

修士論文

4H-SiC における表面形状が
基底面らせん転位の変換に与える
影響の解明

2020 年 2 月 10 日提出

37-186228 平能 敦雄

指導教員 泉 聡志 教授

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	パワー半導体としての SiC	1
1.1.2	SiC の構造	1
1.1.3	エピタキシャル成膜	2
1.1.4	転位について	3
1.1.5	SiC の転位, 積層欠陥	5
1.1.6	BPD-TED 変換現象	7
1.1.7	SiC の課題	8
1.2	先行研究	9
1.3	研究目的・手法	9
1.4	論文の構成	10
第 2 章	本研究で用いた計算手法	11
2.1	分子動力学法	11
2.2	NEB 法	12
2.3	転位の作成方法	14
2.3.1	SiC 結晶の作成	15
2.3.2	原子の移動	16
2.3.3	構造緩和計算	18
第 3 章	表面が転位対のエネルギーに与える影響	20
3.1	解析条件	20
3.2	解析結果	22
3.2.1	C 面におけるエネルギー変化	22
3.2.2	Si 面におけるエネルギー変化	23
3.3	考察	24
3.4	結論	28

第 4 章	テラス面からの距離に着目した反応経路解析	30
4.1	部分転位がすべて移動するときの反応経路解析	30
4.1.1	解析条件	30
4.1.2	結果	32
4.2	nucleation と migration	33
4.2.1	nucleation と migration について	33
4.2.2	キンクの作成方法	35
4.3	キンク生成時の反応経路解析	36
4.3.1	解析条件	36
4.3.2	解析結果(C 面)	38
4.3.3	解析結果(Si 面)	39
4.3.4	Si 面における表面極近傍での Si コアの部分転位について	41
4.4	アレニウスの式による評価	49
4.4.1	評価方法	49
4.4.2	C 面	49
4.4.3	Si 面	51
4.5	考察	53
4.5.1	C コアと Si コアの部分転位	53
4.5.2	パイエルスポテンシャル障壁	53
4.5.3	外力がかかる場合のエネルギー障壁	54
4.6	結論	58
第 5 章	ステップから下段のテラス面に転位が出たモデルの解析	59
5.1	解析条件	59
5.2	解析結果	61
5.3	アレニウスの式による評価	62
5.4	表面に転位が出ているときの鏡像力	64
5.5	結論	65
第 6 章	転位がステップ側壁に出たモデルの解析	66
6.1	解析条件	67
6.2	解析結果	68
6.2.1	C 面	68

6.2.2	Si 面	72
6.3	考察	74
第 7 章	転位が出るテラス面の大きさの影響	75
7.1	解析条件	75
7.2	解析結果	76
7.3	アレニウスの式による評価	78
7.4	結論	80
第 8 章	転位対収縮時の MD シミュレーション	81
8.1	解析条件	81
8.2	解析結果	83
第 9 章	結論と展望	93
9.1	結論	93
9.2	今後の展望	94
9.2.1	Si 面における解析	94
9.2.2	表面構造	94
9.2.3	表面形状の影響	94
謝辞	95
参考文献	96

図目次

Fig. 1-1 Arrangement of Si and C atoms for SiC polytypes generated with high probability	2
Fig. 1-2 Schematic illustration of step-controlled epitaxy	3
Fig. 1-3 Edge dislocation	4
Fig. 1-4 Screw dislocation	4
Fig. 1-5 Mixed dislocation	4
Fig. 1-6 Dislocation loop	4
Fig. 1-7 Layer type of crystals such as FCC and HCP	4
Fig. 1-8 Route of atoms to the next position	5
Fig. 1-9 Type of dislocations	5
Fig. 1-10 Schematic illustration of BPD and Shockley partials on the basal plane	6
Fig. 1-11 Description of shuffle set and glide set	7
Fig. 1-12 Schematic illustration of BPD-TED conversion	7
Fig. 1-13 Schematic illustration of BPD-TED conversion (enlarged view)	8
Fig. 1-14 How to convert BPD to TED	8
Fig. 2-1 Example of energy curve. This curve can be calculated by using NEB method.	14
Fig. 2-2 Process to make dislocations in SiC	15
Fig. 2-3 Coordinate system in this model. This system is used hereafter.	15
Fig. 2-4 How to move atoms in making 30° C core - 30° Si core dislocations. The top image is on the slip face where dislocations locate. The orange lines will become dislocation lines.	17
Fig. 2-5 Arrangement of atoms after moving them	17
Fig. 2-6 Arrangement of atoms in 30° C core - 30° Si core dislocations. The upper right image shows dislocation lines and burgers vectors calculated by using OVITO[44].	18
Fig. 2-7 Arrangement of atoms in 30° C core - 90° C core dislocations	19
Fig. 2-8 Arrangement of atoms in 30° Si core - 90° Si core dislocations	19
Fig. 3-1 Simulation model	22
Fig. 3-2 Relationship between separation width of partial dislocations w and energy (C face) in $d = 0.25\text{nm}, 0.5\text{ nm}, 0.75\text{ nm}, 5.0\text{ nm}$. The energy of perfect crystal (no dislocations) is set to 0 eV. The configuration of $w = 0\text{ nm}$ is the crystal with a perfect dislocation.	23
Fig. 3-3 Relationship between separation width of partial dislocations w and energy (Si face). The energy of perfect crystal (no dislocations) is set to 0 eV. The configuration of $w = 0\text{ nm}$ is the crystal with a perfect dislocation.	24
Fig. 3-4 Schematic illustration of two partial dislocations	26
Fig. 3-5 Schematic illustration of two partial dislocations near the surface	28

Fig. 3-6 Relationship between width of dislocations and "image force" (value A) when $d = 0.25$ nm, 0.5 nm, 0.75 nm, 1.0 nm, 1.25 nm, 1.5 nm, 5 nm28

Fig. 4-1 Initial and final configuration of this analysis.....31

Fig. 4-2 Simulation model31

Fig. 4-3 Energy curve and arrangement of atoms in each reaction coordinate in C core dislocation moving33

Fig. 4-4 Nucleation and migration (LK)34

Fig. 4-5 Difference between LK and RK.....35

Fig. 4-6 Simulation model37

Fig. 4-7 Initial and final configuration of this analysis37

Fig. 4-8 Relationship between width of dislocations w and activation energy. C face, $d = 0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm.39

Fig. 4-9 Relationship between distance d and activation energy. C face, $w = 0.94$ nm, 1.73 nm, 2.53 nm.39

Fig. 4-10 Relationship between width of dislocations w and activation energy. Si face, $d = 0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm. No data in some configurations (e.g. Si core in $d = 0.25$ nm). Kinks cannot be made in these configurations because of their instability.41

Fig. 4-11 Relationship between distance d from terrace and activation energy. Si face, $w = 0.94$ nm, 1.73 nm, 2.53 nm. No data in some configurations (e.g. Si core in $d = 0.25$ nm). Kinks cannot be made in these configurations because of their instability.41

Fig. 4-12 Simulation model43

Fig. 4-13 Arrangement of atoms of partial dislocations.....44

Fig. 4-14 Arrangement of atoms including a kink in the C core partial dislocation. left: expansion, right: contraction.44

Fig. 4-15 Arrangement of atoms after minimization in making a kink in the Si core partial dislocation (contraction)45

Fig. 4-16 Arrangement of atoms after minimization in making a kink in the Si core partial dislocation (expansion).....45

Fig. 4-17 Snapshots of the simulation system when $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ ps. The distance d between dislocations and terrace is 0.25 nm. These are projected on the surface where the dislocations exist.46

Fig. 4-18 Snapshots of the simulation system when $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ ps. The distance d between dislocations and terrace is 0.50 nm.47

Fig. 4-19 Snapshots of the simulation system when $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ ps. The distance d between dislocations and terrace is 1.5 nm.48

Fig. 4-20 Relationship between width w and P_{cont} / P_{expn} with C face. Temperature $T = 1500$ K. left: C

core; right: Si core.....50

Fig. 4-21 Relationship between width w and P_C / P_{Si} 51

Fig. 4-22 Relationship between width w and P_{cont} / P_{expn} with Si face. Temperature $T = 1500$ K. left: C core; right: Si core52

Fig. 4-23 Relationship between width w and P_C / P_{Si}52

Fig. 4-24 Schematic illustration of a dislocation near the surface54

Fig. 4-25 Schematic illustration of moving dislocation core. a is the distance between slip faces.....54

Fig. 4-26 Analysis path when the energy of A is equal to that of B55

Fig. 4-27 Analysis path when the energy of A is lower than that of B.....55

Fig. 4-28 Arrangement of atoms when reaction coordinate = 0, 0.2, 0.8, 156

Fig. 4-29 Energy curve adopting activation energies57

Fig. 4-30 Energy curve of $d = 0.25, 0.50, 0.75$ nm adopting activation energies (enlarged).....57

Fig. 4-31 Energy curve of $d = 5.0$ nm adopting activation energies (enlarged).....58

Fig. 5-1 Schematic illustration of distance d and l59

Fig. 5-2 Simulation model60

Fig. 5-3 Detail of distance l . The distance l can be different depending on the width of dislocations w because of the structure of SiC.....61

Fig. 5-4 Relationship between width of dislocations w and activation energy. Si face, $l = 0.7$ nm, 1.9 nm, 3.1 nm.62

Fig. 5-5 Relationship between distance l from step and activation energy. Si face, $w = 0.94$ nm, 1.73 nm, 2.53 nm.62

Fig. 5-6 Relationship between width w and P_{cont} / P_{expn} . left: C core; right: Si core.....64

Fig. 5-7 Schematic illustration of a dislocation near the surface65

Fig. 5-8 Schematic illustration of "image force" near the surface. In the dislocation which is not parallel to the surface, the shallower it is, the greater the image force is. The dislocation is vertical to the surface in the vicinity of it.65

Fig. 6-1 Schematic illustration of macrosteps.....66

Fig. 6-2 Schematic illustration of this analysis. Step height and lower terrace are not considered in this analysis.....66

Fig. 6-3 Simulation model68

Fig. 6-4 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 0.7$ nm. C face, $d = 0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm.69

Fig. 6-5 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 1.9$ nm. C face, $d = 0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm.70

Fig. 6-6 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 3.1$ nm. C face, $d = 0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm.70

Fig. 6-7 Relationship between width of dislocations w and activation energy in $d = 0.25$ nm, 0.50 nm, 0.75 nm, 1.0 nm, 1.25 nm, 5.0 nm when the C core dislocation contracts.....71

Fig. 6-8 Relationship between width of dislocations w and activation energy in $d = 0.25$ nm, 0.50 nm, 0.75 nm, 1.0 nm, 1.25 nm, 5.0 nm when the C core dislocation expands.....72

Fig. 6-9 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 0.7$ nm. Si face, $d = 0.50$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm.73

Fig. 6-10 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 1.9$ nm. Si face, $d = 0.50$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm.73

Fig. 6-11 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 3.1$ nm. Si face, $d = 0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm. No data in C core expansion, $w > 1.73$ nm in $d = 0.75$ nm.....74

Fig. 7-1 Simulation model76

Fig. 7-2 Relationship between width of dislocations w and activation energy when the C core partial dislocation contracts. $a = 0.46$ nm, 1.38 nm, 3.69 nm.77

Fig. 7-3 Relationship between width of dislocations w and activation energy when the C core partial dislocation expands. $a = 0.46$ nm, 1.38 nm, 3.69 nm.....77

Fig. 7-4 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 0.7$ nm when the C core partial dislocation contracts.....78

Fig. 7-5 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 0.7$ nm when the C core partial dislocation expands.78

Fig. 7-6 Relationship between width of dislocations w and reaction rate constant P . The vertical axis values are the values of $\exp(E/kT)$. Temperature $T = 1500$ K. left: contraction; right: expansion. .79

Fig. 7-7 Relationship between width of dislocations w and P_{cont} / P_{expn}80

Fig. 8-1 Simulation model of molecular dynamics82

Fig. 8-2 Arrangement of atoms in this analysis.....82

Fig. 8-3 Arrangement of atoms (enlarged view). The right figure shows coordination numbers of atoms. The coordination numbers of blue, yellow, green, gray and red atoms are respectively 1, 2, 3, 4, and 5. These calculated by OVITO.....83

Fig. 8-4 Cross section on the face where dislocations exist.....85

Fig. 8-5 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 1) when $t = 0, 47, 97, 147$ ps, view on the face of dislocations.....86

Fig. 8-6 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 1) when $t = 0, 47, 97, 147$ ps, view from the side of model. The atoms whose coordination numbers are 4 are hidden.87

Fig. 8-7 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 1) when $t = 0, 2, 7, 12, 17, 22, 27, 32, 37$ ps, view near the vicinity of the surface88

Fig. 8-8 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 2) when $t = 0, 47,$

97, 147 ps, view on the face of dislocations.....89

Fig. 8-9 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 2) when $t = 0, 12, 27, 42, 57, 72$ ps, view near the vicinity of the surface.....90

Fig. 8-10 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 3) when $t = 0, 47, 97, 147$ ps, view on the face of dislocations.....91

Fig. 8-11 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 3) when $t = 0, 12, 27, 42, 57, 72$ ps, view near the vicinity of the surface.....92

表目次

Table 3-1 Analysis condition.....	22
Table 4-1 Analysis condition.....	31
Table 4-2 Analysis condition.....	37
Table 4-3 Analysis condition.....	43
Table 5-1 Analysis condition.....	60
Table 6-1 Analysis condition.....	68
Table 7-1 Analysis condition.....	76
Table 8-1 Analysis condition.....	83

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 パワー半導体としての SiC

パワー半導体とは、インバータ/コンバータ、整流、周波数変換、昇圧/降圧といった大電流を扱う半導体である。現在の主流は Si(シリコン)であるが、近年理論的な性能限界に近付いており、新たな半導体材料である SiC(シリコンカーバイド)や GaN(ガリウムナイトライド)等が実用化されている[1][2]。中でも SiC は高速動作、高温動作、低オン抵抗(低損失)といった利点があり、高性能かつ高耐圧パワー半導体として注目されている。

1.1.2 SiC の構造

SiC は Si(シリコン)と C(カーボン)から成る共有結合結晶である。SiC に特徴的な性質として、多数のポリタイプ(結晶多形)が存在することが挙げられる[3]。これは、Si 原子と C 原子のレイヤーの積層の差異から生じており、SiC のポリタイプは 200 種類以上確認されている。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 ABC の記号は、Si 原子の積層を ABC 記法で表したものである。4H-, 3C-, 6H-, 15R-のうち、数字はレイヤーの積層周期、アルファベットは結晶構造(C: 立方晶(cubic), H: 六方晶(hexagonal), R: 菱面体晶(rhombohedral))を表している。

SiC のポリタイプでは、結晶構造が異なるだけでなく、物性値も異なる。中でも、4H-SiC は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。理由として、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[4]、電気伝導の異方性が小さいこと[5]、ドナーやアクセプター準位が比較的浅いこと、良質な単結晶ウェハが入手できること、高品質なエピタキシャル膜を生成できることが挙げられる[2]。

1.1 研究背景

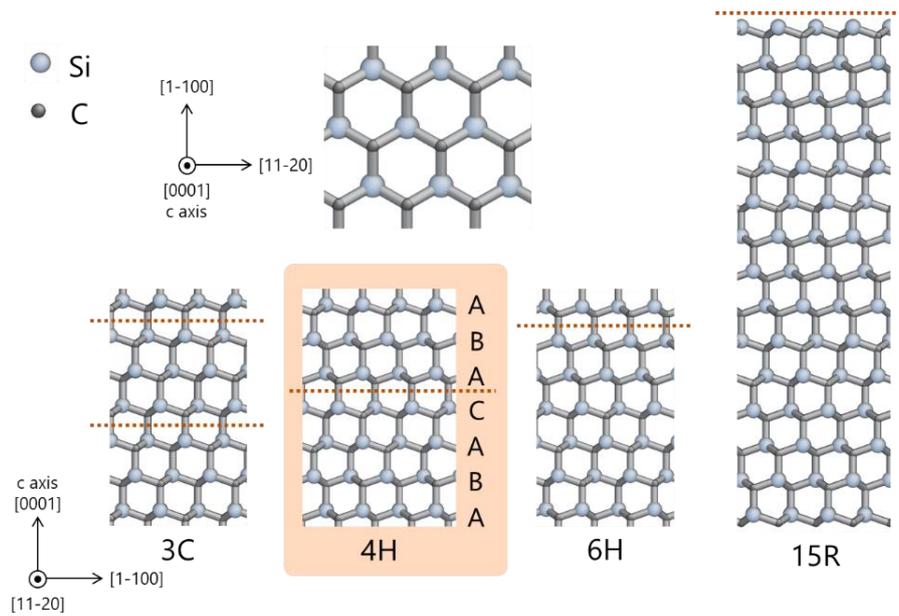


Fig. 1-1 Arrangement of Si and C atoms for SiC polytypes generated with high probability

1.1.3 エピタキシャル成膜

デバイスに SiC を利用するためには、SiC 基板上への単一ポリタイプから成るエピタキシャル成長が必要となる。エピタキシャル成長の方法は様々あるが、デバイス製作に適しているのは CVD(Chemical Vapor Deposition, 化学気相成長)であり、現在もこの方法が主流である[2].

以前は、CVD により SiC 基板上にエピタキシャル膜を成膜するためには、1800°C以上にする必要があった。低温で成膜すると、均一に SiC が成長したり、異種ポリタイプが混在したりするためである。そこで、1987年、Kuroda らにより、ステップ制御エピタキシーと呼ばれる成長方法[6]が開発され、現在もこの方法が多く用いられている。この方法では、Fig. 1-2 のように、 $[11\bar{2}0]$ 方向にオフ角を設ける。これにより、1500°C程度でも、異種ポリタイプが混在しない高品質なエピタキシャル膜を得ることが可能になった。なお、この方法は、6H-SiC 等の他のポリタイプにも適用可能である。Fig. 1-2 で示したようにステップによって生じた面をテラス面と呼ぶ。

平坦な成長膜を得るために、オフ角を 5~8° とすればよく、最近では、ウェハの大口径化に伴う基板コストの低減を目的に、Si 面 4° オフ基板が主流となっている。基底面転位(BPD)(後述)の低減や成膜量を増加させるために、低オフ化が進んでいるが、オフ角が小さすぎると、マクロステップの形成や、欠陥の増大に繋がることがある。

SiC には、Si 面と C 面が存在するが、MOSFET 作製のためには Si 面が一般的に用いられる一方、C 面基板を用い減圧、高温、高 C/Si 比の条件下で成長させることにより、残留ドナー濃度を下げ、さらなる低オフ化が可能であることから注目されている[7][8].

1.1 研究背景

結晶には基底面転位や貫通らせん転位、貫通刃状転位といった転位が含まれているおり、これらはデバイス性能の低下に繋がることもあるため、成膜時にこれらの転位の低減が必要となる。転位に関する詳細は後述する。また、基底面転位低減のための方法に関しても後述する。

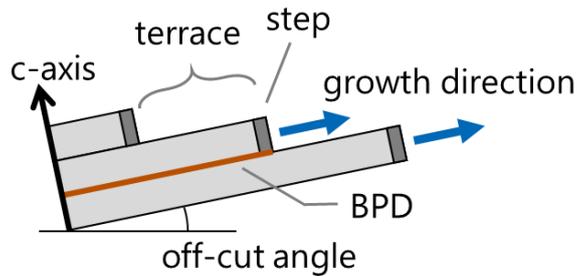


Fig. 1-2 Schematic illustration of step-controlled epitaxy

1.1.4 転位について

ここでは、一般的な転位論について述べ、次の節で SiC の転位について述べる。

転位とは、結晶における線欠陥のことである。結晶に力が加わることにより、すべり面が生じる。すべりはすべり面の一部で局所的に生じていき、すべり面全体へと移動していく。このとき、すべりが起こった領域とまだすべっていない領域の境界を転位と呼ぶ。転位がすべる面をすべり面、すべる方向をすべり方向という。また、原子がどの方向にどれくらい移動したかを示す指標として、バーガースベクトルが用いられる。転位には、転位線とバーガースベクトルが垂直である刃状転位(Fig. 1-3)、転位線とバーガースベクトルが平行であるらせん転位(Fig. 1-4)、刃状転位とらせん転位の中間の状態である混合転位(Fig. 1-5)といった種類がある。(Fig. 1-6)に示すように、結晶内では転位はループを形成しており(転位ループと呼ぶ)、この転位ループは刃状転位、らせん転位、混合転位の組み合わせとなっている。らせん転位の特徴として、交差すべりが可能であるということが挙げられる。らせん転位では、転位線とバーガースベクトルが平行であることから、バーガースベクトルを含む面であればどの面でもすべり面になり、容易にすべり面を変更することが可能である。

FCC(面心立方格子構造)や HCP(六方最密充填構造)といった構造の中の原子の積層には、Fig. 1-7 に示すような3種類の積層が存在する。そのため、Fig. 1-8 に示すように、積層中の原子が移動する際には、必ずしも隣の原子の位置に一度に移動するのではなく、別のより安定な位置に原子が移動する場合がある。原子が隣の位置まで完全に移動するときには生じる転位を完全転位、途中の安定な位置に移動するときには生じる転位を部分転位と呼び、これにより積層欠陥が生じる(Fig. 1-9)。後述するが、4H-SiC においてもこのような部分転位や完全転位が存在する。

1.1 研究背景

その他にも、SiCの転位を理解するためには、結晶の転位や、完全転位・部分転位に関する詳しい理解が必要となるが、これらは坂による『結晶転位論 鉄から窒化ガリウムまで』(丸善出版)[9]に掲載されているので、こちらを参照したい。この教科書には、これらの事項だけでなく、転位の基本的な事項も分かりやすく掲載されている。

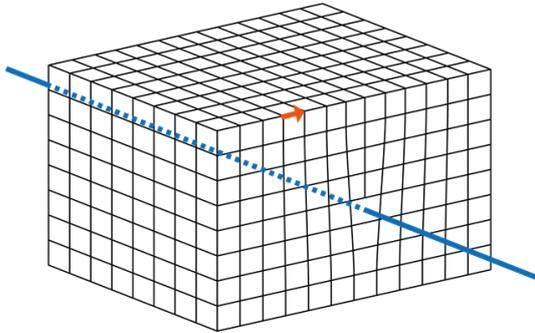


Fig. 1-3 Edge dislocation

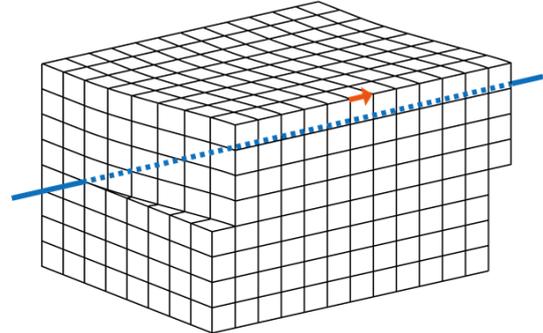


Fig. 1-4 Screw dislocation

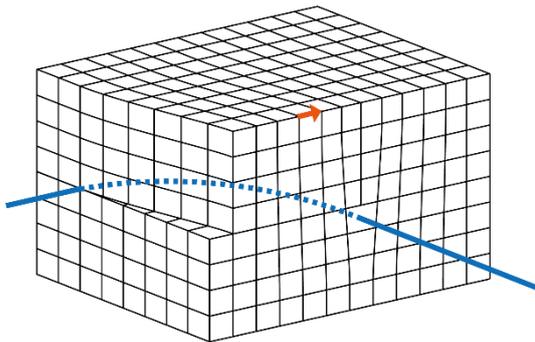


Fig. 1-5 Mixed dislocation

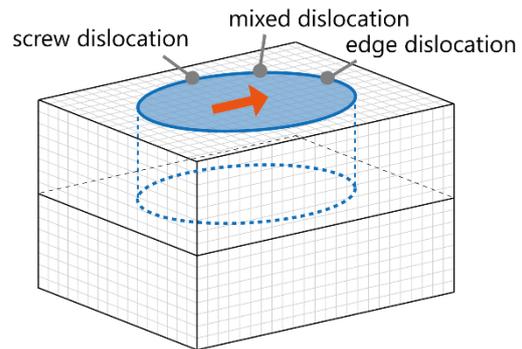


Fig. 1-6 Dislocation loop

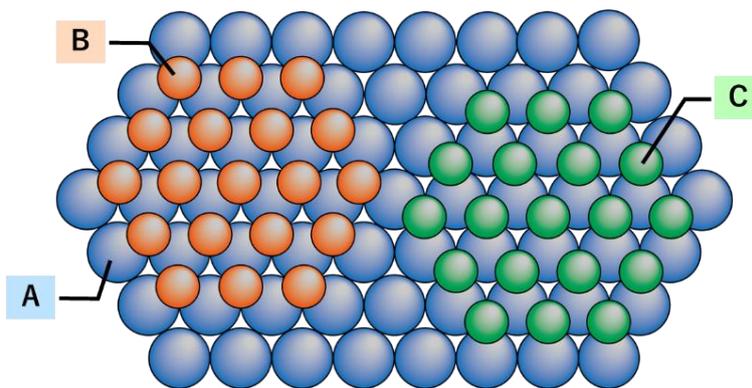


Fig. 1-7 Layer type of crystals such as FCC and HCP

1.1 研究背景

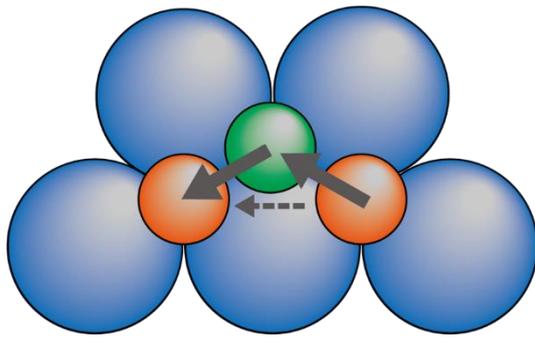


Fig. 1-8 Route of atoms to the next position

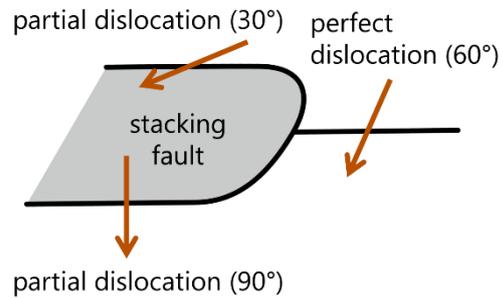


Fig. 1-9 Type of dislocations

1.1.5 SiC の転位, 積層欠陥

4H-SiC エピタキシャル膜には, 転位, 積層欠陥, マイクロパイプといった欠陥が存在している. 転位や積層欠陥は, デバイス性能に悪影響を与える場合があり, SiC の成膜時に転位や積層欠陥を低減させるためにこれまで研究・開発が行われてきた[10]–[14]. しかしながら, こうした転位や積層欠陥はエピタキシャル膜中に依然として存在しており, これらがデバイス性能の低下に繋がる. ここでは, SiC の結晶中に存在する転位のうち, 基底面転位 (BPD: basal plane dislocation. 以下 BPD と呼ぶ.), 貫通刃状転位 (TED: threading edge dislocation. 以下 TED と呼ぶ.) についてを中心に述べる.

まず初めに, BPD について述べる. BPD とは, SiC の基底面上に存在し, $\mathbf{b} = 1/3 [11\bar{2}0]$ のバーガースベクトルを有する転位である. BPD は順方向動作時に積層欠陥を拡大させることで, デバイス性能を損ねてしまう (順方向劣化)[15]–[18]. ステップ制御エピタキシー成膜により, 基板内の BPD のうち大部分 (90%以上) はエピタキシャル膜の中で TED へと変換される [19][20][21] もの, 一部の基板内の BPD はエピタキシャル膜中でも変換されずに残存し, それらがデバイス性能の低下を招く.

BPD は通常, Fig. 1-10 のように部分転位に分裂して存在している. 部分転位のバーガースベクトルは

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

である. 2本の部分転位の間にはショックレー型積層欠陥が存在しており, これにより順方向劣化が起こる. 部分転位対は, 構成する部分転位ごとに, (1) 30° C core – 30° Si core 部分転位対, (2) 30° C core – 90° C core 部分転位対, (3) 30° Si core – 90° Si core 部分転位対の3種類に大別することができる. また, 転位の存在位置およびすべり面が存在する位置として, Fig. 1-11 に示すように, シャッフル面とグライド面の2通りがある. c軸方向の原子間隔が広い方がシャッフル面, 狭い方がグライド面と呼ぶ. 主にエネルギー的な観点から, SiC の部分転位はグライド面に存在していると考えられている [22]. なお, グライド面に存

1.1 研究背景

在する C コア, Si コアの部分転位をそれぞれ C(g)コア, Si(g)コアと表すことがある.

次に TED について述べる. TED のバーガースベクトルは BPD と同様, $\mathbf{b} = 1/3 [11\bar{2}0]$ であるため, BPD と TED は交差すべりによりお互いに変換することが可能であり, エピタキシャル膜中等で変換が起こる[15]–[18]. BPD は基底面内を伝播するのに対し, TED は c 軸方向を伝播する. 先述したように, 基板内から引き継がれた多くの BPD はエピタキシャル膜中で TED へと変換される. 基板内の多くの TED はそのままエピタキシャル膜へと引き継がれるが, TED から BPD へと変換する事例[15]も報告されている. BPD は順方向劣化といったデバイス性能の低下の原因となるが, TED は積層欠陥の拡大起源にはならず, 比較的良好である[18].

BPD や TED の他にも, 貫通らせん転位(TSD: threading screw dislocation)やマイクロパイプといった転位や結晶欠陥が SiC 結晶内には存在しているが, 本研究では BPD と TED について主に取り扱うことから, ここでは説明を省略する. SiC 結晶内に存在する転位や結晶欠陥に関する事項や成膜技術に関しては, 松波, 大谷らによる『半導体 SiC 技術と応用』(日刊工業新聞社)[2]に詳しくまとめられているので参照すると良い.

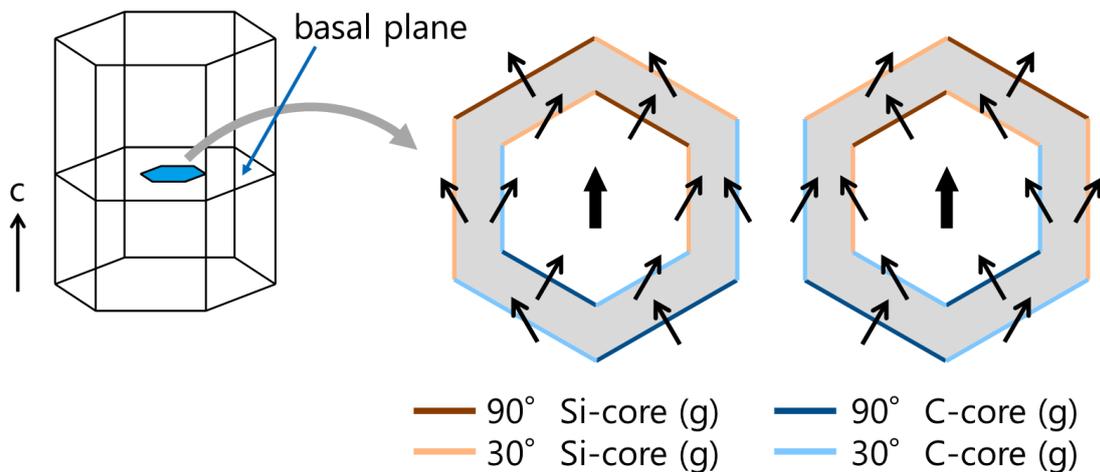


Fig. 1-10 Schematic illustration of BPD and Shockley partials on the basal plane

1.1 研究背景

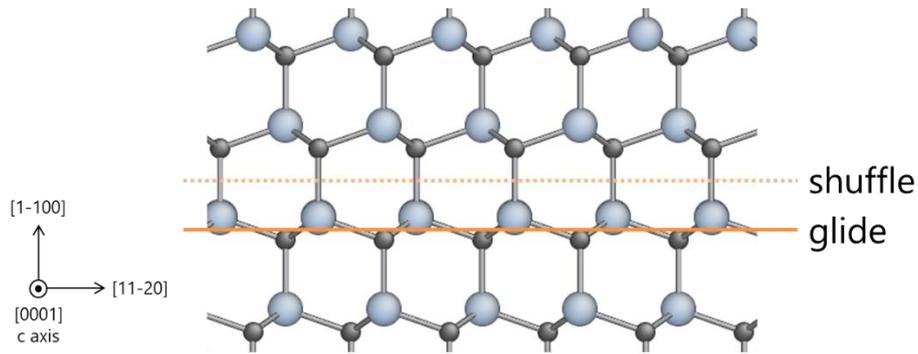


Fig. 1-11 Description of shuffle set and glide set

1.1.6 BPD-TED 変換現象

エピタキシャル膜中の BPD は、デバイス性能に大きな悪影響を与えることから、ステップ制御エピタキシー成膜を行うことで、BPD を良性的転位である TED へと変換させている。これにより、95%以上の BPD は TED へと変換される(Fig. 1-11, Fig. 1-12) [19][20][21].

エピタキシャル膜中の BPD は 2 本の部分転位に別れて存在している[23][24]. TED へと変換されるときは、まず初めに BPD 部分転位対が 1 本の完全転位へと収縮する[25][26]. 収縮は、連続体を元にした転位論の範囲では、鏡像力によるものであると考えられている [9][27]. その後、鏡像力等により交差すべりが起こり TED へと変換される[19][28](Fig. 1-14).

BPD をもっと低減させるために BPD-TED 変換率を向上させる必要があるが、変換現象のメカニズムは未だ明らかになっていない.

