Osaka University Knowledge Archive

Title	第一原理計算による半導体・絶縁体界面の研究
Author(s)	齊藤, 正一朗
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27568
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

工甲 16379

博士学位論文

第一原理計算による
半導体・絶縁体界面の研究

齊藤　正一朗

２０１３年１月

大阪大学大学院工学研究科
精密科学・応用物理学専攻

博士学位論文

第一原理計算による
半導体・絶縁体界面の研究

齊藤　正一朗

２０１３年１月

大阪大学大学院工学研究科
精密科学・応用物理学専攻

目 次

第1章　序論 **1**
1.1　本研究の背景と目的 1
1.2　本論文の構成 2
1.3　単位系について 3

第2章　密度汎関数理論 **5**
2.1　緒言 5
2.1.1　変分法 5
2.2　密度汎関数理論 6
2.2.1　Hohenberg-Kohn の定理 6
2.2.2　Kohn-Sham 法 7
2.2.3　交換・相関エネルギー 8
2.3　結言 11

第3章　実空間差分法に基づく第一原理電子状態計算手法 **13**
3.1　緒言 13
3.2　実空間差分法による電子状態計算 13
3.2.1　差分近似 13
3.2.2　微分演算子の行列表示 14
3.2.3　Kohn-Sham 方程式の行列表示 15
3.2.4　ノルム保存型擬ポテンシャル 16
3.2.5　PAW 擬ポテンシャル法 18
3.3　Poisson 方程式の解法 20
3.3.1　Poisson 方程式の行列表示 20
3.4　周期系モデルにおけるロングレンジクーロンポテンシャルの取り扱い 22
3.4.1　クーロンポテンシャルの発散 22
3.4.2　三方向周期系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱い . . . 23
3.5　Kohn-Sham 方程式の解法 24
3.6　結言 26

第4章　ハイブリッド汎関数 **29**
4.1　緒言 29
4.2　断熱パラメータ変化法 29
4.3　ハイブリッド汎関数 31
4.4　一般化 Kohn-Sham 方程式 32

4.5 ハイブリッド汎関数の実装 33
4.5.1 Exact-exchange ポテンシャルの解法 33
4.5.2 Exact-exchange ポテンシャルの発散の取り扱い 33
4.5.3 テスト計算 34
4.6 結言 36

第 5 章 第一原理計算による Ge/GeO_2 界面原子・電子構造の解析 37
5.1 緒言 37
5.2 Ge/GeO_2 界面における酸化過程 37
5.2.1 目的 37
5.2.2 計算モデルおよび条件 37
5.2.3 結果と考察 39
5.3 GeO_2 原子構造 41
5.3.1 目的 41
5.3.2 計算モデルおよび条件 41
5.3.3 結果と考察 42
5.4 第一原理計算による Ge/GeO_2 界面欠陥の生成過程とその終端化 50
5.4.1 目的 50
5.4.2 計算モデルおよび条件 50
5.4.3 結果と考察 50
5.5 歪により誘起される Ge 基板上の GeO_2 原子構造と Ge/GeO_2 界面原子構造 . . . 52
5.5.1 目的 52
5.5.2 結果と考察 55
5.6 結言 59

第 6 章 第一原理計算による SiC/SiO_2 界面原子・電子構造の解析 61
6.1 緒言 61
6.2 第一原理計算による SiC/SiO_2 界面原子構造の探索 61
6.2.1 目的 61
6.2.2 計算モデルおよび条件 63
6.2.3 結果と考察 63
6.3 第一原理計算による SiC/SiO_2 界面形成における酸化過程の解明 64
6.3.1 目的 64
6.3.2 結果と考察 64
6.4 結言 71

第 7 章 総括 73

参考文献 77

謝辞 81

第1章　序論

1.1　本研究の背景と目的

近年のコンピュータの性能の向上は著しく、家庭向けのコンピュータは、数年前のスーパーコンピュータ並みの性能をもつほどである。このように急速に発展してきたコンピュータの性能は、電子デバイスの心臓部であるMOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor)のダウンサイジングと集積化により支えられている。MOSFETのダウンサイジングにおいて、キャリアが移動する半導体・絶縁体界面の原子レベルでの欠陥密度の高さによって、電子デバイスの性能および動作の安定性が決定される。近年のMOSFETのチャネル長はナノメートルオーダーにまでダウンサイジングされてきており、これまでより正確な材料の制御が求められることは必至である。

電子デバイスの性能を上げるには、電子の量子力学的な振る舞いを考慮する必要があり、実験的手法のみで半導体・絶縁体界面のキャリアの移動を理解するのは困難であると考えられる。そこで、計算機を用いた理論研究によって、実験結果の解釈を与える研究分野が古くから注目されている。こういった理論研究のうち、「第一原理 (first-principles) 計算」は物質科学研究に携わる者であれば、一度は耳にしたことのある言葉となりつつある。今日までに提案されてきた様々な第一原理計算手法の中でも、1964年にKohnらによって提案された密度汎関数理論 [1, 2] は、計算量の少なさと計算精度の高さからよく利用されている。近年では、実験結果の解釈にとどまらず、第一原理計算によって予測された材料特性を利用して電子デバイスの実用化が行われるなど、実験科学と相補的な役割を担いつつある。現在までに様々な密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法が提唱されてきているが、本研究では、実空間差分法による第一原理計算手法 [3–7] を用いる。実空間差分法の長所は、空間メッシュ上の電子の波動関数の値を直接計算するため、原子軌道展開法のように基底関数の非直交性による精度の劣化がない。また、平面波展開法 [8–10] のように周期関数で電子の波動関数を展開しないため、境界条件を任意にとることが可能である。一方で、実空間差分法による第一原理計算手法は、空間メッシュと原子核との相対的な位置関係によって系の全エネルギーが非物理的な振動をするという問題をもっていた。しかし、1999年に小野・広瀬らが開発したTimesaving Double-Grid法 [7] により、計算量の増大を招くことなく、この非物理的な振動を抑えることが可能になり、実空間差分法による第一原理計算手法が実用的なものとなった。

しかし、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、半導体や絶縁体の電子状態を計算するとバンドギャップを過小評価するという問題がある。これは、密度汎関数理論における交換・相関相互作用に局所密度近似 [11] や一般化勾配近似 [12] を用いて近似することが原因であることがわかっている。しかし、バンドギャップを正確に計算できる交換・相関相互作用の近似式は未だ見つかっていないのが現状である。半導体・絶縁体界面の電子状態を調べる上で、バンドギャップの過小評価は致命的であり、より正確に交換・相関相互作用を計算できる手法を開発することは急務である。現在までにバンドギャップを高精度に評価する交換・相関相互作

用の近似手法として、ハイブリッド汎関数 [13–18]、GW 近似 [19]、OEP(Optimized Effective Potential) 法 [20–22] などが提案されてきている。本研究では、より高精度に半導体や絶縁体の電子状態を計算するために、これらの中で最も計算量の少ないハイブリッド汎関数を実空間差分法による第一原理計算プログラムへ組み込む。

本研究の後半では、開発された第一原理計算プログラムを用いて、二つの半導体・絶縁体界面の研究を取り扱う。一つめは、Ge/GeO_2 界面の原子構造や電子状態の研究である。2020 年までには MOSFET のダウンサイジングによる性能の向上は厳しくなると言われている。そこで、高速電子デバイス向けの MOSFET の性能を向上させるために、半導体を Si よりも移動度の高い材料に替えることが提案されている。特に、Ge は正孔・電子移動度ともに Si よりも 2~3 倍高く、飛躍的に動作速度を向上させることが可能であると考えられている。また、Ge は Si に比べてバンドギャップが小さいため、電子デバイスの省電力化にも貢献すると期待されている。本研究では、まず Ge/GeO_2 界面および Si/SiO_2 界面の酸化過程における原子放出の確率を比較し、Ge/GeO_2 界面の方が低欠陥密度であることを証明する [23, 24]。また、実験で得られる界面欠陥密度と比較することにより、本研究結果の妥当性を評価する。次に、Ge/GeO_2 界面におけるダングリングボンド欠陥と水素およびフッ素との相互作用を計算し、Ge/GeO_2 界面では水素よりもフッ素の方がダングリングボンド欠陥の終端化原子種として適切であることを示す。最後に、GeO_2 膜中の Ge の配位数に着目し、さらに欠陥密度の低い Ge/GeO_2 界面の作成指針を第一原理計算によって提案する [25]。

二つめの半導体・絶縁体界面の研究では、パワー MOSFET として期待されている SiC/SiO_2 界面を取り扱う。SiC は、Si よりもバンドギャップが約 3 倍大きく、絶縁破壊電界強度が高いため、パワーデバイスへの応用が期待されている。また、SiC は熱伝導度も高く、高温動作が可能であり、冷却装置の小型化にも貢献できると考えられている。SiC を用いたパワー MOSFET の問題点の一つは、低いチャネル移動度である。これまでに報告されている最も高いチャネル移動度でも、4H-SiC のバルク中でのキャリア移動度の 10 分の 1 程度である。低いチャネル移動度の原因は、酸化中に導入される SiC/SiO_2 界面における多種の欠陥であると考えられている。SiC は Si と異なり、C 原子を含むため、酸化中の C 原子の挙動が研究されてきている。高解像度透過型電子顕微鏡による SiC/SiO_2 界面の観察では、界面に過剰の C 原子が存在すると言われている [26]。一方で、X 線光電子分光法を用いて SiC/SiO_2 界面の結合状態を調べると、界面はほとんど Si-O 結合に支配されており、過剰の C 原子は存在しないと報告されている [27]。本研究では、はじめに SiC/SiO_2 界面モデルを数種類作成し、各モデルにおける SiC と SiO_2 の格子定数不整合比を比較することによって、第一原理計算で実用的に扱える SiC/SiO_2 界面モデルを探索する [28]。次に、SiC 基板の酸化中に C 原子は CO 分子として放出されることを裏付けた後、SiC 表面および SiC/SiO_2 界面からの CO 分子放出は酸化中に起こりやすいことを示し、X 線光電子分光法の観測から得られる SiC/SiO_2 界面には過剰の C 原子が存在しないという知見が正しいことを実証する [29]。

1.2 本論文の構成

本章に続く本論文は、次の 7 章から構成されている。

第 2 章では、本研究を行うにあたって必要な密度汎関数理論の説明を行う。

第 3 章では、実空間差分法に基づく第一原理電子状態計算手法の詳細について説明を行う。

第4章では、ハイブリッド汎関数の詳細とその実装に関して述べる。

第5章では、半導体・絶縁体界面として Ge/GeO_2 界面に着目し、その酸化過程や界面欠陥と終端化原子種との相互作用に関する計算結果をまとめる。

第6章では、半導体・絶縁体界面として SiC/SiO_2 界面に着目し、界面構造や酸化過程のシミュレーション結果と実験結果との比較を行う。

第7章では、本研究で得られた成果をまとめ、本論文の総括を行う。

1.3 単位系について

本論文では、特に断りのない限り原子単位系 (atomic unit; a.u.) を用いる。すなわち、Bohr 半径 $a_0(= 0.52918\text{Å})$、電子素電荷の2乗 $e^2(= 2.567 \times 10^{-38}\text{C}^2)$、電子質量 $m_e(= 9.109 \times 10^{-31}\text{kg})$ を1とする。

第2章　密度汎関数理論

2.1　緒言

本章では、密度汎関数理論でも束縛状態のエネルギー準位を決定するための方法として、きわめて一般的に使われている変分法と基底状態に関する最小エネルギーの定理について説明する。そして最後に、1964年の誕生以来盛んに研究され、今日では第一原理電子状態計算理論の中で最も使われている理論のひとつに挙げられる密度汎関数理論 [1, 2] についての説明を行う。

2.1.1　変分法

密度汎関数理論では、束縛状態のエネルギー準位を求めるときに変分法がよく使われる。この方法は、密度汎関数理論だけでなく、一般の量子力学でも解くべき方程式が変分形式に書き表されるときに用いられる。変分法の基本定理を以下に示す。

定理　系が状態 Ψ にある時は、エネルギーの測定を多数回おこなったときの平均は、

$$E[\Psi] \equiv \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \tag{2.1}$$

で与えられる。これを、状態空間のベクトル汎関数とみなすとき、これに停留値を与えるベクトルは、いづれも H のとびとびのスペクトルに属する固有ベクトルであり、逆も成り立つ。また、対応する固有値は汎関数 $E[\Psi]$ の停留値 E_0 である。

また、変分原理を補う定理として、最小エネルギーの定理がある。

定理　一つの系のどんな力学状態をとっても、そのエネルギーの平均値は基底状態の固有エネルギーより小さくはない。すなわち、

$$E[\Psi] \geq E_0. \tag{2.2}$$

2.2 密度汎関数理論

2.2.1 Hohenberg-Kohn の定理

ハミルトニアン演算子で記述された電子系について、その基底状態のエネルギーと波動関数は、(2.1) 式のエネルギー汎関数 $E[\Psi]$ を最小化することによって得ることができる。さらに N 電子系では、外部ポテンシャル $v(\boldsymbol{r})$ が基底状態のすべてを決定する[1]。もちろん、全電子数がすべての電子的性質を決めるとともに、分子において原子核がつくる枠組みを決定するのが $v(\boldsymbol{r})$ なのだから、当然のことである。

Hohenberg と Kohn の第一の定理 [1] は、N と $v(\boldsymbol{r})$ のかわりに電子密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$ を基本的な変数とするものであった[2]。

定理 電子密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$ から、外部ポテンシャル $v(\boldsymbol{r})$ が決定される。ただしエネルギーのゼロ点のとり方を除く。

このようにして、ρ から N と v、基底状態の波動関数 Ψ が決まる。したがって基底状態のすべての性質、たとえば運動エネルギー $T[\rho]$、ポテンシャルエネルギー $V[\rho]$、および全エネルギー $E[\rho]$ が決まる。E を E_v と書き v に関する依存性を明示すれば

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\boldsymbol{r})v(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + F_{\mathrm{HK}}[\rho]. \end{aligned} \tag{2.3}$$

ここで

$$F_{\mathrm{HK}}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho], \tag{2.4}$$

である。さらに

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{非古典的な項}, \tag{2.5}$$

と書いてもよい。$J[\rho]$ は古典的な電子間反発である。一方、非古典的な項は大変分かりにくいが、これが交換・相関エネルギーの主な部分であり、2.2.3 節で詳細に論じる。

Hohenberg と Kohn の第二の定理 [1] は、エネルギーについての変分原理を与える。

定理 密度試行関数 $\tilde{\rho}(\boldsymbol{r})$ が v とは異なるポテンシャルにおける基底状態の密度なら、

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}], \tag{2.6}$$

である。ただし $E_v[\tilde{\rho}]$ は (2.3) 式のエネルギー汎関数である。

$E_v[\tilde{\rho}]$ が微分可能であるとして、(2.6) 式の変分原理が要求するのは、基底状態の密度が次の停留条件を満たすことである。すなわち、

$$\delta\left\{E_v[\rho] - \mu\left[\int \rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} - N\right]\right\} = 0. \tag{2.7}$$

[1]本節では、縮退していない基底状態のみを考えるが、縮退があっても同様である。
[2]ここで $v(\boldsymbol{r})$ はクーロンポテンシャルに限定しない。

であり、これからさらにEuler方程式、

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})} = v(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta F_{\mathrm{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})}, \tag{2.8}$$

を得る。ここでμはLagrangeの未定乗数で、制限条件、

$$\int \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = N, \tag{2.9}$$

に対応している。

もしF_{HK}の厳密な形を知っていれば、(2.7)式の基底状態の電子密度分布についての厳密な方程式となる。(2.4)式の$F_{\mathrm{HK}}[\rho]$は外部ポテンシャル$v(\boldsymbol{r})$とは独立に定義されることに注意する必要がある。これは$F_{\mathrm{HK}}[\rho]$が普遍な汎関数であることを意味する。もし、$F_{\mathrm{HK}}[\rho]$を明示的に書き下ろせるなら(それが近似的であろうと厳密な表現であろうと)、どんな系についてもこの方法を適用できる。(2.8)式が密度汎関数理論で実際に使われる基礎方程式である。

2.2.2 Kohn-Sham法

2.2.1節で多電子系の基底状態のエネルギーが、エネルギー汎関数(2.3)式の最小値で得られることが分かった。したがって、(2.8)式の解として許されるすべての密度のうちで、$E[\rho]$を最小にするものを選択すればよい。この問題を解くにあたって、大胆な仮定をいくつか行うことによって近似的な処方に至る方法がいくつか示されていたが、それらから得られるモデルはかなり精度が悪かった。KohnとShamは単純さを放棄するかわりに精度を上げる方法を考え、運動エネルギー汎関数$T[\rho]$に対する巧妙な間接的アプローチを創出した[2]。これがKohn-Sham法である。これにより、密度汎関数理論は厳密な計算を行うための実際的な道具となった。

KohnとShamが提案した内容は、運動エネルギーを精度よくしかも単純な方法で計算できるように軌道を取り入れることにし、このとき生じる小さな補正を別に取り扱うことであった。まず、彼らは基底状態の運動エネルギーと電子密度分布に対する近似なしの式

$$T = \sum_i^N f_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \tag{2.10}$$

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i^N f_i \sum_s |\psi_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{s})|^2, \tag{2.11}$$

を、より簡単な式

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \tag{2.12}$$

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{s})|^2, \tag{2.13}$$

を用いて理論を立てることができることを示した。ここで、ψ_iとf_iはそれぞれ自然スピン軌道とその占有数である。(2.10)式、(2.11)式は厳密な多体系の運動エネルギーおよび電子密度であるのに対し、(2.12)式、(2.13)式はこれらを一電子近似した場合に対応し、N個の軌道について

は $f_i = 1$ で他については $f_i = 0$ である。運動エネルギー部分である $T_s[\rho]$ から他の部分を分離しようとするのだから、(2.4) 式を書き換えて

$$F_{\mathrm{HK}}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \tag{2.14}$$

とする。ただし、

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + E_{ee}[\rho] - J[\rho], \tag{2.15}$$

である。ここで定義された量 $E_{xc}[\rho]$ は交換・相関エネルギーと呼ばれる。そこに含まれるものは、おそらく十分に小さいと考えられる T と T_s の差、および非古典的な部分の電子間相互作用 $E_{ee}[\rho] - J[\rho]$ である。

こうすると、(2.8) 式の Euler 方程式は、

$$\mu = v_{eff}(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})}, \tag{2.16}$$

となる。ここで、Kohn-Sham 有効ポテンシャルは、

$$\begin{aligned} v_{eff}(\boldsymbol{r}) &= v(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})} \\ &= v(\boldsymbol{r}) + v_H(\boldsymbol{r}) + v_{xc}(\boldsymbol{r}), \end{aligned} \tag{2.17}$$

で定義される。さらに、

$$v_H(\boldsymbol{r}) = \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}|} d\boldsymbol{r}', \tag{2.18}$$

は静電電子間ポテンシャル、

$$v_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})}, \tag{2.19}$$

は交換・相関ポテンシャルである。制限条件 (2.9) 式のもとで、Kohn-Sham 有効ポテンシャル $v_{eff}(\boldsymbol{r})$ の中で互いに相互作用なく運動する電子の系に通常の密度汎関数理論を適用したときに得られる式と (2.16) 式とは完全に一致する。したがって、与えられた $v_{eff}(\boldsymbol{r})$ に対して、単に N 個の一電子方程式、

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\boldsymbol{r})\right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \tag{2.20}$$

を解いて、

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{s})|^2, \tag{2.21}$$

とすれば、(2.16) 式を満たす $\rho(\boldsymbol{r})$ を得る。ここで $v_{eff}(\boldsymbol{r})$ は (2.19) 式を介して $\rho(\boldsymbol{r})$ に依存する。よって (2.17) 式、(2.20) 式および (2.21) 式はセルフコンシステントに解かなければならない。(2.17)-(2.21) 式が Kohn-Sham 方程式である。

2.2.3 交換・相関エネルギー

(2.17)-(2.21) 式の Kohn-Sham 方程式は、運動エネルギー $T_s[\rho]$ を正確に取り込んではいるが、まだ (2.14) 式の交換・相関エネルギー汎関数 $E_{xc}[\rho]$ は定まらないままにしてある。Kohn-Sham

方程式をきちんと決めるには、$E_{xc}[\rho]$ の明示的な形が必要である。精密な $E_{xc}[\rho]$ を探す試みは、これまで多くの問題があったし、いまだに密度汎関数理論における最大の挑戦課題であり続けている [30]。本節では、Perdew と Zunger [11] の局所密度近似による交換・相関エネルギーを紹介した後、Perdew-Burke-Ernzerhof の一般化勾配近似 [12] による交換・相関エネルギーを紹介する。

上向きスピンの電子密度分布 $\rho_+(\boldsymbol{r})$、下向きスピンの電子密度分布 $\rho_-(\boldsymbol{r})$ とすると、全電子密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$、スピン偏極率 $\zeta(\boldsymbol{r})$ は、

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_+(\boldsymbol{r}) + \rho_-(\boldsymbol{r}), \tag{2.22}$$

$$\zeta(\boldsymbol{r}) = \frac{\rho_+(\boldsymbol{r}) - \rho_-(\boldsymbol{r})}{\rho(\boldsymbol{r})}, \tag{2.23}$$

で与えられる。このとき全交換・相関エネルギー $E_{xc}[\rho,\zeta]$ は、

$$E_{xc}[\rho,\zeta] = \int \varepsilon_{xc}[\rho,\zeta]\cdot\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}, \tag{2.24}$$

と書くことができる。また、交換・相関ポテンシャルは上向きスピン (+)、下向きスピン (−) に対して、

$$v_{xc}^{\pm} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho_{\pm}} = \varepsilon_{xc} + \rho\frac{\partial\varepsilon_{xc}}{\partial\rho} \pm \frac{\partial\varepsilon_{xc}}{\partial\zeta}(1\mp\zeta), \tag{2.25}$$

で与えられる。スピン偏極率 $\zeta = 0, 1$ に対する交換・相関エネルギーをそれぞれ $\varepsilon_{xc}^P[\rho], \varepsilon_{xc}^F[\rho]$ とすると、$\varepsilon_{xc}[\rho,\zeta]$ は一般に、

$$\varepsilon_{xc}[\rho,\zeta] = \varepsilon_{xc}^P[\rho] + (\varepsilon_{xc}^F[\rho] - \varepsilon_{xc}^P[\rho])f(\zeta), \tag{2.26}$$

$$f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3}-1)}, \tag{2.27}$$

と書くことができる。$\varepsilon_{xc}^P, \varepsilon_{xc}^F$ は次のように与えられる。

まず交換・相関エネルギーを交換項と相関項に分離して、

$$\varepsilon_{xc}[\rho,\zeta] = \varepsilon_x[\rho,\zeta] + \varepsilon_c[\rho,\zeta], \tag{2.28}$$

とする。交換項に対しては、

$$\varepsilon_x^P[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho^{1/3}, \tag{2.29}$$

$$\varepsilon_x^F[\rho] = 2^{1/3}\varepsilon_x^P[\rho]. \tag{2.30}$$

相関項に対しては、

$$\varepsilon_c^P[\rho] = \begin{cases} \dfrac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334r_s} & (r_s \geq 1) \\ -0.048 + 0.0311\ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s\ln r_s & (r_s \leq 1) \end{cases}, \tag{2.31}$$

$$\varepsilon_c^F[\rho] = \begin{cases} \dfrac{-0.0843}{1+1.3981\sqrt{r_s}+0.2611r_s} & (r_s \geq 1) \\ -0.0269 + 0.01555\ln r_s - 0.0048r_s + 0.0007r_s\ln r_s & (r_s \leq 1) \end{cases}, \tag{2.32}$$

である。ただし、

$$\rho(r)^{-1} = \frac{4\pi}{3} r_s^3, \tag{2.33}$$

である。

局所密度近似は、磁性体の扱いが困難であることや、バンドギャップを過小評価してしまうといった欠点が分かっているが、多くの場合において良い結果を与えることも分かっている。

次に、Perdew、Burke、Ernzerhof の一般化勾配近似を紹介する。局所密度近似では、空間の各点のポテンシャルをその点の密度のみで与えるが、一般化勾配近似では、その点の密度に加えて、密度の勾配の効果を導入することにより局所密度近似よりも精度を上げようという交換・相関エネルギーの近似方法である。

局所密度近似の場合と同様にして、上向きスピンの電子密度分布 $\rho_+(\boldsymbol{r})$、下向きスピンの電子密度分布 $\rho_-(\boldsymbol{r})$ とすると、全電子密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$、スピン偏極率 $\zeta(\boldsymbol{r})$ は、

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_+(\boldsymbol{r}) + \rho_-(\boldsymbol{r}), \tag{2.34}$$

$$\zeta(\boldsymbol{r}) = \frac{\rho_+(\boldsymbol{r}) - \rho_-(\boldsymbol{r})}{\rho(\boldsymbol{r})}, \tag{2.35}$$

で与えられる。このとき全交換・相関エネルギー E_{xc} は、

$$E_{xc} = \int f_{xc}[\rho_+, \rho_-, \nabla\rho_+, \nabla\rho_-] d\boldsymbol{r}, \tag{2.36}$$

と書くことができる。交換・相関エネルギーを分離して、

$$E_{xc} = E_x[\rho, \zeta] + E_c[\rho, \zeta], \tag{2.37}$$

とする。交換項に対しては、

$$E_x[\rho, \zeta] = \int \rho(\boldsymbol{r}) \varepsilon_x^P(\rho) F_x(s) d\boldsymbol{r}, \tag{2.38}$$

である。ただし、

$$\varepsilon_x^P = -\frac{3k_F}{4\pi}, k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}, \tag{2.39}$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \kappa = 0.804, \mu = 0.235, s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}, \tag{2.40}$$

である。相関項に対しては、

$$E_c[\rho, \zeta] = \int \rho(\boldsymbol{r}) [\varepsilon_c^F(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d\boldsymbol{r}, \tag{2.41}$$

である。ただし、

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2\phi k_s \rho}, \tag{2.42}$$

$$H(r_s, \zeta, t) = \frac{1}{a_0} \gamma\phi^3 \ln[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 (\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4})], \tag{2.43}$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp(-\frac{a_0 \varepsilon_c^F}{\gamma\phi}) - 1]^{-1}, \tag{2.44}$$

である。s や t のように無次元の密度勾配が汎関数中に現れており、密度勾配を含めた交換・相関項の近似となっている。

2.3 結言

本章では、第一原理分子動力学を行うにあたって必要な量子力学と密度汎関数理論の基礎理論についての簡単な説明を行った。

第3章　実空間差分法に基づく第一原理電子状態計算手法

3.1　緒言

現在の第一原理電子状態計算プログラムのほとんどは、原子波動関数展開法 [31] や平面波展開法 [8–10] など、波動関数やポテンシャルを何らかの基底関数を用いて展開し、その展開係数を求める方法に基づいている。しかしこれらの方法は、用いる基底関数によってモデルに制約が課せられたり、計算精度の頭打ちが生じるといった欠点がある。一方、実空間差分法に基づく計算手法は、基底関数を用いる代わりに空間に張られたグリッド上の波動関数やポテンシャルの値を直接求めるため、上記のような欠点を持たない。本章では最初に、前章で説明した密度汎関数理論のスキームで、以上のような問題点を含まずに電子状態を求めることができる実空間差分法についての一般的な基礎知識の説明を行う。次に、Poisson 方程式から導出される連立方程式の計算方法の紹介を行う。さらに、周期系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱いについて説明を行い、最後に Kohn-Sham 方程式の解法手順について説明を行う。

3.2　実空間差分法による電子状態計算

3.2.1　差分近似

波動関数や電子密度分布の微分は、第一原理分子動力学計算において最も頻繁に行われる作業のひとつである。従来の基底関数を用いる方法では、基底関数を微分することにより関数の微分値を得ることができたが、実空間差分法では基底関数という概念がないため、従来のような微分ができない。実空間差分法で微分を行うには、微分値を求めたい点 r の近傍数点のグリッド上の値を用いて (3.1) 式のように差分近似を行う [6]。

$$\frac{d^{(k)}}{dr^{(k)}}f(r) = \sum_{i=-n}^{n} c_i^k f(r+ih). \tag{3.1}$$

ここで、h はグリッドの幅、n は微分を行うために点 r の近傍のグリッドの値をいくつ用いるかを決めるパラメータである。n の値は、大きければ大きいほど差分近似の精度が高くなるが、n に比例して計算量も増加する。通常は、1~6 程度の値を用いる。差分近似に用いるウエイト c_i^k は、テーラー展開によって次のように決定される。例えば $n=1$ のとき、関数 $f(r)$ のテーラー展開は、

$$f(r+h) = f(r) + \frac{f'(r)}{1!}h + \frac{f''(r)}{2!}h^2 + O(h^3), \tag{3.2}$$

$$f(r-h) = f(r) - \frac{f'(r)}{1!}h + \frac{f''(r)}{2!}h^2 + O(h^3), \tag{3.3}$$

であるから、(3.2) 式 −(3.3) 式より一階微分値、

$$f'(r) = \frac{f(r+h) - f(r-h)}{2h}, \tag{3.4}$$

(3.2) 式 +(3.3) 式より二階微分値、

$$f''(r) = \frac{f(r+h) - 2f(r) + f(r-h)}{h^2}, \tag{3.5}$$

がそれぞれ得られ、$c^1_{-1} = -1/2h, c^1_0 = 0, c^1_1 = 1/2h, c^2_{-1} = c^2_1 = 1/h^2, c^2_0 = -2/h^2$ であることが分かる。$n > 1$ の場合における $\{c^k_i\}$ の値は、参考文献 6 に載っている。簡単のため、以下の説明では $n = 1$ の場合について説明を行う。

