

第一原理計算を用いた α -Ga₂O₃(0001)表面構造の解析

指導教員 小竹 茂夫 教授
河村 貴宏 助教

令和元年度

三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 機械工学専攻
先進物質・先進材料領域
量子・電子機械講座
量子応用工学研究室

大山 隼人

目次

第1章 緒言	1
1.1 研究背景	1
1.2 Ga ₂ O ₃ 結晶成長法.....	2
1.2.1 ミスト CVD(Chemical Vapor Deposition)法	2
1.3 本研究の目的	3
第2章 計算手法	4
2.1 STATE(Simulation Tool for Atom Technology)-Senri.....	4
2.2 第一原理計算	4
2.3 密度汎関数理論(Density Functional Theory : DFT) [13].....	5
2.4 擬ポテンシャル	8
2.4.1 ノルム保存擬ポテンシャル [16].....	9
2.4.2 平面波基底.....	11
2.4.3 ウルトラソフト擬ポテンシャル.....	11
2.5 初期条件	12
2.5.1 周期境界条件.....	12
2.5.2 表面系モデルの計算手法.....	13
2.5.3 自由エネルギーおよび化学ポテンシャル.....	13
2.5.4 表面生成エネルギー.....	14
2.5.5 α -Ga ₂ O ₃ (0001)面の計算モデル	16
2.5.6 エレクトロンカウンティング則(Electron Counting 則:EC 則).....	18
第3章 計算結果および考察.....	19
3.1 α -Ga ₂ O ₃ (0001)面における図 2.3 の基準表面構造 (I) の計算結果	19
3.2 α -Ga ₂ O ₃ (0001)面におけるの基準表面構造 (II) の計算結果.....	21
3.3 α -Ga ₂ O ₃ (0001)面における基準表面構造 (III) の計算結果.....	23
3.4 α -Ga ₂ O ₃ (0001)面における基準表面構造 (IV) の計算結果	25
3.5 α -Ga ₂ O ₃ (0001)面における様々な表面構造の表面生成エネルギー.....	27
3.6 考察	30
第4章 結言	31
参考文献	33
謝辞	35
付録.....	36
付録 A 第一原理計算を行うための事前準備.....	36

第1章 緒言

1.1 研究背景

酸化ガリウム(Ga_2O_3)は大きなバンドギャップ値と、同時に高い導電性をあわせもつことから新しいパワーデバイス材料として注目されている [1] [2] [3]. Ga_2O_3 は5つの結晶多形をもつが、その中でもサファイアと同じコランダム構造をもつ α 型酸化ガリウム($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$)は4.7-4.9eVという大きなバンドギャップをもつ [4] [5]. 通常であれば「バンド絶縁体」として扱われるほどの大きなバンドギャップであるが、4価のドーパントであるSnイオンを加える事で高い導電性を示す. さらに、m面サファイア基板上に作製した $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は、 $113\text{cm}^2/\text{Vs}$ という高い移動度をもつため、電子デバイスとしての大きなポテンシャルを有している [6] [7].

表 1.1 半導体の諸物性値 [8] [9]

	Si	4H-SiC	GaN	Ga_2O_3
バンドギャップ [eV]	1.1	3.3	3.4	4.7-4.9
絶縁破壊電界 [10^6 V/cm]	0.3	2.5	3.3	3.0
バリガ性能指数	1	340	870	3,444
熱伝導率 [W/cmK]	1.5	0.5	2.1	0.23

一方で α 型は熱的に不安定な準安定相であり、熱的安定相である $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に相転移する. これは1951年にFosterによって、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の結晶を 600°C 以上の温度で加熱すると $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ に相転移することが初めて報告された. そして、1996年にはRemeikaにより、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の微小な結晶を44kbar (=4.4 GPa), 1000°C の条件下で加熱および加圧することで $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の微小結晶になることが報告された. これらの結果から、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の薄膜成長には高温・高圧が必要であることから合成が極めて難しく、また必ず $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を出発点とする相転移が伴うため、品質の低い微小結晶以外得られず、単結晶薄膜の結晶成長は不可能に近いと考えられていた.

しかしながら、Remeikaの報告から42年経った2008年に、ミストCVD法によりc面サファイア基板上に高い配向性をもつ $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の薄膜が成長できることが報告され、翌年には作製困難であった高品質の $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 混晶の作製が報告され、半導体混晶としての可能性が示された. そして2012年にはSnドーパにより初めてn型半導体が確認され、さらに、同じ結晶構造をもつ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との高品質な混晶作製によりバンドギャップを9.0 eVまで拡張できることが示された. 2013年には、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ を中心とする $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-In}_2\text{O}_3$ との混晶作製によりバンドギャップが3.7 eVから9.0 eVまで変調可能であり、今までにない新しい混晶系であることが報告された. そして2015年にはAlを少量ドーパする事で $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ への相転移温度を 900°C 近くまで向上させる事に成功し、デバイス作製時の前工程、後工程処理での高温雰囲気下でも $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ へ相転移しない事が示された.

1.2 Ga₂O₃ 結晶成長法

酸化物半導体薄膜成長として、スパッタリング法、パルスレーザーデポジション(PLD: Pulsed Laser Deposition)法、分子線エピタキシー(MBE: Molecular Beam Epitaxy)法、などの物理気相成長法(PVD: physical vapor deposition)やその他の気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition)など種々の方法による成長が試みられ、酸化物以外の半導体にも用いられている。Ga₂O₃も酸化物半導体の一種であり、Ga₂O₃の成長にもこれらの手法が試みられてきた。また、こうした従来の半導体材料において用いられてきた成長手法は、不純物の混入を抑え、酸素との反応を防ぐ目的で、超高真空中もしくは不活性ガス雰囲気中など可能な限り酸素を除外する環境下において成長を行ってきた。一方で酸化物は酸素が不純物とならないことから、成長時にこのような酸素を除外した環境を原理的に必要とせず、従来の半導体では製造において必須だった真空環境や雰囲気置換が必ずしも必要とならない。このため酸化物半導体では真空装置を用いない省エネルギーな手法を用いることにより、環境に優しい半導体製造を行うことが期待されている。このような期待を実現できる薄膜成長法として本研究ではα-Ga₂O₃をはじめとする酸化物薄膜の成長に、低コストかつ環境負荷の低い酸化物薄膜の成膜手法であるミスト化学気相成長(CVD: Chemical Vapor Deposition)法を用いた [10] 。

1.2.1 ミスト CVD(Chemical Vapor Deposition)法

ミストCVD法は高品質Ga₂O₃を成長させる転機となった方法である。ミストCVD法は、液体と気体の両性質を持ったミスト流を扱い、従来の単相プロセスに比べ反応に関する操作自由度が高く、出発原料や反応場雰囲気の制御に長けており、複雑な装置等に頼らない巧妙な手段で、低環境負荷に高品質な膜合成を達成させることができる技術である。

図1.1 ミストCVD法の模式図を示す。ミストCVD法では原料溶液を数ミクロンのミスト粒子にしてキャリアガスによって基板上へ導入する。原料を水やアルコール類に溶解させ、濃度、粘性を調節して振動子で霧化させるだけで成膜原料にすることができる。また、大気圧雰囲気での操作が可能であるため、安全で安価な薄膜作製手法である。

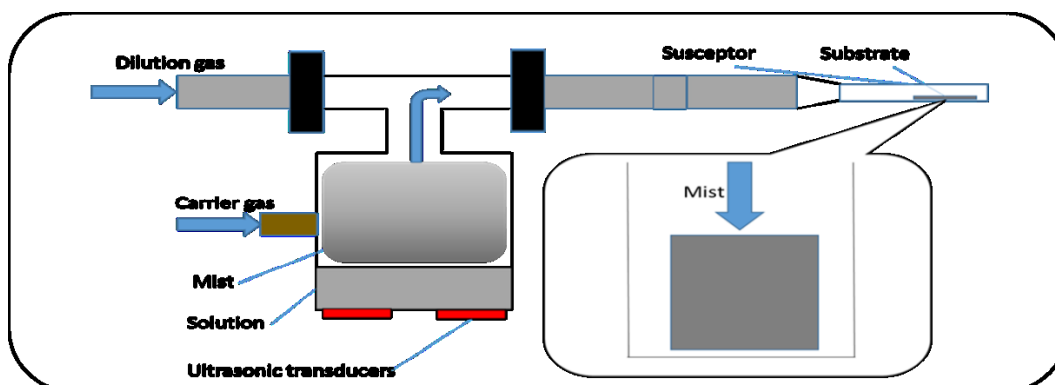


図 1.1 ミスト CVD 法の模式図

1.3 本研究の目的

α 型酸化ガリウム(α -Ga₂O₃)は, SiC と GaN よりも更に大きなバンドギャップを有する半導体であり[1], パワーデバイスに用いると SiC と GaN を上回る高効率, 低損失が期待できる. しかし, α -Ga₂O₃ の結晶成長技術は発展途上で, 結晶成長のプロセスについて分かっていないことが多い. α -Ga₂O₃ の結晶成長プロセス解明の一環として, 本研究では第一原理計算を用いて α -Ga₂O₃ (0001)面の表面構造解析を行い, 表面に吸着する可能性のある Ga, O, H と OH 原子の吸着について考察した.

第2章 計算手法

2.1 STATE(Simulation Tool for Atom Technology)-Senri

本研究では、STATE(Simulation Tool for Atom Technology)-Senri という第一原理分子動力学法プログラムを用いて計算を行った。STATE-Senri は大阪大学産業科学研究所および産業技術総合研究所で開発されてきている密度汎関数法，ウルトラソフト擬ポテンシャル法，平面波基底に基づく第一原理分子動力学シミュレーションプログラムであり，半導体や金属，酸化物，有機物質にいたる幅広い物質の安定構造と電子状態，反応過程などの研究に用いられている。第2章では STATE-Senri を利用する際に必要となる擬ポテンシャル法，平面波基底，ウルトラソフト擬ポテンシャル法などについて説明する。

2.2 第一原理計算

分子動力学法は大きく古典分子動力学法と第一原理分子動力学法(以下「第一原理計算」)に分けられる。古典分子動力学法は，経験的ポテンシャルを用いて原子に働く力を算出し，与えられた系の運動方程式に基づいて，原子の挙動を解析する計算手法である。対して，第一原理計算は，電子系について原子の振る舞い毎にその波動関数を求めることで電子状態を計算する手法である。第一原理計算は経験的パラメータを用いずに系の全エネルギーを与えるため，未知の結晶構造や物性を調べる上で有利となる手法である。

電子の運動は式(2.1)に示すシュレディンガー方程式に従い，原子単位を用いて書き直すことができる。 $V(\mathbf{r})$ は，電子に働く力のポテンシャル， $E\psi(\mathbf{r})$ は，電子のエネルギーである。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$
$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

ここで，原子単位は計算の簡略化のために電子の静止質量 $m = 1$ a.u. ，電気素量 $e = 1$ a.u. ，プランク定数 $\hbar = 1$ a.u. のように長さ，電荷などの単位を規格化した単位系である。また，原子単位では長さの基準は 1 a.u. = 0.529\AA ，エネルギーの基準は 1 Ht = 27.2116 eV である。

しかしながら，結晶などの多電子多原子系では，電子の反対称性によりシュレディンガー方程式が非常に複雑になる。そこで，多電子多原子系の計算ではある近似に基づいて数値的に解く手法がとられる。近似法は主に二つある。一つは Hartree-Fock 法である。電子の多体波動関数を1つのスレーター行列式で近似する方法であり，量子科学の分野で用いられることが多い。もう1つの近似法は電子系のエネルギーが全電子密度に依存すると考え，エネルギーが最小となる電子密度を求め，その電子密度におけるコーン・シャム方程

式（シュレディンガー方程式の役割をする）を解く密度汎関数法である。密度汎関数法は Hohenberg と Kohn によって提唱され [11], Kohn と Sham によって定式化された [12]。この手法は金属や半導体などの物質に対して用いられる。

2.3 密度汎関数理論(Density Functional Theory : DFT) [13]

密度汎関数法の基礎原理となる Hohenberg-Kohn の定理は、以下の2つの定理から成り立つ。

(第1定理) 外場ポテンシャルは電子密度で決定される(ただし、1電子ポテンシャルについて)

(第2定理) あらゆる電子密度について、エネルギーの変分原理が成り立つ

第1定理は、電子が原子核から受ける外場ポテンシャルは、本来の波動関数を用いなくても電子密度によって表せることを保証している。広義には、外場ポテンシャルだけでなく、電子基底状態のハミルトニアン演算子が電子密度のみで表せる。第2定理では、電子密度で表したハミルトニアン演算子について必ずエネルギー最小となる解を持つことを表す。波動関数は複素空間におけるN個の電子座標の関数であるため、これに対する変分は複素数N次元の自由度での最小値問題であったが、変数を密度に読み替えれば、実数1次元の変分で同様の解が得られるため、数値解析上で膨大な資源節約となる。Hohenberg-Kohn の定理を基に Kohn と Sham によって基底状態にある多原子系の全エネルギーは電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として以下の式(2.2)および(2.3)で表される。

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

$$U[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.3)$$

ここで $\rho(\mathbf{r})$ は全電子密度、式(2.2)の各項は第1項から順に電子間相互作用のない系での運動エネルギー、外場ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ によるエネルギー、電子間クーロン相互作用エネルギー、電子の反対称性による交換相互作用および他の全ての寄与を含む交換相関エネルギーである。基底状態の電子密度は式(2.2)が最小となる条件から求められる。さらに、全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ についての系の基底状態の全エネルギー $E[\rho]$ の変分をとることで、1電子方程式の導出を行う。すなわち、N電子系における制約条件式は式(2.4)で表される。また、式(2.4)のもとで式(2.5)が成り立つ。

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.5)$$

変分を行った結果は、有効 1 電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもとでの 1 電子問題の形で書ける。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.7)$$

式(2.7)での i についての和は、スピンの自由度も考慮して ε_i の小さい順に電子を N 個まで詰めることによって得られる。式(2.6)での $\psi_i(\mathbf{r})$ は 1 電子方程式の固有関数を表し、 ε_i は固有値を表す。有効 1 電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は、

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.8)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

と書ける。ここで $v_{\text{H}}(\mathbf{r})$ は電子のハートリーポテンシャルを表し、 $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ は $E[\rho]$ の $\rho(\mathbf{r})$ についての汎関数微分であり交換相関ポテンシャルと呼ばれる。

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.10)$$

以上により、Kohn と Sham によって多電子系のシュレディンガー方程式は有効 1 電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもとで、電子間相互作用のない 1 電子問題を解けば良いことが示された。これら一連の式(2.6)~(2.10)は Kohn-Sham 方程式と呼ばれる。

交換相関エネルギー $E_{\text{xc}}[\rho]$ およびその $\rho(\mathbf{r})$ についての汎関数微分 $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ は定まっていない。これらを正確に求めるには多電子問題を厳密に解くことになるため、一般的には不可能であるため、何らかの近似を用いる必要がある。その近似法の 1 つが局所密度近似である。この方法では空間的に電子密度が変動していても、その変動はゆるやかであり、局所的に位置 \mathbf{r} の近傍ではその点の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ と同じ電子密度を持つような電子ガスとみな

す. 交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho]$ は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の様な電子ガスの粒子当たりの交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}[\rho]$ を用い, ρ に $\rho(\mathbf{r})$ を代入し,

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

と表される. したがって, 式(2.10)で与えられる交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ は

$$\begin{aligned} v_{xc}(\mathbf{r}) &= \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \\ &= \left(1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_{xc}(\rho) \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.12)$$

で与えられる. このようにして, $\rho(\mathbf{r})$ についての変分操作は ρ についての微分操作に置き換えることができる. このように実際の LDA(Local Density Approximation)を用いた計算では, $\varepsilon_{xc}(\rho)$ が分かればよい. 交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}(\rho)$ の具体的な式を得るため, 交換部分 $\varepsilon_x(\rho)$ と相関部分 $\varepsilon_c(\rho)$ に分けると, 式(2.13)となる.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.13)$$

同様に交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ は

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

になる. 交換部分 $\varepsilon_x\rho(\mathbf{r})$ は式(2.15)で与えられる.

