

修士論文

4H-SiC における基底面らせん転位の 貫通刃状転位への変換現象に関する反応経路解析

p.1 — p.112 完

2018 年 1 月 29 日

指導教員 泉 聡志 教授

37-166203 田村 陽平

目次	
図目次	4
表目次	8
第 1 章 序論	9
1.1 研究の背景.....	10
1.1.1 パワーデバイスの高性能化に対する要求.....	10
1.1.2 パワー半導体としての SiC.....	11
1.1.3 ポリタイプ現象と 4H-SiC の利点.....	12
1.1.4 SiC のドーピングについて.....	13
1.1.5 エピタキシャル成膜の歴史.....	14
1.1.6 エピタキシャル成膜におけるステップフロープロセス.....	16
1.1.7 高速エピタキシャル成膜の要求.....	17
1.1.8 エピタキシャル膜の理論的取扱い.....	18
1.1.9 拡張欠陥について.....	20
1.1.10 BPD-TED 変換について.....	24
1.2 従来の研究.....	25
1.2.1 部分 BPD について.....	25
1.2.2 完全らせん BPD について.....	29
1.2.3 BPD-TED 変換現象について.....	31
1.2.4 完全転位の交差すべりについて.....	33
1.3 研究の目的および手法.....	34
1.4 本論文の構成.....	35
第 2 章 理論	36
2.1 概要.....	37
2.2 NEB 法.....	37
2.2.1 Regular NEB Method.....	37
2.2.2 String Method.....	39
2.2.3 垂直バネ力.....	39
2.2.4 Interpolation.....	40
2.2.5 Climbing Image NEB Method.....	42
2.2.6 Variable Spring Constants.....	43

2.2.7	Free End NEB	43
2.2.8	Automatic Update of Spring Constant	45
2.2.9	NEB の Minimizer について	46
2.3	転位入りの原子モデルの作成法.....	47
第 3 章	表面近傍での BPD 部分転位対収縮現象.....	49
3.1	緒言	50
3.2	シミュレーションモデル.....	50
3.3	結果と考察	51
3.3.1	完全転位への収縮について	51
3.3.2	その他の場合について.....	54
3.4	結論	55
第 4 章	表面が BPD 部分転位の移動度に与える影響について	57
4.1	緒言	58
4.2	解析手法	58
4.3	結果と考察	59
4.3.1	ピーチケラー力が与える影響.....	64
4.3.2	垂直歪が与える影響	65
4.4	結論	67
第 5 章	完全らせん BPD の交差すべりについて.....	69
5.1	緒言	70
5.2	解析モデル	70
5.3	結果と考察	72
5.3.1	交差すべりにおけるエネルギー変化.....	72
5.3.2	交差すべりの活性化エネルギーについて.....	73
5.3.3	交差すべりの構造について	75
5.3.4	その他のポリタイプにおける交差すべりについて	81
5.4	結論	83
第 6 章	完全らせん BPD-TED 変換の動力学解析	84
6.1	緒言	85
6.2	解析モデル	85
6.3	結果と考察	86
6.3.1	交差すべり後の表面荒れについて.....	87
6.3.2	その他のポリタイプにおける解析.....	88
6.4	結論	89

第 7 章	BPD 部分転位の不動化現象.....	90
7.1	緒言	91
7.2	背景	91
7.3	考察	93
7.4	結論	95
第 8 章	結論と展望.....	97
8.1	結論	98
8.2	今後の展望	98
8.2.1	BPD 部分転位対収縮現象に関して	98
8.2.2	交差すべりに関して	99
8.2.3	BPD-TED 変換について	99
8.2.4	BPD 不動化現象について.....	99
謝辞	100
参考文献	101

 図目次

Fig. 1-1 Arrangements of Si and C atoms for SiC polytypes generated with high probability. A, B, C are occupation sites of hexagonal close packed structures. + and – notation is Hagg’s notation. Large blue balls and small gray balls represent Si and C atoms respectively.	13
Fig. 1-2 Representation of SSSF. The left is the ABC-notation and the right is the Hagg’s notation.	13
Fig. 1-3 Schamatic illustration of step-controlled epitaxy.	15
Fig. 1-4 Schamatic illustration of basal plane dislocation and Shockley partials.	23
Fig. 1-5 4H-SiC structure projected along 1120 and the description of shuffle and glide set. The large and small balls represent Si and C atoms respectively, and the sticks represent bonds.	23
Fig. 1-6 Schamatic illustration of BPD-TED conversion in epitaxial layer.	24
Fig. 1-7 Schematic illustration of SiC structure projected along 1120 with a partial dislocation. The dislocation core is existed on the same kind plane of the surface because the core exists on glide set.	27
Fig. 1-8 110 projection of the diamond structure with the sets of 111 and 111 planes, shuffle(full line) and glide(dashed line). Also shown are the possible position of the perfect screw dislocation core, referred as A (pure-shuffle), B(shuffle-glide mix) and C(pure-glide).	30
Fig. 1-9 SiC structures projected along pertinent orientations for dislocations, 110 and 1120 for cubic system (3C) and hexagonal system(2H, 4H) respectively. Black full circles show possible positions for the prefect screw dislocation cores, while dashed lines indicate “glide” and solid lines indicate “shuffle” basal plane.	30
Fig. 2-1 Comparison of variable spring constant and ordinary constant(fixed).	43
Fig. 2-2 How to insert BPD partials (30°pairs) in 4H-SiC.	48
Fig. 2-3 How to insert BPD partals (30°-90°pairs) in 4H-SiC.	48
Fig. 3-1 Schematic illustration of the simulation model. <i>l</i> refers the distance from surface to glide plane of dislocations.	51
Fig. 3-2 Minimum energy path for partials constriction at <i>l</i> =5.0nm in the vicinity of C face and snapshots. (A)initial state (B) activated state (C)final state. For three snapshots, large and small spheres represent silicon and carbon respectively, and gray and green color represent four and three fold atoms. Three types of the translucent lines, blue, red, and yellow represent 30°C(g) core, 30°Si(g) core, and perfect screw dislocations respectively.	52

目次

Fig. 3-3 Energy difference before and after constriction versus the distance between surface and partials referred as d	53
Fig. 3-4 Radial distribution functions of atoms at dislocation core.	54
Fig. 3-5 Energy difference before and after constriction versus the distance between surface and partials referred as l under w from (a) 0.7 to 0.4 nm, (b) 1.0 to 0.7 nm, (c) 1.3 to 1.0 and (d) 1.3 to 0.4nm.....	55
Fig. 4-1 Schematic illustration of simulation model. l refers distance from surface to partial dislocation.	58
Fig. 4-2 Minimum energy path and snapshots for kink nucleation of $30^\circ\text{Si}(g)$ under $l=5.0\text{nm}$, C face. Snapshots are (A)initial (B) saddle point (C)final, . For these three snapshots, large spheres represent silicon, small spheres represent carbon, and green spheres represent coordination defect atoms.	59
Fig. 4-3 (a)Minimum energy path for right kink migration (RK) of $30^\circ\text{Si}(g)$ under $l=5.0\text{nm}$, C face. (b)initial state (c) activated state (d)final state.	60
Fig. 4-4 (a)Minimum energy path for left kink migration (LK) of $30^\circ\text{Si}(g)$ under $l=5.0\text{nm}$, C face. (b)initial state (c) activated state (d)final state.	61
Fig. 4-5 Kink nucleation or migration energy versus distance from surface to partial BPD referred as l . (a) for $\text{Si}(g)$ core in the vicinity of Si face (b) $\text{C}(g)$ core, Si face (c) $\text{Si}(g)$ core, C face (d) $\text{C}(g)$ core, C face.	62
Fig. 4-6 Activation energy of dislocation mobility versus distance from surface to partial BPD l referred as l . Two cases of dislocation core (Si, C) and two cases of surface (Si, C) are shown. Q equals $((4Ef + Wm LK + Wm RK))/2$	63
Fig. 4-7 Schematic illustration of “image force”.	64
Fig. 5-1 Simulation model	71
Fig. 5-2 Schematic illustration showing directions for expected two different movement of a perfect screw basal plane dislocation.	71
Fig. 5-3 Energy difference before and after single cross slip versus distance from dislocation to surface referred as l . Theoretical curve shown in (b) is $9.14 \ln((d - 0.25)/d)$ [eV/nm].	72
Fig. 5-4 Distance between dislocation and surface referred as d versus activation energy of single cross slip.	73
Fig. 5-5 Schematic illustration of image force of screw dislocation.....	75
Fig. 5-6 4H SiC structures projected along pertinent orientations for dislocations, 1120 . (left) 0001 , Si face is upperside. (right) 0001 , C face is upperside. Black full circles show possible positions for the perfect screw dislocation cores, while dashed lines indicate “glide” and solid lines indicate “shuffle” basal plane.	75

目次

Fig. 5-7 Minimum energy path for cubic slip towards C face under $l = 9.75$ nm. The insets represent the initial ($C_{c/h}$ core), the final ($C_{h/c}$ core) and two intermediate configurations ($B_{c/h}$ and A_c). Large and small balls in the insets represent Si and C atoms respectively, And green and gray balls represent three fold and four fold atoms respectively.	76
Fig. 5-8 Minimum energy path for hexagonal slip towards C face under $l = 9.75$ nm. The insets represent the initial ($C_{h/c}$ core), the final ($C_{c/h}$ core) and two intermediate configurations ($B_{h/c}$ and $A_{c/h}$).	77
Fig. 5-9 Schematic illustration showing B(mix)-A(shuffle) transition projected along pertinent orientations for dislocations, 1120 .(a) cubic transition ($B-A_c$), (b) hexagonal transition ($B-A_h$).	78
Fig. 5-10 Ball-and-stick representation of four type C(glide)-B(mix) transitions projected along 1120 . (top) $C_{c/h}$ - $B_{c/h}$ transition that is part of the cubic slip towards C face (second) $C_{h/c}$ - $B_{h/c}$ of C face hexagonal slip (third) $C_{h/c}$ - $B_{h/c}$ of Si face cubic slip (bottom) $C_{c/h}$ - $B_{c/h}$ of Si face hexagonal slip.	80
Fig. 5-11 Schematic illustration showing directions for movement of a perfect screw dislocation in 2H, 3C, 4H-SiC.	82
Fig. 6-1 Schematic illustration of the simulation model.	85
Fig. 6-2 Molecular dynamics simulation of screw BPD-TED conversion in the vicinity of the surface of off-cut substrate at 500K, projected along 1100 . The blue lines represent dislocations.. These images are generated by using OVITO ¹⁹⁵	86
Fig. 6-3 Schematic illustration of conversion from perfect screw BPD to TED. Orange arrows indicate cross slip direction, and their size indicates cross slip mobility.	87
Fig. 6-4 Enlarged view of the off-cut surface after BPD-TED conversion. (top) Schematic illustration of the simulation model with indicating location of the enlarged view by red square. (left) Defect mech (OVITO ¹⁹⁵) of Si face. (right) C face.	87
Fig. 6-5 Snapshots of the simulation system when $t=0, 15, 30$ ps projected along 1100 . The blue and green lines represent dislocations. These images are generated by using OVITO ¹⁹⁵	88
Fig. 7-1 Schematic illustration of the simulation model.	91
Fig. 7-2 Simulation snapshot projected along 0001 direction, the top is $t=0$, the middle is after 0.3 ns, the bottom is after 1.0 ns. Bright dots indicate coordinate defect atoms, so not only dislocation core atoms but also surface atoms. Blue circles indicate immobile dislocation segments.	92
Fig. 7-3 Snapshot near the immobile dislocation projected along 1120 . Yellow, light blue and blue ball indicate four, three and two fold atoms respectively, and large and small ball indicate silicon and carbon atoms respectively.	93

図目次

Fig. 7-4 Schematic illustration for EHP (extra half plane). Due to EHP, compressive stress is generated on the side of EHP, and tensile stress occurs on the opposite side.	94
Fig. 7-5 Contour figure of normal stress resulted in molecular dynamics simulation under four condition. The red and blue indicate compressive and tensile stress respectively.	94
Fig. 7-6 Snapshots of the 30° C(g) dislocation near C face. (a) Ordinary state (b) immobile state, the potential energy was decreased by 1.07 eV/nm from (a). In these images, large and small balls represent Si and C respectively, and gray, green, orange balls represents four, three, two fold atoms.....	95

表目次

Table 1-1 Comparison of Si and SiC in physical property for power device.....	11
Table 1-2 Basic information of major extended defects in SiC epitaxial layers ¹	21
Table 1-3 Summary of activation energy of partial BPD from the experimental results obtained in previous works.	26
Table 3-1 Potential energy of the atoms at dislocation core for partial and perfect dislocations, and the energy difference of the partial's and the perfect's.	54
Table 5-1 Single cross slip activation energies for 3C, 2H, two slip types of 4H-SiC. Distance between dislocation and surface (<i>l</i>) is 9.75 nm.	82
Table 6-1 Ratio of cubic slip in cross slip (=cubic/(cubic+hexagonal)) in several polytypes.....	88

第1章 序論

1.1 研究の背景

シリコンカーバイド(SiC)は IV-IV 族化合物半導体である。SiC のポリタイプの一つである 4H-SiC はその優れた物性から、高耐圧、低損失パワーデバイス用ワイドギャップ半導体として注目を集めており、すでにショットキーバリアダイオードや MOSFETs などが実用化の段階に入っている^{1,2}。しかしエピタキシャルウェハーには未だ多くの拡張欠陥や点欠陥が内在しており、デバイス性能に悪影響を及ぼしている^{1,3}。

拡張欠陥の中でも BPD(Basal Plane Dislocation : 基底面転位)が特に問題となっている。BPD は特別な処置を施さなくとも、エピタキシャル成膜中にほぼすべてが良性的 TED(Threading Edge Dislocation)へと変換される⁴⁻⁶。しかし、残った僅かな BPD がデバイス性能を著しく損なう⁷⁻¹⁰ことから、TED への変換率の向上を目指した技術開発が行われてきた¹¹⁻²⁶。だが依然としてエピタキシャル膜に伝播する BPD は根絶されておらず、更なる技術開発が求められている。

BPD-TED 変換率の向上を試みるのに欠かせないのが、BPD-TED 変換現象のメカニズムを理解することである。現在に至るまで変換機構の様々な説明がされてきた^{3,4,14,23,27-30}が、薄膜における非常に複雑な現象であることから、メカニズムは未だ明らかになっていない。

以下の項では上で述べた背景の詳細に加えて、ポリタイプ現象を含む SiC の簡単な物理的性質やエピタキシャル成膜の基礎的知識など、今回の研究で調査した事項について述べる。

1.1.1 パワーデバイスの高性能化に対する要求

近年、世界のエネルギー消費全体に占める電力消費量は 20%程度(2010 年³¹)であり、今後増加していくことが予想される¹。消費電力のうち約 50%は、電圧や周波数を変換するために電力変換プロセスを通して供給されていると見積もられている。現在の電力変換技術における電力変換効率は 85~95%程度である。これは約 10%程度が電力変換プロセスで熱として失われていることを意味しており、あまり高い効率とは言い難い。

電力変換効率は用いる半導体デバイスの性能に大きく依存している。また、パワーデバイスの応用先は多岐にわたり、電力変換装置以外にも電力供給、モータ制御、ロボット、電気自動車、ハイブリッド自動車などに用いられる。これら半導体パワーデバイスを低損失化、高性能化することができれば、電力損失を大幅に低減することができ、その波及効果は極めて大きい。

現在パワーデバイスは主にシリコンが用いられている。MOSFETs や IGBTs など、パワースイッチデバイスの性能は大幅に改善されてきたが、すでに物性に起因する性能限界に近づいており、ブレークスルーは見込めない。このため、新たな半導体材料の開発が求められており、現在 SiC や GaN が実用化の段階に入りつつある。

1.1.2 パワー半導体としての SiC

SiC(シリコンカーバイド, 炭化ケイ素)は Si(シリコン)-C(炭素)比が 1:1 の化学量論的組成を有する IV-IV 化合物半導体である^{1,2}. 結晶において Si-C 原子間距離が 0.189 nm と短く, 化学的結合力の強さ(4.5eV)をもたらしている. このため, 機械的強度や化学的不活性に優れている. また, 結合力の強さからフォノンエネルギーが高く, 熱伝導度が非常に高い. さらに, SiC を半導体としてみたとき, 結合力の強さは広いバンドギャップと高い絶縁破壊強度を与えている. また, 高い光学フォノンエネルギーを持つため, キャリアの飽和ドリフト速度が高い. ワイドバンドギャップと熱的安定性によって, SiC は高温環境の使用に耐えうるデバイス向けの半導体として適している. また, 高い絶縁破壊強度はパワーデバイス性能を飛躍的に高めることができ, キャリアの飽和ドリフト速度の高さは高周波パワーデバイスとしての優位性を保証している (Table 1-1). さらに SiC は他のワイドバンドギャップ半導体と比べ, p,n 両伝導型の広範囲価電子制御が容易であり, Si と同様熱酸化によって良質な絶縁膜 (SiO₂) を形成することができるなど極めて良い特徴を持つ.

整流器やスイッチングデバイスなど, 理想的なものとは実際のものとは電流-電圧応答が異なる. 両者において電流漏れはロスの主な原因である. また, スwitchingデバイスにおいては過渡電流もロスとなる. よってパワーデバイスの要求は[1]低いオン抵抗 (オン状態損失) [2]低い電流漏れ (オフ状態損失) [3]スイッチング時の過渡電流の抑制 (スイッチングロス) である. 当然高いブロッキング電圧も適用先によっては必要である. これらの要求を満たすために, SiC は非常に優れている. 例えば SiC は絶縁破壊強度が Si の 10 倍であるため, 電圧阻止層を Si の 1/10 にできる. また, ドーピング密度を 2 桁上げることができるので, 2-3 桁程度ドリフト層抵抗を下げるができる. さらに, SiC はスイッチング時の回復電流が小さいことや, 高熱下(>250°C)で稼働できることも利点である. 500°C以上で可動もできる^{32,33}が, 性能は落ちる.

	Si	4H-SiC	性能への影響 (値が大きい場合)
絶縁破壊電界強度 (MV/cm)	0.3	2.8	低損失化
禁制帯幅 (eV)	1.12	3.26	低損失化 高温動作
熱伝導率 (W/cmK)	1.5	4.9	高温動作
飽和ドリフト速度 (10 ⁷ cm/s)	1.0	2.0	高速動作
Baliga の性能指標	1	470	パワーデバイス応用指標

Table 1-1 Comparison of Si and SiC in physical property for power device

1.1.3 ポリタイプ現象と 4H-SiC の利点

SiC における興味深い物理的性質として、ポリタイプ（結晶多形）³⁴ 現象がある。閃亜鉛型構造である 3C, ウルツ鋼型構造である 2H の他、パワーデバイス用半導体として最も適しているとされている 4H など、200 種類以上のポリタイプが確認されている。これらポリタイプの結晶構造の差異は、c 軸（六方晶における[0001], 立方晶における[111]）への Si, C バイレイヤーの積層の違いで表される。3C, 2H, 4H などの表記において、最初の数字はこのバイレイヤーの積層周期を表しており、数字の後のアルファベットは結晶構造（C: cubic, 立方晶, H: hexagonal, 六方晶, R: rhombohedral, 菱面体晶）を表している。

Fig. 1-1 に発生確率の高いポリタイプの結晶構造を示す。図中の左側に示すのが従来よりよく用いられている ABC 記法である。A, B, C は六方晶における単一積層の原子の位置を示す。図中の右側に書いてある+ - は最近よく用いられている Hagg's 記法³であり、上下のバイレイヤーとの相対的位置で表現する。最近接バイレイヤーと合わせて cubic 積層なら同じ符号（つまり最近接バイレイヤーが+なら+, -なら-）で表記し、hexagonal 積層となるなら符号を反転する。さらに、4H の場合は積層 1 周期につき+が 2 個、-が 2 個であり、(2, 2) と表現する。これによって積層 1 周期につき cubic 積層が 2 個、hexagonal 積層が 2 個であることが直ちにわかる。また、4H に積層欠陥が入った時は(3, 1)と表記され、cubic 積層が 3 個となっていることがわかる。また、基底面転位によってシングルショックレー型積層欠陥（SSSF）が導入されたとき、ABC 記法では C 軸方向に表記のずれが起こってしまう問題があるが、Hagg's 記法ならこれを避けることができる（Fig. 1-2）。ABC 記法は原子の絶対位置で積層を記述するため直感的に扱いやすいが、相対位置で記述する Hagg's 記法の方が応用上は便利である。

SiC のポリタイプにおいては、単に結晶構造が異なるだけでなく物性値も大きく異なる。中でもパワーデバイス用材料として適していると言われているのは 4H-SiC である。理由としては、高い電子移動度、広い禁制帯幅、大きい絶縁破壊強度を持つこと³⁵ や、電気伝導の異方性が小さい³⁶ こと、ドナーやアクセプタ準位が比較的浅いこと、良質な単結晶ウェハが入手でき、高品質なエピタキシャル膜を成膜できることなどが挙げられる。

4H, 6H は Si の 8-10 倍の絶縁破壊強度を持つのに対し、3C は 3-4 倍程度である。3C はわずかにバンドギャップ幅が狭い為、絶縁破壊強度が小さい。6H は 4H よりもバンドギャップが小さいが、絶縁破壊強度はわずかに大きい。これは伝導帯の幅が小さいことに起因する。また、6H はキャリア移動度に強い異方性を持つ。例えば $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ は $\langle 0001 \rangle$ の半分しか移動度がない³⁷。対して 4H は異方性が小さく、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ のキャリア移動度は $\langle 0001 \rangle$ の 20-25% 程しか小さくならない^{38,39}。

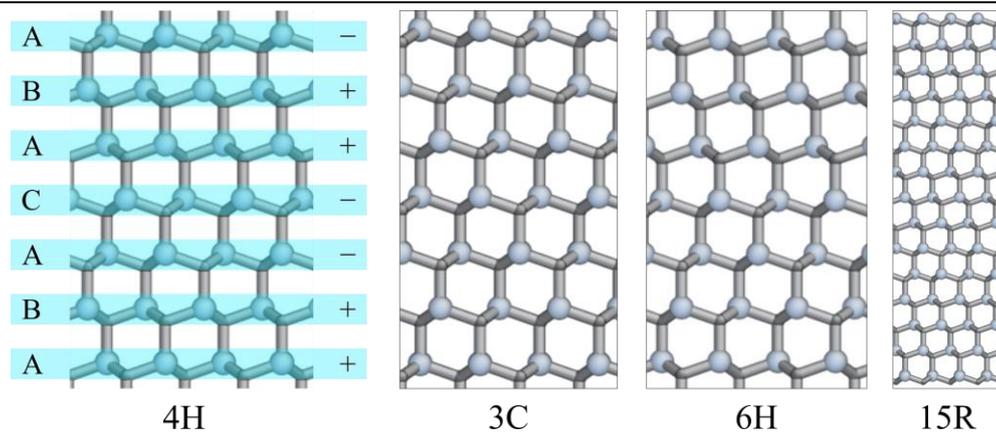


Fig. 1-1 Arrangements of Si and C atoms for SiC polytypes generated with high probability. A, B, C are occupation sites of hexagonal close packed structures. + and - notation is Hagg's notation. Large blue balls and small gray balls represent Si and C atoms respectively.

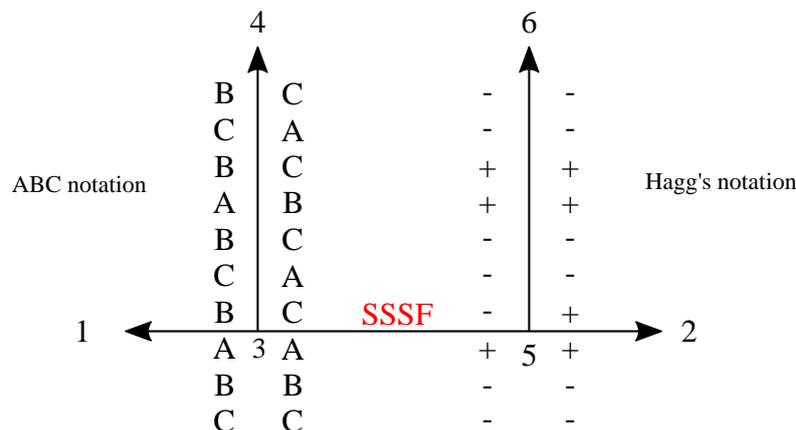


Fig. 1-2 Representation of SSSF. The left is the ABC-notation and the right is the Hagg's notation.

1.1.4 SiC のドーピングについて

SiC のドーピングは n 型の場合窒素もしくはリンであり、p 型の場合はアルミニウムである。昔はボロンが使われていたが、イオン化エネルギーの高さ (~300meV)⁴⁰ と異常拡散⁴⁰⁻⁴²、またボロン起因の深い準位(D center)の形成^{40,41} などの扱いにくさがあり好まれなくなった。

ドーピング原子について、N 原子は C 原子の位置に取り込まれるのに対し、P と Al は Si 原子の位置に取り込まれる。このことが原因で site competition 現象が起こるため^{43,44}、N は C 面成長の時より導入されやすいが、P, Al は逆であり、さらに C/Si 比にも強く依存する。

成膜においては、ドーピングのしやすさから Si 面が選ばれることが多い。p 型でドーピング濃度を大きくしたい場合、Si 面なら容易に導入できるが C 面は表面荒れなどが起こりドーピング制御が難しいことが理由である⁴⁵。また、C/Si 比によるドーピング濃度の制御は p, n 両型において Si 面の方が容易であり、Si 面による結晶成長が好まれる。

1.1.5 エピタキシャル成膜の歴史

エピタキシャル成膜については La のレビュー³が比較的新しく、参考になる。4H-SiC のエピタキシャル成膜プロセスにおいて最近得られた知見は、塩化物前駆体の導入による成膜品質の向上、大口径基板における低欠陥密度のエピタキシャル成膜、表面モフォロジーの向上、CVD (chemical vapor deposition, 化学気層成長) における反応の理解などである。

ホモエピタキシャル成長において現在課題となっているのは, nearly on-axis (現在 SiC は off-axis によって成膜されている。以降のステップ制御エピタキシーを参照) における結晶成長, C 面成膜, 成膜速度と厚さ, 拡張欠陥や point-like 欠陥の抑制などである。これらの問題を解決するには, 表面物理, 表面反応, 欠陥安定性, 成膜カイネティクスなどの観点から材料の基礎的な物性の理解を深める必要がある。

エピタキシャル成膜は主に CVD が使われており, ここ数十年で大きく進歩してきた。SiC のエピ成膜の歴史は, 1960 年代にさかのぼる。文献^{46,47}では, SiCl₄, CCl₄を用いた cold wall reactor において 6H の Si 面の成膜に成功し, 1700°C以上の高温で六方晶系結晶が成膜されることが報告されている。Von Muench ら⁴⁸はドーパントについても調べており, 窒素よりもアンモニアが良いとしている。

これらの初期の成膜は, ポリタイプ均質性に問題がある。SiC は成膜時の温度によってポリタイプの発生確率が異なり, 高温 (約 2000°C以上) では 6H, 15R, 4H が発生しやすいが, 低温 (約 1800°C) では 3C が発生しやすい。このことから, 初期の成膜では 6H 成膜を低温で達成できていない。しかし高温にしすぎると, 表面からの蒸発により成膜速度が落ちてしまうか, 成膜されないことが報告されている。例えば Campbell ら⁴⁷は 1730°Cで結晶成長が起こらないことを報告している。また, Powell ら⁴⁹は 6H(0001)上にメチルトリクロシラン(MTS : CH₃SiCl₃)を用いて比較的高品質な成膜を達成しているが, 低温(1320°C~1390°C)で成膜すると, 3C が発生することを報告している。さらに, これら初期の成膜で使われている種結晶はレイリー法と呼ばれる自然核発生を利用する結晶成長技術であったことから, 大きさが小さく, 形も均質ではないため, デバイスの作成に大きな制約があった。

エピ成膜における重要な技術として sublimation sandwich 技術がある。これは Tairov⁵⁰らによって導入され, のちに Vodakov⁵¹によって発展した技術であり, 数百 μ m/h の高速成膜を達成している。

1978 年, SiC における大きな技術革新として, 種結晶昇華成長法 (修正レイリー法) が Tairov らによって考案された⁵²。これによってフラットで大口径の基板を製造できるようになり, SiC エピタキシャル膜品質の向上にもつながった。

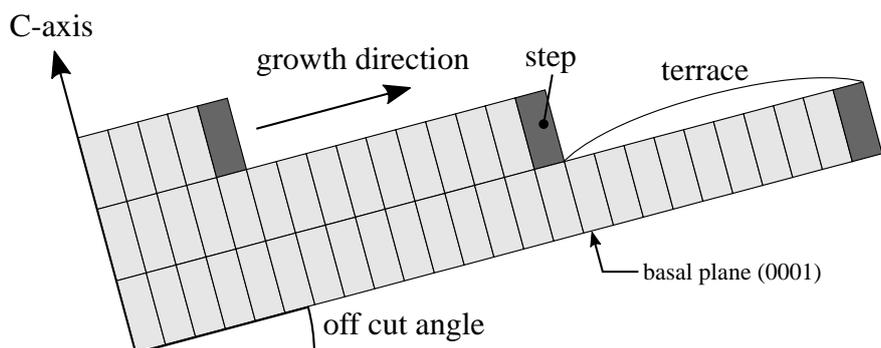


Fig. 1-3 Schematic illustration of step-controlled epitaxy.

1987年, Kuroda ら⁵³が報告したステップ制御エピタキシーはエピタキシャル成膜技術のブレークスルーとなった. 6Hの基底面(0001)面に製膜するのではなく, 研磨によりわずかに傾いた面を露出させオフ角を導入し成膜を行うことにより, ステップ端からの成長が起こることを利用した技術である (Fig. 1-3). ステップ端からの成長モードであることから, オン基板上の成膜に対してポリタイプ混晶が激減するほか, pn接合の特性や表面モフォロジーもそれまでのものより格段に優れたものとなった. Kuroda らは, この技術を用いて1500°C程度の低温での6Hのホモエピタキシャル成長に成功している. 今日に至るまで, 高品質エピタキシャル成長にはこの方法が広く使われている².

さて, これらの成膜は全て cold-wall single wafer reactor で行われており, 基板径はあまり大きくなかった. しかし1990年代初めから基板口径は大きくなり始め, 1990年後半には基板径は2インチに達した³. これは大面積エピ成膜用CVDリアクターの発展の始まりとみることができる.

hot-wall reactor が良く使われるようになる1990年代中ほどまで, ほとんどの成膜はcold-wall reactor を用いて行われており, リアクター特有の様々な問題が発生していた. 初期のものは, RF加熱グラファイトサセプターを用いた水平リアクターであり, シラン, プロパンを反応ガスとして, 輸送ガスは水素を用いていた. 水素とグラファイトの反応によりC/Si比が変わったり, 不純物が導入されてしまったりすることを防ぐため, グラファイトはSiCでコーティングされていた. バックグラウンドドーピング量は 10^{15}cm^{-3} 程度であり, 現在の基準に比べればかなり不均一であった. また, 大きい熱勾配はコーティングにとって有害であった. コーティングが昇華し基板の裏側に堆積することによって, 一回の運用でサセプターのコーティングは全て剥がれ落ち, 毎回の交換を要したためである. さらに, 膜厚はせいぜい $10\mu\text{m}$ 程度と薄く, 表面モフォロジーも悪かった.

