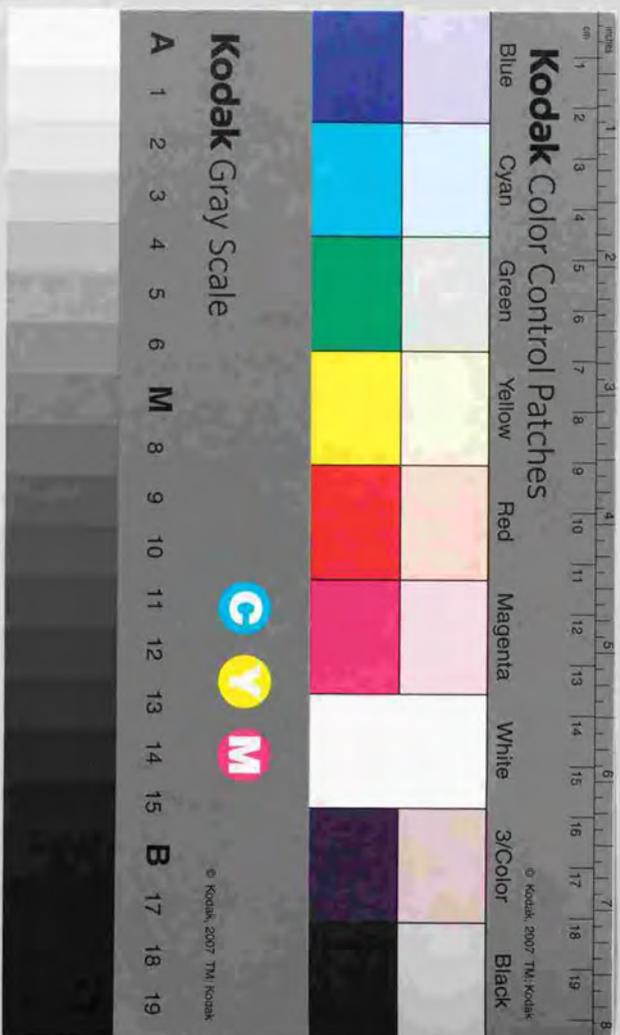


モンテカルロ・シミュレーションによる  
エピタキシャル成長過程に関する研究

入澤寿美



## 目次

第1章 序論 .....	1
1. 1 まえがき .....	1
1. 2 本論文の位置付け .....	3
1. 3 本論文の内容 .....	4
第2章 シミュレーション方法 .....	7
2. 1 まえがき .....	7
2. 2 ギルマー・ベンネマのモデル .....	8
2. 3 異方性の取り扱いと二成分系への拡張 .....	11
2. 4 高速化技法1「待ち時間法」 .....	13
2. 5 高速化技法2「2分探索法」 .....	15
2. 6 第2章のまとめ .....	16
第3章 成長表面の原子的構造 .....	17
3. 1 まえがき .....	17
3. 2 原子の再蒸発が無い場合の二次元核形成 .....	18
3. 2. 1 吸着原子どうしの衝突による吸着原子の寿命と安定核の勢力範囲 .....	18
3. 2. 2 表面構造の周期変化と平坦性 .....	20
3. 2. 3 微斜面成長での RHEED 振動が消失する条件 .....	22
3. 3 モンテカルロ・シミュレーション結果 .....	25
3. 3. 1 表面構造の周期変化 .....	25
3. 3. 2 成長様式に対する化学ポテンシャル依存性 .....	28
3. 3. 3 微斜面成長時の拡散場 .....	39
3. 3. 4 MBE 成長におけるクラスタ分布と二次元核形成 .....	44
3. 3. 5 表面構造に対する結合の異方性と表面拡散の異方性 .....	50
3. 4 DLA 凝集体の熱緩和過程 .....	54
3. 4. 1 緩和過程におけるスケール則 .....	54

3. 4. 2 緩和機構 .....	56
3. 4. 3 モンテカルロ・シミュレーション .....	57
3. 4. 4 表面拡散律速とエッジ拡散律速 .....	58
3. 4. 5 脱着機構律速 .....	62
3. 5 第3章のまとめ .....	64
<b>第4章 二次元核形成過程シミュレーション .....</b>	<b>66</b>
4. 1 まえがき .....	66
4. 2 臨界核サイズと待ち時間の求め方 .....	67
4. 3 結果と考察 .....	70
4. 3. 1 シミュレーションサイズ依存と勢力範囲 .....	70
4. 3. 2 過飽和度依存 .....	71
4. 3. 3 温度 (結合エネルギー) 依存 .....	73
4. 3. 4 表面拡散距離依存性 .....	75
4. 3. 5 MBE成長条件下での安定核 .....	79
4. 4 第4章のまとめ .....	80
<b>第5章 二成分系のエピタキシャル成長 .....</b>	<b>82</b>
5. 1 まえがき .....	82
5. 2 高田・大川理論の検証 .....	82
5. 2. 1 平衡状態の平衡蒸気圧の決まり方 .....	84
5. 2. 2 キンク密度の温度依存性と分圧依存性 .....	90
5. 2. 3 平行ステップ列の前進速度 .....	92
5. 3 二成分系の二次元核形成過程 .....	95
5. 3. 1 臨界核サイズの分圧比依存と過飽和度依存 .....	96
5. 3. 2 表面拡散依存性 .....	100
5. 4 MBE成長条件下での二成分結晶表面構造 .....	106
5. 5 混晶結晶の組成 .....	110
5. 5. 1 $\Delta\phi$ 依存性 .....	113
5. 5. 2 表面拡散依存 .....	123
5. 6 第5章のまとめ .....	124
<b>第6章 結論 .....</b>	<b>125</b>

<b>付録 シミュレーションアルゴリズムの詳細 .....</b>	<b>128</b>
A. 1 モンテカルロ・シミュレーションの代表的アルゴリズム .....	128
A. 2 高速化技法1ー待ち時間法(WAITING TIME METHOD)ー .....	129
A. 3 記憶容量の節約 .....	133
A. 4 高速化技法2ー二分探索法(BINARY SEARCH METHOD)ー .....	134
<b>謝辞 .....</b>	<b>138</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>139</b>
<b>本研究に関する発表論文 .....</b>	<b>142</b>

## 第1章 序論

### 1. 1 まえがき

結晶成長の素過程を原子レベルで理解することは、新しい性質を有した物質の創製には不可欠なことである。そのためには現象論及び統計力学的手法を用いた理論構築が重要である。しかしながら、解析的な理論表現を得るには多くの近似を行い、系全体を制御するパラメータを減らさざるを得ない。一方、現実の結晶成長の場では全パラメータの影響が実験事実として現れてくる。また、その全パラメータを把握することが難しいことが多く、たとえ分かったとしてもそれを理論と対応させるように問題パラメータを除去した実験を行うには多大な費用がかかる場合が常である。たとえば、重力の影響を除去するため、微小重力での実験を行うときの費用を考えても明らかである。

そこで登場してくるのが、理論と実験を結び付けるべき計算機シミュレーション（計算機実験：以後シミュレーションと呼ぶ）である。シミュレーションを構築する場合には、現象を制御するパラメータが現象の時間発展に如何に関与するかという、原理的關係だけが分かればプログラムすることができ、それらの相互關係の結果は自動的に計算結果として現れてくる。たとえば、分子動力学法（MD:Molecular Dynamics）では原子間のポテンシャルエネルギーの表現ができれば、多体系でニュートン方程式を数値的に解けば良いし、モンテカルロ法（MC:Monte Carlo）では各状態間の遷移確率が分かれば、その遷移確率で記述されるマスター方程式を遷移確率に従った確率で各状態を変化させ、その時間発展を追跡すれば良いことになる。したがって、シミュレーションを理論と実験を結び付ける計算機実験装置として構築する場合には、次の二つのアプローチ法がある。一つは、理論の仮定の範囲内で現象が理解できる場合、その理論の基礎となるモデルに沿ったシミュレーションを開発し、理論の適用範囲外のシミュレーションを行い現象を解析したり、未知の現象を予測する。他の方法は、現象を説明できるようなモデルをできるだけ系を制御するパラメータの数を減らすような方向で考案し、現象を説明できるシミュレーションを開発する。それを基に理論の構築を行う。

分子動力学法またはモンテカルロ法のどちらの方法を用いるかは、計算機の処理能力とシミュレーション法の表現能力に依存してきて、現象により使い分

けざるを得ないのが現実問題である。分子動力学法はニュートン方程式を数値積分するため、少なくとも結晶を取り扱うには、格子振動周期の1/100刻みの時間間隔で時間発展を調べる必要がある。格子振動周期をおおよそ $10^{-13}$ 秒程度とみれば、一回の時間発展は $10^{-14}$ 秒となり、1 $\mu$ 秒間のシミュレーションを行うには $10^8$ 回の時間発展を原子数分だけ計算する必要がある。一方モンテカルロ法では、遷移確率の最大な遷移過程が起こるまでの平均の待ち時間を注目する原子数で割ったものを時間の最小単位とすれば良く、たとえばMBE成長で1層/秒の成長速度の場合、表面吸着原子が1回のジャンプで隣に移動するまでの平均待ち時間はおおよそ1 $\mu$ 秒となる。したがって、一般に希薄環境からの結晶成長の場合はモンテカルロ法の方が現象の進行が早い。しかしながら、分子動力学法では原子間ポテンシャルが正しく記述されている限り、全ての情報がシミュレーションから得られるのに対し、モンテカルロ法では格子構造を仮定したり、遷移確率を詳細釣り合いの条件から求めるように細部の情報を切り捨てざるを得ない。

ここで述べたことは、論文の発表件数に現れ、計算機の発達と密接な関係がある。モンテカルロ法は1960年代後半から1970年代に多くの発表がなされ<sup>1)</sup>、1980年代からはスーパーコンピュータの出現により今日まで分子動力学法が盛んに行われている<sup>2)</sup>。このころのモンテカルロ法で研究された内容は、平衡状態での界面構造の問題と結晶成長機構に関するもので、主に希薄環境相での現象に適用されていた。平衡状態では、表面自由エネルギーの計算<sup>3)</sup>やラフニング転移<sup>4)</sup>等が主なものである。成長機構に関しては、主にBCF機構<sup>5)</sup>に関するものが多く、二次元核形成による成長速度の過飽和度依存性、微斜面成長、表面拡散の影響、スパイラル成長機構の特徴等、数多くのものがある<sup>6)</sup>。希薄環境相での現象は一般に融液成長に比べ現象の進行が遅く、また、結晶表面での協力現象が重要なため、多くの原子を取り扱う必要があり、分子動力学法では現状においても難しいと考えられる。このようにモンテカルロシミュレーションは、理論の検証を行い、理論では適用外の成長条件での現象を理解しようという立場での理論と現実の現象の橋渡しをするものであった。この立場をとらざるを得なかった理由の一つは直接原子レベルで観察する技術が

\* ラフニング転移：低温ではファセット面であるものが高温では原子的に荒れた面となりファセットが消失する表面現象。

なかったためであると思われる。

1990年代に入り、STM (Scanning Tunneling Microscopy) や AFM (Atomic Force Microscopy) 等の観察技術の開発により、結晶表面の微細な構造が原子レベルで観測されるようになり、実験とシミュレーションとが直接対比できるようになった。その関係で、成長速度等マクロな観察で測定できるものにとどまらず、微細構造の形成過程等をシミュレーションで説明しようという傾向になった。たとえば、MBE (分子線エピタキシー) 法で成長中の GaAs の結晶表面に対する RHEED (反射高速電子線回折) 強度が一原子層の成長に対応して振動する事が1981年に Joyce 等により報告<sup>10)</sup>されて以来、この現象は化合物半導体薄膜および人工超格子の単原子層成長制御に応用されて、注目をあびていた。また、近年量子ドット形成を制御するために、結晶表面の微細構造の観察が盛んになっている。これらは、MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) や MBE 法で成長させるもので、いずれも希薄環境相からの成長である。MBE 成長では通常毎秒数原子層しか成長させることができず、実時間で高々数マイクロ秒程度しかシミュレーションできない分子動力学法では、MBE 成長に内在する協力現象を説明することは現状不可能に近いことである。Vvedensky 等<sup>7)8)9)11)12)</sup>は MBE 成長法に焦点を当て原子レベルで結晶成長を理解するために1980年代後半から精力的にモンテカルロ・シミュレーションを用いた研究を行っている。彼等の研究は実験との対応に力を入れ、非常に重要な結果を得ているが、計算の都合上、多くの場合は表面からの原子の再離脱を無視したものとなっているため、改良したシミュレーションが望まれている。

### 1. 2 本論文の位置付け

前節で説明したように結晶成長の表面素過程のシミュレーションは、実験の説明だけにとどまらず、理論と実際の現象との橋渡しをする役割を持っている。

そこで本論文では、分子動力学法でのシミュレーションが難しく、または理論や実験で解明されていない核形成過程における運動学的効果や二成分系の結晶成長過程に注目し、ギルマー・ベンネマのモデル<sup>13)</sup>を基礎においた希薄環境相からのモンテカルロ・シミュレーションにより、これらを解明することを行った。本論文で上記のモデルを基礎においた理由は、今回取り扱った結晶成長過程は定常状態あるいは核形成のような非定常状態であり、その解析を行う上で時間との対応が大変重要であることから上記のモデルが時間との対応におい

て最も適していたからである。

また、本論文で用いた拡張されたモデルは、結晶成長の素過程である吸着、離脱、表面拡散を取り入れたもので、詳細釣り合いの条件を仮定してはいるが、現実の系の特徴を失うことなしに、できるだけ単純化したモデルとなっている。したがって、離脱過程を無視した Vvedensky 等の取り扱いを含んだ形となり、適用範囲の広いモデルを採用したことになる。すなわち、本論文で使用したシミュレーションプログラムは理論と実験の橋渡しをする一つの数値実験装置として位置付けることができ、これによって得られた結果や本論文で論じられている解釈は新たな理論や実験のための一助となるはずである。

### 1. 3 本論文の内容

本論文は6章および付録から構成されており、以下にその概要を各章ごとに記す。

第2章では、第3章以降のシミュレーションで用いるために開発したアルゴリズムについて述べる。結晶成長で良く使われるギルマー・ベンネマのモデル<sup>13)</sup> (単純立方格子(001)面を Solid On Solid 条件でシミュレートする) を説明し、その拡張として、他の格子構造にも適用できるように表面拡散の異方性ならびに結合エネルギーの異方性を導入できるようにした。また、多成分系の問題は重要であるので、二成分系への拡張を行った。希薄環境相からの結晶成長では成長温度が低いため通常のシミュレーションアルゴリズムでは表面状態が変化する遷移確率が小さいため棄却率が大きく結晶表面構造の変化をとらえるには計算時間がかかりすぎる。そこで、Borz 等<sup>14)</sup>が提唱するアルゴリズムを採用することにより、計算時間を大幅に節約し、同時に、独自で開発したアルゴリズムの採用で、使用記憶領域の節約、ならびに、条件検索の高速化をはかった (付録 A.3.A.4 参照)。これらにより、現実的な計算時間内でシミュレーション可能な範囲が拡大できた。

第3章では、MBE 成長条件下での成長である再蒸発が無視できる条件下でのエピタキシャル成長様式について述べる。MBE 成長条件下で層成長できる理由は定性的に説明されてはいたものの定量的評価はなされてはいなかった。荒い近似ではあるがその理由を理論的に示し、シミュレーションにおいても確認し、層成長可能な範囲をシミュレーションで定量的に求めた。微斜面成長をシミュレートし、平均ステップ間隔と入射フラックスとをパラメータにとり、

その成長様式が層成長様式かステップフロー成長様式かを定量的に定め、MBE成長様式の特徴的長さ<sup>[19][20]</sup>を特定した。また、表面上のn体クラスタの密度分布を求め、二次元臨界核サイズの見積もりを行った。そのときの成長初期段階を記述するマスター方程式を提唱し、シミュレーション結果との比較検討を行った。さらに、異方的クラスタの形成についての生成原因が結合の異方性か表面拡散の異方性かをシミュレーションで調べ、結合の異方性がその原因であることを示した。極低温でMBE成長したDLA (Diffusion Limited Aggregate)タイプのクラスタの緩和過程において、緩和機構とクラスタの形の時間変化(クラスタの周りの長さ)との間の関係について現象論的理論を提唱し、シミュレーションによる形の時間変化は理論で提唱したものとなっていることを示した。これは、基板表面上の微細構造を制御する技術に応用できると期待される。

第4章では、基板表面に生成されるクラスタサイズの時間変化を詳細に捉えることにより、二次元臨界核サイズを精密に測る方法を提案し、表面拡散等運動学的振る舞いと従来の熱力学的な振る舞いとの比較検討を述べる。ここで得られる臨界核は形の揺らぎも取り入れたもので、形を仮定して得られる理論値とは異なり、より現実に近いものとなっている。また、得られた臨界核サイズやその形成までの待ち時間は従来の熱力学的考察から得られたものとは異なるものと考えられ、西岡らの提唱した<sup>[16][17][18]</sup>運動学的(速度論的)臨界核との比較から、核形成時のステップエネルギー等を定量的に求める。さらに、運動学的な効果として、表面拡散が臨界核サイズに影響していることを指摘し、シミュレーションからの経験式を与えた。表面拡散を考慮に入れた核形成過程の理論構築の一助となることが、期待できる。

第5章では、一成分系を拡張した二成分系のシミュレーションモデルを用い、数少ない理論である高田・大川<sup>[19][20]</sup>の理論検証、ならびに、3・4章で取り扱ったMBE成長の特徴や二次元核形成過程、および、蒸気成長する混晶結晶の組成等二成分系固有の問題点に焦点を当てて述べる。結晶成長において多成分系の問題は重要であるが、理論は言うに及ばず、モンテカルロ・シミュレーションにおいてさえ未だ多くの研究がなされているとは言えない。その理由の一つには、系を制御するパラメータの多さにある。本論文で用いている最も基本的な二成分系のシミュレーションにおいても、パラメータは結合エネルギーが3種類、吸着頻度が2種類、表面拡散のパラメータが2種類と7次元の空間となり、一般的振る舞いを整理するのは非常に困難である。そこで、5・2から

5・4節までは、結晶がA-B市松模様(A, Bを2種原子とする)になるようなパラメータを選び、主に分圧依存性について述べる。二成分系では理想混合気体を仮定すると結晶化の駆動力は分圧の積が一定で一定の値になるが、その際に分圧比が異なると、成長速度(理論の検証)や二次元臨界核サイズ、MBE成長条件等に分圧比依存性が現れてくる。特に、分圧比が1からずれると核サイズが大きくなることや、ステップエネルギーにも分圧依存があることを見出した。また、一成分系同様臨界核サイズには表面拡散という運動学的効果が現れ、シミュレーションからの経験式を示した。次に、5・5節では現在注目を集めているInGaN混晶結晶の組成についてその成長条件に見合うパラメータを用い解析を行った。問題点はMOVPEで成長させた場合、低温成長では入力分圧比(InとGaの分圧比)に対し結晶組成はその比に見合ったものになるが、高温成長では混ざりにくいという実験結果を説明するものであり、その要因は平衡論からは得られず、結晶成長というダイナミクスを考慮する必要がある。シミュレーション結果によると、低温では結晶化の駆動力が大きいため付着成長様式となり、組成は分圧比に近いものとなり、高温では平衡に近いため成長速度が遅く分圧に見合う平衡組成に近い組成が得られることを見出した。この現象はInGaN固有なことではなく、あるパラメータ範囲では一般的なことであり、系を制御するパラメータとその傾向についてこの節では示す。

第6章は総括であり、本論文で示した理論及びシミュレーション結果を要約したものである。

高速化技法を用いたシミュレーションプログラムは複雑なので、付録では、その詳細を説明した。モンテカルロ・シミュレーションプログラムを用いて物理現象を解析するには、非常に多くのサンプルをとる必要がある。そのため、プログラムを単純化し、効率のよいものにする必要があり、複雑な取り扱い避けられる傾向にある。また、近年の計算機そのもの高速化からアルゴリズムの改良に力をそそがない傾向にある。しかしながらアルゴリズムの改良により計算効率を数ファクタ上げることはまれではない。本論文で用いた待ち時間法、2分探索法の2つの方法は科学技術計算的には複雑ではあるが、情報処理的手段としては一般的な手法であり、その方法が記述されていれば誰にでも利用できるものである。特にMBE成長条件下でのシミュレーションでは非常に有効である。

## 第2章 シミュレーション方法

### 2.1 まえがき

シミュレーションを遂行する上での遷移確率の選び方には任意性があり、平衡状態に関するシミュレーションはどの方法を用いても良く、目的に合ったものを選んで行なわれている(詳細は付録 A.1 で述べる)。特にメトロポリス法<sup>[21]</sup>はその取り扱いの簡単さから最も良く使用されているが、メトロポリス法では現実の時間との対応がつけられない。例えば、原子レベルで平らな単純立方格子の(001)結晶表面を考えてみる。表面のアドアトム(以後吸着原子という)は下地原子と1本のボンドで結合している。また、直線状ステップに原子が吸着している場合は2本のボンドと結合していて、キンク位置では3本のボンドと結合している。これらの原子が蒸発する単位時間当たりの確率は、ボンドエネルギーを $\phi$ とし、 $k$ をボルツマン定数、 $T$ を温度としたとき、i) 吸着原子の場合は $\exp[-\phi/kT]$ に比例し、ii) ステップに吸着している原子は $\exp[-2\phi/kT]$ に比例している。iii) キンク位置では、 $\exp[-3\phi/kT]$ に比例することになる。平衡状態ではこのキンク位置での結晶の脱着過程が基準になるのがメトロポリス法で、それを基準にするとi), ii), iii) いずれの場合も同じ確率で蒸発することになり、現象の進みに対し物理的時間と対応がつかないことになる。

結晶成長での興味の対象は与えられた成長条件での界面の形状や成長速度等であり、平衡状態にとどまらず、定常成長速度や核形成過程などの非平衡な現象に興味がある。したがって、できるだけ実時間との対応を取り扱いやすい計算法が用いられる。また、従来の結晶成長理論<sup>[22]</sup>はコッセル機構を基礎においており、それとの対応がつけやすいモデルであることも重要である。さらに、各遷移確率の定め方には詳細平衡を満たすという、モンテカルロ・シミュレーションの基本原則をふまえたモデルを使用する必要がある。

ここでは、本論文で用いているモデルの基礎であるギルマー・ベンネマ<sup>[12]</sup>によるモデルを紹介し、その拡張を述べる。

### 2.2 ギルマー・ベンネマのモデル<sup>[12]</sup>

結晶は単純立方格子とし、その(001)面上を原子の吸着、離脱、表面拡散過程をSOS(Solid On Solid)モデルでシミュレートする。SOS条件とは原子の上には原子がこられないというものである。したがって、結晶面でのオーバーハングや空洞の形成は禁止される(図2-1)。この条件で結晶表面をシミュレートして良いためには結晶表面が原子レベルで平坦な条件、即ち、結晶化の駆動力が大きすぎて勝手に原子が積み重なるような運動学的ラフニング(Kinetic roughing)条件<sup>[23]</sup>より低駆動力でなければ適用できない。

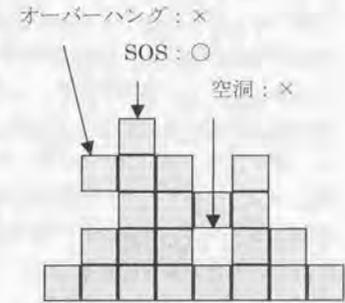


図 2-1 SOS条件

まず、平衡状態での各過程(吸着、離脱、表面拡散)の単位時間、単位格子当たりの遷移頻度を求めるために、一例として図2-2にある3つの表面状態での詳細釣り合いの条件を求める。吸着過程は本来格子点の状態、すなわち、最近接格子点との高さの差を考慮する必要があるが、蒸気成長の様な希薄環境相からの成長の場合、蒸気相での原子の平均自由行程が格子間隔に比べ十分長いので、表面構造に依らず吸着原子は表面に一樣に到達すると仮定する。その一格子点・単位時間あたりの吸着頻度を $K^+$ (回数/時間)と書き、一格子点に吸着してくるまでの平均待ち時間をシミュレーションにおける時間スケールの一つとみなす。これを基準に離脱頻度 $K^-$ と表面拡散頻度 $K^D$ から各遷移頻度の比は $P_1^- = K^-/K^+$ 、 $P_1^D = K^D/K^+$ と求まる。なお、記号を統一するため吸着頻度に関して

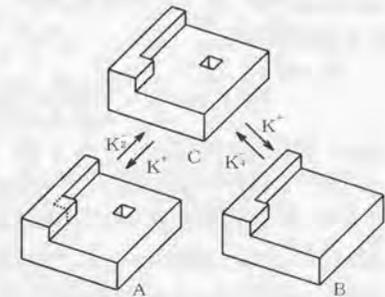


図 2-2 詳細釣り合いの条件

で、表面構造に依らず吸着原子は表面に一樣に到達すると仮定する。その一格子点・単位時間あたりの吸着頻度を $K^+$ (回数/時間)と書き、一格子点に吸着してくるまでの平均待ち時間をシミュレーションにおける時間スケールの一つとみなす。これを基準に離脱頻度 $K^-$ と表面拡散頻度 $K^D$ から各遷移頻度の比は $P_1^- = K^-/K^+$ 、 $P_1^D = K^D/K^+$ と求まる。なお、記号を統一するため吸着頻度に関して

$$P^*(=1)$$

$$(2-1)$$

と書くことにする。ここに  $i$  は注目した格子点の結合数 (最近接原子と結合している横方向のボンドの数) である。  $i=0$  は横方向の結合 0 で表面吸着原子,  $i=1$  はステップの吸着原子,  $i=2$  はキック,  $i=3$  はステップ表面,  $i=4$  は表面格子の原子を示している。図 2-2 を用いて  $i=4$  の場合の離脱頻度の一例を示す。A 図は一つのキックと一つの窪みがある状態である。C 図は A 図のキック位置から原子が離脱した状態であり, C の窪みに原子が吸着した状態が図 B である。それぞれの状態数を  $N_A, N_B, N_C$  としたとき, C と B, A と C の詳細釣り合いの条件を書くと,

$$\begin{aligned} C \rightarrow B, \quad B \rightarrow C & \quad N_C K^+ = N_B K_4^- \\ A \rightarrow C, \quad C \rightarrow A & \quad N_C K^+ = N_A K_2^- \end{aligned} \quad (2-2)$$

である。熱平衡状態ではキック位置での離脱頻度と吸着頻度は等しくなくてはならないので,  $K^+ = K_2^-$  であり, かつ,  $N_A = N_B$  でなければならない。これらから  $P_4^-$  については,

$$P_4^- = \frac{K_4^-}{K^+} = \frac{N_A}{N_B} = \frac{\exp[-E_A/kT]}{\exp[-E_B/kT]} = \exp\left[\frac{E_B - E_A}{kT}\right] \quad (2-3)$$