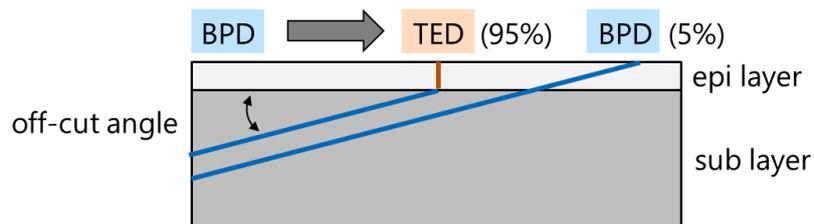


Fig. 1-12 Schematic illustration of BPD-TED conversion

1.1 研究背景

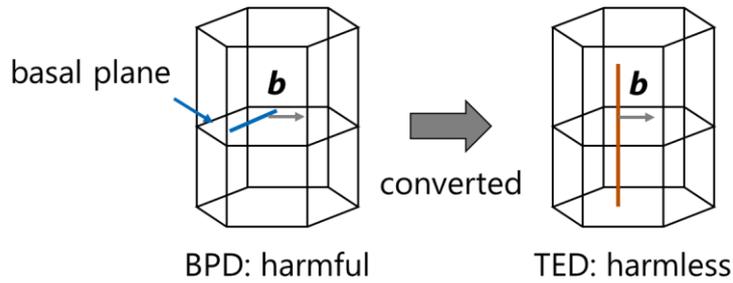


Fig. 1-13 Schematic illustration of BPD-TED conversion (enlarged view)

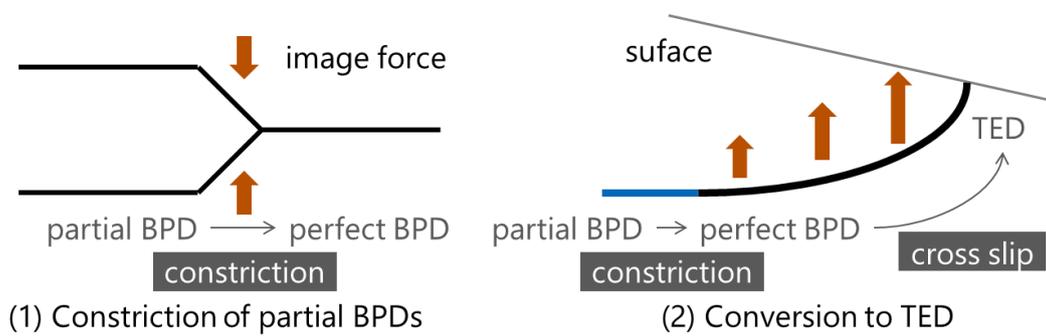


Fig. 1-14 How to convert BPD to TED

1.1.7 SiC の課題

これまで述べてきたように、4H-SiC 結晶中には転位や積層欠陥が存在しており、それらはデバイス性能を低下させ、デバイスの寿命に影響を及ぼす。そこで、結晶中の欠陥を抑制し、デバイスを製造する上での信頼性を高めることが求められている。

中でも本研究では、BPD-TED 変換現象について着目する。ステップ制御エピタキシー成膜により、大半の BPD は TED へと変換されるものの[19][20][21]、わずかな BPD は変換されずに残存し、これらがデバイス性能の低下の原因となっている。そこで、さらなる変換率の向上が求められており、近年研究・開発が積極的に行われている。

BPD から TED への変換率を向上させるために、変換のメカニズムの解明が必要だが、変換メカニズムの完全な解明はされていない。そこで、本研究では、原子スケールでの解析を行うことで、BPD-TED 変換現象の解明を解析的に行っていくことを目的としている。

1.2 先行研究

BPD の低減や BPD-TED 変換率の向上は現在もなお課題となっており． BPD-TED 変換率向上のために、これまでに様々な手法が提案されてきた．例として、成膜時のオフ角を低減させる方法[10][11][12]，CMP により表面を平らにする方法[13]，成膜速度を上げる方法[13][14]，C/Si 比を高める方法[10]が挙げられる．これらにより、変換率の向上につながっているものの、BPD の根絶には至っていない．

次に、BPD-TED 変換現象のメカニズムの解明を目的とし、分子動力学を用いて解析が行われた本研究の元となった研究[29]について述べる．この研究では、 30° C core- 30° Si core 部分転位対に着目し、NEB 法による反応経路解析を用いることで、(1)BPD 部分転位対が収縮する際、表面が与える影響、(2) BPD 部分転位 1 本の移動度に関する解析、(3) BPD 完全転位が交差すべりするメカニズムと表面の影響を明らかにした．解析の結果、BPD 部分転位対が収縮する際には、表面から 1 レイヤー下にあたる、表面極近傍においては、エネルギー利得が得られることが分かった．また、完全転位になった BPD は、表面から交差すべりを起こし、TED へと変換されることが分かった．また、この研究では、以上に挙げた反応経路解析だけでなく、BPD 完全転位が TED へと変換されるまでの過程について、分子動力学シミュレーションを行った．その結果、BPD 完全転位が表面から交差すべりを起こし、TED へと即座に変換される様子を確認した．

1.3 研究目的・手法

本研究では、BPD-TED 変換メカニズムを反応経路解析や分子動力学シミュレーションといたった分子動力学を用いて明らかにすることを目的とする．エピタキシャル膜中に TED に変換されずに残る BPD はほとんどがらせん転位[28], [30]-[32]であることから、本研究では、らせん BPD である 30° C core- 30° Si core 部分転位対について取り扱う．また、先行研究では、部分転位対の収縮と交差すべりへの表面の影響に着目し、BPD 部分転位対の収縮・拡張時の系のエネルギーの比較や交差すべりに関する反応経路解析が行われたことから、本研究では、BPD 部分転位対が収縮する過程について着目し、以下について解析を行う．

1. 表面付近における転位対が収縮・拡張する際のエネルギー障壁を算出(第4章・第5章)
2. 表面形状が転位対の収縮・拡張に与える影響の解明(第6章・第7章)
3. 転位対収縮・拡張時の分子動力学シミュレーション(第8章)

1.4 論文の構成

第1章では、本研究の背景、先行研究及び、本研究の目的・手法について述べた。

第2章では、本研究で用いた解析の手法及び転位の作成方法について述べる。

第3章では、転位対を導入した系のエネルギーに表面が与える影響に関する解析について述べる。

第4章では、テラス面と転位対の距離に着目し、転位対の収縮・拡張時のエネルギー障壁について結果と考察を述べる。

第5章では、ステップから下段のテラス面に転位が出ているモデルにおいて、ステップ端からキック生成位置までの距離に着目し、転位対の収縮・拡張時のエネルギー障壁について結果と考察を述べる。

第6章では、ステップ部分に転位が出ているモデルにおいて、転位が出る位置と転位対収縮・拡張時のエネルギー障壁の関係を明らかにするための解析について結果とともに述べる。

第7章では、ステップから下段のテラス面に転位が出ているモデルにおいて、下段のテラス面の大きさと転位対の収縮・拡張時のエネルギー障壁の関係を明らかにするための解析とその結果を述べる。

第8章では、以上の解析結果との比較を行うため、転位対が収縮・拡張する際の分子動力学シミュレーションを行った結果を述べる。

第9章では、結論と展望を述べる。

第2章 本研究で用いた計算手法

2.1 分子動力学法

分子動力学法(molecular dynamics: MD)とは、計算機上に配置した原子や分子に対して動力学計算を行い、系の時間発展を再現する計算手法である。これにより、様々な動的な反応の過程などを算出することが可能となる。

実際の原子間の結合や相互作用は、量子力学的な効果を考慮する必要がある。量子力学的な効果を考慮する方法の違いとして、分子動力学法は第一原理(ab initio)MD と古典 MD に大別できる。第一原理 MD では、密度汎関数理論(density functional theory: DFT)により電子状態を直接求めることで動力学計算を行う。一方、古典 MD では、原子間相互作用を経験的な原子ポテンシャル関数によって定義することで動力学計算を行う。古典 MD に関する詳しいアルゴリズムや手法については、泉, 増田による『実践分子動力学シミュレーション』(森北出版)[33]を参照のこと。

第一原理 MD では経験的な要素を導入しないため、古典 MD よりも正確である一方、古典 MD の方が計算コストの面で優れている。また、第一原理 MD では、化学反応等の動的な現象は扱うことができない。本研究では、比較的大きな系を用い、動的な現象も取り扱うことから、古典 MD を用いた。これ以降、単に“分子動力学法”または“MD”と呼んだときには、古典 MD を指すものとする。

古典 MD において不可欠となるのは、原子ポテンシャルの定義であるが、本研究では、先行研究に引き続き、Vashishta ポテンシャル[34]を使用した。Vashishta ポテンシャルは Stlinger Weber ポテンシャルを元に、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る。Vashishta ポテンシャルでは、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。

なお、本研究では、MD シミュレーションを含めたすべての計算は、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[35]を用いて行われる。

2.2 NEB 法

本研究は、反応時のエネルギー障壁を算出するために、NEB (Nudged Elastic Band)法を用いた。NEB 法とは、遷移課程の始状態、終状態から最小エネルギー経路(minimum energy path: MEP)を求める手法である[36]。MEP により、Fig. 2-1 に示すような始状態から終状態までのエネルギー曲線を求められ、活性化エネルギー、反応座標(Reaction Coordination)、大域的なエネルギー曲面の情報を求めることができる。

NEB 法では、原子系のある状態を反応座標の 3N 次元の状態空間上の 1 つの点とする。始状態(反応前の状態)の点と終状態(反応後の状態)の点の間に中間点を設定する。この中間点をレプリカ(replica)と呼ぶ。始状態の点、終状態の点、レプリカ同士を可能的な弾性バネで結合しバンド(band)を形成する。その上で、バンドのエネルギーを最小化するような経路(MEP)を算出する。MEP を算出するとき生じる問題の 1 つにキंकの問題がある。パス(path)に平行な力が垂直な力よりも大きくなる時や、パス上に多数のエネルギー極値が存在するときに起こりやすく、バンド上にキंकが作られるとパスがもつれ、計算が収束しなくなる可能性がある。キंकの問題を低減させるために、多くの手法が考えられてきており、ここでは、NEB 法の基本的な原理と本研究で用いた手法[37]–[39]について説明する。

i 番目のレプリカにはたらく力 F_i は

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

と表せる。ただし、 \mathbf{R}_i は i 番目のレプリカの位置ベクトル、 $V(\mathbf{R}_i)$ は \mathbf{R}_i におけるポテンシャルである。この式のうち、 $F_i^s|_{\parallel}$ はバネ力を表し、パス上のレプリカの分布を均等に保つもので、

$$F_i^s|_{\parallel} = k[|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|]\hat{\boldsymbol{\tau}}_i \quad (2.2)$$

と表せる。一方、 $\nabla(V(\mathbf{R}_i))|_{\perp}$ はポテンシャル勾配のバンドに垂直方向成分を表し、MEP へ収束させるもので、

$$\nabla(V(\mathbf{R}_i))|_{\perp} = \nabla(V(\mathbf{R}_i)) - (\nabla(V(\mathbf{R}_i)) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i)\hat{\boldsymbol{\tau}}_i \quad (2.3)$$

と表せる。 $\boldsymbol{\tau}$ とは、パスの接線(tangent)であり、従来は

$$\hat{\boldsymbol{\tau}}_i = \frac{\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_{i-1}}{|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_{i-1}|} \quad (2.4)$$

が用いられていた。しかしながら、これはキंकの問題が多いことから、

$$\boldsymbol{\tau}_i = \begin{cases} \boldsymbol{\tau}_i^+ & (V_{i-1} < V_i < V_{i+1}) \\ \boldsymbol{\tau}_i^- & (V_{i-1} > V_i > V_{i+1}) \end{cases} \quad (2.5)$$

が用いられる。ただし、

2.2 NEB 法

$$\begin{cases} \boldsymbol{\tau}_i^+ = \mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i \\ \boldsymbol{\tau}_i^- = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1} \end{cases} \quad (2.6)$$

である. すなわち, $\boldsymbol{\tau}$ の向きは隣り合うレプリカのうち, エネルギーが高い方に影響される. の $V_{i-1} < V_i > V_{i+1}$ または $V_{i-1} > V_i < V_{i+1}$ ときには

$$\boldsymbol{\tau}_i = \begin{cases} \boldsymbol{\tau}_i^+ \Delta V_i^{\max} + \boldsymbol{\tau}_i^- \Delta V_i^{\min} & (V_{i-1} < V_{i+1}) \\ \boldsymbol{\tau}_i^+ \Delta V_i^{\min} + \boldsymbol{\tau}_i^- \Delta V_i^{\max} & (V_{i-1} > V_{i+1}) \end{cases} \quad (2.7)$$

が用いられる. ただし,

$$\begin{cases} \Delta V_i^{\max} = \max(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|) \\ \Delta V_i^{\min} = \min(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|) \end{cases} \quad (2.8)$$

である. 以上から V_i の変化に伴って $\boldsymbol{\tau}$ が滑らかに変化するように設定している. これらは LAMMPS に実装されており, 本研究でも後者の改良された $\boldsymbol{\tau}$ を用いている.

通常の NEB 法ではバネ定数はすべて同一であり一定であるが, 鞍点付近のレプリカの密度を増大させた方がより正確な活性化エネルギーを算出することができる. そこで本研究では, レプリカのエネルギーに応じてバネ定数を設定する手法を用いた. この手法では i 番目と $i+1$ 番目のレプリカ間のバネ定数 k_i は

$$k_i = \begin{cases} k_{\max} - \Delta k \left(\frac{E_{\max} - E_i}{E_{\max} - E_{\text{ref}}} \right) & (E_i > E_{\text{ref}}) \\ k_{\max} - \Delta k & (E_i < E_{\text{ref}}) \end{cases} \quad (2.9)$$

となる. E_i は $\max(E_{i-1}, E_i)$, E_{\max} はバンド全体でのエネルギーの最大値, E_{ref} は両端のレプリカのエネルギーのうち高い方である.

それ以外にも計算ステップごとにレプリカを理想的な位置に配置しなおす方法(String 法)[40], パスに垂直バネ力を与える方法[37], 端のレプリカにかかる力を変更する方法(Free End NEB 法), 計算ステップごとにバンドの状態に応じてバネ定数 k を更新する方法[41]等がある. これらは先行研究の田村によって LAMMPS の NEB_MOD コマンドとして実装された. 詳しくは田村の修士論文[42]を参照されたい.

最後に, NEB 法の結果から活性化エネルギーを求める方法を述べる. NEB 法では MEP を離散的な点で表現する. 従って, 正確なエネルギーの最大値, 最小値を求めるためには, 補間(interpolation)が必要となる. 本研究では, 各レプリカのエネルギーとパスの接線方向成分の力による 3 次元曲線補間を用いた[37]. この補間法では, n をレプリカの数とし, 反応経路長 L , 各レプリカの反応座標 r_i を

$$L = \sum_{i=1}^{n-1} |\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| \quad (2.10)$$

$$r_i = \frac{\sum_{j=1}^{i-1} |\mathbf{R}_{j+1} - \mathbf{R}_j|}{L} \quad (2.11)$$

2.3 転位の作成方法

と定義したとき，区間 $[r_i, r_{i+1}]$ における3次元曲線 $g_i(s)$ は

$$\begin{aligned} g_i(r_i) &= V_i \\ g'_i(r_i) &= -LF_i \\ g_i(r_{i+1}) &= V_{i+1}, f'_i(r_{i+1}) = -LF_{i+1} \end{aligned} \quad (2.12)$$

となる． F_i はパスの接線ベクトルのレプリカにかかる力の投影である．

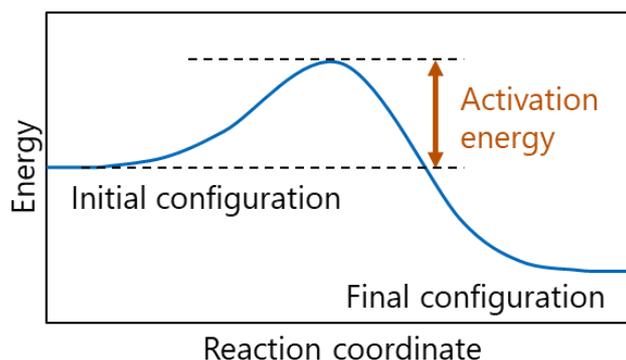


Fig. 2-1 Example of energy curve. This curve can be calculated by using NEB method.

2.3 転位の作成方法

転位入りの原子モデルを作成する際，多く用いられるのは，anisotropic displacement field[43]によって原子座標を計算する方法がある．本研究では，様々な条件の転位入りの原子モデルを作成する必要があることから，実装が簡単な手法を用いた．ここでは，先行研究[29][42]で用いられた手法を元に，より簡単で今後の応用がしやすい手法を開発したので説明する．転位入り原子モデルの作成手順を Fig. 2-2 に示す．以下，それぞれの手順の詳細を述べる．

2.3 転位の作成方法

(1) SiC結晶の作成(python)

転位が入っていないSiC結晶を作成する

**(2) 原子の移動(python)**

転位論に基づき、原子を移動させる

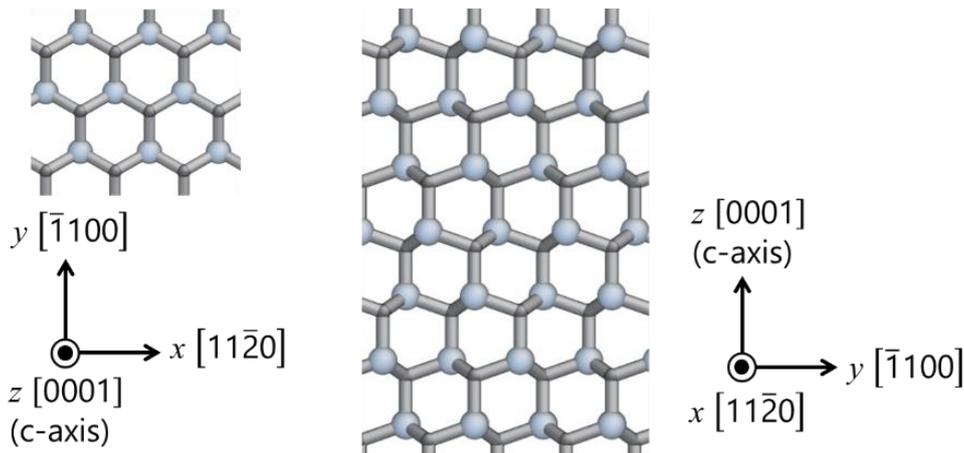
**(3) 緩和計算(LAMMPS)**

構造緩和計算を行い、安定な状態にする

Fig. 2-2 Process to make dislocations in SiC

2.3.1 SiC 結晶の作成

まず初めに、転位が入っていない SiC 結晶を作成する。作成方法は、先行研究までのものと同様である。この手法では、モデルの大きさのほか、Si と C の積層の種類を変更することが可能である。従って、本研究では取り扱わないが、4H-SiC 以外の SiC のポリタイプも作成可能である。モデルの座標系は Fig. 2-3 に示すように、 $[11\bar{2}0]$ 方向を x 方向、 $[\bar{1}100]$ 方向を y 方向、 $[0001]$ 方向を z 方向とした。なお、特に言及がない限り、以降の解析においてもこの座標系を用いている。

**Fig. 2-3 Coordinate system in this model. This system is used hereafter.**

2.3.2 原子の移動

次に、転位論に基づき原子を移動させる。4H-SiCの転位対には、 30° C core- 30° Si core 転位対、 30° C core- 90° C core 転位対、 30° Si core- 90° Si core 転位対の3種類が存在し、それぞれの転位対の作成方法を開発したが、ここでは本研究で着目する 30° C core- 30° Si coreの転位対の作成方法を詳しく説明する。

転位対がある面における原子の移動方向を Fig. 2-4 に、移動後の原子配置を Fig. 2-5 に示す。どの積層の間に転位対を導入するかによって幾何学的構造が異なるため、原子の移動方向が図示したものと逆になるので注意が必要となる。

Fig. 2-5 から分かるように、理論通りに原子を移動させると、原子どうしの距離が不自然に近すぎたり遠すぎたりしてしまう。そこで、次の手順で述べる構造緩和計算を行うことで、自然な配置の転位を作成することが可能となる。しかしながら、構造緩和計算を行う前の原子配置が過度に不自然であると、構造緩和計算した後で正しい転位が出来なくなるのでこの段階での原子の移動方法には工夫が必要となる。

なお、本手法では、転位対の位置(y方向, z方向)、転位対幅を自由に設定することが可能である。また、転位内にキンクを作成することも可能であるが、キンクの作成方法については4.2.2で説明する。

30° C core- 90° C core 転位対、 30° Si core- 90° Si core 転位対の詳しい移動方法はここでは述べないが、基本的には 30° C core- 30° Si core 転位対と同様に行うことができる。ただし、 30° C core- 90° C core 転位対、 30° Si core- 90° Si core 転位対では、刃状成分(90° 部分転位)の原子の数が減少または増加するため、その点だけ注意が必要である。

2.3 転位の作成方法

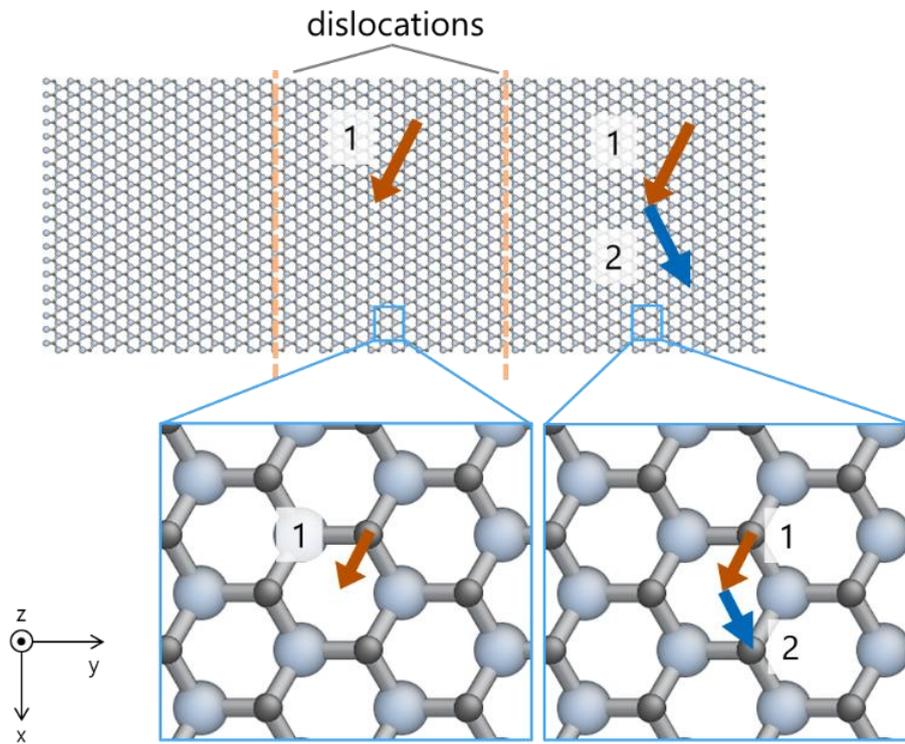


Fig. 2-4 How to move atoms in making 30° C core - 30° Si core dislocations. The top image is on the slip face where dislocations locate. The orange lines will become dislocation lines.

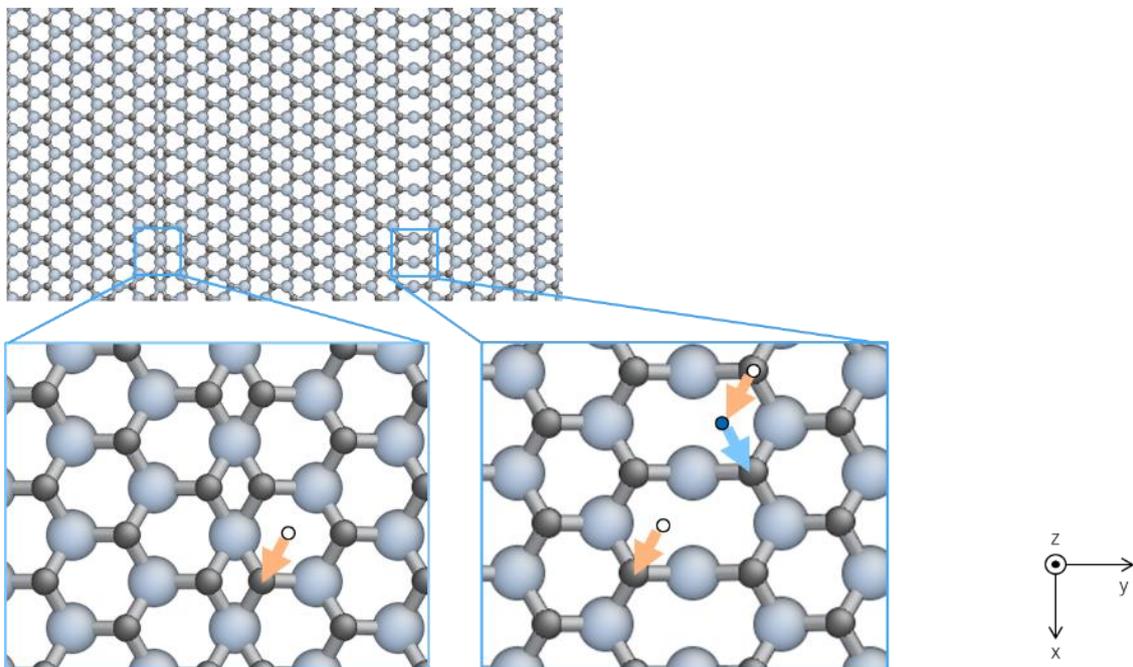


Fig. 2-5 Arrangement of atoms after moving them

2.3.3 構造緩和計算

前節で作成したモデルに対して構造緩和計算を行うことで、安定な構造にする。構造緩和計算はLAMMPSでのCG法を用いた。収束条件は $\text{energy tolerance} = 10^{-16} \text{ eV/\AA}$ とした。

以上から得られた $30^\circ \text{ C core} - 30^\circ \text{ Si core}$ 転位対のモデルをFig. 2-6に示す。また、参考として、 $30^\circ \text{ C core} - 90^\circ \text{ C core}$ 転位対、 $30^\circ \text{ Si core} - 90^\circ \text{ Si core}$ 転位対のモデルをそれぞれFig. 2-7, Fig. 2-8に示す。構造緩和計算を行った結果、転位が正しくできていない場合は、前の手順における原子の移動のパラメータを変更する必要がある。

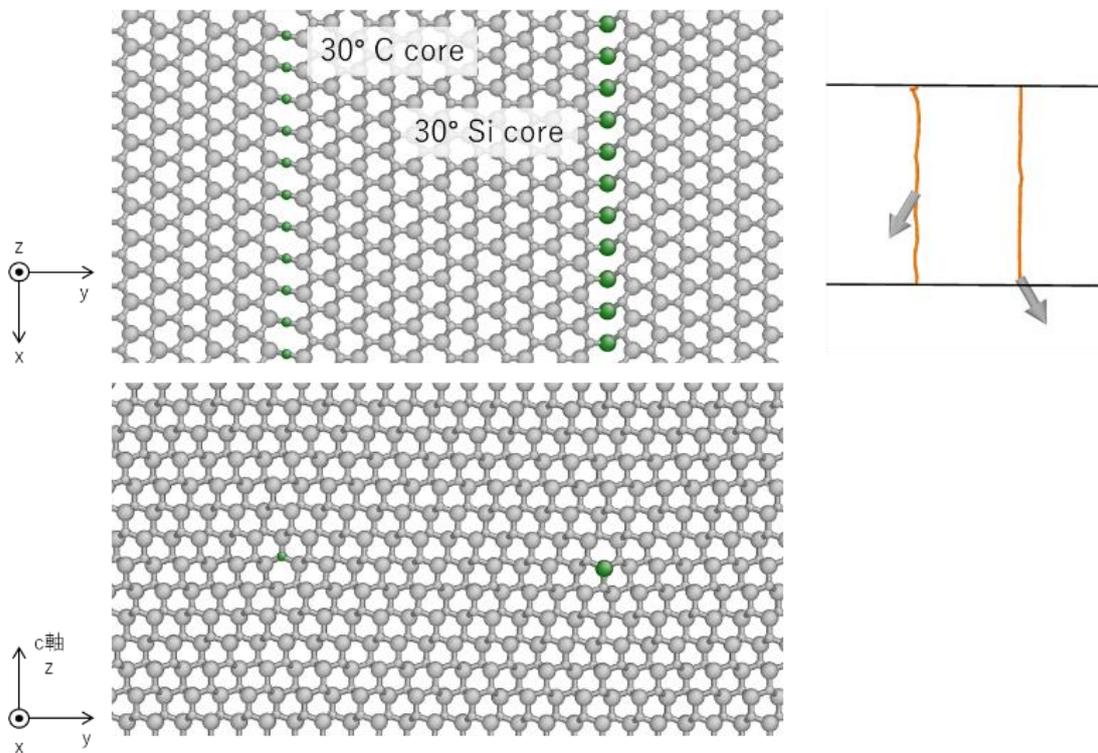


Fig. 2-6 Arrangement of atoms in $30^\circ \text{ C core} - 30^\circ \text{ Si core}$ dislocations. The upper right image shows dislocation lines and burgers vectors calculated by using OVITO[44].

2.3 転位の作成方法

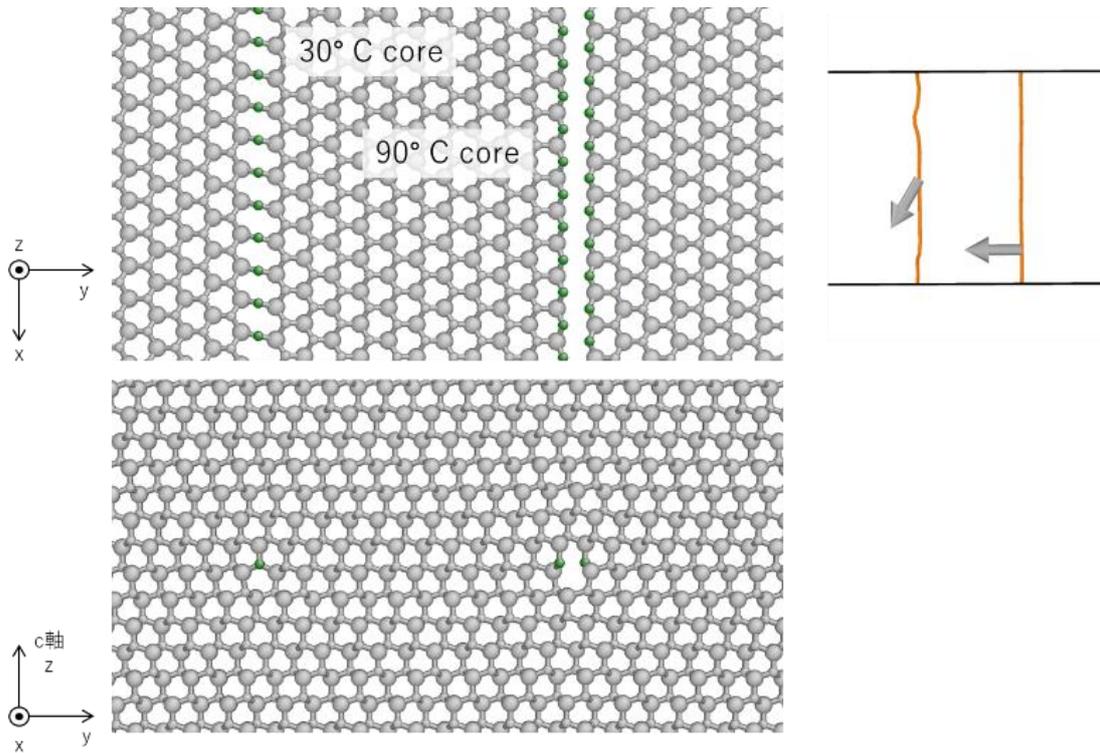


Fig. 2-7 Arrangement of atoms in 30° C core - 90° C core dislocations

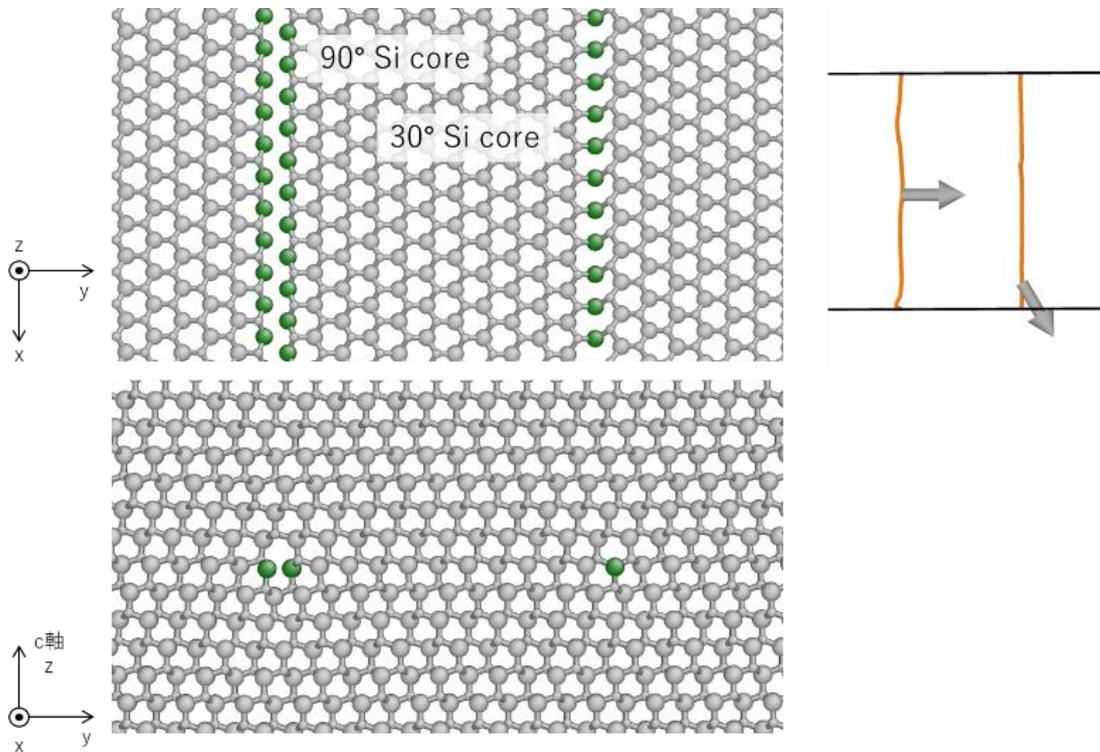


Fig. 2-8 Arrangement of atoms in 30° Si core - 90° Si core dislocations

第3章 表面が転位対のエネルギーに与える影響

第1章で述べたように、BPDは一般に、結晶の基底面内では部分転位対に分かれて存在している。従って、BPDがTEDへと変換するためには、まず初めに分かれた部分転位対が収縮し、1本の完全転位になる必要がある。

連続体転位論[45]において、部分転位対には、転位対間の相互作用による斥力と、積層欠陥による引力がはたらいている。さらには、バーガースベクトルによって生じる力や、転位対が移動する際の抵抗力もはたらいており、転位対の移動度や方向はこれらの力のバランスによって決定される。また、表面近傍の転位対には、表面からの鏡像力がかかっており、これにより、転位対は収縮しやすいと考えられる。これらは連続体転位論に基づくものであり、表面極近傍や収縮直前においては、結晶の離散的な状態を考慮に入れる必要がある。

本章では、結晶表面がBPDのらせん部分転位対の収縮に与える影響について、先行研究の追解析を行い、考察した。具体的には、部分転位対間の距離と表面からの部分転位対の距離を変化させ、そのときの系のエネルギーを算出することにより、各状態の安定・不安定の評価を行った。

3.1 解析条件

本解析で用いるシミュレーションモデルを Fig. 3-1 に、解析条件を Table 3-1 に示す。本解析では直方体のモデルを使用しており、 $\mathbf{b} = 1/3 [11\bar{2}0]$ 、 $\boldsymbol{\xi} = 1/3 [11\bar{2}0]$ の完全らせん転位が部分転位対に分かれた状態である、 30° C (g) core の部分転位と 30° Si (g) core の部分転位からなる転位対をモデルに配置した。境界条件については、 x 方向については周期境界とし、 y 方向及び z 軸負方向は面内拘束とした。面内拘束とは、例えば y 方向の面内拘束の場合、 y 方向については拘束され動くことができないが、 xz 方向については自由に動くことができる拘束である。 z 軸正方向については自由境界とした。すなわち、 z 軸正方向はテラス面と見なすことができる。モデルの大きさは、 x 方向が 6.15 nm、 y 方向が 42.5 nm とし、底面(z 軸負方向)から転位対までの距離は 5.11 nm とした。テラス面から転位対までの距離 d 、および転位対の拡張幅 w は条件により変化する。

3.1 解析条件

解析では、転位を配置した系についてCG法による構造緩和計算を行い、そのときのエネルギーを算出した。構造緩和計算の終了条件は、 $\text{energy tolerance} = 10^{-16} \text{ eV/\AA}$ とした。解析は、(1) 転位がない完全結晶の場合、(2) 部分転位対が収縮し完全転位となっている場合、(3) 部分転位対に分かれている場合で行い、(3)に関しては、部分転位対の拡張幅 w が 0.67 nm から 5.2 nm までについて $\sqrt{3}a_1/2 = 2.66 \text{ nm}$ 刻み(20 パターン)で解析を行った。さらに以上について、転位対のテラス面からの距離 d が約 0.25 nm, 0.50 nm, 0.75 nm, 5.0 nm の 4 パターンで解析を行った。0.25 nm とは、1 レイヤー分の長さである。従って、 $d=0.25 \text{ nm}$, 0.50 nm, 0.75 nm, 5.0 nm とは、表面からの距離がそれぞれ 1 レイヤー、2 レイヤー、3 レイヤー、20 レイヤー下の面を表している。表面からの距離を以上のようにしたのは、先行研究での結果によると、テラス面からの距離 d がおよそ 1 nm 程度以下ではテラス面からの距離 d に対してエネルギーが大きく変化する一方、距離 d がおよそ 1 nm を超えると、ほとんど変化がないためである。つまり、 $d=5.0 \text{ nm}$ とは、テラス面から十分離れた箇所に転位対が存在すると考えて差し支えない。表面については C 面、Si 面の両方で解析を行った。C 面とは最表面の原子が C、Si 面とは最表面の原子が Si の構造である。

先行研究からの変更点としては、まず、モデルの大きさを変更したことが挙げられる。転位が周囲の応力場に与える影響は大きい[45]。そのため、 y 方向の大きさを小さくしてしまうと、境界部分からの影響を受けやすくなるため、実際の応力場と異なってしまう可能性が高い。4H-SiC における転位対の平衡距離は数十 nm であることから、本解析での y 方向の長さは先行研究の 2 倍である約 20 nm とした。2 つ目の変更点として、先行研究においては、転位対の幅ごとに始状態、終状態を定め、そのときにおける反応経路解析(NEB 解析)を行った。NEB 解析を行うことで、反応前後のエネルギーの変化を算出しただけでなく、転位が移動する前後の反応経路の確認を行っている。本研究においては、各状態のエネルギーの算出を目標としており、反応経路の確認は既に先行研究で済んでいることから、NEB 解析は行わず、CG 法によるエネルギー算出に留めた。

3.2 解析結果

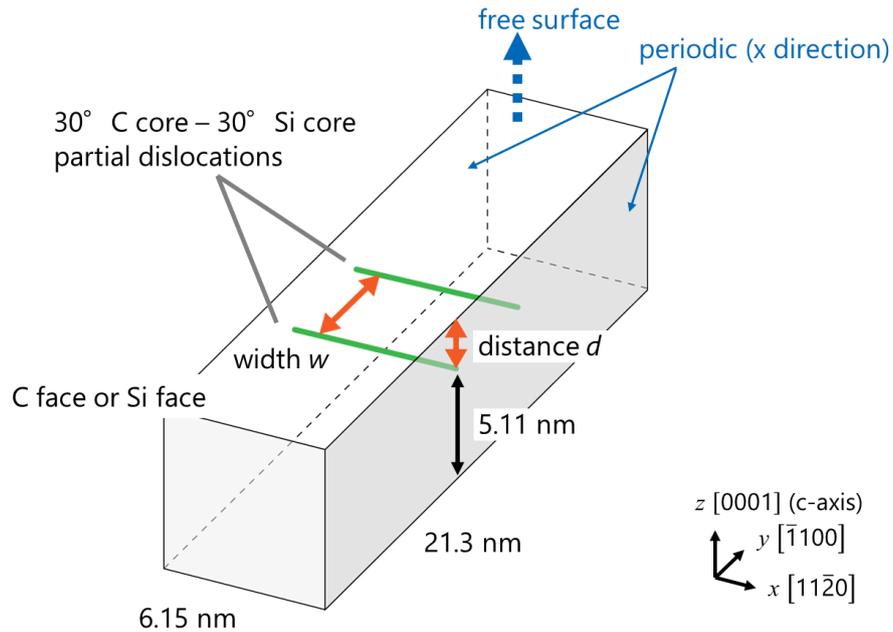


Fig. 3-1 Simulation model

Table 3-1 Analysis condition

method	CG (energy tolerance = 10^{-16} eV/Å)
timestep	0.001 picosecond
potential	Vashishta
boundary condition	x: periodic y, z-: vertical fixed z+: free surface

3.2 解析結果

3.2.1 C面におけるエネルギー変化

C面における、転位対の拡張幅 w とその時の系のエネルギーの関係を Fig. 3-2 に示す。テラス面からの距離 d ごとにプロットしており、エネルギーは転位対の長さ 1 nm あたりのものとしている。また、エネルギーは転位の入っていない完全結晶のときのものを基準(0 eV)

3.2 解析結果

とし、そこからの相対的なエネルギー値として算出している。拡張幅 $w = 0 \text{ nm}$ では、転位対ではなく、1本の完全転位となっている。拡張幅がおおよそ $w = 0.1 \text{ nm} \sim 0.50 \text{ nm}$ ではプロットがされていないが、これはこの条件下で部分転位対を作成することができなかったことが原因である。拡張幅が小さいときには、転位間の相互作用が大きく、転位が作成しづらいためであると考えられる。

解析の結果、結晶が存在しない完全結晶よりも転位が入っていた方がエネルギーは高く不安定であるということが分かる。特に、テラス面からの距離 d が大きい、すなわち、テラス面から深い部分に転位対が存在しているときには、エネルギーが大きくなる。

距離 d ごとに比較すると、表面極近傍である $d = 0.25 \text{ nm}$ 、すなわちテラス面から1レイヤー下に転位対が存在するときには、拡張幅が小さいほどエネルギーが低く、安定であった。一方で、距離 d が $d = 0.25 \text{ nm}$ よりも大きい場合には、拡張幅が小さいほどエネルギーが高くなり不安定であった。このことから、表面極近傍のときには転位対が収縮していくとエネルギー利得があるのに対し、それ以外では転位対が拡張していくとエネルギー利得があるということが明らかになった。

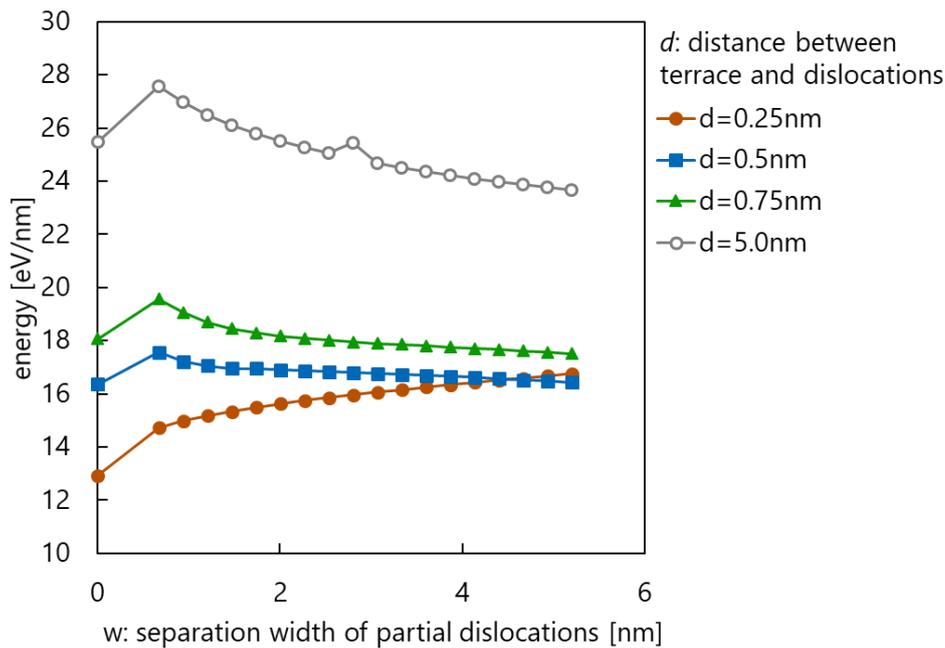


Fig. 3-2 Relationship between separation width of partial dislocations w and energy (C face) in $d = 0.25\text{nm}$, 0.5 nm , 0.75 nm , 5.0 nm . The energy of perfect crystal (no dislocations) is set to 0 eV . The configuration of $w = 0 \text{ nm}$ is the crystal with a perfect dislocation.

