

VASPによる再構成をふまえた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 9558 竹國宏紀

平成 25 年 2 月 18 日

概 要

以前、西谷研究室の戸賀瀬が行った SiC 多形の表面エネルギー計算には表面エネルギーを求める際に内部緩和を行っておらず、再構成を考慮していなかったという問題点が存在した。そこで本研究では、それらの点をふまえた表面エネルギーの計算を行い、その計算結果からマイクロパイプの生成機構の検討を再度行った。

内部緩和のみをふまえた計算では Si-rich の (0001) 面と (11 $\bar{2}$ 0) 面の表面エネルギーで近い値が得られた。この結果は戸賀瀬の研究の、Si-rich での (0001) 面が最安定であるという結果と異なる可能性がある。そこで再構成をふまえたエネルギー計算を行った。すると、Si-rich の (0001) 面は非極性面に対して十分に低いエネルギー値が求められ、最安定であることが分かった。

目次

第1章 緒言	2
第2章 計算手法	5
第3章 構造緩和	6
第4章 固体表面の再構成	8
4.1 固体表面	8
4.2 表面再構成と表面緩和	8
4.3 実在表面	9
4.4 再構成表面	10
4.4.1 半導体清浄表面の再構成	10
第5章 計算結果	12
5.1 非極性面の表面エネルギー	12
5.2 極性面の表面エネルギー	15
5.2.1 再構成した極性面の表面エネルギー	23
第6章 総括	33
付録A VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)	38
A.1 INCAR	38
A.2 POSCAR	41
A.3 POTCAR	45
A.4 OUTCAR	47
A.5 KPOINTS	49

第1章 緒言

以前、西谷研究室の戸賀瀬が第一原理計算ソフト VASP を用いて、極性面である (0001) 面と、その面に直交し、非極性面である (1 $\bar{1}$ 00) 面、(11 $\bar{2}$ 0) 面の SiC 表面エネルギーを計算した [1]. (図 1.1, 1.2) 計算の結果、C-rich において極性面が他の面に比べ不安定、Si-rich においては、極性面が最安定となった。Si-rich では極性面が最も安定なため、マイクロパイプ欠陥が発生しても、拡散原子が欠陥に蓋をする形で固着し、平坦に成長すると考えられる。一方、C-rich においては、マイクロパイプの側面が安定なため、拡散原子が欠陥を塞がず、マイクロパイプが残ると考えられる。

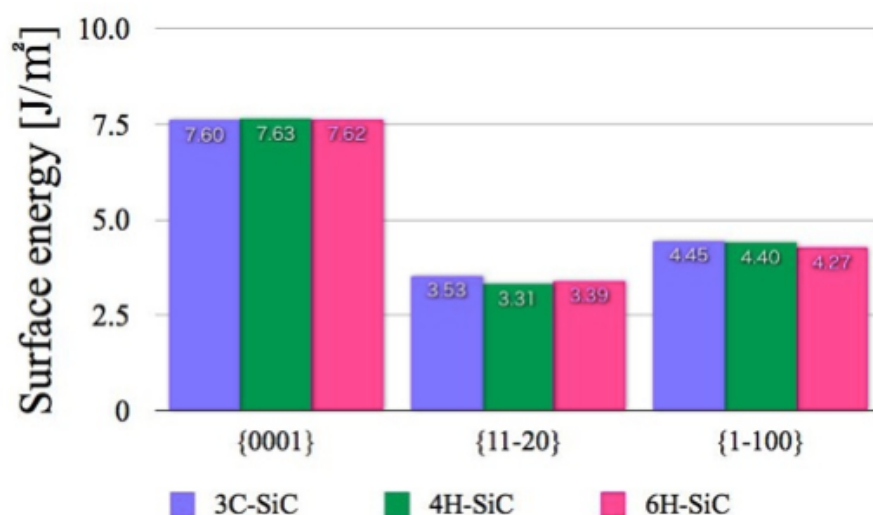


図 1.1: 西谷研究室・戸賀瀬が算出した C-rich 環境における SiC の多形ごとと表面ごとの表面エネルギー。

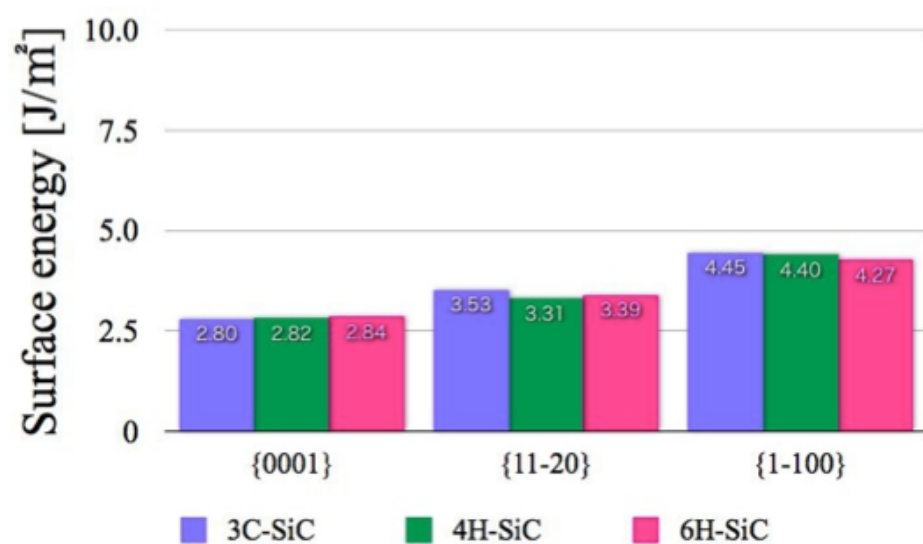


図 1.2: 西谷研究室・戸賀瀬が算出した Si-rich 環境における SiC の多形ごと表面ごとの表面エネルギー。

戸賀瀬の計算では，表面エネルギーを求める際に内部緩和を行っておらず，再構成を考慮していなかった．これらを考慮しない計算では，正しいエネルギー値が得られない．そこで，本研究では，SiCにおいて再構成を考慮し内部緩和をさせた表面エネルギーを計算する．その結果からマイクロパイプの生成機構を検討する．

第2章 計算手法

本研究では，原子モデル構築ソフトである VESTA 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．表面エネルギーの計算には原子の種類だけから電子構造を求め，様々な物性の予測をすることの出来る第一原理計算を用いた．第一原理計算には VASP[6] と呼ばれる第一原理計算ソフトを使用した．

VASP とは密度汎関数法による平面波・擬ポテンシャル基底を用いた第一原理電子状態計算プログラムパッケージである．

第3章 構造緩和

第一原理計算を行うにあたって、まず計算者は結晶構造あるいは原子配置を与える必要がある。しかし、平衡状態あるいは基底状態の計算でも、与えられた結晶構造が最適な構造とは限らない。最適な構造とは各原子に全く力のかからない状態である。完全結晶であっても、特に体積は文献値や実験値からずれているので、注意が必要である。そこで一度、第一原理計算を行い原子に働く力を計算する。後は得られた力の向きにそって原子を移動させ、その構造に対して再度第一原理計算を行う。この過程を繰り返し、エネルギー的に一番安定な構造を見つける。このように原子、または原子の集団を移動させて、最安定構造を見つけることを構造緩和という。

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3.1のような格子モデルを考えたとき、原子一個一個は、実戦の矢印のように格子の内部で動ける。更に、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。

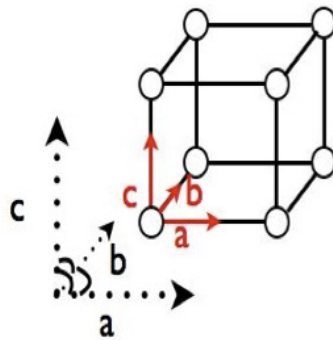


図 3.1: 格子構造のモデル. 実線の矢印が内部緩和に関する軸を, 点線の矢印が外部緩和に関する軸ベクトルをあらわす.

第4章 固体表面の再構成

4.1 固体表面

かつて固体物理が扱う対象は大部分が無限に大きい結晶であり、せいぜい仕事関数について触れられている程度であったか、あるいは、結晶中の原子の総数を N とすると表面に現れる原子の数は $N^{2/3}$ のオーダーで、 N を大きくとれば表面の効果は結晶全体の効果と比べて $N^{-1/3}$ と小さくなることから無視されてきた。このことは表面研究の難しさを端的に表しており、その小さい効果を問題にしようというのが固体表面の研究である。

最近10年あまりの間の固体表面の研究の進展は、 10^{-11} Torr (1 Torr = 1 mmHg) を一線級の固体表面実験研究室では普通のこととした超高真空技術、走査トンネル顕微鏡など新しい表面検定法、電子顕微鏡など従来から存在する表面検定法の発展、そして低次元系でのゆらぎ等、表面にまつわる理論的理解の進歩、高精度の電子状態の計算を可能にした局所密度汎関数法とスーパーコンピュータ等により、表面研究の発展の条件がある程度整い、その隆盛は眼を見張るものがある。

4.2 表面再構成と表面緩和

固体表面を頭の中で作り出すには、無限に大きい結晶をある格子面にそって2つに分け、無限に離せばよいわけで、つまり表面は格子面で指定される。表面の原子は今まで釣り合っていた相手がなくなったので新しい釣り合い位置を求めて移動するので、表面の構造は一般には、結晶を格子面で切り出したままのものとは異なっている。この小論では、このうち表面に平行な結晶の対称性を保存するような変化を表面緩和 (surface relaxation) と呼び、表面に平行な結晶の対称性までもが変わるようなものを表面再構成 (surface reconstruction) と呼ぶことにする。

