

学位論文 博士 (理学)

立方晶炭化珪素中の不純物格子欠陥における
XPS 束縛エネルギーの第一原理的研究

2019 年度

慶應義塾大学大学院 理工学研究科

松島 直輝

目次

第 1 章	緒言	1
1.1	炭化珪素	1
1.2	X 線光電子分光	6
1.3	研究の動機: SiC 中不純物欠陥の XPS	8
1.4	本論文の構成	8
第 2 章	電子状態計算の理論	11
2.1	Hartree–Fock 法	12
2.2	密度汎関数法	15
2.3	混成汎関数法	21
2.4	結晶の全エネルギー計算	22
2.5	XPS 束縛エネルギー	24
2.6	擬ポテンシャル	26
2.7	形成エネルギー	29
第 3 章	計算モデル	33
3.1	計算条件	33
3.2	分子系での XPS 計算	34
3.3	欠陥モデル	36
3.4	欠陥系 XPS 束縛エネルギーのセルサイズ依存性	41
3.5	HSE06 混合汎関数によるテスト	41
第 4 章	XPS 束縛エネルギー	45
4.1	3C-SiC 中の p 型欠陥	45
4.2	3C-SiC 中の n 型欠陥	54
第 5 章	3C-SiC 中不純物格子欠陥の形成エネルギー	61

5.1	3C-SiC 中 B 欠陥の形成エネルギー	61
5.2	3C-SiC 中 Al の形成エネルギー	63
5.3	3C-SiC 中 N 欠陥の形成エネルギー	66
5.4	3C-SiC 中 P 欠陥の形成エネルギー	67
第 6 章	結言	71
補遺 A	HSE06 混成汎関数	73
A.1	Hartree-Fock 交換項の短距離部分	73
A.2	PBE96 交換汎関数の短距離部分	74
補遺 B	本文で用いた略語	77
参考文献		83

第 1 章

緒言

1.1 炭化珪素

炭化珪素 (SiC) は VI-VI 族化合物半導体である。バンドギャップの大きさや、熱伝導度の高さ、絶縁破壊電界の大きさから近年注目され、省エネルギーパワーデバイス向けの用途としての研究が進んでいる。これまでのパワーデバイスは主にシリコン (Si) で製造され、微細化技術などで性能を向上させてきたが、Si の物性値に起因する限界が近づいてきている。そのため SiC への期待は大きい。近年は工業製品への適用事例も増えてきており、N700S 系新幹線にも採用された [1]。

1.1.1 SiC の歴史

近年広まりつつある SiC であるが、その歴史は意外に古く、Acheson によって初めての合成が報告されたのは 1893 年であった [2, 3]。ただし、当時は研磨剤や耐火煉瓦用途であった。また、半導体の発光現象研究の初期にも登場している [4]。1907 年 Round は SiC に電流を流すことによる発光現象を報告している。その後、1927 年 Losev は鉱石検波器の実験中、SiC と金属のポイントコンタクトにおける発光現象を発見している。

電子材料として最初に注目を集めたのは 1950 年代である。Lely 法によって高純度の単結晶が生成されるようになると、当時主流であったゲルマニウムトランジスタの弱点である高温環境下用デバイス素材として注目を集めた。しかしながら、得られる単結晶が小さかったこと、Si を用いれば 120 度程度までは安定に動作することがわかり、Si が主に用いられるようになった。

1970 年代ごろより SiC はそのバンドギャップの広さから青色発光ダイオード基板として注目を集めた。1976 年、Suzuki らは液相成長させた SiC による青色発光ダイオードを報告している [5]。同 1976 年に現在でも主流である昇華法が開発され、高品質で大口

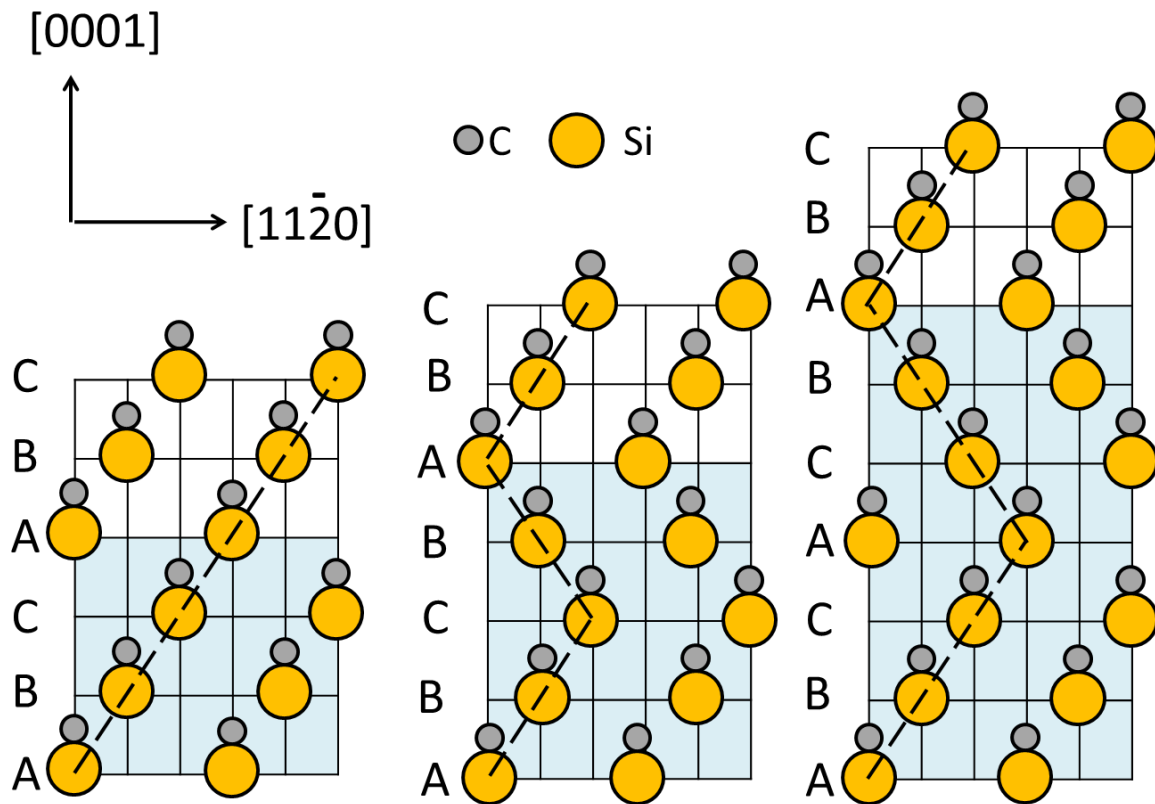


図 1.1 ポリタイプの模式図。左から 3C-、4H-、6H-と呼ばれる。3C-は ABC 積層、4H-は ABCB 積層、6H-は ABCACB 積層である。

径な SiC 基板が製造できるようになったことでさらに研究が進んだ。当時の窒化ガリウム (GaN) は p 型伝導を得ることが困難であったのに対し、SiC は p 型、 n 型いずれの伝導を得ることが可能であり、 p - n 接合といったデバイス構造の形成も容易であったため、最も有望視されていた [6]。1989 年、Cree 社が発売した世界初の商業青色発光ダイオードも SiC 製であった。その後しばらく、GaN による青色発光ダイオードが実用化されるまでは商業的に入手可能な青色発光ダイオードはすべて SiC 製であった [7]。しかしながら、SiC は間接ギャップ半導体であるため発光強度が弱く、直接ギャップである GaN にとって代わられることとなった。

1990 年代以降、結晶成長技術の進歩により再びパワーデバイスとして注目を集め始めた。長年の課題であった結晶のサイズは、現在直径 100mm のウェーハが主流であり、近年は 150mm にシフトしつつある [8]。今後、Si の物性値限界に近い領域から急速に置き換えが進んでいくだろう。

表 1.1 Si および SiC ポリタイプの物性値。値は参考文献 [9] から引用。

	Si	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
バンドギャップ (eV)	1.12	2.40	3.26	3.02
電子移動度 (cm ² /Vs)	1400	800	1000	400
正孔移動度 (cm ² /Vs)	471	40	115	101
絶縁破壊電界強度 (MV/cm)	0.25	2.1	2.2	2.5
熱伝導率 (W/cmK)	1.5	3.2	3.7	4.9

1.1.2 SiC の物性

SiC のよく知られた重要な特性はポリタイプと呼ばれる結晶多型である。ポリタイプとは結晶多型の中で 1 次元的な配列が異なるものをいう。SiC は 200 種類以上のポリタイプを持つことが知られている。代表的なものは図 1.1 に示した 3C-、4H-、6H-である。この 3C-や 4H-という表記は Ramsdell の表記法と呼ばれ、*c* 軸方向の Si-C ペアの積層周期と結晶系の頭文字からなっている。例えば 3C は ABC の 3 周期で立方晶^{*1}であり、4H は ABCB の 4 周期で六方晶である。Ramsdell の表記法を用いると GaAs などの閃亜鉛鉱構造は 3C-構造であり、GaN などのウルツ鉱構造は 2H-構造になる。

SiC のポリタイプは積層欠陥ではなく安定な結晶構造である。また、ポリタイプによりバンドギャップなどの物性値が異なるため、製造においてはポリタイプの制御が重要となる。代表的なポリタイプの物性値を Si と合わせて表 1.1 に示す。

SiC のポリタイプ中で、バンドギャップが最も小さいものは 3C-SiC であり、最大のものは 2H-SiC である。経験的に積層パターンの中に ABA のような折り返しが多いポリタイプほどバンドギャップが大きいことが知られている。この折り返しの多さはヘキサゴナリティと呼ばれる。近年、この理由は第一原理計算によって明らかになってきた [10]。SiC ポリタイプのような構造を持つ化合物半導体の伝導帯下端の波動関数は原子の周囲や結合の位置ではなく、結晶の隙間に大きな振幅を持つ。3C-構造の場合、この隙間は無限につながっている。しかしながら、前述の折り返しが存在すると、そこで隙間が途切れるために閉じ込めが起こりバンドギャップが大きくなる。2H-の場合、この途切れる間隔が最も短いために、バンドギャップが最も大きくなる。また、4H-SiC と 6H-SiC では隙間の長さは 4H-の方が短いため、バンドギャップが大きい。

デバイスへの応用が特に期待されている構造は 4H-SiC であるが、本研究で取り上げる

^{*1} 3C-は立方晶であるから *c* 軸方向という表現は厳密には正しくない。ここでは $\langle 111 \rangle$ 方向を *c* 軸として六方晶系とみなしている。

ポリタイプは3C-SiCである。3C-SiCは4H-SiCと比べてバンドギャップが小さいため、パワーデバイスの耐圧の観点からは不利であるが、低い電界強度で反転分布を作ることができる利点がある。また、3C-SiCは、電子の移動度が4H-SiCよりも小さいにもかかわらず、MOS構造における電子移動度は4H-SiCよりも大きくなることが知られている。この理由は、SiC/SiO₂界面近傍にある界面準位が、3C-SiCでは伝導帯内に位置するが、4H-SiCではバンドギャップ内に位置し、散乱を引き起こすからである [11]。本論文では、後述のSiC中のドーパントのXPS解析を行う第一ステップとして構造の簡単な3C-SiCを母体結晶として選んだ。

1.1.3 SiC結晶の製造法

SiCは天然には存在しない物質であるため、人工的に合成することでしか得られない。1983年に無水珪酸と炭素を高温で反応させることで生成する方法が初めて報告された。(Acheson法 [2])。現在、主流の製造法は昇華法と呼ばれる気相成長法である [12]。昇華法の模式図を図1.2(a)に示す。昇華法ではAcheson法で生成されたSiC粉を加熱し昇華させる。得られたSiとCからなる中間生成物の蒸気は上方にある種結晶に運ばれ、過飽和によって凝結する。この昇華法では結晶内部に大きな熱勾配が生じるために強い熱応力が発生し、転位等の欠陥の発生や割れの原因となる。特にこの点は、今後の大口径化において技術課題になると予測される。また、非常に高温になるため低温で安定なポリタイプの製造には不向きである。

近年、溶液成長の手法も検討されている [13]。SiCは常圧高温下では昇華する。また、Si融液への炭素の溶解度は低い。そのため、SiとCの濃度比が1対1のSiC融液による成長は原理的に不可能である。溶液成長法では黒鉛ルツボ内部のSi融液に種結晶を浸す。溶液成長法の模式図を図1.2(b)に示す。炭素はルツボから供給され、結晶界面付近を過飽和の状態にして結晶成長を行う。溶液成長法ではルツボ、結晶の回転や温度分布によって対流を制御し効率的に炭素を供給することが課題である。また、炭素の溶解度を上げるためにSi融液に遷移金属を添加する方法も提案されている。溶液成長法の利点は熱平衡状態に近い条件下での結晶成長が可能なことである。また、昇華法に比べて低温での成長が可能であるため低温で安定なポリタイプの製造にも向いている。

もうひとつの結晶育成手法としてガス成長法がある [14, 15]。ガス成長法は非常に高温で行われる気相成長法の一つである。ガス成長法の模式図を図1.2(c)に示す。昇華法では開始時に炉内に仕込まれた粉末原料よりSiとCが供給されるため、育成中に供給比率を調整することは原理的に不可能である。また、育成が進むにつれて原料が消費され、供給比率が変化していく。これに対し、ガス成長法では原料ガスを外部より供給して結晶育成を行う。成長条件の調整が容易であることに加えて、連続的なガス供給が可能であるた

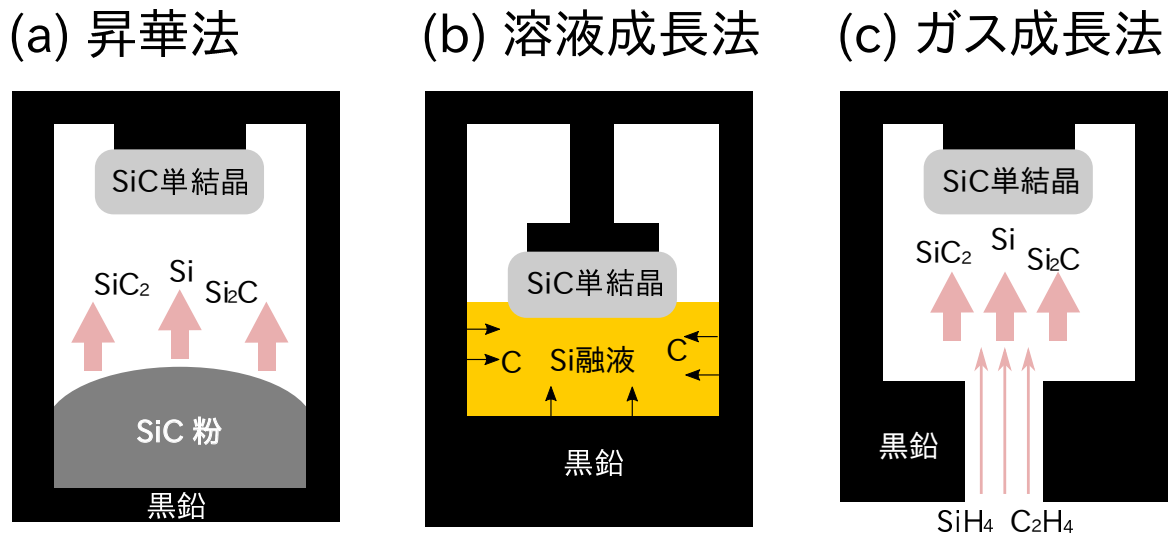


図 1.2 SiC 結晶の成長法 (a) 昇華法は SiC の粉末を加熱、昇華させることによって Si、C からなる蒸気を供給し成長させる。(b) 溶液成長法は SiC を Si 融液に浸すことで成長させる。C は黒鉛ルツボより供給される。(c) ガス成長では原料ガスを直接供給するため昇華法より細かく成長条件を調整することができる。

め生産性の向上も見込める。

1.1.4 SiC へのドーピング

SiC は VI-VI 型化合物半導体であるから、伝導率制御のためにドーピングされる元素は p 型では III 族元素であるホウ素 (B) とアルミニウム (Al)、 n 型では V 族元素である窒素 (N) とリン (P) である。ガリウムとヒ素も用いることができるが、イオン化エネルギーが高く固溶限が低いことからあまり用いられない [16]。

Al と B は Si と置換してアクセプターとなる。 p 型ドーパントとしてよく用いられる元素は Al である。B はアクセプター準位が Al より深いためあまり用いられない [17]。しかし、B はその準位の深さから高圧デバイスで用いられるガードリングと呼ばれる構造を形成する用途で用いられる [18]。ガードリングはデバイス中で電界集中を緩和するためにリング状の p 型注入領域を形成する手法である。また、SiC 中で B は拡散が速く、その拡散過程については多くの報告がある [19, 20, 21]。B に由来する深い準位として D センターが良く知られている。D センターは C と B をコドーブすると発生を抑えられることが知られている [22]。原因となる欠陥構造は C を置換した B または炭素空孔の隣の Si を置換した B と考えられている [17]。

N は C と置換し、P は Si と置換することでドナーとなる。N は Si 中では電氣的に活性なドーパントとして用いることはできないが、SiC 中では主に用いられるドーパントで

ある。SiC 中の N はドーピングを増やしていくと P よりもキャリア濃度が飽和しやすいことが知られている。3C-SiC においては $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ でキャリア濃度が飽和することが報告されている [23]。

P は N より高濃度までドーピングできることが知られており 10^{20}cm^{-3} オーダーのキャリア濃度が報告されている [24, 25]。P は N に比べて質量が大きいためイオン注入時のダメージが大きい。そのため、フォスフィンガスと共に気相成長させることも検討されている。近年、気相成長法によって $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の濃度までドーピングされた SiC が 100 % 電氣的に活性化したとの報告もなされている [26]。

1.2 X 線光電子分光

X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) は試料に X 線を照射し、光電効果によって放出される電子の運動エネルギー E_{kin} を分析する手法である。入射される X 線の周波数を ν 、放出される電子の試料内部での束縛エネルギーを E_{b} 、試料の仕事関数を ϕ とすると、この現象におけるエネルギーの収支は

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{b}} - \phi, \quad (1.1)$$

と解釈される。ここで h は Planck 定数である。入射 X 線のエネルギー $h\nu$ を一定にして E_{kin} を測定することで E_{b} の分布を調べることができる。

光電子が原子の内殻準位より放出されたものであれば、内殻軌道は原子種に固有の束縛エネルギーを持っているため、原子種の同定や存在比率を調べることが可能になる。また、内殻準位は周囲の原子がつくるポテンシャルや、周囲の価電子の状態から影響を受ける。そのため、XPS では原子の結合状態やイオン価数といった原子の置かれた環境を反映したスペクトルピークのシフトを測定することができる。しかし、スペクトル線がどのようにシフトするかを予測することは簡単ではない。

1.2.1 半導体中格子欠陥系の XPS

半導体はドーパント不純物を添加すると電気伝導率が変化し、 p 型、 n 型の領域を組み合わせ、多様な半導体デバイスが製造されている。近年、デバイスの微細化や低抵抗率化の要求からドーパントが高濃度化している。高濃度の不純物は従来の低濃度では見られなかった挙動を示すことが知られている。

結晶の格子欠陥の構造を調べる手法として本研究で取り扱う XPS 以外にも赤外吸収・ラマンスペクトル、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) といった手法が挙げられる [27]。これらの手法は欠陥の形状を直接観測できないため、仮定された欠陥構造に対する理論計算を行い測定値と欠陥構造の対応を調べなくてはならない。

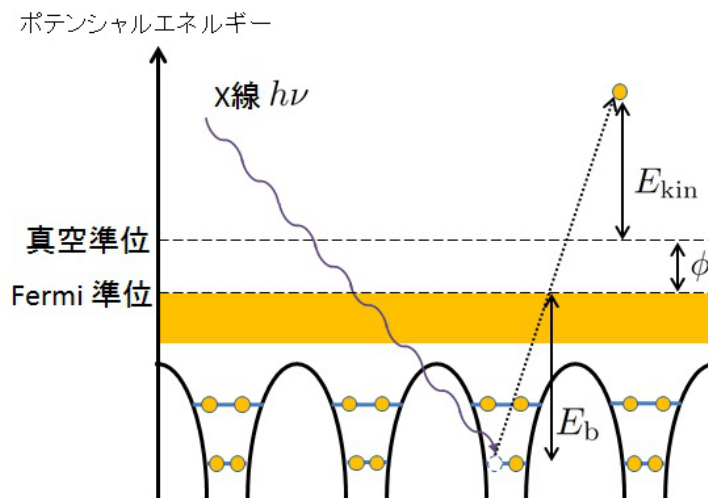


図 1.3 XPS の模式図

XPS は表面近傍数 nm 程度の深さの領域で測定可能である。そのため、スパッタリングを組み合わせると深さ方向の分布を調べることが可能である。また、XPS は周囲の電子状態を反映することから、結合状態や価数の情報を得ることができる。

実験では格子欠陥を構成する原子の数が母結晶原子の数に比べて少ないため、得られる信号強度が弱い。特に、不純物欠陥の場合、不純物原子数が少ないことに加え、デバイスに悪影響を与える欠陥構造は安定な構造に比べてさらに数が少なくなる。その対策として Si 中不純物欠陥の XPS では、Super Photon ring-8 GeV (SPring8) から供給される高強度の入射 X 線を用いることで、信号強度を補っている [28, 29, 30]。

1.2.2 XPS の理論計算

密度汎関数法による XPS スペクトルの理論計算は、分子および高分子 [31, 32]、固体表面系 [33] を対象として 1990 年代から行われていたが、格子欠陥系では信頼性のある計算はほとんど報告されて来なかった。格子欠陥の計算では、周期的境界条件下で大きなスーパーセルに欠陥モデルを埋め込む手法がよく用いられる。この手法では欠陥モデル間を比較する際に境界条件を統一することが難しい。そのため、非常に大きなスーパーセルを用いる必要がある。この境界条件が適切に統一されていないと信頼性のある結果を得ることが出来ず、誤った結論が得られることもある。以下に実例を上げる。

1993 年 Mizushima らは Si 基板に $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ から $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ の面密度で B イオンの注入を行い、 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 以上で欠陥回復の熱処理なしに電気抵抗率が低下することを報告した [34]。 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ のイオン注入をしたサンプルは、XPS および FTIR の測

定から、二十面体 B_{12} に由来すると考えられるピークが観測された。この B_{12} は 2 個の正孔を放出すると推測された。後に Yamauchi らの第一原理計算によって B_{12} は正孔を 2 つ放出し [35]、FTIR のスペクトルを再現 [36] することが確認された。ところが 2005 年、Mizushima らの実験による XPS スペクトルのピークは八面体 B_6 であるとの計算結果が報告された [37]。しかし、この計算では境界条件の設定に問題があった。この計算はスーパーセル法ではなく、クラスターモデルと呼ばれる水素終端された Si の球体の中心に B を埋め込む方法で行われていたが、八面体 B_6 のみ小さいクラスターで計算したために、偶然、八面体 B_6 のピークが二十面体 B_{12} の値と近くなっていた。Yamauchi らの正確に境界条件を統一した計算により、XPS ピークは二十面体 B_{12} に対応し、八面体 B_6 に対応するピークは存在しないことが明らかになった [38]。

1.3 研究の動機: SiC 中不純物欠陥の XPS

SiC は今後発展の見込まれる素材であると考えられるが、欠陥の挙動には不明なことも多い。これまで SiC 中欠陥についての研究では欠陥の構造に着目した研究は少なく、キャリアのライフタイムを縮める欠陥準位に着目した研究が多い。そのため、SiC 中不純物格子欠陥に対して XPS 測定を行った報告は非常に少ない。1.1 節で述べた通り、近年の SiC 技術の進歩により、SiC はデバイスとして用いられるようになっており、今後さらに研究が進むことが予想できる。1.2 節で述べたように、高輝度放射光施設の利用によって不純物格子欠陥の XPS 解析が可能になってきたこともあり、SiC においても XPS 測定が今後行われることが期待される。本研究は SiC において XPS 測定が行われた際のスペクトルピークの予測値を与えるものである。

また 1.2.2 節で述べたように格子欠陥系の XPS 計算は非常に大きなスーパーセルが必要であるため、近年の計算機の発達によってようやく実用的な段階に入ってきた。本研究で得られる XPS 計算における知見は、今後他の化合物半導体や他の物質系で XPS 計算が行われる際の理解の手助けになることが期待できる。

1.4 本論文の構成

本論文は 6 つの章と 2 つの補遺からなる。本章第 1 章では研究の背景となる SiC と XPS の概要を説明し、本研究の動機について述べた。第 2 章では第一原理 XPS 計算とその解釈ために必要な電子状態計算の理論について説明する。第 3 章では 3C-SiC 中の不純物格子欠陥について行った計算条件について説明する。さらにバンドギャップ再現性の良い HSE06 混成汎関数を用いて、本研究で用いる一般化勾配近似 (GGA) PBE96 の精度を検証する。第 4 章では 3C-SiC 中の不純物格子欠陥の XPS 束縛エネルギーについて

の解析を行った結果について述べる。B を含む欠陥では 3C-SiC と Si の XPS 束縛エネルギーの比較を行い、化合物半導体系における XPS 束縛エネルギーの特徴について議論を行う。第 5 章では 3C-SiC 中の不純物格子欠陥の形成エネルギーを計算し、構造予測とそこから得られる XPS スペクトルピークの位置について解析を行った結果について述べる。最終第 6 章でまとめを述べる。

本研究では HSE06 混成汎関数の実装を行った。その実装に必要となる数式について補遺 A で述べる。補遺 B は本文内で用いた略語の一覧である。

第 2 章

電子状態計算の理論

物理や化学の問題として物質内部の電子状態を考えると、その基礎となる方程式を厳密に書き下すことは難しいことではない。原子核の位置を固定した場合、 N 電子系の Schrödinger 方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right) \Psi(\{\mathbf{r}\sigma\}) = \epsilon \Psi(\{\mathbf{r}\sigma\}), \quad (2.1)$$

となる。ここで \hbar は換算 Planck 定数、 m_e は電子の質量、 e は素電荷、 ϵ_0 は電気定数、 \mathbf{r}_i は i 番目の電子の位置、 M は原子の数、 \mathbf{R}_I は I 番目の原子核の位置、 Z_I は I 番目の原子核の原子番号である。また、 Ψ は N 電子波動関数であり、 $\{\mathbf{r}\sigma\}$ は N 電子の空間座標とスピン座標である。左辺第 1 項は電子の運動エネルギー、第 2 項は電子間の Coulomb 相互作用、第 3 項は電子と原子核の Coulomb 相互作用である。しかし、一般にこの式 (2.1) を厳密に解くことはできず、数値的にも計算量の問題として難しい。数電子系であっても困難であり、巨視的な物質の性質を調べるために必要な電子数の問題を解くことは現実的ではない。そこで種々の近似方法が提案されてきた。この章では Hartree–Fock 法と密度汎関数法について説明する。その後、局所密度近似および一般化勾配近似の弱点を補うために一部 Hartree–Fock の交換項を混合する混成汎関数について説明する。

