

### 1.3 SiC 結晶多形における熱膨張率

背景 1.1 節では、 $\text{ZrCr}_2$  Laves 相の各格子モデルに対する自由エネルギーを算出し、有限温度における相安定性を示した。しかし、実験結果と計算結果で、一部整合しない点が見受けられた。この一因として熱膨張を考慮していないことが考えられる。

相安定性の議論の際、自由エネルギー算出に用いた MedeA-Phonon は、熱振動効果を加味するものの、熱膨張は取り入れることができない。本節では 3C、4H-SiC を計算対象とし、この MedeA-Phonon を使って、作為的な格子定数変化から、ある温度域での最安定構造を求めることで、算出した熱膨張率を紹介する。

手法 3C-SiC は  $c/a$  比が 1 となり、立方晶を形成する。それに対し、4H-SiC は、VASP で構造最適化を行うと、 $c/a$  比が 3.10 となる。したがって熱膨張を議論する際、3C-SiC は  $a$  軸、 $c$  軸方向に当倍率な線形膨張を考えればよいが、4H-SiC は  $a$  軸と  $c$  軸の線形膨張率が異なる。

今回利用した MedeA-Phonon は一定体積のもと、系の自由エネルギーの温度依存性を計算する。そこで 3C-SiC は  $a$  軸、 $c$  軸方向に当倍率で格子定数を変化させ、各モデルの自由エネルギーを求め、各温度での最適な構造を検証し、熱膨張率を求めた。4H-SiC は  $a$  軸、 $c$  軸方向を別々に格子定数を変化させ、各温度における自由エネルギーの格子定数依存性を表すエネルギーサーフェイスを描いた。そしてその極小値をとる格子定数を算出し、各温度における最適なモデルを求めることから、 $a$  軸、 $c$  軸各々に対する線形膨張率の温度依存性を求めた。

結果 図 7 は各温度における 3C-SiC の自由エネルギーの格子定数依存性を示している。横軸とした  $a/a_0$  における、 $a_0$  は零点振動を加味していない基底状態における格子定数、 $a$  はある温度における最適な構造の格子定数を示している。各温度の自由エネルギー曲線における極小値は、平衡格子定数における自由エネルギーを示している。これによると温度の上昇とともに、平衡格子定数も増加し、熱膨張を再現している。

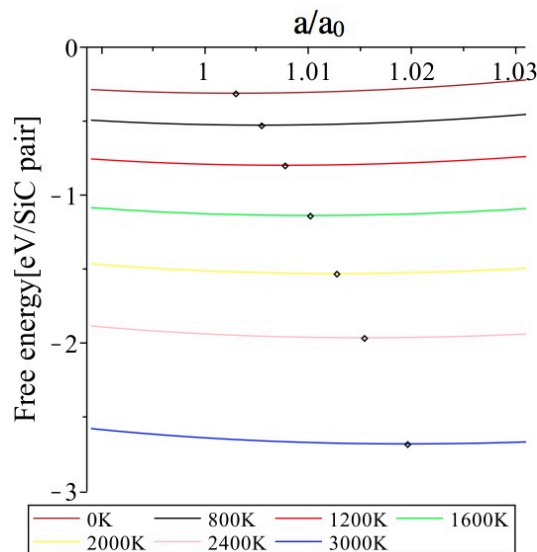


図 7: 各温度における 3C-SiC の自由エネルギーの格子依存性。

一方、図 8 は各温度における 4H-SiC の自由エネルギーの  $a$  軸、 $c$  軸の依存性を示している。すべての温度域において、基底状態における平衡格子定数 ( $(a/a_0, c/c_0)=(1.0,1.0)$ ) を青点、

(a)500K (b)1000K (c)1500K における平衡格子定数を赤点で示している。こちらも 3C-SiC と同様に、温度上昇とともに平衡格子定数が推移し、熱膨張を再現していることがわかる。

