

キンクカイネティックスを考慮した定比 AB 結晶の表面拡散モデル

学習院大学計算機センター 入 澤 寿 美
 成蹊大学 (計算機センター客員研究員) 勝 野 喜以子
 京都大学 北 村 雅 夫

1 はじめに

希薄環境相下における NaCl 型の 50 対 50 の定比 AB 結晶の成長に関しては、1974 年に高田・大川が理論的な解析を行っており、その後 1996 年に筆者らによって行われた研究により、高田・大川の理論がモンテカルロシミュレーションと良い一致を見ることが示された。しかしながら、高田・大川の用いた成長モデルでは、ステップの移動速度を求める際にステップは平衡状態と仮定されており、原子の取り込み過程としてのキンクカイネティックスが考慮されていない。結晶が沿面成長するような希薄環境相下では、キンクサイトからの原子の取り込みが成長をさせるための要素となるため、キンクカイネティックスを考慮することは非常に重要である。

本稿では、キンクカイネティックスを考慮した計算モデルを示し、シミュレーション結果により検証と高田・大川のモデルとの比較を行う。

2 モデル

2.1 モンテカルロシミュレーション

2 成分定比 AB 結晶のステップの移動速度等の理論的取扱いの妥当性を評価するために以下のようなモンテカルロシミュレーションを行った。

考えている系は、図 1 に示すように段差を考慮した周期境界条件で、単純立方格子の (001) 面に対して、表面拡散を導入した SOS(Solid On Solid) モデルである。明るい部分が A 原子で暗い部分は B 原子が占めている格子点である。相互作用は最近接原子のみを考慮する。A-A, B-B, A-B それぞれの結合エネルギーを ϕ_{AA} , ϕ_{BB} , ϕ_{AB} と書くことにすると、図のように結晶が市松模様の定比 AB 結晶になるための必要条件是 $(\phi_{AA} + \phi_{BB}) / 2kT \ll \phi_{AB}$ であるので、計算では、 $\phi_{AA} = \phi_{BB} = 0$ とした。シミュレーションを実行するには各原子の平衡吸着頻度が必要になる。以下のように定めた。^[1]

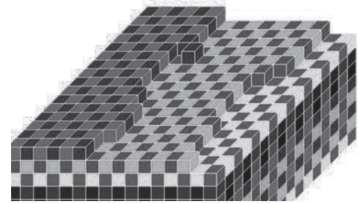


図 1 成長中の表面構造

$$K_{A0}^+ = \nu(\rho_A + \rho_B) \exp\left[-\frac{3\phi_{AB}}{kT}\right] \frac{\delta}{1+\delta}, \quad K_{B0}^+ = \nu(\rho_A + \rho_B) \exp\left[-\frac{3\phi_{AB}}{kT}\right] \frac{1}{1+\delta}$$

ここに、 $\delta = K_{A_0}^+ / K_{B_0}^+$ は分圧比で、 ρ_A, ρ_B は各原子のキンク密度、 ν は頻度因子で、シミュレーションでは 1 にした。なお、 $\rho_A + \rho_B = \alpha F$ と書け、

$$F = \left(\sqrt{\delta} + \frac{1}{\sqrt{\delta}} \right) \quad , \quad \alpha \equiv \frac{\sqrt{\text{const}}}{\nu \exp\left[-\frac{3\phi_{AB}}{kT}\right]}$$

である。

2.2 平行ステップ列の表面拡散場

結晶表面のアドアトム拡散場を [10] 方向にステップ間隔 λ_0 の平行ステップ列があるとして、大川等の取扱いと同様に A,B 各原子に対する 1 次元の拡散方程式

$$D_{\{A,B\}} \frac{d^2 N_{\{A,B\}}}{dx^2} + V_{\{A,B\}} \frac{dN_{\{A,B\}}}{dx} + f_{\{A,B\}} - \frac{N_{\{A,B\}}}{\tau_{\{A,B\}}} = 0$$

に従うとする。ここに N はアドアトム濃度、D は拡散係数、V はステップの移動速度、 f は気相からの入射率、 τ はアドアトムの滞在時間である。なお、今回は準定常近似で $V=0$ とした。

