

修士論文

3C-SiC 中の転位の移動度の  
反応経路解析

p.1 – p.82 完

2013 年 2 月 7 日提出

指導教員 酒井 信介 教授

116233 村中 亮太

---

## 目次

---

---

|  |    |
|--|----|
| 内容   |    |
| 目次   | 1  |
| 1 序論                                       | 9  |
| 1.1 研究の背景                                  | 10 |
| 1.1.1 炭化ケイ素                                | 10 |
| 1.1.2 3C-SiC の製造方法                         | 11 |
| 1.1.3 転位について                               | 13 |
| 1.1.4 3C-SiC 中の積層欠陥と転位                     | 14 |
| 1.2 研究目的                                   | 18 |
| 1.3 本論文の構成                                 | 19 |
| 2 解析手法                                     | 20 |
| 2.1 解析手法概要                                 | 21 |
| 2.2 古典分子動力学法                               | 21 |
| 2.2.1 SiC のポテンシャル                          | 21 |
| 2.2.2 Vashishta ポテンシャル                     | 22 |
| 2.2.3 周期境界条件                               | 22 |
| 2.2.4 Book-Keeping 法とその高速化法                | 24 |
| 2.3 運動方程式                                  | 25 |
| 2.4 無次元化                                   | 27 |
| 2.5 Nudged Elastic Band 法                  | 29 |
| 2.5.1 Nudged Elastic Band 法                | 29 |
| 2.5.2 Climbing Image Nudged Elastic Band 法 | 30 |
| 2.5.3 Free End Nudged Elastic Band 法       | 30 |
| 2.6 共役勾配法                                  | 32 |
| 2.7 応力について                                 | 33 |
| 2.8 原子の色分けについて                             | 34 |
| 3 解析モデル                                    | 35 |
| 3.1 開発手法概要                                 | 36 |
| 3.2 転位中の kink                              | 36 |
| 3.3 解析モデル                                  | 37 |
| 3.3.1 結晶モデル                                | 37 |
| 3.3.2 転位と kink の与え方                        | 38 |
| ・方法(A)                                     | 38 |
| ・方法(A)の検証                                  | 40 |
| ・方法(B)                                     | 44 |
| ・方法(B) の検証                                 | 44 |

---

---

|       |                             |    |
|-------|-----------------------------|----|
| 3.4   | 反応経路計算.....                 | 46 |
| 4     | 解析結果.....                   | 48 |
| 4.1   | 解析結果概要.....                 | 49 |
| 4.2   | 反応経路計算.....                 | 49 |
| 4.2.1 | 初期レプリカの作成.....              | 49 |
| 4.2.2 | NEB 計算結果.....               | 52 |
| 4.2.3 | kink の連続移動.....             | 55 |
| 4.3   | 活性化エネルギーのせん断応力依存性.....      | 57 |
| 4.4   | コアの違いの依存性.....              | 60 |
| 4.5   | kink の生成.....               | 62 |
| 5     | 考察.....                     | 65 |
| 5.1   | 考察概要.....                   | 66 |
| 5.2   | 反応経路のコアによる依存性.....          | 66 |
| 5.3   | kink の生成.....               | 70 |
| 5.4   | 転位の生成との比較.....              | 71 |
| 6     | 結論と展望.....                  | 74 |
| 6.1   | 結論.....                     | 75 |
| 6.2   | 展望.....                     | 75 |
| 7     | 付録.....                     | 76 |
| 7.1   | Vashishta ポテンシャルのパラメータ..... | 77 |
|       | 謝辞.....                     | 78 |
| 8     | 引用文献.....                   | 80 |

---

## 図目次

---

|        |                                    |    |
|--------|------------------------------------|----|
| 図 1-1  | SiC の AFM 像 [4].....               | 10 |
| 図 1-2  | SiC の主な polytype .....             | 11 |
| 図 1-3  | CVD 法の装置概要図 [9] .....              | 12 |
| 図 1-4  | CVD 法の概略 [11] .....                | 12 |
| 図 1-5  | 3C-SiC 単位格子 .....                  | 14 |
| 図 1-6  | glide-set 転位と shuffle-set 転位.....  | 15 |
| 図 1-7  | C-face と Si-face .....             | 16 |
| 図 1-8  | (a): C-core, (b):Si-core.....      | 17 |
| 図 1-9  | 六角形転位ループ .....                     | 17 |
| 図 2-1  | 周期境界条件 .....                       | 23 |
| 図 2-2  | book-keeping 法 .....               | 24 |
| 図 2-3  | NEB 法 .....                        | 30 |
| 図 2-4  | せん断ひずみ下の単位格子 .....                 | 33 |
| 図 3-1  | kink .....                         | 36 |
| 図 3-2  | 解析モデル .....                        | 37 |
| 図 3-3  | 周期境界条件 .....                       | 37 |
| 図 3-4  | せん断応力の方向 .....                     | 38 |
| 図 3-5  | w と r の関係(width=30 の場合).....       | 39 |
| 図 3-6  | kink 部と kink 部以外の重み付け .....        | 40 |
| 図 3-7  | kink のイメージ(配位数 3 の原子のみ表示).....     | 40 |
| 図 3-8  | 直線転位を挿入した際の緩和計算前後のイメージ.....        | 41 |
| 図 3-9  | 緩和前後の kink の様子 .....               | 42 |
| 図 3-10 | xz 方向にせん断応力を与えた場合(3 配位原子のみ表示)..... | 43 |
| 図 3-11 | MD+CG の緩和後 .....                   | 43 |
| 図 3-12 | kink の表現 .....                     | 44 |
| 図 3-13 | 緩和後の原子座標の比較 .....                  | 45 |
| 図 3-14 | linearly-interpolated replica..... | 47 |
| 図 3-15 | 線形補間イメージ図 .....                    | 47 |
| 図 4-1  | kink 付き転位挿入時の原子配列 .....            | 51 |
| 図 4-2  | kink 移動の反応経路(0.6GPa せん断応力).....    | 52 |
| 図 4-3  | 移動中のイメージ .....                     | 54 |
| 図 4-4  | kink 移動の反応経路(0.6GPa せん断応力).....    | 55 |
| 図 4-5  | 鞍点付近のイメージ .....                    | 56 |
| 図 4-6  | kink 移動の反応経路(0.6GPa).....          | 58 |
| 図 4-7  | kink 移動の反応経路(1.6GPa).....          | 58 |
| 図 4-8  | kink 移動の反応経路(2.6GPa).....          | 59 |

---

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 図 4-9  | kink 移動の反応経路(4.6GPa).....                     | 59 |
| 図 4-10 | せん断応力と活性化エネルギーの関係 .....                       | 60 |
| 図 4-11 | せん断応力と移動後のエネルギーの関係.....                       | 60 |
| 図 4-12 | Si-core と C-core.....                         | 61 |
| 図 4-13 | 活性化エネルギーとせん断応力の関係 .....                       | 61 |
| 図 4-14 | 移動後エネルギーとせん断応力の関係 .....                       | 62 |
| 図 4-15 | kink 生成の反応経路(Si-core).....                    | 63 |
| 図 4-16 | kink 生成時の原子のイメージ .....                        | 64 |
| 図 5-1  | 転位を x 軸から見たイメージ(配位数で色分け).....                 | 66 |
| 図 5-2  | kink 部分を z 軸から見たイメージ(配位数で色分け).....            | 67 |
| 図 5-3  | 移動する原子の様子(Si-core, 配位数で色分け) .....             | 67 |
| 図 5-4  | Si-core の kink 移動時の鞍点の様子(初期位置からの変位で色分け) ..... | 68 |
| 図 5-5  | コアによる移動距離の違い .....                            | 69 |
| 図 5-6  | 鞍点での原子のイメージ(初期位置からの変位で色付け).....               | 69 |
| 図 5-7  | kink 生成時の鞍点のイメージ .....                        | 70 |
| 図 5-8  | 活性化エネルギーと近似曲線 .....                           | 72 |
| 図 5-9  | 生成と移動とのエネルギー比較 .....                          | 72 |
| 図 5-10 | 活性化体積とせん断応力の比較 .....                          | 73 |

---

## 表目次

---



---

|       |                           |    |
|-------|---------------------------|----|
| 表 2-1 | 無次元化パラメータ .....           | 28 |
| 表 2-2 | 配位数と色の関係 .....            | 34 |
| 表 2-3 | 結合と Cutoff の関係 .....      | 34 |
| 表 3-1 | 手法別による緩和後のエネルギー .....     | 43 |
| 表 3-2 | 緩和後のエネルギー比較 .....         | 45 |
| 表 5-1 | コアの違いによる活性化エネルギーの比較 ..... | 70 |

---

# 1 序論

---

## 1.1 研究の背景

### 1.1.1 炭化ケイ素

半導体デバイスの基盤材料として近年広く使用されているシリコン(Si)は、計算機やスマートフォンなどのデジタルデバイスに不可欠な高速・高集積・高機能化の優れた特性を有する。しかしオン抵抗値が大きいため大電力の制御には不向きである。近年、高電圧下で大電流を制御でき、なおかつ電力損失を小さくして扱うといった厳しい環境のもとでの半導体の使用ニーズが増えており、このような厳しい環境にも耐える物理特性を有した材料が強く求められている。

炭化ケイ素(SiC)は大きなバンドギャップを持つ性質から、パワーデバイスとして有用である(図 1-1 参照)。理論的には通電状態でのオン抵抗値を Si 素子よりも 2 桁下げることができ、IH ヒーター、エアコン等の家庭用電化製品や、車載用半導体素子、配電系の大電力変換素子に使用することで電力損失を大幅に削減できると期待される。SiC には積層順序の違いにより 200 種類以上のポリタイプが存在し、主要なものは 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC, 8H-SiC(いずれも六方晶), 3C-SiC(立方晶), 15R-SiC(菱面体晶)である(図 1-2 参照)。中でもダイヤモンド構造をとる 3C(Cubic)-SiC は低いフォノン分散により、高い電子移動速度( $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )と飽和電子移動速度( $2.7 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ )を持ち [1] [2], 高電流を扱う MOSFET において有効だと考えられている。具体的には、降伏電界が  $5 \times 10^6 \text{ V/cm}$  であり 600V の降伏電圧を得ることができる [3]。他にも主要なポリタイプの一つである 4H-SiC に比べて、MOS 界面での界面準位密度が低く、高いチャネル移動度を有するといった特徴がある。

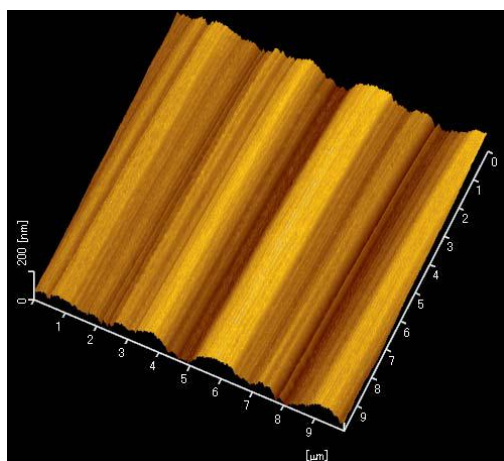


図 1-1 SiC の AFM 像 [4]

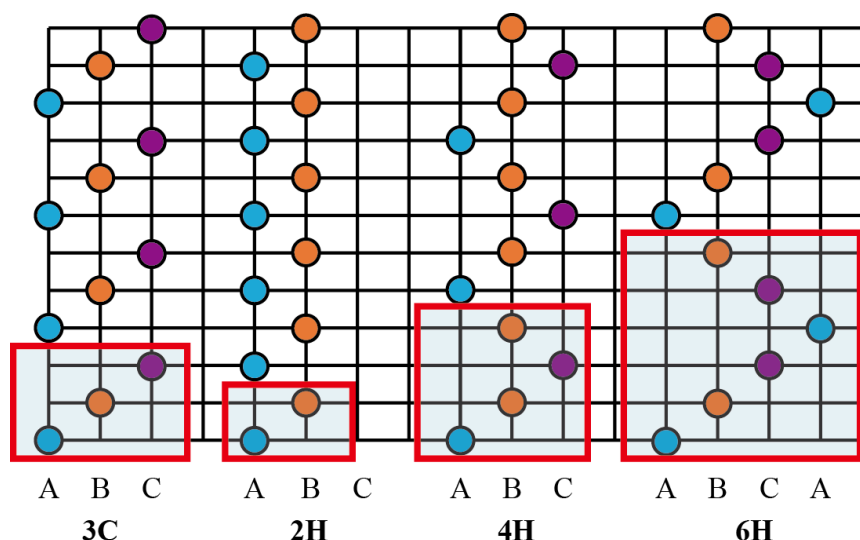


図 1-2 SiC の主な polytype

### 1.1.2 3C-SiC の製造方法

3C-SiC は SiC の中で最も低温相のため、ポリタイプの中で唯一 Si 結晶上に成長させることができる。Si 上に 3C-SiC を成長させる方法で最も一般的なものは CVD (Chemical Vapor Deposition) 法である。その他の成長方法の一つに昇華法があるが、昇華法に比べて生産性の高さや広範囲における結晶成長という点に関して CVD 法が優れている。さらに、ヘテロバイポーラトランジスタ (HBT) やセンサの製造にも CVD 法のほうが適している。また、近年では Molecular Beam Epitaxy (MBE) 法を用いた Atomic Layer Epitaxy (ALE) 法によって 3C-SiC の優れた成長結果が得られているが [5] [6] [7] [8]、大きいサイズの 3C-SiC の作成には至っていない [9]。本研究では CVD 法で作成された 3C-SiC を研究対象とする。

CVD 法は以下の手順で行われる [10]。

最初の手順として、1100°C において HCl を 10cc/min の流量で流し込み、Si 基盤のエッチングを 5 分間行った。その後 HCl ガスを止め、800°C において H<sub>2</sub> ガスを流し込み、HCl ガスを流し落とし、室温まで温度を下げた。次に、Si 基盤表面を炭化させる。このプロセスを行うことで、欠陥の少ない 3C-SiC を得られる。プロパン (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) を 1.2cc/min で流し込み、温度を 1360°C まで 2 分間で上昇させる。その後プロパンガスを止め、基板温度を 1330°C まで低下させる。これにて Si 基板表面には炭化層が形成された。最後に炭化層上に SiC を成長させる。1330°C に保ったまま、シラン (SiH<sub>4</sub>) ガスを 0.3cc/min、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスを 0.12cc/min を流し込む。3C-SiC の結晶成長が終了したら、ガスは止められ室温まで戻される。製造法の概要を図 1-3 図 1-4 に示す。

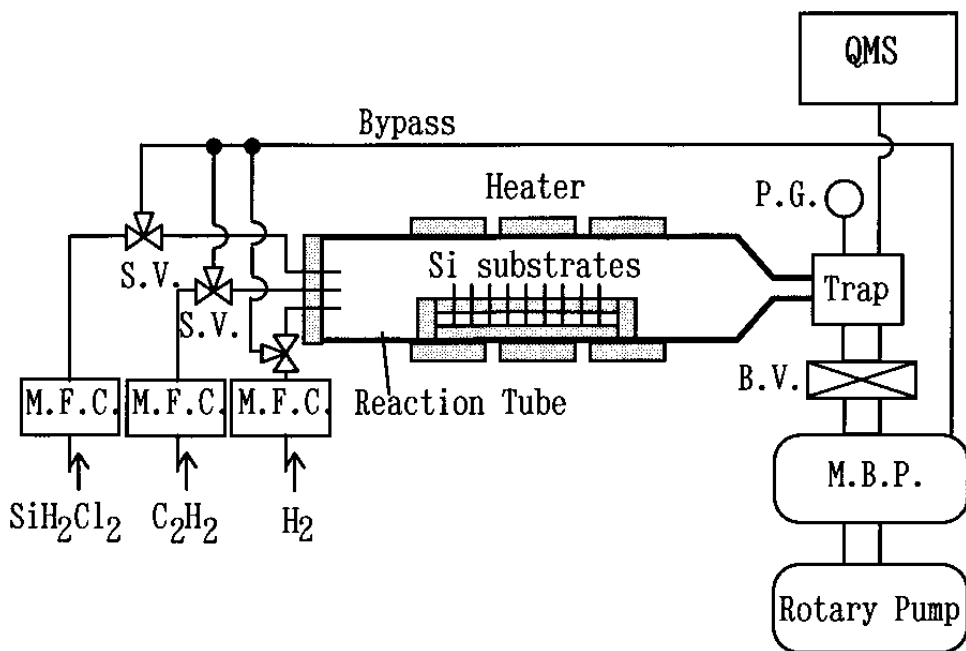


図 1-3 CVD 法の装置概要図 [9]

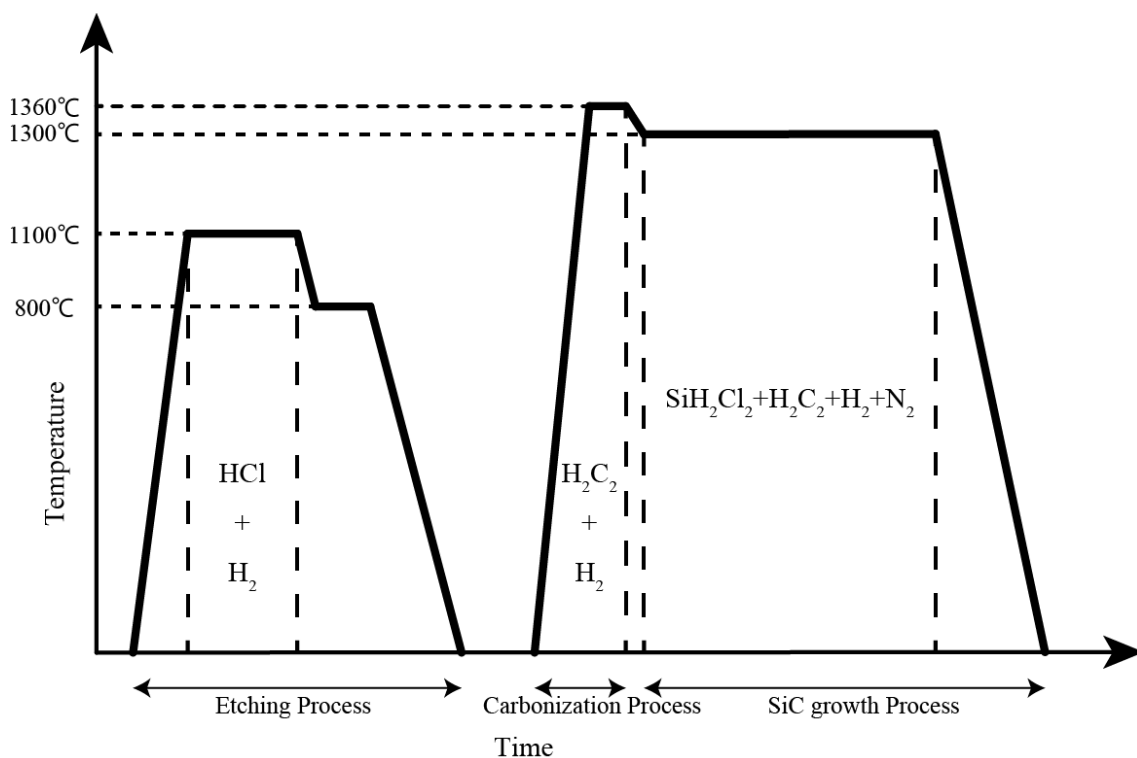


図 1-4 CVD 法の概略 [11]

---

### 1.1.3 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。

### 1.1.4 3C-SiC 中の積層欠陥と転位

3C-SiC は共有結晶(Covalent Crystal)であり, 2つの面心立方格子(FCC)から成り立つ. ひとつは  $0,0,0$  を, もう一つは  $1/4,1/4,1/4$  を基準にする. Si, C の各原子は隣接する 4つの原子と結合しており, 四面体を形成している. 最密充填方向の  $\{111\}$  では積層順序は Si と C をペアと考えることにより,  $AaBbCcAaBbCc\dots$  と表現される(図 1-6 参照). 積層欠陥はこれらのペアが抜け落ちる, あるいは挿入されることにより発生する. イントリンジック(空孔)型積層欠陥(intrinsic stacking fault)はペアが欠落しており,  $AbCcAaBbCc\dots$  のように表される. 一方, エクストリンジック(格子間原子)型積層欠陥(extrinsic stacking fault)はペアが余分に挿入されている状態で,  $AbBbAaCcAaBb\dots$  のように表される. 積層欠陥は通常 2つの転位の間に存在する.

次に転位について説明する.  $\{111\}$  では面同士の距離によって glide-set 転位と shuffle-set 転位の 2種類が存在する. バーガーズベクトルが  $1/2\langle 101 \rangle$  である完全転位が shuffle-set に位置し, 他方バーガーズベクトルが  $1/6\langle 1-12 \rangle$  または  $1/6\langle 211 \rangle$  の shockley の部分転位のペアが積層欠陥を間に挟んで glide-set に位置する [12] [13]. SiC についての研究は完全ではないが, 不安定な shuffle-set の完全転位に比べて glide-set の部分転位の方が発生しやすいと考えられている [14] [15] [16] [17].