3.2.2 Si 面におけるエネルギー変化

次に、Si 面における、転位対の拡張幅 w とその時の系のエネルギーの関係を Fig. 3-3 に示

3.3 考察

す。グラフの見方に関してはC面のとときと同様である。Si面の時には、モデル上で完全転位($w=0\text{ nm}$)を作成できなかったときがあるため、この条件のデータがない。

解析の結果、全体の傾向はC面と同様であった。すなわち、表面極近傍($d=0.25\text{ nm}$)では転位対収縮時にエネルギー利得があるのに対し、それ以外では転位対拡張時にエネルギー利得があった。C面のとときとの相違点としては、表面極近傍において、拡張幅 w に対するエネルギー変化がやや大きいということが挙げられる。つまり、Si面の方がC面よりも転位対収縮時のエネルギー利得が大きくなっている。

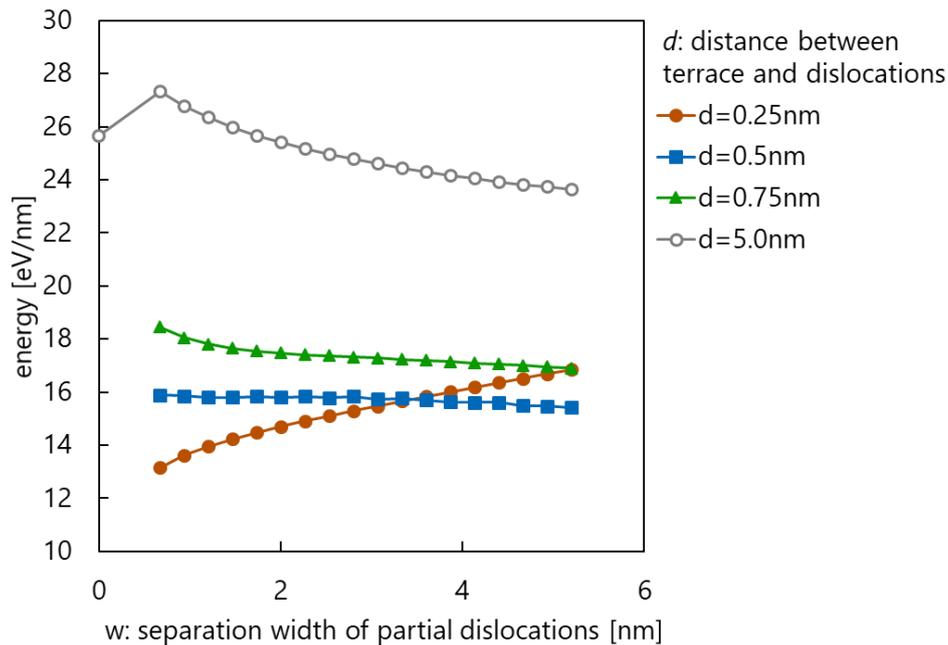


Fig. 3-3 Relationship between separation width of partial dislocations w and energy (Si face). The energy of perfect crystal (no dislocations) is set to 0 eV. The configuration of $w = 0\text{ nm}$ is the crystal with a perfect dislocation.

3.3 考察

本節では、転位論の観点で転位間相互作用と表面の影響について考察する。部分転位対には、部分転位間の反発力と積層欠陥による引力がはたらいっており、拡張幅はこれらの力のバランスで決まる。

まず初めに、表面の影響がないような大きさの結晶中に存在する部分転位対を考える。Fig.3-4のように、転位1、転位2が存在しているとする。転位1、2はどちらも z 軸に平行であり、方向ベクトルは $\xi_1 = \xi_2 = (0, 0, 1)$ とする。また、転位1、2のバーガースベクトルは

3.3 考察

転位線からそれぞれ α , β 傾いた方向になっており, $\mathbf{b}_1 = (b \sin \alpha, 0, b \cos \alpha)$, $\mathbf{b}_2 = (b \sin \beta, 0, b \cos \beta)$ である. 転位 1, 2 のバーガースベクトルは 60° 傾いている. 転位 2 が転位 1 から受ける力は, ピーチ・ケラーの式より,

$$\frac{\mathbf{F}_{1 \rightarrow 2}}{L} = (\mathbf{b}_2 \cdot \boldsymbol{\Sigma}_1) \times \boldsymbol{\xi}_2 \quad (3.1)$$

ただし, $\boldsymbol{\Sigma}_1$ は原点を通る転位 1 の応力場であり,

$$\boldsymbol{\Sigma}_1 = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

である. 従って, 転位 2 が転位 1 から受ける力は

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{F}_{1 \rightarrow 2}}{L} &= \left((b \sin \beta \quad 0 \quad b \cos \beta) \cdot \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \right) \times (0 \quad 0 \quad 1) \\ &= \left((b\sigma_{xx} \sin \beta + b\sigma_{zx} \cos \beta) \mathbf{i} + (b\sigma_{xy} \sin \beta + b\sigma_{zy} \cos \beta) \mathbf{j} \right. \\ &\quad \left. + (b\sigma_{xz} \sin \beta + b\sigma_{zz} \cos \beta) \mathbf{k} \right) \times (0 \quad 0 \quad 1) \\ &= (b\sigma_{xy} \sin \beta + b\sigma_{zy} \cos \beta) \mathbf{i} - (b\sigma_{xx} \sin \beta + b\sigma_{zx} \cos \beta) \mathbf{j} \end{aligned} \quad (3.3)$$

ここで,

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} &= \frac{\mu b \sin \alpha}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zy} &= \frac{\mu b \cos \alpha}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{xx} &= -\frac{\mu b \sin \alpha}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zx} &= -\frac{\mu b \cos \alpha}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

である. ただし, μ は剛性率, ν はポアソン比である. よって, 転位 1, 2 は $y=0$ 上に存在するから,

$$\frac{\mathbf{F}_{1 \rightarrow 2}}{L} = (b\sigma_{xy} \sin \beta + b\sigma_{zy} \cos \beta) \mathbf{i} = \frac{\mu b^2}{2\pi x} \left(\frac{\sin \alpha \sin \beta}{1-\nu} + \cos \alpha \cos \beta \right) \quad (3.5)$$

また, 完全転位のバーガースベクトルが転位線となす角度を φ とすると

3.3 考察

$$\alpha = \varphi - \frac{\pi}{6} \tag{3.6}$$

$$\beta = \varphi + \frac{\pi}{6}$$

であるから、転位2が1から受ける力はx方向に

$$\frac{\mathbf{F}_{1 \rightarrow 2x}}{L} = \frac{\mu b^2 (2 - \nu)}{8\pi(1 - \nu)x} \left(1 - \frac{2\nu \cos 2\varphi}{2 - \nu} \right) \tag{3.7}$$

である。

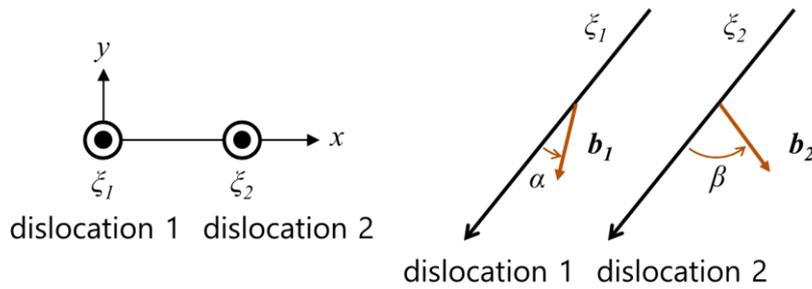


Fig. 3-4 Schematic illustration of two partial dislocations

次に、表面の影響がある場合について考える。Fig. 3-5のように、転位対の拡張幅が w 、表面から転位対までの距離が d のときを考える。このとき、鏡像力を考えるために、転位3、転位4を仮定する。転位3、4の向きは転位1、2とは逆になり、 $\xi_3 = \xi_4 = (0, 0, -1)$ となることに注意する。転位3、4のバーガースベクトルが転位線となす角は α 、 β である¹。このとき、転位対1が受けるx方向の鏡像力について考える。

転位1が転位4から受ける力はy方向のみでx方向には受けないから、

$$\frac{\mathbf{F}_{4 \rightarrow 1x}}{L} = 0 \tag{3.8}$$

¹ 転位3、4の向きを転位1、2と逆向きとして考えているため、転位3、4のバーガースベクトルが転位線となす角度は転位1、2と同様、 α 、 β であり、バーガースベクトルも転位1、2と同様になる。全体の系で見ると、転位1、2のバーガースベクトルと転位3、4のバーガースベクトルは逆向きになる。

3.3 考察

次に転位 1 が転位 3 から受ける力を算出するが、計算を平易にするために、まず初めに転位 3 が転位 1 から受ける力を考える。(3.3)より

$$\begin{aligned}
 \frac{\mathbf{F}_{1 \rightarrow 3}}{L} &= (\mathbf{b}_3 \cdot \boldsymbol{\Sigma}_1) \times \boldsymbol{\xi}_3 \\
 &= \left((b \sin \beta \quad 0 \quad b \cos \beta) \cdot \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \right) \times (0 \quad 0 \quad -1) \\
 &= \left((b\sigma_{xx} \sin \beta + b\sigma_{zx} \cos \beta) \mathbf{i} + (b\sigma_{xy} \sin \beta + b\sigma_{zy} \cos \beta) \mathbf{j} \right. \\
 &\quad \left. + (b\sigma_{xz} \sin \beta + b\sigma_{zz} \cos \beta) \mathbf{k} \right) \times (0 \quad 0 \quad -1) \\
 &= (b\sigma_{xy} \sin \beta + b\sigma_{zy} \cos \beta) \mathbf{i} - (b\sigma_{xx} \sin \beta + b\sigma_{zx} \cos \beta) \mathbf{j}
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

x 成分のみを考える。転位 1 は原点に、転位 3 は $(w, 2d)$ に存在するから、 $x = w$, $y = 2d$ を(3.4)に代入することにより、転位 3 が転位 1 から受ける x 方向の力は

$$\frac{\mathbf{F}_{1 \rightarrow 3x}}{L} = -\frac{\mu b^2 (2 - \nu)}{8\pi(1 - \nu)} \frac{w^3}{(w^2 + 4d^2)^2} \left\{ 1 + \frac{8d^2}{w^2} \cos 2\varphi - \frac{2\nu}{2 - \nu} \left(\frac{2d^2}{w^2} + \cos 2\varphi \right) \right\} \tag{3.10}$$

と求められる。よって、転位 1 が転位 3 から受ける x 方向の力は

$$\frac{\mathbf{F}_{3 \rightarrow 1x}}{L} = \frac{\mu b^2 (2 - \nu)}{8\pi(1 - \nu)} \frac{w^3}{(w^2 + 4d^2)^2} \left\{ 1 + \frac{8d^2}{w^2} \cos 2\varphi - \frac{2\nu}{2 - \nu} \left(\frac{2d^2}{w^2} + \cos 2\varphi \right) \right\} \tag{3.11}$$

となる。(3.8), (3.11)より、部分転位対が表面から受ける鏡像力の x 成分は、引力を正とすると、

$$\begin{aligned}
 \frac{\mathbf{F}_x}{L} &= \frac{\mathbf{F}_{3 \rightarrow 1x}}{L} + \frac{\mathbf{F}_{4 \rightarrow 1x}}{L} \\
 &= \frac{\mu b^2 (2 - \nu)}{8\pi(1 - \nu)} \frac{w^3}{(w^2 + 4d^2)^2} \left\{ 1 + \frac{8d^2}{w^2} \cos 2\varphi - \frac{2\nu}{2 - \nu} \left(\frac{2d^2}{w^2} + \cos 2\varphi \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

となる。本研究で取り扱う 30° C core - 30° Si core 部分転位対は、 $\varphi = 0$ であるから、(3.12)を整理すると、

$$\frac{\mathbf{F}_x}{L} = \frac{\mu b^2 (2 - \nu)}{8\pi(1 - \nu)} \frac{w^3}{(w^2 + 4d^2)^2} \left\{ 1 + \frac{8d^2}{w^2} - \frac{2\nu}{2 - \nu} \left(\frac{2d^2}{w^2} + 1 \right) \right\} \tag{3.13}$$

となる。

$A = \frac{w^3}{(w^2 + 4d^2)^2} \left\{ 1 + \frac{8d^2}{w^2} - \frac{2\nu}{2 - \nu} \left(\frac{2d^2}{w^2} + 1 \right) \right\}$ の部分について、転位対の拡張幅 w と表面からの部分転位対までの距離 d ごとにグラフにしたものを Fig. 3-6 に示す。ただし、 $\nu = 0.18$ とした。

距離 d が小さくなり、表面極近傍に近づくほど鏡像力による転位対間の引力は大きくなっているということが分かる。積層欠陥による引力の影響を考慮する必要があるものの、表面極近傍においては、鏡像力によって転位対間の引力が増加するため、転位対の拡張幅が小さいほどエネルギーが低く安定になっていると考えられる。

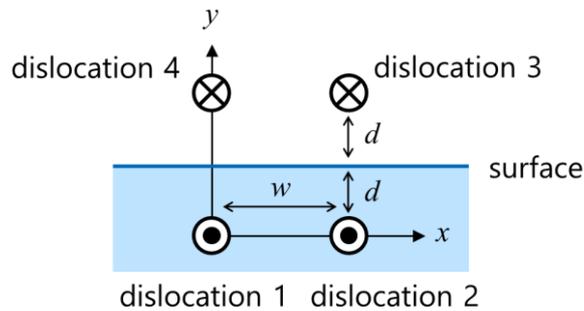


Fig. 3-5 Schematic illustration of two partial dislocations near the surface

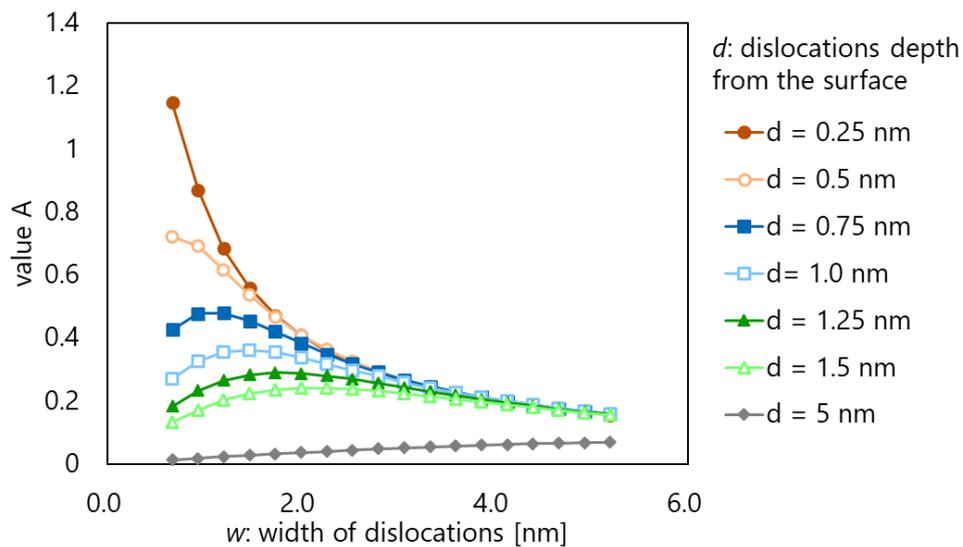


Fig. 3-6 Relationship between width of dislocations and "image force" (value A) when $d = 0.25$ nm, 0.5 nm, 0.75 nm, 1.0 nm, 1.25 nm, 1.5 nm, 5 nm

3.4 結論

本章における解析では、部分転位対の拡張幅 w 、テラス面から転位対までの距離 d ごとにエネルギーを算出し、それらの関係を明らかにした。解析の結果、C面、Si面ともに、表面

3.4 結論

極近傍($d = 0.25 \text{ nm}$)では転位対収縮時にエネルギー利得がある一方で、それ以外では転位対拡張時にエネルギー利得があるということが分かった。この結果は、先行研究[29]で得られたものと同様の傾向であった。

この結果から、各条件でのエネルギーのみを考えれば、表面極近傍では転位対が収縮しやすく、それ以外では拡張しやすいと考えられる。ただし、転位対の収縮・拡張のしやすさは、本章での各状態のエネルギーの比較だけではなく、各状態間のエネルギー障壁も考慮する必要がある。次章以降では、各状態間のエネルギー障壁の算出を中心に行っていく。

第4章 テラス面からの距離に着目した反応経路解析

第3章では、転位対の幅やテラス面からの距離を変化させ、それぞれのエネルギーの算出を行った。これにより、各状態での系の安定性を評価することが可能となった。本章および次章においては、各状態間を遷移する際のエネルギー障壁を算出し、反応の起こりやすさを評価する。これらの解析により、表面付近での転位対の挙動の予測を行うことが可能となる。

先行研究では、モデルに部分転位1本を導入し、部分転位移動時のエネルギー障壁を算出した。本研究では、部分転位対を導入し解析を行うことにより、転位間相互作用の影響についても考慮した。

4.1 部分転位がすべて移動するときの反応経路解析

4.1.1 解析条件

まず初めに、Fig. 4-1のように、部分転位1本がすべて移動していくときの反応経路解析を行った。本解析で用いるシミュレーションモデルをFig. 4-2に、解析条件をTable 4-1に示す。30° C (g) coreの部分転位と30° Si (g) coreの部分転位からなる転位対をモデルに配置した。テラス面からの転位対までの距離を3 nmとし、境界条件については、x方向については周期境界とし、y方向及びz軸負方向は面内拘束とした。反応経路解析における始状態は転位対の拡張幅が1.20 nmのときとし、終状態は30° C core部分転位が拡張した、拡張幅が1.47 nmのときとした(Fig. 4-1)。反応経路解析にはNEB法を用い、収束条件はforce energy = 0.01 eV/Åとした。以降においても反応経路解析にはNEB法を用いるものとする。

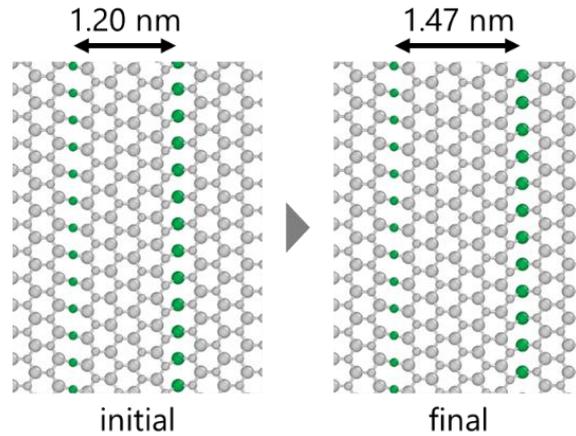


Fig. 4-1 Initial and final configuration of this analysis.

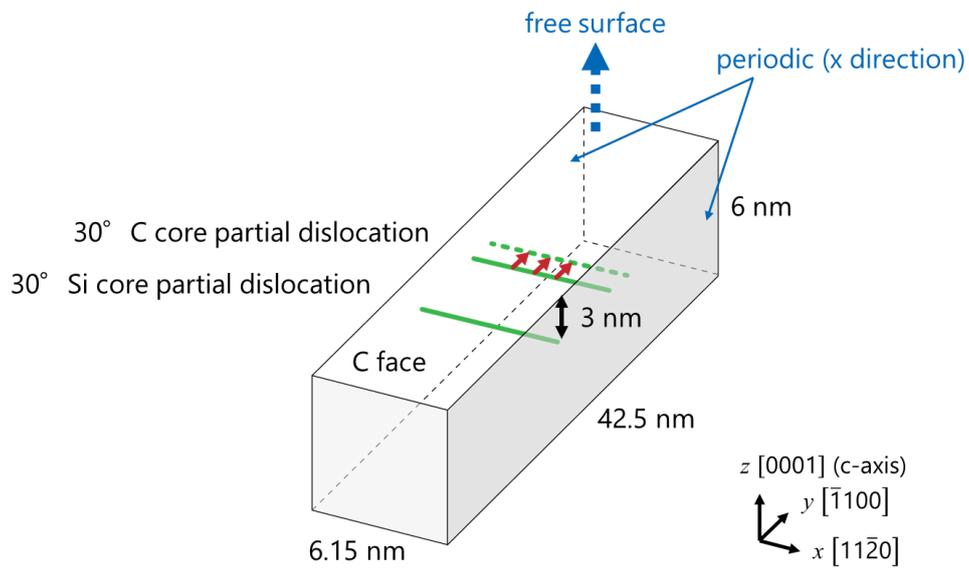


Fig. 4-2 Simulation model

Table 4-1 Analysis condition

method	CG (energy tolerance = 10^{-16} eV/Å) NEB (force tolerance = 0.01 eV/Å)
timestep	0.001 picosecond
potential	Vashishta
boundary condition	x: periodic y, z-: vertical fixed z+: free surface

4.1.2 結果

始状態から終状態までのエネルギー曲線および各反応座標での転位対の様子を Fig. 4-3 に示す。横軸の反応座標(Reaction Coordinate)とは、反応の進行度を示しており、0 が始状態、1 が終状態を表す。エネルギーは終状態のときのものを基準(0 eV)としたときの相対値である。グラフのプロットは、NEB 法におけるレプリカの値となっている。

反応が始まってすぐにエネルギーが大きく上昇するのは、部分転位にキンクが生成する段階(nucleation)でのエネルギー障壁である。それ以降、nucleation 時よりもわずかではあるがエネルギーが上昇しているのは、キンクが拡張していく段階(migration)でのエネルギー障壁である。従って、キンクが生成する nucleation の方が、キンクが拡張する migration よりもエネルギー障壁が大きいということが分かる。始状態と終状態の間に生じるエネルギー差は、第3章で得られたものと同様のものとなっている。なお、本解析では転位対幅が拡張していくまでの反応経路解析を行ったが、 x 方向(転位線方向)が周期境界であることから、転位対幅が収縮していく反応経路解析は本解析の逆向きのものとほぼ同じになると考えられる。従って、本解析における条件では、拡張時の方が収縮時よりも活性化エネルギーが低く、エネルギー障壁が低いということが分かる。

この解析の問題点として、NEB 計算が安定しないということが挙げられる。本解析における条件では比較的良好なエネルギー曲線が得られたが、転位対幅や移動する転位対の種類によっては途中の段階で全く異なる状態になってしまい、パスがもつれやすい。これは、始状態から終状態までの反応経路が長いことに起因すると考えられる。そこで以降の解析では、nucleation と migration に別けて考えることにする。

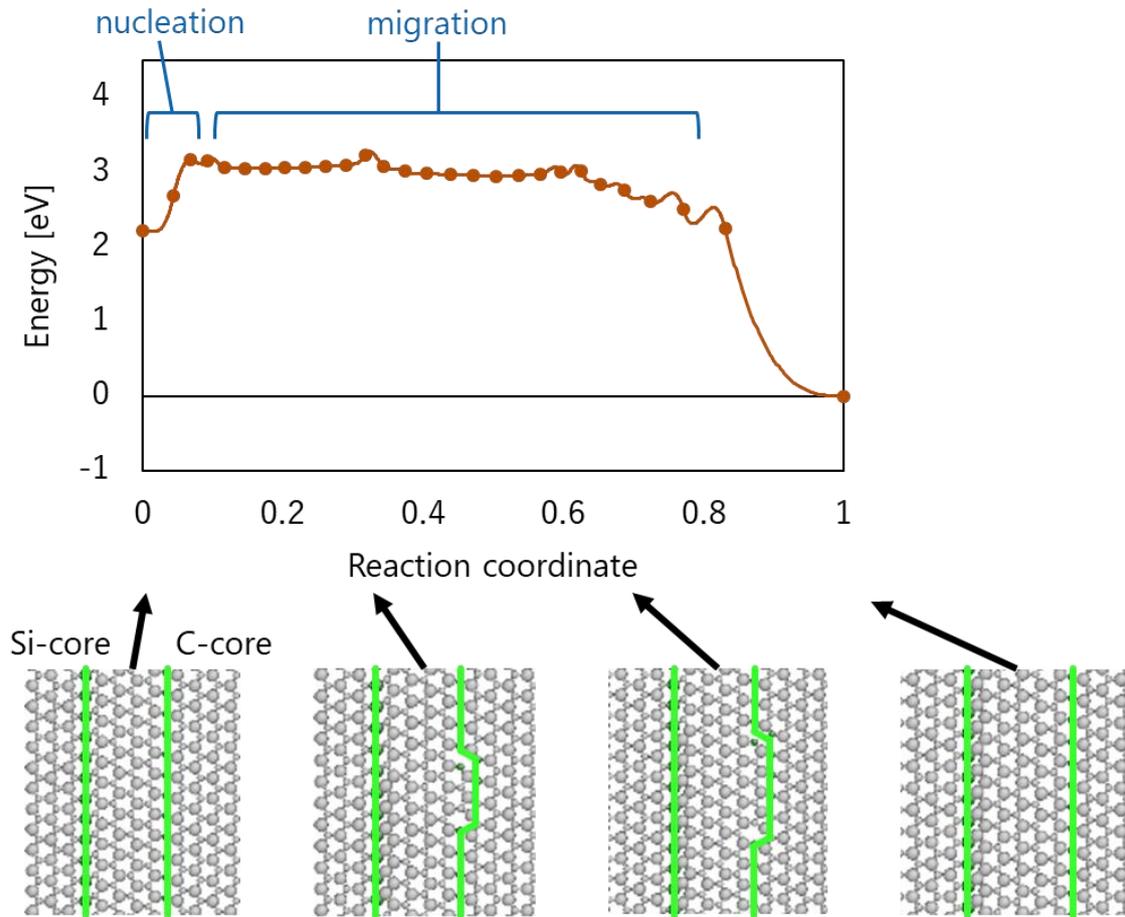


Fig. 4-3 Energy curve and arrangement of atoms in each reaction coordinate in C core dislocation moving

4.2 nucleation と migration

4.2.1 nucleation と migration について

1本の部分転位の移動は、Fig. 4-4に示すように、キンクが生成する過程とキンクが拡張または縮小するまでの過程に別けられる。キンクが生成する過程を nucleation、キンクが拡張または縮小するまでの過程を migration と呼ぶ。また、キンクは非対称であることから、Fig. 4-5に示すように、migration は拡張(または縮小)する方向に応じて2種類に別けることができる。それぞれLK (Left Kink)、RK (Right kink)と呼ぶことにする。なお、図ではSiコアにおけるキンク生成、拡張・収縮の様子を示しているが、Cコアに関しても同様である。

活性化エネルギー Q は、キンクの長さが短いときは、

$$Q = 2E_f + W_m \quad (4.1)$$

と表すことができる。ただし、 E_f はキンクの nucleation エネルギー、 W_m はキンクの migration エネルギーである。SiC での転位線は非対称であるから、それを考慮すると、活性化エネルギー Q は

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

と表すことができる。

前節では、部分転位移動時のエネルギー障壁は、nucleation の方が migration よりも支配的であるということが分かった。そこで、以降の解析では、nucleation のときの活性化エネルギーを算出し、それらと比較することとする。

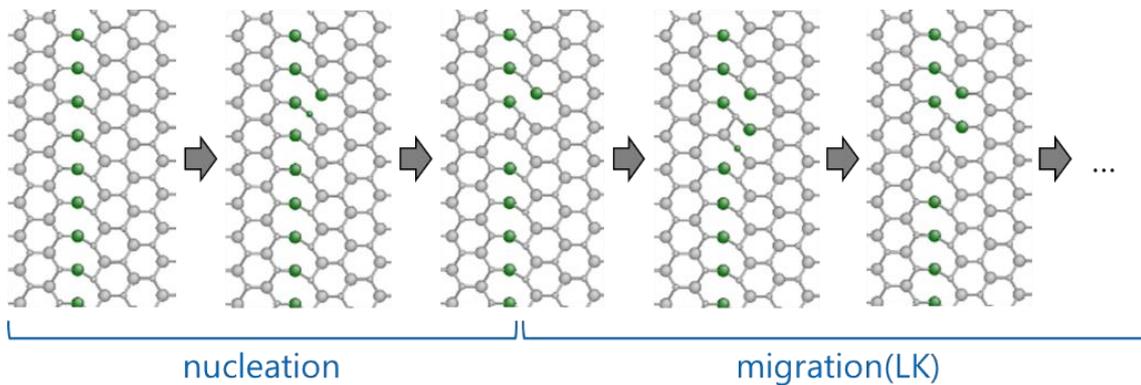


Fig. 4-4 Nucleation and migration (LK)

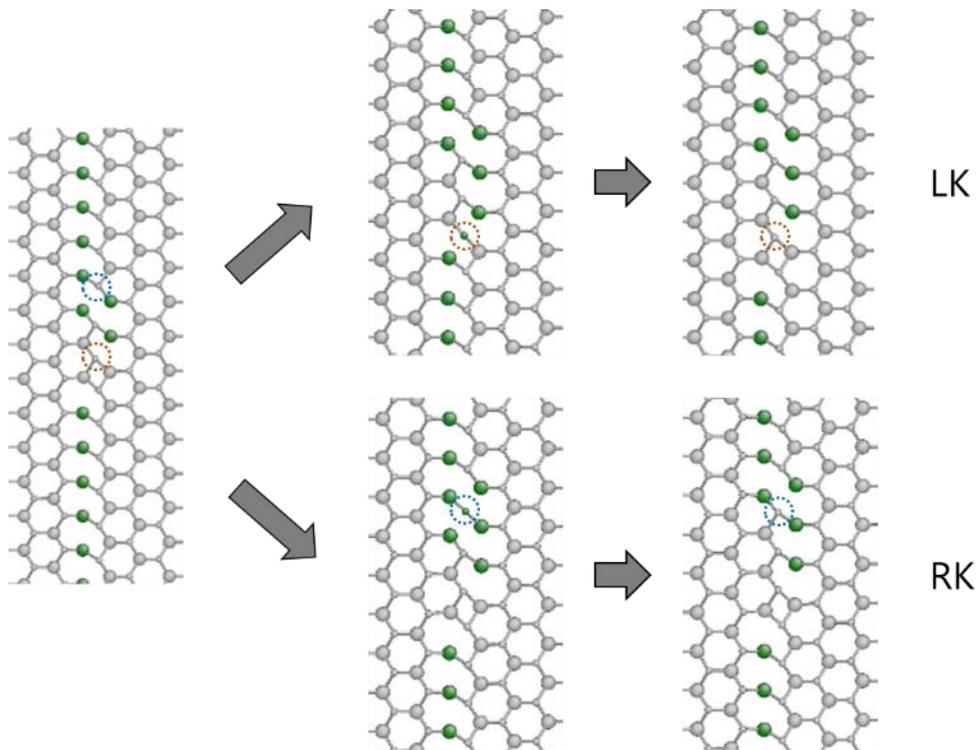


Fig. 4-5 Difference between LK and RK

4.2.2 キンクの作成方法

本研究では、様々な条件下におけるキンクを作成し解析を行う必要があることから、簡易な方法でキンクを作成する方法を開発した。基本的には先行研究の手法を引き継いでいるが、一部改良した部分があるため、本節で改めて簡単に説明する。

キンクの基本的な作成方法は、2.3 での転位の作成方法と同様、原子を移動させ、構造緩和計算を行う。移動させる原子は部分転位の種類と、キンクのできる方向に依存する。移動方向は、 $\mathbf{b} = 1/3 [11\bar{2}0]$ と同じ向きとすれば良い。ただし、移動量については、構造緩和計算を行いうまくキンクができるように適宜調整を行う必要がある。移動させる原子数を変化させるとキンクの長さが変化するが、表面や他の部分転位の影響を大きく受けるため、移動させる原子数とキンクの長さに明確な関係性はない。従って、構造緩和計算を行い、意図したキンクとなるように適宜移動させる原子数を変える必要がある。

4.3 キンク生成時の反応経路解析

4.3.1 解析条件

次に、シミュレーションモデルに 30° C core - 30° Si core 部分転位対を導入し、部分転位対にキンクが生成されるとき(nucleation)の反応経路解析を行った。シミュレーションモデルを Fig. 4-6 に、解析条件を Table 4-2 に示す。モデルの大きさや拘束条件等については、第3章と同様である。本解析では、テラス面と転位対までの距離 d に着目し、それが転位対収縮・拡張時に与える影響を明らかにする。

パラメータは、(1) テラス面から部分転位対までの距離 d 、(2) 転位の拡張幅 w 、(3) キンクが生成する部分転位の種類、(4) キンクが生成する方向、(5) 表面の種類(5つ)とし、それぞれについて解析を行った。(1)に関しては、 $d = 0.25$ nm, 0.5 nm, 0.75 nm, 5 nm の4パターン、(2)については、拡張幅 w がおよそ 0.67 nm から 5.2 nm までについて $\sqrt{3}a_1/2 = 2.66$ nm 刻み(8パターン)で行った。(3)はキンクが生成する部分転位の種類ごと、すなわち 30° C コアの部分転位または 30° Si コアの部分転位の2パターンについて解析を行った。(4)については、Fig. 4-7 に示すように、キンクの生成は部分転位対が拡張する方向と収縮する方向の2パターンで起こりうるから、それぞれで解析を行った。(5)はC面とSi面の2パターンである。

解析は nucleation の時のみで行い、反応の始状態と終状態は Fig. 4-7 のようにした。ここで設定した始状態から終状態までの間には、厳密には、nucleation に加え、migration が3回起こっているが nucleation のみのキンクを作成するのが非常に困難である上、migration 時の活性化エネルギーは nucleation の活性化エネルギーよりも低く影響を与えないことから、この終状態を用いることとした。

4.3 キンク生成時の反応経路解析

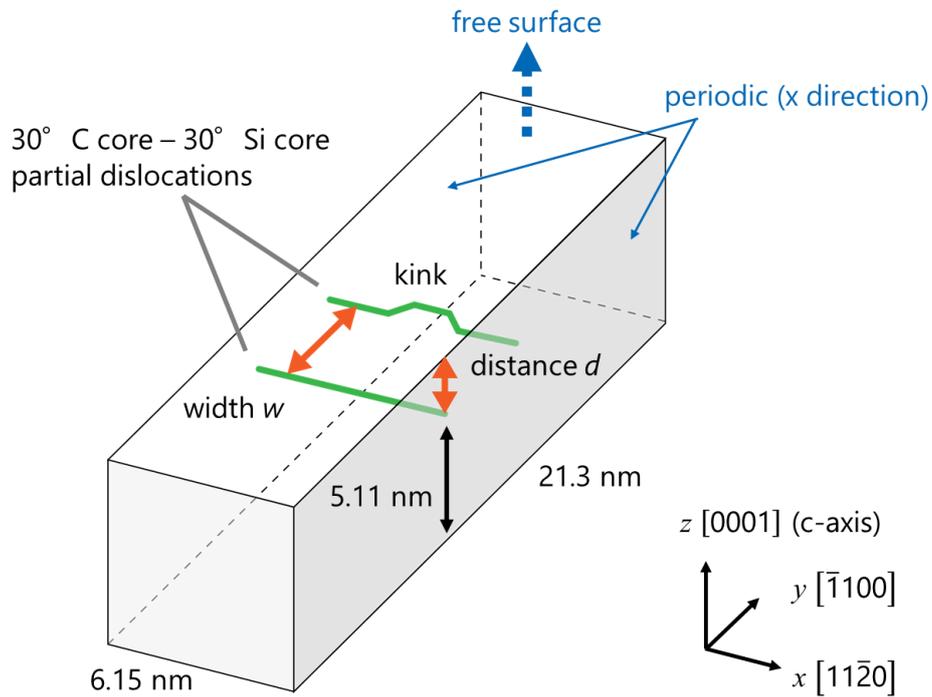


Fig. 4-6 Simulation model

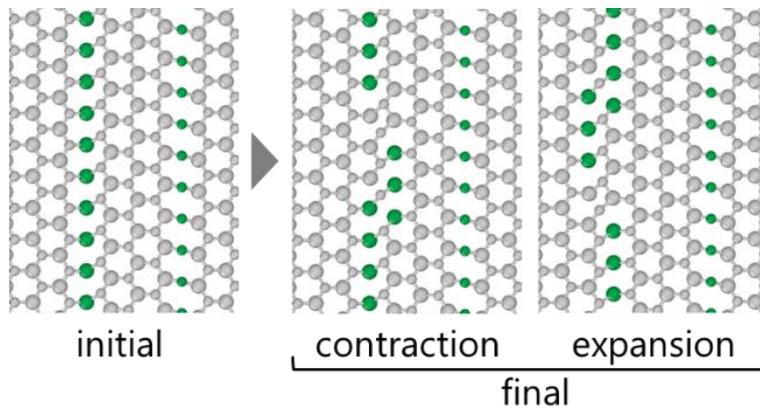


Fig. 4-7 Initial and final configuration of this analysis

Table 4-2 Analysis condition

method	CG (energy tolerance = 10^{-16} eV/Å) NEB (force tolerance = 0.01 eV/Å)
timestep	0.001 picosecond
potential	Vashishta

4.3 キンク生成時の反応経路解析

boundary condition	x: periodic
	y, z-: vertical fixed
	z+: free surface

4.3.2 解析結果(C 面)

表面が C 面であるときの結果について述べる。まず初めに、転位対の拡張幅 w と活性化エネルギーの関係を Fig. 4-8 に示す。グラフはテラス面と転位対の距離 d が $d = 0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm の場合についてまとめている。キンクの生成が収縮方向にされているものは実線、拡張方向にされているものは破線で示している。プロットがされていない条件がいくつか存在するが、これらは NEB 計算が収束しなかったことが原因である。

これらのグラフから、どの距離 d のほとんどの場合において、拡張幅 w が小さくなれば、C コアの部分転位、Si コアの部分転位ともに収縮時の活性化エネルギーと拡張時の活性化エネルギーの差が大きいということが分かった。すなわち、拡張幅 w が小さければ収縮または拡張のどちらかが起こりやすく、拡張幅 w が大きければ収縮時も拡張時も活性化エネルギーは同程度となるため、エネルギー障壁の観点から言えば収縮も拡張も同程度に起こるということが予測できる。ただし、収縮と拡張のどちらが起こるかは、本解析でのエネルギー障壁の他に、第3章での各状態間のエネルギー差も考慮する必要がある。従って、収縮時と拡張時の活性化エネルギーが同程度であっても、収縮と拡張が同程度に起こりやすいとは言えないことに留意したい。

次に、テラス面と転位対の距離 d と活性化エネルギーとの関係を Fig. 4-9 にまとめなおした。グラフは転位対の拡張幅 w が $w = 0.94$ nm, 1.73 nm, 2.53 nm の場合についてまとめている。これらのグラフから、表面極近傍である $d = 0.25$ nm では収縮時の方が拡張時よりも活性化エネルギーが低く、それ以外では拡張時の方が収縮時よりも活性化エネルギーが低かった。第3章の結果によると、表面極近傍では、転位対が収縮した状態の方が系のエネルギーが低い一方で、表面極近傍以外では、転位対が拡張した状態の方が系のエネルギーが低かった。従って、本解析と第3章の結果から、表面極近傍では転位対が収縮しやすく、それよりもテラス面から離れた部分では拡張しやすいということが考えられる。

最後に、Si コアの部分転位と C コアの部分転位で比較する。表面極近傍($d = 0.25$ nm)において、Si コアの部分転位の活性化エネルギーは収縮時、拡張時ともに C コアの部分転位よりも大きい値となっている。そのため、表面極近傍では、Si コアの移動度は低い可能性がある。一方、テラス面から離れた部分では、Si コアの部分転位の方が C コアの部分転位よりも収縮、拡張ともに活性化エネルギーが比較的低い値となっている。従って、これらの部分では、Si コアの部分転位の方が C コアの部分転位よりも容易に移動ができると考えられる。なお、これらの Si コアと C コアの比較結果については、先行研究にて行われた部分転位 1

本の移動度に関する反応経路解析においても、同様の傾向が見られた。

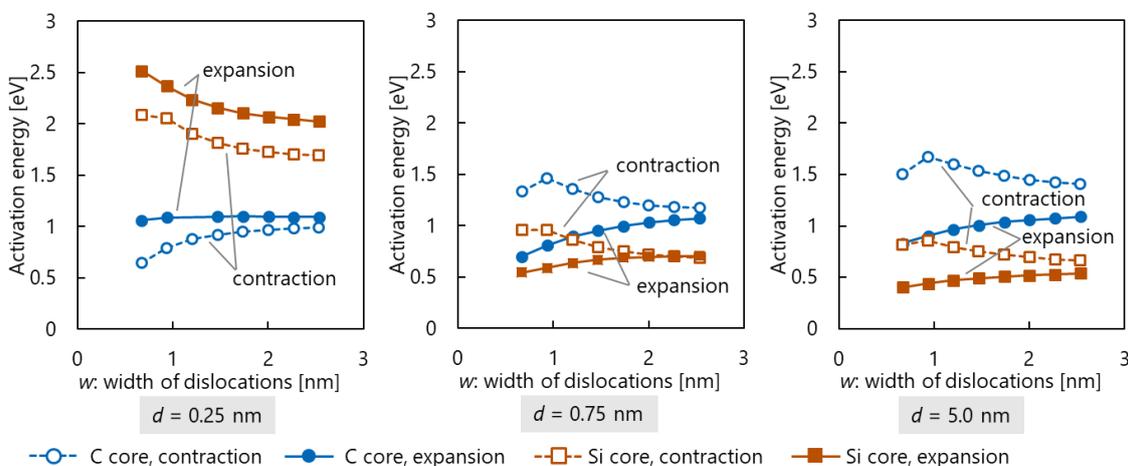


Fig. 4-8 Relationship between width of dislocations w and activation energy. C face, $d = 0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm.

