

JAERI-M  
9769

BeO およびSiCの電子状態と  
価電子帯XPS スペクトル

1981年10月

曾我 猛・佐々木 貞吉

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

BeOおよびSiCの電子状態と価電子帯  
XPS スペクトル

日本原子力研究所東海研究所原子炉化学部

曾我 猛・佐々木貞吉

(1981年10月5日受理)

Wurutzite 型のBeOおよび $\alpha$ -SiCとZinc-blende 型の $\beta$ -SiCに対する電子状態を、DV-X $\alpha$ 分子軌道法で計算し、価電子帯XPSスペクトルの解析を行った。クラスターとしてWurutzite 型には $[\text{Be}_4\text{O}_4]$ 、 $[\text{Si}_4\text{C}_4]$ 、Zinc-blende 型には $[\text{Si}_5\text{C}_4]^{0.75+}$ を採用した。

BeOではその絶縁性と一致する価電子帯レベル構造を得た。また、 $\alpha$ -SiCについては半導体的性質を裏付けるレベル構造が得られた。さらに、 $\alpha$ -SiCの価電子帯XPSスペクトルは $\beta$ -SiCのそれと類似し、実測スペクトルとも良好な一致を示すことが確かめられた。しかし、Si原子の有効荷電には大きな差違が認められ( $\alpha$ -SiCでは+1.56、 $\beta$ -SiCでは+0.75)、 $\alpha$ -SiCの方がイオン性結合のより大きい材料であることを明らかにした。

Electronic Structures and Valence Band XPS Spectra of  
BeO and SiC Calculated by X $\alpha$  Cluster Method

Takeshi SOGA and Teikichi A. SASAKI

Division of Chemistry,  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received October 5, 1981)

The DV-X $\alpha$  cluster method has been applied for calculations of the electronic structures and for analysis of valence band XPS spectra of BeO,  $\alpha$ -SiC (Wurutzite type) and  $\beta$ -SiC (Zinc-blende type). Clusters studied are [Be<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] for BeO, and [Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] and [Si<sub>5</sub>C<sub>4</sub>]<sup>0.75+</sup> for  $\alpha$ -SiC and  $\beta$ -SiC, respectively. The calculation for BeO has yielded the electronic level structure characteristic of an insulating material. For  $\alpha$ -SiC and  $\beta$ -SiC the level structures can be related well with their semiconducting behavior. The calculated XPS spectrum of  $\alpha$ -SiC is very simillar to that of  $\beta$ -SiC and is in good agreement with the observed one. However, the effective charge on Si atom in  $\alpha$ -SiC obtained is about twice that in  $\beta$ -SiC ( $\alpha$ -SiC : +1.56,  $\beta$ -SiC : +0.75). The marked difference indicates that  $\alpha$ -SiC is a material more ionic than  $\beta$ -SiC.

Keywords : BeO,  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC, Photoelectron Spectra, Electronic Structures,  
Valence Band XPS Spectra

## 目 次

1. はじめに	1
2. 計算法	1
2.1 DV-X $\alpha$ 法	1
2.2 クラスタモデル	3
3. 結果と考察	4
3.1 電子状態	4
3.1.1 BeO	4
3.1.2 $\alpha$ -SiC	4
3.1.3 $\beta$ -SiC	5
3.1.4 $\alpha$ -SiCと $\beta$ -SiCの有効荷電	5
3.2 価電子帯XPSスペクトル	6
3.2.1 BeO	6
3.2.2 $\alpha$ -SiCおよび $\beta$ -SiC	6
4. 結び	6
謝辞	7
文献	8

## Contents

1.	Introduction .....	1
2.	Computational procedures .....	1
2.1	DV-X $\alpha$ method .....	1
2.2	Cluster models .....	3
3.	Results and Discussion .....	4
3.1	Electronic structure .....	4
3.1.1	BeO .....	4
3.1.2	$\alpha$ -SiC .....	4
3.1.3	$\beta$ -SiC .....	5
3.1.4	Effective charge of Si atom in $\alpha$ -SiC and $\beta$ -SiC .....	5
3.2	Valence band XPS spectra .....	6
3.2.1	BeO .....	6
3.2.2	$\alpha$ -SiC and $\beta$ -SiC .....	6
4.	Conclusion .....	6
	Acknowledgements .....	7
	References .....	8

## 1. はじめに

酸化ベリリウム (BeO) およびシリコンカーバイド (SiC) はその耐熱性を利用した高温構造材料として広く用いられている。特に近年、SiC はトカマク型核融合炉第一壁コーティング材料として有望視され、薄膜の機械的性質、荷電粒子ビームによる表面損傷などの観点から多くの研究成果が蓄積されつつある<sup>1)</sup>。

低Z材料に高エネルギー  $H^+$ ,  $D^+$ ,  $He^+$  イオンなどを打ち込むと、スパッタリング、ブリスタリング、フレーキング、エロージョンなどの表面損傷が起る。打ち込み量とともに表面層の機械的強度、物理的性質は大きく変化する。これはイオン衝撃により、各種の照射欠陥が生成するとともに、表面化学組成が変化するためである。SiC の場合、5 ~ 10 keV  $H^+$  イオンの打ち込みにより、 $SiH_x$ ,  $CH_x$  などが放出されるいわゆる化学スパッタリングも起こることが知られている<sup>2)</sup>。材料表面層の化学状態変化をおさえておくことは、表面損傷の機構解明、ひいては健全性の評価にとって重要な課題である。このためまず、Pure な材料表面の化学状態・電子構造について知見をえておかなければならないと考える。

Pure な BeO の化学状態については、Vaughan ら<sup>3)</sup> の CNDO/2 法による、 $[BeO_4]^{6-}$  クラスタモデルを採用した計算がある。しかし禁止帯のエネルギー幅が 30 eV と実測値より 3 倍も大きく、CNDO/2 法の精度に問題がある。一方、SiC については、Aleshin らの tight-binding 法<sup>4)</sup>、Hemstreet らの empirical pseudopotential 法<sup>5)</sup> によるバンド計算の報告がある。また Ellis らは<sup>6)</sup> DV (discrete variational) 法によりバンド計算を行い、 $\beta$ -SiC に対する reflectance spectra との良好一致を得ている。

本研究では、BeO、高温安定型の  $\alpha$ -SiC、低温安定型の  $\beta$ -SiC の化学結合状態を明らかにするため、これらの電子構造を DV-X $\alpha$  の分子軌道法で計算し、あわせて価電子帯 XPS スペクトルの解析を行った。

## 2. 計 算 法

### 2.1 DX-X $\alpha$ 法

原子や分子の電子状態は、定常状態に対するシュレディンガーの波動方程式を解くことによって原理的に得られる。原子の場合、交換相互作用のポテンシャルが、比較的簡単に計算できるものの、固体の場合は、交換相互作用のポテンシャルが複雑になるため、計算が非常に困難となる。この交換相互作用のポテンシャルは統計的に平均化されたフェルミホールによるもので、Slater<sup>7)</sup> は計算を簡単化するため、自由電子ガスモデルを採用し、電子密度  $\rho$  の  $\frac{1}{3}$  乗に比例することを見出した。すなわち、

## 1. はじめに

酸化ベリリウム (BeO) およびシリコンカーバイド (SiC) はその耐熱性を利用した高温構造材料として広く用いられている。特に近年、SiC はトカマク型核融合炉第一壁コーティング材料として有望視され、薄膜の機械的性質、荷電粒子ビームによる表面損傷などの観点から多くの研究成果が蓄積されつつある<sup>1)</sup>。

低Z材料に高エネルギー  $H^+$ ,  $D^+$ ,  $He^+$  イオンなどを打ち込むと、スパッタリング、ブリスタリング、フレーキング、エロージョンなどの表面損傷が起る。打ち込み量とともに表面層の機械的強度、物理的性質は大きく変化する。これはイオン衝撃により、各種の照射欠陥が生成するとともに、表面化学組成が変化するためである。SiC の場合、5 ~ 10 keV  $H^+$  イオンの打ち込みにより、 $SiH_x$ ,  $CH_x$  などが放出されるいわゆる化学スパッタリングも起こることが知られている<sup>2)</sup>。材料表面層の化学状態変化をおさえておくことは、表面損傷の機構解明、ひいては健全性の評価にとって重要な課題である。このためまず、Pure な材料表面の化学状態・電子構造について知見をえておかなければならないと考える。

Pure な BeO の化学状態については、Vaughan ら<sup>3)</sup> の CNDO/2 法による、 $[BeO_4]^{6-}$  クラスタモデルを採用した計算がある。しかし禁止帯のエネルギー幅が 30 eV と実測値より 3 倍も大きく、CNDO/2 法の精度に問題がある。一方、SiC については、Aleshin らの tight-binding 法<sup>4)</sup>、Hemstreet らの empirical pseudopotential 法<sup>5)</sup> によるバンド計算の報告がある。また Ellis らは<sup>6)</sup> DV (discrete variational) 法によりバンド計算を行い、 $\beta$ -SiC に対する reflectance spectra との良好一致を得ている。

