修士論文

原子スケールシミュレーションによる 共有結合性結晶の転位生成メカニズムの解析

平成 21 年 2 月 13 日 提出

指導教員 泉 聡志 准教授

76197 中村育弘

目次

第	〔1章	序論	
	1.1	研究背景	
	1.2	研究の目的	11
	1.3	本論文の構成	
第	2章	解析手法	
	2.1	古典分子動力学法	12
	2.	1.1 シリコンのScreen-Tersoffポテンシャルの提案	12
	2.	1.2 GaNの経験的原子間ポテンシャル	
	2.	1.3 周期境界条件	20
	2.	1.4 Book-Keeping法とその高速化法	20
	2.	1.5 運動方程式	21
	2.	1.6 2.1.6 無次元化	22
	2.2	Nudged Elastic Band 法	24
	2	2 . 1 Nudged Elastic Band 法	24
	2	2.2 Climbing Image Nudged Elastic Band 法	25
	2	2.3 Free End Nudged Elastic Band 法	25
	2.3	解析モデル	
	2	3.1 シリコンのき裂モデル	26
	2	3.2 シリコンの転位生成モデル	27
	2	3.3 GaNのBasal 60。転位生成モデル	
	2	3.4 GaNのPrism 刃状転位生成モデル	29
	2.4	転位の可視化について	
	2.4	4.1 スリップベクトル	
	2.4	4.2 相対変位分布	31
第	3章	解析結果	
	3.1	分子動力学法によるシリコンのき裂モデルの解析結果	32
	3.2	分子動力学法によるシリコンの転位生成	
	3.3	分子動力学法によるGANのBASAL 60。転位生成	40
	3.4	分子動力学法によるGANのPRISM 刃状転位生成	43
	3.5	NEB法によるGAN のBASAL 60。転位生成の反応経路	46
	3.6	NEB法によるGAN のPRISM 刃状転位生成の反応経路	57

第4章	考察	65
4.1	GAN 転位生成における活性化パラメータの算出	65
4.2	不安定積層欠陥エネルギーの算出	
4.3	理想強度の算出	72
4.4	アサーマルひずみ,活性化パラメータと物性値との関係性	74
第5章	結言	75
参考文献		
謝辞		

図目次

FIG.	2 - 1	POTENTIAL ENERGIES OF TERSOFF AND SCREEN-TERSOFF POTENIALS	.14
FIG.	2 -2	FORCES OF TERSOFF AND SCREEN-TERSOFF POTENTIALS	.14
FIG.	2 - 3	GEOMETRIC DEFINITION OF SCREENING FUNCTION	.15
FIG.	2 - 4	PLANER DEFECTS (A)IDB (B)IDB* (C)SMB	.18
FIG.	2 - 5	PERIODIC BOUNDARY CONDITION	.20
FIG.	2-6	BOOK-KEEPING TECHNIQUES	.21
FIG.	2 -7	CRACK MODELS (A)(110)[001] (B)(110)[1-10]	.26
FIG.	2-8	DISLOCATION NUCLEATION MODEL OF SILICON	.27
FIG.	2 -9	PART OF SCREEN-TERSOFF POTENTIAL (RED)	.28
FIG.	2 -10	DISLOCATION NUCLEATION MODEL OF GAN BASAL 60°DISLOCATION	.28
FIG.	2 - 11	DISLOCATION NUCLEATION MODEL OF GAN PRISM EDGE DISLOCATION	.29
FIG.	2 -12	SLIP VECTOR ALGORISM	.30
FIG.	2 - 13	COORDINATES OF RELATIVE DISPLACEMENT	.31
FIG.	3 - 1 I	RESULTS OF (110)[001] CRACK MODEL OF TERSOFF POTENTIAL	.32
FIG.	3 - 2 I	RESULTS OF (110)[1-10] CRACK MODEL OF TERSOFF POTENTIAL	.33
FIG.	3 - 3 I	RESULTS OF (110)[001] CRACK MODEL OF SCREEN-TERSOFF POTENTIAL	.34
FIG.	3 - 4 I	RESULTS OF (110)[001] CRACK MODEL OF SCREEN-TERSOFF POTENTIAL	.35
FIG.	3-5	SNAP SHOTS OF SILICON DISLOCATION NUCLEATION	.36
FIG.	3-6	SNAP SHOTS OF SILICON DISLOCATION NUCLEATION USING SCREEN-TERSO	FF
]	POTEN	TIAL (SLIP VECTOR)	.37
FIG.	3-7	SNAP SHOTS OF SILICON DISLOCATION NUCLEATION	.38
FIG.	3-8	CORE STRUCTURE OF SILICON DISLOCATION USING TERSOFF AND	
r L	SCREE	N-TERSOFF POTENTIAL	.39
FIG.	3 -9 8	SNAP SHOTS OF GAN BASAL 60°DISLOCATION NUCLEATION (SLIP VECTOR)	.41
FIG.	3 -10	SNAP SHOTS OF GAN BASAL 60° dislocation nucleation	.41
FIG.	3 - 11	CORE STRUCTURE OF GAN BASAL 60°DISLOCATION	.42
FIG.	3 -12	SNAP SHOTS OF GAN PRISM EDGE DISLOCATION NUCLEATION (SLIP VECTOR) \ensuremath{S}	43
FIG.	3 - 13	SNAP SHOTS OF GAN PRISM EDGE DISLOCATION NUCLEATION	.44
FIG.	3- 14	CORE STRUCTURE OF GAN PRISM EDGE DISLOCATION	.45
FIG.	3 -15	Reaction energy of GaN basal 60°dislocation (Γ =6.5%)	.46
FIG.	3 -16	STRUCTURAL CHANGED ALONG MEP OF GAN BASAL 60°DISLOCATION	
1	NUCLE	ATION	.48
FIG.	3 - 17	SADDLE-POINT STRUCTURE OF GAN BASAL 60°DISLOCATION	.48

FIG.	3-18	REACTION ENERGY AND SADDLE-POINT STRUCTURE OF $\Gamma = 7.0 \%$
FIG.	3 -19	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 7.5 %50
FIG.	3-20	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 8.0 %50
FIG.	3 -21	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 8.5 %51
FIG.	3 -22	Reaction energy and saddle-point structure of $\Gamma=8.96$ %51
FIG.	3 -23	Reaction energy and saddle-point structure of $\Gamma=9.5~\%$ 52
FIG.	3 -24	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 10.0 %52
FIG.	3-25	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 10.5 %53
FIG.	3-26	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 11.0 %53
FIG.	3-27	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 11.5 %54
FIG.	3-28	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 12.0 %54
FIG.	3-29	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 12.64 %55
FIG.	3 - 30	DEPENDENCE OF ACTIVATION VOLUME ON SHEAR STRAIN
FIG.	3 - 31	DEPENDENCE OF MAXIMUM RELATIVE DISPLACEMENT
FIG.	3 -32	Reaction energy of GaN prism edge dislocation ($\Gamma=8.1\%)$ 57
FIG.	3 - 33	STRUCTURAL CHANGED ALONG MEP OF GAN PRISM EDGE DISLOCATION
]	NUCLE	ATION
FIG.	3 - 34	SADDLE-POINT STRUCTURE OF GAN BASAL 60°DISLOCATION
FIG.	3 -35	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 8.78 %60
FIG.	3 - 36	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 9.45 %60
FIG.	3 -37	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 10.1 %61
FIG.	3 -38	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 10.8 %61
FIG.	3 -39	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 11.5 %62
FIG.	3-40	Reaction energy and saddle-point structure of Γ = 12.2 %62
FIG.	3 - 41	DEPENDENCE OF ACTIVATION VOLUME ON SHEAR STRAIN
FIG.	3-42	COMPARISON OF ACTIVATION ENERGIES OF BASAL 60°63
FIG.	3 - 43	Dependence of maximum relative displacement in shear strain $\dots 64$
FIG.	3 - 44	Comparison of maximum relative displacements of basal 60° 64
FIG.	4 - 1	SCHEMATIC ILLUSTRATION OF THE ENERGY LANDSCAPE AT DIFFERENT LOADS
FIG.	4 -2	DEPENDENCE OF ACTIVATION ENERGY ON SHEAR STRAIN OF BASAL
(60°DISI	LOCATION
FIG.	4 - 3	DEPENDENCE OF ACTIVATION ENERGY ON SHEAR STRAIN OF PRISM EDGE
]	DISLOC	ATION
FIG.	4 - 4	COMPARISON OF ACTIVATION ENERGIES OF COPPER, SILICON,

FIG.	4 -5	GENERALIZED STACKING FAULT ENERGY OF GAN (0001) PLANE69
FIG.	4-6	GENERALIZED STACKING FAULT ENERGY OF GAN (1-100) PLANE69
FIG.	4 -7	Generalized stacking fault energy of Silicon shuffle-set plane $\dots 70$
FIG.	4-8	STRESS-STRAIN LINE OF GAN (0001)[11-20] SLIP SYSTEM72
FIG.	4 -9	STRESS-STRAIN LINE OF GAN (1-100)[11-20] SLIP SYSTEM

表目次

TABLE	2 .1 T	ERSOFF POTENTIAL PARAMETER ^[29] 1	13
TABLE	2 .2	MEAM SCREENING PARAMETER ^[37] 1	16
TABLE	2 .3	SCREEN-TERSOFF POTENTIAL PARAMETER1	L7
TABLE	2 .4	GAN SW POTENTIAL PARAMETER ^[33] 1	19
TABLE	2.5	CALCULATED STRUCTURE PROPERTIES OF GAN	20
TABLE	2.6	NO DIMENSIONAL PARAMETERS	23
TABLE	4.1	ACTIVATION PARAMETER OF BASAL DISLOCATION	36
TABLE	4.2	ACTIVATION PARAMETER OF PRISM DISLOCATION	37
TABLE	4.30	COMPARISON OF ACTIVATION PARAMETERS OF COPPER, SILICON, GAN BASAL	
AN	d Gan	J PRISM	38
TABLE	4 .4	UNSTABLE STACKING FAULT ENERGIES OF GAN AND SILICON	70
TABLE	4.5	UNSTABLE STACKING FAULT ENERGIES OF SW AND SCREEN-TERSOFF	
PO	TENTL	ALS	71
TABLE	4.6	IDEAL STRENGTH, TORSION SHEAR MODULUS AND IDEAL SHEAR STRAIN OF	
GA	N BAS	SAL AND PRISM	73
TABLE	4.7 I	DEAL STRENGTH, TORSION SHEAR MODULUS AND IDEAL SHEAR STRAIN OF	
GA	N BAS	SAL , PRISM, SILICON, CU AND MO7	73
TABLE	4.8 F	PHYSICAL PROPERTIES OF GAN BASAL, PRISM, SILICON, CU AND MO7	74
TABLE	4.9A	CTIVATION PARAMETERS OF GAN BASAL, PRISM, SILICON, CU AND MO7	74

第1章 序論

1.1 研究背景

ノートパソコンやモバイル端末に代表されるような情報通信機器分野における高性能 化・小型・軽量・低消費電力化に対する社会的なニーズが高まる今日,その構成部品であ る各種半導体デバイスにおいても高速・高集積・高機能化が求められている.