4.3 実在表面

実際の結晶表面は今まで述べてきたような、理想的な無限に広い2次元の平面を成形しているわけではなく、表面のさしわたしは有限の大きさを持っている。この大きさは通常巨視的なものである。

ところで、微視的に見たときにも結晶の表面は決して平坦ではない。ちょうど工事中の道路に舗装の段差があるように、表面にも段差がある。これがステップ (step) と呼ばれるもので、図 4.1 に示すようにステップの上下の表面の部分をテラス (terrace) と呼ぶ。ステップの最小単位は原子一層分で、そのときは単原子層ステップ、二層分であれば二原子層ステップ等と呼ぶ。ステップは直線状とは限らず、一原子分ずれることがあり、この場合はキンク (kink) と呼ばれる。

後で詳しく述べる Si (100) 表面ではキンクどころではなくて、でこぼことしか言いようがないようなステップも観測されている。またテラス上で表面原子が抜ける表面原子空孔も存在し、また逆に表面原子がテラス上に乗っている付加原子 (adatom) も存在する。また異種原子、分子が付着していることも当然あり、吸着原子、吸着分子と呼ばれる。

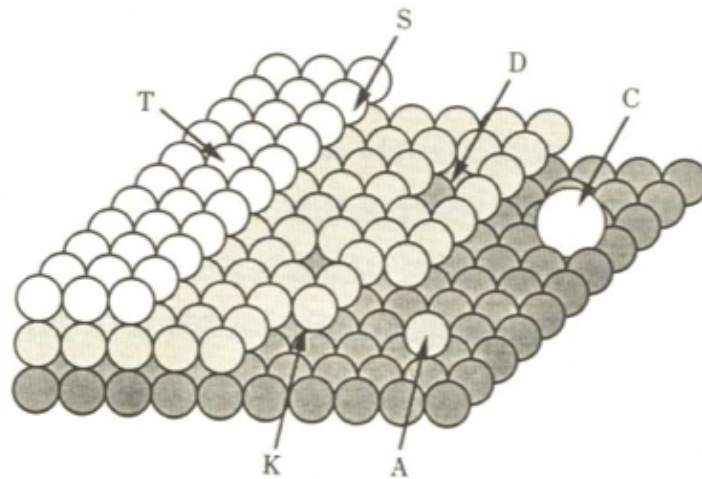


図 4.1: ステップなどの模型図. 球は原子を示し, 第一層から第二層, 第三層と濃淡で区別している. 第一, 二層が終わっている端がステップ (図中の S) で, 広い部分がテラス (T) である. 第一層と第二層との間のステップは直線的であるが, 第二層と第三層の間のステップは原子列が2個所で終わっており, かどがついている. このかどはキンク (K) と呼ばれる. 第二層は原子が1個抜けた表面欠陥と2個抜けた表面欠陥 (D) が見える. 第三層に乗っている大きな球は異種の原子が吸着していることを示し (C), 同じ大きさの球は同種である付加原子 (A) を示している.

4.4 再構成表面

4.4.1 半導体清浄表面の再構成

半導体清浄表面の再構成は非常に多く観測されており, その詳細は明らかでないものも多い. 特徴的なことは, 表面で原子間の結合が切れて遊んでいる結合, ダングリングボンド (dangling bond) の役割である. Si, Ge などの半導体表面の場合は, 原子間の結合が共有結合で強い方向性を持っていることを反映して非常に多彩な再構成構造を示す. その代表的な例が Si (111) 7×7 再構成表面である.

Si(111) 7×7

Si はダイヤモンド構造を持つ。その (111) 表面原子は三角格子を形成し、表面原子のダングリングボンドは表面に垂直で一本である。この表面を常温以下で劈開すると、その表面格子である三角格子の上で 2×1 を単位格子とする再構成が現れる。この表面は 700K 近傍の温度で 7×7 を単位格子とする再構成に移り、更に温度を上げると約 1200K で 1×1 構造に相転移する。この 1200K の転移は可逆で、温度を下げると再び 7×7 構造に戻り、この構造は更に温度を下げて 2×1 構造には戻らない。すなわち、 2×1 構造は準安定な構造で、 7×7 は安定な構造である。

Si (111) 表面の基本並進ベクトルの長さを a として、6 個一組になっているアダトム間の距離は $2a$ になっている。主軸の方向に、この距離にある散乱のセンター、付加原子の存在を RHEED を用いて指摘したのは井野である。DAS 模型はその後種々の手段を用いて検証され、特に STM, LEED, RHEED 等で直接、間接に確かめられ、今では確立された構造模型となった。約 1200K での相転移は 1 次相転移である。

SiC (0001) では (3×3) の再構成が確認されている。

第5章 計算結果

5.1 非極性面の表面エネルギー

本研究では、SiC 多形の内、3C, 4H, 6H-SiC のバルクモデルを作成した。次に六方構造の 4H, 6H-SiC では、(0001) 面とそれに直交する (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な面である (111) 面, (1 $\bar{1}$) 面, (11 $\bar{2}$) 面のスラブモデルを作成し、VASP を用いて各々のモデルのエネルギー (E_{bulk} , E_{slab}) を計算した。

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 5.1 のようにスラブモデルとバルクモデルのエネルギー差から見積もれる。

$$\Delta E = E_{slab} - E_{bulk} \quad (5.1)$$

続いて式 5.2 のように、エネルギー差 (ΔE) を表面積 ($S[m^2]$) で割ることにより、単位面積あたりの表面エネルギー ($E_{surface}$) を計算した。

$$E_{surface} = \frac{\Delta E}{S} \quad (5.2)$$

本計算で対象とした六方構造の 3 面と立方構造の 3 面を図 5.1 に示す。本計算で使用した全てのスラブモデルの真空領域は図 5.2 に示すように、約 $10\text{\AA} \times 2$ である。

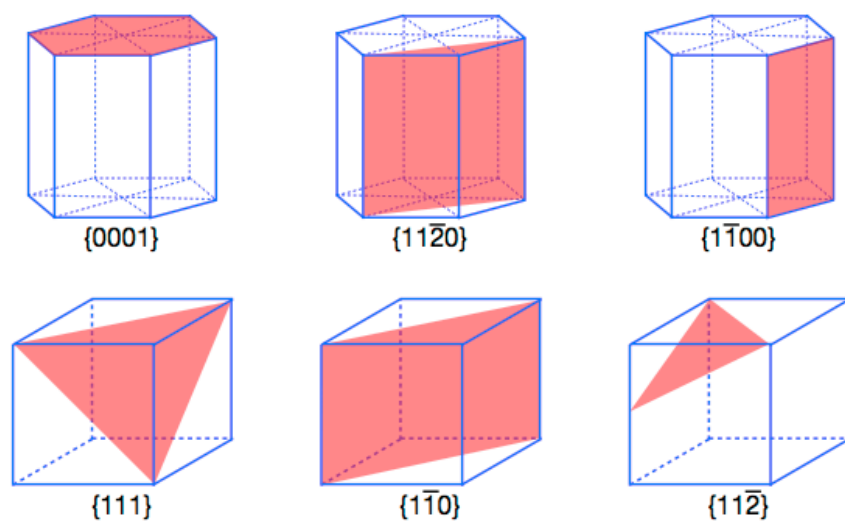


図 5.1: 六方構造の (0001) 面とそれに直交する $(11\bar{2}0)$ 面と $(1\bar{1}00)$ 面, 立方構造の (111) 面, $(1\bar{1}0)$ 面, $(11\bar{2})$ 面.

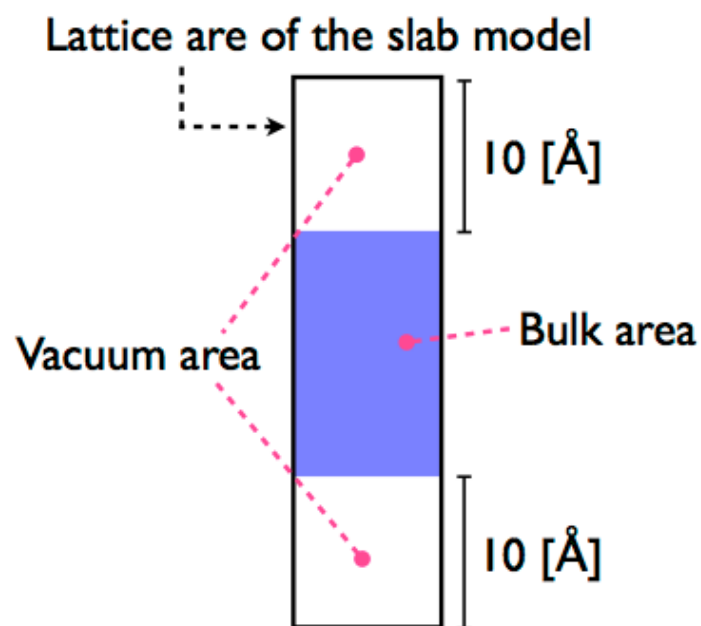


図 5.2: スラブモデルの真空領域.

