

11. 成長表面構造に対する表面拡散の影響

Influence of Surface Diffusion on the Structure of Growing Crystal Surface

学習院大・理学部、同・計算機センター† 有馬義康、入沢寿美†

1. はじめに

結晶表面の構造の研究は、重要かつ興味深い問題である。これまで行なわれてきた多くの研究は平衡時の表面構造[1]に関してであるが、結晶成長の機構やその速度とも関連して、より重要なのは実際の成長中の表面構造の研究である。しかし、詳しい解析はまだなされておらず、特に、表面に付着した原子の表面上での拡散がある場合は、平衡時と成長時とで様相が全く異なるにも関わらず、あまり注目されていない。本研究は、成長結晶表面の構造に注目し、表面拡散がそれに対して及ぼす影響について理論と計算機実験の両面から定量的に解析したものである。

2. 多核様式成長

現実の結晶のほとんどは欠陥を含んでいるため、低過飽和度下においては表面に露頭したらせん転位に伴うステップの前進によりスパイラル成長をする。しかし、過飽和度の増大に伴い、2次元核成長の方が優勢に（成長速度が速く）なる。従って、成長中の表面構造の議論をする際には、2次元核成長の理論が必要である。

ある程度以上の過飽和度下の2次元核成長においては、2次元核生成が結晶表面のあちらこちらで起こり、また、広がりつつある核の上でも起こる。そのような成長様式を多核成長あるいは多核多層成長と呼ぶ[2]。我々は、その成長を特徴づける2つの平均量に注目して、多核様式成長の解析を行なった[3]。その一つは、結晶1層分の成長に要する時間 τ であり、もう一つは、安定核1個当たりの勢力範囲（の径） ρ^* である。生成された2次元核が時間 τ で $\pi \rho^{*2}$ の面積を埋め掃く一方で、その面積に時間 τ 当たり1個の新たな2次元核が生成されることにより、定常的な多核成長が実現される。そのことを式で表わせば、次のようになる。

$$\rho^0 + \int_0^{\tau} dt \, v(t) = \rho^*, \quad (1)$$

$$\int_0^{\tau} dt \int_0^{\rho^*} dr 2\pi r J(r, t) = 1 \quad (2)$$

ここで、 ρ^0 は初期（生成時）の2次元核半径、 $v(t)$ はステップ前進速度、そして、 $J(r, t)$ は2次元核生成頻度である。これらの方程式を解いて得られる一方の τ からは、次の式により面の成長速度 R が求められる。

$$R = d/\tau \quad (3)$$

ただし、 d は一層の厚みである。そして、もう一方の ρ^* は、表面構造を表わす一つの量である。と言うのは、安定核の勢力範囲径 ρ^* が大きいということは、面上の安定核の密度が小さいということであり、それはすなわち、成長中の表面上のステップ密度が小さく、凸凹の少ない平坦な表面を保ちつつ成長することを意味するからである。従って、勢力範囲 ρ^* の評価が成長表面構造の評価につながる。

τ および ρ^* を概算してみる。式(1),(2)において、初期核半径 ρ^0 は無視し、ステップ前進速度 v および2次元核生成頻度 J は一定であるとする、以下の解が得られる。

$$\tau = (\pi v^2 J)^{-1/3} \quad (4)$$

$$\rho^* = (v/\pi J)^{1/3} \quad (5)$$

ステップ前進速度 v および2次元核生成頻度 J は、それぞれ過飽和度の関数であり、さらに、表面拡散の度合によりその値は大きく変わる。従って、表面拡散の影響を十分に考慮しての解析が肝心である。

3. Back-Force Effect

表面拡散がある場合に忘れてならないのは、back-force effect の考慮である[3]。ここでは、その概略を述べる。

簡単のため、環境中の物質の輸送は考慮せず、結晶表面の直上で一様な過飽和度 σ の環境を考える。結晶表面に降ってきた原子は、すぐにそのまま結晶に組み込まれるわけではなく、表面に付着してしばらくうろつく間にステップに到達して初めて結晶に取り込まれる。従って、成長時にはステップを吸い込み口(sink)として、そのまわりに表面付着原子の拡散場が形成される。平衡時の付着原子濃度を c_{eq} 、実際の付着原子濃度を c と