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.15)$$

ここで条件としてスピン分極をしていない場合を仮定すると交換ポテンシャル $v_x(\mathbf{r})$ は,

$$v_x(\mathbf{r}) = -2 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.16)$$

となる. また, 相関部分 $\varepsilon_c\rho(\mathbf{r})$ は局所密度関数計算においてCeperleyとAlderによる量子モンテカルロ法に基づく計算結果 [14]を解析的にフィットしたものが用い

られる [15]. *Pewdeu*と*Zunger*によると, 低い電子密度における極限($r_s \gg 1$)において,

$$\varepsilon_c(\rho) = \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s} \quad (2.17)$$

と表すことができる. ここで, r_s は1個の電子の占める球の半径であり, γ , β_1 および β_2 は *Ceperley-Alder* による一様電子ガスに対するモンテカルロ計算から得られる交換-相関エネルギーのフィッティングパラメータである. これらを用いて, 相関ポテンシャル $v_c(\mathbf{r})$ は式(2.18)で表される.

$$v_c(\mathbf{r}) = \left[\left(1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_c(\rho) \right]_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

高い電子密度の極限($r_s > 0, r_s \approx 0$)において, それぞれ

$$\varepsilon_c(\rho) = A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s \quad (2.19)$$

$$v_c(\mathbf{r}) = A \ln r_s + \left(B - \frac{1}{3} A \right) + \frac{2}{3} C r_s \ln r_s + \frac{1}{3} (2D - C) r_s \quad (2.20)$$

となる. ここで, A, B, C および D は *Ceperley-Alder* のフィッティングパラメータである. 近年では, 交換相関エネルギーに対して電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ とともに密度勾配 $d\rho/d\mathbf{r}$ に対する依存性の効果を考慮する近似法が開発されてきた. この近似法を一般化密度勾配近似 (*Generalized Gradient Approximation:GGA*)法と呼ぶ. *GGA* 法では交換相関エネルギーは,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho, \rho(\mathbf{r})](\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

のように電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ とその密度勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として表される. この近似では, 一様ガスではない場合の交換相関項も扱うことができ, 局所密度近似法よりも近似の信頼性は高くなっている. 本研究では, *Perder* らが提案した *PBE96* と呼ばれる *GGA* 法を用いた.

2.4 擬ポテンシャル

密度汎関数法では, ポテンシャルの形状に対する近似を必要とせず内殻電子まで含めた全電子の状態を計算する *Full-potential Linearized Augmented Plane Wave(FLAPW)*法が原理的には最も精度の良い計算手法である. しかし, *FLAPW* 法では計算量が非常に多く, 対称性の低い複雑な物質へ適用するのは困難であった. そのため, 計算精度を落とさずにより

効率的に物質の性質を予測できる手法として、もとの急激に変化するポテンシャルに比べて緩やかに変化するポテンシャルを用いて価電子状態を再現しようという考えの下で擬ポテンシャル法が生まれた。具体的に擬ポテンシャルに求められる条件は、価電子状態のエネルギーレベルが再現されることと、先に述べたように平面波での計算が容易であるように波動関数が滑らかであることである。擬ポテンシャルは一般に式(2.22)のように内殻状態への射影演算子として表される。

$$\hat{V}_{ps} = \sum_c F_c(\mathbf{r})|c\rangle\langle c| \quad (2.22)$$

ここで、 $|c\rangle$ は内殻状態、 $F_c(\mathbf{r})$ は任意関数である。

2.4.1 ノルム保存擬ポテンシャル [16]

擬ポテンシャルは事実上無限に存在し、非局所関数であり、エネルギー依存性を持つ。これらに付随する計算の複雑さは様々な近似で解消されてきた。しかし、価電子状態について、同じC原子を対象にしていたとしてもダイヤモンド構造とグラファイト構造を取るときで異なる擬ポテンシャルを作成する必要があった。ダイヤモンド構造でもグラファイト構造でも同様の擬ポテンシャルを使用するためには、エネルギーの一致だけではなく、価電子密度の一致にも注意が払わなければならない。これに対して、Hamann, Schlüter, Chiangによってノルム保存という考えが提唱された [17]。ノルム保存は以下の条件を満たすものである。第1条件は価電子状態の擬波動関数は、核半径 r_c より外では真の波動関数と一致すること。第2条件は半径 r_c 内での擬電荷密度と真の電荷密度の積分は同じであること。すなわち、波動関数のノルムは保存されることである。Kohn-Sham 方程式を満たす固有波動関数 $\psi_l(r)$ を r_{cl} より内側で滑らかにして擬波動関数 $\phi_l(r)$ を作成する。滑らかにする方法は多様に存在するが、多項式による展開係数を最適化する方法がよく使われる。式(2.23)に示す。

$$\phi_n(r) = \begin{cases} \psi_l(r) & r > r_{cl} \\ \sum_{t=0}^M c_{l,2t} r^{2t+l} & r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (2.23)$$

ここで、 $c_{l,2t}$ は r^{2t+l} の項の係数であり、角運動量 l をもつ波動関数 $r \sim 0$ で $\psi_l(r) \sim r^l$ の依存性を持つようにしている。 $\psi_l(r)$ の条件として、 $r < r_{cl}$ で滑らかで節を持たないこととノルム保存条件を課す。ノルムは式(2.24)に示すように、波動関数の絶対値の2乗を積分した量である。

$$\int_0^{r_{cl}} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |\phi_l(r)|^2 r^2 dr \quad (2.24)$$

式(2.25)は擬ポテンシャルの精度を保証する条件である。節を持たないため Kohn-Sham 方程式を逆に解くことができ、 l 依存擬ポテンシャル $V_l(r)$ を式(2.25)のように得る。

$$V_l(r) = \frac{(\epsilon_l - \hat{T})\phi_l(r)}{\phi_l(r)} \quad (2.25)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (2.26)$$

ここで、 ϵ_l は固有値である。ポテンシャルは式(2.25)のように角運動量 l ごとに異なる動径方向依存性を持ち、非局所ポテンシャルとなる。現実的には、 $l = 2$ 程度までの非局所性を取り入れ、 $l > 2$ 以上の状態については共通のポテンシャル $V_{loc}(r)$ を用いる。

$$\hat{V}_{ps} = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}\rangle (V_l(r) - V_{loc}(r)) \langle Y_{lm}| + V_{loc}(r) \quad (2.27)$$

ここで、 $|Y_{lm}\rangle$ は角運動量 lm の状態への射影演算子を表す。 $V_{loc}(r)$ は $l = 0, 1, 2$ のいずれかの擬ポテンシャル $V_l(r)$ をとるか、 $V^{AE}(r)$ を式(2.28)のように滑らかな関数にしたものを用いる。

$$V_{loc}(r) = c_{loc} f_{cut}(r) + V^{AE}(r)(1 - f_{cut}(r)) \quad (2.28)$$

$$f_{cut}(r) = \exp\left(-\left(\frac{r}{r_{c,loc}}\right)^\lambda\right) \quad (2.29)$$

ここで $r \sim 0$ で $V_{loc}(r) \sim c_{loc}$ の一定値に近づき、 $r > r_{c,loc}$ で $V^{AE}(r)$ に近づいていく。 V_{loc} を作る際のカットオフ半径 $r_{c,loc}$ と角運動量 l の擬波動関数に対するカットオフ半径 r_{cl} とはそれぞれ独立である。ノルム保存条件式(2.24)は変形させることにより、波動関数の対数微分のエネルギーに関する一次微分との関係を式(2.30)のように得る。

$$\int_0^{r_{cl}} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |\phi_l(r)|^2 r^2 dr = -\frac{1}{2} \left(r \phi_l(r) \right)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi_l(r) \Big|_{r=r_c} \quad (2.30)$$

式(2.23)より, ϕ_l は正しい固有エネルギー ϵ_l において r_c より外側では正しい散乱の性質を持つように作成されており, ノルム保存条件からエネルギー依存性の一次まで正しいことが保証される. このようにして作成された擬ポテンシャルはノルム保存擬ポテンシャルと呼ばれる.

2.4.2 平面波基底

波動関数を展開する基底関数として平面波基底法がある. 動的過程を含めた半導体表面および界面を扱う場合には, 平面波基底と擬ポテンシャル法を組み合わせる用いることが多い. 原子が周期的に並ぶ単結晶内の電子は一樣に波として広がっていると考えられ, 周期境界条件下ではとびとびの値しかとらないため, 離散的な波数を持った平面波を基底関数として, 波動関数を展開できる. 周期的に原子が並んだ固体中の電子の波動関数 $\psi_{ik}(\mathbf{r})$ はブロッホの定理により式(2.31)のように展開できる.

$$\begin{aligned}\psi_{ik}(\mathbf{r}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{ik}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} c_{ik+\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega_a}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.31)$$

ここで, $c_{ik+\mathbf{G}}$ は展開係数, \mathbf{k} は波数ベクトル, \mathbf{G} は逆格子ベクトルである.

2.4.3 ウルトラソフト擬ポテンシャル

ノルム保存擬ポテンシャルは精度がよく, 第一原理擬ポテンシャル法として広く使われた. 擬ポテンシャル法は平面波基底と相性がよく, 平面波基底は広がった周期的な波動関数を展開するのに優れた基底である. しかし, 局在化した波動関数の展開には多くの平面波が必要になり, 計算が莫大となる問題があった. そこで, ノルム保存の条件を厳格に適用せず, 滑らかな擬波動関数が Vanderbilt によって作成された [18]. これは, ノルム保存条件をはずし, 一般化ノルム保存条件に拡張することで同等の精度を確保している. 一般化ノルム保存式(2.32)および一般化固有値方程式(2.33)を以下に示す.

$$\langle \phi_n | \hat{S} | \phi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (2.32)$$

$$(\hat{T} + \hat{V}_{loc} + \hat{V}_{NL}) | \phi_n \rangle = \epsilon_n \hat{S} | \phi_n \rangle \quad (2.33)$$

ここで, ϕ_n および ϕ_m は擬波動関数, ϵ_n は原子軌道の固有エネルギー, V_{loc} は共通ポテンシャルである. また, V_{NL} は ϕ_n に双対な基底によるポテンシャルである. 一般化ノルム保存式(2.32)より

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle_{R_c} = \langle \phi_n | \hat{S} | \phi_n \rangle_{R_c} = -\frac{1}{2} \left(r \phi_n(r) \right)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi_n(r) \Big|_{r=R_c} \quad (2.34)$$

が成り立つことが示される。ここで、擬ポテンシャルを作成する際に必要であるのは、カットオフ半径 r_{cl} より少し外側である $r = R_c$ までである。これはノルム保存擬擬ポテンシャルの場合と同様に擬ポテンシャルの散乱の性質がエネルギーの一次微分まで正しく表せることを示している。

2.5 初期条件

シミュレーションを行うにあたって、初期条件として基本セルの原子配置と各原子の初期速度を設定する必要がある。この節ではそれらの設定方法について説明する。

2.5.1 周期境界条件

本研究では、周期境界条件(periodic boundary condition)を用いた。この境界条件を用いて、有限の大きさを持つ基本セルによるシミュレーションを行うことで、物質表面の影響がないバルク特性を評価することができる。

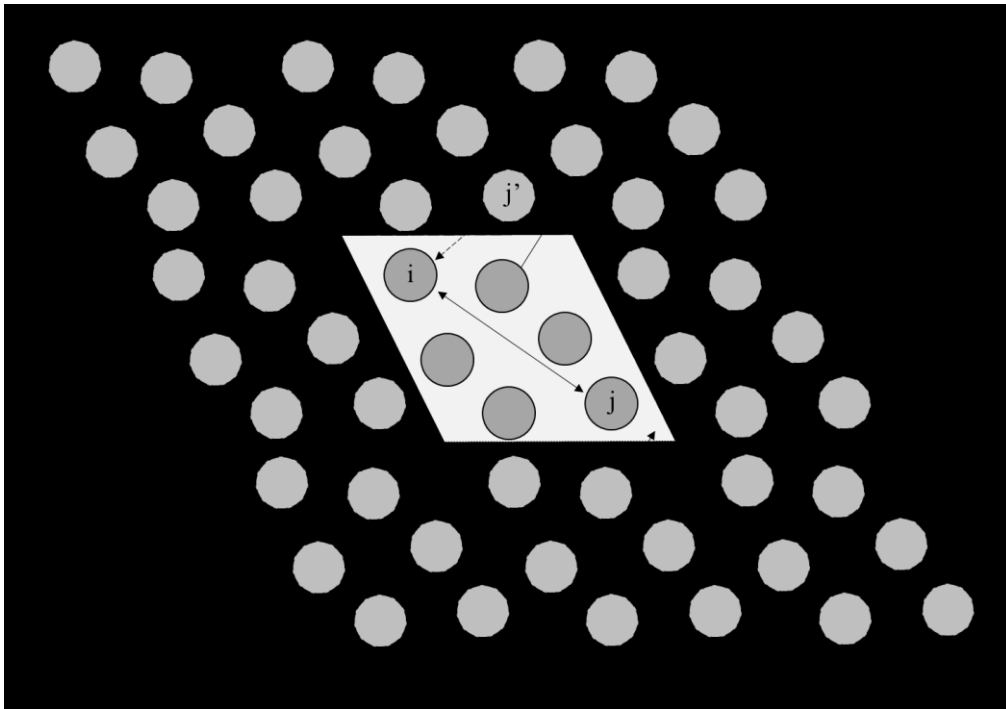


図 2.2 周期境界条件

実際に計算が行われるのは中央のセルであり、基本セルの周辺には全く同じ状態の仮想的なセルが設置されているものとして考える。すなわち、中央の基本セルからある粒子が流出する場合、基本セルの反対側からその粒子が流入してくることになる。よって、ある粒子 i と他の粒子との相互作用を考える場合、基本セル内にある実粒子 i と、ある粒子 j と実質等しい仮想粒子 j' との相互作用を考えなくてはならなくなり、計算回数が増えることになる。ただし、シミュレーション領域である基本セルの1辺の長さ L を、カットオフ距離

r_{cut} に対して $L > 2r_{cut}$ となるように設定すると、実粒子と仮想粒子のどちらか近い距離にある粒子について計算すればよいことになる。これを最近接像の方法という。

