷えた固化部分の Si 単結晶がまた種結晶の働きをし, さらに接触する融液部分を固化することとなる。種結晶は回転させながら引き上げるが, この作業を連続して実行するためにその速度を一定に保ち, また通常, 減少する融液の表面を常に同じ高さに保つために坩堝も同じく上昇させる必要がある (図 1.2(b))。上述の連続的な固化プロセスを結晶成長と呼び, これにより超高純度の Si 単結晶を望みの直径で成長させることが可能となる [1, 5, 6]。

### 1.2.2 $\text{SiO}_2$ の核生成

上述の成長過程の中で, 約 1500 雰囲気において原料の Si 多結晶を溶融する際, 石英坩堝の成分の一つである酸素 (O) も微量ながら溶け出してしまう。溶け出した酸素は原料となる Si 原子と  $\text{SiO}_2$  の核を形成し, その大部分は  $\text{SiO}$  として蒸発することで排気される。しかしながら, 一部は Si 原子と共に  $\text{O}_2$  として固化し,  $\text{SiO}_2$  の析出物を伴った単結晶 Si として生成される [1, 6]。Si の酸化膜は半導体に付着した金属不純物を取り除くための優れたゲッターとして広く利用されるが, それ自体が結晶欠陥の一種であり, 電流漏れ (リーク) の一因を担う。その析出挙動については未だ解明されておらず, その研究によってリーク電流の発生原因となる欠陥の根本的な解決に繋がる可能性がある。

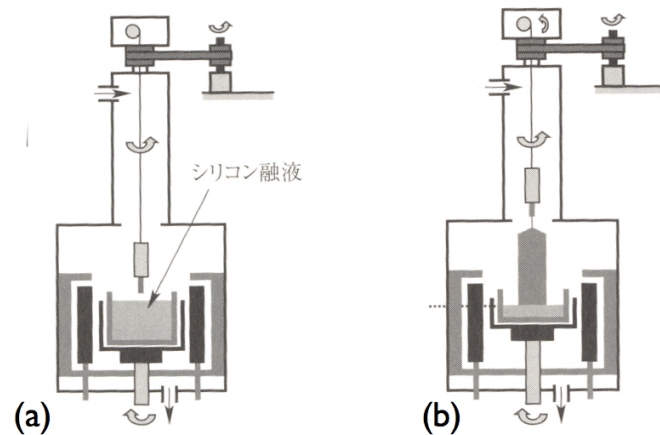


図 1.2: チョクラスキー法による単結晶 Si 製造装置の模式図 [1] . (a) 初期段階 . (b) 成長段階 .

### 1.2.3 目的

欠陥の核となりうる  $\text{SiO}_2$  の析出挙動を明らかなものとするため、Cz 法で生成される析出核の活性化エネルギーを求めること、すなわち析出の始状態と終状態のエネルギー値をそれぞれ求めることをこの研究の最終目的として掲げている。  $\text{SiO}_2$  の析出において、始状態とは Si 完全結晶中に酸素を一原子配置した状態を、終状態とは O 原子が複数個結合しクラスタを形成する状態をそれぞれ指す。そのため本研究では、析出の初期状態において、Si 完全結晶中の Si-Si 結合付近に一つの O 原子を様々に配置した。そしてそのそれぞれの系の持つ自由エネルギーを第一原理計算により詳細に求めること、並びにその内で最もエネルギーの低い安定な配置位置を推断することを目的とした。

## 1.3 歪み Si(strained Si)

### 1.3.1 歪み Si 技術

2001 年 6 月に米 IBM が発表した “歪み Si(strained Si)” という技術がある [3] . これは Si より格子間隔の大きい結晶を基板とし (図 1.3(a)) , その上に Si 膜をエピタキシャル成長させるが、このとき Si 膜は基板となる結晶の格子定数を維持したまま積層する。 Si の格子定数のほうが基板結晶のものよりも小さいため、水平方



向に引っ張り応力が加わり，通常よりも格子間隔が広がった Si が形成される (図 1.3(b))．これを "歪み Si" と呼ぶ [4]．このように歪ませることで成長した Si においては電気抵抗が小さくなると共に，電子の移動度が最大約 70 % 向上する．これにより現行の Si と比べ，トランジスタの小型化を進めずともチップ速度を最大約 35 % ほど向上させることが可能となる．この技術は，半導体の集積度の増加割合を予測したムーアの法則の限界が叫ばれる中において，その増加割合を維持するための一つの展望となっている．

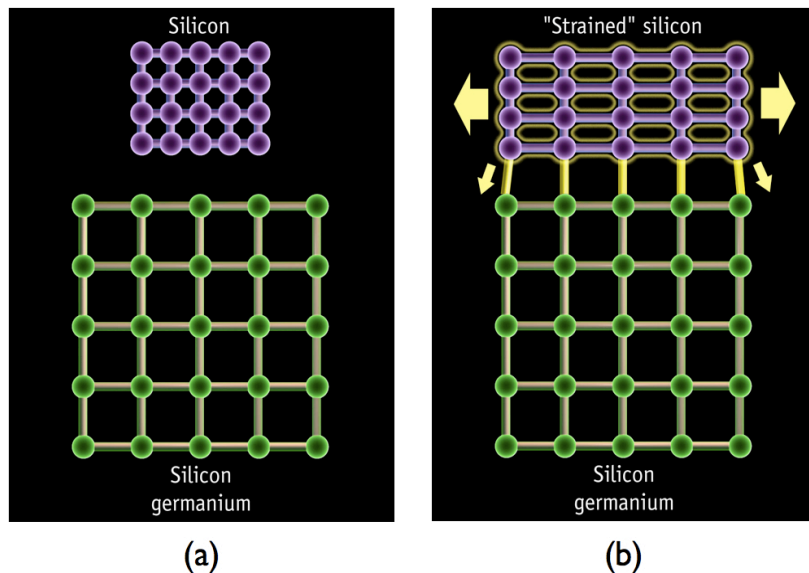


図 1.3: 歪み Si 生成の模式図 [3]．(a) 初期段階．(b) 歪み段階．

### 1.3.2 SiGe の局所的な規則性

歪み Si の形成過程において，現在 SiGe が基板として主要に用いられている．この結晶は Si と同じく立体ダイヤモンド構造を示すが，代表的な全率固溶体として知られる．構成要素の一つである Ge の格子定数は，もう一方の要素である Si よりも 4.2 % 大きく，この差がその半導体の特性における多様で独特な影響に繋がる [10]．半導体基板に用いられる歪み Si には，その電子移動度の向上に対する妨げを極力少なくするため，結晶性の良さ，ならびに局所的な規則性の高さが必要となる．よってその製造における下地を担う SiGe 結晶にも優れた結晶性，すなわち歪みの緩和が求められる [9]．この結晶の局所的な規則性に関する確証は未だ得られていないが，その特質に対する理解のため，その結合特性に関する研究が必要不可欠である．

## 全率固溶体

全率固溶体とは、温度の変化により固体の形状が変化しても、その構造を保つ固溶体である。A, B というある 2 種類の元素によって構成されるその 2 元系状態図を、模式的に図 1.4 に表した。この図において、縦軸を温度、横軸を組成とする。温度が低い内は固相単相が、温度が高くなると液相単相がそれぞれ安定である。この図において、中心付近に存在する二相共存領域が自由エネルギーの最低な状態であり、固相と液相に分かれている。自由エネルギーに影響を与えるエンタルピー変化は、相互作用パラメータ によって左右される。これは混合の起こりやすさ、すなわち異核結合・同核結合のどちらを好むかを決定づける。全率固溶体の場合、 $\Omega$  は 0 となり、異核結合・同核結合の起こりやすさに差がなくランダムであるため、完全に溶け合うことが可能になる。なお、エンタルピー変化が負になるということは  $\Omega$  も負になるということであり、異核原子結合を好むため 2 種の原子が交互に並びやすい。逆にエンタルピー変化が正であるということは  $\Omega$  が正であり、同核原子が結合しやすい状態となるため 2 相が分離しやすい [7]。

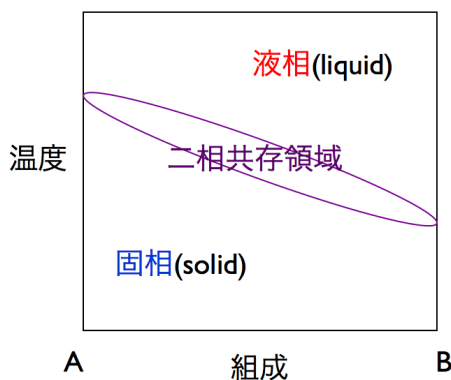


図 1.4: 全率固溶体 AB の状態図。

### 1.3.3 目的

この研究において、SiGe 結晶における局所的な規則性の存在を明らかにするため、Si 原子と Ge 原子の組成比の違いに依存する、格子定数と局所的な歪みおよびそのエネルギーを調べることを最終目的とした。そのため、組成の異なる数種の SiGe を計算モデルとし、そのそれぞれについて最安定時の格子定数や構造のエネルギー、ならびにそのボンド長 (Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge) や体積を求めることが目的である。

