

# Na フラックスを用いた SiC 溶液 成長における C-Si 結合状態の解析

指導教員 小竹 茂夫 教授  
河村 貴宏 助教

令和元年度(平成 31 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

村田 拓郎

## 目次

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| 1 緒言.....                                                 | 1  |
| 1.1 背景.....                                               | 1  |
| 1.2 SiC 結晶作成方法と課題.....                                    | 1  |
| 1.3 Na フラックス法.....                                        | 2  |
| 1.4 研究目的.....                                             | 3  |
| 2 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).....         | 4  |
| 2.4 擬ポテンシャル.....                                          | 7  |
| 2.4.1 ノルム保存擬ポテンシャル [10].....                              | 8  |
| 2.4.2 平面波基底.....                                          | 9  |
| 2.4.3 ウルトラソフト擬ポテンシャル.....                                 | 10 |
| 2.5 分子動力学法(Molecular Dynamics, MD) [10].....              | 11 |
| 2.5.1 ボルン・オッペンハイマー法および断熱近似.....                           | 11 |
| 2.5.2 温度.....                                             | 12 |
| 2.5.3 運動方程式の解法.....                                       | 13 |
| 2.5.4 境界条件 [13].....                                      | 14 |
| 2.6 溶液モデルの計算手法.....                                       | 15 |
| 2.6.1 モデルの構築.....                                         | 15 |
| 2.6.2 状態密度(Density of States, DOS) [19].....              | 17 |
| 2.6.2.1 一般的な状態密度の定義.....                                  | 17 |
| 2.6.2.2 局所状態密度(Partial Density of States; PDOS).....      | 18 |
| 2.6.3 二体相関関数および積算配位数.....                                 | 19 |
| 3 計算結果および考察.....                                          | 21 |
| 3.1 局所状態密度(PDOS).....                                     | 21 |

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| 3.2 原子軌道投影状態密度(AOLDOS) .....           | 25 |
| 3.3 二体相関関数(RDF)および積算配位数 .....          | 28 |
| 4 結言 .....                             | 34 |
| 謝辞 .....                               | 35 |
| 参考文献 .....                             | 36 |
| 付録 .....                               | 38 |
| 付録 A カー・パリネロ法 .....                    | 38 |
| 付録 B 各種溶液モデルの周期表示 .....                | 40 |
| 付録 C 有限温度 MD 計算および局所状態密度計算のプログラム ..... | 44 |
| C.1 job.csh ファイル .....                 | 44 |
| C.2 MD 計算の入力ファイル .....                 | 45 |
| C.3 MD 計算の出力ファイル群 .....                | 46 |
| C.4 MD 計算の継続 .....                     | 47 |
| C.5 PDOS 計算の入力ファイル .....               | 49 |
| C.6 PDOS の出力ファイル群 .....                | 50 |

# 1 緒言

## 1.1 背景

近年、直接的な二酸化炭素の排出が無い電気自動車や、移動距離・移動人員当たりのエネルギー使用量が非常に少ない高速鉄道が、省エネ性に優れた移動手段として世界的に注目を集め、研究・開発や導入が進められている。これらの機械を駆動させる大電力を制御するため、高性能なパワーデバイスの量産が不可欠となっている。現在、自動車や鉄道で用いられているパワーデバイスには、Si をベースとした絶縁ゲートバイポーラトランジスタ (Insulated Gate Bipolar Transistor; IGBT) などが用いられているが、更なる高電圧・大電流の制御や電力損失の低減、および部品の小型化によるシステムの小型化が望まれている。しかし絶縁破壊電界や電子移動度といった物性的な限界から、大容量化・高速化など今後求められる仕様を満たすことが難しくなっている。これらの社会的需要に応えられる材料として、物的に有利なワイドギャップ半導体材料・デバイスの開発が期待されている。

以上の需要に応える材料として、SiC や GaN などのワイドバンドギャップ半導体が Si に代わる材料として注目を集めている。ワイドギャップ半導体はバンドギャップの大きい半導体を指し、極めて強い共有結合を示し安定な材料である。これら半導体の諸物性値を表 1 に示す。その中でもIV族化合物半導体である SiC は 3.3 eV と広いバンドギャップ、4.9 W/cmK と高い熱伝導率を有しており、パワーデバイスの基本材料として期待されている。

表 1 各半導体の諸物性値 [1]

|                      | Si  | GaAs | 4H-SiC | GaN |
|----------------------|-----|------|--------|-----|
| バンドギャップ[eV]          | 1.1 | 1.4  | 3.3    | 3.4 |
| 絶縁破壊電界[ $10^6$ V/cm] | 0.3 | 0.4  | 3.0    | 3.3 |
| 飽和電子速度[ $10^7$ cm/s] | 1.0 | 2.0  | 2.0    | 2.5 |
| 熱伝導率[W/cmK]          | 1.5 | 0.5  | 4.9    | 2.1 |

## 1.2 SiC 結晶作成方法と課題

SiC 単結晶製造方法としては、電気特性制御や生産性等の観点から昇華再結晶法が主流となっている。図 1 に昇華再結晶法概念図を示す。これは Si をベースとした粉末材料を昇華させ、種結晶上に SiC 結晶を成長させる方法である。現在においても単結晶中に存在する転位欠陥の低減に向けた改良が続けられているが、昇華法一般の欠点として結晶品質は結晶口径の大型化に伴い劣化する傾向がある。この欠点を克服できる方法として溶液法の研究が進められている。図 2 に溶液法概念図を示す。溶液法は黒鉛るつぼ内で Si を溶液にし、過飽和を駆動力として SiC 単結晶を成長させる方法である。熱力学的な平衡に近い状態で結晶を成長させることから、結晶欠陥密度の低い結晶を育成できると期待されている。

SiC の溶液成長で最も一般的な溶媒は Si である。しかし Si 融液への C 溶解量は、1800 °C において 1 at%以下と小さいため、成長速度は 10  $\mu\text{m}/\text{h}$  以下と遅い [2]。そこで近年では Ti や Cr, Fe など各種金属と Si の合金溶媒が提案されており、高品質な SiC の成長に成功している [3]。しかし成長環境が高温・高圧でなければならないことから、結晶の大型化や量産化に未だ課題を抱えている。

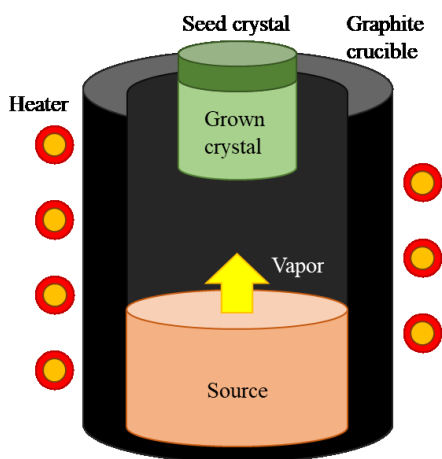


図 1.1 昇華法の概念図

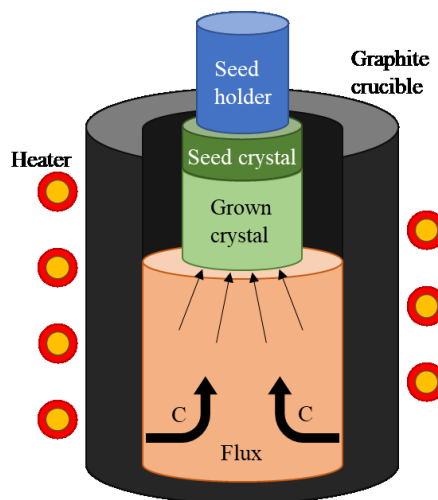


図 1.2 溶液法の概念図

### 1.3 Na フラックス法

一般に Na フラックス法といえ、Ga と Na の混合フラックスを用い GaN を成長させる方法を指す。成長温度および圧力はそれぞれ 800-900 °C、3-4 MPa であり、他の合成法と比べて低温・低圧での結晶成長が可能である [4] [5]。

同じワイドギャップ半導体である SiC においても Na フラックス法を適用する研究が行われており、山根らにより Na-Si の 2 元系状態図が作成されている [6]。また 727 °C で SiC 結晶粒が生成されることが確認されており、バルク単結晶を得るために改良が続けられている。

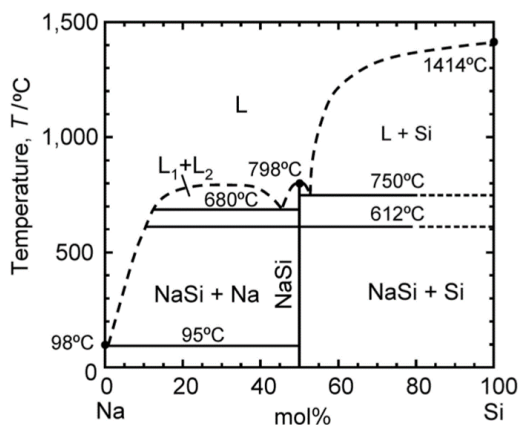


図 1.3 Na-Si 系状態図 [6]

#### 1.4 研究目的

Na をフラックスに用いることで SiC 結晶粒は得られたが、SiC バルク単結晶の作製についての成功例は報告されていない。Na フラックス法で SiC 単結晶を得るためには、Na-Si 溶液における C-Si 結合状態の理解が必要となる。

本研究では Na フラックスを用いた SiC 溶液成長の実現性について検討するため、第一原理計算を用いて C 原子を含んだ Na-Si 溶液の状態密度解析を行い、C-Si 間の結合状態を調べた。また、C-Si 原子間距離の分布と C の配位数を計算し溶液の局所構造を調べた。この際、溶媒として Ti や Fe が用いられてきたことを鑑み [7]、Ti-Si 溶液モデルと Fe-Si 溶液モデルを作成し比較を行った。

## 2 計算手法

### 2.1 STATE(Simulation Tool for Atom Technology)-Senri

本研究では第一原理分子動力学法プログラム STATE-Senri 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シミュレーションプログラムであり、物質の安定構造や電子状態、反応過程などの研究に用いられている。本章では STATE-Senri に用いられている密度汎関数理論や擬ポテンシャル法、平面波基底、分子動力学法などの概念を述べる。

### 2.2 第一原理計算

第一原理計算法とは、原子の振る舞い毎に電子系の波動関数を求めることで系の全エネルギーを計算する手法である。波動関数を  $\psi(r)$  とすると、電子の状態は式(2.1.a)に示すシュレーディンガー方程式に従う。ただし、 $V(r)$  は電子に働く力のポテンシャル、 $E$  は電子のエネルギーである。

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

また、式(2.1.a)は原子単位系を用いて式(2.1.b)のように表される。原子単位系では電子の静止質量  $m=1$  a.u. , 電気素量  $e=1$  a.u. , プランク定数  $\hbar=1$  a.u. である。また、原子単位系では  $1$  a.u. =  $0.529 \text{ \AA}$  ,  $1$  Ht =  $27.2116$  eV である。

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

結晶のような多原子系では、電子の反対称性のためにシュレーディンガー方程式が複雑になる。そこで多原子系ではいくつかの仮定に基づき後述する交換相関ポテンシャルに近似を取り込み、方程式を数値的に解く手法が採られる。その一つが密度汎関数法である。これは電子系のエネルギーが全電子密度に依存すると仮定し、エネルギーが最小となる電子密度を求めその密度における方程式を解く方法である。

### 2.3 密度汎関数理論(Density Functional Theory : DFT)

密度汎関数法の基礎である Hohenberg-Kohn の定理は、以下の2項目から成り立つ。

(第1定理)

外場ポテンシャルは電子密度で決定される。

(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、電子が受けるポテンシャルは電子密度によって表せることを保証している。

第 2 定理は、電子密度で表したハミルトニアンについてエネルギーが最小となる解を持つことを表している。Hohenberg-Kohn の定理に基づくと、基底状態にある多原子系の全エネルギーは、全電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数として式(2.2)および(2.3)で表される。

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

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

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  $V_{ext}(\mathbf{r})$  によるエネルギー、電子間クーロン相互作用エネルギー、電子の交換相互作用とその他の寄与を含む交換相関エネルギーを表している。基底状態の電子密度は式(2.2)が最小となる条件から得られる。全電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  について系の基底状態の全エネルギー  $E[\rho]$  の変分をとることで、N 電子系における制約条件が式(2.4)で表される。また、式(2.4)のもとでは式(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、式(2.6)および(2.7)のように有効 1 電子ポテンシャル  $v_{eff}(\mathbf{r})$  の元での 1 電子問題として表される。

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

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

式(2.6)において、 $\psi_i(\mathbf{r})$  は 1 電子方程式の固有関数、 $\varepsilon_i$  は固有値を表す。式(2.7)で  $i$  についての和は、スピンの自由度を考慮して固有値  $\varepsilon_i$  の小さい順に電子を N 個まで合計することで得られる。有効 1 電子ポテンシャル  $v_{eff}(\mathbf{r})$  は式(2.8)で表される。

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

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

$v_H(\mathbf{r})$  は電子のハートリーポテンシャルを表す。また  $v_{XC}(\mathbf{r})$  は  $E$  の  $\rho$  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、式(2.10)のように表される。

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



以上から、多電子系のシュレーディンガー方程式は有効 1 電子ポテンシャル  $v_{eff}(\mathbf{r})$  のもとで、電子間相互作用の無い 1 電子問題として表されることが示された。一連の式(2.6)から(2.10)は Kohn-Sham 方程式と呼ばれる。

Kohn-Sham 方程式において、交換相関エネルギー  $E_{xc}[\rho]$  およびその  $\rho(\mathbf{r})$  についての汎関数微分  $v_{xc}(\mathbf{r})$  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、一般的には定まっていない。そこで、局所的には電子密度が緩やかに変化し、交換相関ポテンシャルが一様な電子密度を持つ系の交換相関ポテンシャルと同じであると近似する。この近似は局所密度近似(Local Density Approximation : LDA)と呼ばれる。局所密度近似を行うと交換相関エネルギー  $E_{xc}[\rho]$  は、電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  の一様な電子ガスの電子当たりの交換相関エネルギー  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  を用い、 $\rho$  に  $\rho(\mathbf{r})$  を代入することで式(2.11)のように表される。

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

よって、局所密度近似を行った場合の交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\mathbf{r})$  は式(2.12)で与えられる。

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

このように、 $\rho$  についての変分操作は  $\rho$  についての微分操作に置き換えられる。交換相関エネルギー  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  を具体的に求めるため、交換相関エネルギー  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  を交換部分と相関部分に分けると式(2.13)となる。

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

ここで、交換部分  $\varepsilon_x(\rho)$  は式(2.14)で与えられる。

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{8\pi} \rho \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.14)$$

また相関部分  $\varepsilon_c(\rho)$  には、Ceperley と Alder による計算結果 [8] を解析的にフィットしたものが用いられる [9]。低い電子密度において、 $\varepsilon_c(\rho)$  は式(2.15)のように表される。ただし  $r_s$  は 1 個の電子が占める球の半径であり、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$  および  $\gamma$  は Ceperley と Alder のフィッティングパラメータである。

$$\varepsilon_c(\rho) = \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s} \quad (2.15)$$

同様に交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\mathbf{r})$  を分けると、式(2.16)となる。

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = v_x(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

ここでスピン分極をしていないと仮定すると、交換ポテンシャル  $v_x(\mathbf{r})$  は式(2.17)のようになる。

$$v_x(\mathbf{r}) = -2 \left[ \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.17)$$

また、 $\varepsilon_c(\rho)$  を用いると相関部分  $v_c(\mathbf{r})$  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、式(2.15)と(2.28)はそれぞれ次式で表される。  $A$ ,  $B$ ,  $C$  および  $D$  は Ceperley と Alder のフィッティングパラメータである。

$$\varepsilon_c(\mathbf{r}) = A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + Dr_s \quad (2.19)$$

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

交換相関エネルギーに対して電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  と共に密度勾配  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  の効果を考慮する近似法も用いられている。この方法を一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation : GGA) と呼ぶ。GGA 法では、交換相関エネルギー  $E_{xc}$  は電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  とその密度勾配  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  の汎関数として式(2.21)で表される。

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

GGA では一様ガスではない場合の交換相関項も扱うことが可能であり、LDA よりも近似の信頼性が高い。本研究では Perdew らが提案した PBE96 という GGA 法を用いた。

## 2.4 擬ポテンシャル

密度汎関数法では、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) 法が最も計算精度の良い手法である。しかし FLAPW では膨大な計算資源が必要になるという欠点があるため、計算精度を維持しつつ効率的に計算を行う手法として擬ポテンシャル法が考案された。擬ポテンシャル法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、平面波での計算が容易になるよう波動関数に節が無く滑らかなことである。一般に、擬ポテンシャルは内殻状態への射影演算子として式(2.22)のように表される。ただし  $|c\rangle$  は内殻状態、 $F_c(\mathbf{r})$  は任意関数を表す。

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

擬ポテンシャルは非局所関数でありエネルギー依存性を持つため、これらに由来する計算の複雑さは様々な近似で解消されてきた。代表的なものを以下に示す。

#### 2.4.1 ノルム保存擬ポテンシャル [10]

かつては価電子状態について、例えばC原子を対象にし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。これらの構造で同様の擬ポテンシャルを使用するためには、エネルギーだけではなく価電子密度も一致させなければならない。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 [11]。ノルム保存は、波動関数が以下の2つの条件を満たす考え方である。

(第1条件)

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)

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。

ノルム保存に基づき、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。 $\psi_l(r)$  を滑らかにする代表的な方法は、多項式により展開係数を最適化する方法である。作成した擬波動関数を式(2.23)に示す。