となる。ここに,  $E_A, E_B$  はそれぞれ A, B での表面エネルギーであり, 横方向のボンド間の結合エネルギーを  $\phi$  とすると  $E_B - E_A = -2\phi$  である。同様の考察から

$$P_i^- = \frac{K_i^-}{K^+} = \exp\left[\frac{(2-i)\phi}{kT}\right], \quad (i=0,1,2,3,4) \quad (2-4)$$

を得る。環境相が過飽和な場合, 例えば, 平衡蒸気圧が  $p_0$  で環境相の蒸気圧が  $p$  の場合を考察すると, 原子が結晶に吸着する事により, 原子の結晶相と環境相との化学ポテンシャルの差  $\Delta\mu (=kT \ln(p/p_0))$  分エネルギー利得がある。吸着頻度は蒸気圧に比例するとすると, 平衡時より  $\exp[\Delta\mu/kT]$  倍大きくなるので, 非平衡の場合は

$$P_i^- = \frac{K_i^-}{K^+} = \exp\left[\frac{(2-i)\phi}{kT} - \frac{\Delta\mu}{kT}\right], \quad (i=0,1,2,3,4) \quad (2-5)$$

となる。次に表面拡散過程であるが, この過程を「一旦格子点から離脱し, その後隣接する格子点に移動する」と考え,  $K_i^D = CK_i^- K^+$  と書き, 係数  $C$  は以下のように定まる。吸着原子に注目すると, 表面拡散係数  $D_i$  と格子定数  $a$  との間に  $a^2 K_i^D = D_i$  の関係があり, また, 吸着原子の再離脱までの平均待ち時間  $\tau_i (=1/K_i^-)$  と表面拡散距離  $\lambda_i$  の間にはアインシュタインの式  $D_i \tau_i = \lambda_i^2$  を満たすことから  $C = (\lambda_i/a)^2 / K^+$  と定まる。したがってボンド数  $i$  の表面拡散頻度と吸着頻度の比は,

$$P_i^D = \frac{K_i^D}{K^+} = \left(\frac{\lambda_i}{a}\right)^2 \exp\left[\frac{(2-i)\phi}{kT} - \frac{\Delta\mu}{kT}\right], \quad (i=0,1,2,3,4) \quad (2-6)$$

として, 得られる。なお, 表面拡散の励起エネルギー  $E_D$  を用いると,

$$D_i = va^2 \exp\left[-\frac{E_D}{kT}\right], \quad \tau_i = v^{-1} \exp\left[\frac{\phi}{kT}\right] \quad (2-7)$$

であることから

$$\lambda_i = a \exp\left[\frac{\phi - E_D}{2kT}\right] \quad (2-8)$$

となる。ここに,  $v$  は頻度因子である。なお, ステップ端での吸着原子の拡散過程に関し 1 段上への拡散と下への拡散に関する励起エネルギーは等しいとし, いわゆるシュウエーベル効果 (Schwoebel Effect) <sup>[24][25]</sup> を考慮しない。

以上式 (2-1), (2-5), (2-6) の頻度にしたがって吸着, 離脱, 表面拡散の各事象を進めていくわけであるが, 結合数が 0 の格子点, すなわち, 吸着原子 (アトム) がある格子点の単位時間当たりの状態変化 (吸着, 離脱, 表面拡散) する頻度が最も大きくなる。そこで, シミュレーションの 1 回の試行で結合数が 0 の格子点の状態が変化するまでの平均待ち時間

$$\tau = \frac{1}{P^+ + P_0^- + P_0^D} \quad (2-9)$$

を時間の単位としてとると,  $i$  格子点 ( $i$  本の横方向ボンドで結合している格子点) での各状態が別の状態へ遷移する確率はそれぞれ

$$w_i^+ = P^+ \tau, \quad w_i^- = P_i^- \tau, \quad w_i^D = P_i^D \tau, \quad w_i^{to} = (1 - w_i^+ - w_i^- - w_i^D) \quad (2-10)$$

となる。なお、 $w^{(0)}$  は格子の状態が変化しない確率である。以下のような手順でシミュレーションは遂行される。

- (1) 適当な初期表面構造を与える。  
平衡状態を調べるためにはどのようにしても構わない。
- (2) 一様乱数を用いて任意の格子点を選ぶ。  
表面エネルギーのような平衡状態での物理量を求めるには規則的に格子点を選んで良いが、定常状態や非定常状態を調べる際には前後関係が意味を持つので乱数を用いて格子点を選ばなければならない。
- (3) 一様乱数  $0 \leq R < 1$  と式 (2-10) の各遷移確率とを比較し、該当する事象を定める。
- (4) 該当する事象を受け入れ (変化しない事象も含まれる) 表面状態を更新する。(2) 以降の手続きを所定の回数繰り返す。

### 2. 3 異方性の取り扱いと二成分系への拡張

前節は単成分系で、かつ、結合や表面拡散過程の異方性は考慮されていない。Si の (001) 面などでは2つの Si 原子がダイマーを構成し  $2 \times 1$  再配列構造をとり、異方性の大きい細長いダイマー列が形成される。このように異方性の大きい構造を形成するのをシミュレートするには、その列方向と垂直方向では結合エネルギーが異なっても良いだろうし、表面拡散頻度も異なっても良いだろう。また、Si や GaAs など単純立方格子でない格子構造を取る物質についての現象についても、横方向と縦方向との結合エネルギーを違えることで、シミュレートして良いと考えられる。例えば、ダイヤモンド構造の(001)面をシミュレートする場合、吸着してきた原子は表面の2原子と結合するが、その隣 (同じ平面内) の原子とは構造上弱い結合しか得られないと考えられるからである。この場合、結合エネルギーとしては縦方向 ( $z$ )、と横方向 ( $x$ ,  $y$ ) それぞれ異なる値を取れるようにし、また、拡散は  $x$ ,  $y$  方向で異なる値を取れるように拡張すれば、モデルの適用範囲はかなり広がる。

一成分系と同様、離脱および表面拡散過程の各頻度は、吸着頻度を基準にして

$$P_y^- = \frac{K_y^-}{K^+} = \exp\left[\frac{(1-i)\phi_x + (1-j)\phi_y - \Delta\mu}{kT}\right] \quad (i, j: 0, 1, 2),$$

$$P_y^{lx} = (\lambda_{yx}/a)^2 P_y^-, \quad P_y^{ly} = (\lambda_{xy}/a)^2 P_y^-; \quad (2-11)$$

$$\lambda_{yx} = a \exp\left[\frac{\phi_x - E_{lx}}{2kT}\right], \quad \lambda_{xy} = a \exp\left[\frac{\phi_y - E_{ly}}{2kT}\right]$$

となる。ここで、 $i$ ,  $j$  は  $x$  方向ならびに  $y$  方向との結合ポンド数、 $\phi_x, \phi_y, \phi_z$  は  $x, y$  方向ならびに  $z$  方向との結合エネルギー、 $E_{lx}, E_{ly}$  は  $x$  方向、 $y$  方向への表面拡散の励起エネルギーで、 $\lambda_{yx}, \lambda_{xy}$  はその時の表面拡散距離である。

次に二成分系の GaAs や InGaN などについて考えると、現在エピタキシャル成長で注目されている半導体物質の多くが二成分系で、成長単位として一成分ではなく二成分以上のものが多い。しかしながら、取り扱いの複雑さと計算機の記憶容量の制限から二成分以上の系でのシミュレーションはほとんど行われていず、その性質については原子レベルで十分な理解が得られているとは言えない。二成分系を取り扱う際にしても、GaAs の (111) 面のように Ga 原子と As 原子が成長面に関し交ばんする場合もあれば、(100) 面のように Ga 原子と As 原子が1対1のストイキオメトリーを守って市松模様になる場合もある。ここでは、市松模様から混晶までを取り扱えるモデルでシミュレーションを行う方法を述べる。なお、二成分の原子を簡単にA原子、B原子と呼ぶ事にし、結晶層内での位置の交換はないものとする。

A-A, B-B, A-B各原子間の結合エネルギーを  $\phi_{AA}$ ,  $\phi_{BB}$ ,  $\phi_{AB}$  としたとき、A原子の離脱頻度  $K_{Ay}^-$  およびB原子の離脱頻度  $K_{By}^-$  は

$$K_{Ay}^- = v_A \exp\left[-\frac{i\phi_{AA} + j\phi_{AB}}{kT}\right],$$

$$K_{By}^- = v_B \exp\left[-\frac{i\phi_{AB} + j\phi_{BB}}{kT}\right] \quad (i, j: 0, 1, 2, 3, 4, 5; i+j \leq 5) \quad (2-12)$$

と表せる。ここに、 $v_A, v_B$  はA, B各原子の振動数因子、 $i$  はA原子と結合しているポンドの数で  $j$  はB原子と結合しているポンドの数である。なお、二成分系では一成分系と異なり、原子が吸着すると縦方向の切れているポンドの種類が異なるため、縦方向の結合種も考慮する必要がある。

表面拡散過程はエピタキシャル成長では重要な過程であるが、その取り扱い

にはかなりの任意性がある。例えば、A原子の上のA原子が拡散するための励起エネルギーと、A原子の上のB原子が拡散するための励起エネルギーは異なっても良いだろうし、隣の原子種によっても励起エネルギーは異なっても良いだろう。そこで、煩雑さを避けるため、本論文では表面の原子種に依らず原子の表面拡散距離は原子固有であると仮定して一成分系と同様な形式の

$$\begin{aligned} K_{Aij}^D &= (\lambda_A/a)^2 K_{Aij}^- \\ K_{Bij}^D &= (\lambda_B/a)^2 K_{Bij}^- \end{aligned} \quad (i, j: 0, 1, 2, 3, 4, 5; i+j \leq 5) \quad (2-13)$$

とした。ここに、 $\lambda_A, \lambda_B$  はそれぞれA原子、B原子の表面拡散距離である。

次に平衡吸着頻度  $K_A^+, K_B^+$  を定めなければならないが、二成分系では環境相(蒸気相を想定している)から表面に吸着してくる原子種は、環境相の分圧に比例した頻度で吸着するとすると、吸着頻度比(二成分の分圧比)と総吸着頻度により結晶に取り込まれる原子種の割合が定まり、その表面分布により蒸発頻度が定まる。したがって、平衡状態の蒸発頻度は二成分の分圧比と総吸着頻度の関数となり、特殊な場合を除いて一般には求められていない。すなわち、一般には平衡時の吸着頻度比を定め、総吸着頻度をパラメータとしてシミュレーションを実行して求めざるをえない。なお、二成分系では原子が蒸発した場合に、その時表面に現れる原子種を記憶しておく必要があり、SOS条件を付しても3次元での原子種の情報が必要である。

#### 2. 4 高速化技法1「待ち時間法」

一成分系でもMBE成長条件のような基板温度が融点に比べ低温である場合や、表面拡散距離が長い場合、式(2-10)の  $w_i^{no}$ 、即ち状態が変化しない確率が非常に大きくなり、計算時間のほとんどが状態変化しない事象で費やされてしまう。即ち各試行において状態が変化する割合(これを授与率という；状態が変化した回数/全試行回数)が極端に小さくなる。この困難を避けるため、Borz等<sup>[13]</sup>はまれにしか事象が変化しないシミュレーションに対し、待ち時間法(waiting time method: 付録A2参照)のアルゴリズムを提唱した。このアルゴリズムを本論文で用いた一成分系を例として説明すると以下のようである。

各格子点の結合数が既知であると、それらの格子点は結合数によって分類される。結合数  $i$  の格子点(以後  $i$  格子点と呼ぶ)の状態が変化する確率  $Q_i$  は式

(2-10)より

$$Q_i = w_i^+ + w_i^- + w_i^D \quad (2-14)$$

となり、 $i$  格子点の総数を  $C_i$  とすると、 $i$  格子点のどれかが状態変化する確率は

$$P_i = \frac{C_i Q_i}{\sum_j C_j Q_j} \quad (i=0, 1, 2, 3, 4) \quad (2-15)$$

である。したがって、分類された格子点の集合を  $P_i$  の確率で選べば授与率1で状態変化させることができる。このとき、式(2-9)の  $\tau$  で計って  $1/\sum_j C_j Q_j$

だけ時間が経過するので、表面構造から物理量の時間平均を計算する場合には、重みとして経過するであろう時間を掛けておかなければならない。なお、この方法の欠点としては、各試行ごとに状態が変化した格子点とその最近接の格子点で結合数  $C_i$  が変化するので、それを修正する必要があり、その手続きが複雑な事である。Borzのアルゴリズムでは分類された集合の総数  $M$  (この例では5)に比例した回数の修正が必要であり、Vvedensky<sup>[7][20]</sup>の考案したものは全格子点数を  $N$  としたとき、 $\sqrt{N}$  に比例する検索回数を要している。詳細は付録に述べてあるが、本論文で用いたものは、記憶容量を押しえつつ  $M$  や  $N$  に依らない高速なアルゴリズムである。

待ち時間法を採用するかどうかの目安を知るために通常の方法と待ち時間法を用いた時の計算時間の比較を行なった。図2-3は初期状態を平らにし、 $64 \times 64$  格子点を用い平衡状態で50,000MC S(モンテカルロステップ)実行した時の、a) 結合エネルギー(横軸)に対する授与率と、b) 授与率(横軸)に対する計算時間(秒)である。ここに、1MC Sとは通常の方法で各格子点において平均1回の試行が行なわれる時間の単位である。この系のラフニング温度は  $T = \phi/1.67k$  程度<sup>[27][28]</sup>であり、その場合でも授与率は7%と小さく93%は状態が変化しない事象に対して計算時間は費やされることになる。この場合は、計算時間において待ち時間法の方が通常の方法に比べ約4倍早い。BCF理論などで対象としている沿面成長する通常の蒸気成長では  $\phi = 3kT$  程度であり、その場合の授与率は約0.05%である。すなわち、授与率は  $\phi/kT$  に対しおおよ

そ  $\exp[-\phi/kT]$  に比例するため、 $\phi/kT$  が大きいほど待ち時間法が有利になる。なお、計算時間に関しては、使用している計算機の CPU とコンパイラの性能により 2 倍程度の誤差がでることを加味しても、授与率が 30% 以下の場合では明らかに待ち時間法を採用した方が良い事が分かる。

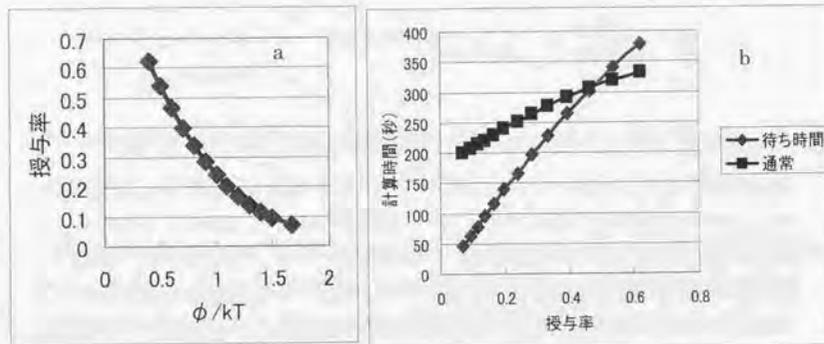


図 2-3 a) 授与率と b) 計算時間

## 2. 5 高速化技法 2 「2分探索法」

モンテカルロ・シミュレーションでは多くの試行を伴うので 1 回の試行に費やす時間を節約しなければならない。そのためには比較回数を減らすのも一つの方法で、情報処理では常識的な 2 分探索法 (Binary search method; 付録 A4 参照) を用いてこの比較回数を減らす事ができる。

二成分以上の原子による成長過程をシミュレートできるようにモデルを拡張するとき、各格子点でその最近接の原子種と配置により格子点の取り得る状態数は非常に多くなる。2. 4 節で説明した「待ち時間法」では式 (2-15) の確率にしたがってどの事象を選択するかを決定しなければならない。そのとき、状態数が多くなると、一様乱数から式 (2-15) の確率分布に従う確率で事象を選び出すために、比較回数が多くなる。例えば、2. 3 節で示したように二成分系でのシミュレーションでは、状態数が 40 になる。これを順番に比較するのでは、平均して状態数の半分の比較回数が必要になる。よく知られている

ようにソート済みのデータから目的のデータを検索するのに、データ数を  $N$  とした時、 $\log_2 N$  回で検索できるので、二成分系の様に状態数が多い場合は有効である。詳細は付録にある。なお、本論文で用いたプログラムでは、状態数が 16 以上の場合に有効であった。

## 2. 6 第 2 章のまとめ

本論文で用いている結晶成長のシミュレーションでは古くから使われているギルマー・ベンネマのモデルを説明し、結合の異方性や二成分系への拡張に関し説明した。結晶成長のシミュレーションの多くは結合エネルギーが大きい、または、成長温度が低いことから  $\phi/kT$  が大きく原子の吸着・離脱等の事象の変化が小さい。したがって、多くのサンプルを取るにはシミュレーション時間の短縮を計らなければならない。平衡状態を論ずるだけであれば並列化技法を用いても良いであろうが、非平衡状態を取り扱うには実時間との対応がつくように Borz らが提唱した待ち時間法が有効である。また、二成分系など、1 回の試行を行なう際に、起こり得る事象が多くなると、どの事象を選ぶかに費やされる計算時間が無視できなくなる。それに対し、本章で提案した 2 分探索法は方法も簡単で有効な方法である。本論文で用いられているシミュレーションプログラムは全て上記の高速化技法を用いたもので、計算機の高速度化と大容量化に伴って、シミュレーションも大規模化と精密化が可能になった。

### 第3章 成長表面の原子的構造

#### 3.1 まえがき

MBE(分子線エピタキシー)法で成長中のGaAsの結晶表面に対するRHEED(反射高速電子線回折)強度が一原子層の成長に対応して振動する事が1981年にJoyce等により報告<sup>1)</sup>されて以来、この現象は化合物半導体薄膜および人工超格子の単原子層成長制御に応用されている。MBE成長法では、基板温度が低く入射原子フラックスがすべて結晶格子に組み込まれ表面から気相へ原子の離脱は無視できるという、極端な条件下での薄膜成長法である。このような条件下では、吸着した吸着原子が他の原子と衝突するまでの時間 $\tau_c$ が二次元核の形成と成長、またその結果として生じる表面構造を決定するもっとも重要な因子と考えられる。しかしながら、BCF理論<sup>2)</sup>で代表されるような従来の気相からの結晶成長理論では、吸着原子の結晶表面上での滞在時間 $\tau_s$ (他に吸着原子が存在しない完全面上の滞在時間)が $\tau_c$ と比較して短く、表面から気相への再離脱が頻繁に起こる事を前提としており、吸着原子が $\tau_c$ 内に動き回れる表面拡散距離 $\lambda_s$ が表面構造および成長速度の決定に重要な役割を果たしている場合にしか当てはまらない。すなわち、従来の気相成長理論は、そのままの形ではMBE成長に適用できない。

基板温度が低温で吸着原子の再離脱が無視できる条件では、二次元核形成は容易に起こっていると考えられる。その場合、単純に考察すると形成した二次元核の上に更に核形成しても良いはずで、その場合の成長様式は核の上に核ができるという多層構造で成長し、表面構造の周期的変化は観測されないであろう。しかしながら、実際の実験では一層ずつ層状成長している。この一見矛盾していることを、従来は表面拡散頻度が十分大きいので多層構造にならず層状成長すると、定性的説明にとどまっていた。あるいは層状成長すると仮定して成長様式を理論解析していた<sup>3)4)</sup>。しかしながら、MBE成長での基板温度は融点に比べ非常に低温であるので、表面拡散頻度が大きいことは自明なことではない。そこでMBE成長条件で成長する結晶で、多層化されず層状成長できる理由と条件を理論的に考察し、実際にシミュレーションを行い定量的に調べる。また、成長中の結晶表面上でどのような現象が起こっているかを定量的に知る事は重要であり、後半でいくつかのシミュレーション結果を示す。

#### 3.2 原子の再蒸発が無い場合の二次元核形成

##### 3.2.1 吸着原子どうしの衝突による吸着原子の寿命と安定核の勢力範囲

BCF理論で代表されるように、従来の希薄環境相(気相や溶液相)からの成長理論では、環境相から結晶表面に吸着した原子のほとんどは環境相へ再離脱するという仮定に基づいている。この場合の結晶成長速度や表面構造を定める重要なパラメータは、吸着した原子が環境相へ再離脱するまでの平均滞在時間(平均表面待ち時間) $\tau_s$ 、または、その時間内の平均表面拡散距離 $\lambda_s$ である。ここに、

$$\tau_s = v^{-1} \exp[E_s/kT] \quad (3-1)$$

$$\lambda_s = (D_s \tau_s)^{1/2} = a \exp[(E_s - E_{s0})/2kT] \quad (3-2)$$

である。なお、 $D_s (= a^2 v \exp[-E_{s0}/kT])$ 、 $v$ 、 $E_s$ 、 $E_{s0}$ はそれぞれ、表面拡散係数、熱振動する吸着原子の振動数、離脱エネルギー、表面拡散の励起エネルギーであり、 $a$ 、 $k$ 、 $T$ は格子定数、ボルツマン定数、温度である。一般に離脱エネルギーは表面拡散の励起エネルギーより大きいと考えてよく、基板温度が高い場合は、 $D_s$ すなわち表面拡散頻度は大きくなるが、吸着原子の再蒸発までの待ち時間 $\tau_s$ が長くなる。その結果、式(3-2)で示してあるように表面拡散距離は成長温度が高くなるほど短くなる。

一方、MBE成長条件下では成長表面の温度が低く $E_s/kT$ が大きくなるため $\tau_s$ が極めて長くなる。そのため、吸着した原子の再離脱はないと考えられ、この場合の成長様式を定めるための重要なパラメータは吸着原子どうしの衝突までの待ち時間(吸着原子の寿命) $\tau_c$ 、またはその時間内の平均拡散距離 $\lambda_s$ である。この $\tau_c$ または $\lambda_s$ がどのように定まるかを理解することはMBE成長を理解する上で重要である。荒い近似であるが、一つの考え方を以下に示す。

1個の吸着原子は単位時間当たり $D_s$ の面積を動き回るので、吸着原子密度を $N_s$ とすると、1個の吸着原子は単位時間当たり $D_s N_s$ 個の吸着原子と衝突する。(後述するごとく $i$ 体クラスタ密度 $N_i$ において $i=1$ に相当する。)したがって、吸着してから最初に衝突するまでの待ち時間 $\tau_c$ は

$$\tau_c = \frac{1}{D_s N_1} \quad (3-3)$$

と表す事ができる。もし入射原子フラックス  $J$  が二次元臨界核の個数  $i^*$  が 1 程度になるほど大きい場合、2 原子クラスタは安定なクラスタとなり 2 原子（それ以上）クラスタの解離は無視できる。さらに、表面の温度が十分低温であれば吸着原子の再離脱までの待ち時間  $\tau_1$  は吸着原子どうしの衝突までの待ち時間  $\tau_c$  に比べて十分長い ( $\lambda_c \gg \lambda_c^*$  と等価) と考えて良く、結晶からの再離脱 ( $-N_1/\tau_c$ ) 分を無視できる。したがって、吸着原子どうしの衝突による吸着原子密度の減少分 ( $-N_1/\tau_c$ ) を考慮に入れ、また、他のクラスタへの衝突による吸着原子の減少分を無視すると、吸着原子密度の時間変化は

$$\frac{dN_1}{dt} = J - \frac{N_1}{\tau_c} = J - D_s N_1^2 \quad (3-4)$$

と表せる。吸着原子どうしの衝突による核形成は吸着原子密度が定常になったところで起こるとして、定常状態での吸着原子密度は

$$N_1 = (J/D_s)^{1/2} \quad (3-5)$$

となる。これら式 (3-3)、(3-5) から

$$\tau_c = (J/D_s)^{-1/2} \quad (3-6)$$

を得る。これより安定なクラスタはおおよそ  $\tau_c$  時間で  $N_1/\tau_c$  個形成されるので、安定なクラスタの密度  $N_s$  は

$$N_s = (N_1/\tau_c)\tau_c = N_1 = (JD_s)^{1/2} \quad (3-7)$$

となる。したがって、安定核の勢力範囲  $\lambda_c^2 = 1/N_s$  は

$$\lambda_c^2 = (D_s/J)^{1/2} \quad (3-8)$$

で表せる。ここで、式 (3-8) で与えられる安定核間の距離  $\lambda_c$  は吸着原子どうしの衝突までの待ち時間内での平均表面拡散距離  $\lambda_c = (D_s \tau_c)^{1/2}$  とみなせる。

式 (3-7) の導出において、安定クラスタ密度が吸着原子密度と等しくなる事から、安定クラスタの勢力範囲には平均して吸着原子が 1 個しか存在しない事になり、吸着原子どうしの衝突による新たな核形成は起こらない事になる。

したがって、 $N_s$  は二次元安定クラスタの飽和密度を与える事になる。この考え方は、Lewis と Campbell<sup>20)</sup>によって下地上の三次元核の飽和密度を得るのに用いられたものである。

このような状況では、安定核の勢力範囲  $\lambda_c^2 = (D_s/J)^{1/2}$  に  $\lambda_c^2 N_s$  個の原子が入射すれば、結晶表面は 1 原子層分の厚みを増す。ここで  $N_0 (=1/a^2)$  は表面の格子点密度である。この 1 原子層分の成長の待ち時間  $\tau_1$  は  $J \cdot \lambda_c^2 \cdot \tau_1 = \lambda_c^2 N_0$  の関係から  $\tau_1 = N_0/J$  なので、成長速度  $R = a/\tau_1$  は次の様になる。

$$R = \Omega J \quad (3-9)$$

ここに  $\Omega$  は結晶での原子の体積である。

なお、ここで得られた長さ  $\lambda_c = (D_s/J)^{1/4}$  は、結晶表面から吸着原子の再離脱がないという仮定のもとで次元解析したものと一致し、これを今後 MBE 成長を代表する長さとして採用する。