## 第2章 計算原理

本研究では，原子の種類だけから電子構造を求め，様々な物性の予測を可能とする第一原理計算 (First principles calculations)[7] を用いた．それにより，構築したいいくつかの計算モデルに対して，そのエネルギー計算を行った．第一原理計算には VASP と呼ばれる，密度汎関数法を用いた平面波・擬ポテンシャル法電子構造プログラムを用いる．この手法では，3次元における周期境界条件を満たす平面波の基底関数を用い電子被占有の軌道を展開し，その波動関数をもととして一電子方程式を解くことにより，電子状態を求めることが出来る．

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

第一原理計算ソフト VASP は平面波・擬ポテンシャル法 (ならびに PAW 法) を用いることで，高速かつ高精度に計算を進めるプログラムである．平面波を用いる利点として，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の1つとして幅広く用いられる．擬ポテンシャル法によって内殻電子をポテンシャルに置き換えて取り扱うことで，波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らすことが可能となり，計算量の軽減を実現する [6]．なお，内殻電子の取り扱いについては PAW 法を採用しており，擬ポテンシャル法と比べさほど計算量を増やすことなく計算精度を上げることができる．バルク構造，表面，界面など広範に渡る問題に適用できる汎用的なソフトウェアである．

### 2.2 PAW(Projector Augmented Wave) 法

本研究において VASP を使用する際，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 法は Blochl が考案した全電子計算の一手法として，フルポテンシャルにおける計算精度の高さと擬ポテンシャルにおける高い計算速度の兼備を目指した方法である [6]．擬ポテンシャル法3種それぞれにおける特徴を，表 2.1 に示す．

ポテンシャルは無限に深いものであると考えられる．そのため，擬ポテンシャル法ではそのポテンシャルを計算する際，影響力の大きい外側の電子を仮想して計

表 2.1: 擬ポテンシャル法とフルポテンシャル法の比較 [6] .

フルポテンシャル	精度が高い 全元素対応 × 計算時間がかかるため，小さな系のみ × 原子半径等，パラメータ設定に熟練が必要
PAW ポテンシャル	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	計算時間を軽減 × アルカリ金属，アルカリ土類，希土類に難

算する．その一方，フルポテンシャル法では，影響力に関係なく奥底までの全ポテンシャルを計算する [8]．その結果，表 2.1 の様に，計算時間や精度における長所，短所が存在する．そこで，主として開殻の電子に関してポテンシャルを計算する PAW 法が，両手法の中間の特徴を持つとして考え出された．今回はこの手法を用いることで，計算精度の維持を計りつつ，計算時間を短縮することができた．

## 2.3 VASP の入出力ファイル

VASP は上述の通り，広範に渡る問題に適用できる汎用的なソフトウェアであり，計算に関わる適切な情報を入力することで，有用な計算結果をもたらしてくれる．そこで本節では，今回の研究において重要となる VASP の設定や計算条件など簡単に記述する．

### 2.3.1 INCAR

INCAR file では，計算を制御するための入力パラメータ，計算条件を設定する．全ての計算の指針を決めるため，VASP におけるコアな入力ファイルと言える．パラメータは，計算の精度，波動関数の表示手法，そして計算の終了条件など多岐に渡る．ここでは構造の緩和に関するパラメータである，IBRION，ISIF を取り上げて，説明する [8]．

#### 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))

## 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))

表 2.2: ISIF(0 ~ 7) による相違点 [8]

ISIF	calculate force	calculate stress tensor	relax ions	change cell shape	change cell volume
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	trace only	yes	no	no
2	yes	yes	yes	no	no
3	yes	yes	yes	yes	yes
4	yes	yes	yes	yes	no
5	yes	yes	no	yes	no
6	yes	yes	no	yes	yes
7	yes	yes	no	no	yes

表 2.3: 系の緩和に関する INCAR の記述 [6] .

緩和	IBRION	ISIF
内部緩和	2	2
外部緩和	0	6
内部緩和 + 外部緩和	2	3

表 2.3 に，VASP での計算において，計算モデルの構造最適化のために行う緩和の手法に関するパラメータの数値を示した．内部緩和は，構造の内部の原子位置を動かすことによる最適化であり，外部緩和とは，構造自体の体積やボンド角を変化させることでの最適化である．なお，内部緩和，外部緩和どちらも考慮したとき計算量が膨大となり時間が多くかかるため，後述する POSCAR file において内部緩和させる原子を指定することで，計算時間を短縮することが可能である．そのため本研究では，SiGe に関する研究では，扱った計算モデルが比較的小さいことから原子全てに内部緩和を行ったが，SiO に関する研究では，配置する O 原子の第一，第二近接 Si 原子 8 つに対してのみ内部緩和を行った．

### 2.3.2 POSCAR

POSCAR file は計算モデルに関するファイルであり，モデル構築において，格子ベクトルなどユニットセルの形状に関する情報や内部の原子位置を決定する．なお，内部緩和を行う場合，原子位置を動かす原子とそうでない原子を設定することが可能である．本研究で用いる計算モデルの POSCAR file の設定は，後述する MedeA におけるグラフィックスインタフェースを用いることで視覚的に行った．また今回の SiGe に関する研究において，格子定数をこのファイルにおいて設定することで変化させた．

### 2.3.3 OUTCAR

OUTCAR file は計算終了後に作成されるファイルであり，ここに計算結果が出力される．この計算結果ファイルから，計算モデルの安定構造のエネルギーやその原子座標，体積，ならびに計算に必要なとなった時間などの情報を読み出す．

## 2.4 MedeA

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，そして解析までの行程を 1 つのプラットフォーム上で行うことが出来る．また，VASP で計算を行うための計算ファイルを作成することが可能である [6] ．

## 2.5 Maple

Maple は，1980 年にカナダのウォータールー大学で生まれた数式計算機能をコアテクノロジーとして持った統合技術計算，技術文書作成環境である．その手軽で直感的なインタフェースにおいて，電卓代わりの計算から連立方程式や微分方程式の求解，微積分計算，ならびにフーリエ変換に至るまでの基本的な数式処理，数値計算を，手計算で生じやすい計算ミスを軽減した上で可能とする [6] ．

本研究において，交換相関ポテンシャルは GGA(Generalized Gradient Approximation) を用い，擬ポテンシャルとして PAW(Projector Augmented Wave) を用いた．また VASP の入力ファイル作成のため，MedeA を一部使用した．なお，エネルギー曲面図やグラフの表示等の作業において，数式処理ソフトである Maple を今回利用した．

## 第3章 Cz法におけるSiOの核生成

### 3.1 計算モデル

O原子を配置するSi完全結晶は、ダイヤモンド構造を示すSi 8原子のユニットセルを3軸方向にそれぞれ2倍ずつ拡張したスーパーセルで表すこととする。そのSi-Si結合付近に酸素を1原子配置し、SiOの核生成における始状態を再現する。図3.1は視覚的に表した今回の計算モデルであり、原子数はSi原子(図の青玉)が64個に対して、O原子(図の黄玉)が1個である。なお、この図においてO原子が9個配置されていることに関して、次に説明する。

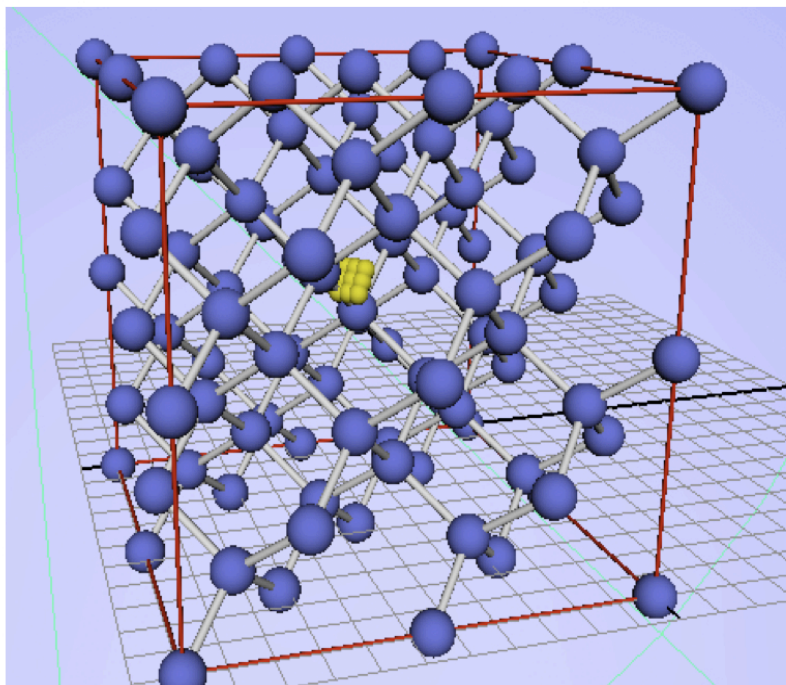


図 3.1: O 原子を 9 ヶ所に配置した, Si のユニットセルを 2\*2\*2 に拡張したスーパーセル ( surface2 ) .