して、次式により表面過飽和度 σ_s を定義する。

$$\sigma_s = (c - c_{eq}) / c_{eq} \quad (6)$$

すると、ステップから十分離れた表面における σ_s の値は環境の過飽和度 σ に等しいが、ステップの近くでは $\sigma_s < \sigma$ となる。さらに、ステップの密度が高くなると、個々のステップに伴う表面拡散場が重なり合い、表面全域において $\sigma_s \ll \sigma$ という状況も実現される。その結果、環境の過飽和度 σ が大きく増大しても、ステップ前進速度 v や2次元核生成頻度 J はさほど大きくはならない。例えば、等間隔ステップ列の前進速度は単独ステップのそれに $\tanh(\lambda/2\lambda_s)$ を乗じて得られる（ここで、 λ はステップ列の間隔、 λ_s は表面付着原子の平均拡散距離である）が、それは実効的な過飽和度が $\sigma \tanh(\lambda/2\lambda_s)$ ($< \sigma$) となっているとみなすことができる。

従来の2次元核成長理論[4]においては、この back-force effect が考慮されておらず、その後もせいぜいステップ前進速度を上述の等間隔平行ステップ列のものに置き換えて成長速度がその最大値を越えてしまうのを回避するのみであった。しかし、より重要なのは2次元核生成頻度に対する back-force effect の考慮である。なぜならば、2次元核生成頻度は過飽和度に関して非常に敏感な関数のためである。従って、従来の理論で $J(\sigma)$ として扱っていたものを、back-force effect を考慮して $J(\sigma_s)$ と扱うことにより、成長速度や表面構造において大きな違いがあることが予想される。実際、詳しく数値計算を行なった結果[3]、back-force effect の考慮により、成長速度は減少し、勢力範囲は大きくなる。そして、それらは特に高過飽和度下において顕著である。

4. 表面拡散の影響

Back-force effect を考慮した多核様式成長の理論計算において、表面拡散の度合を変化させたところ、従来の理論による結果と全く反対の結果が得られた。それは、2次元安定核1個当たりの勢力範囲のに関してである。図1に示したように、従来の理論（破線）によれば表面拡散をしやすい（表面拡散距離 λ_s が大きい）ほど勢力範囲（径） ρ^* は小さくなるが、back-force effect を考慮した我々の理論（実線）では逆に表面拡散しやすいほど勢力範囲は大きくなる。すなわち、表面拡散しやすいほど成長表面構造は平坦になるのである。表面拡散しやすいと、付着原子はステップに取り込まれやすくその前進速度 v が大きくなる一方、ステップ間テラス上の付着原子密度は小さくなり2次元核は生成されにくくなるため、結果として安定核1個当たりの勢力範囲は大きくなる、と解釈できる。この結果は、back-force effect を考慮しなければ得られないものである。

また、ここで注意すべきは、勢力範囲径 ρ^* を表面拡散距離 λ_s でスケールしてみれば、表面拡散しやすいほど勢力範囲は小さくなることである。これは、表面拡散しやすい

ほど成長速度が大きくなることとも結びつく。成長速度 R は、 ρ^*/λ_s が 1 よりも小さくなるあたりでその最大値 $R_{\max}$ にほぼ達する。実スケールで見て平坦な表面も、表面拡散距離でスケールしてみると荒れた面とみることができる場合があるわけである。

なお、図 1 に示したステップ自由エネルギー γ の値は、成長速度について理論値と計算機シミュレーション（後述）で得られた値の良い一致が見られるように選んだものである [3]。

5. 計算機シミュレーション

成長結晶表面の構造の表面拡散依存性をより詳しく解析するために、計算機シミュレーションを行なった。Kossel 結晶 (001) 面の気相成長を、Gilmer and Bennema [5] のモデルを用い、表面拡散も含めてモンテカルロ法によりシミュレートした。その際、1 層に 128×128 の格子点を持つ結晶面において、周期境界条件を取った。

表面構造を表わす目安の物理量として、次の 2 つの量に注目した。

$$S = (E - E^0) / E^0, \quad (7)$$

$$Dz = \langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2. \quad (8)$$

ここで、 E は成長表面のエネルギー、 E^0 は真平らな時の表面エネルギー、 z は表面の局所的な高さである。この 2 つの量は、それぞれ表面の roughness ならびに diffuseness を表わすものである。