本研究では、BeO、高温安定型の  $\alpha$ -SiC、低温安定型の  $\beta$ -SiC の化学結合状態を明らかにするため、これらの電子構造を DV-X $\alpha$  の分子軌道法で計算し、あわせて価電子帯 XPS スペクトルの解析を行った。

## 2. 計 算 法

### 2.1 DX-X $\alpha$ 法

原子や分子の電子状態は、定常状態に対するシュレディンガーの波動方程式を解くことによって原理的に得られる。原子の場合、交換相互作用のポテンシャルが、比較的簡単に計算できるものの、固体の場合は、交換相互作用のポテンシャルが複雑になるため、計算が非常に困難となる。この交換相互作用のポテンシャルは統計的に平均化されたフェルミホールによるもので、Slater<sup>7)</sup> は計算を簡単化するため、自由電子ガスモデルを採用し、電子密度  $\rho$  の  $\frac{1}{3}$  乗に比例することを見出した。すなわち、



$$U_{x\alpha} (1) = -9 \alpha \left( \frac{12}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

ここに  $\alpha$  は電子交換に伴うパラメータであるが, Schwarz<sup>8)</sup> の厳密な取扱いにより,

$$\alpha = \frac{2}{3} \quad (2)$$

が導かれた。しかし, 実際の原子, 分子および固体の場合, 実測値とよく一致する  $\alpha$  は  $\frac{2}{3} \sim 1$  の値をとる。交換相互作用のポテンシャルに対して統計的な平均式を用いたのが HFS (Hartree-Fock-Slater) の方法で, 別名  $X\alpha$  法とも呼ぶ。

分子に対する HFS 方程式を近似的に解く方法として, SW (scattered wave) 法<sup>9)</sup> と Ellis<sup>10)</sup> による DV (discrete variational) -  $X\alpha$  法がある。SW -  $X\alpha$  法では, 分子のポテンシャルが球対称からずれるとき, あまり良い結果がえられない。一方 DV -  $X\alpha$  法では, 波動関数や, ポテンシャルに数学的な制限がなく, また短い計算時間でも精度の良い結果が得られている<sup>11)</sup>。このような理由で, 1976年頃より DV -  $X\alpha$  法は複雑な分子や固体の電子構造計算に対しても適用され, 光吸収, X-ray emission, XPS スペクトルなどの実測データと良好な一致が確認されてきた<sup>12)</sup>。以下に, 本研究で用いた DV -  $X\alpha$  法の概要を記す。

分子の波動関数  $\psi$  は, その分子を構成する原子の波動関数  $U_{ne}(\mathbf{r}_\nu)$   $Y_{em}(\mathbf{r}_\nu)$  の一次結合で表現する。

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ji} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$$\phi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\nu, m} W_{\nu m}^j U_{ne}(\mathbf{r}_\nu) Y_{em}(\mathbf{r}_\nu) \quad (4)$$

ここで  $\phi_j$  は, 分子が占める空間の対称性を加味した原子軌道関数である。  $W_{\nu m}^j$  は, 対称軌道  $\phi_j$  を作る原子軌道関数の係数であり, 群論によって決定する。永年方程式は

$$HC = ESC \quad (5)$$

となり, これを解くことにより分子軌道エネルギーを self-consistent に求めることができる。ここでハミルトニアン  $H$  および重なり積分  $S$  の行列要素は,

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \quad (6)$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (7)$$

である。DV -  $X\alpha$  法では, 行列要素  $H_{ij}$ ,  $S_{ij}$  を従来の積分計算ではなく, 構成原子近傍の random point の電子密度から求める。すなわち

$$H_{ij} = \sum_{k=1}^N W(\mathbf{r}_k) \phi_i^*(\mathbf{r}_k) H(\mathbf{r}_k) \phi_j(\mathbf{r}_k) \quad (8)$$

$$S_{ij} = \sum_{k=1}^N W(\mathbf{r}_k) \phi_i^*(\mathbf{r}_k) \phi_j(\mathbf{r}_k) \quad (9)$$

ここで  $\mathbf{r}_k$  は総数  $N$  個の sample point のうちの  $k$  番目の点であり,  $W(\mathbf{r}_k)$  は, その point における重みである。

クラスター計算でえられる分子軌道の数, 固体の場合普通の分子より著しく多くなるので, 構造がわかりにくい。そこで, バンド計算の結果, 光電子分光, X-ray emission などのス

ベクトルと対比できるように、レベル構造をLowrentz 曲線

$$D_i(E) = \sum_p \frac{n_{ip} \sigma}{\pi \{ (E - E_p)^2 + \sigma^2 \}} \quad (10)$$

で表わした。ここで  $n_{ip}$  は  $p$  番目の分子軌道に含まれる原子軌道  $i$  の占有率、 $E_p$  はエネルギー、 $\sigma$  は半値巾である。 $D_i(E)$  は直接 DOS (density of state) と関連する量であり、バンド計算の結果と比較できる。本研究では  $\sigma = 0.2$  eV とおいた。

XPS スペクトルの計算に必要な、 $i$  番目の分子軌道に対する光イオン化断面積  $\sigma_i$  は角度依存性を無視すると次式で表わされる<sup>13)</sup>。

$$\begin{aligned} \sigma_i = & \sum_{A\lambda}^{OCC} c_{A\lambda i}^2 \sigma_{A\lambda} + \sum_{A\lambda\mu}^{OCC} c_{A\lambda i} c_{A\mu i} \sigma_{A\lambda}^{\frac{1}{2}} \sigma_{A\mu}^{\frac{1}{2}} \\ & + \sum_{A\lambda B\mu}^{OCC} c_{A\lambda i} c_{B\mu i} \sigma_{A\lambda}^{\frac{1}{2}} \sigma_{B\mu}^{\frac{1}{2}} f(J_n) \end{aligned} \quad (11)$$

ここに、 $\sigma_{A\lambda}$  は原子  $A$  における原子軌道  $\lambda$  の光イオン化断面積であり、Scofield による計算値<sup>14)</sup> を用いた。また  $c_{A\lambda i}$  は  $i$  番目の分子軌道における原子  $A$  の原子軌道  $\lambda$  の占有率である。 $f(J_n)$  はベッセル関数で、その値は励起光エネルギーや化合物の結合状態に依存するが<sup>13)</sup>、本研究では  $f(J_n) = 1.0$  とおいた。また、 $i$  番目の分子軌道の光電ピーク強度  $I_i$  は

$$I_i \propto \sigma_i \quad (12)$$

となることは明らかである。このようにして得られた  $I_i$  についてガウス型曲線

$$I(E) = \frac{1}{\kappa \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(E - E_p)^2}{2\kappa} \right\} \quad (13)$$

$$\kappa = 0.425 \sigma \quad (14)$$

を仮定し、XPS スペクトルの計算を行った。

## 2.2 クラスタモデル

SiC は二つの結晶構造に大別される<sup>15)</sup>。

### (i) ZnO 型

Fig. 1 から明らかなように、それぞれの原子は異種原子によって四配位的に取り囲まれている。結晶構造は六方晶系に属し、 $\alpha$ -SiC および BeO はこの構造をとる。

### (ii) ZnS 型

Fig. 2 に示すように、Si 原子は面心立方格子点を占める。C 原子は、○印で示すように、単位格子中に 4 個ある。すなわち、この場合も C 原子は Si 原子により四配位的に取り囲まれている。正方晶系の結晶構造をもち、 $\beta$ -SiC はこの構造に属する。

結晶格子のパラメーターを Table 1 に示す。上記の結晶構造から、電子状態の計算に必要なクラスターとして、BeO には  $[\text{Be}_4\text{O}_4]$  ( $C_{3v}$  対称性)、 $\alpha$ -SiC には  $[\text{Si}_4\text{C}_4]$  ( $C_{3v}$  対称性)、 $\beta$ -SiC には  $[\text{Si}_5\text{C}_4]^{n+}$  ( $C_{2v}$  対称性、 $n$  はクラスターの荷電) をそれぞれ採用し、最近接の原子をポテンシャルとして組み込んだ。これらのクラスターを Fig. 4 に示す。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 電子状態

Table 2, 3 および 4 に  $[\text{Be}_4\text{O}_4]$ ,  $[\text{Si}_4\text{C}_4]$ ,  $[\text{Si}_5\text{C}_4]^{0.75+}$  クラスタについて、フェルミ準位近傍の分子軌道エネルギー、overlap population および atomic orbital component を示す。表中のエネルギー準位  $\epsilon_i$  は、HOMO (highest-occupied MO) の値を基準にとり、これを零とおいた。また Table 5, 6 および 7 には、各 MO (molecular orbital) の overlap population を記す。さらに、 $[\text{Be}_4\text{O}_4]$ ,  $[\text{Si}_4\text{C}_4]$ ,  $[\text{Si}_5\text{C}_4]^{0.75+}$  クラスタの DOS プロファイル を Fig. 5, 6 および 7 に示す。以下では各クラスタの結合性に対する検討、実測値との比較を行った。