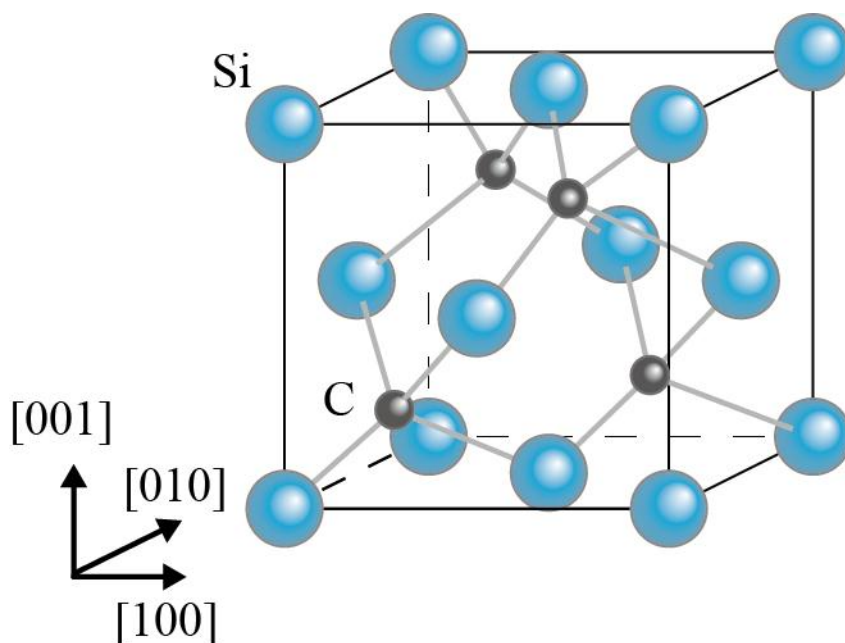


図 1-5 3C-SiC 単位格子

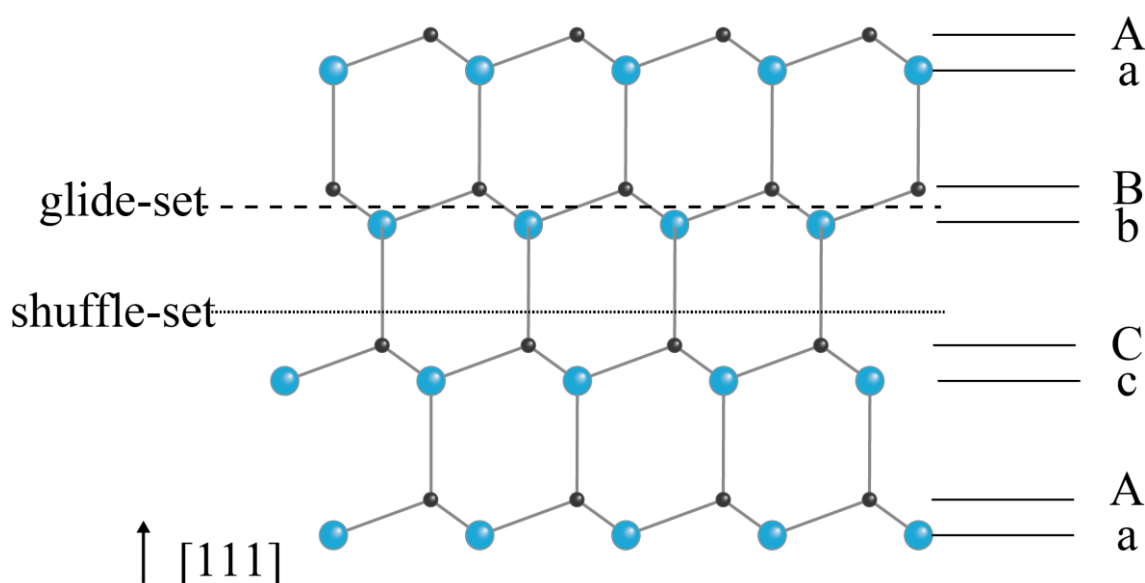


図 1-6 glide-set 転位と shuffle-set 転位

SiC 中の完全転位は  $0^\circ$  と  $60^\circ$  の 2 種類ある。ここで転位を表す角度は転位線がバーガースベクトルに対してなす角度によって表現されている。これらの完全転位は完全転位のまま存在するのではなく、よりエネルギー的に安定な shockley 部分転位 2 つに分離する。この時の部分転位は  $30^\circ$  または  $90^\circ$  部分転位である。 $60^\circ$  完全転位は  $30^\circ$  と  $90^\circ$  部分転位に分離し、一方で  $0^\circ$  完全転位は 2 つの  $30^\circ$  部分転位に分離する。この様子を表したのが図 1-9 である。以下の(1.1)式のように分離する

$$\frac{1}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{1}{6}[11\bar{2}] \quad (1.1)$$

(1.1)の左辺が完全転位を表すバーガースベクトルであり、右辺の第 1 項, 第 2 項はそれぞれ  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  部分転位のバーガースベクトルを表す。

さらに, SiC は二元系の半導体であるため,  $\{001\}$  と  $\{111\}$  では Si, C どちらの原子が表面に来るかにより極性を持っており, これらを C-face と Si-face と呼ぶ。図 1-7 に示すように C が表面に来る場合を C-face, Si が表面に来る場合を Si-face と呼ぶ。

また, 部分転位の中心となるコアには C または Si のどちらかの原子がくるかにより, それぞれ C-core, Si-core と呼びわける。図 1-8 に示すように, 転位線の部分では同じ種類の原子が向かい合うようにして原子が配列される。先行研究ではコアの違いによって, 転位の移動度が異なることが実験, シミュレーションともに確認されている。



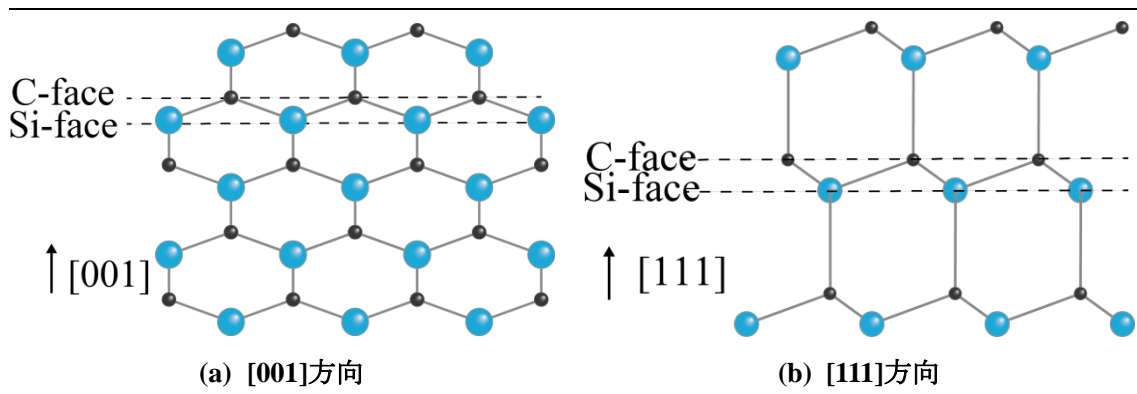
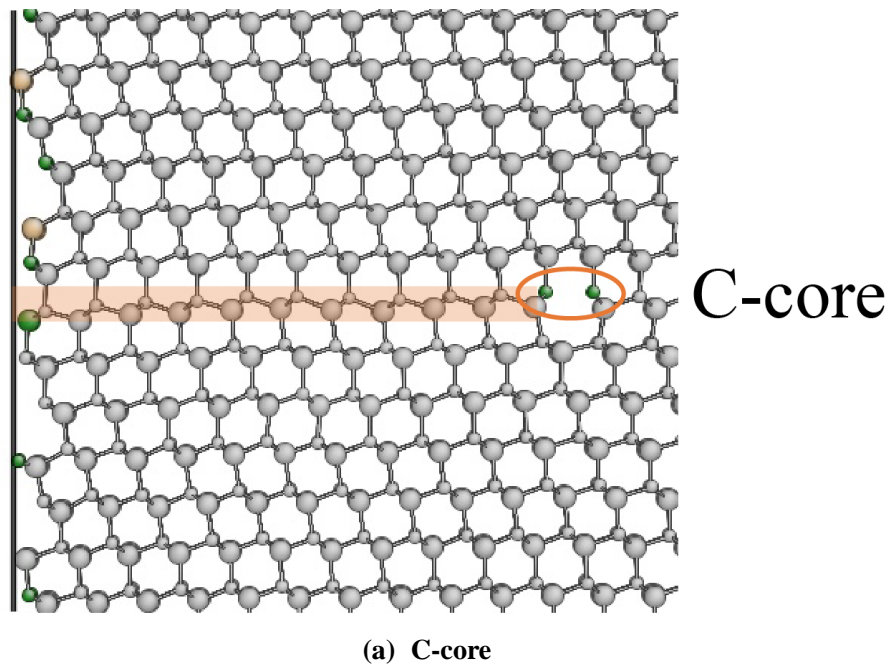


図 1-7 C-face と Si-face



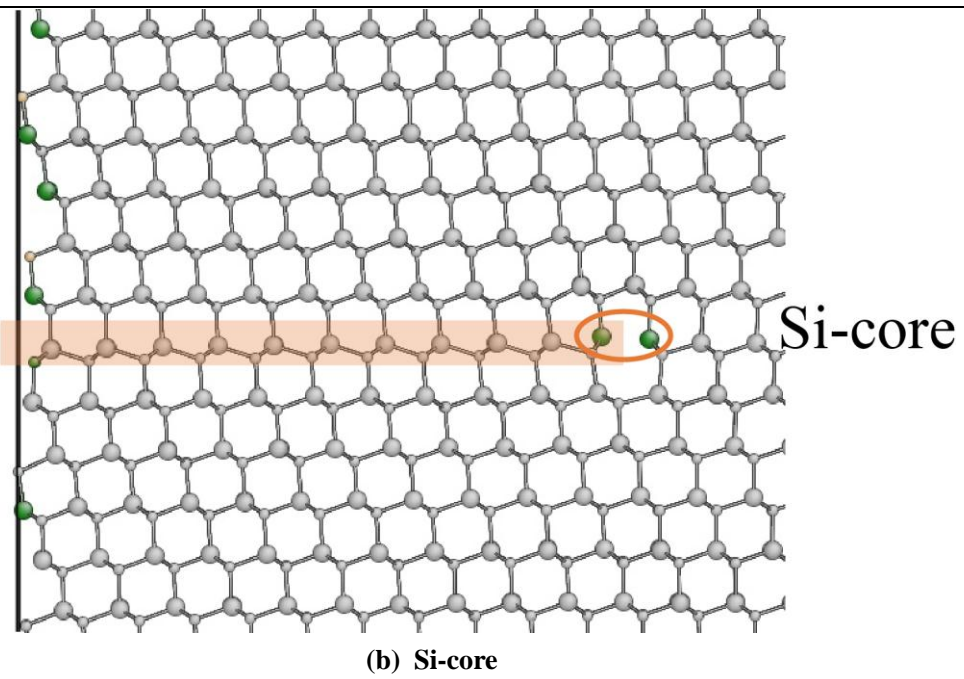


図 1-8 (a): C-core, (b):Si-core

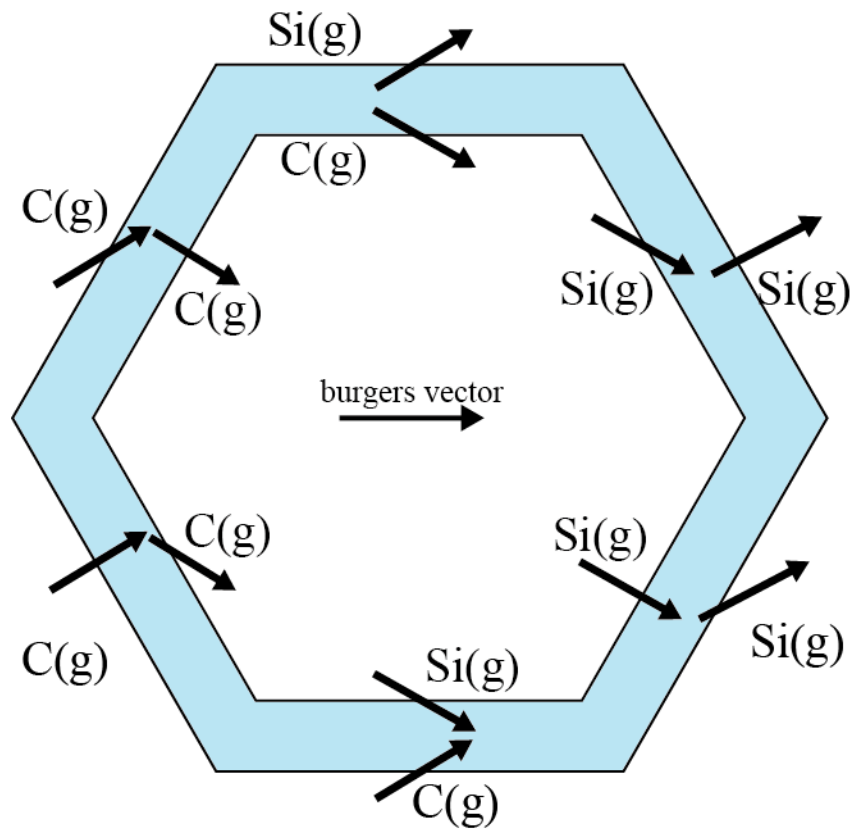


図 1-9 六角形転位ループ

## 1.2 研究目的

優れた点の多い SiC ではあるが, PIN ダイオードで順方向バイアスをかけた時に電圧降下の増加が指摘されている. この原因はダイオード内の積層欠陥の拡大によるものだと考えられている [18]. SiC 中の積層欠陥は 2 つの shockley 部分転位( $30^\circ$  または  $90^\circ$ ) の間に発生しており, 積層欠陥の拡大は部分転位の移動度に大きく依存する. 転位の生成や移動について第一原理計算により移動速度やエネルギーを求めた研究は行われてきた [19]. しかし, 第一原理計算は反応経路解析ではないため, 反応経路の表現は正確ではない. さらに取り扱う系が小さいため転位芯の弾性応力場の影響が考慮されていない. そして転位のコア原子の違いによる活性化エネルギーや移動度なども実験結果とは一致しない [19] [20]. 2012 年には sun ら [21] によって経験的ポテンシャルに基づく反応経路解析により sharp-corner からの転位の生成過程を明らかにし, Si-core の方が C-core よりも生成しやすいという実験結果と一致する結果を得た [22]. 一方で転位の移動過程は明らかにされていない. そこで本研究では経験的ポテンシャルに基づいた反応経路解析により 3C-SiC 中の転位の移動過程を明らかにすることを目的とする.

### 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る.

第4章では, 解析手法に基づいて解析を行った結果を述べる.

第5章では, 結果から得られる考察を述べる

第6章では, 結論を述べる.

---

## 2 解析手法

---

## 2.1 解析手法概要

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(たとえば [23])を参考とし、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。

## 2.2 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、 $\Delta t$  後の原子位置・速度を評価
5. 物理量の算出
6. 2.に戻る

### 2.2.1 SiCのポテンシャル

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  $\Phi$  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制度にほぼ一存する。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 [24] 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 [25], Keating 型 [26] 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 [27] 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。

SiC に対して最も広く使われてきたポテンシャルは Tersoff Potential である。しかし cut-off 距離の短さから距離の大きい積層に対しては適用できないという欠点があった。本研究ではこの欠点を解消した Vashishta ポテンシャル [28] を用いる。

### 2.2.2 Vashishta ポテンシャル

Vashishta ポテンシャルは 2007 年に Vashishta et al. によって開発されたポテンシャルで、積層欠陥エネルギー ( $154 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ ) とイントリンジック積層欠陥エネルギー ( $5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ ) が DFT 計算とよく一致するという特徴をもつ。用いたポテンシャルのパラメータは付録の表を参照のこと。

Vashishta ポテンシャルは 2 体と 3 体の共有結合相互作用の項から成り立つ。2 体項は立体反発力 (steric repulsion)、電荷移動に伴うクーロン相互作用、双極子相互作用、そしてファンデルワールス力から成り立っている。共有結合は Stillinger-Weber をもとにして表現される。

$$V = \sum_{i < j} V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_{ijk}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) \quad (2.1)$$

$$V_{ij}^{(2)}(r) = \frac{H_{ij}}{r^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{r} e^{-\frac{r}{\lambda}} - \frac{D_{ij}}{2r^4} e^{-\frac{r}{\xi}} - \frac{W_{ij}}{r^6} \quad (2.2)$$

ここで  $H_{ij}$  と  $\eta_{ij}$  は立体反発の力と指数部分、 $Z_i$  と  $\lambda$  はクーロン相互作用の有効電荷と遮蔽距離、 $D_{ij}$  と  $\xi$  は双極子相互作用の力と遮蔽距離、 $W_{ij}$  はファンデルワールス相互作用の力である。

一方 3 体項は以下のように表現される。

$$V_{ijk}^{(3)} = R^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) P^{(3)}(\theta_{jik}) \quad (2.3)$$

$$R^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) = B_{jik} \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij} - r_0} + \frac{\gamma}{r_{ik} - r_0}\right) \Theta(r_0 - r_{ij}) \Theta(r_0 - r_{ik}) \quad (2.4)$$

$$P^{(3)}(\theta_{jik}) = \frac{(\cos \theta_{jik} - \cos \bar{\theta}_{jik})^2}{1 + C_{jik} (\cos \theta_{jik} - \cos \bar{\theta}_{jik})^2} \quad (2.5)$$

ここで  $B_{jik}$  は相互作用の力、 $\theta_{jik}$  は  $r_{ij}$  と  $r_{ik}$  のなす角度、 $\Theta(r_0 - r_{ij})$  と  $\Theta(r_0 - r_{ik})$  は function steps そして  $\bar{\theta}_{jik}$ ,  $r_0$ ,  $\gamma$ ,  $C_{jik}$  は定数である。計算に使われたパラメータは付録に示す。

### 2.2.3 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。(図 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。

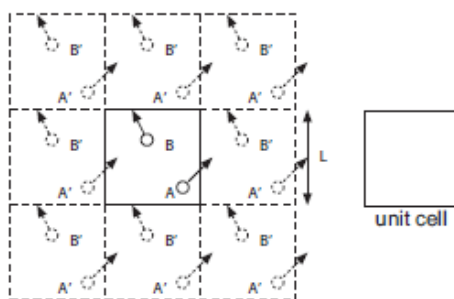


図 2-1 周期境界条件



### 2.2.4 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．図 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 ( $v_{max}^T \doteq 3v_{Tave}$ )．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 2-2 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．

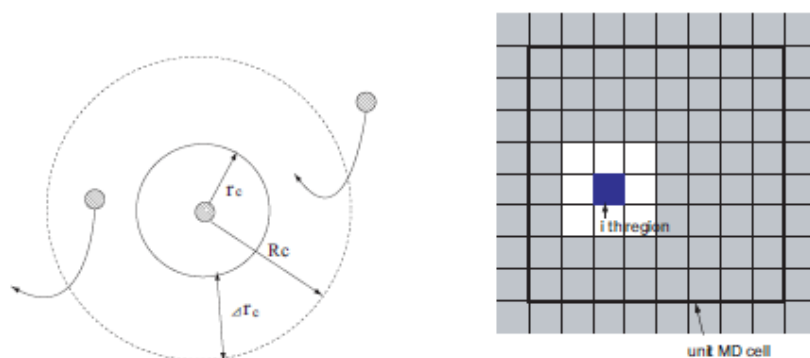


図 2-2 book-keeping 法

## 2.3 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(2.6)である。

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.6)$$

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(2.7) で記述できる。

$$\frac{3}{2} Nk_B T = \sum_a \frac{1}{2} m_a v_a^2 \quad (2.7)$$

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<sup>[30]</sup>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(2.8) による速度変換を適用すればよい。

$$\mathbf{v}'_a = \sqrt{\frac{T_c}{T}} \mathbf{v}_a \quad (2.8)$$

### 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  $\Delta t$  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。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.9)$$

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.

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (2.10)$$

出発値  $\mathbf{r}_i(0)$ ,  $\mathbf{r}_i(\Delta t)$  を適当に与えれば, 式(2.10)より質点の位置を追跡していくこともできるが, 式(2.9)と式(2.10)から  $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$  を消去して,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.11)$$

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(2.11)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<sup>[31]</sup> 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.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)\} \quad (2.13)$$

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  $\Delta t$  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  $\Delta t$  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.