半導体製造過程においてはシリコン基板上に多様な形状の多数の薄膜が形成されると 共に, 膜幅の微小化や三次元構造化などによって高集積化を達成してきた...このような素 子構造の高密度化に伴い半導体素子内部の応力は増大する傾向にあり, 応力起因による膜 の剥離や転位と呼ばれる結晶欠陥の発生などの様々な不良がデバイスの電気特性の劣化, 歩留まり低下の要因となり半導体製造分野における問題となっている.転位とは原子配列 の局所的な乱れが線状に連なっている結晶欠陥のことで結晶学的には線欠陥に分類され, 塑性変形の原因として一般に広く知られている.半導体素子として広く用いられる単結晶 シリコンウエハ中においては,結晶欠陥である転位は電流のリーク源となり,素子の電気 特性を低下させ不良素子の原因となることが知られている^[1-2].そこで素子内に発生する 転位の抑制が大きな課題となっており,約30年において実験的アプローチ^[3-4]や理論的ア プローチ^[5-7]から様々な研究がなされてきた.

近年ではSchwarzらが自作コード^[8]によって実際のデバイス内にある転位を解析し,転位 の構造を再現することに成功している^[9-10].しかし,転位の生成については原子レベルで の挙動であるため転位理論では取り扱うことができず Schwarzらは転位生成を擬似的に再 現するために,半径1-5 nmの転位ループを初期構造とする必要があった.またSchwarzらは 様々な応力場での臨界点のループの大きさを探そうと試み,この問題を取り扱うには原子 レベルのモデリングをする必要があると結論付けている^[11].

シリコンの転位の運動性は,原子的な観点から多くの研究がなされてきたが^[12-13],転位 の生成メカニズムについてはあまり行われていない.Godetらは経験的原子間ポテンシャル ^[14]や第一原理計算^[15]によって,シリコンの表面ステップから転位が生成するシミュレーシ ョンを示した.Godetらはshuffle-set転位ループを観察し,臨界状態を得た.しかし,薄い2 次元的なモデルを採用したため,表面からは直線的な転位が生成した.その結果Godetらは 転位の初期状態の活性化障壁や鞍点構造について述べていない.

一般的に転位生成は熱変動によって系が活性化エネルギーを超えることによって起こる.それゆえ,転位生成は有限温度において考えることが必要不可欠である.近年ではZhuら^[16-17]が銅の単結晶において応力のかかったき裂先端から3次元的な転位ループが生成す

る時の鞍点構造や活性化エネルギーを原子的シミュレーションによって求めた .Zhuらは3 次元的なモデルを利用することによって転位ループの生成を取り扱うことができ,Nudged Elastic-Band (NEB) 法を利用することで活性化エネルギーや臨界点におけるループの構造を観察することに成功した.

泉らはZhuらの手法を共有結合結晶であるシリコンに適用した^[28].半導体デバイスの一般的な転位生成原因であるsharp corner モデル^[1-11]を利用することで,Zhuらがき裂進展という脆性破壊に焦点を当てたのに対し^[18],転位生成という延性破壊に焦点を当てている. 泉らはまず熱振動の影響を低減するため低温(1K)に設定して分子動力学法を用いて,アサーマルでの限界点の原子構造として2つの60°転位と1つのらせん転位からなる半六角形のshuffle-set転位ループを得た.またNEB法を用いて活性化エネルギーと鞍点の原子構造を得た.

泉らの研究では経験的ポテンシャルとして,結合角を保つことでダイヤモンド結晶を再 現できるように作られたStillinger-Weber (SW)ポテンシャル^[19]を利用している.しかし, シリコンの経験的ポテンシャルとしては,様々な配位数に対応するように作られたより化 学的なポテンシャルであるボンドオーダーポテンシャルを利用した方がより正確な解析が 出来ると言われており ボンドオーダーポテンシャルによる解析が行われた方が好ましい. しかし,シリコンのボンドオーダーポテンシャルとしてTersoffポテンシャル^[29]がよく使わ れているが,結合破断の再現ができないという問題を持つ.その理由としてTersoffポテン シャルは第1近接原子のみの関数であるため,第1近接と第2近接の間にカットオフ距離 があり,カットオフ関数によって急激にエネルギーを0に漸近しているため,原子間距離 がカットオフ距離付近まで伸びたときに人工的な非常に大きい力が働き,結合が自然に切 れないと考えられている.

また,共有結合性の結晶として,単体のシリコンだけでなく様々な化合物半導体が実際 に用いられており,転位についての研究が多く行われている^[30-36].化合物半導体での転位 生成は,シリコンと同じくあまり行われておらず,転位生成のメカニズムや単結晶のシリ コンとの違いについて研究する必要性がある.化合物半導体として,近年ガリウム-ナイト ライド(GaN)が青色発光ダイオードの材利用として注目を浴びている^[30-36].バンドギャッ プが室温において約 3.4eVで波長が約 365nmに相当し紫外領域の光源となり,微量のイン ジウム(In)を加えてInGaN結晶にすることで紫色,青色の光源として用いることができる. 又他の半導体と比較して,

- 1. 熱伝導率が大きく放熱性に優れている
- 2. 高温での動作が可能
- 3. 電子の飽和速度が大きい
- 4. 絶縁破壊電圧が高い

などの理由から電子デバイスとしての応用が期待されている.GaNの製造法としてサファ

イヤ(Al₂O₃)に結晶成長する手法が使われているが,GaNとサファイヤの格子定数の違いが 大きく,それにより非常に多くの転位がGaN内に存在してしまう^[30].現在様々な転位低減 の手法が提案されており実用化されているが,転位生成メカニズムはまだ十分には分かっ ていない.

シリコンがダイヤモンド構造をとるのに対して,GaNは同じ共有結合性結晶だがウルツ 鉱構造をとり,転位もシリコンとは異なる^[30].GaNの転位はすべり面の違いによってBasal 転位とPrism転位と区別される.Basal転位は(0001)面に存在し,60°転位とらせん転位があ る.Prism転位は(1-100)面に存在し,刃状転位,らせん転位,混合転位がある.Basal転位 とPrism転位とではパイエルス谷間やすべり面間の距離が異なり,又2種の原子の並びも異 なることから,転位の運動性や生成のメカニズムを解析するには両方を取り扱い比較する 必要があると考えられる.

近年Aichoune^[31]らがSWポテンシャル改良したGaNの経験的ポテンシャルを提案し,表面欠陥のエネルギーの再現性を示している.Bere^[33]らはAichouneらの提案したポテンシャルを更に改良し,転位コアの再現性を示した.

1.2 研究の目的

本研究では泉らの研究の手法をもとに,共有結合性結晶における転位生成のメカニズム について解析を行う.共有結合性結晶として本研究では2種の結晶を取り扱う.

1つ目は単結晶であるシリコンである SW ポテンシャルを用いた泉らの研究とは異なり, より正確な解析が可能と考えられている Tersoff ポテンシャルを用いる.しかし,オリジナ ルの Tersoff ポテンシャルでは転位生成の再現は行えないので,カットオフ距離付近におけ る人工的な力が発生しないように改良した Tersoff ポテンシャルを提案し,泉らと同様の Sharp Corner モデルを用いて転位生成を解析する.

2 つ目は化合物半導体である GaN である. GaN の代表的な転位として, Basal 60°転位 と, Prism 刃状転位の生成メカニズムの解析を行う.

1.3 本論文の構成

本論分の構成を以下に示す.

第1章では序論として研究の背景と目的について述べる.

第2章では解析手法として,古典的分子動力学法,NEB法について述べた後,シリコンの転位生成の解析モデルについて述べる.

第3章では解析結果として,き裂モデルにおける新しい Tersoff ポテンシャルの結合破断の 再現の検証を述べ,分子動力学法によるシリコンの転位生成の解析結果,分子動力学法に よる GaN の2種類の転位の生成の解析結果,最後に NEB 法による GaN の転位生成の反応 経路解析の結果を述べる.

第4章では考察として,アサーマルの臨界点の分解せん断ひずみの比較と不安定積層欠陥 エネルギーとの関係性について述べ,GaNの転位生成における活性化パラメータの算出す る.

11

第2章 解析手法

2.1 古典分子動力学法

2.1.1 シリコンの Screen-Tersoff ポテンシャルの提案

2.1.1.1 オリジナルの Tersoff ポテンシャル

Tersoff ポテンシャル^[29]はポテンシャルの複雑な表現を避け,物理化学的直感によって, 配位数に依存するようにポテンシャルを2体の形式で記述し,3体効果を暗に含ませた. r_{ab} , r_{ac} , cos_{abc}は距離と角度である.

$$\Phi = \sum_{a} \Phi_{a} = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} V_{ab}$$
(2-1)

$$V_{ab} = f_c(r_{ab})[a_{ab}f_R(r_{ab}) + b_{ab}f_A(r_{ab})]$$
(2-2)

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \tag{2-3}$$

$$f_A = -B\exp(-\lambda_2 r) \tag{2-4}$$

$$f_{c}(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{\pi}{2}(r - R)/D\right] & R - D < r < R + D \\ 0 & r & > R + D \end{cases}$$
(2-5)

 f_R は反発力, f_A はは引力を表現し, b_{ab} に暗に 3 体項を含ませることによって配位数依存性 を取り入れている $(a_{ab} 1)$. b_{ab} は

- ボンドあたりのエネルギーは配位数の単調な減少関数であること
- 3~12の配位数ではエネルギーが一定であること

の条件を満たさなければならず,有効配位数_{ab}を導入している.さらに_{ab}に近傍との相対距離・結合角の情報を含ませ,3体力による結合力の変化を取り入れている.

$$b_{ab} = \left(1 + \beta^n \zeta_{ab}^n\right)^{-1/2n} \tag{2-6}$$

$$\mathcal{G}_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} f_c(r_{ac}) g(\theta_{abc}) \exp\left[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3\right]$$
(2-7)

$$g(\theta) = 1 + c^2/d^2 - c^2/\left[d^2 + (h - \cos\theta)^2\right]$$
(2-8)

$$a_{ab} = \left(1 + a^n \eta_{ab}^n\right)^{-1/2n} \cong 1$$
(2-9)

$$\eta_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} f_c(r_{ac}) \exp[\lambda_3^3(r_{ab} - r_{ac})^3]$$
(2-10)

各バラメータの値は,表面の再配列に着目してフィッティングされたもの,(T2 model) と,弾性的性質を合わせるようにフィッティングさせたもの(T3 model)が提案されている. Tersoff は両方を表現するフィッティングは不可能であったと報告している.また,R,D, 3 については最適化は行われていない.本論文ではT3 モデルを元に結合破断を再現する原 子間ポテンシャル関数を提案する.T3 モデルのパラメータ値を表 2.3 に示す.