3.2.2 微分演算子の行列表示

実空間差分法では、波動関数や電子密度分布といった関数は、離散的な実空間グリッド上のみで値を持つベクトルとして扱われる。従って、ベクトルに作用させる位置や運動量の演算子は、全て行列表示されるべきであり、第一原理分子動力学の基本である Shrödinger 方程式や Kohn-Sham 方程式 [2] のハミルトニアンも行列表示されなければならない。ここでは、Kohn-Sham ハミルトニアンに含まれる微分演算子を、3.2.1 節の差分近似に従って行列に置き換える方法を説明する。簡単のため、一次元モデルの場合について話をする。

一次元あたり N 個のグリッドに分割するならば、Kohn-Sham ハミルトニアンは $(N \times N)$ の行列に置き換えられる。孤立境界条件[1]を仮定するならば、波動関数の二階微分は

$$\nabla^2\psi = \begin{pmatrix} c^2_0 & c^2_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ c^2_1 & c^2_0 & c^2_1 & 0 & & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & c^2_1 & c^2_0 & c^2_1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & & & 0 & c^2_1 & c^2_0 & c^2_1 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & c^2_1 & c^2_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_i \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \\ \psi_N \end{pmatrix}, \tag{3.6}$$

となる。周期境界条件を課すならば、

$$\nabla^2\psi = \begin{pmatrix} c^2_0 & c^2_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & c^2_1 e^{-ikL_x} \\ c^2_1 & c^2_0 & c^2_1 & 0 & & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & c^2_1 & c^2_0 & c^2_1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & & & 0 & c^2_1 & c^2_0 & c^2_1 \\ c^2_1 e^{ikL_x} & 0 & \cdots & 0 & 0 & c^2_1 & c^2_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_i \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \\ \psi_N \end{pmatrix}, \tag{3.7}$$

[1]孤立境界条件では、境界面より外側に原子核も電子も存在しない。従って境界面の外側では、波動関数の値は 0 になる。

となる。ここで k は Bloch 波数、L_x はスーパーセルの長さである。(3.6) 式、(3.7) 式の右辺の行列が二階微分演算子に相当する。

3.2.3 Kohn-Sham 方程式の行列表示

Kohn-Sham ハミルトニアンの二階微分演算子と波動関数の内積の行列表示は 3.2.2 節で述べた。次に、Kohn-Sham 方程式のポテンシャル項と波動関数の内積を行列表示することを考える。ポテンシャル項は、原子核からのクーロンポテンシャル V^s_{ion}、電界によるポテンシャル V_{field}、静電電子間ポテンシャル v_H と交換・相関ポテンシャル v_{xc} の 4 つからなる。原子核からのポテンシャルは、BHS 型 [32] や TM 型 [33] のノルム保存型擬ポテンシャルを組み込む場合、非局所項と局所項に分けられる。ノルム保存型擬ポテンシャルについては、3.2.4 節で説明するので、ここでは詳しい説明を省略する。非局所項の処理に Kleinman-Bylander の分離形 [34] を用いると、原子核からのポテンシャルと波動関数との内積は次式のようになる。

$$
\begin{aligned}
V^s_{ion}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) &= \hat{V}^s(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) + V^s_{loc}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) && (3.8a)\\
&= \sum_{lm} G^s_{lm}\hat{v}^s_l(\boldsymbol{r})f^s_{lm}(\boldsymbol{r}) + V^s_{loc}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}). && (3.8b)
\end{aligned}
$$

ここで、

$$
G^s_{lm} = \frac{\int f^s_{lm}(\boldsymbol{r})\hat{v}^s_l(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}}{\int f^s_{lm}(\boldsymbol{r})\hat{v}^s_l(\boldsymbol{r})f^s_{lm}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}}, \tag{3.9}
$$

であり、$f^s_{lm}(\boldsymbol{r})$ は s 番目原子の原子の状態での擬波動関数 $R^s(r)Y^s_{lm}(\theta,\phi)$ である。(3.8b) 式の右辺第一項を非局所項と呼ぶ。BHS 型の擬ポテンシャルでは、第二項の局所項は

$$
\begin{aligned}
v^s_{loc}(\boldsymbol{r}) &= -\frac{Z_s}{|\boldsymbol{r}|}\sum_{i=1,2} C_{s,i} \times \mathrm{erf}(\sqrt{\alpha_{s,i}}\,|\boldsymbol{r}|), && (3.10)\\
V^s_{loc}(\boldsymbol{r}) &= \sum_{\boldsymbol{P}} v^s_{loc}(\boldsymbol{P}+\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r}) + Z_s g(0), && (3.11)
\end{aligned}
$$

と定義される。ここで、Z_s は原子核の電荷量、$\boldsymbol{P}$ は周期境界条件を課したときの並進ベクトル、$g(0)$ は周期境界条件を課したときの発散積分をキャンセルする項である。$f(0)=\sum_s Z_s g(0)$ と定義したとき、$f(0)$ が静電電子間ポテンシャルに含まれる発散積分の項とキャンセルするように決定する[2]。$g(0)$ の具体的な形は境界条件により異なるため、詳細は 3.4 節で議論する。

次に、電界によるポテンシャルは、電子が位置 $\boldsymbol{r}$ で外部電界 $\boldsymbol{E}_{field}(\boldsymbol{r})$ から感じるポテンシャルで定義され、$V_{field}(\boldsymbol{r}) = \int_{-\infty}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{E}_{field}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{r}$ で表される。静電電子間ポテンシャルと交換・相関ポテンシャルは、与えられた電子密度分布によって決定される。静電電子間ポテンシャルの効率的な計算方法は、3.3 節で述べる。交換・相関ポテンシャルの近似には様々な近似方法があるが、本研究では 2.2.3 節の式を用いる。

原子核からのポテンシャルと静電電子間ポテンシャルは、Kohn-Sham 有効ポテンシャルと波動関数の内積を行うときに、発散項がきちんとキャンセルされていなければならない。ここで

[2]すべて方向に孤立境界条件を課す場合は、発散積分は問題にならない。

$v_H(\boldsymbol{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|} d\boldsymbol{r}' - f(0)$ としたとき、

$$
\begin{aligned}
v_{eff}(\boldsymbol{r})|\,\psi(\boldsymbol{r})\rangle &= \left(\sum_s V_{ion}^s(\boldsymbol{r}) + V_{field}(\boldsymbol{r}) + v_H(\boldsymbol{r}) + v_{xc}(\boldsymbol{r})\right)\Bigg|\,\psi(\boldsymbol{r})\Bigg\rangle \\
&= \Bigg(\sum_s \hat{V}^s(\boldsymbol{r}) + \sum_s \sum_{\boldsymbol{P}} v_{loc}^s(\boldsymbol{P}+\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r}) + f(0) \\
&\quad + V_{field}(\boldsymbol{r}) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|} d\boldsymbol{r}' - f(0) + v_{xc}(\boldsymbol{r})\Bigg)\Bigg|\,\psi(\boldsymbol{r})\Bigg\rangle \\
&= \Bigg(\sum_s \hat{V}^s(\boldsymbol{r}) + \sum_s \sum_{\boldsymbol{P}} v_{loc}^s(\boldsymbol{P}+\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r}) \\
&\quad + V_{field}(\boldsymbol{r}) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|} d\boldsymbol{r}' + v_{xc}(\boldsymbol{r})\Bigg)\Bigg|\,\psi(\boldsymbol{r})\Bigg\rangle, \qquad (3.12)
\end{aligned}
$$

となり、v_{eff} の中で発散項がキャンセルされていることが分かる。

結局、Kohn-Sham ハミルトニアンと波動関数の内積を二階微分演算子まで含めて三次元でかくと、

$$
\begin{aligned}
&-\frac{1}{2}\left[\sum_{i=-n}^{n} c_i^2 \psi(x+ih_x, y, z) + \sum_{i=-n}^{n} c_i^2 \psi(x, y+ih_y, z) + \sum_{i=-n}^{n} c_i^2 \psi(x, y, z+ih_z)\right] \\
&+\left[\sum_s V_{ion}^s(x,y,z) + V_{field}(x,y,z) + v_H(x,y,z) + v_{xc}(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = \varepsilon\psi(x,y,z), \quad (3.13)
\end{aligned}
$$

となる。

3.2.4 ノルム保存型擬ポテンシャル

物質の性質のほとんどは、価電子の振る舞いによって決定される。実際、内殻軌道にある電子は分子や結晶中にあっても孤立原子の場合とほとんど変わらない。一方、第一原理計算で内殻電子を扱うには非常に大きなカットオフエネルギー(小さなグリッド幅)が必要になり、計算の上で困難を伴う。また、第一原理計算のアルゴリズムは、計算量が電子数の自乗に比例するため、必要以上に電子が多いことは計算の上で不利になる。以上の理由から、第一原理計算では擬ポテンシャル法という価電子の電子状態のみを計算する方法がよく用いられている。

今日の第一原理計算で最も盛んに使われている擬ポテンシャルは、Hamman, Schluter, Chiang [32] によって開発された BHS 型ノルム保存型擬ポテンシャル、ならびにこれを Troullier と Martins [33] が改良した TM 型である。これらの擬ポテンシャルならびに擬波動関数は、図 3.1 のようなものであり次のような性質を持つ。

a. 擬波動関数はノードを持たない。

b. 内殻半径 r_c の外側で、擬波動関数は全電子波動関数と一致する。

c. 価電子状態の固有値は、全電子計算の固有値と一致する。

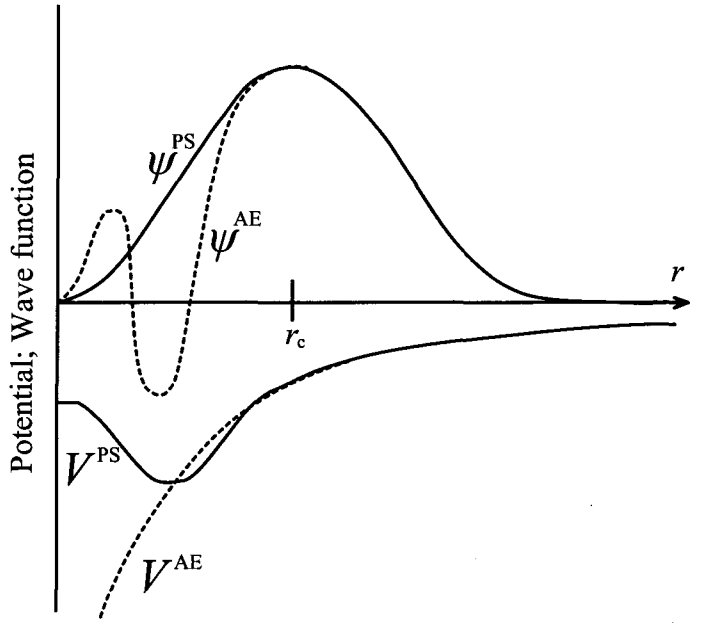

図 3.1: 擬ポテンシャル V^{PS}、擬波動関数 ψ^{PS} の概念図。V^{AE} は全電子計算におけるポテンシャル。ψ^{AE} は全電子波動関数。

d. 擬波動関数の内殻半径 r_c までのノルム $\langle\psi^{PS}|\psi^{PS}\rangle$ は全電子波動関数の r_c までのノルムと一致する。

以下に擬ポテンシャルの構築手順の概要を説明する。

1. 原子の全電子波動関数 $\psi_i^{AE}(\boldsymbol{r})$ とポテンシャル $V^{AE}(\boldsymbol{r})$ を用意する。原子の場合は球対称場なので、変数分離して $\psi_i^{AE}(\boldsymbol{r}) = \varphi_n^{AE}(r)Y_{lm}(\theta,\phi), \varphi_n^{AE}(r) = ru_n^{AE}(r)$ としておく。ここで、Y_{lm} は球面調和関数である。

2. 各角運動量 l の価電子に対し、上の a.～ d. の条件を満たす擬ポテンシャル $V_l^{PS}(r)$ と擬波動関数 $u_n^{PS}(r)$ を作成する。

3. $V^{AE}(r)$ から価電子軌道のスクリーニングを取り去り、裸のポテンシャル $V_l^{PS}(r)$ を作成する。

このようにして構築された擬ポテンシャルは、以下のように演算子として各角運動量 l 成分のみに作用する。

$$V^{PS}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta,\phi)\rangle V_l^{PS}(r)\langle Y_{lm}(\theta,\phi)|. \tag{3.14}$$

通常、l は 2 程度で打ち切る。さらに、適当な成分 $V_{loc}(r)$ を局所成分として仮定し、それぞれの成分との差 $\hat{v}_l = V_l^{PS}(r) - V_{loc}(r)$ を非局所成分として、

$$V^{PS}(\boldsymbol{r}) = V_{loc}(r) + \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta,\phi)\rangle \hat{v}_l(r)\langle Y_{lm}(\theta,\phi)|, \tag{3.15}$$

の形で用いる。これを非分離型という。一方、Kleinman と Bylander [34] は次のような分離型を用いることを提案している。

$$V^{\mathrm{PS}}(\boldsymbol{r}) = V_{loc}(r) + \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta,\phi)\hat{v}_l(r)\rangle \frac{1}{C_l}\langle \hat{v}_l(r)Y_{lm}(\theta,\phi)|. \tag{3.16}$$

ここで、$C_l = \langle u_l^{\mathrm{PS}}|V_l^{\mathrm{PS}}|u_l^{\mathrm{PS}}\rangle$ である。

擬ポテンシャル法により、第一原理計算が現実のものになったといっても過言ではない。本研究で用いているノルム保存型擬ポテンシャルは物質・材料研究機構の小林によって作成されたものを用いている [35]。最近では、ノルム保存条件をはずしてさらなるソフト化を達成するウルトラソフト擬ポテンシャル [36] も開発されている。また、ウルトラソフト擬ポテンシャルと同程度のソフト化を達成しつつ、全電子計算並みの高精度を実現する PAW(Projector Augmented-Wave) 擬ポテンシャル [37] も開発されている。本研究では一部に PAW 擬ポテンシャルを用いているため、次節では、PAW 擬ポテンシャルについて紹介する。

3.2.5 PAW 擬ポテンシャル法

本節では、高精度大規模計算を実現する上で重要となる PAW 擬ポテンシャル法 [37–39] について詳しく紹介する。PAW 法は、1994 年に Blöchl によって発表され [37]、計算量はウルトラソフト擬ポテンシャルと大きな差はないが、精度は全電子計算に近い高精度計算が可能となる方法である。PAW 法が全電子計算に近い高精度を可能としているのは、擬波動関数から得られる電荷密度を全電子計算から得られる電荷密度で置き換えるところにある。このとき、全電子計算から得られる内殻電子の電荷密度はセルフコンシステント毎に計算するのではなく、読み込みファイル中のデータベースから読み込む。以降では、擬波動関数から得られる電荷密度を全電子計算から得られる電荷密度で置き換え可能であることを説明する。

PAW 法の本質は、スムースな擬波動関数 ($\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}$) と全電子計算で得られる急峻な真の波動関数 (以降、全電子波動関数と略す;Ψ^{AE}) は線形変換で関連付けることにある。

$$|\Psi^{\mathrm{AE}}\rangle = T|\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle. \tag{3.17}$$

ここで、T は変換演算子とする。T がわかっていれば、ある演算子で表せる物理量 A の期待値を求めるとき、

$$\langle A\rangle = \langle\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}|\tilde{A}|\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle,\ \tilde{A} = T^{\dagger}AT, \tag{3.18}$$

と書ける。同様にして、基底状態における擬波動関数は、

$$\frac{\partial E\left[T|\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle\right]}{\partial\langle\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}|} = \epsilon T^{\dagger}T|\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle, \tag{3.19}$$

と表される。ここで、T は原子核近傍で Ψ^{AE} を $\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}$ に変換したいので、

$$T = 1 + \sum_{\boldsymbol{R}} \hat{T}_{\boldsymbol{R}}, \tag{3.20}$$

とする。$\hat{T}_{\boldsymbol{R}}$ は原子核領域 $\Omega_{\boldsymbol{R}}$ 内のみ有効な演算子である。こうすると、$\Omega_{\boldsymbol{R}}$ の外では、$\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}$ は Ψ^{AE} に一致する。次に、$\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}$ を以下のように展開する。

$$|\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i^{\mathrm{PS}}\rangle. \tag{3.21}$$

ここで、$\tilde{\phi}_i^{\mathrm{PS}}$ は擬部分波 (pseudo partial wave) と呼ばれるものである。式 (3.17) から、$|\phi_i^{\mathrm{AE}}\rangle = T|\tilde{\phi}_i^{\mathrm{PS}}\rangle$ であるから、Ψ^{AE} は、全電子部分波 (all-electron partial wave; ϕ_i^{AE}) で展開できる。

$$|\Psi^{\mathrm{AE}}\rangle = T|\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle = \sum_i c_i |\phi_i^{\mathrm{AE}}\rangle. \tag{3.22}$$

したがって、Ψ^{AE} は次式のように表すことができる。

$$|\Psi^{\mathrm{AE}}\rangle = |\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle - \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i^{\mathrm{PS}}\rangle + \sum_i c_i |\phi_i^{\mathrm{AE}}\rangle. \tag{3.23}$$

ここで、T は線形変換であるので、係数 c_i は $\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}$ の線形結合で表すことができる。

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle. \tag{3.24}$$

$\tilde{p}_i$ を射影 (projector) と呼ぶ。この projector を用いると、

$$|\Psi^{\mathrm{AE}}\rangle = |\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle + \sum_i (|\phi_i^{\mathrm{AE}}\rangle - |\tilde{\phi}_i^{\mathrm{PS}}\rangle)\langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle, \tag{3.25}$$

となり、Ψ^{AE} は $\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}$ を用いて表すことができる。ここで、$\tilde{p}_i$ は、$\Omega_{\boldsymbol{R}}$ 内に局在しており、$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j^{\mathrm{PS}}\rangle = \delta_{ij}$ を満たす。また、式 (3.17) と式 (3.25) を比較すると、

$$T = 1 + \sum_i (|\phi_i^{\mathrm{AE}}\rangle - |\tilde{\phi}_i^{\mathrm{PS}}\rangle)\langle \tilde{p}_i|, \tag{3.26}$$

であることがわかる。

ここまでの議論で、ある物理量の期待値を PAW 法を用いて計算する準備が整った。位置 $\boldsymbol{r}$ における電荷密度は、演算子 $|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|$ の期待値を考えればよいので、線形演算子 T と擬波動関数 $\tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}$ を用いると、

$$\begin{aligned}
\rho(\boldsymbol{r}) &= \sum_n f_n \langle \Psi^{\mathrm{AE}} | \boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r} | \Psi^{\mathrm{AE}}\rangle \\
&= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} | T^\dagger | \boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r} | T | \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle \\
&= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} | \Bigg[|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}| + \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle \Big(\langle \phi_i^{\mathrm{AE}} | \boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r} | \phi_j^{\mathrm{AE}}\rangle \\
&\quad - \langle \tilde{\phi}_i^{\mathrm{PS}} | \boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r} | \tilde{\phi}_j^{\mathrm{PS}}\rangle \Big) \langle \tilde{p}_i | \Bigg] | \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle \\
&= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} | \boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r} | \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle \\
&\quad + \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} | \tilde{p}_i\rangle \langle \phi_i^{\mathrm{AE}} | \boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r} | \phi_j^{\mathrm{AE}}\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle \\
&\quad - \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} | \tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i^{\mathrm{PS}} | \boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r} | \tilde{\phi}_j^{\mathrm{PS}}\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}}\rangle \\
&= \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}) + \rho^1(\boldsymbol{r}) - \tilde{\rho}^1(\boldsymbol{r}),
\end{aligned} \tag{3.27}$$

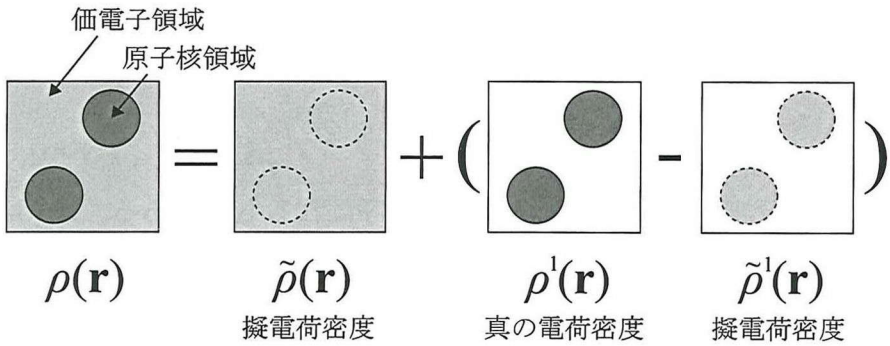

図 3.2: PAW 法の概念図。

となる。ここで、

$$\begin{cases} \tilde{\rho}(\boldsymbol{r}) &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} | \boldsymbol{r} \rangle \langle \boldsymbol{r} | \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} \rangle, \\ \rho^1(\boldsymbol{r}) &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i^{\mathrm{AE}} | \boldsymbol{r} \rangle \langle \boldsymbol{r} | \phi_j^{\mathrm{AE}} \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} \rangle, \\ \tilde{\rho}^1(\boldsymbol{r}) &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i^{\mathrm{PS}} | \boldsymbol{r} \rangle \langle \boldsymbol{r} | \tilde{\phi}_j^{\mathrm{PS}} \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}^{\mathrm{PS}} \rangle, \end{cases} \tag{3.28}$$

とした。$\tilde{\rho}(\boldsymbol{r})$ と $\tilde{\rho}^1(\boldsymbol{r})$ は共に擬波動関数から構成される擬電荷密度であるが、$\tilde{\rho}^1(\boldsymbol{r})$ は原子核近傍に局在した電荷密度である。一方で、$\rho^1(\boldsymbol{r})$ は全電子波動関数から構成される真の電荷密度であり、原子核近傍に局在した電荷密度である。注意すべき点は、$\tilde{\rho}(\boldsymbol{r})$ は通常の実空間グリッドで表現される擬電荷密度であるが、$\rho^1(\boldsymbol{r})$ と $\tilde{\rho}^1(\boldsymbol{r})$ は極座標表示により計算される電荷密度であることである。式 (3.27) から実空間グリッドで表現される擬電荷密度 $\tilde{\rho}(\boldsymbol{r})$ から極座標で表現される原子核近傍に局在した擬電荷密度 $\tilde{\rho}^1(\boldsymbol{r})$ を引き、極座標で表現される原子核近傍に局在した真の電荷密度 $\rho^1(\boldsymbol{r})$ を足すことによって、電荷密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ を得ることができる (図 3.2 を参照)。大雑把に表現すると、擬電荷密度を真の電荷密度で置き換えることによって全電子計算並みの高精度を実現するのが PAW 法である。

3.3 Poisson 方程式の解法

3.3.1 Poisson 方程式の行列表示

静電電子間ポテンシャルは、Poisson 方程式、

$$\nabla^2 v_H(\boldsymbol{r}) = -4\pi\rho(\boldsymbol{r}), \tag{3.29}$$

を解くことによって求める。ここでは、Poisson 方程式を中心差分 ($n = 1$) で解く場合の説明をする。簡単のために、一次元で話をする。静電電子間ポテンシャル $v_H(x)$ に二階微分演算子を作用させると、

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} v_H(x) &= c_1^2 v_H(x - h_x) + c_0^2 v_H(x) + c_1^2 v_H(x + h_x) \\ &= \frac{v_H(x - h_x) - 2v_H(x) + v_H(x + h_x)}{h_x^2}, \end{aligned} \tag{3.30}$$

となる。これを (3.29) 式の Poisson 方程式に代入する。今、一次元あたり N 個のメッシュに分割するならばこの式は N 元 (3 次元なら $N_x \times N_y \times N_z$ 元) の連立方程式となる。孤立境界条件にするならば

$$\left.\begin{array}{rcl}
-\frac{2v_H(h_x)}{h_x^2}+\frac{v_H(2h_x)}{h_x^2} & = & -4\pi\rho(h_x)-\frac{v_H(0)}{h_x^2}, \\
\frac{v_H(h_x)}{h_x^2}-\frac{2v_H(2h_x)}{h_x^2}+\frac{v_H(3h_x)}{h_x^2} & = & -4\pi\rho(2h_x), \\
\vdots & & \vdots \\
\frac{v_H(x-h_x)}{h_x^2}-\frac{2v_H(x)}{h_x^2}+\frac{v_H(x+h_x)}{h_x^2} & = & -4\pi\rho(x), \\
\vdots & & \vdots \\
\frac{v_H(Nh_x-2h_x)}{h_x^2}-\frac{2v_H(Nh_x-h_x)}{h_x^2}+\frac{v_H(Nh_x)}{h_x^2} & = & -4\pi\rho(Nh_x-h_x), \\
\frac{v_H(Nh_x-h_x)}{h_x^2}-\frac{2v_H(Nh_x)}{h_x^2} & = & -4\pi\rho(Nh_x)-\frac{v_H(Nh_x+h_x)}{h_x^2},
\end{array}\right\} \tag{3.31}$$

となり、これを行列表示すれば、

$$\begin{pmatrix}
c_0^2 & c_1^2 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\
c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & 0 & & & 0 \\
0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\
\vdots & \ddots & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & \ddots & \vdots \\
\vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\
0 & & & 0 & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 \\
0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & c_1^2 & c_0^2
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
\alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_i \\ \vdots \\ \alpha_{N-1} \\ \alpha_N
\end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
\beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_i \\ \vdots \\ \beta_{N-1} \\ \beta_N
\end{pmatrix}, \tag{3.32}$$

となる。ここで $\alpha_i = v_H(ih_x)$、

$$\beta_i \begin{cases}
= -4\pi\rho(h_x) - \frac{1}{h_x^2} v_H(0), & (i=1) \\
= -4\pi\rho(Nh_x) - \frac{1}{h_x^2} v_H(Nh_x + h_x), & (i=N) \\
= -4\pi\rho(ih_x), & \text{otherwise}
\end{cases} \tag{3.33}$$

である。

次に周期境界条件を課すならば

$$\left.\begin{array}{rcl}
\frac{v_H(Nh_x)}{h_x^2}-\frac{2v_H(h_x)}{h_x^2}+\frac{v_H(2h_x)}{h_x^2} & = & -4\pi\rho(h_x), \\
\frac{v_H(h_x)}{h_x^2}-\frac{2v_H(2h_x)}{h_x^2}+\frac{v_H(3h_x)}{h_x^2} & = & -4\pi\rho(2h_x), \\
\vdots & & \vdots \\
\frac{v_H(x-h_x)}{h_x^2}-\frac{2v_H(x)}{h_x^2}+\frac{v_H(x+h_x)}{h_x^2} & = & -4\pi\rho(x), \\
\vdots & & \vdots \\
\frac{v_H(Nh_x-2h_x)}{h_x^2}-\frac{2v_H(Nh_x-h_x)}{h_x^2}+\frac{v_H(Nh_x)}{h_x^2} & = & -4\pi\rho(Nh_x-h_x), \\
\frac{v_H(Nh_x-h_x)}{h_x^2}-\frac{2v_H(Nh_x)}{h_x^2}+\frac{v_H(h_x)}{h_x^2} & = & -4\pi\rho(Nh_x),
\end{array}\right\} \tag{3.34}$$

となり、これを行列表示すれば、

$$\begin{pmatrix} c_0^2 & c_1^2 & 0 & 0 & \cdots & 0 & c_1^2 \\ c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & 0 & & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & & & 0 & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 \\ c_1^2 & 0 & \cdots & 0 & 0 & c_1^2 & c_0^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_i \\ \vdots \\ \alpha_{N-1} \\ \alpha_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_i \\ \vdots \\ \beta_{N-1} \\ \beta_N \end{pmatrix}, \tag{3.35}$$