2.5.2 表面系モデルの計算手法

周期スラブモデルの模式図を図 2.1 に示す。表面系の電子状態を扱う計算ではバルク結晶とは異なり、垂直方向に対して並進対称性が成り立たないため、この方向にブロッホの定理が使えない。そのため、平面波基底を用いる第一原理計算では三次元周期境界条件を適用した周期スラブモデルを用いる。垂直方向には、スラブと真空層を考える。スラブ—真空層—スラブ—真空層…が無限に続くように配置する。そうすることでスラブの表面と裏面との相互作用を無視することができる。周期スラブモデルは薄膜模型とも呼ばれており、表面を計算するためには真空層を取り入れる。真空層の厚さや、薄膜の厚さは結果を左右する要素であり、真空層が薄い場合に周期薄膜同士で相互作用してしまう。また、薄膜が薄いとバルク部分が少なくなり、結晶表面の性質を表せなくなるだけでなく、薄膜の表面と裏面が相互作用する結果にもなりうる。

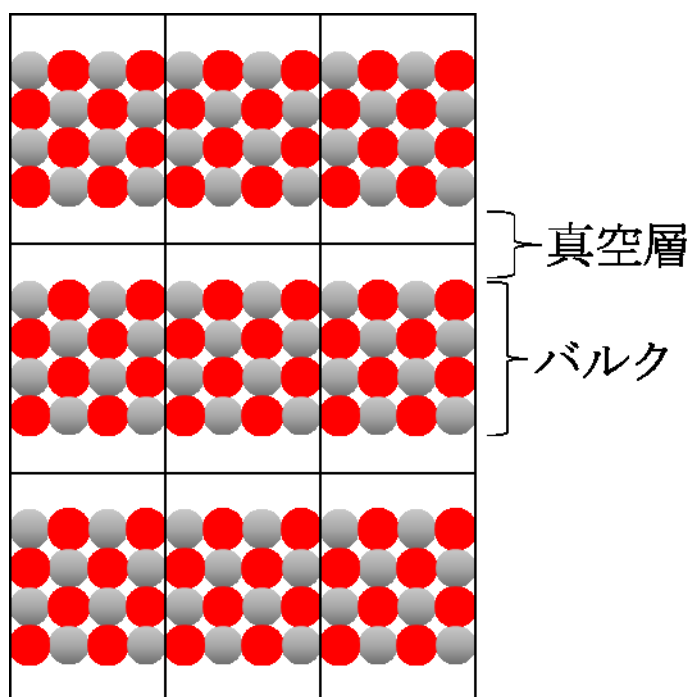


図 2.1 周期スラブモデルの模式図

2.5.3 自由エネルギーおよび化学ポテンシャル

表面と気相が熱平衡である場合、表面構造の安定性は化学ポテンシャルに依存する。そのため安定性の議論には Gibbs の自由エネルギーから導出される化学ポテンシャルを考慮しなければならない。Gibbs の自由エネルギー G は熱力学のポテンシャルの一つであり式 (2.35) で定義される。

$$G = U + pV - TS \quad (2.35)$$

ここで、 U は内部エネルギー、 p は圧力、 V は体積、 T は温度、 S はエントロピーである。系に存在する物質に $i=1, 2, \dots$ と名前をつけ、その物質の物質量を n_i とする。物質量 n_i はモル数もしくは原子数である。その物質に対する化学ポテンシャル μ_i は、Gibbs の自由エネルギー G をその物質量 n_i に関して微分したものであると定義され、式(2.36)で表される。

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (2.36)$$

化学ポテンシャルを用いることで、ユニットセル内の原子数が異なる場合であっても、表面構造の安定性を比較することが出来る。

2.5.4 表面生成エネルギー

表面生成エネルギー ΔE_f は式(2.37)によって求める。

$$\Delta E_f = E_{\text{tot}} - E_{\text{ref}} - \sum_i n_i \mu_i \quad (2.37)$$

ここで、 E_{tot} は表面構造モデルの全エネルギー、 E_{ref} は基準表面の全エネルギー、 n は結晶表面に吸着させた原子の原子数、 μ は吸着原子のケミカルポテンシャルである。本研究では脱離エネルギーを求める際、エネルギー障壁は存在しないと仮定して計算した。

本研究では吸着原子として Ga, O, H を考えるので、具体的には次式で表される。

[19]

$$\Delta E_F = E - E_{\text{ref}} - n_{\text{Ga}} \mu_{\text{Ga}} - n_{\text{O}} \mu_{\text{O}} - n_{\text{H}} \mu_{\text{H}} \quad (2.38)$$

ここで、 E は系の全エネルギー、 E_{ref} は基準表面の全エネルギーであり、 n_{Ga} , n_{O} , n_{H} は各吸着原子数、 μ_{Ga} , μ_{O} , μ_{H} はそれらのケミカルポテンシャルである。次に、各ケミカルポテンシャルの拘束条件を考える。Ga 原子と O 原子はバルク Ga_2O_3 と平衡状態にあるため、それらのケミカルポテンシャルは次式の関係を持つ。

$$2\mu_{\text{Ga}} + 3\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \quad (2.39)$$

この拘束条件によって、 μ_{Ga} , μ_{O} のいずれか一方を消去して変数を下げることができる。

ここでは μ_{Ga} の関数としたので次式で表される。

$$\Delta E_F = E - E_{\text{ref}} - n_{\text{Ga}} \mu_{\text{Ga}} - \frac{1}{3} n_{\text{O}} (\mu_{\text{Ga}_2\text{O}_3} - 2\mu_{\text{Ga}}) - n_{\text{H}} \mu_{\text{H}} \quad (2.40)$$

さらに、Ga 原子のケミカルポテンシャルに束縛条件を与える。いま、 Ga_2O_3 結晶中における Ga 原子が単体として析出、脱離しないためには、ケミカルポテンシャル μ_{Ga} が単体結晶

および分子のケミカルポテンシャル $\mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}}$ よりも小さい必要がある。したがって、以下の条件が導かれる。

$$\mu_{\text{Ga}} \leq \mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} \quad (2.41)$$

式(2.41)の右辺を移項し、ケミカルポテンシャル差を新たな変数 $\Delta\mu_{\text{Ga}}$ として再定義する。

$$\Delta\mu_{\text{Ga}} = \mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} \leq 0 \quad (2.42)$$

このケミカルポテンシャル差は、束縛条件の示す物理的性質を考慮すると、結晶表面における Ga 原子の存在比に対応する量であることがわかる。すなわち、 $\Delta\mu_i$ が上限値 0 をとる場合、それぞれの原子が表面上に高濃度で存在し、単体金属や分子のようにふるまう過剰条件に対応する。また、値が減少するにつれ、表面での存在比が低くなることを示す。式(2.42)を式(2.40)に代入、変形すると以下の式が導かれる。

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{F}} = E - E_{\text{ref}} - \left(n_{\text{Ga}} - \frac{2}{3} n_{\text{O}} \right) \mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} - \frac{1}{3} n_{\text{O}} \mu_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \\ - \left(n_{\text{Ga}} - \frac{2}{3} n_{\text{O}} \right) \Delta\mu_{\text{Ga}} - n_{\text{H}} \mu_{\text{H}} \end{aligned} \quad (2.43)$$

ここで、 Ga_2O_3 の生成熱 $\Delta H_{\text{Ga}_2\text{O}_3} (\leq 0)$ を導入することにより、 $\Delta\mu_{\text{Ga}}$ の定義域が定められる。

$$\Delta H_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = \mu_{\text{Ga}_2\text{O}_3} - 2\mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} - \frac{3}{2}\mu_{\text{O}_2} \quad (2.44)$$

$$2\mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} + \frac{3\mu_{\text{O}_2}}{2} + \Delta H_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = \mu_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = 2\mu_{\text{Ga}} + 3\mu_{\text{O}} \quad (2.45)$$

(2.43)、(2.44)と同様に結晶中の酸素のケミカルポテンシャルの上限は以下のようになる。

$$\mu_{\text{O}} \leq \frac{\mu_{\text{O}_2}}{2} \quad (2.46)$$

この関係を(2.47)式に適用すると以下の式

$$2\mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} + \frac{3\mu_{\text{O}_2}}{2} + \Delta H_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \leq 2\mu_{\text{Ga}} + \frac{3\mu_{\text{O}_2}}{2} \quad (2.47)$$

が導かれ、両辺から $\frac{\mu_{\text{O}_2}}{2}$ を消去すると

$$2\mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} + \Delta H_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \leq 2\mu_{\text{Ga}} \quad (2.48)$$

が得られる。ここから、 $\Delta\mu_{\text{Ga}}$ の定義域は

$$\Delta H_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \leq 2\Delta\mu_{\text{Ga}} = 2(\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}}) \leq 0 \quad (2.49)$$

となる。前述のとおり上限値は Ga 過剰条件を表し、下限値は束縛条件から Ga 不足、すなわち、O 過剰条件に相当する。また、式(2.46)に $\mu_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ 、 $\mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}}$ 、 μ_{O_2} のケミカルポテンシャルの値を代入すると、 $\Delta H_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = -0.66\text{eV}$ である [20]。また、参考文献より、 μ_{H} を以下の式のように定義する。

$$2\mu_{\text{H}} = E_{\text{H}_2} + kT \left[\ln \left(\frac{pV_Q}{kT} \right) - \ln Z_{\text{rot}} - \ln Z_{\text{vib}} - \ln Z_{\text{trans}} \right] \quad (2.50)$$

E_{H_2} は水素分子のエネルギー、 k はボルツマン定数、 T は温度、 p は圧力を表す。 V_Q は

$$V_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \quad (251)$$

と定義する． Z_{rot} , Z_{vib} と Z_{trans} は回転，振動と並進の分配関数である．本研究では， $T = 800\text{K}$, $p = 1\text{atm}$ としたので，これらの値を式(2.52)に代入すると， $\mu_{\text{H}} = -0.53\text{eV}$ である．そして，表面生成エネルギー ΔE_{F} の $\Delta\mu_{\text{Ga}}$, $\Delta\mu_{\text{H}}$ に関する2変数関数の定式と定義式を再び示す．

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{F}} = & E - E_{\text{ref}} - \left(n_{\text{Ga}} - \frac{2}{3}n_{\text{O}} \right) \mu_{\text{Ga}}^{\text{bulk}} - \frac{1}{3}n_{\text{O}}\mu_{\text{Ga}_2\text{O}_3} \\ & - \frac{n_{\text{H}}\mu_{\text{H}_2}}{2} - \left(n_{\text{Ga}} - \frac{2}{3}n_{\text{O}} \right) \Delta\mu_{\text{Ga}} - n_{\text{H}}\Delta\mu_{\text{H}}; \\ & -0.66\text{eV} \leq \Delta\mu_{\text{Ga}} \leq 0, \quad \Delta\mu_{\text{H}} = -0.53\text{eV} \end{aligned} \quad (2.52)$$

以上の式を用いて様々な表面構造の表面生成エネルギーを求め，それぞれの $\Delta\mu_{\text{Ga}}$ について最安定となる構造を調べる．

2.5.5 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(0001)$ 面の計算モデル

本研究では $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3(0001)$ 面について，4種類の基準表面構造を作成した．1つ目は，図2.3のようにGa原子12個，O原子18個からなる基準表面構造（I），2つ目は，図2.4のように基準表面構造（I）にGa原子1個を加えた基準表面構造（II）と，3つ目は図2.5のように基準表面構造（I）から最表面のGa原子を1個取り除いた基準表面構造（III），4つ目は，図2.6のように基準表面構造（I）にGa原子1個，O原子3個加えた基準表面構造（IV）である．基準表面構造（III）は基準表面構造（I）にGa欠陥を導入した構造である．

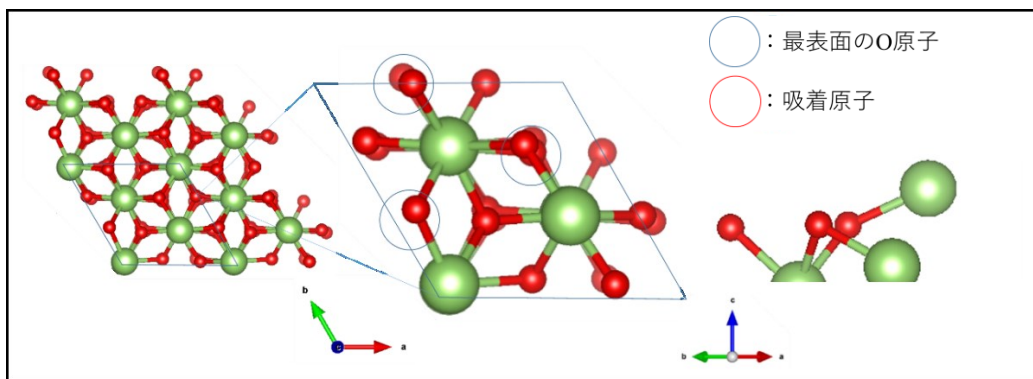


図 2.3 基準表面構造（I）

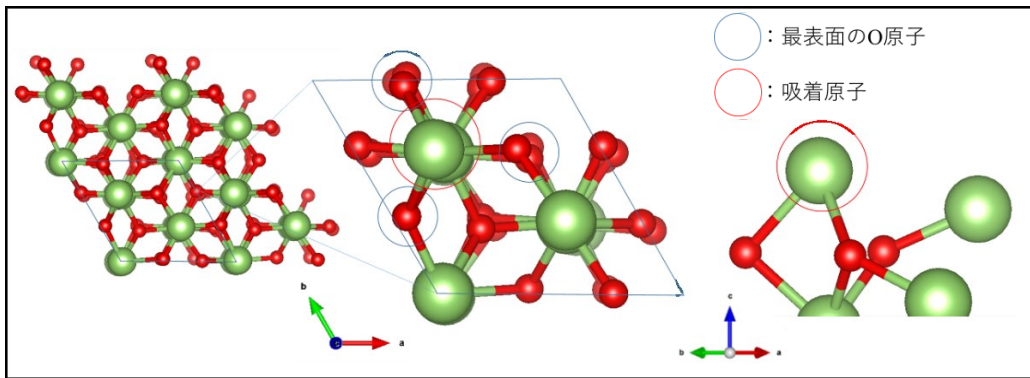


図 2.4 (I) の構造に Ga 原子 1 個を加えた基準表面構造 (II)