			Si (model2)	Si (model3)
A [eV]		eV]	3.2647×10^3	1.8308×10^{3}
В	[€	eV]	9.5373×10^{1}	4.7118×10^{2}
	¹ [⁻¹]	3.2394	2.4799
	² [⁻¹]	1.3258	1.7322
			0.0	0.0
			3.3675 × 10 ⁻¹	1.0999 × 10 ⁻⁶
n			2.2956 × 10 ¹	7.8737 × 10 ⁻¹
с			4.8381	1.0039×10^{5}
d			2.0417	1.6218 × 10 ¹
h			0.0000	-5.9826 × 10 ⁻¹
	³ [⁻¹]	1.3258	1.7322
R]]	3.0	2.85
D	[]	0.2	0.15

 Table
 2.1
 Tersoff potential parameter^[29]

2.1.1.2 Screen-Tersoff ポテンシャル

オリジナルのTersoffポテンシャルの問題点

オリジナルの Tersoff ポテンシャルは前述の通りカットオフ距離付近でカットオフ関数 を用いることで急激にエネルギー0 に漸近するため,人工的な強い力が働く.Fig2.1 は 2 原子における原子間距離とポテンシャルエネルギーの関係を,Fig.2.2 では原子間距離と 2 原子に働く力の関係をグラフで示しており,人工的な力が働いていることが分かる.



Fig. 2-1 Potential energies of Tersoff and Screen-Tersoff potenials



Fig. 2-2 Forces of Tersoff and Screen-Tersoff potentials

しかし,Tersoff ポテンシャルは有効配位数を関数の中で利用しており,完全結晶の場合, 第1近接原子のみ有効でなくてはならない.よってただカットオフ距離を長くする,カッ トオフ関数の漸近させる幅Dを長くするといった手法では,Tersoff ポテンシャルのボンド オーダーの意味が失われ有効性がなくなる.以下

- 結合破断の場合に力の及ぶ範囲が広く,人工的な力がかからないようにする.
- 完全結晶の場合,第一近接のみ有効とする.

の一見矛盾した 2 つの条件を満たすように Tersoff ポテンシャルを改良しなければならない.

スクリーニングを用いたTersoffポテンシャルの提案

本研究では,カットオフ関数を使うかわりに,MEAMで使われているスクリーニング関数^[37]を用いることにした.スクリーニング関数とは,原子aと原子bのa-b結合について,他の全ての原子cがa-b結合を遮蔽しているかを幾何学的に求め,スクリーニング関数S_{ab}として 0~1の値を示す.S_{ab} = 0 では遮蔽され,S_{ab} = 1 では遮蔽されておらずa-b結合は有効である.以下にスクリーング関数を用いたTersoff ポテンシャルの式を示す.

$$V_{ab} = S_{ab} \left[a_{ab} f_R(r_{ab}) + b_{ab} f_A(r_{ab}) \right]$$
(2-11)

$$b_{ab} = \left(1 + \beta^n \varsigma^n_{ab}\right)^{-1/2n} \tag{2-12}$$

$$\mathcal{G}_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} S_{ab} g(\theta_{abc}) \exp\left[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3\right]$$
(2-13)

<u>スクリーニング関数について</u>

スクリーニング関数は他の近接原子cについてスクリーニング項sacbの積から求める.

$$S_{ab} = \prod_{c \neq a,b} S_{acb} \tag{2-14}$$

S_{acb}は以下の幾何学的構築を利用する.原子a,b,cを通る楕円をx-y平面に描き,楕円のx軸を 原子a,bで決定する.楕円の式は以下のようになる.



Fig. 2-3 Geometric definition of screening function

$$x^{2} + (1/C)y^{2} = \left(\frac{1}{2}R_{ij}\right)^{2}$$
(2-15)

ここでパラメータ C は以下のように決める.

$$C = \frac{2(X_{ik} + X_{kj}) - (X_{ik} + X_{kj})^2 - 1}{1 - (X_{ik} + X_{kj})^2}$$
(2-16)

ここで, $X_{ik} = (R_{ik}/R_{ij})^2$, $X_{kj} = (R_{kj}/R_{ij})^2$ である.スクリーニング項 S_{ijk} はこのCの関数によって定義される.

$$S_{acb} = f_c [(C - C_{\min}) / (C_{\max} - C_{\min})]$$
(2-17)

ここでC_{min}, C_{max}はスクリーニングの幅を決めているCの境界値である.スムーズカット オフ関数は

$$f_{c}(x) = \begin{cases} 1, & x \ge 1\\ \left[1 - (1 - x)^{4}\right]^{2}, & 0 < x < 1\\ 0, & x \le 0 \end{cases}$$
(2-18)

である.

MEAM で用いられているスクリーニング関数の鉄のパラメータを表に示す.

Table	2.2	MEAM	screening	parameter	[37]	ļ
-------	-----	------	-----------	-----------	------	---

	2NN MEAM	1NN MEAM
C _{max}	2.80	2.80
C _{min}	0.16	2.00

<u>バラメータ値の変更</u>

オリジナルのTersoffでは有効配位数 $_{ab}$ を決定する際に, $exp[_{3}^{3}(r_{ab}-r_{ac})^{3}]の項によって$ 十分長い結合の影響を指数関数的に小さくしていた.しかし,本研究で用いる関数は力の $及ぶ範囲を広くすることが目的であるため. <math>_{3}^{3}の値と(r_{ab}-r_{ac})の累乗3の値をそれぞれ,$ 1.0, 1.0 に変更した.

また,スクリーニング関数内では, $C \acute{n} C_{max}$ の値をとる場合カットオフ関数を用いることでなだらかに 0~1 にしていた.この $C_{min} \ge C_{max}$ の幅が小さいと,同様に人工的な大きな力が働いてしまう.本研究では C_{min} の値を 1.6 に変更した.

Screen-Tersoffポテンシャルの関数とパラメータ値

最後に,以上で述べてきた Screen-Tersoff ポテンシャルの最終的な関数形と,パラメータ 値を示す.

$$\Phi = \sum_{a} \Phi_{a} = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} V_{ab}$$
(2-19)

$$V_{ab} = S_{ab} \left[a_{ab} f_R(r_{ab}) + b_{ab} f_A(r_{ab}) \right]$$
(2-20)

$$f_{R}(r) = A \exp(-\lambda_{1}r) \tag{2-21}$$

$$f_A = -B\exp(-\lambda_2 r) \tag{2-22}$$

$$b_{ab} = \left(1 + \beta^n \zeta_{ab}^n\right)^{-1/2n} \tag{2-23}$$

$$\varsigma_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} S_{ab} g(\theta_{abc}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^1]$$
(2-24)

$$g(\theta) = 1 + c^2/d^2 - c^2/\left[d^2 + (h - \cos\theta)^2\right]$$
(2-25)

$$S_{ab} = \prod_{c \neq a,b} S_{acb} \tag{2-26}$$

$$S_{acb} = f_c \left[(C - C_{\min}) / (C_{\max} - C_{\min}) \right]$$
(2-27)

$$C = \frac{2(X_{ik} + X_{kj}) - (X_{ik} + X_{kj})^2 - 1}{1 - (X_{ik} + X_{kj})^2}$$
(2-28)

$$X_{ik} = \left(\frac{r_{ac}}{r_{ab}}\right), \qquad X_{cb}\left(\frac{r_{cb}}{r_{ab}}\right)$$
(2-29)

$$f_{c}(x) = \begin{cases} 1, & x \ge 1\\ \left[1 - (1 - x)^{4}\right]^{2}, & 0 < x < 1\\ 0, & x \le 0 \end{cases}$$
(2-30)

Table	2.3	Screen-Tersoff	potential	parameter
-------	-----	----------------	-----------	-----------

A [eV]	1.8308 × 10 ³
B [eV]	4.7118 × 10 ²
¹ [⁻¹]	2.4799
² [⁻¹]	1.7322
	0.0
	1.0999 × 10 ⁻⁶
n	7.8737 × 10 ⁻¹
с	1.0039 × 10 ⁵
d	1.6218 × 10 ¹
h	-5.9826 × 10 ⁻¹
³ [⁻¹]	1.0
C _{max}	2.85
C _{min}	1.60

2.1.2 GaN の経験的原子間ポテンシャル

化合物半導体に対して経験的原子間ポテンシャル関数を用いて分子動力学法シミュレーション行う場合,wrong結合をどう扱うという問題が発生する.Wrong結合は化合物半導体では結晶欠陥のコアで形成させると考えられている.Aichoune^[31]らはStillinger-Weberのパラメータ値の決定手法を新たに提案することで,dangling結合,wrong結合,excess結合が存在する様々な原子構造の計算が行えるようにした.このパラメータ決定手法を用いてChenら^[32],Bereら^[33],Kioseoglouら^[34],Lymperakisら^[35],Belabbasら^[36]が,GaNの様々な転位の原子構造の解析に成功している.

Aichouneらの提案したSWポテンシャルのパラメータ決定手法は,Ga-N結合だけでなく wrong結合であるGa-Ga結合,N-N結合も考慮している.フィッティングした物性値は,格 子定数,実験で得られた弾性定数,そしてNorthrup^[39]らによって第一原理計算で得られた 反転分域境界(IDB:Holtモデルによって示されている^[38])のエネルギー値 Eである.この パラメータ値をもとに,AichouneらはIDB構造(wrong結合が存在する),IDB*構造(IDB構造 の片側が[0001]方向にc/2 移動した構造.4 リング構造が存在する),SMB構造(積層ミスマ ッチ境界,dangling結合が存在する)の3構造のエネルギーを求め,第一原理計算との比較 を行った.



Fig. 2-4 Planer defects (a)IDB (b)IDB* (c)SMB

しかし, Aichoune らのパラメータ値による解析では, IDB は不安であり, 緩和することで IDB*に変化してしまう. Bere らは Aichoune のパラメータ値を改良することで, IDB と IDB*共に安定にすることに成功した.Bere らは改良したパラメータ値を用いて GaN の様々 な転位のコア構造を再現することに成功した.

本研究では Bere らの提案したパラメータ値を利用することにした.以下に SW ポテンシャル関数の式と,パラメータ値を示す.

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} V_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})$$
(2-31)

$$r_{ij} = \frac{d_{ij}}{\sigma} \tag{2-32}$$

$$V_{2}(r_{ij}) = \varepsilon A \left(Br_{ij}^{-4} - 1 \right) \exp\left[(r_{ij} - a)^{-1} \right]$$
(2-33)

$$V_{3}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = \varepsilon \lambda \exp\left[\gamma (r_{ij} - a)^{-1} + \gamma (r_{ik} - a)^{-1} \left[\cos \theta + \frac{1}{3}\right]^{2} \quad (2-34)$$

Table 2.4 GaN SW potential parameter [33]

	Ga-N	Ga-Ga	N-N
[eV/bond]	2.17	1.2	1.2
[]	1.695	2.1	1.3
	32.5	32.5	32.5
a [r _c /]	1.8	1.6	1.8
A	7.917	7.9517	7.917
В	0.720	0.720	0.720

又, Bere らのパラメータ値を用いて求めた, IDB 構造, IDB*構造, SMB 構造のエネル ギー E [mJ/m2]と.弾性定数を以下に示す.