となる。ここで $\alpha_i = v_H(ih_x)$、$\beta_i = -4\pi\rho(ih_x)$ である。(3.32) 式、(3.35) 式は $A\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\beta}$ タイプの連立方程式であり共役勾配 (CG:Conjugate Gradient) 法や最急降下 (SD:Steepest Decent) 法などの反復法で解くことができる。

高次差分 $(n > 1)$ へ拡張するなら、孤立境界条件の場合 A, β はそれぞれ、

$$A_{ij} = c_{|i-j|}^2, \tag{3.36}$$

$$\beta_i \begin{cases} = -4\pi\rho(ih) - \sum_{j=1}^{n} c_j^2 v_H(ih - jh), & (i \leq n) \\ = -4\pi\rho(ih) - \sum_{j=1}^{n} c_j^2 v_H(ih + jh), & (i \geq N - n + 1) \\ = -4\pi\rho(ih), & \text{otherwise} \end{cases} \tag{3.37}$$

となり、周期境界条件の場合、

$$A_{ij} \begin{cases} = c_{N-|i-j|}, & (|i-j| \geq N - n) \\ = c_{|i-j|}, & \text{otherwise} \end{cases} \tag{3.38}$$

$$\beta_i = -4\pi\rho(ih), \tag{3.39}$$

となる。

3.4 周期系モデルにおけるロングレンジクーロンポテンシャルの取り扱い

3.4.1 クーロンポテンシャルの発散

原子核からのクーロンポテンシャルは、基本的に $\frac{1}{r}$ のロングレンジポテンシャルであるため、無限遠方からの寄与を考慮すると発散してしまう。無限周期系では、ロングレンジクーロンポテンシャルに関する計算を行うときに、この発散の扱いが問題になる。三方向周期境界条件の場合は、平面波展開法で一般的な Ewald の方法 [40] がある。そこで本節では、三方向周期系における Ewald の方法ついて説明する。

3.4.2 三方向周期系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱い

原子核からのクーロンポテンシャル; V^s_{loc}

原子核からのクーロンポテンシャルポテンシャルは、BHS 型の擬ポテンシャルを局所項に用いるならば次のように与えられる。

$$v^s_{loc}(\boldsymbol{r}) = -\frac{Z_s}{|\boldsymbol{r}|}\sum_{i=1,2} C_{s,i} \times \mathrm{erf}(\sqrt{\alpha_{s,i}}\,|\boldsymbol{r}|), \tag{3.40}$$

$$V^s_{loc}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{P}} v^s_{loc}(\boldsymbol{P}+\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r}) + Z_s g(0). \tag{3.41}$$

ここで、$\sum_{\boldsymbol{P}}$ は L_x,L_y,L_z はセルの長さとしたときの並進ベクトル $\boldsymbol{P}=(n_xL_x, n_yL_y, n_zL_z)$ に関する足し算、$g(t)=\frac{\pi}{\Omega}\frac{1}{t^2}$、$\Omega$ はスーパーセルの体積 $L_x\times L_y\times L_z$ である。関数 $g(t)$ は $t=0$ のとき発散するが、静電電子間ポテンシャルとキャンセルさせる項なのでつけておく。

まず、次の式、

$$\frac{\mathrm{erf}(\sqrt{\alpha}|\boldsymbol{r}|)}{|\boldsymbol{r}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\sqrt{\alpha}} \exp(-|\boldsymbol{r}|^2t^2)dt, \tag{3.42}$$

を (3.40) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} V^s_{loc}(\boldsymbol{r}) &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}}Z_s\sum_{\boldsymbol{P}}\sum_{i=1,2} C_{s,i}\int_0^{\sqrt{\alpha_{s,i}}} \exp(-|\boldsymbol{P}+\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r}|^2t^2)dt + Z_s g(0) \\ &= \underbrace{-\sum_{\boldsymbol{P}}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\eta}\exp(-|\boldsymbol{P}+\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r}|^2t^2)dt + Z_s g(0)}_{\mathrm{A}} \\ &\quad -\sum_{\boldsymbol{P}}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sum_{i=1,2} C_{s,i}\int_{\eta}^{\sqrt{\alpha_{s,i}}}\exp(-|\boldsymbol{P}+\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r}|^2t^2)dt, \end{aligned} \tag{3.43}$$

となる。ここで、BHS 型の擬ポテンシャルには $\sum_{i=1,2} C_{s,i}=1$ の条件がついていることを用いた。A は (L_x, L_y, L_z) を周期とする周期関数であるので、逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}_j = 2\pi(\frac{j_x}{L_x}, \frac{j_y}{L_y}, \frac{j_z}{L_z})$ でフーリエ展開すると、

$$\mathrm{A} = -\frac{4\pi}{\Omega}Z_s\sum_{j\neq 0}{}' \frac{1}{|\boldsymbol{G}_j|^2}\cos[\boldsymbol{G}_j\cdot(\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r})]\exp\left(-\frac{|\boldsymbol{G}_j|^2}{4\eta^2}\right) + \frac{\pi}{\Omega}\frac{Z_s}{\eta^2}, \tag{3.44}$$

となる。ここで、$\sum'_{j\neq 0}$ は $|\boldsymbol{G}_j|=0$ となる場合を除いて和をとるという意味である。また、第二項は第一項の $|\boldsymbol{G}_j|=0$ と $Z_s g(0)$ を足して出てきた有限項である。したがって、最後の結果だけを記すと、

$$\begin{aligned} V^s_{loc}(\boldsymbol{r}) &= -\frac{4\pi}{\Omega}Z_s\sum_{j\neq 0}{}' \frac{1}{|\boldsymbol{G}_j|^2}\cos[\boldsymbol{G}_j\cdot(\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r})]\exp\left(-\frac{|\boldsymbol{G}_j|^2}{4\eta^2}\right) + \frac{\pi}{\Omega}\frac{Z_s}{\eta^2} \\ &\quad -Z_s\sum_{\boldsymbol{P}}\frac{1}{|\boldsymbol{P}+\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r}|}\times \\ &\quad \left\{-\mathrm{erf}(\eta\cdot|\boldsymbol{P}+\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r}|) + \sum_{i=1,2} C_{s,i}\times\mathrm{erf}(\sqrt{\alpha_{s,i}}\cdot|\boldsymbol{P}+\boldsymbol{R}_s-\boldsymbol{r}|)\right\}, \end{aligned} \tag{3.45}$$

となる。第一項、第二項はポテンシャルの低周波成分を波数空間で計算する項、第三項はポテンシャルの急峻な部分を実空間で計算する項である。η を 0.2~0.7 程度にすると $\sum_j$, $\sum_{\boldsymbol{P}}$ はそれぞれ 7^3~11^3 個程度の和で十分である。この方法の良いところは、高速フーリエ変換を用いなくても、$\sum_j$, $\sum_{\boldsymbol{P}}$ でそれぞれ 7^3~11^3 個程度の足し算で周期系のポテンシャルが得られるため、分散メモリ型の並列計算機でのコーディングに適していることである。

静電電子間ポテンシャル; v_H

(3.35) 式の連立方程式を、結晶など全ての方向に周期性を仮定したプログラムに用いる場合、(3.31) 式のように境界値を定義することがないため、連立方程式の解が不定になる。このことはフーリエ変換を用いて解いたときに、$\tilde{v}_H(|\boldsymbol{G}_j|) = 4\pi\tilde{\rho}(|\boldsymbol{G}_j|)/|\boldsymbol{G}_j|^2$ が $|\boldsymbol{G}_j| = 0$ で発散し、v_H の $|\boldsymbol{G}_j| = 0$ の成分の係数を決定できないことと同じである。フーリエ変換を用いて Poisson 方程式を解くときは $|\boldsymbol{G}_j| = 0$ の項を無視して計算し、後で原子核からのクーロンポテンシャルとの和をとって補正している。本手法の場合も同様に、

$$\hat{\rho}(\boldsymbol{r}) = \rho(\boldsymbol{r}) - \int_\Omega \rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}/\Omega, \quad \int_\Omega \hat{\rho}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = 0, \tag{3.46}$$

となるように、あらかじめ $|\boldsymbol{G}_j| = 0$ の成分を取り除いた $\hat{\rho}(\boldsymbol{r})$ について Poisson 方程式を解き、取り除いた $|\boldsymbol{G}_j| = 0$ の項は、原子核からのクーロンポテンシャルとの和で補正する。例えば、原子核からのポテンシャルに BHS 型擬ポテンシャルを用いるならば、次の式を用いて補正項する。

$$\int_\Omega [V_{loc}(\boldsymbol{r}) + v_H(\boldsymbol{r})]\, d\boldsymbol{r} = \frac{\pi}{\Omega}\sum_s Z_s \left(\frac{C_{s,1}}{\alpha_{s,1}} + \frac{C_{s,2}}{\alpha_{s,2}}\right). \tag{3.47}$$

3.5 Kohn-Sham 方程式の解法

本研究において、(3.13) 式の Kohn-Sham 方程式の求解は、共役勾配 (Conjugate Gradient) 法を用いて行う。CG 法による固有値問題 $H|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle$ の手順は、適当な初期波動関数 $|\psi_i\rangle = |\psi_i^0\rangle$ とすると、固有値 ε_i^0 は、$\varepsilon_i^0 = \langle\psi_i^0|H|\psi_i^0\rangle$ と書けるので、初期残差ベクトル $|r_i^0\rangle$ は、$|r_i^0\rangle = -(H - \varepsilon_i^0)|\psi_i^0\rangle$ と書ける。また、初期修正ベクトル $|p_i^0\rangle$ を $|p_i^0\rangle = |r_i^0\rangle$ とする。以降は、k をイタレーションの回数 $(k = 1, 2, ...)$ とすると、

$$\begin{cases} |\psi_i^{k+1}\rangle &= \alpha_k|\psi_i^k\rangle + \beta_k|p_i^k\rangle, \\ |r_i^{k+1}\rangle &= -(H - \varepsilon_i^{k+1})|\psi_i^{k+1}\rangle, \\ |p_i^{k+1}\rangle &= |r_i^k\rangle + \lambda_k|p_i^k\rangle, \end{cases} \tag{3.48}$$

として収束するまで、このイタレーションを繰り返し、解 ψ_i を求める。ここで、

$$\alpha_k = \frac{\langle\psi_i^k|H|p_i^k\rangle}{\sqrt{|\langle\psi_i^k|H|p_i^k\rangle|^2 + |\varepsilon_i^k - \gamma|^2}}, \tag{3.49}$$

$$\beta_k = \frac{-(\varepsilon_i^k - \gamma)}{\sqrt{|\langle\psi_i^k|H|p_i^k\rangle|^2 + |\varepsilon_i^k - \gamma|^2}}, \tag{3.50}$$

$$\gamma = \frac{\varepsilon_i^k + \langle p_i^k|H|p_i^k\rangle}{2} - \sqrt{\frac{|\varepsilon_i^k - \langle p_i^k|H|p_i^k\rangle|^2}{4} + |\langle p_i^k|H|p_i^k\rangle|^2}, \tag{3.51}$$

$$\lambda_k = \frac{\langle r_i^{k+1}|r_i^{k+1}\rangle}{\langle r_i^k|r_i^k\rangle}, \tag{3.52}$$

である。

CG 法で求める解 ψ_i の本数 l は計算する系の価電子数 N に対して適当に決める訳であるが、通常 CG 法を用いて複数の解を求めようとすると、前処理の有無に関わらず CG 法の特性により、得られる解は全て等しく、最安定準位の軌道にたどり着いてしまう。そこで、Gram-Schmit の直交化 [41] のルーチン、

$$\begin{cases} \boldsymbol{u}_1 &= \frac{\boldsymbol{v}_1}{\|\boldsymbol{v}_1\|}, \\ \boldsymbol{v}'_{r+1} &= \boldsymbol{v}_{r+1} + \sum_{i=1}^{r} (\boldsymbol{v}_{r+1}, \boldsymbol{u}_i)\boldsymbol{u}_i, \\ \boldsymbol{u}_{r+1} &= \frac{\boldsymbol{v}'_{r+1}}{\|\boldsymbol{v}'_{r+1}\|}, \qquad (r = 1, 2, ..., l-1) \end{cases} \tag{3.53}$$

をイタレーション毎に取り入れることにより、解 ψ_i を互いに直交化させながら解くと、一番下の準位から順に解を得ることができる。こうして得られた解 ψ_i を用いて $\rho(\boldsymbol{r})$ を計算するのだが、エネルギー準位に差があれば当然電子の存在する確率も変わってくるため、これらの解を等倍率で足し合わせる訳にはいかない。そこで、各軌道における電子の占有数 $f_i(\varepsilon)$ によって足し合わせの比率を変える必要が出てくる。金属的な系の場合、フェルミ準位 (ε_F) 近傍に多くの状態が存在し、整数のみの占有数ではセルフコンシステント法のイタレーションが安定しない。そこで、次の図 3.3 [42] と (3.54) 式ように適当な分布関数 (ここではフェルミ-ディラック分布関数 [42]) を用いて、フェルミ準位近傍の占有数をぼかす方法 [43, 44] が一般的に用いられる。

本研究では、フェルミ分布関数を利用して占有数 $f_i(\varepsilon)$ の計算を行っている。

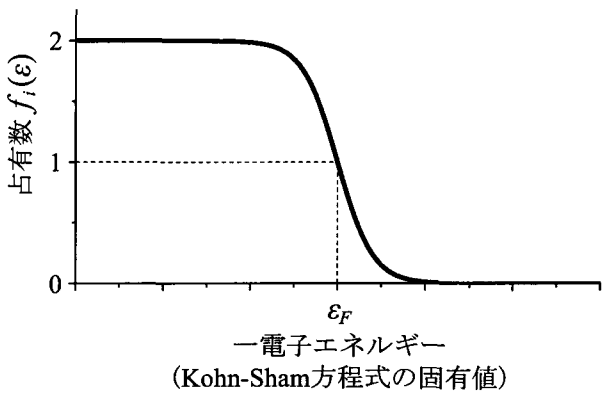

図 3.3: フェルミ-ディラック分布関数。

$$n_i(\varepsilon) = \frac{2}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/k_B\mathrm{T}} + 1}. \tag{3.54}$$

ここで、ε_F はフェルミエネルギー、k_B はボルツマン定数である。また、本研究では $\mathrm{T} = 1.0 \times 10^{-3}$ [a.u.] として計算を行っている。このようにして得られた占有数を用い、$\rho(\boldsymbol{r})$ を次式のようにして求める。

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{l} n_i(\varepsilon)|\psi_i|^2. \tag{3.55}$$

ただし、この $\rho(\boldsymbol{r})$ は (2.9) 式の規格化条件に従うものとする。

次に、この $\rho(\boldsymbol{r})$ と古い $\rho_{old}(\boldsymbol{r})$ とを適当な比率で混ぜ合わせ、新たに $\rho_{new}(\boldsymbol{r})$ を作る。この $\rho_{new}(\boldsymbol{r})$ を用いて静電電子間ポテンシャル $v_H(\boldsymbol{r})$ および相関交換ポテンシャル $v_{xc}(\boldsymbol{r})$ を修正、さらに (3.13) 式の計算を CG 法により行うといった具合に、2.2.2 節で述べたとおり、セルフコンシステントに解の計算を行わなければならない。最後に、計算手順の概略として実空間差分法に基づく第一原理電子状態計算のフローチャートを図 3.4 に示す。

3.6 結言

本章では、まず始めに実空間差分法に基づく第一原理電子状態計算を行うにあたり必要な基礎知識の説明を行った。次に、静電電子間ポテンシャルの計算に用いる Poisson 方程式の解法について説明を行った。さらに、周期境界条件におけるロングレンジポテンシャルの計算方法の一例を示した。そして最後に、実際に Kohn-Sham 方程式を解く手順について説明を行った。

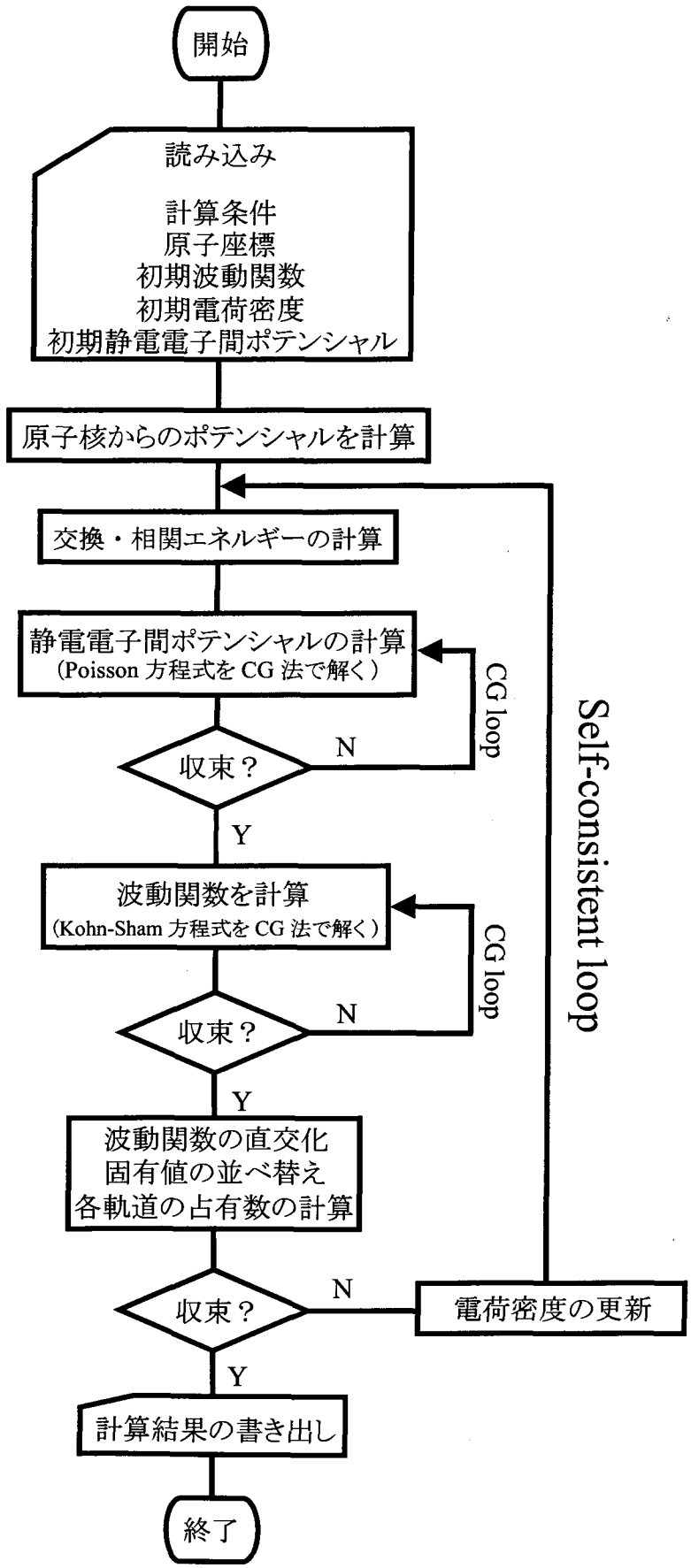
開始
読み込み
計算条件
原子座標
初期波動関数
初期電荷密度
初期静電電子間ポテンシャル
原子核からのポテンシャルを計算
交換・相関エネルギーの計算
静電電子間ポテンシャルの計算
(Poisson 方程式を CG 法で解く)
CG loop
収束？
N
Y
波動関数を計算
(Kohn-Sham 方程式を CG 法で解く)
CG loop
収束？
N
Y
波動関数の直交化
固有値の並べ替え
各軌道の占有数の計算
収束？
N
電荷密度の更新
Y
計算結果の書き出し
終了
Self-consistent loop

図 3.4: フローチャート

第4章　ハイブリッド汎関数

4.1　緒言

第二章では、交換・相関項として局所密度近似 [11] と一般化勾配近似 [12] を紹介したが、局所密度近似や一般化勾配近似では、半導体や絶縁体のバンドギャップを過小評価する。そこで、バンドギャップの過小評価を克服する計算手法の開発が必要である。一般的に、強相関系以外の系では、相関項の電子状態への寄与は小さいと考えられるので、交換項をより厳密に取り扱うことにより、局所密度近似や一般化勾配近似を超える計算手法の開発が進められている。厳密な相関項の表式は存在しないが、厳密な交換 (exact-exchange) 項は、ハートリー・フォック方程式の交換積分で与えられる。本章では、25% のハートリー・フォック方程式の交換項と 75% の一般化勾配近似の交換項を混成して全系の交換項とし、100% の一般化勾配近似の相関項を全系の相関項とする PBE0 と呼ばれる種類のハイブリッド汎関数を紹介する。また、後半では、実空間差分法における PBE0 の実装とそのテスト計算結果についてまとめる。

4.2　断熱パラメータ変化法

交換・相関エネルギーの物理的な描像を調べるには、断熱パラメータ変化法 [45–47] という方法がある。まずスケールされた電子間相互作用 λV_{ee} と外部ポテンシャル v_λ で記述される N 電子系を考える。この系の基底状態の電子密度 ρ_0^λ は、$\lambda \in [0,1]$ において、現実の物理的意味をもつ電子密度 ρ_0 と等しい。パラメータ λ は電子間相互作用の強さを特徴づけるパラメータである。このときの系のハミルトニアン H_λ は、

$$H_\lambda = T + v_\lambda + \lambda V_{ee}, \tag{4.1}$$

と定義できる。$\lambda = 1$ のときは相互作用している電子系 ($v_{\lambda=1} = V$) に対応し、$\lambda = 0$ のときは相互作用していない Kohn-Sham 電子系 ($v_{\lambda=0} = V^{eff}$) に対応する。相互作用している電子系の全エネルギーから Kohn-Sham 電子系の全エネルギーを引くことによって、交換・相関エネルギー E_{xc} が得られる。

$$E_{xc}[\rho] = E[\rho] - E^{\mathrm{KS}}[\rho] - \frac{1}{2}\int\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} - \int d\boldsymbol{r}V(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}) + \int\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'v_{eff}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}). \tag{4.2}$$

相互作用している電子系とKohn-Sham電子系のエネルギー差は、λに対するN電子系の基底状態の全エネルギーの微分を取ることによっても計算することができるので、

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}\langle\Psi_\lambda|H_\lambda|\Psi_\lambda\rangle \tag{4.3}$$

$$= \langle\Psi_\lambda|\frac{d}{d\lambda}H_\lambda|\Psi_\lambda\rangle \tag{4.4}$$

$$= \langle\Psi_\lambda|V_{ee}|\Psi_\lambda\rangle + \frac{d}{d\lambda}\int d\boldsymbol{r}V_\lambda(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}), \tag{4.5}$$

となる。ここで、Hellman-Feynmanの定理を用いた。また、Ψ_λはH_λの多電子系の基底状態の波動関数である。式(4.2)と式(4.5)を合わせると、

$$E_{xc} = \int_0^1 d\lambda\langle\Psi_\lambda|V_{ee}|\Psi_\lambda\rangle - \frac{1}{2}\int\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{4.6}$$

$$= \int_0^1 d\lambda E_{xc,\lambda}, \tag{4.7}$$

となる。ここで、

$$E_{xc,\lambda} = \langle\Psi_\lambda|V_{ee}|\Psi_\lambda\rangle - \frac{1}{2}\int\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \tag{4.8}$$

とした。式(4.7)を理解するには、交換・相関正孔$\rho_{xc}^\lambda(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$を導入するとよい。そこで、$\lambda$に依存するペア密度$\rho_2^\lambda(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$は、

$$\rho_2^\lambda(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \langle\Psi_\lambda|\sum_{i,j;i\neq j}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_j)|\Psi_\lambda\rangle, \tag{4.9}$$

と表すことができるので、λに依存する交換・相関正孔は、

$$\rho_{xc}^\lambda(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{\rho_2^\lambda(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') - \rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{\rho(\boldsymbol{r})}, \tag{4.10}$$

と表すことができる。λに依存しない交換・相関正孔$\rho_{xc}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$は、$\lambda$に依存する交換・相関正孔$\rho_{xc}^\lambda(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$を$\lambda$について平均することで与えられる。

$$\rho_{xc}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \int_0^1 d\lambda\rho_{xc}^\lambda(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'). \tag{4.11}$$

また、いずれの交換・相関正孔も総和則

$$\int d\boldsymbol{r}'\rho_{xc}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \int d\boldsymbol{r}'\rho_{xc}^\lambda(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -1, \tag{4.12}$$

を満たす。これらの定義を用いると、交換・相関エネルギーは、

$$E_{xc} = \frac{1}{2}\int\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho_{xc}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{4.13}$$

$$= \frac{1}{2}\int\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho_{xc}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}'|}, \tag{4.14}$$

と表すことができる。したがって、交換・相関エネルギーE_{xc}は、電子密度$\rho(\boldsymbol{r})$と交換・相関正孔ρ_{xc}との間の古典的なクーロン相互作用として解釈することができる。重要な点は、相互作用のない系($\lambda=0$)と相互作用のある系($\lambda=1$)とを接続する$E(\lambda)$を用いている点である。

4.3 ハイブリッド汎関数

ハイブリッド汎関数は、式 (4.7) から考案された。$\lambda = 0$ における被積分関数 E_{xc}^{λ} は、ハートリー・フォック方程式の exact-exchange エネルギーの表式

$$E_x = -\frac{1}{2}\sum_{i,j}\int\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\frac{\phi_i^*(\boldsymbol{r})\phi_j(\boldsymbol{r})\phi_j^*(\boldsymbol{r}')\phi_i(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \tag{4.15}$$

に対応する。ここで、多電子系の波動関数 $\Psi_{\lambda=0}$ は Kohn-Sham 軌道 $\{\phi_i\}$ のスレーター行列式で表されているので、交換エネルギー E_x は Kohn-Sham 軌道によって計算される値であることに注意したい。結果として exact-exchange エネルギー (ここで厳密とは、ハートリー・フォック方程式の交換エネルギーを指す) は交換・相関エネルギーの基本的な成分であることがわかる。ハイブリッド汎関数とは、局所密度近似や一般化勾配近似などの局所 (local) エネルギーや準局所 (semi-local) エネルギーと exact-exchange エネルギーとの混成によって定義される。

最も単純に式 (4.8) 中の被積分関数を近似する方法は、線形補間

$$E_{xc}^{\lambda} = E_{xc}^{\lambda=0} + \lambda(E_{xc}^{\lambda=1} - E_{xc}^{\lambda=0}), \tag{4.16}$$

である。式 (4.16) を用いると、

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(E_{xc}^{\lambda=1} + E_{xc}^{\lambda=0}) = \frac{1}{2}(E_{xc}^{\lambda=1} + E_x), \tag{4.17}$$

が得られる。ここで、λ が 1 あるいは、1 に近いとき、完全な電子間相互作用によって、さらに相互作用は、局所的になるので、交換・相関正孔は深くなる。参考文献 48 に報告されているように、交換・相関エネルギーの局所近似または準局所近似は、$\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$ が小さい場合における交換・相関正孔 $\rho_{xc}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ を正確に再現する。したがって、特に $\lambda = 1$ のときの場合は、

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(E_{xc}^{\mathrm{DFT}} + E_x), \tag{4.18}$$

が成り立つ。ここで、E_{xc}^{DFT} は、局所密度汎関数あるいは準局所密度汎関数を表す。この近似は、初め Becke によって $E_{xc}^{\mathrm{DFT}} = E_{xc}^{\mathrm{LDA}}$ として提案され、"half-and-half mixing" として知られている [13]。本研究で取り扱う PBE0 と呼ばれる種類のハイブリッド汎関数は、

$$E_{xc} = E_{xc}^{\mathrm{PBE}} + \frac{1}{4}(E_x - E_x^{\mathrm{PBE}}), \tag{4.19}$$

で与えられる。

ハイブリッド汎関数の実装は、通常の Kohn-Sham 法に基づくと、局所有効ポテンシャル $V^{\mathrm{KS}}(\boldsymbol{r})$ が必要であるため、Kohn-Sham 法は適用されず、ハートリー・フォック密度汎関数理論や一般化 Kohn-Sham 法 [49] に基づいて行われる (次節を参照)。これによって、ハートリー・フォック方程式に似た軌道依存の固有値方程式

$$[-\frac{1}{2}\Delta + V^{\mathrm{gKS}}(\boldsymbol{r})]\phi_i(\boldsymbol{r}) - \frac{1}{4}\sum_k\int d\boldsymbol{r}\frac{\phi_k^*(\boldsymbol{r}')\phi_i(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\phi_k(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\boldsymbol{r}), \tag{4.20}$$

