

理工学研究科

2014年 3月

修士論文

Si 中銅クラスターの析出と SiC 表面エネルギー
の第一原理計算

M2308 大坪 秀礎
(情報科学専攻)

概 要

本研究では、半導体の結晶成長を対象に、第一原理計算ソフト VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて面欠陥エネルギー計算を行った。具体的にはシリコン (Si) 中に銅 (Cu) が析出する核生成自由エネルギー計算を見積もり、Cu 析出物の原子レベルの動的な挙動を調べた。また、シリコンカーバイド (SiC) において、環境依存と再構成を考慮した精密な表面エネルギー計算からマイクロパイプ欠陥の生成起源を調べた。

Si 結晶中に Cu-Si 系化合物が析出することが観測された。Cu が Si 中に含まれると Si の電気的特性に影響を与えるため、Si 結晶中における Cu 析出物の形成過程を理解することは重要である。本研究では、Si 中に Cu 析出する核生成自由エネルギー計算を行うことで、Si 中の Cu 析出物の原子レベルでの挙動を調べた。結果、クラスターサイズが大きくなるにつれて希薄極限との差が大きくなっているため、Si 結晶において Cu は孤立分散するよりも Cu はクラスターを形成しやすいことがわかった。diamond-Si との整合性が良くないクラスター形状と D0₃ 型のクラスター形状のエネルギー値にほとんど差はなく、クラスターサイズによっては整合性が良くないモデルが最安定のクラスター形状となった。このことからクラスター形状と Si 結晶の整合性の良し悪しはクラスターエネルギーに影響しないと考えられる。従って、結晶の整合性の良さは D0₃ 型が析出した原因とは関係がないと推測される。さらに、Si 中にボロン (B) を含んだ Cu 析出物のクラスターエネルギーを計算した結果、最安定のクラスター形状は Cu と B を同一原子として判断すると、D0₃型と同じ構造になった。この結果より、D0₃ 型が析出する理由は Si と CuB が D0₃ 型を形成し、後にドーパント原子である B が Cu に置換されて D0₃ 型が形成すると考えられる。

気相成長法 (Lely-method) で成長させた SiC 単結晶の {0001} 面上に発生するマイクロパイプはリーク電流のソースとして問題となっている。一方、準安定溶媒エピタキシー (MSE : Metastable Solvent Epitaxy) によって成長させた SiC 単結晶の {0001} 面は、欠陥なく成長している。本研究では、SiC 表面エネルギーからマイクロパイプの生成機構を検討するのを目的とし、SiC の結晶多形である 3C,4H,6H-SiC を計算対象に第一原理計算を用いて、表面エネルギー計算を行った。精確な SiC 表面エネルギーを求めるために、{0001} 面は表面再構成、環境による影響を考慮し、全ての面において、内部緩和を加味した計算を行った。結果は各多形で Si-rich における {0001} 面は最安定、C-rich では直交面が安定であった。

目次

第1章 序論	3
1.1 半導体材料	3
1.1.1 シリコン (Si : Silicon)	3
1.1.2 シリコンカーバイド (SiC : Silicon Carbide)	3
1.2 結晶成長	6
1.2.1 析出と核生成	6
1.2.2 SiC 単結晶成長法	7
1.3 面欠陥エネルギーが結晶成長に及ぼす影響	10
1.3.1 核生成理論	10
1.3.2 マイクロパイプ欠陥の生成機構	11
第2章 第一原理計算	13
2.1 シュレディンガー方程式	13
2.2 密度汎関数理論	15
2.3 擬ポテンシャル法	16
2.4 構造緩和	17
第3章 Si 中の銅クラスターの析出過程の第一原理計算	18
3.1 Cu-Si 化合物の析出	18
3.2 第一原理計算による Cu 析出物の原子構造の特定	19
3.2.1 計算モデル	19
3.2.2 Cu ₃ Si の計算結果	20
3.2.3 結晶の整合性	21
3.3 研究目的	21
3.4 核生成自由エネルギー計算手法	22
3.4.1 古典的核生成理論の修正	22
3.4.2 自由エネルギーの取り扱い	23
3.4.3 クラスターモデル作成方法	24
3.5 Si-Cu 系のクラスターエネルギー	25
3.5.1 初期状態のクラスターエネルギー	25
3.5.2 終状態のクラスターエネルギー	26
3.6 Si-Cu 系核生成自由エネルギー変化	29

3.7	界面エネルギー	31
3.8	Bを含んだSi中におけるCuBのクラスターエネルギー	32
3.9	考察	34
第4章	再構成を考慮したSiC表面エネルギー	37
4.1	マイクロパイプ欠陥の環境依存性	37
4.2	マイクロパイプ欠陥生成モデルの仮説	39
4.3	研究目的	39
4.4	SiC表面エネルギー計算手法	40
4.4.1	計算方法	40
4.4.2	{0001}面の表面エネルギー計算	42
4.4.3	ケミカルポテンシャル	43
4.4.4	再構成	45
4.5	SiC表面エネルギー計算結果	46
4.5.1	SiCのバルクエネルギー	46
4.5.2	表面エネルギー (fix)	46
4.5.3	表面エネルギー (relax)	49
4.5.4	表面エネルギー (再構成)	52
4.6	考察	55
第5章	総括	58
付録A	終状態クラスターモデルとエネルギー	63

第1章 序論

1.1 半導体材料

1.1.1 シリコン (Si : Silicon)

シリコン (Si) は、常温、常圧では、Diamond 構造で安定化となり、半導体デバイスとして広く普及している材料である。半導体材料をデバイスとして使用するには、高純度の単結晶として生成する必要がある。Si 結晶はイレブンナインの純度 (99.99999999%) を持つ、という話がある。半導体デバイスにおいて、それほどの高純度の Si 結晶が求められているが、実際の半導体デバイスにはそこまでの純度は無く、むしろ半導体製造過程において積極的に純度を低下させる。純度の高い Si 単結晶は、絶縁体に近く、Si のみではスイッチの役割を果たさない。そのためドーパントと呼ばれる不純物を入れる（ドーピング）。ドーパントには、ホウ素 (B) 等の III 族元素、リン (P) 等の V 族元素がある。絶縁体である Si に適度なドーパントを入れることで、電荷の移動を担うキャリアを生じさせ、Si 中に電流を流れるようにする。

Si は主に Czochralski 法 (CZ 法)、Floting Zone 法 (FZ 法) を用いて単結晶を生成する。この方法で生成された Si 単結晶はほとんど欠陥を含まず、商業化が可能であるが、デバイスの製造工程中に欠陥が頻繁に含まれる。そのため欠陥の制御は、未だ Si テクノロジーにおいて重要な課題の一つである。格子欠陥は半導体デバイス中に含まれるとリーク電流の原因となることが知られている。そのため半導体製造過程において発生する欠陥の抑制は重要な課題となっている。

1.1.2 シリコンカーバイド (SiC : Siliccon Carbide)

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パワー半導体の材料として注目されている。現在、最も多く用いられている半導体材料は Si であり、パワー半導体でも Si が主流である。しかし Si はデバイス性能が理論限界に近づいており、これ以上の改善が期待できない。そこで Si よりもオン抵抗、耐熱性に優れた SiC に大きな期待がかかっている。Si の理論限界の一つは耐熱とオン抵抗のトレードオフである。このような Si の固有特性に対し、SiC はそれらの特性を超える固有特性を有し、パワーデバイスの性能改善に大きく貢献していることが証

明されている。表 1.1.2 に SiC と Si の物理定数の比較をまとめた。SiC はワイドバンドギャップ半導体と言われ、価電子帯から伝導帯に電子を持ち上げるのに必要なエネルギー (eV) が Si に比べ約 3 倍である。このワイドバンドギャップにより、Si と比較し、SiC の絶縁破壊電界強度は 10 倍にもなる [1]。また SiC は Si に比べ融点が高い。このためデバイスの高温動作が可能になり (耐熱性)、Si では 200[°C] 以下であるのに対し、SiC では 600[°C] 程度まで動作可能との報告がある [1]。また耐圧とオン電圧とのトレードオフは、絶縁破壊電界強度に依存する。破壊強度が 10 倍というのは、同じ耐圧を得るのに n^- 層の厚みを 1/10 にできる。オン抵抗を 1/300 に低減できる可能性をもっている。このように SiC で実現できる低オン抵抗、高温動作、高熱伝導は、いずれもパワーデバイスに要求される特性であり、実用化が期待される。

そんな SiC が未だ一般で実用化に至らない原因の一つは、単結晶成長法にある。SiC 以外の半導体材料ウェーハ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。現在の SiC は Lely 法 [2] と言われる気相成長法で、単結晶を生成するのが主流である。しかし、この手法で成長させた SiC 単結晶には、リーク電流の原因となるマイクロパイプ欠陥が {0001} 面上に多数確認されている [3]。一方で、関西学院大・金子らが、準安定溶媒エピタキシー (MSE : Metastable Solvent Epitaxy) [4] と呼ばれる新奇な SiC 単結晶成長法を開発した。この手法で成長させた SiC 単結晶の {0001} 面には、マイクロパイプ欠陥は無く、平坦に成長している。

表 1.1: SiC と Si の物理定数比較 [1].

材料	バンドギャップ (eV)	絶縁破壊電界強度 (MV/cm)	熱伝導率 (W/cmK)
SiC(4H)	3.25	3.0	4.5
Si	1.1	0.3	1.5

SiC 結晶多形

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。図 1.2 は各結晶構造の単位格子における (11 $\bar{2}$ 0) 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 の組成比は 1 : 1 で、

Diamond 構造と同様に， $1/4$ の C($1/4$ の Si) を四つの頂点に配し，中央に Si(or 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 種類の配置が考えられる．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 1.2 において，正四面体の重心にある原子に焦点を当てて，配置順序を追ってみると，3C では，|bca|bca,... の 3 層で 1 周期を形成していることがわかる．同様に，4H では |bcba|bc... の 4 層で 1 周期，6H では，|bcacba| ... の 6 層で 1 周期を形成している．

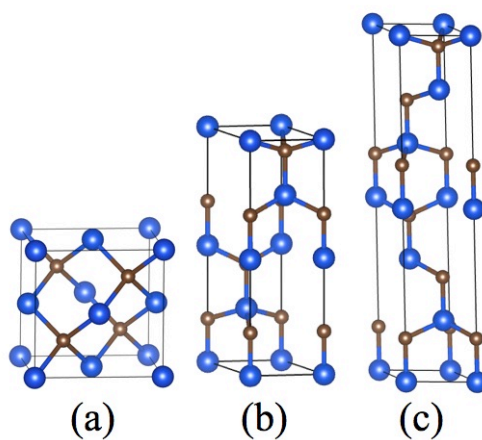


図 1.1: SiC 結晶多形. (a) 3C (b) 4H (c) 6H - SiC. 青色の玉がシリコン (Si), 茶色の玉がカーボン (C).

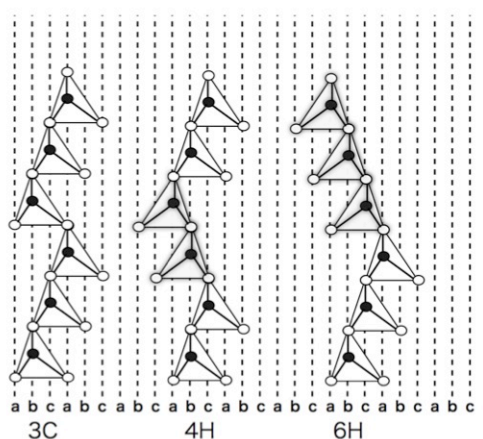


図 1.2: 代表的な SiC 結晶多形の結晶構造の $(11\bar{2}0)$ 面への投影図. ●がシリコン (Si), ○がカーボン (C) .

1.2 結晶成長

1.2.1 析出と核生成

過飽和の状態から新しい相が小さな粒子として凝縮分離してくる現象を析出と呼ぶ。また、核生成とは非常に局所的な領域で新しい相が出現することである。核生成後、核は成長して個のクラスターを作る。いくつかのクラスターが集まり、新たな物質を析出する。この過程が核生成における結晶成長である。節 1.3.1 で詳しく述べるが、自由エネルギーの変化が析出または核生成の駆動力となる。図 1.3 の示すように、析出する場合には、過飽和状態では明らかに不安定であり、析出状態の方がエネルギーの低いより安定な形である。その際に自由エネルギーが駆動力として働き安定方向に進み、核生成が起こる。

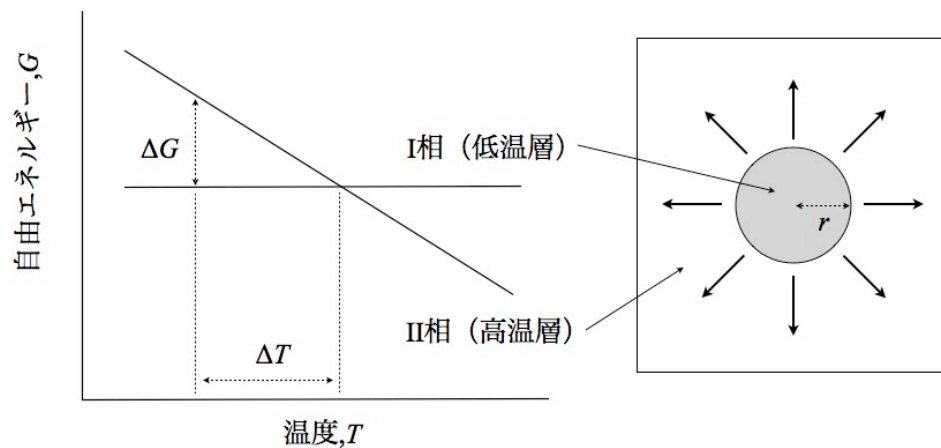


図 1.3: 核生成の駆動力を示した自由エネルギーの温度依存性と核生成の模式図。

1.2.2 SiC 単結晶成長法

レイリー法 (Lely-method)

現在, SiC のバルク単結晶成長には, ほとんどの結晶メーカー, 研究機関で Lely 法 [2] 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で輸送されて, 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 1.4 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ことによりなされる場合が多いが (2200~2400 °C), 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.

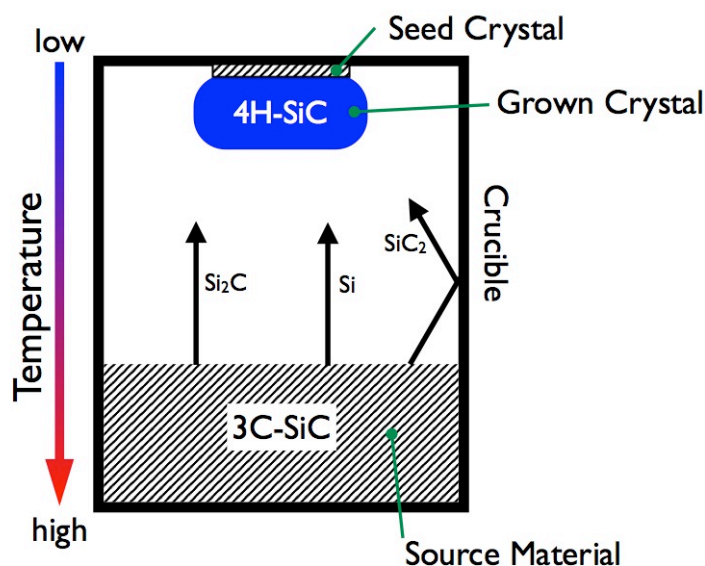


図 1.4: Lely 法による SiC 単結晶成長の模式図.