以降、特に断りがない限り原子単位系を用いる。原子単位系には Hartree 原子単位系と Rydberg 原子単位系がある。Hartree 原子単位系では質量の単位を m_e 、長さの単位を Bohr 半径 a_0 、電荷の単位を素電荷 e 、エネルギーの単位を水素 $1s$ 状態のイオン化エネルギーの 2 倍とする。Rydberg 原子単位系では質量の単位を $2m_e$ 、長さの単位を Bohr 半径 a_0 、電荷の単位を $e/\sqrt{2}$ 、エネルギーの単位を水素 $1s$ 状態のイオン化エネルギーとする。本論文では主に Hartree 原子単位系を用いるが、議論の中で次元をはっきり示した

い場合には \hbar などを明示する場合もある。

2.1 Hartree–Fock 法

Hartree–Fock 法では N 電子系の問題を、本来、 $3N$ 次元上の多体波動関数を N 個の一電子軌道からなる 1 個の Slater 行列式に制限するという近似を行う。この制限のために探索を行う空間が限定され、計算量が削減される。また、Slater 行列式によって近似された波動関数は交換による反対称性を満たすため、Pauli の排他律に由来する交換相互作用を自然に取り入れることが可能となる。

2.1.1 Slater 行列式

まず、1 つの電子が占める軌道という概念を導入し、その 1 電子軌道を $\psi(\mathbf{r}\sigma)$ と書くことにする。Hartree–Fock 法では N 個の規格直交化された ψ の組を用いて、 N 電子系の波動関数を以下のような行列式で近似する。

$$\begin{aligned} \Psi(\{\mathbf{r}\sigma\}) &\approx \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1\sigma_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2\sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N\sigma_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N\sigma_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi(\{\mathbf{r}\sigma\})]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

これを Slater 行列式と呼ぶ。係数 $1/\sqrt{N!}$ は規格化のための係数である。ここで、 $\mathbf{r}_i\sigma_i$ と $\mathbf{r}_j\sigma_j$ の入れ替えを考えると、行列式の性質により符号が反転する。このため式 (2.2) は波動関数の反対称性を満たしていることがわかる。また、 $\mathbf{r}_i\sigma_i = \mathbf{r}_j\sigma_j$ であれば、(2.2) は行列式の性質から 0 になり、その点 $\{\mathbf{r}\sigma\}$ には電子が存在しないことになる。これは Pauli の排他律に対応している。

2.1.2 Hartree–Fock 方程式

N 電子系の Hamiltonian を

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \\ &= \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{1}{r_{i,j}}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

とする。ここで

$$h(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i),$$

$$r_{i,j} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|,$$

である。また V_{ext} は外部ポテンシャルであり、原子核などがつくる Coulomb ポテンシャルを想定している。

この Hamiltonian の期待値を Slater 行列式による波動関数 (2.2) を用いて計算すると、

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(\mathbf{r}\sigma) | h(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}\sigma) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left\langle \psi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1) \psi_j(\mathbf{r}_2\sigma_2) \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1) \psi_j(\mathbf{r}_2\sigma_2) \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left\langle \psi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1) \psi_j(\mathbf{r}_2\sigma_2) \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi_j(\mathbf{r}_1\sigma_1) \psi_i(\mathbf{r}_2\sigma_2) \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.4)$$

となる。右辺第 1 項は一体相互作用部分である。第 2、第 3 項は 2 体の相互作用部分であり、それぞれ Coulomb 項、交換項と呼ばれる。この式を規格化直交条件 $\langle \psi_i(\mathbf{r}\sigma) | \psi_j(\mathbf{r}\sigma) \rangle = \delta_{i,j}$ の下に $\psi_i^*(\mathbf{r}\sigma)$ で変分を取ると、

$$\begin{aligned} &\left(h(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \sum_{\sigma'} \int d\Omega' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}'\sigma') \psi_j(\mathbf{r}'\sigma')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \psi_i(\mathbf{r}\sigma) \\ &\quad - \sum_{j=1}^N \sum_{\sigma'} \int d\Omega' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}'\sigma') \psi_j(\mathbf{r}\sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}'\sigma') \\ &= \sum_{j=1}^N \psi_j(\mathbf{r}\sigma) \varepsilon_{ji}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

を得る。 $d\Omega' = dx'dy'dz'$ であり、微小体積を表す。ここで ε_{ji} は Hermite 行列であるから、被占有軌道内のユニタリ行列 U を用いて対角化が可能である。 ψ についてユニタリ変換

$$\psi'_i(\mathbf{r}\sigma) = \sum_{j=1}^N \psi_j(\mathbf{r}\sigma) U_{ji}, \quad (2.6)$$

を考え、 $\varepsilon_{j,i}$ を対角化するユニタリ行列によってユニタリ変換すると、

$$\begin{aligned} & \left(h(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \sum_{\sigma'} \int d\Omega' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}'\sigma')\psi_j(\mathbf{r}'\sigma')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) \psi_i(\mathbf{r}\sigma) \\ & - \sum_{j=1}^N \sum_{\sigma'} \int d\Omega' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}'\sigma')\psi_j(\mathbf{r}\sigma)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}'\sigma') \\ & = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}\sigma), \end{aligned} \quad (2.7)$$

を得る。この式を正準形 Hartree–Fock 方程式と呼び、 ε_i を軌道エネルギーと呼ぶ。

ここで、Coulomb 項と交換項において $j = i$ の場合を考えると、

$$\sum_{\sigma'} \int d\Omega' \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}'\sigma')\psi_i(\mathbf{r}'\sigma')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}\sigma) - \sum_{\sigma'} \int d\Omega' \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}'\sigma')\psi_i(\mathbf{r}\sigma)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}'\sigma') = 0 \quad (2.8)$$

となる。この $j = i$ 項は電子の自分自身との相互作用に対応している。Hartree–Fock 方程式にはこのような非物理的な自己相互作用効果は入っていないことがわかる。

2.1.3 Koopmans の定理

ここでは正準形 Hartree–Fock 方程式の軌道エネルギーの物理的な意味について考える。 N 電子系から k 番目の電子を抜き取った後の波動関数を $|\Psi_{-k}\rangle$ と書くことにする。ただし、電子が抜き取られたことによる他の電子の 1 電子状態の変化はないものとする。 N 電子系の全エネルギー式 (2.4) を $E[N]$ と書くことにすると、 k 番目の電子が抜き取られた後の $N - 1$ 電子系のエネルギー $E[N - 1]$ は

$$\begin{aligned} E[N - 1] &= \langle \Psi_{-k} | H | \Psi_{-k} \rangle \\ &= \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^N \langle \psi_i(\mathbf{r}\sigma) | h(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}\sigma) \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i,j \neq k)}}^N \left\langle \psi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_j(\mathbf{r}_2\sigma_2) \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_j(\mathbf{r}_2\sigma_2) \right\rangle \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i,j \neq k)}}^N \left\langle \psi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_j(\mathbf{r}_2\sigma_2) \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi_j(\mathbf{r}_1\sigma_1)\psi_i(\mathbf{r}_2\sigma_2) \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.9)$$

となる。この $E[N]$ と $E[N - 1]$ の差を取ると

$$\begin{aligned}
 E[N] - E[N - 1] &= \langle \psi_k(\mathbf{r}\sigma) | h(\mathbf{r}) | \psi_k(\mathbf{r}\sigma) \rangle \\
 &+ \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1) \psi_k(\mathbf{r}_2\sigma_2) \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1) \psi_k(\mathbf{r}_2\sigma_2) \right\rangle \\
 &- \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1) \psi_k(\mathbf{r}_2\sigma_2) \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi_k(\mathbf{r}_1\sigma_1) \psi_i(\mathbf{r}_2\sigma_2) \right\rangle, \\
 &= \varepsilon_k
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

となり、 $-\varepsilon_k$ は電子を抜き取るために必要なエネルギー、つまりイオン化エネルギーの意味を持つ。ただし、電子が抜き取られることに伴って他の電子の波動関数が変化する効果は入っていないことに注意しなくてはならない。実際は、この変化が観測される束縛エネルギーに大きな影響を与えることが知られている。

2.2 密度汎関数法

密度汎関数法では $3N$ 次元変数の複素関数の問題を 3 次元の密度分布の問題に変換する。探索を行う次元が減少することにより、計算量が大幅に削減される。この対応は基底状態においてのみ成立する。さらに、問題を有効ポテンシャル中の互いに相互作用しない系の問題に置き換える。基底状態の全エネルギーを電子密度の汎関数として構成するため、密度汎関数法と呼ばれる。

2.2.1 Hohenberg–Kohn の定理

Hohenberg–Kohn の定理では外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ とその中で相互作用する電子系の電子密度 $n(\mathbf{r})$ についての関係を与える [39]。

定理 1

外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 中で相互作用している電子系に対して、ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は基底状態の電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ によって、定数を除いて一意に決まる。ただし、基底状態は非縮退であるとする。

定理 1 より、密度 $n(\mathbf{r})$ を与えると、それを基底状態密度とするような外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, [n(\mathbf{r})])$ が一意に決まる。さらに、その外部ポテンシャルを用いた Schrödinger 方程式を解くことで、 $n(\mathbf{r})$ を与える基底状態の波動関数 $|\Psi_0[n(\mathbf{r})]\rangle$ が決まる。ただし、 $n(\mathbf{r})$ は何らかの外部ポテンシャルによる Hamiltonian の基底状態の密度分布に限る。こ

れを V -表示可能性と呼ぶ。

この波動関数を用いてエネルギー汎関数 $E_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$ を

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] &= \langle \Psi_0[n(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{V}_{\text{int}} + V'_{\text{ext}} | \Psi_0[n(\mathbf{r})] \rangle \\ &= T[n(\mathbf{r})] + E_{\text{int}}[n(\mathbf{r})] + \int d\Omega V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \\ &= F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] + \int d\Omega V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.11)$$

で定義する。ここで、 \hat{T} は運動エネルギー演算子、 \hat{V}_{int} は電子-電子相互作用ポテンシャル演算子、 $T[n(\mathbf{r})]$ は運動エネルギー、 $E_{\text{int}}[n(\mathbf{r})]$ は電子-電子相互作用エネルギーである。この $E_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$ について次の定理が成り立つ。

定理 2

$V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ を使った N 電子系 Hamiltonian の基底状態エネルギーを E'_0 とし、その密度分布を $n'_0(\mathbf{r})$ とする。 V -表示可能な N 電子系の密度分布 $n(\mathbf{r})$ に対して

$$E_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] \geq E_{\text{HK}}[n'_0(\mathbf{r})] = E'_0, \quad (2.12)$$

が成立する。等号が成立するのは $n(\mathbf{r}) = n'_0(\mathbf{r})$ のときであり、エネルギー汎関数の最小値を与える。

Hohenberg-Kohn の定理では、密度分布には何らかの外部ポテンシャルによる Hamiltonian の基底状態の密度分布であること (V -表示可能性) が要請されている。しかしながら、ある密度が V -表示可能か判定することは簡単な問題ではない。また、一見何らかの外部ポテンシャルの基底状態の密度分布であるように見えるが、 V -表示可能ではない密度分布が存在することも知られている [40]。更に、縮退した基底状態についても取り扱うことができない。そこでこれらの問題を回避するために Levy と Lieb によって提案された方法 [41, 42] では下記のように最小化の手続きを 2 段階に分けて行う。

$$F_{\text{LL}}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{\text{int}}) | \Psi \rangle, \quad (2.13)$$

$$E_{\text{LL}}[n] = F_{\text{LL}}[n] + \int d\Omega V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

基底状態を求めるため E_{LL} を密度 $n(\mathbf{r})$ について最小化をおこなう。その際、同じ密度 $n(\mathbf{r})$ を与える多体波動関数 Ψ の集合について考え、その中で $\langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{\text{int}}) | \Psi \rangle$ の最小化を行う。 $n(\mathbf{r})$ は何らかの反対称化された N 電子系の波動関数に対して定義されている。そのような密度を N -表示可能な密度と呼ぶ。

2.2.2 Kohn-Sham 補助系

Kohn-Sham の方法では、相互作用のある N 粒子多体問題を、相互作用しない N 個の独立粒子が位置 \mathbf{r} とスピン σ に対する有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r})$ 中を運動する問題に置き換えることができると仮定する [43]。上向き、下向きのスピンの粒子数をそれぞれ N^{\uparrow} 、 N^{\downarrow} とすると、置き換えた補助系の Hamiltonian \hat{H}_s は*1

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \nabla_i^2 + \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}_i), \quad (2.15)$$

であり、基底状態の密度 $n(\mathbf{r})$ は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2, \quad (2.16)$$

となる。ここで ψ_i は 1 体の Hamiltonian $\hat{h}^{\sigma}(\mathbf{r})$ の固有関数

$$\hat{h}^{\sigma}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}\sigma) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}\sigma) = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i(\mathbf{r}\sigma), \quad (2.17)$$

である。この相互作用しない粒子系の基底状態の密度は相互作用のある粒子系の基底状態のものと同じであるとする。

独立粒子の運動エネルギー T_s は

$$\begin{aligned} T_s &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i(\mathbf{r}\sigma) | \nabla^2 | \psi_i(\mathbf{r}\sigma) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d\Omega |\nabla \psi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2, \end{aligned} \quad (2.18)$$

であり、電子密度 $n(\mathbf{r})$ のつくる古典的な Hartree 相互作用エネルギーを

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \iint d\Omega d\Omega' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.19)$$

で定義する。

Kohn-Sham の方法では Hohenberg-Kohn エネルギー汎関数の表式 (2.11) を

$$E_{\text{KS}}[n] = T_s[n] + \int d\Omega V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (2.20)$$

*1 s は独立な 1 粒子問題であることを示す。

とする。ここで、独立粒子の運動エネルギー汎関数 $T_s[n]$ は密度の汎関数になっている。Hohenberg–Kohn の定理 1 より密度からポテンシャルを求めることができ、そのポテンシャルを用いた Hamiltonian の固有関数から式 (2.18) で T_s を計算することができるため、密度の汎関数とみなすことができる。また、 $E_{xc}[n]$ は交換相関エネルギーと呼ばれ、

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (E_{\text{int}}[n] - E_{\text{Hartree}}[n]), \quad (2.21)$$

である。右辺の第 1 項は相互作用のある系の運動エネルギー T と相互作用のない系の運動エネルギー T_s との差であり、第 2 項は相互作用のある系での電子–電子相互作用エネルギー E_{int} と密度 n の系の古典的な Coulomb 相互作用エネルギーとの差である。つまり、 $E_{xc}[n]$ は相互作用のある系での交換、相関といった多体効果を表している。もし、厳密な $E_{xc}[n]$ の表式が得られれば多体系の基底状態を厳密に求めることができる。

Kohn-Sham 方程式

E_{KS} を波動関数について変分をとる。規格化直交条件 $\langle \psi_i(\mathbf{r}\sigma) | \psi_j(\mathbf{r}\sigma) \rangle = \delta_{i,j}$ を課して

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}\sigma)} \left\{ E_{\text{KS}} - \sum_{\sigma'=\uparrow,\downarrow} \sum_{i,j=1}^{N^{\sigma'}} \varepsilon_{i,j}^{\sigma'} [\langle \psi_i(\mathbf{r}'\sigma') | \psi_j(\mathbf{r}'\sigma') \rangle - \delta_{i,j}] \right\} \\ &= \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}\sigma)} + \left[\frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}\sigma)} - \sum_{j=1}^{N^{\sigma}} \varepsilon_{i,j}^{\sigma} \psi_j(\mathbf{r}\sigma) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (2.22)$$

ここで

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}\sigma)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}\sigma), \quad (2.23)$$

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}\sigma)} = \psi_i(\mathbf{r}\sigma), \quad (2.24)$$

であり、Lagrange の未定乗数 $\varepsilon_{i,j}^{\sigma}$ は Hermite であるから適当なユニタリ変換を施すことにより、Schrödinger 型の方程式

$$(\hat{H}_{\text{KS}} - \varepsilon_i^{\sigma}) \psi_i(\mathbf{r}\sigma) = 0, \quad (2.25)$$

が得られる。 ε_i^{σ} は固有値になり、

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}}^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{KS}}^{\sigma}(\mathbf{r}) &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.27)$$

である。これを Kohn-Sham 方程式と呼ぶ。

Janak の定理

Kohn-Sham 方程式の固有値の意味を見るために、スピンの σ である電子の i 番目の軌道占有数 $f_{i,\sigma}$ ($0 \leq f_{i,\sigma} \leq 1$) を導入する。スピン σ の電子は N^σ 個であるから $1 \leq i \leq N^\sigma$ で $f_{i,\sigma} = 1$ 、 $i > N^\sigma$ で $f_{i,\sigma} = 0$ である。全エネルギーは

$$E_{\text{KS}}[n] = T_s[n] + \int d\Omega V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{xc}}[n], \quad (2.28)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{\infty} f_{i,\sigma} |\psi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2, \quad (2.29)$$

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^{\infty} f_{i,\sigma} \langle \psi_i(\mathbf{r}\sigma) | \nabla^2 | \psi_i(\mathbf{r}\sigma) \rangle, \quad (2.30)$$

と書き直される。エネルギーを i 番目の軌道の占有数 $f_{i,\sigma}$ で偏微分すると、

$$\frac{\partial E_{\text{KS}}}{\partial f_{i,\sigma}} = \frac{1}{2} \langle \psi_i(\mathbf{r}\sigma) | \nabla^2 | \psi_i(\mathbf{r}\sigma) \rangle \quad (2.31)$$

$$+ \int d\Omega V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) |\psi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2 + \left[\frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] |\psi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2 = \varepsilon_i^\sigma, \quad (2.32)$$

となる [44]。これは Hartree–Fock 法の場合と異なり、系への電子の付加、除去といった物理的な過程に即したエネルギーの変化と考えることはできない。

2.2.3 交換相関汎関数

Kohn-Sham の方法では相互作用する粒子の多体問題を相互作用しない独立粒子の問題に置き換えた。しかし、多体問題の交換、相関といった効果を交換相関汎関数 $E_{\text{xc}}[n]$ に押し込めただけであり、多体問題としての複雑さは何も変わっていない。そのため、この部分を精度よく近似することで問題を取り扱いやすい形にする必要がある。

局所密度近似 (LDA)

各空間座標での交換相関エネルギー密度をその座標位置の電子密度が一様に全空間を満たしているときの電子ガスと同じとする近似を局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA)、特にスピンを考慮した場合は局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation: LSDA) と呼ぶ。つまり、密度 n の一様電子ガスの交換相関エ

エネルギー密度を $\epsilon_{xc}^{\text{unif}}(n^\uparrow, n^\downarrow)$ とすると、

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{LSDA}}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d\Omega n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{unif}}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) \\ &= \int d\Omega n(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{\text{unif}}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{\text{unif}}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))], \quad (2.33) \end{aligned}$$

とする。この表式は位置 \mathbf{r} に存在するスピン σ の電子密度がつくる交換相関正孔と $n(\mathbf{r})$ との Coulomb 相互作用であるとして定式化することができる。

L(S)DA は大胆な近似であるが、良い近似になっていることが知られている。その理由としては

1. 交換相関エネルギーは交換相関正孔の角度平均にしか依らない。
厳密な計算と局所密度近似の結果を比較すると交換相関正孔の詳細な形は異なっているが、角度平均はよく似ている。
2. 交換相関正孔の総和則を満たしている。
交換相関正孔を積分するとちょうど 1 になる。

ためと言われている [45, 46]。

LDA は分子の結合長さや結合角、赤外振動数などを数 % 以内の精度で再現する。ただし、結合長を短めに評価する傾向がある。結晶の格子定数や弾性率、フォノン周波数もよく再現する。その一方で、LDA にはいくつか問題点があることも知られている。例えば、分子の結合エネルギーや固体の凝縮エネルギーを過大評価する傾向があること、鉄の基底状態は本来強磁性 bcc であるが、常磁性 fcc とすること、さらに、半導体や絶縁体のバンドギャップを過小評価することが挙げられる [47]。

LDA において、相関部分については厳密な表式は存在しない。そのため、相関部分についてはいくつかの表式が提案されている。固体物理分野では Perdew と Zunger が提案した PZ81 [48]、量子化学分野では Vosko、Wilk、Nusair が提案した VWN [49] がよく用いられる [50]。

一般化勾配近似 (GGA)

LDA では局所密度のみを考慮していたが、密度勾配を取り入れたものが一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) である。GGA では交換相関汎関数は LDA の表式 (2.33) を修正し

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d\Omega n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{unif}}(n) F_x(s) + \int d\Omega n(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{\text{unif}}(n) + H(r_s, \zeta, t)], \quad (2.34)$$

の形式で密度勾配の効果を取り込む。 s は Fermi 波数 $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ でスケールされた密度勾配の無次元パラメータで

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}, \quad (2.35)$$

であり、 r_s は密度の局所的な値での平均電子間距離 $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$ 、 ζ はスピン分極率 $\zeta = (n^\uparrow - n^\downarrow)/n$ 、 t は Thomas–Fermi 遮蔽波数 $k_{TF} = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ (a_0 は Bohr 半径) でスケールされた密度勾配の無次元パラメータで

$$t = \frac{2}{(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}} \frac{|\nabla n|}{2k_{TF} n}, \quad (2.36)$$

と表される。 F_x と H は交換相関正孔の総和則を満たすことや、 $s \rightarrow 0$ 、 $t \rightarrow 0$ 極限での解析的な結果と一致することから決められる。

GGA は LDA の問題であった分子の結合エネルギーや固体の凝縮エネルギーを改善する。また、LDA において鉄を常磁性 fcc と評価する問題を強磁性 bcc と正しく評価することができる。その一方で、グラファイトの層間距離を正しく記述することができないなどの問題が知られている。また、LDA の問題点であったバンドギャップの過小評価は解決されない [47]。

LDA と同様に GGA もいくつかの表式が提案されており、固体物理の分野では Perdew と Wang による PW91 [51, 52] とその表式を Perdew、Burke、Ernzerhof が単純化した PBE96 [53] がよく用いられ、量子化学分野では Becke による B88 [54] 交換汎関数と Lee、Yang、Parr による LYP 相関汎関数 [55] を組み合わせた BLYP がよく用いられる [50]。

2.3 混成汎関数法

Hartree–Fock 法と、LDA や GGA を用いた密度汎関数法のそれぞれの利点を保ったまま、互いの弱点を補うために Hartree–Fock 法の厳密交換項と、密度汎関数法の交換相関項を混合する方法がある。混成汎関数として最初に提案されたものは B3YLP である [56]。B3LYP は BLYP 交換相関汎関数をベースにして Hartree–Fock 法による厳密な交換項、LDA 交換汎関数、B88 交換汎関数、VWN 相関汎関数、LYP 相関汎関数を 3 つのパラメータを用いて混合したことから名付けられている。その混合パラメータは G2 ベンチマークセット [57] を用いてその実験値に合うように決定されている。B3LYP は分子系での結果を用いて混合パラメータが決定されているため小分子系において非常によい再現性を持つが、金属系での再現性は非常に悪い [58]。

PBE0 混成汎関数は B3LYP と異なり特定の系に対して合わせ込まれたパラメータが存在しないとされる混成汎関数である [59]。この方法では PBE96 交換相関汎関数に厳密交

換項を 1/4 混合し、

$$E_x^{\text{PBE0}} = E_{\text{xc}}^{\text{PBE96}} + \frac{1}{4}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE96}}) \quad (2.37)$$

とする。1/4 である理由は Møller-Plesset 摂動^{*2}の 4 次に対応するためと解釈されている。PBE0 の 0 は合わせ込みパラメータが存在しないことを表している。

近年、HSE06 混成汎関数 [60] が固体物理の分野で良く用いられている。この汎関数では Coulomb 相互作用の短距離部分のみを用いて計算した厳密交換項 $E_x^{\text{HF-SR}}$ を 1/4 混合し、

$$E_x^{\text{HSE06}} = E_{\text{xc}}^{\text{PBE96}} + \frac{1}{4}(E_x^{\text{HF-SR}} - E_x^{\text{PBE96-SR}}), \quad (2.38)$$

の形をしている。厳密交換項の Coulomb 相互作用はパラメータ ω を用いて

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}}_{\text{short-range}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{long-range}}. \quad (2.39)$$

と分割される。ここで erf は誤差関数、erfc は相補誤差関数である。このように交換相互作用の Coulomb 項の短距離部分のみを取り入れると、平面波基底を用いた計算では逆空間の Γ 点で発散しない。また局在基底を用いた計算では交換相互作用が遠方まで影響を与えず収束が早い [61]。 $E_x^{\text{PBE96-SR}}$ の定式化は補遺 A を参照されたい。分割のパラメータ ω は 0 Bohr^{-1} から 0.2 Bohr^{-1} の範囲内において分子と固体の計算結果が実験値を再現するように決められている。特に、バンドギャップの値は ω によって大きく変化し、再現性から $\omega = 0.11 \text{ Bohr}^{-1}$ と決められた。一方で、バンドギャップ以外の物性値の再現性は ω にあまり依存しない [60]。

本研究で筆者が行ったプログラミングの大部分はこの HSE06 短距離交換エネルギーおよび、ポテンシャルの実装である。

2.4 結晶の全エネルギー計算

固体中の電子の波動関数は Bloch の定理より第 1 Brillouin zone 内の点 k で指標づけられ

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{cell}}}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.40)$$

*2 Hartree-Fock 方程式を無摂動系とし、真の Coulomb 相互作用との差を摂動として扱う方法

と展開できる。 G は逆格子ベクトルである。これを用いてユニットセルあたりの結晶の全エネルギーの式を書き下すと

$$\begin{aligned}
 E_{\text{total}} = & \frac{1}{N_k} \sum_{k \in \text{BZ}} \sum_{i=1}^{\text{occupied}} f_{i,k} \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |c_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G})|^2 \\
 & - \sum_{\mathbf{G}} \sum_{I=1}^{M_{\text{cell}}} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I) \frac{4\pi Z_I}{\Omega_{\text{cell}} G^2} n(-\mathbf{G}) \\
 & + \frac{1}{2\Omega_{\text{cell}}} \sum_{\mathbf{G}} \frac{4\pi |n(\mathbf{G})|^2}{G^2} + E_{\text{xc}}[n] + \gamma_{\text{Ewald}},
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

