

理工学研究科

2010年 3月

修士論文

擬調和振動子近似による
有限温度の第一原理計算

M8448 山本 洋佑
(情報科学専攻)

概 要

シリコンカーバイド (SiC) はすぐれた電氣的物性から次世代パワー半導体材料として注目されている．現在 SiC のバルク成長には気相成長法が主に使用されており，原理的に低欠陥な結晶作成が可能な液相成長法の開発は困難と考えられてきた．そんな中，高品質の SiC の単結晶を生成する成長手法が，関学大の金子教授らによって開発された．

このプロセスは “準安定溶媒エピタキシー (Metastable Solvent Epitaxy)” と命名され，“MSE” と呼称されている．MSE では 4H-SiC 単結晶が成長し，(0001) 面が最も大きく成長する．その (0001) 面も，表面が Si 原子で構成されるか (Si 面)，C 原子で構成されるか (C 面) で形状が異なり，C 面の方がフラットな表面となっている．未だ不明な点が残されている MSE の成長機構を解明するためには，これらの結果を記述できるモデルの構築が望まれている．

西谷研究室ではこれまでに，MSE における結晶成長の駆動力の解明のため，3C，4H，6H-SiC の有限温度における自由エネルギーを第一原理計算から求め，実験的に解明が困難な相安定性を検証した．それによると実験温度である中間温度域において，相安定性は 3C \rightarrow 4H \rightarrow 6H-SiC となっており，結晶成長の駆動力になっていることが示唆された．しかし，これらのエネルギー差は微小であり，その後の研究進展に伴い計算精度が十分とは言えないことが判明してきた．

そこで本研究では，第一原理計算による有限温度における自由エネルギーを再検証した．また準安定溶媒エピタキシーにて生成される 4H-SiC 単結晶の形状を支配していると考えられる C 原子の表面拡散経路についても検証した．

計算手法には，第一原理計算ソフト VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いており，自由エネルギー算出には調和振動子近似による Phonon-DOS 法を用いた．まず最も短時間で計算が完了する 3C-SiC において，計算精度を司るパラメータを変化させ，計算精度と自由エネルギーの依存性を精査した．それによると採用すべき計算パラメータは $k\text{-points}=0.3 [1/\text{\AA}]$ ， $\text{cut-off energy}=600 [\text{eV}]$ となった．それらの計算パラメータの下， c/a の変化から熱膨張を加味した各多形の自由エネルギーを算出し，相安定性を再計算した．また，C 原子の表面拡散経路については，4H-SiC の表面を模したスラブモデルに C 原子 1 原子を，特徴的ないくつかの位置に吸着させ，それらのエネルギー差から (0001) 面のエネルギーバリア (活性化エネルギー) を求めた．

相安定性は，低温域では 4H \rightarrow 3C，中間温度域では 3C \rightarrow 4H という従来の研究とは若干差異のある結果となった．また C 原子の表面拡散経路については，Si 面以上に C 面の方が等価な拡散経路が多く見られたため，吸着した C 原子はより高速に拡散し，よりフラットな表面になるという実験結果と整合する結果が得られた．

目次

第1章	序論	4
1.1	次世代パワー半導体材料 SiC	4
1.1.1	背景	4
1.1.2	多形 (ポリタイプ)	4
1.2	準安定溶媒エピタキシー法	7
1.2.1	構造と試料	7
1.2.2	結晶成長の様相	7
1.2.3	生成された結晶	10
1.2.4	特徴	14
第2章	計算原理	15
2.1	第一原理計算	15
2.2	シュレディンガー方程式	15
2.3	ポテンシャル, 波動関数, エネルギーの意味	16
2.4	ばねモデル	19
2.5	密度汎関数法	21
2.6	PAW(Projector Augmented Wave) 法	22
2.7	交換相関関数	22
2.8	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)[4]	24
2.9	VASP の入力ファイル	24
2.9.1	INCAR	24
2.9.2	POSCAR	27
2.9.3	POTCAR	28
2.9.4	OUTCAR	30
2.9.5	KPOINTS	30
2.10	Phonon 分散曲線	31
2.10.1	実空間と逆格子空間の波動	32
2.10.2	1 原子規則格子	42
2.10.3	2 原子規則格子	54
2.11	Phonon-DOS 法	61

第 3 章	計算精度の検討	62
3.1	VASP の計算精度を決めるパラメータ	62
3.2	各精度の計算結果	64
3.2.1	全ての精度	64
3.2.2	cell	64
3.2.3	k-points	65
3.2.4	cut-off energy	69
3.3	考察	69
第 4 章	SiC 結晶多形の相安定性	72
4.1	エネルギー・体積曲線	72
4.1.1	計算手法	73
4.1.2	結果	73
4.2	有限温度下における自由エネルギー	75
4.2.1	一定体積下における自由エネルギー	75
4.2.2	熱膨張を考慮した自由エネルギー	77
4.3	考察	81
第 5 章	4H-SiC の (0001) 面における拡散経路	84
5.1	計算手法	85
5.1.1	使用したモデル	85
5.1.2	計算条件	86
5.2	結果	91
5.3	考察	94
第 6 章	総括	95
6.1	SiC の自由エネルギー算出に採用すべき計算パラメータ	95
6.2	SiC 結晶多形の相安定性	96
6.3	4H-SiC の (0001) 面における拡散経路	96
付 録 A	MedeA の利用による，系のエネルギー算出	99
A.1	セルの作成	99
A.1.1	モデルウィンドウを開く	99
A.1.2	対称性の設定	99
A.1.3	格子定数の設定	99
A.1.4	原子の入力	101
A.2	VASP の計算	102
A.2.1	計算設定	102
A.2.2	計算実行	102
A.2.3	計算結果	102

A.3 Phonon の計算	103
付 録 B E-V 曲線の作成	104
B.1 体積変化を加味した計算の実行	104
B.1.1 MedeA で作成された計算実行ファイルのコピー	104
B.1.2 VASP の入力ファイルの操作	105
B.1.3 計算の実行	106
B.1.4 計算結果の確認	110
B.2 Maple を利用した凝集エネルギーのフィッティング	112
B.2.1 ファイルの読み込み	112
B.2.2 格子情報の算出	112
B.2.3 単位換算	113
B.2.4 ポイントプロット	114
B.2.5 leastsquare を使用したフィッティング (非推奨)	114
B.2.6 行列を使用したフィッティング (推奨)	116
B.2.7 凝集エネルギーと格子定数の算出	118

第1章 序論

1.1 次世代パワー半導体材料 SiC

1.1.1 背景

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

1.1.2 多形 (ポリタイプ)

構造と物性

SiC は IV 族原子同士の結合であるが、Si が C より電気陰性度が大きいことにより若干のイオン性を持つ共有結合型の結晶である。結晶学的には同一の組成で c 軸 方向に対して多用な積層構造をとることができ、100 種類以上の結晶多形 (ポリタイプ) が存在する。その多くの結晶多形のなかでも発生確率が高く、デバイス等に応用する上で重要となる 3C, 4H, 6H-SiC (Ramsdell の表記法) における各結晶構造の単位格子を図 1.1 に示す。これら結晶多形の表記方法は、積層方向の単位格子に含まれる Si-C 単位層の数 (3 尺, 4 尺, 6 尺, など) と、結晶系の頭文字 (C: cubic, H: hexagonal) を組み合わせて表されている。また各構造の物理的性質を表 1.1 に示す。SiC では Si-C 原子間距離が 0.189nm と短く、結合エネルギーが高いことに起因して、禁制帯幅、絶縁破壊電界が大きい値を示す。数多くの SiC ポリタイプの中で、現在最もデバイス応用に適していると考えられているのは 4H-SiC である。この理由として、禁制帯幅や絶縁破壊電界が大きいこと、良

質の単結晶ウェーハーが入手でき，その上に高品質エピタキシャル成長層を形成できることなどが挙げられる．

図 1.2 は各結晶構造の単位格子における，(11-20 面) への投影図を示している．SiC の全ての結晶多形において，Si と C の比は 1 対 1 で， $1/4$ の C($1/4$ の Si) を 四つの頂点に配し，中央に Si(C) 配した正四面体を基本最小構造とする．この正四面体を頂点が重なるように配置すると， a, b, c の 3 種類の配置が考えれる．また正四面体は面内で 180° 回転した配置を取ることができ，このときの配置を a^*, b^*, c^* とする．この 3 種類の配置にどの向きの正四面体を重ねていくかによって SiC の結晶多形が形成される．

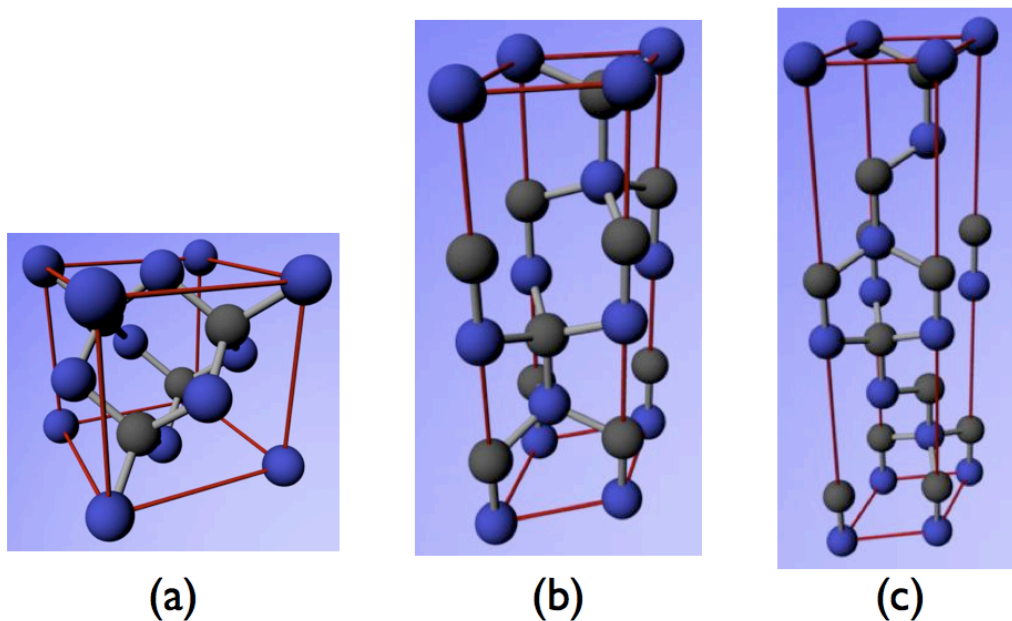


図 1.1: SiC 結晶多形．(a) 3C (b) 4H (c) 6H - SiC．

安定性と発生確率

各種の実験で得られた温度に対する SiC 結晶多形の発生確率を図 1.3(a) に示した．図 1.3(a) によると，低温で 3C，中間温度で 4H，高温では 6H-SiC が発生しやすい．つまり温度変化によって SiC 結晶多形の発生確率が変化することが実験

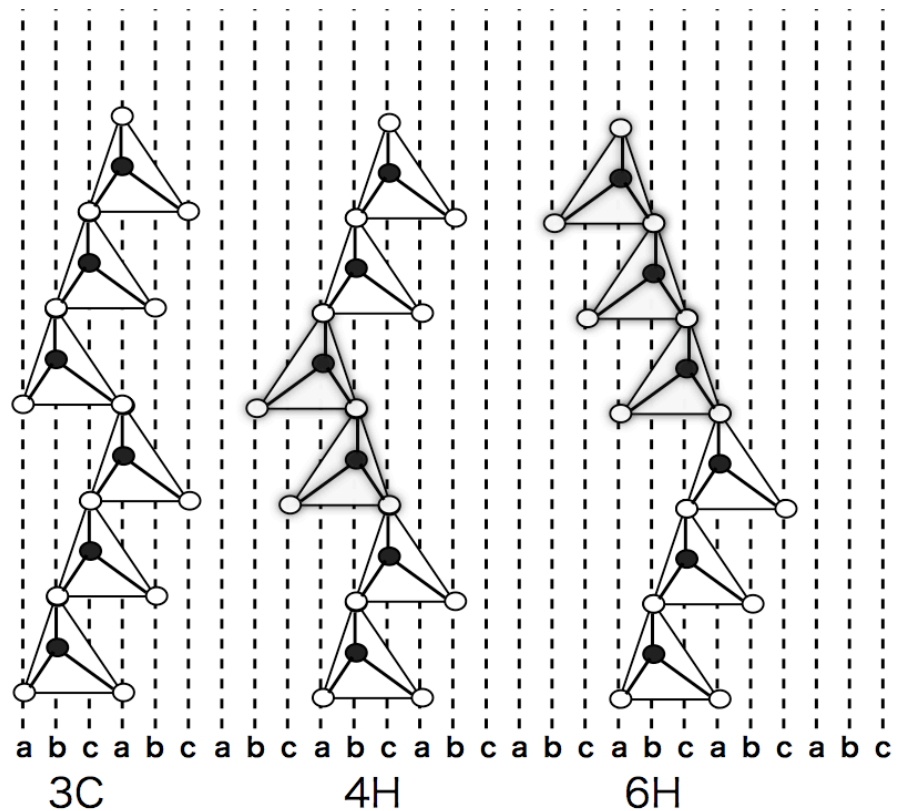


図 1.2: 代表的な SiC 結晶多形の結晶構造の (11-20 面) への投影図. がシリコン (Si), がカーボン (C) .

表 1.1: 4H-SiC, Si, GaAs, GaN, ダイヤモンドの主な物性値, 性能指標, および技術の現状 (:容易あるいは入手可能, :可能だが限定される, ×:困難)[1] .

	4H-SiC	Si	GaAs	GaN	ダイヤモンド
禁制帯幅 (eV)	3.26	1.12	1.42	3.42	5.47
絶縁破壊電界 (MV/cm)	2.8	0.3	0.4	3	8
飽和ドリフト速度 (cm/s)	2.2×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7	2.4×10^7	2.5×10^7
熱伝導率 (W/cmK)	4.9	1.5	0.46	1.3	2.0
Johnson の性能指標	420	1	1.8	580	4400
Baliga の性能指標	470	1	15	680	15000
p 型価電子制御					
n 型価電子制御					×

的には示されており，低温から高温になるにつれ 3C，4H，6H へと安定性が遷移することが示されている．また複数の研究者が第一原理計算で計算した SiC 結晶多形に対する全エネルギー値のを図 1.3(b) に示した．これによると各多形のエネルギー差はほとんどないことが読み取れる．この矛盾を解明するため，第一原理計算でもとめた絶対零度のエネルギーに振動効果を取り入れた計算によって有限温度のエネルギー差を 4 章に記した．

1.2 準安定溶媒エピタキシー法

1.2.1 構造と試料

図 1.4 に準安定溶媒エピタキシー法の試料周辺の構造図を示した．TaC 坩堝に SiC と Si のサンドイッチ構造を保持しており，高真空雰囲気下でタングステンヒーターによって均質に加熱する．サンドイッチ構造は，SiC と Si の板で構成されており，その概形は図 1.4 の通りである．SiC の局所的な原子配置は閃亜鉛鉱 (zinc blende) 構造と同様，Si のまわりに C が 4 配位し，逆に C は Si に囲まれている．しかし，1.1.2 節で述べたように，それらの積層順序は多様で，エネルギーの近い結晶多形が存在する．準安定溶媒エピタキシー法では，数ある多形の中でも，3 周期で立方晶 (cubic) をなす 3C，および 4 周期で六方晶 (hexagonal) をなす 4H 構造が安定相として現われる．図 1.4 に示した準安定溶媒エピタキシー法の構成では，多結晶 3C SiC の板は原料を供給する原料板 (feed) となり，単結晶の 4H-SiC がエピタキシャル成長の基板 (seed) となる．坩堝を SiC エピタキシャル成長温度である 1800 °C まで加熱すると，Si は融けて炭素を運ぶ溶媒として働く．溶媒の厚みは極めて薄く，数十から数百 μm である．成長プロセスにおいては高温で数分間保持した後，冷やされる．

1.2.2 結晶成長の様相

準安定溶媒エピタキシー法における結晶成長の模式図を図 1.5 に示した．一定温度 1800 °C にて 3C-SiC から 4H-SiC へと C 原子の輸送が始まり，4H-SiC (seed) は Si 原子を液体 Si から，C 原子を 3C-SiC (feed) から得る事で成長していく．

では具体的にどのような過程を経て結晶は成長していくかについて論じる．結晶成長の素過程を図 1.6 に示した．まず 3C-SiC が液体 Si へと溶け出し，C 原子が放出される．次に C 原子が液体 Si 中を拡散する．そして 4H-SiC へ吸着する．さらに吸着後の原子の様相を図 1.7 に示した．捕獲領域 (catching area) 外に吸着した原子は表面拡散 (surface diffusion) した後，再び溶液中へと離脱する．しかし捕獲領域内に吸着した原子は表面拡散した後，表面上の段差であるステップ (step) へと到達する．そして再びステップに沿って拡散し，図 1.7 で K と記されている

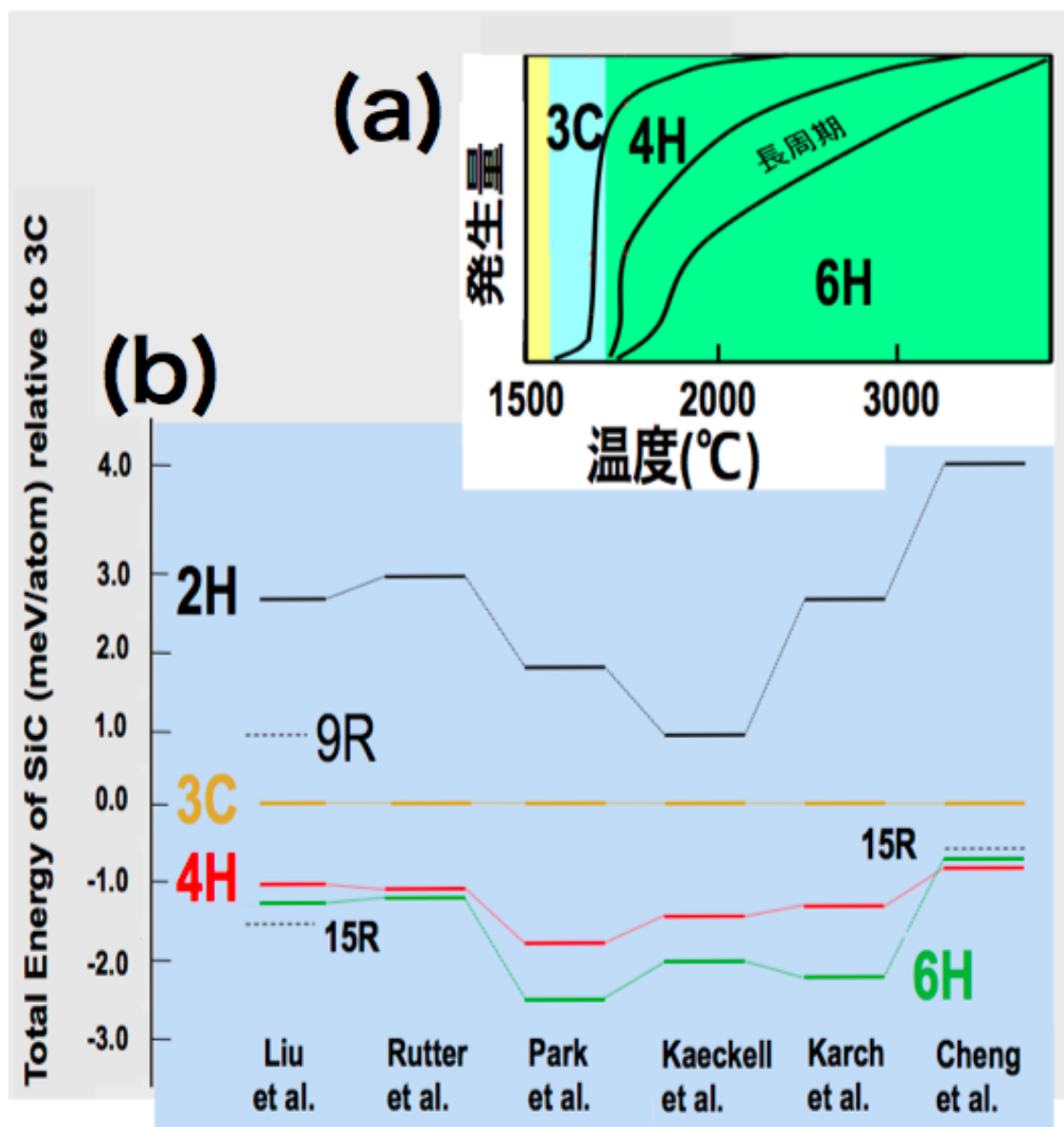


図 1.3: (a) 昇華法における SiC 結晶多形の発生確率の温度の依存性 [2] . (b) 複数の研究者が第一原理計算で計算した SiC 結晶多形に対する全エネルギー値の比較 .

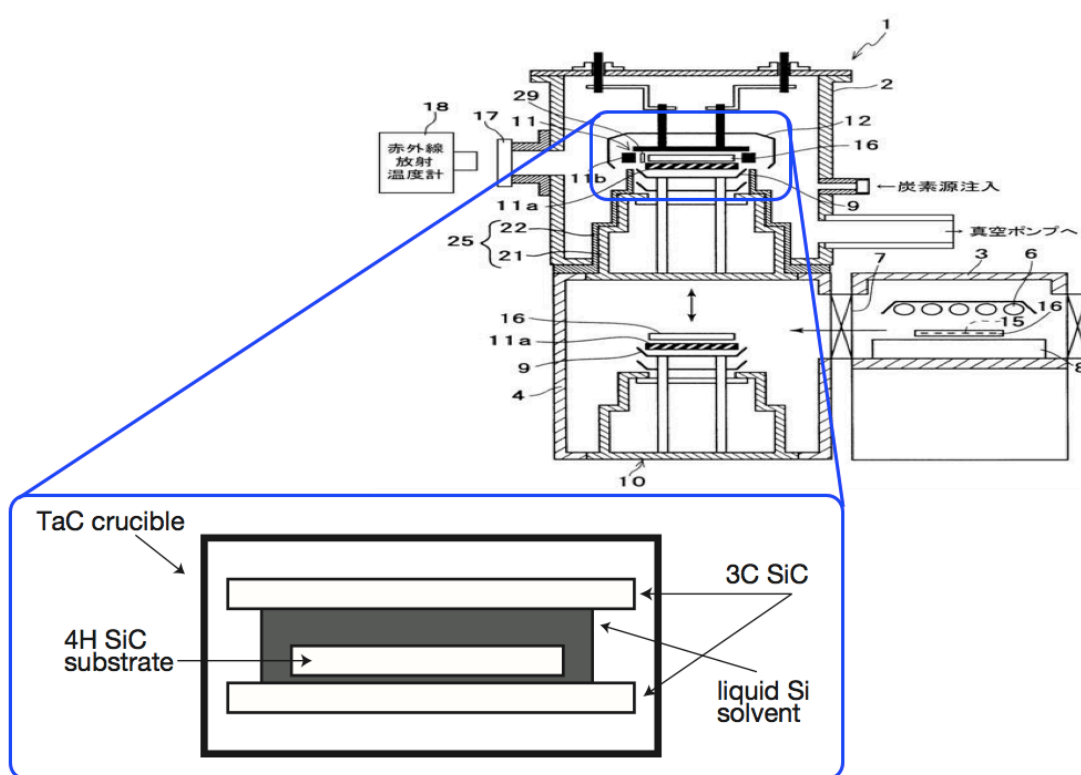


図 1.4: 準安定溶媒エピタキシー法の試料周辺の構造図 .

ステップに見られるキンク (Kink) へと到達し、結晶化する。なお、原子が互いに密に結合した特異面上では、元来、こうしたキンク位置がない。

さらに一般的な気相成長法における吸着原子のエネルギー変化について論じる。なお、本節の記述は蒸気相か液体相かという差異のみで、準安定溶媒エピタキシー法も例外ではない。蒸気相から結晶表面に入射した分子は、結晶表面と衝突をしている極めて短い時間内に、その運動エネルギーの大部分を結晶表面での熱の発生という形で失ってしまう。そのため入射分子は、表面を構成する分子との間の結合力を振り切って、蒸気相へ戻ることができず（結晶表面での入射分子の直接反射が起こらず）、いったんは結晶表面に留まる。図 1.8 は様々な状態にある吸着原子のポテンシャルエネルギー（位置エネルギー）を定性的に表したものである。蒸気相にある時のポテンシャルエネルギーを基準にして考えると、結晶表面に吸着した分子は、表面分子との結合の回復により、吸着エネルギー E_a だけポテンシャルエネルギーの低い状態にある。また、結晶表面の分子配列の周期性を反映して、吸着分子の安定位置の間には E_{sd} だけ、エネルギーの高い状態がある。図 1.7 にあるキンクに分子が到達した時、その分子が結晶相に組み込まれたとみなせるだけのエネルギー減少（昇華熱に相当し、 $\varphi_{1/2}$ と記述した）が起こる位置である。

蒸気相からやってきた入射分子は、熱という形で結晶表面に運動エネルギーを奪われて、いったんは表面に吸着するが、熱ゆらぎによって吸着エネルギー E_a 以上のエネルギーをもらえば表面から蒸気相へ、離脱していく。吸着エネルギー E_a が大きい程、また熱運動の激しさの目安である温度 T が低い程、表面からの離脱頻度は低い。したがって、吸着から離脱までに分子が表面に滞在する平均滞在時間も長くなる。

1.2.3 生成された結晶

1.2.1 節で述べた準安定溶媒エピタキシー法により生成された 4H-SiC 単結晶を図 1.9 に示した。図 1.9 はすでに、液体 Si を溶解させた状態であり、下地が 3C-SiC 多結晶、その上にキノコ様で六角形を形成しているのが 4H-SiC 単結晶である。

さらに図 1.10 は、準安定溶媒エピタキシー法により生成された 4H-SiC 単結晶の (0001) 面である。(a) の Si 面は Si 原子に覆われており、一方 (b) の C 面は C 原子に覆われている。両面共に縦横の長さは等価であるが、高さに大きな違いが見られる。C 面は Si 面に比べてステップが少なく、非常にフラットな表面となっている。一方、Si 面は C 面に比べて、非常にステップの数が多く見て取れる。なお、両表面に見られる 1 ステップの高さは等価である。本研究ではこの両表面の形状に差ができる原因の究明も目的の一つとし、5 章に記述した。

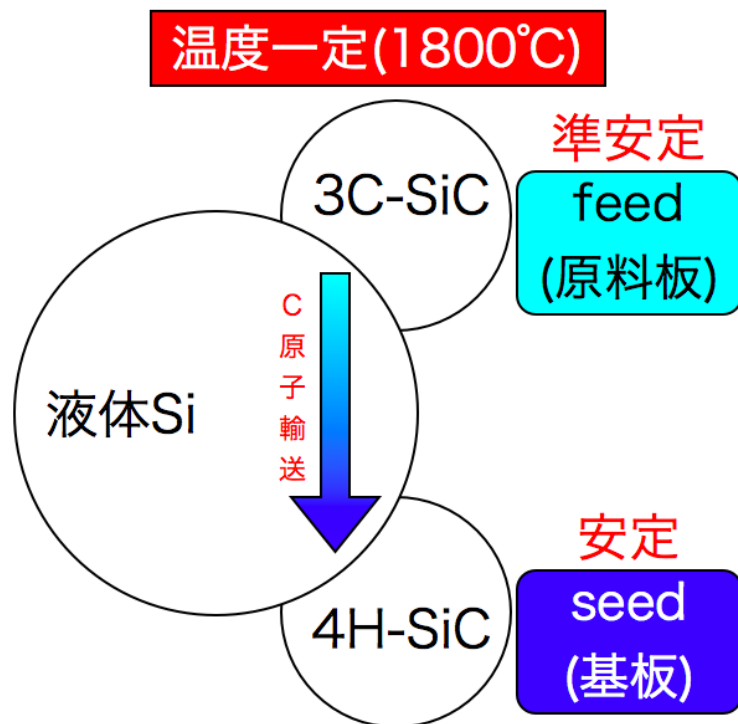


図 1.5: 準安定溶媒エピタキシー法における結晶成長の模式図 .

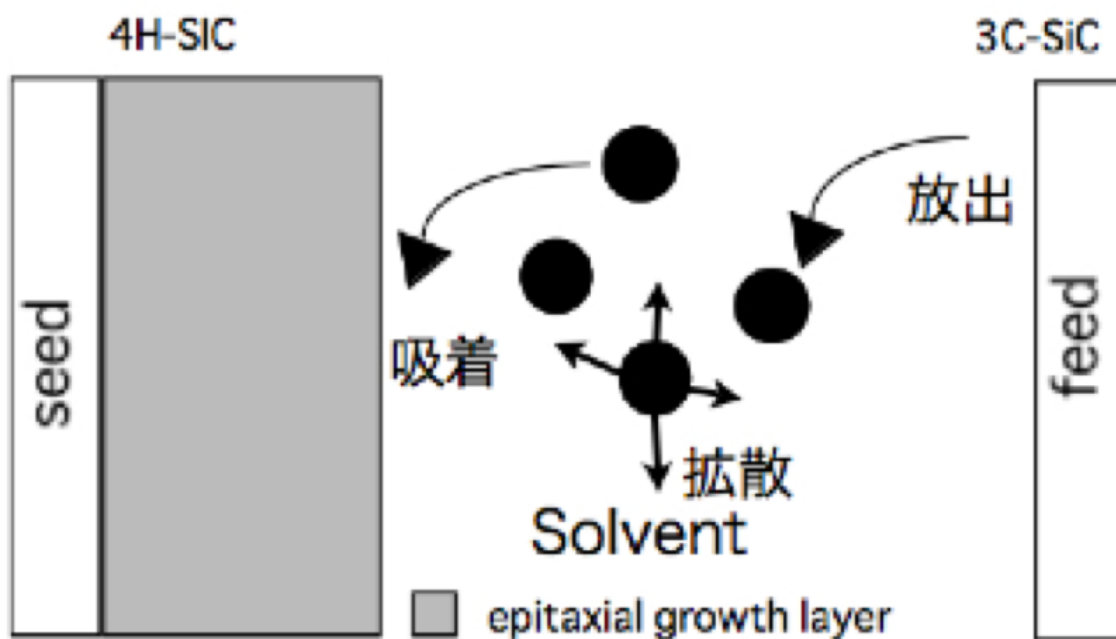


図 1.6: 結晶成長の素過程 .

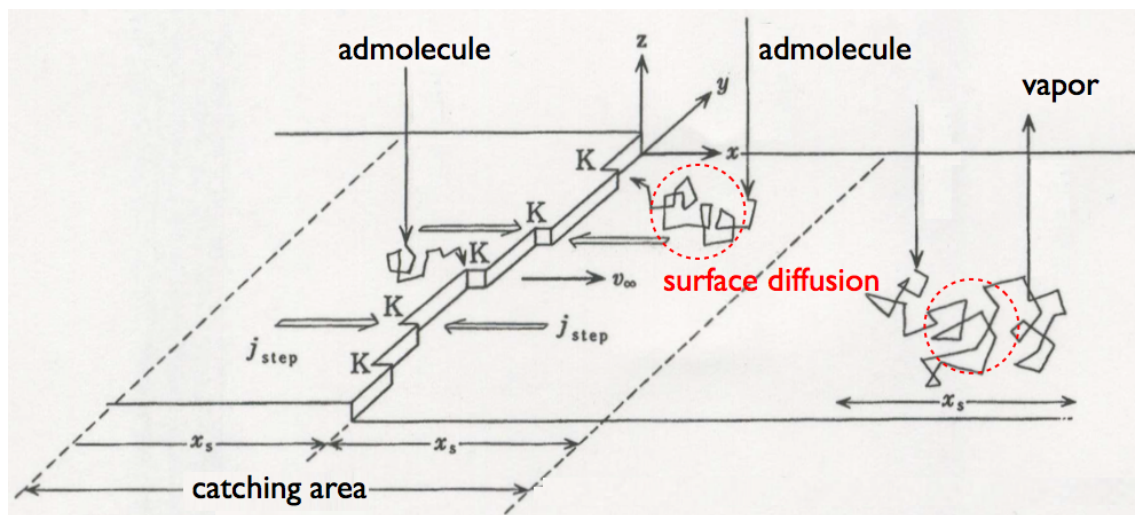


図 1.7: 吸着原子が表面拡散する様相 [5] .

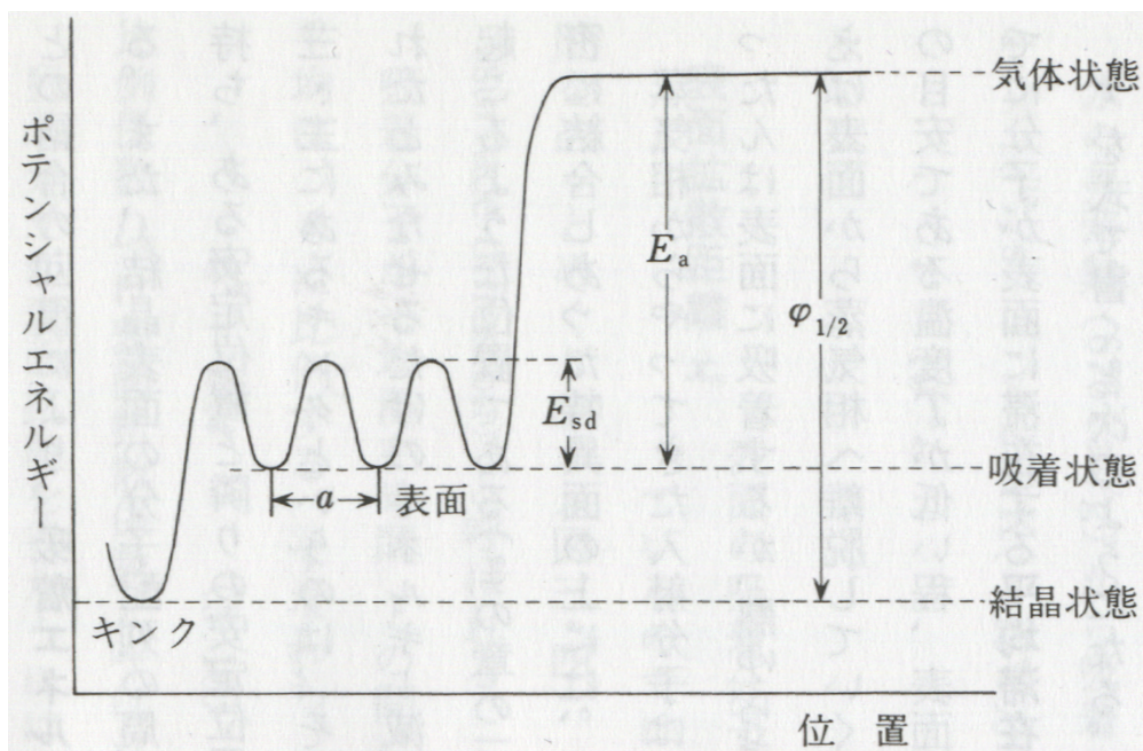


図 1.8: 様々な状態にある分子のポテンシャルエネルギー（位置エネルギー） [5] .