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

$\psi_l(r)$  の条件として、ノルム保存条件と  $r < r_{cl}$  で節を持たないことを示す。ノルムは波動関数の絶対値の二乗を積分した量であり、式(2.24)で表される。

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

次に擬ポテンシャルの精度を保証する条件として式(2.25)を示す。波動関数は節を持たないため Kohn-Sham 方程式を逆に解くことができ、角運動量  $l$  に依存する擬ポテンシャル  $V_l(r)$  を得られる。 $\epsilon_l$  は固有値である。

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

$$\hat{T} = -\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (2.25.b)$$

式(2.25)のように、ポテンシャルは角運動量  $l$  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。実際には  $l=2$  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. このときの擬ポテンシャル  $\hat{V}_{ps}$  は式(2.26)で表される.  $|Y_{lm}\rangle$  は角運動量  $lm$  の状態への射影演算子を表す.

$$\hat{V}_{ps} = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-1}^l |Y_{lm}\rangle (V_l(r) - V_{loc}(r)) \langle Y_{lm}| + V_{loc}(r) \quad (2.26)$$

$V_{loc}(r)$  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, 式(2.27.a)のように  $V^{AE}(r)$  を滑らかにしたものを用いる.

$$V_{loc}(r) = c_{loc} f_{cut}(r) + V^{AE}(r)(1 - f_{cut}(r)) \quad (2.27.a)$$

$$f_{cut}(r) = \exp\left(-\left(\frac{r}{r_{c,loc}}\right)^\lambda\right) \quad (2.27.b)$$

式(2.27)において,  $r \rightarrow 0$  で  $V_{loc}(r) \rightarrow c_{loc}$  の一定値に近付き,  $r > r_{c,loc}$  で  $V^{AE}(r)$  に近づく.  $V_{loc}(r)$  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  $r_{cl}$  はそれぞれ独立である. ノルム保存条件である式(2.24)を変形させることで, 波動関数の対数微分とエネルギーに関する一次微分との関係を式(2.28)のように得る.

$$\int_0^{r_{cl}} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |\phi_l(r)|^2 r^2 dr = -\frac{1}{2} (r\phi_l(r))^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi_l(r) \Big|_{r=r_c} \quad (2.28)$$

式(2.23)より,  $\phi_l(r)$  は  $r_c$  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がある. 原子が周期的に並ぶ単結晶内では, 電子は一様な波として広がっていると考えられている. 周期境界条件下では, 波数は離散値を取るため, 平面波を既定関数として波動関数を展開できる. 原子が周期的に並んだ固体中の電子の波動関数  $\psi_{ik}(r)$  は, ブロッホの定理により式(2.29)のように展開できる.  $c_{ik+G}$  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.

$$\begin{aligned} \psi_{ik}(r) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{ik}(r) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} c_{ik+\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega_a}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.29)$$

動的過程を含めた半導体表面および界面を扱う場合, 平面波基底と擬ポテンシャル法を組み合わせて用いる.

### 2.4.3 ウルトラスフト擬ポテンシャル

擬ポテンシャル法は平面波基底と相性が良く、平面波基底は周期的な波動関数を展開するのに優れた基底である。またノルム保存擬ポテンシャルは精度が良い。しかし局在する波動関数の展開には多くの平面波が必要であり、計算量が膨大になる。そこで Vanderbilt により滑らかな擬波動関数が作成された [12]。これはノルム保存条件を一度外し、一般化ノルム保存条件に拡張することでノルム保存擬ポテンシャルと同等の精度を確保している。一般化ノルム保存式および一般化固有値方程式をそれぞれ式(2.30)、(2.31)に示す。ここで  $\phi_n$  および  $\varphi_m$  は擬波動関数、 $\varepsilon_n$  は原子軌道の固有エネルギー、 $V_{loc}$  は共通ポテンシャル、 $V_{NL}$  は  $\phi_n$  に双対な基底によるポテンシャルである。

$$\langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (2.30)$$

$$(\hat{T} + \hat{V}_{loc} + \hat{V}_{NL}) | \varphi_n \rangle = \varepsilon_n \hat{S} | \varphi_n \rangle \quad (2.31)$$

式(2.30)より、式(2.32)が成り立つことが示される。

$$\langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_n \rangle_{R_C} = -\frac{1}{2} (r \varphi_n(r))^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \varphi_n(r) |_{r=R_C} \quad (2.32)$$

擬ポテンシャルを作成する際に必要な範囲は、カットオフ半径  $r_{cl}$  より内側の  $r = R_C$  までである。これはノルム保存擬ポテンシャルと同様に、擬ポテンシャルの散乱の性質がエネルギーについての一次微分まで表せることを示している。

## 2.5 分子動力学法(Molecular Dynamics, MD) [10]

本研究では、温度による原子位置の揺らぎを再現し、C原子周辺の局所構造を調べるため分子動力学法を用いた。分子動力学法とは、数値解析により粒子の微視的な動きを追跡し、粒子のエネルギーや速度などの力学量の時間平均から物質の特性を評価する方法である。分子動力学法には、古典力学に基づき経験的ポテンシャルを用いて計算を行う古典分子動力学法と、量子力学に基づき非経験的ポテンシャルを用いて計算を行う第一原理分子動力学法がある。本研究では後者を用いたため、その概要を述べる。

### 2.5.1 ボルン・オッペンハイマー法および断熱近似

第一原理分子動力学法は、後述する断熱近似に基づき原子のエネルギーを求めるボルン・オッペンハイマー法(Born-Oppenheimer法 : B.O.法)と、断熱近似を行わずにエネルギーを計算するカー・パリネロ法の2種類に大別できる。STATE-SenriはB.O.法を採用しているため、その基本を述べる。

原子は質量  $M$  の重い原子核と質量  $m$  の軽い電子で構成されているため、系の波動関数は原子核と電子の両方の座標で表される。原子核座標を  $\mathbf{R}_i$ 、電子座標を  $\mathbf{r}_i$  とすると、波動関数  $\psi$  は  $\psi(\{\mathbf{R}_i\}, \{\mathbf{r}_i\})$  と表される。対応するハミルトニアン  $H_{\text{tot}}$  も両方の座標を含んだものとなり、式(2.33)で表される。

$$H_{\text{tot}} = \tau_i + \tau_e + V_{ii} + V_{ie} + V_{ee} \quad (2.33)$$

右辺は第一項から原子核の運動エネルギー、電子の運動エネルギー、核同士の相互作用、核と電子の相互作用、電子同士の相互作用を表す。式(2.33)の内、次の部分が核を固定した時の電子系のハミルトニアンである。

$$H_e = \tau_e + V_{ie} + V_{ee} \quad (2.34)$$

このまま  $H_{\text{tot}}\Psi = E\Psi$  を解くことは現実的ではないため、原子核と電子の質量差は十分に大きく、電子系は原子核の運動に即座に追従できると考える。これを断熱近似と呼ぶ。断熱近似により、全系のハミルトニアンを電子系に属する部分と原子核に属する部分で分けて考えることができる。

電子に関するシュレーディンガー方程式は、式(2.35)のように核の運動とは完全に切り離して書くことができる。

$$H_e\psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_e\psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.35)$$

電子系のエネルギー  $E_e$  は核の座標の関数  $E_e(\{\mathbf{R}_i\})$  である。系のエネルギー  $E$  は、この  $E_e$  に式(2.33)の  $V_{ii}$  と運動エネルギー  $T_e$  を加えたものである。核の運動から見ると、次式は原子核に対するポテンシャルエネルギーに相当する。

$$\varphi(\{\mathbf{R}_i\}) = E_e(\{\mathbf{R}_i\}) + V_{ii}(\{\mathbf{R}_i\}) \quad (2.36)$$

これらのことから、全原子のエネルギー $E$ は核の運動エネルギーとポテンシャル $\phi(\{R_i\})$ との和で表される。

$$E = \sum_l \frac{p_l^2}{2M_l} + \phi(\{R_l\}) \quad (2.37)$$

なお $\phi(\{R_i\})$ は、電子状態計算では全エネルギー $E_{\text{tot}}$ と呼ばれるものである。しかしMD計算では、これに核の運動エネルギーを加えたものを全エネルギーと呼ぶ。

ほとんどの場合、原子核は古典的粒子として扱われるため、原子位置 $\{R_i\}(i=1, \dots, N)$ はニュートンの運動方程式に従い時間発展する。第一原理分子動力学法では、原子位置 $\{R_i\}$ だけでポテンシャル $\Phi$ を求めることになる。B.O.法における基本的解法は以下の通りになる。

- ①ある瞬間 $t$ の原子配置 $\{R_i\}$ に関してシュレーディンガー方程式を自己無撞着に解き、ポテンシャル $\Phi(\{R_i\})$ を求める。
- ②自己無撞着な解を用いて原子に働く力 $F_i$ を求める。
- ③ニュートンの運動方程式により原子の位置発展を決める。

また①から③で示したMDアルゴリズムを図式化すると、図2.1のように表される。

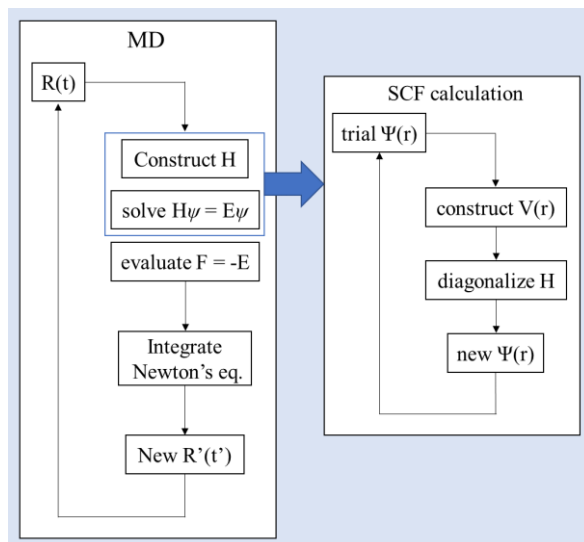


図 2.1 B.O.法を採用したの MD アルゴリズム

## 2.5.2 温度

温度 $T$ の算出方法を述べる。上式の原子の運動エネルギーは式(2.38)のように書き下すことが可能であり、時間と共に変化する量であることがわかる。 $M_i$ は原子の質量、 $v_i$ は原子の速度である。

$$T_i = \sum_i \frac{1}{2} M_i v_i^2(t) \quad (2.38)$$

上式をそのときの時間において全粒子に渡り平均した量  $T_p(t)$  は即時温度と呼ばれ、式(2.39)で表される。

$$\frac{3}{2}kT_p(t) = \left\langle \frac{1}{2}M_i v_i^2(t) \right\rangle_N \quad (2.39)$$

熱力学的に定義されている通常温度  $T$  は、即時温度を更に長時間平均した量であり式(2.40)で与えられる。即時温度を時間平均することで平衡温度を得られる。

$$T = \langle T_p(t) \rangle_t \quad (2.40)$$

温度を穏やかに制御するために、能勢はラグランジアン  $L_{\text{Nose}}$  を仮定した。  $q$  は一般座標、  $s$  は時間スケールパラメータ、  $p$  は一般化運動量、  $Q$  は  $s$  に付随する仮想慣性、  $g$  は系の自由度である。

$$L_{\text{Nose}} = \frac{p^2}{2Ms^2} - u(q) + \frac{p_s^2}{2Q} - gkT \ln s \quad (2.41)$$

実時間  $dt$  を仮時間  $dt'=dt/s$  に、時間スケールパラメータ  $s$  を  $\eta=\ln s$  に変換すると、このラグランジアン  $L_{\text{Nose}}$  から以下の運動方程式が得られる。

$$M\ddot{q} = F - \dot{\eta}p \quad (2.42)$$

式(2.42)は一般座標に関して、一般化力に摩擦項を持った形となる。また  $\eta$  は能勢・フーバーの温度制御パラメータであり次式で表される。

$$Q\ddot{\eta} = \frac{p^2}{M} - gkT \quad (2.43)$$

以上より、温度  $T$  を取り込んだ拡張ハミルトニアン  $H_{\text{nose}}$  は次式で表され、時間に関して保存量となる。

$$H_{\text{Nose}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + u(q_i) + \frac{p_\eta^2}{2Q} + gkT\eta \quad (2.44)$$

上式の中の温度  $T$  が環境温度  $T_{\text{bath}}$  の役割を果たす。この式は、系の即時温度  $T_p(t)$  は  $T_{\text{bath}}$  に近づく過程と遠ざかる過程の双方があることを表している。そのため、 $T_p(t)$  はある周期で振動を繰り返す。

### 2.5.3 運動方程式の解法

数値計算においてニュートンの運動方程式を解く方法として、Verlet のアルゴリズムがある。Verlet 法では原子位置の発展と原子速度を次式で与えている。



$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{M} \Delta t^2 \quad (2.45)$$

$$v(t) = \frac{x(t+\Delta t) - x(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.46)$$

Verlet 法を用いることで、計算の精度と時間発展に対する安定性を保つことができる。

#### 2.5.4 境界条件 [13]

境界条件には周期境界条件(periodic boundary condition)を用いた。この条件を用いることで、有限の大きさを持つ基本セルによるシミュレーションでも表面の影響が無い溶液を評価できる。図3に周期境界条件の概念図を示す。

中央のセルが実際に計算する基本セルであり、周囲には基本セルと同じ状態を持つ仮想的なセルがあると考える。基本セルから流出した原子は、その基本セルの反対側から同じ速度で流入することになる。また基本セル内の原子には、基本セルと仮想セル双方の原子からの寄与も加え合わせる。したがって、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  $j$  と、粒子  $j$  と実質等しい仮想セル内にある仮想粒子  $j'$  との相互作用を考えなければならず、計算回数が増える。ただしシミュレーション領域、つまり基本セル一辺の長さ  $L$  をカットオフ距離  $r_{cut}$  に対して  $L < r_{cut}$  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のみ計算すれば良い。これを最近接像の方法と呼ぶ。

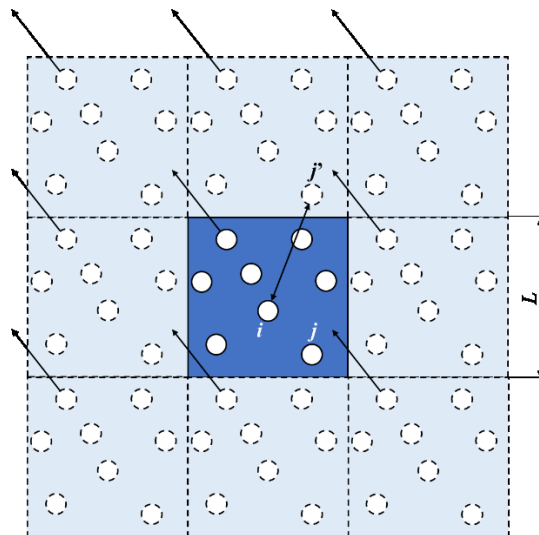


図 2.2 周期境界条件

## 2.6 溶液モデルの計算手法

### 2.6.1 モデルの構築

シミュレーションモデルを構築するにあたり、はじめに以下の格子定数を基準に bcc 構造を作成した。モデルは合計 54 個の原子を含み、うち 1 個は C 原子とした。残り 53 個原子については、純 Si 溶媒では全て Si とし、他の溶液モデルでは Na, Ti, Fe と Si の組成比率を 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 に振った。ただし Ti と Fe に関しては 9:1, 7:3, 5:5 のみを計算した。

表 2.1 基準とした構造

| モデル   | 格子定数[Å] | 根拠とした構造                             |
|-------|---------|-------------------------------------|
| 純 Si  | 3.36    | 1900[K]で Si を bcc 構造としたときの格子定数 [14] |
| Na-Si | 4.61    | 1273[K]で Na を bcc 構造としたときの格子定数 [15] |
| Ti-Si | 3.28    | 高温安定相( $\beta$ 相)における Ti の格子定数 [16] |
| Fe-Si | 2.93    | 1455°Cにおける $\delta$ -Fe の格子定数 [17]  |

作成した bcc セルに対して、表 2.2 に示すように昇温→降温過程を経て溶液モデルを作成した。温度制御時間は昇温、降温過程それぞれ 2 ps とした。図 2.10 に得られた溶液モデルを示す。描画ソフトには XCrySDen(X-window CRYstalline Structures and DENsities)を用いた [18]。

表 2.2 温度制御とモデルの一片の長さ。昇温、降温過程はいずれも 2ps とした。

| モデル   | 昇温[K] | 降温[K] | モデルの一片の長さ[Å] |
|-------|-------|-------|--------------|
| 純 Si  | 4000  | 2273  | 19.07        |
| Na-Si | 2273  | 1273  | 13.82        |
| Ti-Si | 4000  | 2273  | 9.84         |
| Fe-Si | 4000  | 2273  | 8.79         |

