

修士論文

4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における  
原子構造および電子状態  
に関する理論的研究

令和 5 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

ナノサイエンス・ナノテクノロジー領域

松田 隼

## 目次

第1章 序論.....	1
第2章 理論および計算手法 .....	5
2.1 第一原理計算 .....	5
2.1.1 密度汎関数法 .....	6
2.1.2 擬ポテンシャル法 .....	9
2.1.3 ハイブリッド密度汎関数法.....	10
2.1.4 界面を含む系を扱うためのモデル.....	11
2.2 バンドオフセット .....	12
2.3 電荷密度差分布 .....	12
2.4 形成エネルギー .....	13
第3章 4H-SiC/SiO <sub>2</sub> 界面におけるバンド配列および双極子形成.....	15
3.1 4H-SiC/SiO <sub>2</sub> 界面モデル .....	15
3.2 4H-SiC/SiO <sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー .....	16
3.3 4H-SiC/SiO <sub>2</sub> 界面におけるバンドオフセット .....	24
3.4 4H-SiC/SiO <sub>2</sub> 界面における電荷密度差分布.....	26
第4章 バンド配列および双極子形成における界面欠陥の影響 .....	31
4.1 4H-SiC(0001)/SiO <sub>2</sub> 界面における炭素欠陥の構造安定性 .....	31
4.2 4H-SiC(0001)/SiO <sub>2</sub> 界面における炭素欠陥のバンド配列への寄与 .....	33
4.3 4H-SiC(0001)/SiO <sub>2</sub> 界面における炭素欠陥の双極子形成への寄与 .....	36
第5章 総括.....	37
参考文献.....	39
謝辞.....	41

## 第1章 序論

現在、半導体は多くの産業分野に浸透している。そのなかでも、5G、AI および IoT といった新しいテクノロジーの誕生によって我々の生活は日々便利になっている。また、スマートフォンを使うための基地局やデータセンターといった通信インフラや、社会を支える電車や飛行機といった公共交通機関も半導体から成り立っており、半導体は社会や家庭のあらゆるところに使われている必要不可欠な存在となっている。しかしながら、これらの技術は多くの電力によって支えられており、高度な開発にはより大量の電力が必要となるため、パワーエレクトロニクス技術を用いた電力利用の高効率化が求められている。パワーエレクトロニクスとは電力を制御・変換する技術であり、パワー半導体デバイスを用いたインバーター制御により出力調整が可能となりエネルギー効率が高まるため、環境負荷を抑制し持続可能な社会の発展にも貢献できると考えられる。パワー半導体デバイスには主に Si が用いられてきたが、近年求められる高出力、高周波数化および高温動作化の実現は物性値の観点から困難であることが知られている。したがって、この物性限界を超える有力なパワー半導体として、本研究において対象とする SiC が注目されている。

SiC(シリコンカーバイド)は(シリコン)Si と(炭素)C の 4 族原子同士からなる化合物半導体材料であり、従来の Si に比べておよそ 3 倍大きいバンドギャップや電子飽和速度をもつことから、高周波および高温条件下での動作が可能となり、それにより電力変換機器の小型化を実現することができる[1,2]。また、Si に比べておよそ 10 倍大きい絶縁破壊強度をもつため、発熱量を抑えることが可能となり、電力変換機器の電力損失を削減することができる[1,2]。このように、SiC は優れた物性値を有しているため、高性能デバイスの開発が可能であるとされている。さらに、SiC は Si と同様に熱酸化によって自然酸化膜である  $\text{SiO}_2$  酸化膜が得られること[3]から、パワーデバイスの 1 種である金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)への適用が期待されている。しかしながら、熱酸化過程において SiC/ $\text{SiO}_2$  界面において大量の格子欠陥が発生することにより SiC-MOSFET のキャリア移動度を低下させてしまうことや、SiC は Si に比べてバンドギャップが広く SiC-MOSFET に対してオフセットを確保することが非常に困難であるため、パワーデバイスとしての動作を想定した場合のリーク電流の増大といった問題が報告されており、SiC を用いた MOSFET の実用化は未だに困難である[4]。

SiC は結晶学的には、同一の組成で c 軸方向に対して多様な積層構造をとることができ、200 種類以上の結晶多形(ポリタイプ)が存在する。SiC のすべてのポリタイプに対して、Si と C の比は 1 対 1 であり、それぞれの原子(Si および C 原子)の周りに異なる 4 個の最近接原子が正四面体配位した構造を基本最小構造としている。多くのポリタイプの中でも発生確率が高い結晶構造は 3C、4H および 6H であり、それらの結晶構造を図 1.1 に示す。図 1.1(a)に示す 3C-SiC は SiC 正四面体が 3 層周期で積み重なった構造であり、閃亜鉛鉱構造と

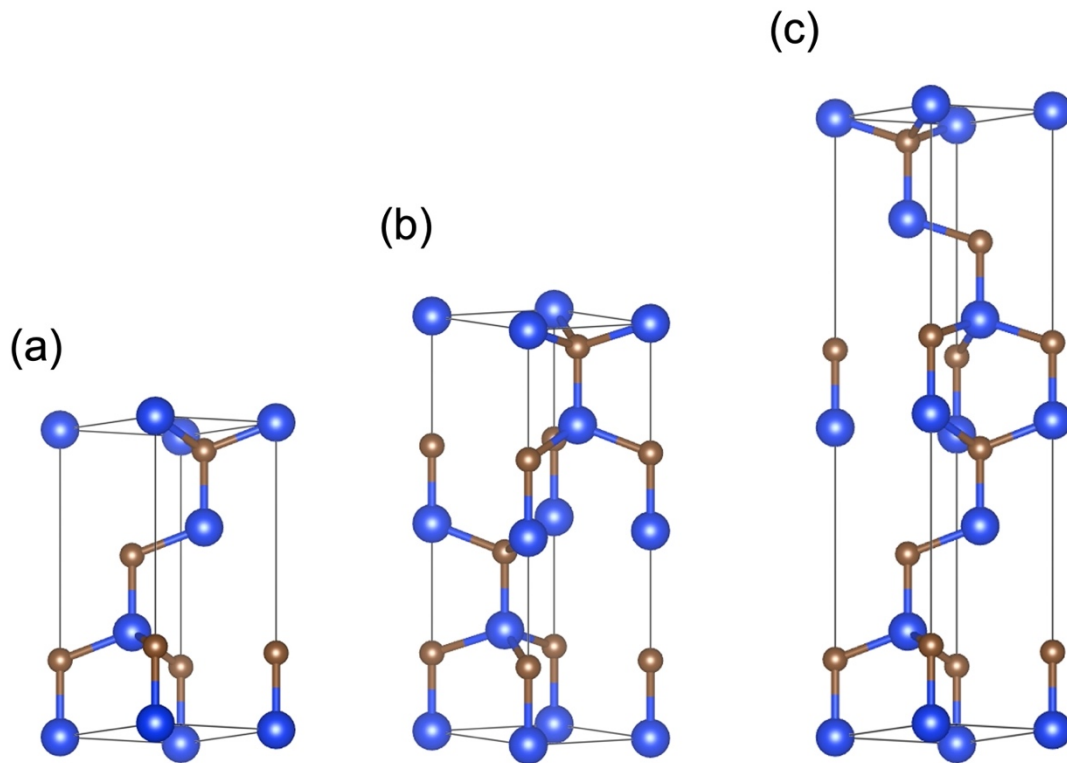


図 1.1 (a) 3C-SiC、(b) 4H-SiC および(c) 6H-SiC の結晶構造。青色および茶色の球は Si および C 原子を表している。また、図中の黒い実線は単位格子を意味している。

表1.1 各結晶構造をもつSiCにおける物性値[5,6]。

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
バンドギャップ [eV]	2.23	3.26	3.02
電子移動度 [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	1000	1200	450
正孔移動度 [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	50	120	100
熱伝導率 [ $\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$ ]	4.9	4.9	4.9
絶縁破壊電界 [MV/cm]	1.5	2.8	3.0

呼ばれ立方晶の単位格子をもつ。一方、図 1.1(b)および 1.1(c)に示す 4H-SiC および 6H-SiC は SiC 正四面体がそれぞれ 4 層および 6 層周期で積み重なった構造であり、六方晶の単位格子をもつ。ポリタイプによって種々の物理的特性が異なるため、これらのポリタイプは重要な意味をもっている。図 1.1 に示した 3 種類の結晶構造をもつ SiC(3C-SiC、4H-SiC および 6H-SiC)における各物性値を表 1.1 に示す[5,6]。この表から、4H-SiC はバンドギャップおよびキャリア移動度が他の結晶構造と比べて大きく、耐圧性も優れていることからパワーデバイスへの優位性を示している。本研究では、4H-SiC を用いたデバイス作製において重要となる  $\text{SiO}_2$  酸化膜との 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  界面に注目し、その界面物性の理解と制御に対する

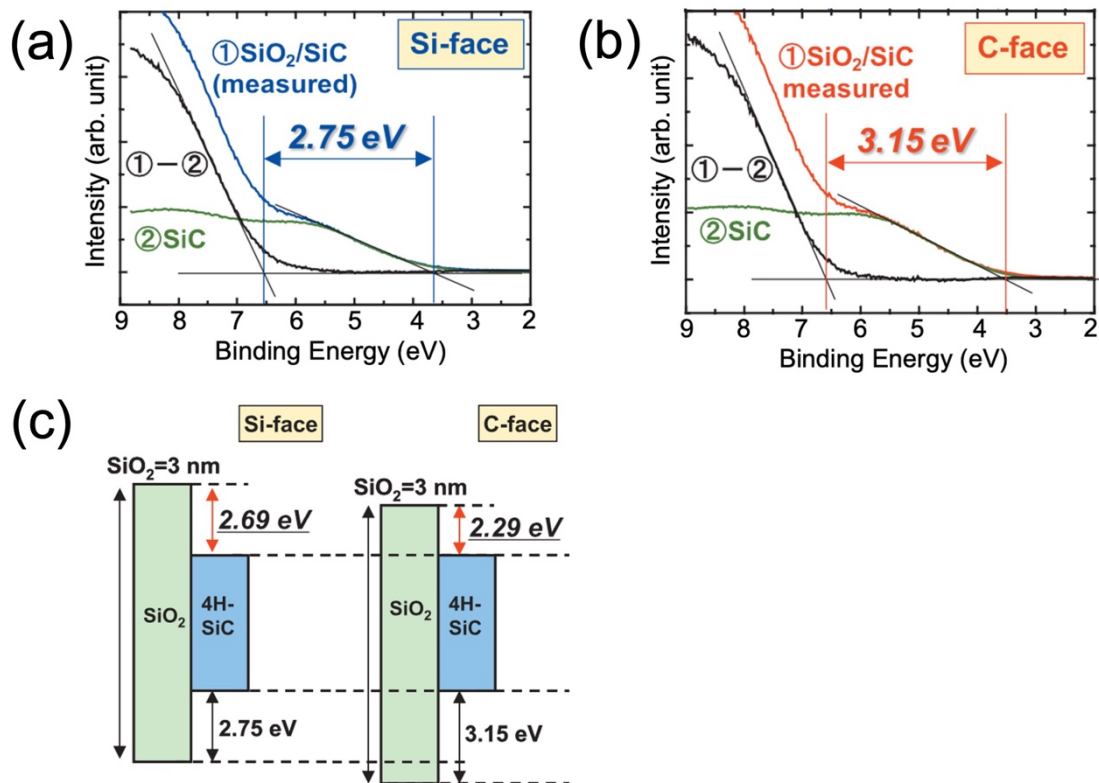


図 1.2 X 線光電子分光(XPS)によって測定された(a) Si 面および(b) C 面における価電子帯スペクトルの測定結果を示した図、および(c) Si 面および C 面における測定結果をまとめた 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列を表す模式図。文献[7]より引用。

検討を行う。

4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面物性に関しては、X 線光電子分光(XPS)などの実験的研究および理論計算が行われている。図 1.2 はこれまでに XPS によって行われた 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列の測定結果を示したものである[7]。XPS による 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列の評価では、(0001)Si 面における伝導帯オフセットは(000 $\bar{1}$ )C 面の伝導帯オフセットよりも大きいことがわかっており、界面におけるバンド配列は面方位依存性を示すことが示唆されている。SiC 半導体は Si に比べてバンドギャップが広く、SiC-MOSFET に対してオフセットを確保することが非常に困難であるため、パワーデバイスとしての動作を想定した場合のリーク電流増大に伴う信頼性劣化が懸念されており、界面のバンドオフセットが SiC-MOSFET の信頼性を議論するうえでの重要な指標であることが指摘されている。さらに、図 1.3 は界面に高密度の双極子散乱体を考慮した移動度計算の結果を示したものである[8]。こちらの移動度計算では、実験的に報告された低い電子移動度を再現することに成功しており、界面の原子配置に依存した双極子の形成が示唆されている。従って、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における実験的に観測された界面状態[9-17]の起源を明らかにし、界面原子構造と電気特

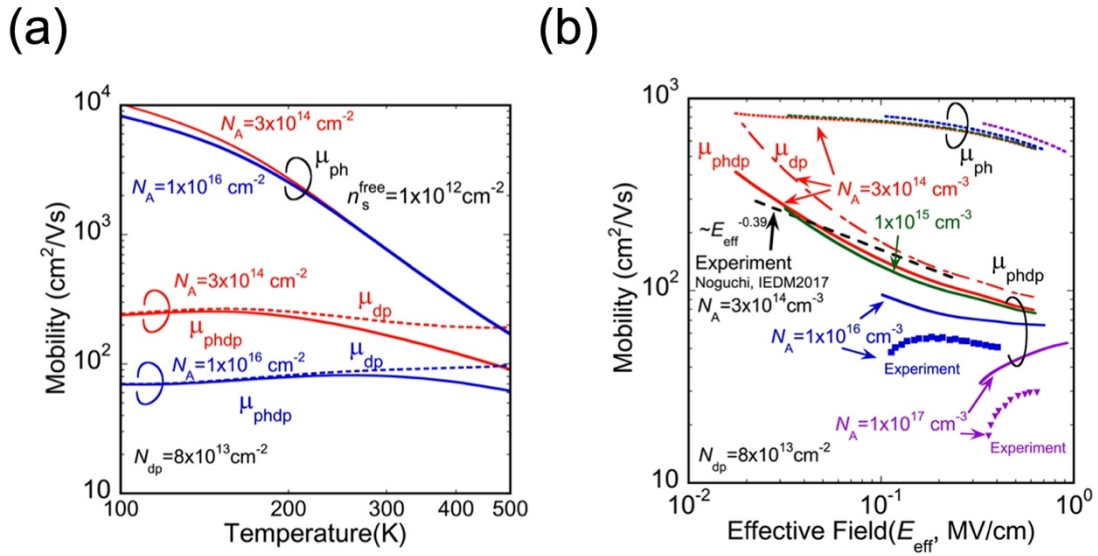


図 1.3 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面に高密度の双極子散乱体を仮定したときの移動度の(a) 電界依存性および(b) 温度依存性の計算結果を示した図。文献[8]より引用。

性との関係を明らかにすることは SiC-MOSFET の開発において非常に重要な課題であり、これまでに高い界面状態密度の起源を明らかにするために、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面構造に関する理論計算が数多く行われているが[18-20]、界面におけるバンド配列の起源や界面双極子との関係は未だに不明な点が多い。そこで、本研究では 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列や電荷密度などの電子状態について第一原理計算を用いて理論的に解析することにより、界面におけるバンド配列の起源や界面双極子との関係について明らかにすることを目的とする。

本論文は 5 章からなる。第 1 章「序論」では、4H-SiC の物理特性および 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における電気特性に関する研究動向について概観し、本研究の目的を示した。第 2 章「理論および計算手法」では、界面における電子状態について議論するために必要となる第一原理計算、バンドオフセット、電荷密度差および形成エネルギーについて説明する。第 3 章「4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列および双極子形成」では、第一原理計算によって得られる界面モデルの全エネルギーから界面形成エネルギーを求めることにより、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における構造安定性について議論する。さらに、界面におけるバンドオフセットおよび電荷密度差分布を算出することで、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列の起源や界面双極子との関係について明らかにする。第 4 章「バンド配列および双極子形成における界面欠陥の影響」では、界面欠陥の有力な候補の 1 つとして考えられる炭素関連欠陥について、バンドオフセットおよび電荷密度差分布を算出することにより、炭素欠陥がバンド配列および界面双極子形成に及ぼす影響について明らかにする。第 5 章「総括」では、本研究で得られた結果について総括する。



## 第2章 理論および計算手法

本研究では、「電子レベルからの計算手法」である第一原理計算を用いて、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面での局所ポテンシャルおよび電荷密度の計算結果を利用して界面におけるバンド配列や界面双極子などといった電子状態について理論的に解析する。また、界面モデルにおける全エネルギーの計算結果を利用して形成エネルギーを算出することで界面構造の安定性についても議論する。2.1 節では、第一原理計算について詳しく説明し、本研究で計算に用いるモデルのエネルギーの導出過程を述べる。また、本研究においてより精密な議論のために行なうハイブリッド密度汎関数法についても説明する。2.2 節では界面におけるバンドオフセットの導出過程を説明し、2.3 節では界面双極子を算出するための電荷密度差分布について述べる。さらに、2.4 節では界面構造の安定性を議論するための形成エネルギーについて説明する。