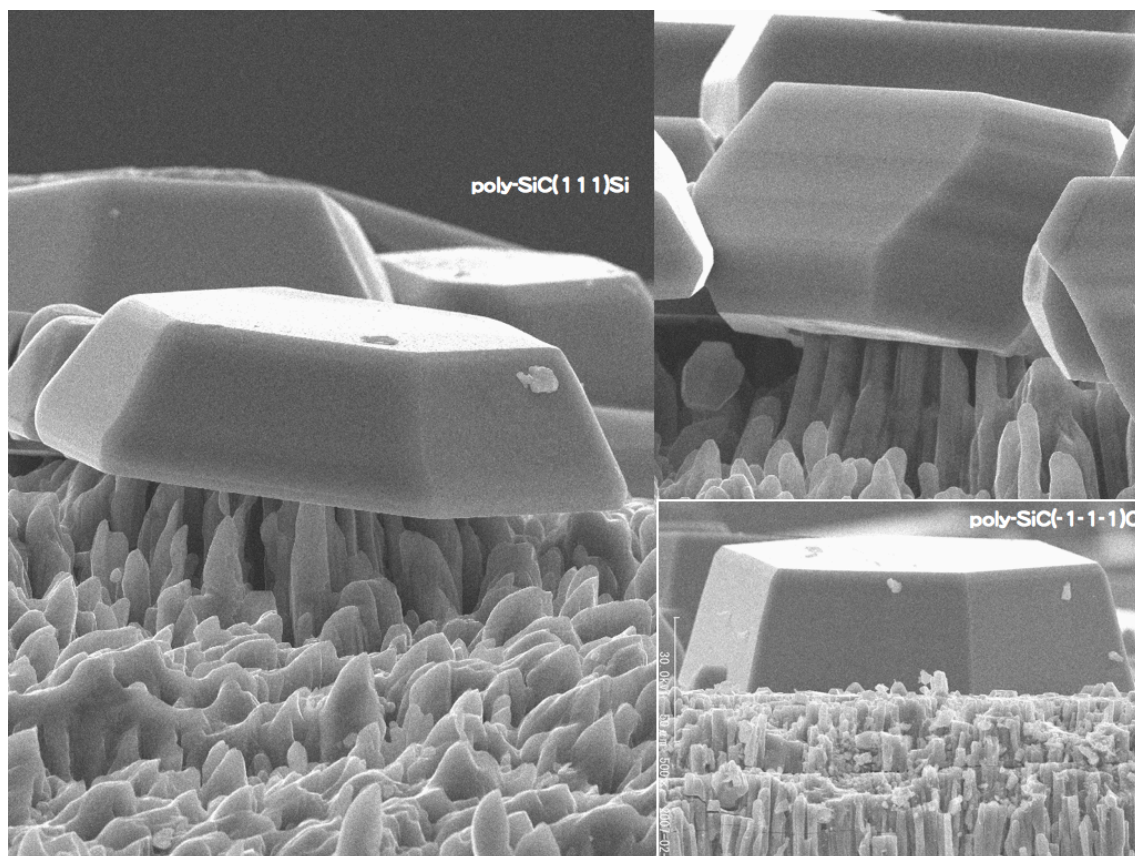


図 1.9: 準安定溶媒エピタキシー法から生成された SiC 単結晶 .

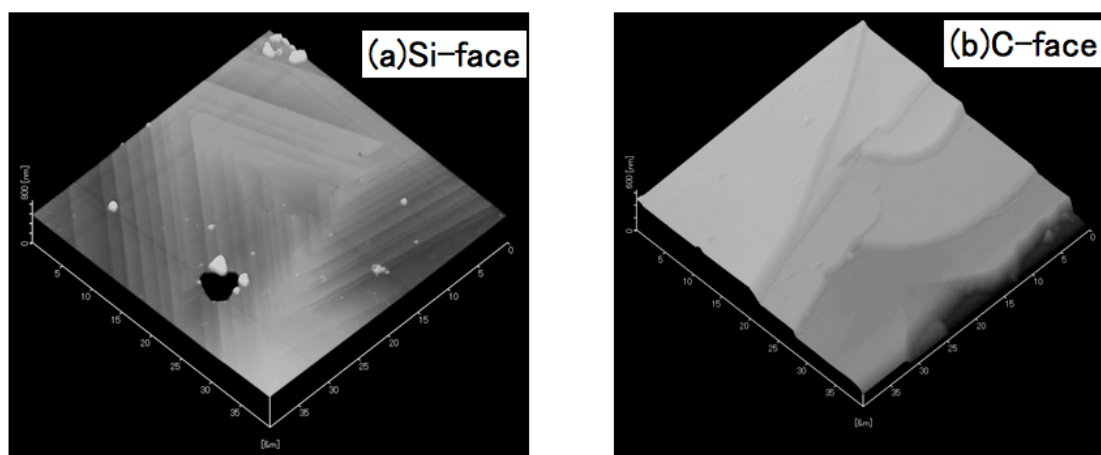


図 1.10: 準安定溶媒エピタキシー法から生成された SiC 単結晶の (0001) 面 . (a) Si 面 (b) C 面

1.2.4 特徴

ここでは準安定溶媒エピタキシー法の特徴について記述する．準安定溶媒エピタキシー法、通称 ”MSE 法” は SiC のエピタキシャル成長に対して魅力的な多くの特徴を有している．溶媒移動法と共通する特徴としては、まず seed と feed のが同じ組成から形成されているため、安定した成長が得られる．次に seed と feed のサンドイッチ構造からなるため坩堝が不必要である．また装置に移動部位がないこと等が挙げられる．

また MSE 法独自の特徴として、まず第一に 1.2.1 節で先述した結晶成長の駆動力である．次に結晶成長中に空間的にも時間的にも温度勾配がないという点が挙げられる．通常の凝固において、界面の不安定性や多結晶が現われる大きな原因のひとつは、いわゆる組成的過冷却である．これは温度勾配と濃度勾配の制御の失敗によってもたらされる．温度勾配がないため、濃度勾配のみによる成長の動力学が制御されるので、エピタキシャル成長を自動的に安定化させることが可能となる．

さらに MSE 法では溶媒である液体 Si の層が非常に薄いという点である．Si 溶媒中を炭素が拡散する間、過飽和であるため、溶媒は不安定となる．つまり、溶媒が厚くなると、4H-SiC 基板以外で核生成する機会が現われる．溶媒は核生成を抑制するために薄くしなければならない．これが溶媒を薄くする主な目的であるが、以下に示した通り、副次的な効果がいくつもある．

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

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

低い操作温度 炭素の溶解度限は、拡散長を短くすれば、高い必要がない．したがって、炭素の溶解度を十分にするために必要な操作温度を上げるという通常の操作も不必要となる．

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

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を予測することのできる第一原理計算 (First principles calculations) を用いた。原子、及び格子の入力から構築した様々なモデルに対しエネルギー計算を行った。なお、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基底・擬ポテンシャル法電子構造プログラムを用いている。この手法では、3次元周期的境界条件を満たす平面波の基底関数を用いて電子被占有の軌道を展開し、その波動関数をもとに一電子方程式を解くことにより、電子状態を求める。そもそも物理学の本質はその予測可能性にあり、座標と原子番号を与えて多電子問題のシュレーディンガー方程式を解きさえすればすべての物理力がわかるはずのものである。しかし、実際の物理系の本質は無限系であり常にある近似に基づいた解しか得られないことと、たとえ完全な解が得られたとしてもその解のもたらす情報はやはり無限にあり常に情報の縮約を行ってできるだけ少ないパラメータで系の本質を記述する作業が必要とされている [3]。物性予測の第一段階のプロセスは第一原理計算による物性のシミュレーションを行うところであり、密度汎関数法に基づく有効ポテンシャルを用いて電子状態を決定し物性予測を行っている。この第一原理計算は並列 PC クラスタを用いることによって、計算時間を早めることができる。詳しくは以下で説明する。

2.1 第一原理計算

高等学校で原子のまわりには電子が飛び回っているというモデルを一度は目にした事があるだろう。例えば、窒素原子が2個集まると、外側の電子が軌道を共有して共有結合をつくる。このような電子の振る舞いを記述するのが量子力学で、これを支配する方程式がシュレーディンガー方程式である。このシュレーディンガー方程式を正確に解いて、原子の種類だけから電子構造を求め、様々な物性を予測する計算が第一原理計算である。

2.2 シュレーディンガー方程式

大砲の弾やボール、あるいは惑星のような物体が動くとき、その動きを記述するには「位置と速度」がわかればよい。この物体は、良く知られた Newton (ニュー

トン) の運動方程式に従って、その時間的な動きの変化を追いかけることができる。この良く知られた古典的な方程式では、電子や格子の動きが説明できない事がわかって来た。20 世紀の初めに、電子は波でも粒子でもなく、両者の性質を兼ね備えた ”もの” (物質波) である事が明らかにされた。この物質波の動きを示すのが

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1)$$

であり、これがシュレディンガー方程式である。ここでエネルギー E をエネルギー準位 (energy level)、 $\psi(x)$ を波動関数 (wavefunction) と呼ぶ。なお、この方程式は波動方程式とも呼ばれている。 $V(x)$ は座標 x における粒子が感じるポテンシャルエネルギーである。 \hbar は $h/2\pi$ (h : Planck 定数) であり、 $\psi(x)$ は古典的な粒子の軌跡の概念にとってかわって、空間に分布している波を指し、その 2 乗が物質波の存在確率を表すと解釈されている [5]。第一原理計算ではシュレディンガー方程式の固有値を求めることにより、トータルエネルギーが算出される。

しかし、シュレディンガー方程式は水素原子のときだけしか解けない。つまり他の原子の時、厳密な解は算出できない。したがってその場合、近似解を求めることになる。問題はポテンシャル $V(x)$ が波動関数 $\psi(x)$ の関数であるということである。これは、電子の分布が変化すると、当然ポテンシャルも影響を受けるためである。従って、 $V(x)$ を算出するためには $\psi(x)$ を算出しなければならないし、 $\psi(x)$ を算出したかったら $V(x)$ を算出しなければならないという循環論になってしまう。第一原理計算のプロセスならば循環論で解いくということから SCF (セルフ・コンシステント・フィールド、自己無撞着) と呼ばれる方法で計算をする。SCF では、最初に答えに近いと思われる適当な $\psi(x)$ を与えて、ポテンシャルやエネルギーを計算する。次に得られたポテンシャルで波動関数 $\psi(x)$ を計算する。これを繰り返していくと、計算値の値が少なくなり、結果収束していく。そして適当な基準で、計算を終了したときの $\psi(x)$ とエネルギーで計算結果とするのが、現在のほとんどのアルゴリズムの骨格になっている。もちろん、様々な工夫がなされているので、上述のように単純ではない。ではこの一連の流れを図 2.1 に示す。このサイクル一回をイタレーションという。この場合は密度汎関数法の例なので、 ρ を引き合いにしてイタレーションをしている。最後の収束条件は別に ρ でなくてもよく、系のトータルエネルギーが落ち着いたり、イオンに働く力が落ち着いたりすることによって計算が終わる。このような感じで、収束するまでループが回り、このループをセルフ・コンシステント・ループと呼ぶ。

2.3 ポテンシャル，波動関数，エネルギーの意味

ここではポテンシャル，波動関数，エネルギーの意味について論じる。シュレディンガー方程式でも含まれるポテンシャル ($V(x)$) は座標 x において、粒子が

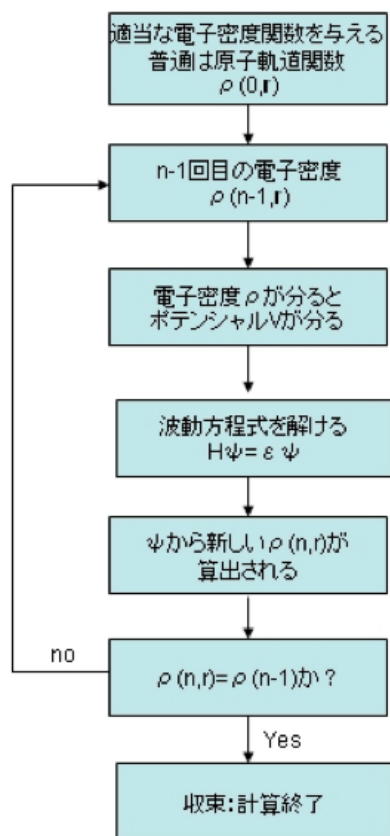


図 2.1: セルフ・コンシステント・ループの模式図

感じるポテンシャルエネルギーである．また波動関数 $\psi(x)$ は，そのものの 2 乗 ($|\psi(x)|^2$) が粒子の存在確率を示す．

ではエネルギーについて，最も簡単な例である，井戸型ポテンシャルに閉じ込められた電子をもって考える．図 2.2 に井戸型ポテンシャルと波動関数，波動関数の 2 乗を模式的に示した．図 2.2 の (a) に関して、無限の高さをもった壁の底にあ

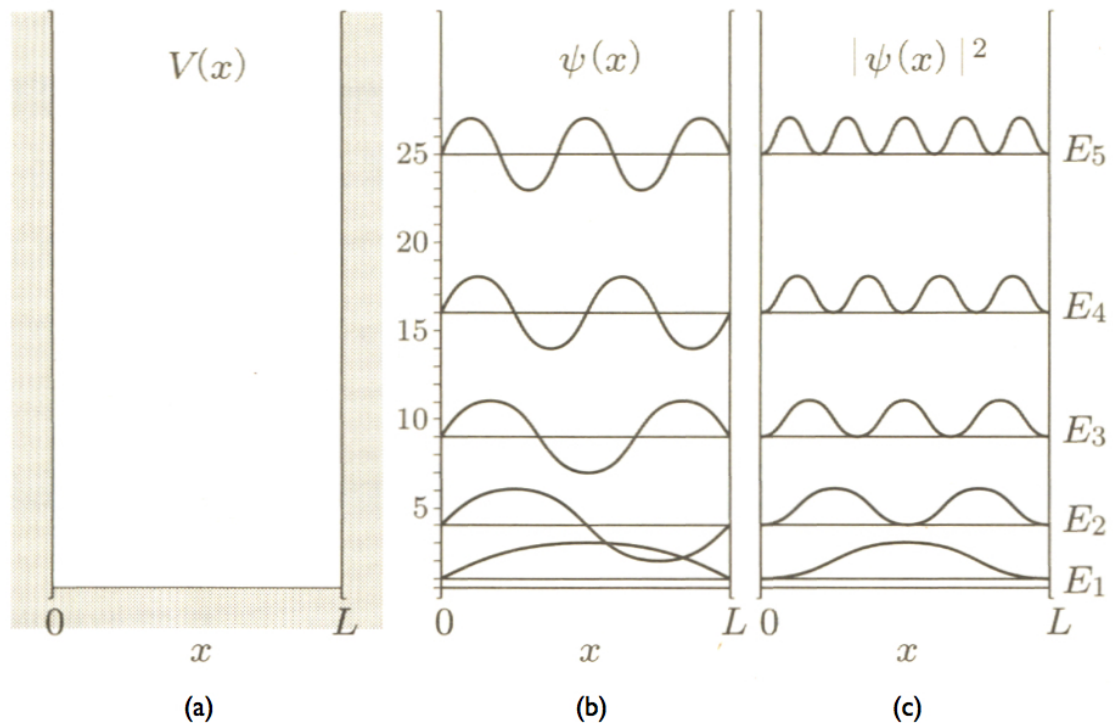


図 2.2: (a) 井戸型ポテンシャル $V(x)$ と (b) 波動関数 $\psi(x)$ および (c) $|\psi(x)|^2$ を示す模式図．それぞれのエネルギー準位 ($E_1 \dots E_5$) に対応した高さに記している．

る水の定在波，または両端を固定された弦の動きを考える．この場合のポテンシャルは

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L) \\ \infty & (\text{その他}) \end{cases} \quad (2.2)$$

で与えられる．したがって，式 (2.1) は

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.3)$$

と簡単になる．この微分方程式の一般解は， A ， B を定数として

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (2.4)$$

で与えられる．この2次微分をとると

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -Ak^2 \sin kx - Bk^2 \cos kx \quad (2.5)$$

となり， k は

$$\frac{\hbar^2}{2m}k^2 = E \quad (2.6)$$

より求められる．両端が固定されているため，

$$\psi(0) = 0 \quad \text{より} \quad B = 0 \quad (2.7)$$

$$\psi(L) = 0 \quad \text{より} \quad kL = n\pi \quad (2.8)$$

となる．これらより，系がとり得るエネルギー E_n は，

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2\pi^2}{L^2} = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (2.9)$$

に制限される．古典的な系は，任意のエネルギーをとることができるが，量子的な系は，ある決まったとびとびのエネルギーしかとることができない．これを系のエネルギー準位 ($E_1 \dots E_5$) という．図 2.2 の (b)，(c) には，こうして得られた波動関数 $\psi(x)$ とその2乗 $|\psi(x)|^2$ を，それぞれのエネルギー準位に対応した高さに示した．

第一原理計算では，シュレディンガー方程式 (式 2.1) に電子が感じるポテンシャルを入れ，電子のエネルギー準位と波動関数とを計算する．

2.4 ばねモデル

図 2.3(a) の上段は， A ， B 原子のまわりにある球対称のポテンシャルによって引きつけられた電子の軌道 (ψ_A, ψ_B) を示す．また (b) にそれぞれの電子エネルギー準位 (E_A, E_B) を示す．この2原子同士を近づけてくると電子の波動関数は重なり合い，新たな軌道 ((a) の下段) とそれに対応した準位を作る．これを結合準位 E^+ と反結合準位 E^- と呼ぶ．電子がそれぞれ1個しかない場合には，遠く離れた自由電子でのエネルギー準位と，近づくにつれて下がってくる結合軌道のエネルギー準位との差分が，分子の原子間の結合力となる．(c) はこのエネルギーの変化を模式的に示した図である．2原子が十分離れた距離でのエネルギーを基準としてゼロとすると，2原子を近づけると結合準位の低下にともなって，ある距離までエネルギーは下がってくる．近づきすぎると電子同士が重なり，反発する力が強くなる．するとエネルギーは急激に上昇する．

固体でも、2原子分子と同様の相互作用エネルギーの距離依存性が存在する．エネルギーが最も低い距離を平衡原子間距離，その時のエネルギーの値を凝集エネルギーという．また，結合エネルギー曲線の2次微分 (曲率) から固体の固さが求まる．この近傍の曲率は，ほぼ2次曲線で近似でき，このような事実から，最も単純な固体のモデルとしてばねモデル (図 2.4) が得られる．

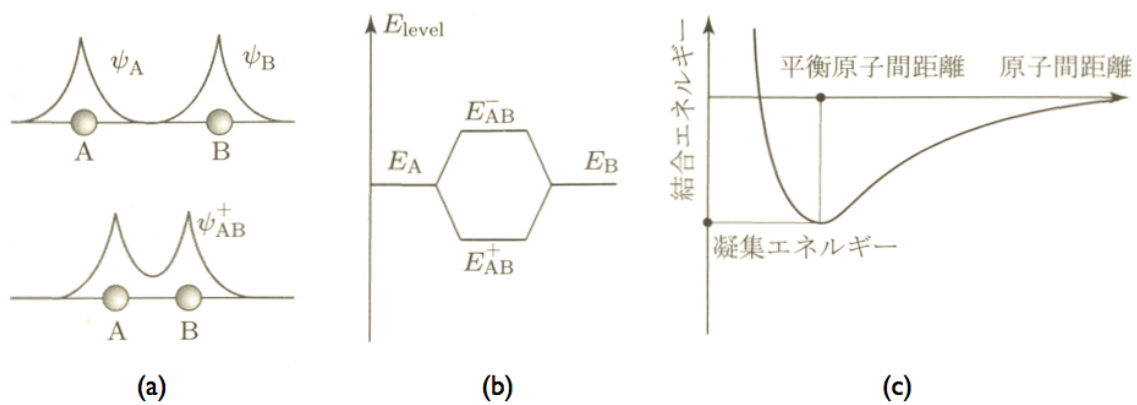


図 2.3: 2 原子分子の (a) 波動関数 , (b) エネルギー準位 , (c) 相互作用エネルギーの距離依存性 .

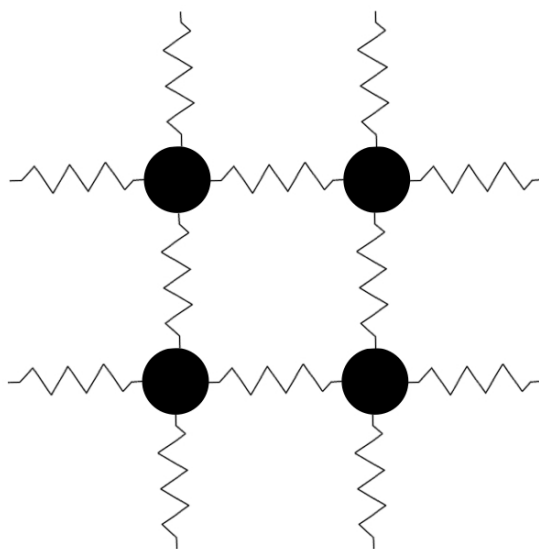


図 2.4: 固体の原子のばねモデル .

2.5 密度汎関数法

密度汎関数理論は電子系のエネルギーなどの物性を電子密度から計算することが可能であるとするのが真意である．DFT(Density Functional Theory) と略される．

このような計算が原理的に可能であることは1964年にヴァルター・コーンとピーエール・ホーヘンベルクによって示された．1965年にヴァルター・コーンとリュウ・シャムによりそれに基づいた実際の計算手法が示され応用が可能となった．

電子 N 個からなる系において，それらの電子に対する外部ポテンシャルが決まっているとする（例えば分子の原子核の配置が決まれば，それらの原子核が電子に及ぼす静電ポテンシャルは決まる．）するとその外部ポテンシャルから導かれるハミルトニアン H のシュレディンガー方程式を解けば，その外部ポテンシャルのもとで許される電子系の波動関数とそのエネルギー E の組が求まる．特に求めたい状態を許される状態の中で最もエネルギーの低い基底状態に限定し，基底状態に縮退がないとすれば（電子数と外部ポテンシャル）-（波動関数）-（エネルギー）は1対1に対応する．

一方，ある系の電子密度 ρ が決まると，それを基底状態とする外部ポテンシャルがもし存在するとすればただ1通りに定まる．（ホーヘンベルク・コーンの第1定理）．また電子数 N も電子密度を全空間に渡って積分することで求めることができる．すると先ほどの手順を踏むことで（電子密度）-（波動関数）-（エネルギー）も1対1に定まる．すなわち，ある電子系の波動関数やエネルギーは関数 ρ の関数，すなわち電子密度の汎関数である．

電子数が N となるような適当な電子密度 ρ' を仮定する．するとこの電子密度に対応する基底状態の波動関数 Ψ' が存在するとすればただ1つ定まる．この電子密度に対応する状態のエネルギーの期待値 $\langle E' \rangle$

$$\langle E' \rangle = \int \Psi'^* \hat{H} \Psi' dv \quad (2.10)$$

は真の基底状態のエネルギーよりも必ず大きい（ホーヘンベルク・コーンの第2定理）．よって電子密度についても変分原理が成立し，電子密度関数を変化させて最小のエネルギーを与える電子密度を探索することで，電子系の基底状態のエネルギーを求めることができる．

密度汎関数理論に基づいたこのような方法で電子系のエネルギーを求める方法を密度汎関数法という．3次元空間内の電子 N 個の系の波動関数は各電子について3個，合計 $3N$ 個の座標変数に依存する関数となる．一方，電子密度は電子が何個になろうとも3個の座標変数に依存するだけであり，取り扱い易さに雲泥の差がある．そのため，密度汎関数法は多電子系の物性を求める計算化学の手法として良く用いられている．

つまり，基底状態に関しては，量子力学で規定されるシュレディンガー方程式と等価である．このことから，密度汎関数理論に基づく電子状態計算は第一原理計算と呼ばれている．

2.6 PAW(Projector Augmented Wave) 法

本研究では，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2.1に示す．また，その模式図を図2.5に示す．ポ

表 2.1: 擬ポテンシャル法とフルポテンシャル法の比較．

フルポテンシャル	精度が高い 全元素対応 × 計算時間がかかるため，小さな系のみ × 原子半径等，パラメータ設定に熟練が必要
PAW 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

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2.5(a)の赤線の様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法では，図2.5(c)の青線の様に，奥底までのポテンシャルを計算する．その結果，表2.1の様な長所，短所がある．そこで，考え出されたPAW法では，図2.5(b)の緑線の様に擬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．

2.7 交換相関関数

コーン・シャム方程式には問題があり，電子交換と電子相関に由来するポテンシャル V_{xc} （交換相互作用ポテンシャル）の厳密な表式が与えられていない．この項は，本質的に電子と電子の相互作用や，自分自身の電子との相互作用もあり難しい．色々な近似法が提案されており，これがLDAとかGGAとか言われるポテンシャルになる．

LDA (Local Density Approximation, 局所密度近似) は，交換・相関項を，局所的に一樣な電子の電荷密度による交換相関エネルギー ϵ_{xc} の関数形で記述する近似である．交換・相関項 $E_{xc}[n]$ の厳密な表式を得ることは多体効果が絡むため不可

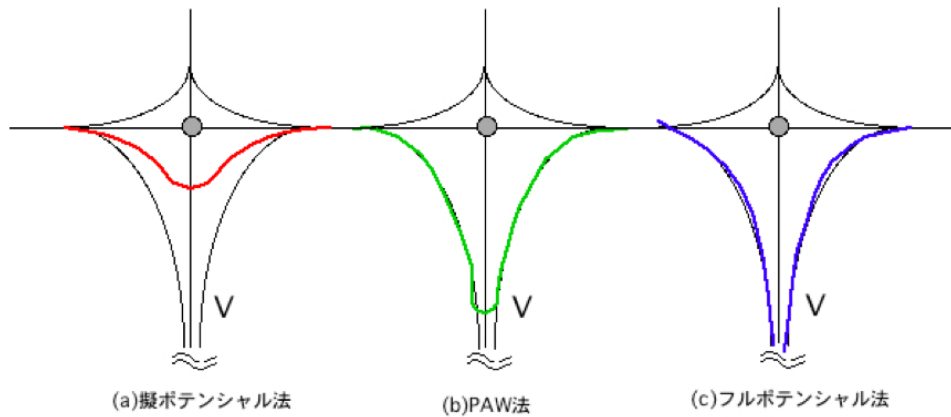


図 2.5: ポテンシャルの計算における各手法の模式図 .

能であり，次のような近似として求められる．

$$E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(r))n(r)dr \quad (2.11)$$

ここで，上式右辺の $n(r)$ は一様な電子の電荷密度（電子密度）とする．同じく右辺の ϵ_{xc} は電子密度 $n(r)$ から局所的に得られるとする．LDA は経験的にわりと現実を反映する（つまり計算と実験がよくあうと言うこと）ので多々用いられてきた．しかし，平均化した電子密度を使うので注目する電子自身との相互作用を計算してしまうなどの問題がある．また，電子・電子の相互作用が大きくなってくると計算結果がずれてくる傾向がある．このような問題を克服する手段として，GGA が提案・試行されている．GGA（Generalized Gradient Approximation，一般化された密度勾配近似）は，電子状態計算で用いられる局所密度近似を越える試みの一つである．密度汎関数法では電子間の相互作用である交換相関項は電荷密度で表現されるが，その電荷密度は一様な電子ガスとして解かれた表式を利用するのが局所密度近似である．現実の電荷密度の分布は一様でないので，この一様とする近似を超えて電荷密度の勾配の効果を導入することにより局所密度近似の精度を上げようという試みは古くからあった．1985 年，Perdew 等による改良により精度が向上し，実際のバンド計算にも利用されるようになった．この Perdew 等による改良版とそれ以降の派生版が GGA と呼ばれている．GGA により，系の凝集エネルギーなどの精度が改善された．GGA には，PW91，PBE，B3LYP など幾つかの派生版が存在する．LDA や GGA の他にも LDA+U や GW 等があるが，割愛する．

2.8 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)[4]

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

2.9 VASP の入力ファイル

VASP は先述したように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。そこで本節では VASP の設定、計算条件に関して簡単ではあるが記述する。

2.9.1 INCAR

INCAR file は VASP におけるコアなインプット file であり、パラメーターの設定によって第一原理計算の計算条件を指定することができる。実際に本研究で使った INCAR file を図 2.6 に示した。INCAR file には多くのパラメーターが記載されることがあるが、本論では特に計算に大きな影響を及ぼす可能性が高いものをいくつか取り上げ、説明していく。

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。なお、構造最適化を目的とした計算ならば Accurate と設定するのが望ましい。(default=Medium)

ENCUT

どれだけ短波長の平面波を使うかに関連するパラメーターであり、一般的にカットオフエネルギーと呼ばれる値を入力する。入力した値が大きければ大きい程、短

```

PREC = Normal
ENCUT = 400.000
NBANDS = 400
IBRION = 2
ISIF = 2
NSW = 60
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

```

☒ 2.6: INCAR file .

い波長の平面波も計算に考慮し，より精密な計算を行うことができる．詳しくは 2.9.3 節で述べる．

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．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．エラーが出た際の対処法として，OUTCAR 中に計算に必要なバンドの数が記載されているので，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))

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))

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が，収束した際にはその時点で計算は打ち切られる．(default=0)

NELM

先述したセルフコンシステントループのループする回数の上限を決定するパラメータである．NSW と同様に計算結果が収束すると，上限に達せずとも計算は修了する．(default=60)

表 2.2: ISIF(0 ~ 7) による相違点

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

NELMIN

セルフコンシステントループのループする回数の上限を決定する NELM 対して，下限を決定するパラメータである．(default=2)

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})

2.9.2 POSCAR

POSCAR file はモデルを構築する際に，ユニットセルの形状やその中にある原子位置を決定し， x, y, z 軸のベクトルや原子配列，原子緩和などを決定できるファイルである．本研究でも利用した POSCAR file を例として図 2.7 に示した．なお，Si が 64 原子，C が 49 原子で構成されている SiC のモデルの POSCAR file であ

る．赤で囲まれた箇所は格子の倍率を表し，青は格子の基本並進ベクトルを表している．格子の倍率が 1.1 や 1.2 と記述すれば基本並進ベクトルは全て 1.1 または 1.2 倍され，格子を膨張（x 軸，y 軸，z 軸方向に等倍）させることができる．基本並進ベクトルは 1 行目が x 軸，2 行目が y 軸，3 行目が z 軸方向のベクトルを表している．緑の箇所は原子数を表し，64 が Si の原子数，49 が C の原子数を表している．最後に黄色の箇所は各原子の座標を表しており，上から 64 行は Si 原子，65 行目以下 49 行（最下行まで）は C 原子の座標を表している．これが一般的な POSCAR file である．

次に各原子を個別に緩和させたい場合の POSCAR file を図 2.8 に示した．先ほど論じた POSCAR file に水色の箇所を追加すると各原子個別の緩和を実現することができる．また桃色と灰色の部分と比べると，桃色の部分の原子は緩和を行わないのに対し，灰色の記述がなされている原子は z 軸方向にのみ緩和を行う．この機能が実装されていることから全ての原子を z 軸方向にのみ緩和させる，いくつかの原子だけすべての方向に緩和を行う等の細かい設定が可能となっている．

```
yosuke Si64 C65 4H-SiC 0 0 1 Si _face 4x
1.0
12.320000000000000 0.000000000000000 0.000000000000000
-6.159999740000000 10.669433130000000 0.000000000000000
0.000000370000000 0.000000640000000 20.100000000000000
64 49
Selective dynamics
Direct
0.000000000000000 0.000000000000000 0.750000000000000
0.000000000000000 0.000000000000000 0.500000000000000
0.0833333300000021 0.1666666699999979 0.6250874999999994
0.1666666699999979 0.0833333300000021 0.3750874999999994
0.000000000000000 0.250000000000000 0.750000000000000
0.000000000000000 0.250000000000000 0.500000000000000
:
0.750000000000000 0.750000000000000 0.656250000000000
0.750000000000000 0.750000000000000 0.406250000000000
0.8333333300000021 0.9166666699999979 0.5313374999999994
0.500000000000000 0.500000000000000 0.312500000000000
```

○：格子の倍率
 ○：基本並進ベクトル
 ○：各原子数
 ○：原子座標

図 2.7: POSCAR file .

2.9.3 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．ひとつのモデルの中に 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．先述したが

```

yosuke Si64 C65 4H-SiC 0 0 1 Si _face 4x
1.0
  12.320000000000000  0.000000000000000  0.000000000000000
 -6.159999740000000  10.669433130000000  0.000000000000000
  0.000000370000000  0.000000640000000  20.100000000000000
64 49
Selective dynamics
Direct
  0.000000000000000  0.000000000000000  0.750000000000000 F F F
  0.000000000000000  0.000000000000000  0.500000000000000 F F F
  0.0833333300000021  0.1666666699999979  0.6250874999999994 F F F
  0.1666666699999979  0.0833333300000021  0.3750874999999994 F F F
  0.000000000000000  0.250000000000000  0.750000000000000 F F F
  0.000000000000000  0.250000000000000  0.500000000000000 F F F
      ⋮
  0.750000000000000  0.750000000000000  0.656250000000000 F F F
  0.750000000000000  0.750000000000000  0.406250000000000 F F F
  0.8333333300000021  0.9166666699999979  0.5313374999999994 F F F
  0.500000000000000  0.500000000000000  0.312500000000000 F F F

```

- ：各原子における緩和手法の記述
- ：x軸方向-緩和しない，y軸方向-緩和しない，z軸方向-緩和しない
- ：x軸方向-緩和しない，y軸方向-緩和しない，z軸方向-緩和する

図 2.8: 各原子毎の厳密な緩和を実現する POSCAR file .