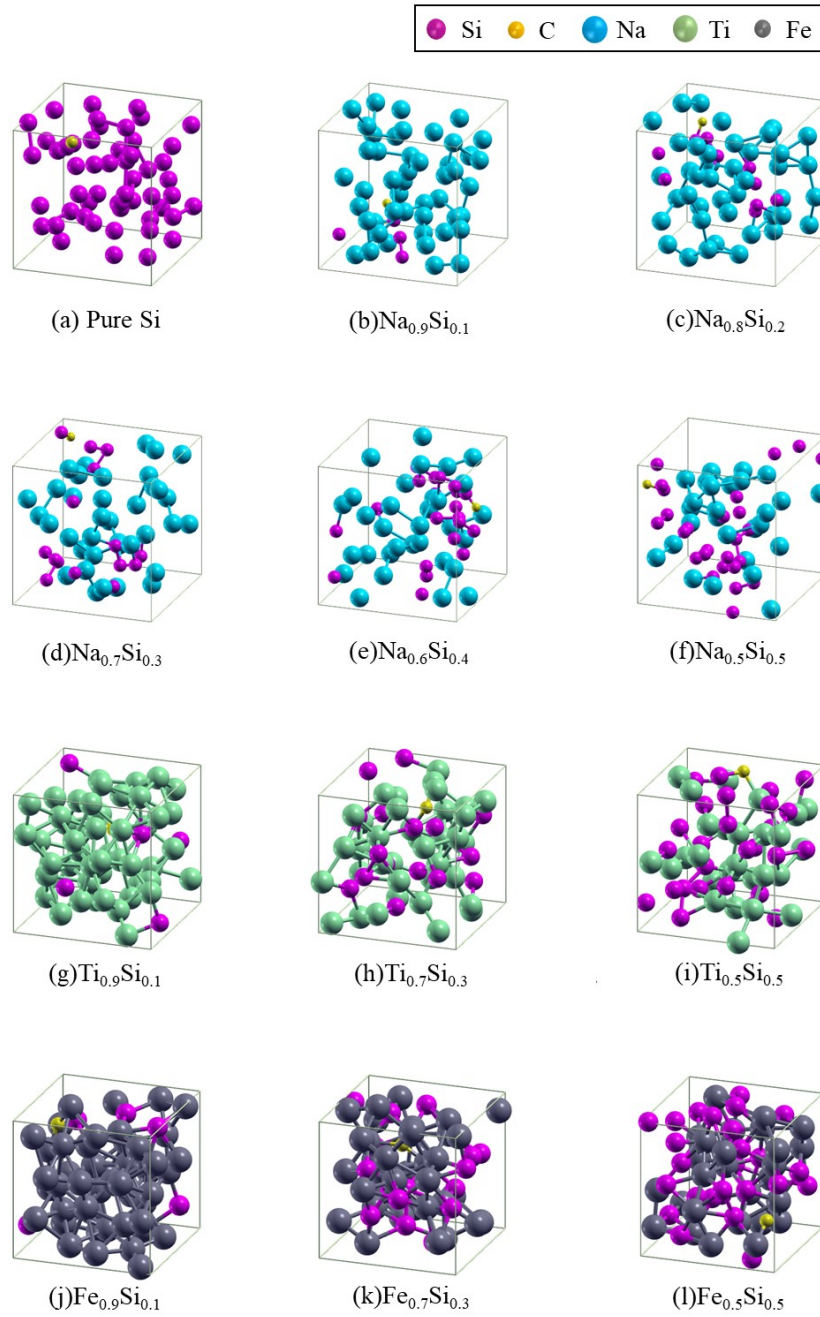


図 2.3 溶液モデル一覧

## 2.6.2 状態密度(Density of States, DOS) [19]

### 2.6.2.1 一般的な状態密度の定義

系の第  $n$  状態がエネルギー  $\varepsilon_n$  を持つとすると、状態密度は次のようにあらわされる。

$$N(E) = \sum_n \delta(E - \varepsilon_n) \quad (2.47)$$

ただし、 $\delta(E)$  はディラックの  $\delta$  関数である。  $x=0$  のところで  $\infty$ 、  $x \neq 0$  では  $0$ 、  $x=0$  を含む領域で積分を施すと  $1$  となる性質を仮定した超関数であり、任意の連続関数  $f(x)$  に対して以下の積分が成立する。

$$\int f(x)\delta(x)dx = f(0) \quad (2.48)$$

式(2.47)は全状態密度を表しており、単位体積の状態密度ではない。この定義が妥当であることを示す。

上式は  $\delta$  関数を含むので、被積分関数の中で用いられなければならない。この定義式の積分を式(2.49)に示す。

$$\int_{E_1}^{E_2} N(E)dE = \int_{E_1}^{E_2} \sum_n \delta(E - \varepsilon_n)dE = \sum_n \int_{E_1}^{E_2} \delta(E - \varepsilon_n)dE \quad (2.49)$$

積分の様子を図 2.4 に示す。積分範囲  $E_1 \sim E_2$  に第  $n$  状態があれば、 $\delta(E - \varepsilon_n)$  の積分は  $\delta$  関数の定義に基づき  $1$  の寄与を持つ。一方  $\varepsilon_n$  が積分範囲の外にあれば、 $\delta$  関数は  $E = \varepsilon_n$  以外でゼロなので寄与が生じない。よってこの積分は、 $E_1 \leq \varepsilon_n \leq E_2$  の範囲にあるすべての状態に  $1$  を与え、その範囲外の状態にゼロを与える。これを足し合わせると、 $E_1$  から  $E_2$  の範囲にある状態の数になる。これは  $N(E)$  の積分で求めたいものである。

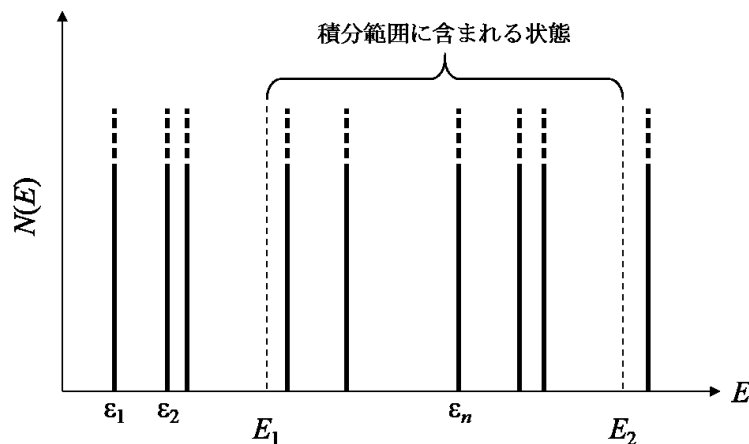


図 2.4  $\delta$  関数により定義された状態密度。

この定義式が使えることを確認するため、1次元の自由電子を考える。この場合、波数  $k$  により状態を指定することができるため、次のように定義される。

$$N(E) = 2 \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(E - \varepsilon_0(k)) \quad (2.50)$$

ここで係数 2 はスピンを考慮した結果である。系が十分に大きいと仮定しこれを積分式に直すと、 $k$  空間における状態密度は  $L/2\pi$  なので次式を得られる。

$$N(E) = \frac{L}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - \varepsilon_0(k)) dk \quad (2.51)$$

積分変数を  $k$  から  $z = \varepsilon_0(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$  へと変えると、 $dk$  は式(2.52)のように変換できる。

$$dk = \frac{dk}{dz} dz = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2z}} dz \quad (2.52)$$

よって積分は次式のようにになる。

$$N(E) = \frac{2L}{\pi \hbar} \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{m}{2z}} \delta(E - z) dz \quad (2.53)$$

係数の中の 2 は、それぞれのエネルギー値  $z$  に符号の異なる 2 通りの  $k$  が対応することにより生じる。そのため積分は、 $E > 0$  のときに  $z = E$  のところの寄与だけを考えればよく、最終的な状態密度の式は以下のようにになる。

$$N(E) = \frac{2L}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \quad (2.54)$$

### 2.6.2.2 局所状態密度(Partial Density of States; PDOS)

“ $\delta$  関数を用いた状態密度” の定義は、任意の系に適用できるという点で重要である。先述した例は、すべて連続並進不変な系であり、任意の位置で状態密度が同じであった。これは明らかに特殊な状況であるため、並進対称性を欠いた単純な例として、自由電子が  $x > 0$  だけに存在可能で、 $x = 0$  に侵入不可能な壁がある 1 次元系を考える。波動関数は  $x = 0$  でゼロでなければならないので、 $\sin(kx)$  のようになる。波動関数がゼロになるところで状態密度もゼロになると考えることは、論理的に妥当である。

“局所状態密度” は、このような状況を扱うために定義されるものであり、各状態からの寄与が、着目する位置における波動関数の密度によって重みづけされる。式(2.47)は次のように書き下される。

$$n(E, x) = \sum_n |\varphi_n(x)|^2 \delta(E - \varepsilon_n) \quad (2.55)$$

この式を系全体にわたり積分すると、既に定義した系の状態密度になる。

$$\int n(E, x) dx = \sum_n \delta(E - \varepsilon_n) \int |\varphi_n(x)|^2 dx = \sum_n \delta(E - \varepsilon_n) = N(E) \quad (2.56)$$

因子  $|\varphi_n(x)|^2$  は、各状態が主に確率密度の高い領域で局所状態密度に寄与することを意味し

ている。局所状態密度は不均一な系において有用であり、 $n(E, x)$ は $n(E)$ よりも豊富な情報を含む。

壁がある 1 次元系の正弦波状態に付随する局所状態密度は次のように与えられる。ただし、 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ である。

$$n_{1D}(E, x) = \frac{2}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \sin^2 kx \quad (2.57)$$

$x$ に関する平均をとると、通常の単位体積の状態密度の式と一致するが、壁から距離が離れたところでも一様に位置に依存した振動が発生している。同様に電子の可動領域を  $x > 0$  に制限した 3 次元系での結果は  $n_{3D}(E, x) = \{1 - \text{sinc}(2kx)\} n_{3D}(E)$  となる ( $\text{sinc}\theta = \sin\theta/\theta$ )。

局所状態密度をさらに一般化すると、次式のようになる。

$$n(E, x, x') = \sum_n \varphi_n(x) \varphi_n^*(x') \delta(E - \varepsilon_n) \quad (2.58)$$

上式のように、波動関数の引数を 2 つ独立に与える関数も考えられる。この性質により、溶液の一部分において各原子が占める状態密度を算出することができる。

### 2.6.3 二体相関関数および積算配位数

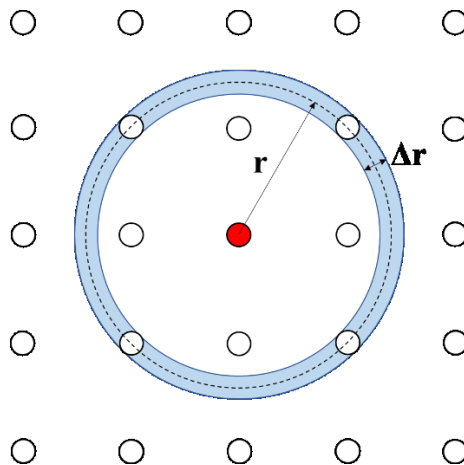


図 2.5 二体相関関数の概念図

二体相関関数(Radial Distribution Function : RDF)は、ある粒子から距離  $r$  だけ離れた位置に別の粒子が存在する確率であり、次式で表される。

$$g(r) = \frac{n_c(r, \Delta r)}{n_a(r, \Delta r)} \quad (2.59)$$

ここで、 $n_c(r, \Delta r)$ は球殻体積  $V(r, \Delta r)$ 内に存在する粒子数である。また  $n_a(r, \Delta r)$ はある粒子から距離  $r$  だけ離れた位置の厚さ  $\Delta r$  の球殻体積内に存在する粒子数の平均値であり、数密

度  $\rho$  と球殻体積  $V(r, \Delta r)$  を用いることにより次式で表される.

$$n_a(r, \Delta r) = \rho V(r, \Delta r) = \rho \int_{r-\Delta r/2}^{r+\Delta r/2} 4\pi r^2 dr = \rho \left( 4\pi r^2 \Delta r + \frac{1}{3} \pi \Delta r^3 \right) \quad (2.60)$$

実際の計算では全粒子において  $n_c$  を計算し, その総和を全粒子数  $N$  で平均した値を用いる. したがって式(2.74)は次のように書き換えられる. ただし, 分母の係数 2 は粒子の重複を考慮した結果である.

$$g(r) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \frac{n_{c,i}(r, \Delta r)}{n_a(r, \Delta r)} \quad (2.61)$$

二体相関関数の結果を用いることで積算配位数(Coordination number)を求められる. 積算配位数とは, ある粒子の周囲に存在する粒子の配位数を距離  $r$  の関数として表したものであり, 式(2.77)で表される.

$$N(r) = 4\pi\rho \int_0^r r^2 g(r) dr \quad (2.62)$$

$g(r)$  が第一極小値を取る距離  $r$  までの積算配位数を単に配位数と呼び, 最近接原子数を表す.

### 3 計算結果および考察

#### 3.1 局所状態密度(PDOS)

C-Si 結合状態のフラックス組成への依存性を調べるため、2.6.1 節『モデルの構築』で示した各溶液モデルについて局所状態密度(PDOS)を計算した。議論を行うにあたり、図 3.1 に 4H-SiC 完全結晶の状態密度を示す [20]。図 3.1 によれば、結晶における C, Si の  $s$  軌道と  $p$  軌道がとり得る状態は、それぞれ約  $-7.5$  eV と  $-2.0$  eV で最大となる。本研究で求めた局所状態密度がこの近傍でピークを持っていれば、溶液内の C-Si 間の結合は結晶内のものと同じであり、結合状態が良好であると言える。

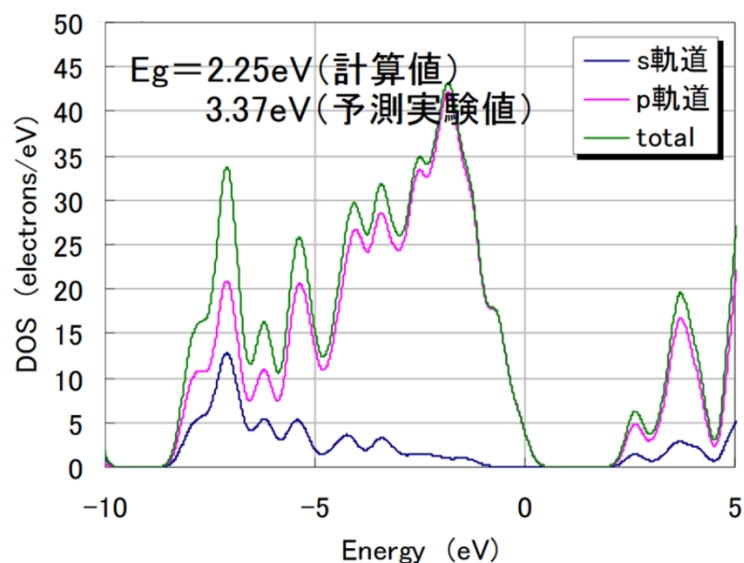


図 3.1 4H-SiC 完全結晶における状態密度 [20].

純 Si, Na-Si 溶媒, Ti-Si 溶媒, Fe-Si 溶媒の結果を図 3.2 から図 3.5 に示す。図 3.2 の(a)純 Si モデルの結果からは、Si はピークを持たず、C と周囲の Si との相互作用は弱いことがわかる。PDOS の 0 eV 付近にピークが存在せず緩やかな広がりを見せているということは、その系が半導体より金属に近い性質を持つことを表している。よってモデル(a)は金属的であることを示している。

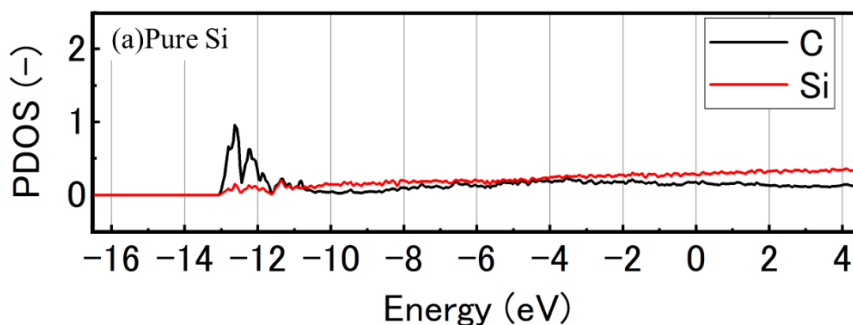


図 3.2 純 Si の局所状態密度



一方図 3.3 に示した(b)  $\text{Na}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$  モデルの PDOS は、C と Si が共に  $-7.7\text{ eV}$  と  $-4.5\text{ eV}$  付近で鋭いピークを持つ。また  $-3\text{ eV}$  前後で C と Si の状態が重なっている。これは図 3.1 で C あるいは Si の価電子軌道がとり得る状態に近い。この傾向は(c)  $\text{Na}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$  においても同様である。(d)  $\text{Na}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$  では C と Si が  $-10\text{ eV}$  と  $-4.5\text{ eV}$  でピークを持つ。(e)  $\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$  では、再び  $-4\text{ eV}$  から  $-3\text{ eV}$  前後に C と Si のピークの重なりが見られるほか、 $-9\text{ eV}$  から  $-5\text{ eV}$  でもピークが一致する。ただし、一致するピークの高さは(b)や(c)と比べると低い。(f)  $\text{Na}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  でもこれら区間で C と Si のグラフが立つが、(e)のようなピークの一致は少ない。以上のことから、Na リッチな溶液では C と Si が完全結晶に近い状態になるといえる。

(b)から(f)の全体を見ると、Si 量の増加に伴い Si のピーク一つ当たりの高さは小さくなり、ピークの数が増えた。また  $-2\text{ eV}$  から  $4\text{ eV}$  の高エネルギー帯にかけての Si のグラフの幅が広がった。高エネルギー帯では Si と Na の状態の重なりが見られることから、C と結合しない Si は他の Si あるいは Na と結合し、金属的な性質を持つと思われる。一方、C と Na が同じ状態を持っていないため、Na が C に配位する可能性は低いといえる。

