

博士論文

Si 及び SiC の酸化のダイナミクスを再現する
電荷移動型原子間ポテンシャルの開発と
酸化メカニズムの解明

高本 聡

概要

半導体プロセスにおいて、高品質な酸化膜の作成はデバイス製造の重要な要素である。Si が半導体デバイスの主要な材料である理由として、熱酸化により非常に高品質な Si/SiO₂ 界面が作成可能であることがあげられる。近年では Si 半導体の製造プロセスはナノメートルオーダーに迫りつつあり、O の侵入による界面での応力蓄積メカニズムなどの原子スケールでの酸化プロセスの解明が重要となってきた。

また、次世代パワーデバイスとして注目されている SiC は、Si と同様に熱酸化により SiO₂ 酸化膜が作成できるという特徴がある。しかし、作成される SiC/SiO₂ 界面は界面準位密度が高く、プロセスの実用化に向けて界面の質の向上が解決すべき重要な課題となっている。SiC では界面および酸化膜の形成になんらかの形で C が影響していると考えられている。しかしながら、界面のネットワーク構造や酸化膜中の C クラスタの状態など、原子論的な現象の解明には至っていない。また、SiC の酸化には強い面方位依存性があり、Si 面と C 面では酸化速度および作成される界面の質が異なるなど、Si の熱酸化の理論では説明できない興味深い現象が発生している。

SiC の熱酸化では SiC/SiO₂ 界面近傍で形成されるとされる C クラスタの挙動が注目されているが、同様に SiC 表面の C クラスタが注目されている現象として、SiC 表面の Si 熱脱離に基づくグラフェン成長がある。良質なグラフェン作成を目的として様々な検討がなされている。ファセット面の存在がグラフェン形成に関わっていることがわかってきているが、グラフェンの核生成や成長モードについて、原子論的な面からはいまだ不明な点が多い。

これらの現象解明のために、第一原理計算によるアプローチが数多くとられている。しかしながら、これらの現象は温度が高いためボンドの組み換えが頻繁に発生し長い時間スケールによる構造変化を伴い、また酸化膜の形成や Si の脱離など大規模な構造変化を伴うため、応力の蓄積や原子の拡散などの大きなスケールの現象を扱う必要がある。第一原理計算は素過程の解明や安定構造の探索など静的な現象解明に留まっており、このような大規模な系を扱うために古典分子動力学法によるアプローチが望まれてきた。

そこで本研究では、電荷移動型分子動力学ポテンシャルの作成を通して、これら酸化プロセスの原子論的な解明を行った。本研究では、電荷の移動による共有結合性—イオン結合性の変化に加え、様々な配位数における結合性の変化などを表現可能なポテンシャル関数形を提案した。また、活発なボンドの組み換えなどを表現するため Long-range 型のロバストなポテンシャルを作成した。このために MD によりサンプルした幅広い位相空間の構造を教師データとしてフィッティングを行った。

本論文は 3 つの研究を含む。

1 つ目は Si-O 系原子間ポテンシャルの開発と Si の酸化シミュレーションである。開発した Si-O 系原子間ポテンシャルは、SiO₂ アモルファス構造や Si/SiO₂ 界面構造を再現し、O₂ 分子の拡散や解離の活性化エネルギーを再現していることを確認した。得られた原子間ポテンシャルを使って、Si 表面の真空層に O₂ を挿入することによる Si の熱酸化プロセスを再現した。酸化膜の応力や界面遷移層の性質を調べ、実験結果と傾向の一致した界面構造が得られていることを確認した。また、界面での原子間距離や角度、界面近傍の Si 原子の振る舞いに注目し、応力が蓄積される様子と応力解放のプロセスを再現した。

2 つ目は Si-C 系原子間ポテンシャルの開発と SiC の熱脱離によるグラフェン成長シミュレーションである。C クラスタの挙動を再現するため、 Tersoff ポテンシャルのボンドオーダーを拡張し、環構造や直鎖構造など様々な結合の安定構造やエネルギー差を表現可能なポテンシャル関数形を提案した。得られた原子間ポテンシャルを使って、微傾斜 SiC 表面からの Si 脱離によるグラフェン成長シミュレーションを行った。ステップからの Si の脱離によるグラフェンの核生成から 2 層目の生成までを再現し、実験から提案されていた成長モードを再現した。

3 つ目は Si-O-C 系原子間ポテンシャルの開発と SiC の酸化シミュレーションである。第一原理計算による SiC/SiO₂ 界面構造の MD を教師データに組み込み、それらの構造における力などを再現する原子間ポテンシャルを作成した。ここでは、O₂ 分子の挿入による SiC の酸化を再現し、Si 面と C 面の比較を行った。O₂ 分子の供給による酸化膜の成長を再現し、Si が優先的に酸化されることによる C クラスタの生成、C を多く含む酸化膜の形成などを再現した。また酸化における面方位依存性について界面の Si のボンドのつながり方の違いを中心に考察を行い、Si のボンドの違いが酸化の速度および界面の構造に影響を与えていることを明らかにした。

目次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.1.1	Si および SiC の熱酸化とその課題	1
1.1.2	分子動力学法の発展	5
1.2	目的	7
1.3	論文の構成	7
第 2 章	本研究で用いる計算手法	9
2.1	古典的分子動力学法	9
2.1.1	古典 MD と第一原理 MD	9
2.1.2	分子動力学法のアルゴリズム	10
2.1.3	境界条件	11
2.1.4	運動方程式の数値積分法	12
2.1.5	状態量の制御とアンサンブル	15
2.1.6	種々の物性値の算出	17
2.2	化学結合と原子間ポテンシャル	19
2.2.1	化学結合	20
2.2.2	Pair Potential	21
2.2.3	Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャル	21
2.2.4	Tersoff ポテンシャル	22
2.2.5	イオン結合と原子間ポテンシャル	24
2.2.6	古典 MD における電荷の取り扱い	26
2.3	密度汎関数理論と電子状態計算	29
2.3.1	Kohn-Sham 方程式	29
2.3.2	固体における電子状態計算	31
第 3 章	本研究における原子間ポテンシャルの作成手法	33

3.1	酸化過程の表現のための原子間ポテンシャルの関数形	33
3.1.1	熊谷 Hybrid Tersoff 関数形	33
3.1.2	イオン結合のポテンシャル	34
3.1.3	カットオフ関数	34
3.2	原子間ポテンシャルの合わせ込み	36
3.2.1	ロバストなポテンシャル作成の枠組み	36
3.2.2	フィッティングに使用した物性値	38
3.2.3	ポテンシャルパラメータの最適化計算	40
第 4 章	Si-O 系ポテンシャルと Si の熱酸化プロセスへの適用	45
4.1	緒言	45
4.1.1	本章の位置づけ	45
4.1.2	Si の熱酸化の背景	45
4.1.3	本章の目的	48
4.2	Si-O 系ポテンシャルの開発	48
4.2.1	ポテンシャル関数形	48
4.2.2	フィッティング	51
4.3	SiO ₂ の再現性	51
4.3.1	エネルギーと力	51
4.3.2	結晶の性質	53
4.3.3	アモルファス SiO ₂	56
4.3.4	界面構造	57
4.4	Si の熱酸化プロセスシミュレーション	62
4.5	本章の結論	67
第 5 章	Si-C 系ポテンシャルと SiC 上のグラフェン成長への適用	69
5.1	緒言	69
5.1.1	本章の位置づけ	69
5.1.2	SiC 結晶	70
5.1.3	SiC 上のグラフェン成長	71
5.1.4	本章の目的	73
5.2	Si-C 系ポテンシャルの開発	74
5.2.1	C クラスタのための Tersoff ボンドオーダーの拡張	74
5.2.2	ポテンシャル関数形	77
5.2.3	C のフィッティング	79

5.2.4	Si の再フィッティングと融点	82
5.2.5	Si-C 系のフィッティング	84
5.3	SiC 上のグラフェン成長シミュレーション	84
5.4	本章の結論	89
第 6 章	Si-C-O 系ポテンシャルと SiC の熱酸化プロセスへの適用	91
6.1	緒言	91
6.1.1	本章の位置づけ	91
6.1.2	SiC の熱酸化の背景	91
6.1.3	本章の目的	95
6.2	Si-C-O 系ポテンシャルの開発	95
6.2.1	C-O 系ポテンシャルの開発	96
6.2.2	H の追加	96
6.2.3	Si-C-O 系ポテンシャルの開発	97
6.3	SiC の熱酸化シミュレーション	101
6.3.1	熱酸化 MD と温度依存性	101
6.3.2	熱酸化の面方位依存性と界面のネットワーク構造	107
6.3.3	C クラスターの形成と酸化膜に及ぼす影響	111
6.4	本章の結論	115
第 7 章	結論と展望	117
7.1	結論	117
7.2	展望	118
付録 A	MD 計算結果の解析およびポスト処理	121
A.1	ネットワーク構造の抽出	121
A.2	分子の発見	122
A.3	環構造の抽出	122
A.4	空隙の発見	123
付録 B	Si-O 系ポテンシャルパラメータ	125
付録 C	Si-O-C-H 系ポテンシャルパラメータ	127
付録 D	Tersoff ポテンシャルのネットワーク	135
謝辞		141

参考文献	143
研究業績	157

目次

1.1	Atomistic model of Si oxidation.	2
1.2	Simple atomistic model of SiC oxidation which is inconsistent with the experimental results.	4
1.3	Atomistic model of SiC oxidation reflecting the experimental results. .	5
2.1	Periodic boundary condition in MD	11
3.1	Cutoff function comparison.	36
3.2	Overview of the fitting method. The n-th snapshots are sampled using the n-th potential, which is fitted by the previous snapshots. Actively exploring and learning the wide-range of phase space enables us a robust interatomic potential.	38
3.3	Exploring and gathering training data for C-O interatomic potential. Red spheres are O atoms and gray ones are C atoms.	39
4.1	Atomistic model of Si oxidation.	46
4.2	Snapshots of the structures used for Si-O fitting.	52
4.3	Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials. (a) is classified by ratio between Si and O.	54
4.4	Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.	55
4.5	Si-O-Si bond angle distribution function for amorphous SiO ₂ . Dashed line: ab initio [1]; dotted line: X-ray diffraction spectra [2].	57
4.6	O-Si-O bond angle distribution function for amorphous SiO ₂ . Dashed line: ab initio [1].	58
4.7	RDF for amorphous SiO ₂ . Dotted line: neutron scattering [3].	58
4.8	Partial RDF for amorphous SiO ₂ . Dashed line: ab initio [1].	59

4.9	Snapshots of the artificial Si/SiO ₂ interface after energy minimization. Larger spheres are Si atoms, smaller ones are O atoms. Left: parallel projection; right: perspective projection.	60
4.10	Charge distribution along the z-axis for the artificial c-Si/c-SiO ₂ interface.	60
4.11	Snapshots of the c-Si/c-SiO ₂ interface structure after oxygen molecule insertion. Larger spheres are Si atoms, smaller ones are O atoms. . . .	61
4.12	NEB calculation for the dissociation of oxygen molecule.	62
4.13	Time histories of the bond property between O atoms of oxygen molecule during the dissociation of oxygen on the interface.	63
4.14	Si/SiO ₂ interface structure obtained by oxidation simulation. Larger spheres are Si atoms, smaller ones are O atoms. Blue atoms denote 13th layer of crystal silicon.	64
4.15	Charge distribution along the z-axis for the Si/SiO ₂ interface obtained by oxidation simulation.	65
4.16	Density distribution along the z-axis for Si/SiO ₂ interface obtained by oxidation simulation. Smoothed by Gaussian distribution ($\sigma = 0.38 \text{ \AA}$).	65
4.17	Cumulative distribution functions. Comparison between interfacial region (18.6-21.6 $\text{\AA}$ in Fig.4.16) and SiO ₂ internal region (25.8-28.8 $\text{\AA}$ in Fig.4.16) is shown.	66
5.1	Comparison of SiC polytypes.	71
5.2	Example of the relation between bond order b_{ij} and coordination number c . $n = 0.7, 1/2\sigma = 1.1, \zeta_{ij} = 0.5c$	76
5.3	Example of the relation between bond order b'_{ij} and coordination number c	77
5.4	Snapshots of the structures used for C fitting.	80
5.5	Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials. (a) is classified by structure types.	81
5.6	Energy representation with single ζ	82
5.7	Snapshots of the structures used for Si-C fitting.	85
5.8	Initial structure of 4H-SiC for graphene growth simulation. These figures show 2 periods of simulation box along x and y axis.	86
5.9	Snapshots of graphene growth simulation. Left: top view. Right: side view.	88
5.10	Obtained C-cluster structure. Left: upper side. Right: lower side. . . .	89

6.1	Atomistic model of SiC oxidation.	93
6.2	Energy curve comparison of CO and CO ₂	96
6.3	Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.	100
6.4	Initial structure for SiC oxidation simulation (Si-face).	101
6.5	Comparison of the interface structure during the oxidation simulation.	102
6.6	Comparison of the interface structure during the oxidation simulation (C only).	103
6.7	Carbon cluster at SiC/SiO ₂ interface.	103
6.8	Temperature dependence of the rate of progress of the oxidation.	105
6.9	Arrhenius plot of the rate of progress of the oxidation.	106
6.10	Number of neighbor atoms of Si atoms. Horizontal axis corresponds to O atoms and vertical axis corresponds to C atoms.	108
6.11	Comparison of the number of Si ¹⁺ , Si ²⁺ and Si ³⁺	108
6.12	Distribution of 4-coordinated Si atoms of Si-face interface obtained by oxidation simulation. (a) shows suboxide (bonded to at least one C atom and O atom). "C-1/O-3" means Si atom which bonded to 1 C atom and 3 O atoms. (b) shows the directions of bonds. "U-1/D-3" means Si atom which has 1 upward bond and 3 downward bond. Horizontal axis corresponds to Z (perpendicular to the interface) and vertical axis corresponds to X (parallel to the interface).	109
6.13	Distribution of 4-coordinated Si atoms of C-face interface obtained by oxidation simulation. Horizontal axis corresponds to Z (perpendicular to the interface) and vertical axis corresponds to X (parallel to the interface).	110
6.14	Comparison of the SiC/SiO ₂ interface between Si-face and C-face. Left: snapshots. Right: atomistic model.	112
6.15	Reduction of C cluster in the SiO ₂ region (C-face).	113
6.16	Reduction of C cluster in the SiO ₂ region (C-face).	113
6.17	Voids in the SiO ₂ region (C-face).	114
D.1	Network structure of Tersoff potential (2-body term part).	136
D.2	Network structure of Tersoff potential (cutoff function part).	137
D.3	Network structure of Tersoff potential (bond order part).	137
D.4	Network structure of Tersoff potential (3-body term part).	138

D.5	Network structure of Tersoff potential.	138
D.6	Network structure of Tersoff potential modified in chapter 5.	140

表目次

2.1	Scale comparison of the methods of MD. Calculated by parallel clusters (32-64 CPUs).	10
4.1	Lattice constants ($\text{\AA}$) of Si and SiO ₂ polytypes. (a) and (c) refer to the a-axis and c-axis of the unit cell, respectively.	53
4.2	Cohesive energies and relative energies (eV/atom) of Si and SiO ₂ polytypes. Cohesive energies calculated by ab initio are shifted.	56
5.1	Comparison of the structure of C-cluster.	83
6.1	Dry oxidation kinetics experiments for Si-face and C-face of SiC crystal, together with the activation energies of linear constant (E_{k_l}) and parabolic constant (E_{k_p}) of Deal-Grove model.	94
6.2	Property comparison for Si (Diamond lattice).	98
6.3	Property comparison for SiO ₂ crystals.	98
6.4	Property comparison for C (Diamond lattice).	99
6.5	Property comparison for SiC.	99
B.1	Si-O interatomic potential: Parameters for one element.	125
B.2	Si-O interatomic potential: Parameters for three elements.	125
B.3	Si-O interatomic potential: Parameters for two elements.	126
C.1	Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for one element.	127
C.2	Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for two elements (part 1).	128
C.3	Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for two elements (part 1).	129
C.4	Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part 1).	130
C.5	Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part 2).	131
C.6	Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part 3).	132

C.7	Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part 4).	133
-----	---	-----

第 1 章

序論

1.1 背景

1.1.1 Si および SiC の熱酸化とその課題

Si をはじめとした半導体において，熱酸化による酸化膜の作成はデバイス製造における主要なプロセスである．現在トランジスタとして広く使われているデバイスは metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor (MOSFET) であるが，MOSFET ではゲート電極と半導体の間に酸化膜をはさみ，MOS キャパシタとして振る舞うことにより駆動させている．この際，酸化膜と半導体では原子の配列が異なるため，界面を完全に接合することはできない．このとき，界面では界面準位とよばれる電子やホールをトラップする構造が作られる．界面準位はデバイスの電気的特性を悪化させるため，高品質な酸化界面を作成することがデバイス製造における重要な要素となっている．

Si は半導体デバイスの成長を支えてきた主要な半導体材料である．Si が優れたデバイス材料である理由の一つに，熱酸化によって非常に高品質な Si/SiO₂ 界面が作成可能であることがあげられる．Si 半導体は製造プロセスが 1 桁の nm スケールへと迫っており，原子スケールでの界面構造の理解が重要となってきた．Si/SiO₂ 界面の具体的な構造については不明な点も多い．実験的には界面準位密度が極めて低い酸化膜が作成可能であることから，界面ではダングリングボンドを多く含まない綺麗なネットワーク構造が作成されていると考えられている．しかしながら，酸化により Si が SiO₂ になる際には体積が大きく変化するため，Si ダイヤモンド構造のネットワークを保ったまま SiO₂ になることはできない．そのため，界面では頻繁にボンドの組み換えが起きていると考えられる．実験的にも，界面では完全に平坦にはなっておらず界面遷移層が存在することが示唆されている [4]．また界面では酸化の進行に

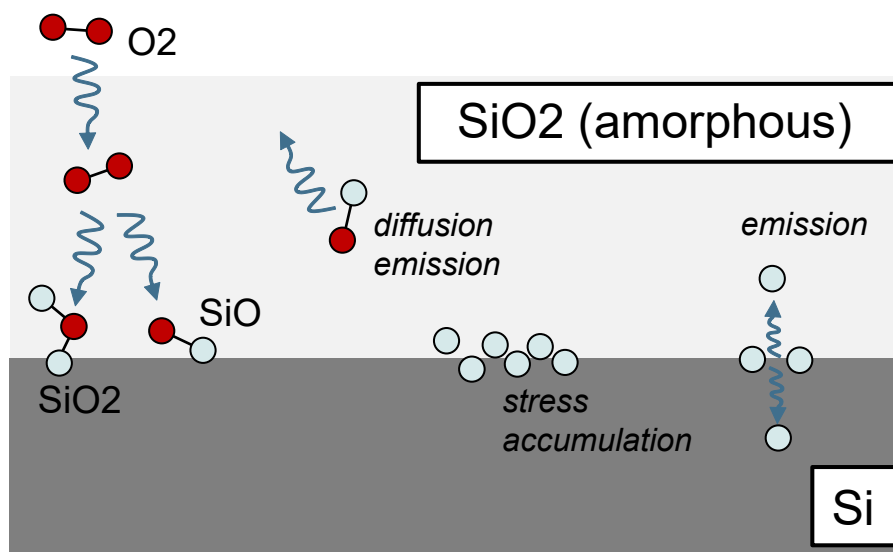


Fig.1.1: Atomistic model of Si oxidation.

従って Si-Si ネットワークに O が入り込むことにより界面に応力が蓄積し、酸化の進行に様々な影響を与えていると考えられている [5]. 例えば酸化速度は、酸化が進行するに従い界面での反応速度が急激に低下することが知られている [6]. 第一原理計算で求められた O₂ 分子の解離の活性化エネルギーが初期酸化に近い値となることから、酸化界面の進行に伴う現象により反応が起こりにくくなっていると考えられている [7, 8]. また、界面近傍の酸化膜はバルクのアモルファス SiO₂ より密度の高い層が存在すると報告されており、応力蓄積の結果と考えられている [9]. 酸化のさらなる進行に伴うこれらの応力解放メカニズムとして、界面からの余剰な Si や SiO の放出が検討されてきた [10, 11, 12, 13]. 模式図を Fig.1.1 に示す. しかしながら、従来の第一原理計算を中心とした原子スケールでの解析は安定な界面構造の探索など静的な計算が主となっており [14], 上記のような酸化の進行による応力蓄積と解放のメカニズムを表現するほどの大きなスケールでの解析は行われていなかった. このため酸化過程を再現可能な原子間ポテンシャルの適用が望まれていた.

一方、用途によっては Si が材料特性上の限界を迎えている分野もあり、新材料の実用化開発が盛んに行われている. その具体例としてパワーデバイスがある. パワーデバイスでは大電力を低損失で扱う必要があり、エネルギーギャップの小さい Si を置き換えるワイドギャップ半導体の実用化が模索されている. 近年では次世代パワーデバイスの材料として SiC(炭化ケイ素) が注目されている. SiC はエネルギーギャップが 3 eV 以上と Si の 3 倍もあり、また絶縁破壊電界も Si の 10 倍程度となっている. 化学的に安定した材料であり、熱的に安定で硬度が高いなど様々な点で優れた特徴を持つ. また半導体デバイス材料という観点からの SiC の重要な特徴として、Si と

同様に熱酸化により SiO_2 酸化膜の作成が可能であるという点があげられる。このため、 SiC は特にパワー MOSFET の材料として有望視されている [15, 16, 17, 18]。しかしながら、現在熱酸化により作られる SiC/SiO_2 界面では、界面準位密度が非常に高くなってしまうという問題がある [17, 18, 19]。界面準位はデバイスの電気特性を著しく悪化させるため、パワーデバイス作成に向けて解決すべき課題となっている。

質の高い界面作成のためには、酸化の際に界面で発生する現象および界面構造の解明が重要となる。もし SiC の熱酸化が Si と同様に進行すると仮定すると、Fig.1.2 のようなモデルが考えられる。まず SiC/SiO_2 界面に O_2 分子が侵入し、界面で解離する。そして界面の C 原子は酸化されて CO や CO_2 などの分子として脱離し、界面の Si 原子は酸化により Si の熱酸化と同様に SiO_2 ネットワークを形成する。このモデルでは、酸化の進行は SiO_2 中の O_2 、 CO 、 CO_2 分子等の拡散と界面の反応速度で記述され、得られる酸化膜は Si の熱酸化のものと同等になることが考えられる。このようなフラットで急峻な界面が作られることを仮定すると、 SiC と SiO_2 の格子のミスマッチが小さいことから界面できれいに接続された構造を考えることができる。

しかしながら、現実の SiC/SiO_2 界面は Si/SiO_2 界面のような急峻な界面構造が作られておらず、界面遷移層が存在することが報告されている [20, 21, 22, 23, 24, 25]。このような界面遷移層での様々な構造が、現在課題となっている非常に高い界面準位密度をもたらしていると考えられている。具体的には、ダングリングボンドや SiC_xO_y のような混合物、 C クラスタの存在などが考えられている。

SiC の熱酸化の進行を追う際にみられる特異な性質として、酸化速度の顕著な面方位依存性があげられる [26]。 SiC は、 Si 結晶と異なり Si 原子と C 原子を入れ替えた構造により別の表面を作ることができる。パワーデバイスに使われる SiC は 4H-SiC と呼ばれる六方晶であるが、 4H-SiC の代表的な面方位として、 (0001) 面 (Si 面) と $(000\bar{1})$ 面 (C 面) がある。これはそれぞれ表面に Si 原子が出る面と C 原子が出る面となるが、これら面方位により酸化速度が大きく異なることが知られており、場合によっては 10 倍以上も変化する。このことから、界面直下の Si や C のボンドの向き等の SiC のネットワーク構造が酸化に影響していることが考えられる。

面方位の差は界面の質にも深く影響している。 SiC/SiO_2 界面には多数の欠陥が存在しているが、特に C 面では Si 面と比較して極めて大きな欠陥密度を有していることが報告されている [27]。このような欠陥および面方位依存性をもたらす原因として、 C クラスタの存在が指摘されている [19, 28]。 C クラスタは SiC/SiO_2 界面の質を低下させる主要な原因と考えられているが、一方で C-C 結合が検出されなかったとする報告もあり [23, 29]、議論が行われている。界面に存在すると考えられている小さな C クラスタは検出が困難で、酸化により生成された余剰な C については、グラフェン状や鎖状の C クラスタとして存在する、 SiC_xO_y として存在するなど様々な可

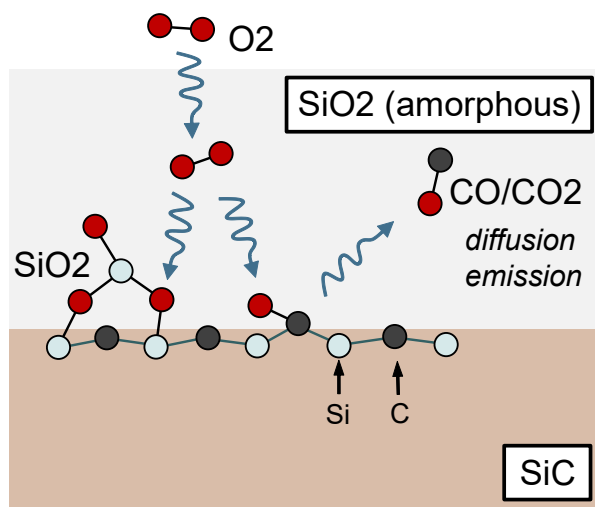


Fig.1.2: Simple atomistic model of SiC oxidation which is inconsistent with the experimental results.

能性が検討されている。また、酸化膜は界面近傍に密度の低い層が存在するという報告がある [30]。界面近傍の酸化膜には不均一性が存在するとの報告もあり [31]，これらについても酸化膜中の C との関連性が考えられている。このように，C の振る舞いは酸化膜および界面の質に複雑な影響を及ぼしていると考えられている。

以上の実験結果を踏まえたモデルを Fig.1.3 に示す。界面での C-C 結合の生成および C クラスターの形成，Si や C の移動など様々な効果が酸化に関わっていると考えられる。これらの問題を解決するため，実験，理論両面から様々なアプローチで研究がなされている。熱酸化モデルの確立には界面のネットワーク構造や酸化のパス，C クラスターの具体的な構造の解明が必要であり，そのためには原子の振る舞いを直接捉えることのできる計算機実験によるアプローチが重要となっている。

また，本研究では SiC 上のグラフェン成長についても取り扱う。SiC 上のグラフェン成長とは，SiC を加熱して Si を熱脱離させることにより，SiC 上に C クラスターを形成してボトムアップ式にグラフェンを作成するプロセスである。ボトムアップ式であるため効率よく作成できること，SiC 上に作成するためデバイス化が容易な点などからグラフェンを利用したデバイス作成の手法として注目されているが，均一なグラフェン作成には課題が残っており [32, 33, 34]，高品質化の研究が進められている。酸化とは異なる現象であるが，高温での SiC 結晶の振る舞いを記述する必要があること，また SiC の熱酸化でも存在が指摘されている SiC 上の C クラスターの振る舞いが重要であることなど SiC の酸化で注目すべき現象を数多く含むことから，本研究では SiC の熱酸化に先立って SiC 上のグラフェン成長についての解析を行った。

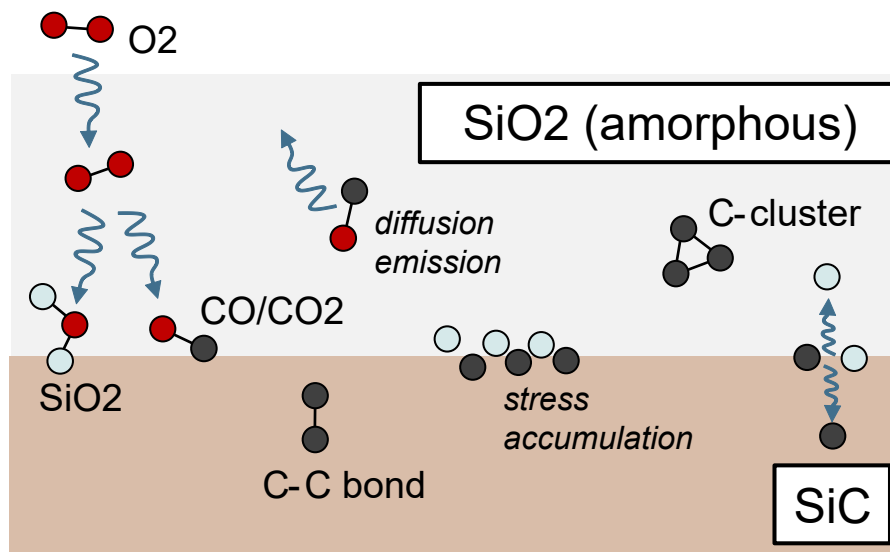


Fig.1.3: Atomistic model of SiC oxidation reflecting the experimental results.

1.1.2 分子動力学法の発展

半導体デバイスの進歩に伴い、コンピュータの性能もまた指数関数的な進歩を続けている。計算能力の進歩に従って数値シミュレーションも高度化を続けており、より複雑でスケールの大きな系を直接計算機上で扱えるようになってきている。

計算能力の飛躍的上昇は、様々な計算機実験に対して大きく 2 種類の方向への進歩を与えている。1 つは、計算対象のスケールをより巨大にする方向である。原子スケールシミュレーションにおいては、現在では古典分子動力学法により特定の条件では 100 億個から最大で数兆個までの原子を扱うことが可能となってきた。例えば MOSFET やフラッシュメモリといった半導体デバイスのプロセスルールは 10 nm 前後へと迫っており、分子動力学法で扱える系のサイズが実デバイスのサイズへと到達しつつある。このため、素過程のみを対象とせずとも、多数の反応や系全体の応力分布などの大きなスケールの現象を直接扱う計算が可能となっている。また時間方向に対しては実験系と開きはあるものの、ns オーダーでの計算が可能で、アモルファスの構造変化や酸化膜の成長といった原子スケールでは比較的緩慢に進む現象のモデリングが可能となっている。

もう 1 つは、物理現象の高精度なモデル化に計算能力を使う方向である。電荷移動型ポテンシャルはその一例である。古典分子動力学法では通常は電子密度を計算せず、原子の局所的な位置関係からエネルギーを算出する。一方、電荷移動型ポテンシャルでは原子ごとの電子の偏りとして電子密度に相当する量をモデルに組み込み、

第一原理計算と同様に計算ステップごとに電子密度についての緩和計算を行う。これにより、古典 MD 上で酸化反応などにおける原子の結合性の変化を扱うことが可能となる。より複雑な関数形の多体クラスターポテンシャルやカットオフ距離の延長なども計算量を大幅に増加させるため、計算能力の向上が欠かせない。

このように、モデルの大規模化と手法の精密化という両方向へと適用範囲が広がっていくに従い、近似のレベルが異なる複数の計算手法で扱える対象がオーバーラップするようになってきている。原子スケールシミュレーションにおいても、近年では第一原理計算により数百原子オーダーの動力学計算が行われるようになるなど、従来では古典分子動力学法でしか扱えなかった問題への第一原理計算の適用が可能となってきている。

このようなスケールの異なる手法間の密な関わりは、関数形やパラメータといったモデルの設定に新しいアプローチをもたらす。計算モデルの高精度化を行う上で問題となるのが、パラメータ数の増大である。古典分子動力学法では原子間ポテンシャルの関数形およびポテンシャルパラメータのフィッティングの問題となる。酸化などより複雑な現象を扱う上では関数形の複雑化は避けられない一方、それに伴って設定すべきパラメータ数は増大してしまう。パラメータも原子間ポテンシャル内部で互いに影響しあうため、個別に設定することはできない。そのためパラメータ数の増加に対して探索空間は指数関数的に増大してしまう。ロバスト性を持つ原子間ポテンシャル作成のためにはパラメータの探索空間に対して十分な量の教師データが不可欠である。特に、アモルファス構造や酸化に伴う構造変化など様々なダイナミクスを再現するためには、結晶構造に限らず様々な温度や配位数の構造に対して精度良く振る舞う原子間ポテンシャルを作成することが重要となる。

これに対し、上記のように第一原理計算などの高精度な手法も適用可能なスケールが向上したことによりパラメータフィッティングにおける教師データとしての利用が可能となっている。そこで、多数のパラメータに対して大規模な教師データに基づくフィッティングを行うことが考えられる。そのためには教師データの収集の方法、フィッティングに使う目的関数とその最適化手法などを含めたフィッティングの枠組みが必要となる。特に原子間ポテンシャルの作成においては、本来の安定構造とは離れた点にエネルギーの低い点などを持ってしまうと動力学計算が破綻してしまうため、幅広い位相空間でのロバスト性を持たせることが重要となる。そのため事前に注意深く教師データを選定するなどの手作業でポテンシャルフィッティングを行うことは現実的でなく、自動的に多数の教師データを収集する枠組みが重要となる。

このように計算能力の上昇により、高精度なモデルを作成するという目的に対し、大規模な教師データに基づくパラメータフィッティングという機械学習的な面からのアプローチの重要性が増加してきている。

1.2 目的

本研究では、Si 及び SiC の熱酸化プロセスを再現する電荷移動型原子間ポテンシャルを作成する。そのためのポテンシャル関数形およびロバストな原子間ポテンシャル作成のためのフィッティングの枠組みを提案する。得られた原子間ポテンシャルにより Si 及び SiC の熱酸化プロセスシミュレーションを行い、原子論的な解明を行う。

本研究は、大きく分類して 3 つの研究を含む。

1 つ目は、Si-O 系原子間ポテンシャルの開発と Si の熱酸化シミュレーションである。ここでは Si/SiO₂ 界面の応力蓄積と解放のプロセスに着目して現象解明を行う。

2 つ目は、Si-C 系原子間ポテンシャルの開発と SiC 上のグラフェン成長シミュレーションである。ここでは特に SiC 上の C クラスターの振る舞いに着目し、この C クラスターの構造を再現する原子間ポテンシャルの開発を行う。得られたポテンシャルをもとに、ファセット面およびテラス面を含む微傾斜 SiC 表面を対象として Si の熱脱離を行い、グラフェン成長のシミュレーションを行う。

3 つ目は、Si-C-O 系原子間ポテンシャルの開発と SiC の熱酸化シミュレーションである。ここでは NIMS(物質・材料研究機構)で行われている SiC の熱酸化の第一原理 MD の結果を取り込んだポテンシャル作成を行う。熱酸化のシミュレーションにより、SiC の酸化の面方位依存性や界面の C クラスターの構造、SiC/SiO₂ 酸化膜の Si/SiO₂ 酸化膜との異質性などについて解明を行う。

1.3 論文の構成

第 1 章では本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では本研究で使用する分子動力学法の関連手法および第一原理計算についての解説を行う。

第 3 章では Si 及び SiC の熱酸化を再現するための原子間ポテンシャルの関数形および本研究で行う原子間ポテンシャルの作成手法について説明する。

第 4 章では Si-O 系原子間ポテンシャルの開発と Si の熱酸化シミュレーションを行う。

第 5 章では Si-C 系原子間ポテンシャルの開発と SiC 上のグラフェン成長シミュレーションを行う。

第 6 章では Si-C-O 系原子間ポテンシャルの開発と SiC の熱酸化シミュレーションを行う。

第 7 章では全体の結論と今後の展望について述べる。

第 2 章

本研究で用いる計算手法

2.1 古典的分子動力学法

本章では，本論文で使用する分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法について説明する．分子動力学法とは，計算機上に原子・分子の配置された環境を仮想的に作り出し，動力学計算により系の時間発展を再現することで原子構造，種々の物性，反応過程等を求める計算手法である．

2.1.1 古典 MD と第一原理 MD

本来，原子の結合をつくるのは電子であるため，原子に働く力は電子状態より求められる．しかしながら，電子は原子核と比べて非常に軽いために時間スケールが大きく異なり，また粒子の波動性が顕著に出るため電子状態を求めるためには波動関数の空間分布について解く必要がある．これに対して古典分子動力学法では電子状態を何らかの古典的な力場に落とし込んだ関数を使うことで原子の振る舞いを再現する．この関数は原子間ポテンシャルや経験的力場などと呼ばれる．

一方，電子状態を直接求めることでエネルギーをはじめとした様々な物性値を求める手法も開発されている．これは第一原理 (ab initio)MD と呼ばれる．本論文では特に，密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) による電子状態計算のことを指して第一原理計算と呼ぶ．一般に古典 MD と比較して第一原理 MD の方がより正確であるとされているが，必要な計算量が極めて大きい．そのため適用は小さな系に留まっている．一方で古典 MD はスケール性が良く，比較的巨大な系にも適用可能である．第一原理計算の理論については 2.3 節で述べる．

第一原理 MD と古典 MD の適用可能なスケールについて，いくつかの検証が行われている [35, 36, 37]．結果を Table2.1 に示す．

なお、表中の古典 MD の分類は原子間ポテンシャルの種類によるものである。原子間ポテンシャルは古典 MD における原子の振る舞いを決定する重要な要素である。本論文では 2.2 節で解説する。これ以降の本論文では、特に断りなく分子動力学法 (MD) と呼ぶ場合、古典的分子動力学法のことを指す。

2.1.2 分子動力学法のアルゴリズム

運動方程式を計算機上で解くためには、初期条件と境界条件の設定に加え、微分方程式の離散化が必要になる。さらに、現実の系とモデルとのスケールの乖離を抑えるため、周期境界条件の設定や熱浴の追加など、MD に特有のモデルの導入も必要となる。より具体的な MD 計算のステップは以下のようになる。

1. 原子の初期状態を作成する。
2. 境界条件を設定する。
3. 原子間ポテンシャルに基づく原子間力を求める。
4. 温度や圧力の制御など、系のアンサンブルや拘束条件に応じて追加の計算を行う。
5. 離散化した運動方程式に基づき微小時間 Δt 後の原子の位置・速度を求める。
6. 必要な時間が経過するまで 3 から再計算する。

さらに、計算途中で各種物性値の計算、計算高速化のための近接原子ペアのテーブルの作成 (Book-keeping 法)、マルチプロセス並列化のための空間分割などの処理が必要に応じて行われる。

Table2.1: Scale comparison of the methods of MD. Calculated by parallel clusters (32-64 CPUs).

Mechanics	Method	Number of atoms	Time (ps)	Scalability
Quantum	Ab initio	10^3	10	$O(N) - O(N^3)$
Classic	Pair potentials (Lennard-Jones)	10^8	10000	$O(N)$
Classic	Pair functionals (EAM)	10^8	10000	$O(N)$
Classic	Cluster functionals (Tersoff)	10^7	10000	$O(N)$

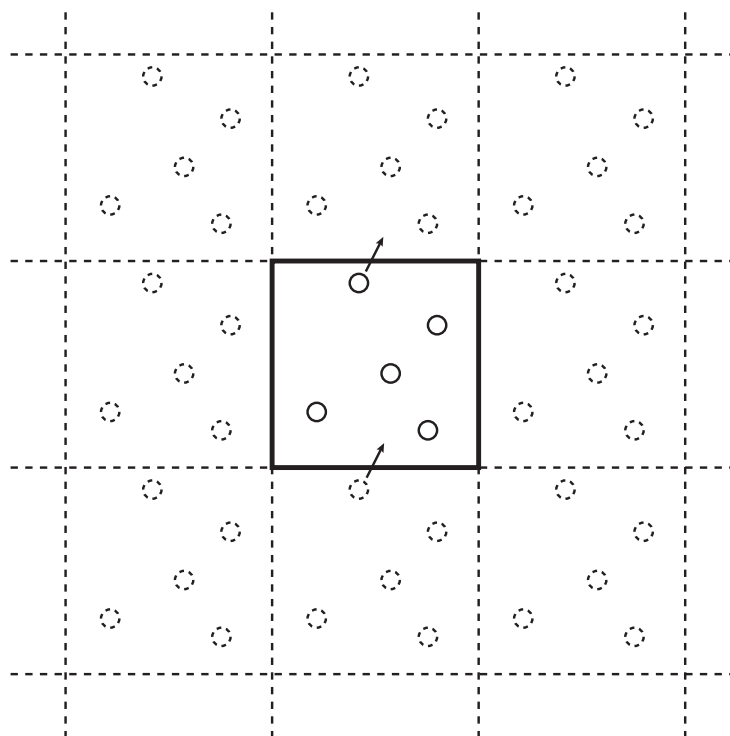


Fig.2.1: Periodic boundary condition in MD

2.1.3 境界条件

マクロスケールの現象を単純に原子でモデル化しようとするアボガドロ定数 ($6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$) のオーダーの自由度が必要となってしまうが、これは現在の計算機では到底扱うことができない。また、表面では一部のボンドがなくなることから表面応力や配置の再構成など特有の効果が出るため、真空中の小さな系では材料内部が再現できない。そこで、計算機で扱えるスケールの MD セルを用意し、周期境界条件とすることで MD セルが無限に続く系として近似することが多い。例として、バルクを扱う際には全方位について周期境界条件とすればよく、表面であれば表面に垂直な方向について自由境界条件、残り 2 方向について周期境界条件とすればよい。

周期境界条件のイメージを Fig.2.1 に示す。計算格子の周囲に仮想的な格子のコピーを用意し、境界をまたいだ原子を反対側に移す。

周期境界条件では境界も内部と同様の空間として扱われる。系の原子数やエネルギーを保存し、また境界で不連続な力などの特異な現象も起こさないため物理的矛盾が少ない。しかし、長距離に伝播する力などは周期境界条件による繰り返しの影響を受けることがあるため、力の及ぼす範囲より格子を小さくすると周期性が強くなり出

まい問題が起きることがある。また，現実の系では熱浴との熱のやり取りや外部との応力のやり取りなどは系の境界で行われるが，周期境界条件ではこのような外部とのやり取りが存在しないため，必要に応じて明示的に制御を行う必要がある。

2.1.4 運動方程式の数値積分法

ニュートンの運動方程式はそのままでは微分方程式で表されるので，数値的に解くためには離散化を行う必要がある。運動方程式の数値積分による解法は，非常に多くの手法が提案されている。

オイラー法

ニュートンの運動方程式は，

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = \mathbf{F}(t), \quad (2.1)$$

という形の時間についての2階の微分方程式であるので，一般の正規形の微分方程式，

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t), \quad (2.2)$$

に対しての数値積分法を適用することができる。

最も単純な手法は陽的オイラー法である。これは，各時点での微分値を使って，次の時間ステップまでを直線的に近似する手法である。

$$\mathbf{x}_{t+\Delta t} = \mathbf{x}_t + \Delta t \mathbf{f}(\mathbf{x}_t, t). \quad (2.3)$$

オイラー法による解は $O(\Delta t)$ の精度がある。簡単ではあるが計算誤差が大きく，実用では使われない。

陽的ルンゲ・クッタ法，ギア法

時間ステップの間をより高次の多項式で補間する方法がある。有名なものに，2次関数で補間するホイン法，4次関数で補間するルンゲ・クッタ法がある。

(陽的) ルンゲ・クッタ法では以下のように1ステップの間に4回の計算を行う。

$$\mathbf{k}_1 = \Delta t \mathbf{f}(\mathbf{x}_t, t), \quad (2.4)$$

$$\mathbf{k}_2 = \Delta t \mathbf{f}(\mathbf{x}_t + 0.5\mathbf{k}_1, t + 0.5\Delta t), \quad (2.5)$$

$$\mathbf{k}_3 = \Delta t \mathbf{f}(\mathbf{x}_t + 0.5\mathbf{k}_2, t + 0.5\Delta t), \quad (2.6)$$

$$\mathbf{k}_4 = \Delta t \mathbf{f}(\mathbf{x}_t + \mathbf{k}_3, t + \Delta t), \quad (2.7)$$

$$\mathbf{x}_{t+\Delta t} = \mathbf{x}_t + \frac{1}{6}(\mathbf{k}_1 + 2\mathbf{k}_2 + 2\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4). \quad (2.8)$$

ルンゲ・クッタ法は $O(\Delta t^4)$ の精度がある．精度が良いため，様々な分野で広く使われている．

さらに次数を上げた補間も存在するが，計算ステップが次数以上に必要となる上により不安定になるので，一般には4次までで十分であるとされる．ただし一般に分子動力学法においてルンゲ・クッタ法はあまり使われない．これは，1ステップの計算に4回も力の計算が必要であり，計算時間のほとんどが力の計算に使われるMDにおいて非常に効率が悪くなること，またシンプレクティック性を持たないため長時間の計算でエネルギーなどに誤差が積算することがあげられる．

ルンゲ・クッタ法のように1ステップの中間点を補間するのではなく，高階微分の値を個別に保持して多項式補間を行い，高階微分の値は1ステップごとに修正していく手法がある．これは予測子・修正子法と呼ばれ，有名なものにギアのアルゴリズムなどがある．ギアのアルゴリズムはルンゲ・クッタ法のように力の計算がボトルネックになることがなく，MDでも使われることがある．時間刻み幅の変更が容易であり精度の次数が高くできる利点がある反面，安定性が下がり力の急な変化などには弱い．また後述のシンプレクティック性も持たない．

シンプレクティック積分法

力学系の運動は，多くの対称性や保存量を持つ．時間反転対称性やエネルギーの保存はこの一例である．

時間を陽に含まないハミルトニアンで運動方程式が記述できる場合，時間発展に対して位相空間上の体積は保存する．これらの保存量に対しての幾何学的構造はシンプレクティック幾何と呼ばれ，また，その性質を保つ積分法はシンプレクティック性を持つと表現される．

時間に依存しないハミルトニアン $H(p, q)$ に対し，ハミルトンの運動方程式は，

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \quad (2.9)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad (2.10)$$

で表される．ここで，

$$z = (p, q), \quad (2.11)$$

$$J = \begin{pmatrix} O & -I \\ I & O \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

$$\nabla H = \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial p} \\ \frac{\partial H}{\partial q} \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

と置くことで，運動方程式の解は，

$$\frac{dz}{dt} = J\nabla H(z), \quad (2.14)$$

$$z(t) = \exp(tJ\nabla H)z(0), \quad (2.15)$$

と表記できる．

ハミルトニアンが $H(p, q) = T(p) + U(q)$ と分解できる場合，式 (2.15) は特に以下のように簡単に表記できる．

$$\exp(hJ\nabla H) = \exp\left(\frac{hT}{2}\right)\exp(hU)\exp\left(\frac{hT}{2}\right) + O(h^3), \quad (2.16)$$

$$\exp\left(\frac{hT}{2}\right) = 1 + \frac{hT}{2}, \quad (2.17)$$

$$\exp(hU) = 1 + hU. \quad (2.18)$$

これを各要素の位置と運動量の式で表記したものがベルレのアルゴリズムである．

$$p\left(t + \frac{h}{2}\right) = p(t) - \frac{h}{2} \frac{dU}{dr}, \quad (2.19)$$

$$r(t + h) = r(t) + h \frac{dT}{dp}, \quad (2.20)$$

$$p(t + h) = p\left(t + \frac{h}{2}\right) - \frac{h}{2} \frac{dU}{dr}. \quad (2.21)$$

ベルレのアルゴリズムと等価だが表記の違うアルゴリズムがいくつか知られている．蛙飛び (リープフロッグ) 法や速度ベルレ法などがそれである．速度ベルレ法の式を以下に示す．

$$r(t + h) = r(t) + hv(t) + \frac{h^2}{2} F(t), \quad (2.22)$$

$$v(t + h) = v(t) + \frac{h}{2} (F(t) + F(t + h)). \quad (2.23)$$

MD 計算においては運動方程式の積分に速度ベルレ法の式がよく用いられる．本研究で使用する MD 計算も全て速度ベルレ法である．1 ステップあたりの誤差は $O(\Delta t^4)$ 程度で，長時間の計算に対してエネルギーが変動しないことが知られている．また時間反転対称性があり，MD 計算結果から速度を逆にして再計算すると初期状態に戻る．ただし，どちらも数値計算上の有効桁数が有限であることに起因する誤差は存在する．

MD における標準的な時間ステップはおおよそ fs(10^{-15} 秒) のオーダーである．

2.1.5 状態量の制御とアンサンブル

初期状態・(周期)境界条件のもとで制御を行わずに運動方程式のシミュレーションをした場合，粒子の個数・計算格子・エネルギーが保存する．これは孤立系に対応する．しかし MD 計算を行う上では，温度や圧力などの制御を行いたいことがよくある．例えば結晶の成長を再現するには温度を一定にしたり変化させたりする必要があり，十分遅い化学反応を追うためには系の温度が一定に制御されていることが望ましい．なお，ここでの計算に使う温度や圧力の算出方法については 2.1.6 節で述べる．

記号の定義

本研究におけるアンサンブルに関わる物理量の記号を定義する．

N ：原子の数．

V ：系の体積．

P ：系の圧力．

E ：系のエネルギー．

T ：系の温度．

H ：系のエンタルピー．

アンサンブルはこれらの記号を組み合わせで表現される．例えば孤立系は NVE アンサンブルと表記される．圧力一定，温度一定のアンサンブルでは NPT アンサンブルとなる．

温度制御

反応が熱の拡散に対して十分にゆっくり起きる場合，系は温度制御された状態としてモデル化される．現実の系における温度制御は，目的とする系の外にある熱浴との熱のやりとりによって行われる．実際には熱浴は系に対してはるかに大きな自由度を持ち，熱平衡状態と近似でき，また現実どこかの実座標に存在して対象とする系との境界でエネルギーをやりとりしている．一方で MD では再現可能なスケールに制

約があり，このような熱浴は用意されないことが多い．そこで具体的な場所を持たない仮想的な熱浴を仮定し，これと系全体の粒子の相互作用を考えることで，平衡状態から外れた分布にならないように温度を制御する手法が提案されている．

最も単純な方法は毎ステップで温度が一定になるよう系の全粒子の速度を一定の比率でスケーリングする運動スケーリング法である．処理が簡単という利点があるがスケーリングの操作に物理的な意味付けはできず，温度一定の平衡状態であるカノニカル分布からも外れてしまう．また，時間反転対称性などの性質も失われる．

自由度を持つ変数として熱浴を明示的に系に導入する方法として Nose-Hoover 法がある．これはハミルトニアンに熱浴の項を追加することで表現され，カノニカル分布に従うことが知られていて，良く使われている．Nose-Hoover 法で拡張されたハミルトニアンは以下のように与えられる．

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, p_s, s) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{ms^2} + U(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln(s). \quad (2.24)$$

式 (2.24) 中の $\mathbf{p}, \mathbf{q}, t$ は仮想的な量で，現実の物理量 $\mathbf{p}', \mathbf{q}', t'$ と $p' = p/s, q' = q, t' = \int^t d\tau/s$ で対応付けられている．また， g は系の独立な運動量の自由度の数をとる．

Nose-Hoover 法においても現実の温度制御と異なる点は存在する．熱浴と粒子の結びつきの強さを適切にしないと温度が振動してしまうこと，系全体が熱浴と結びついているので系のある箇所の現象が熱浴を介して遠く離れた場所の振る舞いに影響してしまうことなどが挙げられる．例えばどこか 1 箇所でポテンシャルエネルギーを運動エネルギーに変換する何らかの反応が起きて局所的に温度が上がるがあっても，熱の拡散を待たずに温度が下げられてしまうといった問題が起きる．しかもこの場合には，反応と関わっていない場所も含めた系全体の温度が下がる方向に制御される．このため，目的とする温度に達した時点で制御を切り離し，NVE アンサンブルにしてから必要な解析を行うなどして温度制御の問題を回避することが有効となる．

圧力制御

実験系では等温等圧 (NPT) の環境下であることが多く，MD で再現する場合にも実験系に合わせて NPT アンサンブルが必要となることも多い．温度制御と同様に，系にピストンのような質量を持ち体積に関わる自由度を導入することで，系の圧力の制御が可能になる．

ハミルトニアンは，Nose-Hoover 法の系にさらにポテンシャルエネルギー項と運動エネルギー項を追加し，

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, p_s, s, p_V, V) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{mV^{2/3}s^2} + U(V^{1/3}\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln(s) + pV + \frac{p_V^2}{2W}, \quad (2.25)$$

と書くことができる。

2.1.6 種々の物性値の算出

MD を使った物性値の算出方法について述べる。

温度

温度は系のアンサンブル平均から求まる量であり，MD では系の多数の粒子の平均，時間平均を使って求める．系が平衡状態にあるとき，エネルギー等分配の法則より，

$$\left\langle \frac{1}{2} \frac{p_x^2}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \frac{p_y^2}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \frac{p_z^2}{m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (2.26)$$

ここから，系全体の粒子の運動エネルギーと温度について，

$$\frac{3}{2} N k_B \langle T \rangle = \left\langle \sum_i \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m} \right\rangle. \quad (2.27)$$

となる．手動で定めた系の初期状態は一般に平衡状態にないので，はじめにある程度の緩和計算を行っておく必要がある．例えば平衡状態の原子に速度を与えて MD を開始した瞬間は，運動エネルギーと位置エネルギーでエネルギーが等分配されていない．そのため，時間の経過にしたがって運動エネルギーから求めた温度は次第に低下していくような振る舞いが観察される．このように速度を人為的に変更した場合などは緩和計算が必要となる．