### 2.1 第一原理計算

第一原理計算の目的は粒子性と波動性の両方をもつ電子の結晶中での振る舞いをできる限り正確に調べることである。電子は式(2.1)に示すシュレディンガー方程式に従うことが知られている。

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

また、式(2.1)は原子単位を用いて式(2.2)のように書き直すことができる。

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

ここで、原子単位とは $m=1$ 、 $e=1$ および $\hbar=1$ となるように長さ、電荷などの単位を規格化する単位である。原子単位系は長さの基準1(a.u.)は1(a.u.)=0.529177(Å)、エネルギーの基準1(Ht.)は1(Ht.)=27.2116(eV)である。しかしながら、結晶のような多電子系では、電子の反対称性の性質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、多電子系の方程式を解くことはせずに、ある近似のもと、数値的に解く手法がとられている。多電子系における近似法は主に2つある。1つはハートリー・フォック(Hartree-Fock)法と呼ばれており、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る。ハートリー・フォック法は主に量子力学の分野で用いられている。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いう考え、エネルギーが最小となる電子密度を求めることによってシュレディンガー方程式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[21]、KohnとShamによって定式化された[21]。この手法は金属、半導体などの物質に対し用いられている。以下に本研究で用いた密度汎関数法および擬ポテンシャル法について説明する。

### 2.1.1 密度汎関数法

密度汎関数法の基礎となる「Hohenberg-Kohnの定理」は次の2つの定理からなる。

1. 縮退のない基底状態の全エネルギーは電子密度 $\rho$ の汎関数として一意的に決定される。
2. 基底状態でのエネルギー $E[\rho]$ で最小化することによって得られる。

以上の定理を基に基底状態にある多電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(2.3)、(2.4)で表される。

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U[\rho(\mathbf{r})] + [\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.3)$$

$$U[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.4)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は全電子密度で、式(2.3)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であり、最後の項が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。基底状態に電子密度は式(2.3)が最小となる条件から求められる。

次に、 $\rho(\mathbf{r})$ についての $E[\rho]$ 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

$$N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.5)$$

のもとで、

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.6)$$

である。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。

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N |\psi_i(\mathbf{r})|. \quad (2.8)$$

式(2.8)での $i$ についての和は、スピンの自由度も考慮して $\varepsilon_i$ 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(2.7)での $\psi_i(\mathbf{r})$ は1電子方程式の固有関数を表し、 $\varepsilon_i$ は固有値を表す。有効1電子ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は、



$$\begin{aligned}
V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\
&= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}),
\end{aligned} \tag{2.9}$$

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

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \tag{2.10}$$

であり、交換相関ポテンシャルと呼ばれる。

以上のように、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。この一連の式(2.7)から式(2.10)はKohn-Sham方程式と呼ばれる。

Kohn-Sham方程式により多電子問題を有効1電子問題に書き換えることができたが、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  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  は定まらないままである。しかし、これらの正式な表式を得ること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。そこで空間的に電子密度が変動していても、その変動がゆるやかであって、局所的に位置  $\mathbf{r}$  の近辺ではその点の電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  と同じ電子密度をもつような電子ガスとみなすことができるものと近似する。この近似は局所密度近似(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  $E_{\text{xc}}[\rho]$  は電子密度の様な電子ガスの粒子当たりの交換相関エネルギー  $E_{\text{xc}}[\rho]$  を使い、 $\rho$  に  $\rho(\mathbf{r})$  を代入して、

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

で評価できる。したがって、式(2.10)で与えられる交換相関ポテンシャル  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  は

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

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単に  $\rho$  についての微分操作に置き換えることができる。このように実際の局所密度近似を用いた計算では、 $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$  が分かればよいということになる。交換相関エネルギー  $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$  の具体的な表式を与えるために、交換相関エネルギーを交換部分  $\varepsilon_{\text{x}}(\rho)$  と相関部分  $\varepsilon_{\text{c}}(\rho)$  に分けると次式が得られる。

$$\varepsilon_{\text{xc}}(\rho) = \varepsilon_{\text{x}}(\rho) + \varepsilon_{\text{c}}(\rho). \tag{2.13}$$

この分割に従って、交換相関ポテンシャル  $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  も、

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = v_{\text{x}}(\mathbf{r}) + v_{\text{c}}(\mathbf{r}). \tag{2.14}$$

のように分割する。交換部分  $\varepsilon_{\text{x}}(\rho)$  は、

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

で与えられる。ただし、ここではスピン分極をしていない場合を仮定している。したがって、交換ポテンシャル $v_x(\mathbf{r})$ は、式(2.11)に式(2.13)および式(2.14)を用いて、

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

となる。

一方、相関部分 $\varepsilon_c(\rho)$ については、多くの局所密度関数に対する計算に対しては、CeperleyとAlderによる量子モンテカルロ法に基づく計算結果を解析的にフィットしたものが用いられている[22,23]。本研究においてもこれを用いる。Perdew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個の電子に占める球の半径であり、

$$\frac{4\pi}{3} (r_s)^3 = \frac{1}{\rho}, \quad (2.18)$$

で定義される。パラメータ $\gamma$ 、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ の値を表2.1に示す。さらに、式(2.12)～式(2.14)を用いることにより、相関ポテンシャル $v_c(\mathbf{r})$ は次式で表される。

$$v_c(\mathbf{r}) = \left\{ \rho \left( 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_c(\rho) \right\}_{\rho=\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.19)$$

高い電子密度の極限( $r_s > 0$ 、 $r_s \approx 0$ )において $\varepsilon_c(\rho)$ は、

$$\varepsilon_c(\rho) = A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, \quad (2.20)$$

であり、このときの相関ポテンシャル $v_c(\mathbf{r})$

$$v_c(\mathbf{r}) = A \ln r_s + \left( B - \frac{1}{3} A \right) + \frac{2}{3} C r_s \ln r_s + \frac{1}{3} (2D - C) r_s, \quad (2.21)$$

である。パラメータ $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ を表2.1に示す。

近年では、さらに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法(GGA法)と呼ぶ。GGA法では交換相関エネルギーは、

$$E_{xc}[\rho, \nabla \rho(\mathbf{r})] \approx \int f(\rho, \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.22)$$

のように電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ とその密度勾配 $d\rho/d\mathbf{r}$ の汎関数として表される。この近似では、一様電子ガスでない場合の交換相関項も扱うことができるので、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、Perdew、Burke および Emzerhof が提案し、研究者らに頭文字と発表年から PBE96 と呼ばれる GGA 法を用いた[24,25]。

表2.1 一様な電子ガスに対してのCeperley-Alderによる量子モンテカルロ計算結果から得られたフィッティングパラメータ[22]。

パラメータ	値
$\gamma$	-0.1423
$\beta_1$	1.0529
$\beta_2$	0.3334
$A$	0.0311
$B$	-0.048
$C$	0.0020
$D$	-0.0116

### 2.1.2 擬ポテンシャル法

基底関数としては様々なものが使われており、その違いにより平面波基底法、OPW(Orthogonal Plane Wave)法、APW(Augmentend Plane Wave)法、グリーン関数法などがある。外場ポテンシャルとしては、全電子ポテンシャルと擬ポテンシャルの2種類に分けられる。本研究で扱うような動的過程を含めた半導体表面を扱う場合には、平面波基底法と擬ポテンシャルの組み合わせを用いることが多い。本研究においてもこれを採用する。平面波展開された基底はブロッホの定理を満たす。基底を平面波で展開すると波動関数 $\psi_j(\mathbf{r})$ は

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}], \quad (2.23)$$

である。ここで、 $C_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ 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。

次に、擬ポテンシャルについて説明する。擬ポテンシャルとは、原子核とイオン芯をひとまとめに考えた擬原子と価電子の相互作用ポテンシャルである。擬ポテンシャルを用いる動機は、激しく振動する内殻状態の波動関数を平面波展開する場合、非常に多くの平面波が必要になるためである。内殻にある電子状態は、結晶であっても孤立原子であってもほとんど変わらない。実際に固体の性質を決めているのは電子全体ではなく価電子である。初期の擬ポテンシャルは、実験データを利用するなど半経験的なものであったが、Hamannらによって提案された擬ポテンシャルが実験を使わない非経験的なGeの擬ポテンシャルであった[26]。この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。ノルム保存擬ポテンシャルは内殻の外の領域 $r > r_c$  ( $r_c$ は内殻領域の半径)では価電子状態の真の波動関数に一致し、 $r < r_c$ では節(node)をもたない波動関数を与える。また、有効1電子ポテンシャルを求めたとき、 $r < r_c$ の領域では真のポテンシャルに一致しなければならない。そのためには、 $r < r_c$ での擬波動関数 $\psi_{ps}(\mathbf{r})$ のノルムが真の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ のノルムと一致していることが静電ポテンシャルを正しく与えるには必要である。したがって、ノルム保存擬ポテンシャルは次の

条件を満足しなければならない。

1. 価電子状態の波動関数が  $r < r_c$  で節をもたない。
2.  $r < r_c$  では  $\psi_{ps}(\mathbf{r}) = \psi_t(\mathbf{r})$ 。
3. ノルム保存の条件  $\int_{r < r_c} d^3\mathbf{r} |\psi_{ps}(\mathbf{r})|^2 = \int_{r < r_c} d^3\mathbf{r} |\psi_t(\mathbf{r})|^2$

しかしながら、B、C、N および O といった第二周期の元素では  $2s$ 、 $2p$  軌道は、また遷移金属元素などでは  $d$  や  $f$  軌道が価電子軌道として現れるが、これらの価電子軌道における電子は原子核周辺に強く局在しているために平面波基底では非常に高い周波数成分まで必要となり、計算量が膨大となる。そこで、ノルム保存の条件を厳格に適用しないことによって、高い周波数成分を必要としない擬ポテンシャルが利用されている。この擬ポテンシャルは超ソフト擬ポテンシャルと呼ばれている。本研究では、Si、C、O および H のポテンシャルについてノルム保存擬ポテンシャルを使用する[27,28]。

### 2.1.3 ハイブリッド密度汎関数法

本研究では、一般化勾配近似(GGA)[24]を用いた従来の第一原理計算に加えて、ハイブリッド密度汎関数法[29]を用いたより精密な計算を行う。ハイブリッド密度汎関数法は、Hartree-Fock 方程式に現れる交換項と GGA による交換相関汎関数を適当な割合で足し合わせる手法で、半導体のバンドギャップをはじめとする様々な物性値の予測において GGA よりも高い定量性をもつことから近年大きな注目を集めている[29-31]。特に、本研究で採用した PBE0 汎関数は Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)交換エネルギーと Hartree-Fock 交換エネルギーを 3 対 1 比で完全な PBE 相関エネルギーと共に混合したもので、次のように表される。

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (2.24)$$

ここで、 $E_x^{HF}$  は Hartree-Fock の正確な交換汎関数、 $E_x^{PBE}$  は PBE 交換汎関数および  $E_c^{PBE}$  は PBE 相関汎関数である。Hartree-Fock の正確な交換汎関数  $E_x^{HF}$  は次式のように表される。

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.25)$$

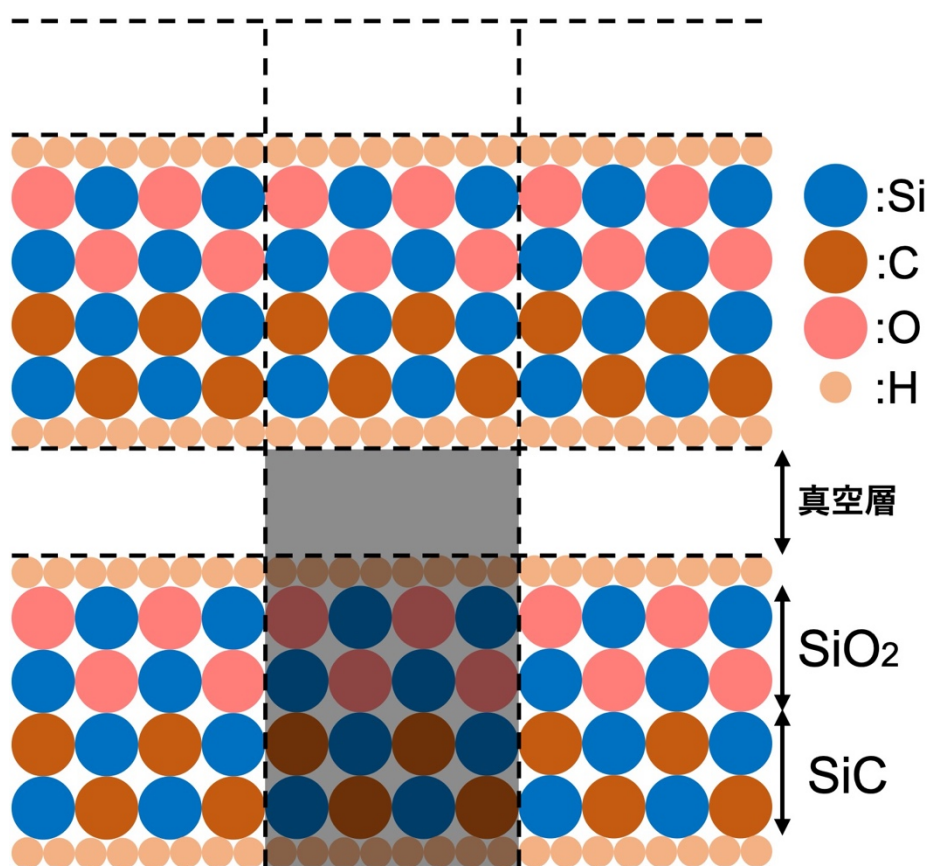


図 2.1 周期スラブモデルの模式図。灰色の影の範囲は 1 ユニットセルを表している。

#### 2.1.4 界面を含む系を扱うためのモデル

界面を含む系の電子状態計算では、バルク結晶の場合と異なり、垂直方向に関しての並進対称性が破れている。そのため、この方向に対してブロッホの定理が使えない。これを回避するためのモデルとして周期スラブ模型(Repeated-slab model)が使われている。周期スラブ模型は薄膜模型とも呼ばれ、界面平行方向に関しては周期性をもった無限系のブロッホの定理を用いる。垂直方向に関しては、数層の無限に広い格子面を重ねた十分な膜厚のスラブを垂直方向にある程度の距離を置いて、つまり真空層を挟んで配置することにより、界面方向に仮想的な周期性を課す。このようにすることにより、界面垂直方向にもブロッホの定理が適用できるようになり、界面構造の最適化計算やバンド構造の計算が可能となる。

半導体界面に周期スラブ模型を用いる場合は、周期スラブ模型の下端を水素原子で終端する手段がある。これは上端および下端を仮想的なバルクとして取り扱うことができ、計算時間の短縮にもつながる。具体的には、図2.1に上端および下端を水素原子で終端させたスラブモデルの模式図を示す。図2.1における灰色の影の領域がユニットセルを表しており、周期的境界条件を用いている。

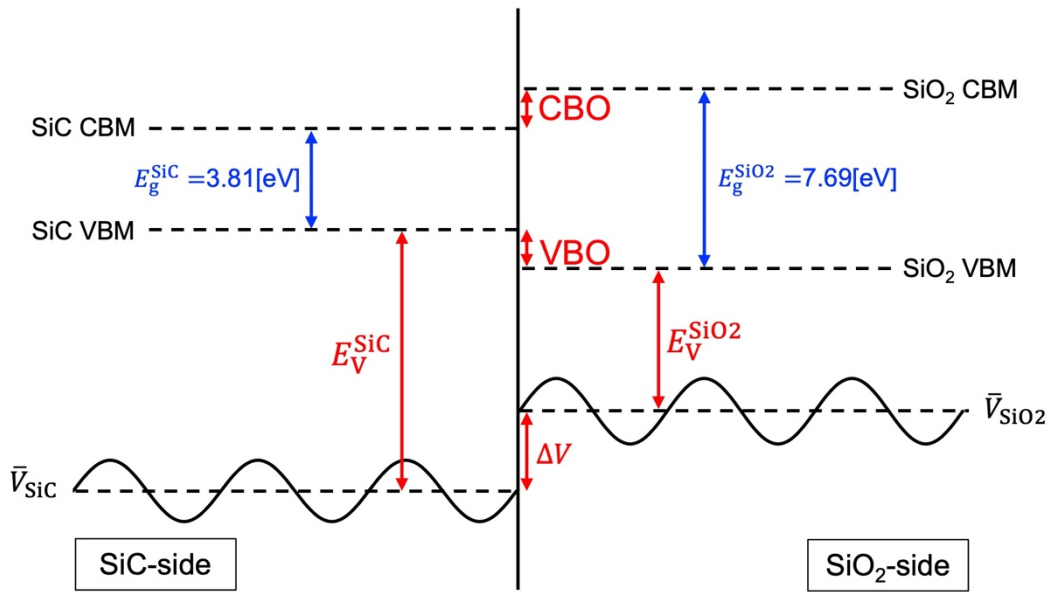


図 2.2 SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンドオフセットの算出方法を表した模式図。

## 2.2 バンドオフセット

界面におけるバンドオフセットは、界面両側の半導体のエネルギー状態間のエネルギー差、つまり界面でバルクのバンドがどう整列するかを表す量であり、デバイスの信頼性を議論するうえで重要な指標である。バンドオフセットの算出は、一般的な手法である平均化局所ポテンシャルのエネルギー差を用いて行う[32]。図 2.2 は界面におけるバンドオフセットの算出方法を表した模式図である。価電子帯オフセット(VBO)は次のように定義できる。

$$\text{VBO} = (E_V^{\text{SiC}} - E_V^{\text{SiO}_2}) - \Delta V, \quad (2.24)$$