析出の始状態における O 原子の配置面として、対称性の観点から、モデルの対角を結ぶ直線上の Si-Si 結合に対して平行な面である (110) 面，垂直な面である (111) 面において、それぞれ surface1，surface2 を定めた。なお、図 3.1 における O 原子の配置面は、この内の surface2 にあたる。2 つの面の内、まず結合に対し平行な面である surface1 において、結合の中心位置を site 1 とした計 9 ヶ所の O 原子の配置位置を定めた (図 3.2(a))。この 9 ヶ所それぞれの隣接するサイト間の距離は Si-Si 結合の  $1/8$  の長さであり、結合に対し垂直な面である surface2 においても同様に定めた (図 3.2(b))。ここで、surface1 と surface2 における site 1，4，および 7 の原子位置は等しい。

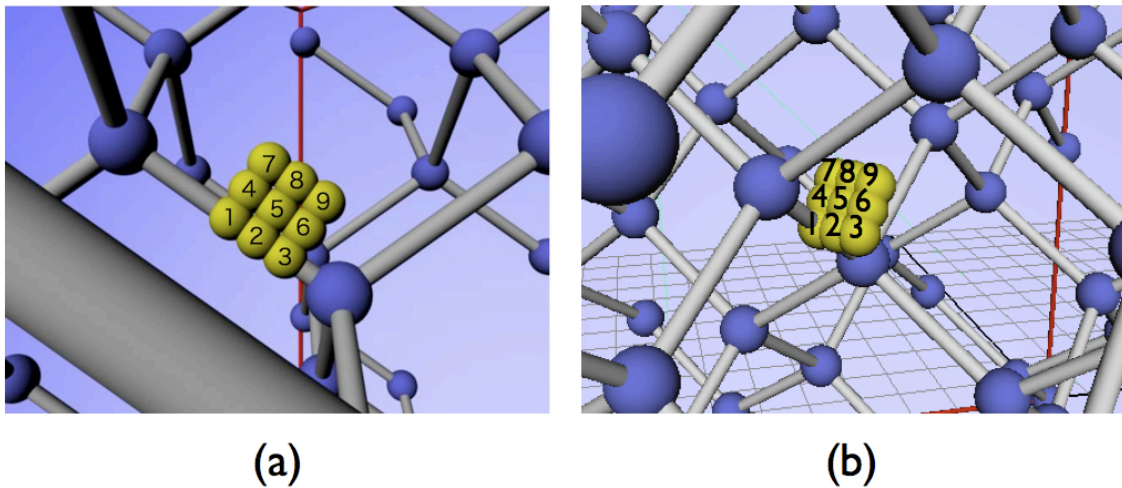


図 3.2: Si スーパーセル内の O 原子の配置面。(a) surface1. (b) surface2.

上記の 2 つの面とその 9 ヶ所それぞれに配置する O 原子 1 つを固定し、第一、および第二近接 Si 原子である 8 原子を緩和させ、第一原理計算ソフト 'VASP' を用い、その安定位置とエネルギー値に関する計算を行った。



## 3.2 計算結果

surface1, 2 の 9 点の内, 1 点ごとに酸素を配置した構造それぞれについて第一原理計算を行った. 2 つの計算面において, site 1, 3, 7, ならびに site 9 それぞれの座標を (1.0, 1.0), (3.0, 1.0), (1.0, 3.0), そして (3.0, 3.0) と定めた際の 9 点の規格位置により, 得られた構造の安定エネルギーをエネルギー曲面として表したものが図 3.3, 3.5 である. さらに, 2 種の計算面において最も安定的なエネルギーを算出した酸素原子の配置位置を図 3.7 に表した.

### 3.2.1 surface1

図 3.3 において, これは surface1 におけるエネルギー曲面であるが, エネルギーの高い site 8 からそれよりも低い site 2, 3 にかけて, site 5 を通る緩やかなエネルギー曲面が描かれている. さらに site 8 のエネルギーの山から site 6, 9 側と site 1, 4, 7 側にかけて, 急勾配の曲面が存在する. これら 9 点の内, site 4 におけるエネルギーが最安定であったが, site 1, 4, 7 のエネルギーはそれぞれ近い値を示した. この 3 点におけるエネルギー差が大きいいため, この直線上での詳細な計算を行った.

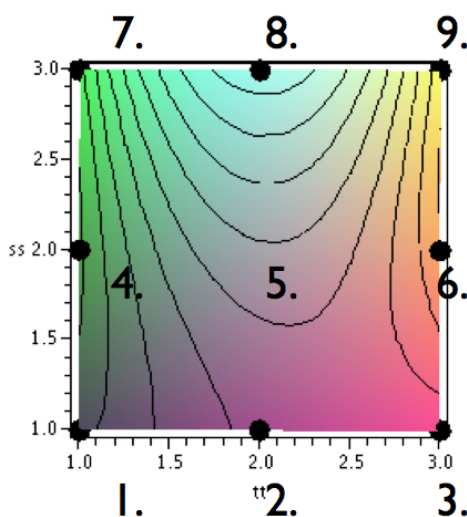


図 3.3: surface1 における, O 原子を 9 ヶ所にそれぞれに配置した際のエネルギー曲面図.

図 3.4 は，surface1 における詳細な計算の結果である．上で述べたように図 3.3 の site 1，4，7 におけるそれぞれのエネルギーの間に大きな差が見受けられなかったため，図 3.4(b) のように，site 1-4，site 4-7 間に新たに 3 点ずつ O 原子の配置位置を定め，合計 9 点それぞれにおいて第一原理計算を行った．図 3.4(a) はその計算の結果を表したグラフであり，site 1，7 をそれぞれ 1.0，3.0 と定めた場合の 9 点の規格位置によるエネルギー曲線である，最安定なエネルギーを示した site 4 は，Si-Si 結合上の site 1 との間に 0.005 eV 程の小さなエネルギー差しか見受けられないが，結合から離れた site 7 との間にはその 8 倍以上の大きなエネルギー差が存在する様子を読み取ることが出来る．よって O 原子は，最近接 Si 結合から離れた場所においてエネルギーが高く不安定な状態となるが，結合の 1 / 8 程離れた距離においてはエネルギーが低く安定的であると予測される．

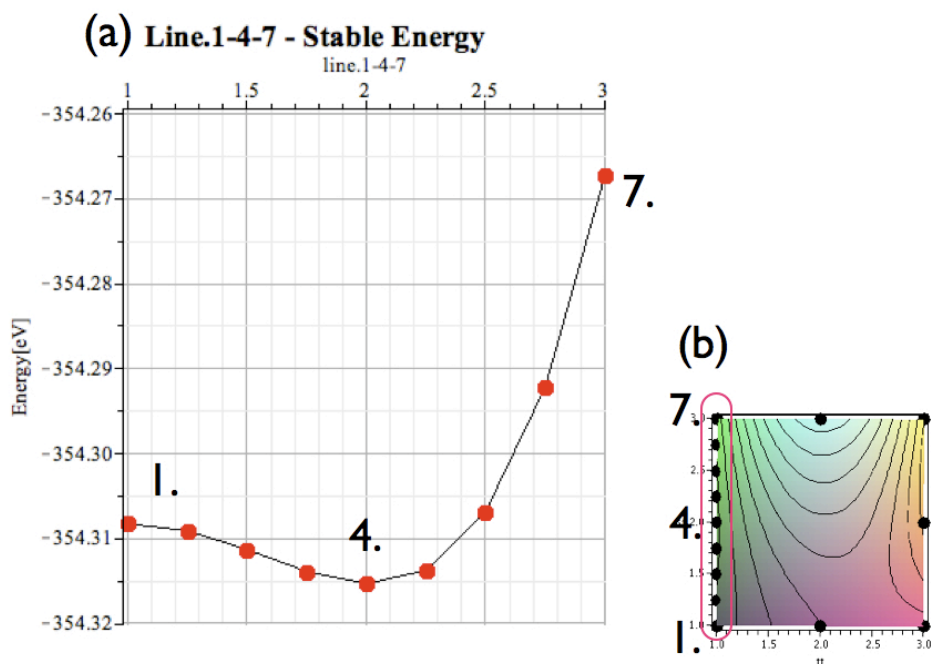


図 3.4: surface1 における，site 1，4，7 間のエネルギー曲線．(a) site 1，4，7 間の 9 つの配置点における，安定構造エネルギー曲線．(b) surface1 における，9 つの配置点の位置．