1993年にhot-wall reactorのコンセプトが導入され, その後発展してきた. 結果として表面モフォロジーは改善され, バックグラウンドドーピングは 10^{13}cm^{-3} 程度に減少し, 膜厚は $50\mu\text{m}$ 以上のものを成膜できるようになった. 成膜速度は初期において $3\text{-}5\mu\text{m/h}$ 程度であったが, その後 $10\mu\text{m/h}$ 程度に改善された. さらに, 熱勾配が小さくなったため, cold-wall reactor ほどバックサイド堆積物の影響が大きくなり, サセプターの寿命が延びた. こ

これらの利点によって現在、ほとんどのグループは hot-wall reactor を利用している。また、より薄い膜の成膜においては、planetary warm-wall reactor が用いられることが多い。

1.1.6 エピタキシャル成膜におけるステップフロープロセス

SiC において、適切な積層で製膜することは高品質成膜に欠かせない要件である³。200 を超える膨大な準安定なポリタイプ⁵⁴と、成膜時の基板のポリタイプのキープが問題となる。一般的にエピタキシャル成膜において、3C は低温安定、4H, 6H は比較的高温安定である。

ポリタイプ混入は SiC 成膜プロセスにおける大きな問題であった。CVD はエピ膜厚とドーピングの均質性を正確に制御するのに利点があるが、on-axis による成膜では 1800°C 以上にしないと 3C の混入が見られた^{46,48}。第 1.1.5 項(p14)で述べたとおり、ステップ制御エピタキシー成膜^{45,53}はこの問題に対する解決策を提示し、SiC 技術におけるブレークスルーとなった。この成膜法により、成膜温度を 300°C 以上下げることができ、さらに膜品質が劇的に向上した。

通常 CVD 成膜時、表面に吸着した化学種はテラスを移動し、表面エネルギーの低いステップに吸着する。しかし過飽和度が高いとき、もしくは低温のとき、化学種はステップにたどり着けなくなり、二次元核生成が起こる。ステップフローエピタキシーにおいては、オフ角の導入によりテラス幅が小さくステップ密度が大きくなるため、二次元核生成が起こりにくい。さらに、基底面に平行に製膜されるため、積層順序が引き継がれる。これによって 6H や 4H など高温環境での発生確率が高いポリタイプの成膜を低温 (1500°C 程度) で行うことができるようになった。

ステップフローエピ成膜における成膜条件を予測するために、BCF 理論⁵⁵を元にした木本ら⁵⁶の理論がある。成膜時、吸着原子はステップに取り込まれるか、もしくは表面から脱離する。二次元核生成は Avrami の核形成理論⁵⁷を適用している。この理論はポリタイプ混入や欠陥ステップの相互作用を陽に組み込んでいないので、適用範囲は強く制限される。さらに、ステップは完全に均一なものであり、正確に同じカイネティクスであると仮定しているため、ステップバンチングを考慮できない。ステップバンチングとは、ステップ高さが単一バイレイヤーではなく複数のバイレイヤーとなってしまうことである。しかしこの理論は実験とよく一致する部分もあり、例えばオフ角が 0.2 度のとき、成膜温度が 1700°C 以上なら 6 μ m/h の成長が可能であることを示しており、従来の on-axis の結果とよく一致している。また、C 面における核形成係数は大きい、表面拡散係数も大きい、Si 面と C 面の違いはほぼ無いとしている。

しかし一般に、成膜表面は均一ではないため、BCF 理論の適用は著しく制限される。Kimoto ら^{58,59}の報告によると、C 面ではマクロステップは見られないが、Si 面では 6H, 4H とともにステップバンチングが起こっている。また、ステップ高さは 6H で 3 もしくは 6 バイレイヤーの順、4H で 4 もしくは 2 バイレイヤーの順で発生確率が高い。つまりマクロステップの高さはユニット高さもしくはその半分となる。これは表面エネルギーとカイネティ

クスの競合による結果であると考えられている。

Camarda ら⁶⁰は Kinetic Monte Carlo on sperlattices 法を用いてステップフローと二次元核生成の遷移について調べている。結果として BCF 理論は低温、高オフ角、高成膜速度において誤った結果を導き、オフ角が 2.5° 程度でも成膜速度を数桁程度過大評価してしまうことを示している。

1.1.7 高速エピタキシャル成膜の要求

高い成膜速度はコスト面において大きな利益をもたらす³。現在 1.2kV のショットキーダイオードにおいて、デバイスプロセスにかかるコストの 25%はエピタキシャル成膜プロセスに費やされている。シリコンにおいて材料コスト（バルクおよびエピタキシャル膜プロセス）が全体の 10%を超えないことを考えれば、エピ成膜コストの低減が必須であることがよくわかる。

成膜速度を高くすると、スループットの向上によってコスト削減が見込める。また、成膜時に積層欠陥などの結晶欠陥を低減し、結晶品質を向上させることによって歩留まりを向上させれば、実質的に成膜プロセスのコスト減につながる。これには一見、成膜速度を遅くし準静的な過程によって結晶品質を上げることがいいように思われる。しかし直感に反するが、ステップフロー成膜は非平衡条件を高めることにより、つまり成膜速度を上げることによって高品質な膜を得ることができる。つまり、成膜速度を高くすれば、スループット、歩留まり両面よりエピタキシャル成膜コストを下げるができる。

SiC デバイスは現在、絶縁破壊強度が 10kV オーダーのものが実現されている。例えば、DMOSFET⁶¹、VJFET⁶²、PiN diodes⁶³、Shottky diodes⁶⁴ などである。このような高電力デバイスによって、例えば SST(Solid State Transforms : 複数のコンバータからなるパワエレ機器)を実現できれば、再生可能エネルギーや分散型電源のグリッドへの普及によって電力潮流制御が複雑になり電力系統全体の管理が困難になった状況において、スマートグリッドなどの技術を実現することができる。この際、SST において数十 kHz のものが実現できれば、スイッチングロスを大幅に低減することができる。

絶縁破壊強度を高めるためには、エピタキシャル膜を厚くする必要がある。例えば 10-11kV 程度の破壊強度を持たせるためにはドーピング濃度 10^{14}cm^{-3} で 80-100 μm 程度の膜厚を持たせる必要であり、標準的な成膜速度 6-8 μm の場合は 10 時間以上かかる非常に高コストなプロセスとなる。しかし近年、50 $\mu\text{m/h}$ を超える成膜法がいくつかのグループによって提案されており^{21,65,66}、成膜速度が向上してきている。

成膜速度の向上には塩化物前駆体の導入が効果的であることが近年示されている。また、C/Si 比も成膜時の重要なパラメータとなる。一般に膜の品質を向上させるためには、吸着原子の表面拡散時間と表面への原子供給時間の比 τ_D/τ_G が 1 より十分小さくしなければならない。なぜなら、1 より小さいとき、原子供給の間に吸着原子がキンクに取り込まれ、二次元核生成を防ぐことができるためである。Si, C の表面拡散係数はその結合力の強さから異なる

る。Cの方がSiよりも拡散係数が小さく、1650°Cではその比が0.02ほどにもなる。つまりC/Si比を高めて成膜を行うと吸着原子の表面拡散時間が伸び、表面モフォロジーが悪化する。さらに、C/Si比を保ったまま成膜速度を上げると、 τ_D/τ_G の増加に繋がり表面モフォロジーが悪化する。これを防ぐためには、C/Si比を減少させるか、もしくはCl/Si比を増加させる方法がとられる。一般に高速成膜を行うとき、 τ_D/τ_G は0.01ほどに設定される。

また、成膜速度が高いときBPD密度が低減することが報告されている^{21,22}。これは、成膜速度が上がるとBPDの結合が促進される^{3,29,30}ことが理由である。さらに、成膜速度の高さは表面モフォロジーの向上にも寄与する。表面荒れの原因であるステップバンチングはエネルギー安定化の観点から起こるとされており、平衡条件に近い成膜条件のとき起こりやすい。よって非平衡条件、つまり低温、高速成膜によってステップバンチングを防ぐことができる。しかし低温成膜は積層欠陥密度が増大するため⁶⁷用いるべきではない。よって、高速、高温成膜は積層欠陥密度の低減、表面荒れの防止を同時に行うことができる。

1.1.8 エピタキシャル膜の理論的取扱い

エピ膜の理論的取扱いについて、ANNNIモデルとMonteCarloシミュレーションが文献³で紹介されている。ANNNIモデルは第一原理計算によってパラメータを決定しており⁶⁸、オン基板上での実験結果との整合性が見られる。オフ基板のようなこのモデルを適用できない複雑な条件についても、議論の材料として有効である。

ANNNIモデルの仮定は非常に単純であり、SiCポリタイプのエネルギーは各層と隣接層(バイレイヤー)との相対的位置からのみ決まるとする。相対的位置についてはcubicもしくはhexagonalが考えられる。cubic積層は局所的に見て閃亜鉛鉱型構造であり、hexagonal積層は局所的に見てウルツ鋼型構造であるような積層である。パラメータの決定法は異なるポリタイプのエネルギーを第一原理計算で得ることによって行われる。SiCにおけるこのモデルの利用は、例えばZhaoqing⁶⁹に詳しい。この文献ではANNNIモデル適用の結果、3Cが成膜時低温安定であることを示しており、実験結果と整合する。ポリタイプとしては3Cよりも4Hや6Hの方がエネルギーが低いが、成膜時は低温で3Cが現れるのは興味深い現象である。原因は、表面緩和による構造変化が成膜時のポリタイプを決定していることである。表面から1バイレイヤーのみ緩和される時3Cとなり、2バイレイヤーの時は4H、3以上(5を除く)のときは6H、5のときは15Rとなる。低温時は表面深くまで構造変化が起こりづらいため3Cが低温安定となる。

Kinetic lattice monte carlo(KLMC)シミュレーションは、ステップフローメカニズムを考察する際に有力な手法である。文献^{70,71}などに適用例があり、成膜速度やステップバンチング現象などが調べられている。特に文献⁷¹ではユニットセルの半分のバンチングが起こりやすいことが示されており、これは実験結果と一致する。

しかしKLMC法はon-lattice法であり、積層欠陥の表現ができない。だが、MDなどに代表されるoff-lattice法はエピタキシャル成膜のような長大な時間スケールを扱うことができ

ない。このような背景から、従来は成膜カイネティクスのごく一部分のみしか調査することができず、大きなスケールの膜成長動態（島形成など）を適切な時間や大きさで扱うことができなかった。これらの制約を打開する方法として、MD と KLMC の中間の解像度及び正確さを持つ KslMC 法⁷²が考案されている。KMC 法の参照格子を洗練することによって、[1]200 種すべてのポリタイプを同一のフレームワークで表現できる[2]欠陥の形成や進展を原子レベルで調べることができる[3]MD で問題となっていたタイムスケールを打開できるなどの利点を持つ。以下では KslMC の適用例について述べる。

ステップバンチングによるマクロステップや表面荒れは成膜に対して重大な影響を及ぼす。マクロステップによるテラス幅の増大はステップフロー成膜のコンディションを損なう。なぜなら、テラス幅の増大によるステップ密度の減少は、ステップフロー成長モードを阻害する二次元核生成の確率を上げるからである。表面荒れは成膜後プロセスの障害となる。

これらの表面不安定性は、幾何学的、エネルギー的、そしてカイネティクスが絡む複雑な理由によって生じる。幾何学的な理由はミスカットによる配位数の変化である。3C の場合($\bar{1}10$)の1原子サイトに対するダングリリングボンドは2個であり、化学種が非常に吸着しやすいため高速成膜面(F)となる一方、($1\bar{1}0$)においては1原子サイトのダングリリングボンド数が1であり、低速成膜面(S)となる。六方晶系の($1\bar{1}00$)はS, Fが混合されており、例えば4Hの場合はS, Fが2つおきに繰り返される。また3Cの($\bar{1}10$)と異なり少しずれているが、4Hの($11\bar{2}0$)も1原子サイトあたりダングリリングボンドが2個である。

また、ステップバンチングに関するエネルギー的な原因として長距離相互作用の影響が挙げられる。表面（基底面）から最近接バイレイヤーのみを見ればどの面上でも構造は同じであるが、その下のバイレイヤーを見れば構造が異なる。これによって吸着原子の拡散速度が積層面によって異なる。

カイネティクスの観点からのステップバンチング発生要因として、ステップと欠陥の相互作用が表面荒れを生じさせることが挙げられる。また、成膜速度を上昇させることによって表面ラフネスが0.14nmにまで減少していることが文献³内で示されている。4H-SiCの1バイレイヤー0.25nm程度であるから、1バイレイヤー分も荒れていない非常になめらかな表面であることを意味する。また、平衡条件ではうねりが生じていることも示されている。

成膜速度の上昇によるポリタイプ混入(epi stacking fault : ESF)の減少も確認されている。Camardaら⁷³は成膜速度を4→60 μ m/hに上げたとき、ESF密度が1/10になったことを確認している。また、Laら⁷⁴は成膜速度を上昇させることによりショットキーダイオードの歩留まりが向上したことを報告している。ESF濃度の減少は二次元核生成とステップフローの比が関係している。前に述べたとおり、非平衡条件を強めることによりテラス幅が狭くなり、ステップ端に取り込まれる化学種の割合が多くなる結果、ステップフロー成長に対する二次元核生成の比率は下がる。

KslMC を用いたエピ成膜中の SF の挙動についての研究は、例えば文献^{29,30}などがある。

結果として、SF はエピ膜全体へと広がることもあれば、転位ループによって閉じてしまうこともあることが示されている。これは欠陥とその周りの表面カイネティクスとの競合による結果によって説明される。欠陥付近の局所的な成膜速度がその外のものよりも高ければSFは広がるが、逆であれば縮小し、閉じる。また、結晶成長速度が高いほどSFの拡張が弱まることが示されている。露出しているステップ端の結晶構造の違いにより、SFが入る位置によって拡張または収縮の性質が異なることも示されている。4HにおけるSFは全てcubic typeと考えることができるため、4Hにおける $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向ミスカットのSFは全てclass Iと呼ばれるタイプのふるまいを示し、具体的には非平衡条件が強まるとSF幅が狭くなり、閉じやすくなる。実際、成膜速度の向上によるSF減少がCamardaら⁷³によって示されている。

1.1.9 拡張欠陥について

前項までで説明したように、SiCの成膜技術はすでに50年ほどの年月をかけて発展してきた。しかしエピタキシャル膜内には未だ多くの点欠陥や拡張欠陥が内在しており、デバイス性能に悪影響を及ぼしている。

本項では拡張欠陥のうち、マイクロパイプ、TSD (threading screw dislocation : 貫通らせん転位) について軽く触れた後、本論文で研究対象としたTED (threading edge dislocation : 貫通刃状転位) とBPD (basal plane dislocation : BPD), そしてSSF (Shockley stacking fault : シングルショックレー型積層欠陥) についても簡単に述べる (Table 1-2)。BPDやTED, SFの詳しい性質については次節 (第1.2節, p 25) を参照のこと。また、転位の基礎的な事柄 (バーガースベクトルなど) についてはここでは述べない。例えばHirthらのテキスト⁷⁵やSakaのテキスト²⁷, HelmutのWebページ⁷⁶などを参照のこと。(Hirthらのテキストは転位論の代表的な教科書である。Sakaのテキストは日本語で書かれており分量も内容も比較的やさしく、初学者向けである。HelmutのWebページはさらに簡素であるが、動画や図が豊富であり転位論の習得に欠かせない幾何学的な視点を養うことができる。)

マイクロパイプはらせん転位に関連する欠陥の一種である^{77,78}。バーガースベクトルの大きさは4Hで $3c$, 6Hで $2c$ 以上であり^{79,80}, これは3nmを超えることを意味する。実際の基板ではマイクロパイプはマイクロ-サブマイクロ程度の大きさであり、基板全体を c 軸方向に貫いて存在しており、そのバーガースベクトルの大きさから中心には穴が開いたような構造となっている。このように巨大な結晶欠陥であるから、マイクロパイプは当然デバイスの致命的欠陥であり、例えば電流漏れや早期絶縁破壊などの原因となる⁸¹。しかし現在はエピ膜内からマイクロパイプはほぼ除去されている ($<0.1 \text{ cm}^{-2}$)。

拡張欠陥	バーガースベクトル	主な方向など	膜内密度(cm^{-2})
マイクロパイプ	$n\langle 0001 \rangle$ ($n > 2$)	$\langle 0001 \rangle$	0-0.02
TSD	$n\langle 0001 \rangle$ ($n = 1, 2$)	$\langle 0001 \rangle$	300-1000
TED	$\langle 11\bar{2}0 \rangle/3$	$\langle 0001 \rangle$	2000-5000
BPD	$\langle 11\bar{2}0 \rangle/3$	{0001}面, 主に $\langle 11\bar{2}0 \rangle$	0.1-10
SF	ショックレー型: $\langle 1\bar{1}00 \rangle/3$ フランク型: $\langle 0001 \rangle/n$	{0001}面	0.1-1

Table 1-2 Basic information of major extended defects in SiC epitaxial layers¹

TSD は c 軸方向に延びるらせん転位である。膜内や基板内で基底面に折れ曲がったり、戻ったりしている様子が確認されている⁸²。また、異種ポリタイプの混入により TSD が終端していることもある⁸²。これは TSD が柱面方向の積層欠陥に変わっているとみられることもできる。X-ray topography による観測の結果、TSD のほとんどはバーガースベクトルが $1c+a$ であり^{83,84}、混合転位であるということも確認されている。つまり細かく見れば TSD はらせん転位ではなく、混合転位である。TSD は種結晶核形成時や、ポリタイプ混入などによって導入される⁸²といわれている。ポリタイプによる混入は、基底面の incoherent な接合によって生じる。また、結晶成長中に TSD が減少する様子も観察されている。TSD はデバイス性能に悪影響を及ぼさない⁸⁵。

BPD, TED は $\langle 11\bar{2}0 \rangle/3$ のバーガースベクトルを持つ転位である。BPD は基底面(0001)面内に存在しており、バイポーラデバイスの順方向劣化現象を引き起こしたり、熱酸化膜の信頼性を落としたり⁷⁻¹⁰など、デバイスの性能を著しく悪化させる欠陥であるのに対し、おおよそ c 軸方向に伸長する TED はデバイスにとって比較的良性である⁸⁵。これらの転位の起源は、Frank-Read 機構によるものよりも種結晶成長時に不均一な熱応力から生じたもの⁸²からの引き継ぎが多いと言われている⁸⁴。同じバーガースベクトルを持つため結晶内で互いに変換しあうことが可能であり、エピタキシャル膜内⁴⁻⁶や種結晶内^{82,84,86}での変換が確認されている。エピタキシャル膜内の BPD-TED 変換は本論文の研究対象であり、第 1.1.10 節でまた述べる。

また、BPD はフランク型の転位も確認されており、エピ成膜中に TSD から僅かな割合 (<1%) が変換されることにより生じることがわかっている^{87,88}。また、フランク型の転位は、成長型欠陥であることがよく知られており、結晶成長中に kinetically に導入される⁸²。以降はフランク型ではなく、先ほど言及した $b = \langle 11\bar{2}0 \rangle/3$ の BPD について述べ、本論文で問題とする BPD はフランク型を含まない。

SiC は共有結合性結晶であることからパイエルスポテンシャルが深く、BPD は特定の方向 ($\langle 11\bar{2}0 \rangle$) に配向していることが多い。このため完全転位の場合、転位線とバーガースベクトルのなす角は 0° (らせん) もしくは 60° (混合) の 2 種類である。ただし確認されていないが、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 以外にも安定方向が存在している可能性はある (例えば 3C において

(111)面内に〈112〉や〈123〉方向へ存在している転位の報告⁸⁹があり、3Cと同じ結晶構造であるSiでも同様のことが確認されている.)

BPDは基底面内で部分転位に分かれて存在しており⁹⁰⁻⁹²、間にショックレー型積層欠陥(SSF: Shockley stacking fault)が挟まった構造となっている(Fig. 1-4). 部分転位のバーガースベクトルは

$$\frac{1}{3}[11\bar{2}0] \rightarrow \frac{1}{3}[10\bar{1}0] + \frac{1}{3}[01\bar{1}0] \quad (1.1)$$

となっている. このため、部分転位のバーガースベクトルと転位線($(11\bar{2}0)$)のなす角は、らせん転位が分解した場合は 30° であり、 60° 転位が分解した場合は 90° と 30° の2種類となることがわかる. さらに、SiCにおける部分転位については転位芯に並んでいる原子は全て同じ種類であり⁹³、SiもしくはCである. 転位線とバーガースベクトルのなす角、および転位芯の原子種を元に、部分転位は 30° Si(g) coreと呼ばれることが多い. また結晶の幾何学的構造上、Fig. 1-4に示すように解離の仕方は基底面によって異なり2通り存在する.

Si(g) coreは転位がグライドセット(glide set)に存在していることを示している. グライドセットとは、シャフルセットと対になる概念であり、転位の存在位置及びすべり面を表している(Fig. 1-5). 広い面間に存在する転位をシャフルセット転位、狭い面間に存在する転位をグライドセット転位と呼ぶ. SiCにおいて部分転位は常にグライドセットに存在していると考えられている⁹³. 理由は幾何学的に見て主に2つある: [1]シャフルセットの場合移動に伴いc軸方向の結合手が壊されることになり、エネルギーが非常に高くなってしまうから[2]シャフルセットの場合ダングリングボンドが転位線方向に垂直方向に存在するため、再構成するには結合手の曲がりが大きすぎエネルギー的にコストが高いが、グライドセットの場合は再構成の際曲がり具合が小さいから.

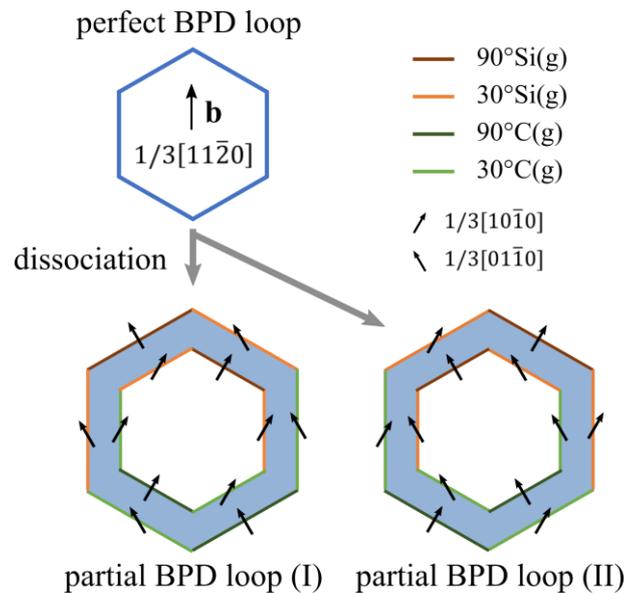


Fig. 1-4 Schematic illustration of basal plane dislocation and Shockley partials.

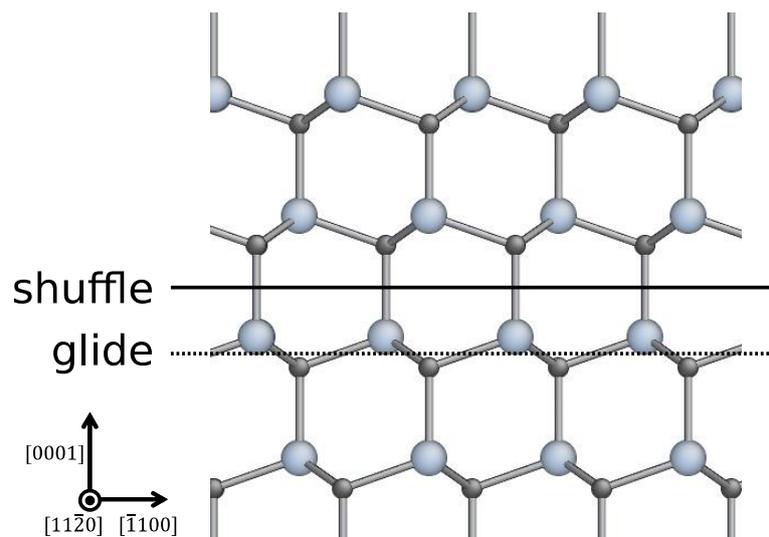


Fig. 1-5 4H-SiC structure projected along $[11\bar{2}0]$ and the description of shuffle and glide set. The large and small balls represent Si and C atoms respectively, and the sticks represent bonds.

BPD 部分転位対の間には幅数十 nm 程度の積層欠陥 (SF) が存在する⁹¹. 一般に積層欠陥が導入されると系のエネルギーは増加する. 積層欠陥単位面積当たりのエネルギー増分を積層欠陥エネルギーと呼ぶが, 4H-SiC ではこの値が非常に低い. Hong ら⁹¹ の報告では $14.7 \pm 2.5 \text{ mJ/m}^2$, Lara ら⁹⁴ の報告では $20 \pm 5 \text{ mJ/m}^2$ であり, ANNNI model (第 1.1.8 項, p18 参照) で算出すれば $19.1 \sim 27.2 \text{ mJ/m}^2$ となる^{95,96}. 6H ではさらに低く $2.5 \pm 0.9 \text{ mJ/m}^2$ となっている⁹² (ちなみに Si は 33 mJ/m^2 である⁹⁷). この低い積層欠陥エネルギーが理由で, BPD は結晶内で解離しやすいと考えられている.

SF が導入されると結晶のバンド構造が変化し、欠陥由来の新しい準位が形成される。導入される SF の構造によって hexagonal と cubic type に分かれる。hexagonal 欠陥が導入されるとバンドギャップ外に SF 由来準位が形成されるが、cubic の場合バンドギャップ内に導入される。SF は光学顕微鏡では見ることができないが、この cubic type の SF は欠陥順位を利用して PImapping で検出することができる^{98,99}。4H における SF は全て cubic type であるから、バンドギャップ内に欠陥準位を形成するため、キャリアトラップや再結合またはと散乱中心となり、エピ膜の輸送性質を損なうとして問題になるほか、リーク電流を増大させるなどの悪影響を及ぼすとして問題となっている^{7,8}。

1.1.10 BPD-TED 変換について

BPD は特別な処置を施さずとも、エピタキシャル成膜中にほぼすべて (>95%) が TED へと変換される⁴⁻⁶ (Fig. 1-6)。しかし、前述したとおり残った僅かな BPD がデバイス性能を著しく損なうことから問題となっている。

エピタキシャル膜内に残存する BPD 根絶のため、TED への変換率の向上を目指した技術開発が行われてきた¹¹⁻²³。しかし、エピタキシャル膜内にはまだわずかに BPD が残存している。BPD-TED 変換率の向上を試みるのに欠かせないのが、BPD-TED 変換現象のメカニズムを理解することである。現在に至るまで機構の様々な説明がされてきた^{3,4,14,23,27-30}が、薄膜における非常に複雑な現象であることから、メカニズムは未だ明らかとは言えない。

第 1.2.3 項において、先行研究も踏まえながらさらに詳しく説明する。

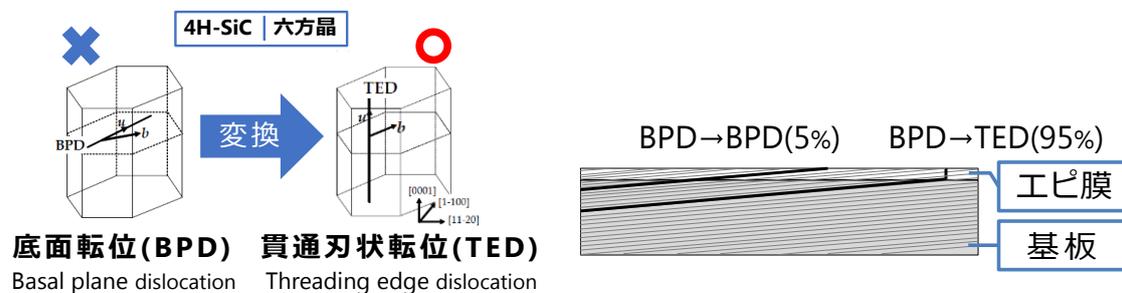


Fig. 1-6 Schematic illustration of BPD-TED conversion in epitaxial layer.

1.2 従来の研究

本論文で扱う BPD-TED 変換現象に関連する先行研究について詳しく述べていく。

1.2.1 部分 BPD について

SiC において, BPD のすべりは Amelinckx ら¹⁰⁰によって 1960 年に初めて確認されており, バーガスベクトルは $\mathbf{b} = \langle 11\bar{2}0 \rangle$ であることが報告されている. 以降, 実験, 解析両面において BPD の性質の理解が進んでいる.

SiC は共有結合性結晶のためパイエルスポテンシャルが深く, 転位の配向性が強い. しかし膜内の真性応力の状態によっては真っ直ぐであったり⁸⁴ 曲がっていたり^{90,101} することもあり, これによって膜内の熱応力の度合いを確認することができる^{84,101}. また, パイエルスポテンシャルおよびひずみエネルギーの観点から, 完全 BPD はらせん転位として存在する確率が高い⁸⁴. さらに, 原因は分かっているが, TED へ変換されずエピタキシャル膜内に伝播する BPD は全てらせん転位である^{23,102-104}.

4H-SiC は六方晶であるため, HCP と同様, 第一すべり面は基底面{0001}面のみである. 基底面の臨界分解せん断応力 (=BPD をすべらせるせん断応力の最低値, CRRS : critical resolved shear stress) は 1MPa 程度である^{94,105}. また, Ha ら¹⁰⁶は 400°C 以上の変形試験において, 基底面方向の分解せん断応力が最小値でも BPD が活動することを確認している. これは, 基底面以外が第一すべり面では無いことが原因である.

一般的に BPD は基底面において二本の部分転位 (partial dislocation) に分かれて存在している. 特殊な状況下であれば完全転位も存在しうるが, 完全転位については次項で述べる. SiC において基底面は第一すべり面であり, 部分転位が SiC の変形機構を支配している^{92,94,107-116}. 脆性-延性遷移温度 (BDT : brittle-ductile transition temperature, 4H-SiC では 1000~1100°C 程度^{94,109,110}) 以上の高温では部分転位対 (leading and trailing partial) が塑性変形機構を支配しており, BDT 以下では leading partial のみが活動しているといわれている. leading partial が滑った後には SF が形成されており, Frank-Read 源から同一すべり面内で leading partial が生じることはできない. よって BDT 以下での材料変形は著しく制限され, 材料は脆性変形を示す.

BDT 以下で活動している部分転位 (leading partial) は Si(g) core であることが確認されており, C(g) core (trailing partial) は BDT 以上の高温にならないと現れない. これは Si(g) core および C(g) core の mobility および nucleation の差に起因しており, C(g) core は活性化エネルギーが高いため高温になるまで活動しない. このように化合物半導体において 2 種の部分転位の mobility が異なるのはよく見られる現象である¹⁰⁷.

kink-diffusion モデル⁷⁵における転位の移動は熱活性過程であり, 転位の移動速度は

$$v = A \exp - \frac{Q}{kT} \quad (1.2)$$

と表される. A は定数, Q は活性化エネルギー, k はボルツマン定数, T は温度である.

材料変形試験から, 2種の転位の移動に関する活性化エネルギーを算出することができる. Table 1-3 に過去の実験から得られた部分転位の活性化エネルギーをまとめた. 転位の速度は材料内の不純物などから強く影響を受けるため⁷⁵, 実験から得られた活性化エネルギーの値にはばらつきが大きく, Si(g)は $Q = 0.4 \sim 2.9 \text{ eV}$, C(g)は $2.7 \sim 6.0 \text{ eV}$ となっている.

Ref.	condition	Activation Energy [eV]	
		Si (g)	C (g)
95	Contant strain rate ($\dot{\epsilon}$) compression tests $\dot{\epsilon} = 3.1 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$	1.8 ± 0.7	4.5 ± 1.2
	$\dot{\epsilon} = 6.3 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$	2.1 ± 0.7	3.6 ± 1.2
	Contant strain rate ($\dot{\epsilon}$) compression tests $\dot{\epsilon} = 2.6 \times 10^{-6} (\text{s}^{-1})$	$0.625 \sim 0.75$	4.5 ± 0.3
116	$\dot{\epsilon} = 3.6 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$	-	5.4 ± 0.6
	Contant strain rate ($\dot{\epsilon}$) compression tests $\dot{\epsilon} = 1.5 \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$	0.7 ± 0.3	3.3 ± 0.6
	Creep tests stress = 45~62MPa	1.4 ± 0.1	-
94	Creep tests stress = 80~110MPa	2.3 ± 0.6	-
	Creep tests stress = 28~43MPa	-	3.5 ± 0.7

Table 1-3 Summary of activation energy of partial BPD from the experimental results obtained in previous works.

2つの部分転位の mobility の差から, 基底面におけるインデンテーション試験において大きな面極性が存在する¹¹²ことは興味深い現象である. インデンテーションによって基底面に BPD が導入される際, EHP は表面側を向くから, 結晶構造の幾何学的にグライドセットである部分転位芯の原子種は表面極性と一致する (Fig. 1-9). そのため Si 面をインデンテーションする際は Si(g) core が, C 面の場合は C(g) core が形成され移動する. Si(g)よりも

C(g)の方が移動度が高く、形成されやすいから、Si面の方がC面よりも柔らかくなる。

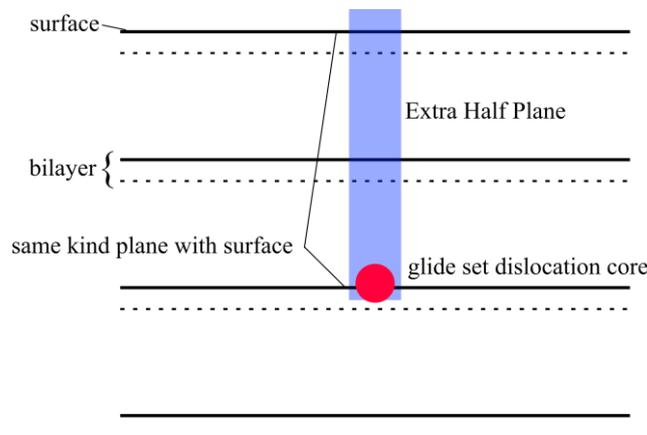


Fig. 1-7 Schematic illustration of SiC structure projected along $[11\bar{2}0]$ with a partial dislocation. The dislocation core is existed on the same kind plane of the surface because the core exists on glide set.

これら2種の転位 (Si(g), C(g)) の mobility の違いとして、初期は転位芯における再構成結合手の結合力の強さを元に説明がなされた。ダイヤモンドおよび Si 単結晶における C-C および Si-Si の結合力はそれぞれ 3.7eV, 2.3eV であり¹¹⁷, C-C 結合の方が Si-Si 結合よりも結合力が強い。C(g)が移動する際は再構成 C-C 結合を切る必要があるから、Si-Si 結合を切ることにより移動できる Si(g)よりも mobility が低くなるとの説明がなされた⁹³。

しかしこの説明と反して、Sitch ら¹¹⁸の第一原理計算結果は 90° C(g)における再構成の結合力は 90° Si(g)より弱いことを示している。原因は再構成 C-C 結合長がダイヤモンド内の C-C 結合長に比べて 16%も長くなっていることである。さらに kink formation energy は Si の方が低い (0.1 eV : 0.3 eV), migration は C の方が小さい (2.7 eV : 1.4 eV) という結果を得ている。これは再構成 Si-Si ボンドの長さが Si-C ボンドの長さよりも長く、Si-Si 結合が強い一方、C-Cbond の形成には大きなひずみを伴い再構成 C-C 結合が弱い為だと結論している。

さらに Blumenau ら¹¹⁹は BPD の構造、エネルギー、熱障壁について DFT および pseudopotential を用いて詳しく調べている。結論として 90° 転位の mobility よりも 30° 転位の mobility の方が高いという結果を得ている。SiC において 90° 転位の報告例は少なく、これは 90° 転位の速度が非常に速いことが原因であると考えられており、この点で Blumenau らの計算結果と整合性がある。しかし、C(g)のほうが Si(g)よりも mobility が高いという結果を得ており、実験とは矛盾する。現実の試料で Si(g)の方が C(g)よりも mobility が高いのは N などの不純物による pinning が原因ではないかと述べているが、対応する実験結果は存在しない。おそらくだが、転位を扱うには原子数が少なすぎるのだと考えられる。

また、Savini ら¹²⁰も DFT 計算によって部分転位の移動度を調べている。部分転位の再構成の構造について、AR (assymmetric reconstruction) と SR (symmetric reconstruction) の2種を比較している。結果として AR の方が SR よりもエネルギー的に安定であるが、SR は

AR よりも移動の際の障壁が低いことを示している。さらに、SR が形成する欠陥準位によって後に述べる REDG 現象の説明ができる一方、AR では説明できないとしている。さらに、kink nucleation および migration のエネルギー障壁について、AR の場合は nucleation < migration だが SR の場合は nucleation > migration であるという結果を得ている。しかし、Blumenau ら¹¹⁹ の DFT 計算と同様、Si(g)と C(g)の移動度については実験結果と矛盾している。

一方、Yang ら¹²¹ による経験的ポテンシャルを用いた原子シミュレーションによる計算結果は、部分転位の mobility について実験結果と定性的な一致を見せている。さらに、移動の活性化エネルギーが C(g) > Si(g)である理由として、kink nucleation, migration 時の幾何学的な差異が理由であるとしている (kink などの概念についてはテキスト⁷⁵を参照のこと)。Si(g)の移動は C 原子の移動によって起こるのに対し、C(g)の移動は Si 原子の移動によって起こる。この際、C 原子の移動距離の方が Si 原子の移動距離よりも短い為、Si(g)のエネルギー障壁の方が低いとしている。Cの方が Si よりも結晶内における拡散エネルギーが低い^{122,123} (8.72eV : 9.45eV)ことも関係しているかもしれない。

このように、2種の部分転位の mobility が異なる原因はいまだ不明である。

部分転位の形状について、様々な議論がされている。例えば Ning ら¹⁰⁸や前田ら⁹²は、C(g)はジグザグしている一方、Si(g)は真っ直ぐであると述べている。前田ら⁹²は C(g)がジグザグしている理由を、結晶内拡散によるジョグの形成であると述べている。しかし、Lancin ら¹²⁴は転位線の形状から転位芯の原子種の区別をすることはできないと述べている。

また、Yang ら¹²¹は原子シミュレーションによる kink nucleation および migration の値の計算結果から、30° 転位と 90° 転位の形状の差を議論している。90° 転位の場合 kink nucleation と migration の活性化エネルギーがほぼ等しい為、nucleation と migration がほぼ同頻度で起こることにより転位線形状はジグザグになる一方、30° 転位の場合は kink migration の活性化エネルギーが nucleation よりもはるかに低い為、nucleation が起こる間に常に migration が起こり、転位線形状が真っ直ぐになると述べている。前田ら⁹²は 6H-SiC のインデンテーション試験によって生じた BPD の観察から、らせん成分が大きくなるほど転位線形状が真っ直ぐとなることを確認しており、Yang らの結果と整合する。

転位線形状は膜内の真性応力によって変わりやすい^{84,101} こともあるためか、統一的な見解はまだ出ていない。

BPD に関する重要な性質として、REDG (recombination-enhanced dislocation glide) 現象がある。デバイスにおいては、室温、低負荷にもかかわらず通電時に転位が動く現象として確認されている。部分転位対の活動は SF の拡張を促す¹²⁵⁻¹²⁸ ため、バイポーラデバイスや MOSFET などでおこる順方向劣化現象 (forward bias degradation) の原因として問題となっている^{7,885}。REDG 現象の原因は転位が形成する非輻射性再結合中心において、電子-ホー

ル再結合によって生じたフォノンが転位の動きを活性化することであり、Weeks ら¹²⁹によって最初にメカニズムが説明され、のちに Sumi ら¹³⁰によって理論が改良された（非輻射や再結合中心などの言葉の意味は半導体物理学の教科書を参照のこと）。

4H-SiC における REDG 現象は Si(g) に特有の現象であることが知られており¹³¹、C(g) は活動しない。Galeckas ら¹³²によると、REDG 現象における転位のすべりの活性化エネルギーは 0.27 eV であり、これは降伏応力の温度依存性から算出される 2.5 eV よりもはるかに低い。さらに Si(g) は 2.2 eV の非輻射性再結合中心を形成していることが示されており、この 2.2 eV に REDG の活性化エネルギー 0.27 eV を足せば約 2.5 eV となり、降伏応力の温度依存性から算出される活性化エネルギー¹¹⁶ にほぼ一致する。Blumenau ら¹¹⁹ は DFT 計算の結果、Si(g) について価電子帯の 2.6 eV 上に非輻射性再結合中心が存在することを示している。Galeckas ら¹³² の 2.2 eV との差は DFT 計算の誤差の範囲内である述べている。

また、2 種の部分転位は発光特性も異なることが知られている。Ha ら¹¹³ の optical emission microscopy による観察の結果、Si(g) は光っているが C(g) は暗いことがわかっており、Galeckas らが観察した 1.8 eV の輻射性欠陥準位¹³² と対応する。この原因について、Savini ら¹²⁰ は DFT 計算を用いて、バンドギャップ内に形成される 2 種の欠陥準位間の遷移であることを示している。

1.2.2 完全らせん BPD について

完全らせん BPD は、SiC の室温における塑性変形挙動メカニズムを支配している転位であると考えられている。通常 DBT 以下の低温では、Si(g) 部分転位のみが形成され^{92,94,107-114} 脆性挙動を示す。しかし変形応力が十分に高ければ完全転位の形成と移動が起こり、塑性変形が起こることが確認されている^{86,89,92,133-136}。

しかしながら完全らせん転位の詳細な構造は不明な点が多く、SiC より研究の進んでいる Si についてもいまだ完全に明らかになっていないとは言えない。以下では Si の完全らせん転位の先行研究も含めて完全らせん転位の構造について述べていく。

A. Si について

Si におけるらせん転位の転位芯の可能な安定位置は Fig. 1-8 に示す A(シャフルセット)、B(シャフル-グライドミックス)、C(グライドセット)のいずれかである¹³⁷。

B は対称性の議論から不安定であることが早期に指摘されているほか¹³⁸、第一原理計算の結果安定でないことが明白に示されている^{139,140}。ただし、らせん転位の移動の際の鞍点構造として存在してはいる¹⁴¹。

A はすべり面間の距離が広く、転位移動の際切るボンドが 1 つで済む。さらに、転位芯から最近接原子までの距離が短いため転位芯の結合歪みが最も小さいことから、単純な幾何学的考察をすれば安定位置は A であると予想される¹⁴²。実際、低温である脆性領域の変形機構を支配しているのは完全シャフルセット転位である^{137,143}。

Cの位置にある転位は転位芯が **double-period reconstruction** によって **C2** という構造になって安定化しており、最もエネルギーが低い¹⁴⁴ という第一原理計算結果がある。だが、らせん転位がグライドセットに存在するのならば、ショックレー型部分転位に分解可能なためよりエネルギーの低い部分転位が存在してもよいはずだが、完全転位と分解転位が共存するという報告はない¹³⁷。また、A-C2 遷移は応力を加えてもエネルギー障壁が非常に高い(2.3eV-2.5eV)という計算結果¹⁴⁵もあるなど、脆性機構を支配するAに対してC2は存在自体が疑問視されている^{137,145}。

また、mobilityはAの方が高い^{142,146,147}。

このようにSiの完全らせん転位の転位芯の構造については未だ議論の最中であるが、AもしくはCが安定位置の可能性が高い。

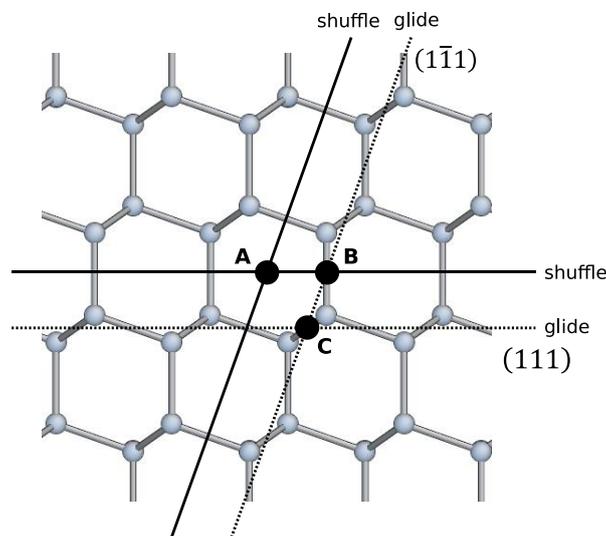


Fig. 1-8 $[1\bar{1}0]$ projection of the diamond structure with the sets of (111) and $(1\bar{1}\bar{1})$ planes, shuffle(full line) and glide(dashed line). Also shown are the possible position of the perfect screw dislocation core, referred as A (pure-shuffle), B(shuffle-glide mix) and C(pure-glide).

