博士論文

転位挙動を再現する原子間 ポテンシャルの開発と 4H-SiC における BPD-TED 変換現象への適用

平能 敦雄

目次

第	1章	序論	1
	1.1	研究背景	1
	1.1.1	1 パワー半導体材料としての SiC	1
	1.1.2	2 SiC の構造の特徴	4
	1.1.3	3 BPD-TED 変換	10
	1.2	先行研究	11
	1.2.1	 古典分子動力学における転位解析 	11
	1.2.2	2 BPD 部分転位の移動	12
	1.2.3	3 BPD-TED 変換	12
	1.3	研究目的・手法	13
	1.4	論文の構成	15
第	2章	本研究で用いた手法	16
	2.1	分子動力学法	16
	2.1.1	1 分子動力学法とは	16
	2.1.2	2 原子間ポテンシャルについて	17
	2.1.3	3 原子間ポテンシャル作成の手順	24
	2.2 N	IEB 法	26
	2.2.1	1 NEB 法とは	26
	2.2.2	2 NEB 法の問題点	27
	2.2.3	3 垂直バネ力の作用	28
	2.2.4	4 CI-NEB 法	28
	2.2.5	5 Variable Spring Constants	29
	2.2.6	6 replica 間の補間方法	29
	2.2.7	7 エネルギー最小化計算について	30
	2.3	転位を含む第一原理計算	30
第	3章	Si における原子間ポテンシャルの開発	
	3.1	緒言	

	3.2.1	キンク生成,移動時のエネルギー障壁の再現	34
	3.2.2	積層欠陥エネルギーの再現	41
3.3	3 車	転位を再現する原子間ポテンシャルの提案	42
	3.3.1	関数形	42
	3.3.2	フィッティング手法	45
3.4	1 7	フィッティング結果	50
	3.4.1	物性值	50
	3.4.2	第一原理計算との比較	50
	3.4.3	各構造のエネルギー	54
	3.4.4	積層欠陥エネルギー	55
	3.4.5	転位移動時のエネルギー障壁	55
	3.4.6	圧縮解析	60
3.5	5 Z	本章の結論	64
第4章	章 S	SiC における原子間ポテンシャルの開発	65
4.1	Â	者言	65
4.2		ボテンシャル関数形	65
	4.2.1		65
	4.2.2	提条する 関数形 (竜何 移動型 Vashishta (Stillinger-Weber) ホテンン	(ヤル)
4.2	, -	- 68 フィッティングエン	72
4.3) 121	ノイツティンクナ伝	13 27
	4.3.1	シィッティング 刀動	
4 4	4. <i>3.2</i>	- 秋雨 / /	75
1.1	441	物性值	79
	4.4.2	第一原理計算との比較	
	4.4.3	ポリタイプの比較	90
	4.4.4	積層欠陥エネルギー	91
	4.4.5	転位構造	92
	4.4.6	転位芯再構成構造	96
	4.4.7	転位移動時のエネルギー障壁	97
4.5	5 伯	也の材料への適用性	99
4.6	5 Z	本章の結論	100

第5章 表	面が BPD 部分転位対の収縮に与える影響	
5.1 緒言		101
5.2 BPD	部分転位対の拡張幅とエネルギーの関係	
5.2.1	はじめに	
5.2.2	計算条件	101
5.2.3	解析結果	
5.2.4	考察	107
5.3 BPD	部分転位対収縮・拡張時の活性化エネルギー	
5.3.1	はじめに	
5.3.2	計算条件	
5.3.3	解析結果	
5.3.4	考察と課題	
5.3.5	Vashishta ポテンシャルとの比較	
5.4 本道	章の結論	

第6章 表面形状が BPD 部分転位対の収縮に与える影響......121

6.1	緒言		121
6.2	スラ	テップ高さの影響	121
	6.2.1	緒言	121
	6.2.2	計算条件	
	6.2.3	計算結果	124
	6.2.4	考察	
	6.2.5	表面からの距離の差異について	
	6.2.6	解析のまとめ	129
6.3	スラ	テップ奥行方向距離の影響	
	6.3.1	緒言	
	6.3.2	計算条件	130
	6.3.3	計算結果,考察	131
	6.3.4	解析のまとめ	134
6.4	実際	祭の成膜環境との対応	134
6.5	分子	子動力学シミュレーション	136
	6.5.1	緒言	136
	6.5.2	計算条件	136
	6.5.3	計算結果	

	6.6	本章の結論	145
第	7章	結論・展望	146
	7.1	結論	146
	7.2	展望	147
	7.2.	 定量的な議論に向けて 	147
	7.2.2	 変換率に影響を与える他の要因 	148
	7.2.	3 他元素の影響	149
	7.2.4	4 他の材料への適用	149
付	録 A	DFT 計算における NEB 法	150
	A.1 緒	言	150
	A.2 計	算条件	150
	A.3 計	算結果	151
	A.4 注	意点	152
付	録 B)	反応経路解析の条件について	153
	B.1 NE	B 法の収束条件について	153
	B.2 モ	デルの大きさについて	154
<i>(</i> +		「「フ明ポニンパン・ショック問約」と パニュータ	150
<u>1</u> ין	- 家 C	原于间小ナンシャルの関数式とハラメータ	156
	C.1 緒	言	156
	C.2 長	距離 Tersoff ポテンシャル(第 3 章)	156
	C.2.	.1 関数形	156
	C.2.	.2 パラメータ	157
	C.3 移	動電荷型 Vashishta ポテンシャル(第4章)	157
	C.3.	.1 関数形	157
	C.3.	.2 パラメータ	159

研究業績	171
論文	171
国際会議	171
口頭発表	171
国内会議	171
口頭発表	171
ポスター発表	172
受賞	172
外部資金獲得状況	

図目次

Fig.	1-1 (a) Silicon wafer, (b) SiC wafer1
Fig.	1-2 Schematic illustration of step-controlled epitaxial growth
Fig.	1-3 Schematic illustration of BPD-TED conversion
Fig.	1-4 Atom configurations of SiC polytypes (3C, 4H, and 6H-SiC)5
Fig.	1-5 Atom configurations including a dislocation
Fig.	1-6 Movement of atoms in partial dislocations
Fig.	1-7 Dislocation loop of BPDs
Fig.	1-8 Structures of BPDs
Fig.	1-9 Comparison between reconstructed and unreconstructed 30° C core - 30° Si core partial BPDs
Fig.	1-10 Type of slip planes: glide-set and shuffle-set
Fig.	2-1 Relationship between two atoms distance r and energy E in Lennard-Jones potential
Fig.	2-2 Relationship between bond angle and $cos\theta ijk - cos\theta 02$ in the 3-body term
Fig.	2-3 Relationship between bond order bij and 2-body energy of atom i and j22
Fig.	2-4 Relationship between coordination number Z of atom i, bond angle, and bond order b_{ij} 23
Fig.	2-5 Process of parameter fitting for interatomic potentials
Fig.	2-6 Schematic illustration of replicas and bands for NEB method on PES (Potential Energy
	Surface)
Fig.	2-7 Schematic illustration of the dislocation model for ab initio
Fig.	2-8 Comparison of (a) dipolar and (b) quadrupolar model
Fig.	3-1 Example of kink nucleation and migration process
Fig.	3-2 (a) Schematic illustration of the dislocation model in this section. (b - c) Example of atom
	configurations of 30° partial dislocations on (111) glide plane: (b) unreconstructed, (c)
	reconstructed
Fig.	3-3 Atom configurations of the kink nucleation process in a 30° partial (unreconstructed structure)
Fig.	3-4 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis
Fig.	3-5 Energy curve and snapshot of atomic configuration of the left kink migration process in the
	core unreconstructed structure
Fig.	3-6 (a) bct-5 structure in Stillinger-Weber potential during kink migration (LK) (b) bulk bct-5
	structure
Fig.	3-7 Atom configurations of the kink nucleation process in a 30° partial (reconstructed structure).

Fig. 3-8 Atom configurations of the kink migration process (LK -> LK' (RK -> RK')) in a 30° partial
(reconstructed structure)
Fig. 3-9 Atomic arrangement of (a) perfect crystal and (b) crystal with a stacking fault42
Fig. 3-10 Parameter dependence on the distance difference dependent term Lrij, rik45
Fig. 3-11 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si
interatomic potential (basic structures)47
Fig. 3-12 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si
interatomic potential (dislocation structures)
Fig. 3-13 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si
interatomic potential (stacking structures)49
Fig. 3-14 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si
interatomic potential (surface structures)49
Fig. 3-15 Comparison of basic structure energy between MD using our potential and DFT51
Fig. 3-16 Comparison of energy of structures with dislocations between our potential, Tersoff potential
and Stillinger-Weber potential
Fig. 3-17 Comparison of force of structures with dislocations between our potential, Tersoff potential,
and Stillinger-Weber potential
Fig. 3-18 Comparison of energy of structures with surfaces between our potential, Tersoff potential,
and Stillinger-Weber potential
Fig. 3-19 Comparison of force of structures with surfaces between our potential, Tersoff potential, and
Stillinger-Weber potential54
Fig. 3-20 Comparison of cohesive energies for dimer, graphitic, diamond, bct5, sc, bcc, fcc, and hcp
structures between ab-initio (DFT), the potential for this work, Tersoff potential, and Stillinger-
Weber potential
Fig. 3-21 Initial and final configurations of NEB method for (a) core reconstruction, (b) kink
nucleation, (c) kink migration (LK -> LK'), and (d) kink migration (RK -> RK')57
Fig. 3-22 Schematic illustration of MD simulation model including 134,400 atoms57
Fig. 3-23 Comparison of energy curves between the potential for this work, Stillinger-Weber potential,
Tersoff potential, and DFT59
Fig. 3-24 Simulation model for the compress analysis
Fig. 3-25 Snapshot of compression analysis result after 1.25 ns in the potential for this work
Fig. 3-26 Comparison of displacement and identification of diamond structures at 2 ns between our
potential, Stillinger-Weber potential, Tersoff potential, and EDIP63
Fig. 4-1 Charge contour in bulk SiC. The value of charge indicates the elementary charge (1.0 is
proton) calculated by DFT67
Fig. 4-2 Charge contour in SiC with surfaces and 30° C – 30° Si partial dislocations67

Fig. 4-3 (a) Dependence of the angle θ on $expC2$, <i>ijkcosθijk</i> , (b) comparison of the angular
interaction between Vashishta potential ("original" in this figure) and charge-transfer Vashishta
potential (this work, "modified" in this figure)70
Fig. 4-4 Schematic illustration of arrangement of 3 atoms for 3-body interactions with parameter fitting
Fig. 4-5 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si - C
interatomic potential (SiC polytypes)77
Fig. 4-6 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si - C
interatomic potential (dislocation structures)78
Fig. 4-7 Comparison of basic structure energy (2H-, 3C-, 4H-, 6H-SiC, dimer, SiC ₂ , etc.) between
MD using our potential and DFT
Fig. 4-8 Comparison of energy of structures with dislocations between our potential, Vashishta
potential, Tersoff potential, and EDIP82
Fig. 4-9 Comparison of force of structures with dislocations between our potential, Vashishta potential,
Tersoff potential, and EDIP83
Fig. 4-10 Charge of structures with dislocations in our potential
Fig. 4-11 Comparison of energy of structures with surfaces between our potential, Vashishta potential,
Tersoff potential, and EDIP85
Fig. 4-12 Comparison of force of structures with surfaces between our potential, Vashishta potential,
Tersoff potential, and EDIP86
Fig. 4-13 Charge of structures with surfaces in our potential
Fig. 4-14 Relationship between depth from surface and charge on (a) C face and (b) Si face
Fig. 4-15 Simulation model with a step for the comparison between DFT and MD89
Fig. 4-16 Comparison of force of structures with a step between DFT and MD (C face)
Fig. 4-17 Comparison of force of structures with a step between DFT and MD (Si face)90
Fig. 4-18 Energy differences between 2H, 3C, 4H, and 6H-SiC91
Fig. 4-19 Theoretical influence of stacking fault energy on energy in the vicinity of surface ($d = 1.0$
nm)92
Fig. 4-20 Structure of 30° C core partial dislocation calculated by (a) our potential, (b) Vashishta
potential, and (c) DFT94
Fig. 4-21 Structure of 30° Si core partial dislocation calculated by (a) our potential, (b) Vashishta
potential, and (c) DFT95
Fig. 4-22 Structure of 30° Si core partial dislocation in the vicinity of the surface calculated by
Vashishta potential
Fig. 4-23 Structure of 30° C core LK (Left Kink) calculated by (a) our potential and (b) DFT96
Fig. 4-24 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis

Fig. 4-25 Example of initial and final configuration of kink nucleation for reaction pathway analysis
Fig. 4-26 Energy curves of kink nucleation and migration (LK, RK)99
Fig. 5-1 Schematic illustration of simulation model for this calculation102
Fig. 5-2 Dependence of separation width w of partial dislocations on energy with the potential in this
work (C face)
Fig. 5-3 Dependence of separation width w of partial dislocations on energy with Vashishta potential
(C face)
Fig. 5-4 Dependence of separation width w of partial dislocations on energy with the potential in this
work (Si face)106
Fig. 5-5 Dependence of separation width w of partial dislocations on energy with Vashishta potential
(Si face)106
Fig. 5-6 Configurations of dislocations 1 and 2, and their image 3 and 4110
Fig. 5-7 Theoretical dependence of separation width w of partial dislocations on energy
Fig. 5-8 Theoretical dependence of separation width w of partial dislocations on energy
Fig. 5-9 Relationship between energy curve, energy difference, and activation energy112
Fig. 5-10 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis
Fig. 5-11 Example of initial and final configurations for reaction pathway analysis
Fig. 5-12 Comparison of dependence of separation width w on activation energies between kink
nucleation and migration (LK, RK) when $d = 0.25$ nm
Fig. 5-13 Comparison of dependence of separation width w on activation energies between kink
nucleation and migration (LK, RK) when $d = 5.0$ nm
Fig. 5-14 Comparison of dependence of dislocation depth d on activation energies between $w = 0.94$
and 2.54 nm (C face)
Fig. 5-15 Comparison of dependence of dislocation depth d on activation energies between $w = 0.94$
and 2.54 nm (Si face)
Fig. 6-1 Schematic illustration of SiC epitaxy surface
Fig. 6-2 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis
Fig. 6-3 Types of Burgers vectors for this calculation
Fig. 6-4 Example of initial and final configurations for reaction pathway analysis124
Fig. 6-5 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors
in the case of C face and separation width $w = 0.94$ nm
Fig. 6-6 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors
in the case of C face and separation width $w = 2.54$ nm
Fig. 6-7 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors
in the case of Si face and separation width $w = 0.94$ nm

Fig. 6-8 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors
in the case of Si face and separation width $w = 2.54$ nm
Fig. 6-9 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors
in the case of C face, dislocation depth from surface $d = 0.5$ nm, and separation width $w = 0.94$
nm
Fig. 6-10 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors
in the case of C face, dislocation depth from surface $d = 0.75$ nm, and separation width $w = 0.94$
nm
Fig. 6-11 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis131
Fig. 6-12 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors
in the case of C face and separation width $w = 0.94$ nm
Fig. 6-13 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors
in the case of C face and separation width $w = 2.54$ nm
Fig. 6-14 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors
in the case of Si face and separation width $w = 0.94$ nm
Fig. 6-15 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors
in the case of Si face and separation width $w = 2.54$ nm
Fig. 6-16 Relationship between distance from step l , dislocation depth from surface, and whether the
partial dislocations can contract easily or not136
Fig. 6-17 Schematic illustration of simulation model for MD simulations137
Fig. 6-18 How to take snapshots in the figures
Fig. 6-19 Snapshots of NVT simulation in the case of $h = 0.25$ nm and Burgers vectors open toward
the step
Fig. 6-20 Snapshots of NVT simulation in the case of $h = 1.5$ nm and Burgers vectors open toward the
step141
Fig. 6-21 Snapshots of NVT simulation in the case of $h = 0.25$ nm and Burgers vectors close toward
the step
Fig. 6-22 Snapshots of NVT simulation in the case of $h = 1.5$ nm and Burgers vectors open toward the
step144

表目次

Table 1-1 Comparison of device performance between wide bandgap materials
Table 1-2 Comparison of device performance between SiC polytypes
Table 3-1 Cutoff distance of 2-body interaction for Long-range Tersoff potential (this work), Vashishta
potential, Tersoff potential, and EDIP (angstrom)46
Table 3-2 Lattice constant, cohesive energy, and elastic properties for diamond structure
Table 3-3 Activation energies for kink nucleation and migration for potential for this work, Stillinger-
Weber potential, Tersoff potential, and EDIP (eV)59
Table 4-1 Factors including in the functional form of 2-body potentials, Vashishta potential, Tersoff
potential, EDIP, and charge-transfer Vashishta potential (This work)
Table 4-2 Cutoff distance of 2-body interaction for Charge-transfer Vashishta potential (this work),
Vashishta potential, Tersoff potential, and EDIP (angstrom)74
Table 4-3 Lattice constant, cohesive energy, and elastic properties for bulk 4H-SiC
Table 4-4 Stacking fault energies for 4H-SiC SSSF (mJ/m²)
Table 4-5 Activation energies of kink nucleation 2Fk and migration (LK, RK) wmLK, wmRK,
and average activation energy Q of dislocation (eV)
Table 5-1 Mechanical properties of SiC using the potential in this work, experiments, and DFT 110

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 パワー半導体材料としての SiC

(1) パワー半導体とは

パワー半導体とは、インバータ、コンバータ、トランジスタ、ダイオードに代表される、 大電力を扱う半導体で、整流、増幅、スイッチングを行うために使用される.パワー半導体 の材料の現在の主流はシリコンである.シリコンを用いたパワー半導体では通常、FZ 法や CZ 法を用いてシリコンのインゴットを製作し、それを薄くスライスすることでシリコンウ エハー (Fig. 1-1)を作製する.その後、回路パターンや電極を作製することにより、パワー 半導体が完成する.シリコンは今もなお多くのパワー半導体の材料として用いられており、 これまで 30 年以上にわたって多くの研究・開発が行われてきた.

しかしながら、シリコンの性能限界が近いことから、新たな材料である、SiC や GaN な どが注目され、現在数多くの研究・開発が行われている. さらには現在それらの実用化も進 んできている.



Fig. 1-1 (a) Silicon wafer, (b) SiC wafer

(2) SiC の利点

パワー半導体の新たな材料の1つに SiC が挙げられる.SiC とはワイドバンドギャップを

持つ半導体材料の1つで、シリコンよりも優れている点がいくつかある.シリコン、SiC (SiC)、 GaAs, GaN およびダイヤモンドの物性値を Table 1-1 に示す[1]. SiC はシリコンに比べ、禁 制帯幅(バンドギャップ)が3倍高く、絶縁破壊電界強度も10倍高い[2]ことから、高耐圧 のデバイスを作製することが可能である.それにより、デバイスの小型化が可能になるだけ でなく、低オン抵抗、高速化も見込まれる.現在、SiC を使用したデバイスの実用化が進ん でおり、鉄道車両の制御装置などに採用されている.

SiC を用いたデバイスでは,昇華法や CVD 法などによりシリコンと同様のインゴットを 製作した後,ウエハーを作製しデバイスが製造される.なお,より高品質な結晶を得るため に,ウエハーを作製する過程の中で,ウエハー表面上にエピタキシャル成膜を行うことがあ る.本研究ではこのエピタキシャル成膜に着目する.

SiC には、後述するように、3C-SiC、4H-SiC といったポリタイプが数多く存在することか ら、成膜ではこれらを制御し、異種のポリタイプが混入しないようにする必要がある.以前 は、均一に成膜させ異種のポリタイプが混ざらないようにするために、1800 ℃以上で成膜 する必要があった.現在は Fig. 1-2 のようなステップ制御エピタキシー[3]-[5]が多く利用さ れている.この成膜法では、SiC 結晶の基底面((0001)面)を表面から約 5~8°傾けること で、1500 ℃程度の温度でポリタイプの制御をすることが可能となった.併せて、異種のポ リタイプの混入を減少させることができるほか、後述するような転位も減少させ高品質の エピタキシャル膜を得ることができる.

また,SiC 結晶表面には,C 原子が最表面に存在するC 面とSi 原子が最表面に存在する Si 面の2 種類がある.ウエハーの大口径化に伴う基板コスト削減を目的に,現在の主流は Si 面であり,4°オフでの成膜が行われている.なお,オフ角を小さくし過ぎると,表面形 状の荒れや欠陥の増大に繋がることがある.C 面で成膜を行う場合,減圧,高温,高C/Si 比 の条件でエピタキシャル成膜を行うことで,残留ドナー濃度を低減させることができ,より 低オフ角での成膜も可能となる.そのため,低コストの成膜方法として,実用化に向けた研 究が行われている[6],[7].

	Si	4H-SiC	GaAs	GaN	diamond
禁制带幅 (eV)	1.12	3.26	1.42	3.42	5.47
絶縁破壊電界強度 (MV/cm)	0.3	2.8	0.4	3	8
Johnson の性能指標	1	420	1.8	580	4400
Baliga の性能指標	1	470	15	850	13000

Table 1-1 Comparison of device performance between wide bandgap materials



Fig. 1-2 Schematic illustration of step-controlled epitaxial growth

(3) SiC の欠点

SiCを使用したデバイスは実用化されてきているが、課題がいくつも存在する. その1つ に結晶内に存在する転位や欠陥が挙げられる. 本研究は SiC 中の転位の1つである、基底 面転位 (BPD: Basal Plane Dislocation) に着目する. BPD は結晶の基底面 ((0001)面) に存在 する転位である. 詳しい構造は後述する. BPD は基底面内での移動度が非常に高いことか ら、移動により積層欠陥が拡大してしまう. 特に、デバイスにおいては、たとえ低温下であ っても電流を流すだけで BPD が移動してしまう (REDG 効果). それにより、順方向劣化と 呼ばれるデバイス性能が著しい低下が引き起こされる [8]-[11]. そのため、性能を損なわず、 信頼性の高いデバイスを作製するためには、結晶中の BPD を低減させることが必要とされ る.

エピタキシャル成膜の下地となる種結晶(基板, substrate)には、製造時の熱応力等によ り、BPD を含む多くの転位が存在する.エピタキシャル成膜では、ステップ制御エピタキ シーにより角度を付けた状態で成膜が行われることから、基板内に存在していた BPD がエ ピタキシャル膜にも伝播してしまう.そこで、そうした BPD を低減させるために、BPD を 貫通刃状転位 (TED: Threading Edge Dislocation) へと成膜中に変換させている(BPD-TED 変 換).詳しい変換過程は後述する.TED は移動度が小さいことから、BPD に比べてデバイス 性能を低下させないと考えられている[11].成膜方法の改良等により、現在は 95 %以上の BPD が TED へと変換されている (Fig. 1-3)[12]–[14].しかしながら、わずかに BPD が変換 されずにエピタキシャル膜内に残存しており、これが原因でデバイス性能や信頼性を損な ってしまう[8]–[10].

従って, BPD-TED 変換率をよりいっそう向上させ, BPD を低減させることが求められて いる.変換率をより一層向上させるためには変換メカニズムの解明が必要であるが, 変換現 象は結晶表面で起こる複雑な現象であるため未だに明らかになっていない.



Fig. 1-3 Schematic illustration of BPD-TED conversion

1.1.2 SiC の構造の特徴

(1) SiC の構造

SiC は Si 原子と C 原子が 1:1 からなる共有結合結晶である.構造は閃亜鉛鉱構造(ダイ ヤモンド構造の 2 元系)のような構造となっている.

SiC の特徴の 1 つに、多様なポリタイプ(結晶多形)が存在することが挙げられる[15], [16]. ポリタイプとは、同じ化学組成を持っているが、異なる原子配列を持つ構造のことで ある. SiC では、3C、4H、6H 等、これまでに 200 種類以上が確認されている. 代表的なポ リタイプの c 軸方向の積層を Fig. 1-4 に示す. これらは c 軸方向の積層が異なる. 積層の表 し方にはいくつかあるが、ここでは ABC 記法と、Jagodzinski による hk (hc) 記法[17]で表し たものを図中に示す. SiC では c 軸方向の積層が 3 種類あることから、ABC 記法では積層 の種類を A、B、C の 3 種類の記号で表す. 図中では Si 原子の積層を ABC で表した. 一方、 隣り合う 2 つの積層に着目すると、hexagonal 積層と cubic 積層の 2 種類がある. そこで hk 記法では、hexagonal 積層を h、cubic 積層を k (または c)と表す. また、ポリタイプの名 前のうち、数字は 1 周期あたりの積層数を表す. 例えば、4H-SiC では ABAC | ABAC | …と いうように、4 積層ごとの周期となっている. また、ポリタイプの名前の H や C は結晶全 体の対称性を示す. C は立方晶 (Cubic)、H は六方晶 (Hexagonal)、R は菱面体晶 (Rhombohedral) である.

ポリタイプごとの物性値を Table 1-2 に示す. SiC では、ポリタイプによって発生確率や 物性が異なるという特徴を持つ. その中でも、4H-SiC は電子移動度、禁制帯幅、絶縁破壊 電界強度が高く[2]、電気伝導の異方性が低いため[18]、デバイスへの応用に適していると考 えられている. また、4H-SiC は製造面でも高品質な単結晶ウエハーを製作できる. そこで 本研究では 4H-SiC に着目することとした. なお, 本研究では, 特に明記されていない限り, xyz 座標を Fig. 1-4 のように, 基底面((0001) 面)を xy 平面, c 軸を z 軸として取ることとする.



Fig. 1-4 Atom configurations of SiC polytypes (3C, 4H, and 6H-SiC). ABC on the right side and hk on the left side indicate the type of layer using ABC notation and hk notation, respectively.

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
禁制带幅 (eV)	2.23	3.26	3.02
絶縁破壊電界強度 (MV/cm)	1.5	2.8	3.0
電子移動度 (cm ² /Vs)	1000	$1000 (\perp c)$	$450(\perp c)$
	1000	1200 (// c)	100 (// c)

Table 1-2 Comparison of device performance between SiC polytypes

(2) SiC における転位

転位とは,結晶における線欠陥のことで,結晶に外力が加わったときに生じるすべった領 域とすべっていない領域の境界を指す.原子が移動する際の移動(すべり)方向・量を表し たベクトルのことをバーガースベクトルと言う.また,転位にもいくつか種類が存在し,バ ーガースベクトルと転位線の向きが垂直の転位を刃状転位,同一のものをらせん転位,それ 以外を混合転位と呼ぶ.一例として,刃状転位とらせん転位の原子配列の模式図を Fig. 1-5 に示す. SiC のようなダイヤモンド構造では, c 軸方向の積層が 3 種類存在している. そのため, 必ずしも原子が必ずしも隣のサイトに一度に移動するわけではなく,別のサイトに一度移 動した後で隣のサイトに移動することがある. 例えば Fig. 1-6 において,サイト b に存在す る原子が隣のサイト b に移動するときを考える. このとき,一度の移動で隣のサイト b に 移動するのではなく,サイト c を経由して移動した方が必要なエネルギーが低くなること がある.サイト b からサイト b へ移動したときに生じる転位を完全転位 (perfect dislocation), サイト c に移動したときに生じる転位を部分転位 (partial dislocation)と呼ぶ. また,部分転 位により,本来あった積層とは別の積層が生じることがある. 例えば Fig. 1-6 の場合,本来 であれば a→b の積層であったのが,部分転位が生じることで a→c の積層になる. このよう な積層のずれを積層欠陥 (stacking fault) と呼ぶ.

SiC における BPD は通常,完全転位ではなく部分転位に別れて存在している[19],[20]. SiC における転位ループを Fig. 1-7 に示す.転位ループ全体のバーガースベクトルは $\frac{1}{3}$ [11 $\overline{2}$ 0] であるが,バーガースベクトルが $\frac{1}{3}$ [10 $\overline{1}$ 0], $\frac{1}{3}$ [01 $\overline{1}$ 0]である部分転位に別れ,部分転位対の間 には積層欠陥が生じる.また,転位芯を構成する元素により,Cコアと Si コアの 2 種類存 在する.さらには,転位線とバーガースベクトルがなす角度により,転位芯の構造が異なっ ており,BPD では 30°転位と 90°転位が存在する.従って,SiC の BPD には,30°C コア - 30°Si コア部分転位対,30°C コア - 90°C コア部分転位対,30°Si コア - 90°Si コア 部分転位対の 3 種類の部分転位対が存在する.

一例として、30°Cコア部分転位、30°Siコア部分転位の構造をFig.1-8に示す.Fig.1-8 からも分かるように、SiCのバルク中の原子はすべて4配位なのに対し、転位芯を構成する 原子は3配位となっており、ダングリングボンドを持つ.そのため、Fig.1-9のように、ダ ングリングボンドを持つ原子同士が結合し、4配位原子へとなる場合がある.これを転位芯 再構成構造と呼ぶ.本研究ではこれ以降、転位芯が再構成していない構造を unreconstructed 構造、転位芯再構成構造を reconstructed 構造と呼ぶこととする.一般には、reconstructed 構 造の方が unreconstructed 構造よりもエネルギーが低いとされている[21]-[23].一方で、本研 究のような高温下で転位が移動していくときには、転位芯再構成の結合が外れ、 unreconstructed 構造になりながら転位が移動していくと考えられている.従って、本研究は 成膜中という高温下での現象に着目していることから、unreconstructed 構造を主に考えるこ ととする.

また, *c* 軸方向に対して, すべり面は Fig. 1-10 に示すように 2 種類存在する. 原子間の間 隔が広い位置にすべり面が生じるときを shuffle-set (または shuffle 面), 原子間の間隔が狭 い位置にすべり面が生じるときを glide-set (または glide 面) と呼ぶ. なお, glide-set におけ る 30°C コア, 30°Si コアをそれぞれ 30°C (g), 30°Si (g)と表すことがある. SiC では, glide-set での転位の方が起こりやすいと考えられている[21]. 従って本研究では, glide 面に おける転位について考えることとする.



Fig. 1-5 Atom configurations including a dislocation. (a) edge dislocation, (b) screw dislocation.



Fig. 1-6 Movement of atoms in partial dislocations. (a) movement of atoms, (b) stacking fault between partial dislocations.



Fig. 1-7 Dislocation loop of BPDs



Fig. 1-8 Structures of BPDs. (a) 30° C core, (b) 30° Si core. Small and large atoms indicate C and Si, respectively. The coordination number of green and gray atoms are three and four, respectively.



Fig. 1-9 Comparison between reconstructed and unreconstructed 30° C core - 30° Si core partial BPDs. (a) reconstructed, (b) unreconstructed.



Fig. 1-10 Type of slip planes: glide-set and shuffle-set

1.1.3 BPD-TED 変換

1.1.1 (3) で述べたように, SiC 結晶中の BPD はデバイス性能を低下させる大きな要因と なっている. 大部分の BPD はステップ制御エピタキシーにより TED へと変換される. ここ では, BPD-TED 変換について詳述する.

BPD は通常, Fig. 1-7 で示したような部分転位対に別れて存在している. TED への変換が起こるためには,はじめに,部分転位対の BPD が収縮し1本の完全転位へとなる必要がある[24],[25]. これは表面付近で部分転位対間にはたらく鏡像力の影響であると考えられている[26],[27]. その後,交差すべりにより, BPD と同じバーガースベクトル $\frac{1}{3}$ [11 $\overline{2}$ 0]を持つ TED へと変換される.

これまでに, BPD-TED 変換率を向上させるために,実験や観察を中心とした研究が行わ れてきた.例えば,成膜時のオフ角を低減させたり[28]-[30],表面研磨を行ったり[31],[32] することで変換率が向上するという報告があるなど,成膜時の表面構造は変換率に影響を 与えている可能性が高い.また,成膜過程の影響として,成膜時の C/Si 比(原料ガスの濃 度比)を変化させたり[28],[31],成膜速度を変化させたり[31],[32]することで変換率が変わ ることが実験的に明らかになっている.

一方,これまでに,変換現象解明のために実験や観察を中心とした現象論的なアプローチ が中心に行われてきたものの,理論やシミュレーションによる変換現象の解明は未だに行 われていない.この原因として,変換現象が表面から数 nm という表面極近傍で起こる現象 であることが挙げられる.表面付近の転位には鏡像力や表面応力,表面拡散といった力がは たらいており,表面付近の転位を従来の弾性論や転位論で扱うことができない複雑な系[26], [33]であるためである. 1.2 先行研究

1.2 先行研究

1.2.1 古典分子動力学における転位解析

本研究では、後述するように、古典分子動力学を用い、転位の移動に関する解析を行う. そこで本項では、古典分子動力学を用いた転位に関する先行研究について述べる.SiC に関 する先行研究はほとんど存在していないことから、パワー半導体材料としての歴史が長く、 これまでに多くの研究がなされてきたシリコンの転位の解析についてここでは述べる.

半導体材料としてのシリコンは SiC よりも歴史が古く,現在も主流の材料の1つである. SiC と同様,シリコン結晶中の転位や欠陥は,デバイス性能を低下させてしまうことから, 30 年以上にわたって転位や欠陥の構造や挙動に関する研究が実験[34]-[37],解析[38]-[41]の 両面から行われてきた.古典分子動力学を用いた解析も行われていることから,それに関す る先行研究と課題について述べる.

転位の生成や移動に着目した研究では、古典分子動力学で用いられる原子間ポテンシャ ルとして、Stillinger-Weber ポテンシャルが多く使われている.これらの研究では、シリコン 結晶に外力を加えることで、大量の転位が発生し、結晶内を転位が移動する様子が観察され ている[42],[43].しかしながら、第2章で述べるように、Stillinger-Weber ポテンシャルでは、 原子の配位数の影響を考慮していない.従って、表面のようなダングリングボンドを持つ原 子が多く含まれる系では、表面構造、応力、拡散を精度良く再現することは難しいとされる [44]-[47].これらに関しては改良がされてきたものの、後に開発された、配位数の考慮を行 う Tersoff ポテンシャルの方が再現性が高いとされる[41],[48].

一方,後年に開発された Tersoff ポテンシャルや EDIP では,原子の配位数に応じて結合 力を変化させることで,配位数が変化するような表面構造,転位・欠陥,相転移を精度良く 再現することができる.しかしながら,転位の生成や移動に関しては再現できておらず, 1500 K 以上の高温下かつ低応力下といった条件を除き,外力を与えても転位は発生するこ となく,相転移やアモルファス化が進んでしまう[40],[49]-[51].さらには,せん断時のエネ ルギー変化も不連続となり,第一原理計算よりもエネルギーが高くなってしまう[40].

SiC に関しても同様である.SiC で用いられる原子間ポテンシャルのうち,Vashishta ポテ ンシャルは,Stillinger-Weber 形の関数形を持っているため,転位の生成・移動を再現するこ とができる原子間ポテンシャルである.これを利用し,後述するような SiC の転位に関する 解析がこれまでに行われてきた.しかしながら,Si 原子と C 原子の電荷を固定値として設 定しているため,転位芯周りや表面近傍の電荷の移動や偏りを考慮することができておら ず,これらの再現性に疑問が残る.一方,Tersoff ポテンシャルや EDIP では、シリコン単体 と同様,転位の生成や移動の再現ができないほか、電荷の考慮を行っていない.