ここで、 $E_V^{\text{SiC}}$ と $E_V^{\text{SiO}_2}$ はそれぞれ対応する局所ポテンシャルに対するバルク 4H-SiC および SiO<sub>2</sub> の価電子帯の最大値(VBM)である。これらの値は、ハイブリッド密度汎関数法によりそれぞれ独立したバルク計算から得られたものである。また、 $\Delta V$ は 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面を含むスラブモデルにおける平均化された 4H-SiC および SiO<sub>2</sub> の局所ポテンシャルの差である。伝導帯オフセット(CBO)は次のように定義できる。

$$\text{CBO} = (E_g^{\text{SiO}_2} - E_g^{\text{SiC}}) - \text{VBO}, \quad (2.25)$$

ここで、 $E_g^{\text{SiC}}$ と $E_g^{\text{SiO}_2}$ はそれぞれハイブリッド密度汎関数法により計算されたバルク 4H-SiC と SiO<sub>2</sub> のバンドギャップ(それぞれ 3.81 および 7.69 eV)である。

## 2.3 電荷密度差分布

界面における双極子形成を評価するために、電荷密度差 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ を算出する。ここで、 $\Delta\rho(\mathbf{r})$



は

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{SiC/SiO}_2}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{SiC}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{SiO}_2}(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

で求められる。 $\rho_{\text{SiC/SiO}_2}(\mathbf{r})$ は4H-SiC/SiO<sub>2</sub>界面を含むスラブモデルの電荷密度であり、 $\rho_{\text{SiC}}(\mathbf{r})$ および $\rho_{\text{SiO}_2}(\mathbf{r})$ はそれぞれ4H-SiC領域およびSiO<sub>2</sub>領域のスラブモデルの電荷密度である。 $\rho_{\text{SiC}}(\mathbf{r})$ は4H-SiC/SiO<sub>2</sub>界面を含むスラブモデルのSiO<sub>2</sub>領域に属するSi、OおよびH原子を除いたモデルにおいて得られる電荷密度であり、 $\rho_{\text{SiO}_2}(\mathbf{r})$ は4H-SiC/SiO<sub>2</sub>界面を含むスラブモデルのSiC領域に属するSi、CおよびH原子を除いたモデルにおいて得られる電荷密度である。また、 $\rho_{\text{SiC}}$ および $\rho_{\text{SiO}_2}$ を得るためのスラブモデルの原子座標は $\rho_{\text{SiC/SiO}_2}$ を得るための原子座標と同じとする。

## 2.4 形成エネルギー

4H-SiC/SiO<sub>2</sub>界面における様々な界面構造および界面欠陥の構造安定性について形成エネルギー $E_f$ を用いて検討することができる。 $E_f$ は以下の式で定義されている。

$$E_f = \frac{1}{A_{\text{int}}} [E_{\text{tot}} - E_{\text{ref}} - n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}} - n_{\text{C}}\mu_{\text{C}} - n_{\text{O}}\mu_{\text{O}}], \quad (2.27)$$

ここで、 $E_{\text{total}}$ および $E_{\text{ref}}$ は第一原理計算によって算出した4H-SiC/SiO<sub>2</sub>界面における全エネルギーおよび基準とする界面(Si面ではSi-O界面、C面ではC-O界面およびm面ではC-O界面)の全エネルギーとする。また、 $A_{\text{int}}$ は4H-SiC/SiO<sub>2</sub>界面の断面積、 $n_i$ および $\mu_i$ は $E_{\text{ref}}$ から見た $E_{\text{total}}$ に含まれる原子数およびそれらの化学ポテンシャルである。式(2.27)において $E_f$ は $\mu_{\text{Si}}$ 、 $\mu_{\text{C}}$ および $\mu_{\text{O}}$ の3変数で表されるが、結晶内部での平衡性から $\mu_{\text{Si}}$ 、 $\mu_{\text{C}}$ および $\mu_{\text{O}}$ は独立ではなく、

$$\mu_{\text{Si}} + 2\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{bulk}}, \quad (2.28)$$

$$\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{O}} = \mu_{\text{CO}}, \quad (2.29)$$

という関係が成り立つ。ここで、 $\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{bulk}}$ はクリストバライト構造をもつバルクにおけるSiO<sub>2</sub>単位格子あたりの化学ポテンシャルであり、第一原理計算で求めたクリストバライト構造をもつSiO<sub>2</sub>バルクにおける1分子あたりの全エネルギーを用いる。また、 $\mu_{\text{CO}}$ はCO分子の化学ポテンシャルであり、第一原理計算で求めたCO分子の全エネルギーを用いる。式(2.28)および(2.29)を用いると式(2.27)から $\mu_{\text{Si}}$ および $\mu_{\text{C}}$ を消去することができ、 $\mu_{\text{O}}$ の1変数関数として形成エネルギーを記述することができる。ここで、O原子が単体として析出、CO分子として脱離しないために、Oの化学ポテンシャルに束縛条件を課す必要がある。本研究では、Oの化学ポテンシャルの上限(O-rich)を

$$\mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{CO}} - \mu_{\text{C}}^{\text{bulk}}, \quad (2.30)$$

と定義する。ここで、 $\mu_{\text{C}}^{\text{bulk}}$ は C 単位格子あたりの化学ポテンシャルであり、第一原理計算で求めた C バルクにおける 1 原子あたりの全エネルギーを用いる。また、O の化学ポテンシャルの下限(O-poor)を

$$\frac{1}{2}(\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}) \leq \mu_{\text{O}}, \quad (2.31)$$

と定義する。ここで、 $\mu_{\text{Si}}^{\text{bulk}}$ は Si 単位格子あたりの化学ポテンシャルであり、第一原理計算で求めた Si バルクにおける 1 原子あたりの全エネルギーを用いる。

### 第3章 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列および双極子形成

本章では、電子デバイスを作製する際に用いられる(0001)Si 面、(000 $\bar{1}$ )C 面および(1 $\bar{1}$ 00)m 面での 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列および双極子形成について議論する。3.1 節では、本研究で検討する 4H-SiC の基板面方位や界面における化学結合が異なる様々な 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面モデル[33-39]について説明し、それらのモデルを用いた計算結果について 3.2 節以降で議論する。3.2 節では、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における各面方位ごとの構造安定性について界面形成エネルギーを用いて議論する。3.3 節では 3.1 節で示す様々な 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における伝導帯および価電子帯オフセットを算出する。3.2 節で議論する構造安定性の検討結果にもとづき伝導帯オフセットの面方位依存性を評価し、XPS の測定結果と比較することで、計算結果の妥当性を検証する。3.4 節では、3.1 節で示す様々な 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における電荷密度差分布の評価を行う。電荷密度差分布よりそれぞれの化学結合で形成される界面双極子の大きさを見積り、3.3 節で求める伝導帯オフセットの結果と比較することでバンド配列と界面双極子の関係を明らかにする。

#### 3.1 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面モデル

4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面構造とバンド配列との関係を明らかにするために、4H-SiC の基板面方位や界面における化学結合が異なる様々なモデル[33-39]を検討する。図 3.1 は本研究で検討する 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における界面原子構造を示す。図 3.1(a)、3.1(b)および 3.1(c)はそれぞれ Si 面、C 面および m 面における界面における化学結合の異なる界面原子構造を示す。図 3.1(a)に示す Si 面では Si-O 結合と Si-Si 結合が考慮され、図 3.1(b)に示す C 面では C-O 結合と C-Si 結合が考慮され、図 3.1(c)に示す m 面では C-O 結合と Si-O 結合からなる界面および C-Si 結合と Si-O 結合からなる界面が考慮されている。なお、SiO<sub>2</sub> 酸化膜に内在する欠陥や界面の SiC 領域に存在する欠陥[4,18-20]はこれらの界面構造には含まれていない。

図 3.2 は第一原理計算に用いた 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるスラブモデルを示す。図 3.2(a)および 3.2(b)に示す Si 面および C 面におけるスラブモデルでは 4H-SiC が 10 原子層、クリストバライト構造をもつ SiO<sub>2</sub> が 4 分子層および真空層が 10 Å からなる( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )周期スラブモデルを採用する。図 3.2(c)に示す m 面におけるスラブモデルでは 4H-SiC が 15 原子層、クリストバライト構造をもつ SiO<sub>2</sub> が 4 分子層および真空層が 10 Å からなる( $1 \times \sqrt{3}$ )周期スラブモデルを採用する。また、SiO<sub>2</sub> 酸化膜の原子配置の影響を検討するために、クリストバライト構造に加えてアモルファス SiO<sub>2</sub> を採用している(図 3.2(d)-(f))。アモルファス SiO<sub>2</sub> の原子配置は分子動力学シミュレーターである LAMMPS を用いて反応力場により求めたものである[40,41]。

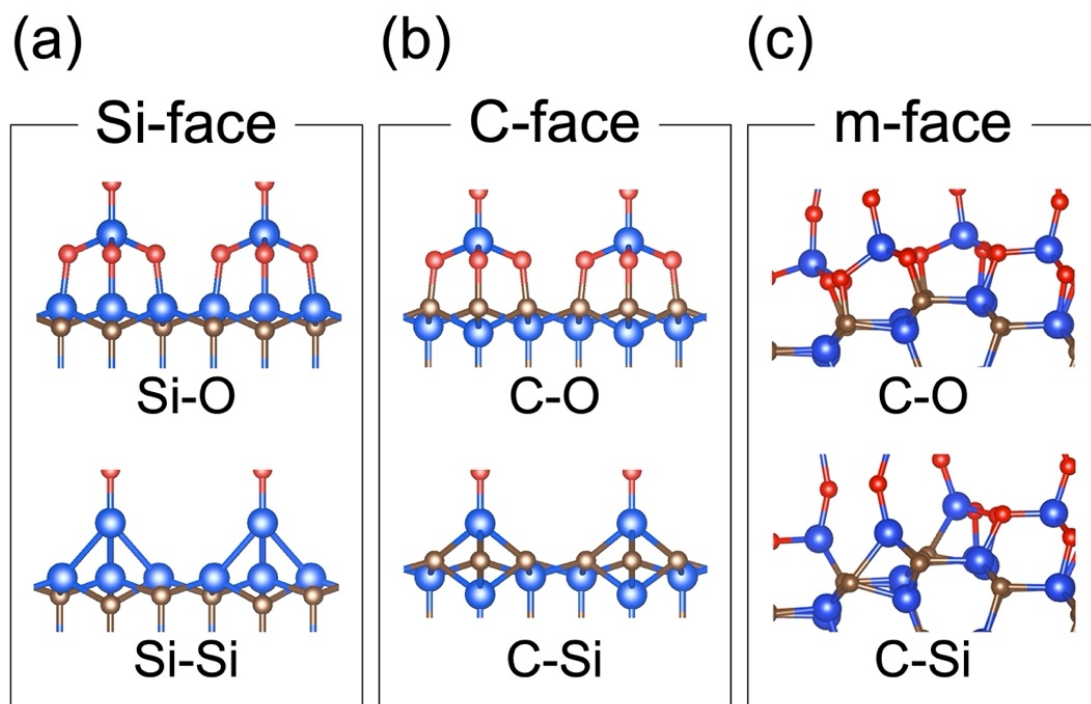


図 3.1 (a) Si 面(b) C 面および(c) m 面 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における界面原子構造の模式図。青色、茶色および赤色の球は Si、C および O 原子を表している。また、図中の Si-O、Si-Si、C-O および C-Si は界面を構成する化学結合の原子種を表している。

## 3.2 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー

3.1 節で述べた様々な 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における構造安定性について、2.4 節の手法により算出した界面形成エネルギー $E_f$ を導入することにより議論する。図 3.3 は SiO<sub>2</sub> 酸化膜にクリストバライト構造を採用したときの Si 面 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_0$ の関数として示した図である。図 3.3 より、4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面では広い化学ポテンシャル $\mu_0$ の範囲において Si-O 結合からなる界面が Si-Si 結合からなる界面に比べて安定となっている。このことは、Si-Si 結合に比べて Si-O 結合の結合エネルギーが大きいことに起因するものだと考えられる。図 3.4 は SiO<sub>2</sub> 酸化膜にクリストバライト構造を採用したときの C 面 4H-SiC(000 $\bar{1}$ )/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_0$ の関数として示した図である。図 3.4 より、4H-SiC(000 $\bar{1}$ )/SiO<sub>2</sub> 界面では化学ポテンシャル $\mu_0$ に依存して安定となる界面構造が変化しており、広い化学ポテンシャル $\mu_0$ の範囲において C-Si 結合からなる界面が C-O 結合からなる界面に比べて安定となっている。X 線光電子分光(XPS)による測定[7]によると 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面において C-O 結合の O-1s シグナルが観測されないことがわかっており、界面における C-O 結合が C-O 分離として脱離するため不安定な界面構造になっていることが考えられる。図 3.5 は SiO<sub>2</sub> 酸化膜にクリストバライト構造を採用したときの m 面 4H-SiC(1 $\bar{1}$ 00)/SiO<sub>2</sub> 界

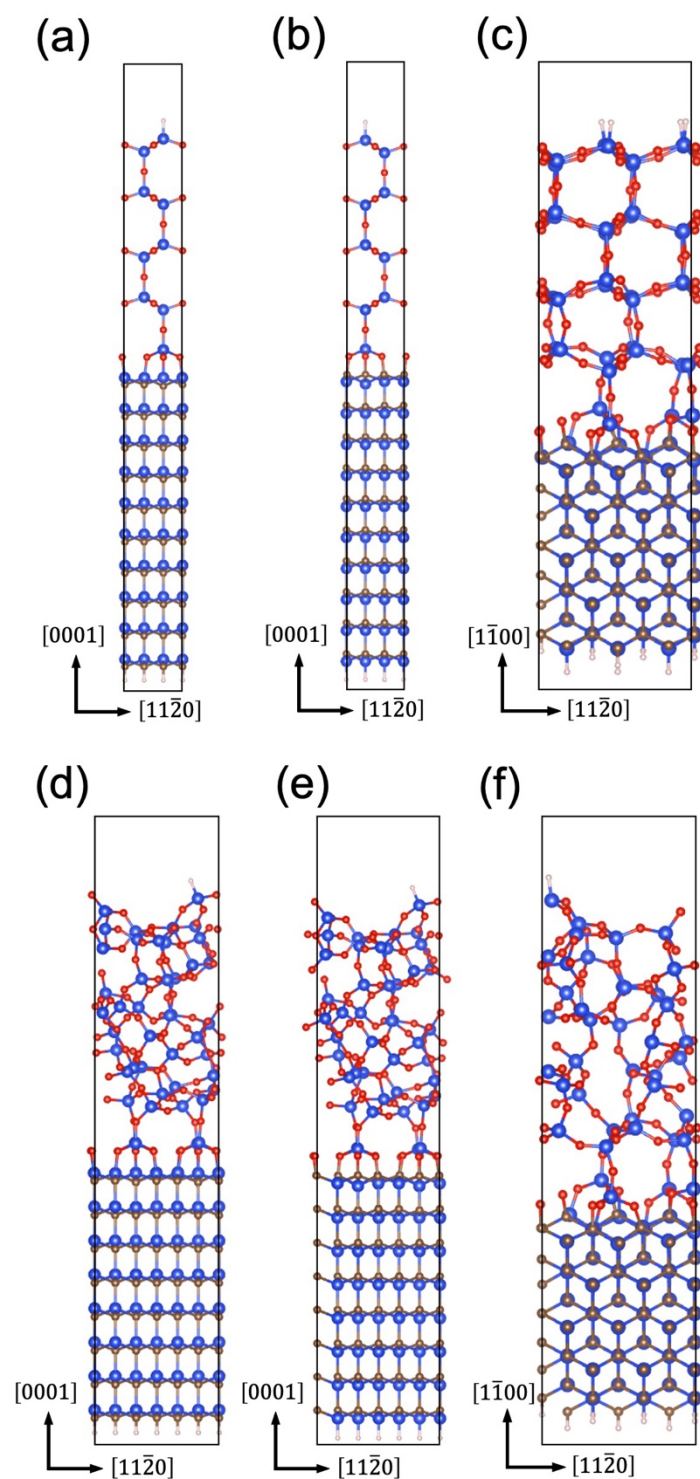


図 3.2 酸化膜にクリストバライト構造 SiO<sub>2</sub>をもつ(a) Si 面(b) C 面および(c) m 面における 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面のスラブモデルの断面図。および、酸化膜にアモルファス SiO<sub>2</sub>をもつ(d) Si 面(e) C 面および(f) m 面における 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面のスラブモデルの断面図。青色、茶色、赤色および肌色の球は Si、C、O および H 原子を表している。

