

## VII-6 表面界面物性グループ

### 1. メンバー

准教授 小野 倫也  
研究員 Kirkham Christopher

### 2. 概要

物質の電子状態や伝導特性を量子力学の第一原理に基づいて高精度に計算でき、最先端のスーパーコンピュータで大規模計算を実現できる計算手法の開発を行っている。また、開発した第一原理計算コード RSPACE を用いた大規模シミュレーションにより、表面や界面で起こる物理現象の解明と予測を行っている。さらに、発見した物理現象をデバイスに応用する研究にも取り組むとともに、計算科学手法によるデバイスデザイン技術の構築を推進している。

### 3. 研究成果

#### 【1】輸送特性計算における高速グリーン関数ソルバーの開発

Overbridging Boundary-Matching(OBM)法や非平衡 Green 関数法により輸送特性を求める際に、半無限電極に挟まれた系の Green 関数を求める必要がある。今、考えるべき Green 関数は

$$G_{ij} = \mathbf{e}_i^T [\varepsilon I - H]^{-1} \mathbf{e}_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, N_{xy}) \quad (1)$$

である。ここで、 $H$  は左右電極または散乱領域のハミルトニアン、 $\varepsilon$  は入射電子のエネルギー、 $I$  は単位行列、 $\mathbf{e}_i$  はグリッド上における  $i$  番目の単位ベクトルである。実空間差分法ではハミルトニアンは大規模疎行列となるため LU 分解法などの直接法では、逆行列の計算を実行することは演算量的にもメモリ容量的にも得策ではない。実際の計算の際には(1)式を以下のシフト線形方程式と呼ばれる大規模線形方程式に置き換えて、大規模かつ疎な行列に適した解法である共役勾配法(CG)法を用いて Green 関数の計算を行うのが一般的である。

$$G_{ij}(\varepsilon) = (\mathbf{e}_i, \mathbf{x}), [\varepsilon I - H] \mathbf{x} = \mathbf{e}_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, N_{xy}). \quad (2)$$

OBM 法や非平衡 Green 関数法では、あるエネルギーを持った電子を入射した際の散乱応答を評価しているため、電子伝導に寄与するフェルミレベル近傍の複数エネルギー点に対して(2)式を解く必要がある。これまで Green 関数の求解に用いていた CG 法では、各エネルギーに対する Green 関数を独立に計算していたため、ここで計算が律速されてしまい大規模な系への輸送特性を評価することは困難であった。この数値解法の1つに、対称行列向けの高速解法である Shifted COCG 法がある。この手法は大規模疎

行列を扱う実空間法に適していること、線形方程式の解法として広く知られている CG 法の考え方を自然に拡張した形式であり、従来の Green 関数計算コードへの組み込みが容易である。本研究では名古屋大学張グループ、鳥取大学星グループと協力して Green 関数の計算手法として Shifted COCG 法を我々の開発している RSPACE に組み込んだ。

Shifted COCG 法による計算速度向上の評価モデルとしてナトリウム単原子鎖を用いた。ここで、原子間距離  $d$  はナトリウム結晶中における最近接原子間距離  $d=7.0$  bohr とした。散乱領域の大きさは、 $L_x=L_y=10.0$  bohr,  $L_z=d$  である。Kohn-Sham 方程式の運動エネルギーの差分近似には中心差分近似を用い、グリッドの間隔は約  $0.5$  bohr とした。また、電子間の交換相関作用には密度汎関数理論の局所密度近似を用い、原子核からのクーロン相互作用にはノルム保存型擬ポテンシャルを用いた。

図 1 に CG 法と Shifted COCG 法の計算速度の比較を示す。CG 法では、各エネルギー一点に対して独立に方程式を解くため、計算時間は点の数にほぼ比例して増加する傾向にある。一方、Shifted COCG 法では、ほぼ横ばいとなっており、点の数に対する依存性は無視できる程度である。エネルギーサンプルが 50 点のとき、約 22 倍の高速化が達成された。

完成させた計算プログラムを用いて、ピーポッドがカーボンナノチューブ電極に挟まれた系で、キャリア電子が内包されたフラーレンによって散乱されることを第一原理計算で明らかにした。このような系は、タイトバインディング法で行われた実績があったが、第一原理計算では計算コストが膨大になるため、扱われた例は私の知る限り皆無である。図 2 に示すように、内包された  $C_{60}$  の 3 つある  $t_{1u}$  準位の縮退が解け、それらに入射電子が散乱され、コンダクタンススペクトルに鋭い 3 つのディップが見られる。Shifted CG 法の導入により、多数のエネルギーサンプリングができ、この様にコンダクタンスが急激に変化する部分の詳細な解析が可能になった。