	Experiment	ab initio	mSW potential
a []	3.19		3.1904
b[]	5.2		5.20987
Ecoh			-4.34093072
C11 [GPa]	391		354.2446943
C12 [GPa]	144		136.2668012
C13 [GPa]	108		123.1251912
C33 [GPa]	399		367.3289296
C44 [GPa]	103		108.7269521
C66 [GPa]	124		108.9889465
B [GPa]	210		204.5391863
IDB [mJ/m2]		2663	2719
IDB*[mJ/m2]		400	1006
SMB[mJ/m2]		1688	5205

Table 2.5 Calculated structure properties of GaN

2.1.3 周期境界条件

年々計算能力は向上しているものの,アボガドロ数個もの原子を扱うことはできずスー パーコンピューターの力を借りても現状では 10⁹個程度である.そこで通常バルクの性質 を現すために周期境界条件が用いられる.周期境界条件とは,原子の集合を長さLの1つ の単位胞 (unit cell) と考え,その周り (image unit) に同じものが周期的に並んでいると考 える境界条件で,擬似的な無限系を作ることができる.



Fig. 2-5 Periodic boundary condition

2.1.4 Book-Keeping 法とその高速化法

クーロン力のような長距離に及ぶ原子間力を考慮しない場合,一般的に原子間力の計算 には数Å程度のカットオフ距離が導入される.この時,原子間の相互作用範囲を半径r。と すると,ある原子の半径r。の球内の原子をあらかじめリストアップしておき,その原子と の間の力のみを求めれば計算時間を削減できる.さらに,登録する範囲をr。より少し大き NR_c (> r_c) としておけば,毎ステップの再登録が必要なくなり効率的である.以上の方法 をbook-keeping法と呼ぶ.図 2.3 にその概念図を示す. R_c ,または有効ステップ N_{up} は以 下のように決定される.

温度TK での粒子の運動エネルギーから平均粒子速度 v^{T}_{ave} を求めれば,粒子の最大速度 は平均速度の3 倍程度となる(v^{T}_{max} ' $3v_{Tave}$).この速度と計算時間(有効ステップ) N_{ue}

tを掛け合わせたものがその時間ステップ中に粒子が動ける最大距離_ $rc = vT_{max}N_t$ となる.これより, N_{up} ステップ中では, R_c (= r_c +_ r_c)外の粒子は r_c 内に入らないという条件が得られる.

上述した book-keeping 法を用いると,更新登録のたびにかかる計算時間が O(N2) に比例 する.毎ステップ登録を行うわけではないが,大規模な系を扱う場合,好ましいアルゴリ ズムとはいえない.そこで本論文では,領域分割法を用いることで登録に要する計算時間 を O(N)に削減した.図 2.3 に領域分割法の2次元概念図を示す.MD セル全体を一辺 Rc 以上の小さなサブセルに分割し,全計算原子をサブセルに登録する.この時,あるサブセ ルに登録された原子が力の計算を行うために登録すべき結合原子は,そのサブセル内ある いは隣接するサブセル内に属することとなる.2次元であれば計9個,3次元であれば計 27 のサブセルに対してのみ登録計算を行えばよく,計算時間の短縮が可能となる.



Fig. 2-6 Book-keeping techniques

2.1.5 運動方程式

分子動力学法では,設定したアンサンブルに応じて異なる運動方程式を用いる.最も基礎的な原子(N)・体積(V)・エネルギー(E)一定のミクロカノニカルアンサンブル(NVE)の場合,解くべき運動方程式はニュートンの運動方程式(2.1.1)に他ならない.

$$\overrightarrow{F_i} = m_i \frac{d^2 \overrightarrow{r_i}}{dt^2}$$
(2-35)

本論文では NVE アンサンブルの他,温度(T)が一定に保たれるカノニカルアンサンブル (NVT)を使った,

温度制御法

分子動力学において,系の温度 T は,粒子の運動 v の揺らぎとして統計熱力学観点から 式(2.12) で記述できる.

$$\frac{3}{2}Nk_{B}T = \sum_{a} \frac{1}{2}m_{a}v_{a}^{2}$$
(2-36)

この温度 T の制御を実現する有用な方法として,能勢の方法[103] と束縛法(速度スケー リング)法が知られている.本論文ではより実装が簡便な後者を用いた.速度スケーリン グ法では,各原子の速度 va を強制的にスケーリングすることで,系の運動エネルギを調節 し,系の温度を設定温度へと近づける.即ち,ある時刻 t での原子速度から測定した温度 を T,設定温度を Tc とした時,式(2.13) による速度変換を適用すればよい.

$$v_a' = \sqrt{\frac{T_c}{T}} v_a \tag{2-37}$$

運動方程式の数値積分法

アンサンブルを定めれば,あとは適当な数値積分法を用いて運動方程式を解けばよい. 本論文では分子動力学の数値積分法として広く用いられている速度 Verlet 法[107] を用 いた.この時,時間刻み t はシリコンの振動周期のおよそ 0.01 程度と設定する.

2.1.6 2.1.6 無次元化

物理量はすべて , eV 形で無次元化し,計算結果に一般性を持たせた.本シミュレータ で用いた無次元化を以下に示す.

距離
$$x^* = \frac{x}{d} \left(r^* = \frac{r}{d}\right)$$
 (2-38)

質量
$$m^* = \frac{m}{m_{sta}}$$
 (2-39)

時間
$$t^* = \frac{t}{d\sqrt{\frac{m_{sta}}{eV}}}$$
 (2-40)

速度
$$v^* = \frac{v}{d\sqrt{\frac{eV}{m_{sta}}}}$$
 (2-41)

ה
$$F^* = \frac{F}{\frac{eV}{d}}$$
 (2-42)

加速度
$$a^* = \frac{a}{\frac{eV}{m_{sta}d}}$$
 (2-43)

温度
$$T^* = \frac{T}{\frac{eV}{k_B}}$$
 (2-44)

圧力(応力)
$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\frac{eV}{d^3}}$$
(2-45)

ポテンシャル
$$\Phi^* = \frac{\Phi}{eV}$$
 (2-46)

Table 2.6 No dimensional parameters

m _{sta}	質量の無次元パラメータ	$1.00 \times 10^{-26} (\text{kg})$
k _B	ボルツマン定数	$1.38062 \times 10^{-23} (\text{J/ K}^{-1})$
eV	1 electron Volt	1.60219×10^{-19} (J)
d	原子径の無次元パラメータ	$1.00 \times 10^{-10} (m)$

例えば応力の場合、無次元数 *に 160.22 をかけると[GPa]の値になる。

2.2 Nudged Elastic Band 法

2.2.1 Nudged Elastic Band 法

Nudged Elastic-Band (NEB)法^[24-25]は反応経路上の2つの異なる安定状態を初期状態と最 終状態とし,その間を結ぶ最小エネルギー経路(MEP)を探索する手法であり,MEP上のエ ネルギーの極大点(鞍点)はその反応における活性化エネルギーである.NEB法では初期状 態と最終状態の間を線形補間によりいくつかのイメージに分割し,隣接するイメージを仮 想的なバネで結ぶ.各中間イメージに作用する力は式(2-1)で示すようにバネ力の経路に平 行な成分とポテンシャル力の経路に垂直な成分の合力を用い,各イメージに作用する力を 最小化することで,MEPを探索する.ポテンシャル力の経路に垂直な成分は式(2-2)により 計算される.初期状態と最終状態を結ぶ複数の反応経路が考えられる場合や初期状態と最 終状態の間の線形補間が反応経路から大きく外れている場合は,あらかじめ初期時様態と 最終状態の間に中間状態を含めて用いることで,着目するMEPへと少ない計算コストで収 束させることができる.あらかじめ含めた中間状態には他の中間イメージと同様に式 (2-47)を用いる.

$$\vec{F}_{i} = -\nabla V \left(\vec{R}_{i} \right)_{\perp} + \left(\vec{F}_{i}^{s} \cdot \vec{\tau}_{i} \right) \vec{\tau}_{i}$$
(2-47)

$$-\nabla V\left(\overrightarrow{R_{i}}\right)_{\perp} = -\nabla V\left(\overrightarrow{R_{i}}\right) + \left(\nabla V\left(\overrightarrow{R_{i}}\right) \cdot \overrightarrow{\tau_{i}}\right)\overrightarrow{\tau_{i}}$$
(2-48)

- $\vec{F_i}$:i番目のイメージに作用する力
- $\vec{R_i}$:i番目のイメージの原子の位置ベクトル
- $\overrightarrow{F_i^s}$:i番目のイメージに作用するバネカ
- V : ポテンシャルエネルギー
- τ_i :i番目のイメージの経路の接線ベクトル

2.2.2 Climbing Image Nudged Elastic Band 法

全てのイメージに対し式(2-1)を適用した場合,鞍点の前または後に収束したイメージを 得ることはできるが,鞍点上に収束したイメージを直接得ることができず活性化エネルギ ーを正確に求めることができない.そこでClimbing Image NEB (CI-NEB)法^[24]では,反応 経路上の最もエネルギーの高いイメージに対しては式(2-49)で示すようにポテンシャル力 の経路に垂直に成分と経路に平行な成分の符号を反転させたものの合力を用いることで鞍 点上に収束したイメージを得る.

$$\vec{F}_{i} = -\nabla V \left(\vec{R}_{i} \right)_{\perp} + \left(\nabla V \left(\vec{R}_{i} \right) \cdot \vec{\tau}_{i} \right) \vec{\tau}_{i}$$
(2-49)

2.2.3 Free End Nudged Elastic Band 法

初期状態と最終状態のエネルギー差が鞍点のエネルギーに比べ大幅に大きいと鞍点付 近のイメージの密度が低く,求めた活性化エネルギーの精度が低くなってしまう.鞍点が 反応経路上の初期状態に近い位置にある場合,活性化エネルギーを求める上で最終状態近 くのイメージは重要ではない.そこでFree End NEB(FE - NEB)法^[25]では鞍点と最終状 態を結ぶ反応経路上の途中の点を新たに最終イメージとし計算コストを増加させること無 く鞍点付近のイメージの密度を上げることができる.新たな最終イメージに対しては固定 せず式(2-50)に示すようにポテンシャルカに垂直な方向にのみバネカを作用させること で最終イメージのエネルギーを変えることなく反応経路上に収束させることができる.

$$\overrightarrow{F_{N}} = \overrightarrow{F_{N}^{s}} - \frac{\left(\overrightarrow{F_{N}^{s}} \cdot \nabla V\left(\overrightarrow{R_{N}}\right)\right) \nabla V\left(\overrightarrow{R_{N}}\right)}{\left|\nabla V\left(\overrightarrow{R_{N}}\right)^{2}\right|}$$
(2-50)

本研究では CI-NEB 法及び FE-NEB 法を合わせて用いる.

2.3 解析モデル

2.3.1 シリコンのき裂モデル

2.2.1 で提案した Screen-Tersoff ポテンシャルが,結合破断の再現ができるかどうが確かめるために,き裂モデルによって定性的に検証を行う.

シリコンのき裂面として(110)面があげられるが,(110)き裂面に対してき裂前縁方向の異なる(110)[001]モデルと(110)[1-10]モデルが存在する^[40].本解析で用いた(110)[001]モデルを 図 2-1 に,(110)[1-10]モデルをFig2-7 に示す.



