

修士論文

化合物半導体の構造多形に関する 理論的研究

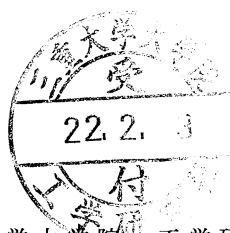
平成 21 年度

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

近藤 智之



目次

第1章 序論	2
第2章 計算手法.....	6
2.1 第一原理計算	6
2.1.1 密度汎関数法	7
2.1.2 擬ポテンシャル法	13
2.2 形成エネルギー.....	14
2.3 イオン性	16
2.4 結晶構造多形を扱うモデル.....	17
第3章 完全結晶における結晶構造安定性.....	19
3.1 SiC における結晶構造安定性と六方晶性の関係	19
3.2 ZnS における結晶構造安定性と六方晶性の関係	21
3.3 AlN における結晶構造安定性と六方晶性の関係	22
3.4 イオン性と構造安定性の関係	24
第4章 原子空孔形成時における結晶構造安定性.....	26
4.1 成長時における原子空孔の形成可能性.....	26
4.2 原子空孔による相対的安定性への影響.....	31
4.2.1 SiC における相対的安定性への影響	31
4.2.2 ZnS における相対的安定性への影響.....	39
4.2.3 AlN における相対的安定性への影響.....	44
第5章 総括	48
参考文献	50
謝辞.....	52

第1章 序論

半導体は現在におけるエレクトロニクスを支える重要な材料であり、主にシリコン半導体と化合物半導体に大別される。化合物半導体はシリコン半導体に比べ完全結晶の作製および高度な加工が困難であるため、集積回路 (integrated circuits : IC) を製作する上ではシリコン半導体に比べ高集積化しにくい。しかし、電子移動度が高いため高速動作に優れ、半導体内で流れる電流が大きいため低電圧・低消費電力化に優れている。

化合物半導体は元素の組み合わせにより様々な種類が存在する。例えば、IV-IV族化合物半導体である SiC は次世代パワーデバイス材料として期待される材料の一つであり、4H 構造がパワーデバイス製作で主に使用されている。また、青色発光ダイオード (light emitting diode : LED) の材料である GaN の基板として 6H 構造が用いられる。SiC において 4H 構造と 6H 構造に並ぶ代表的な結晶構造である 3C 構造は、成長させることが難しいものの、Si 基板上に製作することが可能であるために Si 用製造ラインを用いて低コストに製作できるなど今後が期待されている。また、II-VI族化合物である ZnS は代表的な蛍光体として古くより研究されてきたが、今日では電界発光 (electroluminescence : EL) 材料として注目されている[1-3]。ZnS は、III-V族化合物およびアルカリハライドの中間に位置するため結晶構造および化学結合に由来する特殊な性質をもっていることが知られている。蛍光体として研究されてきた ZnS は光学的性質に関して比較的研究が行われており、特に六方晶系の単結晶はC軸という特殊な光学軸をもつため偏光を用いた研究が行われている。ZnS 単結晶の作製に関しては、SiC と同様に多くは昇華法もしくは気相反応法で行われている。さらに、III族窒化物半導体の一つである AlN は、直接遷移型のバンド構造を持っていることから発光効率に優れ、バンドギャップが 6.2eV とIII族窒化物半導体の中で最も大きいため光デバイスへの実用化だけでなく[4]、遠紫外線発光素子などへの応用が期待されている材料である。以上のことから、化合物半導体は組み合わせによって千差万別の性質をもち、我々の社会や生活へ大きな影響を与える材料である。

化合物半導体の中で、前述した SiC や ZnS は他の化合物半導体にはない複数の異なった結晶構造をもつことが知られており、このことは結晶構造多形と呼ばれている。結晶構造多形には、図 1.1 に示す Zinc blende(ZB)構造 (3C 構造) と Wurtzite(W)構造 (2H 構造) が代表的な結晶構造として挙げられ、その他にも 6H 構造や 4H 構造が存在する。これらの結晶構造の決定的な違いは、原子の積層順であり、3C なら ABCABC... のように 3 層周期、6H なら ABCACBABCACB... の 6 層周期、4H なら ABCBABCB... の 4 層周期、2H なら ABAB... の 2 層周期をとる。また、これらの結晶構造は、六方晶の混入具合 (六方晶性) によっても区別することができる[5]。ZB(3C)構造では立方晶のみで結晶が構成されているが、6H 構造では約 33%、4H 構造では 50%が六方晶で構成され、W(2H)構造ではすべてが六方晶で構成されている。

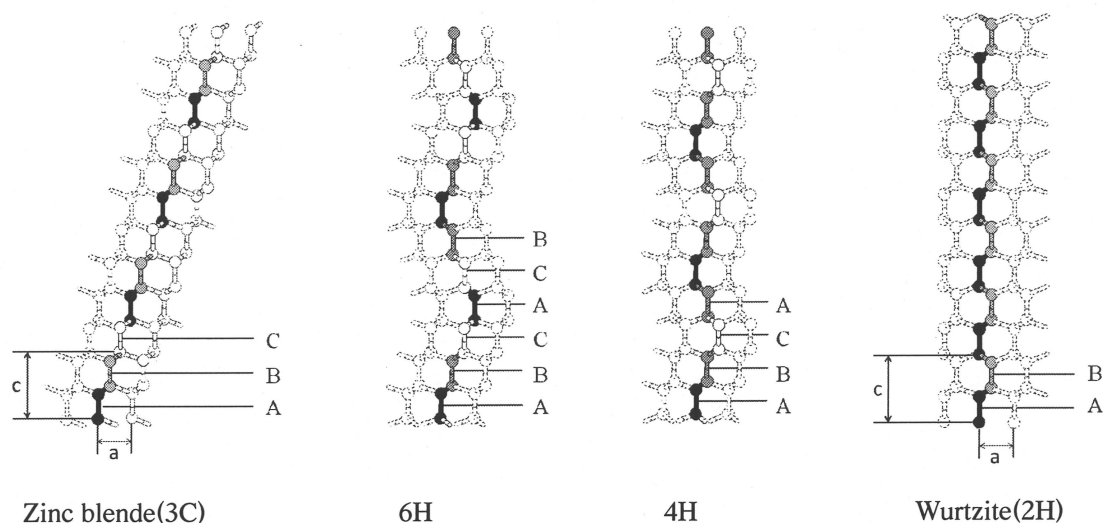


図 1.1 結晶構造多形で確認される結晶構造

結晶構造多形をとる化合物半導体では、成長温度によって成長する結晶構造が異なることが知られている。例えば、SiC では、一般的に 1600~1700℃でエピタキシャル成長させることにより、4H 構造や 6H 構造の SiC が成長することが知られている[6]。また SiC は 2000℃程度以上の高温で昇華する性質をもつため、低温で出現する ZB(3C)構造は 4H 構造や 6H 構造に比べ成長させるのが困難であるものの、1350℃でヘテロエピタキシャル成長させることで ZB(3C)構造の結晶を作製することに成功している。また ZnS に関しては、1020℃以下で ZB(3C)構造が出現し、それ以上の温度で成長させた時には W(2H)構造に出現することがわかっている[7][8]。各構造によってバンドギャップなど物性値が異なるため、結晶構造多形を制御することはデバイス作製において非常に重要である。

結晶構造多形に関する理論的な研究として、特に ZB(3C)構造と W(2H)構造に関する研究が今までに行われている。Yeh らは様々な化合物半導体から、ZB(3C)構造と W(2H)構造について第一原理計算を用いてエネルギーの観点から構造安定性について理論的な検討を行った[9]。全エネルギーの計算結果から、結晶構造多形をもつ化合物半導体の ZB(3C)構造と W(2H)構造との全エネルギー差は、結晶構造多形をもたない半導体のそれと違い非常に小さいことが明らかにされている。また、W(2H)構造が安定化する場合には、図 1.1 に示す結晶構造の軸比 c/a が理論値である 1.633 より小さくなり、ZB(3C)構造が安定化する場合には 1.633 より大きくなることがわかっている。このことは、W(2H)構造においてはイオン電荷による引力の影響が大きいため層間距離が理想距離より縮まり、ZB(3C)構造においてはボンド電荷による斥力の影響が大きいため層間距離が理想距離より伸びることを示しており、ZB(3C)構造と W(2H)構造の安定性を知る上で大きな知見となっている。また Phillips や

Vechten らは、共有結合性 f_c とイオン性 f_i の概念を取り入れ、簡単に結晶構造安定性を理解しようと試みている[10-11]。彼らはこの概念を導入することで ZB 構造、W 構造、岩塩構造 (RS) を対象にした構造安定領域図から簡単に結晶構造安定性を議論している。Ito はこの概念を発展させ、ZB(3C)構造と W(2H)構造の構造安定性に関して、イオン性と第三近接原子の相互作用を考慮した簡単なアプローチにより、ZB(3C)構造と W(2H)構造が安定化する原因に関するメカニズムを検討している[12]。これによると、ZB(3C)構造と W(2H)構造の違いは第2近接原子以遠にあり、図1.2に示すように ZB(3C)構造および W(2H)構造の安定性は、共有結合電荷による相互作用とイオン電荷による相互作用の寄与に起因する。ZB(3C)構造が安定化するには、共有結合ボンド電荷による相互作用がイオン電荷による相互作用の寄与より大きく、W(2H)構造が安定化する場合はイオン電荷による相互作用が大きく寄与する。すなわち、共有結合電荷による斥力相互作用とイオン電荷による引力相互作用との競合により ZB(3C)構造と W(2H)構造の安定化がもたらされていると言える。Ito は、簡単な数式を用いてイオン性とイオン電荷といったパラメータのみで 2 つの構造のエネルギー差を求めた。この計算結果は、Yeh らが算出した第一原理計算の結果と定量的に一致している。さらに、Ito らはこの理論を 6H 構造と 4H 構造に対して拡張し、結晶構造多形に関して結晶構造の安定領域を示す構造安定領域図を導き出すことにより、SiC や ZnS が結晶構造多形をとることを定性的に示した[13]。

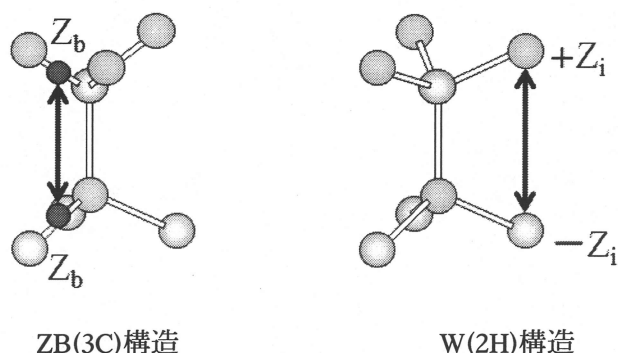


図 1.2 第2近接原子以降第3近接原子までの相互作用

結晶構造多形をとる SiC や ZnS のみに着目し、第一原理計算を用いてこれらの材料における構造安定性の検討もいくつか報告されている。Raffy らや Park らは SiC と Si や C といったIV族半導体と相対的比較を行い、SiC の構造安定性に関して第一原理計算を用いた理論的な検討を行っている[5][14]。その結果、6H 構造、4H 構造、W(2H)構造と ZB(3C)構造間の全エネルギー差と結晶の六方晶性の間には依存関係が存在し、SiC ではその依存性が Si や C に比べ非常に小さいことがわかっている。Engel らは ZnS の結晶構造多形について同様に検討し SiC との比較を行っている[15]。しかしながら、前述した研究成果により、SiC や ZnS が結晶構造多形をとることを理論的に判断することは可能であるものの、SiC おいては低温

で ZB(3C)構造および高温で 6H(4H)構造が出現し、ZnS においては低温で ZB(3C)構造および高温で W(2H)構造が出現するといった結晶構造の違いを説明することはできない。

そこで、本研究では構造多形をとる化合物半導体の成長温度が 1000℃以上の高温であることに注目する。一般的に成長温度が高くなると結晶中に原子空孔が発生することが知られており、1000℃以上であれば原子空孔が発生しやすい。この原子空孔が発生することにより結晶構造の相対的安定性に影響を及ぼした結果、SiC では 6H 構造または 4H 構造が出現し、ZnS では W(2H)構造が出現する可能性があるのではないかと考えられる。本研究では、第一原理計算による理論的アプローチから完全結晶における各結晶構造の安定性を決定し、さらに高温成長時に原子空孔が形成した結晶を仮定した場合における各結晶構造の相対的安定性を決定する。そして、原子空孔形成時の相対的安定性に対する影響を解明するとともに、原子空孔形成と結晶構造多形との関係性を明らかにする。

本論文は 5 章から構成されている。本章「序論」では、結晶構造多形に関する研究動向を概観し、これをもとに本研究における目的を示す。第 2 章「計算手法」では、第一原理計算および形成エネルギー算出のための化学ポテンシャル、さらに構造安定領域図を決定するためのイオン性について言及する。第 3 章「完全結晶における結晶構造安定性」では、第一原理計算から算出した全エネルギーの六方晶性への依存性を示し、完全結晶における各結晶構造の相対的安定性について議論する。また、第一原理計算の結果からイオン性を導きだし、構造安定領域図を決定して、イオン性と構造安定領域図から結晶構造多形について議論する。第 4 章「原子空孔形成時における結晶構造安定性」では、形成エネルギーにより原子空孔の存在可能性を検討するとともに、第 3 章と同様、全エネルギーの六方晶性への依存性を示し、原子空孔形成時における結晶構造安定性について議論する。さらに、各構造における電荷密度分布図を用いて、原子空孔形成による安定構造の変化が起きる物理的な根拠を論ずる。第 5 章「結論」では、以上の結果について総括する。

第 2 章 計算手法

計算科学的手法には大別して、「原子レベルからの計算手法」と「電子レベルからの計算手法」がある。「原子レベルからの計算手法」では、原子は単一の粒子として表現され、原子核や電子といった微細構造は考慮していない。代表的なものとして経験的原子間ポテンシャル法が挙げられる。これは電子と原子核を一体化した原子を考え、これらの原子の凝集エネルギーを求める手法であり、古典的な方程式を解くため、多数の原子からなる大きな系を扱うことが可能である。しかしながら、原子間ポテンシャル法は電子の挙動を考慮していない。

一方、「電子レベルからの計算手法」の代表が第一原理計算である。原子は原子核と電子という 2 種類の粒子からなる集合体として扱われるため、第一原理計算では原子は原子核の周りに電子がシュレーディンガー方程式によって決まる電子密度をもって分布している複合粒子として表現されることになる。つまり、第一原理計算とはシュレーディンガー方程式を解くことにより、物質を構成する多数の原子核がつくるポテンシャル中の電子の挙動を取り扱う手法である。シュレーディンガー方程式を解くため、計算量が多く、少数の原子しか扱うことができないという欠点があるものの、電子の挙動を扱うため、バンド構造や電荷密度分布などの電子構造を直接求めることが可能である。

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た各種半導体における ZB(3C)構造、6H 構造、4H 構造、W(2H)構造の全エネルギー計算結果を利用することによって、原子空孔の形成エネルギーの計算や構造安定領域図および電荷密度分布図を作成し、原子空孔形成における結晶構造多形への影響に関して検討を行う。以下に本研究の手順を示す。結晶構造安定性の評価については、基準とする ZB(3C)構造に対する全エネルギー差を用いる。原子空孔の形成エネルギーは、基準とする結晶構造に対する構造ごとの全エネルギー差や形成される原子空孔の種類によって決定され、負の方向に大きい原子空孔の形成エネルギーをもつ構造ほど安定である。構造安定領域図に関しては第一原理計算結果から得られた全エネルギー差を用いて各半導体材料のイオン性を求め、どの構造が安定的に出現するか評価する。次節より、本研究で用いる計算方法について説明を行う。

2.1 第一原理計算

第一原理計算の基本的思想は粒子性と波動性の両方の性質をもつ電子の結晶中での挙動を可能な限り正確に調べることである。電子は式(2.1)に示すシュレー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)は原子単位を用いると

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

と書き直すことができる。ここで、原子単位とは $m=1$ 、 $e=1$ 、 $\hbar=1$ 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り、計算を簡略化する上で都合が良い。原子単位では長さの基準 1[a.u.]は 1[a.u.] $=0.529[\text{\AA}]$ 、エネルギーの基準 1[Hr]は 1[Hr] $=27.2116[\text{eV}]$ である。しかし、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ー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大別して、ハートリ・フォック(Hartree-Fock)法と密度汎関数法(density functional theory : DFT)の二つが挙げられる。ハートリ・フォック(Hartree-Fock)法は、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・フォック法は主に量子化学の分野で用いられている。密度汎関数法(density functional theory:DFT)は、電子系のエネルギーが全電子密度に依存すると考え、エネルギーが最小となる電子密度を求めることによって、シュレーディンガー方程式の解を導くものである。密度汎関数法は Hohenberg と Kohn によって提唱されたものであり、Kohn と Sham によって定式化された[16][17]。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。

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

以上の定理を基に Kohn と Sham によって、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)

