

修士論文

シリコンにおける glide-set 転位生成過程の 挙動解析

p.1~p.91 完

平成 22 年 2 月 12 日 提出

指導教員 泉 聡志 准教授

86205 島 洸一

目次

第1章	序論.....	8
1.1	研究背景.....	8
1.2	転位について.....	10
1.3	shuffle-set 転位と glide-set 転位.....	11
1.4	研究の目的.....	13
1.5	本論文の構成.....	14
第2章	解析手法.....	15
2.1	古典分子動力学法.....	16
2.1.1	シリコンの経験的原子間ポテンシャル.....	16
2.1.2	周期境界条件.....	18
2.1.3	Book-Keeping 法とその高速化法.....	19
2.1.4	運動方程式.....	20
2.1.5	無次元化.....	21
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	共役勾配法.....	27
2.4	応力について.....	28
2.5	転位の可視化について.....	29
第3章	開発手法と検証.....	30
3.1	開発手法概要.....	30
3.2	人工的転位ループの作成.....	31
3.2.1	人工的転位ループ作成のアルゴリズム.....	31
3.2.2	glide-set 転位ループ作成の定式化.....	31
3.2.3	検証における解析モデル.....	32
3.2.4	分子動力学法の適用.....	33
3.2.5	人工的転位ループ作成の適用.....	36
3.2.6	人工的転位ループ作成の検証結果.....	38
3.3	NEB 法における補間方法の考案.....	39
3.3.1	線形補間の問題点.....	39

3.3.2	転位用補間手法概要.....	40
3.3.3	転位用補間手法の検証.....	40
第4章	GLIDE-SET 転位生成過程への適用.....	42
4.1	解析手順.....	42
4.2	解析モデル.....	43
4.3	表面処理.....	45
4.4	glide-set 転位の生成における反応経路解析.....	48
第5章	SHUFFLE-SET 転位との比較.....	54
5.1	shuffle-set 転位生成における反応経路解析.....	54
5.1.1	先行研究との相違点.....	54
5.1.2	解析条件.....	54
5.1.3	解析結果.....	55
5.2	shuffle-set 転位と glide-set 転位の比較.....	58
5.3	応力方向の依存性.....	59
5.3.1	解析条件.....	59
5.3.2	[11-2] 方向応力における shuffle-set 転位の解析結果.....	60
5.3.3	glide-set 転位生成の他方向応力における解析結果.....	61
5.3.4	shuffle-set 転位生成の他方向応力における解析結果.....	62
5.3.5	他方向応力条件に関する考察.....	63
5.3.6	不安定積層欠陥エネルギーによる検証.....	64
第6章	シリコンの原子構造からの考察.....	67
6.1	<111>方向応力依存性に関する考察.....	68
6.1.1	面間距離による考察.....	68
6.1.2	せん断ひずみ成分の変化の考察.....	72
6.2	せん断応力の大きさ依存に関する考察.....	76
6.2.1	原子構造からの考察.....	76
6.2.2	活性化体積による考察.....	79
第7章	結論と展望.....	81
7.1	結論.....	81
7.2	展望.....	82
第8章	付章.....	83
8.1	転位の人工的生成方法における重み付け関数.....	83

8.1.1 shuffle-set 転位における重み付け関数.....	83
8.1.2 fcc 構造の転位における重み付け関数	84
8.2 弾性定数テンソルの回転	85
参考文献.....	86
謝辞	89

图目次

Fig. 1-1 (a) TEM micrograph of silicon dislocation in DRAM structure. (b) DRAM cell ^[2]	8
Fig. 1-2 (a) Diamond cubic structure of Si lattice. (b) Glide-set and shuffle-set ^[16] ..	12
Fig. 2-1 Periodic boundary condition	18
Fig. 2-2 Book-keeping techniques	19
Fig. 2-3 Nudged Elastic-Band method.....	25
Fig. 2-4 unit cell under shear strain	28
Fig. 3-1 glide-set dislocation nucleation model.....	33
Fig. 3-2 result of molecular dynamics (800K, 4.8GPa, 10000step)	34
Fig. 3-3 result of molecular dynamics (100K, 7.2GPa, 10000step)	34
Fig. 3-4 result of molecular dynamics (100K, 7.2GPa, 1000step)	35
Fig. 3-5 result of artificial making	37
Fig. 3-6 result of artificial making after molecular dynamics.....	38
Fig. 3-7 concept of linear interpolation.....	39
Fig. 3-8 original interpolation method.....	40
Fig. 3-9 Activation energy of copper dislocation	41
Fig. 4-1 Dislocation nucleation model of silicon for NEB.....	43
Fig. 4-2 plane of glide-set dislocation nucleation	44
Fig. 4-3 surface of sharp corner.....	45
Fig. 4-4 enlarged view of surface.....	46
Fig. 4-5 surface after recombination.....	47
Fig. 4-6 Reaction coordinate of glide-set dislocation nucleation (5.6GPa)	48
Fig. 4-7 atomic structure of glide-set dislocation nucleation.....	50
Fig. 4-8 Structural and MEP of glide-set dislocation nucleation	52
Fig. 4-9 relativity of stress and activation energy.....	53
Fig. 5-1 plane of shuffle-set dislocation nucleation	55
Fig. 5-2 Structural and MEP of shuffle-set dislocation nucleation.....	57
Fig. 5-3 Activation energy of glide-set dislocation and shuffle-set dislocation.....	58
Fig. 5-4 plane of glide-set dislocation shuffle-set dislocation nucleation	60
Fig. 5-5 dependence of activation energy on stress direction.....	61
Fig. 5-6 Activation energy of glide-set dislocation on tensile or compression stress	62
Fig. 5-7 Activation energy of shuffle-set dislocation on tensile or compression stress	

.....	63
Fig. 5-8 Activation energy of glide-set dislocation and shuffle-set dislocation on compression or tensile stress.....	64
Fig. 5-9 Stacking fault energy (4.8GPa)	65
Fig. 5-10 relativity of Stacking fault energy and [111] stress	66
Fig. 6-1 inner displacement of silicon	68
Fig. 6-2 index of silicon atom.....	69
Fig. 6-3 distance of shuffle-set plane on [111] stress.....	70
Fig. 6-4 distance of glide-set plane on [111] stress	70
Fig. 6-5 ratio of glide-set plane and shuffle-set plane on [111] stress	71
Fig. 6-6 spring-mass model of silicon.....	73
Fig. 6-7 spring-mass model of silicon on tensile stress	74
Fig. 6-8 relativity of [01-1] displacement and [111] strain	75
Fig. 6-9 rigid flame model of silicon.....	77
Fig. 6-10 rigid flame model of silicon on shear stress	77
Fig. 6-11 shear strain of each plane on [01-1] shear strain	78
Fig. 6-12 shear strain of each plane on [11-2] shear strain	79
Fig. 6-13 Activation volume of shuffle-set dislocation and glide-set dislocation	80

表目次

Table 1.1	Burgers Vector of glide-set dislocation and shuffle-set dislocation.....	12
Table 2.1	Stillinger-Waber potential parameter	18
Table 2.2	Nondimensional parameters	23
Table 3.1	result of molecular dynamics	35
Table 4.1	parameter for surface recombination.....	46

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^[1]。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る。半導体素子として広く用いられるシリコンウエハは初期状態では完全無欠陥の状態で供給されるが，基盤特性改良のためのイオンインプランテーションや，熱応力や真性応力によるデバイス内の応力増大等の要因によって，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要因となり半導体製造分野における問題となっている。

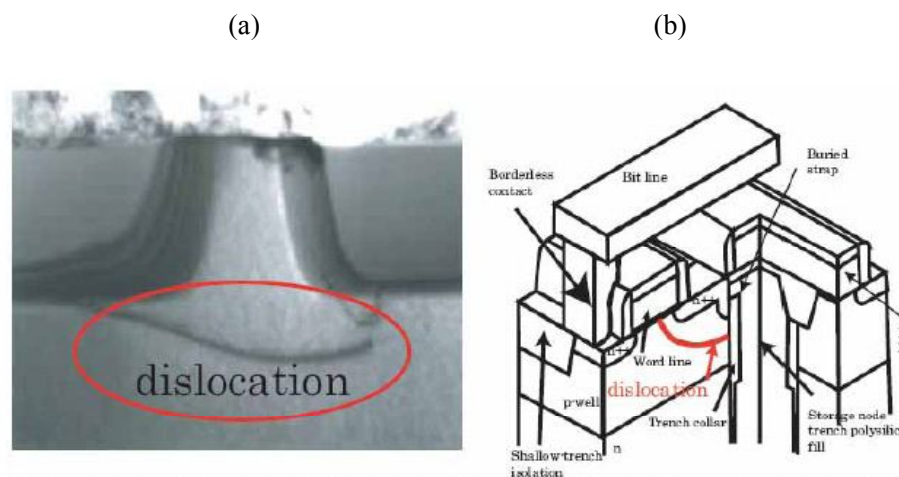


Fig. 1-1 (a) TEM micrograph of silicon dislocation in DRAM structure. (b) DRAM cell^[2]

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^[3]。Fig.1-1の(a)に示すのはDRAM内部に発生した転位のTEM画像、(b)に示すのはDRAM構造と内部に発生する転位の模式図である。このように本来半導体素子内部で絶縁されているはずの部位を結ぶように転位が存在すると、リーク電流が流れるため、デバイスの誤作動、不良を起こすこととなる。そのため、半導体製造過程においてはシリコン基盤内の応力の低減と素子内に発生する転位の抑制が大きな課題となっている。

一般に転位生成は、熱運動により系が活性化エネルギーを超えることにより起こる。応力や構造、転位の種類などにより活性化エネルギーは異なり、近年シミュレーションにより活性化エネルギーを求める研究が行われている。Zhuらが銅の単結晶において応力のかかった亀裂先端から3次元的な転位ループが生成するとき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^[4]。Zhuらは、Nudged Elastic-Band(NEB)法を用いて、活性化エネルギーや臨界点における転位ループの観察に成功した。

1.2 転位について

結晶の塑性変形の多くはある結晶面において特定の結晶方向への変形により結晶面の上下の結晶が相対的にある量だけずれることにより起こる. この結晶面をすべり面と呼ぶ. すべり面の上下の結晶が一斉にずれるためには, 非常に大きな応力が必要となるため, 実際は, すべり面において原子が局所的にずれていく. すべり面上で原子がすべった領域とすべっていない領域との境界部分には, 線上の原子配置の乱れが存在し, この結晶欠陥を転位と呼ぶ. すべりにおける結晶の変位量をバーガースベクトルと呼び, 転位の種類によりすべり面やバーガースベクトルは決まっている.

転位について原子論的なアプローチをする上では, 結晶面や方向といった結晶構造について考えることが, 不可欠となる. 結晶面や方向を表すためには単位結晶における x, y, z 方向を用いたミラー指数が用いられる. 面を表すには, 面と垂直な方向を $()$ を用いて表し, 方向を表すには, $[\]$ を用いて表す. また, 結晶学的に等価な面, 方向を表すとき, それぞれ $\{ \}$, $\langle \rangle$ を用いて表す.

1.3 shuffle-set 転位と glide-set 転位

単結晶シリコンはFig1.2(a)に示すようにダイヤモンド構造をしている。そのため、Fig1.2(b)に示すようにshuffle-set 転位とglide-set 転位と呼ばれる2種類の転位が存在している。

原子間の距離広い面間において原子がずれる転位をshuffle-set 転位と呼び、原子間の距離が狭い面間において原子がずれる転位をglide-set 転位と呼んでいる。一般にglide-set転位は、部分転位として存在し、バーガースベクトルの方向と大きさがshuffle-set転位とは異なる。Tabel 1.1にそれぞれのバーガースベクトルをまとめる。ここで、 a はシリコンの格子定数である。

安定した積層欠陥はglide-setにおいてのみ存在可能であり、実験により転位の拡張が確認されていたため単結晶シリコンではglide-set 転位が起こっていると実験^[5, 6, 7]と理論^[8, 9]の双方から考えられていた。しかし、近年になって低温から室温程度の条件化のもと数GPaから十数GPa程度の高応力下で拡張していない完全転位が観察され、この転位はshuffle-set 転位であると考えられている^[10, 11, 12, 13]。

また、実験だけでなく転位生成のメカニズムを解明するためにシミュレーションによる研究も行われている。Godet らは2004年に経験的原子間ポテンシャルによって、2006年に第一原理計算によって、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^[14, 15]。この研究において、Godetらはshuffle-set 転位を観察し、臨海状態を得た。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され、転位の初期状態の活性化障壁や鞍点構造については述べられていない。

また、泉らはNEB法と分子動力学法を共有結合結晶であるシリコンに適用しshuffle-set 転位の生成メカニズムを明らかにした^[17]。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、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。しかし、低温下で生成されるshuffle-set転位と異なりglide-set転位の生成は活性化エネルギーが高く、原子論的なシミュレーションが非常に困難であり、ほとんど行われていない。2009年にJulienらにより分子動力学によるstep構造からのglide-set転位の生成が確認されたが、glide-set転位の生成に必要な活性化エネルギーなどを求めた研究はない^[18]。

Table 1.1 Burgers Vector of glide-set dislocation and shuffle-set dislocation

	Burgers vector
Glide-set dislocation	$1/6\langle 11-2 \rangle a$
Shuffle-set dislocation	$1/2\langle 01-1 \rangle a$

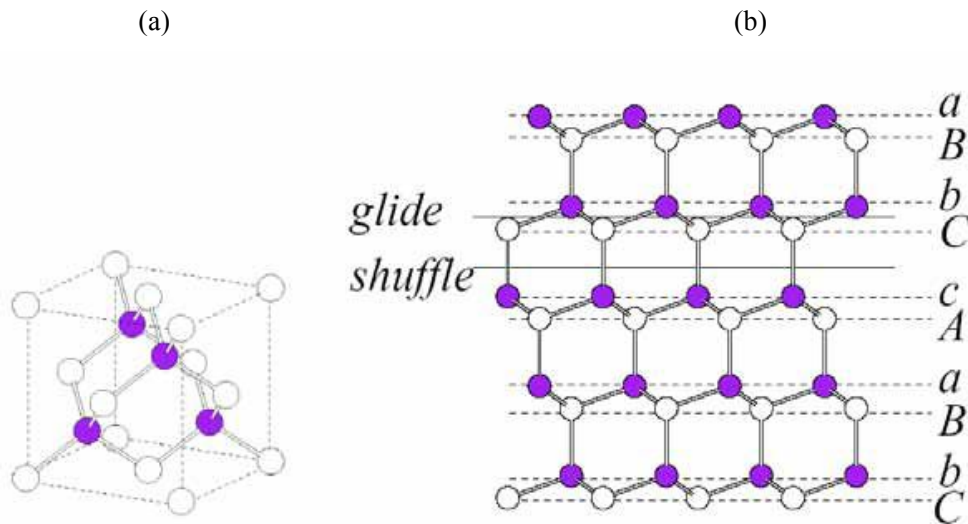


Fig. 1-2 (a) Diamond cubic structure of Si lattice. (b) Glide-set and shuffle-set^[16]

1.4 研究の目的

現在, シリコン単結晶のglide-set転位の生成における活性化エネルギーを求めた研究が存在しておらず, シリコンの転位メカニズムを明らかにするために必要とされている. しかし, 従来の手法により, Glide-set転位の生成における活性化エネルギーを求めることは, 分子動力学法におけるタイムスケールの点から困難である.

そのため本研究では, 活性化エネルギーの大きな転位生成現象に対しても, 原子論的なアプローチを可能とする手法を開発し, glide-set転位の生成に対し適用することで, glide-set転位の生成のメカニズムを明確にすることを目的とする. glide-set転位の生成の解析は, 半導体素子において代表的な構造であるsharp cornerにおいて行う.

また, glide-set転位とshuffle-set転位の生成条件の比較検討を行い, シリコンにおける転位の生成メカニズムを明確にする.

1.5 本論文の構成

本論文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法について述べる.

第3章では, 本研究において提案した解析手法について述べ, その検証を行う.

第4章では, glide-set転位への原子論的アプローチの解析条件と結果を示す.

第5章では, shuffle-set転位の活性化エネルギーとの比較検討を行い, シリコンにおける2種類の転位について生成条件の違いをまとめる.

第6章では, shuffle-set転位とglide-set転位を原子構造の観点から考察をすすめ, 生成のメカニズムを明らかにする.

第 2 章 解析手法

本章では、まず古典分子動力学、NEB 法の基礎理論、解析モデルに対する応力の与え方について述べる。ただし、古典分子動力の枠組みは既に完成しているため、一般的概論は関連図書を参考とし^[19-22]、ここでは、本研究で用いた技法についてのみ簡潔に記述する。また、本研究で新たに開発した手法に関しては、次章にて、その検証と共に記載する。

2.1 古典分子動力学法

分子動力学法では、原子間相互作用を特徴づける経験的ポテンシャルを定義することで、各原子に働く力を評価し、原子の位置、速度を動的に解析していく。各原子に古典的力学法則を適用し、ニュートンの運動方程式を数値的に解く。例えば、原子数を N とし、 N 原子の初期条件(初期位置、初期速度)を規定すれば、 $6N$ 次元の位相空間にただ一つの軌跡が定まり、各原子の時間発展を決定論的に追従できる。このとき、各時間に系の力学量の瞬間値が定義できる。瞬間値の長時間平均が位相空間平均に等しいといえるエルゴード仮説を用いれば、マクロな物理量を得ることができる。実際のシミュレーションアルゴリズムは以下に示すように初期構造作成後、2~5 のサイクルを繰り返すことで、原子の運動を求めることができる。

1. 初期状態作成(初期位置、初期速度)
2. 周期境界条件に基づき、原子間力を計算する原子対を算出(Book-keeping 法)
3. 原子位置と経験的ポテンシャルにより原子間力を算出
4. Verlet 法により、 Δt 後の原子位置・速度を評価
5. 物理量の算出
6. 2.に戻る

2.1.1 シリコンの経験的原子間ポテンシャル

分子動力学では、原子間ポテンシャルは全粒子の位置の関数として扱われる。よって、原子間力は、ポテンシャルを Φ とすれば、ヘルマン・ファイマン則から、

$$F_{\alpha} = -\frac{\partial \Phi}{\partial r_{\alpha}} \quad (2.1)$$

として原子位置での微分から得られる。分子動力学計算で物質の物理的性質や構造が再現できるかどうかは、適用する経験的ポテンシャルの精度にほぼ一存する。それゆえ様々な関数系のポテンシャルが開発されてきた。一般的には、ポテンシャルの関数形は、対象物質の結合特性に依存する。例えば無機化合物形であれば、2 原子間の距離のみの関数である Lennard-Jones 型、Morse 型^[23]といった 2 体ポテンシャルが広く用いられる。一方、共有結合系では、3 原子の位置関係の関数である 3 体ポテンシャル(Tersoff 型^[24]、Keating 型^[25]等)が挙げられる。また、電子の密度を関数として埋め込んだ EAM^[26]型のポテンシャルは金属に対して多くの成果を挙げている。

シリコンに対しては、共有結合の結合方向性を考慮する必要があり、2 体ポテンシャルでの記述は困難である。そのため、2 体ポテンシャルに比べ計算が煩雑な多体ポテンシャルが考案されている。主なものに、Stillinger-Waber(SW)^[27, 28]ポテンシャル、 Tersoff ポテンシャル^[24]、 EDIP ポテンシャル^[29]等が挙げられる。本研究では、シリコン原子間ポテンシャルとして SW ポテンシャルを採用した。

Stillinger-Waber(SW)ポテンシャル

SW ポテンシャルは、F.H.Stillinger と T.A.Waber により 1985 年に角度依存性を有するシリコンの 3 体ポテンシャルとして提案された^[28]。

SW ポテンシャルは、式(2.2)のように、2 体項 V_2 と 3 体項 V_3 の和で表される。3 体項は角度の関数となっており、 $g_{sw}(\theta)$ により、結合角が 109.47° で最安定になるように設定されている。ここで、 $r_{\alpha\beta}$ は原子 α と β との間の距離を表し、 θ_α は α を中心とした β と γ が成す結合角である。ポテンシャルパラメータは、Table2.1 に示す。

$$\Phi = \sum_{\alpha < \beta} V_2(r^{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha < \beta < \gamma} V_3(r^{\alpha\beta}, r^{\alpha\gamma}, r^{\beta\gamma}) \quad (2.2)$$

$$V_2(r^{\alpha\beta}) = f_c^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})[V_R(r^{\alpha\beta}) - V_A(r^{\alpha\beta})] \quad (2.3)$$

$$V_R(r^{\alpha\beta}) = A^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})^{\lambda_A^{\alpha\beta}} \quad (2.4)$$

$$V_A(r^{\alpha\beta}) = B^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})^{\lambda_B^{\alpha\beta}} \quad (2.5)$$

$$f_c^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) = \begin{cases} \exp\left(\frac{R_1^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta} - R_2^{\alpha\beta}}\right), & r^{\alpha\beta} < R_2^{\alpha\beta} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.6)$$

$$V_3(r^{\alpha\beta}, r^{\alpha\gamma}, r^{\beta\gamma}) = a[\psi(r^{\alpha\beta})\psi(r^{\alpha\gamma})gsw(\theta^\alpha) + \psi(r^{\beta\alpha})\psi(r^{\beta\gamma})gsw(\theta^\beta) + \psi(r^{\gamma\alpha})\psi(r^{\gamma\beta})gsw(\theta^\gamma)] \quad (2.7)$$

$$\psi(r^{\alpha\beta}) = [f_c^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})]^{p^\alpha} \quad (2.8)$$

$$gsw(\theta^\alpha) = (h - \cos \theta^\alpha)^2 \quad (2.9)$$

Table 2.1 Stillinger-Waber potential parameter

$A^{\infty} [eV]$	189.361
$B^{\infty} [eV]$	16.32
$\lambda_A^{\infty} [\text{\AA}^{-1}]$	4
$\lambda_B^{\infty} [\text{\AA}^{-1}]$	0
$R_1^{\infty} [\text{\AA}]$	2.0951
$R_2^{\infty} [\text{\AA}]$	3.7712

2.1.2 周期境界条件

現実の物質系はアボガドロ数のオーダー（ 10^{23} 個）の分子が含まれることになる．しかし，計算時間の観点から，シミュレーションにおいてこれらすべてを取り扱うのは不可能である．そこで，周期境界条件と呼ばれる近似法を用い，擬似的に無限系を作る．周期境界条件では，計算領域として直方体のセルを取り，実際に計算を行う系の周りにそれと全く同じセルが並んでいるものと近似する．(Fig.2-1 は 2 次元平面運動の場合の周期境界条件を表す)．中央のセルを基本セル(ユニットセル)，周辺のセルをイメージセルと呼ぶ．

基本セルから飛び出した分子は反対側のイメージセルから同じ速度で入ってくる．また基本セルの分子には基本セルだけではなくイメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる．このような境界条件を課すと計算領域が無限に並ぶ事になり，小さな計算領域でバルクの性質を表すことができる．ユニットセルの各辺の長さは力を計算するとき用いるポテンシャルのカットオフ距離の二倍以上になるように決めなければならない．

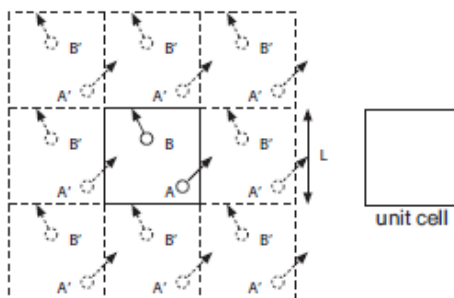


Fig. 2-1 Periodic boundary condition

2.1.3 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，一般的に数 Å 程度離れた原子間に働く力は 0 に近似することができ，カットオフを導入し計算を行う．原子間の相互作用範囲を半径 r_c とすると，ある原子の半径 r_c 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_c より少し大きい $R_c (> r_c)$ 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．Fig.2-2 にその概念図を示す． R_c ，または **book-keeping** の更新頻度である有効ステップ N_{up} は以下のように決定される．

温度 T K での粒子の運動エネルギーから平均粒子速度 v_{ave}^T 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 ($v_{max}^T \simeq 3v_{ave}^T$)．この速度と計算時間（有効ステップ） $N_{up} \Delta t$ 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 $\Delta r_c = v_{max}^T N_{up} \Delta t$ となる．これより， N_{up} ステップ中では， $R_c (= r_c + \Delta r_c)$ 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 $O(N^2)$ 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 R_c 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．

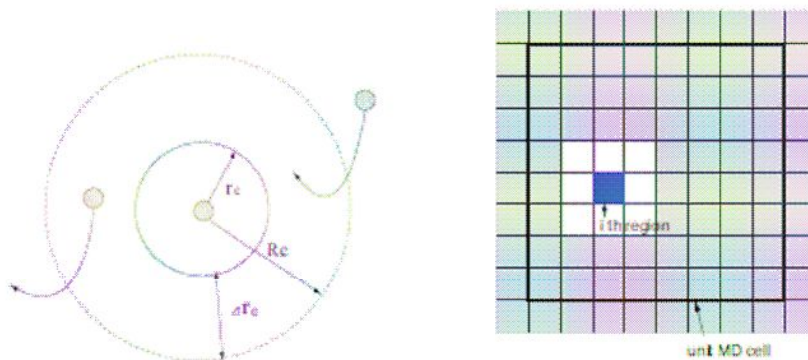


Fig. 2-2 Book-keeping techniques

2.1.4 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(2.10)である．

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.10)$$

本研究では，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 $\mathbf{v}$ の揺らぎとして統計熱力学観点から式(2.11) で記述できる．

$$\frac{3}{2} N k_B T = \sum_a \frac{1}{2} m_a v_a^2 \quad (2.11)$$

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^[30]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 $\mathbf{v}_a$ を強制的にスケーリングすることで，系の運動エネルギーを調節し，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 T_c とした時，式(2.12) による速度変換を適用すればよい．

$$v'_a = \sqrt{\frac{T_c}{T}} v_a \quad (2.12)$$

運動方程式の数値積分法

系の全自由度に対する連立微分方程式を解析的に解くことは不可能であるため，数値積分法を用いて運動方程式を解く．Newton の運動方程式を解くだけの場合には差分近似法のひとつである Verlet がよく用いられる．以下に Verlet アルゴリズムを示す．

微小時間 Δt について，Newton の運動方程式の 2 階導関数を 2 次精度の中央差分で近似すると，次のようになる．

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.13)$$

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる．

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (2.14)$$

出発値 $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を適当に与えれば, 式(2. 14)より質点の位置を追跡していくこともできるが, 式(2.13)と式(2. 14)から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去して,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.15)$$

とすることで, 初期状態として質点の位置 $\mathbf{r}_i(0)$ と速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与えることでシミュレーションを開始することも可能である. Verlet アルゴリズムは初期状態以外ではまったく速度を用いないで質点を移動させることが特徴である. また速度は式(2. 15)から得られるが, この式では微小時間間隔での位置の差を計算するので, 数値計算上の桁落ちに注意しなくてはならない. そこで, 本研究では Verlet アルゴリズムを速度制御に適用でき, また桁落ちを防ぐことができるように改良した Velocity Verlet^[31] アルゴリズムを用いる.