## 2.4 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.

$$\text{距離} \quad x^* = \frac{x}{d} \quad \left( r^* = \frac{r}{d} \right) \quad (2.14)$$

$$\text{質量} \quad m^* = \frac{m}{m_{si}} \quad (2.15)$$

$$\text{時間} \quad t^* = \frac{t}{d \sqrt{\frac{m_{si}}{eV}}} \quad (2.16)$$

$$\text{速度} \quad v^* = \frac{v}{d \sqrt{\frac{eV}{m_{si}}}} \quad (2.17)$$

$$\text{力} \quad F^* = \frac{F}{\frac{eV}{d}} \quad (2.18)$$

$$\text{加速度} \quad a^* = \frac{a}{\frac{eV}{m_{si}d}} \quad (2.19)$$

$$\text{温度} \quad T^* = \frac{T}{\frac{eV}{k_B}} \quad (2.20)$$

$$\text{圧力(応力)} \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{\frac{eV}{d^3}} \quad (2.21)$$

---

$$\text{ポテンシャル} \quad \Phi^* = \frac{\Phi}{eV} \quad (2.22)$$

表 2-1 無次元化パラメータ

|           |                                      |   |
|-----------|--------------------------------------|---|
| $m_{sta}$ | 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   | $1.00 \times 10^{-10}(\text{m})$            |

## 2.5 Nudged Elastic Band 法

### 2.5.1 Nudged Elastic Band 法

Nudged Elastic-Band (NEB) 法は反応経路上の 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、図 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(2.23)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(2.24)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(2.23), (2.24)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。

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{R}_i)_{\perp} + \left( \vec{F}_i^s \cdot \vec{\tau}_i \right) \vec{\tau}_i \quad (2.23)$$

$$-\nabla V(\vec{R}_i)_{\perp} = -\nabla V(\vec{R}_i) + \left( \nabla V(\vec{R}_i) \cdot \vec{\tau}_i \right) \vec{\tau}_i \quad (2.24)$$

$\vec{F}_i$  : 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

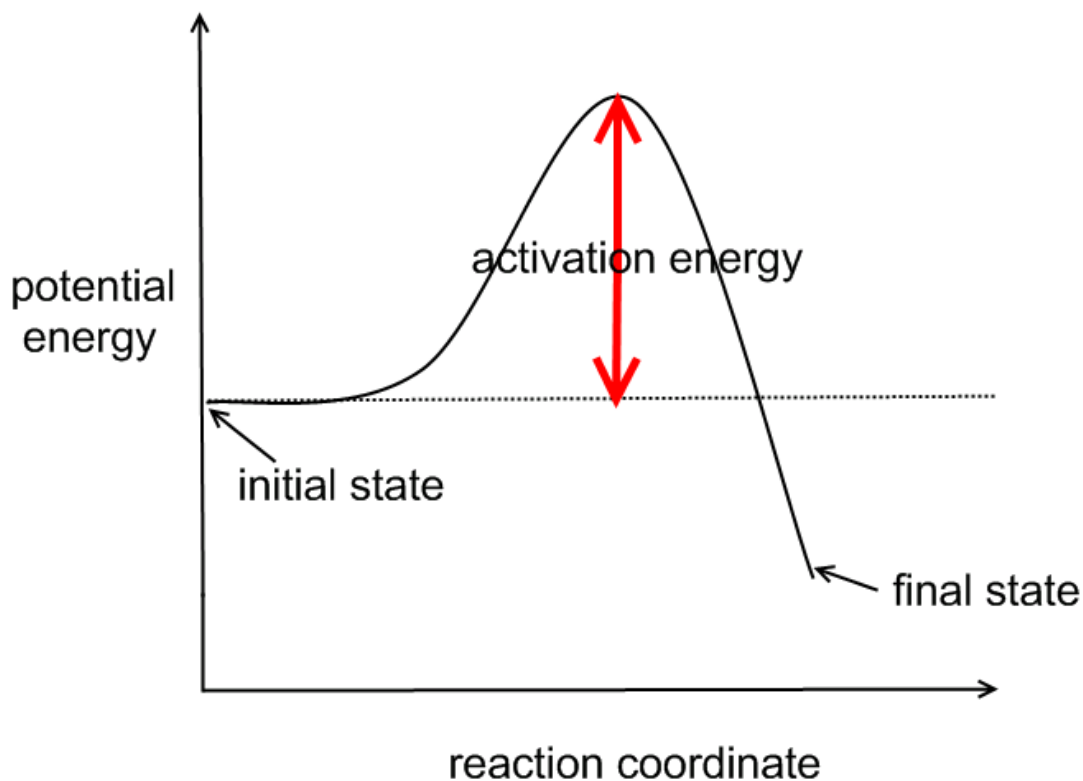


図 2-3 NEB 法

### 2.5.2 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(2.25)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。

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{R}_i)_{\perp} + (\nabla V(\vec{R}_i) \cdot \vec{\tau}_i) \vec{\tau}_i \quad (2.25)$$

### 2.5.3 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

---

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<sup>[34]</sup>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 (2.26) 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ずに反応経路上に収束させることができる。

$$\vec{F}_N = \vec{F}_N^s - \frac{(\vec{F}_N^s \cdot \nabla V(\vec{R}_N)) \nabla V(\vec{R}_N)}{|\nabla V(\vec{R}_N)|^2} \quad (2.26)$$



## 2.6 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 [29]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。

$$d_k = -\nabla\Phi(x) \quad (2.27)$$

2. 直線探索によって  $\Phi(x_k + \beta_k d_k)$  を最小にする  $\beta_k$  を求める。  $\beta_k$  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  $\nu$  に対して、

$$\Phi(x_k + \beta d_k) < \Phi(x_k) + \nu \beta \nabla\Phi(x_k)^T d_k \quad (2.28)$$

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

3. 原子位置の更新を行う。

$$x_{k+1} = x_k + \beta_k d_k \quad (2.29)$$

4. 探索方向の更新を行う。

$$d_{k+1} = -\nabla\Phi(x_{k+1}) + \gamma_k d_k \quad (2.30)$$

5.  $k=k+1$  とおいて、2.へ戻り計算を繰り返す。

## 2.7 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变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。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。

$$\sigma = C \times \varepsilon \quad (2.31)$$

ここで、 $\sigma$  は応力テンソル、 $C$  は弾性定数マトリクス、 $\varepsilon$  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变形し応力を与える。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、図 2-4 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、

$$M = H^{-1}, \quad H = \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{y} \\ \mathbf{z} \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

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。

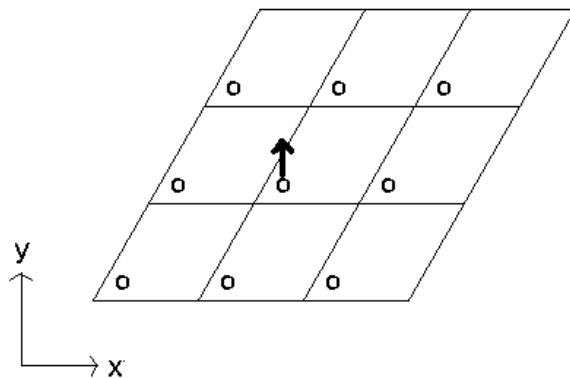


図 2-4 せん断ひずみ下の単位格子

## 2.8 原子の色分けについて

本研究では原子の表示に Atomeye を用いて行なっている。本研究では Si と C の 2 つの原子を表示させるが、Atomeye では Si の方がより大きい半径で表示される。

また、配位数によって色わけをしている場合がある。配位数によって色分けをする場合、以下のような対応となる。

表 2-2 配位数と色の関係

| 色               | 配位数 |
|-----------------|-----|
| 灰色(gray)        | 4   |
| 緑(Forest Green) | 3   |
| 茶色(burlywood)   | 2   |
| 水色(turquoise)   | 1   |

本研究では主に 4 配位と 3 配位が登場する

その際、Si-C 結合、Si-Si 結合、C-C 結合では Cutoff 距離が異なる。その時の Cutoff 距離は以下ようになる。

表 2-3 結合と Cutoff の関係

| 結合    | 距離[Å] |
|-------|-------|
| Si-C  | 2.16  |
| Si-Si | 2.58  |
| C-C   | 1.74  |

---

## 3 解析モデル

---

### 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。古典的な分子動力学法で活性化エネルギーを求めないのは、転位の生成や移動は発生頻度が低い現象であり、分子動力学で扱える時間には収まらないからである。

本研究では完全結晶中に人工的に転位を導入し、その転位を移動させることで NEB 計算に代入するレプリカを作成した。レプリカに使用したイメージの概要や転位の移動のさせ方については次節以降で述べる。

### 3.2 転位中の kink

下図のように転位線が A 点と E 点まで続く場合を考える。この場合すべり面を超えて転位線が広がっている。kink とは下図の B 点のように Peierls hill をまたがって転位線が存在する構造のことをいう。さらに C 点と D 点のように対をなす kink を kink-pair と呼ぶ。

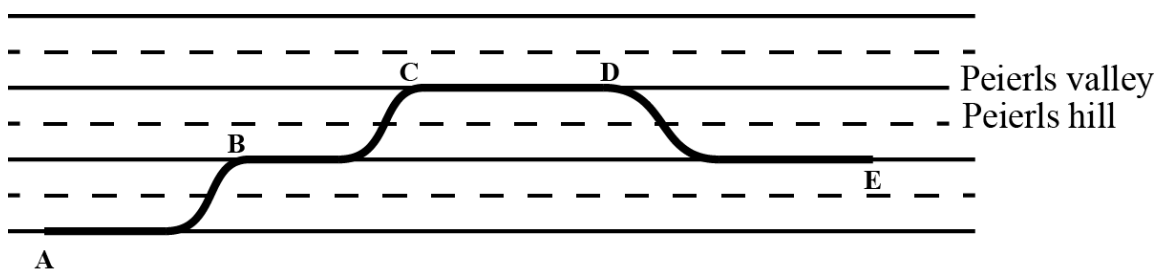


図 3-1 kink

従来の研究から、半導体中の部分転位は大きな Peierls barriers が原因となり kink の形成により動くと考えられてきた [30]。しかし、3C-SiC にかぎらず kink の形状表現は半導体材料においていくつも考えられており [31] [32]、また境界条件を処理するために大きな系に適用しなくてはならないことが、kink の理論計算に対して高いハードルとなってきた [33]。SiC についてはいくつかの DFT による計算が行われてきた [34] [35]が、NEB による計算は例が少ない [36]。Pizzagalli らは Si 中における kink を含んだ転位の移動についての活性化エネルギーの計算を、NEB 法を用いて算出することに成功している [33]。本研究ではこの Si での研究を参考に進めていく。

### 3.3 解析モデル

#### 3.3.1 結晶モデル

本研究では 3C-SiC の結晶中に kink を含んだ転位を導入したモデルを使用する．モデルでは x, y, z 方向にそれぞれ [11-2], [-110], [111] を割り当て、原子数は  $36 \times 72 \times 18 = 46,656$  原子とした．格子定数は  $a = 4.358 \text{ \AA}$  としたため、結晶サイズは  $9.60 \times 22.2 \times 2.26 \text{ nm}^3$  である．モデルの概要を図 3-2 に示す．

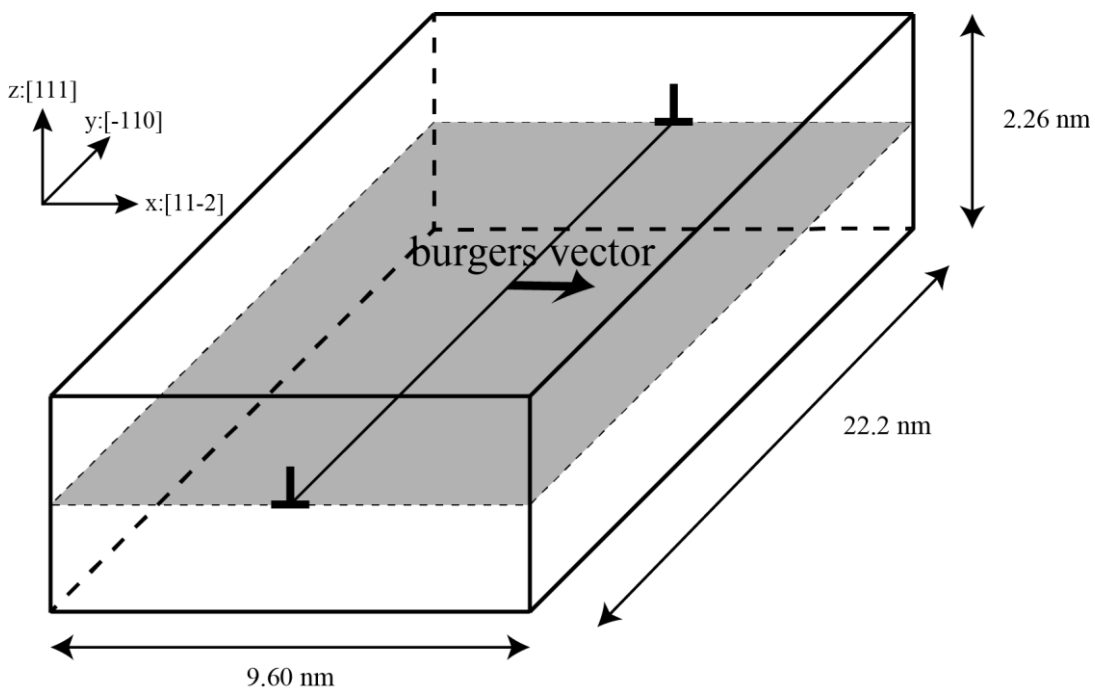


図 3-2 解析モデル

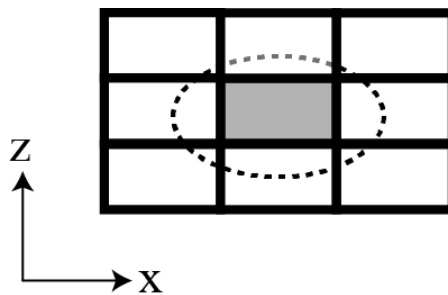


図 3-3 周期境界条件

転位はバーガースベクトルを  $\mathbf{b} = 1/6[11-2]$ 、またすべり面は(111)面として発生していると考え

えた。また、転位は表面から発生していると考え、 $x$  方向については結晶の外側に真空部分を設けた。 $y, z$  方向については周期境界を適用した(図 3-3 参照)。図 3-4 の様に  $xz$  方向にせん断ひずみを与えることにより系にせん断応力をかけた。そして系の中心に glide-set の  $90^\circ$  部分転位を挿入した。転位の core には Si と C の両方を考慮した。

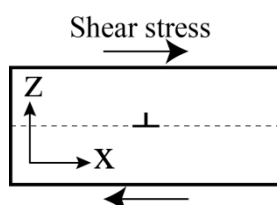


図 3-4 せん断応力の方向

### 3.3.2 転位と kink の与え方

本研究で使用した転位と kink の与え方について述べる。

転位は  $90^\circ$  部分転位のみを考えた。この理由は  $30^\circ$  部分転位に比べて構造が簡単で計算対象としやすいからである [34]。転位の与え方は先行研究 [21] で用いた転位の生成の際に用いた方法(A)と、それを発展させた方法(B)の 2 段階を用いた。

#### ・方法(A)

##### <直線転位>

まず座標系の定義をする。すべりを与える原子の座標を  $(x_{\text{slip}}, y_{\text{slip}}, z_{\text{slip}})$  とする。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。直線転位の基準となる中心直線を  $(x_{\text{cent}}, z_{\text{cent}})$ 、また転位ループの場合は中心の座標を  $(x_{\text{cent}}, y_{\text{cent}}, z_{\text{cent}})$  と定義する。このとき、原子に与える変位量は、

$$dx = \begin{cases} \frac{1}{2}wb & z_{\text{slip}} - z_{\text{cent}} > 0 \\ -\frac{1}{2}wb & z_{\text{slip}} - z_{\text{cent}} < 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

ここで、 $b$  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の原子をずらすと、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。

$$w = \sqrt{\cos \frac{r}{\text{width}}} \quad (3.2)$$

ここで  $r$  は  $(x_{\text{cent}}, z_{\text{cent}})$  からの距離( $\text{\AA}$ )であり,  $\text{width}$  は転位の中心と  $(x_{\text{cent}}, z_{\text{cent}})$  との距離( $\text{\AA}$ )を表す.

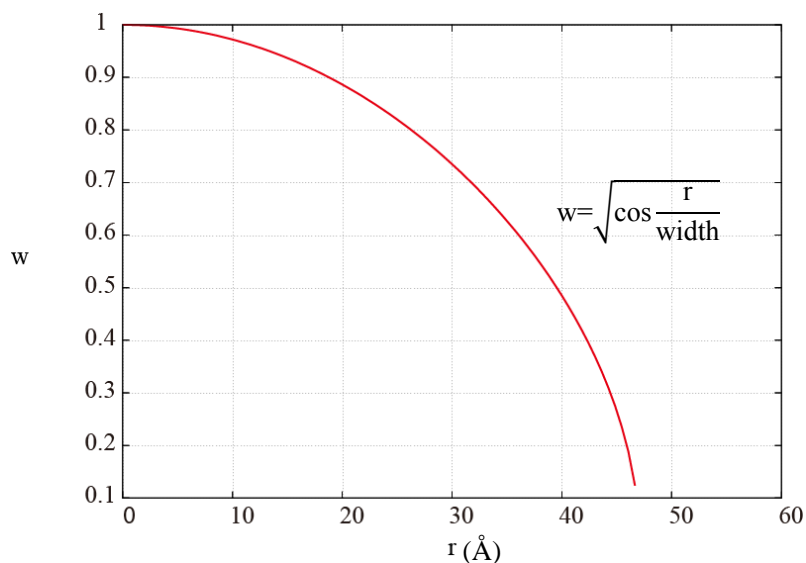


図 3-5  $w$  と  $r$  の関係( $\text{width}=30$  の場合)

$r$  は直線転位の場合  $(x_{\text{cent}}, z_{\text{cent}})$  からの距離であり.

### <kink>

kink は転位線( $y$  軸方向)に対してすべり面内で垂直( $x$  軸方向)に与える. kink の部分のみ転位線の位置がずれていると考える. 変位量を計算する際の重み付け  $w$  の値は式(3.2)であったが, kink がある部分に対しては以下のように重み付けを与える.

$$w = \sqrt{\cos \frac{r}{\text{width} + x_d}} \quad (3.3)$$

ここで方法(A)では  $x_d$  を  $x$  軸方向の単位長さとし, 転位線の位置のずれをあらわした. 本モデルでは  $x_d = a \times \sqrt{6}/4 = 2.6687 \text{\AA}$  である. このように変位を変えることで, 転位線に kink 部分を付け加える事ができる. 図 3-6 に kink 部分に与える重み付け  $w$  とそれ以外の部分  $w$  をそれぞれ示す. また図 3-7 に与えた kink 付きの転位を図示する.



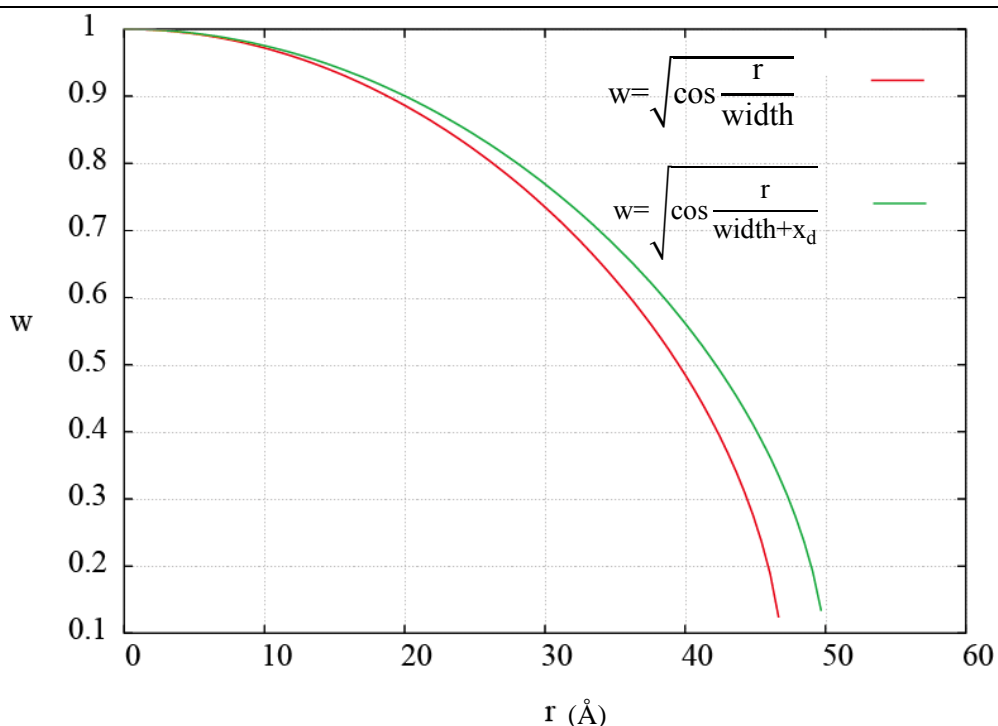


図 3-6 kink 部と kink 部以外の重み付け

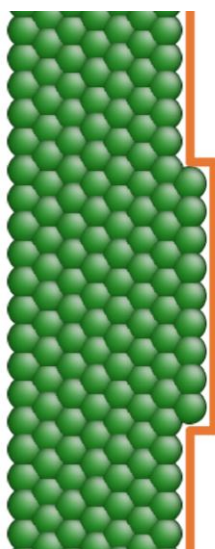


図 3-7 kink のイメージ(配位数 3 の原子のみ表示)

・方法(A)の検証

<直線転位>

上述のように与えた変位により，正確に転位が表現されているかを検証する．検証方法は，解析モデルに変位を与え，緩和計算(CG 法)を行うことで転位が発生するかを確認することにより行う．

直線転位を挿入し、緩和計算を行った結果を示す。転位は上記に述べた方法を用いて、結晶中に  $90^\circ$  の glide-set 転位を挿入した。転位線の中心となるのは core は Si である。

図 3-8(a)に転位を挿入した場合の原子配列を示す。原子は配位数により色分けする。4 配位は灰色、3 配位は緑、2 配位はオレンジで示す((a), (b)では 4 配位の原子を表示していない)。 (b)には緩和計算を行った後の原子配列を示す。結晶中に 3 配位の原子が 2 列あるのがわかる。これが転位線である。図 3-8(c)には緩和計算前の様子を別の角度から結合手を表示して示す。図 3-8(d)は緩和後の原子の様子を(c)と同じ角度から示す。

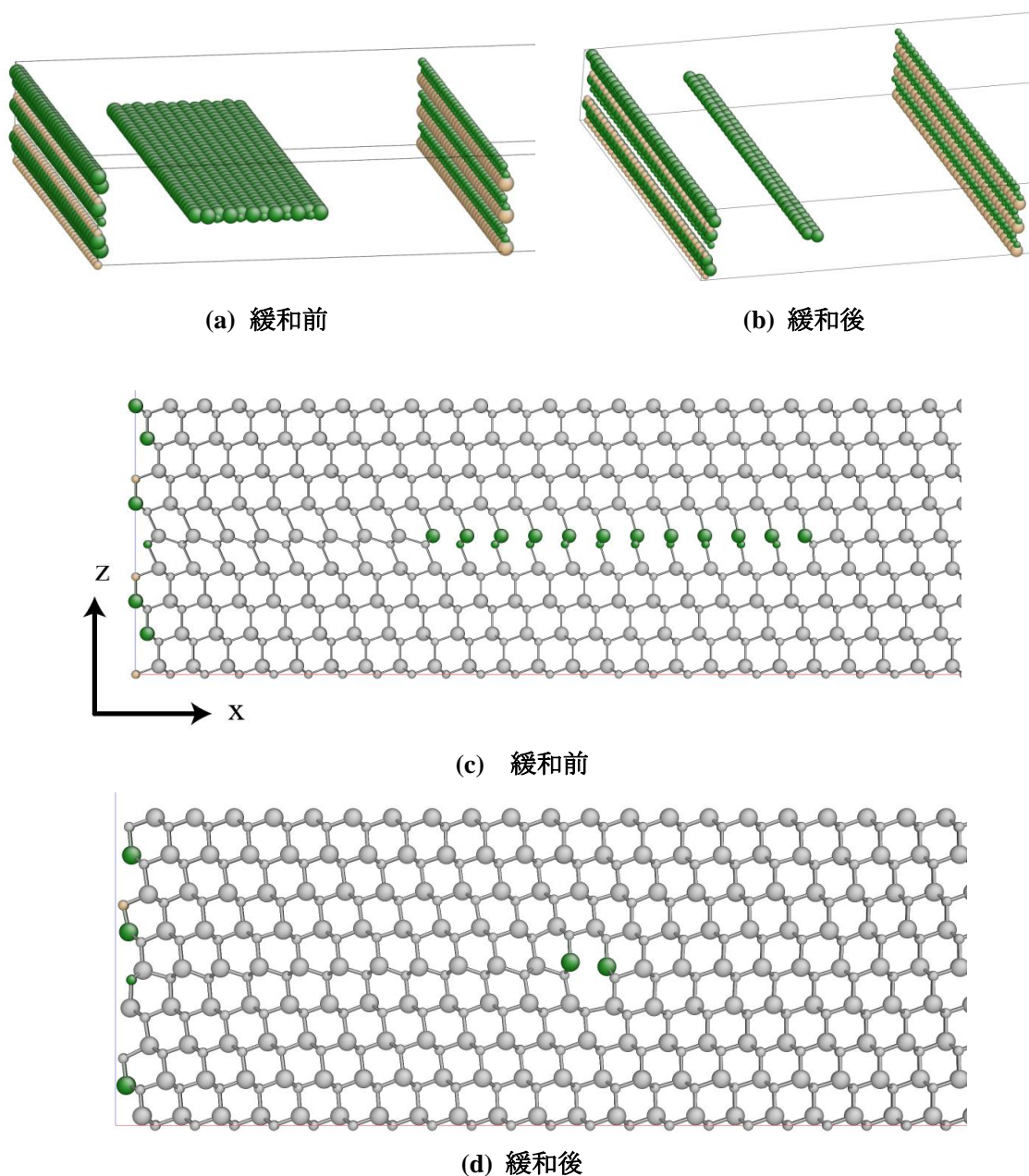


図 3-8 直線転位を挿入した際の緩和計算前後のイメージ

**<kink>**

次に方法(A)で kink 付きの転位を作成した際の緩和計算の様子を述べる。

kink を与えて緩和計算を行なった場合、図 3-9 のように転位線・kink とともに保たれる場合が多い。

この変位を適用して緩和計算を行った場合のイメージを図 3-9 に示す。(a)、(b)はそれぞれ緩和計算前後での原子の配列を示している。緑色の原子が 3 配位、灰色が 4 配位をそれぞれ表す。kink 部分の重み付けを変えたことで、緩和計算前に転位線のずれが生じていることがわかる。そして緩和計算を行うと、kink を含んだ転位線が形成される。