となる [62]。第 1 項は電子の運動エネルギーである。第 1 Brillouin zone 内部のサンプリング点 (k 点) の数を N_k とし、各 k 点での状態 i の占有数を $f_{i,k}$ とする。 Ω_{cell} はユニットセルの体積であり、 M_{cell} はユニットセル内部の原子数である。第 2 項は電子-原子核の Coulomb 相互作用、第 3 項と第 4 項は電子-電子の相互作用でありそれぞれ Hartree 項と交換相関項^{*3}、第 5 項は Ewald 項と呼ばれる原子核-原子核の相互作用項であり、

$$\begin{aligned}
 \gamma_{\text{Ewald}} = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J=1 \\ I \neq J}}^{M_{\text{cell}}} \sum_{\mathbf{A}} \frac{Z_I Z_J \text{erfc}(|\mathbf{R}_I + \mathbf{A} - \mathbf{R}_J| \eta)}{|\mathbf{R}_I + \mathbf{A} - \mathbf{R}_J|} \\
 & + \frac{1}{2\Omega_{\text{cell}}} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{I,J=1}^{M_{\text{cell}}} \frac{4\pi}{G^2} \exp(-G^2/4\eta^2) Z_I Z_J \exp[-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)] \\
 & - \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \sum_{I=1}^{M_{\text{cell}}} Z_I^2,
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

である。 \mathbf{A} はセルの格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ の整数倍の線形結合である。また、 η は (長さ)⁻¹ の次元を持つパラメータであり \mathbf{A} と \mathbf{G} の和の収束性を司る。 η を大きく取れば第 1 項の収束が早くなり、第 2 項の収束が遅くなる。逆に η を小さく取れば第 2 項の収束が早くなり、第 1 項の収束が遅くなる。原子核の運動エネルギーは原子核の質量が電子に比べ十分重いため無視した。

荷電状態の計算

式 (2.41) には $G \rightarrow 0$ で発散する項が 3 つある。ユニットセルあたりの電子数を n_e とすると発散項は

$$- \sum_{I=1}^{M_{\text{cell}}} \frac{4\pi Z_I n_e}{\Omega_{\text{cell}} G^2} + \frac{2\pi n_e^2}{G^2} + \sum_{I,J=1}^{M_{\text{cell}}} \frac{2\pi Z_I Z_J}{G^2}, \tag{2.43}$$

^{*3} LDA、GGA では実空間で計算され、Hartree-Fock 法の厳密交換項は実空間と逆空間を行き来しながら計算される。

である。系が電荷中性、つまり $n_e = \sum_I Z_I$ であれば式 (2.43) は 0 になり、発散は起こらない。荷電状態の計算では発散を避けるために、加えた電荷と逆符号の一樣背景電荷が導入されるが、この背景電荷との相互作用のために全エネルギーが過小評価される。余剰電荷がセル中央に有限の領域に存在するとし、セルのサイズを L とすると過小評価量は

$$\frac{q^2\alpha}{2\epsilon L} + \frac{2\pi qQ}{3\epsilon L^3} + O(L^{-5}) \quad (2.44)$$

と見積もられ、この式を用いた補正は Makov–Payne 補正と呼ばれる [63]。ここで α は Madelung 定数、 q は系の電荷、 Q は四重極モーメント、 ϵ は比誘電率である。真空中の分子の計算であればこの補正は良い補正であることが知られているが、物質中においては過大に補正されることが知られている [64, 65]。そのため、本研究では Makov–Payne 補正は用いず、大きなセルサイズでの計算を行うこととする。

2.5 XPS 束縛エネルギー

この節では内殻電子の XPS 束縛エネルギーとそれに関連した量について紹介する。直感的な解釈では、XPS スペクトルは放射前の電子が占有していた状態の固有エネルギーの深さ、言い換えれば、ポテンシャルの深さを反映している。このポテンシャルは原子核との引力相互作用、他の電子との斥力相互作用、さらに周囲の原子のつくるポテンシャルによって決定される。実際には光電子放射後、内殻にホールが存在するために残された電子の波動関数が変化し、XPS 束縛エネルギーに影響を与えることが知られている [33]。そこで、本研究では XPS 束縛エネルギーの解析にあたり、束縛エネルギーを光電子放出前に占有していた状態のエネルギー準位と光電子放出後の波動関数の変化による寄与に分けた議論を行う。

Hartree–Fock 法では Koopmans の定理より電子の準位の符号を反転させたものは、他の電子の波動関数を変化させずに電子を取り除くエネルギーであった。つまり、

$$-\epsilon_{\text{core}}^{\text{HF}} = E^N[N-1] - E^N[N], \quad (2.45)$$

である。この式と式 (2.10) との違いは右辺の上付き N であり、 N 電子系波動関数を用いることを明示している。 $E^N[N]$ は N 電子系に N 個電子が入った系のエネルギーであり、 $E^N[N-1]$ は N 電子系に $N-1$ 個の電子が入った系のエネルギー、つまり波動関数の変化を許さずに電子を 1 個取り除いた後の系のエネルギーである。

密度汎関数法の場合には少々事情が異なる。なぜなら、式 (2.31) のように Janak の定理が与える Kohn–Sham 方程式の固有値の解釈は Hartree–Fock 方程式の固有値ほど意味のあるものではないからである。そこで、同一元素間での相対値を議論する場合に限り、対象とする原子のまわりで空間平均したローカルポテンシャル (\bar{V}_{loc}) でエネルギー準

位を近似することにする。ローカルポテンシャルとは式 (2.27) であるが、後述する擬ポテンシャルを用いる都合上、外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ から式 (2.54) に現れるノンローカル部分を除外したものである。ローカルポテンシャルは Hartree 項、交換相関項および外部ポテンシャル項から構成され、外部ポテンシャル項は原子核との引力相互作用と周囲の原子がつくるポテンシャル、つまり原子の置かれた環境を表し、Hartree 項は原子周囲の電子状態、つまり荷電数や結合状態の情報を含んでいる。実際の議論では、基準となる構造や配置を定め、そこからの相対値で議論を行う。これにより、エネルギー準位への寄与の中で、ローカルポテンシャルだけでは表現できない、運動エネルギーや交換相関エネルギーの寄与がキャンセルすることを期待している。仮に、コア電子の波動関数が存在する範囲で、ポテンシャルの変化が定数シフトであると考えることができれば、妥当な取扱いであろう。また、擬ポテンシャルのノンローカル部分の寄与のキャンセルも期待している。つまり、 $\Delta \varepsilon_{\text{core}} \approx \Delta \bar{V}_{\text{loc}}$ である。 Δ は相対値で議論することを示している。ところで $\Delta \bar{V}_{\text{loc}}$ は平面波基底では解析的に計算することが可能である。位置 \mathbf{R}_τ にある原子を中心とした半径 R_c の中での平均は

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R_c^3} \int_{r \leq R_c} V_{\text{loc}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\tau) d\Omega \\ &= \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R_c^3} \sum_{\mathbf{G}} V_{\text{loc}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_\tau} \int_{r \leq R_c} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\Omega \\ &= 3 \sum_{\mathbf{G}} V_{\text{loc}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_\tau} \frac{j_1(GR_c)}{GR_c}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

となる。ここで $j_1(x)$ は 1 次の球 Bessel 関数である。

実際の XPS 束縛エネルギーは、コアに残されたホールが存在することによる残された電子の波動関数の変化が重要であることが知られている。そのため XPS 束縛エネルギー $E_{\text{bind}}^{\text{XPS}}$ は次のように計算しなくてはならない。

$$E_{\text{bind}}^{\text{XPS}} = E^{N-1}[N-1] - E^N[N]. \quad (2.47)$$

これを ΔSCF (Self Consistent Field) 法と呼ぶ。この式と式 (2.45) の違いは $E^N[N-1]$ ではなく、 $E^{N-1}[N-1]$ が使われていることである。 $E^{N-1}[N-1]$ は $N-1$ 電子系の状態に $N-1$ 個電子が入った系、つまり対象となる内殻準位に電子を占有させないという拘束条件の下にエネルギー期待値を変分的に最小化したものである。したがって波動関数の形は $E^N[N-1]$ のものとは異なっており、 $E^N[N-1] > E^{N-1}[N-1]$ である。

本研究ではこの内殻電子の放出に伴う波動関数の変化を XPS 緩和と呼び、XPS 緩和エネルギー E_{relax} を

$$E_{\text{relax}} = E^N[N-1] - E^{N-1}[N-1] \quad (2.48)$$

と定義する。また、密度汎関数法のローカルポテンシャルを用いた相対値による議論では緩和エネルギーの相対値 $\Delta E_{\text{relax}}^{\text{DFT}}$ は

$$\Delta E_{\text{relax}}^{\text{DFT}} = -\Delta \bar{V}_{\text{loc}} - \Delta E_{\text{bind}}^{\text{XPS}}, \quad (2.49)$$

のように定義される。

2.6 擬ポテンシャル

固有値方程式

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{i,\mathbf{k}} \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.50)$$

を平面波基底で解く事を考える。 $V(\mathbf{r})$ は結晶内のポテンシャルである。計算機を使う都合上、平面波の数は有限で解かなくてはならない。また、計算負荷の問題からできるだけ少ない平面波数で精度よく計算をしたい。しかし、内殻電子などの局在した軌道を再現するには多くの平面波が必要となる。分子や結晶の内殻電子は結合に関与せず、その状態は原子の状態からほとんど変化しないので、価電子の感じる有効ポテンシャルは内殻電子と原子核の寄与を合わせて扱えばよい。そこで、 $V(\mathbf{r})$ を孤立原子と同じ固有値を与え、その固有関数 $\tilde{\psi}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ が少ない平面波基底で展開できるようなポテンシャル $W(\mathbf{r})$ に置き換えて問題を解いていくことにする。このような $W(\mathbf{r})$ を擬ポテンシャルと呼び、 $\tilde{\psi}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を擬波動関数と呼ぶ。擬波動関数、擬ポテンシャルの展開に平面波数が少なくて済むものをソフトまたは柔らかいと表現する。反対に、多くの平面波を要するものはハードまたは硬いと表現される。

擬ポテンシャルの構成法

擬ポテンシャルを構成するには、まず球対称な孤立系で原子の動径方向の Kohn–Sham 方程式

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \phi_{n,l}(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] \phi_{n,l}(r) = \varepsilon_{n,l} \phi_{n,l}(r), \quad (2.51)$$

を解き、主量子数 n と方位量子数 l を持つ波動関数を求める。ここで、 $\phi_{n,l}(r) = r\psi_{n,l}(r)$ である。次に、価電子となる各軌道ごとに原子核を中心としたカットオフ半径 R_c を設定する。 R_c の外側では全電子の波動関数に一致し、 R_c の内側を節のない滑らかな関数で置き換えて擬波動関数 $\tilde{\phi}_l(r)$ とする。続いて、得られた $\tilde{\phi}_l(r)$ を用いて、 $\tilde{\phi}_l(r)$ が $\phi_{n,l}(r)$ と同じ固有値 $\varepsilon_{n,l}$ を与えるポテンシャル $W_{l,\text{total}}(r)$ を構成する。各 l の $W_{l,\text{total}}(r)$ は R_c の外側で $V(r)$ と等しい。さらに、この $W_{l,\text{total}}(r)$ から価電子由来の部分を取り除く操作を行う。価電子の電子密度を n_v とすると、内殻電子と原子核由来の部分 $W_l(r)$ は形式

的に

$$W_l(r) = W_{l,\text{total}}(r) - (V_{\text{Hartree}}[n_v] + V_{\text{xc}}[n_v]), \quad (2.52)$$

となる。最後に、滑らかで R_c の外側で $V(r)$ と等しい $W_{\text{local}}(r)$ を用意し、

$$W_l(r) = W_{\text{local}}(r) + \delta W_l(r), \quad (2.53)$$

とすれば、 R_c の内側のみで値を持つ $\delta W_l(r)$ と l に依らない R_c の外側まで値を持つ部分に分けることができる。この結果、擬ポテンシャル $W(r)$ は

$$W(r) = W_{\text{local}}(r) + \sum_l |l\rangle \delta W_l(r) \langle l|, \quad (2.54)$$

の様に書くことができる。第 1 項はローカル項と呼ばれ、 $V(r)$ の長距離部分と内殻電子の l に非依存な寄与はこの項に含まれている。第 2 項はノンローカル項と呼ばれる l 成分に依存した項である。内殻電子と同じ l 成分を持つ価電子は、Pauli の排他律により内殻電子と直交しなくてはならないため、価電子のポテンシャルが浅くなったように感じている。 $\delta W_l(r)$ はこの Pauli の排他律の効果を示している。

上記の方法には滑らかな $\tilde{\phi}_l(r)$ の構成法に自由度が残っており、様々な構成法が提案されている [66, 67, 68]。構成法の中で、 R_c の内側で全電子波動関数と擬波動関数の総電荷が一致するように構成するものをノルム保存型擬ポテンシャルと呼ぶ。内殻に同じ l 成分を持つ軌道がない価電子の軌道は、内殻電子との Pauli の排他律が働かないために中心に局在する。そのため、ソフトなノルム保存型擬ポテンシャルを構成することが困難になる。^{*4}そこでノルム保存条件を課さない代わりに実際の計算時に補うことでソフトさを実現した擬ポテンシャルが提案された [69]。これをウルトラソフト擬ポテンシャルと呼ぶ。

ノルム保存条件

擬ポテンシャルは transferability (異なる環境におかれた場合の電子状態の再現性) が重要視される。transferability を持つためには擬ポテンシャルを R_c の外側から見た時に元の原子と同じ散乱特性を持つように構成しなくてはならない。そのため、ノルム保存条件を満たすことが重要になる。球対称原子またはイオンに対し Kohn–Sham 方程式の動径方向成分は、

$$-\frac{1}{2}\phi_l''(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - \varepsilon \right] \phi_l(r) = 0, \quad (2.55)$$

^{*4} 内殻電子に同じ l 成分を持つ価電子の軌道は節を持つため、滑らかでソフトな節のない擬波動関数を構成することができる。一方で、内殻電子に同じ l 成分がない価電子の軌道は節がなく、局在した形をしている。そのため、ソフトさとノルム保存条件の両立が困難になる。

を満たし、 R_c の内側の電荷 Q_l は

$$Q_l = 4\pi \int_0^{R_c} dr r^2 \psi_l(r)^2 = 4\pi \int_0^{R_c} dr \phi_l(r)^2, \quad (2.56)$$

である。波動関数の対数微分 $D_l(\varepsilon, r)$ を

$$D_l(\varepsilon, r) = r \frac{\partial}{\partial r} \ln \psi_l(\varepsilon, r) = \frac{r \frac{\partial}{\partial r} \psi_l(\varepsilon, r)}{\psi_l(\varepsilon, r)}, \quad (2.57)$$

と定義し、 $x_l(\varepsilon, r)$ を

$$x_l(\varepsilon, r) = \frac{\partial}{\partial r} \ln \phi_l(r) = \frac{1}{r} [D_l(\varepsilon, r) + 1], \quad (2.58)$$

とする。 $x_l(\varepsilon, r)$ を用いて式 (2.55) を書き換えると

$$\frac{\partial}{\partial r} x_l(\varepsilon, r) + x_l(\varepsilon, r)^2 = 2 \left\{ \frac{l(l+1)}{2r^2} + [V(r) - \varepsilon] \right\}, \quad (2.59)$$

となる。両辺を ε で偏微分すると、

$$\frac{\partial^2}{\partial r \partial \varepsilon} x_l(\varepsilon, r) + 2x_l(\varepsilon, r) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l(\varepsilon, r) = -2, \quad (2.60)$$

を得る。この左辺を

$$\frac{1}{\phi_l(r)^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[\phi_l(r)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l(\varepsilon, r) \right] = -2, \quad (2.61)$$

と変形し両辺に $\phi_l(r)^2$ をかけて 0 から R_c まで積分すると

$$\phi_l(R_c)^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} x_l(\varepsilon, R_c) = -2Q_l, \quad (2.62)$$

となる。これを $D_l(\varepsilon, R_c)$ で書き換えると

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} D_l(\varepsilon, R_c) = \frac{-2R_c}{\phi_l(R_c)^2} Q_l, \quad (2.63)$$

となる。 R_c 内のノルム Q_l が全電子計算の波動関数と擬波動関数で一致していれば、それらの対数微分の 1 次のエネルギー微分が R_c で一致する。散乱理論によれば散乱体に平面波で入射した粒子の $r \gg R_c$ で波動関数 $\psi_l(r)$ は

$$\psi_l(r) = C_l [j_l(\kappa r) - \tan \eta_l(\varepsilon) n_l(\kappa r)], \quad (2.64)$$

である [70]。ここで $\kappa^2 = \varepsilon$ であり、 j_l と n_l はそれぞれ球 Bessel 関数と球 Neumann 関数である。また、散乱体は位相のずれ $\eta_l(\varepsilon)$ で特徴づけられ

$$\tan \eta_l(\varepsilon) = \frac{R_c j_l'(\kappa R_c) - D_l(\varepsilon, R_c) j_l(\kappa R_c)}{R_c n_l'(\kappa R_c) - D_l(\varepsilon, R_c) n_l(\kappa R_c)}, \quad (2.65)$$

で与えられる。つまり、位相のずれは対数微分で決定される。真の波動関数と擬波動関数の対数微分が R_c で一致していれば、位相のズレも一致する。さらに、ノルムが一致していれば対数微分のエネルギー微分も一致するので、考えているエネルギー ε_l の近くでエネルギーの 1 次の範囲で等しい位相のずれを持つ。つまり、外部環境が変化して固有値が少し変化した場合でも、全電子ポテンシャルと擬ポテンシャルの散乱特性の変化は固有値の変化の 1 次の範囲で等しい。

ここではノルム保存型擬ポテンシャルについて述べたが、ウルトラソフト擬ポテンシャルについても、擬ポテンシャルを用いた計算の際にノルムの不足分が補われるため対数微分のエネルギー微分が R_c で一致する。

2.6.1 Screened core hole 擬ポテンシャル

本研究では内殻の XPS 束縛エネルギーの計算を行うが、通常の擬ポテンシャルを用いる方法では内殻軌道をあらわに取り扱うことはできない。そこで、screened core hole 擬ポテンシャルと呼ばれる擬ポテンシャルを用いる [33]。Screened core hole 擬ポテンシャルは対象となる内殻軌道に電子を占有させないという拘束条件の下で孤立原子系の Kohn–Sham 方程式 (2.51) を解き、その状態を参照配置として作成される擬ポテンシャルである。この screened core hole 擬ポテンシャルを用いることで、内殻電子の放出に伴って変化した価電子波動関数を計算することができる。

通常の擬ポテンシャルを用いて得られた構造に対し、対象とする原子を screened core hole 擬ポテンシャルに置き換えて全エネルギーを計算することで $E^{N-1}[N-1]$ を計算する。

2.7 形成エネルギー

この節では、格子欠陥モデルの安定性の議論に用いる形成エネルギーについて紹介する。なお、本研究で扱う SiC 中の欠陥モデルに限って計算法を説明する。

SiC 中に不純物 X を含んだ系の形成エネルギー E_f は図 2.1 に示すように系に化学ポテンシャルがそれぞれ μ_{Si} 、 μ_{C} 、 μ_{X} および μ_e の Si 粒子浴、C 粒子浴、X 粒子浴、電子浴が接している状態を考え、以下のように定義される [71]。

$$E_f = E_{\text{tot}} - n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}} - n_{\text{C}}\mu_{\text{C}} - n_{\text{X}}\mu_{\text{X}} - n_e(\mu_e + \Delta V). \quad (2.66)$$

ここで E_{tot} は欠陥を含んだ系の全エネルギーである。 n_{Si} 、 n_{C} 、 n_{X} はそれぞれ Si、C、X の原子の個数、 n_e は電荷中性状態を基準として新たに加えられた電子の個数である。分子系や表面系の計算では物質から離れた真空の地点を静電ポテンシャルの基準点とすることができるが、周期的境界条件下の結晶系では絶対的な基準点を設定することが出来な

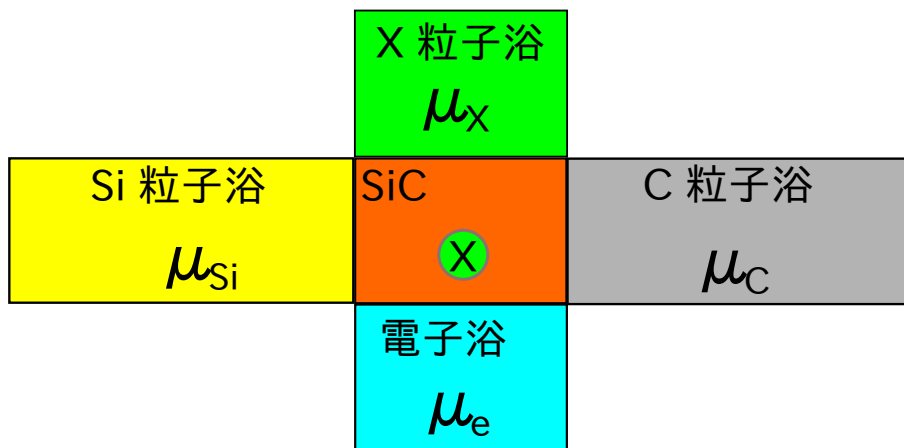


図 2.1 形成エネルギーの概念図。不純物 X を含んだ系に化学ポテンシャル μ_{Si} 、 μ_{C} 、 μ_{X} および μ_e を持つ Si、C、X および電子浴が接している。

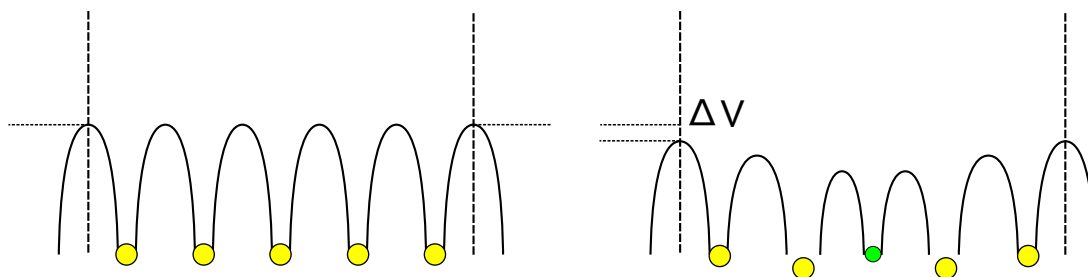


図 2.2 ΔV の概念図。(左) 完全結晶内部の静電ポテンシャル、(右) 不純物欠陥 (緑) を含んだ系の静電ポテンシャル。不純物と結晶構造の乱れのためにセルの端 (縦点線) での静電ポテンシャルが ΔV ずれている。

い。図 2.2 に示すように結晶中に欠陥が導入されると Coulomb ポテンシャルのために完全結晶と静電ポテンシャルが一致しなくなる。 ΔV は静電ポテンシャルのズレであり、電子の化学ポテンシャルを欠陥モデル間で一致させるために加えている。式 (2.66) は以下のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned}
 E_f = E_{\text{tot}} &- \frac{1}{2}(n_{\text{Si}} + n_{\text{C}})\mu_{\text{SiC}}^{\text{Bulk}} \\
 &- \frac{1}{2}(n_{\text{Si}} - n_{\text{C}})(\mu_{\text{Si}}^{\text{Bulk}} - \mu_{\text{C}}^{\text{Bulk}} + \Delta\mu) \\
 &- n_{\text{X}}\mu_{\text{X}} - n_e(\mu_e + \Delta V).
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

ここで $\mu_{\text{SiC}}^{\text{Bulk}}$ 、 $\mu_{\text{Si}}^{\text{Bulk}}$ および $\mu_{\text{C}}^{\text{Bulk}}$ はそれぞれバルク状態における SiC、Si および C の化学ポテンシャルであり、それぞれシリコンカーバイド、シリコン、ダイヤモンドの単結晶の全エネルギーを用いて近似した。ここで、SiC の存在下で熱平衡状態にあると考え

て、 μ_{Si} と μ_{C} には関係式

$$\mu_{\text{SiC}}^{\text{Bulk}} = \mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{C}}. \quad (2.68)$$

が成り立つとした。 $\Delta\mu$ は SiC のストイキオメトリを決めるパラメーターで、

$$\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{Bulk}} + \frac{\Delta H_f - \Delta\mu}{2}, \quad (2.69)$$

$$\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C}}^{\text{Bulk}} + \frac{\Delta H_f + \Delta\mu}{2}, \quad (2.70)$$

として導入され、 $-\Delta H_f \leq \Delta\mu \leq \Delta H_f$ に制限される。ここで ΔH_f は、SiC の形成エンタルピーであり、 $\Delta H_f = \mu_{\text{SiC}}^{\text{Bulk}} - \mu_{\text{Si}}^{\text{Bulk}} - \mu_{\text{C}}^{\text{Bulk}}$ で定義される。形成エンタルピーの実験値は 0.7eV[72] であり、我々の計算では 0.51eV であった。 $\Delta\mu$ の上限 ($\Delta\mu = \Delta H_f$) は Si-rich 極限であり、 $\Delta\mu$ の下限 ($\Delta\mu = -\Delta H_f$) は C-rich 極限に対応する。本研究で取り扱うドーパント元素は B、Al、N および P であり化学ポテンシャル μ_{B} 、 μ_{Al} 、 μ_{N} 、 μ_{P} はそれぞれ、 α -ホウ素、金属アルミニウム、 N_2 分子、黒リンの全エネルギーを用いて計算した。

第 3 章

計算モデル

この章では次章以降で議論を行う 3C-SiC 中の不純物格子欠陥の計算モデルについて説明する。

3.1 計算条件

ここでは、本研究で行った計算について、全体に共通する計算条件について説明する。

計算は密度関数法に基づいている。交換相関汎関数は一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) PBE96 を用いた [53]。擬ポテンシャル法を採用しており、B, C, N にはウルトラソフト擬ポテンシャル [69] を、Al, Si, P には Troullier Martins 型のノルム保存型擬ポテンシャル [68] を用いた。基底関数は平面波を用いた。カットオフエネルギーは $30.25Ry$ とした^{*1}。収束の確認のために、各不純物元素それぞれで 4 種類の構造を $30.25Ry$ と $42.25Ry$ のカットオフエネルギーで計算し比較すると、XPS 束縛エネルギーの差は $0.1eV$ 以下であった。スーパーセルサイズは、後述のように物理量の収束を確かめ、3C-SiC の格子定数は計算値 4.37\AA (実験値: 4.3596\AA [73]) を用いた。バンドギャップは計算値 $1.378 eV$ に対して、実験値 $2.417 eV$ [74] であり、このずれは GGA でよく知られている典型的なバンドギャップの過小評価である [47]。Brillouin ゾーンのサンプリング点は Γ 点 1 点とした。計算コードは、ウルトラソフト擬ポテンシャル平面波基底計算プログラムである TAPP (Tokyo Ab initio Program Package)[75] の高並列化版である xTAPP[76] を使用した。