圧力

圧力も系のアンサンブル平均から求められる量である．MD で使われる圧力算出の式はビリアル方程式と呼ばれ，以下の形で与えられる．

$$\langle P \rangle = \frac{N k_B \langle T \rangle}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i,j>i} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \right\rangle. \quad (2.28)$$

凝集エネルギーと格子定数

凝集エネルギーや格子定数は、結晶の 0 K における平衡状態を用意することでただちに求めることができる。

結晶の平衡状態を求める方法はいくつかある。ひとつは系のエネルギーを格子長・原子の位置などの関数として表現し、その極小値の探索で平衡状態を求める方法である。極小値の探索には数値計算で使われる一般的な多変数最適化手法が使えるが、例えば CG 法 (Conjugate Gradient Method, 共役勾配法) などを使って高速に求めることができる。もうひとつは NPT アンサンブルなどで系の熱を徐々に奪っていき、最後に落ち着いた構造を平衡状態とするものである。この方法では実際に動力学計算を行う必要がある。物理的な意味としては焼きなましそのものであるが、焼きなまし法 (Simulated Annealing) の一種と考えることができ、局所最適解に比較的陥りにくいという利点がある。どちらにしても、収束計算の開始点 (初期状態) を平衡状態から極端に遠くしてしまうと、望みの状態に収束しない可能性がある。

なお、現実では原子の振動 (フォノン) の量子効果により、0 K の場合でも振動のエネルギーが完全に 0 にはならない。この効果を含めた場合、凝集エネルギーは高い側へ、格子定数は大きい側へわずかに補正される。フォノンの量子効果は古典的近似が成立しなくなる低温域において顕著に現れ、比熱や線膨張係数などと深い関わりがある。なお、これらの物性も高温域では古典的近似と一致するようになる。

平衡状態の作成は凝集エネルギー等を求めるためだけでなく、弾性定数など安定点における他の様々な物性値を求める際の出発点ともなる。

弾性定数

弾性定数は MD ポテンシャルから解析的に求めることもできるが、結晶の形状を微小変形させた際の応力-ひずみの関係式から計算することもできる。

例えば系が一辺 L_0 のセルとしたとき、形状マトリクスを以下のように変更する。

$$h = \begin{pmatrix} L_0 + \Delta L & 0 & 0 \\ 0 & L_0 & 0 \\ 0 & 0 & L_0 \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

このとき、ひずみは x 方向のみ存在し、 $\epsilon_x = \Delta l / L_0$ となる。弾性定数について、

$$C_{11} = \frac{\sigma_x}{\epsilon_x} \quad (2.30)$$

$$C_{12} = \frac{\sigma_y}{\epsilon_x}, \quad (2.31)$$

となる．C44 についてもせん断変形により同様に求められる．体積弾性率も同様にセルを等方的に変形させることで求めることができる．

融点

MD のスケールでは結晶の温度を上昇させても過熱状態になり融解はなかなか起きず，逆に液体を冷却させても核生成が起きにくく結晶になりにくい．このため，直接温度を変化させて融点を求めることは難しい．

そこで MD で融点を求める際には，固相と液相の界面を持つモデルを作成し，界面の移動により求める手法がよく使われる．本研究でもこの方法で融点を求めている．具体的な手順はまず結晶構造を用意し，そのうち半分のエリアを固定し残り半分の面積を極めて高温にして一旦液体とする．その後温度を下げ，系全体がおおよそ融点近くとなるように温度を制御して MD を行う．系の温度が融点より高ければ界面は固体側へ進み，逆に融点より低ければ液体側へ進む．系を NPH アンサンブルとしておけば，固体か液体が完全になくなくなることがなければ系の温度が融点近傍を振動するようになる．

2.2 化学結合と原子間ポテンシャル

MD において原子の動きは質量と力から決定されるため，原子の運動のほぼ全てを決めるのが原子間ポテンシャルである．

原子間ポテンシャルはいくつかの関数形が提案されている．本来は原子の動きは量子的な効果を強く持つ電子の振る舞いに支配されているが，原子間ポテンシャルでは電子状態を直接解くことなく，主に原子の位置関係から原子に働く力をモデル化している．そのため全ての現象をカバーする万能ポテンシャルというものは提案されていない．原子の種類，相，結晶構造や分子構造など，観察したい現象に適したポテンシャルを使うことが必要となる．

原子間ポテンシャルの関数形には様々なものが提案されている．分類の方法として，以下のようなものがある [38]．

- Pair Potential
- Cluster Potential
- Pair Functional
- Cluster Functional

最も単純な形式である Pair Potential は，2 体間の距離のみに依存する関数でエネルギーを表現する．これに対し，クラスター展開のより高次の項までを含ませるため，

3 体以上の原子の位置関係を引数とする関数を追加したものが **Cluster Potential** である。これにより角度依存性などが扱えるようになる。**Stillinger-Weber** ポテンシャル [39] などがこれにあたる。

一方 **Pair Functional** では周囲の原子すべての影響により決まる量 (**EAM** ポテンシャルにおける電子密度など) に依存する関数が追加される。これは、後に解説する配位数に応じて結合の強さが非線形に変化する効果などを表現する際に有効なモデルとなる。**Cluster Functional** は **Cluster Potential** と **Pair Functional** の双方の要素を持っており、4 種類の中では最も複雑な形式である。本研究で共有結合の表現に使われる **Tersoff** ポテンシャルは **Cluster Functional** に分類される。本節では **EAM** ポテンシャルとの対応関係などを含めて説明する。

2.2.1 化学結合

原子を結びつけている力のことを化学結合と呼ぶ。原子間ポテンシャルの関数形やパラメータは化学結合の種類と深く結びついている。化学結合は電子を介して行われるが、原子の種類や環境によって結合の性質は大きく違いがあり、その性質ごとに分類されている。主要な化学結合の種類として、共有結合、金属結合、イオン結合、ファンデルワールス結合がある。

共有結合は、複数の原子間で電子対を共有する結合である。それぞれの電子が十分に離れた状態で独立な軌道を持つよりも、原子が近づいたときの結合性軌道に双方の電子が入るほうがより安定であるとして説明される。共有結合にはさらに σ 結合、 π 結合などの分類があり、 sp , sp^2 , sp^3 混成軌道などで表現されるようにしばしば局在化した、角度依存性を持った結合となる。共有結合は分子や共有結合結晶をつくる強い結合である。 O_2 , H_2 などの分子や Si , SiC などの結晶は共有結合の例である。

金属結合も共有結合と同様に複数の原子が電子を共有する結合であるが、電子の軌道は局在化しておらず、結晶全体に広がり、自由に動きまわる自由電子として存在する。多数の自由電子がつくる軌道はバンド構造として表現される密なエネルギー準位となっており、金属特有の導電性や高熱伝導性などの源となっている。結晶構造も **FCC** や **HCP** などの高密度で等方性の比較的高い構造となることが多い。大まかな傾向として、電気陰性度の小さい原子間では自由電子を出して金属結合となり、電気陰性度の大きい原子間では電子が局在化して共有結合となりやすい。

イオン結合は電気陰性度の異なる原子間でつくられる結合で、電子が片方の原子に局在化したときに、原子間に働くクーロン力により結びつく化学結合である。イオン結合は等方的な結合である。クーロン力は距離の 2 乗、クーロンポテンシャルは距離の 1 乗に反比例するため、非常に遠方の原子と相互作用をもつ長距離力となって

いる。

閉殻原子など，共有結合やイオン結合を持たない原子間での双極子同士による結合力をファンデルワールス力という．一般に，共有結合やイオン結合などに比べると非常に弱い．貴ガス原子同士の結合や CO_2 同士の結合，グラファイトの層間の結合などがファンデルワールス力の例である．

これらの特殊な場合や複合的なものとして，水素結合や配位結合などがある．また，結合はどれか 1 種類に明確に分類されるものではなく，複数の結合の混合したものとなりえる．例えば Si 結晶は共有結合であるが，Si の酸化物である SiO_2 は Si と O で電荷に偏りが生じており，イオン結合的な性質を持つようになっている．SiC も共有結合性の結晶ではあるものの，電気陰性度の違いから電荷に偏りがあり，イオン結合の性質を持つ．また第一近接がそれぞれ相手の原子となるように並んでいる．

2.2.2 Pair Potential

Pair Potential の関数形は， i, j 原子間の距離を r_{ij} として，

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U(r_{ij}), \quad (2.32)$$

と表せる．このポテンシャルは 2 体間の距離にのみ依存する関数である．

ファンデルワールス力を良く再現するといわれるものに，Lennard-Jones ポテンシャルがある [40]．指数を 12 および 6 とした以下の形がよく使われる．

$$U(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right). \quad (2.33)$$

原子間が近いときには 12 次の項による反発力，遠いときは 6 次の項による吸引力が支配的となり，十分に離れているときは力を及ぼさなくなる．金属結合の場合には，関数形状を変更した Morse ポテンシャル，Johnson ポテンシャルなどが考案されている．関数の概形は Lennard-Jones ポテンシャルと似ているが，深さや幅など細部が異なるため結晶の安定構造がそれぞれ FCC，BCC となるようになっている．

2 体間ポテンシャルは扱いが容易であるものの，欠陥や結晶表面における電子状態の変化や混成軌道で表現されるような角度依存性が表現できないという問題がある．

2.2.3 Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャル

Daw と Baskes により開発された Embedded Atom Method (EAM, 埋め込み原子法) ポテンシャル [41] は，金属結合でよく使われる多体ポテンシャルの 1 つである．

EAM ポテンシャルでは, Pair Potential で表現された 2 体間の項とは別に, 背景の電子密度による金属結合を表現する項が追加されている.

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \phi(r_{ij}) - \sum_i F(\rho_i), \\ \rho_i &= \sum_{j \neq i} f(r_{ij}). \end{aligned} \quad (2.34)$$

ここで, F が結合を表現する多体項である. 二体項 ϕ は陽イオン同士に働く力を表現しているので斥力項ともいわれる. ただし, 式変形により多体間項の引力の一部をこの項でも再現できるので, 引力をもつ場合もある.

また, ρ_i は原子 i における背景電子密度を表現する値で, 周辺の原子それぞれの距離から決定される電子密度の和として表現される. この項が Pair Potential では表現できなかった配位数によるエネルギーの変化などを担っている.

EAM ポテンシャルでは V, F, f の 3 種類の関数を定義する必要がある. Finnis Sinclair ポテンシャル [42][43], MEAM ポテンシャル [44], Mishin ポテンシャル [45][46][47][48] など, 様々な EAM 型のポテンシャルが提案されている.

なお, 原子間での結合力はある近似のもとで配位数 σ に対して $\sigma^{-1/2}$ に比例することが導かれる [49]. このとき, ある原子がもつ結合のエネルギーは周囲に σ 個の原子があるため, $\sigma^{1/2}$ に比例することになる. Finnis Sinclair ポテンシャルなどでは実際に A をパラメータとして $F(\rho) = -A \sqrt{\rho}$ の形をとっている.

2.2.4 Tersoff ポテンシャル

Tersoff により提案されたボンドオーダー型のポテンシャル [50, 51, 52, 53] は, 角度依存性をもつ多体ポテンシャルで, C や Si など共有結合性結晶の表現によく使われてきた [54, 55, 56].

全体の関数形はおおよそ Pair Potential と同様の形をしている.

$$E(r) = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \left\{ f_c(r_{ij}) \left(A \exp(-\lambda_1 r_{ij}) + B b_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \right) \right\} \quad (2.35)$$

ここで, b_{ij} がボンドオーダーと呼ばれる多体の効果を持つ値で, 周囲の原子に応じた結合力の変化を表現している. $f_c(r)$ はカットオフ関数である.

b_{ij} の定義は以下のようになる.

$$\begin{aligned} b_{ij} &= \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n\right)^{-1/2n} \\ \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp \left\{ \lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3 \right\} \\ g(\theta_{ijk}) &= 1 + c^2/d^2 - c^2 / \left\{ d^2 + (h - \cos \theta_{ijk}) \right\} \end{aligned} \quad (2.36)$$

ここで, $\cos \theta_{ijk}$ は原子 $j-i-k$ のなす角度, $\beta, n, \lambda, c, d, h$ はパラメータである. 式の中に k で表されるように, ボンドオーダー b_{ij} は多体の効果を持つ値である. 配位数が多くなると, 結合に使われる価電子の数が減るため, 結合は弱められる傾向にある. この効果を表現したものがボンドオーダーである. 2 体ポテンシャルのようにボンドごとのエネルギーが一定であるとする, FCC などの最密充填構造が最も配位数が多くなる (配位数 12) ため, 第一近接原子のみを考慮した場合は FCC がエネルギー最小の構造となる. 一方ボンドオーダーポテンシャルでは, ボンドあたりのエネルギーは配位数の増加に応じて低下するため, より疎な構造であるダイヤモンド構造やグラファイト構造などがより安定であるといった構造間のエネルギーの表現が可能となっている.

b_{ij} の定義には様々な派生がある. 本研究では, 以下の形状で定義される b_{ij} の関数形を使用した [57].

$$\begin{aligned} b_{ij} &= \left(1 + \zeta_{ij}^n\right)^{-1/2\delta}, \\ \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp \left[\lambda_3 \left\{ (r_{ij} - R_{ij}) - (r_{ik} - R_{ik}) \right\} \right], \\ g(\theta_{ijk}) &= c + d(h - \cos \theta_{ijk}). \end{aligned} \quad (2.37)$$

ここで, $n, \delta, \lambda_3, R_{ij}, R_{ik}, c, d, h$ はパラメータである. R_{ij}, R_{ik} は平衡距離に対応した量である.

Tersoff ポテンシャルは EAM ポテンシャルと深い関係を持っている [58]. EAM ポテンシャルの結合項について, 2.2.3 節にあるように $F(\rho) = A\rho^{1/2}$ とし, また背景電子密度については指数関数 $f = \exp(-ar_{ij})$ で表されれるとする. このとき $F(\rho)$ について, 近接原子のペアごとに分解して記述すると,

$$\begin{aligned}
F(\rho) &= A \left\{ \sum_{j \neq i} \exp(-ar_{ij}) \right\}^{1/2} \\
&= A \left\{ \sum_{j \neq i} \exp(-ar_{ij}) \right\} \left\{ \sum_{k \neq i} \exp(-ar_{ik}) \right\}^{-1/2} \\
&= A \sum_{j \neq i} \left[\exp(-ar_{ij}) \left\{ \sum_{k \neq i} \exp(-ar_{ik}) \right\}^{-1/2} \right] \\
&= A \sum_{j \neq i} \left[\exp(-ar_{ij}) \left\{ \exp(-ar_{ij}) + \sum_{k \neq i, j} \exp(-ar_{ik}) \right\}^{-1/2} \right] \\
&= \sum_{j \neq i} A \exp(-ar_{ij}/2) \left\{ 1 + \sum_{k \neq i, j} \exp(a(r_{ij} - r_{ik})) \right\}^{-1/2},
\end{aligned} \tag{2.38}$$

と式変形できる。

一方で Tersoff ポテンシャルについても、式 (2.37) について、カットオフ関数 f_c を無視し、角度依存項 $g(\theta_{ijk})$ を 1 に固定すると、共有結合項 V^{Cov} は、

$$V_{ij}^{Cov} = \sum_{j \neq i} \frac{1}{2} B \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \left\{ 1 + \sum_{k \neq i, j} \exp(\lambda_3 ((r_{ij} - R_{ij}) - (r_{ik} - R_{ik})))^n \right\}^{-1/2\delta}, \tag{2.39}$$

と表せる。これは式 (2.38) と同じ形となる。

なお、実際に MD 計算を行う際には力が必要なので、ポテンシャルの微分の形が必要となる。Tersoff ポテンシャルの力の計算では ζ を微分する必要があるため、非常に煩雑であることが知られている。

2.2.5 イオン結合と原子間ポテンシャル

クーロン力を起源とするイオン結合は等方的な力として働くため、原子間ポテンシャルでは Pair Potential として表現される。

イオン結合の特徴として、力の働く距離が非常に長くなるという点があり、このことが計算を困難にしている。共有結合や金属結合の強さは、距離に対しては指数関数で近似される急激な減少で表現される。また、Lennard-Jones ポテンシャルなどで表現されるファンデルワールス結合の強さも、距離に対して-6 乗や-4 乗などの曲線で表現される。これに対し、イオン結合はクーロン力に由来するため、エネルギーは距離に対して-1 乗の関係となる。

バルク構造を周期境界条件の MD セルに置いた場合、無限遠まで原子が敷き詰められているモデルとなる。エネルギーが距離に対して指数関数などで表現されるように急激に減少する場合は、特定の原子がもつ結合エネルギーは考慮する原子を遠方まで広げるに従ってある値に急速に収束していく。そのため、ある距離以上の相互作用について計算を打ち切るカットオフをかけても精度よく求めることができる。これに対し、エネルギーが距離に対して-1 乗の関係を持つ場合、無限遠まで原子を考慮してもエネルギーが収束しなくなる。つまり、適当な距離でカットオフをかけることがより大きな問題となる。

MD 上でクーロン相互作用を無限遠まで扱う方法として、Ewald 法が有名である [59]。これは相互作用を近距離側と遠距離側に分離し、近距離側は実空間のままで、遠距離側はフーリエ変換することで精度よく求める方法である。

Ewald 法の計算を以下に示す。まず、周期境界の格子では、ある特定の原子はすべての格子点に無限に存在することになる。格子点 l にいる原子が位置 r に及ぼす静電ポテンシャル U を考える。係数を省略すると、

$$U(r) = \sum_l \frac{1}{|r-l|}, \quad (2.40)$$

Ewald 法では、相補誤差関数を使って近距離側と遠距離側に分離する。さらに、遠距離側 (右辺第 2 項) は誤差関数の変数変換を行い、総和と積分の順序を入れ替える。

$$\begin{aligned} U(r) &= \sum_l \frac{\text{erfc}(G|r-l|)}{|r-l|} + \sum_l \frac{\text{erf}(G|r-l|)}{|r-l|} \\ &= \sum_l \frac{\text{erfc}(G|r-l|)}{|r-l|} + \sum_l \frac{1}{|r-l|} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{G|r-l|} \exp(-t^2) dt \\ &= \sum_l \frac{\text{erfc}(G|r-l|)}{|r-l|} + \sum_l \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^G \exp(-|r-l|^2 s^2) ds \\ &= \sum_l \frac{\text{erfc}(G|r-l|)}{|r-l|} + \int_0^G \sum_l \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-|r-l|^2 s^2) ds, \end{aligned} \quad (2.41)$$

右辺第 2 項をフーリエ級数に置き換える。

$$U(r) = \sum_l \frac{\text{erfc}(G|r-l|)}{|r-l|} + \int_0^G \sum_g \frac{2\pi}{Vs^3} \exp\left(-\frac{|g|^2}{4s^2}\right) \exp(igr) ds, \quad (2.42)$$

ここで、 V は系の体積である。ふたたび総和と積分の順序を入れ替え、積分を行う。

$$\begin{aligned} U(r) &= \sum_l \frac{\text{erfc}(G|r-l|)}{|r-l|} + \sum_g \int_0^G \frac{2\pi}{Vs^3} \exp\left(-\frac{|g|^2}{4s^2}\right) \exp(igr) ds \\ &= \sum_l \frac{\text{erfc}(G|r-l|)}{|r-l|} + \sum_g \frac{4\pi}{V|g|^2} \exp\left(-\frac{|g|^2}{4G^2}\right) \exp(igr) \end{aligned} \quad (2.43)$$

誤差関数の範囲 G を通して, r^{-1} の形の関数のうち, $r = 0$ 付近の距離が近くて急峻な部分だけを右辺第 1 項に含めており, 逆に距離が遠いならかな部分だけを右辺第 2 項に含めている. これにより, 右辺第 1 項は相補誤差関数のために距離 l について素早く収束し, 右辺第 2 項は $\exp(-|g|^2)$ の形のために波数 g について素早く収束する形となっている.

Ewald 法は広く使われているが, 波数空間を扱う関係で全原子が相互作用を持つ形になり, 後述する電荷移動型ポテンシャルにおけるマトリクス J は密行列となる. また, 相互作用を局所的な空間では決定できないため, 実装上也特殊な取り扱いが必要となる.

一方で, Wolf により提案された手法 [60] では, クーロン相互作用を短距離化して, 実空間で直接求めている. この手法でも同様に, 静電ポテンシャルを近距離と遠距離に分割する.

$$U(r) = \sum_l \frac{\operatorname{erfc}(G|r-l|)}{|r-l|} + \sum_l \frac{\operatorname{erf}(G|r-l|)}{|r-l|}, \quad (2.44)$$

しかし, 遠距離側をフーリエ変換して全原子間の相互作用とはせず, 全体の電荷が中性であることなどの仮定をもとに自己エネルギーのような扱いを行う. より詳細な解説は 3.1.2 節で行う. この手法は電荷を MD セルの形状によらず等方的に扱うことを可能としている. また, カットオフ距離を十分伸ばしたところでは Ewald 法と一致することが知られている.

2.2.6 古典 MD における電荷の取り扱い

QEq 法

古典 MD においてイオン結合など電荷の効果を表現するためには, 電荷の偏りをモデル化する必要がある. 電荷の偏りは本来は電子密度分布によって表現される量であるが, 古典 MD では電子密度を直接扱わないため, 電荷分布は各原子に割り当てられたスカラー量として表現される.

電荷の扱いにはさらに, 各原子で電荷の値をあらかじめ定めておく固定電荷法と, MD 中に電荷の値を動的に変化させる電荷移動法の 2 種類に大きく分けられる. 固定電荷法の場合, イオン結合の強さは原子の種類と距離のみによって決まるため, 原子間ポテンシャルに 2 体項を追加することで記述される. これは対象が結晶である場合など, 原子の酸化数が一定であることがわかっている系では妥当な近似となる. しかし, 酸化界面を持つ系など, 同種の原子でも場所によって酸化数が異なる場合は MD 上で等価な原子としては表現できない. 例えば SiO_2 中の Si の酸化数は IV であるが, バルク Si 中の Si 原子が正の電荷を持ってしまうと, Si 原子間に反発力が際限

なく蓄積してしまうため、構造が保てない。このため SiO_2 中の Si 原子と Si 中の Si 原子は別種の原子として扱う必要がある。さらに、酸化の MD を行う場合など MD 中に電荷の偏りが変化する場合には同一の原子でさえ結合性が変化していくため、もはや固定電荷のモデルは有効ではなくなってしまう。このような場合には電荷の値を動的に変化させる電荷移動法の適用が有効となる。電荷移動法の欠点としては、後述するように原子の運動より本質的に時間スケールの小さい現象を扱うため何らかの緩和計算 (しばしば陰解法により求められる) が必要となり計算コストが増大すること、適切なモデル化を行わないと電荷が発散するなどの状態を招き系が不安定となりやすいことなどがあげられる。

電荷移動法では、電荷分布は原子の配置から決定される。電荷分布を解く手法としては、Rappe による QEq 法が有名である [61]。全体の方針は以下になる。まず、電子の質量はイオン (原子) と比べると非常に小さく時間スケールが異なるので、電荷分布の変化と原子の移動を分離して考える。つまり MD の時間スケールでは電荷分布は原子の移動に即座に応答するものとして扱う。そして、電荷分布は各 MD ステップで十分に緩和していると考え、電荷について緩和計算を行い、エネルギーの最小値を求めるというものである。この考え方は量子力学におけるボルン・オッペンハイマー近似に相当する。

具体的には以下になる。系全体のエネルギー E は原子の位置 $\mathbf{r}_i$ と電荷 q の関数として表現される。イオン結合の場合、 E は自己エネルギー項 U^{Self} とイオン結合項 U^{Ion} により以下のように表せる。

$$E = \sum_i U_i^{Self} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij}^{Ion}. \quad (2.45)$$

QEq 法では、この自己エネルギー項 U_i^{Self} を電荷 q の 2 次関数として表現する。

$$U_i^{Self}(q_i) = \chi_i q_i + \frac{1}{2} J_{ii} q_i^2, \quad (2.46)$$

χ, J はそれぞれ電気陰性度とクーロン反発力に相当するパラメータとなる。また、イオン結合項 U_{ij}^{Self} は q_i と q_j に比例するため、 q についての 2 次形式となる。このため、系全体のエネルギーが q についての 2 次形式として表現される。

$$E = \frac{1}{2} \mathbf{q}^T J \mathbf{q} + \chi^T \mathbf{q}, \quad (2.47)$$

これを q の総和が 0 という拘束条件のもとで q について最小化する。1 を要素が全て 1 のベクトルとして、ラグランジュの未定乗数法により以下のように F を定める。

$$F = E + \lambda \mathbf{1}^T \mathbf{q}. \quad (2.48)$$

q について微分すると,

$$\begin{aligned}\frac{\partial F}{\partial \mathbf{q}} &= J\mathbf{q} + \chi + \lambda \mathbf{1} = \mathbf{0}, \\ \frac{\partial F}{\partial \lambda} &= \mathbf{1}^T \mathbf{q} = 0,\end{aligned}\tag{2.49}$$

となり, $\mathbf{q}$ と λ についての 1 次方程式となる. この解としてエネルギーを最小化した電荷 q を求めることができる.

なお, これはエネルギーが電荷の 2 次形式として表現されている場合に有効な手法である. 一般に, エネルギーが電荷に対してより複雑な関数となっている場合には解を直接求めることはできない. その場合は CG 法 (共役勾配法) などの反復法によりエネルギーの極小点を求める方法や, あるいは電荷についてエネルギーを最小化することをあきらめ, 電荷を動力学的に解き, 低温熱浴に浸した NVT アンサンブルとするなどの動的な緩和を行う方法などが提案されている [62]. このようなエネルギーの最小化を行わない手法の問題点として, 電荷 q が系の従属変数ではなくなり, また q に非保存力が働くため, 系のエネルギーが保存しなくなるという点がある.

なお, エネルギーが電荷の 2 次形式として表現されている場合でも CG 法は有効な計算方法である. 許容範囲内の精度を満たすように CG 法の反復を途中で打ち切ること, 計算を高速化することが可能である.

電荷移動型ポテンシャルにおける力の算出

$\mathbf{r}$ と $\mathbf{q}$ をパラメータとして持つ電荷移動型ポテンシャルにおいて原子に働く力を求める場合, $\mathbf{q}$ により系のエネルギーが変化するため, 一般には $\mathbf{r}$ と $\mathbf{q}$ の関係を求める必要がある. しかし, 電荷 $\mathbf{q}$ がエネルギーについて最小化されている場合は, このような複雑な関係を解く必要はなく, 電荷は固定されていると考えて力を求めればよい. これは以下のように説明される. 系全体のエネルギー E を $\mathbf{r}$ と $\mathbf{q}$ の関数として表現すると, E の微分について,

$$dE(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{r} + \frac{\partial E}{\partial \mathbf{q}} d\mathbf{q},\tag{2.50}$$

となる. 電荷移動型ポテンシャルの場合, 実際には $\mathbf{q}$ は自由変数ではなく $\mathbf{r}$ の関数で表される従属変数となっており, 必要なのは E の $\mathbf{r}$ 依存性なので,

$$\frac{dE}{d\mathbf{r}} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial E}{\partial \mathbf{q}} \frac{d\mathbf{q}}{d\mathbf{r}},\tag{2.51}$$

となる. ここで, 電荷がエネルギーについて最小化されていることにより,

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{q}} = \mathbf{0},\tag{2.52}$$

となるため、式 (2.51) の右辺第 2 項は $\mathbf{0}$ となる。結局、求める力は固定電荷法による力と等価となる。このことは、量子力学においては原子核に働く力が電子および他の原子核から受ける静電力として扱えるとするヘルマン・ファインマンの定理としてより詳細な形で示されている。

これらの議論は、電荷がエネルギーに対して最小化されているときに限り有効である。原子の位置の更新に対して電荷のエネルギー最小化を数ステップごとに行うなど十分にエネルギーの最小化が行われていない場合や、電荷を自由変数として扱う場合には、一般にエネルギーは保存しない。例えば電荷に仮想的な摩擦力を与えて緩和を行う方法では、系のエネルギーは摩擦力として減少し続けるため温度の低下が観測される。

2.3 密度汎関数理論と電子状態計算

密度汎関数理論とは、シュレディンガー波動方程式を出発点とし、いくつかの近似をおきながら実際に電子の波動関数を計算により解く手法である。これにより、原子に働く力を正確に求めることが可能となる。さらに、バンド構造など、電子状態から導かれる様々な物性を求めることにも使われる。実際には直接的に波動方程式を解くことは不可能であるため、物理的な近似に加え、平面波基底による解法、カットオフ波数など精度とトレードオフになる様々な計算上の近似、義ポテンシャルによる効率的な解法など、様々な技術が含まれており、使用する上でも様々なパラメータの設定が必要となる。ここでは、本研究で扱う密度汎関数理論の枠組みについて説明する。

2.3.1 Kohn-Sham 方程式

N 個の原子および電荷 Z_n をもつ K 個の原子核からなる系のハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_n^K \frac{1}{2} \nabla_n^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\
 & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n^K \sum_i^N \frac{Z_n e^2}{|r_i - R_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{n,n' \neq n}^K \frac{Z_n Z_{n'} e^2}{|R_n - R_{n'}|},
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

となる。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率を、 e は電荷を表す。また添字 i, j は電子を、添字 n は原子核を、 r_i は電子 i の位置を、 R_n は原子核 n の位置を表す。右辺はそれぞれ、電子の運動エネルギー、原子核の運動エネルギー、電子と電子のポテンシャルエネルギー、電子と原子核のポテンシャルエネルギー、原子核と原子核のポテンシャルエネルギーに対応している。このままでは非常に多くの自由度をもつため、このハミルトニアンに対応したシュレディンガー方程式を解くことは実質的に不可能である。

まず，電子の運動と原子核の運動を切り離すことを考える．原子核は電子と比べるにははるかに重いため，電子は原子核の運動に即座に応答すると考えることができる．逆に，電子の運動を考える上では原子核は静止していると考えることができる．そこで，原子核を外部の静電場として置き換える．これはボルン・オッペンハイマー近似として知られている．古典 MD においては 2.2.6 節で議論したように，電荷移動型ポテンシャルにおいて電荷分布を各ステップで緩和計算をしていたことと対応している．

ボルン・オッペンハイマー近似により原子核を固定すると，ハミルトニアンは以下のようになる．

$$H = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(r_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.54)$$

ただし， V_{ext} を原子核から受ける電場 (外部ポテンシャル) とした．原子核は十分重いので，古典的な粒子として扱っている．

この形でも電子が複数存在する状況では波動関数の自由度が多く存在するため，取りうる状態が爆発的に増えてしまう．そのため，現実的に波動方程式を解くことはできない．そこでまず系の電子密度が与えられていると仮定し，そのときのエネルギーについて考える．その次にエネルギーと電子密度の関係について考えることにする．電子密度が $n(r)$ で与えられているとすると，エネルギー汎関数は，

$$E[n(r)] = T[n(r)] + \int d^3r n(r) V_{\text{ext}}(r) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' n(r') \frac{1}{|r - r'|} n(r) + E_{\text{xc}}[n(r)], \quad (2.55)$$

ここで，汎関数はかぎ括弧 $[]$ で表している．右辺の項はそれぞれ電子が相互作用していないと過程したときの運動エネルギー，電子と外部ポテンシャルとの相互作用，電子間相互作用，交換相関エネルギーである．交換相関エネルギーとは前3項に含まれないすべての相互作用を含んだ項である．これには平行スピンを持つ電子が互いに退けあう効果 (ハートリー・フォック法における交換項) や電子のクーロン力による動的な相関効果などを含んでいる． λ を密度の積分が N になるというラグランジュの未定定数として，式 (2.55) を電子密度に関して変分すると，

$$\frac{\delta T[n(r)]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(r)} + \int d^3r' n(r') \frac{1}{|r - r'|} + V_{\text{ext}}(r) = \lambda n(r) \quad (2.56)$$

となる．この系の基底状態は，以下のようなシュレディンガー方程式を満たすスレーター行列式で表せる．

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}} + \int d^3r' n(r') \frac{1}{|r - r'|} \right) \psi_k(r) = \epsilon_k \psi_k \quad (2.57)$$

ただし, $V_{xc} = \delta E_{xc} / \delta n(r)$ とした. これが Kohn-Sham 方程式である. ここから, 電子密度 $n(r)$ は,

$$n(r) = \sum_k^N |\psi_k(r)|^2 \quad (2.58)$$

と求められる. ただし ψ_k は規格化されているとする.

このように, 電子密度 $n(r)$ は Kohn-Sham 方程式を解くことで得られる. しかし一方で Kohn-Sham 方程式もまた電子密度 $n(r)$ を含んでいるため, 電子密度 $n(r)$ を直接的に解くことはできない. そこでまず初期の電子密度 $n(r)$ を用意し, それをもとに Kohn-Sham 方程式を解き, 次の $n(r)$ を求め, というように交互に解く必要がある. 十分に収束した状態では, 互いに矛盾のない (セルフコンシステントな) 電子密度と波動関数が得られることになる. このようにして, 1 電子の波動方程式を解くことで系の電子状態を求めることが可能となる.

なお, ここまでの議論では交換相関ポテンシャル V_{xc} が得られていない. 交換相関ポテンシャルは, 外部のポテンシャルにはよらず, 電子密度のユニークな関数であるということが Hohenburg と Kohn により証明されている. つまり, 交換相関ポテンシャルのよい近似が得られれば, それが特定の電場 (特定の物質) によらずに使えるということになる.

この近似には様々なものがあるが, 基本的なものとして, 交換相関ポテンシャルはその点における電子密度にのみ依存するという局所密度近似 (LDA) がある. より複雑なものの例として, 局所的な電子密度とその勾配の関数とする一般化された密度勾配近似 (GGA) などがある. ただし, どちらの近似がより良い結果となるかは対象となる系や物性に依存するため, 例えば常に LDA より GGA のほうが精度が高いというわけではない.

2.3.2 固体における電子状態計算

2.3.1 節にあるシュレディンガー方程式は, 解が 3 次元空間上の関数として与えられるため, 実際に数値計算を行う際には何らかの離散化が必要である. 結晶格子は周期境界として表せるので, 平面波を基底関数として解くと都合が良い. そのため, 固体のシュレディンガー方程式は通常は逆空間で解かれる.

波動関数を平面波基底の集合で表す場合, 問題となるのが原子核近傍である. 原子核近傍では局所的な深いポテンシャルの谷が存在するため, 波動関数が激しく振動する. これは平面波基底により波動関数を再現する際に精度を大きく下げてしまう. また一方で内殻電子は環境によって変化することがなく, 結合にはほぼ影響しないため, これらの波動関数を毎回求める必要はない. この問題を解決するため, 擬ポテン

シャル法という手法が用いられる。これは、原子核の中心領域 (原子核と内殻電子) をまとめてしまい、本来の原子核よりも弱いポテンシャルに置き換えることで、波動関数の急激な振動を除去するという手法である。擬ポテンシャルは一意には決まらず、様々にとることができる。

また、平面波基底の数やとり方によって精度が変化する。まず、逆空間における平面波基底の分割数 (k 点数) を決定する必要がある。これは実空間において格子何周期分の波まで見るかに対応しており、系の大きさなど、状況に応じて決定する必要がある。 k 点数が多いほど精度が良くなるが、もともとの格子が大きな系では1周期が長くなるため、 k 点数は多くとらなくても良い。また、高周波側についてもどこまで考慮に入れるか決定する必要がある。こちらは一般にエネルギーでしきい値が決められており、カットオフエネルギーと呼ばれる。こちらが大きくとるほど計算の精度が良くなる。このため計算を行う際には、精度の検証のために k 点とカットオフエネルギーが十分であることを確認しておく必要がある。

このように、第一原理といっても様々な点で計算時間と計算精度とのトレードオフが発生しているため、パラメータを適切に設定する必要がある。

第 3 章

本研究における原子間ポテンシャルの作成手法

3.1 酸化過程の表現のための原子間ポテンシャルの関数形

3.1.1 熊谷 Hybrid Tersoff 関数形

本研究では，熊谷の提案した Hybrid Tersoff 関数 [57] における電荷に依存した共有結合の関数形をもとにして電荷移動の表現を行う．本節ではこの関数について説明する．熊谷 Hybrid Tersoff 関数形では，共有結合は以下のように表される．

$$U_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i) = f_c(r_{ij}) f_q(q_i) b_{ij} B \exp(\lambda_B r_{ij}), \quad (3.1)$$

ここで， f_q は電荷の偏りにより共有結合を弱める効果をもつ関数であり，以下のよう表される．

$$f_q(q_i) = \frac{N(q_i)(N^0 - N(q_i))}{N(0)(N^0 - N(0))}, \quad (3.2)$$

$$N(q_i) = N^{Neutral} - q_i, \quad (3.3)$$

ここで， $N^{Neutral}$, N^0 はポテンシャルパラメータである．この関数は電子の局所状態密度 (local density of states, LDOS) の長方形近似に基づいて定式化されている [57]. $N^{Neutral}$ は価電子の数， N^0 は価電子殻に含められる最大の電子数に対応した量である． q_i が 0 のときは電荷の偏りがなく， f_q は 1 を返す．また q_i が $N^{Neutral}$ あるいは $N^{Neutral} - N^0$ に等しければ f_q は 0 を返すが，これは電子がないあるいは既に軌道を埋めていて共有結合をもたない状態に対応している．

この関数の導入により，共有結合が電荷に依存するようになる．このため，電荷移動によりイオン結合が強まる一方で，共有結合は弱まるという結合性の変化が表現さ

れる．従来の電荷移動型ポテンシャルは基本的にイオン結合と共有結合などの項は独立として扱われており，上記のような効果は表現されていない．

この結合性の変化が，酸化プロセスにおいて現れていると考えられる．例えば， SiO_2 中の O_2 分子は電荷はほぼ偏っていないが，酸化により SiO_2 中に組み込まれた後は大きく負に偏る．上記の関数 f_q により，この解離プロセスが表現できると考えられる．これについては4.3.4節で議論を行う．

実装上の重要な点として，式 (3.1) で定義された U_{ij} は電荷 q に対して2次関数であるという点がある．これにより，ポテンシャル全体は q の2次形式として表現できる．また，2.2.6節で説明した QEq 法の適用が可能となる．

3.1.2 イオン結合のポテンシャル

電子密度は点ではなく広く分布しているため，距離の近い原子間では点電荷モデルとは異なり互いの電子密度の重なりが増すために r^{-1} よりも弱くなる．この効果は距離の補正を行う経験的な関数 [63] により表現される．本研究でもこの補正を行う．

$$\begin{aligned} U_{ij}^{\text{Ion}} &= \frac{eq_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{\text{eff}}} \\ &= \frac{eq_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\left\{ r^3 + \left(\frac{1}{\gamma} \right)^3 \right\}^{1/3}}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

ここで， γ は電子密度の広がりに対応するパラメータである．さらに，Wolf の方法による短距離化を行う [60]．イオン結合のポテンシャル関数は以下ようになる．

$$\begin{aligned} U_{ij}^{\text{Ion}}(r_{ij}, q_i, q_j) &= \frac{eq_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{1/3}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + C r_{ij} + D \right\}, \quad (r_{ij} < R_c, i \neq j) \\ U_{ii}^{\text{Ion}}(q_i) &= eq_i^2 \left(-\frac{\text{erfc}(R_c \alpha)}{2R_c} - \frac{1}{2(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{1/3}} + \frac{1}{2R_c} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right), \end{aligned} \quad (3.5)$$

短距離化を行った状態でもカットオフ距離は $9 \text{ \AA}$ としている．共有結合などと比較すると非常に長い．

3.1.3 カットオフ関数

共有結合のカットオフ関数は非常に長く，また人為的なポテンシャル障壁がないように浅くしたものを使う．もともとの Tersoff 関数形では $\cos$ が使われていたが，ここ

では新たに以下のような関数をカットオフ関数とした．

$$f_c(r_{ij}) = \frac{\exp\{-B_c(R_{c2} - r_{ij})^{-1}\}}{\exp\{-B_c(R_{c2})^{-1}\}} \quad (r_{ij} < R_{c2})$$

$$f_c(r_{ij}) = 0 \quad (r_{ij} \geq R_{c2}),$$
(3.6)

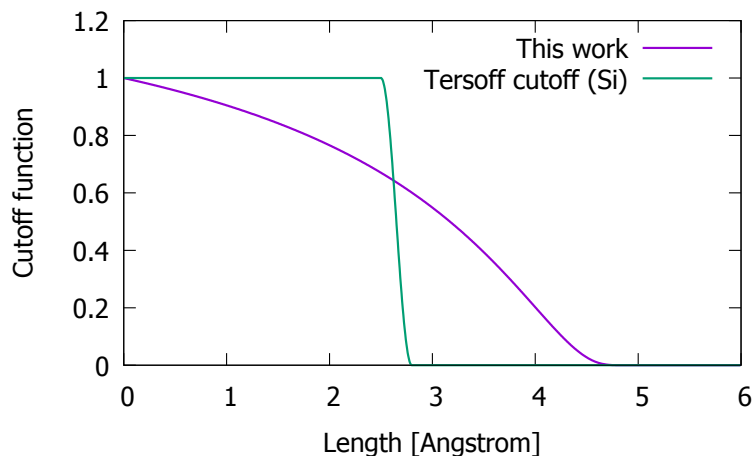
ここで、 B_c, R_{c2} はパラメータである．この関数は $r = 0$ で 1, $r = R_{c2}$ で 0 をとるようになっており、急な障壁などがないようなめらかに変化する．また特徴的な点として、カットオフ距離を含むいたるところで無限回微分可能であるという点があげられる． $\cos$ の場合にはカットオフ距離で定数関数と接続されていたため、2 階微分が連続ではなかった．このため、圧力などエネルギーの微分から求まる値が体積変化に対してなめらかに変化しなくなる．これは例えば MD における緩和計算などで問題になることがある．

カットオフ関数形状およびカットオフ関数を含めた 2 体エネルギー関数について、オリジナル Tersoff との比較を Fig.3.1 に示す．ここで、 $B_c = 2.0, R_{c2} = 5.0$ としている．Tersoff カットオフ関数および 2 体エネルギー関数は Tersoff の Si の値に基づく．本研究で扱うカットオフ関数は非常に浅く、また遠距離に障壁を持たなくなっていることがわかる．

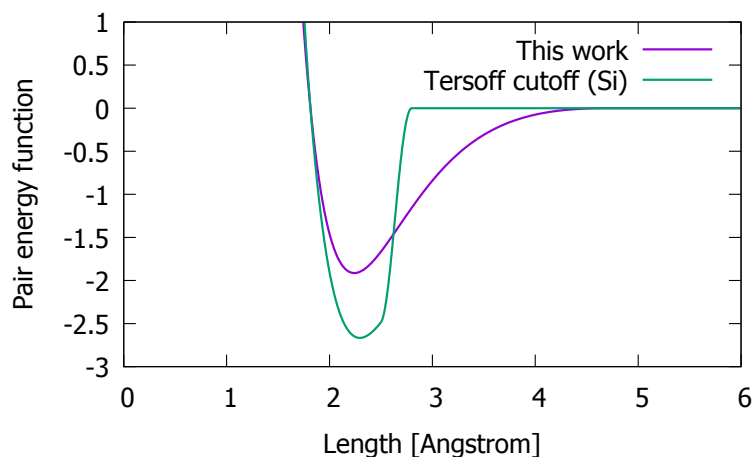
なお、この関数は C^∞ 級だが解析関数ではない．ある距離より先で常に 0 となる関数を考えると、一致の定理より、解析関数では常に 0 を返す関数しか該当しないので、カットオフ関数とはならないことがわかる．

本来、Tersoff などの共有結合ポテンシャルは第一近接のみを含むなど非常に短いカットオフを持つ．しかし、このようなカットオフ関数ではカットオフ距離付近に不自然なポテンシャル障壁が生まれてしまう．例えば同径分布関数などをとると、カットオフ距離付近に不自然なピークがみられる．また、長距離の原子の配置の情報が得られないため、エネルギーの再現性も限界があると考えられる．

一方でカットオフ距離が長いということは、多数のパラメータが同時にひとつの結合に寄与するということになる．特に 3 体項は多数の原子のペアの組み合わせが同時に周囲の結合に影響するようになるため、計算される 3 原子のセット数が非常に多くなる．このため、シンプルな構造をつかって各パラメータをひとつずつ合わせていくという手法はもはやとることはできない．その代わり、様々な構造が再現できるよう、多数のパラメータを一度に合わせるという手法が必要になる．このことは探索空間の次元の増加を招くため、フィッティングはより困難となる．また、これに伴ってフィッティングに必要な構造の数も大量に必要となる．この点についての解決法は 3.2.1 節で説明する．



(a) Cutoff function



(b) Pair energy function

Fig.3.1: Cutoff function comparison.

3.2 原子間ポテンシャルの合わせ込み

3.2.1 ロバストなポテンシャル作成の枠組み

本研究で対象とする現象は、基板や酸化膜などのバルク物性だけでなく、酸化による O_2 分子の拡散や解離、またそれに伴うボンドの組み換えなどの様々な動的な過程の再現を含んでいる。また、界面での応力蓄積など、局所的に安定構造から離れた構造も作られることが想定される。これらの諸現象の再現のため、結晶構造などのバルク物性に留まらず、様々な原子の配置で破綻なくエネルギーを再現できるロバストなポテンシャルの開発が必要となる。

このようなロバストなポテンシャル開発のためには、多数の教師データの用意が不可欠である。そこで、本研究では教師データのサンプリングに古典 MD を使う。有限温度で古典 MD を行うことにより、事前に人為的に構造を選定することなく幅広い位相空間を探索することができる。これらのスナップショットについて第一原理計算を行い、教師データとする。

フィッティングの概念図を Fig.3.2 に示す。フィッティングのプロセスは、MD によるスナップショットの作成、第一原理計算による教師データの作成、パラメータのフィッティングの 3 段階を繰り返すことによってなされる。Fig.3.2 では、イテレーションの繰り返しによる位相空間上の教師データの増加を表現している。古典 MD に使用した原子間ポテンシャルのエネルギー再現性が悪い場合はサンプルも偏ると考えられる。例えば、本来はエネルギーが低くないにも関わらず原子間ポテンシャルの問題で安定してしまう構造がサンプルされるなどが考えられる。しかし、フィッティング後に得られた原子間ポテンシャルはそのようなエネルギーの不安定さを学習する。そのため、次回の古典 MD によるサンプリングではそのような不安定な構造はとらず、他の構造を探索するようになる。つまりはじめに用意する原子間ポテンシャルは不完全であっても構わない。このようにイテレーションを回すことで能動的に、幅広い位相空間の探索が可能になると考えられる。また幅広い位相空間でのポテンシャル曲面をフィッティングすることにより、事前に想定していなかった物理的にはありえない安定構造の生成などを排除することができる。

具体的な例をもとに手順を説明する。ここでは、C-O 系のポテンシャルの作成の初期のプロセスを例として挙げる。ここでは初期の原子間ポテンシャルとして、Si-O 系の 3 体項のパラメータを流用した。実際に得られた構造の例を Fig.3.3 に示す。はじめに Si-O 系のパラメータからスタートしたため、1 回目の MD 計算で得られた構造は SiO_2 のようなバルクの構造である (Fig.3.3a)。これらの構造はこの時点での原子間ポテンシャルでは比較的安定とされる構造だが、本来は不安定である。実際に第一原理計算を行うことで、それらの構造のエネルギーが第一原理計算より原子間ポテンシャルではるかに低く算出されていることが確認できる。フィッティングにより原子間ポテンシャルはこれらの構造のエネルギーを学習する。

そして、フィッティングされた原子間ポテンシャルを用いて 2 回目のフィッティングを行う。フィッティングにより、1 回目とは違った構造をとるようになる (Fig.3.3b)。具体的にはネットワーク内に O が組み込まれなくなり、C クラスタに枝のように接続された構造ができる。

このフィッティングのループを繰り返し、様々な構造のエネルギーや力を学習していく。5 回目には CO は何らかの分子をつくるようになる (Fig.3.3c)。さらにフィッティングを行うことにより、8 回目には C クラスタと CO 分子や CO_2 分子といった、

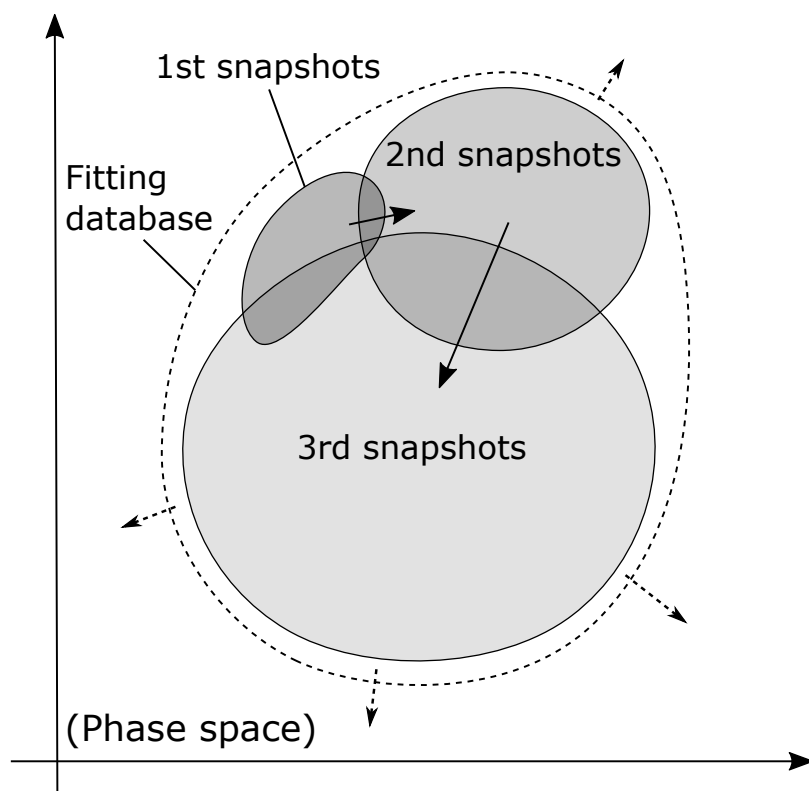
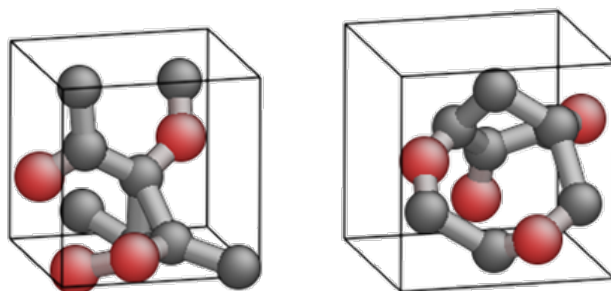


Fig.3.2: Overview of the fitting method. The n -th snapshots are sampled using the n -th potential, which is fitted by the previous snapshots. Actively exploring and learning the wide-range of phase space enables us a robust interatomic potential.

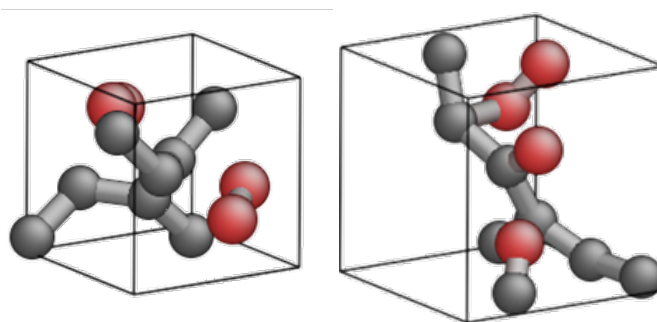
より現実的な構造をとる原子間ポテンシャルが得られるようになる (Fig.3.3d). このように、ある程度再現性の良いポテンシャルが得られたら、そこから CO の解離などの様々な反応を含む MD を行い、多様な構造をサンプリングする. そして同様に第一原理計算を行い、フィッティングを行う. このように教師データを能動的に探索することで、よりロバスト性の高い原子間ポテンシャルを得ることが可能となっている. なお、これらの構造はフィッティング中に得られたものであり、何らかの物理現象に対応した構造ではない.