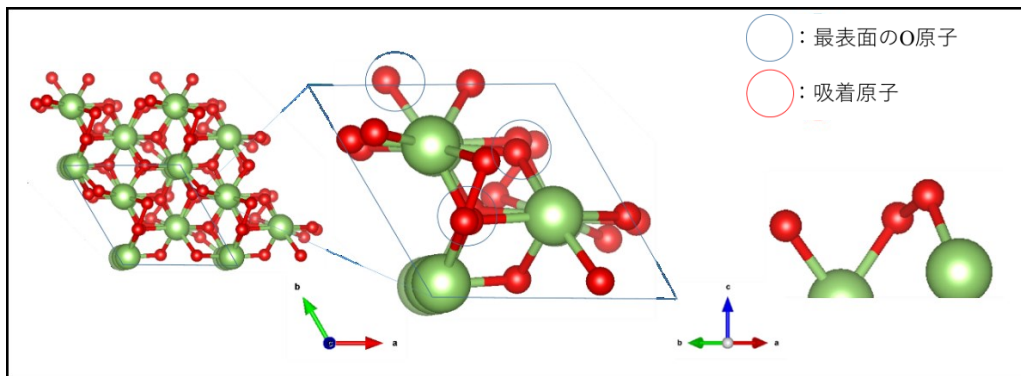


図 2.5 (I) の構造に Ga 原子 1 個取り除いた基準表面構造 (III)

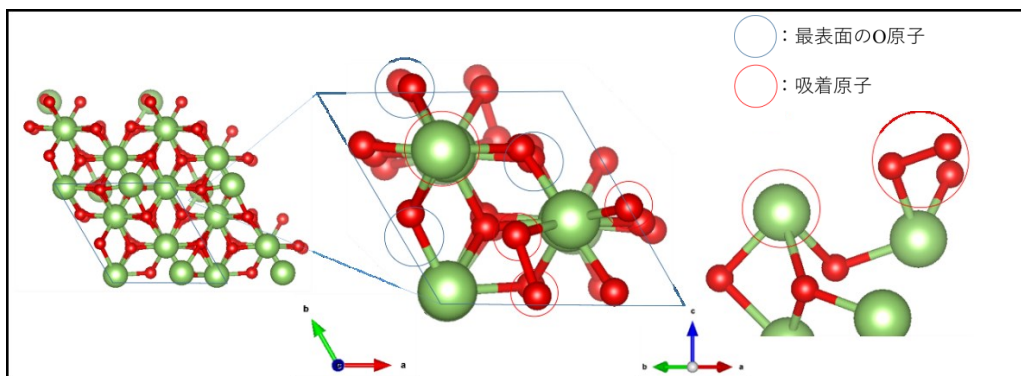


図 2.6 (I) の構造に Ga 原子 1 個, O 原子 3 個を加えた基準表面構造 (IV)

2.5.6 エレクトロンカウンティング則(Electron Counting 則:EC 則)

III-V族半導体における表面の共有結合の例として、GaAsは閃亜鉛鉱構造でありGa原子は4個のAs原子と共有結合で結ばれ、As原子は4個のGa原子と結合している。Ga原子とAs原子は価電子をそれぞれ3個と5個持ち、 sp^3 混成軌道のもつ強い方向性により4本のボンドを形成する。ここでGa-As結合は1個の結合につきGa原子は $3/4$ 個、As原子は $5/4$ 個供給している。GaAsの表面構造には $(2 \times 4)\beta_1$ 構造がよく知られており、表面最上層にあるAs原子は(-110)方向に隣り合う2個が1組になり、ダイマーを形成する。ダイマーが(110)方向に3個並び、4個目のダイマーは欠損し、2層目のGa原子が露出している。ダイマー1個が (2×1) 構造、さらにダイマー4個分で1組のため (2×4) 構造と呼ばれる。この構造が安定に存在する理由はダングリングボンド中の電子に着目することで説明できる。表面上に存在するダングリングボンドにはGa原子が $3/4$ 個、As原子は $5/4$ 個という非整数の電子が含まれている。GaのダングリングボンドはAsのダングリングボンドよりもエネルギーが高い位置にあるため、GaのダングリングボンドからAsのダングリングボンドへと電荷移動する。このためGaのダングリングボンドは空となり、Asのダングリングボンドは2個の電子が存在し完全に埋まる。このようにしてダングリングボンドに着目し、電子数を計算するだけで表面構造の安定性を議論する法則をエレクトロンカウンティング(EC)則と呼ぶ [21]。図2.6 (a)にGaAsの結晶表面の概略図を示す。図2.6 (b)にエレクトロンカウンティング(EC)則の概略図を示す。

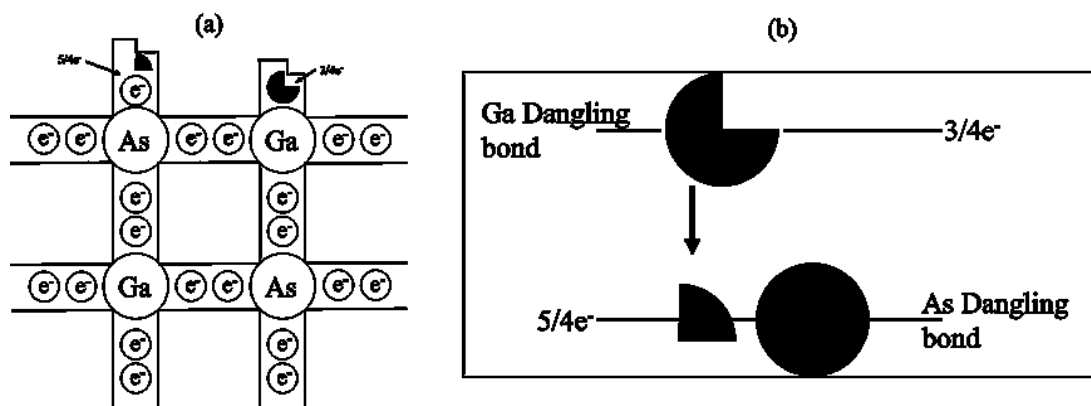


図 2.6 (a) GaAs の結晶表面の概略図 (b) エレクトロンカウンティング(EC)則の概略図

第3章 計算結果および考察

3.1 α - $\text{Ga}_2\text{O}_3(0001)$ 面における基準表面構造 (I) の計算結果

最初に、基準表面構造 (I) に Ga, O, H と OH 原子を吸着させた表面構造のシミュレーションを行った。それらの結果から各表面構造モデルと基準表面の全エネルギーを比較し、Ga, O, H と OH 原子の吸着エネルギーを算出した。また、表 3.1.1 に各図の番号が示す基準表面構造 (I) に吸着する原子の種類を示す。

表 3.1.1 各図の番号が示す基準表面構造 (I) に吸着する原子の種類

図の番号	吸着原子
図 3.1	Ga
図 3.2	O
図 3.3	H
図 3.4	OH

また、表 3.1.2 に基準表面構造に Ga, O, H, OH 原子を吸着させた場合の各吸着エネルギーの計算結果を示す。

図 3.1 では、Ga 原子は最表面の O 原子 2 個に吸着した。図 3.2 では、O 原子は最表面の Ga 原子 1 個に吸着した。図 3.3 では、H 原子は最表面の O 原子 1 個に吸着した。図 3.4 では、OH 原子は最表面の Ga 原子 1 個に吸着した。表 3.1.2 より基準表面構造 (I) に Ga 原子を吸着させた場合が最も安定であることが分かった。

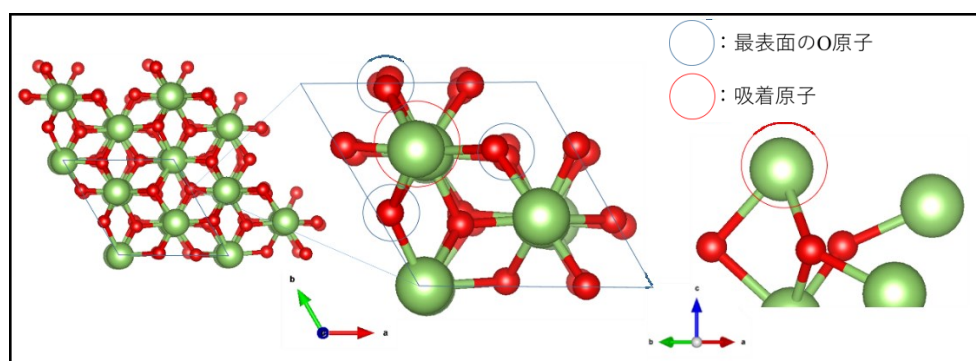


図 3.1 基準表面構造 (I) に Ga 原子を吸着させた場合の計算結果

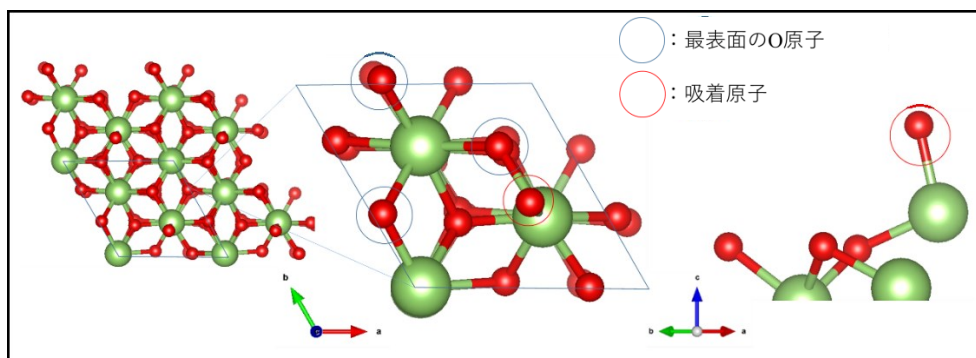


図 3.1 基準表面構造 (I) に O 原子を吸着させた場合の計算結果

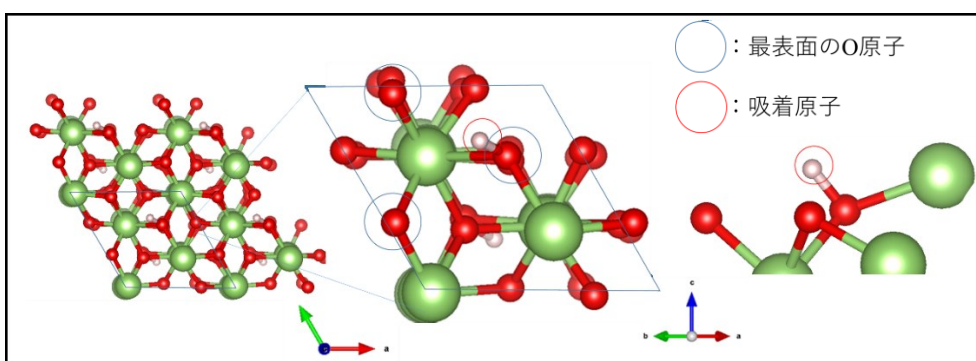


図 3.3 基準表面構造 (I) に H 原子を吸着させた場合の計算結果

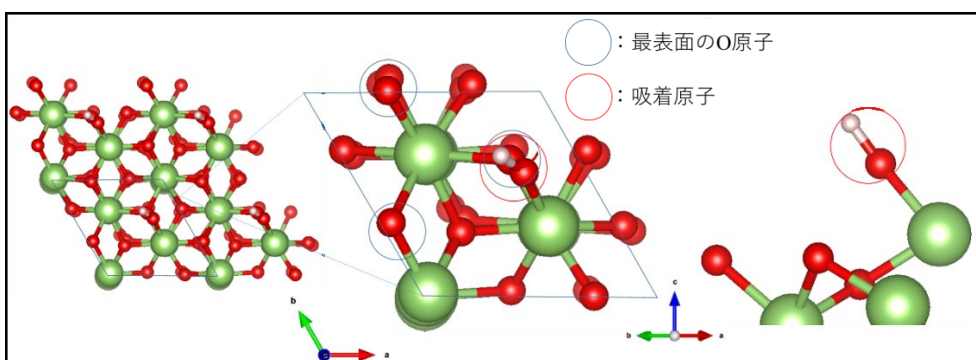


図 3.4 基準表面構造 (I) に OH 原子を吸着させた場合の計算結果

表 3.1.2 基準表面構造 (I) に Ga, O, H, OH 原子を吸着させた場合の各吸着エネルギーの計算結果

吸着原子	吸着エネルギー[eV]
Ga	-2.32
O	-0.41
H	-1.35
OH	-1.70

3.2 α -Ga₂O₃(0001)面におけるの基準表面構造 (II) の計算結果

次に、基準表面構造 (II) に Ga, O, H と OH 原子を吸着させた表面構造のシミュレーションを行った。それらの結果から各表面構造モデルと基準表面の全エネルギーを比較し、Ga, O, H と OH 原子の吸着エネルギーを算出した。3.1 節と同様、図 3.5~3.8 にそれぞれ Ga, O, H と OH 原子を吸着させた計算結果を示す。また、表 3.2 に各吸着原子の吸着エネルギーを示す。

図 3.5 では、Ga 原子は表面に吸着しなかった。図 3.6 では、O 原子は Ga 原子 2 個と吸着した。図 3.7 では、H 原子は O 原子 1 個と吸着した。図 3.8 では、OH 原子は Ga 原子 2 個と吸着した。表 3.2 では、4 種類の吸着原子のうち、唯一 Ga 原子が吸着しなかった。また、O, OH 原子を吸着させた場合が比較的吸着しやすいことがわかる。