本研究で行った各種計算の流れは図 3.1 のようになっている。まず、3.3.1 節で説明する構造を初期配置とした構造最適化計算を行った。構造最適化計算では全エネルギーから原子に加わる力を計算して原子を動かし、全エネルギーを再計算する。これを繰り返して

*1 慣習的に平面波カットオフは運動エネルギーで表現され、単位は Ry がよく用いられる。

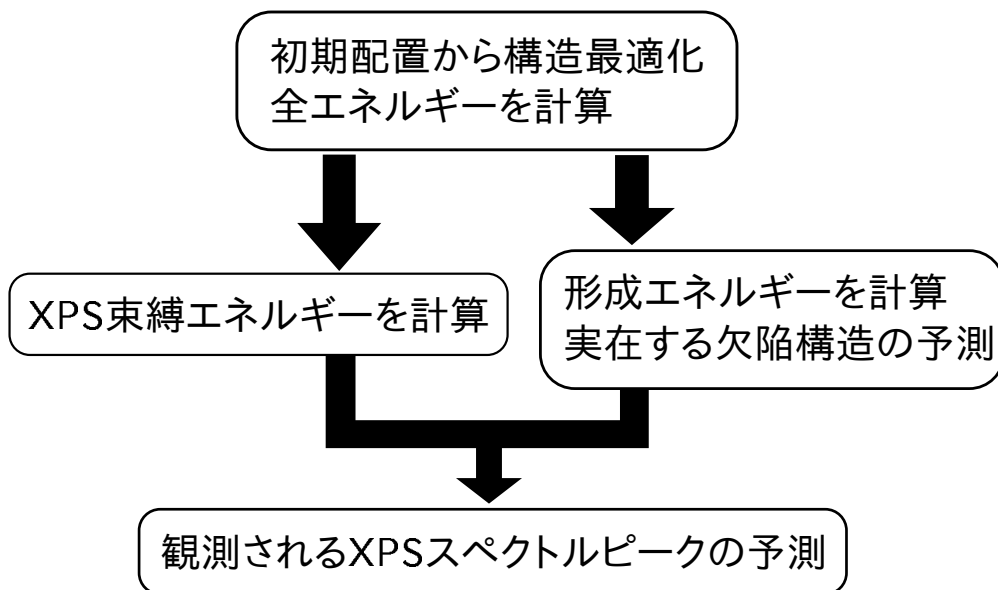


図 3.1 本研究の計算の流れ。構造最適化計算で現れた構造に対し、XPS 束縛エネルギーと形成エネルギーの計算を行う。最後に両者の結果から観測が期待される XPS ピークについて予測を行う。

スーパーセル中の全ての原子それぞれに加わる力が 1×10^{-3} Hartree/Bohr 以下になるまで原子を動かした。加えて、電子構造を考慮し荷電状態も取り扱った。次に、最適化された構造での不純物の XPS 束縛エネルギーを計算した。その構造の不純物の擬ポテンシャルを screened core hole 擬ポテンシャル [33] に置き換えて全エネルギーを計算し、 Δ SCF 法により XPS 束縛エネルギーを計算した。さらに、各欠陥構造について形成エネルギーを計算し、構造の安定性を議論した。最後に、XPS 束縛エネルギーと形成エネルギーの計算結果から、観測が期待される XPS スペクトルピークの位置を予測する。

3.2 分子系での XPS 計算

Screened core hole 擬ポテンシャルの精度のテストのために B、N、Si および P について分子の XPS 計算を行った。対象とする内殻軌道は B $1s$ 、N $1s$ 、Si $2p$ および P $2p$ とした。Al $2p$ については計算に適した実験値が手に入らなかったため、同様に作成した周期表上で近い Si の計算を行った。分子系の XPS 束縛エネルギーの計算ではジボラン B_2H_6 、窒素分子 N_2 、モノシラン SiH_4 、三フッ化リン PF_3 をそれぞれの元素の基準となる分子と定め、その分子からの相対値を計算した。結果を実験値 [77] とともに表 3.1 にまとめた。なお、文献 [77] には P $2p$ ではなく P $2p_{3/2}$ の値が記載されているが、スピン-軌道相互作用の効果は相対値の計算においてキャンセルされることを期待している。この計算は一辺 8.4 nm(160Bohr) の立方体のスーパーセルを用いて行った。大体 0.2eV 程度

表 3.1 B, N, Si および P におけるいくつかの分子の XPS 束縛エネルギーの相対値。対象の軌道は B $1s$, N $1s$, Si $2p$ および P $2p$ である。ペンタボラン (9) (B_5H_9) はピラミッド型の構造を持つ分子であり、頂点と底面の等価でない 2 つの原子について示している。 N_2O は NNO の構造の分子であり、* のついた原子についての XPS 束縛エネルギーを示している。実験値は参考文献 [77] より引用した。計算には Δ SCF 法を用いた。

(eV)	Calc.	Exp.		Calc.	Exp.
B_2H_6	0.00	0.0	N_2	0.00	0.0
B_5H_9 (頂点)	-2.29	-2.3	NH_3	-4.52	-4.3
B_5H_9 (底面)	-0.42	-0.4	N^*NO	-1.23	-1.3
			NN^*O	2.32	2.6
SiH_4	0.00	0.0	PF_3	0.00	0.0
SiF_4	4.38	4.5	PH_3	-4.53	-4.7
Si_2H_6	-0.53	-0.4	PF_5	2.42	2.6
			POF_3	1.20	1.2

以内の精度で一致している。今回の計算でも同様の精度が期待できる。

基準に選んだ分子中の原子に比べて原子価数がより正に帯電した原子の内殻電子は核のより負なポテンシャルを感じ、XPS 束縛エネルギーが大きくなるのに対し、原子価数が負に帯電した原子では XPS 束縛エネルギーは反対に小さくなる。そのため XPS 束縛エネルギーのシフト量は結合している分子の電気陰性度から定性的に推量することができる。N については N_2 を基準とした相対的なシフト量を計算している。N と H では N の方が強く電子を引き付けるため、 NH_3 では N に電子が集まっており、 NH_3 の XPS 束縛エネルギーは N_2 より小さくなっている。 N_2O は N-N-O と一直線上に並んだ分子であり、 N_2 に O を付加した分子と見ることができる。O は強く電子を引き付ける元素であるから、中央の N は正に帯電した状態になり、XPS 束縛エネルギーが大きくなる。H と F では F の方が強く電子を引き付けるため、Si では SiF_4 と SiH_4 、P では PF_3 と PH_3 を比較すると F と結合しているものの方が XPS 束縛エネルギーが大きい。さらに P では PF_3 に O が結合した POF_3 や F が 5 つ結合した PF_5 は PF_3 よりも XPS 束縛エネルギーが大きい。

3.3 欠陥モデル

ここでは本研究で取り扱った欠陥構造モデルについて説明する。

3.3.1 初期配置

欠陥構造は大きく分けて5種類について計算を行った。

第一の構造は不純物原子が格子位置を置換する置換配置である。SiとCを置換する2種類が存在し、それぞれ X_{Si} 、 X_{C} と表記する。ここでXは不純物原子を表す。一般に、半導体ドーパント元素が電氣的に活性化するのはこのタイプの構造であり、エネルギー的にも安定な場合が多く基本的な構造である。

第二の構造は不純物が格子間位置を占めるものである。格子間位置はT-siteとH-siteを取り扱った。T-siteは母結晶原子が四面体状に配位する格子間位置である。SiとCが配位する2種類のT-siteがあり、それぞれ X_{TSi} 、 X_{TC} と表記する。H-siteはSiとCが作る六員環の中心であり、 X_{H} と表記される。

第三の構造はsplit interstitialと呼ばれ、格子位置を不純物と母結晶原子の2つの原子が占めている。例えばXとSiがSi-siteに $\langle 110 \rangle$ 方向に並んで入る場合、 $\langle 110 \rangle (X\text{-Si})_{\text{Si}}$ と表記される。このような構造をSi-siteとC-siteの両方についてX-SiとX-Cのペアが $\langle 110 \rangle$ 方向と $\langle 001 \rangle$ 方向を向いて占める8種類取り扱った。更に、XがSi-Cの結合の中央に来るbond center構造を計算した。これは X_{bc} と表記される。 X_{bc} はSi-X-Cが $\langle 111 \rangle$ 方向を向いて並んでいるためsplit interstitialとして取り扱う。

第四の構造は原子空孔の隣の原子を置換する構造である。この構造にはC空孔の隣のSiおよびSi空孔の隣のCを置換した2種類が存在し、それぞれ $X_{\text{Si-V}_{\text{C}}}$ 、 $X_{\text{C-V}_{\text{Si}}}$ と表記する。ここでVは空孔を表す。

最後の構造は置換配置を占める不純物と格子間位置を占める母結晶原子の組み合わせである。例えばSiを置換した不純物と隣のTSi-siteのSi原子の組 $X_{\text{Si-TSi}}$ である。置換サイトはSiとC、格子間位置はTSi、TCおよびHの3種類あり、計12種類の構造を計算した。

SiC中Nはドーパ量を増やしていくとPよりもキャリア濃度が飽和しやすいことが知られている。この原因は、 $4N_{\text{C-V}_{\text{Si}}}$ という構造が形成されるためと考えられている。Bockstedteらの第一原理計算によれば、ある臨界濃度を超えると N_{C} よりも $4N_{\text{C-V}_{\text{Si}}}$ の方が多く生成されると示唆されている[78]。そこで、本節で導入したモデルの枠を超えるものであるが $4N_{\text{C-V}_{\text{Si}}}$ 構造も合わせて計算を行った。

上記のモデルを初期配置として電氣的中性条件で原子配置最適化を行った。構造最適化

は以下のステップで行った。まず、512 原子セルに欠陥を導入し構造最適化した。その結果を 1000 原子セルに埋め込み、その構造を初期配置とした構造最適化を行った。さらに、1728 原子のセルは 1000 原子のセルを埋め込んで構造最適化を行った。

3.3.2 構造最適化結果

前節で述べた構造を初期構造として電荷中性状態において構造最適化計算を行った結果が表 3.2 である。図 3.2 および図 3.3 は代表的な欠陥構造である。この図の描画には VESTA を用いた [79]。初期配置として準備した構造の内の大体半分程度が安定な配置で、残りは別の構造に移った。特に、一つの置換配置を二原子が占める split interstitial と置換配置ドーパント原子と格子間配置母体原子のペアの多くが不安定であった。得られた安定な構造について、荷電状態も検討した。 p 型ドーパントである B と Al は式 (2.66) の μ_e を価電子帯上端に設定し、アクセプターとなりうる荷電状態、および形成エネルギーが低下する荷電状態を考慮した。後者は、中性の占有状態を基準として価電子帯上端に設定した μ_e 以下に空き状態がある場合には μ_e まで電子を一つずつ加えていく。逆に、 μ_e 以上に占有状態がある場合には、それらがなくなるまで電子を取り除いた状態を検討した。なお、計算の結果、形成エネルギーが上昇するものは結果から取り除いた。 n 型である N と P は μ_e を伝導帯下端に設定した。取り扱った荷電状態は、ドナーとなりうる荷電状態および形成エネルギーの低下する荷電状態である。 μ_e 以下に空き状態がある場合には、 μ_e まで電子を一つずつ加えていった。このようなケースでは付け加えられた軌道はすべてバンドギャップ中に局在した軌道であった。伝導帯下端付近に電子が存在し、安定な荷電状態が明らかでないものについては ± 1 価を検討した。

表 3.2 3C-SiC 中の不純物欠陥の構造最適化の結果。X は不純物元素 (B、Al、N または P) を表す。

Initial	B	Al	N	P
X _{Si}	B _{Si}	Al _{Si}	N _{Si}	P _{Si}
X _C	B _C	Al _C	N _C	P _C
X _{Si-V_C}	B _{Si-V_C}	Al _{Si-V_C}	N _{Si-V_C}	P _{Si-V_C}
X _{C-V_{Si}}	B _{C-V_{Si}}	Al _{Si-V_C}	N _{C-V_{Si}}	P _{Si-V_C}
X _{T_{Si}}	B _{T_{Si}}	Al _{T_{Si}}	N _{T_{Si}}	P _{T_{Si}}
X _{TC}	B _H	Al _{TC}	⟨001⟩(N-C) _C	P _{TC}
X _H	B _H	Al _{TC}	⟨001⟩(N-C) _C	P _H
⟨110⟩(X-Si) _{Si}	⟨110⟩(B-Si) _{Si}	⟨110⟩(Al-Si) _{Si}	N _{bc}	⟨110⟩(P-Si) _{Si}
⟨001⟩(X-Si) _{Si}	⟨001⟩(B-Si) _{Si}	Al _{TC}	⟨001⟩(N-Si) _{Si}	⟨001⟩(P-Si) _{Si}
⟨110⟩(X-Si) _C	B _{Si-Si_{TC}}	Al _{TC-Si_C}	N _{C-Si_{TC}}	P _{C-Si_{TC}}
⟨001⟩(X-Si) _C	B _{T_{Si}-Si_C}	Al _{T_{Si}-Si_C}	⟨001⟩(N-Si) _C	P _{C-Si_{T_{Si}}}
⟨110⟩(X-C) _{Si}	⟨110⟩(B-C) _{Si}	Al _{Si-⟨001⟩(C-C)_C}	N _{bc-C_{Si}}	P _H
⟨001⟩(X-C) _{Si}	⟨001⟩(B-C) _{Si}	⟨001⟩(Al-C) _{Si}	⟨001⟩(N-C) _{Si}	⟨001⟩(P-C) _{Si}
⟨110⟩(X-C) _C	B _{bc}	Al _{TC}	N _{bc}	P _H
⟨001⟩(X-C) _C	⟨001⟩(B-C) _C	Al _{T_{Si}}	⟨001⟩(N-C) _C	⟨001⟩(P-C) _C
X _{bc}	B _{bc}	Al _{Si-Si_{T_{Si}}}	N _{bc}	⟨001⟩(P-Si) _{Si}
X _{Si-Si_{T_{Si}}}	B _{bc}	Al _{Si-Si_{T_{Si}}}	N _{bc}	P _{Si} & Si _{TC}
X _{Si-Si_{TC}}	B _{Si-Si_{TC}}	Al _{Si-Si_{TC}}	⟨001⟩(N-Si) _{Si}	P _{Si-Si_{TC}}
X _{Si-C_{T_{Si}}}	B _{bc-C_{Si}}	Al _{Si-C_{T_{Si}}}	N _{bc-C_{Si}}	P _{Si-C_{bc}}
X _{Si-C_{TC}}	⟨001⟩(B-C) _{Si}	⟨001⟩(Al-C) _{Si}	⟨001⟩(N-C) _{Si}	P _{Si} & ⟨001⟩(Si-C) _{Si}
X _{C-Si_{T_{Si}}}	B _{C-Si_{T_{Si}}}	Al _{C-Si_{T_{Si}}}	N _{C&⟨001⟩(Si-C)_C}	P _{C-Si_{T_{Si}}}
X _{C-Si_{TC}}	B _{C-Si_{TC}}	Al _{C-Si_{TC}}	N _{C-Si_{TC}}	P _{C-Si_{TC}}
X _{C-C_{T_{Si}}}	⟨001⟩(B-C) _C	Al _{T_{Si}}	N _{C-C_{T_{Si}}}	P _{C-C_{T_{Si}}}
X _{C-C_{TC}}	B _{bc}	Al _{Si-Si_{T_{Si}}}	N _{C-C_H}	P _{C-C_H}
X _{Si-Si_H}	B _{Si-Si_{TC}}	Al _{Si-Si_{T_{Si}}}	⟨001⟩(N-Si) _{Si}	P _{Si-Si_{T_{Si}}}
X _{Si-C_H}	⟨001⟩(B-C) _{Si}	Al _{Si-C_H}	⟨001⟩(N-C) _{Si}	P _{Si-⟨001⟩(C-C)_{Si}}
X _{C-Si_H}	B _{C-Si_{T_{Si}}}	Al _{C-Si_{TC}}	N _{C-Si_{TC}}	P _{C-Si_{TC}}
X _{C-C_H}	B _{C-C_H}	⟨110⟩(Al-Si) _{Si}	N _{C&⟨001⟩(Si-C)_{Si}}	P _{C&⟨001⟩(Si-C)_{Si}}

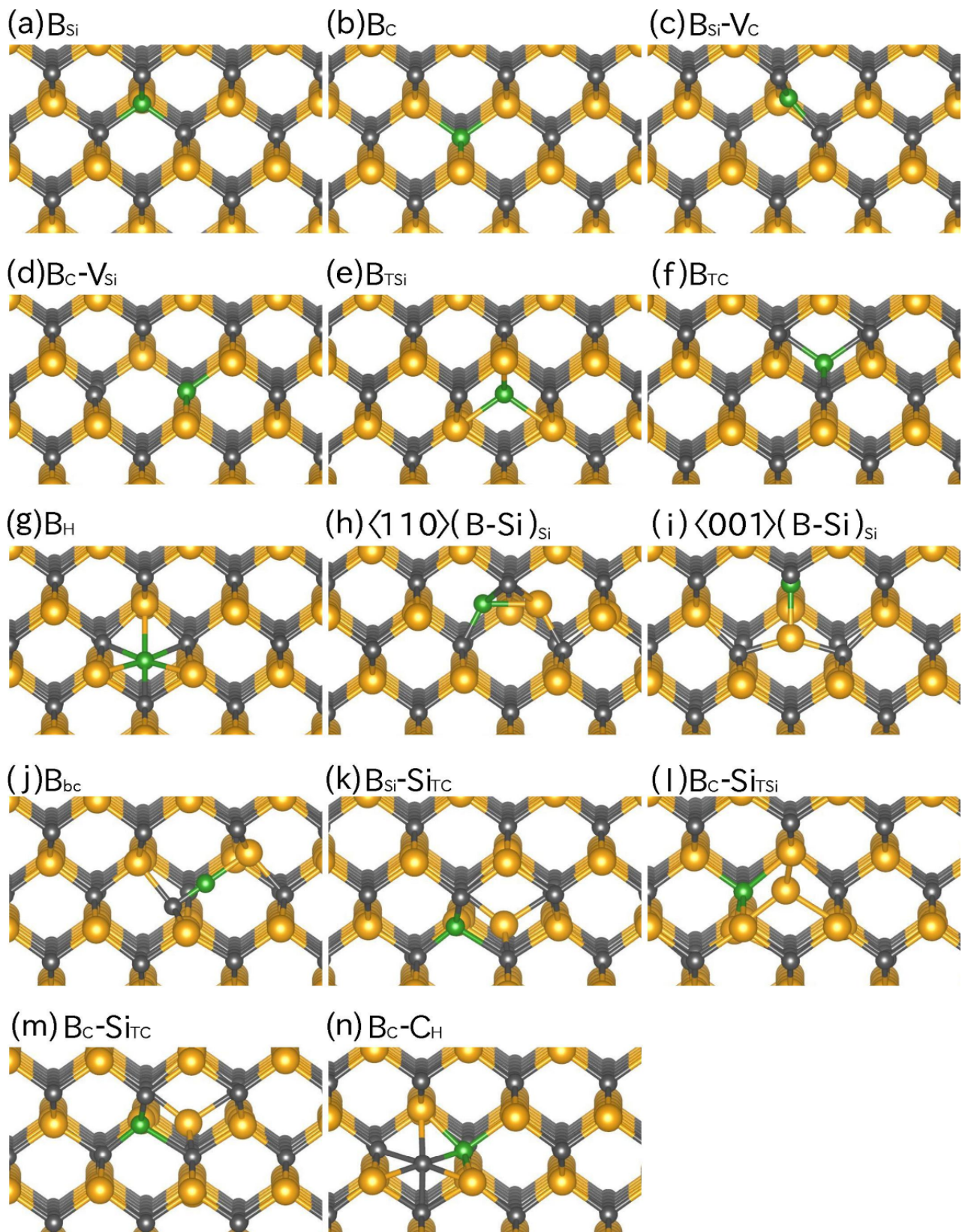


図 3.2 3C-SiC 中 B 欠陥の構造最適化の結果。黄色、灰色および緑色の球はそれぞれ Si、C および B を示している。水平方向は $[110]$ 方向、垂直方向は $[001]$ 方向である。

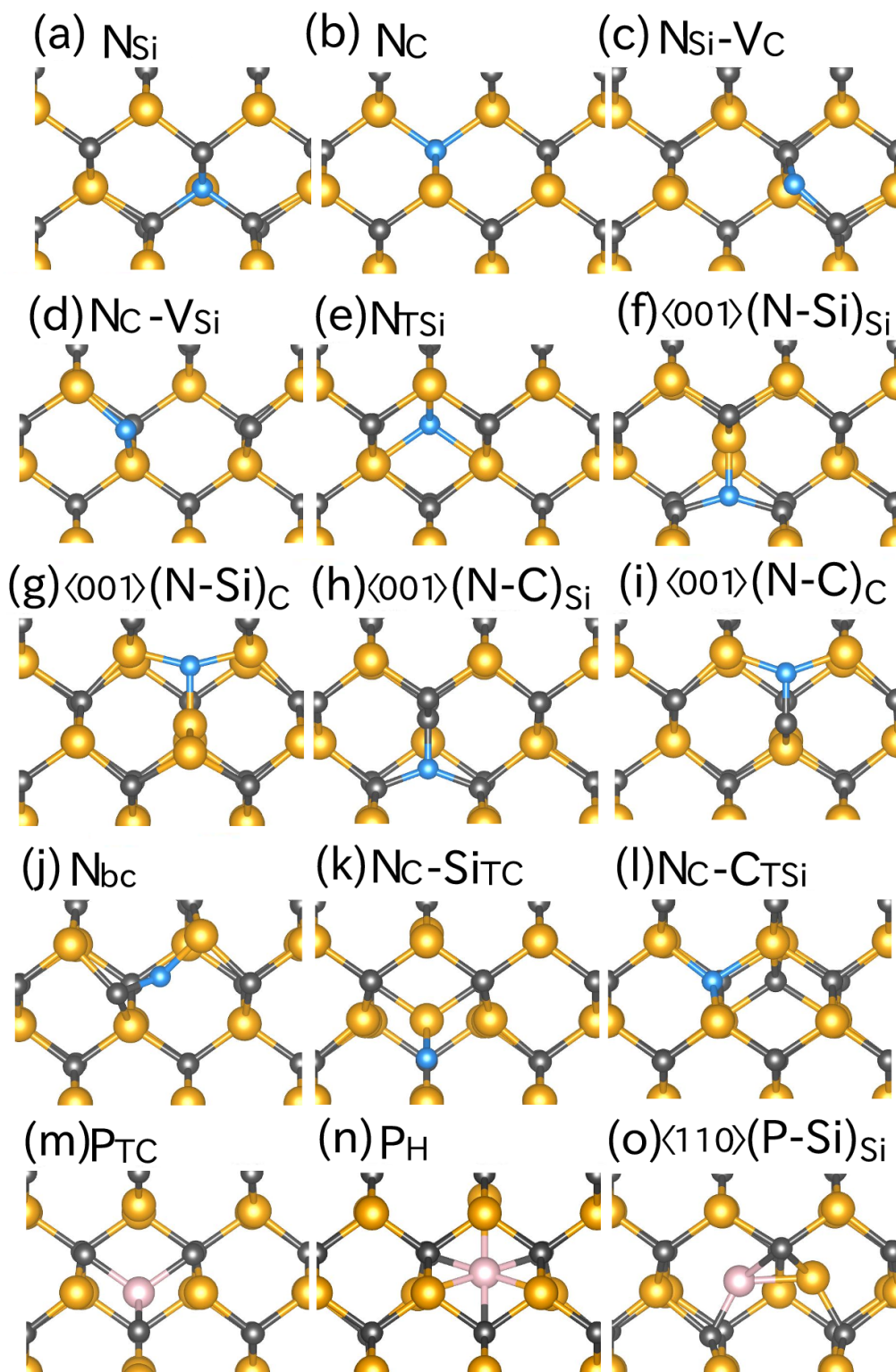


図 3.3 3C-SiC 中 N 欠陥および P 欠陥の構造最適化の結果。黄色、灰色、青色および桃色の球はそれぞれ Si、C、N および P を示している。水平方向は $[110]$ 方向、垂直方向は $[001]$ 方向である。

3.4 欠陥系 XPS 束縛エネルギーのセルサイズ依存性

結晶格子欠陥の XPS 束縛エネルギーの計算において、セルサイズの依存性が大きいことが知られており [38]、必要とされる精度を担保するセルサイズの評価を行った。図 3.4 から 3.7 は、それぞれ B 1s、Al 2p、N 1s、P 2p について XPS 束縛エネルギーシフトの母結晶のセルサイズ依存性を調べた結果である。横軸は欠陥計算に使用したスーパーセルに対応する完全結晶の全原子数を示し、縦軸は基準欠陥からの XPS 束縛エネルギーシフト量である。基準欠陥は、それぞれ電氣的に中性の B_{Si} 、 Al_{Si} N_C 並びに P_{Si} である。これらはキャリアを生成する安定な欠陥である。1728 原子のセルを用いることで 0.1eV 程度の精度が得られている。以下で示す計算結果はすべて 1728 原子のスーパーセルを用いた結果である。

3.5 HSE06 混合汎関数によるテスト

半導体中の n 型ドーパント欠陥は伝導帯ならびにバンドギャップ中の比較的高いエネルギー準位に状態を持つことが多い。したがって、バンドギャップを正しく記述し、それらの状態を正しく再現できることが肝要である。特に、先述のように XPS 束縛エネルギーは不純物の周囲の電子の影響が重要であり、半導体中では局在した軌道はバンドギャップ内に準位を持つ。そのため、バンドギャップを過小評価する GGA PBE96 の信頼性を評価する必要がある。そこでバンドギャップをよく再現する HSE06 混成汎関数を用いてテストを行った。HSE06 によって計算された 3C-SiC のバンドギャップは 2.209eV で、PBE96 の 1.378 eV と比較して実験値 2.417 eV [74] をよく再現することがわかる。混成汎関数による計算を行う際、PBE96 を用いて作成した擬ポテンシャルを用いても影響が小さいことが知られているが [80]、screened core hole 擬ポテンシャルは使用可能かどうか明らかではない。そのため、最初に分子系で擬ポテンシャルのテストを行い、その後欠陥系の XPS 束縛エネルギーについて HSE06 と GGA PBE96 の結果を比較する。これらの評価においては、Hartree-Fock 交換項の xTAPP への実装の都合により、ウルトラソフト擬ポテンシャルではなく、全てノルム保存型擬ポテンシャルを用いる。そのため、平面波カットオフエネルギーは 64 Ry とした。