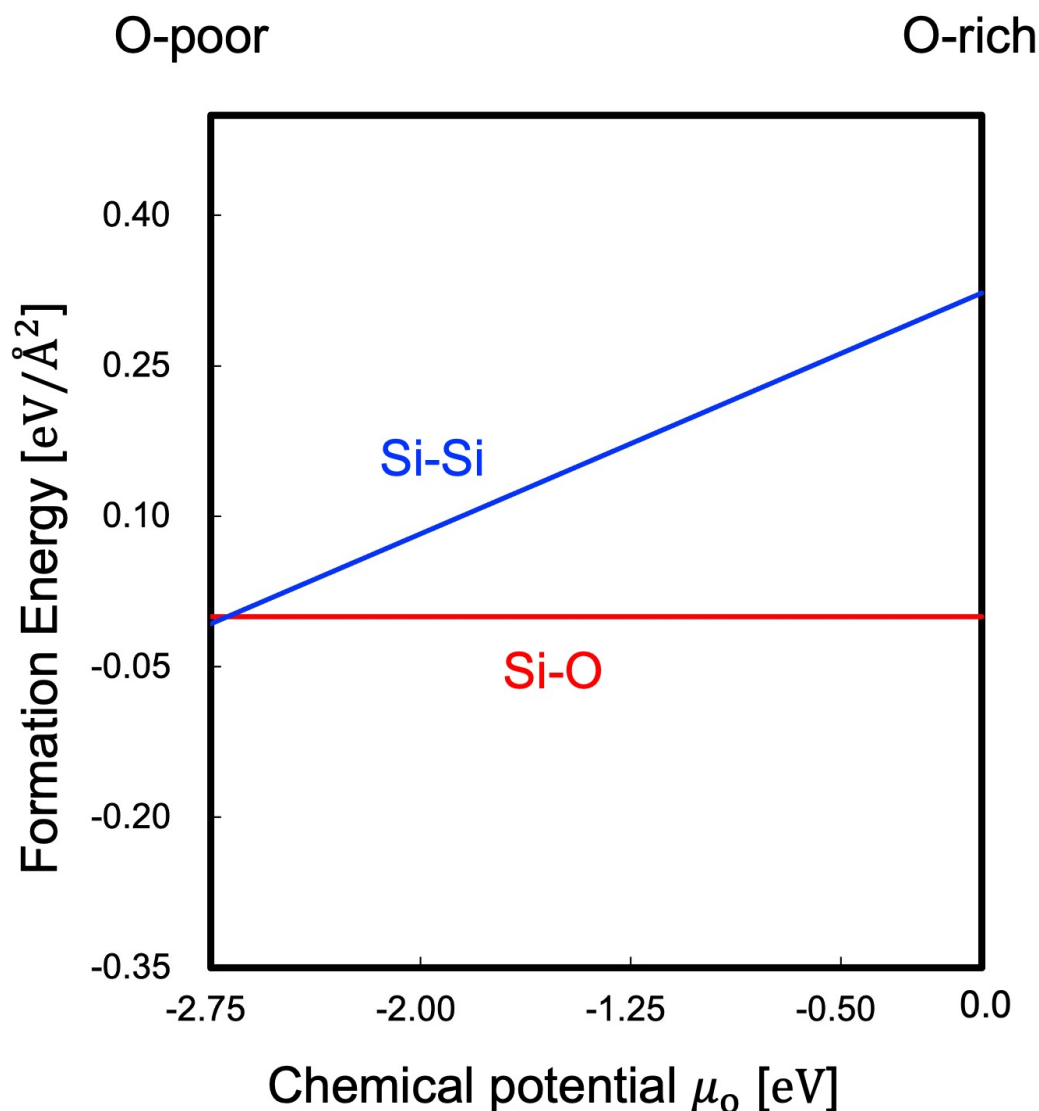


図 3.3 Si 面 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_0$ の関数として示した図。SiO<sub>2</sub> 酸化膜にはクリストバライト構造を採用している。

面における界面形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_0$ の関数として示した図である。図 3.5 より、4H-SiC(1 $\bar{1}$ 00)/SiO<sub>2</sub> 界面では化学ポテンシャル $\mu_0$ に依存して安定となる界面構造が変化しており、広い化学ポテンシャル $\mu_0$ の範囲において C-Si および Si-O 結合からなる界面が C-O および Si-O 結合からなる界面に比べて安定となっている。これは、4H-SiC(000 $\bar{1}$ )/SiO<sub>2</sub> 界面と同様に界面における C-O 結合が C-O 分子として脱離することに起因するものだと考えられる。図 3.6 は SiO<sub>2</sub> 酸化膜にアモルファス SiO<sub>2</sub>を採用したときの Si 面 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_0$ の関数として示した図である。図 3.6 より、4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面では広い化学ポテンシャル $\mu_0$ の



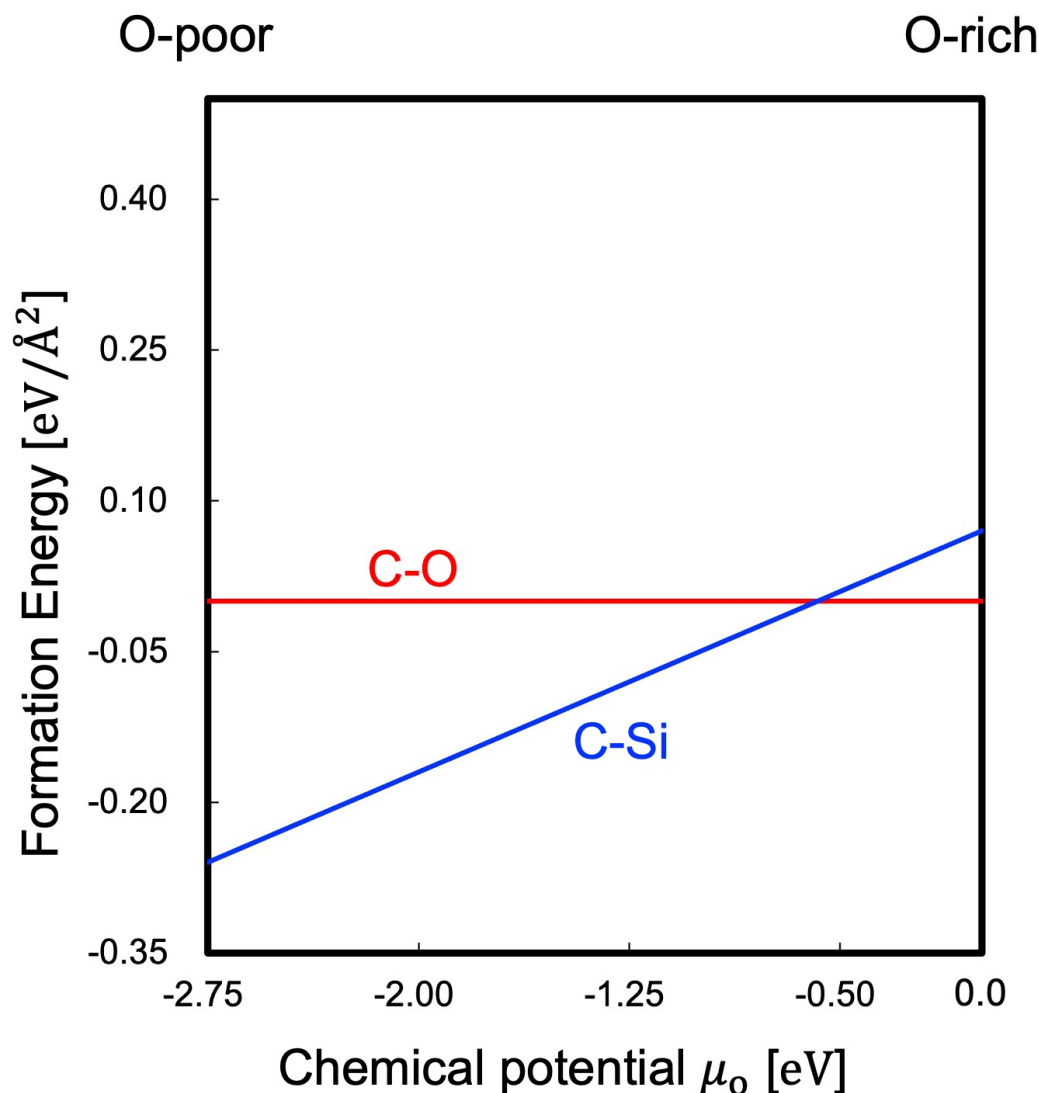


図 3.4 C 面 4H-SiC(000 $\bar{1}$ )/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_0$ の関数として示した図。SiO<sub>2</sub> 酸化膜にはクリストバライト構造を採用している。

範囲において Si-O 結合からなる界面が Si-Si 結合からなる界面に比べて安定となっている。このことは、Si-Si 結合に比べて Si-O 結合の結合エネルギーが大きいことに起因するものだと考えられる。また、図 3.6 に示す Si-Si 結合の安定性は図 3.3 と同様の傾向を示しており、界面の構造安定性に対するアモルファス SiO<sub>2</sub> の影響は小さいものと考えられる。図 3.7 は SiO<sub>2</sub> 酸化膜にアモルファス SiO<sub>2</sub> を採用したときの C 面 4H-SiC(000 $\bar{1}$ )/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_0$ の関数として示した図である。図 3.7 より、4H-SiC(000 $\bar{1}$ )/SiO<sub>2</sub> 界面では化学ポテンシャル $\mu_0$ に依存して安定となる界面構造が変化しており、広い化学ポテンシャル $\mu_0$ の範囲において C-Si 結合からなる界面が C-O 結合からなる

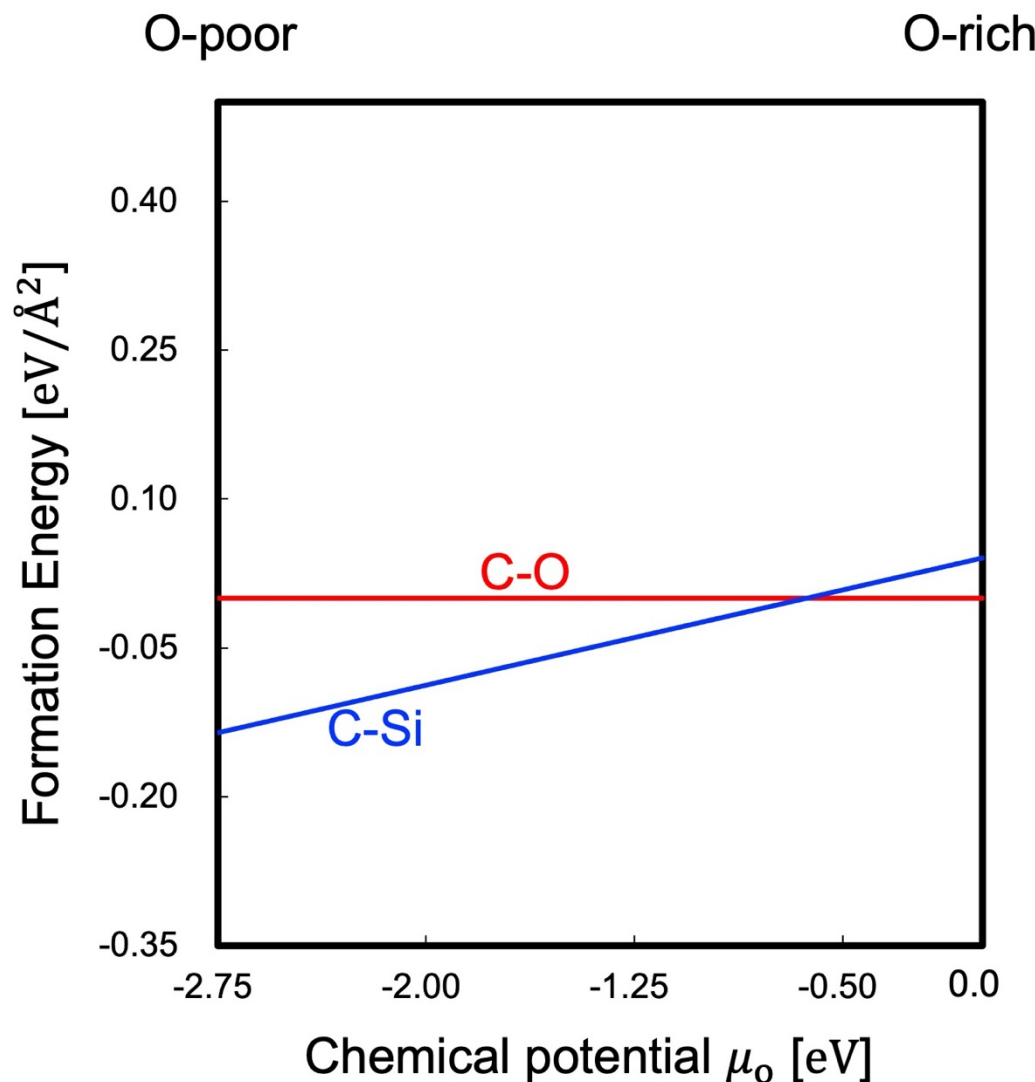


図 3.5 m 面 4H-SiC(1100)/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_O$ の関数として示した図。SiO<sub>2</sub> 酸化膜にはクリストバライト構造を採用している。

界面に比べて安定となっている。このことは、界面における C-O 結合が C-O 分子として脱離することに起因するものだと考えられる。また、図 3.7 に示す C-Si 結合の安定性は図 3.4 と同様の傾向を示しており、界面の構造安定性に対するアモルファス SiO<sub>2</sub> の影響は小さいものと考えられる。図 3.8 は SiO<sub>2</sub> 酸化膜にアモルファス SiO<sub>2</sub> を採用したときの m 面 4H-SiC(1100)/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_O$ の関数として示した図である。図 3.8 より、4H-SiC(1100)/SiO<sub>2</sub> 界面では化学ポテンシャル $\mu_O$ に依存して安定となる界面構造が変化しており、広い化学ポテンシャル $\mu_O$ の範囲において C-Si 結合からなる界面が C-O 結合からなる界面に比べて安定となっている。このことは、界面における C-O 結合が C-O 分子として脱離することに起因するものだと考えられる。また、図 3.8

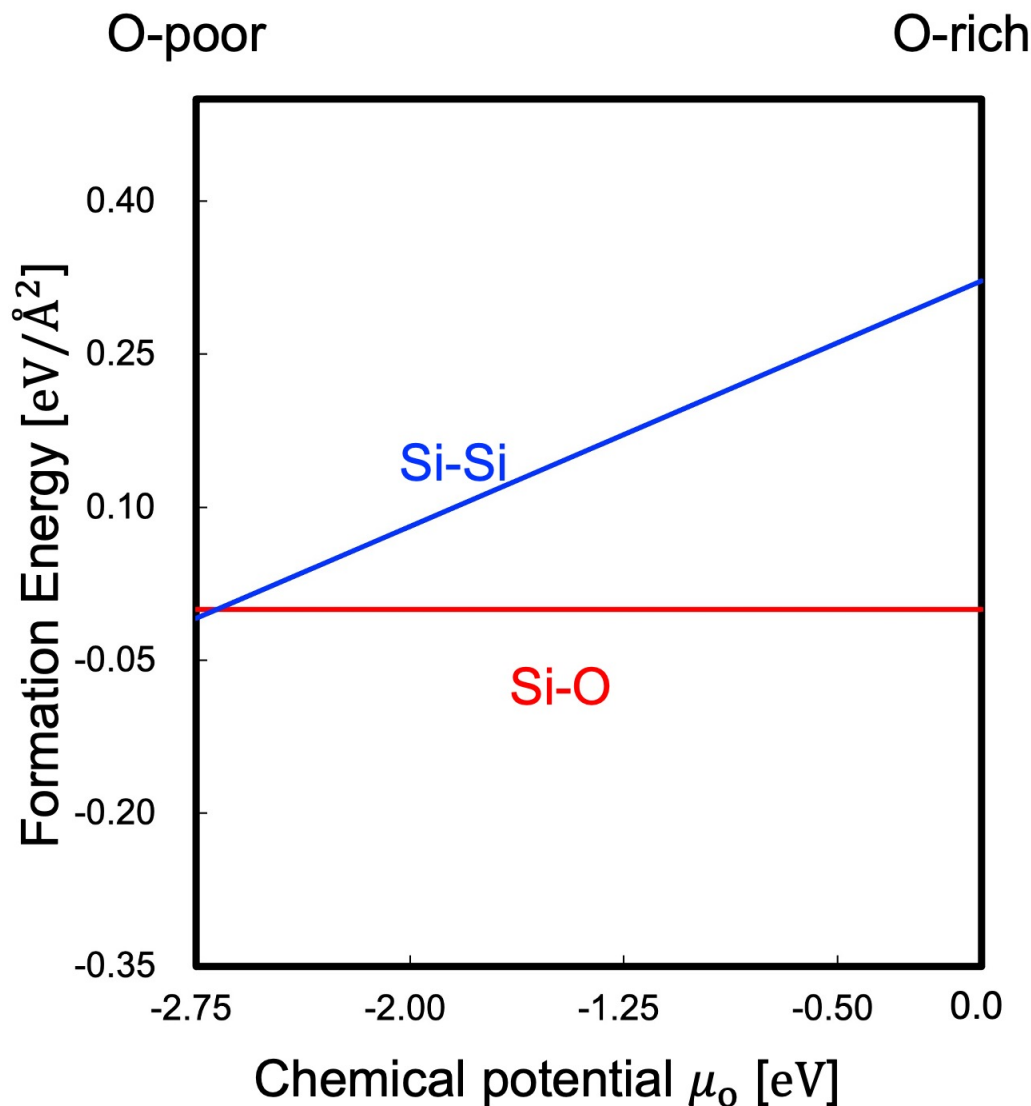


図 3.6 Si 面 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_0$ の関数として示した図。SiO<sub>2</sub> 酸化膜にはアモルファス SiO<sub>2</sub> を採用している。

