

薄膜成長プロセスの計算機シミュレーション

Computer Simulation of Thin Film Growth Process

篠嶋 妥*・山本良一**
Yasushi SASAJIMA and Ryoichi YAMAMOTO

薄膜結晶成長プロセスの計算機シミュレーションについての従来の研究成果をまとめるとともに、金属薄膜成長における二次元成長、三次元成長のシミュレーション、成長様式のマッピングとその解釈について述べている。

1. 緒 言

近年、膜厚を精密に制御して超薄膜、あるいは超格子構造を作製することが技術的に十分可能になり、特異な機能を有する新材料の開発につながるものと期待されている³⁾。基板物質と蒸着物質の組み合わせは金属、半導体、セラミックスを問わず無限と言っているほど多様であるし、作製方法も、分子線エビタキシー法 (MBE 法) をはじめ、高周波スパッタリング法、ECR スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、クラスターイオンビーム蒸着法など、新たな手法が次々と開発されている。しかしながら、薄膜構造はほとんどが非平衡凝縮相であり、たとえ同じ物質の組み合わせであっても、作製方法と実験条件が違えばまったく違った構造を形成する。これに加えて、物質の個性の違いに起因する、再配列や合金化などの、界面構造の変化が生じる。つまり、取り扱える物質の多様さと作製方法の選択の幅の広さが、薄膜構造の解明の問題をよりいっそう複雑にしているのである。

高機能の薄膜材料の量産化のためには、薄膜構造制御の原子レベルでの精密化が不可欠である。この目的のために、薄膜を形成しながら同時に電子線回折強度などの構造に関する情報をモニターし、これをフィードバック制御に利用しようとする研究が盛んである⁴⁾。このような実験的なアプローチと平行して、計算機シミュレーションによって、実験条件や物質の違いが薄膜構造の形成にどのような影響を与えるのかを明らかにすることはきわめて意義深い。第 2 章で薄膜構造に関する予備知識を、第 3 章では計算機シミュレーションの手法を解説し、第 4 章で現在までなされた研究を、筆者らの結果も交えて追ってみることにする。

2. 薄膜構造に関する予備知識

2-1. 薄膜成長様式⁵⁾

薄膜が形成される過程において、蒸着原子が 2 次元的に層状に成長していくのか、あるいは 3 次元的に島状に成長していくのかを決定することは、成長後の薄膜の構造を解析する上で重要である。実験的に、図 1 に示すような、3 種類の成長モードが確認されている。図 1 (a) に示したのは、基板上に 1 原子層がまず形成され、その後も 1 原子層ずつ成長していく単層成長のモードであり、Frank-van der Merwe (FM) 型と呼ばれている。これに対して図 1 (b) のように基板上に直接 3 次元の島状核が形成され、これらが合体して膜となる 3 次元核成長のモードで、Volmer-Weber (VW) 型と呼ばれる。図 1 (c) は、始めの数原子層は 1 原子層ずつ層状に成長するが、その後 3 次元核成長するモードで、Stranski-Krastanov (SK) 型と呼ばれている。このような成長様式の違いが生じる原因は、界面の表面エネルギーと歪エネルギーの定性的な議論で従来は説明されてきた。この古典的な考え方を述べておこう。まず、基板の表面エネルギーを γ_{ss} 、蒸着物の表面エネルギーを γ_{ff} 、基板と蒸着物の界面エネルギーを γ_{fs} とする。系の表面エネルギーが最小になるように蒸着物の平衡形態が決まることに注意すると、Frank-van der Merwe 型になるためには

$$\gamma_{ss} > \gamma_{ff} + \gamma_{fs}, \quad (1)$$

つまり、基板が露出しているよりは、これを蒸着物でおおって、新たに蒸着物界面と基板/蒸着物界面を形成した方がエネルギー的に得をすることが必要条件である。これと逆に、Volmer-Weber 型で成長するためには、

$$\gamma_{ss} < \gamma_{ff} + \gamma_{fs}, \quad (2)$$

であることが必要である。Stranski-Krastanov 型となる

*茨城大学 工学部

**東京大学生産技術研究所 第 4 部

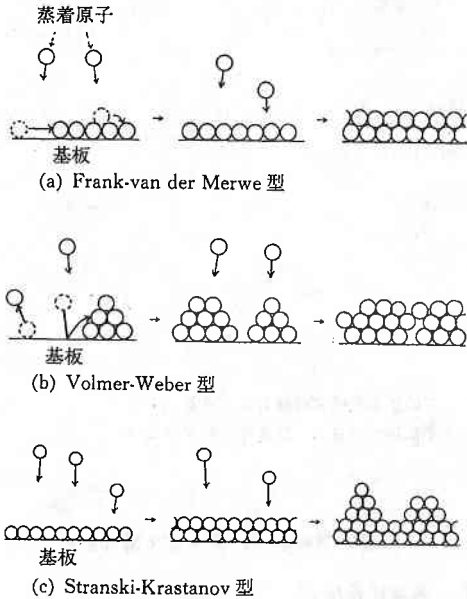


図1 3種類の薄膜成長モード。(a)Frank-van der Merwe型, (b)Volmer-Weber型, (c)Stranski-Krastanov型。

のは、次のような状況が考えられる。始めは条件(1)が満たされていて層状に成長するが、一般には基板とのミスマッチが存在するために、歪エネルギーが成長した原子層にたまる。この歪エネルギーを解放するために、新たに付着した原子は3次元状に集合してバルクと同じ構造をとって、歪んだ下地に属する原子をとりこもうとする。したがって、このモードは、表面エネルギーの条件はFrank-van der Merweの条件を満たし、かつ基板とのミスマッチが大きい系で出現しやすい。また、上の議論から、ミスマッチのさらに大きい系では、Volmer-Weber型が有利となることもわかる。すなわち、蒸着原子が始めの1原子層を形成するに到る前に、大きな歪エネルギーが発生し、これを緩和するためには、3次元島状核を形成せざるを得なくなるわけである。