### 3. 2. 2 表面構造の周期変化と平坦性

安定核形成後、安定核の勢力範囲  $\lambda_c^2$  にはただ一個の吸着原子しか存在しないため、安定クラスタ上の吸着原子は全てそのクラスタの縁に取り込まれ、新たな核形成は起こらない。したがって成長速度が最大値であるにもかかわらず、結晶表面は原子レベルで平坦である。しかしながら、入射原子フラックス  $J$  が大きすぎると、言い換えると原子の蒸気相と結晶相での化学ポテンシャルの差が大きすぎて結晶相に組み込まれるまでの表面拡散距離  $\lambda_c$  が格子定数  $a$  程度になると、蒸気相から表面にやってきた原子はすぐに結晶化し、面の平坦性は失われてしまう。したがって、平坦性を維持するためには、すくなくとも

$$\lambda_c > a \quad (3-10)$$

なる条件を満たす必要がある。さらに、この議論を展開する際に吸着原子の再蒸発を無視したので、

$$\lambda_c < \lambda_c^* \quad (3-11)$$

を満たす必要がある。

なお、式 (3-4) には 2 原子クラスタ以上のクラスタへの原子の取り込み過程を無視してあり、吸着原子密度  $N_1$  を過大評価していることになる。 $N_1$  を真

の値より過大評価しているということは、吸着原子同士が衝突する確率が大きくなり、よりクラスタの上での核形成が容易な条件になっている。しかしながら、その場合でもクラスタの上での核形成が起こらない条件があることを3.2.1節では示したことになる。図3-1に式(3-10)、(3-11)を満たすシミュレーションより得られた表面構造の時間変化の一例を示す。なお、従来の気相成長理論では、最大成長速度を与える表面構造はいたるところキンク構造(荒れた面)と考えられていたが、MBE成長条件下での成長のように基板温度がきわめて低温であるような場合には、平坦性を維持できる機構が存在することが示された。

表面構造の周期変化は以下のように理解できる。まず、勢力範囲 $\lambda_c^2$ ごとに安定クラスタが形成され(2原子クラスタ)、次にクラスタは表面に吸着した原子をその縁に捕獲し、最大径 $\lambda_c$ まで成長し、最後にクラスタどうしが合体し再び平らな面を形成する。このとき、安定核の勢力範囲 $\lambda_c^2$ にはただ一個の吸着原子しか存在しないため、安定核の上に更なる核は形成しない。このように一層分の成長に伴った表面構造の周期変化がRHEED強度の振動として測定されるものと考えられる(図3-4)。

ここで、2章で説明したモンテカルロ・シミュレーションで使用するパラメータを用いて上述の関係を導いておく。

表面からの離脱エネルギー $E_d$ を結合エネルギー $\phi$ とし、表面拡散の励起エネルギーをそれに関連付けて $E_{sd} = \epsilon\phi$  ( $0 \leq \epsilon \leq 1$ ) とすると、表面拡散係数は、

$$D_s = N_0^{-1} v \exp(-\epsilon\phi/kT) \quad (3-12)$$

であり、吸着原子の結晶相と蒸気相での化学ポテンシャル差は、平衡状態での蒸発フラックスを $J_e$ としたとき、

$$\Delta\mu = kT \ln(J/J_e) \quad (3-13)$$

となる。平衡蒸発フラックスは今単純立方格子の(001)面を考えているので、そのキンク位置(ボンドが3本)からの蒸発頻度になるので、

$$J_e = N_0 v \exp(-3\phi/kT) \quad (3-14)$$

である。したがって、

$$\lambda_c = a \exp[(1-\epsilon)\phi/2kT] \quad (3-15)$$

であり、また、 $J = J_e \exp(\Delta\mu/kT)$  より、

$$\begin{aligned} \lambda_c &= (D_s/J)^{1/4} = \left( \frac{N_0^{-1} v \exp[-\epsilon\phi/kT]}{N_0 v \exp[-3\phi/kT + \Delta\mu/kT]} \right)^{1/4} \\ &= a \exp\{[(3-\epsilon)\phi/kT - \Delta\mu/kT]/4\} \end{aligned} \quad (3-16)$$

である。これらを用いて式(3-10)、(3-11)の関係を書き直すと、式(3-10)は式(3-16)より、

$$\Delta\mu < (3-\epsilon)\phi \quad (3-10)'$$

である。また、式(3-11)は式(3-15)、(3-16)より

$$\Delta\mu > (1+\epsilon)\phi \quad (3-11)'$$

を得る。これら(3-10)'、(3-11)'の関係から、表面拡散の励起エネルギーが小さい( $\epsilon$ が小さい)ほどRHEED強度が振動するような成長様式領域が大きいたることが分かる。

なお、 $\lambda_c > \lambda_s$ となるような基板温度が高い、あるいは、入射フラックスが小さい場合は、吸着原子の再蒸発があり、表面構造の周期変化にともない成長速度 $R$ も振動する<sup>[22]</sup>(図3-5)。

### 3.2.3 微斜面成長でのRHEED振動が消失する条件

平均ステップ間隔 $\lambda$ の平行ステップ列がある微斜面の成長は、一般に平行ステップ列の前進による寄与とテラスにできる二次元核の成長の寄与とによる。微斜面の成長に対してステップ列の前進による寄与が核形成による寄与に比べ十分大きい場合は、成長様式は連続的であり、表面構造の周期的変化は期待できず、RHEED強度の振動現象は現れないであろう。

吸着原子のステップへの取り込みは、 $\lambda^2$ の面積に1本ステップがあることから、単位面積あたりおおよそ $(D_s/\lambda^2)N_1$ と見積られ、それが吸着原子どうしの合体による減少分 $D_s N_1^2$ より大きければステップ列の前進による寄与が大きくなる。したがって、RHEED振動が消失する条件として、 $(D_s/\lambda^2)N_1 > D_s N_1^2$ より、

$$\lambda < \lambda_c = (D_s/J)^{1/4} \quad (3-17)$$

を得る。これは、ステップの近傍 $\lambda_c/2$ 程度に来た吸着原子はステップに全て取り込まれ、テラスでは核形成できないと理解できる。いわゆる denuded zone の幅が $\lambda_c/2$ である。なお、式(3-17)を利用する事により、成長温度を変化させ ( $\Delta\mu$  を変化させる事に対応する) RHEED 強度の消失する条件から表面拡散係数  $D$ , および表面拡散の励起エネルギー  $E_{ad}$  を見積る事ができる<sup>[34]</sup>。

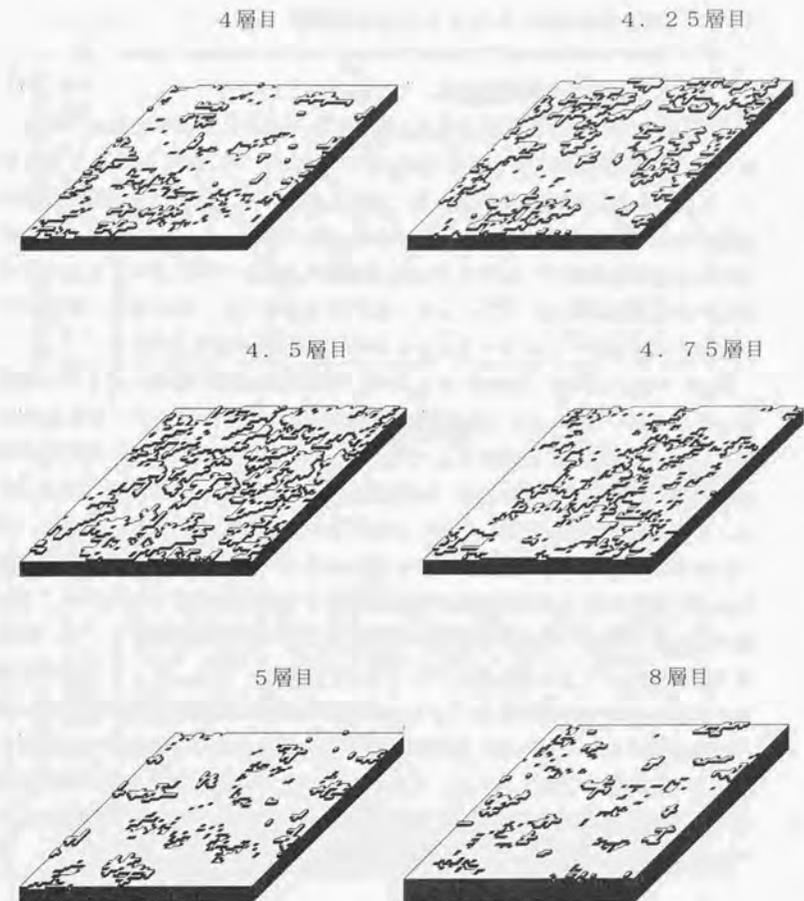


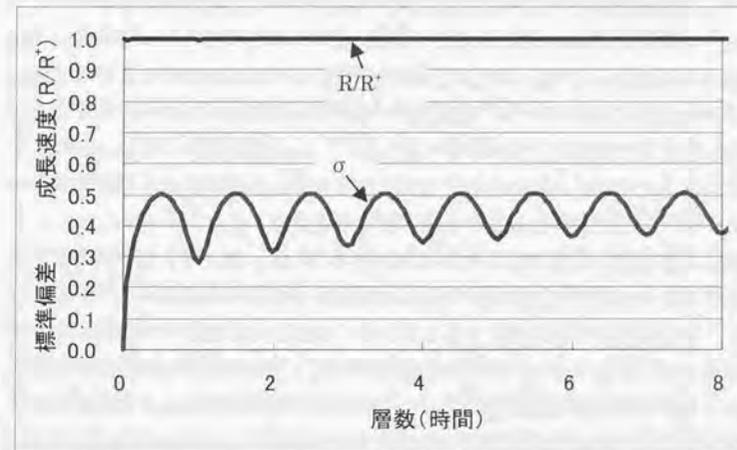
図 3-1 表面構造のスナップショット

### 3. 3 モンテカルロ・シミュレーション結果

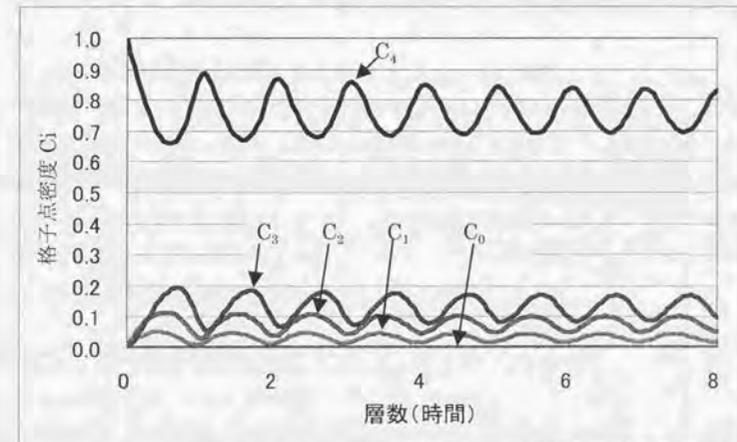
#### 3. 3. 1 表面構造の周期変化

MBE 成長条件のような成長温度が融点に比べ極端に低温の場合は、結合エネルギー  $\phi/kT$  が通常の気相成長での結合エネルギー ( $\phi/kT \approx 3.4$ ) よりも大きく、したがって、表面拡散距離も長くなる。この場合、表面からの離脱頻度が極端に小さくなり、2章で指摘したように通常のシミュレーションアルゴリズムでは事象が進行せず、ほとんどの試行は棄却される。したがって2.4節で示した待ち時間法を用いてシミュレーションを行なった。その結果、パラメータによっては通常アルゴリズムの  $10^4$  倍程度現象が速く進行した。

図 3-1 は  $\phi = 20kT$  ( $750K$  で  $1.3eV$ )、表面拡散距離の励起エネルギーに関するパラメータ  $\epsilon = 0.5$  (以後特に断らない場合はこのパラメータを使用する) ( $\lambda_s = 148a$ )、 $\Delta\mu = 38kT$  ( $\lambda_c = 20a$ ) としたときの4層目から5層目までの表面構造の時間変化、および、8層完成後の表面構造を示したものである ( $6 \times 4 \times 6 \times 4$  の格子上でシミュレーションを行なった)。この条件は式 (3-10)、(3-11) の関係を満たすものであるが、実際のシミュレーションにおいても表面からの再離脱はなく表面構造が周期的変化をする典型的な例である。4.25層目くらいまでにこの表面を支配する安定クラスタの生成は終了し、4.5層目まではそのクラスタが成長していく様子が分かる。また、4.75層目を見るとクラスタの合体が始まっていて、吸着原子の吸い込み口である全ステップの長さが短くなりつつあり、吸着原子密度はこの時点から5層完成時に向けて飽和していくものと考えられる。したがって、この時点では殆ど安定核は存在せず、5層目完成時とほぼ同時に面上にほぼ同程度の大きさの安定核が発生していることが見て取れる。



a



b

図 3-2 a) 成長速度と高さの標準偏差, b) 格子点密度  $C_i$

図 3-2 は同じ条件で 8 層目まで成長させた時の a) 最大成長速度  $R^+$  で規格化した成長速度  $R/R^+$  と表面の高さの標準偏差  $\sigma$ , b) 結晶表面を構成している格子点密度  $C$  (総  $i$  格子点数/全格子点数) を示したものである。ここに,  $R$  は実際の成長速度,  $R^+$  は入射してきた原子がすべて結晶に取り込まれた場合の最大成長速度である。また,  $i$  格子点とは, そこに位置する原子の内, 横方向と  $i$  本のボンドで結合している格子点である。  $i=0$  は吸着原子,  $i=1$  はステップに吸着した原子,  $i=2$  はキंक位置にある原子,  $i=3$  はステップを構成する原子であり,  $i=4$  は平坦な面を構成する原子を意味する。

高さの標準偏差の最大値が 0.5 より大きくならないことから, 面が一番荒れていると考えられる半層成長時でも表面を構成する面は 3 段差になっていない。また, 成長速度は 1 となっていることから, 表面からの原子の再離脱は無いことが分かる。したがって, 3.2 節で指摘したように表面からの原子の再離脱がない条件下でも平坦性を維持しつつ成長している事が分かる。なお, 一層成長の完成に伴う高さの標準偏差の極小値が結晶成長するにつれ大きくなるのは, 成長が進むにつれクラスタの不十分な合体による穴の数の増加と新たにクラスタが形成される数が増加していくためである。

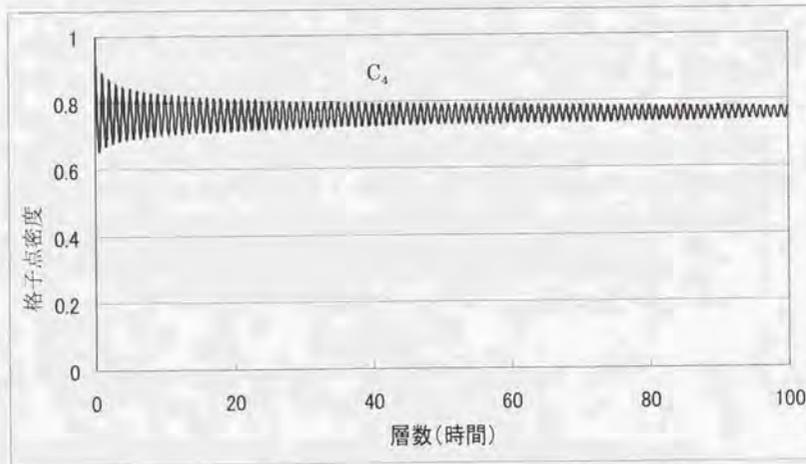


図 3-3 1024×1024 の格子でシミュレートし 100 層成長までの  $C_4$  の変化

また, b 図より 1 層の成長過程で格子点密度  $C_4$  の極大位置が成長に伴って 1, 2, 3, 4 の順で現れる事から一層の完成には次のような段階を経ていることが分かる。まず核ができ ( $C_1$  の増加) それ成長し ( $C_2$  の増加: キンク位置) ステップを形成し ( $C_3$  の増加) 各クラスタが合体する ( $C_3, C_2, C_1$  の減少と  $C_4$  の増加) という表面構造の周期変化が読み取れる。なお, 図 3-1 において, 4 層目と 5 層目を比べてみると一層高いところと低いところに多少の履歴が残る事が見て取れる。これは平らな面積が大きい場所がたまたまできると, そこに核ができやすくなるためである。このような平らな面積が大きな場所の履歴が長く続くと, そこには優先的に核形成し成長様式は多層多核成長様式になり, 成長は連続的になる事が考えられる。しかしながら, 図 3-3 に示すように格子サイズを  $1024 \times 1024$  で 100 層成長させてもなお,  $C_4$  の振動は一層の成長に対応して振動している事が分かる。これは図 3-1 の 5 層目と 8 層目を見比べても分かるように, 表面構造の履歴は数層成長するとある程度忘れ去られることに起因する。この様に数層成長すると成長の履歴が忘れ去られるのも MBE 成長の特徴の一つで, 通常の蒸気成長に対応するシミュレーションではこのようなことはない。

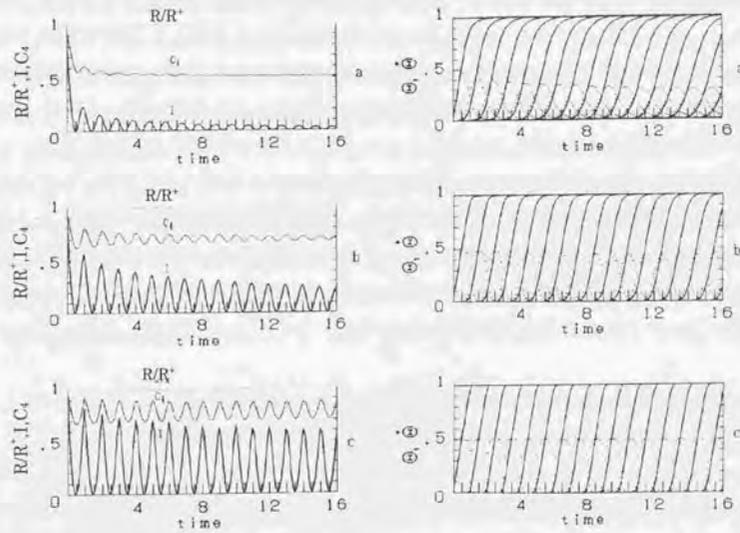
### 3.3.2 成長様式に対する化学ポテンシャル依存性

図 3-4 は  $\phi = 20kT$ ,  $\varepsilon = 0.5$  ( $\lambda_c = 148a$ ), (a)  $\Delta\mu = 43kT$  ( $\lambda_c = 6a$ ), (b)  $\Delta\mu = 40kT$  ( $\lambda_c = 12a$ ), (c)  $\Delta\mu = 36kT$  ( $\lambda_c = 33a$ ) としたときの (図 3-4-1) 運動学的考察<sup>[9][13]</sup>から得られる RHEED 強度  $I$  (太線), 格子点密度  $C_4$ , 成長速度  $R/R^+$ , ならびに, (図 3-4-2)  $j$  番目の層の被覆率 (太線) とその層の増加率 (点線) を示したものである。ここで,  $\Theta_j, \Theta_k$  を  $j, k$  層のテラスの面積として強度  $I$  は Bragg 条件のもとで,

$$I = \sum_j \sum_k \Theta_j \Theta_k \cos[\pi(j-k)] \quad (3-18)$$

と表せる。表面構造を特徴づける横ボンド数 4 の格子点密度  $C_4$  の振動と RHEED 強度  $I$  の振動に良い一致がみられ, フラックス ( $\Delta\mu$ ) が小さい場合は一層完成時に元の構造に戻るので (図 3-1), 強度  $I$  の振幅の減衰は小さい。一方, フラックスが大きい場合は図 3-4-2 (a), (b) の被覆率の重なりを見て分かるように, 成長層が多層化するので,  $C_4$  ならびに RHEED 強度  $I$  の

振幅が早く減衰する。



3-4-1

3-4-2

図 3-4

3-4-1 :  $\phi = 20kT$  で (a)  $\Delta\mu = 43kT$ , (b)  $\Delta\mu = 40kT$ , (c)  $\Delta\mu = 36kT$  とした時の成長速度  $R/R^*$  (点線), RHEED 強度  $I$  (太線), 格子点密度  $C_s$  の時間変化.

3-4-2 : 3-4-1 に対応した各面の被覆率  $\Theta$  (太線) とその増加速度の時間変化  $\dot{\Theta}$ .

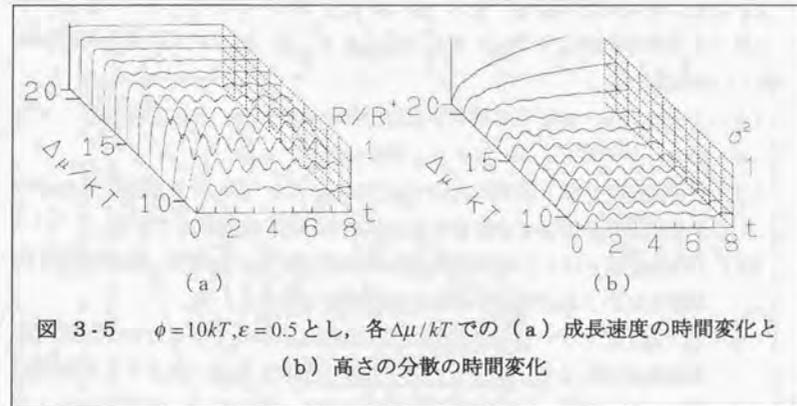


図 3-5  $\phi = 10kT, \epsilon = 0.5$  とし, 各  $\Delta\mu/kT$  での (a) 成長速度の時間変化と (b) 高さの分散の時間変化

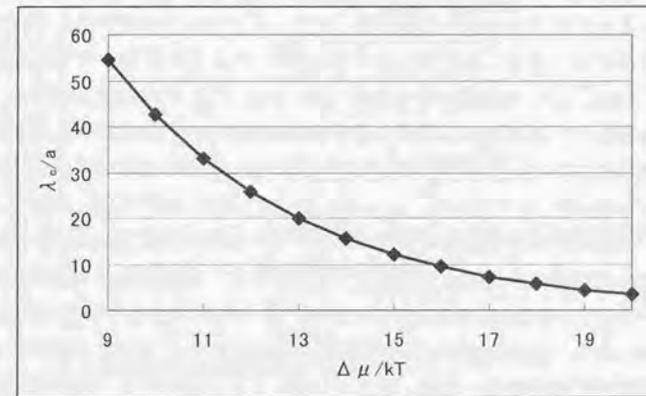


図 3-6 各  $\Delta\mu/kT$  に対する勢力範囲  $\lambda_c/a$ ,  $\phi = 10kT, \epsilon = 0.5 (\lambda_c = 12a)$

図 3-5 は  $\phi = 10kT$ ,  $\epsilon = 0.5$  ( $\lambda_s = 12a$ ) とし, 入射フラックス  $J$  を変えた時, すなわち,  $\Delta\mu$  を  $9kT$  から  $20kT$  まで変えたもので, (a) 成長速度, (b) 高さの分散の時間変化である. なお, 各  $\Delta\mu/kT$  に対する式 (3-8) で得られるクラスタの勢力範囲  $\lambda_c$  を図 3-6 に示してある. 図 3-5 より成長様式は次の四つに分類される

- (1)  $\Delta\mu/kT > 19$ : 高さの分散が単調に増加する事から, 多核多層領域, すなわち, カイネティックラフニング成長領域である.
- (2)  $19 > \Delta\mu/kT > 15$ : 蒸発は  $\Delta\mu = 15kT$  の場合でも 10% 程度であり, 高さの分散もあまり増加せず振動することから MBE 成長領域である.
- (3)  $15 > \Delta\mu/kT > 10$ : この領域は蒸発が無視できない領域で, 表面構造の周期変化に伴う成長速度の周期変化<sup>12)</sup>がある領域である.
- (4)  $10 > \Delta\mu/kT$ : この領域は蒸発が頻繁に起こる領域であるため, 二次元核形成頻度が小さく, 揺らぎによりたまたま大きくなったクラスタの上に更に核形成する. そのため表面構造は (3) の領域に比べ多層化する (分散を見て, 8 層目の値が (3) の領域のものに比べ大きくなっている).

なお, より小さなフラックスの場合は, シミュレーションの格子サイズ内で単核一層成長する. また,  $\phi < 5kT$  ( $\epsilon = 0.5$  の時) のような普通の蒸気成長の場合には, (2), (3) の領域がなく直接 (4) から (1) の領域に移行する.

以上をまとめ, 温度または物質に関する成長条件  $\phi/kT$  を横軸に, 入射原子フラックス量に対応した成長条件  $\ln(J/N_0\nu) \equiv (\Delta\mu - 3\phi)/kT$  を縦軸に成長様式を整理したものが図 3-7 である.  $\lambda_c = 4a$  (○) では 1 層目完成時に  $C_1$  が再び大きくなり, 表面構造の周期変化が見られたが,  $\lambda_c = 3a$  (×) では  $C_1$  は単調に減少し表面構造の周期変化が見られなかった. したがって, 表面構造の周期変化が見られる限界は  $\lambda_c = 3.5a$  ( $\Delta$ ) と見積れる. また,  $\lambda_c = \lambda_s$  でおおよそ 10% 程度しか蒸発がないので, 蒸発が無視でき表面構造が周期変化する MBE 成長条件を満たす領域は斜線部となる. なお, シミュレーションにおいて  $\lambda_c$  一定で成長様式が整理されたことから, MBE 成長を特徴づける長さとして, ステップの無い完全面の場合  $D_s/J$  のべき乗であることが言える. なお, この件に関しては次節においても検討する.