準安定エピタキシー (MSE:Metastable Solvent Epitaxy)

準安定溶媒エピタキシー (MSE : Metastable Solvent Epitaxy)[4] 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 1.5 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ダ

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 は溶媒に溶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 μm 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 1.6 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、4H-SiC が安定となる相である。加えて、図 1.6(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 1.6(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 μ 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 1.6(b) では、明らかに 3C での μ_C より 4H の μ_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 1.6(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、この濃度勾配が MSE 法の駆動力となっている。

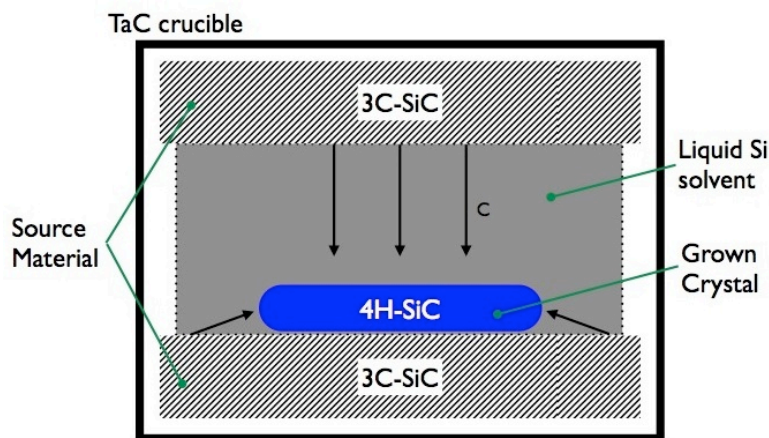


図 1.5: MSE 法による SiC 単結晶成長の模式図。

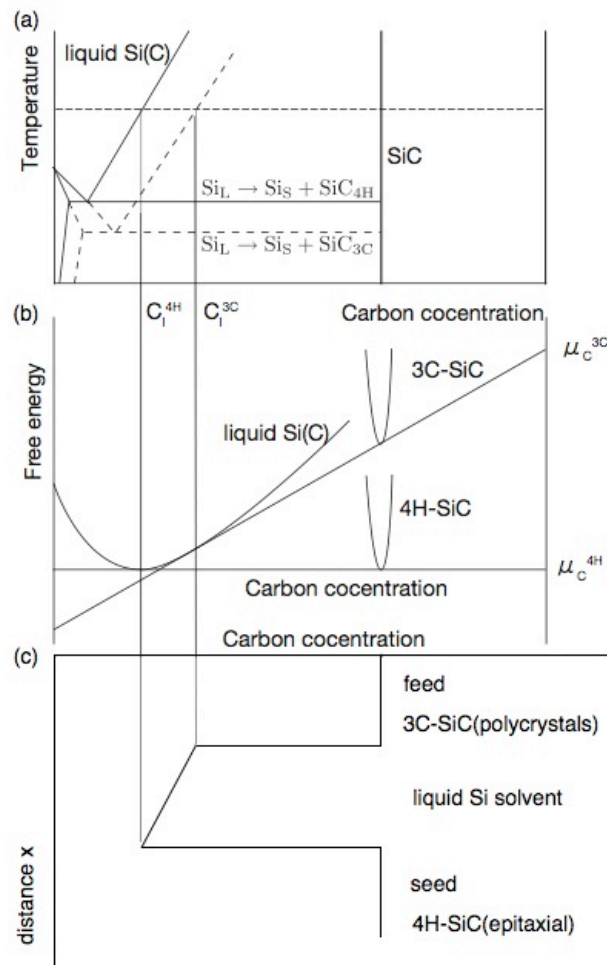


図 1.6: MSE 法の駆動力を説明する模式図. 各々の図において, 縦軸は図中で示す通り, 横軸は C 組成とあるが C 濃度と捉えて良い. (a) 実線が 4H, 破線が 3C を示す状態図. (b) Si-C 組成・自由エネルギー図. (c) 炭素濃度プロファイル.

1.3 面欠陥エネルギーが結晶成長に及ぼす影響

1.3.1 核生成理論

古典的核生成理論は G. Tammann によって示唆され, Volmer と Weber[5], Becker と Doring[6] によって定式化された. その基本概念は相転移において核として成長する前段階では系のエネルギーが正となり, それを超えるための活性化過程があるとする. 核を半径 r の球状とし, 系のエネルギーを表現すると

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.1)$$

となる. r が小さいと r^2 を含む界面エネルギー σ による右辺第 2 項が r^3 を含む体積エネルギー ΔG_V による第 1 項に優先し, 成長初期には ΔG が上昇し臨界半径と活性化エネルギーが現れ, 核生成は活性化過程を伴う. 核生成の活性化過程を図 1.7 に示した.

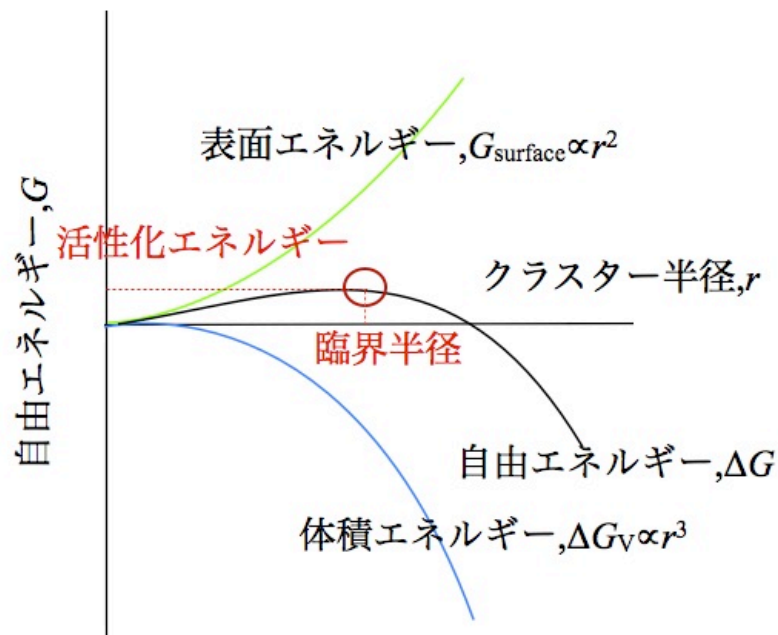


図 1.7: 核の半径と自由エネルギーの依存性. 核の半径が小さいと自由エネルギーが上昇し, 臨界半径より大きくなると自由エネルギーが下降する核生成の活性化過程である.

1.3.2 マイクロパイプ欠陥の生成機構

現在得られている SiC 単結晶の問題の一つにマイクロパイプと呼ばれる欠陥の存在がある。直径数 μm の中空貫通欠陥であるマイクロパイプ欠陥は、エピタキシャル薄膜成長の際に引き継がれ、デバイス、特に大電力デバイスにとって致命的な欠陥となる [7]。この欠陥は、1951 年に Frank が提唱したホローコア転位 (Hollow core dislocation) [8] を起源とする説が有力である。ホローコア転位は、転位のバーガースベクトルが非常に大きくなったために転位芯が中空状になったものである。螺旋転位の中心は、原子の結合が大きく乱れるため、その付近の原子は不安定となる。その様子を図 1.8 に示す。結合の乱れた原子が存在する領域はバーガースベクトルの大きさに比例するので、巨大なバーガースベクトルがあると中空状となる転位芯の領域が大きくなる。

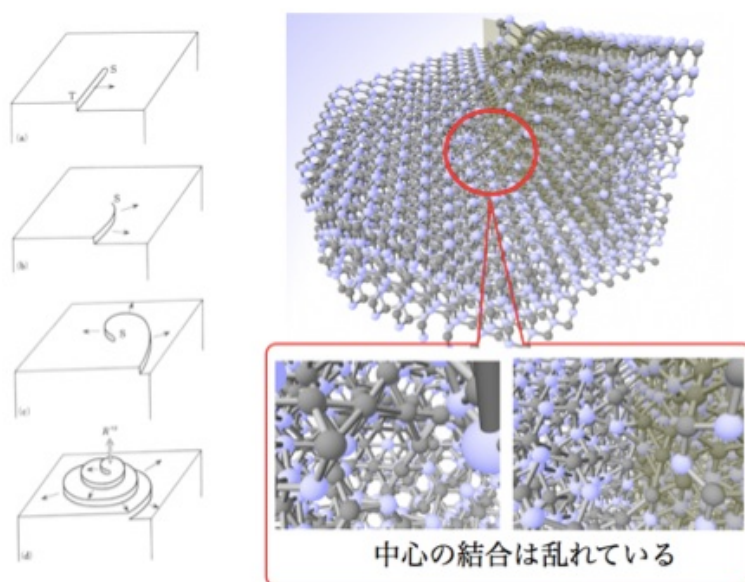


図 1.8: 螺旋転位によって、転位芯付近の原子の結合が乱れた様子。左図の (a),(b),(c),(d) は、螺旋転位の生じた表面のエピタキシャル成長の様子。

図 1.9 に 6H-SiC 単結晶の成長表面に現れたマイクロパイプ起因の渦巻き成長模様を示す (原子間顕微鏡 (AFM) 観察: $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$)。渦巻きの中心に見える黒い孔がマイクロパイプ欠陥 (巨大なバーガースベクトルを有する螺旋転位) である。渦巻きステップの高さは 13.5nm で、6H-SiC の格子定数 ($c=1.512\text{nm}$) の 9 倍に相当する。

マイクロパイプ欠陥の生成機構については幾つかのモデルが提案されている。これらは 2 つのグループに大別される。まず一つは、表面に窪みあるいはボイドが

発生し，そこに複数の転位がトラップされることによりマイクロパイプ欠陥が生成されるとするモデルである [9][10]．一方で，大きなバーガースベクトルを持つ転位が形成された後，転位芯が中空となりマイクロパイプ欠陥が安定化するというものである [11][12]．

今後，より高性能，大電力の SiC デバイスを実用化していくには，さらなるマイクロパイプ欠陥の低減が必要であり，そのためにマイクロパイプ欠陥の生成機構の解明は重要な課題の一つである．

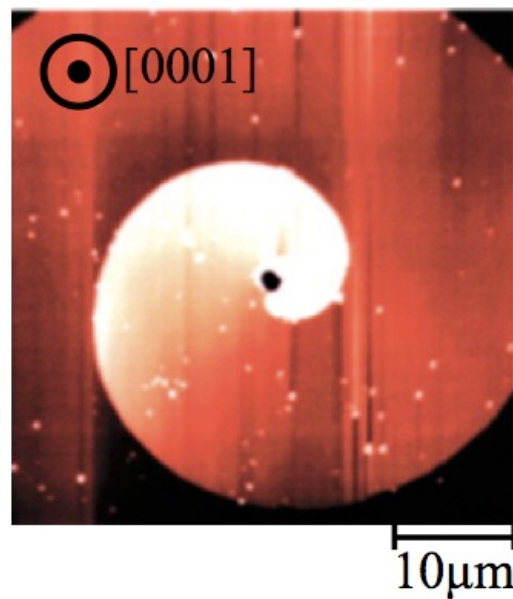


図 1.9: 6H-SiC 単結晶の成長面に現れたマイクロパイプ欠陥に起因した渦巻き成長模様（原子間顕微鏡（AFM）観察： $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ ）．渦巻きの中心に見える黒い孔がマイクロパイプ欠陥．渦巻きステップの高さは 13.5nm で，6H-SiC の格子定数 ($c=1.512\text{nm}$) の 9 倍． [3]

第2章 第一原理計算

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。この章では第一原理計算について詳しく説明する。

2.1 シュレディンガー方程式

第一原理計算とは、原子構造を式 2.1 シュレディンガー方程式に従い、エネルギー固有値を計算し、様々な物性の予測することができる計算である。なお、第一原理計算計算には VASP[13] と呼ばれる第一原理計算ソフトを使用した。

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

式 2.1 の E はエネルギー準位 (energy level), $\psi(x)$ は波動関数 (wavefunction) である。 $V(x)$ 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。

ポテンシャルが与えられると、量子力学の記述に従い式 2.1 のシュレディンガー方程式を解くことで基底状態の波動関数を求める事ができる。しかし、ポテンシャルを与えるには電荷密度から密度汎関数法により求める必要がある。そして、その電荷密度を出すためには、波動関数を求める必要がある。つまり、ポテンシャルを計算するためには電荷密度を計算する必要があり、電荷密度を計算するためには波動関数を計算する必要があり、波動関数を計算するためにはポテンシャルを計算する必要になり、ループしてしまう。従って、第一原理計算には、SCF(self-consistent-field:セルフコンシステントフィールド、自己無撞着) と呼ばれる方法が用いられる。この SCF 計算の流れを図 2.1 に示す。図 2.1 の 1 サイクルをイタレーションといい、計算はエネルギーが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。

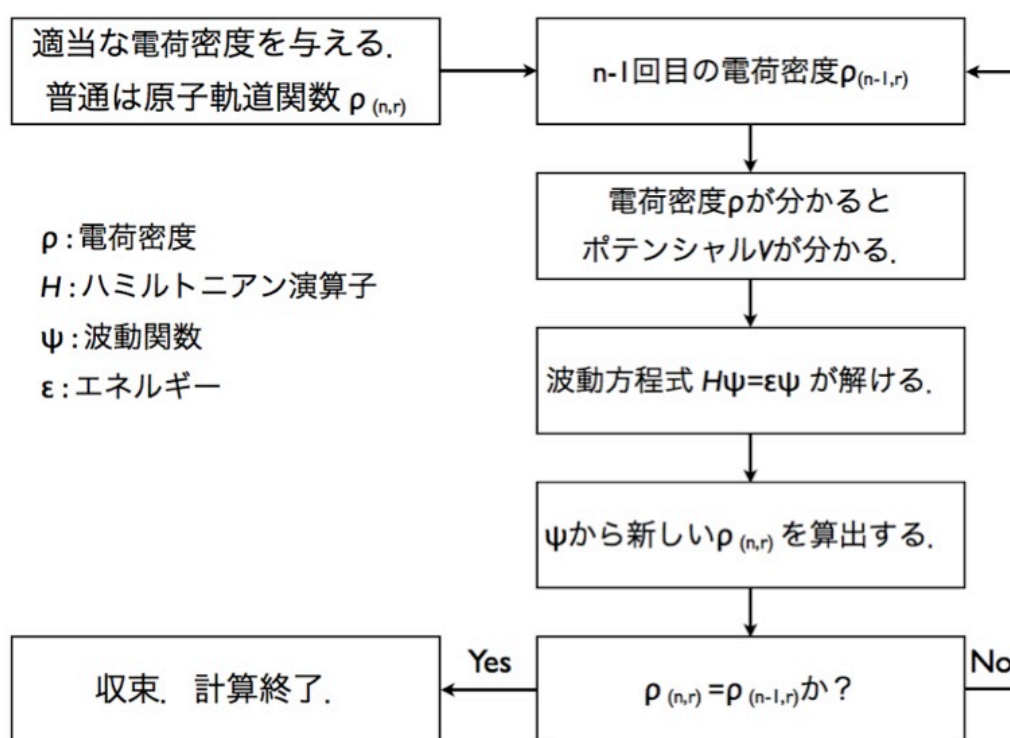


図 2.1: SCF 計算の模式図

2.2 密度汎関数理論

密度汎関数理論 (DFT : Density Functional Theory) [14] 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。

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 Ψ 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 $\langle E' \rangle$

$$\langle E' \rangle = \int \Psi'^* \hat{H} \Psi' dv \quad (2.2)$$

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。

2.3 擬ポテンシャル法

本研究では，第一原理計算を行う上で，擬ポテンシャル法としてPAW(Projector Augmented Wave)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），PAWポテンシャル，擬ポテンシャル（ウルトラソフト型）の3つに分類され，その特徴を表2.3に示す．PAWポテンシャル[15]は，Blochlが考案した全電子計算法であり，フルポテンシャルの精度と擬ポテンシャルの計算速度を兼ね備えた方法である．

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

各々のポテンシャル法はポテンシャルの取り扱いが違う．フルポテンシャル法では，価電子と内殻電子の両方のポテンシャルを計算するため，表2.3のような特徴が表れる．擬ポテンシャル法では，価電子部分のみを考え，内殻電子を考慮せずポテンシャルを計算する．PAWでは，価電子と内殻電子の両方のポテンシャルを計算するが，フルポテンシャル法とは違い，内殻電子のポテンシャルを簡単なポテンシャルで近似する．そのため，PAWは計算精度を維持しながら計算時間の短縮を図れる．

2.4 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 2.2 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。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。

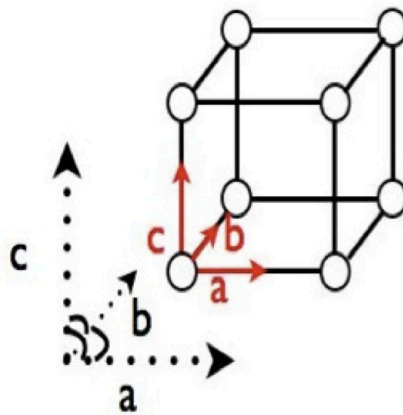


図 2.2: 格子構造のモデル。実線の矢印が内部緩和に関する軸を、点線の矢印が外部緩和に関する軸ベクトルをあらわす。

第3章 Si中の銅クラスターの析出過程の第一原理計算

3.1 Cu-Si化合物の析出

高濃度に p 型ドーパント原子と酸素 (O) を含む Si 結晶中に Cu が混入した Cu-Si 化合物の析出が東北大の大野らによって報告された [16]. 図 3.1 が報告された Cu 析出物である. Si 中の Cu 原子は, 孤立状態では電気特性に影響する深い局在準位を形成する. 従って Cu 関連欠陥の形成過程の理解は半導体デバイスにとって重要である.