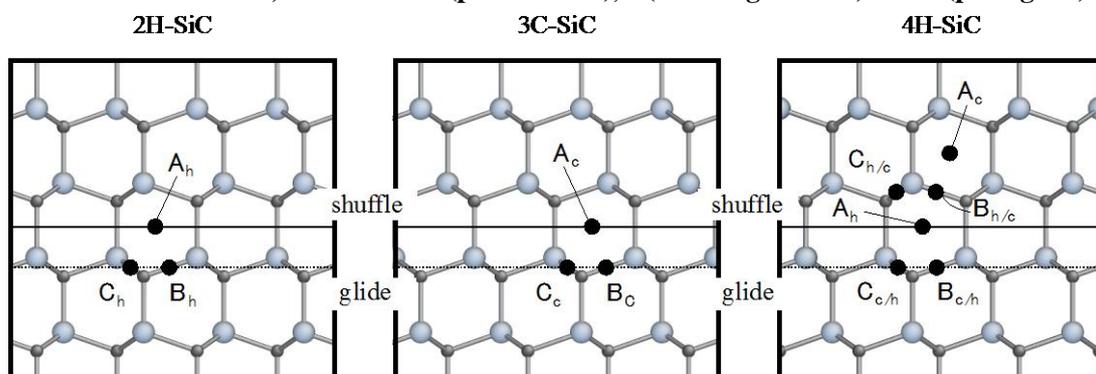


Fig. 1-9 SiC structures projected along pertinent orientations for dislocations, $[1\bar{1}\bar{0}]$ and $[11\bar{2}0]$ for cubic system (3C) and hexagonal system(2H, 4H) respectively. Black full circles show possible positions for the perfect screw dislocation cores, while dashed lines indicate

“glide” and solid lines indicate “shuffle” basal plane.

B. SiC について

SiC については閃亜鉛鉱型構造(3C)とウルツ鋼型構造(2H)の場合で A (シャフルセット), B (シャフル-グライドミックス), C (グライドセット) の構造がわずかに異なる¹⁴⁸. 4H においてはこれら 2 つの結晶構造における転位芯構造を組み合わせたような構造となる (Fig. 1-9). A, B, C の下付きの c は cubic を, h は hexagonal を示す.

また, 先行研究¹⁴⁸ では下付きの h/c は使われていないが, 本論文では考察の際に必要となるので新しく定義する. c/h と h/c の使い分けは, A_c と A_h からの相対的位置の違いによる. 例えば B_{ch} は $[000\bar{1}]$ に A_c が, $[0001]$ に A_h があるような B の位置を表しており, B_{hc} はその逆である.

Pizzagalli ら¹⁴⁸ の 4H, 2H, 3C の完全らせん転位の転位芯の構造の第一原理計算結果によれば, C の位置が double period reconstruction によって C2 という構造になって最安定であり, 次に A の位置が安定, B は不安定であり緩和によって A へと遷移する. 対してパイエルズ応力は A の方が C よりも低く, A の mobility の方が C よりも高いと結論している. また, これらの結果についてポリタイプの違いによる差異は小さいとしている. つまり, 転位芯の安定性および mobility に関して定性的に Si と同様の結果を得ている.

SiC においてもらせん転位芯の安定位置は A か C である可能性が高い.

1.2.3 BPD-TED 変換現象について

BPD は特別な処置を施さずとも, エピタキシャル成膜中にほぼすべて (>95%) が TED へと変換される⁴⁻⁶. これはステップフロー制御エピタキシーにおける膜の構造上, TED へと変換した方が BDP よりも長さがはるかに短くなり (オフ角 4° の場合 $\tan 4^\circ = 7\%$), ひずみエネルギーが激減するためである. しかし, 残った僅かな BPD がデバイス性能を著しく損なう⁷⁻⁹ ことから, エピタキシャル成長時の TED への変換率の向上を目指した技術開発が行われてきた. 結果として, 成膜前に溶融 KOH (もしくは KOH-NaOH-MgO) を利用してエッチピットを形成する手法^{11-15,24} や, プラズマエッチングによって表面にパターンを形成する方法¹⁶, growth interrupt による方法^{17,18}, 水素エッチングを行う方法¹⁹, C/Si 比を高める方法²⁰, 成膜速度を上げる方法^{21,22}, オフ角を低下させる方法^{20,25,26}, CMP により表面を平らにする方法²¹, 単に熱アニールする方法²³ などが提案され, 効果を上げている. だが依然としてエピ膜に伝播する BPD は根絶されておらず, さらなる技術開発が求められている.

BPD は基底面内で Shockley 型の部分転位に解離している^{91,92} が, TED へ変換する際には解離した部分転位が収縮し, 一本の完全転位になる必要がある^{14,149}. BPD 部分転位対収縮現象のメカニズムについては様々な議論がなされてきたが, 未だ明らかではない. 以下では今までなされてきた議論を一部紹介する.

SiC は基底面(0001)面から僅かにずれた面を表面として成膜を行っている (ステップ制御エピタキシー^{45,53,150-152}). このため, BPD の一端は浅い角度で成膜表面へと出ている (Fig. 1-6). この結果 BPD は表面から強い鏡像力を受け収縮すると言われている^{27,28}. 実際, 成膜基板の低オフ角化^{20,25,26}や研磨²¹による BPD-TED 変換効率上昇は BPD に働く鏡像力の増大によるものと考えられる. しかし, Tsuchida ら²³は部分転位対の収縮に必要なエネルギーを Stroh のモデル¹⁵³を用いて算出し, 表面効果を考慮したとしても 24eV と見積もっている. これは 2000K の熱平衡状態でおおよそ 10^{53} mに 1 か所しか収縮が起こらないことを意味しており, 鏡像力による説明には疑問が残る.

部分転位対収縮のメカニズムとして, 他にも成膜中の表面カイネティクスによる影響^{3,29,30}が議論されている. 例えば KslMC 法によって成膜速度が高いほど積層欠陥が収縮しやすくなることが示されており^{3,29,30}, これは成膜速度を上げることによる BPD-TED 変換率の向上手法^{21,22}と関連している. しかし Tsuchida ら²³はエピタキシャル膜付基板を単に熱アニールするだけで BPD-TED 変換が起こることを観察しており, 成膜中の表面カイネティクスは BPD-TED 変換を促進する可能性はあれど, 必須ステップではないと考えられる.

また, エッチピット内における強制収縮¹⁴も部分転位対収縮現象の説明として議論されている. Zhang ら¹⁴や Song ら¹⁵が詳しく議論しているが, エッチピット内では成膜時, ステップフロー方向と垂直の方向の成長が支配的となり, BPD を強制的に収縮させる. エッチピット内での成長方向がステップフロー方向と垂直である理由は, エッチピットの底で成膜ガス濃度が下がることが原因である. エッチピットを形成する手法^{11-15,24}はこの理由で BPD-TED 変換効率向上に対して効果的であり, プラズマエッチングによって表面にパターンを形成する方法¹⁶, growth interrupt による方法^{17,18}, 水素エッチングを行う方法¹⁹なども似たような理由ではないかと考えられる. しかしこのエッチピットに関する説明はエッチングを行っていない基板に対しては成り立たず, BPD-TED 変換一般に成り立つものではない.

また, ドーピング濃度と部分転位対収縮幅の関係についても議論されている. Myers-Ward ら¹⁵⁴によれば, n タイプドーピング量が多ければ積層欠陥幅が増大し, この影響で BPD-TED 変換率が落ちる. エピタキシャル成膜において C/Si 比を上げると N の取り込みが少なくなることが知られている²¹. これは site-competition 現象^{43,44}によるものであり, C 原子と C 原子サイトを占める N 原子の競合が原因である. N はアクセプタであるから, C/Si 比を上げることによって n タイプドーピング量が減ることなる. つまり, C/Si 比を上げると BPD-TED 変換効率が上昇するという報告²⁰はこれと関連している可能性がある. 一方, Hori ら²¹は C/Si 比が低いときは BPD-TED 変換率が低下するが, C/Si 比を 1.0~2.0 まで変化させても変換率に影響はないとしており, 矛盾はしないが整合するとは言えない.

C/Si 比と BPD-TED 変換率の関係についてはいくつかのグループが報告している^{20,21,155}が, メカニズムについての考察はこの 3 文献それぞれ異なり, 統一した見解が無い. 前述したとおり, C/Si 比はドーピング濃度に関わる他, 成膜品質にも大きな影響を及ぼす. 例

えば成膜中 C/Si 比を高くしすぎると、Si よりも表面拡散係数が小さい C の量が多くなり、二次元核生成の確率が上がることにより表面モフォロジーが悪化する³。このように C/Si 比は膜に対してあらゆる影響を及ぼすため、C/Si 比と BPD-TED 変換現象の関係は非常に複雑なものであると考えられる。

ステップバンチングと BPD-TED 変換効率についても議論されている。Myers-Ward ら²⁵ はオフ角 8° と 4° の基板にエピタキシャル成膜を行い、結果として 4° の変換率が 8° よりも大幅に高いことを報告しており、原因をオフ角 4° の基板で生じたステップバンチングであると述べている。オフ角と表面モフォロジーの関係は Chen ら²⁰ も報告しており、整合する。マクロステップが BPD-TED 変換率を上昇させることは、基板表面にドライエッチングパターンングを施す方法²⁵ が変換率を上昇させることと同じメカニズムの可能性はある。しかし、CMP によって表面を研磨する方法²¹ が変換率を上昇させることも報告されており、これらの事実は対立するようにも思われる。また、マクロステップは転位に対する鏡像力の影響を低下させる⁴ ため、鏡像力による説明と対立する。

Tsuchida ら²³ や Abadier ら¹⁵⁶ は TED について興味深い報告をしている。両者とも BPD-TED 変換後、TED がステップフローと逆方向に移動した様子を確認している。特に Tsuchida ら²³ は BPD だったものが熱アニールにより TED へと変換した様子を確認しており、BPD-TED 変換現象の素過程を成膜カイネティクスから切り離して考察する重要性が増した。

BPD-TED 変換後の TED は c 軸方向に平行ではなく、ステップフロー方向に 15° ~20° 程度傾いていることがいくつかのグループから報告されている^{4,102,149,157}。Ha ら⁴ によれば、表面深くでは c 軸方向からの傾きにばらつきが大きい、表面近くではほぼ 15° 程度になっており、安定構造となっている。また、基底面内での角度のばらつきはステップフロー方向から ±10° 程度であり、TED の向きとステップフロー方向には強い相関があるとしている。

エピ膜内に残存する BPD は全てらせん転位であることが知られている^{23,102-104}。らせん転位の場合、完全転位となった BPD が鏡像力と線張力によって柱面へと交差すべりし、TED へと変換されると言われている^{4,23}。しかし、次項で述べるとおり、交差すべりのメカニズムは十分に明らかになっているとは言えない。

以上述べた通り、BPD-TED 変換についてはこれまで様々な技術開発が行われており、議論もなされてきたが、メカニズムは未だ解明されていない。上で述べた事柄のうち重要な点は [1] BPD-TED 変換の必須過程として、部分転位対の収縮段階があること^{14,149} [2] エピタキシャル膜内に残存する BPD は全てらせん転位であること^{23,102-104} [3] 連続体を元にした転位論の範囲では、鏡像力による部分転位対の収縮が予測されていること^{27,28} である。

1.2.4 完全転位の交差すべりについて

4H を含む六方晶系 SiC は HCP 構造と同様、第一すべり面は基底面(0001)のみである⁷⁵。

しかし、基底面以外のすべりについてもわずかではあるが報告されている。

基底面以外のすべりについては, Amelinckx ら¹⁰⁰の報告が最も古いと思われる. Amelinckx らは 6H-SiC の交差すべりについて, pyramidal plane である(3 $\bar{3}$ 01)面のすべりを観察している. ただし(3 $\bar{3}$ 01)面は実際には(1 $\bar{1}$ 01)面と(4 $\bar{4}$ 01)面の二つの面が組み合わさったギザギザとした面であると述べている.

また, Mussi ら¹³⁴も 4H-SiC の BDT (brittle-ductile transition temperature)以下での低温高圧圧縮実験によって, pyramidal plane である($\bar{1}$ 011)面の完全転位を観察している. ただしこの転位はバーガースベクトルが($\bar{1}$ 011)面上に存在していないため, climbing によって pyramidal plane に移った可能性が高いとしている.

また Mussi ら⁸⁶は, 4H-SiC の BDT 以下での柱面でのマイクロインデンテーションによって TED の観察を行っている. TED は端が交差すべりによって BPD となったのち解離していることを観察している. さらに, 柱面すべりについて考察を行っており, 柱面はジグザグな面であり滑りのエネルギー障壁が高いと主張している. また, 柱面すべりは報告例が非常に少なく, このような特殊な状況下でしか起こらないだろうと述べている.

Demenet ら¹³⁶は基底面以外のすべりについて実際には観察していないが, 4H-SiC の室温ナノインデンテーションの結果観察された BPD が(10 $\bar{1}$ 0)方向に並んでおり, 基底面との交線が(10 $\bar{1}$ 0)である柱面や pyramidal plane で転位が形成された可能性があるとして主張している.

Pizzagalli ら¹⁴⁸は, DFT 計算の結果を用いて 4H, 2H, 3C のらせん転位の交差すべりの議論を行っている. 4H における柱面すべりはジグザグな面をすべり, 転位芯の遷移は A-B-A (A: シャフルセット, B: グライドセット, Fig. 1-9 参照)であると述べている. ただし, これは転位芯が C (グライドセット) に存在しないという仮定の下での議論である. 転位芯が C に存在しないという仮定は, Si の場合は実験¹³⁷や計算¹⁴⁵両面で支持されているが, SiC においては根拠がないことに注意する必要がある.

以上のとおり, 4H を含む六方晶系 SiC における基底面以外のすべりは実験的には特殊な状況でしか観察されていない. また, 交差すべりの詳細な構造変化については議論がまだ十分ではなく, メカニズムは明らかではない.

1.3 研究の目的および手法

本研究の目的は, 未だメカニズムが明らかになっていない 4H-SiC エピタキシャル膜で起こるらせん BPD-TED 変換現象に関して, 表面が転位に与える影響を原子間ポテンシャルによって解析し, 考察することである. らせん BPD に研究対象を絞る理由は, エピ膜内に TED へと変換されず残存する BPD は全てらせん転位であり^{23,102-104}, BPD の中でも特にらせん BPD の TED 変換現象のメカニズム解明が望まれているからである.

前節で述べたとおり, 今までの議論で広く認められている 3 つの説—[1]BPD-TED 変換の必須過程として, 部分転位対の収縮段階があること^{14,149} [2]エピタキシャル膜内に残存する

BPD は全てらせん転位であること^{23,102-104} [3]連続体を元にした転位論の範囲では、鏡像力による部分転位対の収縮が予測されていること^{27,28}—を前提として、本論文では次の事項を解析し考察する。

1. 弾性論適用限界を超えた範囲での BPD 部分転位対の収縮に対する表面の影響
2. 完全らせん BPD の交差すべりのメカニズムと表面の影響
3. 完全らせん BPD の TED 変換

また、本論文の解析は全て LAMMPS^{158,159} を用いて行われた。

1.4 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第1章「序論」

本研究の背景，従来の研究，および研究の目的を述べた。

第2章「理論」

本研究の手法で用いた理論のうちいくつかを述べる。

第3章「表面近傍での BPD 部分転位対収縮現象」

BPD 部分転位対収縮現象に関する解析結果と考察を示す。

第4章「表面が BPD 部分転位の移動度に与える影響について」

表面が BPD 部分転位の移動度に与える影響についての解析結果と考察を示す。また、第3章と合わせて部分転位対収縮現象に関して更なる考察を行う。

第5章「完全らせん BPD の交差すべりについて」

完全らせん BPD の交差すべりのメカニズムを明らかにし、表面による影響の解析結果と考察を示す。

第6章「完全らせん BPD-TED 変換の動力学解析」

完全らせん BPD-TED 変換を動力学計算によって再現した結果を示す。

第7章「BPD 部分転位の不動化現象」

本研究中に見つかった転位の不動化現象について述べる。

第8章「結論と展望」

結論と展望を述べる。

第2章 理論

2.1 概要

本章では、本研究で用いた理論のうち、詳細な調査や実装を行った NEB 法について説明する。NEB 法を使う際の注意点なども述べている。また、転位入りの原子モデルを作成する方法についても述べる。転位論や分子動力学、半導体物理学などについては述べないので、教科書を参照のこと。

2.2 NEB 法

NEB 法(Nudged Elastic Band Method)は遷移過程の始状態及び終状態から最小エネルギー経路(MEP : Minimum Energy Path)を求める手法の一つである¹⁶⁰。MEP とは、ポテンシャル曲面において遷移過程の始状態から終状態までを結ぶ経路のうち、通過する確率が最も高い経路のことである。MEP からは活性化エネルギーだけではなく、反応座標(RD : Reaction Coordinate¹⁶¹)や、複数の鞍点などより大域的なエネルギー曲面の情報を得ることができる。本稿ではLAMMPS^{158,159}に実装されているNEBの手法である文献¹⁶²⁻¹⁶⁵について説明する。

また、post 解析でよく用いられる cubic interpolation¹⁶², NEB 法の信頼性を上げる CI-NEB 法¹⁶³ と Variable Spring Constants¹⁶³, 反応経路長が長い遷移過程に対して有効な Free End 法, バネ定数の目安を得るのに便利な Automatic Update of Spring Constant¹⁶⁶ についても説明する。

2.2.1 Regular NEB Method

NEB は、複数の系の複製 (replica) によって反応始状態から終状態までの経路(path)を離散的な点で表現し、replica 同士を仮想的なバネでつなぐことによって band を作り、band を MEP へ収束させる手法である。

i 番目 ($2 \leq i \leq N-1, N$: replica の総数) の replica に働く力は以下ようになる。

$$\mathbf{F}_i = -\nabla(V(\mathbf{R}_i))|_{\perp} + \mathbf{F}_i^S|_{\parallel} \quad (2.1)$$

\mathbf{R}_i は i 番目の replica の幾何学的位相空間内の位置ベクトルである。また、 $\nabla(V(\mathbf{R}_i))|_{\perp}$ はポテンシャル勾配のうち band に垂直方向の成分(true force)であり

$$\nabla(V(\mathbf{R}_i))|_{\perp} = \nabla(V(\mathbf{R}_i)) - (\nabla(V(\mathbf{R}_i)) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i) \hat{\boldsymbol{\tau}}_i \quad (2.2)$$

である。 $\boldsymbol{\tau}_i$ は後に詳しく述べるが、band の仮接線ベクトル(tangent)である。

$\mathbf{F}_i^S|_{\parallel}$ はバネ力であり

$$\mathbf{F}_i^S|_{\parallel} = k[|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|] \hat{\boldsymbol{\tau}}_i \quad (2.3)$$

と表される。 k はバネ定数である。

NEB において、true force は path を MEP へ収束させる力であり、バネ力は band 上の replica

分布を均等に保つための力である。他の elastic band 法と比較して、NEB 法はこれら 2 つの力が完全に分離されていることに特徴がある。バネ力は band 上の replica 間隔を調節するためだけに働き、band の MEP への収束を阻害しない。また、true force は band 上の replica の分布に影響を及ぼさない。もしこれらの特徴がなければ、バネ力が”corner-cutting”を引き起こし band が曲がりくねった MEP に収束しづらくなったり、path に沿った true force が replica を不均等に配置させてしまう”sliding-down”問題が発生したりする。

A. Tangent

improved tangent¹⁶²において、規格化前の tangent τ_i は次のように定義される。

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ & \text{if } V_{i+1} > V_i > V_{i-1} \\ \tau_i^- & \text{if } V_{i+1} < V_i < V_{i-1} \end{cases} \quad (2.4)$$

ここで、

$$\begin{cases} \tau_i^+ = R_{i+1} - R_i \\ \tau_i^- = R_i - R_{i-1} \end{cases} \quad (2.5)$$

である。つまり、 τ_i は隣接 replica のうちエネルギーの高い replica の方を向く。もし i 番目の replica のエネルギーが二つの隣接 replica よりも低い、もしくは高い場合、つまり $V_{i+1} < V_i > V_{i-1}$ または $V_{i+1} > V_i < V_{i-1}$ である場合、 τ_i は以下のように定義される。

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ \Delta V_i^{\max} + \tau_i^- \Delta V_i^{\min} & \text{if } V_{i+1} > V_{i-1} \\ \tau_i^+ \Delta V_i^{\min} + \tau_i^- \Delta V_i^{\max} & \text{if } V_{i+1} < V_{i-1} \end{cases} \quad (2.6)$$

ここで

$$\begin{cases} \Delta V_i^{\max} = \max(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|) \\ \Delta V_i^{\min} = \min(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|) \end{cases} \quad (2.7)$$

となる。これは V_i の変化に伴い τ_i が滑らかに変化するように設定しているという意味である。Improved tangent がこのように設定されるのは、鞍点から local minima を見つけることは可能だが、逆は必ずしも可能ではないことが根拠となっている。

B. 従来の Tangent とキルクの問題

従来の NEB において、tangent は

$$\hat{\tau}_i = \frac{R_{i+1} - R_{i-1}}{|R_{i+1} - R_{i-1}|} \quad (2.8)$$

もしくは

$$\tau_i = \frac{R_i - R_{i-1}}{|R_i - R_{i-1}|} + \frac{R_{i+1} - R_i}{|R_{i+1} - R_i|} \quad (2.9)$$

であった. NEB 計算中, path に平行な力が垂直な力より大幅に大きくなってしまったり, path 上に多数のエネルギー極小値が存在するときなど, キンクが発生することがある^{162,165}. band 上にキンクが作られると, エネルギー最小化プロセスにおいてキンクが振動し, 収束しなくなる可能性がある. 式(2.8)(2.9)で示される従来の Tangent の場合, この問題が起こることが多かったらしい.

キンク発生対策として A. で述べた improved tangent の他, 2.2.3 項で述べる垂直ばね力を導入する方法がある.

2.2.2 String Method

String 法¹⁶⁷は NEB 法とほとんど同じ手法であるが, path 上に replica 分布を均等に保つ方法のみが異なる. NEB 法ではこれは式(2.3)で示されるように, 隣接 replica の中間に位置するようなバネ力を与える. String 法では, 計算ステップごとに replica を理想的な位置に配置しなおす. 例えば LAMMPS では, 全ての replica から求めた均等な位置からのずれを元にバネ力を与えており,

$$F_i^s|_{\parallel} = -k(r_i - r_{ideal_i}) \quad (2.10)$$

$$d_{mean} = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} |R_i - R_{i-1}|}{N-1} \quad (2.11)$$

$$r_{ideal_i} = (i-1)d_{mean} \quad (2.12)$$

となる. LAMMPS の元の実装には誤りがあると思われるため, 元の実装とは異なる式である. Web ページ¹⁶⁸中に示されている数式も誤っていると思われる(次元が正しくない). この修正では, N=3 のとき NEB 法とまったく同じものとなるから妥当な修正であると思われる.

LAMMPS のホームページ¹⁶⁸には String 法を用いることで replica をより均等に並べることができると書いてある. しかし文献¹⁶⁹によると, 計算結果と計算コスト共に NEB 法と String 法ではほぼ違いはない. 効果があるかどうかは怪しいが, もし NEB で path が長くなりすぎてしまったときなど一度試してみてもいいかもしれない.

2.2.3 垂直バネ力

2.2.1 で述べたとおり, NEB 計算中にキンクが発生し, 計算が収束しなくなることがある. キンクの問題は improved tangent の適用によって低減されてはいるが, 文献¹⁶⁵などに報告さ

れている通り完全には解決していない。そこで path に垂直なバネ力を導入することによりキルクの発生を抑える手法が提案されており^{165,170}，LAMMPSにも実装されている。

垂直ばね力を導入した NEB において，中間 replica にかかる力は

$$\mathbf{F}_i = -\nabla(V(\mathbf{R}_i))|_{\perp} + \mathbf{F}_i^S|_{\parallel} + f(\phi_i)\mathbf{F}_i^{S_2}|_{\perp} \quad (2.13)$$

となる。ここで $\mathbf{F}_i^{S_2}|_{\perp}$ は垂直ばね力であり，

$$\mathbf{F}_i^{S_2}|_{\perp} = \mathbf{F}_i^{S_2} - \mathbf{F}_i^{S_2} \cdot \hat{\mathbf{r}}_i \hat{\mathbf{r}}_i \quad (2.14)$$

$$\mathbf{F}_i^{S_2} = k_{perp}[(\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) - (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})] \quad (2.15)$$

で定義される。また， $f(\phi_i)$ は switching function であり，

$$f(\phi_i) = \begin{cases} \frac{1}{2}(1 + \cos(\pi \cos(\phi_i))) & \text{when } 0 < \phi_i < \frac{\pi}{2} \\ 1 & \text{when } \phi_i > \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (2.16)$$

$$\cos(\phi_i) = \frac{(\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})}{|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|} \quad (2.17)$$

となる。つまり path が真っ直ぐの時は 0 となり，直角をなすときには 1 となる。

A. 垂直ばね力の問題

文献¹⁶⁵にも述べられている通り，キルクによって NEB 計算が収束しない場合，垂直ばね力の導入は非常に有効である。しかし垂直ばね力が band を MEP から遠ざけてしまい活性化エネルギーを過大評価してしまう問題(corner-cutting¹⁷¹)があり，文献¹⁶²に具体例が示されている。また，パラメータが増えることによって制御が難しくなる問題も生じてしまう。もし通常の NEB 法で収束するのならば垂直ばね力は導入すべきではない。

似た手法として Doubly NEB 法¹⁷²がある。垂直バネ力を導入する点で同じではあるが，ポテンシャル勾配とも直交する点で異なり，これによって corner-cutting を防ぐことができる。収束性に問題があり，文献¹⁶⁹に改良版の説明がある。残念ながら LAMMPS には実装されていない。

2.2.4 Interpolation

NEB 法では MEP を離散的な点で表現するため，エネルギーの最大値や最小値を求める際，適当に補間をする必要がある。文献¹⁶²で紹介されている，各 replica のエネルギー及び path の接線方向成分の力を用いた 3 次曲線補間法について説明する。

反応経路長 L および各 replica の反応座標 r_i は以下のように定義される。

$$L = \sum_{i=1}^{n-1} |\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| \quad (2.18)$$

$$r_i = \frac{\sum_{j=1}^{i-1} |\mathbf{R}_{j+1} - \mathbf{R}_j|}{L} \quad (2.19)$$

ただし n は replica の数である.

区間 $[r_i, r_{i+1}]$ における 3 次曲線 $g_i(s)$ を以下の境界条件のもとで求める.

$$g_i(r_i) = V_i, g'_i(r_i) = -LF_i, g_i(r_{i+1}) = V_{i+1}, f'_i(r_{i+1}) = -LF_{i+1} \quad (2.20)$$

ただし F_i は path の接線ベクトルへの replica にかかる力の投影である.

A. 根拠

文献¹⁶²に境界条件の根拠が書かれていなかったため、解説する. この補完法は

$$f(s) = V(\mathbf{R}(s)) \quad (2.21)$$

の 3 次多項式補間である. s で微分すると

$$g'(s) = \nabla V(\mathbf{R}) \cdot \frac{\mathbf{R}}{ds} \quad (2.22)$$

であるが, path の弧長パラメータ t を考えると $s = t/L$ より

$$g'(s) = \nabla V(\mathbf{R}) \cdot \frac{\mathbf{R}}{dt} L \quad (2.23)$$

となる. ここで \mathbf{R}/dt は path の接線ベクトルであるから, $\nabla V(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{R}/dt$ は path の接線方向の力成分 F_{\parallel} に負号を付けたものに等しい. つまり,

$$g'(s) = -LF_{\parallel} \quad (2.24)$$

となり, 一階微分の境界条件(2.20)が導かれるのだと思われる.

B. 応用

補間に一階微分を合わせこんでいるため, 極値を適切に求めることができる. つまり, 小数の replica によって得た NEB 解析の結果から, エネルギー最大値または最小値, 極値などを求めることができる.

また, 同様の手法で replica 間の中間状態のそれぞれの原子の位置とかかる力を求めることができる. $V_i \rightarrow \mathbf{R}_i, F_i \rightarrow -\mathbf{L}\mathbf{F}_i/|\mathbf{F}_i|$ と置き換えればよい. この場合, 補関数はベクトル

関数となる。

C. 問題点

定義上、補間曲線の一階微分は定義域全域にわたって連続であるが、スプライン補間などとは異なり二階微分は連続とはならない。しかし実用上は極値が求まればよいので、そこまで問題とはならない。文献¹⁶²によると、二階微分も合わせこむために4次多項式補間を行うと曲線の振動が起こってしまうとの記載がある。ラグランジュ補間などで見られるルンゲ現象が起こっているものと思われる。

また、MEPの長さに比べてエネルギー障壁の幅が狭いとき、補完法による鞍点の見積もりは効果的でなくなる。このような場合、次節で述べるCI-NEB法を利用するとよい。または2.2.6節で説明するVariable Spring Constantsを利用して鞍点付近のreplica密度を増大させるのもよい方法である。

2.2.5 Climbing Image NEB Method

Regular NEBのみでは鞍点にreplicaが配置されると限らず、また、鞍点付近のimageが疎になりがちである。この影響で活性化エネルギーを正確に見積もることができないことがある。この対策として、2.2.4で述べた補完法を用いる場合があるが、MEPの長さに比べてエネルギー障壁の幅が狭いとき、補完法による鞍点の見積もりは効果的でなくなる。そこで通常のNEB計算の後にClimbing Image NEB¹⁶³(CI-NEB)を適用することがある。

CI-NEBは最もエネルギーの高いreplica(climbing replica)にかかる力を修正し、pathに沿ってさらにエネルギーの高い方向に持ち上げる手法である。方法は非常に単純であり、climbing replicaにかかる力を通常のNEBから以下のように変更するだけである。

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= -\nabla(V(\mathbf{R}_i)) + 2\nabla(V(\mathbf{R}_i))_{\parallel} \\ &= -\nabla(V(\mathbf{R}_i)) + 2(\nabla(V(\mathbf{R}_i)) \cdot \hat{\tau}_i)\hat{\tau}_i \end{aligned} \quad (2.25)$$

通常のNEBと異なり、バネ力が $\nabla(V(\mathbf{R}_i))_{\parallel}$ に変更されていることがわかる。これによりclimbing replicaはpath方向に持ち上げられる。その他のreplicaにかかる力は通常のNEBと同様である。

climbing replicaの隣接replicaはclimbing replicaのtangentを決定し、これによって鞍点探索方向の自由度が決まることになる。つまり、CI-NEBを適切に実行するには、tangentの適切な見積もりのために十分な数のreplicaを用いる必要がある。replica密度が低い場合、climbing replicaが誤った方向に登って行ってしまい、NEB計算が崩壊してしまうことがある。対策として、次節で説明するVariable Spring Constantsを用いて鞍点付近のreplica密度を増大させるのはよい方法である。

2.2.6 Variable Spring Constants

通常のNEBにおいて,式(2.3)におけるバネ定数 k は全てのバネで同一であり一定である。よって replica は band 上に等間隔に並ぼうとする。しかし実際は等間隔にはせず,鞍点付近の replica 密度を増大させた方が多いことが多い。これはそれぞれのバネのバネ定数を replica のエネルギーに応じて異なる値に設定することで実現することができる¹⁶²。

i 番目の replica と $i-1$ 番目の replica を結ぶバネのバネ定数を k_i とし, k_i を以下のように決定する。

$$k_i = \begin{cases} k_{max} - \Delta k \left(\frac{E_{max} - E_i}{E_{max} - E_{ref}} \right) & \text{if } E_i > E_{ref} \\ k_{max} - \Delta k & \text{if } E_i < E_{ref} \end{cases} \quad (2.26)$$

ここで $E_i = \max\{E_i, E_{i-1}\}$ であり, E_{max} は band 全体でのエネルギー最大値である。また, 文献¹⁶²では E_{ref} を両端の replica のエネルギーのうち高い方としている。これによって両端の replica においてエネルギーが異なる場合でも, 両端の replica 密度が同程度になる。

式(2.26)によるバネ定数の適用により, climbing replica 周辺の replica は climbing replica のほうに集まってくる。これにより鞍点付近の replica 密度が増大し, tangent の評価がより正確になり, NEB の信頼性がより高くなる (Fig. 2-1)。

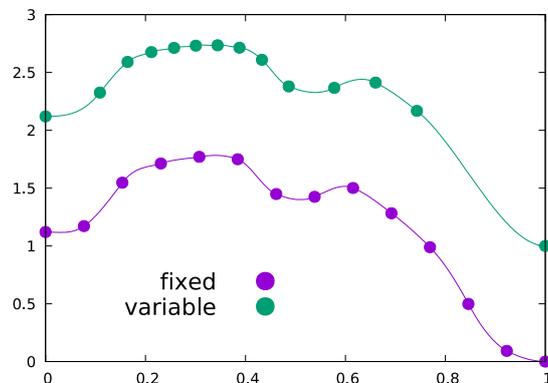


Fig. 2-1 Comparison of variable spring constant and ordinary constant (fixed).