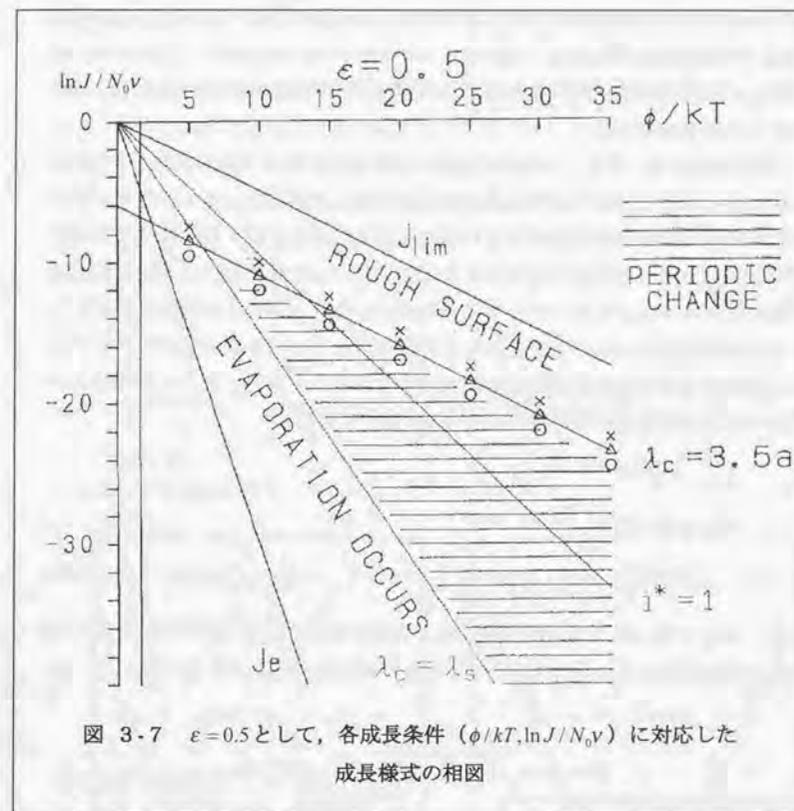


図 3-7  $\epsilon = 0.5$  として, 各成長条件 ( $\phi/kT, \ln J/N_0\nu$ ) に対応した成長様式の相図

### 3.2.1 微斜面での成長様式

MBE 成長における実際の実験では, ステップのない完全面を作ることは難しく, 低指数面からわずかに傾いた微斜面での成長を調べることになる. 微斜面の成長は一般にステップ列の前進とステップ間における二次元核形成によるクラスタの成長の競合となる. 平均ステップ間隔  $\lambda$  の微斜面を考えると, 成長条件によりステップ間に二次元核発生がない場合は, 成長はステップの前進だけの寄与になり (これをステップフローモードと言う) 表面構造の周期的変

化は見られなくなる。一方ステップ間に二次元核が頻繁に発生し、それにより作られるクラスタの成長が支配的な場合（これを層成長モードという）は表面構造に周期的変化が現れる。ステップフローモードと層成長モードの境界、すなわち、微斜面成長における RHEED 強度の周期的変化が観測されなくなる限界をこの節では調べた。

BCF 理論を用いると、ステップ間隔  $\lambda$  と吸着原子同士の衝突までの平均拡散距離  $\lambda_c$  との大小関係で以下のように説明される。入射フラックスが小さいか基板温度が高く表面拡散係数が大きい場合には  $\lambda_c > \lambda$  となり、吸着原子同士が衝突する前にステップに取り込まれることになり、ステップ間での二次元核形成が起らずステップフローモードの成長様式を取る。逆の場合は層成長する。この説明は定性的であり、定量的評価が重要であるので、層成長とステップ成長の境界を定量的に定めるために、成長中におけるステップとステップ間との高さの相関を以下の相関関数  $G(r)$  を用いて調べた。<sup>[33]</sup>

$$G(r) = \langle \Delta z_i \cdot \Delta z_{i+r} \rangle \quad (3-19)$$

$$\Delta z_i = z_i - \langle z \rangle$$

ここに、 $i$  は結晶表面の  $i$  番目の格子点であり、 $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  はステップの平均方位に垂直に計った  $i$  番目の格子点と  $j$  番目の格子点との距離である。 $\Delta z_i$  は初期状態の高さから計った平均の高さ  $\langle z \rangle$  からの偏差である（図 3-8）。

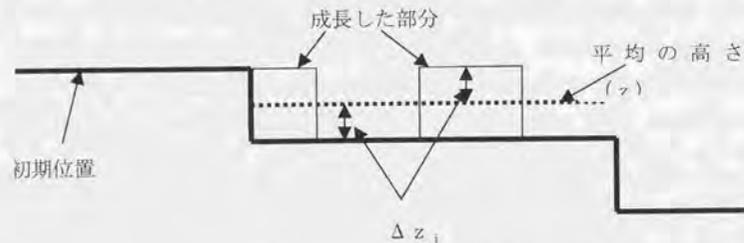


図 3-8  $\Delta z_i$  の取り方の説明図

図 3-9 は  $64 \times 64$  の格子に 2 本のステップを導入し平均ステップ間隔  $32a$  で初期状態を直線状のステップから成長させ、0.5 層成長した時の相関関数である。(a) は  $\phi_x = \phi_y = \phi_z / 4 = 5kT$ ,  $\Delta\mu = 8kT$ ,  $\lambda_c = 148a$  ( $\epsilon = 0.5$ ) とし  $\lambda_c = 20a$  となるようなパラメータを選び、テラスの中央付近に核形成し、層成長モードで成長する条件としたもの、(b) は (a) と入射フラックス  $J$  を等しくとり、基板温度を 1.23 倍して、 $\lambda_c = 32a$  となるように各パラメータを調整し、ステップフロー成長条件となるようにしたものである。なお、このシミュレーションでは縦方向と横方向の結合エネルギーを変えてあり、この場合の表面構造を特徴づける長さ  $\lambda_c$  は式 (3-16) の分母がキンク位置のエネルギーに関係していることから、

$$\lambda_c = (D_s / J)^{1/4} = \left( \frac{N_0^{-1} v \exp[-\epsilon\phi_z / kT]}{N_0 v \exp[-(\phi_x - \phi_y - \phi_z) / kT + \Delta\mu / kT]} \right)^{1/4} \quad (3-20)$$

となることを利用した。

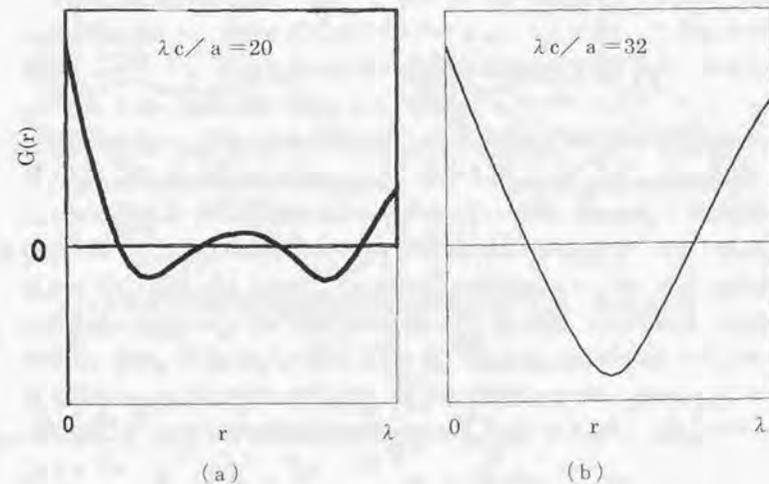


図 3-9 微斜面成長時の高さの相関

(a) ではステップ端での高さとテラス中央での高さが等しくなることから  $r=0.5$  付近で上に凸になる。一方 (b) ではテラスの中央に核ができず高さに差が出ることから下に凸な単調な形になる。(a)、(b) 両ケースの表面構造を図 3-10 に示しておく。なお、条件 (a)、(b) は実験で良く行なわれているように、入射フラックスを一定として基板温度を変えた場合になっており、図 3-11 はその時の RHEED 強度に対応した格子点密度  $C_1$  の時間変化を示している。低温では、入射フラックス  $J$  に対し表面拡散頻度が小さいため、 $\lambda_c < \lambda$  となりテラス間で二次元核形成が起こり、表面構造の周期変化が見られる。一方、高温では表面拡散のための励起エネルギーが小さくなる。そのため拡散頻度が大きく  $\lambda_c > \lambda$  となり、テラス間での二次元核形成は起こらず、成長は連続的になる。この事実を利用して表面拡散 ( $D_s = a^2 \nu \exp[-E_{sd}/kT]$ ) の励起エネルギーを見積もることができる<sup>[34][35]</sup>。

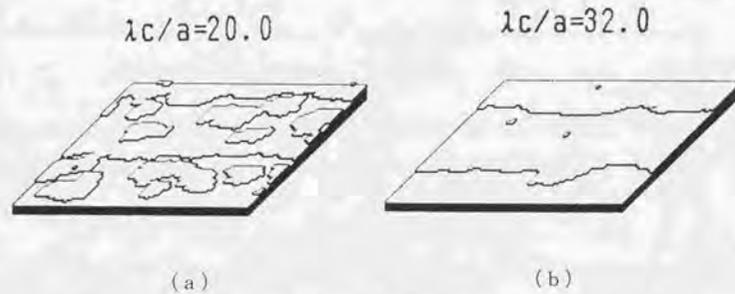


図 3-10 図 3-9 に対応した表面構造のスナップショット

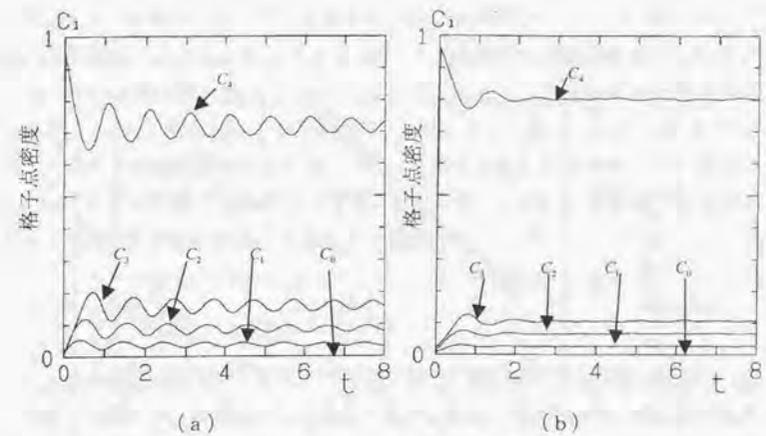


図 3-11 微斜面成長時の格子点密度  $C_1$  の時間変化

式 (3-19) で表される相関関数を用いてステップフローモードと層成長モードの境界を決めたいわけであるが、上に凸部が初めて出てくる境界の  $\lambda_c$  を見積るのは難しく、凸部の極大値がゼロになるところと定義してその境界を求めた。というのは、凸部の極大値がゼロになるような成長条件では、早晚ステップフローモードの成長になるからである。

上記の定義にしたがい表面拡散距離  $\lambda/a$  と特徴的長さである  $\lambda_c/a$  との関係を図 3-12 に示した。横軸が  $\ln(\lambda_c/a)$ 、縦軸が  $\ln(\lambda/a)$  としたもので、 $\lambda/a$  と  $\lambda_c/a$  に非常に良い直線関係があることが分かり、MBE 成長条件での微斜面成長を特徴づける長さは  $D_s/J$  のべき乗で表されることが分かる。なお、直線の傾きは 1.1 であったことから、この条件では特徴的長さとして、ステップ間隔  $\lambda$  と入射フラックス  $J$  との間に  $\lambda \propto J^{-1/4}$  という 1/4 乗則になっていることが分かった。なお、計算に際し、結合エネルギーを  $\phi_s = \phi_v = \phi_d/4 = 5kT$  とし、面内に 4 本のステップを導入した。また、ステップ間隔  $\lambda$  はシミュレーションサイズで調整し、 $\lambda_c$  の大きさの調整は入射フラックス  $J$ 、すなわち、 $\Delta\mu/kT$  で行った。

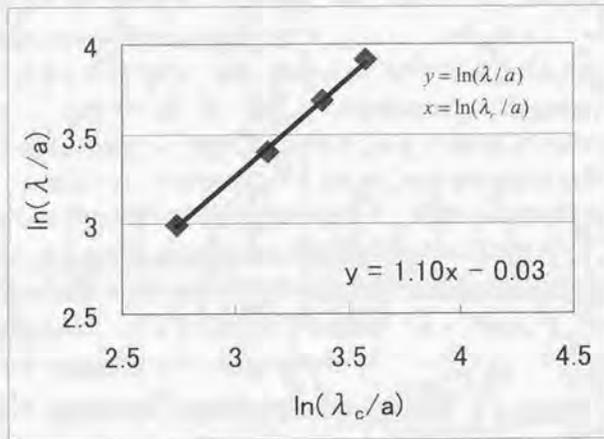


図 3-12 ステップフロー成長と層成長モードの境界,  
 $\phi_x = \phi_y = \phi_z / 4 = 5kT$

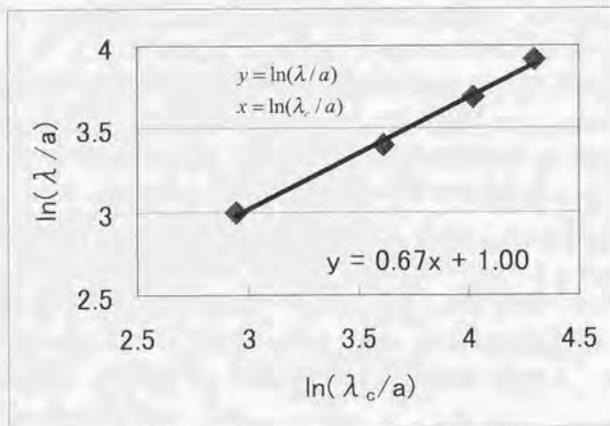


図 3-13 ステップフロー成長と層成長モードの境界,  
 $\phi_x = \phi_y = \phi_z / 2 = 10kT$

図 3-13 は結合エネルギーを  $\phi_x = \phi_y = \phi_z / 2 = 10kT$  とし、図 3-12 と同様に層成長モードからステップフローモードへの移行する限界を求めたものである。この場合は傾きが  $(\lambda_c)^{2/3}$  となっていることから、MBE 成長を特徴づける長さは  $\lambda \propto (J)^{1/6}$  となり、1/6 乗則になっている。図 3-12 と図 3-13 のケースでべき乗則が異なっている。このべき乗則が変わる理由として、Villain 等<sup>[10]</sup> はオーダー解析 (具体的な吸着原子密度は得ていない) を行い、臨界核サイズ  $i$  と MBE 成長を特徴づける長さ  $l$  との間に

$$l \propto \left( \frac{D_s}{J} \right)^\alpha, \quad \alpha = \frac{i}{2i+4} \quad (3-21)$$

のべき乗の関係があることを示している。また、Mo 等<sup>[6]</sup> は実験で 1/4 則と 1/6 則を得ている。式 (3-21) よると、(b)  $\phi_x = \phi_y = \phi_z / 2 = 10kT$  の場合は臨界核サイズが 1 となり、(a)  $\phi_x = \phi_y = \phi_z / 4 = 5kT$  の場合は臨界核サイズが 2 となっていることになる。実際 (b) の場合は横方向の結合が (a) に比べ 2 倍であるので一旦結合したボンドを切るまでの待ち時間が長くなり、臨界核サイズは (a) に比べ小さくなる。図 3-20 に (a), (b) に対応した表面構造図を示してある。それによると (a) では形成されるクラスタの初期形状が DLA 的であり、(b) ではコンパクトな形を取っていることが分かる。DLA 的な形状を示すのは、一旦結合した原子は再び解離し表面に拡散していない証拠で、逆にコンパクトな形状を示すのは、しばしば解離していることを表している。臨界核サイズの問題に関しては、3.3.4 節で詳細を説明する。

(a), (b) は横方向の結合エネルギーを縦方向より小さくしてあり、GaAs や Si (100) 面の成長を単純立方格子で近似的に表している。金属のように結合が等方的な場合について、 $\phi = 20kT$  で  $\Delta\mu = 38kT$  となる入射フラックスを一定にして、成長温度を変えた時の特徴的長さを求めたのが図 3-14 である。低温で傾きが 0.6 と少し小さいが臨界核サイズは 1 で高温では 4 以上、その中間で 2 という見積もりができる。このように、微斜面成長における層成長モードとステップフロー成長モードの境界を見積もる実験を行うと、表面拡散の励起エネルギーや二次元臨界核サイズを見積もることができる。

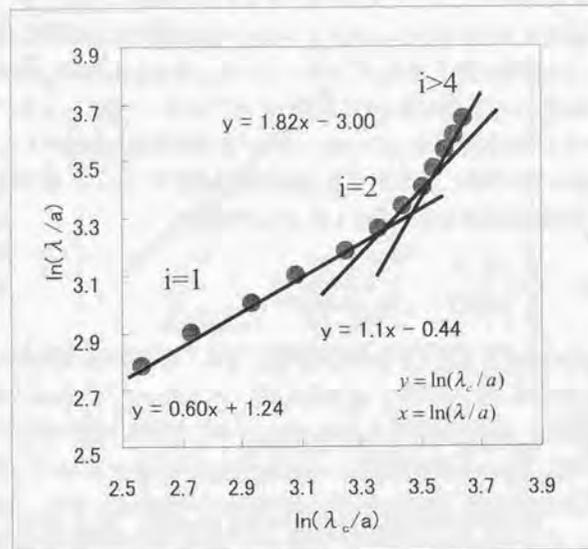


図 3-14 ステップフロー成長と層成長モードの境界, フラックス一定

### 3. 3. 3 微斜面成長時の拡散場

次に微斜面成長時の表面吸着原子密度 (テラスでの拡散場) を調べる。これは現状実験装置の性能が向上したとはいえ、未だ観測することは不可能と考えられるので、成長時の表面の情報として重要である。

MBE 成長条件では吸着原子の再蒸発は無視できるので、成長速度  $R$  は入射原子フラックスだけで定まり、

$$R = \Omega J \quad (3-22)$$

と表せる。ここに  $\Omega$  は原子の体積である。成長がステップフローモードである場合、ステップの前進速度  $v$  は  $R = \frac{av}{\lambda}$  より、ステップ間隔  $\lambda$  に比例し、

$$v = R\lambda / a \quad (3-23)$$

となる。この時、 $y$  方向の濃度場は一様として拡散場は  $N_1$  を吸着原子密度としたとき、

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2} + J \quad (3-24)$$

である (固定座標系)。ステップの移動速度に比べ表面拡散速度は十分速いとしてステップの移動に伴う影響を無視し (ステップに乗った移動座標系で考えると対流項があるがそれを無視した)、定常近似すると

$$D \frac{d^2 N_1}{dx^2} = -J \quad (3-25)$$

となる。したがって、吸着原子密度分布  $N_1(x)$  は 2 次関数

$$N_1(x) = \left( -\frac{1}{2} \frac{J}{D} \right) \left( x - \frac{\lambda}{2} \right)^2 + N_0 \quad (3-26)$$

になる。なお、解はテラスの中央を原点に、そこでの濃度を  $N_0$  とした。この解は、ステップの前進による物質の保存則は自動的に満たして、すなわち、ステップ端の境界条件

$$-2a^2 D \frac{dN_1}{dx} = v \quad (3-27)$$

を満たしている。2 のファクターはステップの両脇から原子の流れがあることに起因している。なお、濃度の絶対値は定まらず (平衡になっているとは限らず) MBE 成長ではステップの移動に関し、完全な拡散律速になっている。図 3-15 はシミュレーションにより得られた原子の濃度場である。初期ステップ位置を両端にして (a) は 0.5 層成長時、(b) は一層成長後の吸着原子密度分布である。これを求める際に吸着原子密度は非常に稀薄であるために、表面拡散場と認識できるためのデータを得るためには多くの独立なサンプルを採る必要がある。図を見て分かるように密度分布はテラスの中心で最大と、ステップ端で最小となりながらステップの移動と共に前進している。なお、実線は拡散場の解である 2 次関数を最小二乗近似したもので当てはめたもので、シミュレーションと解析解は非常に良い一致を見ている。

一方層成長モードでの拡散場はテラスでの二次元核形成、ならびに、形成されたクラスタの縁での原子の取り込みを考慮しなければならないので、解析的な方程式を求めそれを解くことは困難である。しかしながら、シミュレーションでは拡散場を得ることができるので、それを図 3-16 に示す。それによると、成長の初期は (1/16 層成長時) テラスに二次元核が形成されそれによる原子の取り込みがあるので、テラスの中央の密度は上がりきれず平らになる。この平らな濃度が二次元核形成の臨界過飽和度に相当するものと考えられる。更に成長すると (1/4, 1/2 層成長時) 核は大きくなり、原子の吸い込み口である縁の長さが長くなるので密度は更に低くなる。しかしながら、一層成長が完成するに伴って拡散場は 2 次関数的に回復する。このように層成長モードでは、拡散場も周期的変化をする。この結果は西永等の実験及び解析<sup>[27]</sup>を支持するものである。

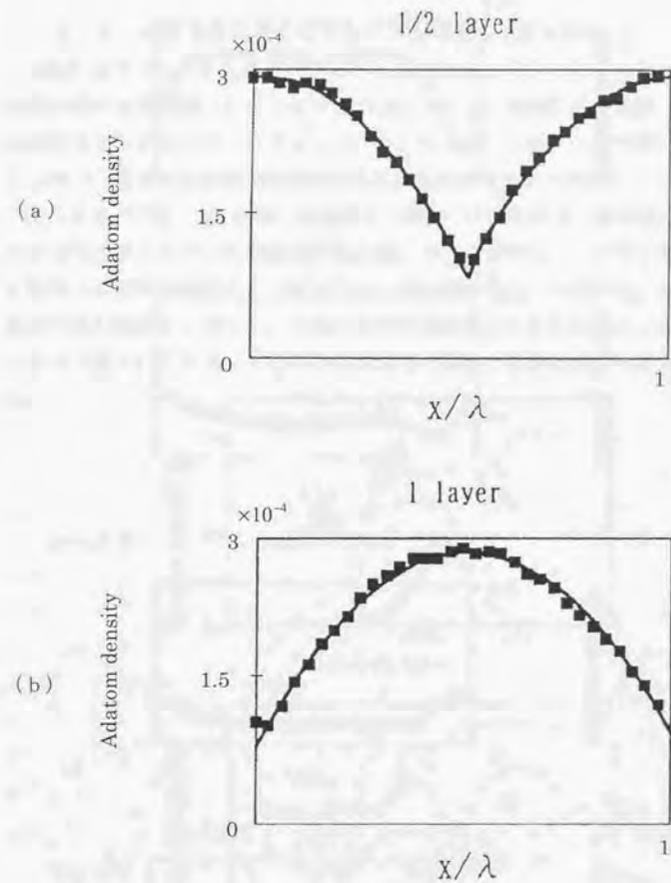


図 3-15 ステップフロー成長時の表面拡散場

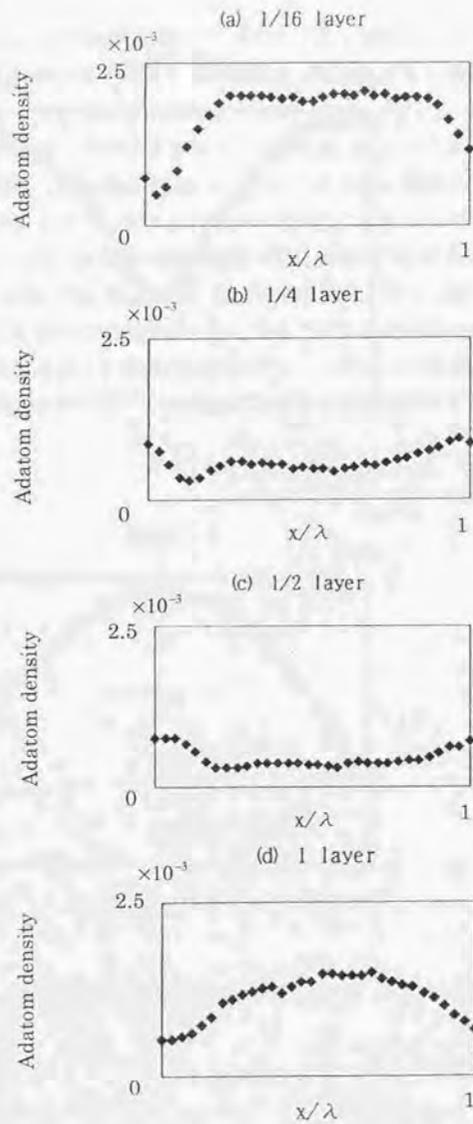


図 3-16 層成長時の表面拡散場

### 3. 3. 4 MBE 成長におけるクラスタ分布と二次元核形成

MBE 成長では二次元臨界核サイズは数個程度と考えられており、通常の核形成理論の適用は難しいように思われる。そこで、MBE 成長条件下での核形成過程をモンテカルロ・シミュレーションならびにマスター方程式による解析を行ない、核形成の時期や臨界核の大きさなどの見積もりを試みた。

先にも述べたように MBE 成長条件を特徴づける長さは、臨界核サイズにより異なるのでここでは代表的長さ  $\lambda_c = (D_s/J)^{1/4}$  で整理し、この長さを一定にして核サイズだけが異なるようなパラメータで解析する。すなわち、成長表面に垂直方向の結合を一定にし、面内に平行な結合の大きさを変えることで以下の2ケースについてステップの無い完全面での成長と微斜面成長の場合を解析した。

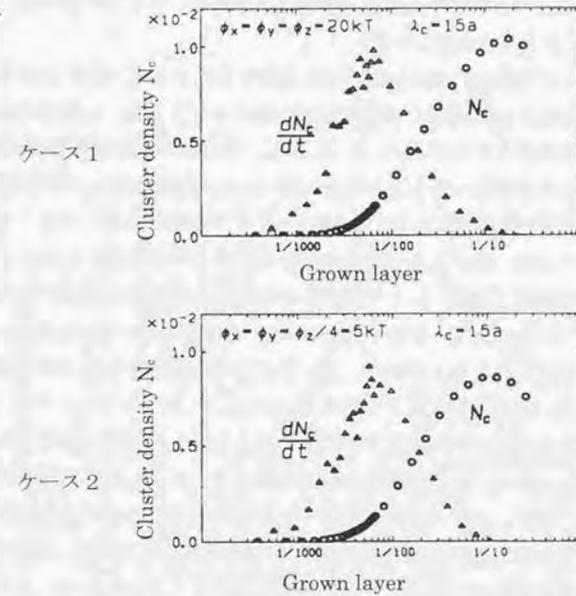


図 3-17 完全面での成長における全クラスタ密度  $N_c$  とその増加速度

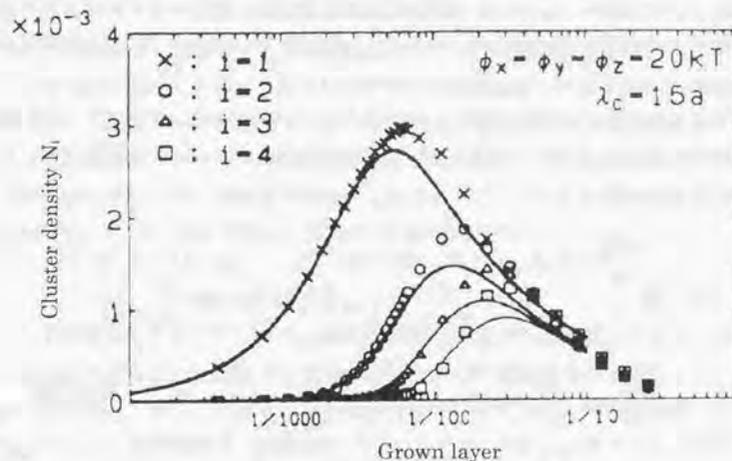
ケース 1: 垂直方向の結合エネルギーを  $20kT$ ,  $\varepsilon = 0.5$ , 面内の結合エネルギーを  $20kT$