拡散方程式には境界条件が必要であるが、高田・大川（以後 TO という）理論^[2]では、ステップはキンクだらけで原子の取り込み位置は連続的にあるものとし、そこでのアドアトム濃度は平衡濃度であるというディレクレ型の取扱いを行っている。一方本研究の主題であるが、ステップが前進するにはステップ端のアドアトム濃度は過飽和でなくてはならないので、キンクカイネティックスを考慮したノイマン型の境界条件を使用した。

2.3 キンクカイネティックスを考慮したアドアトム原子のキンクへの流れ

A,B 原子のテラスからキンクへの流れは以下のように書ける。

$$J_A^{a \rightarrow k} = \rho_B \omega_A^{a \rightarrow k} n_A^a n_B^t - \rho_A n_B^t (1 - n_A^a) \omega_A^{a \rightarrow k} e^{-\Delta G_A^{a \rightarrow k} / k_B T}$$

$$J_B^{a \rightarrow k} = \rho_A \omega_B^{a \rightarrow k} n_B^a n_A^t - \rho_B n_A^t (1 - n_B^a) \omega_B^{a \rightarrow k} e^{-\Delta G_B^{a \rightarrow k} / k_B T}$$

ここに、下付き添え字は原子種で、上付きは、a がアドアトム、t はテラス、 $a \rightarrow k$ はアドアトムがキンクへ変わる場合であり、 $J^{a \rightarrow k}$ はアドアトムのキンクへの流れ、 ρ はキンク密度 n は存在確率であり、たとえば n_A^a はアドアトムである A 原子の存在確率であり、 n_A^t はテラスの原子が A である確率である。また、 ω はアドアトムがキンクへ取り込まれるときの励起エネルギーを含んだ頻度であり、 ΔG は取り込まれる前と後とのエネルギー差である。したがって、右辺第一項目はアドアトムのキンクへの流入量であり、第二項目はキンクからの流出量となる。

ここで、アドアトム原子の見出す確率は十分小さいとし、 $1 \gg n_A^a, 1 \gg n_B^a$ であり、テラスの原子は 50 対 50 とし、 $n_A^t = n_B^t = 1/2$ とし、キンクへの脱着には抵抗が無いとして、 $\omega_A^{a \rightarrow k} = \omega_B^{a \rightarrow k} = 1$ を仮定し、さらにステップの吸い込み口を直線状と仮定して $\rho_A + \rho_B = 1$ を用いると、平衡状態では

$$n_A^{a0} \cdot n_B^{a0} = \exp(-(\Delta G_A^{a \rightarrow k} / k_B T + \Delta G_B^{a \rightarrow k} / k_B T)) = \exp(-2\phi_{AB} / kT)$$

$$n_A^{b0} \cdot n_B^{b0} = \exp(-(\Delta G_A^{b \rightarrow k} / k_B T + \Delta G_B^{b \rightarrow k} / k_B T)) = \exp(-3\phi_{AB} / kT)$$

の関係が得られる。ここに添え字 b は蒸気相を表す。

次に定常状態であるが、結晶は 50 対 50 で成長しなければならないので、 $J_A^{a \rightarrow k} = J_B^{a \rightarrow k} = J^{a \rightarrow k}$ でなくてはならない。この条件より整理すると

$$J^{a \rightarrow k} = \frac{n_A^{a0} n_B^{a0} (\alpha_A^a \alpha_B^a - 1) / 2}{\alpha_A^{as} n_A^{a0} + \alpha_B^{as} n_B^{a0} + e^{-\Delta G_A^{a \rightarrow k} / k_B T} + e^{-\Delta G_B^{a \rightarrow k} / k_B T}}$$