上に述べた3種類の成長モードの他に、蒸着原子の易動度が低い場合に出現する、本来は不安定なモードの存在も指摘されている。Frank-van der Merweモードをとる系が、低温側で蒸着原子に十分な易動度が与えられない場合に、擬似的にVolmer-Weber型、あるいはStranski-Krastanov型をとる場合である。前者を多層同時成長 (Simultaneous Multilayer growth, 略してSM) モード、後者を単層形成後の多層同時成長 (Monolayer plus Simultaneous Multilayer growth, 略してMSM) モードという。これらの成長様式の違いは、オージェ電子の信号強度の蒸着量依存性から区別される。

2-2. 界面構造——整合・非整合界面と優先方位関係——

薄膜の界面構造が、薄膜の物理的性質を支配する要因

となるので、その決定は特に重要である。膜厚が数原子層のオーダーの超格子などは、ほとんど異種原子間の界面だけからなる人工物質とみることができる。そのようなヘテロ構造を評価する因子として、界面のラフネス・相互拡散の度合を考慮しなければならないのは当然であるが、結晶性の超薄膜の場合には、界面の整合性と優先方位関係にも注意を払わねばならない。基板原子と蒸着原子間の結合エネルギーが強い場合、蒸着原子が層状に成長し、かつ蒸着層が歪んで基板と同じ構造をとることがある。この構造を整合界面 (coherent interface, あるいはシュードモルファス) と呼ぶ。蒸着原子への基板の影響が弱くて、蒸着層がバルクと同じ構造をとるときは、非整合界面という。このとき、基板と蒸着層とが、ある結晶学的な方位関係を有している場合に、その方位を優先方位関係、あるいはエピタキシャル方位関係と呼ぶ。界面が整合か、あるいは非整合でエピタキシャル方位関係を有するのかを予見することができれば、薄膜の物性を理解する重要因子を抑えたことになるのである。

3. 計算機シミュレーションの方法

3-1. モンテカルロ法

モンテカルロ法は、計算機によって乱数を発生させて、着目している現象を統計力学的に代表するようなサンプルをつくり出す方法である。薄膜形成過程をこの方法によってシミュレートするには、まず薄膜形成過程をいくつかの素過程に分解する。このおのおの素過程において局所的には熱力学的平衡が成り立つものと仮定して、その熱活性化エネルギー ΔE を決める。この過程が実際に起こる確率は、系の温度を T として、ボルツマン因子

$$\exp(-\Delta E/k_B T), \quad (3)$$

に比例している。ただし k_B はボルツマン定数である。具体的には、計算機の中で一様乱数 R を発生させ、 R が(3)式で示したボルツマン因子よりも小さい場合に限り、その素過程が実際に起こったとする。このような素過程の多くの積み重ねの結果、薄膜が形成されると考えるのである。素過程の分解の仕方は、一義的に決まっているものではなく、論文の数だけのやり方があるといっても過言ではない。たとえば、蒸着原子の基板原子への吸着、蒸着原子の表面拡散・再蒸発、蒸着原子のクラスタリング・クラスタの分解、を考慮することができる。また、同じ素過程でも、いろいろなレベルでのモデル化が考えられる。すなわち、表面拡散の原子位置を結晶格子点に限ったり、連続的に原子位置を変えることを許すモデルをとったりすることが自由にできる。

素過程に分解するというをせず、粒子間相互作用を仮定するだけで薄膜成長のモンテカルロシミュレー

シオンを行うことも可能である。最近、筆者らは基板上に、基板原子と原子サイズおよび結合エネルギーの異なる蒸着原子が1個ずつ蒸着する過程をモンテカルロ法で計算した⁶⁾。2次元レナード・ジョーンズ粒子系の蒸着プロセスを次のような手順でシミュレートしている。

まず、基板として各層20個ずつ含む、3角格子の4層構造を用意し、層の横手方向には周期的境界条件を課すものとする。ただし薄膜の成長方向の境界条件は自由とする。

蒸着原子は、基板に1個1個付着する。モンテカルロ法によって求める原子位置座標の精度は、最近接原子間距離の0.1%程度とする。このように精度を上げたのは、界面における整合-非整合転移の起こる条件を明らかにするためである。実験条件を支配するパラメーターとしては、基板温度 T_{sub} 、蒸着ビームの温度 T_{beam} 、蒸着レート R の逆数 IR [MC steps/atom] の3つを含む。成長のアルゴリズムは、次のようである。

1. 薄膜原子を新たに生成し、成長フロントのランダムな場所に付着させる。
2. すべての薄膜原子を仮想的に動かして、最初の原子配置と、仮想的に動かした後の原子配置におけるポテンシャルエネルギーの差 ΔE を計算する。ポテンシャルエネルギーの評価にはレナード・ジョーンズポテンシャルを用いる。その際、薄膜の横手方向すなわち成長方向に垂直な方向には周期的境界条件を課す。
3. $\Delta E < 0$ のとき、仮想的に生成された原子配置が採用される。 $\Delta E > 0$ のとき、区間 $[0, 1]$ の一様乱数 R を生成し、 $R < \exp(-\Delta E/k_B T)$ の場合のみ、仮想的な配置を採用する。ただし、 T は系の温度を表し、新たに付着させた薄膜原子に対しては T_{beam} を、残りの薄膜原子に対しては T_{sub} を割り当てる。
1. 2. と3. のプロセスを IR ステップだけ繰り返す。
5. 蒸着させた薄膜原子の数が設定値 (ここでは80) に達するまで、1.へ戻って計算を繰り返す。