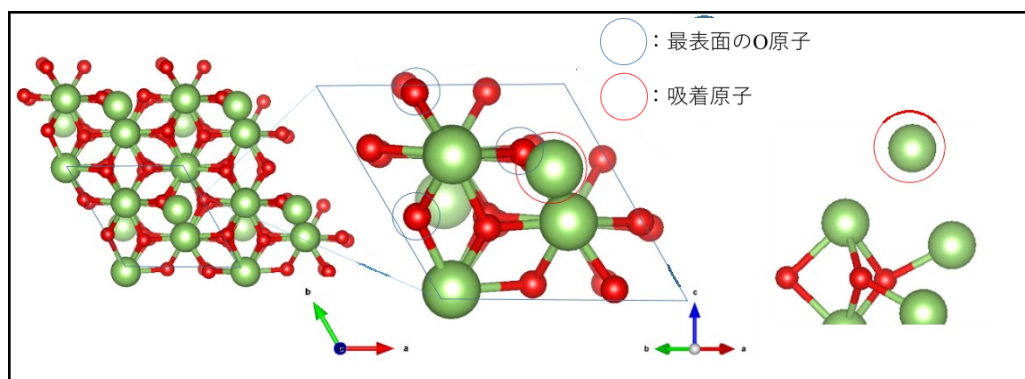


図 3.5 基準表面構造 (II) に Ga 原子を吸着させた場合の計算結果

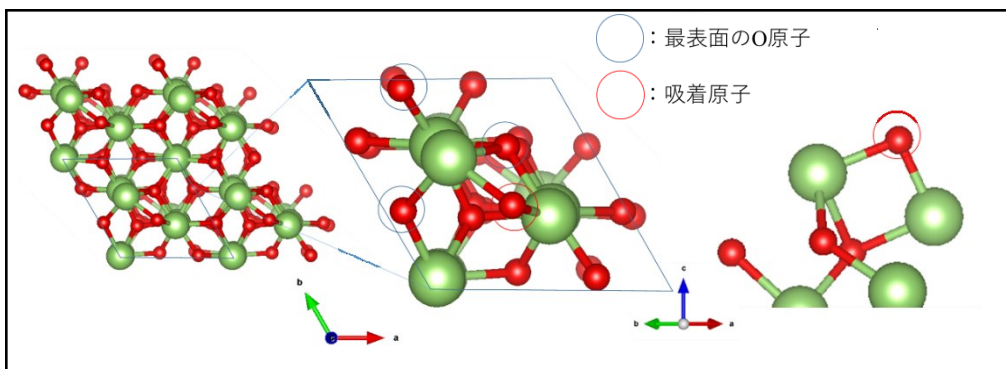


図 3.6 基準表面構造 (II) に O 原子を吸着させた場合の計算結果

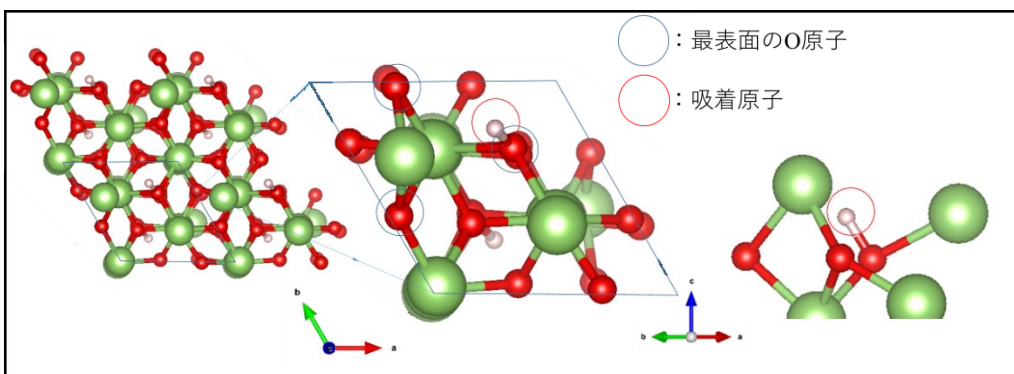


図 3.7 基準表面構造 (II) に H 原子を吸着させた場合の計算結果

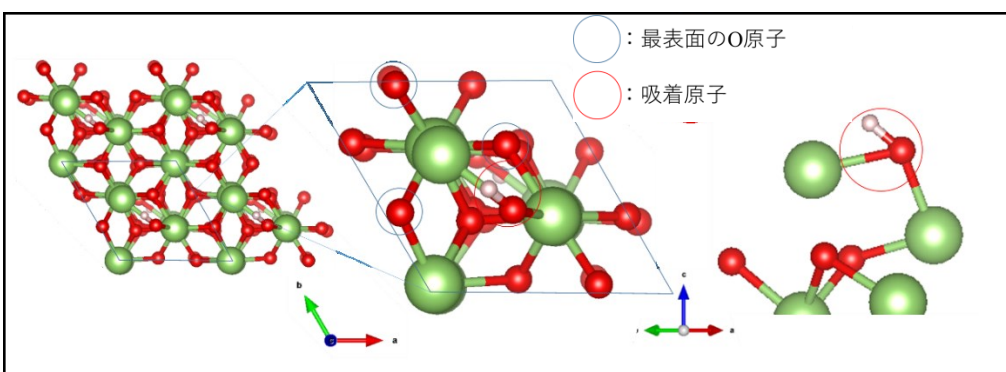


図 3.8 基準表面構造 (II) に H 原子を吸着させた場合の計算結果

表 3.2 基準表面構造 (II) に Ga, O, H, OH 原子を吸着させた場合の各吸着エネルギーの計算結果

吸着原子	吸着エネルギー[eV]
Ga	吸着しない
O	-5.83
H	-2.59
OH	-4.62

3.3 α -Ga₂O₃(0001)面における基準表面構造 (III) の計算結果

次に、基準表面構造(III)に Ga, O, H と OH 原子を吸着させた表面構造のシミュレーションを行った。それらの結果から各表面構造モデルと基準表面の全エネルギーを比較し、Ga, O, H と OH 原子の吸着エネルギーを算出した。3.1 節と同様、図 3.9~3.12 にそれぞれ Ga, O, H と OH 原子を吸着させた計算結果を示す。また、表 3.3 に各吸着原子の吸着エネルギーを示す。

図 3.9 では、Ga 原子は最表面の O 原子 1 個と吸着した。図 3.10 では、O 原子は最表面の O 原子 1 個と吸着し、O₂ となり脱離した。図 3.11 では、H 原子は最表面の O 原子 1 個と吸着した。図 3.12 では、OH 原子は O 原子と H 原子とに分離した。また、表 3.3 から、吸着した原子は Ga と H 原子のみで、Ga 原子を吸着させた場合が最も安定することがわかる。

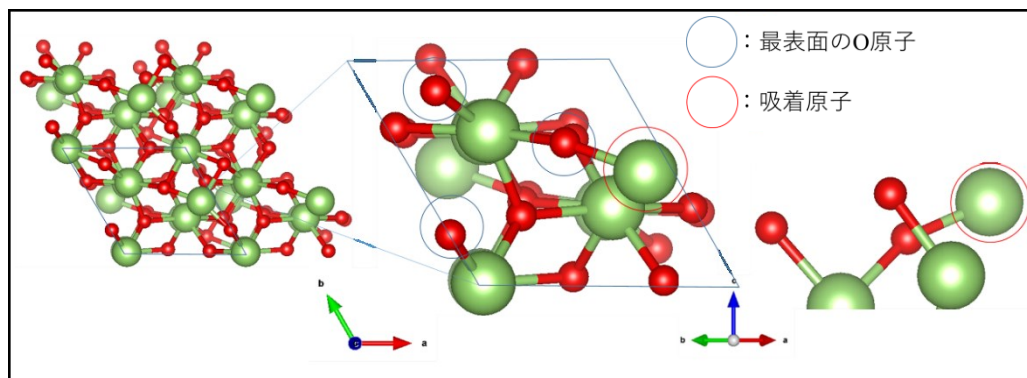


図 3.9 基準表面構造 (III) に Ga 原子を吸着させた場合の計算結果

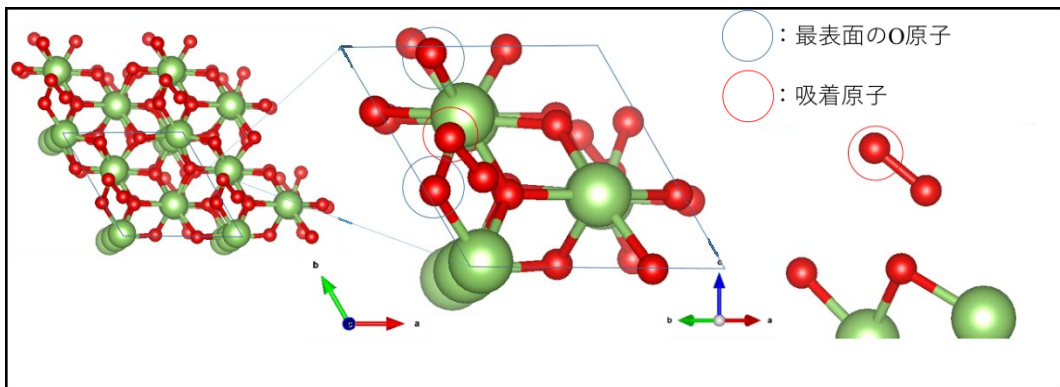


図 3.10 基準表面構造 (III) に O 原子を吸着させた場合の計算結果

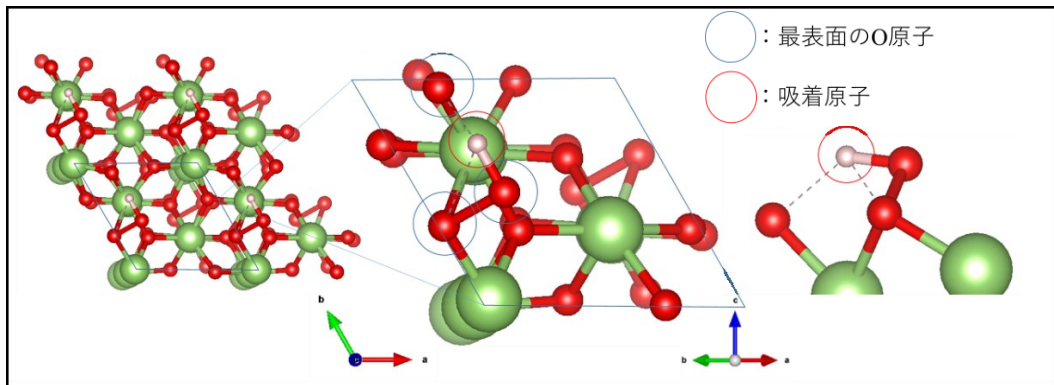


図 3.11 基準表面構造 (III) に H 原子を吸着させた場合の計算結果

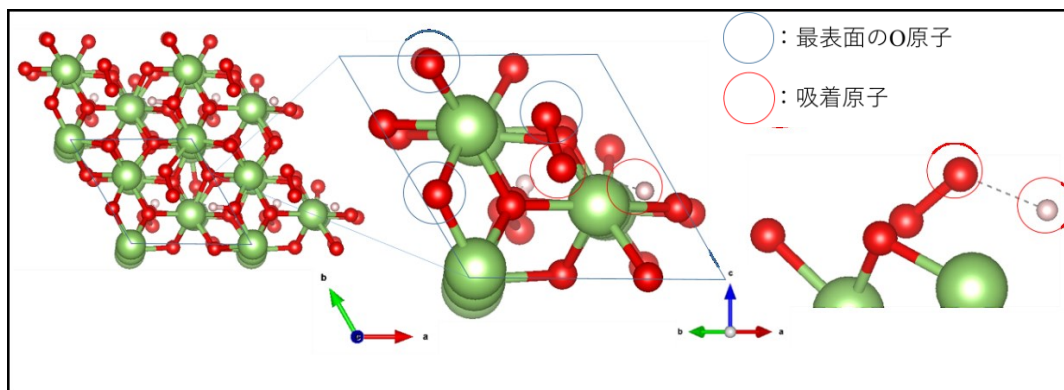


図 3.12 基準表面構造 (III) に OH 原子を吸着させた場合の計算結果

表 3.3 基準表面構造 (III) に Ga, O, H, OH 原子を吸着させた場合の各吸着エネルギーの計算結果

吸着原子	吸着エネルギー[eV]
Ga	-8.91
O	O ₂ となり, 脱離した.
H	-4.43
OH	O 原子と H 原子とに分離した.

3.4 α -Ga₂O₃(0001)面における基準表面構造 (IV) の計算結果

次に, 基準表面構造(IV)に Ga, O, H と OH 原子を吸着させた表面構造のシミュレーションを行った. それらの結果から各表面構造モデルと基準表面の全エネルギーを比較し, Ga, O, H と OH 原子の吸着エネルギーを算出した. 3.1 節と同様, 図 3.13~3.16 にそれぞれ Ga, O, H と OH 原子を吸着させた計算結果を示す. また, 表 3.4 に各吸着原子の吸着エネルギーを示す.

図 3.13 では, Ga 原子は最表面の O 原子 1 個と吸着した. 図 3.14 では, O 原子は最表面の O 原子 1 個と吸着した. 図 3.15 では, H 原子は吸着しなかった. 図 3.16 では, OH 原子は Ga 原子 2 個と吸着した. また, 表 3.4 から, Ga 原子は周期的に配置される位置とは異なる位置に吸着した. そして, Ga 原子を吸着させた場合が最も安定することがわかる.