2.2.7 Free End NEB

NEB 法は活性化プロセスが局所的な場合は非常に有効な手法である。しかし, 例えば転位に関わる現象など, 活性化プロセスに関わる原子数が多くなると, 反応経路長が長くなることによる問題が生じてくる。例えば, 反応経路長が長くなるにつれ探索空間が広くなり, MEP 探索にかかる計算量が増大する。また, 適切な MEP 探索を行うためには path 上の replica 密度を十分大きくしなければならないが, 反応経路長が長くなるにつれ用いるべき replica 数が増え, 計算量が増大する。更に, NEB に用いる replica 数が多くなると, 収束させることが難しくなる^{162,173-175}。

Free End 法の目的は, path の長さを短くすることである。regular NEB 法において, 両端

の replica の原子間力は一切の変更を受けず、通常のエネルギー最小化計算が行われる*。このため、エネルギー鞍点から局所最小値までの距離が長い場合、path が長くなってしまふ。Free End 法は端の replica の動きに制限をかけ、path の長大化を避ける手法である。

端の replica にかかる力は通常

$$\mathbf{F}_n = -\nabla V(\mathbf{R}_n) \quad (2.27)$$

であり、バネ力を受けない。式(2.27)の力を以下のように変更する。

$$\mathbf{F}_n = \begin{cases} -\nabla V(\mathbf{R}_n) + \left(\nabla V(\mathbf{R}_n) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_n + k_{fe}(V(\mathbf{R}_n) - E_{target}) \right) \hat{\boldsymbol{\tau}}_n & (\nabla V(\mathbf{R}_n) \cdot \boldsymbol{\tau}_0 < 0) \\ -\nabla V(\mathbf{R}_n) + \left(\nabla V(\mathbf{R}_n) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_n + k_{fe}(E_{target} - V(\mathbf{R}_n)) \right) \hat{\boldsymbol{\tau}}_n & (\nabla V(\mathbf{R}_n) \cdot \boldsymbol{\tau}_n > 0) \end{cases} \quad (2.28)$$

ただし

$$\hat{\boldsymbol{\tau}}_1 = \frac{(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)}{|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|}, \quad \hat{\boldsymbol{\tau}}_N = \frac{(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1})}{|\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}|} \quad (2.29)$$

である。\$k_{fe}\$および\$E_{target}\$はパラメータである。式(2.29)は、原子間力の path 方向の寄与を、ポテンシャルエネルギー\$V(\mathbf{R}_n)\$の\$E_{target}\$からのずれに基づくバネ力に取り換えることを意味している。つまり、\$E_{target}\$に端の replica のポテンシャルエネルギーの初期値を設定すれば、NEB 計算をしても端の replica のポテンシャルエネルギーはあまり変化せず、端の replica が局所最小値にまで移動していない path を得ることができる。

A. 中間 replica の過緩和を防ぐ方法

Free end 法を適用した場合、端の replica が局所最小値に落ちていかないため、中間 replica のエネルギーが端の replica よりも小さくなる現象が起こる場合がある。中間 replica の力を変更することによりこれを防ぐ手法を説明する。

通常 NEB 計算で中間 replica にかかる力は式(2.1)~(2.3)であるが、\$V(\mathbf{R}_n) < E_{target}\$となったときに(2.3)を以下のように変更する

$$\mathbf{F}_n = \mathbf{F}_n^s \parallel (\mathbf{V}(\mathbf{R}_n) < E_{target}) \quad (2.30)$$

つまり、中間 replica の過緩和が起こった場合、ポテンシャル勾配の寄与\$-\nabla(V(\mathbf{R}_n))|_{\perp}\$を取り除くことによりそれ以上エネルギーが下がらないようにする。

* NEB の元論文¹⁶²においては、両端の replica は初期状態で energy local minima に固定されると書いてあるが、初期状態を局所最小値に配置せずに済むのでこの方法が一般的な様である。LAMMPS の実装もこの方法である。

2.2.8 Automatic Update of Spring Constant

NEB における固定パラメータであるバネ定数 k を適切に設定することは非常に重要であるが、ポテンシャル場に適した設定をする必要があり簡単ではない。 k が小さすぎるとばね力が小さくなりすぎ、バンド上の replica が等間隔に収束しづらくなる他、path が不自然に長くなってしまふ可能性がある¹⁷⁶。 k が大きすぎるとばね力が大きくなりすぎ、数値計算が不安定になる可能性がある他、kink の発生¹⁶²によって NEB 計算が収束しなくなる可能性がある。

本節では Ju Li の手法¹⁶⁶を参考にバネ定数 k の自動更新手法について述べる。本来 k は固定パラメータであり NEB 計算中に変更されることはないが、本手法では毎 step ごとにバンドの状態に応じて k を更新する。後に詳しく述べるが、本手法はバネ定数の設定の参考として利用するには便利な手法であるが、本計算として利用すべきではない。

n 番目の replica にかかる原子間力を f_n とする。

$$f_n = -\nabla V(R_n) \quad (2.31)$$

バネ定数を以下のように更新する。両端以外の replica にかかる力 f_n の絶対値総和を、バンドの長さで割った値を用いる。

$$k = \frac{\sum_{n=2}^{N-1} |f_n|}{\sum_{n=2}^N |R_n - R_{n-1}|} \quad (2.32)$$

A. 有効性, 妥当性

A.1. 手法の妥当性に関する疑問

文献¹⁶⁶から、本手法は「両端の replica にかかるばね力が、ポテンシャル勾配の path 方向成分より大きくなりすぎない」ことを目標とした発想であると思われるが、もしそうならば本手法の妥当性は疑わしい。通常の NEB において端の replica には一切のバネ力は働かない。文献¹⁶⁶や Free-end NEB の文献^{175,177}から、端の replica にかかる力は

$$k_N = k |R_N - R_{N-1}| \cdot \hat{\tau}_N \quad (2.33)$$

であるが、この力の定義は不自然である。なぜなら、 $|R_N - R_{N-1}|$ は replica の数や反応経路長によって大きく変わる量であり、ポテンシャル勾配には依存しないからである。よって「両端の replica にかかるばね力の調整」という目的で本手法が実装されたという予想が正しいのならば、本手法の妥当性には根拠がない。

また(2.32)において、分子は replica 数が増えると大きくなるが、分母は replica 数が増えてもあまり変化しない。つまり k は replica 数が増えると大きくなる。NEB の安定化条件(文献¹⁶²の式(6))

$$F < 2CR \quad (2.34)$$

を考えると[†], replica 数を増やした場合バネ力は小さくすべきであるが, 本手法では逆の傾向となってしまう. MEP の解像度を上げるために多数の replica を使用する際は注意が必要かもしれない.

B. バネ定数が小さくなりすぎる現象について

本手法を用いた結果, バネ定数 k が小さくなりすぎる現象が見られることがあった. バンド上の replica が等間隔に収束しづらくなる他, path が不自然に長くなってしまいう可能性がある¹⁷⁶.

原因は式(2.32)において, 分母が大きすぎることであると思われる. 通常の NEB 法における nudge 力は以下のとおりである.

$$F_n^s|_{\parallel} = k[|R_{n+1} - R_n| - |R_n - R_{n-1}|] \hat{t}_n \quad (2.35)$$

NEB 計算中, $||R_{n+1} - R_n| - |R_n - R_{n-1}|| \ll |R_{n+1} - R_n|$ であるから, 式(2.35)から nudge 力 $F_n^s|_{\parallel}$ の大きさはポテンシャル勾配 f_n よりもかなり小さくなりやすい.

path が不自然に長くなってしまふと, replica 密度の減少によって NEB 計算の信頼性が落ちる. また, 計算によって得られた MEP が本来のものよりも長くなってしまふので, 注意する必要がある.

転位収縮の反応経路解析 58 ケースで本手法と $k=10.0$ (eV/Å) (固定) を試してみたところ, 本手法は k 固定の場合よりも収束後の path が平均して約 6% 長くなった. 最大で 2.2 倍長くなったケースもある.

C. バネ定数の目安としての利用

本手法を用いれば, k をある程度合理的な値に自動的に設定することができる. (2.32) の定義上, バネ力がポテンシャル勾配より大きくなりすぎることがなく, kink の発生や数値計算上の収束性を心配する必要が減るからである. k の目安を得るために利用するのに有効な手法である.

2.2.9 NEB の Minimizer について

NEB 法を用いるとき, LAMMPS で利用できる minimizer は quickmin(QM)¹⁷¹ か Fast inertial relaxation engine(FIRE)¹⁷⁸ のいずれかのみである. CG 法や SD 法は replica 間の同期をとることが難しいらしく, LAMMPS では NEB の minimizer としては使用できない.

文献¹⁶⁹において各 minimizer の計算コストが詳しく調べられている. 結果として QM よりも FIRE の方が計算コストを下げるができるらしいが, 手元で確認した結果そのよう

[†] improved tangent NEB¹⁶² によってこの問題は起こりづらくなっている

な傾向は見られなかった。当然 NEB の結果はほぼ変わらないので、どちらを使用してもよいと思われる。

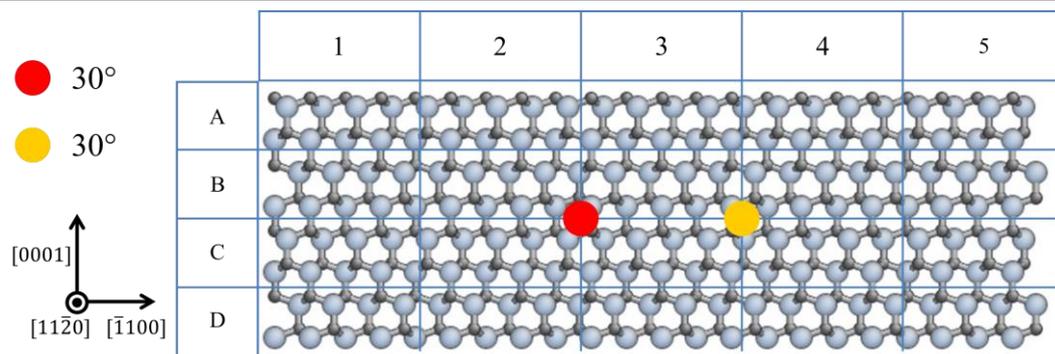
LAMMPS の NEB の Web ページ¹⁷⁹には、`timestep` を通常の動力学計算の 10 倍程度にすると計算が早く収束することがある、と書かれているが、これはやらない方がよい。計算が収束しなくなりやすいためである。通常の QM や FIRE によるエネルギー最小化計算の際、収束間際にはポテンシャル勾配が 0 に近づくため、`timestep` を 10 倍にしてもこのような問題は起こりづらい。しかし NEB 計算の際、中間 replica のポテンシャル勾配は収束時においてバネ力とつりあっており、0 とはならないため、`timestep` を長くすると計算が収束しなくなりやすいのだと考えられる。

2.3 転位入りの原子モデルの作成法

転位入りの原子モデルを作成する際、`anisotropic displacement field`¹⁵³ によって原子座標を計算する方法が多く用いられている。しかし本論文ではより実装が簡単で、任意の場所に転位を導入できる手法を開発したので説明する。

Fig. 2-2 に完全らせん転位が解離した 30° 部分転位対を系に導入する方法の図解を示した。幾何学的制約上、4H-SiC の完全転位の解離は基底面によって異なる。例えば ABAC の積層について、最初の A 面と 2 番目の A 面は幾何学的構造が異なるから完全転位の解離の仕方も異なる。このため、面に合わせた変位を設定する必要があることに注意。

Fig. 2-3 は 60° 完全転位が解離した 90° - 30° 部分転位対を系に導入する方法の図解である。刃状成分の処理は一部原子を削除することによって行える。らせん転位の場合と同様、基底面によって変位を適当に変える必要があることに注意。



displacement field

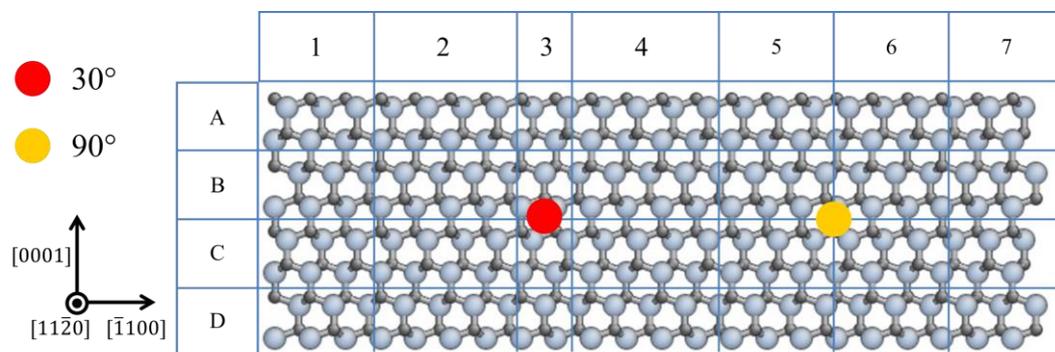
	1	2	3	4	5
A	$-t$		$-2t$	$-t$	t
B	$-\frac{b_1}{2} - t$	$-t$	$-t$	$\frac{1}{2}b_2 - t$	$t - \frac{1}{2}b_2$
C		$-\frac{b_1}{2} - t$		$-t$	t
D	$-t$		0	$-t$	t

$$b_1 = 1/3(\bar{1}\bar{1}00)$$

$$b_2 = 1/3(10\bar{1}0)$$

$$t = 1/12(11\bar{2}0)$$

Fig. 2-2 How to insert BPD partals (30° pairs) in 4H-SiC.



displacement field

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
A	$\frac{t}{2}$	$(y - y_1)e' + \frac{t}{2}$	Delete atoms	$(y - y_2)e' - \frac{t}{2}$	$(y - y_2)e'$	0	
B	$\frac{1}{2}b_{30^\circ} + \frac{t}{2}$			$\frac{1}{2}b_{30^\circ}$	$\frac{1}{2}b_{30^\circ}$	$-\frac{1}{2}b_{30^\circ}$	
C			$\frac{1}{2}b_{30^\circ}$				
D	$\frac{t}{2}$				0		

$$b_{30^\circ} = 1/3(\bar{1}\bar{1}00)$$

$$b_{90^\circ} = 1/3(0\bar{1}\bar{1}0)$$

$$t = 1/2\sqrt{3}(\bar{2}110)$$

→完全転位のらせん成分
 $e = 1/2(0\bar{1}\bar{1}0)$
 →完全転位の刃状成分
 $e' = e/(y_2 - y_1)$

Fig. 2-3 How to insert BPD partals (30° - 90° pairs) in 4H-SiC

第3章 表面近傍での BPD 部分転位対収縮現象

3.1 緒言

一般に BPD は基底面内で Shockley 型部分転位に解離している^{91,92}が, TED へと変換する際には解離した部分転位が収縮し, 一本の完全転位になる必要がある^{14,149} (p31 第 1.2.3 項参照).

連続体転位論⁷⁵によると, 2つの部分転位は互いに弾性相互作用による斥力と, 積層欠陥エネルギー由来の熱力学的な引力を及ぼしあう. また, 表面近傍では鏡像力の影響により転位間の斥力が弱まり, 転位の拡張幅が狭まることが予想される. しかしこれらの説明は連続体転位論によるものであり, 表面極近傍や収縮直前などにおいては結晶の離散的な状態を考慮する必要がある.

本章では, BPD 部分転位対収縮に対して表面が与える影響について, 経験的ポテンシャルを用いた原子シミュレーションで解析し, 考察する. 具体的には完全らせん転位が解離した転位対である 30° Si(g) core および 30° C(g) core の転位対について, エネルギーと拡張幅, および表面-転位間の距離の関係を解析していく. らせん転位に対象を絞る理由は第 1.3 節 (p 34) を参照.

3.2 シミュレーションモデル

本研究の計算はすべて大規模並列古典分子動力学計算用のオープンソースソフトウェアである LAMMPS^{158,159} を用いて行われている. また, 使用した原子間ポテンシャルは全て Vashishta ポテンシャル¹⁸⁰である. Vashishta ポテンシャルは Stillinger Weber ポテンシャルを元にし, クーロン力に基づく長距離相互作用を表現したポテンシャルであり, 積層欠陥エネルギーの計算結果が DFT 計算とよく一致する. NEB 法(Nudged Elastic Band Method)は^{162,163,167}の方法を用いる. 収束条件は force tolerance=0.1eV/Åとした.

解析モデルを Fig. 3-1 に示す. 系は直方体であり, 大きさは $[11\bar{2}0]$ 方向(x軸)に 6.15 nm, $[\bar{1}100]$ 方向(y軸)に 10.7nm である. $[0001]$ 方向(z軸)の長さは表面-転位間の距離を変えるためにシミュレーションによって異なり, 5.27~10.0nm である.

$\mathbf{b} = 1/3[11\bar{2}0]$, $\boldsymbol{\xi} = [11\bar{2}0]$ の完全らせん BPD が解離した転位である 30° Si(g) core と 30° C(g) core 2本の転位 (p23, Fig. 1-4 参照) を $z=5\text{nm}$ の位置に配置する. 2本の転位は幅 w だけ拡張しており, 間に積層欠陥が挟まっている.

解析は w について 0.4~1.3nm まで $\sqrt{3} a_0/2 = 0.267 \text{ nm}$ 刻みで 4 条件, l について 0.25~4.75nm まで $c/4 = 0.25\text{nm}$ 刻みの 19 条件, 表面極性は Si 面と C 面の両面について解析を行う. つまり, 計 152 条件について解析を行う.

転位を導入した系に対して cg 法により緩和をする. 緩和終了条件は energy tolerance= 10^{-16} eV/Å である. cg 法による緩和後, Si(g) core を $\sqrt{3} a_0/2 = 0.267 \text{ nm}$ だけ動かし部分転位対を収縮させた状態を終状態として NEB 解析を行う. Si(g) core を動かす理由は, C(g) core に比べて転位の mobility が高いから (p25 第 1.2.1 項) である.

本解析は反応経路長が非常に長いことから replica 密度が低く, NEB 解析によって得られた活性化エネルギーはばらつきが非常に大きく信頼性のある結果とはならなかった. 活性化エネルギーについては次章で別の手法を用いて考察することとし, 本章では収縮前後のエネルギー差について議論していく. エネルギー差については NEB 法を用いずとも緩和計算のみで解析することができるが, NEB 法を用いることにより得た収縮状態は最小エネルギー経路の到着地であるから, 適切なエネルギー評価を行うことができる.

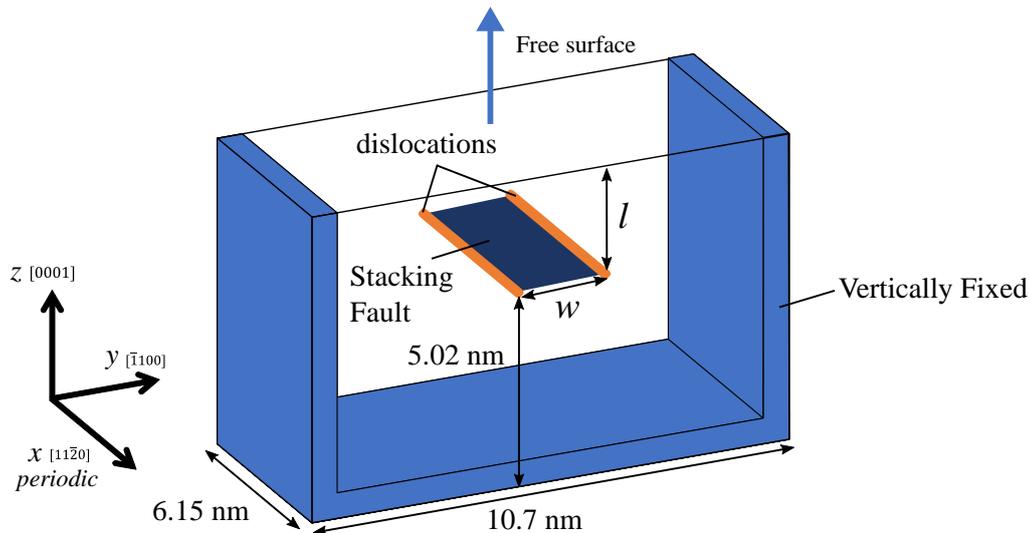


Fig. 3-1 Schematic illustration of the simulation model. l refers the distance from surface to glide plane of dislocations.

3.3 結果と考察

3.3.1 完全転位への収縮について

$w = 0.4 \text{ nm}$ (最小解離幅)における解析は部分転位対から完全転位対への収縮であり, その他の条件は部分転位の拡張幅が縮小する解析である. このため $w = 0.4 \text{ nm}$ のみ現象が大きく異なるから, その他の条件と分けて結果を示し考察していく. Fig. 3-2 に例として $l = 2.5 \text{ nm}$, C面の MEP と系の様子を示す. Fig. 3-2 (B)がエネルギー鞍点部の状態であり, Si(g)の kink nucleation が起こっていることがわかる. また, 完全転位への収縮後大きくエネルギーが下がっていることがわかる (転位線 1nm あたり約 2.6eV).

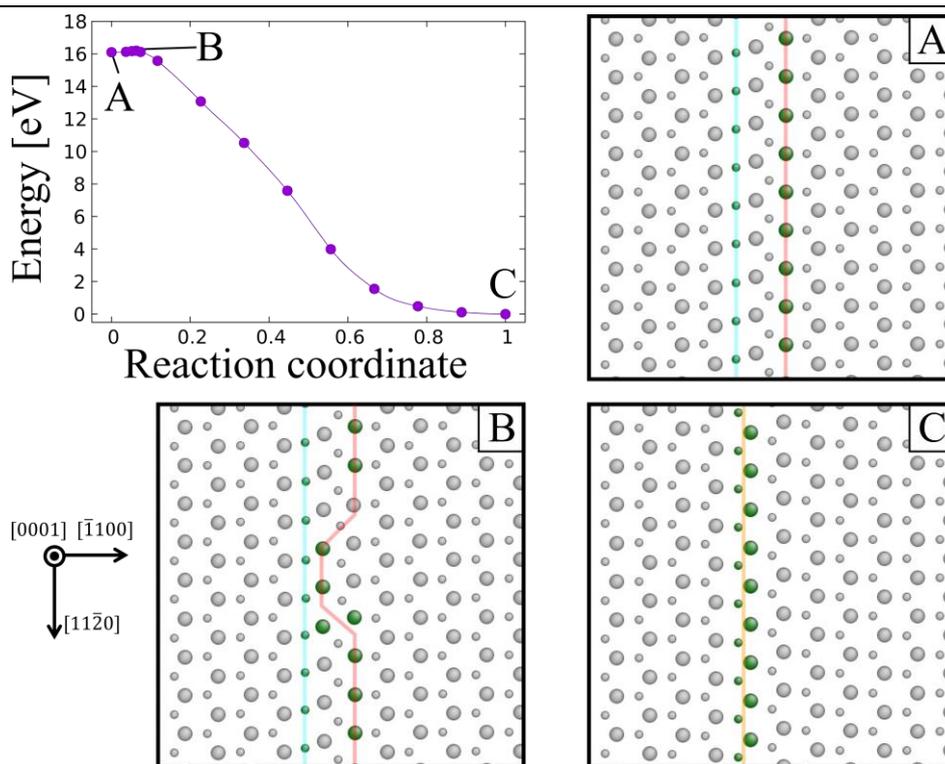


Fig. 3-2 Minimum energy path for partials constriction at $l=5.0\text{nm}$ in the vicinity of C face and snapshots. (A)initial state (B) activated state (C)final state. For three snapshots, large and small spheres represent silicon and carbon respectively, and gray and green color represent four and three fold atoms. Three types of the translucent lines, blue, red, and yellow represent 30° C(g) core, 30° Si(g) core, and perfect screw dislocations respectively.

$l < 1.5\text{nm}$ のとき部分転位対は収縮後、表面から転位が抜け出し大幅にエネルギーが低下 ($>10\text{eV/nm}$) することがわかった。表面との距離が非常に近いため、完全らせん転位となった BPD が緩和計算で交差すべりしたことが原因である。交差すべりについては第 5 章で詳しく考察する。

Fig. 3-3 に $l=1.5\sim 4.75\text{nm}$, Si, C 両面の 28 条件についての解析について、部分転位対収縮前後のエネルギー差と表面-転位間の距離(l)の関係を示す。Fig. 3-3 から、転位の収縮によって転位線 1nm あたり 2eV 以上のエネルギー利得があり、さらに表面近傍ではエネルギー利得が大きくなることがわかる。

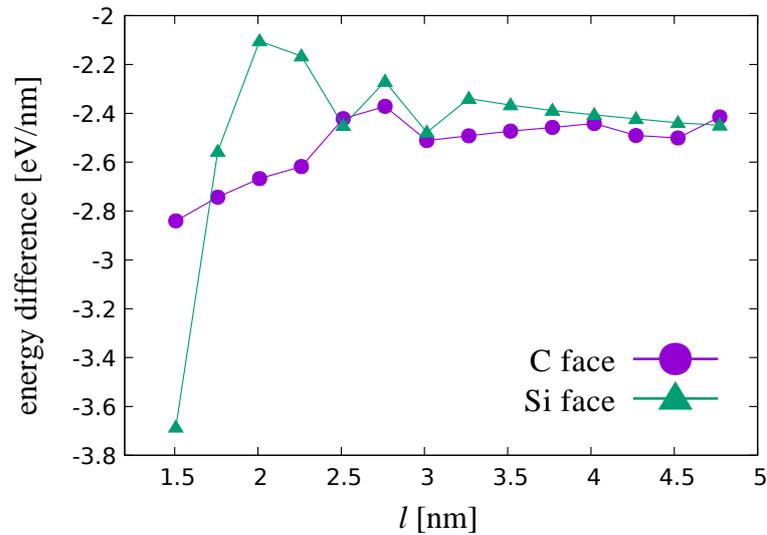


Fig. 3-3 Energy difference before and after constriction versus the distance between surface and partials referred as d.

連続体転位論によると，部分転位対から完全転位に収縮するとき，系の歪エネルギーは増加する．連続体転位論⁷⁵では転位由来のひずみエネルギーは

$$\frac{W}{L} = \frac{\mu b^2}{4\pi} \left(\cos^2 \beta + \frac{\sin^2 \beta}{1-\nu} \right) \ln \frac{R}{\alpha b} \quad (3.1)$$

と表される． μ は剛性率， b はバーガースベクトルの大きさ， β は転位線とバーガースベクトルのなす角， ν はポアソン比， R はカットオフ半径であり通常は表面や粒界までの距離，もしくは隣接転位までの距離の半分の長さを用いる． α は転位芯カットオフパラメータであり，通常1程度の値が用いられる．剛性率を 159GPa ¹⁸¹，部分転位のバーガースベクトルの大きさを 0.177 nm ，完全転位のものを 0.307 nm ，ポアソン比を 0.212 ¹⁸²， R を 10 nm として，式(3.1)から部分転位対-完全転位の収縮前後のエネルギー変化を求めると約 5 eV/nm の増加となる (R の決め方によって値が変わるが，対数なので大きくは変わらない)．

今回の結果ではエネルギーが減少している．この相違は，配位欠陥の消滅によるエネルギー利得によって説明される．Table 3-1に完全転位と部分転位における転位芯原子のポテンシャルエネルギーと，その差を示す．部分転位対の収縮前後で，転位線 1 nm あたり Si 原子のエネルギーが 4.77 eV/nm ， C 原子のエネルギーが 4.65 eV/nm 減少しており，合計で 9.42 eV/nm だけエネルギーが減少している．結果として，ひずみエネルギーの増分約 5 eV/nm は転位芯原子のエネルギー低下によって打ち消され，系全体としては収縮後にエネルギーが減少する．

Fig. 3-4に部分転位，完全転位の転位芯原子の動径分布関数を示す． Si(g) core 部分転位は 2.7 nm のとき4配位となっており， C(g) core は 3.2 nm のとき4配位となっている． SiC 結晶における Si-C 結合長さは 0.187 nm であるから，部分転位の転位芯原子には配位欠陥が存在

する。一方、完全転位の転位芯原子は $r=2.1\text{nm}$ で 4 配位となっている。つまり、完全転位の転位芯原子は結合長さが 12% 増加しているが、配位欠陥は存在しない。部分転位対収縮前後のエネルギー減少は、配位欠陥の消滅によって生じるエネルギー利得が、ひずみエネルギー増分を上回ることが原因だと考えられる。

eV	Si atom	C atom
①Partial disl. (/atom)	-5.33	-3.74
②Perfect disl. (/atom)	-6.79	-5.16
diff. (② - ①) (/atom)	-1.46	-1.43
diff. along disl. (/nm)	-4.77	-4.65

Table 3-1 Potential energy of the atoms at dislocation core for partial and perfect dislocations, and the energy difference of the partial's and the perfect's.

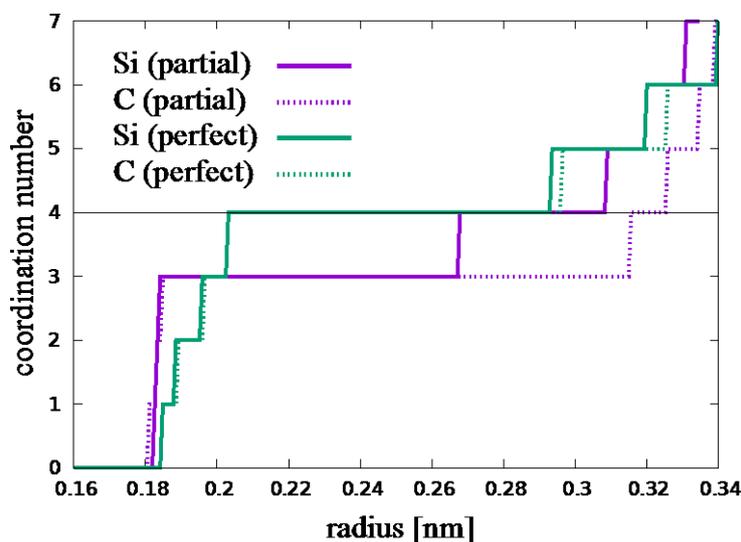


Fig. 3-4 Radial distribution functions of atoms at dislocation core.

3.3.2 その他の場合について

次に $w = 0.7, 1.0, 1.3 \text{ nm}$ の場合についての結果を Fig. 3-5 に示す。Fig. 3-5(d)は(a), (b), (c)の合計になっている。

Fig. 3-5 (b)の $l=0.5 \text{ nm}$ の結果は特異的に見えるが、これは収縮後転位が系外に抜け出してしまっているため例外的にエネルギー減少幅が大きくなっている。

Fig. 3-5 の全ての結果において $l > 1\text{nm}$ では収縮の前後でエネルギーが増加していることがわかる。Si やダイヤモンドの原子シミュレーションにおいても、部分転位対の収縮によってエネルギーが大きく増加することが示されている^{143,183}。また、 $l > 1\text{nm}$ では表面による影響はほぼないことがわかる。

しかし $l \leq 1\text{nm}$ では l が小さくなるにつれてエネルギー差が小さくなっており、転位対収

縮のエネルギー変化に対して表面が影響を及ぼしていることがわかる．特に表面極近傍 ($l < 0.5$ nm 程度)では収縮後エネルギーが下がっている．つまり表面極近傍では，部分転位対は収縮前よりも収縮後の方が安定である．さらに，Si 面の方が C 面よりもエネルギー利得が大きく，Si 面の方が部分転位対収縮が促進されやすいと考えられる．

1nm は 4H-SiC において c 軸方向の積層 1 周期分程度に相当し，エピタキシャル成膜における平均的なステップ高さ⁵⁹程度である．このため，オフ角 4° のエピタキシャル膜において，エネルギー的観点から部分転位対収縮現象が促進される転位の長さは $1/\tan 4^\circ = 14.0$ nm程度である．

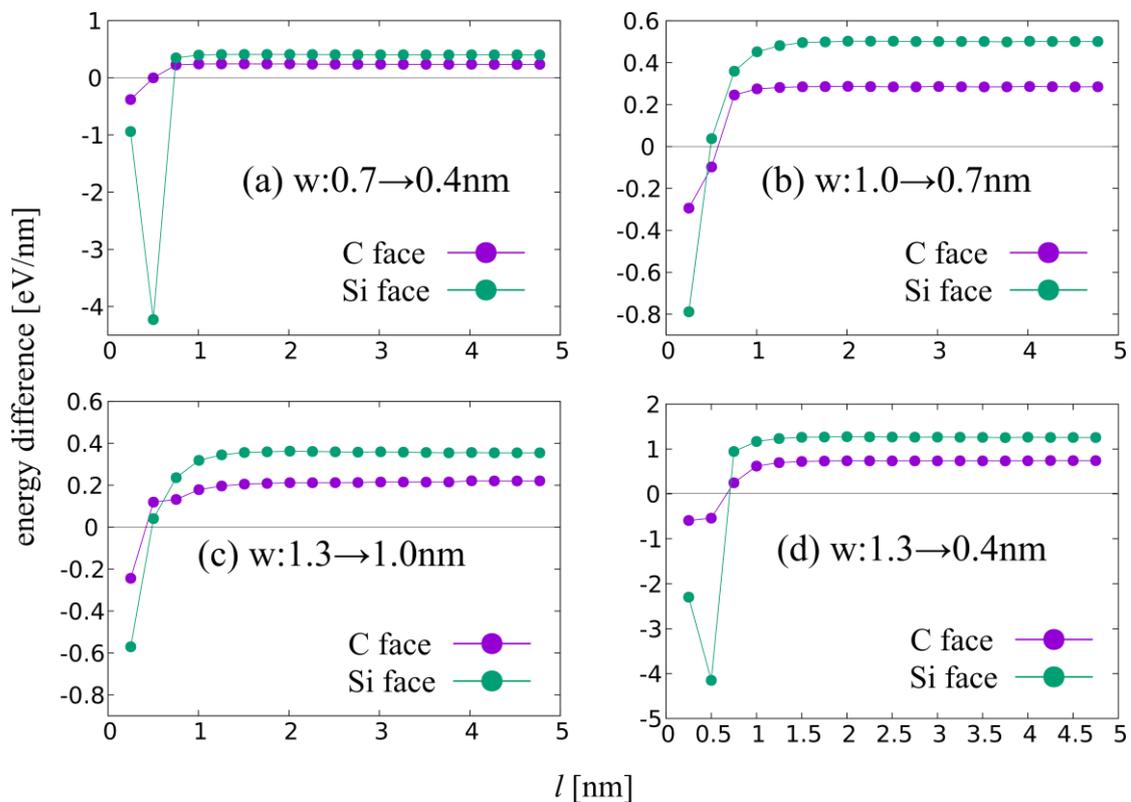


Fig. 3-5 Energy difference before and after constriction versus the distance between surface and partials referred as l under w from (a) 0.7 to 0.4 nm, (b) 1.0 to 0.7 nm, (c) 1.3 to 1.0 and (d) 1.3 to 0.4nm.