図 3.1: 確認された Cu 析出物 [16].

東北大の大野らは観察された Cu 析出物を対象に電子線解析図形を [001][110][111] の 3 方向から取り, エネルギー分散 X 線分析を行った. 図 3.2(a) これらの図からは観察された Cu 析出物が bcc 構造の一種であるということがわかる. また, 図 3.2(b) のエネルギー分散 X 線分析からは Si 原子と Cu 原子の含有比率が 1:3 であることから Cu_3Si の組成を持つことが分かる.

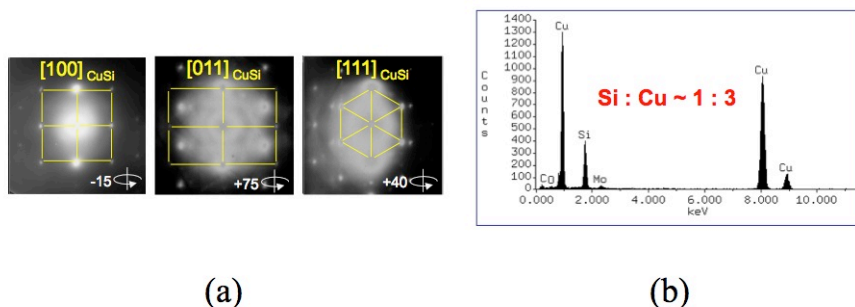


図 3.2: (a) 電子線解析図形 (b) エネルギー分散分析 [16].

3.2 第一原理計算による Cu 析出物の原子構造の特定

西谷研の谷口が第一原理計算ソフト VASP を用いて, Cu 析出物の完全結晶における原子構造を検討した [17].

3.2.1 計算モデル

図 3.3 は Zintl 相の化合物結晶の立方晶構造における原子配列パターンである [18]. この原子配列パターンから, 図 3.4(a) に示した原子の組成比が 3:1 であり bcc 構造の $D0_3$ 型を構造モデルに用いた. また, 純結晶 Cu の最安定構造は fcc 構造であるため, 図 3.4(b) に示した組成比が 3:1 で fcc 構造の $L1_2$ 型を構造モデルに用いた. この二つのモデルを使って第一原理計算によるエネルギー計算を行った.

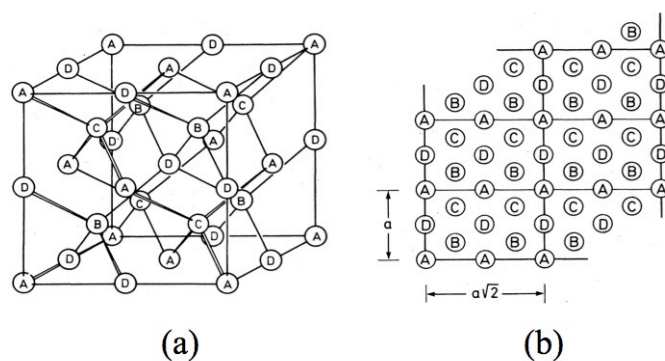


図 3.3: 立方晶における化合物配列パターン (a) それぞれが fcc 構造である A,B,C,D 原子で構成された立方晶モデル [18]. 格子定数は a . (b)(a) のモデルの [110] 面.

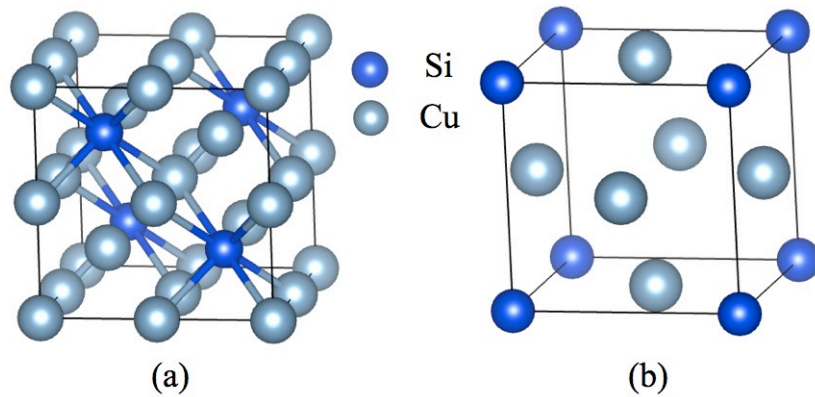


図 3.4: (a)D0₃ 型.(b)L1₂ 型. 青色の玉がSi, 銀色の玉がCu である. それぞれの原子数は D0₃ 型が 16 原子, L1₂ 型が 4 原子である.

3.2.2 Cu₃Si の計算結果

D0₃ 型と L1₂ 型の計算結果の格子定数とエネルギーを表 3.1 に示した. 結果は二つのモデルともに偏析極限よりもエネルギーが低くなり, L1₂ 型が D0₃ 型よりも安定となった. この結果から両モデルは偏析極限よりも安定であるため, 析出可能である. また, L1₂ 型が最安定だったため, L1₂ 型が析出すると考えられる. しかし, 大野らの実験結果から観察された Cu 析出物は bcc 構造の一種であったため, 最安定である L1₂ 型は析出していないと考えられた.

表 3.1: Cu₃Si の最安定構造の物性値

Cu ₃ Si モデル	格子定数 [Å]	エネルギー [eV/atom]
D0 ₃ 型	5.802	-4.153
L1 ₂ 型	3.649	-4.187

3.2.3 結晶の整合性

準安定である $D0_3$ 型が析出したと考えられ、原因を調べるに、 $D0_3$ 型モデルと Si の純結晶との構造の整合性に関して検証した。それぞれの構造を、 $[100]$ 、 $[011]$ 、 $[111]$ 3 方向から見たときの構造の比較図を図 3.5 に描いている。これらの面全てにおいて、構造全体の大きさには 6 % 程度の差しか見られず、良い整合性が確認された。

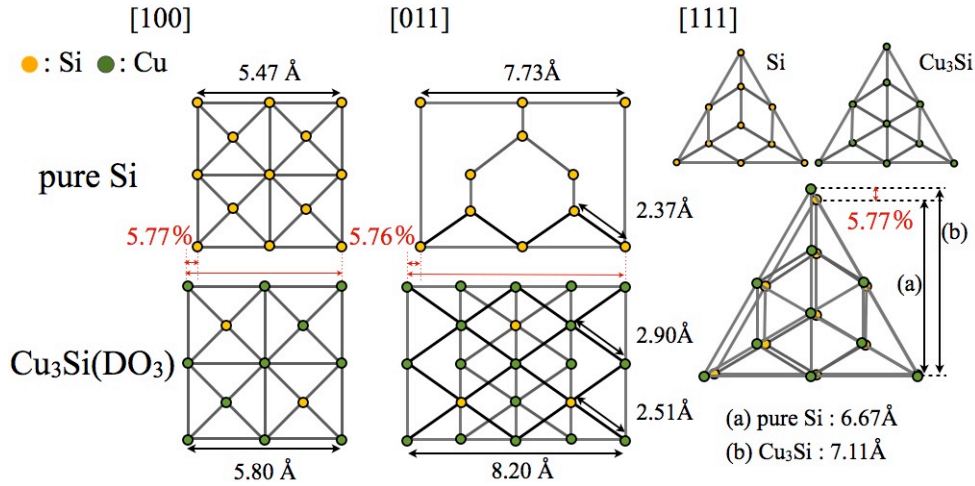


図 3.5: $D0_3$ 型モデルと純結晶 Si の構造の整合性.

3.3 研究目的

Cu_3Si の完全結晶における第一原理計算結果は fcc 構造の一種である $L1_2$ 型が bcc 構造の一種である $D0_3$ 型よりもエネルギーが低くなった。このことから最安定である $L1_2$ 型が析出すると考えられるが、実験において析出した Cu_3Si が bcc 構造の一種であるため、 $D0_3$ 型が析出したと推測される。Si 結晶中に $D0_3$ 型が析出した理由として、Cu 析出物は diamond-Si に囲まれているため、最安定の $L1_2$ 型ではなく、Si の diamond 構造と良い整合性をもつ $D0_3$ 型が析出したと推測される。しかし、詳しい Cu 析出物のメカニズムは分かっていない。

本研究では、第一原理計算を用いて、Si 結晶中において Cu 析出物の核生成自由エネルギーを求め、Cu 析出物の動的な析出過程を調べることを目的とした。

3.4 核生成自由エネルギー計算手法

3.4.1 古典的核生成理論の修正

核生成のシミュレーションを行うためには、微少のクラスター生成に伴う変化として、熱力学的な駆動力、界面エネルギー、歪エネルギー、溶質の拡散、熱膨張などを計算する必要がある。この中でも界面エネルギーは得る事が難しく、核生成による自由エネルギー変化の信頼できる予測は困難である。そのため問題は数原子程度の微少クラスター形成の自由エネルギー変化をどのように計算するかである。

古典的核生成理論における自由エネルギー変化の式 1.1 において、界面エネルギー σ は析出核の大きさや方位に依存しないものと仮定している。実際、半径 r が小さいところは界面エネルギーは一定にはならず細かく変動する。古典的核生成理論を用いた様々な取り扱いでは、微少クラスターにおけるバルク状態の界面エネルギーは正確とはいえない。しかし、核生成理論のわずかな修正によって、この曖昧な部分を解決する。

その修正とは、核生成のわずかな修正とは自由エネルギーの分け方を変える事である。駆動力 ΔG_V の項は、エンタルピー変化 ΔH_V とエントロピー変化 $-T\Delta S_V(n)$ の二つの項からなる。そして、エンタルピー変化 ΔH_V と界面エネルギー ΔH_σ を求めて取り扱う。その自由エネルギー変化は式 3.2, 3.3, 3.3, で表される。その核生成による自由エネルギーの組み替えを模式的に表したものが図 3.6 である。

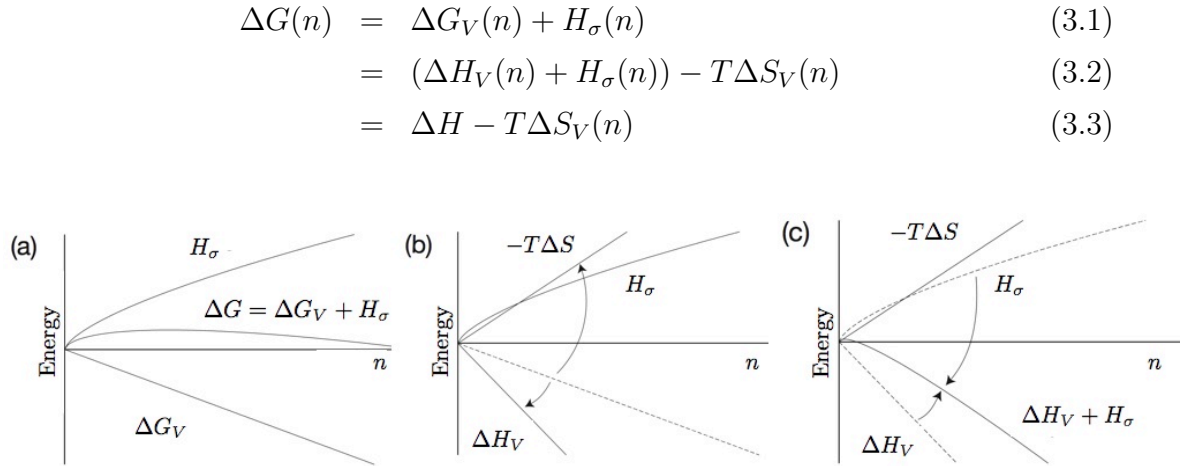


図 3.6: 自由エネルギーの組み替え. (a) 古典的な取り扱い. (b) 駆動力 ΔG_V をエンタルピー変化 ΔH_V とエントロピー変化 $-T\Delta S_V(n)$ に分けたもの. (c) 駆動力のエントロピー変化 ΔH_V に界面エネルギー H_σ を加えたエネルギー変化を示している.

3.4.2 自由エネルギーの取り扱い

核生成過程の初期状態と終状態を模式的に表したものが図 3.7 である。初期状態は孤立分散した溶質原子が溶媒原子中に浮いている状態であり、終状態は個のクラスターが析出した状態である。式 3.3 で示したようにこの二つの状態のエンタルピー変化とエントロピー変化の和で核生成の自由エネルギー変化を求める事ができる。エンタルピー変化は第一原理計算によって求める。また、エントロピーの変化は単純な理想溶体近似でを用いて、式 3.4 から求める。

$$\Delta S_V(n) = k_B(n-1) \ln(x) \quad (3.4)$$

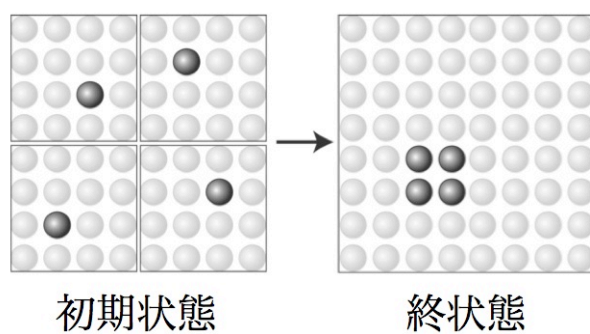


図 3.7: 析出前と析出後の模式図.

3.4.3 クラスターモデル作成方法

初期状態と終状態における核生成自由エネルギーを求めるために、図 3.8(a) で示した fcc 構造の結晶 A,B,C,D サイトを組み合わせた立方晶モデルを用いて、クラスターモデルを作成した。以下にクラスターモデルの作成手順をしめす。

1. 図 3.8(a) 立方晶モデルの全てに A,B-site に Si を置換し,C,D-site に vacant, 図 3.8(b)diamond-Si を作成する。
2. 図 3.8(b)unitcell diamond-Si を $3 \times 3 \times 3$ の図 3.8(c)supercell に拡張する。
3. 図 3.8(c)supercell の A,B,C,D site に Cu 原子を n 個を置換 or 侵入させ、図 3.8(d) クラスターモデルを作成する。

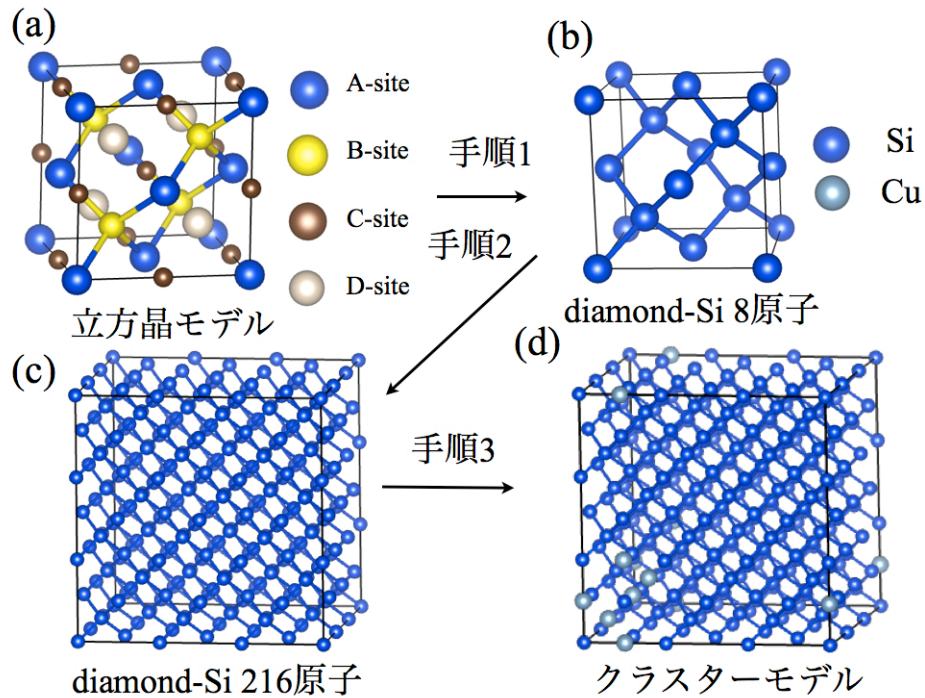


図 3.8: クラスターモデル作成手順.

