

# 卒業論文

## QMAS による SiC 表面エネルギー計算

関西学院大学理工学部  
情報科学科 西谷研究室 7661 紫垣 貴士

平成 24 年 2 月 28 日

## 概 要

本研究では SiC 結晶多形の相安定性，及び SiC の表面エネルギーの計算を，新奇の第一原理計算ソフトである QMAS(Quantum MAterials Simulator) を用いて行った．その結果を，先行研究の VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) との計算結果と比較する事を目的とする．

SiC 結晶多形の相安定性は，先行研究と同条件下で 3C, 4H, 6H-SiC の EV 曲線を描いて調べた．そして，実際の実験データ，及び VASP の計算結果と比較も行った．この結果 VASP との計算結果とは矛盾が生じたものの，実際の実験データと整合した．実験データとの整合は西谷研究室としては初めての事例となり，信頼性のある計算結果算出に成功した．

次に，3C, 4H, 6H-SiC において極性面である (0001) 面とそれに直交する (11 $\bar{2}$ 0) 面，(1 $\bar{1}$ 00) 面の表面エネルギーを先行研究と同条件下で算出した．その手法としてまず，原子モデル構築ソフトである MedeA を使用し，SiC 多形の必要なバルクモデル，各面の必要なスラブモデルを作成した．そして，それらのモデルのエネルギーを QMAS を用いて算出した．次に，バルクモデルと真空-固体界面を有するスラブモデルのエネルギー差から表面エネルギーを計算した．C 原子数と Si 原子数が合わない極性面 (0001) 面については，化学ポテンシャルに依存した計算手法を利用し表面エネルギーを計算した．これらの計算結果を，先行研究の VASP の結果と比較した．比較した結果，(0001) 面の表面エネルギーにおいて，QMAS と VASP で矛盾が見られた．

# 目次

第1章	目的	2
第2章	背景	3
2.1	半導体炭化ケイ素の歴史	3
2.2	SiC 単結晶成長法	3
2.2.1	改良レイリー法 (Lely-method)	3
2.2.2	準安定溶媒エピタキシー (MSE:Metastable Solvent Epitaxy)	4
2.3	先行研究の問題点	7
2.3.1	電場勾配の影響	7
2.3.2	過去の研究者との結果のズレ	10
第3章	計算原理	12
3.1	第一原理計算 (first principles calculations)	12
3.1.1	Schrödinger 方程式	12
3.2	QMAS(Quantum MAterials Simulator)	13
3.2.1	qmas-atom	14
3.2.2	qmas-band	16
3.3	QMAS 導入	22
第4章	計算結果	24
4.1	SiC 結晶多形の相安定性	24
4.1.1	エネルギー・体積曲線	24
4.1.2	計算手法	24
4.1.3	まとめ	25
4.2	表面エネルギー	27
4.2.1	表面エネルギー計算の流れ	30
4.2.2	スラブモデル	30
4.2.3	非極性面の表面エネルギー計算手法	32
4.2.4	極性面の表面エネルギー計算手法	34
4.2.5	出力値の信憑性	36
4.2.6	結果	38
第5章	総括	41

# 第1章 目的

西谷研究室ではこれまで SiC のエネルギー算出に、第一原理計算ソフトである VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いてきた。昨年、本研究室の戸賀瀬が SiC 単結晶成長過程において発生するマイクロパイプ欠陥の生成機構解明の為、表面エネルギーの計算を行った。3C, 4H, 6H の多形を対象に SiC の (0001) 面とそれに直交する (11 $\bar{2}$ 0) 面, (1 $\bar{1}$ 00) 面の表面エネルギーを、バルクモデルとスラブモデルのエネルギー差から計算した。

しかし VASP を用いた本研究室の結果は、信頼性の面において不安を残している。第一に SiC は (0001) 面に極性面を持ち、従来の計算ソフトを用いた手法では表面エネルギーを算出する事が困難である事。さらに SiC 結晶多形の相安定性について調べた所、実際の実験データとの間にズレが生じている事があげられる。

本研究ではこれらの問題点を修正し再計算を行う。一番の変更点として、使用する第一原理計算ソフトを VASP から QMAS(Quantum MAterials Simulator) に切り替えた。本研究室としては初めて導入したソフトである。その理由として、本ソフトの特徴である極性面計算過程で問題となってくる電場勾配の影響を低減した計算を採用できるという利点がある。そこで本研究では、先行研究と同様の計算条件の下で QMAS による SiC の表面エネルギーの再計算を行い、VASP による先行研究結果と比較する事を目的とする。

本研究論文の全体構成を述べる。第 2 章では背景として、SiC の歴史から SiC 単結晶成長法、先行研究の問題点などを詳しくまとめている。第 3 章では計算原理について述べる。特に、本研究室において初めて導入した QMAS について詳しく、その使用法をまとめている。第 4 章では、計算結果を示している。第 5 章では、考察を述べる。

## 第2章 背景

### 2.1 半導体炭化ケイ素の歴史

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

SiC が半導体として研究されるようになったのは, 1955 年に昇華法 (Lely 法) により高純度の SiC 単結晶が得られるようになってからである. しかし, Lely 法は自然核発生を利用する結晶成長技術であるために, 結晶の大きさは 10mm 角ほどで, 形も不揃いであったため, 工業的には適さなかった. しかし, 1981 年に旧ソ連の Tairov らによって開発された改良 Lely 法により大きな SiC 単結晶のインゴットが得られるようになる. 改良 Lely 法は SiC 固体原料 (通常は粉末) を高温 (2000 °C 以上) で加熱, 昇華させ, 不活性ガスで満たされた空气中を輸送後, 低温部に設置された種結晶上に再結晶化させることにより塊上の単結晶を育成する. これにより 1980 年代以降, SiC は, 家庭や工場で使われる電気エネルギーの熱損失等を大幅に削減可能な半導体材料として注目される事となる. 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. しかし, 最近, 関西学院大学, 金子らが, 液相成長法である準安定溶媒エピタキシー (Metastable Solvent Epitaxy) と呼ばれる新奇な SiC 単結晶成長法を開発した. そこで, その MSE プロセスにおける結晶成長の制御には表面エネルギーの方位依存性を明らかにする必要があるとされている [1]. そこで, 西谷研究室では, 藤井, 戸賀瀬らが, マイクロパイプ欠陥の生成機構解明に取り組んできた. そして, 第一原理計算ソフト VASP を用いて表面エネルギーの計算を行った. そこでは代表的な 2 種類の SiC 単結晶成長法における表面を計算対象としている.

### 2.2 SiC 単結晶成長法

#### 2.2.1 改良レイリー法 (Lely-method)

現在, SiC のバルク単結晶成長には, ほとんどの液晶メーカー, 研究機関で改良 Lely 法と呼ばれる物理的気相輸送法 (昇華再結晶法) が用いられている. Lely

法は、準閉鎖空間内で、原料から昇華した Si と C から成る蒸気が、不活性ガス中を拡散、輸送されて、原料より低温に設定された種結晶上に過飽和となって凝結するという現象を利用したものである。図 2.1 に Lely 法の模式図を示す。黒鉛製坩堝は不活性ガスで雰囲気制御された空間内で、通常高周波により誘導加熱される。系の温度制御は、通常断熱材に開けた穴から、放射温度計により坩堝の表面温度を測定する事によりなされる場合が多いが (2200~2400), シミュレーション等により見積もられた実際の系内の温度は 2500 °C 以上にも達している。このように非常に高いプロセス温度がこの成長法の特徴であり、また結晶成長のプロセス制御、欠陥制御を難しくしている [2]。

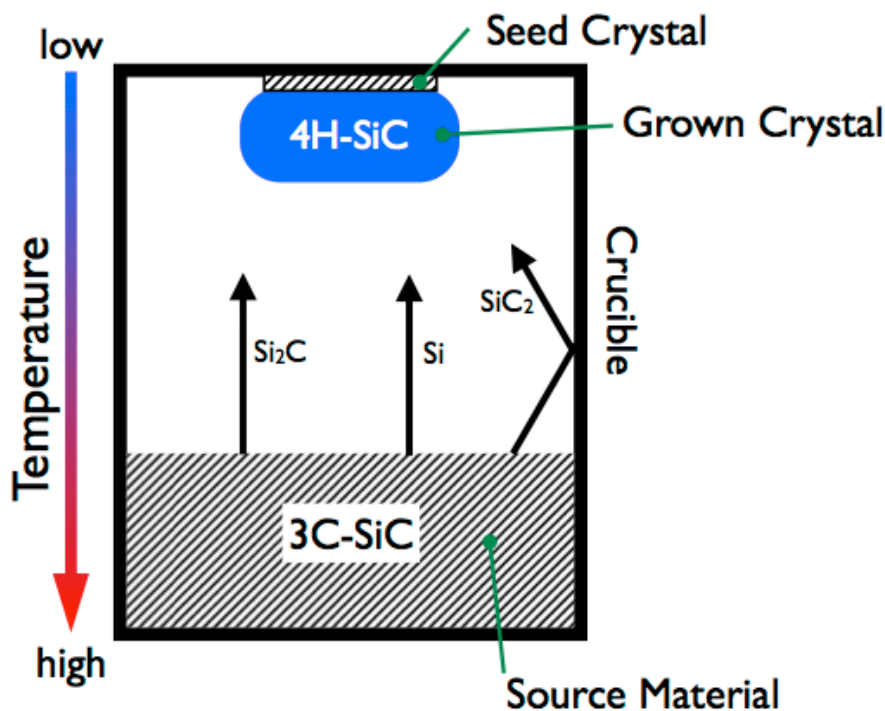


図 2.1: Lely 法による SiC 単結晶成長の模式図 [2].

### 2.2.2 準安定溶媒エピタキシー (MSE:Metastable Solvent Epitaxy)

MSE 法は、関西学院大学・金子らが開発した新奇な SiC 単結晶成長法である。図 2.2 に MSE 法の模式図を示す。MSE 法は、TaC 坩堝内に、原料となる 2 枚の SiC 板と、その間に溶媒となる液体 Si を配置するサンドイッチ構造を有しており、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。MSE 法では、原料 (feed) に 3C-SiC の多結晶を用いて、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 程まで加熱すると、原料の SiC から Si は溶媒にとけて溶媒として働き、C は拡散によって基板まで輸送される。溶媒の厚みは極めて薄く、数十から数百  $\mu\text{m}$  である。成長プロセスにおいて、高温で数分間保持した後、冷やされる。

Lely 法では温度勾配を結晶成長の駆動力としていたが、MSE 法では濃度勾配を駆動力としている。図 2.3 を用いて、MSE の駆動力を説明する。プロセス過程を順に説明すると、まず溶媒に接している結晶面から Si と C 原子が溶け出す。そして溶媒中の C 濃度は過飽和となり、再結晶化が起こる。このとき、約 1800 °C というプロセス温度は、4S-SiC が安定となる相である。加えて、図 2.3(a) の実線に示すように、4H の液相域と、固体・液体の共存する準安定域の境界線の方が、破線で示す 3C の境界線より低炭素濃度側にある。3C と 4H とで、境界線がずれる原因は、両構造の化学ポテンシャル差にある。図 2.3(b) に示すように、3C-SiC より 4H-SiC の方が低いエネルギーを有する。そして、先の境界線の状態における SiC の化学ポテンシャル  $\mu$  は、液相の自由エネルギー曲線と固相の自由エネルギー曲線の共通接線の両端になる。図 2.3(b) では、明らかに 3C での  $\mu_c$  より 4H の  $\mu_c$  が低い。この化学ポテンシャル差が濃度勾配を発生させている。これらの要因により、再結晶化したときの結晶構造は 4H となる。そして 4H-SiC の結晶成長が進むと、4H-SiC 結晶周りの C 濃度が低下する。しかし溶媒中の C 濃度を均一に保つため、原料からさらに C が溶け出す。つまり図 2.3(c) に示すように、溶媒である液体 Si 中の C 濃度は、4H-SiC 周りが低く、原料である 3C-SiC 周りが高い状態となり、この温度勾配が MSE 法の駆動力となっている [2]。

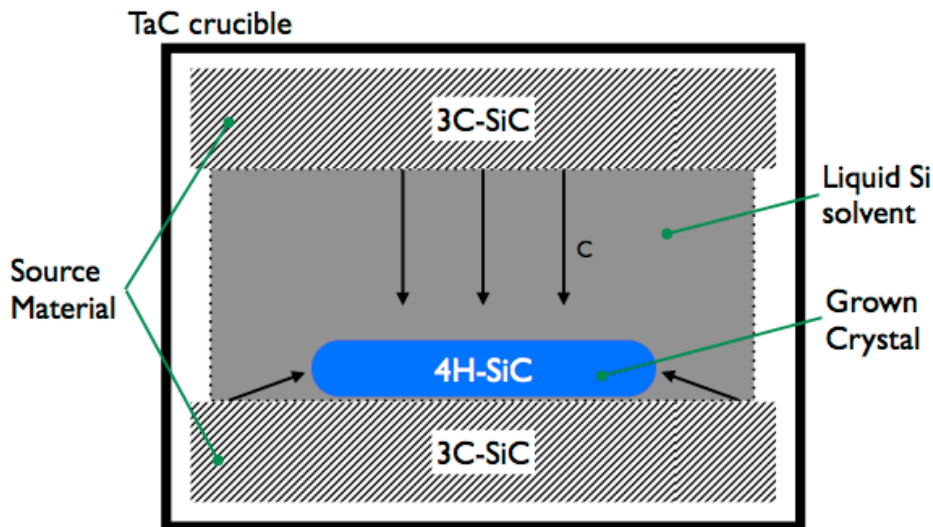


図 2.2: MSE 法による SiC 単結晶成長の模式図 [2].