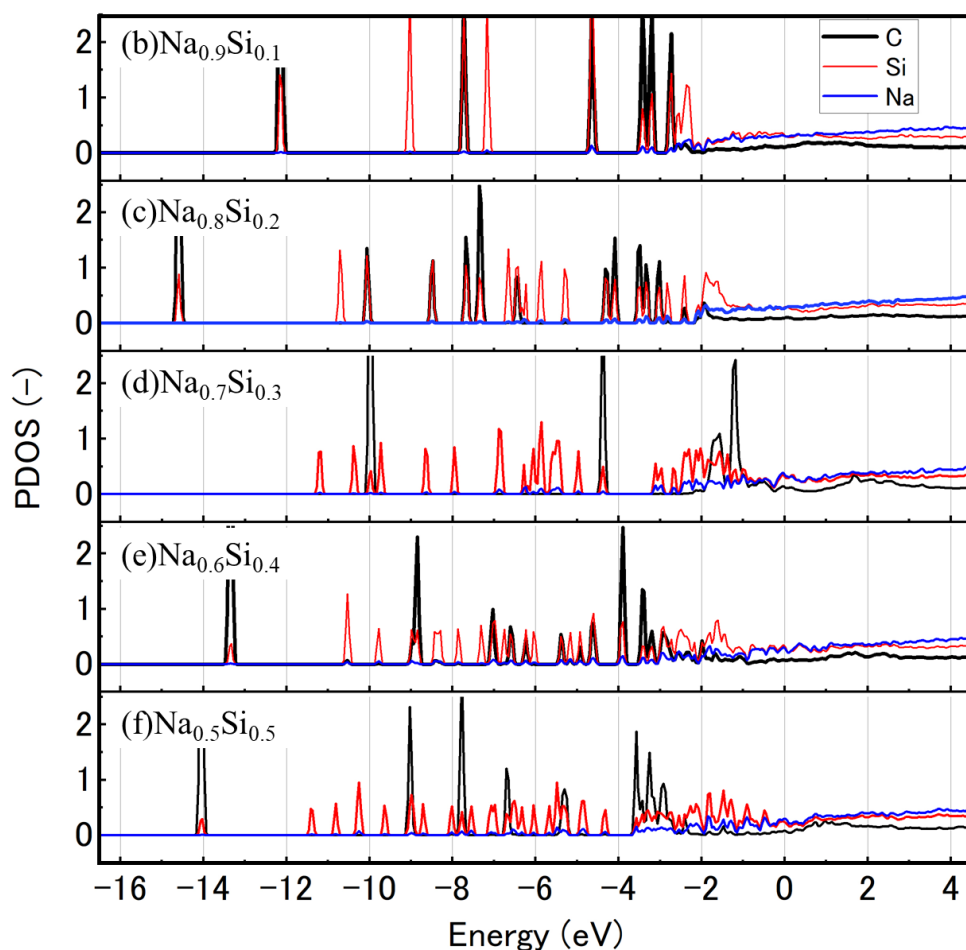


図 3.3 Na-Si 系の局所状態密度

図 3.4 の Ti-Si モデルでは、C と Si の鋭いピークの重なりは存在せず、 $-8\text{ eV}$  付近と  $-4\text{ eV}$

から-2 eV にブロードなピークが見られる。また-4 eV から高エネルギー側に存在する Si と Ti のグラフは、Si 量が増えるにしたがい 0 eV 以降の高エネルギー側に張り出している。Ti の-8 eV 付近の状態も Si の増加につれて広がっている。一方、図 3.1 で見られる-7 eV 付近と-2 eV 付近での状態の重なりは表れなかった。これらのことから、Ti-Si 溶媒中では Si は Ti のように金属に近い状態を持っており、Ti と配位している可能性がある。図 3.5 の各 Fe-Si モデルにおいても C と Si の状態は重ならず、Si はブロードなピークを持っていた。また Si 量の増加に伴い C のピークは低くなり-10 から-6 eV にかけて広がるようになった。概ね Ti-Si 溶媒と似た傾向を示していることから、Fe-Si 溶媒でも Fe と Si の配位が生じていると言える。

以上の結果から、Ti-Si、Fe-Si 溶媒よりも Na-Si 溶媒において、C は Si の状態は完全結晶に近く C-Si 間結合が生じやすいと考えられる。また Na-Si 溶媒を用いる場合、Si 量が増加すると Si が金属的になるため、溶媒中の Na 量を多くする必要がある。

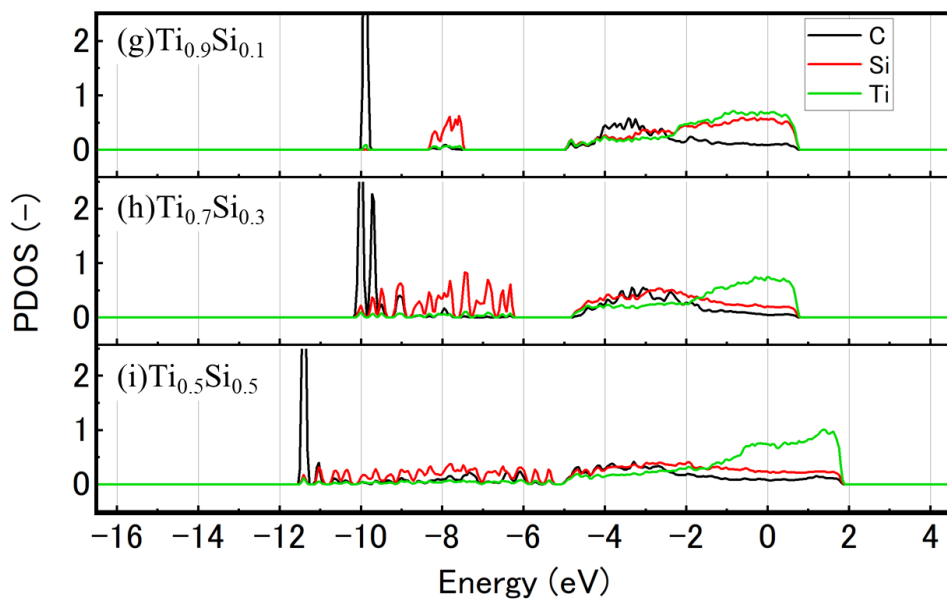


図 3.4 Ti-Si 系の局所状態密度

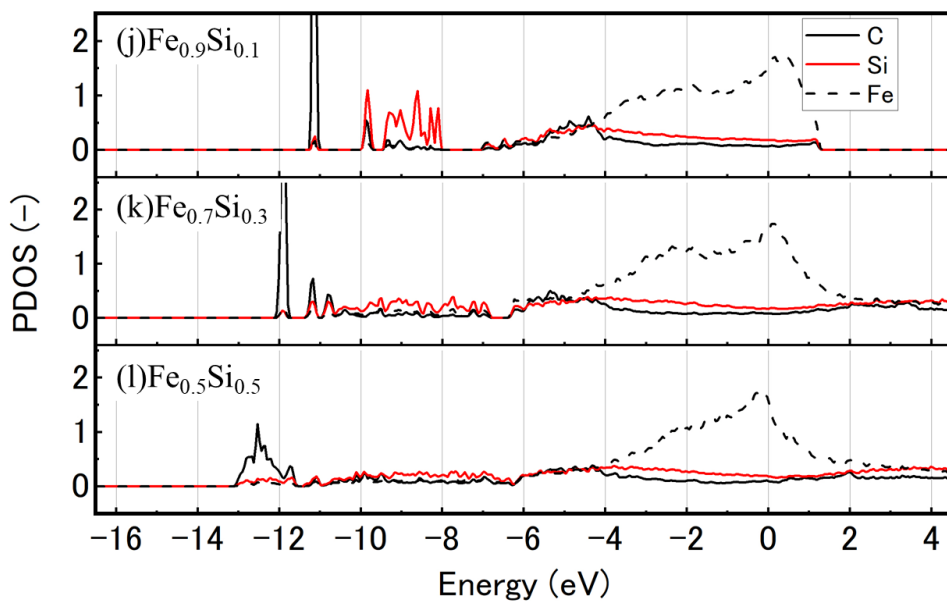


図 3.5 Fe-Si 系の局所状態密度

### 3.2 原子軌道投影状態密度(AOLDOS)

結合状態を電子軌道の観点から考察するため、原子軌道投影状態密度(AOLDOS)を計算した。これは3.1節の図3.2から3.5で示した局所状態密度PDOSを、最外殻電子の軌道毎に示したものである。

純Si、Na-Si溶媒、Ti-Si溶媒、およびFe-Si溶媒のAOLDOSを図3.6から図3.9に示す。図3.6の純Si溶媒には、-12 eV付近にCのs軌道の立ち上がりが見られたが、Cのp軌道やSiのs、p軌道についてはピークが見られなかった。

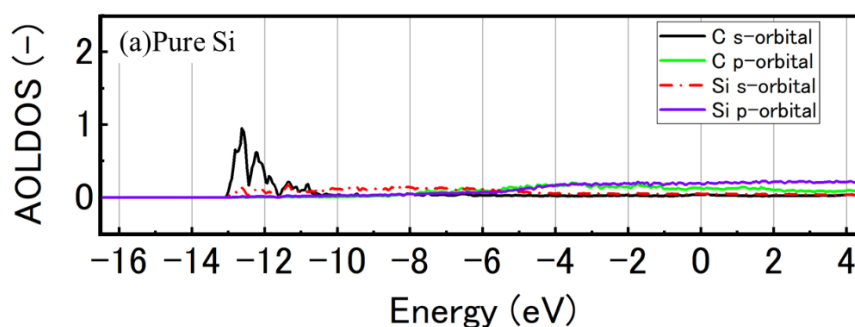


図3.6 純Siの原子軌道投影状態密度

図3.7のモデル(b)  $\text{Na}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ では、約-7.7 eVでC-p軌道とSi-s軌道の重なりが見られた。また-4.5 eVでC-s軌道とSi-s軌道が重なった。加えて-4 eVから-2 eVの範囲にはC-p軌道とSi-p軌道の重なりが複数存在した。ピークの重なりが-4 eVから-2 eVに見られる点は、図3.1でp軌道が最大値をとるエネルギー区間と類似している。

モデル(c)  $\text{Na}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ では-7.5 eVにC-sとSi-sの一致が見られた。これは図3.1の完全結晶でs軌道が最大値を取るエネルギー帯とほぼ一致している。またp軌道の重なりが-4 eVから-2 eVに現れた。(b)と(c)の結果を見る限りでは、Na量が多い組成でのp軌道の状態は完全結晶に近いといえる。

(d)  $\text{Na}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$ から(f)  $\text{Na}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ のSi量が多い組成では、Si-s軌道のピークが増えたが、高さは小さくなった。また(c)で見られた-7.5 eV付近におけるCとSiのs軌道の一致は見られなかった。加えて-4 eVから-2 eVの範囲にC-pとSi-pの立ち上がりが見られたが、(b)と(c)のようにピークは重ならなかった。

以上のことから、 $\text{Na}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ から $\text{Na}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$ の間のNaリッチな溶媒では、s軌道とp軌道状態は完全結晶に近くなるといえる。

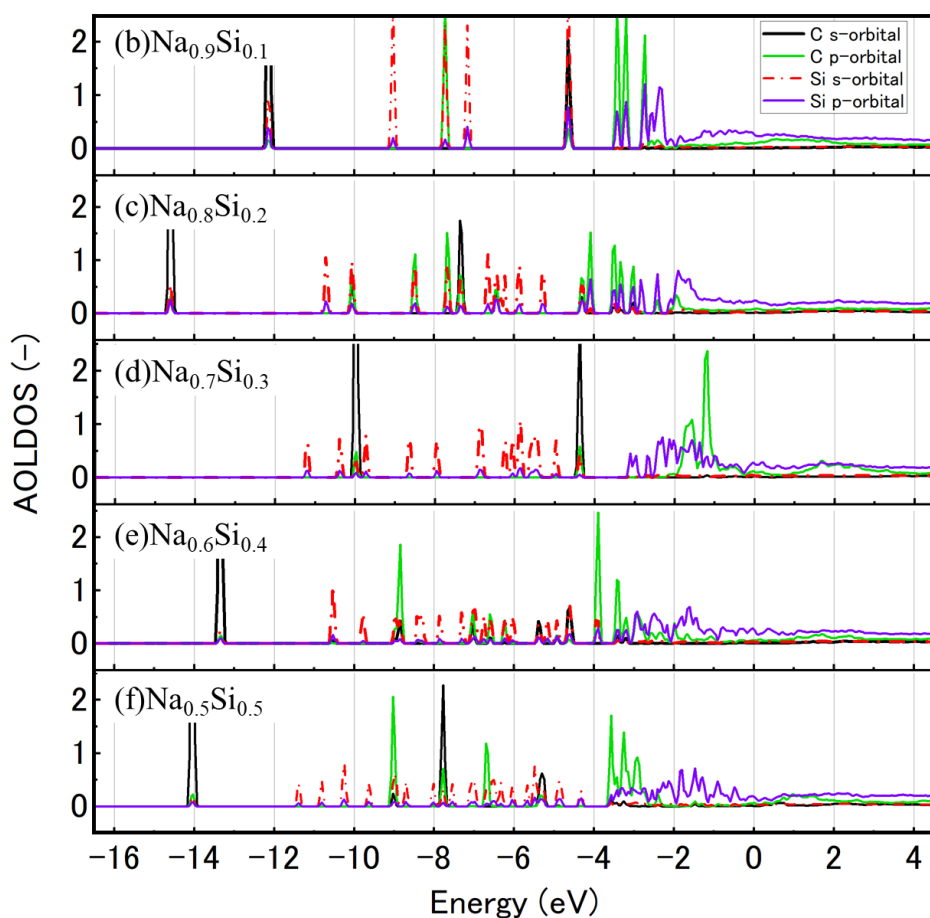


図 3.7 Na-Si 系の原子軌道投影状態密度

図 3.8 の Ti-Si の AOLDOS には、いずれの組成でも  $-9$  eV 以下に C-s 軌道のピークが見られた。また  $-8$  eV 付近に Si-s 軌道の広がりが見られた。この広がりの幅は Si 量の増加に伴い大きくなった。(g)では  $-5$  eV から  $0.5$  eV の範囲に、C および Si の  $p$  軌道のブロードなピークが表れており、Si 量が増えると  $p$  軌道の範囲は  $2$  eV まで張り出した。フェルミ準位以下で軌道の一致が見られず、価電子がフェルミ準位を超えて伝導帯に遷移していることから、Ti-Si 溶液内の Si は金属的な性質のみを持つと言える。以上の傾向は図 3.9 に示したように、Fe-Si 溶媒でも見られた。

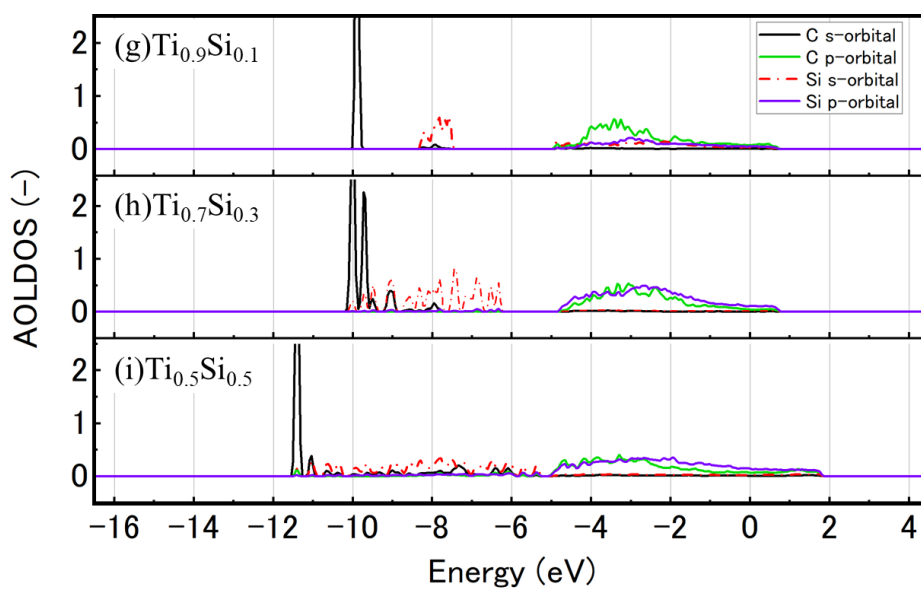


図 3.8 Ti-Si 系の原子軌道投影状態密度

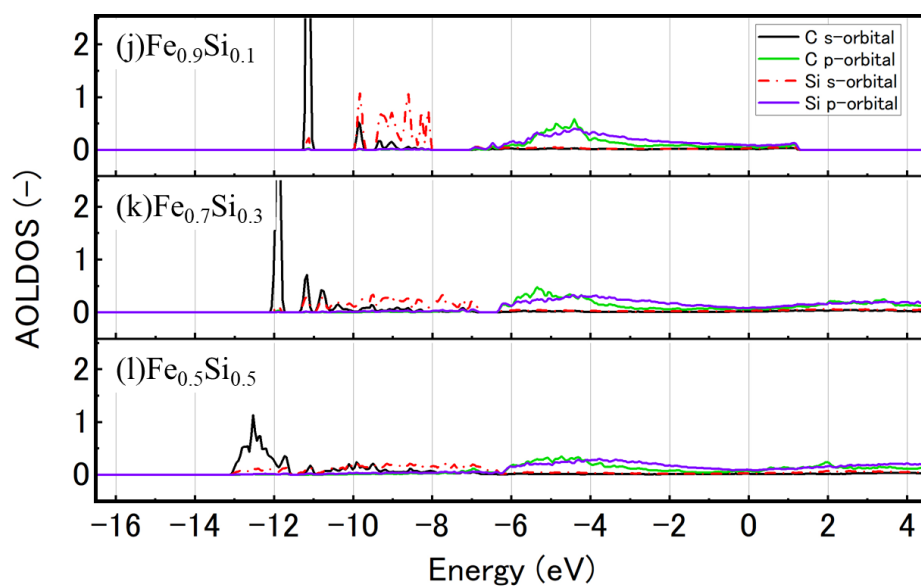


図 3.9 Fe-Si 系の原子軌道投影状態密度

### 3.3 二体相関関数(RDF)および積算配位数

Na リッチな Na-Si 溶液で C と Si の状態が完全結晶に近くなる要因を溶液構造の観点から調べるため、二体相関関数(RDF)と積算配位数(COOD)を計算したので、結果を図 3.9 から 3.14 に示す。結果を見るにあたり、SiC 結晶における C-Si 間の結合距離が約 1.9 Å であることを踏まえる [21]。図 3.10 の Na-Si 溶媒に関する二体相関関数において、どの組成においても 1.9 Å 近傍に C-Si の大きなピークが存在し、2 Å 以降に C-Na の緩やかな起伏が存在する。また図 3.11 の積算配位数では、約 1.8 Å で C-Si のグラフが立ち始め、2.0 Å を超えた距離で平坦になっていることがいずれの組成でも共通している。一方、C-Na のグラフは 2.0 Å を超えた距離が徐々に立ち上がっている。また、Na に対する C の配位数は C-Si よりも少ない。これらの結果は、いずれの組成においても C-Si 間の距離は約 1.9 Å であり、C-Si が 1.9 Å 付近で配位することを示している。