ケース 2: 垂直方向の結合エネルギーを  $20kT$ ,  $\varepsilon = 0.5$ , 面内の結合エネルギーを  $5kT$

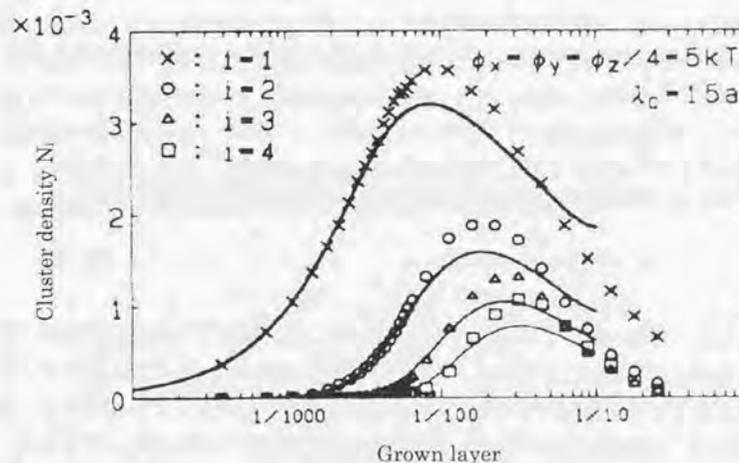
両ケースとも表面拡散距離  $\lambda_s = 148a$  であるが、核形成が起こりやすいように  $\lambda_c = 15a$  ( $\Delta\mu = 39.17kT$ ) とした。

図 3-17 は完全面から成長を開始した際の全クラスタ密度  $N_c$  (2 原子以上から成るクラスタの総数/全格子点数) ならびにその時間微分値  $dN_c/dt$  の時間変化を示したものである。時間軸である横軸を成長量で取っているが、MBE 成長条件では吸着原子の離脱は無視できるので、そのまま時間に相当する。ケース 1, 2 とも同様の変化を見せ、おおよそ 1/500 層成長時というごく初期に急激なクラスタの生成が起こっていることが分かる (核形成までの待ち時間に対応する)。この時点では殆ど核形成は起こっていないと考えられ、表面吸着原子密度は 0.002 程度であり、これが前節で述べた臨界過飽和度とみなせる。成長が 1/10 層を超えたあたりからクラスタ密度が減少するのは、クラスタ同士の合体が始まることによるものである。

次に臨界核サイズ (個数) を直接調べるためにクラスタサイズ別にクラスタ密度 (クラスタの総数/全格子点数) の時間変化を調べた。2, 3, 4 原子で構成されるクラスタの密度をそれぞれ  $N_2, N_3, N_4$  とし、それに加え吸着原子密度  $N_1$  の時間変化を示したのが図 3-18 である。図 3-18 の実線はマスター方程式 (3-28) (3-29) を数値的に解いた解である。この図ではケース 1, 2 に大きな差が現れている。ケース 1 では吸着原子密度のピーク位置と 2 原子クラスタ密度の急激な増加とが図 3-17 に示した全クラスタ密度変化のピーク位置にはほぼ一致している。また、その時点では 3 原子以上のクラスタがほとんど生成されていない。これらのことから、ケース 1 では、2 原子クラスタは安定なクラスタであり、臨界核は 1 原子であるといえる。一方、ケース 2 では、吸着原子密度は 3 原子クラスタが生成され始めてからも少しの間増え続け、遅れてピークを迎える。また、その後減少しながらも、ケース 1 に比べ大きな値を保ちつづける。これは、クラスタからの原子の解離による吸着原子の増加分であると解釈でき、臨界核は 3 原子以上であると推測される。なお、成長の後期に 4 原子クラスタ密度が 3 原子クラスタ密度より大きくなっている。これはクラスタを構成する原子数が少ないための形状効果と考えられる。



ケース 1



ケース 2

図 3-18 完全面での成長におけるクラスタ密度  $N_i$  の時間発展

次にシミュレーションから得られた結果を理論的に検証するために、クラスタ密度  $N_i$  の時間発展の方程式（マスター方程式）を以下のように考え数値的に解いた。

クラスタ同士の合体は無視し、クラスタのサイズ変化は、クラスタへの吸着または解離は 1 原子によるものだけと仮定すると、マスター方程式は  $i$  体クラスタについては、

$$\frac{dN_i}{dt} = w_{i-1}^+ N_{i-1} + w_{i+1}^- N_{i+1} - (w_i^+ + w_i^-) N_i, \quad (i = 2, 3, \dots) \quad (3-28)$$

であり、また、吸着原子密度  $N_1$  の時間変化は、入射フラックス  $J$  を含めて、

$$\frac{dN_1}{dt} = J + \sum_{i=2} (w_{i-1}^- N_{i-1} - w_i^+ N_i) + w_2^- N_2 - w_1^+ N_1 \quad (3-29)$$

となる。なお、上式最後の 2 項がつくのは、2 体クラスタの解離で 2 つの吸着原子が生まれ、逆に 2 つの吸着原子の合体で 1 つの 2 体クラスタが生まれるためである。ここに  $w_i^+, w_i^-$  はそれぞれ  $i$  体クラスタへの吸着頻度、離脱頻度である。

次に、遷移頻度  $w$  の見積もりであるが、吸着頻度はクラスタの周の長さ  $\sqrt{i}$  に比例するとし、

$$w_i^+ = D_1 N_1 \sqrt{i} \quad (3-30)$$

で与える。離脱頻度は面内方向の結合が 1 本だけの原子の解離だけとし、

$$w_i^- = 2 \frac{D_1}{a^2} \exp[-\phi/kT]/4 \quad (3-31)$$

とした。最初の因子 2 は小さなクラスタでは、面内結合 1 本の原子はおおよそ 2 個含むところからきている。また、最後の 4 の因子は、シミュレーションが正方形格子なので解離できる方向が 1/4 であることに起因したものである。図 3-18 の実線は上記のマスター方程式を数値的に解いて得られたものである。シミュレーションと良い一致を見ていることから、吸着頻度や離脱頻度は、式 (3-30)、(3-31) で見積って良いと考えられる。

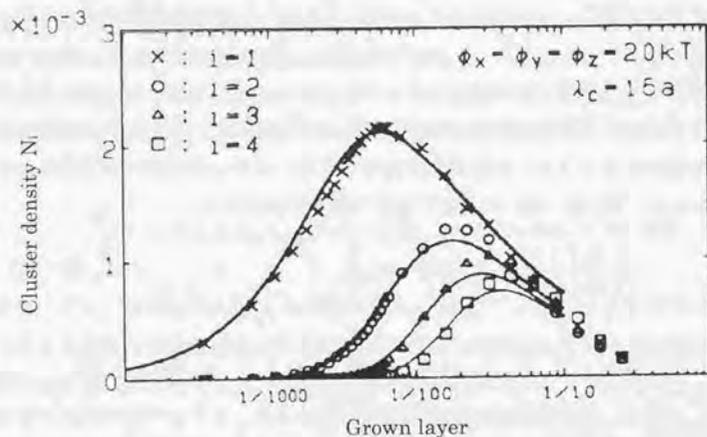
微斜面成長の場合は、平均間隔  $\lambda$  で並んだ平行ステップ列を考慮に入れる必

要がある。ステップ間隔として  $\lambda = 32a$  を選ぶと、ケース 1、2 共に  $\lambda > \lambda_c$  を満たしているため、層成長する条件である。シミュレーション結果、図 3-19 の記号で示すようにクラスタ密度の時間変化は完全面成長の場合と同様になる。

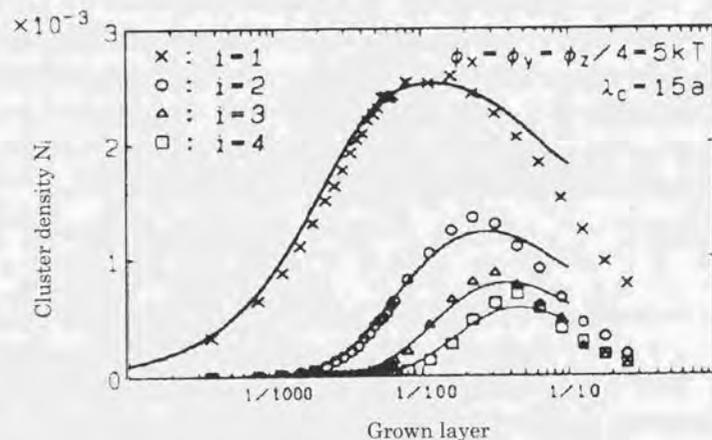
ただし、吸着原子の一部はステップ列に取り込まれるので、表面吸着原子密度が下がるためクラスタ密度の絶対値は小さくなっている。このクラスタ密度の時間変化をマスター方程式で解析するには、ステップの存在を考慮しなければならず、式 (3-29) の右辺に以下の項を付け加えた。

$$\frac{1}{2} \frac{D_1}{a\lambda} \left( \frac{1}{a^2} \exp[-2\phi/kT] - N_{Step} \right) \quad (3-32)$$

正の項がステップから離脱する分で、キンクからの離脱頻度に見合うようにした。負の項がステップに取り込まれる分であり、ステップ近傍の吸着原子密度  $N_{Step}$  による。微斜面成長では前節で示したように、ステップ間テラス上に表面拡散場が形成されるため、 $N_{Step} < N_1$  となる。ステップフロー成長モードの際には 2 次関数の場となるので、その値を用いてマスター方程式の数値解を得たところシミュレーション結果と良い一致は見られなかった。理由は定かでないが  $N_{Step} = N_1/4$  という値を用いると図 3-19 の実線の場合の様にシミュレーションと良い一致が見られた。以上の解析から、ステップ列の影響は吸着原子およびクラスタ密度を全体的に減少させるのみで、二次元核形成過程に対する顕著な影響は見られない。これは  $\lambda_c < \lambda/2$  であるのでテラス中央付近ではステップの存在が感知されず、成長開始以後の吸着原子濃度上昇は完全面での上昇と同じになるため、核形成の待ち時間に差が無いと考えられる。



ケース 1



ケース 2

図 3-19 微斜面成長時のクラスタ密度  $N_i$  の時間発展

### 3. 3. 5 表面構造に対する結合の異方性と表面拡散の異方性

近年 STM (走査トンネル顕微鏡) などで代表されるように結晶表面構造が原子レベルで観察できるようになり, 形成される微細構造がいかなる要因であるかに興味を持たれている. 特に Si(001)面での非常に異方性の強いクラスタ<sup>[8]</sup>や GaAs(001)面微斜面成長におけるステップ方位とステップ構造の違い<sup>[9]</sup>などが報告されている. このような異方性の強いクラスタができる主原因が表面拡散の異方性なのか, 結合エネルギーの異方性なのか議論が別れた. この問題に関し, 多少のコメントがあるものの<sup>[10]</sup>詳細な研究が無い. この節は2章で説明した表面拡散の異方性, および, 結合の異方性を取り入れることができるシミュレーションで上記の問題の解答を得ることを目的としている.

BCF 理論によるとステップの移動速度は表面拡散距離 $\lambda_s$ に比例するので, 表面拡散距離に異方性があれば, 結合が等方的でも異方性のあるクラスタが形成される. しかしながら, BCF 理論<sup>[6]</sup>は結晶表面から頻りに吸着原子が離脱する状況での理論であるので, MBE 成長の様な離脱が無視できるような状況に当てはめるわけにはいかない.

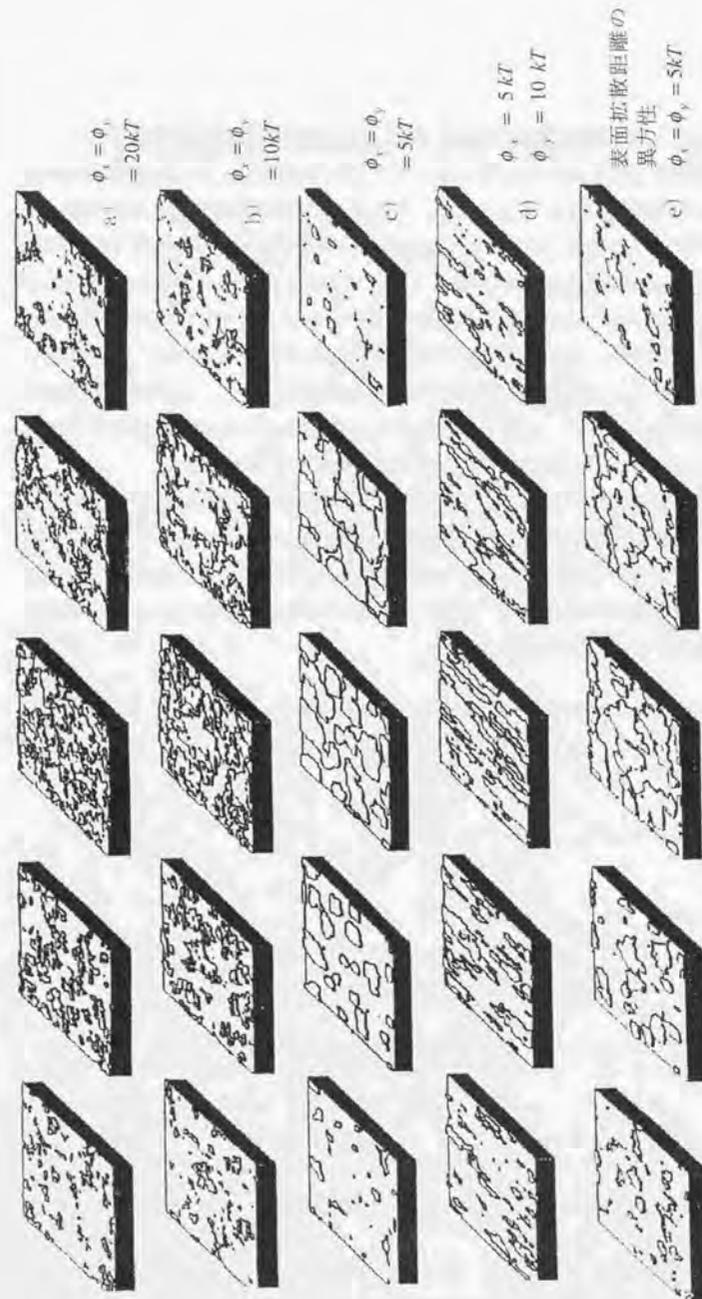


図 3-20 4層目から5層目までの表面構造のスナップショット

図 3-20は結合エネルギーの異方性(a)~(d)と表面拡散の異方性(e)を示したものであり、下地との結合エネルギーを $\phi_z = 20kT$  ( $\lambda_z = 148a$ : 表面拡散が等方的な時)を一定にし、(a)  $\phi_x = \phi_y = 20kT$ , (b)  $\phi_x = \phi_y = 10kT$ , (c)  $\phi_x = \phi_y = 5kT$ , (d)  $\phi_x = 5kT, \phi_y = 10kT$ とし、 $\lambda_x = 20a$ の場合の4層目から5層目までの表面構造のスナップショットである。なお、これらのパラメータの違うケースは、取り扱う物質が異なっていることにあたる。(a), (b), (c), (d)の何れの場合も安定核が生成後、成長合体した元の平らな表面に戻っている。(c)と(d)の場合は2原子クラスターの解離があり、また、面内の結合に異方性が強くても $\lambda_x$ が適当に大きく $\lambda_z$ に比べ十分小さいならば、表面構造の周期変化が可能である。(b)の構造が(a)の構造に似ているのは、何れの場合も2原子クラスターの解離が無視できるからであり、この場合は安定クラスターの初期形状はDLA (Diffusion-Limited Aggregation) 的になる。一方(c)の場合は横方向の結合エネルギーが小さいので、2原子クラスターの解離が無視できなくなり、吸着原子はキンク位置で結晶に組み込まれるという成長様式をとる。この場合は原子が結晶に組み込まれるまでに余裕があるので、(a), (b)の場合に比べ結晶性の良いものが得られると期待できる。(d)のように結合に異方性がある場合には、生成されるクラスターは楕円状になる。この時の表面構造を特徴づける値 $C_{22}$  (細線: クラスターを形成しているもの)と $C_{12}, C_{21}$  (太線)を示したのが図 3-21である。

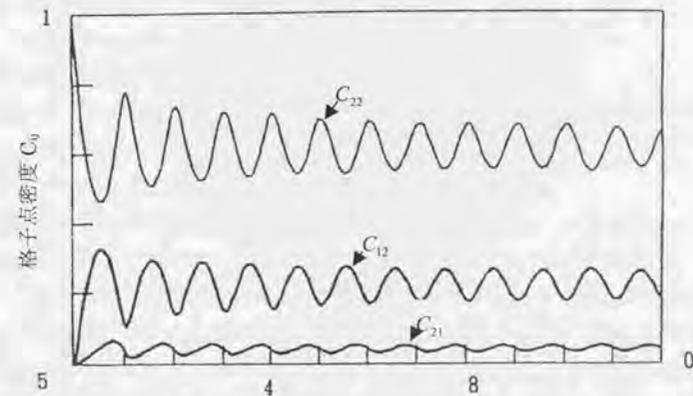


図 3-21 格子点密度  $C_i$  の時間変化

ここに、 $C_{10}$  は x 方向の結合数  $i$ 、y 方向の結合数  $j$  をもった格子点密度である。 $C_{12} > C_{21}$  となっているのは結合の異方性のためで、強い結合の方向にステップが長いことを示している。また、 $C_{21}$  のピークが一層の完成近くにあるのは取り残された窪みも楕円形だからである。この場合のクラスタ形成過程は、「y 方向へ結合してきた原子は結合が強いため解離できない。しかしながら、x 方向に結合してきた原子は結合が弱いためしばしば解離し、また、ステップに沿って拡散しキック位置で結晶に組み込まれる」という風になり、y 方向に伸びる異方性の強いクラスタが形成される。

表面拡散距離の異方性を計算したケース (e) は x 方向の拡散頻度と y 方向の拡散頻度を 9.9 : 1 という極端に表面拡散距離に異方性を入れ、(c) と同じ結合エネルギーでシミュレートしたものである。この場合、動的な振る舞いを見ない限り、表面構造の差がほとんど見受けられないことが分かる。すなわち、表面拡散の異方性では異方的なクラスタの形成は起こらない。これを理解するために以下の様な単純なモデルでシミュレーションを行なった。

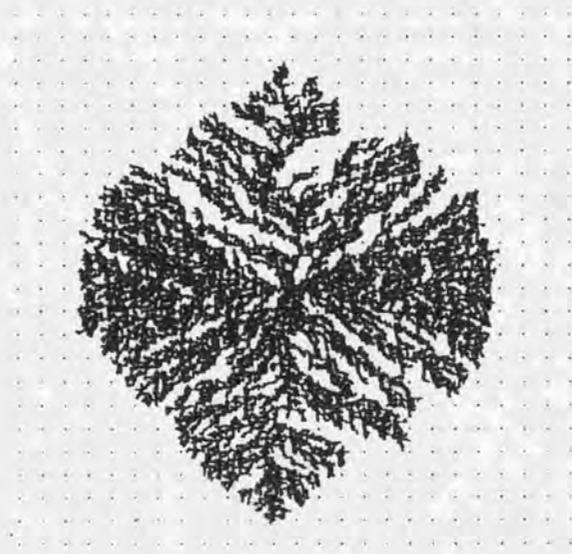


図 3-22 片方向表面拡散で形成される DLA クラスタ

注目する表面に一つの種原子を置いて固定しておく。原子の供給は種原子から離れたところから一様に来るとし、種原子と接触すると直ちに結晶化するものとする。更に、供給原子は x 方向だけに拡散できるものとする。このような単純なモデルで生成したクラスタ形状を図 3-22 に示す。y 方向への成長は種結晶の y 方向の先端に両脇から原子が供給されて行なわれ、異方的なクラスタはできない。以上より、Mo 等<sup>[96]</sup>により報告されている表面に形成される異方的なクラスタは、結合エネルギーの異方性であり、表面拡散の異方性の寄与は小さいと結論できる。

### 3. 4 DLA 凝集体の熱緩和過程

#### 3. 4. 1 緩和過程におけるスケール則

極低温で MBE 成長を行うと、成長初期に形成されるクラスタは図 3-23 で示すように DLA(Diffusion Limited Aggregate)タイプのクラスタが形成される。形成されるクラスタはシミュレーションばかりではなく、また MBE 成長という特殊な成長法ばかりではなく、薄膜成長で多くの報告がなされている。例えば、Ru(0001)基板面上の Au 薄膜成長初期のクラスタが、2次元 DLA クラスタのフラクタル次元と良い一致を示している、それを熱緩和させると



図 3-23 MBE 成長条件下のシミュレーションで得られたクラスタ。  
 $\phi = 20kT$ ,  $\Delta\mu = 36kT$ ,  $\epsilon = 0.5$

密な形に緩和する現象が報告されている<sup>[97]</sup>。また、アモルファスカーボン基板にカルシウムステアリン酸を蒸気成長させて形成した薄膜は DLA クラスタとみなされ、熱緩和後多角形のクラスタへと形が変化することを観察している<sup>[98]</sup>。何れの場合も成長は低温の基板で行なわれたものであり、その場合は一度クラスタに原子・分子が結合するとその場で結晶化し、それ以後原子の位置が変わらないためである<sup>[99][100][101]</sup>。このようにして作成されたクラスタは 3.3 節で示したような特徴的長さで基板上に分布し、制御されたクラスタ列を作

る可能性がある。しかしながら、DLA タイプのクラスタはその形成過程から見て結晶性が良いとは言えず、形成後熱緩和させて結晶性の良いものを作る必要がある。この緩和過程にはいくつかの異なる機構が関与していると考えられる。本節では、DLA タイプクラスタの熱緩和過程を理解するため、緩和過程についての理論的考察を行い、シミュレーションでその正しさを示す。なお、通常のコンパクトな結晶については、緩和機構に対する結晶の大きさと緩和時間の関係が調べられている<sup>[46][47][48][49]</sup>。

フラクタル凝集体の平衡形への熱緩和過程は、自己相似構造を持つクラスタの単純化された緩和過程である。なお、同様な緩和過程に関し、Toyoki と Honda らにより相境界の緩和過程の問題で取り扱われていて<sup>[50]</sup>、実験もおこなわれている<sup>[51][52]</sup>。

自己相似構造を持つ DLA 凝集体は、二つの特徴的長さをもつ。一つはクラスタ全体の径の長さ (upper cut-off) ともう一つは凝集体の枝の太さ (lower cut-off) である。径の長さは緩和過程の後期で変化するので、緩和過程を支配するのは、枝の太さ (以後その長さを  $\xi$  と書く) とクラスタの周の長さとの関係である。フラクタルパターンでは  $\xi$  とそのクラスタの周の長さ  $A$  との間に、

$$A \propto \xi^{-D} \xi^{d-1} \quad (3-33)$$

と一般に表される。ここに、 $D$  はフラクタル次元、 $d$  は空間次元である。なお、最初の項は一辺が  $\xi$  のユニット (2次元では正方形) でクラスタを覆った数で、2項目はそのユニットの表面積 (2次元では周の長さ) である。平衡状態における緩和過程では、凝集体と基板上的吸着原子が同時に存在し、結晶化の駆動力は働かない。したがって、形の変形に関する駆動力は長さ  $\xi$  で特徴づけられる局所的な場所でしか働かない。したがって、 $\xi$  の時間変化  $v$  は、

$$v \propto \frac{d\xi}{dt} \propto \left(\frac{1}{\xi}\right)^\beta \quad (3-34)$$

または、

$$t \propto \xi^{\beta+1} \quad (3-35)$$

と表すことができる。ただし、 $\beta$  は 3.4.2 節で示す緩和機構によるものである。以上式 (3-33)、(3-35) より、周の長さ  $A$  は

$$A \propto t^{(d-1-2D)/(\beta+1)} \equiv t^{-\nu} \quad (3-36)$$

と時間のべきで減衰していくことが分かる。

### 3.4.2 緩和機構

基板面上に形成された DLA タイプの凝集体の具体的な緩和機構を示す  $\beta$  の具体的な形を書き下すことは非常に難しいので、単純な現象論から求める<sup>[46][47]</sup>。

DLA 凝集体は熱緩和により平衡形へ形を変化していくわけであるが、その変形の律速過程としては①エッジから基板表面への脱着機構、②基板表面での表面拡散、③エッジに沿った原子の移動によるエッジ拡散、が考えられる。

①については、凝集体の局所的部分での変形速度  $v$  は、その部分での曲率  $\kappa$  に比例するとして良い (Gibbs-Tomson 効果)<sup>[53]</sup>。曲率は凝集体の枝の太さの逆数に比例しているため、 $v \propto \kappa \propto 1/\xi$  となり、この場合は  $\beta=1$  を得る。

②の表面拡散が律速過程となる場合は、拡散層の厚みは、そこでの局所的半径  $r$  とすると、濃度場  $c$  は  $1/r$  に比例し、したがって変形速度は濃度場の勾配  $\nabla c$  に比例することから、 $1/r^2$  となる。すなわち

$$d\xi/dt \propto \nabla c \propto 1/\xi^2 \quad (3-37)$$

となるので、この場合は  $\beta=2$  である。

③のエッジ拡散の場合は、形の変形はエッジに沿った原子の流れ  $j_A = \nabla_A c_A$  だけによるので、その変形速度は

$$d\xi/dt \propto \nabla_A \cdot j_A \propto \Delta_A c_A \propto 1/\xi^3 \quad (3-38)$$

となり、この場合は  $\beta=3$  である。ここで添え字  $A$  はエッジに沿った量であることを示す。

ここでは、基板上的 2次元結晶を取り扱うので、DLA 凝集体のフラクタル次元  $D$  はおよそ 1.72<sup>[54]</sup> である。したがって、エッジでの脱着機構が律速過程になっている場合は  $\nu=0.36$ 、基板上的表面拡散過程が律速過程になっている場合は  $\nu=0.24$ 、凝集体のエッジでの拡散過程が律速過程の場合は  $\nu=0.18$  が期待できる。

これら 3つの律速過程は現実には同時に起っている。凝集体が変形するためには、固体原子 (全ての近傍に原子が結合している原子を指す) はエッジ原子

(エッジにあって表面へ拡散できる原子) または表面吸着原子 (近傍に一つも原子が無い原子) となって、エッジ拡散または表面拡散して移動する必要がある。エッジ拡散または表面拡散による原子の移動過程は並列 (同時という意味) に行なわれていて、緩和過程を支配するのはそのうちの早い過程になる。また、これらの2つの過程は脱着過程による原子の移動過程とは直列 (順次という意味) の関係にあり、緩和過程を支配するのはそれらのうち遅い方の過程になる。緩和過程の初期は短い距離での原子の移動が形の変形を支配し、原子の移動は十分早く、その時は遅い過程である脱着過程が律速となる。時間が経つと、緩和過程はより長い距離の原子の移動が必要になり、移動に関し非常に長い時間必要になる。その時、凝集体から表面への離脱過程が困難なほど基板温度が低温では、エッジ拡散が緩和過程を支配することになる。しかしながら、凝集体の変形の時間変化を示すベキ $v$ はエッジ拡散の方が表面拡散に比べ小さく、また、枝の太さ $\xi$ が太くなればなるほど、その枝の反対側へ移動するまでにかかる時間がエッジ拡散で移動する方が表面拡散で移動するものに比べ長くなる。したがって、凝集体の緩和過程における時間変化は、エッジ拡散の律速過程から表面拡散が律速過程になるように変化することになる。