が得られる。

4.4 一般化 Kohn-Sham 方程式

式 (4.20) は、Kohn-Sham 法の範疇には入っていない。Kohn-Sham 法の普遍的な汎関数は、静電電子間エネルギー、交換・相関エネルギーと相互作用していない電子系の運動エネルギーの総和で書かれる：

$$T^{\mathrm{KS}}[\rho] = \min_{\Phi\to\rho}\langle\Phi|T|\Phi\rangle. \tag{4.21}$$

これによって最終的には扱いやすい一粒子方程式となる。$\Phi \to \rho$ の最小化は、電子密度 ρ を生成する単一のスレーター行列式 Φ に渡って行われる。式 (2.14) 中の項の分離は任意なので、通常の Kohn-Sham 法と異なる項分離を行い、一般化 Kohn-Sham 法を導く普遍的な汎関数 $F[\rho]$ を定義することができる。ハイブリッド汎関数に対しては、

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{gKS}}[\rho] &= \min_{\Phi\to\rho}\langle\Phi|T + aV_{ee}|\Phi\rangle + (1-a)J[\rho] + E_{xc}^{\mathrm{gKS}}[\rho] && (4.22)\\ &= \min_{\Phi\to\rho}\Big[\langle\Phi|T|\Phi\rangle + aE_x + aJ[\rho]\Big] + (1-a)J[\rho] + E_{xc}^{\mathrm{gKS}}[\rho] && (4.23)\\ &= \min_{\Phi\to\rho}S[\rho] + (1-a)J[\rho] + E_{xc}^{\mathrm{gKS}}[\rho], && (4.24) \end{aligned}$$

と項分離を行う。ここで、$S[\rho]$ を

$$S[\rho] = \langle\Phi|T|\Phi\rangle + aE_x + aJ[\rho], \tag{4.25}$$

と定義した。また、a は $a \in [0,1]$ の範囲内のパラメータであり、$E_{xc}^{\mathrm{gKS}}[\rho]$ は $S[\rho]$ に含まれない交換・相関効果である。式 (4.24) に Hohenberg-Kohn の変分原理を適用すると、

$$\mu = \frac{\delta S}{\delta\rho} + (1-a)v_H + \frac{\delta E_{xc}^{\mathrm{gKS}}}{\delta\rho} + v(\boldsymbol{r}), \tag{4.26}$$

が得られる。この Euler 方程式は、一般化 Kohn-Sham 有効ポテンシャル $[v^{\mathrm{gKS}}(\boldsymbol{r})]$

$$v^{\mathrm{gKS}}(\boldsymbol{r}) = v_H(\boldsymbol{r}) + v_{xc}^{\mathrm{gKS}}(\boldsymbol{r}) + v(\boldsymbol{r}), \tag{4.27}$$

と軌道に依存する exact-exchange ポテンシャルの中で互いに相互作用なく運動する電子系を記述している。ここで、v_{xc}^{gKS} は、

$$v_{xc}^{\mathrm{gKS}} = \frac{\delta E_{xc}^{\mathrm{gKS}}}{\delta\rho}, \tag{4.28}$$

としている。したがって、スレーター行列式を構成する一粒子波動関数は、次のハートリー・フォック方程式に類似した式

$$[-\frac{1}{2}\Delta + v^{\mathrm{gKS}}(\boldsymbol{r})]\phi_{i,\mathbf{k}}(\boldsymbol{r}) - a\sum_k\sum_{\mathbf{q}}\int d\boldsymbol{r}'\frac{\phi_{k,\mathbf{q}}^*(\boldsymbol{r}')\phi_{i,\mathbf{k}}(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\phi_{k,\mathbf{q}}(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\phi_{i,\mathbf{k}}(\boldsymbol{r}), \tag{4.29}$$

の解として与えられる。$a = 0$ のとき、一般化 Kohn-Sham 法は、通常の Kohn-Sham 法に対応する。また、$a = 1$ のとき、Kohn-Sham 法で近似された相関効果の入ったハートリー・フォック法に対応する。a がこれら以外のときをハイブリッド汎関数と定義する。

4.5 ハイブリッド汎関数の実装

4.5.1 Exact-exchange ポテンシャルの解法

一般化 Kohn-Sham 法において、通常の Kohn-Sham 法と異なる点は、式 (4.29) 中の exact-exchange ポテンシャル $\sum_k \sum_{\mathbf{q}} \int d\boldsymbol{r}' \frac{\phi^*_{k,\mathbf{q}}(\boldsymbol{r}')\phi_{i,\mathbf{k}}(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\phi_{k,\mathbf{q}}(\boldsymbol{r})$ を計算しなければならない点である。本節では、3.3 節で紹介した Poisson 方程式の解法を用いた exact-exchange ポテンシャルの計算方法を紹介する。まず式 (3.29) 中の電子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ に対応する混成密度 $\rho^{\mathrm{mix}}_{ij}(\boldsymbol{r})$ を次式で定義する。

$$\rho^{\mathrm{mix}}_{ij,\mathbf{kq}}(\boldsymbol{r}) = \phi^*_{i,\mathbf{k}}(\boldsymbol{r})\phi_{j,\mathbf{q}}(\boldsymbol{r}). \tag{4.30}$$

ここで、i, j は各一粒子軌道のインデックスであり、$\mathbf{k}, \mathbf{q}$ は $\boldsymbol{k}$ 点のインデックスである。このように定義すると、式 (3.29) をそのまま用いることができる。

$$\nabla^2 v_{ij,\mathbf{kq}}(\boldsymbol{r}) = -4\pi\rho^{\mathrm{mix}}_{ij,\mathbf{kq}}(\boldsymbol{r}). \tag{4.31}$$

Poisson 方程式の解を $v_{ij,\mathbf{kq}}(\boldsymbol{r})$ とした。このとき、

$$\sum_k \sum_{\mathbf{q}} \int d\boldsymbol{r}' \frac{\phi^*_{k,\mathbf{q}}(\boldsymbol{r}')\phi_{i,\mathbf{k}}(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\phi_{k,\mathbf{q}}(\boldsymbol{r}) = \sum_k \sum_{\mathbf{q}} \rho^{\mathrm{mix}}_{ki,\mathbf{qk}}(\boldsymbol{r})\phi_{k,\mathbf{q}}(\boldsymbol{r}), \tag{4.32}$$

と表され、計算することができる。ハイブリッド汎関数では、exact-exchange ポテンシャルを計算する部分が全計算の大部分を占めるため、ここで Poisson 方程式を解く回数を見積もってみる。$\boldsymbol{k}$ 点の数を N_k、電子の占有準位の数を N_{occ}、計算する非占有準位の数を N_{unocc} とすると、Poisson 方程式を解く回数 N は、

$$N = N_{occ} \times (N_{occ} + N_{unocc}) \times N_k^2, \tag{4.33}$$

となる。例えば、Si 原子が 4 個の直方体において、$\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングを $2 \times 2 \times 2$ としたスーパーセル計算を行う場合、電子数が 16 なので、スピンを考慮しないとすると、$N_k = 8$、$N_{occ} = 8$, $N_{unocc} = 4$ のとき、

$$N = 8 \times (8 + 4) \times 8^2 = 6144, \tag{4.34}$$

となる。通常の Kohn-Sham 法では、Poisson 方程式をセルフコンシステント計算一回あたり、静電電子間ポテンシャルを計算するために一回しか解く必要がないが、一般化 Kohn-Sham 法では Poisson 方程式を膨大な回数解く必要がある。一般化 Kohn-Sham 法の実際の実装では、$\boldsymbol{k}$ 点の対称性や式 (4.31) 中における i, j の対称性などを用いることによって計算量を削減する。しかし、それでもなお通常の Kohn-Sham 法に比べて 10 倍から 100 倍の計算量が必要である。

4.5.2 Exact-exchange ポテンシャルの発散の取り扱い

3.4 節では長距離クーロンポテンシャルの発散について紹介したが、exact-exchange ポテンシャルも $\frac{1}{r}$ の長距離相互作用ポテンシャルであるため、周期系モデルを取り扱う際に発散する。本節では、周期系モデルにおける exact-exchange ポテンシャルの発散の取り扱い方について紹介する。exact-exchange ポテンシャルの発散の取り扱いとして最も用いられている方法は、補

助関数の導入である [50–52]。補助関数としては、exact-exchange ポテンシャルと同様の発散の振る舞いをするが、積分可能な補助関数を選ぶ。このような補助関数を exact-exchange ポテンシャルから引くことによって、exact-exchange ポテンシャルを計算する際の $\boldsymbol{k}$ 点に対する総和を適切に取り扱うことができる。有限の $\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングによって取り込めなかった効果は、補助関数を解析的に積分することによって取り込むことができる。本節では、補助関数の導入とは異なるアプローチをとる：参考文献 53 に報告されている exact-exchange ポテンシャルをあるカットオフ R_c で打ち切るアプローチである。つまり、exact-exchange ポテンシャルを

$$\tilde{v}_x(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \frac{1}{|\boldsymbol{r}|}, & |\boldsymbol{r}| \leq R_c \text{のとき} \\ 0, & |\boldsymbol{r}| > R_c \text{のとき} \end{cases} \tag{4.35}$$

と置き換える。ただし、カットオフ半径 R_c は、$\frac{4}{3}\pi R_c^3 = N_k V$ によって決定する。ここで、V はスーパーセルの体積である。

4.5.3 テスト計算

本節では、PBE0 ハイブリッド汎関数のテスト計算を紹介する。ハイブリッド汎関数の第一原理計算における取り扱いは膨大な計算量を必要とするため、本節では単純な IV 族結晶や III-V 族の半導体を取り扱い、ハイブリッド汎関数が正しくプログラムされていることを文献値と比較することによって確認する。また、ハイブリッド汎関数を取り扱うことによって局所密度近似や一般化勾配近似で過小評価されるバンドギャップが改善することも合わせて紹介する。

ダイヤモンドバルク、Si バルク、Ge バルク、GaAs バルクはいずれもダイヤモンド構造を取る。本テスト計算では、いずれのバルクにおいても、原子が 4 つの直方体をスーパーセルとし、$\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングを $4 \times 4 \times 2$ とした。参考文献 54 によれば、今回取り扱うスーパーセルの大きさに対して $4 \times 4 \times 2$ の $\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングを行えば、exact-exchange エネルギーが収束することが示されていたため、このような $\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングを選んだ。また、現状のプログラムでは、$4 \times 4 \times 2$ の $\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングが取り得る最大の値であり、これ以上のサンプリングを行うにはさらなるプログラムの最適化が必要である。また、計算量を削減するため、グリッド幅を 0.18 Å とした。擬ポテンシャルは、PBE でアンスクリーニングされたノルム保存型擬ポテンシャルを用いるのが通常なので (つまり、内殻電子に対しては 25 % の exact-exchange エネルギーの寄与がほぼないと仮定している)、大阪大学大学院工学研究科の森川らによって開発された GNCPP と呼ばれるプログラムを用いて PBE でアンスクリーニングされたノルム保存型擬ポテンシャルを作成した。擬ポテンシャルを作成する際に重要なパラメータはカットオフ半径であるため、作成時のカットオフ半径を表 4.1 にまとめる。

上記計算条件で計算されたダイヤモンドバルク、Si バルク、Ge バルク、GaAs バルクの遷移準位を表 4.2 にまとめる。表 4.2 からわかるように、VASP(Vienna *Ab initio* Simulation Package) [8–10] の結果とほぼ同等の遷移準位が Ge を除くバルクで得られている。Ge に関しては、$3d$ 電子を本計算では内殻電子として取り扱ったが、VASP では価電子として取り扱っているために、違いがみられると考えられる。また、実験値と比較しても、PBE では過小評価される遷移準位が PBE0 にすると改善していることがわかる。

表 4.1: PBE でアンスクリーニングされたノルム保存型擬ポテンシャル作成時のカットオフ半径。

原子種 (軌道)	カットオフ半径
C ($2s$)	0.77 Å
C ($2p$)	0.76 Å
Si ($3s$)	1.11 Å
Si ($3p$)	1.11 Å
Ga ($4s$)	1.06 Å
Ga ($4p$)	1.01 Å
Ge ($4s$)	1.21 Å
Ge ($4p$)	1.12 Å
As ($4s$)	1.01 Å
As ($4p$)	0.95 Å

表 4.2: ダイヤモンドバルク、Si バルク、Ge バルク、GaAs バルクの遷移準位。

		This work		VASP[a]		Expt.[b]
バルク種	遷移位置	PBE	PBE0	PBE	PBE0	
C	$\Gamma \to X$	4.78 eV	6.64 eV	4.76 eV	6.66 eV	—
C	$\Gamma \to \Gamma$	5.56 eV	7.68 eV	5.59 eV	7.69 eV	7.3 eV
C	$\Gamma \to L$	8.47 eV	10.76 eV	8.46 eV	10.77 eV	—
Si	$\Gamma \to X$	0.72 eV	1.93 eV	0.71 eV	1.93 eV	—
Si	$\Gamma \to \Gamma$	2.57 eV	3.95 eV	2.57 eV	3.97 eV	3.4 eV
Si	$\Gamma \to L$	1.53 eV	2.85 eV	1.54 eV	2.88 eV	—
Ge	$\Gamma \to X$	0.85 eV	1.66 eV	—	1.81 eV	—
Ge	$\Gamma \to \Gamma$	0.00 eV	1.21 eV	—	1.39 eV	—
Ge	$\Gamma \to L$	0.21 eV	1.19 eV	—	1.34 eV	—
GaAs	$\Gamma \to X$	1.45 eV	2.62 eV	1.46 eV	2.67 eV	1.63 eV
GaAs	$\Gamma \to \Gamma$	0.72 eV	2.00 eV	0.56 eV	2.01 eV	2.18, 2.01 eV
GaAs	$\Gamma \to L$	1.10 eV	2.33 eV	1.02 eV	2.37 eV	1.84, 1.85 eV

[a]参考文献 55
[b]参考文献 56

4.6 結言

本章では、まずハイブリッド汎関数の導出を断熱パラメータ変化法を用いて行った。次に、数あるハイブリッド汎関数の中でもパラメータを一切使わないPBE0を紹介した。さらに、実空間差分法の枠組みで非局所ポテンシャルであるexact-exchangeポテンシャルの計算方法およびその長距離相互作用としての取り扱い方を概見した後、開発したプログラムのテスト計算結果を紹介した。テスト計算においてバンドギャップの値は、平面波基底を用いた手法と同等の結果が得られ、実験値ともよく一致していることを確認した。

第5章　第一原理計算によるGe/GeO_2界面原子・電子構造の解析

5.1　緒言

ここ数十年におけるSiベースのMOSFETのスケーリングはめざましいものがあり、もはやデバイスのダウンスケーリングは、技術的に根本的な限界を迎えつつある。そこで、Siに代わる新たなチャネル材料を見つけることが、MOSFETの性能向上に必須となってきている。Geは、Siに比べて移動度が2~3倍高く、新チャネル材料の一つの候補と考えられている。また、Siに比べてバンドギャップが小さい(0.67eV)ことから、更なる低電力化にも威力を発揮すると考えられている。近年、Ge/GeO_2界面を用いたMOSFETの研究が盛んに行われ、その結果、水素アニールなしのSi/SiO_2界面($10^{11}cm^{-2}eV^{-1}$~$10^{12}cm^{-2}eV^{-1}$ [57]; 図5.1)よりも界面欠陥準位密度が低い界面($10^{10}cm^{-2}eV^{-1}$~$10^{11}cm^{-2}eV^{-1}$; 図5.2)を作成できることが確認されている[58, 59]。本章では、Ge/GeO_2界面とSi/SiO_2界面の酸化機構に着目し、その違いからGe/GeO_2界面での界面欠陥準位密度がSi/SiO_2界面のそれよりも小さいことを第一原理計算により明らかにする。さらに、GeO_2膜中のGeの配位数に着目することにより、Ge基板による歪効果から誘発されるGeO_2原子構造を解明し、欠陥の少ないGe/GeO_2界面が形成できることを示す。

5.2　Ge/GeO_2界面における酸化過程

5.2.1　目的

先行研究からSi(001)基板の酸化中に界面に蓄積する歪を緩和するため、界面からSi原子が放出されることがわかっている[60, 61]。この原子放出により、界面にダングリングボンドが残されたり、放出された原子自身が格子間原子になったりと界面欠陥となる可能性を秘めている。本節では、同様の計算をGe/GeO_2界面に対して行い、Ge/GeO_2界面とSi/SiO_2界面での酸化過程の違いを比較・検討する[23]。

5.2.2　計算モデルおよび条件

計算モデルは、参考文献60, 61に報告されているようなSi(001)面の表面のSi-Si結合間にO原子を一つずつ最大六つ挿入した表面モデル[図5.3(a)を参照]およびSiO_2膜が表面モデルよりも厚い界面モデルを用いた[図5.3(d)を参照]。Ge/GeO_2界面では、SiをGeに置き換えることによって、Ge(001)表面モデルおよびGe/GeO_2界面モデルを作成した。表面モデルはGe(Si)原子層六層から構成され、表面・裏面のダングリングボンドはすべて水素により終端化を行った。界面モデルにおけるGe(Si)基板の厚みは表面モデルと同様とし、$GeO_2(SiO_2)$分子層が8層

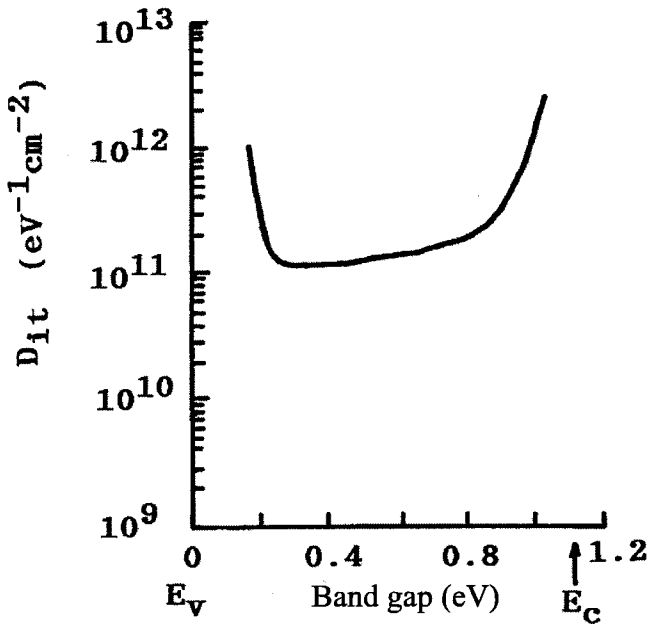

図 5.1: Si のバンドギャップに対する水素アニールなしの場合の Si/SiO_2 界面における界面欠陥準位密度 (D_{it})。

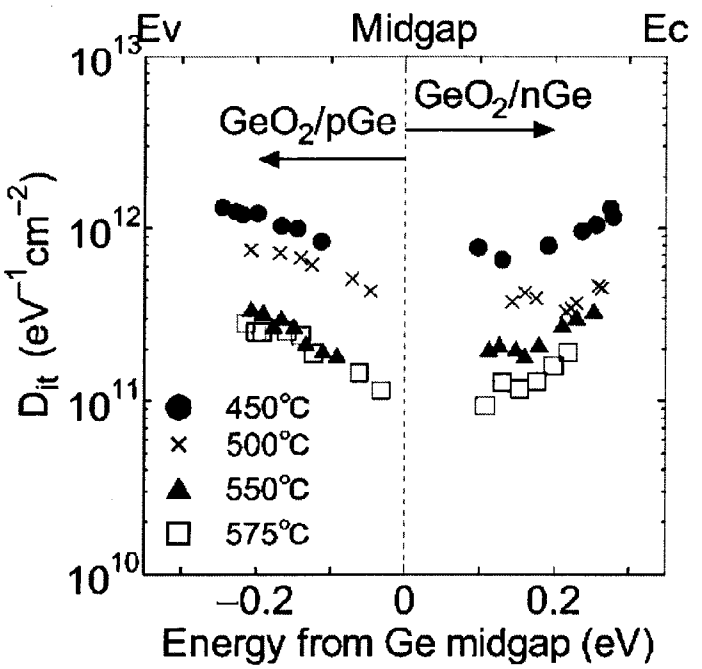

図 5.2: Ge のバンドギャップに対する Ge/GeO_2 界面における界面欠陥準位密度 (D_{it})。

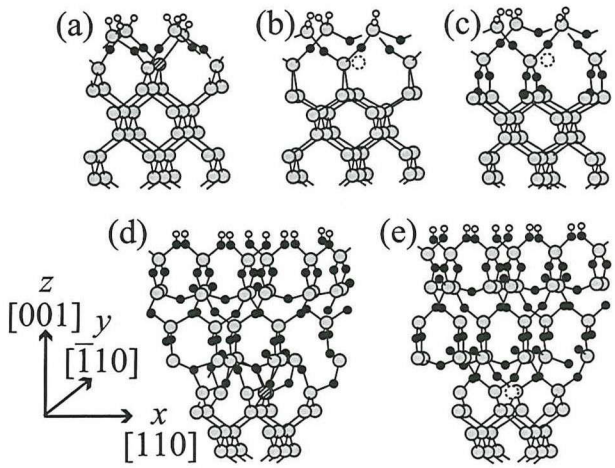

図 5.3: (a) Ge(Si)(001) 表面に O 原子を三つ挿入した表面モデル。(b) (a) の界面から Ge(Si) 原子が一つ放出した表面モデル。(c) Ge(Si)(001) 表面に O 原子を六つ挿入した後、Ge(Si) 原子が界面から放出した表面モデル。(d) 界面から Ge(Si) 原子放出前の界面モデル。(e) 界面から Ge(Si) 原子放出後の界面モデル。黒丸、白丸、灰色の丸はそれぞれ O 原子、Ge(Si) 原子、H 原子を表している。

となるように $GeO_2(SiO_2)$ 膜をモデル化した。表面モデルと同様に、表面・裏面のダングリングボンドはすべて水素により終端化を行った。これらのモデルの界面から Ge(Si) 原子放出モデルは、図 5.3(b), (e) に示してある。また、裏面の Ge(Si) 原子とそのダングリングボンドを終端化している水素以外のすべての原子に対して構造最適化を行った。その際の原子に働く力のカットオフは、0.05eV/Å とした。また、$\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングは、Ge(Si)(001)-($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) 表面に対するブリルアンゾーンにおいて 2×2 とした。

5.2.3 結果と考察

まず、原子放出のエネルギー利得 (E_f) を次のように定義する ; $E_f = E_n^{non} - (E_n^{emi} + \mu_{\mathrm{Ge(Si)}})$。ここで、$n$ は表面モデル中に挿入された O 原子の数、E_n^{non} は、n 個の O 原子を含む Ge(Si) 原子放出前のモデルの全エネルギー、E_n^{emi} は、n 個の O 原子を含む Ge(Si) 原子放出後のモデルの全エネルギー、$\mu_{\mathrm{Ge(Si)}}$ は Ge(Si) バルク中の原子一つあたりの化学ポテンシャルとする。したがって、原子放出のエネルギー利得が正の場合、原子放出が起こり、負の場合、原子放出が起こらない。図 5.4 は、横軸に表面モデルに挿入した O 原子数 (n)、縦軸に原子放出のエネルギー利得 (E_f) をとったグラフである。

図からわかるように、Si の場合は、表面モデルに挿入した O 原子の数が増えるにつれて (酸化が進むにつれて)、原子放出のエネルギー利得が 1~2eV 程度の大きな正の値になることがわかる。酸化が進むにつれて Si と SiO_2 の格子定数の差から誘起される界面歪が増加するため、界面からの原子放出が起こる [60, 61]。原子放出前の SiO_2 の原子構造は α-クリストバライト構造に類似し、Si に対して格子定数は 23 %大きい。原子放出後の SiO_2 の原子構造は α-クオーツ構造に類似し、Si に対して格子定数はわずか 5%大きい。したがって、構造からも原子放出前に比べて原子放出後は界面歪が緩和されていることがわかる。一方で、Ge の場合は、酸化が進んで

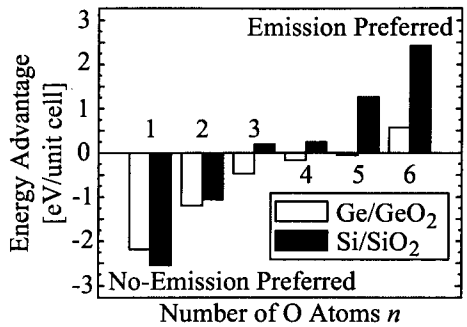

図 5.4: 表面モデルに侵入した酸素原子の数と Energy Advantage のグラフ。正の値をもつと、Ge(Si) 放出をした方が安定であることを示している。

表 5.1: Ge(001)/GeO_2 界面と Si(001)/SiO_2 界面における原子放出のエネルギー利得。「O 原子を 3 つ挿入」とは、O 原子を 3 つ Ge(001)/GeO_2[Si(001)/SiO_2] 界面に挿入したモデルを表し、「O 原子を 6 つ挿入」とは、O 原子を 6 つ Ge(001)/GeO_2[Si(001)/SiO_2] 界面に挿入したモデルを表している。また、O 原子が 3 つ挿入したモデルは、6 つ挿入したモデルに比べて、酸化膜の厚さは薄い。

	O 原子を 3 つ挿入 [eV/unit cell]	O 原子を 6 つ挿入 [eV/unit cell]
quartz/Ge(100)	−1.31	0.91
quartz/Si(100)	0.64	5.92

も、Si の場合ほど原子放出のエネルギー利得は大きな値になっていないことがわかる。

次に、酸化膜が表面モデルよりも厚い界面モデルからの Ge(Si) 原子放出を調べる。表 5.1 は、Ge/GeO_2 界面および Si/SiO_2 界面からの原子放出のエネルギー利得を示している。界面モデルでは、二つのモデルに対してエネルギー利得を計算した。表 5.1 から、Si/SiO_2 界面では Si 原子放出が起こりやすいのに対して、Ge/GeO_2 界面では Ge 原子放出が起こりにくいということがわかる。表面モデルおよび界面モデルの結果をまとめると、Si の場合は原子放出が起こりやすく、Ge の場合は原子放出が起こりにくいということがわかった。原子放出は、ダングリングボンドを界面に残したり、放出された原子自身が格子間原子になったりと界面欠陥の原因となるため、Ge/GeO_2 界面は Si/SiO_2 界面よりも界面欠陥が少ないということを本計算は示唆している。

最後に、Ge の場合、原子放出が起こらない原因について考察してみる。Si の場合と同様に、原子放出前の GeO_2 の構造は α-クリストバライト構造に類似し、この構造の格子定数は、Ge 基板に対して 17%大きい。したがって、この酸化物構造を直接、Ge 基板に堆積すると非常に大きな格子歪が存在するはずである。そこで、構造最適化後の表面モデル $n = 4$ の場合の Ge/GeO_2(Si/SiO_2) 界面付近の O−Ge(Si)−O 結合および Ge(Si)−O−Ge(Si) 結合角の分散および GeO_2(SiO_2) 膜の膜厚を比較してみる。結合角の分散は、$\sum_{i=1}^{m} \frac{(109.5-\theta_i)^2}{m}$ を用い、計算した。このとき、区別できる結合の数 m は、24 である。また、膜厚に関しては、Ge および Si の各々の格子定数 a_{Ge} および a_{Si} を基準とし、比較を行った。表 5.2 から Ge/GeO_2 界面の方が、結合角の分散が大きく、酸

表 5.2: 表面モデル ($n = 4$ の場合) の結合角の分散と膜厚。a_{Ge} と a_{Si} はそれぞれ Ge および Si バルクの格子定数。

	結合角の分散 ($°^2$)	酸化膜厚
Ge/GeO_2	283.4	$0.43a_{Ge}$
Si/SiO_2	246.1	$0.40a_{Si}$

化膜厚も真空方向に伸長していることがわかる。これは、GeO_2 中の結合は SiO_2 中の結合に比べて柔軟であることを示している。同じ IV 族である Ge は Si よりも内殻電子数が多く、より金属的な結合性を示す。この事実からも GeO_2 中の結合の柔軟さを定性的に理解することができる。したがって、Ge/GeO_2 界面では、GeO_2 膜が酸化の進行に伴って格子歪を緩和し、界面からの Ge 原子放出は起こらない。一方で、Si/SiO_2 界面では、SiO_2 膜は格子歪を緩和するほどの柔軟性をもたないため、界面からの Si 原子放出によって格子歪を緩和すると考えられる。

次節では、圧力下での様々な GeO_2 と SiO_2 のバルク構造を比較することにより GeO_2 中の結合の方が圧力 (格子歪) に対して柔軟に変化することを示す。