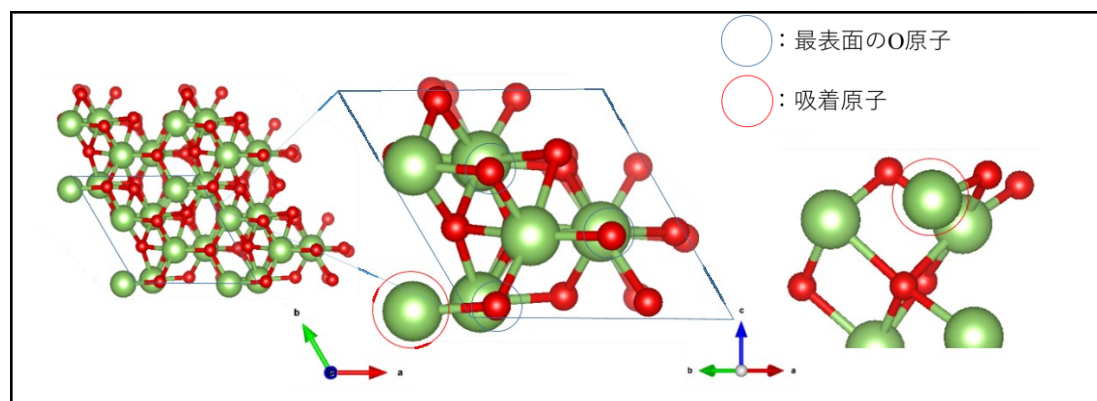


図 3.13 基準表面構造 (IV) に Ga 原子を吸着させた場合の計算結果

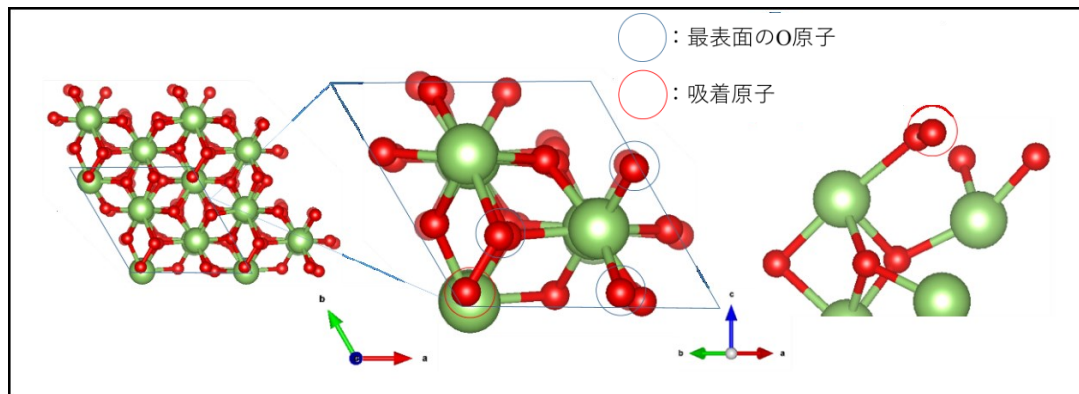


図 3.14 基準表面構造 (IV) に O 原子を吸着させた場合の計算結果

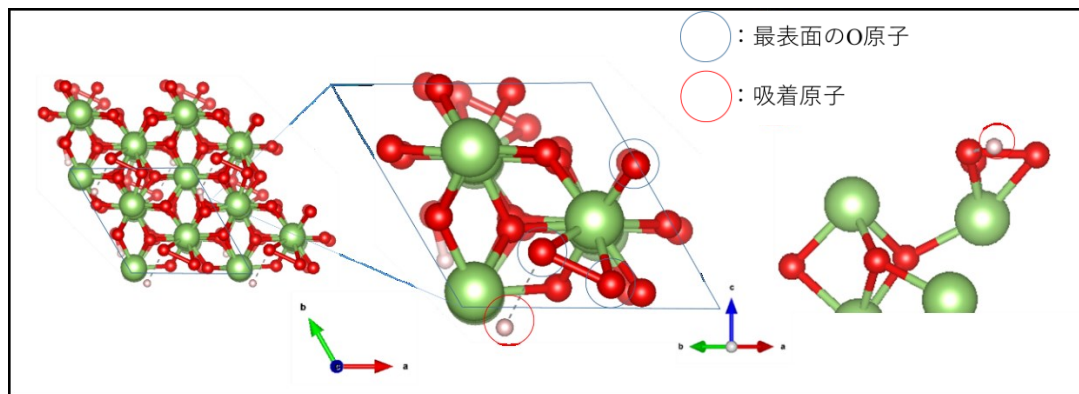


図 3.15 基準表面構造 (IV) に H 原子を吸着させた場合の計算結果

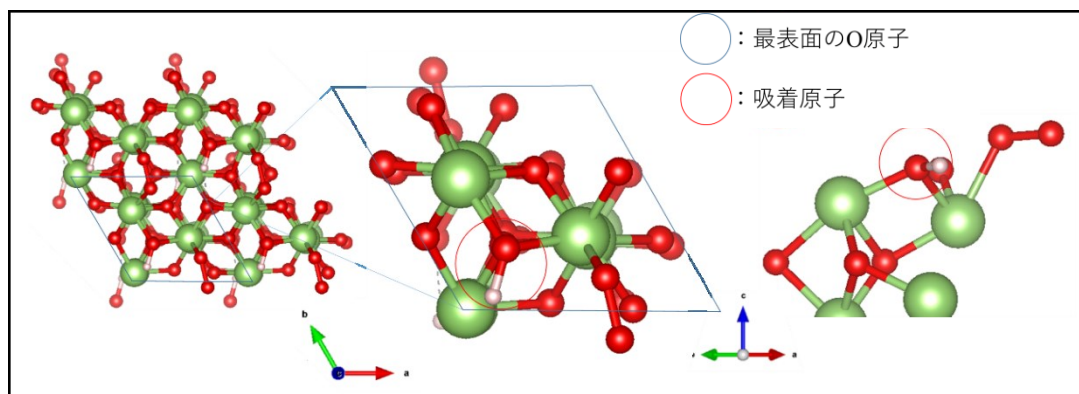


図 3.16 基準表面構造 (IV) に OH 原子を吸着させた場合の計算結果

表 3.4 基準表面構造 (IV) に Ga, O, H, OH 原子を吸着させた場合の吸着エネルギーの計算結果

吸着原子	吸着エネルギー[eV]
Ga	-10.7
O	-3.17
H	吸着しない.
OH	-2.67

3.5 α -Ga₂O₃(0001)面における様々な表面構造の表面生成エネルギー

これまでに求めた表面構造の全エネルギーを用いて, 2.5.3 節で述べた方法により様々な表面構造の表面生成エネルギーを計算し, それらを比較して安定な表面構造を調べる. 本研究では, ミスト CVD 法による α -Ga₂O₃ 成長を想定しており, 気体原子・分子のケミカルポテンシャルを計算する際の温度と圧力はそれぞれ 800K (526.85 °C), 1atm とした.

図 3.17 に, 基準表面構造 (I) に Ga, O, H と OH 原子を吸着させた場合の各表面生成エネルギーと, 基準表面構造 (III) に Ga と H 原子を吸着させた場合の各表面生成エネルギーを示す. 図 3.18 に, 基準表面構造 (II) に O, H, OH 原子を吸着させた場合の各表面生成エネルギーを示す. 図 3.19 に, 基準表面構造 (IV) に Ga, O, OH 原子を吸着させた場合の各表面生成エネルギーを示す. 横軸は, Ga のケミカルポテンシャル差 $\Delta\mu_{\text{Ga}}$ [eV] であり, 範囲は $-0.66\text{eV} \leq \Delta\mu_{\text{Ga}} \leq 0$ である. 上限は Ga 過剰, 下限では O 過剰 (=Ga 不足) 条件に対応している. 縦軸は, 式(2.54)から与えられる表面生成エネルギー ΔE_{F} [eV] である.

図 3.17 では, Ga 過剰状態で, 基準表面構造 (I) に Ga 原子が吸着したとき, 最も表面生成エネルギーの値が最も小さい. したがって, 基準表面構造 (I) において, Ga 過剰状態では, Ga 原子が最も吸着しやすいことがわかる.

また, 図 3.18 では, Ga のケミカルポテンシャル差 $\Delta\mu_{\text{Ga}}$ [eV] がどの値を取っても基準表面構造 (II) に OH 原子が吸着したとき, 最も表面生成エネルギーの値が小さかった. つまり, Ga 過剰, もしくは O 過剰 (=Ga 不足) 条件であっても, OH 原子が最も吸着しやすい.

図 3.19 では, Ga のケミカルポテンシャル差 $\Delta\mu_{\text{Ga}}$ [eV] がどの値を取っても基準表面構造 (II I) に Ga 原子が吸着したとき, 最も表面生成エネルギーの値が小さかった. つまり, Ga 過剰, もしくは O 過剰 (=Ga 不足) 条件であっても, Ga 原子が最も吸着しやすい.

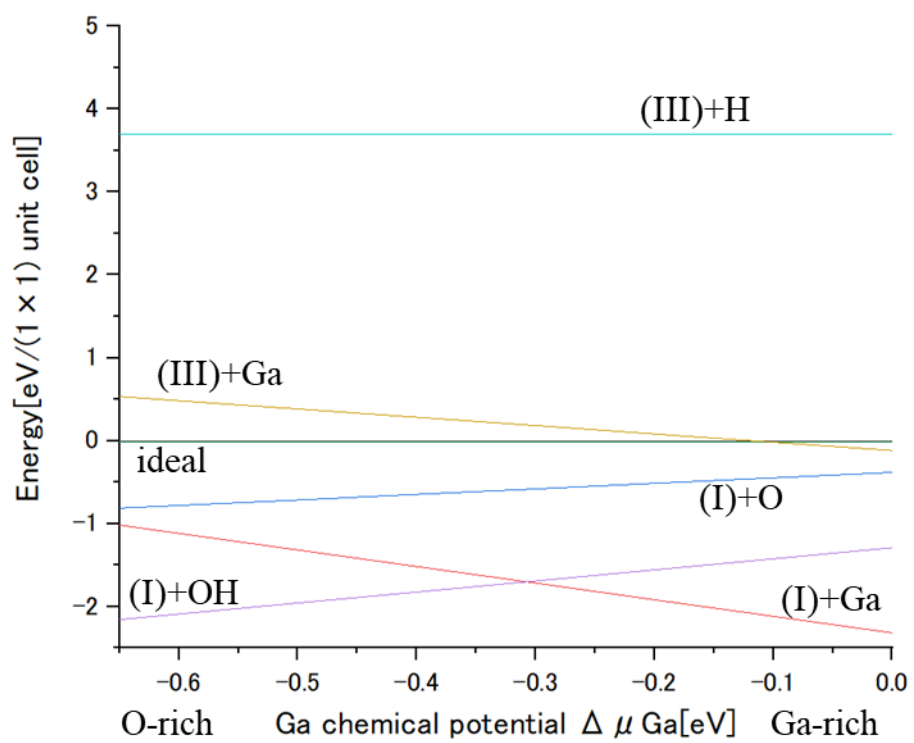


図 3.17 基準表面構造 (I) に Ga, O, H と OH 原子を吸着させた場合の各表面生成エネルギーと基準表面構造 (III) に Ga と H 原子を吸着させた場合の各表面生成エネルギー

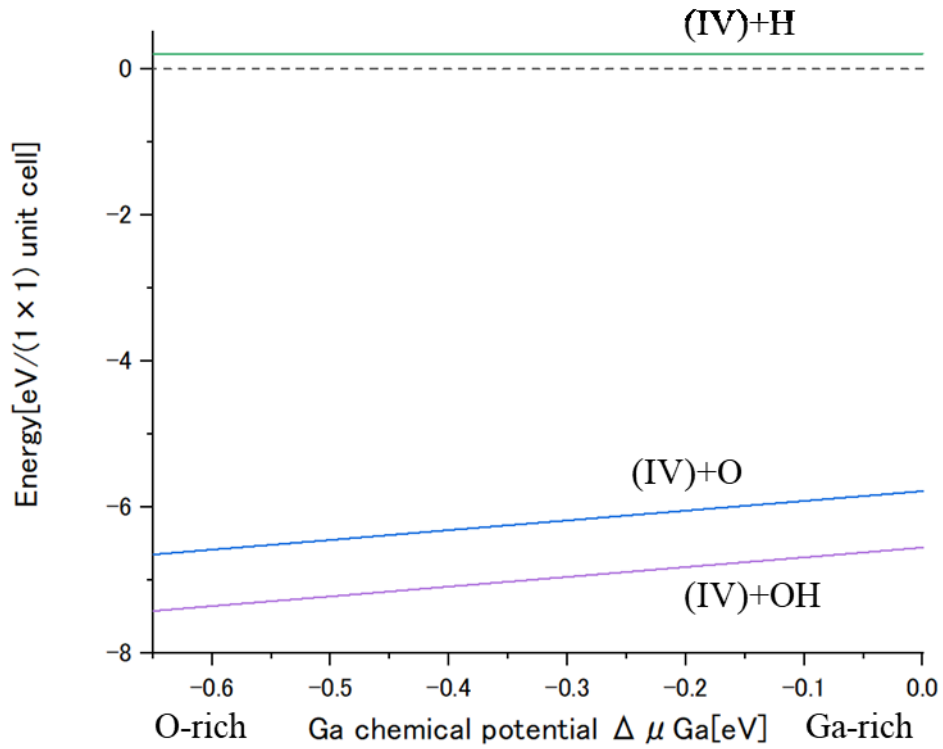


図 3.18 基準表面構造 (II) に O, H, OH 原子を吸着させた場合の各表面生成エネルギー

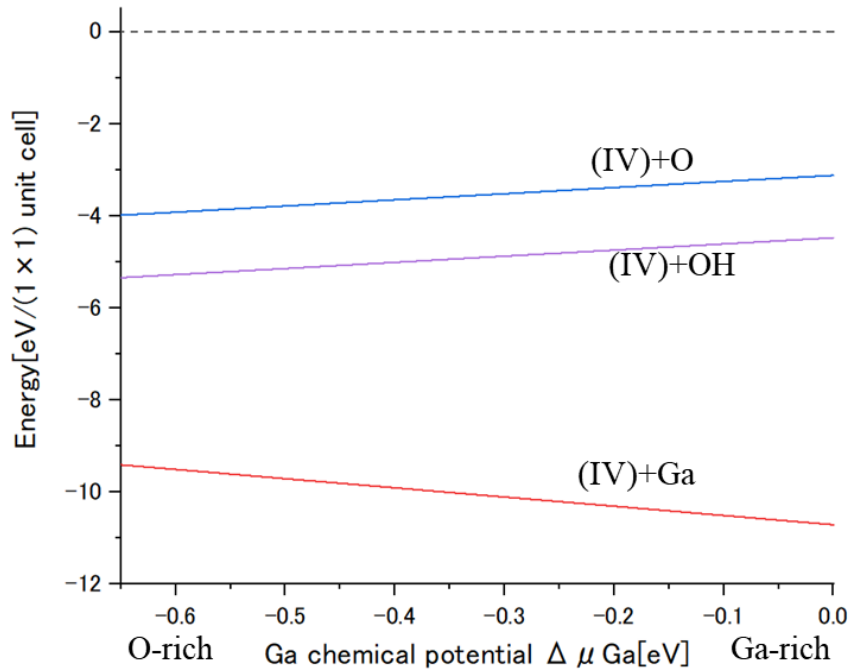


図 3.19 基準表面構造 (IV) に Ga, O, OH 原子を吸着させた場合の各表面生成エネルギー

3.6 考察

- α -Ga₂O₃(0001)面における基準表面構造(I)の計算結果

図 3.1 では、Ga 原子は最表面の O 原子 2 個に吸着した。図 3.2 では、O 原子は最表面の Ga 原子 1 個に吸着した。図 3.3 では、H 原子は最表面の O 原子 1 個に吸着した。図 3.4 では、OH 原子は最表面の Ga 原子 1 個に吸着した。また、表 3.5 より基準表面構造に Ga 原子を吸着させた場合が最も安定することがわかる。吸着原子の中で、唯一 Ga 原子だけがボンド数が 2 本あり、他は 1 本である。したがってボンド数の違いが吸着エネルギーの違いに影響を与える可能性があると考える。

- α -Ga₂O₃(0001)面における基準表面構造に Ga 原子を吸着させた場合の計算結果

図 3.5 では、Ga 原子は表面に吸着しなかった。図 3.6 では、O 原子は Ga 原子 2 個と吸着した。図 3.7 では、H 原子は O 原子 1 個と吸着した。図 3.8 では、OH 原子は Ga 原子 2 個と吸着した。表 3.2 では、4 種類の吸着原子のうち、唯一 Ga 原子が吸着しなかった。また、O、OH 原子を吸着させた場合が比較的吸着しやすいことがわかる。また、O、OH 原子はボンド数が 2 本あり、ここでもボンド数の違いが吸着エネルギーの違いに影響を与える可能性がある。

- α -Ga₂O₃(0001)面における基準表面構造から Ga 原子を除いた場合の計算結果

図 3.9 では、Ga 原子は最表面の O 原子 1 個と吸着した。図 3.10 では、O 原子は最表面の O 原子 1 個と吸着し、O₂ となり脱離した。図 3.11 では、H 原子は最表面の O 原子 1 個と吸着した。図 3.12 では、OH 原子は O 原子と H 原子とに分離した。また、表 3.3 から、吸着した原子は、Ga と H 原子のみで、Ga 原子を吸着させた場合が最も安定することがわかる。吸着原子のボンド数はすべて 1 本だった。ここでは、ボンド数の違いによる吸着エネルギーへの違いはなかった。