##### 3.1.1 BeO

価電子帯の部分は、結合性の違いにより、 $7a_1 \sim 5e$ ,  $6e \sim 9a_1$  の 2 つに分けることができる。前者は O 2p と Be 2s 軌道から成る結合性の強い MO であり、大きな overlap population をもつ。後者は O 2p 軌道から成る非結合性の MO であるため、その overlap population は小さい。フェルミ準位より上の空軌道は主に Be 2s と Be 2p 軌道から形成され、Be-O は反結合性を示す。

Fig. 5 のフェルミ準位近傍の DOS プロファイルから明らかなように、禁止帯のエネルギーギャップは他の絶縁体に比べて非常に大きい。計算値は 9.33 eV となり、実測値 10.7 eV<sup>16)</sup> とほぼ一致する。

Table 8 に gross atomic population を示した。これらの値から Be と O の有効荷電はそれぞれ  $\text{Be}^{+1.03}$  ( $2s^{0.40} 2p^{0.57}$ ) および  $\text{O}^{-1.03}$  ( $2s^{1.87} 2p^{5.16}$ ) となり、BeO はイオン性の強い化合物であることがわかる。

##### 3.1.2 $\alpha$ -SiC

Table 3 および 6 から、Si-C の結合様式の差異により、価電子帯を次の三部分に分けることができる。

I :  $10a_1 \sim 8e$

主に C 2s, Si 3s 軌道から成るが、幾分 C 2s 軌道の寄与が大きく、結合性の強い MO である。

II :  $9e \sim 10e$

I と同様、結合性の強い軌道であり、Si 3s, C 2s および C 2p 軌道から形成される。なお C 2s 軌道は反結合性を示す。

III :  $14a_1 \sim 12e$

ほとんど C 2p 軌道から成る、非結合性 MO である。ここでも C 2s 軌道は反結合性軌道とし

て寄与している。

最低空軌道 (LUMO)  $15 a_1$  は,  $13 e$  と  $1.27 \text{ eV}$  のエネルギー差を有する半面, 最高被占軌道 (HOMO)  $12 e$  とのエネルギー差が  $0.001 \text{ eV}$  以下となった。このことは  $\alpha$ -SiC の半導体的性質と密接な関係がある。すなわち, MO 理論の観点からとらえると,  $12 e$  より  $15 a_1$  への電子励起は熱エネルギーによっても容易に起りうると考えられる。

### 3.1.3 $\beta$ -SiC

Table 4, 7 より,  $\alpha$ -SiC の場合と同様, 価電子帯を次の三部分に分けることができる。

I :  $14 a_1 \sim 15 a_1$

これらの MO は C2s, Si3s 軌道から成り, 強い結合性を有する。また C2s 軌道の寄与が大きい。

II  $16 a_1 \sim 9 b_2$

I と同様, C2s と Si3s 軌道から成るが, Si3s 軌道の寄与がかなり大きく, 結合性の弱い軌道である。C2s 軌道が反結合性として寄与する。

III :  $18 a_1 \sim 12 b_1$

C2p と Si3p 軌道から形成され, Si-C 結合の強さは, I と II の中間である。ここでも C2s 軌道が反結合性として寄与する。 $12 b_2$  と  $4 a_1$  との結合様式は  $12 b_1$  (HOMO) とほとんど同じであり, さらに  $22 a_1$  とは  $1.76 \text{ eV}$  と大きなエネルギー差となる。

Fig. 7 の DOS プロファイルにおいて, Valence 部分の幅は約  $14 \text{ eV}$  となり, Ellis らの値  $12 \text{ eV}$ <sup>6)</sup> とほぼ一致する。すぐ上の空軌道に相当する部分の幅は, Ellis らの計算では  $12 \text{ eV}$ <sup>6)</sup> とかなり大きな値であるが, 本計算では  $3 \text{ eV}$  と小さい値になった。この差が何に起因するかは, 今後の課題となろう。

室温における SiC の電気伝導度は約  $10 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  で, 温度と共に増大し,  $500^\circ \text{K}$  で最大値  $30 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  となる<sup>15)</sup>。ここで得られた計算結果は, 加熱により  $12 b_2$  等へ電子が比較的容易に励起されうることを示しており, SiC の半導体的性質を裏付ける。

Fig. 8 に Si K $\beta$ X-ray emission スペクトルを示した。実測スペクトルは<sup>17)</sup>, 次の4つから成り立っている。(a); 強度の大きなピーク, (b); ショルダー, (c), (d); 小さなピーク。各ピークの位置は, ピーク(a)の中心から(b);  $2.3 \text{ eV}$ , (c);  $4.6 \text{ eV}$ , (d);  $9.2 \text{ eV}$  離れている。これに対応する計算値はそれぞれ  $2.3 \text{ eV}$ ,  $4.6 \text{ eV}$ ,  $10.6 \text{ eV}$  となり良い一致が得られた。

### 3.1.4 $\alpha$ -SiC と $\beta$ -SiC の有効荷電

Si と C の電気陰性度<sup>18)</sup> は, それぞれ  $1.8$  と  $2.5$  であり, この値から Si-C 結合のイオン性は  $7\%$  と見積られる。従って, Si-C の電荷移動は比較的少ないと予想される。このことから  $[\text{Si}_5\text{C}_4]^{n+}$  というクラスターの電子状態を計算する際には  $n=0$  としても, あまり誤差は生じない。しかし,  $n=0$  の仮定のもとで計算すると, Si と C の有効荷電の絶対値が等しくならない。そこで Si と C の有効荷電の絶対値が等しくなるように,  $n$  の値を変化させて計算した。 $n$  の値に対して Si の有効荷電をプロットすると Fig. 9 のようになる。破線は  $n$  の値に対する Si の有効荷電の理論値であり, この破線と交叉した点における  $n$  が  $[\text{Si}_5\text{C}_4]^{n+}$

self-consistent な値 ( $n=0.75$ ) である。Fig. 9 では禁止帯のエネルギーギャップ  $E_{\text{gap}}$  も示した。[Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] および [Si<sub>5</sub>C<sub>4</sub>]<sup>0.75+</sup> クラスターの atomic orbital population と gross overlap population を Table 8, 9 に示す。[Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>], [Si<sub>5</sub>C<sub>4</sub>]<sup>0.75+</sup> クラスターにおける, Si-C の overlap population はそれぞれ 0.44 および 0.34, Si 原子の有効荷電は +1.56 および +0.75 であった。このことは [Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] クラスターすなわち ZnO 型の  $\alpha$ -SiC 結晶が,  $\beta$ -SiC よりも結合のイオン性が強いことを示唆している。

### 3.2 価電子帯XPSスペクトル

[Be<sub>4</sub>O<sub>4</sub>], [Si<sub>5</sub>C<sub>4</sub>]<sup>0.75+</sup> クラスターのXPSスペクトルの計算値を実測値<sup>19,20)</sup> と共に Fig. 10, 11 に示した。[Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] クラスターに対応する  $\alpha$ -SiC のXPS スペクトルは実測値がないので計算結果だけを Fig. 12 に示した。

#### 3.2.1 BeO

価電子帯での Be2s と Be2p 軌道は O2p に比べて著しく小さいので, この部分の光電ピークは, すべて O2p 軌道電子からの寄与である。価電子帯のピークは実測では 2 つにわかれており, 計算でもその傾向を認めることができる。

#### 3.2.2 $\alpha$ -SiC および $\beta$ -SiC

$\alpha$ -SiC 結晶の場合, C2s 軌道電子によるスプリットがある点を除けば, 両者は非常によく似たXPSスペクトルを示す。3.1.2, 3.1.3 において, 価電子帯を, Si-C の結合様式の差異により, 3 つに分割したが, それに対応してXPSスペクトルでも同じ分類ができた。光電ピークは C2s と Si3s 軌道電子による寄与がほとんどで, フェルミ準位近くのピークⅢに幾分 C2p と Si3p 軌道電子の寄与が認められる。

## 4. 結 び

DV-X $\alpha$  分子軌道法により, BeO,  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC の化学結合状態の解析を行った。BeO の LUMO は反結合性, HOMO は結合性であり, 結合の性質は異なる。両者のエネルギー差は 9.33 eV と大きく, 絶縁的性質と一致した。

$\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC 型共に伝導帯 ( $\alpha$ -SiC では 15a<sub>1</sub>,  $\beta$ -SiC では 4a<sub>2</sub> と 12b<sub>2</sub>) は, 反結合性でなく, かつ HOMO とのエネルギー差も小さい。このことは HOMO の電子が容易に伝導帯に励起されることを示す。更に伝導帯とその上の空軌道とのエネルギー差が,  $\alpha$ -SiC では 1.27 eV,  $\beta$ -SiC では 1.76 eV と大きい。これらのことは SiC の半導体的性質を裏付ける。