であることが分かる。ここに、 α は濃度比で、たとえば、 $\alpha_A^{as} = n_A^{as} / n_A^{a0}$ 、 $\alpha_B^{as} = n_B^{as} / n_B^{a0}$ は A 原子、B 原子のステップの直前でのアドアトム濃度との濃度比を表す。この流れ $J^{a \rightarrow k}$ は、拡散方程式から決まるステップの直前のアドアトム濃度を境界条件として決まるアドアトムの流れで、

$$J_A^{sdiff} = 1/2 \lambda_A n_A^{a0} (\alpha_A^b - \alpha_A^{as}) \tanh(\lambda_0 / 2\lambda_A)$$

$$J_B^{sdiff} = 1/2 \lambda_B n_B^{a0} (\alpha_B^b - \alpha_B^{as}) \tanh(\lambda_0 / 2\lambda_B)$$

と一致しなければならない。ここに、 λ_A 、 λ_B は各原子の表面拡散距離である。したがって、 $J^{a \rightarrow k} = J_A^{sdiff} = J_B^{sdiff}$ より 2 本の独立な関係式が得られるので、蒸気相の濃度比 $\alpha_A^b (\equiv \frac{n_A^b}{n_A^{b0}})$ と $\alpha_B^b (\equiv \frac{n_B^b}{n_B^{b0}})$ とを与えると、ステップ端でのアドアトムの平衡濃度との濃度比 α_A^{as} 、 α_B^{as} が得られる。ここで、過飽和度に対応した量 $\sigma_A \equiv \alpha_A^b - 1$ 、 $\sigma_B \equiv \alpha_B^b - 1$ 、 $\sigma_A^s \equiv \alpha_A^s - 1$ 、 $\sigma_B^s \equiv \alpha_B^s - 1$ を定義すると、TO モデルでのアドアトム原子のステップ端への流れは、

$$J_A = J_B = \sqrt{J_A J_B} = \sqrt{\lambda_A \lambda_B} \sqrt{\sigma_A \sigma_B} \sqrt{\tanh(\lambda_0 / 2\lambda_A) \tanh(\lambda_0 / 2\lambda_B)} \times \exp(-3\phi_{AB} / kT)$$

と表せ、キンクカインेटィックスを考慮したステップ端への流れは、

$$J = \sqrt{\lambda_A \lambda_B} \sqrt{(\sigma_A - \sigma_A^s)(\sigma_B - \sigma_B^s)} \sqrt{\tanh(\lambda_0 / 2\lambda_A) \tanh(\lambda_0 / 2\lambda_B)} \times \exp(-3\phi_{AB} / kT)$$

と表せる。両者の違いは、TO モデルではステップ端のアドアトム濃度が平衡であるという仮定の下であるのに対し、今回のモデルではステップ端のアドアトム濃度を評価し、それによるアドアトムの流れを求めているところにある。この違いにより、本来ステップが前進するためにはステップ端の濃度を評価すべきところを TO モデルでは平衡と仮定したため、ステップの移動速度を大きめに評価したことになる。これを確かめるためには、モンテカルロシミュレーションで検証する必要がある。

2.4 ランダムレインモデルによるキンク密度

2.3節では拡散方程式の境界条件で、キンクは連続的な原子の取り込み位置としてキンク密度は1であると仮定して解析的に解くことができた。

しかしながら実際にはステップ端はいたるところキンクだらけであるような荒れたステップにはなっていない。また、解析的には解くことができないため数値的に解く必要があるが、キンク密度をある程度の近似で評価し、拡散方程式の境界条件に用いることができる。一成分系ではあるが、van der Eerden

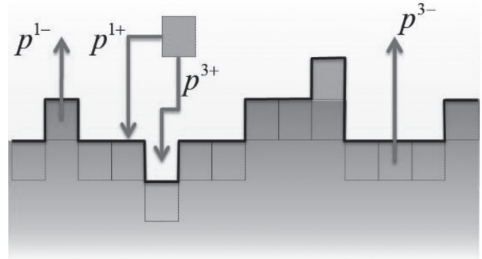


図2 ステップ端

(1段差モデル) や Cuppen (多段差モデル) を準用した。

図2のようなステップ端とテラスでのアドアトム表面拡散による脱着を考える。添え字の数字は(最近接の原子数-1)で、(-)はキンクから抜ける方で(+)は着く方であり、 p はその頻度であり以下ようになる。

$$p^{1-} = \exp\left(-\frac{2\phi_{AB}}{kT}\right) + 2D_2, \quad p^{3-} = \exp\left(-\frac{4\phi_{AB}}{kT}\right) + 2D_4,$$

$$p^{1+} = p^{3+} = \exp\left(-\frac{3\phi_{AB} + \Delta\mu}{kT}\right) + D_1(N^{a[1]} + N^{a[L]})$$