Fig. 2-7 Crack models (a)(110)[001] (b)(110)[1-10]

モデルサイズは(110)[001]モデルは 69.1×69.1×21.7 で 2304 原子,(110)[1-10]モデルは 81.5×80.7×15.4 である.

板圧方向(z 方向)に周期境界条件を設け, x,y 方向は自由境界とした.初期配置として応 力拡大係数 k=1.5k G に対するモード き裂の線形弾性解による変位を全原子に与えた. ここで k G は Griffith の条件に基づく応力拡大係数であり,式 2-51 に示す.

$$k_1^G = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\left(1 - \nu^2\right)}} \tag{2-51}$$

E 弾性定数 γ_s 表面エネルギー ν ポアソン比

初期配置を与えた後,外周部の原子を固定し十分に緩和し, k = 0.01k G だけ外周部

のみに弾性解による変位拘束を与え,k=3.0k Gに達するまで繰り返した.

原子間ポテンシャルとしては, Tersoff ポテンシャルと Screen-Tersoff ポテンシャルを用い, 分子動力学法により解析を行った.

2.3.2 シリコンの転位生成モデル

泉らの研究と比較を行うため,同様の Sharp corner モデルを用いた.モデルの様子を Fig.2-8 に示す.



Fig. 2-8 Dislocation nucleation model of Silicon

x,z方向のセルサイズの 1/4 の長方形の穴をSharp cornerとした.周期境界条件は全方向に 用いた.系のサイズは 23.0×11.5×22.8 nm³であり,原子数は 283,320 個である.熱振動の 影響を低減するために,一定の低温(1K)として温度を設定した.タイムステップは 3fsとし た.ポテンシャルは全原子にScreen-Tersoffポテンシャルを適用すると計算コストが大きく なってしまうため,転位が存在しうる部分のみにScreen-Tersoffポテンシャルを適用し,そ の他はTersoffポテンシャルを適用したハイブリッドモデルを利用した.Fig.2-9 に Screen-Tersoffポテンシャルを用いた部分を示す.赤い部分にScreen-Tersoffポテンシャルを 適用し,分かりやすいようにSharp cornerを中央に移動した.



Fig. 2-9 Part of Screen-Tersoff potential (red)

(111)[01-1]すべり系でのバーガースベクトル方向にのみせん断ひずみを与え,NVT アン サンブルで解析を行った.

2.3.3 GaN の Basal 60° 転位生成モデル

泉らの研究と比較を行うため,同様の Sharp corner モデルを用いた.モデルの様子を Fig.2-10 に示す.



Fig. 2-10 Dislocation nucleation model of GaN Basal 60 ° dislocation

x,z方向のセルサイズの 1/4 の長方形の穴をSharp cornerとした.周期境界条件は全方向に 用いた.系のサイズは 18.8×11.5×18.5 nm³であり,原子数は 327,360 個である.熱振動の 影響を低減するために,一定の低温(1K)として温度を設定した.(0001)[11-20]すべり系で のバーガースベクトル方向にのみせん断ひずみを与え,NVTアンサンブルで解析を行った.

2.3.4 GaNの Prism 刃状転位生成モデル

泉らの研究と比較を行うため、同様の Sharp corner モデルを用いた .モデルの様子を Fig.2-11 に示す.



Fig. 2-11 Dislocation nucleation model of GaN Prism edge dislocation

x,z方向のセルサイズの 1/4 の長方形の穴をSharp cornerとした.周期境界条件は全方向に 用いた.系のサイズは 18.8×11.5×18.2 nm³であり,原子数は 324,288 個である.熱振動の 影響を低減するために,一定の低温(1K)として温度を設定した.(1-100)[11-20]すべり系で のバーガースベクトル方向にのみせん断ひずみを与え,NVTアンサンプルで解析を行った.

2.4 転位の可視化について

転位の可視化については,fcc 結晶や bcc 結晶では Central Symmetric Parameter を用いる ことで欠陥原子のみを可視化し,転位の挙動を見ることができた.しかし,非対称性の強 い共有結合性の結晶では Central Symmetric Parameter を用いることはできない.本研究では スリップベクトルと相対変位分布の2種の手法を用いた.

2.4.1 スリップペクトル

スリップベクトル^[21]は第一近接原子と相対的にどれくらい動いたかを表現するもので あり,式 2-52 で定義されている.

$$s^{\alpha} = -\frac{1}{n_s} \sum_{\beta \neq \alpha}^n \left(x^{\alpha\beta} - X^{\alpha\beta} \right)$$
(2-52)

ここでn_sは滑った原子数であり,nは最近接原子数,x .X は初期及び対象とする時 刻での原子 と の相対位置を表すベクトルである.スリップベクトルはすべりが隣接す る2面で起こっている場合(つまり式 2-52 でn_s=1)には向きの正負の問題はあるが,バーガ ースベクトルとほぼ同義である.

次にスリップベクトルのアルゴリズムについて記述する.Fig.2-12(a)は初期における原 子配置であるとする.ある時刻において刃状転位が移動し原子に滑りが生じたとする(b). 着目する原子をとするならばこの例において最近接原子は4つあり,x,y,zである.転位 が通過することによりすべりが生じ最近接原子は',x,y,zに変化する.このとき滑った 原子は である.よって(c)のように現時刻における原子 ,の相対ベクトルから初期時刻 における原子 ,の相対ベクトルをひくことによってスリップベクトルが求められる.



Fig. 2-12 Slip vector algorism

2.4.2 相対変位分布

スリップベクトルの問題として,n_sの値の決定手法によって大きく結果が変わってしま う点が挙げられる.すべり量に対してカットオフ値を設定しており,そのカットオフ値の 決定は研究者がそれぞれ決定しており,信頼性に疑問が残る.そこで本研究ではZhuらが 用いている相対変位分布も同時に用いた.

相対変位分布の求め方について説明する.まずすべり面の上面と下面にある原子の初期 座標と求めたい時刻の座標との変位ベクトルを求める.次に上面と下面を細かい格子で分 割し,原子の変位ベクトル成分を補間して各格子の変位成分を計算することで変位分布を 求める.最後に上面と下面の各格子の変位成分の差を計算することで,相対変位分布が求 まる.

相対変位分布の座標の設定はすべり面において転位が生成された位置に軸を設定している.シリコンの転位生成モデル, GaNの Basal 60°転位, Prism 刃状転位の座標設定を Fig. 2-13 に示す.



Fig. 2-13 Coordinates of relative displacement (a) Silicon (b) GaN basal 60 ° (c) GaN prism edge

座標値はバーガースベクトルで規格化した.

また,相対変位分布を用いて,最大相対変位量,体積弾性率も求めた.最大変位量は相 対変位分布での最大変位量を示す.体積弾性率は活性化エネルギーを応力で微分した値と して泉らは求めているが,本研究では原子構造から算出を行った.相対変位量が0.1bより 大きい格子の面積と相対変位量の積の和として計算を行った.

第3章 解析結果

3.1 分子動力学法によるシリコンのき裂モデルの解

析結果

まず,オリジナルの Tersoff ポテンシャルを使った結果を示す.Fig.3-1 は[110][001]き裂 系の結果, fig. 3-1 では[110][1-10]き裂系の結果である.



Fig. 3 -1 Results of (110)[001] crack model of Tersoff potential (a)1.5K $\rm ^{G}$ (b) 2.0K $\rm ^{G}$ (c) 2.5K $\rm ^{G}$ (d) 3.0K $\rm ^{G}$



Fig. 3-2 Results of (110)[1-10] crack model of Tersoff potential (a)1.5K ^G (b) 2.0K ^G (c) 2.5K ^G (d) 3.0K ^G

オリジナルの Tersoff ポテンシャルでは,[110][001]系,[110][110]系ともに,き裂先端の 結合が切れず,き裂が進展しないことが分かる.ここで図ではき裂先端付近の原子間の結 合が可視化されていないが,これは可視化ソフト Atomeye のプログラム内にあるカットオ フ距離を結合長が越えているため結合が表されていないのであり,結合が実際に切れてい るわけではない.

次に,新しく提案した Screen-Tersoff ポテンシャルを用いた結果を示す.Fig. 3-3 は [110][001]き裂系の結果,Fig. 3-4 では[110][110]き裂系の結果である.



Fig. 3 -3 Results of (110)[001] crack model of Screen-Tersoff potential (a)1.5K $^{\rm G}$ (b) 2.0K $^{\rm G}$ (c) 2.5K $^{\rm G}$ (d) 3.0K $^{\rm G}$





Fig. 3-4 Results of (110)[001] crack model of Screen-Tersoff potential (a)1.5K ^G (b) 2.0K ^G (c) 2.5K ^G (d) 3.0K ^G

本論文で提案した Screen-Tersoff ポテンシャルでは, [110][001]系, [110][110]系ともにき 裂先端の結合が切れ,き裂が進展している様子が分かる.よって,スクリーニング関数を 用いた Screen-Tersoff ではオリジナルの Tersoff ポテンシャルでは再現できなかった結合破 断とそれによるき裂進展が再現できることが分かった.

また,[110][110]系では,進展したき裂が(110)面を作るようには進まず,(111)面を作るように進展した.これは表面エネルギー _sが(110)面では s=2.20J/m2,(111)面では s=1.29J/m2であり,(111)面の方が低いため,より表面エネルギーの低い面を作るようにして反応経路が決まったのだと考えられる.

3.2 分子動力学法によるシリコンの転位生成

まず,オリジナルのTersoffポテンシャルによる転位生成の解析を行った Fig. 3-5 に Sharp Corner 付近での原子構造の変化の様子を示す.



Fig. 3-5 Snap shots of silicon dislocation nucleation using Tersoff potential (slip-vector)

(111)面で滑っているが,完全に滑ってこらず,完全結晶になってないことが分かる.これは転位が動く時に起こる結合破断が,Tersoffポテンシャルでは再現できず結合したままであることが原因であると考えられる.

次に,スクリーニング関数を用いた Screen-Tersoff ポテンシャルによる転位生成解析の結 果を示す.分解せん断ひずみが20%まで達した場合,転位が生成した.これは活性化エネ ルギー0であるアサーマルひずみであり SW ポテンシャルによる解析の結果と比べ非常に
大きいことが分かる.

Fig. 3-6 に転位生成の様子を示す.



Fig. 3-6 Snap shots of Silicon dislocation nucleation using Screen-Tersoff potential (slip vector)

(111)面上で原子が滑っていることが分かった.また,スリップベクトルの方向を調べた結果,バーガースベクトルb=[01-1]と一致し,大きさもほぼバーガースベクトルと一致した.次に[-110]面から見た原子構造の様子をfig. 3-7 に示す.



Fig. 3-7 Snap shots of Silicon dislocation nucleation using screen-Tersoff potential (viewed form [-110] plane)

原子が滑った後完全結晶になっていることがわかる.これより, Screen-Tersoff ポテンシャルによってオリジナルの Tersoff ポテンシャルでは再現できなかった転位生成が再現できることが示せた.転位は2次元的な直線となった.