1.2.2 BPD 部分転位の移動

結晶中の BPD 部分転位の移動に関していくつかの観察例と計算例があるのでそれについて述べる.

先行研究の多くは、インデンテーションによって SiC に荷重を与え、BPD 部分転位の観 察を行っている. 複数の実験結果[21], [52]-[54]によると、C コアと Si コアでは転位の移動 度が異なっていることが明らかになっており、Si コアの方が C コアよりも移動が起こりや すいとされている. 前述したように、SiC での転位は転位芯再構成構造 (reconstructed 構造) となっており、その構造の中では C-C 結合、Si-Si 結合が含まれている. そのため、転位 が移動するためには、C-C 結合、Si-Si 結合が切れる必要がある. Si コアの方が C コアよ りも移動が起こりやすいとしたこれらの先行研究では、C-C 結合の方が Si-Si 結合よりも 強いため、Si-Si 結合の方が切れやすく、Si コアの方が移動しやすいと考察している. 不純 物などの影響によりばらつきが出るが、活性化エネルギーは C コアが 2.7~6.0 eV、Si コア が 0.4~2.9 eV と算出されている.

一方, CコアとSiコアの移動に関して, DFT 法や DFTB 法による計算[22], [23]も行われ ている. その結果によると,転位芯の reconstructed 構造,unreconstructed 構造に関わらず, Cコアの方がSiコアよりも移動時の活性化エネルギーが低く,移動が起こりやすいという 結果を得ている. この原因として,SiCの reconstructed 構造内における C-C 結合は C 原子 のみから成るダイヤモンド構造内の C-C 結合よりも約 17 %長くなっているために,C-C 結合が通常よりも弱いことが挙げられている.

以上のように,成膜環境の中でCコアとSiコアのどちらがどれくらい移動しやすいかに 関しては相反する様々な結果があり,明らかになっていない.それだけでなく,それぞれで 挙げられている原因も正反対であるため,移動度とその原因ともに明らかになっていない 状況である.

1.2.3 BPD-TED 変換

BPD-TED 変換は成膜中に表面極近傍で起こる現象であるため、これを直接観察した例は ほとんど存在せず、1.1.3 で述べたような成膜環境などを変化させ BPD の密度を計測する 等することで変換率の向上が見られるかを確認するのに留まっている.一方、BPD-TED 変 換を分子動力学法によって解析する先行研究が存在するので、ここではそれについて詳述 する.先行研究では、既存の原子間ポテンシャルの1つである Vashishta ポテンシャルを用 い、表面が BPD に与える影響の解析を行っている[55], [56].

初めに, BPD 部分転位対の収縮現象に関して述べる.先行研究では, BPD 部分転位対の 収縮の起こりやすさは,収縮前後のエネルギー差と収縮時のエネルギー障壁(活性化エネル ギー)に依存すると考え,反応経路解析を用いてこれらを算出する解析が行われた[55],[56]. 解析の結果,表面から 0.25 nm という表面極近傍に部分転位対が存在する時には収縮すると

ともにエネルギーが減少し、それよりも深い位置に部分転位対が存在する時には収縮する とともにエネルギーが増加することが明らかになった. すなわち, 表面極近傍に部分転位対 が存在する時には, 収縮した方がエネルギー利得があるため, 収縮前後のエネルギー差の観 点で言えば収縮が起こりやすいと言える.また,収縮時の活性化エネルギーについて, C コ アが収縮する場合と Si コアが収縮する場合の 2 つのパターン, さらには C 面と Si 面それぞ れで解析を行ったところ、いずれの場合も表面極近傍に部分転位が存在している時には部 分転位対が収縮しやすいことが明らかになった.また,C コアと Si コアで比較すると,C 面 においては,表面極近傍に部分転位対が存在するときには C コアの方が移動時の活性化エ ネルギーが低い結果が得られた. これは、余剰原子面 (EHP: Extra Half Plane) が C コアと Si コアで逆側に存在しているために、応力の関係から、C 面で C コアが移動しやすいと考察 された.一方,それ以外の条件 (C 面では深い位置に部分転位対が存在する場合,Si 面のす べて)では、Si コアの方が移動時の活性化エネルギーが低いことが明らかになった、これ は, 過去の実験や観察において, C コアよりも Si コアの方がよく動いていたという結果[21], [52]–[54]と一致していた.以上のように,収縮前後のエネルギー差の算出と収縮時の反応経 路解析より, BPD 部分転位対が表面極近傍に存在するときには収縮が起こりやすいという 結論が出された.

先行研究では、Vashishta ポテンシャルを用いて、BPD 部分転位対の収縮について、表面 形状が与える影響の解析も一部行われた[56]. 具体的には、ステップを有したモデルにおい て BPD 部分転位対を配置し、ステップからの距離と BPD 部分転位対の収縮の起こりやすさ の関係を明らかにした. 解析の結果、ステップからの距離によって収縮時の活性化エネルギ ーが変化した. ただし、ステップからの距離に対する活性化エネルギーの変化は小さいため、 収縮の起こりやすさには、部分転位対の表面からの距離が大きく影響すると考えられる.

次に,収縮し1本の完全転位となった BPD について,TED へと変換される機構が明らか にされた[55].解析の結果,BPD 完全転位が表面極近傍に存在する時には交差すべりにより 即座にTED へと変換されることが明らかになった.このことから,BPD の部分転位対が収 縮して完全転位へとなれば,その後は表面付近から自発的にTED へと変換されることが示 唆される.それと同時に先行研究では,交差すべりの経路についても明らかにした.

1.3 研究目的·手法

BPD-TED 変換現象はこれまで、実験や観察による現象解明のためのアプローチが中心で あった.しかしながら、BPD-TED 変換は薄膜成長中に起こる現象であり、表面構造が表面 拡散や膜成長により絶えず変化していることから、実験や観察による現象解明には限界が あると考えられる.そこで本研究では、理論やシミュレーションの観点で現象解明を行うこ とを目指す.そのためには,従来の転位論や弾性論だけでなく,表面拡散,鏡像力,表面応 力を取り扱える原子レベルのモデリングが必要となる.原子レベルの計算の代表例として, 電子状態の計算を行う第一原理計算と,個々の原子間の相互作用に古典力学を適用させる 古典分子動力学法が挙げられる.このうち,第一原理計算は古典分子動力学法に比べて計算 コストが高く,転位のような大きなひずみ場を扱い,大きなモデルを要する現象には限界が ある(付録 A).そこで本研究では,原子スケールの解析を行うことができ,第一原理計算 よりも大きな系の計算も可能である古典分子動力学法を中心に用いて現象解明を行うこと を目指す.解析の観点から変換現象を明らかにし,実際の変換現象での環境にも近い解析を 実施することで,変換率向上のための方策を提言することが可能となる.さらには,SiCと は別の半導体材料における薄膜の問題にも本研究での手法を適用することが可能であると 考える.

BPD-TED 変換のうち, BPD 完全転位から TED へと変換される機構に関しては先行研究 により明らかになっている一方, BPD 部分転位対が収縮して 1 本の完全転位へとなる過程 に関しては,表面構造や成膜過程といった実際の環境に近い条件が与える影響を中心に未 解明な点が多い.従って,本研究では, BPD 部分転位対の収縮過程に着目し,表面構造が与 える影響の解明を行う.

また,BPD部分転位対には,Fig.1-7で示したように,30°Cコアと30°Siコアの部分転 位から成るらせん部分転位対と,90°部分転位を含む部分転位対が存在する.このうち, 90°部分転位を含む部分転位対に関しては,90°部分転位の移動度が非常に高く,部分転位 対の収縮が起こりやすいことが実験や解析[22],[23]から明らかになっている.一方で,変換 されずに膜内に残存するのは30°Cコア – 30°Siコア部分転位対である[57]–[60]ことから, 本研究では30°Cコア – 30°Siコアのらせん部分転位対に着目する.

先行研究では,既存の原子間ポテンシャルを用いた分子動力学解析が行われた.しかしな がら,既存の原子間ポテンシャルでは,表面構造を中心として再現できない点が多いことか ら,新たな原子間ポテンシャルが必要とされる.ただし,先行研究で行っていたような,転 位の生成や移動の解析を行うためには,転位の生成や移動を再現できることが原子間ポテ ンシャルに求められる.既存の原子間ポテンシャルでは,転位構造の再現は可能であっても, 転位の生成や移動といった動的な現象に関して精度良く再現できる原子間ポテンシャルは 存在していない.そこで本研究では,転位の生成・移動を再現した原子間ポテンシャルを作 成するために,まずは単元系であるシリコン単体について,転位の生成・移動を再現するた めの条件を明らかにし,新たな原子間ポテンシャルの開発を行った.その後,SiCへと原子 間ポテンシャルを拡張するために必要な条件を明らかにした上で,SiCにおいても新たな原 子間ポテンシャルの開発を行った.最後に,作成した原子間ポテンシャルを用い,表面形状 といった実際の成膜環境に近い解析を行い,BPD部分転位対の収縮現象を明らかにした.

1.4 論文の構成

第1章では、本研究の背景と目的について述べた.

第2章では、本研究で使用する計算手法のうち、古典分子動力学法、NEB法に関して詳述する.

第3章では、シリコン単体について、転位挙動を再現する原子間ポテンシャルの作成方法 を確立させ、新たな原子間ポテンシャルを作成する.

第4章では,第3章で確立した原子間ポテンシャルの作成方法を SiC へと適用し,原子 間ポテンシャルの作成を行う.新たな原子間ポテンシャルの関数形についても述べる.

第5章では,SiCにおいて作成した原子間ポテンシャルを用い,表面が転位挙動に与える 影響の解明を行う.

第6章では,表面形状が BPD-TED 変換現象に影響を与えると考えられているため,それ を明らかにするための解析を行う.実際の成膜環境と変換率の関係について,解析の観点か ら明らかにした.

第7章では、全体の結論と今後の展望について述べる.

第2章 本研究で用いた手法

2.1 分子動力学法

本研究では,分子動力学法を用いて SiC 中の BPD-TED 変換現象の解明を行った.そこで 本節では,分子動力学法について述べる.また,本研究では,分子動力学法による計算で必 要な原子間ポテンシャルを新たに開発したことから,これまで多くの研究で用いられてき た代表的な原子間ポテンシャルについて述べるほか,原子間ポテンシャルの作成方法につ いても述べる.

2.1.1 分子動力学法とは

分子動力学法 (MD: Molecular Dynamics) とは、個々の原子や分子にはたらく相互作用を 動力学計算することで、系の時間的発展を再現する手法である.それにより、物質の物性値 が算出できるだけでなく、変形、転位・欠陥の生成・移動、化学反応といった、原子レベル のスケールでの現象を再現することができる.

また,分子動力学法は,第一原理 (ab-initio) 分子動力学法と古典分子動力学法の2つに分 類することができる.本来,原子をはじめとする粒子には量子効果が存在するため,粒子間 の相互作用を計算するためには,Schrödinger 方程式を計算する必要がある.しかしながら, Schrödinger 方程式を直接解くことは計算コストが膨大であり,系が大きなモデルでは現実 的ではない.そこで第一原理分子動力学法では通常,仮定や近似を用いることで近似的に Schrödinger 方程式を解くことが行われている.第一原理分子動力学法にはいくつも手法が 存在するが,本研究では,密度汎関数理論 (DFT: Density Functional Theory) に基づく手法を 用いた.なお,これ以降,本研究で用いた第一原理分子動力学法による計算を単に第一原理 計算または DFT 計算と呼ぶこととする.

一方,古典分子動力学法では,ニュートンの運動方程式を個々の粒子に適用することで粒 子間の相互作用を算出する手法である.古典力学に基づいているため,動力学計算中に粒子 にはたらく量子効果の計算を行っておらず,電子状態を考慮した原子間ポテンシャルと呼 ばれる"力場"を粒子に作用させている.これにより,原子間の相互作用を再現することが可 能となる.量子力学計算を行う第一原理計算と比較すると,古典分子動力学法に基づく計算 の方が精度は劣るものの,計算コストを大幅に低減させることができるため,原子数が多い 系では古典分子動力学法がよく用いられる.本研究では,数千~数十万もの原子を含む計算

を行うことから,古典分子動力学法を主に用いることとした.なお,これ以降,古典分子動力学法による計算を単に分子動力学法または MD と呼ぶこととする.

本研究では,第一原理計算には Phase/0 [61], [62]を,古典分子動力学法には大規模並列古 典分子動力学用のオープンソースソフトウェアである LAMMPS [63]を用いて計算した.

2.1.2 原子間ポテンシャルについて

前述の通り、古典分子動力学法に基づく計算では、原子間の相互作用として原子間ポテン シャルを設定する必要がある.これまでに多くの関数形、多くのパラメータセットが開発さ れており、使用する材料の元素や着目する現象に応じて適切な原子間ポテンシャルを利用 しなければならない.ここでは、これまでに開発された共有結合系結晶の原子間ポテンシャ ルのうち、本研究に関連する代表的なものについて述べる.

(1) 2体ポテンシャル(Lennard-Jones ポテンシャル, Morse ポテンシャル)
 2体ポテンシャルとは、2原子間の距離を変数とした関数形を持つ原子間ポテンシャルで、
 関数形状も比較的単純である、2体ポテンシャルの代表例として Lennard-Jones ポテンシャル, Morse ポテンシャルが挙げられる。

Lennard-Jones ポテンシャルとは、2 原子間のエネルギーが

$$\varphi = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$
(2.1)

で表される,最も関数形が単純な原子間ポテンシャルの1つである.原子間距離とエネルギーの関係を Fig. 2-1 に示す.なお, ε , σ はそれぞれパラメータであり,それぞれポテンシャルの谷の深さ,見かけの分子径を表す.また,rは原子間距離であり, $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$ は斥力, $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}$ はファン・デル・ワールス力をはじめとした引力を表している.なお,Lennard-Jones ポテンシャルの一般形は

$$\varphi = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^q \right]$$
(2.2)

で表され, p = 12, q = 6とした式(2.1)の形が Lennard-Jones ポテンシャルとしてよく用いられる.

次に, Morse ポテンシャルは, 2 原子間のエネルギーを

$$\varphi = D[e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}]$$
(2.3)

のように指数関数形で表す. この関数形は,第一原理計算とよく合うことから, EAM や後述する Tersoff ポテンシャルにも応用されており,金属原子を中心に多くの原子に用いられている.

2体ポテンシャルは、関数形状が比較的単純であることから、計算コストを低く抑えるこ とができる反面、弾性定数、格子定数、凝視エネルギーをすべて適切に再現することが困難 である.また、結合・未結合の概念が取り入れられていないことから欠陥や表面の再現がで きない.そこで、これらを再現するために、後述する3体ポテンシャルが用いられることが 多い.



Fig. 2-1 Relationship between two atoms distance *r* and energy *E* in Lennard-Jones potential. The total energy is the sum of the repulsive and attractive terms.

(2) Stillinger-Weber ポテンシャル

共有結合材料では, sp²混成軌道や sp³混成軌道に強い方向性を持っており, 結合の種類に よって結合角が異なる. そこで, それらの材料を用いた計算では, Lennard-Jones ポテンシャ ルや Morse ポテンシャルに結合角の概念を取り入れた 3 体ポテンシャルがよく用いられる.

3体ポテンシャルの代表の1つに Stillinger-Weber ポテンシャル[64]が挙げられる.この原 子間ポテンシャルでは,全エネルギーを

$$E = \sum_{i} \sum_{j>i} \varphi_2(r_{ij}) + \sum_{i} \sum_{j\neq i} \sum_{k>j} \varphi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk})$$
(2.4)

のように結合距離の影響を含む2体項と結合角の影響を含む3体項の和として表す.2体項 は

$$\varphi_2(r_{ij}) = A\varepsilon \left[B\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^p - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^q \right] \exp\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - a\sigma}\right), r_{ij} < a\sigma$$
(2.5)

と表され, Lennard-Jones ポテンシャル形となっている. 一方3体項は

$$\varphi_{3}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda \varepsilon \left(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0}\right)^{2} \exp \left(\frac{\gamma \sigma}{r_{ij} - a\sigma}\right) \exp \left(\frac{\gamma \sigma}{r_{ik} - a\sigma}\right),$$

$$r_{ij} < a\sigma, r_{ik} < a\sigma$$
(2.6)

と表される. 結合角と3体項のうち,角度依存項にあたる $(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2$ との関係を Fig. 2-2 に示す. 結合角 θ_{ijk} が θ_0 の時に3体項が0となり最小となる. シリコンのポテンシャル では $\theta_0 = 109.4^\circ$ に設定されており,ダイヤモンド構造の時にエネルギーが最小となるよう にパラメータが設定されている.

関数中の exp 項はカットオフ距離で関数を滑らかに接続するための項である.カットオ フ距離とは、原子の相互作用を打ち切る距離である.本来であれば、原子間の相互作用は長 距離にわたって作用するが、計算コストを低減させるために、ある距離以降での相互作用は ゼロと見なして計算を打ち切る.カットオフ距離はそれ以外にも、原子間ポテンシャル内で 結合・未結合を判別するための距離としても使われる. Stillinger-Weber ポテンシャルでは 3.77 Åに設定されている.カットオフ距離の前後で原子間に生じる力、すなわちエネルギ ーの微分が非連続になるのを防ぐために、カットオフ距離でエネルギーが滑らかになるよ うにする必要がある. Stillinger-Weber ポテンシャルでの exp 項のように、関数形の中にその ような項が含まれている原子間ポテンシャルもあれば、後述する Vashishta ポテンシャルの ように関数形全体をシフトさせて滑らかにする原子間ポテンシャル (Shifted-force potential), Tersoff ポテンシャルのようにカットオフ距離前後でエネルギーを滑らかにする手法は様々である.

Stillinger-Weber ポテンシャルはシリコンに多く用いられており, ダイヤモンド構造や液体 構造に合わせこんだパラメータセットがよく用いられる. これにより, ダイヤモンド構造の シリコンのエピタキシー成長, 転位の生成・移動といった現象への適用にもこのポテンシャ ルが用いられる. 一方で, 配位数の影響が考慮されていないことから, ダイヤモンド構造以 外の構造や表面構造の再現は後述する Tersoff ポテンシャルよりも劣るとされている. しか しながら, Stillinger-Weber ポテンシャルは関数形が比較的単純である割に物性値や現象をよ く再現することから, 今もなお, 分子動力学でよく用いられる原子間ポテンシャルの1つで ある.





Fig. 2-2 Relationship between bond angle and $(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2$ in the 3-body term. The bond angle is formed by atom j, k, and centered atom i.

(3) Vashishta ポテンシャル

Vashishta ポテンシャル[65]は Stillenger-Weber ポテンシャルを SiC に拡張するために Stillinger-Weber ポテンシャルを改良したものである. 従って, ポテンシャルの概念は Stillinger-Weber ポテンシャルと同様であり, 全エネルギーは式(2.4)と表される. 一方, SiC では,単元系と異なり, Si 原子とC原子の間で電荷の偏りが生じている. そこで, Vashishta ポテンシャルでは電荷の移動の効果を取り入れており, 2 体項を

$$\varphi_{2}(r) = \frac{H_{ij}}{r^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_{i}Z_{j}}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_{1,ij}}\right) - \frac{D_{ij}}{r^{4}} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_{4,ij}}\right) - \frac{W_{ij}}{r^{6}}, r < r_{c,ij}$$
(2.7)

と表している.
$$\frac{Z_i Z_j}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_{1,ij}}\right) - \frac{D_{ij}}{r^4} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_{4,ij}}\right)$$
が電荷の影響に相当しており, このうち,

 $\frac{Z_i Z_j}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_{1,ij}}\right)$ はクーロン力による相互作用, $\frac{D_{ij}}{r^4} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_{4,ij}}\right)$ は双極子引力を表す. Z_i , Z_j は 原子が持つ電荷である. Vashishta ポテンシャルでは, Z_i , Z_j を変数ではなく固定のパラメー タとして入れており,固定電荷のポテンシャルとなっている.従って,表面や界面等,原子 の位置によって電荷が変化するような系は想定されていない.なお,カットオフ距離前後で 滑らかに接続するために,2体項は以下のようにシフトさせている.

$$\varphi_{2}^{(shifted)}(r) = \begin{cases} \varphi_{2}(r) - \varphi_{2}(r_{c}) - (r - r_{c}) \left(\frac{d\varphi_{2}(r)}{dr}\right)_{r = r_{c}}, r \leq r_{c} \\ 0, r > r_{c} \end{cases}$$
(2.8)

3体項は

$$\varphi_{3}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = B_{ijk} \frac{\left(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0 \ ijk}\right)^{2}}{1 + C_{ijk} \left(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0 \ ijk}\right)^{2}} \exp\left(\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij} - r_{0, ij}}\right) \exp\left(\frac{\gamma_{ik}}{r_{ik} - r_{0, ik}}\right), \quad (2.9)$$

$$r_{ij} < r_{0, ij}, r_{ik} < r_{0, ik}$$

と表され、より多くの構造を柔軟に表現するために Stillinger-Weber ポテンシャルの表式か ら変更された. 電荷の影響は 1/r と長距離にわたることから、2 体項のカットオフ距離はr_c = 7.35 Åと長めになっている.一方、3 体項では周囲の原子のみの相互作用を考えるためr₀, = 2.9 Åとし、2 体項のカットオフ距離と3 体項のカットオフ距離の2 種類が設定されてい る.

Vashishta ポテンシャルでは転位の生成・移動を再現することができ、それらの研究に応用されている.

(4) Tersoff ポテンシャル

Tersoff ポテンシャル[66], [67]は, Tersoff によって考案された3体ポテンシャルの1つで, 原子間距離,結合角に加えて配位数の影響も考慮したポテンシャルである.

結晶内の結合力の大きさに影響を与える要因として配位数が挙げられる. Tersoff ポテン シャルよりも前に考案された Abell による原子間ポテンシャルでは,局所状態密度の二次モ ーメント近似により,配位数 Z と 1 本あたりの結合エネルギーE との関係を

$$E = \sqrt{Z} \tag{2.10}$$

と表した.これは,配位数Zが大きく多くの原子が周囲に存在しているほど,結合を作るための十分な価電子が減少し,1結合あたりの結合エネルギーが減少することを表している. Tersoff ポテンシャルではこの概念を応用し,関数形の中に取り入れている.

Tersoff ポテンシャルでは,全エネルギーを

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})]$$
(2.11)

と表し、配位数の影響をボンドオーダー(結合次数)と呼ばれる項である b_{ij} の中に取り入れた.配位数が大きいと b_{ij} が小さくなり、結合力(引力)が小さくなる.一方で、配位数が小さいと b_{ij} が大きくなり、結合力が大きくなる.このように、配位数に依存した項を関数形に取り入れていることから、Tersoff ポテンシャルは結合次数型ポテンシャルまたはボンドオーダー型ポテンシャルとも呼称される. $f_R(r_{ij})$ は斥力項、 $f_A(r_{ij})$ は引力項であり、

$$f_R(r) = A\exp(-\lambda_1 r) \tag{2.15}$$

$$f_A(r) = -B\exp(-\lambda_2 r) \tag{2.16}$$

と表され、Morse ポテンシャル形となっている. さらに、 $f_c(r)$ はカットオフ関数であり、

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi r - R}{2}\right), & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases}$$
(2.17)

とし,カットオフ距離でエネルギーが滑らかに接続される.Fig. 2-3 にボンドオーダーb_{ij}と 2 原子間のエネルギーの関係を示す.ボンドオーダーb_{ij}が大きいほど引力が大きく,エネル ギーが低くなることが分かる.

ボンドオーダーb_{ij}は

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n\right)^{-\frac{1}{2n}}$$
(2.12)

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^{\ m} (r_{ij} - r_{ik})^{\ m}]$$
(2.13)

$$g(\theta) = \gamma \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos\theta - \cos\theta_0)^2} \right)$$
(2.14)

と表され、配位数の他に角度依存の項 $g(\theta)$ も含む. Fig. 2-4 に原子の配位数、結合角度、ボンドオーダーの関係を示す. 配位数が小さく、角度 θ が θ_0 に近づくほどボンドオーダーが大きくなる.

Tersoff ポテンシャルではシリコンを中心に数多くの元素についてパラメータセットが開発されており,構造が変化する相転移,アモルファス化の他,界面や表面構造にも用いられる.



Fig. 2-3 Relationship between bond order bij and 2-body energy of atom i and j. Note that the cutoff function f_c is not included in this graph.



Fig. 2-4 Relationship between coordination number Z of atom i, bond angle, and bond order b_{ij}

(5) EDIP

EDIP (Environment-Dependent Interatomic Potential)[68], [69]は, Bazant らによって考案され た原子間ポテンシャルで, 原子の配位数によって結合力を変化させる原子間ポテンシャル である.

EDIP では, Stillinger-Weber ポテンシャルと同様, 全エネルギーを以下のように2体項と3体項の和で示す.

$$E = \sum_{j \neq i} \varphi_2(r_{ij}, Z_i) + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, k > j} \varphi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}, Z_i)$$
(2.15)

ただし、 Z_i は原子iの配位数を表しており、原子iのカットオフ距離内にある原子数、すなわち

$$Z_i = \sum_{m \neq i} f(r_{im}) \tag{2.16}$$

$$f(r) = \begin{cases} 1, & r < c \\ \exp\left(\frac{\alpha}{1 - x^{-3}}\right), & c < r < a, \\ 0, & r > a \end{cases}$$
(2.17)

で計算される. このように, 2 体項と 3 体項の中に配位数依存を入れている点が Stillinger-Weber ポテンシャルとの相違点である.

2 体項は

$$\varphi_{2}(r_{ij}, Z_{i}) = f_{R}(r_{ij}) + p(Z_{i})f_{A}(r_{ij})$$

$$= A\left[\left(\frac{B}{r_{ij}}\right)^{\rho} - p(Z_{i})\right]\exp\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - a}\right)$$

$$= A\left[\left(\frac{B}{r_{ij}}\right)^{\rho} - e^{-\beta Z_{i}^{2}}\right]\exp\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - a}\right)$$
(2.18)

と表され、Lennard-Jones 形を採用している. また、 $p(Z_i)$ は結合次数であり、Tersoff ポテンシャルと同様の考え方による. ただし、低配位での配位数と結合力との関係を合わせるために、Tersoff の $1/\sqrt{Z}$ 形ではなく、exp 形を採用している.

次に、3体項は

$$\varphi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}, Z_i) = \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij}-a}\right) \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ik}-a}\right) h\left(\cos\theta_{ijk}, Z_i\right), \ r_{ij} < a, r_{ik} < a$$
(2.19)

で表される. ただし、 $h(\cos \theta_{iik}, Z_i)$ は結合角度依存と配位数依存を入れた項であり、

$$h(l, Z) = \lambda \left[\left(1 - e^{-Q(Z)(l + \tau(Z))^2} \right) + \eta Q(Z) \left(l + \tau(Z) \right)^2 \right]$$
(2.20)

$$Q(Z) = Q_0 e^{-\mu Z}$$
(2.21)

$$\tau(Z) = u_1 + u_2(u_3 e^{-u_4 Z} - e^{-2u_4 Z})$$
(2.22)

で表される.これらにより,結合角度が鋭角の方を鈍角よりも高エネルギーとし,配位数が 大きいほど角度依存を弱くすることが可能となる.また,配位数によって安定角度が変化さ せられるということは EDIP での大きな特徴である.例えば,既存の EDIP のパラメータで は,配位数が 3,4の時の安定角度はそれぞれ 120°, 109.7°となっている.

EDIP は角度依存の項の記述が Tersoff ポテンシャルよりも複雑であることから, 欠陥構造 やアモルファス構造の再現性が高いとされる.

2.1.3 原子間ポテンシャル作成の手順

既存の原子間ポテンシャルの中に計算したい元素や現象が存在しない場合,原子間ポテ ンシャルを新たに開発する必要がある.原子間ポテンシャルの開発では,現象を再現する関 数形を選択または考案し,その後関数形に含まれるポテンシャルパラメータのフィッティ ングを行う.ここでは,本研究で用いた高本らによって開発されたパラメータフィッティン グ手法[70]について述べる.

本研究では,計算精度の高い第一原理計算を元にパラメータフィッティングを行う.主な パラメータフィッティングの流れを Fig. 2-5 に示す.

まず初めに,教師データとする構造(原子配置)を第一原理計算または古典分子動力学に よって作成する.ここでの構造は,dimer,graphite構造,diamond構造などといった基本構 造だけでなく,表面構造や転位構造といった着目する現象や構造に特徴的な構造も教師デ
2.1 分子動力学法

ータとしてフィッティングに利用する. ポテンシャルのロバスト性を高めるために, それぞれの構造は1種類だけでなく,構造全体を拡大または縮小させた構造や, NVT または NPT アンサンブルで熱振動させた構造も教師データに入れると良い.

教師データとなる構造を作成したら、それぞれの構造について、第一原理計算による量子 力学計算を行う.第一原理計算を通じて、教師データの中で原子配置とエネルギーや力等の 物性値が紐付けられる.

最後に、その教師データを用いてパラメータフィッティングを行う.フィッティングでは、 ポテンシャルパラメータを動かし、作成したポテンシャルで物性値の計算値 P_i^{pot} を算出する. この計算値 P_i^{pot} と教師データの物性値の目標値 P_i^{fit} の差分の和を評価関数

$$E = \sum_{i}^{N} f_{i} \left(\boldsymbol{P}_{i}^{pot} - \boldsymbol{P}_{i}^{fit} \right)^{2}$$
(2.23)

とする. この評価関数が最小となるようにポテンシャルパラメータを繰り返し動かしてい き,最適なポテンシャルパラメータを探索する. ポテンシャルパラメータの最適化の手法に は,関数の勾配を用いて極小点を探索する L-BFGS-B 法,複数の個体(解の候補)について 選択,交叉,突然変異といった操作を行い,世代交代を繰り返すことで最適化を行っていく 遺伝的アルゴリズム (GA: Genetic Algorithm)を用いた. L-BFGS-B 法は遺伝的アルゴリズム と異なり,局所最適解に陥る可能性があるものの,関数形が比較的滑らかで局所最小点を多 数持たない時には効率良いとされている. そこで本研究では,2つの手法を併用しパラメー タフィッティングを行った.

以上のパラメータフィッティングによって得られた原子間ポテンシャルは,弾性定数や 格子定数といった基本的な物性値を第一原理計算や実験値と比較する.さらに,着目したい 現象が適切に再現できるか確認し,問題がなければそのまま使用する.一方で,現象の再現 ができない等の問題があれば,教師データを追加し再びパラメータフィッティングを行う. 追加する教師データは,新たな構造を作成しても,作成した原子間ポテンシャルを用いて作 成しても良い.これにより,様々な構造の学習行うことができ,効率良く目的の原子間ポテ ンシャルを作成することができる.



Fig. 2-5 Process of parameter fitting for interatomic potentials

2.2 NEB 法

2.2 NEB 法

本研究では、転位の移動の起こりやすさを原子スケールで評価するために、転位移動時の 活性化エネルギーを算出した.活性化エネルギーの算出には、反応経路解析の手法の1つで ある NEB (Nudged Elastic Band) 法[71]–[74]を用いた.ここでは、NEB 法の概要と本研究で 使用した計算手法について述べる.

2.2.1 NEB 法とは

NEB 法とは遷移過程の始状態と終状態から最小エネルギー経路 (MEP: Minimum Energy Path) を求める手法である. 算出された MEP によって,反応の遷移過程,反応座標,さらに は大域的なエネルギー曲面 (PES: Potential Energy Surface) の情報を得ることができる. エネ ルギー曲面とは,原子座標の 3N 次元 (N:系に含まれる原子数)の状態空間であり,エネル ギー曲面上の1点は原子系のある状態を示している.

NEB 法ではまず,エネルギー曲面上の始状態と終状態の間にいくつかの中間点を設定する.この中間点を replica と呼ぶ.この NEB 計算前の replica は,始状態と終状態の間を線形補間した決める方法や自分で任意の場所に決める方法など,いくつかの方法がある.

隣り合う replica 及び始状態, 終状態は仮想的な弾性バネ (band) によって結合されている (Fig. 2-6 (a)). *i* 番目の replica にかかる力は, R_i を replica の位置ベクトル, $V(R_i)$ を R_i におけ るポテンシャルエネルギーとしたとき

$$\boldsymbol{F}_{i} = -\boldsymbol{\nabla} \big(\boldsymbol{V}(\boldsymbol{R}_{i}) \big) |_{\perp} + \boldsymbol{F}_{i}^{s} |_{\parallel}$$
(2.24)

で表される (Fig. 2-6 (b)). $-\nabla(V(\mathbf{R}_i))|_{\perp}$ はポテンシャル勾配の band に垂直方向成分を表しており, MEP へと replica を収束させる項である. $\hat{\mathbf{\tau}}_i$ を規格後の band の仮接線ベクトル (tangent) とすると

$$\nabla (V(\mathbf{R}_i))|_{\perp} = \nabla (V(\mathbf{R}_i)) - (\nabla (V(\mathbf{R}_i)) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i) \hat{\boldsymbol{\tau}}_i$$
(2.25)

と書ける.一方, F_i^{s} |_|はバネ力を表しており, replica 分布を均等に保つための項である.kをバネ力とすると

$$F_{i}^{s}|_{\parallel} = k[|R_{i+1} - R_{i}| - |R_{i} - R_{i-1}|]\hat{\tau}_{i}$$
(2.26)

と書ける. NEB 法では, 個々の replica の位置を移動させてはたらく力 F_i を計算していくこ とを繰り返すことで,反応経路のエネルギーの極小値を求めていく.





Fig. 2-6 Schematic illustration of replicas and bands for NEB method on PES (Potential Energy Surface). (a) Overall view of NEB method, (b) forces on the replica *i*.

2.2.2 NEB 法の問題点

NEB 法では, replica の分布を常に一定に保ちながら, エネルギー経路の最適化を行って いくことから, 複雑な最適化計算となる. 従って, 最適化がうまくいかないことが起こうる. その代表例の1つにキンクの問題が挙げられる, 最適化計算中, エネルギー経路上にキンク が発生し, 反応経路が大きく曲がると計算が収束しなくなってしまう. これが起こる主な原 因として, エネルギー経路上に平行な力が垂直力よりも大きくなってしまうことや, エネル ギー経路上に多数のエネルギー極小点が存在することが挙げられる.

従来, band の仮接線ベクトル (tangent) は

$$\tau_{i} = \frac{R_{i} - R_{i-1}}{|R_{i} - R_{i-1}|} + \frac{R_{i+1} - R_{i}}{|R_{i+1} - R_{i}|}$$
(2.27)

と表していたが, キンクができやすいという問題があった. そこで $\tau_i^+ = R_{i+1} - R_i$, $\tau_i^- = R_i - R_{i-1}$ としたとき, $V_{i-1} < V_i < V_{i+1}$ または $V_{i-1} > V_i > V_{i+1}$ のときには

$$\boldsymbol{\tau}_{i} = \begin{cases} \boldsymbol{\tau}_{i}^{+} & (V_{i-1} < V_{i} < V_{i+1}) \\ \boldsymbol{\tau}_{i}^{-} & (V_{i-1} > V_{i} > V_{i+1}) \end{cases}$$
(2.28)

 $V_{i-1} < V_i > V_{i+1} \pm c \operatorname{td} V_{i-1} > V_i < V_{i+1}$ のときには

$$\boldsymbol{\tau}_{i} = \begin{cases} \boldsymbol{\tau}_{i}^{+} \Delta V_{i}^{\max} + \boldsymbol{\tau}_{i}^{-} \Delta V_{i}^{\min} & (V_{i-1} < V_{i+1}) \\ \boldsymbol{\tau}_{i}^{+} \Delta V_{i}^{\min} + \boldsymbol{\tau}_{i}^{-} \Delta V_{i}^{\max} & (V_{i-1} > V_{i+1}) \end{cases}$$
(2.29)

と改良する[72]ことでキンクの問題が低減しており、本研究でもこれが用いられている.ただし、

2.2 NEB 法

$$\begin{cases} \Delta V_i^{max} = \max(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|) \\ \Delta V_i^{min} = \min(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|) \end{cases}$$
(2.30)

である.それ以外にも、キンクの問題を低減させ、計算結果を高精度化させるために、今ま でに多くの改良や手法が提案されてきている.次項以降では、本研究で用いられている手法 を中心に述べる.