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、INCAR file での操作の方が容易である。

cut-off energy

カットオフエネルギーは、平面波でどこまで細かい波動関数を再現するかを制御する。なお、収束を考えると相当大きなエネルギーまでとる必要がある。波動関数を色々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（つまり大きいカットオフエネルギー）の平面波を使うのが望ましい。

以下にカットオフエネルギーの数式を記述したが、カットオフエネルギーの値を上げると、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。

$$N_{PW} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e E_{cut}}{\hbar^2} \right)^2 \quad (2.12)$$

さきほど、INCAR file で直接的に指定できると言ったが、INCAR file の PREC を操作することにより、式 (2.12) の右辺を操作する事も可能である。

2.9.4 OUTCAR

OUTCAR file は計算終了後に作成されるファイルである。このファイルに有用なデータが出力されている。例えば、2.9.1 節の NBANDS でも述べたが、計算に必要なだった（計算した）バンドの数が記載されている。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時には、大変有用である。

2.9.5 KPOINTS

k 点メッシュは 3 次元空間で表される。また、区切り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ほうがよい。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 を変化させても収束を調べても、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いといけない。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いし， k 点の変化によって時間や精度が変化してくるので，でき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．

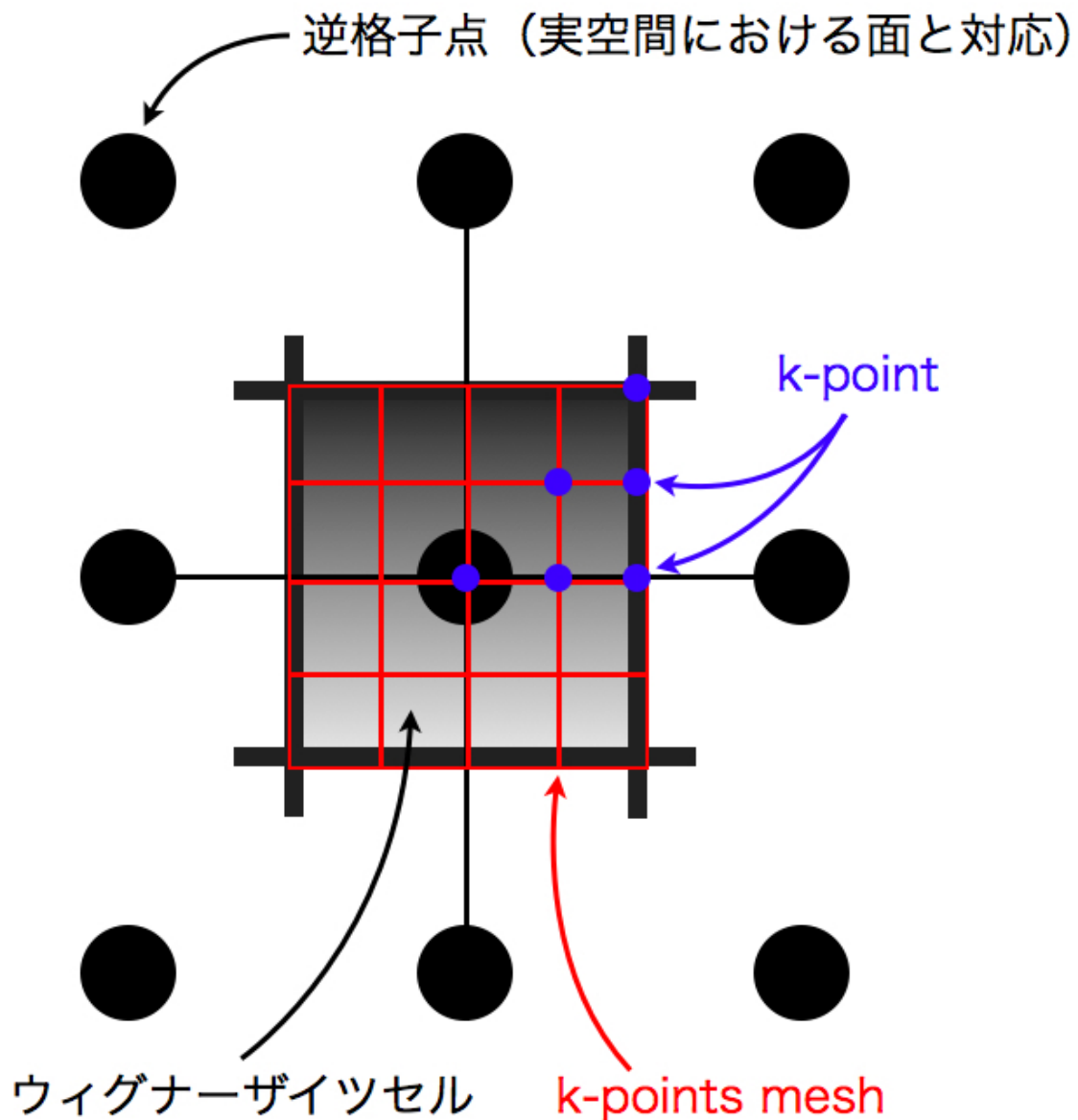


図 2.9: 正方格子における k -points mesh

2.10 Phonon 分散曲線

次節では Phonon-DOS 法について論述する前に Phonon 分散曲線について論述する．というのも，一言で述べると Phonon-DOS とは Phonon 分散曲線を積分し，

導出する．したがって Phonon 分散曲線の理解なしでは，Phonon-DOS 法の理解を得られない．では Phonon 分散曲線が視覚化される逆格子空間から順に見ていこう．

2.10.1 実空間と逆格子空間の波動

Phonon とは，振動を量子化したものであり，主に結晶中での格子振動を表す．図 2.10 に Phonon 分散曲線を示した．これは 3C-SiC 単結晶の格子モデルの分散曲線を表しており，逆格子空間において視覚化されている．ここではまず，前知識として必要な逆格子空間，そして実空間の波動の差異について述べる．次に Maple を利用して実際に Phonon 分散曲線を視覚化していくが，その下準備としてオイラーの公式，Verlet 法について述べる．

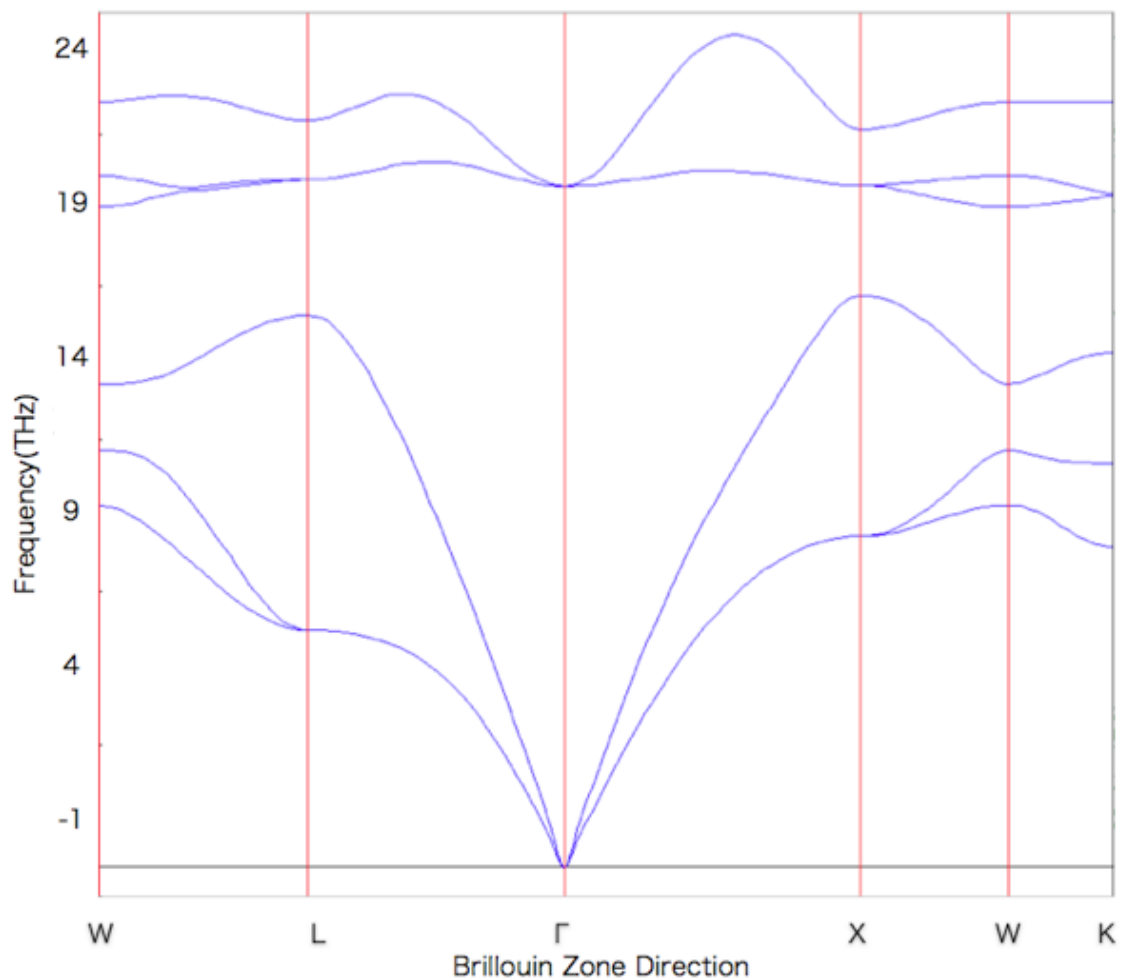
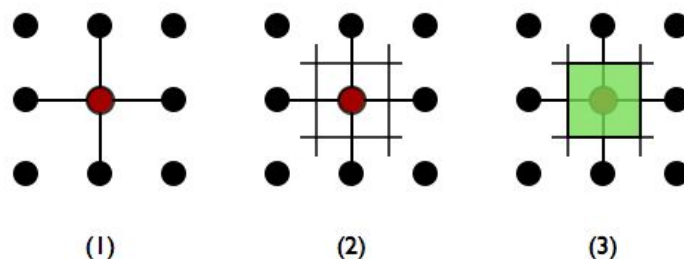


図 2.10: 3C-SiC の Phonon 分散曲線．

逆格子空間

Phonon 分散曲線を理解するためには、実空間と逆格子空間の関係を前知識として知る必要がある。ここでは、逆格子空間について説明する。逆格子とは、実在の結晶において定義される面を逆空間における格子点として扱う概念である。逆格子空間を二次元の座上軸で表すと、横軸がブリルアンゾーンにおける座標に対し、縦軸はその座標に対する運動量の周波数を表している。ブリルアンゾーンは逆格子空間におけるウィグナー・ザイツセルと定義される。なお、格子点と格子点を結ぶ線分の垂直二等分線で囲まれた領域における最小のセルのことをウィグナー・ザイツセルという。具体的な例として正方格子を図 2.11 に挙げ、ブリルアンゾーンの形として、面心立方格子 (fcc) 構造と体心立方格子 (bcc) 構造を図 2.12 に示す。



- (1) 中央の格子に注目し、隣り合う格子をそれぞれ直線で結ぶ。
- (2) 各直線の垂直二等分線を引く。
- (3) 垂直二等分線で囲まれた範囲がウィグナー・ザイツ・セルである。

図 2.11: ウィグナー・ザイツセル

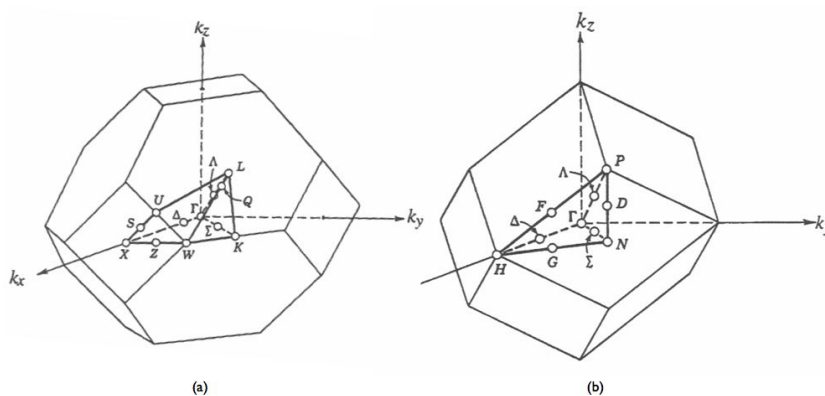


図 2.12: ブリルアンゾーン (a) fcc 構造 (b) bcc 構造

実空間と逆格子空間の波動の差異

ではここでいったん実空間に戻ろう，実空間における物理現象の波を表す図 2.13 では，横軸が時間に対し，縦軸は原子の運動の基準からの変位を表している．以下が，図 1.2 に対応する高校物理で習う一般的な波の式である [1] ．

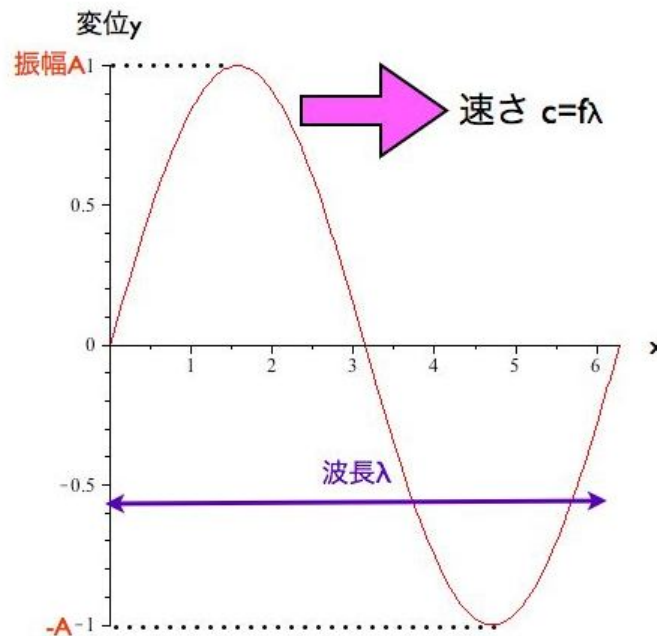


図 2.13: 実空間における 1 次元の正弦波

$$y = A \sin \left\{ 2\pi \left(ft - \frac{x}{\lambda} \right) \right\} \quad (2.13)$$

ここで， y ; 変位， A ; 振幅， f ; 振動数， t ; 時間， x ; x 軸上でのある点 x の位置， λ ; 波長と表す．そこで，等速円運動の基礎公式である， $\omega = 2\pi f$ を用いる (ω は角振動数)．最も基本的な正弦波 ($y = \sin \theta$) における 1 波長の長さは 2π である (波数は 1 である)．したがって，1 波長の長さが λ である波の波数を k とすると， $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ と書けるので，この 2 式を (1.1) に代入すると，

$$y = A \cos(\omega t - kx) \quad (2.14)$$

となる． y は位置 x と時間 t の関数である．一般的に，位置は位置ベクトルで表されるが，三角関数の中身はベクトルで表示できない．よって，方向を持たない量を持つスカラーに直す必要があり，位置ベクトルと別のベクトルを掛け合わせると，内積を作ることができる．つまり，式の中の波数は，波が進む向きを向いたベクトルを表すので，波数ベクトルとし，位置ベクトルと波数ベクトルの内積で波の式が立てられることになる．

また，Phonon 分散曲線の横軸は，図 2.14 のようにブリルアンゾーンの対称点の記号と対応している．つまり，実空間における結晶の周期性を，逆格子空間の概要によって捉えられ，Phonon 分散曲線を描くために必要な知識となる．

オイラーの公式

ここでは，厳密的に証明を行い，オイラーの公式を導出するのではなく，波動の概念から説明する．2.10.1 節で，1 次元の正弦波の式があったが，これは三角関数で表されている式である．この三角関数の式から指数関数 e の式へ変換する．そこで考えるのが，複素平面である．まず，複素平面の座標は，横軸が実数，縦軸が虚数 i を取る．次に 1 つの複素数 C を，原点を支点とする 1 本のベクトルとして表すと図 2.15 となり，横軸成分を a ，縦軸成分を b を用いると，

$$C = a + ib \quad (2.15)$$

と表すことができる．さらに，複素数のある点を $e^{i\theta}$ とおき，三角関数の座標表現で，横軸とのなす角を θ とおき，長さが 1 のベクトルとして考えると，ベクトル C は，

$$C = \cos \theta + i \sin \theta \quad (2.16)$$

と書ける．また，複素ベクトルの長さを C の長さを r ，横軸とのなす角を α とすると， C は $e^{i\alpha}$ を用いて， $C = re^{i\alpha}$ と変形することができる．つまり，

$$\begin{aligned} e^{i\theta} C &= e^{i\theta} re^{i\alpha} = re^{i\theta} e^{i\alpha} \\ &= re^{i(\theta+\alpha)} \end{aligned}$$

となる．このベクトルは，長さが r で，横軸とのなす角が $\theta + \alpha$ であるので，結局は，

$$e^{i\theta} C$$

となる．要するに，長さは同じだが，ベクトル C から，さらに角度を θ 回転したベクトルとなり，図 2.16 にそれを表す．結果的に， $e^{i\theta}$ を掛けると， θ 回転する操作になるということである．

以上のことをふまえると，

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (2.17)$$

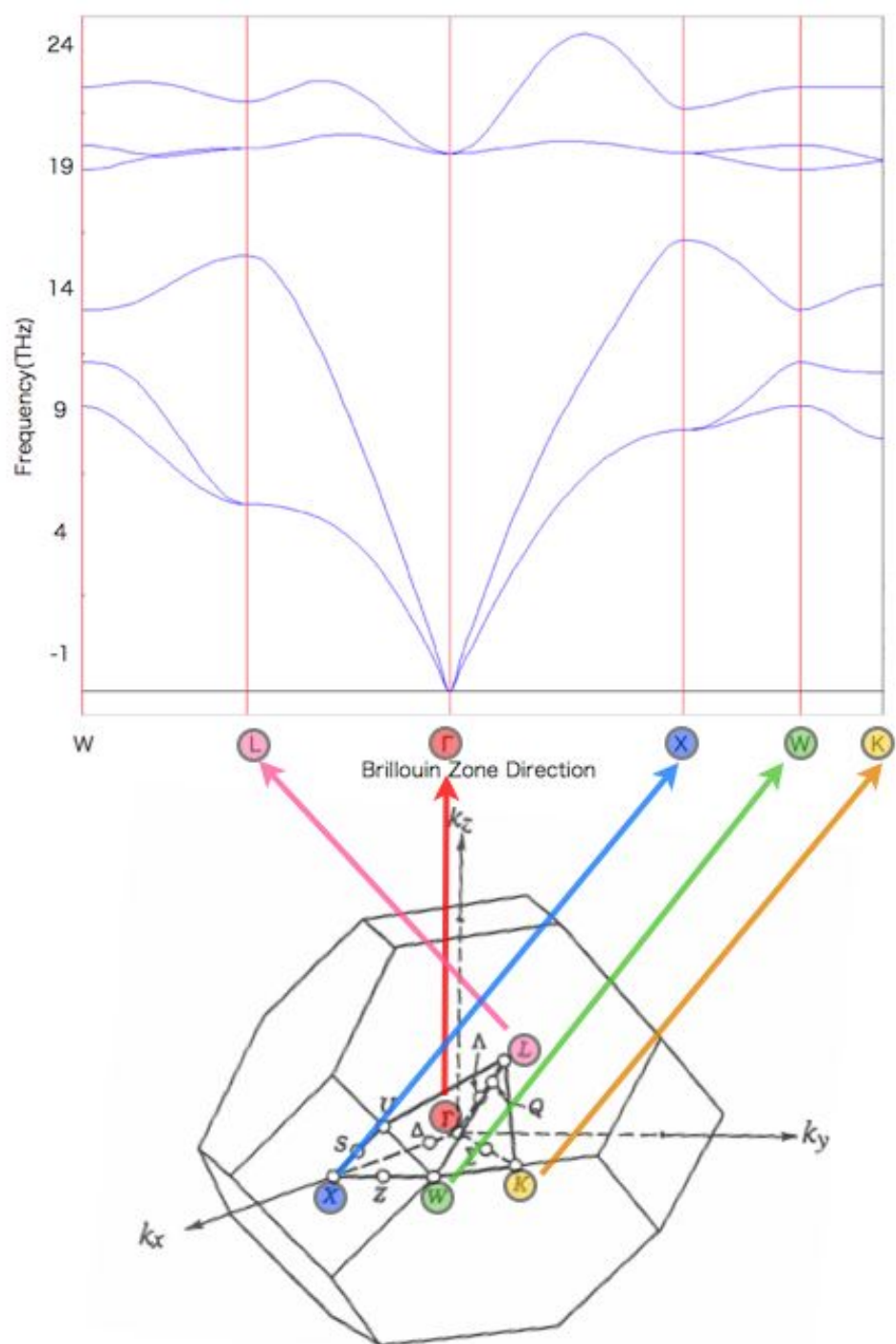


図 2.14: Phonon 分散曲線の横軸とブリルアンゾーンの対称点

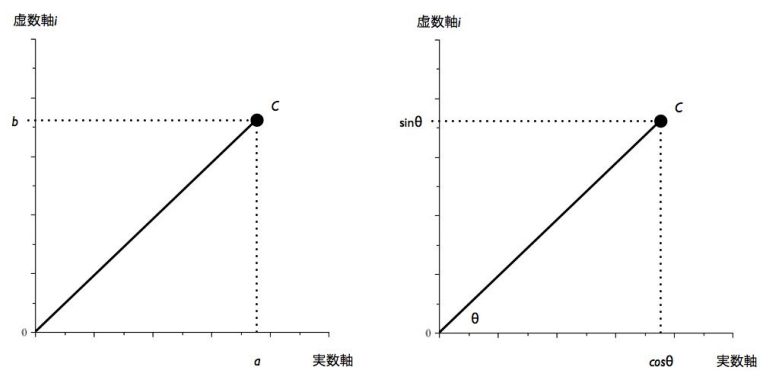


図 2.15: 複素数平面

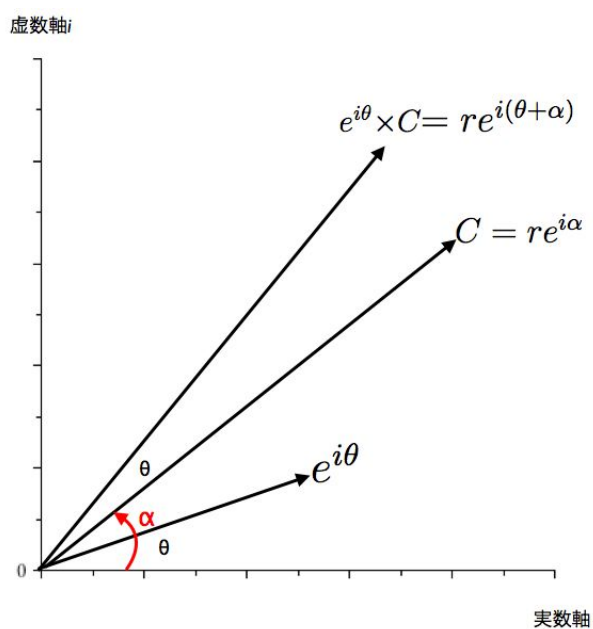


図 2.16: θ 回転したときのベクトル

と書け，これをオイラーの公式と言う．これは，以後本研究の物理計算の式変形に使用する．

Verlet 法

Verlet 法 (ヴェルレ法) とは，分子動力学法の方法の一つである．分子動力学法とは，原子を準備し，1つ1つの原子に対して，ニュートンの運動方程式を適用する．それを順次数値的に解くことによって，すべての原子の動きを追跡する方法であり，Verlet 法では，原子と原子に働く力をもとに原子を逐次的に動かす方法である．実際の計算方法を以下に示す．

Verlet 法の計算では，テイラー展開を使う．

$x=a$ におけるテイラー展開

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \cdots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n + \cdots \quad (2.18)$$

まず，直接原子の位置の時間発展を求める差分方程式を作る．原子の位置を r_i ，時間を t ，微小時間を h とし，時刻 $(t+h)$ と時刻 $(t-h)$ における原子の位置 $r_i(t \pm h)$ をテイラー展開すると，

$$r_i(t+h) = r_i(t) + h \frac{dr_i(t)}{dt} + \frac{1}{2!} h^2 \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} + \frac{1}{3!} h^3 \frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} + \cdots \quad (2.19)$$

$$r_i(t-h) = r_i(t) - h \frac{dr_i(t)}{dt} + \frac{1}{2!} h^2 \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} - \frac{1}{3!} h^3 \frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} + \cdots \quad (2.20)$$

を得る．テイラー展開の h の2次以上の項は無視し，式 (2.5) と式 (2.6) の和をとると，

$$r_i(t+h) + r_i(t-h) = 2r_i(t) + h^2 \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \quad (2.21)$$

となる．これに，原子 i に働く力を f_i ，原子の質量を m とし，ニュートンの運動方程式， $f_i = m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2}$ を合わせると，

$$r_i(t+h) = 2r_i(t) - r_i(t-h) + \frac{f_i h^2}{m_i} \quad (2.22)$$

と作られ，これは時刻 $t+h$ における位置を表している．この代数方程式にしたがって原子の運動を追跡する．式 (2.8) を見ると，原子の新しい位置を求めるには，時間的に一つ前の原子の位置を，二つ前の原子の位置を知る必要がある．しかし，これでは，原子の初期配置をしても，次の原子の位置が求められないので，もう一つの代数方程式を求める必要がある．よって，式 (2.5) と式 (2.6) の差，

$$r_i(t+h) - r_i(t-h) = 2h \frac{dr_i(t)}{dt} \quad (2.23)$$

を取る．ここで，位置を微分すると速度ベクトル v_i が求められるので， $\frac{dr_i(t)}{dt} = v_i$ を用いると，

$$v_i = \frac{r_i(t+h) - r_i(t-h)}{2h} \quad (2.24)$$

と書ける．これによって時刻 t における速度が分かる．さらに，これをはじめの代数方程式 (2.8) に代入すると，

$$r_i(t+h) = r_i(t) + hv_i + \frac{h^2}{2m_i} f_i(t) \quad (2.25)$$

を得る．この式では，新しく原子の位置を求める際に，時間的に一つ前の原子の座標が分かる．したがって，式 (2.11) を使うと，初期配置をしてから次の原子の位置を求めることができる [3]．

レナード-ジョーンズポテンシャル

レナード-ジョーンズポテンシャルとは，2つの原子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを表す経験的なモデルの一つであり，一般系は次の式で表される．また図 2.17 にレナード-ジョーンズポテンシャルを示す．

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.26)$$

ここで，縦軸 u はポテンシャルエネルギー，横軸 r は原子間距離である．レナー

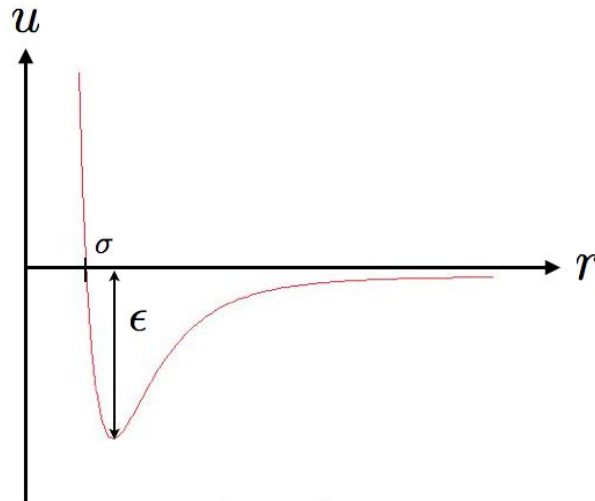


図 2.17: レナード-ジョーンズポテンシャル．

ド-ジョーンズポテンシャルは長さ ϵ とエネルギー σ という2つのパラメータを持つ

ている．これと，次数 p, q を定めることによって，レナード-ジョーンズポテンシャルが求まり，ここでは， $p = 12, q = 6$ とすると，

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.27)$$

とおける．パラメータ ϵ は， $u(r)$ の極小点でのポテンシャルの深さである．極小は， $r = 2^{1/6}\sigma$ のところに生じる．ポテンシャルに生じる力¹はポテンシャルを微分することで得られる．

$$F(r) = -\frac{d}{dr}u(r) = 4\epsilon \left(12\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - 6\frac{\sigma^6}{r^7} \right) \quad (2.28)$$

なお，Verlet 法で用いる原子間に働く力は，レナード-ジョーンズポテンシャルにより算出する [3][7]．

運動方程式

物体に力を作用すると，力の方向に順方向の加速度が生じる．質量 1kg の物体に 1m/s^2 の大きさの加速度を生じさせるときの力の大きさを 1N とし，力を F ，質量を m ，加速度を a として，次のように表す．

$$F = ma \quad (2.29)$$

今回は，原子の動きを簡単なバネモデルで表した際に用いた．今後原子の振動の様子は，この基本方程式であるニュートンの運動方程式を用いて考える．

フックの法則

今回は，バネモデルに用いて，原子に働く力とバネの弾性力のつり合いを利用する．バネの弾性力の大きさは，バネの伸びまたは縮みに比例し，このことをフックの法則 (図 2.18，図 2.19) と言う．

$$F = -Cu \quad (2.30)$$

ただし，バネの弾性力の大きさを $F[\text{N}]$ ，バネの自然長からの伸びまたは，平衡位置の点からの変位を $u[\text{m}]$ ，バネ定数は C とおく．

一次元調和振動子

一次元調和振動子とは，ばねモデルを用いた物体の振動のことであり，例として水平バネ振り子 (図 2.20) を挙げる．力の大きさは，フックの法則で用いる力と同様だが，力は常に振動の中心の 0 の向きに働き，その大きさは中心からのずれに比例した復元力が働く．運動によって一次元，二次元，三次元調和振動子がある．

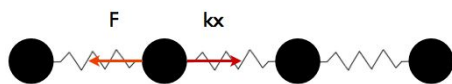


図 2.18: フックの法則

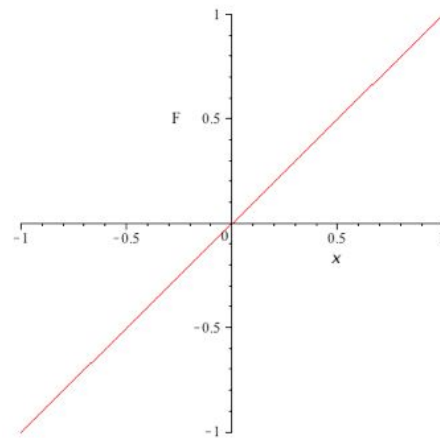


図 2.19: フックの法則の F - x のグラフ

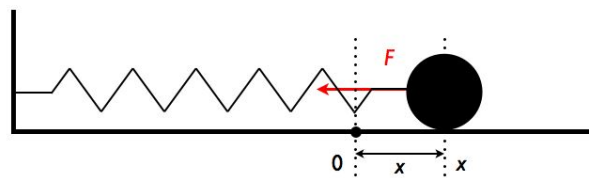


図 2.20: 一次元調和振動子

連成振動

2.4.1 節の一次元調和振動子において，2 つ以上の振動系が互いに力を及ぼし合っ
て運動することを連成振動と言う．その最も単純な振動として，2 つの原子の運動
をバネでつながっているように考えた連成振動のばねモデル (図 2.21) を用意する．



図 2.21: 連成振動のばねモデル

2.10.2 1 原子規則格子

酸素分子や窒素分子は，化学式では O_2 ， N_2 と書け，これは，酸素原子や窒素原
子の 2 つの同原子から成り立っている．原子が規則的に配列しているものを規則
格子と呼ぶ．

Maple によるプログラムの作成

実空間による原子の振動のシミュレーションはすべて Verlet 法で Maple を用い
て行った．今回は 2 原子分子のシミュレーションを例としてそのスクリプトを以
下に示す．

```
>restart;
>with(plots):
>with(plottools):

>nmax:=300:
>with(plots):
>Fmax:=100:
>speed:=proc() evalf(1*rand()/(10^12-1)); >end proc;

>init:=[[1,[2,0],[speed(),speed()],[2,3]],[2,[3,0],[speed(),speed()],
    [1,4]],[3,[1,0]],[4,[4,0]]]:
>init;

[[1, [2, 0], [0.3957188605, 0.1931398164], [2, 3]], [2, [3, 0],
    [0.02242417046, 0.8001874845], [1, 4]], [3, [1, 0]], [4, [4, 0]]]
```

```

>tmp:=[]:
>for i from 1 to 4 do
    tmp:=[op(tmp),[init[i][2][1],init[i][2][2]]];
    x[i]:=init[i][2][1];
    y[i]:=init[i][2][2];
>od:
>for i from 1 to 2 do
    vx[i]:=init[i][3][1];
    vy[i]:=init[i][3][2];
    ax[i]:=0;
    ay[i]:=0;
>od:
>pointplot({op(tmp)},symbol=circle,symbolsize=30,color=blue);

>force:=proc(dx,dy)
>global Fmax;
local x0,r2,rm2,rm6,KK,fxij,fyij;
>x0 := -1.122462048;
>r2:=dx*dx+dy*dy;
>rm2:=1/r2/(x0*x0);
>rm6:=rm2*rm2*rm2;
>KK:=24*rm6*(2*rm6-1)*rm2;
>fxij:=KK*dx;
>fyij:=KK*dy;
>[Fmax*fxij,Fmax*fyij];
>end:
>Force:=proc()
>local i,j,dx,dy,tmp,jj;
>global x,y,ax,ay;
>for i from 1 to 2 do
    ax[i]:=0;
    ay[i]:=0;
>od;
>for i from 1 to 2 do
    for j from 1 to 2 do
        jj:=init[i][4][j];
        dx:=x[i]-x[jj];
        dy:=y[i]-y[jj];
        tmp:=force(dx,dy);

```

```

    ax[i]:=ax[i]+tmp[1];
    ay[i]:=ay[i]+tmp[2];
    od;
>od;

>end:
>Verlet:=proc()
>local ke,i;
>global x,y,ax,ay,vx,vy,dt,dt2,yy1,yy2;
>for i from 1 to 2 do
    x[i]:=x[i]+vx[i]*dt+0.5*ax[i]*dt2;
    y[i]:=y[i]+vy[i]*dt+0.5*ay[i]*dt2;
    vx[i]:=vx[i]+0.5*ax[i]*dt;
    vy[i]:=vy[i]+0.5*ay[i]*dt;
>od;
>yy1:=[op(yy1),y[1]];
>yy2:=[op(yy2),y[2]];
>Force();
>for i from 1 to 2 do
    vx[i]:=vx[i]+0.5*ax[i]*dt;
    vy[i]:=vy[i]+0.5*ay[i]*dt;
>od;
>end:
>show_conf:=proc(x,y)
>local tmp,i;
>tmp:=[];
>for i from 1 to 4 do
    tmp:=[op(tmp),[x[i],y[i]]];
>od;
>pointplot({op(tmp)},axes=BOXED,symbol=circle,symbolsize=30,color=blue);
>end proc;
>dt:=0.01;
>dt2:=evalf(dt^2);
>tmp1:=[];
>yy1:=[];
>yy2:=[];
>for i from 1 to nmax do
>for j from 1 to 2 do
    Verlet();

```

```
>end do;
>tmp1:=[op(tmp1),show_conf(x,y)];
>end do;
```

このシミュレーションを行った結果を図 2.22 に示した .

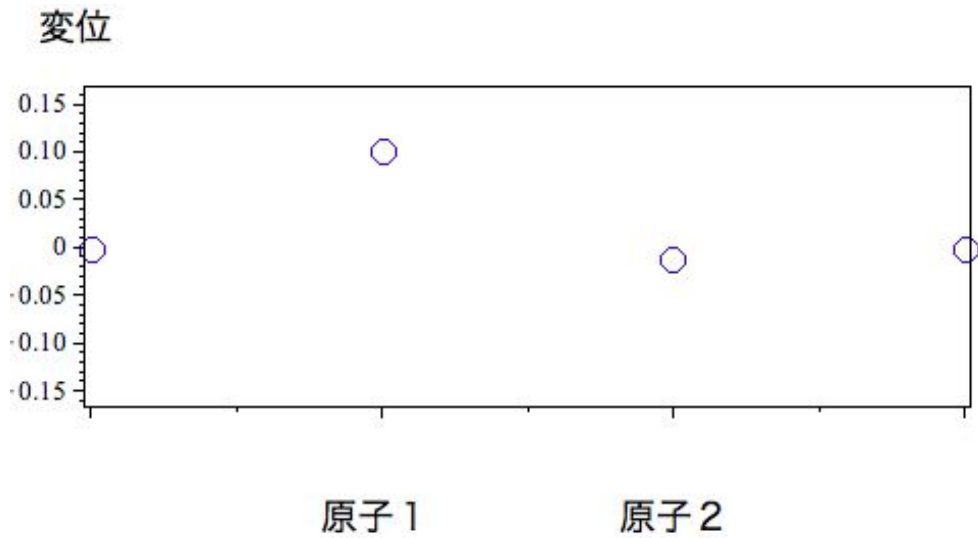


図 2.22: 連成振動のシミュレーション .

2 原子分子

まず , 両端を固定した 2 原子分子のバネモデル図 2.23 を用意する .