5.3 GeO_2 原子構造

5.3.1 目的

前節では Ge/GeO_2 界面モデルおよび Si/SiO_2 界面モデル中の結合角の分散と酸化膜厚を比べることにより GeO_2 中の結合の柔軟さを示した。本節での目的は、圧力変化に対する GeO_2 バルク中の O−Ge−O 結合および SiO_2 バルク中の O−Si−O 結合の変化量を比べ、一般に GeO_2 中の結合は SiO_2 中の結合に比べて柔軟であることを示すことである [24]。また、これまで同じ第一原理プログラムを用いて様々な構造の GeO_2 バルクと SiO_2 バルクの比較を行った例はなく、電子デバイス分野のみならず、多分野で本計算結果が活用されると期待される。

5.3.2 計算モデルおよび条件

$GeO_2(SiO_2)$ バルク構造は、クオーツ、クリストバライト、ルチルの三種類の構造を計算する。クオーツは六方晶、クリストバライトとルチルは正方晶であり、順に 3 個、4 個、2 個の $GeO_2(SiO_2)$ ユニットが単位胞となっている。また、クオーツ、クリストバライト構造では、Ge(Si) 原子は O 原子に対して四配位であり、ルチル構造では、Ge(Si) 原子は O 原子に対して六配位構造となっている。それぞれの原子構造は図 5.5 に示してある。$\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングは、クオーツ、クリストバライト、ルチルそれぞれに対して $4 \times 4 \times 4$、$4 \times 4 \times 3$、$4 \times 4 \times 6$ とした。原子に働く力のカットオフを 0.05eV/Å とし、それぞれの結晶構造を決定している内部座標パラメータの最適化を行った。

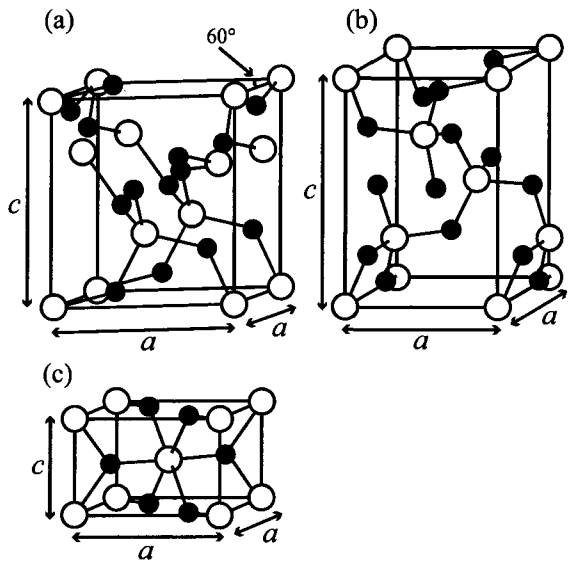

図 5.5: (a) クオーツ構造, (b) クリストバライト構造, (c) ルチル構造。白丸は Ge(Si) 原子、黒丸は O 原子をそれぞれ示している。

5.3.3 結果と考察

クオーツ構造は格子定数 a と c および内部座標パラメータ u, x, y, z で決定できる。基本格子ベクトル $\boldsymbol{A_1}, \boldsymbol{A_2}, \boldsymbol{A_3}$ は、

$$\boldsymbol{A_1} = \frac{1}{2}a\boldsymbol{i} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{j}, \tag{5.1}$$

$$\boldsymbol{A_2} = \frac{1}{2}a\boldsymbol{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{j}, \tag{5.2}$$

$$\boldsymbol{A_3} = c\boldsymbol{k}, \tag{5.3}$$

と表される。ここで、$\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ は、x, y, z 方向の単位ベクトルである。これらを用いると、クオーツ構造中の原子の座標 $\boldsymbol{B_1}, \boldsymbol{B_2}, \boldsymbol{B_3}, \boldsymbol{B_4}, \boldsymbol{B_5}, \boldsymbol{B_6}, \boldsymbol{B_7}, \boldsymbol{B_8}, \boldsymbol{B_9}$ は、

$$\boldsymbol{B_1}\ (\text{Ge or Si}) = u\boldsymbol{A_1} + \frac{2}{3}\boldsymbol{A_3}, \tag{5.4}$$

$$\boldsymbol{B_2}\ (\text{Ge or Si}) = u\boldsymbol{A_2} + \frac{1}{3}\boldsymbol{A_3}, \tag{5.5}$$

$$\boldsymbol{B_3}\ (\text{Ge or Si}) = -u\boldsymbol{A_1} - u\boldsymbol{A_2}, \tag{5.6}$$

$$\boldsymbol{B_4}\ (\text{O}) = x\boldsymbol{A_1} + y\boldsymbol{A_2} + z\boldsymbol{A_3}, \tag{5.7}$$

$$\boldsymbol{B_5}\ (\text{O}) = -y\boldsymbol{A_1} + (x-y)\boldsymbol{A_2} + (\frac{2}{3} + z)\boldsymbol{A_3}, \tag{5.8}$$

$$\boldsymbol{B_6}\ (\text{O}) = (y-x)\boldsymbol{A_1} - x\boldsymbol{A_2} + (\frac{1}{3} + z)\boldsymbol{A_3}, \tag{5.9}$$

$$\boldsymbol{B_7}\ (\text{O}) = y\boldsymbol{A_1} + x\boldsymbol{A_2} - z\boldsymbol{A_3}, \tag{5.10}$$

$$\boldsymbol{B_8}\ (\text{O}) = -x\boldsymbol{A_1} + (y-x)\boldsymbol{A_2} + (\frac{2}{3} - z)\boldsymbol{A_3}, \tag{5.11}$$

$$\boldsymbol{B_9}\ (\text{O}) = (x-y)\boldsymbol{A_1} - y\boldsymbol{A_2} + (\frac{1}{3} - z)\boldsymbol{A_3}, \tag{5.12}$$

と表される。クオーツ構造では、格子定数 a, c および内部座標パラメータ u, x, y, z を第一原理計算により最適化した。

次に、クリストバライト構造は、クオーツ構造と同様に、格子定数 a と c および内部座標パラメータ u, x, y, z で決定できる。基本格子ベクトル $\boldsymbol{A_1}$, $\boldsymbol{A_2}$, $\boldsymbol{A_3}$ は、

$$\boldsymbol{A_1} = a\boldsymbol{i}, \tag{5.13}$$
$$\boldsymbol{A_2} = a\boldsymbol{j}, \tag{5.14}$$
$$\boldsymbol{A_3} = c\boldsymbol{k}, \tag{5.15}$$

と表される。これらを用いると、クリストバライト構造中の原子の座標 $\boldsymbol{B_1}$, $\boldsymbol{B_2}$, $\boldsymbol{B_3}$, $\boldsymbol{B_4}$, $\boldsymbol{B_5}$, $\boldsymbol{B_6}$, $\boldsymbol{B_7}$, $\boldsymbol{B_8}$, $\boldsymbol{B_9}$, $\boldsymbol{B_{10}}$, $\boldsymbol{B_{11}}$, $\boldsymbol{B_{12}}$ は、

$$\boldsymbol{B_1}\ (\text{Ge or Si}) = u\boldsymbol{A_1} + u\boldsymbol{A_2}, \tag{5.16}$$
$$\boldsymbol{B_2}\ (\text{Ge or Si}) = -u\boldsymbol{A_1} - u\boldsymbol{A_2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{A_3}, \tag{5.17}$$
$$\boldsymbol{B_3}\ (\text{Ge or Si}) = (\frac{1}{2} - u)\boldsymbol{A_1} + (\frac{1}{2} + u)\boldsymbol{A_2} + \frac{1}{4}\boldsymbol{A_3}, \tag{5.18}$$
$$\boldsymbol{B_4}\ (\text{Ge or Si}) = (\frac{1}{2} + u)\boldsymbol{A_1} + (\frac{1}{2} - u)\boldsymbol{A_2} + \frac{3}{4}\boldsymbol{A_3}, \tag{5.19}$$
$$\boldsymbol{B_5}\ (\text{O}) = x\boldsymbol{A_1} + y\boldsymbol{A_2} + z\boldsymbol{A_3}, \tag{5.20}$$
$$\boldsymbol{B_6}\ (\text{O}) = -x\boldsymbol{A_1} - y\boldsymbol{A_2} + (\frac{1}{2} + z)\boldsymbol{A_3}, \tag{5.21}$$
$$\boldsymbol{B_7}\ (\text{O}) = (\frac{1}{2} - y)\boldsymbol{A_1} + (\frac{1}{2} + x)\boldsymbol{A_2} + (\frac{1}{4} + z)\boldsymbol{A_3}, \tag{5.22}$$
$$\boldsymbol{B_8}\ (\text{O}) = (\frac{1}{2} + y)\boldsymbol{A_1} + (\frac{1}{2} - x)\boldsymbol{A_2} + (\frac{3}{4} + z)\boldsymbol{A_3}, \tag{5.23}$$
$$\boldsymbol{B_9}\ (\text{O}) = y\boldsymbol{A_1} + x\boldsymbol{A_2} - z\boldsymbol{A_3}, \tag{5.24}$$
$$\boldsymbol{B_{10}}\ (\text{O}) = -y\boldsymbol{A_1} - x\boldsymbol{A_2} + (\frac{1}{2} - z)\boldsymbol{A_3}, \tag{5.25}$$
$$\boldsymbol{B_{11}}\ (\text{O}) = (\frac{1}{2} - x)\boldsymbol{A_1} + (\frac{1}{2} + y)\boldsymbol{A_2} + (\frac{1}{4} - z)\boldsymbol{A_3}, \tag{5.26}$$
$$\boldsymbol{B_{12}}\ (\text{O}) = (\frac{1}{2} + x)\boldsymbol{A_1} + (\frac{1}{2} - y)\boldsymbol{A_2} + (\frac{3}{4} - z)\boldsymbol{A_3}, \tag{5.27}$$
$$\tag{5.28}$$

と表される。クリストバライト構造では、格子定数 a, c および内部座標パラメータ u, x, y, z を第一原理計算により最適化した。

最後に、ルチル構造は、格子定数 a と c および内部座標パラメータ u のみで決定できる。基本格子ベクトル $\boldsymbol{A_1}$, $\boldsymbol{A_2}$, $\boldsymbol{A_3}$ は、

$$\boldsymbol{A_1} = a\boldsymbol{i}, \tag{5.29}$$
$$\boldsymbol{A_2} = a\boldsymbol{j}, \tag{5.30}$$
$$\boldsymbol{A_3} = c\boldsymbol{k}, \tag{5.31}$$

と表される。これらを用いると、クリストバライト構造中の原子の座標 $\boldsymbol{B_1}$, $\boldsymbol{B_2}$, $\boldsymbol{B_3}$, $\boldsymbol{B_4}$, $\boldsymbol{B_5}$,

表 5.3: 様々な GeO_2 と SiO_2 の結晶構造に対する最適化された格子定数と内部座標パラメータ。$q-$, $c-$, $r-$ はそれぞれクオーツ、クリストバライト、ルチルの省略である。

Structure	a (Å)	c (Å)	u	x	y	z
q-GeO_2	4.9222	5.6379	0.4448	0.3899	0.3131	0.2506
c-GeO_2	4.8006	7.1110	0.3373	0.2230	0.1952	0.2146
r-GeO_2	4.4315	2.8855	0.3060	–	–	–
q-SiO_2	4.8735	5.3613	0.4662	0.4125	0.2736	0.2190
c-SiO_2	4.9282	6.8090	0.3056	0.2369	0.1150	0.1844
r-SiO_2	4.1344	2.6623	0.3055	–	–	–

$\boldsymbol{B_6}$ は、

$$\boldsymbol{B_1}\ (\text{Ge or Si}) = 0, \tag{5.32}$$

$$\boldsymbol{B_2}\ (\text{Ge or Si}) = \frac{1}{2}\boldsymbol{A_1} + \frac{1}{2}\boldsymbol{A_2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{A_3}, \tag{5.33}$$

$$\boldsymbol{B_3}\ (\text{O}) = u\boldsymbol{A_1} + u\boldsymbol{A_2}, \tag{5.34}$$

$$\boldsymbol{B_4}\ (\text{O}) = -u\boldsymbol{A_1} - u\boldsymbol{A_2}, \tag{5.35}$$

$$\boldsymbol{B_5}\ (\text{O}) = (\frac{1}{2} + u)\boldsymbol{A_1} + (\frac{1}{2} - u)\boldsymbol{A_2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{A_3}, \tag{5.36}$$

$$\boldsymbol{B_6}\ (\text{O}) = (\frac{1}{2} - u)\boldsymbol{A_1} + (\frac{1}{2} + u)\boldsymbol{A_2} + \frac{1}{2}\boldsymbol{A_3}, \tag{5.37}$$

$$\tag{5.38}$$

と表される。ルチル構造では、格子定数 a, c および内部座標パラメータ u を第一原理計算により最適化した。

GeO_2 および SiO_2 バルクの上記三種類の結晶構造に対する最適化された格子定数および内部座標パラメータを表 5.3 にまとめる。表 5.3 のデータは、格子定数を 1%ずつ振り、構造最適化を行った後の全エネルギーが最小となる点である。したがって、実際の格子定数は、二次関数によりフィッティングをかけたものが、より信頼のある結果と考えられる。表 5.4 には、フィッティング後の格子定数、他の第一原理計算により最適化された格子定数の文献値および実験値をまとめてある。本計算結果は他文献値と良い一致を示し、実験値に対しては 1%~3%程度過小評価されていることがわかる。これは、交換・相関項に局所密度近似を用いているため、格子定数が過小評価されている。また、GeO_2 に比べて SiO_2 の場合、過小評価が小さいことがわかる。

次に、結晶構造の安定性を調べるために、体積に対する一分子あたりの全エネルギーをプロットしたグラフを図 5.6 に示す。図 5.6 から明らかなように、GeO_2 では六配位構造のルチル構造が最も安定であり、SiO_2 では四配位構造のクオーツ構造が最も安定であることがわかる。また、GeO_2 および SiO_2 の常温・常圧での構造はそれぞれルチル、クオーツであることにも一致している。

最後に、本節の目的である圧力変化に対する O−Ge−O および O−Si−O 結合角の変化を調べる。まず、各結晶中の Ge(Si)−O 結合の結合長 (l_1, l_2)、O−Ge(Si)−O 結合角 $(\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4)$ およ

表 5.4: 各結晶構造に対する格子定数 a および c の本計算結果、文献値および実験値のまとめ。

	Present work		Other works			Experiment		
	a	c	a	c	Ref.	a	c	Ref.
q-GeO_2	4.897	5.636	4.870	5.534	62	4.987	5.652	63
c-GeO_2	4.818	7.128	–	–		4.985	7.070	64
r-GeO_2	4.418	2.886	4.283	2.782	62	4.397	2.863	65
q-SiO_2	4.850	5.348	4.883	5.371	62	4.916	5.405	66
c-SiO_2	4.925	6.828	4.950	6.909	62	4.929	6.847	67
r-SiO_2	4.147	2.662	4.175	2.662	62	4.180	2.667	68

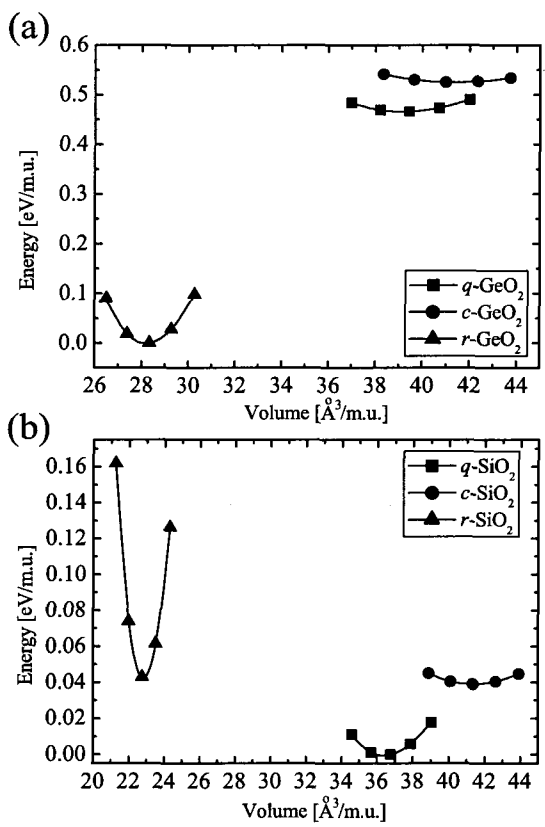

図 5.6: (a)GeO_2, (b)SiO_2 の場合の体積に対する一分子あたりの全エネルギー。

表 5.5: 各結晶中の Ge(Si)−O 結合の結合長 (l_1, l_2)、O−Ge(Si)−O 結合角 ($\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$) および Ge(Si)−O−Ge(Si) 結合角に関係する傾斜角 (δ) と実験値。

		l_1	l_2	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	δ
q-GeO_2	Present work	1.763	1.755	114.13	110.69	107.28	105.39	29.66
	Ref. 63	1.741	1.737	113.1	110.4	107.7	106.3	26.54
c-GeO_2	Present work	1.760	1.760	120.69	111.39	109.95	101.72	35.64
	—							
r-GeO_2	Present work	1.918	1.887	80.25				
	Ref. 65	1.903	1.871	80.2				
q-SiO_2	Present work	1.608	1.603	110.58	109.37	109.23	108.55	17.85
	Ref. 66	1.614	1.605	110.52	109.24	108.93	108.81	16.37
c-SiO_2	Present work	1.604	1.603	111.46	110.02	109.01	108.15	25.41
	Ref. 69	1.603	1.603	111.42	109.99	109.03	108.20	23.25
r-SiO_2	Present work	1.786	1.751	81.02				
	Ref. 68	1.810	1.758	81.35				

び Ge(Si)−O−Ge(Si) 結合角に関係する傾斜角 (δ) を他文献値と比較したものを表 5.5 にまとめる。SiO_2 の Si−O 結合長、O−Si−O 結合角および傾斜角は実験値とほぼ一致していることがわかり、特に O−Si−O 結合角に関しては、理想的な正四面体角 (約 109.5°) に一致している。一方で、GeO_2 の結合長、結合角および傾斜角も実験値と一致しているものの、O−Ge−O 結合角は理想的な正四面体角からずれていることがわかる。

次に、図 5.7、図 5.8 および図 5.9 に圧力変化 (体積変化) に対する Ge(Si)−O 結合長、O−Ge(Si)−O 結合角および傾斜角の変化を結晶構造別に示す。ただし、ルチル構造の場合は、他の結晶構造に比べて対称性が高いため、傾斜角の代わりに Ge(Si)−O− Ge(Si) 結合角をプロットしている。図中の各点は、格子定数を 1%ずつ振り、プロットしているが、図 5.7 から明らかなように、結合長は 0.1%も変化していないことがわかる。このことから、圧力変化に対して結合長は重要な働きをせず、結合角の方が重要な働きをしていると考えられる。ただし、ルチル結晶構造の場合は、結合角自身が高い対称性をもっているため、結合長が圧力変化に対して主要な役割を果たしていると考えられる [図 5.7(c) と図 5.8(c) 参照]。SiO_2 の場合、O−Si−O 結合角は圧力変化に対して変化せず、傾斜角が圧力変化に対して変化していることがわかる。一方で、GeO_2 の場合、O−Ge−O 結合角が圧力変化に対して変化し、傾斜角は主要な役割を担っていないことが図 5.9(a) と (b) からわかる。このことから、SiO_2 中では、Si を中心とする SiO_4 の正四面体構造が硬く守られ、GeO_2 中では、正四面体構造が比較的柔軟に変化することがわかる。これは、前節の Ge/GeO_2 界面では酸化に伴って、GeO_2 中の結合ネットワークが柔軟に変化することにより、格子歪を緩和するという結果と符合している。

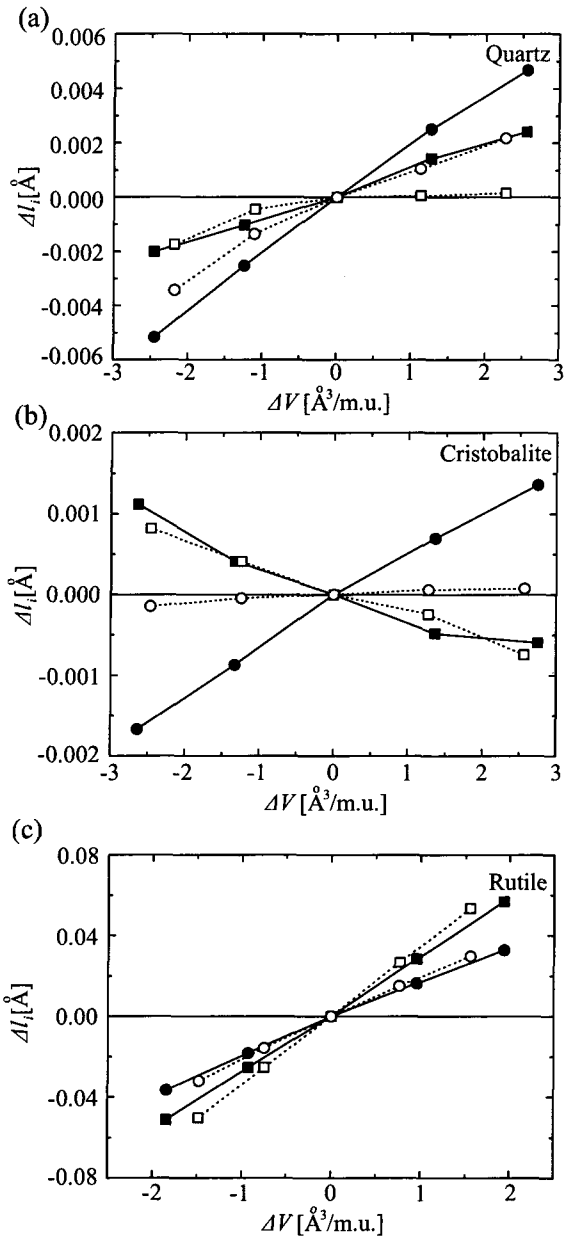

図 5.7: (a) クオーツ構造, (b) クリストバライト構造, (c) ルチル構造の場合の圧力変化に対する Ge(Si)−O 結合長の変化量。黒丸は Ge、白丸は Si の場合をそれぞれ示している。また、四角のシンボルは l_1、丸のシンボルは l_2 の変化量を表している。

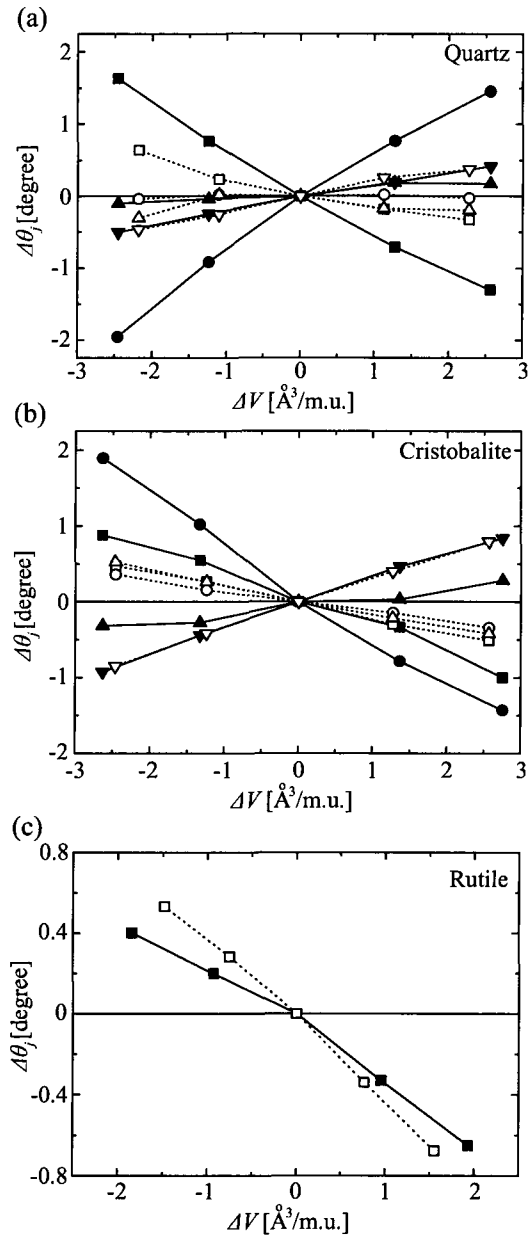

図 5.8: (a) クオーツ構造, (b) クリストバライト構造, (c) ルチル構造の場合の圧力変化に対する O−Ge(Si)−O 結合角の変化量。黒丸は Ge、白丸は Si の場合をそれぞれ示している。また、四角、丸、上三角、下三角のシンボルはそれぞれ θ_1, θ_2, θ_3, θ_4 の変化量を表している。

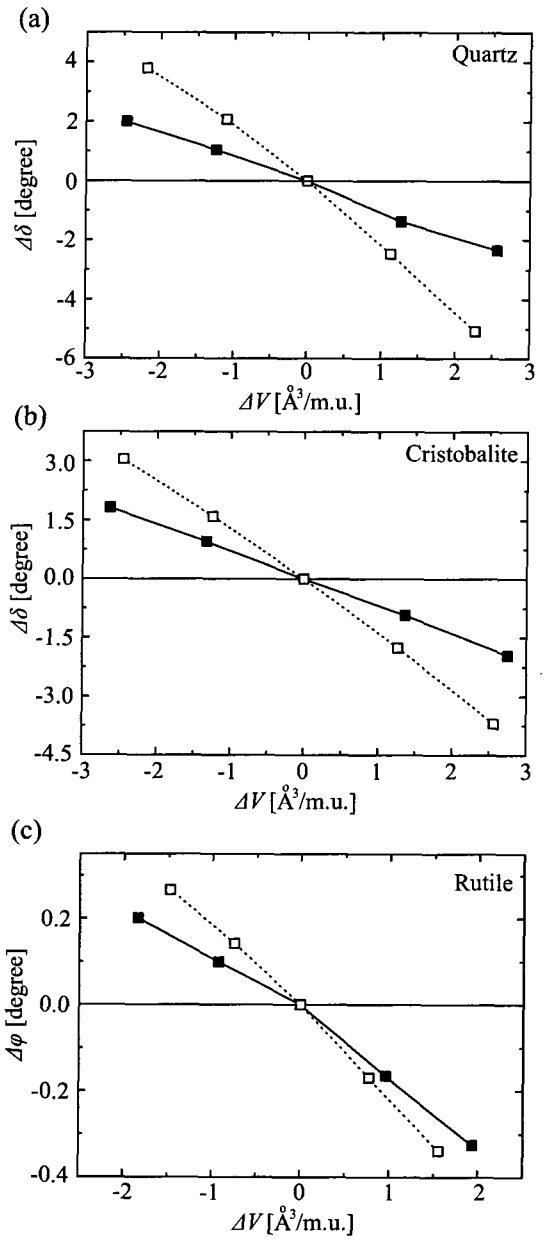

図 5.9: (a) クオーツ構造, (b) クリストバライト構造の場合の圧力変化に対する傾斜角の変化量。(c) ルチル構造の場合の圧力変化に対する Ge(Si)−O−Ge(Si) 結合角の変化量。黒丸は Ge、白丸は Si の場合をそれぞれ示している。

5.4 第一原理計算によるGe/GeO_2界面欠陥の生成過程とその終端化

5.4.1 目的

Si/SiO_2界面における界面欠陥の一つとして、ダングリングボンド(DB)欠陥が挙げられる。DB欠陥は、Si/SiO_2界面を水素アニールすることにより、電気的に不活性化される。このとき、Si/SiO_2界面の界面欠陥準位密度は、10^{11}~10^{12} $cm^{-2}eV^{-1}$から10^{9}~10^{10} $cm^{-2}eV^{-1}$まで下がることがわかっている。一方で、Ge/GeO_2界面における界面欠陥の一つとして、やはりDB欠陥が考えられるが、Ge-MOSFETの電気特性が悪い原因は、DB欠陥であると確定する報告はまだない。熱酸化後のGe/GeO_2界面における界面欠陥準位密度は10^{10}~10^{11} $cm^{-2}eV^{-1}$であり、熱酸化後のSi/SiO_2界面における界面欠陥準位密度よりは小さいが、水素アニール後のSi/SiO_2界面には劣る。したがって、アニール等のプロセスを最適化することによって、さらに高品質なGe/GeO_2界面を形成することが可能であると考えられる。本節では、Ge/GeO_2界面およびSi/SiO_2界面で界面欠陥の一つと考えられるDB欠陥とその終端化原子種(水素、フッ素)との相互作用を第一原理計算により調べる。