### 3. 4. 3 モンテカルロ・シミュレーション

3. 4. 1. ならびに3. 4. 2で示した緩和機構に関する実験が未だ無いので、本論文での主張が正しいかどうか調べるためモンテカルロ・シミュレーションを行った。

シミュレーションモデルは、三角格子基板の原子の表面拡散過程、エッジ拡散過程をシミュレートし、蒸気相との脱着過程は基板温度が低温であることから無視した。この緩和過程を解析する上で格子構造は本質的ではなく、三角格子を用いたのは、エッジ拡散するさいにエッジに沿って一回の遷移で拡散できるようにするためである。基板の表面拡散頻度を基準として1とし、各遷移頻度は詳細釣り合い条件を満たすように、エッジ拡散に付いては、

$$K_{m,n}^D = \exp \left[ -\frac{mE_b}{kT} - \frac{nE_d}{kT} \right] \quad (3-39)$$

とし、凝集体から表面への離脱に関しては、

$$K_l^M = \exp \left[ -\frac{lE_b}{kT} - \frac{\Delta\mu}{kT} \right] \quad (3-40)$$

とした。ここに、 $m (=0,1,2,3)$  はエッジに沿って移動するさいに切るボンドの数で、 $E_b$  はボンドエネルギーである。エッジ拡散のための励起エネルギーは切らずに移動するさいのボンドの数  $n (=1,2)$  に比例するとし、その1本当たりの励起エネルギーを  $E_d$  とした。 $l (=1,2,3,4,5)$  は原子が凝集体から基板表面へ移動するさいに切るボンドの数で、 $\Delta\mu$  は吸着原子が凝集体になった時のエネルギー利得分である。

式 (3-39)、(3-40) の遷移頻度に従って原子を移動させるのであるが、この場合も①低温であること、②状態数が64に及ぶことを考慮して、2章で示したように、アルゴリズムとしては「待ち時間法」を、また、状態数が多いことから遷移過程の選択には「2分探索法」を採用して計算の高速化をはかった。

なお、上記のシミュレーションでは緩和過程に関し2通りのパスがある。一つはカイネティクスを伴わない (エッジの原子と凝集体内部の原子を区別していない) エッジ拡散と、もう一つは凝集体となるエネルギー利得を伴った基板上の表面拡散過程である。

初期状態として半径500格子点ぐらいのDLA凝集体を2次元三角格子点に配置する。この凝集体の作成はWitten等<sup>[55][56]</sup>のアルゴリズムを用い高速に作成したものであり、フラクタル次元はボックスカウンティング法を用いておおよそ1.65から1.72の間のもので使用した。作成されたDLA凝集体は枝の太さが1格子点であるため、緩和過程の極初期に凝集体はバラバラに分解する。そこで、その凝集体の周りに1格子点追加したものをを用い、分解するのを防いだ。なお、 $1024 \times 1024$  のひし形の格子点を周期境界としている。

### 3. 4. 4 表面拡散律速とエッジ拡散律速

図3-24は凝集体の熱緩和過程のスナップショットである。時間の経過と共に枝の太さが細いところから徐々に太くなる。すなわち、枝の太さ $\xi$ が増加していることが分かる。初期に枝は小さな部分に分解するが全体的な構造には変化無くフラクタル性は維持している。エッジの長さ $A$ は凝集体の切れているボンドの数で求め、 $A$ の時間変化を図3-25(a)に示した。用いたパラメータは $(\Delta\mu/kT, E_d/kT)$ の組として① $(\infty, 0)$ ; ▲, ② $(1.0, 3)$ ; ○, ③ $(1, 3)$ ; □, で

あり、ボンドエネルギーは全ての場合  $E_b/kT=3$  と固定した。これらのデータは4~9個のサンプル平均である。初期の早い緩和過程は凝集体の融解過程とみなせ、スケール則は見出せなかった。融解過程後二種類のベキ則で緩和していくのが分かる。

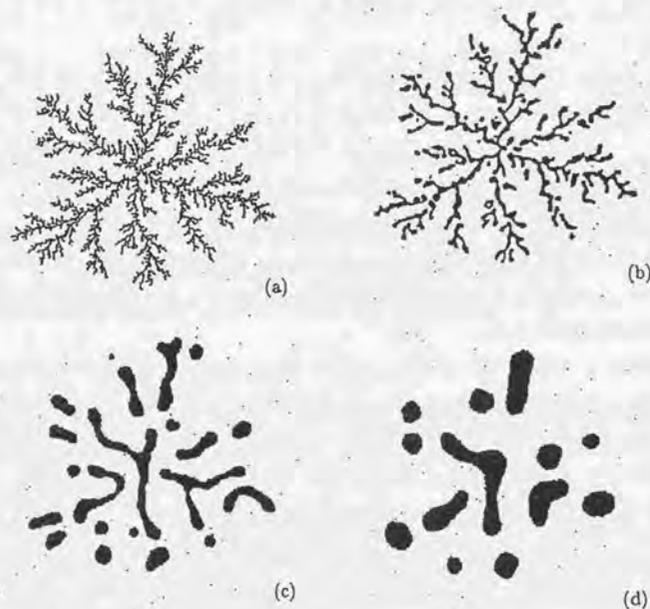


図 3-24 熟緩和中の凝集体の形態変化。(a)  $\ln t=8$ , (b)  $\ln t=12$ , (c)  $\ln t=16$ , (d)  $\ln t=18$ .  $E_b/kT=3, E_d/kT=0.3, \Delta\mu/kT=1$ .

初期値の DLA 凝集体のフラクタル次元が 1.6~1.72 であったことから、エッジ拡散が緩和過程の律速過程になっている場合は、ベキ  $\nu$  は 0.16~0.18 が期待され、表面拡散が律速過程の場合は 0.22~0.24 が期待される値である。図 3-25 (b) に式 (3-36) を用いベキ  $\nu$  に対応する傾き  $d \ln A / d \ln t$  を示す。

①のケースの場合は、 $\Delta\mu/kT=\infty$  としてあるので、凝集体から基板表面への解離は起こらず、緩和過程はエッジ拡散だけになる。  $9 < \ln t < 17$  で期待通りにエッジ拡散が律速過程になっている場合のベキ 0.16 付近で一定の値となっていることが分かる。  $\ln t > 17$  で僅かに大きくなっていくのは、たまたま分離している枝同士の合体の影響で、これによるエッジの長さの減少分には影響しないためである。

③のケースの場合は、エッジ拡散の励起エネルギー  $E_d/kT=3$  とし、ボンドエネルギーと等しくなるよう大きくしたので、エッジ拡散は無視でき、律速過程は表面拡散になる例である。  $12 < \ln t < 17$  で表面拡散が律速過程の場合のベキ 0.24 が得られた。なお、  $\ln t > 17$  でベキが表面拡散の場合より大きく、おおよそ 0.35 に変わっていることが分かる。この最終段階の緩和過程は、基板上の凝集体に最早枝が無くなり、クラスタの変形過程 (サイズも変化する) となる。これは良く知られた Lifshitz-Slyozov-Wagner タイプの緩和過程である<sup>[57][58]</sup>。このタイプでは特徴的長さ  $\xi \propto t^{1/3}$  であり、クラスタのサイズ分布は  $N(r,t) = \xi(t)^{-d} \Phi(r/\xi(t))$  の形をとり、その時の、周の長さの総和は

$$A \propto \int N(r,t) r^2 dr \propto \frac{1}{\xi(t)} \propto t^{-\frac{1}{3}} \quad (3-41)$$

と表すことができる。式 (3-41) の結果は式 (3-36) のフラクタル次元  $D$  を空間次元の  $d$  で置き換え、表面拡散が律速過程の場合のカイネティック係数  $\beta=2$  としたものと一致する。したがって、ベキが 0.33 であることと表面拡散が律速過程となっている最終段階とは矛盾していない。

②の場合はエッジ拡散の励起エネルギーを  $E_d/kT=0.3$  とし①と③の中間のパラメータである。この場合は、  $10 < \ln t < 14$  でベキが 0.18 とエッジ拡散の律速過程から  $\ln t > 15$  でベキが 0.24 と表面拡散の律速過程に変化していることが分かる。

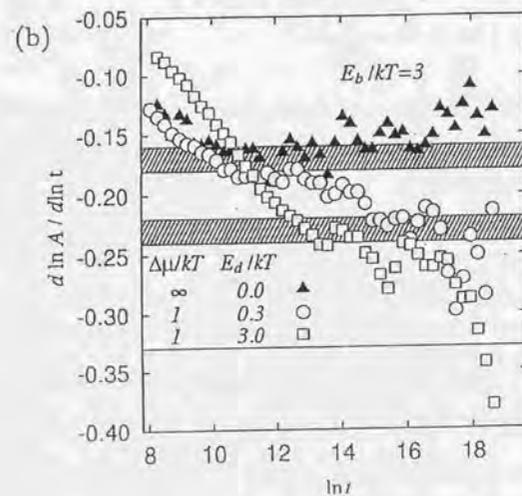
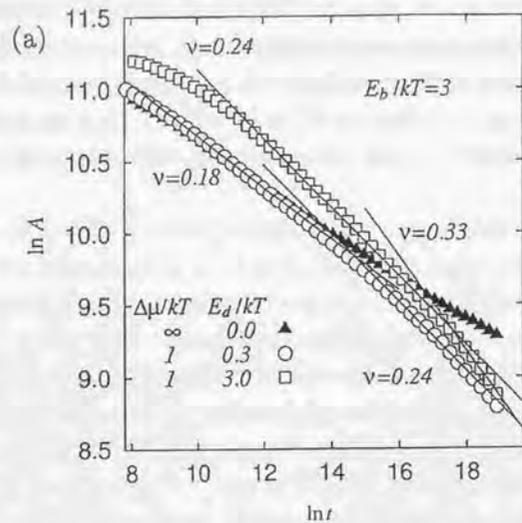


図 3-25 (a) エッジの長さ A の時間変化, (b) 傾き  $d \ln A / d \ln t$

### 3. 4. 5 脱着機構律速

3. 4. 4. の結果は表面拡散, または, エッジ拡散が緩和過程の律速過程になる場合の理論との対比である. しかしながらエッジからの脱着機構が律速過程となるような条件を 3. 4. 3 のモデルで行おうとすると, 非常に計算時間がかかるので, 目的を達成できない. そこで, 3. 4. 3. のモデルから表面拡散とエッジ拡散過程を除去し, 脱着機構だけで凝集体が変形できる以下のような単純化したモデルで調べた.

凝集体からの脱着頻度を

$$K_i = \exp[-\ell_i E_b / kT] \quad (3-42)$$

とし, 脱着した原子は凝集体のエッジの任意の場所につける. このような取り扱いにおいて, 経過する時間を正しく見積る必要がある. 一回の脱着にかかる時間は, 凝集体全体の脱着頻度が  $\sum_i K_i$  であることから  $\Delta t = (\sum_i K_i)^{-1}$  とみなすこ

とができる. 凝集体への吸着はキンク位置で式 (3-42) と詳細平衡を満たす必要から  $\Delta t = \exp[3E_b / kT] N_p^{-1}$  とした. ここに  $N_p$  は凝集体のエッジにある原子を受け入れることができる場所の総数である. 図 3-26 に  $E_b / kT = 3$  とした時の凝集体の緩和過程のスナップショットを示す. (a) から (d) まではフラクタル性を維持しているが, (e), (f) では最早形はフラクタルでない. なお, (f) はこの系での平衡形とみなすことができる. 図 3-27 は凝集体の周りの長さとの関係で, 独立な 10 個のサンプルを重ね書きしている. 緩和後期のデータにはばらつきがあるが,  $13 < \ln t < 15.5$  ではほぼ重なっていて, その時の傾きは 0.38 と理論から予想される 0.36 より少し大きい, 良い一致をみている.

これらのことを合わせ, 熱緩和過程における理論の主張を裏付けたことになる.

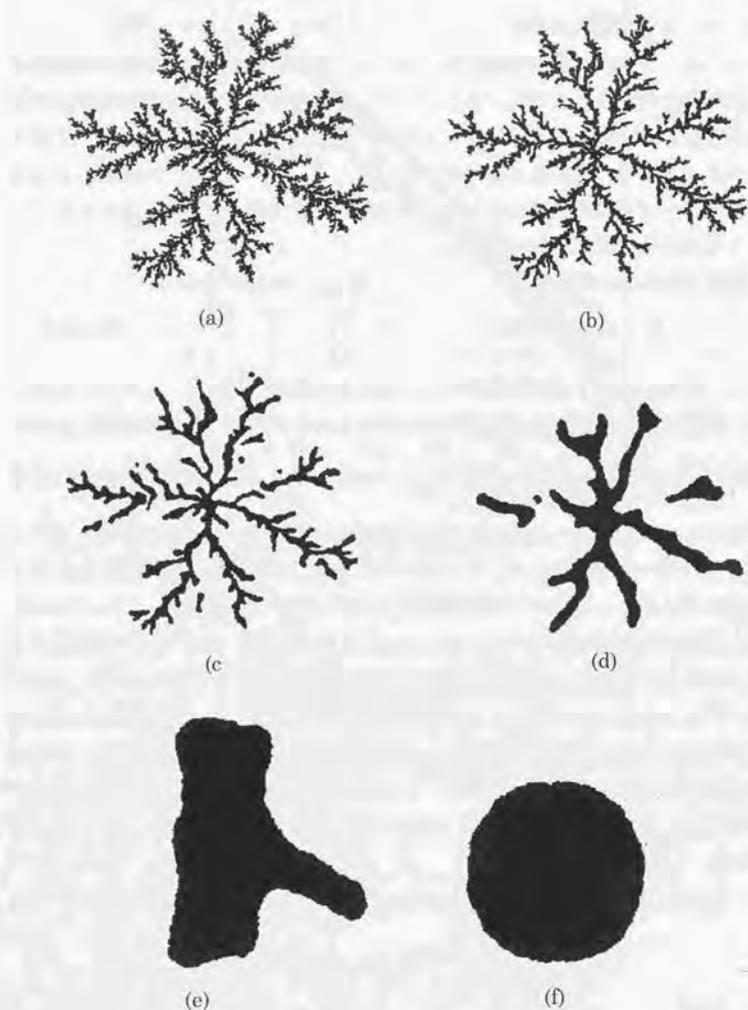


図 3-26 解離機構による凝集体の緩和過程のスナップショット (a)  $\ln t = 10$ , (b)  $\ln t = 12$ , (c)  $\ln t = 14$ , (d)  $\ln t = 16$ , (e)  $\ln t = 18$ , (f)  $\ln t = 20$ .

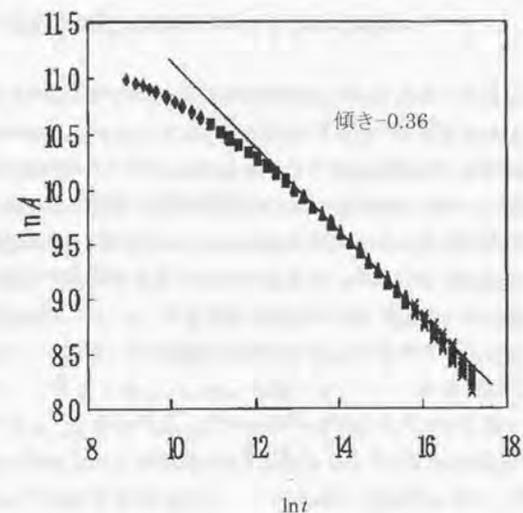


図 3-27 解離機構による周の長さの時間変化

### 3.5 第3章のまとめ

基板原子からの再蒸発が無視できるというような MBE 成長条件での表面構造が周期的変化を伴って平坦に層成長できる理由を、オーバーエスティメイトではあるが吸着原子密度を具体的な形で求め理論的に説明した。その特徴的長さは表面拡散係数  $D_s$  と入射フラックス  $J$  で定まり、 $(D_s/J)^\alpha$  の形であることが理論、シミュレーションの両方の結果から示された。なお、ベキ  $\alpha$  は微斜面成長のシミュレーションを行い、層成長モードとステップフロー成長とを分ける条件から、 $\alpha = i/(2i+4)$  となるという Villain の主張を裏付けた結果を得た。 $i$  は臨界核サイズである。

微斜面成長中の表面拡散場を求め、ステップフロー成長時では理論で予想される 2 次関数となり、層成長時にはテラス間にクラスターが形成されるために過飽和度はテラスの中央で平らになることを見出した。更に、高さの相関を調べることにより、テラスの中央で最初に核が形成されることが分かった。

さらに、表面のクラスタ分布を調べることにより、2次元臨界核の大凡のサイズが分かり、クラスタ分布は本論文で示したマスター方程式と良い一致をみた。

異方性の強いクラスタの生成の起源は表面拡散の異方性ではなく、結合の異方性であることがシミュレーションで確かめられた。

基板温度が極低温での薄膜成長で得られるDLAタイプの凝集体の熱緩和過程の緩和機構について、律速過程として①脱着機構、②表面拡散、③エッジ拡散の3つの過程に関し周の長さの時間変化に対するべき則を理論的に求めた。それを確かめるためにシミュレーションを行い、全ての機構が現実に観測されることを確かめた。この点に関して実験が待たれる。

## 第4章 二次元核形成過程シミュレーション

### 4.1 まえがき

前節で取り扱った吸着原子の基板からの再蒸発が無視できるような超高真空でのMBE(分子線エピタキシャル)成長法は気相エピタキシャル成長法(Vapor Phase Epitaxy: VPE)の特別な環境からの成長とみなせ、MOVPE(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy)や液相エピタキシャル成長法(Liquid Phase Epitaxy: LPE)などでは吸着原子の基板からの再蒸発が頻繁に起っている通常の希薄環境相からの成長とみなすことができる。何れの場合においても基板結晶上でのナノ構造の形成や選択成長等の結晶成長のごく初期にみられる現象を制御することができるようになると新たなデバイス開発に多くの進展が期待できる。このような結晶成長のごく初期の現象を制御する必要がある場合は、核形成過程を原子レベルで理解する必要がある。そのためには分子動力学法や、モンテカルロ法などの計算機シミュレーションが有効な手段となる。臨界核サイズやそれが形成されるまでの待ち時間を得るには多くのサンプルを採る必要があり、分子動力学法を用いるのは現在の計算機の能力では難しいようである。そこでモンテカルロ法に注目しできるだけ直接的かつ精密に核形成現象を計算することを行った。

実際の核形成過程は運動学的に決まるもので、シミュレーションで得られる臨界核サイズ(特に断らない場合は個数を意味する)、核形成までの待ち時間等は現象論的に求められるものとは異なると考えられる。このことは、運動学的に得られる臨界核サイズと現象論的に得られる臨界核サイズとが異なることが最近西岡等<sup>[6][7][8]</sup>により指摘され、一般的に運動学的に定まる臨界核サイズ( $n$ 体クラスタと $n-1$ 体クラスタ間での遷移確率が等しくなる)は、現象論から定まる臨界核サイズ( $n$ 体クラスタの存在確率が最小となる)より小さいことが示された。我々はこの理論を用いてシミュレーションで得られた臨界核サイズから現象論的臨界核サイズを見積もり、ステップ自由エネルギーを求めた。また、核形成過程において臨界核サイズ決定には表面拡散の影響が無いとされていたが、自明なことではないので、表面拡散の影響も調べた。更に、成長法としてMBE成長も重要であるので、前章とは異なる観点からその核形成時の特徴を明らかにする。

#### 4. 2 臨界核サイズと待ち時間の求め方

シミュレーションのアルゴリズムは2章で述べた一成分系を用い、基板原子は離脱しないものとする。しかしながら、使用した温度 ( $\phi/kT$ ) 範囲では基板原子の蒸発を許しても平衡状態でほとんど窪みができないのを確認してある。

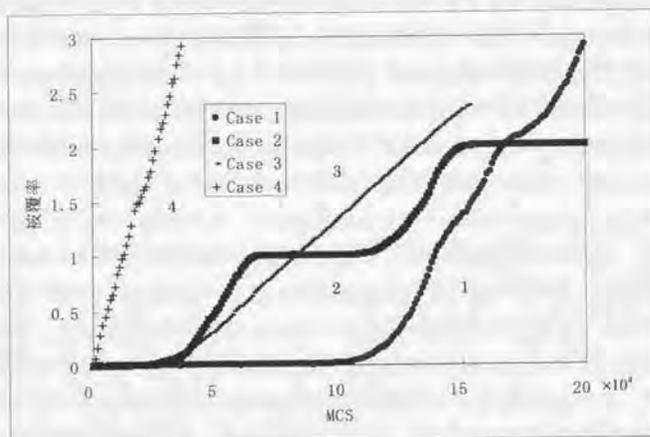


図 4-1 被覆率の時間変化.

臨界核形成の待ち時間および臨界核サイズをおおよそ見積もるのに、結晶表面に新たにできる部分分子層の被覆率を調べることがある。図 4-1 は幾つかの場合について被覆率の時間変化 (MCS: モンテカルロステップで計る) を示したものである。ケース 4 は  $\phi = 1.5kT$ ,  $\Delta\mu = 0.05kT$ , シミュレーションサイズ  $64 \times 64$  で行ったもので、時刻 0 から被覆率は単調に増加している (成長が早いので時間スケールを 10 倍程度にしてある)。この成長条件はラフニング温度近くなのでステップ自由エネルギーが小さく、核形成の熱励起過程を必要としないためである。ケース 1, 2, 3 は  $\phi = 3kT$ ,  $\Delta\mu = 0.5kT$ , シミュレーションサイズを  $64 \times 64$  (ケース 1, 2) と  $256 \times 256$  (ケース 3) としたものであり、熱励起過程を必要としている (被覆率がなかなか立ち上がらない)。ケース 2 では被覆率が一層の成長ごとに階段状になることから単核成

長様式であり、ケース 1 では 1 層の成長が完成する時間くらいに新たな核形成が起っている。ケース 3 ははじめから多核成長様式であることが分かる。このように核形成ではサンプル依存も大きく、また、シミュレーションサイズ依存もあることが分かる。このような事情があるので、被覆率の傾きが急になったところで核形成したとし、その時の最大クラスタを臨界核とみなす方法<sup>[9]</sup>は精度の面で不十分で定性的議論では良いが、得られる所量を論ずるには問題がある。以下の方法で直接臨界核サイズと待ち時間を見積もった。なお、以後において、クラスタサイズは特に断らない限りそれに含まれる原子の「個数」で表し、時間の単位はモンテカルロステップ (MCS) で計ったものである。

初期状態は平らな面とし、核形成後最大クラスタが所定のサイズ (今回は臨界核サイズが 30 個前後であるので 100 個とした) を超えたら 1 サンプルとした。その 1 回のシミュレーション中クラスタのサイズが変化する可能性のある事象についてモニタし、最大クラスタに注目して、そのサイズ  $n$  の増減により、カウンタ  $N_n^+$  または  $N_n^-$  を 1 増やす。同時にサイズの変化する待ち時間  $\tau_n$  をモニタする。これらを多数サンプルして平均を取ることで、 $n$  体クラスタの増加頻度 ( $n \rightarrow n+1$  への遷移頻度)  $P_n^+$  と減少頻度 ( $n \rightarrow n-1$  への遷移頻度)  $P_n^-$  は

$$P_n^+ = \frac{N_n^+}{\tau_n}, \quad P_n^- = \frac{N_n^-}{\tau_n} \quad (4-1)$$

として求められる。 $n$  体クラスタの増加速度  $R_n$  は

$$R_n = P_n^+ - P_n^- \quad (4-2)$$

として求められ、

$$R_n = 0 \quad (4-3)$$

なる  $n_k^*$  が求める臨界核サイズである。なお、1 回のサンプルでは、

$$N_n^+ = N_{n+1}^- + 1 \quad (4-4)$$

の関係がある。

この臨界核サイズを西岡等の理論にならって運動学的臨界核サイズ  $n_k^*$  と呼び

(以後単に臨界核サイズと呼ぶ), 熱力学的考察から定まる臨界核サイズ  $n^*$  と区別する. 図 4-2 a は増加速度のサイズ依存を見たもので (10000 サンプルの平均), この時の  $R_n$  のゼロ点は 20 と 21 の間にあるが, 臨界核サイズは 21 (初めて非負値をとったところ) というにすることにする (現象論との比較においては連続変数として見る). クラスタサイズが 10 以下で  $R_n$  が振動しているのはシミュレーションが正方格子であるための異方性とサイズ効果である. 実際, 4, 6, 8 体クラスタには全ての分子が 2 本以上近傍と結合している配置が存在し, それ安定であり (寿命が長い) かつ出現頻度が小さくないため  $R_n$  が大きくなる. 7 体クラスタにも安定な配置が存在するが, その配置は 6 体の安定配置から遷移できないため, 出現頻度が小さく  $R_n$  が小さくなる. なお, ここで定まる臨界核の形については平均化したものである.

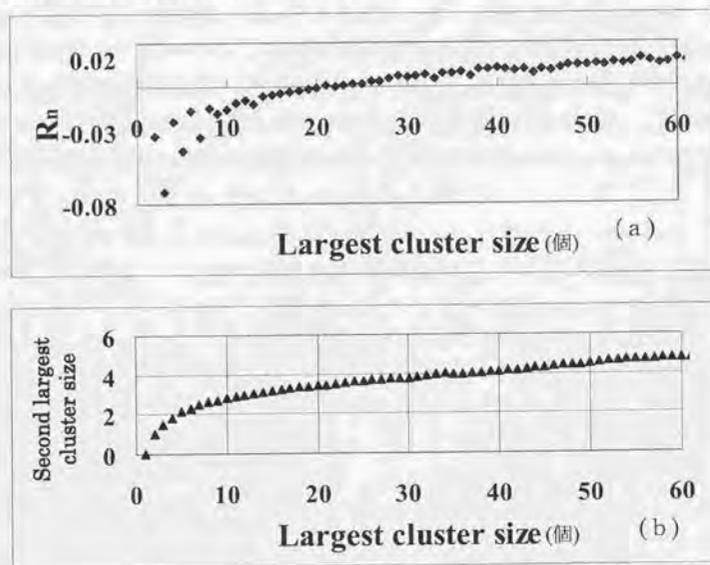


図 4-2 (a) 最大クラスタの増加速度  $R_n$  のサイズ依存性と,  
(b) 2 番目に大きいクラスタサイズ.