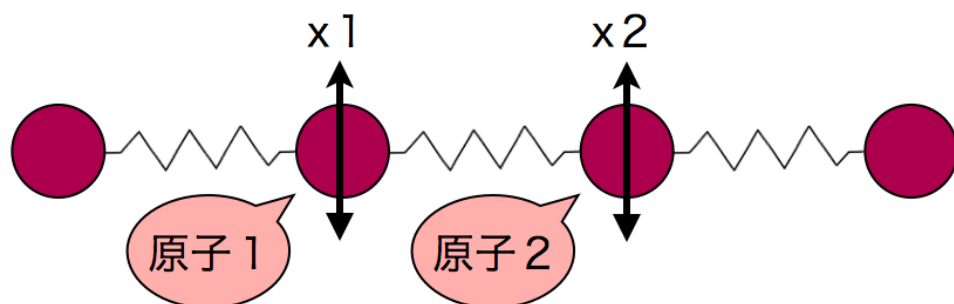


図 2.23: 2 原子分の連成振動

次に , 真ん中の 2 つの原子に対して Verlet 法を用いて動かす . そして , その 2 つ

の原子の動きがどういった変化をしているかを Maple を用いてシミュレーションを行い，縦軸を基準点からの変位，横軸を時間とし，時間が変化すると変位はどのように変化するのかを原子 1，原子 2 を共にグラフ図 2.24 に表した．

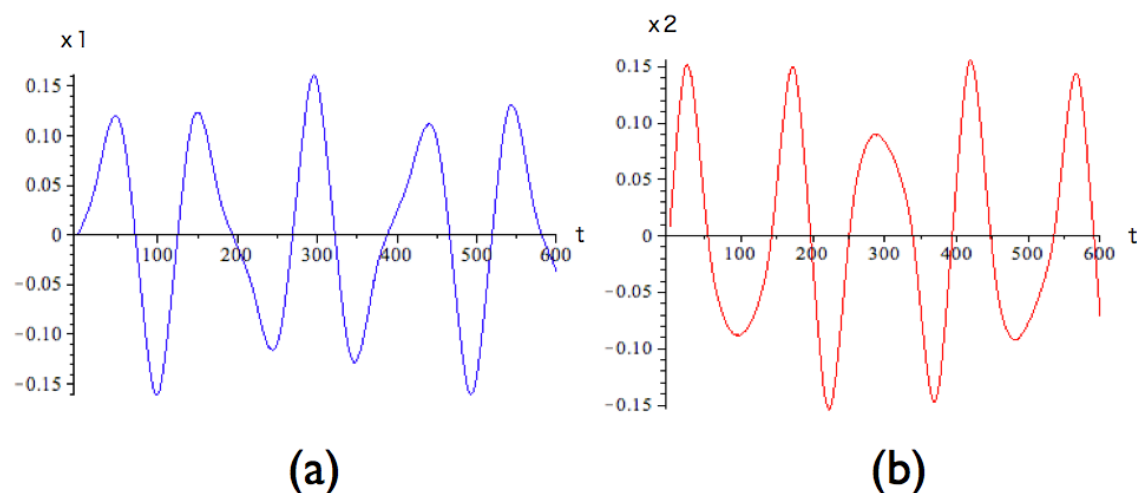


図 2.24: 2 原子分子の振動の時間経過．(a) 時間毎の x_1 の変位 (b) 時間毎の x_2 の変位

さらに，よりグラフを分かりやすく描くために，この 2 つの解について調べると，それぞれ下の図 2.25 のようなバネの動きをすることが分かる．この 2 つの解はそれぞれ独立していて，これらの重ね合わせ（和，差）を行うと，1 つの単振動と見なすことができる．それをグラフ化したものが図 2.26 であり，単原子分子の振動と見なせることから，これを基準振動という．

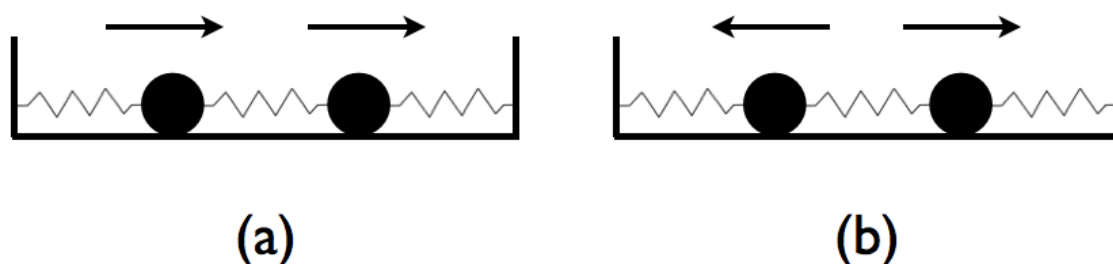


図 2.25: 進行方向が (a) 等しい (b) 異なる基準振動．

ここで，座標軸の x 軸を x_1 ， y 軸を x_2 として，時間の変化と共に点の軌跡を取

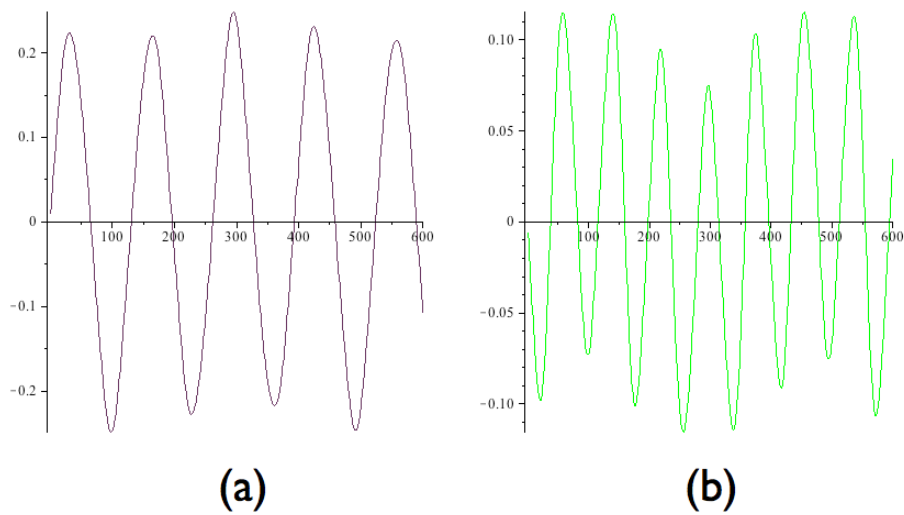


図 2.26: 基準振動のグラフ . (a) x_1+x_2 (b) x_1-x_2

る．また，基準振動を表すように，普通の座標を変換する． $Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}x_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}x_2$, $Q_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}x_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}x_2$ とおくと，それぞれ図 2.27 が得られる．ここで Q_1, Q_2 で表された座標のことを基準座標と呼ぶ．この軌跡は，ランダムに動いていた点がきれいな形になり，整数比のリサージュ図形によく似た形状を示している．リサージュ図形とは，互いに直角方向に振動する二つの単振動を合成して得られる平面図形のことを言う [2] ．

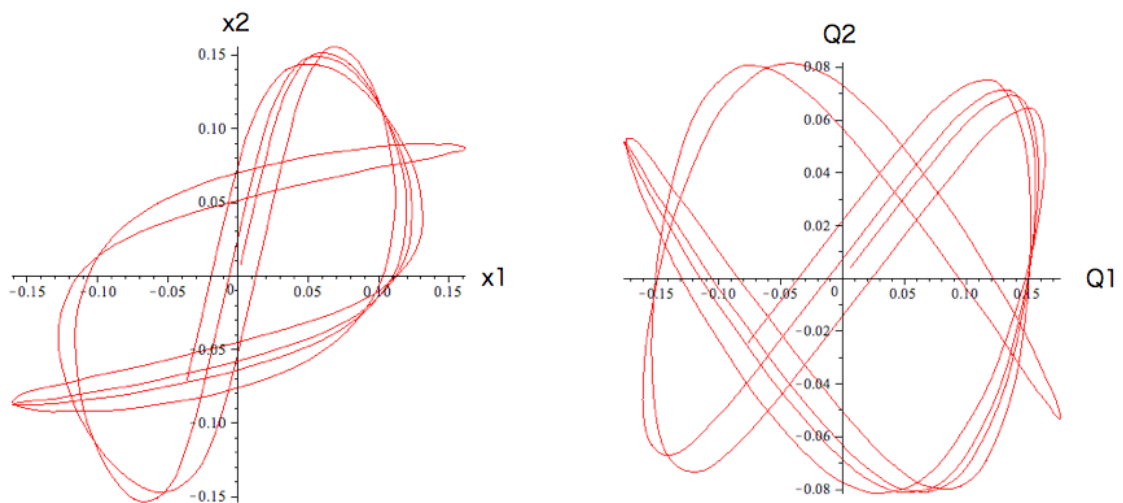


図 2.27: 変位の座標による軌跡 . (a) 座標 (b) 座標

3 原子分子

2 原子分子と同様に、バネモデル図 2.28 を用意する。

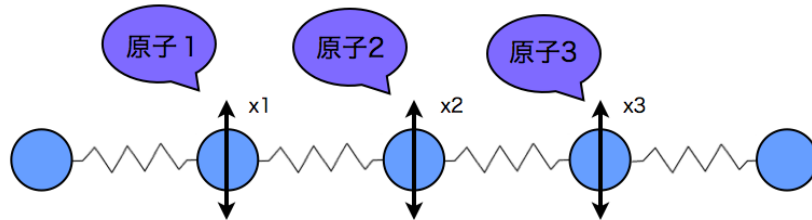


図 2.28: 3 原子分子の連成振動。

そして、シミュレーションを行い、時間経過と共に、変位 x_1 , x_2 , x_3 がそれぞれどのように変化するかをグラフ図 2.29 に表した。

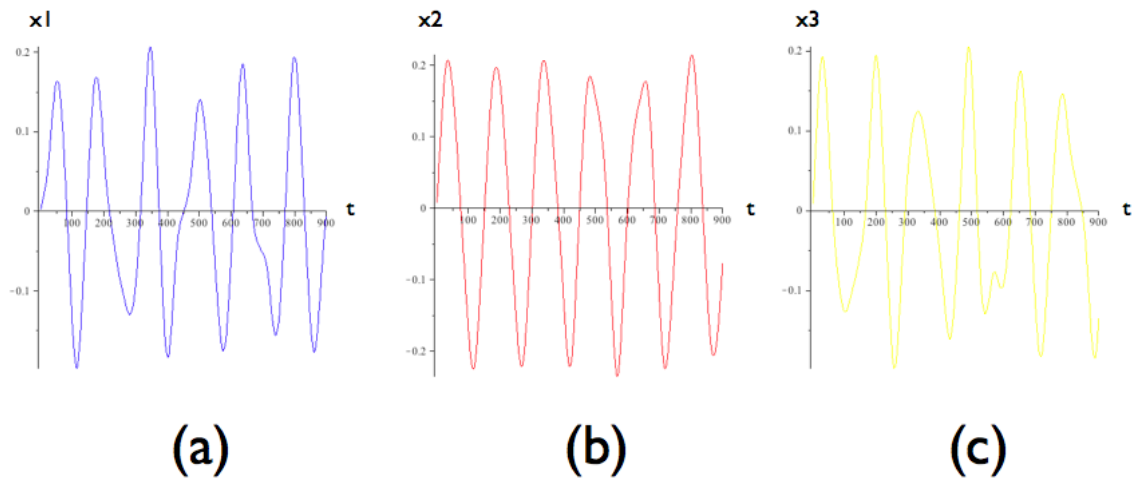


図 2.29: 3 原子分子の振動の時間経過。(a) 時間毎の x_1 の変位 (b) 時間毎の x_2 の変位 (c) 時間毎の x_3 の変位

ここで、2 原子分子と同様に、基準座標 $Q_i(t) = A_i \cos(\omega_i t + \alpha_i) (i=1, 2, 3)$ を導

入すると，一般解は，

$$\begin{aligned}x_1(t) &= \frac{1}{2}Q_1(t) + \frac{1}{\sqrt{2}}Q_2(t) + \frac{1}{2}Q_3(t) \\x_2(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}Q_1(t) - \frac{1}{\sqrt{2}}Q_3(t) \\x_3(t) &= \frac{1}{2}Q_1(t) - \frac{1}{\sqrt{2}}Q_2(t) + \frac{1}{2}Q_3(t)\end{aligned}\quad (2.31)$$

と求まり，図 2.30 に基準振動を示した [4]．

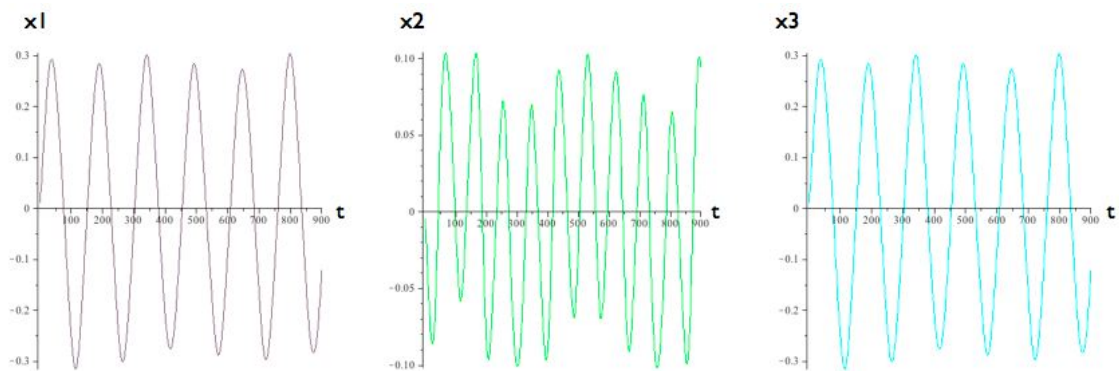


図 2.30: 3 原子分子の基準振動

N 原子分子

まず N 原子のバネモデル図 2.31 を用意する．

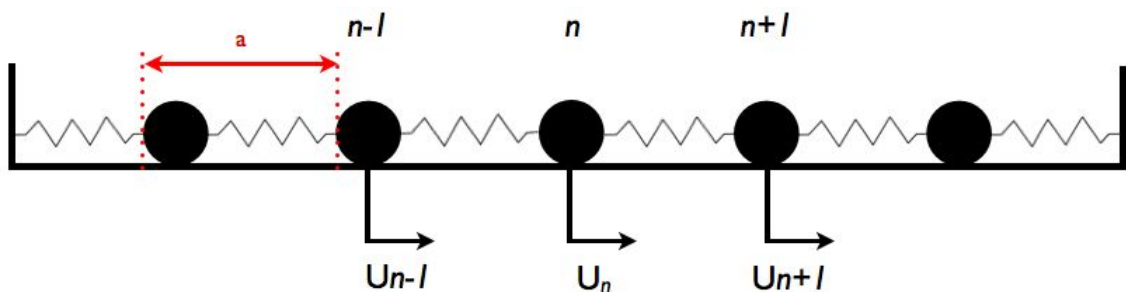


図 2.31: N 原子分子のバネモデル．

ここで，原子 n に対して注目し，運動方程式を立てる．ニュートンの運動方程式

とフックの法則を用いると，

$$ma = -Cu \quad (2.32)$$

が成り立つ．左辺の加速度は，位置を時間で2階微分でき， n 番目の原子の平衡位置の点からの変位を U_n とし，右辺を示すと，次のようになる．

$$m \frac{d^2 U_n}{dt^2} = C(U_{n-1} + U_{n+1} - 2U_n) \quad (2.33)$$

1つの原子が振動すると，その隣の原子も振動し，これは，結晶中を伝搬する波動となるので，方程式に解が存在すると考えられる．そこで，進行波の解を

$$U_n = A \exp^{i(\omega t - kna)} \quad (2.34)$$

とする．これは，1.2節で波の式を $y = A \sin(2\pi(ft - \frac{x}{\lambda}))$ とおいていたのを指数関数に変換したものである．この解を用いると，他の変位もそれぞれ， $U_{n+1} = \exp^{ika} U_n$ ， $U_{n-1} = \exp^{-ika} U_n$ となる．ただし a は，質点間の距離である．また，式(2.1)の左辺の $\frac{d^2 U_n}{dt^2} = -\omega^2 U_n$ となるので，これらを(2.1)に代入すると，

$$m(-\omega^2 U_n) = C(\exp^{-ika} U_n + \exp^{ika} U_n - 2U_n) \quad (2.35)$$

となる．オイラーの公式 $e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \sin \theta$ と三角関数の半角の公式 $\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{1 - \cos \theta}{2}$ を用いると，

$$\omega = 2\sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (2.36)$$

となる．この角振動数 ω と波数 k の関係式を分散関係という．この式の縦軸を ω ，横軸を k とおく．なお，この横軸を k で表すことで今までの実空間から逆格子空間に移行することとする．分散関係のグラフを以下の図 2.32 に示す．

鎖と弦

ここで N 原子分子 2.33 を考える．先ほどの分散関係の式(2.5)において， $\omega_j = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$ としたとき．波数 k を $k_j = \frac{j\pi}{(N+1)a}$ とする．両端を固定しているので，境界条件 $U_0 = U_{N+1} = 0$ を考慮する．原子 N に注目し，波を複素数で表すと指数関数になることを用いて，この解を $U_n = c \exp^{i(kna)}$ とする． c は振幅であり， $+c$ と $-c$ があるので， $U_n = c_1 \exp^{i(kna)} + c_2 \exp^{-i(kna)}$ とする．このとき， $n = 0$ での境界条件は， $U_n = c_1 + c_2 = 0$ となるので， $c_2 = -c_1$ とすると，境界条件は満たされる．すると， n 番目の変位は，

$$U_n = c_1 \exp^{i(kna)} - c_1 \exp^{-i(kna)} \quad (2.37)$$

となり，オイラーの公式を当てはめ，式変形すると，

$$U_n = 2ic_1 \sin(kna) \quad (2.38)$$

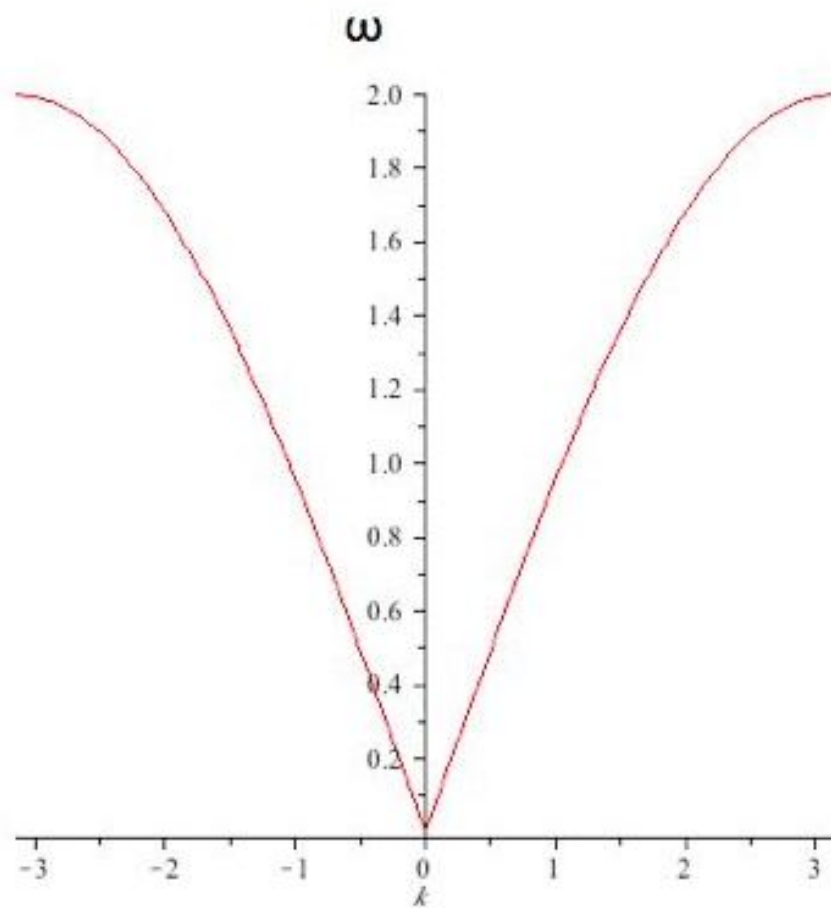


図 2.32: 分散関係 .

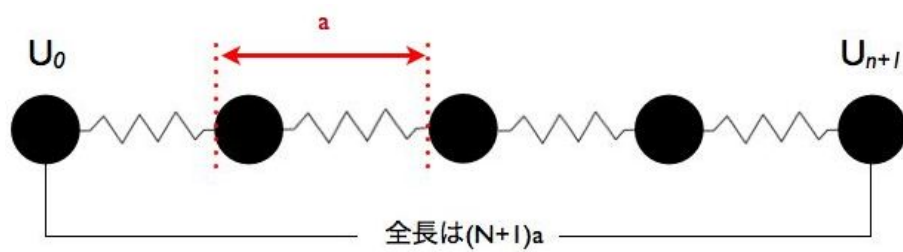


図 2.33: 両端を固定した N 原子分子 .

となる．ここで境界条件の n が 0 番目と， $n+1$ 番目の値を代入すると， $U_n = 0$ ， $U_{n+1} = 2ic_1 \sin(k(n+1)a) = 0$ となる． U_{n+1} の式が満たされるためには，任意の整数を j とすると， $k(n+1)a = j\pi$ とすればよく，これを k について解くと， $k = \frac{j\pi}{(n+1)a}$ となる．よって以上のことをまとめると， j 番目の基準振動は，

$$\omega_j = 2\sqrt{\frac{C}{m}} \sin \frac{j\pi}{2(N+1)} \quad (2.39)$$

となる．そこで，式 (2.8) の N に数値を代入し，分散関係の図 2.34 を描く．その際，Maple を用いたので，スクリプトを以下に示す．なお，分散関係については次節で論述する．

```
>restart;>with(plots):
>k:=j*Pi/2/((N+1)*a);
>p1:= -2*sqrt(C/m)*abs(sin(k*a/2));
>p2:=N->2*sqrt(C/m)*abs((sin((j*Pi/2/((N+1)*a)*a)/2)));
>C:=1;m:=1;
>plot([p2(2),p2(3),p2(8),p2(10),p2(100)],j=0..5*Pi,p2=0..3);}
```

原子が N 個では，原子が無数にあるので，図 2.35(鎖) とみなすことができる．さらに，式 (2.8) において，原子の数 N を限りなく無限大に，原子と原子の間の距離 a を近づけると，図 2.36(弦) のようにつながる．

分散関係

分散関係は，固体中の波動の性質を知る上で重要な事柄である．ここで鎖と弦に関する分散関係を描くと 2.37 となる．

分散関係の式を導くために，鎖は N 原子分子と見なすので，式 (2.5) と同様に表される．一方，弦においては， N 原子分子の N が無限に増えることを意味する．つまり， N が十分に大きいとして近似を行う．以下は近似の仕方である．

$ka \ll 1$ のとき，波の基本公式の $v = f\lambda$ を用いて， $v = \frac{\omega}{k}$ と表される．この ω に鎖の分散関係である式 (2.5) を代入すると，

$$v = \frac{1}{k} 2\sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (2.40)$$

となる．これに式変形をし，

$$v = \sqrt{\frac{C}{m}} \frac{\left| \sin \frac{ka}{2} \right|}{\frac{ka}{2}} a \quad (2.41)$$

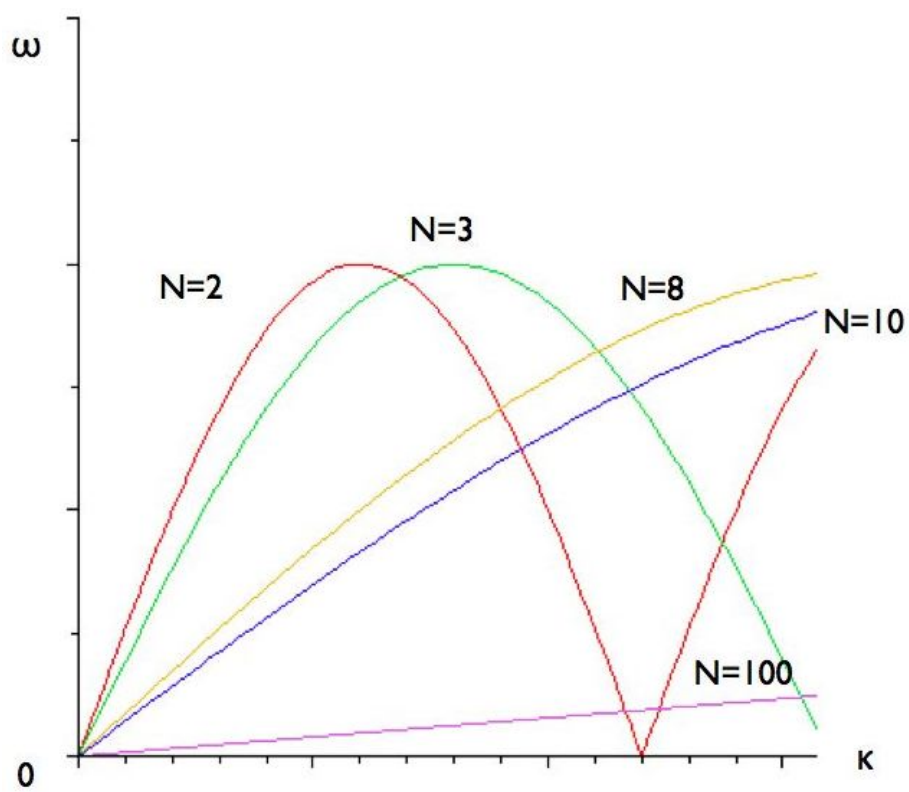


図 2.34: N の数値を変えた際の分散関係 .



図 2.35: 鎖 .

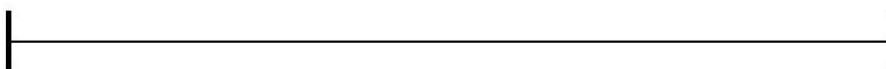


図 2.36: 弦 .

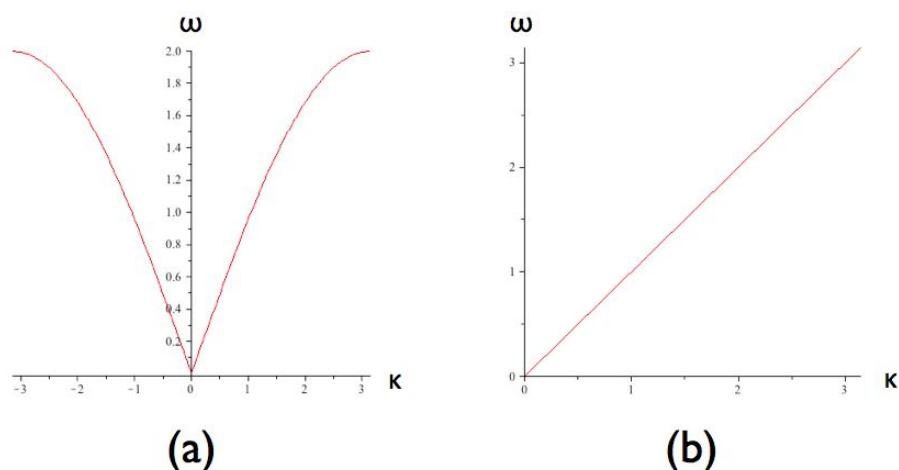


図 2.37: 分散関係 (a) 鎖 (b) 弦

となり，ここで θ を 0 に近づけると， $\frac{\sin \theta}{\theta} = 1$ になるという近似を行うと，

$$v \simeq a \sqrt{\frac{C}{m}} \quad (2.42)$$

という結果になる．つまり， v は一定となるので，

$$\omega = vk \quad (2.43)$$

となる．この結果が，弦の分散関係式となる．以上より，この 2 つを見比べると，グラフの形が異なっていることが分かる．鎖の分散関係のグラフでは，横軸 k を増やすと，形が崩れるようなカーブを描くが，一方で弦の分散関係のグラフは，直線を描き，比例していることが分かる．つまり， ω が k に比例する場合を分散がない， ω が k に比例しない場合を分散があると言える．

一般的に，分散とは，光学において，入射した光がプリズムを出る際に波長によって異なる現象のことを言う．つまり，異なる波数の波が別々に分離されるということである．実際に波数 k の波には，伝搬速度 v が発生する．したがって，弦の場合では， v が一定であるので，すべての波数の波は同じ速度で伝わる．よって比例直線を描く．鎖の場合，はじめは長波長の部分において，式 $k = 1/\lambda$ より，波数が小さくなるので，弦のように直線を表すが，波数が大きくなると，速度は遅くなるので形が崩れる，

2.10.3 2 原子規則格子

次に，2 種類の原子 AB から成り立っている結晶格子を考える．例えば，NaCl のようなイオン結晶には，単位格子に 2 個の原子が含まれている．ここでは，交

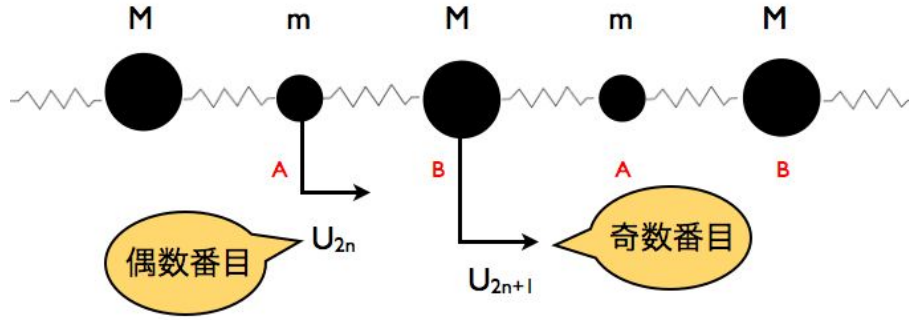


図 2.38: 2 原子規則格子

互に ABAB... と成り立っている一次元結晶格子 (図 2.38) を考える．隣接原子間の相互作用のみを考え，原子 A, B の質量をそれぞれ M, m ，バネ定数を C ，隣り合う原子の平衡点の間の距離を a とおく．また，原子 A が偶数番目 $2n$ ，原子 B が奇数番目 $2n+1$ にあるとして変位を U_{2n}, U_{2n+1} と取る．原子 A, B におけるそれぞれの運動方程式を考える．

$$m \frac{d^2 U_{2n+1}}{dt^2} = -C(U_{2n} - U_{2n-1}) + C(U_{2n+1} - U_{2n}) \quad (2.44)$$

$$M \frac{d^2 U_{2n+1}}{dt^2} = -C(U_{2n+1} - U_{2n}) + C(U_{2n+2} - U_{2n+1}) \quad (2.45)$$

この方程式の進行波の解を

$$U_{2n} = \alpha \exp^{i(\omega t - k2na)} \quad (2.46)$$

$$U_{2n+1} = \beta \exp^{i(\omega t - k(2n+1)a)} \quad (2.47)$$

とおくと， $U_{2n-1} = \beta \exp^{i(\omega t - k(2n-1)a)}$ ， $U_{2n+2} = \alpha \exp^{i(\omega t - k(2n+2)a)}$ と書け， $\frac{d^2 U_{2n}}{dt^2} = -\omega^2 \alpha \exp^{i(\omega t - k2na)}$ ， $\frac{d^2 U_{2n+1}}{dt^2} = -\omega^2 \beta \exp^{i(\omega t - k(2n+1)a)}$ も書き換えることができる．これらすべてを式 (2.13)，(2.14) にそれぞれ代入すると，

$$(2k - m\omega^2)\alpha = C\beta(\exp^{ika} + \exp^{-ika}) \quad (2.48)$$

$$(2k - M\omega^2)\beta \exp^{-ika} = C\alpha(1 + \exp^{-i2ka}) \quad (2.49)$$

となる．これら 2 式より， α, β を消去して式を整理すると，

$$Mm\omega^4 - 2C(M+m)\omega^2 + 4C^2 \sin^2 ka = 0 \quad (2.50)$$

を得る． ω^2 についての 2 次方程式だと考え，式変形すると，

$$\omega^2 = C \left(\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm}} \right) \quad (2.51)$$

と求まる．

光学的振動と音響的振動

先ほどの ω^2 についての 2 次方程式 (2.20) において， ω について解くと，解が正と負の 2 つ表れるので，+ の方を ω_1 ，- の方を ω_2 とする．

$$\omega_1 = \sqrt{C \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) + C \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm}}} \quad (2.52)$$

$$\omega_2 = \sqrt{C \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) - C \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm}}} \quad (2.53)$$

式 (2.21)，(2.22) は ω と k に関する式が成り立っているので，分散関係と言える．それぞれを同じ図 2.39 に示した．

ここで，振動する座標を考える．

- $k = \frac{\pi}{2a}$ のところを考える．
ここは， $\sin ka$ が最大になる点である．この結晶の周期は $2a$ になるので， $k = \frac{\pi}{2a}$ となる．
- $k = \frac{\pi}{2a}$ の点の波数 k における ω_0 ， ω_a を調べる．
 $K = k = \frac{\pi}{2a}$ を ω_1 と ω_2 それぞれ代入すると，
 $\omega_0 = \sqrt{\frac{2C}{M}}$ ， $\omega_a = \sqrt{\frac{2C}{m}}$ となる．
- 縦軸の ω_L の部分を調べる．
 ω_2 の方は，0 であるが， ω_1 は， $k = 0$ を代入すると， $\omega_L = \sqrt{2C \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)}$ となる．

$k = 0$ で $\omega \neq 0$ となる方が光学振動， $k = 0$ で $\omega = 0$ となる方が音響振動である．光学振動は，軽い原子と重い原子は逆の位相を持つので振動は逆向きになる．数字的には分散曲線の端のところにおいて，横軸の $k = \pi/2a$ では， ω の値が違う．これは光学振動と音響振動の振動数が異なっていることを意味し， ω_1 の質量 m と ω_2 の質量 M の差が関係している．したがって，質量によってこの値の差は変わることが分かる．一方で．音響振動では，軽い原子も重い原子も同じ向きに振動する．波数 k が小さいときは，図 (2.17) から比例していることがわかる．そのため，音響振動では，1 原子規則格子の鎖の分散曲線と同様，波長の長い波は一定の速度，つまり音速で伝わる事が分かる [2]．

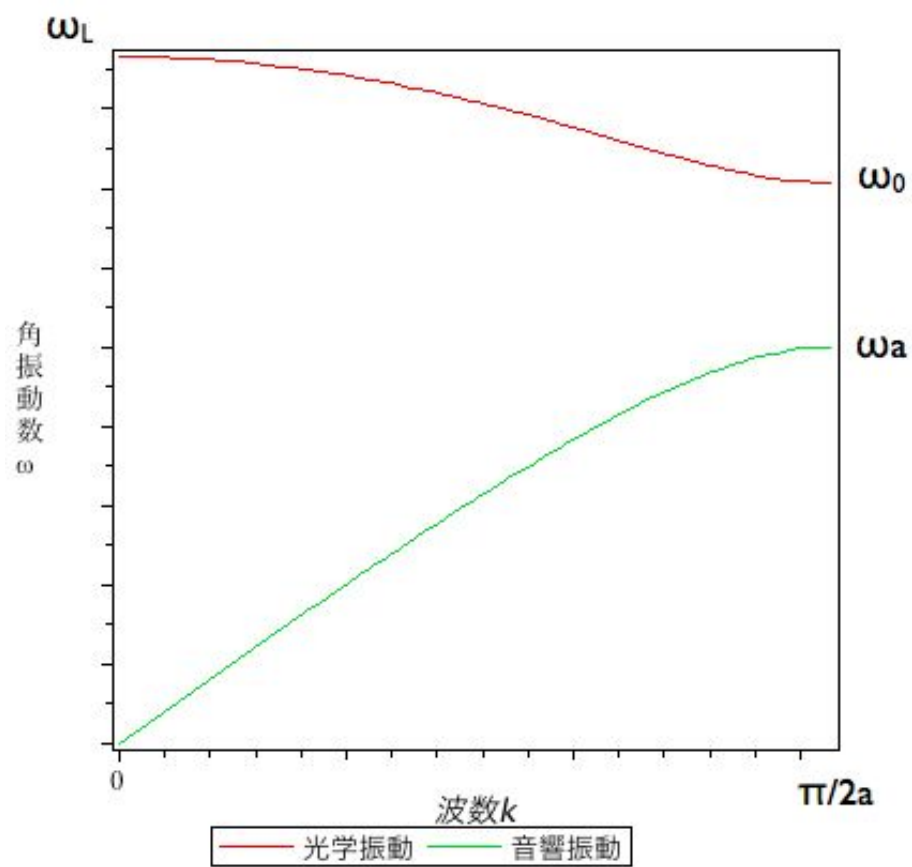


図 2.39: 2 原子種による分散関係 .