- α -Ga₂O₃(0001)面における基準表面構造に Ga 原子 1 個と O 原子 3 個を吸着させた場合の計算結果

図 3.13 では、Ga 原子は最表面の O 原子 1 個と吸着した。図 3.14 では、O 原子は最表面の O 原子 1 個と吸着した。図 3.15 では、H 原子は吸着しなかった。図 3.16 では、OH 原子は Ga 原子 2 個と吸着した。また、表 3.4 から、Ga 原子は周期的に配置される位置とは異なる位置に吸着した。そして、Ga 原子を吸着させた場合が最も安定することがわかる。しかし、吸着原子のボンド数が OH 原子のみ 2 本あり、他は 1 本だったにもかかわらず OH 原子よりも Ga 原子の吸着エネルギーが大きかった。

第4章 結言

本研究では、 α - Ga_2O_3 の結晶成長プロセス解明の一環として、第一原理計算を用いて α - $\text{Ga}_2\text{O}_3(0001)$ 面の表面構造解析を行い、表面に吸着する可能性のあるGa, O, HとOH原子の吸着について考察した。以下にその成果について簡潔にまとめる。

- α - $\text{Ga}_2\text{O}_3(0001)$ 面における基準表面構造 (I) の計算結果

図3.1では、Ga原子は最表面のO原子2個に吸着した。図3.2では、O原子は最表面のGa原子1個に吸着した。図3.3では、H原子は最表面のO原子1個に吸着した。図3.4では、OH原子は最表面のGa原子1個に吸着した。図3.1~4から吸着原子は、同じ種類の原子とは結合しない傾向にある。また、表3.1.2より基準表面構造 (I) にはGa原子が最も吸着しやすいことがわかる。

- α - $\text{Ga}_2\text{O}_3(0001)$ 面における基準表面構造 (II) の計算結果

図3.5では、Ga原子は表面に吸着しなかった。図3.6では、O原子はGa原子2個と吸着した。図3.7では、H原子はO原子1個と吸着した。図3.8では、OH原子はGa原子2個と吸着した。表3.2では、4種類の吸着原子のうち、唯一Ga原子が吸着しなかった。また、基準表面構造 (II) にO, OH原子を吸着させた場合が比較的吸着しやすいことがわかる。

- α - $\text{Ga}_2\text{O}_3(0001)$ 面における基準表面構造 (III) の計算結果

図3.9では、Ga原子は最表面のO原子1個と吸着した。図3.10では、O原子は最表面のO原子1個と吸着し、 O_2 となり脱離した。図3.11では、H原子は最表面のO原子1個と吸着した。図3.12では、OH原子はO原子とH原子とに分離した。また、表3.3から、基準表面構造 (III) に吸着した原子は、GaとH原子のみで、Ga原子が最も吸着しやすいことがわかる。

- α - $\text{Ga}_2\text{O}_3(0001)$ 面における基準表面構造 (IV) の計算結果

図3.13では、Ga原子は最表面のO原子1個と吸着した。図3.14では、O原子は最表面のO原子1個と吸着した。図3.15では、H原子は吸着しなかった。図3.16では、OH原子はGa原子2個と吸着した。また、表3.4から、Ga原子は周期的に配置される位置とは異なる位置に吸着した。そして、基準表面構造 (IV) にGa原子が最も吸着しやすいことがわかる。

- α - $\text{Ga}_2\text{O}_3(0001)$ 面における様々な表面構造の表面生成エネルギー

図3.17では、Ga過剰状態で、基準表面構造 (I) にGa原子が吸着したとき、最も表面生成エネルギーの値が最も小さい。したがって、基準表面構造 (I) において、Ga過剰状態では、Ga原子が最も吸着しやすいことがわかる。

また、図 3.18 では、Ga のケミカルポテンシャル差 $\Delta\mu_{\text{Ga}}$ [eV]がどの値を取っても基準表面構造 (II) に OH 原子が吸着したとき、最も表面生成エネルギーの値が小さかった。つまり、Ga 過剰、もしくは O 過剰 (=Ga 不足) 条件であっても、OH 原子が最も吸着しやすい。

図 3.19 では、Ga のケミカルポテンシャル差 $\Delta\mu_{\text{Ga}}$ [eV]がどの値を取っても基準表面構造 (III) に Ga 原子が吸着したとき、最も表面生成エネルギーの値が小さかった。つまり、Ga 過剰、もしくは O 過剰 (=Ga 不足) 条件であっても、Ga 原子が最も吸着しやすい。

参考文献

- [1] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fukui and K. Nanbu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 225(1980).
- [2] Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo and S. Nakagomi : *Appl. Phys. Lett.* 90, 031912 (2007).
- [3] T. Oshima, T. Okuno, N. Arai, N. Suzuki, H. Hino and S. Fujita : *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 011605 (2009).
- [4] Y.L. Wu, S.-J. Chang, W.Y. Weng, C.H. Liu, T.Y. Tsai, C.L. Hsu and K.C. Chen : *IEEE Sensors J.* 13, 2368 (2013).
- [5] Z.-D. Huang, W.Y. Weng, S.J. Chang, C.-J. Chiu, T.-J. Hsueh and S.-L. Wu : *IEEE Sensors J.* 13, 3462 (2013).
- [6] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono : *Appl. Phys. Lett.* 77, 4166 (2000).”.
- [7] H. He, R. Orlando, M.A. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille and M. Rérat : *Phys. Rev. B* 74, 195123 (2006).
- [8] A. B. Rahane, M. D. Deshpande, and S. Chakraborty: *J. Phys. Chem. A.* 116 10559 (2012).
- [9] 東脇 正高, 佐々木 公平, “酸化ガリウム, 結晶成長およびデバイス応用,” 特集「ワイドギャップ半導体・パワー素子の表面科学」, 表面科学, Vol. 35, No. 2, pp. 102-107, 2014, 2013.
- [10] L.M.Foster et al.*J.Amer.Chem.Soci.*,73.1590, (1951).
- [11] D. Shinohara, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 477311, (2008)
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* 140, A1133 (1965).
- [13] 内野基, 界面エネルギー計算に基づく窒化物半導体の極性反転に関する理論的研究, 修士論文, 三重大学大学院工学研究科 (2017), (未公刊).
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 556 (1980).
- [15] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [16] 笹井秀明, 赤井久純, 吉田博, 計算機マテリアルデザイン入門, 大阪大学出版会, (2005).
- [17] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
- [18] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [19] Yoshihiro Kangawa, Toru Akiyama, Tomonori Ito, “Surface Stability and Growth Kinetics of Compound Semiconductors: An Ab Initio-Based Approach,” *Materials*, 第 6, pp. 3309-3360, (2013).

- [20] M. Z. a. F. Aldinger, “Thermodynamic Assessment of the Gallium-Oxygen System, J. Am. Ceram. Soc., 87, 4, 683–91 (2004).
- [21] M. D. Pashley, K. W. Haberern, W. Friday, J. M. Woodall, and P. D. Kirchner, Phys. Rev. Lett. 60, 2176 (1988).

謝辞

本研究を進めるにあたり、丁寧な御指導を下さいました鈴木泰之教授、小竹茂夫教授、河村貴宏助教に感謝致します。中でも河村助教には多大な助言とご指導ご鞭撻を賜りまして深く感謝しております。また、開催が少ない大規模な学会にて発表させていただく機会を頂き、貴重な経験が出来たことも重ねて感謝致します。

量子応用工学研究室の皆様においても、研究および学生生活で共に過ごせたことを感謝しています。

付録

付録 A 第一原理計算を行うための事前準備

本研究の引継ぎを目的に, STATE-Senri にて計算を行うための事前準備について記述する. 事前に必要となるソフトウェアを表 D. 1 に示す. 下記に示す方法はソフトウェアの Ver によって変更される可能性があることに留意し, 確認すること.

表 D. 1 必要なソフトウェア

Cygwin	Windows 上に UNIX 環境を作成する(XCrySDen に使用)
Cygwin/X	X サーバーを使用する(XcrySDen に使用)
XCrySDen	結晶可視化ソフトウェア(Cygwin 上で起動)
VESTA	結晶可視化ソフトウェア(Windows 上で起動)
TeraPad	テキストエディタ
TeraTerm	リモート操作による命令が可能
WinSCP	リモート操作によるファイル管理が可能

D. 1 Cygwin および XcrySDen の使用方法

<http://www.cygwin.com/> よりインストーラーを起動し, Cygwin をインストールする. ファイルのインストール先などは任意に行い, インターネットへの接続方法は Direct Connection を選択する. この際, サーバーを選択するが, 基本的には日本サーバー(.jp)であれば問題はないと思われる. 選んだサーバーが極端に遅い場合は別のサーバーを選択し, 再度やり直すとよい. パッケージ選択画面では XcrySDen に必要なパッケージを選択する. XcrySDen に必要なパッケージは <http://www.xcrySDen.org/> より XcrySDen for Cygwin/Windows をダウンロードし, README ファイルを参照する. 参考に ver1.5.60 のインストールパッケージを図 D. 1 に示す.

```
-----
*** README for running XCRYSDEN under CYGWIN ***
-----

1. SOFTWARE REQUIREMENTS
-----
To run XCrySDen (pre-compiled) package under CYGWIN you will need the
following cygwin packages:
-----
* tcl-tk
* fftw3
* libGL1
* libGLU1
* xorg-server
* bash
* bc
* coreutils
* gawk
* grep
* gzip
* ImageMagick
* less
* more
-----
Beware: the cygwin version of xcrySDen requires running X-server !

3.) HOW TO INSTALL THE SOURCE PACKAGE
-----
3.1 SOFTWARE REQUIREMENTS:
-----
XCrySDen depends on several libraries, in particular:
- tcl/tk (>= 8.4)
- OpenGL (e.g., Mesa)
- FFTW3
- BWidget
```

図 D. 1 XcrySDen に必要なパッケージ

同時に Cygwin/X に必要なパッケージもダウンロードするのがよい。 <https://x.cygwin.com/> より Cygwin/X のダウンロードが行える。Cygwin/X に必要なパッケージは「X11, OpenSSH」である。パッケージの選択漏れ等が出ないようにパッケージを選択せず、全てダウンロードしてもよい。これで Cygwin および Cygwin/X のインストールは終了する。

続いて XcrySDen について説明する。必要な XcrySDen のファイルは XcrySDen for Cygwin/Windows のみである。初めに、解凍アプリケーションを用いて解凍を行う。Cygwin のインストール先を任意に設定していない場合の初期設定では C ドライブ直下に Cygwin のインストールファイルが存在する。Cygwin(64)→home→自分のユーザー名 のファイルまで開き、ユーザー名ファイルの中に解凍した XcrySDen のファイルを移動させる。この作業を行うことで、CygwinTerminal を起動してすぐに Change Directory(cd コマンド)で XcrySDen を指定できるためやっておくとよい。XcrySDen の解凍ファイルの中の README にインストール方法が書いてあるが、基本的にインストール時の特別な操作は必要なく、起動時に毎回同様の操作を行うだけでよい。Ver1.5.6 におけるインストール説明およびファイル場所の指定について図 D.2 に示す。

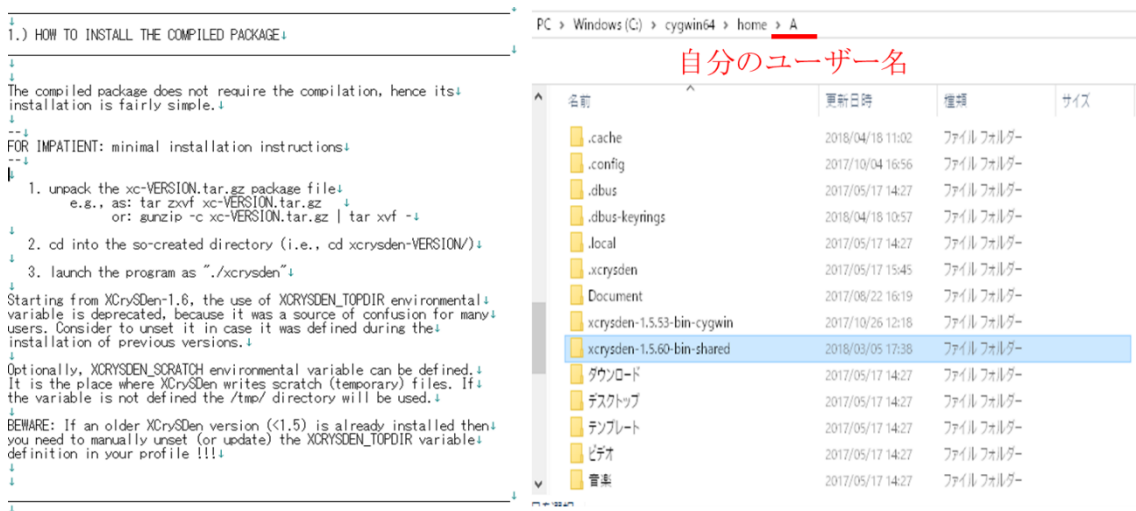


図 D.2 インストール説明およびファイル場所の指定

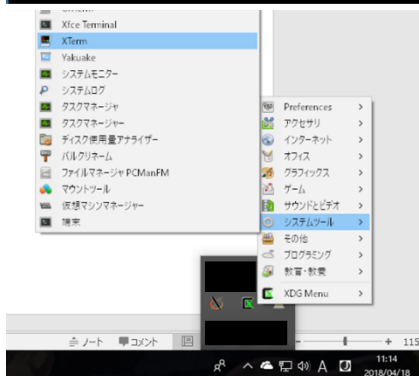
XcrySDen の起動方法は CygwinTerminal を起動し、cd_(スペース)xcrysdn-/VERSION と入力し XcrySDen のファイルを選択する。その後、startxwin とコマンドを入力して Xserver を起動する。初回起動時は少々時間がかかることがある。Xserver によって緑の X マークが表示されるので、Xterm を選択する。Xterm 上で ./xcrysdn とコマンドを入力すれば XcrySDen が起動する。CygwinTerminal で cd コマンドにより xcrysdn ファイルを選択したが、Xterm 上で行った場合も同様にできる。この動作について図 D.3 に示す。

```

@DESKTOP-FM6C9DD ~
$ ls
Document          ダウンロード   ビデオ   公開
xcrysdn-1.5.53-bin-cygwin  デスクトップ   音楽     画像
xcrysdn-1.5.60-bin-shared
@DESKTOP-FM6C9DD ~
$ cd xcrysdn-1.5.60-bin-shared/
@DESKTOP-FM6C9DD ~/xcrysdn-1.5.60-bin-shared
$ startxwin