3.2.2 フィッティングに使用した物性値

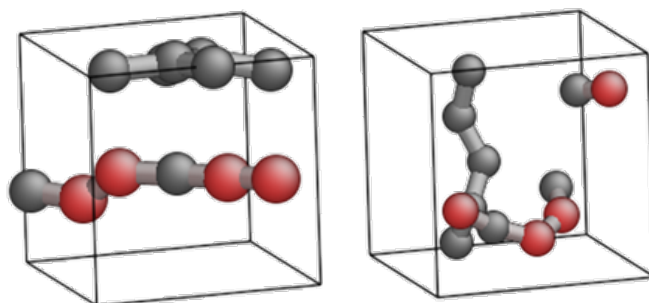
フィッティングに使う物性値は、主要なものとしては系のエネルギーと各原子に働く力がある. また、各原子の電荷もフィッティングに使用した. 電荷は第一原理計算とは直接対応した量ではないが、ここでは構造をボロノイ多面体でカットした体積内の電子密度を積分したものを電荷とした. 電荷は分布を持つため、特に短距離の原子



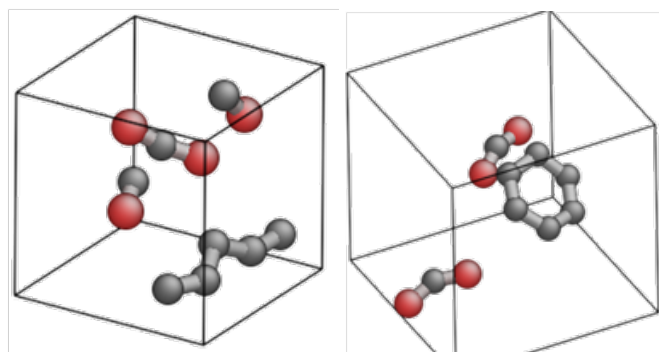
(a) Snapshots in the first step.



(b) Snapshots in the second step.



(c) Snapshots in the 5th step.



(d) Snapshots in the 8th step.

Fig.3.3: Exploring and gathering training data for C-O interatomic potential. Red spheres are O atoms and gray ones are C atoms.

間では点電荷モデルとでは働く力に差が生じるが、これについてはポテンシャル関数形のイオン結合項で補正をしている。また、各構造の圧力もフィッティングに使用した。

また、3.2.1 節で説明した有限温度での MD 計算のスナップショットとは別に、結晶構造もフィッティングに使用している。これは様々な物性が実験的にも得られておりフィッティングに有用であること、結晶自体が MD 計算に使われるため重要な構造であること、格子定数など特に精度よくフィッティングする必要のある物性値を直接的に含んでいることなどの様々な利点があるためである。結晶構造の場合は、緩和計算を行い安定状態を得たうえで物性を算出する。物性としては、凝集エネルギー、格子定数、体積弾性率と各種弾性定数、体積を 10% 程度まで変化させたときのエネルギー曲線、また緩和した状態での各原子の位置がある。

3.2.3 ポテンシャルパラメータの最適化計算

最適化計算には目的関数と最適化手法をそれぞれ決定する必要がある。最適化手法には勾配に基づく手法 (L-BFGS-B 法) と基づかない手法 (GA) をフィッティングの段階に応じて使い分けた。

なお、フィッティングの観点からのポテンシャル関数形の考察については、ニューラルネットワークとの関係を中心として付録 D に記している。

評価関数

評価関数として、物性値の目標値からの差分を表現する関数が必要である。具体的には、 N 個の合わせ込む物性値の計算値を P_i^{fit} 、目標値を P_i^{fit} (i は 1 から N) としたとき、

$$\sum_i^N f_i \left(P_i^{pot} - P_i^{fit} \right)^2, \quad (3.7)$$

として表せる。 $f_i(x)$ は物性の種類ごとに決まる関数であり、基本的には物性のスケールに合わせた重みパラメータ ω_i により 2 乗和 $\omega_i x^2$ の形として表す。これは重み付きの最小二乗法の形になる。

勾配に基づく最適化手法

評価関数を定めることで、物性値の合わせ込みを評価関数の最小化問題へ落としこむことができる。ただし評価関数とポテンシャルパラメータの対応は一般に非常に複雑となるので、解析的に解くことは非現実的である。そこで、何らかの非線形方程式

の最適化手法が必要となる。

関数の振る舞いがある程度単純である (なめらかである, 多数の局所最小点を持たないなど) ときは, 関数の勾配を使う手法が有効である. ここでは, フィットティングに使用した L-BFGS-B 法と関連手法について説明する.

L-BFGS-B 法は準ニュートン法的一种である. 準ニュートン法とは, 関数の 1 階微分 (勾配ベクトル) と 2 階微分 (ヘッセ行列) から極小点を見つける手法的一种である. ニュートン法の場合, 関数はヘッセ行列 H により以下のように 2 次式で近似される.

$$f(x_k + \Delta x) \approx f(x_k) + \nabla f(x_k)^T \Delta x + \frac{1}{2} \Delta x^T H \Delta x, \quad (3.8)$$

ここから, 勾配については,

$$\nabla f(x_k + \Delta x) \approx \nabla f(x_k) + H \Delta x, \quad (3.9)$$

となり, 勾配が 0 になる極小点が次のように求まる.

$$\Delta x = -H^{-1} \nabla f(x_k). \quad (3.10)$$

これは H が事前にわかっている場合に有効である. 準ニュートン法では H を直接求めるのではなく, 式 (3.9) より H を求める. BFGS 法 (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno Algorithm) はこの H を求める手法のうちのひとつである. k を $k+1$ に更新する際, $y_k = \nabla f(x_{k+1}) - \nabla f(x_k)$ とおいたとき, BFGS 法では,

$$H_{k+1} = H_k + \frac{y_k y_k^T}{y_k^T \Delta x_k} - \frac{B_k \Delta x_k (B_k \Delta x_k)^T}{\Delta x_k^T B_k \Delta x_k}, \quad (3.11)$$

として H を更新していく. なお, H_{k+1} が必要なのは H_{k+1}^{-1} を求めるためであるが, これは H_{k+1} を求めなくとも H_k^{-1} から直接計算することが可能である.

$$H_{k+1}^{-1} = \left(I - \frac{y_k \Delta x_k^T}{y_k^T \Delta x_k} \right)^T H_k^{-1} \left(I - \frac{y_k \Delta x_k^T}{y_k^T \Delta x_k} \right) + \frac{\Delta x_k \Delta x_k^T}{y_k^T \Delta x_k}. \quad (3.12)$$

L-BFGS 法 (Limited-memory BFGS Algorithm) は BFGS 法を主に計算メモリの点で改良した手法である. $\rho_k = 1/y_k^T \Delta x_k$, $V_k = I - \rho_k y_k \Delta x_k^T$ とおいて式 (3.12) を展開すると,

$$H_{k+1}^{-1} = \rho_k \Delta x_k \Delta x_k^T + \rho_{k-1} V_k^T \Delta x_{k-1} \Delta x_{k-1}^T V_k + \cdots + (V_k^T \cdots V_0^T) H_0^{-1} (V_0^T \cdots V_k^T), \quad (3.13)$$

となる. L-BFGS 法では, 右辺について過去の m ステップまでしか使用しない. そのため右辺の項の数は最大でも $m+1$ までしか増えない. さらに, 準ニュートン法で実際に必要となるのは H_{k+1}^{-1} ではなく $\Delta x_{k+1} = -H_{k+1}^{-1} \nabla f(x_{k+1})$ なので, 右辺に

$\nabla f(x_{k+1})$ をかけることでベクトルのまま計算することが可能となる．擬似コードは以下ようになる．

$$\begin{aligned}
 q &= f(x_{k+1}) \\
 \text{for } i &= k, \dots, k-m \\
 a_i &= \rho_i \Delta x_i^T q \\
 q &= q - a_i y_i \\
 z &= H_0^{-1} q \\
 \text{for } i &= k-m, \dots, k \\
 b_i &= \rho_i y_i^T z \\
 z &= z + (a_i - b_i) \Delta x_i \\
 \Delta x_{k+1} &= -z
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

L-BFGS-B 法は L-BFGS 法に各パラメータの境界の設定を可能にした手法である．パラメータが境界にありかつ勾配が境界の外を向いているときは定数とし，そうでないときは通常の変数とすることで境界を扱っている．例えば数式上で値が正であることを要求する場合や物理的に意味のある範囲が決まっている場合などは，事前に境界を設定することが必要となる．

本研究においては，3.2.1 節で説明したように非常に多数の物性値のずれを最小化する問題となるので，評価関数における各物性値の影響はごくわずかとなり，全体的にならされた，振る舞いの良い評価関数となることが期待される．もっとも，常になめらかな関数となる保障はなく，また極小点が最適解であるとも限らないので，勾配に頼らない手法との併用が有効となる．

遺伝的アルゴリズム

熊谷らの提案した枠組み [64, 65, 66, 57] では，最適化手法に遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithm, GA) を使う．GA は進化的アルゴリズムの一種であり，生殖，淘汰，突然変異といった進化の仕組みに着想を得たアルゴリズムである．GA の簡単な手順を以下に示す．GA では関数の定義域 (ここではポテンシャルパラメータ) の 1 組を「個体の遺伝子」と呼ぶ．ここでは個体数を N ，繰り返す世代の数を G とする．

1. 初期個体の作成

定義域からパラメータの組を N 組生成し， N 個の個体とする．

2. 適応度の計算

評価関数により，各個体の適応度を計算する．ここでは評価関数の値が小さいほど適応度が高い．

3. 個体の選択

適応度に応じた確率で個体を選び、その遺伝子から次世代の個体を作成する。個体の選択方法は適応度が高いほど高く選ばれるようにする必要がある。選択方法には適応度の値に応じて確率が決まるルーレット選択や、適応度の順序から決まるランキング選択、トーナメント選択などがある。本研究では適応度の絶対値には意味を持たせていないため、適応度の順序から決まるトーナメント選択を利用している。選択した個体に対し、以下の操作のいずれかを行い次世代の個体を作る。

- 交叉
2つの個体を選択して、遺伝子を組み換えた新しい個体を作る。組み換え方にもいくつかの手法が提案されている。
- 突然変異
1つの個体を選択して、遺伝子の一部を変更する。
- コピー
1つの個体を選択して、そのまま使う。

4. 次世代の遺伝子プールの作成

次世代の個体が N 個になるまで 3 を繰り返す。

5. 世代交代

次世代の遺伝子プールを現世代とする。

6. 世代交代の繰り返し

2 に戻り、世代交代を G 回繰り返す。最終的に最も適応度の高い個体を出力する。

BFGS 法のように探索点の勾配を積極的に使う方法と比較した GA の利点は、単峰性の仮定が必要なく、また多点から探索を開始するため局所最適解からの脱出が比較的容易であることがあげられる。また微分値の計算も必要とせず、評価関数がパラメータの変化に対して大きく変動するような形であっても不安定になることなく探索が可能である。

本研究では、フィッティングの最終段などで結晶構造の物性値をフィッティングに使う場合に GA を利用した。パラメータの微小な変化が結晶の安定構造を変化させるといった振る舞いがみられたためである。

第 4 章

Si-O 系ポテンシャルと Si の熱酸化プロセスへの適用

4.1 緒言

4.1.1 本章の位置づけ

本章は Si の熱酸化を対象とし，特に界面の応力蓄積と解放のメカニズムに着目して酸化シミュレーションおよび現象解明を行う．熱酸化に伴う各種の素過程や解明すべき現象については次節で説明する．このため本章では，第 3 章で示した手法をもとに，Si-O 系の原子間ポテンシャルを作成する．

Si の熱酸化については実験・第一原理計算を含む豊富な知見が得られており，本研究で提案した手法の有効性および得られたポテンシャルの再現性について多面的に検証を行う．本章ではまた SiO_2 アモルファス，安定な界面構造の作成などに加え， SiO_2 中での O_2 分子の安定性や拡散，解離に伴う各種バリアの再現性についても検証を行う．SiC の酸化膜も SiO_2 となるため，これら酸化膜の性質は Si の熱酸化に限らず，第 6 章で取り扱う SiC の熱酸化においても重要な要素である．

4.1.2 Si の熱酸化の背景

Si および SiO_2 は，metal-oxide-semiconductor field-effect transistor (MOSFET) をはじめとして Si デバイス製造において重要な材料である．MOSFET ではゲート領域に絶縁膜が作成され，MOS キャパシタとして動作する．この際，ゲート絶縁膜の特性がデバイスのスイッチング速度やリーク電流などのデバイス特性と深く関わっているため，高速・小型化のために高品質な絶縁膜の作成が望まれてきた．Si では熱酸化により高品質な Si/SiO₂ 界面が作成されるため，熱酸化により酸化膜絶縁層が作成さ

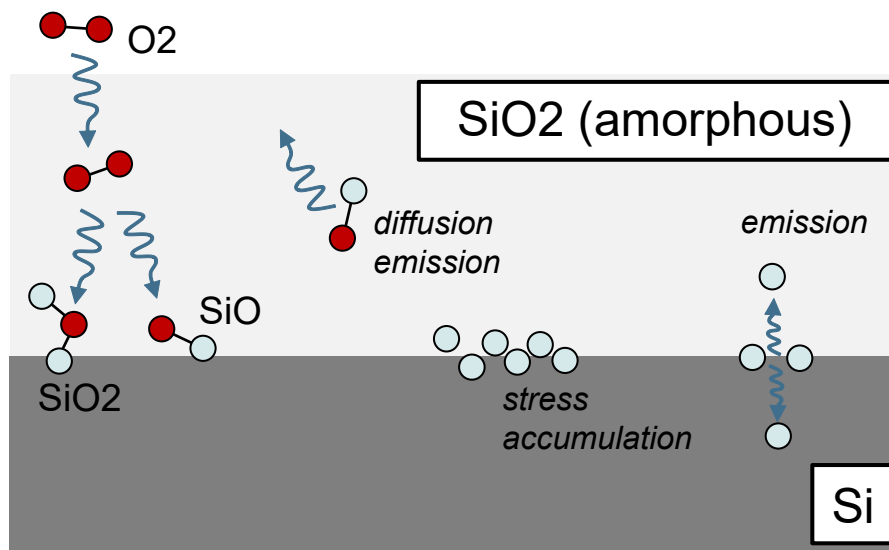


Fig.4.1: Atomistic model of Si oxidation.

れており、またこの性質は Si が半導体に広く使われている重要な要素でもある。現在の最新の製造プロセスは 1 桁ナノメートル台へと迫りつつあり、Si/SiO₂ 界面の原子スケールでの構造がより重要な役割を持つようになってきている。

Si の熱酸化による高品質な界面の作成手法は、多数の実験データの蓄積により確立されてきた。O₂ 分子による酸化 (ドライ酸化) では、表面から O₂ 分子が侵入し、SiO₂ 層を O₂ 分子が拡散して界面で解離するという順序で進行する。このため、酸化膜は界面における Si 結晶と O₂ 分子の反応により作られていく。Si 酸化のモデルを Fig.4.1 に再掲する。

現在、Si の熱酸化では原子レベルでの平坦な Si/SiO₂ 界面が作成可能となっている。界面では界面準位密度が抑えられていることから、ダングリングボンドなどを多く含まない綺麗なネットワーク構造が作成されていると考えられる。計算の面からも、安定な界面構造の探索が行われている [14]。一方、実験的には界面遷移層の存在も示唆されており [4]、これらの実験結果と整合性のある構造を計算から得るには至っていない。

また、Si の熱酸化の進行速度は Deal-Grove モデル [67] により良く近似されることがわかっている。Deal-Grove モデルでは、酸化の律速として界面の反応の速度と SiO₂ 中の O₂ 分子の拡散の速度をモデル化している。Deal-Grove モデルにおける酸化膜厚さは以下の微分方程式で与えられる。

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B}{A + 2X}, \quad (4.1)$$

方程式を解いた形では以下ようになる．

$$X^2 + AX = B(t + \tau), \quad (4.2)$$

ここで， X, t がそれぞれ膜の厚さと時間を表し， $B/A, B$ はそれぞれ Linear constant, Parabolic constant と呼ばれる定数となっている． τ は積分定数で，初期膜厚に対応する．膜厚が十分短い領域 ($2X \ll A$) では膜厚は時間に比例し，酸化が進行した状態 ($2X \gg A$) では膜厚の 2 乗が時間に比例するようになる．それぞれ，酸化膜が薄いときには反応が律速となり，酸化膜が厚くなるにつれ O_2 分子の拡散の律速へと移行していくことに対応している．

ただし，酸化膜がごく薄い初期酸化の段階では Deal-Grove モデルは成立しなくなり，酸化速度がより速くなることが知られている．Massoud [6] により，初期酸化では式 (4.1) の代わりに経験的に得られた以下の式を使うことで酸化膜厚と速度の関係を良く再現できることが知られている．

$$\frac{dX}{dt} = \frac{B}{A + 2X} + C \exp\left(-\frac{L}{X}\right), \quad (4.3)$$

ここで， C, L は指数部の定数および代表長さである．膜厚が非常に薄い領域では，酸化は Deal-Grove の反応律速段階よりさらに速く進行していることになる．第一原理計算においても，比較的綺麗な Si/SiO₂ 界面モデルでは反応律速に対応する O_2 分子の解離のエネルギーバリアがそれほど高くないという結果が得られている [7, 8]．このため，酸化が十分に進んだ酸化膜では酸化の進んでいない酸化膜に比べて何らかの影響により反応が起こりにくくなっていると考えられている．

この酸化速度の変化には，酸化膜の成長による界面近傍での応力蓄積が関わっているのではないかと考えられている．格子定数の違いから，酸化の進行において Si 結晶内の Si-Si 結合に単純に O が入り込む形で酸化膜が成長することはできない．このため，酸化の進行にともなって界面に応力がたまっていくと考えられている [5]．一方，酸化のさらなる進行のためには蓄積された応力が何らかの形で解放されていく必要がある．実験的には，界面近傍の酸化膜はバルクのアモルファス SiO₂ よりも密度が高くなっている層が存在することが知られている [9]．また，熱酸化による SiO の放出などが確認されており，応力解放メカニズムとの関連が考えられている．計算の面からも，余剰な Si の放出モデル [10, 11] や SiO 分子の放出モデル [12, 13] が検討されてきた．

これら安定な Si/SiO₂ 界面のモデルや応力解放のメカニズム解明のため，従来は安定な界面構造の探索など，第一原理計算に基づく静的な計算が行われてきた．しかし，熱酸化過程は応力や密度の変化を伴う現象であり，大きな界面を対象として連続的に O_2 分子を挿入する動力学計算が不可欠である．特に，応力蓄積とその解放の

メカニズムを表現するには、安定な界面構造ではない不安定な状態の考慮が重要となる。

従来提案されてきた Si-O 系の原子間ポテンシャルとしては、電荷項を持たないものとして Tersoff-type potential [68] や Stillinger-Weber type [69], また SiO₂ を表現するための固定電荷ポテンシャル [70, 71] などがある。これらはバルク SiO₂ の性質を良く再現する。一方で、Si/SiO₂ 界面では酸化の進行にともなって電荷が動的に変化し、結合性の変化をもたらす。そのため Si/SiO₂ 界面を扱うためには電荷を動的に計算する必要がある。今まで開発されてきた電荷移動型ポテンシャルとしては、ReaxFF や COMB [72, 73, 74, 57] がある。これらのポテンシャルでは実際に界面構造の作成に成功している。しかしながら、界面構造は Si 層と SiO₂ 層を張り合わせるなど人工的なものに留まっており、O₂ 分子の侵入による SiO₂ 層の成長を再現した例はなかった。そのため、界面の応力の蓄積および Si の放出などの酸化によるカインティクスを再現することはできなかった。

4.1.3 本章の目的

本章では、上記のような Si の酸化に基づく酸化膜の成長プロセスおよびそれに伴う界面の諸現象を再現する Si-O 系ポテンシャルを作成する。これにはアモルファス SiO₂ および安定な界面構造の再現が必要であり、また O₂ 分子の表面からの侵入、O₂ 分子の SiO₂ 中の拡散、界面における解離と Si ネットワークへの組み込みなどの酸化にかかわる素過程の再現ができなければならない。

また、実際に作成したポテンシャルにより Si の熱酸化シミュレーションを行い、界面の応力がもたらす影響などについて考察を行う。

4.2 Si-O系ポテンシャルの開発

4.2.1 ポテンシャル関数形

ポテンシャル関数形を以下に示す。

$$E_{tot} = \sum_i U_i^{Self}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j), \quad (4.4)$$

ここで、 E_{tot} , U_i^{Self} , V_{ij} , r_{ij} , q_i はそれぞれ系のポテンシャルエネルギー、式 (4.5) で表される i 番目の原子の自己エネルギー項、式 (4.6) で表される $i-j$ 原子間の結合エネルギー項、 $i-j$ 原子間の距離、 i 番目の原子の電荷である。電荷 q_i は系のエネルギーが最小化されるよう決定される。

自己エネルギー項 U_i^{Self} は以下のように表される.

$$U_i^{Self}(q_i) = \chi q_i + \frac{1}{2} \left\{ \left(J - 2 \frac{\text{erfc}(R_c \alpha)}{2R_c} - \frac{1}{2(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{2R_c} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \right\} q_i^2, \quad (4.5)$$

ここで, e, ϵ はそれぞれ電気素量と真空の誘電率である. また, $\chi, J, R_c, \gamma, \alpha$ はポテンシャルパラメータである. χ, J はそれぞれ電気陰性度とクーロン反発力に相当する量である. γ は短距離原子間でのクーロン力の補正パラメータである. R_c, α は Wolf の方法による電荷の短距離化に関するポテンシャルパラメータである. R_c はカットオフ距離, α は短距離化の強さに相当する. 詳細は 3.1.2 節にある.

結合エネルギー項 V_{ij} は以下のように表される.

$$V_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j) = U_{ij}^{Lon}(r_{ij}, q_i, q_j) + U_{ij}^{Rep}(r_{ij}) + U_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i), \quad (4.6)$$

ここで, $U_{ij}^{Lon}, U_{ij}^{Rep}, U_{ij}^{Cov}$ はそれぞれ式 (4.7) で表されるイオン結合項, 式 (4.8) で表される反発項, 式 (4.9) で表される共有結合項である.

イオン結合項 U_{ij}^{Lon} は以下のように表される.

$$U_{ij}^{Lon}(r_{ij}, q_i, q_j) = \frac{eq_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + Cr_{ij} + D \right\} \quad (r_{ij} < R_c), \quad (4.7)$$

ここで, γ, α, R_c はポテンシャルパラメータである. C, D はカットオフ距離でなめらかに 0 となるよう決定される.

反発項 U_{ij}^{Rep} は以下のように表される.

$$U_{ij}^{Rep}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \sum_m^3 A_m \exp(\lambda_{A_m} r_{ij}), \quad (4.8)$$

ここで, f_c は式 (4.10) で表される短距離カットオフ関数である. Q, A_m, λ_{A_m} はポテンシャルパラメータである.

共有結合項 U_{ij}^{Cov} は以下のように表される.

$$U_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i) = -f_c(r_{ij}) f_q(q_i) b_{ij} \sum_m^3 B_m \exp(\lambda_{B_m} r_{ij}), \quad (4.9)$$

ここで, f_q は 3.1.1 節で説明される, 共有結合を弱める効果をもつ関数である. また b_{ij} は式 (4.13) で表されるボンドオーダーである. B_m, λ_{B_m} はポテンシャルパラメータである.

カットオフ関数 f_c は以下のように表される.

$$f_c(r_{ij}) = \frac{\exp\left\{-B_c(R_{c2} - r_{ij})^{-1}\right\}}{\exp\left\{-B_c(R_{c2})^{-1}\right\}} \quad (r_{ij} < R_{c2}), \quad (4.10)$$

ここで, B_c, R_{c2} はポテンシャルパラメータである. カットオフ関数は本来の Tersoff ポテンシャルとは異なるため, Si 単体についてのパラメータもフィッティングされた.

f_q は以下のように表される.

$$f_q(q_i) = \frac{N(q_i)(N^0 - N(q_i))}{N(0)(N^0 - N(0))}, \quad (4.11)$$

$$N(q_i) = N^{Neutral} - q_i, \quad (4.12)$$

本来, $N^{Neutral}$ は価電子の数, N^0 は価電子殻に含められる最大の電子数に対応した量であるが, ここではフィッティングパラメータとした. ボンドオーダー b_{ij} は Tersoff のものと同様に計算される.

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta_{ij}^n\right)^{-\frac{1}{2\sigma}}, \quad (4.13)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \left\{ c + d(h - \cos \theta_{ijk})^2 \right\} \exp\left[p \left\{ (r_{ij} - R_{ij}^e) - (r_{ik} - R_{ik}^e) \right\}^q\right], \quad (4.14)$$

ここで, θ はボンド $i-j$ と $i-k$ 間の角度であり, $n, \delta, c, d, h, p, q, R^e$ はポテンシャルパラメータである.

電荷 q は各ステップでエネルギーを最小化するように解かれる. 本研究では CG 法によりエネルギー最小化を行った.

4.2.2 フィットティング

Si の酸化を扱う上で再現すべき構造群を選定し、フィッティングに利用した。

まず、酸化膜の SiO₂ アモルファス構造の再現のため、SiO₂ の液体やクエンチにより作成した SiO₂ アモルファス構造をフィッティングに利用した。

また、SiO₂ に対し Si あるいは O を過剰に含むアモルファス構造を作成した。これにより例えば 5 配位の Si や 3 配位の O など、配位数が SiO₂ とは異なる原子を多数含む構造が得られる。これらは Si/SiO₂ 界面における十分に酸化していない領域や、酸化の進行により一時的に O が過剰になった領域などでみられる構造である。

また、SiO₂ 中の原子や分子の挙動を再現するため、SiO₂ 結晶中に Si 原子、SiO 分子、O₂ 分子を含む構造を作成した。Si の酸化では表面から侵入した O₂ 分子が界面まで分子のままたどり着き、界面で解離し酸化が進行すると考えられており、SiO₂ 中の O₂ 分子の安定性、安定な場所、拡散のバリアなど各種エネルギーが再現されている必要がある。

同様に、Si 結晶中に O 原子や O₂ 分子を含む構造を作成した。本来 Si 結晶中では O₂ 分子は安定して存在しないが、それらのエネルギーをフィッティングに組み込むことにより、界面にたどり着いた O₂ 分子が解離して Si-Si ネットワークに組み込まれていく様子が再現できるようになる。

また表面や界面を持つ構造として、Si 表面を O で終端した構造、その表面に SiO 分子がある構造、表面や内部に O₂ 分子がある構造、Si/SiO₂ 界面を持つ構造などを作成した。複合的なものとして、SiO₂ 表面から O₂ 分子を強制的に侵入させ、Si/SiO₂ 界面まで持っていき解離するまでのスナップショットなども作成した。

基本的な結晶構造として、Si についてはダイヤモンド構造、SiO₂ については α -Quartz, β -Quartz, α -Cristobalite, β -Tridymite を対象とし、これらの凝集エネルギー、格子定数、体積弾性率もフィッティングに利用した。フィッティングに利用した物性値の数は合計で 800000 個以上となる。スナップショットの例を Fig.4.2 に示す。

4.3 SiO₂ の再現性

4.3.1 エネルギーと力

Fig.4.3 はフィッティングに使用した構造について、第一原理計算とフィッティングにより得られた原子間ポテンシャルでエネルギーを比較したものである。また Fig.4.3 は比較のため COMB [75], Munetoh Tersoff 系ポテンシャル [68] について同

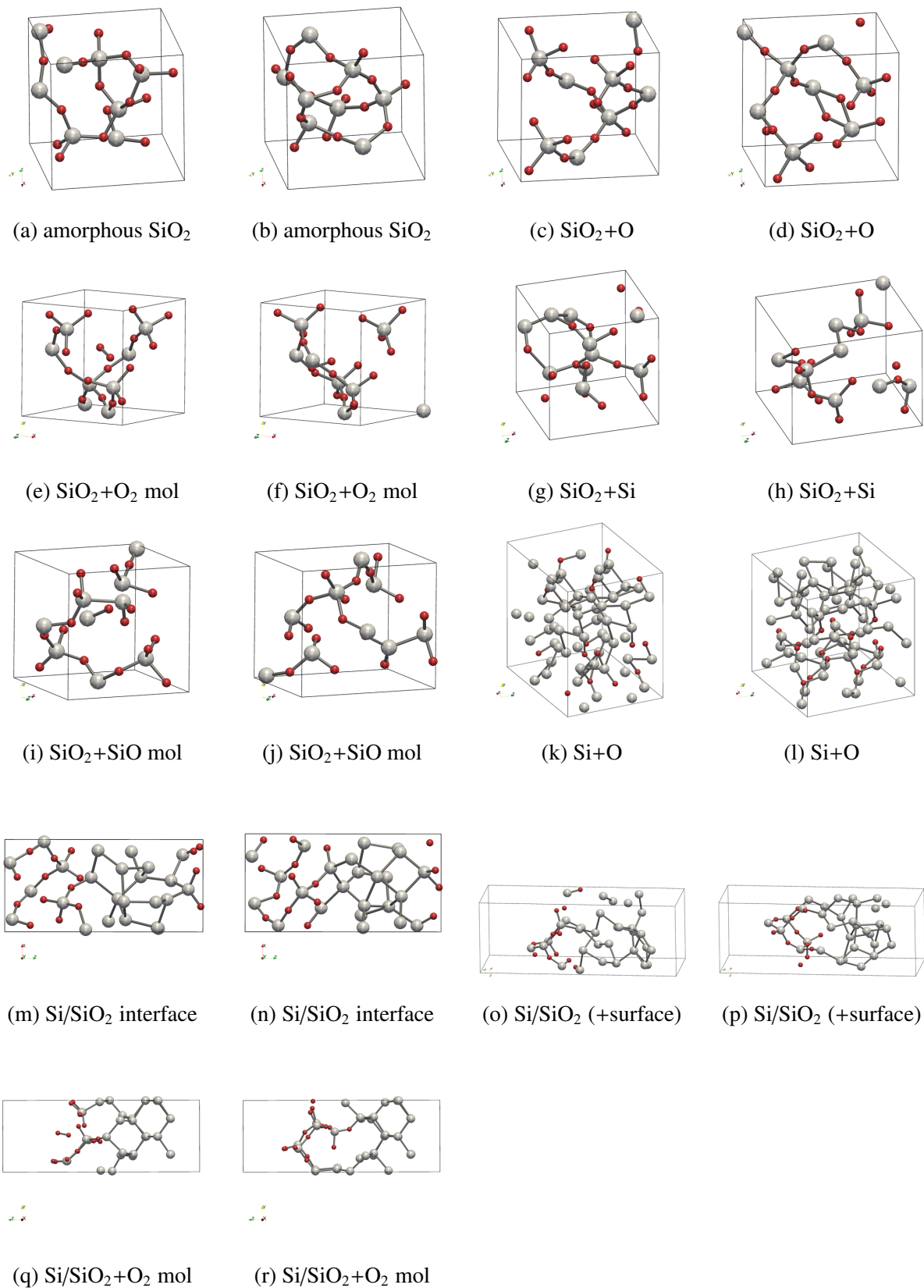


Fig.4.2: Snapshots of the structures used for Si-O fitting.

Table4.1: Lattice constants (Å) of Si and SiO₂ polytypes. (a) and (c) refer to the a-axis and c-axis of the unit cell, respectively.

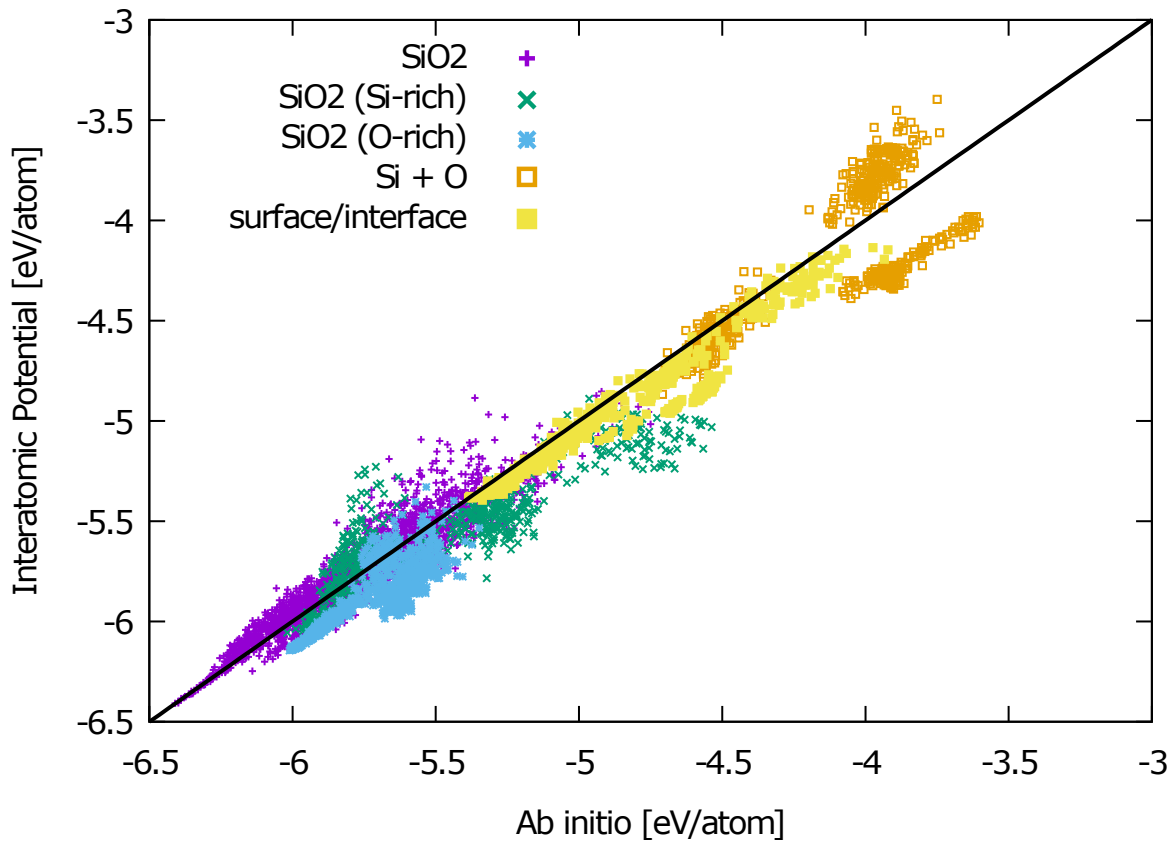
		This work	Ab initio	Exp.
Si	(a)	5.378	5.380	5.429[76]
α -quartz	(a)	4.957	4.872	4.916[77]
	(c)	5.445	5.360	5.405[77]
α -cristobalite	(a)	5.037	4.956	4.96[78]
	(c)	6.868	6.918	6.89[78]
β -quartz	(a)	5.050	5.020	5.01[79, 80]
	(c)	5.586	5.512	5.47[79, 80]
β -tridymite	(a)	5.218	5.198	5.03[79, 81]
	(c)	8.528	8.509	8.22[79, 81]

じ構造に対してエネルギーを算出したものである。本ポテンシャルは特に SiO₂ と元素比率の異なる構造，界面・表面を持つ構造など比較的能量の高い構造についても精度よくエネルギーを再現できていることがわかる。Fig.4.4 は同様に，力について第一原理計算と原子間ポテンシャルで比較したものである。力についても本ポテンシャルは第一原理計算の結果を精度よく再現していることがわかる。

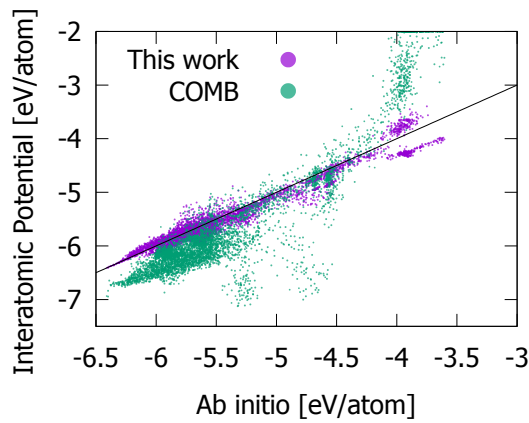
4.3.2 結晶の性質

開発されたポテンシャルを用いて算出した Si ダイヤモンド構造および SiO₂ の多形構造の物性値について示す。Table4.1 は格子定数，Table4.2 は凝集エネルギーの比較を示している。それぞれ実験値とよく一致している。特に SiO₂ の cohesive energy は α -quartz が最小となっており，構造間のエネルギー差についても第一原理計算と同様の傾向が得られている。

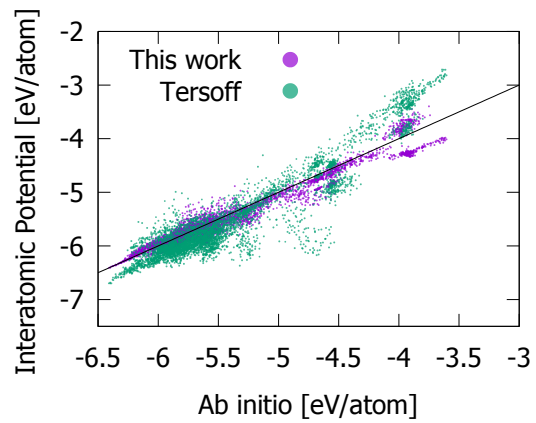
SiO₂ 中での O₂ 分子の安定性について検証を行った。解離のエネルギーを調べるため，バルク Cristobalite に O₂ 分子を 1 つ挿入した構造 (26 原子) と，Cristobalite 構造の中に 2 つの Si-O-O-Si ネットワークを持つ構造を作成した。本ポテンシャルによる解離のエネルギーは 2.1 eV であった。同様の構造について第一原理計算を行ったところ，2.5 eV と近い値を得た。また，Cristobalite 中に O₂ 分子を入れた構造 (192 原子) について MD を行った。1 ps の間 1200 K で NVT アンサンブルの MD を行った後で 1 ns の間 NVE アンサンブルの MD を行ったところ，O₂ 分子は最後まで O₂ 分子として存在していた。エネルギーの変化は 1.0×10^{-6} 以下であった。



(a) Our interatomic potential

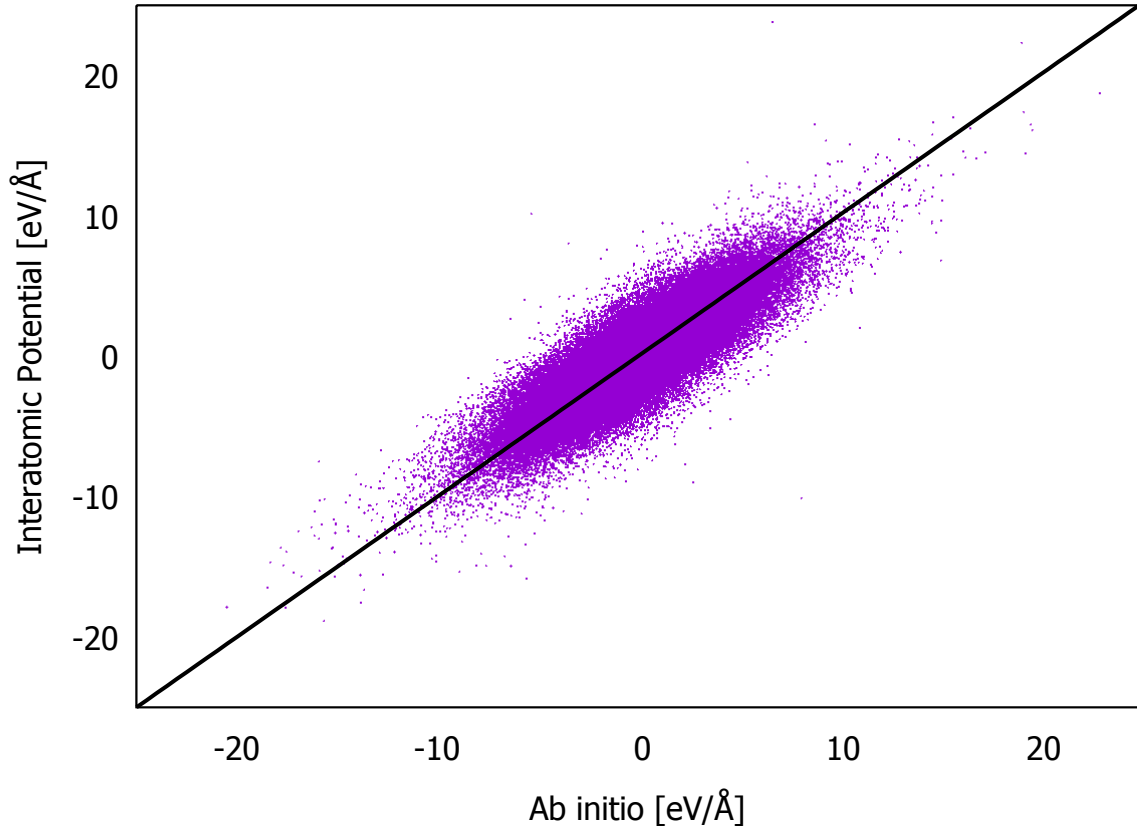


(b) COMB potential

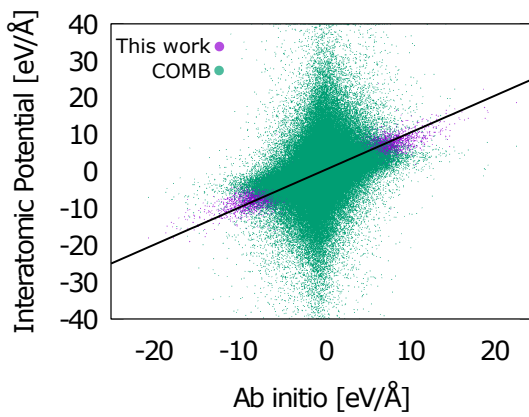


(c) Munetoh Tersoff-type potential

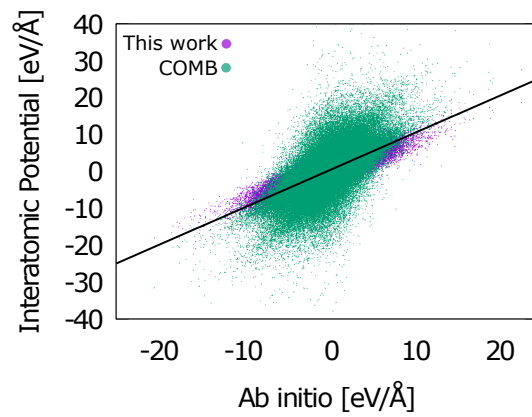
Fig.4.3: Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials. (a) is classified by ratio between Si and O.



(a) Our interatomic potential



(b) COMB potential



(c) Munetoh Tersoff-type potential

Fig.4.4: Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.

Table4.2: Cohesive energies and relative energies (eV/atom) of Si and SiO₂ polytypes. Cohesive energies calculated by ab initio are shifted.

	This work	Ab initio	Exp.
Si	4.631	(4.63)	4.63[76]
α -quartz	6.408	(6.41)	6.41[82, 83]
α -cristobalite	+0.002	+0.011	+0.01[82, 83]
β -quartz	+0.008	+0.011	+0.017[82, 83]
β -tridymite	+0.024	+0.021	-

NEB 計算により, SiO₂(Quartz) 中の O₂ 分子の拡散のバリアを算出した. 本ポテンシャルでの拡散バリアは 0.12 eV であった. 一方, 第一原理計算では 0.14-0.20 eV と報告されている [84]. 拡散バリアの密度依存性についても調べるため, 格子長を 0.9 倍にした構造についても同様に拡散バリアを調べた. 本ポテンシャルでは 0.8 eV となった. 一方で第一原理計算では 1.1 eV と報告されている [84]. 本ポテンシャルでは, 拡散のバリアについて密度依存性も含めて第一原理計算の結果を再現しているといえる.

4.3.3 アモルファス SiO₂

メルトクエンチ法により, アモルファス SiO₂ を作成した. まず 4608 原子の α -Quartz 構造を用意し, 6000 K で 2 ps 保持した. 次に 3 ps かけて 6000 K から 2500 K まで冷却し, その後 500 ps の間 2500 K の NPT アンサンブルで保持してアニールを行った. 最後に 300 K の NPT アンサンブルで冷却し, アモルファス構造を得た.

得られた構造の密度は 2.17 g/cm³ となった. 実験値 [83] の 2.20 g/cm³ に近い値である. また, 得られた構造の Si-O-Si 結合角度分布を Fig.4.5 に, O-Si-O 結合角度分布を Fig.4.6 に示す. Si-O-Si 結合角度分布をみると, ピークが若干高いものの, X 線回折による実験値 [2] と良く合っている. 一方で先行研究の第一原理計算により作成された SiO₂ アモルファス構造 [1] と比較すると, ピークは右シフトしている. 第一原理計算ではアニール温度が 3000 K と高く, アニール時間も 3 ps と短いため, アニールが十分になされていなかったことがこの差の原因と考えられる. 実際に本ポテンシャルを使い先行研究とアニール条件を揃えてアモルファス構造を作成したところ, ピークの左シフトが観測された. O-Si-O 結合角度分布をみると, ピークの位置は第一原理計算と良く合っており, おおよそ正四面体の結合角度 (109.5°) となっている. 分布の幅に若干の違いがあるが, これはアモルファス構造の体積の違いによるも

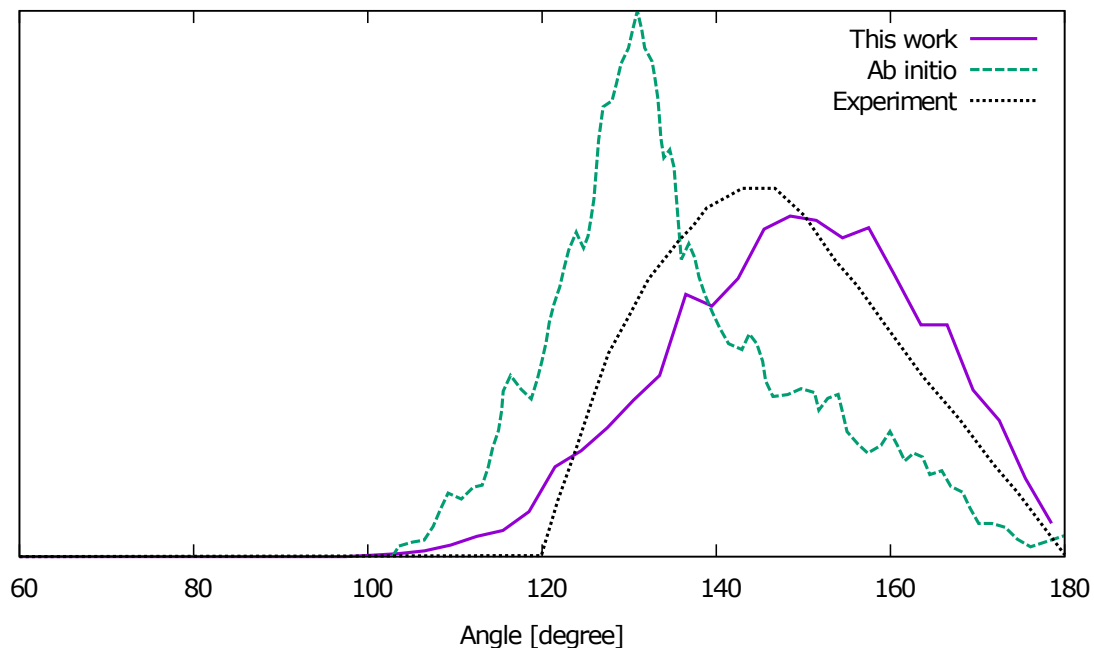


Fig.4.5: Si-O-Si bond angle distribution function for amorphous SiO₂. Dashed line: ab initio [1]; dotted line: X-ray diffraction spectra [2].

のと考えられる．先行研究の条件と同じく 2.10 g/cm^3 となるよう NVT アンサンブルでアモルファス構造を作成したところ，分布が鋭くなることを確認した．

Fig.4.7 に作成したアモルファス SiO₂ の動径分布関数 (RDF) と neutron scattering による実験値を示す．作成したアモルファス構造の RDF は遠距離まで含めて実験値との一致をみている．Fig.4.8 には partial RDF について，第一原理計算との比較を示す．Si-O および O-O の RDF については良く一致している．Si-Si については第一近接のピークにずれがみられるが，これは上で議論したようにアニール条件の違いにより Si-O-Si 結合角度が異なっていたことに対応していると考えられる．Si-O-Si 結合角度が小さいと Si-Si 間の距離が短くなるためである．

4.3.4 界面構造

第一原理計算によるいくつかの先行研究より，Tridymite 的な構造を Si 結晶に接続した形の界面構造が安定に存在するという知見が得られている [5, 85, 86]．本節では，この提案されている界面構造に基づいて，界面の安定性および界面付近での O₂ 分子の振る舞いについて調べた．

Fig.4.9 に，この界面構造に本ポテンシャルを適用し，下部 2 層を固定して構造最適化を行ったものを示す．界面近傍の Si, O は全て 4 配位と 2 配位になっている．

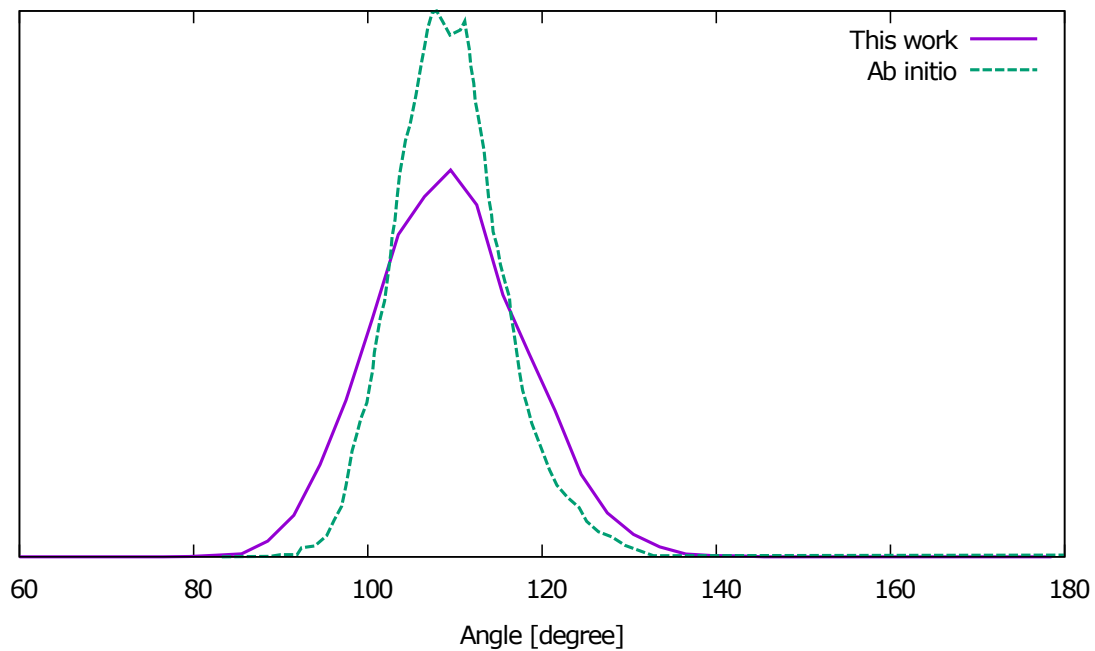


Fig.4.6: O-Si-O bond angle distribution function for amorphous SiO_2 . Dashed line: ab initio [1].

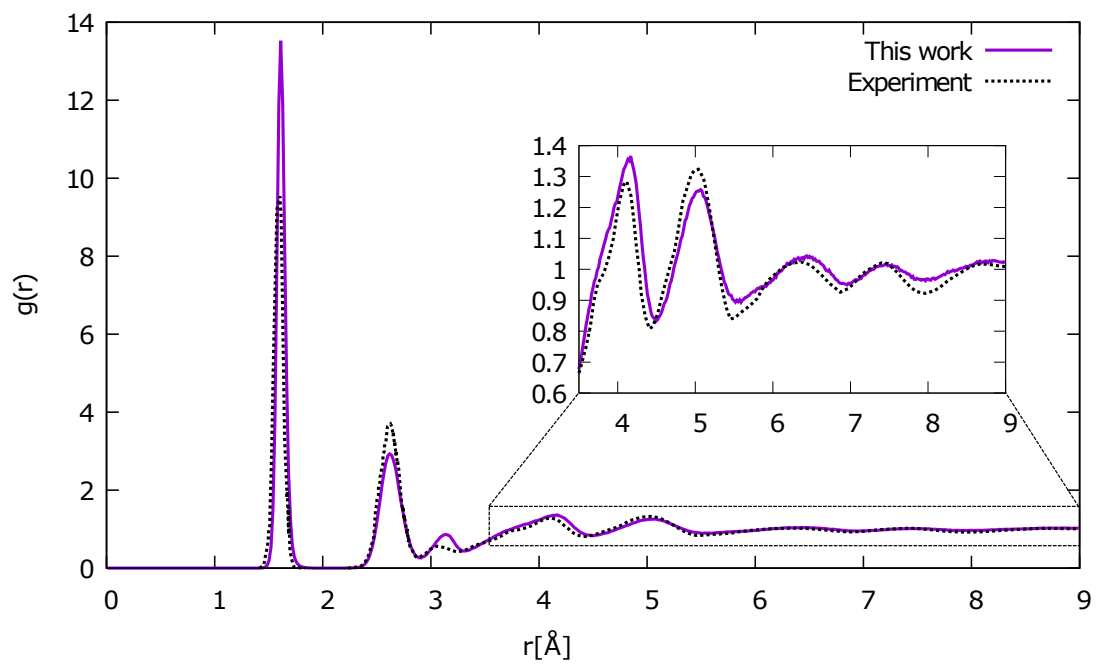


Fig.4.7: RDF for amorphous SiO_2 . Dotted line: neutron scattering [3].