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

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

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 $v_{ext}(\mathbf{r})$ 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。基底状態の電子密度は式(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 $v_{eff}(\mathbf{r})$ のもとでの1電子問題の形で記述できる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.8)$$

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 ε_i の小さい順に電子を N 個まで詰めることによって得られる。式(2.7)での $\psi_i(\mathbf{r})$ は1電子方程式の固有関数を表し、 ε_i は固有値を表す。有効1電子ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ は、

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

と記述できる。ここで $v_H(\mathbf{r})$ は電子のハートリーポテンシャルを表し、 $v_{xc}(\mathbf{r})$ は $E[\rho]$ の $\rho(\mathbf{r})$ についての汎関数微分

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

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 は、有効 1 電子ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ のもとで、電子間相互作用のない 1 電子問題を解けば良いことを示した。この一連の式(2.7)～(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 $E_{xc}[\rho]$ およびその $\rho(\mathbf{r})$ についての汎関数微分 $v_{xc}(\mathbf{r})$ 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る場合にもその変動がゆるやかであって、局所的に位置 \mathbf{r} の近傍ではその点の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ と同じ電子密度をもつ一様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 $E_{xc}[\rho]$ は電子密度 ρ の一様な電子ガスの粒子当たりの交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}[\rho]$ を用い、 ρ に $\rho(\mathbf{r})$ を代入して、

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

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 $v_{xc}(\mathbf{r})$ は

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

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 ρ についての微分操作に置き換えることができる。このように実際の局所密度近似を用いた計算では、 $\varepsilon_{xc}(\rho)$ が分かればよいということになる。交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}[\rho]$ 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 $\varepsilon_x(\rho)$ と相関部分 $\varepsilon_c(\rho)$ に分けると

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

となる。この分割に従って、交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ も分割すると

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

交換部分 $\varepsilon_x(\rho)$ 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)、(2.14)を用いて

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

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[18-19]。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($r_s \gg 1$)においては

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

と表すことができる。ここで r_s は 1 個の電子の占める球の半径であり、

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

で定義される。パラメータ γ , β_1 , β_2 の値を表 2.1 に示す。さらに、式(2.12)~(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。

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

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 $v_c(\mathbf{r})$ は、

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

である。パラメータ A , B , C , D を表 2.1 に示す。

近年では、さらに一般化密度勾配近似法(GGA 法)と呼ばれる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。GGA 法では交換相関エネルギーは

$$E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), d\rho/d\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

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ため、LDA 法に比べ近似の信頼性は高く高精度な計算が可能である。本研究では、一原子あたり meV 精度の計算が要求されるため、Perdew、Burke、Emzerhof が提案した PBE96 と呼ばれる GGA 法を用いた[20-21]。

表 2. 1 一様な電子ガスに対する 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[14]

Parameters	Values
γ	-0.1423
β_1	1.0529
β_2	0.3334
A	0.0311
B	-0.0480
C	0.0020
D	-0.0116

2.1.2 擬ポテンシャル法

密度汎関数法によって、多電子問題を有効 1 電子問題に書き換えることができること、そして、そのときのポテンシャルが有効 1 電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ として与えられることを前節で示した。ここでは、波動関数を展開する基底関数および外場ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ について説明する。

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(augmented 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欠陥をもった結晶構造を扱う場合には、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ため、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

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

である。ここで、 $c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ 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まとめ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理由は、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り、第一原理計算を行う上で平面波基底の数を減らすことが重要な要素になるためである。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は実験データを使わない非経験的な Ge の擬ポテンシャルであった[22]。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 $\Psi_l(\mathbf{r})$ 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。

- I. 価電子状態の波動関数が $r < r_c$ で節をもたない。
- I. $r \geq r_c$ では $\psi_{ps}(\mathbf{r}) = \psi_l(\mathbf{r})$,

$$\text{II. } \int_{r < r_c} d^3r |\psi_{ps}(r)|^2 = \int_{r < r_c} d^3r |\psi_t(r)|^2,$$

しかしながら、B、C、N、O といった第二周期の元素では 2s、2p 軌道が、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、基底の数が増え計算量が莫大となる。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。ただし本研究では、各結晶構造の微小なエネルギーの差から結晶構造多形の相対的安定性について議論するため、各元素のポテンシャルについてはノルム保存擬ポテンシャルを使用する[23]。

2.2 形成エネルギー

形成エネルギーは成長条件における原子空孔の形成可能性を示すものである。各モデルの形成エネルギーを任意の化学ポテンシャル下においてグラフに表し比較することにより、成長条件における原子空孔の形成可能性が明らかになる。

Zywietz らによって、原子空孔発生時における結晶構造の単位原子あたりの全エネルギー E_{vac} から、化合物半導体における形成エネルギーは(2.24)式で表すことができる[24]。

$$E_f = E_{vac} - \mu_{A^{8-n}B^n}^{bulk} N + \mu_X + q(E_V + E_F) \quad (2.24)$$

ここで、 N は単位格子あたりに含まれる原子のペア数、 $\mu_{A^{8-n}B^n}^{bulk}$ は 0K における $A^{8-n}B^n$ 化合物の化学ポテンシャル、 μ_X は 0K における空孔原子 X (A^{8-n} or B^n) の化学ポテンシャルである。 q は電荷状態(++ , + , 0 , -- , -) 、 E_V はフェルミエネルギー、 E_F は価電子帯の最大エネルギーであり、第三項はエネルギーバンドにおける電子の化学ポテンシャルと言える。しかし、本研究ではこの電子の化学ポテンシャルを考慮しないため(2.24)式は

$$E_f = E_{vac} - \mu_{A^{8-n}B^n}^{bulk} N + \mu_X \quad (2.25)$$

と書ける。また、化学ポテンシャルは限られた範囲内のみを変化し得るので、原子空孔の形成によって抜けた原子 X の化学ポテンシャルは、単体バルク結晶における化学ポテンシャル $\mu_{X(bulk)}$ よりも必ず小さい。したがって

$$\mu_X \leq \mu_{X(bulk)} \quad (2.26)$$

となる条件が課せられ、 μ_X の上限は $\mu_{X(bulk)}$ となる。また、 μ_X の下限は $A^{8-n}B^n$ 化合物の生成熱 ΔH_f により

$$\Delta H_f = \mu_{A^{8-n}}^{bulk} + \mu_{B^n}^{bulk} - \mu_{A^{8-n}B^n}^{bulk} \quad (2.27)$$

で与えられる。それぞれの構造ごとの全エネルギー E_{vac} を第一原理計算によって求めることにより、化学ポテンシャルと化合物半導体における原子空孔の形成エネルギーの関係を導くことができる。

また本研究では、元素半導体における原子空孔の形成エネルギーについても算出する。元素半導体における原子空孔の形成エネルギー算出には、Puska ら[25] が用いた方法に基づいて行う。

2.3 イオン性

イオン性 f_i は、結晶中における原子同士の結合がイオン電荷の影響をどれだけ受けているかを示すパラメータである。イオン性 f_i は $A^{8-n}B^n$ 化合物の凝集エネルギー E を表す次式から求めることができる。

$$\Delta E_{W-ZB} = K \left[\frac{3}{2} (1 - f_i) \frac{Z_b^2}{r_{bb}} - f_i \frac{Z_i^2}{r_{ii}} \right] \quad (2.28)$$

ここで、 f_i はイオン性、 Z_i はイオン電荷である。 r_{bb} はボンド電荷間の距離、 r_{ii} はイオン電荷間の距離である。また定数 $K = 8.7 \text{ [meV} \cdot \text{\AA]}$ は $f_i = 0$ である炭素の $\Delta E_{W-ZB} = 25.3 \text{ [meV/atom]}$ を再現するように定められている。(2.28)式より、第一原理計算の結果からイオン性 f_i を見積もることができる。

Ito らは(2.28)式を発展させて、ZB(3C)構造、6H 構造、4H 構造、W(2H)構造を対象とした構造安定性について議論を行っている。第 n 近接層間の相互作用エネルギー J_n から ZB(3C) 構造、6H 構造、4H 構造、W(2H)構造における系のエネルギーは以下で与えられる。

$$E_{3C} = E_0 - J_1 - J_2 - J_3 \quad (2.29)$$

$$E_{6H} = E_0 - \frac{1}{3}J_1 + \frac{1}{3}J_2 + J_3 \quad (2.30)$$

$$E_{4H} = E_0 + J_2 \quad (2.31)$$

$$E_{2H} = E_0 + J_1 - J_2 + J_3 \quad (2.32)$$

ここで、 J_n をイオン性 f_i とイオン電荷 Z_i の関数として表すと

$$J_n = K \left[(1 - f_i) \frac{Z_b^2}{r_{bb}^{nth}} - f_i \frac{Z_i^2}{r_{ii}^{nth}} \right] \quad (2.33)$$

である。 r_{bb}^{nth} と r_{ii}^{nth} は第 n 近接層間のイオン電荷間の距離とボンド電荷間の距離を表す。3C と各構造との相境界線を形成する臨界イオン性 f_i^c は(2.29)式から(2.32)式を用いて

$$f_{i\ 3C-2H}^c = \frac{15}{15 + 2Z_i^2} \quad (2.34)$$

$$f_{i\ 3C-4H}^c = \frac{28/3}{28/3 + (56/46 + 4/13)Z_i^2} \quad (2.35)$$

$$f_{i\ 3C-6H}^c = \frac{12}{12 + (56/46 + 12/13)Z_i^2} \quad (2.36)$$

と導くことができる。本研究では、(2.34)～(2.36)式によって得られる臨界イオン性 f_i^c および第一原理計算結果から(2.28)式を用いて得られる f_i から構造安定領域図を作成する。

2.4 結晶構造多形を扱うモデル

本研究では、ZB(3C)構造、6H 構造、4H 構造、W(2H)構造に関して、完全結晶と原子空孔が形成された結晶を取り扱う。完全結晶とは、結晶構造中に欠陥の一切入っていない構造である。完全結晶を扱うモデルでは、(0001)面に対し(1×1)のユニットセルを採用する。また、各構造の積層順の違いを考慮するため、ZB(3C)構造では3積層(6原子層)、W(2H)構造では2積層(4原子層)、4H 構造では4積層(8原子層)、6H 構造では6積層(12原子層)を用いる。

一方、原子空孔が形成された結晶を扱うモデルでは、(0001)面に対し $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ のユニットセルを採用する。原子空孔を考慮するに当たり、垂直方向に関しての並進対称性と各結晶構造の積層周期を考慮した場合には、完全結晶の場合と異なり、原子層の数が異なると算出した全エネルギーの比較を行うことができない。

表 3.2 は各構造の積層数と積層周期を示しており、太字で記された積層が各構造における積層周期の終わりを表す。表 3.2 より、ZB(3C)構造、6H 構造および W(2H)構造は、積層数 6 の場合において積層周期が同一になり、全エネルギー比較のための計算を行うことができる。しかし 4H 構造については、積層数 6 で計算を行ってしまうと B 層の後に本来あるべき C 層でなく A 層となり、結晶構造の周期性が保たれなくなる。この点を考慮する場合、

積層数 12 で計算を行うことが理想的であるが、計算時間が非常に長くなり計算結果を得ることが困難である。以上のことから、本研究において、ZB(3C)、W(2H)、6H 構造では 6 積層（12 原子層）まで考慮した計算モデル（以後、6 積層モデル）を用い、4H 構造では 4 積層（8 原子層）まで考慮した計算モデル（以後、4 積層モデル）を用いることで計算時間の短縮を図る。また、4H 構造と他の構造との間接的な比較を行うため、W(2H)構造に関しては 4 積層モデルも用いて第一原理計算を行う。

表 3.2 各結晶構造の積層周期

積層数		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
積層周期	ZB(3C)	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
	6H	A	B	C	A	C	B	A	B	C	A	C	B
	4H	A	B	C	B	A	B	C	B	A	B	C	B
	W(2H)	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B

第3章 完全結晶における結晶構造安定性

本章では、結晶構造多形をとることで知られている SiC と ZnS における構造安定性と結晶の六方晶との関連性を、第一原理計算によって算出した全エネルギーを用いて議論する。ここで、各構造の六方晶性の割合は、ZB(3C)構造=0%、6H 構造=33%、4H 構造=50%、W(2H)構造=100%である。SiC に関しては、SiC の構成元素であり ZB(3C)構造が最安定な構造でかつ結晶構造多形をとらない Si および C との比較も行う。また、W(2H)構造が最安定な構造でかつ結晶構造多形をとらない化合物半導体の AlN の完全結晶における構造安定性も検討する。そして、イオン性とイオン電荷の関数として表される各結晶構造の安定領域図から各化合物における結晶構造の安定性を比較する。

3.1 SiC における結晶構造安定性と六方晶性の関係

表 3.1 は SiC、Si、C について、本研究で算出した第一原理計算による全エネルギーの差を示したものである。全エネルギー差は ZB(3C)構造を基準としている。Si および C の各構造における全エネルギー差の大小関係は $ZB(3C) < 4H < 6H < W(2H)$ となり、SiC の各構造における全エネルギー差の大小関係は $ZB(3C) < 4H < 6H < W(2H)$ となる。Si、C、SiC のいずれにおいても ZB(3C)構造が最も安定な構造を示し、W(2H)構造が最も不安定な構造になることがわかる。これは実験結果と一致し、本計算は Raffy[5]や Cheng[26]が求めた第一原理計算の全エネルギー結果とほぼ一致している。以上のことから、計算結果は妥当であると考えられる。

図 3.1 は全エネルギーと結晶の六方晶性の関係を示したものである。この図から、Si と C は結晶の六方晶性が増加するにつれて全エネルギー差が増大していくことがわかる。SiC は、結晶の六方晶性が増加するにつれて全エネルギー差が増大しているものの、Si および C と比較すると全エネルギーの増加は非常に小さい。このことから、Si や C は全エネルギー差と結晶の六方晶性との依存性が大きいいため結晶構造多形をとらず、SiC は全エネルギー差と六方晶性との依存性が小さいため結晶構造多形をとることがわかる。この結果は、全エネルギー差が微小であるため、成長条件によって ZB(3C)構造のみならず他の構造が出現する可能性が高いことは言える。しかし、成長温度の変化が結晶の構造安定性にどのような影響を与えることで、低温成長時では ZB(3C)構造が出現し、高温成長時では 6H 構造または 4H 構造が出現するのか、説明することはできない。

表 3.1 第一原理計算による SiC、Si、C の完全結晶全エネルギー差

Element		ΔE [meV/atom]			
		ZB(3C)	6H	4H	W(2H)
SiC	present	0	0.23	0.02	5.67
	Ab initio—Cheng[25]	0	-0.60	-0.39	4.35
Si	present	0	2.35	3.95	11.99
	Ab initio—Raffy[5]	0	1.00	2.40	10.70
C	present	0	6.35	9.76	28.07
	Ab initio—Raffy[5]	0	5.90	9.20	25.30

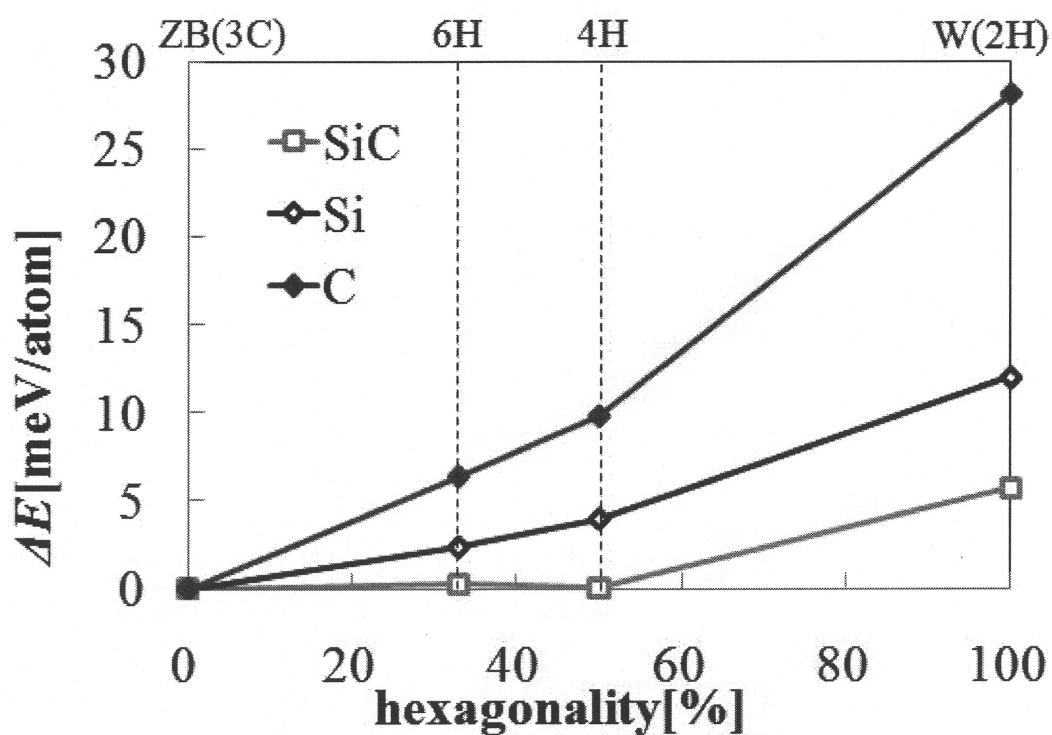


図 3.1 SiC、Si、C における ZB(3C)構造を基準とした全エネルギー差と六方晶性の関係

3.2 ZnS における結晶構造安定性と六方晶性の関係

表 3. 2 は ZnS について、本研究で算出した第一原理計算による全エネルギーの差を示したものである。全エネルギー差は ZB(3C)構造を基準としている。ZnS の各構造におけるエネルギーの大小関係は $ZB(3C) < W(2H) < 6H < 4H$ となり、ZB(3C)構造が最も安定な構造を示し、実験結果と一致する。さらに SiC と同様、全エネルギーの差は非常に小さい。また、Engel[15]が求めた第一原理計算の全エネルギー結果とほぼ一致することから、計算結果は妥当であると考えられる。