5.4.2 計算モデルおよび条件

Ge/GeO_2界面構造は、酸化物構造にGe(001)基板との歪が小さいクオーツ構造を用いたGe(001)/クオーツGeO_2界面構造とした[モデル(a)と呼ぶ; 図5.10(a)参照]。また、界面にDB欠陥を形成するために界面に平行な方向に架橋しているGe−O−Ge結合のO原子を抜いたモデル[以降、モデル(b)と呼ぶ; 図5.10(b)参照]を計算した。ここで、図5.10(b)から明らかであるが、界面のDB欠陥は、構造最適化によってGe-Ge(Si-Si)ダイマーとなることがわかる。さらに、水素(H)およびフッ素(F)をそれぞれ二つ用いて、モデル(b)のGe-Geダイマーを終端化したモデルを計算した[それぞれモデル(c)、モデル(d)と呼ぶ; 図5.10(c)、(d)参照]。界面に平行な方向のスーパーセルの大きさは、HおよびFの影響を小さくするため、Ge(2 × 2)表面とし、z方向の大きさは、$8a_0$[a_0はGe(Si)の格子定数]とした。また、Ge(Si)の基板のz方向の大きさが小さいと、有限サイズ効果によりバンドギャップが過大評価されてしまうため、Ge(Si)原子層は18層とした(~ 23Å)。本計算での酸化膜厚は~ 8Åとした。$\boldsymbol{k}$点は、Ge(Si)(2 × 2)表面に対してΓ点のみをサンプリングした。最後に、裏面のGe(Si)原子とそのダングリングボンドを終端化しているH原子以外のすべての原子に対して、原子に働く力が0.05eV/Åより小さくなるまで構造最適化を行った。

5.4.3 結果と考察

はじめにHおよびFにより、DB欠陥を終端化したときの形成エネルギー(E_f)を次式のように定義する。

$$E_f = E_{(\mathrm{b})} - E_{(\mathrm{i})} + N_{\mathrm{X}}\mu_{\mathrm{X}}. \tag{5.39}$$

ここで、iはモデルのインデックスa, b, c, dのいずれかであり、Xは終端化原子種であるH、OあるいはFを表すとする。また、$E_{(\mathrm{i})}$はモデル(i)の全エネルギー、N_{X}はモデル中のX原子の数、

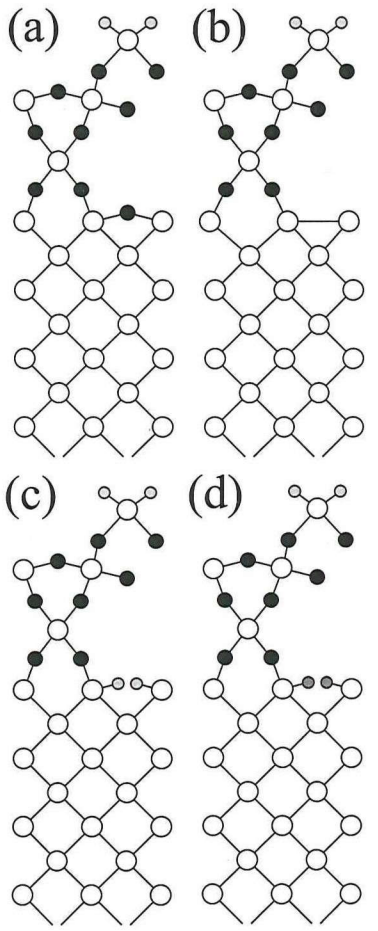

図 5.10: Ge(001)/クオーツ GeO_2[Si(001)/クオーツ SiO_2] 界面構造。(a) 界面に DB 欠陥がないモデル。(b) 架橋している O 原子を取り除き、界面に DB 欠陥を形成したモデル。構造最適化後は、Ge-Ge(Si-Si) ダイマーとなっている。(c) 界面の DB 欠陥を H 原子二つにより終端化したモデル。(d) 界面の DB 欠陥を F 原子二つにより終端化したモデル。白丸は Ge(Si) 原子、黒丸は O 原子、薄い灰色の丸は H 原子、濃い灰色の丸は F 原子をそれぞれ示している。

表 5.6: $Ge/GeO_2(Si/SiO_2)$ 界面における Ge-Ge(Si-Si) ダイマーと H, O, F との結合エネルギー。

	終端化原子種		
	H	O	F
Ge/GeO_2 界面	-0.002 eV	0.71 eV	6.44 eV
Si/SiO_2 界面	2.93 eV	5.40 eV	8.74 eV

μ_X は X_2 分子の化学ポテンシャルである。表 5.6 に、Ge/GeO_2 界面モデルおよび Si/SiO_2 界面モデルにおける H、O と F の形成エネルギーをまとめる。まず、O 原子と Ge/GeO_2 界面、Si/SiO_2 界面との結合に関して議論する。表 5.6 から、Ge/GeO_2 界面での O 原子の結合は Si/SiO_2 界面のそれに比べて非常に弱いことがわかる。Si/SiO_2 界面における Si-Si ダイマーには H 原子が結合しやすいことがわかる。これは、Si/SiO_2 界面における Si-Si ダイマーは、水素アニールにより終端化されるという実験事実と符合している。一方で、Ge/GeO_2 界面における Ge-Ge ダイマーには H 原子は結合しにくい。参考文献 70 では、Ge/GeO_2 構造に水素アニールを施しても電気特性が改善しないと報告されている。本結果から Ge/GeO_2 界面における Ge-Ge ダイマーには H 原子が結合しにくいため、水素アニール後も電気特性が改善しないと考えられる。最後に、F 原子と Ge-Ge ダイマーおよび Si-Si ダイマーの結合は、エネルギー的に安定して結合を形成することがわかる。CF_4 プラズマ等を用いて Ge/GeO_2 界面に F 原子を導入する実験報告では、F 原子は界面欠陥を終端化できることが示唆されている [71]。一方で、Si/SiO_2 界面に F 原子を導入した実験報告では、F 原子は界面欠陥を減らすが、固定電荷密度が増えると報告されている [72]。

図 5.11、5.12 は、Ge/GeO_2 界面、Si/SiO_2 界面に平行な面内で積分した局所状態密度をそれぞれ表している。いずれの場合も Ge または Si のバンドギャップ中に欠陥準位を作らず、終端化原子種として機能していることがわかる。

以上の結合エネルギーおよび局所状態密度の結果を合わせると、Ge/GeO_2 界面における Ge-Ge ダイマーは、H 原子では終端化できず、F 原子では終端化できることがわかる。一方で、Si/SiO_2 界面では、H 原子、F 原子いずれの場合でも終端化可能である。

5.5 歪により誘起される Ge 基板上の GeO_2 原子構造と Ge/GeO_2 界面原子構造

5.5.1 目的

前節まで Ge 基板上の GeO_2 構造は、Ge(001) 面の Ge-Ge 結合間に O 原子を挿入することで作られるクリストバライト GeO_2 構造を用いてきた。しかし、クリストバライト GeO_2 構造の格子定数は、前節で調べたとおり、Ge(001) 基板に対して 17%大きく、このような大きな歪を有する界面は現実には形成されないと考えられる。本節では、クリストバライト GeO_2 バルクの Ge(001) 基板に平行な方向の格子定数を圧縮し、基板に垂直な方向の格子定数および原子構造を最適化することにより、Ge 基板上で安定な GeO_2 構造を調べることを目的とする [25]。

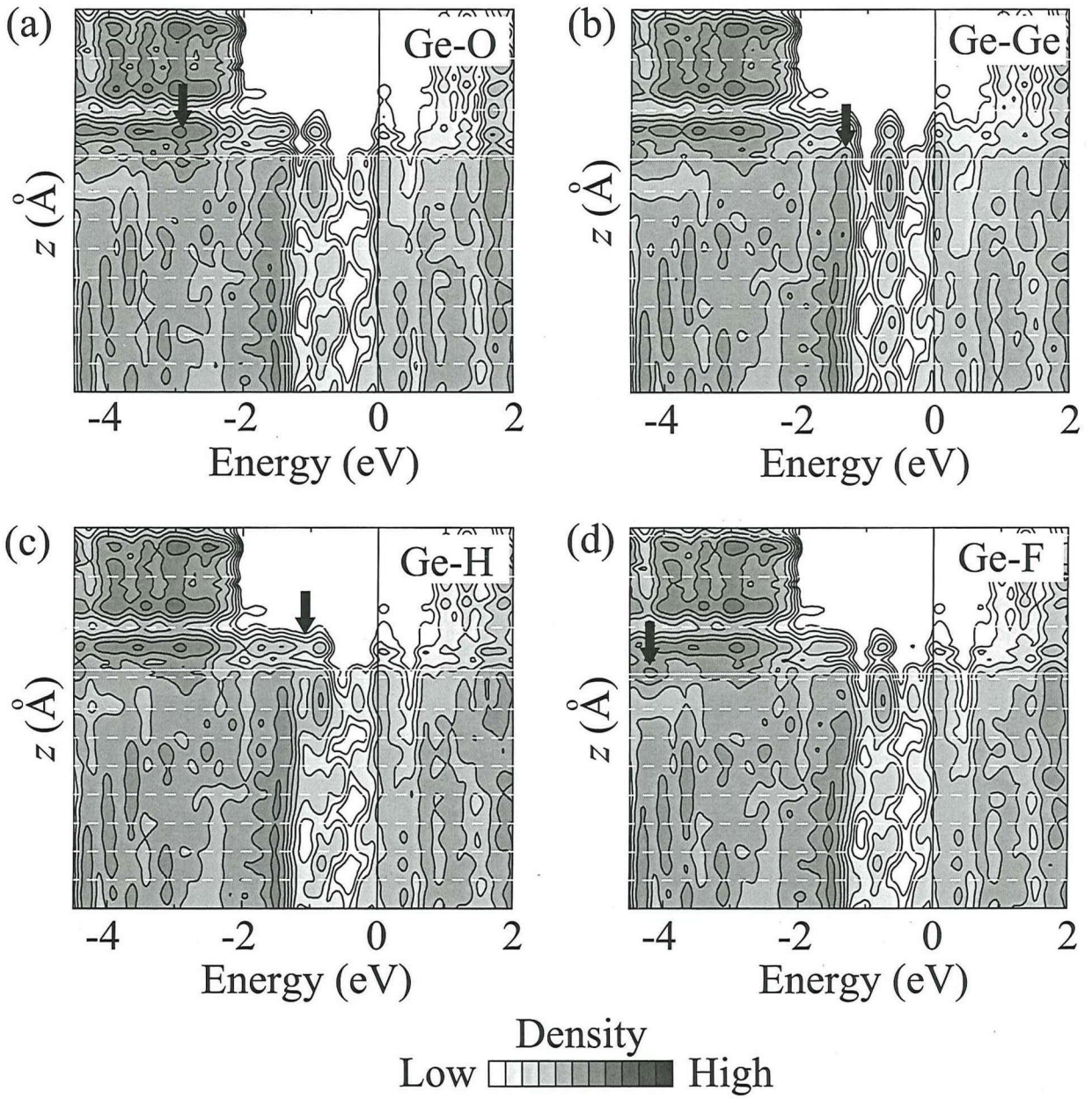

図 5.11: Ge/GeO_2 界面に平行な面内で積分した局所状態密度。エネルギーのゼロ点をフェルミエネルギーとした。(a)~(d) は図 5.10 の (a)~(d) に一致しており、等高線は 2 倍または $\frac{1}{2}$ 倍ずつ引き、最も小さい等高線は $1.45 \times 10^{-4} e/(\mathrm{eV} \cdot \text{Å})$ とする。実線は終端化原子種 [O, H, F;(a), (c), (d)] および Ge-Ge ダイマー [(b)] の空間的な位置、破線は、Ge 層の空間的な位置を表している。また、矢印は H,O,F および Ge-Ge ダイマーのエネルギー準位を示している。

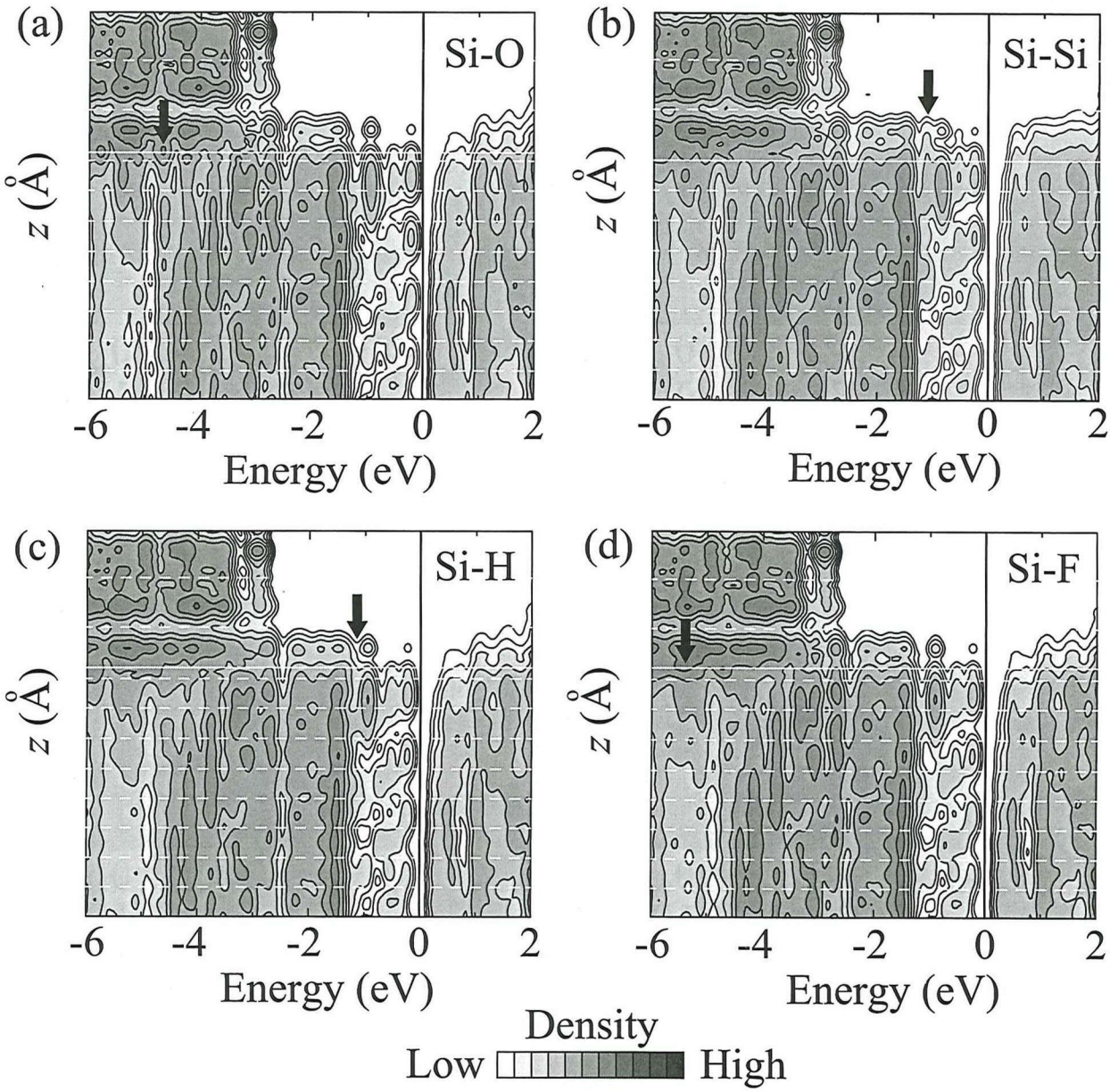

図 5.12: Si/SiO_2 界面に平行な面内で積分した局所状態密度。グラフの見方は図 5.11 のキャプションを参照。

5.5.2 結果と考察

前章でもふれたが、Ge(001) 面の Ge-Ge 結合間に O 原子を挿入していくと、クリストバライトと呼ばれる GeO_2 バルク構造が得られる。本章では、格子歪下でのクリストバライト構造の変化を調べるために、まず、クリストバライト GeO_2 バルク構造の格子定数 a を 0%から最大 25%まで圧縮し、格子歪下での構造の変化を第一原理計算により調べる。手順としては、格子定数 a の大きさを固定し、この a の下で全エネルギーが安定となる c の大きさおよび内部構造を調べる。図 5.13(a) に a の圧縮率に対する全エネルギーを示す。a が 100%のときは、クリストバライトバルク構造で最適化された a, c の値における構造であるので、エネルギー的に安定な構造となっている。また、このときの GeO_2 の a 軸の長さは、Ge(001) 基板の a 軸よりも 17%大きい。さらにこの構造から a を圧縮していくと、$a = 0.78a_0$(a_0 は圧縮を行っていないときの a の大きさ) で全エネルギーは最小値をとることがわかった。このときの内部構造を調べると、Ge は O に対して六配位になっており、Ge(001) 基板に対する格子定数の不整合は、わずか 5%であり、GeO_2 の a 軸の方が小さい。したがって、クリストバライト GeO_2 バルク構造は、Ge(001) 基板の格子歪の下で通常の四配位 GeO_2 構造から六配位 GeO_2 構造へ変化する。同様のバルク計算をクリストバライト SiO_2 バルク構造で行った [図 5.13(b) を参照] が、SiO_2 では四配位構造の方が安定であった。

次に、バルク計算で得られた六配位 GeO_2 構造が Ge(001) 基板上でも安定であるかを調べるために、六配位 GeO_2/Ge(001) 界面および四配位 GeO_2/Ge(001) 界面をモデル化し、エネルギーを比較した。モデル化した両界面は図 5.14 に示す。また、比較のため、六配位 SiO_2/Si(001) 界面および四配位 SiO_2/Si(001) 界面も計算した。界面モデル中の Ge(Si) 原子層は 6 原子層とし、$GeO_2(SiO_2)$ 層は、2 分子層とした。本計算における $\boldsymbol{k}$ 点は、Ge(Si)(001)-($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) 表面に対するブリルアンゾーン内で 2×2 とし、原子に働く力が 0.05eV/Å より小さくなるまで構造最適化を行った。構造最適化の際に、最下層の Ge(Si) 原子層およびこれらのダングリングボンドを終端化している H 原子の座標は固定し、構造最適化を行わなかった。四配位界面からの全エネルギーの差は、Ge/GeO_2 界面の場合、−1.92eV であり、Si/SiO_2 界面の場合、+1.02eV であった。したがって、Ge/GeO_2 界面では六配位酸化膜の方が安定であり、Si/SiO_2 界面では四配位酸化膜の方が安定であることがわかった。したがって、Ge/GeO_2 界面では、格子定数不整合の小さい六配位 GeO_2 構造が酸化膜となる方が安定である。一方で、Si/SiO_2 界面では、格子定数不整合の大きい四配位 SiO_2 の方が安定であるが、酸化過程において Si 原子が界面から放出されることにより格子歪を緩和すると考えられる [60, 61]。

六配位 GeO_2 と四配位 GeO_2 の Ge(001) 基板に対する格子定数不整合は、−5%と +17%であるので、実際の界面では、六配位 GeO_2 と四配位 GeO_2 が、ある比率で存在し、安定となっている可能性がある。そこで、Ge(001)-(2×2) 基板上にモデル化できる八個の GeO_2 ユニットのうち、一つまたは五つの GeO_2 ユニットを六配位 GeO_2 とし、その他のユニットを四配位 GeO_2 としたモデルを計算し、六配位 GeO_2 と四配位 GeO_2 の混晶の安定性を比較してみる。このときの六配位 GeO_2 の Ge(001)-(2×2) 基板に対する比率は、1 ユニットのとき 12.5%[モデル図は図 5.15(a) 参照] であり、5 ユニットのとき 62.5%[モデル図は図 5.15(b) 参照] である。Ge(001)-(2×2) 基板上の $8GeO_2$ ユニットすべてが四配位 GeO_2 であるモデルからの全エネルギーの差を表 5.7 に示す。表 5.7 から六配位 GeO_2 の比率が大きくなるほど界面は安定になることがわかる。しかし、本計算で用いた界面に平行方向のユニットセルの面積が小さいため、界面が最も安定となる六配位 GeO_2 と四配位 GeO_2 の比率は明らかにはできなかった。

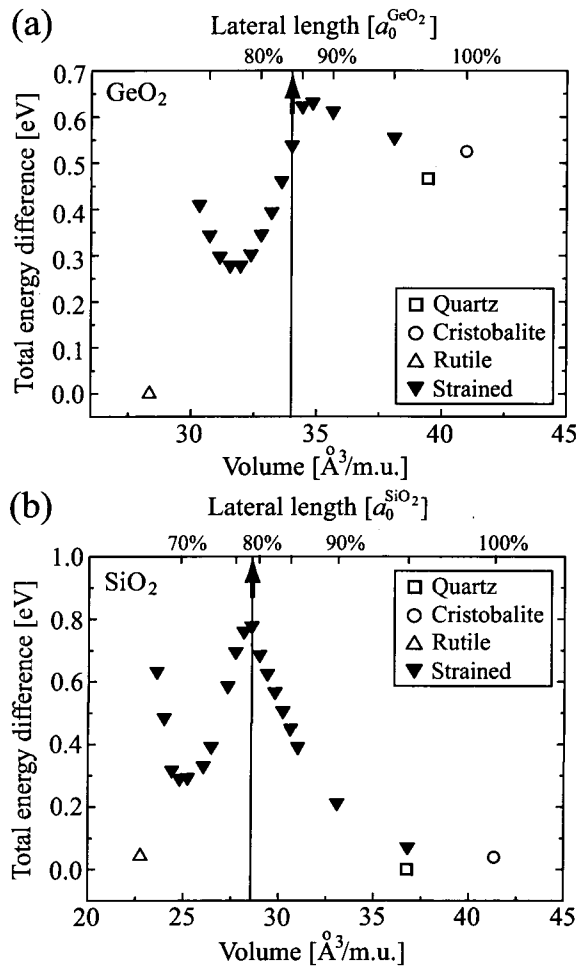

図 5.13: (a) GeO_2 の a の圧縮率に対する全エネルギーの変化。(b) SiO_2 の a の圧縮率に対する全エネルギーの変化。

表 5.7: Ge(001)-(2 × 2) 基板上の 8GeO_2 ユニットすべてが四配位 GeO_2 であるモデルの全エネルギーからの六配位 GeO_2 と四配位 GeO_2 で構成される混晶 Ge/GeO_2 界面の全エネルギーの差。

六配位 GeO_2 の比率	12.5%	62.5%	100%
	0.92 eV	-0.49 eV	-7.67 eV

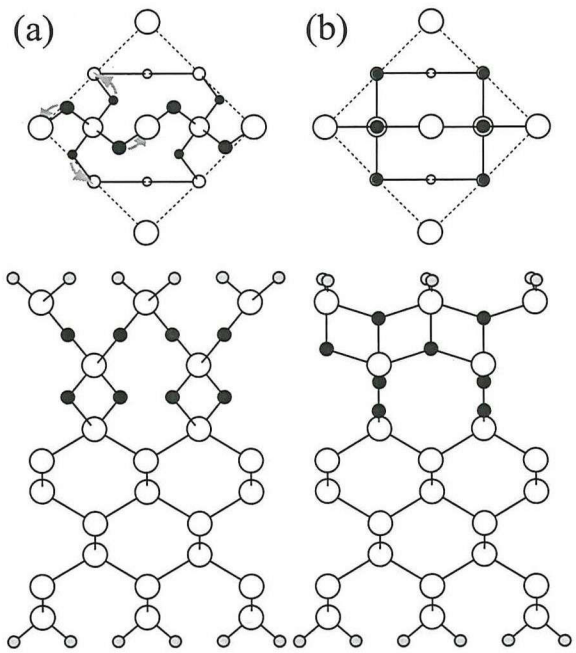

図 5.14: (a) 四配位 GeO_2/Ge(001) 界面モデルの top view と side view。Top view 中の薄い灰色の矢印の方向に O 原子を動かすことによって、六配位 GeO_2 構造となる。(b) 六配位 GeO_2/Ge(001) 界面モデルの top view と side view。白丸、黒丸、灰色の丸はそれぞれ Ge(Si) 原子、O 原子、H 原子を表している。

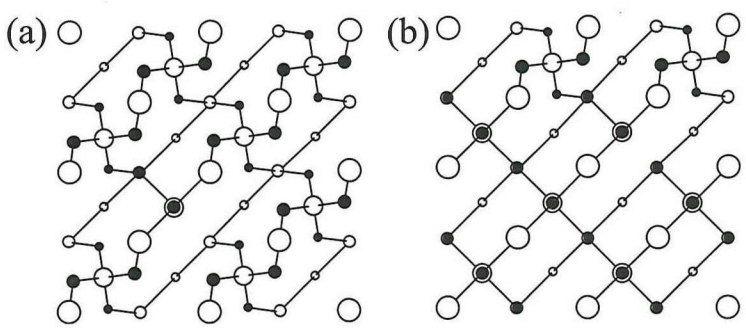

図 5.15: (a) 六配位 GeO_2 を 12.5%界面に含むモデル。(b) 六配位 GeO_2 を 62.5%界面に含むモデル。白丸と黒丸は、それぞれ Ge 原子と O 原子を表している。

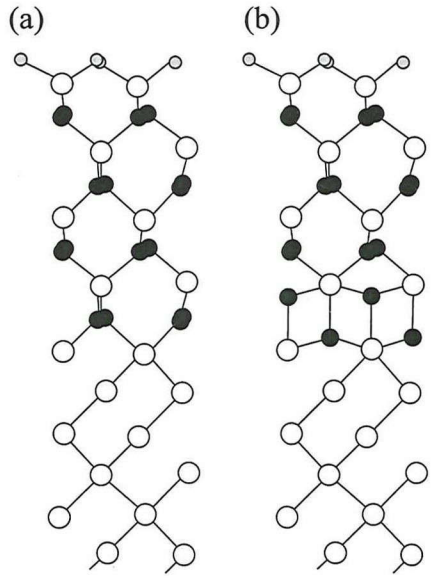

図 5.16: (a) GeO_2 層の 4 分子層がすべて四配位 GeO_2 である Ge/GeO_2 界面モデル。(b) 界面の GeO_2 層の 1 分子層が六配位 GeO_2 であり、残りの 3 分子層はすべて四配位 GeO_2 である Ge/GeO_2 界面モデル。白丸、黒丸、灰色の丸はそれぞれ Ge 原子、O 原子、H 原子を表している。

最後に、Ge/GeO_2 界面における六配位 GeO_2 のバンドオフセットへの影響を調べるために、図 5.16 に示す二種類の Ge/GeO_2 界面構造の電子状態計算を行った。それぞれのモデルは、GeO_2 層を 4 分子層、Ge(001) 層を 19 原子層で構成されている。Ge(001) 層が薄い場合、界面に垂直方向の閉じ込め効果により、バンドギャップが過大評価されるため、19 原子層という厚い Ge(001) 原子層をモデル化した。19 原子層以上とれば、Ge のバンドギャップは局所密度近似で過小評価される程度の値まで収束するのを確認した。図 5.16(a)[以降、モデル (a) と呼ぶ] では、GeO_2 層の 4 分子層のうちすべてが四配位 GeO_2 で構成されており、図 5.16(b) [以降、モデル (b) と呼ぶ] では、界面での六配位 GeO_2 によるバンドオフセットへの影響を調べるために、GeO_2 層の 4 分子層のうち Ge/GeO_2 界面部分の 1 分子層のみを六配位 GeO_2 構造とし、表面に近い他の 3 分子層は、すべて四配位 GeO_2 構造としている。また、サンプリングした $\boldsymbol{k}$ 点は、Ge(001)-$(\sqrt{2}\times\sqrt{2})$ 表面に対するブリルアンゾーンにおいて 2×2 とした。図 5.17(a), (b) に二種類のモデルの界面に垂直方向の価電子帯上端および伝導帯下端をそれぞれ示す。 価電子帯上端と伝導帯下端は、それぞれ界面に垂直方向の局所状態密度分布図から抽出した。モデル (a) の価電子帯上端は、界面から 5 Å 程度で Ge の価電子帯上端から四配位 GeO_2 の価電子帯上端に遷移している。これは、他の文献 73 に報告されている Si/SiO_2 界面の価電子帯上端の遷移の幅と一致している。また、伝導帯上端は Ge のそれから四配位 GeO_2 のそれに 2 Å で遷移している。一方で、六配位 GeO_2 のバンドギャップは四配位 GeO_2 のバンドギャップよりも小さいので、界面に六配位 GeO_2 が存在すると Ge 基板の価電子の波動関数が浸み出し、界面にダイポールを形成する。この界面ダイポールの存在により、GeO_2 表面付近の価電子帯上端および伝導帯下端の値がモデル (a) に比べて伝導帯側に押し上げられている。