に示す C-Si 結合の安定性は図 3.5 と同様の傾向を示しており、界面の構造安定性に対するアモルファス SiO<sub>2</sub> の影響は小さいものと考えられる。以上の結果から、図 3.6-3.8 にそれぞれ示すように、SiO<sub>2</sub> 酸化膜の構造が異なっても界面の構造安定性は図 3.3-3.5 と同様の傾向を示しており、SiO<sub>2</sub> 酸化膜にクリストバライト構造もしくはアモルファス SiO<sub>2</sub> のどちらを用いても界面における安定となる化学結合は変わらない。

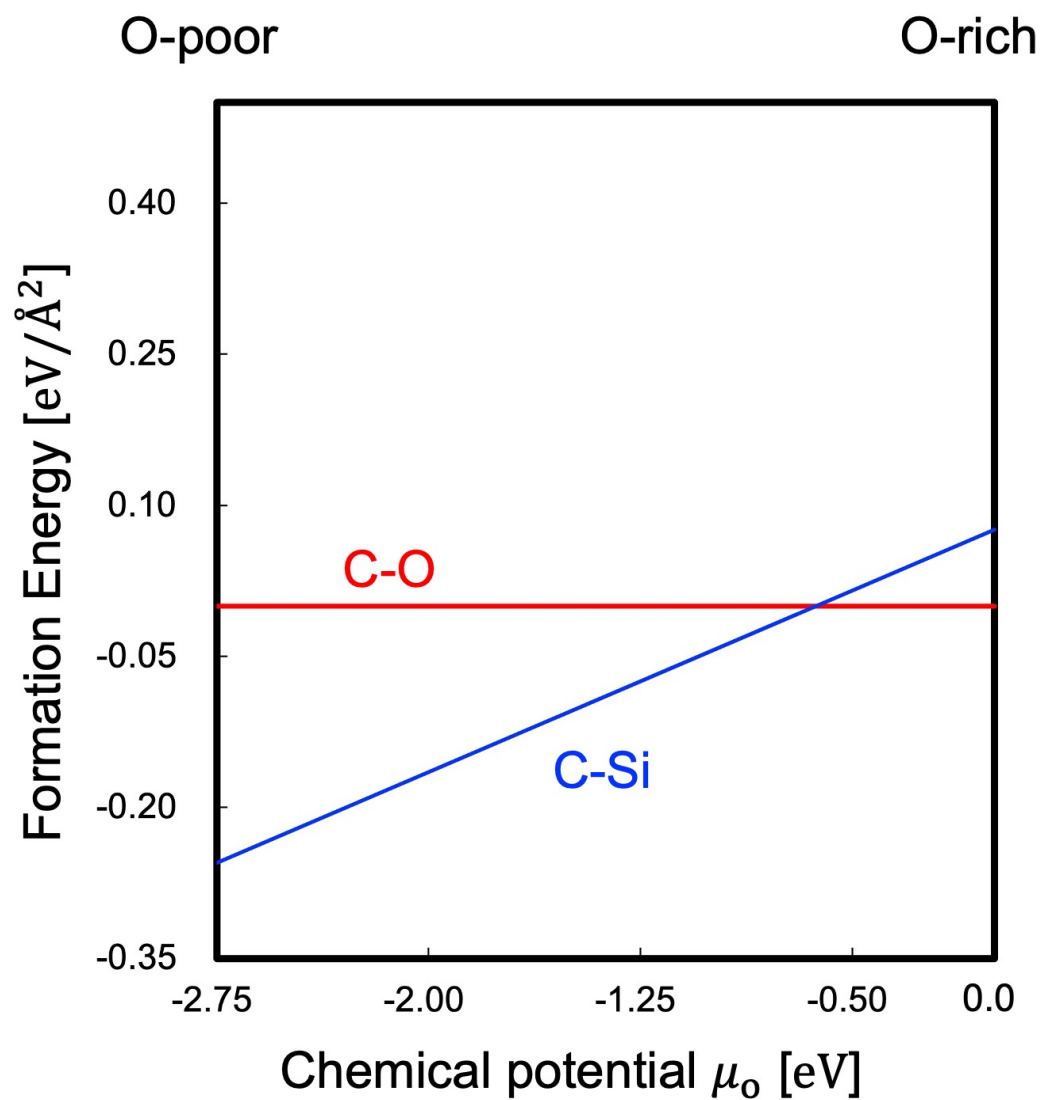


図 3.7 C 面 4H-SiC(000 $\bar{1}$ )/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー  $E_f$  を O の化学ポテンシャル  $\mu_0$  の関数として示した図。SiO<sub>2</sub> 酸化膜にはアモルファス SiO<sub>2</sub> を採用している。

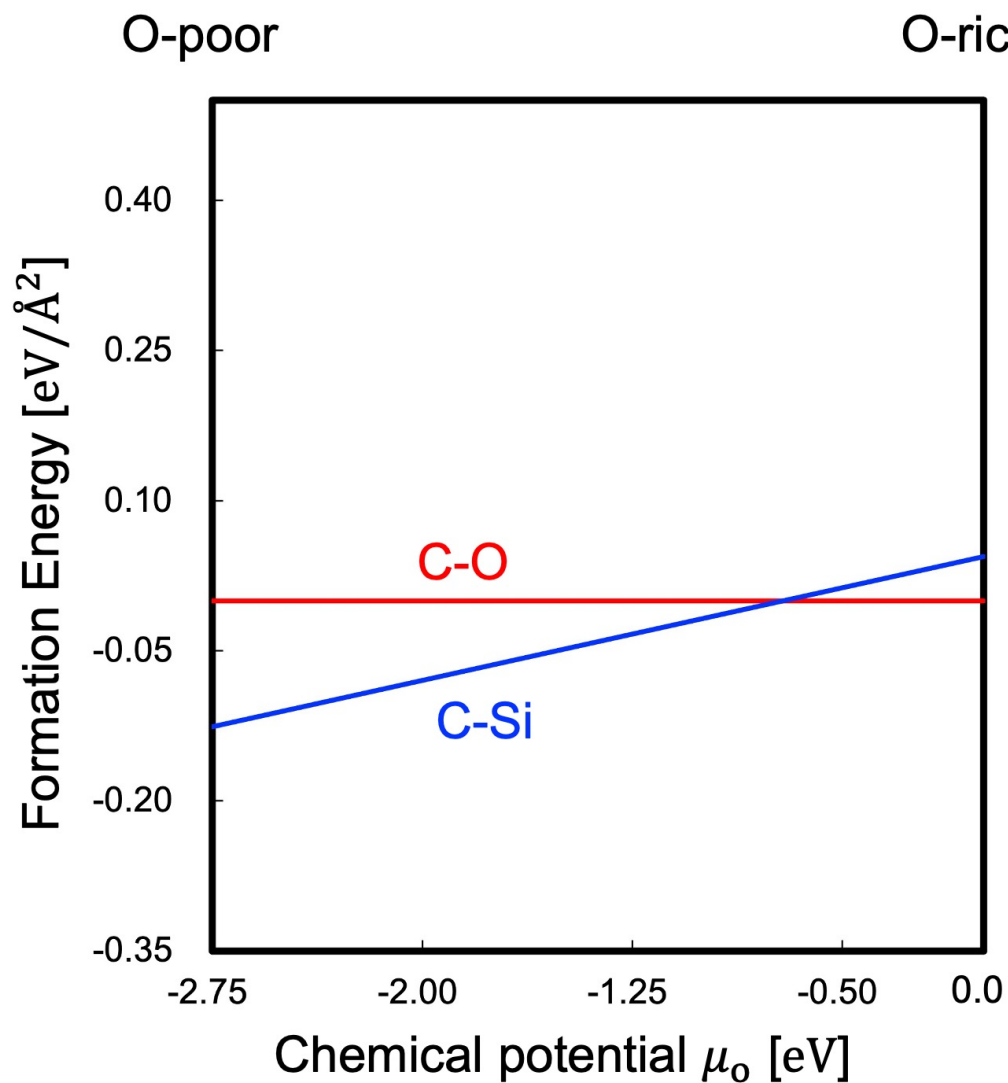


図 3.8 m 面 4H-SiC(1 $\bar{1}$ 00)/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー  $E_f$  を O の化学ポテンシャル  $\mu_0$  の関数として示した図。SiO<sub>2</sub> 酸化膜にはアモルファス SiO<sub>2</sub> を採用している。

### 3.3 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンドオフセット

2.2 節の手法により、界面におけるバンドオフセットを評価することで 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列について明らかにする。図 3.9 はハイブリッド密度汎関数法[27]により求めたそれぞれの 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面構造における平均化された 4H-SiC および SiO<sub>2</sub> の局所ポテンシャルの差 $\Delta V$ を表す。図 3.9(a)-3.9(c)に示す SiO<sub>2</sub> 酸化膜にクリストバライト構造を用いた界面では、 $\Delta V$ は界面の原子配置に依存することがわかる。また、Si-O および C-O 結合からなる界面では 4H-SiC の基板面方位に関係なく $\Delta V$ は大きな値となっている。原子配置の違いによる $\Delta V$ の差は最大で 1.25 eV であり、これによりバンドオフセットが界面の原子配置に強く影響を受けることが示唆される。これらの傾向は、図 3.9(d)-3.9(f)に示すように SiO<sub>2</sub> 酸化膜にアモルファス SiO<sub>2</sub> を用いた場合にも同様に現れている。したがって、界面の原子配置は 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面のバンドオフセットを決定するために重要であると結論づけられる。また、SiO<sub>2</sub> 酸化膜にクリストバライト構造を用いた界面の $\Delta V$ はアモルファス SiO<sub>2</sub> を用いた界面のそれよりも大きくなる傾向があることがわかる。これは、クリストバライト構造の SiO<sub>2</sub> 領域の平均ポテンシャルがアモルファス SiO<sub>2</sub> よりも 3.9 eV 大きいためである。

図 3.10 は $\Delta V$ を用いて算出した 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における伝導帯および価電子帯オフセットを示す模式図である。4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における伝導帯および価電子帯オフセットは、SiC の基板面方位や界面における化学結合などの原子配置に依存して変化することがわかる。本研究で考慮した様々な界面構造のうち、Si-O および C-Si 結合で形成される界面は、3.2 節で議論した低い形成エネルギーにより、他種の結合で形成される界面に比べて安定であると考えられる。実際、XPS では C-O 結合の O-1s シグナルが観測されないことがわかっている[7]。そこで、Si-O および C-Si 結合で形成される界面に着目すると、Si 面の Si-O 結合で形成される界面での伝導帯オフセットは C 面の C-Si 結合で形成される界面および m 面の Si-O および C-Si 結合の両方から形成される界面よりも大きいことがわかる。これらの計算結果から得られた、Si 面および C 面におけるバンドオフセットの関係性は、XPS の測定結果と定性的に一致している[7]。さらに、図 3.10 に示すようにバンドオフセットは SiO<sub>2</sub> 酸化膜の原子構造にも影響される。これは、アモルファス SiO<sub>2</sub> のバンドギャップだけでなく、図 3.9(d)-3.9(f)に示したアモルファス SiO<sub>2</sub> との界面における $\Delta V$ が小さいことが原因であると考えられる。アモルファス SiO<sub>2</sub> との界面における $\Delta V$ は、クリストバライト構造をもつ SiO<sub>2</sub> との界面における $\Delta V$ に比べて小さいため伝導帯オフセットが大きくなるが、アモルファス SiO<sub>2</sub> のバンドギャップが大きい(8.22 eV)ため、SiO<sub>2</sub> 酸化膜の原子構造が違っても伝導帯オフセットの値は類似している。



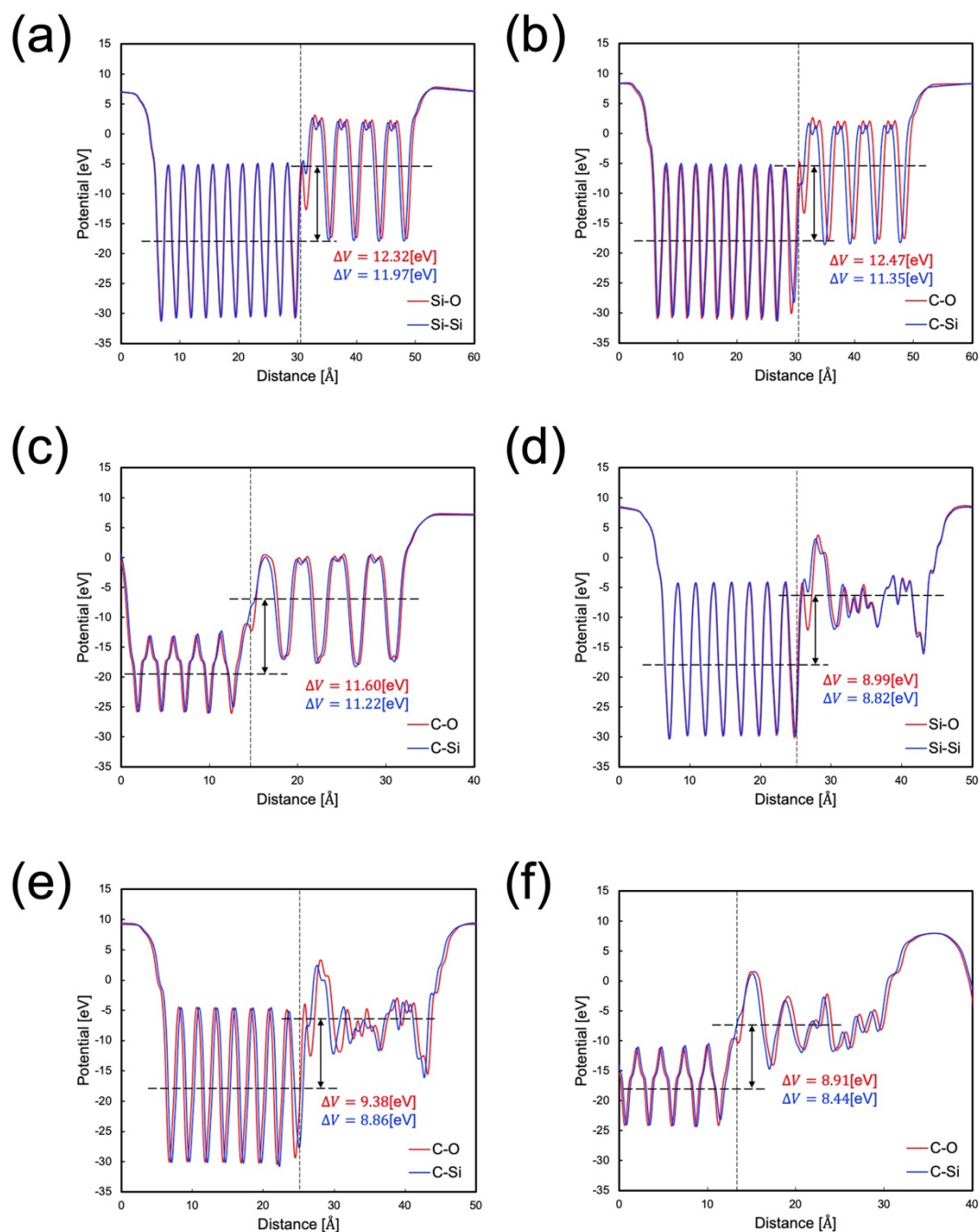


図 3.9 SiO<sub>2</sub> 酸化膜としてクリストバライト構造をもつ(a) Si 面、(b) C 面および(c) m 面 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における界面に垂直な局所ポテンシャルおよび平均化された 4H-SiC および SiO<sub>2</sub> の局所ポテンシャルの差 $\Delta V$ を示した図。および、SiO<sub>2</sub> 酸化膜としてアモルファス SiO<sub>2</sub> をもつ(d) Si 面、(e) C 面および(f) m 面 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における界面に垂直な局所ポテンシャルおよび平均化された 4H-SiC および SiO<sub>2</sub> の局所ポテンシャルの差 $\Delta V$ を示した図。図中の縦の破線は界面の位置を示し、横の破線は 4H-SiC および SiO<sub>2</sub> の局所ポテンシャルの平均を表している。