以上述べた計算アルゴリズムによって、蒸着ビーム温度の薄膜原子の易動度に及ぼす影響、薄膜界面における整合-非整合転移、が研究できるようになった。その反面、原子位置の精度が高いことの引き換えに、計算時間の大幅な増加を余儀なくされる。現実そのままの状況が計算機では作り出せない以上、知りたい情報に応じてモデルを使い分けることが必要であろう。

3-2. 分子動力学法

前節で述べたモンテカルロ法は、一様乱数を使って統計的な意味で系の性質を正しく与えるサンプル群をつくり出す手法であった。これに対して、分子動力学法は、系を支配する運動方程式を数値的に解くことによって、

系の経時変化を決定論的に追跡する方法である。一般的に言えば、系を記述するハミルトニアンを見だし (これは古典的にも量子論的にも見いだしうる)、これから導かれる正準な運動方程式を差分近似解法で解いていくと言うことになる。

代表的な二体間ポテンシャルとしてレナード・ジョーンズポテンシャルを用いて書き下した分子動力学法のソースプログラムが公開されているので比較的容易に移植できる^{7), 8)}。

この節の最後に、系の温度の設定方法について述べておきたい。系の温度は、系の運動エネルギーから、エネルギーの等分配則を用いて評価される。すなわち、系の自由度を N_{free} とすると、温度 T は

$$T = \frac{2}{k_B} \frac{1}{N_{\text{free}}} \sum_i^N m_i \cdot v_i^2, \quad (4)$$

と評価される。ここで k_B はボルツマン定数である。最も簡便な方法は、一定の時間ごとに、速度 v_i に定数をかけて、設定温度にスケールリングしてしまう方法である。また、設定温度に対応するマックスウェルの速度分布を乱数を用いてつくりだし、一定時間ごとに速度をそっくり設定し直す方法もよく用いられる。2つの独立な一様乱数からガウスの確率分布をつくり出すバイポーラー法が利用されている⁹⁾。薄膜のシミュレーションでは、基板温度と、蒸着ビームの温度を一定に保って計算したいことが多い。研究例を見ると、少しでも実際の物理的過程に近いシミュレーションを行いたいということで、後者の方法が好まれているようである。

4. 薄膜のシミュレーションの研究例

4-1. モンテカルロ法による研究

モンテカルロ法による薄膜形成過程のシミュレーションは、分子動力学法と比較して計算時間が短くてすむので、1970年以降さかんに行われている。Abraham と White は2次元格子上の真空蒸着をモンテカルロ法でシミュレートするコードを開発し、1970年に発表した¹⁰⁾。これは、蒸着過程を、蒸着原子の格子上的凝集・蒸発・表面拡散の3つの素過程に分けて、それぞれの現象のおこるルートを定め、それが統計的に再現されるようにモンテカルロ法で系の時間的发展を決定していくものである。モンテカルロ法によって得られた結果は、レート方程式を数値的に解くという解析的取扱いによる結果とよく一致することが確かめられている¹¹⁾。ここで、モンテカルロ法によれば、微分方程式を数値的に解くというアプローチよりも、薄膜の原子構造について多くの情報が得られることを強調しておきたい。Madhukar らはIII-V族半導体の格子整合界面への気相成長のモンテカルロシミュレーションを行った¹²⁾⁻¹⁶⁾。Salik は核生成・成

長のシミュレーションに基づき、FM 成長、SK 成長のための条件を検討した^{17), 18)}。Gilmer らは、多核成長 (Polynuclear growth) モデルに基づき薄膜成長をシミュレートした^{19)~21)}。Chason と Dodson はエピタキシャル成長の素過程を等方的拡散の場合14個、拡散の異方性を考慮した場合18個に分解してモンテカルロシミュレーションを行った²²⁾。その結果、成長温度が低温から高温になるのに対応して、成長様式が核生成・融合過程から、ステップ伝搬モードに変化することを示した。また、異方性の影響は、拡散と基板への取り込み過程とでは、拡散過程の方が大きいことがわかった。ただしこのようなアプローチでは、蒸着過程を多くの素過程に分ける、その分割方法に結果が依存してしまう危険がある。最近、Vvedensky らのグループは、拡散の異方性を取り入れたシリコン MBE のモンテカルロシミュレーションを行った^{23)~25)}。基板表面に現れるシリコンダイマーに平行な方向と垂直な方向の拡散の活性化エネルギーが異なることが、表面構造が(2×1)、(1×2)と交互に変化するエピタキシャル成長の原因となっていることを示した。等方的な表面拡散を仮定するとこの現象は出現しないが、RHEED 振動によって示唆される成長様式の変化をマイクロな立場から解釈することができる^{26)~28)}。また、蒸着の一時停止による表面の平滑化の効果や^{29), 30)}、レーザー照射による活性化を取り込んだシミュレーションを行うことにより³¹⁾、急峻な量子井戸構造を作製す

るための適切なプロセスに関する提言が行われている³²⁾。Sarma らはホモエピタキシーの問題から一歩進んで、Si 基板上的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ の成長をシミュレートし、歪の影響を検討している³³⁾。スパッター蒸着過程を粒子運動・衝突のモンテカルロ法によりシミュレートした研究もなされた^{34), 35)}。Mueller は個々の原子がスパッター蒸着される過程をシミュレートして、蒸着原子の易動度が低い場合、薄膜組織構造が柱状組織からスムーズな連続膜への急激な変化がみられることを指摘した³⁶⁾。