表 3.3 に分子系の XPS 束縛エネルギーを、GGA PBE96、HSE06、実験値についてまとめたものを示す。混成汎関数は計算量が多いため、一辺 40 Bohr のセルを用いて計算を行った。GGA PBE96 と比較して、HSE06 は全般に実験値の再現性が向上しているが、その差は N_2O を除き数 % 程度であり、GGA PBE96 の計算も信頼できることが分かる。

LDA や GGA の交換汎関数は Hartree-Fock 交換項と異なり、自己相互作用を完全には

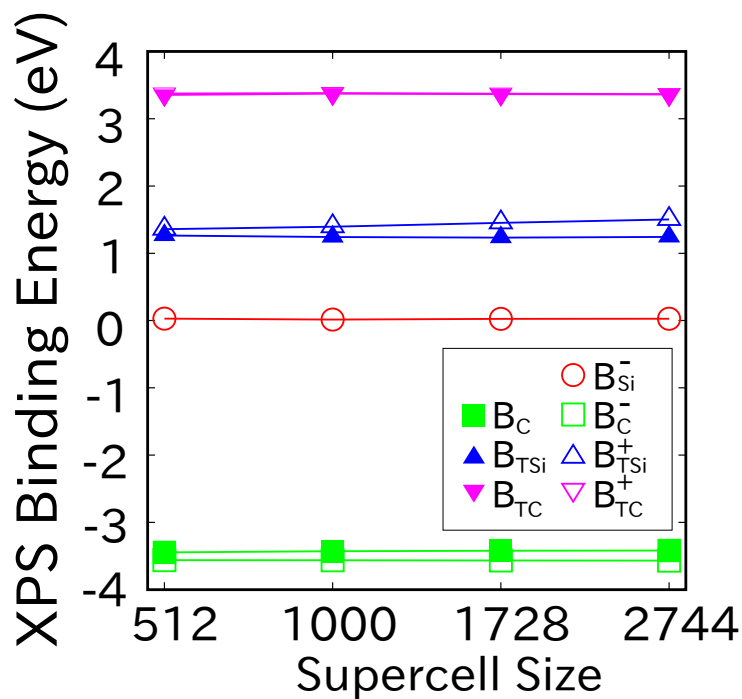


図 3.4 3C-SiC 中における B_{1s} の XPS 束縛エネルギーのセルサイズ依存性。それぞれのスーパーセルサイズにおいて B_{Si} をエネルギーの基準にとっている。

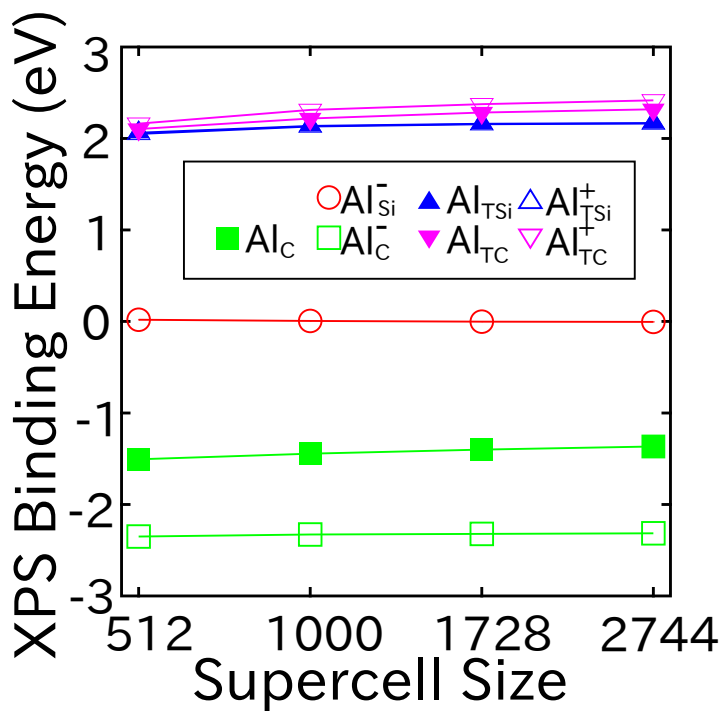


図 3.5 3C-SiC 中における Al_{2p} の XPS 束縛エネルギーのセルサイズ依存性。それぞれのスーパーセルサイズにおいて Al_{Si} をエネルギーの基準にとっている。

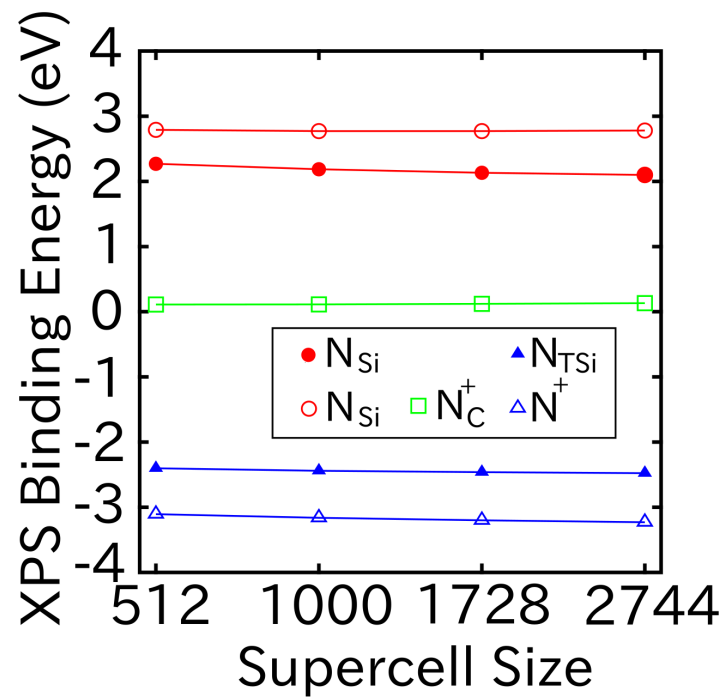


図 3.6 3C-SiC 中における $N1s$ の XPS 束縛エネルギーのセルサイズ依存性。それぞれのスーパーセルサイズにおいて N_C をエネルギーの基準にとっている。

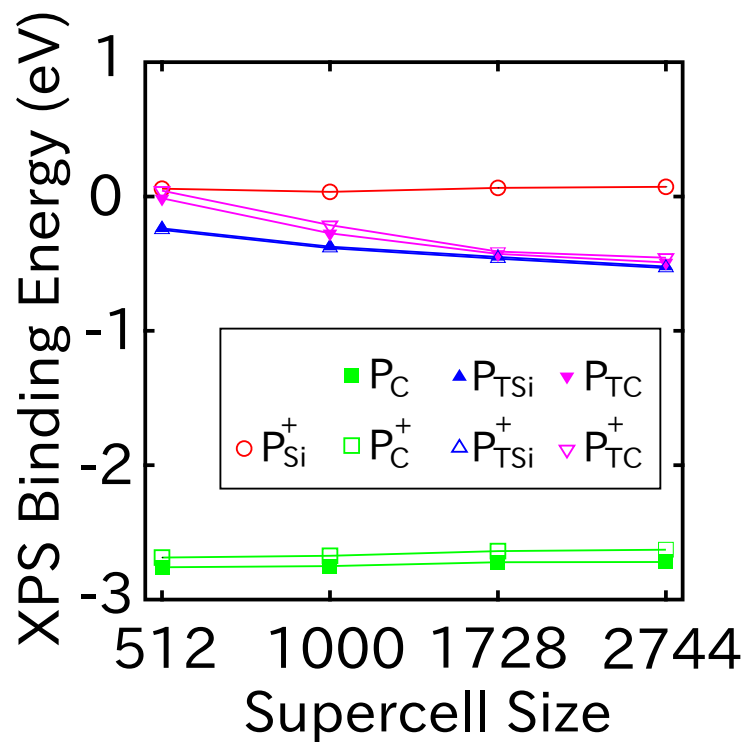


図 3.7 3C-SiC 中における $P2p$ の XPS 束縛エネルギーのセルサイズ依存性。それぞれのスーパーセルサイズにおいて P_{Si} をエネルギーの基準にとっている。

表 3.3 分子系の XPS 計算における PBE96 と HSE06 の比較。表 3.1 の N $1s$ と P $2p$ について同じ分子で計算を行った。PBE96 と HSE06 の両方においてノルム保存型擬ポテンシャルを用い、平面波数カットオフは 64Ry とした。計算に用いたセルは一辺の長さが 40 Bohr (約 2.1nm) の立方体であり、これは HSE06 の計算負荷のために表 3.1 のものより小さいものである。実験値は参考文献 [77] より引用した。

(eV)	PBE96	HSE06	Exp.		PBE96	HSE06	Exp.
N ₂	0.00	0.00	0.0	PF ₃	0.00	0.00	0.0
NH ₃	-4.19	-4.32	-4.3	PH ₃	-4.20	-4.44	-4.7
N*NO	-1.40	-1.27	-1.3	PF ₅	2.36	2.52	2.6
NN*O	2.29	2.79	2.6	POF ₃	1.10	1.17	1.2

表 3.4 3C-SiC 中不純物格子欠陥の XPS 計算における PBE96 と HSE06 の比較。N $1s$ と P $2p$ の欠陥モデルにおいて、置換配置、空孔との複合体、その他形成エネルギーの低い構造について計算を行った (表 5.5 および表 5.6)。PBE96 と HSE06 の両方においてノルム保存型擬ポテンシャルを用い、平面波数カットオフは 64Ry とした。計算に用いたスーパーセルサイズは 216 原子のセルを用いた。これは HSE06 の計算負荷のために表 5.5 および 5.6 より小さいものである。

	PBE96	HSE06		PBE96	HSE06
N _{Si}	2.30	2.23	P _{Si}	0.00	0.00
N _C	0.00	0.00	P _C	-2.80	-2.88
N _C -V _{Si}	-1.24	-1.36	P _{Si} -V _C	-1.83	-1.92
$\langle 001 \rangle$ (N-C) _C	-1.57	-1.79	$\langle 001 \rangle$ (P-C) _{Si}	-1.93	-2.12

打ち消していない。そのため、局在状態のエネルギーが不安定化され、電子が局在した状態を精度よく再現することができず、広がった電子状態になる傾向がある。Hartree-Fock 交換項が一部混合された混成汎関数法では自己相互作用の効果を減少させることができ、局在電子の再現性が向上する。N₂O の結果を見ると、PBE96 は O の周囲に局在する電子を上手く再現できていないために中央の N の XPS 束縛エネルギーを過小評価していたが、HSE06 を用いることで O の周囲の局在電子の再現性が向上し XPS 束縛エネルギーの計算値も改善したと考えられる。P においても F の周囲に局在する電子の再現性が向上し、XPS 束縛エネルギーの精度が向上した。

次に n 型欠陥系の XPS 束縛エネルギーについて表 3.4 にまとめた。計算量の問題から、セルサイズを 216 原子、Brillouin ゾーンのサンプリング点は Γ 点 1 点として計算した。計算する欠陥は、2 つの置換配置、空孔と隣接した置換配置、その他の形成エネルギーの低いものを対象にした。PBE96 と HSE06 の結果は 10% 程度以内で一致した。

第 4 章

XPS 束縛エネルギー

本章では 3C-SiC 中の不純物格子欠陥に対して XPS 束縛エネルギーの計算を行った結果について述べる。XPS 束縛エネルギーはローカルポテンシャルからの寄与と XPS 緩和からの寄与に分離し解析を行った。

4.1 3C-SiC 中の p 型欠陥

SiC における欠陥構造の XPS 束縛エネルギー (XPS Binding Energy: XPSBE)、ローカルポテンシャル平均 (Local Potential Average: LPA)、XPS 緩和エネルギー (XPS Relaxation Energy: XPSRE) を、B に関しては表 5.1、5.2 に、Al に関しては表 5.3、5.4 にまとめた。基準となる欠陥構造は、B、Al に対してそれぞれ、 B_{Si} ならびに Al_{Si} である。光電子放出原子のローカルポテンシャル平均は、対象とする原子位置を中心とした半径 R_c の球内で行い、 R_c は中性孤立原子における光電子が占有する内殻軌道について計算した $(4\pi r^2 \psi^2(r))$ のピーク位置の 2 倍とした。具体的な値は、B と Al でそれぞれ 0.44 Bohr および 0.86 Bohr であった。Removed/Added は上の行の荷電状態から遷移する際に、電子がどの準位から抜かれた (へ与えられた) のかを示している。例えば B_{Si}^- には V とあるが、これは B_{Si} から B_{Si}^- に荷電状態が変化する際に価電子帯 (Valence band) に電子がつけ加えられたことを示している。同様に $(B_{Si}-V_C)^+$ の C は伝導帯 (Conduction band) から、 $(B_{Si}-V_C)^+$ の G はバンドギャップ (band Gap) 中に局在した準位から電子が取り去られることで、中性状態から荷電状態へ移ることを示している。

XPSBE ならびに、XPSRE については欠陥構造などからその値を推定することはできないが、ローカルポテンシャル平均に関しては、いくつか一般的な傾向を見出すことができる。つまり、同じ欠陥において、電子が増加する荷電状態はその電子により LPA が増加し、電子が減少する場合には LPA も減少する。また、Removed/Added 欄が C もしくは V では、広がった軌道の電子が増減するため、LPA の変化は小さいが、G では欠陥付

表 4.1 3C-SiC 中における B 1s XPS 束縛エネルギー (XPSBE)、ローカルポテンシャル平均 (LPA) および B 1s XPS 緩和エネルギー (XPSRE)。“Removed/Added”は上の行の荷電状態から移る際に取り除かれる、または付け加えられるエネルギー準位を示している。C, V, および G はそれぞれ伝導帯 (Conduction band)、価電子帯 (Valence band) および バンドギャップ中の準位 (band Gap) を表している。

Structure	Charged	XPSBE (eV)	LPA (eV)	XPSRE (eV)	Removed /Added
B _{Si}	0	0.00	0.00	0.00	
	1-	0.03	0.10	-0.12	V
B _C	0	-3.42	2.21	1.21	
	1-	-3.57	2.98	0.59	V
B _{Si} -V _C	0	0.33	-1.00	0.67	
	1+	0.84	-1.01	0.16	C
B _C -V _{Si}	0	-1.32	0.15	1.18	
	1+	-1.00	-0.34	1.33	G
B _{T_{Si}}	0	1.23	-3.96	2.72	
	1+	1.45	-3.97	2.51	C
	2+	2.08	-4.65	2.57	G
	3+	2.88	-5.03	2.15	G
B _{T_C}	0	3.37	-3.87	0.50	
	1+	3.37	-3.89	0.52	C
	2+	3.46	-3.96	0.49	C
	3+	3.98	-4.02	0.04	C
B _H	0	0.62	-1.39	0.77	
	1+	0.64	-1.39	0.76	C
	2+	1.86	-2.71	0.84	G
↔ B _{T_C}	3+				G

近に局在する軌道の電子が増減する場合が多いため変化が大きい傾向がある。

図 4.1 と 4.2 は B と Al のローカルポテンシャル平均と XPS 束縛エネルギーの符号を変えた XPS 準位の関係を示したものである。また、図 4.3 は Si 中の B について同様の関係を単元素半導体の場合と比較するために示した。Si 中の B では置換配置 B_s をエネルギーの基準にとっている。図中の対角線は、基準欠陥から測った XPS 準位と LPA が等しい線である。XPS 準位を ε_{XPS} とすれば、式 (2.49) より $\Delta\varepsilon_{\text{XPS}} = \Delta\bar{V}_{\text{loc}} + \Delta E_{\text{relax}}^{\text{DFT}}$ であるから、図中で XPSRE は対角線から測った垂直方向の変位に相当する。つまり、この対角線上にある点は、基準となる欠陥と同じ XPSRE を持つ。図 4.1、4.2、4.3 を見ると、どの図も対角線の上部にデータ点が分布しているのがわかる。これは、それぞれのドーパントで基準となる置換配置の緩和エネルギーが種々の欠陥の中でもっとも小さい部

表 4.2 (表 4.1 からの続き)

Structure	Charged	XPSBE (eV)	LPA (eV)	XPSRE (eV)	Removed /Added
$\langle 110 \rangle (\text{B-Si})_{\text{Si}}$	0	-0.10	-0.99	1.09	
	1+	0.51	-1.57	1.06	G
	2+	0.88	-2.19	1.31	G
	3+	1.26	-2.59	1.33	G
$\langle 001 \rangle (\text{B-Si})_{\text{Si}}$	0	-1.30	0.09	1.21	
	1+	-0.39	-0.01	0.40	C
	$\rightarrow \text{B}_\text{H}$	2+			G
$\langle 110 \rangle (\text{B-C})_{\text{Si}}$	0	0.19	-1.05	0.85	
	1+	0.98	-1.27	0.29	G
$\langle 001 \rangle (\text{B-C})_{\text{Si}}$	0	-0.31	-0.26	0.57	
	1+	0.33	-0.49	0.15	G
$\langle 001 \rangle (\text{B-C})_{\text{C}}$	0	-1.30	-0.20	1.49	
	1+	-0.72	-0.21	0.93	C
B_{bc}	0	-0.59	-1.27	1.86	
	1+	0.27	-1.32	1.05	C
$\text{B}_{\text{Si-SiTC}}$	0	1.58	-2.01	0.43	
	1+	1.64	-2.06	0.42	C
	2+	1.77	-2.14	0.38	C
	3+	2.10	-2.21	0.11	C
$\text{B}_{\text{C-SiTSi}}$	0	-1.66	1.03	0.63	
	1+	-1.62	1.01	0.61	C
	2+	-1.40	0.82	0.58	G
	3+	-1.15	0.60	0.55	G
$\text{B}_{\text{C-SiTC}}$	0	-1.26	0.54	0.72	
	1+	-1.19	0.49	0.69	C
	2+	-1.07	0.43	0.64	C
	3+	-0.90	0.34	0.56	C
$\text{B}_{\text{C-CH}}$	0	-1.43	0.89	0.55	
	1+	-1.36	0.87	0.48	C
	2+	-1.10	0.41	0.69	G
	3+	-0.63	-0.05	0.68	G

表 4.3 3C-SiC 中における Al 欠陥の Al 2*p* XPS 束縛エネルギー (XPSBE)、ローカルポテンシャル平均 (LPA) および Al 2*p* XPS 緩和エネルギー (XPSRE)。“Removed/Added” は上の行の荷電状態から移る際に取り除かれる、または付け加えられるエネルギー準位を示している。C, V, および G はそれぞれ伝導帯 (Conduction band)、価電子帯 (Valence band) および バンドギャップ中の準位 (band Gap) を表している。

Structure	Charged	XPSBE (eV)	LPA (eV)	XPSRE (eV)	Removed /Added
Al _{Si}	0	0.00	0.00	0.00	
	1-	0.00	0.14	-0.14	V
Al _C	0	-1.40	-0.04	1.44	
	1+	-0.64	-0.86	1.50	G
	2+	0.00	-1.60	1.59	G
	3+	0.56	-2.20	1.64	G
Al _{Si} -V _C	0	1.14	-1.14	0.00	
	1+	1.16	-1.14	-0.03	C
Al _T Si	0	2.16	-3.17	1.01	
	1+	2.16	-3.22	1.06	C
	2+	2.56	-3.30	0.74	C
	3+	3.23	-3.43	0.21	C
Al _T C	0	2.28	-2.76	0.47	
	1+	2.38	-2.81	0.43	C
	2+	2.53	-2.89	0.36	C
	3+	2.76	-3.00	0.24	C
⟨110⟩(Al-Si) _{Si}	0	1.64	-2.40	0.77	
	1+	2.21	-2.46	0.25	C
	2+	2.54	-2.74	0.19	G
	3+	3.21	-3.42	0.20	G
⟨001⟩(Al-C) _{Si}	0	0.74	-1.15	0.41	
	1+	1.11	-1.34	0.23	G
	2+	1.63	-2.03	0.40	G
	3+	2.45	-2.53	0.08	G

類であることを示している。おそらく、ドーパントの置換配置での電子状態は、母体半導体結晶に近く、価電子帯がほぼ埋まっており、光電子が放出されたときの電子の再配置が起こりにくいと考えられる。実際、置換配置が -1 価にイオン化して、価電子帯が完全に埋まると、緩和エネルギーはわずかだが低下する。また、後述するように、ドーパント付近に局在した軌道が存在しないことも XPSRE が小さい原因となっている。

次に、単元素半導体である Si 中の B(図 4.3) と化合物半導体である SiC 中の B(図 4.1)

表 4.4 (表 4.3 からの続き)

Structure	Charged	XPSBE (eV)	LPA (eV)	XPSRE (eV)	Removed /Added
$\text{Al}_{\text{Si}}\text{-Si}_{\text{Tsi}}$	0	1.94	-2.30	0.35	
	1+	2.03	-2.32	0.30	C
	2+	2.26	-2.42	0.16	G
	3+	2.53	-2.50	-0.03	G
$\text{Al}_{\text{Si}}\text{-Si}_{\text{TC}}$	0	1.45	-1.53	0.09	
	1+	1.53	-1.58	0.05	C
	2+	1.65	-1.65	0.00	C
	3+	1.82	-1.75	-0.08	C
$\text{Al}_{\text{Si}}\text{-C}_{\text{Tsi}}$	0	1.87	-2.27	0.40	
	1+	2.14	-2.29	0.14	C
$\text{Al}_{\text{C}}\text{-Si}_{\text{Tsi}}$	0	-0.73	-0.58	1.31	
	1+	-0.68	-0.60	1.28	C
	2+	-0.48	-0.77	1.25	G
	3+	-0.23	-0.97	1.20	G
$\text{Al}_{\text{C}}\text{-Si}_{\text{TC}}$	0	-0.09	-1.24	1.33	
	1+	0.00	-1.30	1.30	C
	2+	0.12	-1.36	1.24	G
	3+	0.31	-1.46	1.15	G
$\text{Al}_{\text{Si}}\text{-C}_{\text{H}}$	0	1.30	-1.26	-0.04	
	1+	1.36	-1.27	-0.09	C
	2+	1.64	-1.60	-0.04	G
	3+	1.88	-1.82	-0.05	G

の比較を行う。LPA の範囲が Si 中では 4eV 程度であるのに対して、SiC 中では、9eV 程度に広がっている。これは化合物半導体である SiC が 2 種類の元素から成り立っているためにイオン性を持ち、ローカルポテンシャルのレンジが大きくなっているためであると考えられる。その一方で、緩和エネルギーはあまり母体結晶には依存しておらず、2eV 程度の範囲に欠陥が分布している。SiC と Si のどちらの場合も緩和の原因となるコアホールが 1 個であるために、緩和は同程度の大きさを持つものと推測している。

緩和エネルギー、ローカルポテンシャル平均について、光電子放出前後にドーパント原子付近に局在する軌道の影響が大きいことがわかった。これは広がった軌道への電子占有

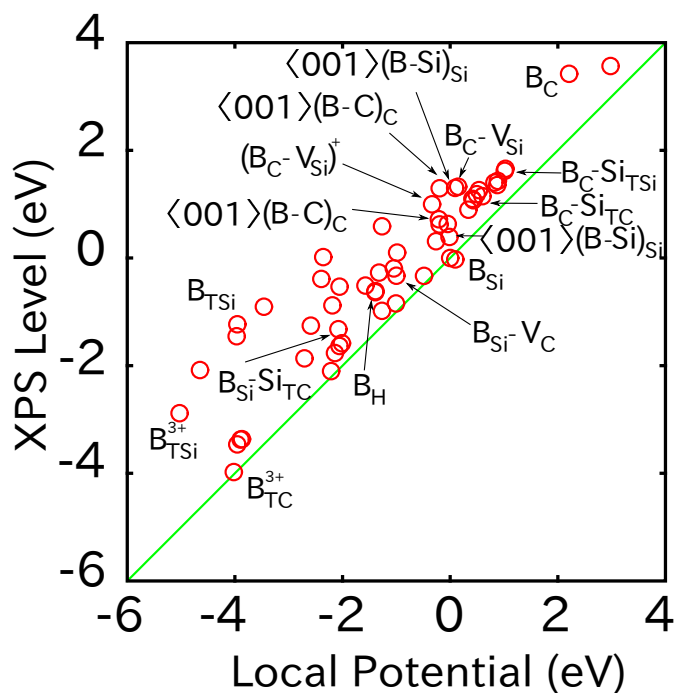


図 4.1 3C-SiC 中 B のローカルポテンシャル平均 (LPA) と XPS 準位の関係。XPS 準位とは XPS 束縛エネルギーの符号を反転したものである。XPS 準位と LPA の基準は B_{Si} にとってある。XPS 緩和エネルギーはプロット点と緑色の対角線の縦方向の距離に対応する。

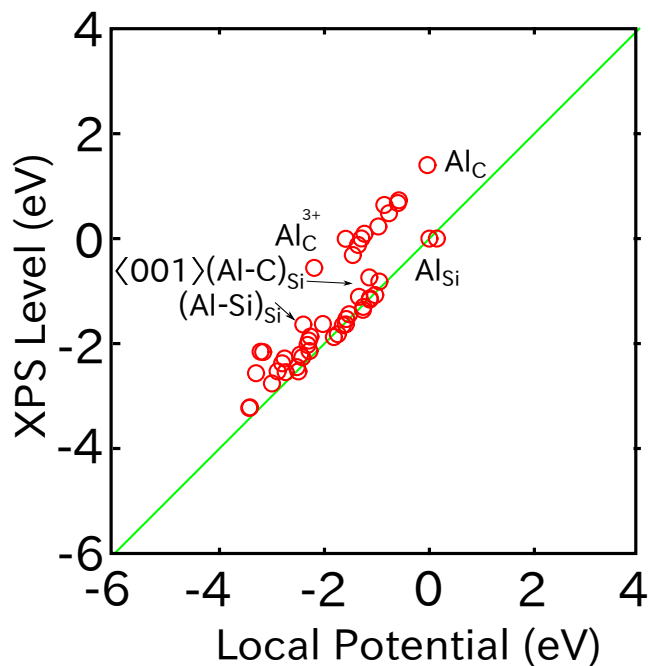


図 4.2 3C-SiC 中 Al のローカルポテンシャル平均 (LPA) と XPS 準位の関係。XPS 準位とは XPS 束縛エネルギーの符号を反転したものである。XPS 準位と LPA の基準は Al_{Si} にとってある。XPS 緩和エネルギーはプロット点と緑色の対角線の縦方向の距離に対応する。