Velocity Verlet アルゴリズムでは, 質点の位置と速度を 2 次までのテイラー級数展開し, 速度の展開式の 1 階微分を前進差分で近似して, 次式を得る.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \quad (2.16)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)\} \quad (2.17)$$

計算アルゴリズムの主要手順は以下の通りである.

1. 初期位置 $\mathbf{r}_i(0)$ および初期速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与える
2. 力 $\mathbf{F}_i(0)$ を計算する
3. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{r}_i((n+1) \Delta t)$ を計算する
4. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{F}_i((n+1) \Delta t)$ を計算する
5. 時間ステップ $(n+1)$ の $\mathbf{v}_i((n+1) \Delta t)$ を計算する
6. $(n+1)$ を n としてステップ 3 の操作から繰り返す

1 ステップあたりの微小時間 Δt を小さくすると桁落ちの累積誤差や, 計算負荷の重さなどの問題点がある. そのため Δt の値は, エネルギー保存の条件を満たす範囲で大きくとるのが望ましい. 本研究では, 時間刻み Δt はシリコンの振動周期のおよそ 0.01 倍程度と設定する.

2.1.5 無次元化

物理量はすべて Å, 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.

$$\text{距離} \quad x^* = \frac{x}{d} \quad \left(r^* = \frac{r}{d} \right) \quad (2.18)$$

$$\text{質量} \quad m^* = \frac{m}{m_{si}} \quad (2.19)$$

$$\text{時間} \quad t^* = \frac{t}{d \sqrt{\frac{m_{si}}{eV}}} \quad (2.20)$$

$$\text{速度} \quad v^* = \frac{v}{d \sqrt{\frac{eV}{m_{si}}}} \quad (2.21)$$

$$\text{力} \quad F^* = \frac{F}{\frac{eV}{d}} \quad (2.22)$$

$$\text{加速度} \quad a^* = \frac{a}{\frac{eV}{m_{si}d}} \quad (2.23)$$

$$\text{温度} \quad T^* = \frac{T}{\frac{eV}{k_B}} \quad (2.24)$$

$$\text{圧力(応力)} \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{\frac{eV}{d^3}} \quad (2.25)$$

$$\text{ポテンシャル} \quad \Phi^* = \frac{\Phi}{eV} \quad (2.26)$$

Table 2.2 Nondimensional parameters

m_{sta}	Molarity of nondimensional parameter	$4.6643445 \times 10^{-26}(\text{kg})$
k_B	Boltzmann constant	$1.38062 \times 10^{-23}(\text{J/ K}^{-1})$
eV	Electron Volt	$1.60219 \times 10^{-19}(\text{J})$
d	Length of nondimensional parameter	$1.00 \times 10^{-10}(\text{m})$

2.2 Nudged Elastic Band 法

2.2.1 Nudged Elastic Band 法

Nudged Elastic-Band (NEB) 法^[32-34]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、Fig.2-3 に示すように、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。一般に、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(原子配置)を作成し、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(2.27)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(2.28)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、あらかじめ初期状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(2.27)、(2.28)を用いる。本研究において開発した転位に適した中間状態の作成方法に関しては、次章において述べる。

NEB 法に用いるポテンシャルエネルギーの計算には、分子動力学法と同様のポテンシャルエネルギーや周期境界などを用いて計算を行う。

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{R}_i)_{\perp} + (\vec{F}_i^s \cdot \vec{\tau}_i) \vec{\tau}_i \quad (2.27)$$

$$-\nabla V(\vec{R}_i)_{\perp} = -\nabla V(\vec{R}_i) + (\nabla V(\vec{R}_i) \cdot \vec{\tau}_i) \vec{\tau}_i \quad (2.28)$$

$\vec{F}_i$: 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

$\vec{F}_i^s$: i 番目のイメージに作用するバネ力

V : ポテンシャルエネルギー

$\vec{\tau}_i$: i 番目のイメージの経路の接線ベクトル

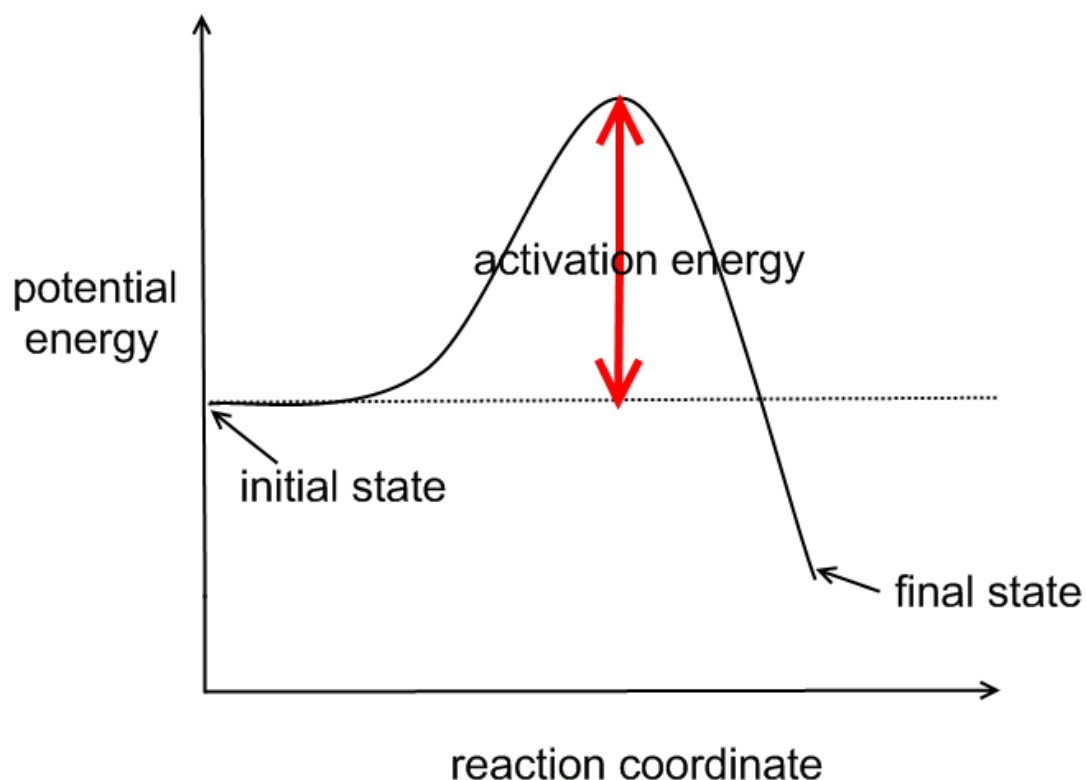


Fig. 2-3 Nudged Elastic-Band method

2.2.2 Climbing Image Nudged Elastic Band 法

全てのイメージに対し式(2.27)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^[33]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(2.29)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。

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{R}_i)_{\perp} + (\nabla V(\vec{R}_i) \cdot \vec{\tau}_i) \vec{\tau}_i \quad (2.29)$$

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^[34]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な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 (2.30) に示すようにポテンシャル力に垂直な方向にのみバネ力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．

$$\vec{F}_N = \vec{F}_N^s - \frac{\left(\vec{F}_N^s \cdot \nabla V(\vec{R}_N) \right) \nabla V(\vec{R}_N)}{\left| \nabla V(\vec{R}_N) \right|^2} \quad (2.30)$$

本研究では CI-NEB 法及び FE-NEB 法を合わせて用いる．

2.3 共役勾配法

分子動力学では、原子に運動エネルギーを与え、熱平衡状態を実現する手法であるが、分子動力学法において原子構造を静的に扱う場合には、共役勾配法^[35]を用いて、安定な構造を探索する手法が優れている。共役勾配法の手順について以下に簡単に説明する。ただし、分子動力学法における、多体ポテンシャルのような複雑なポテンシャルに対して二階偏導関数を求めることは計算量の観点から困難なため、Hessian を求める必要がない手法を用いた。

共役勾配法では、ポテンシャルエネルギーの最急降下方向と、直前の探索方向を用いて次の探索方向を決定する。決定した探索方向において直線探索を行い、ポテンシャルエネルギーが最小となる変位量を求め、原子位置を更新していく。具体的な手順は以下の通りである。

1. 初期の探索方向を最急降下方向により決定する。

$$d_1 = -\nabla\Phi(x) \quad (2.31)$$

2. 直線探索によって $\Phi(x_k + \beta_k d_k)$ を最小にする β_k を求める。 β_k の算出には、Armijo の基準を満たす値を 2 分法によって求めた。Armijo の条件では、 $0 < \nu < 1$ を満たす k (共役勾配法のステップ数) に依存しない定数 ν に対して、

$$\Phi(x_k + \beta d_k) < \Phi(x_k) + \nu \beta \nabla\Phi(x_k)^T d_k \quad (2.32)$$

を満たす最大の β を β_k に選ぶという条件である。設定した ν に対して、Armijo の条件を満たすまで、 β に 1/2 を乗じる。

3. 原子位置の更新を行う。

$$x_{k+1} = x_k + \beta_k d_k \quad (2.33)$$

4. 探索方向の更新を行う。

$$d_{k+1} = -\nabla\Phi(x_{k+1}) + \gamma_k d_k \quad (2.34)$$

5. $k=k+1$ において、2.へ戻り計算を繰り返す。

本研究では、原子構造の安定を求める計算では、 $\nu=0.001$ とし、 β の初期値を 0.00125 とし、各原子間距離の安定を必要とする計算では、 $\nu=0.0001$ とし、 β の初期値を 0.000125 とした。

2.4 応力について

転位の生成過程においてバーガースベクトル方向に応力をかけることが必要となる．

分子動力学法において，系の応力をかける手法として周期境界のユニットセルを変形させる方法や指定した範囲の原子を固定する方法などが挙げられる^[36-38]．本研究においては，周期境界条件により応力を与える手法を採用した．

バーガースベクトル方向の任意の応力に対し，次式のように弾性定数テンソルを用いて与えるひずみを決定する．

$$\sigma = C \times \varepsilon \quad (2.35)$$

ここで， σ は応力テンソル， C は弾性定数マトリクス， ε はひずみテンソルである．求められたひずみを元に，周期境界のユニットセルを変形し応力を与える．ユニットセルにせん断変形を与えると，原子の座標から周期境界の適用方向を求めることが困難となる．例えば，Fig. 2-3 のように原子の y 方向の移動に対して， x 方向の周期境界条件の適用が必要となる場合があり周期境界条件が複雑なものとなる．そこで，平行六面体のユニットセルに行列をかけることで，ユニットセルを長さ 1 の立方体に変換し計算を行う．変換するための行列 M は，

$$M = H^{-1}, \quad H = \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \\ \mathbf{z} \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

と表される．ここで， $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ はそれぞれユニットセルの平行でない異なる 3 辺のベクトルである．

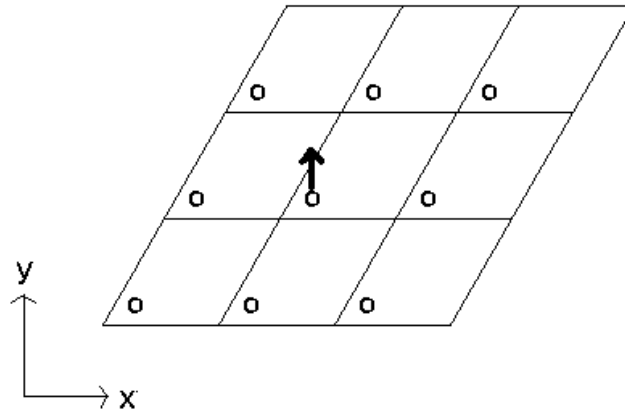


Fig. 2-4 unit cell under shear strain

2.5 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 結晶では結晶の対称性の違いから、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出来る。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を用い転位の可視化を行った^[39]。

スリップベクトル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(2.37)で定義されている。

$$s^{\alpha} = -\frac{1}{n_s} \sum_{\beta \neq \alpha}^n (x^{\alpha\beta} - X^{\alpha\beta}) \quad (2.37)$$

ここで n_s はすべった原子数であり、 n は最近接原子数、 $x^{\alpha\beta}$ 、 $X^{\alpha\beta}$ は初期及び対象とする時刻での原子 α と β 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(2.37)で $n_s=1$)には向きの正負の問題はあるが、バーガスベクトルとほぼ同義である。

第3章 開発手法と検証

3.1 開発手法概要

転位における活性化エネルギーを求める従来の研究では、分子動力学法により生成した転位を原子の最終状態とし、その最終状態と初期状態を NEB 法に適用し、活性化エネルギーを求める。fcc 結晶における転位や、shuffle-set 転位などでは、高応力をかけることで、活性化エネルギーが十分に小さくなり、分子動力学法により転位を生成することができる。

しかし、glide-set 転位は、高応力下でも活性化エネルギーが下がりきらず、分子動力学法により別現象が起きてしまい、低応力下では、活性化エネルギーが大きく転位を生成することができないといった問題点がある。そこで、本研究では、人工的に転位ループを作成し、作成した転位ループを分子動力学法により緩和することで、NEB 法に用いる原子の最終状態を作成する手法を開発した。

また、NEB 法の適用において、fcc 結晶における転位生成や、原子の表面拡散などの、計算が収束しやすい問題に関しては、原子の初期状態と最終状態のみから中間イメージを線形補間し、NEB 法により活性化エネルギーを求めることができる。一方、共有結合の結晶において、同様に線形補間を行うと、中間イメージのエネルギーの最小経路以外への収束や、計算の発散の原因となる。そこで、本研究では、線形補間を用いずに、原子配置の中間イメージを作成する手法を開発した。

これらの2つの手法について本章の次項以降で解説していく。

3.2 人工的転位ループの作成

3.2.1 人工的転位ループ作成のアルゴリズム

本研究において開発した任意の面に対して，人工的に転位ループを生成する手法について，そのアルゴリズムを述べる．

転位ループを生成する上で，指定したすべり面上付近の原子に対して，すべり方向への変位を与える必要がある．すべり面と原子の座標系が直交していない場合，すべり面付近の原子を選び出し，変位を与えることが困難である．そこで，原子の座標系に回転行列を乗ずることで，すべり面と座標系を直交させる必要がある．

また，原子に変位を与えるうえで，指定した範囲内の全ての原子に対して，バーガースベクトル分の変位を与えると，原子の配位に大きな乱れが生じてしまう．そのため，原子の変位量をバーガースベクトルに重み付け関数を乗ずることで，配位の大きな乱れを防ぐ．具体的なアルゴリズムについては，以下に示す．

1. すべり系と原子の座標系を結ぶ回転行列を求める．
2. 原子の座標系に求めた回転行列を乗ずる．
3. 指定したすべり面付近の原子に対して，重み付け関数を元に変位を与える．
4. 先ほど乗じた回転行列の逆行列を乗じて，元の座標系に戻す．

3.2.2 glide-set 転位ループ作成の定式化

glide-set 転位は， 30° 部分転位と 90° 部分転位からなる半六角形状の転位ループが生成されやすい^[18]．そのため，本研究においても，同様の転位ループを生成するための定式化を考案する．

まず座標系の定義をする．

$$\begin{pmatrix} x_{slip} \\ y_{slip} \\ z_{slip} \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} x_{atom} \\ y_{atom} \\ z_{atom} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

ここで， R はすべり系と原子の座標系を結ぶ回転行列である．すべり系における z 方向をすべり面と直交する方向， x 方向をバーガースベクトル方向と定義する． $x_{slip}, y_{slip}, z_{slip}$ はそれぞれ，すべり系に変換した原子の座標である．また，転位ループの中心の座標を

$x_{cent}, y_{cent}, z_{cent}$ と定義する.

原子に与える変位量は,

$$dx = \begin{cases} \frac{1}{2} w_r w_z \mathbf{b} & z_{slip} - z_{cen} > 0 \\ -\frac{1}{2} w_r w_z \mathbf{b} & z_{slip} - z_{cen} < 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

ここで $\mathbf{b}$ はバーガースベクトルである. すべり面の片側においてバーガースベクトル分原子をずらすと, 転位周辺で, 原子間の距離が近くなりすぎてしまい, 分子動力学での緩和が上手くできない. そのため, すべり面の両面にそれぞれ逆方向にバーガースベクトルの半分のすべり量に重み付け関数をかけて変位を与える. 重み付け関数は以下の通りである.

$$w_r = 1 - \exp(5(r - r_{loop})) \quad (3.3)$$

$$w_z = \frac{a - |z_{slip} - z_{cen}|}{a} \quad (3.4)$$

a はシリコンの格子定数であり, $a=5.4309 \text{ \AA}$ ある. すべり面方向の重み付け関数は, 転位の極近傍のみで配位数が異なるものが存在するように指数関数を用いた. すべり面と垂直方向の重み付けには, 線形的に重み付けを行っている.

$$r_{loop} = r_{\max} \cos \theta_2 \quad (3.5)$$

$$r = \sqrt{(x_{slip} - x_{cen})^2 + (y_{slip} - y_{cen})^2} \quad (3.6)$$

$$\theta_2 = \text{mod}(\theta_1 + \frac{\pi}{6}, \frac{\pi}{3}) - \frac{\pi}{6} \quad (3.7)$$

$$\theta_1 = \tan^{-1} \frac{y_{slip} - y_{cen}}{x_{slip} - x_{cen}} \quad (3.8)$$

ここで, $r_{\max}$ は転位ループの中心と半六角形の頂点を結ぶ距離である. 転位ループが六角形の形状を取るように $\cos \theta_2$ を乗じている.

