

▼ \subsection{Si完全結晶内でのO原子の侵入位置：手動緩和}

▼ \paragraph{背景}

- VASPに組み込まれている構造緩和スイッチ(IBRION)を入れて、おまかせで緩和させると時々最安定位置ではないところでストップする。詳しくは分からないが、電子構造計算の対称性を無くした(P1に設定)場合でも起こることから、構造緩和ルーチンに問題があるように思われる。これをもっとも簡単に回避するには、動かしたい原子を対称性から外れた位置においてから実行する。それでもおかしい場合は、原子位置を手動で設定してエネルギー曲面を書かせる必要がある。ここでは、Si結晶中のO原子を入れた時の安定位置を求めた例を紹介する。OはSi-Si間のボンドセンターから少し外れた位置(off-center)に居ることが知られている。

▼ \paragraph{計算手法}

- O原子を配置するSi完全結晶は、ダイヤモンド構造を示すSi8原子のユニットセルを3次元方向にそれぞれ2倍ずつ拡張した2x2x2スーパーセル、64原子のモデルを作成した。任意のSi-Si結合付近に酸素原子を1原子配置した。図 \ref{SiO_model}(a)は視覚的に表した今回の計算モデルである。なお、この図においてO原子を配置している面は、Si-Si結合に垂直である。対称性の観点から、結晶の(111)面に直交するSi-Si結合のボンドセンターをsite1として、計9ヶ所の配置位置を図 \ref{SiO_model}(b)のように定めた。ここでは、隣接する配置サイト間の距離はSi-Si結合の1/8の長さとなる約1.62{\AA}でとっている。配置したO原子の第一、および第二近接Si原子である8原子を緩和させ、それ以外の原子を固定し、安定位置と系のエネルギーを求める計算を行った。

▼ \begin{figure}[htbp]

- \begin{center}

\includegraphics[scale=0.8,angle=360]{./tsukahara/Figure/SiO_model.jpg}

\caption{Si完全結晶内にO原子を配置した構造モデル。(a) Siスーパーセル、(b) O原子の配置面。}

\label{SiO_model}

\end{center}

\end{figure}

▼ \paragraph{計算結果}

- 図 \ref{SiO_result}(a)は、酸素原子の配置面のsite1, 3, 7, 9それぞれの座標を\verb~(1.0, 1.0), (3.0, 1.0), (1.0, 3.0), (3.0, 3.0)~として9点の規格位置を定めた等エネルギー線図である。この図から、site1, 2, 4, 5で囲まれた範囲にエネルギーの最安定域が存在することが分かるため、その範囲に対してより詳細な計算を行った。

- ▼ 図 \ref{SiO_result}(b)のように、新たに縦横5点ずつのO原子配置位置を定め、site1, 2, 4, 5を含めた合計25点それぞれに対する第一原理計算を行った。

その計算結果を、図 \ref{SiO_result}(a)と同様に等エネルギー線図として表した。

この図をsite2の斜め上方から見た3次元的なエネルギー曲面を図 \ref{SiO_result}(c)としている。図 \ref{SiO_result}(c)における高さは、それぞれの原子配置で系のトータルエネルギーである。

▼ \begin{figure}[h]

- \begin{center}

\includegraphics[scale=0.8,angle=360]{./tsukahara/Figure/SiO_result.jpg}

\caption{O原子の侵入位置の違いによるエネルギー曲面図。(a) 求めたエネルギー曲面。

(b) site1, 2, 4, 5で囲まれた範囲のエネルギー曲面図。(c) (b).を斜め上方からみたエネルギー曲面の3次元図。}

\label{SiO_result}

\end{center}

\end{figure}

- 図 \ref{SiO_result}(b),(c)において、Si-Si結合のボンドセンターであるsite1に酸素原子を配置した場合、最もエネルギーが高く、不安定となった。その一方で、site2, 4程度までボンドセンターから離れた位置に酸素原子を配置すると同心円状にエネルギーが低くなり、site5付近で再びエネルギーが高くなるまで一定の範囲のエネルギー安定域が広がる。

酸素原子の配置面はSi-Si結合に垂直な面であり、またその対称性から、結合からその1/8程等しく離れた安定域が結合を取り囲むように存在すると考えられる。

つまり、Si完全結晶中に侵入した酸素原子は、結合の中心を取り囲むドーナツ状の安定域の任意の場所で安定すると示唆される。また、このSi中の酸素侵入位置を求める計算をVASPの緩和機能を用いて行くと図 \ref{SiO_model}(b)のsite1、つまりボンドセンターが最安定となった。このことよりVASPの緩和機能を使用する際は注意が必要である。