本研究ではまず，fix の場合と内部緩和を考えた場合の SiC の非極性面の表面エネルギーの計算を行った．内部緩和の計算では，外側一層ずつの原子を緩和させた．

表 5.1: SiC の fix の状態の非極性面表面エネルギー

	$E_S[\text{J}/\text{m}^2]$	Cutoff-E
3C-SiC($11\bar{2}$)	4.55	400
3C-SiC($1\bar{1}0$)	3.69	400
4H-SiC($1\bar{1}00$)	4.38	400
4H-SiC($11\bar{2}0$)	3.40	400
6H-SiC($1\bar{1}00$)	3.88	400
6H-SiC($11\bar{2}0$)	3.46	400

表 5.2: 内部緩和をふまえた SiC の非極性面表面エネルギー

	$E_S[\text{J}/\text{m}^2]$	Cutoff-E
3C-SiC($11\bar{2}$)	4.08	400
3C-SiC($1\bar{1}0$)	2.93	400
4H-SiC($1\bar{1}00$)	4.01	400
4H-SiC($11\bar{2}0$)	2.75	400
6H-SiC($1\bar{1}00$)	3.41	400
6H-SiC($11\bar{2}0$)	2.75	400

5.2 極性面の表面エネルギー

SiC の (0001) 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 5.3 を用いて説明する．図 5.3 より， $(11\bar{2}0)$ 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，(0001) 面の表面に現れている原子は Si だけである．図の下から $[0001]$ 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わかる．(0001) 面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．

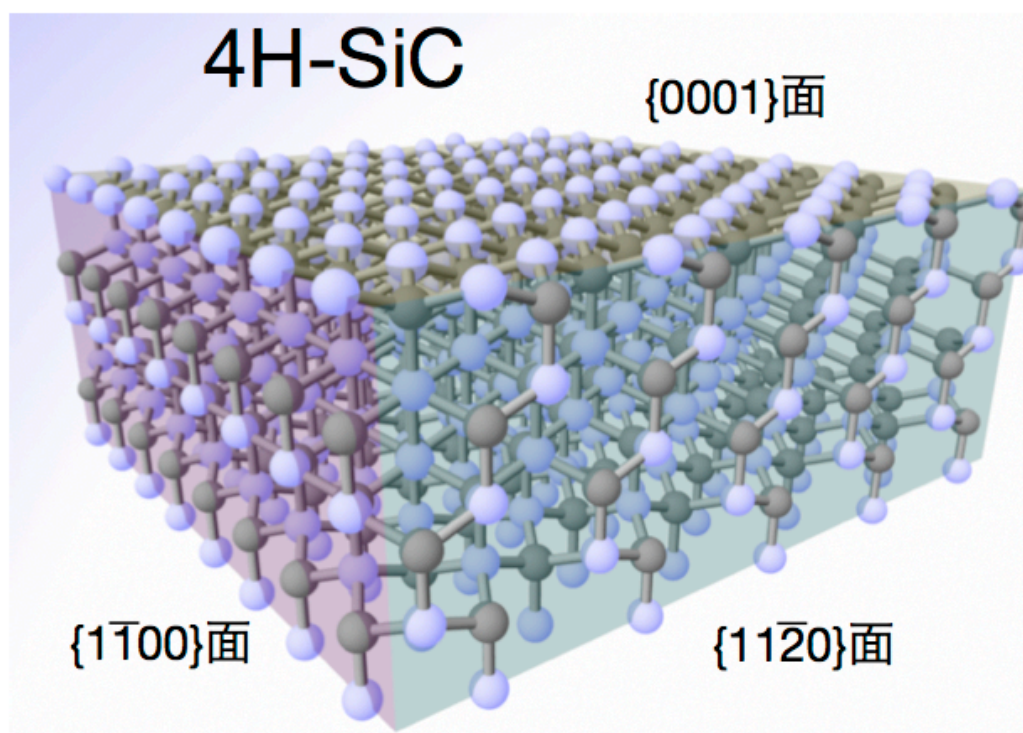


図 5.3: 4H-SiC の (0001) 面, (11 $\bar{2}$ 0) 面, (1 $\bar{1}$ 00) 面の原子配列の様子. 青は Si 原子, 黒は C 原子を示す. 4H-SiC は [0001] 方向に向かって, Si だけの面, C だけの面, Si 面, C 面が交互に配列している様子がわかる. Si と C は電気陰性度が異なるため, 面間に極性が生じる. このような面を極性面という.

図5.4のように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。 $\theta_{Si} = 0.5$ 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5.2から表面エネルギーを計算できない。この表面エネルギーを求めるためには、化学ポテンシャルの概念を利用した計算を行う必要がある。

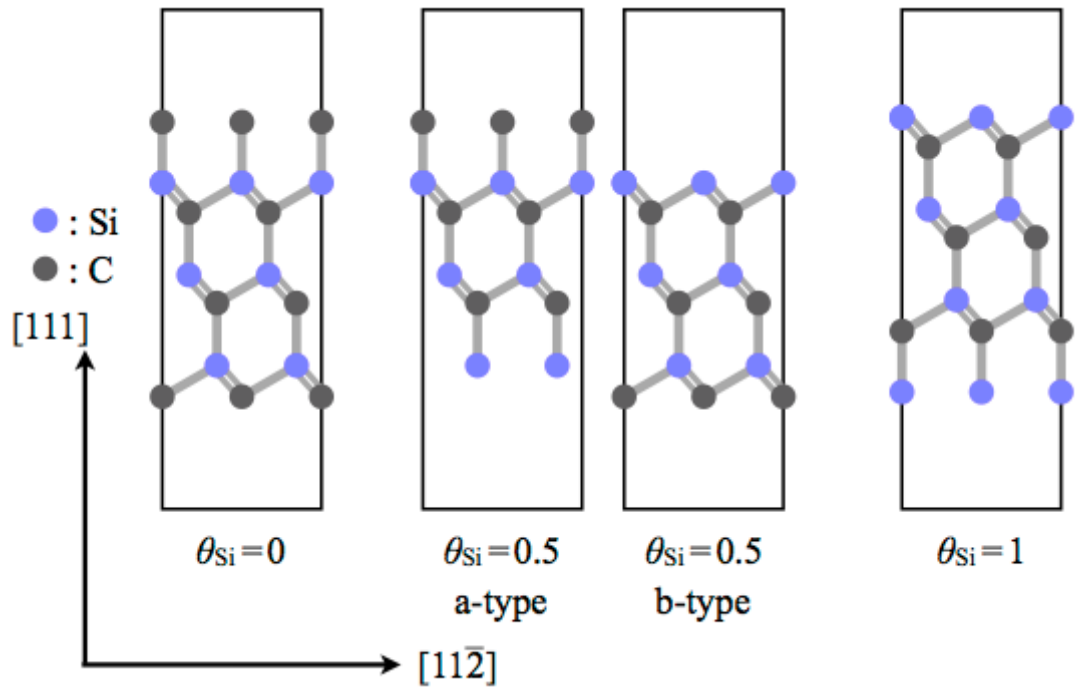


図 5.4: 極性面において、表面を覆う Si 原子の割合を θ_{Si} とし、Si-rich, C-rich の環境を考慮したスラブモデルの模式図。なお、 $\theta_{Si} = 0.5$ の場合、図のように a-type と b-type のモデルを作成した。

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、 μ で表記される。基底状態においてバルクのエネルギーを $E_{i(bulk)}$ 、バルク中の原子数を n_i とすると、化学ポテンシャルは式 5.3 で表される。

$$\mu_i = \frac{E_{i(bulk)}}{n_i} \quad (5.3)$$

そして、SiC 中の化学ポテンシャル $\mu_{SiC(bulk)}$ は、Si の化学ポテンシャル μ_{Si} と C の化学ポテンシャル μ_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 $AB = A + B + \Delta H_f$ が成り立ち、それは SiC においても同様であり式 5.4 が成り立つ。ここで ΔH_f は生成熱を表す。

$$\begin{aligned} \mu_{Si} + \mu_C &= \mu_{SiC(bulk)} \\ &= \mu_{Si(bulk)} + \mu_{C(bulk)} + \Delta H_f \end{aligned} \quad (5.4)$$

そして、式 5.4 より、SiC 中の化学ポテンシャル (μ_{Si} と μ_C) が示し得るエネルギー値の範囲は以下ようになる。

$$\Delta H_f \leq 0 \text{ のとき} \quad (5.5)$$

$$\mu_{Si(bulk)} + \Delta H_f \leq \mu_{Si} \leq \mu_{Si(bulk)} \quad (5.6)$$

$$\mu_{C(bulk)} + \Delta H_f \leq \mu_C \leq \mu_{C(bulk)} \quad (5.7)$$

式 5.6, 5.7 において、 μ_{Si} と μ_C の値は式 5.4 を満足するように、相対的に決まる。例えば $\mu_{Si} = \mu_{Si(bulk)}$ とすると、 $\mu_C = \mu_{C(bulk)} + \Delta H_f$ となる。これらの化学ポテンシャルの概念を反映させることにより、C-rich と Si-rich の場合の表面エネルギー $E_{SiC(surface)}$ の導出は、表面積 ($S[m^2]$) を用いて以下ようになる。

$$E_{SiC(surface)} = \frac{E_{SiC(slab)} - n_{Si}(\mu_{Si(bulk)} + \Delta H_f) - n_C \mu_{C(bulk)}}{S} \text{(Crich)} \quad (5.8)$$

$$E_{SiC(surface)} = \frac{E_{SiC(slab)} - n_{Si} \mu_{Si(bulk)} - (n_C \mu_{C(bulk)} + \Delta H_f)}{S} \text{(Sirich)} \quad (5.9)$$