3-1節に示した計算手順によって計算した結果の一部をここで示しておく⁶⁾。単一原子系において、実験パラメーターをさまざまな値にふらせて計算した結果、薄膜の構造が最も平滑になるのは、 $T_{\text{sub}}=0.05$ 、 $T_{\text{beam}}=0.10$ 、 $\text{IR}=10000$ [MC steps/atom] のときであることがわかった。ここでは、温度を無次元単位で表している。真の温度 T_R と無次元化温度 T^* とは、

$$T^* = k_B \cdot T_R / E_{ss}, \quad (5)$$

なる関係で結ばれる。この単位系において基板原子は、 $T_{\text{sub}}=0.09$ で溶融し始めた。実験パラメーターが上記の値よりも低くなると、薄膜の構造は、3次元的な乱れをより多く含むようになる。ここでは、さきに示した実験パラメーターでの計算結果のみを示す。図 2(a)に、単一原子系における計算後の薄膜の構造を示す。2から3原子層のオーダーで表面の起伏がみられるが、層状に成長

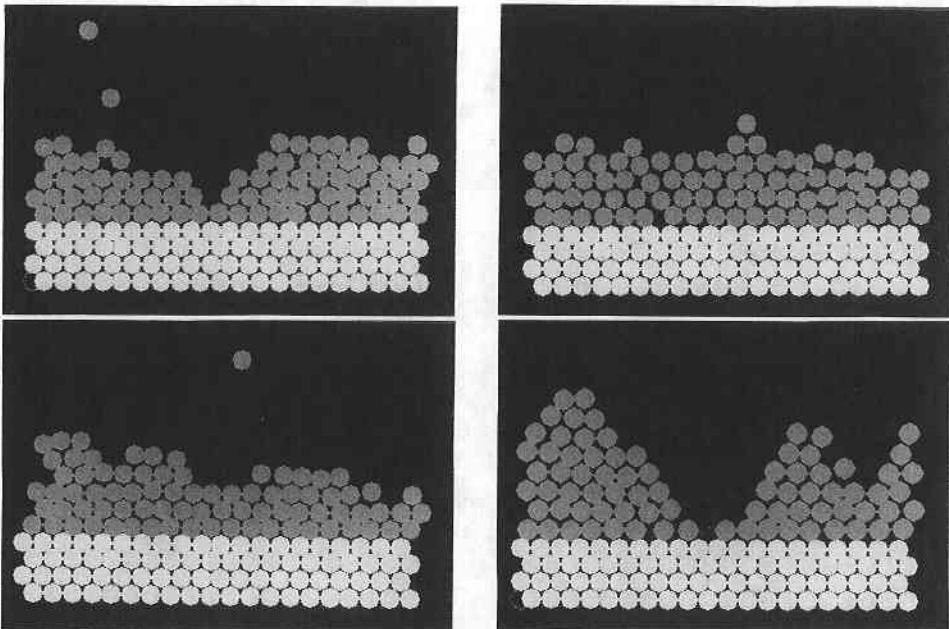


図 2 モンテカルロ法により得られた薄膜構造⁶⁾。実験パラメーターは $T_{\text{sub}}=0.05$ 、 $T_{\text{beam}}=0.10$ 、 $\text{IR}=10000$ [MC steps/atom]、結合エネルギーは $E_{ff}=E_{fs}=1.0$ で、薄膜原子の基板に対するミスマッチが (a) 0%、(b) 2%、(c) 5%、(d) 10% である。(a) と (b) の蒸着モードの区別は、この図からは困難であるが、被覆率の時間変化のデータから可能となる。

していることがわかる (FM モードで成長している)。結合エネルギーをすべて等しくとって、蒸着原子のサイズのみを基板よりも 2% 大きくしたものは、図 2(b) に示したように界面が整合で、かつ層状に成長した後、3 次元状の核が形成されている (SK モードで成長)。ところが、界面のミスマッチを 5% まで上げると、図 2(c) のように界面が非整合となる。その結果、界面の歪エネルギーが解放され、表面の起伏はより小さくなり、蒸着モードとしては FM 型と結論される。ミスマッチがさらに大きくなって 10% に達すると、図 2(b) に示すように、3 次元形状の核を形成する (VW モードで成長)。

これらの計算から、薄膜の成長モードには、結合エネルギーのみならず、薄膜原子と基板とのミスマッチも強い影響を与えることがわかる。界面におけるミスマッチによる歪エネルギーは、3 次元核の生成に有利に働く。また、結合エネルギーがすべて等しい場合、4% のミスマッチまで整合界面が得られる。この臨界歪は、界面の結合エネルギーが変化するとシフトすることが確認された。また、ミスマッチが 10% と大きな系では、結合エネルギーが等しい場合、VW 型で成長するが、 E_{fs} を 2 倍に強めると SK 型に成長様式が変化した。図 3 に成長様式のマップを、 E_{ff}/E_{fs} とミスマッチ δ ($\delta_{ff}/\delta_{fs}-1$) の関数として示した。問題は、この計算結果と現実の系との対応をどうとるかであるが、薄膜界面における E_{fs} を評価するのが困難であるために、一般的な議論ができるような段階にはない。ここでは、孤立原子の解離エネルギーの実験値が得られている金属同士を組み合わせた系と、 E_{fs} として純物質の値の相加平均をとってもよい近似になっていると思われる。全率固溶体を形成する金属系について、図 3 と同じようなマップを作ってみた。図 4 に示したように、単純化したモデルによっても、定性的に満足のいく程度に実験が解釈できるようである。