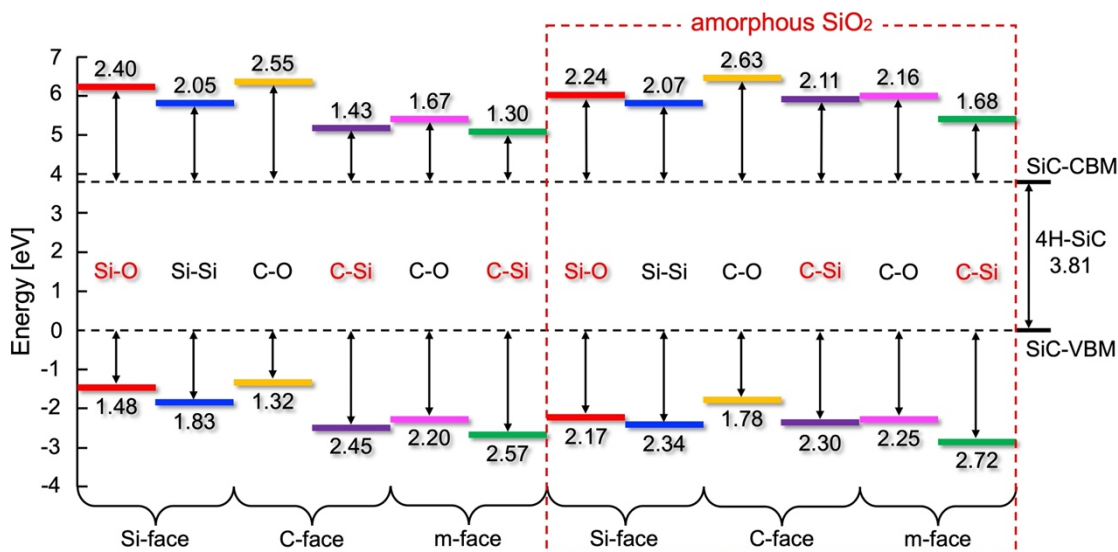


図 3.10 ハイブリッド密度汎関数法により算出した 12 種類の 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面構造におけるバンド配列の模式図。Si-O、Si-Si、C-O および C-Si は 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面において結合する原子種を示す。図中の破線は SiC の伝導帯下端および価電子帯上端を示し、上下の色付きの短いバーはそれぞれ SiO<sub>2</sub> の伝導帯下端および価電子帯上端位置を示す。

### 3.4 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における電荷密度差分布

本節では、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における電荷密度差分布の評価より、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面において形成される双極子について議論する。加えて、バンド配列に対する界面双極子の役割についても検討する。図 3.11 は 2.3 節で示した手法により算出した、SiO<sub>2</sub> 酸化膜としてクリストバライト構造を採用したときの 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における電荷密度差分布を示すものである。図 3.11 の電荷密度差の等値面からわかるように、Si-O および C-O 結合からなる界面において Si および C 原子から O 原子への大きな電荷の移動が見られる。これは、図 3.11 の [0001] 方向依存性で見られるように、界面における Si-O および C-O 結合において正負の大きな電荷分布差が発生しており、大きな双極子が形成されていることを示唆している。電荷蓄積および電荷減少の積分値およびピーク値間の距離から、界面の Si-O、Si-Si、C-O および C-Si 結合において形成される双極子(1 結合あたり)の大きさは、それぞれ  $5.31 \times 10^{-30}$ 、 $4.02 \times 10^{-30}$ 、 $5.79 \times 10^{-30}$  および  $2.74 \times 10^{-30}$  C・m と見積もることができる。図 3.12 は 3.3 節で求めた伝導帯オフセットの計算結果と見積もられた双極子の大きさとの関係を示す相関図である。図 3.12 より、界面に形成される双極子が大きくなるにつれて伝導帯オフセットの値が大きくなっており、伝導帯オフセットと双極子の大きさとの関係には正の相関があると言える。また、C 面の C-Si 結合からなる界面では形成される双極子の向きが逆であるため、伝導帯オフセットの値が大きく下がっていることがわかる。

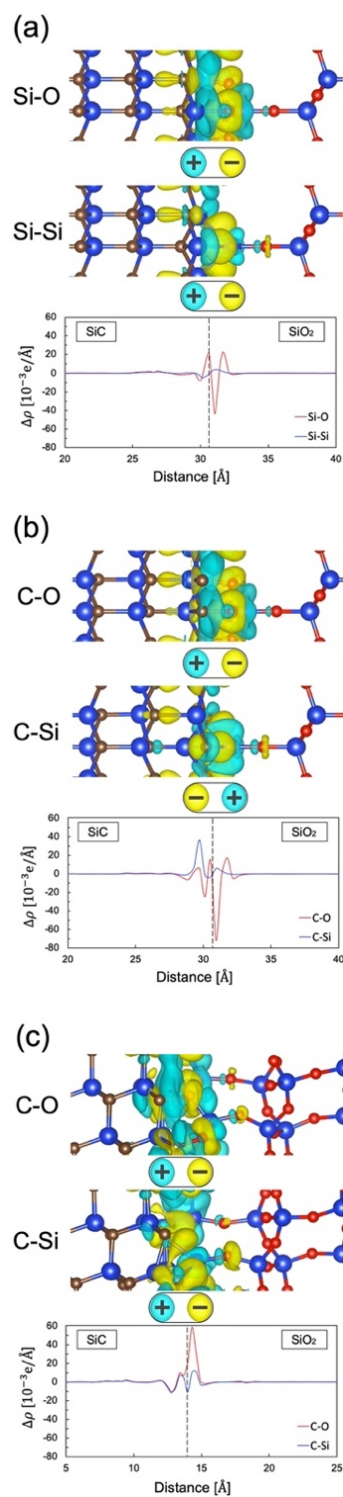


図 3.11  $\text{SiO}_2$  酸化膜としてクリストバライト構造をもつ(a) Si 面、(b) C 面および(c) m 面 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  界面における電荷密度差の等値面および面内平均値の $[0001]$ 方向依存性。電荷蓄積と電荷減少はそれぞれ黄色と青色の等値面で描かれている。図中の破線は 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  界面の位置を示している。

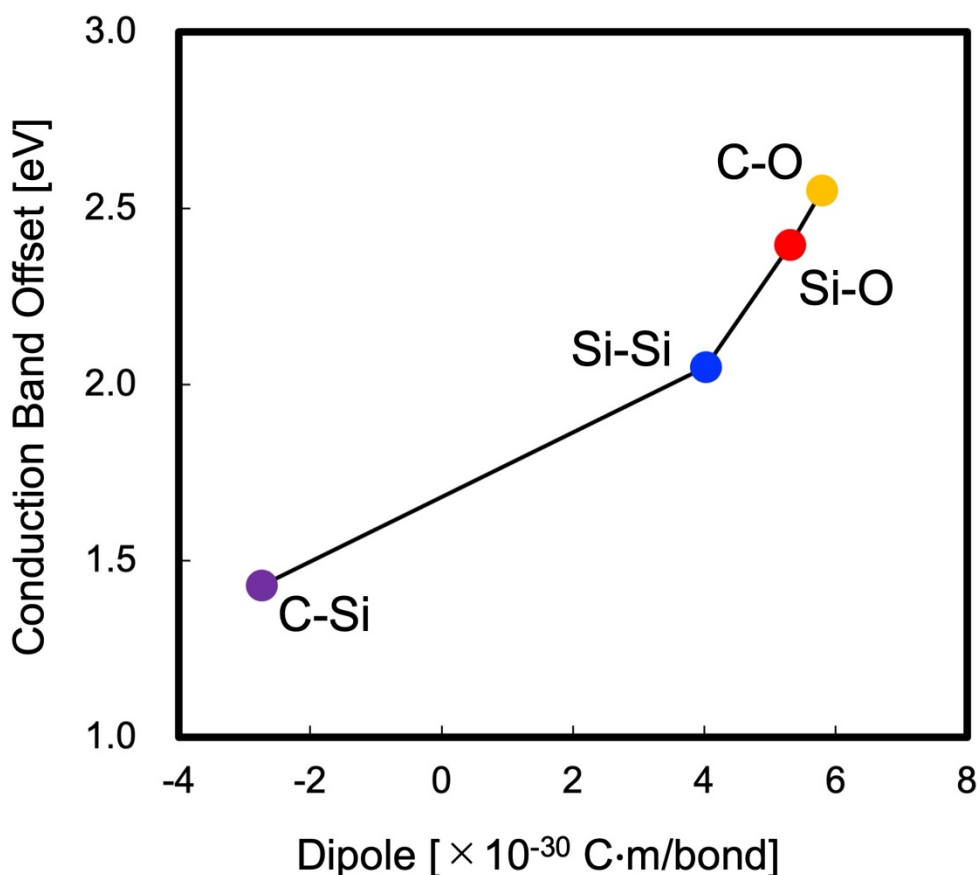


図 3.12  $\text{SiO}_2$  酸化膜としてクリストバライト構造を採用したときの 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  界面における伝導帯オフセットと双極子との関係を表す相関図。双極子の値は、単位結合あたりで形成される双極子の大きさを  $\text{SiO}_2$  側に電荷が蓄積する向きを正、SiC 側に電荷が蓄積する向きを負として表している。

図 3.13 は  $\text{SiO}_2$  酸化膜としてアモルファス  $\text{SiO}_2$  を採用したときの 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  界面における電荷密度差分布を示したものである。図 3.13 より、4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  界面では  $\text{SiO}_2$  酸化膜の原子構造に関わらず界面における化学結合に起因した双極子が形成されており、このことは電荷の移動およびその結果としての双極子形成が 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  界面における普遍的な特徴であることを示している。 $\text{SiO}_2$  酸化膜としてアモルファス  $\text{SiO}_2$  を採用したときの界面の Si-O、Si-Si、C-O および C-Si 結合において形成される双極子(1 結合あたり)の大きさは、それぞれ  $5.94 \times 10^{-30}$ 、 $4.29 \times 10^{-30}$ 、 $6.21 \times 10^{-30}$  および  $2.82 \times 10^{-30}$  C·m と見積もることができる。図 3.14 は 3.3 節で求めた伝導帯オフセットの計算結果と見積もられた双極子の大きさとの関係を示す相関図である。これらの結果より、図 3.14 に示したように  $\text{SiO}_2$  酸化膜としてクリストバライト構造を採用したとき同様に界面に形成される双極子の大きさや向きは界面におけるバンドオフセットに対応しており、界面において形成される双極子はその大きさや向きに応じて 4H-SiC の価電子帯を押し上げ(押し下げ)、結果としてバンドオフセットが決定されることが示唆される。

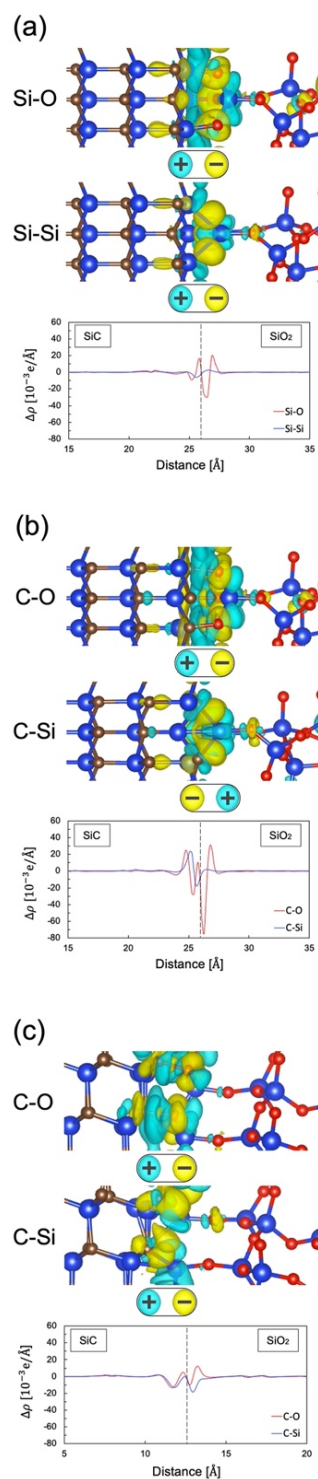


図 3.13  $\text{SiO}_2$  酸化膜としてアモルファス  $\text{SiO}_2$  をもつ (a) Si 面、(b) C 面および (c) m 面 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  界面における電荷密度差の等値面および面内平均値の [0001] 方向依存性。電荷蓄積と電荷減少はそれぞれ黄色と青色の等値面で描かれている。図中の破線は 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  界面の位置を示している。

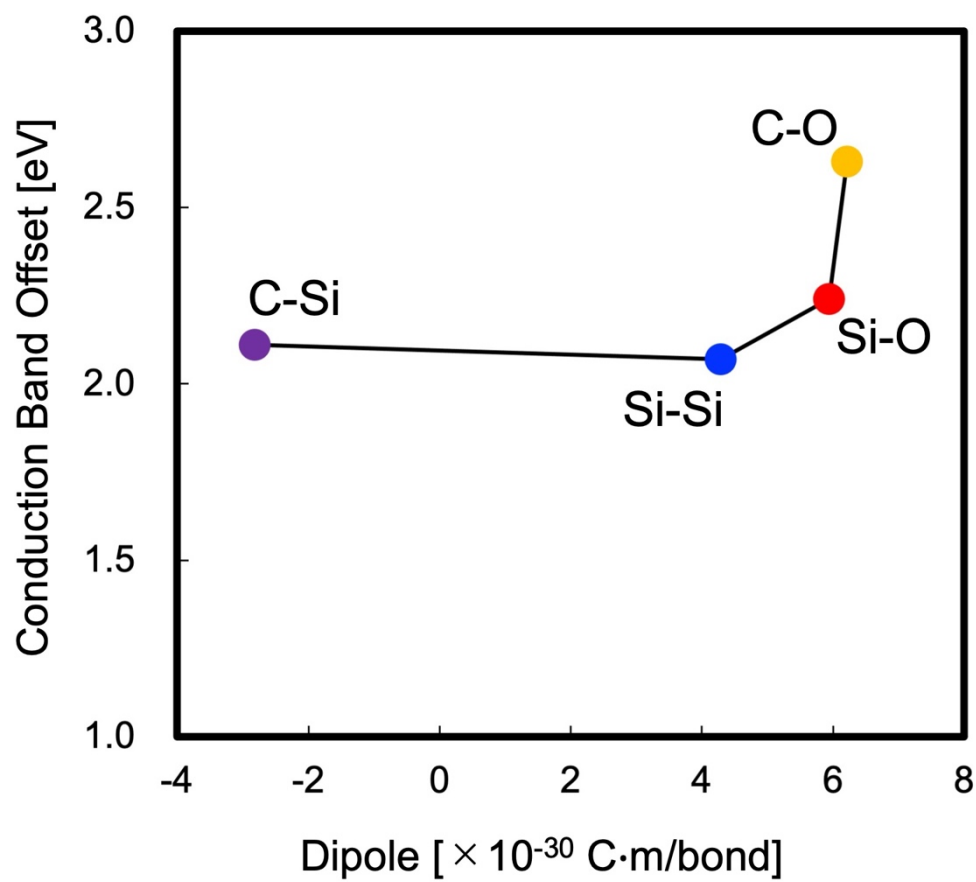


図 3.14  $\text{SiO}_2$  酸化膜としてアモルファス  $\text{SiO}_2$  を採用したときの 4H-SiC/ $\text{SiO}_2$  界面における伝導帯オフセットと双極子との関係を表す相関図。双極子の値は、単位結合あたりで形成される双極子の大きさを  $\text{SiO}_2$  側に電荷が蓄積する向きを正、SiC 側に電荷が蓄積する向きを負として表している。



## 第4章 バンド配列および双極子形成における界面欠陥の影響

第1章で述べたように、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面では熱酸化過程において大量の格子欠陥が発生することによる SiC-MOSFET のキャリア移動度の低下が課題とされている。一方で、界面に高密度の双極子散乱体を考慮することで移動度が低下することも提案されており、移動度の低下の原因として界面における双極子散乱体の存在が示唆されている[8]。本章では欠陥の有力な候補とされている炭素欠陥に注目し、炭素欠陥が Si 面 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面および 4H-SiC 領域に形成されたときのバンド配列および双極子形成に及ぼす影響について議論する。特に、炭素欠陥が移動度の低下の原因となり得る、双極子散乱体になり得るのかについて評価する。4.1 節では、4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面および 4H-SiC 領域における様々な炭素欠陥モデルを検討し、それらの形成エネルギーを 2.4 節の手法により算出することで炭素欠陥の構造安定性について議論する。4.2 および 4.3 節では、4.1 節で検討した様々な炭素欠陥におけるバンドオフセットおよび電荷密度差を算出することで、炭素欠陥がバンド配列および双極子形成に及ぼす影響について明らかにする。

### 4.1 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面における炭素欠陥の構造安定性

4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面および 4H-SiC 領域における様々な炭素欠陥モデル[18-20]を検討する。図 4.1 は本研究で検討する炭素欠陥の原子構造を示すものである。図 4.1(a)-4.1(d)は 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面における炭素欠陥を表しており、図 4.1(a)は Si-C-C-Si 結合が形成しており(以降 Si-C-C-Si と表記)、図 4.1(b)は C 原子が3つの Si 原子と結合しており(以降 Si<sub>3</sub>-C と表記)、図 4.1(c)は2つの Si 原子と結合した C 原子と O 原子と結合した C 原子で C-C 結合を形成しており(以降 Si<sub>2</sub>-C-C-O と表記)、図 4.1(d)は Si-C-C-O-Si 結合が形成している(以降 Si-C-C-O-Si と表記)。また、図 4.1(e)および 4.1(f)は 4H-SiC 領域における炭素欠陥を表しており、図 4.1(e)はバルク中の Si 原子を C 原子に置換したもので(以降 C<sub>Si</sub> と表記)、図 4.1(f)は C<sub>Si</sub> に2個の C 原子が結合したものである(以降 C<sub>Si</sub>+C<sub>split</sub> と表記)。また、第一原理計算には 4H-SiC が 10 原子層、クリストバライト構造をもつ SiO<sub>2</sub> が 4 分子層および真空層が 10 Å からなる  $2(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  周期スラブモデルを採用する。