Phonon 分散曲線上での波

2 原子種で分散関係を描けることが分かったが、それぞれの曲線がこういった波を表しているのが容易に理解できがたいので、曲線のある点に注目して波を視覚化する。その計算方法では、frozen phonon method を挙げる。これは、振動すり格子をある瞬間で止め、その原子位置から振動数を求める方法である。原子を静止しているとして扱う [5]。

まず、横軸の波数 k を 10 等分し、 k の値を決め、式 (2.21) と (2.22) に代入し、それぞれ ω を求めると、ある点の座標が決まる。その際 Maple を用いて、以下のよう

に求めた。

光学振動

```
>with(plots):
>with(plottools):

>num_x:=-Pi/2;
>cut:=Pi/10;
>x:=[];
>y1:=[];
>for i from 0 to 10 by 1 do
    num_y:=0;
    x:=[op(x),num_x];
    y1:=[op(y1),sqrt(3/2+sqrt(9/4-2*sin(num_x)^2))];
    num_x:=num_x+cut;
>end do;
```

音響振動

```
>num_x:=-Pi/2;
>cut:=Pi/10;
>x:=[];
>y2:=[];
>for i from 0 to 10 by 1 do
    num_y:=0;
    x:=[op(x),num_x];
    y2:=[op(y2),(1/2)*sqrt(6-2*sqrt(9-8*sin(num_x)^2))];
    num_x:=num_x+cut;
>end do;
```

次に、進行波解の $y = A \sin(\omega t - k2na)$ に代入し、波を描くと図 2.40 と描け、それぞれの点 1, 2, 3, 4, 5, 6(2.41) に注目する。

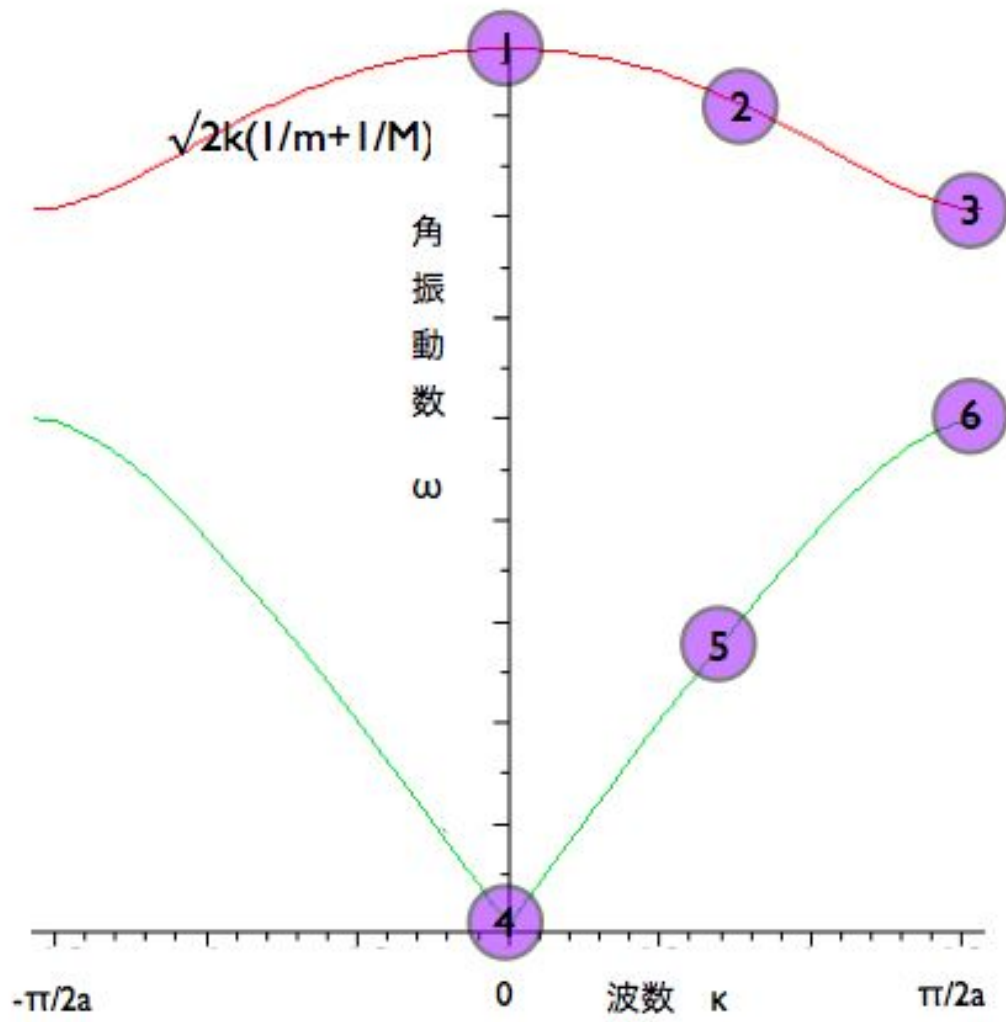
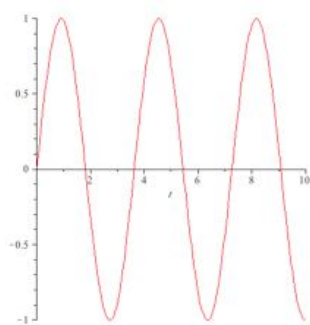
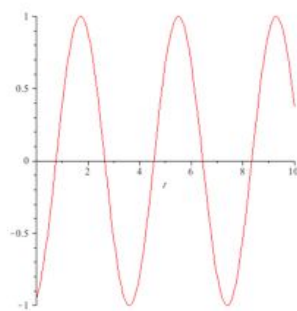


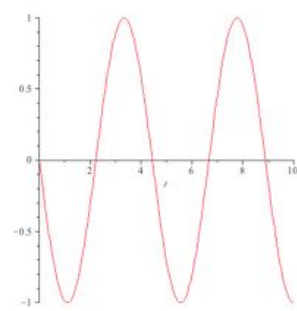
図 2.40: Phonon 分散曲線の波 .



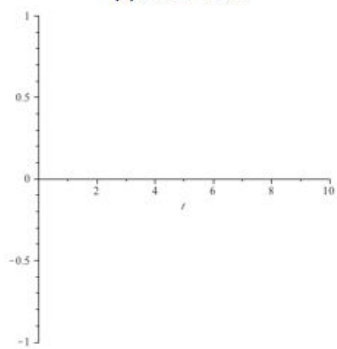
(a)点①の波



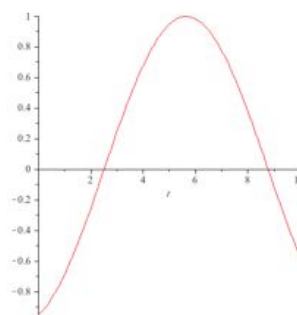
(b)点②の波



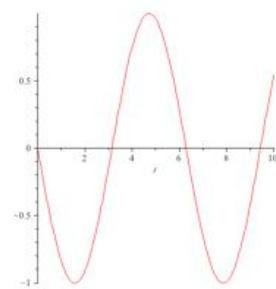
(c)点③の波



(d)点④の波



(e)点⑤の波



(f)点⑥の波

図 2.41: それぞれの座標における波 .

2.11 Phonon-DOS 法

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

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

第3章 計算精度の検討

4章で SiC 多形の Phonon 計算による相安定性について論述する前に，その計算の際に利用すべき，適切な計算パラメータの検証をした．2.8 節で述べたように VASP の計算では様々なパラメータを必要とする．そこで特に計算時間と計算精度に着目し，十分な精度かつ，可能な限り短時間で計算を完了する精度について検証した．なお，計算精度調査の対象物として，SiC 多形の一つであり，最も短時間で計算が行える 3C-SiC のモデルを用いた．

2.9 節で先述した入力ファイルの中でも，INCAR file のパラメータの ENCUT，KPOINTS file，そして cell のサイズに着目した．計算精度の下限として，cell のサイズはユニットセルを，cell のサイズ以外のパラメータは MedeA のデフォルト値を各々設定している．また上限は計算時間との兼ね合いから cell のサイズを MedeA でデフォルトとして設定されている $2 \times 2 \times 2$ ，k-points を 0.1 (VASP の KPOINTS file では (8 8 8))，cut-off の値を 600 eV と設定している．

3C-SiC の Phonon 計算では，最高精度で計算を行ったとしても，大した計算時間を必要とはしない．しかし，4H，6H，の Phonon 計算になると，原子数が増え，最高精度で計算を行うことは，計算時間を考慮するといささか問題がある．そこで本節では，如何に最高精度の計算結果に近い結果を算出し，最高精度のものよりも，短時間で計算が完了するパラメータを調査する．

なお，計算する物質によってそれぞれ固有の適切な計算精度が存在し，本章で算出した精度は本研究の対象物 (SiC) の Phonon 計算のみに適用可能であり，すべての物質に万能に対応するパラメータではない．またここで 3C-SiC の計算精度調査を行うのなら他の多形 (4H, 6H-SiC) についても同様の精度調査を行うべき，と考えられるかもしれない．しかし，どの多形においても構成原子や Si と C の組成比が等しいので，3C-SiC を対象として算出された精度は他の多形でも適用可能である．唯一，注意しなければならないのは，計算時間は構成原子の数に依存し，組成比や構造が同じモデルであっても，原子数が増えれば，計算時間も増加することである．

3.1 VASP の計算精度を決めるパラメータ

検討した計算精度のパラメータを表 3.1 に示した．No.1 が最も計算精度が低く，No.18 が最も計算精度を高く設定しており，No. の列に記された数が大きくなれば

なるほど計算精度が高く，その分計算時間を要することになる．つまり，精度を上げれば計算時間がかかり，精度を下げれば計算時間は短くなるというトレードオフの関係にある．k-points の列に VASP と MedeA の列が記されているが，これは記述法が異なるだけで，意味する事は同じである．それら 2 列は片方が変化すればもう片方も変化し，対応している．一部，計算精度が高いにも関わらず，それよりも低い精度のものの計算時間よりも短時間で計算が終了している箇所（No.7-8，No.10-11，No.17-18）があるが，それは計算実行時の計算機環境（他の job による CPU 使用率やネットワーク間の通信速度の変化）に依存したものと考えられ，大した問題ではない．（default：No.10）

表 3.1: VASP の計算条件

No.	cell	k-points		cut off [eV]	time [minutes]
		MedeA	VASP		
1	1*1*1	0.5	3 3 3	400	0:01:23
2	1*1*1	0.5	3 3 3	520	0:01:39
3	1*1*1	0.5	3 3 3	600	0:02:24
4	1*1*1	0.3	9 9 9	400	0:04:46
5	1*1*1	0.3	9 9 9	520	0:09:02
6	1*1*1	0.3	9 9 9	600	0:40:50
7	1*1*1	0.1	15 15 15	400	0:44:39
8	1*1*1	0.1	15 15 15	520	0:36:30
9	1*1*1	0.1	15 15 15	600	1:07:03
10	2*2*2	0.5	2 2 2	400	1:23:52
11	2*2*2	0.5	2 2 2	520	1:03:04
12	2*2*2	0.5	2 2 2	600	2:01:25
13	2*2*2	0.3	3 3 3	400	2:10:01
14	2*2*2	0.3	3 3 3	520	3:40:07
15	2*2*2	0.3	3 3 3	600	5:00:41
16	2*2*2	0.1	8 8 8	400	12:30:37
17	2*2*2	0.1	8 8 8	520	26:27:56
18	2*2*2	0.1	8 8 8	600	20:19:14

3.2 各精度の計算結果

3.2.1 全ての精度

すべて精度での計算結果を図 3.1 に示した．図 3.1 を見る限り精度別でのエネルギー差はあまり見られず，一見どの精度で計算を行っても同じ結果が得られるように思う．しかし，4 章で議論するが， $0.001[\text{eV}]$ 程度のエネルギーのずれが大きく結果に影響する．したがってさらに厳密に精度について議論する必要があり，次節以降でパラメータ別での傾向を見ていく．

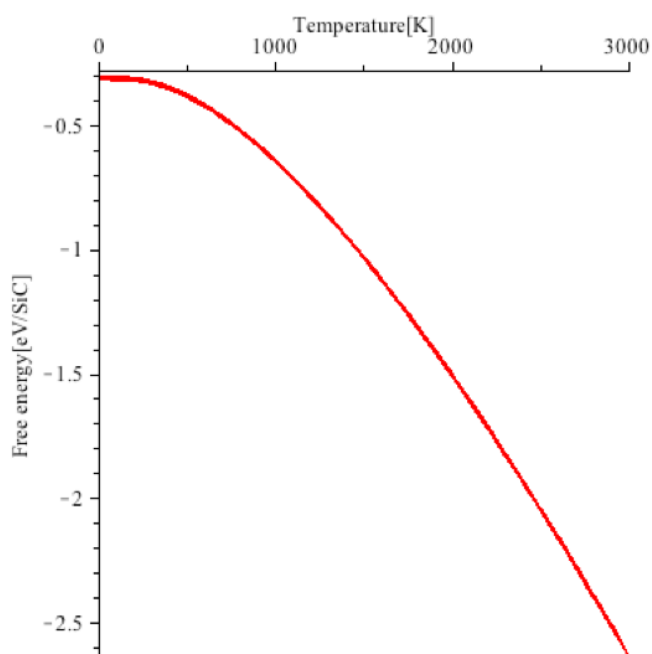


図 3.1: 全ての精度での自由エネルギー．

3.2.2 cell

まずセルのサイズ別で計算結果を見ていく．セルを $1*1*1$ に統一した図を図 3.2 に， $2*2*2$ に統一した図を図 3.3 に示した．両図ともプロットする範囲を統一しており，(a) は Temperature[K] が $0..300$ K，Free energy[eV/SiC] が $-0.335..-0.299$ eV/SiC に設定し，(b) は Temperature[K] が $0..150$ K，Free energy[eV/SiC] が $-0.3175..-0.2990$ eV/SiC に設定している．なお，各図のタグに記されている ”No.” は表 3.1 の No. に対応している．

図 3.2 と図 3.3 を比較すると，図 3.2 は k-points，cut off の値によってかなり異なる Free energy の値をとっているが，図 3.3 は図 3.2 に比べ，比較的収束してい

る．従って，k-points，cut off のパラメータに関わらず，セルのサイズは $2*2*2$ に設定するのが無難と考えられる．

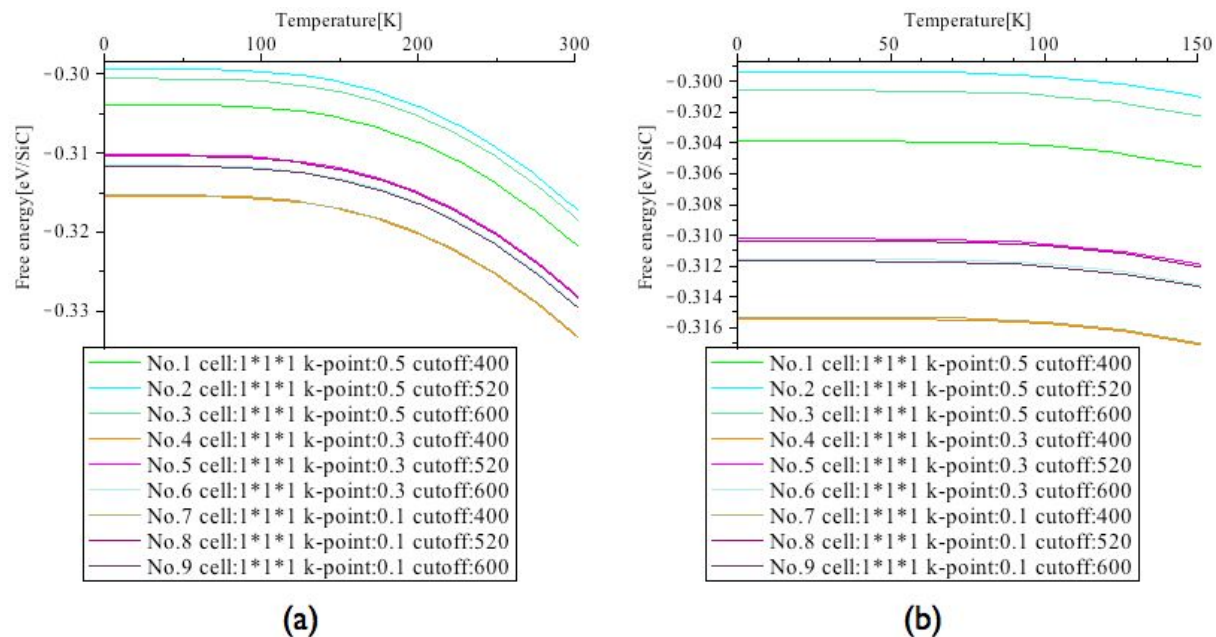


図 3.2: cell $1*1*1$ に統一した (a) 0-300K での (b) 0-150K での自由エネルギー．

3.2.3 k-points

本節では k-points に着目し，論述する．カットオフエネルギー別での結果を図 3.4-3.6 に示した．図 3.4-3.6 の (a) は Temperature [K] が 0..300K までをプロットしており，(b) は 0..150K までをプロットしている．なお，各図での k-points の表記は MedeA での表記に統一している．

一見分かりにくいのが，カットオフエネルギーを 400eV に設定した図 3.4 では No.4 と No.7，No.13 と No.16 が各々ほぼ等しい値をとった．またカットオフエネルギーが 520eV の図 3.5 では No.5 と No.8，No.14 と No.17 が，600eV の図 3.6 では No.6 と No.9，No.15 と No.18 がそれぞれ等しい値となった．

また k-points=0.5, 0.3, 0.1 で統一した結果のプロットを各々，図 3.7，図 3.8，図 3.9，に示した．それらを注視すると，図 3.8 と図 3.9 はほぼ等しい結果を算出している．

したがって，セルのサイズとカットオフエネルギーの値が同値の計算であれば，k-points の値が 0.3 でも 0.1 でもあまり差異が見られないため，0.3 と設定すれば精度は十分であるといえる．

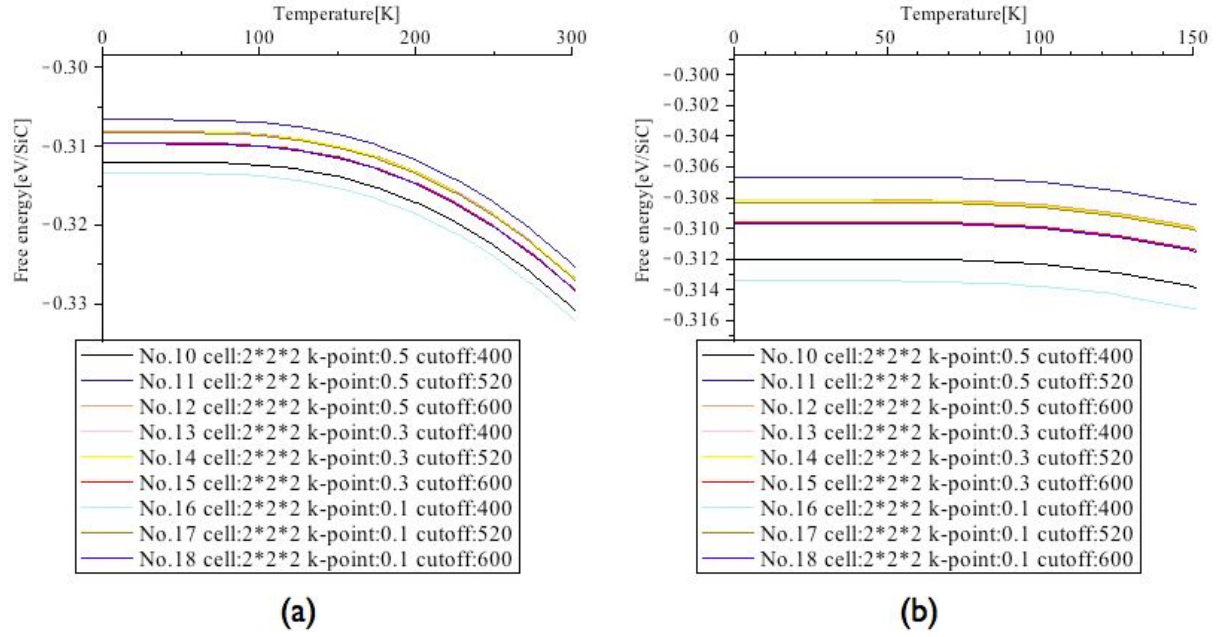


図 3.3: cell $2 \times 2 \times 2$ に統一した (a) 0-300K での (b) 0-150K での自由エネルギー .

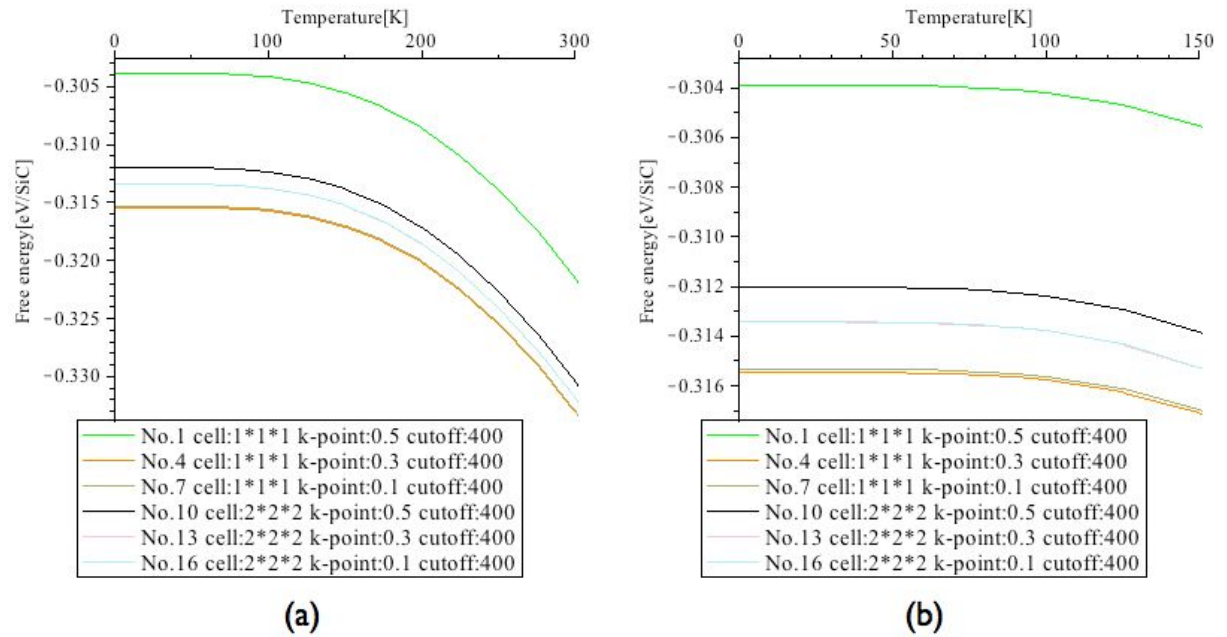


図 3.4: cutoff-400 に統一した (a) 0-300K での (b) 0-150K での自由エネルギー .

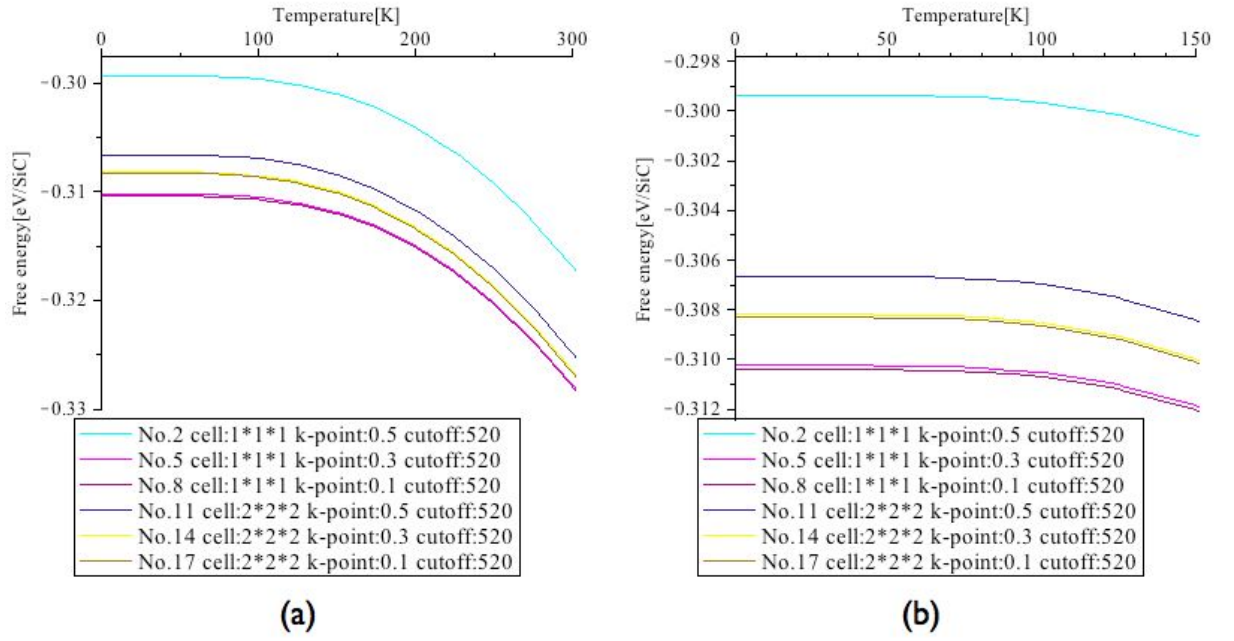


図 3.5: cutoff-520 に統一した (a) 0-300K での (b) 0-150K での自由エネルギー .

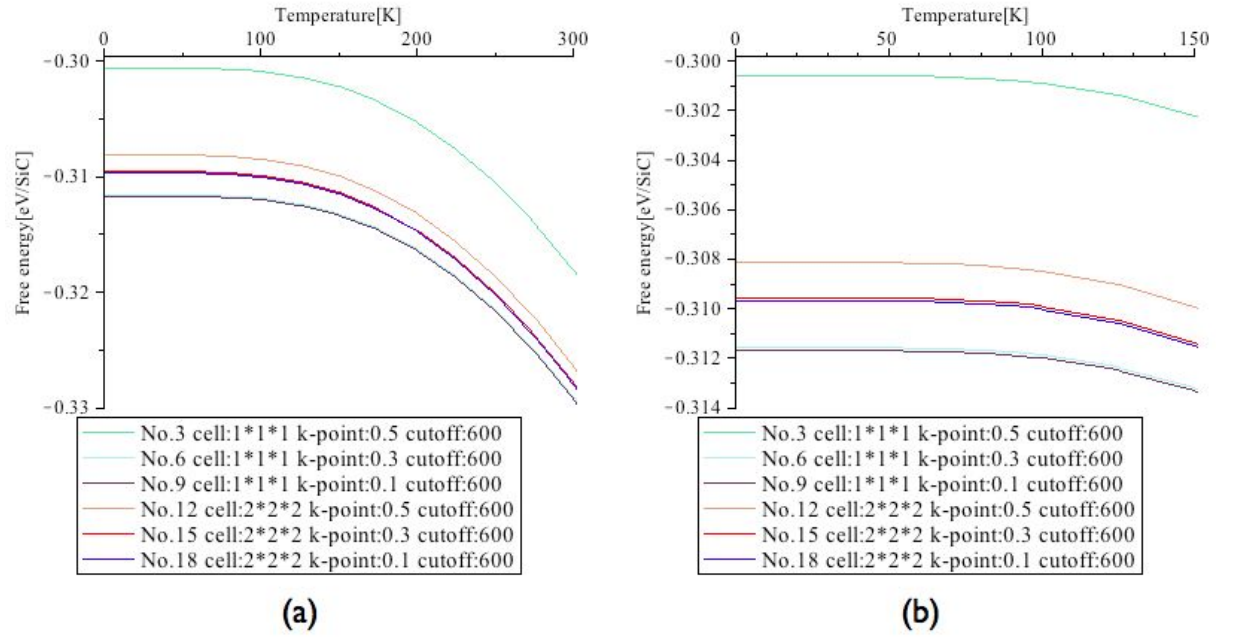


図 3.6: cutoff-600 に統一した (a) 0-300K での (b) 0-150K での自由エネルギー .

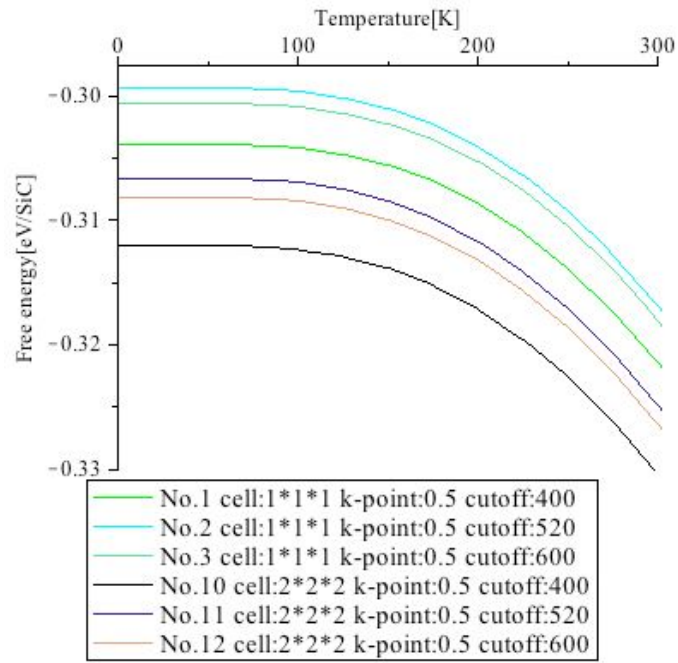


図 3.7: k-points-0.5 に統一した 0-300K での自由エネルギー .

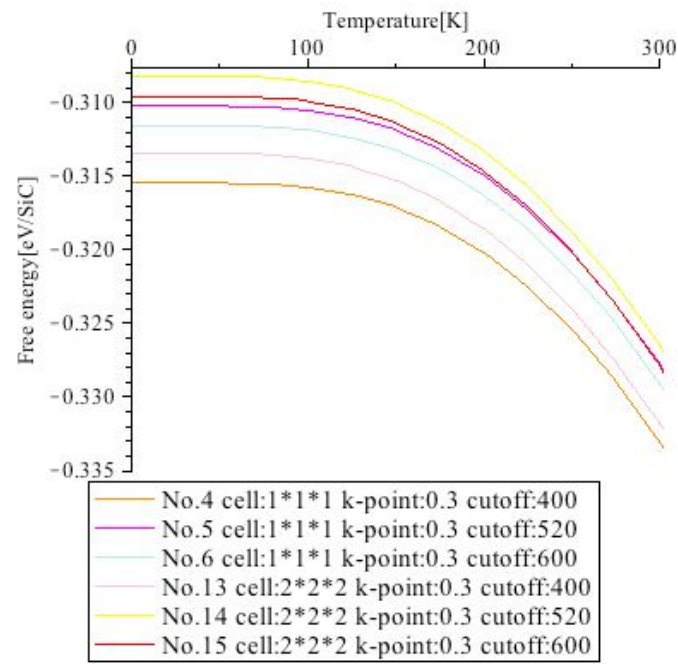


図 3.8: k-points-0.3 に統一した 0-300K での自由エネルギー .

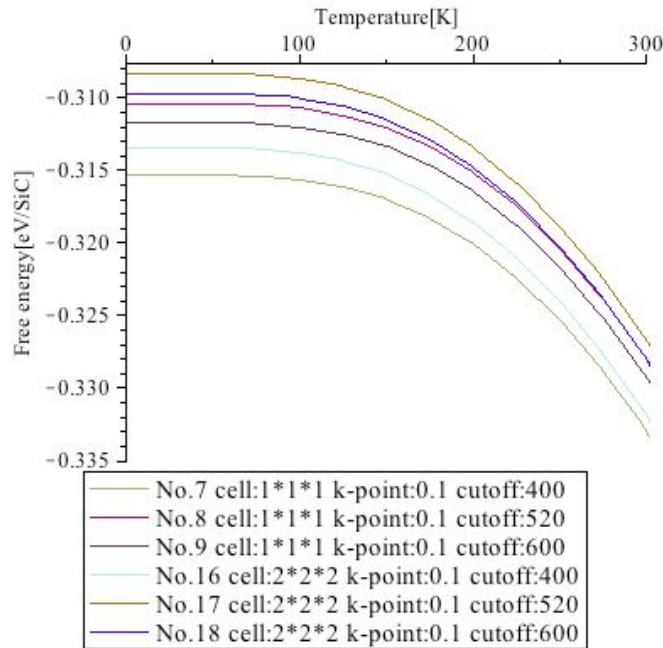


図 3.9: k-points-0.1 に統一した 0-300K での自由エネルギー .

3.2.4 cut-off energy

カットオフエネルギーに着目し各図を注視したところ，カットオフエネルギーがある値で収束しているという結果は得られなかった．従って本来ならばさらにカットオフエネルギーの値を上昇させ，調査すべきであるが，計算時間を考慮すると 600eV が限界であるという現状がある．したがって Phonon 計算では，これと断定できるカットオフエネルギーの値を見つけ出すことは出来なかった．

そこでさらにカットオフエネルギーを上昇させ（300..1000K，100K 刻み），エネルギーのカットオフエネルギー依存性を検討した．なお，かなり高いカットオフエネルギーも対象としたので，Phonon 計算ではなく，結合エネルギーとの依存性を検討した．その依存性を図 3.10 に示した．

それによるとカットオフエネルギーを 800eV 以上に設定すると結合エネルギーが -15.065eV で漸近していくのが見て取れる．仮に正しい結合エネルギーが値が 15.065eV とすると，カットオフエネルギーを 600eV に設定したとしても，エネルギー差は 5meV 程度しかない．

3.3 考察

次節で論じる SiC 結晶多形の Phonon 計算時に必要な計算精度を調査した結果，セルは 2*2*2 に拡張したモデルを用い，k-points=0.3，cutoff=600[eV] に設定す

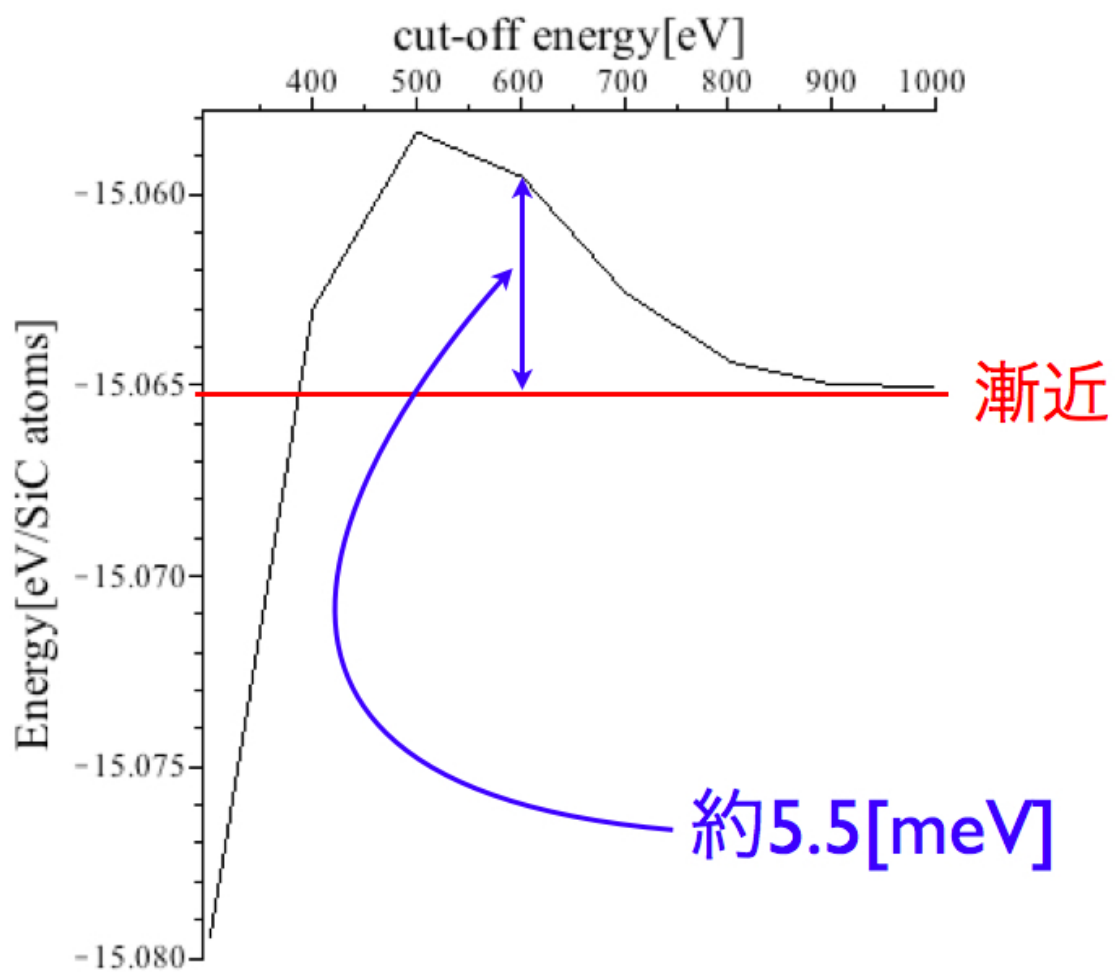


図 3.10: 結合エネルギーのカットオフエネルギー依存性 .