3.4 結論

第3章では部分転位対の収縮現象について，転位対の拡張幅が連続体転位論の適用範囲外である約 1.0nm 以下の場合について解析を行った．

結果として，完全転位に収縮するとき大きなエネルギー利得(2eV/nm 以上)が存在することを示した．これは部分転位対に存在していた配位欠陥の消滅によるエネルギー減少分が

転位結合によるひずみエネルギー増分を上回ることによるものと考えられる。

さらに部分転位対の拡張幅が狭まる際、表面深くではエネルギーが増加するが、 $l \leq 1\text{nm}$ では表面に近づくにつれエネルギー差が減少し、表面極近傍($\leq 0.5\text{nm}$)ではエネルギー利得が存在することを示した。このことからオフ角 4° のエピタキシャル膜において、エネルギー安定性の観点から表面によって収縮現象が促進される部分転位対の長さは約 14nm 程度であることを示した。

また、エネルギー利得は Si 面の方が C 面よりも大きいことがわかった。つまり、エネルギー安定性の観点からみて BPD 部分転位対収縮現象は Si 面の方が C 面よりも促進されやすいと考えられる。

本章ではエネルギー安定性の観点から表面極近傍において収縮現象が促進される可能性を示した。しかし収縮現象が起こるためには、エネルギー障壁が十分に小さいことが必要である。収縮現象は部分転位の移動によって起こるから、次章では表面が部分転位の移動度に与える影響を解析し、考察していく。

第4章 表面が BPD 部分転位の移動度を与える 影響について

4.1 緒言

前章では、BPD 部分転位対の収縮に表面が与える影響をエネルギー安定性の観点から調べた。結果として、表面極近傍において収縮現象が促進される可能性を示した。しかし収縮現象が起こるためには、エネルギー障壁が十分に小さいことが必要である。

本章では、BPD 部分転位対収縮現象の素過程である部分転位単体の移動に関してエネルギー障壁の観点から調べる。

Hirth と Lothe のモデル⁷⁵によれば、SiC を含む化合物半導体における転位の移動度はキンの nucleation エネルギー E_f および migration バリア W_m によって定まる。そこで、本章では完全らせん BPD が解離する際に生じる 30° Si(g) と 30° C(g) の 2 種類の部分転位について、kink nucleation および migration の反応経路解析を行い、表面が転位の移動度に与える影響を解析し、考察する。BPD の性質や関連先行研究は第 1.2.1 項 (p25) を参照のこと。

4.2 解析手法

解析モデルを Fig. 4-1 に示す。 $\mathbf{b} = 1/6[10\bar{1}0]$ or $1/6[01\bar{1}0]$, $\boldsymbol{\xi} = [11\bar{2}0]$ の 30° Si(g) core もしくは 30° C(g) core を系に導入する。表面-転位間の距離 l は $0.25 \sim 4.75 \text{ nm}$ まで $c/4 = 0.25 \text{ nm}$ (1 バイレイヤーに相当) 刻みで 19 条件について解析を行った。さらに、自由表面は Si 面および C 面の両条件について解析を行った。転位を導入した後は cg 緩和を行う。境界条件は第 3 章と同様である。

cg 緩和を終えた後、kink nucleation および migration の NEB 計算を行う。 30° 転位は転位線方向に関して非対称の構造をしており、migration については 2 種類の構造変化(LK : left kink, RK : right kink)が存在する^{119,120} ので、それぞれについて個別に解析を行う。つまり、合計 114 条件の解析を行った。

NEB 解析時の境界条件は cg 緩和の時と同様であり、NEB のバネ力は転位芯から半径 4nm 以内の原子にのみ与える。

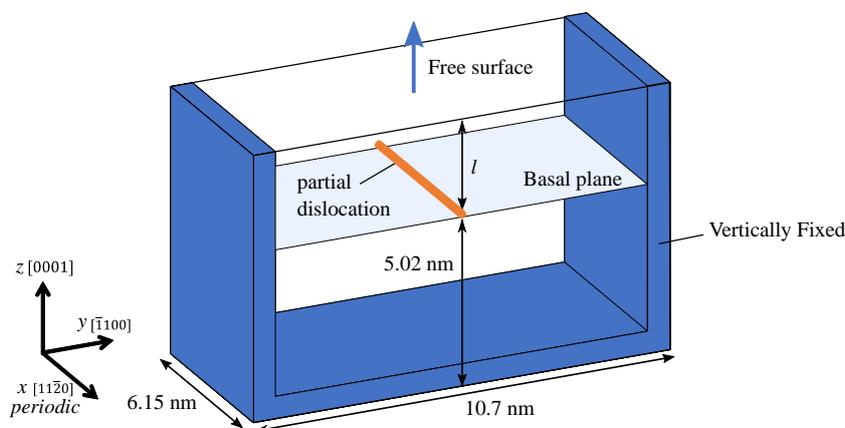


Fig. 4-1 Schematic illustration of simulation model. l refers distance from surface to partial dislocation.

4.3 結果と考察

C face, $l=5.0\text{nm}$, Si(g) core の解析例を Fig. 4-2, Fig. 4-3, Fig. 4-4 に示す. 30° 部分転位の場合, 転位芯の非対称性から kink migration について right kink migration(RK :Fig. 4-3)と left kink migration(LK : Fig. 4-4)が存在する. それぞれの migration 過程において, 異なる原子構造変化をしていることがわかる.

この例では kink nucleation の活性化エネルギーが 0.478eV , RK が 0.150eV , LK が 0.106eV となり, nucleation > RK > LK となった.

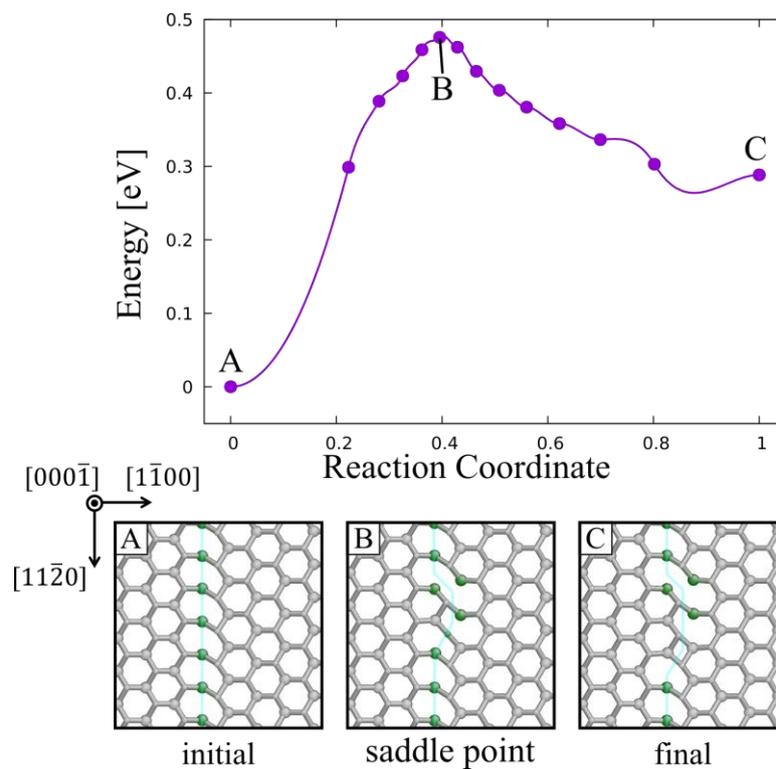


Fig. 4-2 Minimum energy path and snapshots for kink nucleation of 30° Si(g) under $l=5.0\text{nm}$, C face. Snapshots are (A)initial (B) saddle point (C)final, . For these three snapshots, large spheres represent silicon, small spheres represent carbon, and green spheres represent coordination defect atoms.

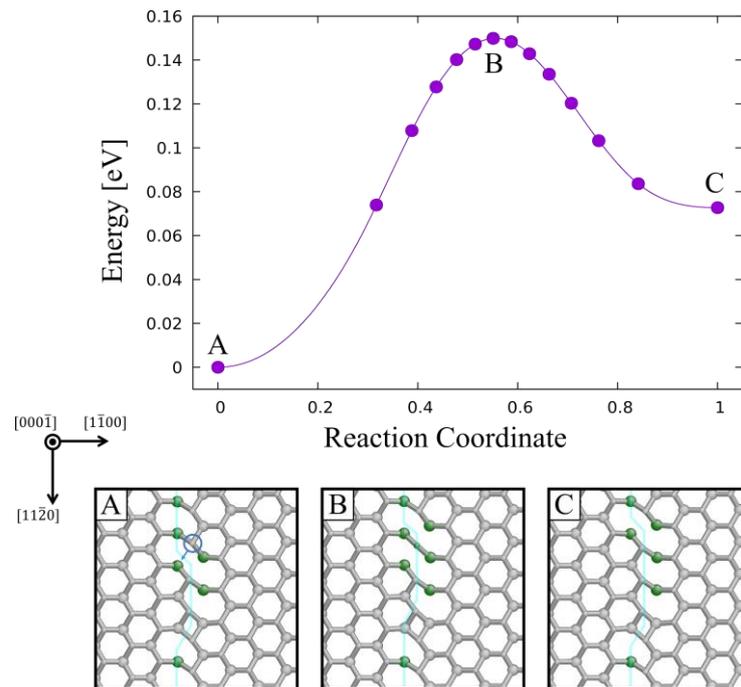


Fig. 4-3 (a)Minimum energy path for right kink migration (RK) of 30° Si(g) under $l=5.0\text{nm}$, C face. (b)initial state (c) activated state (d)final state.

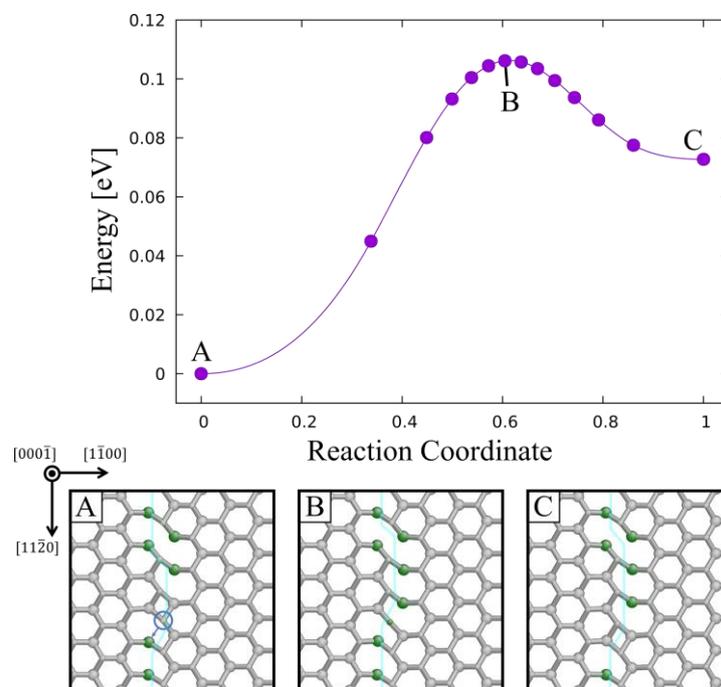


Fig. 4-4 (a)Minimum energy path for left kink migration (LK) of 30° Si(g) under $l=5.0\text{nm}$, C face. (b)initial state (c) activated state (d)final state.

Fig. 4-5 にその他の解析結果を示す. すべての条件において, nucleation > RK migration > LK migration であることが見て取れる. つまり, 一般に 30° 転位の移動は nucleation 過程が支配的となることがわかる. この傾向は, Savini らの第一原理計算¹²⁰における SR (Symmetric Reconstruction) 転位のものと定性的に一致する. また, 各種活性化エネルギーに対して表面が影響を及ぼしていることがわかる. 表面の影響については後で詳しく考察する.

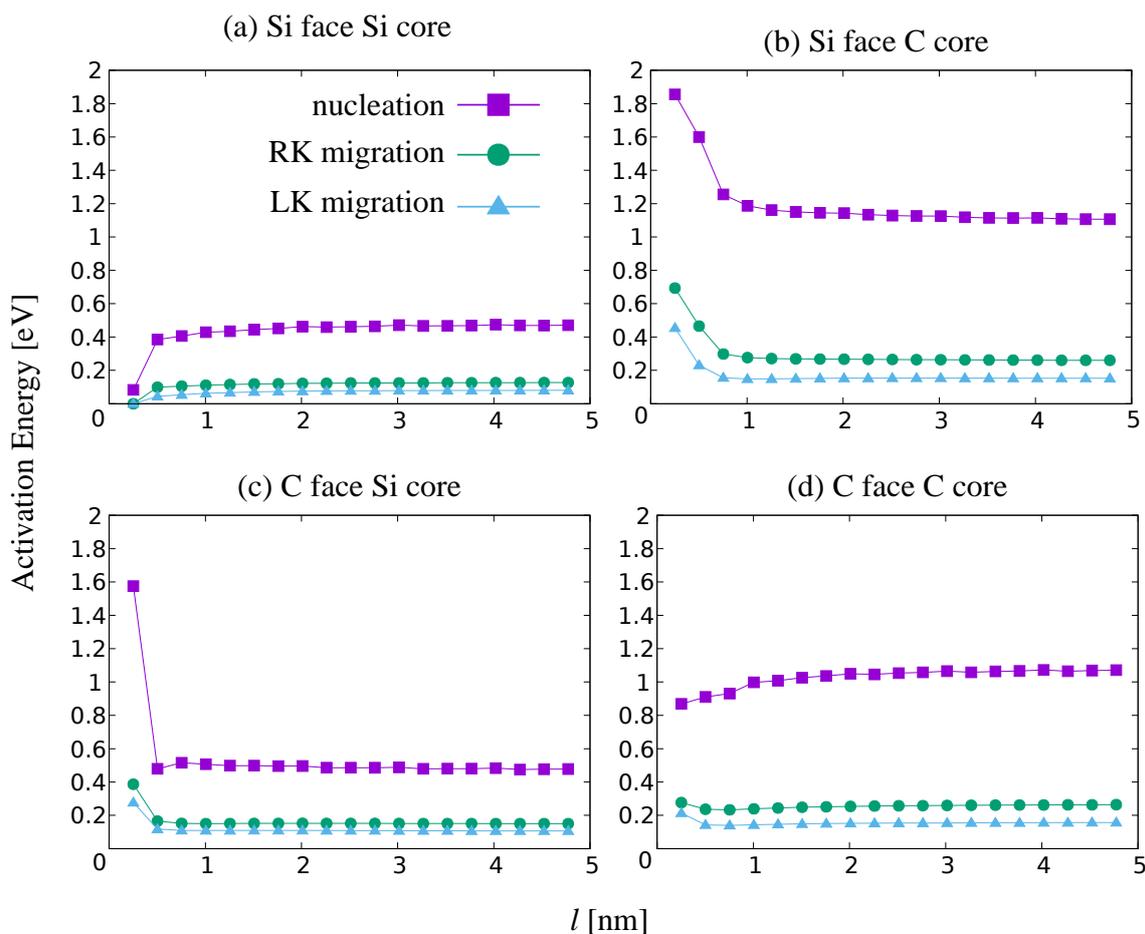


Fig. 4-5 Kink nucleation or migration energy versus distance from surface to partial BPD referred as l . (a) for Si(g) core in the vicinity of Si face (b) C(g) core, Si face (c) Si(g) core, C face (d) C(g) core, C face.

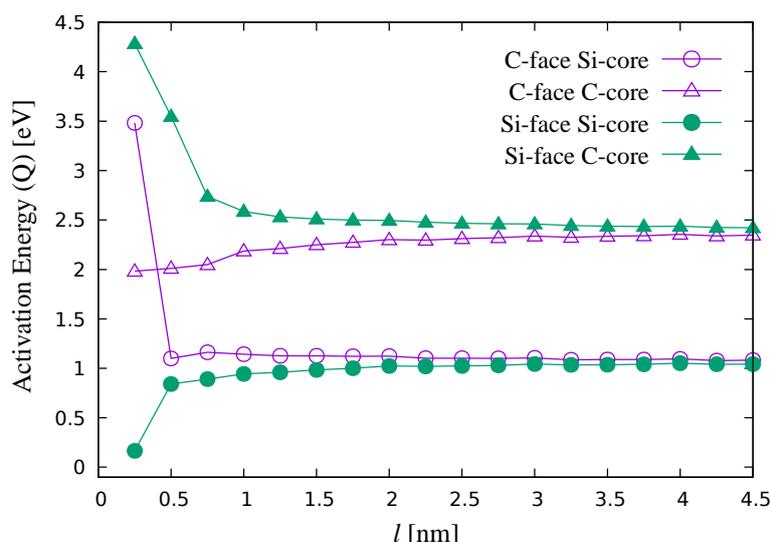


Fig. 4-6 Activation energy of dislocation mobility versus distance from surface to partial BPD I referred as l . Two cases of dislocation core (Si, C) and two cases of surface (Si, C) are shown. Q equals $((4E_f + W_m(LK) + W_m(RK)))/2$.

Fig. 4-6 に転位の移動度に関する活性化エネルギーを示す. Hirth-Lothe モデル⁷⁵によれば転位の移動度 v_{disl} は

$$v_{disl} \propto e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (4.1)$$

となる. 活性化エネルギー Q は一般に, 転位片が短い場合, $Q = 2E_f + W_m$ で与えられ, 長い場合は $Q = E_f + W_m$ で与えられる. ここで E_f は kink nucleation エネルギーであり, W_m は kink migration エネルギーである. 本研究では転位片は短いものと仮定する. ただし, 今回のように転位線が非対称構造をなしているとき, 短い転位片における Q は以下のように変更を受ける¹¹⁹:

$$Q = \frac{(4E_f + W_m(LK) + W_m(RK))}{2} \quad (4.2)$$

Fig. 4-6 からは興味深い特徴がいくつか見て取れる. まず, 表面から十分深い位置では Si(g) core の活性化エネルギーは約 1.0eV であり, C(g) core の約 2.4eV よりも活性化エネルギーが低い. つまり, Si(g) core の方が mobility が高い. これは従来の実験結果と定性的に一致する^{93,112,113,117}. 実験から得られる定量的な値は Table 1-3 (p 26) に示す通りばらつきが大きく, 適切に比較はできないが, Lara ら⁹⁴ の定ひずみ速度による圧縮変形試験の結果 (Si(g): $0.7 \pm 0.3\text{eV}$, C(g): $3.3 \pm 0.6\text{eV}$) と近い値になっている.

また, l が小さくなる時 2 種類の挙動があることが見て取れる: Si 面における Si(g) core

と C 面における C(g) core は表面に近づくにつれ活性化エネルギーが減少する. その他 2 つ, つまり Si 面における C(g) core と C 面における Si(g) core は表面に近づくにつれ活性化エネルギーが上昇する.

また Fig. 4-6 から, 部分転位対の収縮は Si 面の方が C 面よりも起こりやすいことがわかる. 部分転位対の収縮は mobility の高い方の部分転位の移動によって起こるから, 収縮の律速は mobility の高い方の転位の移動であると考えられる. 例えば表面-転位間の距離(l)が 0.25nm のとき, Si 面において部分転位対収縮の律速である Si(g) core の活性化エネルギーは 0.165eV であり, 表面深きの値 (約 1.0eV) から大幅に低下している. 対して C 面の場合は律速の C(g) core の活性化エネルギーが 1.98eV であり, 1 桁も異なる.

表面の影響によって mobility が増加する転位 (C 面 C(g) core と Si 面 Si(g) core) は第 1.2.1 項 (p25) で述べたとおり, 幾何学的な制約から表面側に EHP (extra half plane : 余剰原子面) が存在する転位である. 逆に表面の影響によって mobility が低下する転位は表面と反対側に EHP が存在する. 以下ではこの点に注意しながら, 表面が転位の mobility に与える影響について鏡像力による応力場, もしくは歪場から考察を行う.

4.3.1 ピーチケラー力を与える影響

Hirth らのテキスト⁷⁵によれば, ピーチケラー力はパイエルスバリアを減らすことによって転位の mobility を増加させる.

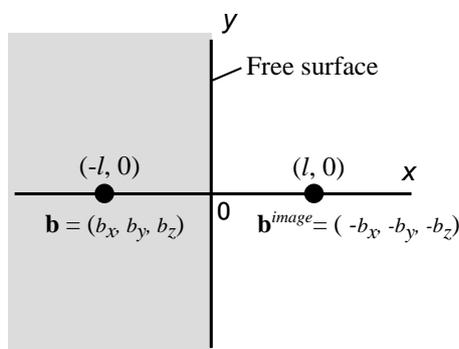


Fig. 4-7 Schematic illustration of “image force”.

Fig. 4-7 に今回考えるモデルと, 鏡像力のイメージを示す. 鏡像力とは転位が自由表面近傍に存在するとき, 自由表面の応力境界条件

$$\sigma_{ij}n_j = 0 \quad (4.3)$$

を満たすような重ね合わせの応力場のことである. らせん転位の場合は, Fig. 4-7 に示すように, 表面を挟んで自身と対称な位置にあり反符号のバーガスベクトルを有する“仮想の転位”によって, 式(2.34)を満たす鏡像力を完全に記述することができる.

しかしらせん転位以外の場合、つまり Fig. 4-7 において $b_x \neq 0$ or $b_y \neq 0$ の場合、仮想の転位のみでは式(2.34)を完全に満たす応力場の記述をすることができない。この場合は、まず仮想の転位を配置して式(2.34)の一部を満たした後、残りの項を満たすような重ね合わせの応力場を応力関数を用いて求めていく。

テキスト⁷⁵によれば Fig. 4-7 において鏡像力による転位の位置の応力成分は

$$\begin{aligned}\sigma_{xx}(-l, 0) &= -\frac{\mu b_y}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{2l} \\ \sigma_{xy}(-l, 0) &= \frac{\mu b_x}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{2l} \\ \sigma_{yy}(-l, 0) &= \frac{\mu b_y}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{2l} \\ \sigma_{xz}(-l, 0) &= 0 \\ \sigma_{yz}(-l, 0) &= \frac{\mu b_z}{2\pi} \frac{1}{2l}\end{aligned}\tag{4.4}$$

となる。

本章の解析における部分転位は、 $\xi = (0, 0, 1)$, $\mathbf{b} = (0, \pm\sqrt{3}a_0/6, \pm a_0/2)$ である。よってピーチケラー力

$$\frac{\mathbf{F}}{L} = (\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \times \xi\tag{4.5}$$

を考えると、鏡像力が転位に及ぼす y 方向の力は

$$\frac{F_y}{L} = 0\tag{4.6}$$

となる。つまり今回の解析において、鏡像力は部分転位に対してピーチケラー力を及ぼさない。

よって鏡像力由来のピーチケラー力は 0 であり、転位の mobility に対して影響を与えないと考えられる。

4.3.2 垂直歪が与える影響

一般に、垂直歪が転位の mobility に与える影響は複雑である¹⁸⁴が、まずは単純なパイエルスモデルを適用して考察する。

バーガースペクトルの大きさが b の刃状転位のパイエルスポテンシャル障壁は

$$\frac{W(\alpha)}{L} = \frac{\mu b^2}{\pi(1-\nu)} \exp\left(-\frac{2\pi d}{b(1-\nu)}\right) \quad (4.7)$$

と表される⁷⁵。 d はすべり面間の距離を、 μ は剛性率を、 ν はポアソン比を表す。つまり、すべり面間の距離が大きくなればパイエルスポテンシャル障壁が小さくなる。また、バーガスベクトルの絶対値が小さくなればパイエルスポテンシャル障壁は小さくなる。

すべり面間の距離を変更するようなひずみは ε_{xx} である。簡単のため等方弾性体を仮定すれば、式(4.4)の結果より

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] = -\frac{1}{E} \frac{\mu b_y(1+\nu)}{4\pi l(1-\nu)} \quad (4.8)$$

となる。つまり、 b_y が正のとき (EHP が表面と反対側に存在するとき) 圧縮歪によりすべり面間の距離は小さくなり、パイエルスポテンシャル障壁が小さくなる。逆に負のとき (EHP が表面側に存在するとき) は引張歪によってすべり面間の距離が大きくなり、パイエルスポテンシャル障壁は大きくなる。

歪によって局所的なバーガスベクトルの大きさも影響を受ける。簡単のため刃状成分のみを考えれば、 $\mathbf{b} = (0, b_y, 0)$ であるから、局所バーガスベクトルの大きさを変更するようなひずみは ε_{yy} である。このとき式(4.4)から

$$\varepsilon_{yy} = \frac{1}{E} [\sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] = \frac{1}{E} \frac{\mu b_y(1+\nu)}{4\pi l(1-\nu)} \quad (4.9)$$

となる。つまり、 b_y が正のとき (EHP が表面と反対側に存在するとき) 引張歪により局所バーガスベクトルの絶対値は小さくなり、パイエルスポテンシャル障壁が小さくなる。逆に負のとき (EHP が表面側に存在するとき) は圧縮歪によって局所バーガスベクトルの絶対値は大きくなり、パイエルスポテンシャル障壁は大きくなる。

つまり、すべり面間の距離と局所バーガスベクトルの大きさ両面からみて、表面側に EHP が存在するときパイエルスポテンシャル障壁は小さくなり、反対側に EHP が存在するときパイエルスポテンシャル障壁は大きくなる。

今回の解析では、Si-face の Si(g) core と C-face の C(g) core は表面側に EHP が存在する転位であり、表面の影響によって mobility が大きくなる。その他 2 つ (Si-face の C(g) core と C-face の Si(g) core) は表面と反対側に EHP が存在する転位であり、表面の影響によって mobility が減少する。よって Fig. 4-6 の結果はこの考察と整合する。

しかし垂直歪と転位の移動度の関係は単純なパイエルスモデルでは予測できないことがある。例えば鉄やアルミニウムにおいてシュミットの法則が破綻することが早期に示されていた。これは転位移動の際の一時的なダイラタンシー活性と外部圧力の相互作用の結果

である¹⁸⁵といわれており、転位芯付近の体積変化をパイエルモデルは考慮していない。また、シリコンにおいては、圧縮応力をかけることによってせん断強度が下がることが知られている¹⁸⁶。これは圧縮応力下でシャフルセット完全転位の形成および移動の活性化エネルギーが下がる^{184,187-189}ことが原因であると考えられており、パイエルモデルを用いて直ちに予測できる結果ではない。

SiC については、Pizzagalli ら¹⁴⁸が第一原理計算によって 3C-SiC の完全らせん転位の mobility と圧縮歪の関係について調べている。結果として、シャフルセット転位は圧縮歪の増加に伴い mobility が減少するが、グライドセット転位は逆の傾向となることが示されている。また、彼らは Si および C (ダイヤモンド) においても同様の解析を行っているが、これら 3 つの材料は結晶構造が同じ閃亜鉛鉱型であるにもかかわらず、結果は大きく異なることが示されている。

今回はすべり面間の距離および局所バーガースベクトルの大きさの観点から考察を行い、理論と解析結果の整合性を示した。しかし歪場と転位の mobility の関係は前述したようにパイエルモデルのみで予測できるものではなく、転位芯の化学結合状態なども考慮すべき複雑な現象である。今回のモデルにおいて、外部応力(鏡像力)によるひずみ場は単純な静水圧のものとは異なり複雑であるから、より詳細な議論が必要であると考えられる。

4.4 結論

本章では、部分転位対収縮現象の素過程である部分転位単体の移動度に対して、表面が与える影響を調べた。

2種の転位(30° Si(g) core と 30° C(g) core)の kink nucleation および migration の活性化エネルギーについて、一般に nucleation > right kink migration > left kink migration であることを示した。

また、表面深くにおいては Si(g) core の方が C(g) core よりも活性化エネルギーが低く (約 $1.0\text{eV} < 2.4\text{eV}$)、mobility が高いことを示した。

また、表面-転位間の距離が 2nm 以下の時、部分転位の活性化エネルギーに対して表面は影響を及ぼす。表面極性と転位芯原子種が一致するとき、つまり Si 面近傍の Si(g) core と C 面近傍の C(g) core については、表面-転位間の距離が減少するにつれて活性化エネルギーが低くなり、転位が動きやすくなることを示した。その他 2種の条件、つまり Si 面近傍の C(g) core と C 面近傍の Si(g) core については、逆に表面-転位間の距離が減少すると活性化エネルギーが増大し、動きづらくなることがわかった。

また、部分転位対収縮は Si 面近傍の方が C 面近傍よりも起こりやすいことを示した。

また、弾性論とパイエルモデルによる考察の結果、表面が転位の mobility に及ぼす影響は、鏡像力由来の垂直歪がすべり面間の距離と局所バーガースベクトルの大きさを変更することが原因であると考えられる。

前章ではエネルギー安定性の観点から部分転位対の収縮に関して議論した。結果として

収縮現象は表面近傍（約 1nm 以下）で促進され，Si 面のほうが C 面よりも収縮しやすいという結論を得た．本章では部分転位のエネルギー障壁の観点から議論したが，同じ結論となった．つまり前章の結論と合わせれば，部分転位対の収縮現象は表面近傍(約 1nm 以下)で促進され，Si 面の方が C 面よりも起こりやすいと考えられる．

第5章 完全らせん BPD の交差すべりについて

5.1 緒言

BPD-TED 変換現象において、BPD が TED へと変換する前には解離した BPD 部分転位対の収縮が必要である。第3章と第4章では BPD の収縮現象についての解析および考察を行った。結果として、エネルギー安定性およびエネルギー障壁の両観点からみて、表面近傍で BPD 部分転位対の収縮現象が促進されることを示し、さらに Si 面の方が C 面よりも収縮現象が起きやすいことを示した。

エピタキシャル成膜プロセスにおいて、エピ膜内に伝播し残存する BPD は全てらせん転位であることが知られている^{23,102-104}。らせん転位の場合、すべり面を乗り換える交差すべりが可能である。よってらせん BPD は鏡像力によって柱面へと交差すべりし、TED へと変換されると言われている^{4,23}。

しかし 4H を含む六方晶系 SiC は HCP 金属と同様、柱面は第一すべり面ではない。さらに、柱面すべりの観察例や議論は少なく、完全らせん BPD 交差すべりのメカニズムは明らかではない。

そこで本章では、表面が完全らせん転位の交差すべりに与える影響を解析した。また、交差すべりの詳細なメカニズムについて明らかにし、より研究の進んでいる Si 結晶の知見も踏まえて考察を行った。

完全らせん転位の構造や交差すべりに関する先行研究は第1.2節 (p25) を参照のこと。

5.2 解析モデル

解析モデルを Fig. 5-1 に示す。系は直方体であり、大きさは転位線方向 $[1\bar{1}\bar{2}0]$ (x 軸)に 6.15nm, $[\bar{1}100]$ 方向(y 軸)に 21.4nm, $[0001]$ 方向(z 軸)は解析によって異なり 11.75~19.75nm である。系は 147,200~256,000 個の原子を含む。これは第4章よりも大きい。理由は完全転位のバーガースベクトルは部分転位よりも大きいことから転位によるひずみ場が長距離にわたるが、この影響を軽減するためである。

$z=10.0\text{nm}$ の位置に $\mathbf{b} = 1/3[11\bar{2}0]$, $\boldsymbol{\xi} = [11\bar{2}0]$ の完全らせん BPD を配置する。cg 緩和を行うと転位芯はグライドセットの位置に来るから、本解析では初期位置をグライドセットとする。転位-表面間の距離を l とし、 l を 1.75~9.75nm まで $c/2 = 0.5\text{nm}$ ずつ変えて解析を行う。 l をこれ以上小さくすると緩和計算によって転位が表面から抜け出してしまうためこの大きさにしてある。また、自由表面の極性は Si と C 両面について解析を行う。

Fig. 5-2 に示すように、4H-SiC の交差すべりには 2 つの滑りモード ($(\pm 8, \mp 8, 0, 3)[\mp 4, \pm 4, 0, 3]$ と $(1\bar{1}00)[0001]$) があることが予想される。本論文では cubic 積層におけるすべりである $(\pm 8, \mp 8, 0, 3)[\mp 4, \pm 4, 0, 3]$ を cubic slip, hexagonal 積層におけるすべりである $(1\bar{1}00)[0001]$ を hexagonal slip と定義する。これら 2 種のすべりについては原子の積層順をずらすことによって、区別して解析を行う。

転位を導入した系を cg 法によって緩和し, NEB 解析を行う. 最終状態は転位が表面に向かって 1 バイレイヤー分 ($c/4 = 0.25 \text{ nm}$) だけ滑った後の構造とする. また, NEB 法のバネ力は転位線を中心として半径 4 nm の円筒内の原子にのみ与える.

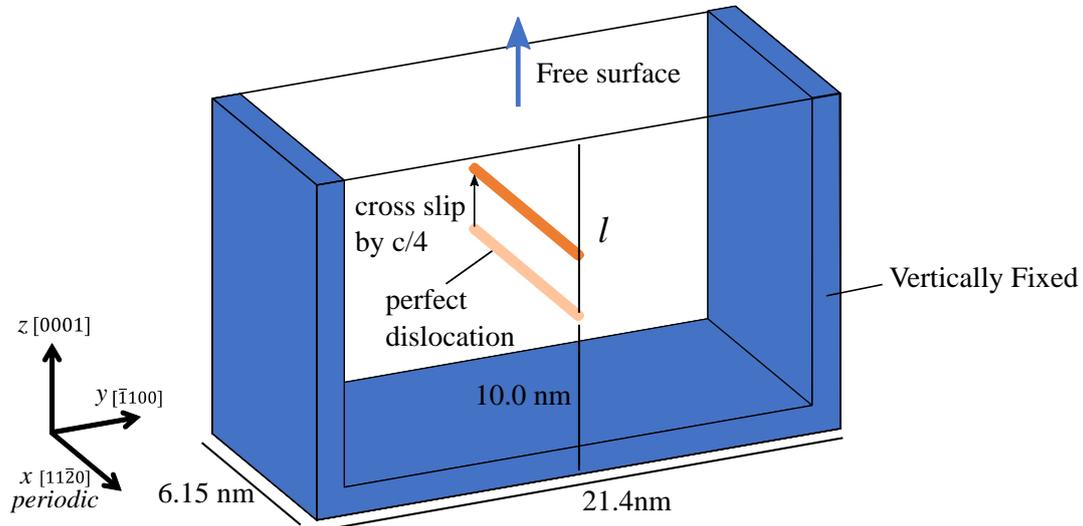


Fig. 5-1 Simulation model

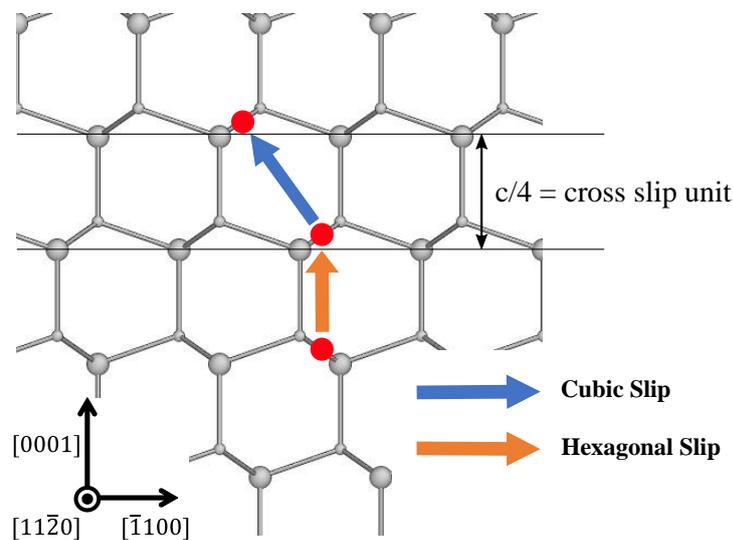


Fig. 5-2 Schematic illustration showing directions for expected two different movement of a perfect screw basal plane dislocation.