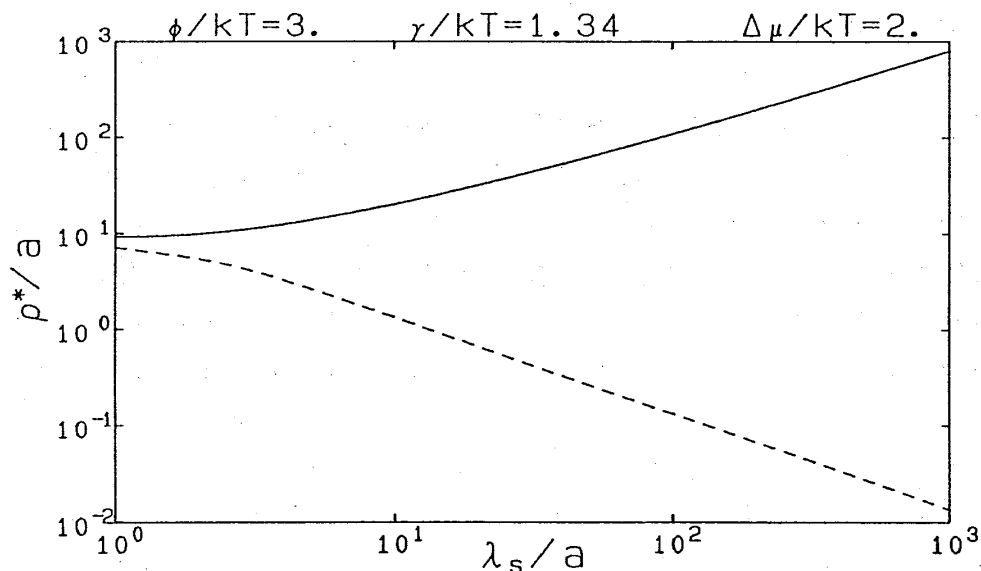


図 1. 安定核 1 個当たりの勢力範囲径 ρ^* の表面拡散距離 λ_s 依存性。
破線が従来理論の結果、実線が我々の back-force effect を考慮した理論の結果。

まず、参考のために平衡時（過飽和度 $\Delta\mu/kT = \ln(1+\sigma) = 0$ ）の表面のシミュレーションを行ない、ある温度において S ならびに Dz が急激に増大し、roughening 転移を起こしていることを確認した。Roughening 転移に関しては、理論的にも詳しく解析されている[1]が、ここで付け加えておきたい重要なことは、平衡表面の構造は表面拡散の影響を受けないことである。

それに対し、以下に示すように、成長時の表面構造は表面拡散の影響を大きく受ける。まず、図2に計算機シミュレーションにより生成された結晶表面の図を示す。表面拡散距離の異なる面についての3つの過飽和度の下での構造例であるが、見て明らかなように、表面拡散距離が小さい表面の方が凸凹が多く荒れた構造を持つ。特に、高過飽和度下においてその差異が顕著である。それを roughness S ならびに diffuseness Dz を用いて数量的に示したのが、それぞれ図3の(a)ならびに(b)である。共に、各過飽和度において表面拡散距離が大きいほど大きな値を取っている。特に、 λ_s が大きな面では表面がまだかなり平坦であっても成長速度 R （図3の(c)）はほとんど最大値 $R_{\max}$ に達するが、 λ_s が小さいと表面がかなり荒さを増して（roughening 温度を越える温度下の平衡表面より荒くなって）も、成長速度はその最大値に達しないことは注目に値する。