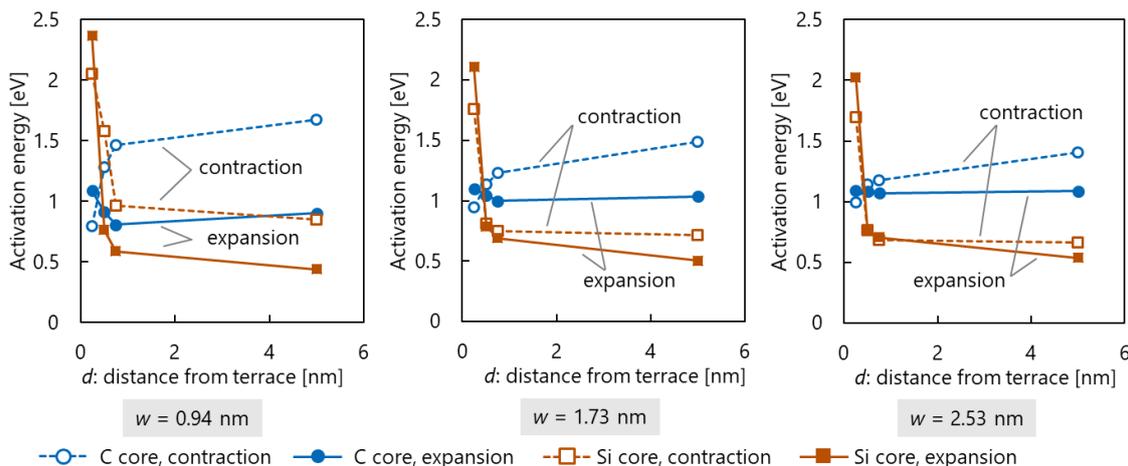


Fig. 4-9 Relationship between distance d and activation energy. C face, $w = 0.94$ nm, 1.73 nm, 2.53 nm.

4.3.3 解析結果(Si 面)

次に、表面が Si 面であるときの結果を述べる。Si 面での解析では、活性化エネルギーを求められない場合が多い。これは、大部分が終状態のキンクの作成がうまくできなかったことが原因である。キンクが作成できなかったものでは、キンクを作成するために原子を移動させ構造緩和計算を行うと、多くの場合、原子が元の位置に戻ってしまい、キンクが消滅してしまう。表面極近傍($d=0.25$ nm)のときの Si コアの部分転位では、原子を移動させ、構造緩和計算を行うと、4.3.4 で示すように、転位線の部分に 5 配位の原子が現れ、全く別の構

造へと変化してしまい、本解析を行うことができなかった。表面極近傍での Si コアの部分転位の挙動については後で述べる。

まず初めに、転位対の拡張幅 w と活性化エネルギーの関係を Fig. 4-10 に示す。グラフはテラス面と転位対の距離 d が $d = 0.25 \text{ nm}$, 0.75 nm , 5.0 nm の場合についてまとめている。プロットがされていないもののうち、一部は NEB 計算が収束しなかったことが原因であるが、大部分は終状態のキンクが作成できなかったことが原因である。表面極近傍を除き、キンクが作成できなかったものの多くは、Si コアの部分転位の収縮時である。これは、Si コアの部分転位の拡張時の活性化エネルギーが非常に低いため、収縮過程の一環である収縮方向のキンク生成が非常に起こりづらい状態である可能性がある。つまり、表面極近傍以外では、Si の部分転位は非常に拡張しやすいということが予測できる。それ以外の結果として、C 面の時と同様、転位間の相互作用の影響により、どの距離 d においても、拡張幅が小さければ収縮時の活性化エネルギーと拡張時の活性化エネルギーの差が大きくなった。

次に、テラス面と転位対の距離 d と活性化エネルギーとの関係を Fig. 4-11 にまとめなおした。グラフは転位対の拡張幅 w が $w = 0.94 \text{ nm}$, 1.73 nm , 2.53 nm の場合についてまとめている。C コアの部分転位では、表面極近傍において、収縮時の方が拡張時よりも活性化エネルギーが低かった。第3章の結果も併せて考えると、C コアにおいては、表面極近傍では収縮の方が拡張よりも起こりやすいということが分かる。Si コアの部分転位では、表面極近傍での大小関係は不明であるが、表面極近傍以外については、拡張時の活性化エネルギーの方が収縮時の活性化エネルギーよりも小さいということが分かる。改めて第3章の結果も併せて考えると、表面極近傍以外では拡張の方が起こりやすいと考えられる。

最後に、C コアの部分転位と Si コアの部分転位で比較する。Fig. 4-10, Fig. 4-11 どちらのグラフからも明らかなように、Si コアの部分転位の方が C コアの部分転位よりも収縮、拡張ともに活性化エネルギーは低い。特に、表面極近傍以外では、Si コアの部分転位対の拡張時の活性化エネルギーが非常に低いことから、Si コアの部分転位が移動することにより転位対が拡張していく一方、C コアの部分転位はほとんど移動しない可能性が高い。

4.3 キンク生成時の反応経路解析

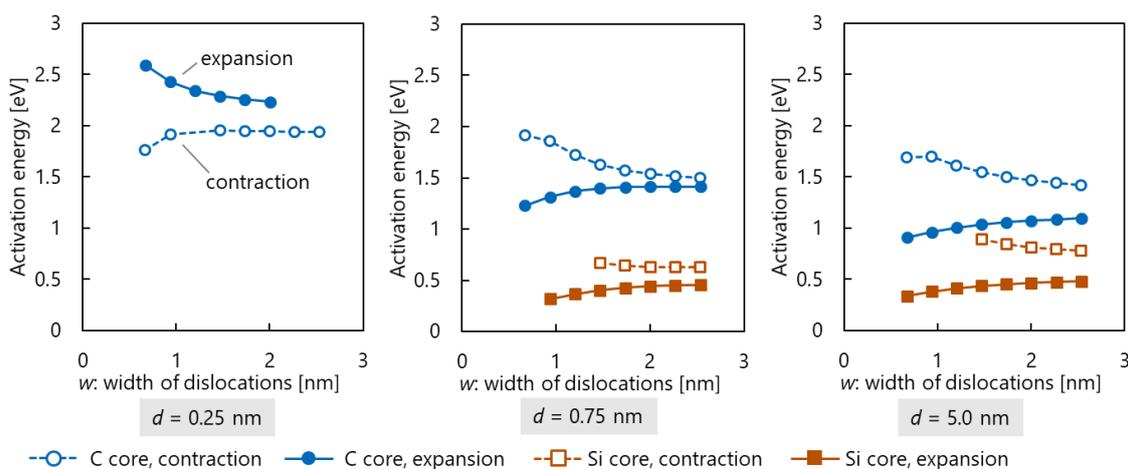


Fig. 4-10 Relationship between width of dislocations w and activation energy. Si face, $d = 0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm. No data in some configurations (e.g. Si core in $d = 0.25$ nm). Kinks cannot be made in these configurations because of their instability.

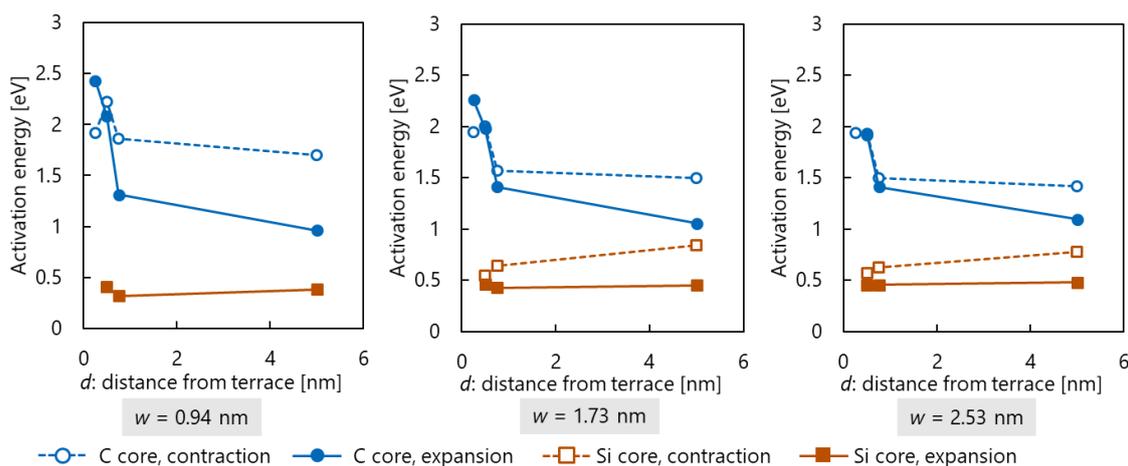


Fig. 4-11 Relationship between distance d from terrace and activation energy. Si face, $w = 0.94$ nm, 1.73 nm, 2.53 nm. No data in some configurations (e.g. Si core in $d = 0.25$ nm). Kinks cannot be made in these configurations because of their instability.

4.3.4 Si 面における表面極近傍での Si コアの部分転位について

Si 面における反応経路解析において、表面極近傍($d = 0.25$ nm)の Si コアの部分転位にキンクを作成しようとしたところ、Fig. 4-15 や Fig. 4-16 に見られるように、転位の構造が崩れ、5 配位の原子が現れるといった全く別の構造に変化してしまうことが明らかになった。ここでは、その問題について簡単に述べる。

この構造は、キンクを作成する過程において、原子を移動させ構造緩和計算を行ったときに現れる。表面極近傍におけるキンク生成前の転位対の様子を Fig. 4-13 に、4.2.2 の方法で

4.3 キンク生成時の反応経路解析

C コアの部分転位に収縮・拡張方向にキンクを作成したときの原子配置を Fig. 4-14 に、Si コアの部分転位に収縮、拡張方向にキンクを作成したときの原子配置をそれぞれ Fig. 4-15, Fig. 4-16 に示す。色付けは原子の配位数ごとに行われており、緑色が3配位、灰色が4配位、赤色が5配位を表す。C コアの部分転位では問題なくキンクが作成できたのに対し、Si コアの部分転位にキンクを作成するときには、キンクの部分だけでなく転位線の他の部分もすべて原子構造が変化し、5配位の原子が現れた。

この現象についてもっと調べるために、分子動力学シミュレーションを行い、転位対の挙動を観察した。モデルを Fig. 4-12 に、解析条件を Table 4-3 に示す。 x 方向を周期境界、 y 方向および z 軸負方向を面内拘束境界、 z 軸正方向を自由境界とした直方体のモデルに転位対を導入し、1000 K での NVT 計算を行った。初期状態の転位対の拡張幅 w は $w=1.47$ nm で、テラス面(表面)から転位対までの距離 d は $d=0.25$ nm, 0.50 nm, 1.5 nm の3パターンで行った。

一例として、時刻 $t=0$ ps, 5 ps, 10 ps, 15 ps, 20 ps, 25 ps, 30 ps, 35 ps のときの転位対を含む面における原子配置を、 $d=0.25$ nm, 0.50 nm, 1.5 nm の各場合について、それぞれ Fig. 4-17, Fig. 4-18, Fig. 4-19 に示す。解析の結果、転位対が収縮・拡張する際、 $d=0.25$ nm のときには Fig. 4-15 または Fig. 4-16 での構造が多く見られるのに対し、 $d=1.5$ nm のときにはキンクの生成(nucleation)・移動(migration)が多く見られた。このことから、分子動力学シミュレーションにおいても Fig. 4-15 または Fig. 4-16 のような構造は見られ、これらは転位が移動する際に起こりやすく表面に近いほど起こりやすいということが分かった。

これらより、表面の影響を大きく受ける表面近傍では、転位が移動する際に転位の再配置が起こっている。BPD 部分転位対の収縮現象を明らかにするにあたって、表面近傍における転位対の挙動は非常に重要であることから、本論文ではこれ以上は取り扱わないが、これらについて別途検討していく必要がある。

4.3 キンク生成時の反応経路解析

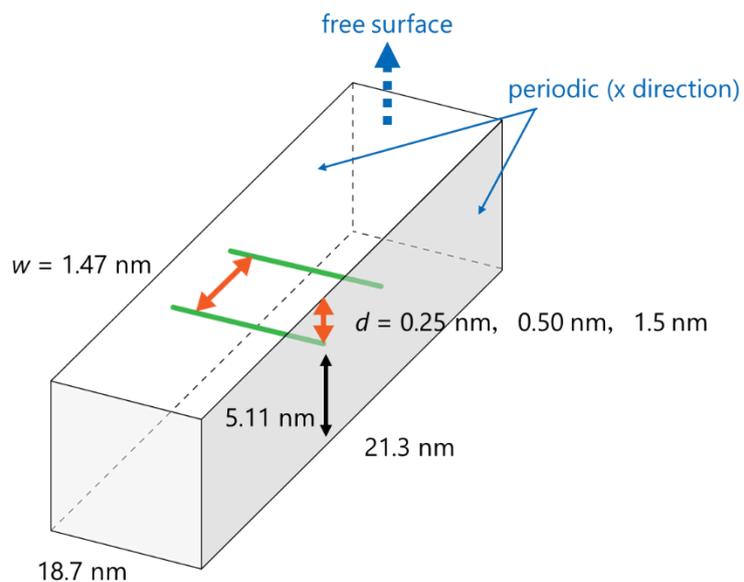


Fig. 4-12 Simulation model

Table 4-3 Analysis condition

method	CG (energy tolerance = 10^{-16} eV/\AA)
timestep	0.001 picosecond
potential	Vashishta
ensemble	NVT
temperature	1000 K
boundary condition	x: periodic y, z-: vertical fixed z+: free surface

4.3 キンク生成時の反応経路解析

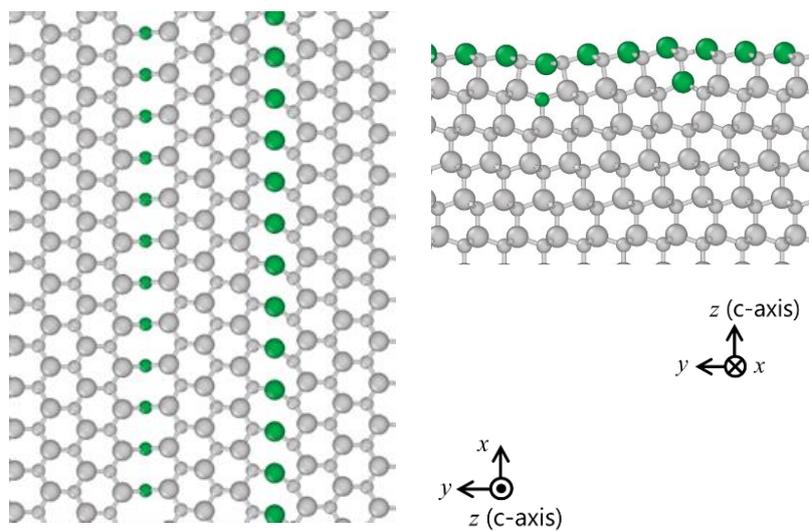


Fig. 4-13 Arrangement of atoms of partial dislocations

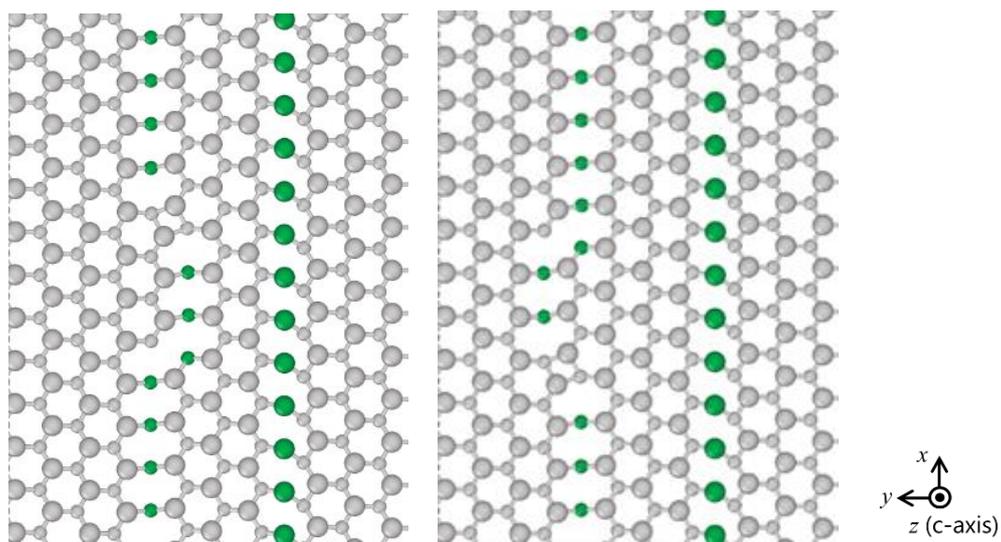


Fig. 4-14 Arrangement of atoms including a kink in the C core partial dislocation. left: expansion, right: contraction.

4.3 キンク生成時の反応経路解析

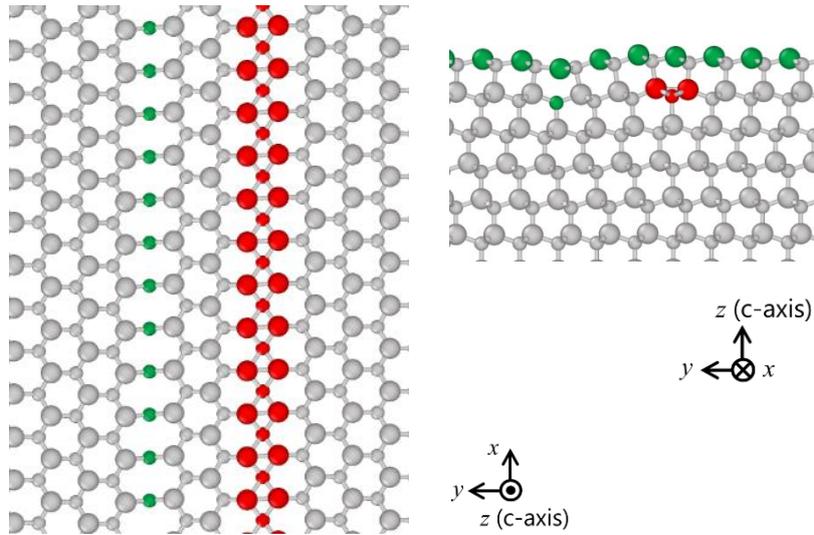


Fig. 4-15 Arrangement of atoms after minimization in making a kink in the Si core partial dislocation (contraction)

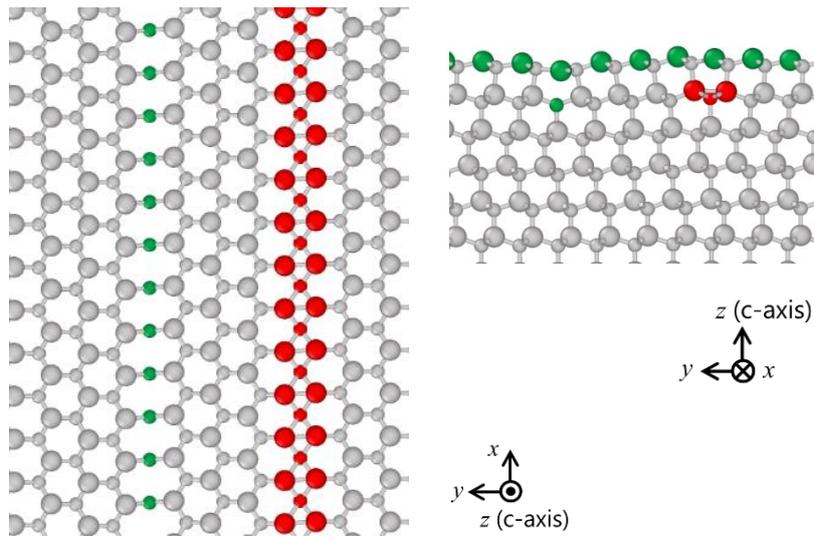


Fig. 4-16 Arrangement of atoms after minimization in making a kink in the Si core partial dislocation (expansion)

4.3 キンク生成時の反応経路解析

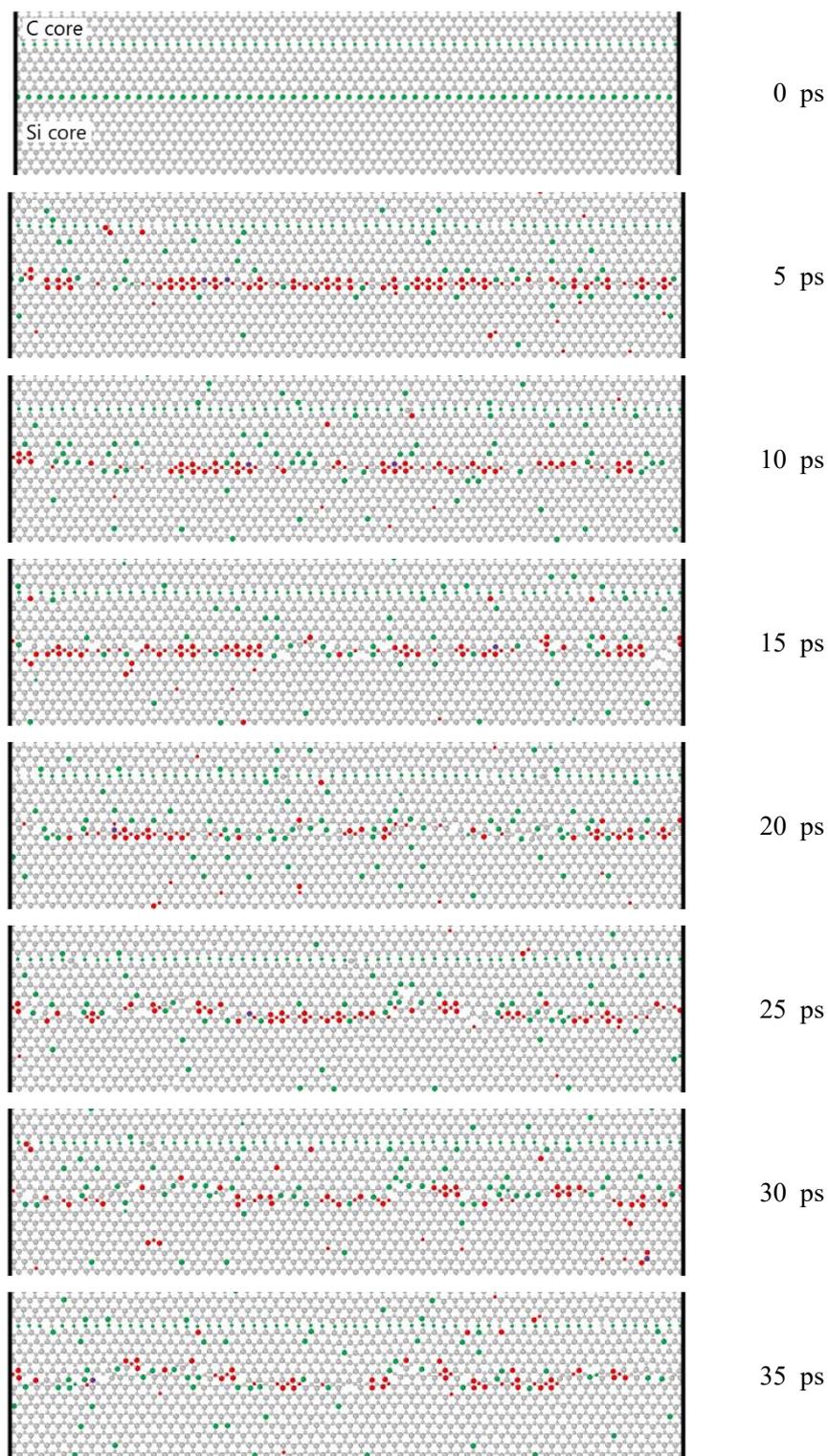


Fig. 4-17 Snapshots of the simulation system when $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ ps. The distance d between dislocations and terrace is 0.25 nm. These are projected on the surface where the dislocations exist.

4.3 キンク生成時の反応経路解析

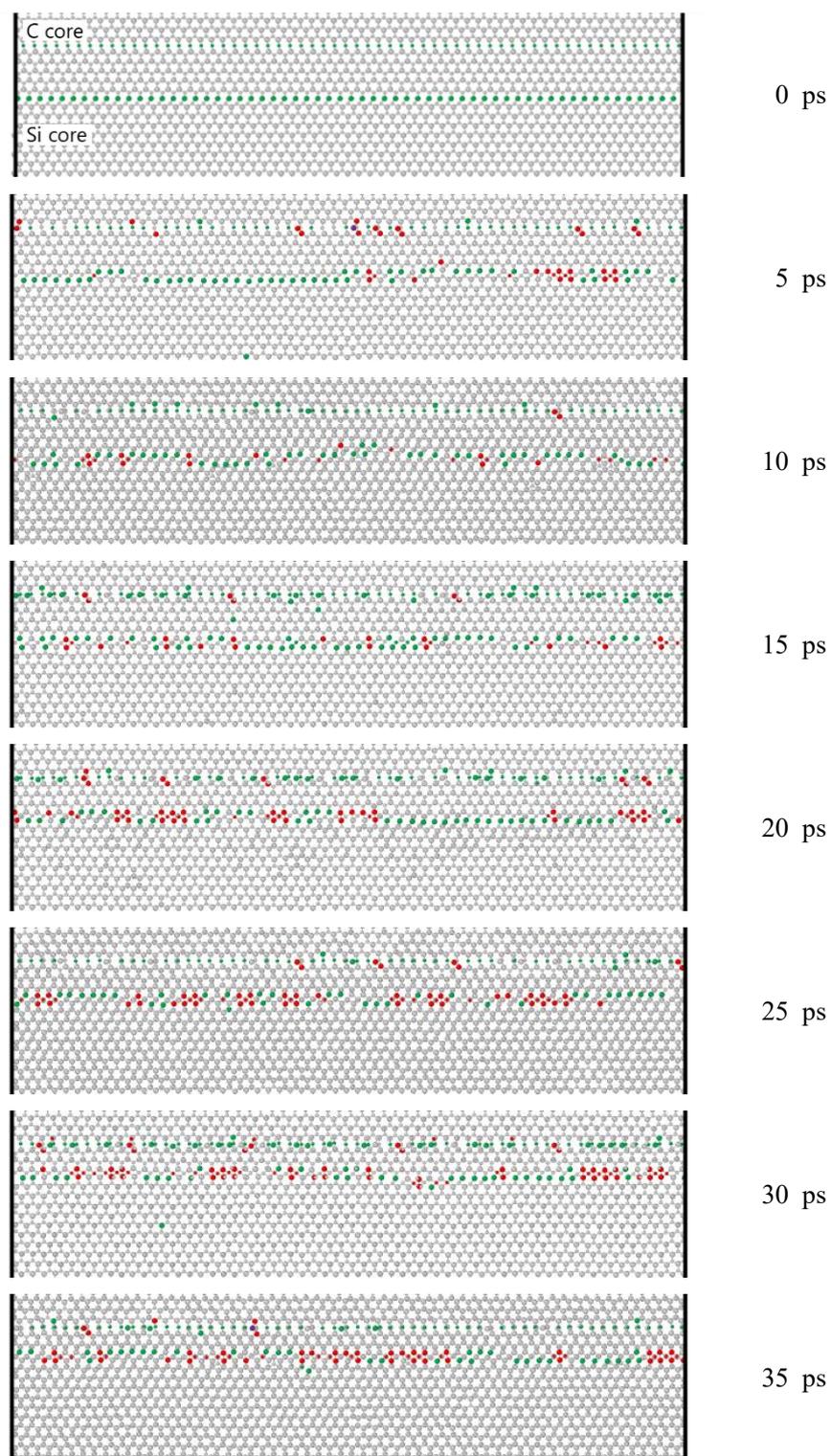


Fig. 4-18 Snapshots of the simulation system when $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ ps. The distance d between dislocations and terrace is 0.50 nm.

4.3 キンク生成時の反応経路解析

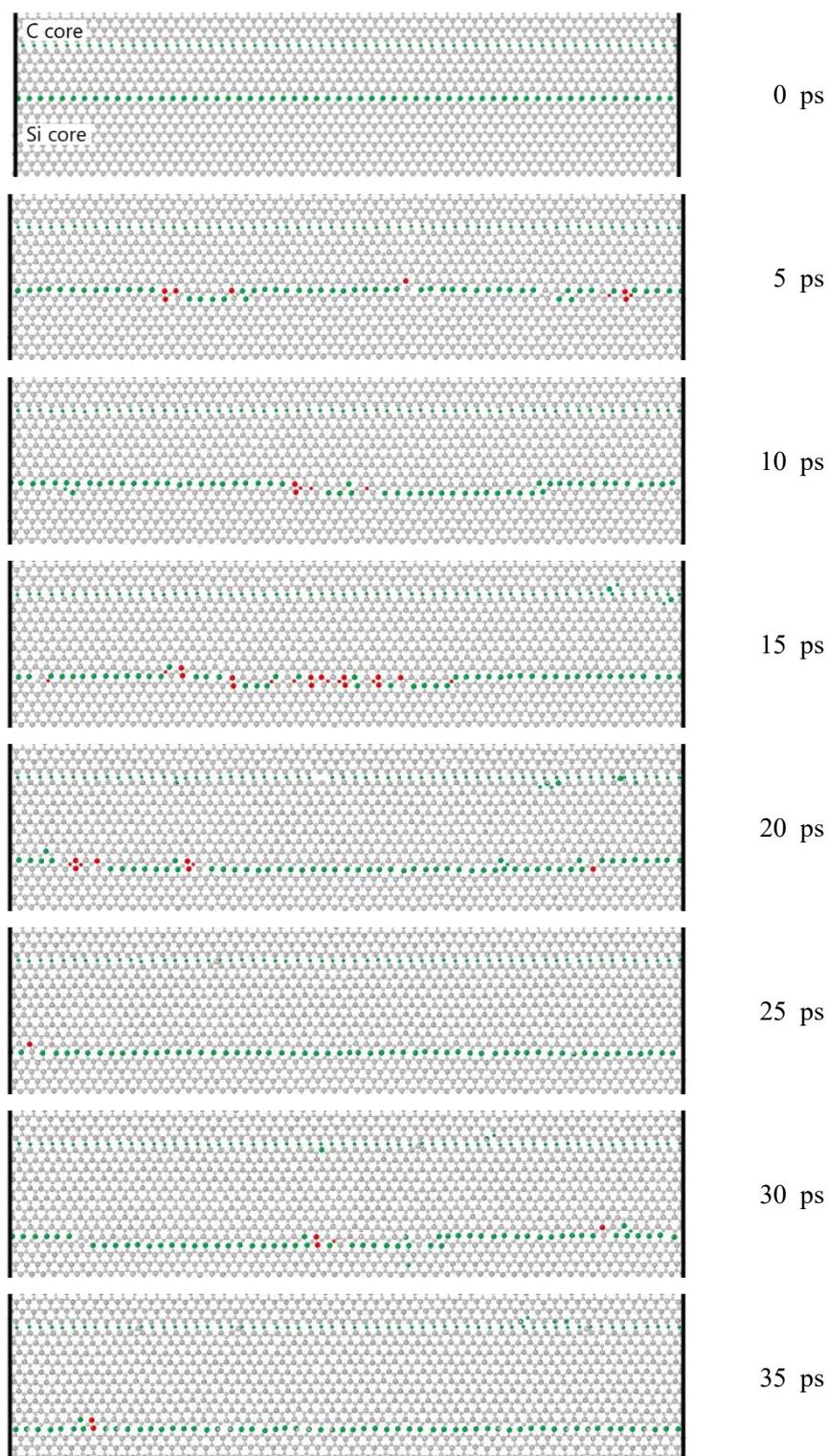


Fig. 4-19 Snapshots of the simulation system when $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35$ ps. The distance d between dislocations and terrace is 1.5 nm.