その他、モデル(e)と(f)の結果からは、Si 量が増えるにつれて C-Si のピークの幅が広がるほか、第二ピーク出現したことがわかる。これは図 3.12 に示すように、溶液を占める Si 量が増えたことで、C の周囲に存在する Si が増えたためと思われる。

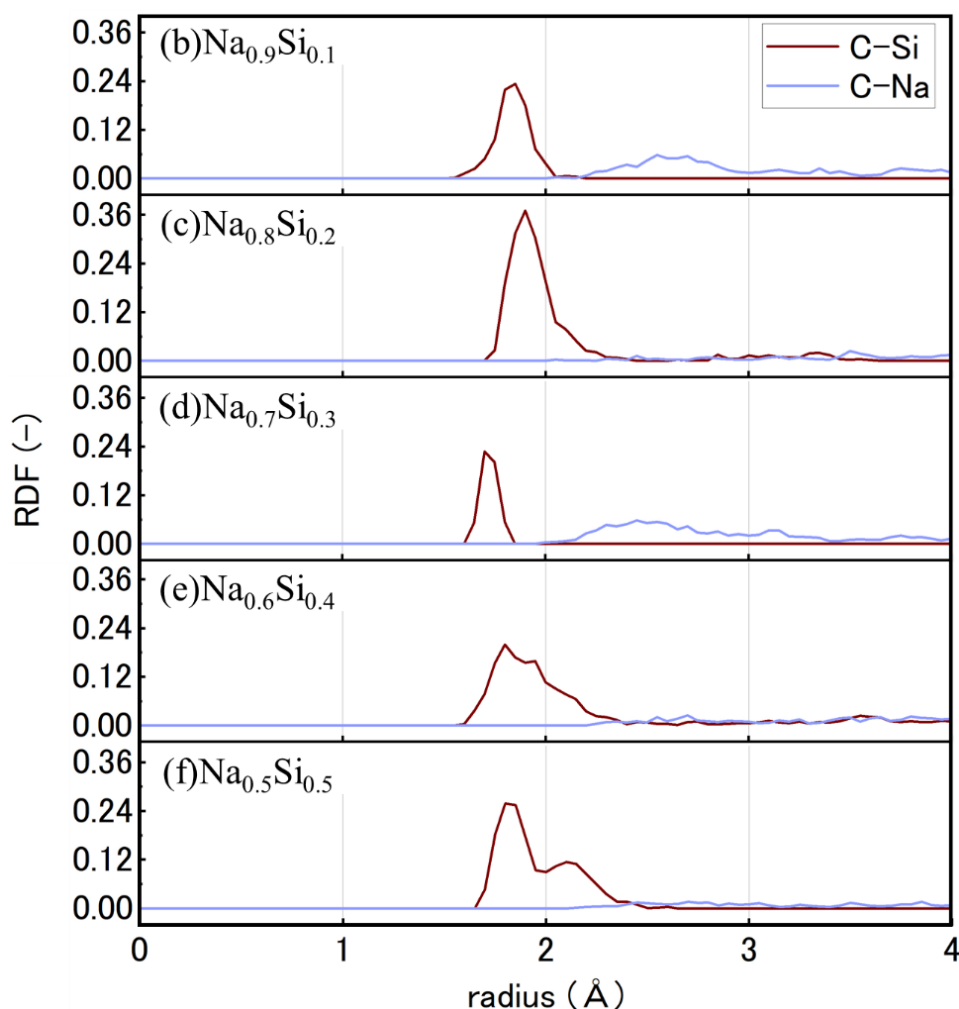


図 3.10 Na-Si 系の二体相関関数

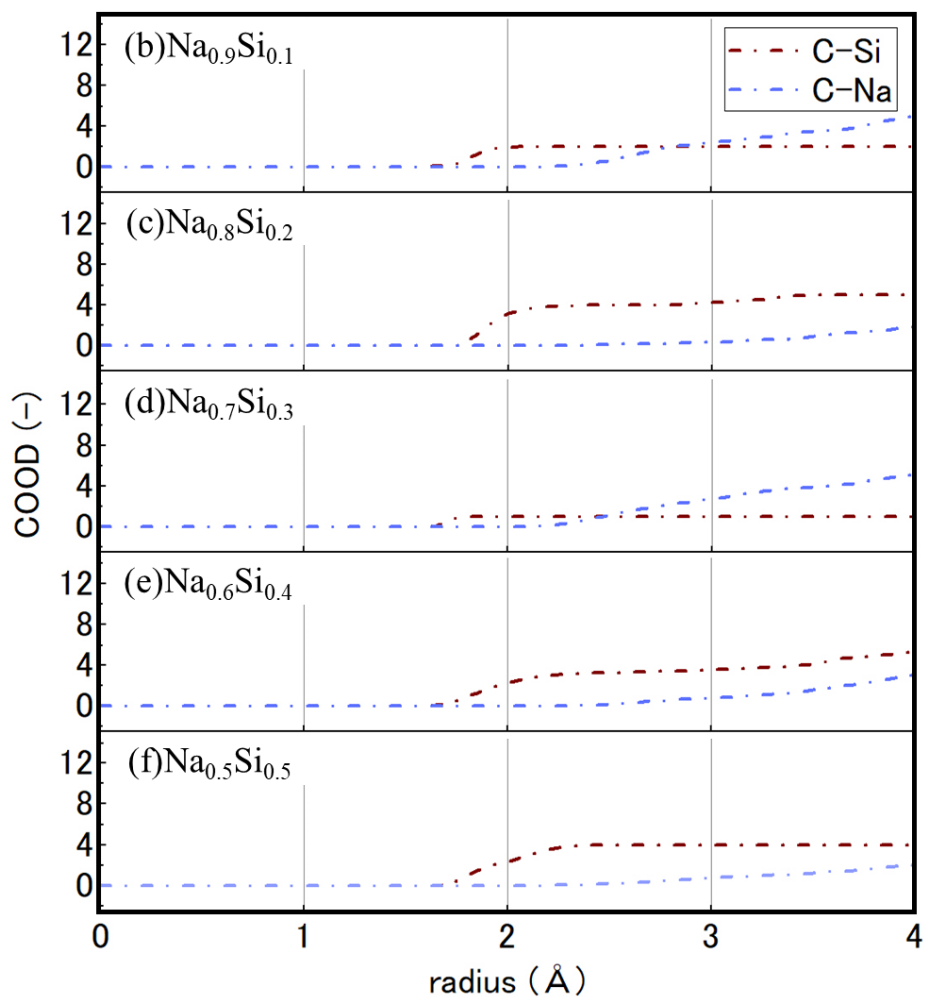
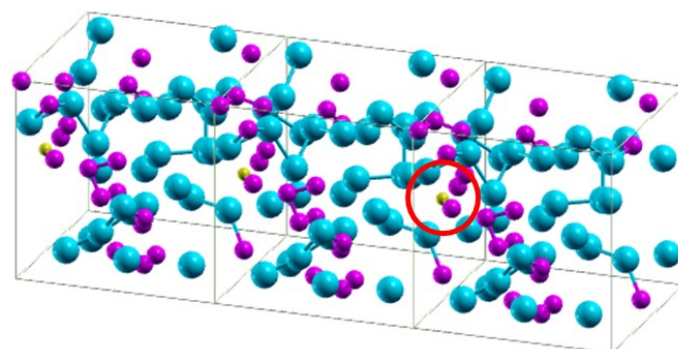
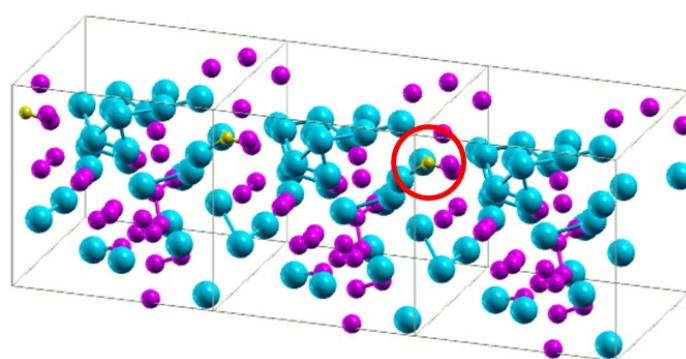


図 3.11 Na-Si 系の積算配位数





(e)Na<sub>0.6</sub>Si<sub>0.4</sub>



(f)Na<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>

図 3.12 Si 量の多い溶液モデル. C には赤い丸を付けた.

一方, 図 3.11 の Ti-Si に関する二体相関関数では, 2.1 Å 近傍に C-Ti のピークが存在する. 2 Å 以降に C-Si の緩やかな起伏が存在するが, その極大値は C-Ti のグラフよりも小さい. 図 3.10 の積算配位数では, 約 2.0 Å で C-Ti のグラフが立ち始め, 緩やかに立ち上がり続けている. C-Si も似た傾向を示しているが, 傾きは C-Si よりも小さい. これらの結果は, Ti-Si 溶液において C と配位しやすいのは Si ではなく Ti であり, その距離は 2.1 Å 前後であることを表している.

図 3.13 の Ti-Fe の二体相関関数の結果では, いずれの組成でも 1.9 Å 近傍に C-Fe のピークが存在する. (k)Fe<sub>0.7</sub>Si<sub>0.3</sub> の C-Si のグラフに関して, 3 Å 近傍では C-Fe よりも大きくなっている. (l)Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub> に関しても, 2.1 Å までの範囲で極大値は C-Fe のグラフよりも小さいが, 2.1 Å から 3.5 Å の区間では C-Si の方が大きい. また (l)Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub> には, 1.9 Å 近傍に C-Si のピークが存在する. 図 3.10 の積算配位数では, 約 1.8 Å で C-Fe のグラフが立ち始め, 緩やかに立ち上がり続けている. C-Si のグラフは, (l)Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub> の場合のみ 2.7 Å 以降で C-Fe を上回っている.

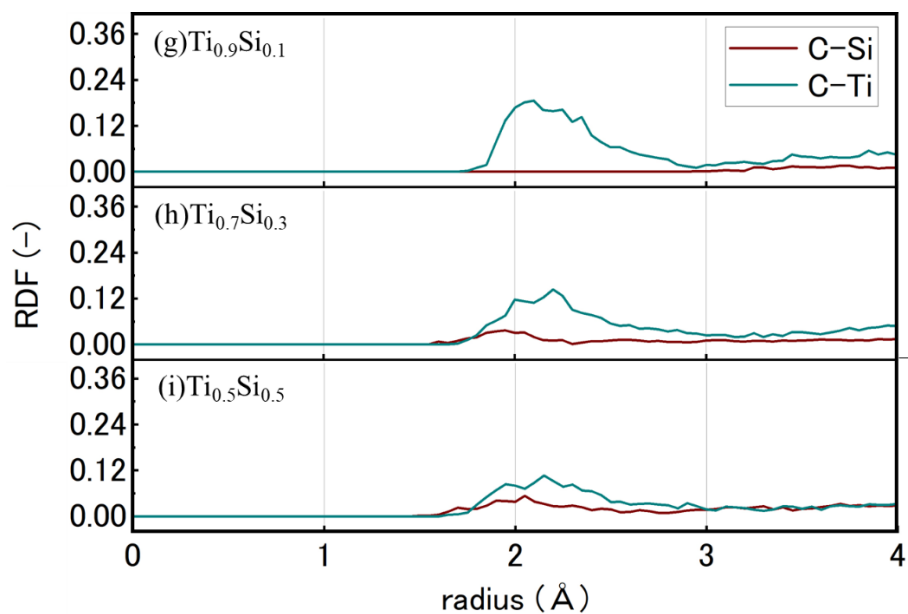


図 3.13 Ti-Si 系の二体相関関数および積算配位数

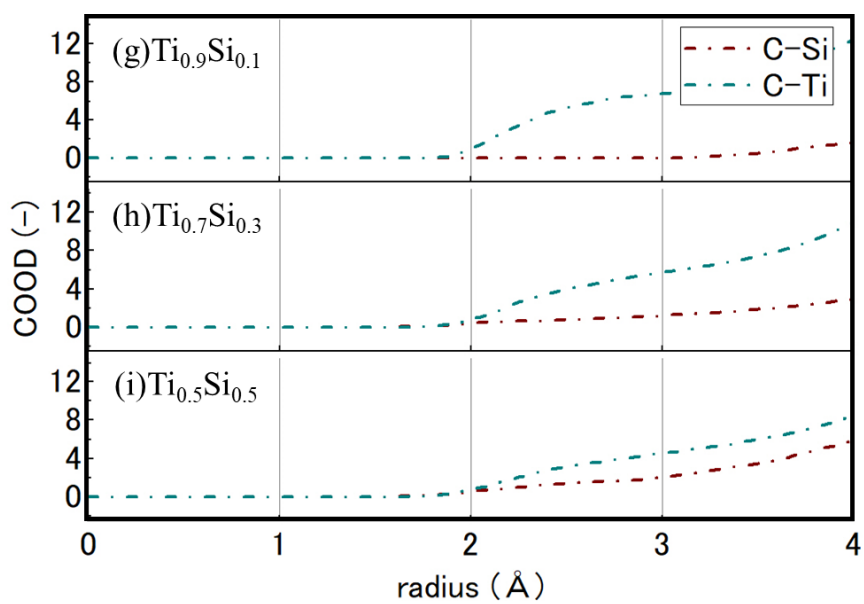


図 3.14 Ti-Si 系の積算配位数

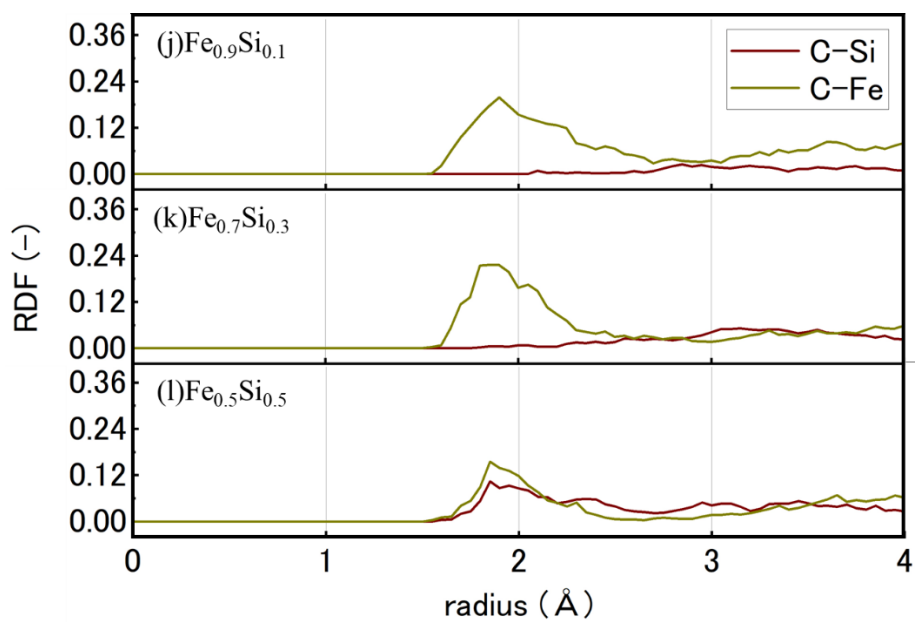


図 3.15 Fe-Si 系の二体相関関数および積算配位数

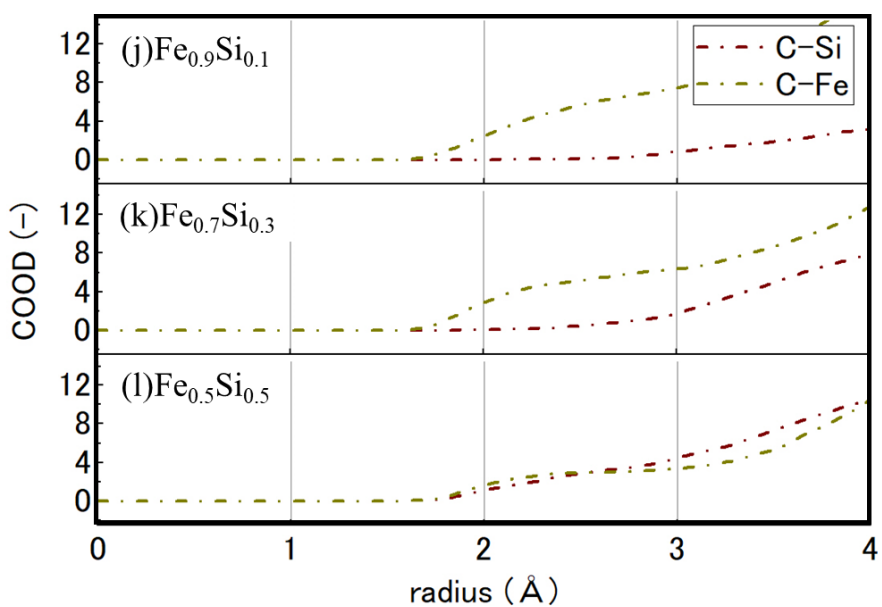


図 3.16 Fe-Si 系の積算配位数

以上の結果を視覚的に理解するため、図 3.17 に Si 量が最も少ない溶液モデルを周期的に示した。見やすくするため、C がある箇所には赤い丸を付けた。(b)Na<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub> モデルでは、C と Si が結合していることが判る。一方(g)Ti<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub> および(j)Fe<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub> モデルでは、C と Si は結合していない。その他のモデルについては、付録 B に画像を付けた。