なお、Dodson と Tayler による同様な研究があるので参照されたい³⁷⁾。アルゴリズムはここで示したもの

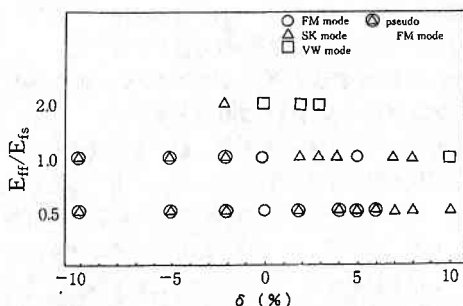


図 3 成長様式のマップ⁶⁾。たて軸、横軸の意味は図 3 に同じである。擬似 FM 型は、分類としては SK 型に属するが、最初の原子層の形成が SK 型よりも数層多いモードとして定義したものである。

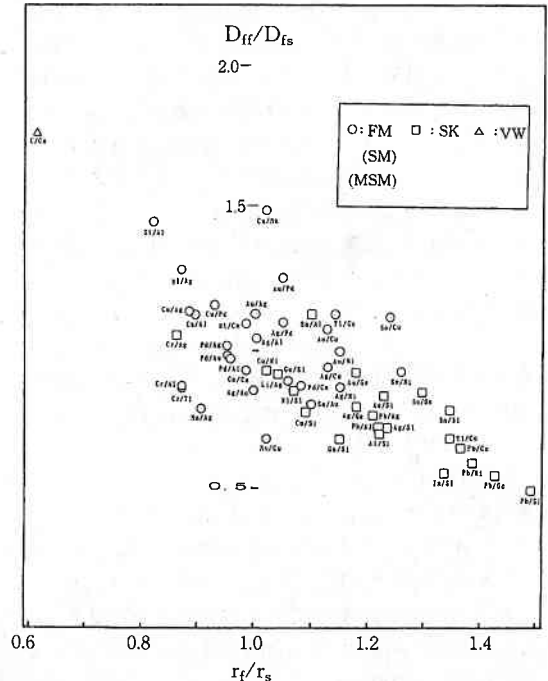


図 4 E_{fs} が評価可能な系についての、成長様式マップ。左側の元素が蒸着物、右側が基板物質を表す。

と若干異なっているが、両方とも、これまでよくなされてきた格子上の蒸着モデル——solid on solid (SOS) モデル——を越えて、原子を連続空間内に配置できるように改良した点が特徴である。筆者らは SOS モデルによってもモンテカルロシミュレーションを行い、結合エネルギーの蒸着モードへの影響を検討している³⁸⁾。それによると、SK 型の出現には、格子の非整合は必ずしも必要でなく、 E_{fs} が強くかつ基板温度が適度に高温ならば、ミスマッチのない系でも SK 型が確認されている。

4-2. 分子動力学法による薄膜形成過程の計算機シミュレーション

分子動力学法によって薄膜形成過程が研究されるようになったのは、比較的最近のことである。先駆的な研究として、1976年に Halicioglu がレナード・ジョーンズポテンシャルを用いて薄膜のエネルギー最小構造を計算し、蒸着原子の基板原子に対する結合エネルギーの比と格子定数の比の組合せから成長モードが決定できることを指摘している³⁹⁾。ただし、このシミュレーションは、数原子層の薄膜原子を最初から基板に付着させ、その状態からエネルギー最小の構造に向けて個々の薄膜原子を緩和させていったものである。

Halicioglu の研究を受けて、Grabow と Gilmer は、分子動力学法によってエピタキシャル薄膜の構造を計算し、平滑な薄膜と 3 次元クラスターの安定度を比較した⁴⁰⁾。ポテンシャルはレナード・ジョーンズ型とス

ティリンジャーウェーバー型の2通りをとり、計算の際には基板温度も変えて、その影響を調べている。それによると、基板原子と蒸着原子との間にミスフィットがあると、3次元クラスターの方が層状薄膜よりも安定となる。しかし、ミスフィットが10%、融点の50%の基板温度で、FMモードが準安定な状態として出現する。ミスフィット転位の入る薄膜の臨界厚さは、fcc(111)上のレナード・ジョーンズ系よりもダイヤモンド格子(100)上のスティリンジャー・ウェーバー系の方が大きくなる。準安定状態では整合な薄膜が、その臨界厚さをかなり越えても存在する。ミスフィット転位を導入するためには大きなエネルギー障壁を越えなければならない。基板温度0[K]で、結合エネルギーの比 $W = \epsilon fs / \epsilon ff$ と歪 $\eta = \sigma ff / \sigma ss - 1$ の関数として成長モードをマッピングすると、 $\eta = 0$ の場合、 $W > 1$ が FM, $W < 1$ が VW; 有限の歪 η が存在する場合、 $W > P$ が SK, $W < P$ が VW, ただし、 P は1より大きな値で η が大きいほど1より離れていく。ここでパラメーター中の添え字 fs, ff, ss はそれぞれ薄膜原子-基板原子, 薄膜原子-薄膜原子, 基板原子-基板原子間の相互作用を表し、 ϵ は結合エネルギー、 σ は原子半径に相当するレナード・ジョーンズポテンシャルのパラメーターである。

1個1個の原子を基板に向けて入射させ、分子動力学法によって個々の原子の動きをトレースすることによって蒸着過程を研究することは、Schneider, Rahaman, Schuller によって1985年になされた⁴¹⁾。彼らはレナード・ジョーンズ系のエピタキシャル成長を、基板温度を変えて研究した。基板温度をゼロに設定したものは薄膜構造に乱れが含まれることを示し、薄膜原子の熱エネルギーによる構造緩和が欠陥のない薄膜の成長に不可欠であることを明らかにした。また、基板と薄膜原子のサイズの差が大きい場合にも薄膜の構造が乱れることを示した。彼らはさらに1987年に、スティリンジャー・ウェーバーポテンシャルを用いて Si のエピタキシャル成長を分子動力学法によって研究した⁴²⁾。レナード・ジョーンズ系の場合と同様に、低温で原子構造は乱れ、基板温度を上げると結晶として成長する。しかし、レナード・ジョーンズポテンシャルのような中心力の場合と違って、成長フロントの原子の易動度および熱伝導度が小さいために、オーバーレイヤーができてから後の構造緩和が重要であることも明らかにされた。