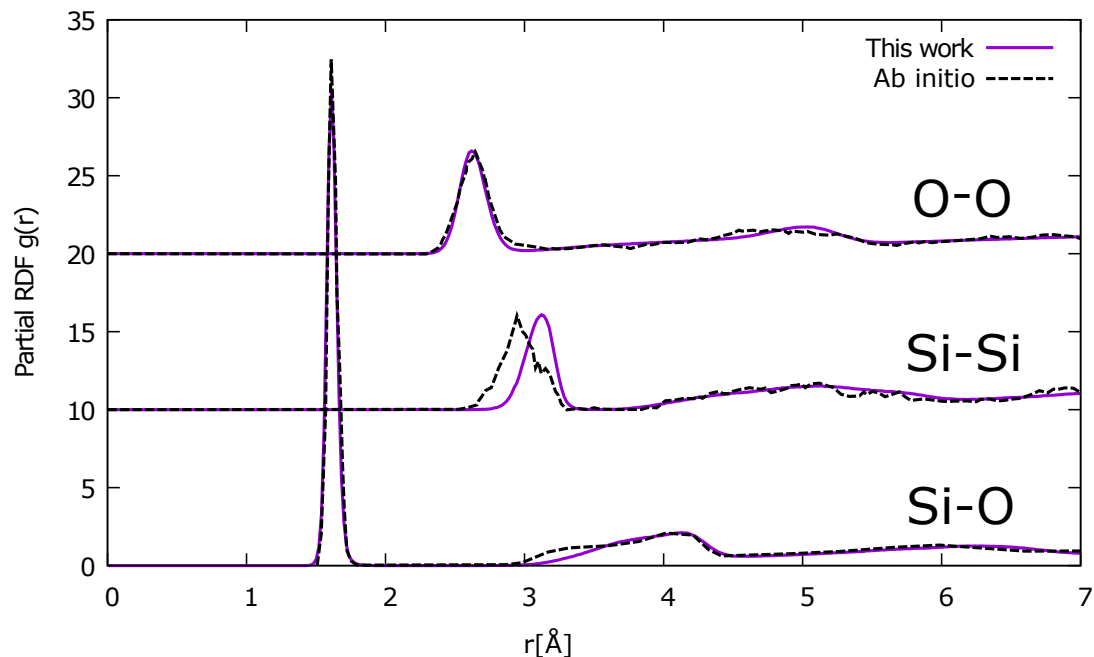


Fig.4.8: Partial RDF for amorphous SiO₂. Dashed line: ab initio [1].

またこのときの Si および O の電荷の分布を Fig.4.10 に示す. SiO₂ 中では Si と O の間で電荷の偏りが存在し, SiO₂ の中央部では Si と O の電荷の比がおおよそ 2:-1 になっている. 一方で Si 中では Si の電荷は一様におおよそ 0 となっており, 界面ではそれらがなめらかに接続されている.

界面付近の SiO₂ 層内に O₂ 分子を配置した構造を Fig.4.11 に示す. この構造について 1200K の NVT アンサンブルで MD を行った. O₂ 分子は SiO₂ 中では安定して存在した. 約 850 fs 経過した時点で O₂ 分子が界面の Si に接近して Si-O-O-Si ネットワークを構成し, 解離して界面の Si ネットワークに組み込まれる様子が観察された. MD 開始からそれぞれ 100 fs, 600 fs, 835 fs, 880 fs 経過時の O₂ 分子周辺のスナップショットも Fig.4.11 に示している. 従来開発されてきた原子間ポテンシャルではこのような現象は再現されなかった.

また, O₂ 分子の解離についての NEB 計算を行った. 構造は上記の MD の界面水平方向をそれぞれ 1/2 にしたモデルを使い, O₂ 分子解離後の構造は MD の結果を適用した. NEB 計算により得られたエネルギーの軌跡を Fig.4.12 に示す. バリアは 2 箇所あり, 1 つ目が 0.4 eV, 2 つ目が 0.08 eV となっている. それぞれ, O₂ 分子がネットワークに組み込まれるバリアと O₂ 分子が 2 つの O 原子に解離するバリアに対応している. 第一原理による先行研究 [7, 8] によると, 組み込みのエネルギーバリアは 0.0-0.4 eV, 解離のバリアは 0.05-0.4 eV と報告されている. またこのパスにおけ

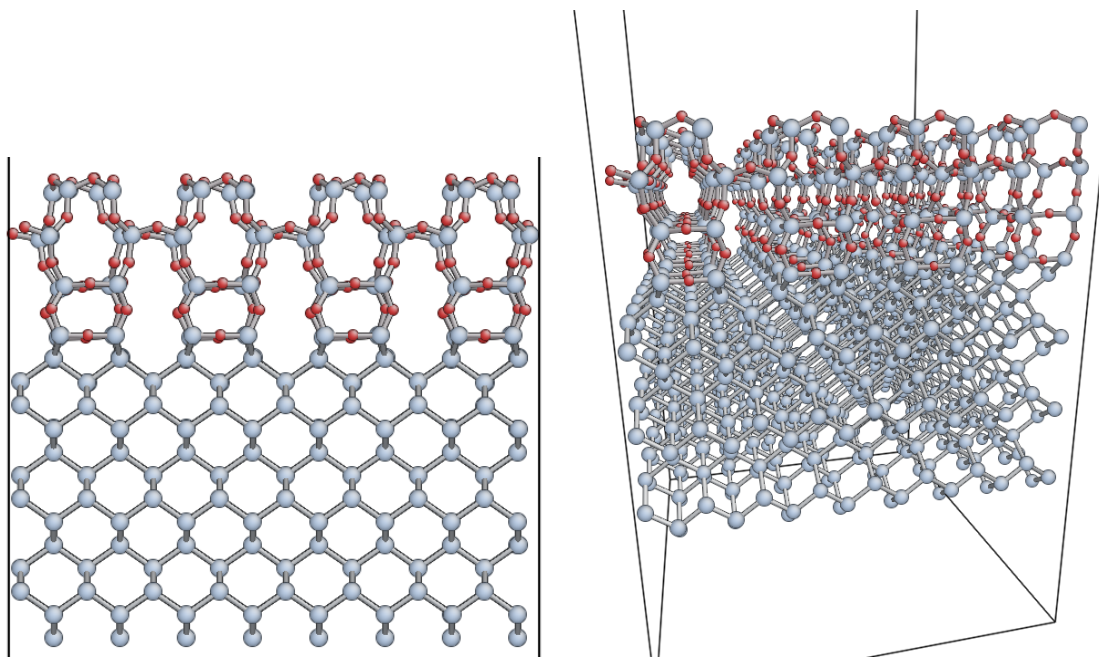


Fig.4.9: Snapshots of the artificial Si/SiO₂ interface after energy minimization. Larger spheres are Si atoms, smaller ones are O atoms. Left: parallel projection; right: perspective projection.

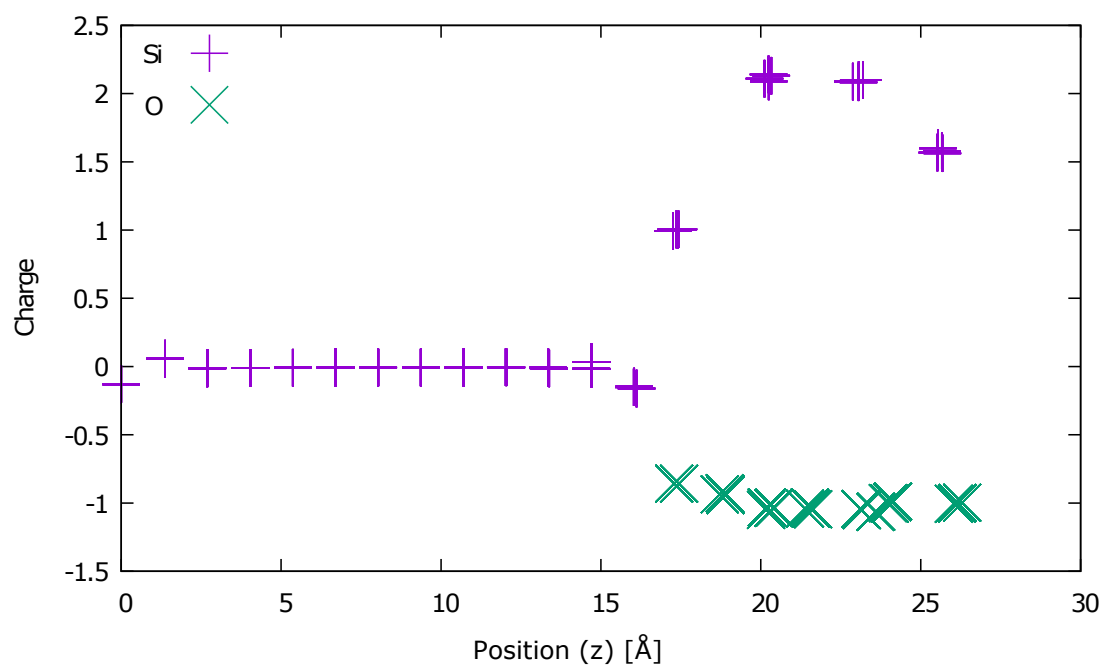


Fig.4.10: Charge distribution along the z-axis for the artificial c-Si/c-SiO₂ interface.

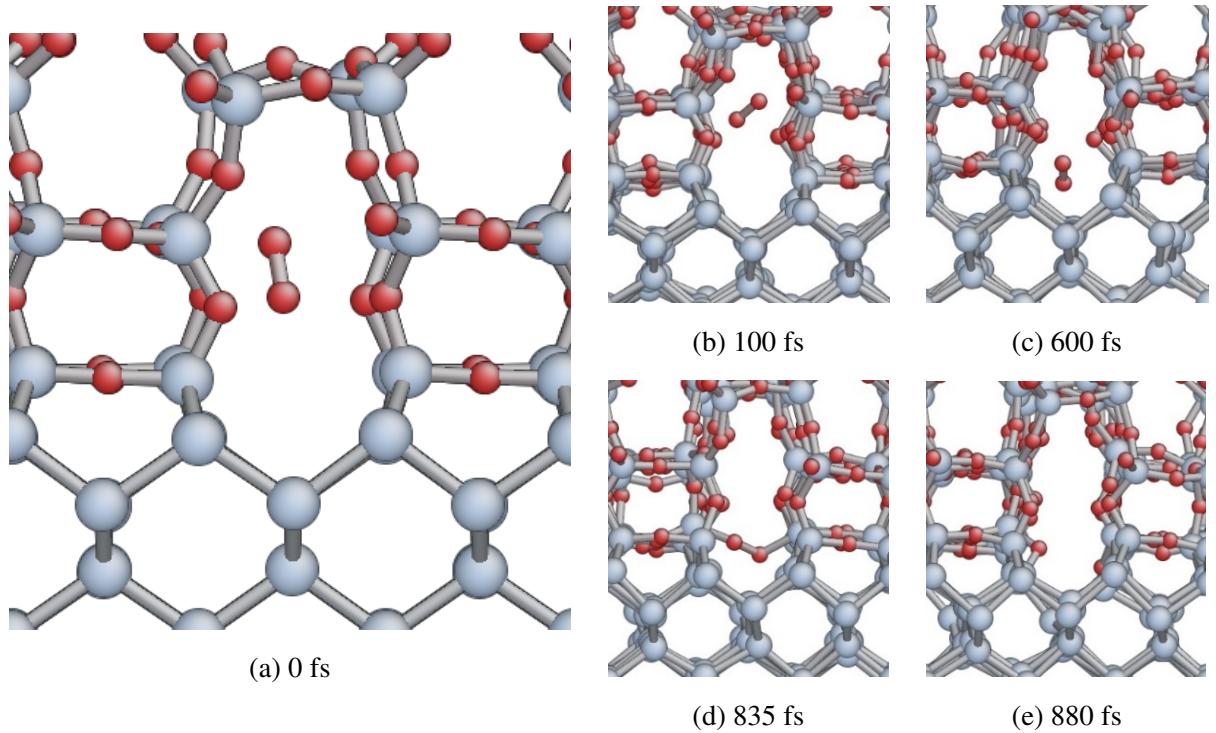
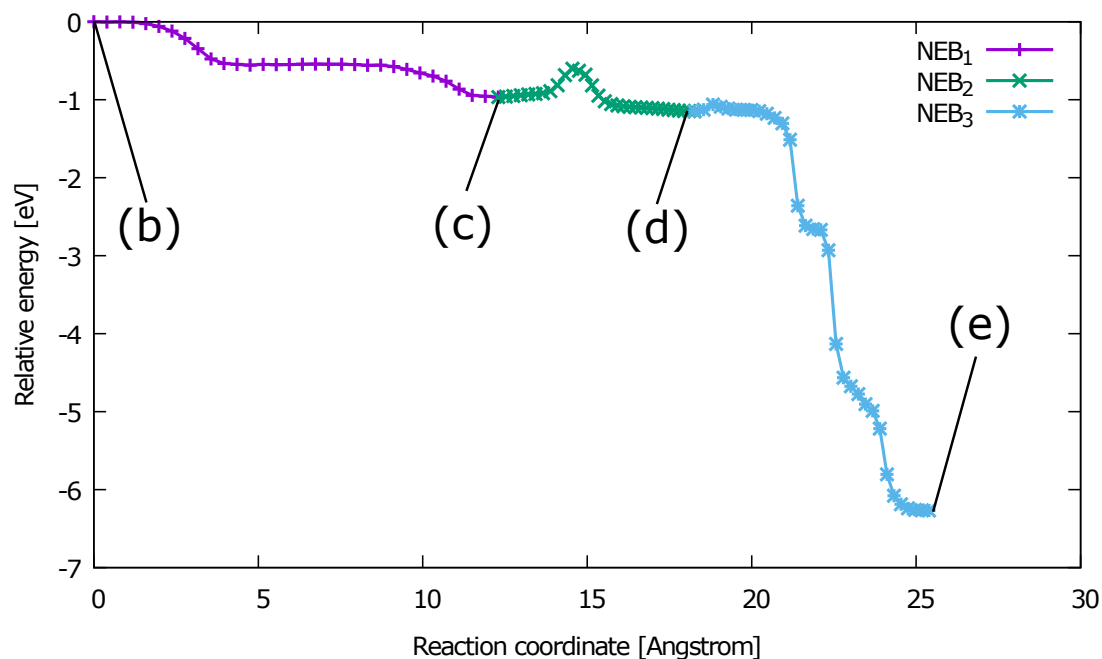


Fig.4.11: Snapshots of the c-Si/c-SiO₂ interface structure after oxygen molecule insertion. Larger spheres are Si atoms, smaller ones are O atoms.

る反応熱は、6.27 eV となった。この値は第一原理の値より 25 % 小さい値であった。

本ポテンシャルで導入した、電荷の偏りが共有結合を弱める効果と O₂ の解離の関係を検討する。Fig.4.13 は解離の MD 計算において、O₂ 分子の結合がどのように変化したかを示している。ここで、Bond order w/o charge とは式 (4.9) における原子 $i-j$ 間の Tersoff ボンドオーダーの値 $(b_{ij} + b_{ji})/2$ を、Bond order with charge とは式 (4.9) における電荷の影響を含めたボンドオーダーの値 $(f_a(i)b_{ij} + f_a(j)b_{ji})/2$ を、また Ionic bond coeff とは式 (4.7) におけるイオン結合の強さの値 $q_i q_j$ をそれぞれ表している。Fig.4.13 より、Bond order w/o charge に注目すると、解離の直前まで 1 を維持している。これは電荷を考慮しない範囲では共有結合の強さが真空中と変わっていないことを意味する。一方、Bond order with charge は O₂ 分子が界面に近づくに従い値が小さくなっており、解離に先立って O₂ 分子間の共有結合による吸引力を低下させていることがわかる。このように、本ポテンシャルで導入した共有結合の電荷依存性が O₂ 分子の解離プロセスに影響していると考えられる。また、Ionic bond coeff に着目すると O₂ 分子の解離の過程でイオン結合による反発力が強まっており、解離の前後での結合性の変化をみることができる。



(a) Energy trajectory

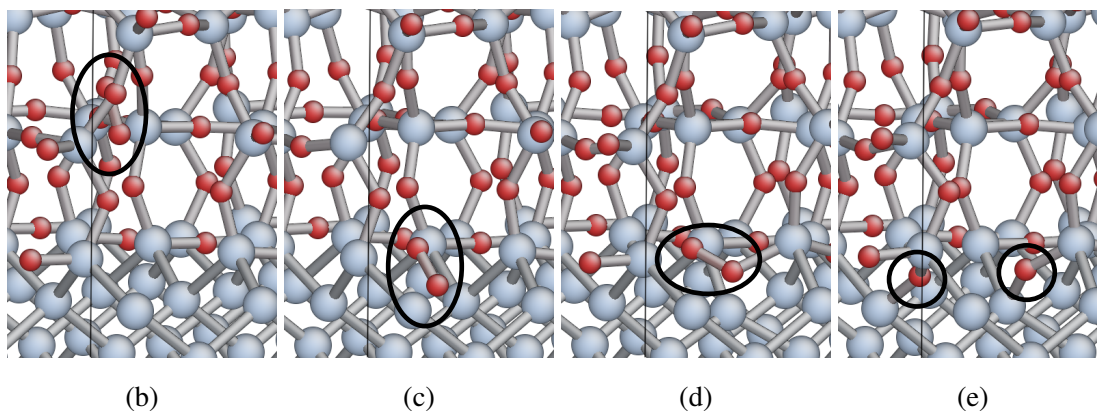


Fig.4.12: NEB calculation for the dissociation of oxygen molecule.

4.4 Siの熱酸化プロセスシミュレーション

本ポテンシャルを使い、Si表面からの酸化のシミュレーションを行った。また、シミュレーションにより得られたSi/SiO₂界面構造について考察を行った。初期構造として、Siの(001)面表面をOで終端した構造[14]を用意した。原子数は1312個である。この構造はアニールした段階で19層となる。なお表面層は1層あたりのSiの数が異なる。この構造の上部真空領域にO₂分子を挿入し、酸化のMDを行った。MDはSiの最下層2層を固定し、1200 KのNVTアンサンブルを行った。O₂分子は

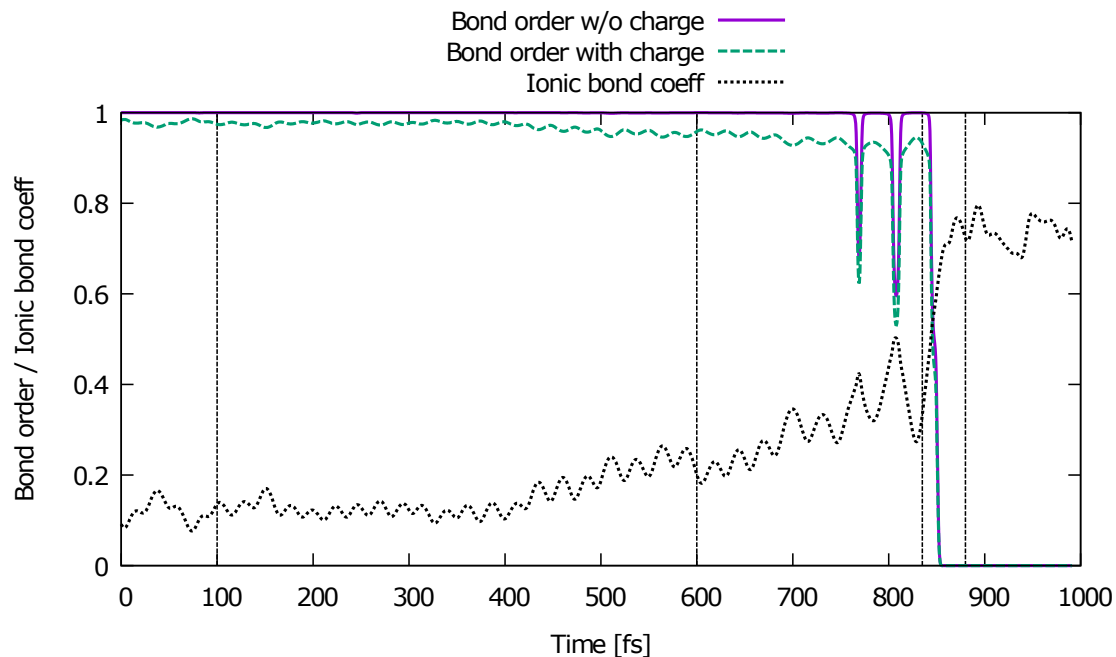


Fig.4.13: Time histories of the bond property between O atoms of oxygen molecule during the dissociation of oxygen on the interface.

反応の頻度を高めるため、2500 気圧を超えない範囲で繰り返し挿入した。

時間の経過とともに、Si の上部にアモルファス SiO_2 層が形成され、成長する様子がみられた。酸化の進行の詳細として、表面から O_2 分子が侵入し、アモルファス SiO_2 を通り抜けて界面にたどり着く様子がみられた。また、界面にたどり着いた O_2 分子は解離し、ネットワークに組み込まれる様子がみられた。

5 ns 後の構造について、 O_2 分子を取り除いたものを Fig.4.14 に示す。界面の上部では Si と O の比率がほぼ 1:2 となったアモルファス SiO_2 が厚み 10 にわたって形成されている。酸化は面に対して平行に進んでいることがわかる。このときの電荷の z 方向への分布を Fig.4.15 へ示す。Fig.4.10 と同様に SiO_2 層と Si 結晶内では安定して分布している。さらに、界面では Si^{1+} から Si^{3+} の Si 原子に対応する 3 本の線を見ることができる。 Si^{2+} , Si^{3+} の原子の z 方向の位置の平均をみると、それぞれ Si^{1+} から 1, 3 離れている。これは実験から推定された値 [4](それぞれ 1 Å, 4 Å) とよく一致している。

得られた構造について、5 ns 後付近での界面に垂直な方向への密度の分布を Fig.4.16 に示す。Fig.4.16 における 22 から 30 までの SiO_2 層の平均密度は 2.41 g/cm^3 であり、バルク SiO_2 より高い。実験から得られた密度分布 [9] でも界面近傍から 8 14 程度の酸化層では密度が 2.41 g/cm^3 となる高密度層が存在するという報告があり、解

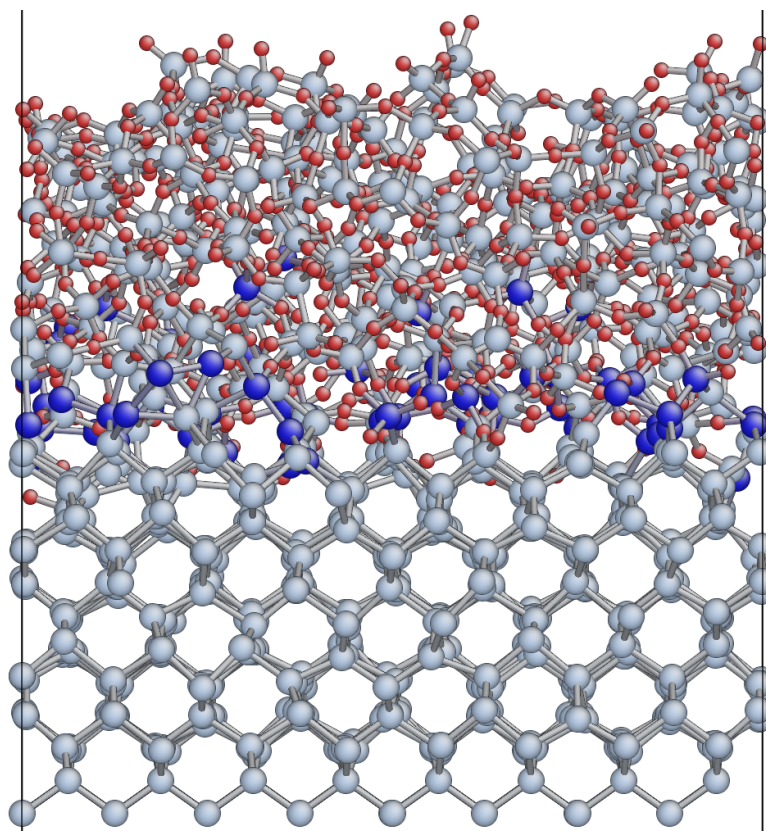


Fig.4.14: Si/SiO₂ interface structure obtained by oxidation simulation. Larger spheres are Si atoms, smaller ones are O atoms. Blue atoms denote 13th layer of crystal silicon.

析結果の傾向と一致している．密度の変動に注目すると，Si 基板では結晶のため，密度には明確な波がある．しかし，SiO₂ 中でも Si の密度に波をみることができる．Si の波は合計で 19 あり，酸化前と同数である．また，SiO₂ 中の Si の密度波は 6 層平均で 2.31 /layer であり，これは Si 基板の 1.72 倍である．仮に Si が酸化により界面垂直方向に一様に伸びて Cristobalite と等しい密度になったとすると，2.1 倍に膨張することになる．ただし，実際には単純な 1 軸変形では強い応力がかかるため，構造を保ったままではなくネットワークを組み替えながら伸びることになる．Si の酸化シミュレーションにより作成された SiO₂ 中の Si に密度波がみられることは，SiO₂ がアモルファス的ではあるものの，酸化前の Si 基板の秩序を反映した構造を持っていることを意味していると考えられる．

また，界面付近と SiO₂ 層内部での Si-O 結合長および Si-O-Si のなす角度の分布を比較した．それぞれの累積分布関数を Fig.4.17 に示す．界面付近ではいずれのグラフも左側へシフトしており，SiO₂ 層内部と比較して全体的に Si-O 結合長が短く，角度が小さくなっていることがわかる．これは，界面近傍で特に応力が高くなっている

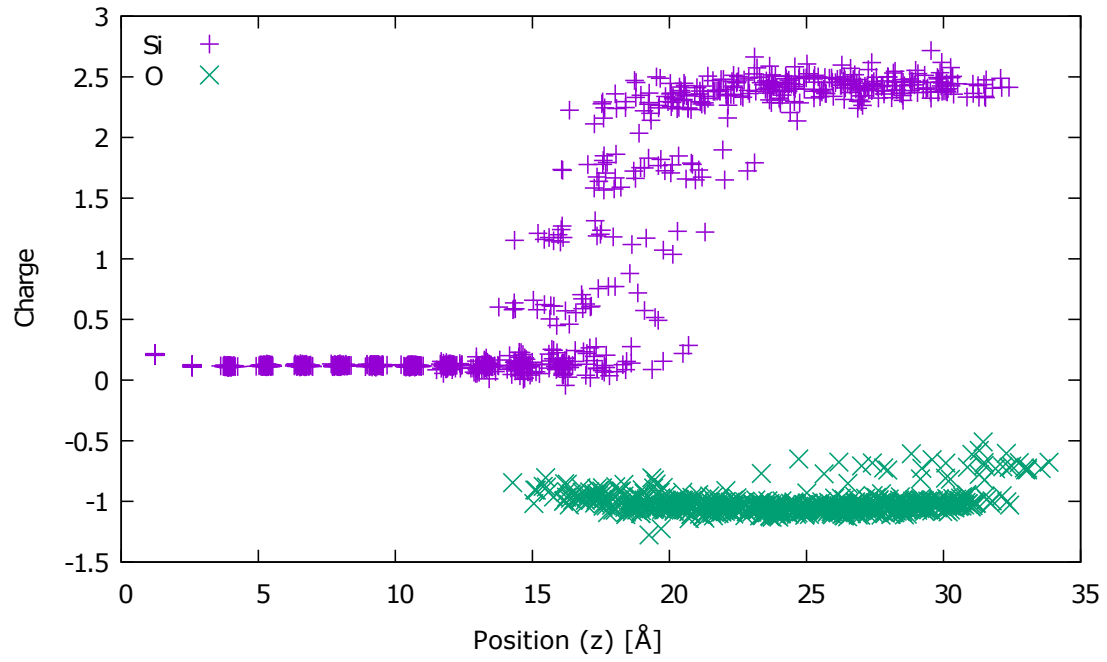


Fig.4.15: Charge distribution along the z-axis for the Si/SiO₂ interface obtained by oxidation simulation.

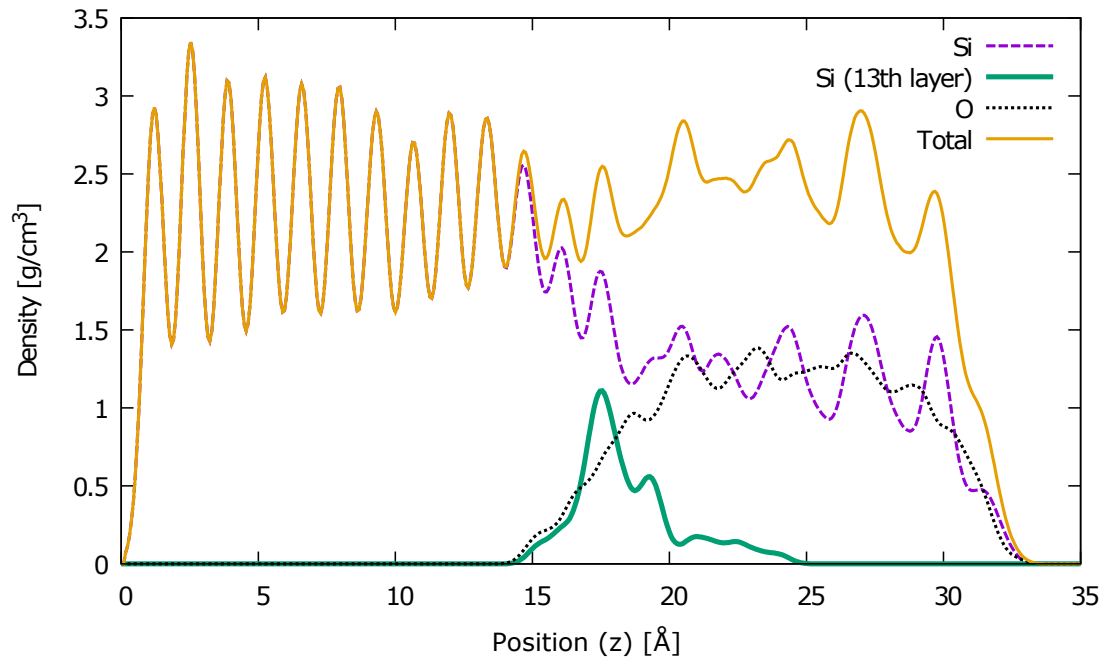
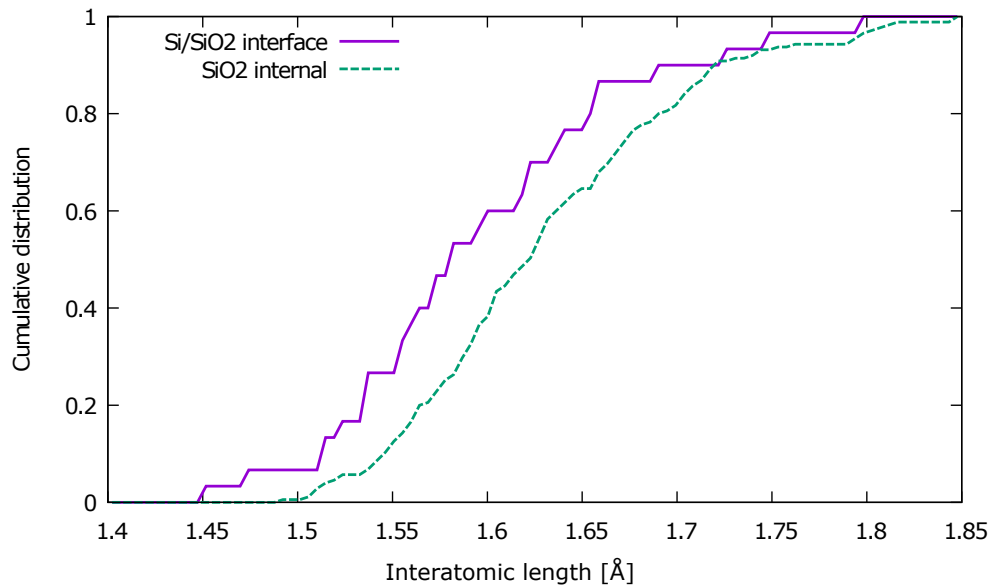
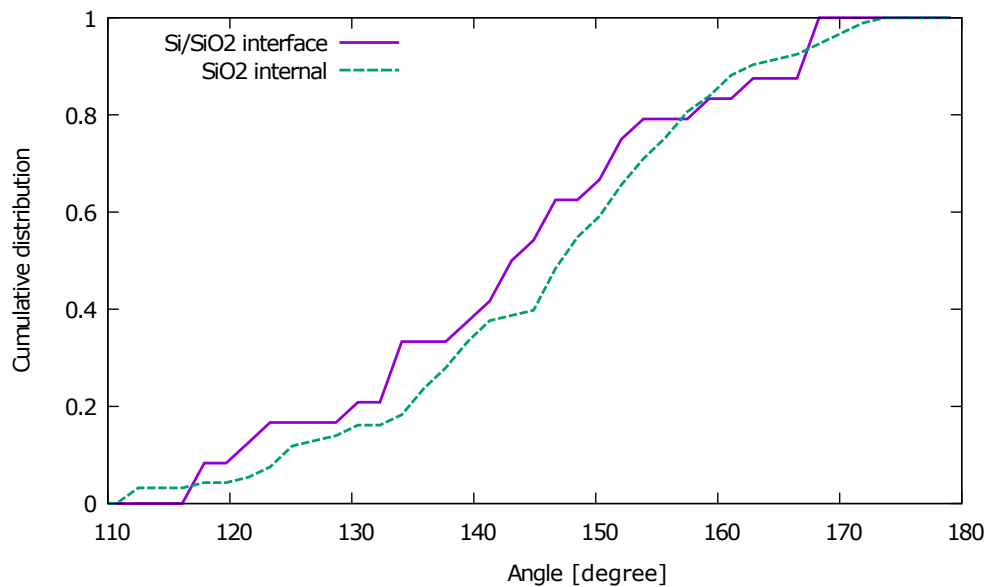


Fig.4.16: Density distribution along the z-axis for Si/SiO₂ interface obtained by oxidation simulation. Smoothed by Gaussian distribution ($\sigma = 0.38 \text{ \AA}$).



(a) Si-O bond length



(b) Si-O-Si bond angle

Fig.4.17: Cumulative distribution functions. Comparison between interfacial region (18.6-21.6 Å in Fig.4.16) and SiO₂ internal region (25.8-28.8 Å in Fig.4.16) is shown.

ことを示していると考えられる。

Fig.4.14 には初期状態で Si 結晶の 13 層目に存在していた原子のみの密度分布も示してある。13 層目は 5 ns 後では酸化界面に相当する場所である。密度分布より、13 層目の Si 原子は層内に局在しておらず、SiO₂ 側に幅広く存在していることがわかる。

また一部は Si 結晶側へも移動している。界面の Si 原子がボンドの組み換えを繰り返しながら移動していったと考えられる。この現象は、界面へ新しい O が供給され続けて界面の密度が上がったため、一部の Si が界面から遠ざかるように移動したと考えることができる。

このことは、酸化による界面への酸素の供給が Si 原子の界面からの拡散を引き起こし、応力の解放を行っているとする従来のモデルを支持している。

4.5 本章の結論

本章では、本研究で使用する電荷移動型ポテンシャルの関数形を使い、Si-O 系ポテンシャルを作成した。第 3 章で提案した能動的な教師データの探索の枠組みをもとに、多数の物性値をポテンシャルフィッティングに使用した。得られたポテンシャルはアモルファス SiO_2 の物性、 O_2 分子の拡散や解離のエネルギーバリアなどを精度よく再現した。また Si/ SiO_2 界面構造において O_2 分子の解離が起きることを確認した。

作成したポテンシャルをもとに、Si の熱酸化シミュレーションを行った。得られた界面構造は界面遷移層の存在や高密度な SiO_2 層の存在などについて実験値を良く再現した。また、界面の応力蓄積の様子や界面からの Si 原子の放出などを確認し、分子動力学法によるアプローチから熱酸化で界面での応力の蓄積および解放が行われているとする従来提案されてきた説を支持する結果を得られた。

第 5 章

Si-C 系ポテンシャルと SiC 上の グラフェン成長への適用

5.1 緒言

5.1.1 本章の位置づけ

第 6 章では SiC の熱酸化を対象として酸化シミュレーションを行うが、この際、界面近傍に C クラスタが生成されることが報告されている。この C クラスタは 6 員環構造や直鎖構造をとるとされるため、本研究で開発するポテンシャルもこれらのクラスタ構造を再現できる必要がある。しかしながら、現行の Tersoff 型の共有結合を対象とした関数形は、これらの構造を表現する際に問題がある。そこで、本章では C クラスタを表現するために Tersoff ボンドオーダーを拡張した新しいポテンシャル関数形を提案する。問題点と提案の詳細は 5.2.1 節で解説する。

本章ではまた開発した Si-C 系ポテンシャルの適用先として、SiC の熱脱離による SiC 上のグラフェン成長プロセスのシミュレーションを行う。これは、(O を含まない)Si-C 系ポテンシャルで再現可能な現象というだけでなく、上述の SiC の熱酸化に含まれる SiC 上の C クラスタの生成・成長を含む、酸化と類似点の多い現象となっている。SiC は共有結合結晶ではあるものの、電荷が比較的大きく偏ったイオン結合的な構造であり、一方で C クラスタは電荷的にはほぼ中性となるため電荷移動を伴う現象であることにも注意が必要である。また、SiC 上のグラフェン成長プロセスも SiC の熱酸化と同様に高温であり、活発なボンドの組み換えや配位数の変化を含む現象である。

本章で再現するプロセスは SiC 表面にファセット面およびテラス面を持つ比較的大規模な構造であり、またグラフェン成長に伴う長時間のアニールが必要な、大きな

スケールでの MD が必要となる現象である。

5.1.2 SiC 結晶

SiC(炭化ケイ素)は、Si と C からなる共有結合性の結晶である。化学的に安定した材料であるが、SiC 結晶の形では自然界にほとんど存在していない。また高硬度で熱伝導率が高く、かつ耐熱性に優れるなど機械的にも安定した性質を持つため、研磨剤、耐火レンガや高温炉壁などの耐火物にも使われてきた。

SiC は半導体デバイスの材料としても注目されている。デバイス材料としての SiC の特徴は、エネルギーギャップが 3 eV 以上と Si の 3 倍もあるワイドギャップ半導体であり、絶縁破壊電界が Si の 10 倍近くとなっていることがあげられる。このため電流密度が大きく小型化が可能なこと、オン抵抗が小さく熱損失が少ないことなどの特徴がある。また、Si と同様に熱酸化により絶縁膜を作成可能という特徴も持っている。上記のように化学的に安定であること、熱伝導率が高いこと、高温動作が可能なことなどの特徴とあわせて次世代パワーデバイスの材料として有望視されている [15, 16, 17, 18]。SiC-MOSFET の作成においては高品質な界面の作成に課題がある。SiC 熱酸化の詳細は 6.1.2 節で説明する。

SiC は常圧で液体にはならず、2200 C° 以上の温度で昇華する。このため、SiC 単結晶は Si のように液相成長させて作成することは難しく、気相成長により作成される。現在、半導体用の SiC 単結晶は Lely 法と呼ばれる昇華再結晶法により作られている。SiC 結晶はダイヤモンド構造のような配置をとるが、スタッキングの順番に関しては様々なとり方があり、それに対応して多様な結晶多形構造をもっている。SiC の結晶多形は 200 種類以上あるといわれている。代表的な多形構造としては 3C, 4H, 6H があげられる。この他にも 2H, 15R などが有名である。これらは近接原子の位置関係はすべて同じである(ただし安定距離は微妙に異なる)が、スタッキングの順番が違うために遠距離の原子の位置関係が異なっている。Fig.5.1 に SiC の多形構造の図を示す。斜め方向のボンドに注目すると、右上方向へ短く見える層と左上方向へ短く見える層の 2 種類がある。これらを比べることによって多形構造の差を比較することができる。

多形構造は温度などの製造条件によりしやすい構造が変化するが、一方で構造ごとの凝集エネルギーの差は数 meV/atom 以下とほとんど変わらない [87, 88, 89, 90]。原子間距離や密度などもほぼ一致しており、ローカルな結晶構造はほぼ同じである。このため、SiC 結晶を作成する際には多形構造が混在しやすい。一方、エネルギーギャップや電子移動度などの電気的特性は SiC 多形構造間で大きく変化するため、多形構造の制御はデバイス作成においては重要である。この中で半導体デバイスとして

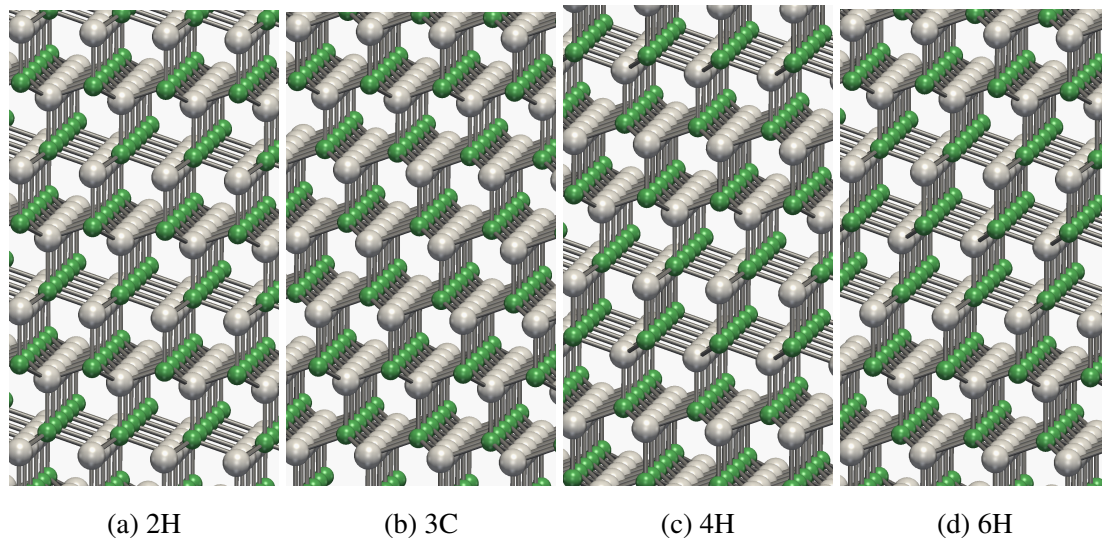


Fig.5.1: Comparison of SiC polytypes.

有望視されているのは 4H-SiC である。これは、4H-SiC のエネルギーギャップが大きく電子移動度も大きいことに加え、電気伝導の異方性が少ないなどデバイスとして有利な性質を持つためである。また、転位の種類や動き方も多形構造ごとに異なる要素である。転位の種類や密度はデバイスの性能に関わるため、4H-SiC に特有の転位の振る舞いを制御することが重要となる。

5.1.3 SiC 上のグラフェン成長

グラフェンは、平面的な六角形の構造からなる、グラファイト 1 層分に相当する炭素原子のシートである [91]。グラフェンは引っ張りに強く、熱伝導が極めて良いなどの機械的特性や、高電流密度への耐性、非常に高いキャリア移動度などの電気的特性を含め、特異的な材料特性を持つ構造として知られている。この特性を利用し、FET などのデバイスとして応用する研究が盛んに行われている [92]。FET の材料として使うには高品質なグラフェンの作成が不可欠であり、高品質かつ大量生産の可能な方法が模索されている。

高品質なグラフェン作成方法としては、劈開法と呼ばれる、テープを用いてグラフェンから機械的に剥離させる方法が現在使われている。劈開法は高品質で大きなグラフェンを作成することが可能であり、研究用途のグラフェン作成方法として使われている。しかしながら劈開法はいわゆるトップダウン式の作成方法であり、デバイス用として効率の良い生産方法としては不向きである。そのためより量産に向けたボトムアップ式のグラフェン作成方法が必要とされている。

ボトムアップ式のグラフェン製造方法の候補として、SiC 表面熱分解法と CVD 法がある。SiC 表面熱分解法は、SiC 結晶を高温加熱することにより Si 原子を脱離させ、表面に C 原子を集めることでグラフェンを成長させる手法である。一方で CVD 法は金属表面に炭化水素ガスを供給することでグラフェンを成長させる方法である。CVD 法に対しての SiC 表面熱分解法の特徴として、高品質、大口径化した SiC 基板を使うことで大規模なグラフェンを作成できるという点があげられる。また、SiC 上のグラフェンを転写することなくそのままデバイス化できる点、結晶方位やグラフェンの層数などの制御が可能といった点もあげられる。

一方、SiC 表面熱分解法は、グラフェンの品質に課題が残っている。SiC 表面熱分解により得られたグラフェンは層数が不均一になる [32]、結晶が小さい [33, 34] など様々な問題が発生する。これらの問題によりグラフェンの特性が悪化することが知られており [93]、品質向上のために詳細なグラフェン成長機構の解明が望まれている。

SiC 上のグラフェン成長においては、新しいグラフェンは SiC とグラフェンの界面から作られることが第一原理計算 [94] および同位体を使った実験 [95] から確認されている。この際、最下層のグラフェンは SiC 表面のダングリングボンドと結合を持ちながら作られていくため、SiC の結晶構造の影響を強く受けることになる。この際のグラフェンと SiC 表面の結合についても、TEM 観察での距離の測定から第一原理計算の結果をサポートする結果が得られている [96]。

グラフェン成長を行うための SiC 基板として、微傾斜 SiC 基板が有望視されている。微傾斜 SiC 基板とは基板の表面が (0001) 方向から僅かに傾いた基板のことである。SiC は表面の転移の制御などを目的として微傾斜面にエピタキシャル成長を行ったものが使われることが多い。微傾斜 SiC の表面を H₂ ガスでエッチングすると、表面の隣り合うステップがバンチングする。結果として、(0001) 方向を向いたテラス面と微傾斜面より急な角度をもつファセット面が交互に繰り返された、周期ナノファセット構造と呼ばれる構造が作られる [97, 98]。このような周期ナノファセット構造の SiC 基板を使いグラフェン成長を行うと、欠陥が少なく均質なグラフェンが得られることが知られている [99, 100]。

グラフェン成長の機構には、SiC 表面の構造、特にファセット面やステップといった平面構造以外の箇所の存在が強く関わっているとされている。まず、SiC 表面のグラフェンの層数について、観察によりステップの下側で層数が多くなっていると報告されている [101]。これに関して、ステップの下端でグラフェンの成長が始まっているとの報告がされており、グラフェンの核生成にステップが関わっていると考えられることができる [102, 103, 104]。微傾斜 SiC 基板においても、ファセット面を起点としてステップが後退することによりグラフェンが成長していく様子も確認されており、Si の脱離によるステップの後退により C が供給されてグラフェンが成長するモードが

提案されている [105]. ファセット面でもやはり、グラフェンが優先的に成長する様子が報告されており、ファセット面上でグラフェンの核生成が行われていると考えられる. [106]. 斜面と垂直な方向へ異方成長する様子も確認されており [99], これについてもファセット面に沿ってグラフェンが成長していくためと考えられている.

ファセット面におけるグラフェンの核生成について、大規模な第一原理 MD による解析が進められている [107, 108, 109]. 解析ではファセット面から Si を脱離させて MD を行うことにより、SiC 表面での C クラスターの構造を観察している. この解析から考えられた成長のモデルは以下のようなものである. まず、SiC 表面では C の直鎖状の構造が生成される. C の直鎖構造は活発に動き、環構造を作ったり壊れたりといった振る舞いを繰り返す. そして、臨界核サイズを超えた環構造に C 直鎖構造が組み込まれていき、2 次元構造が成長していく.

このように、実験と解析の両面から SiC 上のグラフェン成長に関する機構の解明が進められている. しかしながら、解析は主に第一原理計算による安定構造に対するエネルギー的な議論や時間および空間スケールの小さな構造に対する議論に留まっている. 実際には温度が高いため、C クラスターが活発に動くことによる長時間の緩和を伴う. 特にファセット面ではグラフェンと SiC は規則的に結合してはいないため、空間的に大きなスケールでのグラフェンの振る舞いを再現する必要がある. また、グラフェン成長は Si の脱離により進行していくため、グラフェンの成長過程を追うためには動的なボンドの切り替えを取り扱う必要がある. これらの問題から、分子動力学法による大規模な MD が望まれている.

5.1.4 本章の目的

本章では、グラフェンや直鎖構造を含む C クラスターを再現できるポテンシャル関数形を提案し、また実際に提案した関数形をもとに Si-C 系ポテンシャルを作成する.

作成したポテンシャルを用いて SiC 上のグラフェン成長シミュレーションを行う. シミュレーションではファセット面およびテラス面を含む SiC 表面を対象とし、今まで実験的に示されてきたグラフェン成長モードの再現を行う. また、グラフェンの核生成から 2 層目のグラフェンが生成するまでのシミュレーションにより、SiC 表面のネットワーク、環構造の分布を含む C クラスター構造の再現を行う.