### 3.2.2 surface2

次に，surface2 におけるエネルギー曲面を図 3.5 に表した．site 9 をエネルギーの山として，それよりもエネルギーの低い site 3，5，7 側にかけてエネルギーの下り坂が存在する．さらに，この図の site 1，2，4，5 に囲まれた領域において，9 点すべてよりもエネルギーの低い安定域が存在する傾向が見受けられる．このことから，この 4 点で囲まれた領域に対しさらに細かく計算を行った．

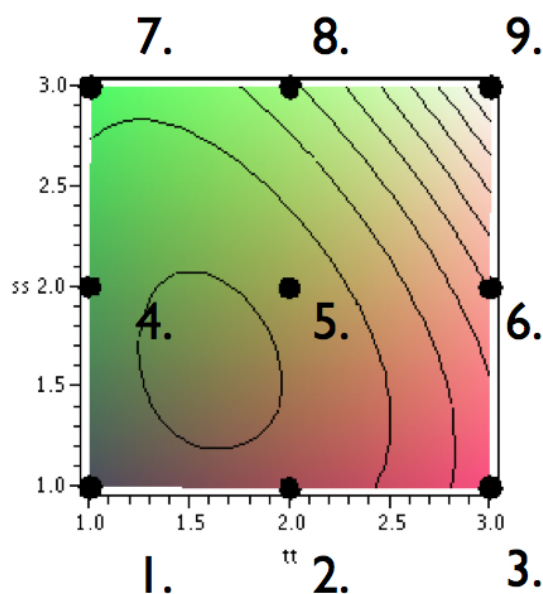


図 3.5: surface2 における，O 原子を 9 ヶ所にそれぞれに配置した際のエネルギー曲面図．

図 3.6 は，surface2 における詳細な計算の結果である．上述した通り，エネルギー曲面を描いた図 3.5 の site 1，2，4，5 で囲まれた範囲に安定域が存在する可能性が示されたことから，図 3.6(c) のように新たに縦横 5 点ずつの O 原子配置位置を定め，site 1，2，4，5 を含め合計 25 点それぞれにおいて第一原理計算を行った．その計算結果をエネルギー曲面として，図 3.6(a)，(b) に表した．図 (a) は，site 1，2，4，5 で囲まれた範囲内の 25 ヶ所それぞれに O 原子を配置した際のエネルギーの変化を表しており，その図を site 2 の斜め上方から見た 3 次元的なエネルギー曲面を図 (b) に示した．なお，図 (a)，(b) 共に，site 1，2，4，5 の座標をそれぞれ (1.0, 1.0)，(2.0, 1.0)，(1.0, 2.0)，(2.0, 2.0) と定めた場合の 25 点の規格位置によって表し，図 (b) における高さ軸はそれぞれの構造の持

つエネルギーである．

site 1 がエネルギーの高い山であり，そこから約 0.007 eV 程低い site 2，4 辺りまで水の波紋のようにほぼ等しく円くエネルギーの坂を下り，site 5 で再びエネルギーの山に登るまで -354.31445 ~ 354.31533 eV 程の範囲の円形のエネルギー安定域が広がる．よって，surface2 は Si-Si 結合に垂直な面であるため，結合からその 1 / 8 程等しく離れた円形の安定域が結合を取り囲むように存在すると考えられる．

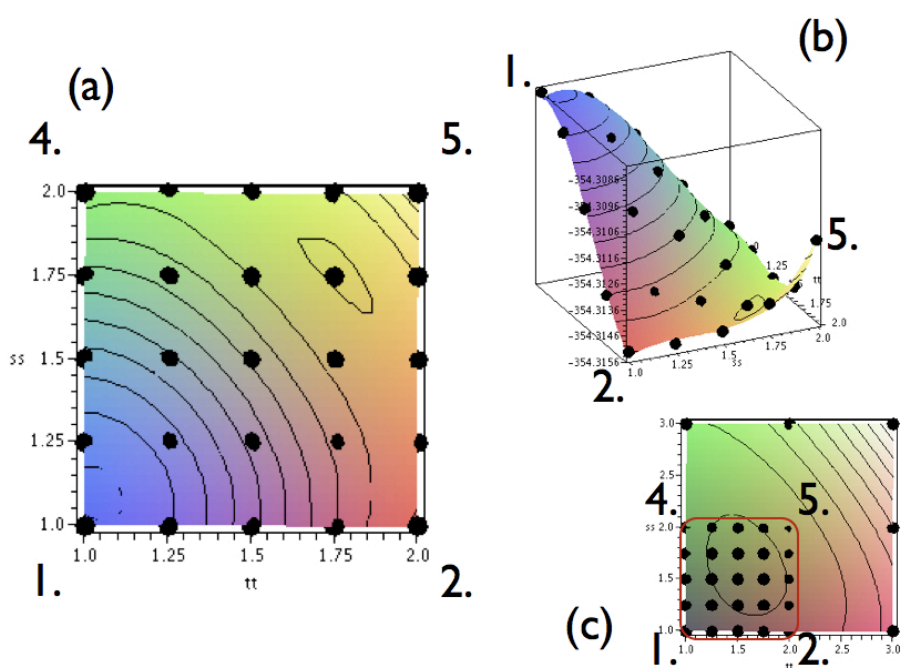


図 3.6: surface2 における，site1,2,4,5 で囲まれた範囲のエネルギー曲面図．(a) 求めたエネルギー曲面．(b) (a). を斜め上方から見た，エネルギー曲面の 3 次元図．(c) surface 2 における (a). の位置．

### 3.2.3 最安定位置

上述した surface1，2 に関する計算結果 (それぞれ 3.2.1 節，3.2.2 節) から，Si 完全結晶内に配置した酸素 1 原子の最安定位置を，図 3.7 に視覚的に表した．site 4 が計算面両面において最もエネルギー的に安定な位置を示し，その位置に配置し

た O 原子が図の黄玉である．この O 原子は，第一近接 Si による結合の midpoint から，その結合の  $1/8$  の長さだけ離れた場所に位置し，最近接 Si 原子と約  $175^\circ$  のボンド角を形成する．さらに O 原子の第一・第二近接位置の Si において，計算前の Si 原子を青玉で，計算後の Si 原子を赤玉で表現した．O 原子である黄玉に近い側に青玉があるのに対し，赤玉が遠い側に位置している．このことから，Si 完全結晶内に O 原子が配置されることによって，近接 Si 原子が外側に追い出されることが分かる．

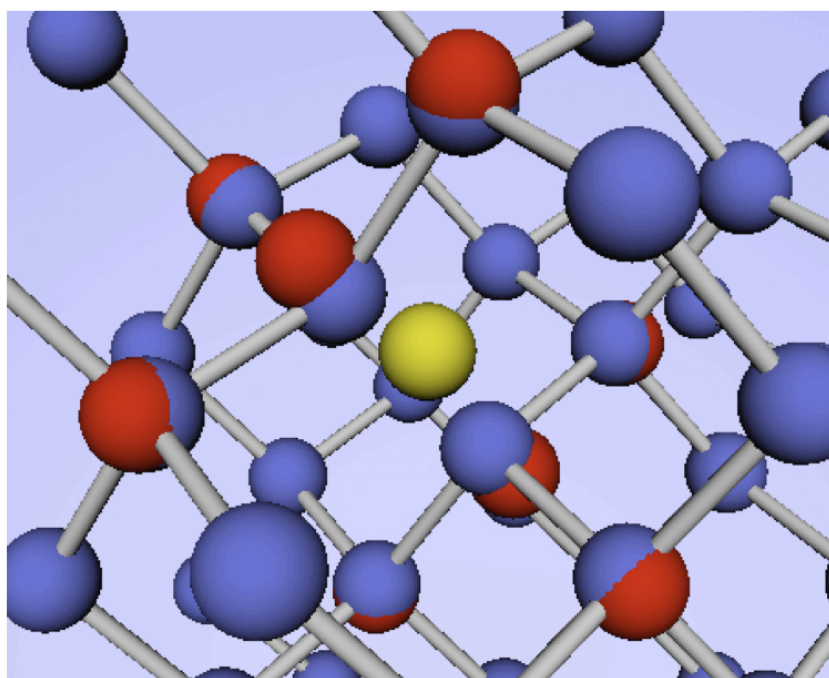


図 3.7: Si スーパーセル内に配置した O 原子の最安定位置と，第一，第二近接 Si の動き．

## 第4章 歪みSiのためのSiGeの局所的な規則性

### 4.1 計算モデル

M.H.F. Sluiter 氏らの論文において異なる組成を持つ 6 種類の SiGe モデルが用いられており、周期境界条件を満たすその内の 4 種類を a, b, e, f-type とそれぞれ名付け、計算のモデルとして用いた (図 4.1)[11]。