3.2.3 検証における解析モデル

ここでは, 分子動力学法において転位を生成する手法と, 人工的に転位ループを作成し, 緩和を行う手法との比較検討を行う. 長時間の分子動力学法が可能ないようにここでは, 比較的原子数の少ない系での検証を行う. 半導体素子において代表的な転位生成源である

sharp corner モデルについて解析を行い、転位の生成方法による違いを検討する．モデルの様子を Fig. 3-1 に示す．

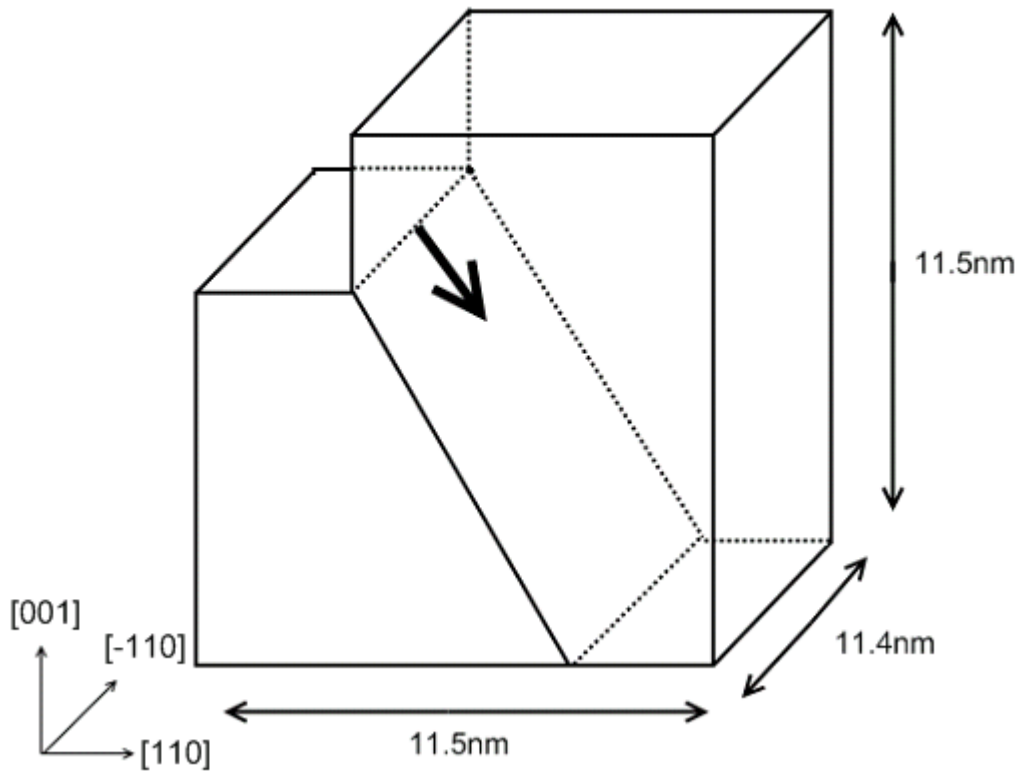


Fig. 3-1 glide-set dislocation nucleation model

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．Glide-set 転位が生成されやすいように、応力集中が起こるようにしている．周期境界条件は全方向に用いた．系のサイズは $11.5 \times 11.4 \times 11.5 \text{ nm}^3$ であり、原子数は 70680 個である．

3.2.4 分子動力学法の適用

まず、従来の手法である分子動力学法による転位の生成を試みた結果を示す．glide-set の部分転位のバーガースベクトル方向と shuffle-set 転位のバーガースベクトル方向の応力が発生するように 2 通りの方向で 2.3 で述べた方法で応力を与えた．glide-set 転位のバーガースベクトル方向は, $[1\ 1\ -2]$ で shuffle-set 転位のバーガースベクトル方向は, $[01\ -1]$ である．

タイムステップは、0.54fs とし、温度と応力を変え glide-set 転位が生成するか確かめた。

Fig. 3-2 に、800K, 応力 4.8GPa の条件下で、10000 ステップの計算を行った結果を示す。熱運動による原子配置の乱れが、転位の観察の障害にならないように冷却を行った。可視化にはスリップベクトルを用いている。Sharp corner の表面の原子の構造が熱拡散により乱れていることが分かる。

Fig.3-3 に 100K. 応力 7.2GPa の条件下で、10000 ステップの計算を行った結果を示す。応力が大きすぎるために、系全体が乱れてしまっている。

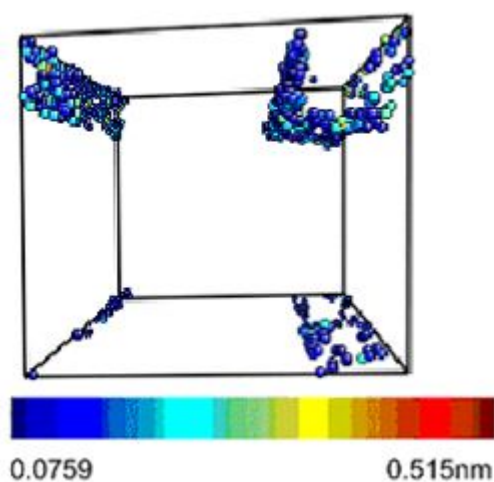


Fig. 3 -2 result of molecular dynamics (800K, 4.8GPa, 10000step)

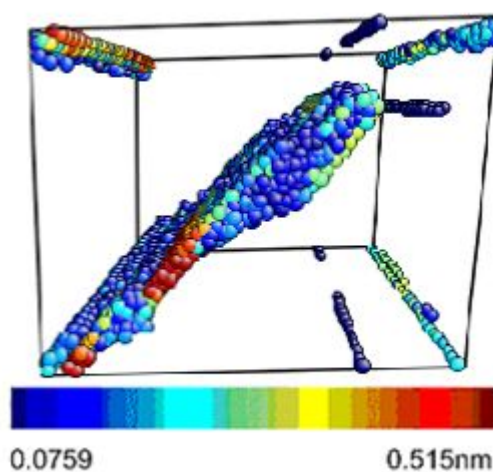


Fig. 3 -3 result of molecular dynamics (100K, 7.2GPa, 10000step)

また、100K、応力 7.2GPa の同条件下での 1000 ステップ目の段階での原子の状態を Fig.3-4 に示す。(a)はユニットセルの全体図であり、(b)は sharp corner 部を拡大したものである。Sharp corner 部に圧縮応力が集中してしまい、原子構造が乱れていることが分かる。

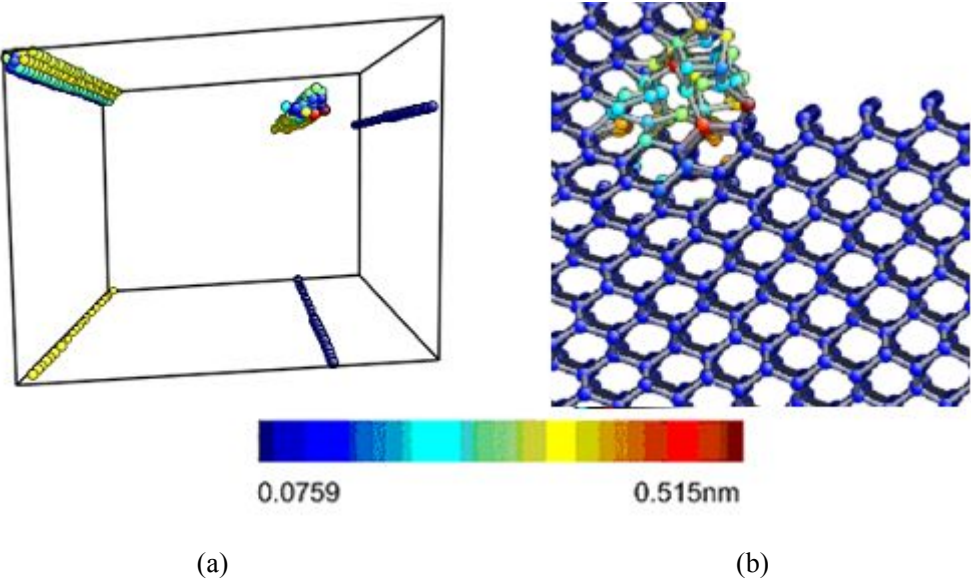


Fig. 3-4 result of molecular dynamics (100K, 7.2GPa, 1000step)

同様に温度、応力を変え分子動力学計算を行い、原子配置を観察した結果を Table 3.1 にまとめる。一般に glide-set 転位は低応力、高温の条件の下で生成されると言われている。しかし、glide-set 転位の生成に必要な活性化エネルギーは大きいため、分子動力学によるアプローチでは、熱拡散が優位に現れてしまいやすく、glide-set 転位を生成することが困難である。

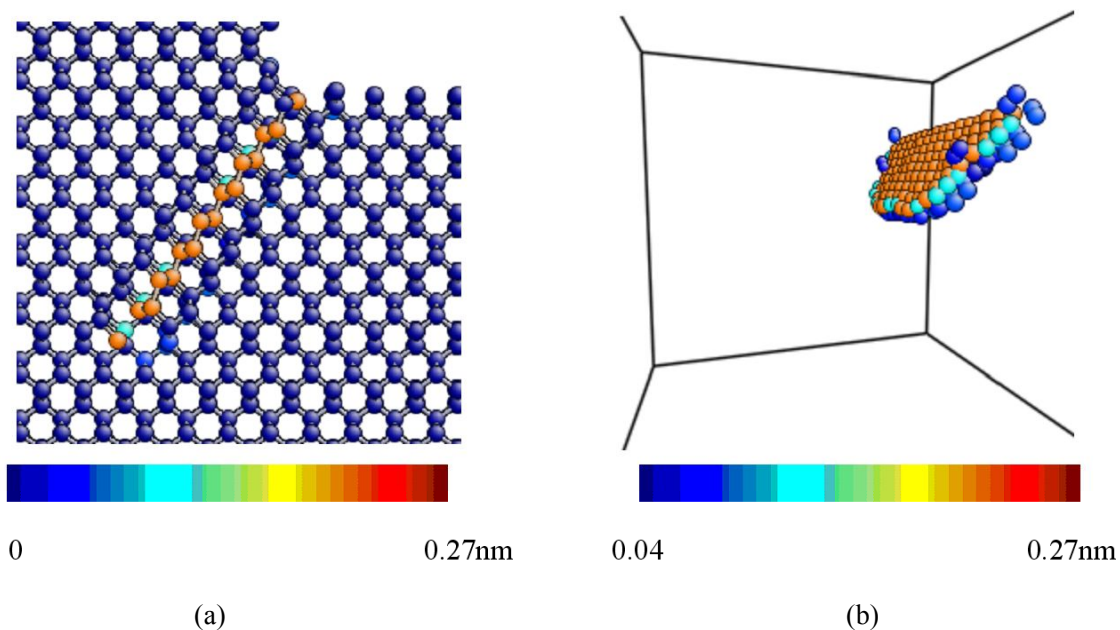
Table 3.1 result of molecular dynamics

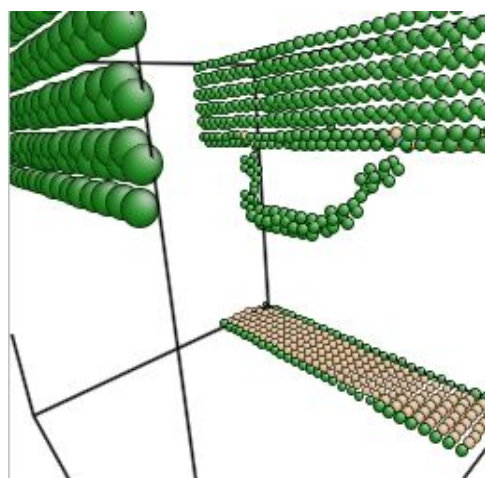
glide-set 方向	せん断応力 7.2GPa 以上	低温(10K)	sharp corner 部が崩れる
	せん断応力 7.2GPa 以下	高温 1000K)	表面拡散により sharp corner が崩れる
shuffle-set 方向	せん断応力 4.8GPa 以上	低温(10K)	shuffle-set 転位が生成
	せん断応力 4.0GPa	高温(800K)	表面拡散と shuffle-set 転位の生成が起こる
	せん断応力 3.2GPa 以下	高温(1000K)	表面拡散により sharp corner が崩れる

3.2.5 人工的転位ループ作成の適用

ここでは、人工的に転位ループを生成する手法を適用した結果を示す。glide-set 転位を生成できるように sharp corner 上の glide-set の面を転位ループの中心として、人工的に変位を与えた。Fig.3-5 に人工的に転位を作成した結果を示す。Fig.3-5 においては、分子動力学による緩和は行っていない。可視化はスリップベクトルを用いて行っている。(a)の図は転位部を拡大したもので、原子間距離が狭い面間でスリップベクトルが大きくなっていることが確認できる。(b)には、スリップベクトルで可視化した転位の全体図を示す。2つの 30° 部分転位と1つの 90° 部分転位からなる半六角形状の転位ループを生成することに成功している。(c)には、原子の配位数により可視化した転位の全体図を示す。配位数は可視化ソフトの Atomeye を用いて求めている。緑色の原子の配位数は3配位となっている。作成した glide-set 転位は、緩和を行っていないため、3配位の原子がやや多くなっている。また、glide-set の部分転位は、バーガースベクトルは、 0.222nm であり生成した転位のスリップベクトルはこれに近い値となっている。

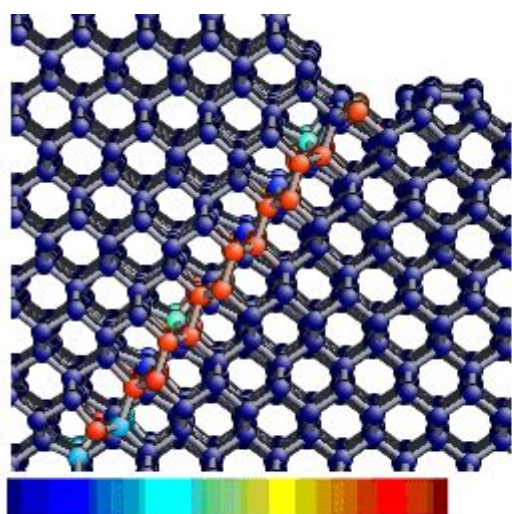
Fig.3-6 に生成した glide-set 転位を分子動力学法により緩和した結果を示す。分子動力学法による緩和は、 10K で 2000 ステップ行った。Fig.3-5 同様に、(a)に転位拡大部を側面から見た図、(b)にスリップベクトル表示による転位の全体図、(c)に配位数による転位の可視化の図を示す。緩和後は、緩和前と比べて、すべり面の極近傍の原子のみが滑っていることが確認できる。(b)において、転位部分以外にスリップベクトルが存在する原子は、sharp corner において表面拡散が起こった原子である。





(c)

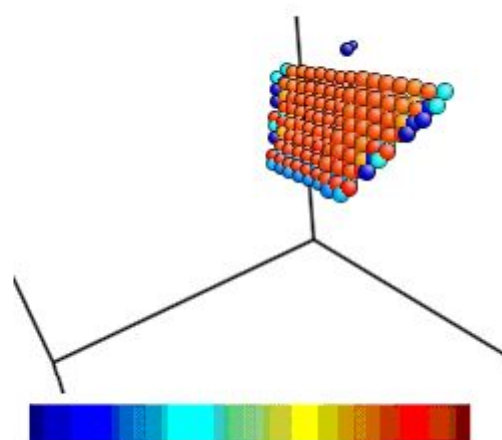
Fig. 3-5 result of artificial making



0

0.27nm

(a)



0.04

0.27nm

(b)

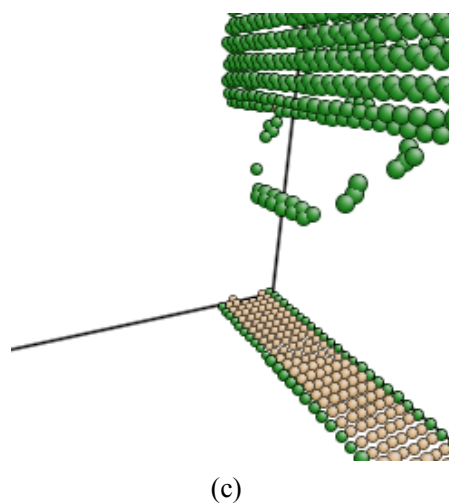


Fig. 3-6 result of artificial making after molecular dynamics

3.2.6 人工的転位ループ作成の検証結果

分子動力学法により生成することの困難な活性化エネルギーの高い glide-set 転位の生成に関して、人工的に変位を与えてから、緩和を行うことで生成することができた。次章では、この手法により生成した glide-set 転位を用いて NEB 法を適用する。

3.3 NEB 法における補間方法の考案

3.3.1 線形補間の問題点

一般に NEB 法では，原子の初期状態と最終状態を元に，間の原子状態を線形補間で作成した後，エネルギー経路を求める手法が広く用いられている．しかし，実際のエネルギー経路の原子状態は線形補間とは，異なる原子配置になっていることが多い．転位ループにおける線形補間の問題点を Fig.3-7 の概念図を用いて示す．図左の同心円が，原子の最終状態となる転位ループである．ここで，赤色部分はバーガースベクトル分原子が変位している．生成途中の小さな転位ループは，図中央の同心円のように，最終状態の転位ループと比べ，ループの大きさが小さくなり，バーガースベクトル分変位がある領域が狭い．しかし，ループ中心部では，変位量がバーガースベクトルにほぼ等しく，ループの外側に行くと，急激に変位量が小さくなるといった傾向は大きな転位ループの場合と同じである．

一方，線形補間により作成した転位ループの概念図を図右に示す．原子の変位量を線形補間しているため，ループの大きさ自体は同じであり，変位量に大きな違いがあるといった特徴が見られる．バーガースベクトル分変位していない領域が多いため，転位ループの内側の領域では，配位数が異なるものが多く存在してしまう．そのため，線形補間により作成した原子配置では，実際には起こりえないような原子配置になっており，計算の発散や，最小経路以外への収束の原因となる．

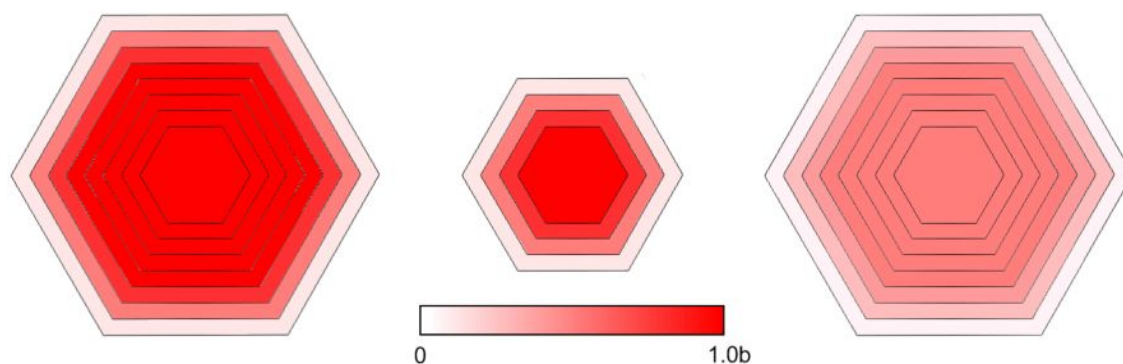


Fig. 3-7 concept of linear interpolation

3.3.2 転位用補間手法概要

線形補間による原子配置の作成に関する問題点を改善するため、転位ループに適した NEB 法のための原子配置作成手法を考案する。転位ループの生成過程において、途中の状態と最終状態の原子配置を線形的に結ぶことができない。そのため、転位ループの半径を線形的に補間し、各半径に対して、人工的に転位ループを作成する手法を用いた。

$$r_{\max} = r_{\text{last}} \frac{k}{n} \quad (3.9)$$

(3.5)式に代入する $r_{\max}$ を(3.9)式を用いて定義する。ここで、 n は NEB に用いるレプリカの総数、 k はレプリカの番号、 r_{last} は原子の最終状態における転位ループの半径である。

3.3.3 転位用補間手法の検証

Fig.3-8 で転位用の補間方法と線形補間でそれぞれ作成した原子配置の比較を行う。(a) が線形補間に原子の最終状態、(b) が線形補間による原子配置、(c) が転位用に補間した原子配置である。線形補間では、ループのサイズが最終状態と同じであり、転位の成長過程として不適な形である。また配位数が 4 配位でない原子が多く存在しており、実際にはありえない構造の原子配置のため、計算の発散の原因にもなる。

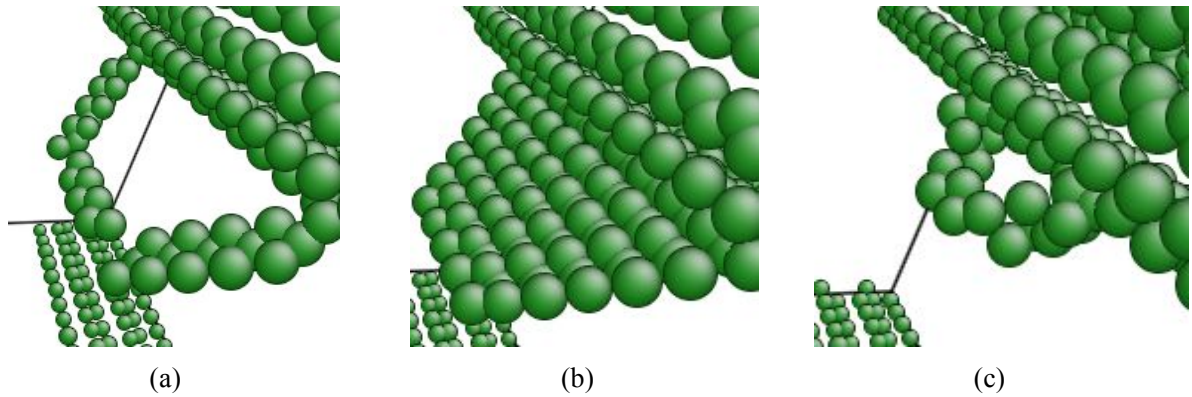


Fig. 3-8 original interpolation method

また、この手法により正確な活性化エネルギーを得られるか検証も行った。検証には、簡単に活性化エネルギーを得ることができる fcc 構造の完全結晶中に関して解析を行った。転位ループ生成の活性化エネルギーと応力の関係を求め、Robert らによって行われた研究と比較した^[40]。Fcc 構造における転位の生成に関しても、転位生成のための重み付け関数を作成したが、本研究の論旨から外れるため、付章にて記述する。

転位用の補間方法を用いて NEB を行った結果を Fig.3-9 に示す．横軸にバーガースベクトル方向の分解せん断応力の大きさ，縦軸に各応力における活性化エネルギーの大きさとしている．グラフ上の赤色の曲線は Robert によって求められた曲線である．本研究で提案した手法で，求めた活性化エネルギーと応力の関係を青色でプロットしている．誤差は非常に小さく，本研究で新たに提案した手法は，精度的にも問題とないと考えられる．

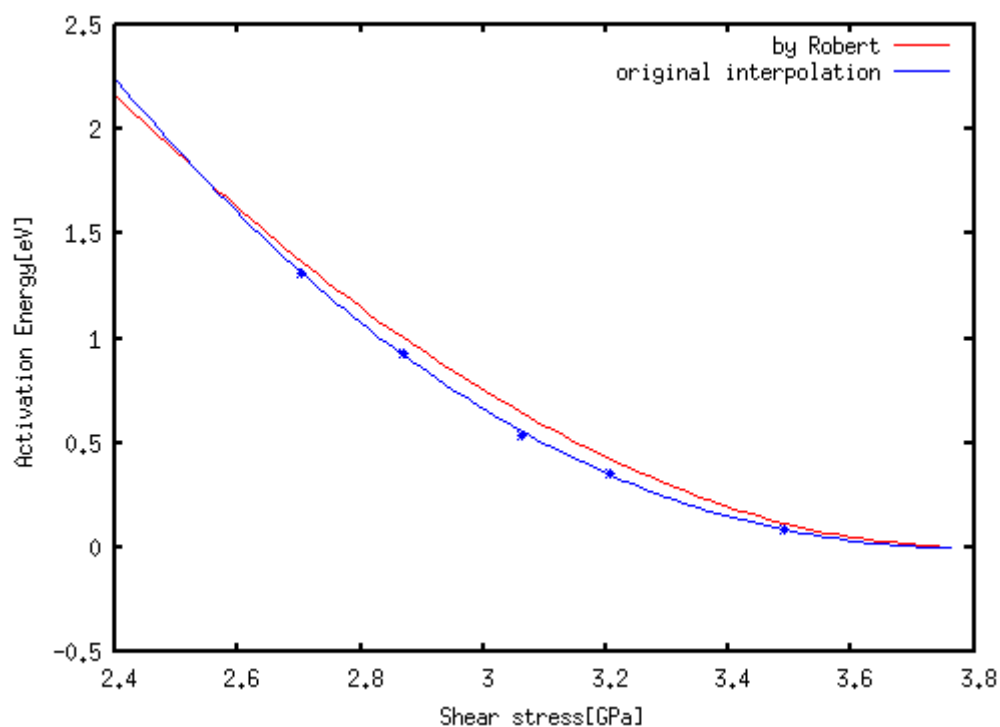


Fig. 3-9 Activation energy of copper dislocation

第 4 章 glide-set 転位生成過程への適用

4.1 解析手順

本章では, sharp corner からの glide-set 転位の生成に関して, 新たに考案した手法を元に, NEB 法を適用し, その活性化エネルギーを求める. 系に与える応力を変え, 活性化エネルギーと応力の関係を求める.

ここに, NEB 法によって glide-set 転位生成の活性化エネルギーを求めるための具体的な手順を示す.

1. 原子の初期状態となる原子配置を作成する.
2. sharp corner における不安定な表面原子を安定になるように再結合させる.
3. 原子の最終状態を含め, 転位生成過程における原子配置を転位ループの大きさを変え, 人工的に作成する.
4. NEB において計算が発散しないように, 作成した各原子配置に対して, 共益勾配法による緩和を行う.
5. 緩和後の原子配置を元に, NEB 法を行い, glide-set 転位の生成に必要な活性化エネルギーを求める.
6. 応力を変え, 同様の作業を繰り返し, 活性化エネルギーと応力の関係をまとめる.