式 5.8, 5.9 は以下に示した図 5.5 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 μ_{Si} は同じ値をとることを意味し, その時の SiC 中の μ_{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. Si-rich 環境と C-rich 環境における

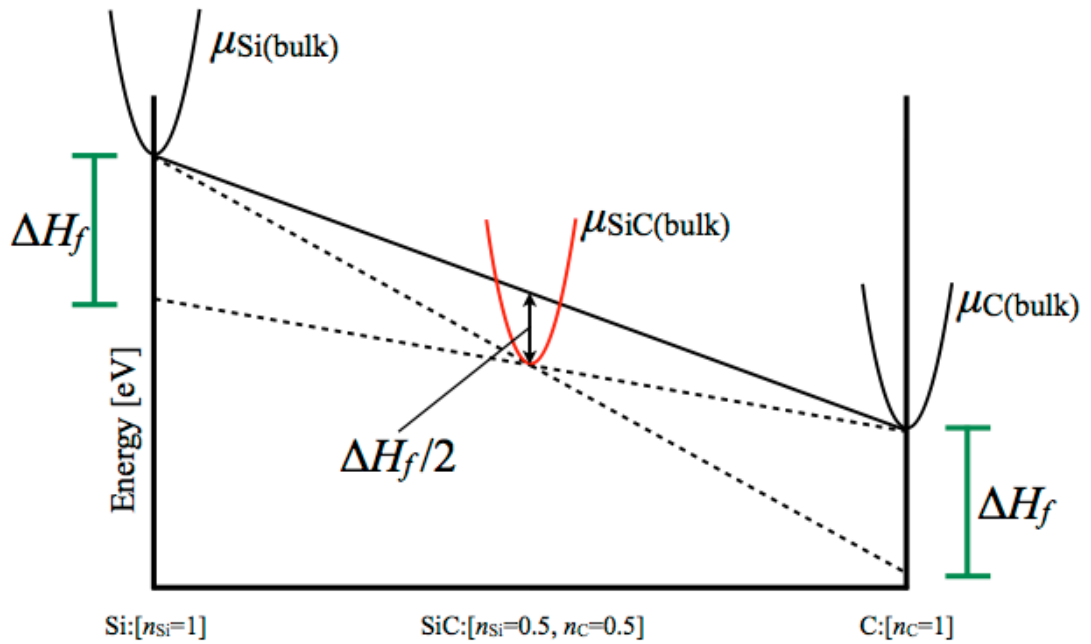


図 5.5: Si-C の系の組成・自由エネルギー図. 横軸において, 左端が Si100 %, 右端が C100 %を示し, SiC は組成比 1 : 1 なので, 中心に位置する. 縦軸はエネルギーを示す.

SiC の極性面の表面エネルギー計算を行った. 表 5.1, 5.2, 5.3 の結果を図 5.6, 5.7, 5.8 にまとめた. これらの図から, 戸賀瀬の行った計算 (fix) の場合では, Si-rich における極性面の表面エネルギーが最安定であるが, 内部緩和をさせた計算の場合には最安定でなくなる可能性があることが

わかる.

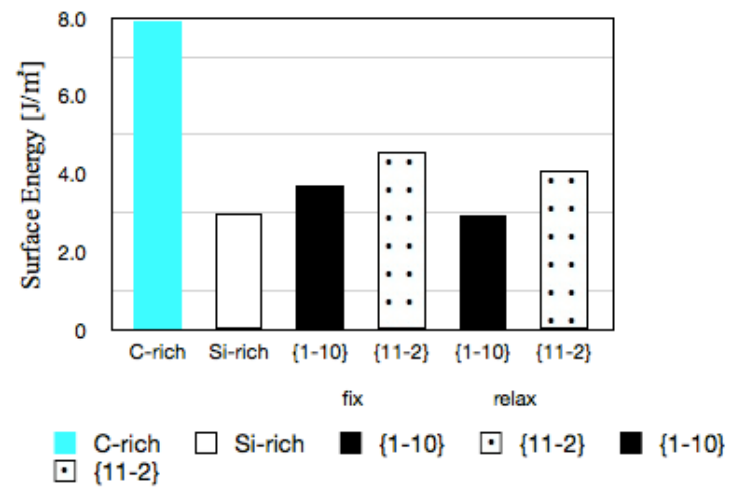


図 5.6: 3C-SiC の極性面と非極性面の表面エネルギー比較

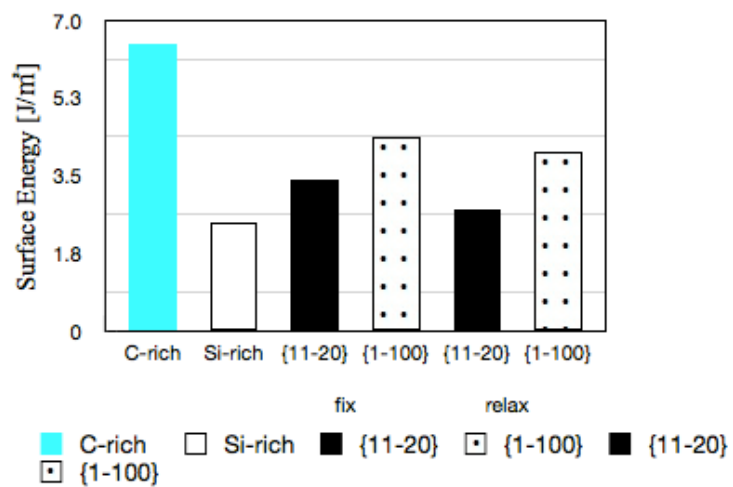


図 5.7: 4H-SiC の極性面と非極性面の表面エネルギー比較

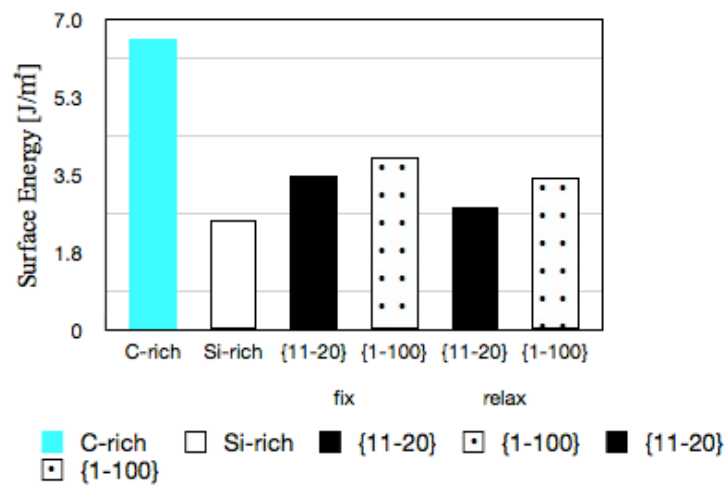


図 5.8: 6H-SiC の極性面と非極性面の表面エネルギー比較

表 5.3: 内部緩和をふまえた SiC の極性面の表面エネルギー比較

	被覆率		$E_S[\text{J/m}^2]$	Cutoff-E
Si-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	3C-SiC(111)	2.96	400
		4H-SiC(0001)	2.45	400
		6H-SiC(0001)	2.36	400
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	3C-SiC(111)	3.91	400
		4H-SiC(0001)	3.20	400
		6H-SiC(0001)	3.26	400
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	3C-SiC(111)	3.91	400
		4H-SiC(0001)	3.20	400
		6H-SiC(0001)	3.26	400
	$\theta_{\text{Si}} = 0$	3C-SiC(111)	8.44	400
		4H-SiC(0001)	6.91	400
		6H-SiC(0001)	6.91	400
C-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	3C-SiC(111)	3.49	400
		4H-SiC(0001)	2.89	400
		6H-SiC(0001)	2.81	400
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	3C-SiC(111)	3.91	400
		4H-SiC(0001)	3.20	400
		6H-SiC(0001)	3.26	400
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	3C-SiC(111)	3.91	400
		4H-SiC(0001)	3.20	400
		6H-SiC(0001)	3.26	400
	$\theta_{\text{Si}} = 0$	3C-SiC(111)	7.91	400
		4H-SiC(0001)	6.46	400
		6H-SiC(0001)	6.47	400

5.2.1 再構成した極性面の表面エネルギー

以下に本研究で Yun Li らの論文 [8] を参考に作成した 6H-SiC の再構成のモデルである，FT モデル，Starke モデルのスラブモデルを示す．図 5.9 より，Si の原子数と C の原子原子数の数が異なるので，表面エネルギーを求める際には，SiC のスラブモデルのエネルギーから Si と C のペアの数の SiC バルクモデルのエネルギーを引き，そこから余剰分の Si もしくは C の化学ポテンシャルのエネルギーを引き表面積で割ることで表面エネルギーを求めた．