5.3 結果と考察

交差すべりにおけるエネルギー変化および活性化エネルギーそれぞれについて結果を示し、考察を行う。

5.3.1 交差すべりにおけるエネルギー変化

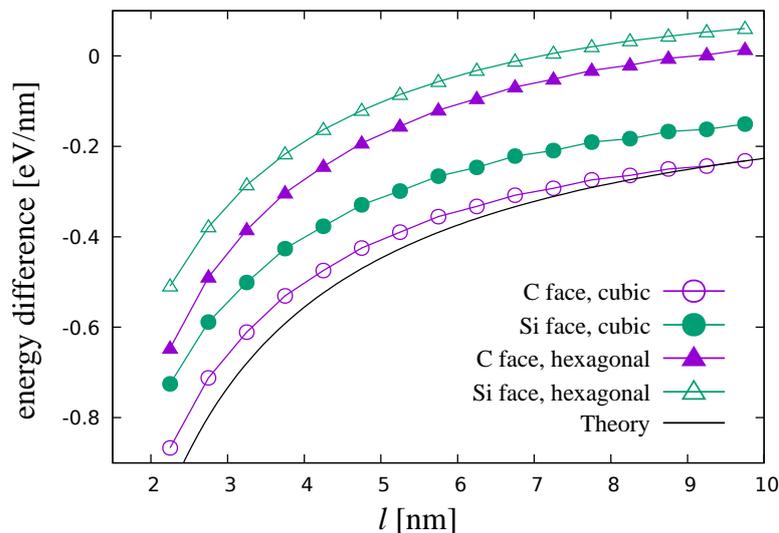


Fig. 5-3 Energy difference before and after single cross slip versus distance from dislocation to surface referred as l . Theoretical curve shown in (b) is $9.14 \ln((d - 0.25)/d)$ [eV/nm].

Fig. 5-3 に交差すべり前後のエネルギー変化と表面-転位間の距離 d の関係を示す。すべての条件において、表面に近づくにつれエネルギー利得が大きくなっていることがわかる。また、図中に示す等方弾性体に基づく理論曲線と解析結果はおおよそ一致していることがわかる。

図中の理論曲線は交差すべりによる系の歪エネルギーの減少分であり、以下のように求めることができる。テキスト⁷⁵によれば、等方弾性体における表面から距離 l だけ離れた位置にあるらせん転位のもつエネルギーは

$$\frac{W(l)}{L} = \frac{\mu b^2}{4\pi} \left(\cos^2 \beta + \frac{\sin^2 \beta}{1-\nu} \right) \ln \frac{l}{\alpha b} \quad (5.1)$$

で表すことができる。 μ は剛性率、 b はバーガスベクトルの大きさ、 β は転位線とバーガスベクトルのなす角（この場合は0）、 ν はポアソン比、 α は転位芯エネルギーに関連するカットオフパラメータであり、通常1程度の値が用いられる。すべり後のエネルギー $W(l - 0.25[\text{nm}])$ からすべり前のエネルギー $W(l)$ を引けば

$$\frac{\Delta E}{L} = \frac{\mu b^2}{4\pi} \left(\cos^2 \beta + \frac{\sin^2 \beta}{1-\nu} \right) \ln \frac{l-0.25[\text{nm}]}{l} \quad (5.2)$$

を得る. いま, 転位はらせん転位であるから $\beta = 0$ であり, 剛性率を 159GPa^{181} , 部分転位のバーガースベクトルの大きさを 0.307nm , ポアソン比を 0.212^{182} , として,

$$\frac{\Delta E}{L} = 9.14 \ln \left(\frac{l-0.25}{l} \right) \text{ [eV/nm]} \quad (5.3)$$

を得る.

解析結果と転位論に基づく理論値はおおよそ一致しており, 本解析におけるモデルは, 少なくとも定性的な議論をするには十分妥当なものであると言える.

4つの条件 (Si face-cubic, Si face-hexagonal, C face-cubic, C face-hexagonal) によるエネルギーの差の原因は不明であるが, 議論をするには表面再構成や境界におけるエネルギー差の影響を上手く除いた解析を追加で行う必要があると考えられる.

5.3.2 交差すべりの活性化エネルギーについて

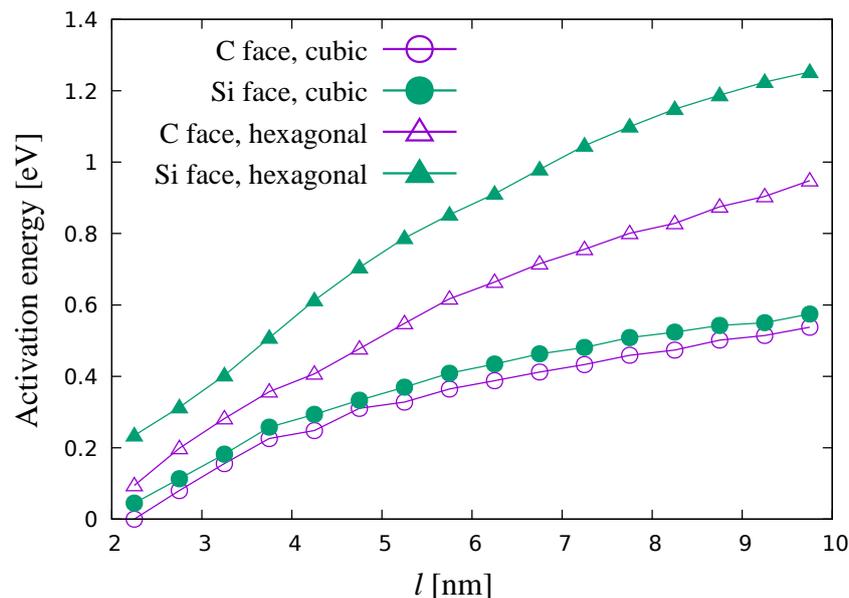


Fig. 5-4 Distance between dislocation and surface referred as d versus activation energy of single cross slip.

Fig. 5-4 に表面-転位間の距離 d と交差すべりの活性化エネルギーの関係について示す. 活性化エネルギーは表面深くになると一定になるべきだが, 本解析では一定になっていない. これはモデルのサイズが十分に大きくないことが原因であるが, 計算量の都合上これ以上大きくすることはできなかった. しかし定性的な議論をする分には問題はないと思われる. ちなみに, 転位の歪場は半径の逆一乗程度にしか減衰しないので, 結果を収束させるには

はるかに大きな系を用意する必要があると考えられる。

図から交差すべりの活性化エネルギーは表面から強く影響を受け、表面に近づくにつれ減少することがわかる。 $l = 9.75\text{nm}$ で最大 1.2eV 程度だったものが表面近くでは 0.2eV 程度まで減少する。

また全ての l において、C 面の cubic slip の活性化エネルギーよりも Si 面の cubic slip の活性化エネルギーの方が大きい。 hexagonal slip についても C 面より Si 面の方が活性化エネルギーが大きい。 4H-SiC において交差すべりは cubic slip と hexagonal slip が交互に起こるから、Si 面よりも C 面の方が交差すべりが起こりやすいことがわかる。 この面極性による交差すべりの mobility の差は第 6 章の分子動力学計算とも整合し、応用上重要な結果であると考えられる。

さらに、全ての l において cubic slip の方が hexagonal slip よりも活性化エネルギーが小さく、すべりやすいことがわかる。

表面による活性化エネルギーの変化は、主に鏡像力による柱面の分解せん断応力によるものであると考えられる。 テキスト⁷⁵によれば、等方弾性体内におけるらせん転位の鏡像力は、表面を挟んで転位と対称な位置にある反符号のバーガスベクトルを持つ“仮想の転位”の応力場によって完全に記述することができる (Fig. 5-5)。 鏡像力による $(-l, 0)$ における xz 平面内のせん断応力は

$$\begin{aligned}\sigma_{yz}^{image}(-l, 0) &= \frac{\mu b}{4\pi l} \\ \sigma_{yx}^{image} &= 0\end{aligned}\tag{5.4}$$

であり、転位に対してピーチケラー力

$$\frac{F_x}{L} = b\sigma_{yz}^{image} = \frac{\mu b^2}{4\pi l}\tag{5.5}$$

を与える。 結局、交差すべりの活性化エネルギーは鏡像力由来のピーチケラー力によって減少すると考えられる。 式(5.4)から本解析における値を求めると $l=10\text{nm}$ のときで 0.38GPa 、 $l=2\text{nm}$ のとき 1.9GPa 程度の強い分解せん断応力が転位の周りに生じていることがわかる。 第 4 章で議論したとおり、部分転位の mobility も表面によって影響をうけるが、原因ではピーチケラー力ではなく鏡像力による垂直歪であったから、今回の結果とは原因が異なる。

しかし、鏡像力のみでは Fig. 5-9(b)で示される 4 つの条件の活性化エネルギーの差異は説明できない。 以降交差すべりの原子構造を詳しく見ていくことによりこの原因を考察していく。

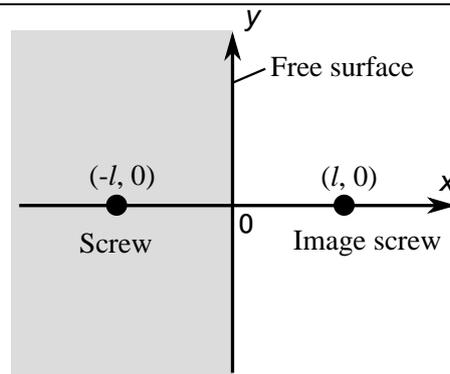


Fig. 5-5 Schematic illustration of image force of screw dislocation.

5.3.3 交差すべりの構造について

第 1.2.2 項 (p29) で説明したとおり, SiC における完全らせん転位の安定位置は Fig. 5-6 に示す A, B, C のうちいずれかである. 4H においては積層の差異によってさらに細かく A_c , A_h , $B_{c/h}$, $B_{h/c}$, $C_{c/h}$, $C_{h/c}$ の 6 種類に分かれる

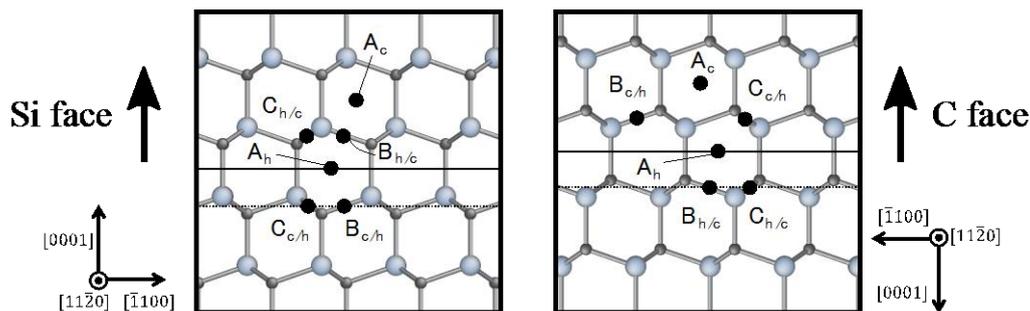


Fig. 5-6 4H SiC structures projected along pertinent orientations for dislocations, $[11\bar{2}0]$. (left) $[0001]$, Si face is upperside. (right) $[000\bar{1}]$, C face is upperside. Black full circles show possible positions for the perfect screw dislocation cores, while dashed lines indicate “glide” and solid lines indicate “shuffle” basal plane.

今回の解析条件では, らせん転位はどこに導入しても cg 緩和によって $C_{c/h}$ または $C_{h/c}$ へと移る. つまり, C (グライドセット) が安定位置であり, これは第一原理計算の結果¹⁴⁸と整合する. 以降, C の転位がどのようにして 1 層上の C へと移るかを詳しく見ていく.

Fig. 5-7 に C 面, $l=9.75$ nm, cubic slip の MEP を示す. 交差すべりの遷移過程は $C_{c/h}$ - $B_{c/h}$ - A_c - $C_{h/c}$ となっていることがわかる. また, 律速過程は $C_{c/h}$ - $B_{c/h}$ 遷移であることがわかる. これは l を変えても, つまりより表面に近くなっても同様である.

Fig. 5-8 には C 面, $l=9.75$ nm, hexagonal slip の MEP を示した. 遷移過程は $C_{h/c}$ - $B_{h/c}$ - A_h - $C_{c/h}$ であり, こちらは $C_{h/c}$ - $B_{h/c}$ 遷移と $B_{h/c}$ - A_h 遷移の障壁がほぼ同程度となっていることがわかる. しかし表面に近くなるにつれ C-B 遷移の方が支配的になってくることが解析の結果わかった.

結局、交差すべりにおける転位芯の構造変化は C-B-A-C 遷移であることがわかる。これはその他全ての条件（62 条件）でも同じである。

交差すべりの構造変化が対称的でないことは興味深い。もしも対称なら C-B-A-C ではなく C-B-A-“B”-C 遷移となるはずであるが、今回は非対称の遷移をしている。これは今回の解析対象が表面近傍の現象であることが原因であると考えられる。

以降ではそれぞれの過程（C-B, B-A, A-C）について、より研究の進んでいるシリコンの知見とも対比させながら詳しく考察していく。説明の都合上、A-C, B-A, C-B 遷移の順に考察していく。

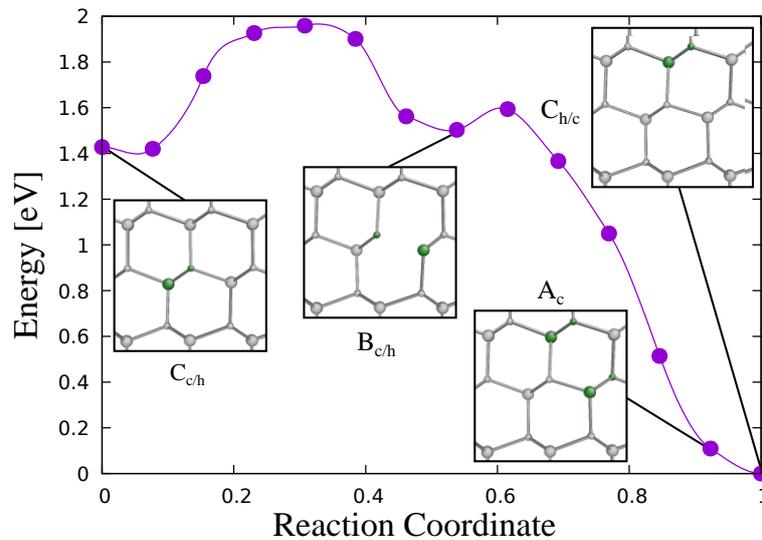


Fig. 5-7 Minimum energy path for cubic slip towards C face under $l=9.75$ nm. The insets represent the initial ($C_{c/h}$ core), the final ($C_{h/c}$ core) and two intermediate configurations ($B_{c/h}$ and A_c). Large and small balls in the insets represent Si and C atoms respectively, and green and gray balls represent three fold and four fold atoms respectively.

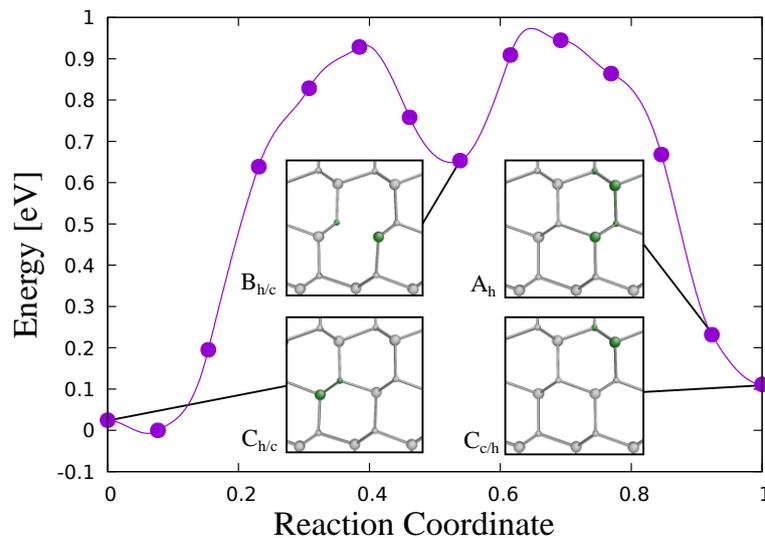


Fig. 5-8 Minimum energy path for hexagonal slip towards C face under $l = 9.75$ nm. The insets represent the initial ($C_{h/c}$ core), the final ($C_{c/h}$ core) and two intermediate configurations ($B_{h/c}$ and $A_{c/h}$).

A. A-C 遷移について

今回解析の結果, Fig. 5-7, Fig. 5-8 に示す例を含むすべての条件において A-C 遷移にエネルギー障壁は存在しないことがわかった。

この結果とは対照的に, シリコンにおいては A-C 遷移は非常に起こりづらいと言われている。根拠は, A-C 遷移が起こるならばシャフルセット完全転位 (A) とグライドセット部分転位 (C が解離したもの) が結晶内に同時に見つかるはずだが, 現在までこの 2 つは同時に見つかっていない^{190,191} ことである。さらに, 原子間ポテンシャルを用いた計算¹⁴⁵ によれば, シリコンの A-C 遷移の活性化エネルギーは非常に高く (2.3eV-2.5eV), 熱活性過程のみでの遷移は起こりづらいと考えられている。

今回の結果とシリコンの先行研究¹⁴⁵ の差異の原因は 2 つ考えられる。1 つ目は, 単純に 4H-SiC における A-C 遷移の活性化エネルギーが非常に低いことである。SiC においては実験的にシャフルセット完全転位とグライドセット部分転位が同時に存在することが確認されているため^{144,190,192}, シリコンとは異なり熱活性過程によって A-C 遷移が起こると考えられる。

シリコンとの差異について考えられる 2 つ目の原因は, 本解析で用いたモデルが表面効果を強く受ける特殊な条件であったため, 特異的に A-C 遷移が起こりやすかったというものである。Li ら¹⁹³ の分子動力学計算の結果によれば, シリコンの A-C 遷移は配向性の良い応力によって起こりやすくなることが示されている。具体的には, $\xi = [01\bar{1}]$ のらせん転位について, ピッチケラー力を及ぼすせん断応力 σ_r ($(1\bar{1}\bar{1})$ 面内の $[0\bar{1}\bar{1}]$) に対して垂直方向のせん断応力 σ_p ($(1\bar{1}\bar{1})$ 面内の $[211]$) によって A-C 遷移が促進されることを示している。今回のモデルにおいて, 鏡像力の応力場のうち σ_p に対応する応力成分は理論計算によって 0

となるが、鏡像力による A-C 遷移の促進の可能性は否定できない。

今回の解析から言えることは、表面近傍の交差すべりにおいて A-C 遷移にエネルギー遷移はほぼ存在せず、交差すべりの律速とならないということである。

B. B-A 遷移について

今回の解析の結果、B-A 遷移にはエネルギー障壁が存在するが、交差すべりの律速過程ではないことがわかった。

また、B-A 遷移には B-A_c (cubic type) と B-A_h (hexagonal type) の 2 種類があり、活性化エネルギーは B-A_c > B-A_h である。この結果は Fig. 5-7, Fig. 5-8 で見たが、その他の条件でも成り立つ。

2 種の遷移過程の活性化エネルギーの差は、すべり面間の距離の差が原因であると考えられる。Fig. 5-9 に 2 種の B-A 遷移の構造を示した。cubic type(B-A_c)の方が hexagonal type(B-A_h)よりもすべり面間の距離が広い (0.188 > 0.177 nm)。よってパイエルスモデル⁷⁵によれば B-A_c > B-A_h であることが予想され、今回の結果と整合する。

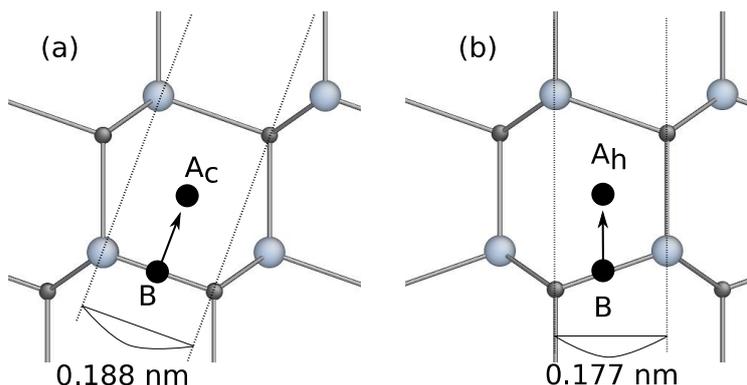


Fig. 5-9 Schematic illustration showing B(mix)-A(shuffle) transition projected along pertinent orientations for dislocations, $[11\bar{2}0]$. (a) cubic transition (B-A_c), (b) hexagonal transition (B-A_h).

C. C-B 遷移について

今回の解析の結果、C-B 遷移は交差すべりの律速過程であり、表面に近づくにつれ活性化エネルギーが減少することがわかった。

また、4H-SiC の C-B 遷移は細かく見ると 4 種類存在することがわかった。Fig. 5-10 に C-B 遷移過程の構造変化の snapshot を示す。面極性(Si, C)とすべり型(cubic, hexagonal)によって構造が異なり、計 4 種類の構造変化が存在する。Fig. 5-4 から、活性化エネルギーの大きさは

$$\text{C face cubic} < \text{Si face cubic} < \text{C face hexagonal} < \text{Si face hexagonal}$$

の順である。つまり cubic type の活性化エネルギーの方が hexagonal type よりも低く、同タイ

プでも C 面の方が Si 面よりも低い。

Fig. 5-10 から、C-B 遷移はグライドセットに存在する完全らせん転位からの 30° 部分転位の nucleation であるとみることができる。また、Si 面、C 面における構造変化を比較してみると、C 面では Si core が移動することによって C-B 遷移が起こり、Si 面では C core が移動することによって C-B 遷移が起こっていることがわかる。Fig. 4-6 (p 63) で示したとおり、Si(g) core の活性化エネルギーは C(g)の活性化エネルギーよりも低い。よって Si 面における C-B 遷移過程は、mobility の低い C(g)の移動によって起こるため活性化エネルギーが高く、C 面については mobility の高い Si(g)の移動によって起こるため活性化エネルギーが低いと考えられる。

完全転位の構造変化と部分転位の移動における構造変化の類似性については、シリコンにおいていくつか報告がなされている。Pizzagalli ら¹⁴³は Si の完全らせん転位の分解における 30° 部分転位の形成過程が、 30° 部分転位単独の kink pair formation および migration の構造と非常に似ていることを原子計算によって示している。また、シリコンの A-C 遷移過程においても部分転位の挙動との類似性が指摘されており、Li ら¹⁹³は A-C 遷移はシャフルセットらせん転位からの 30° 転位ダイポールの nucleation であると主張している。今回の結果から、SiC の C-B 遷移でも似たような現象が起こっているものと思われる。

以上、交差すべりの律速過程である C-B 遷移には 4 種類の異なる構造変化が存在し、それぞれにおいて活性化エネルギーが異なることを示した。また、この活性化エネルギーの差異から、Si 面より C 面の方が交差すべりが起こりやすいと考えられる。

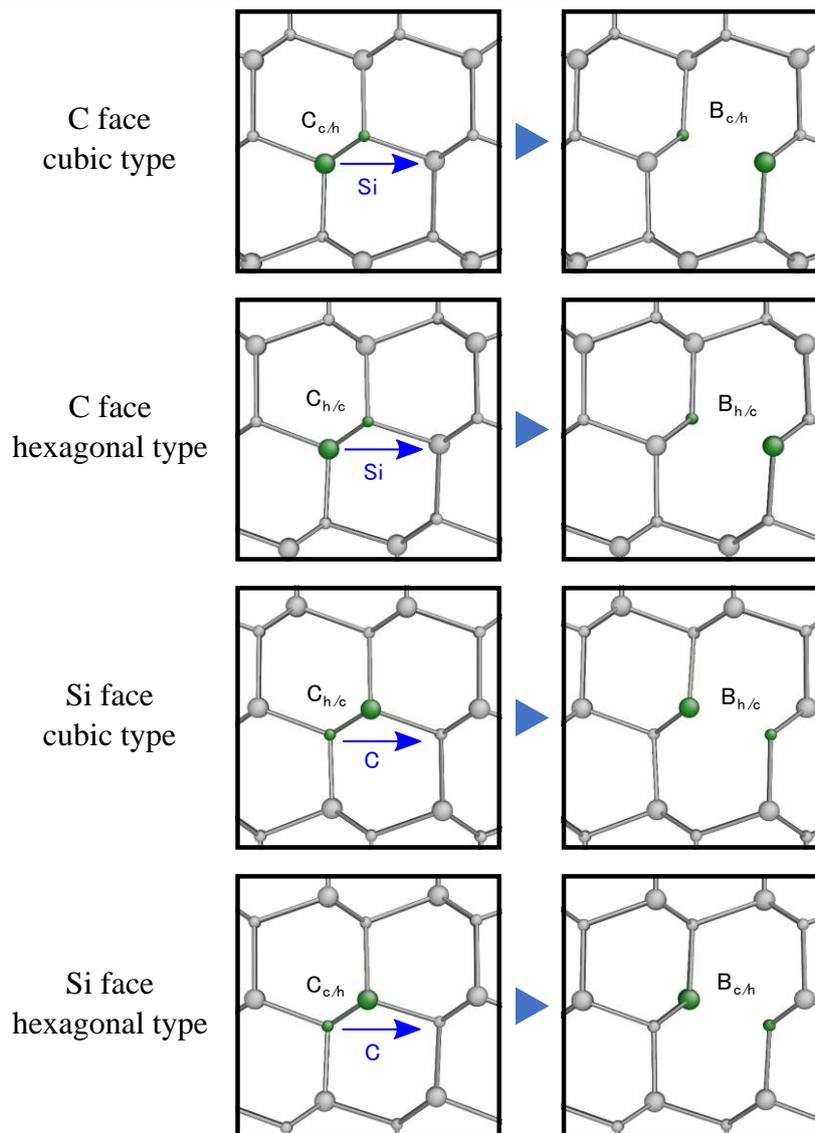


Fig. 5-10 Ball-and-stick representation of four type C(glide)-B(mix) transitions projected along $[11\bar{2}0]$. (top) $C_{c/h}$ - $B_{c/h}$ transition that is part of the cubic slip towards C face (second) $C_{h/c}$ - $B_{h/c}$ of C face hexagonal slip (third) $C_{h/c}$ - $B_{h/c}$ of Si face cubic slip (bottom) $C_{c/h}$ - $B_{c/h}$ of Si face hexagonal slip.

D. 先行研究との相違についての議論

Pizzagalli ら¹⁴⁸は、第一原理計算の結果を用いて 4H, 2H, 3C の交差すべりの考察を行っている。4H における柱面すべりは zig-zag な面をすべり、転位芯の遷移は A-B-A であると述べている。また、初期状態を A_c , A_h のどちらにしてもパイエルス応力の差がないと述べている。zig-zag な面を滑るという主張は本論文と同じである(cubic or hexagonal slip)が、交差すべりの遷移過程が A-B-A であるという点と、パイエルス応力の差が無い(すべりモードにおけるエネルギー障壁の差が無い)という2点は今回の結果と異なる。

相違の原因は Pizzagali らの, Si と同様 C-A 遷移が起こらない, という仮定だと考えられる. 彼らはこの仮定のもと, 交差すべりの遷移過程を A-B-A として検証している. しかし第 5.3.3A. 項で検証したとおり, SiC において C-A 遷移は起こり得ると考えられ, この仮定は怪しい.

今回の結果で見られた交差すべりの 2 つの滑りモード (cubic or hexagonal) における活性化エネルギーの差異は C-B 遷移に起因しているので, Pizzagali らが検証した A-B-A 遷移ではこの差異が見られなかったと考えられる. 実際, 我々の結果を用いても 2 つの滑りモードにおける A-B-A 遷移の差はないと考えられる. 活性化エネルギーは $A_c-B < A_h-B$ であるが, A-B-A 遷移は A_c-B-A_h または A_h-B-A_c となるため, どちらのすべりにおいても A-B-A 遷移の律速は A_h-B 遷移となるからである.

ただし, 第 5.3.3A. 項でも述べたとおり, 今回のモデルが表面効果を強く受けるモデルであったため, バルクと異なり C-A 遷移が起こった可能性はある. この点に関しては更なる検証を要する.

以上の議論から, Pizzagali らの結果との相違は今回の主張を覆すものではない. 重要な点は, 彼らと主張は異なるが, 計算結果に矛盾はないということである.

5.3.4 その他のポリタイプにおける交差すべりについて

4H 以外のポリタイプ (第 1.1.3 項 p12 参照) のうち, 最も基本的な結晶構造を有する 3C (閃亜鉛鉱型) と 2H (ウルツ鋼型) について, 交差すべりの解析を行った. 本論文の主旨から外れるが興味深い結果を得られたので, 簡潔に述べる.

4H の場合, 単一交差すべりには 2 種のすべり (cubic slip と hexagonal slip) が存在したが, 3C は $(1\bar{1}1)[121]$ の cubic slip のみであり, 2H は $(1\bar{1}00)[0001]$ の hexagonal slip のみである (Fig. 5-11).

Table 5-1 に $l=9.75\text{nm}$ の解析結果を, 4H の結果も含めて示す. 全ての結果において, Si 面より C 面の方が活性化エネルギーが低いことがわかる. つまり C 面近傍の方が転位の mobility が高い. また, 3C の方が 2H よりも活性化エネルギーが低い. これは 3C のすべり面 $(1\bar{1}1)$ は第一すべり面であるが, 2H のすべり面 $(1\bar{1}00)$ は第一すべり面でないことが原因であると考えられる.

4H の cubic slip は局所的に見て 3C の交差すべりと同じものであるが, 活性化エネルギーは 4H の方が低いことがわかる. また, 4H の hexagonal slip は局所的に見て 2H の交差すべりと同じものであるが, 活性化エネルギーは 2H の方が低い.

この結果は, 第 6 章の動力学計算と関連する.

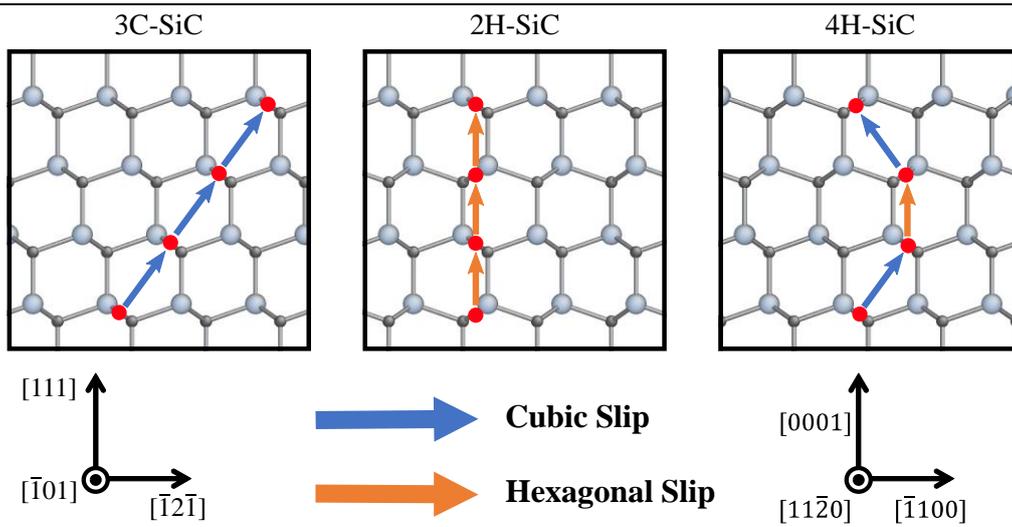


Fig. 5-11 Schematic illustration showing directions for movement of a perfect screw dislocation in 2H, 3C, 4H-SiC.

[eV]	3C	2H	4H (cubic)	4H (hexagonal)
Si face	0.882	1.03	0.575	1.25
C face	0.691	0.888	0.538	0.948

Table 5-1 Single cross slip activation energies for 3C, 2H, two slip types of 4H-SiC. Distance between dislocation and surface (l) is 9.75 nm.

5.4 結論

本章では、らせん BPD-TED 変換の素過程であると考えられているらせん BPD の交差すべりについて反応経路解析を行った。

結果として、交差すべりの活性化エネルギーは表面に近づくほど減少することを示した。これは鏡像力由来の柱面におけるピーチケラー力が転位-表面間の距離と反比例することが主な原因であると考えられる。

また、C 面の方が Si 面よりも交差すべりの活性化エネルギーが低いことを示した。これは応用上重要な交差すべりの特徴であると考えられる。

また、交差すべりの転位芯の遷移過程は C-B-A-C であることを示した。すべり過程が非対称であるのは、表面近傍の特異的なひずみ場が影響していると考えられる。

C-B-A-C 過程のうち A-C 遷移はエネルギー障壁がほぼ 0 であり、シリコンと大きく異なる。SiC では A-C 遷移が起こりやすい可能性があり、実験結果からも裏付けた。ただし、今回のモデルが表面近傍の特異な現象であることが、シリコンとの相違の原因の可能性もある。

B-A 遷移は C-B 遷移よりも活性化エネルギーが低く、交差すべりの律速ではない。また、cubic type と hexagonal type で活性化エネルギーが異なり、すべり面間の距離の差が原因であると考えられる。

律速過程である C-B 遷移は異なる構造変化が 4 種類存在し、それぞれの活性化エネルギーが異なる。30° 部分転位の移動構造との類似性から、C 面の方が Si 面よりも活性化エネルギーが低い原因を示した。

また、Pizzagalli ら¹⁴³の結果との矛盾について考察を行い、彼らの主張は今回の主張を覆すものではないことを示した。

また、その他のポリタイプ (2H, 3C) において同様の解析をし、4H と同様 Si 面よりも C 面の方が活性化エネルギーが低いことを示した。さらに、4H の cubic slip と 3C の交差すべりは局所的に見て同等の構造変化であるが、活性化エネルギーは 4H の方が低いことがわかった。2H の場合は逆であり、2H の交差すべりの方が 4H の hexagonal slip よりも活性化エネルギーが低い。本論文の主旨からは外れるが、興味深い結果である。

次章では分子動力学計算によって実際にらせん BPD-TED 変換が起こるかどうかを確認する。

第6章 完全らせん BPD-TED 変換の動力学解析

6.1 緒言

らせん BPD-TED 変換現象では、完全らせん転位となった BPD が鏡像力によって柱面へと交差すべりし、TED へと変換されると言われている^{4,23}。第5章では、交差すべりの反応経路解析を行い、4H-SiC における交差すべりのメカニズムおよび表面の影響を解明した。

本章ではオフ角付基板を模擬した系における分子動力学計算を行い、実際に交差すべりによって BPD-TED 変換現象が起こるかどうかを確認していく。また同時に、Si 面よりも C 面の方が交差すべりが起こりやすい、という第5章で得られた重要な結論について定性的な検証を行う。

6.2 解析モデル

Fig. 6-1 に解析モデルを示す。10.0 × 76.9 × 21.3 nm³ の直方体の系の基底面に完全らせん転位 ($\mathbf{b} = 1/3 [11\bar{2}0]$, $\xi = [11\bar{2}0]$) を導入した後 cg 法によって緩和をし、原子を削除することにより斜面を形成する (斜面形成後の原子数: 約 120 万)。その後さらに cg 法によって緩和を行う。オフ角は 10° にしているが、これは計算量の都合である。実際の基板ではオフ角は 4° 程度のものが用いられるが、正確に模擬しようとする原子数の数が多くなりすぎてしまう。

転位の端は斜面に出ている。また、-x 方向と -z 方向の端面は原子を固定してある。表面極性は Si および C の両方で解析を行う。緩和計算を行った後は、500K の NVT 計算を行う。

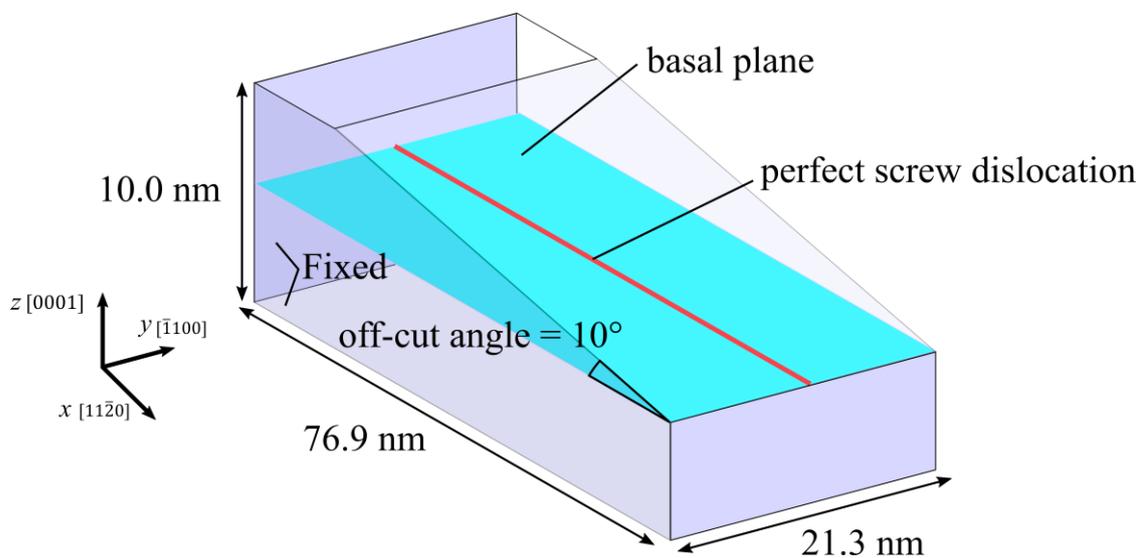


Fig. 6-1 Schematic illustration of the simulation model.