図 3. 2 は ZnS 完全結晶における全エネルギーと結晶の六方晶性の関係を示したものである。この図から、6H および 4H 構造は、すべてが立方晶で構成される ZB(3C)構造およびすべてが六方晶で構成される W(2H)構造より不安定な構造になることがわかる。しかし、ZB(3C)構造を除くすべての構造のエネルギー差は非常に小さいため、結晶の六方晶性が増加するにつれて全エネルギー差が増大していると考えられる。この結果は、SiC と同様、成長温度によって ZB(3C)構造のみならず他の構造が出現する可能性が高く結晶構造多形をとることが言えるものの、低温成長時では ZB(3C)構造が出現し、高温成長時では W(2H)構造が出現することを説明することはできない。

SiC と ZnS の結果から、結晶構造多形をとる化合物半導体は全エネルギーの差が微小であるため、本計算で最も安定化した ZB(3C)構造のみならず他の構造が出現する可能性が高く、成長温度の変化が結晶構造の安定性に影響を与えるため六方晶系構造へ相転移すると考えられる。

表 3. 2 第一原理計算による ZnS 完全結晶の全エネルギー差

Element		ΔE [meV/atom]			
		ZB(3C)	6H	4H	W(2H)
ZnS	present	0	1.53	1.61	0.95
	Ab initio—Engel[15]	0	0.56	0.86	1.87

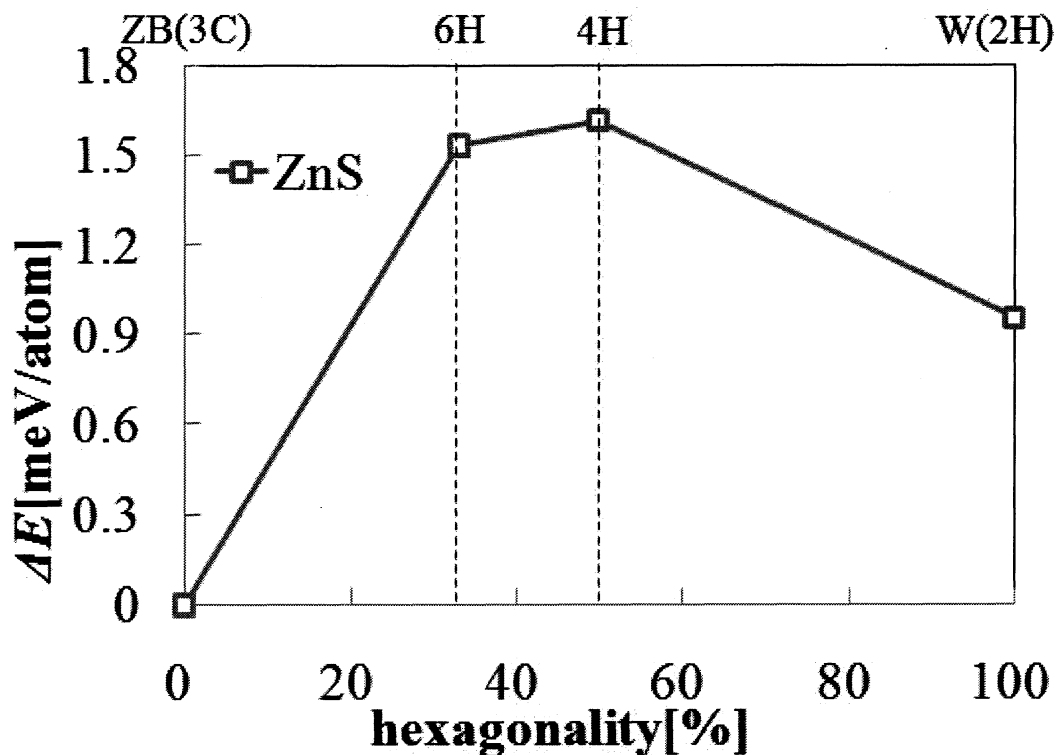


図 3.2 ZnS における ZB(3C)構造を基準とした全エネルギー差と六方晶性の関係

3.3 AlN における結晶構造安定性と六方晶性の関係

一般的に、AlN は W(2H)構造が最も安定な構造として出現することがわかっており、ZB(3C)構造など他の構造が出現することはなかった。しかし近年、SiC-4H 構造を成長基板に用いて MBE 成長を行うことで、AlN は W(2H)構造のみならず 4H 構造も成長することが確認されている[27-28]。また、SiC-6H 基板上で MBE 成長を行うことで、AlN の 6H 構造が成長することもわずかながら報告されている[29]。このように、成長方法の違いから従来観測されてきた W(2H)構造のみならず 4H 構造や 6H 構造が出現することにより、SiC や ZnS と同様に、AlN で様々な結晶構造が今後出現する可能性があると考えられる。第一章で述べたとおり、結晶構造多形のメカニズムを知ることは今後のデバイス作製を行う上で非常に重要であるため、本研究では AlN に関しても、ZB(3C)構造、6H 構造、4H 構造、W(2H)構造の安定性を確認する。

表 3.3 は第一原理計算による全エネルギーの差を示したものである。全エネルギー差は、前節の化合物半導体と比較を行うため、実験で最も観測される W(2H)構造でなく ZB(3C)構造を基準としている。エネルギー差の大小関係は $W(2H) < 4H < 6H < ZB(3C)$ となり、同じ化合物半導体である SiC や ZnS と異なり、エネルギーの差は非常に大きい。また、Yeh らの第一原理計算結果[9]とほぼ一致していることから、計算結果は妥当であると言える。

図 3. 3 は AlN における全エネルギーと六方晶性の関係を示したものである。この結果から、W(2H)構造が最安定な構造となる場合でも、全エネルギー差と六方晶性の間には依存関係が成立する。しかし、全エネルギーの六方晶性に対する依存性が大きいいため実験で観測される 4H 構造や 6H 構造の出現は考えにくく結晶構造多形をとらない。

表 3. 3 第一原理計算による AlN 完全結晶の全エネルギー差

Element		ΔE [meV/atom]			
		ZB(3C)	6H	4H	W(2H)
AlN	present	0	-10.51	-14.18	-20.98
	Ab initio—Yeh[9]	0	-	-	-18.41

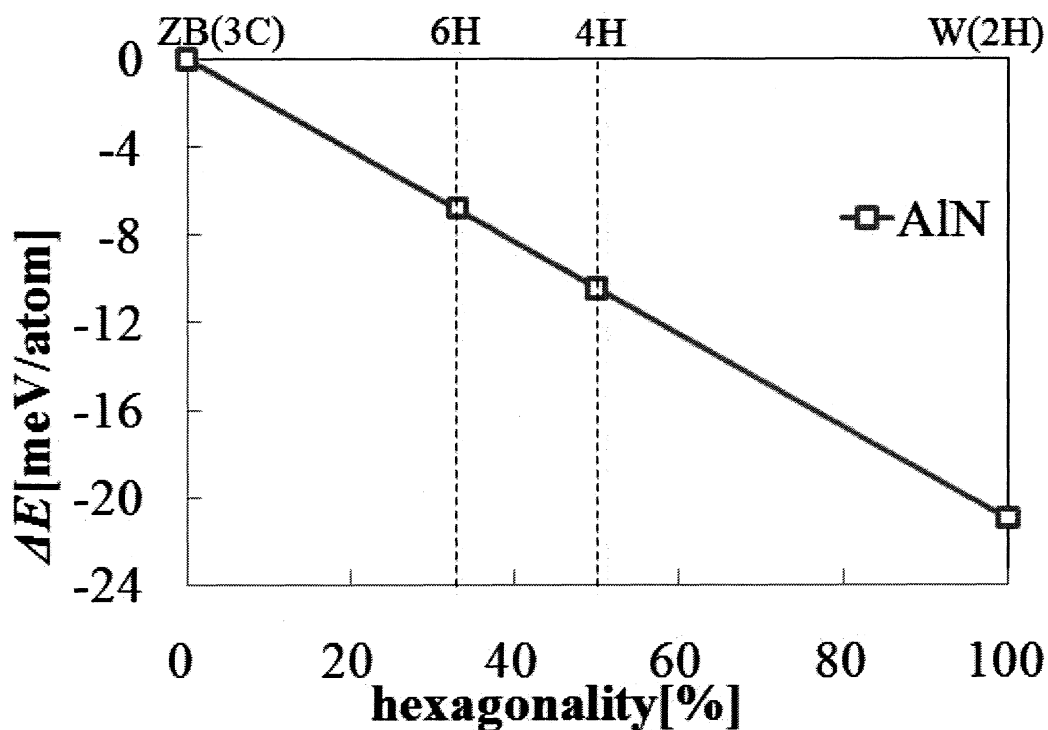


図 3. 3 AlN における ZB(3C)構造を基準とした全エネルギー差と六方晶性の関係

3.4 イオン性と構造安定性の関係

表 3.4 は、イオン性を算出するために用いた Si、SiC、ZnS、AlN の全エネルギー差およびイオン電荷、算出したイオン性を示したものである。図 3.4 は、イオン電荷およびイオン性の関数として示した各構造の安定領域図であり、Ito が導き出した凝集エネルギーの式 [12] と本研究における第一原理計算結果を用いて算出した Si、SiC、ZnS、AlN のイオン性をプロットしたものである。図中央の曲線は、ZB(3C)構造と各構造の相境界線となっており、太い実線が W(3C)構造と W(2H)構造の相境界線、実線が W(3C)構造と W4H 構造の相境界線、破線が太い実線が W(3C)構造と 6H 構造の相境界線を表す。6H 構造および 4H 構造の安定領域は ZB(3C)構造および W(2H)構造に比べて非常に狭い領域であることがわかる。また、イオン電荷が小さいほど ZB(3C)構造の安定領域が拡大し、イオン電荷が大きいほど W(2H)構造の安定領域が拡大することがわかる。

図 3.4 の構造安定領域図から、まず Si は、イオン電荷=4 に対しイオン性の値が小さく ZB(3C)構造の安定領域で相境界線から離れたところに位置するため、6H 構造、4H 構造、W(2H)構造は出現しにくい。次に AlN は、イオン電荷=3 に対しイオン性の値が大きく W(2H)構造の安定領域で相境界線から離れたところに位置するため、6H 構造、4H 構造、ZB(3C)構造は出現しにくい。この結果より、相境界線に隣接しない Si および AlN は多くの結晶構造をとりにくいことがわかる。一方、SiC および ZnS は、ZB(3C)構造の安定領域で相境界線近傍に位置しており、第一原理計算の結果から最も安定な ZB(3C)構造に限らず全ての構造が出現する可能性が考えられる。この結果からも、SiC および ZnS が Si や AlN と異なり、結晶構造多形をとり得ることが予測できる。

表 3.4 各材料におけるエネルギー差とイオン電荷 Z_i とイオン性 f_i

Element	$\Delta E_{W-ZB}[\text{meV/atom}]$	Z_i	f_i
Si	11.99	4	0.09
SiC	5.67	4	0.23
ZnS	1.52	2	0.59
AlN	-20.98	3	0.92

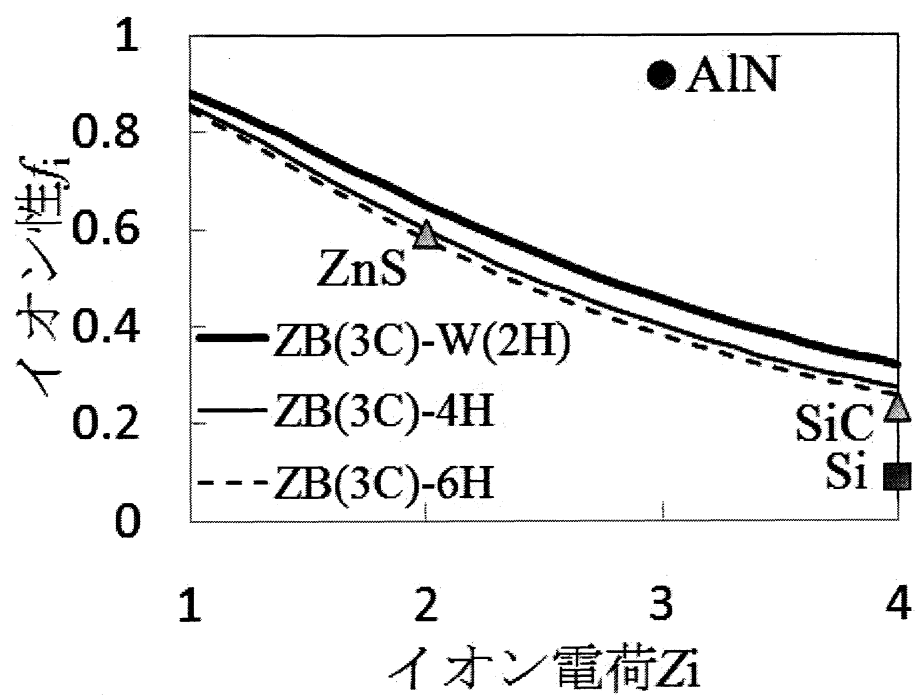


図 3.4 構造安定領域図による各材料の構造安定性

第 4 章 原子空孔形成時における結晶構造安定性

第 3 章では、完全結晶における構造安定性について第一原理計算による全エネルギー結果から検討を行った。これより、結晶構造多形をとる SiC や ZnS においては、全エネルギー差が微小であるため、最も安定化した ZB(3C)構造のみならず他の構造が出現する可能性が高いことがわかった。しかし、SiC では低温成長時に ZB(3C)構造、高温成長時に 6H 構造または 4H 構造が出現し、ZnS では低温成長時に ZB(3C)構造、高温成長時に W(2H)構造が出現すること、その要因である成長温度の違いが結晶構造多形をもつ材料の構造安定性に対してどのような影響を与えているかを説明することはできない。そこで、本章ではこの成長温度での安定構造の違いを検討するため、高温成長で形成されやすい原子空孔を注目し、相対的安定性に対する原子空孔の影響を明らかにする。原子空孔形成時における結晶構造の相対的安定性は前章と同様、第一原理計算から全エネルギーを算出し、ZB(3C)構造と各構造の全エネルギー差と六方晶性の依存性を確認する。その際、完全結晶における結果との比較を行い、原子空孔形成による各結晶構造間の相対的安定性の変化を確認する。また、原子空孔形成による構造安定性の変化の要因を、結晶中の電荷密度分布を解析することにより解明する。

4.1 成長時における原子空孔の形成可能性

原子空孔とは、結晶中の原子が本来存在すべき格子点に存在していない場所を指し、原子空孔が形成されることで様々な物性の変化が生じることが一般的に知られている。原子空孔の観測方法にはいくつか種類がある。例えば、電子スピン共鳴(electron paramagnetic resonance : EPR)を用いた観測方法では、EPR により発生する磁気共鳴のシグナルから超微細結合テンソルを求め、第一原理計算により算出した超微細結合テンソルとの比較を行い、実験で観測された原子空孔を特定する。他の観測方法には、赤外線を用いて光と格子振動の相互作用から観測する方法などが存在する。SiC においては、前述した EPR を用いた原子空孔の観測が行われている[30-34]。本節では、化合物半導体においてカチオン原子空孔およびアニオン原子空孔の二種類の原子空孔が形成される可能性があるため、成長条件の変化でどちらの原子空孔が形成される可能性があるのかを検討するため、各材料における原子空孔の形成エネルギーを算出する。

まず、SiC における原子空孔形成可能性の検討を行う。図 4.1 および図 4.2 は、6 積層モデルおよび 4 積層モデルにおいて C の供給量による Si 原子空孔(V_{Si})および C 原子空孔(V_C)