3.5 Si-Cu系のクラスターエネルギー

3.5.1 初期状態のクラスターエネルギー

初期状態のクラスターモデルは小節 3.8 に示した dimond-Si に Cu1 原子を Si の原子位置 (A,B site) に置換, または原子間位置 (C,D site) に侵入させることで初期状態のクラスターモデルを作成した. 表 3.2 は Si と Cu の偏析極限 (segregation limit) を求める際に用いた pure-Cu, pure-Si の格子定数とエネルギーである. 初期状態のクラスターエネルギーの計算結果を表 3.3 に示した. なお, 計算条件は Cutoff Energy=350[eV], SCF の収束条件は 10^{-5} [eV], k-mesh $3 \times 3 \times 3$ である.

表 3.2: Cu, Si の物性値.

Atom	格子定数 [\AA]	エネルギー [eV/atom]
pure Si	5.47	-5.425
pure Cu	3.64	-3.723

表 3.3: 初期状態のクラスターエネルギー. エネルギーは系のエネルギー E_{total} から偏析極限 E_{seg} を引いたものである. fix は内部緩和を行っておらず, relax では内部緩和を考慮した計算である.

	$E_{\text{total}} - E_{\text{seg}}$ [eV]	
	fix	relax
侵入	1.73	1.71
置換	2.35	2.11

3.5.2 終状態のクラスターエネルギー

小節 3.8 に示した dimond-Si に n 個の Cu 原子を原子位置 (A,B site) に置換, または原子間位置 (C,D site) に侵入させ, 終状態のクラスターモデルを作成した. クラスターサイズを徐々に大きくしながら, Si 中の Cu 析出過程のクラスターエネルギーを求めた.

偏析極限を基準としたそれぞれのクラスターサイズにおける最安定クラスターエネルギーを表 3.5.2 に示し, また, 最安定エネルギーのクラスター形状が $D0_3$ 型の Cu_3Si との整合性を示した. なお, 計算条件は Cutoff Energy=350[eV], SCF の収束条件は 10^{-5} [eV], k-mesh $3 \times 3 \times 3$ で行い, 内部緩和を考慮せずに計算を行った.

表 3.4: クラスターサイズごとの最安定クラスターエネルギー.

クラスターサイズ [n]	Si 原子数	ClusterEnergy [eV]	$D0_3$ 型との整合性
1	216	1.71	○
2	215	2.88	○
3	215	3.43	○
4	215	4.04	○
5	213	4.70	×
6	213	5.09	×
7	211	5.72	×
8	212	6.22	○
9	211	6.81	×
10	212	6.29	○
11	212	7.45	○
12	209	7.88	×
13	208	8.12	×
14	208	8.23	×

続いて, $D0_3$ 型が析出するクラスターエネルギーの変化を調べた. クラスターが $D0_3$ 型を形成する過程には二つある. まず一つ目は, Cu1 原子が格子間位置に侵入しその原子を中心に四面体をつくり, その付近ではまた Cu1 原子の四面体をつくり, $D0_3$ 型を形成する過程. 二つ目は, 1 つ Si の回りに Cu が最近接に 8 配位になるようにクラスターサイズが大きくなり, $D0_3$ 型を形成する過程である. 二つの $D0_3$ 型を形成する過程の計算結果を表 3.5.2, 3.5.2 に, クラスター形状を図 3.9,3.10 に示した.

表 3.5: D0₃ 型モデルにおける Cu 侵入経路のクラスターエネルギー.

クラスターサイズ [n]	Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]
1	216	D	1.71
2	215	B,D	2.88
3	215	B,2D	3.43
4	215	B,3D	4.04
5	215	B,4D	4.85
6	214	2B,4D	5.73
7	214	2B,5D	6.44
8	213	3B,5D	6.42
9	213	3B,6D	7.45
10	212	4B,6D	6.29
11	212	4B,7D	7.45
12	211	5B,7D	8.43
13	211	5B,8D	8.97
14	210	6B,8D	9.09

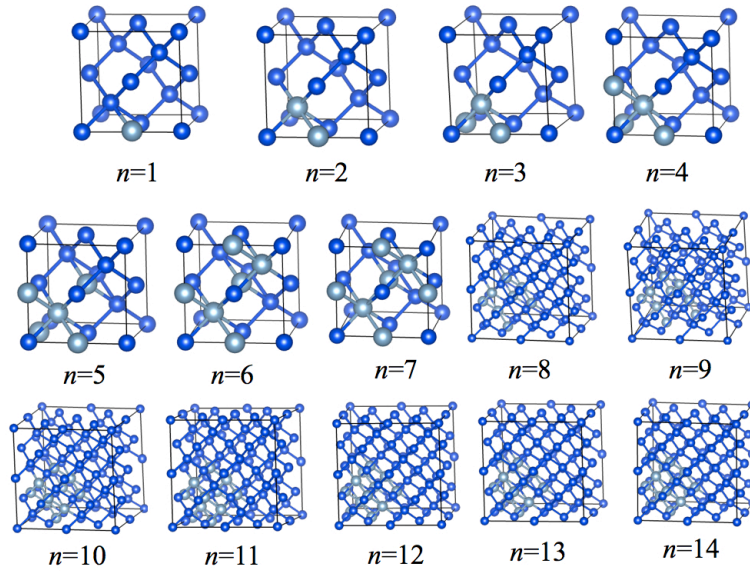


図 3.9: Cu 侵入型析出過程のクラスター形状.

表 3.6: D_{03} 型モデルにおける Si8 配位経路のクラスターエネルギー.

クラスターサイズ [n]	Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]
1	216	D	1.71
2	215	A,D	3.14
3	215	A,2D	4.18
4	215	A,3D	4.74
5	214	2A,3D	5.71
6	213	3A,3D	6.06
7	213	3A,4D	5.84
8	212	4A,4D	6.22
9	212	4A,C,4D	6.85
10	212	4A,2C,4D	7.49
11	211	5A,2C,4D	8.47
12	210	6A,2C,4D	9.15
13	210	6A,2C,5D	9.80

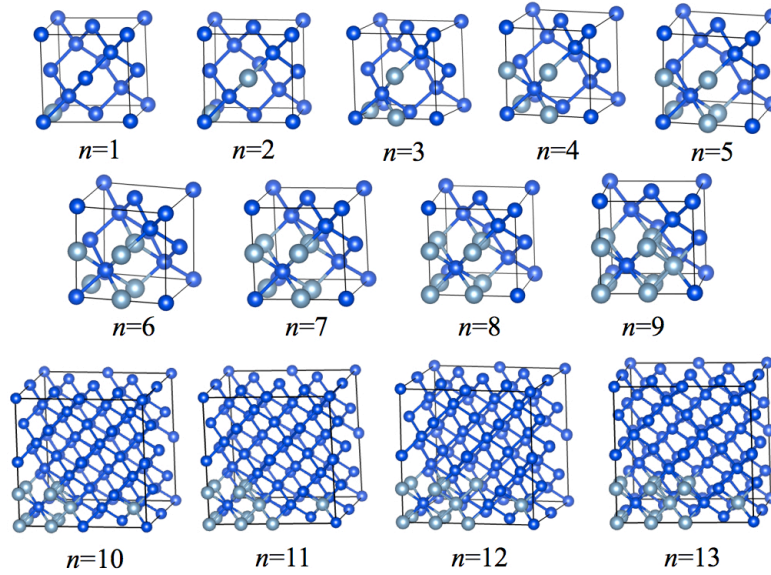


図 3.10: Cu8 配位型析出過程のクラスター形状.

3.6 Si-Cu系核生成自由エネルギー変化

前節 3.5 の初期状態と終状態のクラスターエネルギーより ΔH を求め、また、理想溶体近似の式からエントロピー ΔS_V を求めた。なお、時効温度は 1173K, 初期溶質濃度 0.001 % としてエントロピー変化を見積もった。それぞれのクラスターエネルギーの変化とエントロピー変化の和より求めた生成自由エネルギー変化を図に示す。またそのときの臨界半径、活性化エネルギー G^* 、クラスターエネルギー変化 ΔH 、エントロピー変化 ΔS_V を表 3.7 に示す。

表 3.7: Cu-Si 系の臨界半径、活性化エネルギー、クラスターエネルギー変化、エントロピー変化.

	臨界半径	G^* [eV/atom]	ΔH [eV/atom]	ΔS_V [eV/atom]
最安定	5	0.69	-3.97	4.66
侵入型	7	1.30	-5.68	6.98
8 配位	5	1.70	-2.95	4.66

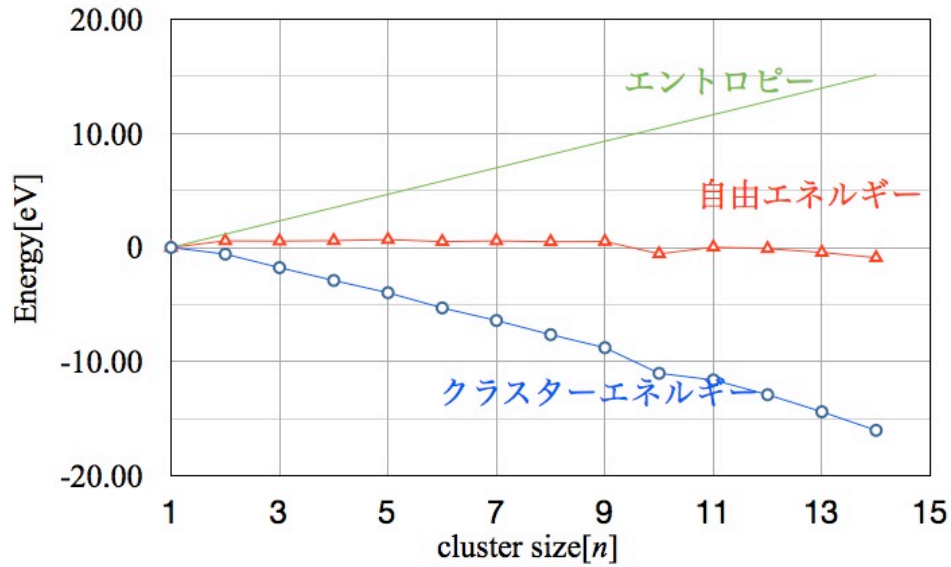


図 3.11: 最安定エネルギーにおける自由エネルギー変化.

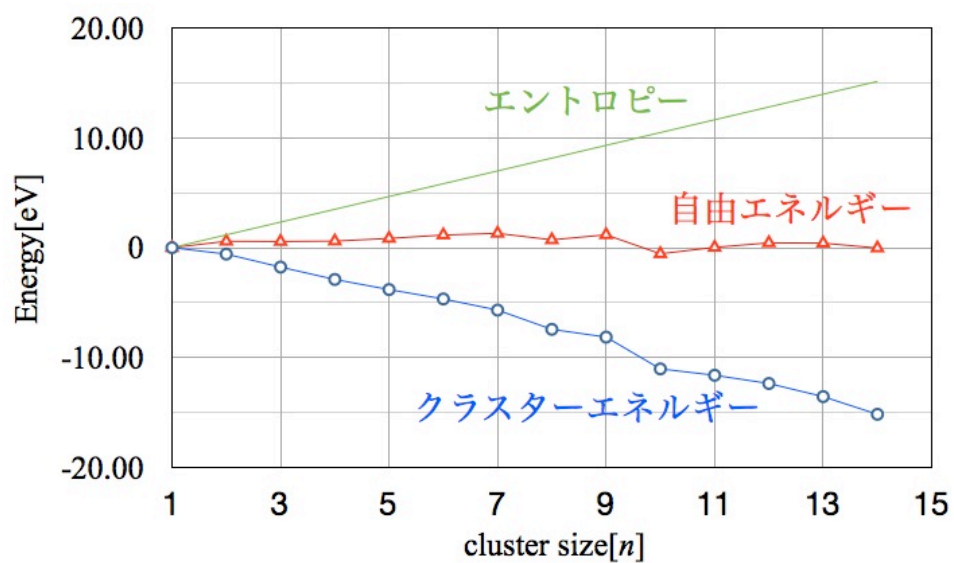


図 3.12: Cu 侵入型における自由エネルギー変化.

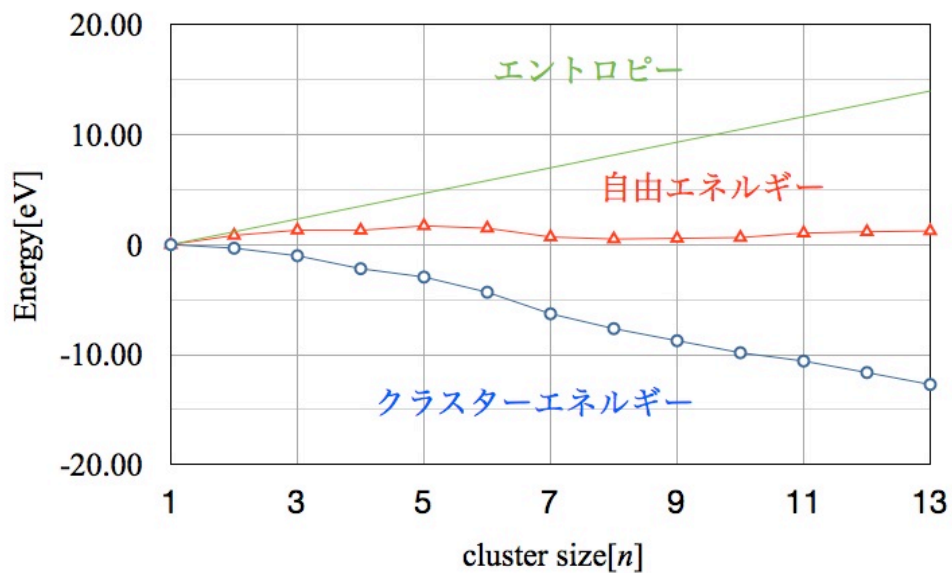


図 3.13: Cu8 配位型における自由エネルギー変化.

3.7 界面エネルギー

スラブモデルを考え第一原理計算によって Si と D0₃ 型 Cu₃Si の界面エネルギーを求めた. 表 3.8 は界面エネルギーを求める際に用いたバルクモデルのエネルギーである. スラブモデルの格子定数は計算によって求めた diamond-Si の 5.467Å に固定し, 計算を行った. その結果を表 3.9 に示す. ここで, Si/Cu₃Si はそれぞれの原子数である. {111} の界面エネルギーが他の面に比べて高く, {100} の界面エネルギーが最も低い.

表 3.8: Si,D0₃ 型 Cu₃Si のバルクのエネルギー. モデルの原子数 $[n_i]$. Cutoff-E, k-mesh.

polytype	Energy [eV]	n_i	Cutoff-E [eV]	k-mesh
diamond-Si	-347.111704	$n_{\text{Si}} = 64$	400	2 2 2
D0 ₃ -Cu ₃ Si	-66.50028	$n_{\text{Si}} : n_{\text{Cu}} = 4 : 12$	400	2 2 2

表 3.9: Si-Cu₃Si の界面エネルギー.