5.2 Si-C 系ポテンシャルの開発

5.2.1 C クラスタのための Tersoff ボンドオーダーの拡張

C 原子は 1 原子あたり 4 本の共有結合が可能で、多種多様な結合をとることができる。例として、ダイヤモンドは単結晶 Si や 3C-SiC 結晶と同様に、 sp^3 混成軌道により原子が四面体的に並んだ構造によってつくられている。一方で sp^2 混成軌道により正六角形状の平面構造をとった膜がグラフェン、膜を積層したものがグラファイトである。これらを巻いたものや丸めたものとして、カーボンナノチューブやフラーレンなどがある。また、 sp^2 混成軌道と sp^3 混成軌道の混在した構造としてダイヤモンドライクカーボンなどのアモルファスカーボンがある。

さらに本研究において注目すべき構造として、カルビンのように C 原子が sp 混成軌道により直鎖状に並んだ構造がある。この直鎖構造は、第一原理計算による SiC 上のグラフェン成長および SiC の熱酸化シミュレーションにおいてよく見られることが報告されている。

このように、C 原子は単体としても配位数や対応する混成軌道が異なる多様な結合形態をとる。実際にグラフェン成長など C クラスタを扱う MD において、C クラスタはこれらの多様な構造をとり、また結合形態を活発に変化させると考えられている [108]。そのため MD で C クラスタを扱う場合、これら種々の構造を再現できる必要がある。

この際、従来の Tersoff 型ポテンシャルを適用する上で問題がある。Tersoff 型ポテンシャルではボンドオーダーを通して配位数に相当する量を計算し、結合の強さに対応させることで多様な構造を表現するようにつくられている。これにより、ダイヤモンドとグラファイトなど複数の構造間でのエネルギーの差が精度良く表現されている。しかしながら、これは 1 種類の結合性 (距離や角度の依存性など) により表現されたもので、例えば sp 混成軌道や sp^3 混成軌道などの異なる結合性を明示的に含んでいるわけではない。この影響は、安定構造に顕著に現れる。例えばダイヤモンドやグラフェンなどの構造を良く表現できる Tersoff ポテンシャルでは、最も安定な結合角度は sp^2 混成軌道や sp^3 混成軌道の角度である 120 度前後になる。しかしこのようなポテンシャルで直鎖構造を作ると、同様に 120 度前後が安定な結合となるためジグザグに折れ曲がった構造となる。本来の sp 混成軌道は直線的なので、この構造は不自然である。

Brenner ポテンシャル [110, 111, 112], Reactive Empirical Bond Order (REBO) ポテンシャル [113], Adaptive Intermolecular REBO (AIREBO) ポテンシャル [114] と

いった Brenner 型と呼ばれる原子間ポテンシャルでは、周囲に存在する C や H 原子の様々な位置関係に応じて補正項を導入することで π 軌道による二重結合など様々な構造を表現可能としている。このため、Brenner ポテンシャルは C-H 系の構造に広く使われている。ただし、周囲の C や H 原子が第一近接に存在する数ごとに異なる関数を適用して結合性を表現するという比較的アドホックな手法であること、またこれに関連してパラメータ数が非常に多くなることなどの問題がある。

そこで本研究では、この問題を解決するための新しい関数形を提案する。新しい関数形の概要は以下になる。まず、共有結合の角度依存性、配位数依存性などは今までと同様に Tersoff ボンドオーダーにもとづいて表現する。ただし、上記のようにダイヤモンド構造や直鎖構造などの異なる結合性を表現するため、それぞれの結合性に適した関数を内部に持たせる。そして、それらが状況に合わせてスイッチするような振る舞いを持たせる。

より詳しい内容について、関数形の表式を含めて順を追って説明する。まず、Tersoff ボンドオーダー b_{ij} は以下のように表せる。

$$U_{ij}^{Cov}(r_{ij}) \propto b_{ij}, \quad (5.1)$$

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta_{ij}^n\right)^{-\frac{1}{2\sigma}}, \quad (5.2)$$

ここで、 ζ_{ij} は原子 i の周囲の環境により決まる量で、全ての周囲の原子 k について、 (i, j, k) の組み合わせから計算される量の総和をとった値である。具体的な式は式 (4.14) の通りである。 $i-j-k$ 間の距離や角度依存性が表されており、 ζ_{ij} が sp^3 などの結合性を表現しているといえる。また、周囲の原子について総和をとるため、 ζ_{ij} は配位数が増えるほど大きくなり、逆に b_{ij} は小さくなる。 b_{ij} の具体的な関数形状を例示する。 $n = 0.7, 1/2\sigma = 1.1$ で ζ_{ij} が配位数 c に対して $\zeta_{ij} = 0.5c$ が成り立つとすると、配位数 c と b_{ij} の関係は Fig.5.2 のようになる。

本研究で提案する関数形では、この ζ_{ij} をベクトル化する。つまり、複数の結合性に対応する ζ_{1ij}, ζ_{2ij} といった量を計算し、これらの合成により Tersoff ボンドオーダーを表現する。

言い換えると、何らかの関数 f を用いて、 b_{ij} を以下のような表現に置き換えることを考える。

$$b'_{ij} = f(\zeta_{1ij}, \zeta_{2ij}). \quad (5.3)$$

ここで、関数 f が持つべき性質を検討する。単純に ζ の和をとるだけでは、常に 2 種類の結合の中間のような状態になり、「結合が状況に合わせてスイッチする」という振る舞いにはならない。例えばダイヤモンド構造のときには完全に sp^3 結合になるなど、場合によって ζ_1 や ζ_2 のいずれかが支配的となるように振る舞う必要がある。

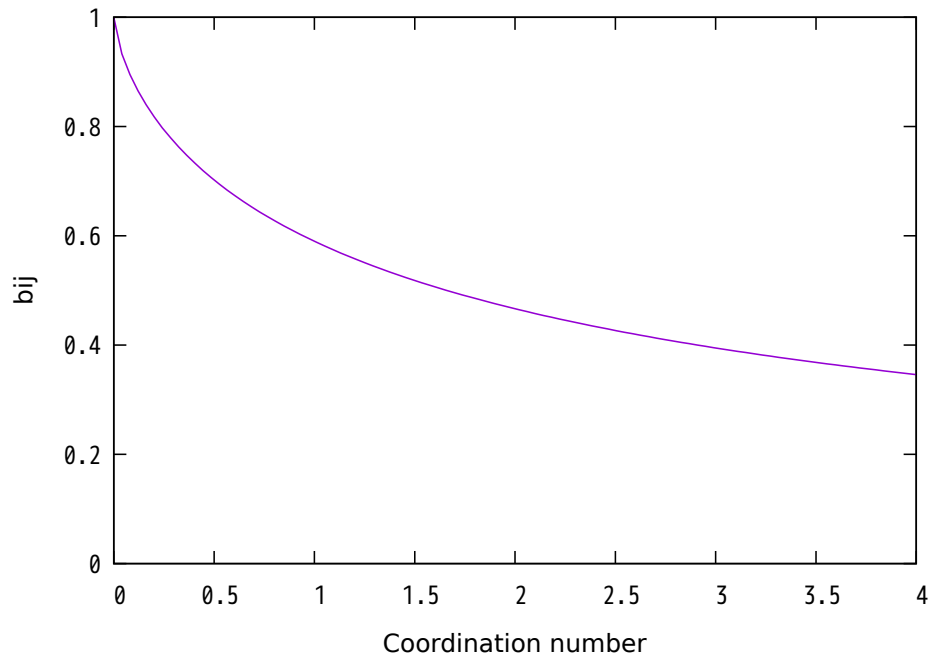


Fig.5.2: Example of the relation between bond order b_{ij} and coordination number c . $n = 0.7, 1/2\sigma = 1.1, \zeta_{ij} = 0.5c$.

ここで、どの結合が支配的となるかの基準が必要となる．本研究では基準としてエネルギーに注目した．つまり、特定の状況である結合（例えば sp^3 ）が選ばれるのは、他の結合（例えば sp や sp^2 ）よりも安定であるからだと考えることができる．

この基準では、 b_{ij} は ζ から計算された複数のボンドオーダーの最大値をとることで求めればよい．（共有結合エネルギーは負の値であるため．）ただし、完全に最大値とすると中間状態が全く表現できなくなり、微分不可能の振る舞いをする．そこで本研究では f として以下のような関数をおいた．

$$b'_{ij} = G \left(\left(g_1 + \zeta_{1ij}^{n_1} \right)^{-p} + \left(g_2 + \zeta_{2ij}^{n_2} \right)^{-p} \right)^{-1/2\sigma p}. \quad (5.4)$$

ζ_1 と ζ_2 がパラメータ p を通して加算される形となっている．ここで、 $g_1, g_2, n_1, n_2, \sigma, p$ はパラメータである． G は b'_{ij} の最大値が 1 となるよう規格化するための定数である．

式 (5.4) を式 (5.2) と比べると、括弧内の項が 1 つしかない場合、両者に違いはない． p が打ち消されるためである．この p が最小値をとるために導入されたパラメータである．例えば、 $p \rightarrow \infty$ の極限では 2 つの項の最小値をとる関数として振る舞う．

Fig.5.2 のときと同様に、具体的な関数形状を例示する． $\zeta_{1ij} = 0.08c, \zeta_{2ij} = 0.6c$ が成り立つとして、 $g_1 = 0.7, g_2 = 0.35, n_1 = 0.75, n_2 = 0.9, 1/2\sigma = 1.1, p = 4$ としたと

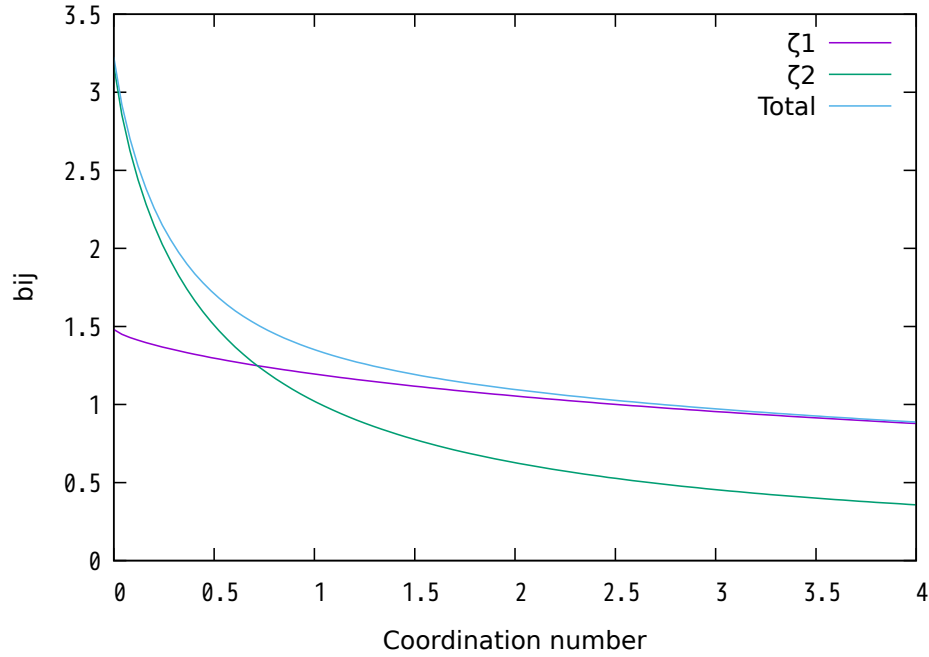


Fig.5.3: Example of the relation between bond order b'_{ij} and coordination number c .

き，式 (5.4) により計算される b'_{ij} の形を Fig.5.3 に示す．図中の ζ_1, ζ_2 はそれぞれ式 (5.4) の中の対応する項以外を削除したときの b_{ij} の値を示している．規格化定数 G は省略している．

b'_{ij} をみると， ζ_1 が優勢な領域ではほぼ ζ_1 として，同様に ζ_2 が優勢な領域ではほぼ ζ_2 として振舞っていることがわかる．この関数を使うことで，例えば C が直鎖状の構造をもつときには sp 的な結合，六角形の構造をもつときには sp² 的な結合をもつなどの表現力をポテンシャルに持たせることが可能になると考えられる．

上記の関数形について，フィッティングの観点からの考察を付録 D に記している．

5.2.2 ポテンシャル関数形

ポテンシャル関数形を以下に示す．

$$\begin{aligned}
E_{tot} &= \sum_i U_i^{Self}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j), \\
U_i^{Self}(q_i) &= \chi q_i + \frac{1}{2} \left\{ \left(J - 2 \frac{\text{erfc}(R_c \alpha)}{2R_c} - \frac{1}{2(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{2R_c} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \right\} q_i^2, \\
V_{ij}(r_{ij}, q_i, q_j) &= U_{ij}^{Ion}(r_{ij}, q_i, q_j) + U_{ij}^{Rep}(r_{ij}) + U_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i), \\
U_{ij}^{Ion}(r_{ij}, q_i, q_j) &= \frac{eq_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{(r_{ij}^3 + \gamma^{-3})^{\frac{1}{3}}} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + C r_{ij} + D \right\} \quad (r_{ij} < R_c), \\
U_{ij}^{Rep}(r_{ij}) &= f_c(r_{ij}) \sum_m^3 A_m \exp(\lambda_{A_m} r_{ij}), \\
U_{ij}^{Cov}(r_{ij}, q_i) &= -f_c(r_{ij}) f_q(q_i) b'_{ij} \sum_m^3 B_m \exp(\lambda_{B_m} r_{ij}),
\end{aligned} \tag{5.5}$$

式(5.5)は4.2.1節とほぼ同一なので、ここでは説明を省略する． $E_{tot}, U_i^{Self}, U_{ij}^{Ion}, U_{ij}^{Rep}, U_{ij}^{Cov}$ はそれぞれ系のポテンシャルエネルギー， i 番目の自己エネルギー， $i-j$ 間のイオン結合， $i-j$ 間の反発力， $i-j$ 間の共有結合に対応している．カットオフ関数 f_c ，電荷による共有結合を弱める関数 f_q も4.2.1節と同様に以下のように表される．

$$\begin{aligned}
f_c(r_{ij}) &= \frac{\exp\{-B_c(R_{c2} - r_{ij})^{-1}\}}{\exp\{-B_c(R_{c2})^{-1}\}} \quad (r_{ij} < R_{c2}), \\
f_q(q_i) &= \frac{N(q_i)(N^0 - N(q_i))}{N(0)(N^0 - N(0))}, \\
N(q_i) &= N^{Neutral} - q_i,
\end{aligned} \tag{5.6}$$

なお，末尾の付録では Tersoff カットオフ関数と記号を合わせるため， $R'_{c2} + B'_c$ がカットオフ距離， $R'_{c2} - B'_c$ の位置でカットオフの値が0.9となるよう R'_{c2}, B'_c を設定した．ボンドオーダー b'_{ij} は以下のようになる．

$$\begin{aligned}
b'_{ij} &= G \left((g_1 + \zeta_{1ij}^{n_1})^{-p} + (g_2 + \zeta_{2ij}^{n_2})^{-p} \right)^{-1/2\sigma p}, \\
\zeta_{xij} &= \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \left\{ c + d(h - \cos \theta_{ijk})^2 \right\} \\
&\quad \exp \left[p \left\{ (r_{ij} - R_{ij}^e) - (r_{ik} - R_{ik}^e) \right\}^q \right],
\end{aligned} \tag{5.7}$$

ここで、 θ はボンド $i-j$ と $i-k$ 間の角度であり、 $g_1, g_2, n_1, n_2, \sigma, p, n, c, d, h, p, q, R^e$ はポテンシャルパラメータである。なお、本研究では $q = 1$ とした。 G は b'_{ij} の最大値が 1 となるよう規格化するための定数である。

5.2.3 C のフィッティング

前節で新しく提案したポテンシャル関数形をもとに、C のフィッティングを行った。バルクの密度の高い構造だけでなく直鎖構造などの低密度な構造を再現することが目的であるため、様々な配位数を持つ構造や、それらの複合的な構造を多くフィッティングに使うようにした。

使用した主な構造としては以下のものがある。括弧内に配位数を書く。

- ダイヤモンド (4)
- メルトクエンチにより作成したアモルファス構造 (3-4)
- グラフェン (3)
- グラファイト (3)
- 六員環を数個接続した構造 (2-3)
- リング構造 (2)
- 直鎖構造 (2)
- 直鎖構造が絡まっていく MD のスナップショット (2-4)
- ダイヤモンドの表面に六員環を配置した構造 (2-4)
- ダイヤモンドの表面を鎖でつないだ構造 (2-4)
- グラフェンの隙間を鎖でつないだ構造 (2-3)

これらの構造について、系が崩壊しない範囲の温度で MD を行い、多数のスナップショットを得た。

フィッティングの結果を以下に示す。Fig.5.5 (a) は、様々な配位数の構造に対して第一原理計算と得られた原子間ポテンシャルでエネルギーを比較したものである。配位数の変化に対して単位原子あたりのエネルギーは倍程度変化するが、得られた原子間ポテンシャルは幅広い配位数に対してエネルギーをよく再現していることがわか

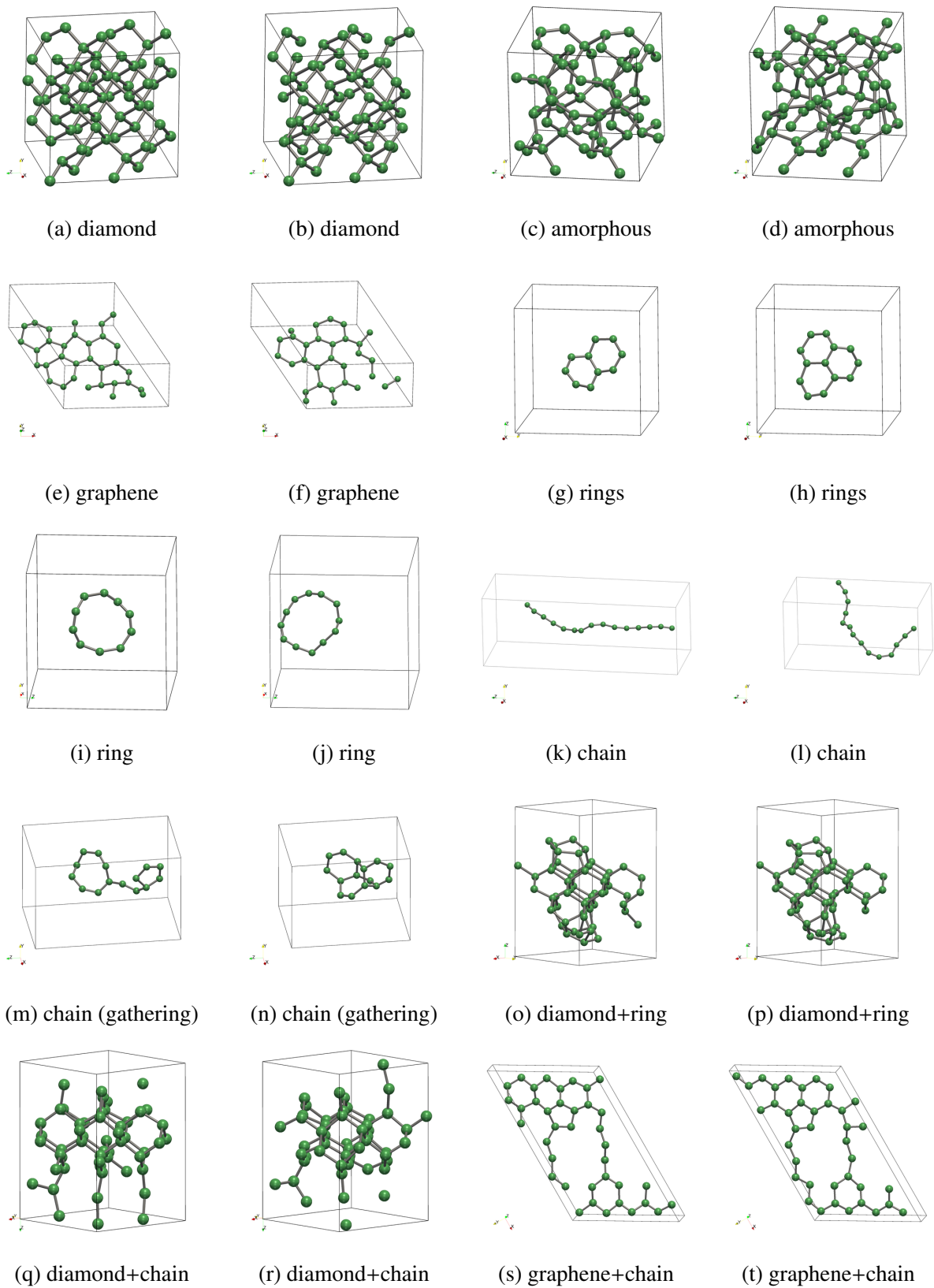


Fig.5.4: Snapshots of the structures used for C fitting.

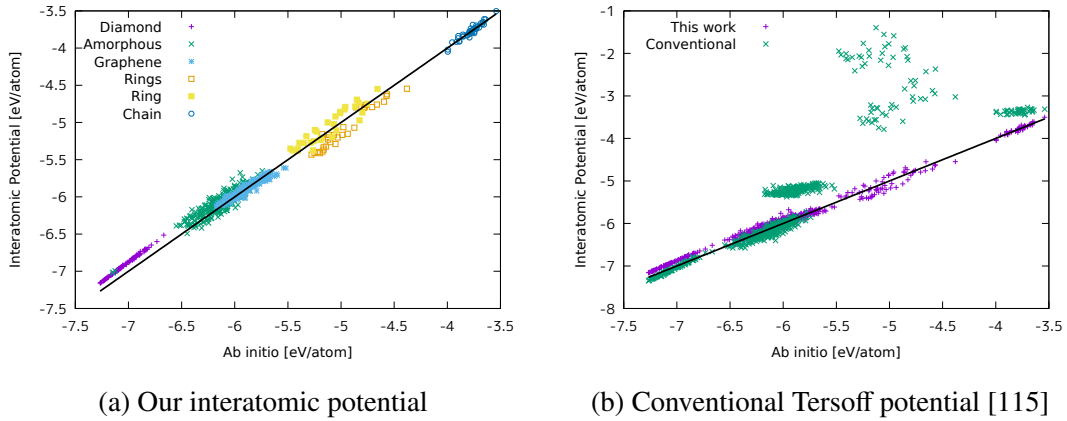
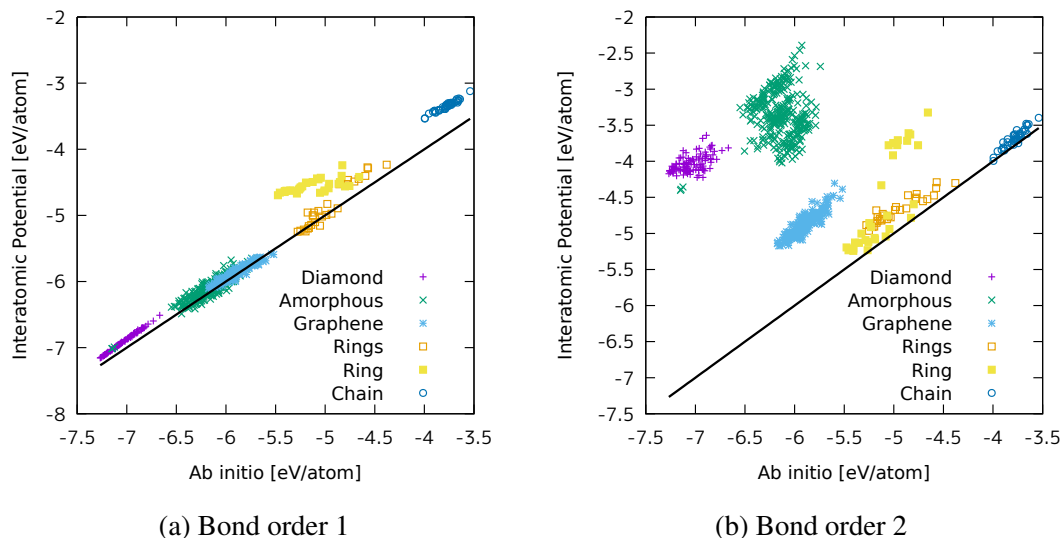


Fig.5.5: Energy comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials. (a) is classified by structure types.

る。従来の Tersoff ポテンシャル [115] との比較を Fig.5.5 (b) に示す。従来の Tersoff ポテンシャルでは、配位数の多くエネルギーの安定な構造に対しては良く一致しているが、配位数の少ない構造、特に環構造などではエネルギーを不安定に推定していることがわかる。

作成した原子間ポテンシャルが、5.2.1 節で議論したように 2 種類の異なる結合性を表現することにより表現されていることを確認する。エネルギーを求める際には 2 種類の結合性にそれぞれ対応した ζ_1, ζ_2 が計算されている。そこで、片方の ζ の値を抑制した状態でエネルギーを算出させることを考える。Fig.5.6 は、それぞれ ζ_1, ζ_2 の値が 2 倍になるように変更した原子間ポテンシャルでエネルギーを算出したものである。(式 (5.7) より、配位数が多いほど値の大きくなる ζ とボンドオーダー b_{ij} の大小は逆の関係にあり、 ζ の値が大きいときに効果が抑制される。) Fig.5.6(a) に対応している ζ_1 の 3 体項のパラメータは、結合の安定角度が 127° となっているものである。配位数の多いダイヤモンド構造やグラフェン構造などの配位数の多い構造についてはエネルギーを正しく表現できている一方、配位数の少ない直鎖構造などのエネルギーは実際よりも不安定側に推定している。一方で Fig.5.6(a) に対応している ζ_2 の 3 体項のパラメータは、結合の安定角度が 180° となっている。Fig.5.6(a) とは対照的に、直鎖構造などの配位数の少ない構造のエネルギーが表現できている一方で、配位数の多い構造についてはエネルギーが不安定であるとされ正しく表現できていない。このように、2 種類の結合性の表現にそれぞれ優れている 3 体項が組み合わさることで、全体として幅広い構造に対してエネルギーを正しく表現可能な原子間ポテンシャルが作られていることがわかる。

次に、MD の振る舞いの違いに着目して、作成したポテンシャルと従来の Tersoff

Fig.5.6: Energy representation with single ζ .

ポテンシャル [115] の比較を行う．それぞれのポテンシャルを使い，直鎖構造 (原子数 12) およびリング構造 (原子数 16) を作成した．直鎖構造についてはそのまま緩和を行った．リング構造は 3000 K で 5 ps の間アニールし，安定構造を探索した．得られた構造を Table 5.1 に示す．

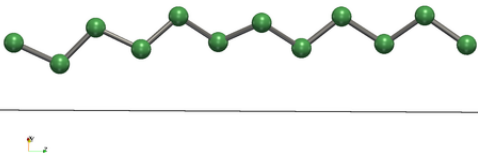
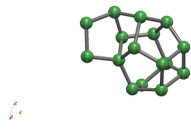
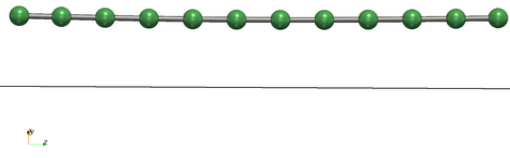
従来のポテンシャルでは，直鎖構造がジグザグに折れ曲がった形状となっている．また，安定構造も折りたたまれてより配位数の多い，ケージ型の構造となっている．一方本節で提案した関数形に基づくポテンシャルでは，直鎖構造は直線的となり，またリング構造もそのまま安定構造となっている．これらの構造は第一原理計算による結果 [116, 117] と一致している．このように，本ポテンシャルでは直鎖のような配位数の少ない構造を正しく表現できていることがわかる．

5.2.4 Si の再フィッティングと融点

Si-O 系のポテンシャルを作成した際には，Si 単元系のポテンシャルパラメータは Tersoff [50] に準拠していた．しかし今回はポテンシャル関数形の大幅な変更を行ったため，Si のポテンシャルパラメータについても全てフィッティングを行った．なお，実際には後述する Si-C 系のフィッティングを行った際に Si-Si 結合の再現性が不十分だったことも理由であったが，その後に再度 Si-C 系のフィッティングを行ったため詳細は省略する．Si-Si 結合の再現性については Si 単元系の中で議論を行う．

Si のフィッティング用の構造として，Si ダイヤモンド構造，ダイヤモンド構造に interstitial に Si 原子を追加した構造，様々な密度におけるアモルファス構造を作成し

Table5.1: Comparison of the structure of C-cluster.

	Chain ($n = 12$)	Stable structure ($n = 16$)
Conventional		
Proposed		

た．さらに，C のフィッティングに作成した多数の構造群も利用した．アモルファス構造やダイヤモンド構造の他，グラフェン構造 (シリセン) やリング構造，鎖状構造などである．

Si 単元系において直接フィッティングした物性以外に注目すべき物性として，融点があげられる．融点は MD 上ではある程度の長時間 MD を行ってはじめて求められる物性で，直接フィッティングすることはできない物性のひとつである．また，Si の融点は約 1700 K であるが，これは酸化のシミュレーションのような高温域での MD の温度 (例えば 1400 K など) に近い．そのため，融点が低く算出されてしまうと，ポテンシャルとして精度が悪いというだけでなく，シミュレーションが行えなくなる重大な問題となってしまう．なお，オリジナル Tersoff の融点は 2500 K 以上と実験値より大幅に高くなっていることが知られている [118]．

今回フィッティングしたポテンシャルの融点を算出したところ，約 1300 K と実際より低い値となった．フィッティングが不十分であった可能性を考え，融点が正しく算出されるようフィッティングする物性の種類を増やした．融点は，固体と液体の自由エネルギーの大小関係によって決定される．そこで，自由エネルギーに関係すると考えられる物性を中心に算出し，フィッティングに利用した．具体的には以下のとおりである．

- C11, C12, C44 のフィッティング
- 各種構造の応力テンソルのフィッティング

- 高圧、低圧状態の液体の構造のフィッティング
- Si dimer 構造のエネルギー曲線のフィッティング
- ダイヤモンド構造の体積-エネルギー曲線のフィッティング

これらを行っても、融点は安定して約 1300 K であった。

第一原理 MD で直接融点を求めることは難しいが、相間の自由エネルギーの計算から融点を見積もった先行研究がある [119]. これによると、第一原理 (LDA) における Si の融点は 1300 ± 50 K と推定されている. この値はフィッティングしたポテンシャルにより算出された融点とほぼ一致する.

このことから、本研究の手法でポテンシャルを作成した場合、融点の傾向を含めて第一原理計算の結果を再現することになると考えられる. 先行研究では、第一原理計算における融点のシフトは固体と液体の間での交換相関項のずれによるものではないかと考察されていた. 本研究では第一原理計算の精度向上は研究の範囲外となるので、ここではより直接的に融点のフィッティングを行うこととした. 具体的には、エネルギーが第一原理計算より深くなるように調整を行った. ダイヤモンド構造の凝集エネルギーが一定となるようにし、そこからのエネルギーの差分が第一原理で求めた値の 1.2 倍となるようにリファレンスの値を調整した. この調整は Si 単元系にのみ適用した. 結果、Si 単体の融点は 1600 K 台にまで上昇した.

5.2.5 Si-C 系のフィッティング

Si-C 系については、バルクを中心として構造を選定した. 構造を Fig.5.7 に示す.

- diamond 構造 (3C) のサイトに Si や C を様々なパターンで割り当てた構造
- diamond 構造 (3C) のサイトに Si や C を様々なパターンで割り当てた構造に vacancy を追加した構造
- diamond 構造 (3C) のサイトに Si や C を様々なパターンで割り当てた構造の表面を出した構造
- アモルファス構造
- SiC 表面に C クラスタを置いた構造
- Graphene 様の平面構造や直鎖構造

5.3 SiC 上のグラフェン成長シミュレーション

得られたポテンシャルを使い、SiC 上のグラフェン成長の MD を行った. SiC の初期構造として、テラス面およびファセット面を持つ 4H-SiC を作成した. 作成した構

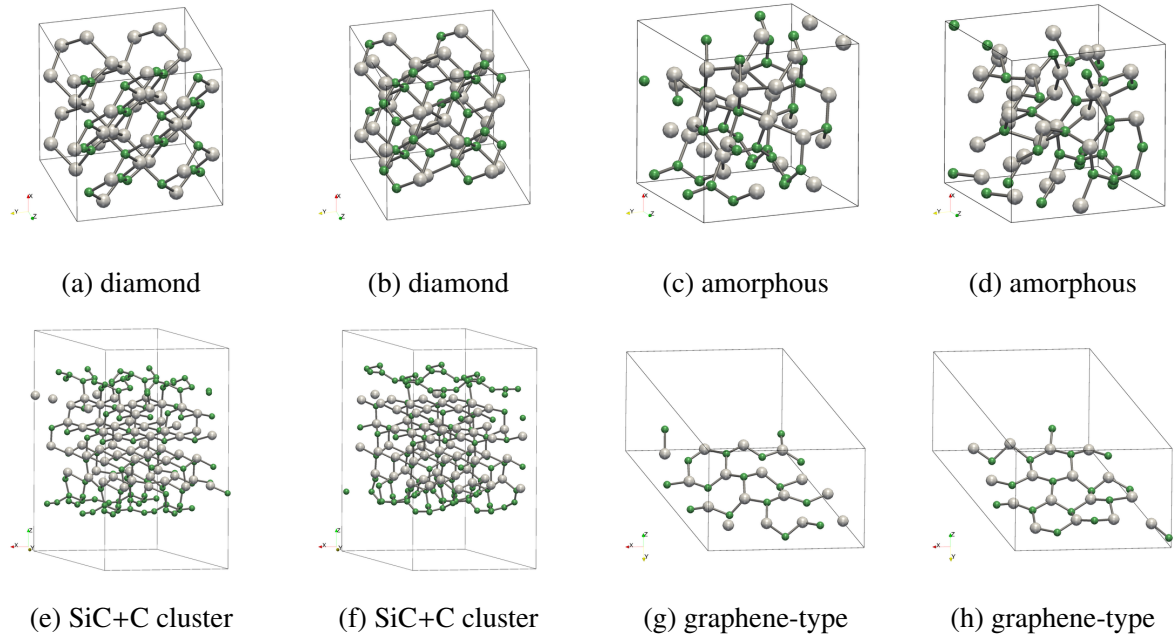
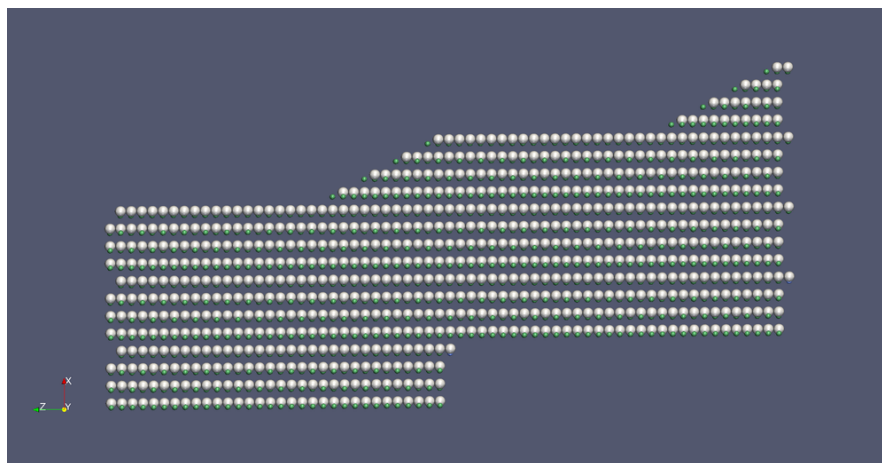


Fig.5.7: Snapshots of the structures used for Si-C fitting.

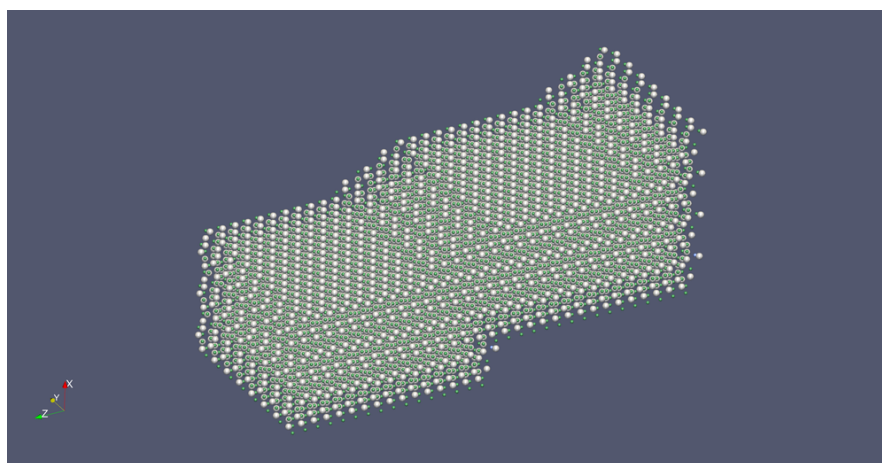
造は、テラスが (0001) 面 (Si 面), ファセットが (11-2n) 面を向いている. 大きさは表面垂直方向に 3 周期 (12 bi-layer), 表面のうちファセットに平行な方向に $4\sqrt{2}$ 周期 (21 Å), ファセットに垂直な方向に $16\sqrt{2}$ 周期 (49 Å) である. 初期の原子数は 3272 個である. 初期の構造の側面図と全体図を Fig.5.8 に示す.

この構造をもとに Si の脱離およびグラフェン成長シミュレーションを行った. 下端 0.5 層 (2 bi-layer) を固定し, 2000 K の NVT アンサンブルで MD を行った. Si の脱離は MD のスケールでは極めてゆっくりと反応が進むため, そのままの MD では Si の脱離を追うことはできない. そこで, 本研究ではエネルギーを基準とし, 結合のエネルギーが小さく比較的脱離しやすいと思われる Si 原子を脱離するシミュレーションを行った. 具体的な手順としては, 1 ps おきに各 Si 原子を仮に脱離 (除去) させて, その際の系のエネルギーの変化が 7.0 eV 以下であった場合に脱離すると判定するようにした. ただし, 結晶内部に大量に存在する Si 原子の検討を省略するため, 3 配位以下となった Si 原子に対してのみ判定を行った. この基準により, 脱離する Si 原子の順序や場所などを人為的に設定することなく脱離シミュレーションを行うことができる. MD は約 5.0 ns にわたって行われた.

グラフェン成長 MD の経過を Fig.5.9 に示す. 側面図は全ての原子を, 上面図は表面の C 原子のみを表示している. また, C クラスタ中の 8 員環以下の環構造は面として表示している. 面の色は 6 員環を白として, それ以下を赤, それ以上を青で表示している. 最終的には SiC の 1-2 層 (4-8 bi-layer) 分が Si の脱離により削られた. Si



(a) Side view



(b) Overall view

Fig.5.8: Initial structure of 4H-SiC for graphene growth simulation. These figures show 2 periods of simulation box along x and y axis.

の脱離に伴い、表面に C のクラスタが形成され、グラフェンが作られていく様子が再現された。

グラフェン成長の様子を詳細に説明する。0.1 ns 後の構造を Fig.5.9a に示す。主にファセット面から Si の脱離が始まっており、同様にファセット面上でチェーン状の C クラスタがつくられている。チェーンの端はおおむね SiC 表面に留まっているが中間では浮いており、チェーン同士の結合を起こしつつ活発に動きまわっていた。また環構造もまれにつくられたが、この時点では比較的速く解消され再びチェーンに戻る様子がみられた。

0.4 ns 後の構造を Fig.5.9b に示す。Si がさらに脱離することで表面にさらに C が供給され、ファセット面上に 6 員環構造をつくり始めている (グラフェンの核生成)。

また、より長くなった C チェーンが活発に動きまわっていた。ただしチェーンの端が環構造につながっている場所では環構造へと次第に巻き込まれていき、より大きな 6 員環構造へと成長する様子がみられた。環構造は 6 員環に限らず、多くの 5 員環や 7 員環を含んでいた。これは従来の第一原理計算による SiC 上の C クラスターの安定構造探索の結果 [120] と一致している。

1.0 ns 後の構造を Fig.5.9c に示す。4 bi-layer あったファセット面のうち上部 2 列が大きく後退し、新たに供給された C によりファセット面上にさらに大規模な 6 員環構造がつけられた。この環構造はファセット面に平行な方向へは MD セル全体まで広がっており、帯状のグラフェンが形成されている。実験による LEEM 像 [99] でもグラフェンがファセット面 (11-2n) 方向と平行に異方成長する様子が報告されており、この段階の帯状のグラフェンは実験結果と同様の傾向となっている。グラフェンの下端では SiC 表面に比較的深い角度で接続しており、表面から盛り上がっている様子がみられた。この傾向は実験的にもファセット近くで観察された構造でみられていた。

2.0 ns 後の構造を Fig.5.9d に示す。ファセット 2 列の後退が 1 周し、次のファセットに追い付くことで再び 4 bi-layer のファセットがつけられた。ファセットの後退が 1 周したことに伴い、C クラスターもまた全体を覆い始めている。全体では C が足りていないため、C クラスター全体でみると穴が開いているが、一部では 6 員環の連なった比較的綺麗なグラフェン構造が表面を覆っている箇所がみられるようになった。

4.0 ns 後の構造を Fig.5.9e に示す。ファセットがさらに削れ、一部ではグラフェンの 2 層目がつくられ始めた。グラフェンの 2 層目がある箇所では表面が浮いているため、側面から見ると凹凸がみられる。2 層目はもとのグラフェンと独立に形成されていくわけではなく、1 層目と共有結合をつくりボンドを頻繁に変えながら構成されていくため、上からのスナップショットを見ると環構造が崩れて穴が開いているように見える部分がある。このような箇所ではさらに C が供給されることで再び塞がる様子がみられた。

最終的な C クラスター構造について、表面側 (真空側) と裏側 (基板側) に切断した構造を Fig.5.10 に示す。切断面の反対側の構造は半透明にして表示してある。まだ完全なグラフェン構造とはなっていないものの、表面側にできた平面的な環構造の裏側にまた平面的な環構造がつくられつつある。

グラフェン成長の全体の動きは、TEM 観察から提案されたモデル [105] とよく一致している。提案されたモデルでは、まずファセット面で核生成が行われ、その後ファセット面上部の後退によりグラフェンの成長が行われる。後退したファセット面は次のファセット面に追い付くことでグラフェンが全体を覆う形となる。これらは、本研究の MD におけるグラフェンの成長モードと同様であった。

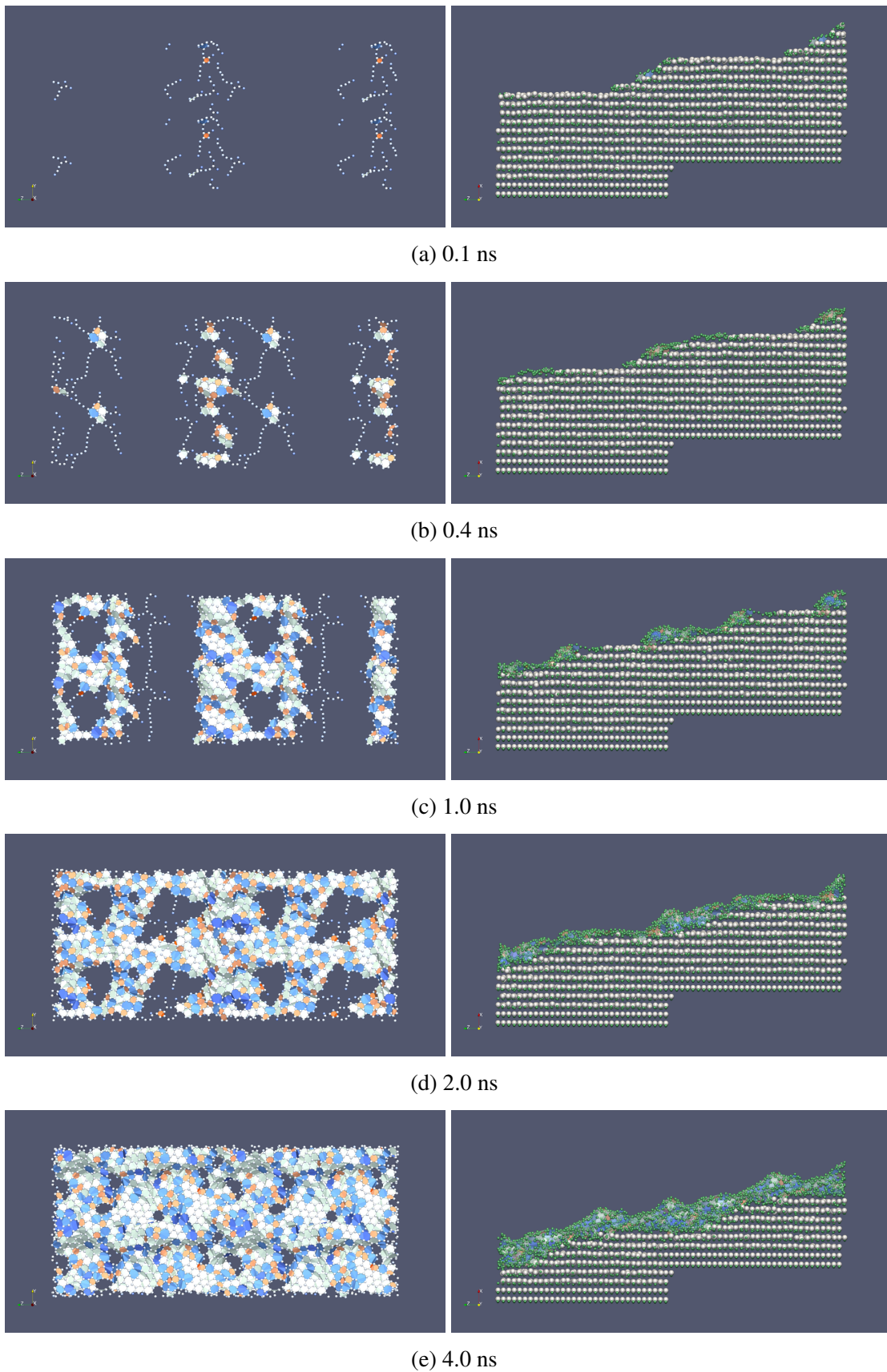


Fig.5.9: Snapshots of graphene growth simulation. Left: top view. Right: side view.

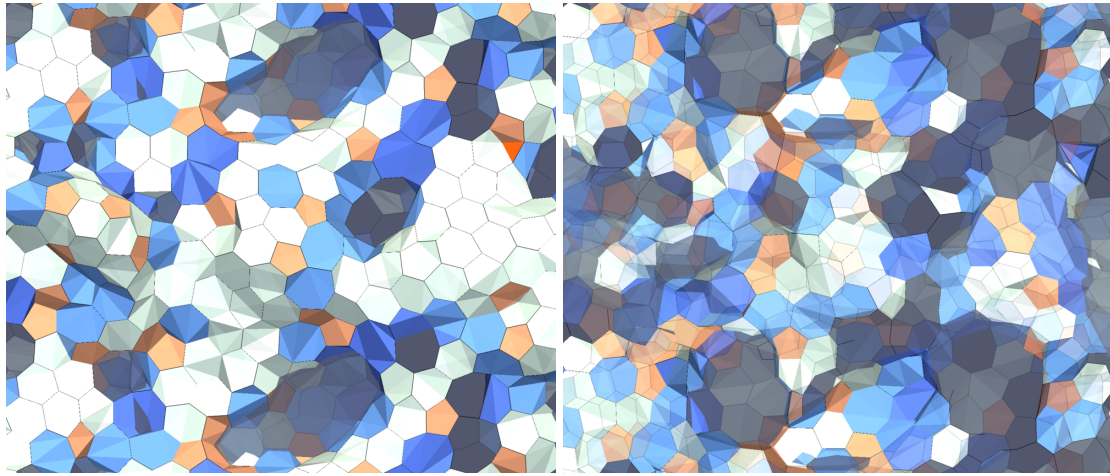


Fig.5.10: Obtained C-cluster structure. Left: upper side. Right: lower side.

5.4 本章の結論

本章では，Terstoff ボンドオーダーをベクトル化する拡張を行い，グラフェンや直鎖構造などの複数の結合性を表現可能なポテンシャル関数形を提案した．この関数形に基づいた C のフィッティングを行い，直鎖構造やリング構造など配位数の少ない構造について第一原理計算の結果を再現するポテンシャルを得た．また，融点を再現するように注意して Si の再フィッティングを行った．同様の関数形で，Si-C 系ポテンシャルを作成した．

作成したポテンシャルを用いて，SiC 上のグラフェン成長シミュレーションを行った．脱離する Si 原子をファセット面上などに明示的に指定することなく，エネルギーを基準として脱離のシミュレーションを行い，SiC 上にグラフェンが成長する様子を再現した．はじめに C の直鎖構造が現れ，特にファセット面上で環構造をつくるという第一原理 MD から提案されていたグラフェン核生成のモデルを再現した．また，2 層目のグラフェンがつくられるまでの MD を行い，実験から確認されていたグラフェンの異方成長，ファセットの後退などを再現した．

第 6 章

Si-C-O 系ポテンシャルと SiC の熱酸化プロセスへの適用

6.1 緒言

6.1.1 本章の位置づけ

本章は SiC の熱酸化を対象とし、酸化シミュレーションおよび次節で説明する SiC 特有の酸化メカニズムについて現象解明を行う。本章では、 SiO_2 酸化膜については第 4 章の成果に基づいて、SiC 基板および界面に生じるとされる C のクラスタについては第 5 章の成果に基づいてポテンシャルの開発を行う。本章で新たに開発が必要となるものは、C-O 系および Si-C-O₃ 体の項に関わるパラメータである。ただし、第 5 章で解説したようにポテンシャル関数形に変更があるため、一部パラメータは本章で再度フィッティングされている。本章ではまた、NIMS にて行われている SiC 酸化の第一原理 MD による結果をポテンシャルフィッティングに取り込む。この際、H の取り扱いが必要となるため、H についてもフィッティングを行う。

得られたポテンシャルにより SiC の熱酸化シミュレーションを行う。実験的に報告されてきた酸化の面方位依存性や界面での C クラスタの振る舞いに着目し、SiC の熱酸化プロセスの原子論的な解明を行う。

6.1.2 SiC の熱酸化の背景

SiC はワイドギャップ半導体であり、特に 4H-SiC は次世代パワー半導体の材料として注目されている。パワー半導体材料としての SiC の良好な特性は第 5 章でも触れた通りであるが、4H-SiC のもつ優秀な特性として、MOSFET には欠かせない絶縁膜を熱酸化で作成できるという点があげられる。Si が今までの半導体デバイスの主

流として使われてきた重要な特性として、熱酸化により質の良いSi/SiO₂界面が作れるという点があった。SiCもまた同様に熱酸化によりSiC/SiO₂界面が作成できるため、これを利用してパワーMOSFETの作成が試みられている。

しかし、SiCパワーデバイスの作成において、このSiC/SiO₂界面の質が課題となっている。SiCの結晶構造はSiとよく似ているにもかかわらず、酸化により形成される界面構造には大きな違いが存在することが報告されている。Siの熱酸化では、密に接続された急峻なSi/SiO₂界面が作成可能であった。一方、SiC/SiO₂界面ではSiのように急峻な界面とはならず、界面遷移層が存在することが報告されている[20, 21, 22, 23, 24, 25]。このような界面の不完全な形成により電子散乱の増大が発生し、電子移動度が2桁も低下していると考えられている[121, 122]。

実験的に作成されるSiC/SiO₂界面では理論的に考えられているより非常に高い界面準位密度を有しており、これが電気特性を著しく悪化させている[17, 18, 19]。例えば、界面準位密度の増大がMOSデバイスにおけるチャネル移動度の低下などの原因となっていると考えられており[123, 124]、MOSFETをはじめとしたSiCパワーデバイス作成において解決すべき課題となっている。このような高い界面準位密度についても、不完全な界面の形成によるものと考えられている[19, 125, 126]。SiC界面準位の主要な原因と考えられている構造としては酸化膜中のトラップとCクラスタがある。特に着目されているのが、酸化膜中におけるCの振る舞いである。実験的に界面付近にCクラスタの存在を確認し、界面の欠陥密度を増加させているという報告が多数なされている[19, 28, 123, 121, 127, 128, 129]。また、理論的にも存在が予想されてきた[130, 122]。欠陥密度はC面のほうが多いことが知られており[27]、C面ではよりCクラスタが作られやすい可能性がある。その一方、特にSi面では光電子分光による測定を中心としてC-C結合が観測されなかったとする報告もなされている[23, 29, 131, 132, 133, 134]。Si面とC面の違いについては後で説明を行う。この場合、余剰なCはSiC_xO_yのような状態で存在していることが考えられる。なお、光電子分光では細かく分布したCクラスタが把握しきれない可能性があるという指摘もある[135]。このように、酸化膜中にCがどのように存在しているのか(グラフェン的なのか、直鎖構造なのか、クラスタではないのか等)については現在でも議論が続いている。

また、Siでは界面近傍のSiO₂は高密度であったが、SiCでは逆に界面近傍で低密度な層が存在しているとの報告がある[30]。これに関連し、ステップエッチングで露出したSiC上のSiO₂酸化膜のラフネスを測定し、SiCではSiと比較して界面近傍でラフネスの顕著な増加が確認されたとの報告もあり、Cに関連した不純物の存在が考えられている[31]。

このように、SiCの酸化においてCは界面で分子となって脱離するだけでなく、

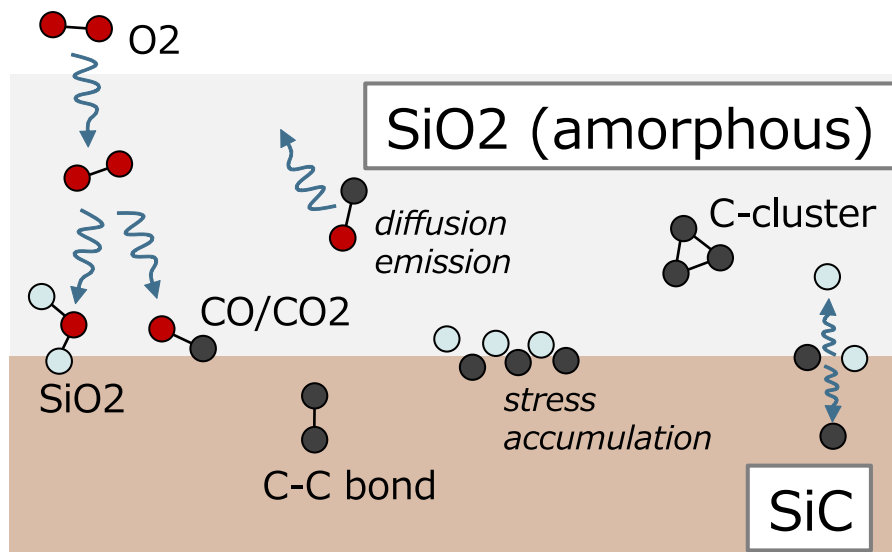


Fig.6.1: Atomistic model of SiC oxidation.

しばらく酸化膜に残留して質を変えるなど、複雑な影響を及ぼしていると考えられている。

1.1.1 節にある SiC 酸化のモデルを Fig.6.1 に再掲する。

酸化のカイネティクスについても、SiC は Si の酸化とは性質が異なるという報告がなされている。SiC に特有の現象として、酸化に関する顕著な面方位依存性があげられる。SiC の結晶構造は 5.1.2 節で解説した通りである。SiC 表面の面方位を考えると、スタッキングの上面 ((0001) 面) と下面 ((000 $\bar{1}$) 面) で再表面の原子の種類が反転するという特徴がある。それぞれ最表面に出ている原子の種類をとって Si 面と C 面と呼ばれている。(スタッキングの方向に平行でない表面も存在する。) Si 面と C 面では、酸化速度と界面の質に大きな差が存在する。具体的には、Si 面では酸化速度が遅く、条件によっては 1 桁も変わることが知られている。

酸化速度については 4.1.2 節で解説した Si の熱酸化モデルと同様に、Deal-Grove の式によるフィッティングが数多く行われている。式 (4.2) の Deal-Grove の式を再掲する。

$$X^2 + AX = B(t + \tau), \quad (6.1)$$

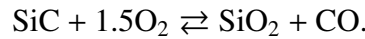
X, t がそれぞれ膜の厚さと時間を表し、 $B/A, B$ がそれぞれ Linear constant, Parabolic constant である。ただし、報告によって Deal-Grove の式における Linear constant および Parabolic constant にはかなり幅広のばらつきが存在する。代表的な結果を Table 6.1 に示す。なお、いずれも Deal-Grove の式に基づくが、Goto [136] の値は Massoud により拡張された Deal-Grove の式 [6] に基づいている。SiC の場合も Si と同様に、初期酸化においては拡張された Deal-Grove の式で表現される酸化速度の速

Table6.1: Dry oxidation kinetics experiments for Si-face and C-face of SiC crystal, together with the activation energies of linear constant (E_{k_l}) and parabolic constant (E_{k_p}) of Deal-Grove model.