Si 原子の有効荷電は,  $\alpha$ -SiC では  $\beta$ -SiC の約 2 倍となった。このことから  $\alpha$ -SiC は  $\beta$ -SiC よりイオン性の強い材料であると結論される。

self-consistent な値 ( $n=0.75$ ) である。Fig. 9 では禁止帯のエネルギーギャップ  $E_{\text{gap}}$  も示した。[Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] および [Si<sub>5</sub>C<sub>4</sub>]<sup>0.75+</sup> クラスターの atomic orbital population と gross overlap population を Table 8, 9 に示す。[Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>], [Si<sub>5</sub>C<sub>4</sub>]<sup>0.75+</sup> クラスターにおける, Si-C の overlap population はそれぞれ 0.44 および 0.34, Si 原子の有効荷電は +1.56 および +0.75 であった。このことは [Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] クラスターすなわち ZnO 型の  $\alpha$ -SiC 結晶が,  $\beta$ -SiC よりも結合のイオン性が強いことを示唆している。

### 3.2 価電子帯XPSスペクトル

[Be<sub>4</sub>O<sub>4</sub>], [Si<sub>5</sub>C<sub>4</sub>]<sup>0.75+</sup> クラスターのXPSスペクトルの計算値を実測値<sup>19,20)</sup> と共に Fig. 10, 11 に示した。[Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] クラスターに対応する  $\alpha$ -SiC のXPS スペクトルは実測値がないので計算結果だけを Fig. 12 に示した。

#### 3.2.1 BeO

価電子帯での Be2s と Be2p 軌道は O2p に比べて著しく小さいので, この部分の光電ピークは, すべて O2p 軌道電子からの寄与である。価電子帯のピークは実測では 2 つにわかれており, 計算でもその傾向を認めることができる。

#### 3.2.2 $\alpha$ -SiC および $\beta$ -SiC

$\alpha$ -SiC 結晶の場合, C2s 軌道電子によるスプリットがある点を除けば, 両者は非常によく似たXPSスペクトルを示す。3.1.2, 3.1.3 において, 価電子帯を, Si-C の結合様式の差異により, 3 つに分割したが, それに対応してXPSスペクトルでも同じ分類ができた。光電ピークは C2s と Si3s 軌道電子による寄与がほとんどで, フェルミ準位近くのピークⅢに幾分 C2p と Si3p 軌道電子の寄与が認められる。

## 4. 結 び

DV-X $\alpha$  分子軌道法により, BeO,  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC の化学結合状態の解析を行った。

BeO の LUMO は反結合性, HOMO は結合性であり, 結合の性質は異なる。両者のエネルギー差は 9.33 eV と大きく, 絶縁的性質と一致した。

$\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC 型共に伝導帯 ( $\alpha$ -SiC では  $15a_1$ ,  $\beta$ -SiC では  $4a_2$  と  $12b_2$ ) は, 反結合性でなく, かつ HOMO とのエネルギー差も小さい。このことは HOMO の電子が容易に伝導帯に励起されることを示す。更に伝導帯とその上の空軌道とのエネルギー差が,  $\alpha$ -SiC では 1.27 eV,  $\beta$ -SiC では 1.76 eV と大きい。これらのことは SiC の半導体的性質を裏付ける。

Si 原子の有効荷電は,  $\alpha$ -SiC では  $\beta$ -SiC の約 2 倍となった。このことから  $\alpha$ -SiC は  $\beta$ -SiC よりイオン性の強い材料であると結論される。

謝 辞

オリジナルプログラムを快く提供して下さいました，大阪大学工学部原子力工学科・足立裕彦博士，対称関数の作成にあたってコメントをいただいた，大阪大学産業科学研究所・中松博英氏に深く感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1 J. Bohdansky, H.L. Bay and W. Ottenberger, *J. Nuc. Mater.*, 76, 163 (1978).
- 2 Roth, J., Bohdansky, J., Poschenrieder, W. & Shinha, M. K. *J. Nuc. Mater.*, 63, 222 (1976).
- 3 D. J. Vaughan and J. A. Tossel, *American Mineralogist* 58, 765 (1973).
- 4 V. G. Aleshin and Yu. N. Kucherenko, *Solid State Commun.*, 19, 930 (1976).
- 5 L. A. Hemstreet and C. Y. Fong, *Phys. Rev.*, B6, 1464 (1972).
- 6 A. R. Lubinsky, D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.* B11, 1537 (1975).
- 7 J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 45, 3085 (1966).
- 8 K. Schwarz, *Phys. Rev.*, B5, 2466 (1972).
- 9 K. H. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 45, 3085 (1966).
- 10 D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, B2, 2887 (1970).
- 11 G. S. Painter, D. E. Ellis, and A. R. Lubinsky, *Phys. Rev.*, B4, 3610 (1970); B6, 3950 (1972).
- 12 T. Sasaki and T. Soga, JAERI-M 7785 (1978).
- 13 U. Gelius, in D. A. Shirley (ED), *Electron Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam, 1972, P311; R. Prins, *J. Chem. Phys.*, 61, 2580 (1974).
- 14 J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8, 129 (1976).
- 15 R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr. and C. E. Ryan (ED.), *Silicon Carbide - 1973* (University of South Carolina Press 1974).
- 16 O. M. Sorokin and V. A. Blank, *Opt. Spectrosc.*, 41, 278 (1976).
- 17 G. Wiech, *Z. Phys.*, 207, 428 (1967).
- 18 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York, 1966.
- 19 K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling and K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 1, 277 (1970).
- 20 V. N. Nemoshkalenko, V. G. Aleshin, M. T. Panchenko and A. I. Senkevich, *Sov. Phys. Solid State* 1, 2318 (1974).



Table 1 Crystal lattice parameters and bond length.

Compound	Lattice parameters		Bond length X-A (Å)
	a <sub>0</sub> (Å)	c <sub>0</sub>	
BeO	2.698	4.380	1.656
α-SiC	3.076	5.048	1.889
β-SiC	4.348	—	2.174

Table 2 Relative MO energies, overlap populations and orbital components around the Fermi level of the [Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] cluster. (The energy are referred to the HOMO.)

MO	Δε <sub>i</sub> (eV)	Overlap population Be-O	Orbital components							
			Be <sub>I</sub>		O <sub>II</sub>		Be <sub>II</sub>		O <sub>I</sub>	
			2s	2p	2s	2p	2s	2p	2s	2p
2a <sub>2</sub>	12.06	0.002	98						2	
9e	11.30	0.003	98						2	
11a <sub>1</sub>	10.39	0.002	18	19			15	42	6	
8e	9.96	-0.007	50	45	2		1		2	
(LUMO) 10a <sub>1</sub>	9.33	-0.005	44	18			12	24	1	
(HOMO) 9a <sub>1</sub>	0.00	0.018	3		62		1		34	
7e	-0.19	0.019	3		10				83	
1a <sub>2</sub>	-0.32	0.002	2						98	
6e	-0.75	0.001	2		2				96	
5e	-1.19	0.063	11		18		6		64	
4e	-1.84	0.064	16	4	52				27	
8a <sub>1</sub>	-1.93	0.070	5	4	2		15		75	
7a <sub>1</sub>	-2.32	0.044	3	6	1	29	3	4	1	54

Table 4 Relative MO energies, overlap populations and orbital components around the Fermi level of the [Si<sub>5</sub>C<sub>4</sub>]<sup>0.75+</sup> cluster. (The energy are referred to the HOMO.)

MO	$\Delta E_i$ (eV)	Overlap population		Orbital component					
		Si-C	C	2s	2p	3s	3p	Si	
13 b <sub>1</sub>	2.05	0.000	1	11	88				
22 a <sub>1</sub>	1.88	-0.002	2	7	3	88			
4 a <sub>2</sub>	0.12	0.009	62	38					
(LUMO) 12 b <sub>2</sub>	0.07	0.009	62	38					
(HOMO) 12 b <sub>1</sub>	0.00	0.009	66	34					
3 a <sub>2</sub>	-0.01	0.010	65	35					
21 a <sub>1</sub>	-0.55	0.014	4	63	23				
11 b <sub>2</sub>	-1.02	0.019	8	63	29				
20 a <sub>1</sub>	-1.25	0.014	12	60	2	26			
11 b <sub>1</sub>	-1.35	0.016	12	61	27				
10 b <sub>2</sub>	-2.60	0.037	2	52	4	42			
10 b <sub>1</sub>	-2.83	0.039	1	54	2	43			
19 a <sub>1</sub>	-3.15	0.036	2	47	7	44			
18 a <sub>1</sub>	-4.61	0.018	10	26	36	28			
9 b <sub>2</sub>	-6.63	0.005	30	4	55	11			
9 b <sub>1</sub>	-6.83	0.005	28	3	56	13			
17 a <sub>1</sub>	-6.88	0.088	32	6	51	11			
16 a <sub>1</sub>	-8.70	0.035	7	21	72				
15 a <sub>1</sub>	-12.37	0.039	51	6	36	6			
8 b <sub>2</sub>	-12.40	0.040	51	7	34	8			
8 b <sub>1</sub>	-12.67	0.042	50	8	34	8			
14 a <sub>1</sub>	-13.28	0.046	55	5	35	5			

Table 3 Relative MO energies, overlap populations and orbital components around the Fermi level of the [Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] cluster. (The energy are referred to the HOMO.)