形成の可能性を示したものである。図において各構造における原子空孔の形成エネルギーを化学ポテンシャル μ_C と $\mu_{C(bulk)}$ の差の関数で表しており、 μ_C と $\mu_{C(bulk)}$ の差が大きい場合は C が欠乏した状態を表し、その差が小さい場合は C が過剰な状態を表している。この二つの図から、 $-0.6\text{eV} < \mu_C - \mu_{C(bulk)} < -0.3\text{eV}$ の領域においては C 原子空孔の形成エネルギーが Si 原子空孔の形成エネルギーよりも低く C 原子空孔が形成される可能性があり、 $-0.3\text{eV} < \mu_C - \mu_{C(bulk)} < 0.0\text{eV}$ の領域においては Si 空孔が形成される可能性がある。また、図 4. 3 は Furthmüller ら[35]が SiC-ZB(3C)構造において原子空孔の形成エネルギーを化学ポテンシャルの関数で表した図であり、 $\Delta\mu_{Si} / \Delta H_f = -1$ に近づくにつれて C が過剰な状態を表している。図において、太い実線が C 原子空孔の形成エネルギー、太い破線が Si 原子空孔の形成エネルギーであり、C が過剰な状態では Si および C の形成エネルギーの差は小さくなっており、本研究で算出した SiC-ZB(3C)構造における形成エネルギーの傾向と定性的に一致している。以上のことから、計算結果は妥当であると考えられる。

次に、ZnS における原子空孔形成可能性の検討を行う。図 4. 4 は、6 積層モデルにおいて S の供給量による Zn 原子空孔(V_{Zn})および S 原子空孔(V_S)形成の可能性を示したものである。図において各構造における原子空孔の形成エネルギーを化学ポテンシャル μ_S と $\mu_{S(bulk)}$ の差の関数で表しており、SiC と同様に μ_S と $\mu_{S(bulk)}$ の差が大きい場合は S が欠乏した状態を表し、その差が小さい場合は S が過剰な状態を表している。また、図 4. 5 は、4 積層モデルにおける原子空孔形成の可能性を示したものである。この二つの図から、S 化学ポテンシャルのほぼ全ての領域においては S 原子空孔の形成エネルギーが Zn 原子空孔のそれより低く、S 原子空孔が形成される可能性があり、 $-0.1\text{eV} < \mu_S - \mu_{S(bulk)} < 0.0\text{eV}$ の領域においてのみ Zn 原子空孔が形成される可能性がある。

最後に、AlN における原子空孔形成可能性の検討を行う。図 4. 6 は、6 積層モデルにおいて N の供給量による Al 原子空孔(V_{Al})および N 原子空孔(V_N)形成の可能性を示したものである。図において各構造における原子空孔の形成エネルギーを化学ポテンシャル μ_N と $\mu_{N(bulk)}$ の差の関数で表しており、 μ_N と $\mu_{N(bulk)}$ の差が大きい場合は N が欠乏した状態を表し、その差が小さい場合は N が過剰な状態を表している。また、図 4. 7 は、4 積層モデルにおける原子空孔形成の可能性を示したものである。この二つの図から、N 化学ポテンシャルの全領域において Al 原子空孔の形成エネルギーが N 原子空孔のエネルギーに比べて低く、Al 原子空孔が形成される可能性があり、 $-1.1\text{eV} < \mu_N - \mu_{N(bulk)} < -0.9\text{eV}$ の領域においてのみ N 原子空孔が形成される可能性がある。

以上から、SiC、ZnS、AlN のいずれの場合においても供給されるアニオン原子の供給量変化によって異なる原子空孔が形成される可能性があり、原子空孔形成時における構造安定性の変化が期待できる。

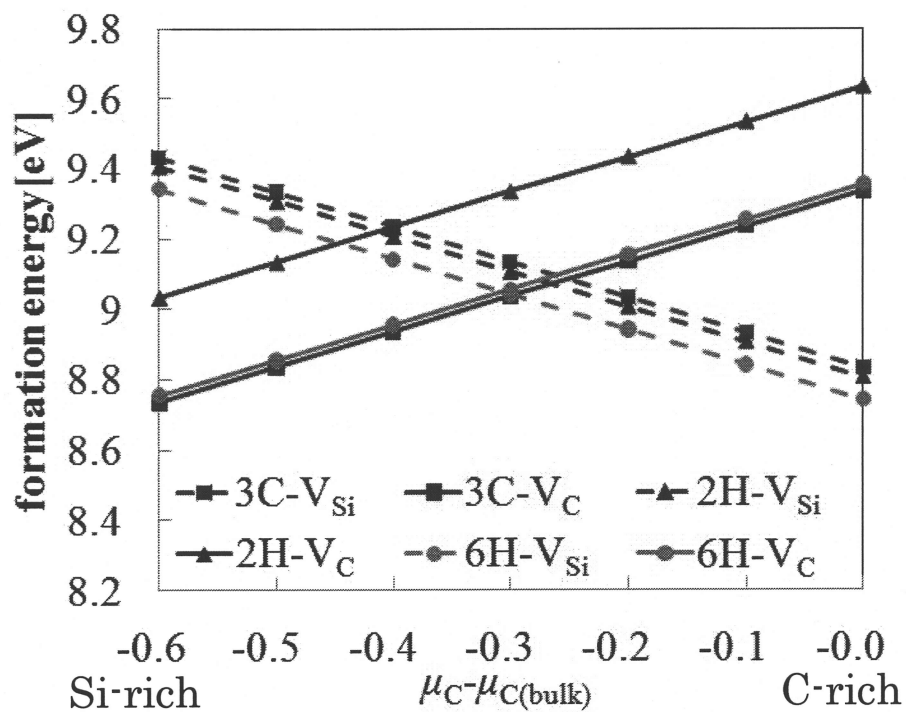


図 4.1 SiC (6 積層モデル) における空孔の形成エネルギー

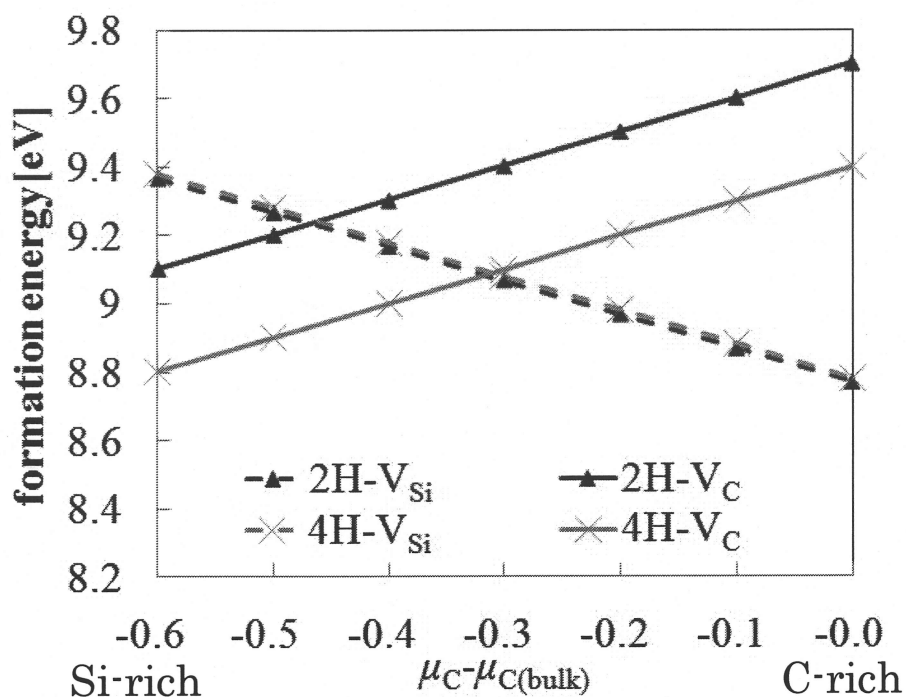


図 4.2 SiC (4 積層モデル) における空孔の形成エネルギー

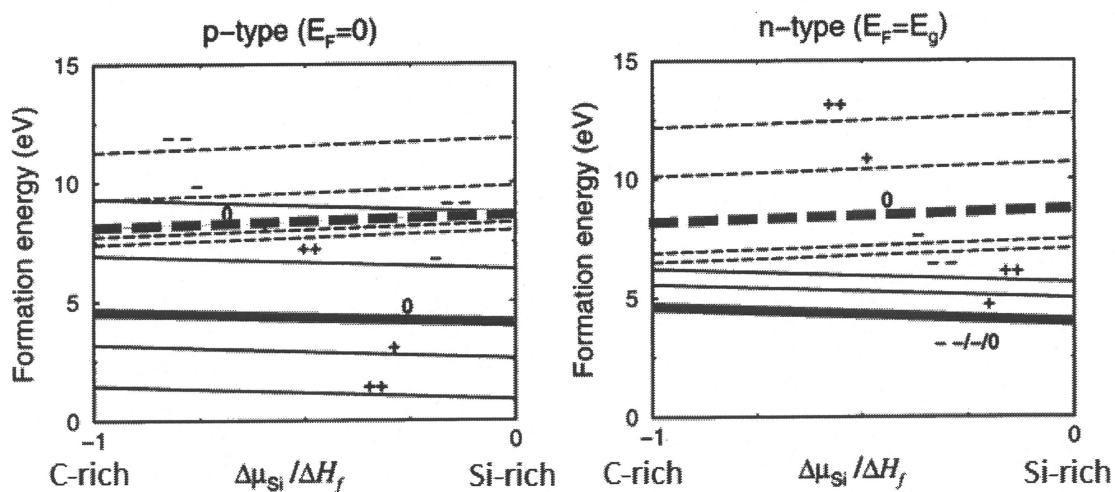


図 4.3 Furthmüller ら[32]が計算した SiC-ZB(3C)構造における空孔の形成エネルギー

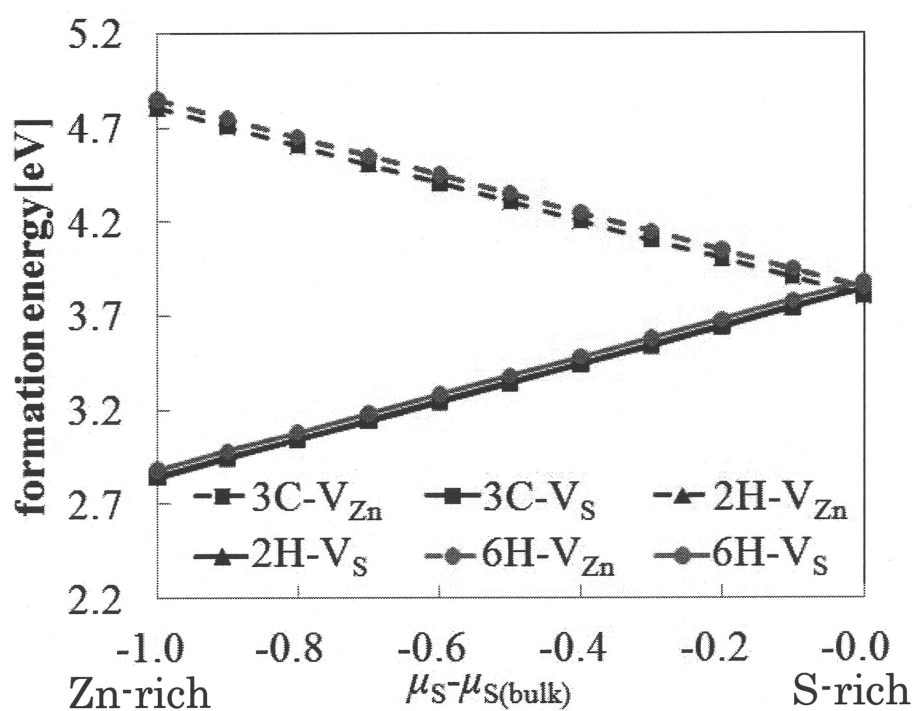


図 4.4 ZnS (6 積層モデル) における空孔の形成エネルギー

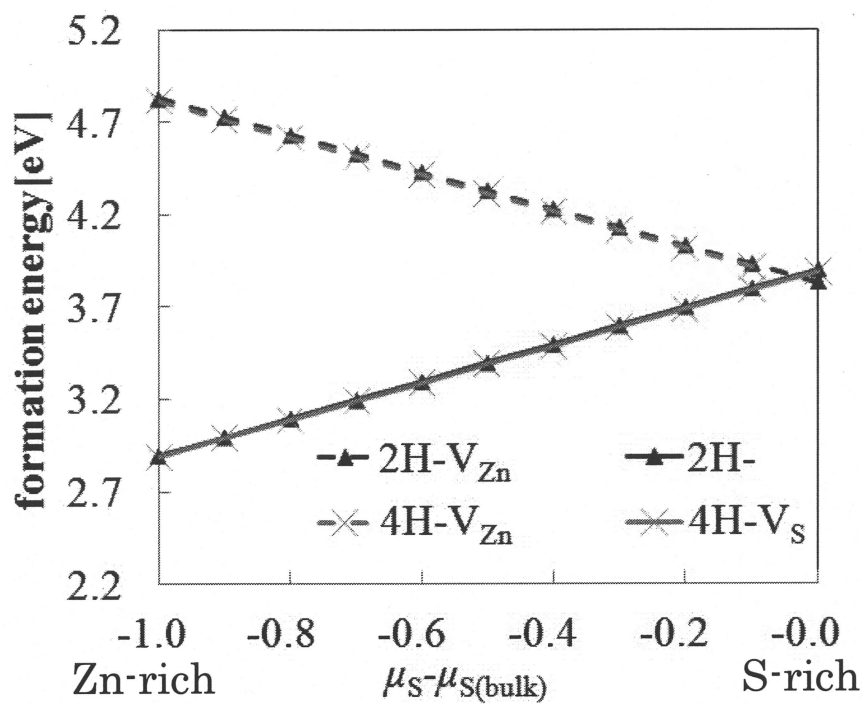


図 4.5 ZnS (4 積層モデル) における空孔の形成エネルギー

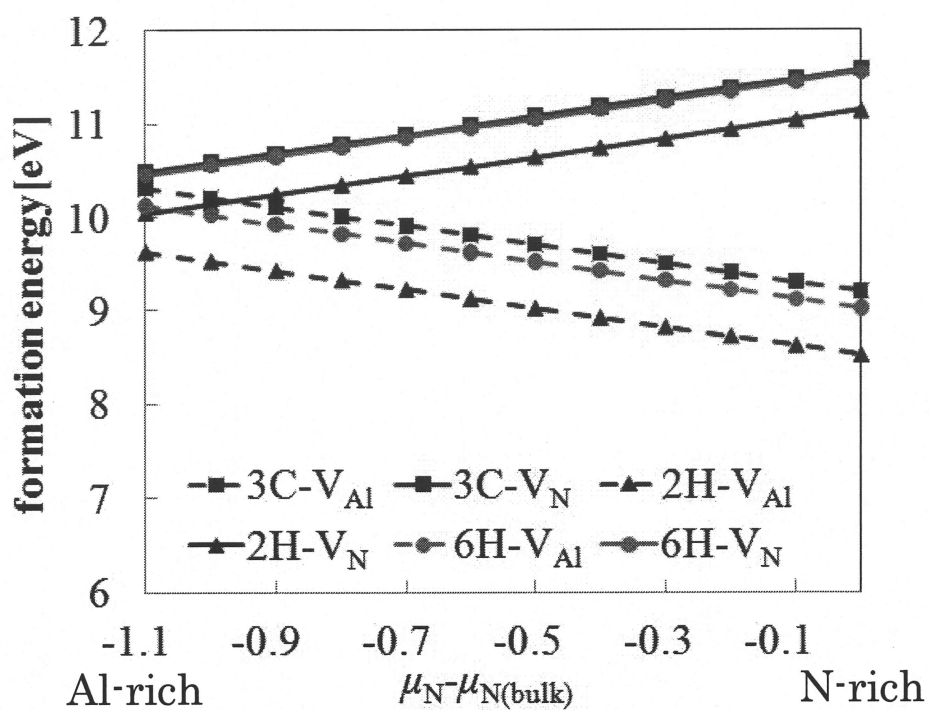


図 4.6 AlN (6 積層モデル) における空孔の形成エネルギー

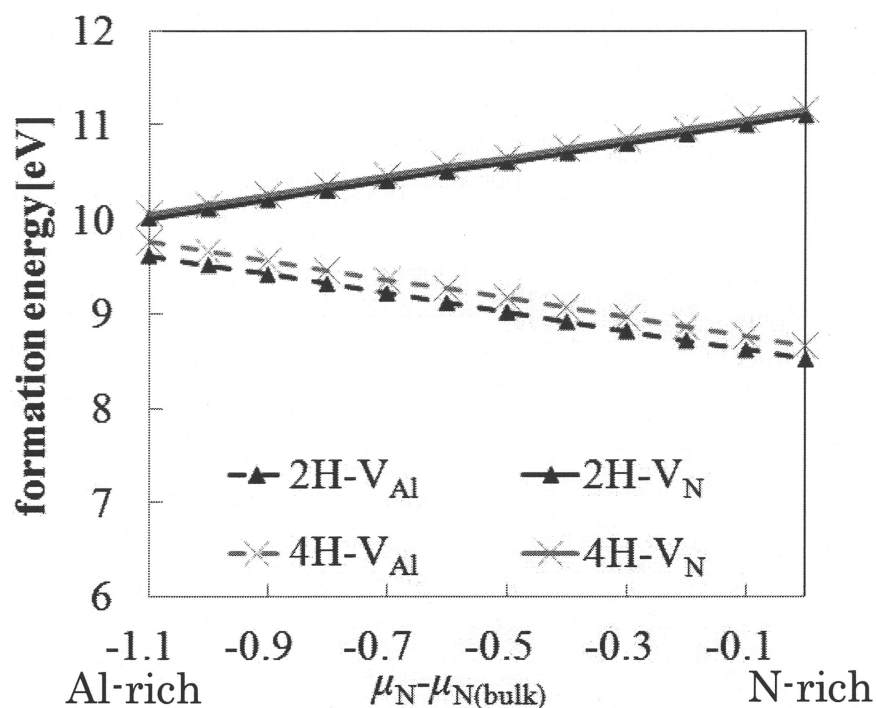


図 4.7 AlN (4 積層モデル) における空孔の形成エネルギー

4.2 原子空孔による相対的安定性への影響

4.1 節では、成長条件によってどのような形態の原子空孔が出現するのか検討を行い、アニオン原子の供給量に応じて形成される原子空孔が異なることがわかった。この結果を踏まえて、本節では高温成長においてカチオン原子またはアニオン原子空孔が形成した結晶構造を仮定し、各構造の相対的安定性と六方晶性の関係を示す。