以上のことから、Na-Si 溶媒で C-Si が結合しやすくなるのは、C と Si の距離が近くなるためであると考えられる。

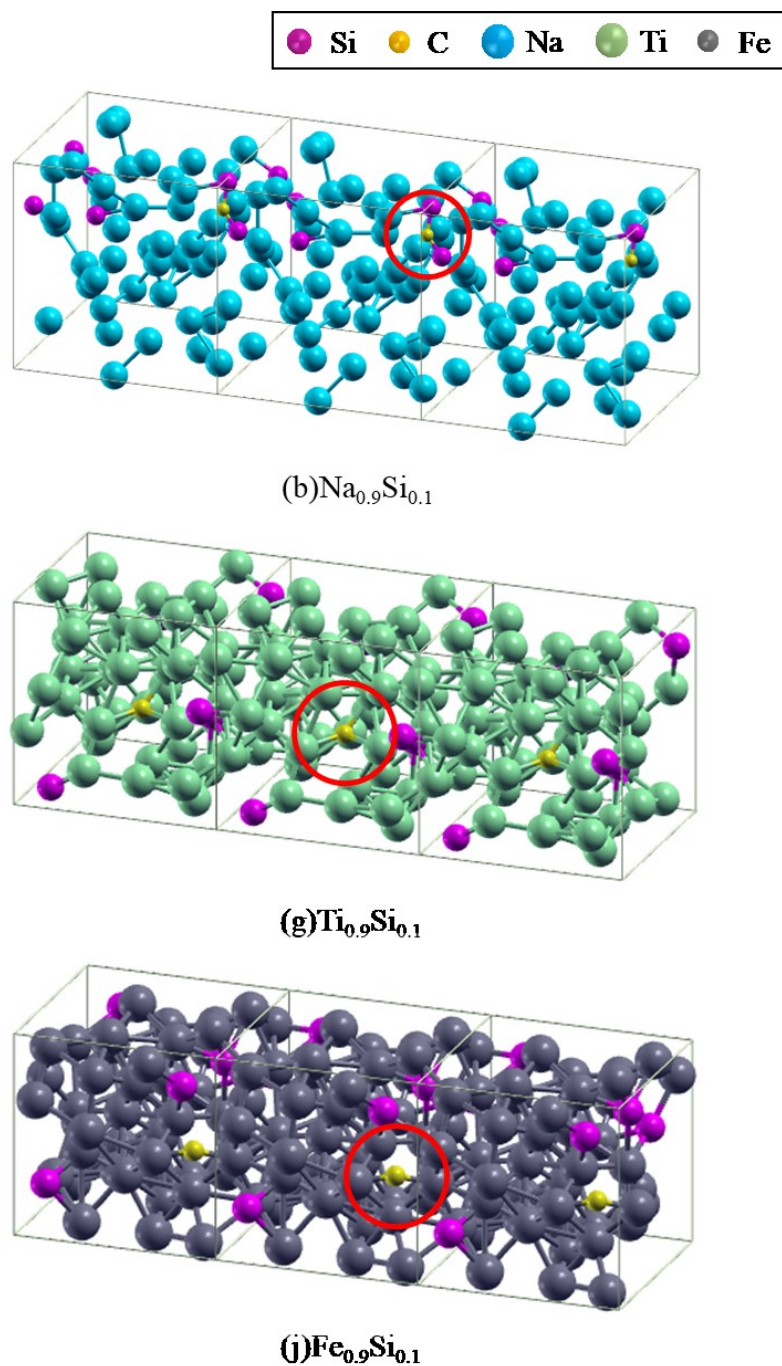


図 3.17 溶媒組成比 9:1 モデルの比較

## 4 結言

本研究では Na フラックスを用いた SiC 結晶成長の実現性を検討するため、系がとり得る電子状態と C-Si 間距離について計算を行った。その結果、以下の結果を得られた。

### ・局所状態密度(PDOS)の結果

Na-Si 溶媒を用いた場合、Na 量の多い組成における C と Si の電子状態は 4H-SiC 完全結晶のものに近い状態になることがわかった。Na 量が少なくなるにつれて、C と Si の状態が一致する数は増えたが、結晶で見られる電子状態とは異なった状態であった。いずれの組成においても、C と結合しない Si は Na と配位し金属的な性質を持つ可能性があったが、C と Na が結合し得る状態ではなかった。一方 Ti-Si および Fe-Si 溶媒を用いた場合、C と Si の電子状態は結晶中の価電子状態からは相違していた。

### ・原子軌道投影状態密度(AOLDOS)

価電子軌道間の結合状態を見るため、PDOS を分解し AOLDOS を出力した。Na-Si 溶媒を用いると、組成(b)では C と Si 原子の  $p$  軌道が、4H-SiC 完全結晶中の  $p$  軌道とほぼ同じ状態を持っていた。また組成(c)では、C と Si の  $s$  軌道が結晶の  $s$  軌道と似たエネルギー状態を持った。組成(d)から(f)の各軌道の状態は、(b)と(c)の場合ほど結晶のものとは一致しなかった。以上のことから、(b)と(c)の間に、C-Si 結合状態が良好になる組成が存在する可能性が浮上した。

### ・二体相関関数(RDF)と配位数(COOD)および溶液構造の比較

Na リッチな Na-Si 溶液で C と Si の状態が結晶のものに近くなる理由を溶液構造の観点から調べるため、RDF と COOD を計算し、溶液構造を周期的に表示した。Na-Si 溶液について、RDF が極大値を取る C-Si 間距離は、SiC 結晶における C-Si 結合距離の約 1.9 Å であった。C-Si の積算配位数も約 1.9 Å では C-Na を上回った。他の溶液では、C に近い距離に存在する元素は Ti や Fe といった溶媒元素であり、配位数も C-Ti や C-Fe のものが C-Si を上回った。溶液モデルを周期表示した結果、Na-Si 溶媒では C の周囲に Si が集まっていることが判り、他の溶媒でこの結果は見られなかった。よって、Na リッチな溶液で C-Si 間の結合状態が向上するのは、C の周りに Si が集まりやすいからといえる。

これらのことから、Na 量の多い溶媒では結晶成長実現の可能性があると見える。

Na-Si 溶液で上述したことが起こるメカニズムとして、次のようなことが考えられる。

Na 自身は反応性の高い元素であるため、Na に励起される形で Si が反応しやすくなっている。一方、Na リッチな溶媒で Si は孤立しており、Si-Si 間の相互作用は極めて弱い。そのため、Si はより安定な結合状態を求めて C と結合するものと思われる。

一方、Ti-Si 溶液で C と Si の結合が生じにくいという結果は、楠らの実験報告 [2]と相違している。この食い違いは、溶媒の触媒作用は Na の方が高いが、溶液への C 溶解度は Ti や Fe の方が高いことから生じていると考えられる。例えば、1573 K から 1773 K の  $\text{Fe}_{64}\text{Si}_{36}$  溶

液への C 溶解度は 0.01 前後であると報告されている [7]. 一方, シミュレーション上では C が Na-Si 溶液に溶け込んだ前提で計算が進むが, 実際の Na-Si 溶液への C 溶解度はこの数値より低いものと考えられる. 今後の研究では, Na-Si 溶液への C 溶解度を算出することが主な課題であると考えられる.

また, 実際の結晶成長では, 材料に N などの不純物が含まれているが, 本研究ではそれらの影響を考慮しなかった. また計算資源の都合上, 総原子数を 54 個としたため, 今後の研究では, 不純物を含みより多くの溶媒原子数から成るモデルを用い検討することが望まれる.

## 謝辞

研究を進めるにあたり熱心にご指導下さった河村先生, および貴重な助言を下された小竹先生と鈴木先生に感謝の意を表します.



## 参考文献

### 引用文献

- [1] M. Hikita , et al., Panasonic technical Journal Vol.55 No. 2, 2009.
- [2] 楠一彦, 関和明, 岸田豊, 森口晃治, 海藤宏志, 岡田信宏, 亀井一人, “溶液法による高品質 4H-SiC ウエハの開発,” 新日鉄住金技報第 407 号 50-57, 2017.
- [3] 森口晃治, 岡田信宏, 海藤宏志, 岸田豊, 楠一彦, 関和明 , 亀井一人, “溶液法 SiC 単結晶成長技術高度化支援のための計算材料科学,” 新日鉄住金技報第 407 号, 2017.
- [4] H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke , F. J. DiSalvo, Chem. Mater. 9, 413, 1997.
- [5] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa , Y. Morikawa, “A first-principles investigation on the mechanism of nitrogen dissolution in the Na flux method,” J. Appl. Phys. 101, 066106 (2007).
- [6] 山根久典, 森戸晴彦 , 山田高広, “Na を用いた新規物質探索と新しい材料合成プロセスの開拓,” 日本金属学会誌 第 75 卷 第 1 号 5-9, 2011.
- [7] Sakiko Kawanishi, Takeshi Yoshikawa , Toshihiro Tanaka, “Equilibrium Phase Relationship between SiC and a Liquid Phase in the Fe-Si-C System at 1523-1723 K,” The Japan Institute of Metals, 2009.
- [8] D. M. Ceperley , B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 556, 1980.
- [9] J. P. Perdew , A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, 1981.
- [10] 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.
- [11] D. R. Hamann, M. Schluter , C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494, 1979.
- [12] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892, 1990.
- [13] 神山新一 , 佐藤明, 分子動力学シミュレーション, 朝倉書店, 1997.
- [14] K. Mukai and Z. Yuan, "Measurement of the Density of Molten Silicon by a Modified Sessile Drop Method," *Materials Transactions, JIM*, vol. 41, no. 2, p. 323 to 330, 2000.
- [15] J.K.Fink , L.Leibowitz, “Thermodynamic and Transport Properties of Sodium Liquid and Vapor,” Reactor Engineering Division, Argonne National Laboratory, 1995.
- [16] 木村 啓造, “チタン合金の組織と性質,” 鉄と鋼 第72年, 第 1 号, p. 113, 1986.
- [17] 平川賢爾, 大谷泰夫, 遠藤正浩 , 坂本東男, 基礎機械工学シリーズ2「機械材料学」, 初版 編, 朝倉書店, p.82, 2011.
- [18] “XCrySDen - (X-Window) Crystalline Structures and DENsities,” [オンライン]. Available: <http://www.xcrysdn.org/XCrySDen.html>. [アクセス日: 8 1 2020].
- [19] J.H.デイヴィス, 低次元半導体の物理, シュプリンガー・ジャパン株式会社, pp.29-32,

2004.

- [20] 恩田 正一, “4H-SiC における結晶欠陥の微細構造とデバイス特性への影響に関する研究,” 筑波大学, 2013.
- [21] 楠 美智子, “SiC 表面分解によるナノチューブ・グラフェンの創製と構造制御,” 社団法人 日本顕微鏡学会, 2010.
- [22] M. Sprik et al., J. Chem. Phys. 109, 1998.
- [23] 松澤剛雄, 高橋清, 齊藤幸喜, 新版 電子物性, 森北出版株式会社, pp.45-49, 2010.
- [24] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, J. Cryst. Growth, 303, 34 (2007).



## 付録

### 付録 A カー・パリネロ法

本稿で述べたように，STATE-Senri はボルン・オッペンハイマー法に基づき MD 計算を実行する．しかし第一原理計算ソフトの中にはカー・パリネロ法にて動作するものも存在するため，参考のために記載する．

2.5.1 項で述べたように，B.O.法の MD のアルゴリズムは図 A.1 のようなチャートで表される．

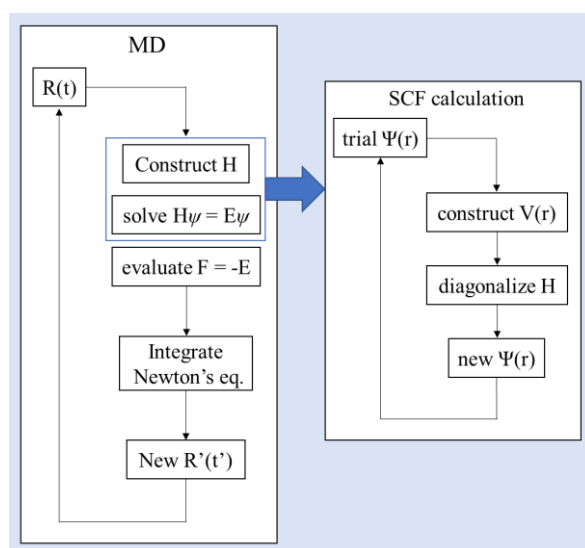


図 A.1 カー・パリネロ以前の MD のアルゴリズム

B.O 法では波動関数を自己無撞着に解いた後で原子を動かすため，膨大な計算時間が必要となる．そのため計算機が発展する以前，B.O 法は計算コストの高い計算法であり，実際に計算できる系は限られていた．

カー及びパリネロは前提条件である断熱近似を放棄し，式(A.1)で示したラグランジアン  $L_{CP}$  を考えることで計算効率を向上させた．

$$L_{CP} = \sum_n \frac{1}{2} \mu \dot{\psi}_n^2 + \sum_i \frac{1}{2} M_i \dot{R}_i^2 + \frac{1}{2} \mu_\alpha \dot{\alpha}^2 - E(\{\psi_n\}, \{R_i\}, \alpha) + \sum_{m,n} \Lambda_{m,n} ((\psi_n, \psi_m) - \delta_{m,n}) \quad (\text{A.1})$$

$\mu$  と  $\mu_\alpha$  はそれぞれ  $\Psi(r)$  と  $\alpha$  に付随した仮想的質量， $\Lambda_{nm}$  は波動関数の直交規格化に関するラグランジアン未定乗数， $E$  は全系のエネルギーである．このラグランジアンから式(A.2.a)～(A.2.c)で表される運動方程式が導かれる．

$$\mu \ddot{\Psi}(r) = -H_e \Psi_n(r) + \sum_m \Lambda_{nm} \Psi_m(r) \quad (\text{A.2.a})$$

$$M_i \frac{d^2 R_i}{dt^2} = F_i \quad (\text{A.2.b})$$

$$\mu_\alpha \frac{d^2 \alpha}{dt^2} = -\frac{\partial E}{\partial \alpha} \quad (\text{A.2.c})$$

カー・パリネロ法では波動関数と原子位置を同時に計算することになるため、各時間ステップでは波動関数は自己無撞着になっていない。この計算法が適用できる条件は「断熱近似条件からあまり離れていないこと」である。電子の仮想的な運動エネルギー $K_e$ とイオンの実際の運動エネルギー $K_i$ を用いた場合、適用条件は次式で表される。

$$K_e \ll K_i \quad (\text{A.3})$$

カー・パリネロ法により MD 計算の分野は飛躍的に発展したが、金属などのモデルは正しく計算できないという課題が残っていた。近年では計算機自体の性能が向上したため、カー・パリネロ法ではなく B.O 法を採用した計算ソフトが主流である。

## 付録 B 各種溶液モデルの周期表示

本研究で用いた溶液を周期表示したものを図 B.1 から B.4 に示す. C がある箇所には赤い丸を付けた.