4.2 解析モデル

泉らによる shuffle-set 転位生成の活性化エネルギーを求めた研究^[17]との比較を行うため、同様の sharp corner モデルを用いて解析を行った。モデルの様子を Fig.4-1 に示す。

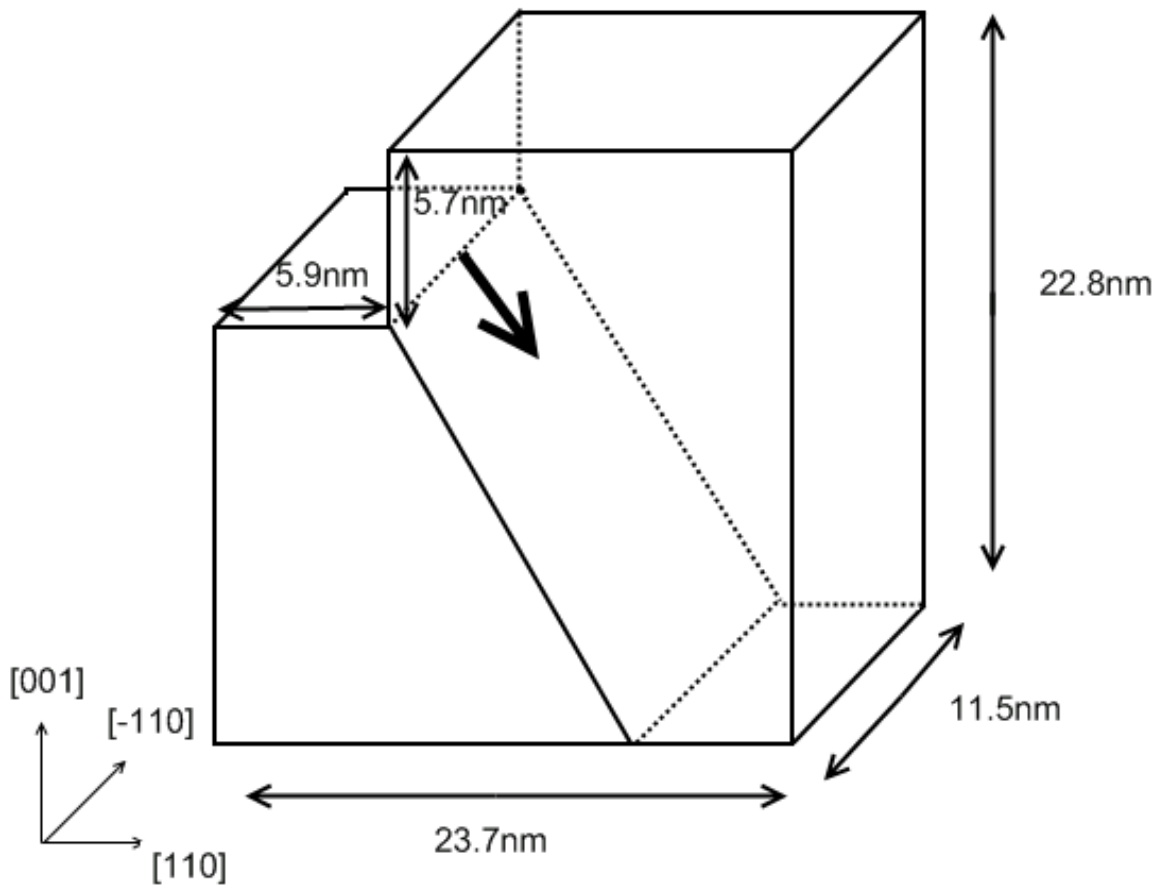


Fig. 4-1 Dislocation nucleation model of silion for NEB

Sharp corner の応力集中係数が変わらないように、大きさは泉らの研究と同じ $23.7 \times 11.5 \times 22.8 \text{ nm}^3$ のユニットセルとしており、原子数は 282600 個となっている。Sharp corner の大きさは、x,z 方向のセルサイズの 1/4 としている。周期境界条件は全方向に用いている。

また，人工的転位作成法による転位ループの作成面を Fig.4-2 に示す．赤線で示す Sharp corner の中心の glide-set 面に対して転位ループ生成し，矢印の方向に応力をかけ解析を行う．

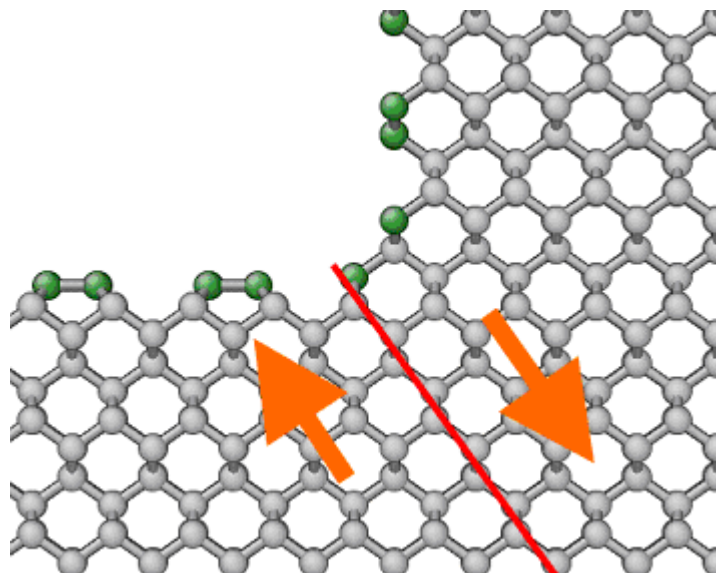


Fig. 4-2 plane of glide-set dislocation nucleation

4.3 表面処理

NEB 法で活性化エネルギーを求める過程において, 活性化エネルギーを求める現象以外の現象が緩和過程において起きてしまうと, 別の現象を含めた活性化エネルギーが求まってしまう. そのため, 正確な活性化エネルギーを求めるためには, ひとつの現象のみが起きる反応経路を求める工夫が必要とされる.

シリコンの sharp corner における NEB 法では, 完全結晶から sharp corner 部分の原子を取り除いた原子配置を Fig.4-3 に示す. 表面部分に原子の配位数が 2 配位のものと 3 配位のものが存在している. 配位数が 2 配位の原子は, 非常に不安定であり, 隣接する 2 配位の原子と結びつく傾向がある. NEB 法や共益勾配法による過程でこの原子の再結合が起ってしまうと, 転位生成における活性化エネルギーを正確に求めることができなくなる. そこで, 本研究では, あらかじめ不安定な原子を全て再結合させる手法を取った.

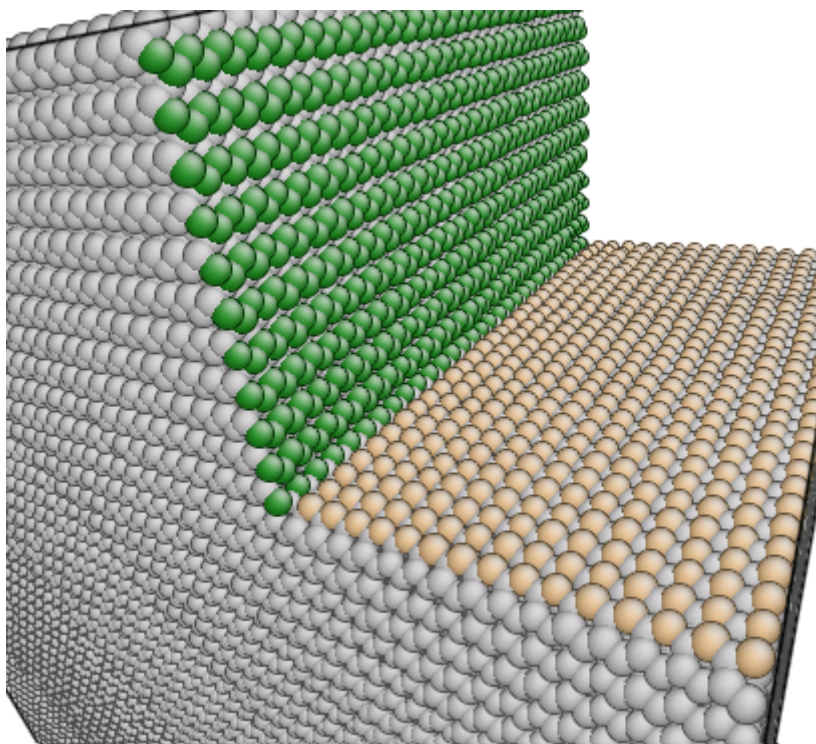


Fig. 4-3 surface of sharp corner

Fig.4-4 に表面原子を[110]方向から見た拡大図を示す. 隣り合う 2 配位の原子に矢印方向

に変位を与え、原子を再結合させる．隣り合う原子との距離が第一近接の距離と等しくなるように、y 方向の変位を与える．変位量は第一近接距離と第二近接距離を用いて

$$dy = \pm \frac{(r_2 - r_1)}{2} \quad (4.1)$$

y 方向に原子に変位を与えたときに、表面原子とその直下の原子の配位が切れないように次式を満たすように dz 方向にも変位を与える．

$$dy^2 + (rz - dz^2) = rz^2 \quad (4.2)$$

$$rz = r_1 \times \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.3)$$

ここで θ はシリコンの結合角度である．Table4.1 に用いたパラメータをまとめる．

Fig.4-5 に 2 配位の原子を回転させた後の、表面の様子を示す．2 配位の原子同士が結合して 3 配位になっていることが確認できる．

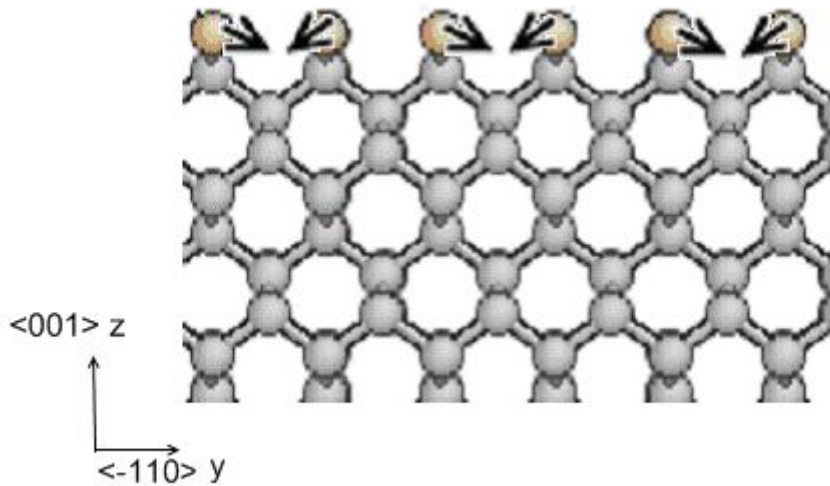


Fig. 4-4 enlarged view of surface

Table 4.1 parameter for surface recombination

r_1 [nm]	0.2351
r_2 [nm]	0.384
θ [°]	109.47

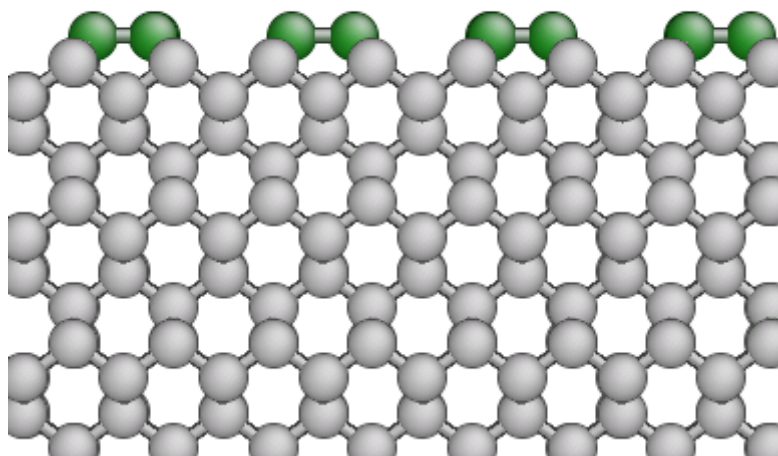


Fig. 4 -5 surface after recombination

4.4 glide-set 転位の生成における反応経路解析

まず，glise-set 転位の生成についてバーガスベクトルの方向である[11-2] 方向のせん断応力が 5.6GPa 発生するようにひずみを与えた場合の NEB 法の結果を示す．Fig.4-6 に MEP における単位長さあたりのエネルギーの推移を示す．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の経路に沿った長さを規格化した座標である．曲線の補間方法は，Henkelman が考案した NEB 法に適した補間方法を用いている^[32]．2 点間のエネルギー値と 1 次導関数の条件を満たす 3 次関数により補間しているため，曲率は連続的でない．

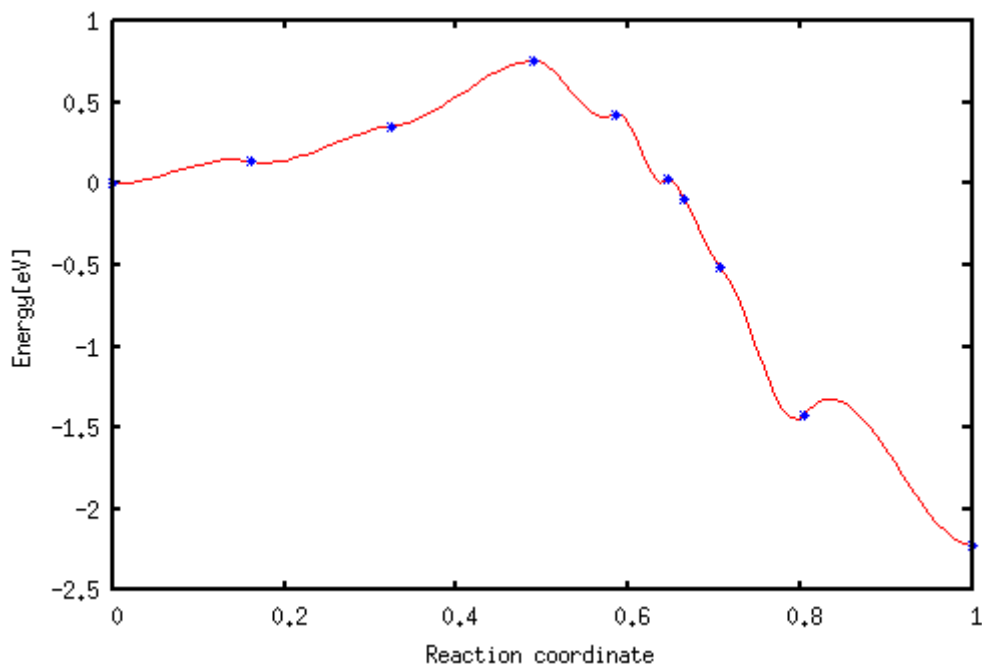
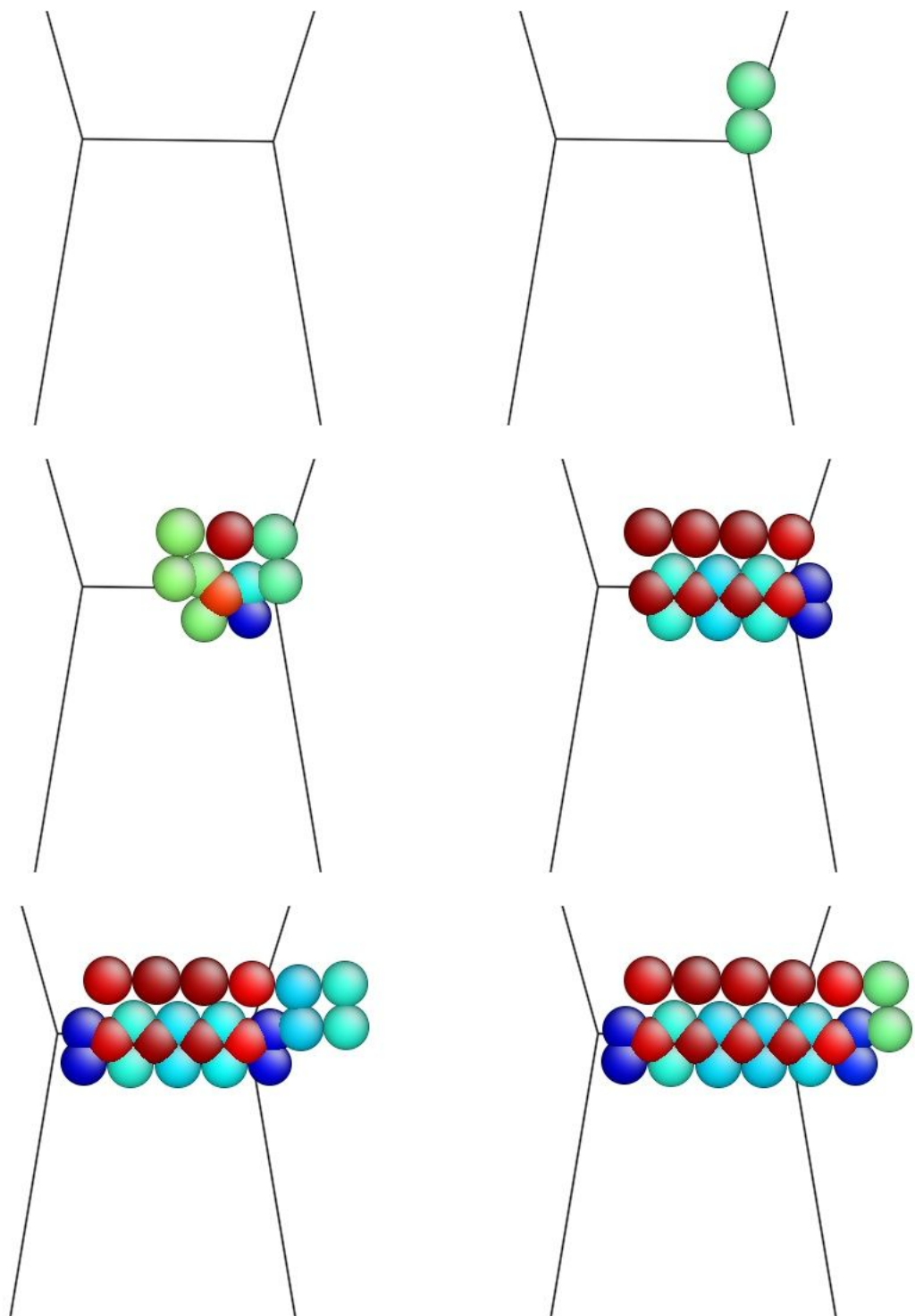


Fig. 4-6 Reaction coordinate of glide-set dislocation nucleation (5.6GPa)

Fig.4-6 より活性化エネルギーは，0.76eV であることが分かる．Fig.4-7 に MEP 上の各イメージにおける原子の様子を示す．



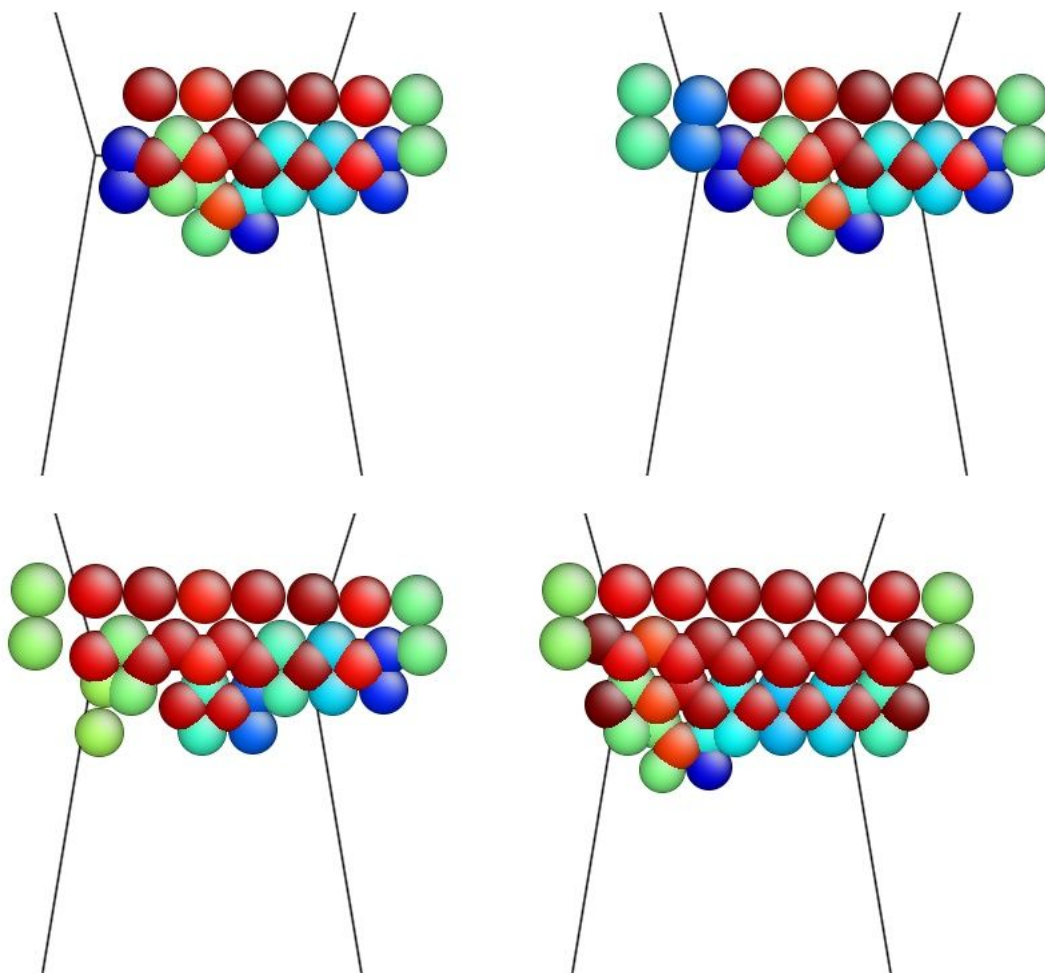
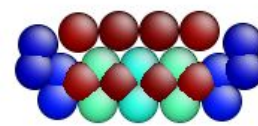
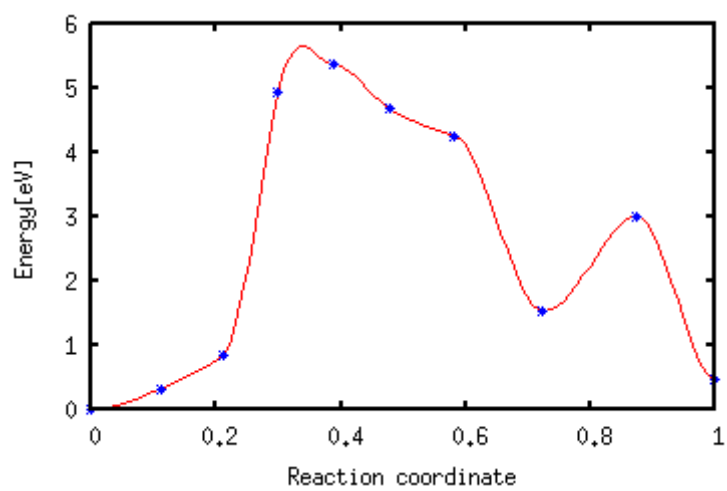


Fig. 4-7 atomic structure of glide-set dislocation nucleation

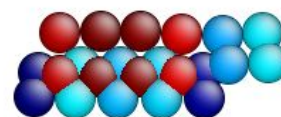
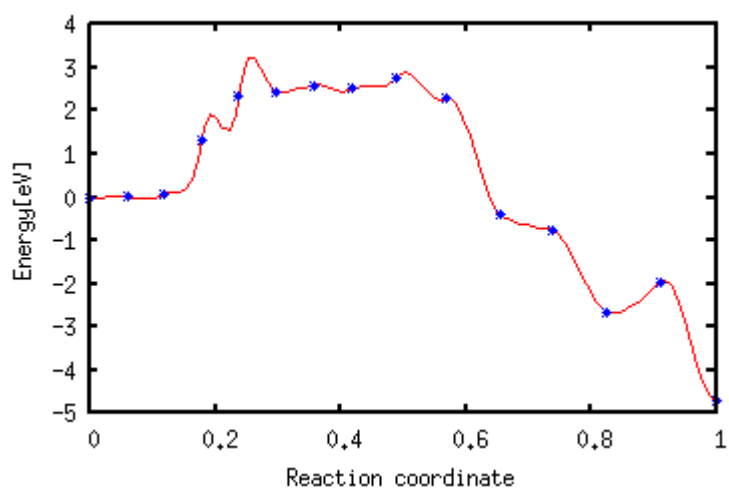
30° 部分転位と 90° 部分転位から構成される glide-set 転位は、形状がやや細長い半六角形であった。この構造は、Godet らによる step 構造からの分子動力学による glide-set 転位の生成の結果に一致している^[18]。