るのが適切と考えられる。

セルに関しては、ユニットセルを用いると、計算結果は他のパラメータによってかなり異なる値を算出し、それらによる依存度が高い結果となった。従って 3C-SiC の Phonon 計算の際には $2 \times 2 \times 2$ のモデルを用いるのが無難であると言える。では他の多形 (4H, 6H-SiC) ではどうなのかと問われると、セルのサイズのみ、他のパラメータと違って変更しなければならない。3C-SiC は立方晶を形成するが、他の多形は六方晶を形成し原子数も異なる。Phonon 計算時に各多形の原子数、及びセルのサイズを可能な限り、等価にしなければならないので、3C-SiC を $2 \times 2 \times 2$ に設定するならば、4H-SiC は $3 \times 3 \times 2$ 、6H-SiC は $3 \times 3 \times 1$ に設定すべきである。

次に k-points は 0.5 になるとメッシュの数が荒いが、0.3 に設定するとメッシュの細かさが十分であり、それ以上メッシュを細かくしても計算結果にさほど影響はない。従って計算時間も視野に入れると k-points は 0.3 に設定するのが適切である。

最後にカットオフエネルギーに関しては、計算時間を無視するとカットオフエネルギーの値を 800eV 以上に設定するのが望ましい。しかし 2.9.3 節に詳しく記載したとおり、カットオフエネルギーを高く設定すればする程、計算時間は飛躍的に長くなる。従って次章の計算では、計算時間と計算精度のトレードオフという関係性を考慮しながらも、出来る限り高いカットオフエネルギーという事を念頭に置き、600eV に設定した。

第4章 SiC 結晶多形の相安定性

準安定溶媒エピタキシー法の駆動力となっているのは SiC の代表的な多形である 3C, 4H, 6H-SiC の安定性の差であると考えられている．1.2.2 節で論じたが，準安定溶媒エピタキシー法の実験では 4H-SiC のエピタキシャル成長が起こっている．これは 4H が 3C より安定な相であることに起因している．種々の SiC 作製法によって得られた多形の発生頻度によると，準安定溶媒エピタキシー法が行われる 1800 °C では 3C より 4H の発生確率が高い．

以前，西谷研究室でも 3C, 4H, 6H-SiC の有限温度における自由エネルギー算出から，安定相の温度依存性の解明にあたり，見事 1800 °C では 3C より 4H の方が安定であるという知見を得ている．しかしその際，採用すべき計算精度の調査に関する記録はなく，十分な計算精度のもと計算を行ったか否かは未だ明確である．

そこで 3 章では最も計算時間のかからない 3C-SiC のモデルを用いて，Phonon-DOS 法を計算精度検証の対象に適切な計算精度を調査した．本章ではその適切な計算精度から各構造の自由エネルギーを算出し，有限温度下における相安定性について論述する．

前任者と同様，まず第一原理バンド計算プログラムである VASP を使用して 3C, 4H, 6H-SiC の静止エネルギーを算出し，エネルギー・体積曲線を求めた．この際にも，振動自由エネルギー算出に必要な格子定数を厳正に算出した．次に，算出した格子定数から Phonon-DOS 法を用いて一定体積の場合の自由エネルギーを求めた．また c/a の変化から熱膨張による体積変化を考慮し，自由エネルギーの算出から有限温度下における相安定性を求めた．

4.1 エネルギー・体積曲線

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

る位置が平衡状態であり，x 座標が各結晶における最安定時の体積となり，y 座標が結合エネルギーとなる．

4.1.1 計算手法

実験的に得られている格子定数や対称性を表 4.1 に，原子配置を表 4.2 示した．これらのデータを元に，第一原理計算ソフト VASP の利用から基底状態における SiC 多形の静止エネルギー，及び格子定数を算出する．表 4.3 にその際の計算条件を示した．外部緩和，内部緩和共に考慮しており，基底状態での正確な格子定数を算出する．

表 4.1: 実験的に求められた各 SiC 多形の格子情報．

polytype	lattice constant							symmetry
	length[Å]			c/a	angle[°]			
	a	b	c		α	β	γ	
3C	4.36	4.36	4.36	1	90	90	90	F-43m
4H	3.08	3.08	10.05	3.263	90	90	120	P ₆₃ mc
6H	3.08	3.08	15.12	4.909	90	90	120	P ₆₃ mc

表 4.2: 各多形の原子情報．

polytype	atomic coordinate					
	Si			C		
	x	y	z	x	y	z
3C	0	0	0	0.25	0.25	0.25
4H	0	0	0	0	0	0.17
	0.33333	0.66667	0.25	0.33333	0.66667	0.43750
6H	0	0	0	0	0	0.125
	0.33333	0.66667	0.66667	0.33333	0.66667	0.45833
	0.33333	0.66667	0.33333	0.33333	0.66667	0.79167

4.1.2 結果

図 4.1 の (a) では 3C，4H，6H-SiC とともに相安定性の結合エネルギーが同様であることが見てとれる．しかし極小値周辺を詳記した (b)，及び表 4.4 によると相安定

表 4.3: 各 SiC 多形の計算条件 .

cut-off energy[ev]	IBRION	ISIF	NSW	NELM	EDIFF	k-points(MedeA)
600	2	3	60	60	1.0e-05	0.1

性は 6H \rightarrow 4H \rightarrow 3C となっており，図 1.3 の他の研究者と同等な結果が得られている．したがって，本研究で採用した第一原理計算の計算精度は他の第一原理計算と同じ程度の精度を持つと判断できる．

しかし表 4.4 よると，どの多形においても静止エネルギーの大小関係が非常に微妙である．特に 4H, 6H-SiC に関しては同じ値をとる．したがって，0K，つまり基底状態における 4H, 6H-SiC の静止エネルギーの大小関係は零点振動が鍵を握ると思われる．なお，次節にて零点振動を考慮した有限温度下における計算について論述する．

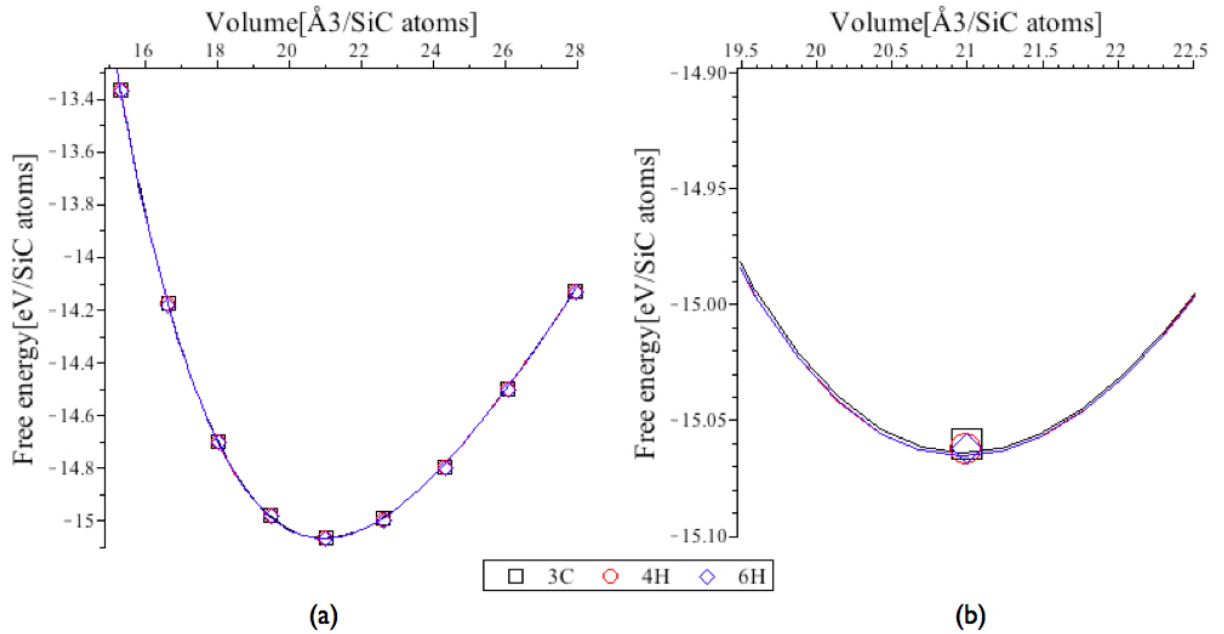


図 4.1: 第一原理計算で求めた 3C,4H,6H-SiC の (a) エネルギー・体積 (E-V) 曲線． (b) E-V 曲線における極小値周辺の拡大図．

表 4.4: 基底状態における結合エネルギーと格子情報 .

polytype	lattice constant				V[Å ³]	E[eV/SiC]
	length[Å]			c/a		
	a	b	c			
3C	3.09538	3.09538	3.09538	1	20.971	-15.0630
4H	3.09286	3.09286	10.12220	3.27276	20.964	-15.0656
6H	3.09375	3.09375	15.17584	4.90532	20.965	-15.0656

4.2 有限温度下における自由エネルギー

では有限温度下における自由エネルギー，そして各多形の相安定性について論じる．ここでは熱膨張を考慮していない場合と，考慮した場合の二パターンに分けて論述する．

最初に熱膨張を考慮していない場合，つまり一定体積の場合の自由エネルギーは，現実的に温度変化が加われば，それに応じて体積変化も起こることが一般的であるため 0 K 以外のデータはあまり参考にならないと考えられなくもない．しかし，その場合でも相変態が起これば，ある程度体積変化を考慮した場合でも相変態が見られると予測することが可能であり，まずそちらのデータを見て頂きたい．

そして熱膨張による体積変化を考慮した場合である．4.2.2 節では内部緩和を考慮し， c/a を変化させ，Phonon-DOS 法による計算から各多形の自由エネルギーの温度依存性，熱膨張率を算出している．

4.2.1 一定体積下における自由エネルギー

計算手法

表 4.5 に各多形の Phonon-DOS 法における第一原理計算の際に採用した計算精度を示した．計算精度を統一させなければならないため，カットオフエネルギー， k -points の値は統一している．ここでスーパーセルの拡張率が多形によって異なるのは，計算する際に出来るだけセルのサイズ，及び原子数を統一させるためである．しかし，厳密全ての多形の原子数を統一するには，かなり大きなスーパーセルが必要となってくる．そうすると各計算も非常に多大な時間を必要とするため，厳密には原子数は等価ではない．なお，ユニットセルの格子情報は，基底状態の第一原理計算により最適化を行った表 4.4 を用いた．

表 4.5: 各 SiC 多形の計算条件 .

polytype	cell	cut-off energy[eV]	k-points	
			VASP	MedeA
3C	2*2*2	600	3 3 3	0.3
4H	3*3*2	600	3 3 3	0.3
6H	3*3*1	600	3 3 3	0.3

計算結果

図 4.2 の (a) は 3C , 4H , 及び 6H-SiC の熱振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性を示している . それによると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 . または図 4.2 の (b) は 4H-SiC を基準として , 熱振動効果を含む自由エネルギー差の温度依存性を示している . こちらは , 温度に対して各多形のエネルギー差を表しており , 相変態がみられない . しかし , (b) によると 3C , 4H 間のエネルギー差も , 6H , 4H 間のエネルギー差も最大で数 meV となっており , 少しの計算誤差で上下関係が逆転する可能性がある .

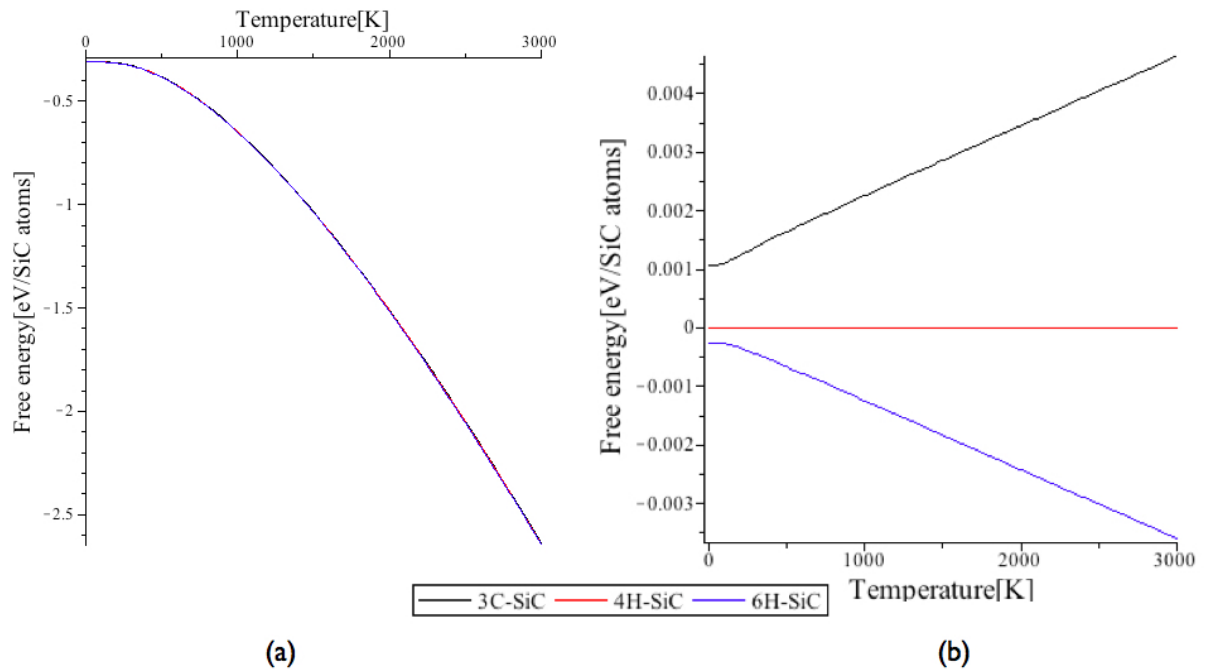


図 4.2: (a)3C , 4H , 6H-SiC の (b)4H-SiC を基準にした 熱振動効果を含む自由エネルギーの温度依存性.

4.2.2 熱膨張を考慮した自由エネルギー

計算手法

熱膨張を考慮した計算では c/a を変化させ、各温度での最安定な熱膨張率を導出し、その時の自由エネルギーを算出した。 c/a 変化については、前節と同様に表 4.4 の a, c を基準とし、それらを 1.0..1.030 倍 まで 0.5% ずつ増やして計 49 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。なお、3C-SiC のみ、対称性を考慮し、 $c/a = 1$ の一定の値に固定している。

自由エネルギー

3C-SiC 3C-SiC の自由エネルギーのフィッティングは温度 $T[K]$ 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 4.3]。極小値を取るときの r の値が平衡原子間距離 r_0 になる。図 4.3 より、平衡原子間距離が増加し、熱膨張が見て取れる。なお、0K における r/r_0 の極小値が 1.0 を少し上回る結果となっている。これは 0K における自由エネルギーは、凝集エネルギーに零点振動によるエネルギーを取り入れたためである。

4H-SiC 4H-SiC の各温度における自由エネルギーと格子定数の倍率との依存性について記述する。4.2.2 節で述べた通り、4H-SiC の自由エネルギー計算では a, c を変化させ、各温度における安定な格子定数を算出している。図 4.4 では (a)0K, (b)500K, (c)1000K, (d)1500K, (e)2000K, (f)3000K における格子定数と自由エネルギーの温度依存性を示した。青点は表 4.2 における格子定数のもと自由エネルギーを算出している。また赤点はその温度における最も安定な自由エネルギー、及び各格子定数の倍率（表 4.2 が基準）を示している。なお、表 4.6 に (a), (b), (c), (d), (e), (f) における赤点の詳細を示した。

表 4.6: 自由エネルギーの温度、及び格子定数の依存性。

Temperature[K]	Lattice distance		Free energy[eV/SiC stoms]
	a/a_0	c/c_0	
0	1.0033	1.0046	-0.3111
500	1.0043	1.0056	-0.3854
1000	1.0069	1.0081	-0.6539
1500	1.0098	1.0108	-1.0491
2000	1.0128	1.0136	-1.5316
3000	1.0188	1.0191	-2.6827

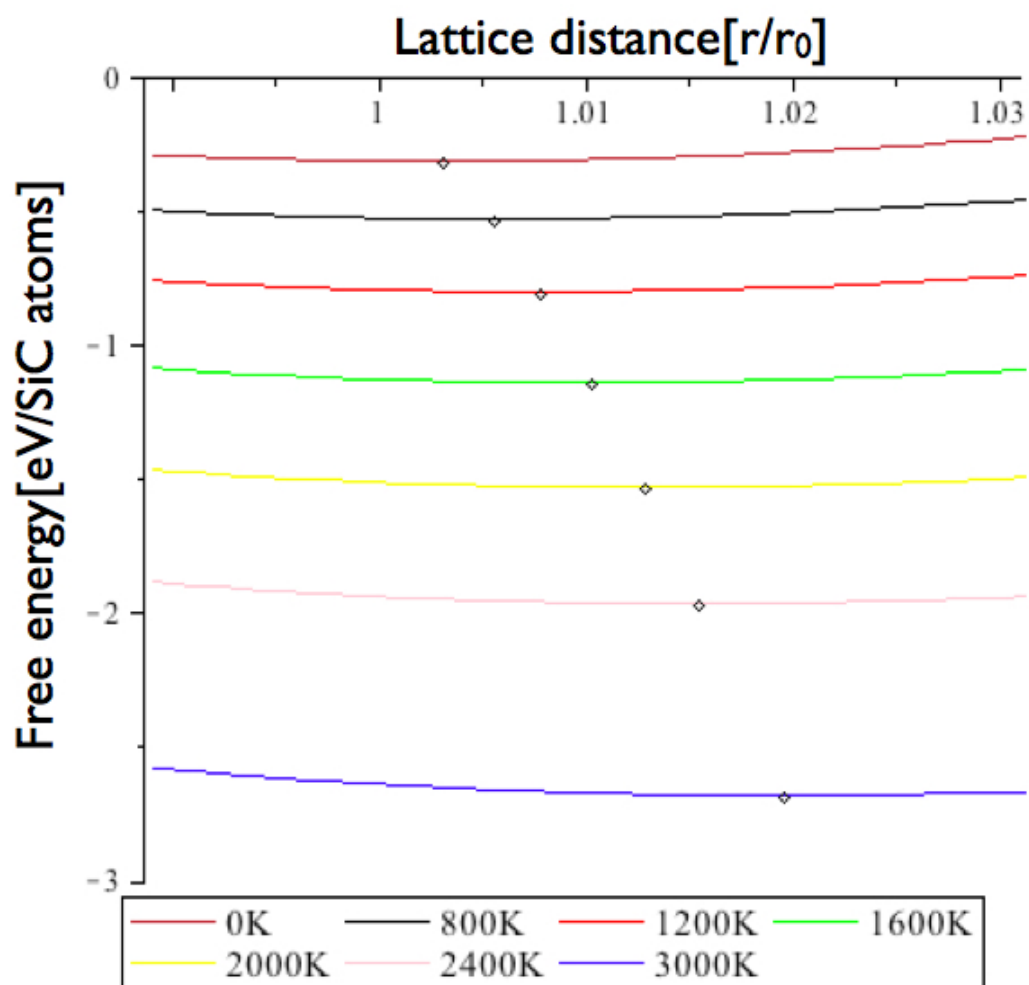
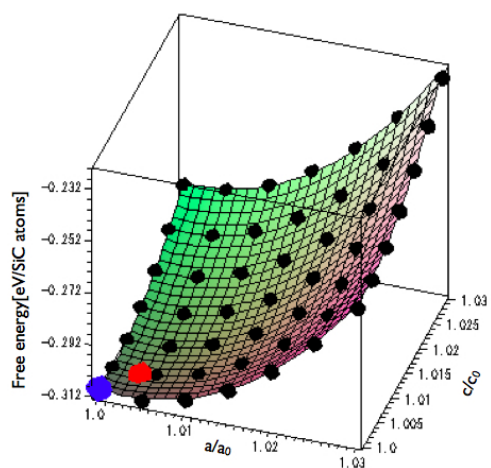
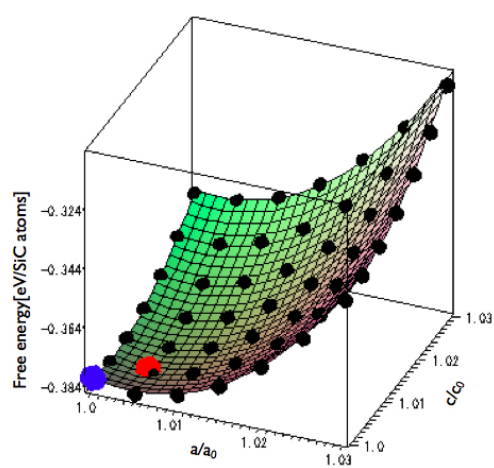


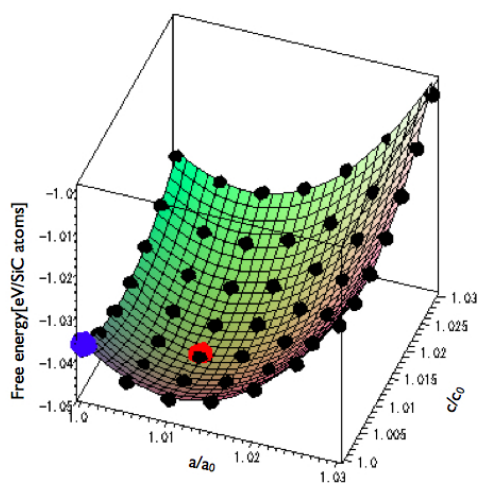
図 4.3: 各温度における 3C-SiC の格子定数の倍率と自由エネルギー。



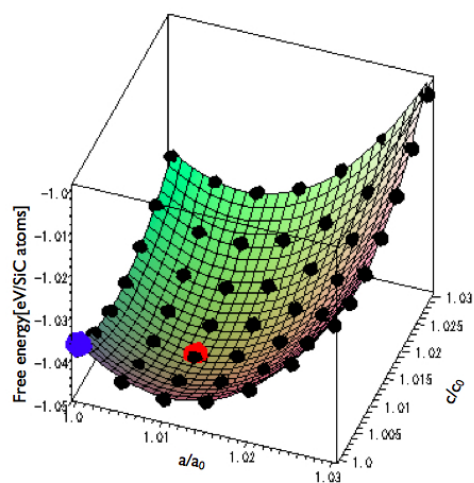
(a) 0K



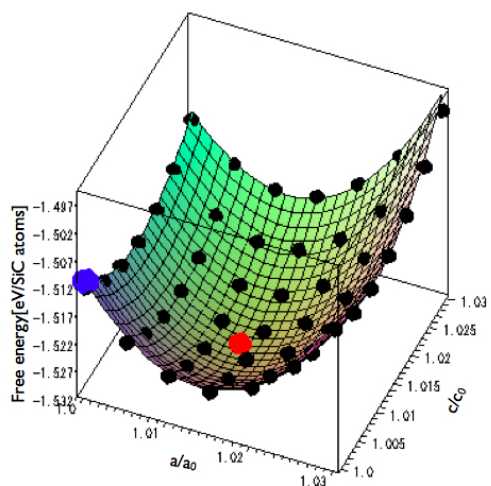
(b) 500K



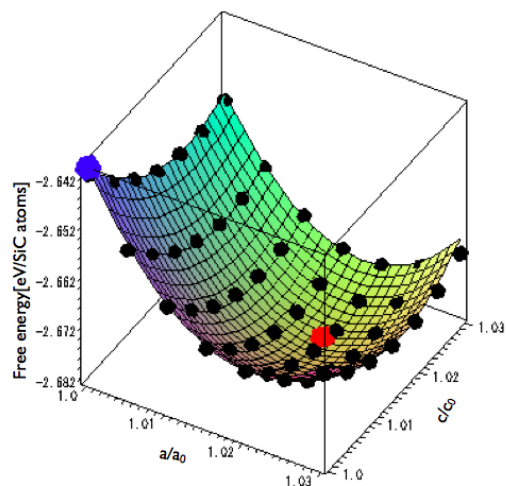
(c) 1000K



(d) 1500K



(e) 2000K



(f) 3000K

図 4.4: 各温度における 4H-SiC の格子定数の倍率と自由エネルギー。

SiC 多形の比較 図 4.5 の (a), (b) は 3C, 4H-SiC の自由エネルギーの温度依存性を示している．なお, (a) は各多形の SiC atoms あたりの自由エネルギーを表しており, (b) は 4H-SiC の自由エネルギーを基準にして, 3C-SiC の自由エネルギーを示している．(a) では多形間のエネルギー差はほとんどないと読み取れるが, (b) を見てみると, 非常に小さな差だが構造の安定性の差を見て取れる．低温で 3C が安定であり, 高温域になると 4H が安定になっていることがわかる．これは SiC 多形の発生確率を示す図 1.3 と一致し, 実験結果と整合する結果を得た．また MSE の実験温度である 1800 付近においても 3C, 4H 間のエネルギー差が最大になる．

計算誤差によるエネルギー差の変化を目をむけてみる．3.2.4 節で述べたが, 推測できる計算誤差は約 5meV 程度である．それに対し, 3C, 4H 間の最大のエネルギー差は 10meV を少し上回っている．したがって, 計算誤差を最大に見積もったとしても 3C \rightarrow 4H の安定性の変化は存在すると期待できる．ただし, 相変態が見られる温度が若干変化する可能性は否定できない．

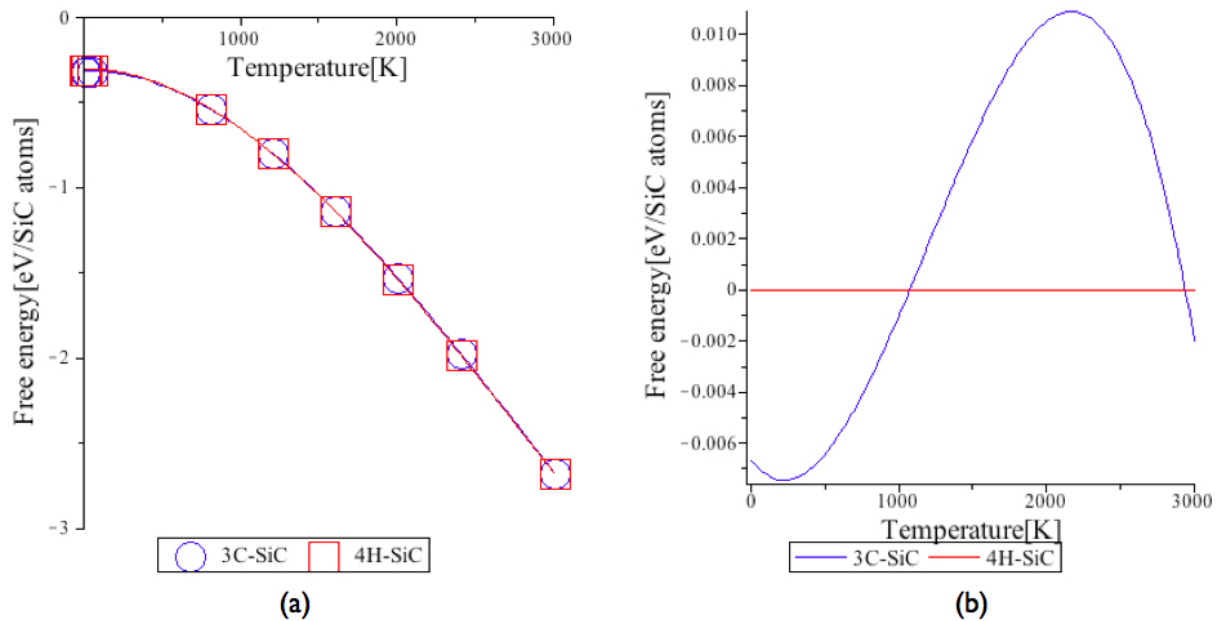


図 4.5: (a)3C, 4H-SiC の (b)4H-SiC を基準にした 熱膨張を考慮した自由エネルギーの温度依存性.

熱膨張率

3C-SiC 図 4.6 の (a) に 3C-SiC の線形膨張率を, (b) に 3C-SiC の体積膨張率を示した．両図の実験値は Z. Li and R. C. Bradt[7] の論文のデータを使用しており, また低温域での熱膨張率に関するデータが存在しないので, 基準となる温度

は 300[K] とする．両図とも青線が計算値，赤線とデータ点が実験値となっている．実験値と計算値を比較してみると限りなく等しい値をとっていることがわかる．

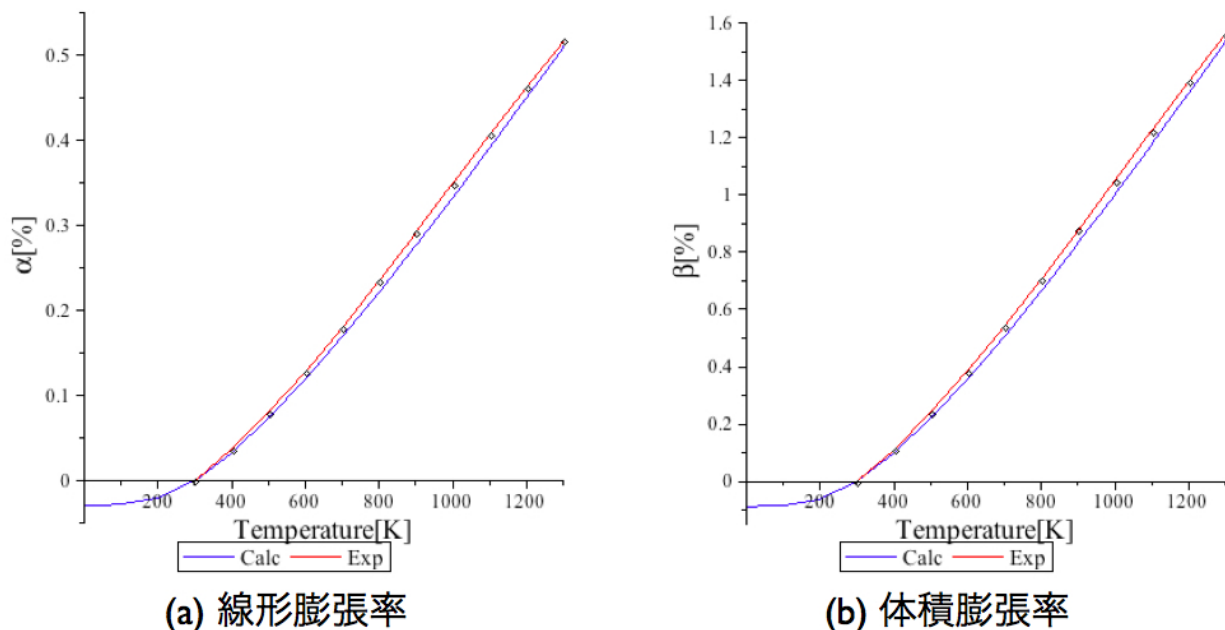


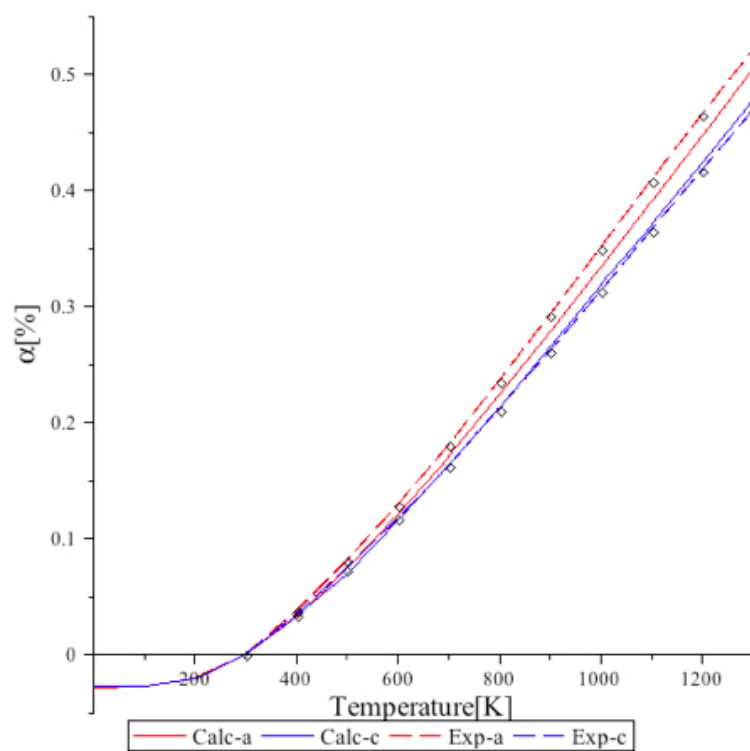
図 4.6: 3C-SiC の (a) 線形 (b) 体積 膨張率の比較.

4H-SiC 図 4.7 に 4H-SiC の熱膨張率を示した．(a) は 3C-SiC の線形膨張率を，(b) は 3C-SiC の体積膨張率を表している．両図の実験値は Z. Li and R. C. Bradt[8] の論文のデータを使用しており，3C のそれと同様に，基準となる温度は 300[K] とする．(a) は赤線が a ，青線が c ，実線が計算値で破線とデータ点が実験値となっている．こちらを見ても計算値と実験値にほとんど差異がないことがわかる．

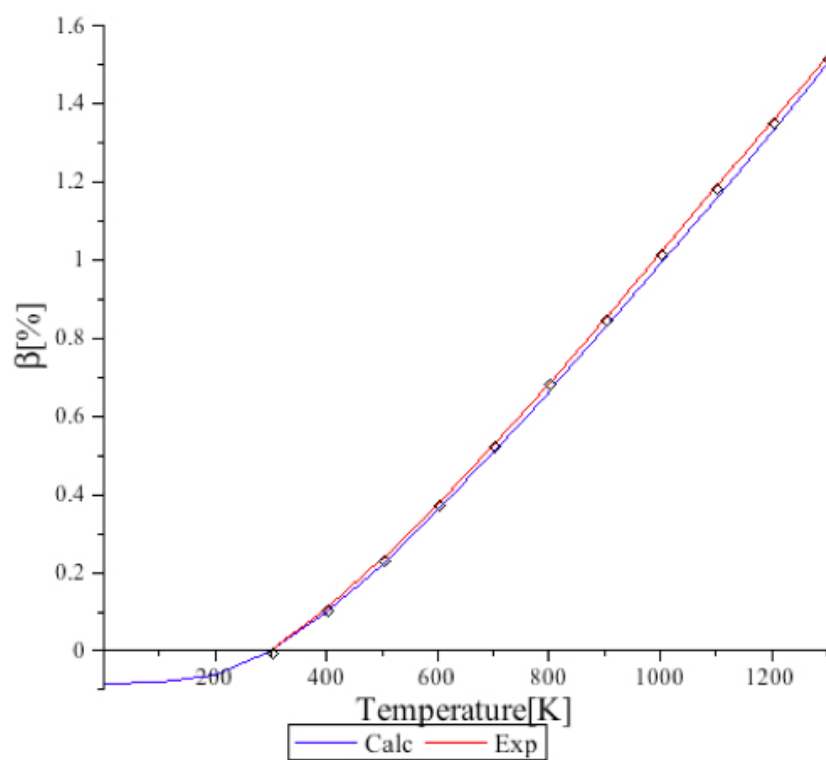
また，温度が高くなるにつれ a の膨張率が c の膨張率よりも高くなる．従って高温になればなるほど，4H-SiC 単結晶は縦方向に伸びるという知見を得た．

4.3 考察

E-V 曲線では 3C よりも 4H-SiC が安定という結果になり，0K においては体積変化を考慮したとしても，相安定性は 3C \rightarrow 4H-SiC になると予測した．しかし，実際に 0K において零点振動を加味した自由エネルギー計算によると，その上下関係は逆転し，4H \rightarrow 3C-SiC となり，以前の研究とは全く異なる結果となった．しかし，MSE の実験温度である，1800K 付近では 3C，4H-SiC の自由エネルギー差は最大となり，4H-SiC が安定になる．したがって MSE の駆動力が各多形の相



(a) 線形膨張率



(b) 体積膨張率

図 4.7: 4H-SiC の (a) 線形 (b) 体積 膨張率の比較.