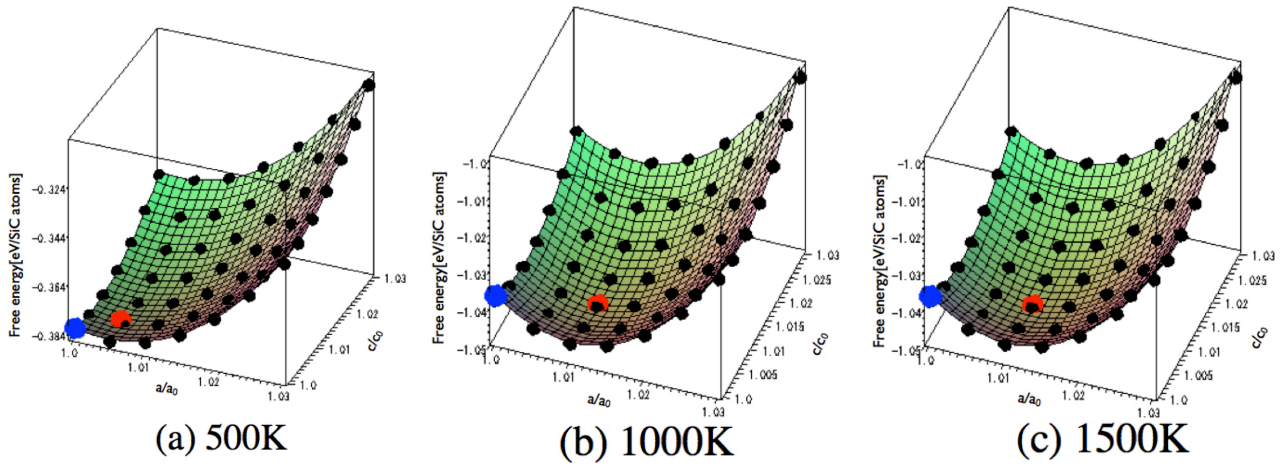


図 8: (a) 500K (b) 1000K (c)1500K における 4H-SiC の自由エネルギーの格子定数依存性。

図 9 は、図 7 と図 8 で示した各温度域の平衡格子定数を用いて求めた (a)3C (b)4H-SiC における線形膨張率と、実験的に報告されている線形膨張率を示している。両図とも実験値と計算値の最大の差分は 0.03% ほどであり、計算値と実験値が非常に良く整合している。また 4H-SiC の熱膨張に関して、 $a$  軸が  $c$  軸よりも膨張しやすいという知見を得た。

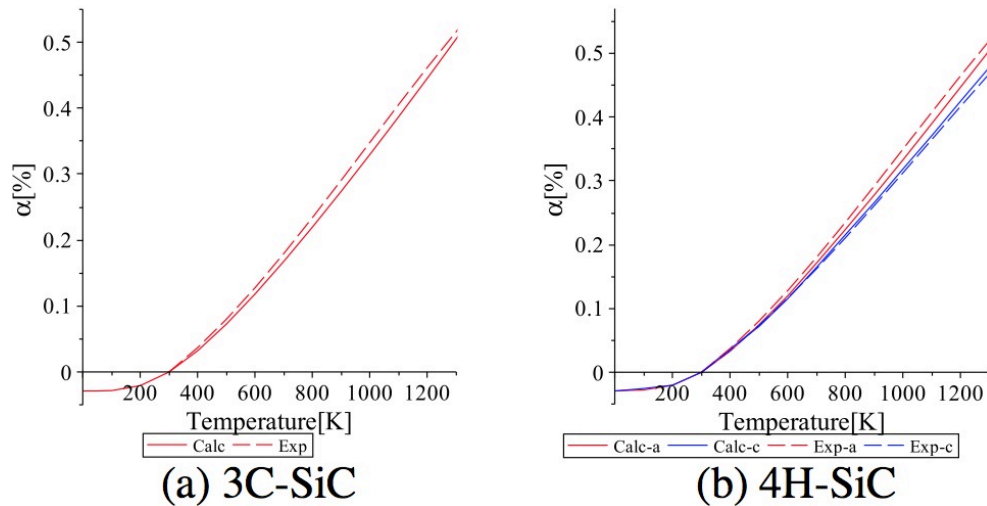


図 9: (a)3C-SiC (b) 4H-SiC における線形膨張率の温度依存性。