Fig. 3-6, fig. 3-7より, Screen-Tersoff ポテンシャルによる転位は転位において再配列が起きており, SW ポテンシャルによる転位とは異なることが分かる.

Fig. 3-8 に Screen-Tersoff ポテンシャルと SW ポテンシャルでの転位コアの拡大図を示す.



Fig. 3-8 Core structure of Silicon dislocation using Tersoff and screen-Tersoff potential (a) Screen-Tersoff potential, (b) SW potential

3.3 分子動力学法による GaN の Basal 60°転位生

成

分子動力学法による熱振動の影響を低減したアサーマルな状態で,転位生成の解析を行った結果,分解せん断ひずみが15.79%に達した時に転位が生成された.シリコン(5.1%)と 比べ非常に大きいことが分かる.

Basal 60°転位の生成の様子を示す.Fig. 3-9 はスリップベクトル表示で示したものであ り値が0である原子は表示していない.Fig. 3-10 は(1-210)面から見た転位の生成の様子を 拡大したものであり,スリップベクトルの大きさで着色している.





Fig. 3-9 Snap shots of GaN basal 60 ° dislocation nucleation (slip vector)



Fig. 3-10 Snap shots of GaN basal 60 ° dislocation nucleation (viewed form [1-210] plane)

Fig. 3-10 より,(0001)面で原子が滑っていることが確認できる.またスリップベクトルの向きを調べた結果,バーガースベクトルb = [11-20] と一致し,大きさもほぼ一致した. また図 3-7 の横からみた図より,転位が生成し原子が滑り,滑った後に完全転位になっていることが確認できる.以上から,本解析によって Basal 60°転位が生成されたということが分かった.転位は2次元的な直線となった.

次にコアの形状について, Fig. 3-11を拡大したものを図 3-8 に示す.



Fig. 3-11 Core structure of GaN basal 60 ° dislocation

Ga-terminated shuffle構造が確認でき,実験により観測されているコア構造^[30]と一致した.

3.4 分子動力学法による GaN の Prism 刃状転位生

成

分子動力学法による熱振動の影響を低減したアサーマルな状態で,転位生成の解析を行った結果,分解せん断ひずみが13.5%に達した時に転位が生成された.シリコン(5.1%)と 比べ非常に大きいことが分かる.

Prism 刃状転位の生成の様子を示す.Fig. 3-12 はスリップベクトル表示で示したもので あり値が0である原子は表示していない.Fig. 3-13 は(0001)面から見た転位の生成の様子 を拡大したものであり,スリップベクトルの大きさで着色している.



Fig. 3-12 Snap shots of GaN prism edge dislocation nucleation (slip vector)



Fig. 3-13 Snap shots of GaN prism edge dislocation nucleation (viewed form [0001] plane)

fig. 3-13 より,(1-100)面で原子が滑っていることが確認できる.またスリップベクトルの向きを調べた結果,バーガースベクトルb = [11-20] と一致し,大きさもほぼ一致した. また図 3-7 の横からみた図より,転位が生成し原子が滑り,滑った後に完全転位になっていることが確認できる.以上から,本解析によって Prism 刃状転位が生成されたということが分かった.転位は2次元的な直線であった.

次にコアの形状について, Fig. 3-14を拡大したものを図 3-8 に示す



Fig. 3-14 Core structure of GaN prism edge dislocation

転位コアの形状として,8原子リングが確認できた.これは実験による観測や第一原理 計算の結果^[30]と一致する.

3.5 NEB法によるGaNのBasal 60°転位生成の反

応経路

まず分解せん断ひずみが 6.5%の場合の NEB 解析の結果を示す.図 3-10 に MEP 上での 単位長さあたりのエネルギー推移を示す.最終状態は NEB を繰り返し解析していくごとに より鞍点に近いイメージを採用し, FE-NEB 法を用いた.縦軸は初期状態とのエネルギー 差であり,横軸は初期状態から最終状態までの経路に沿った長さを1として規格化した反 応座標である.



Fig. 3-15 Reaction energy of GaN basal 60 ° dislocation (=6.5%)

図 3-10 より, 鞍点は反応座標が 0.49 であることが分かり, 活性化エネルギーは 23.3eV だ と分かる. Fig. 3-16 に MEP 上の各イメージにおける原子の様子を示す.





Fig. 3-16 Structural changed along MEP of GaN basal 60 ° dislocation nucleation

分子動力学法におけるアサーマルでの限界ひずみの場合,発生した転位は二次元的な直線であったが,NEB法を適用することで転位ループを得ることができた.GaNのBasal転位ではシリコンと同様に 60°転位とらせん転位があり,転位ループもシリコンと同様に 2つの 60°転位と1つのらせん転位からなる半六角形であった.

鞍点でのすべり面における相対変位分布を図 3-13 に示す.縦軸,横軸,相対変位量とも にバーガースベクトルbで規格化を行った.又,鞍点のスリップベクトル表示を示す.



Fig. 3-17 Saddle-point structure of GaN basal 60 ° dislocation (a) relative displacement map (b) slip vector

また,反応の初期状態から鞍点までに動いた原子の体積に相当する活性化体積は 36.16 [b⁻²]であった.最大相対変位量は0.96 [b]であり,鞍点ではほぼバーガースベクトル分すべっていることが分かる.

他の分解せん断ひずみ(7.0%, 7.5%, 8.0%, 8.5%, 8.96%, 9.5%, 10.0%, 10.5%, 11.0%, 11.5%, 12.0%, 12.64%)の結果として, MEP上での単位長さあたりのエネルギー推移, 鞍点の原子構造(スリップベクトル表示), 鞍点での相対変位分布,活性化エネルギー,活性化体積を示す.



Fig. 3-18 Reaction energy and saddle-point structure of = 7.0 %



Fig. 3-20 Reaction energy and saddle-point structure of = 8.0 %



Fig. 3-22 Reaction energy and saddle-point structure of = 8.96 %



Fig. 3.24 Reaction energy and saddle-point structure of = 10.0 %



Fig. 3-25 Reaction energy and saddle-point structure of = 10.5 %



Fig. 3-26 Reaction energy and saddle-point structure of = 11.0 %



Fig. 3.28 Reaction energy and saddle-point structure of = 12.0 %



Fig. 3-29 Reaction energy and saddle-point structure of = 12.64 %

次に分解せん断ひずみと活性化体積の関係のグラフを示す.



Fig. 3-30 Dependence of activation volume on shear strain

分解せん断ひずみに対して単調減少していることが分かる.また,シリコンの活性化体 積と比較して小さいことが分かった.

最後に分解せん断ひずみと最大相対変位の関係のグラフを示す.



Fig. 3-31 Dependence of maximum relative displacement

分解せん断ひずみが大きいほど最大相対変位は小さくなり, / _{ath} = 0.8 ではバーガース ベクトルの 20 % しか滑っていないことが分かる .これはシリコンと比べても非常に小さい ことが分かる .

3.6 NEB 法による GaN の Prism 刃状転位生成の反応経路

まず分解せん断ひずみが 8.1 %の場合の NEB 解析の結果を示す.Fig. 3-32 に MEP 上での単位長さあたりのエネルギー推移を示す.Basal60 ° 転位と同様に FE-NEB 法を用いた.



Fig. 3-32 Reaction energy of GaN prism edge dislocation (= 8.1%)

Fig. 3-33より 鞍点は反応座標が0.48 であることが分かり 活性化エネルギーは 11.6 eV だ と分かる.Fig. 3-33 に MEP 上の各イメージにおける原子の様子を示す.





Fig. 3-33 Structural changed along MEP of GaN prism edge dislocation nucleation

分子動力学法におけるアサーマルでの限界ひずみの場合,発生した転位は二次元的な直線であったが,NEB法を適用することで転位ループを得ることができた.転位ループは Basalの半六角形とは異なりCu等と同様な円形だった.

また鞍点でのすべり面における相対変位分布を Fig. 3-34 に示す.又,鞍点のスリップベクトル表示を示す.



Fig. 3-34 Saddle-point structure of GaN basal 60 ° dislocation (a) relative displacement map (b) slip vector

また,反応の初期状態から鞍点までに動いた原子の体積に相当する活性化体積は 16.6 [b⁻²]であった.最大相対変位量は 0.79 [b]であり,鞍点ではほぼバーガースベクトル分すべっていることが分かる.

他の分解せん断ひずみ(8.78 %, 9.45%, 10.13 %, 10.8 %, 11.5 %, 12.2 %, 12.8 %)の結果として, MEP 上での単位長さあたりのエネルギー推移, 鞍点の原子構造(スリップベクトル表示), 鞍点での相対変位分布,活性化エネルギー,活性化体積を示す.



Fig. 3-35 Reaction energy and saddle-point structure of = 8.78 %



Fig. 3-36 Reaction energy and saddle-point structure of = 9.45 %



Fig. 3-37 Reaction energy and saddle-point structure of = 10.1 %



Fig. 3-38 Reaction energy and saddle-point structure of = 10.8 %



Fig. 3-39 Reaction energy and saddle-point structure of = 11.5 %



Fig. 3-40 Reaction energy and saddle-point structure of = 12.2 %





Fig. 3-41 Dependence of activation volume on shear strain

分解せん断ひずみに対して単調減少していることが分かる.また,シリコンの活性化体積と比較して小さいことが分かった.また,Basal60。転位と比較すると大きいことが分かった.Fig. 3-42 で Basal60。転位と Prism 刃状転位の活性化体積の比較を示す.



Fig. 3-42 Comparison of activation energies of basal 60 ° and prism edge dislocation

最後に分解せん断ひずみと最大相対変位の関係のグラフを示す.



Fig. 3-43 Dependence of maximum relative displacement in shear strain

分解せん断ひずみが大きいほど最大相対変位は小さくなり, / ath = 0.8 ではバーガース ベクトルの 40 %滑っていることが分かる.これはシリコンと比べて小さいことが分かる. また, Basal 60 °転位と比較した場合, Basal 60 °転位より最大相対変位は大きいことが分 かる. Fig. 3-44 に最大相対変位の Basal 60 °転位と Prism 刃状転位との比較を示す・



Fig. 3-44 Comparison of maximum relative displacements of basal 60 ° and prism edge dislocation

第4章 考察

4.1 GaN 転位生成における活性化パラメータの算

出

同様のMEPを通る反応でも、与えるひずみにより活性化エネルギーの大きさは変化する. 図 4-3 に示すように転位に作用する分解せん断ひずみが大きいほど活性化エネルギーは減 少する. athはアサーマルひずみであり、活性化エネルギーが0となるひずみであり、 ath 以上のせん断ひずみ下では熱の寄与無しに反応が進行することができる.本研究で1 [K] の低温で分子動力学法により求めた athはGaNのBasal 60°転位は13.5%, Prism 刃状転位 は 15.79%である.

活性化エネルギー Eとせん断ひずみ との間には以下に示す式(4-3)の関係で表すことができる^[39-40].

$$\Delta E = A \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma_{ath}} \right)^n \tag{4-1}$$

A, _{ath}, nはせん断ひずみによらない定数であり, いくつかの異なるせん断ひずみ下での 活性化エネルギー EからA, _{ath}, nを求めることでその反応における活性化エネルギー の応力依存性を知ることができる.