2.2.3 垂直バネカの作用

キンクの問題を低減させるための手法の 1 つに, エネルギー経路に垂直なバネ力を与えることが挙げられる[74]. このとき, replica にはたらく力は

$$\boldsymbol{F}_{i} = -\nabla \left(V(\boldsymbol{R}_{i}) \right) |_{\perp} + \boldsymbol{F}_{i}^{s} |_{\parallel} + f(\phi_{i}) \boldsymbol{F}_{i}^{s_{2}} |_{\perp}$$

$$\tag{2.31}$$

となり、 $f(\phi_i) F_i^{S_2}|_{\perp}$ が垂直バネ力の項となる.ただし、

$$\boldsymbol{F}_{i}^{S_{2}}|_{\perp} = \boldsymbol{F}_{i}^{S_{2}} - \boldsymbol{F}_{i}^{S_{2}} \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_{i} \hat{\boldsymbol{\tau}}_{i}$$
(2.32)

$$F_i^{3_2} = k_{\text{perp}}[(R_{i+1} - R_i) - (R_i - R_{i-1})]$$
(2.33)

であり、 k_{perp} が垂直バネ力のバネ定数にあたる. また、 $f(\phi_i)$ は switching function であり、

$$f(\phi_i) = \begin{cases} \frac{1}{2} (1 + \cos(\pi \cos(\phi_i))) & (0 < \phi_i < \frac{\pi}{2}) \\ 1 & (\phi_i > \frac{\pi}{2}) \end{cases}$$
(2.34)

$$\cos(\phi_i) = \frac{(R_{i+1} - R_i) \cdot (R_i - R_{i-1})}{|R_{i+1} - R_i||R_i - R_{i-1}|}$$
(2.35)

と表し、エネルギー経路の角度に応じて変化する.

ただし,垂直バネ力を大きくし過ぎると,エネルギー経路を MEP から遠ざけてしまう可 能性がある.これにより,活性化エネルギーを過大評価してしまうおそれがあるので注意が 必要である.

本研究では, 収束性を向上させるため, 一部の NEB 計算において垂直バネ力を作用させた.

2.2.4 CI-NEB法

NEB 法による出力は MEP 上の replica のみであり, エネルギー曲線(曲面)は離散的にし か出力されない.一方, 活性化エネルギーを精度良く算出するためには, エネルギー曲線の 鞍点付近のエネルギーを精度良く算出する必要があるため, できるだけ鞍点付近に replica が密に配置されていた方が良い. そこで CI-NEB (Climbing Image NEB) 法[71]では, エネル ギー経路の中の replica のうち, 最もエネルギーが高い replica にかかる力を

2.2 NEB 法

$$\boldsymbol{F}_{i} = -\boldsymbol{\nabla} \big(\boldsymbol{V}(\boldsymbol{R}_{i}) \big) + 2\boldsymbol{\nabla} \big(\boldsymbol{V}(\boldsymbol{R}_{i}) \big) \big|_{\parallel} = -\boldsymbol{\nabla} \big(\boldsymbol{V}(\boldsymbol{R}_{i}) \big) + 2 \big(\boldsymbol{\nabla} \big(\boldsymbol{V}(\boldsymbol{R}_{i}) \big) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_{i} \big) \hat{\boldsymbol{\tau}}_{i}$$
(2.36)

のように修正し,エネルギー経路に沿ってその replica をエネルギーが高い方に持ち上げる. ただし, replica の数が少ないと誤った方向に力を作用させてしまい, NEB 計算ができなく なるので注意が必要である.

2.2.5 Variable Spring Constants

replica 間のバネ定数は通常,すべて同一かつ一定である.エネルギー経路の鞍点付近の replica の密度を上げるための他の方法として,バネ定数を replica のエネルギーに応じて可 変とする手法[71]がある.この方法では,i番目と *i*+1 番目の replica 間のバネ定数*ki*は

$$k_{i} = \begin{cases} k_{\max} - \Delta k \left(\frac{E_{\max} - E_{i}}{E_{\max} - E_{\mathrm{ref}}} \right) & (E_{i} > E_{\mathrm{ref}}) \\ k_{\max} - \Delta k & (E_{i} < E_{\mathrm{ref}}) \end{cases}$$
(2.37)

とする. ただし, $E_i = \max(E_{i-1}, E_i)$ であり, E_{\max} はエネルギー経路全体でのエネルギーの最 大値, E_{ref} は両端の replica のエネルギーのうち高い方である.

本研究では、すべての NEB 計算について本手法を用いた.

2.2.6 replica 間の補間方法

NEB 法では MEP が離散的な点 (replica) で出力される. そこで,活性化エネルギーを精度良く算出するためには,補間が必要となる.

NEB 法により各 replica のエネルギーだけでなく、各々のエネルギー経路の接線方向成分の力も算出される.そこで、反応経路長を*L*、replica の数を*n*、各 replica の座標を r_i としたとき

$$L = \sum_{i=1}^{n-1} |\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_{i}|$$
(2.38)

$$r_{i} = \frac{\sum_{j=1}^{i-1} |\mathbf{R}_{j+1} - \mathbf{R}_{j}|}{L}$$
(2.39)

と定義する[71]. この時,区間[r_i, r_{i+1}]における3次曲線g_i(s)は

$$g_i(r_i) = V_i \tag{2.40}$$

$$g_i'(r_i) = -LF_i \tag{2.41}$$

$$g_i(r_{i+1}) = V_{i+1} \tag{2.42}$$

$$g_i'(r_{i+1}) = -LF_{i+1} \tag{2.43}$$

と表す.ただしFiはエネルギー経路の接線ベクトルの replica にかかる力の投影である.

2.3 転位を含む第一原理計算

本研究では、活性化エネルギーを算出する際にこの方法で replica 間の補間を行った.

2.2.7 エネルギー最小化計算について

NEB 法の中では,エネルギー最小化(構造緩和計算)が各々の計算ステップや各 replica で行われる.エネルギー最小化のための手法にはいくつか存在するが,本研究の NEB 計算 におけるエネルギー最小化では Sheppard らによって考案された quick-min 法[75]を用いた.

2.3 転位を含む第一原理計算

本研究では、原子間ポテンシャルを作成時のパラメータフィッティングで用いる教師デ ータの作成や、作成した原子間ポテンシャルの検証のために、DFT 計算を用いた.その中で は、転位を含む DFT 計算をいくつか行ったため、本節では転位を含む DFT 計算を行う際の 注意点を述べる.なお、DFT 計算の基本的な手法はここでは省略することとし、各計算の計 算条件は各章で述べることとする.

一般的に, DFT 計算のスーパーセルは周期境界で取らなければならない.一方, 転位が存 在することによって積層欠陥の領域が生じる.そのため, DFT 計算のモデルに転位を入れ る場合は, Fig. 2-7 のように, (1) バーガースベクトルが逆向きとなるような転位 2 本 (転 位対)を導入するか, (2) 転位 1 本だけを入れる場合は周囲に十分な真空層を設けるかのど ちらかの方法を取らなければならない.真空層を入れない周期境界のモデルで転位 1 本だ け配置することは幾何学的な問題から不可能である.

(1)の手法の場合,転位を少なくとも 2 本導入する必要があるため,モデル内の原子数が 多くなってしまう.また,転位間相互作用の影響が生じるため,許容される計算コストの範 囲内で転位間の距離を開け,モデルを大きくする必要がある.さらに,転位には極性(向き) が存在するため,転位間相互作用の影響を少しでも小さくするためにモデルの取り方に工 夫が必要である.Fig. 2-8 (a)のようなモデルの取り方をする場合,y方向においては,隣り 合うスーパーセルの2本の転位の極性は打ち消しあっており(+と-の組み合わせ),転位 間相互作用の影響を軽減させることができる.しかしながら,z方向では,隣り合うスーパ ーセルの2本の転位の極性は同種(+と+,または-と-の組み合わせ)となっており, Peach-Koehler力をはじめとした転位間相互作用が大きくなってしまう.従って,転位を含 む DFT 計算には,Fig. 2-8 (b)のような斜交座標系のスーパーセルを用いる.このようなモデ ルの取り方を quadrupolar モデルと呼ぶ.これにより,y方向だけでなくz方向においても2 本の転位の極性を打ち消し合わせることが可能となる.これまでの多くの研究[41],[76]-[80] では,quadrupolar モデルを使用して計算が行われている. 2.3 転位を含む第一原理計算

(2)の手法の場合,転位は1本だけで済むものの,周囲を真空層で囲っているため,その 部分が表面となり,表面の影響が生じる.そのため,表面の影響が転位に生じないようにモ デルを大きく取る必要がある.また,表面力や表面拡散といった,表面に関する現象もDFT 計算に含んでしまうため,転位の影響だけを取り出したい場合には,表面の影響を差し引か なければならない場合がある.なお,転位1本だけにした場合でも,転位を挟んだ片側には 積層欠陥が生じている点には留意したい.

本研究では教師データの作成といったごく限られた箇所にのみ転位を含む DFT 計算を使用した.また、多くの計算には quadrupolar モデルを使用し、表面の計算や、quadrupolar モデルを使用できない条件においては、通常の直交座標系を用いた周期境界モデルを使用し、表面などには真空層を十分に取った.

以上のように、転位を含む DFT 計算には多数の原子を含む大きなモデルが必要であり、 計算コストが非常に大きい.また、転位に生じるキンク構造など、転位線方向にもモデルを 拡大させた場合、モデルの大きさは膨大になってしまう.従って、転位を含む DFT 計算に は限度があり、転位の現象を原子論的観点で解析するためには古典分子動力学の使用も欠 かせない.さらに、本研究では、転位の移動時のエネルギー障壁の算出を行うために、反応 経路解析を用いている.反応経路解析は、エネルギー障壁が最小となるような反応経路を探 索する計算であることから、計算コストが非常に高い.また、転位によって転位芯周りに生 じたひずみ場は通常、数 nm~数十 nm と大きいため、転位が移動することで、広範囲にわ たる原子の移動が生じる.そのような反応経路を DFT 計算によって算出することは、非常 に難しい.DFT 計算による反応経路解析については付録 A に詳述する.



Fig. 2-7 Schematic illustration of the dislocation model for ab initio. (1) Two dislocations are set, (2) vacuum layers are set in *y* and *z* directions around the model.





第3章 Si における原子間ポテンシャ ルの開発

3.1 緒言

SiC における原子間ポテンシャルの開発を行うにあたり、はじめに、単元系であるシリコン単体について、転位挙動の再現が可能な原子間ポテンシャルの開発を行った.

第1章で述べたように, Stillinger-Weber ポテンシャルでは転位の生成や移動といった転位 挙動の再現ができるものの, 関数形が比較的簡単であることから, 結合次数型ポテンシャル である Tersoff ポテンシャルや EDIP に比べて表面構造の再現性に劣る. 一方で, 既存の Tersoff ポテンシャルや EDIP では転位移動時の活性化エネルギーが高く, 転位挙動を再現で きない. これらの原子間ポテンシャルでは静的な転位構造であれば準安定構造として表現 することができるが, 作成した転位は動かない.

そこで本章では、既存の Tersoff ポテンシャルの関数形を改良し、パラメータフィッティ ングを行うことで、シリコン単体において転位挙動を再現でき、表面構造を精度良く再現で きる原子間ポテンシャルの作成を図った. Stillinger-Weber ポテンシャルでは転位挙動の再現 ができる反面、Tersoff ポテンシャル等の結合次数型ポテンシャルで再現できない原因とし て、Stillinger-Weber ポテンシャルの方がカットオフ距離が長く関数形が単純であることがこ れまでに挙げられていた[40]. しかしながら、カットオフ距離や関数形が転位挙動に与える 影響やその原因と対策について具体的には明らかになっていない. そこで、本章ではまず、 原子間ポテンシャルを作成するにあたり、転位構造を再現するためにポテンシャルに必要 とされる条件を提言した. その後、それを Tersoff ポテンシャルへと適用し必要に応じて関 数形を改良することで、転位挙動を再現できる Tersoff ポテンシャルを作成した.

3.2 転位の移動を再現するための原子間ポテンシャル の要件

転位の移動を再現するためには、転位移動時のエネルギー障壁の再現と積層欠陥エネル

ギーの再現を行うことが必要である.本節では,これら2点を再現するために原子間ポテン シャルに必要とされる条件を明らかにし,この条件を適用した新たな Tersoff ポテンシャル の関数形を開発した.

3.2.1 キンク生成,移動時のエネルギー障壁の再現

まず、転位移動時のエネルギー障壁について考える.SiCと同様、シリコンの転位にも多 くの種類が存在するが、ここでは(111)面の glide 面上に存在する 30°部分転位に着目する. 転位は通常、Fig. 3-1 のようにキンクが生成した後に、生成したキンクが拡大または縮小を 繰り返すことで転位が移動していく、以降、キンクの生成過程を kink nucleation、キンクの 拡大・縮小過程を kink migration と呼ぶこととし、転位の移動を評価する時には、kink nucleation と kink migration にわけて考えることとする.また、キンクの構造は非対称である ことから、kink migration を方向によって LK (Left Kink)、RK (Right Kink)とわけられる.

Fig. 3-2 (b), (c)は, Fig. 3-2 (a)のように部分転位を配置したときの xy 平面上の原子配列を 表す.シリコンの転位では SiC の転位と同様, Fig. 3-2 (b)のように, 転位芯を構成する原子 は3配位となっており, ダングリングボンドを持つ. そのため, Fig. 3-2 (c)のようにダング リングボンドを持つ原子どうしが結合し, 4配位の原子を持った構造へと変化することがあ る. これを SiC と同様, 転位芯再構成構造(以降, reconstructed 構造)と呼ぶ. 先行研究に よると, 転位芯が再構成していない構造 (Fig. 3-2 (b))(以降, unreconstructed 構造)よりも reconstructed 構造の方がエネルギーが低く安定である[39],[81]. ここでは, unreconstructed 構 造と reconstructed 構造の両方について, 転位移動時の原子配置に着目し, Tersoff ポテンシャ ルで転位の移動が起こりづらい原因を明らかにした.

(1) unreconstructed 構造

初めに、unreconstructed 構造について着目する. kink nucleation の前の原子配列を Fig. 3-3 (a)に、kink nucleation の後の原子配列を(b)に示す. kink nucleation では、図中原子 3 が移動 することで、原子 3 - 4 間の結合が切れ、新たに原子 3 - 2 間の結合が生成する. また、3 配 位であった原子 1 が原子 4 と結合することにより、原子 1 は 4 配位となる. Tersoff ポテン シャル[67]では、kink nucleation より前の原子 3 - 4、3 - 2 の距離はそれぞれ約 2.4 Å、約 4.1 Å なのに対し、Tersoff ポテンシャルが持つカットオフ距離は 3.0 Å である. 従って、Tersoff ポテンシャルにおける kink nucleation では、初めに原子 3 が原子 3 - 4 間のカットオフ距離 を出た後、原子 3-2 間のカットオフ距離に入る.

2原子間のカットオフ距離の外では、本来であれば相互作用が生じているはずの2原子間の相互作用を、人為的に設定されたカットオフ関数によって考慮しないようになっている. そのため、kink nucleation より前に原子3-4間に生じていた相互作用は、原子3が移動しカットオフ距離を出ることで0となり、エネルギーが上昇する. その後、原子2-3間のカッ トオフ距離内に入り相互作用が考慮されるようになることでエネルギーは再び減少する. このように、人為的に設定したカットオフを原子が出入りすることで、本来であれば常に存 在するはずの相互作用が考慮されなくなり、エネルギー障壁が生じ、転位の移動を阻害して いると考えられる. kink migration でも同様、Tersoff ポテンシャルでは原子がポテンシャル のカットオフ距離を出入りする.

一例として、原子の移動が単純で理解がしやすい kink migration (LK)について、NEB 法に よる反応経路解析を用いてエネルギー曲線を算出した.解析モデルを Fig. 3-4 に示す.境界 条件は、x 方向(転位線方向)は周期境界を、それ以外は面内拘束とした.なお、面内拘束 とは、面内方向には可動であるが、面内垂直方向は拘束をかける拘束手法である.例えば、 y 方向の面内拘束をかけた原子は、xz 面内には移動することができるが、y 方向には移動す ることができない.解析では Stillinger-Weber ポテンシャル、Tersoff ポテンシャル、EDIP を 用い、原子間ポテンシャルごとにエネルギー曲線の比較を行った.

エネルギー曲線の結果を Fig. 3-5 に示す.始状態,終状態および中間点での原子配列も併 せて示す. Tersoff ポテンシャルでは,反応座標が 0.2,0.8 のときに原子移動時にポテンシ ャルのカットオフ距離の出入りが生じている.これにより,エネルギーが大きく変化し,結 果として,エネルギー障壁を押し上げている. EDIP もカットオフ距離が 3.12Åと比較的短 いため, Tersoff ポテンシャルと同様の傾向となった. Stillinger-Weber ポテンシャルでは,カ ットオフ距離が 3.77Åと Tersoff ポテンシャルと比べてカットオフ距離が長いため,カット オフ距離の出入りの影響が小さい.

一方で, Tersoff ポテンシャルや EDIP とは反応経路が異なり, 反応経路の途中に安定構造 が存在する. Stillinger-Weber ポテンシャルにおける途中の安定構造は, Fig. 3-6 で示すよう な bct-5 構造の一部であると考えられる[82], [83]. bct-5 構造は、すべて 5 配位の原子からな る構造である. Stillinger-Weber ポテンシャルにおける bct-5 構造の凝集エネルギーが-4.24 eV/atom なのに対し、ダイヤモンド構造の凝集エネルギーが-4.34 eV とエネルギー差が小さ い. 一方, Tersoff ポテンシャルでは bct-5 構造の凝集エネルギーが-4.42 eV/atom なのに対し, ダイヤモンド構造の凝集エネルギーは-4.62 eV/atom とエネルギー差が大きい. これは, Stillinger-Weber ポテンシャルでは配位数による 1 本あたりの結合エネルギーへの影響を考 慮していない一方で,Tersoff ポテンシャルでは配位数の影響を関数形に含むため,5 配位構 造の bct-5 構造の方が 4 配位構造の diamond 構造よりもエネルギーが高くなり,エネルギー 差も大きくなったと考えられる.なお,DFT 計算では,bct-5 構造,ダイヤモンド構造の凝 集エネルギーはそれぞれ-4.29 eV/atom, -4.56 eV/atom だったことから, Stillinger-Weber ポテ ンシャルは 2 つの構造間のエネルギー差が現実よりも小さくなっている可能性が高い. 以 上のことから, Stillinger-Weber ポテンシャルでは他のポテンシャルに比べて bct-5 構造にな りやすく, kink migration の時の反応経路に bct-5 構造を含んでいると考えられる.他の転位 移動過程においても, Stillinger-Weber ポテンシャルでは, bct-5 構造を経由しやすいと考え られる.

36



Fig. 3-1 Example of kink nucleation and migration process. Colors of each atom show their coordination numbers. The coordination number of green and gray atoms are three and four, respectively. A dislocation line is drawn with dotted lines.



Fig. 3-2 (a) Schematic illustration of the dislocation model in this section. (b - c) Example of atom configurations of 30° partial dislocations on (111) glide plane: (b) unreconstructed, (c) reconstructed. Dark blue and gray atoms are lying below and above the glide plane,

respectively. A dislocation line is drawn with dotted lines. The blue areas indicate stacking faults.



Fig. 3-3 Atom configurations of the kink nucleation process in a 30° partial (unreconstructed structure). This configuration and the distances are calculated by using Tersoff potential.



Fig. 3-4 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis.



Fig. 3-5 Energy curve and snapshot of atomic configuration of the left kink migration process in the core unreconstructed structure. This result is calculated by the reaction coordinate analysis using NEB method discussed in Chapter 2.



Fig. 3-6 (a) bct-5 structure in Stillinger-Weber potential during kink migration (LK). Colors of each atom show their coordination numbers in the same way with Fig. 3-1. (b) bulk bct-5 structure. Blue box indicates a unit cell including 3 blue atoms.

(2) reconstructed 構造

次に, reconstructed 構造をもつ 30°部分転位について考える. kink nucleation の前後の原 子配列を Fig. 3-7 に示す. reconstructed 構造では,転位芯を構成している 2 原子間の結合で ある原子 1 - 2 間の結合を切る必要があるが,それ以外に関しては unreconstructed 構造にお ける kink nucleation での過程と同様の原子の移動となる.原子間距離も原子 3-4, 3-2 それぞ れ約 2.4 Å,約 3.5 Åであり,Tersoff ポテンシャルで kink nucleation が起こるためにはカッ トオフ距離の出入りが必要となる.

最後に、reconstructed 構造における kink migration に着目する. reconstructed 構造における kink migration では、RK、LK の構造はそれぞれ RK'、LK'の構造へと遷移し、その後再び RK、LK の構造へと遷移することが繰り返される. RK から RK'、LK から LK'へ遷移する前後の 原子配列を Fig. 3-8 に示す. RK から RK'への遷移では、原子 1-6、2-5 間の結合が切れ、原子 1-2、5-6 間の結合が新たに生成する. 一方 LK から LK'への遷移では、原子 3-7、4 -8 間の結合が切れ、新たに原子 3-4、7-8 間の結合が新たに生成する. 従って、エネルギー障壁を正しく再現するためには、これらの原子間距離が原子間ポテンシャルの持つカットオフ距離内に常に入っている必要がある. しかしながら、原子 5-6、7-8 の距離が 3.8 Å となっており、Tersoff ポテンシャルではカットオフ距離よりも長い.

以上より, Tersoff ポテンシャルでは, 原子間ポテンシャルの持つカットオフ距離が短い ために, 転位移動時に原子がカットオフの出入りをしてしまい, エネルギー障壁が現実のも のよりも高くなっていると考えられる. EDIP でも転位移動時のエネルギー障壁が高いのは 同様の理由であると考えられる. 一方, Stillinger-Weber ポテンシャルに関しては, カットオ フ距離が Tersoff ポテンシャルや EDIP に比べて比較的長いため, 転位移動時のエネルギー 障壁が低い. しかしながら, Stillinger-Weber ポテンシャルでは配位数による結合エネルギー の変化を考慮していないため、転位移動時の反応経路の途中に bct-5 構造を経由しやすいと 考えられる.

従って、エネルギー障壁を正しく算出するためには、転位の移動を通じて結合状態が変化 する2原子間が常にカットオフ内に入っているように、長距離のカットオフが必要である. kink nucleation, kink migration について、unreconstructed 構造, reconstructed 構造ともに原子 の動きを調べたところ、原子間ポテンシャルのカットオフ距離が少なくとも 4.1 Å以上で あれば、転位移動時のエネルギー障壁を正しく再現できると考えられる.



Fig. 3-7 Atom configurations of the kink nucleation process in a 30° partial (reconstructed structure).



Fig. 3-8 Atom configurations of the kink migration process (LK -> LK' (RK -> RK')) in a 30° partial (reconstructed structure).

3.2.2 積層欠陥エネルギーの再現

積層欠陥エネルギーは転位によって生じる積層欠陥の面積に比例する[33]ため,転位の移動を再現するためには,原子間ポテンシャルにおいて積層欠陥エネルギーを再現することが必要であると考えられる.

シリコン単結晶の完全結晶での積層および積層欠陥が存在する積層を Fig. 3-9 に示す. (a) では完全結晶となっており,すべての積層が cubic の積層となっている.一方,(b)では,積層面 3 と積層面 4 の間の glide 面においてすべりが生じ,積層欠陥となっている.そのため,積層面 3 と積層面 6 にある原子の位置関係が(a)の場合とは異なり,hexagonal の積層になっている.これは,すべり面に対して z 軸負の方向の積層(積層面 1 と積層面 4) についても同様である.従って,原子間ポテンシャルで積層欠陥エネルギーを再現するためには,cubic と hexagonal の積層を区別できるようにする必要がある.

完全結晶(cubic 積層)と積層欠陥あり結晶(hexagonal 積層)では、最も近距離の差異と して、積層面 3 と積層面 6 にある原子の位置関係が異なる。例えば、完全結晶における原子 A と原子 B との距離は約 3.92 Å、積層欠陥あり結晶における原子 A と原子 B の距離は約 4.5 Åである。一方、Tersoff ポテンシャルのカットオフ距離はそれぞれ 3.0 Å であることか ら、どちらの距離よりも短い。従って、Tersoff ポテンシャルでは完全結晶と積層欠陥あり 結晶を見分けることができず、両者のエネルギー差は 0 となってしまう。これらは Stillinger-Weber ポテンシャルや EDIP ポテンシャルでも同様である。従って、これらの原子間ポテン シャルでは積層欠陥エネルギーを再現することができない.

以上より,積層欠陥エネルギーを再現するためには,原子間ポテンシャルのカットオフ距離を第3近接距離まで伸ばす必要があり,少なくとも4.5Åは必要であると考えられる.



Fig. 3-9 Atomic arrangement of (a) perfect crystal and (b) crystal with a stacking fault. The atom layer on the bottom in this figure is called Layer 1. The slip plane on (111) is set between Layer 3 and 4.

3.3 転位を再現する原子間ポテンシャルの提案

3.3.1 関数形

前節では、転位の挙動を再現するためには長距離のカットオフを持つ原子間距離が必要 であることが明らかになった.本研究ではそれを元に、転位挙動を再現する長距離 Tersoff ポテンシャル (Long-range Tersoff potential) を新たに開発した.

既存の Tersoff ポテンシャルのカットオフを単に長距離化しただけでは, Tersoff ポテンシャルのコンセプトに反したり, パラメータフィッティングが難しくなったりしてしまう. そこで本原子間ポテンシャルには, 既存の Tersoff ポテンシャル[66], [67]からの改良を行った. ここではそうした改良した部分について詳述する.

開発した長距離 Tersoff ポテンシャルは既存のものと同様, 全エネルギーを

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} f_{c1}(r_{ij}) \{ f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij}) \}$$
(3.1)

で表す. $f_R(r_{ij})$, $f_A(r_{ij})$ はそれぞれ斥力項,引力項であり,既存の Tersoff ポテンシャルと 同様である (第2章参照). 一方, $f_{c1}(r_{ij})$ は2体項のカットオフ関数であり,以下のような Murty [84]が提案した関数形を利用する. 既存の Tersoff のものでは 1 階微分までしかでき ず,2 階微分が不連続になってしまうが,以下のカットオフ関数では2 階微分まで可能であ る. これにより,カットオフ前後でのエネルギーの不連続性の影響を小さくした.

$$f_{c1}(r) = \begin{cases} 1, & (r \le R_1 - D_1) \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left\{\frac{\pi(r - R_1)}{2D_1}\right\} - \frac{1}{16} \sin\left\{\frac{3\pi(r - R_1)}{2D_1}\right\}, & (R_1 - D_1 \le r \le R_1 + D_1) \\ 0, & (R_1 + D_1 \le r) \end{cases}$$

(3.2)

次に,開発した長距離 Tersoff ポテンシャルでは,ボンドオーダーb_{ii}を

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta_{ij}^{\eta}\right)^{-\delta} \tag{3.3}$$

で定めた.通常, $\eta \cdot \delta = 0.5$ 程度となる.オリジナルの Tersoff ポテンシャルでは,文献によっては 0.5 で固定されている関数式が載せられているが,本研究ではパラメータ η と δ を独立させ,それぞれでパラメータフィッティングできるようにしている. ζ_{ij} は配位数,結合角の項であり,

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_{c2}(r_{ik}) \exp(-\rho r_{ij}) g_{ijk}(\theta_{ijk}) L(r_{ij}, r_{ik})$$
(3.4)

とした.

fc2(rik)は3体項のカットオフ関数であり、2体項のカットオフ関数と同様、

$$f_{c2}(r) = \begin{cases} 1, & (r \le R_2 - D_2) \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left\{\frac{\pi(r - R_2)}{2D_2}\right\} - \frac{1}{16} \sin\left\{\frac{3\pi(r - R_2)}{2D_2}\right\}, & (R_2 - D_2 \le r \le R_2 + D_2) \\ 0, & (R_2 + D_2 \le r) \end{cases}$$

(3.5)

で表す.

既存の Tersoff ポテンシャルでは、2 体項のカットオフ距離も3 体項のカットオフ距離も 同一としていたが、開発した長距離 Tersoff ポテンシャルでは別々に設定する. これは、長 距離の原子との相互作用は、原子間距離に加え、短距離の範囲内に存在する原子の数(配位 数) や結合角度も影響を与えているという意味を持つ. すなわち、3 体項のカットオフ距離 内 $r \le R_2 - D_2$ に存在する原子によりボンドオーダー b_{ij} を算出し、それを元に2 体項のカッ トオフ距離内 $r \le R_1 - D_1$ に存在する原子間の相互作用を計算する. 従って3 体項のカット オフ距離は2 体項のカットオフ距離よりも短く、 $R_2 - D_2 \le R_1 - D_1$ とする必要がある. Tersoff ポテンシャルでは、ボンドオーダーを算出するために近距離の原子との相互作用の 影響を考えることから、ボンドオーダーを計算する3 体項のカットオフ距離を2 体項のカ ットオフ距離よりも短くすることとした.

なお、実用的な観点では、Tersoff ポテンシャルでは、3 体項の計算に計算コストを要し、

カットオフ距離内の原子数 N が増加すると 3 体項の計算コストは N³のオーダーで増加す る. 従って,カットオフ距離 R を伸ばすとより多くの原子をカットオフ距離内に取り込む ことになるため,カットオフ距離を伸ばすと計算コストが急激に増加してしまう.そのため, 3 体項のカットオフ距離を 2 体項のカットオフ距離と同じくらい長くすると,計算コストが 大きくなってしまう.さらには,本来ボンドオーダーは比較的短距離の範囲内の原子から計 算するため,3 体項のカットオフ距離を長距離にしてしまうと,こうした元々の Tersoff ポ テンシャルのコンセプトを逸脱してしまい,新たな原子間ポテンシャル作成時のパラメー タフィッティングも難しくなる.

なお、3 体項のカットオフ距離を既存の Tersoff ポテンシャルと同じくらいに設定すると、 $r = R_2 + D_2$ 周りでエネルギーの急激な変化が起こってしまう.カットオフ距離周りでエネ ルギーが不連続となり、不自然な現象が起こりやすくなることが予想される.そのため、本 原子間ポテンシャルでは、3 体項のカットオフ距離であっても第2近接程度以上は取った方 が良い.

 $exp(-\rho r_{ij})$ は長距離の減衰項であり、長距離部分で配位数の影響が大きく出ないようにするための項である.

 $g_{ijk}(\theta_{ijk})$ は角度依存項で,既存のTersoffポテンシャルのものと同様とした. 最後に, $L(r_{ij}, r_{ik})$ は距離差依存項と呼ぶこととし,

$$L(r_{ij}, r_{ik}) = \frac{(1 + \exp(a_2))}{1 + \exp(-a_1((r_{ij} - R_{e_{ij}}) - (r_{ik} - R_{e_{ik}})))\exp(a_2)}$$
(3.6)

と表すこととし、既存の Tersoff ポテンシャルのものから変更した。距離差依存項のグラフ を既存の Tersoff ポテンシャルでの関数形 ($L(r_{ij}, r_{ik}) = \exp[\lambda_3^{(m)}(r_{ij} - r_{ik})^m]$) とともに Fig. 3-10 に示す。既存の Tersoff ポテンシャルでの関数形は短距離のカットオフ (第1近接距離 ~第2近接距離)を想定しているため、この形のままカットオフを長距離にすると、距離差 が長距離になったときに距離差依存項が発散し、Tersoff ポテンシャルのコンセプト通りの ボンドオーダーが得られないおそれがある。そこで、距離差依存項をシグモイド形とし、距 離差依存項の上限を設定することでこの項が発散するのを防ぐことができる。また、既存の Tersoff ポテンシャルの表式を長距離 Tersoff ポテンシャルに適用してパラメータフィッティ ングを行った場合、長距離の部分と短距離の部分のどちらかしかフィッティングを行うこ とができない。そこで式(3.6)の表式を用いることで、短距離の部分も長距離の部分もパラメ ータフィッティングにより適切なフィッティングをすることが可能となった。なお、パラメ ータス₁は Fig. 3-10 (a)で示すように、 $L(r_{ij}, r_{ik})$ が大きく変化するようになる。パラメータ a_2 は Fig. 3-10 (b)で示すように、 $L(r_{ij}, r_{ik})$ の上限を変えられる。これにより、 $r_{ij} - r_{ik}$ が大きくな



ったときに $L(r_{ij}, r_{ik})$ が発散するのを防ぐことができる.

Fig. 3-10 Parameter dependence on the distance difference dependent term L(r_{ij}, r_{ik}). (a) and
(b) show the parameter a₁ and a₂ dependence respectively. The parameter λ₃ and m are set to be 1.7322 and 1.0 respectively for the Tersoff form and r_{ik} is set to be 2 in both graphs.

3.3.2 フィッティング手法

パラメータフィッティングは第2章で述べた手法を用いた.ここでは、本原子間ポテンシャルで設定したカットオフ距離と、パラメータフィッティングのときに用いた教師データについて述べる.

(1) カットオフ距離

前節では、転位移動時のエネルギー障壁、積層欠陥エネルギーを再現するためには、カッ トオフ距離をそれぞれ 4.1 Å以上、4.5 Å以上とすることが必要であると提言された. そこで、 本研究でのカットオフ距離は 5.0 Å (2 体項)とし、Table 3-1 に示すように他の原子間ポテ ンシャルよりも長距離のカットオフ距離を持つ原子間ポテンシャルとした. 一般的に、カッ トオフ距離の前後ではエネルギーや力が不連続となり、これが原因で不自然な挙動になる こともある. 開発した原子間ポテンシャルのように、カットオフ距離を長くすることで、カ ットオフ前後のエネルギーが小さくなり、カットオフ距離の影響を小さく抑えることも期 待できる.

vasinishta potentiai, terson potentiai, and EDIF (angstrom).						
	Long-range Tersoff (This work)	Stillinger-Weber	Tersoff	EDIP		
Si – Si	5.0 (2-body) 4.25 (3-body)	3.77	3.0	3.12		

 Table 3-1 Cutoff distance of 2-body interaction for Long-range Tersoff potential (this work),

 Vashishta potential Tersoff notential and EDIP (angstrom)

(2) 教師データ

教師データとして、小規模の系(数原子~150原子程度)の第一原理計算により算出した 凝集エネルギー、力を用いた.具体的な構造として主に、基本構造、転位構造、積層が異な る構造、表面構造を使用した.DFT 計算の近似法として一般化勾配近似 (GGA)を用い、Si 原子の擬ポテンシャルとして norm-conserving pseudopotential を用いた. k 点は Monkhorst-Pack 法[85]により設定し、k点数×セルサイズ (Å)が 15 以上になるような密度でk点数を 定めた.また、波動関数のカットオフエネルギーを 36 Hartree とした.