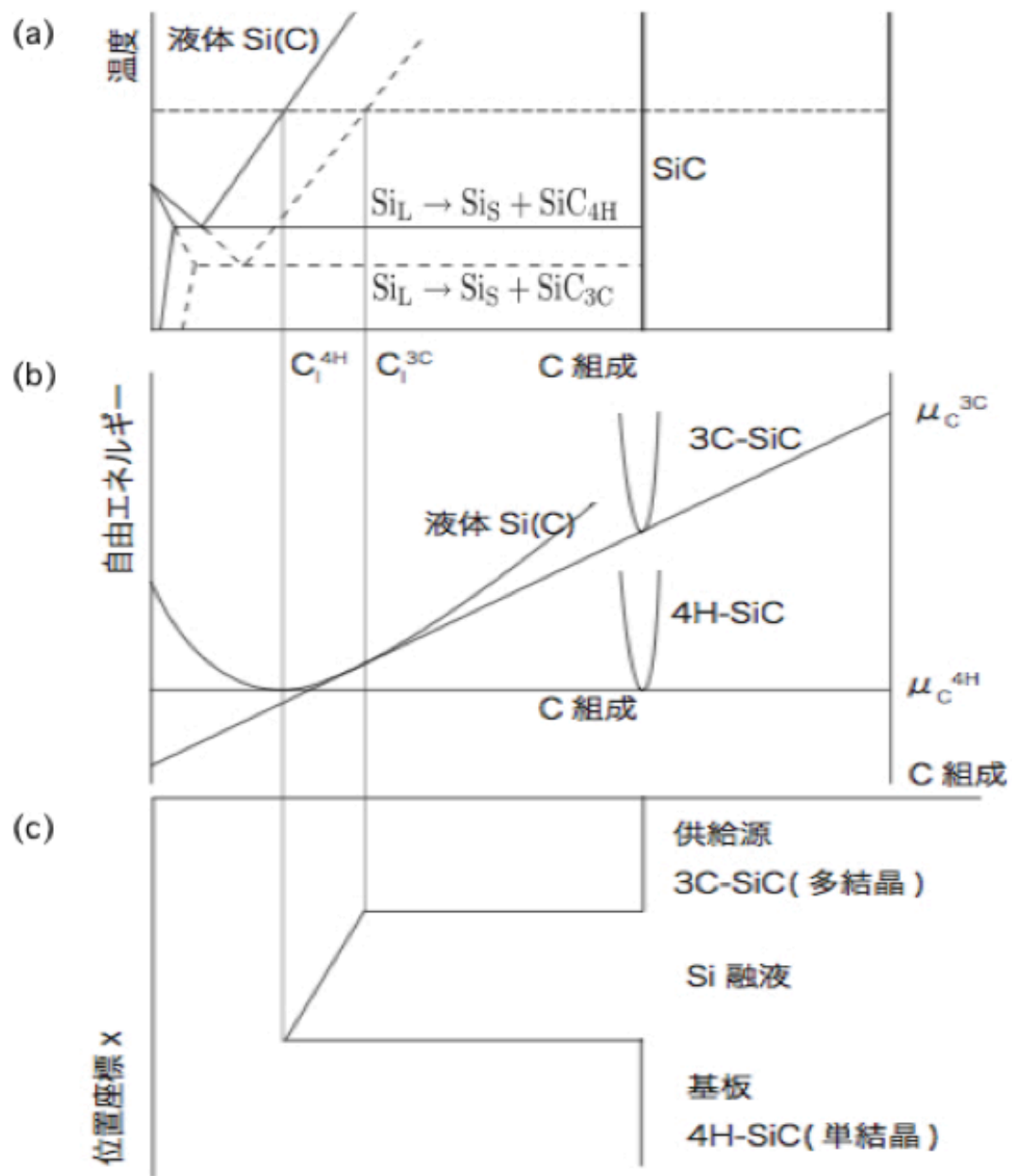


図 2.3: MSE 法の駆動力を説明する模式図. 各々の図において, 縦軸は図中で示す通り, 横軸は C 組成とあるが C 濃度と捉えても良い. (a) 実線が 4H, 破線が 3C を示す状態図. (b) Si-C 組成・自由エネルギー図. (c) 炭素濃度プロファイル [2].



## 2.3 先行研究の問題点

### 2.3.1 電場勾配の影響

第一原理計算で単純な表面エネルギーを求めるのは容易である．完全結晶の上下に真空層を置き，ある方位を持った表面を 2 枚作る．これは，周期的境界条件を課した時，厚板のような形状となる事から，スラブモデルと呼ばれる．このような，系のエネルギーと，原子数をそろえた完全結晶のそれとの差から表面積で割れば，表面エネルギーが算出できる．しかし SiC は特異な原子構造をとり，従来の計算手法では表面エネルギーを算出する事が困難である．これは SiC が極性面を持つ事に由来する．

図 2.4, 2.5, 2.6 はそれぞれ，3C-SiC の表面，4H-SiC の表面，6H-SiC の表面を表したものである．これらの図より，立方構造の (111) 面と六方構造の (0001) 面，立方構造の ( $1\bar{1}0$ ) 面と六方構造の ( $11\bar{2}0$ ) 面，立方構造の ( $11\bar{2}$ ) 面と六方構造の ( $1\bar{1}00$ ) 面がいずれも等価である様子が分かる．4H, 6H-SiC の (0001) 面と，3C-SiC の (111) 面は，面間に極性が生じるため，極性面と呼ばれる．その理由を，図 2.4 から図 2.6 を用いて説明する．3C-SiC の ( $1\bar{1}0$ ) 面，( $11\bar{2}$ ) 面と，4H, 6H-SiC の ( $11\bar{2}0$ ) 面，( $1\bar{1}00$ ) 面は，青で示す Si 原子と黒で示す C 原子両方が表面に現れている．一方，3C-SiC の (111) 面と，4H, 6H-SiC の (0001) 面の表面に現れている原子は Si 原子だけである．図の上から (111) 方向，あるいは (0001) 方向に向かって面中の原子に着目すると，Si だけの面，C だけの面，Si 面，C 面が交互に配列している様子が分かる．このように元素の異なる層で構成されている面では，電気的な勾配，極性が生じる．この原因は Si と C は電気陰性度が異なるためである．このように，極性を持つ面を極性面という [2]．

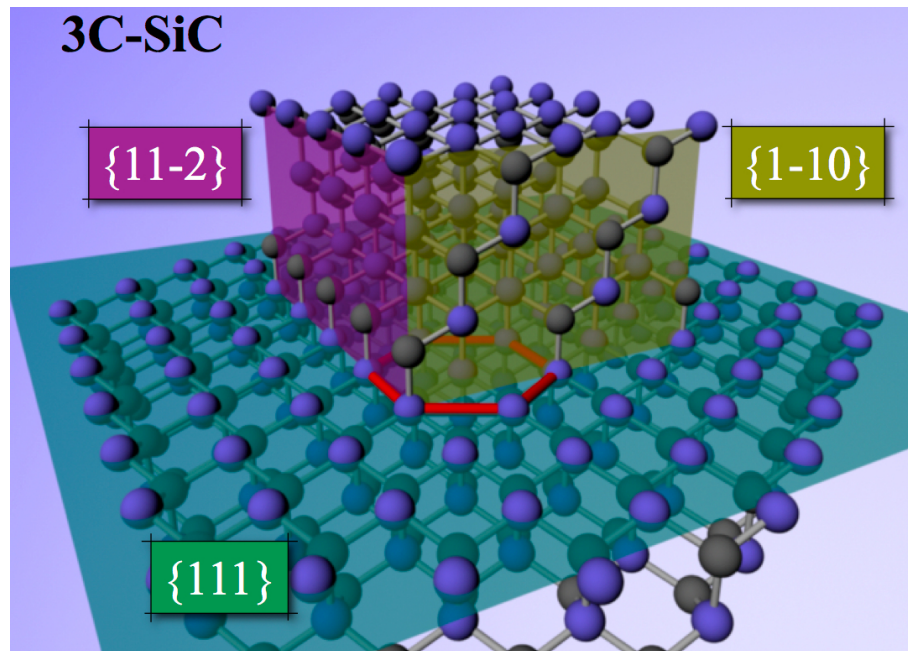


図 2.4: 3C-SiC の表面. 青色で示したのが Si 原子, 黒色で示したのが C 原子.

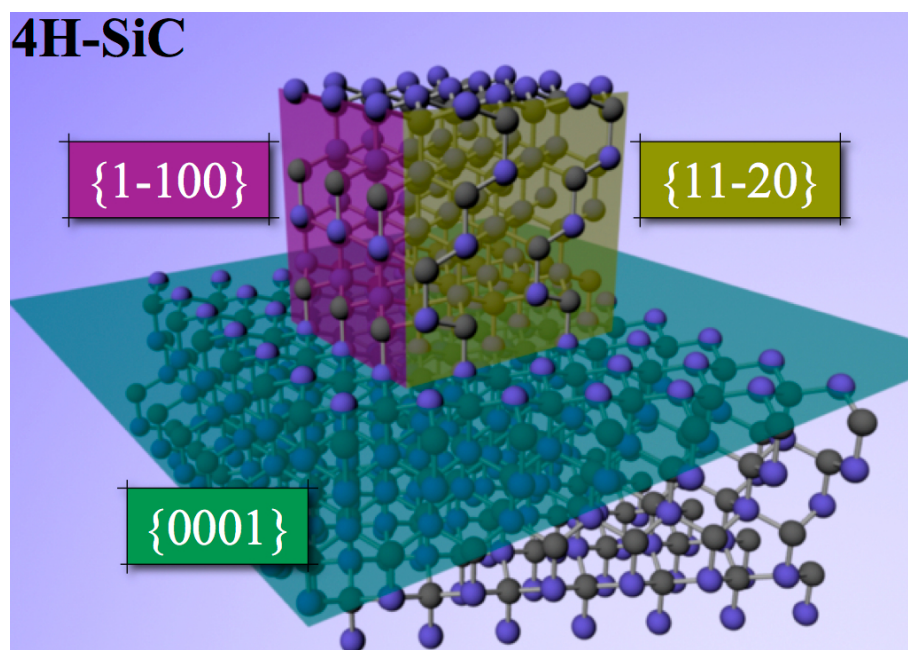


図 2.5: 4H-SiC の表面. 青色で示したのが Si 原子, 黒色で示したのが C 原子.