細長い形状の半六角形になるのは、30° 部分転位が 90° 部分転位に比べ mobility が高くより早く移動することが原因と考えられる。Justo らによりキンク形成に必要な活性化エネルギーが 30° 部分転位の方が低いことがすでに明らかにされており、この結果とも一致している^[41]。

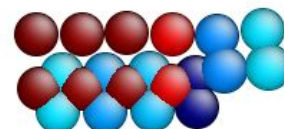
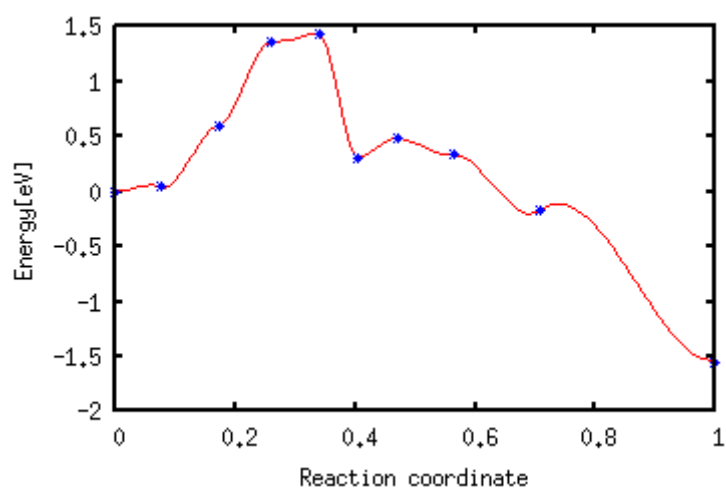
同様に指定するせん断応力の値を変え NEB 法による解析を行った。3.2GPa, 4.0GPa, 4.8GPa における結果を 5.6GPa の結果と合わせて最小エネルギー経路と鞍点での原子構造を Fig.4-8 にまとめる。



Shear stress 3.2GPa



Shear stress 4.0GPa



Shear stress 4.8GPa

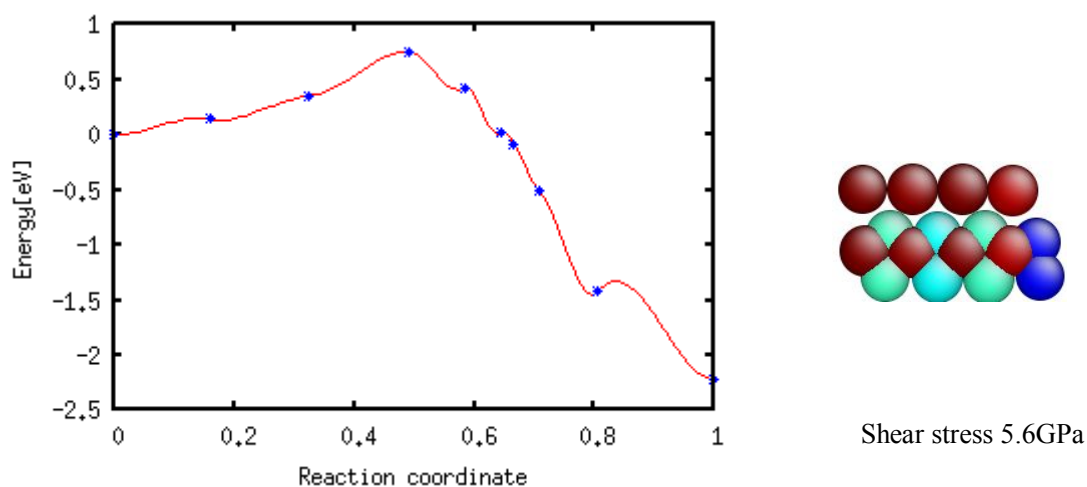


Fig. 4-8 Structural and MEP of glide-set dislocation nucleation

グラフの補間は先ほど同様，2点間を結ぶ3次関数で近似している．Climing Image NEBを用いて最大値を求めているため，補間曲線の最大値ではなく，プロットの最大値を活性化エネルギーとした．

各応力に対する最小エネルギー経路は複数の起伏を持っている．これは，shuffle-set 転位と異なる点であり，glide 転位の mobility の活性化エネルギーが高いことから，転位の拡張にも高い障壁があるためと考えられる．応力を大きくすると，mobility の活性化エネルギーの影響が小さくなっている．また鞍点での転位の形状は，応力が高いほど小さくなっていく傾向が見られる． Fig.4-9 にせん断応力と活性化エネルギーの関係を示す．横軸をせん断応力の値，縦軸を活性化エネルギーとしている．5.6GPa 以上の応力では，コーナー部にかかる圧縮応力が大きくなり，NEB の収束計算において，glide-set 転位の生成以外の現象が起きてしまうため求めることができない．

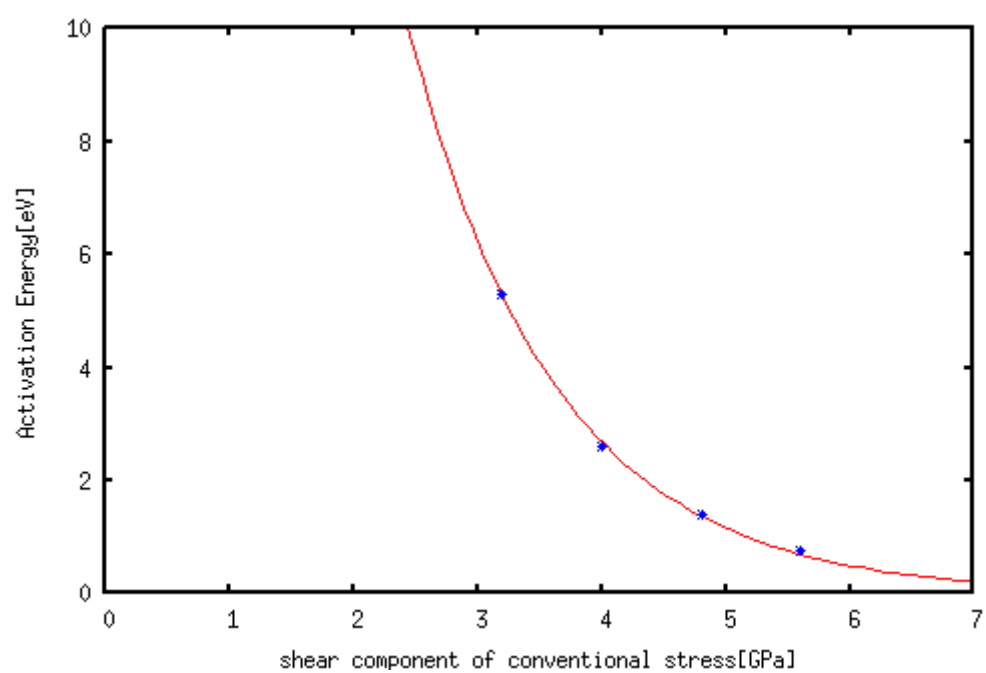


Fig. 4 -9 relativity of stress and activation energy

第5章 shuffle-set 転位との比較

5.1 shuffle-set 転位生成における反応経路解析

5.1.1 先行研究との相違点

先行研究において、せん断応力下における sharp corner からの shuffle-set 転位生成の反応経路解析はすでに行われている。しかし、過去の研究では、sharp corner の表面原子の処理をしておらず、表面原子の結合が起きているといった問題点がある。また NEB 法のための初期状態として準備した原子配置に原子に変位が与えられているものが存在しているため、活性化エネルギーが低く見積もられている可能性がある。

そのため本研究において、再度 shuffle-set 転位生成における反応経路解析を行った。

5.1.2 解析条件

NEB 法に必要な原子配置の最終状態は、人工的転位の生成方法により作成した。Glide-set 転位とは異なる重み付け関数を用いた。Shuffle-set 転位の人工的生成の関数に関しては、付章にて述べる。

Glide-set 転位と同様の形状の sharp corner において解析を行い、応力の方向は shuffle-set 転位のバーガースベクトル方向とする。Shuffle-set 転位を入れる面は Fig.5-1 に示すとおりである。解析には、glide-set 転位生成との比較のために、同様の sharp corner モデルに対して解析を行った。

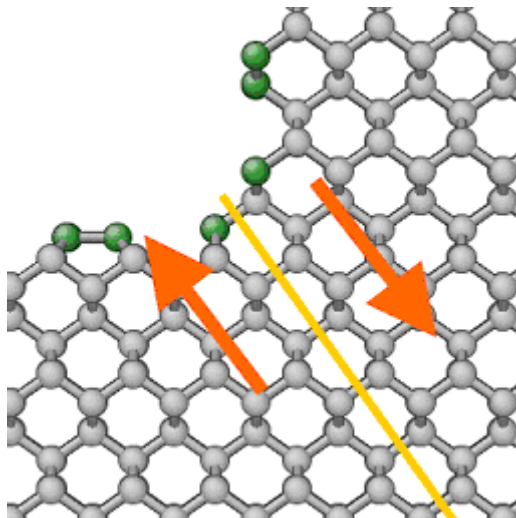
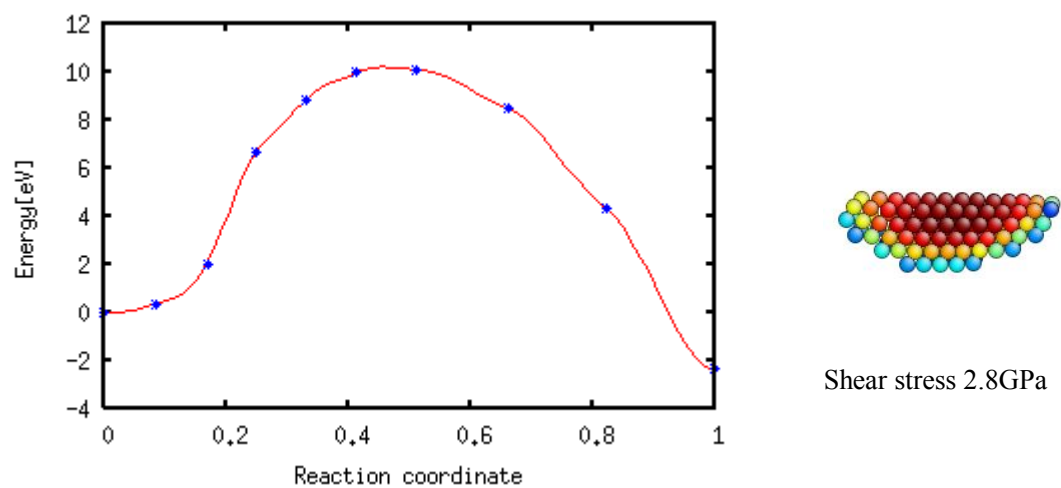
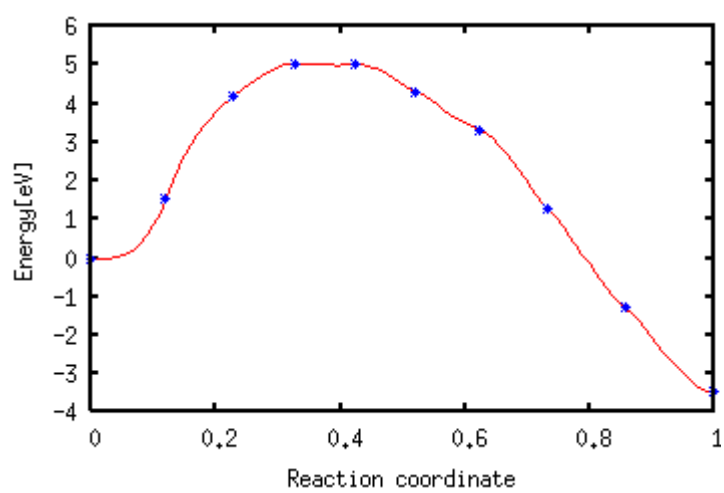


Fig. 5 -1 plane of shuffle-set dislocation nucleation

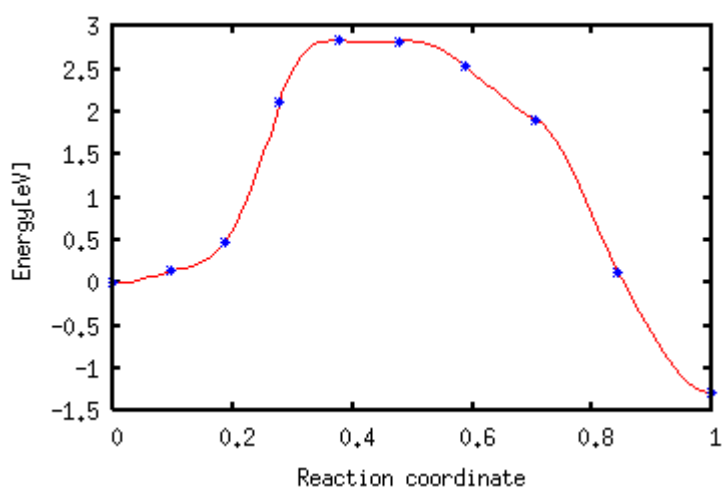
5.1.3 解析結果

Fig.5-2 にせん断応力が、2.8GPa, 3.2GPa, 3.6GPa, 4.0GPa, 4.4GPa における反応経路のグラフと鞍点での原子の構造を示す。

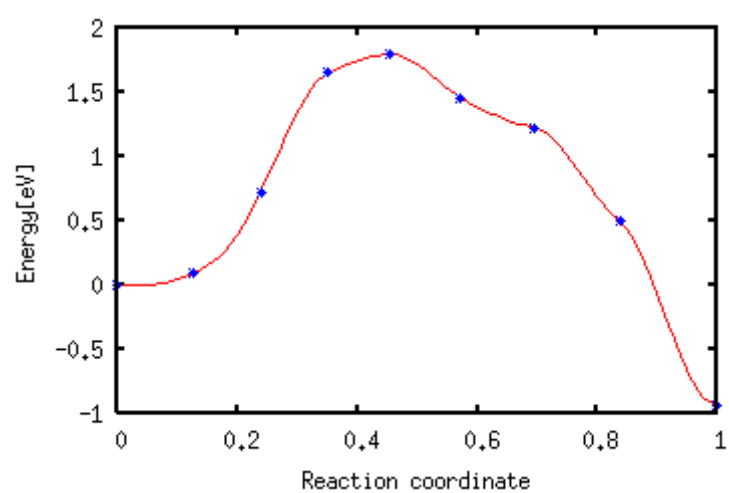




Shear stress 3.2GPa



Shear stress 3.6GPa



Shear stress 4.0GPa

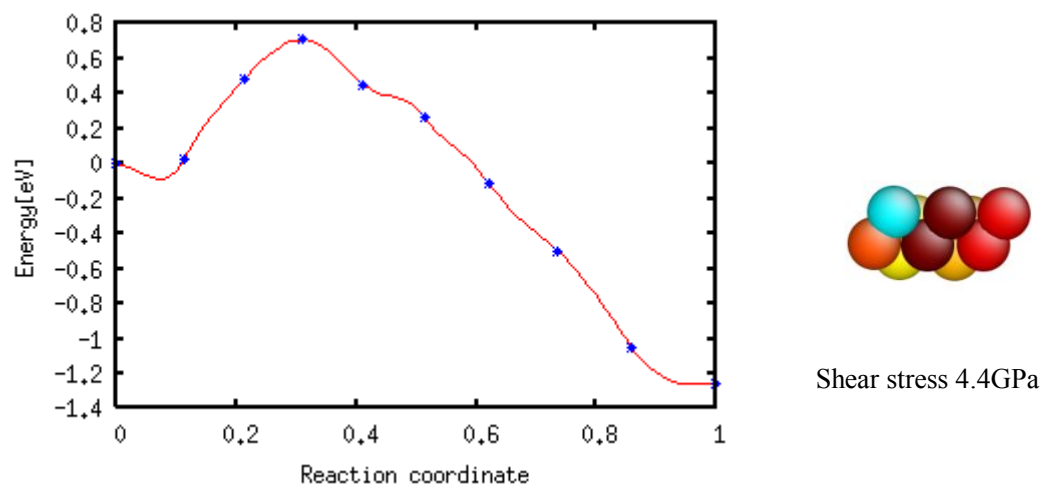


Fig. 5-2 Structural and MEP of shuffle-set dislocation nucleation

Shuffle-set 転位の反応経路では, glide-set 転位とくらべ, 表面に細かな起伏が存在しない. これは, shuffle-set 転位における mobility の活性化エネルギーの影響が低くその影響が小さいためと考えられる. 活性化エネルギーの値以外は, 先行研究と同じ結果となった.

5.2 shuffle-set 転位と glide-set 転位の比較

Fig.5-3 に応力と活性化エネルギーの関係を示す。Glide-set 転位における活性化エネルギーを赤色のプロットで、shuffle-set 転位における活性化エネルギーを青色のプロットで示す。横軸にせん断応力の大きさ、縦軸の活性化エネルギーを示している。せん断応力の方向は、それぞれのバーガスベクトル方向で、glide-set 転位は[11-2], shuffle-set 転位は[01-1]方向となっている。

shuffle-set 転位の方が急な曲線を描いており、低応力下では、shuffle-set 転位より glide-set 転位が優位に現れやすく、逆に高応力下では、glide-set 転位より shuffle-set 転位が現れやすいことが分かる。このことは、実験などの報告とも一致している。

2本の曲線は約 3.2GPa で交差している。しかし、応力の方向は共にそれぞれのバーガスベクトル方向にかけており、応力の方向が異なるため、単純に 3.2GPa 以下では、glide-set 転位が生成すると結論づけることができない。また、交差している点の活性化エネルギーが大きく、glide-set 転位が優位な応力範囲では、実際には現象が起こり得ないほどの活性化エネルギーとなっている。

そのため、応力の方向による転位生成の条件の違いについて考察を進める必要がある。

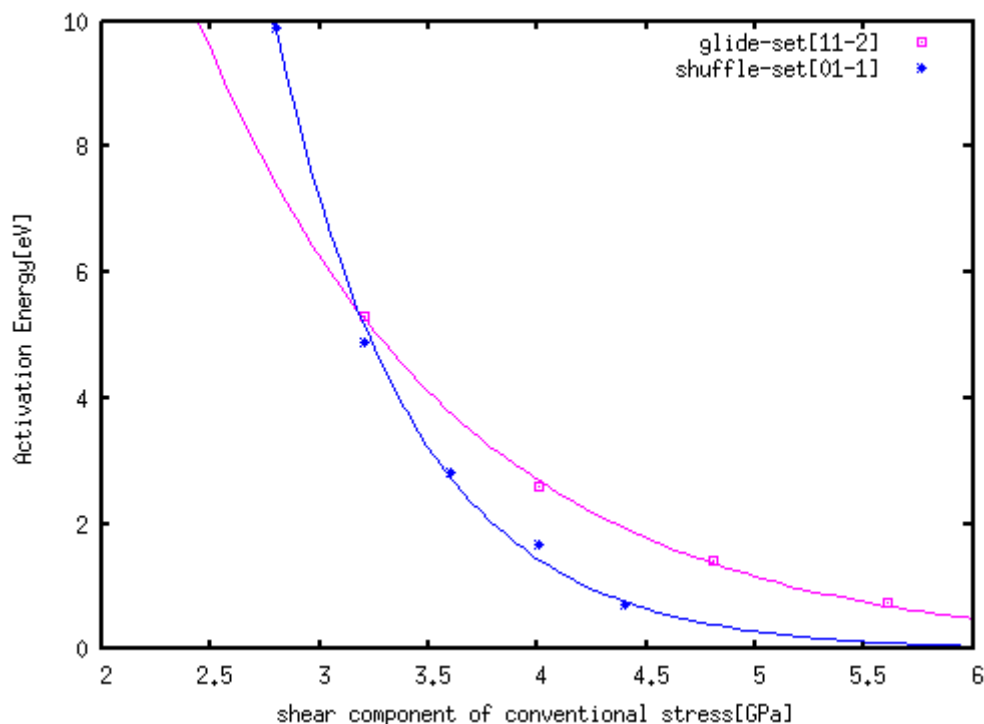


Fig. 5-3 Activation energy of glide-set dislocation and shuffle-set dislocation

5.3 応力方向の依存性

5.3.1 解析条件

前項の検討では shuffle-set 転位と glide-set 転位それぞれのバーガースベクトル方向にせん断応力をかけており、応力の条件が異なっている。そのため、shuffle-set 転位と glide-set 転位の生成条件の比較を十分に行えていない。また、転位生成の過程においてバーガースベクトル方向のせん断応力だけでなく、圧縮応力や引っ張り応力について考慮する必要もある。

そこで本項では、応力方向による依存性を検証していく。行う解析は以下の 5 通りである。

1. shuffle-set 転位に対して、glide-set 転位のバーガースベクトル方向である $[11-2]$ 方向に応力をかけ転位生成に必要な活性化エネルギーを求める。
2. glide-set 転位に対して、 $[11-2]$ 方向のせん断応力と、 $[111]$ 方向の圧縮応力のもとで、転位生成に必要な活性化エネルギーを求める。せん断応力と圧縮応力の大きさの比は 2 対 1 とした。
3. glide-set 転位に対して、 $[11-2]$ 方向のせん断応力と、 $[111]$ 方向の引っ張り応力のもとで、転位生成に必要な活性化エネルギーを求める。せん断応力と引っ張り応力の大きさの比は 2 対 1 とした。
4. shuffle-set 転位に対して、 $[01-1]$ 方向のせん断応力と、 $[111]$ 方向の圧縮応力のもとで、転位生成に必要な活性化エネルギーを求める。せん断応力と圧縮応力の大きさの比は 2 対 1 とした。
5. shuffle-set 転位に対して、 $[01-1]$ 方向のせん断応力と、 $[111]$ 方向の引っ張り応力のもとで、転位生成に必要な活性化エネルギーを求める。せん断応力と引っ張り応力の大きさの比は 2 対 1 とした。

なお、glide-set 転位に shuffle-set 転位のバーガースベクトル方向である $[01-1]$ 方向にせん断応力をかけた解析は、NEB の計算中に原子配置に shuffle-set 転位が現れてしまい、計

算を行うことができない。これは、glide-set 転位生成の活性化エネルギーが shuffle-set 転位の活性化エネルギーと比べて非常に大きいためである。

解析回数が多いため、計算時間を考慮し、 $7.7 \times 7.7 \times 8.1 \text{ nm}^3$ で原子数が 22400 個の sharp corner モデルを採用し、定性的な評価を行う。Fig.5-4 に示すように 282600 原子の時と同じ面に転位を生成している。Glide-set 転位の解析は図に示す青色の直線の面で解析を行い、shuffle-set 転位の解析は赤色の直線の面で解析を行った。

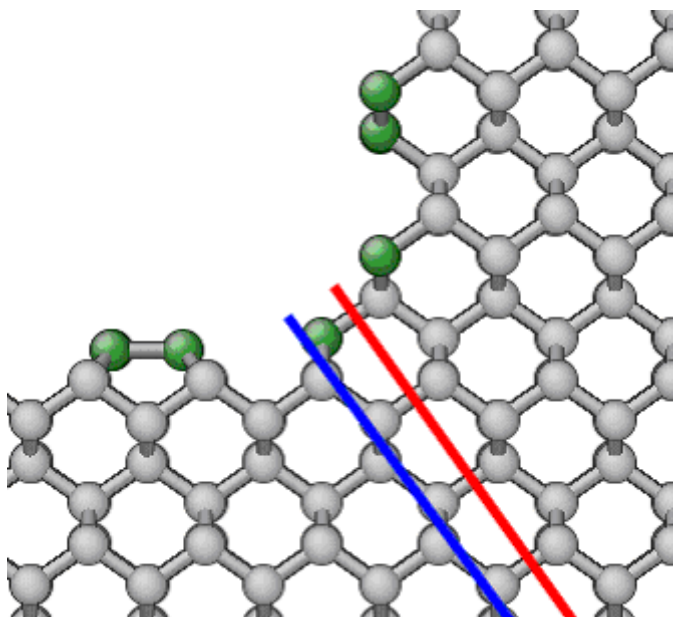


Fig. 5-4 plane of glide-set dislocation shuffle-set dislocation nucleation

5.3.2 [11-2] 方向応力における shuffle-set 転位の解析結果

Fig.5-4 に、[11-2] 方向のせん断応力下での shuffle-set 転位生成過程における活性化エネルギーと応力の関係を示す。横軸は、指定したせん断応力の大きさ、縦軸は活性化エネルギーである。比較のため、同じ原子数での[11-2] 方向のせん断応力下における glide-set 転位生成と、[01-1] 方向のせん断応力下における shuffle-set 転位の活性化エネルギーと応力の関係も示す。