日本においても、富士通・東大・金材技研のグループが、原子サイズの異なるレナード・ジョーンズ系のエピタキシャル成長の分子動力学法によるシミュレーションを行い、結果を映画におさめている。基板原子に対する蒸着原子のサイズの比を-40%から+40%まで変化させ、fcc(100)基板上に、ビーム温度に対応するマックスウェル分布の速度を持った蒸着原子が1個ずつ基板に飛来す

る。得られた蒸着膜の構造は、原子サイズの比によって大きく異なり、サイズが-40%から+40%へと変わるにつれて、アモルファス状→立方格子→三角格子→再配列構造へと変化していった。原子構造については、映画のスナップショットが論文に掲載されているのでビジュアルに理解することができる⁴³⁾。

Luedtke と Landman は、分子動力学法によって、アモルファス Si の成長プロセスを研究した⁴⁴⁾。スティリンジャー・ウェーバーポテンシャルを用いて計算した結果、Si(111)へ垂直に入射した場合は一様なアモルファス薄膜、入射ビームを60°傾けると柱状の組織、ランダムな方向から蒸着するとポイドを含むアモルファス Si 膜となる。また、Choi らは GaAs 用の三体力ポテンシャルを提案し、これを用いてレジ上の核生成と成長プロセスを調べた⁴⁵⁾。また、Brenner と Garrsion は Si(100)上に Si が付着したときのダイマーの再配列構造を分子動力学法でシミュレートした⁴⁶⁾。その際のポテンシャルとしては、価電子場を三体力の関数形で書き下したものをを用いている。

エピタキシャル方位関係の動的な形成過程に関しては、Black と Bopp は Pt(111)上の Xe の単原子の円盤を分子動力学法によって緩和し、その円盤が基板に対してシステマティックに回転して R30° 方位関係を実現する過程を明らかにした⁴⁷⁾。実験で確認されているもう1つの方位関係である ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30° 構造は再現できなかったものの、薄膜形成プロセスにおいてエピタキシャル方位関係が実現する過程を原子レベルで明らかにした研究として注目される。筆者らも、fcc(111)/bcc(110)蒸着膜界面のエピタキシャル方位関係の形成過程を分子動力学法で追跡している⁴⁸⁾。また、原子クラスターのレベルで蒸着核の平衡形態を計算して蒸着モードとの関係を調べたり⁴⁹⁾、単原子層クラスターにおける整合・非整合界面の形成、優先方位関係の出現をシミュレートした⁵⁰⁾。

この他、Mo(001)の非整合再配列と表面の励起⁵¹⁾、長鎖分子の単分子層や⁵²⁾、CH₃F や CH₃Cl 分子層の分子動力学シミュレーションが行われている⁵³⁾。

4-3. 分子動力学法とモンテカルロ法を結合させたアルゴリズム (ハイブリッド法)

分子動力学法によって蒸着原子が基板に飛来した後、凝集して核を形成する過程をシミュレートするためには、スーパーコンピュータを用いても数十時間との計算を必要とする。この理由は、分子動力学法では個々の原子にかかる力を計算するので、二体力近似を用いても、N個の系で N^2 通りの組み合わせの計算が必要となり、計算の能率上不利であることによる。そこで、力の計算の一部をモンテカルロ法で取り扱える確率過程でおきかえれば、N個の系にN回乱数を引くだけになり、飛躍

的に計算の能率が向上する。その結果、蒸着原子が基板に飛来するところから蒸着過程をシミュレートすることがより少ない計算時間で可能となる。本節はその方法論を述べる⁵⁴⁾。以後この方法を本稿ではハイブリッド法と呼ぶことにする。

基板原子の熱振動を実現する確率過程を導入するため、次式で表される Langevin 方程式を利用する。

$$m \frac{dv}{dt} = R(t) - \beta v, \quad (6)$$

ここで m は粒子の質量、 v は速度、 $R(t)$ はランダム力、 β は減衰定数である。ただし R の時系列は、その分散 $\langle R^2 \rangle$ が

$$\langle R^2 \rangle = \beta k_B T / h, \quad (7)$$

で表されるガウス分布をとるものとする。ここで k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 h は一定のランダム力を受ける時間幅である。この Langevin 方程式を解くことにより、温度 T の下でブラウン運動する自由な粒子の動きをトレースすることができる。ここでは格子点のあたりでゆらぐ基板原子の動きをモデル化するため、(6) 式に有効ばね定数 C による復元項、 $-C \cdot \Delta x$ を加える。ただし、 Δx は格子点からの変位を表す。 C の大きさは基板原子間のモースポテンシャルの 2 階微分項から評価される。これは他の基板原子からの力の寄与を調和振動子モデルでおきかえたことに相当する。さらに、蒸着原子からの力をモースポテンシャルから正確に計算する。この項は蒸着原子に及ぼす基板原子からの力の反作用として求められるので計算の負荷は増えることはない。このような項を付加した、 i 番目の基板原子についての運動方程式は、

$$m \frac{dv_i}{dt} = R_i(t) - \beta v_i - C \Delta x_i + \sum_{j \in \text{film atom}} F_{ij}, \quad (8)$$