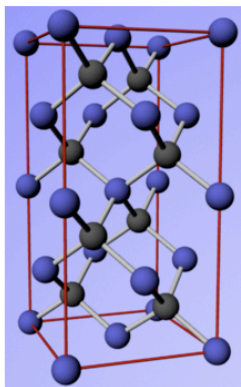
これらの計算モデルはダイヤモンド構造を持つ SiGe のユニットセルを垂直軸方向に 2 つ重ねた 2 ユニットセルであり、今回は全て 16 原子で構成される。モデルそれぞれの Ge 含有率は、a, b-type が共に 50 %、e-type が 62.5 %、そして f-type が 75 %である。a-type は隣接する原子がすべて異原子の構造であるため Si-Ge 結合しか持たないが、b-type の構造内には Si-Si, Si-Ge, ならびに Ge-Ge の 3 種の結合が存在する。e, f-type は、Ge 含有量が比較的多いことから Si-Si 結合を持たず、Si-Ge, Ge-Ge 結合の 2 種を含むモデルである。

上記のモデルそれぞれに対し、その水平・垂直方向の格子定数をそれぞれ縮小・拡大しながら、'VASP' を用いた第一原理計算により、それぞれの安定エネルギーおよびその内の最安定構造を求めた。なお、このときモデルに含まれる原子はすべて緩和した状態で計算を行った。

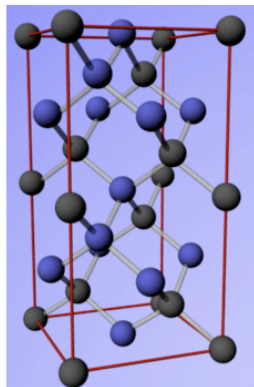
### 4.2 計算結果

まず計算モデルそれぞれにおいて格子定数を変化させながら、構造のエネルギーを第一電子構造計算を用い算出し、その格子定数変化、ならびに SiGe 組成比に対するその依存性を観察した。次に、算出した 4 種の計算モデルそれぞれの最安定構造に関して、それらと同様の結晶構造、原子数を持つ Si 完全結晶を基準とした際の格子定数変化率、体積変化率を求めた。最後に計算モデルの SiGe 組成に関して、Si-Si, Si-Ge, そして Ge-Ge 結合 3 種のボンド長変化における傾向を観察し、文献と比較することで検証した。

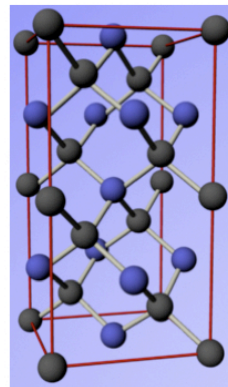
● ..... Si    ● ..... Ge



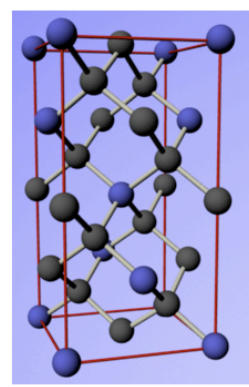
a-type  
[Si:8,Ge:8]



b-type  
[Si:8,Ge:8]



e-type  
[Si:6,Ge:10]



f-type  
[Si:4,Ge:12]

図 4.1: SiGe の 4 種の計算モデル . ([ ] 内は Si , Ge 原子それぞれの含有数である.)



表 4.1: SiGe 計算モデルにおける格子定数の概算値 .

SiGe モデル	水平方向 [ Å ]	垂直方向 [ Å ]
a-type	5.5951	11.1903
b-type	5.5976	11.1951
e-type	5.6576	11.2064
f-type	5.5488	10.9888

#### 4.2.1 格子定数に対するエネルギーの依存性

最初に、計算モデルそれぞれについて最もエネルギーの低い構造、すなわち最安定な構造における格子定数の概算値を求めるため、Si の格子定数である 5.43 Å を用い、16 原子を全て緩和させ、低い計算精度において短時間で第一原理計算を行った結果が上の表 4.1 である。この時点で、f-type が水平・垂直両方向の格子定数において最小値を示した。

次にその概算値を用い、SiGe 計算モデルの一つである a-type において、その格子定数を 0.95 ~ 1.05 倍に 0.01 倍刻みで拡大・縮小させながら計算を行い、その結果を図 4.2 に表した。図 4.2(a) において、a-type の水平・垂直方向の格子定数を 0.95 ~ 1.05 倍に 0.01 倍刻みで変化させた際のそれぞれの構造における安定エネルギーをエネルギー曲面で表した。そのときの水平方向の格子定数変化それぞれにおける安定エネルギーを結んだ図 (a) 上の赤線を、エネルギー曲線として図 (b) に示し、格子定数の実際の数値によりそれぞれのエネルギー変化を描いた。

上述の通り概算値を用いたため、水平・垂直方向の格子定数共に 1.0 倍した際のエネルギー値が最小となり、SiGe の a-type における最安定な格子定数を示した。

なお、図 4.2(a) において、水平方向の格子定数を 0.97 倍した際のエネルギーが算出されなかった。再計算によってもその原因を説明することは出来なかったが、今回の計算において、エネルギー的な安定点に大きく影響するものではないと判断した。

図 4.2(b) と同様の相関グラフを残りの 3 種の計算モデル、ならびに垂直方向の格子定数変化においても求め、図 4.3 に示した。この図 (a), (b) はそれぞれ水平方向、垂直方向の格子定数変化における、全計算モデルのエネルギー曲線である。点と線はモデルによって色分けし、赤色が a-type、緑色が b-type、青色が e-type、紫色が f-type である。a, b-type が -79 ~ 80 eV 付近でほぼ同じ曲線を描き、e-type はエネルギー的にそれより 1.5 eV 程高い位置で安定した。4 種のモデルの中で最安定エネルギーを示した f-type は、a, b-type よりもエネルギー的に 3 eV 程度低い位置でエネルギー曲線を描いた。



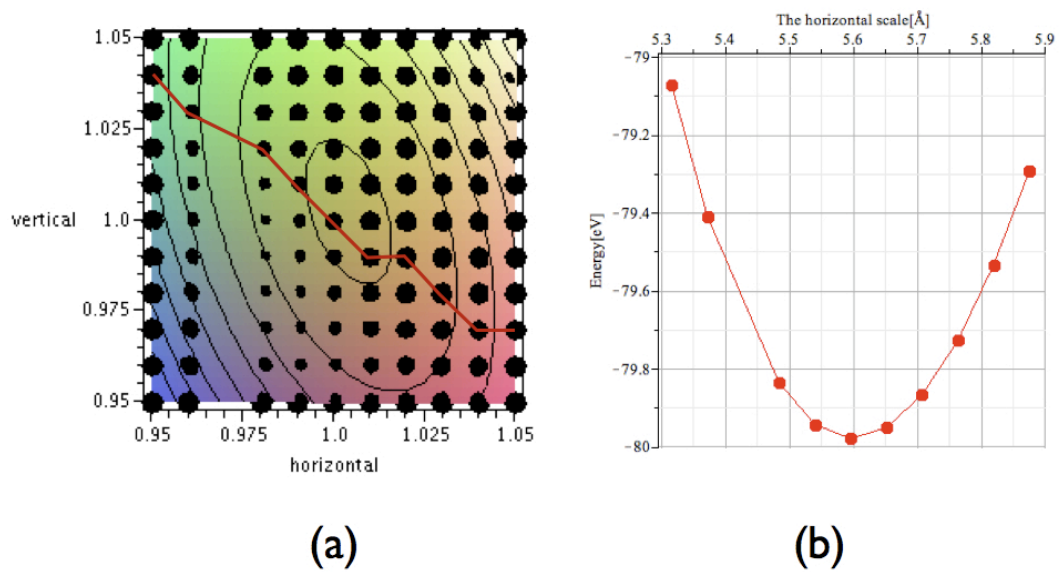


図 4.2: SiGe の格子定数を水平・垂直方向に変化させた際の, a-type におけるエネルギー曲面図. (a) 求めたエネルギー曲面. (b) 水平方向の変化による, それぞれの安定位置のエネルギー曲線.