References	Temperature (°C), Gas	Polytype	E_{k_l} (Si/C, eV)	E_{k_p} (Si/C, eV)
Ramberg, et al. [139]	800-1100, Dry O ₂	6H	3.42 / 1.65	3.02 / 1.03
Song, et al. [26]	950-1150, Dry O ₂	4H	1.34 / 1.29	3.12 / 1.99
Goto, et al. [136]	900-1230, Dry O ₂	4H	2.15 / 0.71	1.64 / 1.64

い領域があることが知られている [137, 138].

Song らは, Deal-Grove モデルを拡張し, O₂ と CO の 2 種類の分子を考慮したモデルを提案した [26]. まず, SiC/SiO₂ 界面では, 以下の反応が起きていると仮定する.



このとき, Linear constant および Parabolic constant について,

$$k_l = \frac{B}{A} = \frac{(K_f C_{\text{O}_2}^* - K_r C_{\text{CO}_x}^*)/N_0}{1 + \frac{1.5K_f}{h_{\text{O}_2}} + \frac{K_r}{h_{\text{CO}_x}}} \approx \frac{C_{\text{O}_2}^*}{N_0} K_f, \quad (6.2)$$

$$k_p = B = \frac{(K_f C_{\text{O}_2}^* - K_r C_{\text{CO}_x}^*)/N_0}{1 + \frac{1.5K_f}{D_{\text{O}_2}} + \frac{K_r}{D_{\text{CO}_x}}},$$

となる. ただし, K_f, K_r はそれぞれ順方向と逆方向の反応速度, C^*, N_0, h はそれぞれ平衡濃度, 酸化膜の酸化剤の濃度, 輸送係数である. 式 (6.2) より, Parabolic constant について, もし CO の拡散が律速であれば $D_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}^* K_f / N_0 K_r$ と近似され, O₂ の拡散が律速であれば $D_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2}^* / 1.5 N_0$ と近似されることがわかる. 表の 3 行目に示した Goto ら [136] は, O₂ の拡散が律速と仮定すると Parabolic constant は必要な O の数の比より Si の 1/1.5 倍として与えられること, また実験的に得られた Parabolic constant の値はこの仮定から推定される値とよく一致することから, 拡散の律速は O₂ であると結論づけている. また, 面方位によらず酸化膜は SiO₂ となるので, Parabolic constant は面方位にはよらない値となることを実験結果の正確さの根拠としている. なお, Deal-Grove のモデルからは予想されない実験結果も存在する. 酸化の圧力依存性を調べた実験結果 [140] からは, Parabolic constant は圧力には単純に比例していないという結果が得られている. このことから, SiC の酸化には界面の反応と SiO₂ 中の拡散ではモデル化されていないメカニズムが関わっていることが示唆されている.

このように, SiC の熱酸化については実験的に様々な興味深い事実が報告されており, いまだ十分な理解が得られているとはいえない状態にある.

SiC/SiO₂ 界面構造については第一原理計算を中心として様々な理論計算も行われているが、適用可能なスケールの問題から、熱酸化プロセスの再現による界面遷移層や C クラスタを含む酸化膜が成長する過程の再現は達成されてこなかった。現在、第一原理計算に基づく界面での有限温度 MD が NIMS で行われており、界面での O₂ 分子の解離や C-O 系分子の脱離などが再現されている [141, 142]。しかしながら系のサイズには強い制約があり、界面の剥離など、周期性が短いことによる MD 上での現象も発生してしまっている。そのため空間、時間スケールの大きな系に適用可能な古典 MD による熱酸化シミュレーションが望まれている。一方、これらの第一原理 MD は原子間ポテンシャル作成における大量の教師データとして使うことが可能であり、大規模な系での MD 計算を行う際の重要な足がかりとなると考えられる。

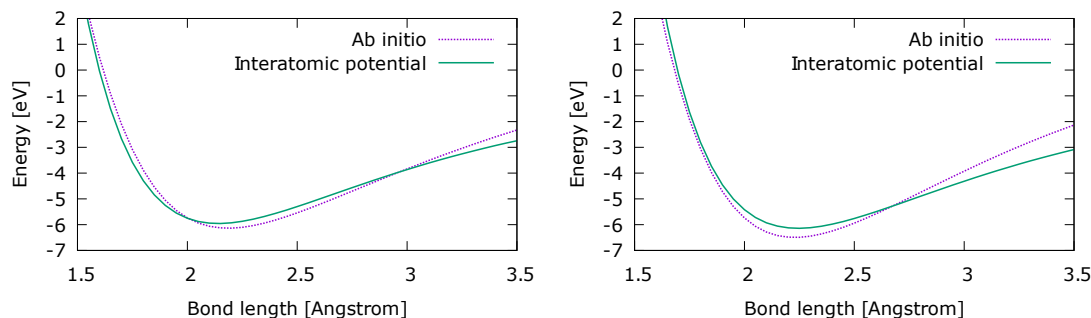
6.1.3 本章の目的

本章では、SiC の熱酸化プロセスおよびそれに伴う界面の諸現象を再現する Si-C-O 系ポテンシャルを作成する。これには第 4 章で議論したアモルファス SiO₂ と O₂ の振る舞い、第 5 章で議論した SiC と SiC 表面の C クラスタの振る舞いに加え、CO や CO₂ の脱離などの C-O 間の相互作用、また Si-C-O の 3 体間相互作用の再現が必要になる。

本章では作成したポテンシャルにより SiC の熱酸化シミュレーションを行い、SiC の熱酸化における界面の C の影響を明らかにする。本研究では特に、以下の 2 点に着目する。1 つは熱酸化の面方位依存性の再現と、その原因となる界面構造の違いについての考察である。もう 1 つは界面近傍の C クラスタが作成される過程の再現と、SiC 特有の低密度で不均一な酸化膜形成への C クラスタの影響についての考察である。

6.2 Si-C-O 系ポテンシャルの開発

Si-C-O 系ポテンシャルを作成するためには、第 4 章で開発した Si-O 系パラメータ、第 5 章で開発した Si-C 系パラメータに加え、C-O 系パラメータおよび Si-C-O の 3 体パラメータの設定が必要となる。また、本章では NIMS で行われた SiC 酸化の第一原理 MD の計算結果を利用するが、これらの構造に H が含まれているため H もポテンシャルに導入する。

Fig.6.2: Energy curve comparison of CO and CO₂.

6.2.1 C-O 系ポテンシャルの開発

重要な C-O 系の構造として、まず酸化された後に脱離する CO 分子および CO₂ 分子がある。まずはこれらの分子をフィッティングした。また、完全に CO/CO₂ になる以前に出現すると考えられる、C のクラスタに O が結合した状態が多数考えられる。そのため、C の環構造や鎖に O がつながった構造を作成した。さらに詳細に解離のバリアを合わせるため、C の直鎖構造の端に接続した CO/CO₂ を強制的に切り離す MD を行い、これらのスナップショットをとった。また、より複合的なものとしてダイヤモンド表面に O₂ 分子を強制的に挿入し、酸化して CO/CO₂ 分子が解離するまでの MD を行い、同様にスナップショットをとった。アモルファス様の構造も作成したが、C-O 系では安定とならないため、比較的ネットワークが切り離された疎な構造が作られた。

これらの構造についてフィッティングを行った。CO および CO₂ のエネルギー曲線について、第一原理計算との比較を Fig.6.2 に示す。

6.2.2 H の追加

本研究では、Si-C-O 系ポテンシャルのフィッティングに NIMS で行われた SiC 酸化の第一原理 MD の計算結果を利用する。この際、第一原理計算の構造にはボンド終端として H が使われているため、それらのデータを利用する際には H を何らかの形で取り扱う必要がある。

そこで、本研究では H のポテンシャルパラメータもフィッティングすることとした。全体としては Si-C-O-H 系ポテンシャルとなる。なお、H は基本的に Si や O にのみ接続されているため、フィッティングの際には Si-H および O-H の結合が表現できていれば十分である。そのため本研究の範囲では Si-O-H パラメータのフィッティ

ングを行い、C-H 間のポテンシャルパラメータは簡易的に Si-H 間のパラメータを流用することとする。

Si-H 系のポテンシャル作成には、以下の構造を作成した。

- SiH_2 , SiH_3 , SiH_4
- Si_2H_6 , Si_4H_8
- 水素化アモルファス Si

Si-H 系の分子を多数フィッティングしたのは、水素化アモルファス Si 作成のプロセスシミュレーションへの適用を見越してのことである。これは本研究の範囲から外れるため、ここでは立ち入らない。

O-H 系のポテンシャル作成には、OH と H_2O 、またこれらを混合した液体の系を多数作成した。また Si-O-H 系のフィッティングのため、アモルファス SiO_2 に H を混合したものを多数作成した。

6.2.3 Si-C-O 系ポテンシャルの開発

前節で作成した Si-C-O-H 系ポテンシャルをもとに、Si-C-O の 3 体のパラメータをフィッティングした。まず、 SiO_2 の Si をいくつか C に変更した構造を用意し、アモルファス構造を多数作成した。また、O の比率を変更したアモルファス構造を作成した。分子を含む系として、 SiO_2 中に CO 分子や CO_2 分子が含まれる構造を作成した。これらの構造をもとにフィッティングを行った。

この後、NIMS で行われた SiC 酸化の第一原理 MD の計算結果(スナップショット)を用いてフィッティングを行った。これらの第一原理 MD は約 250 個の原子を含んでいる。酸化のシミュレーションとしては系が小さいものの、数 10 ps にわたる MD を多数行っており、フィッティング用データベースとしては膨大な教師データを含んでいる。また、高温下でボンドの組み換えを多数含んだ界面構造や、CO/ CO_2 分子の脱離プロセスなど、酸化の MD を行う上で重要な構造を多数含んでいる。これらの MD のスナップショットにおけるエネルギーおよび力をフィッティングした。フィッティングした物性値は約 100000 点となる。

作成したポテンシャルの様々な物性値の再現性について、第一原理計算との比較を以下に示す。結晶における物性値の比較について、Si での比較を Table6.2 に、 SiO_2 での比較を Table6.3 に、C での比較を Table6.4 に、SiC での比較を Table6.5 に示す。第 4 章とはポテンシャル関数形が異なるため、Si および Si-O 系についても再フィッティングが行われている。

SiC/ SiO_2 界面構造を対象として、力の再現性についての ReaxFF [143] との比較を

Table6.2: Property comparison for Si (Diamond lattice).

	This work	Ab initio (Exp.)
Cohesive energy: Diamond (eV)	5.926	5.953
Relative energy: SC (eV)	0.417	0.245
Relative energy: FCC (eV)	0.379	0.463
Relative energy: BCC (eV)	0.354	0.486
Lattice constant (Å)	5.38	5.43
Bulk modulus (GPa)	103	95
C11 (GPa)	165	167
C12 (GPa)	73	65
C44 (GPa)	67	80
Melting point (°C)	1669	1685 (Exp. [83])

Table6.3: Property comparison for SiO₂ crystals.

	This work	Ab initio
Cohesive energy: α -quartz (eV)	7.49	7.59
Relative energy: α -cristobalite (eV)	0.011	0.012
Relative energy: β -quartz (eV)	0.011	0.013
Relative energy: β -tridymite (eV)	0.021	0.019
Lattice constant: α -quartz (a) (Å)	4.92	4.87
Lattice constant: α -quartz (c) (Å)	5.40	5.36
Lattice constant: α -cristobalite (a) (Å)	5.05	4.96
Lattice constant: α -cristobalite (c) (Å)	6.95	6.92
Lattice constant: β -quartz (a) (Å)	5.02	5.02
Lattice constant: β -quartz (c) (Å)	5.64	5.51
Lattice constant: β -tridymite (a) (Å)	5.26	5.20
Lattice constant: β -tridymite (c) (Å)	8.56	8.51
Bulk modulus: α -quartz (GPa)	44	37
Bulk modulus: α -cristobalite (GPa)	127	139

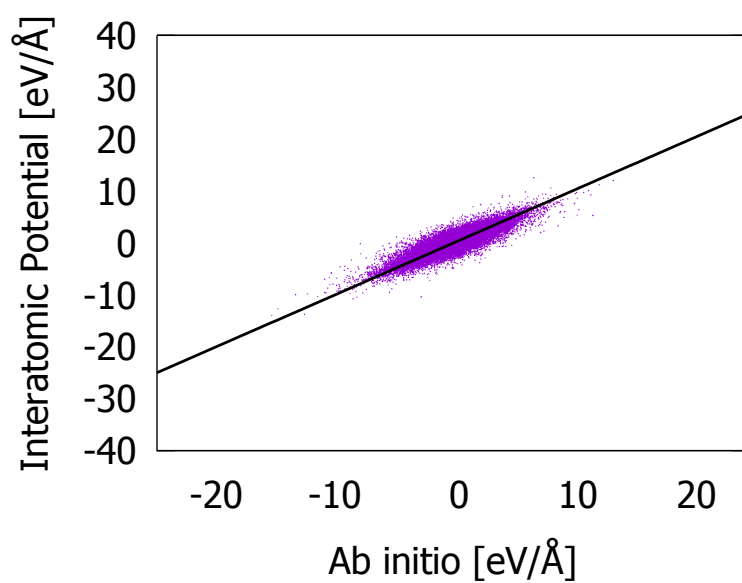
Table6.4: Property comparison for C (Diamond lattice).

	This work	Ab initio
Cohesive energy: Diamond (eV)	8.720	8.800
Lattice constant ($\text{\AA}$)	3.51	3.53
Bulk modulus (GPa)	590	459
C11 (GPa)	1020	1075
C12 (GPa)	375	139
C44 (GPa)	483	567

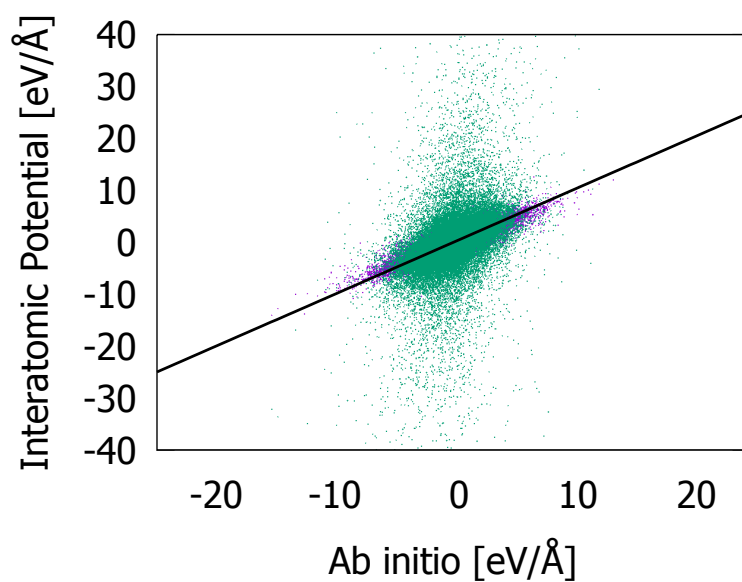
Table6.5: Property comparison for SiC.

	This work	Ab initio
Cohesive energy: 4H (eV)	7.54	7.690
Lattice constant: 4H (a) ($\text{\AA}$)	3.15	3.03
Lattice constant: 4H (c) ($\text{\AA}$)	10.32	9.95
Bulk modulus: 4H	218	227
Bulk modulus: 3C	222	226

Fig.6.3 に示す．ReaxFF と比較して，本ポテンシャルでは第一原理計算の値に沿うシャープな分布が得られている．参考までに相関係数を計算すると，本ポテンシャルは 0.91，ReaxFF では 0.43 となる．



(a) This work



(b) ReaxFF [143]

Fig.6.3: Force comparison between Ab initio calculation and interatomic potentials.

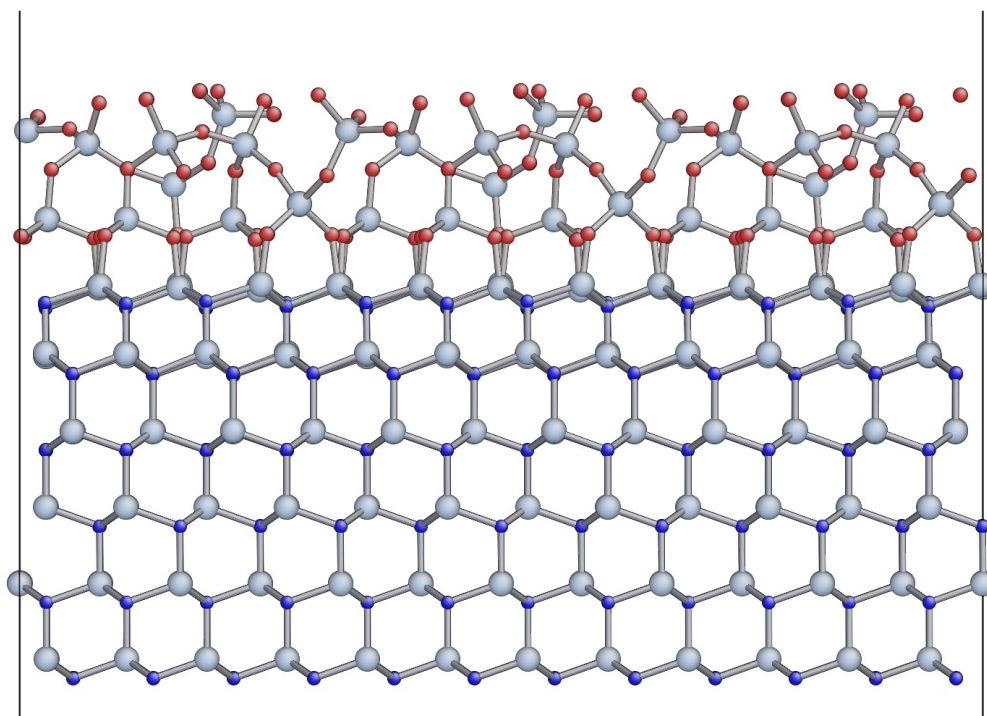


Fig.6.4: Initial structure for SiC oxidation simulation (Si-face).

6.3 SiC の熱酸化シミュレーション

6.3.1 熱酸化 MD と温度依存性

得られたポテンシャルを使い，SiC の酸化シミュレーションを行った．Si 面の初期の構造を Fig.6.4 に示す．また，SiC 内のすべての Si と C を置換することで C 面を作成した．作成した界面は人工的な形状であるので，いずれも 2 ps の間界面以外を固定してアニールを行った．C 面は初期構造の界面がすべて C-O 結合となっており，これらの多くはアニールすることで C の背後にいる Si との Si-O 結合へと置き換わった．

界面での O_2 分子の反応に注目するため， SiO_2 中に O_2 分子を繰り返し挿入することで酸化プロセスのシミュレーションを行った．具体的な手順は以下のようになる．まず， SiO_2 中で空隙を探し，すべての原子から $1.8 \text{ \AA}$ 以上離れた点をランダムに選び O_2 分子を挿入する．空隙の探し方は A.4 節を参照． SiO_2 の範囲については，ネットワーク中の O 原子を基準として SiC/ SiO_2 界面の位置を定義した．まれに基板側に O 原子が入ることがあるため，基板側から数えて 5 番目までの O 原子を無視し，6 番目の O 原子より $1 \text{ \AA}$ 上を界面とした．

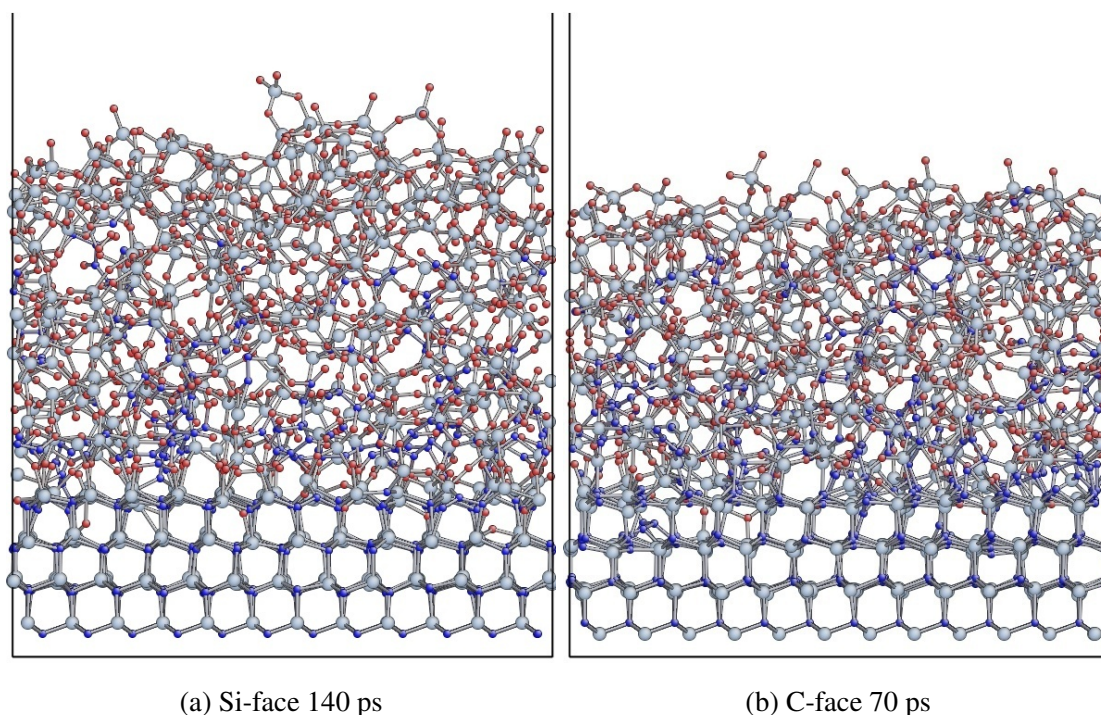


Fig.6.5: Comparison of the interface structure during the oxidation simulation.

1 ps の MD の後に、残っている O_2 分子は全て一旦除去し、再度同様にして O_2 分子を挿入する。このような手順を行ったのは、MD の時間スケールでは SiO_2 中の O_2 分子の拡散が遅いためである。そのため実験と比較すると非常に速い酸化となる。なお、反応中に発生した CO/CO_2 分子は同様に 1 ps ごとに発見し次第除去した。これは、6.1.2 節にあるように CO 分子などの拡散が酸化全体の律速にならないことが実験的に報告されているからである。MD の条件については、SiC の底面を固定し、SiC の熱膨張を考慮した格子長さに合わせた体積で NVT アンサンブルとした。

温度を 1600 K として酸化シミュレーションを行った結果、Si 面と C 面のいずれも酸化が進行し、酸化膜が形成された。ただし、Si 面より C 面のほうが酸化が速く進行した。ほぼ同じところまで酸化が進行したものの比較として、140 ps 後の Si 面および 70 ps 後の C 面の界面構造を Fig.6.5 に示す。また、C のみを表示したものを Fig.6.6 に示す。界面近傍の Si に着目すると、Si 面では Si の位置が揃っていることに対して C 面ではばらつきが見られる。また、界面近傍の C に着目すると、C 面では界面垂直方向への C-C 結合が多く見られる。このように、面方位によって界面構造に差異があることがわかる。これについては酸化速度の面方位依存性とあわせて後で考察する。

酸化の進行について、Si 面と C 面の両方で共通する点をあげる。まず、 O_2 は界面

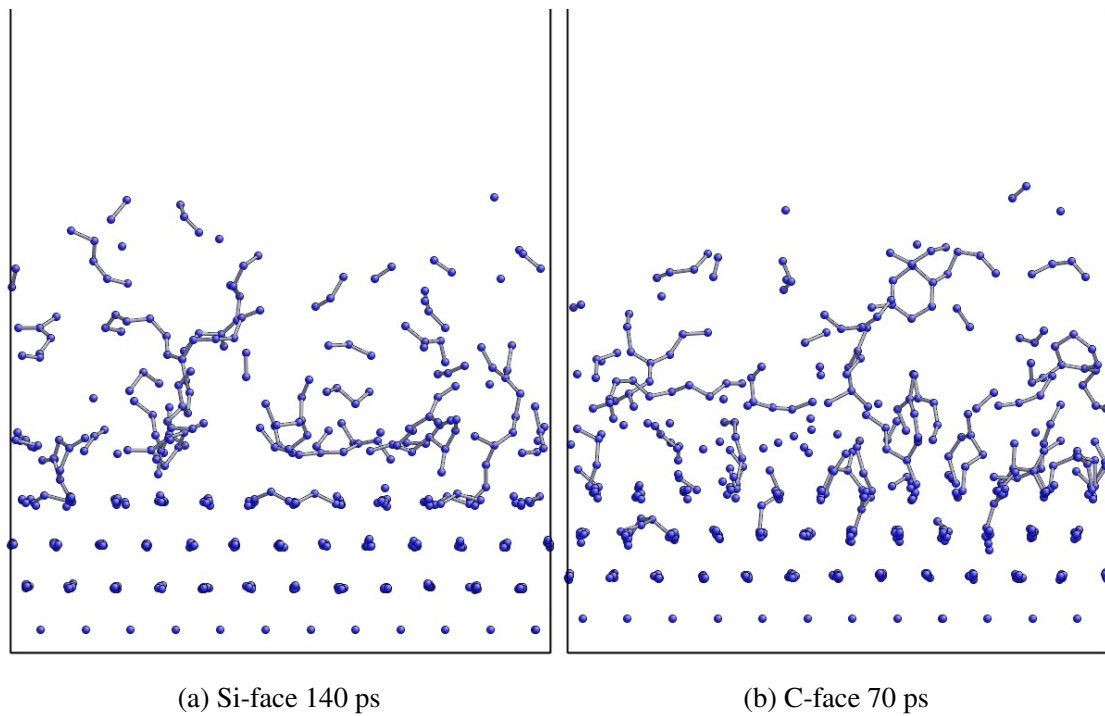
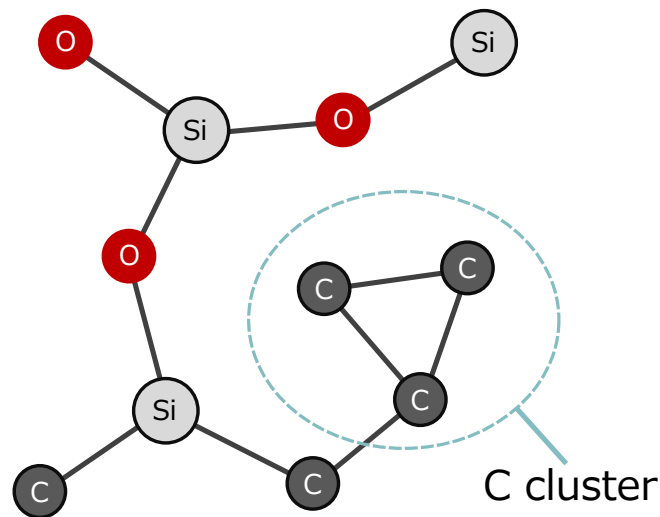
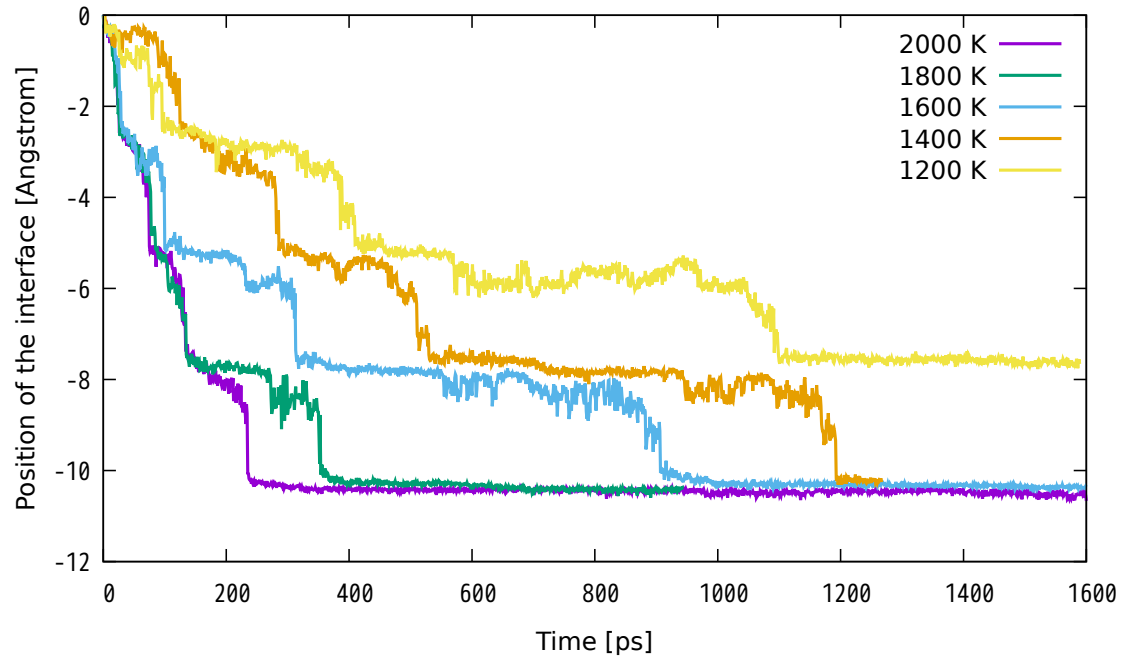


Fig.6.6: Comparison of the interface structure during the oxidation simulation (C only).

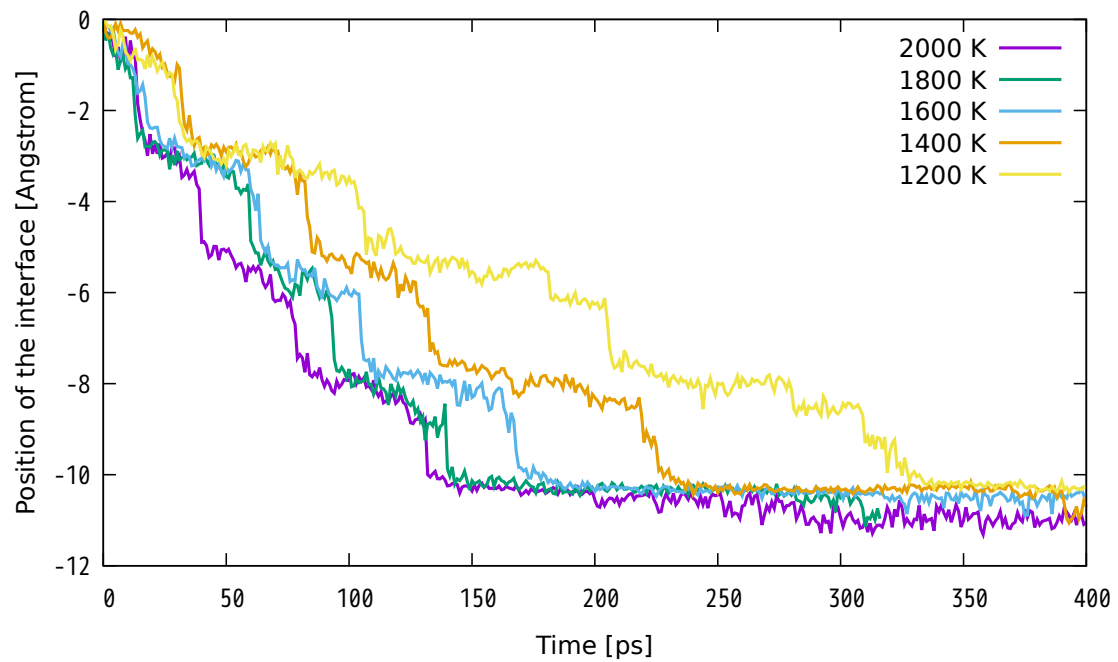
Fig.6.7: Carbon cluster at SiC/SiO₂ interface.

では容易に解離する．そして，近傍に酸化されていない Si があれば Si と結びつき SiO₂ ネットワークをつくる．このため，界面近傍では C が余り，C-C 結合を形成するようになる．これらは C クラスタを形成し，6 員環構造や直鎖構造となる．場合によっては界面の進行に取り残され，SiO₂ 中に C クラスタとして存在することもある．このような SiC の酸化のモデルを Fig.6.7 に示す．

次に、温度を 1200 K から 2000 K まで 200 K ずつ変えて同様に酸化シミュレーションを行った。温度ごとの酸化の進行について、SiC/SiO₂ 界面の時間変化を Fig.6.8 に示す。界面の位置が 10 Å 進んだところで止まっているのは、MD を行う上で固定していた SiC の下部に到達してしまったためである。界面が 7 Å 進んだ時刻を基準として、界面の進行速度についてアレニウスプロットをとったものを Fig.6.9 に示す。この結果から、Si 面のほうが C 面よりも活性化エネルギーが 2.6 倍高くなっていることがわかる。これは、実験 [136] から得られた Si 面と C 面の活性化エネルギーの比 (2.9 倍) と類似の傾向となっている。なお活性化エネルギーの絶対値は実験値とは異なっているが、これについては第 4 章の Si の熱酸化でも同様の傾向となっていた。Si の熱酸化について第一原理計算から得られた O₂ 分子の解離の活性化エネルギー [7, 8] は実験値よりも小さくなっていたが、これは MD が初期酸化のモデルであることに對し、実験ではある程度酸化が進行した状態を測定していることによる違いではないかと考察されている。



(a) Si-face



(b) C-face

Fig.6.8: Temperature dependence of the rate of progress of the oxidation.

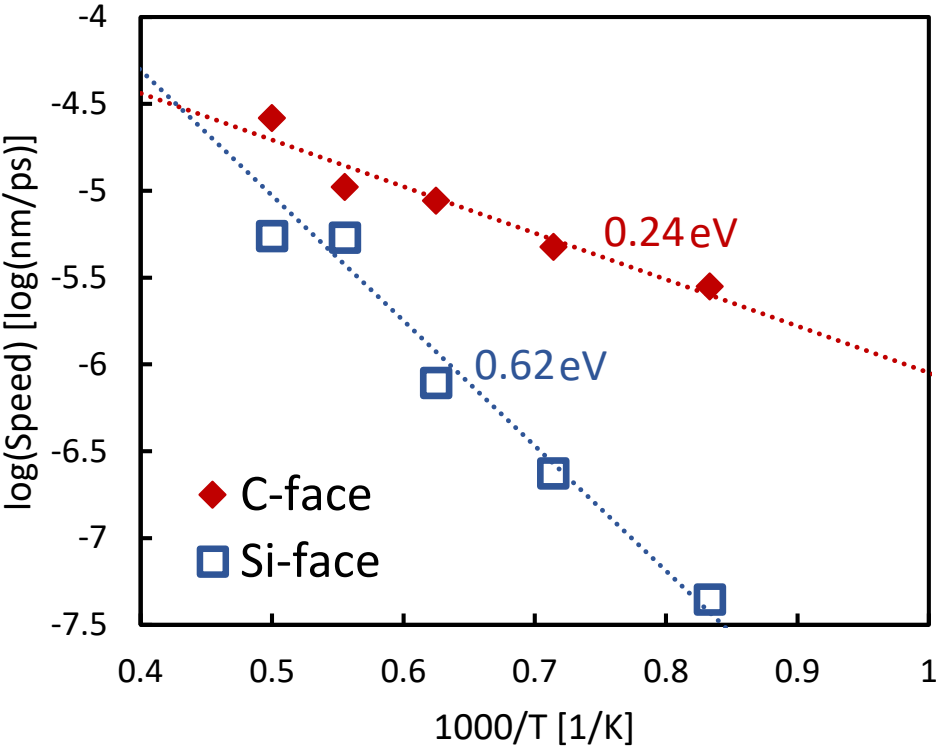


Fig.6.9: Arrhenius plot of the rate of progress of the oxidation.

6.3.2 熱酸化の面方位依存性と界面のネットワーク構造

このように SiC の面方位の違いが酸化速度に差をもたらす原因を明らかにするため、界面のネットワーク構造に注目して比較を行った。Si 原子のボンドのつながり方について、O 原子および C 原子との結合の数で頻度分布をとったものを Fig.6.10 に示す。以下では Si に結合した C の数、O の数に応じて C-x/O-y と表記することにする。例えば、基板の Si 原子は 4 つの C 原子と結合しているため、C-4/O-0 の箇所にカウントされる。また酸化膜の Si 原子は 4 つの O 原子と結合しているため、C-0/O-4 の箇所にカウントされる。この 2 点は基板および酸化膜厚により決まるため、今回は注目しない。また、C-3/O-0 もほぼ基板内部の熱振動により 3 配位とカウントされたものであったため、今回は注目しない。

Si 原子はおおよそ 4 つの結合をもつため、左上から右下にかけての線がみられる。この中のサブオキサイドを抜き出したグラフを Fig.6.11 に示す。Si 面では Si^{1+} 、および Si^{3+} が多く、 Si^{2+} は少ない。これに対して C 面では、 Si^{1+} から Si^{3+} までいずれも存在している。

XPS による観察 [144, 145] でも、Si 面では C 面に比べて Si^{2+} が少ないことが報告されている。また、Si 面では Si^{1+} の Si^{3+} に対しての量が比較的多いなど、今回の結果と一致した傾向を示している。

Si 面の界面構造について、4 配位の Si 原子の位置を Fig.6.12 に示す。Fig.6.12a はサブオキサイドの Si^{3+} 、 Si^{2+} 、 Si^{1+} に相当する C-1/O-3, C-2/O-2, C-3/O-1 となる Si 原子を抽出して位置を表示したものである。また、Fig.6.12b は 4 配位の Si 原子について、ボンドの向きにより分類して表示したものである。ボンドの向きについては、Si からみて上向き (表面側) のボンドの数を U-x で、と下向き (基板側) のボンドの数を D-y として数えている。例えば、Si 面の基板中の Si は U-1/D-3 となり、C 面の基板中の Si は U-3/D-1 となる。また同様に C 面の界面構造での 4 配位の Si 原子の位置を Fig.6.13 に示す。

これをみると、Si 面で多くみられた Si^{1+} はほぼ全て界面に存在していることがわかる。Fig.6.12 を Fig.6.13 と比較すると、Si 面では界面の Si 原子は基板の秩序を保っていることがわかる。一方、C 面では界面ですでにボンドの向きがばらついていることがわかる。

また、 Si^{3+} は酸化膜中に広く分布しており、いずれの場合でも基板から離れた酸化膜中では秩序はなくなっている。これらの Si 原子は酸化膜中に存在する C クラスターと結合していると考えられる。

Si 面と C 面の違いについて考察する。まず、C 面では界面の Si は斜め上に C と 3

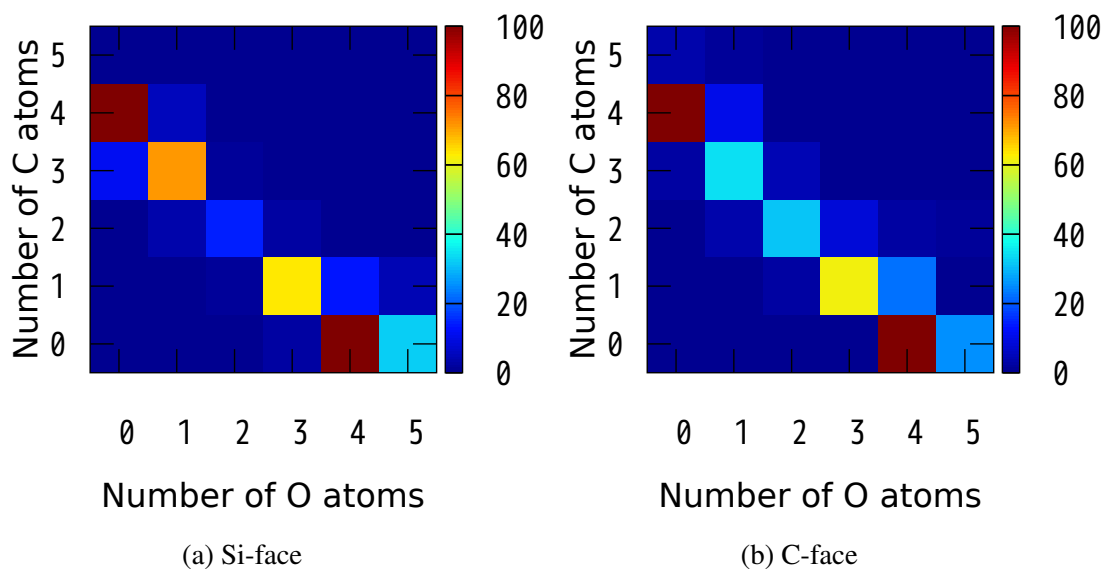


Fig.6.10: Number of neighbor atoms of Si atoms. Horizontal axis corresponds to O atoms and vertical axis corresponds to C atoms.

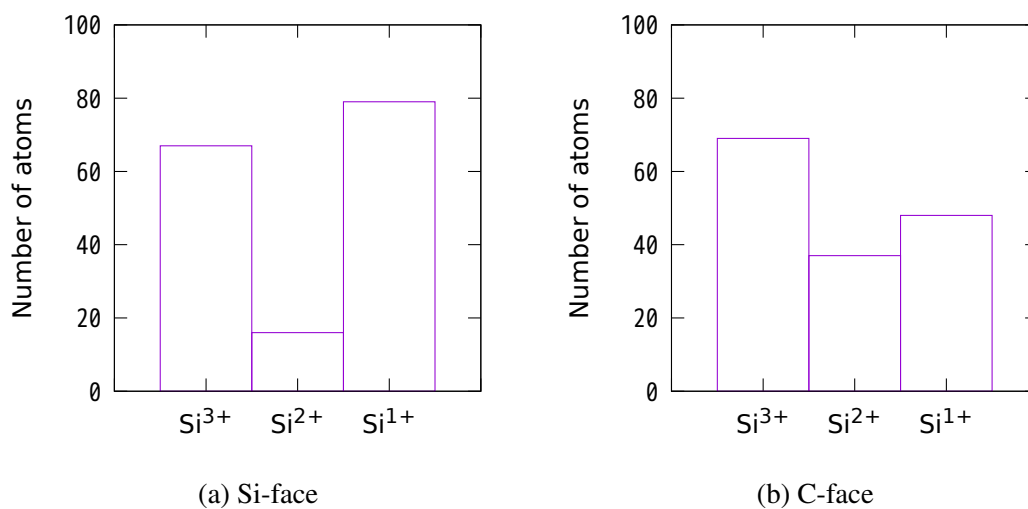
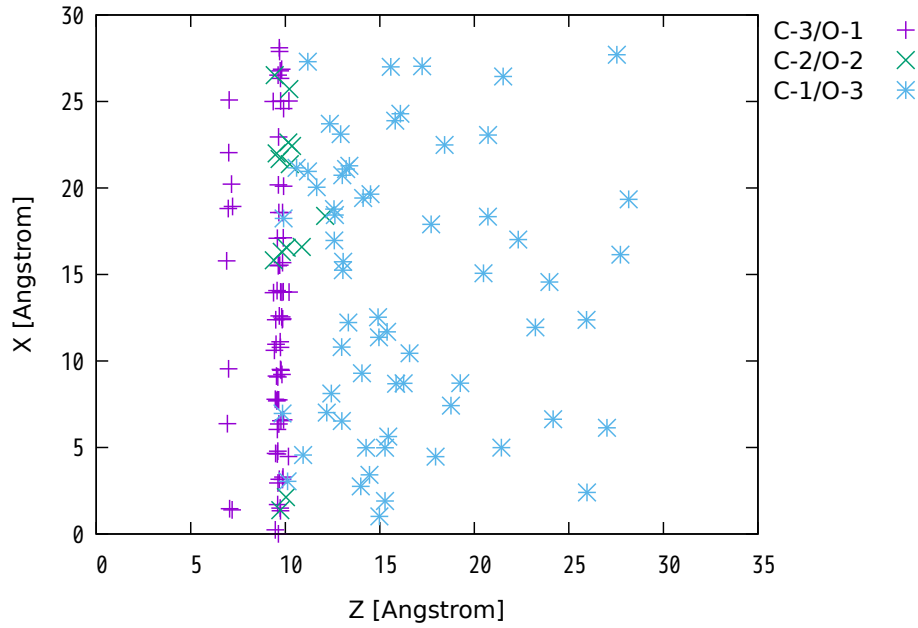
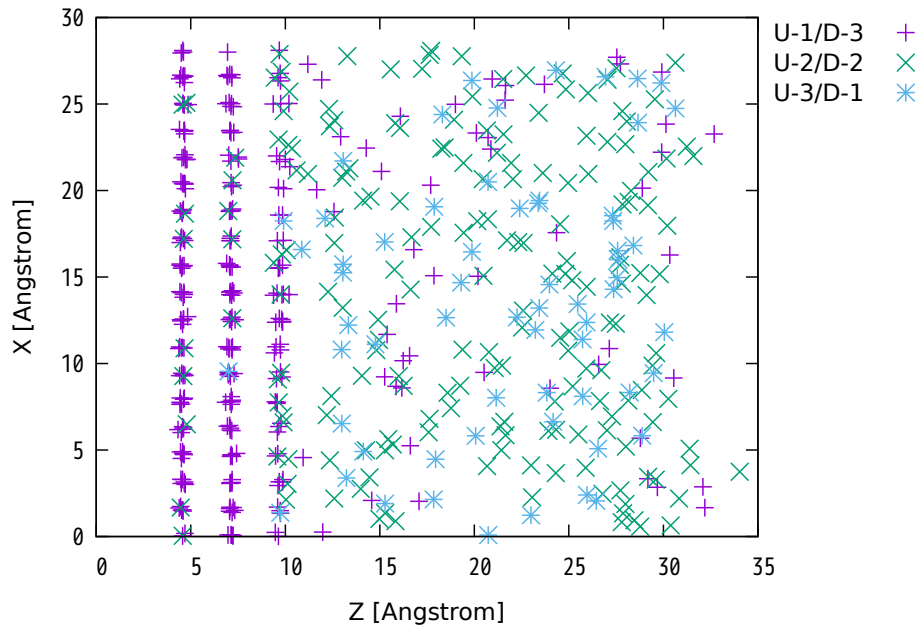


Fig.6.11: Comparison of the number of Si^{1+} , Si^{2+} and Si^{3+} .

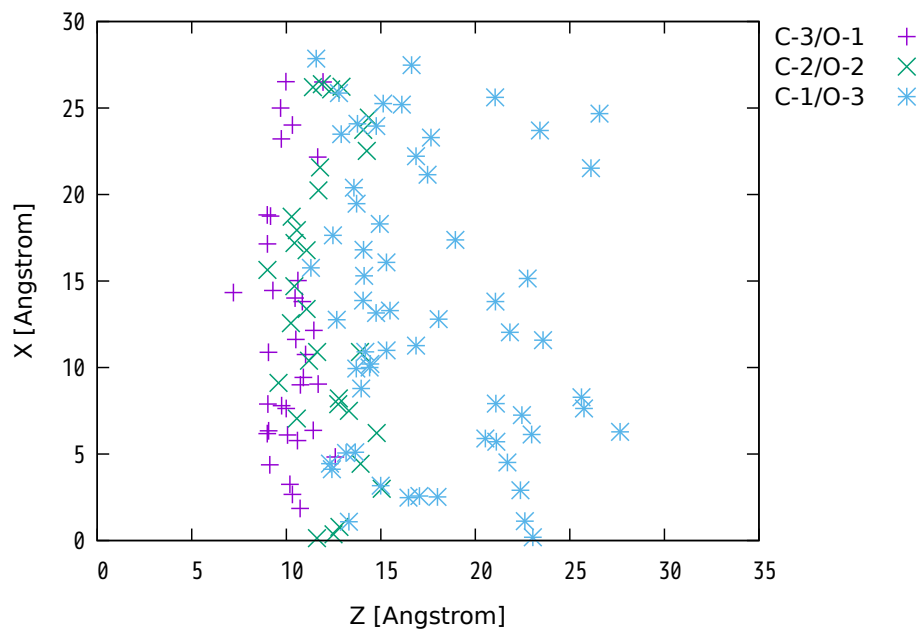


(a) Suboxide

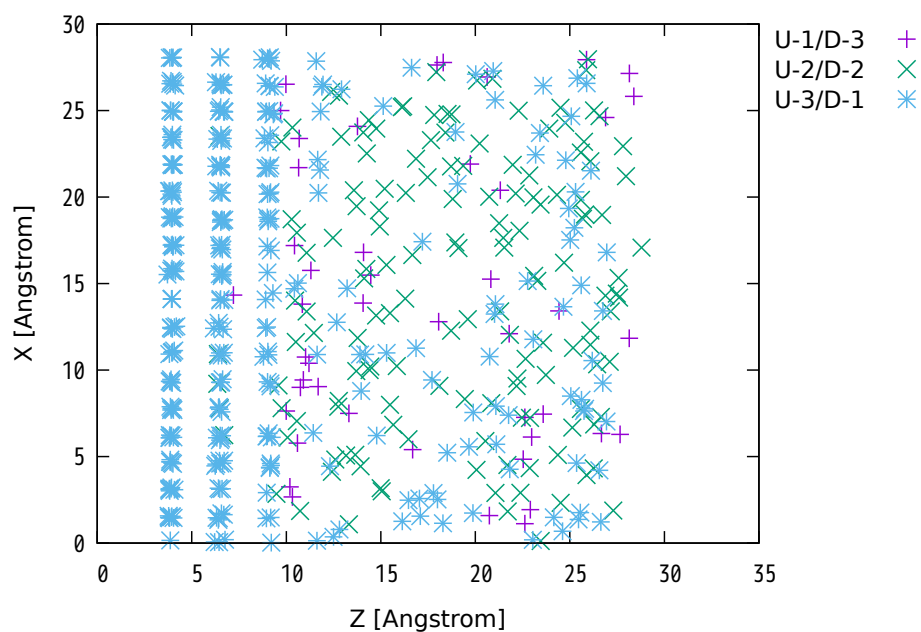


(b) Bond direction

Fig.6.12: Distribution of 4-coordinated Si atoms of Si-face interface obtained by oxidation simulation. (a) shows suboxide (bonded to at least one C atom and O atom). "C-1/O-3" means Si atom which bonded to 1 C atom and 3 O atoms. (b) shows the directions of bonds. "U-1/D-3" means Si atom which has 1 upward bond and 3 downward bond. Horizontal axis corresponds to Z (perpendicular to the interface) and vertical axis corresponds to X (parallel to the interface).



(a) suboxide



(b) Bond direction

Fig.6.13: Distribution of 4-coordinated Si atoms of C-face interface obtained by oxidation simulation. Horizontal axis corresponds to Z (perpendicular to the interface) and vertical axis corresponds to X (parallel to the interface).

本, 真下に C と 1 本の結合を持っている. 界面に O が近づくと優先的に Si と結合するため, 基板の Si を引っ張り上げる効果が生まれる. 結果的に Si は斜め下に C と 3 本, 上に O と 1 本のボンドを持った構造となる. このような構造は Fig.6.5 の界面でもみることができる. これにより, Si のバックの C は一時的に 3 配位となる. このバックボンドに C が入ることがあり, 結果として界面 Si より基板側で C-C 結合や C クラスタが形成されることとなる. Si を引っ張り上げながら酸化が進行するため, C の消費を待たずして酸化が進行し, 界面も移動することができると考えられる. また, 上記のようにボンドを入れ替えながら酸化が進むため, 比較的凹凸の激しい乱れた界面が形成されることとなる.

一方, Si 面では界面 Si にもともと存在する表面側に出たボンドに O が結びつく形で界面が形成されている. このため, 比較的きれいな界面がつくられている. このとき, 次の層の Si は界面から深くに位置するため O が結合することは難しくなっている. 先に界面の C を消費することで酸化が進行するが, この反応を待ってから次の層の酸化に移るため, 結果的に酸化は遅くなると考えられる. また, このように C が 1 層ずつはがれていくため, 界面垂直方向への C-C 結合はつくられにくい傾向にある. このような C クラスタの傾向は Fig.6.6 を見ることでわかる.

Si 面と C 面の違いについて, 界面のスナップショットおよび上記のモデルを図で示したものを Fig.6.14 に示す.