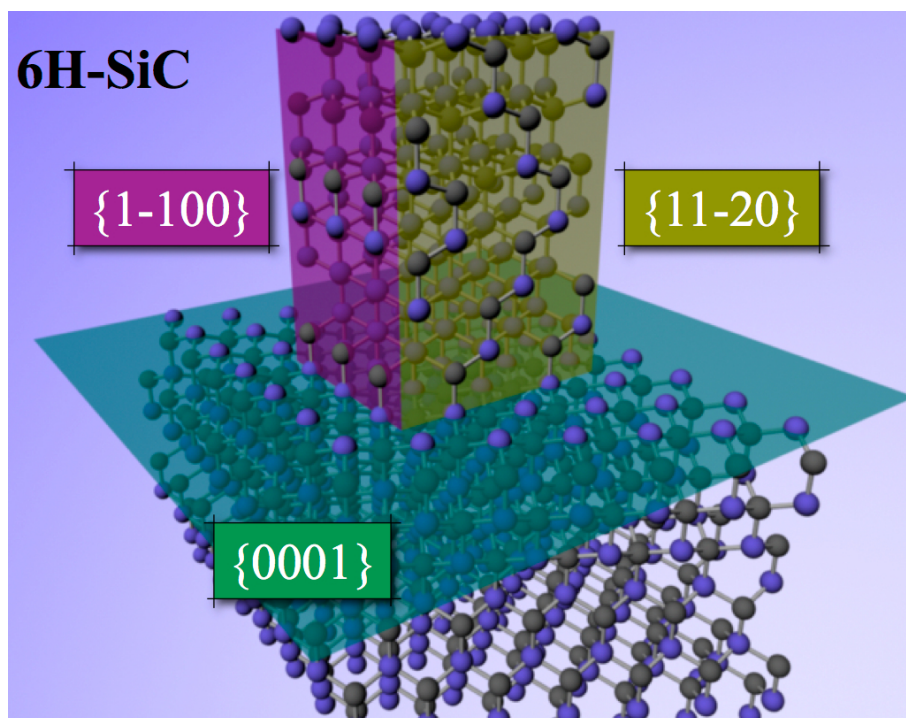


図 2.6: 6H-SiC の表面. 青色で示したのが Si 原子. 黒色で示したのが C 原子.

この構造では (0001) 面と (000 $\bar{1}$ ) 面の終端面の構成元素の組み合わせにより，表面エネルギーが変わってくる．この様子を模式的に表すと図 2.7 のようになり，表面を覆う Si 原子の割合 (被覆率, coverage ratio)  $\theta_{\text{Si}}$  によって，全く違った構造を取れる事が分かる．本研究では，図 2.7 のようなスラブモデルを作成し，それぞれの表面エネルギーを計算した． $\theta_{\text{Si}} = 0.5$  でないモデルでは，モデル中の Si 原子数と C 原子数の比が 1:1 でなくなる．この状態での表面エネルギー計算のためには，化学ポテンシャルに依存した計算法を利用する必要がある．

そこで，西谷研究室では VASP を用いて化学ポテンシャルに依存した計算法を用いて表面エネルギー計算してきた．しかし，この計算法だけでは電場勾配による影響を考慮するという面で不安を残している．そこで新たな計算法での再計算が必要である．

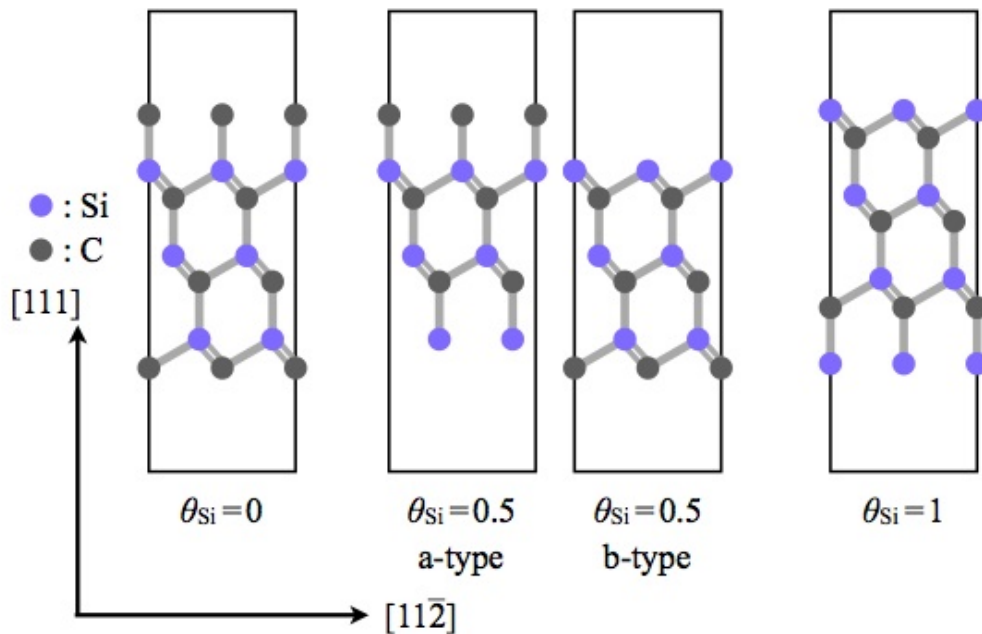


図 2.7: 表面を覆う Si 原子の割合を  $\theta_{\text{Si}}$  とし, Si-rich, C-rich の環境を考慮したスラブモデルの模式図. なお  $\theta_{\text{Si}}=0.5$  の場合, 図のように a-type と b-type のモデルを作成した [2].

### 2.3.2 過去の研究者との結果のズレ

SiC 結晶多形の相安定性について, これまで多くの科学者が実験を行い, ある一定の結論を導き出してきた. 図 2.8 を見てほしい. これは実験で得られた, SiC 結晶多形の状態図である. 縦軸に物体の温度を, 横軸に C の含有率をとっている. (a) は現在の研究で, 一般的に信じられているグラフであり, 見て確認できるように, どの温度域においても, 3C-SiC が安定である. 一方, (b) のように, 中温域で, 6H-SiC が安定であるという報告も存在する. しかし, いずれにせよ, 図 2.8 の (a), (b) より, 少なくとも低温域では 3C が最安定, その次に中温域では 6H が安定だという事は読み取れる. つまり温度変化によって SiC 結晶多形の発生確率が変わる事が実験的には示されており, 低温から高温になるにつれ 3C, 6H へと安定性が遷移する事が示されている. なお, Si の融点は現在,  $1414^{\circ}\text{C}$  で正しいとされているが, (a) の実験データでは  $1404 \pm 5^{\circ}\text{C}$  となっている. この点に関しては, 実験環境の違いで, 不純物が混入してしまうなどで発生した誤差である事と認識して頂きたい.

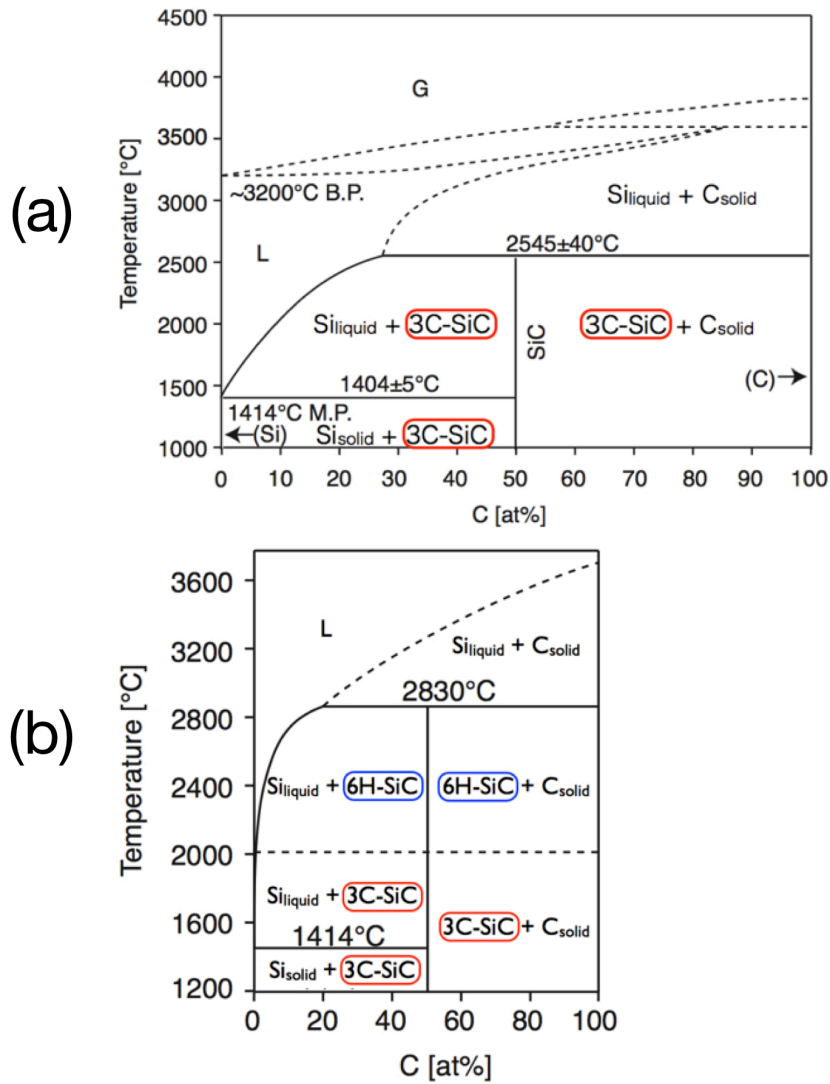


図 2.8: SiC 結晶多形の発生確率の温度の依存性 [3]. (a) Olenski と Abbaschian による 1996 年の実験データ. (b) Fromm と Gebhardt による 1976 年の実験データ.

先行研究で、SiC 結晶多形の相安定性について、西谷研究室・山本が VASP を用いてエネルギー算出を行った。その結果、SiC の相安定性は  $6H > 4H > 3C$  となっており実際の実験データとの間にズレが生じている。ここでも、VASP を用いた計算の信頼性は確立されておらず、新たに再計算が求められる。



## 第3章 計算原理

### 3.1 第一原理計算 (first principles calculations)

原子番号と原子位置をパラメータとし、Schrödinger 方程式を用いて、系の電子構造を求め、物性の予測を行うのが第一原理計算 (first principles calculations) である。この手法は、第一原理計算ソフトを使って、原子の種類だけから、系のエネルギーポテンシャルを短時間で求める事ができる。西谷研究室での研究のほとんどが、この手法に基づくものである。本研究では、原子、及び格子の入力から構築した様々なモデルのエネルギーを計算し、その値を比較、評価する事で研究を進める。

#### 3.1.1 Schrödinger 方程式

Schrödinger 方程式は

$$H\psi = \epsilon\psi \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + V\right)\psi = \epsilon\psi \quad (3.2)$$

と書かれる。それぞれハミルトニアン (Hamiltonian: $H$ ) と波動関数 (wave function: $\psi$ ), エネルギー固有値 (energy Eigen value: $\epsilon$ ) を表す。ハミルトニアンは運動エネルギー (Kinetic Energy) を表す微分作用素項 ( $d^2\psi/dx^2$ ) と、ポテンシャルエネルギーを表す項 ( $V\psi$ ) とからなる。ポテンシャル (potential: $V$ ) には、入力として入れた原子座標にある原子がもつ核ポテンシャル (nuclear potential) と、周りの電子の相互作用 (交換相関相互作用, exchange-correlation interaction) が含まれている。したがってこのポテンシャルは繰り返し計算によって決定されなければならない。つまり、左辺に入力として入れるポテンシャルは周りの電子の構造に依存するため、式 3.1, 3.2 の出力である電子波動関数  $\psi$  に依存する。通常は、この入力と出力のループを、エネルギーあるいは波動関数が収束するまで繰り返す必要がある。このループを self consistent loop と呼ぶ [4]。

#### 核ポテンシャル

原子核の静電的ポテンシャルは、全く近似を用いない Full Potential と、内殻電子を有効的に取り込んだ pseudo potential に 2 分される。PseudoP にはその作り

方によって ultra soft, norm 保存などがある [4].

## 波動関数

電子の波動関数の二乗が電子の存在確率になる。現実の固体中の波動関数を記述するには原子サイトからの複雑なポテンシャルにしたがって、微調整する必要がある。その出発点としては、原始的な軌道 (Atomic Orbital) と、平面波 (Plane Wave) の 2 種類がある。AO の線形結合 (Linear Combination) の LCAO, 計算を速めるための工夫が施された PW には、改良 (augument) した APW, 線形 (Linearized) などの名前がついている。原子ポテンシャルとして FP を用いた場合はすべての電子を計算するという意味で、All Electron の計算と呼ばれる。AE の一種である Projector Augmented Wave は、内殻の変化を取り入れた Pseudo P のような形式となっており、計算時間が早い [4].

## 電子の相互作用

電子の相互作用を近似する方法には局所密度近似 (Local Density Approximation:LDA) と一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation:GGA) がある。あるいは、開発者の version によって Perdew-Wang 91 などと呼ばれる [4].

## 周期的境界条件

PW を効率的に記述し、計算を高速化するため、計算は逆空間 (K-space) で行われる。これは、高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transformation) の発展が大いに寄与している。実空間 (real space) での計算もあるが、積分の精度が上がらずあまり普及していない。この PW のため周期的境界条件 (periodic boundary condition) が第一原理計算では大きな制約条件になっている [4].