基本構造では, Fig. 3-11 に示すように, dimer, diamond 構造, bct-5 [82]構造, SC (単純立 方格子)構造, BCC 構造, FCC 構造, HCP 構造を入れた. このような配位数が異なる構造 を合わせ込むことで, 安定な構造, 不安定な構造を再現することができる. なお, ここでは, これらの構造を拡大・縮小したもの, 熱振動させたものも同時に入れることで, それぞれの 構造においてロバスト性を高めた.

転位構造は、転位周りのひずみエネルギーや転位によって生じる積層欠陥エネルギーを 再現するために入れた. 30°部分転位 (Fig. 3-12), 90°部分転位, 60°完全転位の構造およ びそれらを NVT アンサンブルで加熱したものを入れ、転位構造を再現できるようにした. また, 30°部分転位に関しては転位芯の reconstructed 構造, unreconstructed 構造の両方を入 れた.

積層の異なる構造は,積層欠陥エネルギーを再現するために入れた. Fig. 3-13 のように完 全結晶に積層欠陥が1つ入った構造のほか,すべての積層が hexagonal の構造も入れた.こ れは,完全結晶と積層欠陥が1つ入った構造のエネルギー差は小さいため,パラメータフィ ッティングによって十分にエネルギー差を再現することが難しいためである.積層欠陥エ ネルギーを再現するために,各々のエネルギーの絶対値のフィッティングだけでなく,それ ぞれの構造のエネルギーの差分もフィッティングパラメータとしてフィッティングを行っ た.

表面構造は,結晶に表面が生じているときを再現するために入れられた. Fig. 3-14 のよう に(001)面, (111)面ともに入れた. DFT 計算は周期境界モデルで計算を行うため, z 方向に表 面構造が 2 つ現れることに注意が必要である.

以上の構造のほかに、アモルファス構造を入れることで原子間ポテンシャルのロバスト 性を高めた. 第3章 Si における原子間ポテンシャルの開発473.3 転位を再現する原子間ポテンシャルの提案



Fig. 3-11 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si interatomic potential (basic structures). A black box shows a supercell. All directions are periodic boundaries.



Fig. 3-12 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si interatomic potential (dislocation structures). Note that structure (d) has two surfaces in the z direction because of the periodicity of the model. Colors of each atom show their coordination numbers. The coordination number of green and gray atoms are three and four, respectively.



Fig. 3-13 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si interatomic potential (stacking structures).





Fig. 3-14 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si interatomic potential (surface structures). Note that each structure has two surfaces in the z direction because of the periodicity of the model. Colors of each atom show their coordination numbers. The coordination number of yellow, green, and gray atoms are two, three, and four,

respectively.

3.4 フィッティング結果

3.4.1 物性値

diamond 構造における,格子定数,凝集エネルギー,弾性定数を Table 3-2 に示す.格子定 数や凝集エネルギーに関しては,実験や第一原理計算の結果をよく再現した.一方,弾性定 数に関しては,全体的に低めの値となっているが, Stillinger-Weber ポテンシャルや Tersoff ポ テンシャルと同程度であり,問題のない範囲に留まっていると考えられる.

なお,パラメータフィッティングによって得られたパラメータセットは付録 C に記載した.

	This work	SW	Tersoff	EDIP	DFT	Exp. [86]
<i>a</i> [Å]	5.450	5.431	5.432	5.430	5.47	5.43
$E_c [\mathrm{eV}]$	-4.57	-4.63	-4.63	-4.65	-4.56	-4.65
B [GPa]	111	101	98	100		99
C ₁₁ [GPa]	157	151	143	172		167
C ₁₂ [GPa]	89	76	75	65		65
C44 [GPa]	49	56	69	73		81

Table 3-2 Lattice constant, cohesive energy, and elastic properties for diamond structure

3.4.2 第一原理計算との比較

(1) 基本構造

基本構造 (diamond 構造 (配位数 Z = 4), bct-5 構造 (Z = 5), SC 構造 (Z = 6), BCC 構造 (Z = 8), FCC 構造 (Z = 12), HCP 構造 (Z = 12)) において,作成した原子間ポテンシャルの 結果と DFT 計算の結果を Fig. 3-15 に示す.

Fig. 3-15 における各点は教師データに対応しており,点が*y*=*x*上に近い位置に存在しているほど作成した原子間ポテンシャルの結果とDFT 計算の結果が近く,DFT 計算の結果をよく再現していると言える.

作成した原子間ポテンシャルでは BCC 構造, FCC 構造, HCP 構造といった高配位の構造

は再現できていないものの, diamond 構造は DFT 計算の結果と一致しており, よく再現し ていると言える. 作成した原子間ポテンシャルは diamond 構造を中心としたシリコン結晶 への適用を想定しており, 高配位構造は想定していない. また, 作成した原子間ポテンシャ ルによる高配位構造のエネルギーが極端に低くなってはいないことから, 実用上, 高配位構 造に不意に変化することは考えづらい. 従って, 作成した原子間ポテンシャルで問題ないと 考えられる.



Fig. 3-15 Comparison of basic structure energy between MD using our potential and DFT

(2) 転位構造

次に、転位構造の再現性の確認を行う. Fig. 3-16 に転位構造を含む教師データにおける、 分子動力学計算の結果と DFT 計算の結果のうち、エネルギーに関する散布図を示す. 作成 した原子間ポテンシャル、Tersoff ポテンシャル、Stillinger-Weber ポテンシャルを示してい る. ただし、Stillinger-Weber ポテンシャルでは、MD 計算におけるエネルギーが DFT 計算 よりも大きく、グラフの表示領域内にプロットが存在していない.

作成した原子間ポテンシャルでは,DFT 計算の結果との差が 0.1 eV/atom 以内に収まって おり,Tersoff ポテンシャル程度の再現性が確保されている.一方で,Stillinger-Weber ポテン シャルでは,全体として分子動力学での結果の方が 0.2~0.4 eV/atom 程度高くなった.従っ て,作成した原子間ポテンシャルの方が Stillinger-Weber ポテンシャルよりも転位構造のエ ネルギーの再現性は高いと考えられる.

力に関する散布図を Fig. 3-17 に示す. Tersoff ポテンシャルでは,力が DFT 計算と合わな い構造があったが,それが解消し,Stillinger-Weber ポテンシャルよりも DFT 計算と一致し た.



Fig. 3-16 Comparison of energy of structures with dislocations between our potential, Tersoff potential, and Stillinger-Weber potential. Note that energies with Stillinger-Weber potential are not drawn in this graph since the energies are over -4.3 eV/atom.



Fig. 3-17 Comparison of force of structures with dislocations between our potential, Tersoff potential, and Stillinger-Weber potential

(3) 表面構造

最後に,表面構造の再現性の確認を行う. Fig. 3-18 に表面構造を含む教師データにおける,分子動力学計算の結果とDFT 計算の結果のうち,エネルギーに関する散布図を示す.

作成した原子間ポテンシャルでは,DFT 計算の結果との差が 0.1 eV/atom 以内に収まって おり,Tersoff ポテンシャル程度の再現性となっている.一方で,Stillinger-Weber ポテンシャ ルでは転位構造と同様,分子動力学での結果の方が 0.2 ~ 0.4 eV/atom 程度高くなっている. 従って,作成した原子間ポテンシャルの方が Stillinger-Weber ポテンシャルよりも表面構造 の再現性は高いと考えられる.

カに関する散布図を Fig. 3-19 に示す. 表面構造に関しても, Tersoff ポテンシャルや Stillinger-Weber ポテンシャルよりも DFT 計算と一致している.



Fig. 3-18 Comparison of energy of structures with surfaces between our potential, Tersoff potential, and Stillinger-Weber potential



Fig. 3-19 Comparison of force of structures with surfaces between our potential, Tersoff potential, and Stillinger-Weber potential

3.4.3 各構造のエネルギー

作成した原子間ポテンシャル, Tersoff ポテンシャル[67], Stillinger-Weber ポテンシャル, 教師データで用いた DFT 計算について, dimer (配位数 Z=2), graphite 構造 (Z=3), diamond 構造 (Z=4), bct-5 構造 (Z=5), SC 構造 (Z=6), BCC 構造 (Z=8), FCC 構造 (Z=12), HCP 構造 (Z=12) の最安定時の原子 1 個あたりのエネルギーを Fig. 3-20 に示す. diamond 構造を中心とした配位数 Z=2~5 での低配位構造では,本研究で作成したポテンシャルは 第一原理計算の結果をよく再現している.一方で,前項でも述べたように,配位数 Z=6~ 12 での高配位構造では DFT 計算との結果に乖離が見られたが,最も安定となるべき diamond 構造よりもエネルギーが高くなっていることが再現できているため,本研究で着目する現 象を再現する上では問題ないと考えられる.



Fig. 3-20 Comparison of cohesive energies for dimer, graphitic, diamond, bct5, sc, bcc, fcc, and hcp structures between ab-initio (DFT), the potential for this work, Tersoff potential, and Stillinger-Weber potential.

3.4.4 積層欠陥エネルギー

前節で取り扱った(111) glide-set における積層欠陥エネルギーを本原子間ポテンシャルか ら算出したところ,74 mJ/m²であった.シリコンの積層欠陥は,実験値で50-70 mJ/m²,解 析値で20-80 mJ/m²と文献によって値に相違がある[87]–[90]が,本原子間ポテンシャルで算 出された値はこれらの先行研究とほぼ合致していると考えられる.従って,本原子間ポテン シャルでは積層欠陥エネルギーの再現がされている.

なお、もっと低い積層欠陥エネルギーを持つ原子間ポテンシャルもパラメータフィッテ ィングにより作成することができるが、弾性定数のうち、せん断力に関わる *C*₄₄の値が異常 に低くなってしまう.これは、積層欠陥エネルギーが低いことにより、せん断方向の力を加 えた時に容易に積層欠陥が生じ、変位が生じるからであると考えられる.

3.4.5 転位移動時のエネルギー障壁

(1) 解析条件

作成した原子間ポテンシャルを用いて、30°部分転位の転位移動時のエネルギー障壁を

算出した. ここでは, DFT 計算との比較を行えるよう, (a) 転位芯再構成, reconstructed 構造における(b) kink nucleation, (c) kink migration (LK→LK'), (d) kink migration (RK→RK') の 合計 4 種類について解析を行った.

エネルギー障壁の算出は、第2章で述べた NEB 法による反応経路解析を用いた.反応経路解析の始状態、終状態を Fig. 3-21 に示す. (a) 転位芯再構成では、ダングリングボンドを持つ2個の原子が結合するまでの経路を算出した. (b) kink nucleation では、1本の転位から LK + RK の double kink が生じるまでの経路を算出し、double kink formation energy $2F_k$ を求 めた. (c) (d) kink migration では LK, RK からそれぞれ LK', RK'へと変化するまでの経路を 算出し、活性化エネルギー w_m^{LK} , w_m^{RK} を求めた. NEB 計算では、キンクから約 10Åの範囲内 に存在する原子のみ可動とし、それ以外は拘束した.これにより、すべての原子を可動にし た場合と比べて活性化エネルギーの値の誤差を 0.01 eV 以内にしつつ、NEB 計算の収束性 を上げることができた.

モデルの概要を Fig. 3-22 に示す. $\mathbf{x} = [\overline{1}10], \mathbf{y} = [11\overline{2}], \mathbf{z} = [111]$ の直交座標系内のモデ ルにおいて、30[°] 部分転位を(111) glide 面上に配置する.なお、バーガースベクトルが $\mathbf{b} =$ 1/2[112]、方向が $\boldsymbol{\xi} = [\overline{1}10]$ である.NEB 法における収束条件は force tolerance = 0.1 eV/Å と した.

原子間ポテンシャルとして, 作成した原子間ポテンシャル, Stillinger-Weber ポテンシャル, Tersoff ポテンシャル, EDIP を使用し, 算出されたエネルギー曲線と活性化エネルギーを比較した.



Fig. 3-21 Initial and final configurations of NEB method for (a) core reconstruction, (b) kink nucleation, (c) kink migration (LK -> LK'), and (d) kink migration (RK -> RK'). Dark blue and gray atoms are lying below and above the glide plane, respectively. A dislocation line is drawn with dotted lines. The blue areas indicate stacking faults.



Fig. 3-22 Schematic illustration of MD simulation model including 134,400 atoms. A 30° partial

dislocation is set in the center of y and z directions on (111) glide plane.

(2) 解析結果

Fig. 3-23 に反応経路解析によるエネルギー線図を示す. また,活性化エネルギーを Table 3-3 に示す.

転位芯再構成 (Fig. 3-23 (a)) では, Tersoff ポテンシャル, EDIP では活性化エネルギーが 0.1~0.2 eV 程度だったのに対し, Stillinger-Weber ポテンシャルと作成した原子間ポテンシ ャルでは活性化エネルギーはほぼゼロであった.また,転位芯再構成前後のエネルギー差 (unreconstructed 構造と reconstructed 構造のエネルギー差) に注目すると,Tersoff ポテンシ ャル,EDIP は 0.7 eV 程度なのに対し,Stillinger-Weber ポテンシャルでは 1.61 eV,作成した 原子間ポテンシャルでは 0.88 eV となった.一方 DFT 計算では,Bulatov らは 1.04 eV と算 出するなど,0.4~1.6 eV 程度と算出されている[39],[91].従って,作成した原子間ポテンシ ャルでは,他のポテンシャルや DFT 計算と同様,reconstructed 構造の方がエネルギーが低い ため reconstructed 構造になりやすく,そのエネルギー差も再現していると言える.

次に、kink nucleation (Fig. 3-23 (b))の結果について述べる. Tersoff ポテンシャルでは反応 座標が 0.4, 0.6, 0.9 付近でエネルギーの急激な変化が見られる. これは、前節で述べたよ うに、Tersoff ポテンシャルはカットオフ距離が短く、原子移動時にカットオフを出入りし ていることが原因であると考えられる. また、EDIP では Tersoff ポテンシャルよりは急激な 変化が小さいものの、反応座標が 0.6~0.8 付近にかけて滑らかではない. 一方で、Stillinger-Weber ポテンシャルや作成した原子間ポテンシャルはカットオフ距離が比較的長いため、す べての過程においてエネルギー曲線は滑らかになった. これらの特徴は kink migration でも 同様であった. 特に、EDIP では kink nucleation よりも急激なエネルギー変化が見られた. kink nucleation の活性化エネルギーは、作成した原子間ポテンシャルでは 1.09 eV となった. これまでに、double kink formation energy $2F_k$ は、実験では 1.6 eV[34]と算出されている. ま た、計算では Bulatov らの TB 法による計算では 1.59 eV[91], Oyama らによる DFT 計算で は 1.22 eV[78]と算出されるなど、計算モデルや条件によって 0.25~2.15 eV[92]と幅がある. 以上より、作成した原子間ポテンシャルの活性化エネルギーは実験に比べると小さいもの の、DFT 計算をはじめとした計算結果の値は再現していると言える.

最後に, kink migration (Fig. 3-23 (c), (d)) では, 作成した原子間ポテンシャルの w_m^{LK} , w_m^{RK} はそれぞれ 0.97eV, 0.68 eV と Stillinger-Weber ポテンシャルと近い結果となった. また, こ れまでの実験では 1.24 eV[34], 計算では Oyama らによる DFT 計算で $w_m^{LK} = 1.35$ eV, $w_m^{RK} = 1.47$ eV[78], Huang らによる DFT 計算で $w_m^{RK} = 2.1$ eV[93]と算出されているなど, 0.7 ~ 2.1 eV[92]程度と算出されている. 従って, 作成した原子間ポテンシャルでは kink migration の 活性化エネルギーを十分再現していると考えられる.

以上より, 原子間ポテンシャルのカットオフ距離を伸ばし, パラメータフィッティングを 行うことで, kink nucleation, kink migration でのエネルギー曲線が滑らかになり, 活性化エ



ネルギーが低くなった. 従って, この作成した原子間ポテンシャルでは転位挙動の再現が可 能になっていると考えられる.

Fig. 3-23 Comparison of energy curves between the potential for this work, Stillinger-Weber potential, Tersoff potential, and DFT.

 Table 3-3 Activation energies for kink nucleation and migration for potential for this work,

 Stillinger-Weber potential, Tersoff potential, and EDIP (eV)

8	····· 1····	,		()	
	This work	SW	Tersoff	EDIP	Exp.[34]
kink nucleation $(2F_k)$	1.09	1.69	2.53	1.37	1.6
kink migration (LK -> LK') (w_m^{LK})	0.97	0.83	1.89	1.38	1.24
kink migration (RK -> RK') (w_m^{RK})	0.68	0.76	2.36	0.99	1.24

3.4.6 圧縮解析

最後に,作成した原子間ポテンシャルにおいて転位挙動の再現ができることを確認する ため,ナノピラーの圧縮解析を分子動力学計算により行い,既存の原子間ポテンシャルとの 比較を行った.

解析モデルを Fig. 3-24 に示す. 直交座標系のユニットセル内に,四角柱状のモデルを配置する. 境界条件は z 方向のみ周期境界,それ以外の面は自由境界である. このモデルを 500 K の NVT アンサンブルで加熱しながら, z 方向に 2.0 nm/ns で圧縮するときのシリコン 柱の挙動及び転位の発生を観察する. 原子間ポテンシャルとして,本研究で作成した原子間 ポテンシャルのほか, Stillinger-Weber ポテンシャル, Tersoff ポテンシャル, EDIP を用いて 解析を行った.

本研究で作成したポテンシャルにおける 1.25 ns 後のシリコン柱の様子を Fig. 3-25 に示 す. 図中の緑色の線は原子可視化ソフトウェア OVITO[94]によって算出された転位線を示 す. 本研究で作成したポテンシャルでは, シリコン柱にすべりが生じ, すべり面付近で転位 が発生する様子が観察できた.

また,2 ns 後の状態について,OVITO によってダイヤモンド構造とそれ以外の構造で色 分けした図を Fig. 3-26 に示す.ここでは、ナノピラーの y 軸の中心で切断した時の断面を front view, x 軸の中心で切断した時の断面を right view とする.本原子間ポテンシャルと Stillinger-Weber ポテンシャルではすべり面も含めてすべての領域でダイヤモンド構造にな っている.そのため、これらの原子間ポテンシャルでは、転位が生じてすべりが起こったと 考えられる.一方、Tersoff ポテンシャルや EDIP ではすべり面付近でダイヤモンド構造が崩 壊し、別の構造になっている.これは、これらの原子間ポテンシャルでは転位が生成せず、 過去の研究[40],[49]でも議論されているように、相転移が起こることで変形したと考えられ る.

以上のことから、本ポテンシャルでは転位の生成の再現が可能になっており、Tersoff ポ テンシャルでもカットオフを長距離化することで、転位の生成を再現することができる.


Fig. 3-24 Simulation model for the compress analysis



FIGHT VIEW

Fig. 3-25 Snapshot of compression analysis result after 1.25 ns in the potential for this work. Green lines indicate dislocation lines calculated by OVITO.



Fig. 3-26 Comparison of displacement and identification of diamond structures at 2 ns between our potential, Stillinger-Weber potential, Tersoff potential, and EDIP. These figures are cross sections cut at the center of the nanopillar.

3.5 本章の結論

本章では、分子動力学法における原子間ポテンシャルについて、表面構造を精度良く再現 できる Tersoff ポテンシャルに着目し、Tersoff ポテンシャルで転位の挙動を再現するために 必要な条件を明らかにした。その結果、原子間ポテンシャルが持つカットオフ距離を伸ばす ことで、転位移動時のエネルギー障壁や積層欠陥エネルギーを再現でき、転位の移動を再現 することができることが明らかになった。本章ではこれを元に、Tersoff ポテンシャルを改 良し、長距離のカットオフ距離を持つ原子間ポテンシャルを作成したところ、転位移動時の エネルギー障壁が既存の Tersoff ポテンシャルよりも低くでき、積層欠陥エネルギーの再現 も可能になった。

本章で明らかになった転位挙動再現のための条件は、本章で提案したシリコンの Tersoff ポテンシャルに限らず、他の元素や、EDIP といった他の原子間ポテンシャルにも適用可能 であると考えられる.従って、これまでに転位が生成せず動かないと考えられていた原子間 ポテンシャルにおいても、カットオフ距離を伸ばすことにより、転位挙動の再現を行うこと が可能であると考えられる.

第4章 SiC における原子間ポテンシャルの開発

4.1 緒言

SiC における原子間ポテンシャルのうち,転位の生成・移動の再現ができる原子間ポテン シャルの1つとして,Vashishta ポテンシャルが挙げられる.先行研究でも,SiC 中の転位の 解析を行うために,Vashishta ポテンシャルが使われた.

しかしながら、後述するように、Vashishta ポテンシャルでは、表面近傍の転位構造などの 再現性に問題があることから、本研究では、転位の挙動が再現できる新たな原子間ポテンシ ャルの開発を行った.

原子間ポテンシャルの開発及びパラメータフィッティングにあたっては,第3章で明ら かになった転位の挙動を再現するために必要な条件を入れるとともに,2元素からなる系に も使用できるように,原子間ポテンシャルの関数形を設定した.

4.2 ポテンシャル関数形

4.2.1 関数形の方針

SiC における原子間ポテンシャルとして多く使われるものとして, Vashishta ポテンシャ ル, Tersoff ポテンシャル, EDIP が挙げられる. それぞれの原子間ポテンシャルでは, 原子 間距離, 結合距離等, エネルギーや構造を決定するのにあたって考慮するものが異なる. そ れぞれの原子間ポテンシャルの特徴を Table 4-1 に示す. 本項では, SiC のそれぞれの原子 間ポテンシャルの特徴や問題点を詳述する.

1 /	, 8		I (,
	distance	angle	coordination	charge
2-body potentials	Yes	No	No	No
Vashishta	Yes	Yes	No	Yes (fixed charge)
Tersoff, EDIP	Yes	Yes	Yes	No
Charge-transfer Vashishta (This work)	Yes	Yes	No	Yes

 Table 4-1 Factors including in the functional form of 2-body potentials, Vashishta potential,

 Tersoff potential, EDIP, and charge-transfer Vashishta potential (This work)

(1) Vashishta ポテンシャル

Vashishta ポテンシャルは Stillinger-Weber ポテンシャルを2元素系に拡張したものである. そのため,エネルギーを算出するときには結合距離と結合角度のみを考慮に入れており,配 位数の考慮は入れていない.

SiC のバルクにおける電荷の分布を Fig. 4-1 に示す. 通常, SiC では, Si 原子と C 原子の間に電荷の偏りが生じており, Si 原子では+2.6 e, C 原子では-2.6 e 程度の電荷を持っている. そこで Vashishta ポテンシャルでは,電荷によるクーロン力の影響を固定電荷として導入することで,Si 原子と C 原子の間の電荷の偏りを再現している.

Vashishta ポテンシャルでは、長距離にまで影響を及ぼす電荷の影響を考慮に入れている ため、カットオフ距離が 7.35 Åと比較的長めになっている.そのため、Vashishta ポテンシ ャルでは、SiC 結晶中の転位の生成や移動を表現することが可能である.先行研究における SiC の転位の解析でも Vashishta ポテンシャルが使われてきた.

しかしながら、本研究で着目する表面と転位の影響を解析するにあたり、Vashishta ポテンシャルの問題点が2つ存在する.

1点目は、Vashishta ポテンシャルでは電荷の影響を固定電荷として関数形内に入れている 点である. SiC 結晶中では、Si 原子とC原子の間だけでなく、バルクの原子と転位芯を構成 する原子や表面近傍に存在する原子の間にも電荷の偏りが生じている. 例えば Fig. 4-2 に表 面構造と転位構造の両方を持ったモデルにおける電荷分布を示す. このモデルでは、再表面 にある原子はバルク中の原子のおよそ 7-8 割程度の電荷となっている. また、転位構造にお いては、転位芯を構成する原子はバルク中の原子のおよそ 8-9 割程度の電荷となっている. 従って、これらの電荷の偏りを無視しすべて同一の電荷で表現している固定電荷では、転位 芯周りや表面近傍でのエネルギーや力を正しく再現できていないと考えられる. 特に、本研 究では、転位芯周りのエネルギーや表面が転位に与える影響に着目していることから、これ らの電荷の偏りは無視できないと考えられる.

2 点目の問題点として,現状存在している Vashishta ポテンシャルのパラメータセットは 3C-SiC 用に作成されており,4H-SiC には最適化されていない.そのため,4H-SiC の積層欠 陥エネルギーは DFT 計算や実験では約 15 mJ/m² である[19], [95], [96]のに対し, Vashishta ポ テンシャルでは約-39 mJ/m²となっており負の積層欠陥エネルギーとなっている.本研究で は,転位対のエネルギーや転位間の相互作用に着目することから,積層欠陥エネルギーの正 負の違いは,収縮の可否の議論に大きな影響を与えると考えられる.



Fig. 4-1 Charge contour in bulk SiC. The value of charge indicates the elementary charge (1.0 is proton) calculated by DFT.



Fig. 4-2 Charge contour in SiC with surfaces and 30° C – 30° Si partial dislocations. The top and bottom of the model is C-face and Si-face, respectively.

(2) Tersoff ポテンシャル, EDIP ポテンシャル

Tersoff ポテンシャルや EDIP は原子の周囲の環境によって結合力を変える原子間ポテン シャルであり、構造や現象に合わせてこれまで多くの原子間ポテンシャルが開発されてき た.これらのポテンシャルは結合次数型ポテンシャル (ボンドオーダー型ポテンシャル)と も呼ばれ.結合距離,結合角度に加え,配位数まで考慮に入れている.これにより,表面構 造や界面といった複雑な系でもよく再現することができる.一方で,SiC 中の転位に関して は、これらのポテンシャルでは転位の生成や移動を再現することができない.この原因とし て、第3章でも取り上げたように、これらの原子間ポテンシャルのカットオフ距離が短いこ とが挙げられる.

また,結合次数型ポテンシャルを用いて SiC 中の転位を再現するための課題として,結合 次数型ポテンシャルでは結合距離,結合角度,配位数を関数形の中に入れているため,エネ ルギー曲面が複雑であることが挙げられる.通常,Tersoff ポテンシャルや EDIP では Si-Si 間,C-C間,Si-C間の相互作用を計算するためにそれぞれ異なるカットオフ距離,安定 の結合角度を設定している.そのため,SiC 結晶中ではエネルギー曲面が複雑になり,エネ ルギー曲面上に極小点がいくつも存在する.特に,転位の生成・移動が起こるような系では, 原子が大きく移動し,原子の配位数や結合角が大きく変化するため,この原子間ポテンシャ ルでのエネルギー曲面は複雑であると考えられる.従って,系全体の構造緩和計算や活性化 エネルギー算出のための反応経路解析といった静的エネルギーの計算では,想定外の極小 点に収束する可能性が高い.以上より,化学反応といった熱的過程を含む動的な現象であれ ば Tersoff ポテンシャルや EDIP で精度良く再現することができるものの,本研究では,大 きなモデル(数万原子程度)に対して小さなエネルギー差(数 eV 程度)を議論する必要が あるため,少しでも極小点に収束してしまう可能性がある Tersoff ポテンシャルや EDIP は 本研究には不向きである.

さらには,通常の Tersoff ポテンシャルや EDIP では電荷の影響を考慮に入れていない. そのため,Si 原子と C 原子間の電荷の偏りによって発生するクーロン力,クーロンエネル ギーが再現できていないだけでなく,転位芯周りや表面近傍での電荷の偏りも再現できて いない.

4.2.2 提案する関数形(電荷移動型 Vashishta (Stillinger-Weber) ポテ

ンシャル)

前項より、SiC 結晶中の転位の生成・移動を再現でき、表面の影響を精度良く考慮に入れ るためには、電荷移動型、すなわち、表面や転位芯といった周囲の環境に応じて原子が持つ 電荷を変化させられるような原子間ポテンシャルが必要である。一方で、結合距離、結合角、 配位数、電荷といった多くの要素を関数形に入れると、エネルギー曲面が複雑になり、転位 の生成・移動を正しく評価できない。過去の研究では、結合距離、結合角度、配位数、電荷 移動のすべての要素を入れた電荷移動型 Tersoff ポテンシャル[70]も考案されているが、エ ネルギー曲面が複雑化し、パラメータフィッティングも難しい。そこで本研究では、配位数 の要素を入れない Vashishta ポテンシャルに電荷移動の項を加えた関数形を考案し、これを 使用することとした。これ以降、本研究で考案した電荷移動型の Vashishta ポテンシャルを 「電荷移動型 Vashishta ポテンシャル」(または「電荷移動型 Stillinger-Weber ポテンシャル」) と呼ぶこととする.

次に,電荷移動型 Vashishta ポテンシャルの関数形について詳述する.本原子間ポテンシャルは Stillinger-Weber ポテンシャルを基本としていることから,全エネルギーは 2 体項と 3 体項の和から構成される.さらに本原子間ポテンシャルでは,電荷によるクーロン項も足 し合わせ,以下のように全エネルギーを表す.

$$E = \sum_{i} \sum_{j>i} \varphi_2(r_{ij}) + \sum_{i} \sum_{j\neq i} \sum_{k>j} \varphi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) + \varphi_{\text{coul}}(r_{ij}, q_i, q_j)$$
(4.1)

ただし、 $\varphi_2(r_{ij})$ はクーロン力を除く 2 体項、 $\varphi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk})$ は 3 体項、 $\varphi_{coul}(r_{ij}, q_j, q_j)$ は クーロン項である.なお、本来であればクーロン力は 2 原子間に生じているため、2 体項に 含めても良いが、以降の分かりやすさの関係でクーロン項を 2 体項とは独立して記述する こととする.

(1) 2体項

2 体項は

$$\varphi_2(r_{ij}) = \frac{H}{r^{\eta}} - \frac{W}{r^{\kappa}}, \ r < r_c \tag{4.2}$$

で表す. この形は Lennard-Jones ポテンシャル型である.

Vashishta ポテンシャルに含まれていた固定電荷や双極子-電荷モーメントによる影響は、 後述するクーロン項,または2体項中の $-\frac{W}{r^{\kappa}}$ に含ませることとした.なお、2体項では、カ ットオフ距離付近で滑らかに接続するために第2章の式(2.8)で示したようなシフトを全体 にかけている.

(2) 3 体項

3体項は

$$\varphi_{3}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = B_{ijk} \frac{\left(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0}\right)^{2}}{1 + C_{1,ijk} \left(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0}\right)^{2}} \exp\left(C_{2,ijk} \cos \theta_{ijk}\right)$$

$$\exp\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - r_{0,ij}}\right) \exp\left(\frac{\sigma_{ik}}{r_{ik} - r_{0,ik}}\right),$$

$$r_{ij} < r_{0,ij}, r_{ik} < r_{0,ik}$$

$$(4.3)$$

と表す.

Vashishta ポテンシャルでは角度依存項が

$$g(\theta) = \frac{\left(\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_{0\,ijk}\right)^2}{1 + C_{ijk} \left(\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_{0\,ijk}\right)^2} \tag{4.4}$$

であったが,本ポテンシャルでは

$$g(\theta) = B_{ijk} \frac{\left(\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_0\right)^2}{1 + C_{1,ijk} \left(\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_0\right)^2} \exp\left(C_{2,ijk} \cos\theta_{ijk}\right)$$
(4.5)

と変更した. Fig. 4-3 (a)のように表される $\theta < 90^{\circ}$ で1よりも大きく, $\theta > 90^{\circ}$ で1よりも小 さくなるようなexp($C_{2,ijk} \cos \theta_{ijk}$)をかけている. Fig. 4-3 (b)で示すように, 安定角度 $\theta_{ijk} = \theta_0$ よりも角度が小さく鋭角になったときに 3 体項を大きくすることでエネルギーを高くで きる. 一方で, 鈍角になったときにエネルギーを低くすることが可能となる. これにより, 転位芯に現れる 109[°] 以上の結合角度を再現しつつ, 原子が集まり結合角が鋭角となる高配 位の不安定な構造になりづらくするようにフィッティングすることが可能となった.



Fig. 4-3 (a) Dependence of the angle θ on $\exp(C_{2,ijk} \cos \theta_{ijk})$, (b) comparison of the angular interaction between Vashishta potential ("original" in this figure) and charge-transfer Vashishta potential (this work, "modified" in this figure).

(3) クーロン項

クーロン項は,過去の研究における電荷移動型 Tersoff ポテンシャル[70]での手法を参考 に関数形を決定した.

点電荷のクーロン相互作用の全静電エネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$
(4.6)

で表される.静電エネルギーはファン・デル・ワールス力等と異なり, r¹に比例しており, 長距離になっても減衰しない.一方で,カットオフ距離を長距離にすると,計算コストが増 大してしまうため,電荷の表現に工夫が必要である.また,上式は点電荷を仮定しており, 近距離ではクーロン相互作用が急激に増加するため,2原子が近い位置に存在している場合, エネルギーが発散してしまう.これらに対処するために,本ポテンシャルでは Wolf の手法 [97]と Louwen[98]の手法を用いた.

Wolf の手法では、クーロン項を短距離で打ち切る代わりに補正項を加えることで、長距

離の相互作用を表現する手法である.この手法では,補正項として"自己エネルギー項"を加 えることで

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \approx \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} < R_c}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{1}{2R_c} \sum_{i} q_i^2$$
(4.7)

と表現される.これをさらに、収束性を向上させるために、

$$E \approx \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} < R_c}} q_i q_j \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \right) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i} q_i^2$$
(4.8)

とする.よって局所的な電荷中性条件により

$$E \approx \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} < R_c}} q_i q_j \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \lim_{r_{ij} \to R_c} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \right) - \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_c)}{2R_c} + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \sum_{i} q_i^2$$
(4.9)

となる.

一方, Louwen の手法では,電荷間の距離が短くなったときの発散を防ぐために,半経験 的な補正として

$$r \approx \left(r^3 + \frac{1}{\gamma^3}\right)^{1/3} = r_{\rm eff}$$
 (4.10)

とする.

以上の2つの手法を組み合わせる[99], [100]. まず、 $r_{\rm eff}$ はrが十分大きいとき $r_{\rm eff} \rightarrow r$ となるから、 $r = R_c$ でrが十分大きいとみなせば

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{ij}} \approx \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{eff}} + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{ij}}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i} \left(\sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} \leq R_{c}}} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{eff}} - \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} \leq R_{c}}} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{ij}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{ij}}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} \leq R_{c}}} \left(\frac{q_{i}q_{j}}{r_{eff}} - \frac{q_{i}q_{j}}{r_{ij}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{\substack{j \neq i \\ j \neq i}} \frac{q_{i}q_{j}}{r_{ij}}$$

$$(4.11)$$

Wolfの手法を適用することにより

$$E \approx \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} \leq R_c}} \left(\frac{q_i q_j}{r_{\text{eff}}} - \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} < R_c}} q_i q_j \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \right) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i} {q_i}^2$$
(4.12)

局所的な電荷中性条件により

$$E \approx \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} \leq R_c}} q_i q_j \left(\frac{1}{r_{\text{eff}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \lim_{r_{ij} \to R_c} \left(\frac{1}{r_{\text{eff}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \right) \right)$$

$$- \left(\frac{1}{2R_{\text{eff}}} - \frac{1}{2R_c} + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_c)}{2R_c} + \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \sum_{i} q_i^2$$

$$(4.13)$$

ただし

$$R_{\rm eff} = \left(R_c^{3} + \frac{1}{\gamma^3}\right)^{1/3}$$
(4.14)

これにより、カットオフ距離内において、原子の位置と電荷が与えられればクーロンエネル ギーを算出することができる.