4.4 アレニウスの式による評価

4.4.1 評価方法

本章では、テラス面と転位対の距離 d が転位対の収縮・拡張に与える影響を調べるために、反応経路解析を行い、活性化エネルギーを算出した。解析結果では、活性化エネルギーの大小関係について論じたが、活性化エネルギーの大小関係が反応の起こりやすさについて有意な差があるかは、温度やその時の活性化エネルギーによって異なる。そこで、kink-diffusion モデル[45]において転位の移動は熱活性過程と見なしていることから、本研究においても、アレニウスの式に基づいた反応速度定数を算出し比較を行った。反応速度定数とは転位の移動速度のことであり、この値の大きさにより、その反応が起こる確率を評価することが可能となる。

まず、アレニウスの式について簡単に述べる。 ν を頻度因子、 E を活性化エネルギー、 k をボルツマン定数、 T を温度とすると、反応速度定数 P は

$$P = \nu \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.3)$$

で表せる。なお、 $k = 8.617 \times 10^{-5}$ eV/K であり、温度は成膜時の温度に近い $T = 1500$ K とする。ここでは各条件における反応速度定数 P について比較を行うため、頻度因子 ν については考えないものとする。この式より、高温下においては、活性化エネルギーの差が反応速度定数に与える影響は小さくなるということが分かる。

4.4.2 C 面

まず初めに、収縮時と拡張時の反応速度定数の比較を行う。収縮時の反応速度定数を P_{cont} 、拡張時の反応速度定数を P_{expn} とし、各拡張幅 w 、テラス面と転位対までの距離 d ごとに比率 P_{expn} / P_{cont} を算出した。拡張幅 w と比率 P_{cont} / P_{expn} の関係を Fig. 4-20 に示す。比率 P_{cont} / P_{expn} が 1 よりも大きければ P_{cont} が大きく転位対が収縮しやすく、1 よりも小さければ P_{expn} が大きく転位対が拡張しやすいことを表している。

この結果、拡張幅 w が小さいほど、 P_{cont} と P_{expn} の差が大きくなるということが分かった。拡張幅 w が $w = 0.67$ nm のときと $w = 2.53$ nm のときで比較すると、 P_{cont} と P_{expn} は 2 桁程度異なる。つまり、拡張幅 w が小さいほど収縮または拡張のどちらかが起こりやすく、拡張幅 w が大きければエネルギー障壁の観点で言えば、縮小も拡張も同程度に起こりやすくなると考えられる。特に、テラス面と転位対までの距離 d が大きいほど、 P_{cont} と P_{expn} の差が大きくなるということも明らかになった。また、C コアの部分転位、Si コアの部分転位い

れにおいても、表面極近傍である、テラス面と転位対の距離 d が $d = 0.25$ nm のときには、 P_{cont} の方が P_{expn} よりも大きく、転位対の縮小が起りやすいということが分かる。例えば、拡張幅 w が $w = 0.67$ nm のときには、 P_{cont} の方が P_{expn} よりも 10 倍大きい。

次に、C コアの部分転位と Si コアの部分転位において、反応速度係数の比較を行う。C コアの反応速度定数を P_C 、Si の反応速度定数を P_{Si} としたとき、拡張幅 w と比率 P_C / P_{Si} の関係を Fig. 4-21 に示す。同様に、比率 P_C / P_{Si} が 1 よりも大きければ P_C が大きく C コアの部分転位が移動しやすい一方、1 よりも小さければ P_{Si} が大きく Si コアの部分転位が移動しやすいということを表している。この結果、表面極近傍においては、 P_C は P_{Si} の $10^3 \sim 10^5$ 倍大きいことから、C コアの部分転位の方が Si コアの部分転位よりもはるかに動きやすいことが分かった。一方で、表面極近傍以外においては、Si コアの移動の方が起りやすいということが分かる。

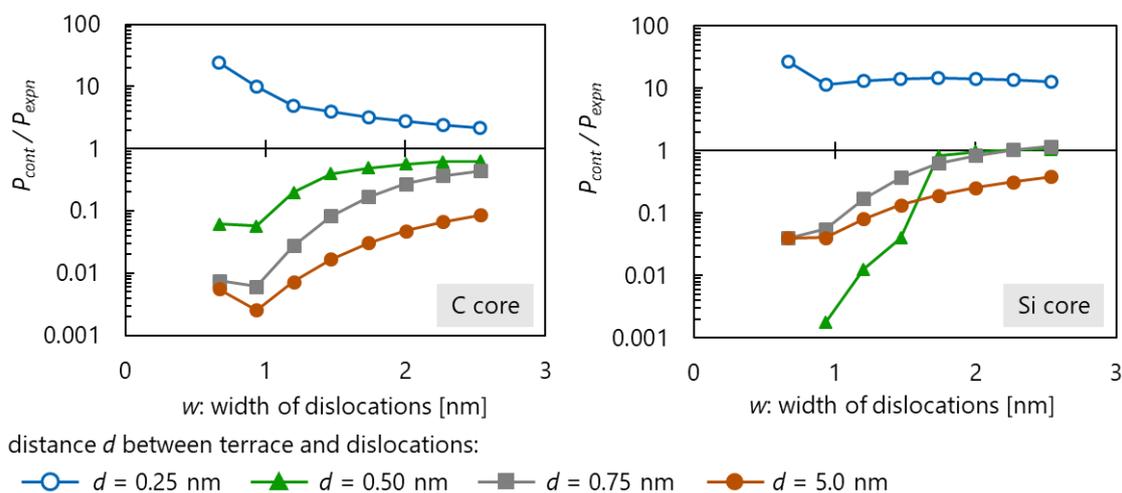
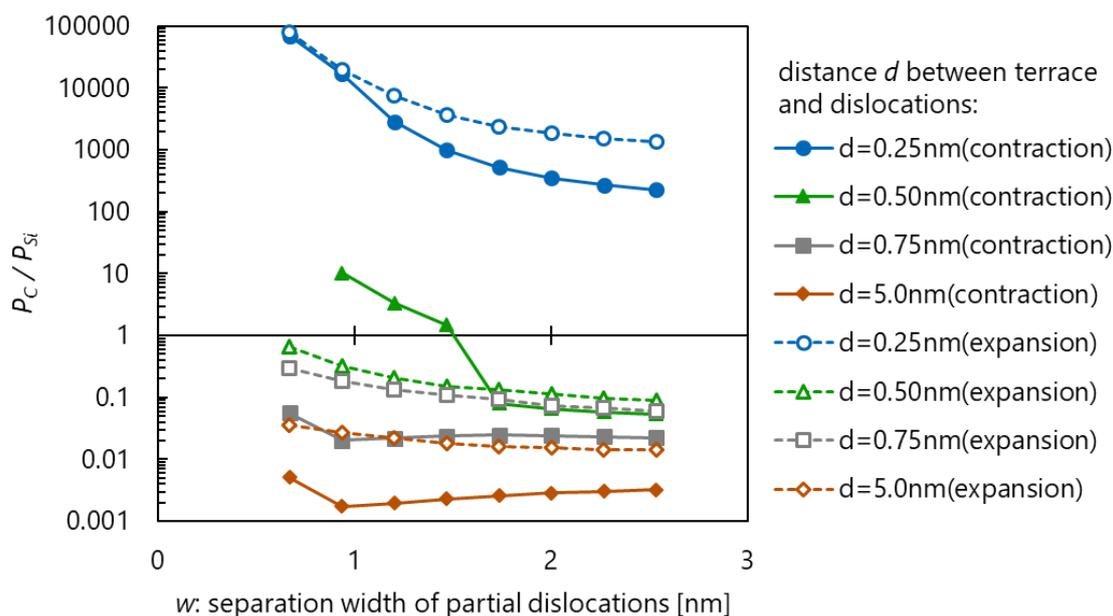


Fig. 4-20 Relationship between width w and P_{cont} / P_{expn} with C face. Temperature $T = 1500$ K.
 left: C core; right: Si core.

4.4 アレニウスの式による評価

Fig. 4-21 Relationship between width w and P_C/P_{Si}

4.4.3 Si 面

C 面のときと同様、まず初めに収縮時と拡張時の反応速度係数の比較を行う。収縮時の反応速度定数を P_{cont} 、拡張時の反応速度定数を P_{expn} とし、拡張幅 w と比率 P_{cont} / P_{expn} の関係を Fig. 4-22 に示す。Si コアの部分転位については、データ数が少なく容易に比較することができないが、C コアの部分転位については、C 面で見られた傾向が同様に見られた。

次に、C コアの部分転位と Si コアの部分転位の比較を行う。C コアの反応速度定数を P_C 、Si の反応速度定数を P_{Si} とし、拡張幅 w と比率 P_C / P_{Si} の関係を Fig. 4-23 に示す。Si コアの部分転位における表面極近傍のときのデータが存在しないため、一部比較できない部分はあるものの、全体としては、 P_{Si} の方が P_C よりも $10^2 \sim 10^6$ 程度大きいことから、Si コアの部分転位の方が C コアの部分転位よりもはるかに動きやすいということが分かる。また、この傾向は、テラス面と転位対の距離 d が小さくなるほど強くなっている。

4.4 アレニウスの式による評価

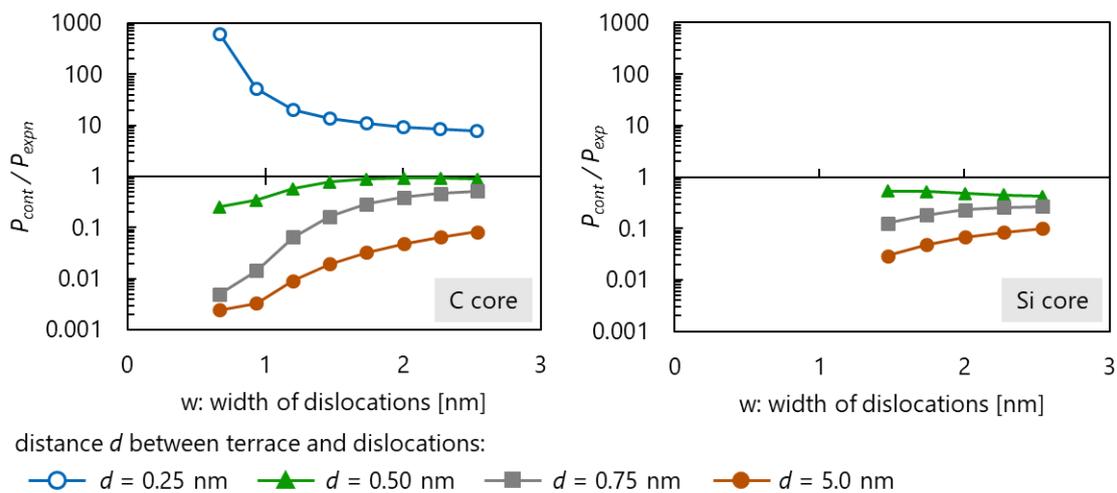


Fig. 4-22 Relationship between width w and P_{cont}/P_{expn} with Si face. Temperature $T = 1500$ K.
left: C core; right: Si core

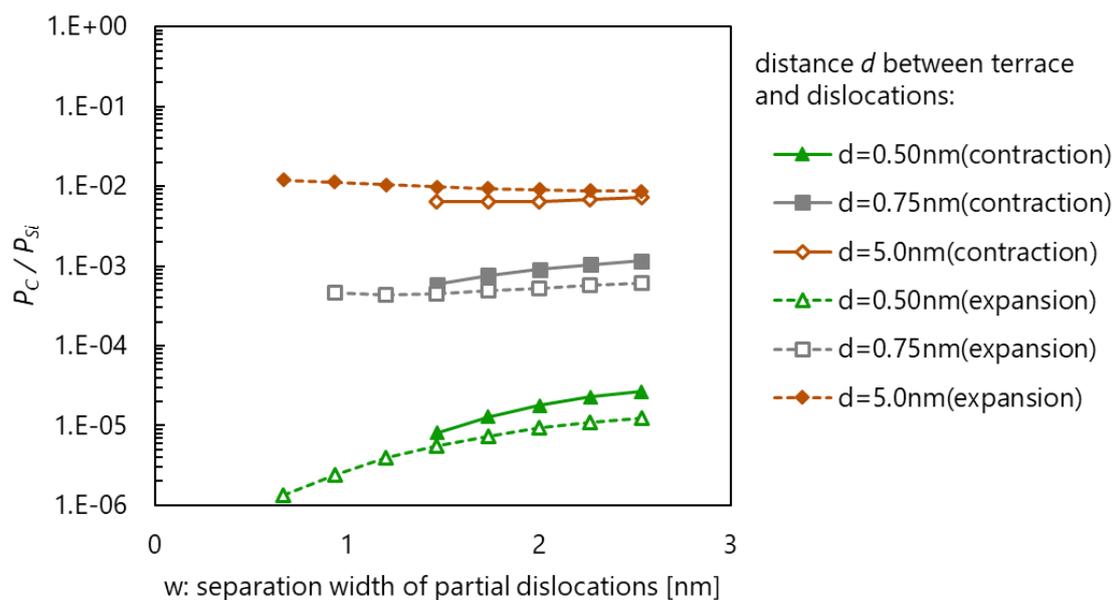


Fig. 4-23 Relationship between width w and P_C/P_{Si}

4.5 考察

4.5.1 C コアと Si コアの部分転位

C 面, Si 面ともに, 表面極近傍を除き, Si コアの部分転位の方が C コアの部分転位よりも活性化エネルギーが低く, 反応速度定数も高い. このことは, Si コアの部分転位の方が移動度が高いことを示しているが, これは, 従来の実験結果と定性的に一致している[22][46][47][48][49].

4.5.2 パイエルスポテンシャル障壁

パイエルスポテンシャル障壁を考えることで, 表面近傍における C コア, Si コアの部分転位の活性化エネルギーの大小について考察することができる. この考察は先行研究にて詳しく行われているので, ここでは簡単に述べる.

Fig. 4-24 のような表面近傍に存在するバーガースベクトルが $\mathbf{b} = (b_x, b_y, b_z)$ である転位を考える. ここでは簡単のため, 刃状成分のみを考える. すなわち, バーガースベクトルが $\mathbf{b} = (b_x, 0, 0)$ である転位を考える. このとき, パイエルスポテンシャル障壁は

$$\frac{W(\alpha)}{L} = \frac{\mu b^2}{\pi(1-\nu)} \exp\left(-\frac{2\pi a}{b(1-\nu)}\right) \quad (4.4)$$

と表される. ここで, a はすべり面間の距離(Fig. 4-25), μ は剛性率, ν はポアソン比である.

すべり面間の距離 a に影響を与えるのは, ひずみ ε_{yy} であり,

$$\varepsilon_{yy} = \frac{1}{E} \{ \sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz}) \} = -\frac{1}{E} \frac{\mu b_y (1 + \nu)}{4\pi d (1 - \nu)} \quad (4.5)$$

である. 従って, b_x が正の時には圧縮ひずみとなり, すべり面間の距離 a は減少しパイエルスポテンシャル障壁は増加する.

また, 局所バーガースベクトルの大きさに影響を与えるひずみは ε_{xx} であり

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} \{ \sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \} = \frac{1}{E} \frac{\mu b_y (1 + \nu)}{4\pi d (1 - \nu)} \quad (4.6)$$

である. 従って, b_x が正の時には引張ひずみとなり, 局所バーガースベクトルの大きさは減少しパイエルスポテンシャル障壁は増加する.

以上より, b_x が正のときには, パイエルスポテンシャル障壁は増加する. ここで, b_x が正のときには, EHP(extra half plane, 余剰原子面)が表面とは反対側に存在する. 「C 面における Si

コアの部分転位」と「Si面におけるCコアの部分転位」では、EHPが表面とは逆側に存在している。従って、「C面におけるSiコアの部分転位」と「Si面におけるCコアの部分転位」では部分転位の移動度が低くなっているのに対し、「C面におけるCコアの部分転位」と「Si面におけるSiコアの部分転位」では部分転位の移動度が高くなっていると考えられる。

確かに、表面極近傍においては、C面ではCコアの方が活性化エネルギーが低く移動度が高くなっているのに対し、Si面ではSiコアの方が活性化エネルギーが低く移動度が高くなっている。ただし、実際のひずみ場と転位の移動度の関係は複雑であるため、パイルスポテンシャルのみでは予測できないことがある点に注意が必要である。

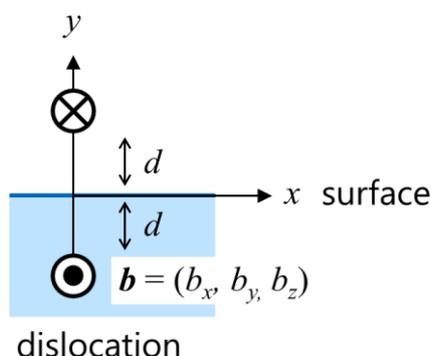


Fig. 4-24 Schematic illustration of a dislocation near the surface

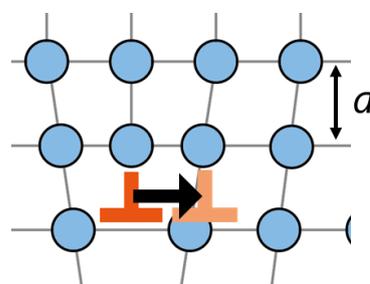


Fig. 4-25 Schematic illustration of moving dislocation core. a is the distance between slip faces.

4.5.3 外力がかかる場合のエネルギー障壁

本解析では、転位対を取り扱っていることから、転位間相互作用による反発力、積層欠陥による引力がはたらく。また、表面付近では鏡像力がはたらく。従って、部分転位対の収縮・拡張にはこれらの影響がある。第3章で述べたように、転位間相互作用や積層欠陥の影響により、拡張幅ごとに系のエネルギーが変化することから、収縮時のエネルギー障壁と拡張時のエネルギー障壁は異なる。Fig. 4-26のように、拡張幅に関係なくエネルギーが一定であれば、拡張幅が大きくなる過程(状態A→状態B)のエネルギー障壁 E_F と、拡張幅が小さくなる過程(状態B→状態A)のエネルギー障壁 E_B は等しい。一方、Fig. 4-27のように、拡張幅が小さいほどエネルギーが低い系においては、Fig. 4-26の曲線がエネルギー勾配に応じて傾斜する。そのため、拡張幅が大きくなる過程(状態A→状態B)のエネルギー障壁 E_F の方が、拡張幅が小さくなる過程(状態B→状態A)のエネルギー障壁 E_B よりも大きくなる。

以上を考えると、表面極近傍($d = 0.25 \text{ nm}$)では、拡張幅が小さいほどエネルギーが低くなっていることから、収縮時の方が、エネルギー障壁が小さくなると考えられる。一方、それ

4.5 考察

以外の部分では、拡張幅が大きいほどエネルギーが低くなっていることから、拡張時の方が、エネルギー障壁が小さくなると考えられる。これらは、本解析での傾向と一致している。

また、拡張幅 w が大きくなるにつれて、収縮時と拡張時のエネルギー障壁が同程度になっているのは、第3章における解析において、拡張幅が小さい方が拡張幅に対するエネルギーの変化が大きいのにに対し、拡張幅が大きい時には、拡張幅が変化してもエネルギーがほとんど変化していない。そのため、拡張幅が大きいときには収縮時と拡張時のエネルギー障壁が同程度になっていくと考えられる。

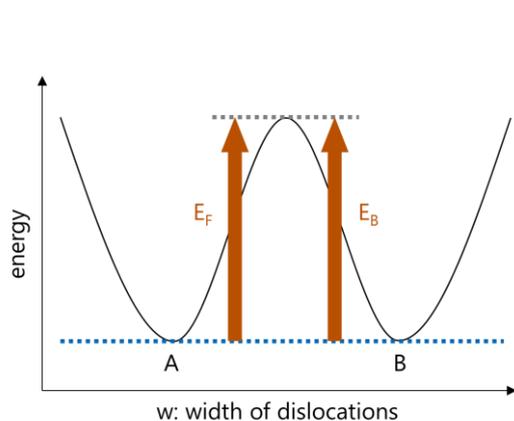


Fig. 4-26 Analysis path when the energy of A is equal to that of B

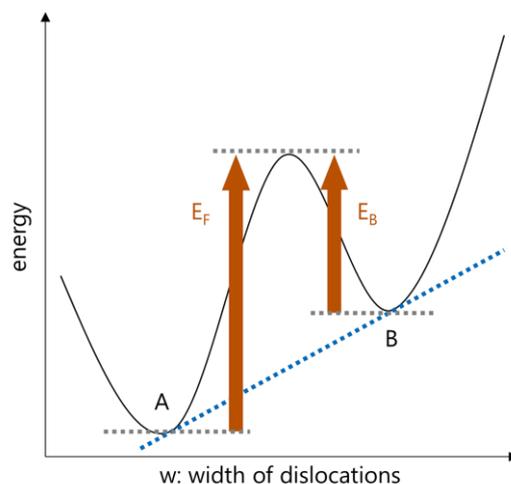


Fig. 4-27 Analysis path when the energy of A is lower than that of B

第3章では、テラス面から転位対までの距離 d と転位対の拡張幅 w ごとにエネルギーを算出し、本章では、各状態間でのエネルギー障壁を算出した。これらの2つの解析より、エネルギー障壁を考慮したエネルギー曲線を描くことができる。

前述したように、転位対移動には、キクの生成の過程(nucleation)とキクの拡大(・縮小)の過程(migration)に別けられるが、migrationの時の活性化エネルギーは、nucleationの時の活性化エネルギーよりも低いことから、ここでは、nucleationの時の活性化エネルギーを転位移動時の活性化エネルギーと見なすこととする。また、活性化エネルギーのデータが十分に揃っている表面がC面の時を取り扱い、モデルの大きさは本章の解析で用いた Fig. 4-6のものとする。従って、このモデルでは点線の長さは6.15 nmであるから、各拡張幅のエネルギーは第3章で求めたもの(Fig. 3-2)を6.15倍する必要がある。さらに、本章の解析での終状態では、キクの長さは約1.23 nmであることそれを考慮に入れる。例えば、Cコアの部分転位が移動し転位対が拡張するときを考える。転位対拡張前の反応座標を0、拡張後の反応座標を1とすると、Fig. 4-29のように拡張方向にキクが生成されている状態の反応座標は $1.23/6.15=0.2$ 、収縮方向にキクが生成されている状態の反応座標は $1-1.23/6.15$

4.5 考察

=0.8 となる。

以上について考慮に入れた上での C コアの部分転位, Si コアの部分転位のエネルギー曲線を Fig. 4-29 に示す. 拡大したものを Fig. 4-30, Fig. 4-31 に示す. プロットは第3章で算出した各状態のエネルギーの値である. C コアの部分転位が移動する際のエネルギー曲線を実線, Si コアの部分転位が移動する際のエネルギー曲線を破線で示している. 本章の解析で活性化エネルギーを算出できなかったものは入っていない.

これらより転位対拡張・収縮時における, エネルギー障壁を考慮したエネルギー曲線を得られたほか, 表面極近傍では C コアの部分転位の方がエネルギー障壁が小さいのに対し, それ以外では Si コアの部分転位の方がエネルギー障壁が小さいということがよく分かる.

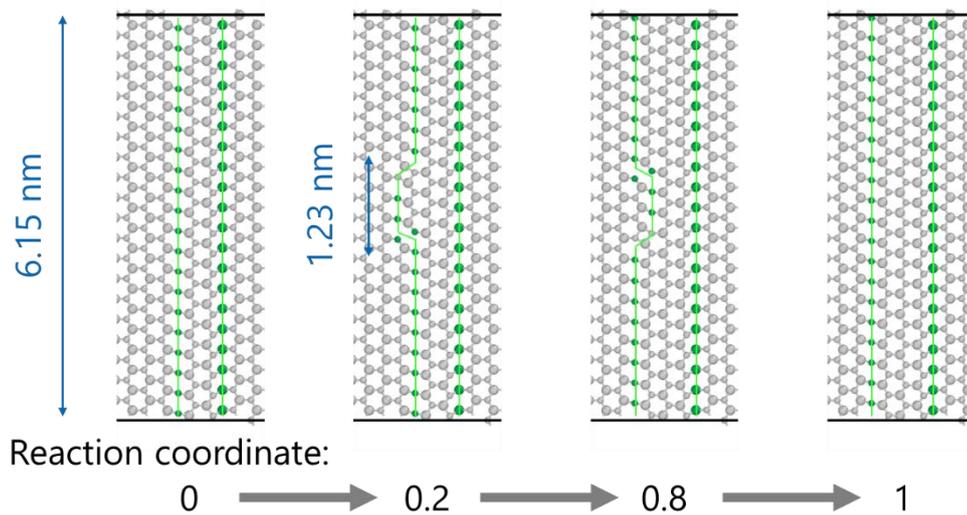


Fig. 4-28 Arrangement of atoms when reaction coordinate = 0, 0.2, 0.8, 1

4.5 考察

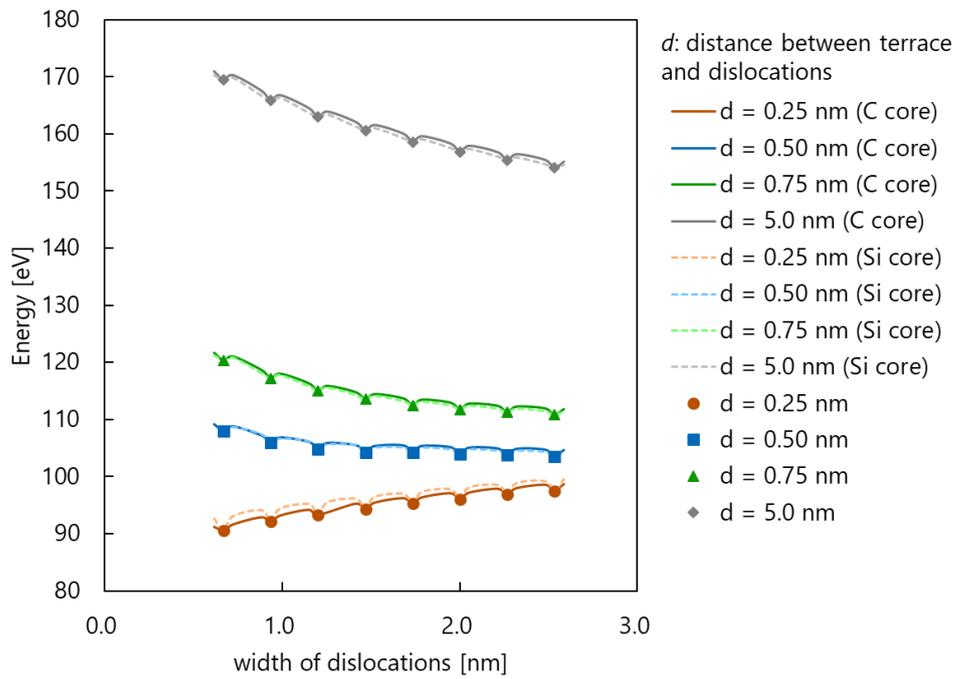


Fig. 4-29 Energy curve adopting activation energies

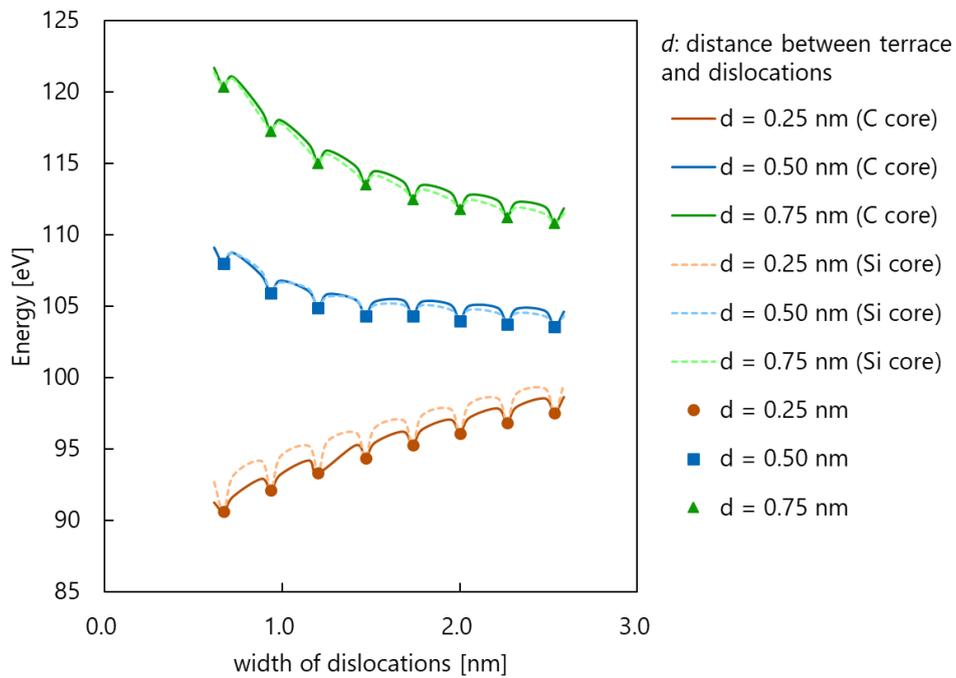


Fig. 4-30 Energy curve of $d = 0.25, 0.50, 0.75$ nm adopting activation energies (enlarged)

4.6 結論

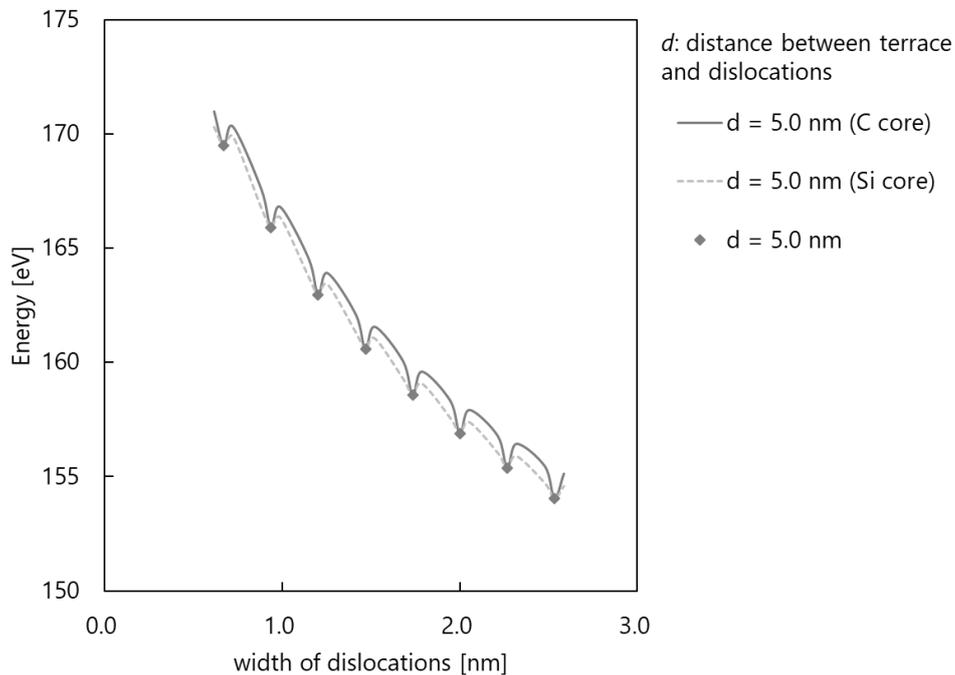


Fig. 4-31 Energy curve of $d = 5.0$ nm adopting activation energies (enlarged)

4.6 結論

本章では、C面、Si面において、テラス面から転位対までの距離 d に着目し、この距離が転位対の収縮・拡張に与える影響について、エネルギー障壁を算出した。

C面においては、表面極近傍($d = 0.25$ nm)では収縮時のエネルギー障壁が低く、収縮が拡張よりも起こりやすいのに対し、それ以外では拡張時のエネルギー障壁が低く、拡張の方が起こりやすいことが分かった。また、表面極近傍ではCコアの部分転位の方がSiコアの部分転位よりも移動度が高く、それ以外ではSiコアの部分転位の方が移動度が高いということも明らかになった。

Si面においては、Cコアの部分転位についてはC面と同様、表面極近傍で収縮が拡張よりも起こりやすいことが明らかになった。また、表面極近傍以外ではSiコアの部分転位の移動度がCコアよりも大きいということが分かった。

これらの結果は、鏡像力やパイエルスポテンシャル障壁といった理論値と一致した。

第5章 ステップから下段のテラス面に転位が出たモデルの解析

SiCの成膜は僅かに角度を付けて行われる(Fig. 1-2)ことから、BPDの一端は表面に出ている。従って、表面付近での転位対の挙動を明らかにするためには、第4章にて行われた、テラス面と転位対までの距離 d だけでなく、ステップ端からキックが生成する位置までの距離 l に着目する必要がある(Fig. 5-1)。そこで本章では、距離 l に着目し、ステップ端からキックが生成する位置までの距離 l が部分転位対の収縮・拡張に与える影響を説明するために反応経路解析を行った。

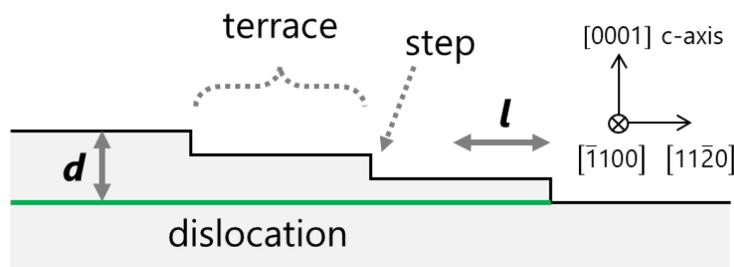


Fig. 5-1 Schematic illustration of distance d and l

5.1 解析条件

シミュレーションモデルを Fig. 5-2 に示す。本解析では、ステップ付きのモデルを利用した。ステップの高さは 0.25 nm、すなわち 1 レイヤー分の高さである。このモデルに、 30° C core - 30° Si core 部分転位対を上段のテラス面からの距離が 0.25 nm となるように配置する。従って、部分転位対の一端は、ステップの部分から下段のテラス面に出ている。ステップ端からの距離 l の部分に反応経路解析での終状態におけるキックを作成する。モデルの大きさは y 方向、 z 方向に関しては 4.3 のものと同様であるが、 x 方向の長さは $(11.6+l)$ nm。これは、距離 l によってモデル境界からの影響が変わることがないように、キックからステップとは逆側の拘束面の距離と下段のテラス面の x 方向の長さはどの距離 l においても等しくな

5.1 解析条件

るようにしている。そのため、距離 l が大きくなるにつれて、モデルの x 方向の大きさは大きい。下段のテラス面の x 方向長さは 3.08 nm である。 z 軸正方向は自由境界であるが、それ以外の面に関してはすべて面内拘束としており、 x 方向の拘束条件は 4.3 では周期境界としたが、本解析では面内拘束とした。

パラメータとして、(1) ステップ端からキンクまでの距離 l 、(2) 転位の拡張幅 w 、(3) キンクが生成する部分転位の種類、(4) キンクが生成する方向の4つを定めた。(1)に関しては、距離 l がおよそ $l=0.7 \text{ nm}$, 1.3 nm , 1.9 nm , 2.5 nm , 3.1 nm , 3.7 nm の6パターンで行った。なお、Fig. 5-3 に示すような SiC の結晶構造の理由やモデル作成上の理由で、拡張幅 w や部分転位の種類・方向によって距離 l は多少($0.1\sim 0.2 \text{ nm}$ 程度)前後する点に注意したい。(2)については拡張幅がおよそ 0.67 nm から 5.2 nm までについて $\sqrt{3}a_1/2 = 2.66 \text{ nm}$ 刻み(8パターン)で行った。(3)、(4)に関しては 4.3 と同様である。表面の原子の種類(C 面または Si 面)については、本解析では終状態として設定するキンクの作成が比較的容易な C 面のみで行った。

解析はキンクの nucleation の過程のみで行い、始状態、終状態は第4章の Fig. 4-1 と同様にした。

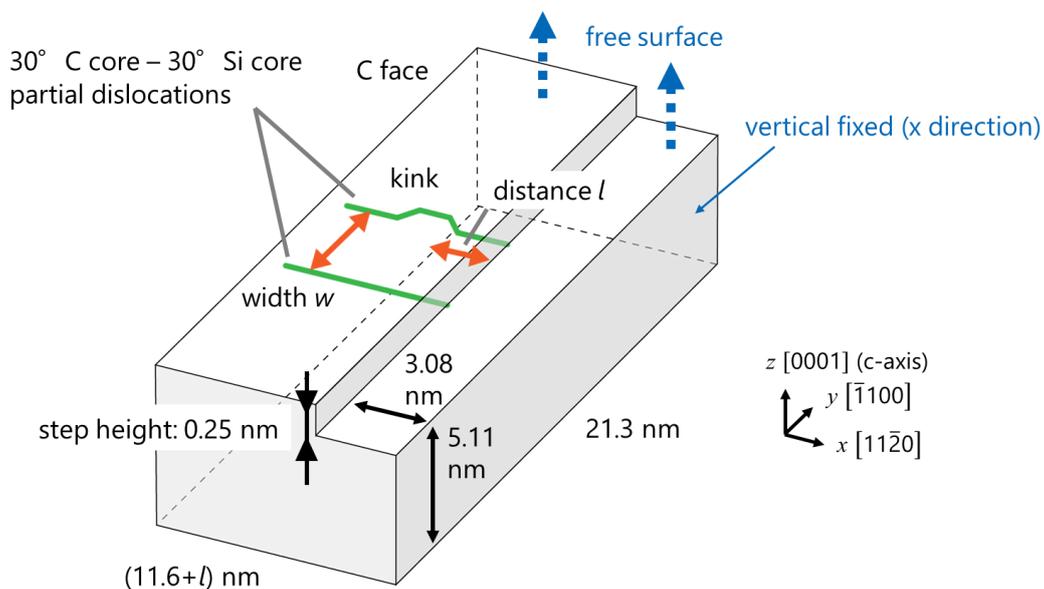


Fig. 5-2 Simulation model

Table 5-1 Analysis condition

method	CG (energy tolerance = $10^{-16} \text{ eV}/\text{\AA}$) NEB (force tolerance = $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$)
timestep	0.001 picosecond

5.2 解析結果

potential	Vashishta
boundary condition	x, y, z^- : vertical fixed z^+ : free surface

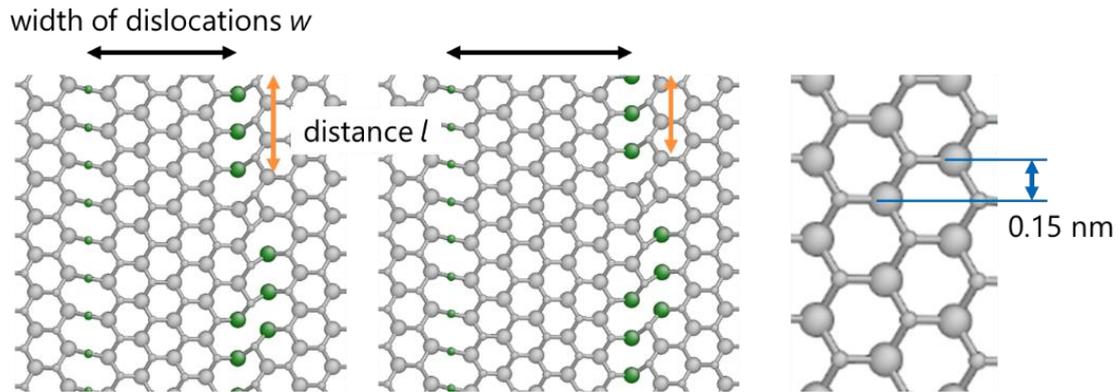


Fig. 5-3 Detail of distance l . The distance l can be different depending on the width of dislocations w because of the structure of SiC.