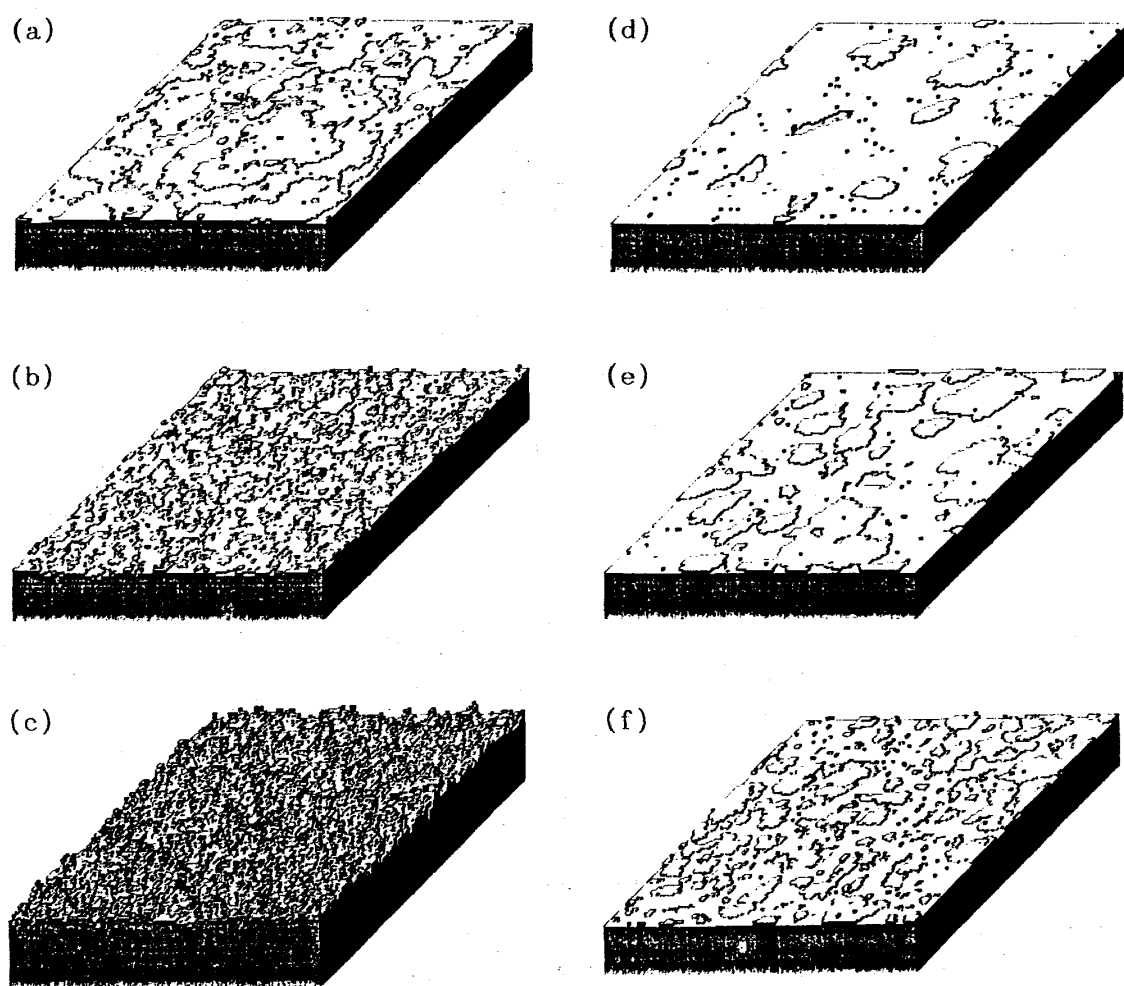


図2. 計算機シミュレーションにより生成された成長結晶表面図。

(a) $\lambda_s/a=2$, $\Delta\mu/kT=0.1$, (b) $\lambda_s/a=2$, $\Delta\mu/kT=0.2$, (c) $\lambda_s/a=2$, $\Delta\mu/kT=0.4$,
(d) $\lambda_s/a=32$, $\Delta\mu/kT=0.1$, (e) $\lambda_s/a=32$, $\Delta\mu/kT=0.2$, (f) $\lambda_s/a=32$, $\Delta\mu/kT=0.4$.