Fig. 4-1 Schematic illustration of the energy landscape at different loads

まずGaNのBasal 60。転位について,活性化エネルギーと分解せん断応力の関係を示す. また,Table 4-1 に式 4-1 を用いてフィッティングにより求めたA, ath,nの値を示す. Basal 60。転位ではフィッティングより求めた athが分子動力学法で求めた値より大きく なってしまった.(A=431.9[eV], ath=0.243,n=9.36) これはひずみの大きい部分で急 激に減少量が減ってなだらかになっているためである.ひずみの大きい場合,Basal 60。転 位では角部分で再配列が起きており違う構造の転位生成を行ってしまい正確な値を出して いない,またひずみを元に計算さているため高ひずみ域で応力の増加が緩やかになりバー ガースベクトル方向のせん断力があまり変わないため,などの理由が考えられる.本研究 ではBasal 60。転位のみ athを分子動力学法により求めた値で固定してA,nのみフィッテ ィングを行った.

図 4-5 の曲線はフィッティングにより求めた関数である .Fig. 4-3 より NEB 法により求 めた値がフィッティング曲線とほぼ一致したことが分かり,本研究の GaN の Basal 60°転 位における活性化エネルギーの応力依存性が式 4-1 で表せていることが分かる.



Fig. 4-2 Dependence of activation energy on shear strain of basal 60 ° dislocation

A [eV]	ath	n
245.0	0.158	4.46

Table 4.1 Activation parameter of Basal dislocation

同様に GaN の Prism 刃状転位について示す.



Fig. 4-3 Dependence of activation energy on shear strain of prism edge dislocation

Table 4.2 Activation parameter of Frish dislocation			
A [eV]	ath	n	
161.2	0.131	2.71	

 Table 4.2
 Activation parameter of Prism dislocation

Prism 刃状転位についても同様に NEB 法により求めた値がフィッティング曲線とほぼ一致したことが分かり,活性化エネルギーの応力依存性が式 4-1 で表せていることが分かる.

Basal 60°転位と比べ,ばらつきが多いいが,Prism 刃状転位では NEB 法の収束性が 悪く, = 0.1 では反応経路のグラフで分かるとおり正確な反応経路を求められていない ことが分かる.

最後に横軸をアサーマルひずみで規格化し, Basal 60°転位と Prism 刃状転位, また泉 らの求めた銅, シリコンとの比較をした活性化エネルギーのひずみ依存性のグラフを Fig4-4 に示す.



Fig. 4-4 Comparison of activation energies of copper, silicon, GaN basal and GaN prism

また,活性化パラメータを Table. 4-3 に示す.

Table 4.3 Comparison of activation parameters of copper, silicon, GaN basal and GaN

prism					
	GaN Basal	GaN Prism	Silicon SW	Cu	Мо
A [eV]	245	161.2	111.5	7.4	69.6
ath	0.158	0.131	0.051	0.025	0.12
n	4.46	2.71	1.87	1.75	2.14

せん断ひずみ 0%の活性化エネルギーを示すパラメータ A は, GaN の Basal 60°転位が 最も大きく,ついで Prism 刃状転位,シリコン(SW),モリブテン,銅となった.

アサーマルひずみは, GaN の Basal 60°転位, Prism 刃状転位, モリブテン, シリコン (SW), 銅となった.

4.2 不安定積層欠陥エネルギーの算出

アサーマルひずみや,活性化パラメータに関連あると考えられるものとして不安定積層欠 陥エネルギーが考えられる.

そこで GaN において Basal 60 °転位のすべり面である(0001), Prism 刃状転位のすべり面 である(1-100)における不安定積層欠陥を求めた.完全結晶のすべり面の片側半分の原子を バーガースベクトル方向に0.1b ~ 1.0bまで変位させ,非緩和でのエネルギー Eを求めた. 変位とエネルギー Eの関係を(0001)面は Fig. 4-5, (1-100)面は Fig. 4-6 に示す.



Fig. 4-5 Generalized stacking fault energy of GaN (0001) plane



Fig. 4-6 Generalized stacking fault energy of GaN (1-100) plane

不安定積層欠陥エネルギーは(0001)面は 2.73 [Jm⁻²], (1-100)面は 2.9 [Jm⁻²]となった.また,シリコンのSWポテンシャルにおける(111)面shuffle-setでの不安定積層欠陥エネルギーは 1.38 [Jm⁻²]である.これらの不安定積層欠陥エネルギーをバーガースベクトルで規格化した値をTable. 4-3 に示す.

	Unstable staking fault $(1 - 2)$	Burgers vector []	$_{us} \cdot b^2 [eV]$
	energy _{us} [Jm]		
GaN (0001)	2.73	3.19	1.74
GaN (1-100)	2.90	3.19	1.84
Silicon (111) shuffle-set	1.38	3.84	1.27

Table 4.4 Unstable stacking fault energies of GaN and Silicon

規格化した不安定積層欠陥を比較すると.シリコンの(111)面の shuffle-set と比べ.GaNの不安積層欠陥がより大きい事が分かる.また,GaN では(0001)面より(1-100)面の方がより不安定積層欠陥エネルギーが大きい.

また, Screen-Tersoff ポテンシャルを用いたシリコン転位生成の解析では, SW ポテンシャルの結果と比べ,非常にアサーマルひずみが大きかった.そこで Screen-Tersoff ポテンシャルを用いた場合の不安定積層欠陥エネルギーを求めた.変位とエネルギー Eの関係を fig. 4-7 に示す.



Fig. 4-7 Generalized stacking fault energy of Silicon shuffle-set plane

Screen-Tersoffポテンシャルによる不安定積層欠陥エネルギーは 2.96Jm⁻²であった . SWポテ

ンシャルの不安定積層欠陥エネルギーとバーガースベクトルで規格化した値をTable. 4.4 に示す.

	Unstable staking fault energy _{us} [Jm ⁻²]	Burgers vector []	$_{us} \cdot b^2 [eV]$
Screen-Tersoff	2.96	3.84	2.73
SW	1.38	3.84	1.27

Table 4.5 Unstable stacking fault energies of SW and screen-Tersoff potentials

4.3 理想強度の算出

アサーマルひずみや,活性化パラメータに関連あると考えられるものとして理想強度が 考えられる.そこで,GaN について,Basal 60°転位,Prism 刃状転位についてそれぞれ転 位生成モデルと同様に(0001)[11-20]すべり系,(1-100)[11-20]すべり系を用いて理想強度を 求めた.

理想強度は完全結晶における強度であり,応力 ひずみ線図における最大応力点の値で ある.Basal 60°転位と Prism 刃状転位におけるせん断ひずみと応力との関係を求めた結果 を Fig.4-8,4-9に示す.ここで,xyzは相対変位分布での座標軸を示している.



Fig. 4-8 Stress-strain line of GaN (0001)[11-20] slip system


Fig. 4-9 Stress-strain line of GaN (1-100)[11-20] slip system

以上より,最大応力値が理想強度となる.また,剛性率を求め,剛性率によって理想強度を規格化した理想せん断ひずみの値をTable.4-6に示す.

Table 4.6 Ideal strength, torsion shear modulus and ideal shear strain of GaN basal

and prism				
	GaN Basal	GaN Prism		
理想強度 [Gpa]	22.8	22.9		
剛性率 µ [GPa]	111	96		
理想せん断ひずみ	0.21	0.24		

最後に,シリコン(DFT),銅(Mishin ポテンシャル),モリブテン(DFT)での理想強度,剛 性率,規格化した理想せん断ひずみの値を Table 4-7 に示す.

Table $\,$ 4.7 Ideal strength, torsion shear modulus and ideal shear strain of GaN basal ,

	GaN Basal	GaN Prism	Silicon	Cu	Мо
理想強度 [Gpa]	22.8	22.9	6.8	2.8	15.18
剛性率 µ [GPa]	111	96	64	41	127
理想せん断ひずみ	0.21	0.24	0.11	0.068	0.12

prism, silicon, Cu and Mo

4.4 アサーマルひずみ,活性化パラメータと物性値

との関係性

GaN basal 60°転位, prism 刃状転位, シリコン, 銅, モリブテンについて, 4.2 で求めた 不安定積層欠陥エネルギーと規格化した値, 4.3 で求めた理想強度と剛性率で規格化した 理想せん断ひずみ,更に活成化パラメータやアサーマルひずみに関係があると考えられる 物性値である剛性率と剛性率をバーガースベクトルで規格化した値 バーガースベクトル, 凝集エネルギーの値を Table 4-8 に示す.また,活性化パラメータの値を Table 4-9 に示す.

	GaN Basal	GaN Prism	Silicon SW	Cu	Мо
不安定積層欠陥エネルギー us [Jm-2]	2.73	2.9	1.38	0.16	1.44
us∙b2 [eV]	1.74	1.84	1.27	0.065	0.67
剛性率 µ [GPa]	111	96	64	41	127
µ ·b3 [eV]	22	19	23	4.3	17
理想強度 [Gpa]	22.8	22.9	6.8	2.8	15.18
理想せん断ひずみ	0.21	0.24	0.11	0.068	0.12
バーガースベクトル []	3.19	3.19	3.84	2.56	2.73
凝集エネルギー [eV/atom]	-4.34	-4.34	-4.63	- 3.54	-6.82

Table 4.8 Physical properties of GaN basal, prism, silicon, Cu and Mo

Table 4.9 Activation parameters of GaN basal, prism, silicon, Cu and Mo

	GaN Basal	GaN Prism	Silicon SW	Cu	Мо
A [eV]	245	161.2	111.5	7.4	69.6
ath	0.158	0.131	0.051	0.025	0.12
n	4.46	2.71	1.87	1.75	2.14

物性値と活性化パラメータ,アサーマルひずみとの関係性を調べた結果,「アサーマル ひずみと理想せん断ひずみ」,「活性化パラメータAと不安定積層欠陥エネルギー(規格化)」 の二つ関係性が見られた.これは各材料の物性値の大小関係と,活性化パラメータやアサ ーマルひずみの大小関係が一致したという意味で関係性を表している.

これは前者が格子の構造的強さ,後者が熱振動に対する強さという意味で,興味深い結果である.また,今まで結晶の転位生成について理想強度によって評価することしかできず熱振動の効果を含めていなかったが,不安定積層欠陥エネルギーといった物性値を用いることで熱振動の効果も含めて整理することができるのではないかと考えられる.

第5章 結言

共有結合系結晶に対して分子動力学法,NEB法を用いて転位生成の解析を行い,以下の 事柄が分かった.