また、原子自体の帯電による原子の自己エネルギーは

$$E_{\text{self}} = \sum_{i} \left(\chi q_i + \frac{1}{2} J q_i^2 \right) \tag{4.15}$$

と表され、この自己エネルギーもクーロン項に含ませることとする.

以上より,本研究における原子間ポテンシャルのクーロン項を

$$\varphi_{\text{coul}}(r_{ij}, q_j, q_j) = \sum_i \varphi_{\text{coul}}^{\text{self}}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \varphi_{\text{coul}}^{\text{ion}}(r_{ij}, q_i, q_j)$$
(4.16)

とする.

ただし

$$\varphi_{\text{coul}}^{\text{self}}(q_i) = \chi q_i + \frac{1}{2} \left\{ J - \left(\frac{1}{R_{\text{eff}}} - \frac{1}{R_c} + \frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \right\} q_i^2$$
(4.17)

$$\varphi_{\text{coul}}^{\text{ion}}(r_{ij}, q_i, q_j) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{\text{eff}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + C(r_{ij} - R_c) \right) \left(r_{ij} < R_c \right)$$
(4.18)

である. なお, $C(r_{ij} - R_c)$ は $r_{ij} = R_c$ において滑らかに接続するための項であり,

$$C = \left(\frac{R_c^2}{R_{\rm eff}^4} - \frac{1}{R_c^2}\right) + \frac{1}{R_c} \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 R_c^2)\right)$$
(4.19)

と表される.

4.3 フィッティング手法

4.3.1 フィッティング方針

パラメータフィッティングは第2章で述べた手法を用い,DFT 計算の結果を再現できる ようにパラメータフィッティングを行った.ここでは,カットオフ距離,パラメータフィッ ティングの際に着目するパラメータ,パラメータフィッティングの手順について述べる.教 師データについては次項で述べる.

(1) カットオフ距離

第3章では、転位挙動を再現する原子間ポテンシャルを作成するためにはカットオフ距離を長くしなければならず、その距離は第2近接距離〜第3近接距離程度にまで伸ばす必要があると結論付けた.また、本原子間ポテンシャルでは電荷を扱っていることから、カットオフ距離は長めに取る必要がある.従って、本原子間ポテンシャルではカットオフ距離をTersoff ポテンシャルや EDIP と比べて伸ばした.

加えて SiC では、ポリタイプによって結晶のエネルギーが異なることから、第3章で議論した積層の種類だけでなく、ポリタイプの種類まで原子間ポテンシャルによって区別を付けられるようにする必要がある。それを行うためには、カットオフ距離は少なくとも2-3 層分まで取る必要がある。

本研究で開発した原子間ポテンシャル, Vashishta ポテンシャル, Tersoff ポテンシャル, EDIP におけるカットオフ距離(2体項)を Table 4-2 に示す.本原子間ポテンシャルでは, Si-C間の3体項のカットオフ距離を2.9 Åにした一方,2体項及びクーロン項のカットオ フ距離を9.0 Åとした. Vashishta ポテンシャルでは,カットオフ距離を2層分までに留め ていたが, 3C-SiCと4H-SiCの区別を付けるために,本原子間ポテンシャルでは3層分の距 離とした. Table 4-2 Cutoff distance of 2-body interaction for Charge-transfer Vashishta potential (this work), Vashishta potential, Tersoff potential, and EDIP (angstrom). The cutoff distances for the first two potentials are longer than those for the last two because of Coulomb interaction. Whereas the cutoff distances of 3-body interaction for the first two potentials are both 2.9 Å, those for the last two are as same as the distances of 2-body interaction.

	Charge-transfer Vashishta (This work)	Vashishta	Tersoff	EDIP
Si-Si	9.0	7.35	3.0	2.94
C - C	9.0	7.35	2.1	2.21
Si - C	9.0	7.35	2.51	2.53

(2) パラメータ

Vashishta ポテンシャルでは、3体項のうち Fig. 4-4 に示すような Si - C - C 及び C - Si - Si - Si - O + O + Si - O +



Fig. 4-4 Schematic illustration of arrangement of 3 atoms for 3-body interactions with parameter fitting. The parameters of the other combinations of 3 atoms are not fitted in this potential.

(3) フィッティング手順

通常,多元系の原子間ポテンシャルのパラメータフィッティングでは,初めに Si 単体について,Si 単体の教師データを用いることで Si 単体のパラメータフィッティングを行い,

Si 単体の原子間ポテンシャルを作成する. C 単体のパラメータフィッティングも同様に行い, C 単体の原子間ポテンシャルを作成する. その後, SiC のパラメータフィッティングを行う. SiC のパラメータフィッティングで用いる Si – Si, C – C 間のパラメータは, それぞれ Si 単体, C 単体のフィッティングで得られたものを使用し, Si – C 間のフィッティング を SiC の教師データを用いて行う. これにより SiC の原子間ポテンシャルが完成する.

本研究では、以上のような通常の方法を用いず、SiC の教師データのみで Si – Si 間、C – C 間、Si – C 間すべてのパラメータのフィッティングを同時に行った. これは、Si 単体における Si – Si 間は共有結合であるのに対し、SiC 内における Si – Si 間は共有結合の他に電荷によるクーロン力(斥力)もはたらいており、Si 単体内の結合とは異なると考えたからである. そのため、本原子間ポテンシャルでは、Si 単体、C 単体の再現はできないことに注意が必要である.

4.3.2 教師データ

第3章と同様,教師データには小規模な系において DFT 計算を用いて算出した凝集エネ ルギー,力を用いた.それに加え,本章での原子間ポテンシャルでは原子の電荷も考慮に入 れていることから,DFT 計算によって電荷(Bader 電荷)を計算し,それも教師データとし て用いた.DFT 計算の計算条件は第3章と同一である.

前項で述べたように、教師データには閃亜鉛鉱型構造の SiC 結晶のみを教師データに入 れた.具体的な構造として、SiC の積層を変えた構造すなわちポリタイプ、転位構造、表面 構造である.なお、SiC₂、Si₂C、Si₃C₄、Si₄C₃、NaCl 構造、bct5 構造、chain 構造, graphene 構造といった構造は、本原子間ポテンシャルでフィッティングするのが困難な上、本研究で 着目する現象(BPD-TED 変換)には出現しないため、教師データには入れなかった.

積層を変えた構造では、Fig. 4-5 に示すように、代表的なポリタイプである 2H-SiC、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC の体積を拡大・縮小させたもの、熱振動を与えたもののほか、それぞれの構造に積層欠陥が入った構造、ランダムな積層とした構造を教師データとして入れた. 積層欠陥エネルギーおよびポリタイプ間のエネルギー差を再現するために、各々のエネル ギーだけでなく、それぞれの構造間のエネルギー差もフィッティングした.ただし、すべて の構造の積層欠陥エネルギーやポリタイプ間のエネルギー差を再現することは本原子間ポ テンシャル関数形では極めて難しいため、4H-SiC に関係するエネルギー差だけを合わせこ んだ.

転位構造では, Fig. 4-6 に示すように, 30°C-30°Si部分転位対を中心に, 多くの構造 を教師データとして入れた. 例えば, 部分転位対を導入したものを熱振動させたもの, 表面 付近に部分転位対を導入したもの, 転位芯再構成のもの, キンク構造のものである.

表面構造では、シリコン単体と同様、各構造において表面を出したものを教師データとし て入れた.ただし、本原子間ポテンシャルはカットオフ距離が長いため、モデルが薄すぎる と、一方の表面の影響が反対側にまで波及してしまう.従って、モデルの厚さをいくつか用 意し、それぞれについて教師データを作成した.



```
(e) 3C-SiC
```

Fig. 4-5 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si - C interatomic potential (SiC polytypes). A black box shows a supercell. All directions are periodic boundaries. The coordinate system for (e) is different from (a) – (d) since 3C-SiC has a cubic structure whereas the others have hexagonal. Blue dotted line in (d) indicates a stacking fault.



(a) 30° C – 30° Si partial dislocations



(b) reconstructed structure



(d) kink structures in C-core (left) and Si-core (right)

Fig. 4-6 Example of atom configurations in a supercell of data sets for parameter fitting for Si -

C interatomic potential (dislocation structures). Small and large atoms indicate C and Si, respectively. Colors of each atom show their coordination numbers. The coordination number

of green and gray atoms are three and four, respectively.

4.4 フィッティング結果

ここでは、物性値や教師データでのエネルギーといった基本的な事項について、本原子間 ポテンシャルと DFT 計算、既存の原子間ポテンシャルとの比較を行う. なお、パラメータ フィッティングによって得られたパラメータセットは付録 C に記載した.

4.4.1 物性值

4H-SiC における格子定数,凝集エネルギー,弾性定数について,本原子間ポテンシャル, Vashishta ポテンシャル[65], Tersoff ポテンシャル[101], EDIP[69],実験値[102], DFT 計算 [103]–[105]での値を Table 4-3 に示す.

本原子間ポテンシャルは,格子定数に関しては DFT 計算の計算結果の範囲内に入ってお りよく再現していると言える.一方,弾性定数に関しては,一部で DFT 計算の結果よりも 大きくなるものが含まれるものの,他の原子間ポテンシャルと DFT 計算との差異を考える と,本原子間ポテンシャルは他の原子間ポテンシャル並みに弾性定数を再現していると考 えられる.

	This work	Vashishta	Tersoff	EDIP
<i>a</i> [Å]	3.067	3.077	3.026	3.085
<i>c</i> [Å]	10.018	10.048	9.883	10.075
B [GPa]	251	229	216	226
<i>C</i> ₁₁ [GPa]	522	404	472	436
<i>C</i> ₁₂ [GPa]	127	144	100	129
C ₁₃ [GPa]	105	138	75	112
C ₃₃ [GPa]	561	403	499	453
C44 [GPa]	190	126	171	142
	Exp.[102]	DFT[103]	DFT[104]	DFT[105]
<i>a</i> [Å]		3.087	3.0903	3.079
0				

Table 4-3 Lattice constant, cohesive energy, and elastic properties for bulk 4H-SiC

	Exp.[102]	DFT[103]	DFT[104]	DFT[105]
<i>a</i> [Å]		3.087	3.0903	3.079
<i>c</i> [Å]		10.046	10.1782	10.07
B [GPa]	220	226		213
C ₁₁ [GPa]	501	534	498	503
C ₁₂ [GPa]	111	96	91	92
C ₁₃ [GPa]	52	50	52	48
C ₃₃ [GPa]	553	574	535	533
C44 [GPa]	163	171	159	161

4.4.2 第一原理計算との比較

(1) 基本構造

はじめに, 基本構造における本原子間ポテンシャルと DFT 計算とのエネルギーの比較を 行う. Fig. 4-7 に 2H-SiC, 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC, Si-C (dimer), SiC₂, Si₂C, Si₃C₄, Si₄C₃, NaCl 構造, bct5 構造, chain 構造, graphene 構造での比較を示す.

SiC に近い構造では、本原子間ポテンシャルと DFT 計算が一致しているものの、SiC とは 大きく異なる構造を持つ NaCl 構造等は DFT 計算の値とは大きく異なっている.これは、 これらの構造をパラメータフィッティングの教師データには入れていない上、本原子間ポ テンシャルでは配位数の影響の考慮を行っていないためである.本研究で着目する現象に はこれらの構造は扱わないため、DFT 計算との乖離は問題ないと考えられる.特に、これら の構造は DFT 計算よりもエネルギーが高い方に大きく乖離しているため、本研究で扱う中 では問題がないと考えられる.(もしもエネルギーが低い方に乖離していた場合、これらの



構造になりやすくなってしまうため問題である.)

Fig. 4-7 Comparison of basic structure energy (2H-, 3C-, 4H-, 6H-SiC, dimer, SiC₂, ... etc.) between MD using our potential and DFT

(2) 転位構造

転位構造において、本原子間ポテンシャルによって算出されたエネルギーおよび、 Vashishta ポテンシャル、Tersoff ポテンシャル、EDIP によって算出されたエネルギーの散布 図を Fig. 4-8 に示す. なお、約-6.0 eV/atom 以上に位置する構造は表面を含む構造となって いるため、エネルギーが高めになっている.

本原子間ポテンシャルでは、バルク中の転位構造に関しては DFT 計算との差が 0.1 eV/atom 以内に収まっている.また、表面構造を含む場合でも 0.2 eV/atom 以内には収まっ ている.これらは Vashishta ポテンシャルとほぼ同程度であった.結合次数型の原子間ポテ ンシャルである Tersoff ポテンシャルと EDIP では、バルク構造での DFT 計算との誤差は最 大 0.2 eV/atom 程度となっていることから、バルク構造に関しては本原子間ポテンシャルの 方がよく再現していると言える.一方、表面構造を含む場合、Tersoff ポテンシャルは誤差が 0.1~0.2 eV/atom 程度, EDIP では 0.2~0.3 eV/atom 程度となっている.従って、本原子間ポ テンシャルの表面を含む転位構造では、Tersoff ポテンシャルや EDIP 程度の再現ができてい ると言える.

次に,力の散布図を Fig. 4-9 に示す. Vashishta ポテンシャルでは,転位構造のうち,表面 を含む一部の構造と,転位芯再構成構造で DFT 計算と大きく乖離した.これは,これらの 構造では Si 原子どうし,または C 原子どうしが近距離に存在することで,力が大きくなっ ているのだと考えられる.本原子間ポテンシャルでは,Tersoff ポテンシャルや EDIP と同程 度の一致となった.

最後に、電荷に関する散布図を Fig. 4-10 に示す. なお、Vashishta ポテンシャルでは電荷 移動を考えておらず、Tersoff ポテンシャルや EDIP では電荷の効果自体を考えていないた め、図では本原子間ポテンシャルの結果のみを示す. フィッティングの結果, DFT 計算とよ く一致していると考えられる.



Fig. 4-8 Comparison of energy of structures with dislocations between our potential, Vashishta potential, Tersoff potential, and EDIP



Fig. 4-9 Comparison of force of structures with dislocations between our potential, Vashishta potential, Tersoff potential, and EDIP. The graph in (b) is the graph in (a) with the y-axis display area changed from -100 to 100.



Fig. 4-10 Charge of structures with dislocations in our potential

(3) 表面構造

表面構造において、本原子間ポテンシャルによって算出されたエネルギーおよび、 Vashishta ポテンシャル、Tersoff ポテンシャル、EDIP によって算出されたエネルギーの散布 図を Fig. 4-11 に示す.

Vashishta ポテンシャルや EDIP では DFT 計算との誤差が 0.2 ~ 0.3 eV/atom 程度である一 方,本原子間ポテンシャルや Tersoff ポテンシャルでは 0.2 eV/atom 程度に収まっている.従 って,本原子間ポテンシャルにおける表面構造は Tersoff ポテンシャル程度の再現性は確保 していると考えられる.

次に、力の散布図を Fig. 4-12 に示す.転位構造と同様、Tersoff ポテンシャルや EDIP と同 程度、DFT 計算と一致した.また、電荷に関しては、Fig. 4-13 に示す通り、DFT とよく一 致した.また、表面付近に生じる電荷分布について本原子間ポテンシャルと DFT 計算で比 較するために、SiC の Si 面および C 面において、表面からの距離と電荷の関係を Fig. 4-14 に示す.本原子間ポテンシャルでは、DFT 計算に比べて Si 原子と C 原子の間の電荷の偏り が 1~2 割程度小さい.一方、表面近傍において、C 面では C 原子の電荷が増加し、Si 面で は Si 原子の電荷が減少することが DFT 計算から算出されている.本原子間ポテンシャルで はそれらの傾向と一致し、表面における電荷移動が再現できた.



Fig. 4-11 Comparison of energy of structures with surfaces between our potential, Vashishta potential, Tersoff potential, and EDIP



Fig. 4-12 Comparison of force of structures with surfaces between our potential, Vashishta potential, Tersoff potential, and EDIP. The graph in (b) is the graph in (a) with the y-axis display area changed from -100 to 100.



Fig. 4-13 Charge of structures with surfaces in our potential



Fig. 4-14 Relationship between depth from surface and charge on (a) C face and (b) Si face. The value of charge indicates the elementary charge (1.0 is proton).

(4) ステップの影響

第1章で述べたように,SiCの成膜はオフ角をつけて行われることから,成膜表面にはス テップ形状が生じる (Fig. 1-2).本研究では,ステップ形状を有するモデルも扱うことから, ステップの影響について,本原子間ポテンシャルとDFT 計算で比較を行った.

行った DFT 計算のモデルを Fig. 4-15 に示す. ステップの高さを h = 0 (no step), 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 nm としたときのエネルギーを算出する. ステップ構造では, ダングリングボンド を持つ原子が多数存在するため, DFT 計算の構造緩和計算は容易ではない. そこでここで は, 簡易的な比較方法として,本原子間ポテンシャルで作成した構造のエネルギーを DFT 計算と本原子間ポテンシャルの両方で算出し,比較することとした. 比較した構造は,本原 子間ポテンシャルで構造緩和計算したもののほか, NVT 計算によって熱振動したものを対 象とした. なお,本原子間ポテンシャルのパラメータフィッティングを行う際は,ステップ を持たないモデルの教師データだけで十分賄えると考えため, これらのステップを有する 構造は教師データとして入れていない.

本原子間ポテンシャルと DFT 計算とのエネルギーの散布図を, C 面を Fig. 4-16 に, Si 面 を Fig. 4-17 に示す. C 面, Si 面どちらに関しても熱振動させた構造では,本原子間ポテン シャルは DFT 計算とよく一致している.一方,本原子間ポテンシャルで構造緩和を行った 構造では,本原子間ポテンシャルでのエネルギーの方が DFT 計算よりもエネルギーが 0.1 eV 程度低くなったが,これまでの表面構造や転位構造における DFT 計算との比較の議論か ら考えると十分であると考えられる.以上より,本原子間ポテンシャルでステップ構造を有 したモデルも十分取り扱うことができると考えられる.



Fig. 4-15 Simulation model with a step for the comparison between DFT and MD. Periodic boundary conditions are set to all directions.



Fig. 4-16 Comparison of force of structures with a step between DFT and MD (C face)



Fig. 4-17 Comparison of force of structures with a step between DFT and MD (Si face)

4.4.3 ポリタイプの比較

2H-SiC, 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC において,本原子間ポテンシャル, Vashishta ポテンシャルおよび本研究での DFT 計算によって算出した 1 原子あたりのエネルギーについて, 3C-SiC とのエネルギー差を Fig. 4-18 に示す.

3C-SiC と 4H-SiC で比較すると、Vashishta ポテンシャルは 3C-SiC 構造を合わせこんだ原 子間ポテンシャルのため、3C-SiC 構造が最もエネルギーが低くなっている.一方、本原子 間ポテンシャルでは逆に、4H-SiC の方が安定になった.本研究での DFT 計算では 4H-SiC の方がエネルギーが低くなっているため、本原子間ポテンシャルではこの傾向と一致する ものの、3C-SiC と 4H-SiC のエネルギー差が 10 倍以上大きくなった.なお、3C-SiC と 4H-SiC のエネルギーの大小関係は文献や計算手法によって異なり、3C-SiC の方がエネルギー が低いというものもあれば、4H-SiC の方が低いというものもある[95], [106].

また、本原子間ポテンシャルでは、計算を行った4種類の中で2H-SiCのエネルギーが最 も低くなった.これは、パラメータフィッティングの際、積層欠陥エネルギーを再現し、4H-SiCのエネルギーを3C-SiCよりも低くしようとした結果、hexagonalの積層のエネルギーが 低くなってしまったことが原因であると考えられる.もしも、多くの過去のDFT計算で見 られるように、2H-SiCのエネルギーを高くするのであれば、3C-SiCと4H-SiCのエネルギ ーの大小関係や積層欠陥エネルギーの精度を落とすか、カットオフ距離をもっと伸ばす必 要があると考えられる.

一方で、ポリタイプのエネルギーに関しては、過去の DFT 計算でも文献や計算手法によって様々な結果が見られるため、Fig. 4-18 で示したような 0.1 eV/atom 未満の大小関係を議

論することは難しい.本研究の現象ではポリタイプの影響には着目していないことからも, 本原子間ポテンシャルで問題は生じないと考えられる.ただし,積層シミュレーション等を 行う際には十分注意が必要である.

なお、Tersoff ポテンシャルや EDIP ではこれらの構造のエネルギー差を再現することがで きない.これは、カットオフ距離が短いために、積層の違いによって生じるエネルギー差を 再現できないからである.



Fig. 4-18 Energy differences between 2H, 3C, 4H, and 6H-SiC

4.4.4 積層欠陥エネルギー

本原子間ポテンシャル, Vashishta ポテンシャル,本研究で行った DFT 計算によって算出 した 4H-SiC (SSSF)の積層欠陥エネルギー及び実験値[19]を Table 4-4 に示す.なお,積層欠 陥エネルギーは DFT 計算の手法や温度によって値が異なる[95],[96]が,本研究の DFT の計 算値は過去の DFT 計算の値の範囲内になった.

前述したように、Vashishta ポテンシャルでは 4H-SiC の積層欠陥エネルギーが負になって おり、DFT 計算や実験値とは大きく値が異なる. 一方,本原子間ポテンシャルでは、Vashishta ポテンシャルよりも DFT 計算や実験の値に近づけることができたものの、1/10 程度の値と なった. これは、4H-SiC の積層欠陥エネルギーが小さく、パラメータフィッティングが難 しいことが原因として考えられる. 積層欠陥エネルギーを精度良く再現するためには、使用 した教師データの下でパラメータフィッティングを行う場合、原子 1 個あたりのエネルギ ーを 10⁻⁵ eV/atom 程度の精度でフィッティングする必要がある. 一方,本フィッティングで は、バルク構造だけでなく、表面構造や転位構造といった様々な種類の構造のパラメータフ ィッティングを行う必要があり、ポテンシャル関数形やカットオフ距離、計算コストのバラ ンスを考えると、これらの構造のフィッティング精度は 10⁻² eV/atom 程度である. 積層欠陥エネルギーが実験や DFT 計算よりも小さいことで,第5章で述べる,部分転位 対の平衡距離が本原子間ポテンシャルの方が大きくなり,部分転位対の収縮が起こりづら くなる可能性がある.一方で,部分転位対の収縮が起こりやすい,起こりづらいといった定 性的な議論は本研究では可能であると考えられる. Fig. 4-19 に,表面付近 (d = 1.0 nm) に BPD 部分転位対が存在するとき,部分転位対の拡張幅とエネルギーの関係について,理論 式によって算出したものを示す.なお,理論式については第5章で詳述する. Vashishta ポテ ンシャルのように積層欠陥エネルギーが負になっている場合,部分転位対が拡張するほど エネルギーが減少するため,収縮は起こらない.一方,DFT や本原子間ポテンシャルのよう に積層欠陥エネルギーが正になっている場合,エネルギーが極小となる平衡距離が生じて いる.すなわち,平衡距離に向かって収縮が起こりやすいと考えられる.以上より,既存の 原子間ポテンシャルである Vashishta ポテンシャルでは収縮の起こりやすさが定性的にも一 致しないが,本原子間ポテンシャルでは一致するようになった.

Table 4-4 Stacking fault energies for 4H-SiC SSSF (mJ/m ²)					
This work	Vashishta	Exp. [19]	DFT		
1.05	-39.38	14.7	15.37		



Fig. 4-19 Theoretical influence of stacking fault energy on energy in the vicinity of surface (d = 1.0 nm)

Width of partial dislocations [nm]

4.4.5 転位構造

本原子間ポテンシャルによって作成したバルク中の 30°C コア, 30°Si コア部分転位の 構造をそれぞれ Fig. 4-20, Fig. 4-21 に示す.併せて, Vashishta ポテンシャル,本研究で行っ た DFT 計算で得られた構造も示す.

C コアに関しては、本原子間ポテンシャル、Vashishta ポテンシャル、DFT 計算いずれの

場合もほぼ同じ構造が得られた.一方 Si コアでは,Vashishta ポテンシャルで得られる構造 において,転位芯における原子の結合角が DFT 計算と異なっていた.そのため,Si コアが 移動するときの活性化エネルギーの算出に影響を与えている可能性が高い.本原子間ポテ ンシャルでは Si コアの転位芯構造が改善し,DFT 計算のものと近い構造となった.

また,転位構造における Vashishta ポテンシャルのもう1つの問題として,Si面極近傍に おける Si コアにおいて,Fig. 4-22 のような5 配位の原子を持つ構造のエネルギーが低くな るということが挙げられる[56].これにより,Si 面近傍における転位移動が正しく再現でき なかった.本原子間ポテンシャルではそれが改善し,このような構造にはなりづらい原子間 ポテンシャルとなった.

一方,本原子間ポテンシャルで作成したキンク構造のうち,Cコア,SiコアのLKの構造 がDFT 計算の結果と異なった.一例として,Cコアのキンク構造をFig.4-23 に示す.この ような構造になるのは,本原子間ポテンシャルでは配位数の影響を考慮に入れていないた め,DFT 計算のような4配位構造のエネルギーが,本原子間ポテンシャルで得られた3配 位構造のエネルギーよりも低くならないことが原因であると考えられる.ただし,後述する ように,本原子間ポテンシャルで作成した構造を元にLK での kink migration のエネルギー 曲線や活性化エネルギーを算出したところ,特に異常な点はなかったことから,この構造が 転位全体の移動度に影響を与える可能性は低いと考えられる.



Fig. 4-20 Structure of 30° C core partial dislocation calculated by (a) our potential, (b) Vashishta potential, and (c) DFT. Colors of each atom show their coordination numbers. The coordination number of green and gray atoms are three and four, respectively.



Fig. 4-21 Structure of 30° Si core partial dislocation calculated by (a) our potential, (b) Vashishta potential, and (c) DFT.



Fig. 4-22 Structure of 30° Si core partial dislocation in the vicinity of the surface calculated by Vashishta potential. Red atoms indicate that the coordination number of these atoms is five.



Fig. 4-23 Structure of 30° C core LK (Left Kink) calculated by (a) our potential and (b) DFT.

4.4.6 転位芯再構成構造

第1章で述べたように、SiC では転位芯の再構成が起こった状態の方が起こっていない状態に比べてエネルギーが低く安定である. Vashishta ポテンシャルでは、すべての原子において固定電荷を作用させているため、同種の原子間には斥力がはたらく. 従って、C-C 結合や Si-Si 結合が含まれる転位芯再構成構造は Vashishta ポテンシャルでは再現することができない.
本原子間ポテンシャルの関数形では、原子に可変電荷を与えているため、転位芯を構成す る原子の電荷が小さくなることは再現している.そのため、パラメータフィッティングを適 切にすれば転位芯再構成構造を再現することは可能であると考えられる.しかしながら、ポ テンシャルフィッティングでは転位芯再構成構造を教師データとして入れたものの、他の 構造のエネルギーの兼ね合いや、エネルギー曲面を複雑にしないという理由から、本研究で 作成した原子間ポテンシャルのパラメータセットでは転位芯再構成構造を再現することが できない.本研究では、転位芯再構成構造とならないような条件における現象に着目してい ることから、転位芯再構成構造が再現できないことは問題にはならないと考えられる.

4.4.7 転位移動時のエネルギー障壁

最後に、転位移動時のエネルギー障壁を NEB 法による反応経路解析により算出した. 解 析モデルを Fig. 4-24 に示す. 拘束条件に関しては、x 方向(転位線方向)は周期境界、それ 以外を面内拘束とし、バルク中の転位を模擬した. NEB 法における収束条件は force tolerance = 0.1 eV/Åとした.本原子間ポテンシャルでは転位芯再構成構造を再現することができない ため、転位芯が再構成していない状態 (unreconstructed 構造)において kink nucleation, kink migration (LK, RK) の活性化エネルギーを算出した.例として、Cコアにおける kink nucleation での始状態,終状態を Fig. 4-25 に示す.

解析によって得られたエネルギー曲線を Fig. 4-26 に示す. また, kink nucleation, kink migration (LK), kink migration (RK) の活性化エネルギーをそれぞれ $2F_k$, w_m^{LK} , w_m^{RK} としてま とめたものを Table 4-5 に示す. なお, 転位移動時の全体の活性化エネルギー (平均値) Q は

$$Q = 2F_k + (w_m^{\rm LK} + w_m^{\rm RK})/2 \tag{4.20}$$

と算出した.本原子間ポテンシャルで算出した活性化エネルギーのほか, Vashishta ポテンシャルで算出したものも併せて示す.

エネルギー曲線および活性化エネルギーより、いずれの場合においても C コアの方が Si コアよりも活性化エネルギーが低くなった.一方、Vashishta ポテンシャルでは Si コアの方 が C コアよりも活性化エネルギーが低くなった.第1章で述べたように、これまでの DFT 計算では C コアの方が活性化エネルギーが低くなっているため、本原子間ポテンシャルは DFT 計算の傾向と一致していると言える.ところが、実験などの観察結果では Si コアの方 が活性化エネルギーが低いため、この点では本原子間ポテンシャルよりも Vashishta ポテン シャルの方が実験と一致している.ただし、Vashishta ポテンシャルでは 4.4.5 で述べたよう に、Si コアの転位芯構造が DFT 計算や本原子間ポテンシャルでの構造と異なるため、これ が原因で Si コアの活性化エネルギーが低くなっている可能性がある.

本原子間ポテンシャルで算出した原子間ポテンシャルは、Vashishta ポテンシャルよりも 高くなっているが、Savini らの DFT 計算[23]では C コアが 1.57 eV、Si コアが 2.18 eV、実験 [107]-[109]でも C コアが 2.7~6.0 eV、Si コアが 0.4~2.9 eV と算出されていることを考える



と、本原子間ポテンシャルで算出した値で問題ないと考えられる.

Fig. 4-24 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis



Fig. 4-25 Example of initial and final configuration of kink nucleation for reaction pathway analysis



		$2F_k$	$w_m^{ m LK}$	$w_m^{\rm RK}$	Q
This work	C core	1.65	0.54	0.41	2.125
	Si core	1.78	0.58	0.50	2.32
Vashishta	C core	1.14	0.10	0.25	1.32
	Si core	0.57	0.06	0.10	0.65

Table 4-5 Activation energies of kink nucleation $2F_k$ and migration (LK, RK) w_m^{LK} , w_m^{RK} , and average activation energy Q of dislocation (eV)

4.5 他の材料への適用性

本章では、SiC における転位 (BPD) の挙動を再現するために、電荷移動型 Vashishta ポテ ンシャルを新たに開発したが、本原子間ポテンシャルは、他の材料にも適用ができると考え られる.

例えば、パワー半導体の材料である GaN は、SiC と同様、結晶内の転位がデバイス性能

を低下させることが知られている[110]. そこで,分子動力学法を用いた解析がいくつも行 われている[111]-[114]. GaN の原子間ポテンシャルには,シリコン系結晶と同様, Stillinger-Weber ポテンシャルや Tersoff ポテンシャルが存在する. Tersoff ポテンシャルで作成した転 位は, Stillinger-Weber ポテンシャルで作成した転位に比べて移動度が低いという解析[111] がこれまでに行われている. 従って,静的な解析を行う時には Tersoff ポテンシャルが適し ているが,動的な解析を行う時には Stillinger-Weber ポテンシャルの方が適していると論じ ている文献も存在する[112], [114]. 本研究にて開発した電荷移動型 Vashishta ポテンシャル を用いることで, Stillinger-Weber ポテンシャルよりも転位芯構造や表面構造の再現性を上げ つつ,転位の生成や移動の再現も可能になると考えられる.

以上より,本原子間ポテンシャルは,SiC 以外のダイヤモンド構造や閃亜鉛鉱構造を持つ 共有結合結晶での転位問題にも適用ができると考えられる。特に,2元素からなる結晶のう ち,元素間に電荷の偏りが生じる物質では,電荷移動の効果を取り入れた本原子間ポテンシ ャルが有効である。

4.6 本章の結論

SiC における転位の生成・移動を再現するために、本章では新たな原子間ポテンシャル(電荷移動型 Vashishta ポテンシャル)を作成した. 既存の原子間ポテンシャルである Vashishta ポテンシャルでの懸念点であった Si – C 間に生じる電荷を固定電荷として与えている点を 改良し、可変電荷とした. これにより、表面付近や転位芯付近での電荷を精度良く再現する ことができるようになったため、表面構造等の再現性が向上したと考えられる. また、作成 にあたっては、第3章で明らかになった転位の生成・移動のために必要な条件である長距離 のカットオフを持つようにした.

作成した原子間ポテンシャルでは、表面構造、転位芯構造の精度が Tersoff ポテンシャル や EDIP 程度には確保されており、十分再現していると考えられる.また、転位移動時の活 性化エネルギーも先行研究の DFT 計算や実験の結果を再現できており、転位移動の評価に も有用であると考えられる.また、積層欠陥エネルギーや転位構造が Vashishta ポテンシャ ルと比べて改善した.

一方,本原子間ポテンシャルの課題がいくつか存在するが,いずれの点も,本研究で着目 する現象を再現する範囲内では問題ないと考えられる.

第5章 表面が BPD 部分転位対の収 縮に与える影響

5.1 緒言

第4章では、SiCの転位の生成・移動を再現できる新たな原子間ポテンシャル(電荷移動型 Vashishta ポテンシャル)の開発を行った.この原子間ポテンシャルでは、既存の原子間 ポテンシャルである Vashishta ポテンシャルと比較して転位構造や表面構造を精度良く再現 できる.そこで本章では、本研究で開発した原子間ポテンシャルを BPD 部分転位対の収縮 現象に適用し、表面が BPD 部分転位対の収縮に与える影響の解明を行う.

5.2 BPD 部分転位対の拡張幅とエネルギーの関係

5.2.1 はじめに

はじめに, BPD 部分転位対の拡張幅とエネルギーの関係について,表面からの距離ごと に算出する.各拡張幅におけるエネルギーを算出することで,部分転位対が収縮するときの 生じるエネルギー利得が分かる.これにより,もしも収縮時にエネルギー利得が生じるなら ば,収縮の方が拡張よりも起こりやすいと判別できる.また,部分転位対の表面からの距離 ごとに算出することで,部分転位対がエネルギー的に収縮または拡張しやすい条件を明ら かにすることが可能である.

なお,先行研究では本計算が既存の Vashishta ポテンシャルを用いて行われているため, 本研究で作成した電荷移動型 Vashishta ポテンシャルの結果と既存の Vashishta ポテンシャル の結果との比較も併せて行った.