Surface	界面エネルギー [J/m ²]	Si/Cu ₃ Si	k-mesh
{100}	1.17	$n_{\text{Si}} : n_{\text{Cu}_3\text{Si}} = 32 : 16$	9 9 2
{110}	1.64	$n_{\text{Si}} : n_{\text{Cu}_3\text{Si}} = 36 : 14$	13 9 2
{111}	1.90	$n_{\text{Si}} : n_{\text{Cu}_3\text{Si}} = 96 : 48$	7 7 1

3.8 Bを含んだ Si 中における CuB のクラスターエネルギー

Si 中に Cu が3個もしくは4個のクラスターを形成する際に、Bがどこの Site に入るのが安定かを調べた。計算モデルはクラスターサイズが3個と4個における一番安定であるクラスターモデルを用いた。計算モデルの基になったクラスター形状と計算モデルを図3.14,3.15に示した。Cu クラスター近くの A,Bsite に Si を B に置換したものと遠くの Si に B を置換したものを計算結果を表3.10に示した。なお、計算条件は Cutoff Energy=350[eV],SCF の収束条件は 10^{-5} [eV], k-mesh $3 \times 3 \times 3$ である。また、内部緩和を考慮して計算を行った。結果は遠くの Si に B を置換したエネルギーを基準とすると、クラスターサイズが3個と4個の両方で B が B site に置換したものが一番安定となり、A site に置換したものが他のモデルに比べ、不安定となった。

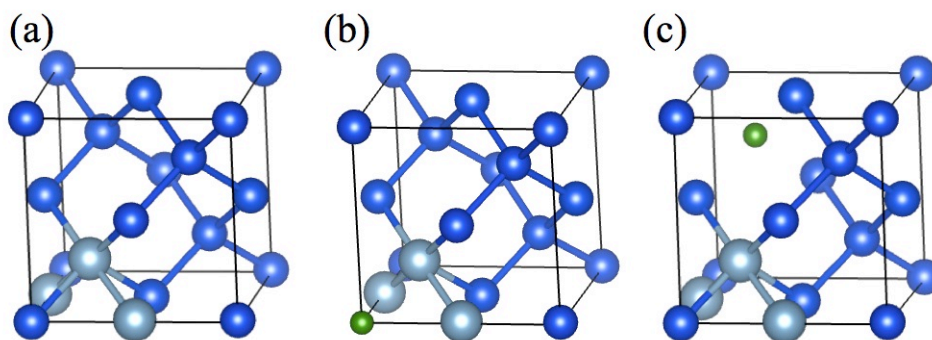


図 3.14: クラスターサイズ $n=3$ における計算モデル。(a)B を含まない Cu クラスターの最安定形状。(b)B 原子を A-site に置換したモデル。(c)B 原子を B-site に置換したモデル。

表 3.10: CuB のクラスターエネルギー。

	Total energy [eV]		
	far	near	
		A-site	B-site
$\text{Si}_{214}\text{Cu}_3\text{B}$	-1175.12	-1174.91	-1175.54
$\text{Si}_{214}\text{Cu}_4\text{B}$	-1178.40	-1178.07	-1178.54

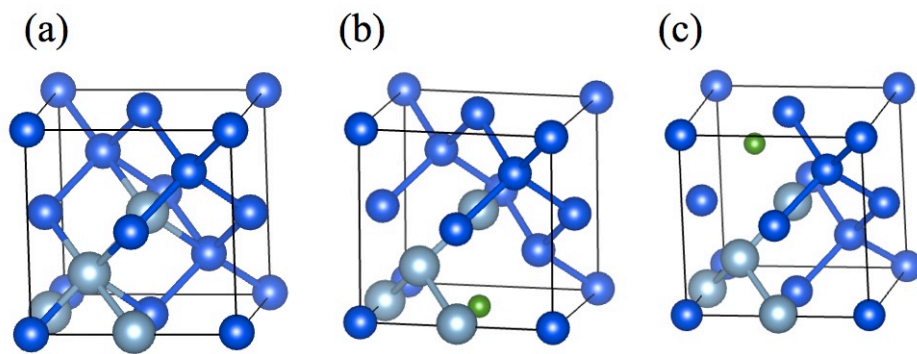


図 3.15: クラスターサイズ $n=4$ における計算モデル. (a)B を含まない Cu クラスターの最安定形状. (b)B 原子を Asite に置換したモデル.(c)B 原子を Bsite に置換したモデル.

3.9 考察

Si-Cu 系のクラスターエネルギー

クラスターエネルギーのクラスターサイズ依存性を図 3.16 に示した。D0₃ 型構造が析出する二つの過程であるクラターエネルギーと D0₃ 型でないクラスター形状で最安定クラスターエネルギーをプロットした。3.16 の点線は原点と初期状態のクラスターエネルギーと結んだものであり、希薄極限 (dilution limit) に相当する。本研究のクラスターサイズ $n=4$ における最安定エネルギーのクラスター形状は B-site に 1 原子の Cu を置換、D-site に 3 原子の Cu を侵入させたものである。これは大阪大の白井らが第一原理計算を用いて計算した最安定クラスターモデルと一致している [19]。このため、本研究でのクラスターサイズごとのクラスターモデルは信用できると考えられる。計算結果から、いずれもクラスターサイズが大きくなるに従って希薄極限とのエネルギー差は大きくなっているため、Cu 原子は孤立分散しているよりもクラスターを形成しやすい。しかし、D0₃ 型を形成しない diamond-Si との整合性の悪いクラスターモデルと D0₃ 型の形成するモデルのエネルギー値に大きな差は見られず、クラスターサイズによっては D0₃ 型を形成しない図 3.17 のクラスター形状が最安定となった。この結果からクラスター形状と Si 結晶の整合性の良し悪しはクラスターエネルギーに影響しないと考えられる。従って、D0₃ 型の Cu₃Si と Si 結晶の構造の整合性の良さは準安定である D0₃ 型が析出した原因とは関係がないと示唆される。

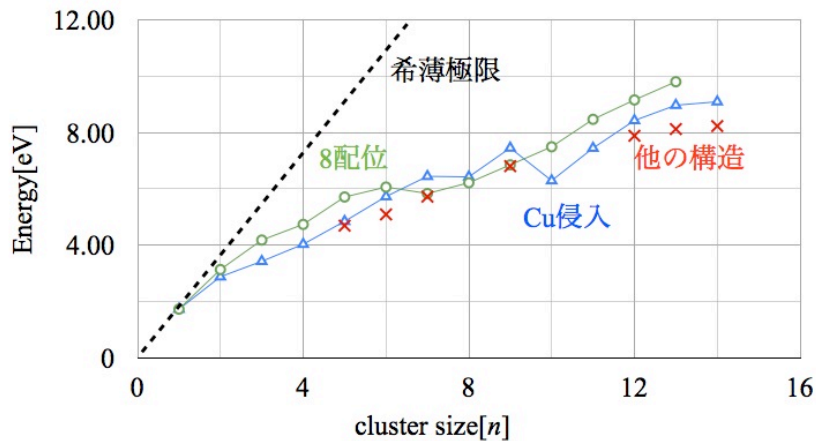


図 3.16: クラスターエネルギーのまとめ。Cu 侵入は Cu 原子が侵入し、Cu 原子がいくつも四面体を形成するように D0₃ 型を形成する過程。D0₃ 型を形成する過程のクラスターエネルギー、緑色のプロットは Si の最近接に 8 配位を取るように D0₃ 型を形成する過程のクラスターエネルギー。赤色のプロットは D0₃ 型を形成しないクラスターエネルギー。

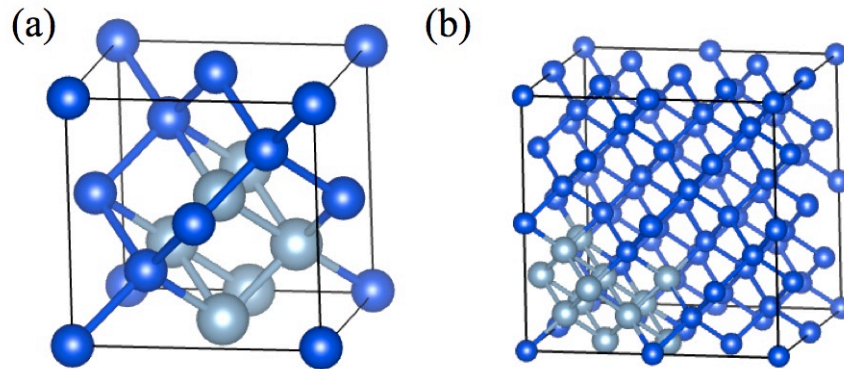


図 3.17: 最安定エネルギーとなる他の構造のクラスター形状. (a) クラスターサイズ $n=6$ のクラスター形状. (b) クラスターサイズ $n=12$ のクラスター形状.

Si-Cu 系核生成自由エネルギー変化

図 3.11 にも示したように、第一原理計算より析出核生成の際の自由エネルギー変化を予測することができた。温度 $T=1173\text{K}$, 初期組成 $x=10^{-5}$ における Cu 析出物の臨界半径は 5 個、活性化エネルギーは 0.69eV である。

界面エネルギー

3.7 節の界面エネルギーの計算結果から $\{111\}$ の界面エネルギーが $1.90[\text{J}/\text{m}^2]$ と他の面に比べて高く、 $\{100\}$ の界面エネルギーが $1.17[\text{J}/\text{m}^2]$ 最も低い。よって、古典核生成理論のように界面エネルギーをクラスターサイズの大きさや方位に依存しないものとすることはできず、古典核生成理論の自由エネルギー計算で用いるのは不適切であると示唆される。また、 $\{100\}$ 面の界面エネルギーが他の面よりも約 $0.5[\text{J}/\text{m}^2]$ 低いため、 Cu_3Si が結晶成長する際には、 $\{100\}$ 面を多くつくるように成長し、板状の Cu 析出物が確認されたと考えられる。

B を含んだ Si 中における CuB のクラスターエネルギー

3.8 節の CuB のクラスターエネルギーの結果からクラスターサイズ $n=3,4$ において CuB クラスターは Si と CuB が D_{03} 型となる構造が最安定となった。この結果から、図 3.18 に示すようなマイクロパイプ欠陥のドーパント原子を多数含んだ Si 結晶中では Si と CuB で D_{03} 型で形成され、後に CuB の B が Cu に置換されることで D_{03} 型の Cu_3Si を析出すると考えられる。また、Cu 析出物中のドーパント原子濃度は母相の Si 中より約 2 桁小さかったという東北大の大野らの実験事実がある [16]。この実験事実からも析出前に格子位置に存在したドーパント原子が析出過程で優先的に Cu 原子と置換されたと推測できるため、Si と CuB で D_{03}

型構造を作り，CuB の B が Cu に置換されることで $D0_3$ 型の Cu_3Si を析出すると考えられる．

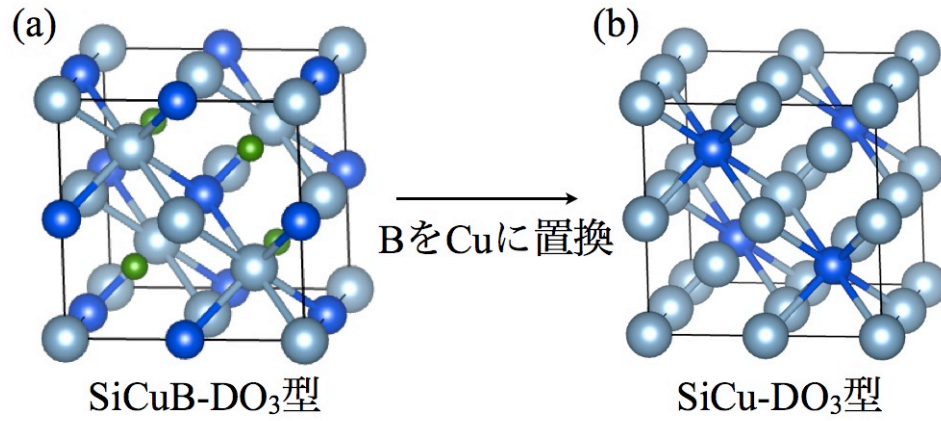


図 3.18: $D0_3$ 型の Cu_3Si 析出モデル．(a) $D0_3$ 型の Cu_2BSi の B が Cu に置換され，(b) $D0_3$ 型の Si_3Cu が析出する．青色が玉が Si，銀色の玉が Cu，緑色の玉が B．

第4章 再構成を考慮したSiC表面エネルギー

4.1 マイクロパイプ欠陥の環境依存性

SiC 半導体の結晶成長中に生成するマイクロパイプ欠陥は，デバイス動作時のリーク電流の原因となることが知られている．Lely 法と呼ばれる気相成長法が主に用いられているが，この手法で成長させた SiC 単結晶には，リーク電流の原因となるマイクロパイプ欠陥が $\{0001\}$ 面上に多数確認されている．最近，関西学院大・金子らが，準安定溶媒エピタキシー（MSE : Metastable Solvent Epitaxy）と呼ばれる新奇な SiC 単結晶成長法を開発し，この手法で成長させた SiC 単結晶の $\{0001\}$ 面には，マイクロパイプ欠陥は無く，平坦に成長している．両手法で成長させた SiC 単結晶の様子を図 4.1 に示す．

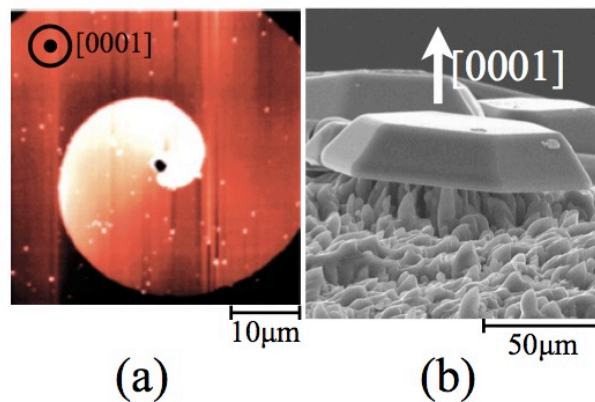


図 4.1: (a)Lely 法で成長させた SiC 単結晶を $\{0001\}$ 面からみた写真．原子間顕微鏡（AFM）観察．中心の黒い孔がマイクロパイプ欠陥．(b)MSE 法で成長させた SiC 単結晶の写真．走査型電子顕微鏡（SEM）観察． $\{0001\}$ 面が平坦である様子がわかる．

両手法で成長させた SiC 単結晶中のマイクロパイプ欠陥濃度が異なる原因として，Frank の理論とは別に，両手法の成長プロセスの違いにあるとする説がある．Lely 法では，原料を気化させ不活性ガスを介して，種結晶へ運び，気体から固体へと反応させる．物質の三体は，気体→液体→固体と変化させるのが自然であり，気

固反応させる Lely 法のプロセスは非平衡がきついため、マイクロパイプ欠陥が生じやすいといわれている。一方、液体 Si を溶媒に用いて単結晶を成長させる MSE 法の成長プロセスは平衡に近いので、マイクロパイプ欠陥が閉塞していくと考えられている。また、マイクロパイプ欠陥濃度が異なる原因として、結晶表面を拡散する原子の拡散距離に依存している説もある。結晶と溶媒の界面が気固界面の場合、拡散原子の拡散距離が短いこと、液固界面の場合、拡散距離が長いことが知られている。そのため、成長プロセスが気固界面となる Lely 法では、マイクロパイプ欠陥を維持したまま結晶成長が進み、成長プロセスが液固界面となる MSE 法では、マイクロパイプ欠陥が閉塞していくと考えられている。

ところが、両手法には成長環境にも大きな違いがある。Lely 法では黒鉛坩堝を用いているので、気体溶媒中に大量の炭素 (C) が溶解し、成長環境は C-rich と考えられる。一方、MSE 法の成長環境は種結晶が液体 Si に覆われているため、Si-rich である。環境によってその値が変わる物性として表面エネルギーが知られており、これは静的な要因として結晶成長を支配している。本研究では、精密な第一原理計算によって、SiC の環境に依存した表面エネルギーを計算した。SiC 単結晶成長において、成長プロセス、成長環境、マイクロパイプ欠陥の関連を一覧として、表 4.1 にまとめた。

表 4.1: SiC 単結晶成長において、成長プロセス、成長環境、マイクロパイプ欠陥の関連

	Lely 法	MSE 法
マイクロパイプ欠陥	有	無
成長プロセス	非平衡 (気固)	平衡 (液固)
環境	C-rich	Si-rich

4.2 マイクロパイプ欠陥生成モデルの仮説

前節 4.1 に記したことから表面エネルギーが C-rich においては $\{0001\}$ 面が直交面の面に比べ不安定, Si-rich においては 0001 面が最安定になると推測できる. この推測から図 4.2 に示すように $\{0001\}$ 面方向に単結晶成長する際に, マイクロパイプ欠陥が発生しても, Si-rich では $\{0001\}$ 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, 拡散原子は欠陥を埋めず, マイクロパイプがそのまま残ってしまうと考えられる.

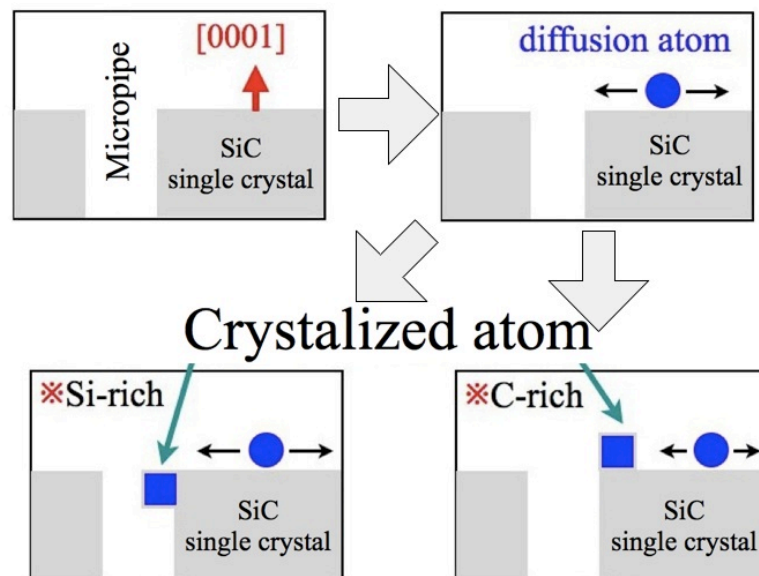


図 4.2: 表面エネルギーに依存したマイクロパイプ欠陥の生成モデル.