5.2 解析結果

まず初めに、転位対の拡張幅 w と活性化エネルギーの関係を Fig. 5-4 に示す。グラフはステップ端からキンク生成位置までの距離 l が $l=0.7$ nm, 1.9 nm, 3.1 nm の場合についてまとめている。キンクの生成が収縮方向にされているものは実線、拡張方向にされているものは破線で示している。プロットがされていないものは NEB 計算が収束しなかったことが原因である。C コアにおいては、4.3 と同様、どの距離 l についても、拡張幅 w が小さくなると、収縮と拡張の活性化エネルギーの差が大きくなっている。これは転位間相互作用が原因だと考えられる。しかしながら、4.3 における $d=0.25$ nm でも同様であったが、Si コアにおいてはこの傾向は見られない。

次に、ステップ端からキンク生成位置までの距離 l と活性化エネルギーとの関係を Fig. 5-5 にまとめなおした。グラフは転位対の拡張幅 w が $w=0.94$ nm, 1.73 nm, 2.53 nm の場合についてまとめている。まず、C コアの部分転位について述べる。C コアの部分転位では、距離 l が小さいほど収縮時と拡張時の活性化エネルギーの差が小さくなっているということが分かる。従って、距離 l が小さい時には、ステップ端からの影響を受けていると考えられる。ただし、拡張幅 w どうして比較すると分かるように、拡張幅 w が小さいときには、距離 l の影響が小さくなっている。このことから、転位対が縮小・拡張する際には、距離 l

の影響は受けるものの、その時の拡張幅 w の影響の方がより受けると考えられる。次に、Si コアの部分転位について述べる。Si コアの部分転位では、距離 l が小さいときほど収縮時の活性化エネルギーが減少した。しかしながら、C コアの部分転位の活性化エネルギーと比べると高い値であった。

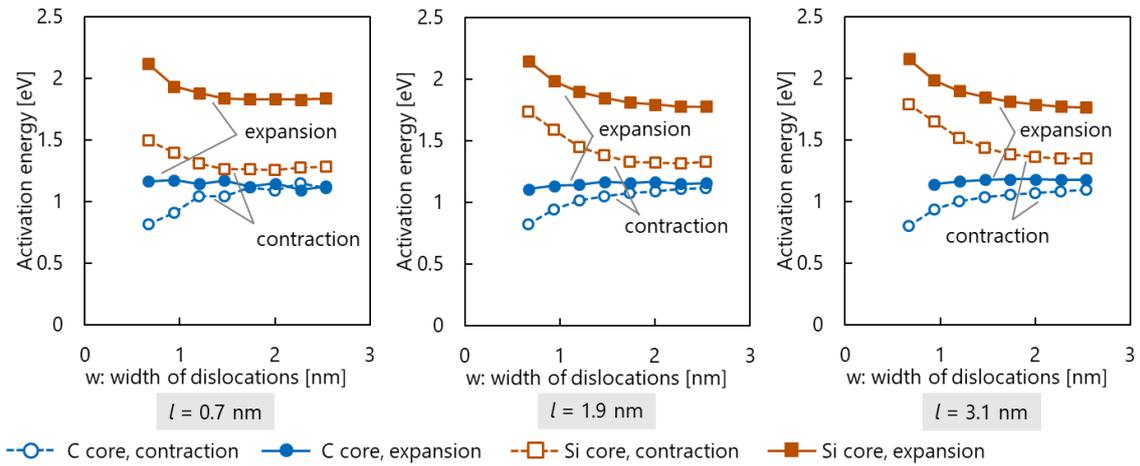


Fig. 5-4 Relationship between width of dislocations w and activation energy. Si face, $l = 0.7$ nm, 1.9 nm, 3.1 nm.

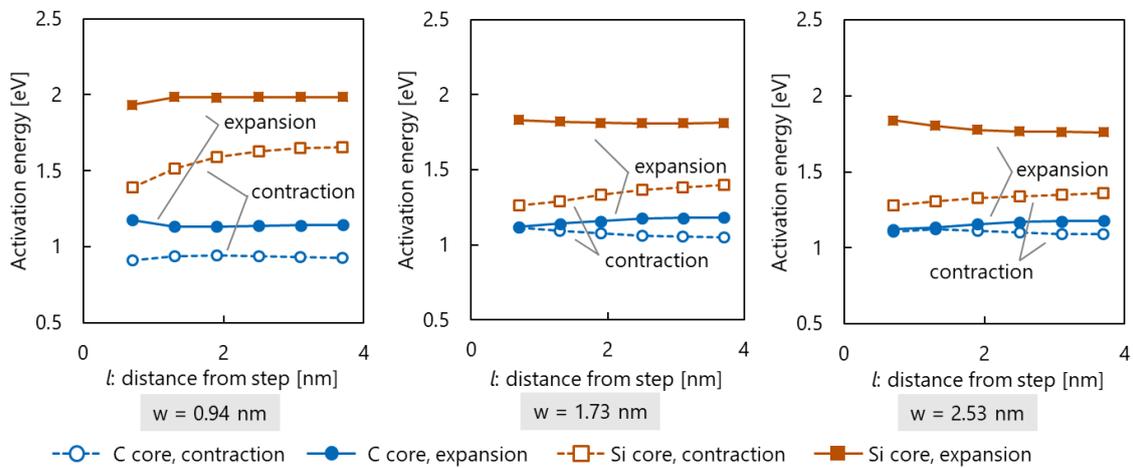


Fig. 5-5 Relationship between distance l from step and activation energy. Si face, $w = 0.94$ nm, 1.73 nm, 2.53 nm.

5.3 アレニウスの式による評価

本解析では、C 面において、ステップ端とキンクの生成位置を距離 l としたとき、距離 l

5.3 アレニウスの式による評価

が転位対の収縮・拡張に与える影響についてエネルギー障壁を算出した。ここでは、第4章での解析の考察と同様に、アレニウスの式を用いて各条件での反応の起こりやすさについて評価を行う。収縮時の反応速度定数を P_{cont} 、拡張時の反応速度定数を P_{expn} とし、各拡張幅 w 、テラス面と転位対までの距離 d ごとに比率 P_{cont} / P_{expn} を算出した。拡張幅 w と比率 P_{cont} / P_{expn} の関係を Fig. 5-6 に示す。

はじめに、C コアの部分転位について述べる。C コアでは、距離 l が大きい、すなわちステップ端よりも離れた位置でキンクが生成するときほど、 P_{cont} に比べて P_{expn} が大きくなっていき、拡張が起こりやすくなることが分かった。一方、第4章と同様、拡張幅 w が小さい時ほど P_{expn} に比べて P_{cont} が大きくなっていき収縮が起こりやすくなっており、前者の距離 l の影響よりも拡張幅 w の影響の方が大きいということが分かる。

Si コアの部分転位では、距離 l が小さい、すなわちステップ端付近でキンクが生成するときほど、 P_{expn} に比べて P_{cont} が大きくなっていき、収縮が起こりやすくなることが分かった。

C コアと Si コアでは、逆の傾向を示しているものの、Fig. 5-4 や Fig. 5-5 から分かるように、Si コアの活性化エネルギーは距離 l に関わらず C コアよりも大きいため、C コアの方が移動しやすいと推測できる。Fig. 5-6 のグラフでは、C コアの部分転位の方が比率 P_{cont} / P_{expn} の値は小さくなっているが、この値は C コア、Si コアそれぞれで算出されたものであり、比率 P_{cont} / P_{expn} の値を C コアと Si コアどうしで比較することはできないので注意したい。

5.4 表面に転位が出ているときの鏡像力

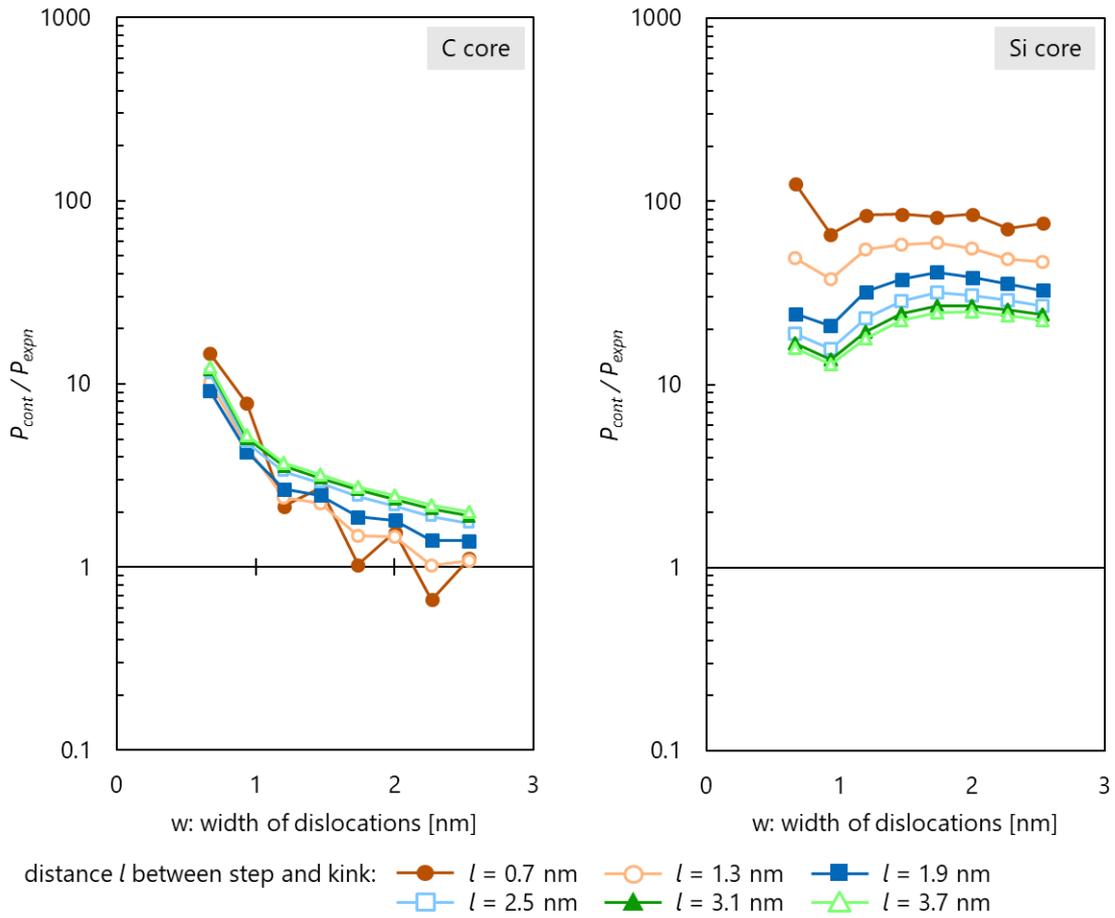


Fig. 5-6 Relationship between width w and P_{cont}/P_{expn} . left: C core; right: Si core

5.4 表面に転位が出ているときの鏡像力

表面付近の転位には鏡像力がはたらく. Fig. 5-7 のような表面近傍にある転位の鏡像力は、ピーチ・ケラーの式を考えると、

$$\frac{F}{L} = \frac{F_y}{L} = \frac{\mu(b_x^2 + b_y^2)}{4\pi(1-\nu)d} + \frac{\mu b_z^2}{4\pi d} \quad (5.1)$$

と算出できる. 詳細な算出方法は、3.3 にて述べているほか、田村の修論[42]や Peter M. Anderson らによる“THEORY OF DISLOCATION” (CAMBRIDGE)[45]といった多くのテキストに記載されているので参照されたい. この式より、鏡像力は表面方向にはたらき、表面からの距離が小さくなるほど鏡像力は大きくなる. そのため、Fig. 5-8 のような表面に対して平行ではない転位にはたらく鏡像力は転位線方向に対して一様ではなく、表面に近い部分

5.5 結論

には大きな鏡像力がはたらく。この結果、転位は表面に対して垂直な向きになろうとする。

本章での解析では、転位が表面に出たモデルを使用した。転位が表面に出た部分では、転位をステップの面と垂直方向(テラス面と平行)にさせるような鏡像力がはたらく。従って、ステップ付近では転位にキックが生成されづらいと考えられる。このことは、ステップ付近で収縮方向のキック生成の活性化エネルギーが高いということには一致しているが、拡張方向のキック生成の活性化エネルギーはステップ付近であってもほとんど変化しておらず、この理論と一致しない。

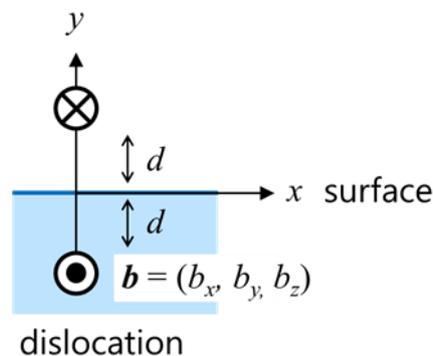


Fig. 5-7 Schematic illustration of a dislocation near the surface

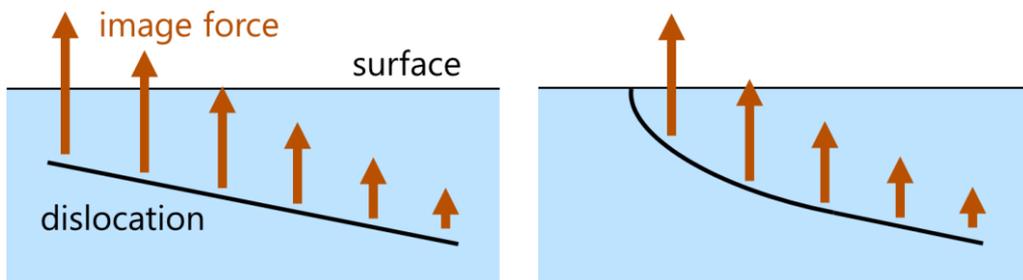


Fig. 5-8 Schematic illustration of "image force" near the surface. In the dislocation which is not parallel to the surface, the shallower it is, the greater the image force is. The dislocation is vertical to the surface in the vicinity of it.

5.5 結論

本章では、ステップ付きのモデルにおいて、下段のテラス面に転位が出ている場合の解析を行った。その結果、ステップ端に近いほど、また、拡張幅が広いほど収縮時と拡張時の活性化エネルギーが同程度になっていくということが分かった。

第6章 転位がステップ側壁に出たモデルの解析

これまで、ステップの高さが1レイヤー分($d = 0.25 \text{ nm}$)という表面が平らな場合について考えてきた。実際のステップの高さは成膜時の環境によって異なり、Fig. 6-1のような高さが数十 nm のマクロステップを形成することもある[50][51]。ステップの高さは BPD-TED 変換現象に影響を与える要因の1つと考えられている[19][11]。そこで本章では、転位芯がステップ部分の側壁に出ている場合について考え、転位芯が出ている位置と転位対収縮・拡張時のエネルギー障壁の関係を明らかにした。

本解析ではステップの側壁の表面に転位芯が出たモデルを作成した。特に本解析では、Fig. 6-2 に示すように、転位芯が表面に出る位置について、テラス面からの距離に着目をした。従って、マクロステップの大きさ自体には着目せず、下段のテラス面の影響の考慮は行わなかった。

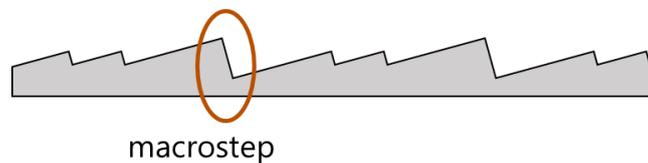


Fig. 6-1 Schematic illustration of macrosteps

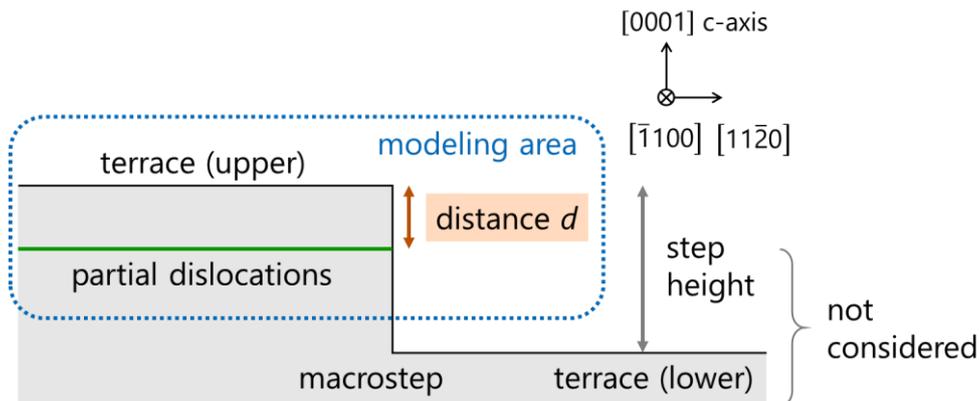


Fig. 6-2 Schematic illustration of this analysis. Step height and lower terrace are not considered in this analysis.

6.1 解析条件

シミュレーションモデルを Fig. 6-3 に、解析条件を Table 6-1 に示す。モデルの大きさは、 $(10.1 + l) \text{ nm} \times 21.3 \text{ nm} \times (5.11 + d) \text{ nm}$ とし、転位対からテラス面までの距離を d 、 x 軸正方向の境界面からキンク生成位置までの距離を l とする。 x 軸正方向および z 軸正方向の境界面は自由境界とし、それ以外の境界面は面内拘束とした。つまり、 z 軸正方向の面がテラス面、 x 軸正方向の面がステップの面を表している。部分転位対は、ステップの面である x 軸正方向の面に出ている。

条件として、(1) テラス面から部分転位対までの距離 d 、(2) ステップからキンクまでの距離 l 、(3) 転位の拡張幅 w 、(4) キンクが生成する部分転位の種類、(5) キンクが生成する方向ごとに解析を行った。(1)については、距離 d が 0.25 nm, 0.50 nm, 0.75 nm, 1.0 nm, 1.25 nm, 5.0 nm の 6 パターンで行った。(2)については、距離 l がおよそ $l=0.7 \text{ nm}$, 1.3 nm, 1.9 nm, 2.5 nm, 3.1 nm, 3.7 nm の 6 パターンで行った。前章と同様に、拡張幅 w や部分転位の種類・方向によって距離 l が多少変動する場合があるので注意したい。(3)については拡張幅 w がおよそ 0.67 nm から 5.2 nm までについて $\sqrt{3}a_1/2 = 2.66 \text{ nm}$ 刻み(8 パターン)で、(4)についてはキンクが生成する部分転位ごと(30° C core 部分転位または 30° Si core 部分転位対)に、(5)についてはキンクが生成する方向が拡張する方向か、収縮する方向か 2 パターンで解析を行った。表面の原子の種類(C 面または Si 面)については、C 面については以上のパラメータすべて解析を行ったが、Si 面については終状態で設定するキンクの作成が難しいことから、距離 d が $d=0.50 \text{ nm}$, 0.75 nm, 1.0 nm, 1.25 nm, 5.0 nm のときの C コアの部分転位のみについて解析を行った。

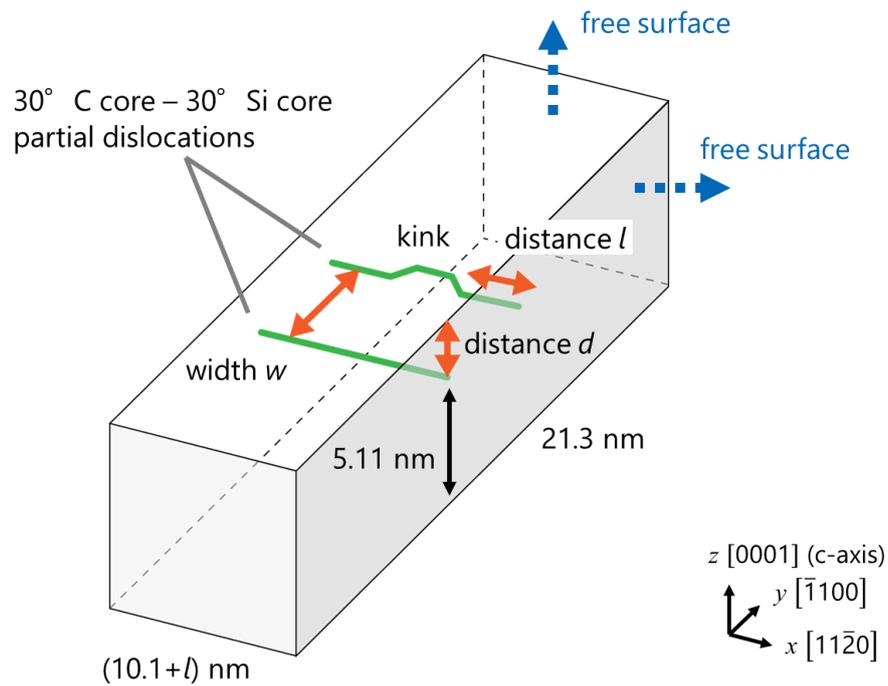


Fig. 6-3 Simulation model

Table 6-1 Analysis condition

method	CG (energy tolerance = 10^{-16} eV/Å) NEB (force tolerance = 0.05 eV/Å)
timestep	0.001 picosecond
potential	Vashishta
boundary condition	x^- , y , z^- : vertical fixed x^+ , z^+ : free surface

6.2 解析結果

6.2.1 C面

まず、ステップ端からキック生成位置までの距離 l の影響について比較する。距離 l が $l = 0.7$ nm, 1.9 nm, 3.1 nm のときについて、転位対の拡張幅 w と活性化エネルギーの関係をそれぞれ Fig. 6-4, Fig. 6-5, Fig. 6-6 に示す。それぞれの図では、テラス面から転位対までの

6.2 解析結果

距離 d が $d=0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm のときの関係をグラフにした。データがない部分は、解析で必要となるキクの作成ができなかったり、何らかの理由でエネルギー曲線に異常が見られたりするなどし、正しい結果が得られなかった。C コアの部分転位では、ステップ端からキク生成位置までの距離 l が小さくなり、キク生成位置がステップ端に近づくほど、収縮時の活性化エネルギーが増加し、拡張時の活性化エネルギーが減少した。また、Si コアの部分転位では、距離 l が小さくステップ端に近い部分でキクが生成するときには、収縮時の活性化エネルギーが減少した。これらの傾向は第4章でも見られたがそれと比較すると顕著に傾向が出た。表面極近傍である、テラス面と転位対までの距離 d が $d=0.25$ nm のときのC コアの部分転位は、第4章では拡張時の方が収縮時の活性化エネルギーよりも高かった(Fig. 4-8)が、本解析では、収縮時の方が拡張時よりも活性化エネルギーが高くなっている。それだけでなく、Si コア収縮時の活性化エネルギーとC コア収縮時の活性化エネルギーが同程度となった。

次に、テラス面から部分転位対までの距離 d の影響について比較する。距離 d が $d=0.25$ nm, 0.50 nm, 0.75 nm, 1.0 nm, 1.25 nm, 5.0 nm において、拡張幅 w と活性化エネルギーとの関係を距離 l ごとにまとめたものを Fig. 6-7, Fig. 6-8 に示す。Fig. 6-7 はC コアの部分転位が収縮するときのもの、Fig. 6-8 はC コアの部分転位が拡張するときのものである。C コアの部分転位が収縮時(Fig. 6-7)では、 $d=5.0$ nm のときには、距離 l が変化してもほとんど活性化エネルギーが変化しておらず、距離 l の影響は小さい。一方、それ以外の時には、距離 l が変化すると活性化エネルギーが全拡張幅 w に対して変化しており距離 l の影響は大きい。しかしながら、距離 l の影響の大きさと距離 d には明確な関係性は見られなかった。C コアの部分転位が拡張時(Fig. 6-8)にも同様であった。ただし、距離 l が小さいとき($l=0.7$ nm)では他のときよりも値が大きくなる場合があった。Si コアの部分転位も同様であった。Si コアの部分転位では他の傾向と大きく外れるものもあるため、結果の妥当性の確認も含め今後検討していく必要がある。

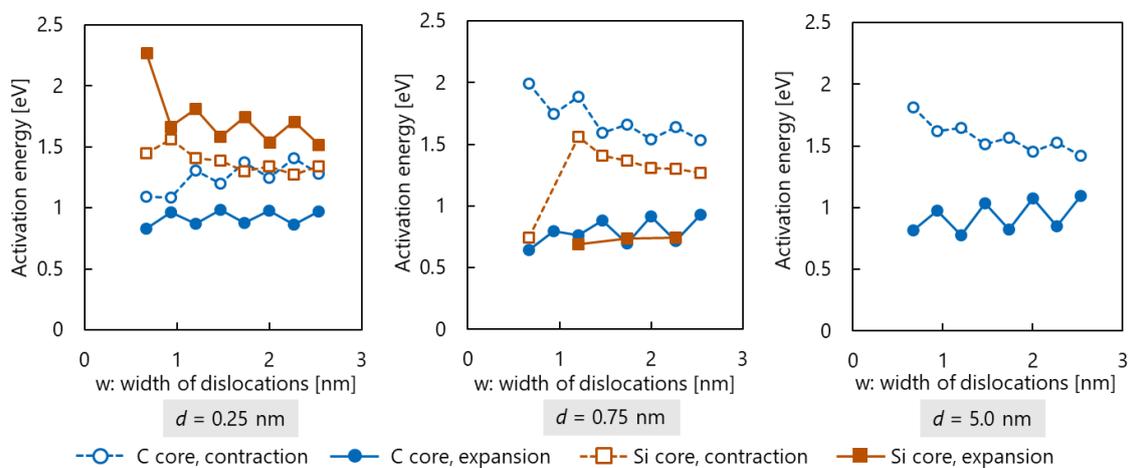


Fig. 6-4 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l=0.7$ nm. C

6.2 解析結果

face, $d = 0.25 \text{ nm}, 0.75 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}$.

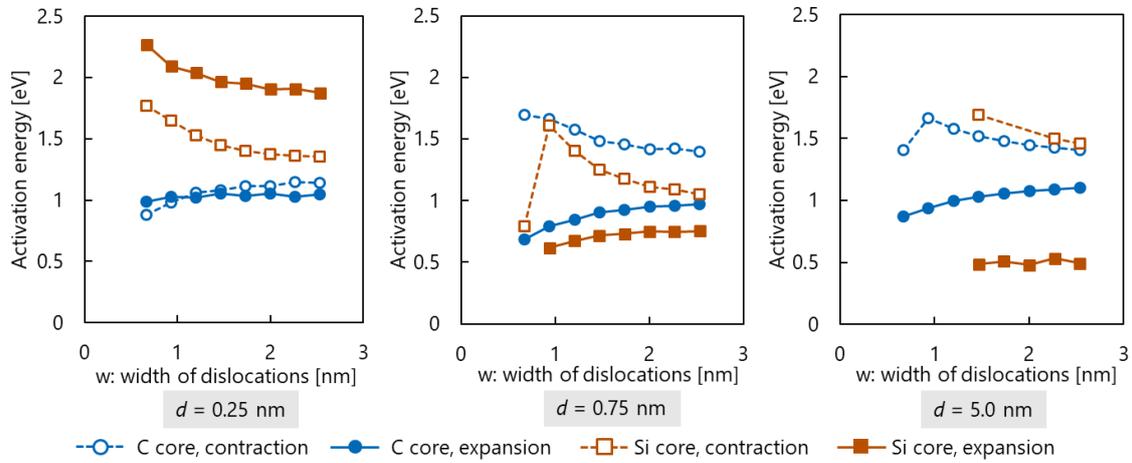


Fig. 6-5 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 1.9 \text{ nm}$. C face, $d = 0.25 \text{ nm}, 0.75 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}$.

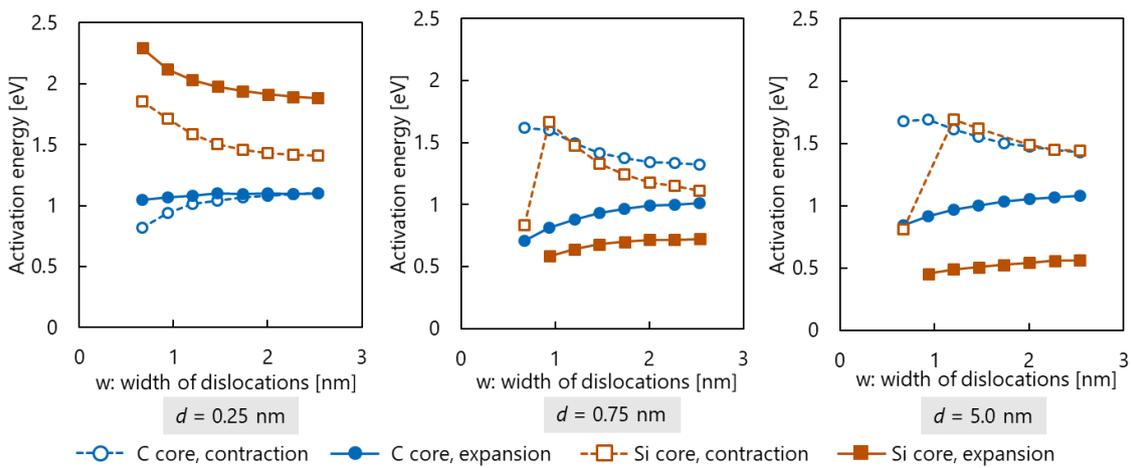


Fig. 6-6 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 3.1 \text{ nm}$. C face, $d = 0.25 \text{ nm}, 0.75 \text{ nm}, 5.0 \text{ nm}$.

6.2 解析結果

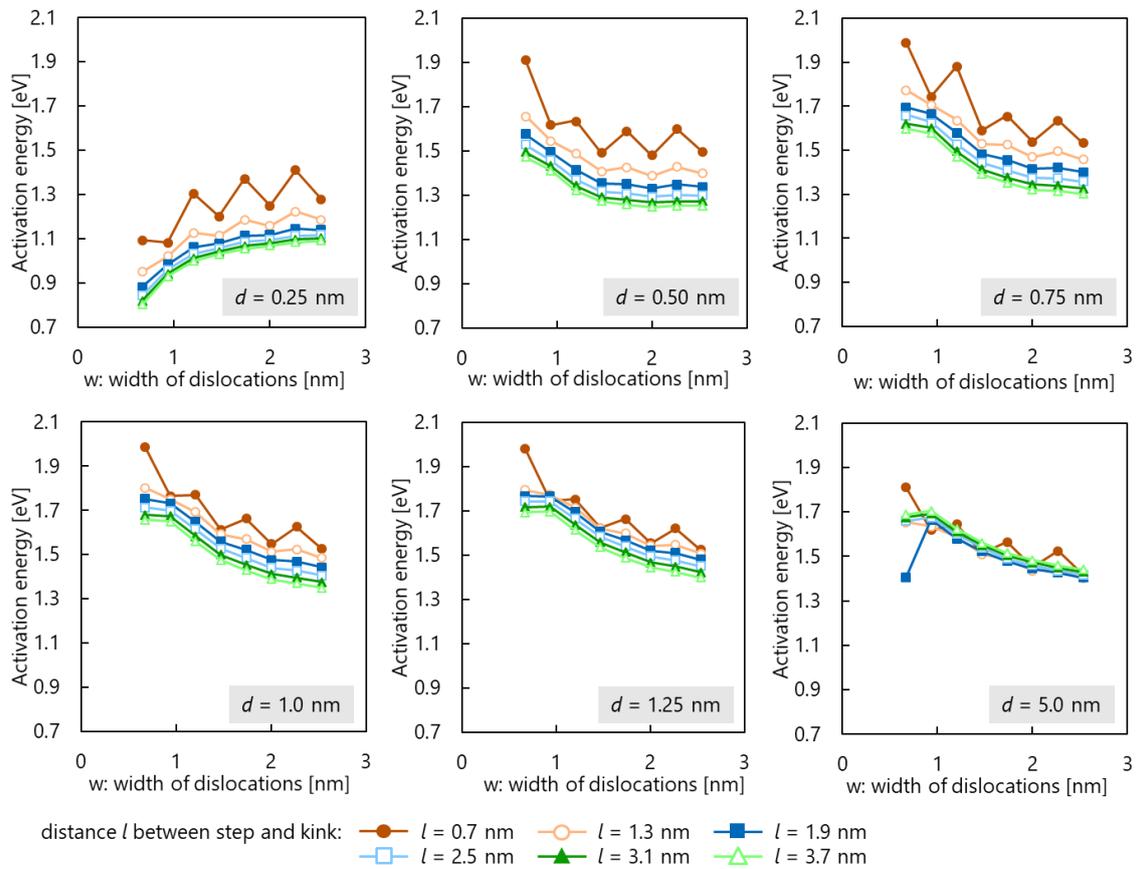


Fig. 6-7 Relationship between width of dislocations w and activation energy in $d = 0.25$ nm, 0.50 nm, 0.75 nm, 1.0 nm, 1.25 nm, 5.0 nm when the C core dislocation contracts.

6.2 解析結果

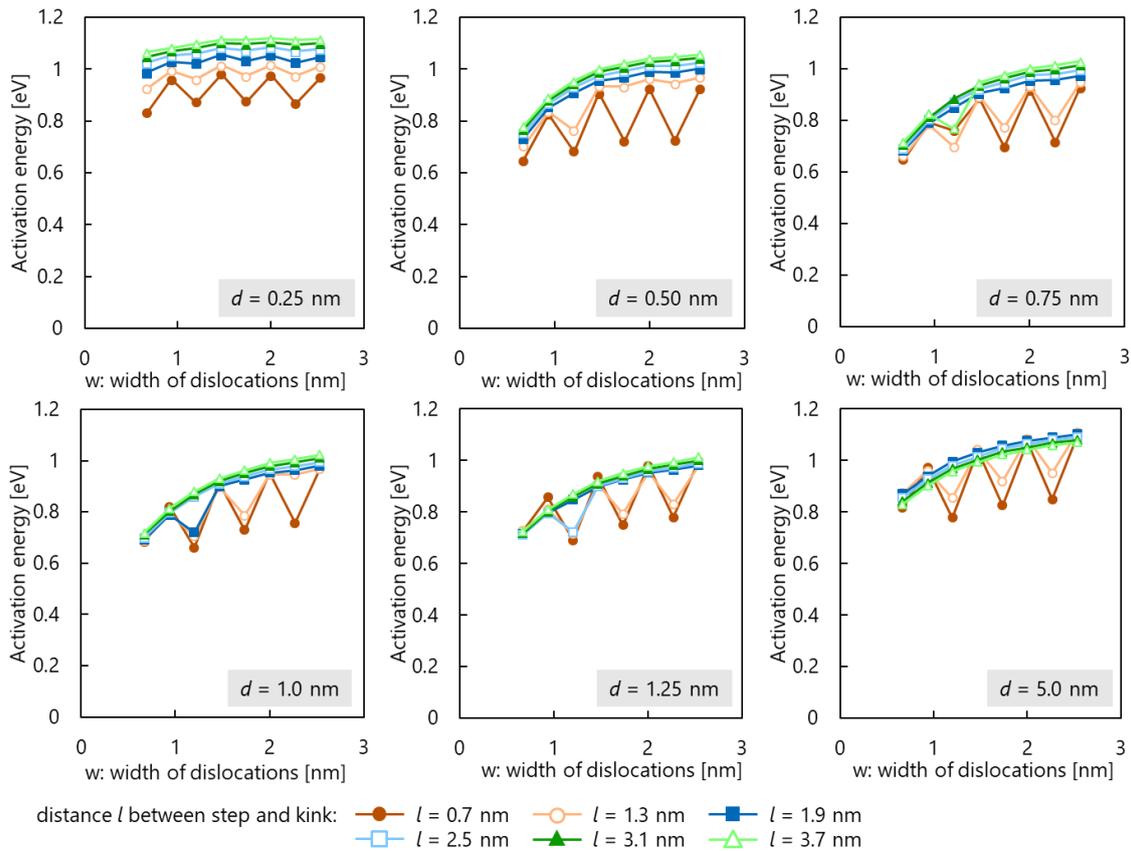


Fig. 6-8 Relationship between width of dislocations w and activation energy in $d = 0.25$ nm, 0.50 nm, 0.75 nm, 1.0 nm, 1.25 nm, 5.0 nm when the C core dislocation expands.

6.2.2 Si 面

まず、ステップ端からキック生成位置までの距離 l の影響について比較する。距離 l が $l = 0.7$ nm, 1.9 nm, 3.1 nm のときについて、転位対の拡張幅 w と活性化エネルギーの関係をそれぞれ Fig. 6-9, Fig. 6-10, Fig. 6-11 に示す。それぞれの図では、テラス面から転位対までの距離 d が $d = 0.50$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm のときの関係をグラフにした。データがない部分 ($l = 3.1$ nm, $d = 0.50$ nm における C コア収縮時の一部 (Fig. 6-11)) は、計算が収束しなかったため、データがない。第4章における解析では、表面極近傍である $d = 0.25$ nm 以外では、C コアの部分転位は収縮時の方が拡張時よりも活性化エネルギーが高かった (Fig. 4-10)。一方、本解析では、表面極近傍以外でも拡張時よりも収縮時の方が活性化エネルギーが高い場合が見られる。距離 l が小さく、ステップ端に近い部分でキックが生成するときほど、ステップからの影響を受け、収縮時の活性化エネルギーが減少した。拡張時の活性化エネルギーは距離 l に対してはほとんど変化しない。

テラス面から転位対までの距離 d の影響については、C 面と同様、明確な関係性は見られなかった。

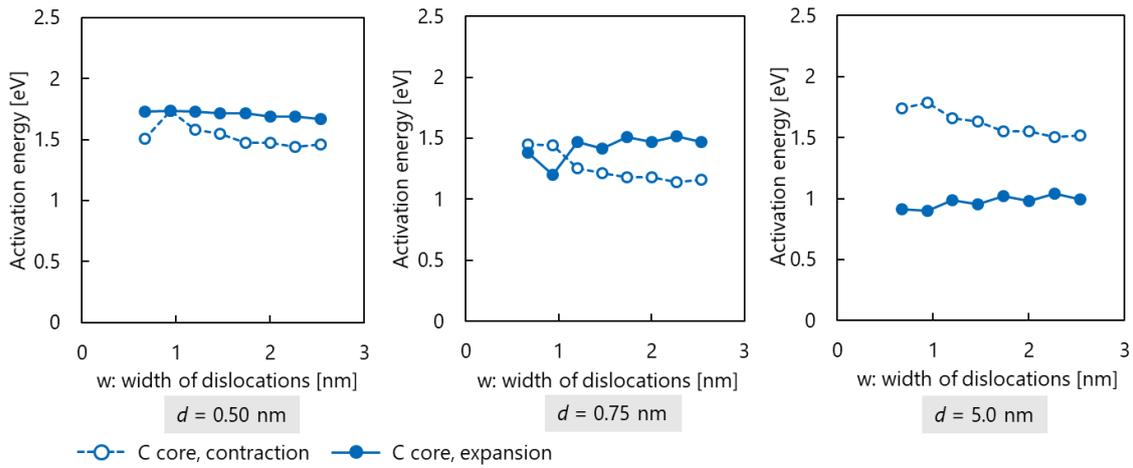


Fig. 6-9 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 0.7$ nm. Si face, $d = 0.50$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm.