4.2.1 SiC における相対的安定性への影響

表 4.1 は原子空孔形成時における SiC、Si、C の全エネルギー差を示したものである。全エネルギー差は、6 積層モデルでは ZB(3C)構造、4 積層モデルでは W(2H)構造を基準としている。3.1 節において、SiC 完全結晶における全エネルギー差の大小関係は $ZB(3C) < 4H < 6H < W(2H)$ であった。表 4.1 から、SiC 結晶は Si 原子空孔が形成されることで全エネルギー差の大小関係は $6H < W(2H) < ZB(3C)$ となり、図 4.8 で示す SiC における原子空孔形成時

の全エネルギー差と六方晶性との依存関係では完全結晶の場合と大きく異なる傾向を示している。C 原子空孔が形成された場合でも、原子空孔の割合が 6 積層モデルと 4 積層モデルで異なるものの、ZB(3C)構造よりも 4H 構造が安定構造になる可能性がある。この結果は、原子空孔が形成することで ZB(3C)構造が不安定化することを示しており、実験において 6H 構造または 4H 構造が出現することと一致する。4.1.1 節で C の供給量が多い時に Si 原子空孔が形成される領域が存在することから、特に Si 原子空孔の形成によって SiC の構造安定性に大きな影響を与えられられる。

SiC に関して、Si 結晶および C 結晶と相対的な比較を行った。図 4.9 は Si 結晶、図 4.10 は C 結晶における原子空孔形成時の全エネルギー差と六方晶性を示す。Si および C 結晶は、原子空孔が形成されると完全結晶の場合と比べ全エネルギー差の六方晶性への依存性は小さくなっているが、全エネルギー差の大小関係は $ZB(3C) < 6H < 4H < W(2H)$ と変化は見られず、SiC と違い構造安定性に大きな変化は起きない。これは、SiC が Si および C と大きく異なることを示している。また Si 結晶および C 結晶では、C 結晶中に原子空孔が形成されたほうが全エネルギー差の六方晶性への依存性は小さくなるものの、表 4.2 に示す Si 結晶および C 結晶の形成エネルギーから Si 結晶のほうが C 結晶よりも原子空孔が形成しやすいことがわかる。これは、Si-Si ボンドのエネルギーが C-C ボンドのエネルギーより弱いことに起因していると考えられる。

原子空孔が SiC 結晶の構造安定性に変化を与える原因を検討するため、原子空孔形成における電荷密度の変化を確認する。表 4.3 は、Si 原子空孔および C 原子空孔形成時における各構造の電荷減少量を示したものであり、図 4.11 は完全結晶時および各原子空孔形成時の電荷減少量と ZB(3C)構造とのエネルギー利得の関係を示したものである。ここで、電荷密度分布は、

$$\Delta\rho = \rho(\text{vacancy model}) + \rho(\text{vacancy atom}) - \rho(\text{perfect crystal})$$

で求めることができる。 $\rho(\text{vacancy model})$ は原子空孔形成時の電荷密度、 $\rho(\text{vacancy atom})$ は抜けた原子の電荷密度、 $\rho(\text{perfect crystal})$ は完全結晶における電荷密度であり、 $\Delta\rho$ は完全結晶から原子空孔が形成された際にどれほど電荷が増減しているのかを表している。表 4.3 から、Si 原子空孔および C 原子空孔形成時において各構造の電荷減少量に大きな違いはないものの、C 原子空孔が形成された場合では Si 原子空孔が形成された場合に比べ電荷の減少量が大きいことがわかる。また図 4.11 から、C 原子空孔形成時には完全結晶時に最安定構造となる ZB(3C)構造とのエネルギー差が Si 空孔形成時のそれより大きく、電荷の減少量に応じて ZB(3C)構造とのエネルギー差が大きくなることがわかる。Si 原子空孔形成時には 6H 構造が最安定構造となり、C 空孔形成時には 4H 構造が最安定構造となる可能性が高いことから、電荷の減少量の増大により六方晶性の高い構造が安定化すると考えられる。

図 4.12 および図 4.13 は SiC における Si 原子空孔および C 原子空孔形成時の電荷密度分布を示したものである。電荷が減少している領域は青色、増加している領域は黄色で示しており、電荷密度の値は $\pm 0.005[e/\text{\AA}^3]$ である。図 4.12 および図 4.13 から、原子空孔が形成されることで電荷の再分布が発生し、原子空孔によって抜けた原子とそれと本来結合する原子との間では電荷が著しく減少していることがわかる。

電荷の減少によって完全結晶と異なる構造安定性を示す理由は、図 4.14 で示す共有結合電荷間の相互作用の減少によると考えられる。Ito によると、ZB(3C)構造と W(2H)構造の安定性に関して、共有結合電荷による斥力とイオン電荷による引力との競合から、完全結晶において安定な構造が変化し、ボンド電荷同士の寄与が大きい場合には ZB(3C)構造が安定化する[8]。この考え方に基けば、SiC 結晶は原子空孔の発生により、斥力の源であるボンドが無くなりボンドを形成する共有結合電荷間の相互作用が小さくなることで ZB(3C)構造が不安定化することが考えられる。図 4.12 および図 4.13 において、原子空孔に隣接するボンドの電荷が著しく減少していることから、ZB(3C)構造が不安定化する要因はボンド電荷の減少であると考えられる。

以上のことから、原子空孔周辺の電荷の減少によって共有結合電荷間の相互作用が小さくなり、結晶構造多形をとる SiC は完全結晶時に比べ結晶構造の相対的安定性が大きく変化すると考えられる。

表 4.1 6 積層モデルおよび 4 積層モデルを用いた SiC における
原子空孔形成時における全エネルギー差 $-\Delta E_{(6\text{stack})}$ および $-\Delta E_{(4\text{stack})}$

element	$\Delta E_{(6\text{stack})}[\text{meV/atom}]$			$\Delta E_{(4\text{stack})}[\text{meV/atom}]$	
	ZB(3C)	6H	W(2H)	W(2H)	4H
SiC(V_{Si})	0	-2.62	-0.76	0	0.54
SiC(V_{C})	0	0.55	8.49	0	-13.19
Si(vacancy)	0	2.22	9.23	0	-5.29
C(vacancy)	0	8.02	23.79	0	-17.64

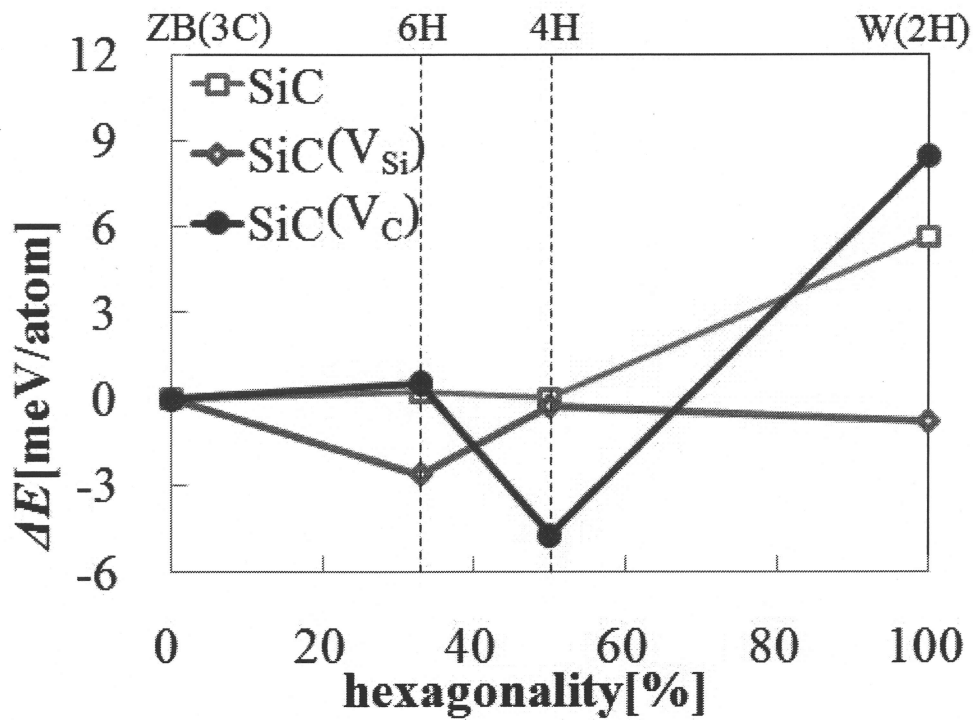


図 4.8 SiC における原子空孔形成時の全エネルギー差と六方晶性の関係

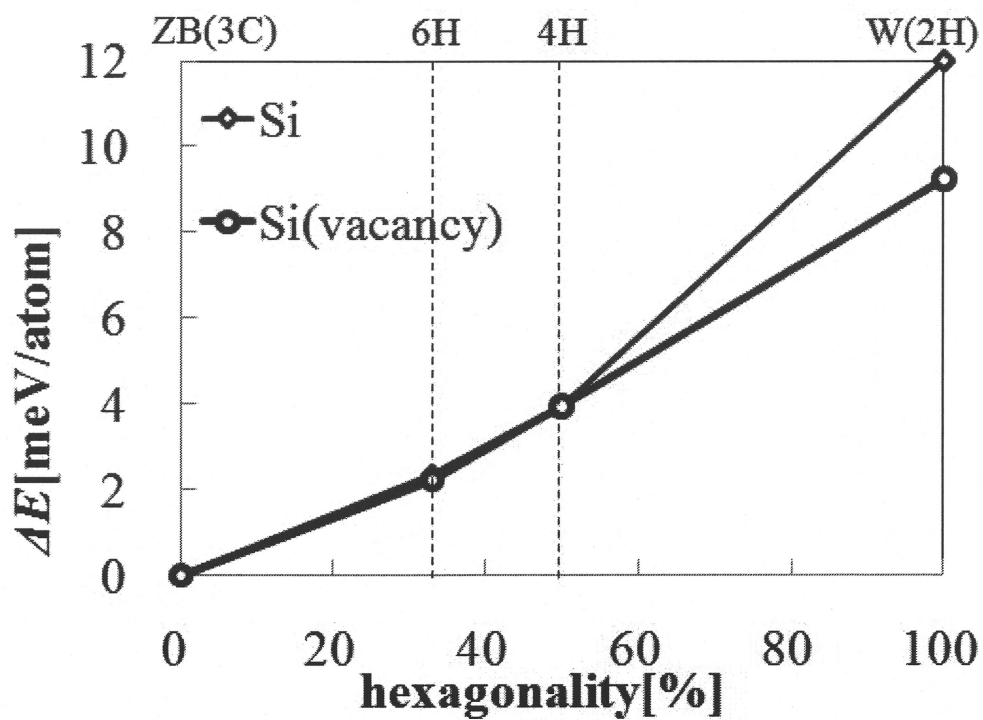


図 4.9 Si 結晶における原子空孔形成時の全エネルギー差と六方晶性の関係

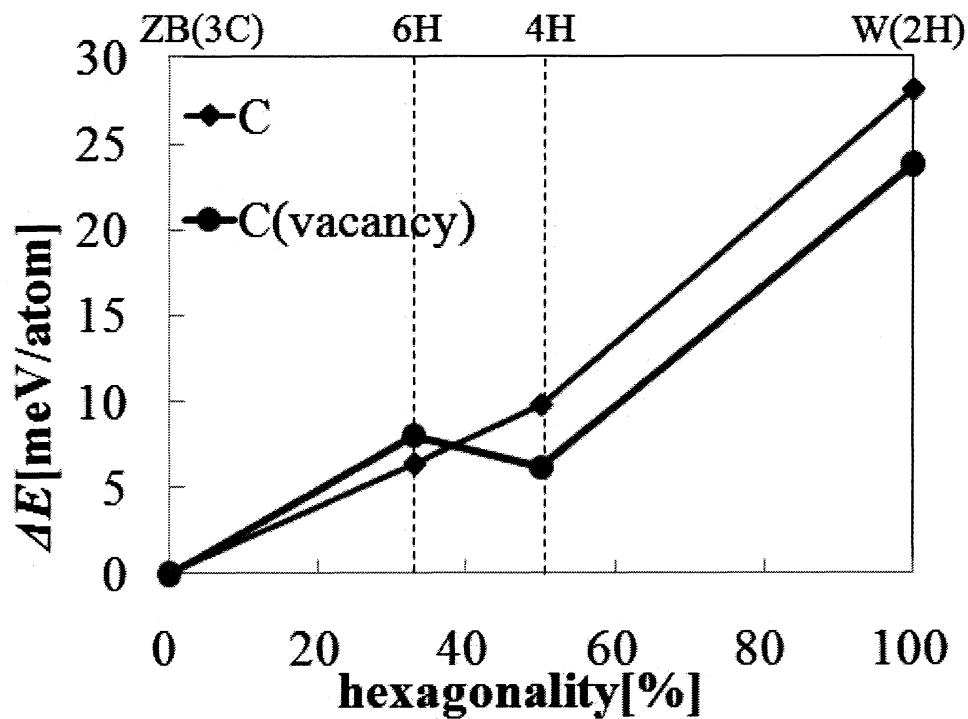


図 4.10 C 結晶における原子空孔形成時の全エネルギー差と六方晶性の関係

表 4.2 Si 結晶および C 結晶の形成エネルギー

element	$E_{f(6stack)}$ [eV/atom]			$E_{f(4stack)}$ [eV/atom]	
	ZB(3C)	6H	W(2H)	W(2H)	4H
Si	-2.87	-2.87	-2.88	-4.30	-4.32
C	-4.12	-4.12	-4.12	-6.18	-6.18

表 4.3 Si 原子空孔および C 原子空孔形成による電荷減少量

element	$\Delta \rho$ [$e/\text{\AA}^3$]			
	ZB(3C)	6H	4H	W(2H)
V_{Si}	0.0214	0.0227	0.0209	0.0210
V_C	0.0648	0.0704	0.0638	0.0728

