

Niの吸着した4H-SiC (0001)表面の電子状態

石井 純子・松嶋 茂憲

Electronic structure of Ni-adsorbed 4H-SiC (0001) surface

Junko Ishii, Shigenori Matsushima

Abstract

In this study, first-principles molecular dynamics calculations were performed to gain insight into the change in the electronic structure of 4H-SiC (0001) surfaces before and after Ni adsorption. A slab model was constructed and three different Ni adsorption sites were investigated. The lowest adsorption energy was observed when a Ni atom was located diagonally above the surface Si atoms. When a Ni atom was adsorbed on the 4H-SiC (0001) surface, two localized peaks appear at $E = 0$ eV and -1.33 eV, which were not observed before Ni adsorption. Density of states analysis revealed that the former is composed of Si 3p and Ni 3d states, while the latter is brought about by the Ni 3d state. In order to gain insight into the chemical bonding states between Ni and Si atoms, a charge density distribution diagram was also prepared. The charge density distribution showed an increase in the intermediate region between Si-Ni, which implies that the Si-Ni bonding is covalent.

Keywords: SiC Surfaces, First-principles calculation

1. 緒言

シリコンカーバイド (SiC) は、代表的な化合物半導体の一つである。SiCは、大きな絶縁破壊電場強度と高い熱伝導率を持ち、熱安定性、強度、耐薬品性にも優れることから、幅広い用途への応用が期待されている[1-3]。SiCの代表的な結晶構造として2H-, 3C-, 4H-, および6H-SiCが知られている。なかでも、4H-SiCは大きなバンドギャップを持ち、高いキャリア移動度が期待できることから、異種元素をドーピングして不純物半導体として利用することが検討されている。最近、DouらはNiをドーピングしたSiCに関する第一原理バンド計算を実施し、ドーピング前と比較して導電率と光吸収率が大きくなることを報告した[4]。Douらの報告以外にも、金属をドーピングしたSiCについての第一原理計算が

実施されているが[5, 6]、SiC表面への金属吸着に注目した事例はほとんどない。

2. 計算方法

まず、**Fig. 1 (a)** に示す六方最密構造をもつ4H-SiCの格子定数と原子座標について、CASTEPプログラムを用いて最適化した[7]。交換相関相互作用は、一般化密度勾配法 (generalized gradient approximation, GGA)の枠内とした[8]。その後、青色の実線と点線で示す **Fig. 1 (a)** の領域を切り