## 3.2 QMAS(Quantum MAterials Simulator)

QMAS(Quantum MAterials Simulator) とは、産業技術総合研究所・石橋章司らが開発している PAW(Project Augmented-Wave) 法に基づく第一原理材料シミュレータである。さらには、産総研計算科学研究部門、産総研ユビキタスエネルギー研究部門などに所属するメンバーが、内外の幾つかの研究機関の科学者の協力も受けながら開発を進めている。平面波基底電子状態計算コード開発能力の維持・発展のためのプラットフォームの提供、最先端の計算技術を導入・実施するためのプラットフォームの提供、固体物理・材料科学分野での実際の問題を解決するための有効なツールの提供を目的としている。

QMAS で採用している PAW 法は、平面波基底と組み合わせる事で、電子状態計算において、ウルトラ擬ポテンシャル法と同等の高効率性を発揮する。また、精度の点でも、FLAPW(Full-potential Linear Augmented Plane Wave) 法に迫るものである。表 3.1 に、擬ポテンシャル法として 3 つに分類される FLAPW, PAW, ウルトラ擬ポテンシャル法のそれぞれの特徴を示した [5]。

表 3.1: FLAPW, PAW, ウルトラ擬ポテンシャル法のそれぞれの特徴。

FLAPW	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 精度が高い</li> <li>○ 全元素対応</li> <li>× 計算時間がかかるため、小さな系のみ</li> <li>× 原子半径等、パラメータ設定に熟練が必要</li> </ul>
PAW	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 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</li> <li>○ 全元素対応</li> </ul>
ウルトラ擬ポテンシャル	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 計算時間を軽減</li> <li>× アルカリ金属, アルカリ土類, 希土類に難</li> </ul>

本計算ソフトは擬ポテンシャルの方法として、全電子計算を行える PAW 法を採用している。表 3.1 から分かるように、さほど計算量を増やす事なく、精度を上げる事ができる。また、バルク構造、表面、界面などに渡り広範囲に適用できる汎用的なソフトウェアである。この QMAS は、3 つのサブプログラムパッケージ (qmas-atom, qmas-band, qmas-gamma) から成る。この内、本研究で使したもののは、qmas-atom, qmas-band である。

### 3.2.1 qmas-atom

qmas-atom は、計算に必要なポテンシャルを生成するプログラムである。式 3.1, 3.2 でいう  $V$  の部分である。qmas-band で計算を行う為の仕込みを行うプログラムとして考えると分かりやすい。ここでの入力ミスは、後の計算の命取りとなる為、注意が必要である。入力値としては主に、対象原子の全電子数 (total number of electrons), 主量子数 (principal quantum number), 方位量子数 (azimuthal quantum number) などの電子配置である。また、電子の相互作用を近似する二つの方法, LDA と GGA を選択する。本研究においては、二つの方法を比較して、計算時間は遅くなるが精度の面でやや勝る GGA を選択した。図 3.1 は qmas-atom のサンプル入力ファイルである。左側の数字が実際に入力する値である。右側に記した英単語は、左側の入力値に対応した省略名称である。研究を進めるにあたって、頻繁に変更した箇所についていくつか取り上げ説明する。



'06gga3'	—— cdir
6.0, 1, 2, 2	—— z, nc, nv, iexc
1, 0, 2.0, 1, 0.0	—— nn, ll, occ, icv, eshift
2, 0, 2.0, 2, 1.0	
2, 1, 2.0, 2, 1.0	
1.3	—— rc (s-component)
1.5	—— rc (p-component)
1.1, 1.1, 0.8	—— rccmp, rcv, rcpc

図 3.1: qmas-atom のサンプル入力ファイル.

#### cdir

入力ファイル名を決める場所である. ファイル名に, 特に指定はなく何でもよい.

#### z

対象原子の原子核の中にある陽子の個数の事である. いわゆる, 全電子数, 原子番号と呼ばれるものである. 図 3.1 に関しては, 対象原子が C であるので 6.0 と記載してある.

#### nc

対象原子の電子対となっている場所の主量子数の事である. 例えば C では, 主量子数 1 の K 殻で電子対となる. しかし主量子数 2 の L 殻では, まだ電子を収容できる余裕があり電子対になっていない. よって, 図 3.1 では 1 と記載してある.

#### nv

対象原子の最大方位量子数の軌道に収容されている電子数の事である. 簡単に言うと, 一番外側の軌道に入っている電子数である. よって, 図 3.1 の C では主量子数 2, 方位量子数 1 の 2p 軌道に収容されている電子数である 2 が記載されている.

## **iexc**

前述した LDA と GGA を選択する所である。なお、1 と入力すると LDA となり、2 と入力すると GGA となる。

## **nn**

主量子数の事である。主量子数は軌道の大きさとエネルギーを決定している。1,2,3.. と整数値をとり、これは電子殻 K 殻, L 殻, M 殻.. に対応している。

## **ll**

方位量子数のことである。方位量子数は軌道の形を決定している。0,1,2.. と整数値をとり、これは s 軌道, p 軌道, d 軌道, f 軌道.. に対応している。よって図 3.1 より、C では 3 行目から 5 行目まで順番に主量子数と方位量子数が記載されている。

## **occ**

方位量子数に対応する軌道に収容されている電子数の事である。C では、全ての殻の全軌道に 2 つの電子が収容されている。よって図 3.1 より、2.0 と記載されている。

## **icv**

方位量子数に対応する軌道が電子対となっているかを入力する所である。電子対となっているなら 1 を、そうでないなら 2 を入力する。よって図 3.1 の C では、3 行目から順に 1, 2, 2 と記載されている。

### **3.2.2 qmas-band**

qmas-band は、Schrödinger 方程式のエネルギー固有値を求めることにより、対象モデルのトータルエネルギーを算出するプログラムである。式 3.1, 3.2 でいう  $\epsilon$  の部分である。qmas-atom で算出したポテンシャルを用いて、トータルエネルギーが収束するまで self consistent loop が行われる。いわば、QMAS における最もコアなプログラムという事になる。入力値としては、格子定数や原子数、および各原子の相対座標を入力し、対象となる原子モデルを構築する。また、カットオフエネルギー値や、内部緩和、外部緩和の指定など入力箇所は多岐にわたる。なお、注意点として、カットオフエネルギーの単位はリュードベリ (rydberg:Ry)、トー

タルエネルギーの単位はハートリー (hartree:  $E_h$ ) として表示される。図 3.2 から図 3.4 は qmas-atom に、本研究で使った 4H-SiC のサンプル入力ファイルを紹介する。図 3.2 では主にファイル名や格子定数の設定、図 3.3 では主に空間群や原子座標の設定、図 3.4 では主にカットオフエネルギーや収束条件、内部緩和、外部緩和の設定を行う。研究を進めるにあたって、頻繁に変更した箇所についていくつか取り上げ説明する。

```
file
  title = 4H_SiC__
  add = scf
  print_time = 0

structure
  unit = 1           !{1:Ang, 2:Bohr}
  atomic_pos = 1     !{1:relative, 2:absolute}
  number_atom = 8
  number_element = 2
  lattice_type = 1   !{1: lattice_parameter&angle, 2: vector}
  lattice_v = 3.09286d0, 3.09286d0, 10.1222d0
  angle_v = 90.0d0, 90.0d0, 120.0d0
  element_list
  Si  Siatom
  C   C_atom
```

図 3.2: qmas-band のサンプル入力ファイル。主にファイル名や格子定数の設定を行う。

### title

これは出力データが生成されるファイル名の設定をする場所である。注意点として、8 文字でのファイル名を指定する必要がある。

### unit

後に入力する事になる格子定数の長さの単位を指定する所である。1 と入力すると Å となり、2 と入力すると Bohr となる。

### number\_atom

構築する原子モデルの全原子数を指定する所である。この例では、Si が 4 個、C が 4 個なので図 3.3 のように設定している。

### number\_element

構築する原子モデルを構成する原子の種類数を指定する所である。4H-SiC の場合は Si と C の二種類なので 2 と入力している。

### lattice\_v, angle\_v

格子空間を指定する基本並進ベクトル (Primitive Vector) を入力する所である。左から a,b,c 軸を表すベクトルである。

4H-SiC の格子定数は

$$a : b : c = 3.09286 : 3.09286 : 10.1222 [\text{\AA}]$$

$$\alpha : \beta : \gamma = 90 : 90 : 120 [\text{度}]$$

### element\_list

qmas-atom で生成したポテンシャルのファイル名を入力して、qmas-band での計算に反映させる所である。ファイル名の左側に原子名も入力する。

```
symmetry
  space_group =      ts1
  number_space =    186
  number_choice =    1
(atomic structure from Wyckoff position)
  number_wyckoff_pos = 4
  wyckoff_position
Si ' 2a' 0.000d+00 0.000d+00 0.000d+00 1 1
Si ' 2b' 0.333d+00 0.667d+00 0.250d+00 1 1
C  ' 2a' 0.000d+00 0.000d+00 0.170d+00 2 1
C  ' 2b' 0.333d+00 0.667d+00 0.43750d+00 2 1
```

図 3.3: qmas-band のサンプル入力ファイル。主に空間群や原子座標の設定を行う。

### number\_space

空間群を入力する所である。空間群とは結晶構造の対称性を記述するのに用いられる群である。全部で 230 種類あり、すべての結晶はそのうちの 1 つに属している。4H-SiC では六方格子の構造を持ち、空間群は  $P6_3mc$  となる。また空間群にはそれぞれに数字での表示形式を持つので、図 3.3 より 186 となる。

### number\_wycoff pos

number\_atom で設定した原子数に, number\_space で設定した対象性を考慮した数を入力する所である. 4H-SiC では, 対称性を考慮すると 4 となる.

### wycoff\_position

格子空間に対する原子の相対座標を入力する所である. 2 行目の (1/3,2/3,1/4) を例に説明すると, a 軸に対し, 1/3 倍, b 軸に対して 2/3 倍, c 軸に対して 1/4 倍の位置に原子がある事を示す. つまり相対座標 (1/3,2/3,1/4) 点は, 原点 (0,0,0) に対し, (1.309,0.755,2.531) 点を表す. 3 つの Primitive Vector をそれぞれ  $P_0, P_1, P_2$  とすると相対座標  $(x, y, z)$  に対し, 原点からの座標  $(X, Y, Z)$  は以下のように求まる.

$$P_0 = \begin{bmatrix} p_{0,0} \\ p_{0,1} \\ p_{0,2} \end{bmatrix}, P_1 = \begin{bmatrix} p_{1,0} \\ p_{1,1} \\ p_{1,2} \end{bmatrix}, P_2 = \begin{bmatrix} p_{2,0} \\ p_{2,1} \\ p_{2,2} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

$$B = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = P_0 x + P_1 y + P_2 z \quad (3.5)$$

一番左側には, 同じ行に対応する原子名を入力する. その右隣には, 対称性を考慮した時その行の座標に原子が何個存在するかを入力する. この例では, 一行ごとにそれぞれ 2 原子含まれているので 2 と入力する.

```

for_SCF
  cutoff_wf =          30.0d0 ry
  exc_type =          2
  number_spin =        1
  number_max_iteration = 100
  continue_iteration =  0
  number_unoccupied =  12
  charge_state =       0
  number_population = -999
  kerker_apre =        0.6e0
  kerker_g0sq =        0.8e0
  pulay_apre =         0.6e0
  pulay_g0sq =         0.8e0
  gauss_delta =        0.1e0
  gmetric_sw =         0
  gmetric_factor =     20.d0
  sw_to_pulay =        5
  pulay_mode =         1
  pulay_history =      5

atomic_relaxation
  number_max_relax =  1
  continue_relax =   0

convergence
  th_charge =        1.e-8
  th_force =         1.e-4
  th_stress =        5.e-7

input file
  input_charge =      0
  input_occupancy =   0
  input_atomic_pos =  0
  input_vector =      0
  input_g =           0
  charge_fixed =      0

stress
  cal_stress = 0

```

図 3.4: qmas-band のサンプル入力ファイル。主にカットオフエネルギーや収束条件，内部緩和，外部緩和の設定を行う。

### **cutoff\_wf**

カットオフエネルギーを入力する所である。これは計算の精度と計算速度に影響する値である。本研究では、戸賀瀬の研究との比較が目的であるので、先行研究で扱った数値と合わせている。なお、QMAS ではカットオフエネルギーを Ry の単位で入力するので注意が必要である。