5.2.2 計算条件

モデルの概要を Fig. 5-1 に示す. 直方体のモデルに 30°C コア – 30°Si コア部分転位対

を配置する.拘束条件は, x 方向(転位線方向)は周期境界, y 方向及び z 軸負方向は面内 拘束, z 軸正方向は自由境界とした.すなわち z 軸正方向は表面となっている.表面から部 分転位対までの距離を d=0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 5.0 nm とし,それぞれについて計算を 行う.先行研究[55]の結果より, d=5.0 nm の条件は部分転位対が表面から十分に離れてい ると見なせる.すなわち,バルクの状態であると考えて良い.表面は C 面と Si 面の両方に ついて解析を行った.

部分転位対の幅(拡張幅)を w = 0.9 nm から 10.5 nm まで、 $\sqrt{3}a_1 = 0.27$ nm 刻みで変化 させ、それぞれの拡張幅における系全体のエネルギーを算出する. エネルギーは CG 法によ るエネルギー最小化計算を行い、収束条件は十分にエネルギーを最小化するために energy tolerance = 1.0×10^{-16} とした. 拡張幅の最小が w = 0.9 nm であるのは、これよりも拡張幅が 小さいときは転位によるひずみエネルギーが大きく、エネルギー最小化計算を安定して行 うことができないためである. 拡張幅が w = 0.9 nm まで収縮が進めば、成膜時の熱振動に よる確率過程の範囲内で完全転位まで収縮が進みやすいと考えられるため、問題ないと考 えられる.

本計算では原子間ポテンシャルは本研究で新たに開発した電荷移動型 Vashishta ポテンシャルのほか,既存の Vashishta ポテンシャルの2種類で解析を行う.



Fig. 5-1 Schematic illustration of simulation model for this calculation. The distance *d* and *w* indicate the distance from the surface to the glide plane of partial dislocations and the separation width between partial dislocations, respectively. A periodic boundary condition is applied to *x* direction, and vertical fixed boundary conditions are applied to *y* and *z*- directions.

5.2.3 解析結果

(1) C面

はじめに、C面における結果を述べる. 電荷移動型 Vashishta ポテンシャル (本原子間ポ テンシャル), Vashishta ポテンシャルにおける, 転位の拡張幅と転位 1 nm あたりのエネル ギーの関係をそれぞれ Fig. 5-2, Fig. 5-3 に示す.

本研究で作成した電荷移動型 Vashishta ポテンシャルでは、表面から部分転位対までの距離がd = 0.25 nm のときには、拡張幅が小さくなるほどエネルギーが低くなった。これは表面付近で強い鏡像力がはたらいているためであると考えられる。このことは部分転位対がエネルギーの観点で収縮が起こりやすいことを示している。本計算ではw > 0.9 nm での計算を行っているが、実際には、拡張幅がもっと小さいときにはひずみエネルギーによりエネルギーは増加していくと推測できる。しかし、拡張幅がw = 0.9 nm まで収縮すればその後は熱振動による確率過程で完全転位まで収縮することができると考えられるため、d = 0.25 nm のときには部分転位対の収縮が起こりやすいと言っても良い。

d>0.25 nm では,拡張幅が小さいときには拡張幅が大きくなるほどエネルギーが減少す る.これは転位どうしの相互作用によりひずみエネルギーが転位間の距離が長くなってい くにつれて小さくなっているからであると考えられる.その後,拡張幅が大きくなると,今 度はエネルギーが増加に転じる.これは,拡張幅が大きくなることでひずみエネルギーの減 少が鈍化し,積層欠陥エネルギーの寄与が上回ったからであると考えられる.エネルギーが 減少から増加に転じる部分を平衡距離と呼び,静的な系では,部分転位対が平衡距離になる のが最も安定である.実際の成膜過程のような高温下では,各原子は熱振動しているため, 部分転位対の拡張幅は平衡距離周りに確率的に存在している.そのため,平衡距離が小さく, 平衡距離でのエネルギーが高いほど,完全転位までの収縮が熱振動の範囲内で起こりやす くなると考えられる.

表面から部分転位対までの距離 d に着目すると, d が小さくなり, 部分転位対が表面近く に存在しているときほど, 平衡距離が小さくなり, 平衡距離でのエネルギーが高くなってい ることが分かる. これは, 部分転位対が表面に近いほど, 転位にはたらく鏡像力が大きくな り, 部分転位対間の引力が大きくなるからであると考えられる. 従って, 部分転位対が表面 に近いほど, 収縮が起こりやすいと言える.

一方, Vashishta ポテンシャルでは,本研究で作成した原子間ポテンシャルとは異なる箇所 がある.部分転位対が表面極近傍 (*d*=0.25 nm) に存在するときには,本研究で作成した原 子間ポテンシャルと同様,拡張幅が小さくなるほどエネルギーが低くなる.ところが,*d*> 0.25 nm では,すべての拡張幅において,拡張幅が大きくなるほどエネルギーが低くなり, 平衡距離が存在しない.これは,前章で述べたように,Vashishta ポテンシャルの積層欠陥エ ネルギーが負であるためであると考えられる.従って,本研究で作成した原子間ポテンシャ ルの方が積層欠陥エネルギーが実験や DFT 計算の値に近いため,本研究で作成した原子間 ポテンシャルの方が精度良く拡張幅とエネルギーの関係を再現していると考えられる.





Fig. 5-2 Dependence of separation width *w* of partial dislocations on energy with the potential in this work (C face). The bottom graph is the enlarged view from -3.0 eV to 1.0 eV.



Fig. 5-3 Dependence of separation width *w* of partial dislocations on energy with Vashishta potential (C face)

(2) Si面

次に, Si 面での結果を述べる. Si 面でも同様, 表面から転位までの距離が近いほど全体 を通してのエネルギーが高く, 平衡距離が小さいため, 収縮が起こりやすいと考えられる.

C 面との相違点として、d = 0.25 nm における傾きが、本原子間ポテンシャルは小さく、 Vashishta ポテンシャルでは大きくなった.従って、本原子間ポテンシャルでは Si 面よりも C 面の方が収縮がエネルギー的には起こりやすく、Vashishta ポテンシャルでは Si 面の方が 収縮が起こりやすいことが分かる.



Fig. 5-4 Dependence of separation width *w* of partial dislocations on energy with the potential in this work (Si face)



Fig. 5-5 Dependence of separation width *w* of partial dislocations on energy with Vashishta potential (Si face)

5.2.4 考察

表面付近に存在する部分転位対の拡張幅とエネルギーの関係について,ここでは,理論に より算出された値との比較を行う.

表面付近に存在する部分転位対によるエネルギーは、転位間に生じる力によるひずみエ ネルギーE_{strain}と積層欠陥によるエネルギーE_{sF}の和で示される.このうち、積層欠陥による エネルギーは積層欠陥の面積に比例することから、積層欠陥エネルギーをγとすると、積層 欠陥による系全体のエネルギーへの寄与は、

$$\frac{E_{\rm SF}}{L} = \gamma w \tag{5.1}$$

ただし, L, wはそれぞれ転位の長さ, 拡張幅を示す.

次に,ひずみエネルギーについて考える.今,Fig.5-6のような転位 1,2が表面付近に存 在する系を考える.転位 1,2の転位線の向きを $\xi_1 = \xi_2 = (0,0,1)$,バーガースベクトルをそ れぞれ $b_1 = (b \sin \alpha, 0, b \cos \alpha)$, $b_2 = (b \sin \beta, 0, b \cos \beta)$ とする. α , β は転位線とバーガース ベクトルがなす角度であり,今回は 30°部分転位対を考えるため $\alpha = 30^\circ$, $\beta = -30^\circ$ である. なお,ここでの座標系はz軸を転位線方向に取っていることに注意する.

転位 1,2 は表面付近に存在するから,表面での応力をゼロにするために,転位 1,2 の鏡 像である転位 3,4 の影響も加わる.転位 3,4 の転位線の向きは転位 1,2 とは逆向きとな り, $\xi_3 = \xi_4 = (0,0,-1)$,バーガースベクトルはそれぞれ $b_3 = (-b\sin\alpha,0,-b\cos\alpha)$, $b_4 = (-b\sin\beta,0,-b\cos\beta)$ である.このとき,転位 2,3,4 によって転位 1 が受ける力の x 成分 を考える.

はじめに,転位1が転位2から受ける力を考える.転位間にはたらく力はピーチ・ケラー (Peach-Koehler)の式によって表され,

$$\frac{\boldsymbol{F}_2}{L} = (\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{\Sigma}_2^1) \times \boldsymbol{\xi}_1 \tag{5.2}$$

ただし、 Σ_2^1 は転位1の位置における転位2の応力場である.なお、転位2の応力場 Σ_2 は

$$\boldsymbol{\Sigma}_{2} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$
(5.3)

$$\sigma_{xx} = -\frac{\mu b \sin \beta}{2\pi (1-\nu)} \frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \qquad \sigma_{yy} = \frac{\mu b \sin \beta}{2\pi (1-\nu)} \frac{y(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$

$$\sigma_{zz} = -\nu \frac{\mu b \sin \beta}{\pi (1-\nu)} \frac{y}{x^2+y^2}, \qquad \sigma_{xy} = \frac{\mu b \sin \beta}{2\pi (1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$$

$$\sigma_{yz} = \frac{\mu b \cos \beta}{2\pi} \frac{x}{x^2+y^2}, \qquad \sigma_{xz} = -\frac{\mu b \cos \beta}{2\pi} \frac{y}{x^2+y^2}$$
(5.4)

と表せる. ただし、μは剛性率、νはポアソン比である. よって

$$\frac{F_2}{L} = \left((b\sin\alpha \ 0 \ b\cos\alpha) \cdot \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \right) \times (0 \ 0 \ 1)$$
$$= \left((b\sigma_{xx}\sin\alpha + b\sigma_{xz}\cos\alpha)\mathbf{i} + (b\sigma_{xy}\sin\alpha + b\sigma_{yz}\cos\alpha)\mathbf{j} \right)$$
(5.5)

+ $(b\sigma_{xz}\sin\alpha + b\sigma_{zz}\cos\alpha)\mathbf{k} \times (0 \quad 0 \quad 1)$

$$= (b\sigma_{xy}\sin\alpha + b\sigma_{yz}\cos\alpha)\mathbf{i} - (b\sigma_{xx}\sin\alpha + b\sigma_{xz}\cos\alpha)\mathbf{j}$$

x = w, y = 0を代入することにより, x方向成分が得られる.

$$\frac{F_{2x}}{L} = \frac{\mu b^2}{2\pi w} \left(\frac{\sin \alpha \sin \beta}{1 - \nu} + \cos \alpha \cos \beta \right)$$
(5.6)

 $\alpha = 30^{\circ}, \beta = -30^{\circ}$ を代入して

$$\frac{F_{2x}}{L} = \frac{\mu b^2 (2 - 3\nu)}{8\pi (1 - \nu)w}$$
(5.7)

が得られる.

転位1が転位3から受ける力はy方向のみでありx方向は0だから

$$\frac{F_{3x}}{L} = 0 \tag{5.8}$$

最後に、転位1が転位4から受ける力を考える. ピーチ・ケラーの式より、転位1が転位 4から受ける力は

$$\frac{F_4}{L} = (\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{\Sigma}_4^1) \times \boldsymbol{\xi}_1 \tag{5.9}$$

ただし、 Σ_4^1 は転位 1 の位置における転位 4 の応力場であり、転位 4 の応力場 Σ_4 は(5.3)(5.4) と同様である.ただし、 $b_4 = -b_2$ であるため、転位 2 とは応力場の符号が逆向きになるこ とに注意.よって、(5.5)と同様に計算することで、

$$\frac{F_4}{L} = (b\sigma_{xy}\sin\alpha + b\sigma_{yz}\cos\alpha)\mathbf{i} - (b\sigma_{xx}\sin\alpha + b\sigma_{xz}\cos\alpha)\mathbf{j}$$
(5.10)

が得られ, x = w, y = 2dを代入し, x方向成分を求めると

$$\frac{F_{4x}}{L} = -\frac{\mu b^2}{2\pi} \frac{w}{(w^2 + 4d^2)^2} \left((w^2 - 4d^2) \frac{\sin \alpha \sin \beta}{1 - \nu} + (w^2 + 4d^2) \cos \alpha \cos \beta \right)$$

$$= -\frac{\mu b^2}{8\pi (1 - \nu)} \frac{w}{(w^2 + 4d^2)^2} \left(w^2 (2 - 3\nu) + 4d^2 (4 - 3\nu) \right)$$
(5.11)

となる.

以上より、反発力を正とすると、転位1が転位2、3、4から受けるx方向の力は、

$$\frac{F_x}{L} = \frac{F_{2x}}{L} + \frac{F_{3x}}{L} + \frac{F_{4x}}{L} = \frac{\mu b^2 (2 - 3\nu)}{8\pi (1 - \nu) w} - \frac{\mu b^2}{8\pi (1 - \nu)} \frac{w}{(w^2 + 4d^2)^2} (w^2 (2 - 3\nu) + 4d^2 (4 - 3\nu))$$

$$= \frac{\mu b^2}{2\pi (1 - \nu)} \frac{d^2}{w (w^2 + 4d^2)^2} (-3w^2\nu + 4d^2 (2 - 3\nu))$$
(5.12)

と表せる.よって拡張幅が w である転位に生じるひずみエネルギーは

$$\frac{E_{\text{strain}}}{L} = -\int_0^w \frac{F_x}{L} dw$$
(5.13)

と積分することにより得られる.

Table 5-1 に示すような本原子間ポテンシャルで算出した物性値を用い,系全体のエネル ギー $\frac{E_{total}}{L} = \frac{E_{SF}}{L} + \frac{E_{strain}}{L}$ を算出したものを Fig. 5-7 に示す. 表面から転位までの距離 d に関わ らず, 拡張幅が小さい時にはエネルギーが高く, 拡張幅が大きくなるにつれてエネルギーが 減少していくことが分かる. 表面から転位までの距離が小さいときには, 強い鏡像力がはた らくため, エネルギーの減少幅が小さい. その後, 平衡距離を過ぎるとエネルギーは増加し ていく. これは, ひずみエネルギーが 1/w で減衰していくのに対し, 積層欠陥によるエネル ギーは w に比例して大きくなるからである. ただし, 本原子間ポテンシャルでは積層欠陥 エネルギーが小さいため, エネルギーの増加のペースは緩やかである.

次に,前項まで(5.2.1~5.2.3)での計算条件に合わせ,拡張幅がw=0.9 nmのときのエネルギーを0とし,w=0.9 nmからの相対値で示したものをFig. 5-8 に示す.平衡距離まではエネルギーが減少し,それ以降は緩やかなエネルギーの増加に転じる点は,分子動力学によって算出した 5.2.3 と同様の結果となった.ただし,分子動力学によって算出したエネルギーの方がやや低い.また,表面から転位までの距離がd=0.25 nmのとき,分子動力学での結果の方がエネルギーの傾きが大きく,分子動力学での計算結果と一致しない.これは,上記の転位論では,転位芯周りを空洞として考えるため,転位芯周りの大きさよりも表面に近い位置に転位が存在しているときには,上記の式が成立しないためである.そのため,表面付近での理論値は精度良く求めることができず,分子動力学計算の結果との間に乖離が生じたと考えられる.

また、本考察で用いた理論では、元素の種類までは言及していないため、C 面も Si 面も 同様の結果になるはずである.確かに、分子動力学で算出したものでも、表面極近傍 (*d* = 0.25 nm) を除き、C 面と Si 面で近い値となった.



and the angle between them

Fig. 5-6 Configurations of dislocations 1 and 2, and their image 3 and 4

Table 5-1 Mechanical properties of SiC using the potential in this work, experiments, and DFT

	This work	References (exp. or DFT)
Lattice constant a [Å]	3.067	3.087 [103]
Stacking fault energy [mJ/m2]	1.05	14.7 (exp.) [19] 15.37 (DFT)
Shear modulus [GPa]	198	195 [102]
Poisson ratio	0.20	0.18 [102]



Fig. 5-7 Theoretical dependence of separation width w of partial dislocations on energy



Fig. 5-8 Theoretical dependence of separation width w of partial dislocations on energy. This graph shows the relative value to w = 0.94 nm.

5.3 BPD 部分転位対収縮・拡張時の活性化エネルギ ー

5.3.1 はじめに

次に, BPD 部分転位対が収縮, 拡張時のエネルギー障壁の算出を行った. 前節 5.2 では, 収縮前後のエネルギー利得を算出したが, 実際に収縮が起こりやすいかは, 収縮時のエネル ギー障壁も重要な要素である(Fig. 5-9). そこで本節では, 活性化エネルギーを求めることで エネルギー障壁を算出した. それにより, 前項での部分転位の移動前後のエネルギー差と併 せて, 部分転位の移動度の評価ができる.



Fig. 5-9 Relationship between energy curve, energy difference, and activation energy

5.3.2 計算条件

モデルの概要を Fig. 5-10 に示す.前節 5.2 と同様,拘束条件は x 方向が周期境界, y 方向 及び z 軸負方向が面内拘束, z 軸正方向が自由境界すなわち表面としている.表面は C 面と Si 面両方で解析を行う.30°C コア – 30°Si コア部分転位対を表面からの距離 d=0.25,0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 5.0 nm に配置する.

第3章で述べたように、転位の移動はキンクの生成とキンクの拡大(または縮小)から成 ることから、本計算でも kink nucleation と kink migration (LK, RK)の3種類について解析を 行った.例として、Cコアが収縮または拡張するときの NEB 計算の始状態、終状態を Fig. 5-11 に示す.なお、kink nucleation の計算では、厳密には1回の kink nucleation (double kink formation) に加えて1回だけ kink migration が含まれている.これは、Fig. 4-26 のエネルギ ー曲線から分かるように、kink migration が1回起こった状態からキンクが生じていない状 態までの活性化エネルギーがほとんど0であるため、kink migration が1回起こった状態を 終状態として計算を始めても、NEB 計算の最小化計算の過程で即座にキンクが解消されて しまい、計算がうまくいかないためである.

これらについて、収縮方向、拡張方向に kink nucleation、kink migration が起こった時の活 性化エネルギーを算出した. さらには、C コアと Si コアのどちらが移動しやすいかを評価 するため、それぞれで kink nucleation、kink migration が起こった時の活性化エネルギーを算 出したほか、拡張幅とエネルギー障壁との関係を調べるために、拡張幅が $w = 0.9 \sim 2.5$ nm の7パターンで解析を行った. よって本計算では、(C 面または Si 面の 2 パターン) × (表 面から転位までの距離 4 パターン) × (kink nucleation または kink migration の 3 パターン) × (収縮方向または拡張方向の 2 パターン) × (C コアまたは Si コアの 2 パターン) × (部 分転位対の拡張幅 7 パターン) の合計 224 パターンで解析を行った.



Fig. 5-10 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis. The distance *d* and *w* indicate the distance from the surface to the glide plane of partial dislocations and the separation width between partial dislocations, respectively. A periodic boundary condition is applied to *x* direction, and vertical fixed boundary conditions are applied to *y* and *z*- directions.



Fig. 5-11 Example of initial and final configurations for reaction pathway analysis

5.3.3 解析結果

(1) C面

はじめに、C面における計算結果を述べる.まず,kink nucleation,kink migration (LK, RK) の比較を行うために、表面から部分転位対までの距離がd = 0.25, 5.0 nm のときの部分転位 の拡張幅 w と活性化エネルギーの関係をそれぞれ Fig. 5-13 に示す.いずれの距 離 d 及び拡張幅 w でも、kink migration の活性化エネルギーは kink nucleation の活性化エネ ルギーの 1/4 程度となっていることが分かる.従って、転位移動時の活性化エネルギーは式 (4.20)のように算出することができるから、転位移動時の活性化エネルギーには kink nucleation の活性化エネルギーの影響が大きいと考えられる.また、kink nucleation,kink migration すべてにおいて、表面から部分転位対までの距離 d,拡張幅 w, C コアと Si コア, 収縮と拡張の大小関係が同一である.従って、kink nucleation の活性化エネルギーのみを算 出すれば、表面から部分転位対までの距離 d や拡張幅 w の関係を明らかにすることは可能 である.そのため、次章以降では、kink nucleation の活性化エネルギーのみを算出すること

次に, 部分転位対の拡張幅が w = 0.94, 2.54 nm において, 表面から転位までの距離 d と, 部分転位の拡張幅と式(4.20)によって算出された転位移動時の活性化エネルギーの関係を Fig. 5-14 に示す.

まず, C コアと Si コアでは, 部分転位対が表面 (C 面) に近い位置に存在するとき (距離 d が小さいとき), C コアの活性化エネルギーの方が Si コアの活性化エネルギーよりも小 さくなっている. 従って, C 面においては C コアの方が移動が起こりやすいと考えられる. 一方, 表面から部分転位が離れていくほど C コアと Si コアの活性化エネルギーの差が小さ くなった.

次に、Cコアにおける収縮と拡張を比較すると、 *d*=0.25 nm では、どの拡張幅 *w* におい ても、収縮時と拡張時の活性化エネルギーが等しいか、収縮時の活性化エネルギーが低くな っているため、収縮が起こりやすいということが分かる. 一方 *d*>0.25 nm では、拡張幅が 大きいときには収縮時と拡張時の活性化エネルギーがほぼ等しくなっているものの、拡張 幅が小さくなるにつれて拡張時の活性化エネルギーの方が低くなっている. これは、前節で 述べた部分転位対の平衡距離の時にエネルギーが最も低くなることから、平衡距離よりも 拡張幅が大きいときには収縮時の活性化エネルギーが、平衡距離よりも拡張幅が小さいと きには拡張時の活性化エネルギーが低くなると考えられる. 表面からの距離 *d* で比較すれ ば、部分転位対が表面に近づくほど、収縮時の活性化エネルギーが減少し、拡張時の活性化 エネルギーが増加する. 従って、転位の移動は熱による確率過程を含むことから、部分転位 対が表面近くに存在しているほど、部分転位対の収縮が起こる確率が高くなると考えられ る.



Fig. 5-12 Comparison of dependence of separation width w on activation energies between kink nucleation and migration (LK, RK) when d = 0.25 nm



Fig. 5-13 Comparison of dependence of separation width w on activation energies between kink nucleation and migration (LK, RK) when d = 5.0 nm



Fig. 5-14 Comparison of dependence of dislocation depth d on activation energies between w = 0.94 and 2.54 nm (C face)

(2) Si 面

Si面における計算結果を述べる. 部分転位対の拡張幅が w=0.94, 2.54 nm において,表面 から転位までの距離 d と,部分転位の拡張幅と式(4.20)によって算出された転位移動時の活 性化エネルギーの関係を Fig. 5-15 に示す.

Si 面では C 面とは逆の傾向が見られた.表面極近傍に転位が存在するとき, Si コアの方が活性化エネルギーが低くなっており, Si コアの方が収縮が起こりやすいと考えられる. 転位が表面から離れた場所に存在するにつれ, C コア, Si コアの活性化エネルギーの差が小さくなり, *d*=5.0 nm では両者がほぼ同じ値になった.それ以外に関しては C 面と同様の結果となった.



Fig. 5-15 Comparison of dependence of dislocation depth d on activation energies between w = 0.94 and 2.54 nm (Si face)

5.3.4 考察と課題

(1) C面とSi面の差異

本計算では、C面ではCコアの、Si面ではSiコアの活性化エネルギーが低くなった.このことは先行研究での一連の解析と合致している.

このような傾向となるのは、EHP が表面側に存在しているかどうかが原因であると考え られる. EHP が存在すると、EHP 周辺は圧縮力がはたらき、応力が大きくなる. 表面に近 い原子の方がバルク中の原子に比べて移動しやすいため、EHP が表面側に存在する方が表 面とは反対側に存在するよりも EHP の移動が起こりやすく、転位も移動しやすい. 本解析 では、C コアの EHP は C 面側に、Si コアの EHP は Si 面側に存在する[53], [115]ことから、 C 面での解析では C コアが、Si 面での解析では Si コアが移動しやすくなったと考えられる. この結果は、過去のインデンテーションによる実験[53]での考察とも一致している.

(2) CコアとSiコアの差異

本計算では、バルク中では C コアも Si コアも活性化エネルギーがほぼ同じとなった. 第1章1.2.2 で述べたように、多くの実験では Si コアの方が C コアよりも移動しやすいと 考えられている一方、DFT 計算では C コアの方が Si コアよりも活性化エネルギーが低く移 動しやすいという結果が得られている.ともに原因として C – C 結合と Si – Si 結合との比 較を挙げているが、先行研究によって正反対の原因が挙げられていることからも、C コアと Si コアの移動度の比較やその原因については未だに明らかになっていない. 本原子間ポテンシャルでは、Cコアの活性化エネルギーの方がわずかに小さい程度で、C コアと Si コアの移動度はほとんど同じと見なせる.従って、Cコアと Si コアの移動度の差 異は2原子の原子半径、質量といった、原子間ポテンシャルで陽に着目していない点が原因 である可能性がある.そのため、実験と DFT 計算で見られたようなCコアと Si コアの差異 を計算の観点で明らかにすることは今後の課題である.

なお、本研究で用いたような教師データおいて、C コアと Si コアの差異を含ませること は難しい.なぜなら、第2章2.3 で述べたように、DFT 計算を行うときにはモデルを周期 境界にしなければならないため、必ず C コアと Si コアが入ってしまうからである.また、 モデルが大きく転位によるひずみ場も大きいため、仮に C コアと Si コアそれぞれに特化し た教師データを作成したとしても、エネルギー差が小さくなってしまい、それを原子間ポテ ンシャルに入れ込むことは難しい.

5.3.5 Vashishta ポテンシャルとの比較

最後に、Vashishta ポテンシャルとの比較を行う. 先行研究[56]では、Vashishta ポテンシャルにおいてもC面ではCコア、Si面ではSiコアの活性化エネルギーが低くなった.

Vashishta ポテンシャルとの差異として、本原子間ポテンシャルではバルク中で C コアと Si コアがほぼ同じ活性化エネルギーとなった一方、Vashishta ポテンシャルでは Si コアの方 が活性化エネルギーが低くなった.これは、第4章4.4.5 で述べたように、Vashishta ポテン シャルでは Si コアの構造が DFT 計算と異なっており、転位移動時の移動距離が短いために Si コアの方が活性化エネルギーが低くなっていると考えられる.一方で、本原子間ポテン シャルでは Si コアの構造が DFT 計算と同様となっている.また、Vashishta ポテンシャルで は、Si 面の表面極近傍において、第4章4.4.5 で述べた高配位の転位芯構造を取るため、活 性化エネルギーの算出ができていなかった.一方本原子間ポテンシャルでは、活性化エネル ギーを算出することができており、Vashishta ポテンシャルからの改善点である.

5.4 本章の結論

本章では,開発した電荷移動型 Vashishta ポテンシャルを用い,表面と BPD 部分転位対との相互作用の計算を行った.

はじめに拡張幅とエネルギーの関係を算出したところ,表面に近いほどエネルギー利得 が大きく,収縮が起こりやすいことが明らかになった.転位論に基づく理論値との比較も行 い,転位論が適用できる表面から離れた場所に転位が存在する時には理論値と近い結果が 得られた. 次に,転位移動時の活性化エネルギーを算出するために,反応経路解析を行った.解析の 結果,表面に近いほど収縮時と拡張時の活性化エネルギーが等しく,表面から転位対が離れ るほど収縮時の活性化エネルギーが拡張時の活性化エネルギーよりも大きくなり収縮が起 こりづらいことが明らかになった.それに加え,C面ではCコアの活性化エネルギーが,Si 面ではSiコアの活性化エネルギーが低くなり,それぞれ移動しやすいことが明らかになっ た.一方,バルク中ではCコアもSiコアも活性化エネルギーがほぼ等しくなり,移動度に 差がないことが明らかになった.

第6章 表面形状が BPD 部分転位対 の収縮に与える影響

6.1 緒言

第5章では、本研究で新たに開発した移動電荷型 Vashishta ポテンシャルを用い、表面が BPD 部分転位対に与える影響の解明を行った. SiC における実際のエピタキシャル成膜で は、第1章 Fig. 1-2 で示したようなステップ制御エピタキシーを行っている. そのため、成 膜表面にはステップが生じており、BPD 部分転位対は成膜表面のステップから外へと出て いる. そこで本章では、ステップから BPD 部分転位対が外へと出た系を考え、成膜表面の 形状が BPD 部分転位対の収縮に与える影響を明らかにした.

6.2 ステップ高さの影響

6.2.1 緒言

成膜表面付近の模式図を Fig. 6-1 に示す. ステップ制御エピタキシーにより成膜表面上に 生じたステップの高さは数十 nm にもなることがある[116], [117]. このようなステップをマ クロステップは呼ばれる. このマクロステップは BPD-TED 変換率に影響を与えると言われ ている[28], [31]. そこで本節では, ステップの高さが BPD 部分転位対の収縮に与える影響 についての解析を行う.



Fig. 6-1 Schematic illustration of SiC epitaxy surface

6.2.2 計算条件

解析モデルを Fig. 6-2 に示す. ステップを 1 つ有するモデルに 30°C コア – 30°Si コア 部分転位対を, C 面または Si 面の表面から d=0.25 nm に配置する. 部分転位対の一端はス テップの側壁へと出ている. 境界条件は x 方向, y 方向及び, z 軸負方向は面内拘束, z 軸正 方向は自由境界, すなわち表面である. ステップの高さ h を 0.25 nm から 1.5 nm まで 0.25 nm 刻みに変化させ, ステップの高さと部分転位対の収縮の起こりやすさの関係を明らかに する.

また,部分転位対の一端が外へと出ていることから,部分転位対のバーガースベクトルは Fig. 6-3 のように, (a) ステップに対して開いている方向, (b) ステップに対して閉じている 方向の 2 種類が考えられる.本解析では両方のバーガースベクトルについて解析を行った.

本解析では、部分転位上のステップ近傍、すなわちステップからおよそ 0.65 nm 付近にキ ンクが生成するまでの過程 (kink nucleation)のエネルギー障壁を NEB 法による反応経路解 析により算出した。第5章では、転位の移動を構成する kink nucleation, kink migration (LK, RK)のうち、第5章では kink nucleationの活性化エネルギーが kink migration よりも高く、転 位の移動に対して支配的であったため、kink nucleationのエネルギー障壁のみを比較し、転 位の移動度を評価することとした。Fig. 6-4 に反応経路解析における始状態、終状態の例を 示す、それ以外の計算条件については第5章と同様である。



Fig. 6-2 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis. The distance d, h, and w indicate the distance from the surface to the glide plane of partial dislocations, step height, and the separation width between partial dislocations, respectively. Vertical fixed boundary conditions are applied to x, y, and z- directions.



Fig. 6-3 Types of Burgers vectors for this calculation. (a) open toward the step, (b) close toward the step.

6.2 ステップ高さの影響





6.2.3 計算結果

(1) C面

はじめに, C面における解析結果を述べる. 転位対の拡張幅が w=0.94, 2.54 nm における 部分転位対収縮時, 拡張時の活性化エネルギーをそれぞれ Fig. 6-5, Fig. 6-6 に示す.

CコアとSiコアを比較すると、第5章でも見られたように、C面ではCコアの方がSiコ アよりも活性化エネルギーが低い.従って、部分転位対が移動する時には、C面ではCコ アが移動すると考えられる.そこで以降は、Cコアに着目し、結果と考察を述べる.

ステップの高さhで比較すると、収縮時,拡張時ともに、ステップの高さhの影響はほと んど見られない.従って、表面から部分転位対までの距離dが同一であれば、部分転位対の 収縮の起こりやすさには、ステップの高さhの直接の影響は存在しないことが分かる.

124

一方,本解析により,バーガースベクトルの向きが部分転位対の収縮の起こりやすさに影響を与えることが明らかになった. Fig. 6-3 (a)のようにステップに対して部分転位対のバー ガースベクトルが開いているときには,拡張時の活性化エネルギーの方が収縮時の活性化 エネルギーよりも低くなり,収縮が起こりづらい.他方で,(b)のようにステップに対してバ ーガースベクトルが閉じているときには,収縮時の活性化エネルギーの方が低くなり,収縮 が起こりやすい.



以上の結果は、解析を行った、転位対の拡張幅がw=2.54 nmの時でも同様であった.

Fig. 6-5 Comparison of dependence of step height *h* on activation energies between Burgers vectors in the case of C face and separation width w = 0.94 nm



Fig. 6-6 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers

vectors in the case of C face and separation width w = 2.54 nm

(2) Si 面

次に, Si面における解析結果を述べる. C面と同様, 転位対の拡張幅が w = 0.94, 2.54 nm における部分転位対収縮時, 拡張時の活性化エネルギーをそれぞれ Fig. 6-7, Fig. 6-8 に示 す.

第5章の結果と同様, Si 面では Si コアの方が C コアよりも活性化エネルギーが低いこと から,部分転位対が移動するときには Si コアが移動すると考えられる.それ以外の傾向に 関しては, C 面と同様,部分転位対の収縮の起こりやすさにはステップの高さは関係なく, 部分転位対の収縮にはバーガースベクトルの向きの影響が存在するということが明らかに なった.

既存の原子間ポテンシャルである Vashishta ポテンシャルでは, Si 面近傍で Fig. 4-22 のよ うな高配位構造となってしまい,本計算のような反応経路解析ができなかった.本研究で開 発した原子間ポテンシャルではそのような問題が解消しているため, Si 面においてはじめ てエネルギー障壁を算出することができている.



Fig. 6-7 Comparison of dependence of step height *h* on activation energies between Burgers vectors in the case of Si face and separation width w = 0.94 nm



Fig. 6-8 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors in the case of Si face and separation width w = 2.54 nm

6.2.4 考察

本解析により、ステップから外へと出た部分転位対では、部分転位対の持つバーガースベ クトルの向きによって、収縮の起こりやすさが異なることが明らかになった.

一般的に,単位長さあたりの転位について,転位芯からの距離がr₀からRまでの領域に生じるひずみエネルギーは

$$\frac{W}{L} = \frac{\mu b^2}{4\pi} \left(\cos^2 \beta + \frac{\sin^2 \beta}{1 - \nu} \right) \ln \frac{R}{r_0}$$
(6.1)

で表される.ただし、 μ は剛性率、 ν はポアソン比、bはバーガースベクトルの大きさ、 β は 転位線とバーガースベクトルのなす角である.従って、転位周りのひずみエネルギーは $\beta = 0$ のとき、すなわちらせん転位の時に最小になる.本解析では、転位の一端がステップ側壁 へと出ているため、ステップ側壁付近の転位はらせん転位へと変化した方がひずみエネル ギーが最小になる.

一方,本解析では,表面から部分転位対までの深さ*d*は*d*=0.25 nm であるから,第5章 より,部分転位対は収縮した方がエネルギーが低くなる.

以上よりステップ側壁付近の転位には,転位まわりのひずみエネルギーを最小化するた めにらせん転位へと移動する駆動力と,部分転位対間のエネルギーを最小化するために部 分転位対が収縮していく方へ移動していく駆動力がはたらいており,これらのバランスに よって移動しやすい方向が決定すると考えられる.

C面における C コアでは、ステップ側壁付近でらせん転位方向への駆動力が大きくなっていると考えられる. 従って、バーガースベクトルが(a)のようなステップに対して開いてい

る時には収縮が起こりづらくなり,(b)のようなステップに対して閉じているときには収縮 が起こりやすくなっていると考えられる.

6.2.5 表面からの距離の差異について

本節での解析は,表面極近傍 (*d* = 0.25 nm)の位置に部分転位対が存在しているときに着目した.ここでは,表面から *d* = 0.5 nm, 0.75 nm でも同様の解析を行った.