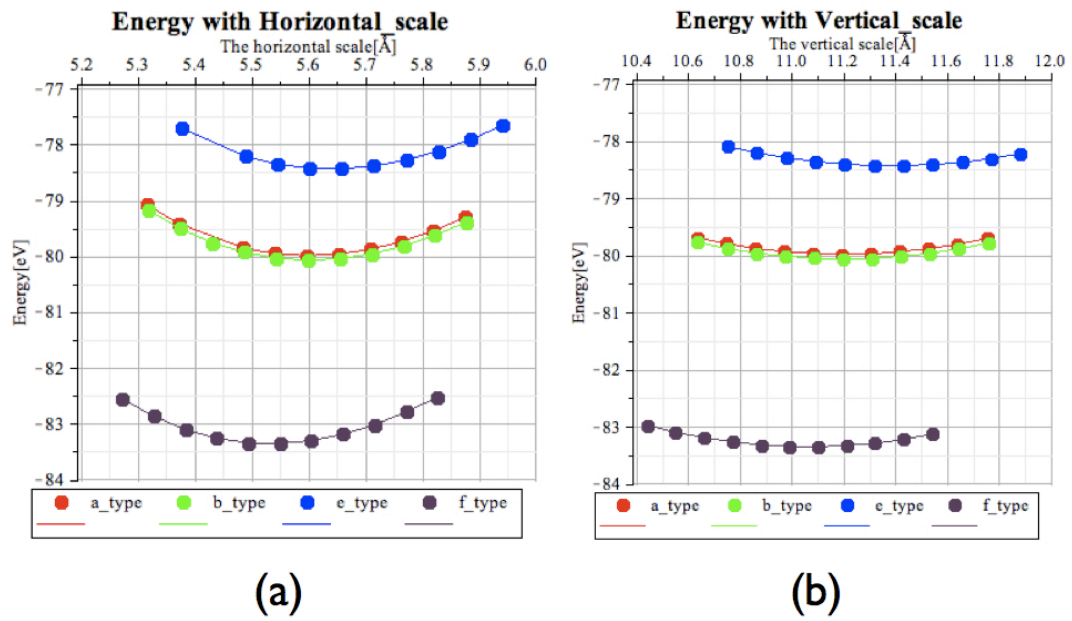


図 4.3: SiGe の格子定数を水平・垂直方向に変化させた際の安定位置のエネルギー曲線．(a) 水平方向．(b) 垂直方向．

## 4.2.2 組成比とエネルギーとの相関

4.2.1 節において、f-type が今回の計算モデルの中で最安定な構造を示した。ここでは格子定数ではなく組成比によって、それぞれの計算モデルにおける安定エネルギーの変化を観察する。図 4.4 は、今回の 4 種の計算モデルそれぞれについて、SiGe 結晶における 0.0 ~ 1.0 の範囲で示された Ge 含有率による最安定エネルギーを表す。この図において、左から橙、赤、緑、青、紫、ならびに紺で色付けされた丸により、それぞれ Si16 原子の完全結晶、a, b, e, f-type, そして Ge16 原子の完全結晶を示した。Ge 含有率が 0.0 である Si と 1.0 である Ge を結んだ線上に、a, b-type, ならびに e-type の SiGe が位置しており、組成比によるエネルギーの線形性が伺えた。しかしながら、最安定エネルギーを算出した f-type はこの線形性から大きく離れており、その特殊性を示した。なお、a-type は b-type と同じ組成比であり、その最安定構造におけるエネルギーもほぼ同じであるため、図 4.4 において緑色の丸と重なってしまい見づらくなっている。

## 4.2.3 Si 完全結晶を基準とした、格子定数と体積の変化率

次に、Ge 含有率 0 % の Si 完全結晶を基準として、第一原理計算により算出した 4 種の SiGe 計算モデルの最安定構造について、それらの格子定数と体積における変化率をそれぞれ求めた。ここでは格子定数における変化率を図 4.5 に表し、得られた数値を表 4.2 に示した。

### 格子定数における変化率

図 4.5 において、SiGe モデル 4 種の水平・垂直方向の格子定数の変化率を示した。この図において、橙、赤、緑、青、そして紫で色付けされた丸により、それぞれ Si16 原子の完全結晶、a, b, e-type, そして f-type を示した。ここでも f-type はやはり線形的な変化から逸脱しているが、垂直方向よりも水平方向に約 3 倍の割合で拡張していることを読み取ることが出来る。残りの a, b, e-type において、Si 完全結晶内の Ge 含有率の増加における格子定数の線形的な変化と共に、水平・垂直方向へのほぼ均等な拡張が伺える。

### 格子定数と体積における変化率の関係性

さらに、Ge 含有率 0 % の Si 完全結晶を基準とした際の 4 種の SiGe 計算モデルの最安定構造における格子定数と体積における変化率を、次の表 4.2 に示す。

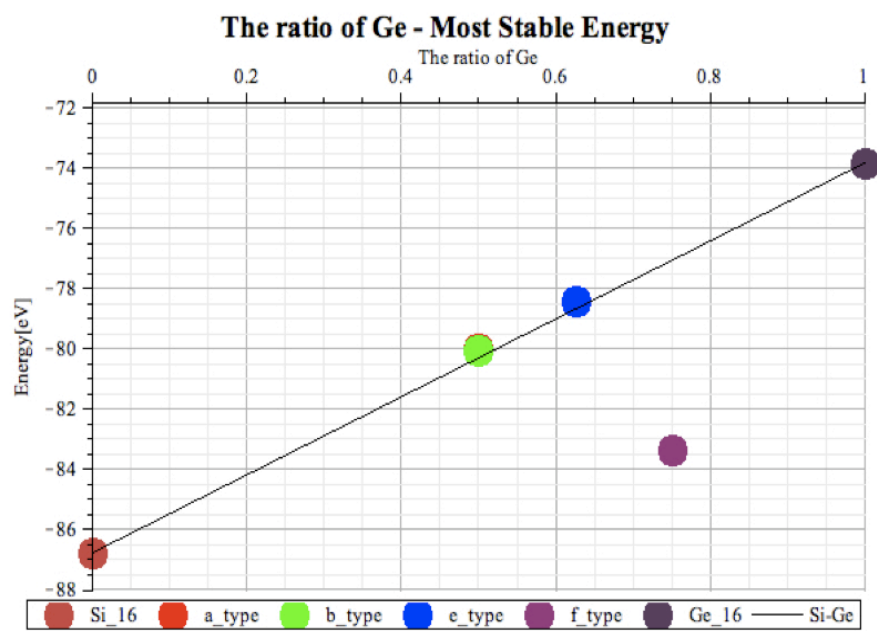


図 4.4: Ge 含有割合による SiGe 計算モデルの最安定エネルギー .

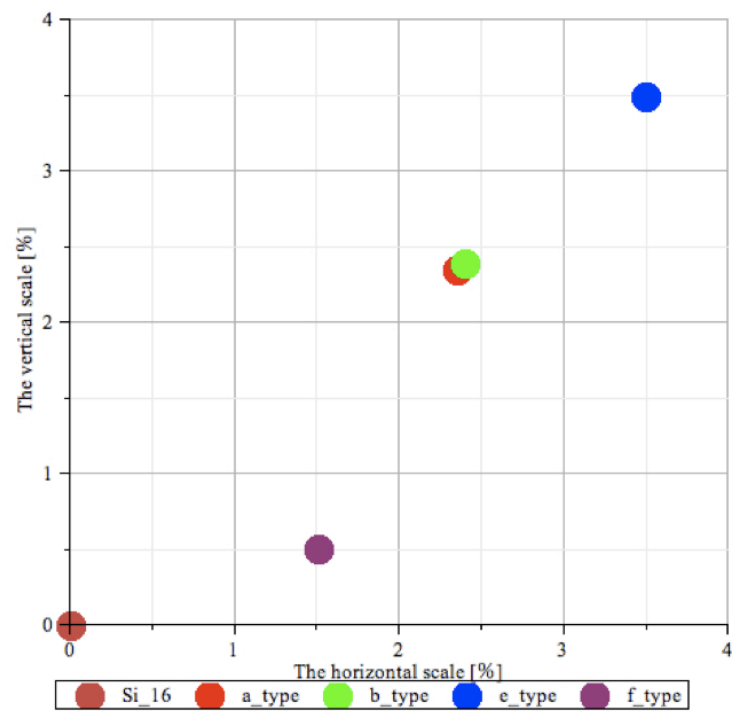


図 4.5: Si100 %モデルを基準とした , SiGe の水平・垂直方向の格子定数変化率 .