カットオフエネルギーについて、もう少し詳しく説明する。西谷研究室・正木の研究で、VASP のエネルギーの絶対値はカットオフエネルギーに依存して変化する事が判明している。これは、カットオフエネルギーを上げることによって一様に収束していくわけではない事を示唆している。カットオフエネルギーを低く設定し、高速な計算を行った場合でも、高いカットオフの計算と精度があまり変わらないという結果が得られている。

### **number\_max\_iteration**

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設定する所である。この入力値が小さいと収束せずに計算が止まってしまう可能性がある。例えば、上限を 100 で計算し、ループが 100 で止まっている場合、十分な計算ができていないことになる。逆に、10 で収束した場合、そこで計算は打ち切られる。そのため、この値は大きくする方がよい。

### **number\_max\_relax**

イオンの緩和となる内部緩和の選択をする所である。1 を入力すると内部緩和するとなり、2 を入力すると内部緩和させないとなる。

### **th\_charge**

トータルエネルギーの収束条件を設定する所である。計算の際、どの程度の差で計算を終了するかを設定する。1 ループ（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、その値がここ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は、この値を小さくすればよい。本研究では、先行研究より信頼性のある結果算出のため、この値を小さく設定し再計算を行った。

### **cal\_stress**

格子の空間の形や体積の変化を考慮する外部緩和の選択をする所である。1 を入力すると外部緩和するとなり、2 を入力すると外部緩和させないことになる。

## 内部・外部緩和

構造緩和には各原子一つ一つを移動させる内部緩和と、格子定数を変化させ格子の構造自体を緩和させる外部緩和に大別される。図 3.5 のような格子モデルを考えたとき、原子一個一個は、実線の矢印のように格子の内部で動ける。さらに、点線の矢印で示した格子全体を構成する軸ベクトルも長さ、方向を変化させることが可能である。第一原理計算では、エネルギーと同時に力 (force) が求まり、そのベクトルの向きと大きさに従って原子を動かすことで内部緩和を行う。これに対して外部緩和では cell の形を変えたときのエネルギー依存性から求める [4]。

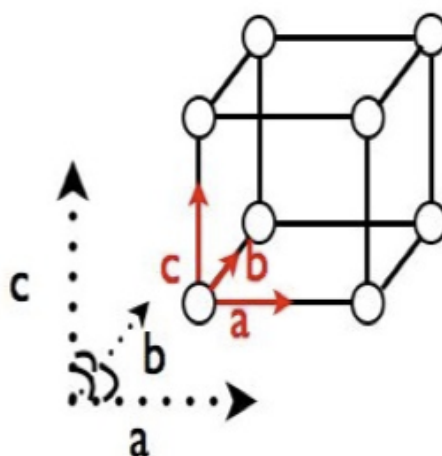


図 3.5: 格子構造のモデル。実線の矢印が内部緩和に関する軸を、点線の矢印が外部緩和に関する軸ベクトルを表す [4]。

## 3.3 QMAS 導入

本研究では今までの VASP に代わる第一原理計算ツールとして QMAS を採用した。その理由として、第 2 章で述べた背景が関わってくる。

第一の理由として、電場勾配の影響を低減した計算が可能な事だ。この手法を簡単に説明する。まず、極性面のどちらか一方を水素で終端したスラブモデルを作成する。水素を終端する事で、電荷移動を抑制する事ができ、片側の表面のみを対象にできる。また、モデル中の Si 原子数と C 原子数の比を合わせる事にも成功する。原子数が揃ったモデルの表面エネルギー算出が、容易である事は前節で述べた。スラブモデルのエネルギーとバルクモデルの差を表面積で割れば算出できる。この事を踏まえ、極性面の表面エネルギー  $E_{\text{SiC}(\text{surface})}$  は、片面を水素終端したスラブモデルのエネルギー  $E_{\text{H-SiC}(\text{slab})}$ 、水素終端していない通常のバルクモ



デルのエネルギー  $E_{\text{SiC}(\text{bulk})}$ , 水素のバルクモデルのエネルギー  $E_{\text{H}(\text{bulk})}$  を用いて

$$E_{\text{SiC}(\text{surface})} = E_{\text{H-SiC}(\text{slab})} - E_{\text{SiC}(\text{bulk})} - E_{\text{H}(\text{bulk})} \quad (3.6)$$

として算出できる. この新手法で電場勾配の影響を低減できるという利点があるが, 本研究での QMAS の導入に繋がった.

また, もう一つの理由として, QMAS を用いて, SiC 結晶多形の相安定性を調べたところ, 図 2.8 の実験結果と整合した事だ. 詳しくは次章で述べる. これらの理由から, 本研究では先行研究と同様の計算条件の下で QMAS による SiC の表面エネルギーの再計算を行い, VASP による先行研究結果と比較する事を目的とする. また, 本研究は計算結果の信頼性を追求するという所にも焦点を当てている. そのため計算精度には気を使い研究を進める. 例えば, 先行研究の計算収束条件を改め, もう少し小さい値に設定して計算を行う. さらに収束状況を適宜プロットして, 正確に収束しているかを確認する.

## 第4章 計算結果

### 4.1 SiC 結晶多形の相安定性

本節では、まず、QMAS を用いて、3C, 4H, 6H-SiC のエネルギーを算出し、エネルギー・体積曲線を求めた。この計算結果を、図 2.8 の実験結果と比較する事で、QMAS の計算精度を確認する事を目的とする。

#### 4.1.1 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 軸に体積をとり、y 軸にエネルギーをとっている。y 軸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。引力と斥力がちょうどつり合う位置で、2 原子間は平衡を保つ。E-V 曲線において、極小値の位置がその平衡状態を示し、x 座標が各結晶における最安定時の体積となり、y 座標が凝集エネルギーとなる。またこの二つの数値から結晶の硬さを表す体積弾性率も算出できる。これらの数値は、たいがい計算や実験で求まっているので、計算があっているかどうかを確かめる最初の一步となる [4]。

#### 4.1.2 計算手法

実験的に得られている格子定数や空間群を表 4.1 に、原子配置を表 4.2 に示した。これらのデータを元に、第一原理計算ソフト Qmas を利用して基底状態における SiC 多形の静止エネルギー、および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		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
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	P6 <sub>3</sub> mc
6H	3.08	3.08	15.12	4.909	90	90	120	P6 <sub>3</sub> 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

### 4.1.3 まとめ

図 4.1 の (a) は 3C, 4H, 及び 6H-SiC の E-V 曲線であり, (B) はその極小値周辺の拡大図である. また, 表 4.3 は, 基底状態における結合エネルギーと格子情報である. これらの計算データから, 相安定性は,  $3C > 6H > 4H$  となり, 3C が最安定である事が確認出来る. なお, 今回の E-V 曲線作成にあたって, 温度環境は 0K とし, 低温域での実験をイメージした. この事も踏まえて, 図 4.1 の計算結果は, 図 2.8 の実験結果と同等な結果が得られている.

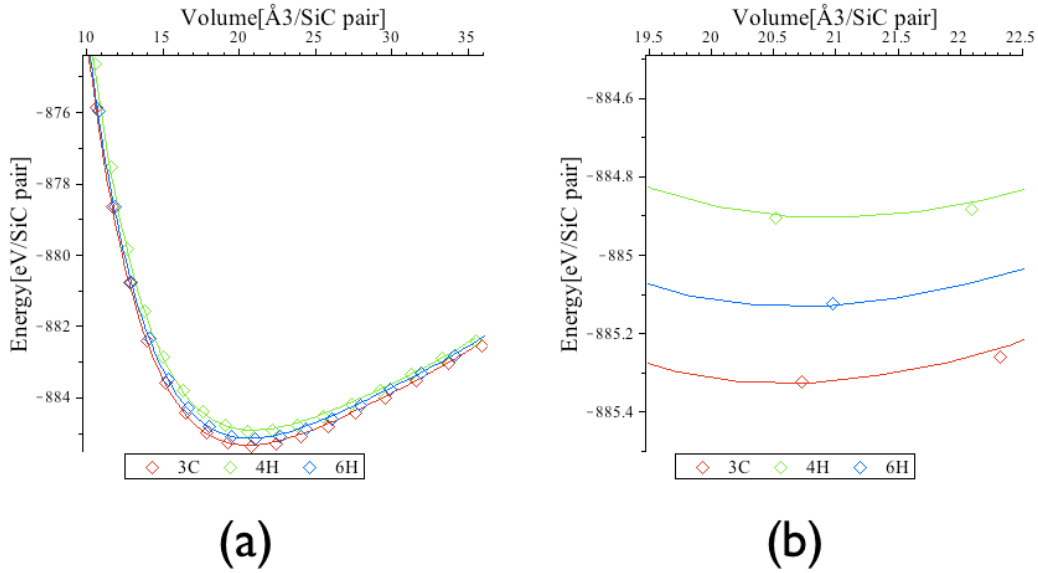


図 4.1: 第一原理計算で求めた 3C,4H,6H-SiC の (a) エネルギー・体積 (E-V) 曲線. (b) E-V 曲線における極小値周辺の拡大図.

表 4.3: 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]	E[eV/SiC]
	length[Å]			c/a		
	a	b	c			
3C	4.3502	4.3502	4.3502	1	20.5815	-885.3260
4H	3.0718	3.0718	10.0533	3.2505	20.9318	-884.9040
6H	3.1077	3.1077	15.2440	4.9274	20.6852	-885.1308

しかし、これまで西谷研究室では、VASP を用いて SiC のエネルギー算出を行ってきたが、僅かな差ではあるものの、3C よりも 4H が安定という結果となっている。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を図 4.2 に示した。この結果においても、僅かな差ながら、3C よりも 4H が安定である事が読み取れる。なお、縦軸のエネルギー値が、図 4.1 と図 4.2 で全く異なるが、これは使用した計算ソフトにより発生するものである。本計算は、これまでの西谷研究室での研究結果、図 4.2 の結果と全く異なる結果となったが、いずれにおいても、非常に僅かな差での議論である。Qmas の計算精度を追求するとなると、少し不安は残るものの、非常に僅かな差であり、誤差として認識できる程度である。これから SiC 界面エネルギー算出に入っていくにあたって、特に、決定的な誤差でもなく、十分な Qmas の計算精度を確認できた。

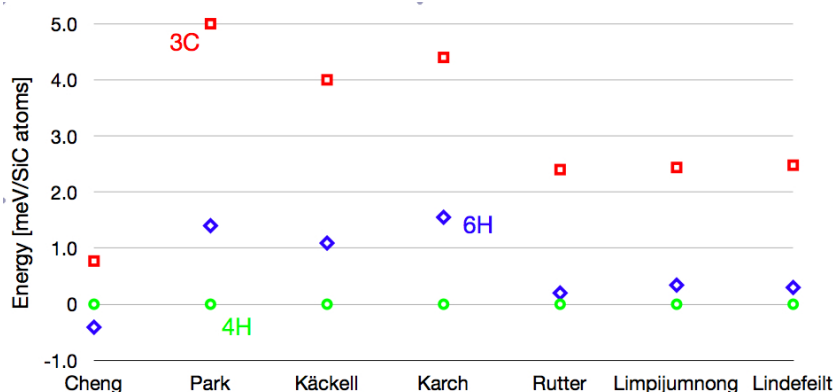


図 4.2: 複数の研究者が第一原理計算で計算した SiC 結晶多形に対する全エネルギー値の比較.