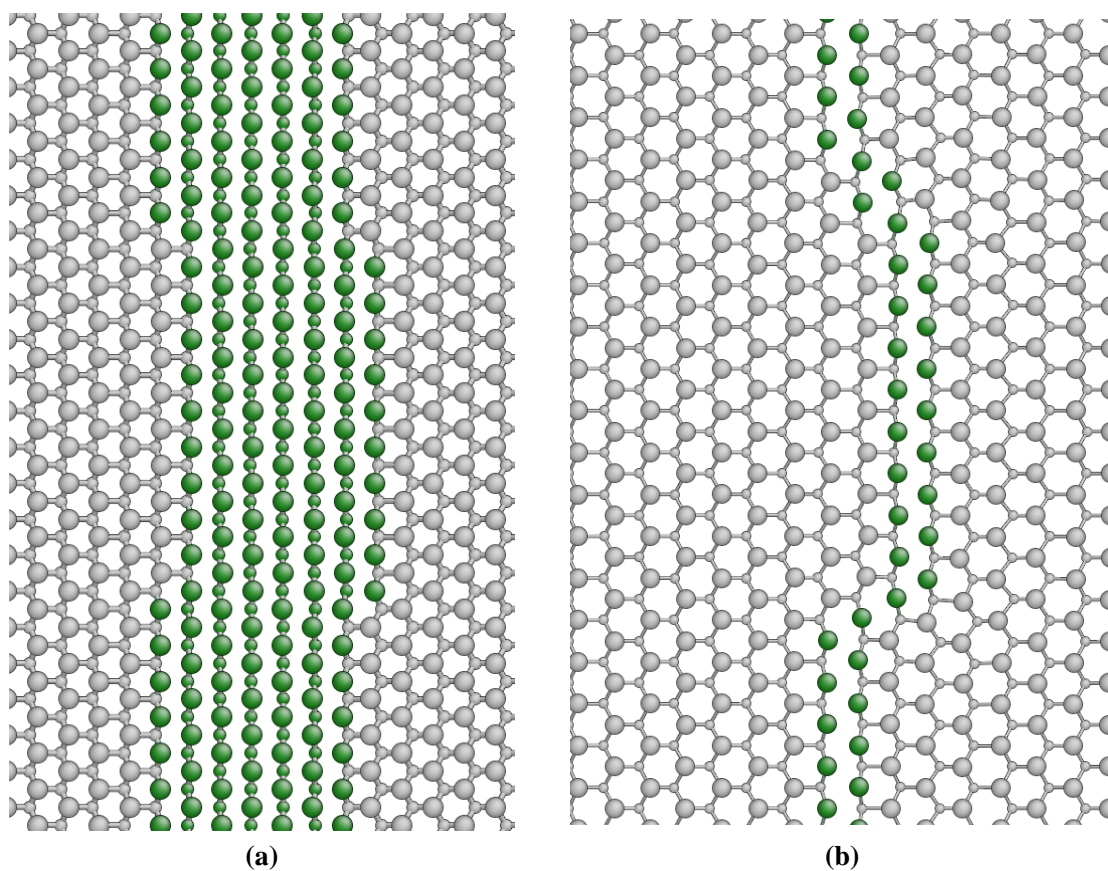


図 3-9 緩和前後の kink の様子

しかしながら、一部の事例では図 3-10 のように kink が保たれない場合があった。このような原子配列を NEB 計算のレプリカとして採用すると、NEB が収束しないかもしくは構造が乱れる結果となる。

そこでこれらの事例を除くために CG 法を適用する前に動的に安定的な構造を得るために分子動力学計算(MD)を行った。分子動力学計算は 10K で 1000 ステップ行った。このように緩和方法を変えた結果のイメージを図 3-11 に示す。図からわかるように転位部分と

kink 部分ともに保たれた。また表 3-1 には CG 法のみと MD+CG 法を行った場合の 1 原子あたりのエネルギーの比較を行った。表 3-1 からわかるように、分子動力学計算を加えた方がエネルギーの観点からも安定していることがわかる。

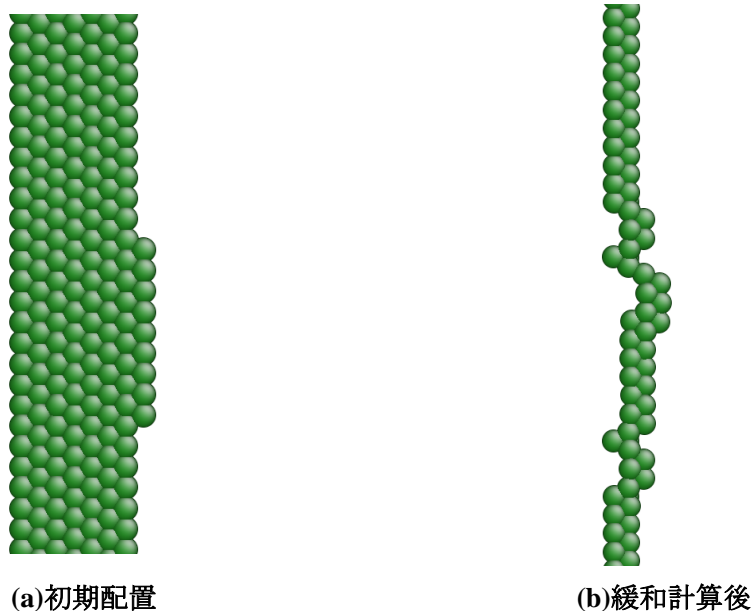


図 3-10  $xz$  方向にせん断応力を与えた場合(3 配位原子のみ表示)



図 3-11 MD+CG の緩和後

表 3-1 手法別による緩和後のエネルギー

|         | energy per atom (eV) |
|---------|----------------------|
| only CG | -6.276               |
| MD+CG   | -6.297               |

この方法で転位は十分に表現可能かのように思われる。しかし拘束条件の変更により kink が保たれない場合が見られた。また CG 法の特徴として、エネルギー的に準安定(Local Minimum)な点に収束してしまう可能性がある。そのため、最初に与える転位表現は最終状

態に近い状態が好まれる。図 3-9 を見てわかるように、配位数で色付けをした場合、初期状態と最終状態は大きく異なっている。そのためより正確な初期状態を与える必要がある。

### ・方法(B)

#### <直線転位>

方法(B)は方法(A)を元に初期状態を与える方法である。

前述したとおり、方法(A)によって緩和された後の原子の座標を取り出すと x 方向の初期変位と最終変位は異なる。そこで緩和後の x 方向の座標と滑り量を元に、x 方向の変位に対する重み付けを以下の曲線で近似した。

$$w = - \left( \frac{\tan^{-1}(x - \text{width})}{\pi} + 0.5 \right) \quad (3.4)$$

方法(B)では式(3.4)で表される曲線をもった変位を原子に与え、緩和計算を行う。

#### <kink>

また方法(A)では転位線のずれを表現する方法が式(3.2)と式(3.3)の 2 つであり  $x_d$  は x 方向の単位長さに固定されていたため kink の表現がいわば離散的であった。方法(B)では参考文献 [33]を参考にこの点も解消する。

$x_d$ には以下の表現を用いた。

$$x_d = \frac{1}{\pi} (\tan^{-1}(y - k_i) - \tan^{-1}(y - k_f)) \times \text{unitx} \quad (3.5)$$

ここで  $y$  は変位を与える原子の y 座標、 $k_i$ 、 $k_f$  は kink の始点、終点と定義した。式(3.5)をグラフで表すと、図 3-12 のようになる。このように  $x_d$  をなめらかに表現することで、kink の実際の座標配置により近い構造を作ることができると考えた。

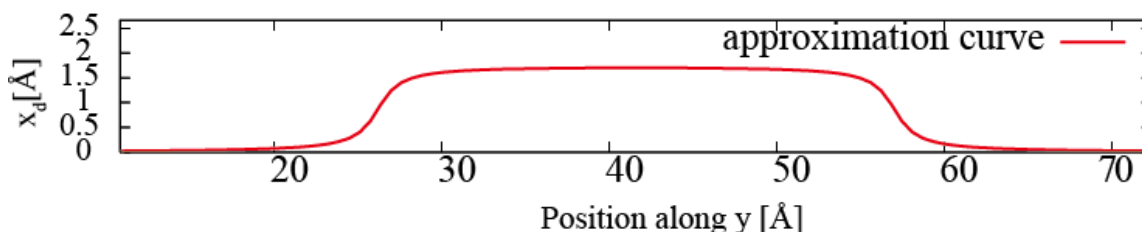


図 3-12 kink の表現

### ・方法(B) の検証

#### <直線転位>

図 3-13 に方法(A)によって与えた初期変位(赤、一本線)、分子動力学計算と CG 法を使って緩和させた後の変位(緑、点線)、そして式(3.5)を元にして得られる変位量をそれぞれ示し

た. 横軸は  $x$  方向の座標( $\text{\AA}$ ), 縦軸はバーガースベクトルで規格化した量である.

方法(B)により緩和後の変位に近い初期位置を与えることができた. また方法(B)を用いた方が 1 原子あたりのエネルギーが低いことが表 3-2 わかる.

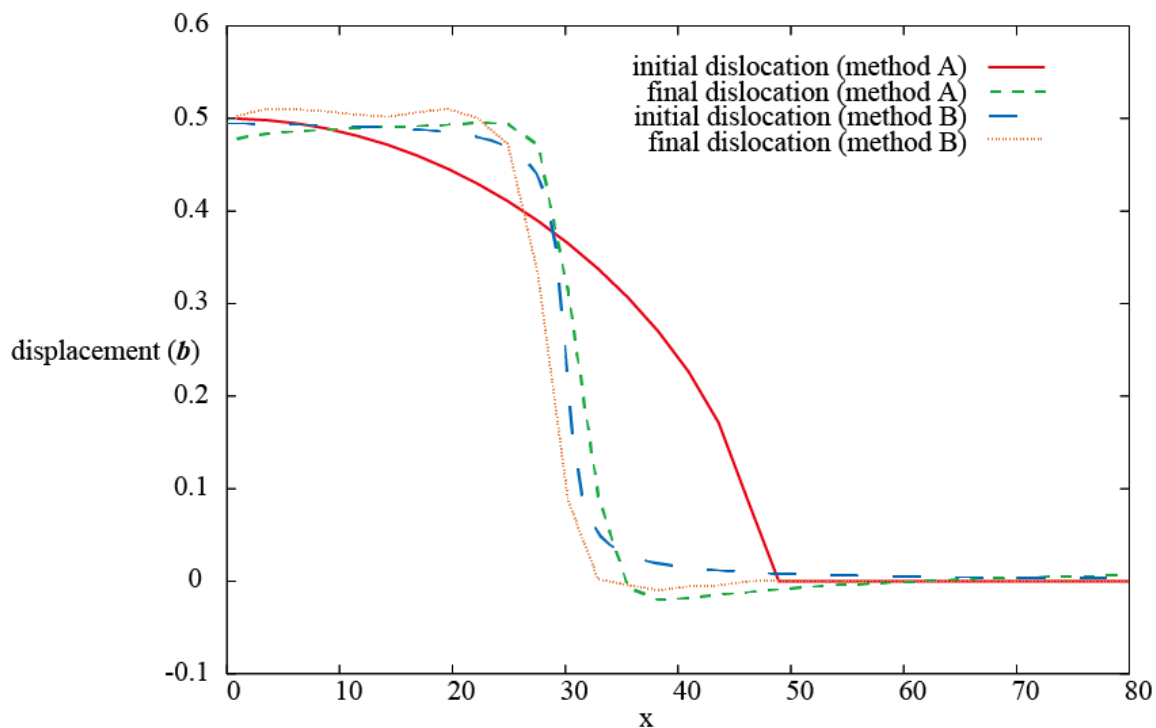


図 3-13 緩和後の原子座標の比較

表 3-2 緩和後のエネルギー比較

|          | energy per atom(eV) |
|----------|---------------------|
| method A | -4.8654             |
| method B | -4.8660             |

### <kink>

kink を方法(B)によって作成すると, せん断応力を大きくしても CG 法による緩和計算のみで転位線と kink は保たれた. しかし kink 幅を 1 原子分として緩和計算を行うと, kink は消滅する事象が見られた. これは kink 幅が小さい時はエネルギー的に不安定なので緩和計算により kink がいない状態に収束してしまうからだと考えられる.

### 3.4 反応経路計算

通常の反応経路計算では、初期状態と最終状態との間に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。中間のイメージを作成する方法はいくつかあるが、本研究では **kink** についての類似研究 [33] [36]を参考に線形補間により行った。

**kink** を含んだイメージを作成する手順を以下に述べる。

参考文献 [33]のように  $0^\circ$  のらせん転位を対象とした研究では、**kink** の単位幅を 1 バーガーズベクトルとして考えることができる。しかし、本研究で対象とした **glide-set** の  $90^\circ$  転位は転位線がバーガーズベクトルに対して直角な刃状転位であるため、らせん転位と同じようには考えることができない。そこで、本研究では **kink** の単位幅を原子 1 層分であると考えた。

最初に結晶中に約 10 原子分の **kink** 部分を含む転位線を挿入し、これを初期状態とした。そして、初期状態から **kink** 部の片端を 1 原子分動かした状態を最終状態とした。そして、中間イメージを作成するために初期状態と最終状態のすべての原子についてそれぞれ座標の差をとり、必要なレプリカ数に応じて線形補間を行った。

具体的例として、ある原子  $\alpha$  について考える。原子  $\alpha$  の初期位置での座標を  $(x_0^\alpha, y_0^\alpha, z_0^\alpha)$ 、最終位置での座標を  $(x_f^\alpha, y_f^\alpha, z_f^\alpha)$ 、レプリカ数は  $N$  枚とする。初期と最終の座標の差を

$$\begin{cases} dx^\alpha = x_f^\alpha - x_0^\alpha \\ dy^\alpha = y_f^\alpha - y_0^\alpha \\ dz^\alpha = z_f^\alpha - z_0^\alpha \end{cases} \quad (3.6)$$

とすると  $i$  番目 ( $i=0, 1, 2, \dots, N-1$ ) のレプリカにおける座標は

$$\begin{cases} x_i^\alpha = x_0^\alpha + \frac{i}{N} dx^\alpha \\ y_i^\alpha = y_0^\alpha + \frac{i}{N} dy^\alpha \\ z_i^\alpha = z_0^\alpha + \frac{i}{N} dz^\alpha \end{cases} \quad (3.7)$$

と表される。レプリカを作成した際のイメージ図を図 3-14 と図 3-15 に示す。

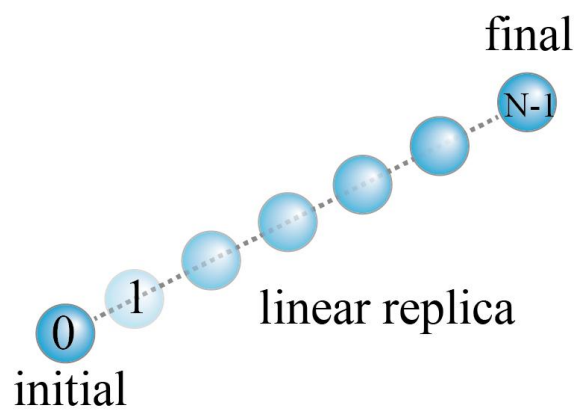


図 3-14 linearly-interpolated replica

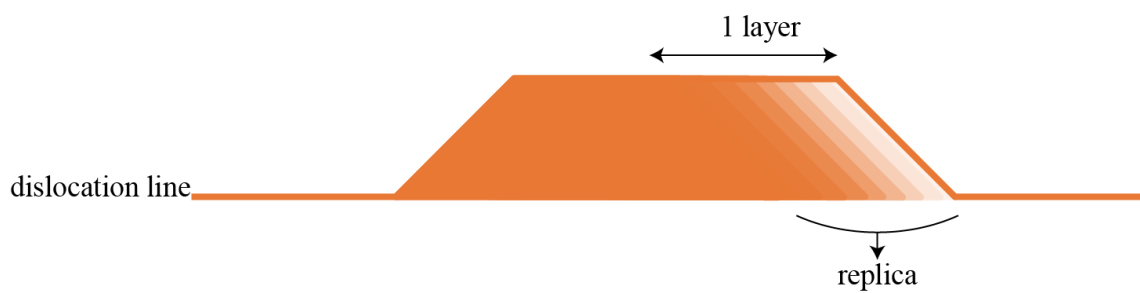


図 3-15 線形補間イメージ図



---

## 4 解析結果

---

## 4.1 解析結果概要

この章では前章までに述べた解析手法，モデルを用いて解析を行った結果を示す。  
4.2 ではある条件のもとで，反応経路がどのような振る舞いを示すかを述べる。  
4.3 では与えるせん断応力の違いにより，反応経路がどのように変化するかを述べる。  
4.4 では転位の中心原子による活性化エネルギーの違いや影響をみる。

## 4.2 反応経路計算

### 4.2.1 初期レプリカの作成

まず，ある特定の条件における計算方法と結果について述べる。

Si-core の転位を含んだ kink 付きの転位について考える。

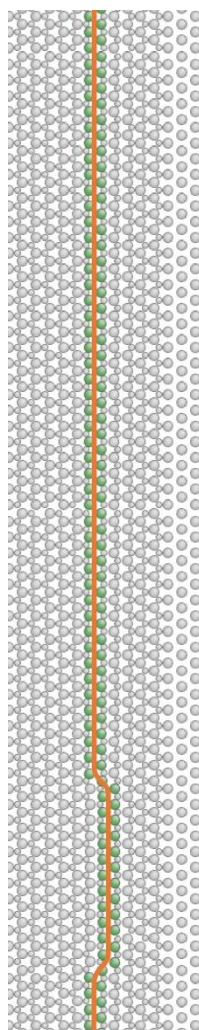
最初に 3.3.2 項で述べた方法(B)により，11 原子分の kink 付きの転位を挿入し緩和計算を行う。緩和をした結果，配位数が 3 の Si 原子を含んだ安定な状態が形成される。この原子配列を NEB 計算の初期配置とした。

次に kink の幅を 1 原子分増やした配列を同様に作成する。より正確には，式(3.6)において  $k_f$  は固定のまま， $k_i$  を  $y$  方向に 1 単位分の値だけ小さくする。この状態で緩和計算を行い NEB 計算の最終状態とした。

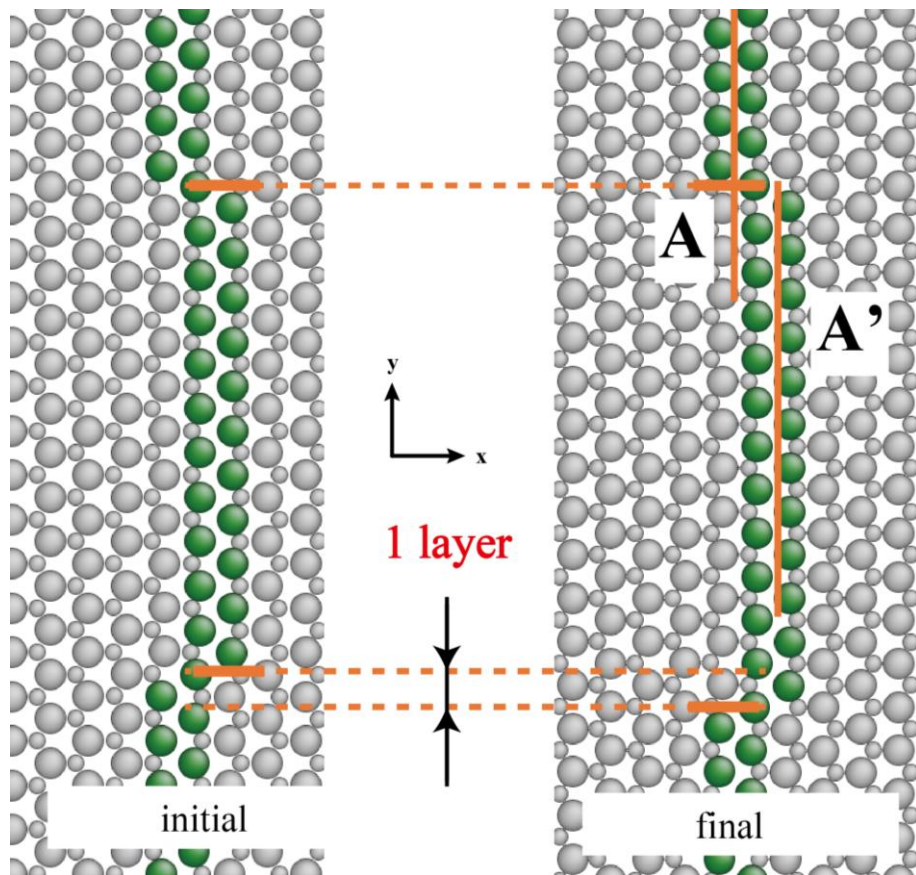
初期配置と最終配置にはバーガスベクトルに沿った  $xz$  方向にせん断応力を与えた。緩和計算後の系全体の  $xz$  方向のせん断応力を求めることにより，系にかかる応力と定義した。

そして，3.4 節で述べた方法により，初期配置と最終配置を線形補間し NEB 計算に使うレプリカを作成した。これにより kink の幅を 11~12 原子分とする初期レプリカを作ることができた。