表 4.2: Si100 %モデルを基準とした，SiGe 計算モデルにおける格子定数と体積の変化率．

SiGe モデル	a-type	b-type	e-type	f-type
格子定数 (水平方向) [%]	2.35	2.39	3.49	1.50
(垂直方向) [%]	2.35	2.39	3.49	0.51
体積 [%]	7.214	7.357	10.846	3.548

この表の全モデルにおける体積の変化率は，格子定数変化のおおよそ 3 倍，もしくは水平・垂直方向の変化率を縦・横，高さの 3 軸分合計した値とほぼ同じである．立方晶の体積がその格子 3 軸分の格子定数を掛け合わせることで算出されることから，格子定数と体積の変化の傾向において整合性が示され，今回の研究の信頼性を唱えることができる．

#### 4.2.4 組成比によるボンド長変化

最後に，SiGe 結晶における Si-Si，Si-Ge，そして Ge-Ge 結合 3 種のボンド長変化を計算モデルそれぞれの 0 ~ 100 % の範囲で示した Ge 含有率により表した (図 4.6)．この図において，左から橙，赤，緑，青，紫，ならびに紺での色付けは，それぞれ Si16 原子の完全結晶，a，b，e，f-type，そして Ge16 原子の完全結晶を示す．図からは，SiGe 組成によるエネルギー相関図 (図 4.4) と同様に SiGe の f-type において線形的でない傾向が見受けられ，Si-Ge，Ge-Ge 結合では他のボンド長に比べ 0.005nm 程度短いという結論が得られた．また，今回の計算モデル全 4 種が持つ Si-Ge 結合 (図中の ) に関して，4.2.2 節で記した組成比とエネルギーとの相関と同じような分布をしている．さらに Si-Si 結合 (図中の ) は b-type しか持たないため特徴的な変化は見つけれないが，a-type を除いた 3 種の計算モデルが持つ Ge-Ge 結合 (図中の ) においても Si-Ge 結合に近い分布関係が読み取れる．このことから，SiGe 結晶における Si 原子と Ge 原子の含有率による局所的な規則性を垣間見ることが出来た．なお，図に描かれる黄色の点線は，f-type を除いた 3 種の計算モデルと Si16 原子・Ge16 原子の完全結晶における結合をその種類ごとに近似した線分である，このグラフは，Yonenaga 氏らの論文において実験的に得られた同様の図 4.7[10] と比べ，これは Ge ではなく Si の含有率によるグラフであるが，誤差の範囲内における似通った傾向を示すため，この計算の信頼性を証明するに足る．

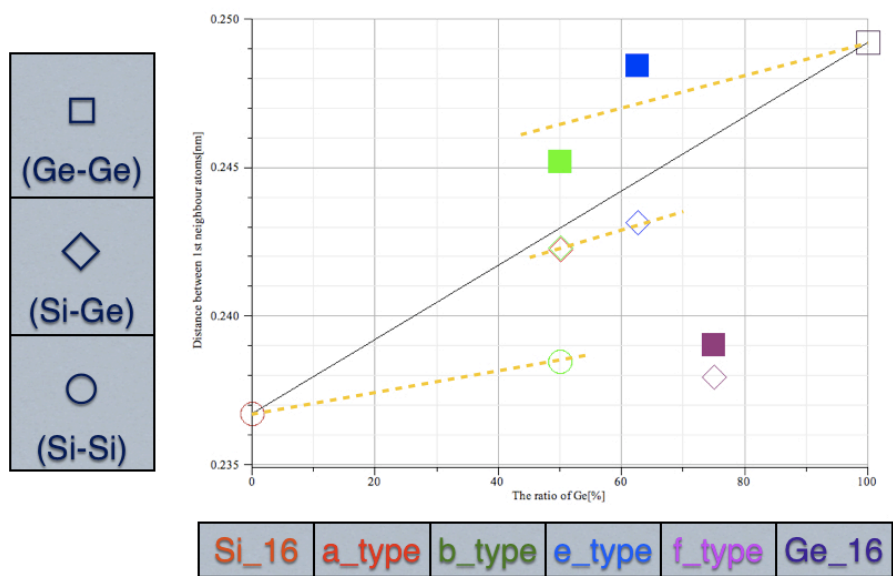


図 4.6: Ge 含有率による SiGe のボンド長の変化 .

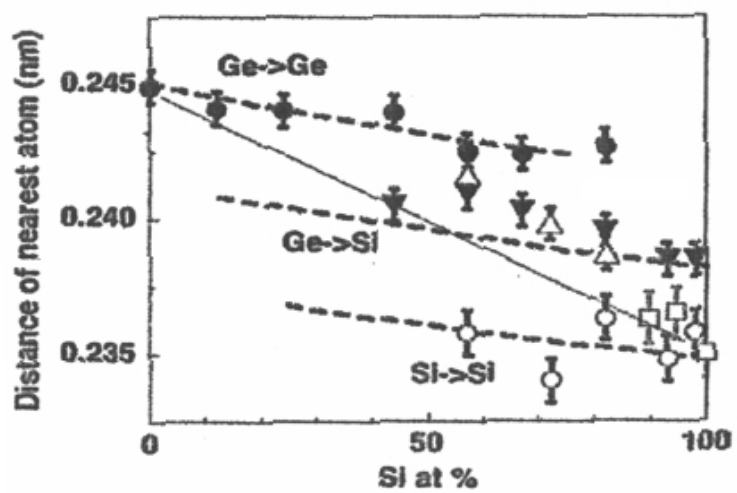


図 4.7: Si 含有率による SiGe のボンド長の変化 [10] .

## 第5章 総括

SiO の核生成に関する今回の研究において、酸素原子を 1 つ配置した Si 完全結晶に対し第一原理計算を行い、そのエネルギーを算出した。その結果、3.2.1 節より、酸素原子 9 点の配置面の片方である surface1 において、site 4 が酸素原子の最安定位置であるという結論に至った (3.2.3 節、図 3.7)。なお、site 4 に配置された酸素原子は、最近接 Si 結合の中心位置から垂直にその  $1/8$  の長さ程度離れ、第一近接 Si 原子と約  $175^\circ$  のボンド角を為す。さらにもう一方の計算面である surface2 において、結合からその  $1/8$  程等しく離れた円形の安定域が結合を取り囲むように存在すると示唆された (3.2.2 節)。これらのことから、Cz 法による Si 単結晶の製造工程における  $\text{SiO}_2$  の析出の始状態では、その核となる酸素原子が最近接 Si 原子と約  $175^\circ$  のボンド角を為す位置に存在するという知見を得ることが出来た。しかしながら析出の終状態である、Si 完全結晶中で O 原子が複数個結合しクラスターを形成した状態における酸素の安定位置や系のエネルギーの計算には至ることが出来なかった。よって、析出挙動の解明に関する活性化エネルギーの求解が今後の課題であり、これからの研究活動の一つとして取り組んでいく。

また本研究では、歪み Si の形成に関する SiGe の組成比の異なる計算モデル 4 種に対しても、その格子定数を変化させながら第一原理計算を行い、その安定構造におけるエネルギーを算出した。その結果、f-type が水平方向、垂直方向どちらの格子定数変化においても、4 種のモデルの中で最安定なエネルギーを示し、a, b-type よりもエネルギー的に 3 eV 程低い位置でエネルギー曲線を描いた (4.2.1)。しかしながら f-type は、その他の相関において、他の計算モデルによる傾向から逸脱した値を算出したため、その原因について f-type の SiGe 結晶内の局所的な結合数の変化などから現在検討を進めている。その一方、他の a, b, e-type 3 種のモデルでは、SiGe 組成比とエネルギーの相関関係において、Ge 含有率に伴うエネルギーの線形的な増加傾向を示すことが出来た (4.2.2 節)。これと類似した増加傾向が、同じく SiGe 組成比と 3 種のボンド長変化との相関 (4.2.4 節) においても表れている。このことから、SiGe 結晶内の組成比変化によってエネルギーやボンド長における局所的な規則性が存在するという知見を得ることが出来た。



# 謝辞

本研究を遂行する日々において，終始多大なる心温かい御指導，御鞭撻を頂いた西谷滋人教授に対し，深く感謝致します．また，本研究の成就に至るまで，同研究室に所属する同輩達，ならびに山本洋佑先輩，戸賀瀬健介先輩方からの多くのご協力があり，そして知識の共有を頂いたことをここに記します．最後ではありますが，私を支えてくれた全ての友人・仲間・家族に対し，心より深く御礼申し上げます．