6.3 結果と考察

Fig. 6-2 に結果を示す. 図中青色の線は DXA (dislocation extraction analysis)¹⁹⁴ によって抽出した転位線である.

動力学計算の結果, 完全らせん BPD の端が交差すべりによって系外に抜け出していく様子が観察された. さらに, 転位線の右端は c 軸方向に折れ曲がり, TED となっていることがわかる.

今回の解析は 500K の動力学計算であったが, これは実際のエピタキシャル成膜プロセス (1800K 程度) よりもはるかに低い温度である. だが, 約 70nm の BPD は 50ps (5.0×10^{-11} s) というごく短い時間で TED へと変換している.

第 5 章の結果によれば, エネルギー利得およびエネルギー障壁の両観点からみて, 交差すべりは表面に近いほど起こりやすい. オフ角付基板においては, 転位は端に行くにつれ交差すべりが促進されるから, 転位線の端が丸まり TED へと変換されたと考えられる (Fig. 6-3).

また, Si 面よりも C 面の方が変換速度が大きいことが見てとれる. 第 5 章では C 面の方が Si 面よりも交差すべりが起こりやすいことを示したが, 本章の動力学計算の結果と整合していることがわかる.

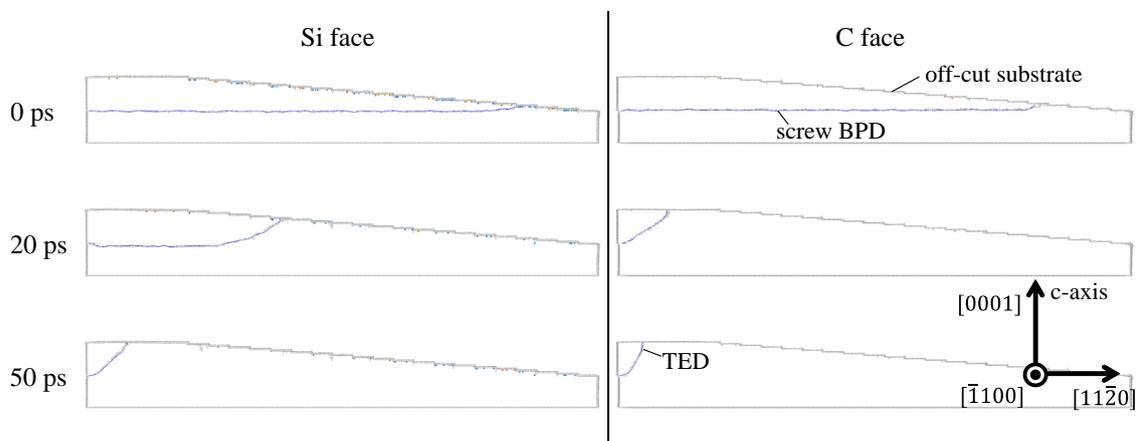


Fig. 6-2 Molecular dynamics simulation of screw BPD-TED conversion in the vicinity of the surface of off-cut substrate at 500K, projected along $[1\bar{1}00]$. The blue lines represent dislocations.. These images are generated by using OVITO¹⁹⁵.

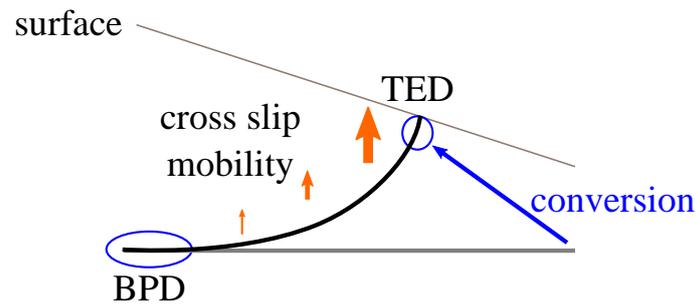


Fig. 6-3 Schematic illustration of conversion from perfect screw BPD to TED. Orange arrows indicate cross slip direction, and their size indicates cross slip mobility.

6.3.1 交差すべり後の表面荒れについて

今回の解析の結果、面極性によってシミュレーション後の表面形状が異なることがわかった。Fig. 6-2 で示したように、BPD-TED 変換の際には TED 端が斜面上を $[\bar{1}\bar{1}20]$ 方向（図の左方向）へと移動する。この際、C 面においては TED 端が通った後も表面形状に大きな変化はないが、Si 面においては表面荒れが起こる様子が観察された。

Fig. 6-4 にシミュレーション後の表面の拡大図を示す。C 面はきれいに原子が並んでいるが、Si 面は TED が通った後に凸凹した形状が見て取れる。この表面荒れは主にステップ端に並んでいるが、テラス上にくぼみを形成していることもある。

表面荒れの原因、および Si 面や C 面の差の理由は不明である。応用上重要な問題である可能性があり、更なる議論が必要である。

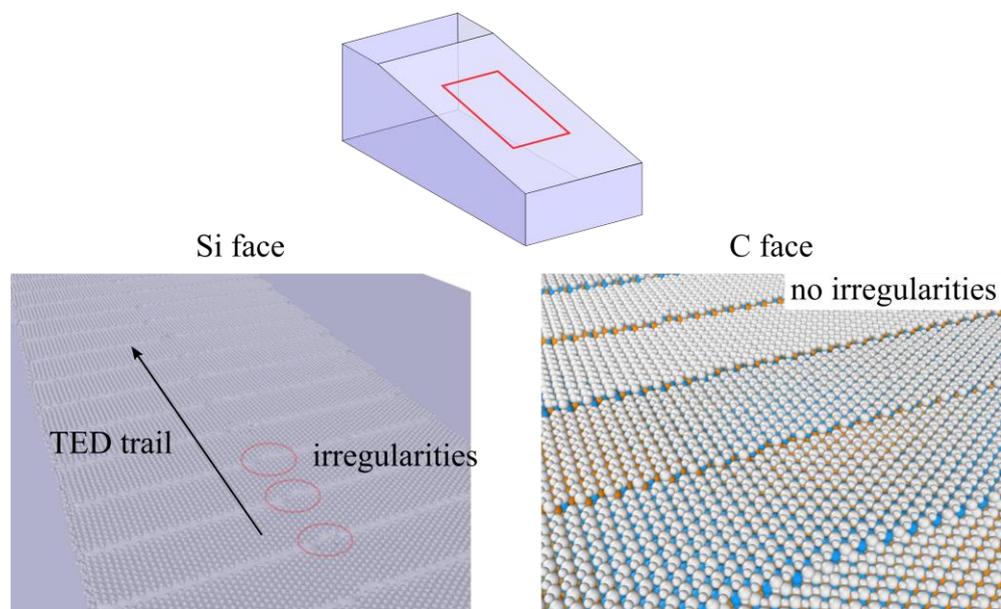


Fig. 6-4 Enlarged view of the off-cut surface after BPD-TED conversion. (top) Schematic illustration of the simulation model with indicating location of the enlarged view by red square. (left) Defect mech (OVITO¹⁹⁵) of Si face. (right) C face.

6.3.2 その他のポリタイプにおける解析

第 5.3.4 項で 4H 以外のポリタイプにおける交差すべりの活性化エネルギーを示した。本項ではこの検証として、4H 以外のポリタイプである 2H, 3C, 6H, 8H について BPD-TED 変換シミュレーションを行った結果を示す。

SiC において、c 軸方向の積層は局所的に見て cubic もしくは hexagonal の 2 種類に分けられる。3C の場合は全て cubic であり、2H の場合は全て hexagonal である。また、4H の場合は cubic と hexagonal の割合が 1:1 となる。Table 6-1 に、今回解析したポリタイプの交差すべりに関する cubic slip の割合を示す。

第 5 章の解析では cubic slip の方が hexagonal slip よりも mobility が高いことを示した (p82 Table 5-1)。つまり cubic slip の割合が高いポリタイプほど交差すべりの mobility が高いと考えられ、交差すべりが素過程であるらせん BPD-TED 変換の速度も大きいと考えられる。つまり、BPD-TED 変換の速度

$$3C > 8H > 6H > 4H > 2H$$

の順に小さくなると予測できる。

polytype	2H	4H	6H	8H	3C
Cubic slip ratio	0.0	0.5	0.83	0.875	1.0

Table 6-1 Ratio of cubic slip in cross slip (=cubic/(cubic+hexagonal)) in several polytypes.

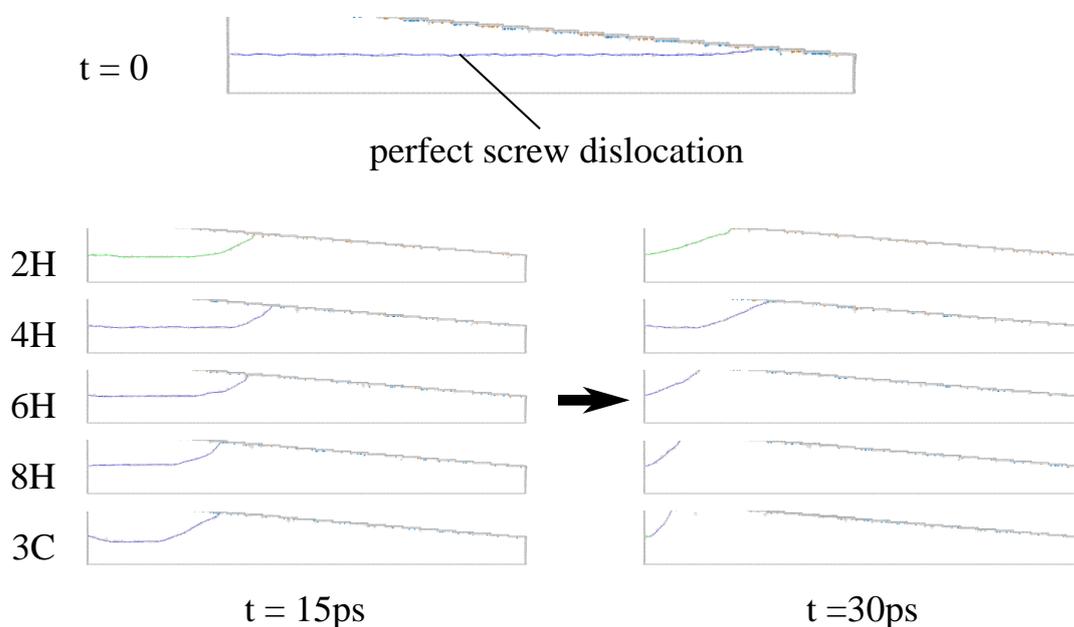


Fig. 6-5 Snapshots of the simulation system when $t=0, 15, 30\text{ps}$ projected along $[1\bar{1}00]$. The blue and green lines represent dislocations. These images are generated by using OVITO¹⁹⁵.

Fig. 6-5 に Si 面の結果を示す。2H と 4H は積層に関する予想と異なるが、その他の速度は予想通りであることがわかる。2H と 4H の速度がほぼ同じであるのは、4H の cubic slip は

2H の交差すべりよりも mobility が高いが, hexagonal slip の mobility は低いため (p82 Table 5-1), 平均した結果 2H よりも mobility が低くなったとなったと考えられる.

6.4 結論

本章では, オフ角付基板の表面付近における完全らせん BPD の挙動を分子動力学計算によって解析した. 結果として, 500K ほどのあまり高くない温度下でも BPD は交差すべりを起こし, 約 70nm ほどの BPD が 50ps ほどで系外に抜けだし端が TED へと変換される様子が観察された.

また, Si 面よりも C 面の方が変換が速く起こることがわかった. 第 5 章で議論したとおり, C 面における交差すべりの活性化エネルギーが Si 面よりも低いことが原因であると考えられる.

また, BPD-TED 変換後の表面形状について, Si 面では TED 端が通った後の表面が荒れていることがわかった. C 面では表面荒れは起こらない.

さらに, 本論の主旨とは外れるが, 4H 以外のポリタイプでの BPD-TED 変換の解析も行った. 結果として, おおよそ C 軸方向の cubic 積層の割合が高いほど変換速度が大きいことを示した. つまり, 3C が最も変換速度が大きい. 第 5 章で考察した, ポリタイプによる交差すべりの活性化エネルギーの差が原因であると考えられる.

第7章 BPD 部分転位の不動化現象

7.1 緒言

本研究において分子動力学シミュレーションを行っていたとき、表面極近傍において BPD 部分転位が不動化する現象が見られることがあった。部分転位の不動化は BPD 部分転位対収縮を妨げる可能性があり、応用上重要な問題である可能性があるため、簡単にではあるが述べていく。

7.2 背景

不動化現象は BPD に関する分子動力学シミュレーションを行っていたとき、偶然発見されたものである。そのときの解析モデルを Fig. 7-1 に示す。ステップ付エピタキシャル膜を模擬した約 100 万原子の系に部分転位対を導入し、約 1000K の NVT 計算を行った。結果を Fig. 7-2 に示す。

この解析では部分転位が動く様子を確認できたが、Fig. 7-2 中青丸で囲った部分は全く動かなかった。90° Si(g)のうち、表面から1バイレイヤーだけ下(0.25 nm)に位置する部分である。

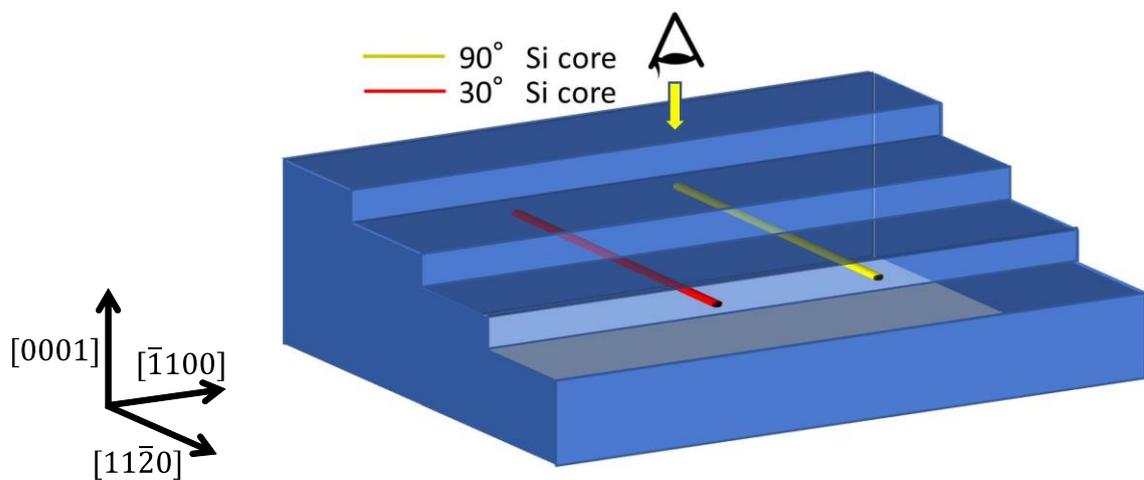


Fig. 7-1 Schematic illustration of the simulation model.

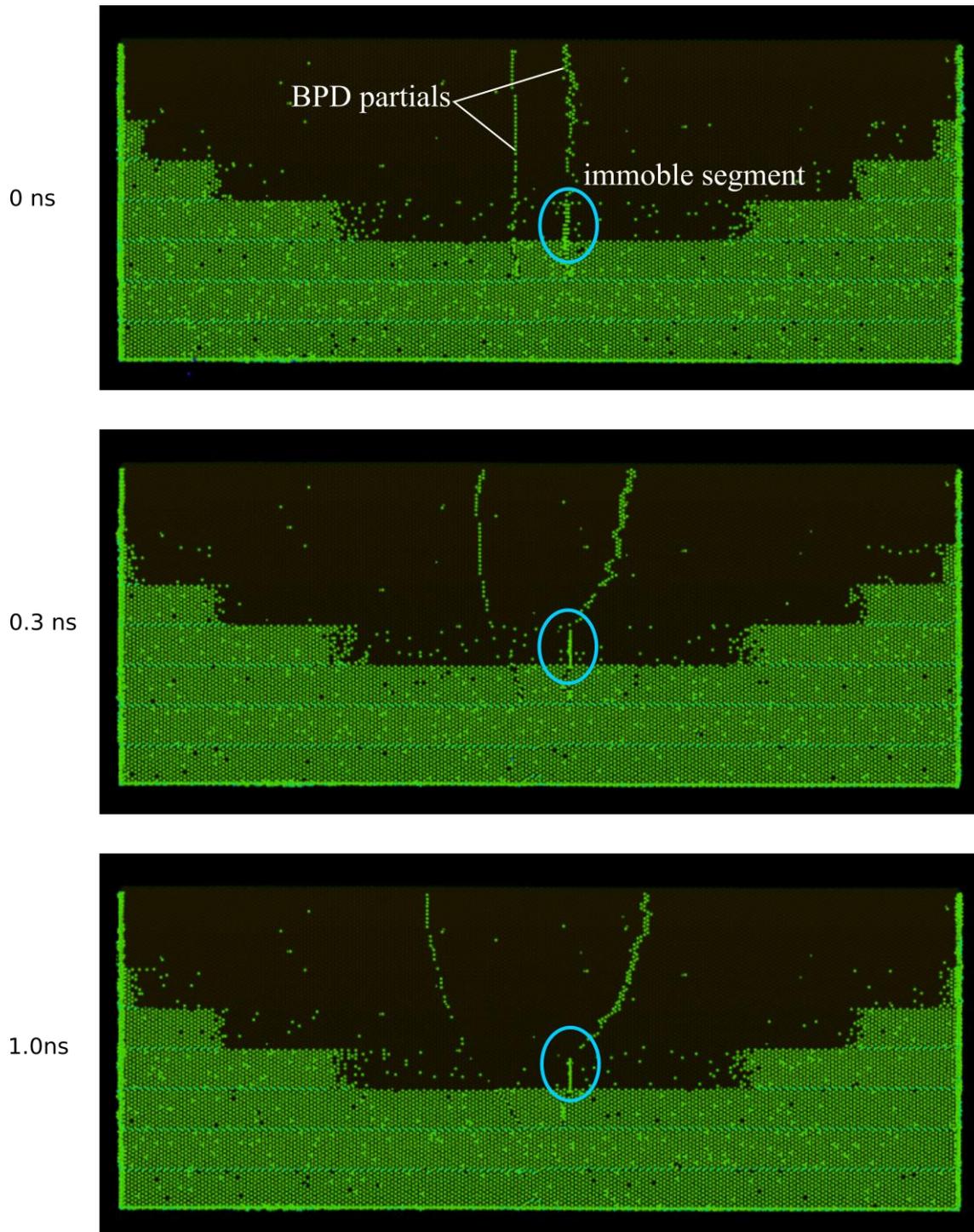


Fig. 7-2 Simulatoion snapshot projected along [0001] direction, the top is $t=0$, the middle is after 0.3 ns, the bottom is after 1.0 ns. Bright dots indicate coordinate difect atoms, so not only dislocation core atoms but also surface atoms. Blue circles indicate immobile dislocation segments.

7.3 考察

不動化が起こる条件を調べるため、直方体の系 ($6.1 \times 21 \times 10 \text{nm}^3$) の表面付近に部分転位を導入し、熱アニールする追加解析を行った。パラメータは表面-転位間の距離と面極性 (Si 面, C 面) である。

Fig. 7-3 に不動化した部分転位の例として、C 面近傍の 90° C core を示す。転位付近の原子が外に飛び出しており、点欠陥が大量に生じたような状態となっていることがわかる。

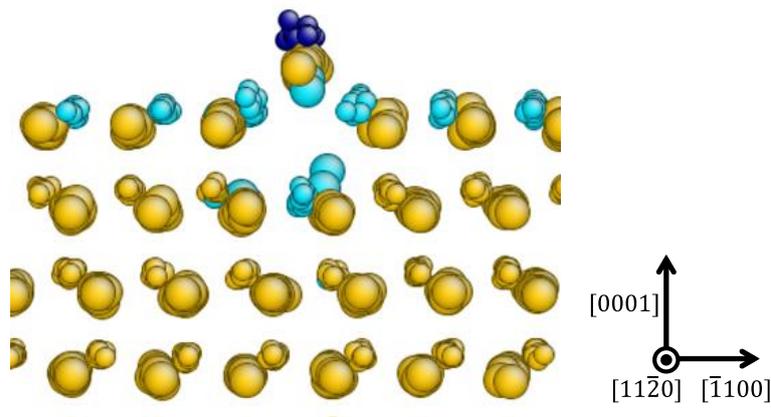


Fig. 7-3 Snapshot near the immobile dislocation projected along $[11\bar{2}0]$. Yellow, light blue and blue ball indicate four, three and two fold atoms respectively, and large and small ball indicate silicon and carbon atoms respectively.

解析の結果、以下の条件が満たされるとき不動化が起こった。

1. 部分転位が最表面もしくは1バイレイヤー下 (表面から 0.25nm 下) に存在するとき
2. 90° 部分転位
3. ペアの転位 (90° Si(g)ならば 30° Si(g)) が近くにあるとき
4. 転位芯原子種と表面極性が一致するとき

転位芯原子種と表面極性が一致するとき、SiC 結晶の幾何学的構造上表面方向に EHP (extra half plane : 余剰原子面) が存在する¹¹² (p27 Fig. 1-7)。つまり、表面側に圧縮応力が生じる (Fig. 7-4)。さらに、 90° 転位は 30° 転位よりも刃状成分が大きい為圧縮応力が大きくなる⁷⁵。また、 90° 転位と 30° 転位のペアは転位芯原子種が同じであり、このため EHP の方向も同じである。つまり、これらの転位が近づくと転位芯近傍の圧縮応力も大きくなる。よって上の 1~4 の条件は、表面近傍に強い圧縮応力がかかる条件であると推測される。

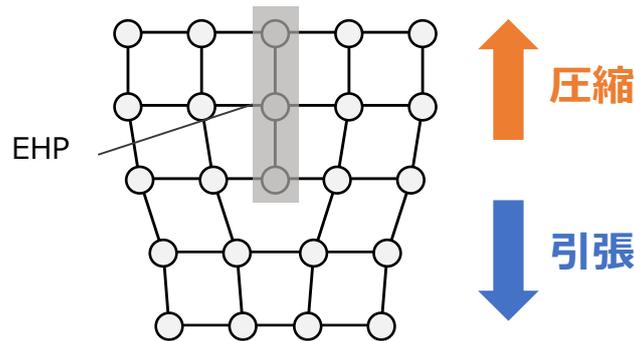


Fig. 7-4 Schematic illustration for EHP (extra half plane). Due to EHP, compressive stress is generated on the side of EHP, and tensile stress occurs on the opposite side.

そこで転位芯近傍の垂直応力を解析した結果を Fig. 7-5 に示す。実際に転位芯原子種と同じ極性の面の方向に圧縮応力が生じていることがわかる。さらに、 90° 転位の方が 30° 転位よりも転位芯付近の垂直応力が大きいことがわかる。

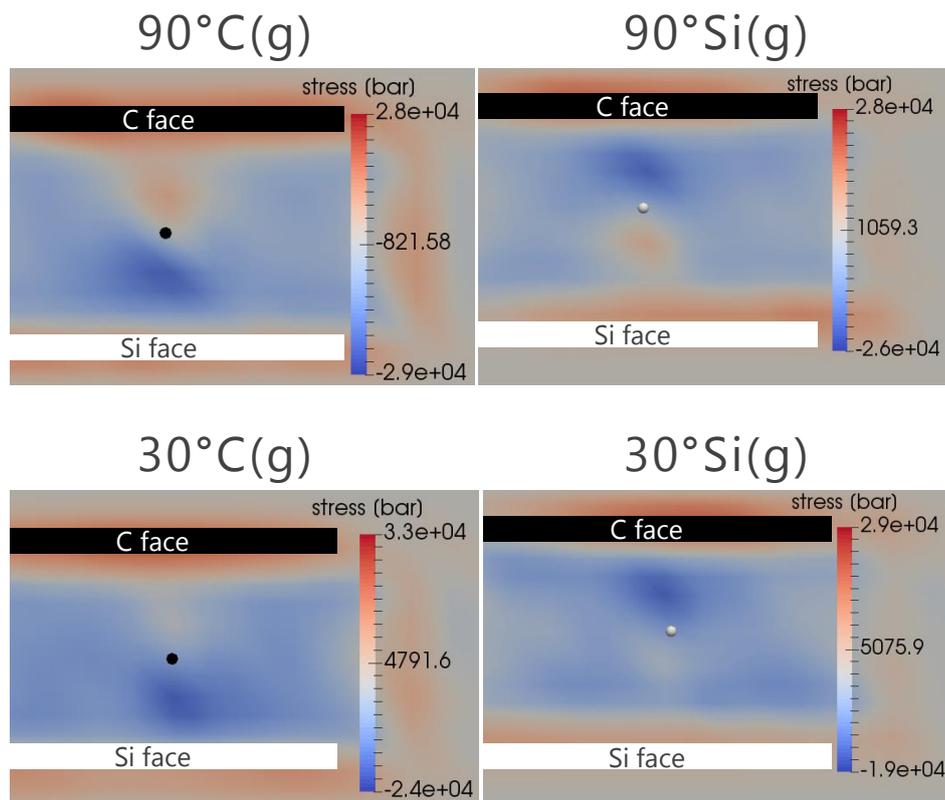


Fig. 7-5 Contour figure of normal stress resulted in molecular dynamics simulation under four condition. The red and blue indicate compressive and tensile stress respectively.

以上の議論から、不動化のメカニズムは以下のように推測される。

1. 転位により表面近傍に圧縮応力がかかる
2. 応力緩和のために表面から原子が飛び出す
3. 点欠陥が転位線に沿って大量に生じる
4. 点欠陥が転位と絡み付き不動化

30° 転位についても不動化する可能性はある。Fig. 7-6 に表面近傍における 30° C(g) core の二つの状態を示す。これは部分転位の kink formation の反応経路解析をしているときにみつけた構造である。Fig. 7-6(a) は最表面に転位が導入されている状態を表しており、(b) は表面から原子が飛び出し構造が崩壊した状態を表している。大量の配位欠陥原子が生じているにもかかわらず、エネルギーは転位線 1nm あたり 1.07eV 減少している。さらに(a)から(b)へのエネルギー障壁はわずか 0.091eV であることが NEB 解析によってわかった。また、(b)の構造のとき転位は動くことができない。おそらく、不動化した構造は不動化前より乱雑であることから、自由エネルギー障壁が非常に高い為正常な転位に戻ることはできないのだと思われる。つまり、 30° 転位においても不動化する可能性は十分にある。

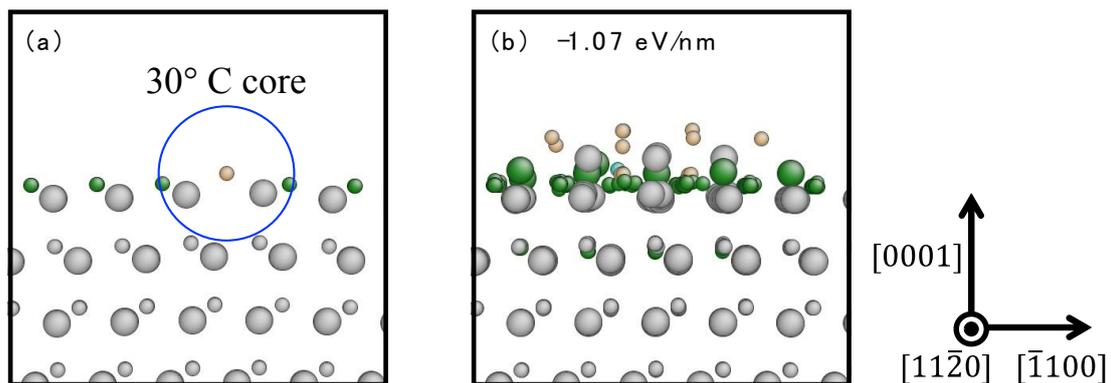


Fig. 7-6 Snapshots of the 30° C(g) dislocation near C face. (a) Ordinary state (b) immobile state, the potential energy was decreased by 1.07 eV/nm from (a). In these images, large and small balls represent Si and C respectively, and gray, green, orange balls represents four, three, two fold atoms.

7.4 結論

部分転位の不動化現象について、不動化が起こる条件を求め、考察を行った。結果として不動化現象は、表面近傍に生じる転位由来の圧縮応力の緩和のために原子が表面から飛び出し、生じた点欠陥が転位と絡み付くことにより起こると考えられる。また、表面近傍に圧縮応力が生じる条件は、幾何学的な制約から転位芯原子種と表面極性が一致する場合である。

ただし、この問題は経験的ポテンシャルを用いたことが原因で生じた可能性もある。転位芯や表面といった欠陥では一般に、配位欠陥が複雑な再構成をしている。本問題は表面と転位芯が同じ場所に存在するから、経験的ポテンシャルではエネルギーの表現が十分正確にはなされていない可能性がある。

不動化現象はひずみエネルギーの緩和分と、表面から原子が飛び出すことによる欠陥形成エネルギーのバランスによって起こるかどうかが決まると考えられる。今回示したように、前者が大きい場合原子が飛び出し、不動化する可能性がある。

不動化現象は BPD 部分転位対収縮現象を妨げる可能性があり、応用上重要な現象であると考えられる。

第8章 結論と展望

8.1 結論

本研究では未だメカニズムが明らかになっていない 4H-SiC エピタキシャル膜で起こる BPD-TED 変換現象に関して、応用上特に重要視されているらせん転位を対象として、表面が転位に与える影響を原子間ポテンシャルによって解析し、考察を行った。

らせん BPD-TED 変換現象は大きく分けて2つの過程からなっていると言われている。1つめは BPD 部分転位対の収縮現象であり、2つめは完全らせん BPD の交差すべりによる TED 変換である。

BPD 部分転位対の収縮現象に関して、第3章ではエネルギー安定性の観点から、第4章では活性化エネルギーの観点から解析を行い、考察した。結果として、両観点からみて部分転位対収縮現象は表面近傍 ($\leq 1\text{nm}$) で促進されることを示した。さらに、C面よりも Si面の方が収縮現象が起こりやすいと考えられる。

第5章では完全らせん BPD の交差すべりの詳細なメカニズムを明らかにした。また、表面に近づくにつれ交差すべりが起こりやすいことを、エネルギー利得、エネルギー障壁の両観点から示した。また、Si面よりもC面の方が交差すべりが起こりやすいことも示した。

第6章ではオフ角付基板を模擬した系における動力学計算を行い、完全らせん BPD が交差すべりによって TED へと変換される様子を示した。また、Si面よりもC面の方が変換速度が大きいことを示し、第5章の結果と整合した。

第7章では、研究の最中に偶然見つかった BPD 不動化現象について考察を行った。表面近傍に生じた転位由来の歪エネルギーの緩和のために表面再構成が起こり、転位が不動化したものと考えられる。BPD 不動化現象は BPD 部分転位対収縮を妨げ、BDP-TED 変換率を低下させる可能性がある。

8.2 今後の展望

8.2.1 BPD 部分転位対収縮現象に関して

本論文では連続体弾性論適用限界を超えた範囲での BPD 部分転位対収縮現象に関して解析を行った。しかし連続体の範囲においても、定量的な考察を行うことが必要である。MD によって部分転位対の拡張幅を広げて解析をすることは、計算量の問題もあり難しいと思われる。また、表面近傍の収縮現象は転位間相互作用や鏡像力を含む非常に複雑な問題であり、解析的な取り扱いは難しい。よって表面の影響を考慮した DD (dislocation dynamics) などの手法によって、MD のタイムスケールを克服しつつ連続体範囲の定量的な解析を行うことが良いと思われる。

また、実際の基板では転位端はステップ端から表面に出ている。ステップ端が BPD 転位対収縮に与える影響を調べる必要がある。

また、BPD 部分転位対収縮は成膜カインेटクスによって促進されることが示唆されて

いる^{3,29,30}。MDによってエピタキシャル成膜シミュレーションを行うことはタイムスケールの都合上難しいから、KslMC法などによって解析を行うことが良いと思われる。

また、今回はらせんBPDを対象に絞った。これは応用上の要求が高いことが理由であるが、らせん以外のBPD収縮に関して考察を行うことも学術的な価値があると思われる。

また、今回は収縮の活性化エネルギーについて信頼性のある結果を得ることができなかった。部分転位単体の移動度に関しての解析は行ったが、転位対を配置した状態で活性化エネルギーを解析する必要がある。

8.2.2 交差すべりに関して

第5章ではらせん転位交差すべりのメカニズムについて詳細を明らかにした。しかし、これは表面近傍における特殊な現象である可能性がある。バルク内での交差すべりについてメカニズムを明らかにし、歪や応力が交差すべりに対して与える影響を考察する必要があると考えられる。

また、報告例はわずかではあるがpyramidal planeにおける転位の存在が確認されている(p 33 第1.2.4. 項)。pyramidal planeにおける転位の構造などは不明であるが、原子解析によって明らかにできる可能性がある。変換後のTEDがc軸から僅かに傾いている(p 31 第1.2.3. 項)現象と関連する可能性があり、学術的にも応用上も価値があると思われる。

8.2.3 BPD-TED 変換について

第6章では動力学計算によってBPD-TED変換現象をシミュレーションした。律速であると考えられる交差すべりについては第5章で詳細を議論したが、転位線形状や変換速度については更なる考察を要すると考えられる。また、ステップ高さが変換に与える影響なども気になるところである。

8.2.4 BPD 不動化現象について

第7章でBPD不動化現象について解析を行った。BPD部分転位対収縮を妨げることによってBPD-TED変換率を低下させる可能性があり、応用上重要な問題である可能性がある。本論文では転位近傍のひずみエネルギーの観点から考察を行ったが、表面と転位が関わる非常に複雑な問題であるから更なる検証を要する。

謝辞

本研究は、酒井先生、泉先生ご指導のもとに行われました。先生方の適切なご指導のおかげで本論文を完成させることができました。特に泉先生には、研究テーマを設定していただき、その後も研究に関して様々なことを教えていただきました。本当にありがとうございます。