MO	$\Delta E_i$ (eV)	Overlap population		Orbital components											
		Si-C	C	C <sub>I</sub>	Si <sub>I</sub>	C <sub>II</sub>	Si <sub>II</sub>	2s	2p	3s	3p	2s	2p	3s	3p
16 a <sub>1</sub>	5.34	-0.015	3	11	21	54	10								
3 a <sub>2</sub>	4.61	-0.008	8												
14 e	4.23	-0.008	8	1	91										
13 e	1.27	-0.002	13	2	15	23	47								
(LUMO) 15 a <sub>1</sub>	0.00	0.000	28	2	5	3	1	27	34						
(HOMO) 12 e	0.00	0.009	1	89	2	8									
2 a <sub>2</sub>	-0.10	0.007	92	8											
11 e	-1.10	0.023	1	89	2	8									
14 a <sub>1</sub>	-1.95	0.010	6	31	3	1	35	12	11						
10 e	-3.44	0.071	1	45	11	19	3	21							
13 a <sub>1</sub>	-4.04	0.011	14	21	4	1	2	51	3	4					
12 a <sub>1</sub>	-6.83	0.056	3	32	24	5	5	22	8						
9 e	-7.49	0.052	19	5	3	29	39	6							
8 e	-11.04	0.052	66	2	4	3	23	3							
11 a <sub>1</sub>	-12.04	0.061	57	3	22	1	12	5							
10 a <sub>1</sub>	-13.97	0.068	7	1	2	62	23	6							

Table 6 Overlap populations around the Fermi level of the [Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] cluster.

MO	C <sub>I</sub>		Si <sub>I</sub>		C <sub>II</sub>		Si <sub>II</sub>	
	2s	2p	3s	3p	2s	2p	3s	3p
16a <sub>2</sub>	-0.005		-0.022	0.014				
3a <sub>2</sub>	-0.004							-0.004
14e		-0.004						-0.003
13e	-0.001	0.001		0.001	-0.002	-0.001	-0.001	-0.009
(LUMO) 15a <sub>1</sub>		0.004	-0.001	0.003	-0.005		-0.022	0.019
(HOMO) 12e	-0.001	0.005					-0.021	0.003
2a <sub>2</sub>		0.003		0.002				0.005
11e	-0.004	0.017		0.007				0.005
14a <sub>1</sub>	-0.006	0.005		0.001	0.001	-0.005		
10e		0.029		0.010	0.008	-0.001	0.024	
13a <sub>1</sub>	-0.010	0.002	0.001	0.001	0.010		0.004	
12a <sub>1</sub>	-0.001	0.014	0.012		-0.003	0.002	0.005	0.008
9e	-0.002	0.005		0.005	0.024	0.013	0.009	
8e	0.022			0.006	0.003	0.017	0.005	
11a <sub>1</sub>	0.025	0.004	0.021	0.001	0.003	0.017	0.005	
10a <sub>1</sub>	0.005	0.001	0.002		0.029	0.023	0.011	

Table 5 Overlap populations around the Fermi level of the [Be<sub>4</sub>O<sub>4</sub>] cluster.

MO	Be <sub>I</sub>		O <sub>I</sub>		Be <sub>II</sub>		O <sub>II</sub>	
	2s	2p	2s	2p	2s	2p	2s	2p
2a <sub>2</sub>		-0.003						-0.003
9e		-0.003						-0.003
11a <sub>1</sub>	-0.011	0.006	-0.004	-0.010	0.004	-0.001	-0.009	
8e	-0.015	0.013		-0.003			-0.002	-0.002
(LUMO) 10a <sub>1</sub>	-0.011	0.005	-0.003	-0.006	0.004	-0.005		
(HOMO) 9a <sub>1</sub>		0.004	-0.001	0.002	0.004	0.002		0.001
7e		0.004		0.001		0.007		0.009
1a <sub>2</sub>		0.002						0.002
6e		0.005		0.001				0.003
5e	0.001	0.016		0.005	0.011		0.024	
4e	0.023	0.008		0.029	0.001		0.011	
8a <sub>1</sub>	0.005	0.005		0.028		-0.001	0.037	
7a <sub>1</sub>	0.006	0.010	0.005	0.001	0.004	-0.003	0.019	

Table 7 Overlap populations around the Fermi level of the  $[\text{Si}_5\text{C}_4]^{0.75+}$  cluster.

MO	C		Si	
	2s	2p	3s	3p
13 b <sub>1</sub>				
22 a <sub>1</sub>	-0.002		-0.001	0.002
4 a <sub>2</sub>		0.005		0.005
(LUMO) 12 b <sub>2</sub>		0.004		0.005
(HOMO) 12 b <sub>1</sub>		0.004		0.005
3 a <sub>2</sub>		0.005		0.005
21 a <sub>2</sub>		0.009		0.006
11 b <sub>2</sub>	-0.005	0.014		0.009
20 a <sub>1</sub>	-0.006	0.013		0.007
11 b <sub>1</sub>	-0.006	0.015		0.008
10 b <sub>2</sub>		0.018	-0.002	0.020
10 b <sub>1</sub>		0.019	-0.002	0.022
19 a <sub>1</sub>		0.019	-0.004	0.023
18 a <sub>1</sub>	-0.004	0.013	-0.002	0.012
9 b <sub>2</sub>	-0.001	0.004	-0.005	0.005
9 b <sub>1</sub>		0.003	-0.006	0.009
17 a <sub>1</sub>		0.005	-0.005	0.009
16 a <sub>1</sub>	0.002	0.016		0.017
15 a <sub>1</sub>	0.014	0.005	0.012	0.008
8 b <sub>2</sub>	0.015	0.003	0.012	0.009
8 b <sub>1</sub>	0.015	0.006	0.013	0.009
14 a <sub>1</sub>	0.020	0.004	0.019	0.005

Table 8 Gross atomi orbital populations.

	[Be <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ]		[Si <sub>4</sub> C <sub>4</sub> ]		[Si <sub>5</sub> C <sub>4</sub> ] <sup>0.75+</sup>	
	Be	O	Si	C	Si	C
1 s	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
2 s	0.40	1.87	2.00	1.75	2.00	1.75
2 p	0.57	5.16	6.00	3.81	6.00	3.00
3 s	—	—	1.25	—	1.72	—
3 p	—	—	1.19	—	1.53	—

Table 9 Electron distribution in the [Si<sub>4</sub>C<sub>4</sub>] and [Si<sub>5</sub>C<sub>4</sub>]<sup>0.75+</sup> cluster.

	[Si <sub>4</sub> C <sub>4</sub> ]	[Si <sub>5</sub> C <sub>4</sub> ] <sup>0.75+</sup>
Si	11.96	13.05
C	7.05	6.32
Si - C	0.44	0.34
effective charge of Si	+ 1.56	+ 0.75

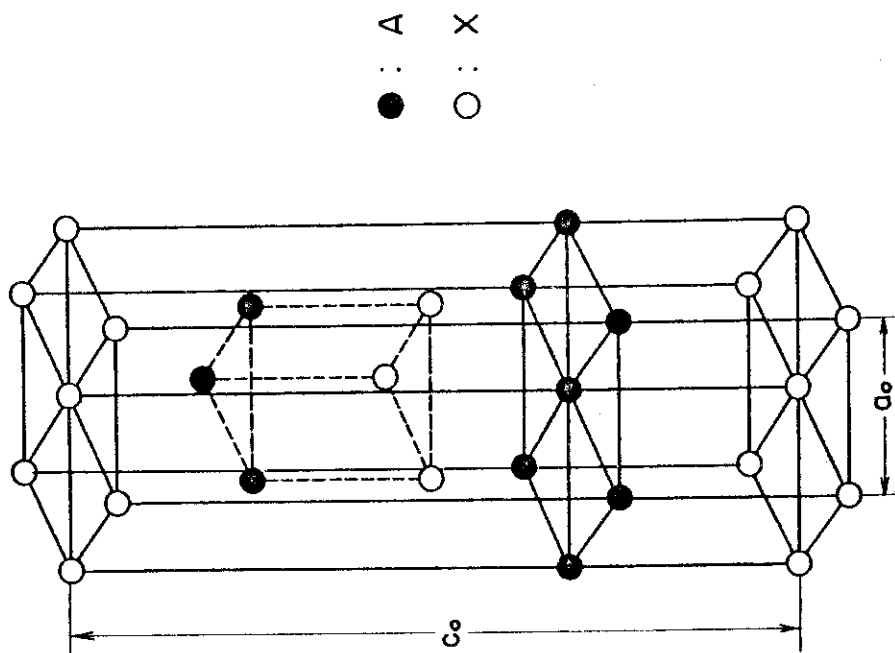


Fig. 1 Wurtzite type crystal structure of composition AX.

