

『はじめてのVASP 原理から使用法、適用例まで』

関西学院大学・理工学部 西谷滋人

平成 23 年 10 月 14 日

第一原理計算は計算結果の信頼性と、ユーザインターフェースが近年格段に向上したことから、一般の研究者、技術者がちょっとしたアイデアを試すことができる手軽な計算ツールとなりつつある。どれだけお手軽で、どれだけ有用かをこの講演でお伝えすることを目的としている。また、実際の材料開発においてモデルをどのように作るか、起こりがちなトラブル・間違いへの対策をいくつかの具体的な事例で紹介する。

1 具体的な適用例

1.1 SiC 表面エネルギー計算

1.1.1 背景

SiC は現在，半導体材料として主に用いられている Si に比べ，高耐圧，低損失等の優れた物性的特徴から次世代パワー半導体材料として注目されている．しかし，実用化が遅れている原因として，SiC の単結晶成長が困難であり，単結晶に多くの欠陥を生む事が挙げられる．SiC 単結晶成長法には，主に Lely 法と呼ばれる気相成長法が用いられている．この手法で成長させた，SiC 単結晶には (0001) 面上にマイクロパイプ欠陥が発生し，デバイスにとって致命的な欠陥となる．この様相を図 1(a) に示した．一方，関西学院大学・金子教授らが MSE 法と呼ばれる液相成長法を開発した．この手法では，マイクロパイプ欠陥は見られず，低欠陥で高品質な単結晶成長を実現している．この様相を図 1(b) に示した．また，両手法の特徴を，表 1 に示す．

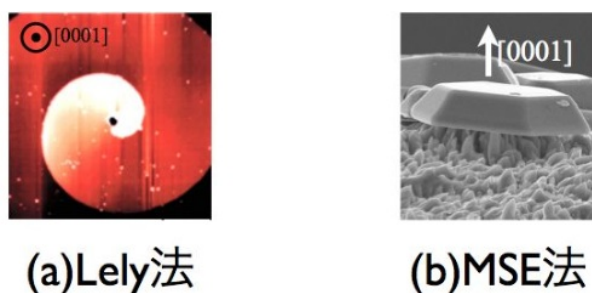


図 1: 各々の手法で成長させた SiC 単結晶．

表 1: SiC 単結晶成長において，成長プロセス，成長環境，マイクロパイプ欠陥の関連．

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

両手法の決定的な違いに，成長環境がある．これは，表面エネルギーの数値に大きく関わり，単結晶の外形を決定づける要因になっている．本研究では，VASP を用いた第一原理計算を行い，環境の違いで，表面エネルギーがどう変わるかを探っていく．

1.1.2 手法

SiC は (0001) 方向に向かって，Si だけの面，C だけの面が交互に配列した構造をとる．この構造では (0001) 面と (000-1) 面の終端面の構成元素の組み合わせにより，SiC の表面エネルギーが変わってくる．本研究では Si-rich な環境と C-rich な環境を区別するため，表面を覆う Si 原子の割合を θ_{Si} とし，図 2 のようなスラブモデルを作成し，それぞれの表面エネルギーを計算した．図 2 の $\theta_{\text{Si}} = 0$ ， $\theta_{\text{Si}} = 1$ のモデルでは，モデル中の Si 原子数と C 原子数の比が 1:1 でなくなる．この状態での表面エネルギー計算においては，化学ポテンシャルの概念を利用した．