安定性の差であるという事を立証でき，1800K は非常に理にかなった温度設定であると言えるだろう．

次に採用した計算精度に着目すると，3.2.4 節で述べた，計算誤差は，3C，4H 間の最大のエネルギー差よりも低い．したがって，計算パラメータを変化させると，自由エネルギーが多少変化するかもしれないが，3C，4H の相安定性は逆転することがない．

また両多形の熱膨張率は線形膨張率，体積膨張率共に実験値に限りなく近い値をとり，3 章で採用した計算精度は，適切であったことが伺える．

第5章 4H-SiCの(0001)面における 拡散経路

1.2.3 節で少し触れたが，準安定溶媒エピタキシー法により生成された 4H-SiC 単結晶の (0001) 面の形状に差異が見られる．これは特に (0001) 面が Si 原子で形成されるか，また C 原子で形成されるかが要因である．1.2.2 節でも示したが，走査型トンネル顕微鏡で撮影された各表面の写真を再び，図 5.1 に示した．図 5.1 は準安定溶媒エピタキシー法により生成された 4H-SiC 単結晶の (0001) 面であり，(a) の Si 面は Si 原子に，(b) の C 面は C 原子に覆われている．両面共に縦横の長さは等価であるが，高さに大きな違いが見られる．C 面は Si 面に比べてステップが少なく，非常にフラットな表面となっている．一方，Si 面は C 面に比べて，非常にステップの数が多く見て取れる．なお，両表面に見られる 1 ステップの高さは等価である．

C 面が Si 面に比べてよりフラットになる要因は，結晶表面上のキンクに，Si 面に比べてより多くの原子が取り込まれ，ステップが消えるためフラットになると考えられる．さらにキンクに多くの原子が取り込まれるためには，表面拡散が高速であればあるほど捕獲領域が広がり，キンクに到達する確率が上がる．

表面拡散が高速に行われるには，表面上のエネルギーバリア，または吸着原子が拡散する際の活性化エネルギーに依存する．エネルギーバリアを理解するにあたり，地図に記された等高線を想像してもらえれば，容易な理解が可能なのではないだろうか．いくつもの山や谷が存在する土地に対し，限りなく平野に近い土地の方が移動は容易であることは，誰でも簡単に想像がつくだろう．本章では，C 原子が吸着した際の各表面上におけるエネルギーバリア，及び活性化エネルギーについて論述している．

なぜ Si 原子を対象にせず，C 原子のみを対象にしているかというと，準安定溶媒エピタキシー法では溶媒である液体 Si の相から Si 原子の供給が両表面共に十分に行われる．Si 原子の供給が十分ならば吸着頻度が高く，両表面共に Si 原子がキンクに達する率も十分であると考えられる．そのため結晶表面の形状は，C 原子の吸着する頻度や表面拡散する速度に依存すると考えられる．

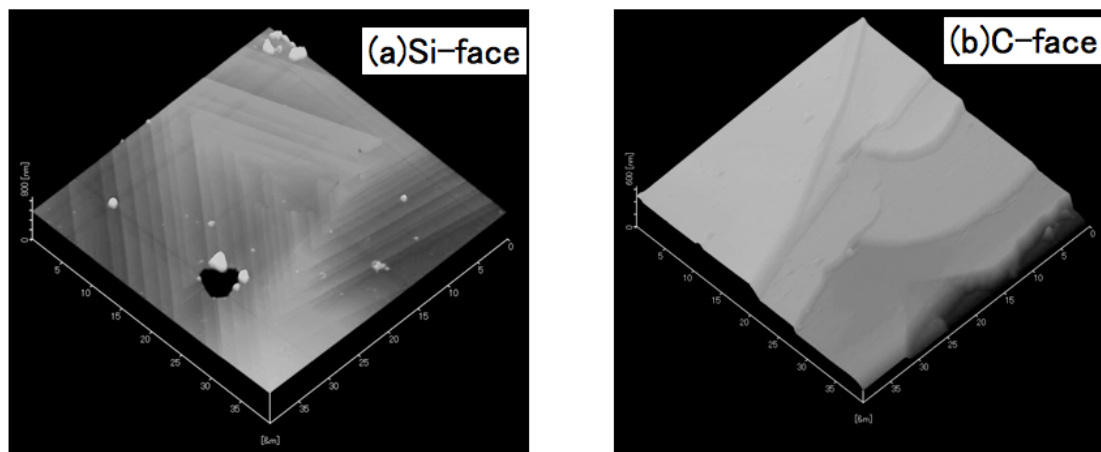


図 5.1: 準安定溶媒エピタキシー法から生成された SiC 単結晶の (0001) 面 . (a) Si 面 (b) C 面

5.1 計算手法

5.1.1 使用したモデル

本節では，具体的に使用したモデル，及び計算手法について述べる．C 原子の活性化エネルギーを導出するにあたり，まず C 原子が吸着以前のモデルを図 5.2 に示した．赤いワイヤースケームで囲まれた箇所が，4H-SiC ユニットセルを表しており，緑のワイヤースケームで囲われた箇所がユニットセルを $4 \times 4 \times 1$ に拡張したスーパーセルのモデルである．さらに (0001) 面を表面としたスラブモデルを作成する．なお，真空相は上下共に 10 Å に設定した．VASP は周期的境界条件を考慮した計算を実現するため，真空相の設定に注意する必要がある．もし真空相が薄すぎると，周期的境界条件から真空相を挟んだ結晶同士で相互作用を起こし，厳密な計算ができない危険がある．このモデルに C 原子を 1 原子，吸着させたモデルが図 5.1.1 である．C 原子を 1 原子吸着させ，4H-SiC の結晶部分は内部緩和も，外部緩和もさせず，C 原子のみを z 軸方向にのみ緩和させ，吸着位置における最安定エネルギーを算出する．

さらに C 原子の吸着位置を図 5.4 に示した．図 5.4 の (a) は先述したスーパーセルを (0001) 方向から見た Si 面における吸着位置を表し (b) は (000-1) 方向から見た C 面における吸着位置をそれぞれ表している．両表面ともに特徴的な 3 点を吸着位置に設定した．Si 面におけるサイト①，サイト②の真下には C 原子が存在し，サイト③の真下には Si 原子が存在する．なお，サイト①，サイト②の差異は第一近接原子が異なり，サイト①の第一近接原子は斜め下の Si 原子，サイト②の第一近接原子は真下の C 原子となる．また，C 面におけるサイト①の真下には原子が存在しない．サイト②，サイト③の真下には Si 原子が存在する．サイト

②，サイト③も第一近接原子は共に Si 原子であるが，サイト②の第一近接 Si は斜め下に存在し，サイト③の第一近接 Si は真下に存在する．

この 6 点のみを吸着位置に設定した理由として，4H-SiC の原子配列を考えると，ボンドの真上に C 原子が吸着するよりも，例えば C 面のサイト②やサイト③に吸着する方が安定であることは容易に想像がつくだろう．したがってボンドの真上に吸着したとしても，それ以上に安定であるサイトに即座に拡散するため，ボンドの真上に留まる事は考えにくい．さらに，本研究では吸着した C 原子の表面拡散時における拡散速度に着目している．そこで重要となってくる事項は C 原子が拡散する際の活性化エネルギーとなる．活性化エネルギーが低ければ低いほど，熱揺らぎ等によりそのエネルギーの山を超え易くなり，拡散しやすくなると考えられる．そうなるとうちに活性化エネルギーの低い経路が多く存在するかどうかということが重要になる．したがって結晶化しても結合位置とはならないボンドの真上は，活性化エネルギーが高いと考えられるため吸着位置として設定する必要はない．

準安定溶媒エピタキシー法では液固界面での反応であるが，本計算では真空相と結晶相との界面を想定している．これは VASP が液固界面での計算をフォローしていないことがあげられる．確かに現実の系との環境の差異はみられるが，サイト間の活性化エネルギーは厳密に再現できると考えられる．これは，どのサイトにおいても吸着原子は液体 Si から同等の影響を受けるためである．たとえ液固界面環境を再現し計算できたとしても，サイト②やサイト③の吸着原子は液体 Si から同等の影響を受け，両サイトに吸着した原子のエネルギー差，つまり活性化エネルギーに影響はでないためである．

5.1.2 計算条件

特に重要視される計算条件を表 5.1 に示した．まず INCAR ファイルに記述されている ENCUT (cut-off energy)，IBRION，ISIF，NSW，NELM，EDIFF，また KPOINTS ファイルに記述されているメッシュ数，MedeA で設定した k-points を各々記載した．IBRION，ISIF に目を向けると内部緩和を行っている読み取れるが，実際に緩和を許した原子は吸着させた C 原子のみであり，その吸着原子も z 軸方向にのみ，緩和を行っている．そこで POSCAR ファイルを図 5.5 に示した．各原子の座標の右に「F F F」と記述されている．これは左から順に x 軸，y 軸，z 軸方向の緩和を表しており，「F」ならば緩和せず，「T」ならば緩和を行う．図 5.5 では最下行の z 軸緩和のみ「T」としており，吸着させた C 原子のみ，z 軸緩和を行うことを示している．

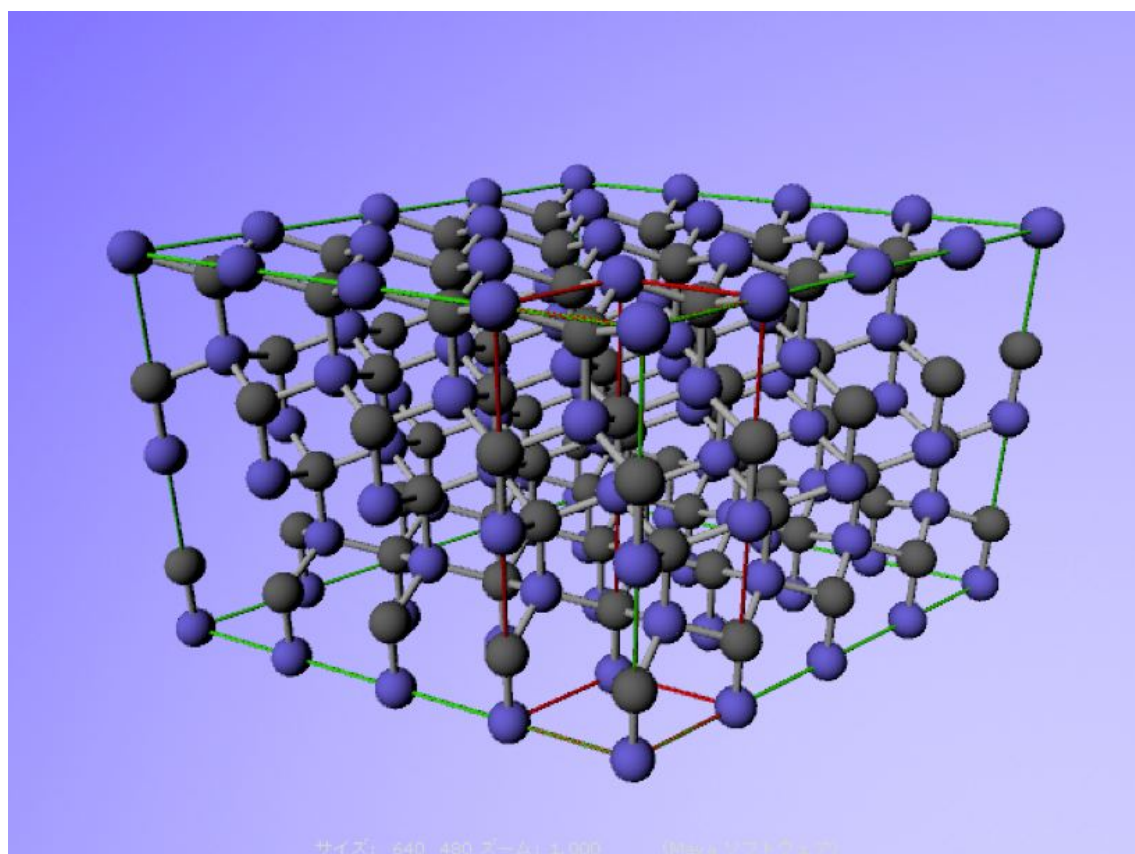


図 5.2: 4H-SiC のユニットセルを $4*4*1$ に拡張したスーパーセル .

表 5.1: 計算条件

cut-off energy[ev]	IBRION	ISIF	NSW	NELM	EDIFF	k-points	k-points(MedeA)
400	2	2	60	60	1.0e-05	2 2 1	0.5

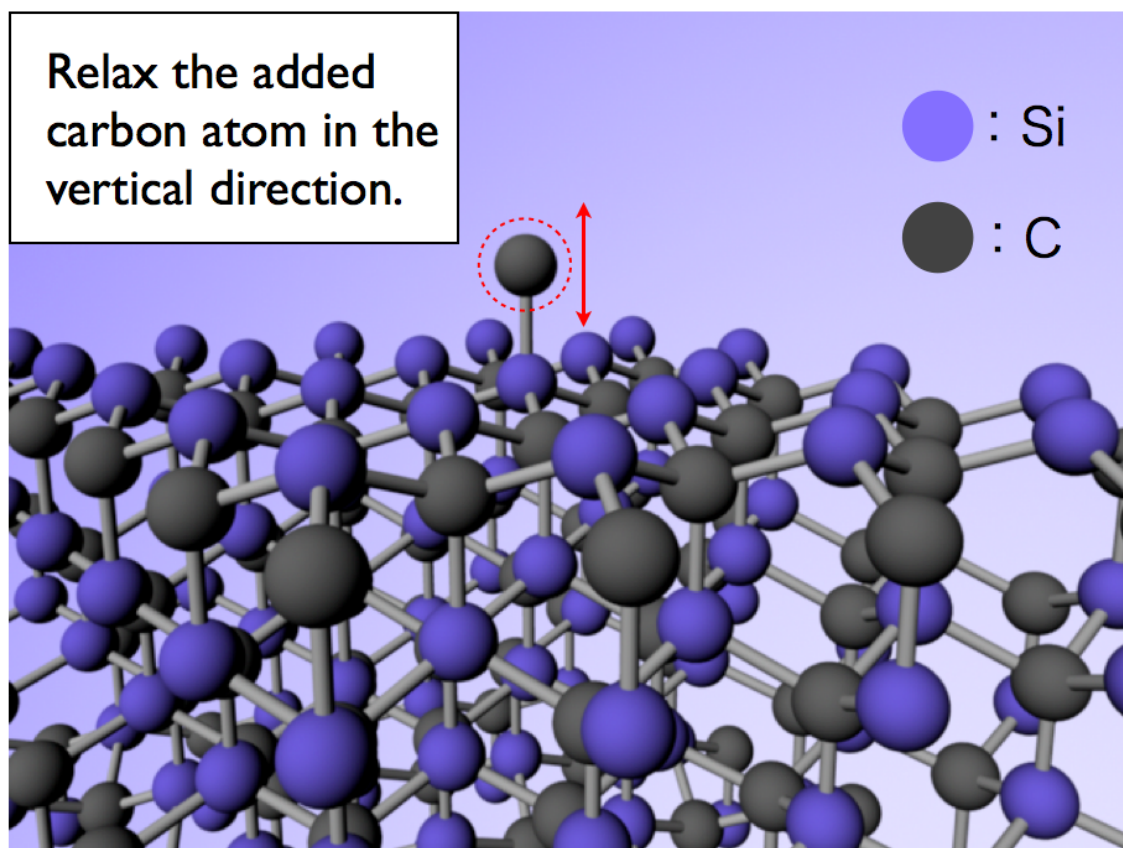


図 5.3: 4H-SiC の (0001) 面に吸着した C 原子 .

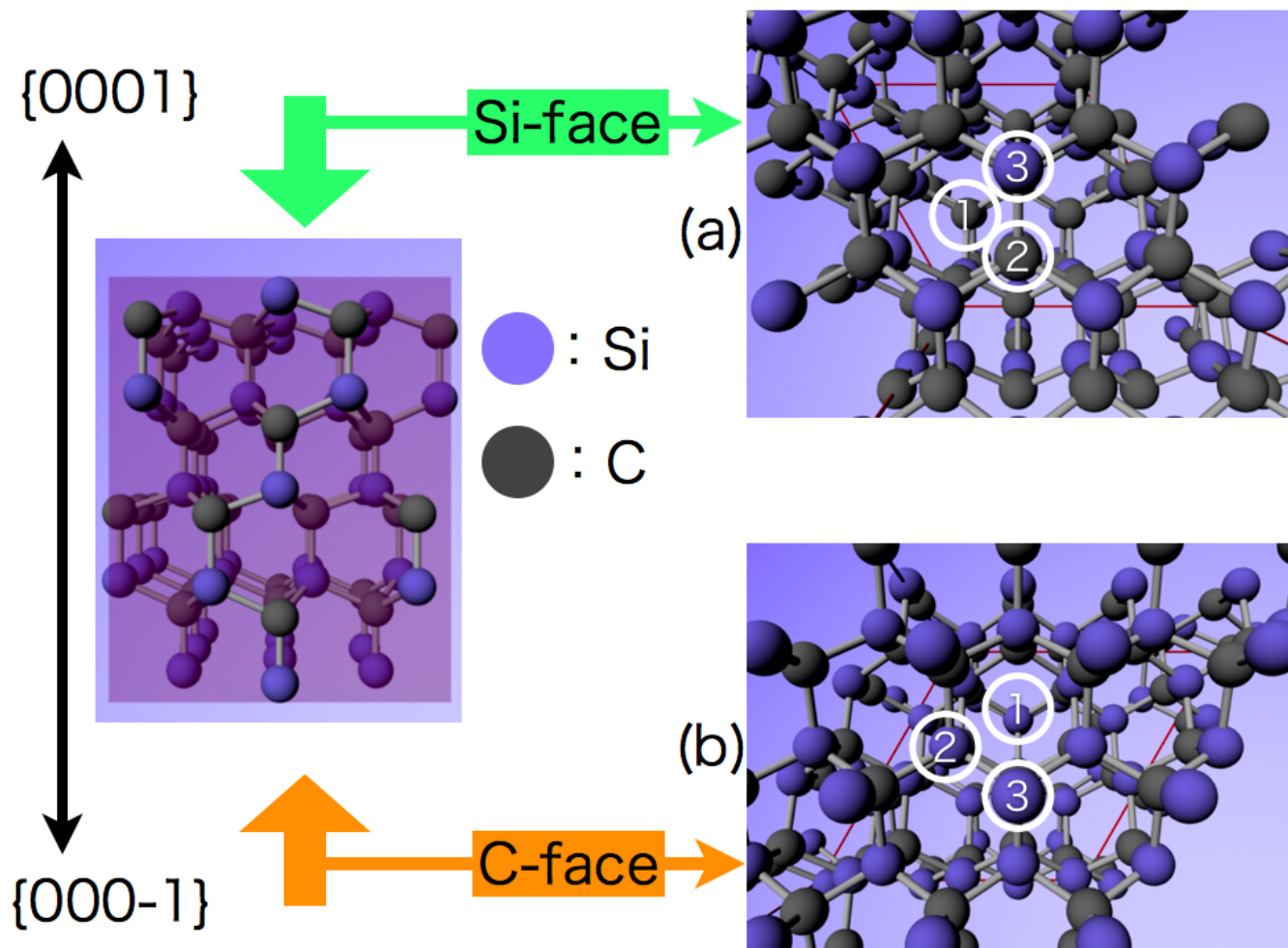


図 5.4: 4H-SiC の (a) Si 面 (b) C 面 における , C 原子の吸着位置 .

```

yosuke@asura0:~/vasp/diffusion/relax/Si_face/2_site/Scale1.0> cat POSCAR
yosuke Si64 C65 4H-SiC 0 0 1 Si _face 4x
1.0
  12.320000000000000  0.000000000000000  0.000000000000000
 -6.159999740000000  10.669433130000000  0.000000000000000
  0.000000370000000  0.000000640000000  20.100000000000000
64 49
Selective dynamics
Direct
  0.000000000000000  0.000000000000000  0.750000000000000 F F F
  0.000000000000000  0.000000000000000  0.500000000000000 F F F
  0.0833333300000021  0.1666666699999979  0.6250874999999994 F F F
  0.1666666699999979  0.0833333300000021  0.3750874999999994 F F F
  0.000000000000000  0.250000000000000  0.750000000000000 F F F
  0.000000000000000  0.250000000000000  0.500000000000000 F F F

      .
      .
      .

  0.750000000000000  0.750000000000000  0.656250000000000 F F F
  0.750000000000000  0.750000000000000  0.406250000000000 F F F
  0.8333333300000021  0.9166666699999979  0.5313374999999994 F F F
  0.500000000000000  0.500000000000000  0.312500000000000 F F T

```

図 5.5: 吸着させた C 原子のみの緩和を行う POSCAR ファイル .

5.2 結果

各サイトに吸着したC原子のエネルギーを表5.2に示した．表5.2によると両表面共にサイト③に吸着した場合が最も不安定となり，サイト①とサイト②のエネルギー差が非常に小さい．つまり，C原子がサイト①からサイト②へと拡散する際の活性化エネルギーは非常に低い．

図5.2に両表面に吸着したC原子の活性化エネルギーの模式図を示した．それによるとSi面のサイト①からサイト②へ拡散する際の活性化エネルギーは0.997[eV]，C面では0.004[eV]となった．さらにSi面のエネルギーバリアの模式図を図5.2に，C面のエネルギーバリアの模式図を図5.2に示した．両図共に，最安定サイトであるサイト①を青色に設定し，①のエネルギーを基準にエネルギーが高くなればなるほど赤色に近づく．身近なものに例えると地図の等高線をイメージしてもらえれば，容易に理解できるのではないだろうか．

表 5.2: 吸着したC原子のエネルギー．

Face	Site	Energy of an attached carbon[eV/atom]
Si	①	-7.850
	②	-8.847
	③	-5.806
C	①	-8.024
	②	-8.028
	③	-4.010

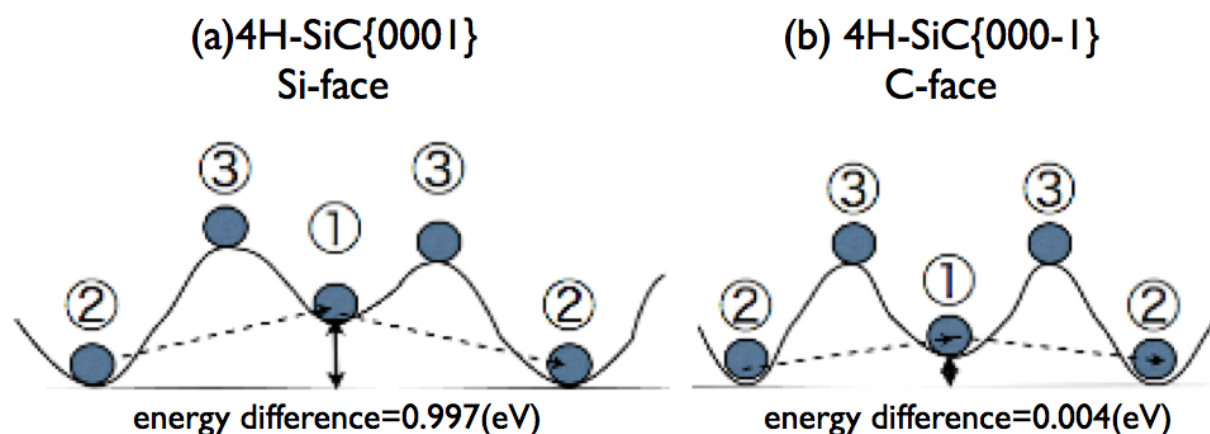


図 5.6: (a) Si 面 (b) C 面 に吸着したC原子の活性化エネルギーの模式図．

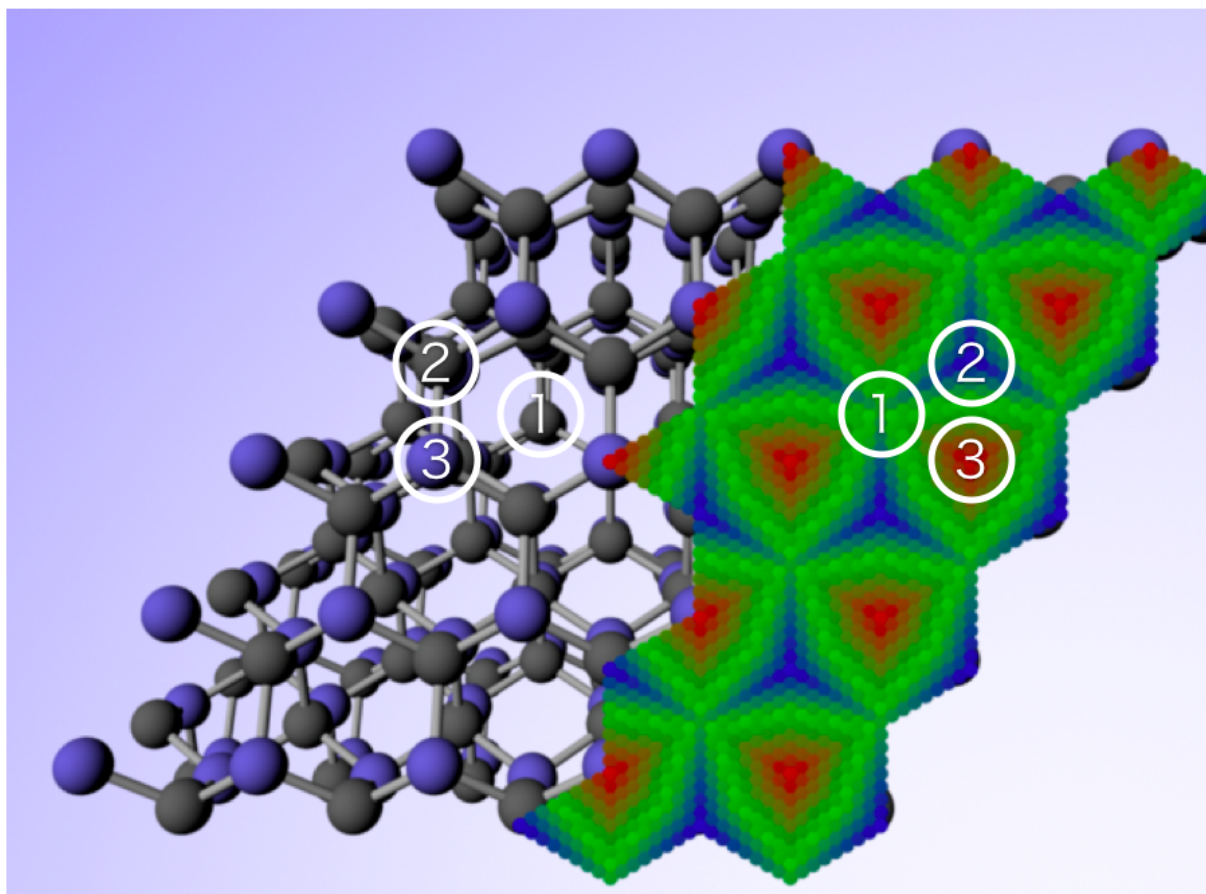


図 5.7: C 原子が Si 面に吸着した時のエネルギーバリアの模式図 .

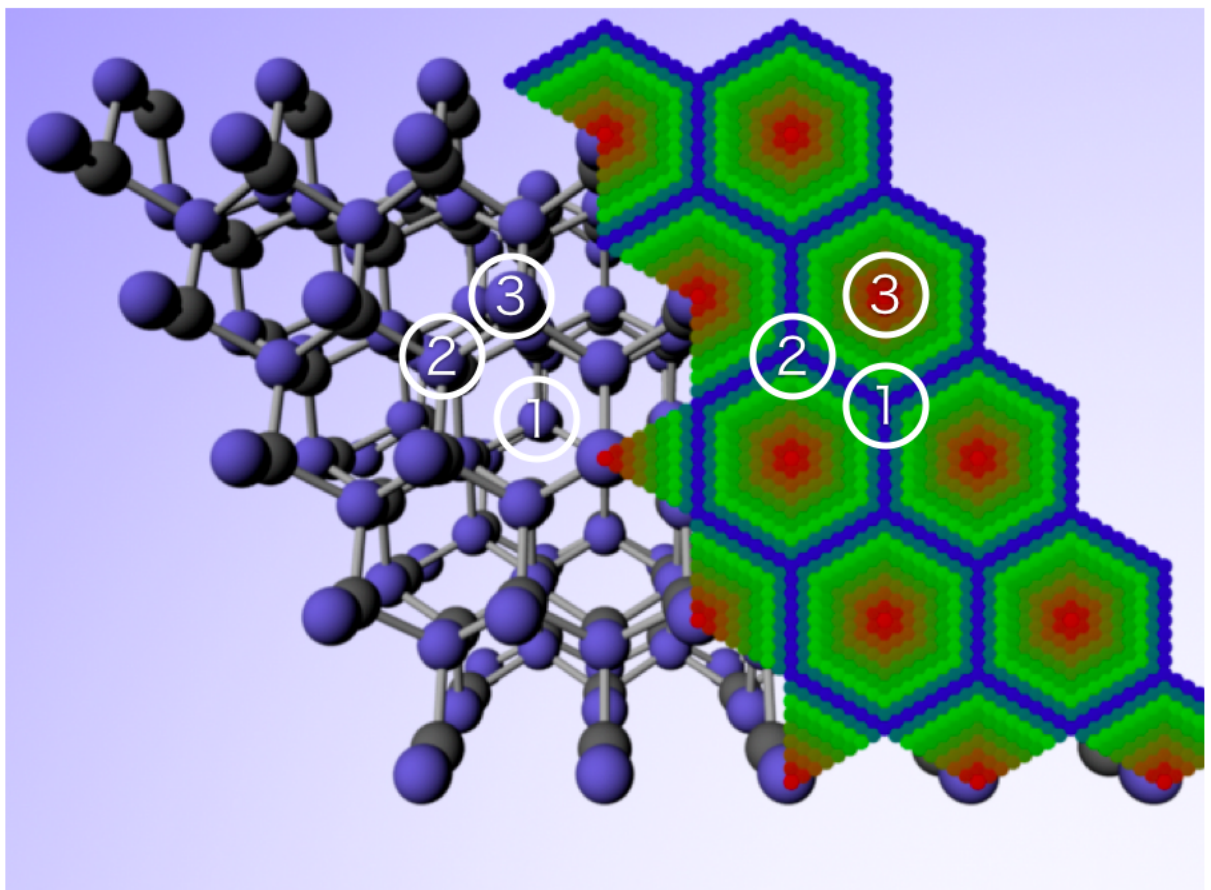


図 5.8: C 原子が C 面に吸着した時のエネルギーバリアの模式図 .

5.3 考察

図 5.2, 図 5.2 によると両面共に青色の拡散経路が見て取られ, それによると表面拡散の際に, サイト① ② ① ② と, サイト③を通過せず拡散すると考えられる. また両図を見比べてみると, 図 5.2 の C 面の方が, 青色ではっきりと拡散経路が記されている. このことから吸着する C 原子は C 面に吸着する方がより高速に表面拡散を行うと予想できる. 従って図 1.7 に記されている捕獲領域が, Si 面よりも C 面の方が広く, 吸着原子はキンクサイトへ到達する率が高く, ステップが消えやすいという知見を得られた. したがって C 面の方が Si 面よりもフラットになると考えられる.

第6章 総括

本研究では，SiC 相安定性を求めるにあたり，調和振動子近似である Phonon-DOS 法を用いた．そこで，まず必要な計算パラメータを検討した．そのパラメータを採用し，SiC 結晶多形の自由エネルギー算出から相安定性を調査した．また，MSE で生成される 4H-SiC 単結晶の形状を支配していると考えられる C 原子の表面拡散経路についても検証した．

6.1 SiC の自由エネルギー算出に採用すべき計算パラメータ

SiC 結晶多形の Phonon 計算時に必要な計算精度を図 6.1 に示した．セルは $2 \times 2 \times 2$ に拡張したモデルを用い， $k\text{-points}=0.3$ ， $\text{cutoff}=600[\text{eV}]$ に設定するのが適切と考えられる．

セルに関しては，ユニットセルを用いると，計算結果は他のパラメータによってかなり異なる値を算出し，それらによる依存度が高い結果となった．従って 3C-SiC の Phonon 計算の際には $2 \times 2 \times 2$ のモデルを使用すべきである．

次に $k\text{-points}$ は 0.5 になるとメッシュの数が荒いが，0.3 に設定するとメッシュの細かさが十分であり，それ以上メッシュを細かくしても計算結果にさほど影響はない．従って計算時間も視野に入れると $k\text{-points}$ は 0.3 に設定するのが適切である．

最後にカットオフエネルギーと結合エネルギーの依存性を図 6.1 に示した．計算時間を無視するとカットオフエネルギーの値を 800eV 以上に設定するのが望ましい．しかし，計算時間と計算精度のトレードオフという関係性を考慮すると，設定可能なカットオフエネルギーは 600eV になる．また計算誤差も 5meV 程度なので，カットオフエネルギーは 600eV をする．

表 6.1: 3C-SiC の自由エネルギー算出時に必要な計算パラメータ．

cell	k-points		cut-off energy[eV]
	MedeA	VASP	
$2 \times 2 \times 2$	0.3	3 3 3	600

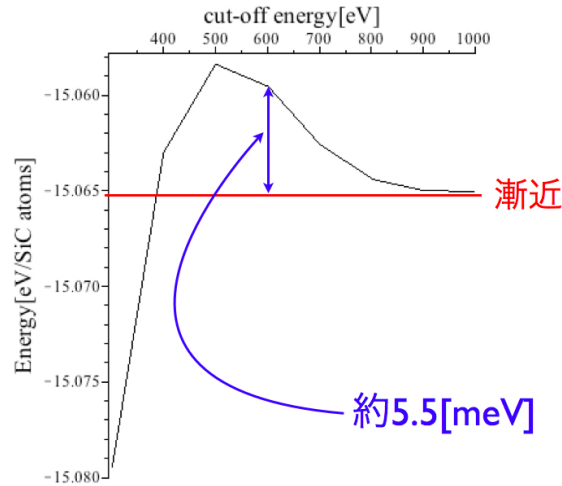


図 6.1: 結合エネルギーのカットオフエネルギー依存性。

6.2 SiC 結晶多形の相安定性

E-V 曲線では 3C よりも 4H-SiC が安定という結果になり，0K においては体積変化を考慮したとしても，相安定性は 3C \rightarrow 4H-SiC になると予測した．しかし，実際に 0K において零点振動を加味した自由エネルギー計算によると，その上下関係は逆転し，4H \rightarrow 3C-SiC となり，以前の研究とは全く異なる結果となった．しかし，MSE の実験温度である，1800K 付近では 3C，4H-SiC の自由エネルギー差は最大となり，4H-SiC が安定になる．したがって MSE の駆動力が各多形の相安定性の差であるという事を立証でき，1800K は非常に理にかなった温度設定である．

計算誤差に着目すると，推測できる誤差は約 5meV[図 6.1] 程度である．それに対し，3C，4H 間の最大のエネルギー差は 10meV[図 6.2] を少し上回っている．したがって，計算誤差を最大に見積もったとしても 3C \rightarrow 4H の安定性の変化は存在すると期待できる．

また両多形の熱膨張率は線形膨張率，体積膨張率共に実験値に限りなく近い値をとり，3 章で採用した計算精度は，適切であったことが伺える

6.3 4H-SiC の (0001) 面における拡散経路

C 原子が吸着時の Si 面と C 面におけるエネルギーバリアの模式図を図 6.3 に示した．C 原子の表面拡散経路については，Si 面以上に C 面の方が等価な拡散経路が多く見られた．吸着した C 原子はより高速に拡散し，kink に到達する率が C 面の方が高く，steo が消えやすい．したがって C 面の方がフラットな表面になるという実験結果と整合する結果が得られた．

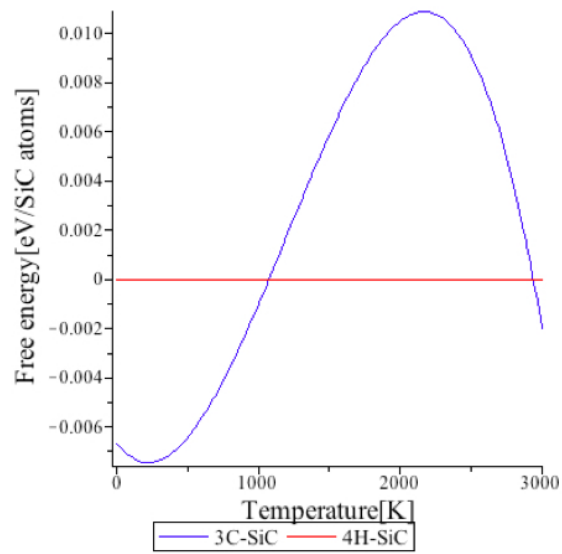


図 6.2: 4H を基準にした 3C-SiC の熱膨張を考慮した自由エネルギーの温度依存性.