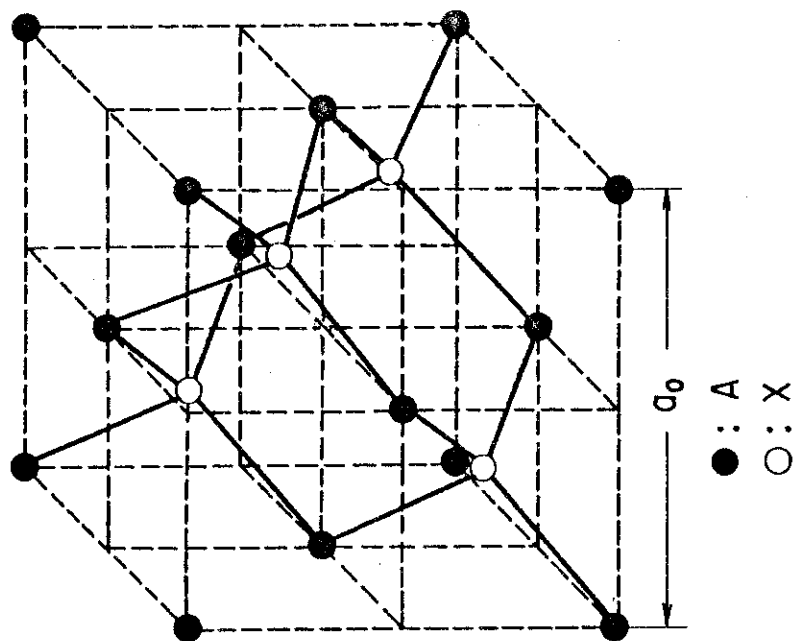


Fig. 2 Zinc-Blende type crystal structure of composition AX.

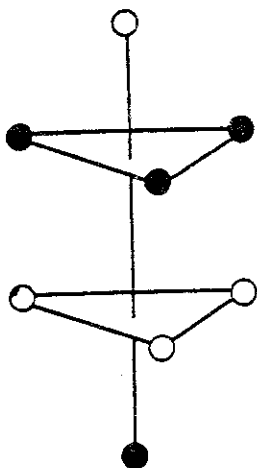


Fig. 3  $[\text{Be}_4\text{O}_4]$  and  $[\text{Si}_4\text{C}_4]$  clusters of the  $C_{3v}$  symmetry.

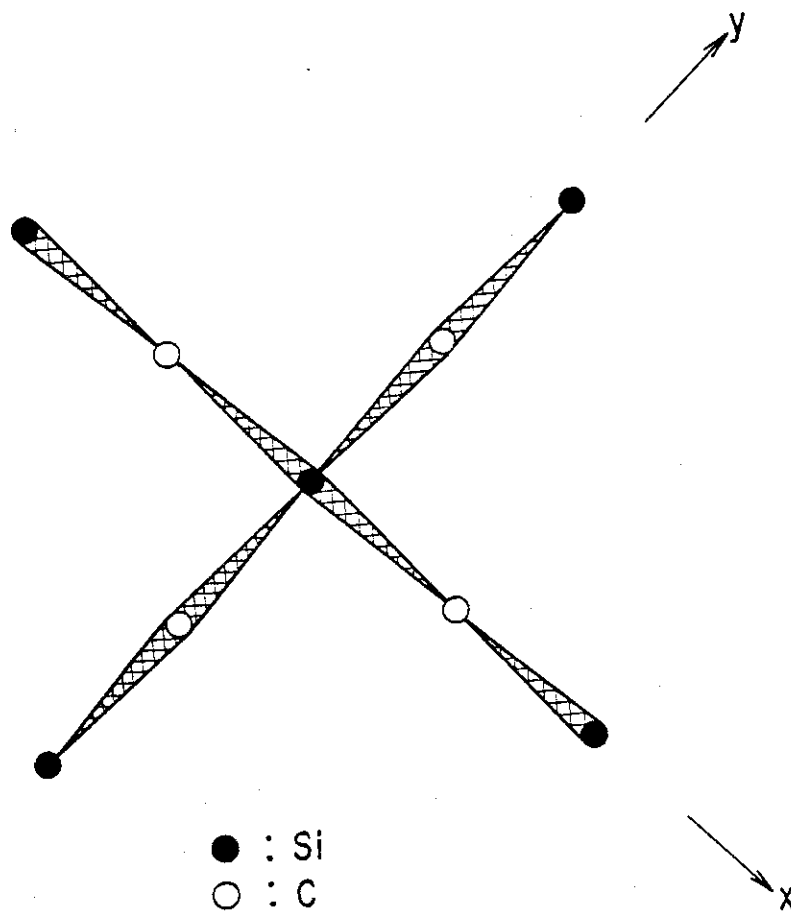


Fig. 4  $[\text{Si}_5\text{C}_4]^{n+}$  cluster of the  $C_{2v}$  symmetry.

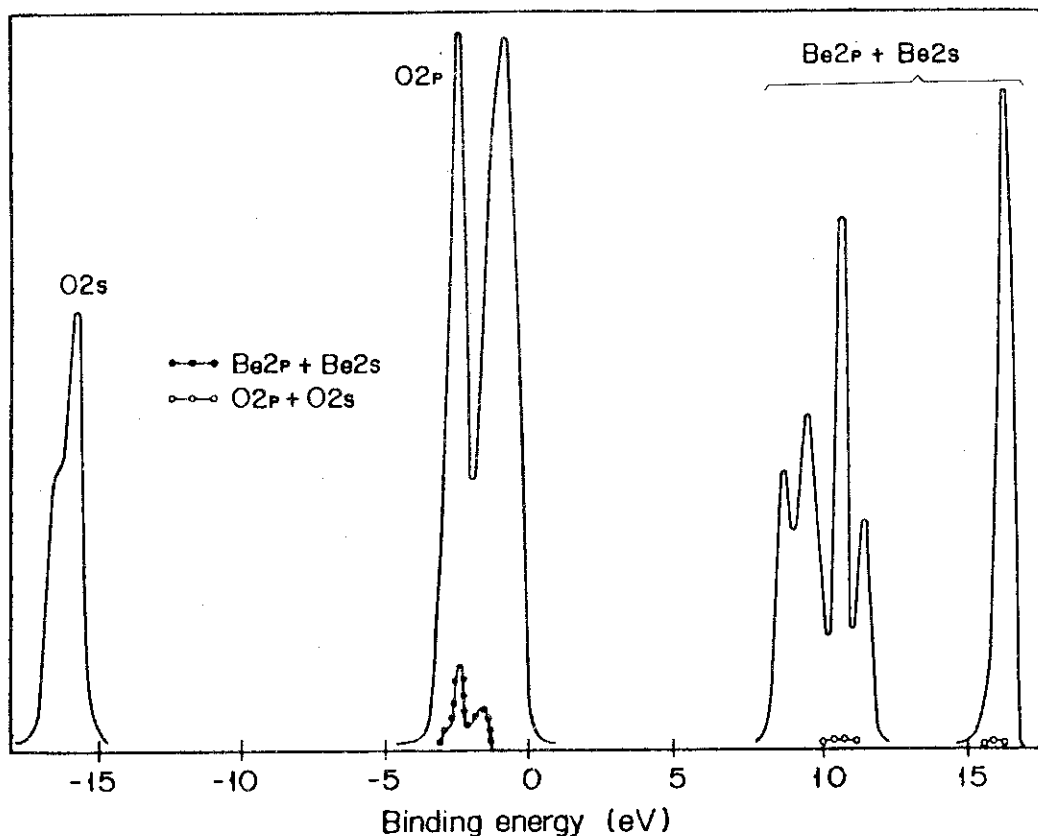


Fig. 5 Electronic density of state for the  $[Be_4O_4]$  cluster in BeO crystal.