## 4.2 表面エネルギー

前節では、SiC 結晶多形の相安定性について調べ、QMAS の計算精度を確認した。その結果、QMAS の十分な計算精度を確認できたと同時に、第 1 章の図 2.8 に示した実際の実験結果を再現する事に成功している。本節ではいよいよ、SiC の多形ごと表面ごとの表面エネルギー計算に入っていく。先行研究と同条件下で計算を行い、得られた結果を図 4.4, 図 4.5 に示した戸賀瀬の VASP での計算結果と比較を行う事を目的とする。以下、詳しく説明していく。

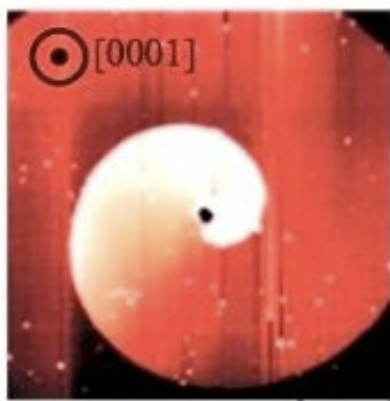
西谷研究室ではこれまで、マイクロパイプ欠陥の生成機構解明の為、第一原理計算ソフトである VASP を使用して、表面エネルギーの計算を行ってきた。ここでは、代表的な 2 種類の SiC 単結晶成長法における表面を計算対象としている。

一つ目は、Lely 法である。これは、大量の炭素が溶け出した気体溶媒中で行われ、成長環境の C 濃度が高く、C-rich である。この手法で成長させた SiC 単結晶には、マイクロパイプ欠陥が (0001) 面上に確認されており、その様相を図 4.3(a) に示した。

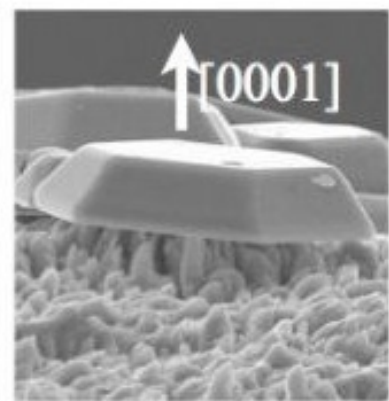
二つ目は MSE 法である。これは TaC 坩堝内で原料となる 2 枚の 3C-SiC の多結晶基板を配置し、その間に液体 Si を挟み込むサンドイッチ構造を保持する。そして、実験温度である 1800 °C の高温環境の下、4H-SiC 単結晶を成長させる。なお、4H-SiC 単結晶は液体 Si に囲まれているため、成長環境は Si-rich となる。図 4.3(b) に示したように、この手法では、マイクロパイプ欠陥は見られず低欠陥で高品質な単結晶成長を実現している。

そこで昨年、戸賀瀬が、上記 2 種の成長法をモデルに算出した SiC の多形ごと表面ごとの表面エネルギーの計算結果を、図 4.4, 図 4.5 に示している。図 4.4 より、Si-rich 環境下で、全ての面、多形において、直交面と比べて、(0001) 面が最も安定していることが分かる。また図 4.5 より、C-rich 環境下では、全ての面、多

形において、直交面と比べて、(0001) 面が最も不安定である事が分かる。結晶成長段階において、表面エネルギーの低い面の方が面積を大きくしようとするという物性を考慮すると、戸賀瀬の研究結果は Si-rich, C-rich 両環境下で相反する結晶成長を再現できる事になる。Si-rich ではマイクロパイプ欠陥が発生しても、閉鎖させるように成長し、C-rich では、マイクロパイプ欠陥を維持したまま結晶成長する。これは、Si-rich 環境である MSE 法で成長させた SiC 単結晶はマイクロパイプ欠陥濃度が低く、C-rich 環境である Lely 法で成長させた SiC 単結晶はマイクロパイプ欠陥濃度が高いという実験結果と整合している。成長環境と表面エネルギーが、マイクロパイプ欠陥の発生を支配している事を示唆できた。



(a)Lely法



(b)MSE法

図 4.3: 各々の手法で成長させた SiC 単結晶 [2].

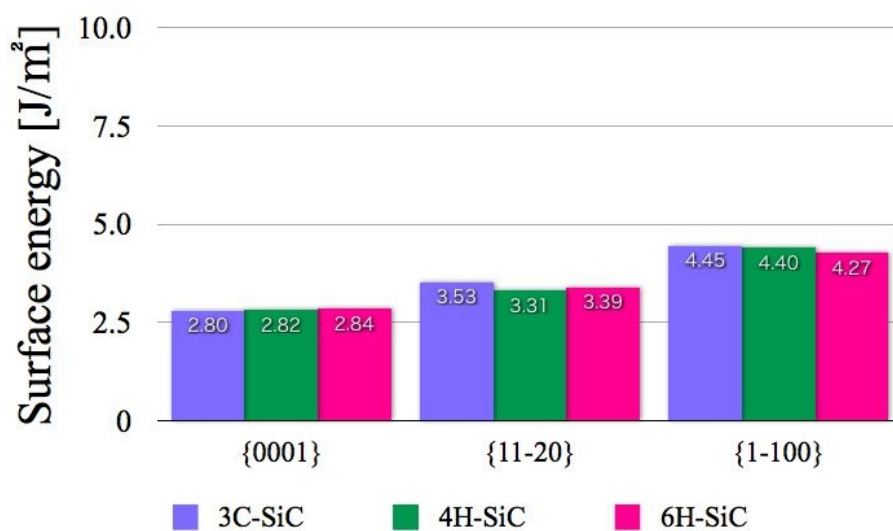


図 4.4: 西谷研究室・戸賀瀬が算出した Si-rich 環境における SiC の多形ごとと表面ごとの表面エネルギー [2].

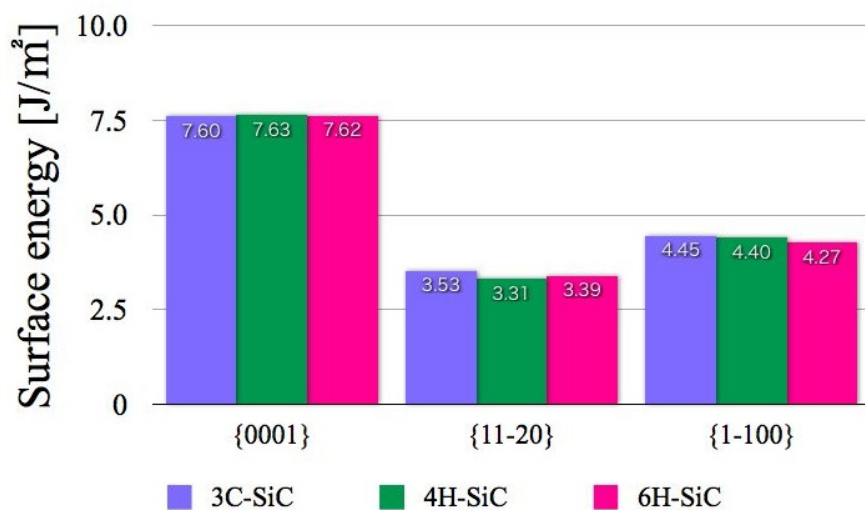


図 4.5: 西谷研究室・戸賀瀬が算出した C-rich 環境における SiC の多形ごとと表面ごとの表面エネルギー [2].

### 4.2.1 表面エネルギー計算の流れ

表面エネルギーを算出する流れについて、簡単に手順を説明する。

1. 原子モデル構築ソフトである MedeA を使用し、SiC 多形の必要なバルクモデル、各面の必要なスラブモデルを作成する。
2. 第一原理計算ソフト QMAS を使用し、1 で作成したモデルのエネルギーを算出する。
3. QMAS で求めたスラブモデルのエネルギーとバルクモデルのエネルギー差を計算し、表面エネルギーを求める。この際の計算には、数式処理ソフト Maple を使用し、計算時間の短縮、計算ミスを防ぐ。ただし、極性面の表面エネルギーについては、化学ポテンシャルを考慮し、計算を行う。
4. 西谷研究室・戸賀瀬の研究結果との比較
5. 1 から 4 を繰り返す。

なお、必要なタイミングで適宜、出力値の収束状況を Maple でプロットし、問題がないかを確認めた。

### 4.2.2 スラブモデル

スラブモデルについて説明する。このモデルはバルクモデルの上下に真空層を置き、ある方位を持った表面を 2 枚作ったものである。これは、周期的境界条件を課した時、厚板のような形状となる事から、こう呼ばれる。図 4.6 から図 4.8 に、構造可視化ソフトである VESTA(Visualization for Electronic and STructural Analysis) を使って作成した 4H-SiC の  $(11\bar{2}0)$  面のスラブモデルを描いた分子模型を、一例として示した。図の赤色の玉は Si 原子、青色の玉は C 原子を表す。これらの図を見ると、スラブモデルのイメージをつかめるはずだ。なお、図 4.6 はモデルを  $(1\bar{1}00)$  面側から、図 4.7 は  $(0001)$  面側から、図 4.8 は  $(11\bar{2}0)$  面側から見た様子を写し出したものである。なお、本研究では真空-固体界面のスラブモデルを作成しており、計算した表面エネルギーも真空-固体界面の表面エネルギーである。しかし、Lely 法では気体-固体界面であり、MSE 法では液体-固体界面であるため、界面環境を正確に再現した計算ではない。



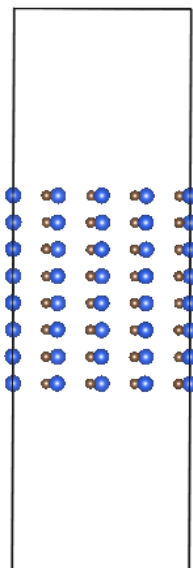


図 4.6: VESTA を使って描いた 4H-SiC の  $(11\bar{2}0)$  面のスラブモデルの分子模型.  $(1\bar{1}00)$  面側から見た様子. 図の赤色の玉は Si 原子, 青色の玉は C 原子を表す.

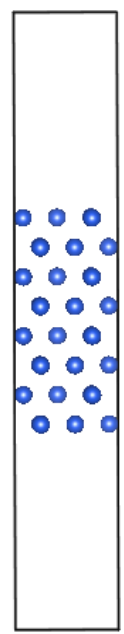


図 4.7: VESTA を使って描いた 4H-SiC の  $(11\bar{2}0)$  面のスラブモデルの分子模型.  $(0001)$  面側から見た様子. 図の赤色の玉は Si 原子, 青色の玉は C 原子を表す.

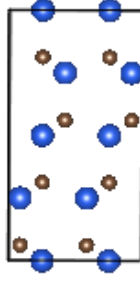


図 4.8: VESTA を使って描いた 4H-SiC の  $(11\bar{2}0)$  面のスラブモデルの分子模型。 $(11\bar{2}0)$  面側から見た様子。図の赤色の玉は Si 原子，青色の玉は C 原子を表す。

#### 4.2.3 非極性面の表面エネルギー計算手法

本研究ではまず，Si と C の純結晶のユニットセルにおけるバルクモデルを作成した。続いて，SiC 多形の内，3C, 4H, 6H-SiC のバルクモデルを作成した。そして，六方構造の 4H, 6H-SiC では， $(0001)$  面とそれに直行する  $(11\bar{2}0)$  面と  $(1\bar{1}00)$  面のスラブモデルを作成し，立方構造の 3C-SiC については，六方構造のそれらと等価となる面である  $(111)$  面， $(1\bar{1}0)$  面， $(11\bar{2})$  面のスラブモデルを作成し，QMAS を用いて各々のモデルのエネルギー  $E_{\text{Si(bulk)}}$ ， $E_{\text{C(bulk)}}$ ， $E_{\text{SiC(bulk)}}$ ， $E_{\text{SiC(slab)}}$  を計算した。なお， $E_{\text{Si(bulk)}}$  と  $E_{\text{C(bulk)}}$  については，後述する極性面の表面エネルギー計算で使用するエネルギーであり，本セクションである非極性面の計算では一切使用しない。

表面エネルギーは，バルクモデルから面を切り出すのに必要なエネルギーとして定義されるので，式 4.1 のように QMAS で算出した  $E_{\text{SiC(bulk)}}$  と  $E_{\text{SiC(slab)}}$  のエネルギー差から見積もれる。

$$\Delta E = E_{\text{SiC(slab)}} - E_{\text{SiC(bulk)}} \quad (4.1)$$

続いて式 4.2 のように，エネルギー差 ( $\Delta E$ ) を表面積 ( $S$  [ $\text{m}^2$ ]) で割る事で，単位面積あたりの表面エネルギー ( $E_{\text{SiC(surface)}}$ ) を計算した。

$$E_{\text{SiC(surface)}} = \frac{\Delta E}{S} \quad (4.2)$$

本計算で作成した計算モデルの格子定数や空間群を表 4.4 に示す。そして，計算対象とした六方構造の 3 面と立方構造の 3 面を図 4.9 に示す。また，本計算で利用した全てのスラブモデルの真空領域は図 4.10 に示すように，約  $10 \text{ \AA} \times 2$  である [2]。