[11-2] 方向のせん断応力下における shuffle-set 転位生成の活性化エネルギーは、glide-set 転位と比べ、非常に高い。そのため、[11-2]方向に応力をかけると glide-set 転位が優位に現れると判断することができる。

この結果から、glide-set 転位と shuffle-set 転位の生成過程について応力の大きさだけで

なく，応力方向の依存性も重大な要因であることが解明された。

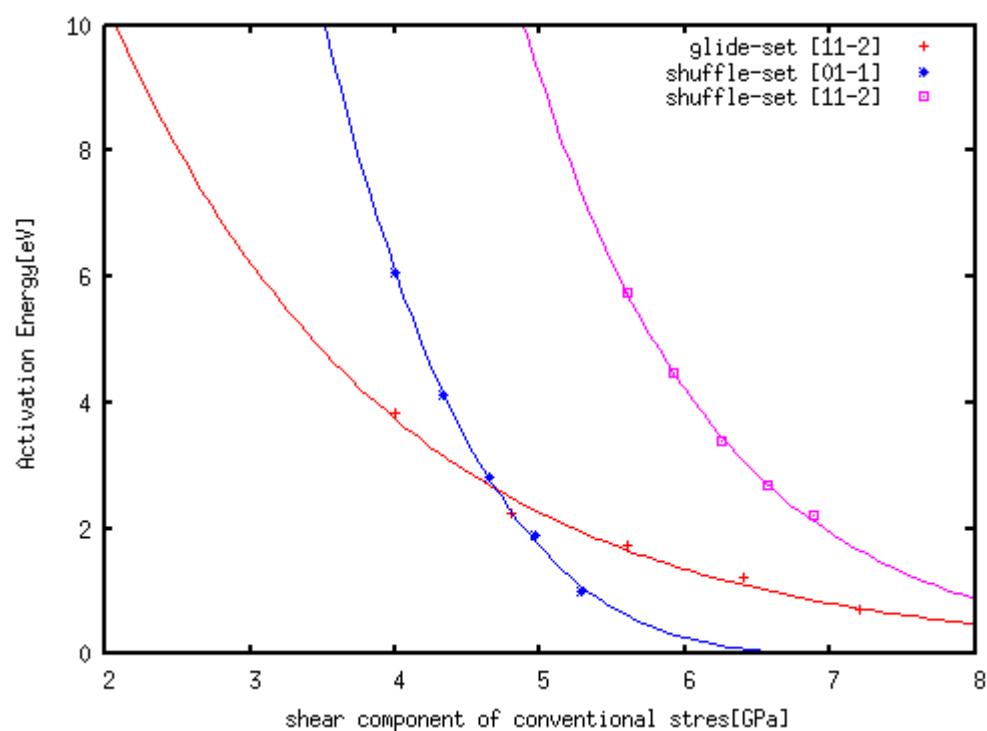


Fig. 5-5 dependence of activation energy on stress direction

5.3.3 glide-set 転位生成の他方向応力における解析結果

Fig.5-6 に他方向の応力下における glide-set 転位の生成に必要な活性化エネルギーとせん断応力の関係を示す。横軸は，指定したせん断応力の大きさ，縦軸は活性化エネルギーの大きさとしている。微小な変化ではあるが，圧縮応力の方では，活性化エネルギーが高くなり，引っ張り応力の方では，活性化エネルギーが低くなる傾向がある。

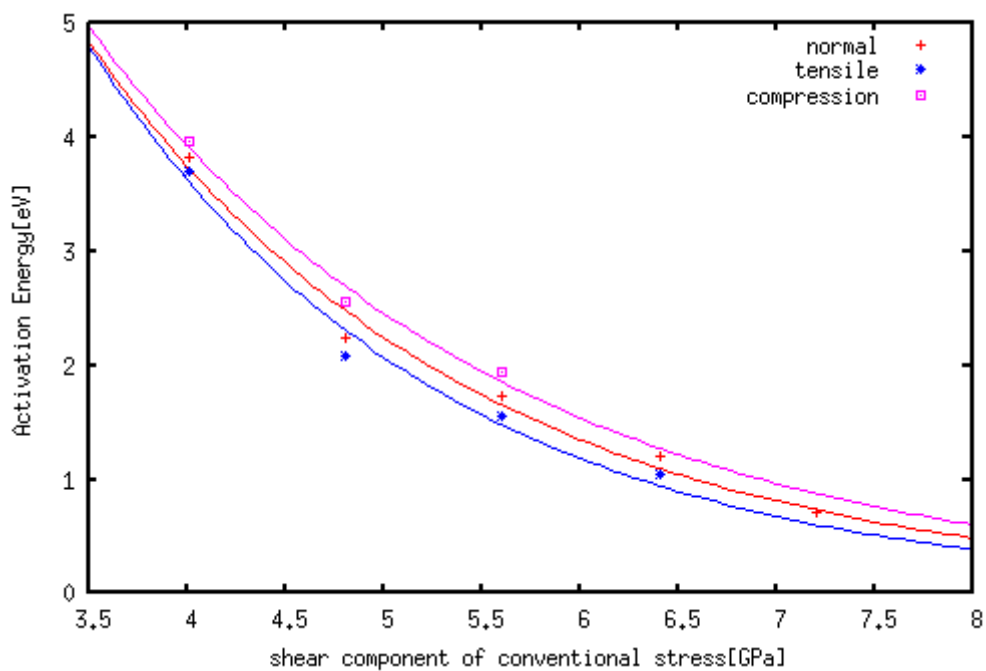


Fig. 5-6 Activation energy of glide-set dislocation on tensile or compression stress

5.3.4 shuffle-set 転位生成の他方向応力における解析結果

Fig.5-7 に他方向の応力下における shuffle-set 転位の生成に必要な活性化エネルギーとせん断応力の関係を示す。応力の方向は、[01-1]方向である。横軸は、指定したせん断応力の大きさ、縦軸は活性化エネルギーの大きさとしている。Glide-set 転位とは逆に、圧縮応力の元では、活性化エネルギーが低くなり、引っ張り応力の元では、活性化エネルギーが高くなる傾向がある。

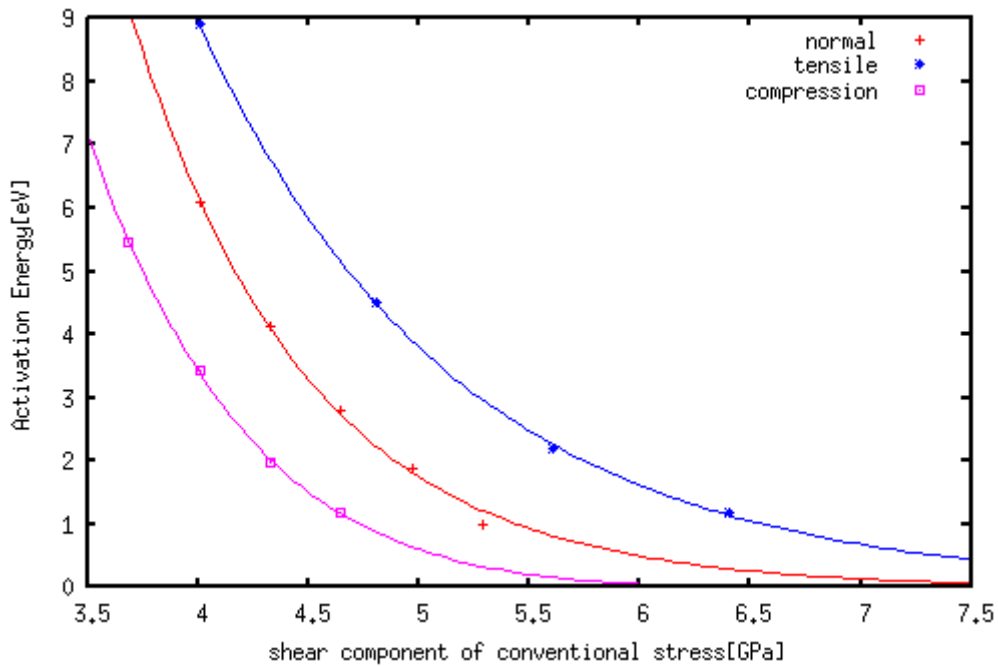


Fig. 5-7 Activation energy of shuffle-set dislocation on tensile or compression stress

5.3.5 他方向応力条件に関する考察

Fig.5-8 に shuffle-set 転位と glide-set 両方の結果をまとめる．太線が shuffle-set 転位の結果を細線が glide-set 転位の結果を示す．青色が、引っ張り応力下における結果を、赤色がせん断応力のみにおける結果を、紫色が圧縮応力下における結果を示している．横軸は、指定したせん断応力の大きさを表し、縦軸は活性化エネルギーを表す．

各色の太線と細線の交点は、圧縮応力がかかると、低応力部で交差し、引っ張り応力がかかると高応力部で交差している．このことから、圧縮応力の条件下では、shuffle-set 転位が優位に現れやすく、引っ張り応力の条件下では、glide-set 転位が優位に現れやすいと判断できる．また、glide-set 転位が圧縮応力下で、活性化エネルギーが高くなるのに対して、shuffle-set 転位は圧縮応力下で、活性化エネルギーが低くなり逆の傾向を示した．Shuffle-set 転位と glide-set 転位の転位生成条件に違いは、原子の構造の違いが起因しているのではないかと考えられる．

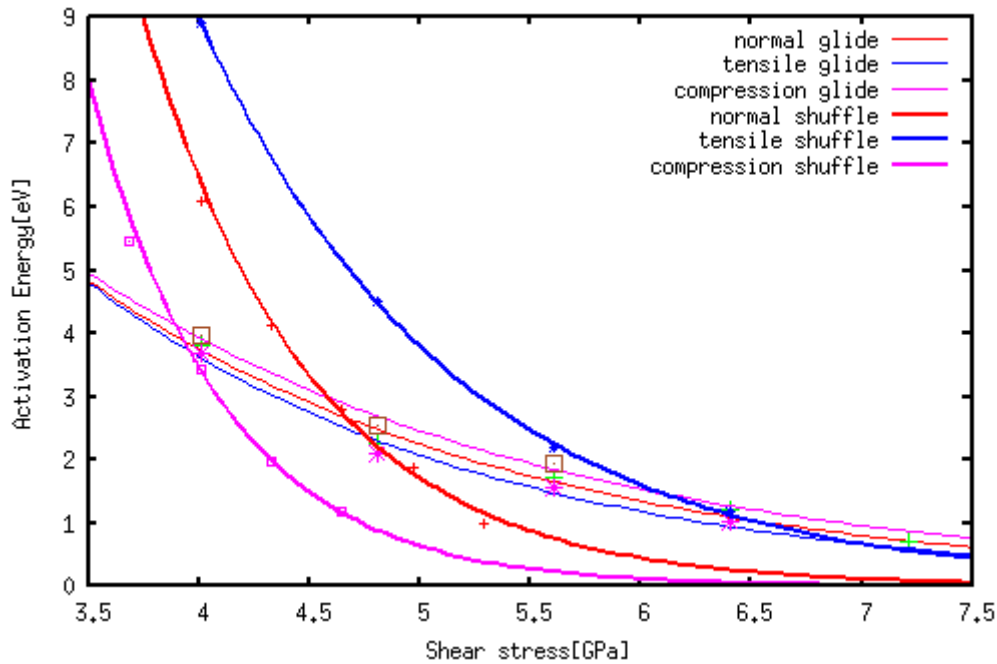


Fig. 5-8 Activation energy of glide-set dislocation and shuffle-set dislocation on compression or tensile stress

Shuffle-set 転位は $\langle 111 \rangle$ 方向の影響が glide-set 転位に比べ大きいいため、shuffle-set 転位の活性化エネルギーの変化がそれぞれの転位の優位に現れる条件の違いと強く結びつくと考えられる。また shuffle-set 転位では、圧縮応力により活性化エネルギーが下がるといった特異な性質が見られるため、shuffle-set 転位についての考察をすすめることで、シリコンの転位のメカニズムを明確にすることができる。本章では、結果の妥当性の検証のみとし、詳しい考察は次章で記述する。

5.3.6 不安定積層欠陥エネルギーによる検証

結果の妥当性に関する検証をすすめる。一般に不安定積層欠陥エネルギーは、転位生成エネルギーとの関連があると考えられている。そこで、shuffle-set 転位に対して、 $\langle 111 \rangle$ 方向の圧縮応力、引っ張り応力の条件下で、不安定積層欠陥エネルギーの変化を調べる。

不安定積層欠陥エネルギーを得る手法として、完全結晶のすべり面において片側半分の原子をバーガースベクトル方向に変位させ、そのエネルギー変化量の最大値を不安定積層欠陥エネルギーとした。ここで、変位させる前の状態は十分に緩和しており、変位中は非緩和で行った。

4.8GPa の引っ張り応力の下での、バーガースベクトル方向の変位量と、エネルギーの変化量のグラフを Fig.5-9 に示す。

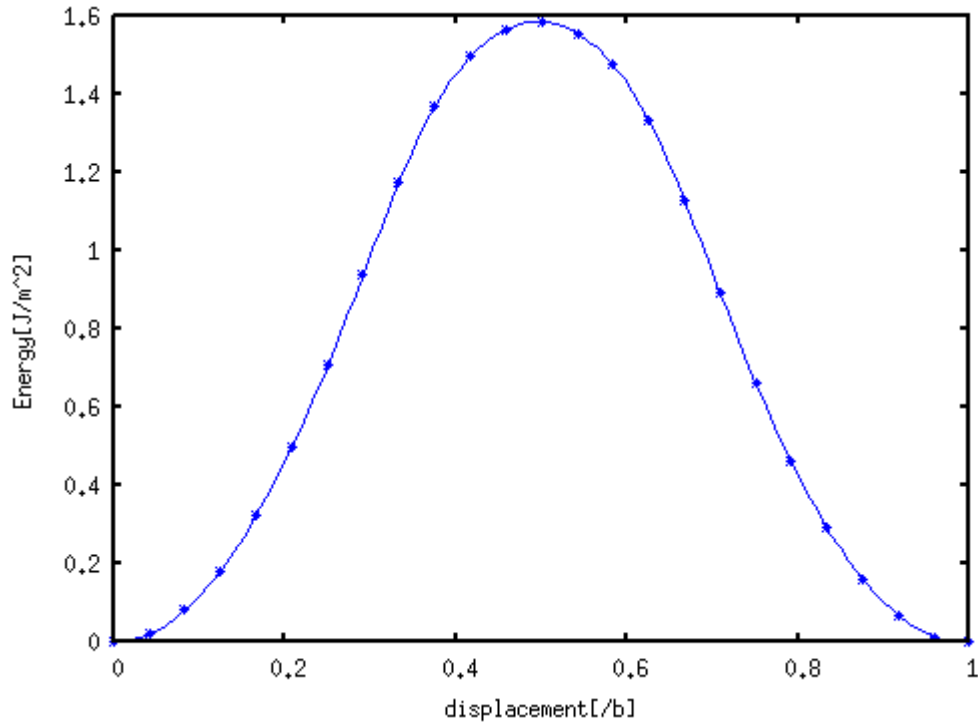


Fig. 5-9 Stacking fault energy (4.8GPa)

横軸は、バーガースベクトルで規格化した変位量を表し、縦軸がエネルギーの変化量を表す。4.8GPa の引っ張り応力の下では、不安定積層欠陥エネルギーは 1.59eV となった。

また、不安定積層欠陥エネルギーと[111]方向の引っ張り応力、圧縮応力との関係を Fig.5-10 に示す。

ここで横軸を、[111]方向の応力成分とし、縦軸を不安定積層欠陥エネルギーとしている。応力成分は、引っ張り応力を正の値としている。引っ張り応力の条件下で、不安定積層欠陥エネルギーが大きくなることが分かる。

不安定積層欠陥エネルギーが大きいほど、転位は生成されにくい傾向があると考えられる。引っ張り応力下で転位生成の活性化エネルギーが高いことの妥当性が不安定積層欠陥エネルギーを用いて確認することができた。なお、[111]方向の成分のみの不安定積層欠陥エネルギーは、Godet らによりすでに計算されており、 1.38J/m^2 となっている。若干の誤差があるが、初期状態の緩和の度合いにより差が出たものの、本研究により求められた不安定積層欠陥エネルギーについても問題がないと考えられる^[42]。

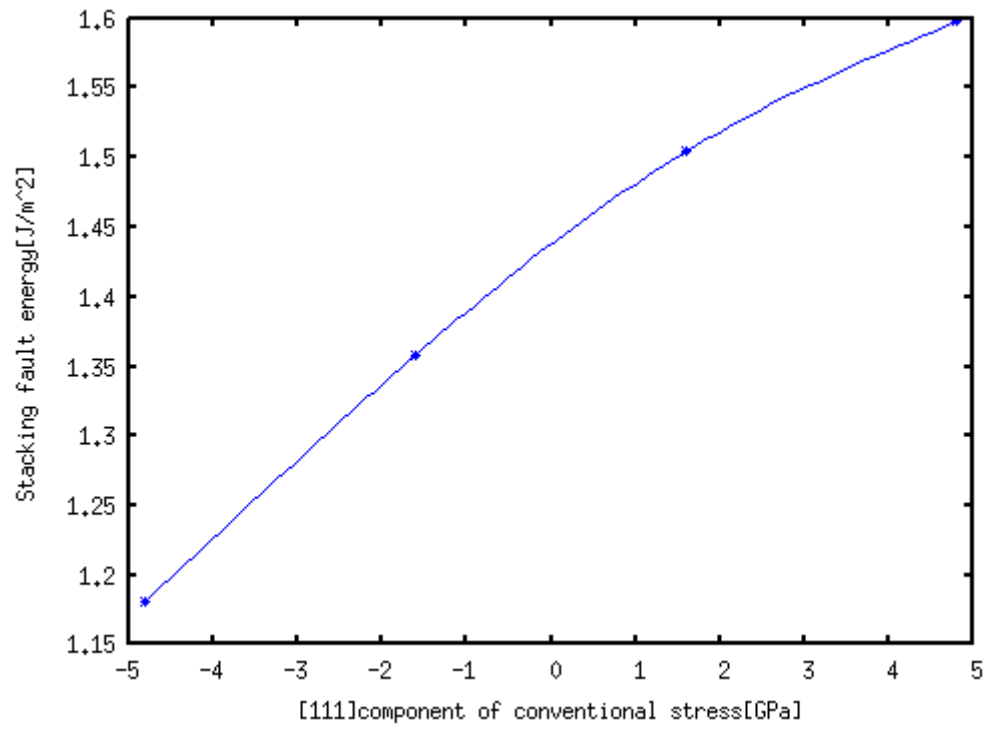


Fig. 5-10 relativity of Stacking fault energy and [111] stress

第 6 章 シリコンの原子構造からの考察

shuffle-set 転位と glide-set 転位の性質の違いは, シリコンの原子構造に起因していると考えられる. 本章では, 原子構造の観点から shuffle-set 転位と glide-set 転位の性質の違いについて解析を交えながら考察を行う.

6.1 <111>方向応力依存性に関する考察

<111>方向の圧縮応力で、shuffle-set 転位は生成されやすく、引っ張り応力で glide-set 転位が生成されやすくなる。これらの原因として、2つの考察を行う。1つ目の考察は、圧縮、引っ張り応力の条件下で、それぞれの面間距離の変化を考察する。2つ目は、圧縮応力または、引っ張り応力とせん断応力が同時に加わった場合のせん断ひずみの変化を考察する。

Shuffle-set 転位は、圧縮応力下で、活性化エネルギーが下がるという特異な性質を示す点と、<111>方向の応力の影響が大きい点から shuffle-set 転位を中心に考察する。

6.1.1 面間距離による考察

ここでは、圧縮応力と引張応力の条件下における層間距離の変化に関する考察を行う。結晶シリコンでは、弾性ひずみによる変位に加え、2つの隣接する原子が相対的に変位を起こす。この変位を内部変位と呼び、各原子の変位は、弾性ひずみによる変位と内部変位による変位の和となる。

圧縮応力がかかった時の内部変位の方向を Fig.6-1 に示す。圧縮応力の条件下では図の矢印で示すように、shuffle-set のすべり面の原子間距離を大きくする方向に、glide-set 転位のすべり面の原子間距離を狭くする方向に内部変位する。

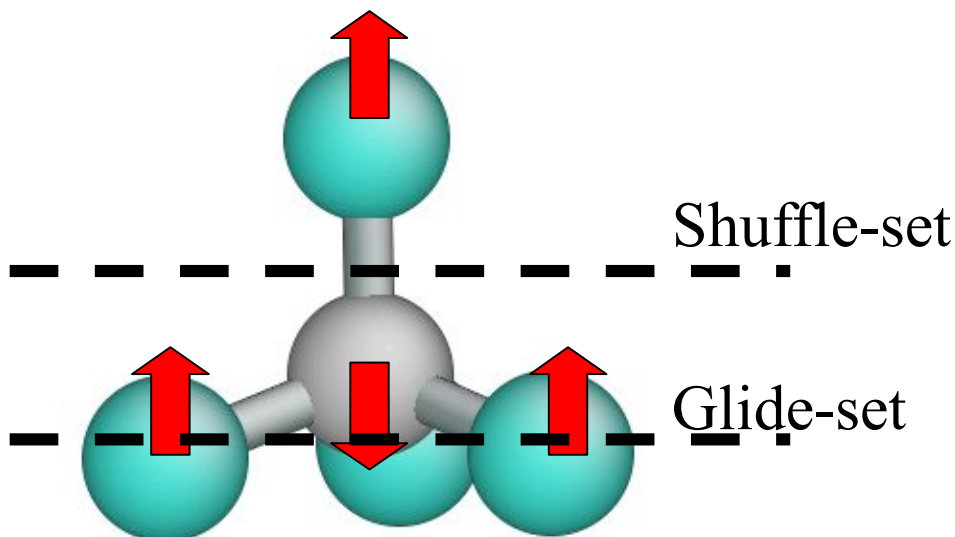


Fig. 6-1 inner displacement of silicon

[111] 方向に応力をかかった場合の、shuffle-set 転位と glide-set 転位の面間の距離を理論計算と分子動力学による解析を行い求めた．内部変位の計算方法については、本論文の主たる目的ではないので、他の文献を参照とする^[43]．なお各面間の距離は次のように定義した．

$$r_{shuffle} = |r_1 - r_2| \quad (6.1)$$

$$r_{glide} = \left| r_2 - \left(\frac{r_3 + r_4 + r_5}{3} \right) \right| \quad (6.2)$$