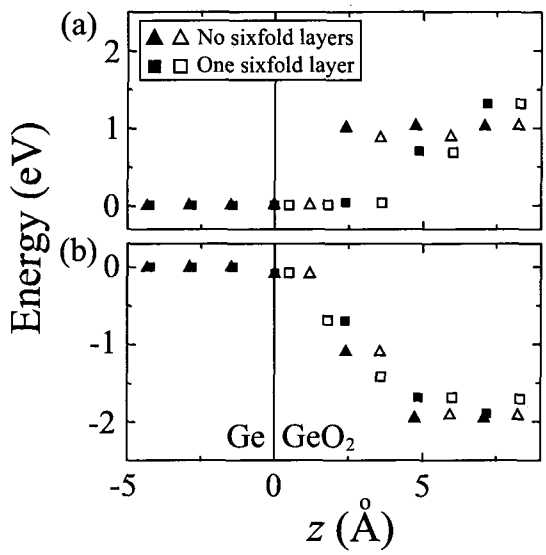

図 5.17: 界面に垂直方向の (a) 伝導帯下端、(b) 価電子帯上端の変化。△と▲は界面に六配位構造がないモデルの結果であり、□と■は界面に六配位構造が一層あるモデルの結果である。塗りつぶし (白抜き) シンボルは Ge(O) 原子位置の局所状態密度から抽出した結果である。

5.6 結言

本章では、Ge/GeO_2 界面における諸現象を原子レベルでシミュレーションを行った結果を紹介した。Ge/GeO_2 界面における酸化過程では Si/SiO_2 界面とは異なり、界面からの Ge 原子放出は起こりにくいことを明らかにした。原子放出が起こらない原因を GeO_2 結晶における歪に対するレスポンスを SiO_2 結晶と比較することによって明らかにした。また、Ge/GeO_2 界面における主要な界面欠陥と考えられる Ge ダングリングボンドと終端化原子種として水素やフッ素との相互作用を第一原理計算により調べた。最後に、Ge(001) 基板によって誘発される歪の下で安定な Ge/GeO_2 界面構造を第一原理計算によってモデル化した。

第6章　第一原理計算によるSiC/SiO_2界面原子・電子構造の解析

6.1　緒言

これまでパワーエレクトロニクス分野ではSiが半導体基板として用いられてきた。しかし、Siはバンドギャップが小さいことから、基板の厚みを増すことにより、高い耐圧性を確保してきた。一方で、SiCはSiよりもバンドギャップが約3倍大きく、絶縁破壊電界強度が高いことから、従来のSiパワーデバイスに比べて耐圧を高められる。耐圧を従来と同等にするのであれば、基板の厚みを薄くできるので、オン抵抗(損失)を下げることも可能である。また、SiCは熱伝導度が高いため、高温動作が可能で、冷却装置の小型化につながる。SiCは多数の結晶多形をもつが、パワーエレクトロニクス分野では広いバンドギャップを有し、バルクのキャリア移動度が高い4H-SiCが特に注目を集めている。

SiCパワーデバイスの実現に欠かせないのが高性能なSiC-MOSFETの作製である。しかし、これまでに報告されているSiC-MOSFETの最も高いキャリア移動度でも、バルク中のキャリア移動度の10分の1程度である[74](図6.1参照)。低いキャリア移動度は、主に半導体・絶縁膜界面であるSiC/SiO_2界面における多種の界面欠陥に起因していると考えられている。実際に、SiC/SiO_2界面における界面欠陥準位密度が小さいSiC/SiO_2界面を作成すると、高いキャリア移動度が得られるという報告もある[75]。また、別の問題としては、NBTI(Negative Bias Temperature Instability)が挙げられる。NBTIとは、トランジスタのゲート電極に対して基板の電位が負の状態でチップの温度が高まると，p型トランジスタの閾値電圧の絶対値が次第に大きくなっていく現象のことである。図6.2では、SiC基板を用いたpチャネルMOSキャパシタの400°Cにおける複数回動作に対するC-V特性を描いている[76]。挿入図からわかるように、動作回数が多くなるほど、閾値電圧の絶対値が次第に大きくなっている。上記の問題点は、SiC基板の酸化中にSiC/SiO_2界面に形成される欠陥が原因と考えられるが、その因果関係は、はっきりしていないのが現状である。本章では、まずSiC/SiO_2界面現象を第一原理計算で取り扱うには不可欠なSiO_2結晶を用いたSiC/SiO_2界面原子構造のモデル化を取り扱う。次に、SiC/SiO_2界面における酸化およびC原子の放出機構について議論する。

6.2　第一原理計算によるSiC/SiO_2界面原子構造の探索

6.2.1　目的

SiC/SiO_2界面を取り扱った第一原理計算を行うにあたって、SiO_2結晶を用いたSiC/SiO_2界面構造は必須である。実際のSiC/SiO_2界面構造におけるSiO_2膜は、アモルファスであるが、有限の大きさのスーパーセルを取り扱う第一原理計算では、アモルファス構造を実現するのに困

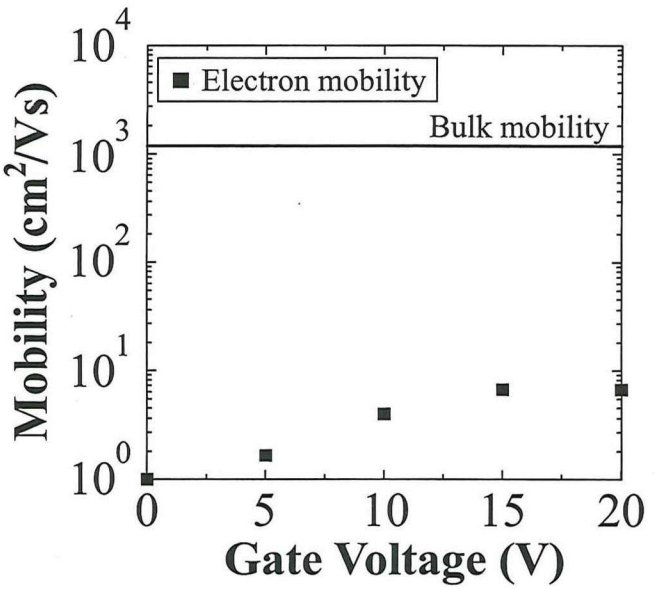

図 6.1: 作製された SiC-MOS キャパシタの電圧に対する電子移動度。実線は 4H-SiC バルク中での電子移動度を表している。

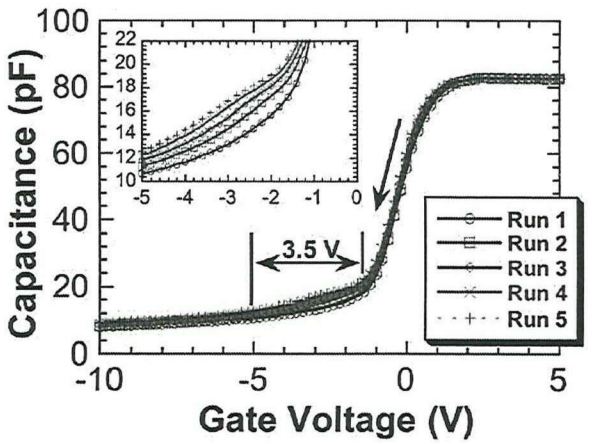

図 6.2: 電圧変化に対する容量の変化。動作回数に応じて、閾値電圧が変化する様子が挿入図からわかる。

表 6.1: C、O、Si 原子の PAW 擬ポテンシャルを作成した際のカットオフ半径。

C(2s)	C(2p)	O(2s)	O(2p)	Si(3s)	Si(3p)	Si(3d)
0.58 Å	0.55 Å	0.58 Å	0.82 Å	0.82 Å	1.14 Å	0.95 Å

表 6.2: α-クオーツ SiO_2(001) 面、α-クリストバライト SiO_2(001) 面、β-クリストバライト SiO_2(111) 面、β-トリディマイト SiO_2(001) 面の 4H-SiC(0001) 面に対する格子定数不整合比。

方向	α-クオーツ SiO_2(001) 面	α-クリストバライト SiO_2(001) 面	β-クリストバライト SiO_2(111) 面	β-トリディマイト SiO_2(001) 面
$[10\bar{1}0]$ 方向	+0.47 %	+10.50 %	−5.04 %	−1.51 %
$[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向	+5.44 %	−7.65 %	−5.04 %	−1.51 %

難を伴うためである。本節では、SiO_2 結晶として、α-クオーツ、α-クリストバライト、β-クリストバライト、β-トリディマイトを用いて、SiC/SiO_2 界面を形成し、これら四つの界面構造の諸物性を調べ、SiC/SiO_2 界面のシミュレーションを行うことができる界面モデルを作ることを目的としている。

6.2.2 計算モデルおよび条件

本節で取り扱う原子種のうち、C、O、Si 原子の擬ポテンシャルは PAW 擬ポテンシャルを用い、H 原子ではノルム保存型擬ポテンシャルを用いている。PAW 擬ポテンシャルを作成した際のカットオフ半径を表 6.1 に示す。また、本節のすべての計算における実空間グリッドの刻み幅は 0.16 Å とした。

6.2.3 結果と考察

まず SiO_2 結晶構造で代表的なものは、α-クオーツ構造、α-クリストバライト構造、β-クリストバライト構造、β-トリディマイト構造の四つである。このうち、4H-SiC(0001) 面の Si ダングリングボンドを残すことなく、格子定数不整合が小さく、SiC(0001) 面を終端化できる SiO_2 結晶構造の面を考える。また、4H-SiC(0001) 面を表面に平行な方向に定数倍することができるとする。特に、SiC(0001) 表面の定数倍に上限はないが、あまりにも大きい表面を考慮すると計算量が膨大になるため、ここでは、最大 $[10\bar{1}0]$ 方向に 3 倍、$[\bar{1}2\bar{1}0]$ 方向に 2 倍としている [したがって、4H-SiC(0001) 表面の大きさは、最大で 4H-SiC(0001)-$(3\times\ 3\sqrt{3})$ 表面とする]。このような条件の下で SiO_2 結晶構造の面は、それぞれ α-クオーツ SiO_2(001) 面、α-クリストバライト SiO_2(001) 面、β-クリストバライト SiO_2(111) 面、β-トリディマイト SiO_2(001) 面が適切である。これらの SiO_2 結晶面を用いて作成した SiC/SiO_2 界面モデルを図 6.3 に示し、SiO_2 面の 4H-SiC(0001) 面に対する格子定数不整合比を表 6.2 にまとめる。 したがって、格子定数不整合が最も小さい界面モデルは、4H-SiC(0001)/β-トリディマイト SiO_2(001) 界面モデルである。次

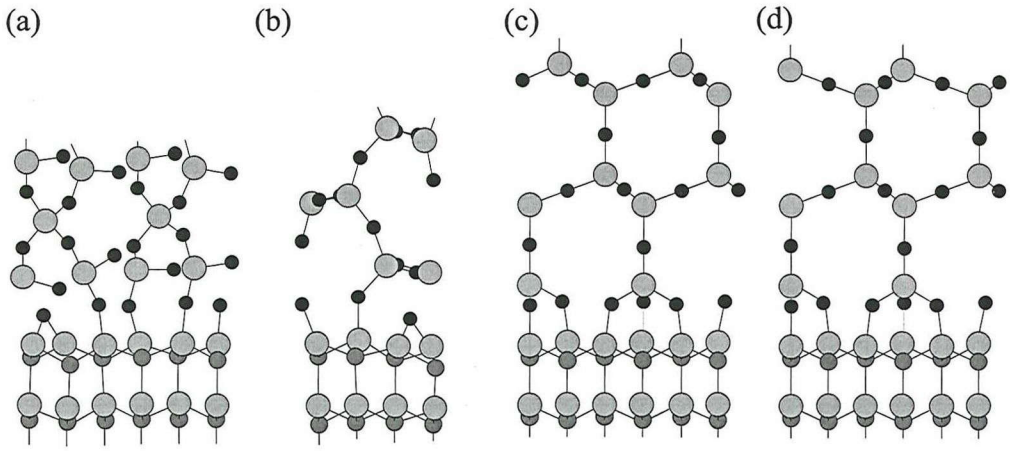

図 6.3: 本節で作成した SiC/SiO_2 界面モデル。SiO_2 結晶が、それぞれ (a) α-クオーツ、(b) α-クリストバライト、(c) β-クリストバライト、(d) β-トリディマイトである。濃い灰色の丸、薄い灰色の丸、黒丸はそれぞれ、Si, C, O 原子を表している。

節では、4H-SiC(0001)/β-トリディマイト SiO_2(001) 界面モデルを用いて SiC/SiO_2 界面における酸化過程での C 原子の放出を第一原理計算を用いて議論する。

6.3 第一原理計算による SiC/SiO_2 界面形成における酸化過程の解明

6.3.1 目的

SiC(0001) 基板を酸化すると SiO_2 酸化膜が形成されることから SiC 基板中の C 原子は SiC/SiO_2 界面から放出されなければならない。しかし、高解像度透過型電子顕微鏡による SiC(0001)/SiO_2 界面の観察では、SiC/SiO_2 界面の SiC 側に C が過剰に存在する層が見つかっている [26](図 6.4)。一方で、放射光 X 線光電子分光法を用いた観測では、SiC/SiO_2 界面に C 過剰層は存在しないと報告されている [27](図 6.5 参照)。本節では、SiC(0001) 表面および SiC(0001)/SiO_2 界面の酸化過程および C 原子の放出を第一原理計算により調べることを目的とする。

6.3.2 結果と考察

まず C 原子が SiC/SiO_2 界面からどのような原子・分子状で放出されるのかを比較する。SiC/SiO_2 界面から放出される C 原子種として考えられるのは、C 原子、CO 分子、CO_2 分子のいずれかである。したがって、SiC と O 原子との酸化反応は次の三通りが考えられる。

$$N\mathrm{SiC} + M\mathrm{SiO_2} + 2\mathrm{O} \rightarrow (N-1)\mathrm{SiC} + (M+1)\mathrm{SiO_2} + \mathrm{C}, \tag{6.1}$$

$$N\mathrm{SiC} + M\mathrm{SiO_2} + 3\mathrm{O} \rightarrow (N-1)\mathrm{SiC} + (M+1)\mathrm{SiO_2} + \mathrm{CO}, \tag{6.2}$$

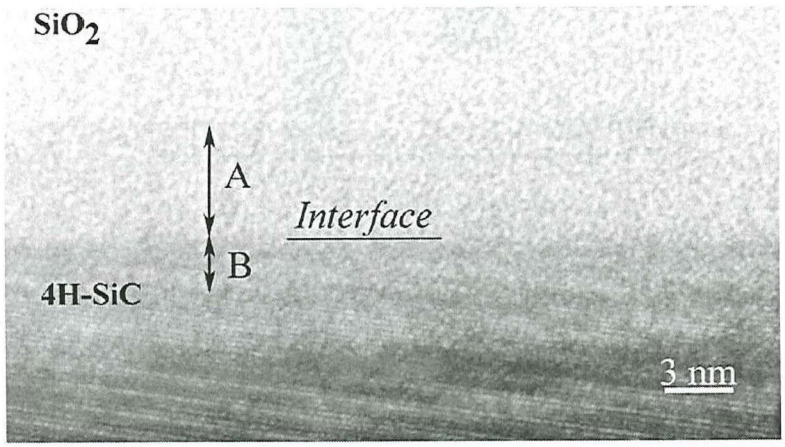

図 6.4: SiC/SiO_2 界面の HR-TEM による観察像。

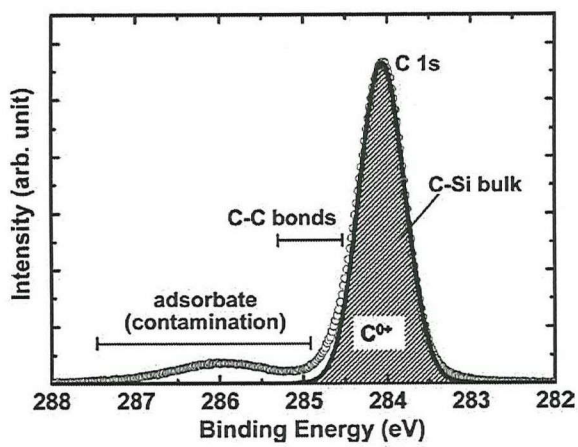

図 6.5: SiC/SiO_2 界面における C 原子の 1s 軌道の結合エネルギーに対する XPS 強度分布。

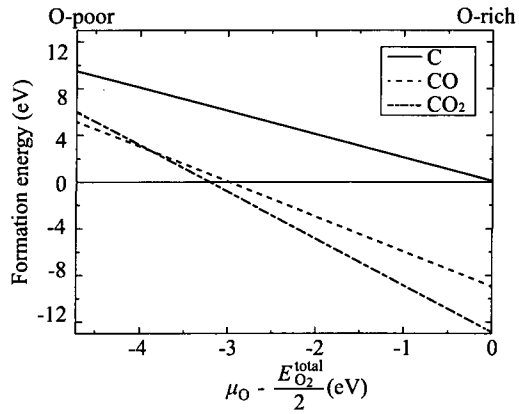

図 6.6: O 原子の化学ポテンシャルに対する C 原子、CO 分子、CO_2 分子の形成エネルギーの変化。実線は C 原子を、点線は CO 分子を、一点破線は CO_2 分子の形成エネルギーのそれぞれ示している。横軸の零点は $\mu_O = \frac{E_{SiO_2}^{total} - E_{Si}^{total}}{2}$ とした。

$$N\mathrm{SiC} + M\mathrm{SiO_2} + 4\mathrm{O} \rightarrow (N-1)\mathrm{SiC} + (M+1)\mathrm{SiO_2} + \mathrm{CO_2}. \tag{6.3}$$

ここで、N, M は 1 より十分に大きい数であるとすると、右辺と左辺の SiC および SiO_2 の化学ポテンシャルは同じものと考えられる。これらの化学反応式から C 原子、CO 分子、CO_2 分子の形成エネルギー $E_f^{C}, E_f^{CO}, E_f^{CO_2}$ はそれぞれ次式のように表すことができる。

$$E_f^{C} = -\mu_{SiC} + \mu_{SiO_2} + \mu_C - 2\mu_O, \tag{6.4}$$

$$E_f^{CO} = -\mu_{SiC} + \mu_{SiO_2} + \mu_{CO} - 3\mu_O, \tag{6.5}$$

$$E_f^{CO_2} = -\mu_{SiC} + \mu_{SiO_2} + \mu_{CO_2} - 4\mu_O. \tag{6.6}$$

ここで、μ_{SiC}, μ_{SiO_2} は 4H-SiC バルクおよび SiO_2 バルクの化学ポテンシャルであり、μ_C, μ_{CO}, μ_{CO_2} はそれぞれ C 原子、CO 分子、CO_2 分子の化学ポテンシャルである。また、μ_O は酸素の化学ポテンシャルであり、

$$\frac{E_{SiO_2}^{total} - E_{Si}^{total}}{2}(\text{O-poor limit}) < \mu_O < \frac{E_{O_2}^{total}}{2}(\text{O-rich limit}), \tag{6.7}$$

の範囲内の値を取ることができる。ここで、$E_{SiO_2}^{total}$ および E_{Si}^{total} は SiO_2 および Si のバルクの原子あたりの全エネルギーであり、$E_{O_2}^{total}$ は酸素分子の全エネルギーである。図 6.6 は、式 (6.7) で表される μ_O に対する $E_f^{C}, E_f^{CO}, E_f^{CO_2}$ の値を示したグラフである。SiC/SiO_2 界面では、O-poor limit が μ_{O_2} に近い値であるので、CO 分子が SiC の酸化過程において放出される可能性が最も高いことが図 6.6 から読み取れる。したがって、以下の考察では SiC の酸化過程において CO 分子が放出されることを前提に議論する。

酸化の初期過程を調べるには、4H-SiC(0001) 表面の酸化を調べればよい。そこで、4H-SiC(0001) 表面の特定の C 原子周りに O 原子を順番に挿入していくことを考える。この際、C 原子周り

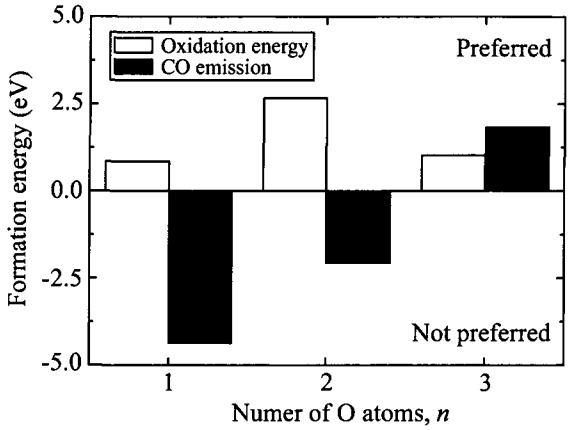

図 6.7: SiC(0001) 表面モデルにおける挿入された O 原子の数 n に対する酸化エネルギー (白棒) と CO 分子放出のエネルギー利得 (黒棒)。

の O 原子の挿入のされ方は数通りあるが、そのすべてを計算し、最もエネルギーが小さいものを採用することとする。次に、それぞれの挿入された O 原子の数に対して CO 分子の放出を考える。このときも O 原子の選び方は複数あるので、すべての場合について計算し、CO 分子として放出した際に最もエネルギーが安定となる CO 分子の選び方を決定する。計算モデルは、4H-SiC(0001)-$(3 \times 3\sqrt{3})$ 表面とし、Si-C 二重層を 5 層とした。表面と裏面の Si と C のダングリングボンドはいずれも H 原子で終端化した。また、$\boldsymbol{k}$ 点は、4H-SiC(0001)-$(3 \times \sqrt{3})$ 表面に対するブリルアンゾーン内で 2×2 をサンプリングした。本計算では、十分な真空領域 (~7.5 Å) を取り、計算を行った。構造最適化の際は、裏面の Si-C 二重層および裏面の C 原子のダングリングボンドを終端化している H 原子の座標は固定した。その他の原子に関しては原子に働く力が 0.05eV/Å より小さくなるまで構造最適化を行った。まず 4H-SiC(0001) 面への O 原子の挿入を考える。本計算では、4H-SiC(0001) 表面に O 原子を 1 個から最大 3 個まで挿入した。O 原子を挿入する前後の全エネルギーおよび酸素分子の化学ポテンシャルを用いて、酸化エネルギー (E_n^{ox}) を以下のように定義できる。

$$E_n^{\mathrm{ox}} = E_{(n\text{-}1)\mathrm{O}} + \mu_{\mathrm{O}} - E_{n\mathrm{O}}. \tag{6.8}$$

ここで、n は挿入された O 原子の数、$E_{n\mathrm{O}}$ は n 個の O 原子が挿入されたモデルの全エネルギー、μ_{O} は酸素分子の全エネルギーの半分 $(= \frac{E_{\mathrm{O}_2}^{\mathrm{total}}}{2})$ である。4H-SiC(0001) 表面の酸化エネルギーを図 6.7 に白棒で示した。また、図 6.8(a)-(c) には、それぞれ $n = 1 \sim 3$ の場合の原子モデルを示す。図 6.7 から明らかなように、O 原子は Si-C 結合中に挿入されることで安定化する。しかし、Si(001) 表面の酸化エネルギー (3.0 eV~5.0 eV) よりは小さい [60, 61]。$n = 2$ の場合、図 6.8(b) から、O 原子は一層目と二層目の Si-C 二重層の間に入るのが最も安定であることがわかった。これは、Si-C 二重層の一層目と二層目は空間的に余裕があるため、局所的な歪を蓄積することがないからと考えられる。また、Si 基板の layer-by-layer と異なる酸化過程が SiC では起こることは特筆すべきである。次に、図 6.8(a)-(c) のモデルから CO 分子放出を考える。CO 分子放出のエネルギー利得は、

$$E_n^{\mathrm{CO}} = E_{n\mathrm{O}}^{\mathrm{w/\ C}} - (E_{(n\text{-}1)\mathrm{O}}^{\mathrm{w/o\ C}} + \mu_{\mathrm{CO}}), \tag{6.9}$$

で定義できる。ここで、$E_{n\mathrm{O}}^{\mathrm{w/\ C}}$ は CO 分子放出前の全エネルギー、$E_{(n\text{-}1)\mathrm{O}}^{\mathrm{w/o\ C}}$ は CO 分子放出後の

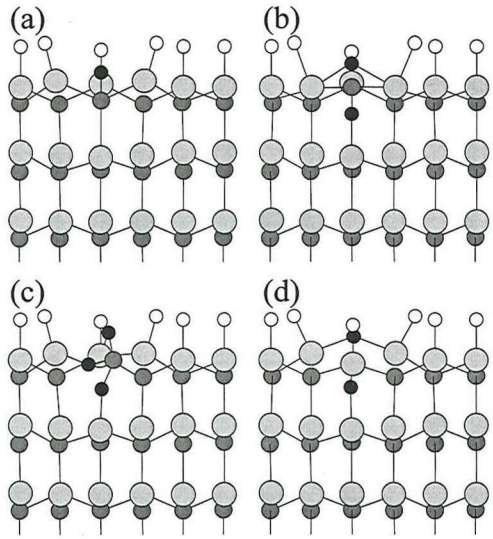

図 6.8: SiC(0001) 表面モデル。(a) $n = 1$ のときの CO 分子放出前のモデル、(b) $n = 2$ のときの CO 分子放出前のモデル、(c) $n = 3$ のときの CO 分子放出前のモデル、(d) $n = 3$ のときの CO 分子放出後のモデル。白色、薄い灰色、濃い灰色、黒色の丸はぞれぞれ H 原子、Si 原子、C 原子、O 原子を表している。

全エネルギー、μ_{CO} は CO 分子の全エネルギーである。式 (6.9) を用いて計算された CO 分子放出のエネルギー利得は、図 6.7 中の黒棒で示されている。図 6.7 から、挿入された O 原子の数が増えるほど、CO 分子放出のエネルギー利得は大きくなることがわかる。特に、$n = 3$ のとき、CO 分子放出後の Si のダングリングボンドが残った O 原子により終端化される [図 6.8(d) 参照] ので、CO 分子放出のエネルギー利得は正の値をとっている。したがって、SiC 基板の酸化の初期では、酸化が進むにつれて、CO 分子放出が起こりやすくなるということがわかった。

次に、さらに SiC の酸化が進んだ場合を考える。SiC の酸化が進んだ状態では、SiC/SiO_2 界面をモデル化すればよい。本計算では、SiC/SiO_2 界面モデルとして、4H-SiC(0001)/β-トリディマイト SiO_2(001) 界面を用いる。前節で議論した通り、4H-SiC(0001)/β-トリディマイト SiO_2(001) 界面は他の SiO_2 結晶に比べて 4H-SiC 基板との格子不整合比が $\sim 1.5\%$ と小さく、SiC/SiO_2 界面のバンドオフセットも実験値に近いことから、本節では 4H-SiC(0001)/β-トリディマイト SiO_2(001) 界面を SiC の酸化が進んだ場合のモデルとする。SiC 表面の酸化過程の計算と同様に、この界面モデルの界面の C 原子周りに O 原子を挿入していく計算を行った。本計算では、Si-C 二重層は 4 層とし、SiO_2 層は、4 分子層とした。表面と裏面の Si 原子および C 原子のダングリングボンドはいずれも H 原子で終端化した。界面に平行方向のスーパーセルの大きさは、4H-SiC(0001)-$(3 \times 3\sqrt{3})$ とし、$\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングは、4H-SiC(0001)-$(3 \times 3\sqrt{3})$ 表面に対するブリルアンゾーン内で 2×2 とした。SiC/SiO_2 界面の酸化エネルギーは、式 (6.8) で定義でき、計算した酸化エネルギーは図 6.9 の白棒で示してある。SiC/SiO_2 界面でも SiC 表面の酸化の場合と同様の結果が得られた。特に、$n = 2$ の場合、図 6.10(a) から、O 原子は一層目と二層目の Si-C 二重層の間に入るのが最も安定であることがわかった。次に、O 原子の数の異なるそれぞれのモデルからの CO 分子の放出を考える。CO 分子放出のエネルギー利得は、式 (6.9) を用いることで計算でき、結果は図 6.9 に黒棒で示してある。SiC 表面の場合と同様に、SiC/SiO_2 界面でも挿入された O 原子の数が増えるにつれて、CO 分子放出が起こりやすいことがわかる。また、$n = 3$ のと