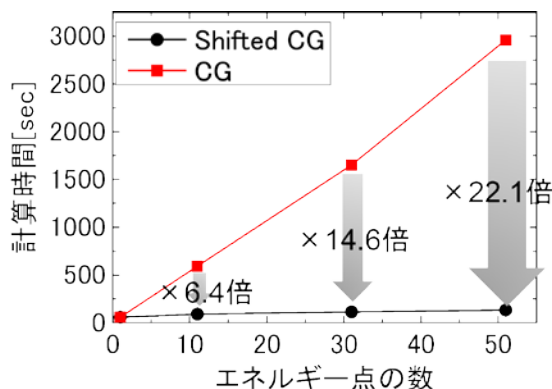


図 1: Shifted CG 法と CG 法の計算時間の比較

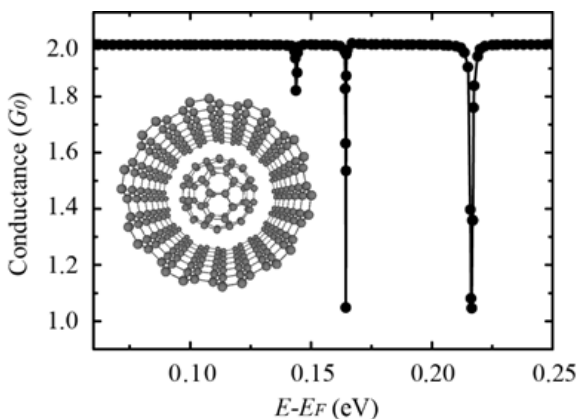


図 2: ピーポッドのコンダクタンス

## 【2】 SiC 基板熱酸化機構のシミュレーション

SiC は、Si に比べて高い熱伝導度、高い絶縁破壊電圧、大きなバンドギャップを持つ。これらに加えて、熱酸化により安定な絶縁膜 SiO<sub>2</sub> が得られることから、次世代のパワーデバイス用材料として期待されている。しかし、Si と異なり MOSFET として使用した場合のキャリア移動度が、バルクのキャリア移動度と比べて極端に低いことが SiC-MOSFET の実用化への課題となっている。これは、熱酸化中に生成された界面欠陥によるキャリア散乱が原因であると考えられている。したがって、MOS 構造作成時に生成される界面欠陥の原子構造の理解と制御は、移動度向上に向けた重要な課題となっている。本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算により、4H-SiC(001)基板の熱酸化初期と中期での酸化メカニズムの違いを調べた。

密度汎関数理論計算には、本グループで開発している RSPACE を用いた。スーパーセルの界面平行方向のサイズは 4H-SiC(001) の  $(6 \times 6\sqrt{3})$  セルとし、基板は、初期酸化モデルで Si-C バイレイヤー 6 層分、酸化中期モデルで 4 層分である。基板裏面の C 原子と酸化中期モデルの SiO<sub>2</sub> の未結合手は、水素原子で終端されている。両方のモデルにおいて、SiC の最上面は hexagonal 面である。スーパーセルは、初期酸化モデルで 264 個、酸化中期モデルで 400 個の原子からなる。計算の詳細は、T. Ono and S. Saito, Appl. Phys. Lett. 106 081601 (2015) に記す。

まず、初期酸化モデル表面の SiC 結合の間に一つずつ O 原子を挿入し、酸化エネルギーを調べた。図 3 上段に、酸化中に現れる原子構造を示す。また、酸化エネルギーは、 $E_n^{ox} = E_{(n-1)O} + \mu_O - E_{nO}$  と定義した。ここで、 $n$  は挿入した O 原子の数、 $E_{nO}$  は O 原子を  $n$  個挿入したモデルの全エネルギー、 $\mu_O$  は真空中の O 分子状態における O 原子の化学ポテンシャルである。挿入した O 原子数に対する酸化エネルギーを図 4 に白棒で示す。いずれの場合においても、O 原子挿入により安定化されるので、酸化される傾向にある。次に、酸化中に余分な C 原子が放出されるエネルギーを調べた。ここでは、C