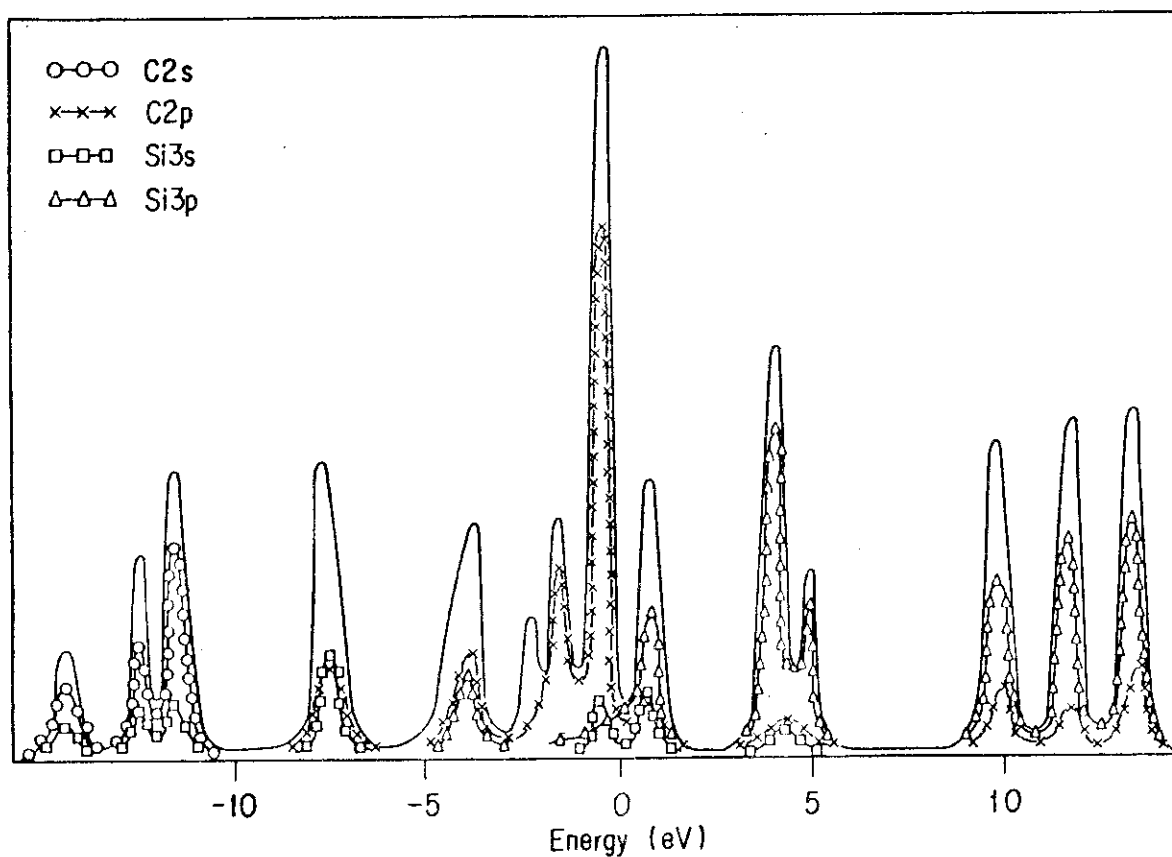


Fig. 6 Electronic density of state for the  $[Si_4C_4]$  cluster in  $\alpha$ -SiC crystal.

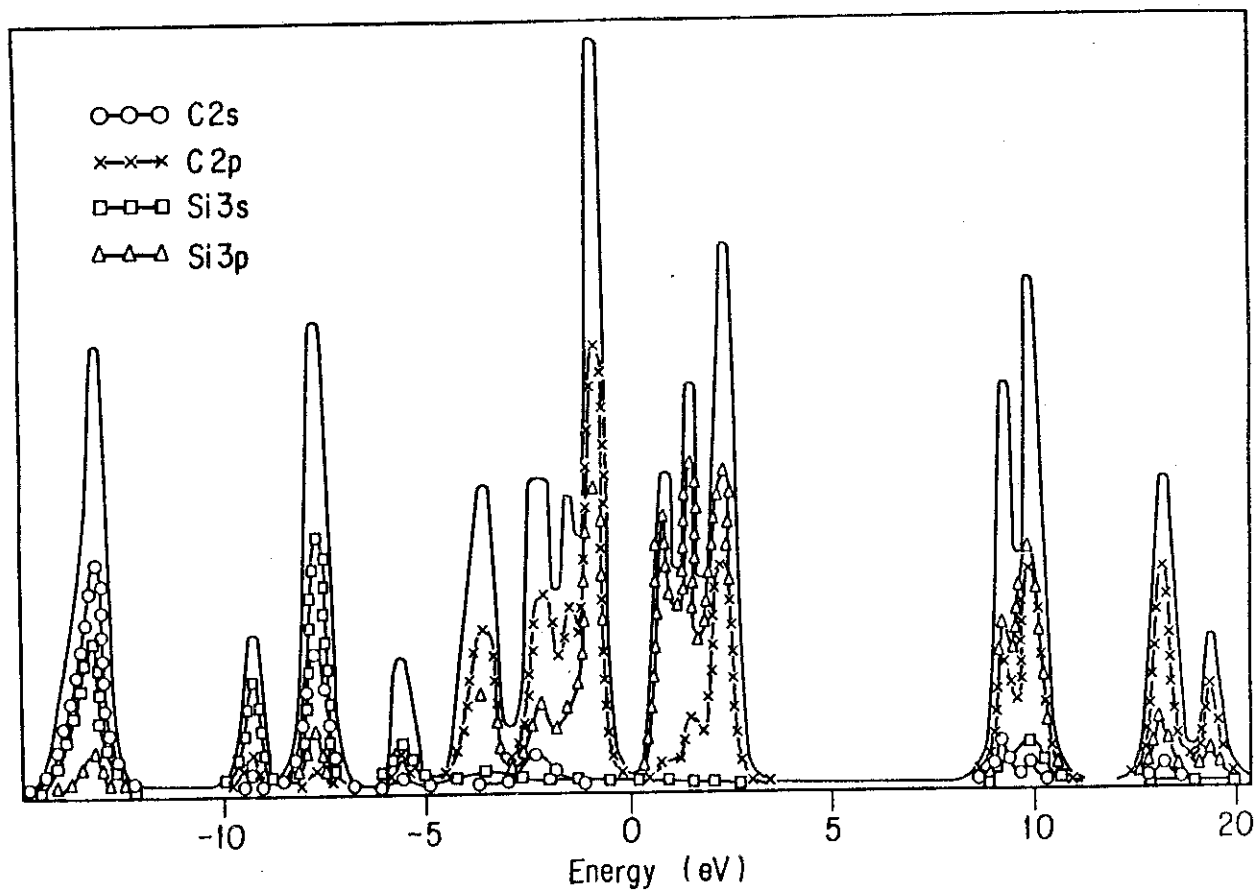


Fig.7 Electronic density of state for the  $[\text{Si}_5\text{C}_4]^{0.75+}$  cluster in  $\beta$ -SiC crystal.



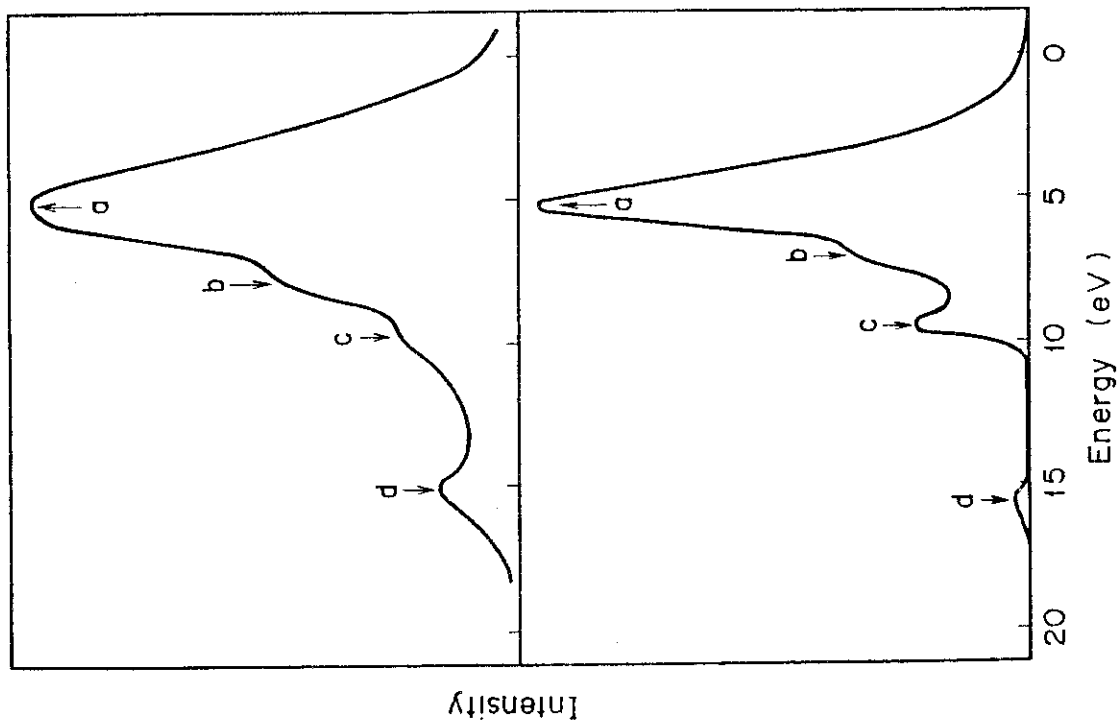


Fig. 8 Calculated (lower) and observed (upper) Si  $K\beta$  X-ray emission spectra of  $\beta$ -SiC crystal.