図 4-1 (a)には  $z$ :[111]方向から kink 付きの転位を含んだ(111)面の系全体の様子を示す。 $y$  方向には周期境界が適用されており，転位線はオレンジで表した。また図 4-1(b)には  $z$ :[111]方向からみた初期配置と最終配置のイメージを示す。kink の幅が 1 原子分増えていることがわかる。基準となる転位線を A， $y$ :[-110]方向に 1 原子分離れた kink 部分の転位線を A' と定義する。図 4-1(c)には原子幅が 10 の場合の  $x$ :[11-2]方向から見た原子配列を示す。(111)面に上の Si の層を  $a_{Si}$ ，C の層を  $a_C$  と定義する。また図 4-1(d)には  $z$ :[111]方向からみた kink 部分の原子配列を拡大した図を示す。



(a) 系の概要



(b) kink の移動前後のイメージ

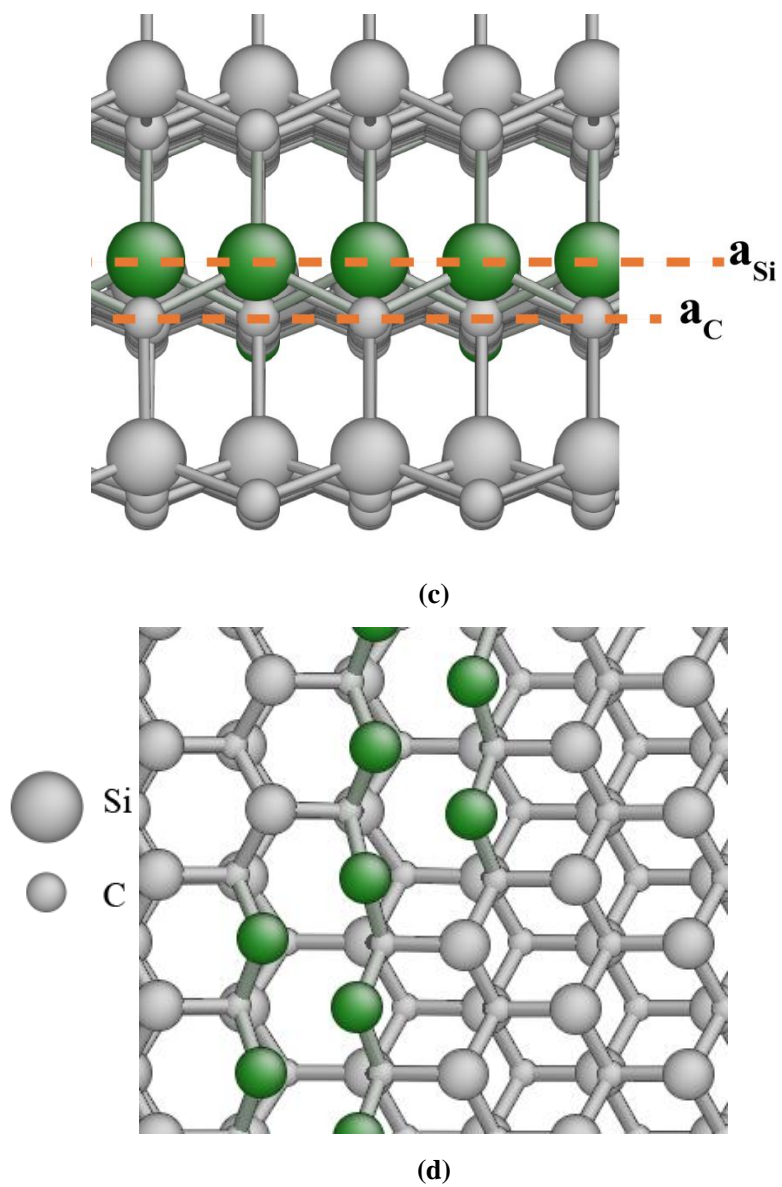


図 4-1 kink 付き転位挿入時の原子配列

#### 4.2.2 NEB 計算結果

以上の手順によって作成した初期レプリカを用いて NEB 計算を行った結果を示す。図 4-2 には NEB 計算により得られた最小エネルギー経路を示す。また反応中の原子の移動を表したイメージを最初の 10 個のレプリカについて図 4-3 に示す。図 4-3 中の原子は基本的に配位数で色付けを行なっている。この場合は 0.6GPa に相当するせん断応力を与えた、

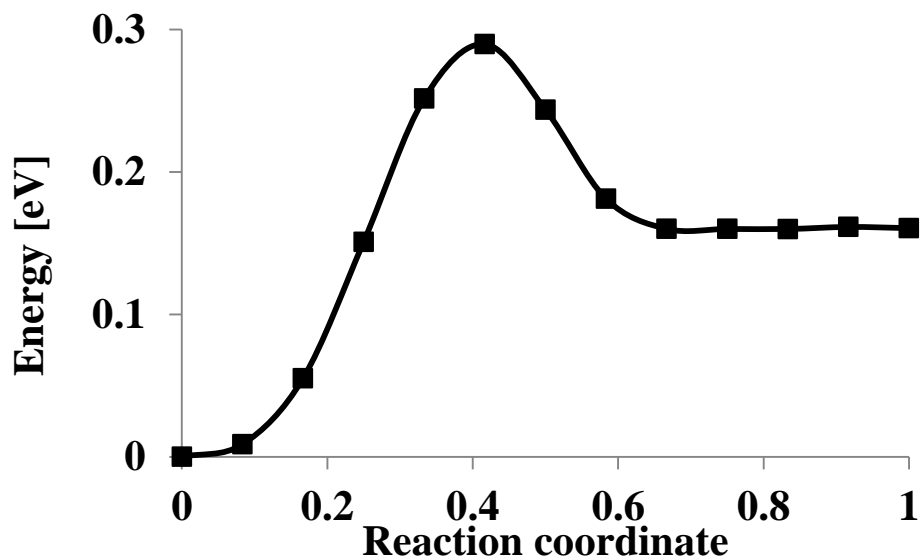
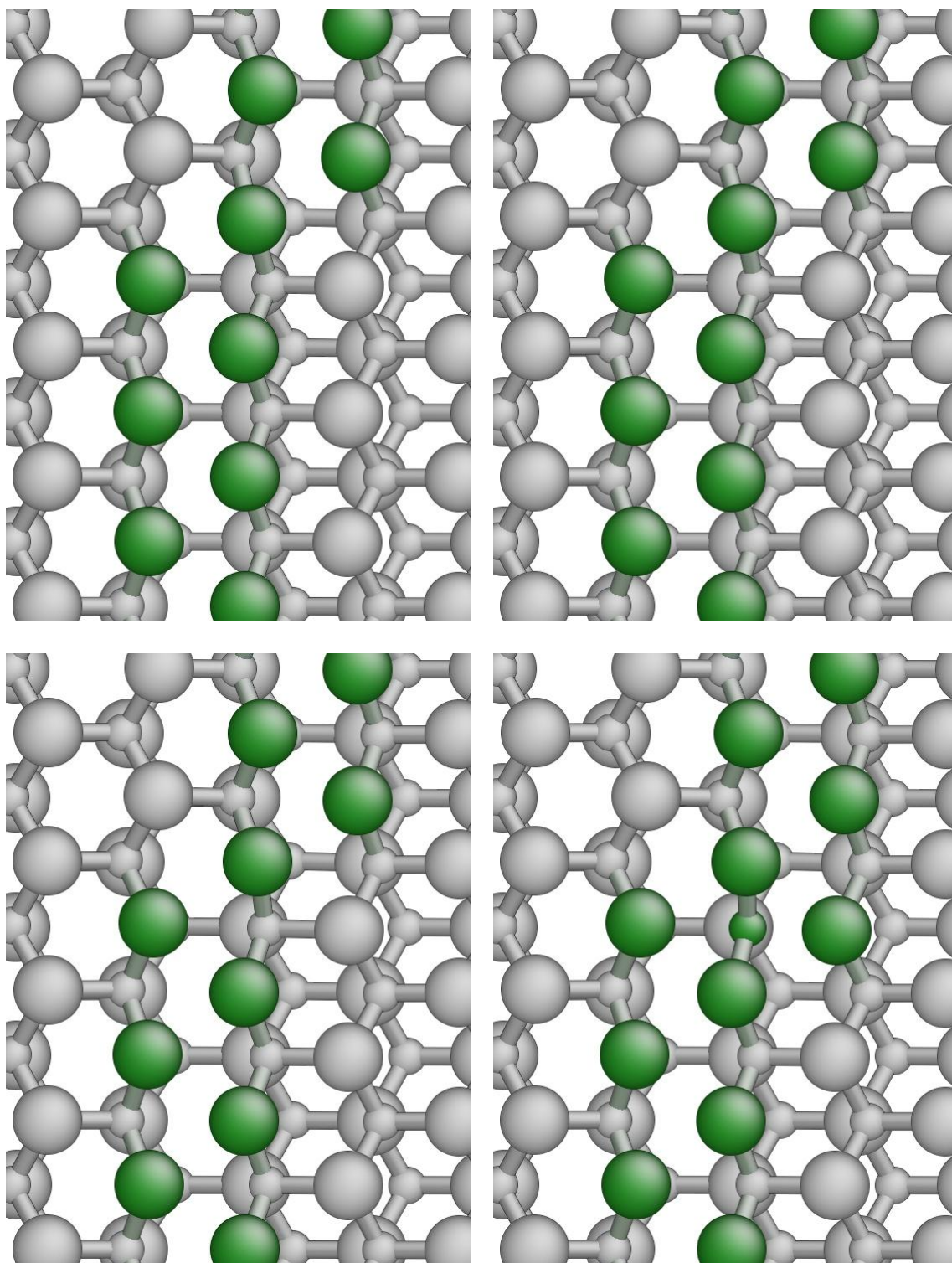


図 4-2 kink 移動の反応経路(0.6GPa せん断応力)



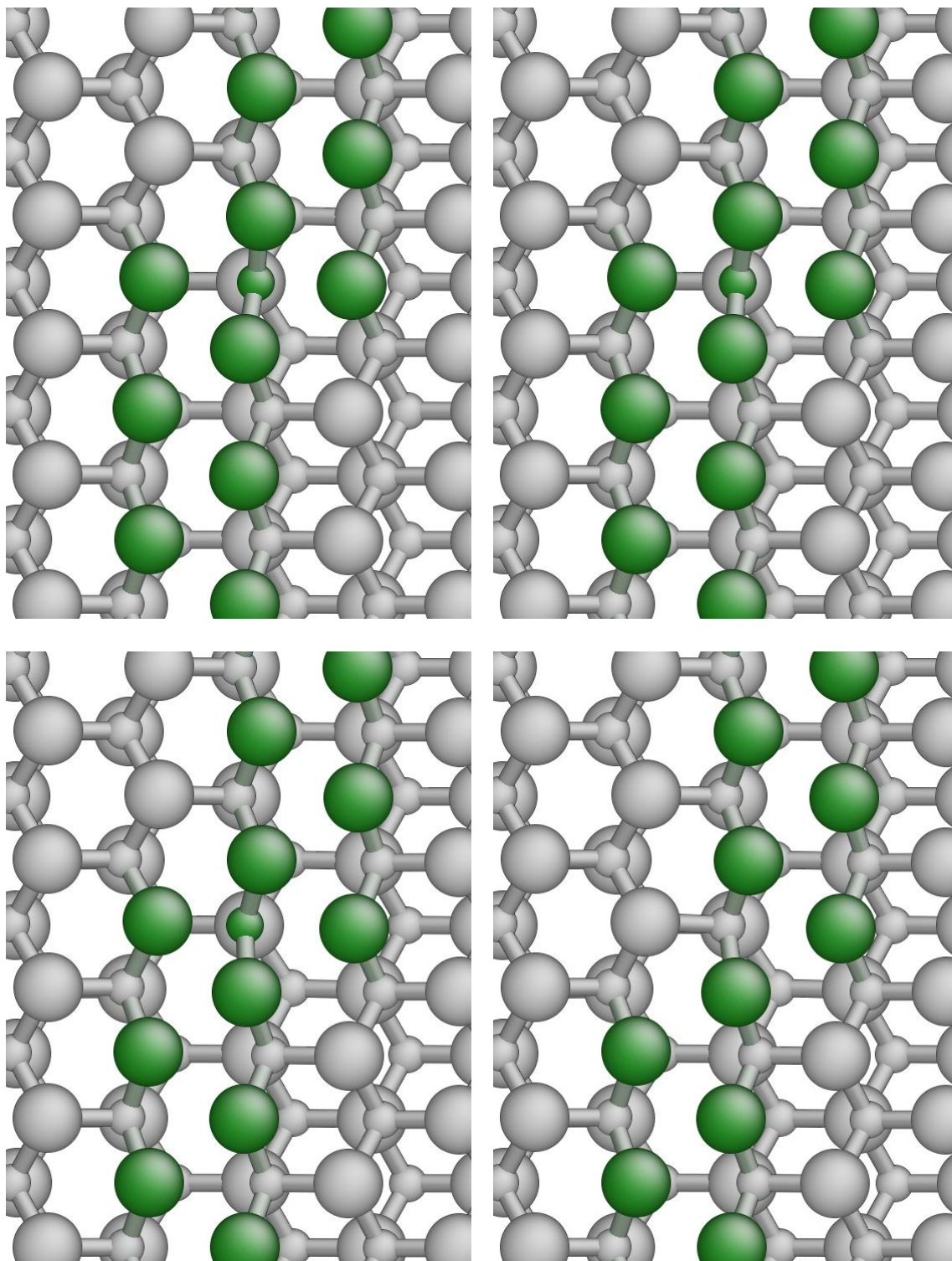


図 4-3 移動中のイメージ

図 4-2 をみてわかるように、0.6GPa のせん断応力を与えた場合の活性化エネルギーは 0.29eV であることがわかる。また図 4-3 から、エネルギーが最も高い位置付近では $a_c$ 層に

存在する C 原子が  $a_{\text{Si}}$  層に存在する Si 原子の結合相手を変えていることがわかる。鞍点では C 原子が 3 配位の状態である。また 1 原子分の kink の移動が終わった後はエネルギーが 0.17eV 上昇していることも確認できる。

#### 4.2.3 kink の連続移動

前小節までは 1 原子分の kink の移動を考えてきたが、本小節ではこれを発展させた形として 2 原子分の移動を考える。

4.2.2 と同様の条件で、kink 幅が 2 原子分増える移動を考える。より正確には kink 幅が 10 から 12 原子に変化する。この時の反応経路は図 4-4 のようになる。エネルギーが大きい鞍点を①、②と定義し、それぞれの原子構造も示す。

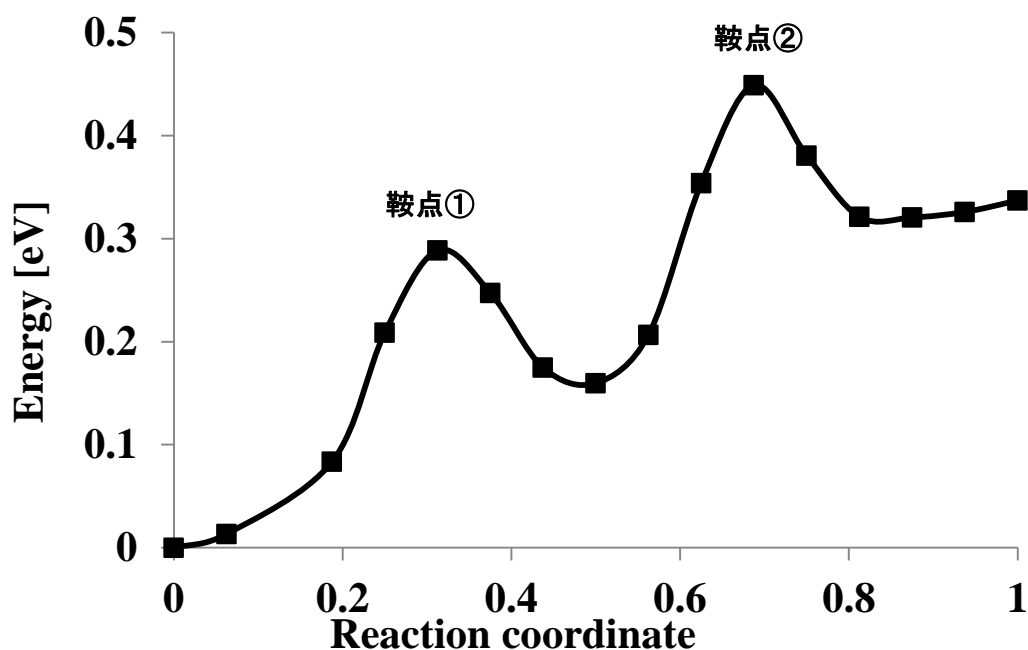


図 4-4 kink 移動の反応経路(0.6GPa せん断応力)



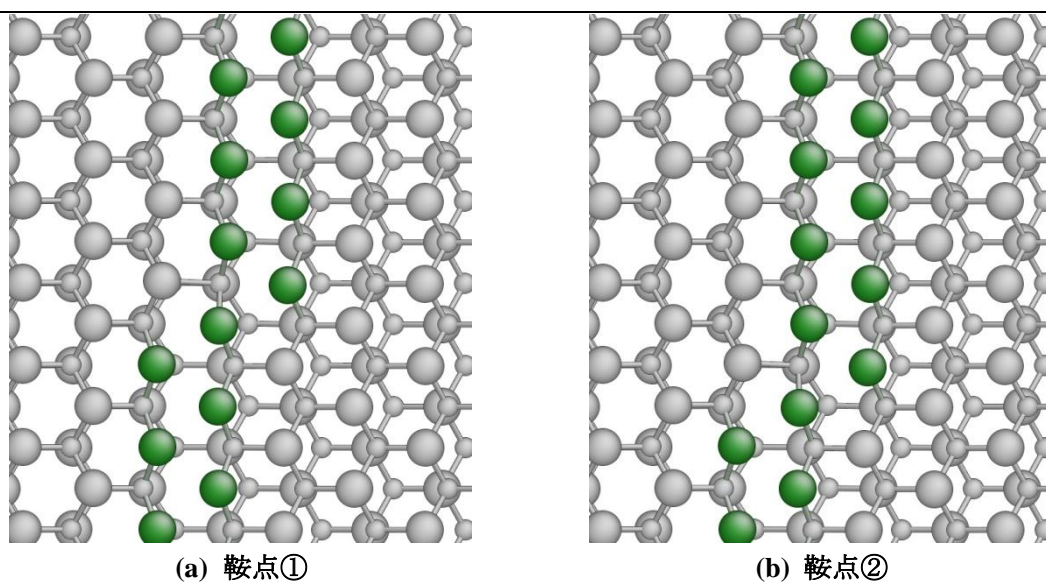


図 4-5 鞍点付近のイメージ

kink 幅が変わっても活性化エネルギーはどちらも  $0.27\sim 0.28\text{eV}$  であることがわかり、移動後のエネルギー上昇も  $0.16\text{eV}$  程度である。

### 4.3 活性化エネルギーのせん断応力依存性

次に, Si-core において与えるせん断応力の値を変え, NEB 法による解析を行った. 1.6GPa, 2.6GPa, 4.6GPa のせん断応力を与えた時の結果を 0.6GPa の結果と合わせてまとめる. 4.2.2 と同様に kink の移動幅は 2 原子分とした.