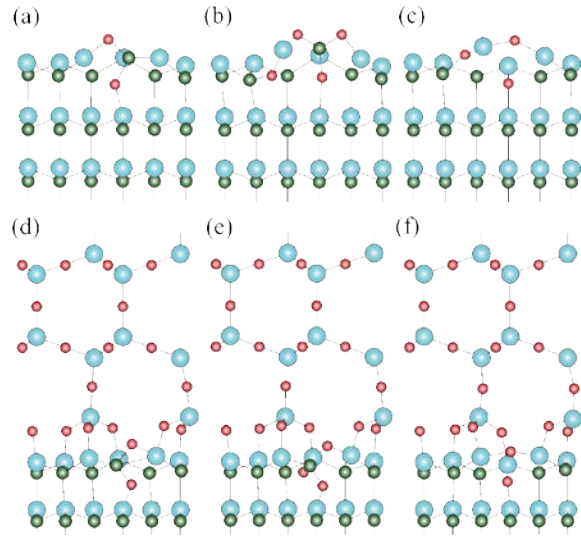


図 3: (上段)4H-SiC(001)表面モデル。(a)  $n=2$ 、(b)  $n=4$ 、(c)CO<sub>2</sub>放出前の  $n=4$ 。(下段)4H-SiC(001)/β-tridymite SiO<sub>2</sub> 界面モデル。(a)  $n=2$ 、(b)  $n=3$ 、(d) CO 放出前の  $n=3$ 。白、緑(大濃灰)、赤(小濃灰)、青(薄灰)の球は、それぞれ H、C、O、Si 原子である。

原子は CO 分子もしくは CO<sub>2</sub> 分子で放出されるものと仮定し、放出エネルギーを  $E_n^{CO_x} = E_{nO}^{w/C} - E_{(n-x)O}^{w/oC} + E_{CO_x}^{total}$  と定義した。ここで、 $E_{nO}^{w/C}$  は C 原子放出前の全エネルギー、 $E_{(n-x)O}^{w/oC}$  は C 原子放出後の全エネルギー、 $E_{CO_x}^{total}$  は放出分子の真空中での全エネルギーである。得られた放出エネルギーを図 4 に灰棒、黒棒で示す。この結果より、初期酸化過程では、O 原子を 4 個挿入した後に CO<sub>2</sub> 分子として放出しやすいことが分かる。

次に、酸化中期過程を模した SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の酸化機構を調べた。図 3 の下段に、得られた界面原子構造の例を示す。また、図 5 に酸化エネルギーおよび C 原子放出エネルギーを示す。界面では、O 原子を 3 個挿入した時点で、CO 分子として C 原子を放出する。これは、図 3(f) に示すように、C 放出によりできた未結合手が、2 個の O 原子によって終端されるからである。一方、表面の場合に優勢であった CO<sub>2</sub> の放出は、最優勢ではない。これは、界面では O 原子が不足している状態であるため、C 原子よりも Si 原子の方が O 原子を引き付けるためである。また、O 原子挿入により反応部分の体積が膨張することが予想できるが、表面の場合は体積膨張によるストレスを表面上方に逃がすことができるのに対し、界面では上部に SiO<sub>2</sub> 層があるため上方に逃がすことができない。したがって、界面の方が体積膨張を抑えるため C 原子を放出するストレスが大きいため、O 原子を 3 つ挿入した時点で、C 原子を CO 分子として放出する。初期酸化と酸化中期で、酸化先端部での C 原子の放出機構(O 原子配位数)や界面ストレスが異なることは、実デバイスで観察されている堆積膜で作成された MOS と熱酸化膜で作成された MOS の電気特性の違いを反映しているものと考えられる。

#### 4. 受賞、外部資金、知的財産権等

1. 科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業・さきがけ、小野倫也、代表、2013 年度～2016 年度、「計算科学的手法による省電力・低損失デバイス用界面のデザイン」