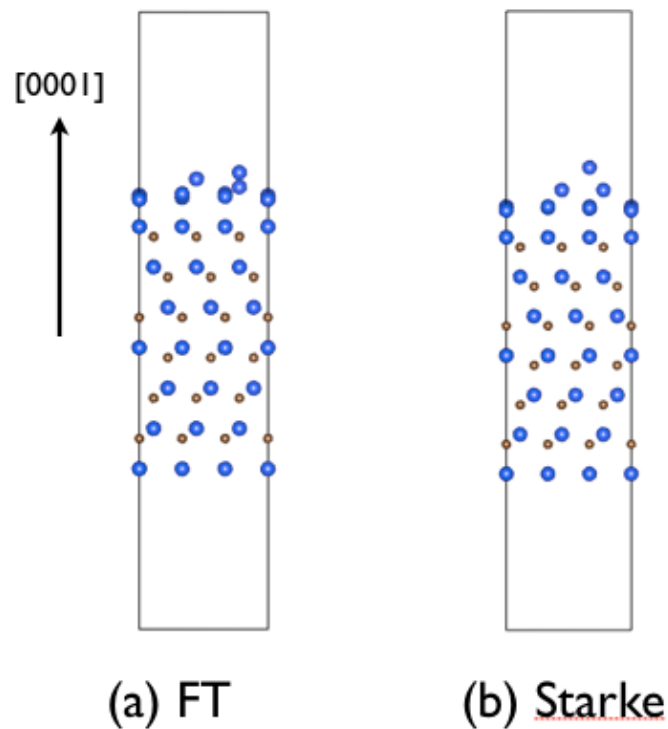


図 5.9: 再構成のモデル．(a) が FT モデル，(b) が Starke モデル．青球が Si を，黄球が C を示している．

3C, 4H, 6H-SiC において、再構成を行わないモデル (Normal) と再構成のモデル (FT, Starke) での表面エネルギー計算を、表面の被覆率を変えながら行った。その結果を表 5.4, 5.5, 5.6 にまとめた。なお, SiC (0001) (3×3) の再構成では (0001) 面の原子が Si の場合のみ (ここでは $\theta_{Si} = 1$ の場合と $\theta_{Si} = 0.5$ の b-type の場合) 表面の再構成が起こることが確認されている。再構成のモデルの内部緩和の計算では, $[0001]$ 方向に付加した Si 原子 (FT モデルでは 12 個, Starke モデルでは 13 個) と, $[000\bar{1}]$ 方向の一層の原子を緩和させた。

表 5.4: 再構成をふまえた 3C-SiC の極性面の表面エネルギー

	被覆率		$E_S[\text{eV}]$	$E_S[\text{J/m}^2]$	Cutoff-E
Si-rich	$\theta_{Si} = 1$	Normal	36.40	3.0	400
		FT	32.65	2.2	400
		Starke	30.41	1.9	400
b-type	$\theta_{Si} = 0.5$	Normal	38.40	3.9	400
		FT	32.65	3.5	400
		Starke	30.41	3.3	400
C-rich	$\theta_{Si} = 1$	Normal	32.50	3.5	400
		FT	31.91	3.4	400
		Starke	30.17	3.2	400
b-type	$\theta_{Si} = 0.5$	Normal	36.40	3.9	400
		FT	39.21	4.2	400
		Starke	37.52	3.2	400

$\theta_{Si} = 1$ における 6H-SiC の再構成のモデルの, 内部緩和させた原子のみ, 緩和前後の位置を表 5.7~5.10 に示す。

表 5.5: 再構成をふまえた 4H-SiC の極性面の表面エネルギー

	被覆率		$E_S[\text{eV}]$	$E_S[\text{J/m}^2]$
Si-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	Normal	26.32	2.4
		FT	19.34	1.8
		Starke	17.98	1.7
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	Normal	34.37	3.2
		FT	28.52	2.7
		Starke	27.06	2.5
C-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	Normal	31.08	2.9
		FT	20.43	2.8
		Starke	29.60	2.8
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	Normal	34.37	3.2
		FT	34.89	3.2
		Starke	33.97	3.2

表 5.6: 再構成をふまえた 6H-SiC の極性面の表面エネルギー

	被覆率		$E_S[\text{eV}]$	$E_S[\text{J/m}^2]$
Si-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	Normal	25.14	2.4
		FT	18.52	1.7
		Starke	17.23	1.6
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$		34.75	3.3
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	Normal	34.78	3.3
		FT	28.26	2.7
		Starke	26.93	2.5
	$\theta_{\text{Si}} = 0$		73.66	6.9
C-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	Normal	29.90	2.8
		FT	29.62	2.8
		Starke	28.85	2.7
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$		34.75	3.3
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	Normal	34.78	3.3
		FT	34.60	3.2
		Starke	34.60	3.2
	$\theta_{\text{Si}} = 0$		68.90	6.5

表 5.7: 6H-SiC の FT モデルの緩和前の原子位置

	a	b	c
緩和前	0.000000000	0.000000000	26.810000907
	6.160000188	3.080000089	27.010000907
	6.160000188	0.000000000	26.970000907
	3.080000089	3.080000089	26.930000907
	0.000000000	6.160000188	27.000000907
	6.160000188	6.160000188	27.030000907
	0.000000000	3.080000089	27.170000907
	3.080000089	0.000000000	27.070000907
	2.053333211	4.106666700	28.100000907
	2.053333211	7.186666789	27.590000907
	5.133333023	7.186666789	28.500000907
	3.080000089	6.160000188	27.180000907
	0.000000000	0.000000000	10.000000000
	0.000000000	3.080000089	10.000000000
	0.000000000	6.160000188	10.000000000
	3.080000089	0.000000000	10.000000000
	3.080000089	3.080000089	10.000000000
	3.080000089	6.160000188	10.000000000
	6.160000188	0.000000000	10.000000000
	6.160000188	3.080000089	10.000000000
	6.160000188	6.160000188	10.000000000
	0.000000000	0.000000000	11.890000000
	0.000000000	3.080000089	11.890000000
	0.000000000	6.160000188	11.890000000
	3.080000089	0.000000000	11.890000000
	3.080000089	3.080000089	11.890000000
	3.080000089	6.160000188	11.890000000
	6.160000188	0.000000000	11.890000000
	6.160000188	3.080000089	11.890000000
	6.160000188	6.160000188	11.890000000

表 5.8: 6H-SiC の FT モデルの緩和後の原子位置

	a	b	c
緩和後	9.122203001	0.115398379	27.445437597
	6.422276575	2.810681971	27.488904877
	6.544491320	0.246050476	27.492925123
	2.463231002	2.501215914	27.485398972
	8.375413523	5.695310925	27.595123887
	6.737877571	6.774726014	27.485786043
	8.998340835	2.695155624	27.492893456
	3.533784856	0.855815933	27.593115205
	1.858951765	3.942512130	29.036621748
	1.756229036	7.474042402	27.924154909
	5.298120345	7.383482837	29.035816261
	3.091318246	6.148702983	27.556800039
	0.000000809	0.000000773	9.986980580
	0.000001974	3.080000089	9.986989281
	9.239998515	6.160000381	9.986991666
	3.080001450	0.000003184	9.986991345
	3.079997745	3.079999454	9.986989915
	3.080003690	6.159997981	9.986992901
	6.160001939	9.239999876	9.986989271
	6.160006111	3.079995931	9.986994082
	6.160002512	6.160004227	9.986990183
	0.000000204	0.000000593	11.887018172
	0.000000209	3.079999996	11.887036186
	0.000000565	6.159999703	11.887036653
	3.080001026	0.000000129	11.887036353
	3.079999455	3.079999858	11.887036548
	3.080000459	6.160000260	11.887039975
	6.160000762	0.000000662	11.887036108
	6.160002128	3.079998769	11.887043051
	6.160000949	6.160001397	11.887036566

表 5.9: 6H-SiC の Starke モデルの緩和前の原子位置

	a	b	c
緩和前	0.000000000	0.000000000	26.830000907
	6.160000188	3.080000089	27.010000907
	6.160000188	0.000000000	27.000000907
	3.080000089	3.080000089	27.000000907
	0.000000000	6.160000188	27.000000907
	6.160000188	6.160000188	27.080000907
	0.000000000	3.080000089	27.080000907
	3.080000089	0.000000000	27.080000907
	2.053333211	4.106666700	28.140000907
	2.053333211	7.186666789	28.140000907
	5.133333023	7.186666789	28.140000907
	3.080000089	6.160000188	26.940000907
	3.080000089	6.160000188	29.580000907
	0.000000000	0.000000000	10.000000000
	0.000000000	3.080000089	10.000000000
	0.000000000	6.160000188	10.000000000
	3.080000089	0.000000000	10.000000000
	3.080000089	3.080000089	10.000000000
	3.080000089	6.160000188	10.000000000
	6.160000188	0.000000000	10.000000000
	6.160000188	3.080000089	10.000000000
	6.160000188	6.160000188	10.000000000
	0.000000000	0.000000000	11.890000000
	0.000000000	3.080000089	11.890000000
	0.000000000	6.160000188	11.890000000
	3.080000089	0.000000000	11.890000000
	3.080000089	3.080000089	11.890000000
	3.080000089	6.160000188	11.890000000
	6.160000188	0.000000000	11.890000000
	6.160000188	3.080000089	11.890000000
	6.160000188	6.160000188	11.890000000

表 5.10: 6H-SiC の Starke モデルの緩和後の原子位置

	a	b	c
緩和後	0.000000000	0.000000000	27.416837971
	6.160000188	3.080000089	27.510056628
	6.412694130	0.806387435	27.530235395
	3.633693583	2.827306148	27.530235395
	8.433612565	5.606306694	27.530235395
	6.912662610	6.821141198	27.469337884
	9.148478588	2.327337667	27.469337884
	2.418859080	0.091521412	27.469337884
	2.237884630	3.866997906	28.643928113
	1.629112998	7.002115370	28.643928113
	5.373001817	7.610887002	28.643928113
	3.080000089	6.160000188	27.441170619
	3.080000089	6.160000188	30.063041541
	0.000000000	0.000000000	9.986994983
	0.000009146	3.080003551	9.987008122
	9.239996051	6.159989811	9.987007168
	3.079994406	9.239990854	9.987008122
	3.080010466	3.080006517	9.987007168
	3.080000089	6.160000188	9.987022332
	6.159993760	0.000003949	9.987007168
	6.160000188	3.080000089	9.987008767
	6.159996726	6.160005872	9.987008122
	0.000000000	0.000000000	11.889639550
	0.000000372	3.080000335	11.889671905
	9.239999853	6.159999269	11.889672546
	3.079999963	9.239999628	11.889671905
	3.080001008	3.080000861	11.889672546
	3.080000089	6.160000188	11.889700398
	6.159999416	0.000000147	11.889672546
	6.160000188	3.080000089	11.889674814
	6.159999942	6.160000314	11.889671905

続いて、モデルの全体を VESTA により視覚化させたものを図 5.10, 5.11 に示す.