4.3 研究目的

本研究では, 第一原理計算を用いて SiC 結晶多形の表面エネルギーを計算することでマイクロパイプ欠陥の環境依存性を検証することを目的とした.

4.4 SiC 表面エネルギー計算手法

4.4.1 計算方法

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。続いて、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、VASP を用いて各々のモデルのエネルギー ($E_{\text{bulk}}, E_{\text{slab}}$) を計算した。本計算の注意点として、界面の環境について述べる。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、界面環境を精確に再現した計算ではない。

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 のようにバルクモデルとスラブモデルのエネルギー差から見積もれる。

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

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

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

本計算で作成した計算モデルの格子定数を表 4.2 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 4.3 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 4.4 に示すように、約 $15 \text{ \AA} \times 2$ である。

表 4.2: 計算に使用した SiC 多形の格子定数.

3C-SiC	a : b : c	4.372 : 4.372 : 4.372 [\AA]
	$\alpha : \beta : \gamma$	90 : 90 : 90 [$^\circ\text{C}$]
4H-SiC	a : b : c	3.094 : 3.094 : 10.128 [\AA]
	$\alpha : \beta : \gamma$	90 : 90 : 120 [$^\circ\text{C}$]
6H-SiC	a : b : c	3.094 : 3.094 : 15.185 [\AA]
	$\alpha : \beta : \gamma$	90 : 90 : 120 [$^\circ\text{C}$]

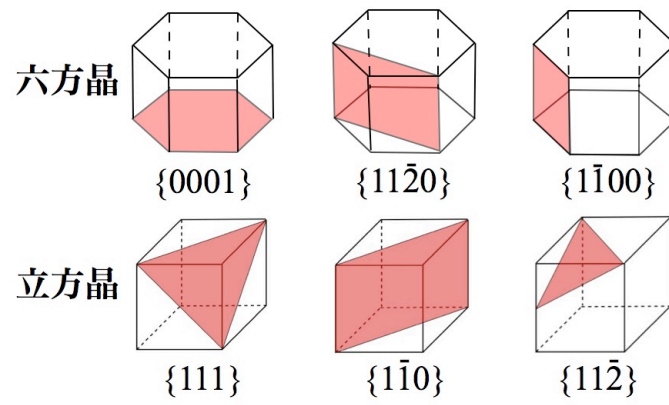


図 4.3: 六方構造の $\{0001\}$ 面とそれに直交する $\{11\bar{2}0\}$ 面と $\{1\bar{1}00\}$ 面. 立方構造の $\{111\}$ 面, $\{1\bar{1}0\}$ 面, $\{11\bar{2}\}$ 面.

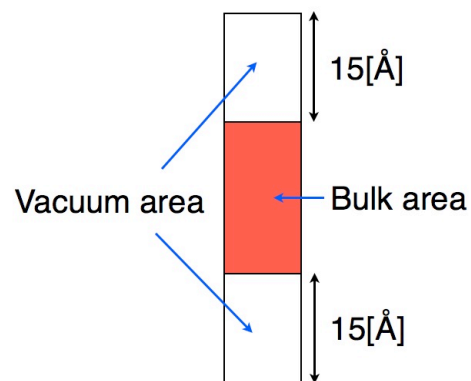


図 4.4: スラブモデルの真空領域

4.4.2 {0001} 面の表面エネルギー計算

SiC の {0001} 面は他の直交面と異なり，表面に現れている原子は Si だけの面，C だけの面と交互に配列している．そのため，被服率を考慮したスラブモデルを考える必要がある．3C-SiC の極性面できったスラブモデルの模式図を図 4.5 に示す．図 4.5 のように，極性面できったスラブモデルは $[111]$ 方向と $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向で，終端面の構成元素が異なる．本研究では，被服率を考慮した計算を行うため，表面を覆う Si 原子の割合を θ_{Si} とし，図 4.6 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．図 4.6 の $\theta_{\text{Si}} = 0$, $\theta_{\text{Si}} = 1$ のモデルでは，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，式 4.1 から表面エネルギーを計算できない．そのため，化学ポテンシャルの概念を利用した．詳しくは次小々節で述べる．なお，本研究では，{0001} 面のスラブモデルについてのみ，被服率を考慮した．

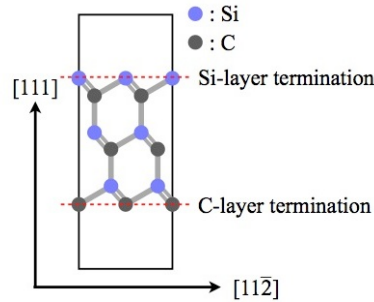


図 4.5: 3C-SiC の極性面できったスラブモデルを $\{1\bar{1}0\}$ 面からみた模式図． $[111]$ 方向は Si 面終端であるのに対し， $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向では，C 面終端となる．

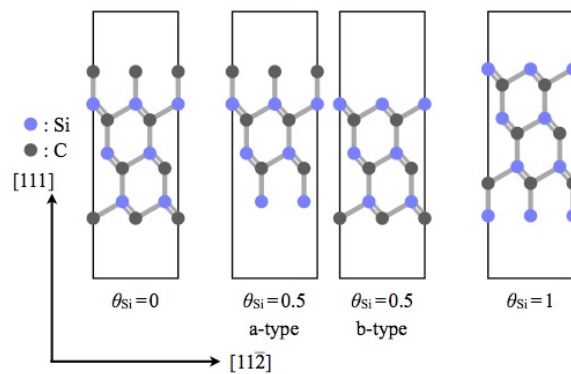


図 4.6: 極性面において，表面を覆う Si 原子の割合を θ_{Si} とし，Si-rich, C-rich の環境を考慮したスラブモデルの模式図．なお， $\theta_{\text{Si}} = 0.5$ の場合，図のように a-type と b-type のモデルを作成した．

4.4.3 ケミカルポテンシャル

本研究では，Guo-Xin Qian らの論文 [20] を参考に，SiC の化学ポテンシャル (chemical potential) を計算した．化学ポテンシャルは，モル [mol] あたり（1 原子，1 分子）の自由エネルギーを意味し，一般に 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 $E_{i(\text{bulk})}$ ，バルク中の原子数を n_i とすると，化学ポテンシャル μ は式 4.3 で表すことができる．

$$\mu_i = \frac{E_{i(\text{bulk})}}{n_i} \quad (4.3)$$

そして，式 4.4 に示すように SiC 中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{SiC}(\text{bulk})}$ 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 4.5 が成り立つ．ここで ΔH_f は生成熱を示す．

$$\mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{C}} = \mu_{\text{SiC}(\text{bulk})} \quad (4.4)$$

$$= \mu_{\text{Si}(\text{bulk})} + \mu_{\text{C}(\text{bulk})} + \Delta H_f \quad (4.5)$$

そして，式 4.4, 4.5 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のように計算できる．

$$\Delta H_f \leq 0 \text{ のとき} \quad (4.6)$$

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

$$\mu_{\text{C}(\text{bulk})} + \Delta H_f \leq \mu_{\text{C}} \leq \mu_{\text{C}(\text{bulk})} \quad (4.8)$$

式 4.7, 4.8 において， μ_{Si} と μ_{C} の値は式 4.5 を満足するように，相対的に決まる．例えば $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si}(\text{bulk})}$ とすると， $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C}(\text{bulk})} + \Delta H_f$ となる．

化学ポテンシャルの概念を図 4.7 を用いて説明する．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，Si と SiC のエネルギーがほぼ等しくなる．これは $\mu_{\text{Si}(\text{bulk})}$ と SiC 中の μ_{Si} は同じ値をとることを意味し，そのときの 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．つまり SiC と Si が準安定平衡な状態では，SiC 中の μ_{Si} と μ_{C} は，図 4.7 に示す SiC と Si の自由エネルギー曲線の共通接線の両端の値をとる．このと

き，SiC 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．C-rich な環境でも同様に， $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C(bulk)}}$ ， $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si(bulk)}} + \Delta H_f$ となることがわかる．

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．

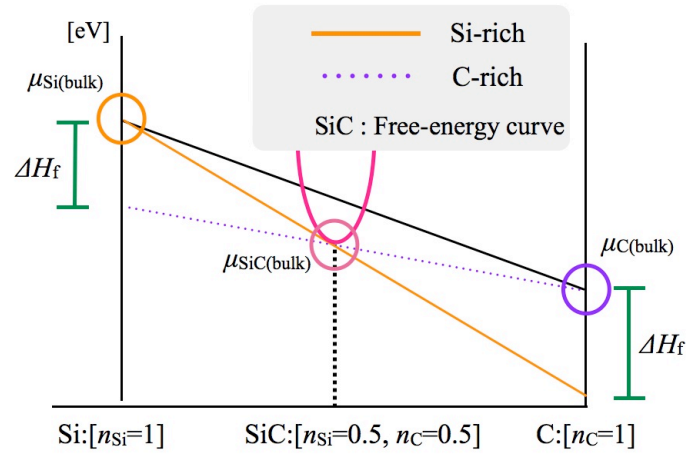


図 4.7: Si-C の系の組成・自由エネルギー図．横軸において，左端が Si100%，右端が C100%を示し，SiC は組成比 1 : 1 なので，中心に位置する．縦軸はエネルギーを示す．

4.4.4 再構成

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。[21] その中でも 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ことが観測されており、その詳細は明らかでなものも多い。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。その中の一つとして、SiC{0001} 面においても Si-rich 環境で、 (3×3) の再構成が確認されている。本研究では、SiC の表面再構成を考慮した計算を行うため、Yun Li らの論文 [22] を参考に SiC 多形の再構成モデルを作成した。図 4.8 に、Starke モデル、FT (FT : fluctuant trimer) モデルを示す。SiC の {0001} は再構成が行われても、Si の原子数と C の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。

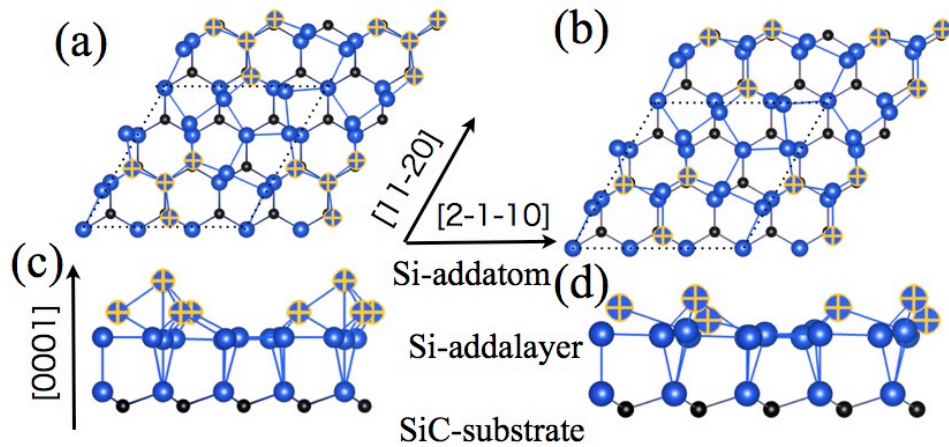


図 4.8: 6H-SiC の {0001} 面の (3×3) 表面再構成モデル。 (a)(c) が上と側面から見た Starke モデル、 (b)(d) が上と側面から見た FT モデル。青球が Si を、黒球が C を示している。

4.5 SiC 表面エネルギー計算結果

4.5.1 SiC のバルクエネルギー

表面エネルギーを求めるにあたり必要となるバルクのエネルギーを求めた．各多形の SiC バルク，Si バルク，C バルクの計算結果を表 4.3 にまとめた．各多形の SiC の格子定数は表 4.2 に示す通りである．diamond-Si バルクの格子定数は $a = 10.935[\text{\AA}]$ ，diamond-C バルクの格子定数は $a = 7.124[\text{\AA}]$ である．

表 4.3: SiC および Si, C バルクのエネルギー．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	-482.008074	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 32 : 32$	400	2 2 2
4H-SiC	-481.908141	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 32 : 32$	400	3 3 1
6H-SiC	-361.401611	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 24 : 24$	400	3 3 1
diamond-Si	-347.111704	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 64 : 0$	400	2 2 2
diamond-C	-581.915041	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 0 : 64$	400	2 2 2

4.5.2 表面エネルギー (fix)

この節では，緩和を考慮せずにおこなった第一原理計算の計算結果を示した． $\{0001\}$ 面に直交する $\{11\bar{2}0\}$ 面， $\{1\bar{1}00\}$ 面で切った緩和を行っていないスラブモデルの計算結果を表 4.5.2 にまとめた．

表 4.4: $\{0001\}$ 面に直交する $\{11\bar{2}0\}$ 面， $\{1\bar{1}00\}$ 面で切った緩和を考慮しない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	$\{1\bar{1}0\}$	-114.260821	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 8 : 8$	400	7 1 5
	$\{11\bar{2}\}$	-348.072	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 24 : 24$	400	2 5 1
4H-SiC	$\{11\bar{2}0\}$	-458.483729	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 32 : 32$	400	9 2 5
	$\{1\bar{1}00\}$	-936.826387	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 64 : 64$	400	8 1 5
6H-SiC	$\{11\bar{2}0\}$	-687.016738	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 48 : 48$	400	9 2 3
	$\{1\bar{1}00\}$	-1398.766294	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 96 : 96$	400	8 1 3

続いて、 $\{0001\}$ 面で切ったスラブモデルの計算結果を表 4.5.2 にまとめた. polytype 中にある a-type, b-type は, 図 4.6 に示すように, $\theta_{\text{Si}} = 1/2$ の時のモデルを示す.

表 4.5: $\{0001\}$ 面で切ったスラブモデルにおいて, 表面の被覆率 (θ_{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 4.6 の $\theta_{\text{Si}} = 1/2$ のモデルを参照.

polytype	coverage (θ_{Si})	Energy [eV]	n_i	Cutoff-E [eV]	k-mesh
3C-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 0$	-414.864188	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 27 : 36$	400	3 3 3
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-370.290822	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 27 : 27$	400	3 3 3
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-370.290822	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 27 : 27$	400	3 3 3
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	-427.927935	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 36 : 27$	400	3 3 3
4H-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 0$	-550.973215	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 36 : 45$	400	6 6 2
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-505.261734	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 36 : 36$	400	6 6 2
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-504.496879	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 36 : 36$	400	6 6 2
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	-564.002707	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 45 : 36$	400	6 6 2
6H-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 0$	-824.417257	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 54 : 63$	400	6 6 1
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-776.427766	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 54 : 54$	400	6 6 1
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-775.000822	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 54 : 54$	400	6 6 1
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	-835.641161	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 63 : 54$	400	6 6 1

最後に, $\{0001\}$ 面の表面エネルギーと $\{0001\}$ 面に直交する表面の表面エネルギーを表 4.6 と表 4.7 にそれぞれまとめた.

計算結果より Si-rich において, SiC の多形ごと表面ごとの表面エネルギーを図 4.9 にまとめた. 全ての面において, 各多形に応じた大きな変化が見られない. また全ての多形において, $\{0001\}$ 面が最も安定していることがわかる. Si-rich 同様, 全ての面において, 3C, 4H, 6H といった多形に応じた大きな変化が見られないが, C-rich では, $\{0001\}$ 面が最も不安定であることを示している.

表 4.6: 緩和なしにおける $\{0001\}$ 面の表面エネルギー $[\text{J}/\text{m}^2]$.

environment	coverage (θ_{Si})	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Si-rich	$\theta_{\text{Si}} = 0$	8.44	8.31	8.08
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	3.91	3.90	3.90
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	3.91	4.00	4.05
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	2.96	2.85	2.77
C-rich	$\theta_{\text{Si}} = 0$	7.91	7.79	7.56
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	3.91	3.91	3.90
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	3.91	4.00	4.05
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	3.49	3.36	3.28

表 4.7: 緩和なしにおける直交面の表面エネルギー $[\text{J}/\text{m}^2]$.