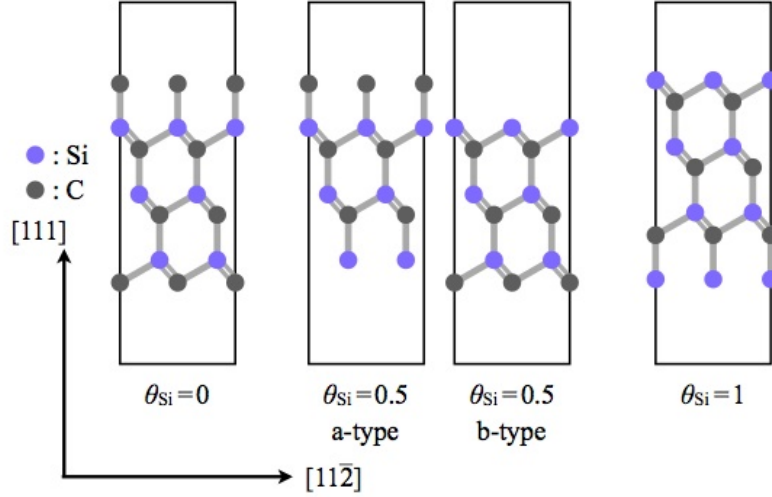


図 2: 表面を覆う Si 原子の割合を θ_{Si} とし, Si-rich, C-rich の環境を考慮したスラブモデルの模式図. なお $\theta_{\text{Si}}=0.5$ の場合, 図のように a-type と b-type のモデルを作成した.

化学ポテンシャルはモル [mol] あたりの自由エネルギーを意味し, μ で表記される. 基底状態においてバルクのエネルギーを $E_{\text{i(bulk)}}$, バルク中の原子数を n_{i} とすると, 化学ポテンシャルは式 1 で表される.

$$\mu_{\text{i}} = \frac{E_{\text{i(bulk)}}}{n_{\text{i}}} \quad (1)$$

そして式 2 に示すように SiC 中の化学ポテンシャル $\mu_{\text{SiC(bulk)}}$ は, Si の化学ポテンシャル μ_{Si} と C の化学ポテンシャル μ_{C} の和で表すことができる. また二種類の元素 A, B からなる化合物 AB は, 熱的に $\text{AB}=\text{A}+\text{B}+\Delta H_f$ が成り立ち, それは SiC においても同様であり式 3 が成り立つ. ここで ΔH_f は生成熱を表す.

$$\mu_{\text{Si}} + \mu_{\text{C}} = \mu_{\text{SiC(bulk)}} \quad (2)$$

$$= \mu_{\text{Si(bulk)}} + \mu_{\text{C(bulk)}} + \Delta H_f \quad (3)$$

そして, 式 3 より, SiC 中の化学ポテンシャルが示し得るエネルギー値の範囲は以下のように計算出来る.

$$\Delta H_f \leq 0 \text{ のとき} \quad (4)$$

$$\mu_{\text{Si(bulk)}} + \Delta H_f \leq \mu_{\text{Si}} \leq \mu_{\text{Si(bulk)}} \quad (5)$$

$$\mu_{\text{C(bulk)}} + \Delta H_f \leq \mu_{\text{C}} \leq \mu_{\text{C(bulk)}} \quad (6)$$

式 5, 6 において μ_{Si} と μ_{C} の値は式 3 を満足するように, 相対的に決まる. 例えば $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si(bulk)}}$ とすると, $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C(bulk)}} + \Delta H_f$ となる. これらの化学ポテンシャルの概念を反映させる事により, $\theta_{\text{Si}} = 0$ と $\theta_{\text{Si}} = 1$ の場合の表面エネルギー $E_{\text{SiC(suface)}}$ の導出は以下ようになる.

$$E_{\text{SiC(suface)}} = E_{\text{SiC(slab)}} - n_{\text{Si}}(\mu_{\text{Si(bulk)}} + \Delta H_f) - n_{\text{C}}\mu_{\text{C(bulk)}} \quad (\theta_{\text{Si}} = 0) \quad (7)$$

$$E_{\text{SiC(suface)}} = E_{\text{SiC(slab)}} - n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si(bulk)}} - n_{\text{C}}(\mu_{\text{C(bulk)}} + \Delta H_f) \quad (\theta_{\text{Si}} = 1) \quad (8)$$

式 7, 8 は, 以下に示した図 3 から説明できる. これは Si-C の系の組成・自由エネルギー図である. 横軸において, 左端が Si100 %, 右端が C100 %を示し, SiC は組成比 1:1 なので, 中心に位置する. 縦軸はエネルギーを示す. 図中の曲線は, それぞれ Si バルク, C バルク, SiC バル