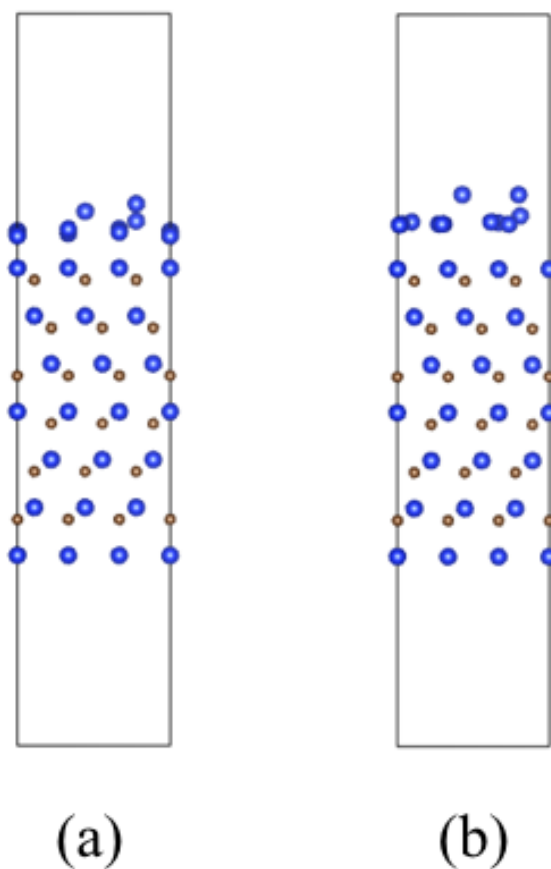


図 5.10: 6H-SiC の FT モデルの内部緩和前後の原子位置. (a) が緩和前, (b) が緩和後である.

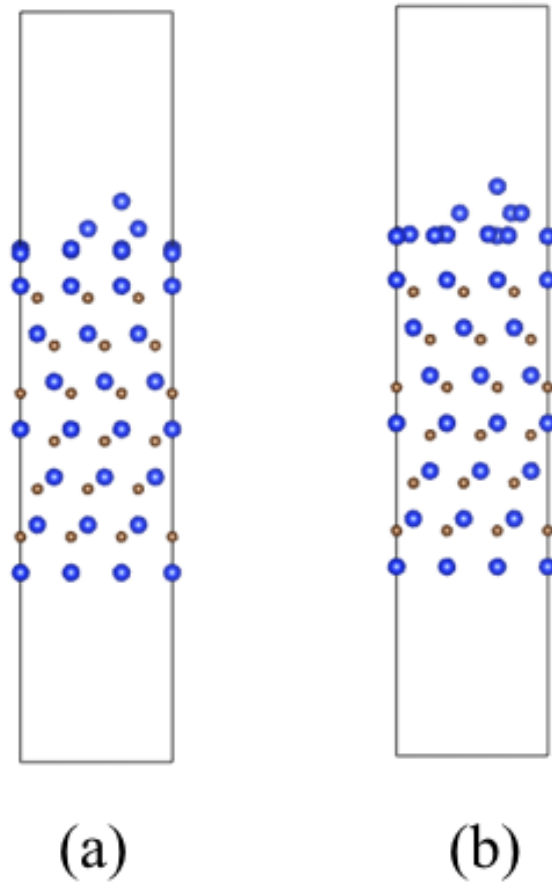


図 5.11: 6H-SiC の Starke モデルの内部緩和前後の原子位置. (a) が緩和前, (b) が緩和後である.

第6章 総括

第5章の計算結果より，再構成と内部緩和をふまえた表面エネルギーを図 6.1, 6.2, 6.3 にまとめた．ここでは，極性面のエネルギー値には 3C, 4H, 6H-SiC のいずれも最安定であった Starke モデルでのエネルギー値を用いている．再構成と内部緩和をふまえた計算では Si-rich では極性面の表面エネルギーが最も低く極性面に直交する非極性面より安定であることが示唆され，C-rich では極性面の表面エネルギーが最も高く極性面に直交する非極性面より不安定であることが示唆された．