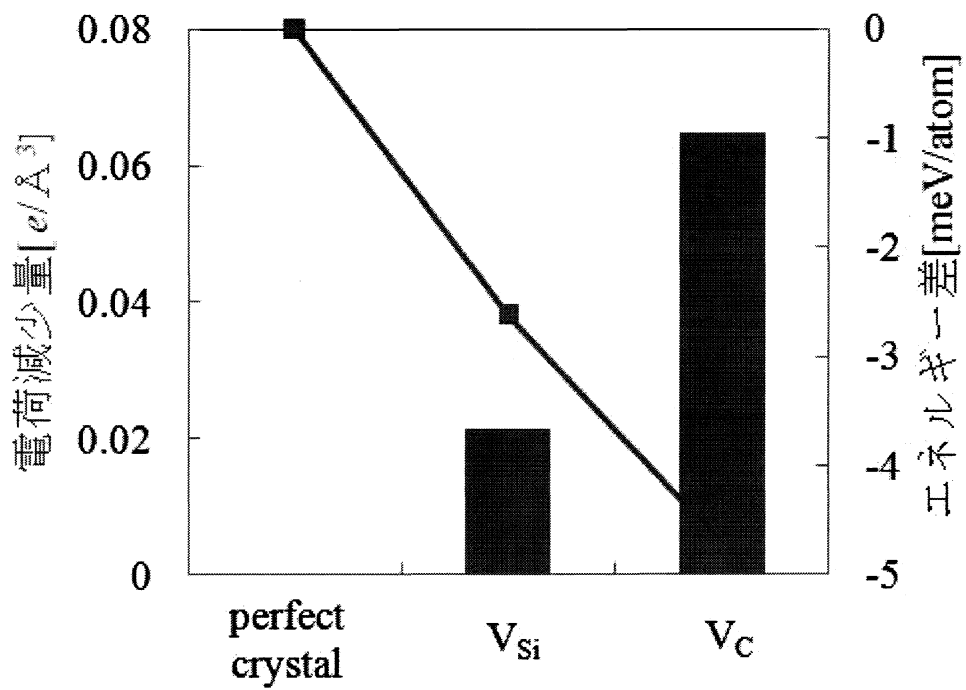
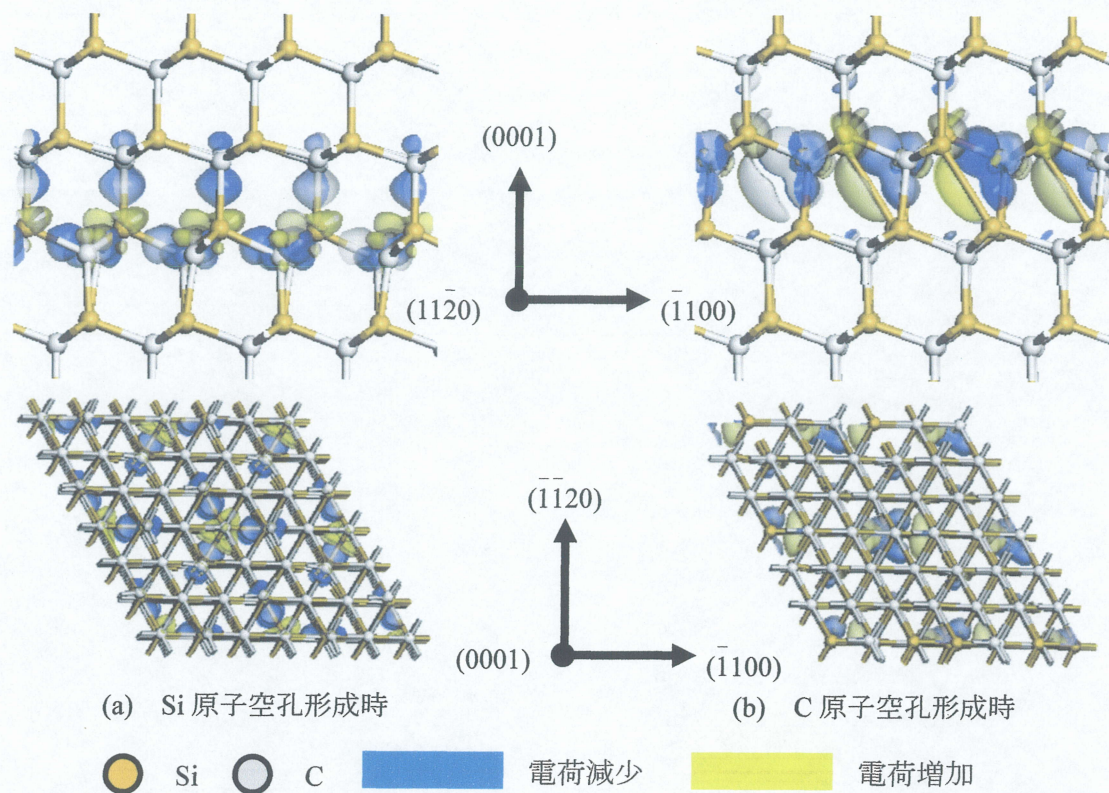


図 4.11 SiC における電荷減少量と ZB(3C)構造とのエネルギー利得の関係

<ZB(3C)構造>



<6H 構造>

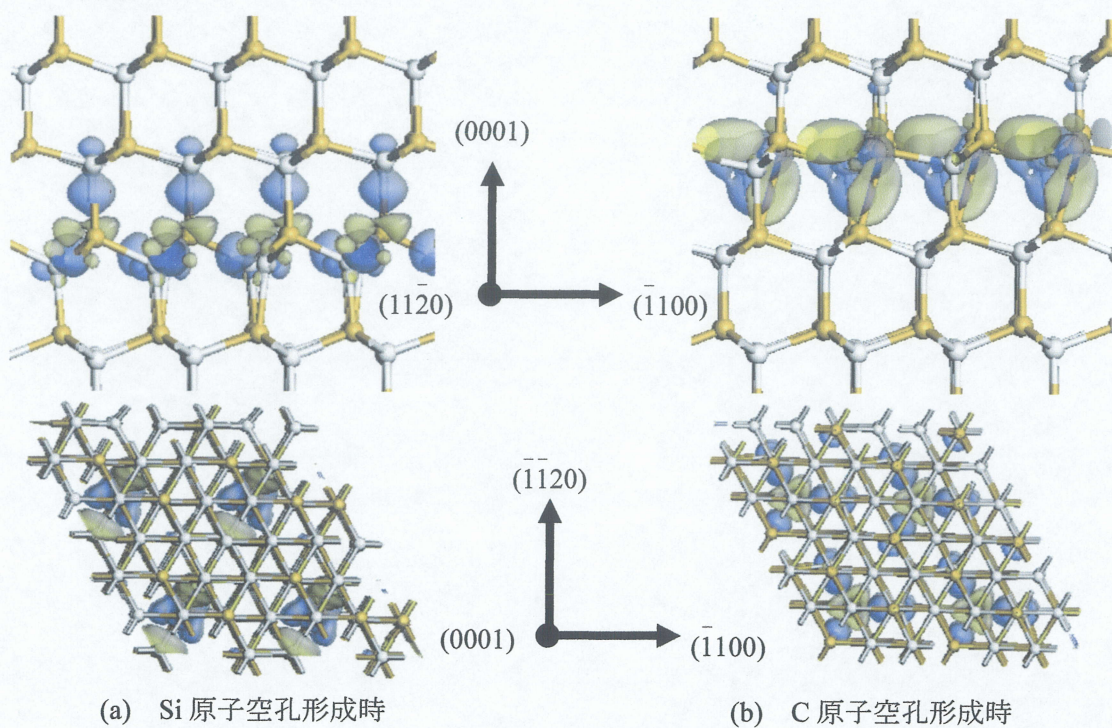
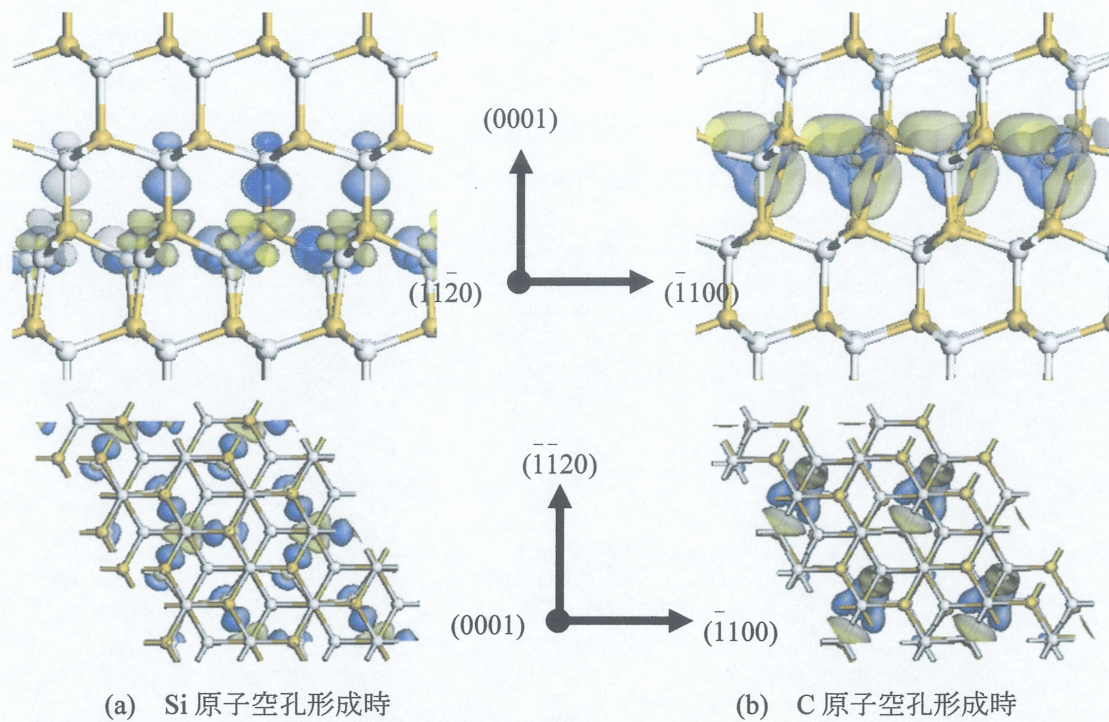


図 4.12 SiC-ZB(3C)構造および SiC-6H 構造における電荷密度分布

<4H 構造>



● Si ● C ■ 電荷減少 ■ 電荷増加

<W(2H)構造>

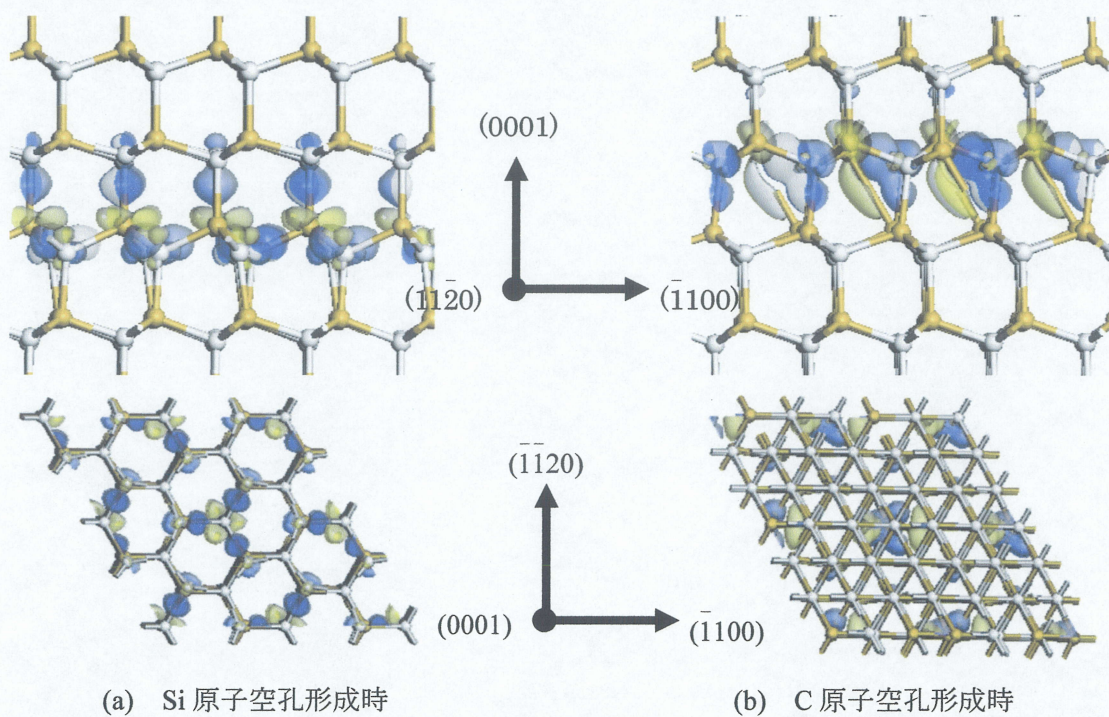


図 4.13 SiC-4H 構造および SiC-W(2H)構造における電荷密度分布

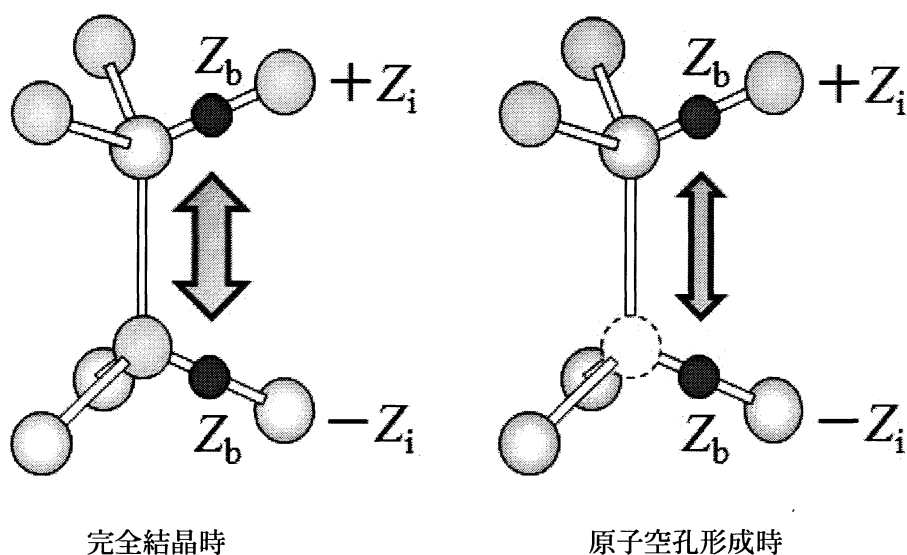


図 4.14 原子空孔形成による ZB(3C)構造安定性への影響

4.2.2 ZnS における相対的安定性への影響

表 4. 4 は、原子空孔形成時における ZnS の全エネルギー差を示したものである。全エネルギー差は、6 積層モデルでは ZB(3C)構造、4 積層モデルでは W(2H)構造を基準としている。また、図 4. 15 は ZnS における原子空孔形成時の全エネルギー差と六方晶性を示す。3. 2 節にて、ZnS 完全結晶における全エネルギー差の大小関係は $ZB(3C) < W(2H) < 6H < 4H$ であり、Zn 原子空孔が形成される場合には構造安定性に著しい変化は見られない。しかし、S 原子空孔が形成される場合、6 積層モデルでは全エネルギー差の大小関係は $W(2H) < ZB(3C) < 6H$ となり構造安定性は完全結晶に比べ著しく変化している。この結果は、原子空孔が形成されることで ZB(3C)構造が不安定化することを示し、高温成長を行った際に 2H 構造が出現するという実験結果と一致する。4. 1. 1 節で S 空孔はほぼ全ての領域で存在することから、ZnS では S 原子空孔が形成されることで構造安定性に影響を与えるため W(2H)構造が安定化すると考えられる。

原子空孔が ZnS 結晶の構造安定性に変化を与える原因を検討するため、SiC と同様に原子空孔形成における電荷密度の変化を確認する。表 4. 5 は、Zn 原子空孔および S 原子空孔形成時における各構造での電荷の減少量を示したものである。表 4. 5 から、Zn 原子空孔および S 原子空孔形成時において各構造での電荷の減少量に大きな違いはないものの、S 原子空孔が形成された場合では Zn 原子が空孔形成された場合に比べ電荷の減少量が大きいことがわかる。また図 4. 16 および図 4. 17 は、ZnS における Zn 原子空孔および S 原子空孔形成時の電荷密度分布を示したものである。電荷が減少している領域は青色、増加している領域

は黄色で示しており、電荷密度の値は $\pm 0.003[e/\text{\AA}^3]$ である。図 4. 16 および図 4. 17 より、原子空孔が形成されることで電荷の再分布が発生し、原子空孔によって抜けた原子とそれと本来結合する原子との間では電荷が著しく減少していることから、ZB(3C)構造が不安定化する要因は、SiC と同様にボンド電荷の減少であると考えられる。

ZnS は SiC とは違い、結晶構造安定性に変化が生じたのは S 原子空孔が形成された場合のみである。この理由は、原子空孔形成時に抜ける電荷が Zn 原子より S 原子のほうが多いためだと考えられる。エレクトロンカウンティング則[36]に基づけば、表 4. 4 に示す共有結合ボンド一本における電荷は（価電子/4）となり、ZnS と AlN ではカチオン原子よりアニオン原子のほうがボンド一本に供給する電荷の量が多い。ZB(3C)構造が不安定化する理由は前述したとおり、ボンド電荷の減少による共有結合電荷間の相互作用の減少であるため、ボンドに含まれる電荷が減少するほど共有結合電荷間の相互作用も減少するはずである。前述したとおり、S 原子空孔が形成された場合では電荷の減少量が非常に大きいことから Zn 原子空孔では電荷の減少量が小さいため構造安定性に変化が起きず、S 原子空孔では電荷の減少量が大きいいため構造安定性が変化したと考えられる。

以上のことから、結晶構造多形をとる ZnS は S 原子空孔が形成された場合において共有結合ボンド中の電荷の減少が著しいため、完全結晶時と異なる構造安定性を示すと考えられる。ZnS の結果から、AlN では N 原子空孔が形成された場合において完全結晶時と異なる構造安定性を示すか、あるいは結晶構造間の全エネルギー差は小さくなることが予想される。

表 4. 4 6 積層モデルおよび 4 積層モデルを用いた ZnS における
原子空孔形成時における全エネルギー差 $\Delta E_{(6\text{stack})}$ および $\Delta E_{(4\text{stack})}$

element	$\Delta E_{(6\text{stack})}[\text{meV/atom}]$			$\Delta E_{(4\text{stack})}[\text{meV/atom}]$	
	ZB(3C)	6H	W(2H)	W(2H)	4H
ZnS(V_{Zn})	0	1.32	1.31	0	-0.64
ZnS(V_{S})	0	0.97	-0.18	0	0.35