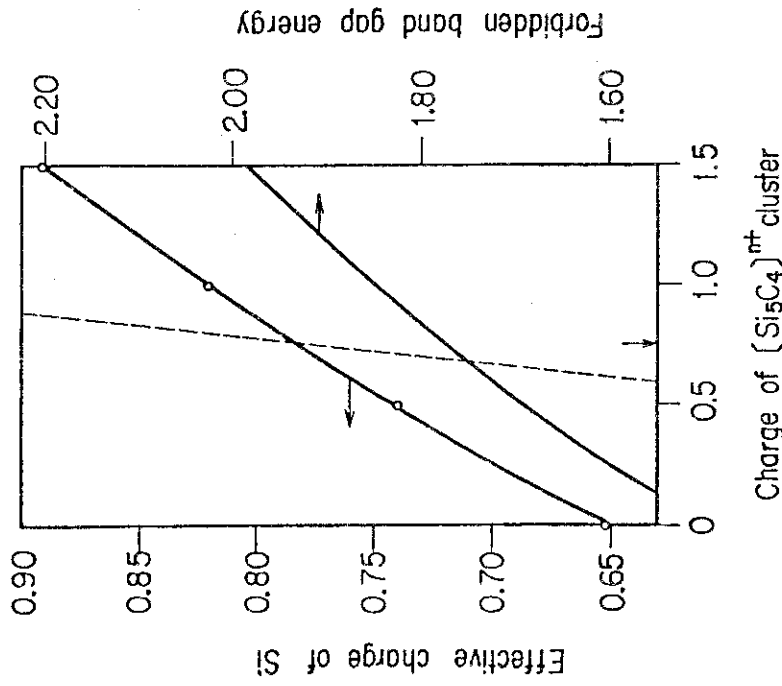


Fig. 9 Effective charge of Si atom and forbidden gap-energy of the  $[\text{Si}_5\text{C}_4]^{n+}$  cluster.

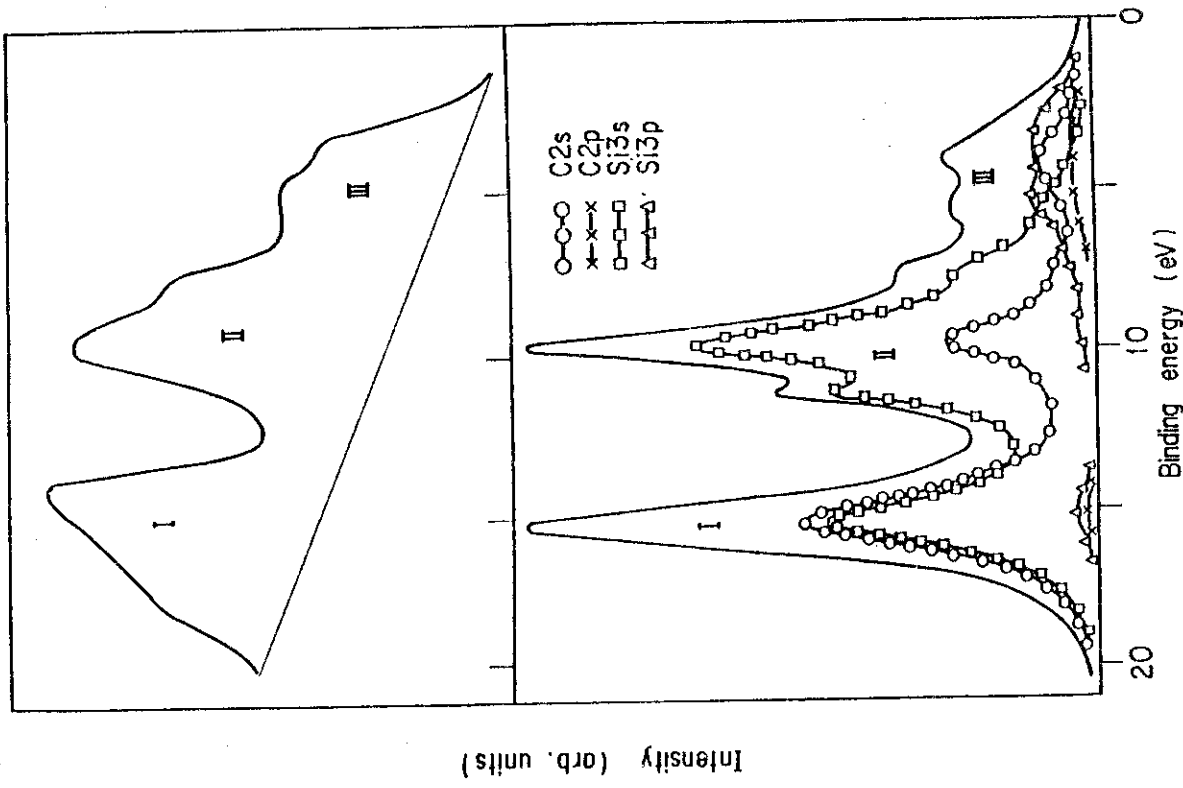


Fig. 11 Calculated (lower) and observed (upper) XPS spectra of  $\beta$ -SiC crystal.

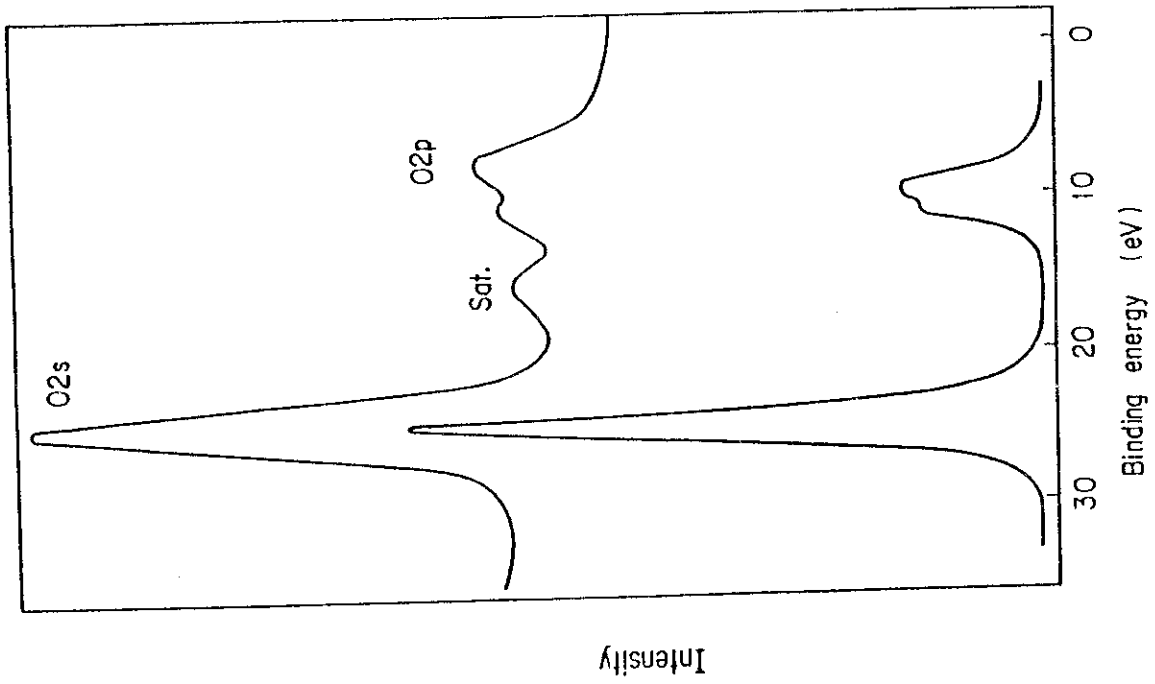


Fig. 10 Calculated (lower) and observed (upper) XPS spectra of BeO.

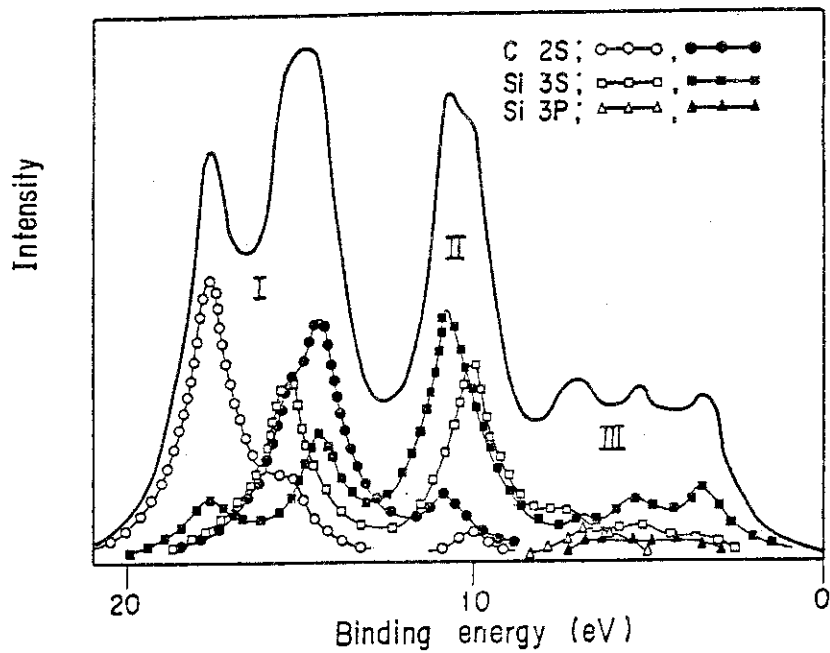


Fig. 12 Calculated XPS spectrum of  $\alpha$ -SiC.