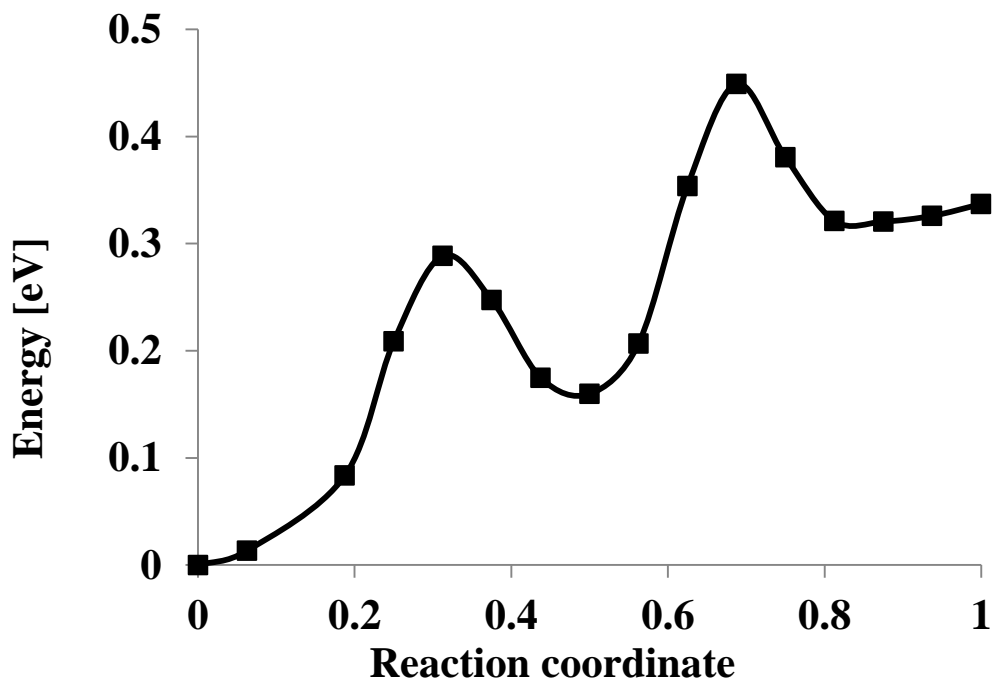


図 4-6 kink 移動の反応経路(0.6GPa)

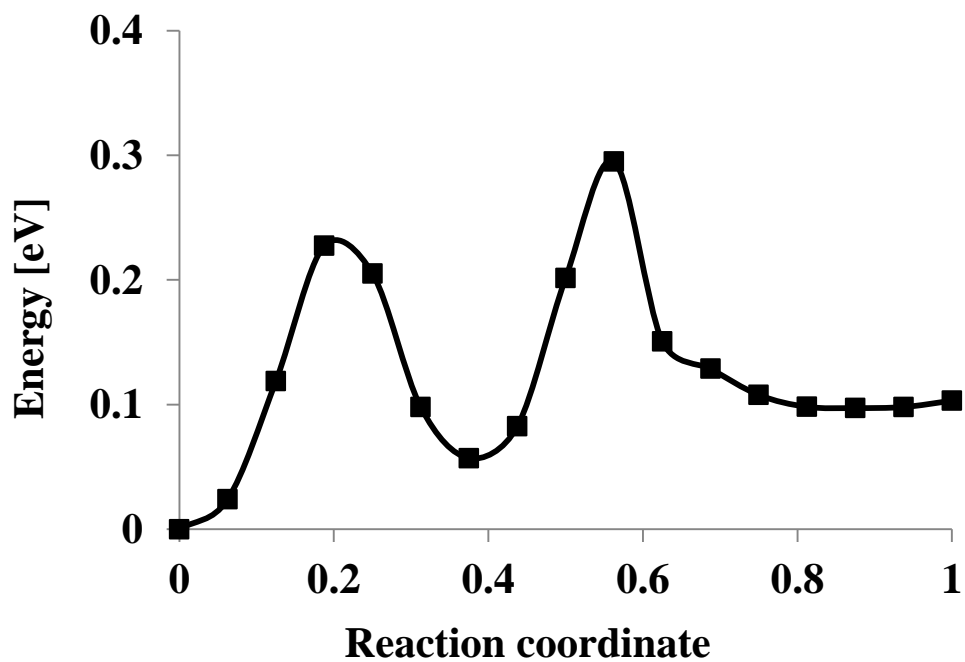


図 4-7 kink 移動の反応経路(1.6GPa)

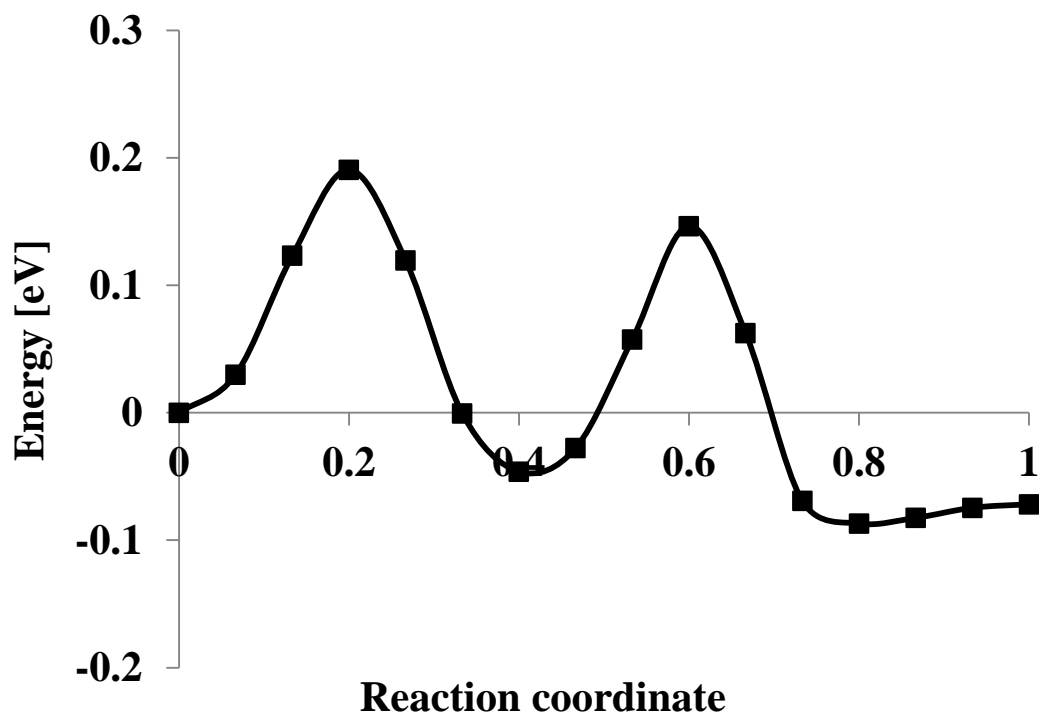


図 4-8 kink 移動の反応経路(2.6GPa)

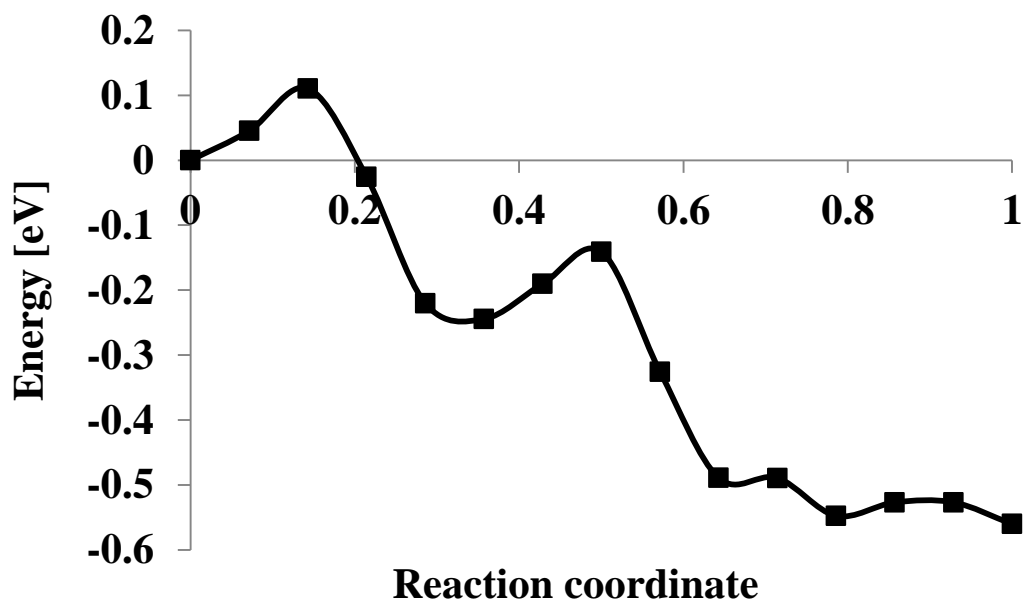


図 4-9 kink 移動の反応経路(4.6GPa)

各せん断応力の値において kink の 1 原子分の移動に対して鞍点を 1 つもつことは共通している。これは  $30^\circ$  部分転位や  $0^\circ$  完全転位と比較して中間部で安定的な構造を持たないことが原因だと考えられる [33] [37]。各応力における活性化エネルギーをまとめたグラフを

図 4-10 に示す. また, 同様に 1 原子分の kink 移動の後のエネルギー変化を示す.

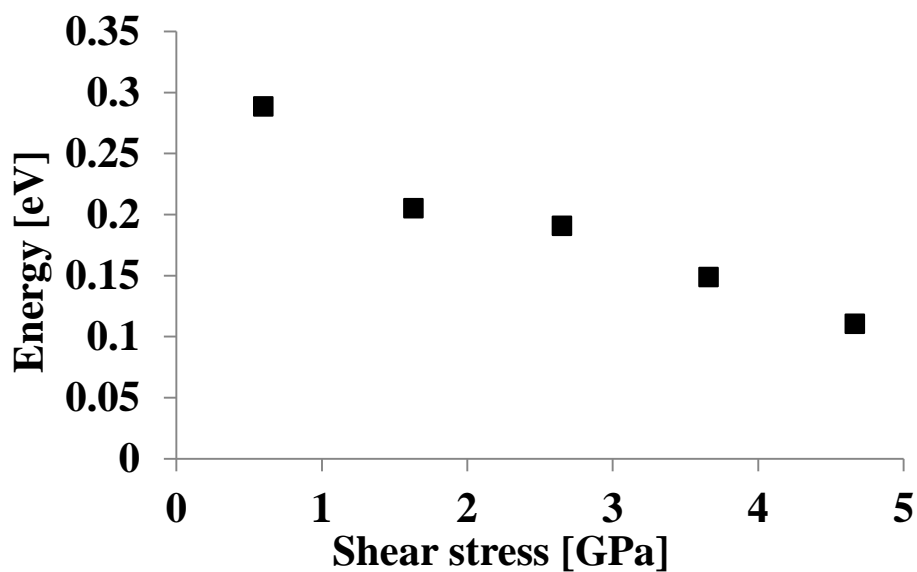


図 4-10 せん断応力と活性化エネルギーの関係

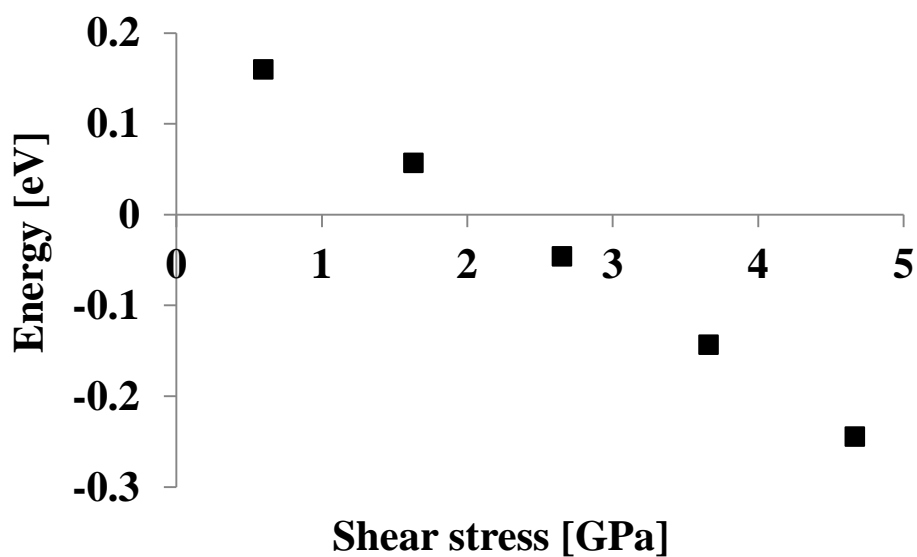


図 4-11 せん断応力と移動後のエネルギーの関係

#### 4.4 コアの違いの依存性

次に転位のコアとなる原子の違いによる活性化エネルギーへの影響をみる. 4.3 までと同様の解析を行うが Si と C の原子位置を入れ替えることにより, Si-core と C-core の違いを表現した. kink 部分の比較イメージを図 4-12 に示す.

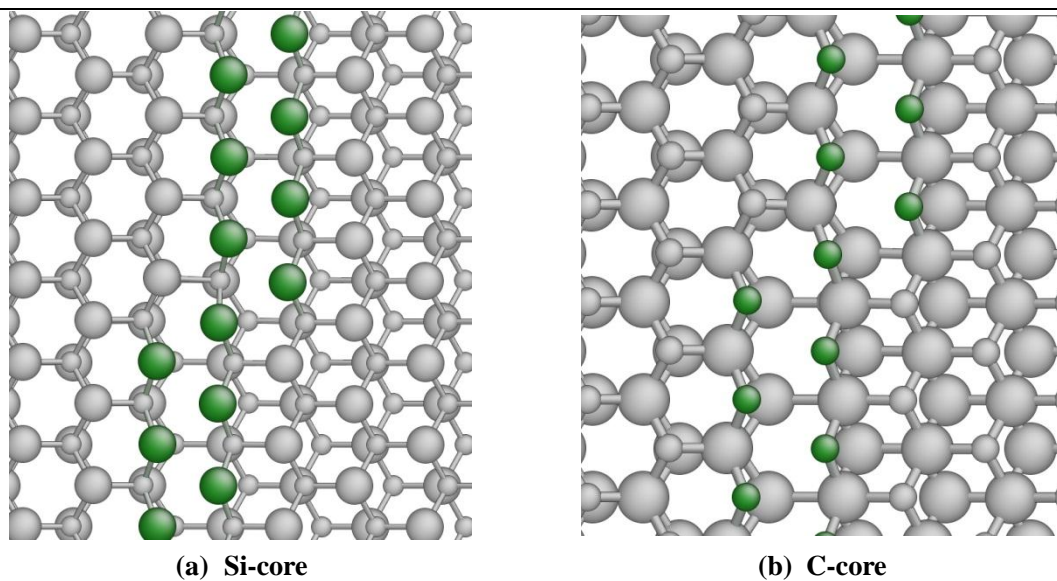


図 4-12 Si-core と C-core

Si-core と同様に 0.6GPa~4.6GPa の範囲で応力を変化させた時の活性化エネルギーをプロットしたものを図 4-13 に示す. 比較のために Si-core についても載せた.

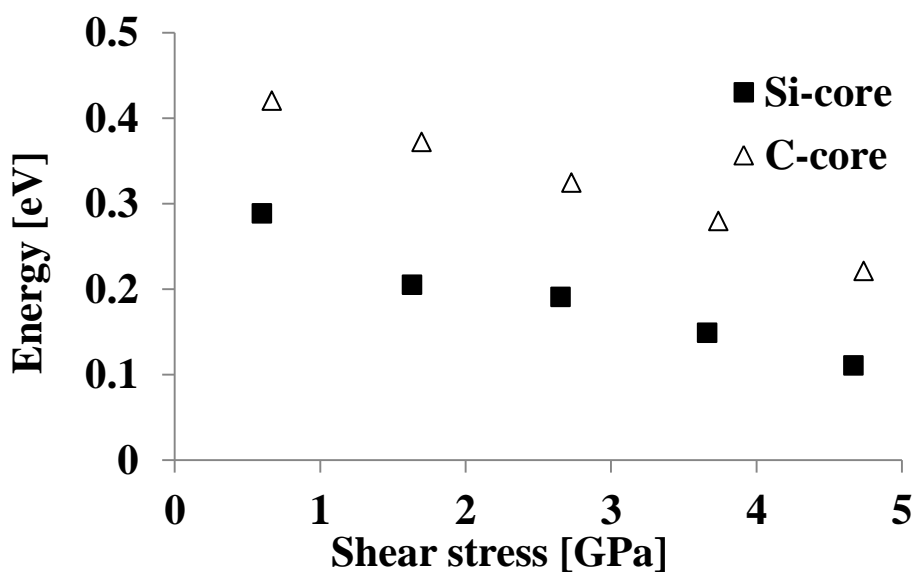


図 4-13 活性化エネルギーとせん断応力の関係

活性化エネルギーは C-core の方が Si-core よりも 0.1~0.2eV 程高くなっていることがわかる. また kink 移動前後のエネルギー変化の関係を示す.

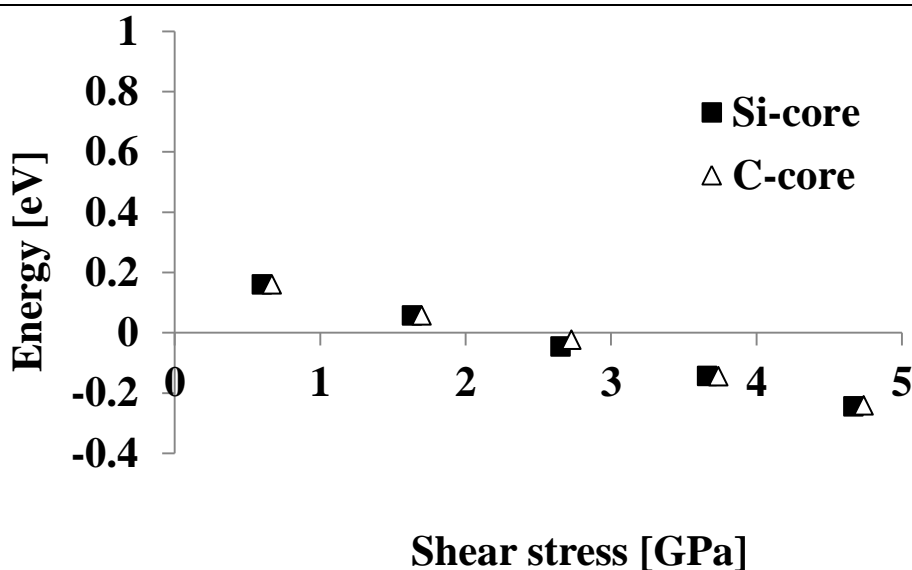


図 4-14 移動後エネルギーとせん断応力の関係

kink 移動後のエネルギーが与えるせん断応力によって線形的に減少しているように見える。この理由はエネルギーとせん断応力を表す以下の式によるものであると考えられる [30].

$$E = -\frac{K}{d} + 2F_k - \sigma bhd \quad (4.1)$$

ここで  $\sigma$  は応力、 $d$  は kink の幅を表し、 $b$  はバーガスベクトルの大きさ  $h$  は kink の高さを表す。 $K$  は剛性率  $\mu$  に比例する量であり、ポアソン比を  $\nu$  とすると、等方性材料の場合は  $\mu b^2 h^2 (1+\nu)/8\pi(1-\nu)$  で表せる。また  $F_k$  は kink の生成エネルギーを表す。つまり移動後のエネルギーはせん断応力に対して 1 次的に変化する。図 4-14 に示すようにシミュレーション結果はこの理論式をよく再現していることがわかる。

## 4.5 kink の生成

前節までは kink の移動について述べてきたが、単純な直線転位から kink がどのように生成するかを知ることは需要である。そこで、最後に直線転位から kink が生成する事象について反応経路計算を行った。

反応経路計算の初期状態には結晶の中心に kink のない単純な直線転位を挿入したものを用いた。一方、最終状態には 2 原子分の幅の kink をもつ直線転位を含んだ原子配列を採用した。本来なら 1 原子分の kink 幅を持つ原子配列を最終状態に用いた方が kink の生成を正確に再現できると考えられる。しかし、前述したように 1 原子分の kink 幅では緩和計算を行った際に kink が消滅することが確認された。そのため、kink が保たれる最小の kink 幅である 2 原子分の幅で kink 生成の反応経路計算を行う。

生成の反応経路計算は 0.6GPa のせん断応力を与えて行った。

Si-core での反応経路を図 4-15 に示す.

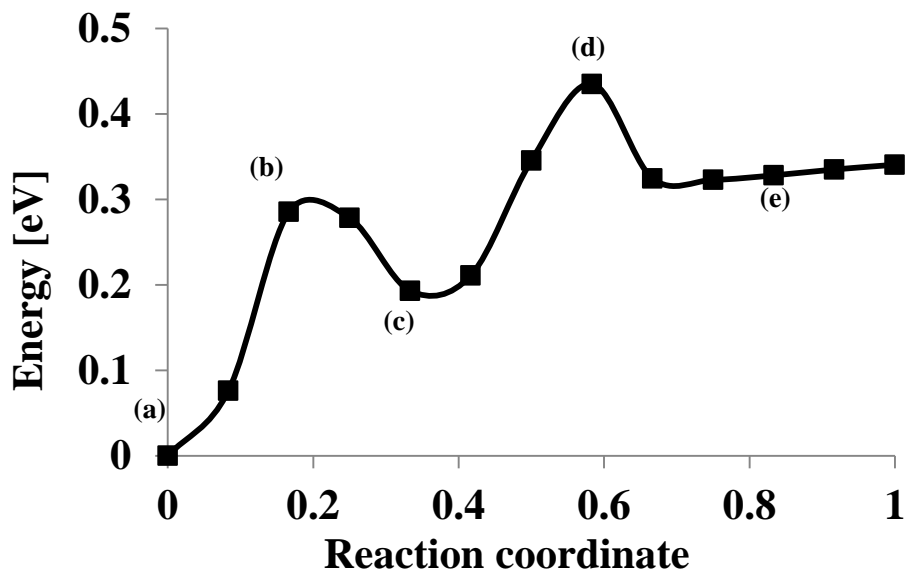
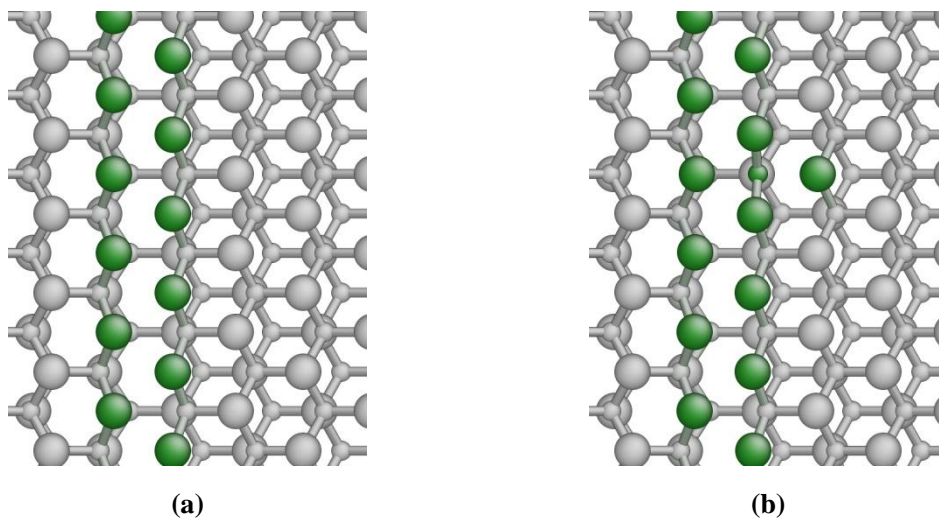


図 4-15 kink 生成の反応経路(Si-core)

図 4-15 に示すように kink が生成するときの活性化エネルギーは(d)点の 0.45eV であり, 1 原子分の kink 移動後のエネルギー上昇は 0.35eV である. また, 図 4-15 に示したアルファベットに対応する原子の様子を図 4-16 に示す.