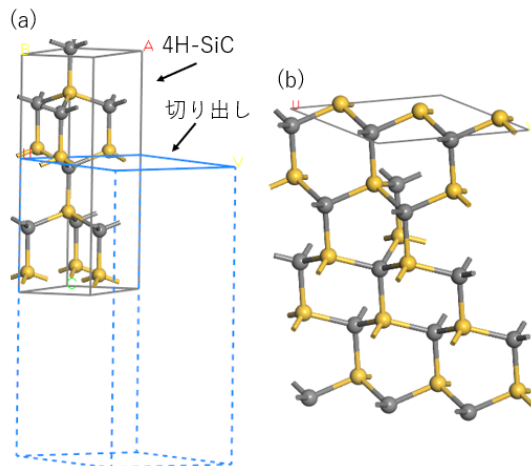


Fig. 1 4H-SiC(0001)表面の切り出し方法

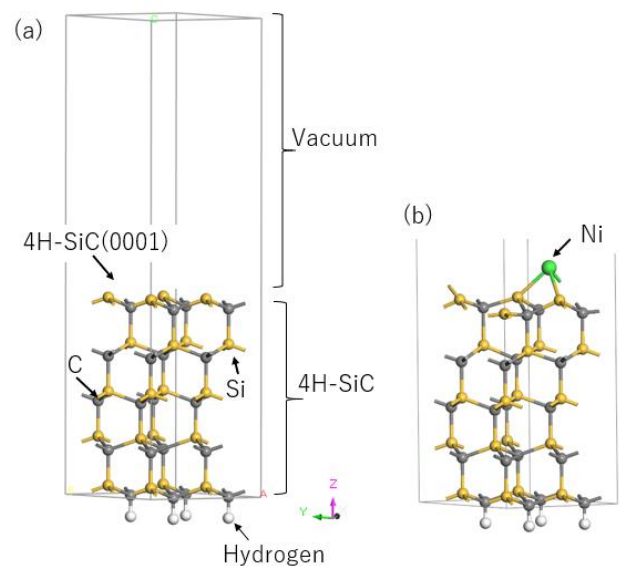


Fig. 2 (a)4H-SiC(0001)表面と(b)Niの吸着した4H-SiC(0001)表面

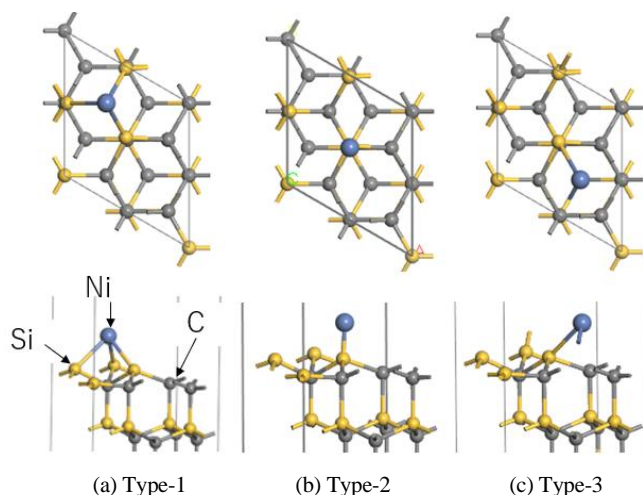


Fig. 3 Ni原子の吸着サイト

出し、Fig. 1 (b) に示す4H-SiC(0001)表面を作成した。Fig. 2は、第一原理バンド計算で使用した $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ (0001) 表面を持つ5層の4H-SiCスラブモデルを示す。このモデルは、格子定数が $a = 6.1694$, $c = 25.7210$ Åであり、Si原子とC原子を20個ずつ含まれる。SiC表面は極性を持つため、最下面に水素を吸着させた。スラブモデルに関しては、CASTEPを用いて原子座標のみ最適化した。価電子は、Vanderbiltによって提案された非局所型ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いて記述し[9]、平面波のカットオフエネルギーは600 eVとした。第一ブリルアンゾーンにおける積分は、 $5 \times 5 \times 1$ のk点グリッドによってサンプリングされる13のk点で実行した[10]。

3. 結果と考察

Fig. 2 (a) と (b) に示すスラブモデルの全エネルギーを比較し、式 (1) によりNiの吸着エネルギー (E_{ad}) を求めた。

$$E_{ad} = E_{total} - E_A - \mu_x \quad (1)$$

ここで、 E_{total} と E_A はそれぞれNi吸着モデル (Fig. 2 (b)) と非吸着モデル (Fig. 2 (a)) の全エネルギーであり、 μ_x はNi原子1個あたりのエネルギーである。Ni吸着サイトはFig. 3に示す3つの場所とした。その結果、Type 1, Type 2, Type 3におけるNiの吸着エネルギーは、構造最適化前はそれぞれ0.3107, 5.5209, -0.5177 eVであった。構造最適化後では、それぞれ -0.6181, -0.5966, -0.5966 eVとなり、構造最適化によってType 3のNi吸着が最も安定であることがわかった[11]。そこで以下

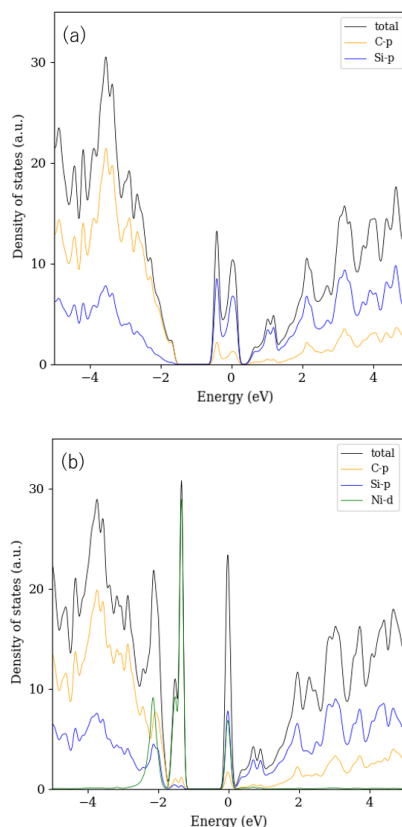


Fig. 4 (a)4H-SiC(0001)表面と(b)Niの吸着した4H-SiC(0001)表面の状態密度

では、Type 3を用いて計算を継続した。

Fig. 4には状態密度を示す。Fig. 4 (a)より、価電子帯は、-5.0 ~ -1.5 eV付近に位置しており、主にSi 3p軌道とC 2p軌道によって構成されていることがわかる。一方、伝導帯下部はSi 3pから主に成り立っている。SiC表面にNiを吸着させると、Fig. 4 (b)に示すように状態密度が変化し、フェルミレベル (0 eV) および -1.33 eV 付近に局在化した新たなピークが確認された。0 eV付近のピークにはSi 3p軌道とNi 3d軌道、-1.33 eV付近のピークにはNi 3d軌道が関与していることがわかった。