## 参考文献

- [1] 福田哲生 著，はじめての半導体シリコン，(工業調査会，2006)。
- [2] 遠藤伸裕，小林伸好，若宮互 共著，はじめての半導体製造材料，(工業調査会，2002)。
- [3] PC Watch，  
<<http://pc.watch.impress.co.jp/docs/article/20010611/ibm.htm>>。
- [4] 日経エレクトロニクス，  
<<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/WORD/20060314/114765/>>。
- [5] 森口晃治，関彰 共著，シリコン－酸素間の局所相互作用から見たバルク物性，(住友金属，1995)。
- [6] 角所聡一郎 著，Si 単結晶成長法における  $\text{SiO}_2$  の核生成，(関西学院大学，卒業研究，2008)。
- [7] 西谷滋人 著，固体物理の基礎，(森北出版，2006)。
- [8] 西川篤史 著，Fe 及び Ti の希薄固溶体の第一原理計算，(関西学院大学，修士論文，2008)。
- [9] 金沢大学 回路素子工学研究室，混合ターゲットによるひずみ緩和 SiGe の作製，  
<[http://mos.ec.t.kanazawa-u.ac.jp/htms/them/strained\\_Si\\_Homepage/stained\\_Si\\_for\\_pro.htm](http://mos.ec.t.kanazawa-u.ac.jp/htms/them/strained_Si_Homepage/stained_Si_for_pro.htm)>。
- [10] I. Yonenaga，M. Sakurai，M. H. F. Sluiter，Y. Kawazoe，and S. Muto，“Atomic structure and strain relaxation in Czochralski-grown  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  bulk alloys”，Journal of Materials Science，16 (2005)，pp.429-432。
- [11] Marcel H. F. Sluiter，and Yoshiyuki Kawazoe，“Bond lengths and phase stability of silicon-germanium alloys under pressure”，Materials Trans.，42 No.11 (2001)，pp.2201-2205。

## 付 録 A (計算データ)

### A.1 SiO

- surface1

表A.1 計算面surface1の9点，ならびにそのsite 1，4，7間の9点にO原子を配置した際のSiOの最安定エネルギー．(a) surface1. (b) Line1.4.7.

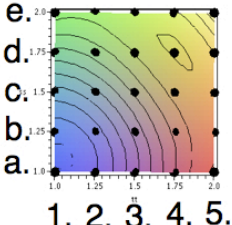
site	Most Stable Energy[eV]	site	Most Stable Energy[eV]
1.	-354.3083	1.	-354.3083
2.	-347.3919	a.	-354.3091
3.	-348.1235	b.	-354.3113
4.	-354.3153	c.	-354.3139
5.	-347.5136	4.	-354.3153
6.	-351.5601	d.	-354.3137
7.	-354.2673	e.	-354.3068
8.	-336.6109	f.	-354.2922
9.	-352.8993 (a)	7.	-354.2673 (b)

- surface2

表A.2 計算面surface2の9点O原子を配置した際のSiOの最安定エネルギー.

site	Most Stable Energy[eV]
1.	-354.3083
2.	-354.3148
3.	-354.2936
4.	-354.3153
5.	-354.3124
6.	-354.2673
7.	-354.2673
8.	-354.2421
9.	-354.1398

表A.3 計算面surface2のsite 1, 2, 4, 5で囲まれた領域における  
25点にO原子を配置した際のSiOの最安定エネルギー.

site	Most Stable Energy[eV]				
a-1.	-354.3083	c-1.	-354.3113	e-1.	-354.3153
a-2.	-354.3088	c-2.	-354.3118	e-2.	-354.3153
a-3.	-354.3106	c-3.	-354.3130	e-3.	-354.3152
a-4.	-354.3129	c-4.	-354.3145	e-4.	-354.3145
a-5.	-354.3148	c-5.	-354.3153	e-5.	-354.3124
b-1.	-354.3091	d-1.	-354.3139		
b-2.	-354.3097	d-2.	-354.3141		
b-3.	-354.3113	d-3.	-354.3148		
b-4.	-354.3133	d-4.	-354.3153		
b-5.	-354.3150	d-5.	-354.3149		

## A.2 SiGe

表A.4 Si16原子モデルと比べた，4種のSiGeモデルの計算データ  
(水平・垂直方向の格子定数，体積，最安定エネルギー).

	Si16	a-type	b-type	e-type	f-type
horizontal scale [ $\text{\AA}$ ]	5.4667	5.5951	5.5976	5.6576	5.5488
		2.35%	2.39%	3.49%	1.50%
vertical scale [ $\text{\AA}$ ]	10.9334	11.1903	11.1951	11.3152	10.9888
		2.35%	2.39%	3.49%	0.51%
volume [ $\text{\AA}^3$ ]	326.7428	350.3127	350.7806	362.1819	338.3362
		7.21%	7.36%	10.85%	3.55%
most stable energy [eV]	-86.7654	-79.9782	-80.0606	-78.4236	-83.3400
		7.82%	7.73%	9.61%	3.95%

## 付 録 B (Maple における Fitting)

Maple における Fitting(近似) において，線形最小二乗法を素直に用いたとしても上手くいかないことが多い．特に今回，SiGe に関する研究で用いたエネルギー曲面の描画作業において，上手く Fitting させることが困難であった．図 B.1，図 B.2 はそれぞれ，

```
> fit_former:=fit[leastsquare[[t,s,u],u=a+b*t+c*t^2+d*s+bb*s^2+e*s*t
+f*s*t^2+g*s^2*t+h*s^3+aa*t^3,{a,b,c,d,e,f,g,h,aa,bb}]](data):
> fit_latter:=fit[leastsquare[[t,s,u],u=a+b*t+c*t^2+d*t^3+e*s+f*s*t
+g*s*t^2+h*s*t^3+aa*s^2+bb*s^2*t+cc*s^2*t^2+dd*s^2*t^3+ee*s^3
+ff*s^3*t+gg*s^3*t^2+hh*s^3*t^3
,{a,b,c,d,e,f,g,h,aa,bb,cc,dd,ee,ff,gg,hh}]](data);
```

の計算式で近似されている．

前者では 10 項分しか考慮していないが，上手く近似することが出来ている．しかしながら後者において， $4 \times 4$  の 16 項分を考慮したが，前者ほどの精度は得られていない．この要因の直感的な理解として，後者において三次項が多く使用されているため，近似したい曲面に対しても三次関数的に近似を試みていると示唆することができる．

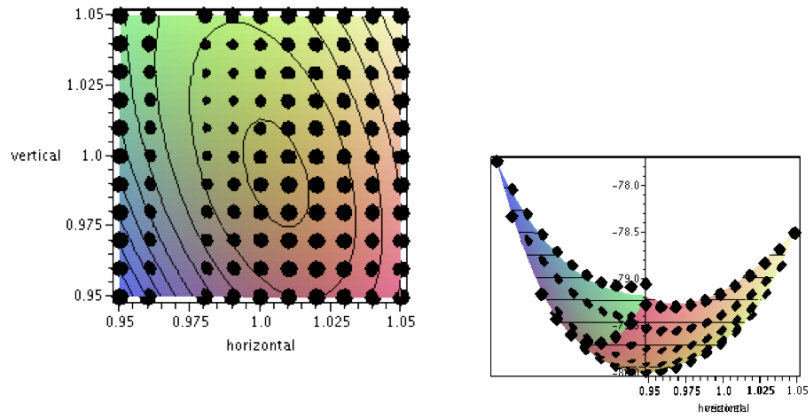


図 B.1: SiGe の格子定数を水平・垂直方向に変化させた際の，a-type におけるエネルギー曲面図．

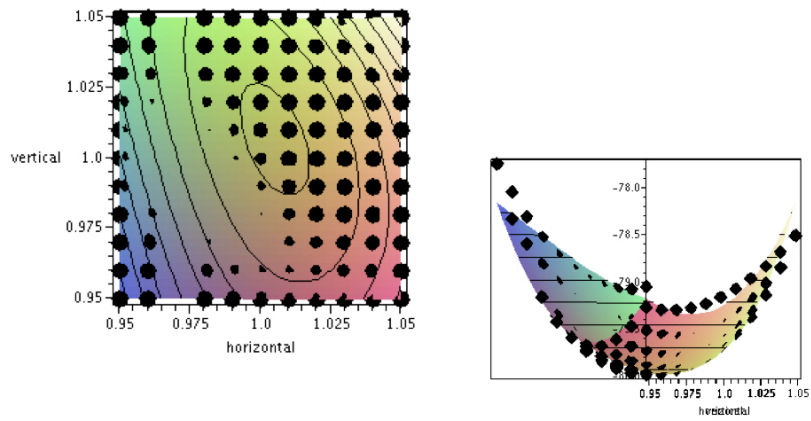


図 B.2: SiGe の格子定数を水平・垂直方向に変化させた際の，a-type におけるエネルギー曲面図．(miss fitting)