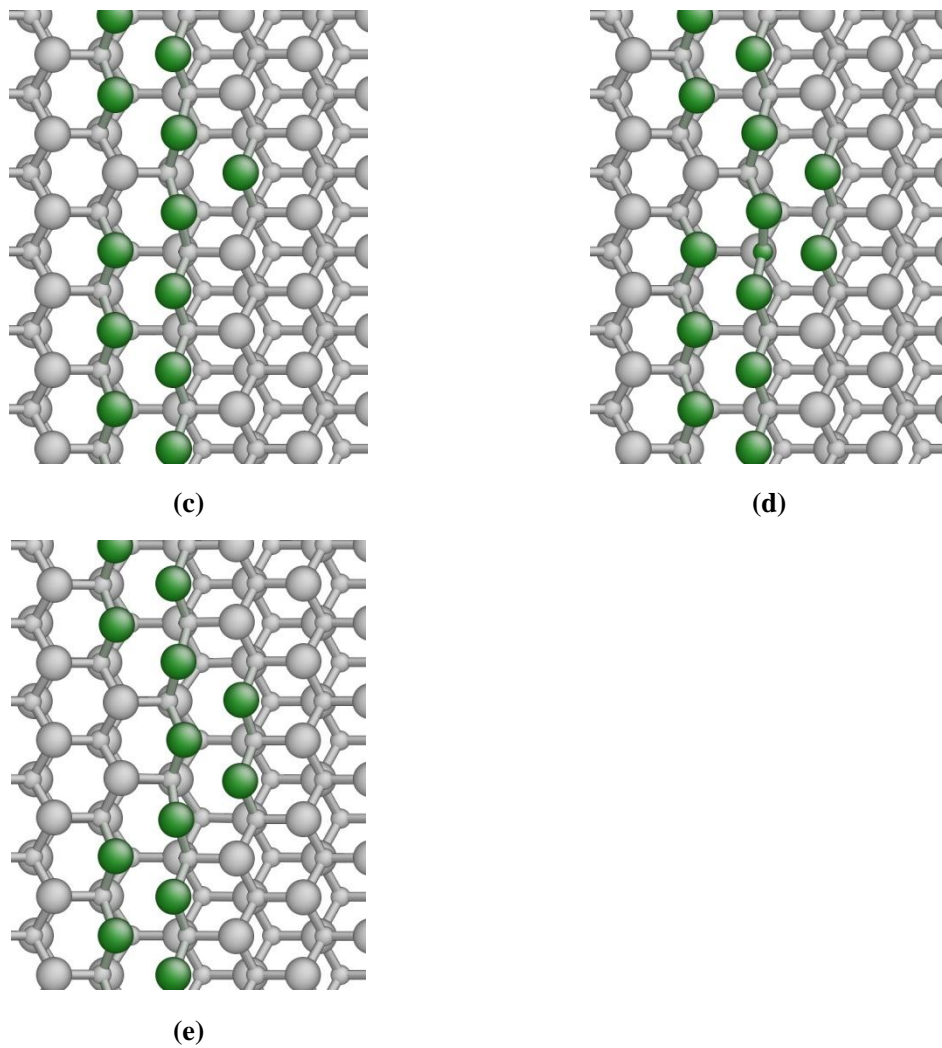


図 4-16 kink 生成時の原子のイメージ

図 4-16 に示すように、kink 幅が十分取られている時の様に kink のコアとなる Si 原子の下の層にある C 原子が動くことにより、kink の生成が行われている。この原子の移動の仕方は kink の移動の際の挙動と一致する。

考察については次章におこなう。

---

## 5 考察

---

## 5.1 考察概要

この章では得られた解析結果についての考察を行う。

最初にコアによる違いについて考察を行う。次に単純な直線転位からの kink の生成について考察を行う。最後に孫らが行った転位の生成の結果との比較を行う。

## 5.2 反応経路のコアによる依存性

4.4 で示したように転位の中心となるコア原子の違いにより活性化エネルギーは異なった。Si-core, C-core では原子配列は真逆だが、微妙な原子配列の違いにより、図 4-12 に示すように活性化エネルギーには差が出たと考えられる。この結果は実験結果と一致する [4] [20]。コアのちがいににより差がでた理由をここでは考察する。

どちらのコアの場合でも Si-C 結合が切れて別の Si-C 結合が生成される原子があるところは共通である。しかし、その移動する原子の移動距離や周辺原子の挙動は異なる。図 5-1 に原子の配列を x 軸方向から見た様子を示す。Si-core の場合、Si 原子の集まる下の層(図 5-1(a)の B 層)にある C 原子の 1 つが動くことにより kink の移動が表現される。逆に C-core では C 原子の下位層(図 5-1(b)の B 層)に属する Si 原子が移動する。色分けは配位数で行なっており、灰色の原子が 4 配位、緑が 3 配位である。また半径の大きい原子は Si で小さいのは C を表す。

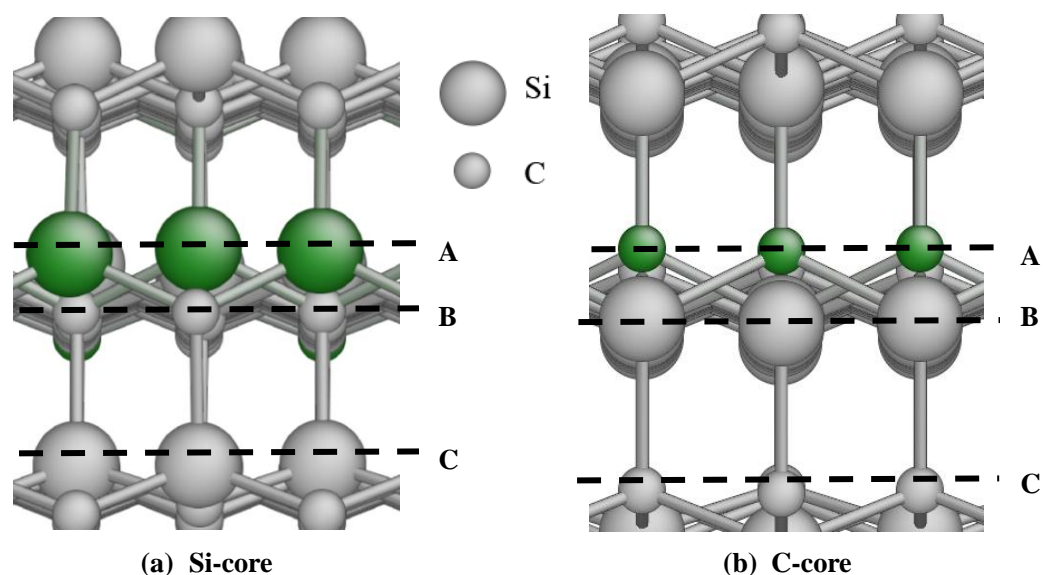


図 5-1 転位を x 軸から見たイメージ(配位数で色分け)

また移動する原子を z 軸方向から見た時の様子を図 5-2 に示す。移動する原子を点線で囲

み, 移動する方向を赤い矢印で示した.

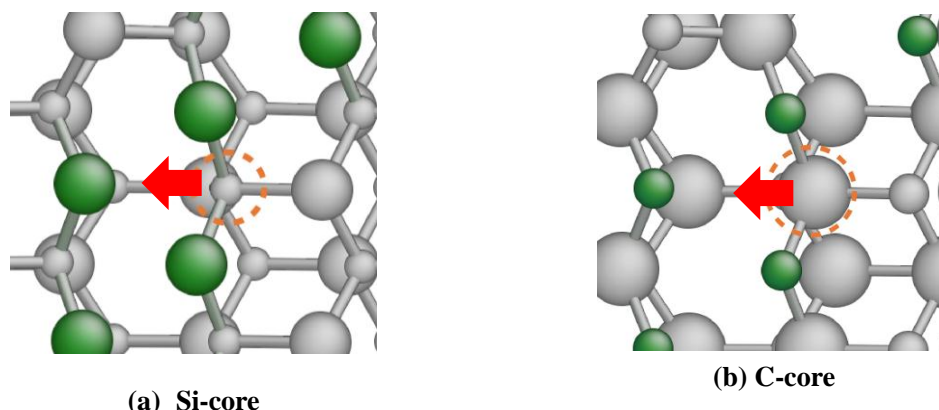


図 5-2 kink 部分を z 軸から見たイメージ(配位数で色分け)

さらに, わかりやすく示すために Si-core において原子が移動する前後のイメージを図 5-3 に描いた. 点線で囲まれた原子が矢印の方向に移動しているのがわかる.

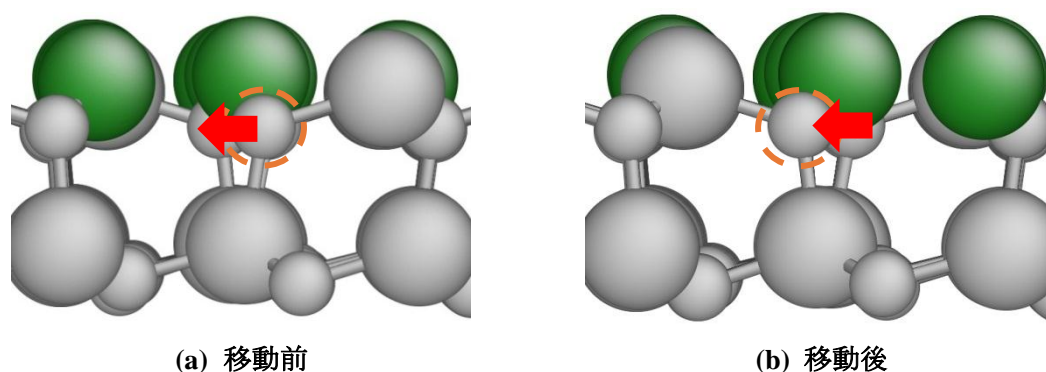


図 5-3 移動する原子の様子(Si-core, 配位数で色分け)

B 層に属する原子が移動すると, それに伴い, A 層にある原子も位置が変わる. Si-core の鞍点において原子がどれくらい移動したかを図 5-4 示す. 初期位置から各原子がどれくらい移動したかによって色を分けてある. 図を見てわかるように図 5-2 で囲んだ B 層の原子が最も変位が大きい他, A 層に属する原子と C 層に属する原子が移動する.

まず B そうにある原子について考える. B 層にある最も変位の大きい原子は Si-core, C-core どちらの場合でも Si-C 結合を切断し, 新たな Si-C 結合を形成する. この時, 移動する原子の移動距離は Si-core, C-core でそれぞれ  $0.79\text{\AA}$ ,  $1.12\text{\AA}$  ( $0.6\text{GPa}$  の場合)である.

Si-core と C-core で移動距離に差が出た理由は幾何学的構造の違いであると考えられる. そのためコア中心部分の Si-Si と C-C はそれぞれ約  $2.7\text{\AA}$ , 約  $2.9\text{\AA}$  と Si-Si 間の距離の方が小さくなっている. つまり, 転位線付近の構造は Si-core の方がコンパクトになっている(図 5-5 参照). 故に Si-core の方が C 原子の移動する距離が短くなり, 結果的に Si 原子からの相対

移動距離も小さくなる。Vashishta ポテンシャルでは Si-C 結合は  $1.9\text{\AA}$  前後でエネルギーが最も低くなるように設定されており、距離が大きくなるほどエネルギーは大きくなる。C-coreの方が原子の移動距離が大きいため、結果的に必要な活性化エネルギーも大きくなると考えられる。

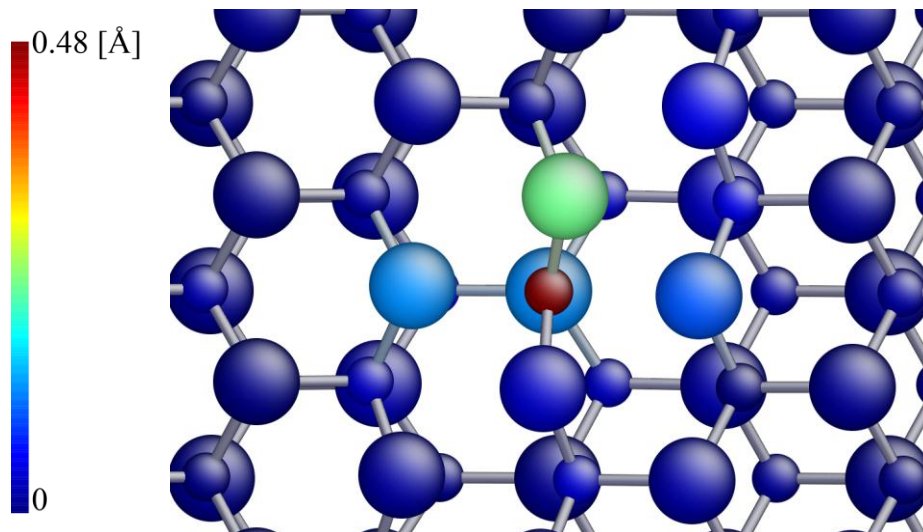
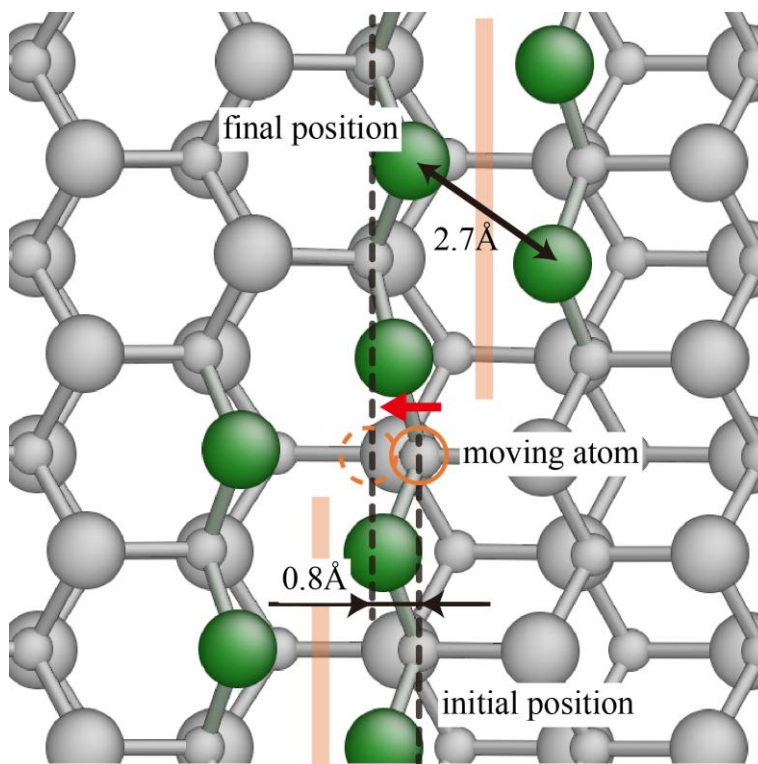
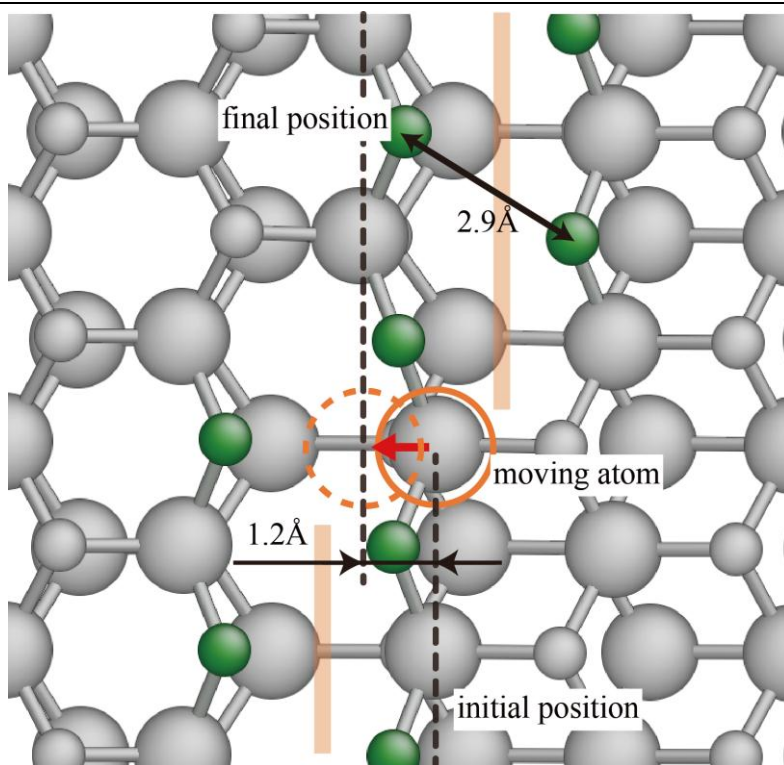


図 5-4 Si-core の kink 移動時の鞍点の様子(初期位置からの変位で色分け)

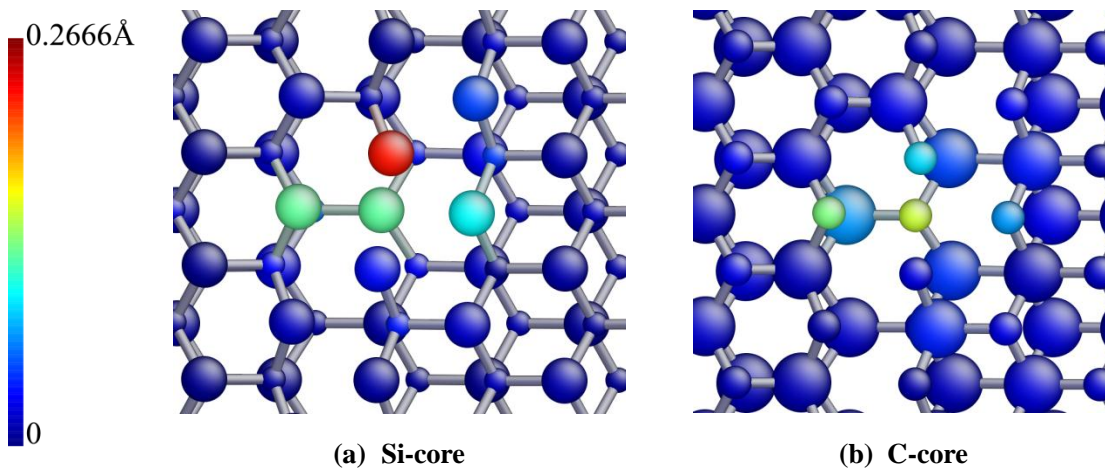


(a) Si-core



(b) C-core

図 5-5 コアによる移動距離の違い



(a) Si-core

(b) C-core

図 5-6 鞍点での原子のイメージ(初期位置からの変位で色付け)

次に A 層と C 層にある原子の移動について考える．図 5-6 に示したように，A 層の原子は B 層の原子近傍の 3 つの原子の変位が大きい．この時 A 層の原子はお互いの距離を変えながら動く．Si-core の場合は Si-Si 結合の距離を長く，あるいは短くし，C-core の場合は C-C 結合の距離を変える．ここで，Vashishta ポテンシャルでは Si-Si または C-C 結合に引力は存在せず，斥力のみ働く．また斥力は原子間距離が同じであれば C-C 結合の方が大きい

ように設定されている。そのため C-C 結合を有する C-core のほうがより原子移動に対してエネルギーが必要となる。このことも C-core のほうがより活性化エネルギーが高い要因であると考えられる。

最後に C 層に属する原子だが、どちらのコアの場合も結合を結びかえるわけではないので、どちらも移動に対してエネルギーは使わないと考える。

以上の要因により C-core のほうが活性化エネルギーが高いと考えられる。

### 5.3 kink の生成

単純な直線転位から kink が生成する際、4.5 節に示したように原子幅が 10~12 の場合と鞍点の数と移動後のエネルギーともに大きな差はなかった。一方で活性化エネルギーは移動の 2 倍近い値を示した。これは Si-C 結合が 2 回切れることで kink が生成するらだと考えられる。Si-core における転位生成時の様子を y 軸方向から見た様子を図 5-7 に載せる。点線で囲んだ C 原子が矢印の方向に移動することで kink が生成する。

また Si-core と C-core の kink 生成時の活性化エネルギー比較した表を載せる。Si-core と C-core の原子配列は kink 移動時と大差はないので C-core のほうが Si-core よりも活性化エネルギーが高くなるのは当然であると考えられる。

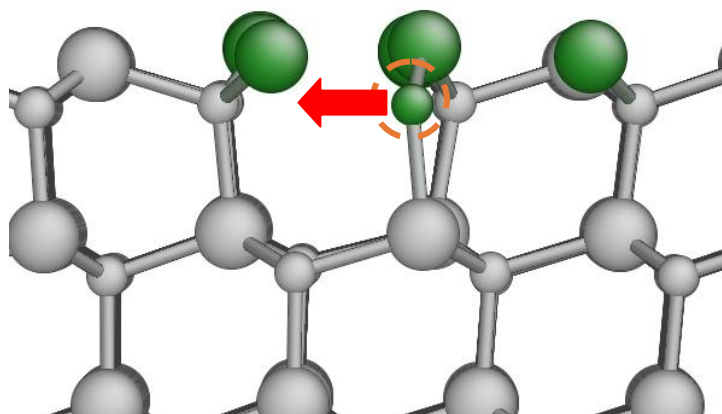


図 5-7 kink 生成時の鞍点のイメージ

表 5-1 コアの違いによる活性化エネルギーの比較

(せん断応力：0.6GPa) 活性化エネルギー(eV)

|         |      |
|---------|------|
| Si-core | 0.43 |
| C-core  | 0.51 |

## 5.4 転位の生成との比較

次に孫らが行った転位の生成との比較を行う。

活性化エネルギーは $\Delta E = A(1 - \sigma/\sigma_{\text{ath}})^n$ の式で近似される [38]。これを Si-core で得られた結果に適用すると、図 5-8 のようにフィッティングできる。横軸には与えたせん断応力(GPa)を、縦軸はエネルギー(eV)をとった。フィッティングのための係数は  $A=0.3\text{eV}$ ,  $\sigma_{\text{ath}}=15\text{GPa}$ ,  $n=3.5$  とした。この結果を Sharp-corner からの生成の場合と比較してみる。転位の生成では  $A=149.6\text{eV}$ ,  $n=5.66$ ,  $\epsilon_{\text{ath}}=0.14$  としてフィッティングしてある。図 5-9 からわかるように転位の生成と移動では活性化エネルギーが大きく異なる。この理由は活性化体積の大きさの違いであると考えられる。

活性化体積は式(5.1)のように表され。活性化エネルギーを応力で微分することで求め、活性化エネルギーの応力依存性を示す指標となる

$$v = - \left( \frac{\partial E}{\partial \sigma} \right) \quad (5.1)$$

図 5-9 のグラフの傾きを見ると、転位の生成(nucleation)の方が移動(migration)に比べて傾きの絶対値が大きく活性化体積が大きいことがわかる。転位の生成では広い範囲で原子が滑ることにより転位が生まれる。一方で転位の移動では1原子分の移動であるので、活性化体積は当然小さくなる。

式(5.1)に基づいて微分を行いせん断応力の違いによる活性化体積を比較すると、図 5-10 のようになる。孫らの行った研究ではせん断応力ではなく与えたせん断ひずみによって議論を進めたが、本研究との整合性をとるために剛性率( $\mu=123\text{GPa}$  [28])をかけることにより応力に変換し、比較を行った。