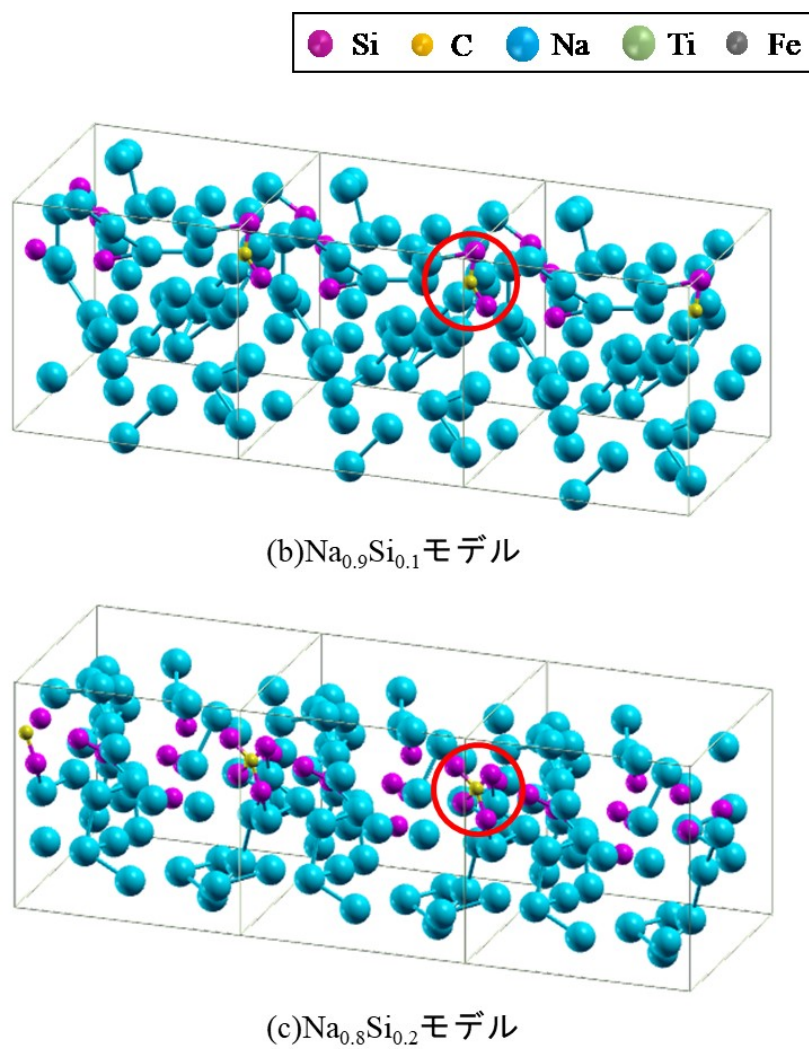
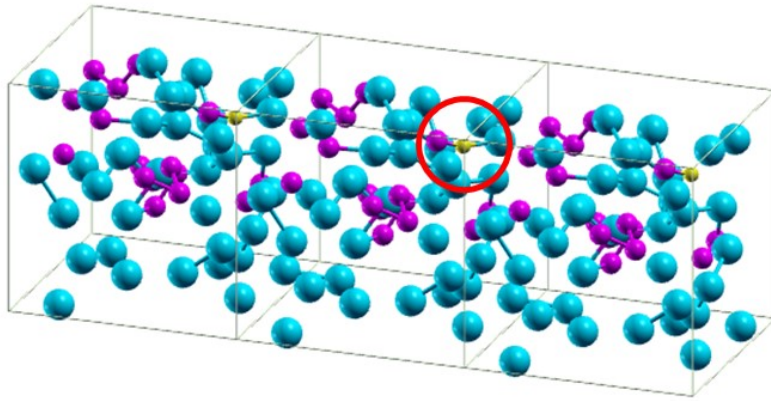
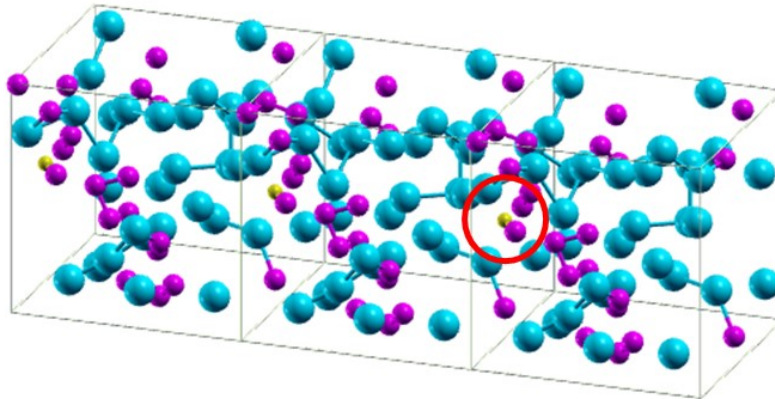


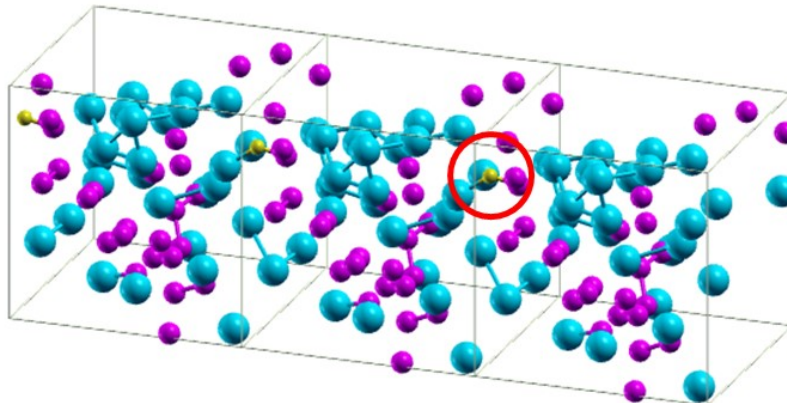
図 B.1 (d)  $\text{Na}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$  と (f)  $\text{Na}_{0.8}\text{Si}_{0.2}$



(d)  $\text{Na}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$  モデル

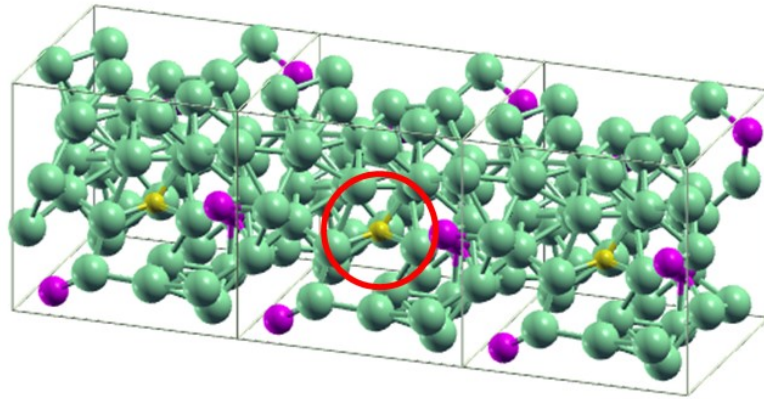


(e)  $\text{Na}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$  モデル

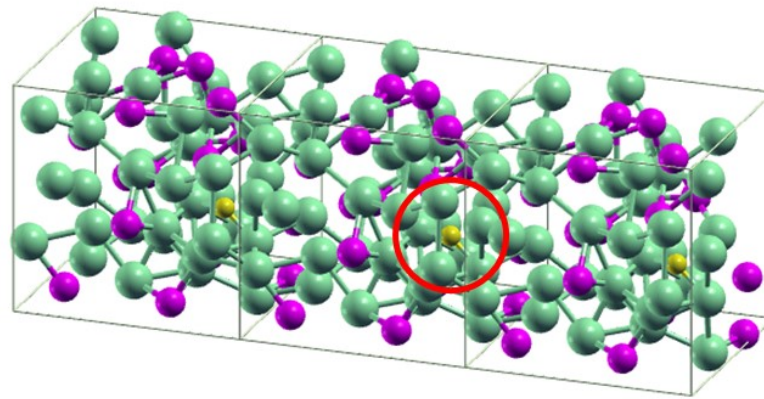


(f)  $\text{Na}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  モデル

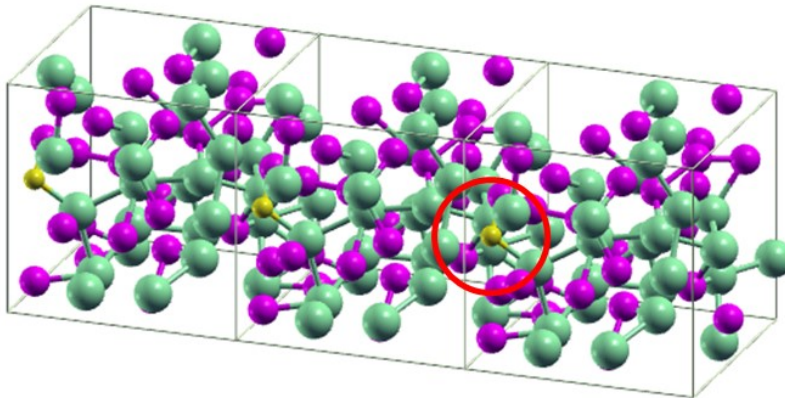
図 B.2 (d)  $\text{Na}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$  から (f)  $\text{Na}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$



(g) Ti<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>モデル



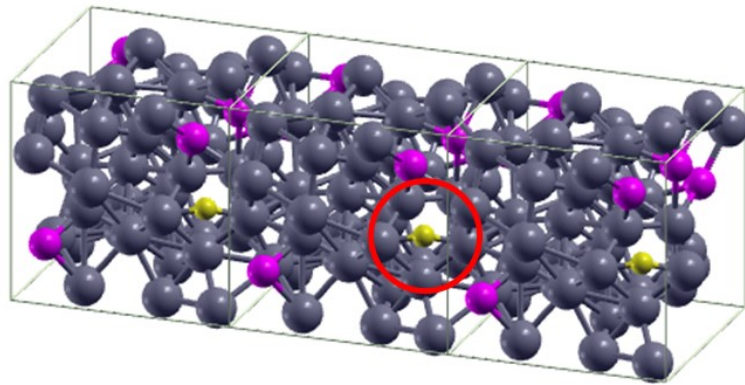
(h) Ti<sub>0.7</sub>Si<sub>0.3</sub>モデル



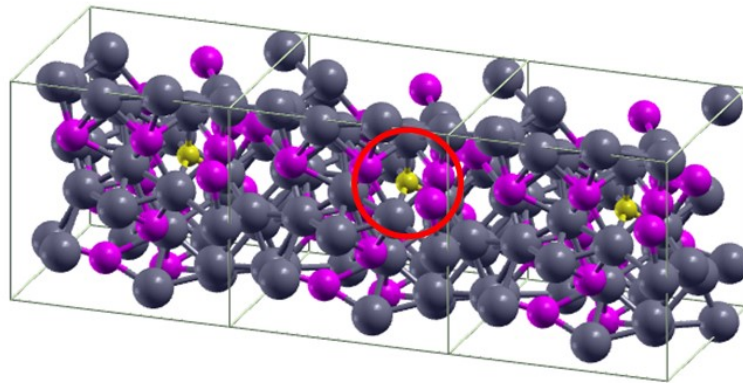
(i) Ti<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>モデル

図 B.3 Ti-Si モデル

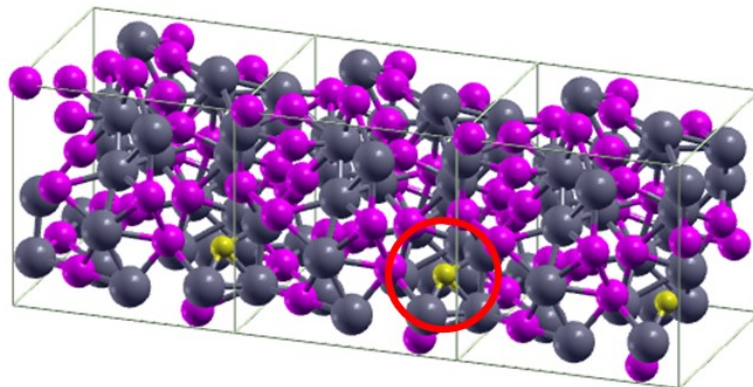




(j)  $\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$  モデル



(k)  $\text{Fe}_{0.7}\text{Si}_{0.3}$  モデル



(l)  $\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  モデル

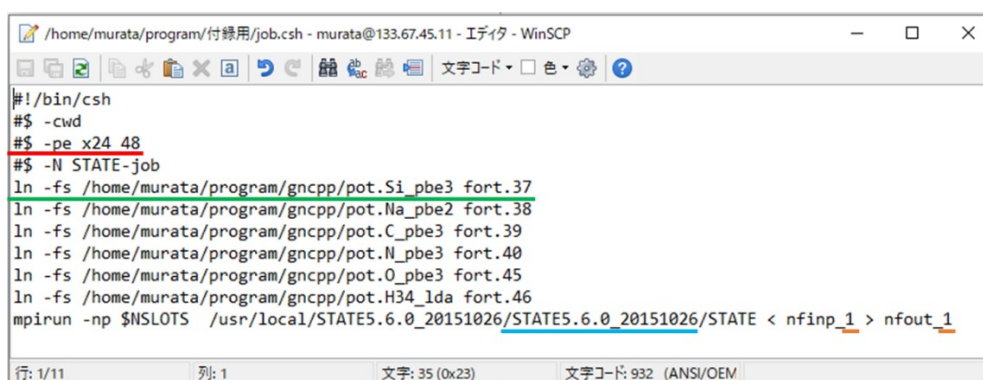
図 B.4 Fe-Si モデル

## 付録 C 有限温度 MD 計算および局所状態密度計算のプログラム

本研究の引継ぎを目的に、STATE-Senri を用いた有限温度 MD 計算および局所状態密度計算(以下、それぞれ MD 計算と PDOS 計算と呼称する)で用いたプログラムを説明する。なお 2020 年 2 月 3 日現在、本研究室が所有する計算機には xeoncluster と xeongan(以下、cluster と gan と略記する)の 2 系統が存在し、入力ファイルの job.csh ファイルに若干の差異が存在することを明記する。

### C.1 job.csh ファイル

はじめに、第一原理計算全般に渡り必要となる job.csh ファイルを説明する。job.csh は STATE-Senri の実行ファイルである。図 C.1 と C.2 にそれぞれ cluster と gan の job.csh ファイルの内容を示す。cluster と gan では、青い下線で示した箇所が異なる。



```
#!/bin/csh
#$ -cwd
#$ -pe x24 48
#$ -N STATE-job
ln -fs /home/murata/program/gncpp/pot.Si_pbe3 fort.37
ln -fs /home/murata/program/gncpp/pot.Na_pbe2 fort.38
ln -fs /home/murata/program/gncpp/pot.C_pbe3 fort.39
ln -fs /home/murata/program/gncpp/pot.N_pbe3 fort.40
ln -fs /home/murata/program/gncpp/pot.O_pbe3 fort.45
ln -fs /home/murata/program/gncpp/pot.H34_lda fort.46
mpirun -np $NSLOTS /usr/local/STATE5.6.0_20151026/STATE < nfinp_1 > nfout_1
```

図 C.1 cluster に用いる job.csh ファイル



```
#!/bin/csh
#$ -cwd
#$ -pe x12 72
#$ -N STATE-job
ln -fs /home/murata/program/gncpp/pot.Si_pbe3 fort.37
ln -fs /home/murata/program/gncpp/pot.Na_pbe2 fort.38
ln -fs /home/murata/program/gncpp/pot.C_pbe3 fort.39
mpirun -np $NSLOTS /usr/local/STATE5.6.0_20151026_xe/STATE < nfinp_2 > nfout_2
```

図 C.2 gan に用いる job.csh ファイル

赤い下線は計算機 1 台あたりの並列数を表している。cluster では x24 を x32 に変更することでより多くの計算資源を使える。また、x24 の右隣に 24 あるいは 32 の倍数を入力することで、更に多くの計算機を並列することが可能である。一方、原子数の少ない計算では逆に並列数を減らす方が効率的に計算を行えることがあるため、以下のように並列数を変更すると良い。

(変更前) # \$ -pe x24 24

(変更後) # \$ -pe smp 12 (12 並列の場合)

なお, gan の並列数は 12 が基本であることを注意されたい。

緑の下線は原子のデータが存在する階層を示しているため, 扱う際には自身のデータが存在する階層を指定する必要がある。また, 橙の下線部を変えることで入出力ファイルの名前を変更することが出来る。これら以外に変更する箇所は無いため, 流用することができる。

## C.2 MD 計算の入力ファイル

次に有限温度 MD 計算を行うために必要な nfinp\_○ファイルについて説明する。job.csh ファイルと異なり, cluster と gan で異なる箇所は存在しないため, ファイルの流用が可能である。図 C.3 に nfinp\_○ファイルの前半部分と, 特に変更点の多い箇所を示す。

```
1 0 0 0 0 0 0 0
2 5.0000 15.0000 3 16 16 : gmax, gmaxp, ktyp, katm, katm2
3 1 0 : number of space group, type of bravais lattice
4 26.11800 26.11800 26.11800 90.0d0 90.0d0 90.0d0 : a,b,c,alpha,beta,gamma
5
6 1 0 : ncoord,ninv : n1 n2 n3 m1 m2 m3
7
8 10.882500 19.588500 10.882500 1 1010 1
9 6.529500 15.235500 15.235500 1 1010 1
10 19.588500 2.176500 19.588500 1 1010 1
11 19.588500 10.882500 19.588500 1 1010 1
12 15.235500 6.529500 23.941500 1 1010 1
13 2.176500 2.176500 2.176500 1 1010 2
14 10.882500 2.176500 2.176500 1 1010 2
15 19.588500 2.176500 2.176500 1 1010 2
16 2.176500 10.882500 2.176500 1 1010 2
17 10.882500 10.882500 2.176500 1 1010 2
18 19.588500 10.882500 2.176500 1 1010 2
19 2.176500 19.588500 2.176500 1 1010 2
20 19.588500 19.588500 2.176500 1 1010 2
21 6.529500 6.529500 6.529500 1 1010 2
22 15.235500 6.529500 6.529500 1 1010 2
23 10.882500 19.588500 2.176500 1 1010 3
24
25 14 0.2000 28.08550 6 1 0.0 : type,iatom,alfa,amion,iloc,ivan,zetal
26 11 0.2000 22.98977 6 1 0.0 : type,iatom,alfa,amion,iloc,ivan,zetal
27 6 0.2000 12.01115 6 1 0.0 : type,iatom,alfa,amion,iloc,ivan,zetal
28 0 0 0 0 0 : icond 0-md,1-cont.md,2-wave fn,3-charge den.,iconstpw
29 0 1 : ipre, ipri
30 200 827 0 800000.00 0 : nmd1,nmd2,last_iter,cpumax,ifstop
31 6 1 1 1 : SIMPLE=1,BROYD1=2,BROYD2=3,DFP=4,PULAY=5,Blugel=6
32 0 30 0.8 : iter_start, kbxmix, alpha
33 0.2 0.3 0.20 0.20 0.20 : dtim1,dtim2,dtim3,dtim4,dtim
34 100.0 -1 1 0.100-08 : DTIO,IMDALG, IEXPL, EDELTA
35 -0.0050 5.000-02 0 : WIDTH
36 sgapbe 1 : XCTYPE, NSPIN
37 1.00 3 : DESTM
38 101 : NBZTYP 0-SF, 1-BK, 2-SC, 3-BCC, 4-FCC, 5-DIA, 6-HEX
39 2 2 2 : NKX, NKY, NKZ
40 2 2 2 : NKX2, NKY2, NKZ2
```