6.3.3 C クラスタの形成と酸化膜に及ぼす影響

次に, 形成された C クラスタの構造および酸化膜形成後に C クラスタが酸化膜に及ぼす影響について調べた. まず, Fig.6.6 を見ると, C クラスタは 6 員環構造や直鎖構造として存在しており, その大きさはせいぜい原子数個分から 1 nm 程度となっている. C クラスタの形態については 6.1.2 節で説明したように議論が続いているが, 構造に関する報告として, SERS による観測で nm スケールのグラフェン状の構造の存在が報告されている [146]. また, クラスタの大きさは C 面で 2 nm かそれ以下と考察されている. これらの値は本研究で見られた C クラスタの構造とおおよそ一致している.

C クラスタが酸化膜に及ぼす影響について調べるため, 得られた界面構造に対して引き続き酸化の MD を行った. 酸化膜形成後に酸化シミュレーションを続けると, SiC/SiO₂ 界面については下部の固定している層に到達してしまうためそれ以上進行しなくなるが, SiO₂ 中の C クラスタは徐々に分解されていく様子が観察される. C のみを表示したスナップショットを Fig.6.15 に示す. また, このときの界面の密度分布を Fig.6.16 に示す. 酸化に従い SiO₂ 中の C が減っていき, 同時に SiO₂ の密度が

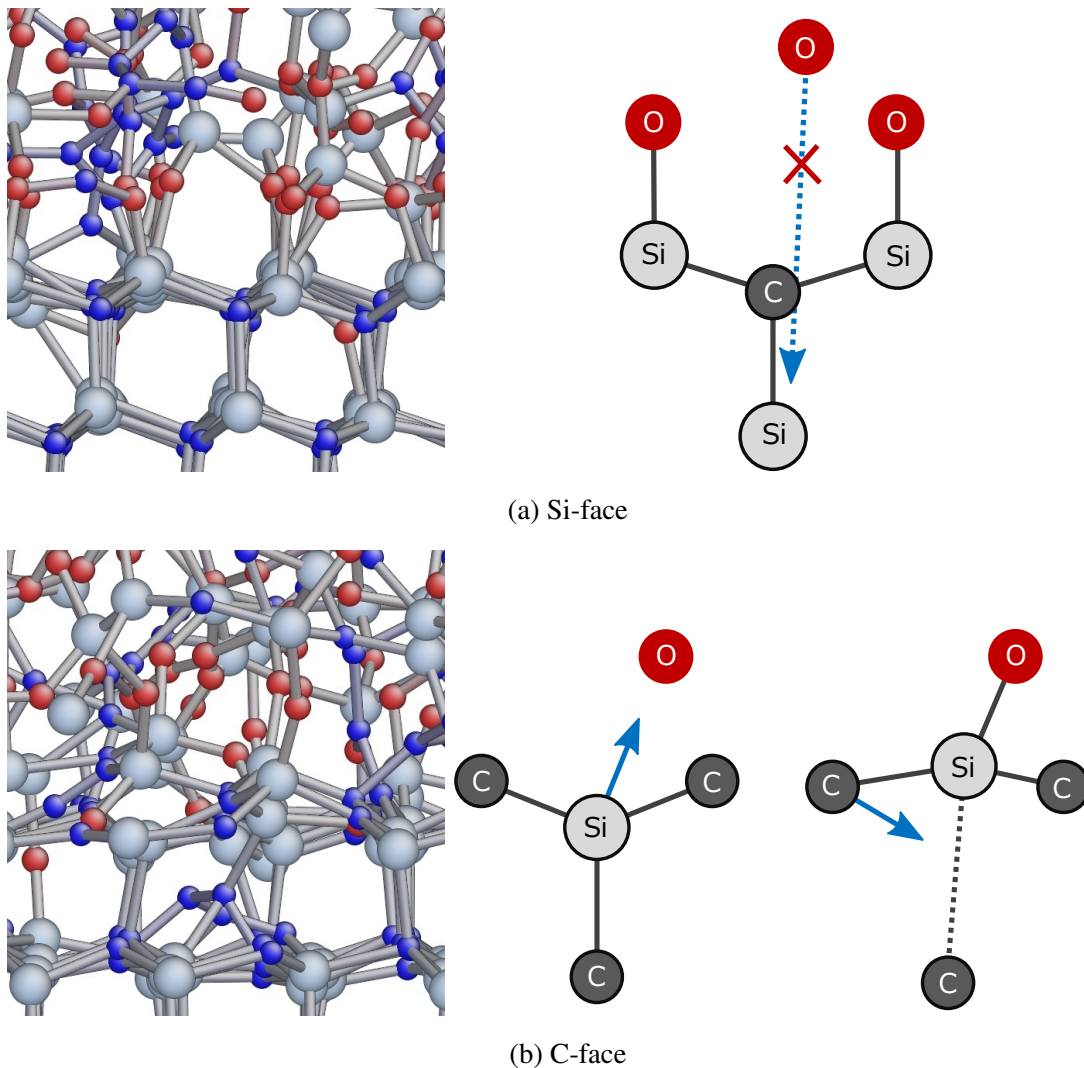
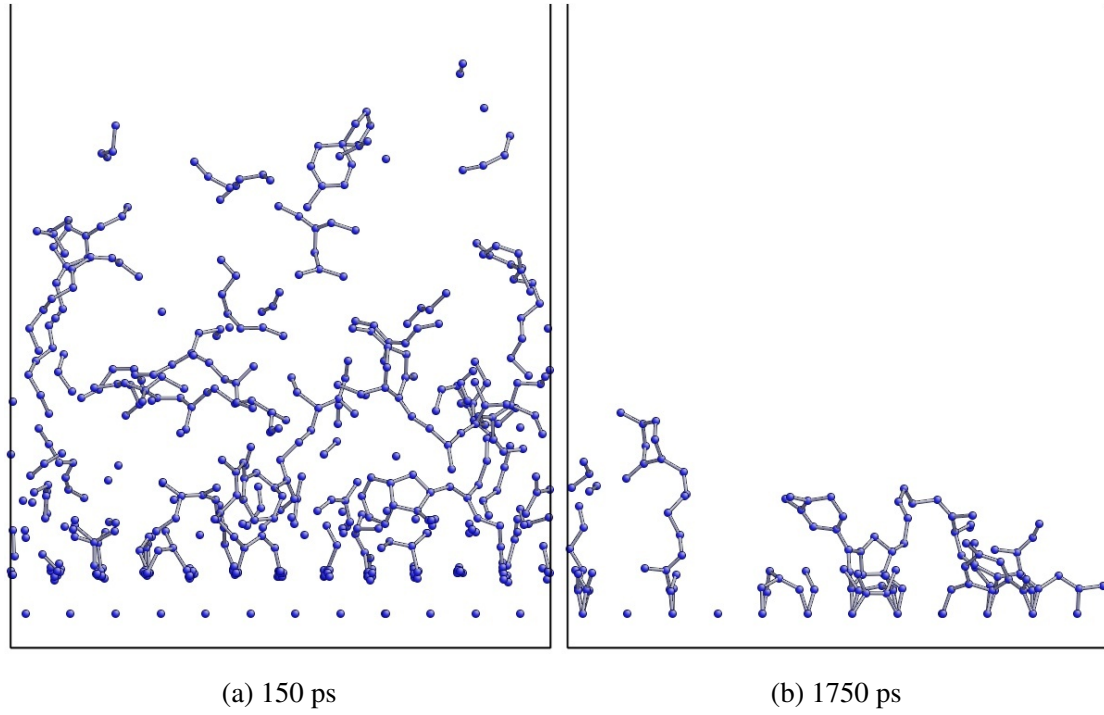
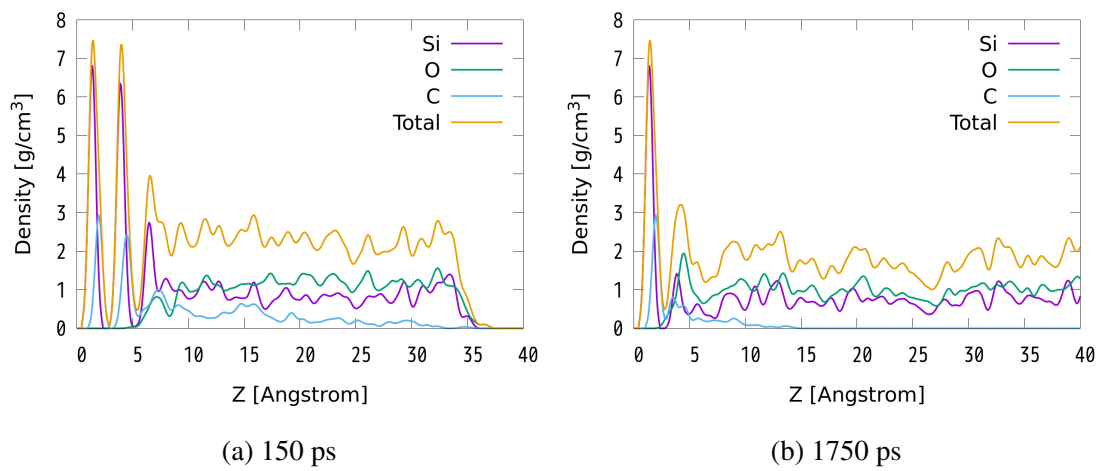
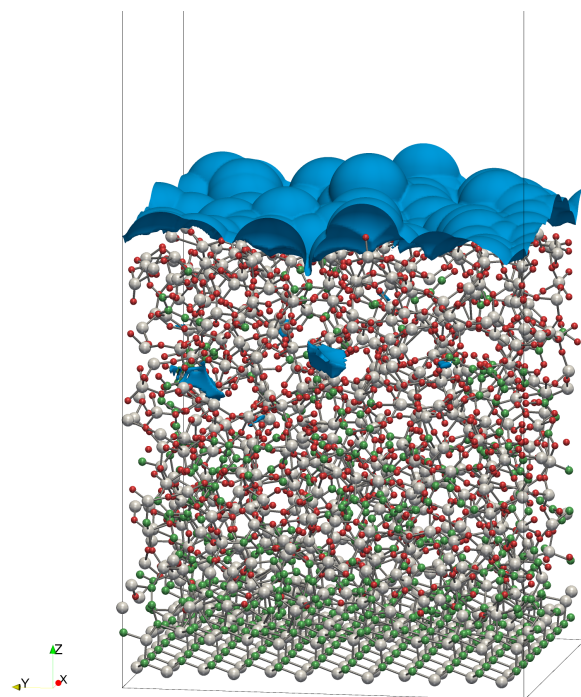


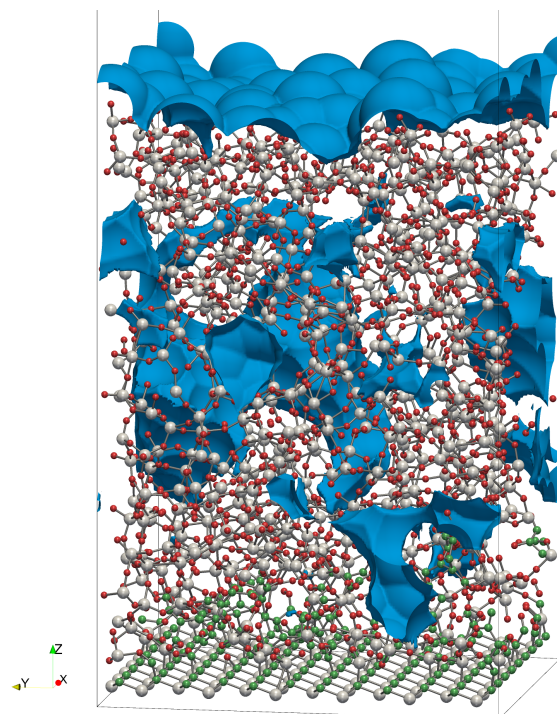
Fig.6.14: Comparison of the SiC/SiO₂ interface between Si-face and C-face. Left: snapshots. Right: atomistic model.

下がっていく様子がみられる。また、SiO₂ の密度低下がどのように起こっているかを確認するため、SiO₂ 中で全ての原子からの距離が 3.2 Å 以上の空間を可視化したものを Fig.6.17 に示す。SiO₂ 中に空隙が存在しており、SiO₂ の不均一性が上がっていることがわかる。このように、C クラスタの存在が実験で報告されてきた SiC 特有の酸化膜の密度低下や不均一性を引き起こす原因となっていることが確認された。

Fig.6.15: Reduction of C cluster in the SiO₂ region (C-face).Fig.6.16: Reduction of C cluster in the SiO₂ region (C-face).



(a) 150 ps



(b) 1750 ps

Fig.6.17: Voids in the SiO₂ region (C-face).

6.4 本章の結論

本章では，前章までの議論で得られたポテンシャル関数形をもとに Si-O-C 系原子間ポテンシャルを開発した．この際，大規模な第一原理 MD の結果を利用することにより多数の教師データをフィッティングに利用した．

作成したポテンシャルを用いて，SiC の熱酸化シミュレーションを行った．酸化による SiO₂ の成長と C クラスターの形成を再現し，実験的に得られていた界面構造を原子スケールシミュレーションにより再現した．

また，Si 面と C 面で異なる界面が形成されることを確認し，酸化速度の違いを再現した．界面の Si 原子に注目し，Si 面と C 面で酸化の進行が異なる理由を考察した．また，C クラスターが酸化膜に与える影響について考察した．

第 7 章

結論と展望

7.1 結論

本研究では、Si および SiC の熱酸化プロセスおよび SiC 上のグラフェン成長の原子論的な現象解明を行った。以下では原子間ポテンシャルの開発と MD シミュレーションによる現象解明の 2 つの観点から本研究の成果をまとめる。

原子間ポテンシャルについて、本研究ではカットオフ距離が長く、イオン結合項と共有結合項が相補的に影響しあう原子間ポテンシャルの作成を行った。さらに、第 5 章では Tersoff ボンドオーダーを拡張し、環構造や直鎖構造など様々な結合を表現可能なポテンシャル関数形を提案した。このような原子間ポテンシャルに対してロバスト性を持たせるため、第 3 章に示した手法により、MD によって得た幅広い位相空間の構造を教師データとし、 10^6 オーダーの物性値をフィッティングした。フィッティングにより得られたポテンシャルは、第 4 章の Si-O 系についてはアモルファス構造や Si/SiO₂ 界面構造を再現し、また O₂ の拡散、解離のバリアなどを再現した。第 5 章の Si-C 系については C のダイヤモンド構造、6 員環などの平面構造、直鎖構造など幅広い構造の安定構造やエネルギー差を再現した。第 6 章の Si-O-C 系については第一原理計算から得られた SiC/SiO₂ 界面の MD 計算の結果をフィッティングに取り込み、それらの構造を再現した。

得られた原子間ポテンシャルを用いて、第 4 章、第 5 章、第 6 章でそれぞれ MD シミュレーションを行った。

Si の酸化シミュレーションでは、O₂ の拡散、解離を含む Si の熱酸化プロセスシミュレーションを行った。酸化膜の応力や界面遷移層の性質を調べ、実験結果と傾向の一致した界面構造が得られていることを確認した。また、界面での原子間距離や角度、界面近傍の Si 原子の振る舞いに注目し、応力が蓄積される様子と応力解放のプロセスを再現した。

SiC 上のグラフェン成長シミュレーションでは、エネルギーを基準として、脱離する原子や脱離のモードなどを事前に設定しない Si 脱離のシミュレーションを行った。ステップからの Si の脱離によるグラフェンの核生成から 2 層目の生成までを再現し、実験から提案されていた成長モードを再現した。

SiC の熱酸化シミュレーションでは、 O_2 分子の挿入による Si 面および C 面での酸化のシミュレーションを行った。 O_2 分子の供給による酸化膜の成長を再現し、Si が優先的に酸化されることによる C クラスターの生成、C を多く含む酸化膜の形成などを再現した。また酸化における面方位依存性について界面の Si のボンドのつながり方の違いを中心に考察を行い、Si のボンドの違いが酸化の速度および界面の構造に影響を与えていることを明らかにした。また、C クラスターが酸化膜に与える影響について考察した。

7.2 展望

SiC パワーデバイスの実用化に向けて、熱酸化とは別の解決すべき問題として、転位を中心としたバルク SiC の現象解明がある。SiC パワーデバイスの特性や寿命には SiC 中の転位が関わっていることが知られており、表面や内部での転位の移動メカニズムの解明が望まれている。現在では転位の制御のためエピタキシャル成長を行った SiC が利用されているが、この際の転位の変換メカニズムや界面の構造など原子論的な描像については不明な点が多く、MD シミュレーションの適用が期待されている。本研究の第 6 章では SiC の熱酸化の解明を目的として原子間ポテンシャル開発および MD シミュレーションを行ったが、同様の手法により原子間ポテンシャルをさらに発展させ、SiC の転位を再現する原子間ポテンシャルとエピタキシャル成長のシミュレーションを行うことが今後の展望としてあげられる。

本研究では原子間ポテンシャルの開発のために簡易的な H のパラメータを追加したが、酸化による H の振る舞いも注目されており、精度の高い H の原子間ポテンシャルも重要な課題である。Wet 酸化により界面の質や酸化速度の変化など現象の異なる熱酸化が起きるとされているが、Wet 酸化を再現するためには H の原子間ポテンシャルが必要となる。また、界面における H のダングリングボンドを終端する効果も重要である。この点では N の振る舞いも注目されている。

本研究では 1000-2000 原子程度の MD シミュレーションを行ったが、LAMMPS などの MD のフレームワークはより大きな系への適用を目的として大規模並列計算機の利用が進められている。本研究で行った MD シミュレーションも、大規模化によりさらに空間、時間スケールの大きい、実験や実デバイスのスケールに近づいたシミュレーションを行うことが可能であると考えられる。

また、本研究では幅広い位相空間からの教師データのサンプリングを行うことで、ロバスト性を高めたポテンシャルフィッティングを行った。しかしながら、教師データのサンプリングに使う構造はいまだ人為的に選ぶ操作を含んでいる。この際に解決すべき課題として、増え続ける教師データの選定があげられる。教師データの中には構造のよく似たものがあり、どれか1つについてエネルギーが再現できていればその他のについても精度よく行えているものが多い。さらに飛躍的な数のデータのフィッティングを行うためには、教師データとして有用なものを抽出し、学習にかかる時間が爆発しないよう抑えることが重要であると考えられる。

また、ポテンシャル関数形の高度化に伴い大規模な教師データによるフィッティングは欠かせなくなっている。原子間ポテンシャルを回帰モデルという側面から捉え直すことで、学習の行いやすいポテンシャル関数形を構築することが重要となると考えられる。

付録 A

MD 計算結果の解析およびポスト処理

本章では、MD 計算中や結果の解析に必要な手法を紹介する。これらは Python により実装した。ポスト処理であれば直接実行する形で、分子の挿入や削除など MD 計算中の処理であれば LAMMPS スクリプトから呼び出す形で組み込んでいる。

A.1 ネットワーク構造の抽出

MD 計算で得られた構造からすべての結合している原子のペアを抽出することは、ボンドの数や向き、配位数などを算出する上で必要となる。さらに、系内部に存在する O_2 や CO などの分子の発見や環構造の抽出など、ボンドをもとにする様々な解析を行う上での基本的な作業となる。

原子のペアの発見は、基本的には全原子のペアについて距離を計算し、接していると判定される距離以下かどうかを調べればよい。ただし、これは原子の数 n に対して $O(n^2)$ の時間がかかる。系が大きい場合にはこの計算時間はかなり大きくなる。そこで、はじめに系全体の kd 木を作成する。kd 木は空間上の点を分割するデータ構造である。典型的には次のように作られる。まず x の値について中央値を持つ点を探し、空間を x 軸に垂直な面で 2 分する。それぞれの空間で y の値について中央値を持つ点を探し、空間を y 軸に垂直な面で 2 分する。これを各空間に含む点が 1 つになるまで軸を変えながら繰り返して木構造とする。このような木構造の作成は $O(n \log n)$ の時間で行うことができる。(これは線形時間で中央値探索を行った場合、 $O(n \log n)$ のソートにより中央値を求めた場合は全体で $O(n \log^2 n)$ となる。)

kd 木を作っておくと、特定のエリアに存在する点の抽出が高速に行える。例えば、

K nearest neighbor(近い方から数えて K 個の近傍点) は $O(k \log n)$ で行える。そこで、原子のペアを見つけるには、各原子の座標を中心とした立方体に含まれる点 (原子) を抽出し、立方体内に見つかった各点について距離を計算して接しているかを判定すればよい。ある原子から一定距離以内に存在する原子はたかだか定数しかないと考えられるので、この手順は高速に行える。なお全てのペアを数えるとダブルカウントになるので、調べる原子は半分が良い。例えば自分より x 座標が小さくない原子とのペアのみを調べれば十分である。

全体として、おおよそ $O(n \log n)$ の時間で原子のペアをリストアップすることができる。原子のペアは相対的な位置関係とセットで隣接リストとして保持しておくとう便利である。

なお実際には周期境界条件となっていることが多いので、境界をまたいでつながる原子のペアのための処理が必要である。単純には、境界の外側に複製を用意した kd 木を作ればよい。原子の接触判定には、2 つの原子半径を足した距離を基準として使っている。

A.2 分子の発見

分子の発見は、反応中に発生した CO 分子の除去などを行う際に必要な作業である。分子を発見するには、A.1 節のネットワーク構造の抽出を行うことで簡単に見つけることができる。

系内の適当な原子からはじめて、深さ優先探索などで接続されている原子をリストアップする。次にまだ見つからない原子からはじめて、と繰り返すことで、最終的に互いに接続された原子の集合のリストを作ることができる。この中から条件を満たす集合 (数が一定数以下、位置が一定の範囲、特定の種類の原子を含む、など) を抽出することで、条件に合った分子を発見できる。

A.3 環構造の抽出

グラフェンの 6 員環など、環構造を抽出する際にも A.1 節のネットワーク構造の抽出が基本となる。本研究では、環構造として最短パスによる環 [147] のみを扱うこととする。つまり、n 員環とは n 個の隣同士が互いに接続されたネットワークで、かつ内部により小さい環構造を含まないものと定義する。例えばナフタレンは 10 個の C 原子によるリング状のネットワークを持つが、一部が 6 員環となっているためこの定義では 10 員環とはカウントしない。

このように定義された環構造は、以下のように数えることができる。

まず、全ての原子のペアについて、ネットワーク上での距離を求める。これは実際の距離のことではなく、間に原子をいくつ挟んで接続されているかを示す値である。実際には全ての原子のペアについて求める必要はなく、 n 員環を探索する際には $n/2$ までの距離の近傍原子をリストアップしておけば十分である。これはダイクストラ法などによって求めることができる。

次に適当に 1 つ原子を選び、その原子から始まる環構造を探す。ただし、 n 個の連なる原子のネットワークが環構造であるかどうかをしらみつぶしに調べようとする膨大な数になる。例えば 8 員環を探そうとしてある原子から始まる 8 個の連なる原子をリストアップすると、もしすべての原子が 4 配位であったとするとあり得るネットワークのパターンは $4^8 = 65536$ 通りにもなる。さらにもし 8 員環構造が見つかった場合でも、最短パスであるか (内部でより小さな環構造を含んでいるかどうか) を判定する必要があり、煩雑な作業となる。

そこで、先に求めたネットワーク上での原子のペアの距離を探索の指標として使う。例えば 8 員環では、最短パスによる環は数え始めの原子との距離が順に $0-1-2-3-3-2-1$ となることが決まっている。もし途中の原子との距離がより小さければ、さらに短い環構造を含んでいることになるので条件を満たさない。また、もし途中の原子との距離が $0-1-2-3-4-\dots$ のようにより長くなっていたらその時点で環構造でないことがわかる。このため、数え始めの原子との距離が最短パスによるものと異なった時点でその先の探索を打ち切ることで、効率的に環構造を見つけることができる。得られた (8 員) 環構造が最短パスであるための条件は、すべての原子から見てネットワーク上での距離が順に $0-1-2-3-3-2-1$ となっていることである。実際にはこれは対角の原子の距離を調べるだけで十分である。

ある原子から始まる環構造を全てリストアップしたら、その原子を含む環構造を全てリストアップしたことと同義なので、系からその原子を抜いてしまって構わない。このように見るべき原子を減らしながら環構造を探索していくことで、系内部の全ての環構造をリストアップすることができる。なお、この方法では 1 つの環を逆向きパスも含めて 2 回ずつカウントすることになるため、原子の ID の順序など適当な条件でどちらか片方のみをカウントするようにする必要がある。また、周期境界を 1 周するようなパスが見つかった場合も、環構造とはならないため除外する必要がある。

A.4 空隙の発見

O_2 分子をバルク SiO_2 中に挿入する際、 SiO_2 を構成する原子と近すぎる場所に置いてしまうとエネルギー的に不自然な構造となってしまう。こうなると SiO_2 中の原子と即座に反応したり、より悪い場合には強い反発力が働いて構造が壊れたりといっ

たことが起きる可能性がある。そこで、 SiO_2 中に O_2 分子を挿入するために十分な隙間を見つける手法が必要となる。

O_2 分子を挿入する場所は、条件を満たす範囲内ではなるべく確率が全空間で一様となるように探したい。条件を満たすまで O_2 分子を配置する試行を繰り返すという手法は考えられるが、 SiO_2 中に O_2 分子が配置可能な場所はそれほど多くないため、非常に効率が悪い。

そこで本研究では、 O_2 分子を挿入する対象となっている空間全体を格子に分け、各格子内部に新しい原子を配置可能かどうかを記録するリストを事前に作っておく手法をとった。これを作るためには、すでに系に存在する原子について、一定の半径以内の格子に挿入不可のラベルをつけていけばよい。周期境界付近の原子は、境界をまたいだ側の格子にも挿入不可のラベルをつける必要がある。

ある原子を挿入するは、できあがった格子のリストから挿入可能なものを適当に一つ選ばばよい。分子を挿入する場合は少し複雑となる。まず原子の場合と同じように候補点の一つ選んだ後、球面一様分布の乱数でもう一つの原子の位置を決める。この位置に対応する格子も挿入可能であれば決定、そうでなければまた始めから選びなおす。二つ目の原子の位置からでなく一つ目の原子から選びなおすのは、 O_2 分子を挿入する場所を一様とするためである。この手法では同時に複数個の分子を挿入する場合にも挿入可能な格子のリストを使いまわせるため、時間の短縮が可能である。

なお、6.3.3 節のように SiO_2 中の空隙を可視化する場合には、計算時間の制約は少ないものの格子を密にとる必要がある。またこのときは空隙の表面をスムーズに描画する都合上、格子の内部でカットを行うために各点では空隙か否かだけでなく最寄りの原子からの距離の算出を行いたい。このような場合、一度 A.1 節と同様に kd 木を作成しておき、各格子からそれぞれ近接原子を求めるようにすると高速に求めることができる。

付録 B

Si-O 系ポテンシャルパラメータ

TableB.1: Si-O interatomic potential: Parameters for one element.

	Si	O
χ [eV/charge]	2.067089122	9.714199295
J [eV/charge ²]	8.981965368	15.85024948
N^0 [charge]	5.070949048	2.069874641
$N^{Neutral}$ [charge]	9.162943220	4.202432642

TableB.2: Si-O interatomic potential: Parameters for three elements.

	Si-Si-Si	Si-Si-O	Si-O-Si	Si-O-O
q	3	3	3	3
p [Å ⁻³]	1.586175654	2.840242059	1.334524371	6.911482356
c	0.1785889532	0.00561447907	0.00198013251	0.07556476233
d	0.2455144896	0.2261175109	1.50812848	2.131556289
h	-0.5978808061	-0.5940520105	-0.3386250814	-0.3472622122
	O-Si-Si	O-Si-O	O-O-Si	O-O-O
q	3	3	3	3
p [Å ⁻³]	1.609298016	3.292665333	7.128937664	13.42641498
c	0.9294539464	5.56553061	0.01247445367	4.584629608
d	0.03191137165	0.0124242696	0.01485777259	19.68303078
h	-0.2125720463	-0.5890896725	-0.2819167972	-0.1519433087

TableB.3: Si-O interatomic potential: Parameters for two elements.

	Si-Si	Si-O, O-Si	O-O
A_1 [eV]	2484.502983	1320.53021	728.303475
A_2 [eV]	111.9256766	635.032575	1635.394113
A_3 [eV]	65.07060719	863.5825515	373.1313036
B_1 [eV]	513.5977373	611.5208409	403.3249791
B_2 [eV]	88.90082356	0.0	15.43771533
B_3 [eV]	75.11245378	0.0	0.0
λ_{A_1} [$\text{\AA}^{-1}$]	2.470259452	4.181955601	4.79483415
λ_{A_2} [$\text{\AA}^{-1}$]	2.286607126	4.731075994	4.896191007
λ_{A_3} [$\text{\AA}^{-1}$]	2.669235837	3.332465384	4.601940567
λ_{B_1} [$\text{\AA}^{-1}$]	1.608992842	2.622511715	2.822723632
λ_{B_2} [$\text{\AA}^{-1}$]	1.80705427	4.291166175	3.22806386
λ_{B_3} [$\text{\AA}^{-1}$]	1.502456298	1.308062813	7.710895754
γ [$\text{\AA}^{-1}$]	0.5979015909	0.801631569	1.719717505
α [$\text{\AA}^{-1}$]	0.27	0.27	0.27
R_c [$\text{\AA}$]	9.0	9.0	9.0
B_c [$\text{\AA}^{-1}$]	2.196851173	0.8215300456	0.6696176180
R_{c2} [$\text{\AA}$]	4.413622689	4.628017663	3.940380638
n	0.7957069031	3.930536806	1.760083741
δ	0.8043258618	3.200378	1.177092809
R^e [$\text{\AA}$]	2.351	1.609	0.8141133066

付録 C

Si-O-C-H 系ポテンシャルパラ メータ

TableC.1: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for one element.

	Si	O	C	H
χ [eV/charge]	2.058769503	11.50413392	4.222488044	5.328960601
J [eV/charge ²]	10.36047748	18.11040872	10.60853468	16.36633841
N^0 [charge]	5.790271229	3.644248052	4.480030228	2.895674673
$N^{Neutral}$ [charge]	8.813493802	5.709487314	9.670677942	3.972898079

TableC.2: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for two elements (part 1).

	Si-Si	Si-O	Si-C	Si-H	O-O
A_1 [eV]	1695.093012	1784.303153	1251.391864	604.2432485	921.7336555
A_2 [eV]	45.47540662	0.0	53.31629791	0.0	1879.118855
A_3 [eV]	108.4592121	0.0	0.0	0.0	619.2821538
B_1 [eV]	30.50298324	97.18953791	65.61423908	9.653933325	884.6388061
B_2 [eV]	0.0	0.0	0.0	0.0	773.1214022
B_3 [eV]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
λ_{A_1} [$\text{\AA}^{-1}$]	3.232984267	4.023299241	3.761121884	4.305773039	4.319600813
λ_{A_2} [$\text{\AA}^{-1}$]	2.043141856	0.0	1.163519008	0.0	3.814003566
λ_{A_3} [$\text{\AA}^{-1}$]	3.113699926	0.0	0.0	0.0	4.329061191
λ_{B_1} [$\text{\AA}^{-1}$]	0.759236061	1.279355995	0.824479082	0.407993049	3.006618261
λ_{B_2} [$\text{\AA}^{-1}$]	0.0	0.0	0.0	0.0	3.374249789
λ_{B_3} [$\text{\AA}^{-1}$]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
n_1 (i-j)	1.192037074	0.308893197	0.459916966	2.729485932	2.839940042
n_2 (i-j)	1.100823955	7.969522446	0.961311183	1.101877850	1.391573696
σ (i-j)	0.838056636	0.333938528	1.541863096	1.886563197	2.767248571
n_1 (j-i)	0.0	4.423093328	1.947425490	0.685918611	0.0
n_2 (j-i)	0.0	0.488198550	1.730597663	0.721455638	0.0
σ (j-i)	0.0	0.326748142	1.175600471	0.285368158	0.0
p	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
g_1 (i-j)	1.244208858	0.761704649	1.574119415	0.222519300	1.645738855
g_2 (i-j)	1.058956887	1.171078724	0.721875758	0.236243438	2.8
g_1 (j-i)	0.0	2.180726687	1.496786965	0.903287835	0.0
g_2 (j-i)	0.0	1.293877740	3.467403451	0.722879171	0.0
R_1^e [$\text{\AA}$]	2.351	1.786968449	2.494499001	1.852521387	1.200207641
R_2^e [$\text{\AA}$]	2.351	1.834760840	2.844042587	1.420083006	0.846446718
R'_{c2} [$\text{\AA}$]	3.075050145	2.382915350	2.652612336	1.834455951	3.238827338
B'_c [$\text{\AA}^{-1}$]	1.508359305	1.737701248	2.006205042	1.051683883	1.7
α [$\text{\AA}^{-1}$]	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
R_c [$\text{\AA}$]	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
γ [$\text{\AA}^{-1}$]	0.693750334	0.785907777	0.668035417	0.737940298	0.712062125

TableC.3: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for two elements (part 1).

	O-C	O-H	C-C	C-H	H-H
A_1 [eV]	7202.301128	6420.867363	1124.439448	604.2432485	84.67310807
A_2 [eV]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A_3 [eV]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B_1 [eV]	175.8465247	16.37910493	171.7450535	9.653933325	37.08777209
B_2 [eV]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
B_3 [eV]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
λ_{A_1} [$\text{\AA}^{-1}$]	6.367082167	9.797215500	3.979222354	4.305773039	3.794130697
λ_{A_2} [$\text{\AA}^{-1}$]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
λ_{A_3} [$\text{\AA}^{-1}$]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
λ_{B_1} [$\text{\AA}^{-1}$]	2.047682033	0.895535528	1.895940110	0.407993049	1.758276156
λ_{B_2} [$\text{\AA}^{-1}$]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
λ_{B_3} [$\text{\AA}^{-1}$]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
n_1 (i-j)	1.195832911	1.053085874	1.965819108	2.729485932	3.333293018
n_2 (i-j)	1.007381272	1.446875825	1.724322924	1.101877850	0.973160901
σ (i-j)	0.251549988	0.529255761	0.572365733	1.886563197	1.106802112
n_1 (j-i)	0.422447705	0.796104435	0.99054	0.685918611	0.99054
n_2 (j-i)	0.849186861	0.864338855	0.99054	0.721455638	0.99054
σ (j-i)	0.361946803	0.349846055	0.99054	0.285368158	0.99054
p	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
g_1 (i-j)	0.643228380	0.309422360	5.130852863	0.222519300	1.910898420
g_2 (i-j)	0.619775234	0.452766584	4.199195278	0.236243438	1.319729270
g_1 (j-i)	0.631855310	0.576870774	3.606486178	0.903287835	4.739380571
g_2 (j-i)	0.842387395	0.829492419	2.587874980	0.722879171	2.640957583
R_1^e [$\text{\AA}$]	1.402610110	1.113988414	1.238425624	1.852521387	0.795860470
R_2^e [$\text{\AA}$]	1.265170273	1.010351953	1.950458181	1.420083006	0.739356975
R'_{c_2} [$\text{\AA}$]	2.823139407	2.901971100	3.285366822	1.834455951	2.219115646
B'_c [$\text{\AA}^{-1}$]	1.246441462	1.233234307	0.800084056	1.051683883	0.819396842
α [$\text{\AA}^{-1}$]	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
R_c [$\text{\AA}$]	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
γ [$\text{\AA}^{-1}$]	0.733876800	0.709743482	0.627721886	0.737940298	0.872614622

TableC.4: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part 1).

	$p [\text{\AA}^{-3}]$	c	d	h
Si-Si-Si /1	0.583164854	0.228636060	0.103666444	-0.82199407
Si-Si-Si /2	1.585893790	0.000323357	1.377153309	-0.42209454
Si-Si-O /1	1.414956640	0.001961606	0.516000371	-0.82199407
Si-Si-O /2	1.167835156	0.049540652	1.654536758	-0.42209454
Si-Si-C /1	2.580419060	0.000676492	0.690348521	-0.82199407
Si-Si-C /2	2.003382095	0.134116954	0.855990686	-0.42209454
Si-Si-H /1	1.019172928	0.379793381	0.206321901	-0.82199407
Si-Si-H /2	0.991877412	0.073221075	1.446288600	-0.42209454
Si-O-Si /1	2.701267647	0.000857207	1.640014041	-0.31279483
Si-O-Si /2	0.655042317	0.033694489	0.472136015	-0.37102812
Si-O-O /1	2.680987220	0.065745406	2.996868393	-0.31279483
Si-O-O /2	3.918095616	0.000391761	0.152219062	-0.37102812
Si-O-C /1	0.605352713	0.504110129	0.015685847	-0.31279483
Si-O-C /2	0.100000000	0.113548524	0.161993193	-0.37102812
Si-O-H /1	1.887141144	0.094041845	1.032151025	-0.31279483
Si-O-H /2	0.470929845	0.067633103	0.359561415	-0.37102812
Si-C-Si /1	3.747946331	0.001779057	0.061090449	-0.37685240
Si-C-Si /2	5.078900526	0.210199314	0.009499452	-0.52316006
Si-C-O /1	0.681750321	0.133620065	2.217720894	-0.37685240
Si-C-O /2	0.723993418	0.270285757	1.856891417	-0.52316006
Si-C-C /1	2.817187717	0.376340058	3.917537905	-0.37685240
Si-C-C /2	2.499984634	0.563270562	0.585256706	-0.52316006
Si-C-H /1	1.019172928	0.379793381	0.206321901	-0.82199407
Si-C-H /2	0.991877412	0.073221075	1.446288600	-0.42209454
Si-H-Si /1	1.404708376	0.103553212	0.717530399	0.000000000
Si-H-Si /2	1.536485825	0.048055315	1.671111523	-0.28163788
Si-H-O /1	2.171501232	0.386364165	3.144953322	0.000000000
Si-H-O /2	0.000000000	0.000010000	0.932825034	-0.28163788
Si-H-C /1	1.404708376	0.103553212	0.717530399	0.000000000
Si-H-C /2	1.536485825	0.048055315	1.671111523	-0.28163788
Si-H-H /1	0.924189209	0.185690278	2.925074257	0.000000000
Si-H-H /2	1.851723698	0.000010000	1.381326216	-0.28163788

TableC.5: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part 2).

	p [$\text{\AA}^{-3}$]	c	d	h
O-Si-Si /1	1.099824297	0.590915571	0.001012943	-0.25524682
O-Si-Si /2	0.803081400	0.154915494	0.804346620	-0.00338323
O-Si-O /1	1.807566849	0.023555043	1.168056657	-0.25524682
O-Si-O /2	0.319922885	0.660179112	1.440671384	-0.00338323
O-Si-C /1	1.864436856	0.000010000	0.099491937	-0.25524682
O-Si-C /2	2.798656898	1.523900326	0.628607080	-0.00338323
O-Si-H /1	1.791526387	0.000010000	0.000000000	-0.25524682
O-Si-H /2	2.099195636	0.000010000	1.625198794	-0.00338323
O-O-Si /1	1.707709340	2.521914441	1.757518317	-0.26726778
O-O-Si /2	4.952754026	0.015392523	0.499453517	-0.22141705
O-O-O /1	2.577849925	0.522350662	11.35159810	-0.26726778
O-O-O /2	0.976174822	0.209154559	2.248444430	-0.22141705
O-O-C /1	3.264915095	0.409936259	0.051701179	-0.26726778
O-O-C /2	6.624951161	0.006459704	2.266922097	-0.22141705
O-O-H /1	0.909387390	0.006138015	0.000000000	-0.26726778
O-O-H /2	3.675972978	0.828655562	0.865393678	-0.22141705
O-C-Si /1	1.419441135	0.301894180	0.748196186	-0.00873476
O-C-Si /2	5.103015433	0.003365021	0.014659521	-0.60678347
O-C-O /1	5.508310464	0.008698877	2.721889361	-0.00873476
O-C-O /2	5.212088683	0.471597291	2.703051935	-0.60678347
O-C-C /1	2.838976475	0.052533274	0.583872554	-0.00873476
O-C-C /2	4.463034154	0.144594219	0.246519983	-0.60678347
O-C-H /1	1.384044016	0.000010000	0.000000000	-0.25524682
O-C-H /2	2.106075461	0.000010000	2.242027574	-0.00338323
O-H-Si /1	0.836315851	0.000010000	0.377342480	-0.49588900
O-H-Si /2	3.574288535	0.142341154	0.064476516	-0.01620021
O-H-O /1	2.513477332	0.050077747	2.981704380	-0.49588900
O-H-O /2	6.472414184	0.302299749	1.746791057	-0.01620021
O-H-C /1	1.297285481	0.080473748	0.521164737	-0.49588900
O-H-C /2	1.632855143	0.174789187	0.015632382	-0.01620021
O-H-H /1	2.785751936	0.048085232	0.064706983	-0.49588900
O-H-H /2	4.051029413	1.860433399	1.622523800	-0.01620021

TableC.6: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part 3).

	$p [\text{\AA}^{-3}]$	c	d	h
C-Si-Si /1	1.448150097	0.148663224	1.186089163	-0.73595499
C-Si-Si /2	3.204049742	0.642519017	0.799497820	-0.22203021
C-Si-O /1	2.763092106	0.290543847	5.484054535	-0.73595499
C-Si-O /2	2.304000552	3.228008100	3.760471356	-0.22203021
C-Si-C /1	2.641935381	0.781703029	2.915726052	-0.73595499
C-Si-C /2	3.049990888	0.847519521	2.272483093	-0.22203021
C-Si-H /1	1.019172928	0.379793381	0.206321901	-0.82199407
C-Si-H /2	0.991877412	0.073221075	1.446288600	-0.42209454
C-O-Si /1	3.375079985	0.000079125	0.715197476	-1.00000000
C-O-Si /2	1.709942715	0.000001000	0.941768196	-0.60675977
C-O-O /1	3.285644856	0.003389300	0.578502072	-1.00000000
C-O-O /2	3.895712236	0.293362310	0.991751855	-0.60675977
C-O-C /1	2.899148977	0.057455680	2.655902295	-1.00000000
C-O-C /2	2.602759955	0.047307132	0.000000000	-0.60675977
C-O-H /1	1.966936908	0.000001000	0.520229961	-0.31279483
C-O-H /2	1.871545768	0.000001000	0.000000000	-0.37102812
C-C-Si /1	1.855007748	0.355526190	0.547247028	-1.00000000
C-C-Si /2	1.968937638	0.033444077	0.623754611	-0.60577224
C-C-O /1	3.263725798	0.627558228	2.914538492	-1.00000000
C-C-O /2	2.852035152	0.807695244	4.593338842	-0.60577224
C-C-C /1	1.674100480	2.163612298	3.425720877	-1.00000000
C-C-C /2	2.693111641	0.025078595	0.785679368	-0.60577224
C-C-H /1	1.019172928	0.379793381	0.206321901	-0.82199407
C-C-H /2	0.991877412	0.073221075	1.446288600	-0.42209454
C-H-Si /1	1.404708376	0.103553212	0.717530399	0.00000000
C-H-Si /2	1.536485825	0.048055315	1.671111523	-0.28163788
C-H-O /1	2.177806960	0.327588396	3.129223781	0.00000000
C-H-O /2	0.299700067	0.000010000	1.952155105	-0.28163788
C-H-C /1	1.404708376	0.103553212	0.717530399	0.00000000
C-H-C /2	1.536485825	0.048055315	1.671111523	-0.28163788
C-H-H /1	0.924189209	0.185690278	2.925074257	0.00000000
C-H-H /2	1.851723698	0.000010000	1.381326216	-0.28163788

TableC.7: Si-O-C-H interatomic potential: Parameters for three elements (part 4).

	p [$\text{\AA}^{-3}$]	c	d	h
H-Si-Si /1	1.180093892	0.312050660	1.082984013	-0.09234829
H-Si-Si /2	2.021387885	0.396405860	1.115999107	0.000000000
H-Si-O /1	1.914009514	0.293832413	1.119071313	-0.09234829
H-Si-O /2	3.134899331	0.625232579	0.850275224	0.000000000
H-Si-C /1	1.180093892	0.312050660	1.082984013	-0.09234829
H-Si-C /2	2.021387885	0.396405860	1.115999107	0.000000000
H-Si-H /1	3.339694799	0.112710241	3.270880040	-0.09234829
H-Si-H /2	4.608255281	0.286886289	1.249416296	0.000000000
H-O-Si /1	5.063720932	0.000001000	1.100883078	-0.70088625
H-O-Si /2	4.987192836	0.982980569	1.662238720	-0.26451620
H-O-O /1	2.062567727	1.146615970	2.048121591	-0.70088625
H-O-O /2	3.603689389	0.123872703	0.000000000	-0.26451620
H-O-C /1	5.475788924	1.155464802	0.220960885	-0.70088625
H-O-C /2	4.999136289	0.007653211	1.995867711	-0.26451620
H-O-H /1	4.506474921	1.264428241	1.022629155	-0.70088625
H-O-H /2	3.570060251	0.160339495	0.000631965	-0.26451620
H-C-Si /1	1.180093892	0.312050660	1.082984013	-0.09234829
H-C-Si /2	2.021387885	0.396405860	1.115999107	0.000000000
H-C-O /1	0.912386300	0.579327330	1.755879285	-0.09234829
H-C-O /2	1.123510035	0.389693472	1.668653196	0.000000000
H-C-C /1	1.180093892	0.312050660	1.082984013	-0.09234829
H-C-C /2	2.021387885	0.396405860	1.115999107	0.000000000
H-C-H /1	3.339694799	0.112710241	3.270880040	-0.09234829
H-C-H /2	4.608255281	0.286886289	1.249416296	0.000000000
H-H-Si /1	1.125085647	1.488478236	1.885923412	-1.000000000
H-H-Si /2	1.705176423	1.400033300	1.332327020	-0.99999543
H-H-O /1	3.627501792	1.254565948	2.688381778	-1.000000000
H-H-O /2	1.654567522	1.630742675	2.948180938	-0.99999543
H-H-C /1	1.125085647	1.488478236	1.885923412	-1.000000000
H-H-C /2	1.705176423	1.400033300	1.332327020	-0.99999543
H-H-H /1	1.050010850	0.890784991	1.281718484	-1.000000000
H-H-H /2	3.512271477	2.281354690	1.009241996	-0.99999543

付録 D

Tersoff ポテンシャルのネットワーク

Tersoff ポテンシャルをネットワークとして表現することを考える．ここではまず，第 4 章で定義した共有結合項を例にあげて考察する．簡単のために以下では電荷 q を除外して扱う．

はじめに，共有結合項の部分を抜き出した形でポテンシャル関数形を再掲する．系のエネルギーは以下のように表される．

$$\begin{aligned}
 E_{tot} &= \sum_{i,j \neq i} V_{ij}(r_{ij}) \\
 &= \sum_{i,j \neq i} \{U_{ij}^{Rep}(r_{ij}) + U_{ij}^{Cov}(r_{ij})\} \\
 &= \sum_{i,j \neq i} f_c(r_{ij}) \left\{ \sum_m^3 A_m \exp(\lambda_{A_m} r_{ij}) - b_{ij} \sum_m^3 B_m \exp(\lambda_{B_m} r_{ij}) \right\}.
 \end{aligned} \tag{D.1}$$

カットオフ関数は以下の形となる．

$$f_c(r_{ij}) = \frac{\exp\{-B_c (R_{c2} - r_{ij})^{-1}\}}{\exp\{-B_c (R_{c2})^{-1}\}} \quad (r_{ij} < R_{c2}). \tag{D.2}$$

ボンドオーダー b_{ij} は以下の形となる．

$$b_{ij} = (1 + \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2\sigma}}. \tag{D.3}$$

3 体項は以下の形となる．

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) \left\{ c + d (h - \cos \theta_{ijk})^2 \right\} \exp \left[p \left\{ (r_{ij} - R_{ij}^e) - (r_{ik} - R_{ik}^e) \right\}^q \right]. \tag{D.4}$$

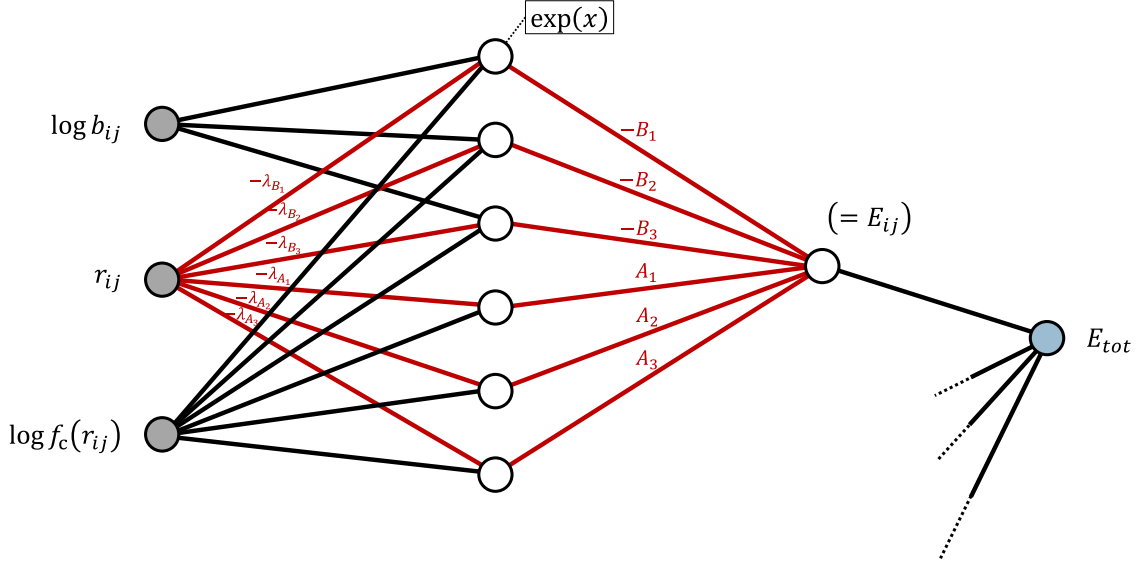


Fig.D.1: Network structure of Tersoff potential (2-body term part).

これらの関数について，入力変数からスタートして「ポテンシャルパラメータを含まない関数の適用」および「ポテンシャルパラメータを係数とする線形和」の繰り返しの形で表現することを考える．まず， E_{tot} は式 (D.1) から以下のように変形できる．

$$E_{tot} = \sum_{i,j \neq i} \left[\sum_m^3 A_m \exp \{ \log f_c(r_{ij}) + \lambda_{A_m} r_{ij} \} - \sum_m^3 B_m \exp \{ \log f_c(r_{ij}) + \log b_{ij} + \lambda_{B_m} r_{ij} \} \right], \quad (\text{D.5})$$

ただし，この式では入力変数は $r_{ij}, \log b_{ij}, \log f_c(r_{ij})$ ，パラメータは $A_m, B_m, \lambda_{A_m}, \lambda_{B_m}$ としている．この形にすることで，Fig.D.1 のようにネットワークとして描写することができる．ここで，左側が入力層，右側が出力層，間の2層が中間層となっており，赤で示された辺がパラメータによって重み付けされたノード間の接続である．黒の辺は定数（ほぼ全て1）で接続された辺である．また，活性化関数をノードの上に表記している．例えばここでの第2層の活性化関数は $\exp(x)$ となっている．これも指定のない場合は単純に和をとるのみとなっている．

$\log f_c(r_{ij})$ は，式 (D.2) から以下のように表すことができる．

$$\begin{aligned} \log f_c(r_{ij}) &= -B_c \left(\frac{1}{R_{c2} - r_{ij}} - \frac{1}{R_{c2}} \right) \\ &= \frac{B_c}{R_{c2}} \cdot \frac{1}{1 - R_{c2}/r_{ij}}, \quad (r_{ij} < R_{c2}) \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

ここで，入力変数は r_{ij} ，パラメータは R_{c2}, B_c である．式 (D.6) のネットワークは Fig.D.2 のようになる．

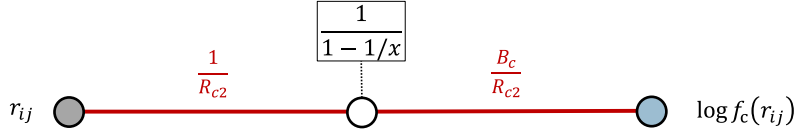


Fig.D.2: Network structure of Tersoff potential (cutoff function part).

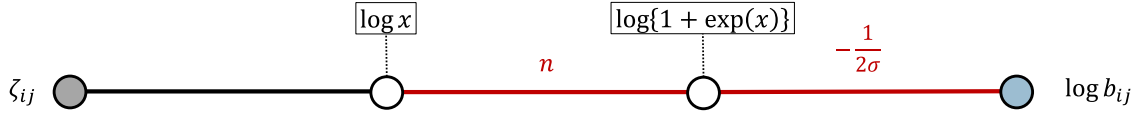


Fig.D.3: Network structure of Tersoff potential (bond order part).