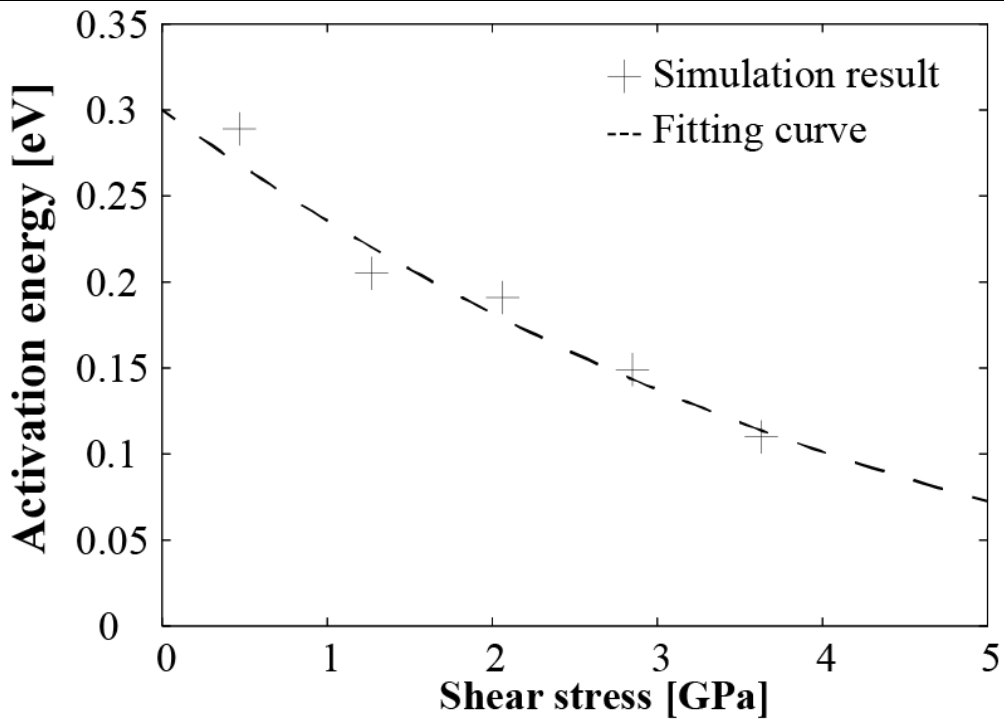


図 5-8 活性化エネルギーと近似曲線

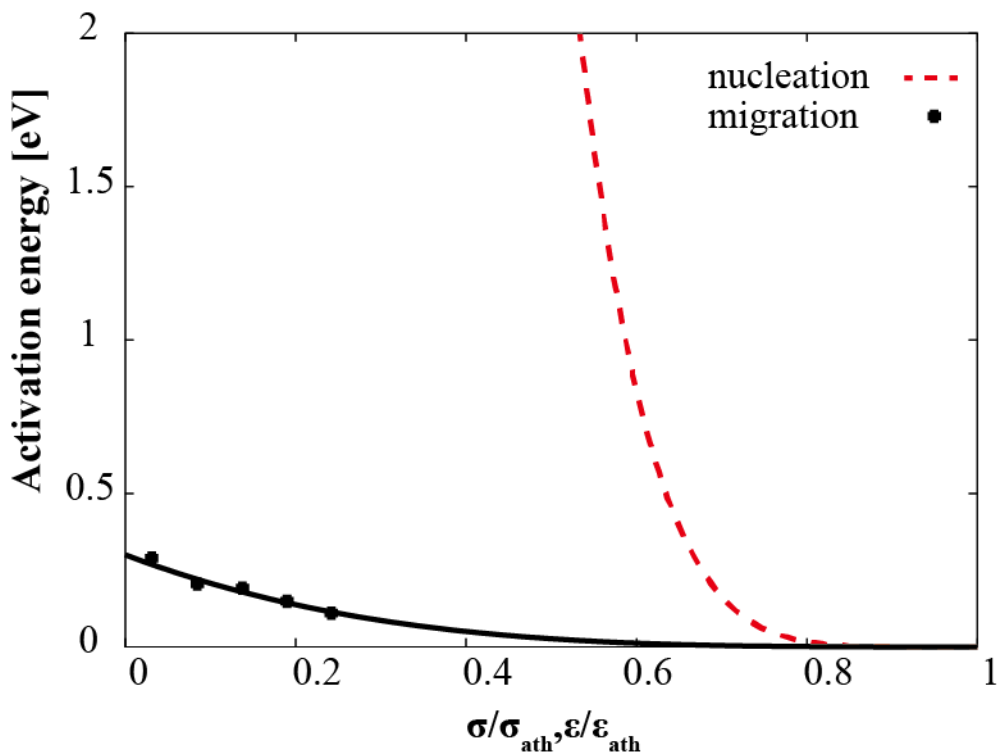


図 5-9 生成と移動とのエネルギー比較

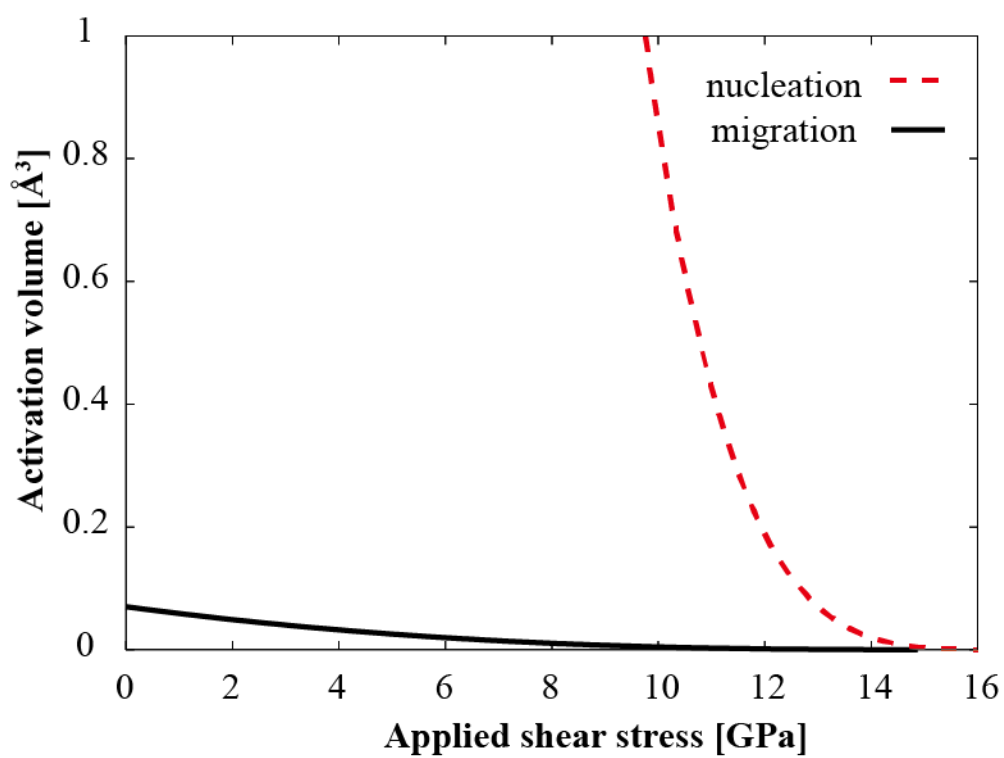


図 5-10 活性化体積とせん断応力の比較

---

## 6 結論と展望

---

## 6.1 結論

本研究では 3C-Si 内の  $90^\circ$  部分転位の移動に関して、経験的ポテンシャルを用いた反応経路計算を行った。転位線に kink をつけ、その幅を変えることで、転位の移動を表現した。バーガスベクトル方向にける応力を変化させることにより、活性化エネルギーの違いを求めた。その結果かける応力が大きいほど活性化エネルギーが小さいことがわかった。また移動後のエネルギーも応力によって変化することがわかった。

また転位芯の原子の種類によって活性化エネルギーは変化することがわかった。Si-coreの方が C-core に比べて活性化エネルギーが低い。これはつまり Si-coreの方が移動度が高いことを意味し、この事実は実験結果と一致した。

## 6.2 展望

本研究では  $90^\circ$  部分転位にのみ着目して計算を行ったが、3C-SiC 内には  $30^\circ$  部分転位も存在する。SiC 内の積層欠陥はこの 2 種類の部分転位に挟まれる形で存在するので、どちらの移動度も知ることを肝要である。

今後は  $30^\circ$  部分転位についても移動度をもとめることにより、本研究と合わせて、積層欠陥自体の振る舞いを議論できるようになるとよい。

---

## 7 付録

---

## 7.1 Vashishta ポテンシャルのパラメータ

Vashishta ポテンシャルは以下の式で表せた [28].

$$V = \sum_{i < j} V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_{ijk}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) \quad (7.1)$$

$$V_{ij}^{(2)}(r) = \frac{H_{ij}}{r^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{r} e^{-\frac{r}{\lambda}} - \frac{D_{ij}}{2r^4} e^{-\frac{r}{\xi}} - \frac{W_{ij}}{r^6} \quad (7.2)$$

2 体項と 3 体項は更に以下のように書き下せる.

$$V_{ijk}^{(3)} = R^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) P^{(3)}(\theta_{jik}) \quad (7.3)$$

$$R^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}) = B_{jik} \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij} - r_0} + \frac{\gamma}{r_{ik} - r_0}\right) \Theta(r_0 - r_{ij}) \Theta(r_0 - r_{ik}) \quad (7.4)$$

$$P^{(3)}(\theta_{jik}) = \frac{(\cos \theta_{jik} - \cos \bar{\theta}_{jik})^2}{1 + C_{jik} (\cos \theta_{jik} - \cos \bar{\theta}_{jik})^2} \quad (7.5)$$

ここで用いた各パラメータの値は以下を参照

|            |                                | Si                        | C                            |                        |                      |                   |      |
|------------|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------|----------------------|-------------------|------|
|            |                                | $Z_i(e)$                  | 1.201                        | -1.201                 |                      |                   |      |
|            |                                |                           | Si-Si                        | Si-C                   | C-C                  |                   |      |
| Two-body   | $\eta_{ij}$                    | 7                         | 9                            | 7                      |                      |                   |      |
|            | $H_{ij}(eV/\text{\AA}^{\eta})$ | 23.67291                  | 447.09026                    | 471.74538              |                      |                   |      |
|            | $D_{ij}(e^2\text{\AA}^3)$      | 2.1636                    | 1.0818                       | 0                      |                      |                   |      |
|            | $W_{ij}(eV\text{\AA}^6)$       | 0                         | 61.4694                      | 0                      |                      |                   |      |
|            |                                | $\lambda = 5.0\text{\AA}$ | $\zeta = 3.0\text{\AA}$      | $r_c = 7.35\text{\AA}$ | e=electronic charge  |                   |      |
| Three-body |                                | $B_{jik}(eV)$             | $\bar{\theta}_{jik}(^\circ)$ | $C_{jik}$              | $\gamma(\text{\AA})$ | $r_0(\text{\AA})$ |      |
|            |                                | Si-C-Si                   | 9.003                        | 109.47                 | 5.0                  | 1.0               | 2.90 |
|            |                                | C-Si-C                    | 9.003                        | 109.47                 | 5.0                  | 1.0               | 2.90 |

---

## 謝辞

酒井先生には担当教員として指導していただき大変お世話になりました。特に学部時代の卒業研究では酒井先生の的確な指摘やアドバイスにより成果を得ることができ、卒業出来ました。3年間大変お世話になりました。

泉先生には修士の研究を2年間にわたり指導していただき大変お世話になりました。分子動力学やNEB法を基礎からシミュレーションの仕方まで丁寧に教えていただいたことで無事に卒業することができました。また、研究以外でも「孤独のグルメ」などの面白い本を紹介していただきとても勉強になりました。

原先生には特に最後の2ヶ月は感謝しきれないくらいお世話になりました。原先生のアドバイスがなかったら私のNEB計算は爆発を繰り返し、まともな結果が出ず中身の無い修士論文となっていたでしょう。多忙な中、私のくだらない質問や、しょうもない考察について真剣に耳を傾けていただき的確にコメントをして頂きありがとうございました。卒業旅行ではアメリカに行くのでおみやげを買ってきたいと思います。

田中助教には研究についてはもちろんその他諸々についてお世話になりました。本修士論文が誤字脱字の少ないものになったのは田中さんの推敲のおかげです。とても話しやすい方なので、研究にかぎらず生活についてもいろいろなお話をしたことが印象に残っています。

孫さんには研究を引き継いだ関係でコードの理解や転位についての質問などをさせていただき、大変お世話になりました。ありがとうございます。

M2のみんなには2,3年間お世話になりました。一人ひとり個性があり話していて飽きない人たちばかりでした。木村くんには手品を見せてもらったり、研究が似た内容だったので発表についてアドバイスを貰ったりと多岐にわたり交流できたと思います。長野に行っても体調に気をつけてください。桐谷くんの見識や論理的思考力には常々脱帽しました。桐谷くんのように話せるように頑張ります。職場が同じ駅なのでこれからも仲良くしていきましょう。四方くんとは野球などのスポーツの話で盛りあがったことが印象的です。結局野球見に行けなくて残念でした。長崎に旅行に行ったときは美味しいところに連れて行ってください。高尾さんとは映画や音楽の話をしたこととボルダリングに行ったことが思い出です。実際に山にボルダリングするときは誘ってください。田矢くんとは高校・予備校・駒場・研究室と長い付き合いの中で大変お世話になりました。研究室に遅くまで残ってゲームをやっていたことが印象に残っています。森住くんは学部のスターリングエンジンから4年近い仲でした。お得な情報を教えてくれたり、一緒に旅行に行ったり、飲み会を企画してくれたり研究室だけでなく個人的にもお世話になりました。コマツではぜひポジティブに頑張ってください。そしてM2のみなさんは結婚式に読んでください m(\_\_)m

M1 と B4 の方たちにも大変お世話になりました。

極さんの作ってくれた餃子はとても美味しかったです。バスケもうまかったです。池田くんはイベント係として飲み会を企画・盛り上げてくれたので飲み会や旅行はいつも楽しかったです。栗山くんはいじられている印象がありますが、なんだかんだスペックが高いと思います。イケメン興石くんはイケメンを活かして早く彼女を作りましょう。高本くんは研究室の中で一番頭がよいので研究室全体をサポートして下さい。日高くんはやはり鈴木研から来ただけあり真面目なのできっとよい研究成果が出ると思います。荒牧くんは完璧な摩擦理論を構築できるものと信じています。磯崎くんは学生の飲み会で良いいじられキャラになってくれて面白かったです。伊藤くんは無事卒業できてなによりです。鷺津研でもがんばってください。近藤くんはJRの研究を発展させてくれたことに感謝します。寺田くんは田中さんの肩を飽きずに揉んであげて下さい。ロンチュンくんは帰国して一生懸命働いて下さい。楊さんは研究を引き継いで、僕のできなかったことを成し遂げて下さい。

他にも社会人ドクターの戎田さんとは伊豆の研究室旅行で朝までインディアン・ポーカールーをしたことがとても思い出に残っています。秘書の小山さん、技術職員の浅川さんにもお世話になりました。



---

## 8 引用文献

---

- [1] P. Das, and D. K. Ferry, "Hot electron microwave conductivity of wide bandgap semiconductors," *Solid-State Electronics* 19, 851 1976.
- [2] W. E. Nelson, F. A. Halden, and A. Rosengreen, "Growth and Properties of  $\beta$  - SiC Single Crystals," *J. Appl. Phys.* 37, 333 1966.
- [3] W. v. Muench and I. Pfaffeneder, "Breakdown field in vapor - grown silicon carbide p - n junctions," *J. Appl. Phys.* 48, 4831 1977.
- [4] Hiroyuki Nagasawa, Kuniaki Yagi, Takamitsu Kawahara, and Naoki Hatta, "Reducing Planar Defects in 3C-SiC," *Chem. Vap. Deposition*, 12, 502-508 2006.
- [5] Andreas Fissel, Ute Kaiser, Kay Pfennighaus, Bernd Schröter, and Wolfgang Richter, "Growth of 6H-SiC on 6H-SiC(0001) by migration enhanced epitaxy controlled to an atomic level using surface superstructures," *Appl. Phys. Lett.* 68, 1204 1996.
- [6] Tatsuo Yoshinobu, Michiaki Nakayama, Hiromu Shiomi, Takashi Fuyuki, Hiroyuki Matsunami, "Atomic level control in gas source MBE growth of cubic SiC," *J. Cryst. Growth* 99, 520 1990.
- [7] Shin - ichi Motoyama and Shigeo Kaneda, "Low - temperature growth of 3C - SiC by the gas source molecular beam epitaxial method," *Appl. Phys. Lett.* 54, 242 1989.
- [8] Tatsuo Yoshinobu, Hideaki Mitsui, Yoichiro Tarui, Takashi Fuyuki, "Heteroepitaxial growth of single crystalline 3C - SiC on Si substrates by gas source molecular beam epitaxy," *J. Appl. Phys.* 72, 2006 1992.
- [9] H. Nagasawa, K. Yagi, "phys. stat. sol. (b) 202, 335," (1997).
- [10] Shigehiro Nishino, Hajime Suhara, Hideyuki Ono, and Hiroyuki Matsunami, "Epitaxial growth and electric characteristics of cubic SiC on silicon," *J. Appl. Phys.* 61, 4889 1987.
- [11] "HOYA 提供資料,".
- [12] J Yamasaki, S Inamoto, Y Nomura, H Tamaki and N Tanaka, "Atomic structure analysis of stacking faults and misfit dislocation at 3C-SiC/Si(001) interfaces by aberration-corrected transmission electron microscopy," *Appl. Phys.* 45 494002 2012.
- [13] D. Hull and D. Bacon, "Introduction to dislocations," 2001.
- [14] C. Wen, Y. Wang, W. Wan, "Nature of interfacial defects and their roles in strain relaxation at highly lattice mismatched 3C-SiC/Si (001) interface," *J. Appl. Phys.* 106, 073522 2009.
- [15] H. Zhang, "The properties of Shockley partials in crystalline cubic silicon carbide (3C-SiC): core width and Peierls stress," *Physica B: Condensed Matter* 2011.

- 
- [16] J. Rabier, J. Demenet, M. Denanot, and X. Milhet, "On the core structures of dislocations in semiconductors," *Material Science and Engineering A* 400, 97-100 2005.
- [17] Hsiu-Pin Chen, Rajiv K. Kalia, Aiichiro Nakano, Priya Vashishta, and Izabela Szlufarska, "Multimillion-atom nanoindentation simulation of crystalline silicon carbide: Orientation dependence and anisotropic pileup," *J. Appl. Phys.* 102, 063514 2007.
- [18] S. Ha and M. Skowronski, "Driving Force of Stacking-Fault Formation in SiC p-i-n Diodes," *Phys. Rev. Lett.* 92 175504 2004.
- [19] A T Blumenau, C J Fall2, R Jones, M IHeggie, P R Briddon, "Straight and kinked 90° partial dislocations in diamond and 3C-SiC," *J. Phys.: Condens. Matter* 14 ,12741–12747 2002.
- [20] P. Pirouz, "Polytypic transformations in SiC: the role of TEM," *Ultramicroscopy* 51 p.189-214 1992.
- [21] Yu Sun, "Reaction pathway analysis for dislocation nucleations in Cu and 3C-SiC; A case study on 3C-SiC wafer fabrication process," 2012.
- [22] A. Lara, A. Munoz , M. Castillo-Rodriguez, A. Dominguez-Rodriguez, "Plastic behaviour of 4H-SiC single crystals deformed at temperatures between 800 and 1300 C," *Ceramics International* 38, 1381–1390 2011.
- [23] 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.
- [24] P. M. Morse., "Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels," *Phys. Rev.*, Vol. 34, pp. 57–64 1929.
- [25] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties," *Phys.Rev. B*, Vol. 38, pp. 9902–9905 1988.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Priya Vashishta, Rajiv K. Kalia, Aiichiro Nakano, and José Pedro Rino, "Interaction potential for silicon carbide: A molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide," *J. Appl. Phys.* 101, 103515 2007.
- [29] Magnus R. Hestenes, Eduard Stiefel, "Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems," *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 1952.
- [30] J. P. Hirth and J. Lothe, "Theory of dislocations," 1982.
- [31] R. W. Nunes ,and David Vanderbilt J. Bennetto, "Period-Doubled Structure for the 90° Partial Dislocation in Silicon," *Phys. Review Letters* 79 245 1997.
-

- 
- [32] R W Nunes, and David Vanderbilt, "Models of core reconstruction for the 90° partial dislocation in semiconductors," *J. Phys.: Condens. Matter* 12 10021 2000.
- [33] A. Pedersen, A. Arnaldsson, H. Jónsson, and P. Beauchamp L. Pizzagalli, "Theoretical study of kinks on screw dislocation in silicon," *Physical Review B* 77 064106 2008.
- [34] A T Blumenau, C J Fall, R Jones, M I Heggie, P R Briddon T Frauenheim and S Öberg, "Straight and kinked 90° partial dislocations in diamond and 3C-SiC," *J. Phys.: Condens. Matter* 14 12741 2002.
- [35] Gianluca Savini, Malcolm I Heggie and Sven Öberg, "Core structures and kink migrations of partial dislocations in 4H-SiC," *The Royal Society of Chemistry* 134, 353–367 2006.
- [36] T. A. G. Eberlein<sup>1,\*</sup>, R. Jones, A. T. Blumenau, S. Öberg, P. R. Briddon, "Movement and pinning of dislocations in SiC," *physica status solidi (c)*, 4, 8, 2923 2007.
- [37] A. T. Blumenau, "Structure and motion of basal dislocation in silicon carbide," *Physical review B* 68, 174108 2003.
- [38] Satoshi Izumi and Sidney Yip, "Dislocation nucleation from a sharp corner in silicon," *Journal Of Applied Physics* 104, 033513.
- [39] M. Abe, H. Nagasawa, P. Ericsson, H. Strömberg, M. Bakowski, A. Schöner, "High current capability of 3C-SiC vertical DMOSFETs," *Microelectronic Engineering* 83 (2006) 185–188.
- [40] Hiroyuki Nagasawa, Masayuki Abe, Kuniaki Yagi, Takamitsu Kawahara, Naoki Hatta, "Fabrication of high performance 3C-SiC vertical MOSFETs by reducing planar defects," *Phys. Status Solidi B* 245(7), 1272 2008.
- [41] S. Vepřek, Th. Kunstmann<sup>1</sup>, D. Volm, and B. K. Meyer, "Relaxation of interfacial stress and improved quality of heteroepitaxial 3C-SiC films on (100)Si deposited by organometallic chemical vapor deposition at 1200 °C," *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 10 1997.
- [42] 嶋洗一, "シリコンにおける glide-set 転移生成過程の挙動解析," 修士論文 2010.

以上

p.1 – p.82 完

2013 年 2 月 7 日提出

指導教員 酒井 信介 教授

116233 村中 亮太