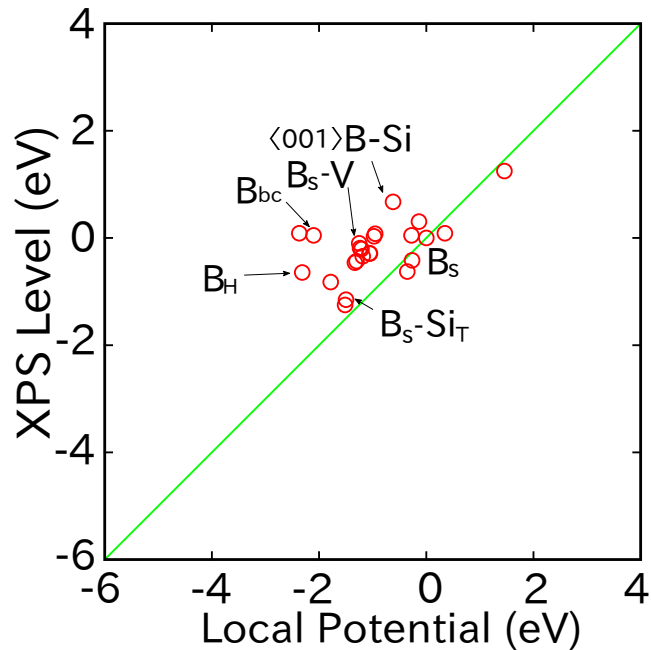


図 4.3 Si 中 B のローカルポテンシャル平均 (LPA) と XPS 準位の関係。XPS 準位とは XPS 束縛エネルギーの符号を反転したものである。XPS 準位と LPA の基準は置換配置 B_s にとってある。XPS 緩和エネルギーはプロット点と緑色の対角線の縦方向の距離に対応する。

はローカルポテンシャルに大きな影響を与えず、光電子放出後のコアホールによる影響も少ないのに対して、局在した軌道の電子はローカルポテンシャルへ大きな影響を与えるとともに、コアホールの影響を大きくうけるためである。

以下に、特徴的なケースについていくつか詳しく紹介する。

B_H は伝導帯に 1 つ、バンドギャップ中の準位に 2 つ電子が入った構造である。図 4.4 は B_H における $B 1s$ 内殻電子放出前後のバンドギャップ周辺の DOS である。上が放出前、下が放出後である。赤線は SiC の DOS、緑線は $B 2s$ と $B 2p$ への projected DOS (PDOS) である。PDOS とは原子軌道への射影で重み付けされた DOS である。緑で塗りつぶされた部分は占有されていることを示している。伝導帯内の電子は広がっており、 B の周りに局在していない。そのため B_H^+ になっても LPA はほとんど変化しない。 B_H^{2+} になるとバンドギャップ中に局在した電子が 1 つ減少することによって B の LPA は大きく変化し、XPSBE も変化する。

図 4.5 は $\langle 001 \rangle (B-C)_C$ における $B 1s$ 内殻電子放出前後のバンドギャップ周辺の DOS である。 $\langle 001 \rangle (B-C)_C$ は伝導帯に電子を 1 つ持ち、バンドギャップ中に局在した電子を持たない構造である。 $\langle 001 \rangle (B-C)_C$ から $\langle 001 \rangle (B-C)_C^+$ の変化では広がった電子の変化であるから、 B_H と同様に LPA の変化は小さい。しかしながら、XPSBE は大きく変化している。これは伝導帯の電子が内殻電子の放出後にバンドギャップ中に局在するため

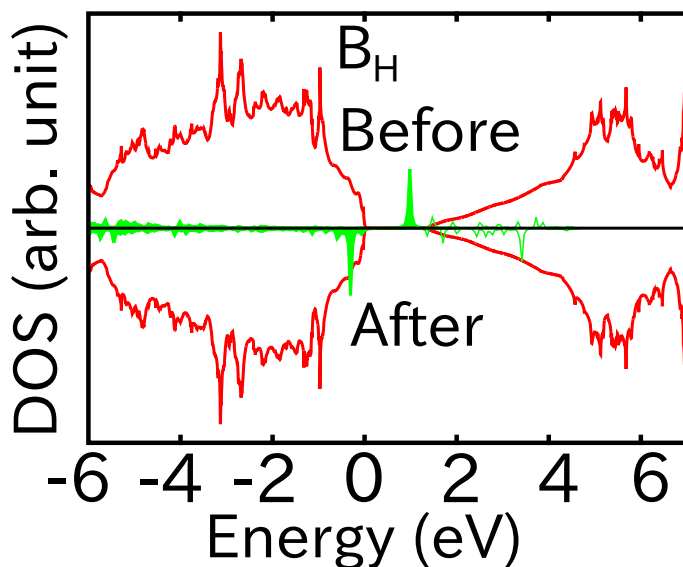


図 4.4 内殻電子放出前後における B_H への PDOS(緑線)。横軸は価電子帯の頂点を基準としたエネルギーレベルであり、縦軸は DOS である。上半分および下半分がそれぞれ内殻電子放出前および後を表している。塗りつぶされた領域は電子が占有していることを示している。比較のために純粋な 3C-SiC の全 DOS を赤線で表示した。全 DOS と PDOS 縦軸スケールは異なるものである。

ある。電子配列が大きく変化するために大きな緩和が起こり、XPSBE に大きな影響を与える。

B_C の XPSBE と LPA は B_{Si} のものと大きく異なっている。 B_C は隣接する Si より電子を奪い、周囲に電子が多く集まっている。そのため内殻電子の準位は浅くなり、束縛エネルギーは小さくなる。 B_C と B_{Si} はアクセプターとして働き、電子を受け取る。電子を受け取ると価電子帯が埋まり電子の再配列がしにくくなるため荷電状態になると XPSRE は小さくなる。SiC は Si と異なり化合物半導体であり、価電子帯内部に準位を持たないエネルギー領域が存在する。図 4.6 に 3C-SiC と Si のバンド図を示す。3C-SiC は -10 eV から -8 eV の部分に準位を持っていない。 B_{Si} は放出前後においてこの領域に準位を持たないが、 B_C は放出後に準位を形成する。この準位の電子は空間的に局在するので、 B_{Si} に比べて B_C は大きな緩和エネルギーを示すと考えられる。

上記のような解析から、緩和エネルギーの傾向が次のように読み取れる。内殻電子放出前に局在した電子を持っている構造は大きな XPS 緩和を持つ。局在した電子を持たない場合でも内殻電子放出後に局在した電子を持つ場合には XPS 緩和は大きい。また、価電子帯が埋まっていない場合も再配列が起こるため緩和は大きくなる。価電子帯が埋まっており、内殻電子放出前後で局在した電子を持たないと緩和が小さい。価電子帯内部での緩和はどの欠陥においても基準となる置換配置とほぼ同じであるため、相対的な緩和エネルギーを議論している限り見えてこない。

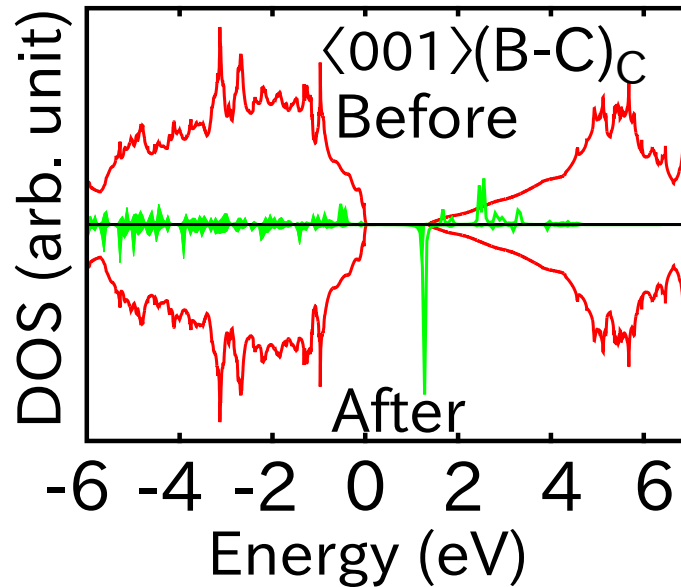


図 4.5 内殻電子放出前後における $\langle 001 \rangle (B-C)_C$ の B への PDOS(緑線)。横軸は価電子帯の頂点を基準としたエネルギーレベルであり、縦軸は DOS である。上半分および下半分がそれぞれ内殻電子放出前および後を表している。塗りつぶされた領域は電子が占有していることを示している。比較のために純粋な 3C-SiC の全 DOS を赤線で表示した。全 DOS と PDOS 縦軸スケールは異なるものである。

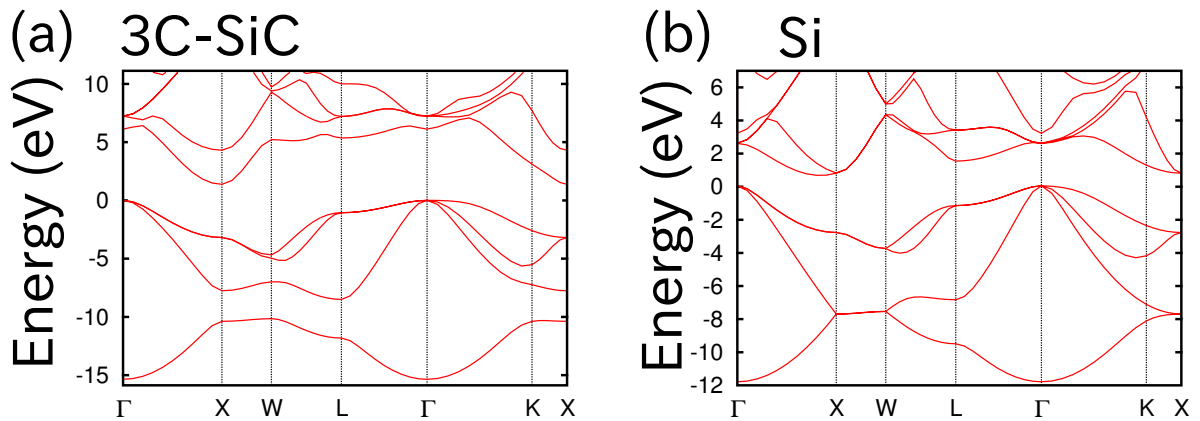


図 4.6 (a) 3C-SiC と (b) Si のバンド図。価電子帯上端をエネルギー原点とした。3C-SiC は化合物半導体であるため Si とは異なり価電子帯内部に準位を持たないエネルギー領域が -10 eV 付近に存在する。

Al についても B の場合と同様の議論ができるが、特に特徴的な挙動を示すものは Al_C であろう。前述のように、この構造は置換配置であるが中性状態でバンドギャップ内部の準位に電子を 5 つ持つ。そのため大きな荷電状態になるにつれて XPSBE、LPA は変化していく。

4.2 3C-SiC 中の n 型欠陥

3C-SiC における欠陥構造の XPSBE、LPA、XPSRE を、N に関しては表 4.5 に、P に関しては表 4.6 にまとめた。また、3.3.2 節で説明したように、電子が加えられた荷電状態のみを考慮するケースではバンドギャップ内部の局在した準位に電子を付加し、電子が取り除かれるケースでは伝導帯から電子を除去している。そのため、前節の p 型における議論にあった、Removed/Added は記載していない。基準となる欠陥構造は、N と P に対してそれぞれ、 N_C および P_{Si} である。N と P についても LPA と XPSBE の符号を変えた XPS 準位を図 4.7 と図 4.8 とにそれぞれ示す。前節で SiC 中の B、Al について光電子放出前後にドーパント原子付近に局在する軌道の影響が大きいことを述べた。電子状態の詳細は異なるものの、 n 型ドーパント元素である N、P も、 p 型ドーパント元素と同様に局在軌道の存在が LPA ならびに XPSRE に大きな影響を与えることを以下に説明する。

まず、N について議論を行う。N を含む欠陥は多くの局在軌道を持つことが、その電子状態の特徴である。図 4.9 に二つの置換配置 N_C 、 N_{Si} の光電子放出前後の DOS を示す。赤、緑で描かれた線は、それぞれ、バルクの SiC の DOS、N 原子への PDOS である。この図から分かるように、XPSBE に大きな影響を与える局在軌道はバルクの準位が存在しない領域、つまり価電子帯の下部、内部および上部 (バンドギャップ) の 3 領域に存在しうる。置換配置の場合には、バンドギャップ中には局在準位が存在しないが、それ以外の 2 領域には存在している。個々の欠陥について調べてみると、価電子帯の下部領域には全ての欠陥が N $2s$ 起因の局在準位を持ち、価電子帯上部のバンドギャップ領域には N_C 、 N_{Si} を除く全ての欠陥が局在準位を持っていた。価電子帯内部のエネルギーギャップ領域はやや複雑で、光電子放出前は N_C 、 N_C-V_{Si} および $N_{T_{Si}}$ が局在軌道を持たず、光電子放出後は $N_{T_{Si}}$ のみが持たない、それ以外の欠陥には局在軌道が存在する。

N 欠陥の電子構造を理解するために、孤立原子状態における N $2s$ 、 $2p$ 、C $2s$ 、 $2p$ 、Si $3s$ 、 $3p$ および P $3s$ 、 $3p$ の軌道エネルギーを表 4.7 に示す。N は強く電子を引きつける元素であり、軌道の準位が C、Si および P に比べて深いことがわかる。N $2s$ 軌道準位は C $2s$ 軌道よりも 5 eV 程度深いため、価電子帯より下に局在した軌道を形成する。また、基本的に n 型ドーパントであるから、バンドギャップの高い位置に電子に占有された準位がしやすい。

図 4.7 に示されるように、N 不純物欠陥では、多くのデータ点が対角線付近に集中している。これは、XPS 緩和の大きさが、基準となる N_C に近い欠陥が多いことを示している。これは、全ての欠陥が N $2s$ 起因の局在する軌道を持つためである。この局在する $2s$ 軌道が光電子放出後に残される core hole を遮蔽して外側の電子状態への影響が小さくなり、 N_C と同程度のエネルギー緩和を示す欠陥が多くなると考えている。

表 4.5 3C-SiC 中における N_C を基準とした N $1s$ XPS 束縛エネルギー (XPSBE)、ローカルポテンシャル平均 (LPA) および N $1s$ XPS 緩和エネルギー (XPSRE)。

Structure	Charged	XPSBE (eV)	LPA (eV)	XPSRE (eV)
N_{Si}	0	2.13	-2.84	0.71
	1+	2.77	-2.85	0.08
N_C	0	0.00	0.00	0.00
	1+	0.12	-0.03	-0.09
N_{Si-V_C}	1+	0.30	-0.21	-0.08
	0	0.28	-0.21	-0.07
	1-	0.27	-0.21	-0.06
N_C-V_{Si}	0	-1.67	1.88	-0.21
	1-	-1.83	2.06	-0.23
	2-	-1.99	2.15	-0.16
	3-	-1.99	2.16	-0.17
$4N_C-V_{Si}$	0	-1.63	1.81	-0.17
N_{TSi}	0	-2.46	0.92	1.54
	1-	-3.20	2.22	0.98
	2-	-4.04	3.54	0.50
	3-	-5.06	4.19	0.87
$\langle 001 \rangle (N-Si)_{Si}$	0	-0.76	0.98	-0.22
	1-	-0.90	1.05	-0.15
$\langle 001 \rangle (N-Si)_C$	1+	-1.95	2.26	-0.31
	0	-2.04	2.28	-0.25
	1-	-2.06	2.29	-0.23
$\langle 001 \rangle (N-C)_{Si}$	0	0.00	0.30	-0.31
	1-	-0.21	0.39	-0.18
$\langle 001 \rangle (N-C)_C$	1+	-0.94	1.28	-0.34
	0	-1.80	2.12	-0.33
	1-	-2.17	2.19	-0.02
N_{bc}	0	-2.25	1.41	0.85
	1-	-3.14	2.75	0.39
N_C-Si_{TC}	1+	0.21	-0.83	0.62
	0	0.20	-0.84	0.64
	1-	0.20	-0.86	0.66
N_C-C_{TSi}	1+	-0.51	0.68	-0.17
	0	-0.56	0.69	-0.13
	1-	-0.60	0.70	0.00

表 4.6 3C-SiC 中における P_{Si} を基準とした P 2*p* XPS 束縛エネルギー (XPSBE)、ローカルポテンシャル平均 (LPA) および P 2*p* XPS 緩和エネルギー (XPSRE)。

Structure	Charged	XPSBE (eV)	LPA (eV)	XPSRE (eV)
P_{Si}	0	0.00	0.00	0.00
	1+	0.06	-0.02	-0.04
P_C	0	-2.72	2.04	0.68
	1+	-2.64	2.01	0.63
P_{Si-V_C}	1+	-1.83	1.48	0.35
	0	-1.85	1.48	0.37
	1-	-1.86	1.47	0.39
$P_{T_{Si}}$	1+	-0.46	-0.82	1.29
	0	-0.45	-0.79	1.24
	1-	-0.46	-0.77	1.22
P_{T_C}	1+	-0.41	-1.15	1.56
	0	-0.43	-1.19	1.62
	1-	-0.42	-1.17	1.59
P_H	1+	-1.66	-0.13	1.79
	0	-1.67	-0.07	1.74
	1-	-1.69	0.00	1.69
$\langle 110 \rangle (P-Si)_{Si}$	1+	-1.76	0.87	0.90
	0	-2.27	0.94	1.33
	1-	-2.53	1.02	1.51
$\langle 001 \rangle (P-Si)_{Si}$	0	-2.89	1.81	1.08
	1-	-2.86	1.96	0.90
$\langle 001 \rangle (P-C)_{Si}$	0	-2.38	1.38	1.00
	1-	-2.46	1.74	0.72
$\langle 001 \rangle (P-C)_C$	1+	-2.69	1.56	1.13
	0	-3.61	1.78	1.83
	1-	-3.77	1.83	1.93
$P_{Si-Si_{TC}}$	1+	0.03	-0.69	0.67
	0	0.00	-0.66	0.66
	1-	-0.02	-0.64	0.65
$P_C-Si_{T_{Si}}$	1+	-2.34	1.41	0.93
	0	-2.37	1.44	0.93
	1-	-3.20	1.45	1.75
P_C-Si_{TC}	1+	-2.13	1.00	1.13
	0	-2.16	1.03	1.13
	1-	-2.19	1.06	1.13
$P_C-C_{T_{Si}}$	0	-2.92	2.00	0.92
	1-	-3.23	2.11	1.12

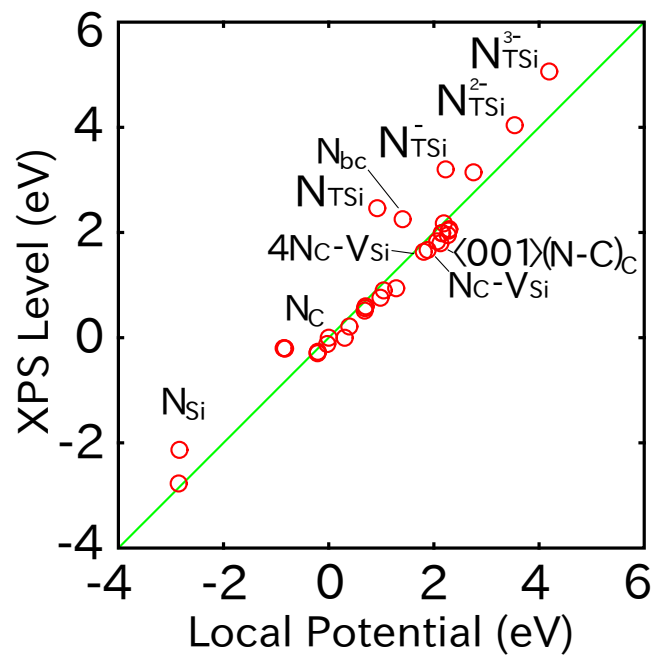


図 4.7 3C-SiC 中 N のローカルポテンシャル平均 (LPA) と XPS 準位の関係。XPS 準位とは XPS 束縛エネルギーの符号を反転したものである。XPS 準位と LPA の基準は N_C にとってある。XPS 緩和エネルギーはプロット点と緑色の対角線の縦方向の距離に対応する。

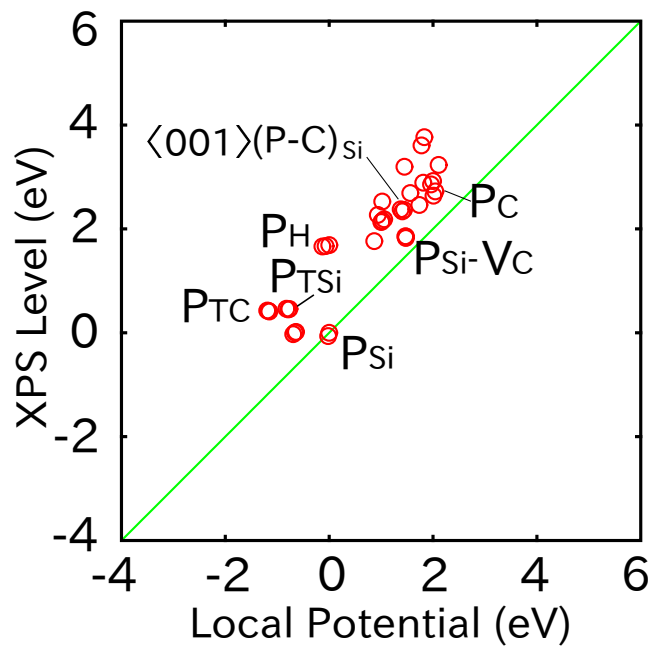


図 4.8 3C-SiC 中 P のローカルポテンシャル平均 (LPA) と XPS 準位の関係。XPS 準位とは XPS 束縛エネルギーの符号を反転したものである。XPS 準位と LPA の基準は P_{Si} にとってある。XPS 緩和エネルギーはプロット点と緑色の対角線の縦方向の距離に対応する。

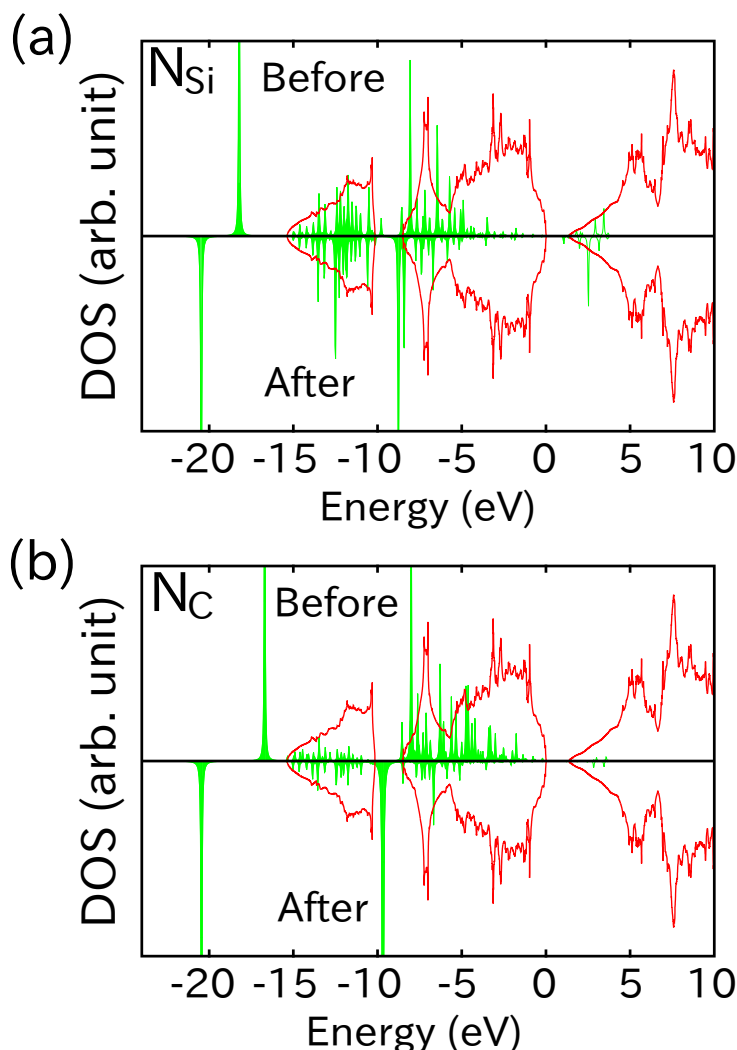


図 4.9 内殻電子放出前後における N への PDOS(緑線)。(a) は N_{Si} (b) は N_C である。横軸は価電子帯の頂点を基準としたエネルギーレベルであり、縦軸は DOS である。上半分および下半分がそれぞれ内殻電子放出前および後を表している。塗りつぶされた領域は電子が占有していることを示している。比較のために純粋な 3C-SiC の全 DOS を赤線で表示した。全 DOS と PDOS 縦軸スケールは異なるものである。

N_{TSi} はバンドギャップ内部にも局在準位を持っているために緩和が大きくなる例である。 N_{TSi} はバンドギャップ中に縮退した 3 つの準位を持ち、そこに 3 個の電子が入った電子構造である。これらの電子は N の周りに局在しているため荷電状態が変化すると LPA および XPSBE は大きく変化する。

ここで、すべての局在した電子が緩和に寄与するわけではないことを指摘する。局在した電子であっても N の周囲以外に局在していれば LPA や XPSBE への寄与は小さい。例えば、 N_C-V_{Si} は N_{TSi} と同様にバンドギャップ中に縮退した 3 つの準位を持ち、そこに電子を 3 個収容しているが、この XPSRE は小さい。この欠陥の 3 重縮退した軌道

表 4.7 孤立系における C および N $2s$ 、 $2p$ と Si および P の $3s$ 、 $3p$ の固有エネルギー。

(eV)	C	N	Si	P
s	-13.74	-18.56	-10.77	-13.90
p	-5.23	-7.10	-4.09	-5.52

は V_{Si} の隣の C のダングリングボンドによるものであり、N の周りではない。また、荷電状態の変化によって LPA、XPSBE とともにほとんど変化しない。