式中の添え字は Fig.6-2 に示す原子の番号としている．

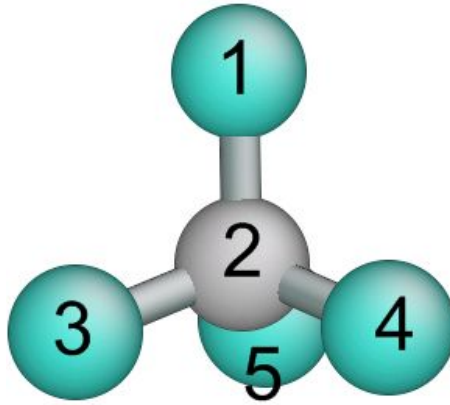


Fig. 6-2 index of silicon atom

Fig.6-3 に shuffle-set の転位面の面間距離を求めた結果を示す．ここで横軸は、[111]方向の応力の大きさで、引っ張り応力を正としている．縦軸は shuffle-set の転位面の広さを取っている．また、内部変位パラメータを 0.613 として、求めた理論値を赤色で、内部変位が存在しないと仮定した場合の理論値を緑色で示している．理論計算と分子動力学による結果はほぼ一致している．また内部変位を無視した場合と比べて傾きが緩やかになっており、内部変位が変位を緩和する方向に変位したと考えられる．

内部変位により変位量は緩和されているものの、shuffle-set の転位面は、圧縮応力により狭まり、引っ張り応力により広がる傾向が見られた．

また、glide-set 転位の面間距離についても Fig.6-4 に示す．ここで縦軸は glide-set の転位面の広さを取っている．Glide-set の転位面についても理論計算と分子動力学による結果は一致している．Glide-set の転位面においては、内部変位により変位が増幅されている．圧縮応力により面間距離が狭まり、引っ張り応力により面間距離が広がる傾向がより強いことが分かる．

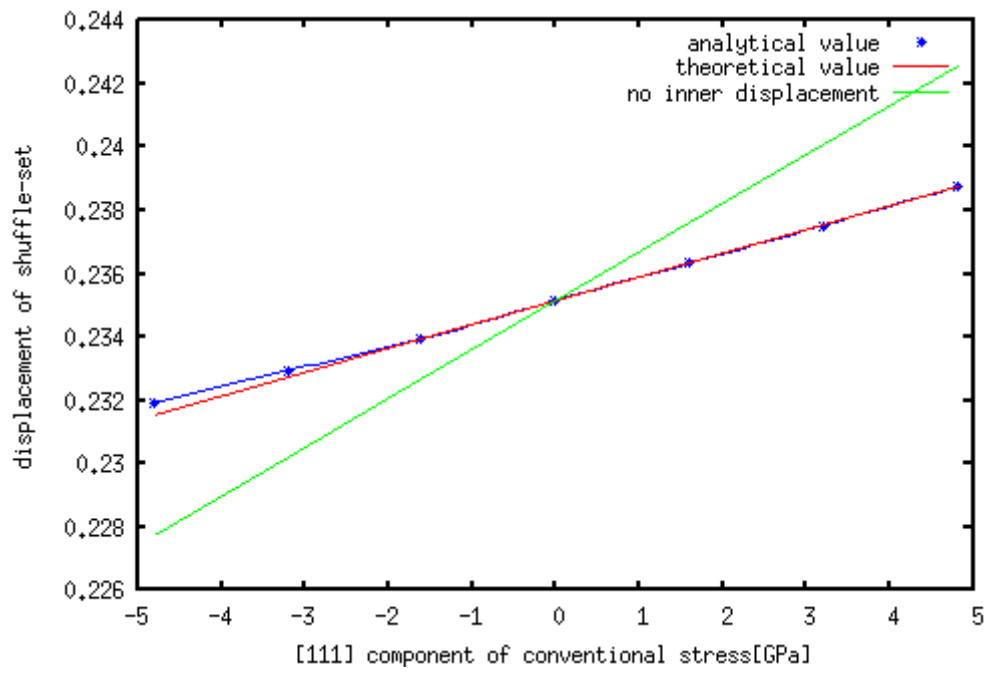


Fig. 6-3 distance of shuffle-set plane on [111] stress

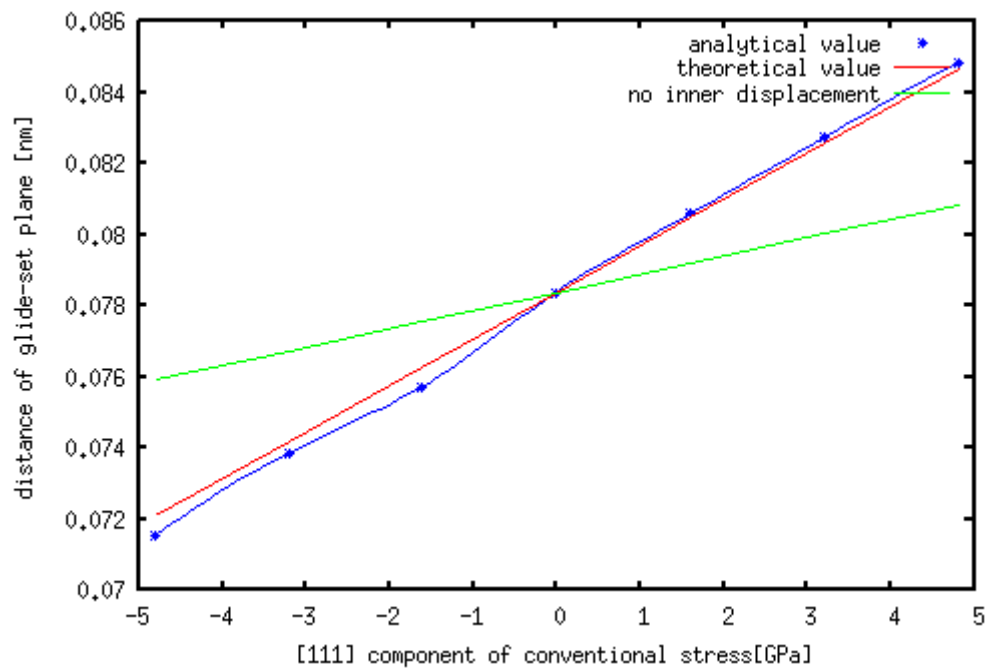


Fig. 6-4 distance of glide-set plane on [111] stress

また、面間距離の比について、[111]方向応力の依存性を Fig.6-5 にまとめる。縦軸は、shuffle-set 転位の面間の広さを glide-set 転位の面間の広さで割ったものであり、横軸は、引っ張り応力を正とした[111]方向の応力の大きさを示す。先ほど同様に、内部変位パラメータを 0.613 として、求めた理論値を赤色で、内部変位が存在しないと仮定した場合の理論値を緑色で示している。

引っ張り応力をかけると、2つの面間の広さの比が3より大きくなる。つまり、shuffle-set の転位面の広さが、glide-set の転位面の広さと比べて、相対的に狭くなっていることが分かる。また、圧縮応力をかけると、shuffle-set の面間は、glide-set の面間と比べて相対的に広がる傾向がある。

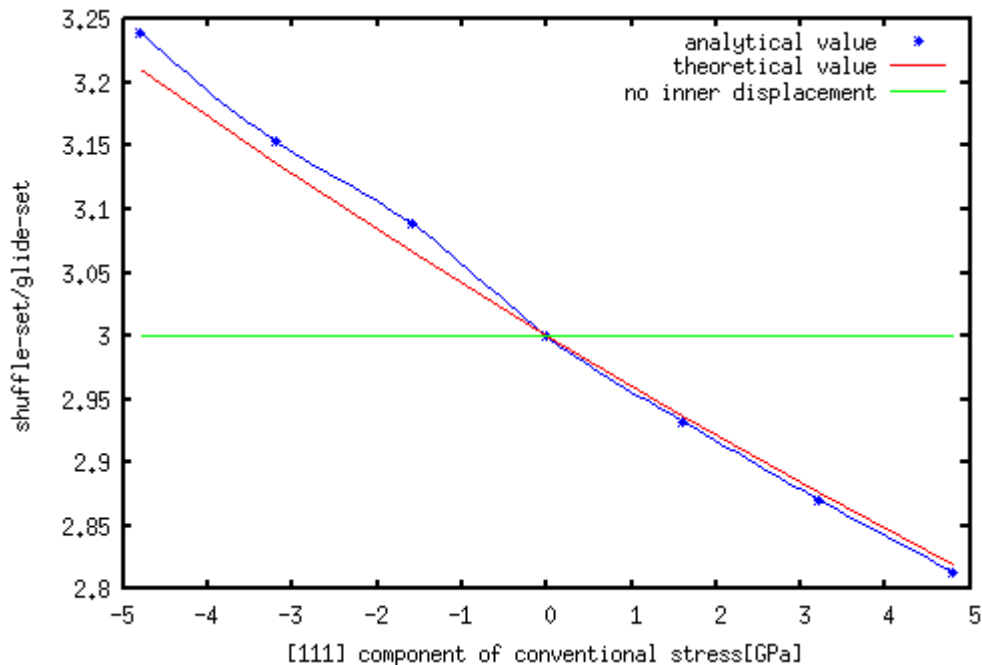


Fig. 6-5 ratio of glide-set plane and shuffle-set plane on [111] stress

この考察から<111>方向の応力をかけると内部変位によって、Shuffle-set の転位面と glide-set の転位面の比率が変わることが分かった。このことが、shuffle-set 転位と glide-set 転位の生成条件の違いに結びついているのではないかと考えられる。

しかし、圧縮応力下で、shuffle-set 転位の相対的な面間距離は広くなるものの絶対的な面間距離自体は狭くなっている。そのため、この考察からだけでは、圧縮応力下で shuffle-set 転位の生成の活性化エネルギーが小さくなることを説明できない。<111>方向の応力が活性化エネルギーに影響することについては、面間距離以外の考察も行う必要があると考えられる。

6.1.2 せん断ひずみ成分の変化の考察

圧縮応力や引っ張り応力の元で、せん断ひずみの成分がどのように変化するか考察を行う。Fig.6-6 のように、シリコンの各面間をバネとしたモデルを通して、せん断ひずみ成分の変化の方向を考える。Shuffle-set の面間の原子をマスとし、glide-set 面、shuffle-set 面をそれぞれバネと仮定する。実際の Glide-set 面では、3 本のボンドにより方向の制限が強い。また、各ボンドの間には角度項による力も存在する。しかし、ここでは、せん断成分の変化の方向のみを考察の目的とするため、3 本のバネからなる単純なバネマス系を仮定した。

ここで、glide-set の転位面のバネ定数を k_1 、バネの長さを x_1 とし、shuffle-set の転位面のバネ定数を k_2 、バネの長さを x_2 とする。ここで、全体が dx 変位したときの shuffle-set の転位面の広さは、元の面間の広さ x_2 を用いて、

$$x_2 + \frac{k_1}{2k_2 + k_1} dx \quad (6.1)$$

となる。一方 glide-set の転位面の面間の広さは、

$$x_1 + \frac{k_2}{2k_2 + k_1} dx \quad (6.2)$$

変位後の面間の広さと、変位前の面間の広さとの比から式 (6.3) を満たすことで、内部変位の方向を再現することができる。

$$\frac{x_2 + \frac{k_1}{2k_2 + k_1} dx}{x_1 + \frac{k_2}{2k_2 + k_1} dx} < \frac{x_2}{x_1} \quad (6.3)$$

なお、式(6.3)は、式(6.4)と同値である。

$$k_1 x_1 < k_2 x_2 \quad (6.4)$$

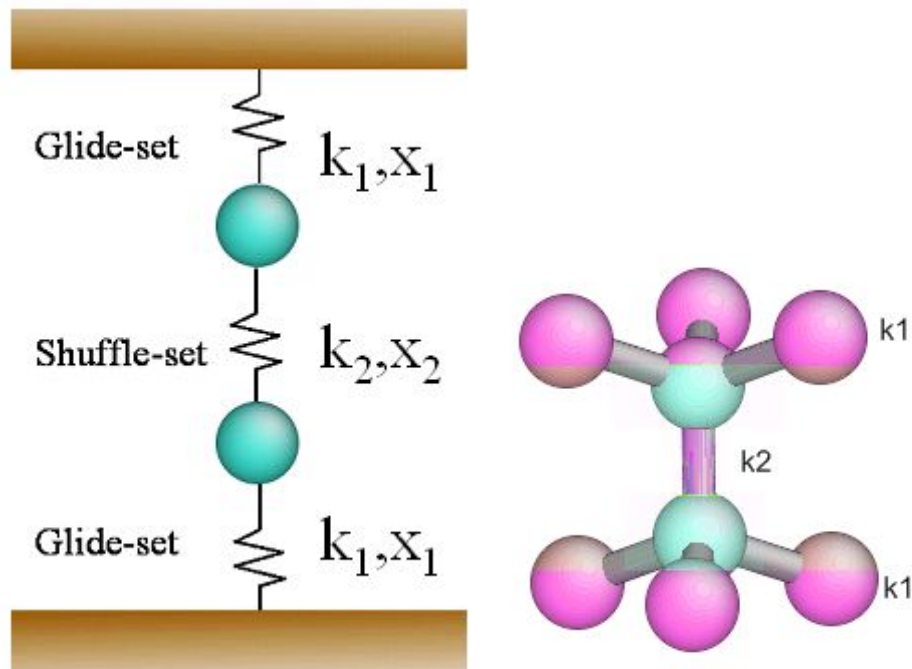


Fig. 6-6 spring-mass model of silicon

バネ全体を引き伸ばすと、バネの強さの違いにより **shuffle-set** の転位面と **glide-set** の転位面のバネとの相対的な長さが変化する。

Fig.6-7 のようにせん断ひずみが与えられたバネにさらに引っ張り方向の力をかけることを考える。3 つのバネは全て伸びるものの、バネの長さの比率が変わり、(6.4)の条件下では、中央のバネの比率が短くなる。

そのため、せん断ひずみを与えた上で、引っ張り方向の力をかけることで、2 つのマスの距離のせん断方向成分は小さくなる。これは、**shuffle-set** の転位面において、引っ張り応力をかけることで、せん断方向の変位が小さくなることに相当する。

また、せん断ひずみを与えた上で、圧縮応力をかけると、2 つのマスは、引っ張り応力の場合と逆方向に変位し、せん断方向のひずみを大きくする。これは、**shuffle-set** の転位面において、圧縮応力をかけることで、せん断方向の変位が大きくなることに相当する。

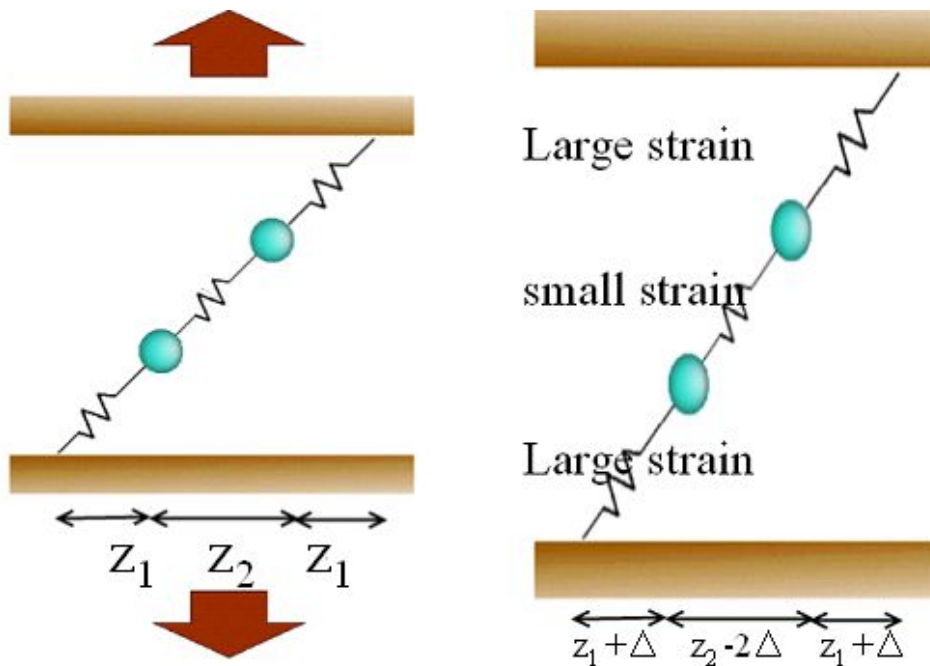


Fig. 6-7 spring-mass model of silicon on tensile stress

バネマスモデルを用いることで, shuffle-set の転位面において, 圧縮応力によりせん断ひずみを妨げ, 引っ張り応力においてせん断ひずみを大きくすることが予想できる. このことは, 引っ張り応力下で活性化エネルギーが大きくなり, 圧縮応力下で, 活性化エネルギーが小さくなることと一致する.

この考察を検証するために, シリコンに一定のせん断ひずみを与えた状態で, すべり面と垂直方向の変位を変化させた時の, shuffle-set 面でのひずみ方向の原子間距離を測定する解析を行う. 手順は以下の通りである.

1. [01-1] 方向に 1% のせん断ひずみを与える.
2. [111]方向にひずみを±1%のひずみを 0.1%刻みで変化させていく.
3. 共益勾配法により, 原子配置を安定な状態とする.
4. shuffle-set の面間における 2 原子の距離の[01-1]成分から shuffle-set の転位面におけるせん断ひずみを求める.

[01-1]方向のせん断ひずみと[111]方向のひずみのみの影響を見やすいように, 弾性定数マトリクスによるひずみの決定を行わず, ひずみ量を直接指定した.

Fig.6-8 に[111]方向のひずみと[01-1]方向のひずみの関係を表す. 横軸が[111] 方向のひずみを表し, 縦軸が[01-1] 方向の shuffle-set 面におけるひずみを表す. [111] 方向のひずみは

引っ張り方向を正としている．引っ張り方向のひずみを大きくするほど，shuffle-set 面における 2 原子の距離の[01-1]成分が小さくなる傾向が見られる．これは，バネマスモデルにおいて考察したバネの強さによる変位量の違いが影響していると考えられる．

この解析結果から shuffle-set 転位が圧縮応力下において優位に生成されやすく，引っ張り応力の下で生成されにくい理由が考察できた．

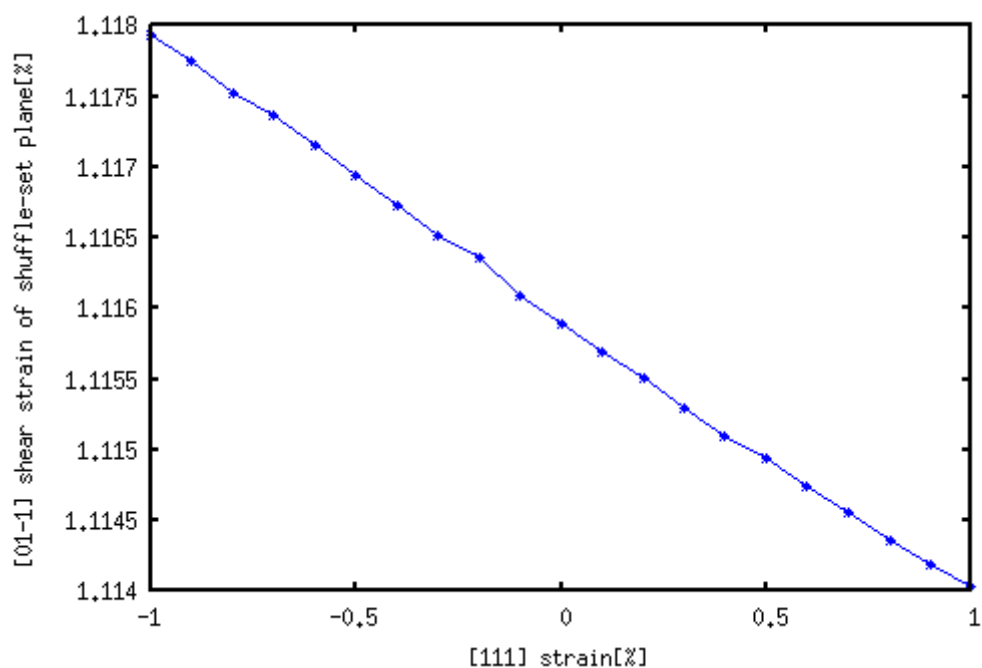


Fig. 6-8 relativity of [01-1] displacement and [111] strain

6.2 せん断応力の大きさ依存に関する考察

本研究により、せん断応力が小さい条件下では、glide-set 転位が優位に生成されるのに対し、せん断応力が大きい条件下では、shuffle-set 転位が優位に生成されることが明らかにされた。これは、shuffle-set 転位が低応力では、glide-set 転位より生成に必要な活性化エネルギーが高いものの、応力依存性が強いいため、ある一定の応力で、生成に必要な活性化エネルギーが逆転したと考えられる。応力の依存性について考察を行う。

6.2.1 原子構造からの考察

せん断方向の応力下での各面の構造から考察を行う。Fig.6-9 のようにシリコンの結合をラーメン構造として考察をすすめる。実際のシリコンでは、glide-set 面の配位の本数は 3 本となっているが、簡略化のため 2 本のラーメン構造として図に示している。Fig.6-10 に示すようなラーメン構造において、せん断方向の力が加わると、三角形を形作る構造は歪みにくく、Fig.6-11 に示すように、中央の構造が傾く。これは、シリコンにおいて shuffle-set の転位面がせん断応力の依存性が強いことを意味する。

この考察について、検証を行うために、(111)面と垂直な方向にひずみを与え、shuffle-set 転位と glide-set 転位それぞれの面におけるせん断方向の変位量を求め、その比を算出することで、せん断応力に対する依存性を解析する。解析の手順は以下の通りである。

1. [01-1] 方向のせん断ひずみを 2.5%まで、0.5%きざみで与える。
2. 共益勾配法により、原子配置を安定な状態とする。
3. 各面間における[01-1]方向のせん断ひずみを求め、比を算出する。
4. 同様に[11-2]方向に関しても解析を行う。

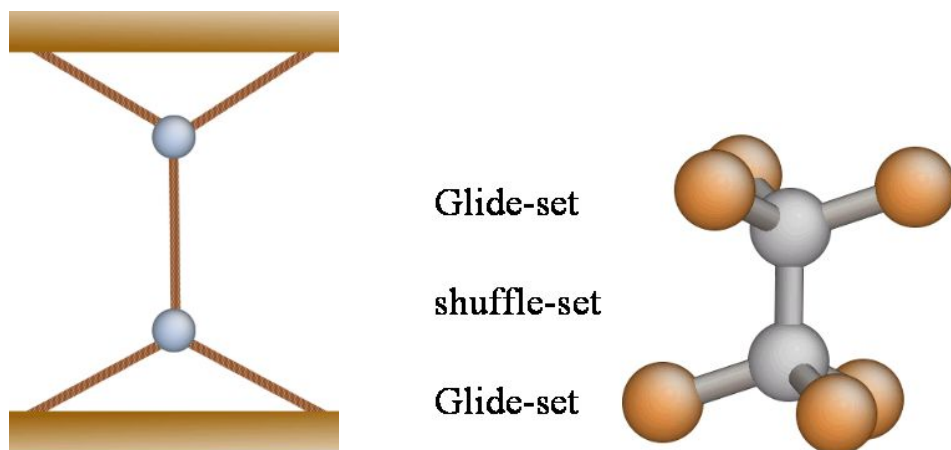


Fig. 6 -9 rigid flame model of silicon

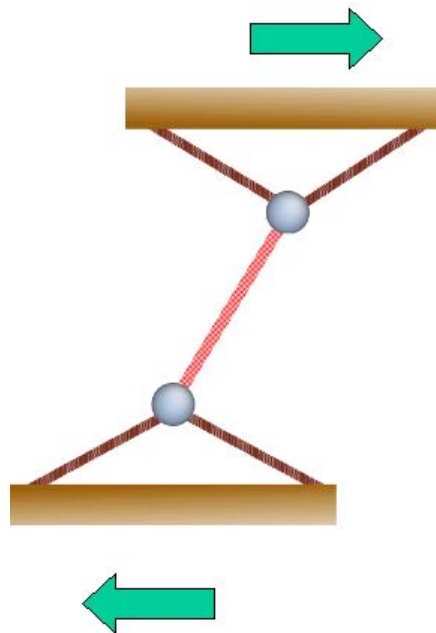


Fig. 6 -10 rigid flame model of silicon on shear stress

[01-1] 方向の解析結果を Fig.6-11 に示す. Shuffle-set の転位面と glide-set の転位面におけるせん断ひずみの大きさを比較すると, 3.44 倍程度 shuffle-set の転位面のせん断ひずみが大きくなった. これは, [01-1]方向のせん断ひずみの大きさに shuffle-set の方が強い依存性があることを意味する.

