

金属溶媒を用いた化合物結晶ナノワイヤーの成長メカニズム

九州大学 工学研究院, 大阪大学 産業科学研究所*

鈴木将¹、柳田剛*, Annop Klamchuen*, 金井真樹*, 日高芳樹, 川合知二*, 甲斐昌一

主に結晶ナノワイヤー形成に用いられる気液固 (VLS) 成長法について、メカニズム解明のために単純な化合物結晶モデルを用いた分子動力学シミュレーションを行った。シミュレーションの解析より、溶媒液滴による触媒効果の本質は結晶表面成長における臨界核サイズの低減によることを見出し、実験からもこれを指示する結果を得た。またナノワイヤー形成全過程を当モデルにおいて再現した。

結晶ナノワイヤーの形成手法として広く用いられる vapor-liquid-solid (VLS) 法とは、気相からの結晶材料供給に際して基板上に溶解金属液滴 (主に Au) を配置することでその液滴下部での成長のみを著しく促進しワイヤー構造形成される手法であり [1]、特に近年では MgO, ZnO, SnO₂ 等多様な酸化物系に適用可能であることが示され注目を集めている [2]。

一部の材料系においては液滴は供給化合物の分解を即す化学触媒としての役割を果たすものの [3]、多くの酸化物結晶成長において液滴により純粋に非平衡熱力学過程としての結晶成長が促進されるメカニズムの存在が示唆される。このメカニズムを解明するために我々は単純なモデル原子を用いた分子動力学シミュレーションを行った。原子種として化合物結晶材料となる二種 (A_1 および A_2 とする) および溶媒液相を構成する粒子種 (B 粒子) を導入する。2 体間相互作用には主に Lennard-Jones 型、ただし A_1-A_1 および A_1-A_2 ペアには斥力型、を用い相互作用強度をペア種により適切に与えることで、設定温度において A_1, A_2 は NaCl 型結晶を自発形成し B 粒子系は液相を形成する。また、ナノワイヤー形成過程において、気相より供給された材料の凝固にいたる 2 種類の経路：液滴への溶解を経て結晶表面に至る経路 (以下 VLS 過程) と、液滴外部で直接表面にいたる経路 (VS 過程) のメカニズムの差異を解明するために、B 液相の有無で分け層状に各相を配置した二種の系を用意し同じ条件下で結晶成長シミュレーションを行った (図 1)。シミュレーションボックスの側面壁は周期境界条件、また上面壁には A_1, A_2 の粒子浴が設置されておりこの密度を共存状態の気相より過飽和に設定することで、上面から供給された材料原子は最終的に下部の結晶表面において凝固する。

比較的過飽和度の低い領域で我々は、VS 系の結晶成長速度が VLS 系に比べて著しく遅い領域を見出した。またこの領域での結晶表面においては、有限サイズの (2 次元的) 核が形成された後

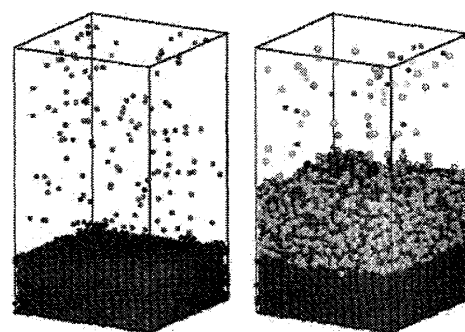


図 1: VS 過程 (左) および VLS 過程 (右) 結晶成長のためのシミュレーションボックス

¹E-mail: suzuki@athena.ap.kyushu-u.ac.jp

にその周りからレイヤー内成長が一挙に進み、かつ次のレイヤーに核が形成されるまで成長の止まった有限の待ち時間が存在する、典型的な核成長領域の特徴を示した。この待ち時間の期待値 $\langle \tau \rangle$ と系の断面積 S より評価される核生成率 $j^{nu} = 1/(S \langle \tau \rangle)$ の供給密度への依存性には図 2 に示すとおり両系で著しい差がある。

この要因について古典核生成論の枠組みで議論を試みる。サイズ n の核を形成する際の Gibbs 自由エネルギー利得は結晶内外の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ と核境界における界面張力 γ をもちいて $G(n) = -n\Delta\mu + \gamma\sqrt{n}$ と記述される。この極大点 $n^* = [\gamma/(2\Delta\mu)]^2$ は臨界サイズに対応し、また核生成率 j^{nu} が準安定状態における臨界核の存在確率に比例すると見なすことで、

$$\begin{aligned} j^{nu} &= A \exp[-G(n^*)/(k_B T)] = A \exp[-\gamma^2/(4\Delta\mu k_B T)] \\ &= A \exp \left[\frac{-\gamma^2}{4(k_B T)^2 \ln(\rho^{sup}/\rho^{eq})} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

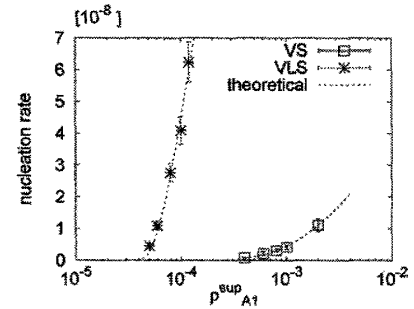


図 2: VS 系および VLS 系における核生成率の供給密度への依存性。実測値 (プロット) および (1) 式の理論曲線による fitting (破線)

と記述される。最終項は希薄近似において $\Delta\mu$ を共存気相密度 ρ^{eq} と供給密度 ρ^{sup} に置き換えた。上式の γ 及び A を fitting パラメータとすることで核生成率の実測値は図 2 の通り精緻にフィットされる。またこのとき γ の最適値は気固界面 (VS 系) で $\gamma_{VS} = 0.75$ に対して液固界面 (VLS 系) では $\gamma_{LS} = 0.29$ と評価され、この液固界面での小さな界面張力のために、小さな核からの結晶成長を容易にすることが溶媒の主要な役割であることが分かる。さらに VS/VLS 成長の比は一定ではなく (1) 式より $j_{VS}^{nu}/j_{VLS}^{nu} = \exp[(\gamma_{VS}^2 - \gamma_{LS}^2)/(4\Delta\mu k_B T)]$ と書かれ、これは低い供給量 (小さな $\Delta\mu$) であるほど VS 成長が強く抑制されることを指摘する。実験においてもこの点を支持する結果が得られている [2]。

最後に、初期の基板の上に B 粒子を液滴上に配置することによるナノワイヤー形成過程を図 3 に示す。

表面核生成だけではなく材料輸送過程 [4] も含む全過程を考慮した成長率の定式化、実在系の結晶材料による差異を定性的に再現するためのモデル改良などが今後の課題となる。

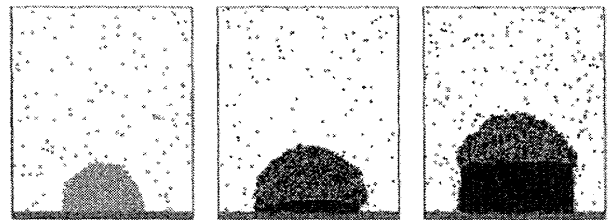


図 3: ナノワイヤー形成過程の断面図。

参考文献

- [1] R. S. Wagner and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964).
- [2] A. Klamchuen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 073114 (2010), *etc.*
- [3] D. E. Perea, Nat. Nanotech. **4**, 315 (2009).
- [4] M. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. E **82**, 011605 (2010).