図 C.3 MD 計算に用いる nfinp\_○ファイル前半

緑の下線で示した箇所は, 用いる原子の種類数と全原子数を示している。オレンジ色の下線は, モデルのセルサイズ(周期境界条件)を表している。青い四角で囲んだ箇所は原子の座標を示し, 紫の四角はその原子の種類を番号で指定している。原子の種類順番は, 赤い四角で囲んだ箇所と対応しており, 画像では上から順番に Si, Na, C を表している。赤い四角の箇所は, 1 列目の原子番号と 3 列目の原子数のみを変えれば良い。なお, 緑の破線を付け



た箇所はそれぞれ SCF 計算の回数と、MD のステップ数の上限を指定している。これらの数値は特別な理由が無い限り、200 と 827 から変えない方が良い。また入力する周期境界条件や原子座標の単位は bohr であるため、座標出力用のプログラムを担当教員から別途受領すること。

図 C.4 に nfinp\_○ファイルの後半部分を示す。赤い破線で囲んだ箇所は MD 計算に固有の箇所である。変更する必要のある箇所は、緑の下線を付けた箇所であり、シミュレーション時の温度を指定している。ただし温度の単位はケルビンである。

```

76      2      2      2      : NKX, NKY, NKZ ↓
77      2      2      2      : NKX2, NKY2, NKZ2 ↓
78     240      : NEG ↓
79      1      : NEXTST(MB) ↓
80      0      : 0; random numbers, 1; matrix diagon↓
81      2      : imsd 1; MSD, 2; Preconditioned ↓
82      0      : evaluation of eko difference, 0 = no, 1 = yes ↓
83      0      : npdosao ↓
84      0      0.0      : sm_n ↓
85      2      : mvelsc ↓
86     2273.000  50.0d0  30  1.000      : tempw, tolp, nroll, anneal ↓
87     500.000   8     15  1          : wnosep, nhc, nosy, ndrft ↓
88     5.0D-8   : frict ↓
89      0      : mcnstr[EOF]

```

図 C.4 MD 計算に用いる nfinp\_○ファイル後半

### C.3 MD 計算の出力ファイル群

MD 計算で出力されるファイル群を図 C.5 に示す。この中で特に用いるファイルは TRAJECTORY と GEOMETRY である。TORAJECTORY は 827 ステップ全ての座標データを含んでいる。GEOMETRY は計算終了時の座標のみが出力されている。計算が正常に完了すれば、827 ステップ目のみの座標データが出力されることになる。



nfinp\_○ファイルを複製し、○部分の数字を変更する。この際、job.cshにも変更を加える必要がある。また、図 C.7 のように、オレンジ色の下線を付けた箇所のみを変更する。原子座標は restart.data から読み込むため、nfinp\_○ファイル中の初期座標を変更する必要はない。他の箇所は昇温過程のときと同様である。また、引継ぎには zaj.data と potential.data が必要となる。

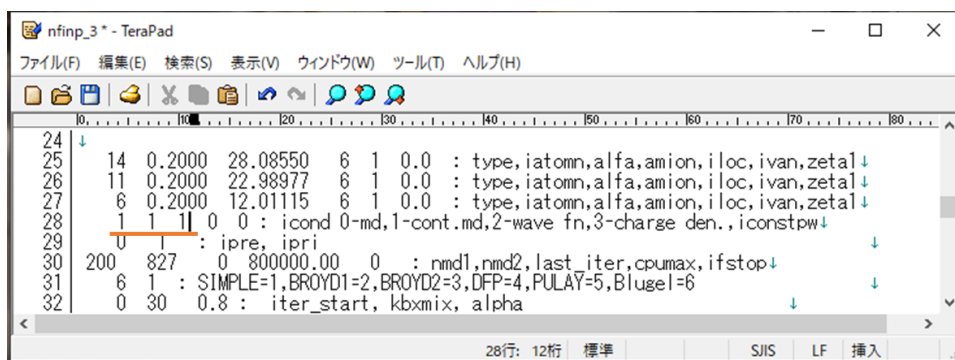


図 C.7 MD の継続で変更すべき箇所

MD 計算が正しく継続されていれば、図 C.8 のようなファイル群が出力される。また、TRAJECTORY ファイルは図 C.9 のように上書きされる。本計算の場合、NEW DATA と表示された後、昇温過程の 827 ステップ目の座標データを引き継いで降温過程の 1 ステップ目が出力されている。

| 名前               | サイズ        | 更新日時                | パーミッション   | 所有者    |
|------------------|------------|---------------------|-----------|--------|
| ..               |            | 2020/01/09 15:35:29 | rw-rwxr-x | murata |
| STATE-job.e4447  | 1 KB       | 2020/01/09 16:42:44 | rw-r--r-- | murata |
| nfout_4          | 29,500 KB  | 2020/01/09 16:42:44 | rw-rw-r-- | murata |
| dos.data         | 108 KB     | 2020/01/09 16:42:39 | rw-rw-r-- | murata |
| zaj.data         | 142,633 KB | 2020/01/09 16:42:38 | rw-rw-r-- | murata |
| potential.data   | 15,860 KB  | 2020/01/09 16:42:38 | rw-rw-r-- | murata |
| TRAJECTORY       | 9,072 KB   | 2020/01/09 16:37:46 | rw-rw-r-- | murata |
| restart.data     | 5 KB       | 2020/01/09 16:37:46 | rw-rw-r-- | murata |
| GEOMETRY         | 10 KB      | 2020/01/09 16:37:46 | rw-rw-r-- | murata |
| ENERGIES         | 175 KB     | 2020/01/09 16:37:46 | rw-rw-r-- | murata |
| STATE-job.po4447 | 0 KB       | 2020/01/06 15:16:50 | rw-r--r-- | murata |
| STATE-job.pe4447 | 0 KB       | 2020/01/06 15:16:50 | rw-r--r-- | murata |
| STATE-job.o4447  | 1 KB       | 2020/01/06 15:16:50 | rw-r--r-- | murata |
| fort.38          | 1 KB       | 2020/01/06 15:16:50 | rw-rwxrwx | murata |
| fort.37          | 1 KB       | 2020/01/06 15:16:50 | rw-rwxrwx | murata |
| job.csh          | 1 KB       | 2020/01/06 15:15:12 | rw-rw-r-- | murata |
| nfinp_4          | 5 KB       | 2020/01/06 15:14:21 | rw-rw-r-- | murata |

図 C.8 MD を継続した際に出力されるファイル群

```

/home/murata/program/1273K_pureNa/TRAJECTORY - murata@133.67.45.11 - エディタ - WinSCP
2025-08-15 10:00:00
827 -9.554548 3.419429 41.411943 -0.000556 -0.000249 0.000298
827 1.345227 -4.309612 23.998702 0.000498 -0.000146 -0.000206
827 6.072252 15.365808 22.132078 0.000444 0.000299 0.000128
827 5.638348 8.863523 14.248338 0.000381 -0.000356 -0.000220
827 33.563070 32.145485 31.635456 -0.000031 -0.000203 -0.000343
827 10.559628 47.068370 21.544364 0.000703 0.000080 0.000684
827 12.328315 29.078464 21.313333 -0.000657 -0.000396 0.000216
827 12.740300 37.735513 11.515486 0.000804 -0.000171 0.000315
827 20.539602 26.063325 -2.818670 -0.000872 0.001006 -0.000852
<<<<<< NEW DATA >>>>>>
1 10.248001 22.985828 1.104887 -0.000212 -0.000012 0.000215
1 11.321010 14.359315 28.054861 0.000687 -0.000215 -0.000425
1 36.904034 17.144351 14.020307 0.000565 -0.000187 -0.000005
1 19.079631 11.500499 16.879693 0.000065 0.000097 -0.000165
1 19.861331 3.823256 25.788294 -0.000164 0.000013 -0.000147
1 -12.904260 10.474955 -2.990555 -0.000419 0.000295 0.000473
1 -0.164846 -9.756922 22.351144 -0.000403 0.000277 0.000445
1 24.092547 4.386567 -9.429842 0.000581 0.000212 -0.000370
1 22.096783 18.915760 1.927261 0.000112 0.000000 -0.000158
行: 44667/89317 列: 30 文字: 32 (0x20) 文字コード: 932 (ANSI/OEM)

```

図 C.9 MD を継続した際の TRAJECTORY ファイル

### C.5 PDOS 計算の入力ファイル

図 C.10 と C.11 に、PDOS 計算に用いる nfinp\_○ファイルを示す。

```

nfinp_2* - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
1 | 1 0 0 0 0 0 ↓
2 | 5.0000 15.0000 3 16 16 : gmax, gmaxp, ktyp, katm, katm2 ↓
3 | 1 0 : number of space group, type of bravais lattice ↓
4 | Cartesian ↓
5 | 15.85400 0.00000 0.00000 ↓
6 | 0.00000 15.85400 0.00000 ↓
7 | 0.00000 0.00000 15.85400 ↓
8 | 5 5 5 1 1 1 : n1 n2 n3 m1 m2 m3 ↓
9 | 1 0 : ncoord, ninv : iwei, imdtyp, ityp ↓
10 |
11 | 9.908750 1.981750 1.981750 1 0 1 ↓
12 | 9.908750 1.981750 9.908750 1 0 1 ↓
13 | 13.872250 13.872250 13.872250 1 0 1 ↓
14 | 1.981750 1.981750 1.981750 1 0 2 ↓
15 | 9.908750 9.908750 1.981750 1 0 2 ↓
16 | 5.945250 5.945250 5.945250 1 0 2 ↓
17 | 13.872250 5.945250 5.945250 1 0 2 ↓
18 | 5.945250 13.872250 5.945250 1 0 2 ↓
19 | 13.872250 13.872250 5.945250 1 0 2 ↓
20 | 1.981750 1.981750 9.908750 1 0 2 ↓
21 | 1.981750 9.908750 9.908750 1 0 2 ↓
22 | 9.908750 9.908750 9.908750 1 0 2 ↓
23 | 5.945250 5.945250 13.872250 1 0 2 ↓
24 | 13.872250 5.945250 13.872250 1 0 2 ↓
25 | 5.945250 13.872250 13.872250 1 0 2 ↓
26 | 1.981750 9.908750 1.981750 1 0 3 ↓
27 |
28 | 14 0.2000 28.08550 6 1 0.0 : type, iatomn, alfa, amion, iloc, ivan, zeta ↓
29 | 11 0.2000 22.98977 6 1 0.0 : type, iatomn, alfa, amion, iloc, ivan, zeta ↓
30 | 6 0.2000 12.01115 6 1 0.0 : type, iatomn, alfa, amion, iloc, ivan, zeta ↓
31 | 0 0 0 0 0 : icond 0-md, 1-cont.md, 2-wave fn, 3-charge den., iconstpw ↓
32 | 0 1 : ipre, ipri ↓
33 | 500 500 0 85000.00 0 : nmd1, nmd2, last_iter, cpumax, ifstop ↓
34 | 6 1 : SIMPLE=1, BROVD1=2, BROVD2=3, DFP=4, PULAY=5, Blusel=6 ↓
35 | 0 30 0.20 : iter_start, kbxmix, alpha ↓
36 | 0.2 0.3 0.20 0.20 0.20 : dtim1, dtim2, dtim3, dtim4, dtim ↓
37 | 80.00 2 1 1.00D-09 : dtio, imdalg, iexpl, edelta ↓
38 | 0.0020 1.00D+03 0 : width, forcrcr, istress ↓
39 | gsapbe 1 : XCTYPE, NSPIN ↓
40 | 1.00 : destm ↓
41 | 101 : NBZTYP 0-SF, 1-BK, 2-SC, 3-BCC, 4-FCC, 5-DIA, 6-HEX ↓
1行: 1桁 標準 SJS LF 挿入

```

図 C.9 PDOS 計算に用いる nfinp\_○ファイル前半

```

37 80.00 2 1 1.00D-09 : dtio ,imdalg, iexpl, edelta ↓
38 0.0020 1.00D+03 0 : width,forccr, istress ↓
39 : XCTYPE, NSPIN ↓
40 ssapbe 1 : destm ↓
41 1.00 : NBZTYP 0-SF, 1-BK, 2-SC, 3-BCC, 4-FCC, 5-DIA, 6-HEX ↓
42 2 2 2 : NKX, NKY, NKZ ↓
43 2 2 2 : NKX2, NKY2, NKZ2 ↓
44 240 : NEG ↓
45 1 : NEXTST(MB) ↓
46 0 : 0; random numbers, 1; matrix diagon ↓
47 2 : imsd 1; MSD, 2; Preconditioned ↓
48 0 : evaluation of eko difference.0 = no ,1 = yes ↓
49 16 : npdosao ↓
50 1 ↓
51 2 ↓
52 3 ↓
53 4 ↓
54 5 ↓
55 6 ↓
56 7 ↓
57 8 ↓
58 9 ↓
59 10 ↓
60 11 ↓
61 12 ↓
62 13 ↓
63 14 ↓
64 15 ↓
65 16 ↓
66 -10.00 20.00 0.05 751 ↓
67 2.09760 0.20000 ↓
68 3.51489 0.20000 ↓
69 1.41723 0.20000 ↓
70 0.20000 14 ↓
71 0 0.0 ↓
72 ↓
73 &MISC ↓
74 GAUSSDOS ↓
75 &END ↓
76 ↓
77 [EOF]

```

図 C.10 PDOS 計算に用いる nfinp\_2 ファイル後半

図 C.10 でオレンジ色の下線を付けた箇所は、状態密度を計算する原子の個数を表す。また青い四角で囲んだ箇所は、状態密度を出力する原子の通し番号を示しており、その順番は図 C.9 で青く囲んだ箇所と対応している。緑の四角の箇所は、それぞれ状態密度を計算するエネルギー範囲と、エネルギーメッシュ数を表している。ただし真ん中の 0.05 は未使用の変数である。この場合、-10.00 eV から 20.00 eV までを 751 分割して状態密度を計算することになる。赤い四角は原子の価電子半径を表しており、図 C.9 で囲んだ擬ポテンシャルの順番と対応している。

### C.6 PDOS の出力ファイル群

図 C.11 に PDOS の計算後に出力されるファイル群を示す。この中で用いるファイルは PDOS\_2.dat ファイルである。このファイルは、Tera Term 上に以下のコマンドを入力することで得られる。これは nfout\_0 ファイルから AOLDOS に関する情報のみを検索し、pdos.dat ファイルとして出力するコマンドである。

```
grep AO_LDOS: nfout_0 > pdos_0.dat
```



| /home/murata/program/PDOS_6Na/                                                                     |             |                     |           |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------|-----------|--------|
| 名前                                                                                                 | サイズ         | 更新日時                | パーミッション   | 所有者    |
|                   |             | 2020/01/29 14:59:03 | rw-rwxr-x | murata |
|  pdos_2.dat       | 4,199 KB    | 2019/09/23 10:54:51 | rw-rw-r-- | murata |
|  STATE-job.e3772  | 1 KB        | 2019/09/09 16:35:43 | rw-r--r-- | murata |
|  nfout_2          | 4,954 KB    | 2019/09/09 16:35:43 | rw-rw-r-- | murata |
|  dos.data         | 108 KB      | 2019/09/09 16:30:38 | rw-rw-r-- | murata |
|  zaj.data         | 8,996,24... | 2019/09/09 16:30:36 | rw-rw-r-- | murata |
|  potential.data   | 15,860 KB   | 2019/09/09 16:30:36 | rw-rw-r-- | murata |
|  nfstop.data      | 0 KB        | 2019/09/09 13:36:20 | rw-rw-r-- | murata |
|  STATE-job.po3772 | 0 KB        | 2019/09/09 13:23:04 | rw-r--r-- | murata |
|  STATE-job.pe3772 | 0 KB        | 2019/09/09 13:23:04 | rw-r--r-- | murata |
|  STATE-job.o3772  | 1 KB        | 2019/09/09 13:23:04 | rw-r--r-- | murata |
|  fort.39          | 1 KB        | 2019/09/09 13:23:04 | rw-rwxrwx | murata |
|  fort.38          | 1 KB        | 2019/09/09 13:23:04 | rw-rwxrwx | murata |
|  fort.37          | 1 KB        | 2019/09/09 13:23:04 | rw-rwxrwx | murata |
|  job.csh          | 1 KB        | 2019/09/09 13:22:26 | rw-rw-r-- | murata |
|  nfinp_2          | 6 KB        | 2019/09/09 13:21:06 | rw-rw-r-- | murata |
|  GEOMETRY         | 10 KB       | 2019/09/09 13:09:21 | rw-rw-r-- | murata |

図 C.11 PDOS 計算で出力されるファイル群