- カットオフ関数の代わりにスクリーニング関数を適用した Screen-Tersoff ポテンシャルでは結合破断を再現できることを,き裂モデルの解析によって定性的に確認した.
- Screen-Tersoff ポテンシャルと Tersoff ポテンシャルのハイブリッドモデルで転位生成の解析をし、分解せん断ひずみが 20%で転位が生成された.発生した転位のコアは SW ポテンシャルとは異なった.
- GaNの Basal 60°転位の転位生成モデルを分子動力学法で解析し,分解せん断ひず みが15.79%で転位が生成された.生成された転位のコアは実験で確認されている 形状であった.
- GaN の Prism 刃状転位の転位生成モデルを分子動力学法で解析し、分解せん断ひず みが 13.5%で転位が生成された、生成された転位のコアは実験や第一原理計算で確 認されている形状であった.
- GaN の Basal 60°転位, Prism 刃状転位に対して NEB 法を用いて様々なせん断ひず みに対する反応経路解析を行い,活性化エネルギー, 鞍点での原子構造を得られた. せん断ひずみと活性化体積,最大相対変位量の関係性を得られた.
- GaN の Basal 60 ° 転位, Prism 刃状転位の生成における活性化パラメータを算出し, 銅,シリコンと比較を行った.
- 不安定積層欠陥エネルギー,理想強度を求め,アサーマルひずみ,活性化パラメー タとの関係性について調べた.

参考文献

- P. M. Fahey, S. R. Marder, S. R. Stiffler, R. L. Mohler, J. D. Mis, and J. A. Slinkman, IBM J. Res. Dev. 36, 158 (1992)
- [2] S. M. Hu, J. Appl. Phys. 70, R53 (1991).
- [3] S. Isomae, J. Appl. Phys. 57, 216 (1985).
- [4] H. Ohta, H. Miura, and M. Kitano, Mater. Sci. Res. Int. 4, 261 (1998).
- [5] J. Vanhellemont, S. Amelinckx, and C. Claeys, J. Appl. Phys. 61, 2170(1987).
- [6] S. Isomae, J. Appl. Phys. 52, 2782 (1981).
- [7] Z. Zhang, J. Yoon, and Z. Suo, Appl. Phys. Lett. 89, 261912 (2006).
- [8] K. W. Schwarz, J. Appl. Phys. 85, 108 (1999).
- [9] M. Kammler, D. Chidambarro, K. W. Schwarz, C. T. Black, and F. M.Ross, Appl. Phys. Lett. 87, 133116 (2005).
- [10] S. Izumi, T. Miyake, S. Sakai, and H. Ohta, Mater. Sci. Eng., B 395, 62(2005).
- [11] K. Schwarz, J. Appl. Phys. 100, 103507 (2006).
- [12] V. V. Bulatov, S. Yip, and A. S. Argon, Philos. Mag. A 72, 453 (1995).
- [13] V. V. Bulatov, J. F. Justo, W. Cai, S. Yip, A. S. Argon, L. Lenosky, M. deKoning, and T. Diaz de la Rubia, Philos. Mag. A 81, 1257 (2001).
- [14] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard, and P. Beauchamp, Phys. Rev. B 70,054109 (2004).
- [15] J. Godet, S. Brochard, L. Pizzagalli, P. Beauchamp, and J. M. Soler, Phys.Rev. B 73, 092105 (2006).
- [16] T. Zhu, J. Li, and S. Yip, Phys. Rev. Lett. 93, 025503 (2004).
- [17] J. Li, MRS Bull. 32, 151 (2007).
- [18] T. Zhu, J. Li, and S. Yip, Phys. Rev. Lett. 93, 205504 (2004).
- [19] F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B 31, 5262 (1985).
- [20] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard, and P. Beauchamp, Scr. Mater. 47,481 (2002).
- [21] J. A. Zimmerman, C. L. Kelchner, P. A. Klein, J. C. Hamilton, and S. M.
- [22] K. Wessel and H. Alexander, Philos. Mag. 35, 1523 (1977).
- [23] J. R. Rice, J. Mech. Phys. Solids 40, 239 (1992).
- [24] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jonsson, J. Chem. Phys. 113, 9901(2000).
- [25] T. Zhu, J. Li, A. Samanta, H. G. Kim, and S. Suresh, Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A. 104, 3031 (2007).
- [26] S. Izumi and S. Yip (unpublished).
- [27] Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter, and J. D.Kress, Phys. Rev. B

63, 224106 (2001).

- [28] S. Izumi and S. Yip, J. Appl. Phys. 104, 033513 (2008)
- [29] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. Phys. Rev. B, Vol. 38, pp. 9902–9905, 1988.
- [30] I.Belabbas, P, Ruterrana, J.Chen, G.Nouet, Phil. Mag. 86, 2241 (2006)
- [31] N. Aichoune, V.Potin, P.Ruterana, et al. Comput. Mater. Sci. 17 380 (2000)
- [32] J. Chen, P. Ruterana, G. Nouet, Mater. Sci. Engng B, 82, 117 (20001)
- [33] A. Bere, A. Serra, Phys. Rev. B, 66, 085330 (2002)
- [34] J. Kioseoglou, H.M. Poatoglou, L. Lymperakis, et al., Comput. Mater. Sci. 27, 43 (2003)
- [35] L. Lymperakis, J.Neugebauer, M.Albrecht, et al., Phys. Rev. Lett. 93, 196401 (2004)
- [36] J. Balabbas, J. Chen, M. A. Belkhir, et al., paper presented at Symposium F of the E-MRS Fall Meeting, Warsaw, 2-5 Swptember (2005)
- [37] B. Lee, M. I. Baskes, Phys. Rev. B, 62, 8564
- [38] D. B. Holt, J.Phys. Chem. Solids 30, 1297 (1969)
- [39] J. E. Northrup, J. Neugebauer, L. T. Romano, Phys. Rev. Lett.. 77, 103 (1996)
- [40] R. Perez, P. Gumbsch, Phys. Rev. Lett. 84, 5347

謝辞

酒井先生には直接先生の担当のテーマではなかったのですが,研究会等で研究手法や研 究方針等様々なアドバイスをいただきありがとうございました.先生との一番の思い出は M1 の時に自分が幹事をやらせていただいた時の研究室合宿です.ハイキングやコンパ, 車の中などでとても長い間先生と様々なお話をしていただき,色んなことを教えていただ きとても楽しかったのを覚えています.また,先生のテニスは正直めちゃくちゃ強く,驚 いたのを今でもよく覚えています.3年間本当にお世話になりました.

泉先生は研究内容についてとても丁寧にご指導いただき,本当にありがとうございました.先生の説明は本当に分かりやすく,非常に勉強になりました.なかなか研究が進まず ご迷惑をおかけしたと思いますが,親身になっていつもご指導していただいたことは本当 に感謝の気持ちでいっぱいです.研究以外でも,社会人の話やマンガやゲームの話や色ん な事をお話していただき,楽しい毎日でした.3年間本当にありがとうございました.

原さんには,転位の研究を始めてからプログラムを頂いたり,計算がうまくいかないと きに解決していただいたり,本当におんぶに抱っこさせていただきました.ご迷惑も多々 あったと思いますが,本論文も原さんの優しさなくしてできなかったと思います.本当に ありがとうございました.また研究以外でも,一緒にテニスをさせていただいたり,居酒 屋でホッピー飲みまくったり,結婚式の二次会に呼んで頂いたりと,プライベートでも大 変お世話になりました.特に結婚式2次会では,調子にのって一発芸をやって,あの時は すいませんでした.でも,原さんの可愛いいベイビーが生まれるの,心から楽しみにして います.これからも素敵な結婚生活をお過ごしください!! ありがとうございました!!

熊谷さんには M1 の時に研究のお世話をしていただき,誠にありがとうございました. いつも僕の机の汚さを指摘していただいたのは,大切な思い出です.いつもキーボードや マウスに手垢がついててすいませんでした.でも,個人的に熊谷さんのキャラクターはツ ボでいつもお話するときは本当に楽しかったです.ありがとうございました.

浅川さんには,自作の PC を見せていただいたのがとても記憶に残っています.テニス やスキーなど様々な趣味があって,いつも楽しそうな浅川さんのお話を聞くのが楽しみで した.3年間ありがとうございました.

横山さんには、講義の分からないときにあつも助けていただきありがとうございました. また,会社の話をいろいろ聞かせていただき,就職活動の時やその後も本当に勉強になり ました.その他研究室でよく話しかけていただき,本当に嬉しかったです.僕はきっと研 究室で原さんに次ぐ結婚式は横山さんだと思っています.ぜひ結婚式の際には誘ってくだ さい!! 心から楽しみにしています!! 3年間誠にありがとうございました!!

ハサンさんには,転位の研究を始めてから,研究について色々教えていただき本当にあ りがとうございました.よく転位についてディスカッションをさせていただき,ハサンさ んと話すと自分の理解できてないところが発見できたり,ハサンさんの説明がとても分か りやすくて転位の理解を深められたり,本当にお世話になりました. また,とっても優 秀な先輩なのに,秘密の話になるとパワーアップして暴走するハサンさんとの話は本当に 楽しかったです.3年間ありがとうございました.

社会人博士の方々には,あまり研究室でお会いする時間が少なかったですが,会社のお 話など聞かせていただき大変勉強になりました.山崎さんは自分が幹事をさせていただい た研究室合宿に来ていただき,とっても楽しんでいただき本当に嬉しかったです.ありが とうございました.柴田さんには4年の時に共同研究でお世話になりました.また研究室 で一緒になってからは色々会社や仕事の話をしていただき,とても勉強になりました.そ してなにより合宿で先生方が寝てからの柴田さんの変貌ぶりと修士論文には書けないよう な色んな秘密の話は,本当に驚き面白くて,忘れられない思い出です.また飲みながら話 しをしたいです.

山際さんとは研究的な話はしたことが皆無で,ほとんど秘密のお話ばかりでしたが,山 際さんのお話は男の先輩として大変勉強になりました.また色々お話を聞きたいです.

2 つ上の先輩方には可愛がっていただき本当に楽しかったです.山ちゃんさんのペーパ ークラフトや中嶋さんのギターなど個性豊かな先輩方でお話するのがとても楽しかったで す 新国さんには研究の跡を継いだことで、色々教えていただきありがとうございました. 木村さんには就職活動の際に大変お世話になりました.入社後もよろしくお願いいたしま す.

1 つ上の先輩方には,とっても生意気な後輩だったと思いますが,いつもかまっていた だきありがとうございました.川口さん武さん杉本さんと僕とでいつも大貧民をやってい たのが懐かしい思い出です.研究や就活での様々な相談にも本当に乗っていただき心から 感謝しています.いつか先輩方と雷鳥でスキーにいきたいです.

後輩達にも色々お世話になりました.研究のディスカッションを島君や平松君としたと きには,後輩達のほうが優秀でいつも僕のほうが頼っていたと思います.でも,優しい面 白い後輩達で本当に楽しい研究室生活でした.ありがとうございました.

最後に同期の仲間.研究テーマが違ったので研究の話はあまりしなかったですが,毎晩 とまって一緒に研究室で生活するなかで,色んな話をしたりして.本当に楽しい毎日でした.同期から芸人が出たのも誇りです.また同期で集まれるのを楽しみにしています.あ りがとうございました.

以上

P.1 ~ P.80

修士論文

平成 21 年 2 月 13 日 提出

指導教官 泉 聡志 准教授

76197 中村育弘