さらに、NiとSiの結合状態について知見を得るために、Niの吸着後における4H-SiC(0001)表面の電荷密度差 (charge density difference, CDD) を見積もった (Fig. 5)。赤色はCDDが高い領域であり、青色はCDDが低い領域を表している。各原子の周囲の色によって、化学結合が共有結合的であるかイオン結合的であるのか定性的な判断が可能である。Fig. 5は、図中の矢印の指すNi, Si, C原子を含む面で切り出しており、(a)と(b)ではC原子の位置が異なる。Siの周囲は青色から緑色でCDDが低く、Niの周囲のCDDは高い。NiとSiの間は赤色でCDDが高くなっており、SiとNiが共有結合を形成していると考えられる。

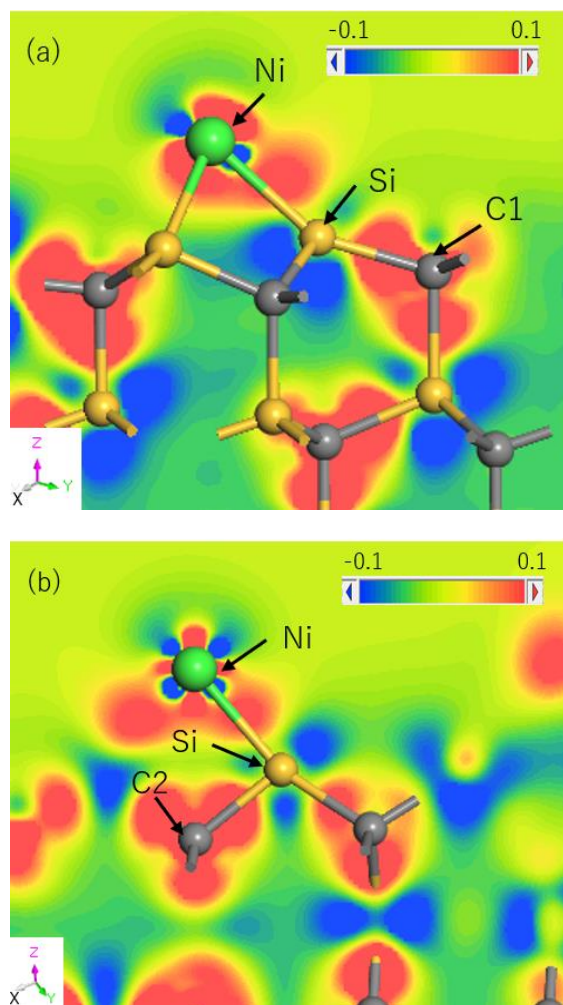


Fig. 5 Niの吸着した4H-SiC(0001) 表面の電荷密度差分布 (矢印のNi, Si, C原子を含む平面で切出)

4. まとめ

本研究では、4H-SiC(0001)表面にNiを吸着させたモデルを構築し、第一原理分子動力学計算を実施した。Niを吸着させると、状態密度計算において、フェルミレベル付近に2つの局在化したピークが確認された。0 eVのピークにはSi 3p軌道とNi 3d軌道、-1.33 eVのピークにはNi 3d軌道が関与していることがわかった。CDDの見積りから、SiとNiの間には共有結合が形成されていると考えられる。

謝辞

この研究は吉田学術教育振興会令和4年度学術奨励金の支援によって行われました。

参考文献

- [1] T. Kimoto, J. Appl. Phys., 54, 040103 (2015).
- [2] M. Bhatnagar, B.J. Baliga, IEEE T. Electron Dev., 40, 3, 645 (1993).
- [3] H. Matsunami, J. J. Appl. Phys. 43, 6835 (2004).
- [4] X. Lu, T. Zhao, X. Guo, M. Chen, J. Ren and P. La, Mater. Res. Express 6, 095911(2019).
- [5] Y. Dou, H. Jin, M. Cao, X. Fang, Z. Hou, D. Li, S. Agathopoulos, Journal of Alloys and Compounds, 509, 20, (2011).
- [6] M. Houmad, Abbassi, Benyoussef, Ez-Zahraouy, El Kenz, International Renewable and Sustainable Energy Conference (2014).
- [7] M. C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [9] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892(R) (1990).
- [10] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [11] J. Ishii, S. Matsushima, 北九州工業高等専門学校研究報告, 巻56, p. 55.

(2024年10月31日 受理)