次に P について議論する。P では 2 つの置換配置 P_{Si} と P_{C} がもっとも形成エネルギーの小さい欠陥になっており、これらの P への PDOS を図 4.10 に示す。 P_{Si} は価電子帯の下部に局在した軌道を持っており、 P_{C} は局在した軌道を持たない。これは表 4.7 にあるように、P $3s$ 、 $3p$ の軌道準位が Si $3s$ 、 $3p$ よりもそれぞれ 3.1 eV、1.4 eV 低い一方 C $2s$ 、 $2p$ とはほぼ同じためである。また、今回得られた P に関する欠陥で価電子帯下に局在軌道を持たないものは P_{C} と $P_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$ のみである。N の全ての欠陥が価電子帯下に局在軌道を持っていたのは、P の軌道が N の軌道よりもエネルギー準位が高いためである。XPSRE を見ると P_{C} の方が P_{Si} よりも大きくなっている。どちらも光電子放出後に局在軌道を持っており、非局在準位から局在準位が生じた P_{C} では局在準位間の緩和を示す P_{Si} よりも大きな電子の再配置が起こり、大きな緩和を示したと考えている。

図 4.8 を見ると、N とは異なり、対角線よりも縦軸方向の上方にデータ点が分布している。このことは、ドーパントで基準となる置換配置 P_{Si} の緩和エネルギーが種々の欠陥の中でもっとも小さい部類であることを示している。

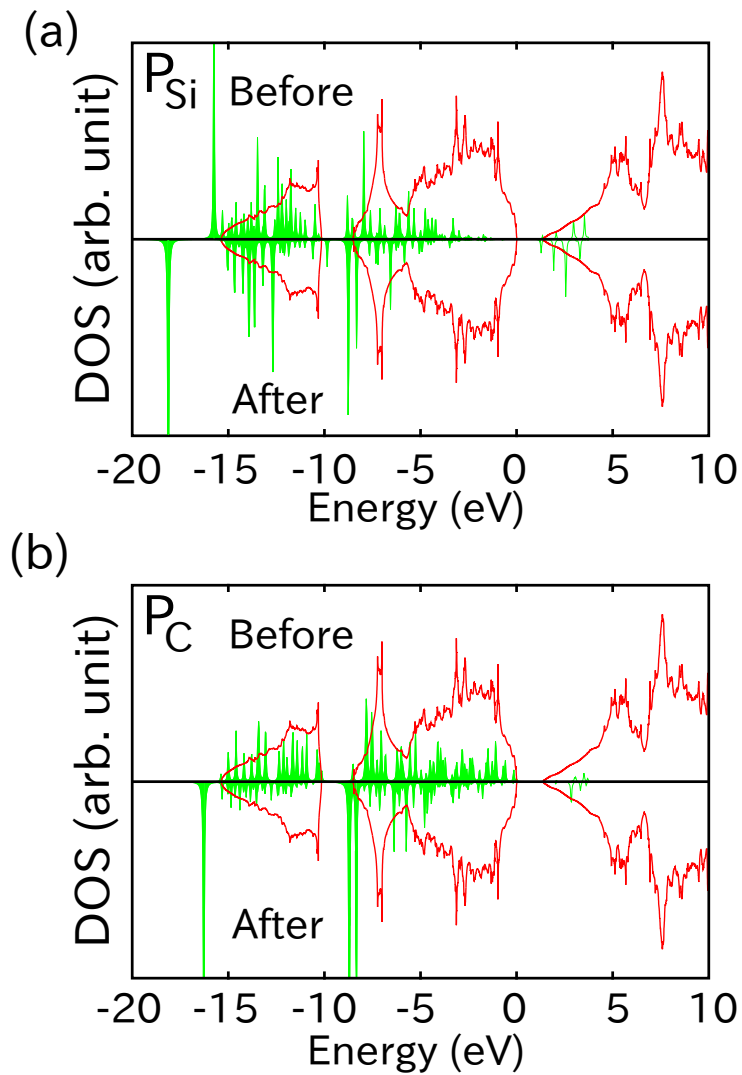


図 4.10 内殻電子放出前後における P への PDOS(緑線)。(a) は P_{Si} (b) は P_C である。横軸は価電子帯の頂点を基準としたエネルギーレベルであり、縦軸は DOS である。上下はそれぞれ $P2p$ 内殻電子の放出前後である。塗りつぶされた領域は電子が占有していることを示している。比較のために純粋な 3C-SiC の全 DOS を赤線で表示した。全 DOS と PDOS 縦軸スケールは異なるものである。

第5章

3C-SiC 中不純物格子欠陥の形成エネルギー

本章では 3.3.2 節で得られた構造とその荷電状態の形成エネルギーを計算した結果について述べる。形成エネルギーから実際に存在する欠陥構造について予測を行い、前章で得られた XPS 束縛エネルギーと合わせて実際に観測される XPS スペクトルピークについて議論を行う。

5.1 3C-SiC 中 B 欠陥の形成エネルギー

表 5.1 および 5.2 に得られた 3C-SiC 中 B 欠陥の形成エネルギーをまとめた。表 5.1 より、 B_C と B_{Si} は同程度の形成エネルギーをもつが、 $\Delta\mu = 0$ 条件 (Si-rich と C-rich の中間) では B_C の方が B_{Si} よりも安定なことがわかる。2 種類の置換配置、 B_{Si} ならびに B_C のアクセプター準位は、中性と -1 価の形成エネルギーの差分をとることで、それぞれ、価電子帯上端から 0.07 eV、0.24 eV と算出され、 B_{Si} の方が B_C よりも浅いアクセプターであることがわかる。これらのことは先行研究とよく一致する [71]。 $(B_{Si}-V_C)^+$ は形成エネルギーが置換配置と近く、安定で、特に $\Delta\mu = 0$ では最安定構造であり、電子を放出してホールを補償するので、電気的活性化の妨げになる。同様な計算結果が先行研究において報告されている [81]。置換配置および置換配置-空孔ペア以外の多くの欠陥構造は形成エネルギーが高く、電荷中性条件では価電子帯上端のエネルギー状態に電子を占有し、ホールを補償する。

中性状態において最も安定な格子間配置は B_H である。先行研究 [20, 21] に既に報告されているように、 B_H は $+3$ 価において B_{TC} 構造に変化した。この構造は $+2$ 価で計算すると B_H に戻った。それに対し、 $\langle 001 \rangle (B-Si)_{Si}$ は $+2$ 価で B_H になるが $+1$ 価にしても $\langle 001 \rangle (B-Si)_{Si}$ には戻らなかった。

表 5.1 3C-SiC 中における B 欠陥の形成エネルギー、B 1s XPS 束縛エネルギー (XPSBE)、ローカルポテンシャル平均 (LPA) および B 1s XPS 緩和エネルギー (XPSRE)。 $\Delta\mu$ は SiC のストイキオメトリのパラメータである。Fermi エネルギーは価電子帯上端に取り、B の化学ポテンシャルは α -ホウ素の全エネルギーに取った。 ΔV はスーパーセル頂点の原子の LPA の純粋な 3C-SiC 状態からの変化である。

Structure	Charged State	Formation Energy (eV)			ΔV (eV)
		Si-rich	$\Delta\mu = 0$	C-rich	
B _{Si}	0	2.57	2.31	2.06	-0.04
	1-	2.64	2.38	2.13	-0.04
B _C	0	1.98	2.24	2.49	-0.02
	1-	2.22	2.48	2.73	-0.06
B _{Si} -V _C	0	3.37	3.37	3.37	0.04
	1+	2.04	2.04	2.04	0.05
B _C -V _{Si}	0	8.00	8.00	8.00	-0.06
	1+	7.52	7.52	7.52	-0.01
B _{T_{Si}}	0	7.66	7.66	7.66	0.04
	1+	6.33	6.33	6.33	0.04
	2+	5.97	5.97	5.97	0.10
	3+	5.84	5.84	5.84	0.14
B _{T_C}	0	6.00	6.00	6.00	0.08
	1+	4.74	4.74	4.74	0.08
	2+	3.59	3.59	3.59	0.13
	3+	2.49	2.49	2.49	0.15
B _H	0	5.63	5.63	5.63	0.05
	1+	4.32	4.32	4.32	0.06
	2+	3.50	3.50	3.50	0.11
\leftrightarrow B _{T_C}	3+				

形成エネルギーの観点からは、B_{Si}、B_C、(B_{Si} - V_C)⁺、および B_{T_C}³⁺ が観測されると期待される。それらの相対的な XPS スペクトルはそれぞれに対して、実験的には B 1s のピークはポリタイプが不明な SiC パウダーについて 188.7 eV および 188.9eV [82]、6H-SiC について B-C 結合由来と主張される 189.7 eV [83]、3C-SiC 薄膜について B-Si 結合と主張される 187.6 eV [84] が報告されている。ただし、これらの実験値と本研究の計算値との関係については不明確である。これらの実験値では複数のピークが観測されていない。そのため、同一実験系における相対値を用いた議論ができないためである。実験で測定したポリタイプや結晶成長の際の化学ポテンシャルが不明確であるため、形成エネルギーによる安定性の議論も困難である。

表 5.2 (表 5.1 からの続き)

Structure	Charged State	Formation Energy (eV)			ΔV (eV)
		Si-rich	$\Delta\mu = 0$	C-rich	
$\langle 110 \rangle (\text{B-Si})_{\text{Si}}$	0	6.63	6.63	6.63	0.01
	1+	5.62	5.62	5.62	0.06
	2+	5.24	5.24	5.24	0.11
	3+	5.16	5.16	5.16	0.15
$\langle 001 \rangle (\text{B-Si})_{\text{Si}}$	0	6.68	6.68	6.68	0.03
	1+	5.43	5.43	5.43	0.05
	$\rightarrow \text{B}_\text{H}$ 2+				
$\langle 110 \rangle (\text{B-C})_{\text{Si}}$	0	6.38	5.87	5.36	0.03
	1+	5.14	4.63	4.12	0.05
$\langle 001 \rangle (\text{B-C})_{\text{Si}}$	0	4.98	4.47	3.96	0.02
	1+	3.80	3.29	2.78	0.05
$\langle 001 \rangle (\text{B-C})_{\text{C}}$	0	6.12	6.12	6.12	0.05
	1+	4.80	4.80	4.80	0.06
B_{bc}	0	6.08	6.08	6.08	0.04
	1+	4.77	4.77	4.77	0.05
$\text{B}_{\text{Si}}\text{-Si}_{\text{TC}}$	0	7.64	7.64	7.64	0.09
	1+	6.44	6.44	6.44	0.11
	2+	5.29	5.29	5.29	0.13
	3+	4.22	4.22	4.22	0.16
$\text{B}_{\text{C}}\text{-Si}_{\text{TSi}}$	0	8.88	9.39	9.90	0.05
	1+	7.57	8.08	8.59	0.06
	2+	6.89	7.40	7.91	0.11
	3+	6.39	6.90	7.41	0.16
$\text{B}_{\text{C}}\text{-Si}_{\text{TC}}$	0	6.72	7.23	7.74	0.08
	1+	5.51	6.02	6.53	0.10
	2+	4.36	4.87	5.38	0.12
	3+	3.31	3.82	4.33	0.16
$\text{B}_{\text{C}}\text{-C}_{\text{H}}$	0	7.78	7.78	7.78	0.04
	1+	6.45	6.45	6.45	0.05
	2+	6.25	6.25	6.25	0.10
	3+	5.94	5.94	5.94	0.14

5.2 3C-SiC 中 Al の形成エネルギー

表 5.3 の Al_{Si} と Al_{C} の行より、Al は C サイトよりも Si サイトの方が 5-6eV 程度エネルギー的に安定であることがわかる。 Al_{Si} は中性と -1 価の形成エネルギーの差から

表 5.3 3C-SiC 中における Al 欠陥の形成エネルギー。 $\Delta\mu$ は SiC のストイキオメトリのパラメータである。Fermi エネルギーは価電子帯上端に取り、Al の化学ポテンシャルは金属アルミニウムの全エネルギーに取った。 ΔV はスーパーセル頂点の原子の LPA の純粋な 3C-SiC 状態からの変化である。

Structure	Charged State	Formation Energy (eV)			ΔV (eV)
		Si-rich	$\Delta\mu = 0$	C-rich	
Al _{Si}	0	1.87	1.62	1.36	-0.04
	1-	1.96	1.70	1.45	-0.05
Al _C	0	6.94	7.19	7.45	0.00
	1+	6.22	6.47	6.73	0.05
	2+	5.83	6.09	6.34	0.10
	3+	5.68	5.93	6.19	0.13
Al _{Si} -V _C	0	3.28	3.28	3.28	0.03
	1+	1.94	1.94	1.94	0.04
Al _T Si	0	8.26	8.26	8.26	0.09
	1+	7.03	7.03	7.03	0.09
	2+	5.89	5.89	5.89	0.13
	3+	4.82	4.82	4.82	0.16
Al _T C	0	6.12	6.12	6.12	0.07
	1+	4.88	4.88	4.88	0.09
	2+	3.76	3.76	3.76	0.13
	3+	2.69	2.69	2.69	0.16
$\langle 110 \rangle$ (Al-Si) _{Si}	0	8.00	8.00	8.00	0.05
	1+	6.70	6.70	6.70	0.06
	2+	6.05	6.05	6.05	0.11
	3+	4.81	4.81	4.81	0.15
$\langle 001 \rangle$ (Al-C) _{Si}	0	8.00	7.49	6.98	0.02
	1+	6.80	6.29	5.78	0.05
	2+	6.55	6.04	5.53	0.10
	3+	6.42	5.91	5.40	0.16

準位 0.09eV のアクセプターとなる一方で、Al_C はバンドギャップ中の深い準位に電子を収容してアクセプターを補償する欠陥を形成することがわかった。B の場合と同様に、Al_{Si}-V_C はアクセプターを補償する比較的エネルギーの低い欠陥であるが、B の場合と異なり、 $\Delta\mu$ の広い条件下で置換配置の Al_{Si} より高い形成エネルギーを示している。ドナー準位が B よりも浅いことに加えて、このことも *p* 型ドーパントとして有利な理由であろう。

Al_C-V_{Si} は不安定であり、Al は C サイトから Si サイトへ移動した。さらに、置換配置に 2 つの原子が入る split interstitial も、Al は Si サイトのみ ($\langle 110 \rangle$ (Al-Si)_{Si} および

表 5.4 (表 5.3 からの続き)

Structure	Charged State	Formation Energy (eV)			ΔV (eV)
		Si-rich	$\Delta\mu = 0$	C-rich	
Al _{Si} -Si _T Si	0	8.63	8.63	8.63	0.06
	1+	7.33	7.33	7.33	0.07
	2+	6.70	6.70	6.70	0.12
	3+	6.21	6.21	6.21	0.17
Al _{Si} -Si _T C	0	7.28	7.28	7.28	0.09
	1+	6.08	6.08	6.08	0.11
	2+	4.95	4.95	4.95	0.13
	3+	3.92	3.92	3.92	0.17
Al _{Si} -C _T Si	0	8.52	8.01	7.50	0.05
	1+	7.20	6.69	6.18	0.06
Al _C -Si _T Si	0	13.84	14.35	14.86	0.06
	1+	12.53	13.04	13.55	0.07
	2+	11.91	12.42	12.93	0.12
	3+	11.44	11.95	12.46	0.16
Al _C -Si _T C	0	12.04	12.55	13.06	0.09
	1+	10.83	11.34	11.85	0.11
	2+	9.68	10.19	10.70	0.13
	3+	8.61	9.12	9.63	0.16
Al _{Si} -C _H	0	8.28	7.77	7.26	0.05
	1+	6.96	6.45	5.94	0.06
	2+	6.88	6.37	5.86	0.10
	3+	6.76	6.25	5.74	0.15

$\langle 001 \rangle$ (Al-C)_{Si}が残った。Al では B よりも構造の種類が少ない理由は原子の大きさにある。Al は大きいため入れる場所が少ないが、B は小さいため入れる場所が多い。

Al 欠陥の中で最も特徴的なものは Al_C であろう。バンドギャップ内部の深い準位は 3 重に縮退しており、主に Al 3*p* 軌道から構成されている。図 5.1 に Al_C の Al 3*s* と 3*p* 軌道への projected DOS (PDOS) を示す。青線で示される Al 3*s* の寄与は価電子帯内部にのみ存在する一方で緑色で示される Al 3*p*_x、3*p*_y および 3*p*_z の寄与はバンドギャップ内部に大きなピークを持っており、深い準位が Al 3*p* から構成されていることがわかる。これらの 5 つの電子を収容した深い準位の軌道が形成される理由は Al 3*p* 準位が浅いためである。孤立系で Al と B の電子状態を計算すると Al 3*p* は B 2*p* よりも 0.89eV 浅い。Fukumoto は Al_C は 1.13 eV という深いアクセプター準位を形成すると報告している [71]。Fukumoto の計算は 64 原子程度の小さいスーパーセルであったために Al_C が形成する準位が大きな分散を持ってしまい、局在した深い準位であるとみなすことが出来な

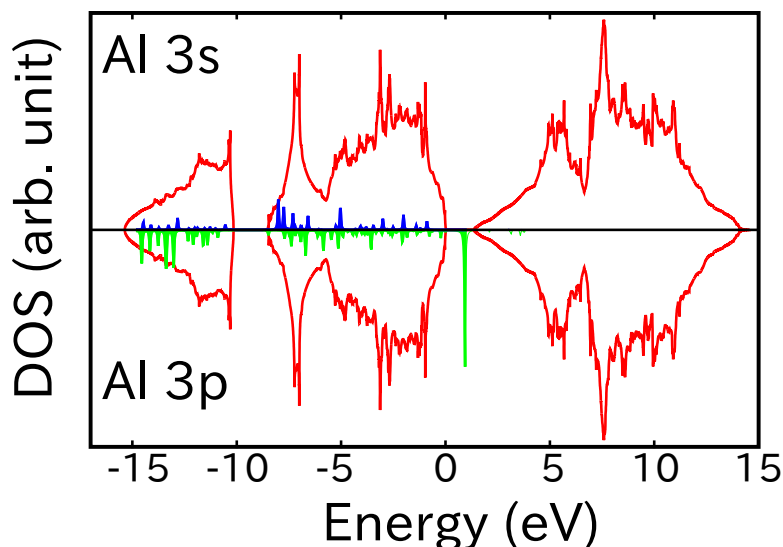


図 5.1 Al_C への横軸は価電子帯の頂点を基準としたエネルギーレベルであり、縦軸は DOS である。上半分の青線および下半分の緑線はそれぞれ Al 3s および 3p 状態への PDOS である。塗りつぶされた領域は電子が占有していることを示している。比較のために純粋な 3C-SiC の全 DOS を赤線で表示した。全 DOS と PDOS 縦軸スケールは異なるものである。

かったと考えられる。1728 原子の大きなスーパーセルサイズを用いて計算した $+1$ 価^{*1}と中性の形成エネルギーの差、つまりイオン化エネルギーは 1.07eV であった。

形成エネルギーの結果と前章の XPS 束縛エネルギーの結果から Al_{Si} および $(\text{Al}_{\text{Si}}\text{V}_C)^+$ が 1.16 eV 程度離れたピークとして観測されるだろう。Oswald らは 6H-SiC 中 Al 2p のピークとして 74.4 eV と 73.9 eV をそれぞれ as-implanted 試料とアニールされた試料について報告している。アニールすることによって、Al はより安定な構造になるため、as-implanted 試料には Al_{Si} から 0.5 eV 程度離れた Al_C^{+3} (0.56 eV)、 $\langle 001 \rangle (\text{Al-C})_{\text{Si}}$ (0.74 eV) および $(\text{Al}_C\text{-Si}_{\text{TC}})^{3+}$ (0.31 eV) といった構造が存在していたと予想される。

5.3 3C-SiC 中 N 欠陥の形成エネルギー

表 5.5 に得られた 3C-SiC 中 N 欠陥の形成エネルギーをまとめた。表 5.5 の N_{Si} と N_C の行より、 N_C と N_{Si} では N_C の方が N_{Si} よりも安定なことがわかる。

$4\text{N}_C\text{-V}_{\text{Si}}$ は不活性な欠陥であり、キャリアを生成しない。前述の Bockstedte らの結果と同様に、我々の計算においても非常に安定な構造であり、キャリアを生成しないという結果が得られた。 $4\text{N}_C\text{-V}_{\text{Si}}$ が非常に安定な理由は、N の 2p 軌道が、そのまわりを囲む Si のダングリングボンドを全て終端できることにある。また、 $4\text{N}_C\text{-V}_{\text{Si}}$ は α -窒化珪素という安定な化合物と似た構造を持っているためと考えている。

*1 表 5.3、5.4 には記載されていない

構造最適化の結果 N-C ペアが多く現れた。Gerstmann らの第一原理計算によれば (N-C)_C ペアは N が SiC 中を拡散する際の経路になると報告されている [85]。その報告によると、拡散の結果 N が V_{Si} に出会うことで拡散が止まり 4N_C-V_{Si} が生成される。

論文検索した範囲では、SiC 中 N を調べた XPS の実験値は見つからなかった。3.3.1 したように N は高濃度ドーピングによってドナー濃度が飽和することが知られており、その原因は 4N_C-V_{Si} の形成と考えられている。本研究で計算した形成エネルギーも他の欠陥と比べて N_C と 4N_C-V_{Si} が格段に低くなっている。よって N 濃度の高いサンプルを用意することで、ピーク位置が 1.6eV 程度離れた N_C と 4N_C-V_{Si} による二つのピークが観察現れることが期待される。

5.4 3C-SiC 中 P 欠陥の形成エネルギー

表 5.6 より、P_C よりも P_{Si} の方が安定であるが、その差は N の場合と比べて小さい。Greulich-Weber による electron paramagnetic resonance (EPR) 測定と electron nuclear double resonance (ENDOR) 測定では P_C は見つからないが、これは測定されたサンプルが中性子照射によるドーピング (Neutron Transmutation Doping: NTD) で作成されているためである [86]。NTD は中性子照射により $n + {}^{30}\text{Si} \rightarrow {}^{31}\text{Si} \rightarrow {}^{31}\text{P} + \beta$ という核反応を起こすことで P を生成し、ドーピングする方法である。そのため Si-site にもみ P が生成され、P_C は見つからなかった。イオン注入や気相成長に導入されたものにおいては P_{Si} と P_C の両方が観測されることが期待される。また、どちらのアクセプター準位も 0.06eV 程度であり、あまり差はない。そのため、P_C のためにキャリアが不活性化することはない。

N とは異なり炭素空孔との複合体 P_{Si}-V_C の形成エネルギーが比較的低かった。P_C-V_{Si} を初期配置とした構造最適化では P が C-site から Si 空孔へ移動し P_{Si}-V_C になった。これは、格子歪みを緩和するためと思われる。上述の Greulich-Weber による測定では P_{Si} に加え P_{Si}-V_C も観察されている。

格子間配置の形成エネルギーは全体的に高いため、P は置換配置を安定的に占めると考えられる。

SiC 中 P を調べた XPS の実験値も見つからなかった。P は Si-site を占めるとされているが [16]、本研究での形成エネルギーの計算からは P_C も存在し、ドナーとなりうる。NTD 法を用いることで Si-site のみに P を生成することができるため、イオン注入や CVD の際にドーピングしたものと作成されたサンプルを比較することによって 2.7eV 離れた二つのピークが観測されれば P_C が存在することを示すことができる。Bockstedte らの第一原理計算によると Si-rich 条件下では P_C は P_{Si} の 10% 程度は存在すると示唆されている [21]。

表 5.5 3C-SiC 中における N 欠陥の形成エネルギー $\Delta\mu$ は SiC のストイキオメトリのパラメータである。Fermi エネルギーは価電子帯上端に取り、N の化学ポテンシャルは N_2 分子の全エネルギーに取った。 ΔV はスーパーセル頂点の原子の LPA の純粋な 3C-SiC 状態からの変化である。

Structure	Charged State	Formation Energy (eV)			ΔV (eV)
		Si-rich	$\Delta\mu = 0$	C-rich	
N_{Si}	0	6.07	5.82	5.56	0.05
	1+	6.08	5.83	5.57	0.06
N_C	0	-1.17	-0.91	-0.66	0.04
	1+	-1.15	-0.90	-0.64	0.05
$N_{Si}-V_C$	1+	6.66	6.66	6.66	0.04
	0	6.65	6.65	6.65	0.03
	1-	6.64	6.64	6.64	0.03
N_C-V_{Si}	0	4.72	4.72	4.72	-0.02
	1-	4.23	4.23	4.23	-0.06
	2-	4.15	4.15	4.15	-0.07
	3-	4.13	4.13	4.13	-0.07
$4N_C-V_{Si}$	0	-5.71	-4.95	-4.18	0.00
N_{TSi}	0	8.14	8.14	8.14	0.01
	1-	7.44	7.44	7.44	-0.03
	2-	7.04	7.04	7.04	-0.09
	3-	6.94	6.94	6.94	-0.11
$\langle 001 \rangle (N-Si)_{Si}$	0	6.19	6.19	6.19	0.03
	1-	6.13	6.13	6.13	0.02
$\langle 001 \rangle (N-Si)_C$	1+	7.03	7.54	8.05	0.06
	0	7.02	7.53	8.04	0.05
	1-	7.01	7.52	8.03	0.04
$\langle 001 \rangle (N-C)_{Si}$	0	6.44	5.93	5.42	0.02
	1-	6.33	5.82	5.31	0.00
$\langle 001 \rangle (N-C)_C$	1+	5.03	5.03	5.03	0.05
	0	4.72	4.72	4.72	0.01
	1-	4.72	4.72	4.72	0.01
N_{bc}	0	4.80	4.80	4.80	0.01
	1-	4.41	4.41	4.41	-0.03
N_C-Si_{TC}	1+	8.18	8.69	9.20	0.11
	0	8.09	8.60	9.11	0.09
	1-	8.03	8.54	9.05	0.07
N_C-C_{TSi}	1+	7.69	7.69	7.69	0.05
	0	7.69	7.69	7.69	0.05
	1-	7.69	7.69	7.69	0.04

表 5.6 3C-SiC 中における P 欠陥の形成エネルギー $\Delta\mu$ は SiC のストイキオメトリのパラメータである。Fermi エネルギーは価電子帯上端に取り、P の化学ポテンシャルは黒リンの全エネルギーに取った。 ΔV はスーパーセル頂点の原子の LPA の純粋な 3C-SiC 状態からの変化である。