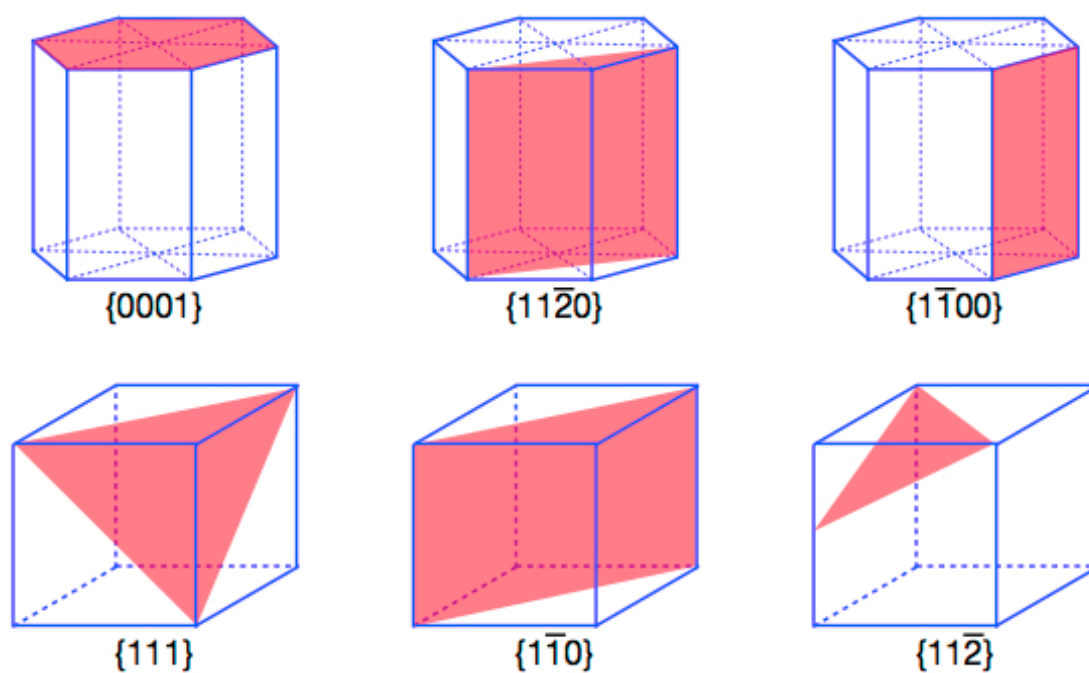


図 4.9: 六方構造の  $\{0001\}$  面と、それに直交する  $\{11\bar{2}0\}$  面と  $\{1\bar{1}00\}$  面. 立方構造の  $\{111\}$  面,  $\{11\bar{0}\}$  面,  $\{11\bar{2}\}$  面 [2].

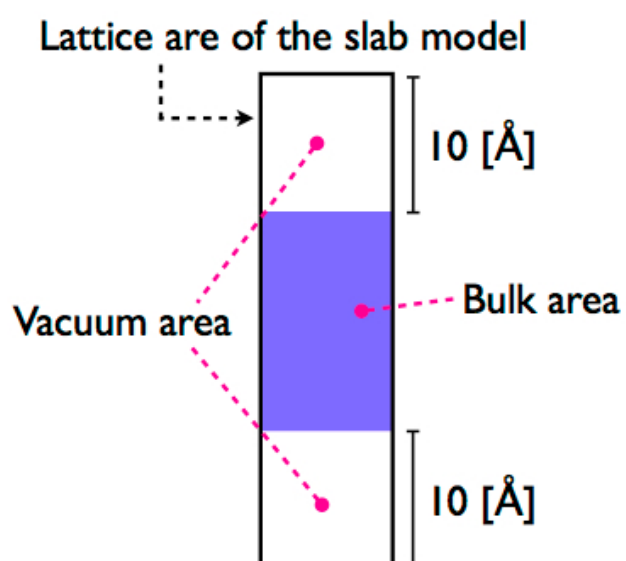


図 4.10: スラブモデルの真空領域 [2].

表 4.4: 計算に使用した SiC 多形の格子定数, 及び, 空間群.

polytype	lattice constant							symmetry
	length[Å]			c/a	angle[°]			
	a	b	c		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
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	P6 <sub>3</sub> mc
6H	3.08	3.08	15.12	4.909	90	90	120	P6 <sub>3</sub> mc

#### 4.2.4 極性面の表面エネルギー計算手法

SiC は (0001) 面と (000-1) 面の終端面の構成元素の組み合わせにより, 表面エネルギーが変わってくる事は 2 章で述べた. 図 2.7 のような 4 種類のスラブモデルを作成し, それぞれの表面エネルギーを計算した.  $\theta_{\text{Si}} = 0.5$  でないモデルでは, モデル中の Si 原子数と C 原子数の比が 1:1 でなくなる. そのため, 前節で述べたように式 4.2 から表面エネルギーを計算できない. この状態での表面エネルギー計算のためには, 化学ポテンシャルに依存した計算法を利用する必要がある.

化学ポテンシャルは原子あたりの自由エネルギーを意味し,  $\mu$  で表記される. 基底状態においてバルクのエネルギーを  $E_{\text{i(bulk)}}$ , バルク中の原子数を  $n_{\text{i}}$  とすると, 化学ポテンシャルは式 4.3 で表される.

$$\mu_{\text{i}} = \frac{E_{\text{i(bulk)}}}{n_{\text{i}}} \quad (4.3)$$

そして, SiC 中の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{SiC(bulk)}}$  は, Si の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{Si}}$  と C の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{C}}$  の和で表すことができる. また二種類の元素 A, B からなる化合物 AB は, 熱的に  $\text{AB}=\text{A}+\text{B}+\Delta H_f$  が成り立ち, それは SiC においても同様であり式 4.4 が成り立つ. ここで  $\Delta H_f$  は生成熱を表す.

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{C}} &= \mu_{\text{SiC(bulk)}} \\ &= \mu_{\text{Si(bulk)}} + \mu_{\text{C(bulk)}} + \Delta H_f \end{aligned} \quad (4.4)$$

そして, 式 4.4 より, SiC 中の化学ポテンシャル ( $\mu_{\text{Si}}$  と  $\mu_{\text{C}}$ ) が示し得るエネルギー値の範囲は以下ようになる.

$$\Delta H_f \leq 0 \text{ のとき} \quad (4.5)$$

$$\mu_{\text{Si(bulk)}} + \Delta H_f \leq \mu_{\text{Si}} \leq \mu_{\text{Si(bulk)}} \quad (4.6)$$

$$\mu_{\text{C(bulk)}} + \Delta H_f \leq \mu_{\text{C}} \leq \mu_{\text{C(bulk)}} \quad (4.7)$$

式 4.6, 式 4.7 において  $\mu_{\text{Si}}$  と  $\mu_{\text{C}}$  の値は式 4.4 を満足するように, 相対的に決まる. 例えば  $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si(bulk)}}$  とすると,  $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C(bulk)}} + \Delta H_f$  となる. これらの化学ポテンシャルの概念を反映させる事により, C-rich と Si-rich の場合の表面エネルギー  $E_{\text{SiC(suface)}}$  の導出は, 表面積 ( $S$  [ $\text{m}^2$ ]) を用いて以下のようなになる.

$$E_{\text{SiC(suface)}} = \frac{E_{\text{SiC(slab)}} - n_{\text{Si}}(\mu_{\text{Si(bulk)}} + \Delta H_f) - n_{\text{C}}\mu_{\text{C(bulk)}}}{S} \quad (\text{C-rich}) \quad (4.8)$$

$$E_{\text{SiC(suface)}} = \frac{E_{\text{SiC(slab)}} - n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si(bulk)}} - n_{\text{C}}(\mu_{\text{C(bulk)}} + \Delta H_f)}{S} \quad (\text{Si-rich}) \quad (4.9)$$

式 4.8, 式 4.9 は, 以下に示した図 4.11 から説明できる. これは Si-C の系の組成・自由エネルギー図である. 横軸において, 左端が Si100 %, 右端が C100 % を示し, SiC は組成比 1:1 なので, 中心に位置する. 縦軸はエネルギーを示す. 図中の曲線は, それぞれ Si バルク, C バルク, SiC バルクの模式的な自由エネルギー曲線を示す. SiC と Si が準安定平衡な状態では, SiC と Si のエネルギーがほぼ等しくなる. これは  $\mu_{\text{Si(bulk)}}$  と SiC 中の  $\mu_{\text{Si}}$  は同じ値をとることを意味し, その時の SiC 中の  $\mu_{\text{C}}$  の値は, SiC と Si の自由エネルギー曲線の共通接線上にくる. このとき, SiC 中の化学ポテンシャルの数値は,  $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si(bulk)}}$ ,  $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C(bulk)}} + \Delta H_f$  として計算される. 一方, C-rich な環境でも同様に,  $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C(bulk)}}$ ,  $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si(bulk)}} + \Delta H_f$  となる事が分かる. 本研究では, この極端な化学ポテンシャルを用いて, 極性面の表面エネルギーを計算した [2].

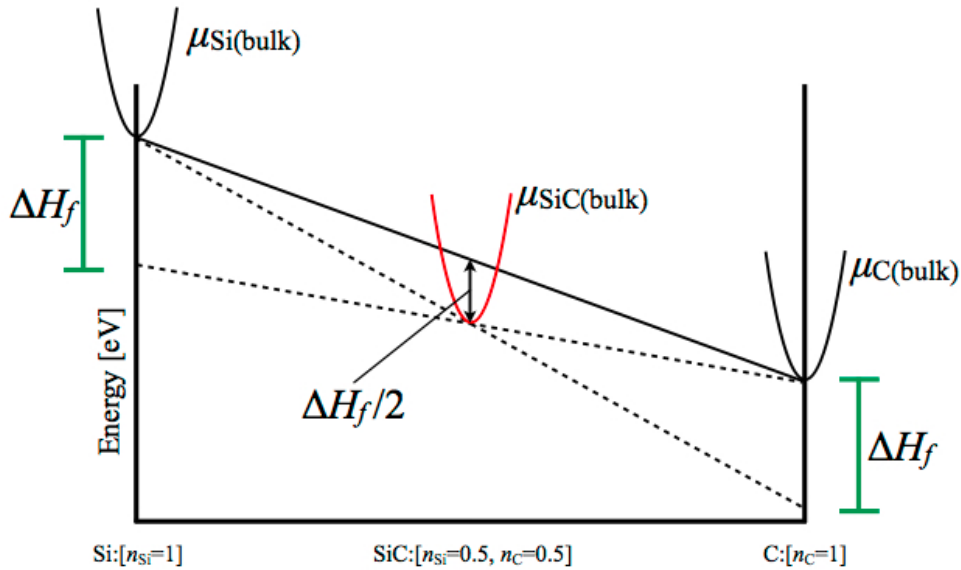


図 4.11: Si-C の系の組成・自由エネルギー図. 横軸において, 左端が Si100 %, 右端が C100 % を示し, SiC は組成比 1:1 なので, 中心に位置する. 縦軸はエネルギーを示す [2].

#### 4.2.5 出力値の信憑性

今回計算ソフトとして採用した QMAS は、西谷研究室としては全く新しい物となるので、結果の信憑性には気を使わなければいけなかった。そこで、研究過程において、必要なタイミングで適宜、Maple を用いてエネルギー値の収束状況をログプロットし、問題がないかを確認めた。バルクモデルのエネルギー計算においては、前節の E-V 曲線で既に結果の信憑性は裏付けられており、改めて確かめる必要はない。そこで、スラブモデルのエネルギー値の収束状況をログプロットした様子を図 4.12, 図 4.13 に示した。図 4.12 は、非極性面である 3C-SiC( $1\bar{1}0$ ) 面のスラブモデルのエネルギー計算の収束状況を Maple で視覚化したものである。横軸の数値はセルフコンシステントループのイタレーションの回数を示し、縦軸はそのイタレーションで得られたエネルギー数値から最終的に収束した数値を引いた値を示している。イタレーション回数が約 36 回になった時点で値が収束している様子を確認できる。直線に近く、値が一様に収束している。一方、図 4.13 は、極性面である 3C-SiC(111) 面の  $\theta_{\text{Si}} = 1$  のスラブモデルのエネルギー計算の収束状況である。イタレーション回数が約 96 回になった時点で値が収束している様子を確認できる。しかし、図 4.12 に比べ、変化が大きくぎざぎざの曲線が描かれている。ゆえに、正確にエネルギー値が収束していない可能性がある。また、4H, 6H-SiC についても図 4.13 のような曲線が描かれた。特に 4H-SiC については、出力ファイルにエラーが表示されたこともあり、信頼出来るエネルギーを出力するには至らなかった。これに伴い、後に示す計算結果において出力ファイルにエラーが表示された部分には error と記してある。このように本研究は適宜、エネルギー値の収束状況を Maple で確認しながら進めた。