C面,部分転位対の拡張幅が w = 0.94 nm における, d = 0.5 nm, 0.75 nm での解析結果を それぞれ Fig. 6-9, Fig. 6-10 に示す.いずれの場合においても,部分転位対の収縮の起こり やすさにはステップの高さは影響がないということが明らかになった.また,表面極近傍に 部分転位対が存在しているとき (d = 0.25 nm) と同様,バーガースベクトルの向きによって 収縮の起こりやすさが異なる.特に,バーガースベクトルがステップに対して閉じている時 (バーガースベクトル(b))では,ステップ付近で部分転位対が収縮しやすくなるため,表面 からの距離が離れていても収縮が起こりやすいことが分かる.



Fig. 6-9 Comparison of dependence of step height *h* on activation energies between Burgers vectors in the case of C face, dislocation depth from surface d = 0.5 nm, and separation width w = 0.94 nm



Fig. 6-10 Comparison of dependence of step height h on activation energies between Burgers vectors in the case of C face, dislocation depth from surface d = 0.75 nm, and separation width

w = 0.94 nm

6.2.6 解析のまとめ

本解析では,成膜表面に生じるステップの高さが BPD 部分転位対の収縮に与える影響の 解明を行った.また,部分転位対の一端はステップから外へと出ていることから,部分転位 対のバーガースベクトルの向きの影響についても解析を行った.

解析の結果,成膜表面に生じたステップの高さは,部分転位対の収縮の起こりやすさには 影響がないということが明らかになった.一方,部分転位対のバーガースベクトルの向きに よって,ステップ付近での収縮の起こりやすさに影響があることが明らかになった.部分転 位対のバーガースベクトルの向きがステップに対して開いているときには,ステップ付近 で部分転位対の収縮が起こりづらくなり,閉じているときには収縮が起こりやすくなるこ とが分かった.

6.3 ステップ奥行方向距離の影響

6.3.1 緒言

前節では、ステップの影響により、ステップ付近の転位上にはバーガースベクトルを由来

とする駆動力がはたらくことが明らかになった.従って本節では,ステップからどれくらい の範囲にわたってこの駆動力の影響が及ぶかについて,バーガースベクトルの向きの影響 と共に明らかにした.具体的には,前節では,ステップ近傍における転位移動時のエネルギ 一障壁のみを算出していたが,本節では,ステップからの距離と転位移動時のエネルギー障 壁の関係を算出した.

6.3.2 計算条件

解析モデルを Fig. 6-11 に示す. x 軸正方向をステップ側壁として模擬した直方体のモデル において,表面 (z 軸正方向)から d=0.25 nm の位置に 30°C コア -30°Si コア部分転位 対を配置する. バーガースベクトルは 6.2 と同様, (a)ステップに対して開いている方向と, (b) ステップに対して閉じている方向の 2 種類とも扱った.境界条件は x 軸正方向及び z 軸 正方向が自由境界で,それ以外は面内拘束である.それ以外の計算条件は前節と同様である.

本解析では、ステップすなわち x 軸正方向の面から距離 *l*=0.65~3.73 nm の位置にキンク が生成するまで (kink nucleation) の活性化エネルギーを反応経路解析によって算出する. こ れにより、ステップからの距離と BPD 部分転位対の収縮の起こりやすさの関係は明らかに する.



(b) top view

Fig. 6-11 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis. The distance *d*, *w*, and *l* indicate the distance from the surface to the glide plane of partial dislocations, the separation width between partial dislocations, and the distance between a nucleated kink and the step respectively. Vertical fixed boundary conditions are applied to *x*-, *y*, and *z*- directions.

6.3.3 計算結果,考察

(1) C面

はじめに, C面における解析結果を述べる. 転位対の拡張幅が w=0.94, 2.54 nm における 部分転位対収縮時, 拡張時の活性化エネルギーをそれぞれ Fig. 6-12, Fig. 6-13 に示す.

ここでは前節と同様, Si コアよりも活性化エネルギーの低い C コアに注目する. バーガ ースベクトルが(a)のようにステップに対して開いている時には,距離1が小さい,すなわち ステップに近くなるほど収縮が起こりづらくなる.一方,バーガースベクトルが(b)のよう にステップに対して閉じている時には、ステップに近くなるほど収縮が起こりやすくなる. この結果は、前節で述べたような、らせん転位の方が転位によるひずみエネルギーが低い ことから引き起こされると考えられる.ステップに近いほど、転位の自由度が増すため、こ のような傾向が大きくなると考えられる.それにより、ステップからの距離によって BPD 部分転位対の収縮の起こりやすさに変化が生じていると考えられる.



Fig. 6-12 Comparison of dependence of step height *h* on activation energies between Burgers vectors in the case of C face and separation width w = 0.94 nm



Fig. 6-13 Comparison of dependence of step height *h* on activation energies between Burgers vectors in the case of C face and separation width w = 2.54 nm
(2) Si 面

次に, Si面における解析結果のうち,転位対の拡張幅が w=0.94, 2.54 nm における部分転 位対収縮時,拡張時の活性化エネルギーをそれぞれ Fig. 6-14, Fig. 6-15 に示す.

C面と同様, バーガースベクトルの向きにより, ステップからの距離と BPD 部分転位対 の収縮の起こりやすさの関係が異なっていることが分かる. Si 面においても, バーガース ベクトルが(a)のようにステップに対して開いているときにはステップに近くなるほど収縮 が起こりづらくなり, ステップに対して閉じているときにはステップに近くなるほど収縮 が起こりやすくなる.



Fig. 6-14 Comparison of dependence of step height *h* on activation energies between Burgers vectors in the case of Si face and separation width w = 0.94 nm



Fig. 6-15 Comparison of dependence of step height *h* on activation energies between Burgers vectors in the case of Si face and separation width w = 2.54 nm

6.3.4 解析のまとめ

本解析では、ステップの影響が及ぶ範囲を解明するために、ステップからの距離と部分転 位対の収縮の起こりやすさの関係を明らかにした.

解析の結果, バーガースベクトルの向きによらず, ステップから 3~4 nm 程度離れれば, ステップの影響が小さくなるということが分かった.従って,前解析では, BPD 部分転位 対の向きがステップに対して開いているときには,ステップ付近で部分転位対の収縮が起 こりづらくなるということが明らかになっていた.本解析により,そのようなバーガースベ クトルを持つ部分転位対であってもステップから 3~4 nm 離れた位置では収縮が起こると いうことが考えられる.

6.4 実際の成膜環境との対応

これまでの解析により, BPD 部分転位対の収縮に影響を及ぼす因子として, 表面から部 分転位対までの距離 d と, ステップ付近 (ステップから 3 ~ 4 nm 程度までの範囲)ではバ ーガースベクトルの向きがあることが明らかになった. 一方で, ステップの高さ h は部分転 位対の収縮の起こりやすさに影響を与えない.

ステップからの距離 *l* と表面からの距離 *d* に対する, 収縮の起こりやすさを定性的にまと めたものを Fig. 6-16 に示す. (a) がバーガースベクトルがステップに対して開いていると き, (b)がバーガースベクトルがステップに対して閉じているときを示す.

バーガースベクトルがステップに対して開いているときには、ステップに近い位置では 部分転位対の収縮は起こりづらい。一方ステップから離れた位置では表面に近い部分転位 では収縮が起こる。

バーガースベクトルがステップに対して閉じているときには、ステップからの距離に関 わらず、部分転位対が表面付近に存在していれば収縮が起こりやすい. さらには、ステップ 付近では、部分転位対の収縮の起こりやすさがより大きくなるため、表面からやや離れた位 置でも収縮が起こる.

以上より, バーガースベクトルの向きによって収縮の起こりやすさが異なることが明ら かになったが, 実際の成膜において, バーガースベクトルの向きを制御することは不可能で ある. 従って, BPD 部分転位対の収縮率を向上させるためには, 表面から部分転位対まで の距離 *d* を小さくし, ステップから離れた位置においても, 表面付近に部分転位対を存在さ せることが必要である.

表面から部分転位対までの距離 *d* を小さくするための方策の 1 つとして,ステップの高 さの制御が挙げられる.ステップの高さ自体は部分転位対の収縮の起こりやすさに影響を 与えないが,ステップの高さを小さくすることで,部分転位対が表面付近に存在する確率を 高めることが期待される.実際の成膜では,表面研磨を行うことで,成膜表面のステップの 高さを低減させることが可能であると考えられる.

一方,ステップから離れた位置でも表面付近に部分転位対を存在させるためには,テラス 幅(ステップ奥行方向距離, Fig. 6-1 における"terrace width")を十分確保すること必要があ ると考えられる.

ただし、ステップ高さを低減することと、テラス幅を確保することはトレードオフの関係 にある.ステップ高さを低くすればテラス幅も短くなり、ステップ高さを高くすればテラス 幅も高くなる.そこで、成膜時のオフ角を低減させることで、ステップ高さを低減させなが らテラス幅を確保することが可能である.従って、実際の成膜においては、成膜時のオフ角 を低減することが変換率向上のために効果的であると考えられる.

一例を挙げると、ステップの高さがh = 0.25 nm であるマクロステップが生じていない滑らかな条件を仮定すると、オフ角が 8°の時にはテラス幅が約 1.8 nm, 4°の時には約 3.6 nm である.マクロステップが存在しているときには、テラス幅がこれよりも大きくなる.

以上より,実際の成膜において,表面研磨と成膜時の低オフ角化が部分転位対の収縮率の 向上,強いては BPD-TED 変換率の向上に繋がると考えられる.これらの方策は,実験や観 察において,変換率向上のために提案されている[31],[32]ことから,本解析はそれらの効果 について,解析的アプローチにより実証されたと言える.

なお,これまでの観察では,成膜時のオフ角が8°の時よりも4°の時の方がステップの 高さが大きくマクロステップが生じていることが明らかになっている[28],[30].そのような 中でも,オフ角が4°の時の方が変換率が高いのは,オフ角が4°の時ではテラス幅が十分



確保されており、テラス幅が変換率に大きく影響を与えているからであると考えられる.

(a) Burgers vectors open toward step (b) Burgers vectors closed toward the step Fig. 6-16 Relationship between distance from step *l*, dislocation depth from surface, and

whether the partial dislocations can contract easily or not.

6.5 分子動力学シミュレーション

6.5.1 緒言

最後に,分子動力学シミュレーションを行い,ステップの高さやバーガースベクトルの向 きなど,様々な条件における転位の挙動を観察する.

6.5.2 計算条件

解析モデルを Fig. 6-17 に示す. ステップを1 つ持つモデルに拡張幅が 0.94 nm である 30° C コア – 30° Si コア部分転位対を表面(テラス面)から *d* = 0.25 nm の位置に配置する. 境 界条件は 6.2 と同様,境界条件は *x* 方向, *y* 方向及び, *z* 軸負方向は面内拘束, *z* 軸正方向は 自由境界とした. このモデルを 1800 K にて加熱し,部分転位対の挙動を観察する. なお, 本解析は C 面のみで行った.

モデルの変数として、ステップの高さ $h \in h = 0.25 \text{ nm} \ge 1.5 \text{ nm} \\ on 2 パターンで行い、部 分転位対のバーガースベクトルを 6.2 と同様、(a) ステップに対して開いている方向と、(b) ステップに対して閉じている方向の 2 種類で解析を行った。$



Fig. 6-17 Schematic illustration of simulation model for MD simulations

6.5.3 計算結果

(1) バーガースベクトルがステップに対して開いているとき

はじめに, 部分転位対のバーガースベクトルがステップに対して開いているとき (Fig. 6-3 (a)) における結果を述べる.以下のスナップショットは, Fig. 6-18 のように部分転位対が存 在する面でモデルを切断し, z 軸正方向から眺めたものである.

ステップの高さが h = 0.25, 1.5 nm におけるスナップショットをそれぞれ Fig. 6-19, Fig. 6-20 に示す. どちらのステップの高さでも,ほぼ同じ速度で収縮が起こっている.このことは, 6.2 における反応経路解析において,部分転位対の収縮時,拡張時の活性化エネルギーにはステップの高さの影響を受けないことと一致している.また,いずれの場合についても, C コアの方から収縮が起こっており,これまでの反応経路解析の結果と一致している.

一方, Fig. 6-19, Fig. 6-20 はどちらも,部分転位対のバーガースベクトルがステップに対 して開いているものである. 6.2 及び 6.3 の反応経路解析によると,このようなバーガース ベクトルを持つ部分転位対は,ステップ付近で収縮が起こりづらくなる.しかしながら,本 計算の NVT シミュレーションの結果では,ステップの高さが *h* = 0.25 nm のときにはステ ップから離れた位置から収縮が起こるのに対し,ステップの高さが *h*=1.5 nm のときにはス テップの部分から収縮が起こっており,反応経路解析での結果とは一致しなかった.

これは、本計算のような熱を扱う計算には確率過程を含む上、本計算の初期状態の転位対の拡張幅が w=0.94 nm と小さいからであると考えられる.本計算のような熱による確率過

程では、仮に拡張時の活性化エネルギーが収縮時の活性化エネルギーよりも低くても、活性 化エネルギーの差や熱活性の度合いによってはある一定の確率で、活性化エネルギーが高 い収縮方向にキンクが生成する.転位対の拡張幅がある程度大きければ、そのような条件下 で収縮方向のキンクが一時的に生成したとしても、キンクが消滅し再び元の状態に戻るこ とが多いため、転位対全体としては収縮が進みづらい.一方、本計算のように初期状態にお ける転位対の拡張幅が小さく、完全転位へ近い状態であれば、転位のいずれかで収縮方向の キンクが生成すると、そのままキンクが拡大していき、転位対全体の完全転位への収縮へと 繋がる. 6.2 及び 6.3 の反応経路解析の結果によると、バーガースベクトルがステップに対 して開いていたとしても、収縮時と拡張時の活性化エネルギーの差は 0.2~0.5 eV と小さい. 従って、ステップ付近であっても、ある一定の確率で収縮方向のキンクが生成することは可 能であり、これにより、ステップ付近からも収縮が起こったと考えられる.

シミュレーション上では、設定された温度になるように、各原子に初期速度をランダムに 与える.この初期速度の与え方(シミュレーション上のシード値)を変化させて同様の計算 を行ったところ、ステップの高さが *h*=1.5 nm のときでも、ステップから離れた位置から収 縮するものもあった.このことから、本計算の条件では、初期速度の与え方といった確率過 程の中で、転位のどの位置からも収縮が起こりうるということが確認できた.

なお、初期状態における転位対の拡張幅を w = 0.94 nm よりも大きくすれば、部分転位対 のバーガースベクトルの影響により、ステップ付近で収縮が起こりづらくなることが顕著 に見られる可能性がある.しかしながら、初期状態を w = 0.94 nm よりも大きくした上で、 収縮現象まで観察する計算を行うことは、時間スケール上、難しい点がある.拡張幅が大き いときには、キンクの生成やキンクの拡大または収縮が、熱による確率過程の中で繰り返さ れながら転位の移動が起こる.特に、反応経路解析によると、転位移動時のエネルギー障壁 は少なくとも 1 eV であるため、完全な収縮が起こるためには、非常に長い現象時間が必要 になると考えられる.実際の SiC のエピタキシャル成膜の成膜速度は 15~30 µm/h \simeq 5 nm/s である一方、本計算の現象時間は 10⁻¹² s のオーダーであることからも、実際に拡張幅を大 きくした場合について解析を行うためには、非常に長い現象時間のシミュレーションを要 することが推測できる.



Fig. 6-18 How to take snapshots in the figures



Fig. 6-19 Snapshots of NVT simulation in the case of h = 0.25 nm and Burgers vectors open toward the step



Fig. 6-20 Snapshots of NVT simulation in the case of h = 1.5 nm and Burgers vectors open toward the step

(2) バーガースベクトルがステップに対して閉じているとき

次に,部分転位対のバーガースベクトルがステップに対して閉じているとき (Fig. 6-3 (a)) における結果を述べる.

ステップの高さが h = 0.25, 1.5 nm におけるスナップショットをそれぞれ Fig. 6-21, Fig. 6-22 に示す.本条件でも,バーガースベクトルがステップに対して開いているとき(前項) と同様,ステップの高さによる影響は見られず,Cコアから移動していく様子が見られた. 一方で,熱による確率過程と,初期状態における拡張幅により,収縮が初めに起こる位置は ステップの高さや初期速度の与え方(シミュレーション上のシード値)によって一定にはな らず, 6.2 及び 6.3 の反応経路解析の結果とは必ずしも一致しなかった.



Fig. 6-21 Snapshots of NVT simulation in the case of h = 0.25 nm and Burgers vectors close toward the step



Fig. 6-22 Snapshots of NVT simulation in the case of h = 1.5 nm and Burgers vectors open toward the step

6.6 本章の結論

実際の成膜環境が BPD 部分転位対の収縮に与える影響を解明するために、本章では、成 膜時の表面形状に着目し、ステップ側壁から転位が出たモデルを用い、表面形状が BPD 部 分転位対の収縮に与える影響を反応経路解析によって明らかにした.

初めに,表面に生じるステップの高さの影響に関する解析を行ったところ,表面から部分 転位対までの距離が同一であれば,ステップの高さは BPD 部分転位対の収縮にはほとんど 影響を与えないことが明らかになった.ただし,実際の成膜において,表面のラフネスが大 きくマクロステップが生じると,表面から転位対までの距離が大きくなってしまうおそれ がある.第5章より,部分転位対が表面に近いほど収縮が起こりやすいことが明らかになっ ていることから,表面を滑らかにし,マクロステップを低減することは,BPD-TED 変換率 向上には重要であると考えられる.また,本解析では,ステップ側壁から出た部分転位対の バーガースベクトルの向きごとに解析を行ったところ,ステップに対して部分転位対のバ ーガースベクトルが開いているときには,BPD 部分転位対の収縮が起こりづらくなること が明らかになった.

次に、ステップからの距離と BPD 部分転位対の収縮が起こりやすい位置の関係を明らか にした.解析の結果、部分転位対のバーガースベクトルがステップに対して閉じているとき にはステップ近傍で BPD 部分転位対の収縮が起こりやすい一方、ステップに対して開いて いるときには、ステップ近傍では BPD 部分転位対の収縮が起こりづらく、ステップから離 れた位置で収縮が起こりやすいということが明らかになった.従って、後者の部分転位対の 収縮率を上げるためには、ステップ奥行方向の距離を十分に確保する必要がある.実際の成 腹においては、成膜時のオフ角を低減させることでステップ奥行方向の距離を大きくする ことができ、BPD-TED 変換率を向上させることが期待される.

7.1 結論

第7章 結論・展望

7.1 結論

本研究では、SiC における BPD-TED 変換現象のメカニズムを解明するため、古典分子動 力学法を用いた解析を行った.古典分子動力学法には、使用する元素や着目する現象に合わ せた原子間ポテンシャルが必要であるが、既存の多くの原子間ポテンシャルでは、本研究で 必要となる、転位の生成・移動を再現できない.いくつかの原子間ポテンシャルでは、それ らを再現できるものの、表面構造や転位構造の再現性に劣る.そこで本研究ではまず、転位 の生成・移動を再現でき、表面構造や転位構造の再現性も高い原子間ポテンシャルの開発を 行った.その後、開発した原子間ポテンシャルを用い、BPD-TED 変換現象へと適用するこ とで、BPD 部分転位対の収縮に表面が与える影響の解明を行った.

新たな原子間ポテンシャルを開発するにあたり,はじめにシリコン単体での転位に着目 し,転位の生成・移動を再現するために原子間ポテンシャルに必要な条件を明らかにした. 転位の生成・移動を再現するためには,転位移動時のエネルギー障壁と積層欠陥エネルギー の再現が必要であると考え,それぞれについて着目した.既存の多くの原子間ポテンシャル では,カットオフ距離が短いために,転位移動時に原子のカットオフの出入りが生じる.こ れが転位移動時のエネルギー障壁の増加に繋がっていると考えた.また,既存の原子間ポテ ンシャルはカットオフ距離が短いため,[111]方向の積層が異なる構造を区別することがで きない.従って,既存の原子間ポテンシャルでは積層欠陥エネルギーを再現することができ ない.以上より,転位の生成・移動を再現するためには,カットオフ距離を第3~4 近接付 近まで伸ばした長距離の原子間ポテンシャルにする必要があることが明らかになった.こ れを元に、シリコン単体における,転位の生成・移動を再現できる Tersoff 型の原子間ポテ ンシャルの開発を行った.

次に、SiC において、転位の生成・移動を再現できる原子間ポテンシャルの開発を行った. 既存の原子間ポテンシャルである Vashishta ポテンシャルは、転位構造や表面構造が DFT 計 算や他の原子間ポテンシャルと比べて劣る点があることから、それらの構造の再現性が高 い原子間ポテンシャルが必要な一方、Tersoff ポテンシャルといった配位数を考慮に入れた 結合次数型の原子間ポテンシャルでは、様々な原子間の相互作用が複雑に影響し、原子間ポ テンシャルが生成するエネルギー曲面が複雑になるため、転位の移動のエネルギーを算出 する本研究には不適であった.そこで本研究では、Vashishta ポテンシャルの関数形の問題 点の1つであった、電荷を固定値で与える部分を改良し、構造や周囲の原子配置によって電

7.2 展望

荷を変化させる移動電荷型の原子間ポテンシャルの開発を行った.その結果,既存の原子間 ポテンシャルの Vashishta ポテンシャルに比べて転位構造や表面構造の再現性が高い原子間 ポテンシャルを作成することができた.

その後,開発した原子間ポテンシャルを BPD-TED 変換に適用した.具体的には,表面から BPD 部分転位対までの距離が,部分転位対の収縮に与える影響について,NEB 法による 反応経路解析を行い明らかにした.その結果,部分転位対が表面に近いほど,部分転位対間 の平衡距離が短くなり,その時のエネルギーも高くなるため,BPD 部分転位対の収縮が起 こりやすいことが明らかになった.

最後に、実際の SiC の成膜では、表面形状が BPD-TED 変換率に影響を与えるとされてい ることから、表面上のステップの高さやステップからの位置が BPD 部分転位対の収縮に与 える影響の解明を行った.その結果、表面から BPD 部分転位対までの距離が同一であれば ステップの高さの影響はほとんど見られなかった.ただし、表面から BPD 部分転位対まで の距離を小さくするためには、マクロステップの低減は重要であると考えられる.一方で、 ステップ側壁から出た部分転位対のバーガースベクトルの向きによっては部分転位対の収 縮が起こりづらいことが明らかになった.このときには、ステップ側壁から転位が出る位置 から離れた位置で収縮が起こりやすいということが明らかになった.従って、オフ角を低減 し、テラス幅を大きくすることは BPD-TED 変換率向上のために重要であると考えられる.

7.2 展望

本研究では、SiC の BPD-TED 変換現象に適用できる原子間ポテンシャルを開発し、BPD 部分転位対の収縮が起こりやすい条件及び起こりづらい条件を明らかにした.特に本研究 では、原子間ポテンシャルの開発やモデリング手法といった、収縮現象を精度良く再現する ための枠組み・手法の開発を主として行った.そこで、開発した枠組み内での高精度化、定 量化の検討、他のより具体的な条件下における収縮現象の評価を行うことが今後の展望と して挙げられる.さらには、SiC 系に限らず他の材料への応用も期待される.

7.2.1 定量的な議論に向けて

本研究では、収縮現象の評価のための枠組みの作成を中心に行っており、実際の成膜環境 下での収縮の起こりやすさ、起こりづらさの議論は定性的なものに留まった。例えば、第4 章で述べたように、本原子間ポテンシャルでの 4H-SiC の積層欠陥エネルギーが DFT 計算 や実験値と比較して小さい.既存の原子間ポテンシャルと比べると改善しているため、定性 的な議論を行うことは可能であるが、具体的な条件の算出といった定量的な議論を行うに

7.2 展望

は精度が不足している. そこで, 原子間ポテンシャルといったものをより高精度化することで, BPD 部分転位対の収縮現象のより定量的な議論を行うことが 1 つの課題である. それ により, BPD-TED 変換率を向上させるためのより具体的な提言を行うことが可能となる.

開発した枠組みの中で定量的な議論を行うための 1 つの課題として,原子間ポテンシャ ルの積層欠陥エネルギーを再現が挙げられる.積層欠陥エネルギーを再現するためには,も っとカットオフ距離を伸ばして長距離の範囲の相互作用を考慮に入れる必要があると考え られる.また,本研究ではエネルギー曲面を全領域にわたって滑らかにするために Si – Si 間, C – C 間のパラメータフィッティングを重要視せず,Si – C 間または 3 体項を中心にフ ィッティングを行っていた.実際には,これらの原子間にも相互作用が生じていることから, これらを陽に考慮に入れたフィッティングを行う必要があると考えられる.

7.2.2 変換率に影響を与える他の要因

本研究では成膜表面の形状に着目をし,BPD 部分転位対の収縮現象の評価を行った.実際には,成膜と同時にBPD-TED 変換現象が進行していくほか,第1章で述べたように,成膜時の Si/C 比や成膜速度といった成膜環境も変換率に影響を与えると考えられている.また,本研究ではテラス幅を大きくすることで変換率が向上するという提言を行ったが,テラス幅を大きくすると,テラス面上で核が生成してしまう二次元核生成が起こる可能性が高くなる.これにより,成膜表面の荒れに繋がり,デバイス性能の低下に繋がるとされる.テラス幅と二次元核生成の関係性も,成膜中の評価を行うことで解明することができる.

そこで,成膜環境といった変換率に影響を与えると考えられている他の要因について着 目する必要がある.

そのための 1 つの手法に,原子間ポテンシャルの枠組みを使用し改良することが挙げら れる.成膜シミュレーションといった成膜中では,同種の原子間(Si-Si間,C-C間)の 考慮も必要になる.従って,これらを併せたフィッティング手法の考案が必要になると考え られる.

また,第6章6.5 では,実現象での時間と古典分子動力学法での時間のスケールが大きく 異なることが明らかになった.このような実現象と古典分子動力学法との間に生じる空間 スケール,時間スケールの問題に対しては,転位動力学といったより大きなスケールを扱え る手法を用いることが考えられる.

転位動力学では,転位周りの応力場を入力として設定する必要がある.特に,本研究での 現象は表面の影響が生じた系を取り扱っている.従って,本研究での現象を転位動力学で再 現するためには,本研究で行われた古典分子動力学によるひずみ,応力場を算出することが 不可欠である.

7.2 展望

7.2.3 他元素の影響

上記で挙げられた要因の他にも, SiC 表面上の H 原子の影響, ドーピングの影響なども変換率を評価する上では欠かせない.本研究では 2 つの元素での原子間ポテンシャルを開発したが, 3 つ以上の元素への拡張も今後の展望として考えられる.

3元素以上の原子間ポテンシャルでは、相互作用を考えるための元素の組み合わせが爆発的に増加する.従って、本原子間ポテンシャルで用いたような古典的な原子間ポテンシャルの枠組みにとどまらず、機械学習型原子間ポテンシャルといった新たな枠組みを用いることも考えられる.

7.2.4 他の材料への適用

本研究では SiC における転位の挙動を再現することを目的とした原子間ポテンシャルの 開発を行ったが、本研究で開発した原子間ポテンシャルの関数形や、開発にあたって明らか になった知見や計算手法は他の材料にも適用できると考えられる。例えば、本研究では、転 位の移動・生成を再現するために原子間ポテンシャルに必要とされる条件を明らかにした。 これは、シリコンや SiC に限らず多くの物質に適用可能な条件であると考えられる。すなわ ち、他の材料でも、積層欠陥エネルギーを再現し、転位移動時の原子の動きを再現できるよ うにカットオフ距離を伸ばすことで転位挙動を再現できる原子間ポテンシャルができると 考えられる。

また,開発した2元系の原子間ポテンシャルは,GaN といった Ga 系材料など,SiC と同様に電荷移動を生じるような材料で,転位に関する課題を抱える材料にも適用できると考えられる.具体的には,開発した原子間ポテンシャルの関数形の下,教師データを収集し,パラメータフィッティングを行うことで転位挙動を再現できる新たな原子間ポテンシャルを作成できることが見込まれる.

付録 A DFT 計算における NEB 法

A.1 緒言

第3章3.4.5 では、シリコン単体における30°部分転位移動時 (kink nucleation, migration) の反応経路解析を古典分子動力学法で行った.ここでは、DFT 計算による反応経路解析を 試みたので、計算の詳細と注意点を述べる.

A.2 計算条件

30°部分転位を2本配置した Fig. A-1 のような 576 原子からなる quadrupolar のモデルを 使用する. 座標軸は $a_1 = x = [\bar{1}10], a_2 = y = [11\bar{2}], a_3 = \frac{1}{2}y + z = \frac{1}{2}[11\bar{2}] + [111]$ と取る. 解析対象は, Fig. A-2 に示すような unreconstructed 構造から reconstructed 構造への過程(以降, 転位芯再構成過程と呼ぶ)である. なお, reconstructed 構造における kink nucleation や kink migration の計算も試みたが, 計算ができなかった. これは, 本文で述べたように, 転位 によるひずみ場は広範囲にわたり, kink nucleation や kink migration を通じて広い範囲の原子 の移動が起こるため, NEB 計算中に別の経路へと遷移してしまうなど, 計算の収束性が著 しく悪いことが原因である.

本文でも述べたように、転位の計算には大きなモデルが必要であるため、本計算は計算コ ストが非常に高い. そのため、計算条件も通常よりも緩和したものを利用した. DFT 計算に おける波動関数のカットオフエネルギーは、転位芯再構成過程では 8 Hartree、それ以外では 6 Hartree とした. 反応経路解析には、本文中での古典分子動力学法と同様、NEB 法を用い た. NEB 法における replica の数は 5、収束条件は force tolerance = 0.01 Hartree/Bohr = 0.51 eV/Å とした.



Fig. A-1 Schematic illustration of simulation model for reaction pathway analysis. The length of a_1 is set to 2.3 nm for the reconstruction process of the dislocation core and 3.1 nm for the kink nucleation and migration processes. Periodic boundary conditions are applied to all directions.



Fig. A-2 Initial and final configurations for the reconstruction process of the dislocation core

A.3 計算結果

転位芯再構成過程におけるエネルギー曲線を Fig. A-3 に示す. このエネルギー曲線は本文中の Fig. 3-23(a)に対応する. DFT 計算の結果, unreconstructed 構造から reconstructed 構造までにはエネルギー障壁がなく,エネルギー差は 0.84 eV となった. 過去の DFT 計算では 0.4~1.6 eV 程度と算出されていることから,本計算もこの範囲内に入っており,正しく計算できていると考えられる.



Fig. A-3 Energy curve of the reconstruction process of the dislocation core

A.4 注意点

DFT 計算での反応経路解析(NEB法)の注意点をいくつか述べる.

1点目に計算コストの大きさが挙げられる.そのため、本計算で用いた計算条件よりも厳 しい条件にしたり、replicaの数を増やしたりすると、計算コストが膨大になるため注意が必 要である.

2点目に始状態,終状態を十分に安定した構造で行う必要がある点が挙げられる.もしも, 安定でない構造や,最安定構造と距離が近くエネルギー差が大きな準安定構造を始状態や 終状態として設定した場合,計算中に反応経路がもつれてしまい,計算が収束しなくなって しまう.従って,本計算を含め多くの先行研究における DFT 計算による反応経路解析では, reconstructed 構造を取り扱っている.これは, unreconstructed 構造は準安定構造であるもの の, reconstructed 構造に比べるとエネルギーが高く, reconstructed 構造に移行しやすいため である.

付録 B 反応経路解析の条件につい て

B.1 NEB 法の収束条件について

本研究では,NEB 法の収束条件を force tolerance = 0.1 eV/Å と設定した.これについての 妥当性の確認のために, force tolerance を変えた解析を行い,比較を行った.

第3章3.4.5 におけるモデルにおいて kink nucleation および kink migration (LK) について, force tolerance をいくつか設定し, NEB 法による反応経路解析を行う. ただし, ここでは原 子間ポテンシャルは Tersoff ポテンシャルで行った. また, 第3章3.4.5 では kink 周辺の原 子以外は完全拘束としたが,本解析では x 方向(転位線方向)を周期境界, y, z 方向を面内 拘束とした. force tolerance は 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5 eV/Å の 8 種類で解 析を行い, それぞれにおける活性化エネルギーを比較する.

kink nucleation におけるエネルギー曲線を Fig. B-1 に示す. force tolerance = 0.01, 0.05 の時 には、反応初期の段階でエネルギー曲線が負になる区間がある. replica のエネルギーはすべ て正であることから、replica どうしを結ぶ際の補間によってこのようなことが起きている と考えられる. 初期状態では十分にエネルギー最小化計算を行っていることから、実際にこ の区間でエネルギーが負となり、もっとエネルギーが低い経路を通るとは考えづらい. また、 replica 間のバネ定数を可変とし、エネルギーが最も高い鞍点付近に replica を集めるように した結果、反応初期の区間での replica が疎となっている. 従って、この区間でのエネルギ ー曲線の精度は悪いと推察される. 一方で、エネルギーが最大となる鞍点付近では replica の 密度が高くエネルギー曲線の精度も高い. 従って、本研究ではエネルギー曲線そのものでは なく、活性化エネルギーの値を重要視していることから、反応初期の区間でエネルギー曲線 が負となる点については問題視しないこととし、初期状態(または終状態)の値とエネルギ ーが最大の時の値の差分を活性化エネルギーとすることとする.

以上を踏まえ, force tolerance と kink nucleation, kink migration (LK) での活性化エネルギーの関係を Fig. B-2 に示す. いずれの場合でも force tolerance を 0.1 eV/Åよりも緩くした場合, 算出される活性化エネルギーの誤差が 0.01 eV を超えてしまうことがある. 一方, force tolerance が 0.1 eV/Åよりも厳しくしても活性化エネルギーは変化しない. 従って本研究では, 計算コストを抑えながら計算精度を誤差 0.01 eV 程度以内に収めるために, 収束条件を force tolerance = 0.1 eV/Åとして反応経路解析を行った.



Fig. B-1 Comparison of energy curves between various force tolerance in kink nucleation process



Fig. B-2 Dependence of convergence conditions (force tolerance) on activation energies. Note that the smaller the convergence conditions are, the more accurate the activation energies are.

B.2 モデルの大きさについて

次に,モデルの大きさに関する検討を行った.弾性論によると,転位が及ぼす力場は長距 離であるとされていることから,転位の解析を行うにあたってモデルの大きさを検討する ことは重要である.

z方向に関しては、先行研究[55]によると表面から 3-4 nm 程度離れていれば表面の影響は 小さくなっている.従って、本研究では表面から 5 nm に転位がある状態のモデルを十分表 面から離れた状態、すなわち"バルク"の状態とした. 次に y 方向について、y 方向のモデルサイズを変えた解析を行い、算出された活性化エネ ルギーを比較した.計算条件は前項と同様とし、収束条件は force tolerance = 0.1 eV/Å とし た.y方向長さは 6.7, 13.3, 26.6, 53.2, 106.4, 212.8 nm とした.y方向長さと kink nucleation, kink migration (LK) での活性化エネルギーの関係をそれぞれ Fig. B-3 に示す.いずれの場合 でも、y 方向長さを長くするほど活性化エネルギーは高くなっていき、53.2 nm のときから は活性化エネルギーがほぼ一定となった.従って、y 方向長さを 53.2 nm 以上にすれば精度 が非常に高い計算が可能になる.一方、本計算での計算時間は原子数に比例する.そこで本 研究では、計算コストと計算精度を考慮し、y 方向長さを 26.6 nm として計算を行った.す なわち、y 方向表面と転位の距離が 13.3 nm 離れた状態とした.この条件で算出する活性化 エネルギーの精度は誤差が 0.01 eV 程度であり、誤差は十分に小さくなっている.