Structure	Charged State	Formation Energy (eV)			ΔV (eV)
		Si-rich	$\Delta\mu = 0$	C-rich	
P_{Si}	0	1.10	0.84	0.59	0.04
	1+	1.16	0.91	0.65	0.06
P_C	0	1.45	1.71	1.96	0.05
	1+	1.52	1.77	2.03	0.06
P_{Si-V_C}	1+	4.20	4.20	4.20	0.04
	0	4.15	4.15	4.15	0.04
	1-	4.11	4.11	4.11	0.04
P_{TSi}	1+	11.62	11.62	11.62	0.10
	0	11.48	11.48	11.48	0.08
	1-	11.39	11.39	11.39	0.07
P_{TC}	1+	11.67	11.67	11.67	0.11
	0	11.43	11.43	11.43	0.08
	1-	11.26	11.26	11.26	0.07
P_H	1+	10.70	10.70	10.70	0.10
	0	10.54	10.54	10.54	0.09
	1-	10.46	10.46	10.46	0.08
$\langle 110 \rangle (P-Si)_{Si}$	1+	8.95	8.95	8.95	0.07
	0	8.89	8.89	8.89	0.07
	1-	8.83	8.83	8.83	0.06
$\langle 001 \rangle (P-Si)_{Si}$	0	9.00	9.00	9.00	0.03
	1-	8.39	8.39	8.39	0.02
$\langle 001 \rangle (P-C)_{Si}$	0	7.74	7.23	6.72	0.02
	1-	6.98	6.47	5.96	-0.01
$\langle 001 \rangle (P-C)_C$	1+	9.80	9.80	9.80	0.06
	0	9.72	9.72	9.72	0.04
	1-	9.68	9.68	9.68	0.04
$P_{Si-Si_{TC}}$	1+	10.34	10.34	10.34	0.12
	0	10.12	10.12	10.12	0.09
	1-	9.96	9.96	9.96	0.07
P_C-Si_{TSi}	1+	11.39	11.90	12.41	0.11
	0	11.25	11.76	12.27	0.09
	1-	11.16	11.67	12.18	0.08
P_C-Si_{TC}	1+	10.51	11.02	11.53	0.11
	0	10.30	10.81	11.32	0.09
	1-	10.16	10.67	11.18	0.07
P_C-C_{TSi}	0	9.71	9.71	9.71	0.02
	1-	9.69	9.69	9.69	0.01

第6章

結言

本研究では 3C-SiC 中不純物格子欠陥の XPS スペクトルピーク位置の計算を行った。不純物はホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、窒素 (N) およびリン (P) を対象とし、系統的に欠陥構造を探索した。格子欠陥系の XPS 計算では、欠陥モデル間の比較のために境界条件を統一する必要があるため、非常に大きなスーパーセルでの計算が要求される。そのため、本研究では 1728 原子セル (6×6×6 ユニットセル) を用いた計算を行った。*n* 型の計算ではバンドギャップの再現性が高い HSE06 混成汎関数を用いたテストを行い、PBE06 との比較を行った。分子系のテストでは HSE06 は PBE96 よりも良い XPS 束縛エネルギーの再現性を見せたが、PBE96 も十分な再現性を持っていた。3C-SiC 中の *n* 型欠陥の計算でも 10% 程度以内で一致していた。

XPS 束縛エネルギーの計算では電子が放出される際の波動関数の変化の寄与を考慮しなくてはならないことが知られている。そこで、本研究では電子が放出される際の波動関数の変化を XPS 緩和と定義し、寄与の大きさを解析した。

XPS の緩和に大きな寄与を与えるものは内殻電子の放出前または後において局在する電子であることが明らかになった。内殻電子の放出前に局在した電子を持たなくとも放出後に局在する場合は大きな緩和を示す。

B 欠陥については Si 中不純物の結果と比較を行った。その結果、SiC 中 B の XPS 束縛エネルギーが取りうる範囲は Si 中 B の場合に比べて広いが、緩和の大きさはほとんど変わらないことが明らかになった。SiC は化合物半導体でありイオン結合性を含むのに対し Si は単元素半導体であり共有結合性しか持たない。SiC 内部のローカルポテンシャルの取りうる範囲の広さが反映されたためである。

不純物の周囲に局在する電子は母結晶の準位が存在しない領域に準位を持つ。化合物半導体である SiC は価電子帯の下部、上部 (バンドギャップ) に加えて価電子帯内部に準位を持たないエネルギー領域を持つ。このような領域に局在する電子も XPS 緩和に寄与する。一般的に物質の電子状態を考察する際はバンドギャップ付近や最高被占有準位付近に

着目するが、本研究のように全体的な電子構造について考察する場合は、価電子帯内部の準位を持たない領域や価電子帯よりも下にも着目する必要がある。この視点は、今後結晶格子欠陥系において XPS 計算が行われる際の洞察への示唆になるとと思われる。

補遺 A

HSE06 混成汎関数

Heyd、Scuseria および Ernzerhof が提案した HSE06 混成汎関数では PBE96 に Hartree–Fock 法の交換項の短距離部分を $1/4$ し、

$$E_x^{\text{HSE06}} = E_{xc}^{\text{PBE96}} + \frac{1}{4}(E_x^{\text{HF-SR}} - E_x^{\text{PBE96-SR}}), \quad (\text{A.1})$$

とする [61]。交換項の Coulomb 相互作用はパラメータ ω を用いて

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{LR}}, \quad (\text{A.2})$$

と分割される。ここで $\text{erf}(r)$ は誤差関数、 $\text{erfc}(r)$ は相補誤差関数であり、SR は短距離 (Short Range) を表し、LR は長距離 (Long Range) を表す。

本研究でこの HSE06 混成汎関数を xTAPP に自ら実装した。ここではその実装に必要な数式の導出を行う。

A.1 Hartree-Fock 交換項の短距離部分

Coulomb 相互作用の短距離部分の逆空間表示は

$$\frac{4\pi}{G^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{G^2}{4\omega^2}\right) \right], \quad (\text{A.3})$$

であり、 $G \rightarrow 0$ で π/ω^2 となり発散しない。発散を避ける処理が不要であるためプログラミングは容易である。

A.2 PBE96 交換汎関数の短距離部分

GGA において交換汎関数は

$$E_x^{\text{GGA}} = \int d\Omega n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{unif}}(n) F_x(s), \quad (\text{A.4})$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}, \quad (\text{A.5})$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (\text{A.6})$$

と書かれる。 $\varepsilon_x^{\text{unif}}$ は一様密度電子の交換エネルギー密度であり、 $F_x(s)$ は密度勾配 s の効果を取り込む関数である。PBE96 の短距離部分を計算するためにこの式に修正を加えていく。

LDA-PW92

まず、簡単のために勾配を含まない LDA における表式について考えることにする。LDA の定式化としては PW92 [52] を対象とする。PW92 は GGA-PW91 [51] の勾配部分を取り除いたものであり、GGA-PW91 の式を単純化したものが GGA-PBE96 [53] である。

LDA において交換エネルギーは

$$E_x^{\text{LDA}} = \int d\Omega n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r})), \quad (\text{A.7})$$

と書かれる。これは電子と交換正孔の Coulomb 相互作用と見なすことができる。LDA では密度 n の電子がつくる交換正孔 n_x の分布は距離 u の関数として

$$n_x(u) = nJ(k_F u), \quad (\text{A.8})$$

として与えられることにする。この J を用いて交換エネルギー密度を計算すると

$$\begin{aligned} \varepsilon_x^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r})) &= -\frac{3k_F(\mathbf{r})}{4\pi} \\ &= \int_0^\infty du 4\pi u^2 \frac{n_x(n, u)}{2u} \\ &= 2\pi \frac{n(\mathbf{r})}{k_F^2(\mathbf{r})} \int_0^\infty dy y J^{\text{LDA}}(y), \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

となる。これより J について

$$\frac{8}{9} \int_0^\infty dy y J^{\text{LDA}}(y) = -1, \quad (\text{A.10})$$

が要請される。

PW92 では式 (A.10) の他に総和則や $y = 0$ 、 $y \rightarrow \infty$ における条件から、

$$J^{\text{PW92}}(y) = -\frac{A}{y^2} \frac{1}{1 + (4/9)Ay^2} + \left(\frac{A}{y^2} + B + Cy^2 \right) \exp(-Dy^2), \quad (\text{A.11})$$

と与えられる [87]。ここで $A = 0.59$ 、 $B = -0.54354$ 、 $C = 0.027678$ 、 $D = 0.18843$ である。

GGA-PBE96

GGA において交換エネルギーは

$$\begin{aligned} E_x^{\text{GGA}} &= \int d\Omega n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})) \\ &= \int d\Omega n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r})) F_x^{\text{GGA}}(s(\mathbf{r})), \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

と書かれる。GGA についても (A.8) と同様に考えることにすると、

$$n_x(u, s) = nJ(k_F u, s), \quad (\text{A.13})$$

となる。これをもとに交換エネルギー密度を計算すると

$$\begin{aligned} \varepsilon_x^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r})) F_x^{\text{GGA}}(s(\mathbf{r})) &= -\frac{3k_F(\mathbf{r})}{4\pi} F_x^{\text{GGA}}(s(\mathbf{r})) \\ &= \int_0^\infty du 4\pi u^2 \frac{n_x(n, u)}{2u} \\ &= 2\pi \frac{n(\mathbf{r})}{k_F^2(\mathbf{r})} \int_0^\infty dy y J^{\text{GGA}}(y, s). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

となる。これより J と F_x について

$$\frac{8}{9} \int_0^\infty dy y J^{\text{GGA}}(y, s) = -F_x^{\text{GGA}}(s(\mathbf{r})), \quad (\text{A.15})$$

の関係が成り立つ。PBE96 ではこの $J(y, s)$ の表式として

$$\begin{aligned} J^{\text{PBE96}}(y) &= \left[-\frac{A}{y^2} \frac{1}{1 + (4/9)Ay^2} \right. \\ &\quad + \left(\frac{A}{y^2} + B + C[1 + s^2 \mathcal{F}(s)]y^2 \right. \\ &\quad \left. \left. + \mathcal{E}[1 + s^2 \mathcal{G}(s)]y^4 \right) \exp(-Dy^2) \right] \exp(-s^2 \mathcal{H}(s)y^2), \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

が ansatz として与えられている [87]。

ここで、 $\mathcal{A} = 1.0161144$ 、 $\mathcal{B} = -0.37170836$ 、 $\mathcal{C} = -0.077215461$ 、 $\mathcal{D} = 0.57786348$ 、 $\mathcal{E} = -0.051955731$ であり、

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(s) &= \frac{\mathcal{H}(s)(16\mathcal{A}^2 + 36[\mathcal{B} - \mathcal{A}\mathcal{D}]) - \frac{36}{27}}{36\mathcal{C}} \\ &= 6.475\mathcal{H}(s) + 0.4797,\end{aligned}\quad (\text{A.17})$$

$$\mathcal{G}(s) = -\frac{\frac{3\pi}{4} + a}{b\mathcal{E}}, \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned}a &= \sqrt{\pi}[15\mathcal{E} + 6\mathcal{C}(1 + \mathcal{F}s^2)(\mathcal{D} + \mathcal{H}s^2) + 4\mathcal{B}(\mathcal{D} + \mathcal{H}s^2)^2 \\ &\quad + 8\mathcal{A}(\mathcal{D} + \mathcal{H}s^2)^3]/(16(\mathcal{D} + \mathcal{H}s^2)^{7/2}) \\ &\quad - \frac{3\pi\sqrt{\mathcal{A}}}{4} \exp\left(\frac{9\mathcal{H}s^2}{4\mathcal{A}}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{3s}{2}\sqrt{\frac{\mathcal{H}}{\mathcal{A}}}\right)\right],\end{aligned}\quad (\text{A.19})$$

$$b = \frac{15\sqrt{\pi}s^2}{16(\mathcal{D} + \mathcal{H}s^2)^{7/2}}, \quad (\text{A.20})$$

$$\mathcal{H}(s) = \frac{a_1s^2 + a_2s^4}{1 + a_3s^4 + a_4s^5 + a_5s^6}, \quad (\text{A.21})$$

$a_1 = 0.00979681$ 、 $a_2 = 0.0410834$ 、 $a_3 = 0.187440$ 、 $a_4 = 0.00120824$ 、 $a_5 = 0.0347188$ である。

PBE96 交換汎関数の短距離部分

電子と交換正孔との短距離 Coulomb 相互作用を計算することで交換汎関数の短距離部分を計算する。(A.14) について Coulomb 相互作用を短距離部分に置き換え

$$\begin{aligned}\varepsilon_x^{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))F_x^{\text{PBE96-SR}}(s(\mathbf{r})) &= \int_0^\infty du \, 4\pi u^2 \frac{n_x(n, u)}{2u} \operatorname{erfc}(\omega u) \\ &= 2\pi \frac{n(\mathbf{r})}{k_{\text{F}}^2(\mathbf{r})} \int_0^\infty dy \, y J^{\text{PBE96}}(y, s) \operatorname{erfc}\left(\frac{\omega y}{k_{\text{F}}}\right),\end{aligned}\quad (\text{A.22})$$

とすれば良い [61]。ただし、この式は解析的に積分することが出来ない。そのため、相補誤差関数を多項式とガウシアン積でフィッティングしたものを用いることとなる [88]。なお、 J を解析的に積分できる表式でフィッティングした HJS という汎関数も存在する [89]。

補遺 B

本文で用いた略語

B3LYP	Becke 3parameters Lee Yang Parr	混成交換相関汎関数の表式
B88	Becke 1988	交換汎関数の表式 [54]
bcc	body centered cubic	体心立方格子
BLYP	Becke Lee Yang Parr	GGA 交換相関汎関数の表式
BZ	Brillouin Zone	ブリリュアンゾーン
CVD	Chemical Vapor Deposition	化学気相成長
Δ SCF	Delta Self Consistent Field	Δ 自己無撞着場
DLTS	Deep Level Transient Spectroscopy	深い準位の測定法
DOS	Density of State	状態密度
ENDOR	Electron Nuclear Double Resonance	電子核二重共鳴
EPR	Electron Paramagnetic Resonance	電子常磁性共鳴
fcc	face centered cubic	面心立方格子
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	Fourier 変換赤外分光法
GGA	Generalized Gradient Approximation	一般化勾配近似
HF	Hartree–Fock	ハートリー–フォック
HJS	Henderson Janesko Scuseria	混成交換相関汎関数の表式
HK	Horhenberg–Kohn	ホーヘンベルグ–コーン
HSE06	Heyd Scuseria Ernzerhof 2006	混成交換相関汎関数の表式
KS	Kohn–Sham	コーン–シャム
LDA	Local Density Approximation	局所密度近似
LL	Levy–Lieb	レイヴィー–リーブ
LPA	Local Potential Average	ローカルポテンシャル平均
MOS	Metal Oxide Semiconductor	半導体デバイス構造の一種
NTD	Neutron Transmutation Doping	中性子核変換ドーピング
PBE0	Perdew Burke Ernzerhof 0parameter	混成交換相関汎関数の表式
PBE96	Perdew Burke Ernzerhof 1996	GGA 交換相関汎関数の表式
PDOS	Projected Density of State	射影状態密度

PW91	Perdew Wang 1991	GGA 交換相関汎関数の表式
PW92	Perdew Wang 1992	LDA 交換相関汎関数の表式
SPring8	Super Photon ring-8 GeV	高輝度放射光施設の名称
TAPP	Tokyo Ab initio Program Package	第一原理計算プログラム
VESTA	Visualization for Electronic and Structural Analysis	可視化ソフトウェア
VWN	Vosko Wilk Nusair	LDA 交換相関汎関数の表式
xc	Exchange–Correlation	交換相関
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	X 線光電子分光
XPSBE	XPS Binding Energy	XPS 束縛エネルギー
XPSRE	XPS Relaxation Energy	XPS 緩和エネルギー
xTAPP	extended Tokyo Ab initio Program Package	第一原理計算プログラム

謝辞

本論文は著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程在学中から株式会社 SUMCO 入社後に、同大学理工学部山内淳准教授の指導の下に行ったものをまとめたものです。山内先生には学部4年の卒業研究から約9年という長きに渡って指導して頂きました。副査を引き受けていただいた江藤幹雄先生、佐々田博之先生、藪下聡先生には本論文の内容について様々な視点から多くの貴重なご意見を頂きました。感謝申し上げます。

大橋洋士先生、齊藤圭司先生、齋藤幸夫先生、高野宏先生、藤谷洋平先生、山本直希先生、古池達彦先生、檜垣徹太郎先生、光武亜代理先生、同期の花井亮博士をはじめ理論研究室で共に過ごした方々との物理に関する、関しないことの議論は現在の私の考え方、価値観に大きく息づいています。ありがとうございました。また、このようにお礼を述べる事ができて良かったです。突然長期滞在を始めた際に受け入れて頂いた現在の理論研究室の皆様、ありがとうございました。

普通ではない経歴の私を受け入れて頂いた株式会社 SUMCO にも感謝いたします。さらには学位取得に向けて支援して下さった池田直紀執行役員、小野敏昭担当部長をはじめ職場の皆様にも感謝申し上げます。在学中の私は半導体結晶製造の冶金学的な観点が不足していました。本論文の緒言は SUMCO に入社後学んだ製造方法に関する知識が反映されています。

最後にこれまで暖かく見守ってくれた両親に感謝します。とんだドラ息子でしたがなんとか就職することができました。海の方こうに行くことになってしまいましたが、これからはもう少し真実に生きたいと思います。

参考文献

- [1] 平成 29 年 9 月 28 日 東海旅客鉄道株式会社ニュースリリース
https://jr-central.co.jp/news/release/_pdf/000035165.pdf
- [2] E. G. Acheson, *J. Franklin Inst.* **136**, 194 (1893).
- [3] 松波弘之 大谷昇 木本恒暢 中村孝 編著「半導体 SiC 技術と応用」第 2 版 日刊工業新聞社 2011 年.
- [4] L. Zheludev, *Nat. Photonics*, **1**, 189 (2007).
- [5] A. Suzuki, M. Ikeda, N. Nagao, H. Matsunami, and T. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **47** 4546 (1976).
- [6] 藤田茂雄, *応用物理*, **54**, 39 (1989).
- [7] S. Nakamura, “The Blue Laser Diode: The Complete Story”, Springer (2010).
- [8] 大谷昇, *日本結晶成長学会誌* **45**, 1 (2018).
- [9] J. B. Casady and R. W. Johnson, *Solid-State Electron.* **39**, 1409 (1996)
- [10] Y. Matsushita, S. Furuya, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 246404, (2012).
- [11] A. Schöner, M. Krieger, G. Pensl, M. Abe, and H. Nagasawa, *Chem. Vap. Deposition* **12**, 523 (2006).
- [12] Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, *J. Crystal Growth* **43**, 209 (1978).
- [13] T. Ujihara, R. Maekawa, R. Tanaka, K. Sasaki, K. Kuroda, and Y. Takeda, *J. Crystal Growth*, **310**, 1438 (2008).
- [14] A. Ellison, B. Magnusson, B. Sundqvist, G. Pozina, J. P. Bergman E. Janzen, and A. Vehanen, *Mater. Sci. Forum.* **456-460**, 9 (2004).
- [15] P. J. Wellmann, T. L. Straubinger, P. Desperrier, R. Muller, U. Kunecke, S. A. Sakwe, H. Schmitt, A. Winnacker, E. Blanquet, J. -M. Dedulle, and M. Pons *Mater. Sci. Forum.* **483-485**, 25 (2005).
- [16] T. Kimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 040103 (2010).
- [17] T. Troffer, M. Schadt, T. Frank, H. Itoh, G. Pensl, J. Heindl, H. P. Strunk, and M. Maier, *Phys. Status Solidi A* **162**, 277 (1997).

- [18] A. Itoh, T. Kimoto, and H. Matsunami, *IEEE Electron Device Lett.* **17**, 139 (1996).
- [19] H. Bracht, N. A. Stolwijk, M. Laube, and G. Pensl, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3188 (2000).
- [20] R. Rurali, H. Hernández, P. Godignon, and P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **69**, 125203 (2004).
- [21] M. Bockstedte, A. Mattausch, and O. Pankratov, *Phys. Rev. B* **70**, 115203 (2004).
- [22] Y. Negoro, T. Kimoto, and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* **98**, 043709 (2005).
- [23] Fan Li, Yogesh Sharma, Vishal Shah, Mike Jennings, Amador Pérez-Tomás, Maksym Myronov, Craig Fisher, David Leadley, and Phil Mawby, *Appl. Surf. Sci.* **353**, 958 (2015).
- [24] M. Laube, F. Schmid, G. Pensl, G. Wagner, M. Linnarsson, and M. Maier, *J. Appl. Phys.* **92**, 549 (2002).
- [25] Y. Negoro, K. Katsumoto, T. Kimoto, and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* **96**, 224 (2004).
- [26] G. Colston and M. Myronov, *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 114007 (2018).
- [27] 志村史夫 「半導体シリコン結晶工学」 丸善 1993 年.
- [28] K. Tsutsui, T. Matsuda, M. Watanabe, C. G. Jin, Y. Sakaki, B. Mizuno, E. Ikenaga, K. Kakushima, P. Ahmet, T. Maruizumi, H. Nohira, T. Hattori, and H. Iwai, *J. Appl. Phys.* **104**, 093709 (2008).
- [29] A. Uedono, K. Tsutsui, S. Ishibashi, H. Watanabe, S. Kubota, Y. Nakagawa, B. Mizuno, T. Hattori, and H. Iwai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 051301 (2010).
- [30] K. Tsutsui, N. Hoshino, Y. Nakagawa, M. Tanaka, H. Nohira, K. Kakushima, P. Ahmet, Y. Sasaki, B. Mizuno, T. Hattori, and H. Iwai, *IEEE Proc. Int. Workshop on Junction Technology (IWJT)*, 2012, p. 4.
- [31] K. Endo, S. Maeda, and M. Aida, *Polym. J.* **29**, 171 (1997).
- [32] K. Endo, S. Maeda, and Y. Kaneda, *Polym. J.* **29**, 255 (1997).
- [33] E. Pehlke and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2338 (1993).
- [34] I. Mizushima, M. Watanabe, A. Murakoshi, M. Hotta, M. Kashiwagi, and M. Yoshiki, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 373 (1993).
- [35] J. Yamauchi, N. Aoki, and I. Mizushima, *Phys. Rev. B* **55**, R10245 (1997) /.
- [36] J. Yamauchi, N. Aoki, and I. Mizushima, *Phys. Stat. Solidi (b)* **210**, 273 (1998).
- [37] K. Ohmori, N. Esashi, M. Takao, D. Sata, and Y. Hayafuji, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 112101 (2005).

-
- [38] J. Yamauchi, Y. Yoshimoto, and Y. Suwa, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 191901 (2011);
AIP Conf. Proc. 1566, 41 (2013); *J. Appl. Phys.* **119**, 175704 (2016).
- [39] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 1133 (1965).
- [40] M. Levy, *Phys. Rev. A*, **26**, 1200 (1982).
- [41] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **76**, 6062 (1979).
- [42] E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 243 (1983).
- [43] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).
- [44] J. F. Janak, *Phys. Rev. B*, **18**, 7165 (1978).
- [45] M. J. O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, **13**, 4274 (1976).
- [46] M. J. O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, **20**, 3136 (1979).
- [47] 藤原毅夫 「固体電子構造論」 内田老鶴園 2015 年.
- [48] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [49] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [50] 常田貴夫 「密度汎関数法の基礎」 講談社 2012 年.
- [51] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46**, 6671 (1992).
[Erratum; *Phys. Rev. B* **48**, 4978(E) (1993)].
- [52] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [53] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [54] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
- [55] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- [56] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [57] L. A. Curtiss, K. Dagbavachari. G. W. Trucks, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991).
- [58] J. Paier, M. Marsman, and G. Kresse, *J. Chem. Phys.* **127**, 024103 (2007).
- [59] J. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
- [60] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 224106 (2006).
- [61] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003);
124, 219906(E) (2006).
- [62] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen, *J. Phys. C* **12**, 4409 (1979).
- [63] G. Makov and M. C. Payne, *Phys. Rev. B* **51**, 4014 (1995).
- [64] C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *Appl. Phys. Rev.* **95**, 3851 (2004).
- [65] J. Yamauchi and N. Aoki, *Phys. Rev. B* **71**, 205205 (2005).
- [66] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schluter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).

- [67] G. P. Kerker, *J. Phys. C: Solid State Physics*, **13**, L189 (1980).
- [68] N. Troullier and J. L. Martins, *Solid State Commun.* **74**, 613 (1990).
- [69] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [70] J. J. Sakurai and S. F. Tuan 著, 桜井明夫 訳 「現代の量子力学 (下)」 吉岡書店 1989 年.
- [71] A. Fukumoto, *Phys. Rev. B* **53**, 4458 (1996).
- [72] M.W. Jr. Chase, *Thermochemical Tables, 4th ed.*, ACS, AIP and NIST, New York, (1998).
- [73] A. Taylor and R. M. Jones, "Proceedings of the Conference on Silicon Carbide, Boston, 1959", O' Connor, J. R., Smiltons, J. (eds.), Oxford, Pergamon, p. 150 (1960).
- [74] R. G. Humphreys, D. Bimberg, and W. J. Choyke, *J. Phys. Soc. Jpn.* 49 Suppl. A 519 (1980).
- [75] J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe, and O. Sugino, *Phys. Rev. B* **54**, 5586 (1996).
- [76] xTAPP <http://xtapp.cp.is.s.u-tokyo.ac.jp/>
- [77] A. A. Bakke, H.-W. Chen, and W. L. Jolly, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **20**, 333 (1980).
- [78] M. Bockstedte, A. Mattausch, and O. Pankratov, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 58 (2004).
- [79] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- [80] Y. Matsushita, K. Nakamura, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **84**, 075205 (2011).
- [81] M. Bockstedte, A. Mattausch, and O. Pankratov, *Mater. Sci. Forum*, **353-356**, 447 (2001).
- [82] L. Chen, T. Goto, T. Hirai, and T. Amano, *J. Mater. Sci. Lett.* **9**, 997 (1990).
- [83] S. Oswald and H. Wirth, *Surf. Interface Anal.* **27**, 136 (1999).
- [84] A. Pawbake, A. Mayabadi, R. Waykar, R. Kulkarni, A. Jadhavar, V. Waman, J. Parmar, S. Bhattacharyya, Y. R. Ma, R. Devan, H. Pathan, and S. Jadkar, *Mater. Res. Bull.* **76**, 205 (2016).
- [85] U. Gerstman, E. Rauls, Th. Frauenheim, and H. Overhof, *Phys. Rev. B* **67**, 205202 (2003).
- [86] S. Greulich-Weber, *Phys. Status Solidi A* **162**, 95 (1997).
- [87] M. Ernzerhof and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **109**, 3313 (1998).
- [88] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 7274 (2004).
- [89] T. M. Henderson, B. G. Janesko, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **128**, 194105 (2008).