また, シミュレーション中最初に  $n$  体クラスタになるまでの待ち時間  $\tau_w(n)$  を

モニタし, 臨界核サイズに到達した待ち時間を求める. さらに, クラスタの周の平均の長さ (切れているボンドの数) も求めている.

なお, 増加頻度  $P_n^*$  と減少頻度  $P_n^-$  が正しいためには 1 つのクラスタに注目する必要がある. 図 4-2 (b) は横軸に最大クラスタサイズを, 縦軸に 2 番目に大きいクラスタサイズをとってある, これより最大クラスタサイズは 2 番目に大きいクラスタのサイズに比べて十分大きいので, 少なくとも臨界核近傍では正しい頻度を求めているといえる. さらに, シミュレーションではクラスタサイズに関し  $n \rightarrow n \pm m$  ( $m \neq 1$ ) という遷移過程も起こりうるが, 実際には無視できる回数であった.

#### 4. 3 結果と考察

##### 4. 3. 1 シミュレーションサイズ依存と勢力範囲

表面拡散を導入しない限り, クラスタ間の相互作用は周期境界を超えてクラスタが合体するというのである. 合体しないためにはシミュレーションサイズが臨界核サイズ  $n_c^*$  (実際は  $2\sqrt{n}$  程度) より大きければ十分である. この場合は臨界核サイズにシミュレーションサイズ依存は無い. しかしながら, 核形成までの待ち時間  $\tau_w(n_c^*)$  は

$$\tau_w(n_c^*) = \frac{1}{I_n A} \quad (4-5)$$

のように結晶表面の注目した面積  $A$  に逆比例するのでシミュレーションサイズ依存がある. ここに  $I_n$  は核形成頻度である. なお, シミュレーションサイズが大きすぎると, その中には複数の核が生成することがある.

図 4-3 は結合エネルギー  $\phi = 3kT$ , 蒸気相と結晶相の化学ポテンシャル差  $\Delta\mu = 0.55kT$  としたときのシミュレーションサイズ (全格子点数) と待ち時間 (MCS) の関係を示したものである. 直線はシミュレーションサイズ  $32 \times 32$  ( $= 2^{10}$ ) でその時の待ち時間の  $\log_2$  を通る傾き -1 の直線を引いたものである. これよりシミュレーションサイズ  $64 \times 64$  以内では核は 1 個であるが,  $128 \times 128$  以上では待ち時間が長くなっていることから複数 (2 個まではできていない) の核ができるまでの待ち時間を与えていることが分かる. すなわち, ずればはじめを見積もることで核 1 個あたりの勢力範囲が  $64 \times 64$  と  $128 \times$

128の間にあることが分かる。

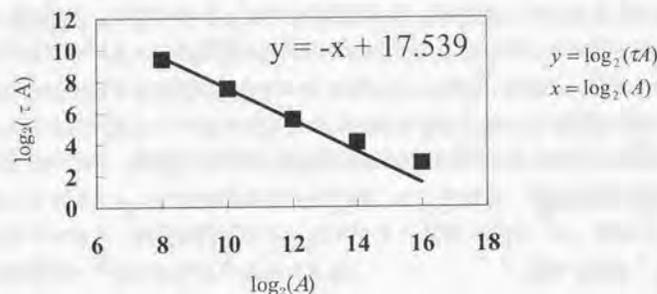


図 4-3 核形成の待ち時間(MCS)とシミュレーションサイズ(全格子点数)依存  $\phi = 3kT, \Delta\mu = 0.55kT$

#### 4. 3. 2 過飽和度依存

2次元臨界核サイズは、現象論的には全系の自由エネルギーの増加高

$$\Delta G = -n\Delta\mu + f\gamma\sqrt{n} \quad (4-6)$$

の極値条件として

$$n^* = \left( \frac{f\gamma}{2\Delta\mu} \right)^2 \quad (4-7)$$

で与えられる。ここに、 $n$ は結晶面上にできたクラスタを構成する原子数、 $\gamma$ はステップの単位長さあたりの自由エネルギー、 $f$ は核の形を表わすパラメータで、 $f\sqrt{n}$ は $n$ 体クラスタの周縁の長さである。この $n^*$ にシミュレーションから求めた臨界核の原子数を用いると、ステップ自由エネルギー $\gamma$ を求めることができる。

図 4-4はシミュレーションで得た臨界核サイズ $n_k^*$ と西岡等の理論<sup>[16][17][18]</sup>を適用した $n^*$ の化学ポテンシャル依存で、実線は $\Delta\mu = 0.6kT$ で $f\gamma$ を求め式(4

7)でフィッティングしたものである。過飽和度は化学ポテンシャル差に対応し、臨界核サイズに対するその依存性は現象論による理論と良い一致をみている。

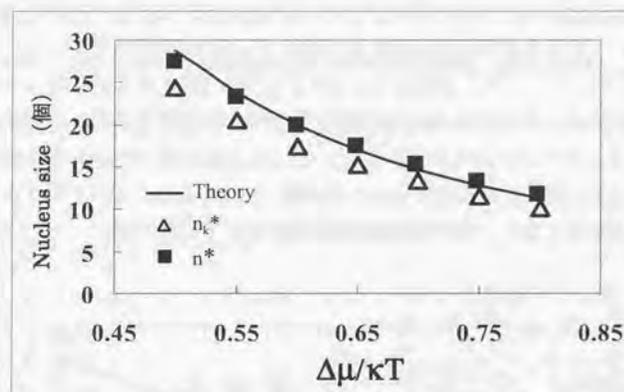


図 4-4 臨界核サイズの化学ポテンシャル依存。  $\phi = 3kT$

しかしながら、我々の求めた臨界核サイズは $P_n^-/P_n^+ = 1$ の所であり、西岡等が指摘しているように運動学的臨界核サイズを求めていることになり、現象論による臨界核サイズとは異なっていると考えられる。そこでシミュレーションにより求めた遷移確率、周の長さ $f\sqrt{n}$ 、 $n_k^*$ と西岡等の理論<sup>[17]</sup>

$$\frac{P_n^-}{P_n^+} = \exp \left[ \left\{ \frac{W_n^{rev}(n-1)}{kT} - \ln[P_{n-1}^+] \right\} + \left\{ \frac{W_n^{rev}(n)}{kT} - \ln[P_n^+] \right\} \right] = 1 \quad (4-8)$$

$$W_n^{rev}(n) \equiv -n\Delta\mu + f\gamma\sqrt{n}$$

を用いて、 $f\gamma$ をフィッティングパラメータとして現象論的臨界核サイズ $n^*$ を求めると $n_k^*$ と10%程度の差が生じる(図 4-4)。そこで $n_k^*$ から $n^*$ を求め $f\gamma$ を見積もることとする。ここに、 $W_n^{rev}(n)$ は $n$ 個のクラスタを生成するための臨界核生成可逆仕事である。なお、運動学的臨界核サイズ $n_k^*$ には安定な核サイズ(第2臨界核と呼ばれている)があるとされているが、我々のシミュレーションでそれを確認することは非常に困難である。というのは、理論によると高温で探しやすいが、高温では平衡状態でかなり大きなクラスタが存在し、第2臨

界核を区別できないと思われるからである。しかしながら、西岡理論を適用するためには第2臨界核の存在を実証しなければ成らないが、ここでは理論は正しいものとして話を進める。

次に核形成頻度

$$I_n = ZP_n^* N_0 \exp[-\Delta G(n_k^*)/kT] = ZP_n^* N_0 \exp[(n_k^* \Delta\mu - f\gamma\sqrt{n})/kT] \quad (4-9)$$

に注目してみる。ここに、 $N_0$ は核形成可能個所の数密度である。式(4-9)を用いシミュレーションで求めた値 $n_k^*$ 、 $P_n^*$ 、 $\tau_w(n_k^*)$ と式(4-5)からゼルドビッチ因子 $Z$ の過飽和度依存を求めたのが図4-5である。これよりゼルドビッチ因子 $Z$ は $n_k^*$ を通して弱い過飽和度依存があることが分かる。

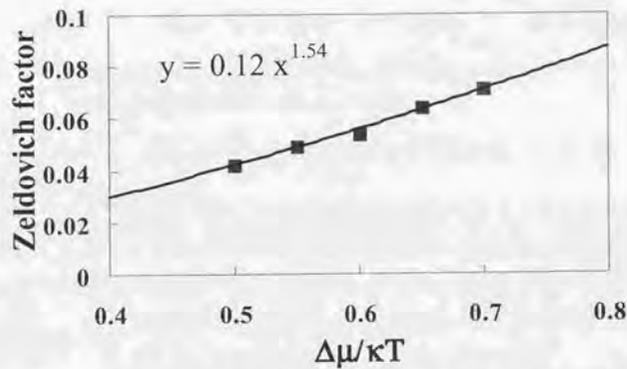


図 4-5 ゼルドビッチ因子の化学ポテンシャル依存性。  $\phi = 3kT$

#### 4. 3. 3 温度 (結合エネルギー) 依存

図4-6はシミュレーションサイズ $3 \times 2 \times 3 \times 2$ で結合エネルギー $\phi/kT = 2.6$ 、3.3.3についてステップ自由エネルギー $f\gamma$ の化学ポテンシャル依存性を示したものである。この図から $f\gamma$ には過飽和度依存が無いと考えて良いことが分かる。表4-1はステップエネルギーの理論値(BCF; 低温近似)<sup>[5]</sup>

$$\frac{\gamma}{kT} = \frac{\phi}{2kT} - \ln \left[ \frac{1+x}{1-x} \right], \quad x = \exp \left[ -\frac{\phi}{2kT} \right] \quad (4-10)$$

とシミュレーションで得られた平均の $\gamma$ 、 $f$ を表にしたものである。核の形を表わす $f$ はシミュレーションで実測している平均値で、それが円( $2\sqrt{\pi}$ )や四角形(4)の場合に比べ大きいのは、実際には長細い変形した形を経て成長する場合が多いことを示している。ステップ自由エネルギー $\gamma$ について、理論値より少し小さめに出ているのは、理論では無限に長い直線状のステップのエントロピーを1次元のSOSモデルで求めているのに対し、シミュレーションでは核の周りのステップにSOS条件を課していないのでエントロピー項が理論より大きくなっていると考えられるためである。

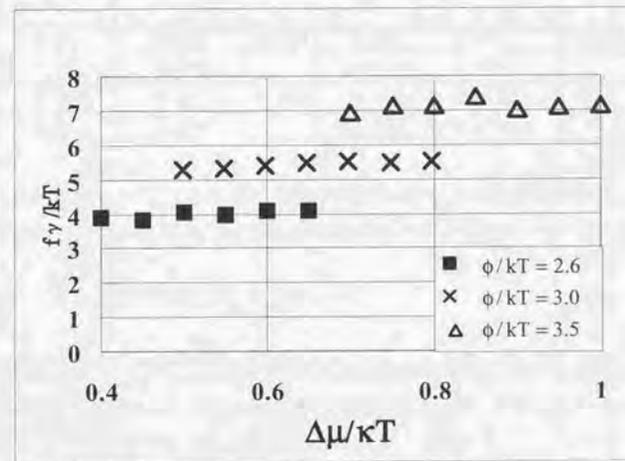


図 4-6 ステップ自由エネルギーの化学ポテンシャル依存

表 4-1 ステップエネルギー、形の因子、BCF理論によるステップエネルギーの理論値

$\phi/kT$	$\gamma/kT$	F	$\gamma kT(\text{BCF's})$
2.6	0.71	5.64	0.74
3.0	1.01	5.37	1.05
3.5	1.39	5.10	1.40

#### 4. 3. 4 表面拡散距離依存性

従来臨界核サイズにおいて運動学的描像と現象論的描像が異なるとは考えられていなかったため、臨界核サイズに表面拡散がどのように影響するかは論じられていなかった(核形成頻度にはステップへの吸着頻度の形で取り入れられている)。また、西岡等の理論でも表面拡散の効果は論じられていない。我々のシミュレーションは非常に良い精度で臨界核サイズを見積もれるので、臨界核サイズに表面拡散距離による依存があれば現実の系にもあると考えてよい。

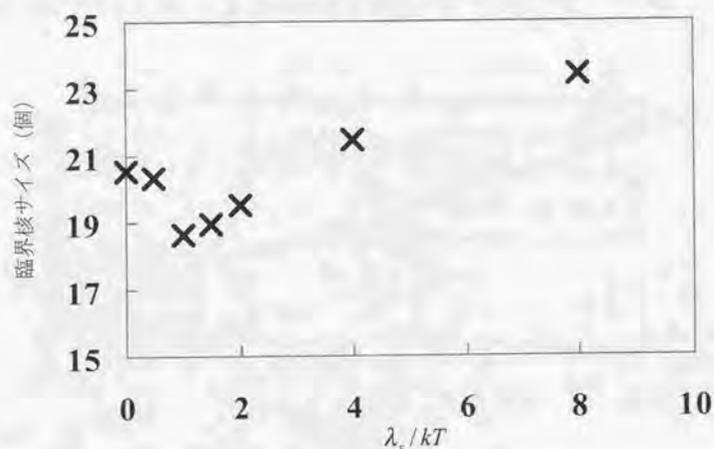


図 4-7 臨界核サイズの表面拡散距離依存

図 4-7 は臨界核サイズ  $n_k^*$  と表面拡散距離  $\lambda_s$  の関係を図示したものである。 $\lambda_s$  があまり大きくない範囲では一旦臨界核サイズは小さくなり、極小値を持ってそれより大きくなると単調に増加し、ある一定値に向かうように見える。このように臨界核サイズに対する  $\lambda_s$  依存性があることは明白であり、その要因が何にあるかを調べた。表 4-2 に示したように結合エネルギーが一定であれば、ステップの形状因子  $f$  には  $\lambda_s$  依存性がなかったため、臨界核サイズに依存性があるのはステップ自由エネルギーに  $\lambda_s$  依存性があり、例えば  $\lambda_s$  が大きくなれば

$\gamma$  も大きくなると考えるのが一つの考え方である。そのように考える場合、1 格子あたりの結合エネルギーに  $\lambda_s$  依存は無いはずであるから、この原因はエントロピーが小さくなるためと考えられる。使用しているシミュレーションでは形の多様性以外のエントロピー効果が入らないので、形の多様性に  $\lambda_s$  依存性が現れることが期待される。

表 4-2  $\gamma$  と  $f$  の表面拡散距離  $\lambda_s$  依存性

		$\lambda_s$						
		$\Delta\mu/kT$	0	1	2	4	8	12
$\gamma$	0.55	0.961	0.900	0.907	0.967	1.038	1.070	
	0.65	0.956		0.935	1.018			
$f$	0.55	5.367	5.329	5.285	5.337	5.307		
	0.65	5.269		5.205	5.264			

形の多様性について、まともに全てを数え上げるのは計算機の容量の関係で不可能であるので、 $x$  方向、 $y$  方向の 2 次のモーメント、

$$S_x^n = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, S_y^n = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (4-11)$$

で分類した。ここに、 $(\bar{x}, \bar{y})$  はクラスタの重心の位置であり、 $n$  はクラスタに含まれる原子数である。分類された  $(S_x^n, S_y^n)$  に番号付けをしてそのパターンを  $A(n)$  とし、出現確率を  $P_{A(n)}$  として情報のエントロピー、

$$S(n) = - \sum_{A(n)} P_{A(n)} \ln[P_{A(n)}] \quad (4-12)$$

を求めた。このエントロピーが自由エネルギーのエントロピー項に比例するとして、形の多様性の指標として使用した。

図 4-8 は  $\phi = 3kT, \Delta\mu = 0.55kT$  として式 (4-12) をクラスタサイズ  $n$  の関数として各表面拡散距離  $\lambda_s$  について図示したものである。各  $n$  について詳細に調べると、各  $\lambda_s$  に対する値の変化は 1% 以下の誤差の中に含まれる。表 4-1 にあるようにステップ自由エネルギーに対するエントロピー項と結合エネルギー項との比は 1:3 であり、表 4-2 で分かるように  $\lambda_s$  によるステップ自由エネ

ルギーの差は数%である。このことから形の多様性から来るエントロピー項ではステップ自由エネルギーの $\lambda$ 依存性を説明するのは難しいと思われる。

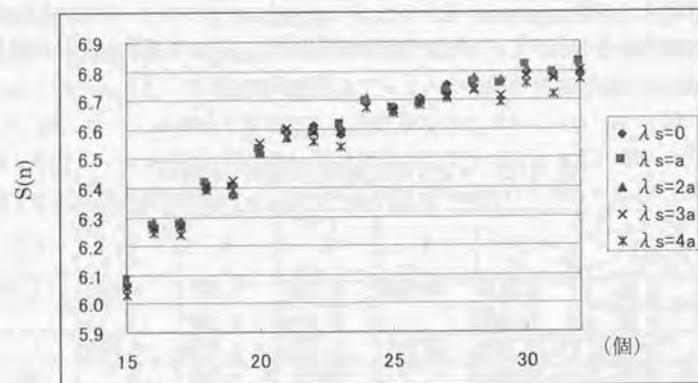


図 4-8 情報エントロピーのクラスターサイズ依存

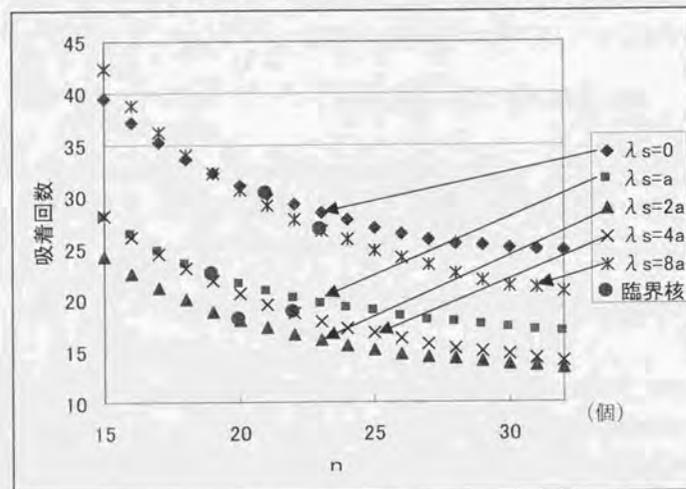


図 4-9 クラスターへの吸着回数

図 4-9 は横軸をクラスターサイズ  $n$ 、縦軸を式 (4-1) にあるカウンター  $N_n^*$

(吸着回数)を示す。 $N_n^*$ はおおよそ  $n$  体クラスターと  $n+1$  体クラスターとの間を行き来する回数に相当するもので、 $1/N_n^*$  は  $n$  体クラスターから  $n+1$  体クラスターへの流れに比例する。おおざっぱではあるが、この図から各クラスターサイズについてカウンター  $N_n^*$  の  $\lambda$  依存性と臨界核サイズの  $\lambda$  依存性にある程度の対応が見つかる。この  $\lambda$  依存性は以下の様に定性的に考えることができる。i) あまり長すぎない  $\lambda$  の場合、例えば  $\lambda = 2a$  程度では、偶然クラスターの周縁に吸着した原子が 2 本 (下地とステップ) のボンドで結合した時、その原子はまだ不安定な位置にあり、表面拡散できればその近傍のキンク位置に到達する可能性があり、安定なクラスターを形成できる。したがって、 $\lambda = 0$  の場合より臨界核サイズは小さくなる。ii) 一方  $\lambda$  が長すぎる場合であるが、 $\lambda$  が長いということは、その系での表面拡散の励起エネルギーが小さいことであり、その場合は一旦キンク位置に到達した原子も再び表面へ拡散していく確率が高く、クラスターを形成してもそれを壊す確率が高くなる。したがって、i)、ii) の場合の兼ね合いで臨界核サイズが決まってくる。これは、運動学的な効果であるが、ステップエネルギーに  $\lambda$  依存性があるという解釈より後者の解釈の方が妥当だと思われる。

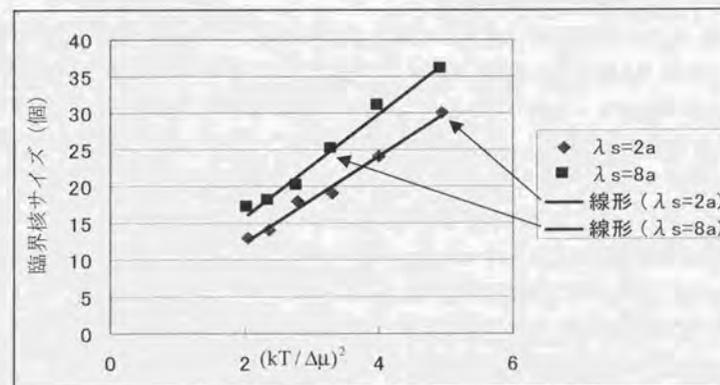


図 4-10 臨界核サイズの  $(kT/\Delta\mu)^2$  依存。  $\phi = 3kT$

図 4-10 は  $(kT/\Delta\mu)^2$  に対する臨界核サイズを図示したもので、実線は各  $\lambda s$

を固定して直線で近似したものである。シミュレーション結果は良く直線にフィットしていることから、各 $\lambda_i$ に対して臨界核サイズは、

$$n_i^* = \left( \alpha(\lambda_i) \frac{f\gamma}{2\Delta\mu} \right)^2 \quad (4-13)$$

の形をとり、 $\alpha(\lambda_i)$ として運動学的に定まるある係数が付加されていると考えられる。なお、表面拡散を考慮した運動学的理論の取り扱いが未だ無いので、この問題は今後の課題である。

#### 4. 3. 5 MBE 成長条件での安定核

MBE 成長条件のように基板からの吸着原子の再離脱が無視できるような状況では、第3章で示したように上述の理論を当てはめることはできない。というのは、基板上の吸着原子濃度は時間とともに増加し、空間原子の化学ポテンシャルだけでは記述できないからである。したがって、応用上は蒸着速度により、幾つのクラスタになれば安定（分離しない）であるかという問題となり、それがいつできるかを見積もることである。ここでは、前章3. 3. 4節で取り扱った視点と異なり、直接見積った。

図 4-1 1 は  $\phi = 5kT$ ,  $\lambda_s = 20000a$ ,  $\Delta\mu/kT = 15, 18, 19, 19.2, 19.4$  と化学ポテンシャル（入射フラックス）を変えたときの、クラスタの増加速度  $R_n$  を横軸にクラスタ数をとった図である。  $\Delta\mu \geq 19.3kT$  では安定核サイズは 2（クラスタは DLA 的な形状になる）、  $\Delta\mu \leq 19.2kT$  では 4 ということになり、図には無いが安定核サイズが 3 であるのは非常に狭い範囲である事が分かる。また、  $\Delta\mu/kT$  が小さいと増加速度が正になるところに飛びができる。これはシミュレーションの格子構造を反映したものであり、クラスタの形状により寿命の長い構造が飛び飛びに出現することを意味する。この事は、実験的に観測できるはずで小さいクラスタのエネルギー計算と実験との対比が待たれる。なお、ここで見た複数の安定核の存在は西岡理論の第 2 臨界核サイズとは異質のものである。

安定核のできるまでの待ち時間  $\tau_n$  は、

$$1 = \int_0^{\tau_n} I_n(\sigma(t)) A dt \quad (4-14)$$

から求められる。ここに  $\sigma$  は基板上的吸着原子の過飽和度であり  $I_n$  は核形成頻

度、  $A$  は結晶表面の注目した面積である。核形成頻度は過飽和度に敏感な関数であるので、ほぼ一定濃度になったときに安定核が形成されることが期待できる。実際格子の 2% 程度吸着原子が占めたところで核形成した（3, 3, 3 節）。

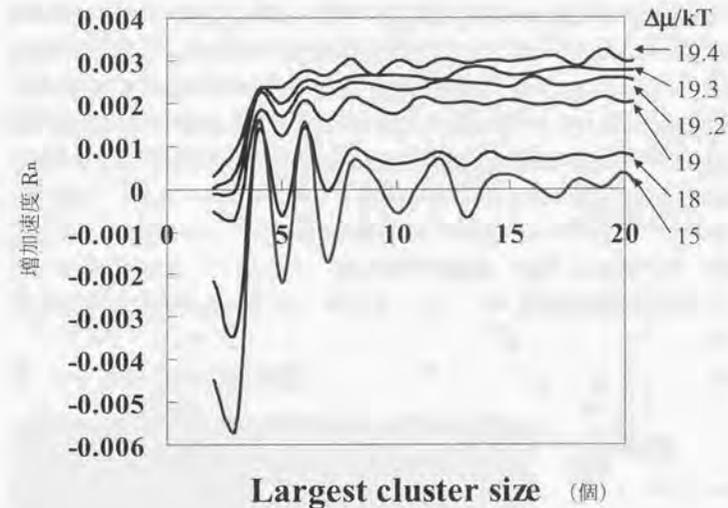


図 4-1 1 クラスタサイズに対するクラスタの増加速度。  
 $\phi = 5kT$ ,  $\lambda_s = 20000a$

#### 4. 4 第4章のまとめ

二次元核形成過程を詳細に調べるためにモンテカルロ・シミュレーションを行い、一つのクラスタに注目してそのクラスタサイズの増加頻度と減少頻度から、精度良く臨界核サイズおよび核形成までの待ち時間を求めることができることを示した。シミュレーションから得た運動学的臨界核サイズは西岡等の理論を適用すると現象論で決まる核サイズより 10% 程度小さいことが分かった。また、この核サイズの化学ポテンシャル依存性は従来の理論と良い一致を示し

た、さらに核のステップ自由エネルギーを求めると、低温近似で求めたものより僅かに小さいことが分かった。臨界核サイズへの表面拡散距離依存性がある事が分かり、運動学的効果であると推察される。この点に関して表面拡散を考慮した二次元核形成理論の構築が待たれる。MBE 成長条件での安定核サイズに関し、蒸着速度が遅い（化学ポテンシャルが小さい）場合は飛びがあり、クラスターの形状ならびに格子構造によることが分かった。この複数の安定核サイズは西岡等のいうところの第2臨界核サイズではない。なお、ここでは西岡等の理論を用いてシミュレーションで得た臨界核を現象論で得られるであろう臨界核サイズに変換してステップ自由エネルギー等を評価したが、直接運動学的臨界核サイズから求めても値としてはほとんど変わらない。今後、第2臨界核の存在を示すシミュレーションが必要である。

## 第5章 二成分系のエピタキシャル成長

### 5.1 まえがき

前章までは結晶化する原子・分子は単成分とした取り扱いを行った。現実には結晶化する原子・分子種は一種類のものでは無く、二成分やそれ以上のものも重要である。しかしながら、多成分でも結晶化するとき成長単位として取り扱っても良い場合があり、その場合は一成分系を流用している。しかしながら、InGaN や GaAs などの半導体物質は多成分であることが本質的な問題となり、一成分系を流用できない。なお、多成分系の理論は未だ確立されたとは言いがたく、シミュレーションにより多くの知見を得る事は重要である。