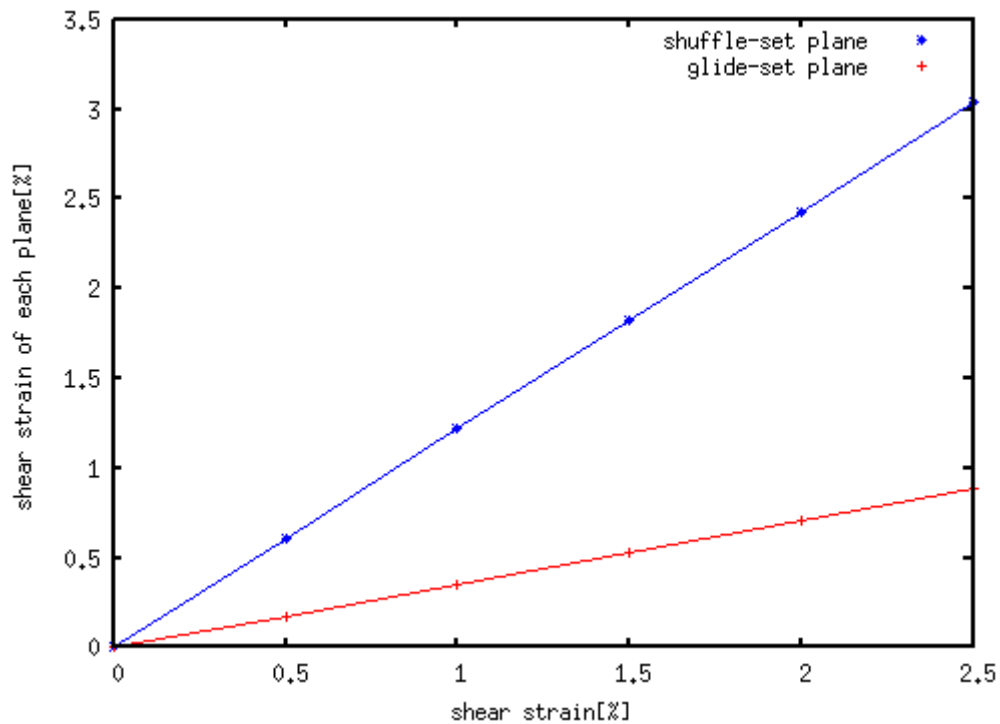


Fig. 6-11 shear strain of each plane on [01-1] shear strain

また, [11-2] 方向の解析結果を Fig.6-12 に示す. Shuffle-set の転位面と glide-set の転位面におけるせん断ひずみの大きさを比較すると, 3.54 倍程度 shuffle-set の転位面のせん断ひずみが大きくなった. [01-1]方向の応力と同様に, [11-2]方向のせん断ひずみの大きさに shuffle-set の方が強い依存性があることを意味する. 応力方向によらず, shuffle-set の転位が応力の大きさの依存性が強いことが考察できた.

この考察より, 低応力下では, バーガースベクトルの大きい shuffle-set 転位は生成されにくい, せん断応力の依存性が高いために高応力下では, shuffle-set 転位が生成されることが解明された.

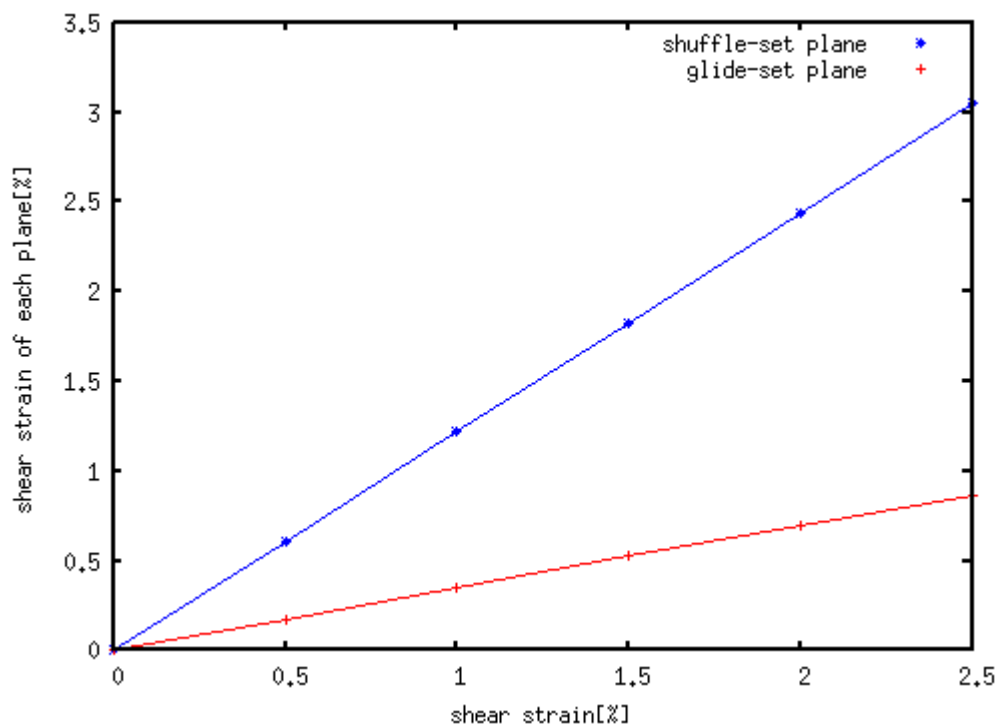


Fig. 6-12 shear strain of each plane on [11-2] shear strain

6.2.2 活性化体積による考察

shuffle-set 転位の方が、応力の大きさに対する依存性が強いことを活性化体積の観点からも考察を行う．活性化体積は、式(6.4)のように活性化エネルギーを応力で微分することで求まり、活性化エネルギーの応力依存性を示す指標となる．

$$v = -\left(\frac{\partial E}{\partial \sigma}\right) \quad (6.4)$$

ここで E は活性化エネルギーである．

Fig.6-13 に shuffle-set 転位と glide-set 転位における活性化体積とせん断応力の関係を示す．ここで、横軸はせん断応力の大きさを、縦軸は活性化体積を表す．Glide-set 転位と比較して、shuffle-set 転位の活性化体積が大きい傾向が見られる．また、活性化体積は、転位の生成過程において、現象が影響する領域との相関が深いと考えられている．Shuffle-set 転位では、面間の距離が広く、バーガースベクトルも大きく転位生成現象が影響を及ぼす領域が大きい．このことは、活性化体積が大きいことと一致しており、shuffle-set 転位が応力の大きさに対する依存性が大きいことを裏付けている．

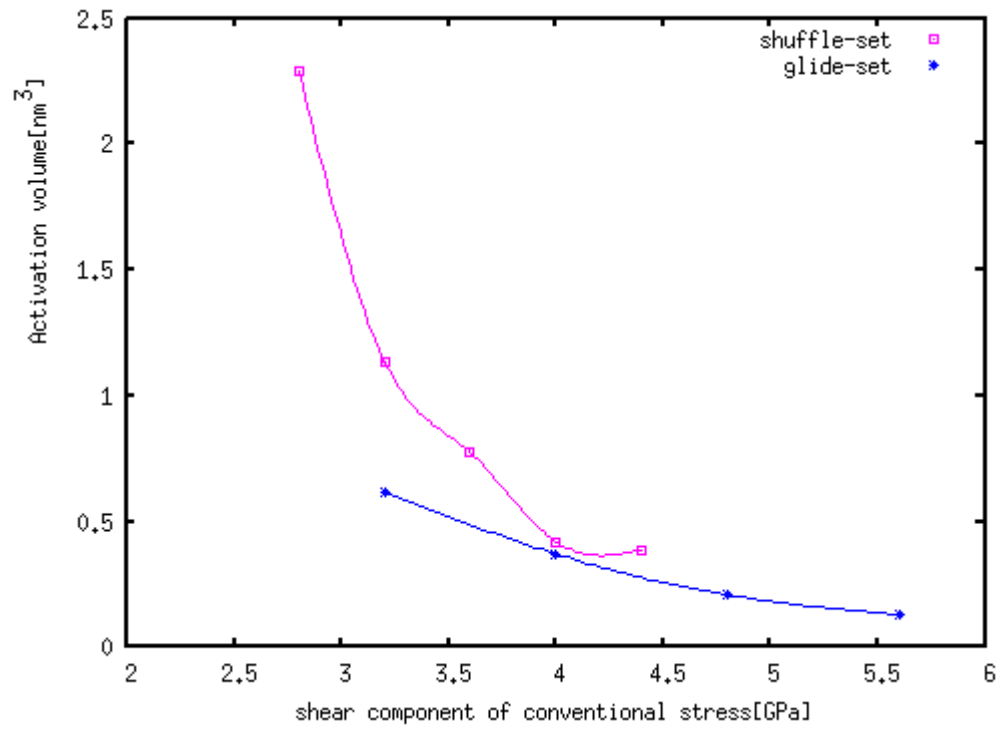


Fig. 6-13 Activation volume of shuffle-set dislocation and glide-set dislocation

第7章 結論と展望

7.1 結論

転位を人工的に生成した原子配置を作成する方法を考案し, glide-set 転位を生成し, NEB 法への適用を可能とした.

NEB 法において線形補間を行わない中間イメージの作成方法を考案し, NEB 法に適用することで, 線形補間で計算できない系に対して活性化エネルギーを求めることを可能にした.

Glide-set 転位は, shuffle-set 転位と比較して低応力の条件で生成されやすいことを, シミュレーションによるアプローチで示すことに成功した.

Glide-set 転位と shuffle-set 転位の生成条件の違いとして, 応力の大きさだけでなく, 応力の方向や, すべり面と直交する応力成分の依存性を示した. Glide-set 転位は, $\langle 11-2 \rangle$ 方向のせん断応力, $\langle 111 \rangle$ 方向の引っ張り応力の下で優位に生成され, shuffle-set 転位は, $\langle 01-1 \rangle$ 方向のせん断応力, $\langle 111 \rangle$ 方向の圧縮応力の下で優位に生成されることを明らかにした.

また, 原子構造の観点から考察を行うことで, shuffle-set の転位面において原子のボンドが平行に並んでいることが, shuffle-set 転位と glide-set 転位の生成条件の違いに相関があることを示した.

7.2 展望

本研究において考案した手法により，活性化エネルギーの高い転位ループについても任意の面に任意の大きさを生成することが容易になった．NEB の補間方法の改善により，転位の生成に関して計算の発散を防ぐことができるようになった．

よってこれらの手法を用いることで，glide-set 転位に関して sharp corner 以外の homogenous や step 構造からの転位生成メカニズムに関して原子論的なアプローチを行い，さらに詳しいメカニズムを明らかにすることができる．

また本研究では，sharp corner 部分の原子配置の違いについて考察を行っていない．原子の配位数の違いが glide-set 転位と shuffle-set 転位の生成にどのような影響を与えるか考慮する必要がある．

第8章 付章

8.1 転位の人工的生成方法における重み付け関数

第3章にて考案した人工的転位生成方法に関して，転位の種類により異なる重み付け関数を用いる必要がある．

8.1.1 shuffle-set 転位における重み付け関数

Shuffle-set 転位を生成するための重み付け関数を示す．式(7.1)に示すように，座標の定義，は glide-set 転位と同様の定義とする．

$$\begin{pmatrix} x_{slip} \\ y_{slip} \\ z_{slip} \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} x_{atom} \\ y_{atom} \\ z_{atom} \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

ここで， R はすべり系と原子の座標系を結ぶ回転行列である．すべり系における z 方向をすべり面と直交する方向， x 方向をバーガースベクトル方向と定義する． $x_{slip}, y_{slip}, z_{slip}$ はそれぞれ，すべり系に変換した原子の座標である．また，転位ループの中心の座標を $x_{cent}, y_{cent}, z_{cent}$ と定義する．

原子に与える変位量は，式(8.2)における重み付け関数が転位の種類により異なる．

$$dx = \begin{cases} \frac{1}{2} w_r w_z \mathbf{b} & z_{slip} - z_{cen} > 0 \\ -\frac{1}{2} w_r w_z \mathbf{b} & z_{slip} - z_{cen} < 0 \end{cases} \quad (8.2)$$

shuffle-set 転位の重み付け関数は以下の通りである．

$$w_r = 1 - \exp(5(r - r_{loop})) \quad (8.3)$$

$$w_z = \frac{2a - |z_{slip} - z_{cen}|}{2a} \quad (8.4)$$

a はシリコンの格子定数であり、 $a=5.4309 \text{ \AA}$ である。すべり面方向の重み付け関数は、転位の極近傍のみで配位数が異なるものが存在するように指数関数を用いた。すべり面と垂直方向の重み付けには、線形的に重み付けを行っている。

$$r_{loop} = r_{\max} \cos \theta_2 \quad (8.5)$$

$$r = \sqrt{(x_{slip} - x_{cen})^2 + (y_{slip} - y_{cen})^2} \quad (8.6)$$

$$\theta_2 = \text{mod}(\theta_1, \frac{\pi}{3}) - \frac{\pi}{3} \quad (8.7)$$

$$\theta_1 = \tan^{-1} \frac{y_{slip} - y_{cen}}{x_{slip} - x_{cen}} \quad (8.8)$$

ここで、 $r_{\max}$ は転位ループの中心と半六角形の頂点を結ぶ距離である。転位ループが六角形の形状を取るように $\cos \theta_2$ を乗じている。

8.1.2 fcc 構造の転位における重み付け関数

fcc 構造における転位ループの生成に用いる重み付け関数を記述する。Fcc 構造では、転位ループは六角形にはならず、楕円形状となる。緩和により楕円形状になるため、人工的生成では、転位ループを円として生成する。

他の転位ループ同様に、重み付け関数以外は、式(8.1) ,式(8.2) を用いて転位ループを作成する。

$$w_r = 1 - \exp(5(r - r_{loop})) \quad (8.9)$$

$$w_z = \frac{4a - |z_{slip} - z_{cen}|}{4a} \quad (8.10)$$

$$r_{loop} = r_{\max} \quad (8.11)$$

ここで a は fcc 構造の格子定数で $a=3.615 \text{ \AA}$ である。

8.2 弾性定数テンソルの回転

一般に文献に記述されている，弾性定数の値は，基本格子を基準とした時の弾性定数である．一方，解析においては，基本格子と異なる座標系に対して弾性定数を用いることが多々ある．そのため，基本格子における弾性定数テンソルを解析における座標系における弾性定数テンソルに変換する必要がある．弾性定数テンソルの変換方法について，ここで記述する．

一般に弾性定数テンソルは， $[3 \times 3 \times 3 \times 3]$ の81成分を持つテンソルであるが，テンソルの対称性により， c_{11} ， c_{12} ， c_{44} など， $[6 \times 6]$ の36成分のテンソルとして記述されることが多い．弾性定数テンソルマトリクスを変換するための回転テンソルは， $[3 \times 3]$ であるため，弾性定数テンソルを $[3 \times 3 \times 3 \times 3]$ と変換する必要がある． $[6 \times 6]$ の弾性定数テンソルの各添え字は次のように変換される．

1→11
2→22
3→33
4→12or21
5→23or32
6→31or13

$[3 \times 3 \times 3 \times 3]$ の4階の弾性定数テンソルの座標変換は以下のようになる。

$$C' = R^T R^T C R R \quad (8.12)$$

すなわち

$$C_{ijkl} = C_{mnpq} R_{mi} R_{nj} R_{pk} R_{ql} \quad (8.13)$$

ここで R は基本格子の座標系と弾性定数テンソルを用いる座標系を結びつける回転テンソルである．

参考文献

- [1] 徳山巍. 半導体ドライエッチング技術 産業図書, (1992)
- [2] E.Dler,J.K..DeBrosse,and,S.F.Geissler et al. The evolution of ibm cmos dram technology (<http://www.research.ibm.com/journal/rd/391/adler.html>). International Business Machines Corporation, Vol.39,p.12,1995.
- [3] 志村忠夫.半導体シリコン結晶工学.丸善, (1993).
- [4] T. Zhu, J. Li, and S. Yip, Phys. Rev. Lett. **93**, 205504 (2004).
- [5] K.Wessel and H.Alexander,Philo.Mag.35,1523(1977).
- [6] A.Gomez,D.J.H.Cockayne,P.B.Hirsch,and V. Vitek,Phio.Mag.31,105(1975)
- [7] K.Sato,K.hiraga,and K.sumino,Jpn.J.Appl.Phys.19,L155(1980)
- [8] Q.Ren,B.Joos,and M.S.Duesbery, Phys.Rev.B52,13223(1995).Erratum, Phys.Rev.B53,11883(1996)
- [9] M.S.Duesbery and B.Joos,,Philos.Mag.Lett.74,253(1996)
- [10] T.Suzuki,T.yasutomi,T.Tokuoka,and I.Yonenaga, Phys.rev.A 79,2637(1999).
- [11] J.Rabier,J.L.Demenet,Phys.Status Solidi B222,63(2000)
- [12] J.Rabier,J.L.Demenet,Phys.Status Solidi A202,944(2005)
- [13] J.Rabier,Phys.Status Solidi A 204,2248(2007)
- [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] Wei Cai,Vasily V.Bulatov,Jinpeng Chang Ju Li,and,Sidneu Yip,Dislocation Core Effects on Mobility, Dislocations in solids,Chapter 64, Vol.12,(2004)
- [17] S.Izumi and S.Yip,J.Appl.Phys.104,033513(2008)
- [18] Julien Godet, Pierre Hirel, Sandrine Brochard, and Laurent Pizzagalli,Phys. Status Solidi A 206, No. 8, 1885–1891 (2009)
- [19] 岡崎進.コンピュータ・シミュレーションの基礎.化学同人(2000)
- [20] 上田顕.分子シミュレーション.裳華房(2003)
- [21] 川添良幸,三上益弘,大野かおる.コンピューター・シミュレーションによる物質化学分子動力学とモンテカルロ法.共立出版(1996)
- [22] 北川浩,北村孝行,澁谷陽二,中谷彰宏.初心者のための分子動力学.養賢堂(1997)
- [23] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels.Phys.

- Rev., Vol. 34, pp. 57–64, (1929)
- [24] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. Phys.Rev. B, Vol. 38, pp. 9902–9905, (1988)
- [25] P. N Keating. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. Phys. Rev., Vol. 145, pp. 637–645, (1966)
- [26] M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. Phys. Rev. B, Vol. 29, pp. 6443–6453, (1984)
- [27] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. Phys. Rev. B, Vol. 31, pp. 5262–5271, (1985)
- [28] F.H.Stillinger,T.A.Waber,Phys.Rev.B29,6443(1984)
- [29] M. Z. Bazant, E. Kaxiras, and J. F. Justo. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. Phys. Rev. B, Vol. 56, pp. 8542–8552, (1997)
- [30] S. Nose. A unified formation of the constant temperature molecular dynamics methods. J. Chem. Phys, Vol. 81, pp. 511–519, (1984)
- [31] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. Phys. Rev., Vol. 159, pp. 98–103, (1967)
- [32] G. Henkelman and H. Jonsson, J. Chem. Phys. 113, 9978 (2000)
- [33] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jonsson, J. Chem. Phys. 113, 9901(2000)
- [34] T. Zhu, J. Li, A. Samanta, H. G. Kim, and S. Suresh, Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A. 104, 3031 (2007)
- [35] Hestenes,Magnus R.,Stiefel,Eduard, Journal of Research of the National Bureau of Standards 49,6(1952)
- [36] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. J. Chem. Phys, Vol. 72, pp. 2384–2393,(1980)
- [37] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics mehod. J. Appl. Phys., Vol. 52, pp. 7182–7190,(1981)
- [38] M. Parrinello and A. Rahman. Strain flucuations and elastic constants. J. Chem. Phys, Vol. 76, pp. 2662–2666, (1982)
- [39] J. A. Zimmerman, C. L. Kelchner, P. A. Klein, J. C. Hamilton, and S. M. Foiles, Phys. Rev. Lett. 87, 165507 (2001)
- [40] Robert D.Boyer,Stress-Mediated Reaction pathways for Dislocation Nucleation in Copper.Massachussetts Institute of Technology doctor thesis (2007)
- [41] Joao F.Justo,Vasily V.Bulatov,Sidney Yip , J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 8, 15 (1999)
- [42]J.Godet,L.Pizzagalli,S.Brochard,P.Beatuchamp,J.Phys.Condens.Matter 15,6943,(2003)
- [43]泉聡志「分子動力学によるシリコンの原子レベル弾性の解明と有限要素法との結合手

法の研究」東京大学博士論文

謝辞

酒井先生には、研究会で研究手法や方針について多くのアドバイスをいただき、ありがとうございました。また、夜遅くまで教授室の明かりが点いているのを見て、自分も頑張らなければいけないと思いました。お忙しい中ご指導ありがとうございました。

泉先生には、分子動力学法や NEB 法の基礎から応用まで、丁寧にご指導いただき、非常に勉強になりました。泉先生のご指導のおかげで、修士論文を書くにあたって、深い考察を行うことができました。研究以外でも、楽しい話をしていただき、非常に楽しい 2 年間でした。泉先生が持ってきてくださった「ラーメン発見伝」と「なっちゃん」はとても面白かったです。ありがとうございました。

原助教は、とても話しやすい方なので、何か分からないことがあると、研究に関してよく相談にのっていただきました。最後半年間は、海外に留学されて会えなくなってしまい残念でした。せっかく原さんのために買ってきた納豆を食べずに留学されたことも非常に残念でした。納豆を用意してお待ちしていますので、帰国後は是非食べていただきたいと思います。今まで、ありがとうございました。

加藤・野坂・崔研究室の熊谷助教には、研究室の計算機のトラブルがある度に助けていただきありがとうございました。また、TA をやらせていただいた、熊谷さんのプログラムの演習は、TA をやっても楽しかったです。

横山さんには、研究室のことで、分からないことがある度に助けていただきました。ありがとうございました。横山さんのおかげで、研究室生活で困ることなく過ごせたのだと思います。また、研究に対して非常に熱心で、とても尊敬していました。

ハサンさん、孫さんには、転位の NEB 法を研究テーマとしていることもあって、よくディスカッションさせていただき、理解が深まりました。ありがとうございました。

もう卒業されてしまった 1 つ上の先輩方には、とてもお世話になりました。去年一緒にみんなでスノーボードに行ったのが良い思い出です。

M2 のみんなとは、2 年間研究室で一緒に過ごせてとても楽しかったです。隣の席に座っていた伊藤君は、来年からも同じ職場なので、これからもよろしくお願いします。岡野君の考案した傘を使ったフットサルのトレーニング方法のおかげで、ボールが足に吸い付くようになりました。片岡にもフットサルの技を色々教えてもらいました。修論直後のフットサル大会頑張ろう。中井君がお土産でくれた生キャラメルやイクラおいしかったです。卓球とかバドミントンとか御殿下で遊ぶ企画をしてくれてありがとう。長谷川君の幅広い変な知識には度々驚かされました。見た目は、純粹そうな雰囲気の長谷川君でしたが、ときどき凄い知識を披露してくれたのが印象的です。同期のみんなは就職してもあまり遠く

に行く人がいないので，これからも一緒に遊んだりしましょう．

後輩のみんなとも楽しい研究室生活を過ごせて良かったです．小吹君，いつもいじってごめんなさい．ティッシュ販売してくれてありがとう．おかげで生協に行く手間が省けました．

酒井泉研究室での２年間は，研究面だけでなく，楽しいことがいっぱいあり，大変充実した生活を送ることができました．２年間ありがとうございました．

以上

P. 1 ~ P. 91

修士論文

平成 22 年 2 月 12 日 提出

指導教官 泉 聡志 准教授

86205 島 洸一