ここに、 $\Delta\mu = kT \log(\sigma + 1)$ に由来した量で、 D は拡散頻度で添え字は移動できる場所の数、また、 $N^{a[1]}$ はステップ直前のアドアトム濃度、 $N^{a[L]}$ はステップ上のアドアトム濃度である。これを用いると1段差モデル(段差が1段しか許さないモデル)でのキンク密度は、

$$\Gamma_1 = \frac{2}{2 + \sqrt{\frac{p^{1-} + p^{3+}}{p^{3-} + p^{1+}}}}$$

であり、多段差モデルでは、

$$\Gamma_1 = \frac{2}{1 + \sqrt{\frac{p^{1-} + p^{3+}}{p^{3-} + p^{1+}}}}$$

である。

3 結果

まず2.3節で示したアドアトムのキンクへの流れに関してTOモデルと本稿の取扱いにより得た結果を図3に示す。図は過飽和度に相当する量 σ を0.1、 $\frac{\phi_{AB}}{kT} = 4$ にし、横軸に表面拡散距離 ($\lambda_A = \lambda_B$)、縦軸がキンクへの流量である。大きい方がTOモデルであり、小さいのが本稿のモデルによるもので

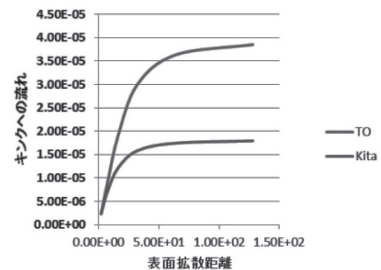


図3 成長の律速過程

ある。この図から言えることは、本稿の取扱いでキンクの流れが表面拡散距離の短いところから横ばいになっていることから、成長の律速過程の一つである表面拡散という事象がより早く表れていることを示している。

次に 2.4 節で述べたステップの移動速度の数値計算結果とモンテカルロシミュレーション結果の比較である。図 4 は横軸に過飽和度で縦軸はステップの移動速度であり、ステップ間隔 $\lambda_0 = 64\alpha$ 、表面拡散距離 $\lambda_A = \lambda_B = 2\alpha$ で実線は数値計算より得られた結果で、マークはモンテカルロシミュレーション結果である。ここに、 a は格子定数。なお、実線の上から TO モデルの多段差版、本稿の多段差版、TO モデルの 1 段差版、本稿の 1 段差版である。これより、本稿の多段差版が一番モンテカルロシミュレーションと良い一致を示していることが分かる。実際理論的にみると、多段差版が 1 段差版より、より現実の系に近いと考え

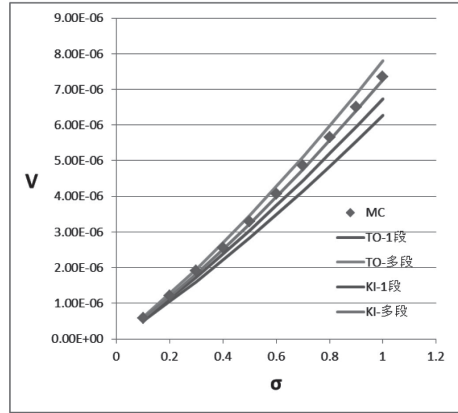


図 4 ステップ移動速度の過飽和度依存

てよく、また、本稿のキンクカイネティックスを考慮するのが妥当であることが分かる。

参考文献

- [1] T. Irisawa, Y. Mochizuki and Y. Arima: Monte Carlo simulation of two component system, Proc. Of the first Topical Meeting on Structural Dynamics of Epitaxy and Quantum Mechanical Approach, (1996) 67-70.
- [2] 大川章哉：結晶成長、裳華房