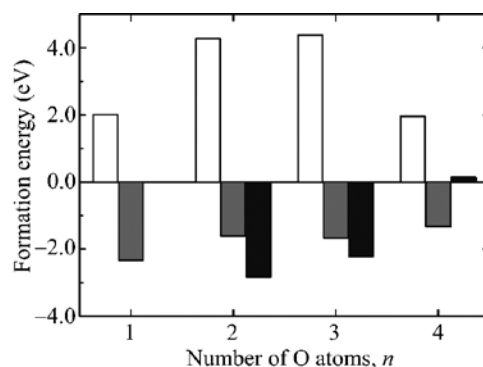


図 4: 初期酸化における酸化エネルギー(白)、CO 分子放出エネルギー(灰)、CO<sub>2</sub> 分子放出エネルギー(黒)。

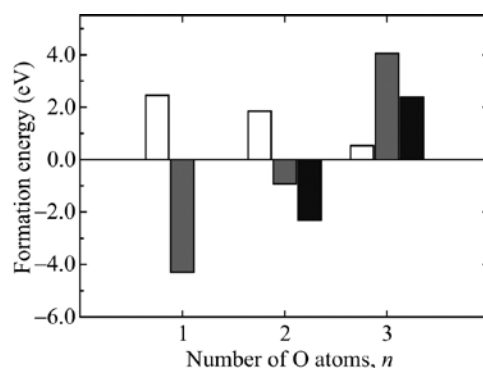


図 5: 酸化中期における酸化エネルギー(白)、CO 分子放出エネルギー(灰)、CO<sub>2</sub> 分子放出エネルギー(黒)。

2. 東京大学、委託研究、小野倫也、代表、2012年度～2015年度、「実空間手法に基づくナノ構造の電子・スピン輸送特性計算コードの開発」
3. 日本学術振興会科学研究費、新学術領域研究（研究領域提案型）計画研究、小野倫也、分担、2010年度～2014年度、「密度汎関数法理論に基づく非平衡ナノスケール電気伝導ダイナミクス」
4. 科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業・CREST、小野倫也、分担、2011年度～2014年度、「ナノとマクロの相界面の物質移動ナノサイクル」
5. 科学技術振興機構、先導的物質変換領域、小野倫也、分担、2012年度～2016年度、「二酸化炭素活性化機構の学理に基づくメタノール室温合成触媒の創成」
6. 文部科学省、ポスト「京」で重点的に取り組むべき社会的・科学的課題に関するアプリケーション開発・研究開発、小野倫也、分担、2014年度～2018年度、「次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成」

## 5. 研究業績

### (1) 研究論文

(査読論文)

1. T. Ono, S. Saito, “First-principles study on the effect of SiO<sub>2</sub> layers during oxidation of 4H-SiC”, Applied Physics Letters, **106** 081601 1-4 (2015).
2. H. D. Nguyen, T. Ono, “Electron-transport properties of ethyne-bridged diphenyl zinc-porphyrin molecules”, Japanese Journal of Applied Physics, **54** 055201 1-4 (2015).
3. S. Iwase, T. Hoshi, T. Ono, “Numerical solver for first-principles transport calculation based on real-space finite-difference method”, Phys. Rev. E, accepted.

### (2) 国際会議発表

(一般講演)

1. T. Ono, “First-Principles Simulation for Oxidation Process of 4H-SiC”, The 17th Asian Workshop on First-principles Electronic Structure Calculations, Nov. 3-5, 2014, Seoul, Korea
2. S. Iwase, T. Ono, “Efficient treatment of the surface Green’s function based on real-space finite-difference scheme”, The 17th Asian Workshop on First-principles Electronic Structure Calculations, Nov. 3-5, 2014, Seoul, Korea
3. C. Kirkham, T. Ono, “Effect of SiC Stacking on the Electronic Properties of the SiC/SiO<sub>2</sub> Interface”, The 17th Asian Workshop on First-principles Electronic Structure Calculations, Nov. 3-5, 2014, Seoul, Korea

4. S. Iwase, T. Ono, "Efficient treatment of the Green's function for first-principles transport calculation", The 2nd International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design, Dec. 1-3, 2014, Tokyo, Japan
5. T. Ono, "DFT calculations for oxidation of SiC", The 2nd International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design, Dec. 1-3, 2014, Tokyo, Japan
6. C. Kirkham, T. Ono, "Effect of SiC stacking on the electronic properties of the SiC/SiO<sub>2</sub> interface," The 2nd International Symposium on Computics: Quantum Simulation and Design, Dec. 1-3, 2014, Tokyo, Japan
7. T. Ono, "Density functional theory study on oxidation of SiC", Semiconductor Interface Specialists Conference, Dec. 10-13, 2014, San Diego, USA
8. C. Kirkham, T. Ono, "Interplay between defects and stacking at the SiC/SiO<sub>2</sub> interface", 17th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods, Jan. 15-17, 2015, Trieste, Italy
9. T. Ono, "First-Principles Calculation for Thermal Oxidation Process of SiC", 17th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods, Jan. 15-17, 2015, Trieste, Italy

(3) 国内学会・研究会発表

(招待講演)

1. 小野倫也, "第一原理計算を用いたナノデバイスの機能予測", 応用物理学会関西支部平成 26 年度第 2 回講演会「シミュレーションが先導するエレクトロニクス・フットロニクス研究 ～関西発イノベーションと若手からの発信～」, 2014 年 11 月 12 日, 神戸

(一般講演)

2. 岩瀬滋、小野倫也, "第一原理伝道計算によるピーポッドの輸送特性評価", 応用物理学会 2014 年度秋季大会、北海道大学札幌キャンパス、2014 年 9 月 17-20 日

(4) 著書、解説記事等

1. 小野倫也, "実空間差分法に基づく第一原理輸送特性計算によるナノ構造体の電子輸送特性", シミュレーション, **34** 18-22 (2015).