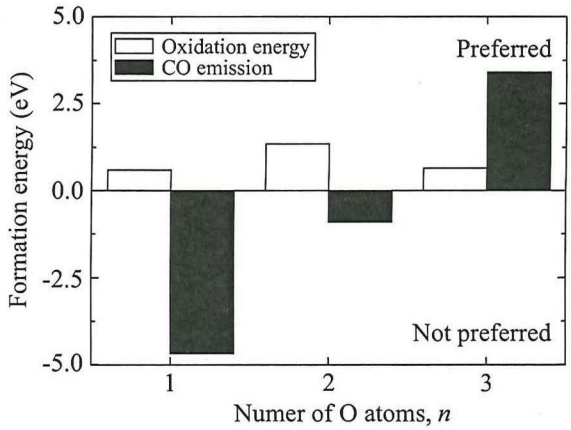

図 6.9: SiC(0001)/SiO_2 界面モデルにおける挿入された O 原子の数 n に対する酸化エネルギー (白棒) と CO 分子放出のエネルギー利得 (黒棒)。

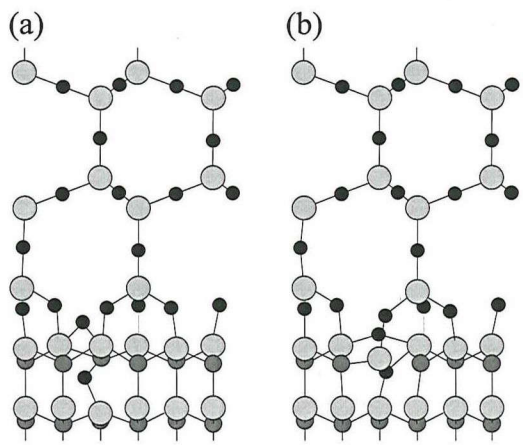

図 6.10: SiC(0001)/SiO_2 界面モデル。(a) $n = 2$ のときの CO 分子放出前のモデル、(b) $n = 3$ のときの CO 分子放出後のモデル。白色、薄い灰色、濃い灰色、黒色の丸はぞれぞれ H 原子、Si 原子、C 原子、O 原子を表している。

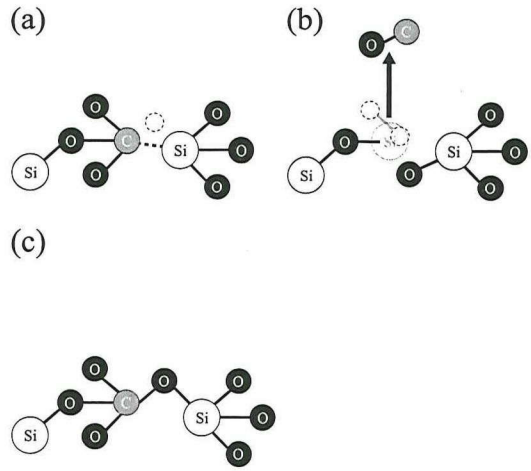

図 6.11: (a) Si-C 結合モデル、(b) CO 放出モデル、(c) 酸化モデル。黒丸、白丸、灰色の丸はそれぞれ Si 原子、O 原子、C 原子を表している。

き、CO 分子放出は正の値となっているが、これは CO 分子放出後に Si のダングリングボンドを残された O 原子が終端化するためである [図 6.10(b) 参照]。特筆すべきことは、$n = 2, 3$ の場合、界面では表面に比べて CO 分子放出のエネルギー利得が大きくなっていることである。これは、SiC/SiO_2 界面では CO 分子放出により界面歪が解放されるため、表面よりもエネルギー利得が大きくなっている。以上をまとめると、SiC 基板の酸化過程では、CO 分子放出により C 原子が放出されることがわかった。

最後に、C 原子が SiC 基板の酸化過程で放出されなかった場合を考える。SiC 中の酸化されなかった Si-C 結合は、C 原子は SiO_2 バルク中に Si-C 結合として存在するはずである。ただし、二次イオン質量分析法を用いた実験事実から SiO_2 酸化膜中にはほとんど C 原子は残存していないと報告されている [77]。SiO_2 バルク中の Si-C 結合は、SiO_2 結晶中の Si 原子を C 原子で置換し、この C 原子と隣接する Si 原子を架橋している O 原子を取り除くことによりモデル化できる。以降は、このようにしてモデル化した Si-C 結合をモデル (a) と呼ぶ [図 6.11(a) を参照]。モデル (a) から C 原子と O 原子を取り除くと、SiO_2 ユニットが一つ少ない SiO_2 結晶をモデル化できる [以降、モデル (b) と呼ぶ; 図 6.11(b) を参照]。さらに、モデル (a) の O 空孔部分に O 原子を挿入したモデルも計算した [以降、モデル (c) と呼ぶ; 図 6.11(c) を参照]。ここでは SiO_2 結晶として、エネルギー的に最も安定なクオーツを用いた。またモデルの大きさは、クオーツ SiO_2 単位胞を x, y, z 方向に 2 倍ずつした大きさを用いた。モデル (a)-(c) 中の原子数を化学式で表現すると、それぞれ $CSi_{23}O_{47}$, $Si_{23}O_{46}$, $CSi_{23}O_{48}$ となる。また、$\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングは、スーパーセルの大きさに対するブリルアンゾーン内で $2 \times 2 \times 2$ とした。まず CO 分子放出のエネルギー利得 ($E^{\mathrm{ox}}_{\mathrm{SiO_2}}$) を

$$E^{\mathrm{ox}}_{\mathrm{SiO_2}} = E_{(\mathrm{b})} + \mu_{\mathrm{CO}} - E_{(\mathrm{a})}, \tag{6.10}$$

と定義する。ここで、$E_{(\mathrm{a})}$ と $E_{(\mathrm{b})}$ は、それぞれモデル (a) と (b) の全エネルギーである。計算された SiO_2 バルクからの CO 分子放出のエネルギー利得は、+6.69eV であった (ここで、エネルギーの値が正であれば、CO 分子放出は起こりにくく、負であれば、起こりやすいと定義している)。したがって、SiO_2 バルクからの CO 分子放出は起こりにくい。しかし、本計算では、モデルの大きさが小さいので、CO 分子放出後のモデル (b) の SiO_2 の密度が実験値よりも小さく

なっている。そこで、モデルの大きさに起因する全エネルギーへのずれを小さくするため、モデル (a) と (b) を x, y, z 方向にさらに 2 倍したモデルを計算し、比較を行った。x, y, z 方向に 2 倍したモデルを化学式で表現すると、それぞれ $CSi_{191}O_{383}$, $Si_{191}O_{382}$ である。$\boldsymbol{k}$ 点のサンプリングは Γ 点のみとした。x, y, z 方向に 2 倍したモデル (a) と (b) から式 (6.10) を用いて CO 分子放出のエネルギー利得を計算すると、+4.25eV となった。したがって、モデルの大きさに起因する全エネルギーへのずれを小さくしても SiO_2 バルク中からの CO 分子放出は起こりにくい。次に、モデル (a) の酸化エネルギーを次式により計算する。

$$E^{\mathrm{ox}}_{\mathrm{SiO_2}} = E_{(\mathrm{c})} - (E_{(\mathrm{a})} + \mu_{\mathrm{O}}). \tag{6.11}$$

ここで、μ_{O} は酸素分子の化学ポテンシャルの半分であり、$E_{(\mathrm{c})}$ はモデル (c) の全エネルギーである。この式から計算された C が残存している SiO_2 バルクの酸化エネルギーは、−4.31eV となった。したがって、モデル (a) は CO 分子放出によりモデル (b) になるよりも、さらに酸化されてモデル (c) になる方がエネルギー的に安定である。本計算結果と二次イオン質量分析法を用いた実験事実を合わせると、C 原子が SiO_2 バルク中の結合ネットワークに組み込まれて残存している可能性は極めて低く、非常に微量の C 原子が SiO_2 バルク中に残存していたとしても CO 分子放出は起こらないと結論付けることができる。

6.4 結言

本章では、まず SiC/SiO_2 界面の第一原理シミュレーションを行うにあたって必須である SiO_2 結晶を用いた SiC/SiO_2 界面モデルを四種類作成し、比較した。その結果として 4H-SiC(0001)/β-トリディマイト SiO_2(001) 界面構造が最も格子定数不整合が小さく、バンドオフセットも定性的に実験値に近いことがわかった。次に、SiC/SiO_2 界面での酸化過程を O 原子を Si-C 結合中に順に挿入していくことにより調べた。SiC(0001) 面の酸化では、Si 基板で見られる layer-by-layer のような酸化は見られず、Si に比べて酸化されにくいことがわかった。4H-SiC(0001) 表面モデルと前述の 4H-SiC(0001)/β-トリディマイト SiO_2(001) 界面モデルを用いることによって、4H-SiC(0001) 面の酸化の進行に対する CO 分子の放出のしやすさを調べた。CO 分子放出は酸化が進むほど、起こりやすく、特に SiC/SiO_2 界面では、CO 分子放出によって界面歪が緩和されている。また、C 原子が SiO_2 バルク中に残存した場合、CO 分子として放出される可能性は極めて低く、再酸化され Si-O-C 結合となる方が安定であることがわかった。したがって、本研究結果は、高解像度透過型電子顕微鏡による観察 [26] を否定し、X 線光電子分光法 [27] の結果を支持している。

第7章　総括

本論文は、まず局所密度近似や一般化勾配近似よりも高精度に電子状態をシミュレーションできるハイブリッド汎関数を紹介した。ハイブリッド汎関数の実装では、実空間差分法における exact-exchange ポテンシャルの取り扱いを説明した後、IV 族半導体および III-V 族半導体のバルクのバンド構造を計算し、対称性の高い点から点への遷移レベルの評価を行った。後半では、局所密度近似を用いた第一原理計算のアプリケーションとして、二つの半導体・絶縁体界面を取り扱った。半導体・絶縁体界面のアプリケーションでは、実験的手法のみでは解明することが困難な界面の原子構造や電子状態をシミュレーションにより解明した。

本論文は、以下のようにまとめることができる。

第 1 章では、背景と本研究の位置付けについて述べた。

第 2 章では、第一原理分子動力学を行うにあたって必要な密度汎関数理論についての簡単な説明を行った。

第 3 章では、はじめに、実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算を行うにあたり、必要な基礎知識の説明を行った後、Kohn-Sham 方程式を解く手順について説明を行った。

第 4 章では、ハイブリッド汎関数の導出を断熱パラメータ変化法を用いて行った。次に、数あるハイブリッド汎関数の中でも経験的パラメータを一切使わない、Perdew、Ernzerhof、Burke によって提案された方法を紹介した。続いて、実空間差分法の枠組みで非局所ポテンシャルである exact-exchange ポテンシャルの計算方法およびその長距離相互作用の取り扱い方を概見した。最後に、組み込んだプログラムのテスト計算を簡単な IV 族や III-V 族半導体のバルクを用いて、バンド中の対称性の高い点から点へのエネルギー遷移レベルの比較を中心に行った。テスト計算において局所密度近似や一般化勾配近似で過小評価されるバンドギャップの値が、改善されることを確認した。また、実空間差分法とは異なる平面波展開法による計算結果とも良い一致を示し、本章で紹介した方法で exact-exchange ポテンシャルが正確に計算されていることを確認した。しかし、本論文で実装したハイブリッド汎関数は通常の局所密度近似や一般化勾配近似に比べると 10 倍から 100 倍の計算時間がかかり、現状のプログラムでは実際の半導体・絶縁体界面に関する大規模な系を取り扱うのは困難を伴うため、更なるプログラムの高速化が必要である。プログラムの高速化の一つの方法としては、ノルム保存型擬ポテンシャルの代わりに PAW 擬ポテンシャルを用いる方法がある。PAW 擬ポテンシャルを導入することによって、高精度化および高速化が実現され、高精度な第一原理電子状態シミュレーションが可能になることが期待される。

第 5 章では、局所密度近似を用いた第一原理計算による半導体・絶縁体界面のアプリケーションとして Ge/GeO_2 界面を取り扱った。まず、Ge/GeO_2 界面と Si/SiO_2 界面の酸化過程を第一原理計算を用いて比較した。Si 基板の酸化では先行研究により、Si と SiO_2 の格子定数の違いに起因して酸化過程で界面に歪が蓄積することが知られている。この歪を開放する機構として Si/SiO_2 界面から Si 原子が放出されるということが報告されている。この界面からの原子放出は界面欠陥 (ダングリングボンド欠陥や格子間原子) を形成する可能性があることに着目し、同

様の酸化過程をGe基板に対して調べた。その結果として、Ge/GeO_2界面からのGe原子の放出は起こりにくいことがわかった。したがって、Ge/GeO_2界面では界面欠陥の原因の一つとして考えられるGe原子放出が起こりにくいため、Si/SiO_2界面に比べて界面欠陥準位密度が小さいことを第一原理計算により証明した。次に、圧力変化に対するGeO_2バルクおよびSiO_2バルクの挙動を第一原理計算によって調べた。GeO_2バルク中のO−Ge−O結合は、SiO_2バルク中のO−Si−O結合に比べて、圧力変化に対して変化しやすいことがわかった。したがって、Ge/GeO_2界面では、酸化過程で誘起される界面歪がO−Ge−O結合によって緩和されやすいことを確認した。また、Ge/GeO_2界面の欠陥準位密度が低いことは実験でも確認されているが、Ge/GeO_2界面にはダングリングボンド欠陥が散見されるはずであるので、ダングリングボンド欠陥を終端化する原子種として水素とフッ素を取り上げ、その効果を第一原理計算を用いて調べた。まずSi/SiO_2界面と異なり、水素はGe/GeO_2界面のダングリングボンド欠陥の終端化には向いていないことがわかった。これは、Ge/GeO_2界面を水素アニールを施しても欠陥準位密度が小さくならないという実験事実と符合している。一方で、フッ素は、結合エネルギーが大きく、Ge基板のバンドギャップ中にフッ素の準位が出てこないことから終端化原子種として有力であると結論付けた。最後に、Ge(001)基板によって誘起される歪によってGeO_2構造がどのように変化するのかを第一原理計算を用いて調べた。GeO_2結晶構造は、Ge基板の歪によって、六配位構造となることを確認した。六配位構造は元の四配位構造に比べて格子定数不整合が小さく、エネルギー的にも安定であることがわかった。Ge/GeO_2界面では前述の通り、酸化中に界面からのGe原子放出が起こりにくいので、GeO_2構造自体が六配位構造になることによって界面歪が緩和されると考えられ、六配位酸化膜を形成することによって、さらに欠陥密度の低いGe/GeO_2界面を形成することができることを第一原理計算を用いて提案した。

第6章では、半導体・絶縁体界面の二つめのアプリケーションとして、SiC/SiO_2界面を取り扱った。実験的には、SiC基板上のSiO_2構造はアモルファス構造であるが、第一原理計算でアモルファス構造を取り扱うのは、計算量が膨大になるので、SiO_2結晶構造を用いて、SiC/SiO_2界面のモデル化を行った。SiO_2結晶構造のうち、α-クオーツ、α-クリストバライト、β-クリストバライト、β-トリディマイトの四つが代表的な結晶構造である。これらの結晶構造と4H-SiC(0001)面との格子定数が最も小さいものが、4H-SiC(0001)-$(3\times3\sqrt{3})$/β-トリディマイト SiO_2(001)界面構造であり、この界面モデルが第一原理計算で取り扱うのに最適な界面モデルであると結論付けた。次に、4H-SiC(0001)面の酸化過程およびC原子の放出機構を第一原理計算を用いて調べた。まず、SiC基板の酸化反応においてC原子、CO分子、CO_2分子の放出反応を考え、それぞれの形成エネルギーを比較することによって、CO分子放出がSiC基板の酸化中に最も起こりやすいことを突き止めた。次に、初期酸化の場合を仮定して4H-SiC(0001)表面モデルを用い、酸化がより進んだ場合を仮定して4H-SiC(0001)-$(3\times3\sqrt{3})$/β-トリディマイト SiO_2(001)界面モデルを用いて、SiC(0001)面の酸化およびCO分子の放出を調べた。表面モデルおよび界面モデルの酸化エネルギーを比較することによって、Siに比べてSiCは酸化されにくいことがわかった。また、SiCの酸化では、Siで見られるlayer-by-layerとは異なった酸化が起こることを示した。次に、SiC表面およびSiC/SiO_2界面からのCO分子放出の計算では、酸化が進むほど、CO分子放出が起こりやすいことがわかった。特に、表面と界面でのCO分子放出のエネルギー利得を比較すると、界面でのCO分子放出のエネルギー利得が大きく、CO分子放出は界面歪の緩和にも貢献していると考えられる。最後に、C原子がSiC基板の酸化界面で放出されなかった場合を想定して、SiO_2バルク中に残存したC原子のCO分子放出を調べたが、SiO_2バルクに取り残されたC原子はCO分子として放出される可能性は低く、再酸化され、Si-O-C結合

になる方が安定であることがわかった。したがって、SiC 基板を適切に酸化することによって、SiC/SiO_2 界面の C 原子を取り除くことができることを第一原理計算を用いて予測した。

参考文献

[1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).

[2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).

[3] K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, *First-Principles Calculations in Real-Space Formalism Electronic Configurations and Transport Properties of Nanostructures*, (Imperial College Press, London, 2005).

[4] J. Bernholc, J.-Y. Yi, and D.J. Sullivan, Faraday Discuss. Chem. Soc., **92**, 217 (1991); E.L. Briggs, D.J. Sullivan, and J. Bernholc, Phys. Rev. B **52**, R5471 (1995); E.L. Briggs, D.J. Sullivan, and J. Bernholc, Phys. Rev. B **54**, 14362 (1996); A.P. Seitsonen, M.J. Puska, and R.M. Nieminen, Phys. Rev. B **51**, 14057 (1995); T. Hoshi, M. Arai, and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **52**, R5459 (1995); T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3710 (1997).

[5] F. Gygi and G. Galli, Phys. Rev. B **52**, R2229 (1995).

[6] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad, Phys. Rev. Lett. **72**, 1240 (1994); J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. B **50**, 11355 (1994); X. Jing, N. Troullier, D. Dean,N. Binggeli, J. R. Chelikowsky, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. B **50**, 12234 (1994); J. R. Chelikowsky, X. Jing, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. B **53**, 12071 (1996).

[7] T. Ono and K.Hirose, Phys. Rev. Lett. **82**, 5016 (1999).

[8] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).

[9] M.P. Teter, M.C. Payne, and D.C. Allan, Phys. Rev. B **40**, 12255 (1989); M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **64**, 1045 (1992).

[10] B.L. Bylander, L. Kleinman, and S. Lee, Phys. Rev. B **42** 1394 (1990); G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 1045 (1992).

[11] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

[12] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** 3865 (1996); *ibid.* **78** 1396 (1997).

[13] A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993); *ibid.* **107**, 8554 (1997).

[14] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).

[15] M. Ernzerhof, J.P. Perdew, and K. Burke, Int. J. Quantum Chem. **64**, 285 (1997).

[16] K. Burke, M. Ernzerhof, and J.P. Perdew, Chem. Phys. Lett. **265**, 115 (1997).

[17] M. Ernzerhof and G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. **110**, 5029 (1999).

[18] J. Jaramillo, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 1068 (2003).

[19] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).

[20] R.T. Sharp and G.K. Horton, Phys. Rev. **90**, 317 (1953).

[21] J.D. Talman and W.F. Shadwick, Phys. Rev. A **14**, 36 (1976).

[22] V. Sahni, J. Gruenebaum, and J.P. Perdew, Phys. Rev. B **26**, 4371 (1982).

[23] S. Saito, T. Hosoi, H. Watanabe, and T. Ono, Appl. Phys. Lett. **95**, 011908 (2009).

[24] S. Saito and T. Ono, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 021503 (2011).

[25] S. Saito and T. Ono, Phys. Rev. B **84**, 085319 (2011).

[26] T. Zheleva, A. Lelis, G. Duscher, F. Liu, I. Levin, and M. Das, Appl. Phys. Lett. **93**, 022108 (2008).

[27] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Kagei, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, and T. Shimura, Appl. Phys. Lett. **99**, 021907 (2011).

[28] S. Saito, Y. Morikawa, and T. Ono, unpublished.

[29] S. Saito, Y. Morikawa, and T. Ono, to be submitted.

[30] E.P. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934); P. Nozierse and D. Pines, Phys. Rev. **111**, 442 (1958); U. von Barth and L. Hedin, J. Chem. Phys. C, 5 (1972); J.F. Janack, V.L. Moruzzi, and A.R. Williams, Phys. Rev. B **12**, 1257 (1975); S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).

[31] D.E. Ellis and G.S. Painter, Phys. Rev. B **2**, 2887 (1970); E.J. Baerends, D.E. Ellis, and P. Ros, Chem. Phys. **2**, 41 (1973); B. Delley and D.E. Ellis, J. Chem. Phys. **76**, 1949 (1982); O. Gunnarson, J. Harris, and R.O. Jones, Phys. Rev. B **15**, 3027 (1977); T. Ziegler and A. Rauk, Theor. Chim. Acta. **46**, 1 (1977); H. Sambe and R.H. Felton, J. Chem. Phys. **62**, 1122 (1975); B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly, and J.F. Sabin, J. Chem. Phys. **71**, 4993 (1979); A.D. Becke and R.M. Dickson, J. Chem. Phys. **92**, 3610 (1990); H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 875 (1978); C. Satoko, Chem. Phys. Lett. **83**, 111 (1981).

[32] D.R. Hamman, M. Schluter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43** 1494 (1979); G.B. Bachelet, D.R. Hamman, and M. Schluter, Phys. Rev. B **26** 4199 (1982).

[33] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

[34] L. Kleinman and D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).

[35] K. Kobayashi, Comput. Mater. Sci. **14**, 72 (1999).

[36] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

[37] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).

[38] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).

[39] T. Ono, M. Heide, N. Atodiresei, P. Baumeister, S. Tsukamoto, and S. Blügel, Phys. Rev. B **82**, 205115 (2010).

[40] 山下次郎訳, キッテル固体物理学入門 (全2巻), 丸善 (1972).

[41] 三宅敏恒, 入門線形代数, 培風館 (1991).

[42] 坂田亮, 理工学基礎 物性科学, 培風館 (1989).

[43] G.W. Fernando, G.X. Qian, M. Weinert, and J.W. Davenport, Phys. Rev. B **40**, 7985 (1989); G.X. Qian, M. Weinert, G.W. Fernando, and J.W. Davenport, Phys. Rev. Lett. **64**, 1146 (1990); M. Weinert and J.W. Davenport, Phys. Rev. B **45**, 13709 (1992).

[44] R.M. Wentzcovitch, J.L. Martins, and P.B. Allen, Phys. Rev. B **45**, 11372 (1992).

[45] J. Harris and R.O. Jones, J. Phys. F **4**, 1170 (1974).

[46] O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).

[47] D.C. Langreth and J.P. Perdew, Solid State Commun. **17**, 1425 (1975).

[48] K. Burke, J.P. Perdew, and D.C. Langreth, Phys. Rev. Lett. **73**, 1283 (1994).

[49] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J.A. Majewski, M.A. Levy, and M. Seidl, Phys. Rev. B **53**, 3764 (1996).

[50] F. Gygi and A. Baldereschi, Phys. Rev. B **34**, 4405 (1986).

[51] B. Wenzien, G. Cappellini, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **51**, 14701 (1995).

[52] P. Carrier and G.A. Voth, J. Chem. Phys. **108**, 4697 (1998).

[53] J. Spencer and A. Alavi, Phys. Rev. B **77**, 193110 (2008).

[54] Y.-I. Matsushita, K. Nakamura, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **84**, 075205 (2011).

[55] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber, and J.G. Ángyán, J. Chem. Phys. **124**, 154709 (2006); *ibid.* **125**, 249901 (2006).

[56] M. Betzinger, C. Friedrich, and S. Blügel, Phys. Rev. B **81**, 195117 (2010). 中の Table I。

[57] H. Fukuda, T. Ueno, H. Kawarada, and I. Ohdomari, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L569 (1993).

[58] H. Matsubara, T. Sasada, M. Takenaka, and S. Takagi, Appl. Phys. Lett. **93**, 032104 (2008).

[59] T. Hosoi, K. Kutsuki, G. Okamoto, M. Saito, T. Shimura, and H. Watanabe, Appl. Phys. Lett. **94**, 202112 (2009).

[60] H. Kageshima, and K. Shiraishi, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 176-181 (1998).

[61] H. Kageshima, and K. Shiraishi, Phys. Rev. Lett. **81**, 5936 (1998).

[62] C. Sevik and C. Bulutay, J. Mater. Sci. **42**, 6555 (2007).

[63] G.S. Smith and P.B. Isaacs, Acta Crystallogr. **17**, 842 (1964).

[64] H. Böhm, Naturwissenschaften **55**, 648 (1968).

[65] R.M. Hazen and L.W. Finger, J. Phys. Chem. Solids **42**, 143 (1981).

[66] L. Levien, C.T. Prewitt, and D.J. Weidner, Am. Mineral. **65**, 920 (1980).

[67] J.J. Pluth, J.V. Smith, and J. Faber, J. Appl. Phys. **57**, 1045 (1985).

[68] M. Sugiyama, S. Endo, and K. Koto, Mineral. J. **13**, 455 (1987).

[69] R.T. Downs and D.C. Palmer, Am. Mineral. **79**, 9 (1994).

[70] V.V. Afanas'ev, Y.G. Fedorenko, and A. Stesmans, Appl. Phys. Lett. **87**, 032107 (2005).

[71] R. Xie, M. Yu, M.Y. Lai, L. Chan, and C. Zhu, Appl. Phys. Lett. **92**, 163505 (2008).

[72] D.N. Kouvatsos, F.A. Stevie, and R.J. Jaccodine, Electrochem. Solid-State Lett. **5**, G75 (2002).

[73] T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura, Phys. Rev. B **63**, 115314 (2001).

[74] D. Okamoto, H. Yano, K. Hirata, T. Hatayama, and T. Fuyuki, IEEE Electron Device Lett. **31**, 710 (2010).

[75] D. Okamoto, H. Yano, K. Hirata, T. Hatayama, and T. Fuyuki, IEEE Electron Device Lett. **31**, 710 (2010).

[76] M.J. Marinella, D.K. Schroder, T. Isaacs-Smith, A.C. Ahyi, J.R. Williams, G.Y. Chung, J.W. Wan, and M.J. Loboda, Appl. Phys. Lett. **90**, 253508 (2007).

[77] K. Chatty, V. Khemka, T.P. Chow, and R.J. Gutmann, J. Electron. Mater. **28**, 161 (1999).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、その機会を与えていただき、懇切なる御指導、御鞭撻を賜わりました大阪大学大学院工学研究科 森川良忠教授および労を厭わず直接御指導をいただきました小野倫也助教に深甚なる謝意を表します。本論文の前半部分を構成しているハイブリッド汎関数のプログラム開発に際して、貴重な御時間を割いていただき、ハイブリッド汎関数の理論を御教授いただきましたユーリッヒ研究所 Blügel Stefan 教授に感謝いたします。そして、本論文の後半部分である半導体・絶縁体界面の第一原理計算を行うにあたり、技術的な面で様々な御助言を賜りました筑波大学大学院数理物質科学研究科 白石賢二教授、NTT 物性科学基礎研究所 影島博之主任研究員に深く感謝いたします。貴重な御時間を割いていただき、半導体・絶縁体界面に関する実験科学の観点から的確な御助言をいただいた大阪大学工学研究科 渡部平司教授、志村考功准教授、細井卓治助教に感謝いたします。本論文をまとめるにあたり、多くの有益な御指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科 広瀬喜久治特任教授に深く感謝いたします。また、研究期間中に、複数回、ドイツ ユーリッヒ研究所を訪問し、研究活動を行わせていただいた際に、研究の御助言のみならず、不慣れな異国での生活まで御支援くださったユーリッヒ研究所 塚本茂博士に深く感謝いたします。さらに、研究会などを通じて御討論をいただきました大阪大学大学院工学研究科 Heide Marcus 博士、後藤英和准教授、稲垣耕司助教、琉球大学理学部 柳澤将助教、大阪大学大学院工学研究科 木崎栄年特任助教に感謝いたします。プログラム開発や材料のシミュレーションを行っていくにあたって、御助言や実直な御意見を賜りました北海道大学大学院工学研究院 江上喜幸助教に感謝の意を表します。また、数々の御討論をしていただいた大阪大学大学院工学研究科 旧広瀬研究室卒業生、森川研究室卒業生および在籍中の皆様と貴重な時間を共有できたことを心より感謝いたしますとともに、実験科学に関して無知な私に丁寧に、その知識を御教授いただいた大阪大学大学院工学研究科 渡部研究室を御卒業の諸先輩方に感謝いたします。

本研究期間中、独立行政法人 日本学術振興会 特別研究員 (DC2) として経済的な援助を受け、研究に集中することができました。また、グローバル COE “高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点” より研究奨励金を賜りました。ここに感謝いたします。

最後に、私の研究活動に理解を示し、多大な御支援をいただいた家族に深く感謝いたします。

平成 25 年 1 月
大阪大学大学院工学研究科
精密科学・応用物理学専攻
齊藤正一朗