クの模式的な自由エネルギー曲線を示す．SiC と Si が準安定平衡な状態では，Si と SiC のエネルギーがほぼ等しくなる．これは $\mu_{\text{Si(bulk)}}$ と SiC 中の μ_{Si} は同じ値をとることを意味し，その時の SiC 中の μ_{C} の値は，SiC と Si の自由エネルギー曲線の共通接線上来る．このとき，SiC 中の化学ポテンシャルの数値は， $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si(bulk)}}$ ， $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C(bulk)}} + \Delta H_f$ として計算される．一方，C-rich な環境でも同様に， $\mu_{\text{C}} = \mu_{\text{C(bulk)}}$ ， $\mu_{\text{Si}} = \mu_{\text{Si(bulk)}} + \Delta H_f$ となる事が分かる．

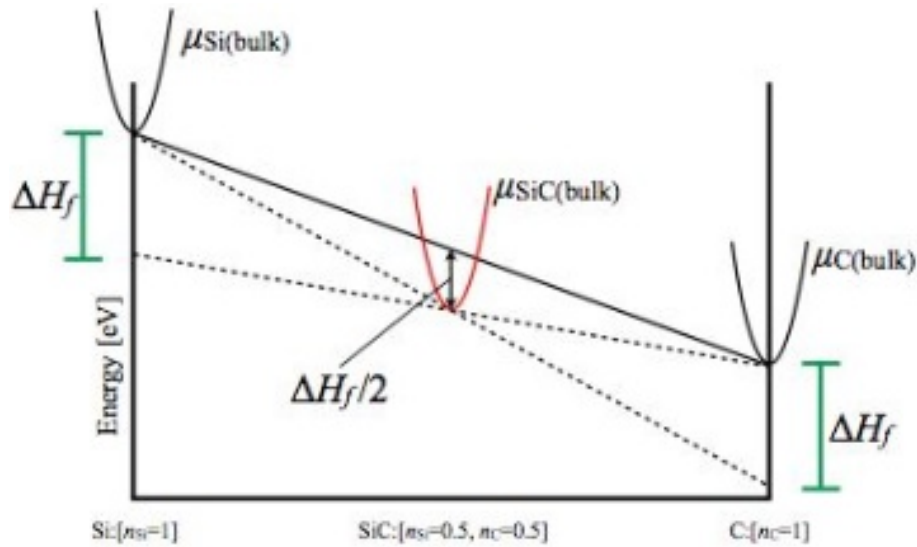


図 3: Si-C の系の組成・自由エネルギー図．横軸において，左端が Si100 %，右端が C100 % を示し，SiC は組成比 1:1 なので，中心に位置する．縦軸はエネルギーを示す．

1.1.3 結論

計算結果より，Si-rich，C-rich，両環境において，SiC の多形ごと，表面ごとの表面エネルギーをそれぞれ図 2 にまとめた．(a) より，Si-rich 環境下では，3C，4H，6H といった多形に応じた大きな変化は見られないが (0001) 面が最も安定している事が分かる．一方で，(b) より，C-rich 環境下では，Si-rich 同様，多形に応じた変化は見られないが，(0001) 面が最も不安定である事が分かる．本計算結果は実験結果と整合しており，成長環境と表面エネルギーが，マイクロパイプ欠陥の発生を支配している事を示唆している．

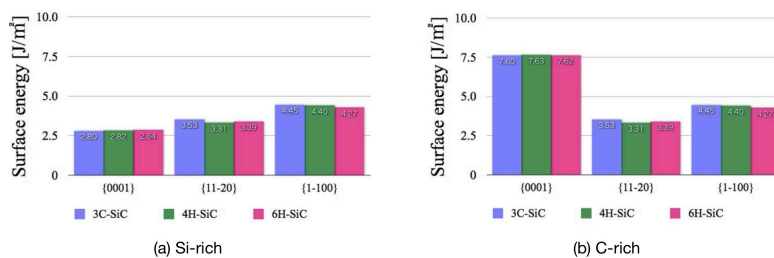


図 4: SiC の多形ごと，表面ごとの表面エネルギー