図 4.2 は 2.4 節の手法により算出した、図 4.1 に示した様々な炭素欠陥における形成エネルギー  $E_f$  を O の化学ポテンシャル  $\mu_0$  の関数として表した図である。図 4.2 より、化学ポテンシャル  $\mu_0$  に依存して安定となる欠陥構造が変化していることがわかる。O-poor 条件下では図 4.1(a)に示す界面における Si-C-C-Si が安定となっており、O-rich 条件下では図 4.1(e)に示す SiC 領域における C<sub>Si</sub> が安定となっている。また、化学ポテンシャル  $\mu_0$  の広い範囲において図 4.1(f)に示す SiC 領域における C<sub>Si</sub>+C<sub>split</sub> が安定となっており、このことより炭素欠陥は SiC 領域に形成されやすいことが示唆される。これは、界面に炭素結合が形成されると大き

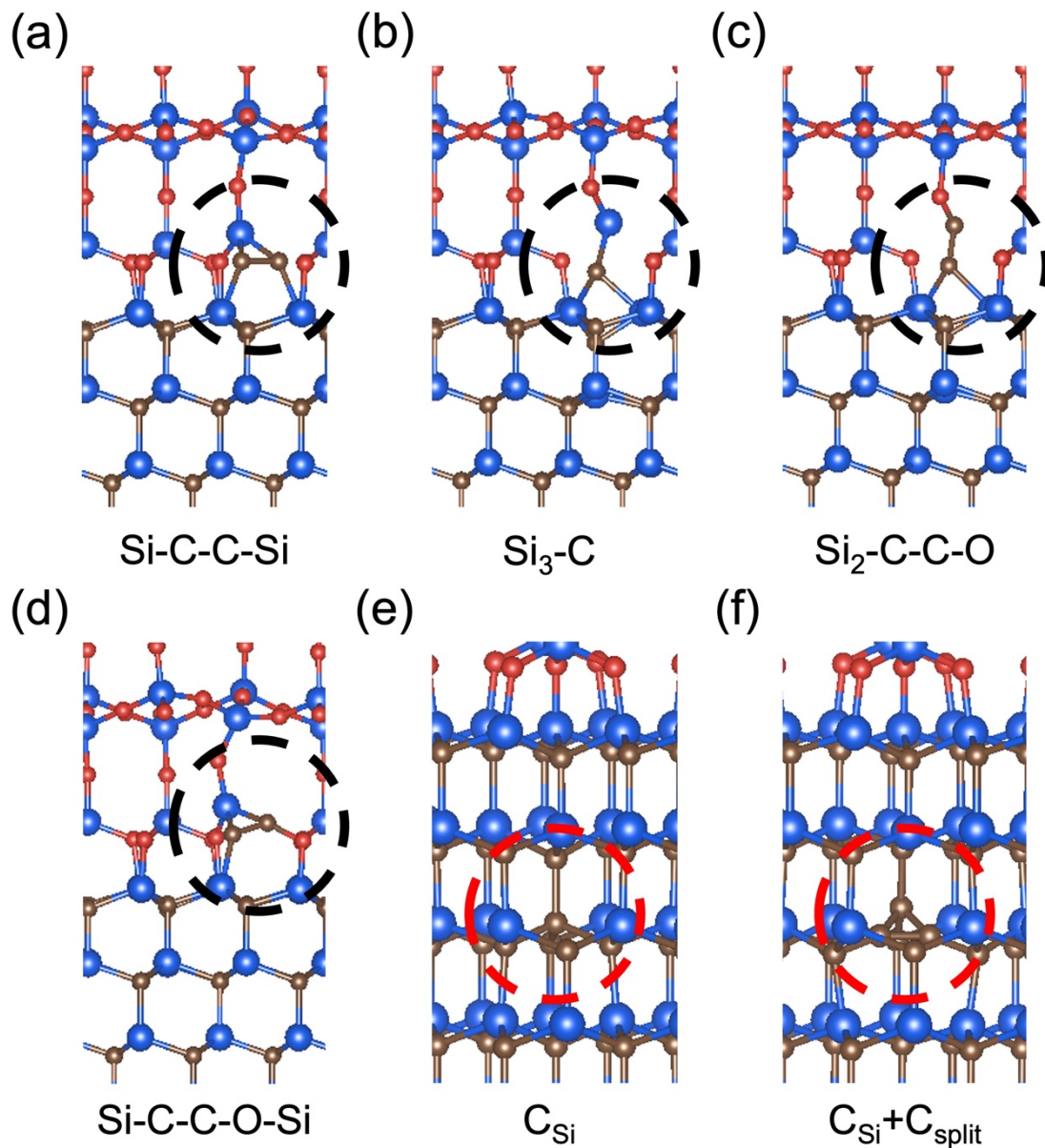


図 4.1 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面および SiC 領域における炭素欠陥の原子構造。(a)-(d)は界面においてそれぞれ (a)Si-C-C-Si 結合、(b)Si<sub>3</sub>-C 結合、(c) Si<sub>2</sub>-C-C-O 結合および(d)Si-C-C-O-Si 結合で形成される炭素欠陥。また、(e)および(f)は SiC 領域において (e)バルク中の Si 原子を C 原子に置換したもの( $\text{C}_{\text{Si}}$ と表記)、および(f) $\text{C}_{\text{Si}}$ に 2 個の C 原子を結合したもの( $\text{C}_{\text{Si}}+\text{C}_{\text{split}}$ と表記)を表している。青色、茶色および赤色の球は Si、C および O 原子を表しており。黒色もしくは赤色の波線で囲まれた部分が炭素欠陥の位置を示している。

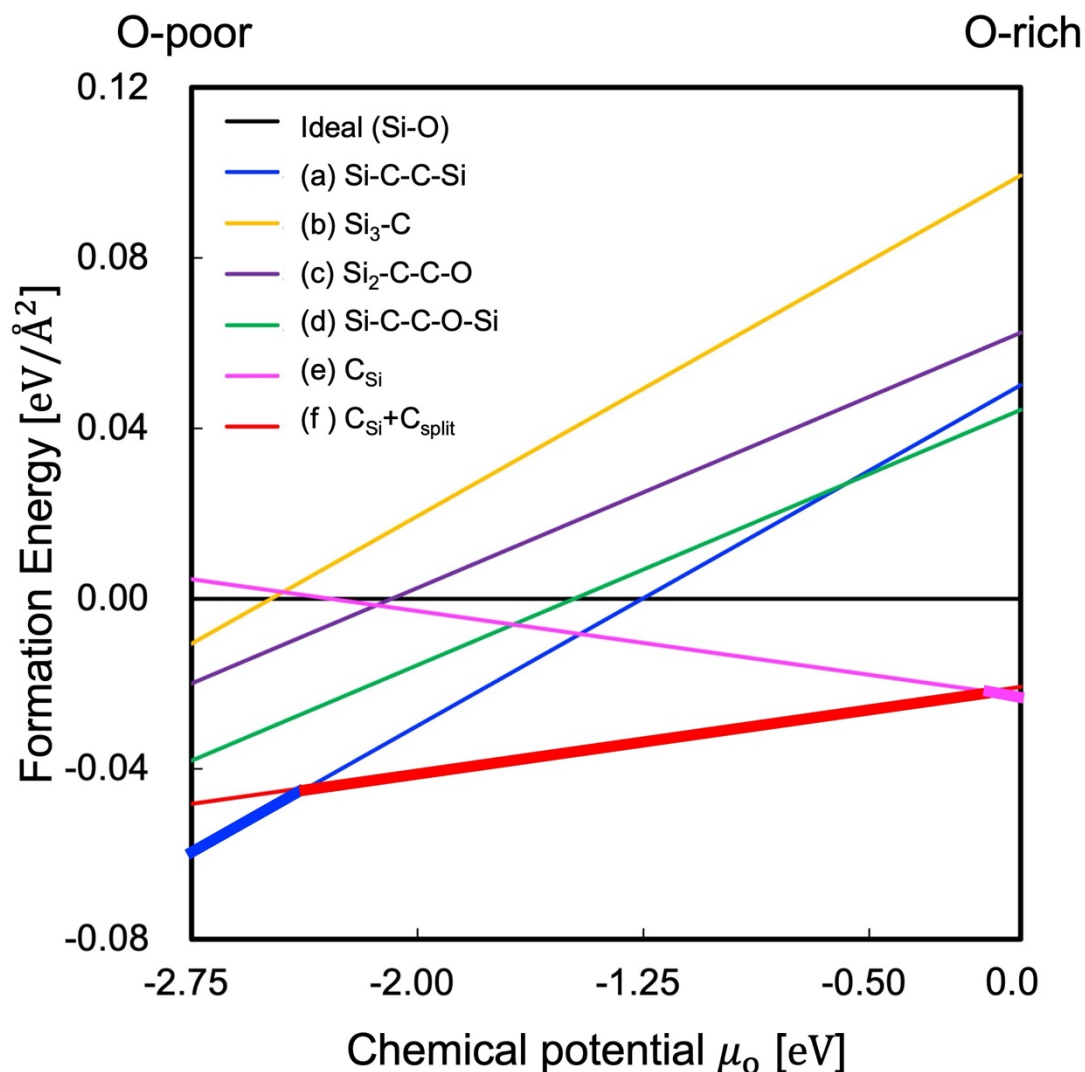


図 4.2 炭素欠陥の形成エネルギー $E_f$ を O の化学ポテンシャル $\mu_O$ の関数として示した図。

な結合エネルギーをもつ界面における Si-O 結合の数が減少するのに対し、SiC 領域に炭素結合が形成されても界面における Si-O 結合の数が変わらないことが原因として考えられる。また、C-C 結合を多く含む欠陥構造の方が安定となる傾向にあり、C-C 結合の形成によるエネルギー損失が小さいことが予測される。

## 4.2 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面における炭素欠陥のバンド配列への寄与

本節では、本研究で検討する様々な炭素欠陥モデルにおけるバンドオフセットを算出することで炭素欠陥がバンド配列に及ぼす影響について明らかにする。図 4.3 はハイブリッド密度汎関数法により求めたそれぞれの炭素欠陥モデルにおける平均化された 4H-SiC および

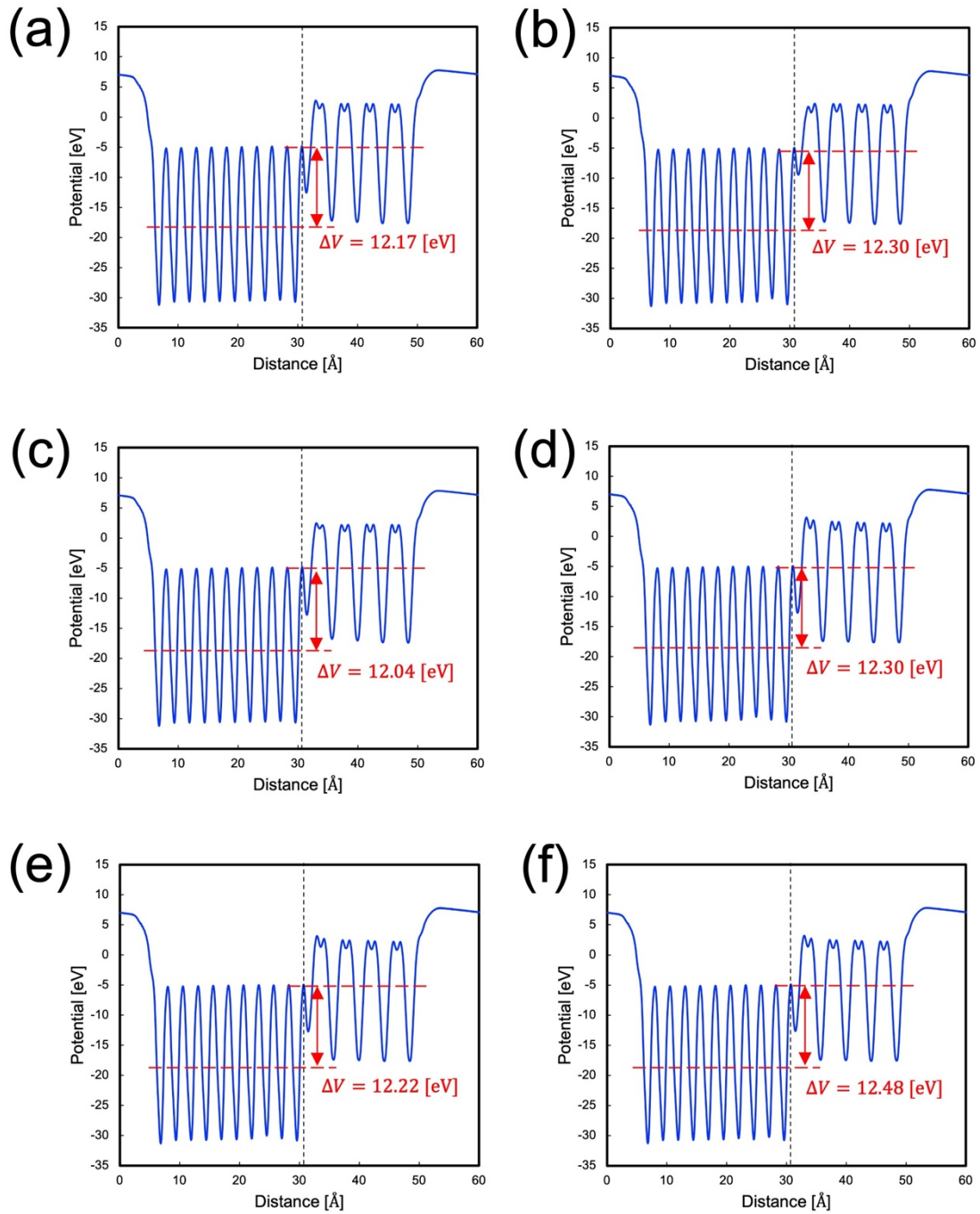


図 4.3 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面および SiC 領域における炭素欠陥 (a) Si-C-C-Si (b) Si<sub>3</sub>-C (c) Si<sub>2</sub>-C-C-O (d) Si-C-C-O-Si (e) C<sub>Si</sub> および (f) C<sub>Si</sub>+C<sub>split</sub> における界面に垂直な局所ポテンシャルおよび平均化された 4H-SiC および SiO<sub>2</sub> の局所ポテンシャルの差  $\Delta V$  を示した図。図中の黒の破線は界面の位置を示し、赤の破線は 4H-SiC および SiO<sub>2</sub> の局所ポテンシャルの平均を表している。

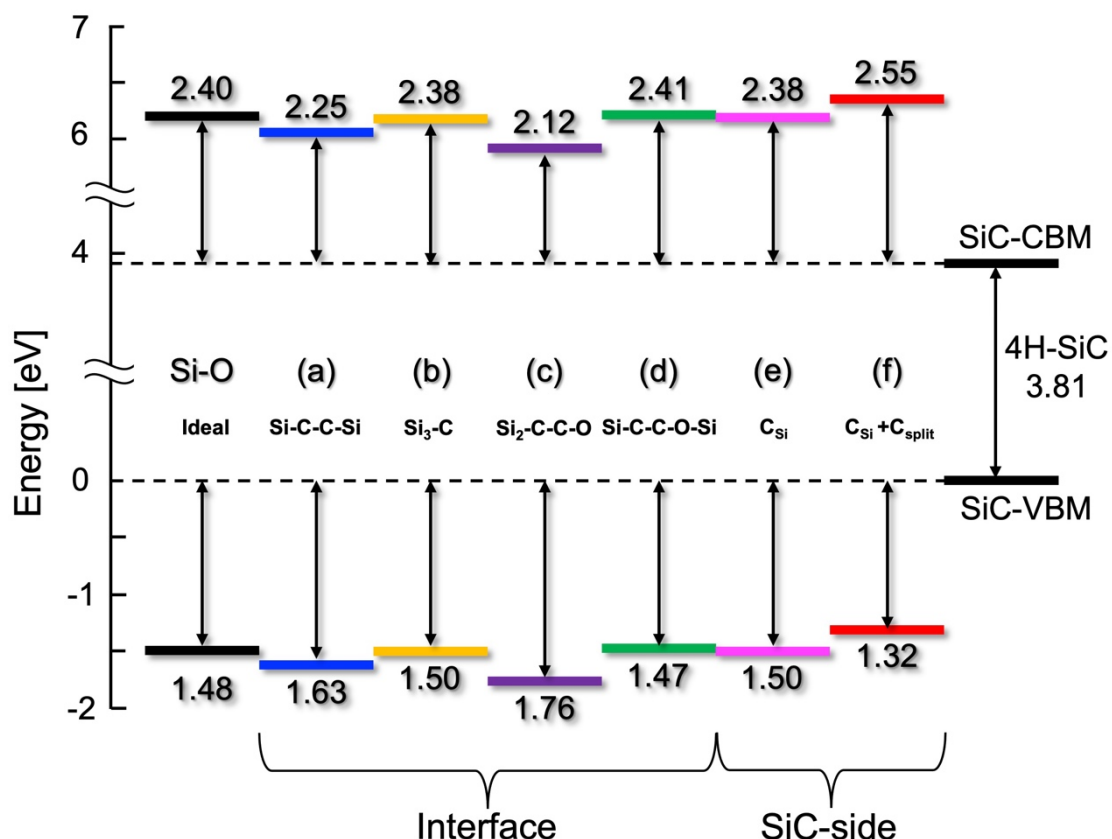


図 4.4 ハイブリッド密度汎関数法により算出した 6 種類の炭素欠陥を含む界面および Si 面において Si-O 結合で形成される界面におけるバンド配列の模式図。図中の波線は SiC の伝導帯下端および価電子帯上端を示し、上下の色付きの短いバーはそれぞれ SiO<sub>2</sub> の伝導帯下端および価電子帯上端位置を示す。