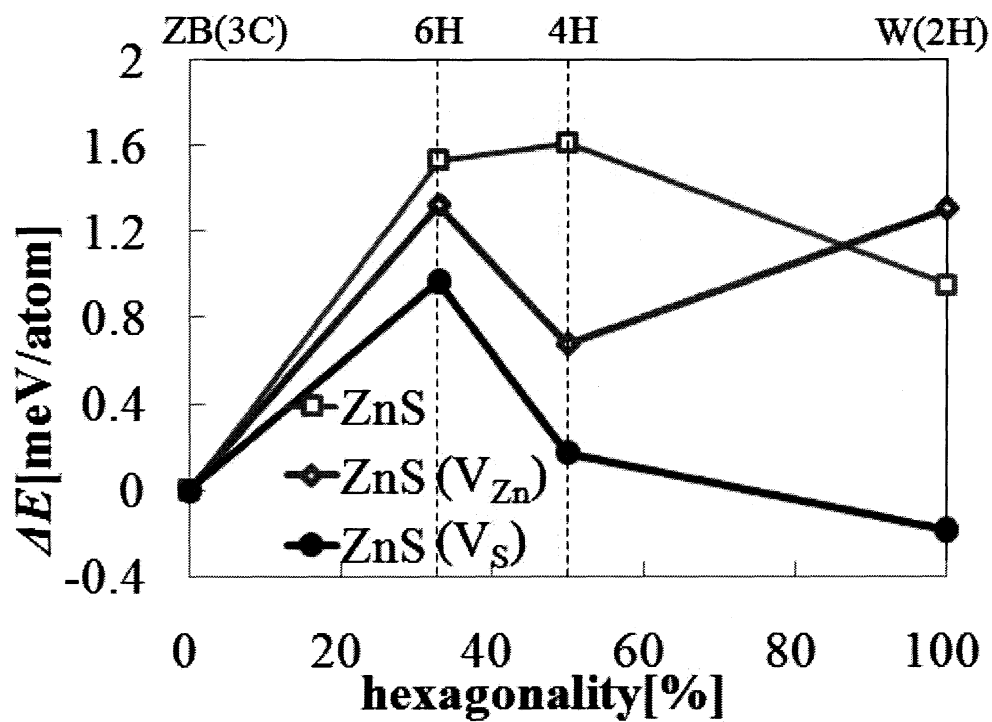
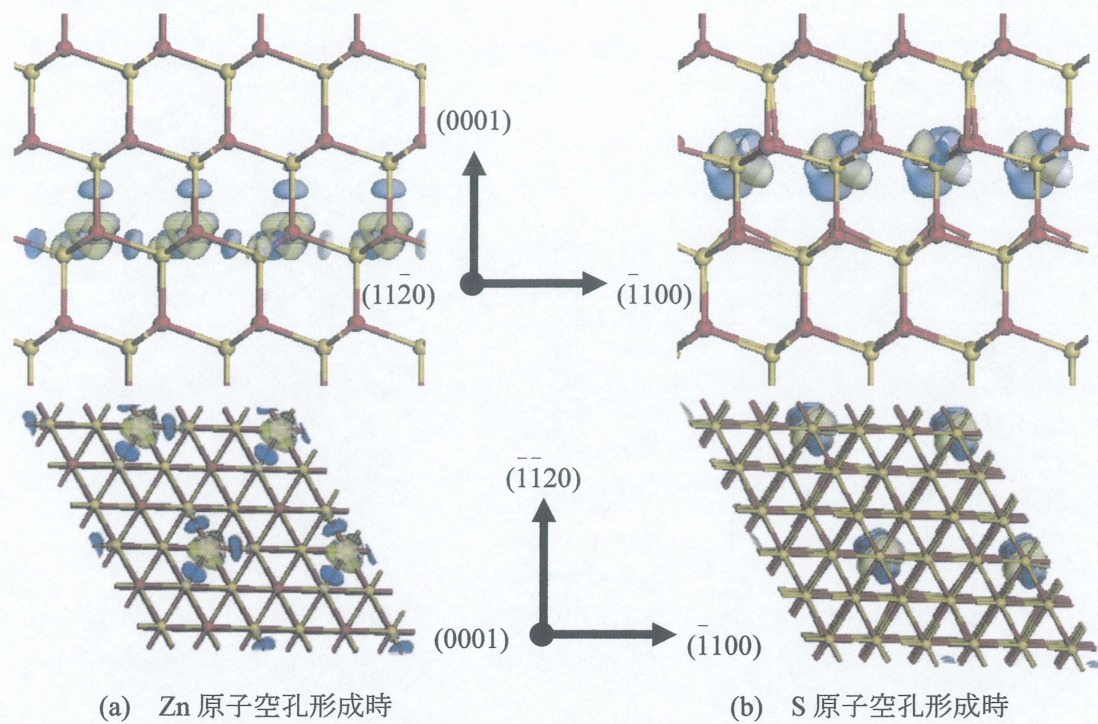


図 4.15 ZnS における原子空孔形成時の全エネルギー差と六方晶性の関係

表 4.5 Zn 原子空孔および S 原子空孔形成による電荷減少量

element	$\Delta \rho [e/\text{\AA}^3]$			
	ZB(3C)	6H	4H	W(2H)
V _{Zn}	0.0078	0.0077	0.0077	0.0077
V _S	0.0119	0.0134	0.0408	0.0325

<ZB(3C)構造>



<6H構造>

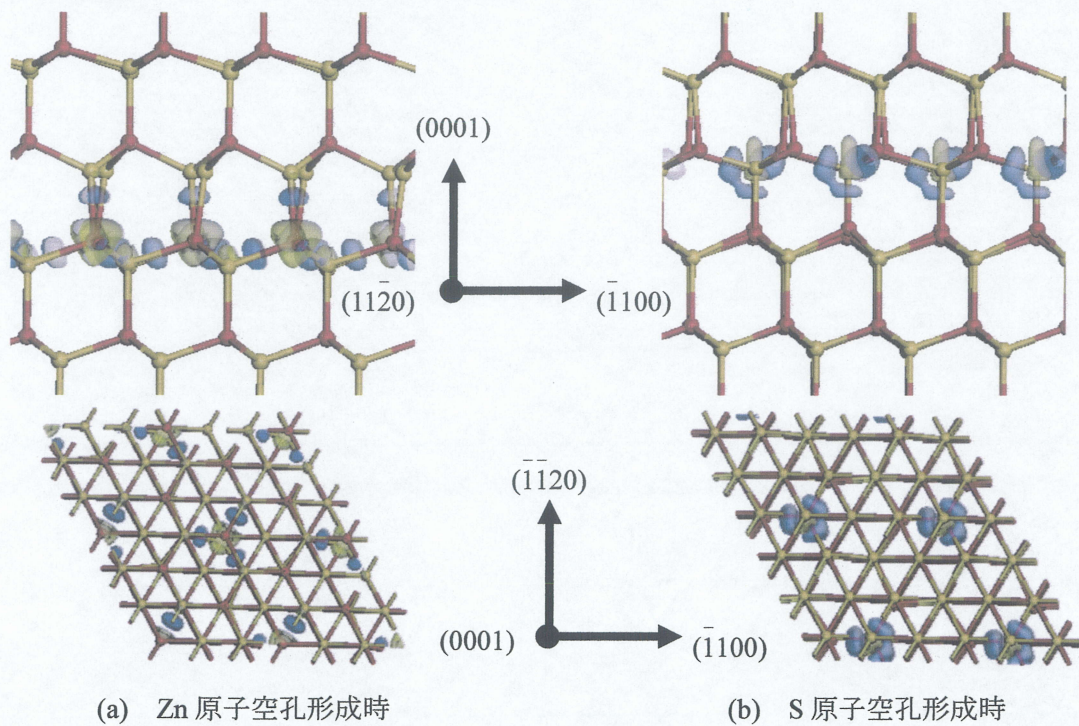
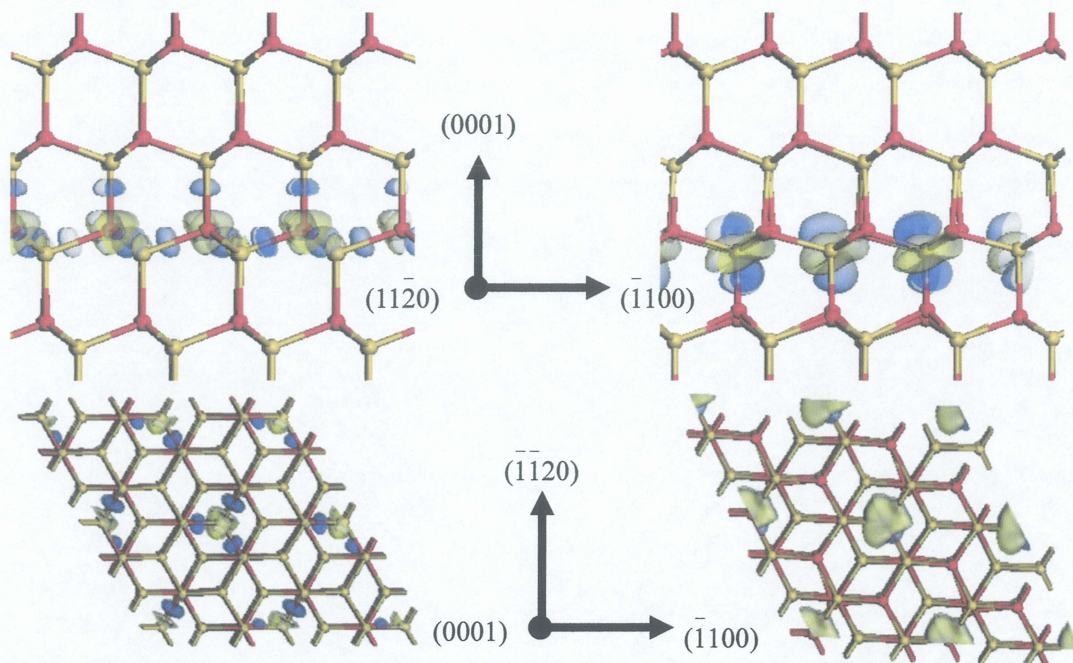


図 4.16 ZnS-ZB(3C)構造および ZnS-6H 構造における電荷密度分布

<4H 構造>

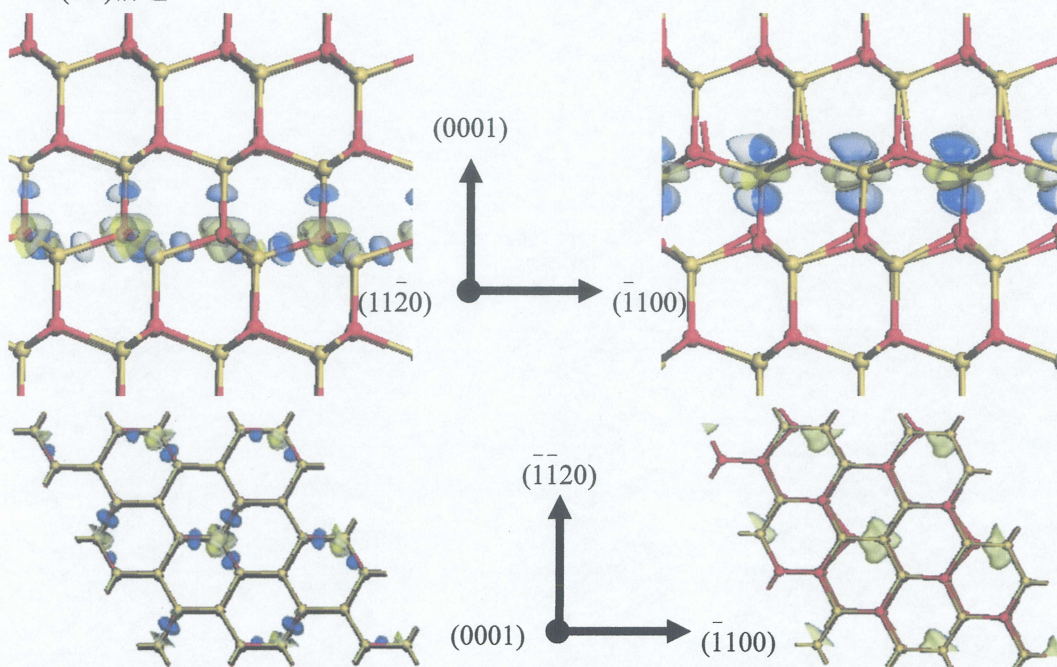


(a) Zn 原子空孔形成時

(b) S 原子空孔形成時

● Zn ● S ■ 電荷減少 ■ 電荷増加

<W(2H)構造>



(a) Zn 原子空孔形成時

(b) S 原子空孔形成時

図 4.17 ZnS-4H 構造および ZnS-W(2H)構造における電荷密度分布

表 4.6 各材料における共有結合ボンド一本あたりに供給される電荷

Material	SiC		ZnS		AlN	
	Si	C	Zn	S	Al	N
<i>charge</i>	1	1	0.5	1.5	0.75	1.25

4.2.3 AlN における相対的安定性への影響

表 4.5 は、原子空孔形成時における AlN の全エネルギー差を示したものである。全エネルギー差は、6 積層モデルでは ZB(3C) 構造、4 積層モデルでは W(2H) 構造を基準としている。また、図 4.18 は AlN における原子空孔形成時の全エネルギー差と六方晶性を示す。3.3 節にて、AlN 完全結晶における全エネルギー差の大小関係は $W(2H) < 4H < 6H < ZB(3C)$ であったが、SiC や ZnS とは異なり、N 原子空孔が形成されることで全エネルギー差と六方晶性との依存性は小さくなるものの、結晶構造の相対的安定性に著しい変化は見られない。3.3 節の結果を踏まえると、AlN は一般的な成長方法ではエネルギー的に他の構造より大きく安定化する W(2H) 構造が出現し結晶構造多形をとらないが、SiC を成長基板としたエピタキシャル成長の場合では、成長基板の表面構造の情報が結晶成長に大きな影響を及ぼすため 4H 構造や 6H 構造が出現すると考えられる。

図 4.19 および図 4.20 は、AlN における Al 原子空孔および N 原子空孔形成時の電荷密度分布を示したものである。ここで、電荷密度分布図は SiC および ZnS 同様、完全結晶から原子空孔が形成された際にどれほど電荷が減少しているのか表しており、電荷が減少している領域は黄色、増加している領域は赤色で示し、電荷密度の値は $\pm 0.002[e/\text{\AA}^3]$ である。図 4.19 および図 4.20 より、原子空孔の周辺では完全結晶時より電荷が著しく減少している。完全結晶時に W(2H) 構造が最も安定化する AlN は、イオン電荷間相互作用の寄与が構造安定性に大きな影響を与えていると考えられていることから、原子空孔によってイオン電荷の減少とともにイオン電荷間相互作用の寄与が小さくなるため結晶構造間の全エネルギー差が減少すると考えられる。

以上の結果および前項の考察から、II-VI 族化合物半導体である ZnS および III-V 族化合物半導体である AlN では、それぞれアニオン原子空孔が形成されることで完全結晶時と異なる構造安定性および結晶構造間の全エネルギー差の減少が起き、原子空孔形成によって抜ける電荷の量が結晶構造の相対的安定性を変化させる重要な要因になると考えられる。このことから、II-VI 族化合物半導体で結晶構造多形をとる CdS においてもアニオン原子空孔が形成される場合では完全結晶と異なる構造安定性を示すと推測される。

表 4.7 6 積層モデルおよび 4 積層モデルを用いた AlN における
原子空孔形成時における全エネルギー差 $\Delta E_{(6\text{stack})}$ および $\Delta E_{(4\text{stack})}$

element	$\Delta E_{(6\text{stack})}[\text{meV/atom}]$			$\Delta E_{(4\text{stack})}[\text{meV/atom}]$	
	ZB(3C)	6H	W(2H)	W(2H)	4H
AlN(V_{Al})	0	-5.27	-19.56	0	6.37
AlN(V_{N})	0	-0.83	-12.62	0	2.17