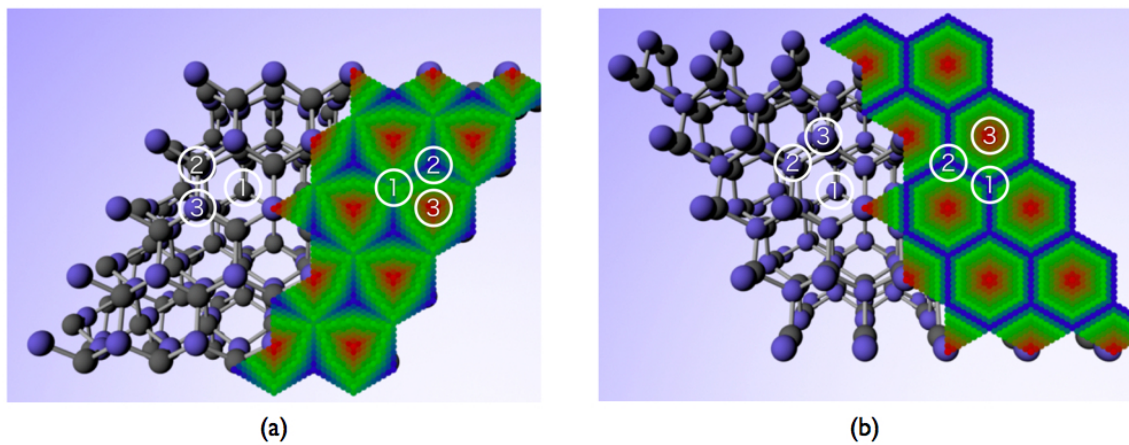


図 6.3: (a)Si 面 (b)C 面 におけるエネルギーバリアの模式図 .

参考文献

- [1] 松波弘之 著, 半導体 SiC 技術と応用, (日刊工業新聞社,2003) .
- [2] Y. Inomata, A. Inona, M. Mitomo, H. Sudzuki, Yogyo-Kyokai-Shi, 76(1968)315 .
- [3] 編:山本良一, MARUZEN Advanced Technology-材料工学編- 材料の物性予測, (丸善株式会社,1998) .
- [4] VASP マニュアル <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp> .
- [5] 黒田登志雄 著, 結晶は生きている, (サイエンス社,1984) .
- [6] 西谷滋人 著, 固体物理の基礎, (森北出版株式会社,2006) .
- [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 .

付 録 A MedeA の利用による，系のエネルギー算出


A.1 セルの作成

本節では 本研究で実際に行った SiC 多形 のユニットセルのエネルギー算出を例に取り，順を追って説明する．

A.1.1 モデルウィンドウを開く

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

A.1.2 対称性の設定

1. まず，対称性の情報を入力する．
2. MedeA のメインメニューから「Edit > Edit structure...」を選択する．または，モデルウィンドウ上でマウス右クリックし「Edit Symmetry...」を選択する．
3. 「Strucute Editor」が表示される．デフォルトの対称性は P1 となっている．「Spacegroup:」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 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.1.3 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 $a=b=c=10$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ になっているが，対称性を F-43m に設定していれば入力欄が A しかないのに気付かれるだろう．

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. 先述したとおり、3C-SiC は対称性が F-43m と規定されているため、a 軸の長さのみ変更可能になっている。3C SiC の格子定数はおよそ 4.36 なので、「A:」の右のボックスに 4.36 と入力する。表 A.1 に 3C-SiC の格子定数を示す。

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-SiC は対称性が P6₃mc と規定されているため、a,c 軸の長さのみ変更可能になっている。4H SiC の a,c 軸の格子定数はおよそ 3.08 , 10.05 なので、「A:」の右のボックスに 3.08 ,「C:」の右のボックスに 10.05 と入力する。
5. 6H SiC の a,c 軸の格子定数はおよそ 3.08 , 15.12 なので、「A:」の右のボックスに 3.08 ,「C:」の右のボックスに 15.12 と入力する。

表 A.2: 4H-SiC の格子定数の例。

A	B	C	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

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

4H-SiC の場合

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

A.1.4 原子の入力

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

表 A.4: 3C SiC の原子位置の例 .

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

表 A.5: 4H SiC の原子位置の例 .

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

表 A.6: 6H SiC の原子位置の例 .

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

A.2 VASP の計算

A.2.1 計算設定

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

A.2.2 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 asura があり , 並列化を行わない事で系 56 個の Job を実行することができ , それ以上の Job を実行すると待ち状態 (pending) になる .
3. プライオリティは優先度のことであり , 数を多くすると優先度が上がり , 小さくすると優先度が下がる . デフォルトでは 5 になっている .
4. 設定が終わったら Run ボタンをクリックする .

A.2.3 計算結果

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

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

A.3 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ない . Run ボタンをクリックし計算
を開始させる .

付 録 B E-V 曲線の作成

B.1 体積変化を加味した計算の実行

ここでは体積を変化させ、E-V 曲線を書くためのデータ点の計算から、Maple を利用した E-V 曲線のフィッティングまでを説明する。ここではターミナル上での操作や Maple のスクリプトを載せ、具体的な作業について述べる。なお、ターミナル上での操作では常にカレントディレクトリ（自分が今いるディレクトリ）を意識しなければならない。したがって、`pwd`（コマンド）でカレントディレクトリを作業の都度確認する。

B.1.1 MedeA で作成された計算実行ファイルのコピー

まず、MedeA から計算をはかれたマシンであり、実際に体積変化を加味して計算を実行する `asura0` にリモートログインする。

—— ターミナル ——

```
Macintosh:~ yosuke$ ssh yosuke@192.168.5.12
xhost +
access control disabled, clients can connect from any host
Password:
Last login: Tue Feb  9 19:43:10 2010 from 192.168.1.48
Have a lot of fun...
yosuke@asura0:~>
```

MedeA からはかれた VASP の入力ファイル（`/home/yosuke/MD/2.0/TaskServer/Tasks/task*/*`）を計算を行いたいディレクトリにコピーする。

—— ターミナル ——

```
yosuke@asura0:~/MD/2.0/TaskServer/Tasks> pwd
/home/yosuke/MD/2.0/TaskServer/Tasks
yosuke@asura0:~/MD/2.0/TaskServer/Tasks> cp -r task00553/* /home/yosuke/calctest/
yosuke@asura0:~/calctest> pwd
/home/yosuke/calctest
yosuke@asura0:~/calctest> ls
CHG      IBZKPT  POSCAR      VASP_EIGENVAL  VASP_OUTCAR      script
vasp-job.e27088  vasprun.xml
CHGCAR  INCAR    POTCAR      VASP_INCAR     XDATCAR
state.dat  vasp-job.o27088  yosuke.vasp.27088
CONTCAR  KPOINTS  PROCAR      VASP_KPOINTS   finished
stdout    vasp-job.pe27088
DOSCAR   PCDAT    VASP_CONTCAR  VASP_OSZICAR   mdlicense.txt
task553*  vasp-job.po27088
```

B.1.2 VASPの入力ファイルの操作

ここでは実際の VASP の入力ファイルを操作し，計算精度を司るパラメータや，計算条件を司るパラメータを変更し，実際に計算 job を発行する．E-V 曲線の作成を目的としているため，計算する体積を 1.0 倍のみではなく，複数の倍率で計算しなければならない．ここでは 0.9..1.2 倍まで 0.025 刻みの体積で計算する．なお，実際に体積の倍率を記すファイルは `scale.txt` である．

ターミナル

```
yosuke@asura0:~/calctest> pwd
/home/yosuke/calctest
yosuke@asura0:~/calctest> setup 0.9..1.2 0.025
yosuke@asura0:~/calctest> cat scale.txt
0.9
0.925
0.95
0.975
1.0
1.025
1.05
1.075
1.1
1.125
1.15
1.175
1.2
```

次に計算条件の設定を行う．今回の計算では外部緩和を行わず，内部緩和のみを行う．緩和の設定の詳細は 2.9 を参照して頂きたい．またカットオフエネルギーは 600eV に設定している．ここでは INCAR file と KPOINTS file を記す．`relax` (コマンド) によって自動的に内部緩和を行うよう INCAR file が変更される．

```
yosuke@asura0:~/calctest> pwd
/home/yosuke/calctest
yosuke@asura0:~/calctest> relax
yosuke@asura0:~/calctest> cat INCAR
# SCF input for VASP
# Note that VASP uses the FIRST occurrence of a keyword
SYSTEM = 3C-SiC k-0.1 cut-600 fullrelax yosuke
PREC = Accurate
ENCUT = 600
IBRION = 2
NSW = 100
ISIF = 2
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 = 0.77 1.11
yosuke@asura0:~/calctest> cat KPOINTS
Automatic mesh
0
Monkhorst Pack
25 25 25
0. 0. 0.
```

B.1.3 計算の実行

ついに計算の実行に移るが、その前に必ず現在のマシンの状態を確認して頂きたい。この操作を怠るといつまでたっても自身の計算が実行されないという事態になりかねないからである。ではまずマシンの状態の確認から見てみよう。マシンの稼働状況は `qstat -f` (コマンド) で見る事ができる。

```

yosuke@asura0:~/calctest> qstat -f
queuename                qtype used/tot. load_avg arch          states
-----
all.q@asura0              BIP    8/8      8.11    1x24-amd64
27433 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 17:47:27    1
27440 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 18:07:13    1
27452 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 18:39:33    1
27455 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 18:48:58    1
27466 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:20:03    1
27471 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:36:13    1
27480 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 20:00:03    1
27484 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 20:12:28    1
-----
.
.
.
-----
all.q@asura4              BIP    8/8      8.14    1x24-amd64
27431 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 17:42:42    1
27434 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 17:49:52    1
27446 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 18:24:43    1
27449 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 18:31:53    1
27461 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:06:23    1
27468 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:25:43    1
27476 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:48:58    1
27481 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 20:03:13    1
-----
all.q@malone              BIP    8/8      9.06    1x24-amd64
27438 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 17:59:33    1
27441 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 18:09:43    1
27453 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 18:41:48    1
27465 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:16:18    1
27467 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:22:53    1
27470 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:31:43    1
27479 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:57:23    1
27482 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 20:06:08    1
-----
all.q@takeda3             BIP    4/4      5.21    1x24-amd64
27439 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 18:03:33    1
27454 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 18:45:28    1
27469 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:28:53    1
27485 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 20:16:13    1
-----
all.q@takeda4             BIP    4/4      5.06    1x24-amd64
27430 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 17:39:02    1
27445 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 18:20:48    1
27460 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:02:58    1
27475 0.55500 vasp-job  yosuke    r    02/09/2010 19:46:38    1
-----
#####
- PENDING JOBS - PENDING JOBS - PENDING JOBS - PENDING JOBS - PENDING JOBS
#####
27486 0.55500 vasp-job  yosuke    qw   02/09/2010 20:18:21    1
27487 0.55500 vasp-job  yosuke    qw   02/09/2010 20:22:25    1

```

上記の状態は job が貯まっており、待ち状態の job も見受けられる。しかし、この状態で計算を発行して頂いても構わない。というのもこのシステムは Sun Grid Engine を利用しており、待ち状態になった job は随時、優先順位を考慮し、マシンに投入されていくからである。ただ唯一注意しなければならないのは、他のマシンが何コア使用する job であるかということである。上記の状態ならば全ての job が 1 コアの利用による計算である。従ってこれから発行する job が 2 コア以上を要求すると、要求するコア数空きが出来ないと投入されない。また空きが出る

のを待っている状態で、1 コアを要求する他の job が投入されてしまうと、1 コアの空きが出た状態でその他の job が投入されてしまうため、自身の job はいつまでたっても実行されないということになってしまう。したがって今回も1 コアを要求する job を投入する (allqsub)。

—— ターミナル ——

```
yosuke@asura0:~/calctest> pwd
/home/yosuke/calctest
yosuke@asura0:~/calctest> allqsub

Hello, my name is Yosuke Yamamoto!
I developed this very smart program, called "allqsub".
I was one of the most genius students in the Nishitani laboratory!!!!!!!!!!

Appreciate Me!!!
And pay some money!!!!!!!!!!!!!!

How many CPU to use for 1 scale?
1
yosuke@asura0:~/calctest>
```

再びマシンの状態を確認する。

ターミナル

```
yosuke@asura0:~/calctest> qstat -f
queuename                qtype used/tot. load_avg arch          states
-----
all.q@asura0              BIP    8/8          8.11    1x24-amd64
27433 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 17:47:27    1
27440 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 18:07:13    1
27452 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 18:39:33    1
27455 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 18:48:58    1
27466 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 19:20:03    1
27471 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 19:36:13    1
27480 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 20:00:03    1
27484 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 20:12:28    1
-----
.
.
.
-----
all.q@takeda3             BIP    4/4          5.21    1x24-amd64
27439 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 18:03:33    1
27454 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 18:45:28    1
27469 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 19:28:53    1
27485 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 20:16:13    1
-----
all.q@takeda4             BIP    4/4          5.06    1x24-amd64
27430 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 17:39:02    1
27445 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 18:20:48    1
27460 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 19:02:58    1
27475 0.55500 vasp-job  yosuke      r    02/09/2010 19:46:38    1
-----
#####
- PENDING JOBS - PENDING JOBS - PENDING JOBS - PENDING JOBS - PENDING JOBS
#####
27486 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:18:21    1
27487 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:22:25    1
27488 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:24:42    1
27489 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:27:19    1
27490 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:30:23    1
27491 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:33:25    1
27492 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:36:46    1
27493 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:39:11    1
27494 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:42:14    1
27495 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:44:54    1
27496 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:48:43    1
27497 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:51:20    1
27498 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:54:37    1
27499 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 20:57:54    1
27500 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 21:00:47    1
27501 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 21:03:34    1
27502 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 21:05:32    1
27503 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 21:08:35    1
27504 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 21:11:29    1
27505 0.55500 vasp-job  yosuke      qw   02/09/2010 21:13:20    1
```

上記したマシンの状態の job 番号と job_number.txt に記された job 番号が一致していれば計算は正常に発行されている。

```
yosuke@asura0:~/calctest> pwd
/home/yosuke/calctest
yosuke@asura0:~/calctest> cat job_number.txt
0.9    27506
0.925  27507
0.95   27508
0.975  27509
1.0    27510
1.025  27511
1.05   27512
1.075  27513
1.1    27514
1.125  27515
1.15   27516
1.175  27517
1.2    27518
```

B.1.4 計算結果の確認

計算が終了すれば `out` (コマンド) で結果を `*.txt` (`1.0.txt` , `1.025.txt` , `1.05.txt` 等) , `last.txt` , `ev.txt` にまとめる .

ターミナル

```

yosuke@asura0:~/calctest> cat 1.0.txt
running on 4 nodes
distr: one band on 1 nodes, 4 groups
vasp.4.6.28 25Jul05 complex
POSCAR found : 2 types and 2 ions
LDA part: xc-table for Pade appr. of Perdew
POSCAR, INCAR and KPOINTS ok, starting setup
FFT: planning ... 1
reading WAVECAR
entering main loop

```

	N	E	dE	d eps	ncg	rms	rms(c)
DAV: 1	1	0.768793194994E+01	0.76879E+01	-0.44493E+03	576	0.948E+02	
DAV: 2	2	-0.164521696671E+02	-0.24140E+02	-0.23326E+02	816	0.116E+02	
DAV: 3	3	-0.168784867508E+02	-0.42632E+00	-0.42630E+00	632	0.194E+01	
DAV: 4	4	-0.168800357741E+02	-0.15490E-02	-0.15490E-02	880	0.131E+00	
DAV: 5	5	-0.168800363578E+02	-0.58373E-06	-0.58351E-06	632	0.187E-02	0.693E+00
DAV: 6	6	-0.151158500637E+02	0.17642E+01	-0.76263E+00	600	0.156E+01	0.208E+00
DAV: 7	7	-0.150668718380E+02	0.48978E-01	-0.31859E-01	872	0.405E+00	0.113E+00
DAV: 8	8	-0.150594052801E+02	0.74666E-02	-0.22880E-02	568	0.139E+00	0.854E-02
DAV: 9	9	-0.150594229098E+02	-0.17630E-04	-0.81855E-04	856	0.211E-01	0.446E-02
DAV: 10	10	-0.150595129274E+02	-0.90018E-04	-0.21840E-04	784	0.111E-01	0.139E-02
DAV: 11	11	-0.150595146302E+02	-0.17028E-05	-0.51164E-05	656	0.434E-02	

```

1 F= -.15059515E+02 E0= -.15059740E+02 d E =-.150595E+02
curvature: 0.00 expect dE= 0.000E+00 dE for cont linesearch 0.000E+00
trial: gam= 0.00000 g(F)= 0.296E-44 g(S)= 0.000E+00 ort = 0.000E+00 (trialstep = 0.100E+01)
search vector abs. value= 0.100E-09
reached required accuracy - stopping structural energy minimisation

```

```

-----
|
|           W   W   AA   RRRRR   N   N   II   N   N   GGGG   !!!
|           W   W   A   A   R   R   NN   N   II   NN   N   G   G   !!!
|           W   W   A   A   R   R   NN   N   II   NN   N   G   !!!
|           W   WW   A   A   R   R   NN   N   II   NN   N   G   GGG   !
|           WW   WW   A   A   R   R   NN   II   N   NN   G   G
|           W   W   A   A   R   R   N   N   II   N   N   GGGG   !!!
|
|
|           The partial DOS and the PROCAR file are not evaluated for NPAR/=1
|           please rerun with NPAR=1
|
|
-----

```

ターミナル

```

yosuke@asura0:~/calctest> cat ev.txt
0.9 -.13363159E+02
0.925 -.14173999E+02
0.95 -.14693367E+02
0.975 -.14973788E+02
1.0 -.15059515E+02
1.025 -.14987969E+02
1.05 -.14791019E+02
1.075 -.14495803E+02
1.1 -.14125534E+02
1.125 -.13700008E+02
1.15 -.13235969E+02
1.175 -.12747683E+02
1.2 -.12246886E+02

```

B.2 Mapleを利用した凝集エネルギーのフィッティング

これからは Maple を利用し，実際に VASP の結果の読み込みから，凝集エネルギーのフィッティング，またその時の格子定数の算出までをコードを交えながら記述する．なお，スクリプトは記述しているが，出力は記述していない．またスクリプトは実際に執筆者が打ち込んだものであり，スクリプトをそのままコピー&ペーストし，実際に実行して頂ければ幸いである．

B.2.1 ファイルの読み込み

付録 B.1.3 で記した `ev.txt` の内容を自身の使用しているパソコンに `txt` 形式でコピー&ペーストする．

— ターミナル —

```
Macintosh:~ yosuke$ cat /Users/yosuke/Documents/研究/SiC/EV_data/3C.txt
0.9 -.13363159E+02
0.925 -.14173999E+02
0.95 -.14693367E+02
0.975 -.14973788E+02
1.0 -.15059515E+02
1.025 -.14987969E+02
1.05 -.14791019E+02
1.075 -.14495803E+02
1.1 -.14125534E+02
1.125 -.13700008E+02
1.15 -.13235969E+02
1.175 -.12747683E+02
1.2 -.12246886E+02
```

ここからは Maple でのプログラミングの作業になる．まず上記ファイルを Maple スクリプト上で読み込む．

— Maple —

```
restart:
with(plots):
with(plottools):
with(stats):
with(linalg):
with(LinearAlgebra):
with(Statistics):
path1:="/Users/yosuke/Documents/研究/SiC/EV_data/3C.txt":
tmp_3C:=readdata(path1,7);
path2:="/Users/yosuke/Documents/研究/SiC/EV_data/4H.txt":
tmp_4H:=readdata(path2,7);
path3:="/Users/yosuke/Documents/研究/SiC/EV_data/6H.txt":
tmp_6H:=readdata(path3,7);
```

B.2.2 格子情報の算出

次に各格子の primitive vector から体積，や c/a を算出する．なお，primitive vector は asura 内の計算を行ったディレクトリに存在する POSCAR file か

らコピー&ペーストする．また体積は 各ベクトルの内積と外積から算出できる ($V_3C:=V3C1.(CrossProduct(V3C2,V3C3))$ 等) ．

Maple

3C 体積 (SiC atoms)

```
V3C1:=Vector([0.0000000800000000, 2.1893187400000000, 2.1893186999999998]):
V3C2:=Vector([2.1893187400000000, 0.0000000400000000, 2.1893186999999998]):
V3C3:=Vector([2.1893187400000000, 2.1893186999999998, 0.0000000000000000]):
V_3C:=V3C1.(CrossProduct(V3C2,V3C3));
a3C:=sqrt(V3C1[1]^2+V3C1[2]^2+V3C1[3]^2);
b3C:=sqrt(V3C2[1]^2+V3C2[2]^2+V3C2[3]^2);
c3C:=sqrt(V3C3[1]^2+V3C3[2]^2+V3C3[3]^2);
ca3C:=c3C/a3C;
```

4H 体積 (SiC atoms)

```
V4H1:=Vector([3.0936187500000001, 0.0000000000000000, 0.0000000000000000]):
V4H2:=Vector([-1.5468093100000000, 2.6791524700000000, 0.0000000000000000]):
V4H3:=Vector([0.0000001900000000, 0.0000003200000000, 10.1246766099999999]):
V_4H:=V4H1.(CrossProduct(V4H2,V4H3))/4;
a4H:=sqrt(V4H1[1]^2+V4H1[2]^2+V4H1[3]^2);
b4H:=sqrt(V4H2[1]^2+V4H2[2]^2+V4H2[3]^2);
c4H:=sqrt(V4H3[1]^2+V4H3[2]^2+V4H3[3]^2);
ca4H:=c4H/a4H;
```

6H 体積 (SiC atoms)

```
V6H1:=Vector([3.0945480500000002, 0.0000000000000000, 0.0000000000000000]):
V6H2:=Vector([-1.5472739600000001, 2.6799572600000001, 0.0000000000000000]):
V6H3:=Vector([0.0000002800000000, 0.0000004800000000, 15.1797593400000004]):
V_6H:=V6H1.(CrossProduct(V6H2,V6H3))/6;
a6H:=sqrt(V6H1[1]^2+V6H1[2]^2+V6H1[3]^2);
b6H:=sqrt(V6H2[1]^2+V6H2[2]^2+V6H2[3]^2);
c6H:=sqrt(V6H3[1]^2+V6H3[2]^2+V6H3[3]^2);
ca6H:=c6H/a6H;
```

B.2.3 単位換算

次に SiC atoms あたりの $[[Volume[\text{\AA}^3],Energy[eV]]$ の 2 重配列を作る．ここでは 4H-SiC を例に説明しよう．Volume は先ほど算出した各構造の体積に，体積の倍率（計算を発行したディレクトリ内の scale.txt 参照）の 3 乗をかけることで求める ($tmp_4H[i,1]:=tmp_4H[i,1]^3*V_4H$: 等) ．次に SiC atoms あたりのエネルギー算出について，4H-SiC はユニットセルあたり，Si 原子と C 原子が 4 個ずつ存在する．したがって，SiC atoms あたりのエネルギーは，系のエネルギー/4 になる ($tmp_4H[i,2]:=tmp_4H[i,2]/4$:) ．

各構造における SiC atoms あたりの [Volume[Å³], Energy[eV]]

```
for i from 1 to nops(tmp_3C) do
    tmp_3C[i,1]:=tmp_3C[i,1]^3*V_3C:
    tmp_3C[i,2]:=tmp_3C[i,2]:
end do:
for i from 1 to nops(tmp_4H) do
    tmp_4H[i,1]:=tmp_4H[i,1]^3*V_4H:
    tmp_4H[i,2]:=tmp_4H[i,2]/4:
end do:
for i from 1 to nops(tmp_6H) do
    tmp_6H[i,1]:=tmp_6H[i,1]^3*V_6H:
    tmp_6H[i,2]:=tmp_6H[i,2]/6:
end do:
tmp_3C;
tmp_4H;
tmp_6H;
```

B.2.4 ポイントプロット

ではここで先ほど作った 2 重配列の要素をプロットしてみよう．以下の Maple スクリプトでプロットした図が図 B.1 になる．

```
p3C:=pointplot(tmp_3C,color=black,connect=true):
pp3C:=pointplot(tmp_3C,symbol=box,symbolsize=20,color=black,legend="3C"):
pp23C:=pointplot(tmp_3C,symbol=box,symbolsize=40,color=black,legend="3C"):
p4H:=pointplot(tmp_4H,color=red,connect=true):
pp4H:=pointplot(tmp_4H,symbol=circle,symbolsize=20,color=red,legend="4H"):
pp24H:=pointplot(tmp_4H,symbol=circle,symbolsize=40,color=red,legend="4H"):
p6H:=pointplot(tmp_6H,color=blue,connect=true):
pp6H:=pointplot(tmp_6H,symbol=diamond,symbolsize=20,color=blue,legend="6H"):
pp26H:=pointplot(tmp_6H,symbol=diamond,symbolsize=40,color=blue,legend="6H"):
display(p3C,pp3C,p4H,pp4H,p6H,pp6H,labels=["Volume[3/SiC atoms]","Free energy[eV/SiC atoms]"],
view=[15..28,-15.1..-13.3],labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);
```

B.2.5 leastsquare を使用したフィッティング（非推奨）

ここからフィッティングに入る．実際に本研究ではフィッティングの手法を 2 つ利用し，フィッティング精度の高い方を採用している．2 つの手法とはまず **leastsquare** を利用した，従来通りのフィッティング手法，そしてもう一方は行列を用いた最小二乗法によるフィッティング手法である．本研究では後者（行列を使用）を採用しており，Maple でも後者を推奨している．

ではまず従来通りの **leastsquare** を利用したフィッティングをご覧頂こう．以下の Maple スクリプトでフィッティングしており，図 B.2 がその出力である．

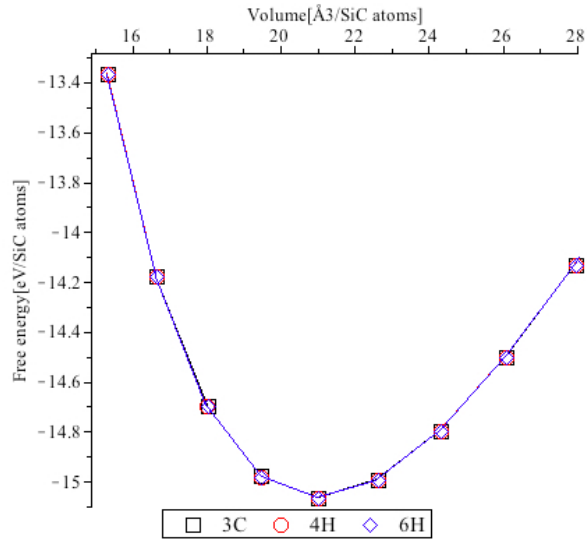


図 B.1: 各構造の SiC atoms あたりのエネルギー（フィッティング前）.

Maple

各構造における E-V のフィッティング 従来 (leastsquare 仕様 非推奨)

```
data_3C:=convert(transpose(convert(tmp_3C,array)),listlist):
fit3C:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c4*x+c1*x^2+c2*x^3+c3*x^4+c4*x^5, {c0,c1,c2,c3,c4}]]
(data_3C):
fit_3C:=unapply(rhs(fit3C),x):

data_4H:=convert(transpose(convert(tmp_4H,array)),listlist):
fit4H:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c4*x+c1*x^2+c2*x^3+c3*x^4+c4*x^5, {c0,c1,c2,c3,c4}]]
(data_4H):
fit_4H:=unapply(rhs(fit4H),x):

data_6H:=convert(transpose(convert(tmp_6H,array)),listlist):
fit6H:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c4*x+c1*x^2+c2*x^3+c3*x^4+c4*x^5, {c0,c1,c2,c3,c4}]]
(data_6H):
fit_6H:=unapply(rhs(fit6H),x):
fit_3C(x);
fit_4H(x);
fit_6H(x);

pfit_3C:=plot(fit_3C(x),x=15..28,y=-15.1..-13.3,color=black):
pfit_4H:=plot(fit_4H(x),x=15..28,y=-15.1..-13.3,color=red):
pfit_6H:=plot(fit_6H(x),x=15..28,y=-15.1..-13.3,color=blue):

display(pp3C,pfit_3C,pp4H,pfit_4H,pp6H,pfit_6H,labels=["Volume[3/SiC atoms]","Free energy
[eV/SiC atoms]"],view=[15..28,-15.1..-13.3],labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);

display(pp3C,pfit_3C,pp4H,pfit_4H,pp6H,pfit_6H,view=[19.5..22.5,-15.3..-14],labels=
["Volume[ 3/SiC atoms]","Free energy[eV/SiC atoms]"],labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);
```

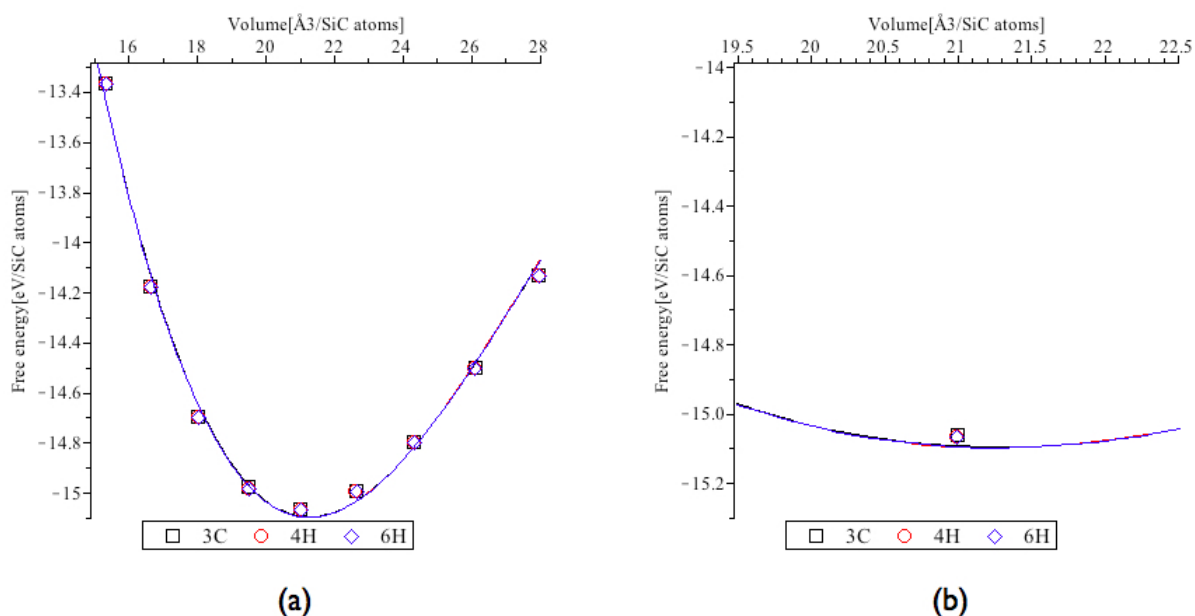


図 B.2: (a) フィッティング後 (leastsquare 仕様) の各構造における SiC atoms あたりのエネルギー (b) の極小値周辺における拡大図 .

B.2.6 行列を使用したフィッティング (推奨)

執筆者も推奨する行列を使用したフィッティングについて見ていく．図 B.3 がそのフィッティング手法での結果である．図 B.2 の (b) と，図 B.3 の (b) を見比べて頂ければ，その差は歴然である．したがって，2次元の関数をフィッティングしたい場合は，基本的に行列を使用した手法をとるのが賢明である．

各構造における E-V のフィッティング 新型（行列仕様，推奨）

```

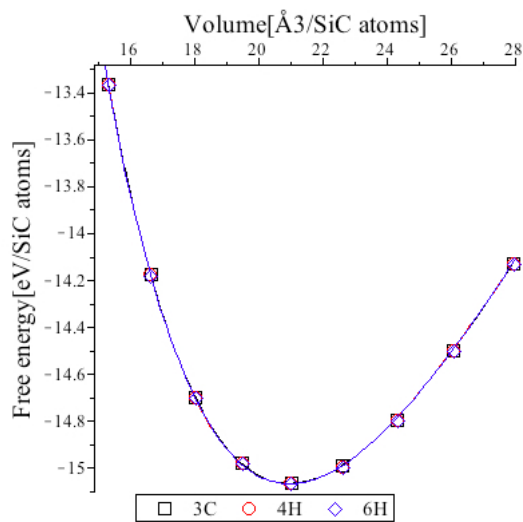
T_3C:=Matrix(tmp_3C):
X_3C:=Column(T_3C,1):
Y_3C:=Column(T_3C,2):
f_3C:=unapply(Fit(a+b*x+c*x^2+d*x^3+e*x^4+f*x^5, X_3C, Y_3C, x),x);
T_4H:=Matrix(tmp_4H):
X_4H:=Column(T_4H,1):
Y_4H:=Column(T_4H,2):
f_4H:=unapply(Fit(a+b*x+c*x^2+d*x^3+e*x^4+f*x^5, X_4H, Y_4H, x),x);
T_6H:=Matrix(tmp_6H):
X_6H:=Column(T_6H,1):
Y_6H:=Column(T_6H,2):
f_6H:=unapply(Fit(a+b*x+c*x^2+d*x^3+e*x^4+f*x^5, X_6H, Y_6H, x),x);

pfit_3C:=plot(f_3C(x),x=15..28,y=-15.1..-13.3,color=black):
pfit_4H:=plot(f_4H(x),x=15..28,y=-15.1..-13.3,color=red):
pfit_6H:=plot(f_6H(x),x=15..28,y=-15.1..-13.3,color=blue):

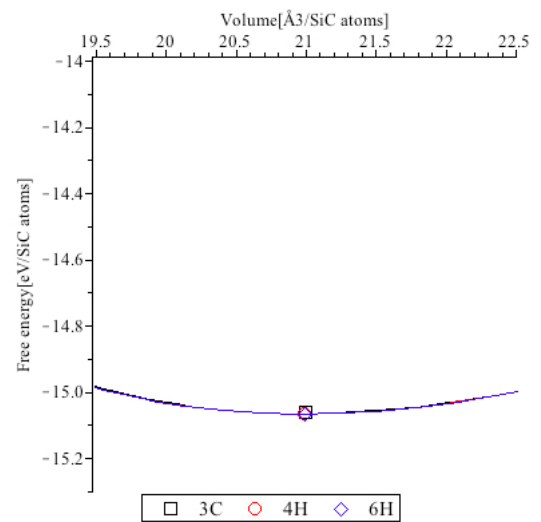
display(pp3C,pfit_3C,pp4H,pfit_4H,pp6H,pfit_6H,labelfont=[15,15],labels=["Volume[
3/SiC atoms"],"Free energy[eV/SiC atoms]"],view=[15..28,-15.1..-13.3],
labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);

display(pp3C,pfit_3C,pp4H,pfit_4H,pp6H,pfit_6H,view=[19.5..22.5,-15.3..-14],labels=
["Volume[3/SiC atoms"],"Free energy[eV/SiC atoms]"],labeldirections=[HORIZONTAL,VERTICAL]);

```



(a)



(b)

図 B.3: (a) フィッティング後（行列仕様）の各構造における SiC atoms あたりのエネルギー (b) の極小値周辺における拡大図。

B.2.7 凝集エネルギーと格子定数の算出

そして最後に凝集エネルギーを算出し，凝集エネルギーをとる時の，各多形における格子情報を求める．具体的には，まず E-V 曲線（フィッティング後）の極小値（凝集エネルギー），その時の体積，体積の倍率，格子定数を求める．

Maple

凝集エネルギー

```
d_3C:=unapply(diff(f_3C(x),x),x);  
d_4H:=unapply(diff(f_4H(x),x),x);  
d_6H:=unapply(diff(f_6H(x),x),x);  
kai_3C:=fsolve(d_3C(x)=0,x=20..21);  
kai_4H:=fsolve(d_4H(x)=0,x=20..21);  
kai_6H:=fsolve(d_6H(x)=0,x=20..21);
```

各多形の体積

```
f_3C(kai_3C);  
f_4H(kai_4H);  
f_6H(kai_6H);
```

各多形のスケール

```
scale_3C:=(kai_3C/V_3C)^(1/3);  
scale_4H:=(kai_4H/V_4H)^(1/3);  
scale_6H:=(kai_6H/V_6H)^(1/3);
```

各多形の格子定数

```
kai_a3C:=a3C*scale_3C;  
kai_b3C:=b3C*scale_3C;  
kai_c3C:=c3C*scale_3C;  
  
kai_a4H:=a4H*scale_4H;  
kai_b4H:=b4H*scale_4H;  
kai_c4H:=c4H*scale_4H;  
  
kai_a6H:=a6H*scale_6H;  
kai_b6H:=b6H*scale_6H;  
kai_c6H:=c6H*scale_6H;
```