SiO<sub>2</sub> の局所ポテンシャルの差  $\Delta V$  を表す。図 4.3 より、炭素欠陥の形成により  $\Delta V$  は変化しており、最大で 0.44 eV の差が生じている。このことより、界面におけるバンドオフセットについても炭素欠陥の形成によって変化が生じることが示唆される。また、図 4.4 は 2.2 節の手法により算出した、それぞれの炭素欠陥モデルにおける伝導帯および価電子帯オフセットを示す模式図である。図 4.4 より、炭素欠陥が形成されることで 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列が変化していることがわかる。特に、図 4.1(f) に示した SiC 領域の C<sub>Si</sub>+C<sub>split</sub> では伝導帯オフセットの値が 2.55 eV となっており、これは 3.3 節で求めた Si-O 結合で形成される欠陥が含まれない界面(Si-O)の 2.40 eV と比べて 0.15 eV 大きくなっている。このことは、C<sub>Si</sub>+C<sub>split</sub> の形成により 4H-SiC の局所ポテンシャルの平均が下がり、SiO<sub>2</sub> の局所ポテンシャルの平均が上がったことで  $\Delta V$  が 12.48 eV と Si-O 結合で形成される欠陥が含まれない界面(Si-O)の 12.32 eV に比べて大きくなったことによるものだと考えられる。しかしながら、炭素欠陥が形成されることによるこれらのバンドオフセットの変化は、3.3 節で議論した界面を形成する化学結合の違いによる変化と比べて極めて小さいと言える。これ



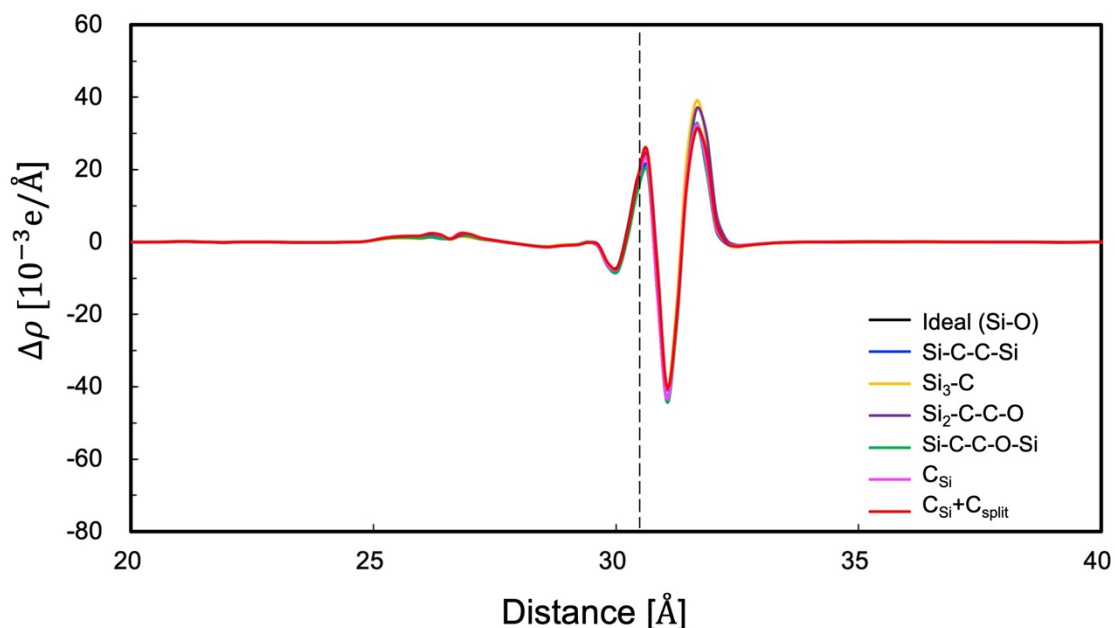


図 4.5 6 種類の炭素欠陥を含む界面および Si 面において Si-O 結合で形成される界面における [0001] 方向に沿って平均化した電荷密度差を表した図。図中の破線は 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の位置を示している。

により、炭素欠陥が形成されることによる 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列への寄与は小さいことが示唆される。

### 4.3 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面における炭素欠陥の双極子形成への寄与

本節では、第一原理計算によって算出した本研究で検討する様々な炭素欠陥モデルにおける電荷密度差分布を評価することで炭素欠陥の形成が界面における双極子形成に及ぼす影響について明らかにする。図 4.5 は 2.3 節の手法により算出した、様々な炭素欠陥モデルにおける電荷密度差分布を示すものである。図 4.5 より、炭素欠陥が形成されることによる電荷密度差分布の変化はほとんど見られない。このことは、3.4 節で述べた界面の Si-O 結合に起因する大きな電荷移動に比べて、炭素欠陥が形成されることに起因して発生する電荷移動が非常に小さいことが原因として考えられる。結果として、炭素欠陥が形成されることによる 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面における双極子形成への寄与は小さいことが示唆される。また、本研究で検討した炭素欠陥は移動度劣化の原因となり得る双極子散乱体の起源とは考えづらいと結論づけられる。双極子散乱体の起源としては、原子空孔やその他の欠陥による界面双極子の乱れが考えられる。

## 第5章 総括

本研究では、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列および双極子形成を理論的に検討した。まず、4H-SiC の基板面方位や界面における化学結合の異なる様々な界面モデルを検討し、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における界面形成エネルギー $E_f$ を算出することでそれぞれの基板4H-SiC の面方位ごとの構造安定性を検討した。次に、平均化局所ポテンシャルのエネルギー差を用いてバンドオフセットを算出することで、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列の面方位依存性や SiO<sub>2</sub> 酸化膜の原子構造の違いによるバンド配列への寄与を明らかにした。また、電荷密度差分布の評価により 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面において形成される双極子についても検討した。界面における双極子を算出することで、バンド配列における界面双極子の役割についても議論した。さらに、炭素欠陥に注目し、4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面および 4H-SiC 領域に形成される炭素欠陥がバンド配列および双極子形成に及ぼす影響についてバンドオフセットおよび電荷密度差分布を算出することで明らかにした。以下に得られた成果を記す。

### (1) 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列および双極子形成

4H-SiC の基板面方位や界面における化学結合および SiO<sub>2</sub> 酸化膜の原子構造が異なる様々な 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面モデルに対して、界面におけるバンドオフセットを算出することで 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列の面方位依存性や SiO<sub>2</sub> 酸化膜の原子構造の違いによるバンド配列への寄与を明らかにした。エネルギー的に安定となる Si-O および C-Si 結合で形成される界面に注目すると、Si 面において C 面および m 面よりも大きな伝導帯オフセットをもつことがわかり、この結果は X 線光電子分光(XPS)の測定結果と定性的に一致した。また、バンドオフセットは SiO<sub>2</sub> 酸化膜の原子構造の影響も受けることがわかった。これは、アモルファス SiO<sub>2</sub> のバンドギャップだけでなく、アモルファス SiO<sub>2</sub> と 4H-SiC との界面における局所ポテンシャルの差 $\Delta V$ が小さいことが原因であると考えられる。アモルファス SiO<sub>2</sub> との界面における $\Delta V$ は、クリストバライト構造をもつ SiO<sub>2</sub> との界面における $\Delta V$ に比べて小さいため伝導帯オフセットが大きくなるが、アモルファス SiO<sub>2</sub> のバンドギャップが大きい(8.22 eV)ため、SiO<sub>2</sub> 酸化膜の原子構造が違っていても伝導帯オフセットの値は類似している。さらに、電荷密度差分布の評価により 4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面において形成される双極子を算出することで、バンド配列における双極子の役割についても検討した。4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面では Si および C 原子から O 原子に大きな電荷移動が見られ、実際に界面における Si-O および C-O 結合では他の化学結合に比べて大きな双極子が見積もられた。界面において形成される双極子の大きさや向きは、Si、C および O 原子の電気陰性度の差に加えて、4H-SiC および SiO<sub>2</sub> バルク領域の寄与により決定されるものだと考えられる。また、バンドオフセットの計算結果と見積もられた双極子を比較すると、伝導帯オフセットの値は双極子の大きさに対応していることがわかった。また、C 面の C-Si 結合で形成される界面では形成される双極子の向きが逆になるため伝導帯オフセットの値は小さくなっている。これらの結果



は、界面において形成される双極子はその大きさや向きに応じて 4H-SiC の価電子帯を押し上げ(押し下げ)ることにより、バンドオフセットが決定されることを示唆している。

## (2) バンド配列および双極子形成における界面欠陥の影響

SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における欠陥の有力な候補とされている炭素欠陥に注目し、炭素欠陥が 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面および 4H-SiC 領域に形成されたときにバンド配列および双極子形成に及ぼす影響について検討した。まず、形成エネルギー  $E_f$  による炭素欠陥の構造安定性の比較では、O-poor 条件下では界面における Si-C-C-Si 結合で形成される欠陥が安定となり、O-rich 条件下では SiC 領域におけるバルク中の Si 原子を C 原子に置換した欠陥(C<sub>Si</sub>)が安定となった。また、化学ポテンシャル  $\mu_0$  の広い範囲において SiC 領域における C<sub>Si</sub> に 2 個の C 原子が結合した欠陥(C<sub>Si</sub>+C<sub>split</sub>) が安定となり、このことは炭素欠陥は SiC 領域に形成されやすいことを示唆している。界面におけるバンドオフセットの評価による、炭素欠陥の形成のバンド配列への影響の検討においては、炭素欠陥が形成されることで 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列が変化することがわかった。SiC 領域に C<sub>Si</sub>+C<sub>split</sub> を含む界面では伝導帯オフセットの値が Si-O 結合で形成される欠陥が含まれない界面と比べて 0.15 eV 大きくなった。しかしながら、炭素欠陥が形成されることによるこれらのバンドオフセットの変化は、界面を形成する化学結合の違いによる変化と比べて極めて小さいと言える。これにより、炭素欠陥が形成されることによる 4H-SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面におけるバンド配列への寄与は小さいことが示唆される。さらに、電荷密度差分布を算出することで炭素欠陥の形成が界面における双極子形成に及ぼす影響について明らかにした。その結果、炭素欠陥が形成されることによる電荷密度差分布の変化はほとんど見られなかった。このことは、界面における Si-O 結合の形成に起因する大きな電荷移動に比べて、炭素欠陥の形成に起因する電荷移動が非常に小さいことが原因として考えられる。これらの結果より、炭素欠陥は移動度劣化の原因となり得る双極子散乱体の起源とは考えづらいと結論づけられた。双極子散乱体の起源としては、原子空孔やその他の欠陥による界面双極子の乱れが考えられる。

以上の結果より、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面における原子構造と電子状態との関係を明らかにした。これらの結果は、4H-SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の電気特性を理解し、デバイス作製に役立てる上で重要な知見を与えるものであると考えられる。

## 参考文献

- [1] M. Bhatnagar and B. J. Baliga, IEEE Transactions on electron devices **40**, 3 (1993).
- [2] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, J. Appl. Phys. **76** 1363 (1994).
- [3] C. I. Harris and V. V. Afanasev, Microelectronic Eng. **36**, 167 (1997).
- [4] V. V. Afanasev, M. Bassler, G. Pensl, and M. Schulz, Phys. Status Solidi A **162**, 321 (1997).
- [5] R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr., C. E. Ryan, *Silicon Carbide-1973*, Univ. South Carolina Press (1974).
- [6] Y. M. Tairov, Y. A. Vodakov, Topics in Applied Physics **17**, 31 (2005).
- [7] H. Watanabe, T. Hosoi, Mater. Sci. Forum **679-680**, 386 (2011).
- [8] T. Hatakeyama, H. Hirai, M. Sometani, D. Okamoto, M. Okamoto, and S. Harada, J. Appl. Phys. **131**, 145701 (2022).
- [9] V. V. Afanasev, A. Stesmans, Phys. Rev. Lett. **78**, 2437 (1997).
- [10] N. S. Saks, S. S. Mani, and A. K. Agarwal, Appl. Phys. Lett. **76**, 2250 (2000).
- [11] V. V. Afanasev, A. Stesmans, M. Bassler, G. Pensl, and M. J. Schultz, Appl. Phys. Lett. **76**, 336 (2000).
- [12] V. V. Afanasev, F. Ciobanu, S. Dimitrijevic, G. Pensl, and A. Stesmans, J. Phys. Condens. Matter **16**, 1839 (2004).
- [13] M. Di Ventra, S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **83**, 1624 (1999).
- [14] S. Wang, M. Di Ventra, S. D. Kim, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **86**, 5946 (2001).
- [15] G. Y. Chung, C. C. Tin, J. R. Williams, K. McDonald, M. Di Ventra, S. T. Pantelides, L. C. Feldman, and R. A. Weller, Appl. Phys. Lett. **76**, 1713 (2000).
- [16] S. Dhar, S. R. Wang, J. R. Williams, S. T. Pantelides, and L. C. Feldman, MRS Bull. **30**, 288 (2005).
- [17] G. Pensl, S. Beljakowa, T. Frank, K. Gao, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, F. Ciobanu, V. V. Afanasev, and A. Stesmans, Phys. Status Solidi B **245**, 1378 (2008).
- [18] T. Kobayashi, Y. Matsushita, J. Appl. Phys. **126**, 145302 (2019).
- [19] Y. Matsushita, A. Oshiyama, J. Appl. Phys. **57**, 125701 (2018).
- [20] T. Umeda, T. Kobayashi, M. Sometani, H. Yano, Y. Matsushita, S. Harada, Appl. Phys. Lett. **116**, 071604 (2020).
- [21] W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [22] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 556 (1980).
- [23] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).

- [26] D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [27] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [28] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).
- [30] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **125**, 224106 (2006).
- [31] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, J. G. Angyan, J. Chem. Phys. **124**, 154709 (2006).
- [32] T. Nakayama, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 2434 (1992).
- [33] F. Devynck, F. Giustino, and A. Pasquarello, Microelectron. Eng. **80**, 38 (2005).
- [34] F. Devynck, F. Giustino, P. Broqvist, and A. Pasquarello, Phys. Rev. B **76**, 075351 (2007).
- [35] E. Okuno, T. Sakakibara, S. Onda, M. Itoh, and T. Uda, Appl. Phys. Express **1**, 061401 (2008).
- [36] T. Akiyama, A. Ito, K. Nakamura, T. Ito, H. Kageshima, M. Uematsu, and K. Shiraishi, Surf. Sci. **641**, 174 (2015).
- [37] T. Akiyama, S. Hori, K. Nakamura, T. Ito, H. Kageshima, M. Uematsu, and K. Shiraishi, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 04FR08 (2018).
- [38] T. Shimizu, T. Akiyama, K. Nakamura, T. Ito, H. Kageshima, M. Uematsu, and K. Shiraishi, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, SMMD01 (2020).
- [39] T. Shimizu, T. Akiyama, T. Ito, H. Kageshima, M. Uematsu, and K. Shiraishi, Phys. Rev. Mater. **5**, 114601 (2021).
- [40] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton, Comp. Phys. Comm. **271**, 108171 (2022).
- [41] D. A. Newsome, D. Sengupta, H. Foroutan, M. F. Russo, and A. T. Duin, J. Phys. Chem C **116**, 16111 (2012).

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始多大なるご指導、ご鞭撻を賜りました三重大学工学研究科の秋山亨准教授に深く感謝の意を表します。秋山亨准教授には研究に関するアドバイス、学会発表の練習や引率、論文執筆などにおいて懇切なるご指導を頂きました。心より感謝申し上げます。研究や論文執筆に関する多大なるご指導、アドバイスをして頂いた富山県立大学工学部電気電子工学科の畠山哲夫教授、名古屋大学未来材料・システム研究所の白石賢二教授、千葉大学理学部物理工学科の中山隆史教授に謹んで感謝致します。また、本研究の副査をして頂きました三重大学工学研究科の三宅秀人教授および河村貴宏助教に感謝致します。さらに、ナノデザイン研究室で研究に関する指摘やアドバイスをし合い、共に高め合った同期の松本知也君に感謝致します。そして何より、大学院まで進学させてくれた両親に感謝致します。最後になりましたが、このナノデザイン研究室を通して出会ったすべての方々に感謝致します。皆様本当にありがとうございました。