Surface	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
$\{11\bar{2}0\}$	3.69	3.40	3.46
$\{1\bar{1}00\}$	4.45	3.35	3.88

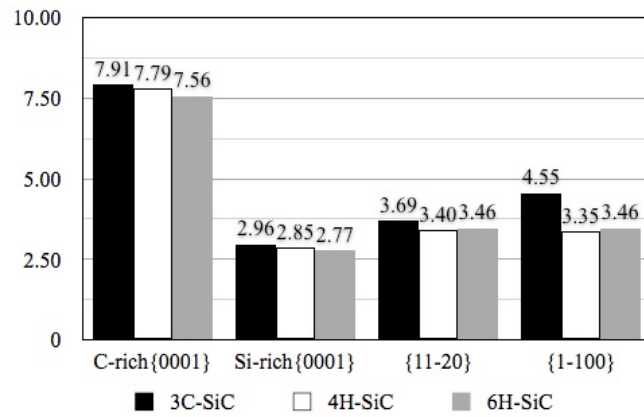


図 4.9: 緩和なしにおける SiC の表面エネルギー.

4.5.3 表面エネルギー (relax)

この節では、スラブモデルの表面付近2層のみ緩和を考慮した計算結果を示した。{0001}面に直交する{11 $\bar{2}$ 0}面，{1 $\bar{1}$ 00}面で切った緩和を行っていないスラブモデルの計算結果を表4.8にまとめた。

表 4.8: {0001}面に直交する{11 $\bar{2}$ 0}面，{1 $\bar{1}$ 00}面で切った緩和を考慮しない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}	-115.578114	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 8 : 8$	400	7 1 5
	{11 $\bar{2}$ }	-349.560121	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 24 : 24$	400	2 5 1
4H-SiC	{11 $\bar{2}$ 0}	-463.074094	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 32 : 32$	400	9 2 5
	{1 $\bar{1}$ 00}	-941.442616	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 64 : 64$	400	8 1 5
6H-SiC	{11 $\bar{2}$ 0}	-694.162147	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 48 : 48$	400	9 2 3
	{1 $\bar{1}$ 00}	-1404.23563	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 96 : 96$	400	8 1 3

続いて，{0001}面で切ったスラブモデルの計算結果を表4.5.3にまとめた。polytype 中にある a-type, b-type は，図 4.6 に示すように， $\theta_{\text{Si}} = 1/2$ の時のモデルを示す。

次に，{0001}面の表面エネルギーと{0001}面に直交する表面の表面エネルギーを表 4.10 と表 4.11 にそれぞれまとめた。緩和ありの計算結果を SiC の多形ごとと表面ごとの表面エネルギーを図 4.10 にまとめた。fix 計算と同様に全ての面において，3C, 4H, 6H といった多形に応じた大きな変化が見られない。また全ての多形において，Si-rich 環境の{0001}面が最も安定，C-rich 環境の{0001}面が最も安定していないことがわかる。しかし，緩和しない計算結果とちがい{0001}面の表面エネルギーと直交面との表面エネルギーの値の差が少なかった。この結果からより精確な表面エネルギーを求める必要があると考えられる。そのため，次節では再構成を考慮した表面エネルギー計算を行った。

表 4.9: $\{0001\}$ 面で切ったスラブモデルにおいて, 表面の被覆率 (θ_{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 4.6 の $\theta_{\text{Si}} = 1/2$ のモデルを参照.

polytype	coverage (θ_{Si})	Energy [eV]	n_i	Cutoff-E [eV]	k-mesh
3C-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 0$	-419.69384841	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 27 : 36$	400	3 3 3
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-370.290822	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 27 : 27$	400	3 3 3
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-370.290822	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 27 : 27$	400	3 3 3
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	-429.992164	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 36 : 27$	400	3 3 3
4H-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 0$	-554.025635	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 36 : 45$	400	6 6 2
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-507.323999	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 36 : 36$	400	6 6 2
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-507.324029	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 36 : 36$	400	6 6 2
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	-564.187402	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 45 : 36$	400	6 6 2
6H-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 0$	-825.320316	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 54 : 63$	400	6 6 1
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-777.640928	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 54 : 54$	400	6 6 1
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	-777.610082	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 54 : 54$	400	6 6 1
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	-836.062035	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 63 : 54$	400	6 6 1

表 4.10: 極性面の表面エネルギー [J/m^2].

environment	coverage (θ_{Si})	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
Si-rich	$\theta_{\text{Si}} = 0$	7.90	7.98	7.98
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	3.91	3.69	3.76
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	3.91	3.69	3.77
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	2.70	2.83	2.72
C-rich	$\theta_{\text{Si}} = 0$	7.40	7.46	7.47
a-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	3.91	3.69	3.76
b-type	$\theta_{\text{Si}} = 1/2$	3.91	3.69	3.77
	$\theta_{\text{Si}} = 1$	3.30	3.34	3.24

表 4.11: 直交面の表面エネルギー [J/m^2].

Surface	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
$\{11\bar{2}0\}$	2.90	2.72	2.75
$\{1\bar{1}00\}$	4.08	2.76	3.41

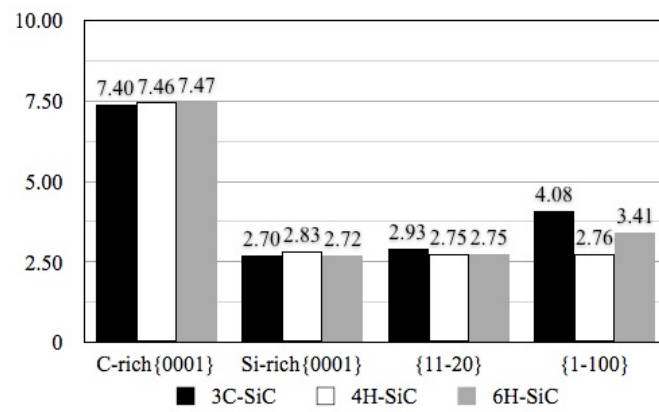


図 4.10: 緩和を考慮した SiC の表面エネルギー.

4.5.4 表面エネルギー (再構成)

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. 再構成モデルの原子数とその結果を表 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 にまとめた. なお, SiC{0001} (3×3) の再構成では Si-rich 環境であり, また, {0001} 面の原子が Si の場合のみ (ここでは $\theta_{\text{Si}} = 1$ の場合と $\theta_{\text{Si}} = 0.5$ 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. なお再構成を考慮した計算では全て内部緩和を行っている. 再構成モデルに内部緩和を行った原子は, [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 4.12: {0001} 面における再構成モデルの原子数.

polytype	coverage (θ_{Si})	model	n_i
3C-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 1$	FT	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 48 : 27$
		Starke	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 49 : 27$
	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	FT	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 39 : 27$
		Starke	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 40 : 27$
4H-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 1$	FT	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 57 : 36$
		Starke	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 58 : 36$
	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	FT	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 48 : 36$
		Starke	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 49 : 36$
6H-SiC	$\theta_{\text{Si}} = 1$	FT	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 75 : 54$
		Starke	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 76 : 54$
	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	FT	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 66 : 54$
		Starke	$n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 67 : 54$

表 4.13: 再構成をふまえた 3C-SiC の $\{0001\}$ 面の表面エネルギー.Cutoff-E は 400[eV],k-mesh は 3 3 3.

environment	coverage (θ_{Si})	model	$E_S[\text{J/m}^2]$
Si-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	Normal	2.70
		FT	2.19
		Starke	1.95
	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	Normal	3.91
		FT	3.51
		Starke	3.27
C-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	Normal	3.30
		FT	3.43
		Starke	3.24
	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	Normal	3.91
		FT	4.21
		Starke	4.03

表 4.14: 再構成をふまえた 4H-SiC の $\{0001\}$ 面の表面エネルギー.Cutoff-E は 400[eV],k-mesh は 6 6 2.

environment	coverage (θ_{Si})	model	$E_S[\text{J/m}^2]$
Si-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	Normal	2.83
		FT	2.08
		Starke	1.93
	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	Normal	3.69
		FT	3.06
		Starke	2.91
C-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	Normal	3.34
		FT	3.27
		Starke	3.19
	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	Normal	3.77
		FT	3.75
		Starke	3.66

表 4.15: 再構成をふまえた 6H-SiC の $\{0001\}$ 面の表面エネルギー. Cutoff-E は 400[eV], k-mesh は 6 6 1.

environment	coverage (θ_{Si})	model	$E_S[\text{J/m}^2]$
Si-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	Normal	2.72
		FT	2.01
		Starke	1.87
	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	Normal	3.77
		FT	3.06
		Starke	2.92
C-rich	$\theta_{\text{Si}} = 1$	Normal	3.24
		FT	3.21
		Starke	3.13
	$\theta_{\text{Si}} = 0.5$	Normal	3.77
		FT	3.75
		Starke	3.66

4.6 考察

3C,4H,6H-SiC の再構成モデルごとの表面エネルギーを図 4.11 にまとめた. 全ての多形で再構成を行わないよりも再構成を行った方が安定となった. 再構成モデルの中でも Starke モデルが最安定となった. このことから SiC において, Si-rich での $\{0001\}$ 面の 3×3 の再構成は行われると示唆され, $\{0001\}$ 面と直交面の表面エネルギーを比較する際, Si-rich においては, $\{0001\}$ 面の再構成モデルの用いて直交面とのエネルギーの比較を行うべきであると考えられる.

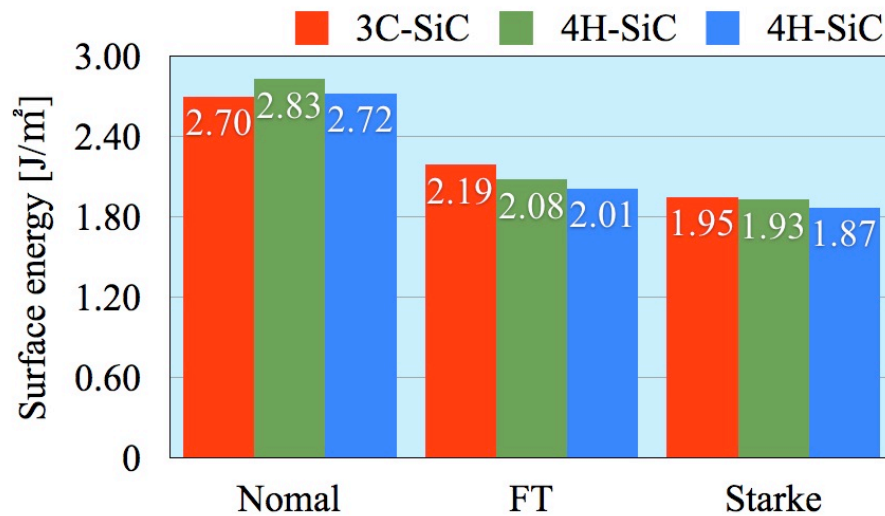


図 4.11: $\{0001\}$ 面における再構成の FT モデル, Starke モデルと再構成なしの各多形ごとの表面エネルギー.

前節 4.5 の計算結果より、緩和を考慮しないものと再構成と内部緩和をふまえた SiC の多形、表面ごとの表面エネルギーを図 4.12,4.13,4.14 にまとめた。{0001} 面の Si-rich の表面エネルギー値には 3C, 4H, 6H-SiC のいずれも最安定であった Starke モデルのエネルギー値を用いた。緩和を考慮した計算では、C-rich においては {0001} の表面エネルギーが最も高く、直交面よりも不安定となったが、Si-rich では {0001} 面の表面エネルギーが直交面に比べエネルギーの値にほとんど差がないため、安定とはいえない。しかし、再構成と内部緩和をふまえた計算では 3C,4H,6H-SiC のいずれも Si-rich では {0001} 面の表面エネルギーが最も低く、{0001} 面の直交面よりも安定であり、C-rich では {0001} の表面エネルギーが最も高く、直交面よりも不安定となった。

以上のことから、内部緩和のみを考慮した計算結果からでは、マイクロパイプ欠陥生成モデルの仮説が成り立つとはいえないが、再構成を考慮した精確な計算ではマイクロパイプ欠陥生成モデルの仮説が成り立つことが推測される。

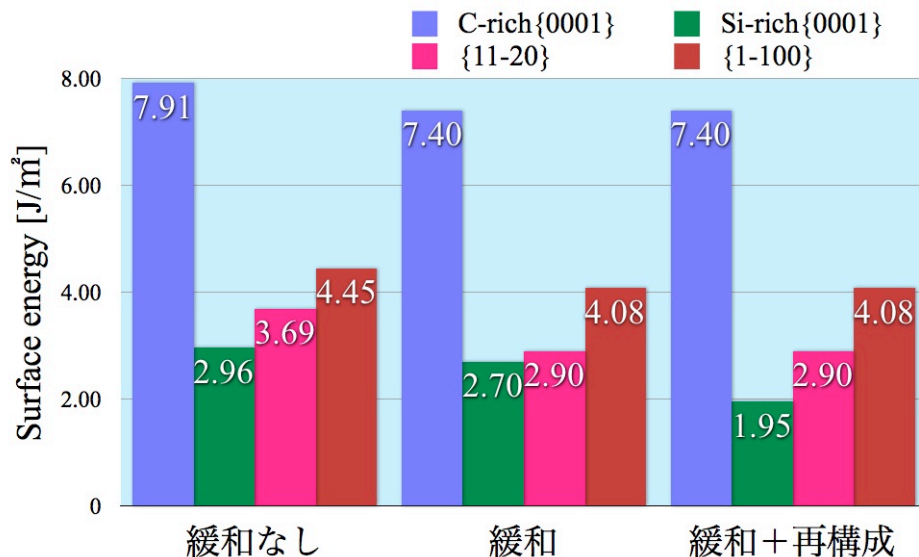


図 4.12: 計算条件を変化させた 3C-SiC の表面エネルギー。

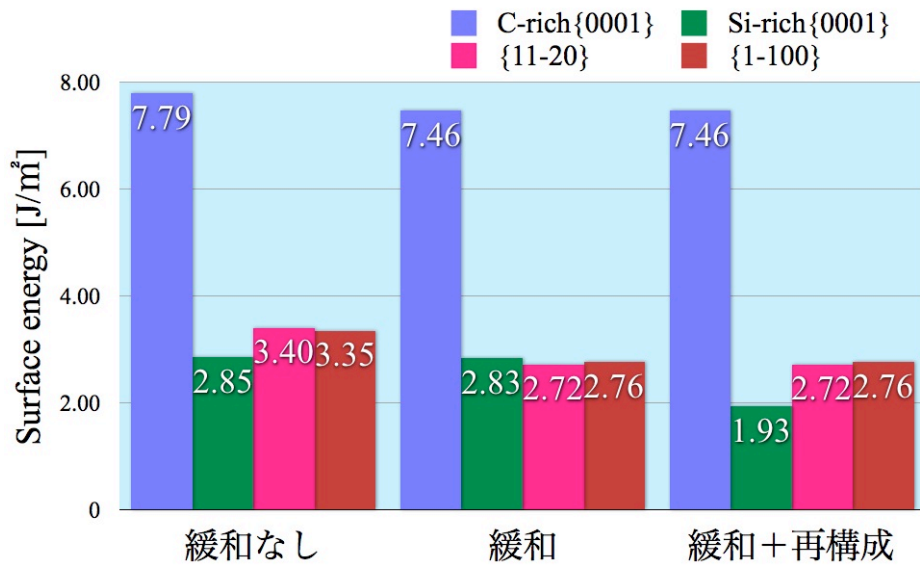


図 4.13: 計算条件を変化させた 4H-SiC の表面エネルギー.

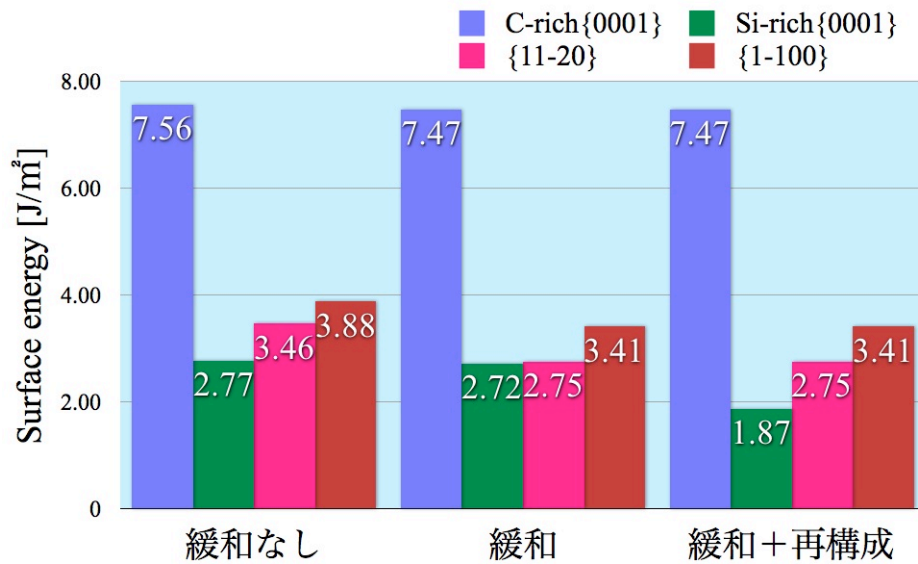


図 4.14: 計算条件を変化させた 6H-SiC の表面エネルギー.