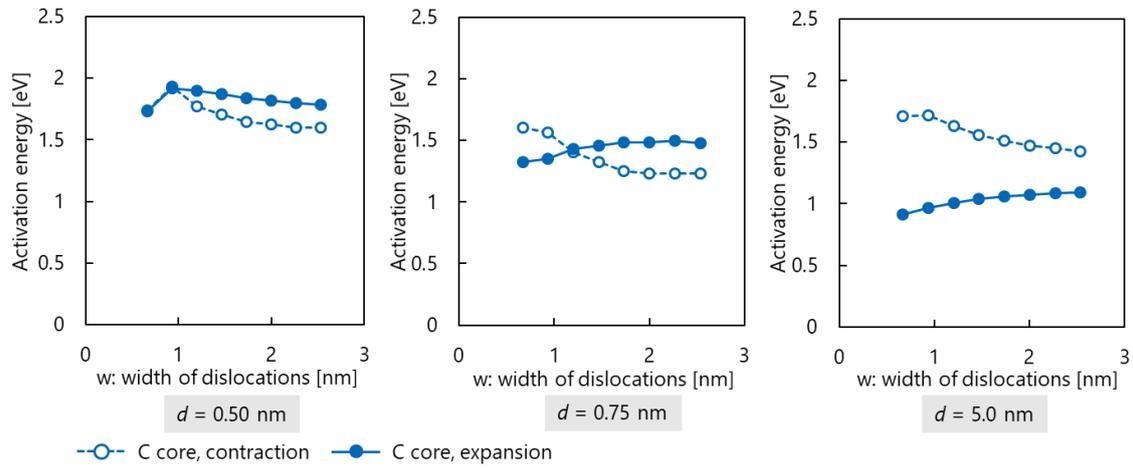


Fig. 6-10 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 1.9$ nm. Si face, $d = 0.50$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm.

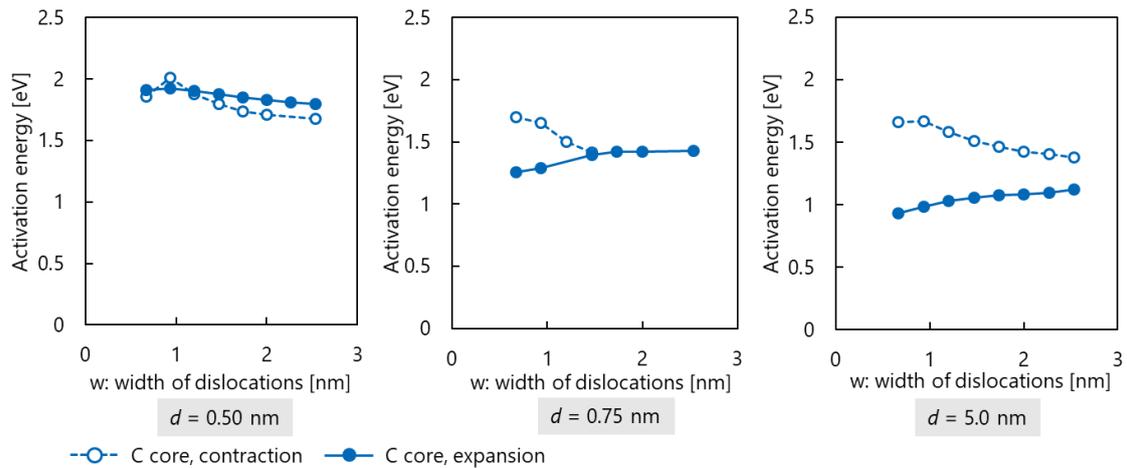


Fig. 6-11 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 3.1$ nm. Si face, $d = 0.25$ nm, 0.75 nm, 5.0 nm. No data in C core expansion, $w > 1.73$ nm in $d = 0.75$ nm.

6.3 考察

本解析では、ステップ部分に転位が出たモデルについて考え、転位の位置と転位対収縮・拡張の関係を明らかにするための解析を行い、第4章での解析の結果とも比較を行った。

C面においては、ステップ端に近い部分でキンクが生成するときほど、Cコアの部分転位では収縮しづらくなる一方、Siコアの部分転位では収縮しやすくなることが明らかになった。一方、Si面においては、ステップ端に近い部分でキンクが生成するときほど、Cコアの部分転位は収縮しやすくなった。

Siコアの部分転位の拡張時の傾向が他とは非常に大きく異なっていることから、今後結果の妥当性も含めて検討する必要があるほか、解析することができなかった条件がいくつかあるため、それらについても今後検討していく必要がある。

第7章 転位が出るテラス面の大きさの影響

BPD-TED 変換現象に影響を与える要因として、成膜時のオフ角[10][11][12]が挙げられる。オフ角は、第6章に述べたマクロステップといったステップの高さの他に、テラス面の大きさによっても変化する。そこで、本章では、ステップから下段のテラス面に転位が出る場合を考え、下段のテラス面の大きさが部分転位対の収縮・拡張に与える影響を明らかにするために解析を行った。

7.1 解析条件

シミュレーションモデルを Fig. 7-1 に、解析条件を Table 7-1 に示す。第5章での解析で用いたようなステップ付きのモデルを利用したが、ステップを2段にした。このことで、下段のテラスを独立させ、下段のテラスの有無や大きさごとに影響を調べることが可能となる。ステップの高さは第5章と同様、0.25 nm である。前解析までと同様に転位対の拡張幅を w 、上段側のステップ端からキンクが生成する位置までの距離を l としたほか、下段のテラスの x 方向長さを a とした。

パラメータは、(1) 下段のテラス面の x 方向の長さ a 、(2) 上段側のステップ端からキンクが生成する位置までの距離 l 、(3) 転位対の拡張幅 w 、(4) キンクの生成方向の4種類である。(1)については、 $a = 0.46 \text{ nm}$, 0.92 nm , 1.38 nm , 1.85 nm , 3.69 nm の5パターンで、(2)については、距離 l がおよそ $l = 0.7 \text{ nm}$, 1.3 nm , 1.9 nm , 2.5 nm , 3.1 nm , 3.7 nm の6パターンで、(3)については、拡張幅 w がおよそ 0.67 nm から 5.2 nm までについて $\sqrt{3}a_1/2 = 2.66 \text{ nm}$ 刻み(8パターン)で、(4)については、キンクが生成する方向を収縮方向、拡張方向の両方で解析を行った。なお、これまでパラメータに入れていたキンクが生成する部分転位の種類、表面の種類については、本解析では、キンクを作成する部分転位の種類は C コア、表面は C 面のみで解析を行った。

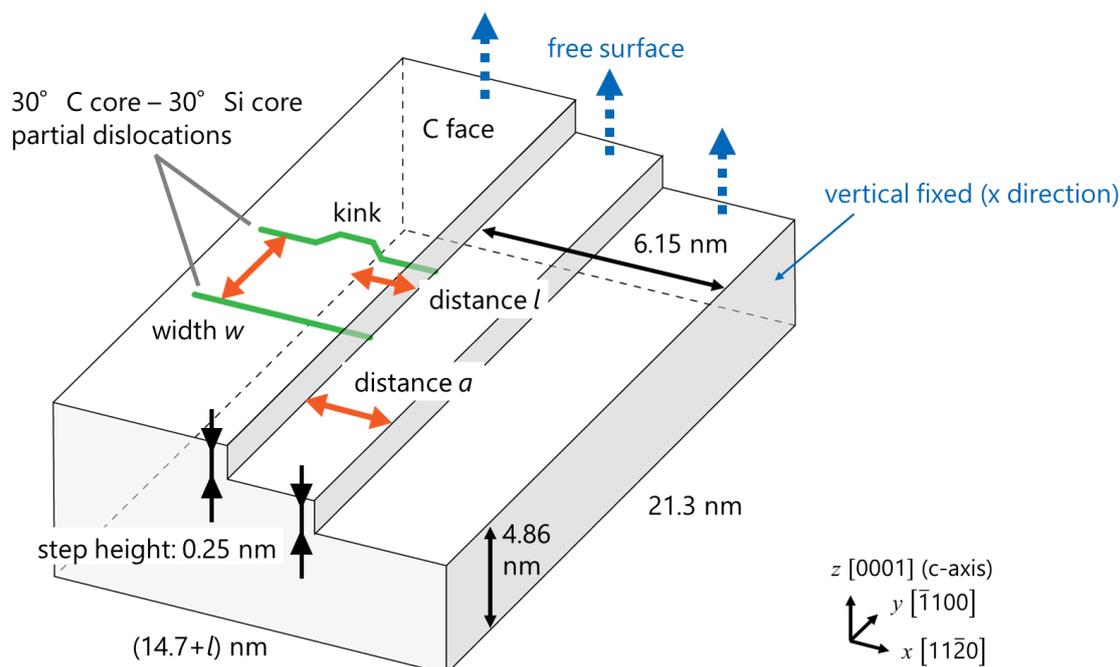


Fig. 7-1 Simulation model

Table 7-1 Analysis condition

method	CG (energy tolerance = 10^{-16} eV/Å) NEB (force tolerance = 0.01 eV/Å)
timestep	0.001 picosecond
potential	Vashishta
boundary condition	x, y, z :- vertical fixed z +: free surface

7.2 解析結果

下段テラス面の x 方向長さ a が $a=0.46$ nm, 1.38 nm, 3.69 nm における転位対の拡張幅 w と活性化エネルギーの関係について、収縮時のものを Fig. 7-2 に、拡張時のものを Fig. 7-3 に示す。これらのグラフより、ステップ端とキック生成位置までの距離 l が小さいときほど、下段テラス面の x 方向長さ a に対して変化が大きくなる一方、距離 l が大きいときには、下段テラス面の x 方向長さ a が変化しても変化がほとんど見られない。

そこで、距離 l が $l=0.7$ nm のときに着目する。距離 l が $l=0.7$ nm における転位対の拡張

7.2 解析結果

幅 w と活性化エネルギーの関係について、収縮時のものを Fig. 7-4 に、拡張時のときのものを Fig. 7-5 に示す。これらは、下段テラス面の x 方向長さ a ごとにプロットしている。収縮時においては、下段テラス面の x 方向長さ a が短いほど活性化エネルギーが増加していくことが分かった。一方、拡張時においては、下段テラス面の x 方向長さ a が短いほど活性化エネルギーが減少していくことが分かった。また、下段テラス面の x 方向長さ a が短くなると活性化エネルギーが全拡張幅 w にわたって大きく変化していく一方、長さ a がある程度の大きければ、ほとんど変化しないということが分かった。

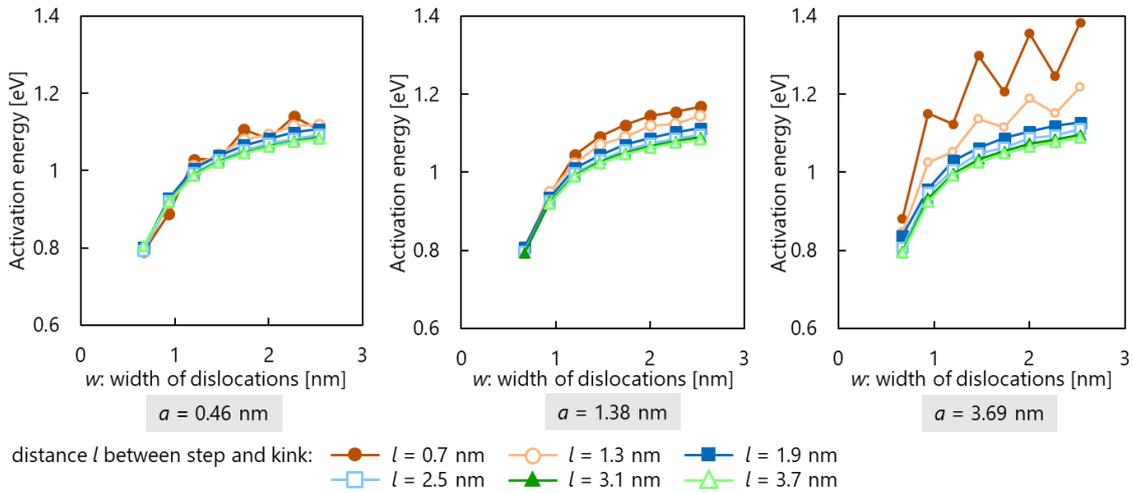


Fig. 7-2 Relationship between width of dislocations w and activation energy when the C core partial dislocation contracts. $a = 0.46$ nm, 1.38 nm, 3.69 nm.

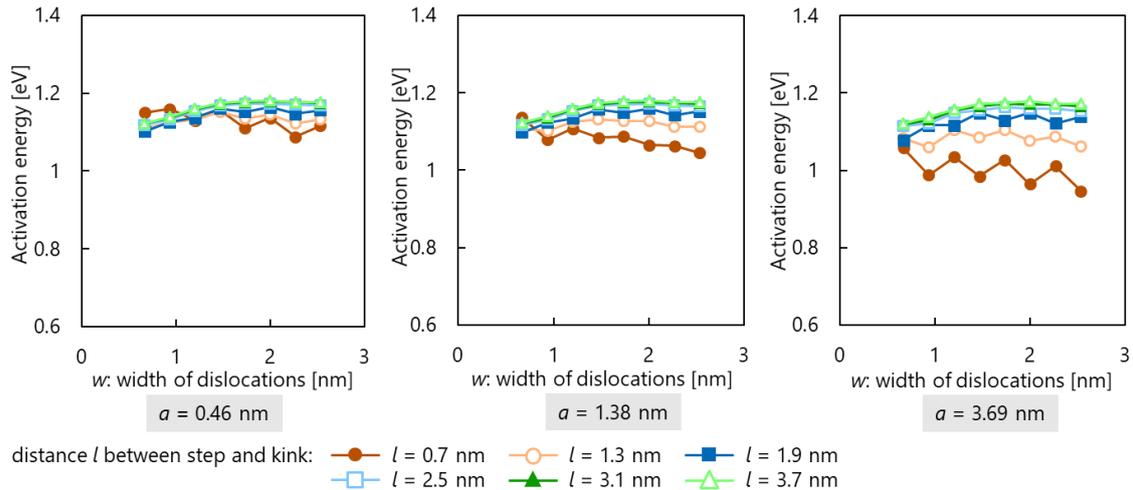


Fig. 7-3 Relationship between width of dislocations w and activation energy when the C core partial dislocation expands. $a = 0.46$ nm, 1.38 nm, 3.69 nm.

7.3 アレニウスの式による評価

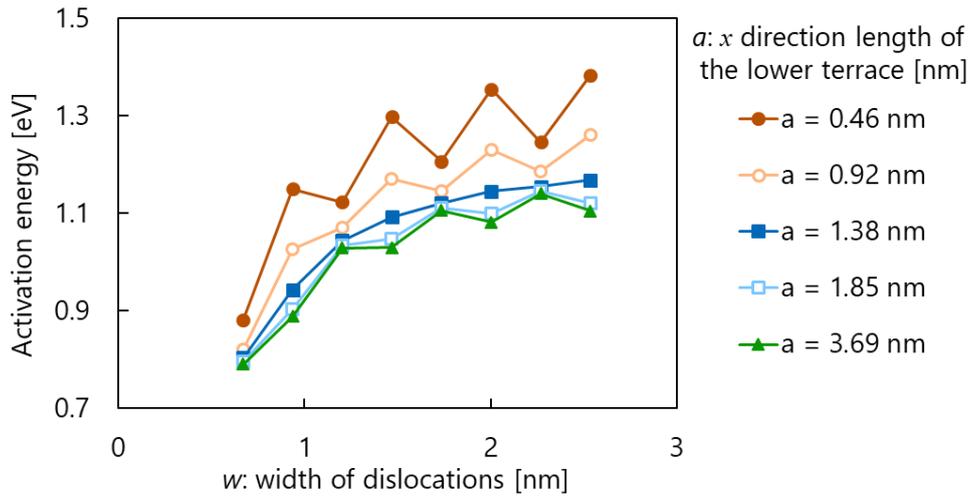


Fig. 7-4 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 0.7$ nm when the C core partial dislocation contracts.

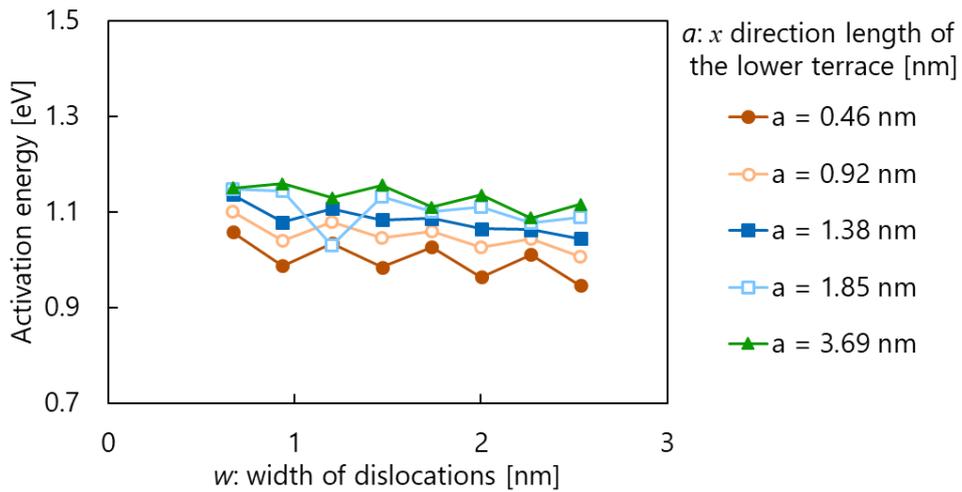


Fig. 7-5 Relationship between width of dislocations w and activation energy at $l = 0.7$ nm when the C core partial dislocation expands.

7.3 アレニウスの式による評価

第5章で用いたアレニウスの式による評価を本解析でも利用する。収縮時の反応速度定数を P_{com} , 拡張時の反応速度定数を P_{expn} とする。Fig. 7-6 には, ステップからキンク生成位置までの距離 l が $l = 0.7$ nm における, 収縮時, 拡張時それぞれにおける転位対の拡張幅 w と反応速度定数の関係を表したものである。頻度因子 ν は定数であるから, グラフの縦軸の値

7.3 アレニウスの式による評価

は P を v で割ったもの ($\exp(E/kT)$) としている。温度は $T = 1500$ K のみとしている。この結果、下段のテラス面長さ a が小さいほど、収縮が起こりづらく、拡張が起こりやすくなっていくということが分かった。特に、 $a = 0.46$ nm のときと $a = 3.69$ nm で比較した場合、収縮、拡張ともに 3-4 倍異なる。

次に、転位対の拡張幅 w と、収縮時と拡張時の反応速度定数の比率 P_{cont} / P_{expn} を Fig. 7-7 に示す。この結果、下段のテラス面長さ a が小さいときほど拡張が起こりやすく、長さ a が大きいほど収縮が起こりやすいということが分かった。 $a = 0.46$ nm のときと $a = 3.69$ nm のときで比較した場合、10 倍程度比率 P_{cont} / P_{expn} の値が異なっていた。また、転位対の拡張幅 w が小さくなると収縮が起こりやすい一方、拡張幅 w が大きくなると収縮が起こりづらくなる。拡張幅 w が $w = 0.67$ nm のときと $w = 2.53$ nm のときで比較すると、比率 P_{cont} / P_{expn} の値は 10~100 倍程度異なっていた。さらに、下段のテラス面長さ a が小さいときの方が長さ a に対して比率 P_{cont} / P_{expn} の変化が大きい。例えば、 $a = 0.46$ nm と $a = 0.92$ nm では、比率 P_{cont} / P_{expn} は 3~4 倍異なるのに対し、 $a = 1.85$ nm と $a = 3.69$ nm では、2 倍以下しか変わらない。

以上より、収縮を起こりやすくするためには、下段のテラス面を大きくした方が良いが、過剰に大きくしても効果は得にくいということが推測できる。

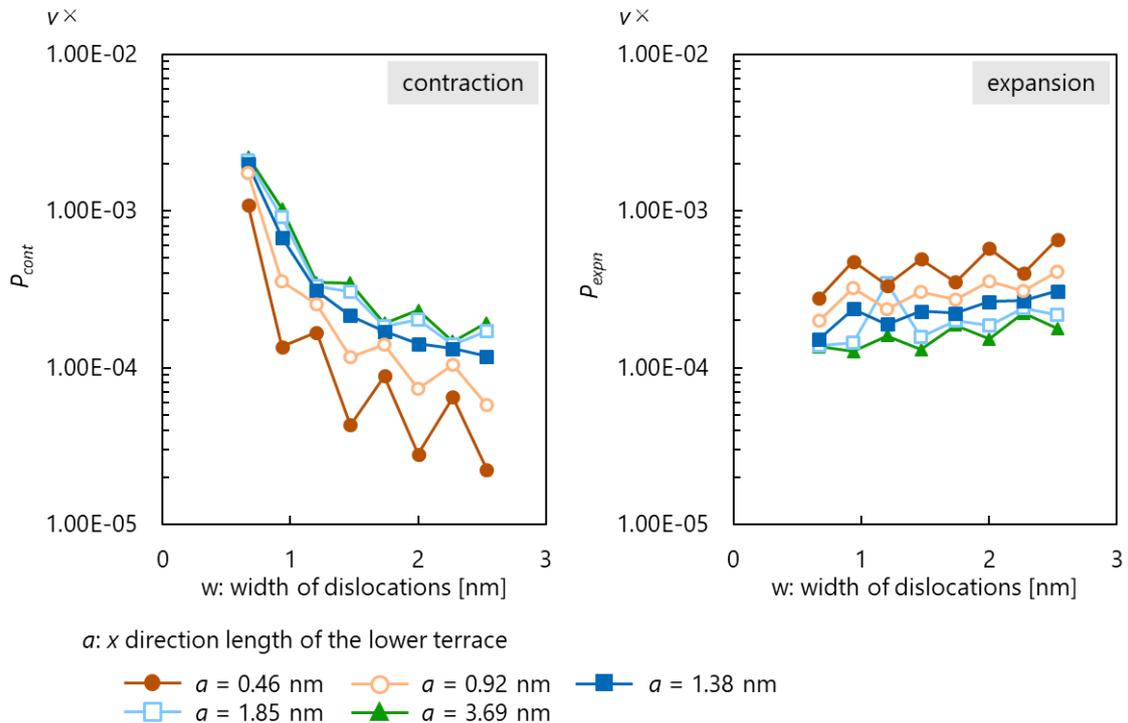


Fig. 7-6 Relationship between width of dislocations w and reaction rate constant P . The vertical axis values are the values of $\exp(E/kT)$. Temperature $T = 1500$ K. left: contraction; right: expansion.

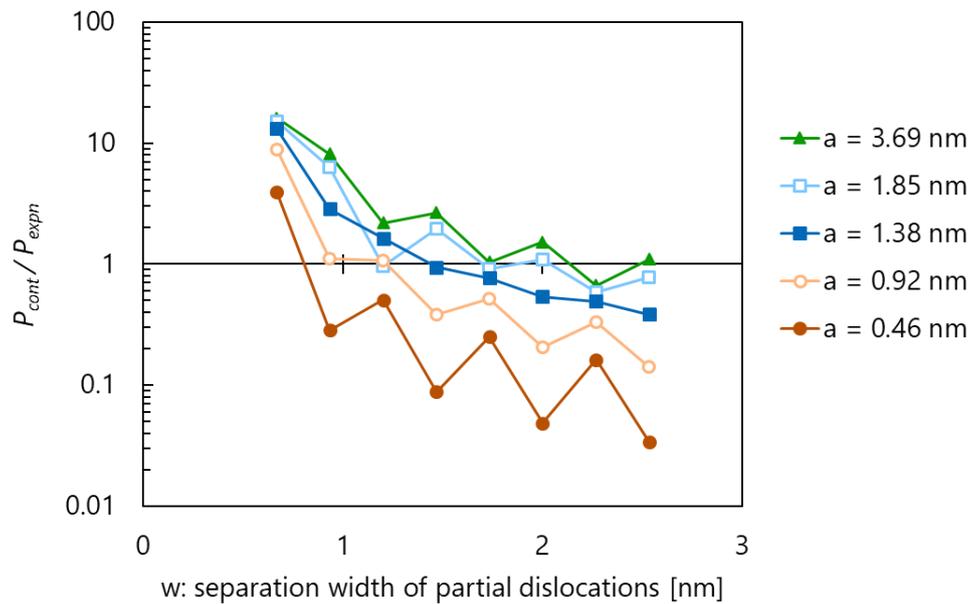


Fig. 7-7 Relationship between width of dislocations w and P_{cont} / P_{expn} .

7.4 結論

本章では、ステップ付きのモデルでの下段のテラス面に転位が出る場合について、下段のテラス面の大きさが転位対の収縮・拡張に与える影響を明らかにするために解析を行った。一部の条件における解析のみしかできなかったものの、C面でのCコアの部分転位に関しては、下段のテラス面が大きいほど収縮が起こりやすく、下段のテラス面が小さいと拡張が起こりやすくなるということが分かった。

本章の初めでも述べたように、テラス面の大きさは成膜時のオフ角を決定する1つの要素であり、低オフ化によってBPD-TED変換効率が向上するという報告[10][11][12]と本章での解析結果は一致している。

第8章 転位対収縮時の MD シミュレーション

これまで、部分転位対の収縮、拡張について、各状態のエネルギー算出や、各状態間のエネルギー障壁の算出を目的とした解析を行うことで、考察を行ってきた。本章では、分子動力学計算を用いたシミュレーションを行い、転位対が収縮する様子を確認するとともに、これまでの解析の結果との比較を行う。

8.1 解析条件

モデルの概要を Fig. 8-1 に、実際に作成したモデルを Fig. 8-2, Fig. 8-3 に示す。Fig. 8-3 は表面を拡大した図であり、右側は原子の配位数ごとに色分けしたものである。青色、黄色、緑色、灰色、赤色の原子はそれぞれ配位数が 1, 2, 3, 4, 5であることを示す。表面が C 面となるようなステップ付きのモデルを作成し、拡張幅が 0.67 nm である $30^\circ \text{C}(\text{g})\text{core}-30^\circ \text{Si}(\text{g})\text{core}$ 部分転位対を導入する。ステップ部分のオフ角は 4° とし、モデルの大きさは、 $40.0 \text{ nm} \times 42.6 \text{ nm} \times 6.03 \text{ nm}$ とした。拘束条件は、 z 軸正方向が自由境界、それ以外が面内拘束である。このモデルに対し 1000 K の NVT 計算を行い、部分転位対の様子を観察した。実際の成膜時の温度は 1500 K 程度であるが、1500 K で計算を行うと、原子の運動が活発となり、原子や転位の観察がしづらくなったため、本解析では低温の 1000 K で計算を行うこととした。初期温度を与える際の乱数の差異として、case 1, case 2, case 3 の 3 パターンで解析を行った。

8.1 解析条件

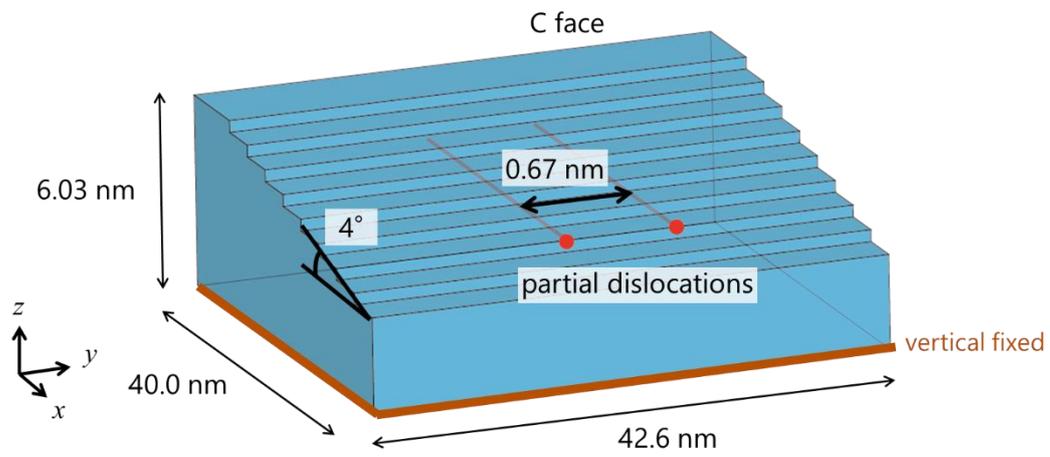


Fig. 8-1 Simulation model of molecular dynamics

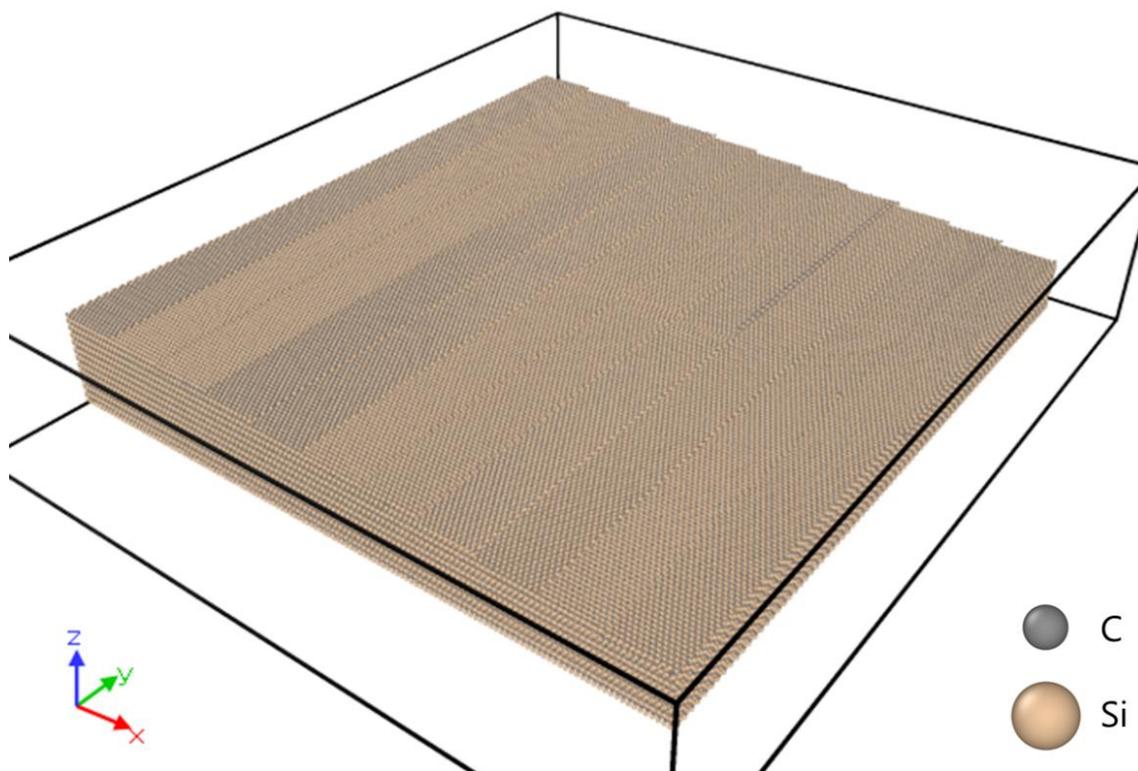


Fig. 8-2 Arrangement of atoms in this analysis

8.2 解析結果

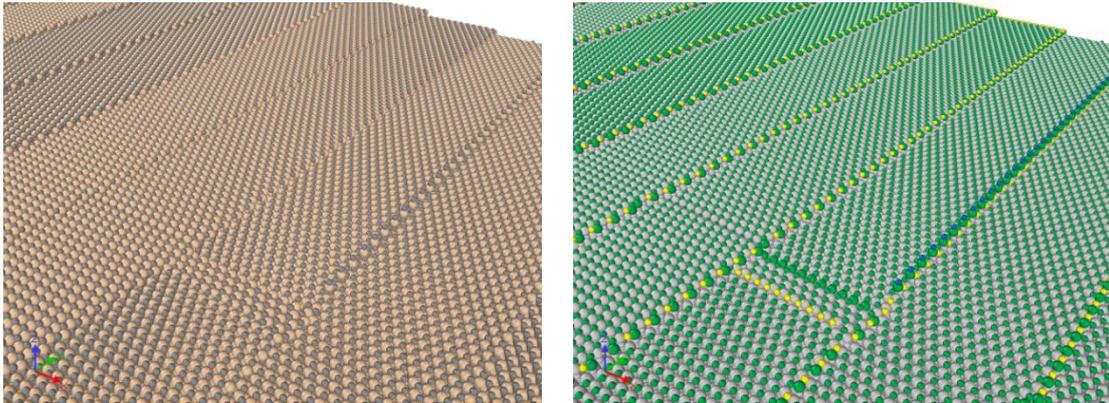


Fig. 8-3 Arrangement of atoms (enlarged view). The right figure shows coordination numbers of atoms. The coordination numbers of blue, yellow, green, gray and red atoms are respectively 1, 2, 3, 4, and 5. These calculated by OVITO.

Table 8-1 Analysis condition

method	CG (energy tolerance = 10^{-16} eV/Å)
timestep	0.001 picosecond
potential	Vashishta
ensemble	NVT
temperature	1000 K
boundary condition	x, y, z :- vertical fixed z +: free surface

8.2 解析結果

初期温度を与える際の乱数の違いにより、NVT 計算を行い時間が経過すると定性的に結果が変化する。これは、転位の移動は確率過程であることから、初期状態のわずかな差異であっても、長い時間が経過すると大きな差異になるためである。本研究では、初期温度を与える乱数として 13 パターンで MD シミュレーションを行った。そのうち、150 ps までに BPD 部分転位対が収縮したのは、1 パターンのみで、他のパターンでは収縮しなかった。従って、本解析条件において 150 ps までに BPD 部分転位対が収縮する可能性は低い。ただし、150 ps までに転位対が収縮しなかったものでも、それ以降に収縮が起こる可能性はある。

本章では、解析を行った 13 パターンのうち、3 パターンの解析結果を挙げる。case 1 から case 3 のうち、case 1 では部分転位対が収縮し完全転位となり TED へと変換されたが、case

2 と case 3 では完全転位に収縮しなかった。ここでは、3 パターンの解析で共通する挙動が見られたので、それについて述べる。

case 1 における時間経過を Fig. 8-5, Fig. 8-6, Fig. 8-7 に、case 2 における時間経過を Fig. 8-8, Fig. 8-9 に、case 3 における時間経過を Fig. 8-10, Fig. 8-11 に示す。これらは配位数ごとに色分けされている。Fig. 8-5, Fig. 8-8, Fig. 8-10 は、Fig. 8-4 のように、部分転位対を含む面における切断し z 軸正方向からモデルを眺めた様子で、時刻が $t=0$ ps, 47 ps, 97 ps, 147 ps のときのものを示し、Fig. 8-7, Fig. 8-9, Fig. 8-11 は表面を拡大したもので、case 1 では時刻が $t=0$ ps, 2 ps, 7 ps, 12 ps, 17 ps, 22 ps, 27 ps, 32 ps, 37 ps のときのものを、case 2, case 3 では時刻が $t=0$ ps, 12 ps, 27 ps, 42 ps, 57 ps, 72 ps のときのものを示したものである。また、Fig. 8-6 は y 方向から眺めたもので、配位数が 4 の原子を非表示にした。

NVT 計算をするにつれて、テラスから深い部分では、転位対の拡張がより起こりやすくなっていく。特に、Si コアの部分転位は C コアの部分転位よりも拡張されやすい。これは、表面極近傍以外では、収縮よりも拡張の方が、活性化エネルギーが低く拡張が起こりやすいということに一致する。また、Si コアの部分転位の方が C コアの部分転位よりも活性化エネルギーが低くなっており、これについても一致する。

次に、部分転位対が表面に出ている部分に着目すると、Si コアの部分転位対はあまり動かなかった。これは、これまでの解析において、表面極近傍における Si コアの部分転位は収縮も拡張も活性化エネルギーが C コアの部分転位よりも高かったことに一致する。一方、C コアの部分転位では、収縮も拡張も起こっており、これが結果的に、解析例 2 つに示したような違いとなっている。第 4 章の結果によると、C コアの部分転位では、表面極近傍では拡張よりも収縮が起こりやすいという結果になっていたのに対し、第 5 章から第 7 章の一部の結果では、表面極近傍における C コアの部分転位収縮時と拡張時の活性化エネルギーの差が小さくなる場合があった。このことが原因になっている可能性がある。特に、第 5 章から第 7 章では、転位対が表面に出ている部分を転位作成時の状態から変化させずに反応経路解析を行ったが、実際はアニールを行うことにより別の構造になっている可能性が高い。そこで、表面構造の同定を含め、アニールしている状況における活性化エネルギーの算出も検討していく必要がある。

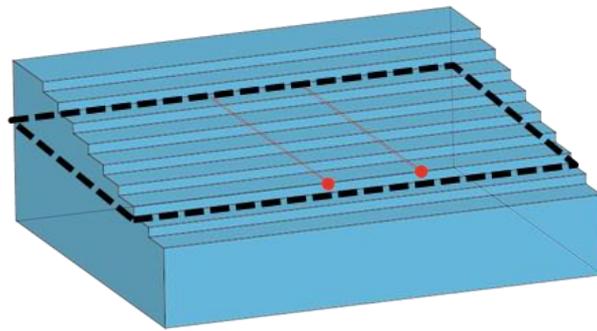


Fig. 8-4 Cross section on the face where dislocations exist

8.2 解析結果

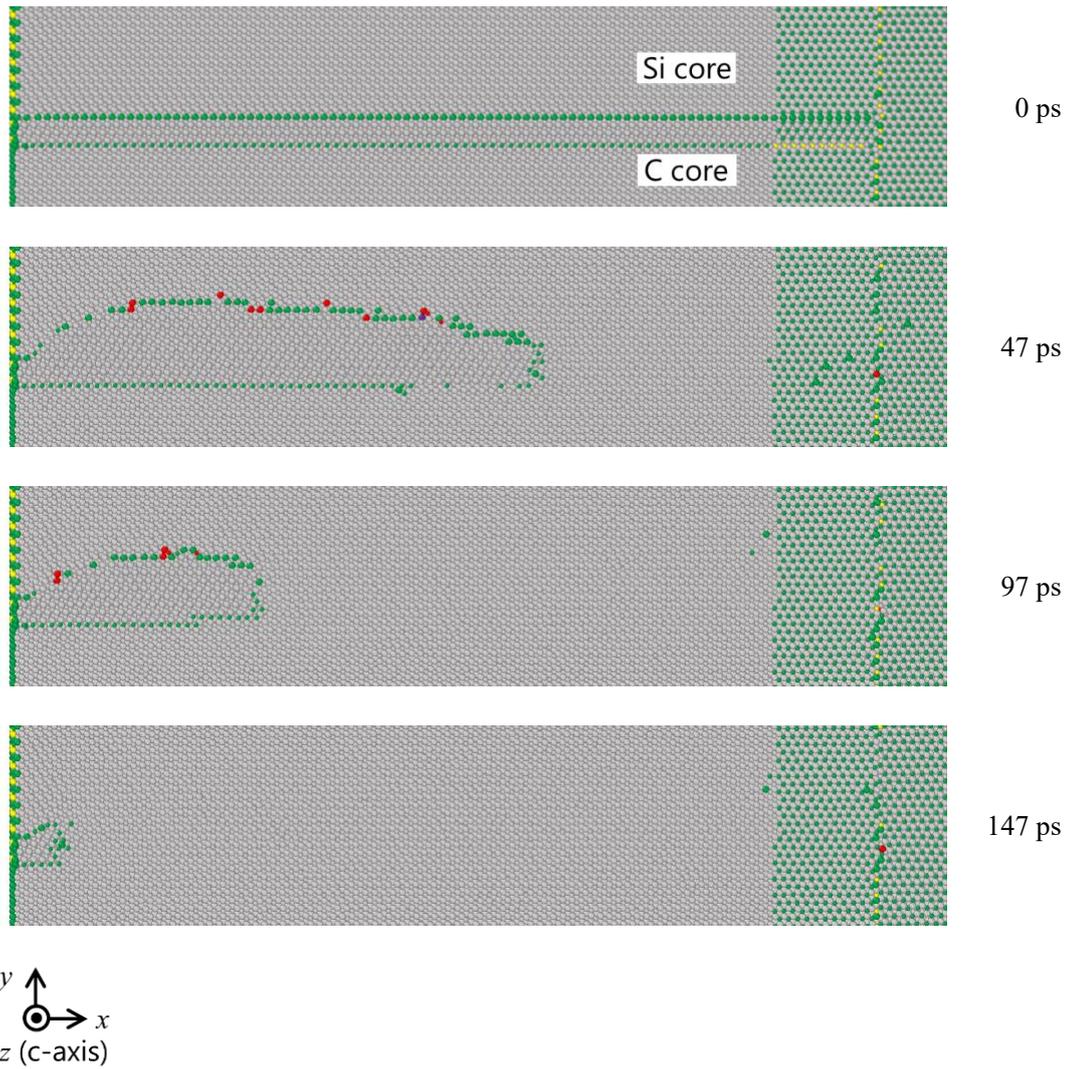


Fig. 8-5 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 1) when $t = 0$, 47, 97, 147 ps, view on the face of dislocations.