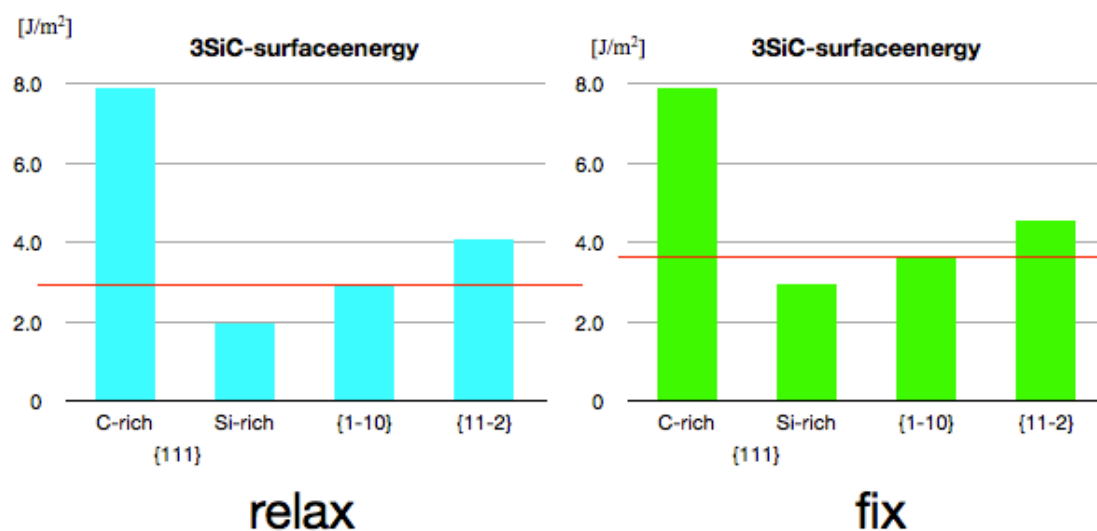


図 6.1: 3C-SiC の表面エネルギー比較

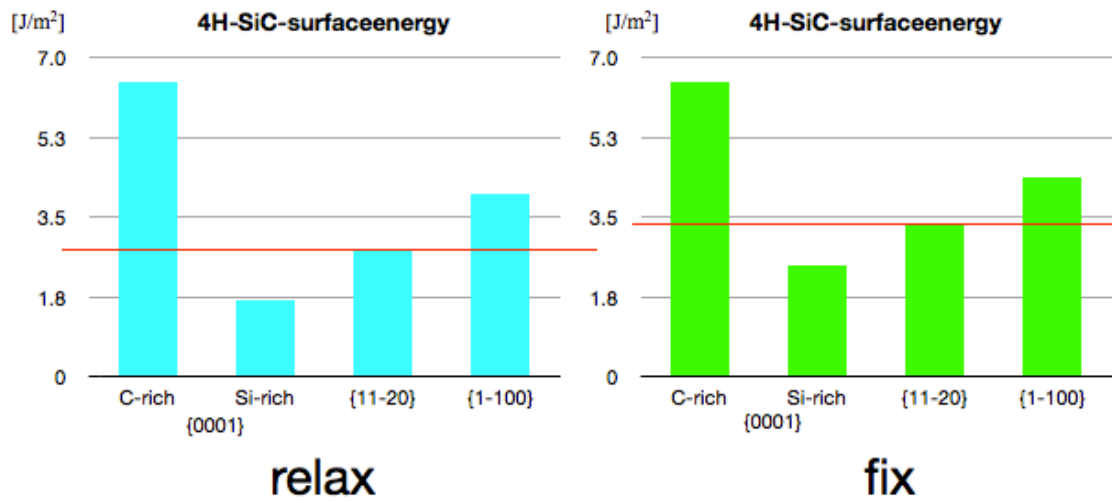


図 6.2: 4H-SiC の表面エネルギー比較

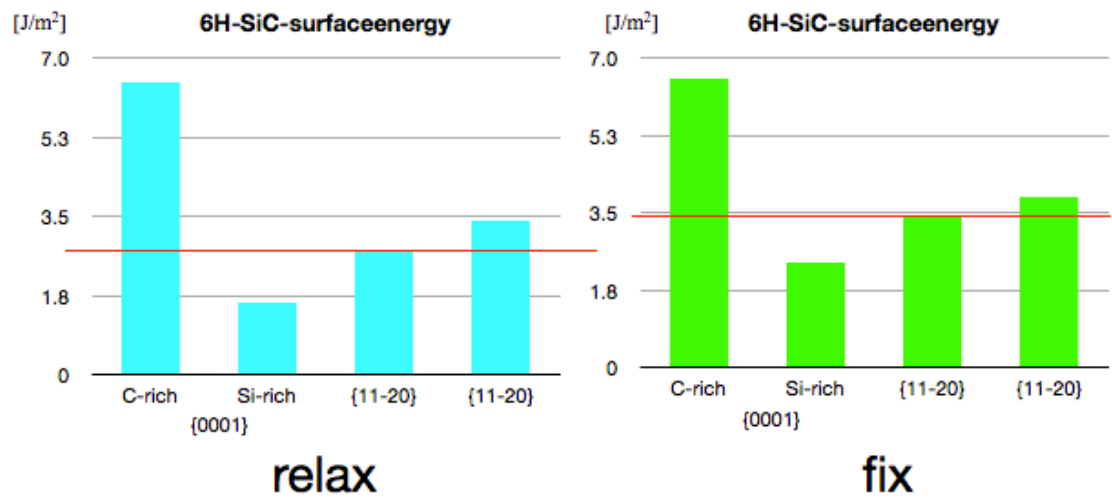


図 6.3: 6H-SiC の表面エネルギー比較

これらの計算結果より，戸賀瀬の提案したマイクロパイプ生成モデル [1]

1. Si-rich では (0001) 面の表面積が大きくなるように結晶成長するため，(0001) 面上に生じたマイクロパイプ欠陥は拡散原子によって埋め立てられ，閉塞していくことを示唆している．
2. C-rich では，(0001) 面上で拡散原子が結晶に取り込まれ，マイクロパイプ欠陥を維持したまま結晶成長するため，欠陥濃度が高くなることを示唆している．

が，再構成と内部緩和をふまえた場合でも成り立つことが示された．

参考文献

- [1] 戸賀瀬健介 署,『半導体材料の二次元欠陥の第一原理計算』, 関西学院大学理工学部 2010 年修士論文.
- [2] 由宇 義珍 著,『はじめてのパワーデバイス』, 森北出版, (2006).
- [3] Tairov Yu.M. and Tsvetkov V.F., Journal of Crystal Growth **43**, (1978), 209.
- [4] N.Ohtani, M.Katsuno, T.Fjimoto and H. Yashiro, Silicon Carbide Recent Major Advances, Springer-Verlag Berlin, (2004), p137-162.
- [5] S.R.Nishitani and T.Kaneko, Journal of Crystal Growth **310**, (2008), 1815-1818.
- [6] VASP the GUIDE, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>.
- [7] 吉森昭夫・垣谷公德 著,『固体表面の再構成』, 共立出版株式会社, (1993) .
- [8] Yun Li, Ling Ye, Xun Wang, Surface Science **600**, (2006) , 298-304.

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終止多大なる有益なご指導および，ご丁寧なご助言を賜りまし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。また，西谷研究室の皆様にも，多大なご協力を賜り，深く感謝いたします。心より御礼申し上げます。

付 録 A VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

第一原理計算ソフト VASP[6] 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、界面など広範にわたる問題に適用できる汎用的なソフトウェアである。次節以降に VASP に必要な入力ファイルや設定、計算条件について簡単に記述する。

A.1 INCAR

INCAR は VASP におけるコアな入力ファイルであり、主に VASP の計算条件を設定するファイルである。以下に INCAR のサンプルを記載させている。これらのタグの入力に応じ、計算条件は大きく変わる。本論では、研究を進めるにあたって、原子位置を固定した場合の計算と表面付近の原子を内部緩和させた場合の計算の際に変更したタグについて取り上げ説明する。

— INCAR —

```
# SCF input for VASP
# Note that VASP uses the FIRST occurrence of a keyword
SYSTEM = Diamond-Si_unitcell_fix_toga
    PREC = Accurate
    ENCUT = 1000
    IBRION = 2
        NSW = 100
        ISIF = 3
        ALGO = Normal (blocked Davidson)
        NELM = 60
    NELMIN = 2
    EDIFF = 1.0e-05
    EDIFFG = -0.01
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
```

IBRION 原子の緩和 (relax) の手法を設定するタグである。表 2 に IBRION タグへの入力値とそれに対応した緩和手法をまとめた。構造最適化を行わず計算 (fix で計算) したい場合は IBRION=-1 とすると良い。

表 A.1: IBRION の入力値と緩和手法の対応表

IBRION の入力値	緩和の手法
IBRION = -1	緩和をしない (fix で計算)
IBRION = 0	分子動力学法 (MD : molecular dynamics)
IBRION = 1	準ニュートン法 (quasi-Newton)
IBRION = 2	共役勾配法 (conjugate-gradient)
IBRION = 3	最急降下法

ISIF 応力テンソルをどのように計算するかを決めるタグである. `force` や応力テンソル, イオンの緩和となる内部緩和, 格子の空間の形や体積の変化を考慮するかを設定する. 入力値に対する計算条件を表に示す. 応力テンソルの計算は比較的時間がかかる.

※内部緩和のみ行う場合.

IBRION = 2, ISIF = 2

※内部・外部緩和を行う場合 (西谷研究室では `fullrelax` と呼んでいるが一般呼称では無い).

IBRION = 2, ISIF = 3

表 A.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

NSW イオンの緩和計算のステップ数の上限を設定するタグである. 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、 $NSW = 100$ で計算し、緩和ステップが100で止まっている場合、最適な構造緩和の余地があり、十分な計算ができていないことになる。逆に、10ステップで収束した場合、そこでで計算は打ち切られる。そのため、この値は大きくすることを勧める。

※ `fix` (構造緩和しない) で計算する場合、 $NSW = 0$ と設定することを強く勧める。`fix` 計算で $NSW=100$ としていると、同じ `fix` 計算を100回繰り返してしまうためである。

A.2 POSCAR

POSCAR は計算させる原子モデルのデータを格納する入力ファイルである。以下は実際に計算で用いた 4H-SiC の POSCAR である。POSCAR には、入力された格子空間の倍率、格子空間を指定する基本並進ベクトル (Primitive Vector)、原子数、格子空間に対する原子の相対座標が記述されている。

POSCAR

```

4H-SiC
  1.0000000000000000
    3.0935700000000000    0.0000000000000000
0.0000000000000000
   -1.5467850000000000    2.6791102083854259
0.0000000000000000
    0.0000000000000000    0.0000000000000000
10.1287000000000000
  4  4
Direct
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.2500000000000000
0.6666666666666667 0.3333333333333333 0.7500000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.1874200000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.6874200000000000
0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.4374200000000000
0.6666666666666667 0.3333333333333333 0.9374200000000000

```

以降, POSCAR に含まれる数字の意味を説明する.
 まず格子空間を設定する.

格子空間の設定

```

4H-SiC
  1.0000000000000000
    3.0935700000000000    0.0000000000000000
0.0000000000000000
   -1.5467850000000000    2.6791102083854259
0.0000000000000000
    0.0000000000000000    0.0000000000000000
10.1287000000000000

```

1 行目はタイトルなので何でも良い. 2 行目が格子空間の倍率を設定する数字である. 例では格子空間の倍率が 1.0 とあるが, ここが 0.5 の場合, 格子空間の a, b, c 軸のすべてを 0.5 倍することになる (3~5 行目にある Primitive Vector を全て 0.5 倍する).

3～5 行目に記された数字が格子定数より決まった Primitive Vector である。上から a, b, c 軸を表すベクトルである。

4H-SiC の格子定数は

$a : b : c = 3.09357 : 3.09357 : 10.1287$ [Angst.]