なお, y方向表面と転位の距離が 7 nm 以上になるようにモデルを設定したとしても,活 性化エネルギーの誤差が 0.03 eV 程度以内に収まる.この程度の誤差でも本研究で着目する 現象では十分評価が可能であるため.第3章 3.4.5 以外の計算においては y方向表面と転位 の距離が 7 nm 以上になるようにモデルを設定することとした.



(a) kink nucleation

(b) kink migration (LK)

Fig. B-3 Dependence of y-direction sizes on activation energies. Note that the larger the ydirection sizes are, the more accurate the activation energies are.

付録 C 原子間ポテンシャルの関数 式とパラメータ

C.1 緒言

本研究において開発した、「長距離 Tersoff ポテンシャル」(第3章)、「移動電荷型 Vashishta ポテンシャル」(第4章)の関数形および、本研究で行ったパラメータフィッティングによ って得られたポテンシャルパラメータ一覧を示す.

C.2 長距離 Tersoff ポテンシャル(第3章)

C.2.1 関数形

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} f_{c1}(r_{ij}) \{ f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij}) \}$$
(C.1)

$$f_{c1}(r) = \begin{cases} 1, & (r \le R_1 - D_1) \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left\{\frac{\pi(r - R_1)}{2D_1}\right\} - \frac{1}{16} \sin\left\{\frac{3\pi(r - R_1)}{2D_1}\right\}, & (R_1 - D_1 \le r \le R_1 + D_1) \\ 0, & (R_1 + D_1 \le r) \end{cases}$$

(C.2)

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

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

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta_{ij}^{\eta}\right)^{-\delta} \tag{C.5}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_{c2}(r_{ik}) \exp(-\rho r_{ij}) g_{ijk}(\theta_{ijk}) L(r_{ij}, r_{ik})$$
(C.6)

$$f_{c2}(r) = \begin{cases} 1, & (r \le R_2 - D_2) \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left\{\frac{\pi(r - R_2)}{2D_2}\right\} - \frac{1}{16} \sin\left\{\frac{3\pi(r - R_2)}{2D_2}\right\}, & (R_2 - D_2 \le r \le R_2 + D_2) \\ 0, & (R_2 + D_2 \le r) \end{cases}$$

(C.7)

$$g(\theta) = \gamma \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos\theta - \cos\theta_0)^2} \right)$$
(C.8)

$$L(r_{ij}, r_{ik}) = \frac{(1 + \exp(a_2))}{1 + \exp(-a_1((r_{ij} - R_{e_{ij}}) - (r_{ik} - R_{e_{ik}})))\exp(a_2)}$$
(C.9)

C.2.2 パラメータ

Table C-1 Parameters of the long-range Tersoff potential for silicon

	2-body interaction		3-body interaction
η	0.7851287567999459	β	0.033828766924034644
$\eta \cdot \delta$	0.9005392237355718	ρ	0.2
Α	1849.5146167059304	С	965.9676154846837
λ_1	2.6650473011638796	d	20.318074225151918
В	376.69654388967103	h	-0.2736538982607377
λ2	1.7072653737378938	a_1	2.68408151520562
R _e	2.35	<i>a</i> ₂	78.42533272763085
R_1	4.85	R_2	4.1
D_1	0.15	D_2	0.15

C.3 移動電荷型 Vashishta ポテンシャル(第4章)

C.3.1 関数形 全体形

$$E = \sum_{i} \sum_{j>i} \varphi_2(r_{ij}) + \sum_{i} \sum_{j\neq i} \sum_{k>j} \varphi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) + \varphi_{\text{coul}}(r_{ij}, q_i, q_j)$$
(C.10)

2 体項

$$\varphi_2(r_{ij}) = \frac{H}{r^{\eta}} - \frac{W}{r^{\kappa}}, \ r < r_c \tag{C.11}$$

3 体項

$$\varphi_{3}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = B_{ijk} \frac{\left(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0}\right)^{2}}{1 + C_{1,ijk} \left(\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0}\right)^{2}} \exp(C_{2,ijk} \cos \theta_{ijk})$$

$$\exp\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - r_{0,ij}}\right) \exp\left(\frac{\sigma_{ik}}{r_{ik} - r_{0,ik}}\right),$$

$$r_{ij} < r_{0,ij}, r_{ik} < r_{0,ik}$$
(C.12)

クーロン項

$$\varphi_{\text{coul}}(r_{ij}, q_j, q_j) = \sum_i \varphi_{\text{coul}}^{\text{self}}(q_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \varphi_{\text{coul}}^{\text{ion}}(r_{ij}, q_i, q_j)$$
(C.13)

$$\varphi_{\text{coul}}^{\text{self}}(q_i) = \chi q_i + \frac{1}{2} \left\{ J - \left(\frac{1}{R_{\text{eff}}} - \frac{1}{R_c} + \frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \right) \right\} q_i^2$$
(C.14)

$$\varphi_{\text{coul}}^{\text{ion}}(r_{ij}, q_i, q_j) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{\text{eff}}} - \frac{1}{r_{ij}} + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + C(r_{ij} - R_c) \right) (r_{ij} < R_c)$$
(C.15)

$$C = \left(\frac{R_c^2}{R_{\rm eff}^4} - \frac{1}{R_c^2}\right) + \frac{1}{R_c} \left(\frac{\operatorname{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 R_c^2)\right)$$
(C.16)

$$r_{\rm eff} = \left(r_{ij}^{3} + \frac{1}{\gamma^{3}}\right)^{1/3}$$
(C.17)

$$R_{\rm eff} = \left(R_c^{3} + \frac{1}{\gamma^3}\right)^{1/3}$$
(C.18)

C.3.2 パラメータ

Table C-2 Parameters of the charge-transfer Vashishta potential for SiC (single)

	Si	С
χ	1.468311394478237	8.016031842718562
J	9.16745323571024	9.823769380118705

Table C-3	Parameters of	f the charge-transfer	Vashishta	potential for S	SiC (2-body)
		C			

	Si – Si	$\mathbf{C} - \mathbf{C}$	Si-C
Н	365.1181628383804	449.9724896162116	3.8565275872515468
η	19.02210245832024	8.799618048478695	13.327716666974824
W	0.0	63.66274131505288	0.0
κ	6.0	4.99604776137688	6.0
α	0.27	0.27	0.27
γ	0.5985112023515686	0.5474159997520325	0.5328057220634443
r_c	9.0	9.0	9.0
σ	1.0	0.9359693101637763	1.0
r_0	0.0	2.9	0.0

Table C-4 Parameters of the charge-transfer Vashishta potential for SiC (3-body)

Si-C-C		41 41	
	C - Si - Si	Si	
В	40.23360769374462	0.0	
<i>C</i> ₁	1.0002049228234355	0.0	
<i>C</i> ₂	0.999696991770219	0.0	
$\cos \theta_0$	-0.333333333333	0.0	

謝辞

本論文は,東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 泉聡志教授のご指導のもと,著者 の博士課程での研究を総括したものです.泉聡志教授には,研究の方針のご相談,結果の議 論など,博士論文の研究を進めていく中で多くのことを教えていただきました.さらには, 研究のことだけでなく,研究発表の方法,研究者としての姿勢や考え方,進路についてなど, 数多くの事柄についてもご助言いただきました.心より感謝申し上げます.また,研究室に 所属する波田野明日可講師には,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 ご相談に乗っていただけました.榊間大輝助教には,私の研究の最も身近な相談先であり, 研究の方針はもちろん,ソフトウェアの使い方を教えていただいたり,計算機といった研究 環境を整えていただいたりしました.ありがとうございました.また,お忙しい中,本論文 の審査をお引き受けいただき,多くの有益なご助言をいただきました,柳本潤教授,吉川暢 宏教授,梅野宜崇教授,澁田靖教授に感謝申し上げます.

また,株式会社東芝研究開発センターの西尾譲司様には学会の場等でご助言をいただき ました.感謝申し上げます.

さらには、博士課程での研究室生活では、研究室に所属する多くの方にお世話なりました. 研究内容だけでなく、日々の何気ない会話などのおかげで、苦しい時期も含めた博士課程の 3年間、豊かな生活を送ることができました.ありがとうございました.

最後に,博士課程での生活を支えてくれ,最後まで見守り応援してくれた家族に心より感 謝いたします.

参考文献

- [1] 松波 弘之,大谷 昇,木本 恒暢, and 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.
- [2] A. O. Konstantinov, Q. Wahab, N. Nordell, and U. Lindefelt, "Ionization Rates and Critical Fields in 4H SiC Junction Devices," *Materials Science Forum*, vol. 264–268, no. 1997, pp. 513–516, 2009, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.264-268.513.
- [3] N. Kuroda, K. Shibahara, W. Yoo, S. Nishino, and H. Matsunami, "STEP-CONTROLLED VPE GROWTH OF SiC SINGLE CRYSTALS AT LOW TEMPERATURES," *Extended Abstracts of the 19th Conference on Solid State Devices and Materials*, no. Conference on Solid State Devices and Materials, pp. 227–230, 1987.
- [4] H. Matsunami and T. Kimoto, "Step-controlled epitaxial growth of SiC: High quality homoepitaxy," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 20, no. 3, pp. 125– 166, 1997, doi: 10.1016/S0927-796X(97)00005-3.
- [5] T. Ueda, H. Nishino, and H. Matsunami, "Crystal growth of SiC by step-controlled epitaxy," *J Cryst Growth*, vol. 104, no. 3, pp. 695–700, 1990, doi: 10.1016/0022-0248(90)90013-B.
- [6] H. Tsuchida *et al.*, "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.
- [7] 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, doi: 10.1063/1.2164912.
- [8] M. Skowronski and S. Ha, "Degradation of hexagonal silicon-carbide-based bipolar devices," *J Appl Phys*, vol. 99, no. 1, p. 011101, 2006, doi: 10.1063/1.2159578.
- P. G. Muzykov *et al.*, "Physical phenomena affecting performance and reliability of 4H-SiC bipolar junction transistors," *Microelectronics Reliability*, vol. 49, no. 1, pp. 32–37, 2009, doi: 10.1016/j.microrel.2008.10.009.
- [10] 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, doi: 10.1063/1.2221525.
- [11] T. Kimoto et al., "Understanding and reduction of degradation phenomena in SiC

power devices," *IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings*, pp. 2A1.1-2A1.7, 2017, doi: 10.1109/IRPS.2017.7936253.

- [12] 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, doi: 10.1016/S0022-0248(02)01706-2.
- [13] 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 Xray topography," *J Cryst Growth*, vol. 260, no. 1–2, pp. 209–216, 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2003.08.065.
- [14] 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, doi: 10.1063/1.1635996.
- P. T. B. Shaffer, "A Review of the Structure of Silicon Carbide," *Acta Crystallogr*, vol. B25, pp. 477–488, 1969.
- [16] A. R. Verma and P. Krishna, "Polymorphism and Polytypism in Crystals," *John Wiley and Sons, Inc.*, John Wiley & Sons, NewYork, 1966.
- [17] von Heinz Jagodzinski, "Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Binfluss auf die RSntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den R6ntgenintensittiten," Acta Crystallogr, vol. 2, pp. 201–207, 1949.
- [18] W. J. Schaffer, G. H. Negley, K. G. Irvine, and J. W. Palmour, "Conductivity Anisotropy in Epitaxial 6H and 4H Sic," *MRS Proceedings*, vol. 339, no. 1994, p. 595.
- [19] M. H. Hong, A. v. Samant, and P. Pirouz, "Stacking fault energy of 6H-SiC and 4H-SiC single crystals," *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, vol. 80, no. 4, pp. 919–935, 2000, doi: 10.1080/01418610008212090.
- [20] K. Maeda, K. Suzuki, S. Fujita, M. Ichihara, and S. Hyodo, "Defects in plastically deformed 6H SiC single crystals studied by transmission electron microscopy," *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, vol. 57, no. 4, pp. 573–592, 1988, doi: 10.1080/01418618808214408.
- [21] P. Pirouz and J. W. Yang, "Polytypic transformations in SiC: the role of TEM," Ultramicroscopy, vol. 51, no. 1–4, pp. 189–214, 1993, doi: 10.1016/0304-3991(93)90146-O.
- [22] T. Blumenau, J. Fall, R. Jones, S. Öberg, T. Frauenheim, and R. Briddon, "Structure and motion of basal dislocations in silicon carbide," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 68, no. 17, pp. 1–14, 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.174108.

- [23] G. Savini, M. I. Heggie, and S. Öberg, "Core structures and kink migrations of partial dislocations in 4H-SiC," *Faraday Discuss*, vol. 134, pp. 353–367, 2007, doi: 10.1039/b603920k.
- [24] 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, doi: 10.1063/1.2337874.
- [25] 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, doi: 10.1063/1.3579447.
- [26] H. Saka, Classical Theory Of Crystal Dislocations: From Iron To Gallium Nitride. Singepore: World Scientific, 2015.
- [27] P. M. Hazzledine and S. J. Shaibani, "The Behaviour of Dislocations Near a Free Surface," *Strength of Metals and Alloys (ICSMA 6)*, pp. 45–50, Jan. 1982, doi: 10.1016/B978-1-4832-8423-1.50012-2.
- [28] 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, doi: 10.1063/1.2137442.
- [29] R. L. Myers-Ward *et al.*, "Turning of Basal Plane Dislocations during Epitaxial Growth on 4° Off-Axis 4H-SiC," *Materials Science Forum*, pp. 615–617, 2009.
- [30] R. Myers-Ward *et al.*, "Managing basal plane dislocations in SiC: perspective and prospects," *ECS Trans*, vol. 50, no. 3, pp. 103–108, 2013.
- [31] 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, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.05.009.
- [32] A. Canino, M. Camarda, and F. la Via, "Reduction of the Surface Density of Single Shockley Faults by TCS Growth Process," *Materials Science Forum*, vol. 679–680, pp. 67–70, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.679-680.67.
- [33] P. M. Anderson, J. P. Hirth, and J. Lothe, *THEORY OF DISLOCATIONS*, Third Edit. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.
- [34] H. R. Kolar, J. C. H. Spence, and H. Alexander, "Observation of moving dislocation kinks and unpinning," *Phys Rev Lett*, vol. 77, no. 19, pp. 4031–4034, 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.4031.
- [35] S. Isomae, "Stress in silicon at Si3N4/SiO2 film edges and viscoelastic behavior of SiO2 films," J Appl Phys, vol. 57, no. 2, pp. 216–223, 1985, doi: 10.1063/1.334791.
- [36] J. Vanhellemont, S. Amelinckx, and C. Claeys, "Film-edge-induced dislocation

generation in silicon substrates. II. Application of the theoretical model for local oxidation processes on (001) silicon substrates," *J Appl Phys*, vol. 61, no. 6, pp. 2176–2188, 1987, doi: 10.1063/1.337978.

- [37] K. Wessel and H. Alexander, "On the mobility of partial dislocations in silicon," *Philosophical Magazine*, vol. 35, no. 6, pp. 1523–1536, 1977, doi: 10.1080/14786437708232975.
- [38] V. v. Bulatov, S. Yip, and A. S. Argon, "Atomic modes of dislocation mobility in silicon," *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects* and Mechanical Properties, vol. 72, no. 2, pp. 453–496, 1995, doi: 10.1080/01418619508239934.
- [39] J. F. Justo, V. v. Bulatov, and S. Yip, "Dislocation core reconstruction and its effect on dislocation mobility in silicon," *J Appl Phys*, vol. 86, no. 8, pp. 4249–4257, Oct. 1999, doi: 10.1063/1.371353.
- [40] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard, and P. Beauchamp, "Comparison between classical potentials and ab initio methods for silicon under large shear," 2003.
- [41] L. Pizzagalli, P. Beauchamp, and J. Rabier, "Undissociated screw dislocations in silicon: Calculations of core structure and energy," *Philosophical Magazine*, vol. 83, no. 10, pp. 1191–1204, Apr. 2003, doi: 10.1080/0141861031000071999.
- [42] S. Izumi and S. Yip, "Dislocation nucleation from a sharp corner in silicon," J Appl Phys, vol. 104, no. 3, pp. 4–8, 2008, doi: 10.1063/1.2963487.
- [43] K. Shima, S. Izumi, and S. Sakai, "Reaction pathway analysis for dislocation nucleation from a sharp corner in silicon: Glide set versus shuffle set," *J Appl Phys*, vol. 108, no. 6, 2010, doi: 10.1063/1.3486465.
- [44] C. S. Moura and L. Amaral, "Molecular dynamics simulation of silicon nanostructures," in Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Jan. 2005, vol. 228, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 37–40. doi: 10.1016/j.nimb.2004.10.019.
- [45] M. N. Esfahani, "Comparing empirical interatomic potentials to modeling silicon surface stress," *Solid State Commun*, vol. 344, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.ssc.2022.114656.
- [46] K. E. Khor and S. D. Sarma, "SIMULATION OF SELF-DIFFUSION ON SILICON SURFACE USING STILLINGER-WEBER POTENTIAL," *Chem Phys Lett*, vol. 134, no. 1, p. 43, 1987.
- [47] P. C. L. Stephenson, M. W. Radny, and P. v Smith, "A modified Stillinger-Weber potential for modelling silicon surfaces," *Surf Sci*, vol. 366, pp. 177–184, 1996.
- [48] L. Pizzagalli et al., "A new parametrization of the Stillinger-Weber potential for an

improved description of defects and plasticity of silicon," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 25, no. 5, 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/5/055801.

- [49] N. Zhang *et al.*, "Deformation mechanisms in silicon nanoparticles," *J Appl Phys*, vol. 109, no. 6, Mar. 2011, doi: 10.1063/1.3552985.
- [50] J. Godet, L. Pizzagalli, S. Brochard, and P. Beauchamp, "Theoretical study of dislocation nucleation from simple surface defects in semiconductors," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 70, no. 5, pp. 1–8, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.054109.
- [51] J. Godet, P. Hirel, S. Brochard, and L. Pizzagalli, "Dislocation nucleation from surface step in silicon: The glide set versus the shuffle set," in *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, Aug. 2009, vol. 206, no. 8, pp. 1885–1891. doi: 10.1002/pssa.200881460.
- [52] 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 B Basic Res*, vol. 222, no. 1, pp. 75–93, 2000, doi: 10.1002/1521-3951(200011)222:1<75::AID-PSSB75>3.0.CO;2-0.
- [53] X. Ning, N. Huvey, and P. Pirouz, "Dislocation Cores and Hardness Polarity of 4H-SiC," J. Am. Ceram. Soc, vol. 80, pp. 1645–1652, 1997.
- [54] M. E. Twigg et al., "Structure of stacking faults formed during the forward bias of 4h-SiC p-i-n diodes," Appl Phys Lett, vol. 82, no. 15, pp. 2410–2412, Apr. 2003, doi: 10.1063/1.1566794.
- [55] 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, p. 081005, 2019, doi: 10.7567/1347-4065/ab2e2e.
- [56] A. Hirano, H. Sakakima, A. Hatano, and S. Izumi, "Reaction pathway analysis for the contraction of 4H-SiC partial-dislocations pair in the vicinity of surface," *Jpn J Appl Phys*, vol. 60, no. 8, Aug. 2021, doi: 10.35848/1347-4065/ac1126.
- [57] X. Zhang and H. Tsuchida, "Conversion of basal plane dislocations to threading edge dislocations by high temperature annealing of 4H-SiC epilayers," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 1433, no. March 2012, pp. 31–36, 2012, doi: 10.1557/opl.2012.1036.
- [58] H. Jacobson *et al.*, "Dislocation evolution in 4H-SiC epitaxial layers," *J Appl Phys*, vol. 91, no. 10 I, pp. 6354–6360, 2002, doi: 10.1063/1.1468891.
- [59] 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*

B Basic Res, vol. 246, no. 7, pp. 1553-1568, 2009, doi: 10.1002/pssb.200945056.

- [60] H. Tsuchida, M. Ito, I. Kamata, and M. Nagano, "Fast epitaxial growth of 4H-SiC and analysis of defect transfer," *Materials Science Forum*, vol. 615 617, pp. 67–72, 2009, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.615-617.67.
- [61] "PHASE/0." [Online]. Available: https://azuma.nims.go.jp/
- [62] T. Yamasaki *et al.*, "Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network," *Comput Phys Commun*, vol. 244, pp. 264– 276, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.cpc.2019.04.008.
- [63] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1. pp. 1–19, 1995. doi: 10.1006/jcph.1995.1039.
- [64] F. H. Stillinger and T. A. Weber, "Computer simulation of local order in condensed phases of silicon," *Phys Rev B*, vol. 31, no. 8, pp. 5262–5271, 1985, doi: 10.1103/PhysRevB.31.5262.
- [65] 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, 2007, doi: 10.1063/1.2724570.
- [66] J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems," *Phys Rev B*, vol. 37, no. 12, pp. 6991–7000, 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.6991.
- [67] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties," *Phys Rev B*, vol. 38, no. 14, pp. 9902–9905, 1988.
- [68] M. Z. Bazant, E. Kaxiras, and J. Justo, "Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 56, no. 14, pp. 8542– 8552, 1997, doi: 10.1103/PhysRevB.56.8542.
- [69] G. Lucas, M. Bertolus, and L. Pizzagalli, "An environment-dependent interatomic potential for silicon carbide: Calculation of bulk properties, high-pressure phases, point and extended defects, and amorphous structures," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 22, no. 3, 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/3/035802.
- [70] S. Takamoto *et al.*, "Charge-transfer interatomic potential for investigation of the thermal-oxidation growth process of silicon," *J Appl Phys*, vol. 120, no. 16, Oct. 2016, doi: 10.1063/1.4965863.
- [71] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, "Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths," *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 22, pp. 9901–9904, 2000, doi: 10.1063/1.1329672.
- [72] G. Jonsson and H. Henkelman, "Improved tangent estimate in the nudged elastic band

method for finding minimum energy paths and saddle points," *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 22, pp. 9978–9985, 2000.

- [73] G. Henkelman, G. Jóhannesson, and H. Jónsson, "Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths," *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry*, vol. 5, pp. 269–302, 2002.
- [74] 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, doi: 10.1016/j.cpc.2016.04.001.
- [75] D. Sheppard, R. Terrell, and G. Henkelman, "Optimization methods for finding minimum energy paths," *Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 13, 2008, doi: 10.1063/1.2841941.
- [76] E. Clouet, "Ab Initio Models of Dislocations," in *Handbook of Materials Modeling*, Springer International Publishing, 2020, pp. 1503–1524. doi: 10.1007/978-3-319-44677-6 22.
- [77] R. W. Nunes, J. Bennetto, and D. Vanderbilt, "Atomic structure of dislocation kinks in silicon," 1998.
- [78] N. Oyama and T. Ohno, "Migration processes of the 30° partial dislocation in silicon," *Phys Rev Lett*, vol. 93, no. 19, pp. 1–4, 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.93.195502.
- [79] A. Valladares, J. A. White, and A. P. Sutton, "First principles simulations of the structure, formation, and migration energies of kinks on the 90° partial dislocation in silicon," *Phys Rev Lett*, vol. 81, no. 22, pp. 4903–4906, 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.81.4903.
- [80] J. Bennetto, J. W. Nunes, and D. Vanderbilt, "Period-doubled structure for the 90° partial dislocation in silicon," *Phys Rev Lett*, vol. 79, no. 2, pp. 245–248, 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.79.245.
- [81] J. R. K. Bigger et al., "Atomic and electronic structures of the 90° partial dislocation in silicon," Phys Rev Lett, vol. 69, no. 15, pp. 2224–2227, 1992, doi: 10.1103/PhysRevLett.69.2224.
- [82] L. L. Boyer, E. Kaxiras, J. Q. Broughton, and M. J. Mehl, "New low-energy crystal structure for silicon," *Phys Rev Lett*, vol. 67, no. 6, p. 1477, 1991.
- [83] L. M. Hale *et al.*, "Dislocation morphology and nucleation within compressed Si nanospheres: A molecular dynamics study," *Comput Mater Sci*, vol. 54, no. 1, pp. 280–286, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.commatsci.2011.11.004.
- [84] M. V. R. Murty, H. A. Atwater, and T. J. Watson, "Empirical interatomic potential for Si-H interactions," *Phys Rev B*, vol. 51, pp. 15–1995.
- [85] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillonin-zone integrations," Phys

Rev B, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.

- [86] G. Simmons and H. Wang, Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties. Cambridge, Mass., M.I.T. Press, 1971.
- [87] M. Y. Chou, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Theoretical study of stacking faults in silicon," *Phys Rev B*, vol. 32, no. 12, p. 7979, 1985.
- [88] I. L. F. Ray and D. J. H. Cockayne, "The observation of dissociated dislocations in silicon," *Philosophical Magazine*, vol. 22, no. 178. pp. 853–856, 1970. doi: 10.1080/14786437008220953.
- [89] E. Aerts, P. Delavignette, R. Siems, and S. Amelinckx, "Stacking fault energy in silicon," *J Appl Phys*, vol. 33, no. 10, pp. 3078–3080, 1962, doi: 10.1063/1.1728570.
- [90] P. Denteneer and W. van Haeringen, "Stacking-fault energies in semiconductors from first-principles calculations," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 20, p. L883, 1987.
- [91] V. v. Bulatov et al., "Parameter-free modelling of dislocation motion: The case of silicon," Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties, vol. 81, no. 5, pp. 1257–1281, 2001, doi: 10.1080/01418610108214440.
- [92] L. Pizzagalli, A. Pedersen, A. Arnaldsson, H. Jónsson, and P. Beauchamp, "Theoretical study of kinks on screw dislocation in silicon," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 77, no. 6, Feb. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.064106.
- [93] Y. M. H. M. Huang, J. C. H. Spence, and O. F. Sankey, "Dislocation Kink Motion in Silicon," *Phys Rev Lett*, vol. 74, no. 17, pp. 3392–3395, 1995.
- [94] A. Stukowski, "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITOthe Open Visualization Tool," *Model Simul Mat Sci Eng*, vol. 18, no. 1, 2010, doi: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
- [95] H. Sakakima, A. Hatano, and S. Izumi, "Comparative study of the effect of van der Waals interactions on stacking fault energies in SiC," *J Appl Phys*, vol. 130, no. 21, Dec. 2021, doi: 10.1063/5.0073402.
- [96] H. Sakakima, S. Takamoto, A. Hatano, and S. Izumi, "Temperature-dependent stacking fault energies of 4H-SiC: A first-principles study," *J Appl Phys*, vol. 127, no. 12, 2020, doi: 10.1063/1.5141029.
- [97] P. Demontis, S. Spanu, and G. B. Suffritti, "Application of the Wolf method for the evaluation of Coulombic interactions to complex condensed matter systems: Aluminosilicates and water," *Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 18, pp. 7980– 7988, May 2001, doi: 10.1063/1.1364638.
- [98] J. N. Louwen and E. T. C. Vogt, "Semi-empirical atomic charges for use in
computational chemistry of molecular sieves," *J Mol Catal A Chem*, vol. 134, pp. 63–77, 1998.

- [99] Y. Ma and S. H. Garofalini, "Modified Wolf electrostatic summation: Incorporating an empirical charge overlap," *Mol Simul*, vol. 31, no. 11, pp. 739–748, Sep. 2005, doi: 10.1080/08927020500262598.
- [100] Y. Ma and S. H. Garofalini, "Application of the Wolf damped Coulomb method to simulations of SiC," *Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 9, 2005, doi: 10.1063/1.1858860.
- [101] J. Tersoff, "Chemical order in amorphous silicon carbide," *Phys Rev B*, vol. 49, no. 23, pp. 16349–16352, 1994.
- [102] K. Kamitani, M. Grimsditch, J. C. Nipko, C. K. Loong, M. Okada, and I. Kimura, "The elastic constants of silicon carbide: A Brillouin-scattering study of 4H and 6H SiC single crystals," *J Appl Phys*, vol. 82, no. 6, pp. 3152–3154, Sep. 1997, doi: 10.1063/1.366100.
- [103] M. Iuga, G. Steinle-Neumann, and J. Meinhardt, "Ab-initio simulation of elastic constants for some ceramic materials," *European Physical Journal B*, vol. 58, no. 2, pp. 127–133, Jul. 2007, doi: 10.1140/epjb/e2007-00209-1.
- [104] L. Pizzagalli, "Stability and mobility of screw dislocations in 4H, 2H and 3C silicon carbide," Acta Mater, vol. 78, pp. 236–244, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.06.053.
- [105] M. Nuruzzaman, M. Ariful Islam, M. Alam Ashrafrul, M. A. Hadi Shah, and A. M. M. Tanveer Karim, "Structural, elastic and electronic properties of 2H-and 4H-SiC," *Journal of Engineering Research and Applications*, vol. 5, no. 5, pp. 48–52, 2015, [Online]. Available: www.ijera.com
- [106] S. Limpijumnong and W. R. L. Lambrecht, "Total energy differences between SiC polytypes revisited," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 57, no. 19, pp. 12017–12022, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.12017.
- [107] A. Lara, A. Muñoz, M. Castillo-Rodríguez, and A. Domínguez-Rodríguez, "Plastic behaviour of 4H-SiC single crystals deformed at temperatures between 800 and 1300 °c," *Ceram Int*, vol. 38, no. 2, pp. 1381–1390, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.09.017.
- [108] A. v. Samant and P. Pirouz, "Activation parameters for dislocation glide in α-SiC," Int J Refract Metals Hard Mater, vol. 16, no. 4–6, pp. 277–289, 1998, doi: 10.1016/S0263-4368(98)00054-7.
- [109] J. L. Demenet, M. H. Hong, and P. Pirouz, "Plastic behavior of 4H-SiC single crystals deformed at low strain rates," *Scr Mater*, vol. 43, no. 9, pp. 865–870, 2000, doi:

10.1016/S1359-6462(00)00495-4.

- [110] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Steigerwald, "High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes," *Appl Phys Lett*, p. 1249, 1995, doi: 10.1063/1.113252.
- [111] N. S. Weingarten, "Dislocation mobility and Peierls stress of c-type screw dislocations in GaN from molecular dynamics," *Comput Mater Sci*, vol. 153, pp. 409–416, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.commatsci.2018.07.014.
- [112] K. Termentzidis, M. Isaiev, A. Salnikova, I. Belabbas, D. Lacroix, and J. Kioseoglou, "Impact of screw and edge dislocations on the thermal conductivity of individual nanowires and bulk GaN: A molecular dynamics study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 7, pp. 5159–5172, 2018, doi: 10.1039/c7cp07821h.
- [113] K. Harafuji, T. Tsuchiya, and K. Kawamura, "Molecular dynamics simulation of dislocations in wurtzlte-type GaN crystal," *J Appl Phys*, vol. 96, no. 5, pp. 2513–2524, Sep. 2004, doi: 10.1063/1.1772879.
- [114] R. Gröger, L. Leconte, and A. Ostapovets, "Structure and stability of threading edge and screw dislocations in bulk GaN," *Comput Mater Sci*, vol. 99, pp. 195–202, 2015, doi: 10.1016/j.commatsci.2014.12.013.
- [115] Y. Yang *et al.*, "Experimental verification of the model for formation of double Shockley stacking faults in highly doped regions of PVT-grown 4H–SiC wafers," J Cryst Growth, vol. 452, pp. 35–38, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2016.01.013.
- [116] 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, doi: 10.1063/1.114127.
- [117] N. Ohtani *et al.*, "Step bunching behaviour on the {0001} surface of hexagonal SiC," *J Cryst Growth*, vol. 210, no. 4, pp. 613–622, 2000, doi: 10.1016/S0022-0248(99)00877-5.

研究業績

論文

- <u>Atsuo Hirano</u>, Hiroki Sakakima, Asuka Hatano, Satoshi Izumi, "Reaction pathway analysis for the contraction of 4H-SiC partial-dislocations pair in the vicinity of surface", Jpn. J. Appl. Phys, The Japan Society of Applied Physics, 60, 085502, 2021
- 2. シリコンにおける原子間ポテンシャルの開発(第3章) 投稿予定
- 3. SiC における原子間ポテンシャルの開発と適用(第4~6章) 投稿予定

国際会議

口頭発表

 <u>Atsuo Hirano</u>, Hiroki Sakakima, Asuka Hatano, Satoshi Izumi, Influence of surface steps on the contraction of 4H-SiC basal plane dislocations, Solid State Devices and Materials (SSDM), Makuhari Messe, Chiba, September, 2022

国内会議

口頭発表

- **平能敦雄**, 榊間大輝, 波田野明日可, 泉聡志, 4H-SiC における基底面部分転位対の表 面近傍での収縮・拡張時の反応経路解析, 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会, 2020年3月
- 2. **平能敦雄**, 榊間大輝, 波田野明日可, 泉聡志, 4H-SiC における表面形状が基底面部分 転位対の収縮・拡張に与える影響の解明, 2020年第81回応用物理学会秋季学術講演会,

オンライン開催,2020年9月

- 3. **平能敦雄**, 榊間大輝, 波田野明日可, 泉聡志, 4H-SiC における基底面部分転位対の収 縮にステップが与える影響の解明, 2021 年第 68 回応用物理学会秋季学術講演会, オン ライン開催, 2021 年 3 月
- 平能敦雄, 榊間大輝, 波田野明日可, 泉聡志, 4H-SiC におけるステップが基底面部分 転位対の収縮に与える影響の解明のための反応経路解析, 2021 年第6回マルチスケー ル材料力学シンポジウム, オンライン開催, 2021 年5月

(博士論文に含まれないもの)

5. <u>平能敦雄</u>,田處恵大,波田野明日可,泉聡志,新野善行,戸丸耕太,鈴木雅彦,金田敏 之,有限要素法による鉄道分岐器のボルト締結部の信頼性評価,第25回鉄道技術連合 シンポジウム (J-RAIL 2018),東京大学 生産技術研究所,2018 年 12 月

ポスター発表

- **平能敦雄**,榊間大輝,波田野明日可,泉聡志,シリコンにおける転位の挙動を再現でき る原子間ポテンシャルの開発,2022 年第2回マルチスケールマテリアルモデリングシ ンポジウム,オンライン開催,2022 年5月
- 2. **平能敦雄**,榊間大輝,波田野明日可,泉聡志,4H-SiC における電荷移動型原子間ポテ ンシャルの開発と基底面部分転位対の収縮現象への適用,2023 年第 70 回春季学術講演 会,上智大学 四谷キャンパス,2023 年 3 月(発表予定)

受賞

- 1. 優秀論文講演表彰,第 25 回鉄道技術連合シンポジウム(J-RAIL 2018),2018 年 12 月
- 2. 優秀学生講演賞,第2回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム,2022年 5月

外部資金獲得状況

 国立研究開発法人科学技術振興機構(JST) 次世代研究者挑戦的研究プログラム (SPRING)事業 採択(2021年10月~2023年3月)