```

ls→直下ファイルの表示
 cd→ファイルの選択
 startxwin→Xserver起動



しばらく経つと緑のXマークが出るので、そこからXTermを開く

./xcrysdn
 XCrySDenの起動

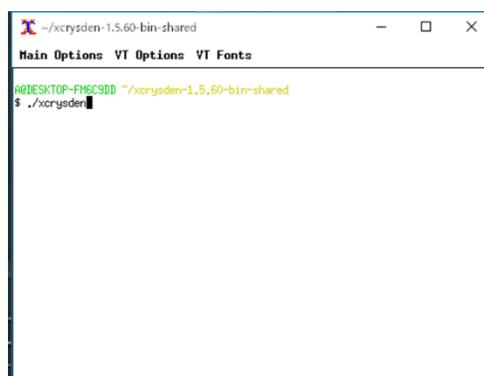


図 D. 3 XcrySDen の起動方法

これで XcrySDen の起動まで終了した。簡単に XcrySDen の操作方法についても記述する。XcrySDen では主に xyz ファイルを使用する。File→Open Structure→Open XYZ にてファイルを指定し、開くことができる。図 D. 4 の左上のカラーアイコンにおいて背景を White にすると資料として使いやすい。また、Display→Atomic Symbols を選択することで原子の種類を表示させることができる。Display→Coordinate System において座標軸を表示させることができるが、本研究のようにモデルが傾いている場合の座標軸は一致しないため注意が必要である。図 D. 4 の右側に関してはモデルの回転や移動が出来る。またモデルを直接マウスで左クリックしながら移動させることで立体的にモデルを確認できる。可視化プログラムとしてインストールしておいたほうが便利だと思われる VESTA についても記述する。VESTA は気軽にモデルの確認をしたい時に Windows 上で起動できるため、インストールしておきたい。<https://jp-minerals.org/vesta/jp/> にてダウンロードできる。VESTA では xyz ファイルの出力も行える。不要な原子を直感的に削除した xyz ファイルが出力できるためモデルの表面のみを取り出すときなどに用いる。また、XcrySDen と同様に原子の結合距離を簡単に見ることができる。

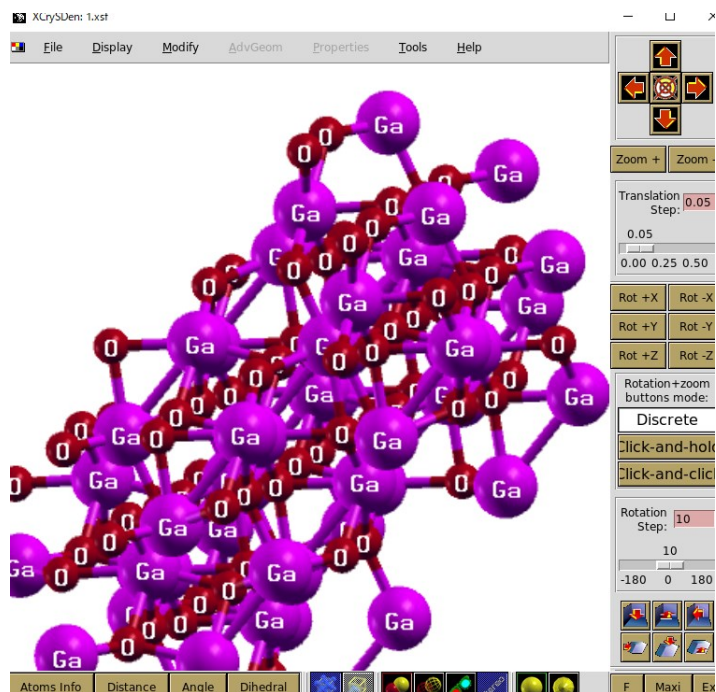


図 D. 4 XcrySDen のウィンドウ

D. 2 Teraterm および WinSCP の使用方法

STATE-Senri を用いて第一原理計算を行う計算機は計算機室に存在する。そのため、計算機に計算ファイルを実行させるために Teraterm および WinSCP が必要となる。基本的な流れとして、WinSCP に計算ファイルを送り、Teraterm によって実行コマンドを送信することで計算ができる。Teraterm は <https://ttssh2.osdn.jp/> , WinSCP は <https://winscp.net/eng/docs/lang:jp> よりダウンロードが可能である。これらのダウンロードはインストーラーの指示に従えば完了できると思われる。また、インストール後に設定する WinSCP および Teraterm の IP アドレスやユーザー名およびパスワードは担当教員の指示に従うこと。付録では計算によって出力されたファイルの扱い方までを説明する。初めに計算をするにあたって必要となる xyz, nfnfp_1 および job.csh ファイルの説明を行う。

原子の種類	x	y	z
1 86 ↓ 原子数			
2 ↓			
3 Ga	0.0840348779	-0.1239872972	-0.2726784633 ↓
4 Ga	1.5566740838	2.6609539411	-0.4253824077 ↓
5 Ga	-0.0613687159	5.2863171151	-1.4300082498 ↓
6 N	1.6145294914	-1.1318994974	-0.3307767209 ↓
7 N	-0.0034208454	1.5609483464	-1.0887598153 ↓
8 N	1.5154650965	4.2059495334	-1.7386115649 ↓
9 Ga	1.5599154999	-1.6203946676	-2.2109451175 ↓
10 Ga	-0.0038811217	1.0349425974	-2.9971463486 ↓
11 Ga	1.5262007645	3.6575587595	-3.6998690581 ↓

図 D. 5 xyz ファイル

図 D.5 のように xyz ファイルは簡単に原子数と原子の種類および xyz 座標で構成される。座標の単位は Å である。xyz ファイルは可視化プログラムにて用いる。図 D.6 に nfnfp_1 ファイルを示す。

```

1 0 0 0 0 0 0
2 8.0000 20.0000 6 1 1 : gmax, gmaxp, ktyp, katm, katm2
3 1 0 : number of space group, type of bravais lattice
4 28.3459031666 28.3459031666 28.3459031666 90.0d0 90.0d0 90.0d0 : a,b,c,alpha,beta,gamma
5 3 3 3 1 1 1 : n1 n2 n3 m1 m2 m3
6 1 0 : ncoord,ninv : iwei,imdtyp,itype
7
8 0.0000000000 0.0000000000 0.0000000000 1 1 6
9
10 31 0.5000 14.00000 6 1 0.d0 : TYPE 1 IATOMN,ALFA,AMION,ILOC,IVAN
11 7 0.1500 14.00000 6 1 0.d0 : TYPE 2 IATOMN,ALFA,AMION,ILOC,IVAN
12 1 0.1500 14.00000 6 1 0.d0 : TYPE 3 IATOMN,ALFA,AMION,ILOC,IVAN
13 1.25 0.1500 14.00000 6 1 0.d0 : TYPE 4 IATOMN,ALFA,AMION,ILOC,IVAN
14 0.75 0.1500 14.00000 6 1 0.d0 : TYPE 5 IATOMN,ALFA,AMION,ILOC,IVAN
15 8 0.1500 14.00000 6 1 0.5d0 : TYPE 6 IATOMN,ALFA,AMION,ILOC,IVAN
16 0 0 0 0 0 : icond 0-md,1-cont.md,2-wave fn,3-charge den.,iconstpw
17 0 1 : ipre, ipri
18 20 827 0 800000.00 0 : nmd1,nmd2,last_iter,cpumax,ifstop
19 1 1 : SIMPLE=1,BROYD1=2,BROYD2=3,DFP=4,PULAY=5,Blugel=6
20 0 1 0.01 : iter_start, kbxmix, alpha
21 0.2 0.3 0.20 0.20 0.20 : dtim1,dtim2,dtim3,dtim4,dtim
22 100.0 2 1 0.100-08 : DTIO,IMDALG,IEXPL,EDELTA
23 0.002 1.00D-03 0 : WIDTH
24 gzapbe 2 : XCTYPE, NSPIN
25 1.00 3 : DESTIM
26 101 : NBZTYP 0-SF, 1-BK, 2-SC, 3-BCC, 4-FCC, 5-DIA, 6-HEX
27 2 2 2 : NKX, NKY, NKZ
28 2 2 2 : NKX2, NKY2, NKZ2
29 24 : NEG
30 1 : NEXTST(MB)
31 0 : 0; random numbers, 1; matrix diagon
32 2 : imsd 1; MSD, 2; Preconditioned
33 0 : evaluation of eko difference.0 = no ,1 = yes
34 0 : npdosao
35 0 0.0 : sm_n
36
37 [EOF]

```

図 D.6 の nfnfp_1 ファイルの注釈:

- 原子データ数: 6, 1, 1 (赤文字)
- 原子数: 6, 1, 1 (赤文字)
- 自由および固定: 1, 1, 6 (赤文字)
- 原子種: 1, 2, 3, 4, 5, 6 (青文字)
- 周期境界条件: 90.0d0, 90.0d0, 90.0d0 (青文字)
- 原子データ: 31, 7, 1, 1.25, 0.75, 8 (紫文字)
- 繰り返し上限: 19 (緑文字)
- バンド数: 24 (緑文字)

図 D.6 nfnfp_1 ファイル

図 D.6 に nfnfp_1 ファイルで主に変更する値を示した。周期境界条件や xyz 座標の単位は bohr であるため、xyz ファイルから nfnfp_1 ファイルに座標をコピーする場合には注意が必要である。また、後述のモデルの全エネルギーも単位は hartree で扱っているため、eV に変換するほうが扱いやすい。周期境界条件はカーテシアン座標によって指定することも可能である。赤文字で示した原子数については特殊な場合を除いてどちらも同じ総原子数を記入すればよい。原子数が多いモデルを計算する場合にはバンド数を計算するか高めに取る必要がある。バンド数が足りない場合は計算が中断される。自由および固定は値を 0 にすると原子位置の固定が可能である。計算の影響を与えたい場合は 1 でよい。

```

#!/bin/csh
#$ -cwd
#$ -pe x24 24
#$ -N STATE-jb
ln -fs /home/takeda/program/gncpp/pot.Ga_pbe1_fort.37
ln -fs /home/takeda/program/gncpp/pot.NI_pbe4TM_fort.38
ln -fs /home/takeda/program/gncpp/pot.H_lda3_fort.39
ln -fs /home/takeda/program/gncpp/pot.H54_lda_fort.40
ln -fs /home/takeda/program/gncpp/pot.H34_lda_fort.45
ln -fs /home/takeda/program/gncpp/pot.O_pbe3_fort.46
mpirun -np $NSLOTS /usr/local/STATE5.6.0_20151026/STATE5.6.0_20151026/STATE
< nfnfp_1 > nfout_1

```

図 D.7 job.csh ファイル

図 D. 7 に `job.csh` ファイルの内容を示す。`job.csh` は STATE-Senri の実行ファイルとなる。計算機によっては `x24` の数字を `32` にすることでより多くの資源を使えるため、適宜変更するとよい。また赤線は原子データの場所を指定しているため、扱うときは自分の原子データの場所を指定する必要がある。初回に計算ができない場合は別のデータ場所を参照している場合があるので確認するとよい。それ以外に変更する必要は特にないため、そのまま流用することが可能である。

これら 3 つのファイルを WinSCP にコピーし、Teraterm を起動する。図 D. 8 に Teraterm の操作画面について示す。Cygwin と同様に `cd_(スペース)ファイル名` で選択、`cd_.` (ドット 2 つ) で一つ戻る、`ls` でリスト表示が行える。計算したいフォルダ下で `qsub_job.csh` を入力するとそのフォルダの `nfinp_1` ファイルの計算が開始される。また `qstat -f` と入力することにより現在の計算状況が確認でき、計算を途中で停止したい場合には `qdel_番号` を入力することにより停止できる。図 D. 8 では 2939 番の計算を停止させている。

```
[takeda@xeoncluster00 ~]$ cd program/
[takeda@xeoncluster00 program]$ cd master/
[takeda@xeoncluster00 master]$ cd bulkGaN
[takeda@xeoncluster00 bulkGaN]$ qsub job.csh
Your job 2939 ("STATE-job") has been submitted
[takeda@xeoncluster00 bulkGaN]$ cd ..
[takeda@xeoncluster00 master]$ ls
0.75H bulkGaN _-c_Ga-rich +c N-rich stable
1.25H bulkGaN_Re _-c_Ga-rich_0kink +c N-rich_0kink
```

```
[takeda@xeoncluster00 master]$ qstat -f
queuename          qtype resv/used/tot. load_avg arch          state
-----
-
all.q@xeoncluster00      BIP  0/24/24      24.43  linux-x64
 2934 0.55500 STATE-job takeda      r    01/25/2019 11:58:24  24
-----
-
all.q@xeoncluster00b    BIP  0/24/24      26.35  linux-x64
 2933 0.55500 STATE-job takeda      r    01/24/2019 19:17:12  24
-----
-
all.q@xeoncluster01     BIP  0/24/24      24.97  linux-x64
 2938 0.55500 STATE-job takeda      r    01/26/2019 16:19:39  24
-----
-
all.q@xeoncluster02     BIP  0/24/32       0.43  linux-x64
 2939 0.55500 STATE-job takeda      r    01/26/2019 17:30:24  24
-----
-
all.q@xeoncluster03     BIP  0/24/32      25.84  linux-x64
 2936 0.55500 STATE-job takeda      r    01/25/2019 22:21:09  24
[takeda@xeoncluster00 master]$ qdel 2939
takeda has registered the job 2939 for deletion
```

図 D. 8 Teraterm の操作画面

計算後の出力ファイルの中で主に使用するファイルは `nfout_1` と `GEOMETRY` である。
`nfout_1` は計算途中の原子座標や計算モデルの全エネルギーが表示されている。図 D. 11 に `nfout_1` 内の全エネルギーの表示を示す。

```

1547 | NIT      TotalEnergy      f_max      f_rms      edel      vdel      fdel↓
1548 | 1      -15.98348419  0.000000  0.000000↓
1549 | ↓
1550 | ATOM          COORDINATES          FORCES↓
1551 | MD: 1↓
1552 | MD: 1 0  0.000000  0.000000  0.000000  -0.00000  -0.00000  0.00000↓
1553 | out of Atom loop ↓
1554 | DPLFId(ALPHA): -7.83299927  7.83299943  V/nm ↓
1555 | CHGPRO(ALPHA):  0.0000  0.0024283770  -0.0409934315  -0.0142112868↓
1556 | CHGPRO(ALPHA):  0.1476  0.0023873104  -0.0400832790  -0.0138196012↓
1557 | CHGPRO(ALPHA):  0.2953  0.0022672479  -0.0386672124  -0.0126417850↓
1558 | CHGPRO(ALPHA):  0.4429  0.0020785704  -0.0362638418  -0.0107364338↓

```

図 D. 11 全エネルギーの表示

全エネルギーは繰り返し計算 1 回毎に算出されているため, TeraPad などを用いて `TotalEnergy` と検索することで最終の全エネルギーを見つけやすい。 `GEOMETRY` では計算終了後の座標が表示されているため, 計算終了後モデルの `xyz` ファイルを作成する際に扱いやすい。本研究における第一原理計算の事前準備の説明は以上となる。