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

続いて、原子数を設定する。

原子数の設定

```
4 4
Direct
```

1 行目が原子数の入力となる。モデル中に含まれる原子数を入力する。この例では、Si が 4 個、C が 4 個なので上記のように設定している。単元素で構成しているモデルなら、4 4 でなく 8 といったように記述する。ここで注意すべき点は、4 4 の内、どちらが Si でどちらが C なのかをわかっている必要がある。例えば、Si を 5 個、C を 1 個のモデルの場合、5 1 となるか 1 5 となるかがわからない。これは後述する POTCAR に記されている原子のポテンシャルのデータの並びに対応している。例えば、POTCAR 内に、Si のポテンシャル、C のポテンシャルの順で記述されていれば、原子数は 5 1 と記述する。

最後に、原子の座標について説明する。

原子のポジション

```
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.2500000000000000
0.6666666666666667 0.3333333333333333 0.7500000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.1874200000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.6874200000000000
0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.4374200000000000
0.6666666666666667 0.3333333333333333 0.9374200000000000
```

上記の座標点 (x, y, z) の通り、左から x, y, z の数値を表す。またこの座標は格子空間に対する相対座標である。上記の原子数の記述が Si が 4 個、C が 4 個を示す場合、上記 4 行の座標点が Si の座標、下記 4 行の座

標がCの座標となる．3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ことを示す．つまり相対座標 $(1/3, 2/3, 1/4)$ 点は，原点 $(0, 0, 0)$ に対し， $(0.773, 1.786, 2.532)$ 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．

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

$$B = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = P_0x + P_1y + P_2z \quad (\text{A.3})$$

また構造緩和計算を行う上で，POSCAR で必要な記述もある．VASP ではモデル中の原子で，緩和させる原子と緩和させない原子を，また緩和させる方向を指定できる．その例を以下に示す．まず7行目に Selective dynamics という記述を追加する．そして原子の相対座標の右端に緩和させるか否か，そして緩和させる方向を記述する．a, b, c 軸に対し緩和させるなら T と，緩和させないなら F と記述する．例の11行目の $(1/3, 2/3, 1/4)$ を例に説明すると，右に F F T という記述が追加されている．これはこの原子を c 軸方向のみ緩和させるという意味となる．そして他の原子には，全て F F F と記述されているので $(1/3, 2/3, 1/4)$ 点の原子のみ c 軸方向に限り緩和し，他の原子は緩和しないという POSCAR になる．

緩和を指定する POSCAR

```

4H-SiC
1.0000000000000000
3.0935700000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000
-1.5467850000000000 2.6791102083854259
0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000
10.1287000000000000
4 4
Selective dynamics
Direct

0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000 F F
F
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000 F F
F
0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.2500000000000000 F F
T
0.6666666666666667 0.3333333333333333 0.7500000000000000 F F
F
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.1874200000000000 F F
F
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.6874200000000000 F F
F
0.3333333333333333 0.6666666666666667 0.4374200000000000 F F
F
0.6666666666666667 0.3333333333333333 0.9374200000000000 F F
F

```

A.3 POTCAR

計算モデルで使用する元素のポテンシャルを明記したファイルである。例として、4H-SiC の POTCAR を図 A.1 に示す。POSCAR の原子数の記

述と POTCAR のポテンシャルの記述順は対応している。図 A.1 では、先に Si のポテンシャル、後に C のポテンシャルが記されている。そのため、原子数 4 4 の内、前者の 4 は Si が 4 個を示し、後者の 4 は C 個を示す。POTCAR は、非常に大きなファイルなので、元素の確認は困難となるが、コマンドプロンプト（Mac ではターミナル）で、コマンドラインに unix コマンドの "grep 'Si' POTCAR" と打ち込めば容易に検索できる。またカットオフエネルギーの値も POTCAR の中に存在するが、INCAR で直接的にカットオフエネルギーの値を指定することが出来るので、ファイルサイズの小さい INCAR で操作する方が容易である。

```
PAW_PBE Si 05Jan2001
4.0000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =Si: s2p2
LEXCH = PE
EATOM = 103.0669 eV, 7.5752 Ry
.
.
.
-.631516436073E-01 -.757171941354E-01 -.896411710603E-01 -.105014918512E+00 -.121930338317E+00
-.140479159189E+00 -.160752140242E+00 -.182838197398E+00
End of Dataset
PAW_PBE C 08Apr2002
4.0000000000000000
parameters from PSCTR are:
VRHFIN =C: s2p2
LEXCH = PE
EATOM = 147.1560 eV, 10.8157 Ry
.
.
.
.647658834662E+00 .716950416187E+00 .789437621611E+00 .864907568857E+00 .943081468528E+00
.102360696409E+01 .110605024916E+01 .118988811168E+01
End of Dataset
```

図 A.1: POTCAR. 赤破線枠の箇所では元素を確認できる。青破線枠がポテンシャルデータの終端を表す記述である。2 元素以上のモデルの POTCAR の中身では、一つ目の元素のポテンシャルが記述され End of Dataset で終端した後すぐに次の元素のポテンシャルが記述されている。

A.4 OUTCAR

OUTCAR は計算終了後に作成されるファイルである。OUTCAR には、計算結果が出力されており、OUTCAR のデータは VASP 計算にとって非常に重要となる。必要なバンド数が記述されている。また原子にかかるフォースの大きさや計算時間等も出力される。そしてエネルギーはもちろん、構造緩和計算を行っていれば緩和後の格子定数、原子のポジションも出力される。図 A.2 に 4H-SiC の計算を行った OUTCAR を例として示す。OUTCAR は非常に大きなファイルであるが、計算結果はファイルの底部に記述されている。

```

FREE ENERGIE OF THE ION-ELECTRON SYSTEM (eV)
-----
free energy TOTEN = -60.266777 eV

energy without entropy= -60.268783 energy(sigma->0) = -60.267446
•
•
•
VOLUME and BASIS-vectors are now :
-----
energy-cutoff : 1000.00
volume of cell : 83.95
direct lattice vectors      reciprocal lattice vectors
3.093570000 0.000000000 0.000000000 0.323251131 0.186629127 0.000000000
-1.546785000 2.679110208 0.000000000 0.000000000 0.373258255 0.000000000
0.000000000 0.000000000 10.128700000 0.000000000 0.000000000 0.098729353

length of vectors
3.093570000 3.093570000 10.128700000 0.373258255 0.373258255 0.098729353
•
•
•
POSITION      TOTAL-FORCE (eV/Angst)
-----
Si { 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.065260
     0.00000 0.00000 5.06435 0.00000 0.00000 -0.065260
     0.00000 1.78607 2.53218 0.00000 0.00000 -0.045876
     1.54678 0.89304 7.59652 0.00000 0.00000 -0.045876
C  { 0.00000 0.00000 1.89832 0.00000 0.00000 -0.039491
     0.00000 0.00000 6.96267 0.00000 0.00000 -0.039491
     0.00000 1.78607 4.43050 0.00000 0.00000 0.150628
     1.54678 0.89304 9.49485 0.00000 0.00000 0.150628
-----
total drift:      0.000000  0.000000  0.000468

```

図 A.2: OUTCAR. 赤端線枠に緩和後の Primitive Vector が記述される. POSITION については POSCAR の原子座標と対応しており, ここでは上記 4 つが Si の, 下記 4 つが C の座標を示す. またこの座標は原点 (0, 0, 0) からの座標であり, Primitive Vector に対する相対座標でないことに注意する.

A.5 KPOINTS

k 点メッシュは 3 次元空間で表される。その k 点メッシュの中でも最も簡単な例である、正方格子における k 点メッシュ、及び k 点を図 A.3 に示す。黒点が、実空間における面に対応する逆格子点（実空間における表面の面方位や面間隔といった情報を保持している）を表しており、中心の逆格子点（ Γ 点）から第一近接の逆格子点に線分を引き、その線分の垂直二等分線に囲まれた領域をブリルアンゾーンという。そのブリルアンゾーンを等分割するメッシュを k 点メッシュといい、そのメッシュ上の交点を k 点という。

密度汎関数法を用いて全エネルギーと電荷密度の計算をするには、ブリルアンゾーン領域全体での積分を必要とする。しかし通常のコスト計算法では、有限個の k 点での回を重み付けして積算することでこれらの解に近似する。また使用する k 点の数から可能な最大限の精度を得るために、最適な k 点を選択する Monkhorst-Pack の特殊点法を採用する。Monkhorst-Pack 法は、先述したように、逆格子空間を一定のメッシュに区切って、k 点を生成する。非金属系では電子的性質はブリルアンゾーン内でゆっくり変化するため、さほど多くの k 点を必要としないが、金属系の場合は少ない k 点では問題がある。計算に用いる k 点のセットを如何に選ぶかということは、計算精度と計算時間のバランスを取る上で重要になる。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 $3 * 3 * 3 = 27$ 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 $4 * 4 * 4 = 64$ 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。

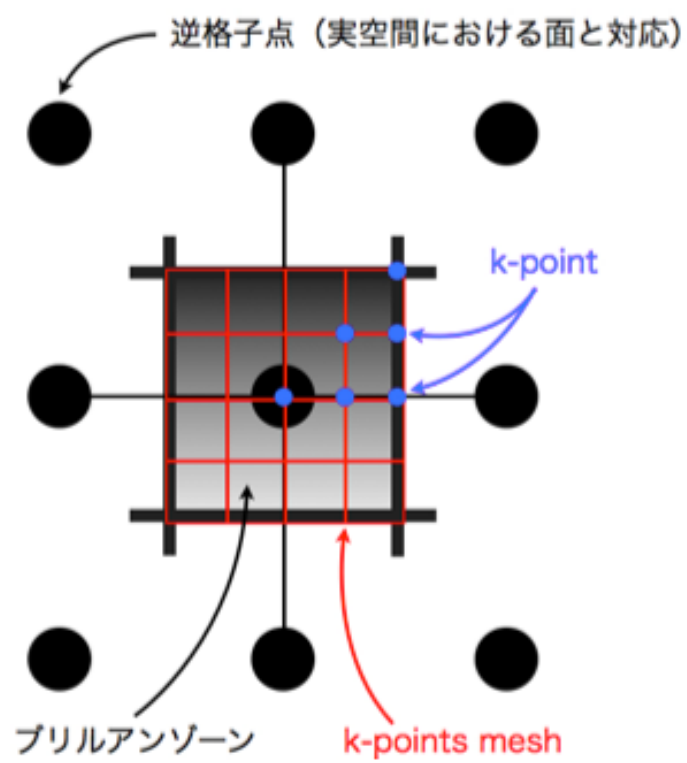


図 A.3: 正方格子における k-points mesh