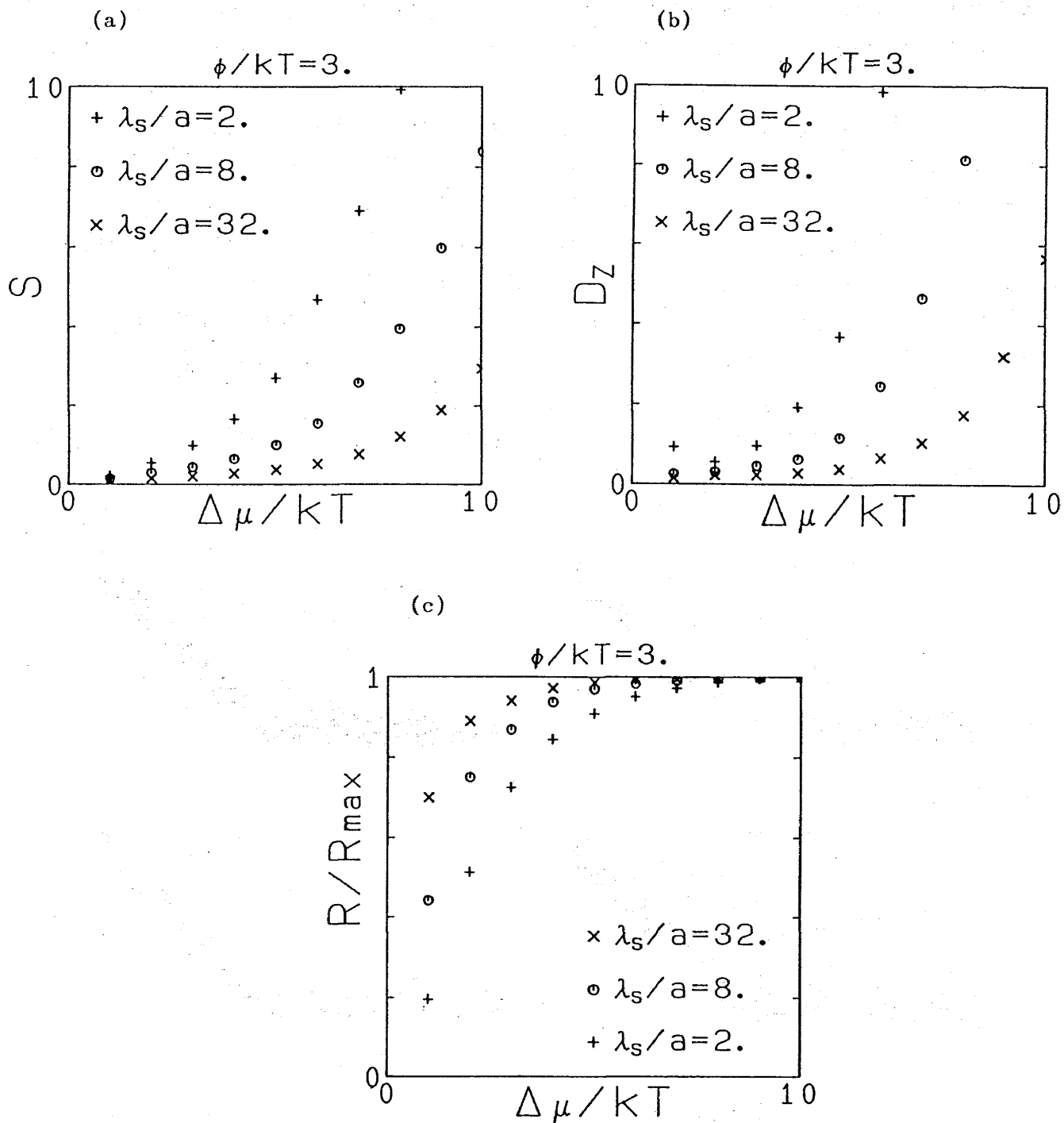


図3. 計算機シミュレーションにより生成された成長結晶表面の

(a) roughness S , (b) diffuseness Dz ならびに (c) 成長速度 R .

横軸は環境の過飽和度 $\Delta\mu/kT = \ln(1 + \sigma)$ であり, 図中シンボルの違いが表面拡散距離 λ_s の違いを表わす. なお, $R_{\max}$ は最大成長速度である.

6. おわりに

結晶成長においては、注目した表面が平らであるかどうかは、成長機構そのものが違ってくるため、重要な問題である。すなわち、原子的尺度でみて平らな面であれば §3 で述べたようにステップにおいてのみ結晶相への取り込みが進んで行く（沿面成長）が、荒れた面であればそこに降ってきた原子が皆結晶に組み込まれて行く（付着成長）ため、成長速度は環境の過飽和度に比例することになる。従って、その表面の roughening 温度以上の高温下では、荒れた面上で付着成長が進んで行く。一方、それよりも低温において、過飽和度の増大に伴い表面が荒れていく現象は、kinetic roughening と呼ばれる（それに対する通常の roughening の呼び名は thermal roughening である）。通常、kinetic roughening は成長速度が過飽和度に比例した付着成長に移行する過程と認識されており、2次元核生成の際に必要な励起エネルギーが kT 程度まで小さくなり、2次元臨界核の大きさが単原子となるほどの過飽和度に達した際に起こるものとされている[1]。しかし、これまで述べてきたように、表面拡散の度合により成長表面構造は大きく影響を受けるため、その kinetic roughening の定義については大いに再考の余地がある。

なお、今回、計算機シミュレーションにより生成された成長表面の構造の評価を roughness S と diffuseness D_z という2つの量を用いて行なったが、理論に合わせて勢力範囲の大きさ ρ^* を見積ることが今後の課題である。

References

- [1] P.Bennema and J.P.van der Eerden, in *Morphology of Crystals Part A*,
Ed. I.Sunagawa (Terra Scientific Pub.Co., Tokyo, 1987) p.1.
- [2] T.Kuroda, 固体物理 19(1984)274.
- [3] Y.Arima and T.Irisawa, 日本結晶成長学会誌 15(1988)262. ;
Y.Arima and T.Irisawa, J.Crystal Growth, in press.
- [4] W.B.Hillig, Acta Met. 14(1966)1868.
- [5] G.H.Gilmer and P.Bennema, J.Appl.Phys. 43(1972)1347.