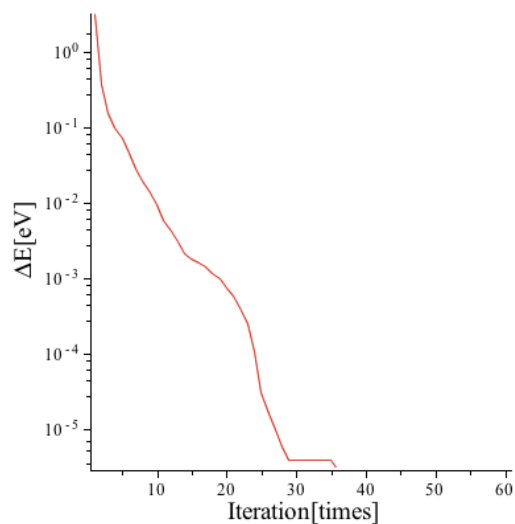


図 4.12: 3C-SiC( $1\bar{1}0$ ) 面のスラブモデルのエネルギー計算の収束状況を Maple でログプロットしたもの。横軸の数値はイタレーションの回数を示し、縦軸はそのイタレーションで得られたエネルギー数値から最終的に収束した数値を引いた値を示している。

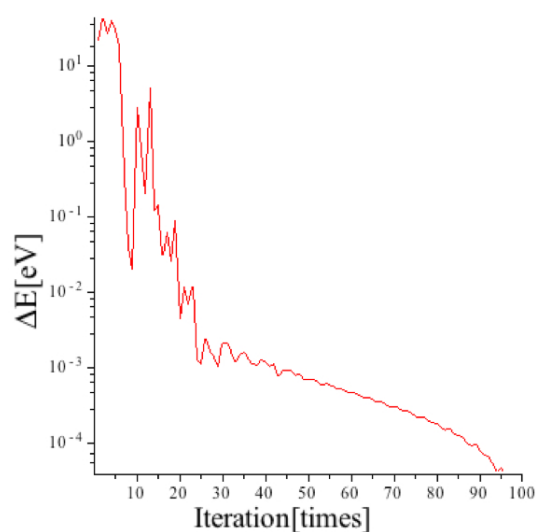


図 4.13: 3H-SiC(111) 面の Si-rich のスラブモデルのエネルギー計算の収束状況を Maple でログプロットしたもの。横軸の数値はイタレーションの回数を示し、縦軸はそのイタレーションで得られたエネルギー数値から最終的に収束した数値を引いた値を示している。

## 4.2.6 結果

### バルクモデルの計算結果

本計算において、各多形の SiC バルクの計算結果を表 4.5 にまとめた。

表 4.5: SiC のエネルギー．モデルの原子数  $[n_i]$ , Cutoff-E, k-mesh.

polytype	Energy [eV]	$n_i$	Cutoff-E [eV]	k-mesh
3C-SiC	-.88531813E+03	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=1:1$	600	10 10 10
4H-SiC	-.17698033E+04	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=2:2$	600	8 8 4
6H-SiC	-.26553633E+04	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=3:3$	600	8 8 2
3C-Si	-.63181719E+03	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=1:0$	408	4 4 4
3C-C	-.25015897E+03	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=0:1$	408	8 8 8

### スラブモデルの計算結果（非極性面）

続いて、(0001) 面に直交する  $(11\bar{2}0)$  面、 $(1\bar{1}00)$  面できったスラブモデルの計算結果を表 4.6 にまとめた。

表 4.6: (0001) 面に直交する  $(11\bar{2}0)$  面、 $(1\bar{1}00)$  面できったスラブモデルのエネルギー．モデルの原子数  $[n_i]$ , Cutoff-E, k-mesh.

polytype	Surface	Energy [eV]	$n_i$	Cutoff-E [eV]	k-mesh
3C-SiC	$(1\bar{1}0)$	-.14152012E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=16:16$	600	5 1 3
	$(11\bar{2})$	-.21228032E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=24:24$	600	2 5 1
4H-SiC	$(11\bar{2}0)$	-.28298307E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=32:32$	600	3 1 2
	$(1\bar{1}00)$	-.28308125E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=32:32$	600	5 1 2
6H-SiC	$(11\bar{2}0)$	-.42447364E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=48:48$	600	3 3 1
	$(1\bar{1}00)$	-.42453879E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=48:48$	600	5 5 1

### スラブモデルの計算結果（極性面）

続いて、(0001) 面できったスラブモデルの計算結果を表 4.7 にまとめた。polytype 中にある a-type, b-type は、図 2.7 に示すように、 $\theta_{\text{Si}} = 1/2$  の時のモデルを示す。



表 4.7: (0001) 面できったスラブモデルにおいて, 表面の被覆率 ( $\theta_{\text{Si}}$ ) ごとのエネルギー. モデルの原子数 [ $n_i$ ], Cutoff-E, k-mesh. a-type, b-type は, 図 2.7 の  $\theta_{\text{Si}} = 1/2$  のモデルを参照.

polytype	coverage ( $\theta_{\text{Si}}$ )	Energy [eV]	$n_i$	Cutoff-E [eV]	k-mesh
3C-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 0$	-.43445514E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=48:52$	600	3 3 1
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-.42448991E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=48:48$	600	3 3 1
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-.42408042E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=48:48$	600	3 3 1
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	-.45003561E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=52:48$	600	2 5 1
4H-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 0$	error	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=64:68$	600	3 3 1
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	error	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=64:64$	600	3 3 1
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	error	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=64:64$	600	3 3 1
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	error	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=68:64$	600	2 5 1
6H-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 0$	error	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=48:52$	600	3 3 1
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-.42449090E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=48:48$	600	3 3 1
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-.42451077E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=48:48$	600	3 3 1
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	-.45003537E+05	$n_{\text{Si}}:n_{\text{C}}=52:48$	600	2 5 1

#### 表面エネルギーの計算結果

最後に, 非極性面の表面エネルギーと極性面の表面エネルギーを表 4.8 と表 4.9 にそれぞれまとめた.

表 4.8: 非極性面の表面エネルギー [ $\text{J}/\text{m}^2$ ].  $1[\text{eV}]=1.60218 \times 10^{-19}[\text{J}]$

Surface	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
(11 $\bar{2}$ 0)	3.90	2.77	3.82
(1 $\bar{1}$ 00)	13.98	2.26	5.49

表 4.9: 極性面の表面エネルギー  $[\text{J}/\text{m}^2]$ .  $1[\text{eV}] = 1.60218 \times 10^{-19}[\text{J}]$

environment	coverage ( $\theta_{\text{Si}}$ )	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Si-rich	$\theta_{\text{Si}} = 0$	30.62	error	error
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	20.23	error	16.05
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	38.13	error	15.18
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	8.30	error	9.30
C-rich	$\theta_{\text{Si}} = 0$	22.03	error	error
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	20.23	error	16.05
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	38.13	error	15.18
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	12.48	error	15.67

## 第5章 総括

第4章の計算結果より，非極性面である 3C-SiC ( $1\bar{1}0$ ) 面, ( $11\bar{2}$ ) 面の表面エネルギー計算結果を VASP と QMAS で比較したものを図 5.1 にまとめた．また，極性面である 3C-SiC ( $111$ ) 面の Si-rich 環境, C-rich 環境については図 5.2 にまとめた．赤色は QMAS を示し，青色は VASP の計算結果を示す．非極性面で ( $1\bar{1}0$ ) 面においては，ほぼ VASP の結果と整合したが，( $11\bar{2}$ ) 面においては矛盾が見られた．また，極性面においては全ての条件でおおきな矛盾が見られた．

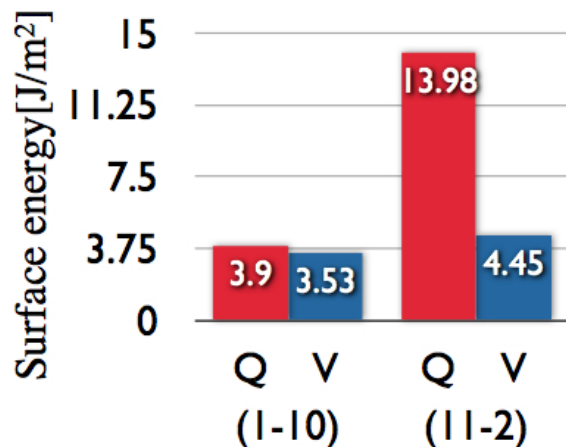


図 5.1: 3C-SiC ( $1\bar{1}0$ ) 面, ( $11\bar{2}$ ) 面の表面エネルギー計算結果を VASP と QMAS で比較したもの．

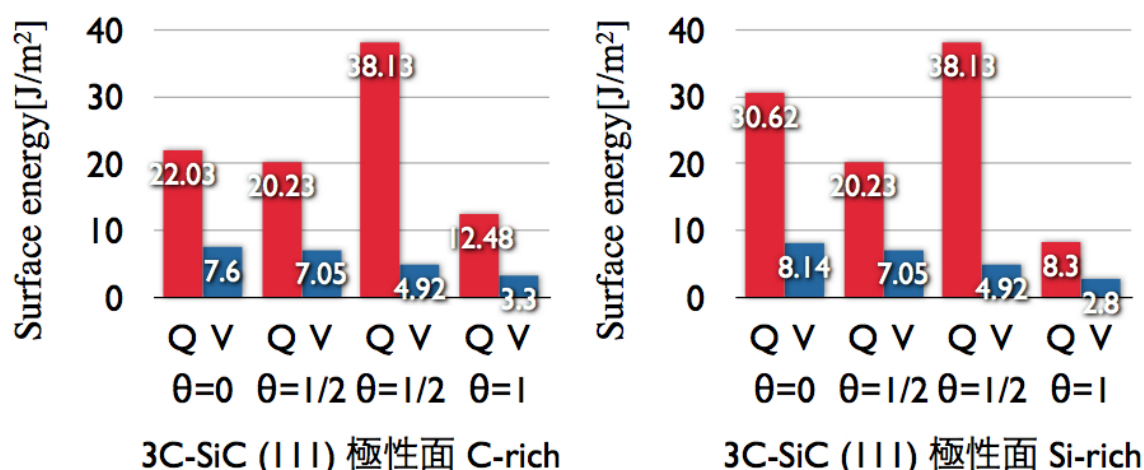


図 5.2: 3C-SiC (111) 面の Si-rich 環境, C-rich 環境についての表面エネルギー計算結果を VASP と QMAS で比較したもの。

QMAS の表面エネルギーの計算結果は、VASP の結果と整合しなかった。特に極性面である (111) 面については、本研究で計算した全てのモデルで有意な差が見られる。

原因として第一に挙げられるのが、スラブモデルのエネルギー値の収束状況である。第 4 章の図 4.13 のような収束状況が描かれた面の表面エネルギーについては、VASP と有意な差が見られた。ゆえに、今後も適宜、Maple を使ってエネルギー値の収束状況の確認を取り入れる必要がある。また第二に考えられるのが、設定パラメータ入力ミスだ。QMAS 入力する情報は非常に多岐にわたる。本研究期間内だけでは実行するまでに至らなかった入力箇所も存在する。例えば、SiC をはじめとする半導体で、バンドギャップの小さい金属的な状態のモデルの計算を行う際、非占有バンドの調整が必要である。これに関しては、考慮にまで至っておらず今後、検証が必要とされる。さらに、QMAS は開発途上のソフトということもあり、問題が発覚する度に開発者とのやり取りを通じて研究を進めてきた。ゆえに、ユーザーインターフェースが整備されていない事も、原因の一つとして挙げられる。今後は開発者との議論の機会を、より増やす事も必要である。

矛盾が解消された後には、QMAS で実行可能な電場勾配の影響を低減できる新手法での再計算が望まれる。

## 参考文献

- [1] 藤井将平 署, 『SiC の表面エネルギーの第一原理計算』 (2009).
- [2] 戸賀瀬健介 署, 『半導体材料の二次元欠陥の第一原理計算』 (2011).
- [3] R.W.Olensinski, G.J.Abbaschian 『The C-Si System』 (1984).
- [4] 西谷滋人 署, 『はじめての VASP 原理から使用方, 適用例まで』 (2011).
- [5] ProjectorAugmented – Wabe, <http://www.cmp.sanken.osaka-u.ac.jp/MiniWS0607/abstracts/Ishibashi.pdf>.

## 謝辞

本研究を遂行にあたり，終止多大なる有益なご指導および，ご丁寧な助言を賜り，また関西学院大学理工学部情報科学科西谷滋人教授に深く感謝するとともに心より御礼申し上げます．