となる。添え字の i は基板原子の番号を、 \sum は蒸着原子 j に関する和、 F_{ij} は j 番目の蒸着原子が i 番目の基板原子に及ぼす力を表す。一方、蒸着原子の軌跡は、従来どおり分子動力学法により求める。ランダム力 $R(t)$ をリセットするタイミングは、分子動力学法の 10 ステップに 1 回の割合とした。

このアルゴリズムを用いて、蒸着過程のシミュレーションを行った。連続膜を形成させるので、基板の面内方向には周期的境界条件を課した。蒸着原子は、蒸着原子間に反発力を生じないような条件の下で基板上方に 1 個ずつランダムに発生させ、基板に向けて垂直下方に速度を与えた。速度は設定したビーム温度に対応した Maxwell 分布から決定した。モースポテンシャルのパラメーター D_{ff} 、 D_{fs} と基板温度 T_{sub} を変化させて薄膜を形成し、その形態と薄膜成長様式の違いを関連づける。

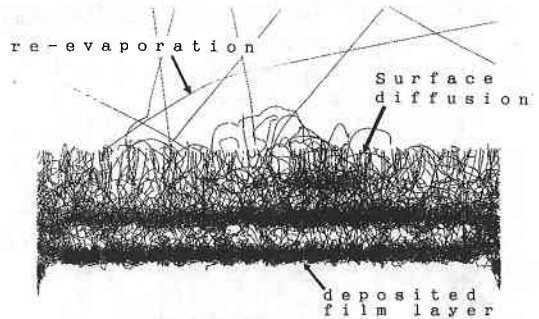


図5 ホモエピタキシャル成長の例⁵⁴⁾。蒸着原子の軌跡の側面図である。 $D_{ff}=D_{fs}=0.2[\text{eV}]$ 、 $T_{\text{sub}}=1000[\text{K}]$ 。

さらに蒸着レートを変えてその影響についても検討を加えた。結果の詳細は紙面の都合で省略するが、成長様式の原子間結合エネルギーによる分類は、先になされた 2 次元モンテカルロシミュレーションの結果³⁸⁾とよい一致を見た。ここでは、ホモエピタキシャル成長の場合の蒸着原子の軌跡を図5に示す。

4-4. 最近の動向

最近は、第一原理電子論や強結合近似電子論に基づく分子動力学法を用いて薄膜構造をシミュレートしたり^{56), 56)}、原子間相互作用に電子論的な多体効果を取り入れた埋め込み原子法 (Embedded atom method; EAM) による薄膜成長の分子動力学シミュレーションがなされるようになった^{57), 58)}。また、従来の経験的ポテンシャルをベースに、ダイヤモンド膜の成長⁵⁹⁾や、シリコン基板上的ゲルマニウムの成長^{60), 61)}、金属-半導体⁶²⁾、および金属系多層膜⁶³⁾の成長のシミュレーションが行われている。今後も、パラレルマシンによる並列計算^{64), 65)}など、計算機材料科学のハード・ソフト両面の進展に伴って、このような原子の「個性」を取り入れた、よりリアルな薄膜形成過程のシミュレーションが試みられていくことになろう。(1993年7月15日受理)

参考文献

- 1) 堂山昌男, 山本良一編: 計算材料科学, 海文堂, (1987).
- 2) 田中實, 山本良一編: 計算物理学と計算化学, 海文堂, (1988).
- 3) E. G. Bauer, B. W. Dodson, D. J. Ehrlich, L. C. Feldman, C. P. Flynn, M. W. Geis, J. P. Harbison, R. J. Matyi, P. S. Peercy, P. M. Petroff, J. M. Phillips, G. B. Stingfellow, A. Zangwill: *J. Mater. Res.*, **5** (1990), 852.
- 4) 水田正志, 碓井 彰, 渡辺久恒: *応用物理*, **55** (1986), 325.
- 5) C. Argile and G. E. Rhead: *Surf. Sci. Rep.*, **10** (1989), 277.
- 6) Y. Sasajima, T. Tsukida, S. Ozawa: *Appl. Surf. Sci.*, **60/61** (1992), 653.
- 7) D. W. ハールマン著, 小澤 哲・篠嶋 妥訳: シミュレーション物理学, シュプリンガー・フェアラーク東京, (1990).