第5章 総括

本研究では、半導体の結晶成長を対象に、第一原理計算ソフト VASP を用いて面欠陥エネルギー計算を行った。具体的にはシリコン (Si) 中に銅 (Cu) が析出する核生成自由エネルギー計算を見積もり、Cu 析出物の原子レベルの動的な挙動を調べた。また、シリコンカーバイド (SiC) において、環境依存と再構成を考慮した精密な表面エネルギー計算からマイクロパイプ欠陥の生成起源を調べた。

Si 中の銅クラスターの析出過程について.

東北大金研の大野らによって、高濃度に p 型ドーパントを含む Si 結晶中に Cu-Si 系化合物が析出することが報告された。また、西谷研の谷口が Cu 析出物の原子構造を第一原理計算から検討した結果、fcc 構造の一種である $L1_2$ 型が最安定、bcc 構造の一種である $D0_3$ 型が準安定となった。しかし、Cu 析出物は diamond-Si に囲まれた環境のため、 $L1_2$ 型ではなく diamond 構造と良い整合性を持つ $D0_3$ 型が析出したと考えられた。

以下より本計算の内容を述べる。

1. 核生成の初期状態と終状態から核生成自由エネルギー変化を見積った。するとクラスターサイズが大きくなるにつれて希薄極限とのエネルギー差は大きくなった。また、diamond-Si との整合性の悪いクラスターモデルと $D0_3$ 型構造のクラスターエネルギーの値に大きな差は見られなかった。この結果は Cu は Si 中に孤立分散するよりもクラスターを形成しやすいが示唆され、クラスターモデルと diamond-Si との整合性の良し悪しはクラスターエネルギーに影響しないと示唆された。
2. Si と $D0_3$ 型 Cu_3Si における $\{100\}$ 面、 $\{110\}$ 面、 $\{111\}$ 面の界面エネルギーを計算した。すると $\{111\}$ の界面エネルギーが最も高く、 $\{100\}$ の界面エネルギーが最も低くなった。この結果は $\{100\}$ 面の界面エネルギーが他の面よりも低いため、 Cu_3Si が結晶成長する際には、 $\{100\}$ 面が多く作り、成長していくと示唆される。
3. Si 中に B を含んだ Cu クラスターのエネルギー計算を行った。すると Si と CuB で $D0_3$ 型を形成するモデルが一番安定となった。このことからはじめに Si と CuB が $D0_3$ 型を形成し、後に CuB の B が Cu に置換されることで $D0_3$ 型の Cu_3Si を析出すると示唆される。

以上が本計算より得られた知見である。

SiC 表面エネルギー計算より提案するマイクロパイプ生成モデル.

SiC の単結晶成長法として, Lely 法と MSE 法がある. Lely 法で成長させた SiC 単結晶には, マイクロパイプ欠陥が $\{0001\}$ 面上に多数確認されている. 一方 MSE 法で成長させた SiC 単結晶の $\{0001\}$ 面には, マイクロパイプ欠陥は無く, 平坦に成長している. このことから次に述べるようなマイクロパイプ欠陥生成モデルが考えられる.

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, 閉塞する.
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.

以下より本計算の内容を述べる. 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計算した. $\{0001\}$ 面の表面エネルギー計算については, まず, スラブモデルの表面の Si の被覆率を θ_{Si} として $\theta_{\text{Si}} = 1$, $\theta_{\text{Si}} = 1/2$, $\theta_{\text{Si}} = 0$ となるスラブモデルを作成した. また, SiC の $\{0001\}$ 面において, 3×3 の表面再構成を行った FT モデル, Starke モデルも作成し, 表面エネルギーを計算した.

1. $\{0001\}$ 面, $\{11\bar{2}0\}$ 面, $\{1\bar{1}00\}$ 面において, SiC の多形の違いによる表面エネルギーの大きな変化は見られなかった. この結果より, SiC では, 多形は表面エネルギーに影響しないことが示唆された.
2. $\{0001\}$ 面において, 再構成したモデルの方が再構成していないモデルよりも表面エネルギーが低かった. この結果より, SiC の $\{0001\}$ 面は精確な計算を行うには再構成を考慮しなければいけないことが示唆された.
3. Si-rich では, $\{0001\}$ 面の表面エネルギーが最も低く, $\{0001\}$ 面に直交する $\{11\bar{2}0\}$ 面, $\{1\bar{1}00\}$ 面より安定であることが示唆された. この結果は, Si-rich では, SiC は, $\{0001\}$ 面に直交する面より $\{0001\}$ 面の表面積を大きくするように結晶成長することが示唆された.
4. C-rich では, $\{0001\}$ 面の表面エネルギーが最も高く, $\{0001\}$ 面に直交する $\{11\bar{2}0\}$ 面, $\{1\bar{1}00\}$ 面より不安定であることが示唆された. この結果は, C-rich では, SiC は, $\{0001\}$ 面よりそれに直交する面の表面積を大きくするように結晶成長することが示唆された.

これらの計算結果より, マイクロパイプ欠陥生成モデルが成り立つことが示唆された.

参考文献

- [1] 由宇 義珍 著,『はじめてのパワーデバイス』, 森北出版, (2006)
- [2] Tairov Yu.M. and Tsvetkov V.F., Journal of Crystal Growth, **43**, 209(1978)
- [3] N. Ohtani, M.Katsuno, T. Fjimoto and H. Yashiro, *Silicon Garbide Recent Major Advances*, Springer-Verlag Berlin, 137(2004)
- [4] S. R. Nishitani and T. Kaneko, Journal of Crystal Growth,**310**, 1815(2008)
- [5] M. Volmer and A. Weber,Z. Phys.chem.,**119**, 277(1994)
- [6] R. Becker and W. Doring, Ann. Phys., **24**,719(1935)
- [7] Neudeck P.G., Powell J.A., IEEE Electron Device Letters, **15**, 63(1994)
- [8] Frank F.C., Acta Crystallographica,**4**,497 (1951)
- [9] Giocondi J., Rohrer G.S., Skowronski M.,Balakrishna V., Augustine G., Hobgood H.M., Hopkins R.H., Journal Crystal Growth, **181** ,351(1997)
- [10] Liliental-Weber Z., Chen Y., Ruvimov S., Swider W., Washburn J., Materials. Research Society Symposium Proceedings, **449**,417 (1997)
- [11] Pirouz P., Philosophical Magazine A **78**, 727(1998)
- [12] Heindl J., Strunk H.P., Heydemann V.D., Pensl G., Physica Status Solidi (a), **162**,251 (1997)
- [13] VASP the GUIDE, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>.
- [14] David S. Sholl and Janice A. Steckel, " *DENSITY FUNCTIONAL THEORY -A PRACTICAL INTRODUCTION-*", WILEY, (2009)
- [15] P. E. Blochl, Phys. Rev. B, **50**,17953(1994)
- [16] 大野裕,「欠陥反応制御による太陽電池シリコン結晶の高機能化をめざして」, 低炭素社会実現のための基盤材料創製研究事業に係る研究プログラム (2010)

- [17] 谷口僚,「第一原理計算による Si 中の Cu 析出物, 酸素原子の安定性」, (関西学院大学, 修士論文, 2012)
- [18] N. E. Christensen, Physical Review B, **32**, 207(1985)
- [19] K. Shirai, H. Yamaguchi, A. Yanase, and H. Katayama-Yoshida, J. Phys. Condens. Matter, **21**, 064249 (2009)
- [20] G.-X. Qian, R. M. Martin and D. J. Chadi, Phys. Rev. B, **38**, 7649 (1988)
- [21] 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)
- [22] Yun Li, Ling Ye, Xun Wang, Surface Science, **600**, 298(2006)

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なる有益なご指導及び丁寧な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，深く感謝致します。心より御礼申し上げます。

付 録 A 終状態クラスターモデルとエネルギー

本研究で計算した全ての終状態クラスターモデルの Cu の位置とクラスターエネルギーについて下記の表に示した.

表 A.1: クラスターサイズ $n=2$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
216	C,D	3.70	○
214	A,B	3.03	×
62	2A	3.83	○
215	B,D	2.88	○
63	A,D-typeA	2.97	○
63	A,D-typeB	3.14	○
216	2D	2.97	○

表 A.2: クラスターサイズ $n=3$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
213	3A	5.54	○
213	2A,B	4.70	×
214	2B,D	3.81	○
214	A,B,D	3.98	×
214	2A,D- $\{100\}$	2.97	○
214	2A,D- $\{110\}$	3.14	○
215	B,2D	3.43	○
215	A,2D	4.18	○
215	B,C,D	4.58	○
216	2C,D	5.58	○
216	3D	4.96	○

表 A.3: クラスターサイズ $n=4$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
212	4A	7.25	×
212	3A,B	6.67	×
213	3A,C	4.80	○
213	3A,B	5.50	×
214	A,B,2D	4.09	×
214	2A,2D	5.25	○
215	A,C,2D	5.26	○
215	A,3D	4.74	○
215	A,3C	4.04	○
216	C,3D	7.59	○
216	4C	6.57	○
216	4D	6.50	○

表 A.4: クラスターサイズ $n=5$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
213	2A,B,2D	4.70	×
213	3A,2B	5.83	×
214	A,B,3D	10.57	×
214	2A,C,2D	5.44	○
214	2B,3D	5.09	○
214	2B,3D(BDB)	5.02	○
214	2A,3D	5.71	○
215	B,C,3D	5.47	○
215	B,4D	4.85	○
215	A,4D	6.02	○

表 A.5: クラスターサイズ $n=6$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
212	3A,B,2D	6.36	×
212	2A,2B,2D	5.55	×
213	2A,B,3D	5.23	×
213	2A,B,C,2D	5.09	×
213	3A,3D	6.06	○
214	2B,4D(type A)	6.02	○
214	2B,4D(type B)	5.73	○
214	2A,2C,2D	6.47	○
214	2A,4D	6.11	○
215	B,C,4D{100}	6.95	○
215	B,C,4D{110}	6.92	○
215	B,2C,3D	7.44	○
215	B,3C,2D	7.87	○

表 A.6: クラスターサイズ $n=7$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
211	2A,3B,2D	6.64	×
211	3A,2B,2D	5.72	×
212	2A,2B,C,2D(type A)	5.79	×
212	2A,2B,C,2D(type B)	6.48	×
212	3A,B,C,2D(type A)	6.74	×
212	3A,B,C,2D(type B)	6.74	×
212	3A,B,3D	6.36	○
212	4A,3D	5.99	○
213	2A,B,2C,2D(type A)	6.05	×
213	2A,B,2C,2D(type B)	6.05	×
213	2A,B,C,3C(type A)	5.83	×
213	2A,B,C,3C(type B)	5.84	×
213	3A,4D	5.84	○
213	3B,4D	6.57	○
213	2B,5D	6.44	○
215	2B,C,4D	7.05	○

表 A.7: クラスターサイズ $n=8$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
210	4A,2B,2D	7.92	×
210	3A,3B,2D	7.71	×
211	3A,2B,C,2D	6.96	×
212	2A,2B,2C,2D(type A)	6.33	×
212	2A,2B,2C,2D(type B)	6.66	×
212	4A,4D	6.22	○
213	3A,C,4D{110}	6.84	○
213	3A,C,4D{100}	6.90	○
213	3B,5D	6.42	○
213	2B,C,5D	8.14	○
215	2B,6D	7.37	○

表 A.8: クラスターサイズ $n=9$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
211	3A,2B,2C,2D	6.81	×
211	2A,3B,2C,2D	7.07	×
212	4A,C,4D{100}	6.85	○
212	4A,C,4D{100}	7.45	○
212	4A,5D	7.06	○
212	4B,5D	7.55	○
212	2A,2B,2C,3D	7.94	×
212	2A,2B,3C,2D	7.55	×
212	4A,2C,3D	7.72	○
213	3B,6D	7.45	○
213	3B,C,5D	7.84	○
213	3A,3C,3D	9.35	○

表 A.9: クラスターサイズ $n=10$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
210	3A,3B,2C,2D	7.30	×
210	4A,2B,2C,2D	7.52	×
211	5A,C,4D	7.67	○
211	3A,2B,2C,3D	8.04	×
211	3A,2B,3C,2D	7.46	×
212	4A,2C,4D{100}	7.55	○
212	4A,2C,4D{100}(LR)	7.49	○
212	4A,2C,4D{110}	7.52	○
212	4A,C,5D	8.08	○
212	4A,3C,3D(RTF)	7.28	○
212	4B,6D(type A)	7.17	○
212	4B,6D(type B)	6.29	○
213	3B,7D	8.78	○
213	3B,C,6D	8.88	○

表 A.10: クラスターサイズ $n=11$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
212	4A,3C,4D(RTF)	8.73	○
212	4A,4C,3D	9.03	○
212	4A,2C,5D	9.08	○
212	4A,3C,4D(LRT)	8.67	○
211	4A,C,6D	8.55	○
212	4B,7D(type A)	7.45	○
212	4B,7D(type B)	9.90	○
211	5A,2C,4D	8.47	○
211	5A,3C,3D(type A)	8.29	○
211	5A,3C,3D(type B)	8.76	○
211	4A,B,3C,3D	8.18	×
210	3A,3B,3C,2D(type A)	7.57	×
210	3A,3B,3C,2D(type B)	8.10	×
210	3A,3B,2C,3D(type A)	8.41	×
210	3A,3B,2C,3D(type B)	8.11	×
209	4A,3B,2C,2D(type A)	8.10	×
209	4A,3B,2C,2D(type B)	9.19	×
209	3A,4B,2C,2D(type A)	7.85	×
209	3A,4B,2C,2D(type B)	9.19	×
212	4B,C,6D	7.77	○
212	5B,6D	7.51	○

表 A.11: クラスターサイズ $n=12$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
212	4A,4C,4D(111)	9.71	○
212	4A,4C,4D(LRTU)	9.91	○
212	4B,C,7D	8.92	○
212	4B,8D	8.59	○
211	5A,2C,5D	9.38	○
211	5B,C,6D(type A)	9.08	○
211	5B,C,6D(type B)	9.48	○
211	5B,7D(type A)	8.77	○
211	5B,7D(type B)	9.27	○
211	5B,7D(type C)	8.43	○
211	5B,7D(type D)	8.43	○
211	5A,7D	9.60	○
211	5A,3C,4D(type A)	9.37	○
211	5A,3C,4D(type B)	9.37	○
210	3A,3B,3C,3D(type A)	8.87	×
210	3A,3B,3C,3D(type B)	8.53	×
210	3A,3B,4C,2D	8.04	×
210	6A,2C,4D	9.15	○
209	4A,3B,3C,2D(type A)	7.88	×
209	4A,3B,3C,2D(type B)	9.54	×
209	3A,4B,3C,2D	8.38	×

表 A.12: クラスターサイズ $n=13$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
211	5B,C,7D	9.28	○
211	5B,8D(type A)	9.39	○
211	5B,8D(type B)	9.15	○
211	5B,8D(type C)	8.97	○
210	6A,7D	9.53	○
210	6B,7D	9.18	○
210	6A,2C,5D	9.80	○
210	6A,3C,4D	9.80	○
209	4A,3B,4C,2D	8.18	×
209	4A,3B,3C,3D	8.72	×
209	7A,2C,4D	9.86	○
208	5A,3B,3C,2D(type A)	8.18	×
208	5A,3B,3C,2D(type B)	8.59	×
209	4A,3B,3C,2D	8.12	×

表 A.13: クラスターサイズ $n=14$ のクラスターモデルとエネルギー.

Si 原子数	Cu-Site	ClusterEnergy [eV]	D0 ₃ 型
211	5B,9D(type A)	10.12	○
211	5B,9D(type B)	9.64	○
211	5B,9D(type C)	9.74	○
211	5B,C,8D(type A)	10.01	○
211	5B,C,8D(type B)	10.17	○
210	6B,8D(type A)	9.90	○
210	6B,8D(type B)	9.09	○
212	4A,4C,6D	12.42	○
208	4A,4B,3C,3D	8.63	×
207	4A,5B,3C,2D	9.10	×
208	4A,4B,4C,2D	8.23	×
209	7A,7D	9.57	○