波田野さんには、研究室での生活を快適なものにしてくださるご配慮をしていただきました。ありがとうございます。

榎間さんは関連のある研究をしていることもあり、色々と助けていただきました。ありがとうございます。

その他研究室の方々も含めて、研究室での生活は楽しくて明るいものとなりました。大変お世話になりました。ありがとうございます。

参考文献

1. Kimoto, T. Material science and device physics in SiC technology for high-voltage power devices. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 40103 (2015).
2. 弘之松波. 半導体 SiC 技術と応用. (日刊工業新聞社, 2003).
3. La Via, F., Camarda, M. & La Magna, A. Mechanisms of growth and defect properties of epitaxial SiC. *Appl. Phys. Rev.* **1**, 31301 (2014).
4. Ha, S., Mieszkowski, P., Skowronski, M. & Rowland, L. B. Dislocation conversion in 4H silicon carbide epitaxy. *J. Cryst. Growth* **244**, 257–266 (2002).
5. Ohno, T. *et al.* Direct observation of dislocations propagated from 4H-SiC substrate to epitaxial layer by X-ray topography. *J. Cryst. Growth* **260**, 209–216 (2004).
6. Jacobson, H. *et al.* Properties and origins of different stacking faults that cause degradation in SiC PiN diodes Properties and origins of different stacking faults that cause degradation in SiC PiN diodes. **95**, (2004).
7. Skowronski, M. & Ha, S. Degradation of hexagonal silicon-carbide-based bipolar devices. *J. Appl. Phys.* **99**, (2006).
8. Muzykov, P. G. *et al.* Microelectronics Reliability Physical phenomena affecting performance and reliability of 4H – SiC bipolar junction transistors. *Microelectron. Reliab.* **49**, 32–37 (2009).
9. Senzaki, J., Kojima, K., Kato, T., Shimozato, A. & Fukuda, K. Correlation between reliability of thermal oxides and dislocations in n-type 4H-SiC epitaxial wafers. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 22909 (2006).
10. Kimoto, T. *et al.* Understanding and reduction of degradation phenomena in SiC power devices. in *2017 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS) 2A–1.1–2A–1.7* (2017). doi:10.1109/IRPS.2017.7936253
11. Song, H., Rana, T. & Sudarshan, T. S. Investigations of defect evolution and basal plane dislocation elimination in CVD epitaxial growth of silicon carbide on eutectic etched epilayers. *J. Cryst. Growth* **320**, 95–102 (2011).
12. Song, H. & Sudarshan, T. S. Basal Plane Dislocation Mitigation in SiC Epitaxial Growth by Nondestructive Substrate Treatment. *Cryst. Growth Des.* **12**, 1703–1707 (2012).
13. Zhang, Z. & Sudarshan, T. S. Basal plane dislocation-free epitaxy of silicon carbide Basal plane dislocation-free epitaxy of silicon carbide. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 151913 (2005).
14. Zhang, Z., Moulton, E. & Sudarshan, T. S. Mechanism of eliminating basal plane dislocations in SiC thin films by epitaxy on an etched substrate. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 81910 (2006).
15. Song, H. & Sudarshan, T. S. Basal plane dislocation conversion near the epilayer/substrate

-
- interface in epitaxial growth of 4° off-axis 4H-SiC. *J. Cryst. Growth* **371**, 94–101 (2013).
16. Sumakeris, J. J. *et al.* Techniques for minimizing the basal plane dislocation density in SiC epilayers to reduce Vf drift in SiC bipolar power devices. in *Materials science forum* **527**, 141–146 (Trans Tech Publ, 2006).
 17. Stahlbush, R. E. *et al.* Basal plane dislocation reduction in 4H-SiC epitaxy by growth interruptions. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 41916 (2009).
 18. VanMil, B. L. *et al.* Basal plane dislocation reduction for 8° off-cut, 4H-SiC using in situ variable temperature growth interruptions. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **26**, 1504 (2008).
 19. Tsuchida, H. *et al.* Comparison of Propagation and Nucleation of Basal Plane Dislocations in 4H-SiC(000-1) and (0001) Epitaxy. *Mater. Sci. Forum* **527–529**, 231–234 (2006).
 20. Chen, W. & Capano, M. A. Growth and characterization of 4H-SiC epilayers on substrates with different off-cut angles. *J. Appl. Phys.* **98**, (2005).
 21. Hori, T., Danno, K. & Kimoto, T. Fast homoepitaxial growth of 4H-SiC with low basal-plane dislocation density and low trap concentration by hot-wall chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* **306**, 297–302 (2007).
 22. Canino, A., Camarda, M. & La Via, F. Reduction of the surface density of Single Shockley faults by TCS growth process. in *Materials Science Forum* **679**, 67–70 (Trans Tech Publ, 2011).
 23. Zhang, X. & Tsuchida, H. Conversion of basal plane dislocations to threading edge dislocations in 4H-SiC epilayers by high temperature annealing. *J. Appl. Phys.* **123512**, 2–6 (2012).
 24. Balachandran, A., Sudarshan, T. S. & Chandrashekhar, M. V. S. Basal Plane Dislocation Free Recombination Layers on Low-Doped Buffer Layer for Power Devices. *Cryst. Growth Des.* **17**, 1550–1557 (2017).
 25. Myers-Ward, R. *et al.* Managing basal plane dislocations in SiC: perspective and prospects. *ECS Trans.* **50**, 103–108 (2013).
 26. Myers-Ward, R. L. *et al.* Turning of basal plane dislocations during epitaxial growth on 4 off-axis 4H-SiC. in *Materials Science Forum* **615**, 105–108 (Trans Tech Publ, 2009).
 27. H. Saka. *Classical Theory of Crystal Dislocations From Iron to Gallium Nitride.* (2015).
 28. Hazzledine, P. M. & Shaibani, S. J. The Behaviour of Dislocations Near a Free Surface. in *Strength of Metals and Alloys (ICSMA 6)* 45–50 (Pergamon, 1982).
doi:<https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8423-1.50012-2>
 29. Camarda, M., La Magna, A., Fiorenza, P., Izzo, G. & La Via, F. Theoretical Monte Carlo study of the formation and evolution of defects in the homoepitaxial growth of SiC. in *Materials Science Forum* **600**, 135–138 (Trans Tech Publ, 2009).
 30. Camarda, M., La Via, F. & La Magna, A. Study of the connection between stacking faults evolution and step kinetics in misoriented 4H-SiC epitaxial growths. *Surf. Sci.* **605**, L67–L69
-

-
- (2011).
31. International Energy Agency. Available at: <http://www.iea.org/>.
 32. Palmour, J. W. *et al.* High-temperature depletion-mode metal-oxide-semiconductor field-effect transistors in beta-SiC thin films. **2028**, 1–4 (2000).
 33. Neudeck, P. G. *et al.* Extreme temperature 6H-SiC JFET integrated circuit technology. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **206**, 2329–2345 (2009).
 34. Verma, A. R. & Krishna, P. Polymorphism and polytypism in crystals. 1966, 341 P. JOHN WILEY SONS, INC., 605 THIRD Ave. NEW YORK, N. Y. 10016 (1965).
 35. Konstantinov, A. O., Wahab, Q., Nordell, N. & Lindefelt, U. Ionization rates and critical fields in 4H silicon carbide. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 90–92 (1997).
 36. Schaffer, W. J., Negley, G. H., Irvine, K. G. & Palmour, J. W. Conductivity Anisotropy in Epitaxial 6H and 4H Sic. *MRS Proc.* **339**, (1994).
 37. Dmitriev, A. P., Konstantinov, A. O., Litvin, D. P. & Sankin, V. I. Impact ionization and super-lattice in 6H-SiC. *Sov. Phys. Semicond.* **17**, 686–689 (1983).
 38. Nakamura, S., Kumagai, H., Kimoto, T. & Matsunami, H. Anisotropy in breakdown field of 4H-SiC. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3355–3357 (2002).
 39. Hatakeyama, T. Measurements of impact ionization coefficients of electrons and holes in 4H-SiC and their application to device simulation. *Phys. status solidi* **206**, 2284–2294 (2009).
 40. Troffer, T. *et al.* Doping of SiC by Implantation of Boron and Aluminum. *Phys. status solidi* **162**, 277–298 (1997).
 41. Kuznetsov, N. I. & Zubrilov, A. S. Deep centers and electroluminescence in 4H-SiC diodes with a p-type base region. *Mater. Sci. Eng. B* **29**, 181–184 (1995).
 42. Negoro, Y., Kimoto, T., Matsunami, H. & Pensl, G. Abnormal Out-Diffusion of Epitaxially Doped Boron in 4H-SiC Caused by Implantation and Annealing. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 5053 (2007).
 43. Larkin, D. J. SiC Dopant Incorporation Control Using Site-Competition CVD. *Phys. status solidi* **202**, 305–320 (1997).
 44. Larkin, D. J., Neudeck, P. G., Powell, J. A. & Matus, L. G. Site - competition epitaxy for superior silicon carbide electronics. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1659–1661 (1994).
 45. Matsunami, H. & Kimoto, T. Step-controlled epitaxial growth of SiC: High quality homoepitaxy. *Mater. Sci. Eng.* **20**, 125–166 (1997).
 46. Jennings, V. J., Sommer, A. & Chang, H. C. The Epitaxial Growth of Silicon Carbide. *J. Electrochem. Soc.* **113**, 728–731 (1966).
 47. Campbell, R. B. & Chu, T. L. Epitaxial Growth of Silicon Carbide by the Thermal Reduction Technique. *J. Electrochem. Soc.* **113**, 825–828 (1966).
 48. Muench, W. V & Pfaffeneder, I. Epitaxial deposition of silicon carbide from silicon tetrachloride
-

-
- and hexane. *Thin Solid Films* **31**, 39–51 (1976).
49. Powell, J. A. & Will, H. A. Epitaxial growth of 6H SiC in the temperature range 1320–1390°C. *J. Appl. Phys.* **44**, 5177–5178 (1973).
 50. Tairov, Y. M., Tsvetkov, V. F., Lilov, S. K. & Safaraliev, G. K. Studies of growth kinetics and polytypism of silicon carbide epitaxial layers grown from the vapour phase. *J. Cryst. Growth* **36**, 147–151 (1976).
 51. Vodakov, Y. A., Roenkov, A. D., Ramm, M. G., Mokhov, E. N. & Makarov, Y. N. Use of Ta-Container for Sublimation Growth and Doping of SiC Bulk Crystals and Epitaxial Layers. *Phys. status solidi* **202**, 177–200 (1997).
 52. Tairov, Y. M. & Tsvetkov, V. F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. *J. Cryst. Growth* **43**, 209–212 (1978).
 53. Kuroda, N., Shibahara, K., Yoo, W. S., Nishino, S. & Matsunami, H. Step-controlled VPE growth of SiC single crystals at low temperatures. in *Ext. Abstr. 19th Conf. on Solid State Devices and Materials 227* (1987).
 54. Addamiano, A. Silicon Carbide—1973. (1974).
 55. Burton, W.-K., Cabrera, N. & Frank, F. C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philos. Trans. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **243**, 299–358 (1951).
 56. Kimoto, T. & Matsunami, H. Surface kinetics of adatoms in vapor phase epitaxial growth of SiC on 6H - SiC{0001} vicinal surfaces. *J. Appl. Phys.* **75**, 850–859 (1994).
 57. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation - Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* **8**, 212–224 (1940).
 58. Kimoto, T., Itoh, A. & Matsunami, H. Step bunching in chemical vapor deposition of 6H- and 4H-SiC on vicinal SiC(0001) faces. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3645–3647 (1995).
 59. Kimoto, T., Itoh, A., Matsunami, H. & Okano, T. Step bunching mechanism in chemical vapor deposition of 6H- and 4H-SiC{0001}. *J. Appl. Phys.* **81**, 3494 (1997).
 60. Camarda, M., La Magna, A. & La Via, F. Monte Carlo study of the step flow to island nucleation transition for close packed structures. *Surf. Sci.* **603**, 2226–2229 (2009).
 61. Ryu, S.-H. *et al.* 10-kV, 123-m/spl Omega//spl middot/cm² 4H-SiC power DMOSFETs. *IEEE Electron Device Lett.* **25**, 556–558 (2004).
 62. Zhao, J. H., Alexandrov, P., Zhang, J. & Li, X. Fabrication and characterization of 11-kV normally off 4H-SiC trench-and-implanted vertical junction FET. *IEEE Electron Device Lett.* **25**, 474–476 (2004).
 63. Das, M. K. *et al.* Drift-Free, 50 A, 10 kV 4H-SiC PiN Diodes with Improved Device Yields. *Mater. Sci. Forum* **483–485**, 965–968 (2005).
 64. Zhao, J. H., Alexandrov, P. & Li, X. Demonstration of the first 10-kV 4H-SiC Schottky barrier diodes. *IEEE Electron Device Lett.* **24**, 402–404 (2003).
-

-
65. Tsuchida, H. F. and M. I. and H. I. and I. K. and M. N. and K. H. and S. Y. and K. S. and M. Y. and S. M. and K. S. and H. A. and K. N. and T. Development of a 150 mm 4H-SiC epitaxial reactor with high-speed wafer rotation. *Appl. Phys. Express* **7**, 15502 (2014).
66. Myers, R. L., Shishkin, Y., Kordina, O. & Sadow, S. E. High growth rates ($>30\mu\text{m/h}$) of 4H-SiC epitaxial layers using a horizontal hot-wall CVD reactor. *J. Cryst. Growth* **285**, 486–490 (2005).
67. Shrivastava, A., Muzykov, P., Caldwell, J. D. & Sudarshan, T. S. Study of triangular defects and inverted pyramids in 4H-SiC 4° off-cut (0 0 0 1) Si face epilayers. *J. Cryst. Growth* **310**, 4443–4450 (2008).
68. Raffy, C., Furthmüller, J. & Bechstedt, F. Properties of hexagonal polytypes of group-IV elements from first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **66**, 75201 (2002).
69. Liu, Z. & Ni, J. Layered growth modelling of epitaxial growth processes for SiC polytypes. Layered growth modelling of epitaxial growth processes for SiC polytypes. *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 5355 (2005).
70. Stout, P. J. Modeling surface kinetics and morphology during 3C, 2H, 4H, and 6H-SiC (111) step-flow growth. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **16**, 3314–3327 (1998).
71. Borovikov, V. & Zangwill, A. Step bunching of vicinal $6\text{H}\text{-SiC}\{0001\}$ surfaces. *Phys. Rev. B* **79**, 245413 (2009).
72. Camarda, M., La Magna, A. & La Via, F. A kinetic Monte Carlo method on super-lattices for the study of the defect formation in the growth of close packed structures. *J. Comput. Phys.* **227**, 1075–1093 (2007).
73. Camarda, M. *et al.* Effects of the Growth Rate on the Quality of 4H Silicon Carbide Films for MOSFET Applications. in *Materials Science Forum* **778**, 95–98 (Trans Tech Publ, 2014).
74. La Via, F. *et al.* 4H-SiC epitaxial layer growth by trichlorosilane (TCS). *J. Cryst. Growth* **311**, 107–113 (2008).
75. Hirth, J. P. & Lothe, J. Theory of Dislocations. Ed. John Willey Sons (1982).
76. Föll, H. Defects in Crystals. Available at:
http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html%0A.
77. Frank, F. C. Capillary equilibria of dislocated crystals. *Acta Crystallogr.* **4**, 497–501 (1951).
78. Sunagawa, I. & Bennema, P. Observations of the influence of stress fields on the shape of growth and dissolution spirals. *J. Cryst. Growth* **53**, 490–504 (1981).
79. Si, W., Dudley, M., Glass, R., Tsvetkov, V. & Carter, C. Hollow-core screw dislocations in 6H-SiC single crystals: A test of Frank's theory. *J. Electron. Mater.* **26**, 128–133 (1997).
80. Si, W., Dudley, M., Glass, R. C., Carter Jr., C. H. & Tsvetkov, V. F. Experimental Studies of Hollow-Core Screw Dislocations in 6H-SiC and 4H-SiC Single Crystals. *Mater. Sci. Forum* **264–268**, 429–432 (1997).
-

-
81. Neudeck, P. G. & Powell, J. A. Performance limiting micropipe defects in silicon carbide wafers. *IEEE Electron Device Lett.* **15**, 63–65 (1994).
 82. Ohtani, N. *et al.* Propagation behavior of threading dislocations during physical vapor transport growth of silicon carbide (SiC) single crystals. *J. Cryst. Growth* **286**, 55–60 (2006).
 83. Dudley, M. *et al.* Stacking faults created by the combined deflection of threading dislocations of Burgers vector c and $c+a$ during the physical vapor transport growth of 4H-SiC. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 1–4 (2011).
 84. Nakamura, D., Yamaguchi, S., Gunjishima, I., Hirose, Y. & Kimoto, T. Topographic study of dislocation structure in hexagonal SiC single crystals with low dislocation density. *J. Cryst. Growth* **304**, 57–63 (2007).
 85. Kimoto, T. & Iijima, A. Understanding and Reduction of Degradation Phenomena in SiC Power Devices. 1–7 (2017).
 86. Mussi, A., Demenet, J. L. & Rabier, J. TEM study of defects generated in 4H-SiC by microindentations on the prismatic plane. *Philos. Mag. Lett.* **86**, 561–568 (2006).
 87. Kamata, I., Zhang, X. & Tsuchida, H. Photoluminescence of Frank-type defects on the basal plane in 4H-SiC epilayers. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 2008–2011 (2010).
 88. Tsuchida, H., Kamata, I. & Nagano, M. Formation of basal plane Frank-type faults in 4H-SiC epitaxial growth. *J. Cryst. Growth* **310**, 757–765 (2008).
 89. Demenet, J.-L., Amer, M., Tromas, C., Eyidi, D. & Rabier, J. Dislocations in 4H- and 3C-SiC single crystals in the brittle regime. *Phys. status solidi* **10**, 64–67 (2013).
 90. Vetter, W. M. & Dudley, M. Partial dislocations in the X-ray topography of as-grown hexagonal silicon carbide crystals. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **87**, 173–177 (2001).
 91. Hong, M. H., Samant, A. V. & Pirouz, P. Stacking fault energy of 6H-SiC and 4H-SiC single crystals. *Philos. Mag. A* **80**, 919–935 (2000).
 92. Maeda, K., Suzuki, K., Fujita, S., Ichihara, M. & Hyodo, S. Defects in plastically deformed 6H SiC single crystals studied by transmission electron microscopy. *Philos. Mag. A* **57**, 573–592 (1988).
 93. Pirouz, P. & Yang, J. Polytypic transformations in SiC: the role of TEM. *Ultramicroscopy* **51**, 189–214 (1993).
 94. Lara, A., Muñoz, A., Castillo-Rodríguez, M. & Domínguez-Rodríguez, A. Plastic behaviour of 4H-SiC single crystals deformed at temperatures between 800 and 1300°C. *Ceram. Int.* **38**, 1381–1390 (2012).
 95. Samant, A. V & Pirouz, P. Activation parameters for dislocation glide in α -SiC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **16**, 277–289 (1998).
 96. Käckell, P., Wenzien, B. & Bechstedt, F. Influence of atomic relaxations on the structural properties of SiC polytypes from ab initio calculations. *Phys. Rev. B* **50**, 17037 (1994).
-

-
97. Chou, M. Y., Cohen, M. L. & Louie, S. G. Theoretical study of stacking faults in silicon. *Phys. Rev. B* **32**, 7979–7987 (1985).
 98. Feng, G., Suda, J. & Kimoto, T. Characterization of stacking faults in 4H-SiC epilayers by room-temperature microphotoluminescence mapping. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 221906 (2008).
 99. Feng, G., Suda, J. & Kimoto, T. Characterization of major in-grown stacking faults in 4H-SiC epilayers. *Phys. B Condens. Matter* **404**, 4745–4748 (2009).
 100. Amelinckx, S., Strumane, G. & Webb, W. W. Dislocations in Silicon Carbide Dislocations in Silicon Carbide. *J. Appl. Phys* **31**, 1359 (1960).
 101. Zhang, X. *et al.* Morphology of basal plane dislocations in 4H-SiC homoepitaxial layers grown by chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **101**, (2007).
 102. Jacobson, H. *et al.* Dislocation evolution in 4H-SiC epitaxial layers. *J. Appl. Phys.* **91**, 6354–6360 (2002).
 103. Tsuchida, H., Ito, M., Kamata, I. & Nagano, M. Formation of extended defects in 4H-SiC epitaxial growth and development of a fast growth technique. *Phys. status solidi* **246**, 1553–1568 (2009).
 104. Tsuchida, H., Ito, M., Kamata, I. & Nagano, M. Fast epitaxial growth of 4H-SiC and analysis of defect transfer. in *Materials Science Forum* **615**, 67–72 (Trans Tech Publ, 2009).
 105. Zhang, X. *et al.* Glide and multiplication of basal plane dislocations during 4H-SiC homoepitaxy. *J. Appl. Phys.* **102**, (2007).
 106. Ha, S., Skowronski, M., Vetter, W. M. & Dudley, M. Basal plane slip and formation of mixed-tilt boundaries in sublimation-grown hexagonal polytype silicon carbide single crystals. *J. Appl. Phys.* **92**, 778–785 (2002).
 107. Samant, A. V., Hong, M. H. & Pirouz, P. The Relationship between Activation Parameters and Dislocation Glide in 4H-SiC Single Crystals. *Phys. Status Solidi* **222**, 75–93 (2000).
 108. Ning, X. J. & Pirouz, P. A large angle convergent beam electron diffraction study of the core nature of dislocations in 3C-SiC. *J. Mater. Res.* **11**, 884–894 (1996).
 109. Lara, A., Castillo-Rodríguez, M., Muñoz, A. & Domínguez-Rodríguez, A. Dislocation microstructure of 4H-SiC single crystals plastically deformed around the transition temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 495–502 (2012).
 110. Castillo-Rodríguez, M., Lara, A., Muñoz, A. & Domínguez-Rodríguez, A. Dissociation of Basal Dislocations in 4H-SiC Single Crystals Deformed Around the Transition Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 2921–2925 (2013).
 111. Idrissi, H., Regula, G., Lancin, M., Douin, J. & Pichaud, B. Study of Shockley partial dislocation mobility in highly N-doped 4H-SiC by cantilever bending. *Phys. Status Solidi C Conf.* **2**, 1998–2003 (2005).
 112. Ning, X. Dislocation Cores and Hardness Polarity. *J. Am. Ceram. Soc* **52**, 1645–1652 (1997).
-

-
113. Ha, S., Benamara, M., Skowronski, M. & Lendenmann, H. Core structure and properties of partial dislocations in silicon carbide p-i-n diodes. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4957–4959 (2003).
 114. Idrissi, H., Pichaud, B., Regula, G. & Lancin, M. 30 Si (g) partial dislocation mobility in nitrogen-doped 4H-SiC. *J. Appl. Phys.* **101**, (2007).
 115. Pirouz, P., Zhang, M., Demenet, J. L. & Hobgood, H. M. Yield and fracture properties of the wide band-gap semiconductor 4H-SiC. *J. Appl. Phys.* **93**, 3279–3290 (2003).
 116. Demenet, J.-L., Hong, M. H. & Pirouz, P. Plastic behavior of 4H-SiC single crystals deformed at low strain rates. *Scr. Mater.* **43**, 865–870 (2000).
 117. Miao, M. S., Limpijumnong, S. & Lambrecht, W. R. L. Stacking fault band structure in 4H-SiC and its impact on electronic devices. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4360–4362 (2001).
 118. Sitch, P. K., Jones, R., Öberg, S. & Heggie, M. I. Ab initio investigation of the dislocation structure and activation energy for dislocation motion in silicon carbide. *Phys. Rev. B* **52**, 4951 (1995).
 119. Blumenau, A. T. *et al.* Structure and motion of basal dislocations in silicon carbide. *Phys. Rev. B* **68**, 174108 (2003).
 120. Savini, G. Theory of partial dislocations in SiC. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **4**, 2883–2887 (2007).
 121. Yang, J. *et al.* Reaction pathway analysis for differences in motion between C-core and Si-core partial dislocation in 3C-SiC. *Mech. Eng. J.* **2**, 15-183-15-00183 (2015).
 122. Hon, M. H. & Davis, R. F. Self-diffusion of ^{14}C in polycrystalline β -SiC. *J. Mater. Sci.* **14**, 2411–2421 (1979).
 123. Hon, M. H., Davis, R. F. & Newbury, D. E. Self-diffusion of ^{30}Si in polycrystalline β -SiC. *J. Mater. Sci.* **15**, 2073–2080 (1980).
 124. Lancin, M., Texier, M., Regula, G. & Pichaud, B. Defects created in N-doped 4H-SiC in the brittle regime: Stacking fault multiplicity and dislocation cores. *Philos. Mag.* **89**, 1251–1266 (2009).
 125. Twigg, M. E. *et al.* Structure of stacking faults formed during the forward bias of 4H-SiC p-i-n diodes (vol 82, pg 2410, 2003). *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4816 (2003).
 126. Liu, J. Q., Skowronski, M., Hallin, C., Söderholm, R. & Lendenmann, H. Structure of recombination-induced stacking faults in high-voltage SiC p-n junctions. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 749–751 (2002).
 127. Ha, S., Skowronski, M. & Lendenmann, H. Nucleation sites of recombination-enhanced stacking fault formation in silicon carbide p-i-n diodes. *J. Appl. Phys.* **96**, 393–398 (2004).
 128. Maximenko, S. I. & Sudarshan, T. S. Stacking fault nucleation sites in diffused 4H-SiC p-i-n diodes. *J. Appl. Phys.* **97**, 74501 (2005).
 129. Weeks, J. D., Tully, J. C. & Kimerling, L. C. Theory of recombination-enhanced defect reactions
-

-
- in semiconductors. *Phys. Rev. B* **12**, 3286 (1975).
130. Sumi, H. Dynamic defect reactions induced by multiphonon nonradiative recombination of injected carriers at deep levels in semiconductors. *Phys. Rev. B* **29**, 4616–4630 (1984).
131. Skowronski, M. *et al.* Recombination-enhanced defect motion in forward-biased 4H-SiC p-n diodes. *J. Appl. Phys.* **92**, 4699–4704 (2002).
132. Galeckas, A., Linnros, J. & Pirouz, P. Recombination-enhanced extension of stacking faults in 4H-SiC p-i-n diodes under forward bias. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 883–885 (2002).
133. Kiani, S. *et al.* Dislocation glide-controlled room-temperature plasticity in 6H-SiC single crystals. *Acta Mater.* **80**, 400–406 (2014).
134. Mussi, A., Rabier, J., Thilly, L. & Demenet, J. L. Plasticity and deformation microstructure of 4H-SiC below the brittle-to-ductile transition. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **4**, 2929–2933 (2007).
135. Demenet, J. L. *et al.* Microstructures of 4H-SiC single crystals deformed under very high stresses. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 12961–12966 (2002).
136. Demenet, J. L., Amer, M., Tromas, C. & Rabier, J. Analysis of Dislocations Nucleated after Nano Indentation Tests at Room Temperature in 4H-SiC. in *Materials Science Forum* **717**, 339–342 (Trans Tech Publ, 2012).
137. Rabier, J. On the core structure of dislocations and the mechanical properties of silicon. *Philos. Mag.* **93**, 162 (2013).
138. Celli, V. Screw dislocation in crystals with diamond structure. *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 100–104 (1961).
139. Pizzagalli, L., Beauchamp, P. & Rabier, J. Stability of undissociated screw dislocations in zinc-blende covalent materials from first-principle simulations. *EPL (Europhysics Lett.)* **72**, 410 (2005).
140. Pizzagalli, L., Beauchamp, P. & Rabier, J. Undissociated screw dislocations in silicon: Calculations of core structure and energy. *Philos. Mag.* **83**, 1191–1204 (2003).
141. Pizzagalli, L., Beauchamp, P. & Jónsson, H. Calculations of dislocation mobility using Nudged Elastic Band method and first principles DFT calculations. *Philos. Mag.* **88**, 91–100 (2008).
142. Pizzagalli, L., Pedersen, A., Arnaldsson, A., Jónsson, H. & Beauchamp, P. Theoretical study of kinks on screw dislocation in silicon. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, 1–14 (2008).
143. Pizzagalli, L. Atomistic modeling of the dissociation of a screw dislocation in silicon. *J. Mater. Sci.* **51**, 2869–2876 (2016).
144. Wang, C. Z., Li, J., Ho, K. M. & Yip, S. Undissociated screw dislocation in Si: Glide or shuffle set? *Appl. Phys. Lett.* **89**, 1–4 (2006).
145. J, G., J, G. & L, P. Determination of activation parameters for the core transformation of the
-

-
- screw dislocation in silicon. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 65001 (2010).
146. Pizzagalli, L. & Beauchamp, P. Dislocation motion in silicon: the shuffle-glide controversy revisited. *Philos. Mag. Lett.* **88**, 421–427 (2008).
147. Pizzagalli, L. & Beauchamp, P. First principles determination of the Peierls stress of the shuffle screw dislocation in silicon. *Philos. Mag. Lett.* **84**, 729–736 (2004).
148. Pizzagalli, L. Stability and mobility of screw dislocations in 4H, 2H and 3C silicon carbide. *Acta Mater.* **78**, 236–244 (2014).
149. Chung, S. *et al.* Direct observation of basal-plane to threading-edge dislocation conversion in 4H-SiC epitaxy. *J. Appl. Phys.* **109**, 94906 (2011).
150. Matsunami, H. Technological Breakthroughs in Growth Control of Silicon Carbide for High Power Electronic Devices. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6835 (2004).
151. Kong, H. S., Glass, J. T. & Davis, R. F. Chemical vapor deposition and characterization of 6H - SiC thin films on off - axis 6H - SiC substrates. *J. Appl. Phys.* **64**, 2672–2679 (1988).
152. Ueda, T., Nishino, H. & Matsunami, H. Crystal growth of SiC by step-controlled epitaxy. *J. Cryst. Growth* **104**, 695–700 (1990).
153. Stroh, A. N. Constrictions and Jogs in Extended Dislocations. *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **67**, 427 (1954).
154. Myers-Ward, R. L. *et al.* Spontaneous Conversion of Basal Plane Dislocations in 4° Off-Axis 4H-SiC Epitaxial Layers. *Cryst. Growth Des.* **14**, 5331–5338 (2014).
155. Ohno, T. *et al.* Influence of growth conditions on basal plane dislocation in 4H-SiC epitaxial layer. *J. Cryst. Growth* **271**, 1–7 (2004).
156. Abadier, M., Song, H., Sudarshan, T. S., Picard, Y. N. & Skowronski, M. Glide of threading edge dislocations after basal plane dislocation conversion during 4H-SiC epitaxial growth. *J. Cryst. Growth* **418**, 7–14 (2015).
157. Wu, P. Etching study of dislocations in heavily nitrogen doped SiC crystals. *J. Cryst. Growth* **312**, 1193–1198 (2010).
158. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.* **117**, 1–19 (1995).
159. LAMMPS. Available at: <http://lammmps.sandia.gov>.
160. Henkelman, G., Johansson, G. & Jonsson, H. Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *Theor. Methods Condens. Phase Chem. - Prog. Theor. Chem. Physics, Vol.5* **5**, 269–302 (2002).
161. Marcus, R. A. On the Analytical Mechanics of Chemical Reactions. Classical Mechanics of Linear Collisions. *J. Chem. Phys.* **45**, 4500 (1966).
162. Henkelman, G. & Jónsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points Improved tangent estimate in the nudged elastic
-

-
- band method for finding minimum energy paths and saddle points. **9978**, 9978–9985 (2000).
163. Henkelman, G., Uberuaga, B. P., Jónsson, H. & Henkelman, G. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **9901**, 1–5 (2000).
164. Nakano, A. A space-time-ensemble parallel nudged elastic band algorithm for molecular kinetics simulation. *Comput. Phys. Commun.* **178**, 280–289 (2008).
165. Maras, E., Trushin, O., Stukowski, A., Ala-Nissila, T. & Jónsson, H. Global transition path search for dislocation formation in Ge on Si(001). *Comput. Phys. Commun.* **205**, 13–21 (2016).
166. Li, J. *Notes on nudged elastic band method (Unpublished work)*. (2006).
167. E, W., Ren, W. & Vanden-Eijnden, E. String method for the study of rare events. *Phys. Rev. B* **66**, 52301 (2002).
168. LAMMPS. fix neb command. Available at: http://lammps.sandia.gov/doc/fix_neb.html.
169. Sheppard, D., Terrell, R. & Henkelman, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **128**, (2008).
170. Jónsson, H., Mills, G. & Jacobsen, K. W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. in *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations* 385–404 (World Scientific, 1998).
171. Berne, B. J., Ciccotti, G. & Coker, D. F. *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*. (World Scientific, 1998).
172. Trygubenko, S. A. & Wales, D. J. A doubly nudged elastic band method for finding transition states. *J. Chem. Phys.* **120**, 2082–2094 (2004).
173. Stukowski, A., Bulatov, V. V & Arsenlis, A. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **20**, 85007 (2012).
174. Zhu, T., Li, J. & Yip, S. Atomistic Reaction Pathway Sampling: The Nudged Elastic Band Method and Nanomechanics Applications. *Nano Cell Mech. Fundam. Front.* 311–338 (2012). doi:10.1002/9781118482568.ch12
175. Zhu, T., Li, J., Samanta, A., Kim, H. G. & Suresh, S. Interfacial plasticity governs strain rate sensitivity and ductility in nanostructured metals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104**, 3031–3036 (2007).
176. Kolsbjerg, E. L., Groves, M. N. & Hammer, B. An automated nudged elastic band method. *J. Chem. Phys.* **145**, (2016).
177. Zhang, J. *et al.* Free-end adaptive nudged elastic band method for locating transition states in minimum energy path calculation Free-end adaptive nudged elastic band method for locating transition states in minimum energy path calculation. **94104**, 0–9 (2016).
178. Bitzek, E., Koskinen, P., Gähler, F., Moseler, M. & Gumbusch, P. Structural relaxation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
179. LAMMPS. neb command. Available at: <http://lammps.sandia.gov/doc/neb.html>.
-

-
180. Vashishta, P., Kalia, R. K., Nakano, A. & Rino, J. P. 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).
181. Kamitani, K. *et al.* The elastic constants of silicon carbide: A Brillouin-scattering study of 4H and 6H SiC single crystals. *J. Appl. Phys.* **82**, 3152–3154 (1997).
182. Karmann, S., Helbig, R. & Stein, R. A. Piezoelectric properties and elastic constants of 4H and 6H SiC at temperatures 4–320 K. *J. Appl. Phys.* **66**, 3922–3924 (1989).
183. Blumenau, A. T. *et al.* Dislocations in diamond: Dissociation into partials and their glide motion. *Phys. Rev. B* **68**, 14115 (2003).
184. Pizzagalli, L., Demenet, J. L. & Rabier, J. Theoretical study of pressure effect on the dislocation core properties in semiconductors. *Phys. Rev. B* **79**, 1–7 (2009).
185. Bulatov, V. V., Richmond, O. & Glazov, M. V. An atomistic dislocation mechanism of pressure-dependent plastic flow in aluminum. *Acta Mater.* **47**, 3507–3514 (1999).
186. Umeno, Y. & Černý, M. Effect of normal stress on the ideal shear strength in covalent crystals. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **77**, 1–4 (2008).
187. Marzegalli, A., Montalenti, F. & Miglio, L. Stability of shuffle and glide dislocation segments with increasing misfit in Ge/Si_{1-x}Gex(001) epitaxial layers. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 10–13 (2005).
188. Shima, K., Izumi, S. & Sakai, S. Reaction pathway analysis for dislocation nucleation from a sharp corner in silicon: Glide set versus shuffle set. *J. Appl. Phys.* **108**, (2010).
189. Rabier, J. & Demenet, J. L. On a change in deformation mechanism in silicon at very high stress: New evidences. *Scr. Mater.* **45**, 1259–1265 (2001).
190. Rabier, J., Demenet, J. L., Denanot, M. F. & Milhet, X. On the core structures of dislocations in semiconductors. *Mater. Sci. Eng. A* **400–401**, 97–100 (2005).
191. Rabier, J. & Demenet, J. L. On the nucleation of shuffle dislocations in Si. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **202**, 944–948 (2005).
192. Demenet, J. L., Milhet, X. & Rabier, J. TEM observations of the coexistence of perfect and dissociated dislocations in SiC under high stress. *Phys. Status Solidi C Conf.* **2**, 1987–1991 (2005).
193. Li, Z. & Picu, R. C. Shuffle-glide dislocation transformation in Si. *J. Appl. Phys.* **113**, (2013).
194. Stukowski, A. & Albe, K. Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 85001 (2010).
195. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 15012 (2010).
-

以上

修士論文

4H-SiC における基底面らせん転位の
貫通刃状転位への変換現象に関する反応経路解析

p.1 — p. 112 完

2018 年 1 月 29 日

指導教員 泉 聡志 教授

37-166203 田村 陽平