$\log b_{ij}$ は、式 (D.3) から以下のように表すことができる。

$$\log b_{ij} = -\frac{1}{2\sigma} \log \left\{ 1 + \exp \left(n \log \zeta_{ij} \right) \right\}, \quad (\text{D.7})$$

ここで、入力変数は ζ_{ij} 、パラメータは n, σ である。式 (D.7) のネットワークは Fig.D.3 のようになる。

ζ_{ij} は、式 (D.4) と式 (D.6) から以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} c \exp \left[\log f_c(r_{ik}) + \log \left\{ 1 + \frac{d}{c} (h - \cos \theta_{ijk})^2 \right\} + p \{ r_{ij} - r_{ik} - (R_{ij}^e - R_{ik}^e) \} \right] \\ &= \sum_{k \neq i, j} c \exp \left[\frac{B_c}{R_{c2}} \cdot \frac{1}{1 - R_{c2}/r_{ij}} \right. \\ &\quad \left. + \log \left\{ 1 + \left(h \sqrt{d/c} - \sqrt{d/c} \cos \theta_{ijk} \right)^2 \right\} \right. \\ &\quad \left. + p \{ r_{ij} - r_{ik} + (R_{ik}^e - R_{ij}^e) \} \right], \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

ここで、入力変数は $r_{ij}, r_{ik}, \cos \theta_{ijk}$ 、パラメータは $R_{c2}, B_c, c, d, h, R_{ik}^e - R_{ij}^e$ である。q については 1 か 3 で固定なので、ここではパラメータとはせず定数として扱った。式 (D.8) のネットワークは Fig.D.4 のようになる。

Fig.D.1, Fig.D.2, Fig.D.3, Fig.D.4 を接続することで、Tersoff ポテンシャル全体のネットワークを構成することができる。ネットワークの全体像は Fig.D.5 のようになる。

ポテンシャルパラメータのフィッティングは、ネットワークの重み付けを学習することに相当する。原子間ポテンシャルをこのように多段ネットワークとして表示することにより、フィッティングの見通しが良くなることがある。例として、パラメータのとり方によってはボンドオーダー b_{ij} などの値が 0 になってしまうことがある。一度この状態になると情報が落ちてしまうため、学習がうまく進まなくなることがあ

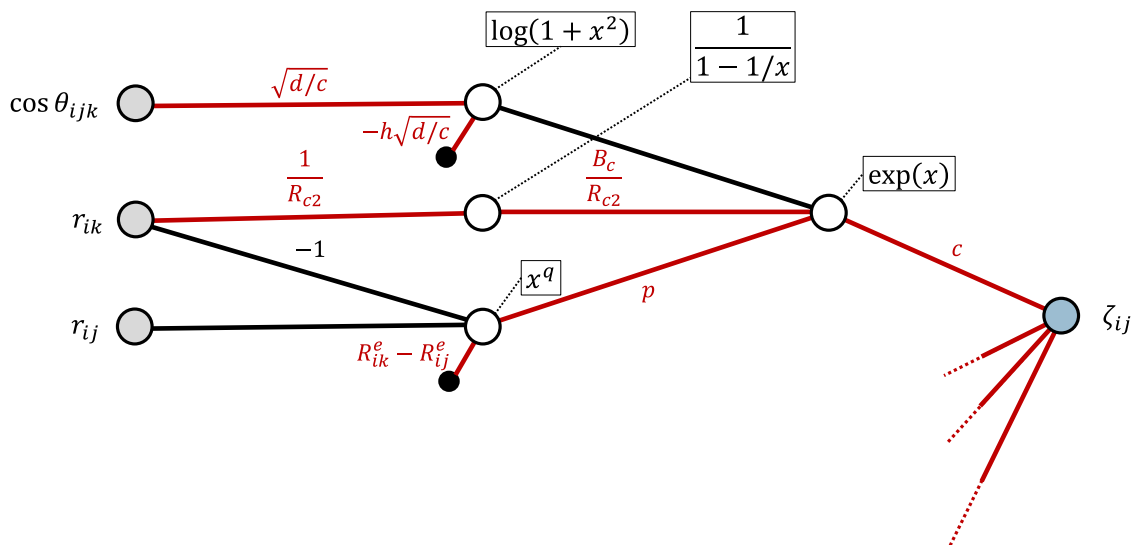


Fig.D.4: Network structure of Tersoff potential (3-body term part).

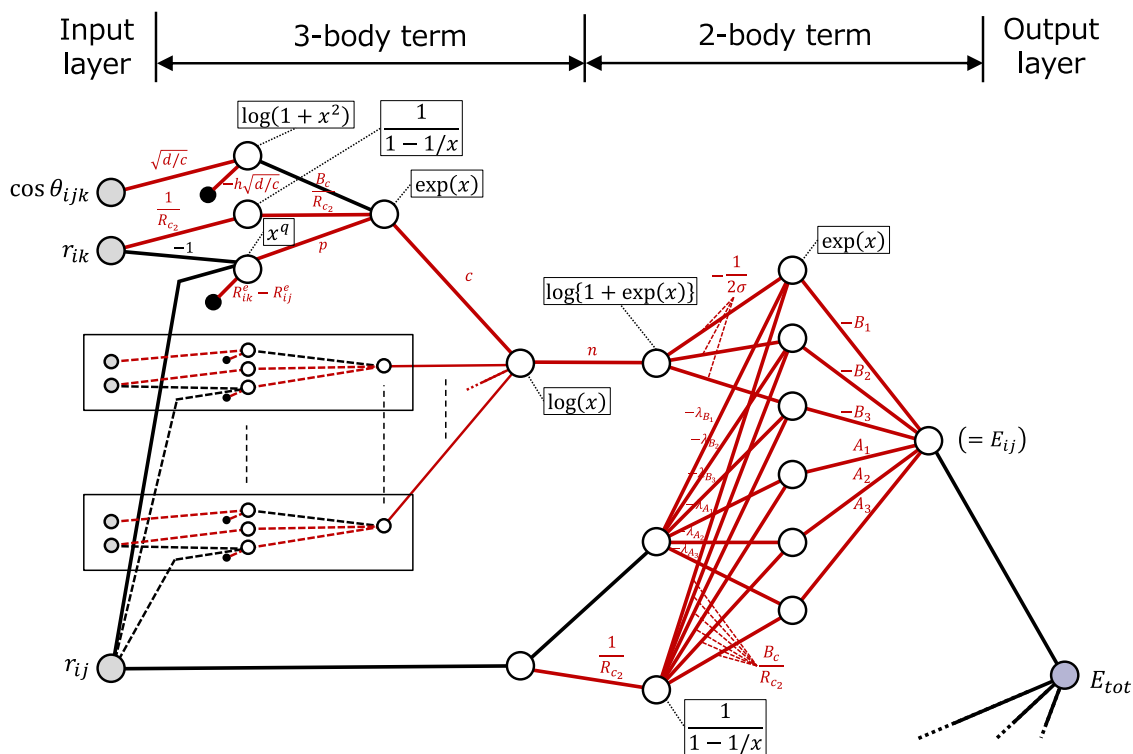


Fig.D.5: Network structure of Tersoff potential.

る。そこで、ネットワークの中間の値に対して 0 や極端に大きな値などの不自然な値が入っていないかを監視することで、ある程度学習の進み方をコントロールできるようになる。また、学習の際にポテンシャルパラメータのとり方を変形させることも考えられる。例えば c と d に対しては、 c と d/c をパラメータとして学習するなどの変形が考えられる。同様に、学習を加速させるために一部のパラメータに絞って学習を行うなどを行うことがあるが、ネットワークとして表示することで同時に学習対象とすべきパラメータの組み合わせを把握しやすくなる。

ニューラルネットワークの一種としての観点からポテンシャル関数形を考察することができる。ニューラルネットワークの学習においては活性化関数の設定が重要であるが、 Tersoff ポテンシャルは本来学習のために設計された関数ではないため、活性化関数に相当する関数は独特なものが多い。例えばボンドオーダーの計算で登場する $\log\{1 + \exp(x)\}$ はソフトプラスと呼ばれる活性化関数で、近年のニューラルネットワークでよく使われる Rectifier (関数形は $\max(0, x)$) とも類似の形をしており、学習においては振る舞いが良いことが考えられる。一方で 3 体項において角度依存性を表現している $\log(1 + x^2)$ は谷間を持つ凸でない関数で、微分値も複雑に増減する。このような活性化関数は、本研究ではパラメータ h を振って他の局所解がないか確認するなどアドホックな対応に留まっていたが、今後の方針としてはいくつかの単純な関数の合成に置き換えるなどの方針も考えられる。

左側に囲まれて表示されている部分は、他の周辺原子 k について同様に 3 体項を計算している部分に相当する。また、ここでのネットワークは特定の原子のペア i, j について示したもので、右下の点線で示されるように他の原子のペア i, j について同様に計算して足し合わせたものが全体のエネルギー E_{tot} となる。このように、左側の入力層から見ると、局所的な情報に基づいて計算される量を順に足し合わせていく多段畳み込みネットワークのような構造となっていることがわかる。

畳み込みネットワークとして見ると、ネットワークの中央付近で辺の数が少なくなり、情報が大きく削減されている箇所が存在していることがわかる。ここは Tersoff ポテンシャルにおけるボンドオーダーを計算する箇所で、周辺の環境を表現する 3 体項がスカラー量の ζ_{ij} を通して計算されていることに対応している。原子間ポテンシャルの表現力を上げる方針として、このネットワークが細くなっている箇所を太くして周辺の環境から得られる情報を増やすということが考えられる。これを実際に行ったのが第 5 章で提案したボンドオーダーの計算における ζ のベクトル化である。 ζ をベクトル化した関数形に対し、同様にネットワーク構造を表現したものを Fig.D.6 に示す。なお、図ではわかりやすいように 3 体項が 3 個描かれているが、本研究では 2 個である。第 5 章で提案したこの関数は、元々は 3 体項に対応する畳み込み層のフィルタを複数用意し、次段でそれらの最大値をとるという畳み込みニュー

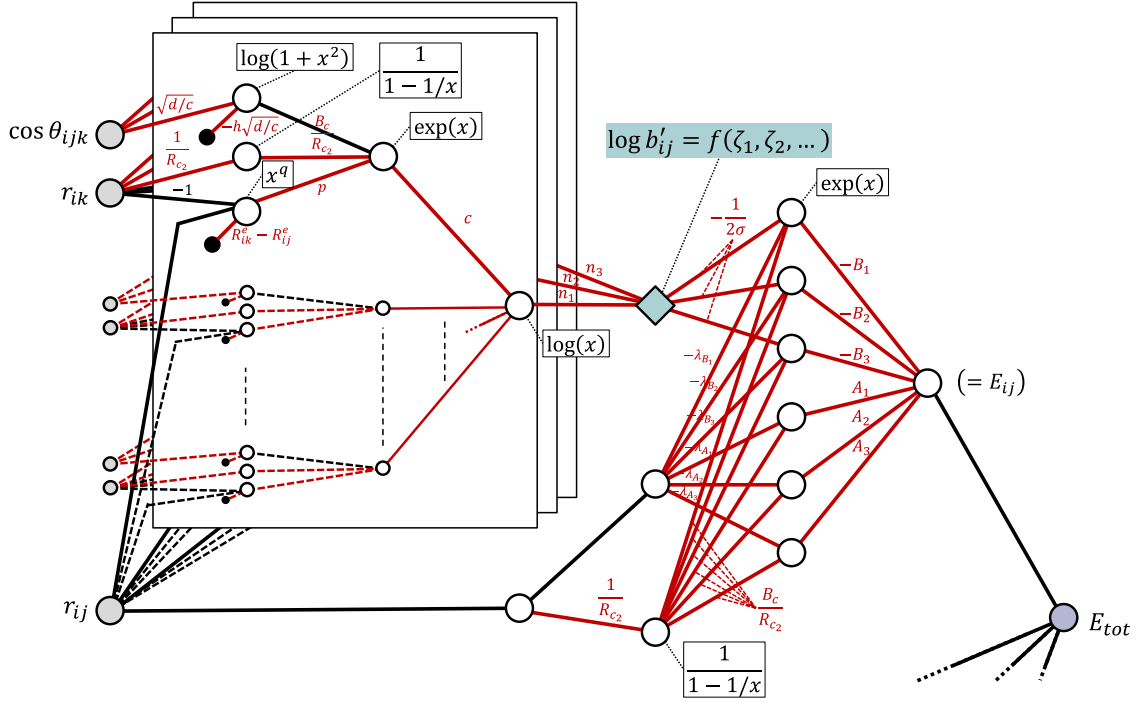


Fig.D.6: Network structure of Tersoff potential modified in chapter 5.

ラルネットワークの構造から着想を得ている．これにより，sp 結合や sp2 結合など，異なる結合の表現に優れた 3 体項をそれぞれ作成し，それらの中で最も値の大きい値を採用するという構造が作られている．なお，5.2.1 節にあるように，本研究では学習の側面からの説明ではなく，「最もエネルギーの低い結合が選ばれる」という物理的な解釈を与えることにより最大値をとる関数を導入している．

謝辞

本研究は、東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 泉聡志教授の御指導のもとで行われました。泉聡志教授には、博士課程の研究テーマとして大変興味深いトピックに取り組む機会をいただくことができました。研究の方針から細かい疑問点に至るまで、何度も相談させていただきました。また研究内容だけでなく、様々な研究に携わる方々との議論の場の提供、学術論文執筆や学会参加のための御指導など、研究生活の全般でご助力をいただきました。ありがとうございました。酒井信介教授には、研究内容の御指導はもとより、修士課程の頃より様々な大学等への訪問プログラムや関連する講義などを受ける機会を数多く提供していただきました。ありがとうございました。研究室の波田野明日可助教、田中展助教には研究室の計算サーバーをはじめとした備品の管理や博士課程を経験した先輩としての相談など、様々な点でお世話になりました。また、様々な数値解析手法など、幅広い研究分野についての知識を教えてくださいました。研究に取り組む上で視野を広げるための貴重な時間となりました。本論文の審査をして下さった機械工学専攻 吉川暢宏先生、梅野宜崇先生、マテリアル工学 瀧田靖先生には、審査にて数多くのアドバイスをいただきました。ここに感謝の意を表します。

本研究は、物質・材料研究機構 (NIMS) 理論計算科学ユニットの皆様および富士通研究所 金田千穂子様との緊密な打ち合わせを通して行われてきました。特に、NIMS 山崎隆浩様、大野隆央様、富士通研究所 金田千穂子様には、博士課程 1 年の NIMS インターンシップの頃より学術論文の内容を含めて何度も繰り返し打ち合わせを行っていただきました。また、NIMS 奈良純様、田島暢夫様もあわせて皆様には何度も打ち合わせの時間を用意していただき、本研究を遂行する上での数えきれないほどの重要なご指摘をいただきました。ありがとうございました。また前後いたしますが、博士課程 1 年のときには NIMS インターンシップとして理論計算科学ユニットの研究に参加させていただきました。インターンシップでは、グループのゼミや研究打ち合わせを通して活発な議論の場に参加させていただきました。上にあげさせていただいた研究所の方々、受入担当者の宮崎剛様をはじめ、ユニットの研究者の方々、大学およ

び研究所にて事務手続きを行っていただいた方々，インターンシップに来ていた様々な大学の方など，研究所内外の非常にたくさんの方のお世話となりました．素晴らしい体験となりました．

その他にも様々な研究者の方々に研究の相談をさせていただきました．特に，原子間ポテンシャルのフィッティングやポテンシャル関数形について相談させていただいた電力中央研究所 熊谷知久様，Si および SiC の熱酸化について打ち合わせをさせていただき実験の面からのご指摘をいただいた筑波大学大学院数理物質科学研究科電子・物理工学専攻 山部紀久夫先生，蓮沼隆先生には大変お世話になりました．

また本研究は，東京大学大学院工学系研究科博士課程学生特別リサーチ・アシスタント (SEUT RA) および日本学術振興会からの研究奨学金の支援を受けて行われました．感謝いたします．

日々の生活を送る上で，数えきれないほどの方々にお世話になってきました．友人の皆様には博士課程の3年間，雑談から真面目なディスカッションまで様々な場面で助けていただきました．また，多くの先輩や後輩にお世話になりました．この博士論文を書くにあたり，論文の書き方などについて相談させていただいた堀琢磨さんや，SiC グラフェン成長の計算や打ち合わせを一緒に行ってくれた今泉俊介くんには特にお世話になりました．博士課程の3年間の生活を支えて，また豊かにしていただいた方々には枚挙にいとまがありません．ありがとうございました．

最後に，私の博士課程の生活を支えてくださり，そして何より健康に気を使っていたいただいた両親に感謝します．

参考文献

- [1] J. Sarnthein, A. Pasquarello, and R. Car. Model of vitreous SiO₂ generated by an ab initio molecular-dynamics quench from the melt. *Physical Review B*, Vol. 52, No. 17, p. 12690, 1995.
- [2] R. L. Mozzi and B. E. Warren. The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 2, No. 4, pp. 164–172, 1969.
- [3] P. A. V. Johnson, A. C. Wright, and R. N. Sinclair. Neutron scattering from vitreous silica ii. twin-axis diffraction experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 58, No. 1, pp. 109 – 130, 1983.
- [4] K. Hirose, H. Nohira, K. Azuma, and T. Hattori. Photoelectron spectroscopy studies of SiO₂/Si interfaces. *Progress in Surface Science*, Vol. 82, No. 1, pp. 3–54, 2007.
- [5] N. Takahashi, T. Yamasaki, and C. Kaneta. Molecular dynamics simulations on the oxidation of Si(100)/SiO₂ interface: Emissions and incorporations of Si-related species into the SiO₂ and substrate. *Physica Status Solidi (B)*, Vol. 251, No. 11, pp. 2169–2178, nov 2014.
- [6] H. Z. Massoud, J. D. Plummer, and E. A. Irene. Thermal oxidation of silicon in dry oxygen growth-rate enhancement in the thin regime i. experimental results. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 132, No. 11, pp. 2685–2693, 1985.
- [7] T. Akiyama and H. Kageshima. Reaction mechanisms of oxygen at SiO₂/Si (100) interface. *Surface Science*, Vol. 576, No. 13, pp. L65 – L70, 2005.
- [8] A. Bongiorno and A. Pasquarello. Reaction of the oxygen molecule at the Si (100) – SiO₂ interface during silicon oxidation. *Physical Review Letters*, Vol. 93, p. 086102, Aug 2004.
- [9] N. Awaji, Y. Sugita, T. Nakanishi, S. Ohkubo, K. Takasaki, and S. Komiya. High-precision X-ray reflectivity study of ultrathin SiO₂ on Si. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 14, No. 3, pp. 971–976, 1996.

- [10] K. Ibano, K. M. Itoh, and M. Uematsu. Generation of excess Si species at Si/SiO₂ interface and their diffusion into SiO₂ during Si thermal oxidation. *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, No. 2, pp. 26101–26101, 2008.
- [11] M. Uematsu, H. Kageshima, and K. Shiraishi. Simulation of wet oxidation of silicon based on the interfacial silicon emission model and comparison with dry oxidation. *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 3, pp. 1948–1953, 2001.
- [12] N. Takahashi, T. Yamasaki, and C. Kaneta. SiO emission and incorporation in silicon oxidation process using molecular dynamics method. *ECS Transactions*, Vol. 28, No. 1, pp. 361–368, 2010.
- [13] N. Takahashi, T. Yamasaki, and C. Kaneta. Molecular dynamics study of Si (100)–oxidation: SiO and Si emissions from Si/SiO₂ interfaces and their incorporation into SiO₂. *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, No. 22, p. 224303, 2014.
- [14] T. Yamasaki, K. Kato, and T. Uda. Oxidation of the Si (001) surface: Lateral growth and formation of Pb₀ centers. *Physical Review Letters*, Vol. 91, No. 14, p. 146102, 2003.
- [15] J. A. Cooper, M. R. Melloch, J. M. Woodall, J. Spitz, K. J. Schoen, and J. Henning. Recent advances in SiC power devices. *Materials Science Forum*, Vol. 264–268, pp. 895–900, 1998.
- [16] D. M. Brown, E. Downey, M. Ghezzi, J. Kretchmer, V. Krishnamurthy, W. Hennesy, and G. Michon. Silicon carbide MOSFET technology. *Solid-State Electronics*, Vol. 39, No. 11, pp. 1531 – 1542, 1996.
- [17] R. Schomer, P. Friedrichs, D. Peters, and D. Stephani. Significantly improved performance of MOSFETs on silicon carbide using the 15R-SiC polytype. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 20, No. 5, pp. 241–244, May 1999.
- [18] G. Y. Chung, C. C. Tin, J. R. Williams, K. McDonald, M. Di Ventura, S. T. Pantelides, L. C. Feldman, and R. A. Weller. Effect of nitric oxide annealing on the interface trap densities near the band edges in the 4H polytype of silicon carbide. *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 13, pp. 1713–1715, 2000.
- [19] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, F. Ciobanu, G. Pensl, K. Y. Cheong, and S. Dimitrijević. Mechanisms responsible for improvement of 4H-SiC/SiO₂ interface properties by nitridation. *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 4, pp. 568–570, 2003.
- [20] T. Zheleva, A. Lelis, G. Duscher, F. Liu, I. Levin, and M. Das. Transition layers at the SiO₂-SiC interface. *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 2, 2008.
- [21] B. Hornetz, H. J. Michel, and J. Halbritter. ARXPS studies of SiO₂-SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C-(00 $\bar{1}$) surfaces. *Journal of*

- materials research*, Vol. 9, No. 12, pp. 3088–3094, 1994.
- [22] C. Onneby and C. G. Pantano. Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO₂ interface. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 15, No. 3, pp. 1597–1602, 1997.
- [23] B. Hornetz, H.-J. Michel, and J. Halbritter. ARXPS studies of SiO₂-SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C-(001) surfaces. *Journal of Materials Research*, Vol. 9, No. 12, pp. 3088–3094, 12 1994.
- [24] H. feng Li, S. Dimitrijević, D. Sweatman, H. B. Harrison, P. Tanner, and B. Feil. Investigation of nitric oxide and Ar annealed SiO₂/SiC interfaces by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, No. 8, pp. 4316–4321, 1999.
- [25] S. Imai, M. Fujimoto, Asuha, M. Takahashi, and H. Kobayashi. Formation of atomically smooth SiO₂/SiC interfaces at ~ 120 °C by use of nitric acid oxidation method. *Surface Science*, Vol. 600, No. 3, pp. 547 – 550, 2006.
- [26] Y. Song, S. Dhar, L. C. Feldman, G. Chung, and J. R. Williams. Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 9, pp. 4953–4957, 2004.
- [27] V. V. Afanasev, M. Bassler, G. Pensl, and M. Schulz. Intrinsic SiC/SiO₂ interface states. *physica status solidi (a)*, Vol. 162, No. 1, pp. 321–337, 1997.
- [28] V. R. Vathulya, D. N. Wang, and M. H. White. On the correlation between the carbon content and the electrical quality of thermally grown oxides on p-type 6H-silicon carbide. *Applied Physics Letters*, Vol. 73, No. 15, pp. 2161–2163, 1998.
- [29] L. Simon, L. Kubler, A. Ermolieff, and T. Billon. X-ray spectroscopy of the oxidation of 6H-SiC(0001). *Phys. Rev. B*, Vol. 60, pp. 5673–5678, Aug 1999.
- [30] N. Iitsuka, K. Ozawa, R. Hasunuma, and K. Yamabe. Characterization of density of oxide film on SiC. In *The 77th JSAP Autumn Meeting*, No. 16a-C302-1, 2016.
- [31] R. Nagai, R. Hasunuma, and K. Yamabe. Characterization of thermal SiO₂/SiC interfacial transitional layer. In *The 77th JSAP Autumn Meeting*, No. 16a-C302-2, 2016.
- [32] H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, and H. Yamaguchi. Microscopic thickness determination of thin graphite films formed on SiC from quantized oscillation in reflectivity of low-energy electrons. *Physical Review B*, Vol. 77, p. 075413, Feb 2008.
- [33] H. Hibino, S. Mizuno, H. Kageshima, M. Nagase, and H. Yamaguchi. Stacking domains of epitaxial few-layer graphene on SiC (0001). *Physical Review B*,

- Vol. 80, p. 085406, Aug 2009.
- [34] J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W. A. de Heer, P. N. First, E. H. Conrad, C. A. Jeffrey, and C. Berger. Highly ordered graphene for two dimensional electronics. *Applied Physics Letters*, Vol. 89, No. 14, 2006.
- [35] R. E. M. Ellad B. Tadmor. *Modeling Materials*. Cambridge University Press, 2012.
- [36] E. Wimmer. Computational materials design and processing: perspectives for atomistic approaches. *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 37, No. 1, pp. 72–82, 1996.
- [37] A. Nakano, R. K. Kalia, K.-i. Nomura, A. Sharma, P. Vashishta, F. Shimojo, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard, R. Biswas, and D. Srivastava. A divide-and-conquer/cellular-decomposition framework for million-to-billion atom simulations of chemical reactions. *Computational Materials Science*, Vol. 38, No. 4, pp. 642–652, 2007.
- [38] A. E. Carlsson. Beyond pair potentials in elemental transition metals and semiconductors. Vol. 43 of *Solid State Physics*, pp. 1 – 91. Academic Press, 1990.
- [39] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*, Vol. 31, pp. 5262–5271, Apr 1985.
- [40] J. E. Jones. On the determination of molecular fields. *Proceedings of the Royal Society of London A*, Vol. 106, No. 738, pp. 463–477, 1924.
- [41] M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, Vol. 29, No. 12, p. 6443, 1984.
- [42] M. W. Finnis and J. E. Sinclair. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, Vol. 50, No. 1, pp. 45–55, 1984.
- [43] A. P. Sutton and J. Chen. Long-range Finnis–Sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 61, No. 3, pp. 139–146, 1990.
- [44] M. I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, Vol. 46, No. 5, p. 2727, 1992.
- [45] Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos. Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations. *Physical Review B*, Vol. 59, No. 5, p. 3393, 1999.
- [46] Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter, and J. D. Kress. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations. *Physical Review B*, Vol. 63, No. 22, p. 224106,

2001.

- [47] R. R. Zope and Y. Mishin. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system. *Physical Review B*, Vol. 68, No. 2, p. 024102, 2003.
- [48] Y. Mishin, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos. Phase stability in the Fe-Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations. *Acta Materialia*, Vol. 53, No. 15, pp. 4029–4041, 2005.
- [49] G. C. Abell. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. *Physical Review B*, Vol. 31, pp. 6184–6196, May 1985.
- [50] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Physical Review B*, Vol. 38, pp. 9902–9905, Nov 1988.
- [51] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, Vol. 39, pp. 5566–5568, Mar 1989.
- [52] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, Vol. 61, pp. 2879–2882, Dec 1988.
- [53] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, Vol. 37, pp. 6991–7000, Apr 1988.
- [54] M. V. Ramana Murty and H. A. Atwater. Empirical interatomic potential for Si-H interactions. *Physical Review B*, Vol. 51, pp. 4889–4893, Feb 1995.
- [55] S. Munetoh, K. Moriguchi, K. Kamei, A. Shintani, and T. Motooka. Epitaxial growth of a low-density framework form of crystalline silicon: A molecular-dynamics study. *Physical Review Letters*, Vol. 86, pp. 4879–4882, May 2001.
- [56] J. G. Slingsby, N. A. Rorrer, L. Krishna, E. S. Toberer, C. A. Koh, and C. M. Maupin. Dynamic free energy surfaces for sodium diffusion in type II silicon clathrates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 18, No. 7, pp. 5121–5128, 2016.
- [57] T. Kumagai, S. Izumi, S. Hara, and S. Sakai. Development of a charge-transfer interatomic potential for Si/SiO₂ systems. In *Extended Abstracts of International Conference on Computational Methods*, p. 75, 2004.
- [58] D. W. Brenner. Relationship between the embedded-atom method and Tersoff potentials. *Physical Review Letters*, Vol. 63, pp. 1022–1022, Aug 1989.
- [59] P. P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, Vol. 369, No. 3, pp. 253–287, 1921.
- [60] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht. Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 110, No. 17, pp. 8254–8282, 1999.

- [61] A. K. Rappe and W. A. G. III. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, No. 8, pp. 3358–3363, 1991.
- [62] S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne. Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 101, No. 7, pp. 6141–6156, 1994.
- [63] J. N. Louwen and E. T. C. Vogt. Semi-empirical atomic charges for use in computational chemistry of molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 134, No. 1, pp. 63–77, 1998.
- [64] T. Kumagai and S. Izumi. Development of a software to optimize parameters of interatomic potentials for solid systems. *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Vol. 77, No. 783, pp. 2026–2040, 2011. (in Japanese).
- [65] T. Kumagai, D. Nikkuni, S. Hara, S. Izumi, and S. Sakai. Development of interatomic potential for Zr–Ni amorphous systems. *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 6, pp. 1313–1321, 2007.
- [66] T. Kumagai, S. Hara, S. Izumi, and S. Sakai. Development of a bond-order type interatomic potential for Si–B systems. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 14, No. 5, p. S29, 2006.
- [67] B. E. Deal and A. S. Grove. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, Vol. 36, No. 12, pp. 3770–3778, 1965.
- [68] S. Munetoh, T. Motooka, K. Moriguchi, and A. Shintani. Interatomic potential for Si–O systems using tersoff parameterization. *Computational Materials Science*, Vol. 39, No. 2, pp. 334–339, 2007.
- [69] T. Watanabe, H. Fujiwara, H. Noguchi, T. Hoshino, and I. Ohdomari. Novel interatomic potential energy function for Si, O mixed systems. *Japanese journal of Applied Physics*, Vol. 38, No. 4A, p. L366, 1999.
- [70] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui. First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics. *Physical Review Letters*, Vol. 61, No. 7, p. 869, 1988.
- [71] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Physical Review Letters*, Vol. 64, No. 16, p. 1955, 1990.
- [72] A. C. T. van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. Zhang, X. Xu, and W. A. Goddard. ReaxFFSiO reactive force field for silicon and silicon oxide systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 107, No. 19, pp. 3803–3811, 2003.
- [73] M. J. Buehler, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard III. Multiparadigm modeling

- of dynamical crack propagation in silicon using a reactive force field. *Physical Review Letters*, Vol. 96, No. 9, p. 095505, 2006.
- [74] J. Yu, S. B. Sinnott, and S. R. Phillpot. Charge optimized many-body potential for the Si/SiO₂ system. *Physical Review B*, Vol. 75, No. 8, p. 085311, 2007.
- [75] T. R. Shan, B. D. Devine, J. M. Hawkins, A. Asthagiri, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, et al. Second-generation charge-optimized many-body potential for Si/SiO₂ and amorphous silica. *Physical Review B*, Vol. 82, No. 23, p. 235302, 2010.
- [76] H. Balamane, T. Halicioglu, and W. A. Tiller. Comparative study of silicon empirical interatomic potentials. *Physical Review B*, Vol. 46, No. 4, p. 2250, 1992.
- [77] L. Levien, C. T. Prewitt, and D. J. Weidner. Single-crystal X-ray study of quartz at pressure. *American Mineralogist*, Vol. 65, p. 920, 1980.
- [78] J. J. Pluth, J. V. Smith, and J. Faber Jr. Crystal structure of low cristobalite at 10, 293, and 473 K: variation of framework geometry with temperature. *Journal of Applied Physics*, Vol. 57, No. 4, pp. 1045–1049, 1985.
- [79] R. W. G. Wyckoff and R. W. G. Wyckoff. *Crystal structures*. Interscience New York, 4 edition, 1974.
- [80] A. F. Wright and M. S. Lehmann. The structure of quartz at 25 and 590 °C determined by neutron diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 36, No. 3, pp. 371 – 380, 1981.
- [81] K. Kihara. Thermal change in unit-cell dimensions, and a hexagonal structure of tridymite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, Vol. 148, No. 3-4, pp. 237–254, 1978.
- [82] P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J. P. Petitet, and C. Tequi. Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46, No. 12, pp. 2639–2658, 1982.
- [83] Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 64 edition, 1983.
- [84] T. Akiyama, H. Kageshima, M. Uematsu, and T. Ito. Theoretical investigation of oxygen diffusion in compressively strained high-density alpha-quartz. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44, No. 10R, p. 7427, 2005.
- [85] C. Kaneta, T. Yamasaki, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura. Structure and electronic property of Si (100) / SiO₂ interface. *Microelectronic Engineering*, Vol. 48, No. 1, pp. 117–120, 1999.
- [86] T. Yamasaki, C. Kaneta, T. Uchiyama, T. Uda, and K. Terakura. Geometric and electronic structures of SiO₂/Si (001) interfaces. *Physical Review B*, Vol. 63,

- No. 11, p. 115314, 2001.
- [87] S. Limpijumnong and W. R. L. Lambrecht. Total energy differences between SiC polytypes revisited. *Physical Review B*, Vol. 57, pp. 12017–12022, May 1998.
- [88] C. H. Park, B. H. Cheong, K. H. Lee, and K. J. Chang. Structural and electronic properties of cubic, 2–H, 4–H, 6–H SiC. *Physical Review B*, Vol. 49, pp. 4485–4493, Feb 1994.
- [89] P. Käckell, B. Wenzien, and F. Bechstedt. Influence of atomic relaxations on the structural properties of SiC polytypes from *ab initio* calculations. *Physical Review B*, Vol. 50, pp. 17037–17046, Dec 1994.
- [90] C. Cheng, V. Heine, and R. J. Needs. Atomic relaxation in silicon carbide polytypes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 2, No. 23, p. 5115, 1990.
- [91] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, Vol. 306, No. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [92] Y. M. Lin, A. Valdes Garcia, S. J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, and K. A. Jenkins. Wafer-scale graphene integrated circuit. *Science*, Vol. 332, No. 6035, pp. 1294–1297, 2011.
- [93] S. H. Ji, J. B. Hannon, R. M. Tromp, V. Perebeinos, J. Tersoff, and F. M. Ross. Atomic-scale transport in epitaxial graphene. *Nature Materials*, Vol. 11, No. 2, pp. 114–119, 2012.
- [94] H. Kageshima, H. Hibino, M. Nagase, and H. Yamaguchi. Theoretical study of epitaxial graphene growth on SiC (0001) surfaces. *Applied Physics Express*, Vol. 2, No. 6, p. 065502, 2009.
- [95] J. B. Hannon, M. Copel, and R. M. Tromp. Direct measurement of the growth mode of graphene on SiC (0001) and SiC (000 $\bar{1}$). *Physical Review Letters*, Vol. 107, p. 166101, Oct 2011.
- [96] W. Norimatsu and M. Kusunoki. Transitional structures of the interface between graphene and 6H–SiC (0001). *Chemical Physics Letters*, Vol. 468, No. 1, pp. 52–56, 2009.
- [97] H. Nakagawa, S. Tanaka, and I. Suemune. Self-ordering of nanofacets on vicinal SiC surfaces. *Physical Review Letters*, Vol. 91, p. 226107, Nov 2003.
- [98] M. Fujii and S. Tanaka. Ordering distance of surface nanofacets on vicinal 4H–SiC (0001). *Physical Review Letters*, Vol. 99, p. 016102, Jul 2007.
- [99] S. Tanaka, K. Morita, and H. Hibino. Anisotropic layer-by-layer growth of graphene on vicinal SiC (0001) surfaces. *Physical Review B*, Vol. 81, p. 041406,

Jan 2010.

- [100] K. Nakatsuji, T. Yoshimura, F. Komori, K. Morita, and S. Tanaka. Uniaxial deformation of graphene dirac cone on a vicinal SiC substrate. *Physical Review B*, Vol. 85, p. 195416, May 2012.
- [101] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov, and H. B. Weber. Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC (0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Physical Review B*, Vol. 77, p. 155426, Apr 2008.
- [102] T. Ohta, N. C. Bartelt, S. Nie, K. Thürmer, and G. L. Kellogg. Role of carbon surface diffusion on the growth of epitaxial graphene on SiC. *Physical Review B*, Vol. 81, p. 121411, Mar 2010.
- [103] G. M. Rutter, N. P. Guisinger, J. N. Crain, P. N. First, and J. A. Stroscio. Edge structure of epitaxial graphene islands. *Physical Review B*, Vol. 81, p. 245408, Jun 2010.
- [104] J. B. Hannon and R. M. Tromp. Pit formation during graphene synthesis on SiC (0001): *In situ* electron microscopy. *Physical Review B*, Vol. 77, p. 241404, Jun 2008.
- [105] W. Norimatsu and M. Kusunoki. Formation process of graphene on SiC (0001). *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 42, No. 4, pp. 691 – 694, 2010. 18th International Conference on Electron Properties of Two-Dimensional Systems.
- [106] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, and W. A. De Heer. Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC. *Nature Nanotechnology*, Vol. 5, No. 10, pp. 727–731, 2010.
- [107] T. Yamasaki, Y. Ono, J. Nara, and T. Ohno. Graphene growth mechanism by Si sublimation on SiC surface unveiled through first-principles simulations. In *The 76th JSAP Autumn Meeting*, No. 16a-PA2-20, 2015.
- [108] Y. Ono, T. Yamasaki, J. Nara, and T. Ohno. First-principles molecular dynamics simulations for graphene growth mechanism on SiC surface after Si sublimation - growth process of 2D-structures from C-chain. In *The 63th JSAP Spring Meeting*, No. 20p-S011-10, 2016.
- [109] J. Nara, T. Yamasaki, N. Tajima, and T. Ohno. Theoretical study on inclination angle dependence of graphene growth on SiC (0001). In *The 77th JSAP Autumn Meeting*, No. 13p-P5-32, 2016.
- [110] D. W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the

- chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, Vol. 42, pp. 9458–9471, Nov 1990.
- [111] H. U. Jäger and K. Albe. Molecular-dynamics simulations of steady-state growth of ion-deposited tetrahedral amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, No. 2, pp. 1129–1135, 2000.
- [112] H. U. Jäger and A. Y. Belov. ta-C deposition simulations: Film properties and time-resolved dynamics of film formation. *Physical Review B*, Vol. 68, p. 024201, Jul 2003.
- [113] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 14, No. 4, p. 783, 2002.
- [114] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 112, No. 14, pp. 6472–6486, 2000.
- [115] J. Tersoff. Chemical order in amorphous silicon carbide. *Physical Review B*, Vol. 49, pp. 16349–16352, Jun 1994.
- [116] R. O. Jones and G. Seifert. Structure and bonding in carbon clusters C_{14} to C_{24} : Chains, rings, bowls, plates, and cages. *Physical Review Letters*, Vol. 79, pp. 443–446, Jul 1997.
- [117] R. O. Jones, et al. Density functional study of carbon clusters C_{2n} $2 < n < 16$. i. structure and bonding in the neutral clusters. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 110, pp. 5189–5200, 1999.
- [118] S. J. Cook and P. Clancy. Comparison of semi-empirical potential functions for silicon and germanium. *Physical Review B*, Vol. 47, pp. 7686–7699, Apr 1993.
- [119] D. Alfè and M. J. Gillan. Exchange-correlation energy and the phase diagram of Si. *Physical Review B*, Vol. 68, p. 205212, Nov 2003.
- [120] M. Inoue, H. Kageshima, Y. Kangawa, and K. Kakimoto. First-principles calculation of 0th-layer graphene-like growth of C on SiC (0001). *Physical Review B*, Vol. 86, p. 085417, Aug 2012.
- [121] K. C. Chang, L. M. Porter, J. Bentley, C.-Y. Lu, and J. C. Jr. Electrical, structural, and chemical analysis of silicon carbide-based metal-oxide-semiconductor field-effect-transistors. *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 12, pp. 8252–8257, 2004.
- [122] M. Di Ventra and S. T. Pantelides. Atomic-scale mechanisms of oxygen precip-

- itation and thin-film oxidation of SiC. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, pp. 1624–1627, Aug 1999.
- [123] K. C. Chang, N. T. Nuhfer, L. M. Porter, and Q. Wahab. High-carbon concentrations at the silicon dioxidesilicon carbide interface identified by electron energy loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*, Vol. 77, No. 14, pp. 2186–2188, 2000.
- [124] T. L. Biggerstaff, C. L. Reynolds, T. Zheleva, A. Lelis, D. Habersat, S. Haney, S. H. Ryu, A. Agarwal, and G. Duscher. Relationship between 4H-SiC-SiO₂ transition layer thickness and mobility. *Applied Physics Letters*, Vol. 95, No. 3, 2009.
- [125] T. Billon, E. Bano, L. D. Cioccio, T. Ouisse, P. Lassagne, and C. Jaussaud. Electrical and physico-chemical characterizations of the SiO₂/SiC interface. *Microelectronic Engineering*, Vol. 28, No. 1, pp. 193 – 196, 1995.
- [126] Y. A. Zeng, M. H. White, and M. K. Das. Electron transport modeling in the inversion layers of 4H and 6H-SiC MOSFETs on implanted regions. *Solid-State Electronics*, Vol. 49, No. 6, pp. 1017 – 1028, 2005.
- [127] V. V. Afanas'ev and A. Stesmans. Analysis of near-interfacial SiO₂ traps using photon stimulated electron tunneling. *Microelectronic Engineering*, Vol. 36, No. 14, pp. 149 – 152, 1997. Proceedings of the biennial conference on Insulating Films on Semiconductors.
- [128] G. Soares, F. Trombetta, P. Schtz, I. Baumvol, C. Radtke, and F. Stedile. Ion beam analysis of the SiO₂/SiC interface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 249, No. 12, pp. 444 – 446, 2006. Ion Beam Analysis Proceedings of the Seventeenth International Conference on Ion Beam Analysis Seventeenth International Conference on Ion Beam Analysis.
- [129] V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, M. Bassler, G. Pensl, M. J. Schulz, and C. I. Harris. Elimination of SiC/SiO₂ interface states by preoxidation ultraviolet-ozone cleaning. *Applied Physics Letters*, Vol. 68, No. 15, pp. 2141–2143, 1996.
- [130] M. Bassler, G. Pensl, and V. Afanas'ev. "Carbon cluster model" for electronic states at SiC/SiO₂ interfaces. *Diamond and Related Materials*, Vol. 6, No. 10, pp. 1472 – 1475, 1997. Proceeding of the 1st European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM 1996).
- [131] C. Virojanadara and L. Johansson. Interfacial investigation of in situ oxidation of 4H-SiC. *Surface Science*, Vol. 472, No. 12, pp. L145 – L149, 2001.
- [132] F. Amy, H. Enriquez, P. Soukiassian, P.-F. Storino, Y. J. Chabal, A. J. Mayne,

- G. Dujardin, Y. K. Hwu, and C. Brylinski. Atomic scale oxidation of a complex system: O_2/α -SiC(0001)-(3×3). *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 86, pp. 4342–4345, May 2001.
- [133] C. Virojanadara, P.-A. Glans, L. Johansson, T. Eickhoff, and W. Drube. High energy photoemission investigations of SiO_2/SiC samples. *Applied Surface Science*, Vol. 172, No. 34, pp. 253 – 259, 2001.
- [134] X. Zhu, H. D. Lee, T. Feng, A. C. Ahyi, D. Mastrogiovanni, A. Wan, E. Garfunkel, J. R. Williams, T. Gustafsson, and L. C. Feldman. Structure and stoichiometry of (0001) 4HSiC/oxide interface. *Applied Physics Letters*, Vol. 97, No. 7, p. 071908, 2010.
- [135] C. Virojanadara and L. I. Johansson. Studies of oxidized hexagonal SiC surfaces and the SiC/ SiO_2 interface using photoemission and synchrotron radiation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 16, No. 17, p. S1783, 2004.
- [136] D. Goto, Y. Hijikata, S. Yagi, and H. Yaguchi. Differences in SiC thermal oxidation process between crystalline surface orientations observed by in-situ spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, Vol. 117, No. 9, 2015.
- [137] T. Yamamoto, Y. Hijikata, H. Yaguchi, and S. Yoshida. Oxide growth rate enhancement of silicon carbide (0001) Si-faces in thin oxide regime. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 10R, p. 7803, 2008.
- [138] T. Yamamoto, Y. Hijikata, H. Yaguchi, and S. Yoshida. Growth rate enhancement of (0001)-face silicon-carbide oxidation in thin oxide regime. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 8L, p. L770, 2007.
- [139] C. E. Ramberg, G. Cruciani, K. E. Spear, R. E. Tressler, and C. F. Ramberg. Passive-oxidation kinetics of high-purity silicon carbide from 800° to 1100° c. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, No. 11, pp. 2897–2911, 1996.
- [140] Z. Zheng, R. E. Tressler, and K. E. Spear. Oxidation of single-crystal silicon carbide part ii. kinetic model. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 137, No. 9, pp. 2812–2816, 1990.
- [141] T. Yamasaki, N. Tajima, T. Kaneko, T. Schimizu, K. Kato, and T. Ohno. First-principles molecular dynamics simulations of 4H-SiC oxidation: C-condensation and CO desorption through O_2 oxidation. In *The 63th JSAP Spring Meeting*, No. 21p-P10-14, 2016.
- [142] T. Yamasaki, N. Tajima, T. Kaneko, J. Nara, T. Schimizu, K. Kato, and T. Ohno. First-principles molecular dynamics simulations of O_2 oxidation in 4H-SiC/ SiO_2 : Differences between SiC(0001) $_{Si}$ and (000-1) $_C$ faces. In *The 77th JSAP Autumn*

Meeting, No. 14p-P9-11, 2016.

- [143] D. A. Newsome, D. Sengupta, H. Foroutan, M. F. Russo, and A. C. T. van Duin. Oxidation of silicon carbide by O₂ and H₂O: A ReaxFF reactive molecular dynamics study, part i. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 30, pp. 16111–16121, 2012.
- [144] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura, et al. Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study of thermally grown oxides on 4H-SiC (0001) Si-face and (000-1) C-face substrates. In *Materials Science Forum*, Vol. 717, pp. 697–702. Trans Tech Publ, 2012.
- [145] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Kagei, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, and T. Shimura. Synchrotron X-ray photoelectron spectroscopy study on thermally grown SiO₂/4H-SiC (0001) interface and its correlation with electrical properties. *Applied Physics Letters*, Vol. 99, No. 2, 2011.
- [146] W. Lu, L. C. Feldman, Y. Song, S. Dhar, W. E. Collins, W. C. Mitchel, and J. R. Williams. Graphitic features on SiC surface following oxidation and etching using surface enhanced raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, Vol. 85, No. 16, pp. 3495–3497, 2004.
- [147] D. S. Franzblau. Computation of ring statistics for network models of solids. *Physical Review B*, Vol. 44, pp. 4925–4930, Sep 1991.

研究業績

研究論文

1. **So Takamoto**, Tomohisa Kumagai, Takahiro Yamasaki, Takahisa Ohno, Chioko Kaneta, Asuka Hatano, Satoshi Izumi, "Charge-transfer interatomic potential for investigation of the thermal-oxidation growth process of silicon", Journal of Applied Physics, AIP Publishing, **120**, 16, 165109, 2015.
2. 田中 展, 井上 優, **高本 聡**, 波田野 明日可, 泉 聡志, 分子動力学法を用いた半導体微細パターン材のアモルファスシリコン層における酸化膜形成解析と真性応力評価, 材料, **65**, 2, 127-134, 2015.

(博士論文以外の業績)

- a. **So Takamoto**, Satoshi Izumi, Tatsuya Nakata, Shinsuke Sakai, Shun Oinuma, Yujiro Nakatani, "Analytical method for estimating the thermal expansion coefficient of metals at high temperature", Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, IOP science, **23**, 015010 (15pp), 2015.

国際会議

1. **So Takamoto**, Tomohisa Kumagai, Takahiro Yamasaki, Takahisa Ohno, Chioko Kaneta, Asuka Hatano, Satoshi Izumi, "Thermal Oxidation Simulation of Silicon by Charge-Transfer Type Molecular Dynamics", APCFS2016, Toyama, Japan, (September 2016).

(博士論文以外の業績)

- a. **So Takamoto**, Shun Oinuma, Yujiro Nakatani, Satoshi Izumi, Shinsuke Sakai, "Analytical method for estimating the thermal expansion coefficient at high temperature", 7th International Conference on Multiscale Materials Modelling, Berkeley, California, USA, (October 2014).

国内会議 (口頭)

1. 高本 聡, 山崎 隆浩, 大野 隆央, 金田 千穂子, 波田野 明日可, 泉 聡志, 酒井 信介, 「電荷移動型分子動力学法による Si の熱酸化プロセスシミュレーション」, マルチスケール材料力学シンポジウム, O09, 富山大学 五福キャンパス, 2016 年 5 月.
2. 高本 聡, 山崎 隆浩, 大野 隆央, 金田 千穂子, 泉 聡志, 酒井 信介, 「電荷移動型分子動力学法により作成した Si/SiO₂ 界面構造の評価」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 20a-S221-3, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2016 年 3 月.
3. 高本 聡, 山崎 隆浩, 大野 隆央, 金田 千穂子, 泉 聡志, 酒井 信介, 「電荷移動型分子動力学法による Si/SiO₂ 界面酸化シミュレーション」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 13a-4C-1, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月.

(博士論文以外の業績)

- a. 高本 聡, 生沼 駿, 中谷 祐二郎, 泉 聡志, 酒井 信介, 「高温域の線膨張係数予測のための原子スケール解析手法」, 第 19 回分子動力学シンポジウム, O05, 福岡大学, 2014 年 5 月.
- b. 高本 聡, 生沼 駿, 中谷 祐二郎, 泉 聡志, 酒井 信介, 「高温域の熱膨張率予測のための解析的手法」, 第 26 回計算力学講演会, OS15-2 1506, 佐賀大学, 2013 年 11 月.

国内会議 (ポスター)

1. 今泉 俊介, 高本 聡, 山崎 隆浩, 奈良 純, 大野 隆央, 泉 聡志, 「SiC 表面上の Si 熱脱離グラフェン成長機構に関するナノ秒オーダーの長時間分子動力学解析」, 第 77 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-P5-20, 朱鷺メッセ, 2016 年 9 月.
2. 田村 陽平, 高本 聡, 齋藤 玲子, 伊藤 祥代, 波田野 明日可, 泉 聡志, 酒井 信介, 「水素化アモルファスシリコンの表面酸化起因真性応力の分子動力学解析」, マルチスケール材料力学シンポジウム, P10, 富山大学 五福キャンパス, 2016 年 5 月.
3. 高本 聡, 山崎 隆浩, 大野 隆央, 泉 聡志, 酒井 信介, 「Si · SiO₂ 界面での酸化を表現する電荷移動型原子間ポテンシャル」, 第 20 回分子動力学シンポジウム, P23, 山形大学, 2015 年 5 月.

(博士論文以外の業績)

- a. 松下 輝, 高本 聡, 波田野 明日可, 泉 聡志, 酒井 信介, 「金属の高温における線膨

張係数算出のための第一原理・古典分子動力学ハイブリッド手法の開発」, マルチスケール材料力学シンポジウム, P24, 富山大学 五福キャンパス, 2016 年 5 月.

- b. 井上 優, 高本 聡, 田中 展, 泉 聡志, 酒井 信介, 「分子動力学法によるアモルファスシリコン酸化膜の真性応力評価」, 第 20 回分子動力学シンポジウム, P12, 山形大学, 2015 年 5 月.
- c. 中田 達也, 高本 聡, 生沼 駿, 中谷 祐二郎, 泉 聡志, 酒井 信介, 「高温における金属の線膨張係数を再現する分子動力学ポテンシャルの開発」, 第 19 回分子動力学シンポジウム, P22, 福岡大学, 2014 年 5 月.
- d. 高本 聡, 泉 聡志, 酒井 信介, 「分子動力学法に基づく金属の熱膨張率の予測モデル」, 第 18 回分子動力学シンポジウム, P22, 東京工業大学, 2013 年 5 月.

招待講演

- 1. 「PHASE を利用した Si 酸化プロセス再現のための電荷移動型ポテンシャルの作成」, NIMS ナノシミュレーションワークショップ 2015, 2015 年 11 月.

アウトリーチ活動等

- 1. 大学イベント「ご父母のためのオープンキャンパス」 研究内容紹介, 東京大学本郷キャンパス, 2015 年 7 月.
- 2. 大学講義「科学技術が拓く未来社会」 研究内容紹介, 東京大学駒場キャンパス, 2015 年 4 月.
- 3. 研究科パンフレット「博士号は世界へのパスポート」 研究内容紹介, 東京大学大学院工学系研究科, 2014 年 12 月.

受賞歴

- 1. マルチスケール材料力学シンポジウム 優秀学生講演賞, 2016 年 5 月.
- 2. 第 20 回分子動力学シンポジウム MD 奨励賞, 2015 年 5 月.
- 3. 日本機械学会三浦賞, 2014 年 3 月.
- 4. 第 18 回分子動力学シンポジウム 若手奨励賞, 2013 年 5 月.
- 5. 東京大学工学部長賞, 2012 年 3 月.

外部資金獲得状況

- 1. 平成 28 年度科学研究費助成事業 (科学研究費補助金)(特別研究員奨励費) 代表.