- 8) M. P. Allen, D. J. Tildesley: "Computer simulation of liquids", Clarendon Press, Oxford, (1987).
- 9) D. W. ヘルマン著, 小澤 哲・篠嶋 妥訳: シミュレーション物理学, シュプリンガー・フェアラーク東京, (1990), p. 121.
- 10) F. F. Abraham, G. M. White: J. Appl. Phys., **41** (1970), 1841.
- 11) J. D. Weeks, G. H. Gilmer, K. A. Jackson: J. Chem. Phys., **65** (1976), 712.
- 12) J. Singh, A. Madhukar: J. Vac. Sci. Technol., **20** (1982), 716.
- 13) A. Madhukar: Surf. Sci., **132** (1983), 344.
- 14) S. V. Ghaisas, A. Madhukar: J. Vac. Sci. Technol., **B3** (1985), 540.
- 15) S. V. Ghaisas, A. Madhukar: Phys. Rev. Lett., **56** (1986), 1066.
- 16) A. Madhukar, S. V. Ghaisas: CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science, **14**, Issue 1 (1988), 1.
- 17) J. Salik: J. Appl. Phys., **57** (1985), 5017.
- 18) J. Salik: J. Appl. Phys., **59** (1986), 3454.
- 19) G. H. Gilmer: Faraday Symp., **12** (1978), 59.
- 20) G. H. Gilmer: J. Crystal Growth, **49** (1980), 465.
- 21) W. van Saarloos, G. H. Gilmer: Phys. Rev., **B33** (1986), 4927.
- 22) E. Chason, B. W. Dodson: J. Vac. Sci. Technol., **A9** (1991), 1545.
- 23) S. Clarke, D. D. Vvedensky: Phys. Rev., **B36** (1987), 9312.
- 24) M. R. Wilby, S. Clarke, T. Kawamura, D. D. Vvedensky: Phys. Rev., **B40** (1989), 10617.
- 25) S. Clarke, M. R. Wilby, D. D. Vvedensky, T. Kawamura, T. Sakamoto: Appl. Phys. Lett., **51** (1989), 340.
- 26) S. Clarke, D. D. Vvedensky: Phys. Rev. Lett., **58** (1987), 2235.
- 27) S. Clarke, D. D. Vvedensky: J. Appl. Phys., **63** (1988), 2272.
- 28) S. Clarke, D. D. Vvedensky: Phys. Rev., **B37** (1988), 6659.
- 29) S. Clarke, D. D. Vvedensky: Appl. Phys. Lett., **51** (1987), 340.
- 30) S. Clarke, M. R. Wilby, D. D. Vvedensky, T. Kawamura: Phys. Rev., **B40** (1989), 1369.
- 31) D. D. Vvedensky, S. Clarke, M. R. Wilby, K. J. Hugill, M. R. Wilby, T. Kawamura: J. Crystal Growth, **99** (1990), 54.
- 32) J. Singh, K. K. Bajaj: Superlattices and Microstructures, **2** (1986), 185.
- 33) A. Kobayashi, S. D. Sarma: Phys. Rev., **B37** (1988), 1039.
- 34) T. Motohiro, Y. Taga: Thin Solid Films, **112** (1984), 161.
- 35) A. M. Myers, J. R. Doyle, J. R. Abelson, D. N. Ruzic: J. Vac. Sci. Technol., **A9** (1991), 614.
- 36) K.-H. Mueller: J. Appl. Phys., **58** (1985), 2573.
- 37) B. W. Dodson, P. A. Taylor: Phys. Rev., **B34** (1986) 2112.
- 38) S. Ozawa, Y. Sasajima: Vacuum, **41** (1990), 1109.
- 39) T. Halicioglu: Thin Solid Films, **32** (1976), 169.
- 40) M. H. Grabow, G. H. Gilmer: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **94** (1987), 15.
- 41) M. Schneider, A. Rahman, I. K. Schuller: Phys. Rev. Lett., **55** (1985), 604; Phys. Rev., **B34** (1986), 1802.
- 42) M. Schneider, I. K. Schuller, A. Rahman: Phys. Rev., **B36** (1987), 1340.
- 43) K. Hara, M. Ikeda, O. Otsuki, K. Terakura, M. Mikami, Y. Tago, T. Oguchi: Phys. Rev., **B39** (1989), 9476.
- 44) W. D. Luedtke, U. Landman: Phys. Rev., **B40** (1989), 11733.
- 45) D. K. Choi, T. Halicioglu, W. A. Tiller: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **94** (1987), 91.
- 46) D. W. Brenner, B. J. Garrison: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **94** (1987), 77.
- 47) J. E. Black, P. Bopp: Phys. Rev., **B34** (1986), 7410.
- 48) Y. Sasajima, S. Nakagawa, E. Miyamoto, M. Imabayashi: J. Cryst. Growth, **99** (1990), 496.
- 49) Y. Sasajima, K. Suzuki, S. Ozawa, R. Yamamoto: Molecular Simulation, **6** (1991), 333.
- 50) Y. Sasajima, T. Sakuta, S. Ozawa, R. Yamamoto: Computer Aided Innovation of New Materials (ed. by M. Doyama, T. Suzuki, J. Kihara and R. Yamamoto, Elsevier, North-Holland, 1991), p. 375.
- 51) C. Z. Wang, E. Tosatti, A. Fasolino: Phys. Rev. Lett., **60** (1988), 2661.
- 52) J. P. Bareman, G. Cardini, M. L. Klein: Phys. Rev. Lett., **60** (1988), 2152.
- 53) J. C. Ruiz-Suarez, M. A. Moller, P. A. Rowntree, G. Scoles, J. Xu: Phys. Rev. Lett., **61** (1988), 710.
- 54) Y. Sasajima, Y. Suzuki, M. Takeuchi, S. Ozawa: Appl. Surf. Sci., **48/49** (1991), 498.
- 55) H. Tsuge, M. Arai, T. Fujiwara: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991), L1583.
- 56) C. Mottet, G. Treglia, B. Legrand: Phys. Rev., **B46** (1992), 16018.
- 57) C. M. Gilmore, J. A. Sprague: Phys. Rev., **B44** (1991), 8950.
- 58) W. D. Luedtke, U. Landman: Phys. Rev., **B44** (1991), 5970.
- 59) H.-P. Kaukonen, R. M. Nieminen: Phys. Rev. Lett., **68** (1992), 620.
- 60) S. Ethier, L. J. Lewis: J. Mater. Res., **7** (1992), 2817.
- 61) C. Roland, G. H. Gilmer: Phys. Rev., **B47** (1993), 16286.
- 62) W. L. Morgan, D. B. Boercker: Appl. Phys. Lett., **59** (1991), 1176, Erratum in Appl. Phys. Lett., **59** (1991), 2906.
- 63) E. Aubin, L. J. Lewis: Phys. Rev., **B47** (1993), 6780.
- 64) J. S. Kallman, W. G. Hoover, A. J. De Groot, S. M. Lee, F. Wooten: Phys. Rev., **B47** (1993), 7705.
- 65) A. Nakano, L. Bi, R. K. Kalia, P. Vashishta: Phys. Rev. Lett., **71** (1993), 85.