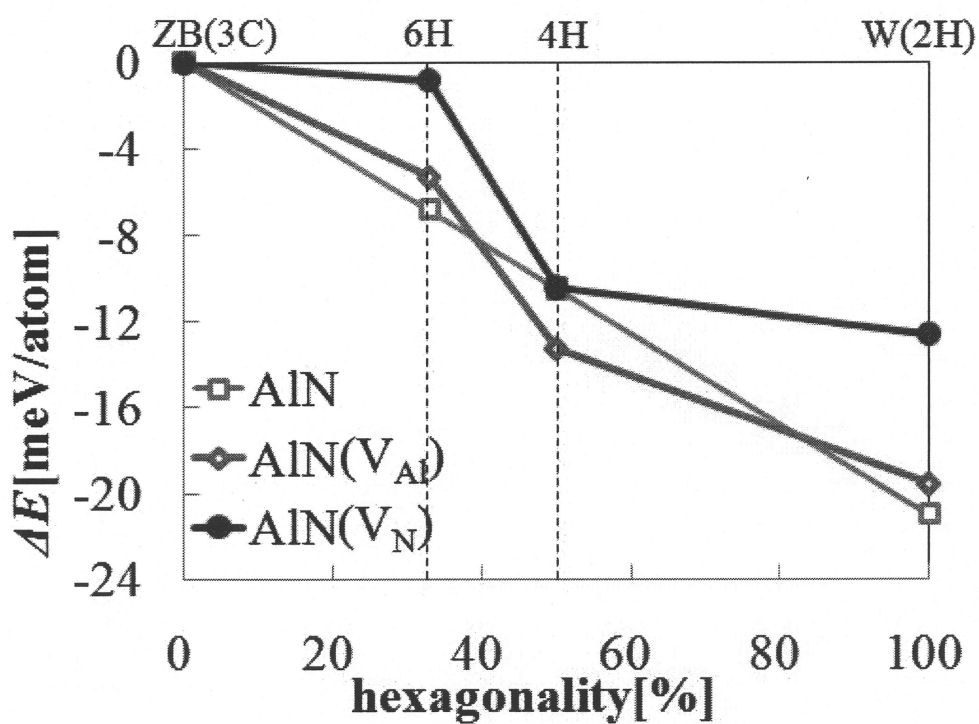
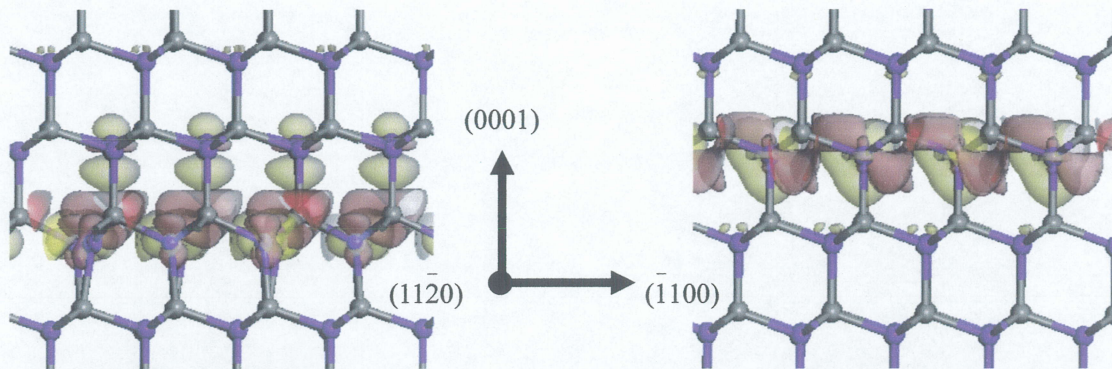


図 4.18 AlN における原子空孔形成時の全エネルギー差と六方晶性の関係

<ZB(3C)構造>

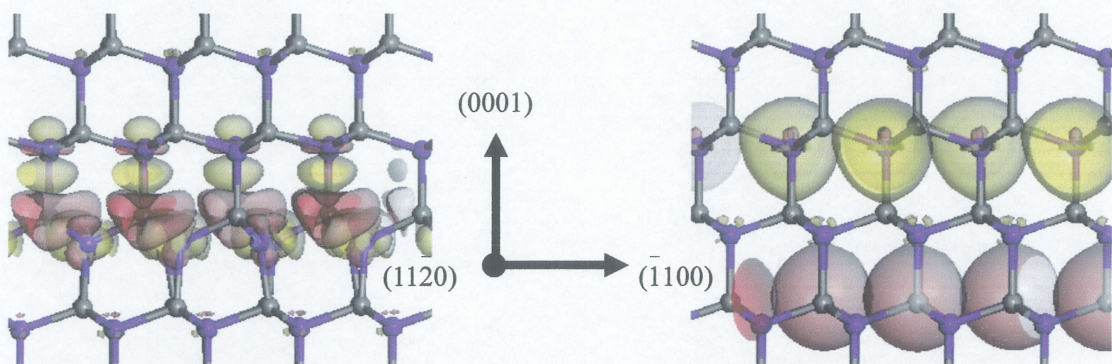


(a) Al 原子空孔形成時

(b) N 原子空孔形成時

○ Al ● N 電荷減少 電荷増加

<6H 構造>

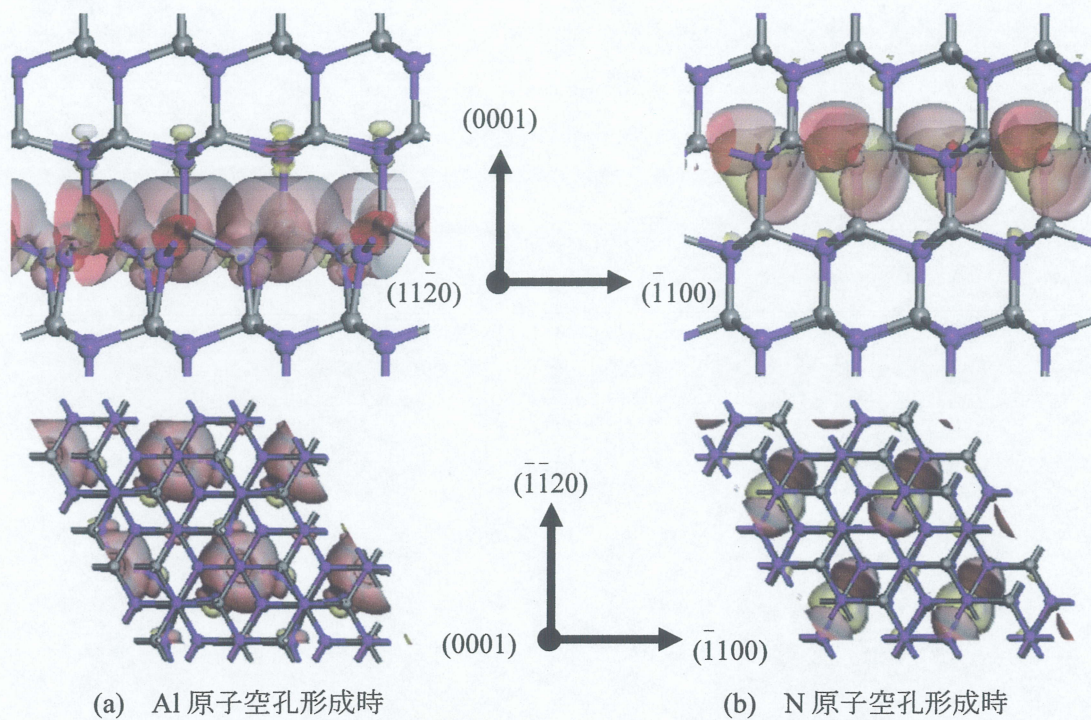


(a) Al 原子空孔形成時

(b) N 原子空孔形成時

図 4.19 AlN-ZB(3C)構造および AlN-6H 構造における電荷密度分布

<4H 構造>



○ Al ● N 電荷減少 電荷増加

<W(2H)構造>

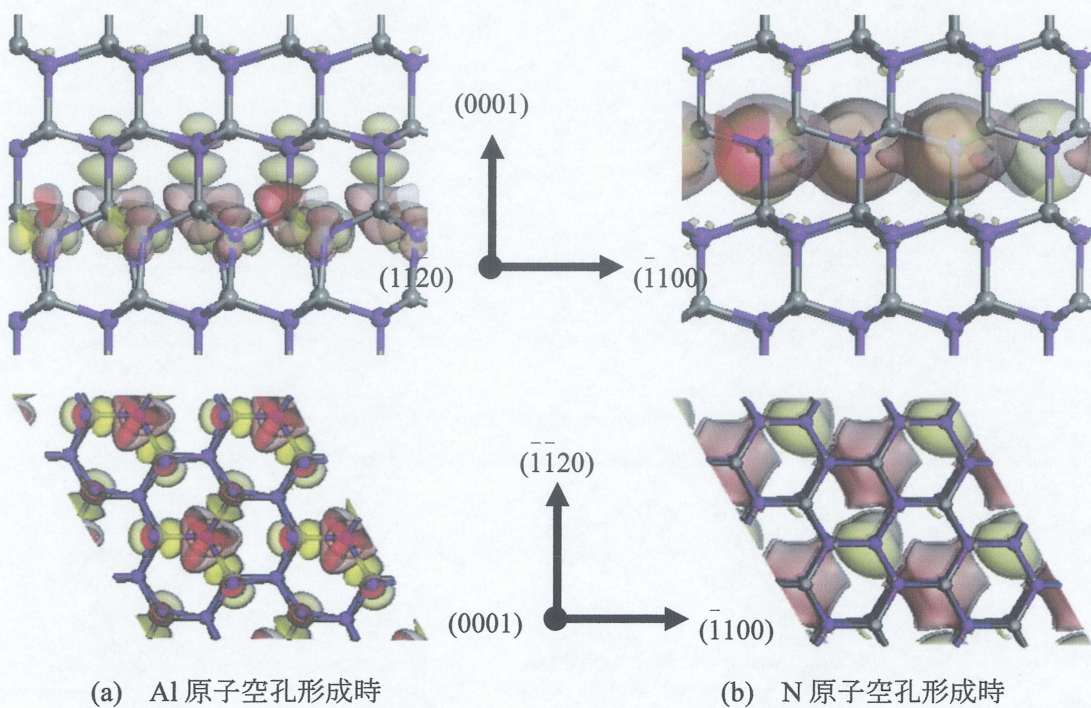


図 4.20 AlN-4H 構造および AlN-W(2H)構造における電荷密度分布

第5章 総括

本研究は、化合物半導体の結晶構造多形に関して、完全結晶および原子空孔が形成された場合における各結晶構造の相対的安定性を決定し、成長条件(温度)と結晶構造多形との関係性を解明したものである。

具体的には、まず SiC、ZnS、AlN に対して第一原理計算から完全結晶における全エネルギーを算出し六方晶性との依存関係を図に示した。次に、成長過程で発生すると考えられる原子空孔が形成される可能性を検討するため、カチオンおよびアニオン原子空孔の形成エネルギーを算出した。そして、原子空孔を考慮した結晶について全エネルギー差と六方晶性との関係性を示した。さらに、電荷密度分布図から原子空孔形成による構造安定性の変化の要因を検討した。以下に得られた結果を統括する。

(1) SiC における結晶構造多形

SiC は、完全結晶において ZB(3C)構造が最安定構造である。また、Si 原子空孔が形成された SiC 結晶の場合では 6H 構造が最安定に、C 原子空孔が形成された SiC 結晶の場合では 4H 構造または ZB(3C)構造が最安定になり、実験での低温成長および高温成長で観測されている結晶構造と一致している。特に、Si 原子空孔形成時では結晶の構造安定性は大きな影響を受けている。形成エネルギーを評価すると $-0.3\text{eV} < \mu_{\text{C}} - \mu_{\text{C}(\text{bulk})} < 0.0\text{eV}$ の領域において Si 原子空孔が実際に形成される可能性があることから、成長温度の上昇に伴い Si 原子空孔が形成されることで SiC 結晶では六方晶系の構造が安定となると考えられる。

(2) ZnS における結晶構造多形

ZnS は、完全結晶において ZB(3C)構造が最安定な構造である。また、Zn 原子空孔が形成された ZnS 結晶の場合では構造安定性に大きな変化は見られなかったものの、S 原子空孔が形成された ZnS 結晶の場合では W(2H)構造が最安定な構造となり、実験での低温成長および高温成長で観測されている結晶構造と一致している。成長温度の上昇に伴い S 原子空孔が形成されることで ZnS 結晶は W(2H)構造へ安定構造が変化すると考えられる。

(3) AlN における結晶構造多形

AlN は、完全結晶において W(2H)構造が最安定な構造である。また、Al 原子空孔および N 原子空孔が形成された AlN 結晶の場合においても W(2H)構造が最安定な構造であり、原子空孔の形成によって結晶の構造安定性が大きく変化することはない。この理由として、AlN の各構造間の全エネルギー差は SiC や ZnS に比べ大きいため、原子空孔形成による影響をほとんど受けないと考えられる。よって、原子空孔が形成されても構造安定性は変化せず結晶構造多形をとらないことが解る。

原子空孔の形成によって構造安定性が変化する要因は、結晶構造多形をとる化合物半導体は各結晶構造間の全エネルギー差が微小であり、原子空孔によってその周辺のボンド電荷が減少し、共有結合電荷間の相互作用が減少するためである。その結果、ZB(3C)構造が不安定化する。SiC では、原子空孔の種類によって最安定構造が変化する可能性があり、電荷減少量が増加するほど六方晶性の高い構造が安定となることがわかる。また、ZnS および AlN では、それぞれアニオン原子空孔が形成された場合において結晶の構造安定性が大きく変化するおよび構造間の全エネルギー差が完全結晶時に比べ小さくなることがわかる。よって、原子空孔の形成によって減少する共有結合電荷の量は構造安定性を変化させる重要な要因である。以上の結果から、結晶構造多形をとる化合物半導体は完全結晶時には ZB(3C)構造が最も安定な構造となり、高温成長時には原子空孔が形成されることによって安定となる結晶構造が完全結晶において安定となる構造と異なることが明らかとなった。これらの結果は実験結果とも一致しており、原子空孔の形成と結晶構造多形が密接に関係していることが示唆される。

参考文献

- 1) V. Dimitrova and J. Tate, *Thin. Solid. Films.* **365** (2000) 134.
- 2) M. Noma, K. Tanaka, A. Mikami and M. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6321.
- 3) R. Myers and J. F. Wager, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 506.
- 4) H. Lu, W. J. Schaff, J. Hwang, H. Wu, G. Koley and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1489.
- 5) C. Raffy, J. Furthmüller and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 075201.
- 6) 松波弘之, 木本恒暢, *日本結晶成長学会誌*, **27** (2000) 186.
- 7) S. B. Qadri, E. F. Skelton, J. Z. Hu, W. J. Kim, C. Nelson and B. R. Ratna, *J. Appl. Phys* **89** (2001) 115.
- 8) B. Gilbert, B. H. Frazer, H. Zhang, F. huang, J. F. Banfield, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer and G. De. Stasio, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 245205.
- 9) C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 10086.
- 10) J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* **42** (1970) 317.
- 11) J. A. Van Vechten, *Phys. Rev.* **187** (1969) 1007.
- 12) T. Ito, *Jpn, J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L1217.
- 13) T. Ito, K. Sano, T. Akiyama and K. Nakamura, *Thin. Solid. Films*, **508** (2006) 243.
- 14) C. H. Park, B. H. Cheong, K. H. Lee and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 4485.
- 15) G. E. Engel and R. J. Needs, *J. Phys: Condens. Matter*, **2** (1990) 367.
- 16) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- 17) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- 18) D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 556.
- 19) J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
- 20) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- 21) J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 16533.
- 22) D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494.
- 23) N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993.
- 24) A. Zywietz, J. Furthmüller and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 15166.
- 25) M. J. Puska, S. Pöykkö, M. Pesola and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 1318.
- 26) C. Cheng, R. J. Needs and V. Heine, *J. Phys. C* **21** (1988) 1049.
- 27) M. Horita, J. Suda and T. Kimoto, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3** (2006) 1503.
- 28) J. Suda, M. Horita, R. Armitage and T. Kimoto, *J. Cryst. Growth* **301-302** (2007) 410.
- 29) D. M. Schaadt, O. Brandt, A. Trampert, H. P. Schönherr and K. H. Ploog, *J. Cryst. Growth* **300** (2007) 127.

- 30) M. Bockstedte, M. Heid and O. Pankratov, Phys. Rev. B **67** (2003) 193102.
- 31) H. Itoh, A. Kawasuso, T. Ohshima, M. Toshikawa, I. Nashiyama, S. Tanigawa S. Misawa, H. Okumura and S. Yoshida, Phys. Status. Solidi. A **163** (1997) 173.
- 32) T. Wimbauer, B. K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann and H. Overhof, Phys. Rev. B **56** (1997) 7384.
- 33) M. Wagner, B. Magnusson, W. M. Chen, E. Janzen, E. sörman, C. Hallin and J. Lindström, Phys. Rev. B **62** (2000) 16555.
- 34) H. J. von. Bardeleben, J. L. Cantin, L. Henry and M. F. Barthe, Phys. Rev. B **62** (2000) 10841.
- 35) J. Furthmüller, A. Zywietz and F. Bechstedt, Mater. Sci. Eng. B **61-62** (1999) 244.
- 36) H. H. Farrell, J. P. Harban and L. D. Peterson, J. Vac. Sci. Technol. B **5** (1987) 1482.

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始、多大なる御指導、御鞭撻を賜りました伊藤智徳教授、中村浩次准教授、秋山亨助教に深く感謝の意を表わします。同期の安味大輔君、石牟禮直生君、島袋力君には研究活動や授業などで大変お世話になりました。また、ナノデザイン研究室を通して出会った先輩と後輩の皆様にも大変お世話になりました。改めて感謝致します。ありがとうございました。