8.2 解析結果

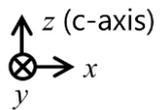
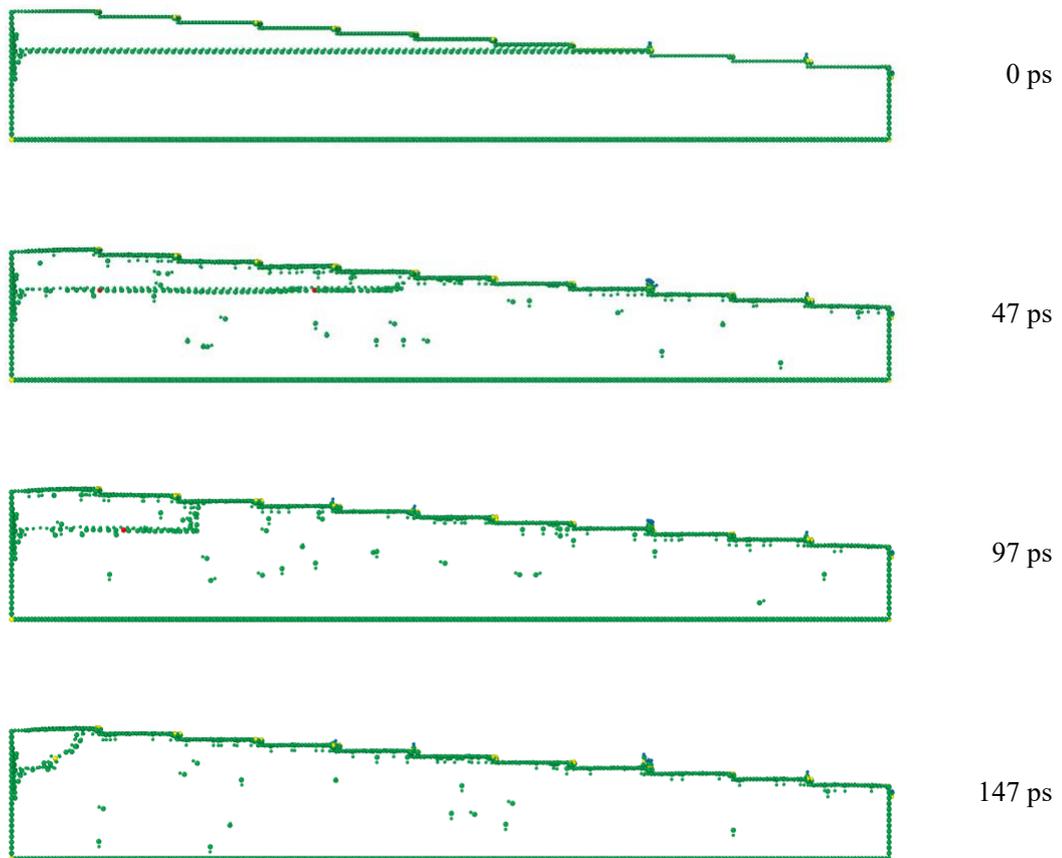


Fig. 8-6 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 1) when $t = 0, 47, 97, 147$ ps, view from the side of model. The atoms whose coordination numbers are 4 are hidden.

8.2 解析結果

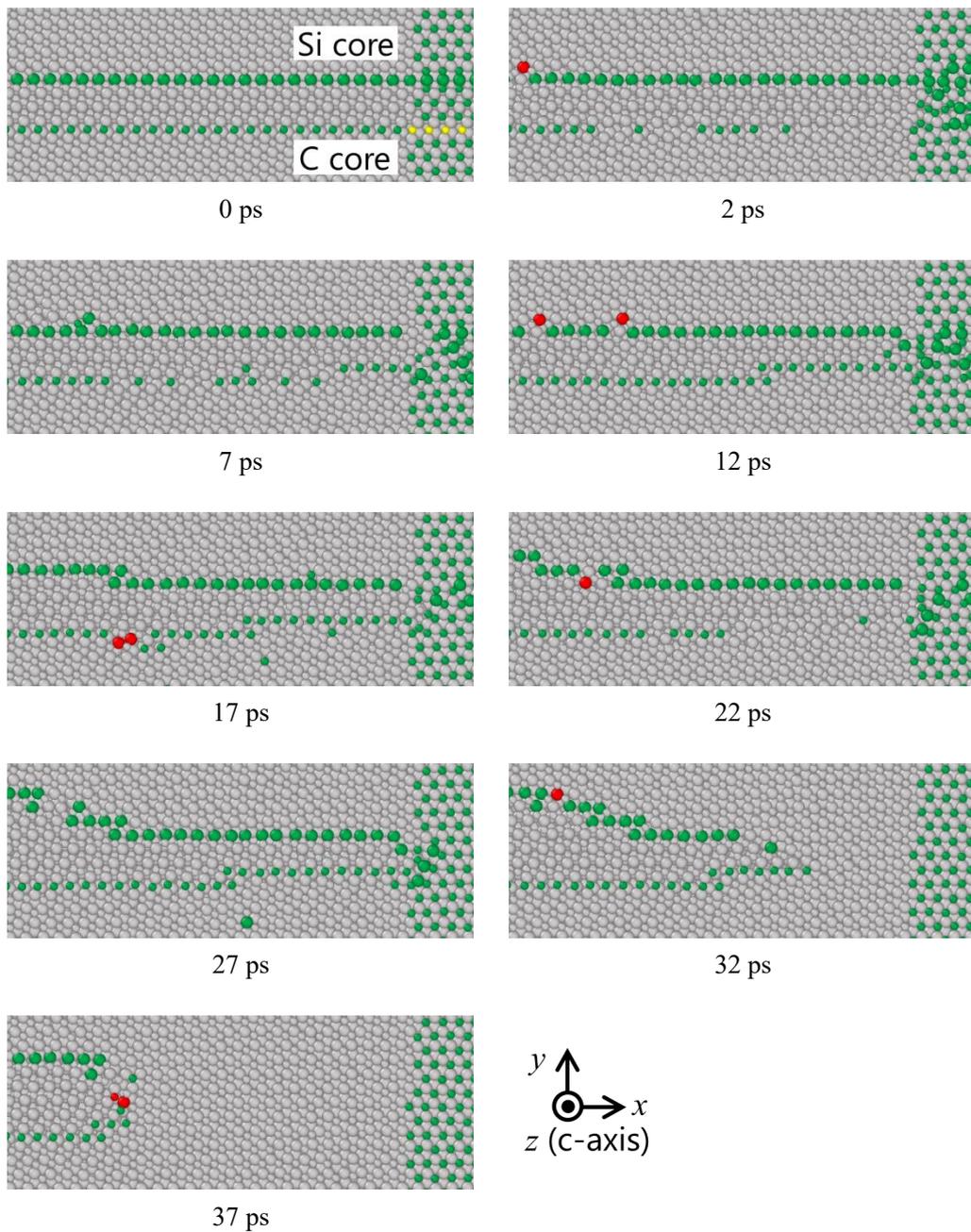


Fig. 8-7 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 1) when $t = 0, 2, 7, 12, 17, 22, 27, 32, 37$ ps, view near the vicinity of the surface

8.2 解析結果

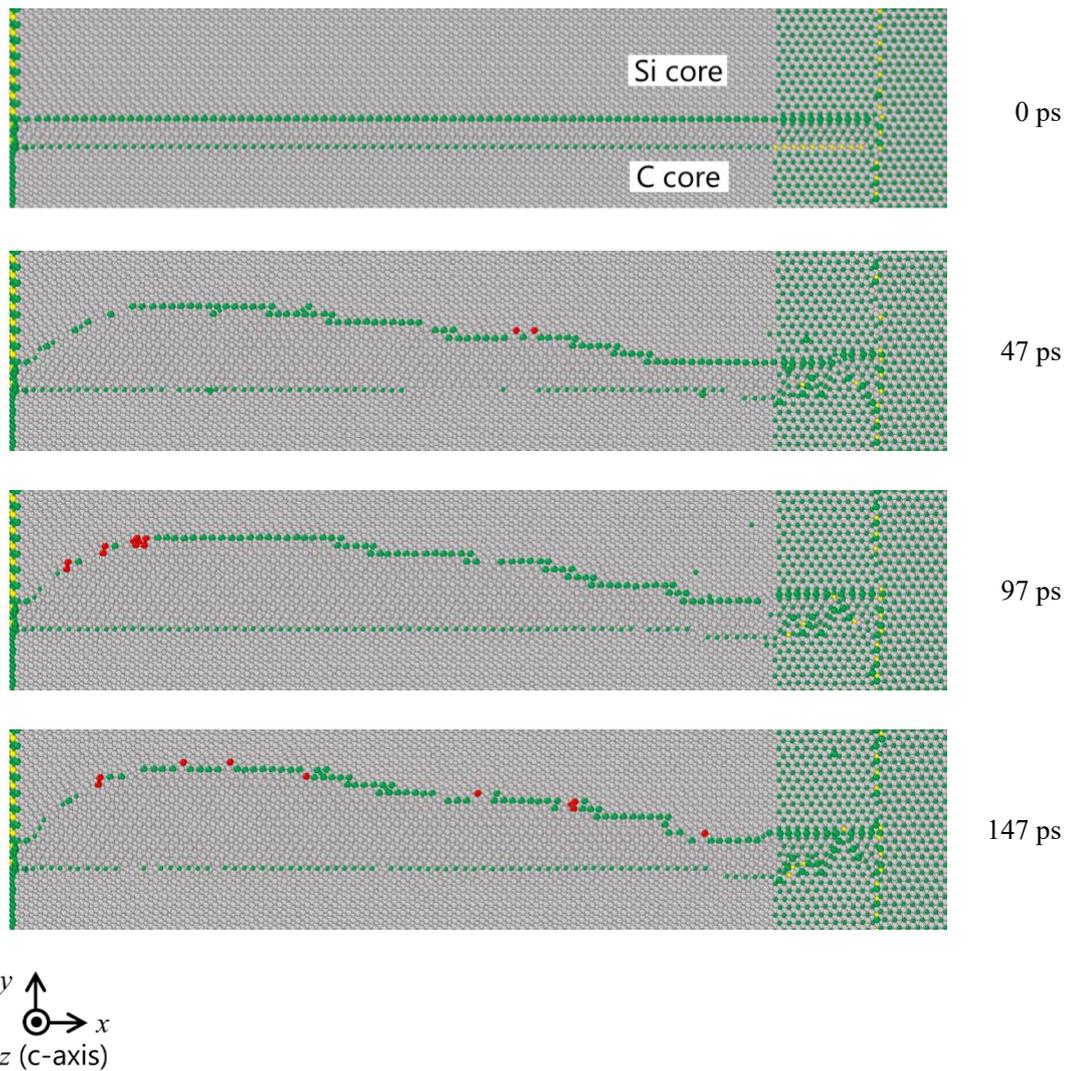


Fig. 8-8 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 2) when $t = 0$, 47, 97, 147 ps, view on the face of dislocations

8.2 解析結果

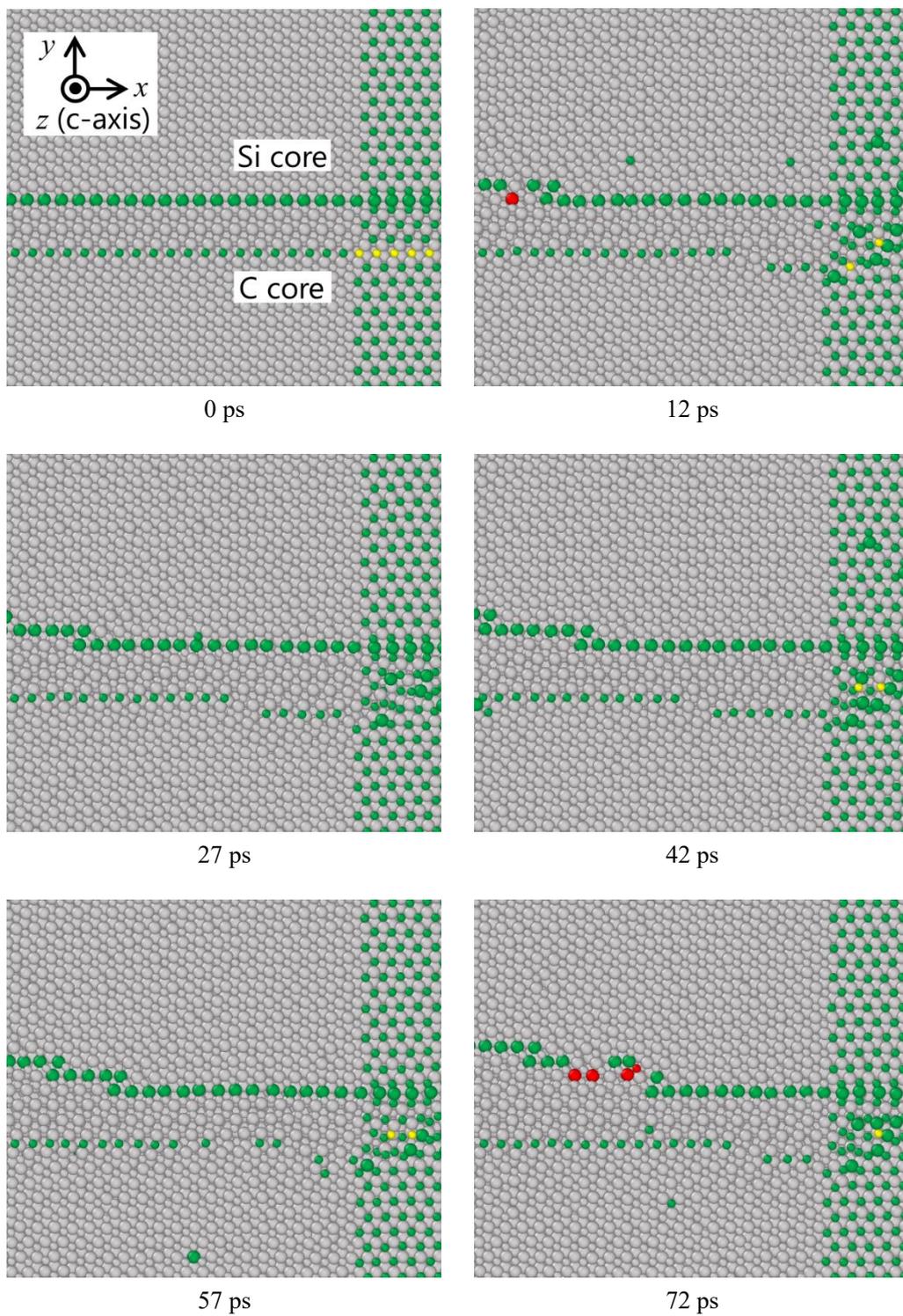


Fig. 8-9 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 2) when $t = 0, 12, 27, 42, 57, 72$ ps, view near the vicinity of the surface

8.2 解析結果

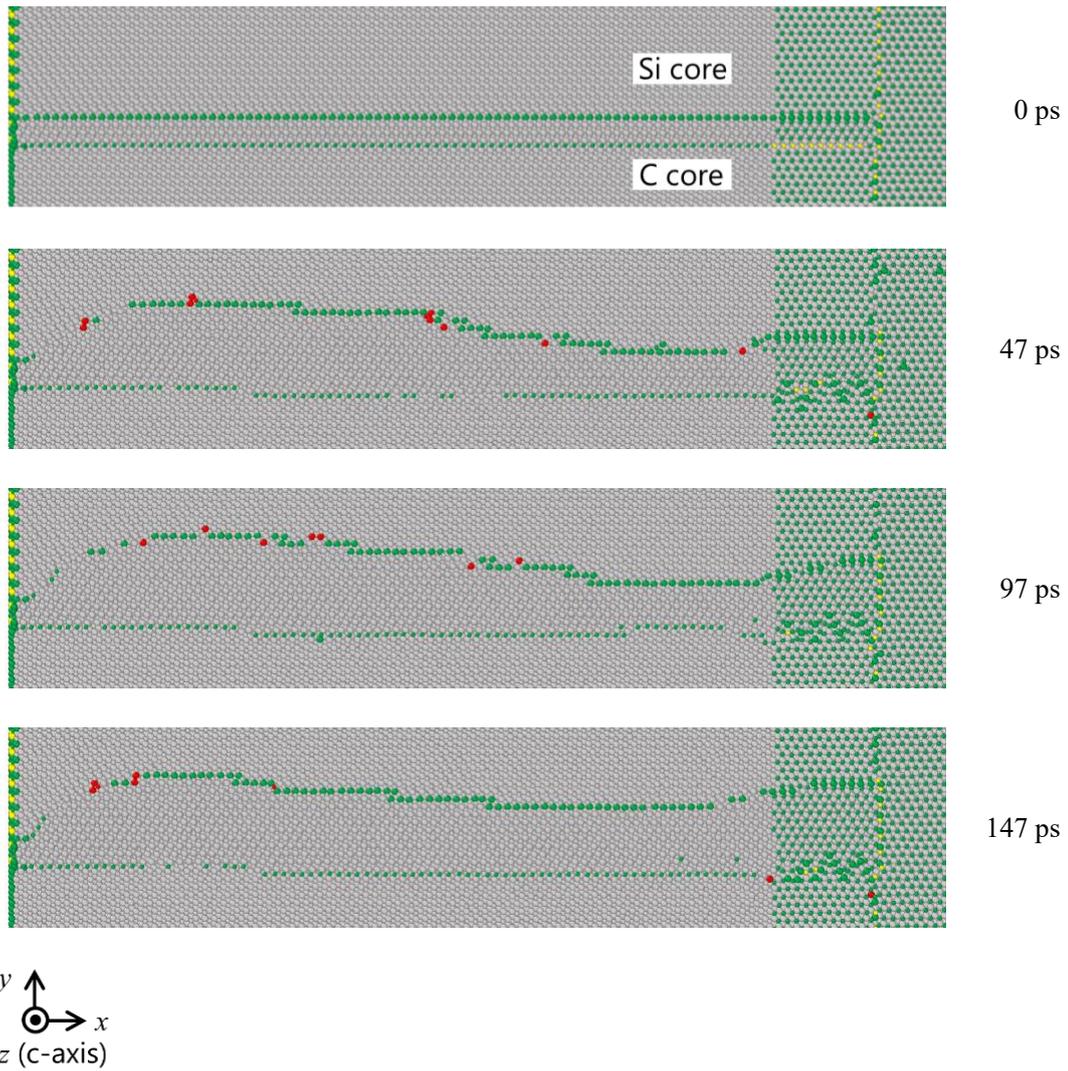


Fig. 8-10 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 3) when $t = 0$, 47, 97, 147 ps, view on the face of dislocations

8.2 解析結果

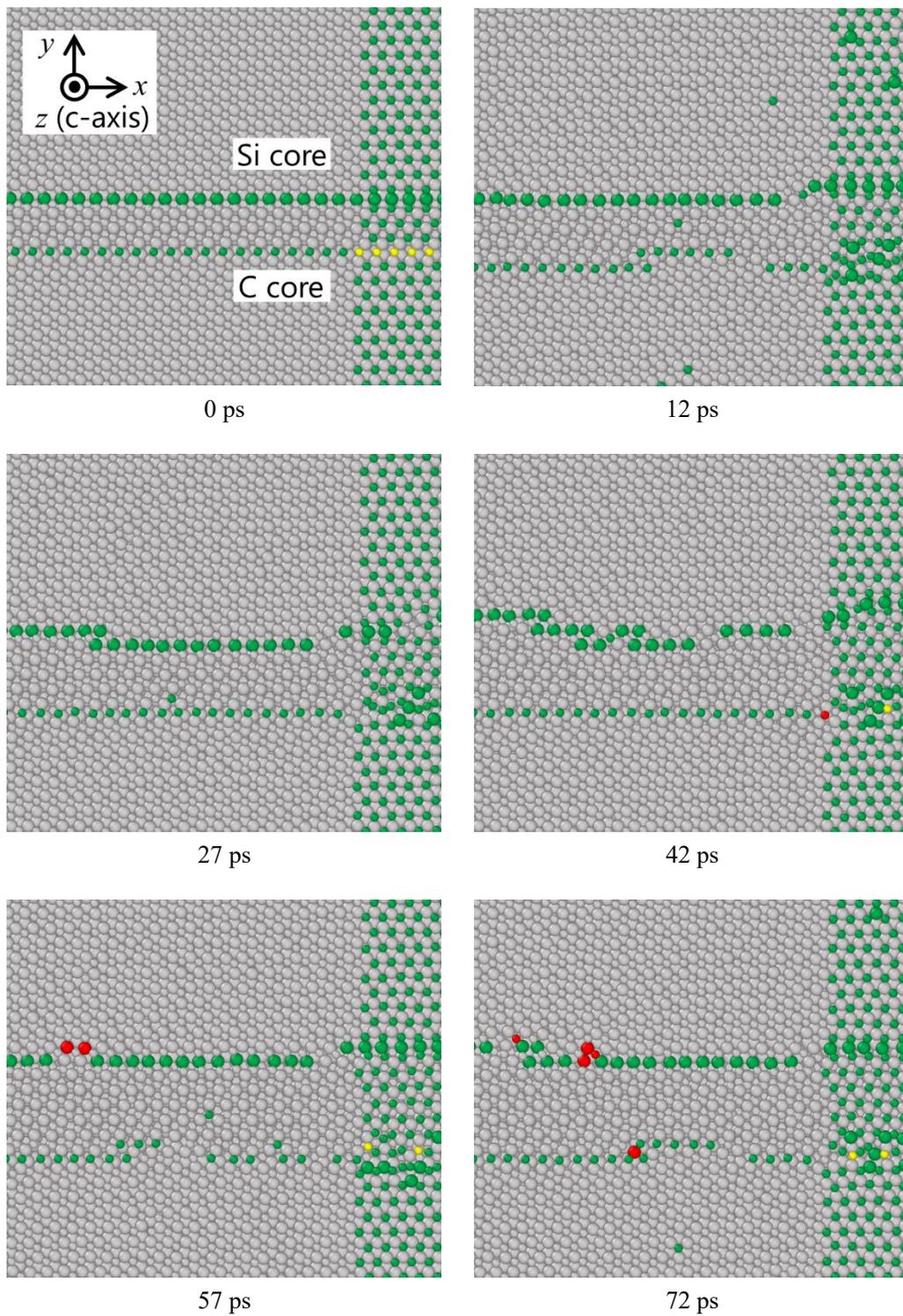


Fig. 8-11 Molecular dynamics simulation of partial BPDs - TED conversion (case 3) when $t = 0, 12, 27, 42, 57, 72$ ps, view near the vicinity of the surface

第9章 結論と展望

9.1 結論

本研究では、4H-SiCにおけるBPD-TED変換現象のメカニズムの解明を目的とし、BPD部分転位対が収縮するまでの過程に着目した。特に、表面がBPD部分転位対収縮に与える影響について、部分転位対移動時のエネルギー障壁を算出することにより、収縮または拡張の起こりやすさについて評価した。表面からの距離が部分転位対の収縮・拡張に与える影響を第3章、第4章、第5章で述べ、表面形状が部分転位対の収縮・拡張に与える影響を第6章、第7章で述べた。ここでは、それぞれで得られた結果をまとめる。

まず、表面からの距離が部分転位対の収縮・拡張に与える影響について述べる。第3章では、転位対の拡張幅 w やテラス面からの距離 d ごとに系のエネルギーを算出し、第4章、第5章では、転位対の拡張幅 w と、テラス面からの距離 d 、ステップの影響(距離 l)ごとにエネルギー障壁を算出した。これらの解析により、表面付近における転位対収縮・拡張の予測が可能となった。C面における解析の結果、表面極近傍(テラス面から転位対までの距離 d が $d = 0.25$ nm)の部分では収縮の方が拡張よりも起こりやすいのに対し、それ以外の部分では拡張が起こりやすいということが分かった。また、表面極近傍ではCコアの部分転位の方がSiコアの部分転位よりも移動度が高いのに対し、それ以外ではSiコアの部分転位の方が移動度が高い。さらに、ステップ近くではステップからの影響を受けるため、転位対の拡張幅によっては収縮も拡張も同程度に起こる場合がある。

次に、表面形状が部分転位対の収縮・拡張に与える影響について述べる。第6章や第7章の解析では、転位がステップに出る位置やステップの形状に着目した。それらの解析より、ステップ端からキンクが生成する位置までの距離や下段のステップの大きさの影響により、収縮や拡張の起こりやすさが変化するということが分かった。

9.2 今後の展望

9.2.1 Si 面における解析

本研究では、主にC面における解析を行った。これは、4.3.4 で述べたように、Si面において、表面極近傍に部分転位対が存在するときに、全く別の構造になってしまったからである。今後、Si面における表面極近傍での転位対の構造の同定も行っていく必要がある。

9.2.2 表面構造

本研究では、表面の状態は考慮に入れなかった。しかしながら、表面構造は未解明の部分があるため、表面拡散等を取り入れた表面構造の同定を行っていく必要がある。特に、本研究で解析を行った、部分転位対の一端が表面に出ている場合について、転位対が表面に出ている部分の構造や、それが収縮・拡張に与える影響を解明することは不可欠である。

9.2.3 表面形状の影響

エピタキシャル膜表面に生じるマクロステップやステップバンチング、成膜時のオフ角の影響について、より具体的な解析を行っていく必要がある。マクロステップの影響は本論文の第6章、成膜時のオフ角の影響は第7章を元に発展させられる。それ以外にも、真性応力や熱応力といった、薄膜全体のマクロな応力場についても考慮していく必要がある。

謝辞

本研究は、泉教授のご指導の下で行われました。泉教授には、転位や分子動力学といった研究に関するだけでなく、研究者としての姿勢や考え方、進路についてもご助言いただき学ぶことができました。

波田野講師には、研究に関することはもちろんのこと、研究生活についてもご相談にのっていただきました。

高本さんや榎間さんには、研究の進め方、進捗、結果の取り扱い方といった多くのことについて逐次ご助言いただき、たいへん助かりました。

共同研究先の株式会社東芝の方々には、研究に関するご助言をいただくことができました。

研究室のみなさんには、研究内容だけでなく、日々の何気ない会話といった研究室での生活すべてにおいて、お世話になりました。

様々な方々のご指導、ご協力、たいへん感謝致します。

最後に、修士課程での生活を支えてくれた家族に感謝致します。

参考文献

- [1] K. Tsunenobu, “Material science and device physics in SiC technology for high-voltage power devices,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 4, p. 40103, 2015.
- [2] 松波 弘之, 大谷 昇, 木本 恒暢中村 孝, *半導体SiC技術と応用(Technology of Semiconductor SiC and Its Application)*. 日刊工業新聞社, 2011.
- [3] P. K. (Eds. . A.R. Verma, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*. New York: John Wiley & Sons, 1966.
- [4] A. O. Konstantinov, Q. Wahab, N. Nordell, and U. Lindefelt, “Ionization Rates and Critical Fields in 4H SiC Junction Devices,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 264–268, no. 1997, pp. 513–516, 2009.
- [5] and J. W. P. W. J. Schaffer, G. H. Negley, K. G. Irvine, “Conductivity Anisotropy in Epitaxial 6H and 4H Sic,” *MRS Proc.*, vol. 339, no. 1994, p. 595.
- [6] M. H. Kuroda Naotaka, Shibahara Kentaro, Yoo Woosik, Nishino Shigehiro, “STEP-CONTROLLED VPE GROWTH OF SiC SINGLE CRYSTALS AT LOW TEMPERATURES,” *Ext. Abstr. 19th Conf. Solid State Devices Mater.*, no. Conference on Solid State Devices and Materials, pp. 227–230, 1987.
- [7] and K. M. H. Tsuchida, I. Kamata, K. Kojima, K. Momose, M. Odawara, T. Takahashi, Y. Ishida, “Influence of Growth Conditions and Substrate Properties on Formation of Interfacial Dislocations and Dislocation Half-loop Arrays in 4H-SiC(0001) and (000-1) Epitaxy,” in *MRS Proceedings vol. 1069*, 2008, pp. 1069–D04-03.
- [8] K. Kojima, S. Kuroda, H. Okumura, and K. Arai, “Nitrogen incorporation characteristics on a 4H-SiC epitaxial layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 2, pp. 1–3, 2006.
- [9] 公恭坂, *結晶転位論 鉄から窒化ガリウムまで*. 丸善出版, 2015.
- [10] W. Chen and M. A. Capano, “Growth and characterization of 4H-SiC epilayers on substrates with different off-cut angles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 11, 2005.
- [11] R. Myers-Ward *et al.*, “Managing basal plane dislocations in SiC: perspective and prospects,” *ECS Trans.*, vol. 50, no. 3, pp. 103–108, 2013.
- [12] D. K. G. Rachael L. Myers-Ward, Brenda L. VanMil, Robert E. Stahlbush, S.L. Katz, J.M. McCrate, S.A. Kitt, Charles R. Eddy, “Turning of Basal Plane Dislocations during Epitaxial Growth on 4° Off-Axis 4H-SiC,” *Mater. Sci. Forum*, pp. 615–617, 2009.
- [13] T. Hori, K. Danno, and T. Kimoto, “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*, vol. 306, no. 2, pp. 297–302, 2007.
- [14] A. Canino, M. Camarda, and F. La Via, “Reduction of the Surface Density of Single Shockley Faults by TCS Growth Process,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 679–680, pp. 67–70, 2011.
- [15] M. Skowronski and S. Ha, “Degradation of hexagonal silicon-carbide-based bipolar devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 1, 2006.
- [16] P. G. Muzykov *et al.*, “Physical phenomena affecting performance and reliability of 4H-SiC bipolar junction transistors,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 49, no. 1, pp. 32–37, 2009.
- [17] J. Senzaki, K. Kojima, T. Kato, A. Shimozato, and K. Fukuda, “Correlation between reliability of thermal oxides and dislocations in n-type 4H-SiC epitaxial wafers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 2, pp. 2004–2007, 2006.
- [18] T. Kimoto *et al.*, “Understanding and reduction of degradation phenomena in SiC power devices,” *IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. Proc.*, pp. 2A1.1-2A1.7, 2017.
- [19] S. Ha, P. Mieszkowski, M. Skowronski, and L. B. Rowland, “Dislocation conversion in 4H silicon carbide epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 244, no. 3–4, pp. 257–266, 2002.
- [20] T. Ohno, H. Yamaguchi, S. Kuroda, K. Kojima, T. Suzuki, and K. Arai, “Direct observation of dislocations propagated from 4H-SiC substrate to epitaxial layer by X-ray topography,” *J. Cryst. Growth*, vol. 260, no. 1–2, pp. 209–216, 2004.
- [21] H. Lendenmann, H. Jacobson, E. Janzén, C. Hallin, T. Tuomi, and J. P. Bergman, “Properties and origins of different stacking faults that cause degradation in SiC PiN diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 3, pp. 1485–1488, 2004.
- [22] P. Pirouz and J. W. Yang, “Polytypic transformations in SiC: the role of TEM,” *Ultramicroscopy*, vol. 51, no. 1–4, pp. 189–214, 1993.
- [23] M. H. Hong, A. V. Samant, and P. Pirouz, “Stacking fault energy of 6H-SiC and 4H-SiC single crystals,” *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 80, no. 4, pp. 919–935, 2000.
- [24] K. Maeda, K. Suzuki, S. Fujita, M. Ichihara, and S. Hyodo, “Defects in plastically deformed 6H SiC single crystals studied by transmission electron microscopy,” *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 57, no. 4, pp. 573–592, 1988.
- [25] Z. Zhang, E. Moulton, and T. S. Sudarshan, “Mechanism of eliminating basal plane dislocations in SiC thin films by epitaxy on an etched substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 8, pp. 87–90, 2006.
- [26] C. R. Eddy *et al.*, “Direct observation of basal-plane to threading-edge dislocation conversion in 4H-SiC epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 9, p. 094906, 2011.
- [27] P. M. Hazzledine and S. J. Shaibani, “The Behaviour of Dislocations Near a Free Surface,” *Strength Met. Alloy. (ICSMA 6)*, pp. 45–50, Jan. 1982.
- [28] X. Zhang and H. Tsuchida, “Conversion of basal plane dislocations to threading edge dislocations

- by high temperature annealing of 4H-SiC epilayers,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 1433, no. March 2012, pp. 31–36, 2012.
- [29] Y. Tamura, H. Sakakima, S. Takamoto, A. Hatano, and S. Izumi, “Reaction pathway analysis for the conversion of perfect screw basal plane dislocation to threading edge dislocation in 4H-SiC,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 8, 2019.
- [30] H. Jacobson *et al.*, “Dislocation evolution in 4H-SiC epitaxial layers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10 I, pp. 6354–6360, 2002.
- [31] H. Tsuchida, M. Ito, I. Kamata, and M. Nagano, “Formation of extended defects in 4H-SiC epitaxial growth and development of a fast growth technique,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 246, no. 7, pp. 1553–1568, 2009.
- [32] H. Tsuchida, M. Ito, I. Kamata, and M. Nagano, “Fast epitaxial growth of 4H-SiC and analysis of defect transfer,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 615 617, pp. 67–72, 2009.
- [33] 泉 聡志増田 裕寿, 実践 分子動力学シミュレーション. 森北出版, 2013.
- [34] P. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano, and J. P. Rino, “Interaction potential for silicon carbide: A molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 10, pp. 1–12, 2007.
- [35] “LAMMPS Molecular Dynamics Simulator.” [Online]. Available: <https://lammps.sandia.gov/>.
- [36] Graeme HenkelmanGísli JóhannessonHannes Jónsson, “Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths,” *Theor. Methods Condens. Phase Chem.*, vol. 5, pp. 269–302, 2002.
- [37] G. Jónsson and H. Henkelman, “Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points,” *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 22, pp. 9978–9985, 2000.
- [38] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, and G. Henkelman, “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,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9901, no. 2000, pp. 1–5, 2011.
- [39] E. Maras, O. Trushin, A. Stukowski, T. Ala-Nissila, and H. Jónsson, “Global transition path search for dislocation formation in Ge on Si(001),” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 205, pp. 13–21, 2016.
- [40] W. E. W. Ren, and E. Vanden-Eijnden, “String method for the study of rare events,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 66, no. 5, pp. 523011–523014, 2002.
- [41] J. Li, “Notes on nudged elastic band method (Unpublished work.” 2006.
- [42] 陽平田村, “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,” 東京大学修士論文, 2018.
- [43] A. N. Stroh, “Constrictions and jogs in extended dislocations,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 67, no. 5, pp. 427–436, 1954.

- [44] “OVITO.” [Online]. Available: <https://www.ovito.org/>.
- [45] J. L. Peter M. Anderson, John P. Hirth, *THEORY OF DISLOCATIONS*, Third Edit. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.
- [46] A. V. Samant, M. H. Hong, and P. Pirouz, “The relationship between activation parameters and dislocation glide in 4H-SiC single crystals,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 222, no. 1, pp. 75–93, 2000.
- [47] X. Ning, “Dislocation Cores and Hardness Polarity,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, pp. 1645–1652, 1997.
- [48] S. Ha, M. Benamara, M. Skowronski, and H. Lendenmann, “Core structure and properties of partial dislocations in silicon carbide p-i-n diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 24, pp. 4957–4959, 2003.
- [49] M. S. Miao, S. Limpijumnong, and W. R. L. Lambrecht, “Stacking fault band structure in 4H-SiC and its impact on electronic devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 26, pp. 4360–4362, 2001.
- [50] T. Kimoto, A. Itoh, and H. Matsunami, “Step bunching in chemical vapor deposition of 6H- and 4H-SiC on vicinal SiC(0001) faces,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 26, pp. 3645–3647, 1995.
- [51] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, and T. Okano, “Step bunching mechanism in chemical vapor deposition of 6H-and 4H-SiC{0001},” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 8, pp. 3494–3500, 1997.