この章では数少ない二成分系の理論展開した高田・大川の理論<sup>[19][20]</sup>検証を行い、理論式の導出されていない二次元核形成過程、MBE 成長条件下での結晶表面構造、固溶体結晶の組成についてのシミュレーション結果を論ずる。

### 5.2 高田・大川理論の検証

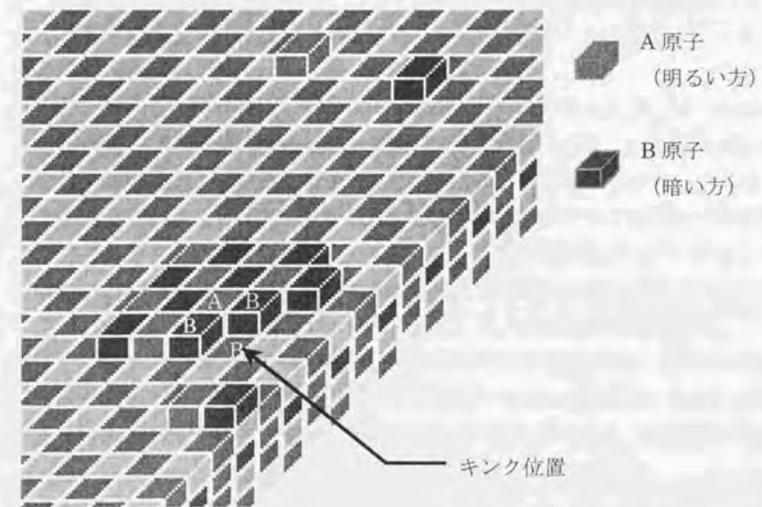


図 5-1 市松模様構造をとる二成分系結晶表面

高田・大川の理論的考察では、二成分の原子A及びBが1:1で図5-1に示すような市松模様に結晶化する系を、コッセル模型で界面が凸凹にならない程度の低温近似の下で次のような計算が行われている<sup>[19][20]</sup>。

- (1) 平衡状態でのステップ構造に対する分圧依存。
- (2) 平行ステップ列の成長速度の理論式をBCF理論<sup>[5]</sup>の拡張により求めた分圧依存性、ならびに、表面拡散依存性。

(1) に関してステップが直線状の場合のAキंक数 $M_A$ 、Bキंक数 $M_B$ を、具体的に

$$\begin{aligned} M_A &= m_{A+} + m_{A-} = M 2\eta\sqrt{\kappa} \propto \left(\frac{p_{A0}}{p_{B0}}\right)^{1/4} \\ M_B &= m_{B+} + m_{B-} = M 2\eta[\sqrt{\kappa}]^{-1} \propto \left(\frac{p_{A0}}{p_{B0}}\right)^{-1/4} \end{aligned} \quad (5-1)$$

と求めている。ここに $m_{A+}, m_{A-}, m_{B+}, m_{B-}$ はそれぞれA+, A-, B+, B- (図5-1参照: +左向きキंक, -右向きキंक) キンクの総数で、Mは直線状ステップの全格子数、 $p_{A0}, p_{B0}$ はA, B気体の平衡分圧、更に、

$$\eta \equiv \exp\left(-\frac{W_A + W_B}{2kT}\right) \quad (5-2)$$

であり、 $W_A, W_B$ はそれぞれキंकAならびにキंकBの生成エネルギーに相当するものである。また、 $\kappa$ は

$$\kappa = \left[\frac{Z_B p_{A0}}{Z_A p_{B0}}\right]^{1/2} \exp\left(\frac{w_B - w_A}{kT}\right)$$

と求められ、 $Z_A \equiv \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3/2}$ ,  $Z_B \equiv \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2}\right)^{3/2}$ と定義し、 $m_A, m_B$ はA及びB原子の質量、 $h$ はプランク定数である。この結果は成分Aの分圧が成分Bの分圧より大きい場合は、各キंक位置で吸着してくる原子の頻度と蒸発頻度が釣り合うために、Aキंकを多くしなければならないことを意味し、さらにその増加の割合が分圧比の $\frac{1}{4}$ 乗に比例することを示している。

(2) についてはBCF理論の展開と同様に1本の直線状ステップの前進速度

を求め平行ステップ列の前進速度および結晶面の成長速度等を求めている。結果は、 $y_0$ を平行ステップ列の間隔として

$$v_{AB}(y_0) = v_{AB}^* \left( \tanh \frac{y_0}{2\lambda_A} \tanh \frac{y_0}{2\lambda_B} \right)^{1/2} \quad (5-3)$$

となる。ここに $v_{AB}^*$ は単独ステップの前進速度で、 $\lambda_A, \lambda_B$ はそれぞれA, B原子の表面拡散距離である。なお、単独ステップの前進速度はステップは荒れていて平衡濃度になっているという仮定の下に、

$$v_{AB}^* = \frac{2\lambda_A v_A}{Z_A kT} [p_A - p_{A0}] = \frac{2\lambda_B v_B}{Z_B kT} [p_B - p_{B0}] \quad (5-4)$$

と求められる。 $p_A, p_B$ は環境相での各原子の実際分圧、 $v_A, v_B$ は吸着原子の振動数因子である。

なお、理論の正当性として井垣等<sup>[60]</sup>によるCdTe単結晶を昇華法による成長実験と対比し、成長が表面拡散律速である領域の成長速度の分圧依存性について定量的一致を見たことを報告している<sup>[53][20]</sup>。

さてこの理論式を検証する際に、シミュレーションにおいて平衡状態の全圧や分圧比と組成比との関係がどのようになるかが問題になる。次節でその説明を行う。

### 5. 2. 1 平衡状態の平衡蒸気圧の決まり方

一成分系結晶のキंकは1種類であり、そこから原子が取れたり、そこに原子が取り込まれてもキंकの性質は変わらないが、二成分系ではA-キंकにB原子が取り込まれると、そこはB-キंकとなり性質が異なってしまう。その際、キंकに出入りする原子は結晶表面または環境相(蒸気成長を想定しているが、希薄溶液からの成長でも同様である)との間でやり取りされる。このため、平衡状態のステップ構造は、前節で説明したようにステップだけを考察しては定められず、環境相からキंकに取り込まれる原子種の割合(分圧比)などに関係してくる。すなわち、一成分系でのキंक位置での平衡蒸発頻度( $K_{Kink}^-$ )は一意に定まるので、平衡吸着頻度も一意に定まるが、二成分系以上ではキंकの分布によるので、一般には一意に定まらない。熱力学的に考えると、結晶の組成比が50-50を維持するためには平均的に見て、蒸気相と

結晶相との間で同数個づつ出入りしなければならない。いま、A、B各原子の化学ポテンシャルを $\mu_A, \mu_B$ とすると、蒸気相（添え字 *vap*）と結晶相（添え字 *cr*）との釣り合いの条件は、

$$(\mu_A + \mu_B)_{vap} = (\mu_A + \mu_B)_{cr} \quad (5-5)$$

となる。ここで、蒸気相を理想混合気体と見なすと、

$$kT \ln p_{A0} p_{B0} = f(T) \quad (5-6)$$

で示される温度  $T$  だけの関数になり、平衡分圧は  $T$  一定でその積が一定であれば良いことになる。なお、ここで  $(\mu_A)_{vap} = kT \ln p_{A0}$ 、 $(\mu_B)_{vap} = kT \ln p_{B0}$  である。更に、非平衡状態での結晶成長の駆動力  $\Delta G$  は

$$\Delta G = (\mu_A + \mu_B)_{vap} - (\mu_A + \mu_B)_{cr} = kT \ln \frac{p_A p_B}{p_{A0} p_{B0}} \quad (5-7)$$

となり、現実の分圧の積が一定であれば分圧比によらず結晶化の駆動力は等しくなる。前節の理論式 (5-4) では、結晶化の駆動力が等しくても、すなわち、分圧の積が一定であっても分圧比によりステップの前進速度が異なってくることを示している。

#### a) 組成が 50-50 の場合の平衡吸着頻度の決まり方

結晶成長速度等を定量的に評価するためには、平衡状態がどのようになっているかを定める必要がある。ここでは、まず、平衡吸着頻度をどのように定めるべきかを述べる。

組成が 50-50 で市松模様を維持するためには結晶中で A-A、B-B 原子のペアを作るより A-B ペアを作る方が有利でなければならないので、そのような構造を作るための必要条件は A-A、A-B、B-B 原子間の結合エネルギーを各々  $\phi_{AA}, \phi_{AB}, \phi_{BB}$  としたとき、

$$\phi_{AB} > \phi_{AA}, \phi_{BB} \quad (5-8)$$

となる。以後、A、B 両原子の質量は同じとし、振動数因子も等しいものとする。したがって、各原子の吸着頻度は各原子の分圧に比例することになる。

A、B 原子の蒸気相での平衡分圧比を  $\delta_0 \equiv p_{A0}/p_{B0}$  と書く。単位格子、単位

時間当たりの各原子の吸着頻度をそれぞれ  $K_{A0}^+, K_{B0}^+$  と置く。また、A キンク、B キンクの密度を  $N_A, N_B$  とする。なお、この  $N_A, N_B$  は分圧比に依存している。各キンクから蒸発のためには A-B 結合 3 本を切る必要がある。このため、単位時間当たりの両原子合わせた全蒸発頻度  $K_{total}^-$  は

$$K_{total}^- = \nu(N_A + N_B) \exp(-3\phi_{AB}/kT) \quad (5-9)$$

となる。 $\nu$  は両原子で共通とした。平衡状態では成長しないので

$$K_{A0}^+ + K_{B0}^+ = K_{total}^- = \nu(N_A + N_B) \exp(-3\phi_{AB}/kT) \quad (5-10)$$

の関係を満たす必要がある。また、分圧比  $\delta_0 = K_{A0}^+/K_{B0}^+$  より、個々の吸着頻度は

$$K_{A0}^+ = \nu(N_A + N_B) \exp[-3\phi_{AB}/kT] \frac{\delta_0}{1 + \delta_0} \quad (5-11)$$

$$K_{B0}^+ = \nu(N_A + N_B) \exp[-3\phi_{AB}/kT] \frac{1}{1 + \delta_0}$$

となる。一方任意の分圧比に対し分圧の積が一定であることから、

$$K_{A0}^+ \cdot K_{B0}^+ = [\nu(N_A + N_B) \exp(-3\phi_{AB}/kT)]^2 \frac{\delta_0}{(1 + \delta_0)^2} \equiv const. \quad (5-12)$$

が成り立たなければならない。これよりキンク密度の総和は分圧比と

$$N_A + N_B = \alpha F$$

の関係にあることが分かる。なお、

$$F = \left( \sqrt{\delta_0} + \frac{1}{\sqrt{\delta_0}} \right), \quad (5-13)$$

$$\alpha \equiv \frac{\sqrt{const.}}{\nu \exp(-3\phi_{AB}/kT)}$$

である。これは分圧比  $\delta_0$  が 1 からずれるほどキンク密度の総和が大きくなることを示している。また、分圧比  $\delta_0$  が 1 の時、全吸着頻度は一成分系の場合のちょうど 2 倍となる。これは、A キンクには B 原子以外の寄与がなく、B キンク

にはA原子以外の寄与がないために、ちょうど2倍必要となるためである。なお、式(5-13)は式(5-1)の線密度を面密度に換算し直した場合の関係と一致している。

b) 組成が50-50からずれる場合の平衡吸着頻度の決まり方

成長温度が高温の場合や、結合力の弱い物質では条件 $\phi_{ab} > \phi_{aa} \cdot \phi_{bb}$ を満たしていても揺らぎによりA-A結合やB-B結合ができ平衡状態で市松模様の50-50の組成になるとは限らなくなる。この場合の解析的な取り扱いはまだ無く、シミュレーションで求める以外方法はない。

待ち時間法を用いたシミュレーションでは、各計算サイクルで全蒸発頻度が計算されているので、吸着頻度をそれと等くなるよう調整し計算を進めている。この方法で平衡状態になるという証明はないが、シミュレーション結果ではすべて収束した。図5-2に初期状態としてA、B原子をランダムに配置し、分圧比 $\delta_0 = 1$ ,  $\phi_{aa} = \phi_{bb} = \phi_{ab} / 4 = kT$ の場合の収束結果を各層の原子配置で示した。①は初期表面から4層下の部分で、ここではA、B原子は初期状態のランダムな配置である。②は3層下の部分で図の左下に市松模様の部分が現れている。すなわち、一旦この高さまでこの近傍の原子は蒸発し、たまたま市松模様の構造があった場所でエピタキシャル成長するがごとく原子配置を整えたのである。③は2層下の部分で、幾つかの独立な場所で原子配置を整えたことが分かる。④は1層下の部分で独立に整えられた部分が合体してきたところで、その境界で格子不整合が発生していることが分かる。この不整合はなかなか解消されず、⑤にあるように表面まで履歴が残る場合もある。いずれにせよ上記条件での平衡状態は、最終的に市松模様となる。なお、この計算結果を見ても明らかのように、シミュレーションがSOS条件を課しているにもかかわらず、下地の情報を保持する必要があることが分かる。

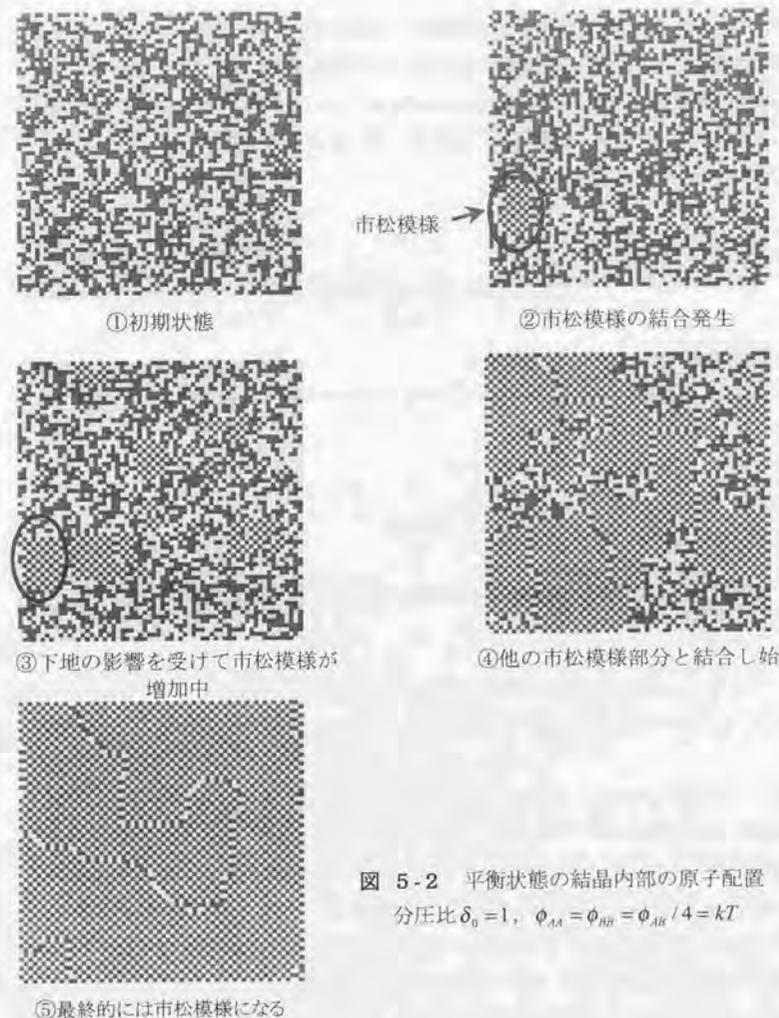


図 5-2 平衡状態の結晶内部の原子配置  
分圧比 $\delta_0 = 1$ ,  $\phi_{aa} = \phi_{bb} = \phi_{ab} / 4 = kT$

図5-3は分圧比 $\delta_0$ を1,  $\phi_{aa} = \phi_{bb}$ とし、各結合比 $\phi_{aa} / \phi_{ab}$ に対する $F$ の温度依存性を調べたものである。 $\phi_{aa} = \phi_{ab}$ の場合は一成分系と同じであるので $F = 1$ が、組成が50-50で原子の配置が市松模様になる場合は $F = 2$ が理論値

である。結合比が 1/2 程度以下のように小さい場合は高温まで 50-50 の組成を保ち市松模様の構造が形成されることが分かるが、結合比を 1 に近づける場合は低温にしなれば市松模様が形成されない。これは A-B 原子の配置に関するエントロピー効果で、A、B がランダムに並んだほうがエントロピーが大きくなるからである。

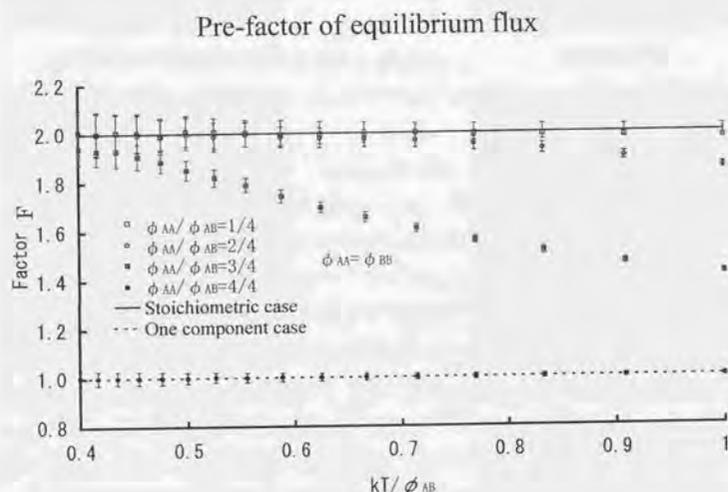


図 5-3 平衡吸着頻度の係数 F の温度依存

図 5-4 は結合比を 1/2 とし、平衡分圧比  $\delta_0$  を変化させたときの F の値である。実線は理論式 (5-13) であり、低温では分圧比が大きくなりすぎなければ、理論値と良い一致を見る。

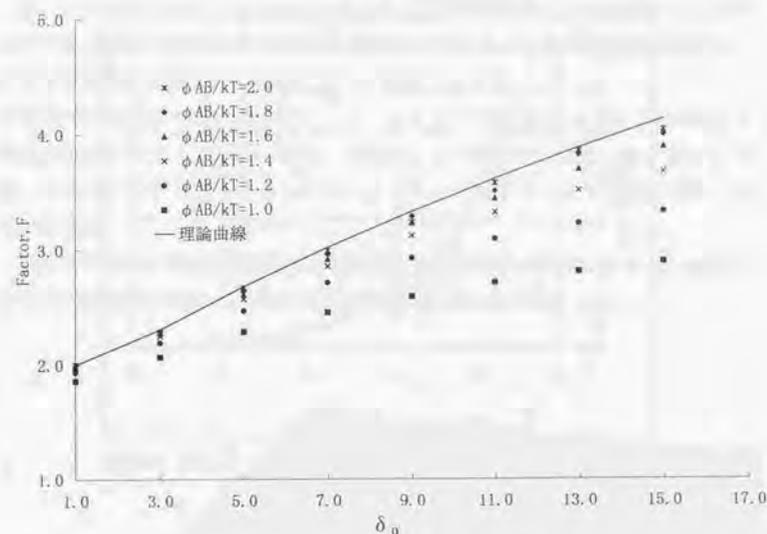


図 5-4 平衡吸着頻度の係数 F の分圧依存

### 5. 2. 2 キンク密度の温度依存性と分圧依存性

まずここでは高田・大川の理論式がどの程度のパラメータ範囲で成り立つかを、シミュレーションと比較する事により調べる。

図 5-5 は分圧比  $\delta_0 = 1$ 、表面拡散係数  $\lambda_A = \lambda_B = 12a$ 、 $\phi_{AA} = \phi_{BB} = \phi_{AB}/2$ 、具体的には結合比を 1/2 とし、横軸を  $\phi_{AB}/kT$ 、縦軸を A-キンク密度とした時の計算値とそれを指数関数近似した (実線) ものである。分圧比  $\delta_0 = 1$  で両原子の質量を等しいとしたので、この場合の理論値 [式 (5-1)] は  $\eta$  [式 (5-2)] である。計算値は低温で理論値と良い一致が見られることから、およそ  $\phi_{AB} > 2kT$  では理論を使用して良い事が分かる。なお、 $\phi_{AB} < 2kT$  で計算が理論とずれてくるのは、ラフニング温度 (単成分系ではおよそ  $1.7kT$ ) に近いために、市松模様表面を形成できないためと考えられる。また、この関係の指数からキンクの生成エネルギーはおよそ  $\frac{\phi_{AB}}{2}$  程度と見積れる。

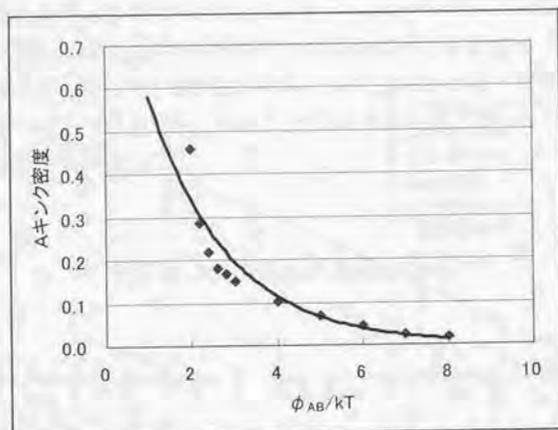


図 5-5 Aキंक密度の結合エネルギー（温度）依存性

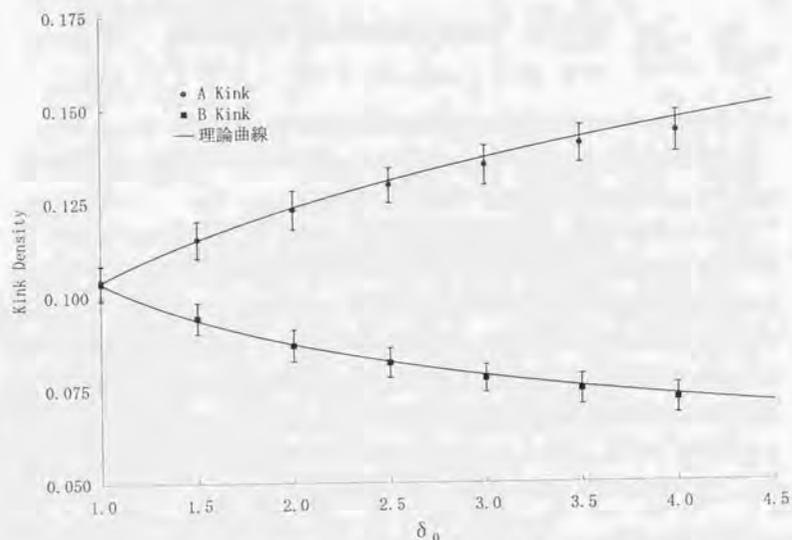


図 5-6 キंक密度の分圧依存性

図 5-6 は  $\phi_{AB} = 4kT$ ,  $\phi_{AA} = \phi_{BB} = \phi_{AB}/2$ , 表面拡散係数  $\lambda_A = \lambda_B = 12a$  としたときのキंक密度の分圧比依存性を調べたものである。実線が理論曲線であり、計算誤差範囲で計算値と理論値は良い一致が見られる。分圧比が 5 の場合の結晶表面のスナップショットを図 5-7 に示す。薄い原子で構成されているキंकが A-キंकである。この図の中には A-キंकが 17 個、B-キंकが 5 個あることから、A-キंक数が B-キंक数より多い事が分かる。

以上の事から、結晶構成原子が市松模様になる程度に低温、または、結合比が大きい場合には高田・大川の理論を適用して良い事が分かった。

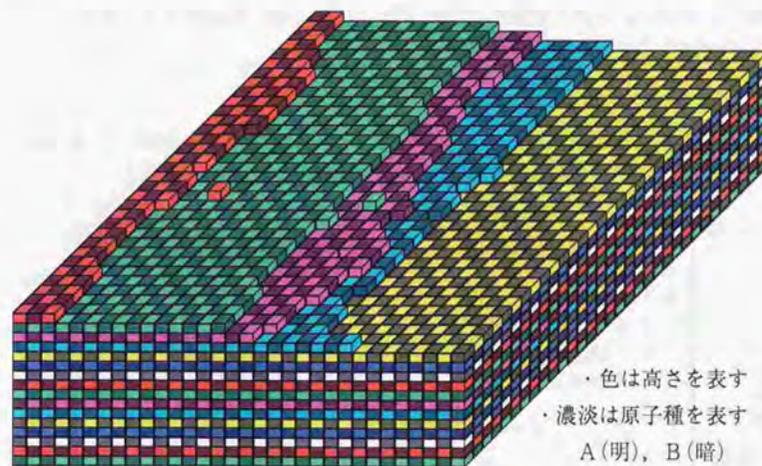


図 5-7 結晶表面のスナップショット 分圧比=5

### 5. 2. 3 平行ステップ列の前進速度

式 (5-3) で示したように二成分系でのステップ列の前進速度は分圧比に依存している。まず、蒸気相の分圧比を  $\delta = 1$  とした場合の前進速度の化学ポテンシャル依存を考える。図 5-8 は  $\phi_{AB} = 4kT$ ,  $\phi_{AA} = \phi_{BB} = \phi_{AB}/2$ , 表面拡散距離  $\lambda_A = \lambda_B = 12a$  の時のステップの前進速度 (A 原子の吸着頻度で規格化してある)

である。  $\Delta\mu/kT < 1$  では理論曲線と計算値は良い一致が見られる。なお、高田等の理論式は表面拡散距離  $\lambda_s$  がキンク間距離  $\lambda_0$  に比べて十分長いという仮定をしているが (ステップを直線状の吸い込み口とするため)、シミュレーションでは計算時間の都合上、表面拡散距離をあまり大きく取れないためにその補正を施した理論式を用いた。一方、結晶化の駆動力が大きい場合は理論式からずれてくる。図 5-9 に結晶化の駆動力が大きい場合のステップ前進速度とキンク密度の関係を示す。■ はキンク密度で ● が成長速度、実線は  $\lambda_0 \ll \lambda_s$  の場合の理論曲線、点線は補正を施した理論曲線を示す。結晶化の駆動力が大きくなるとステップの前進だけではなくステップ間 (テラス) での二次元核形成による寄与も無視できなくなる。そのためキンク密度も大きくなり、成長速度が大きい方にずれてくると考察できる。さらに、大きくなると界面はラフになり (カイネティックラフニング) 核形成の抵抗が無くなるため前進速度は更に速くなると考えられる。

### Growth rate vs. chemical potential

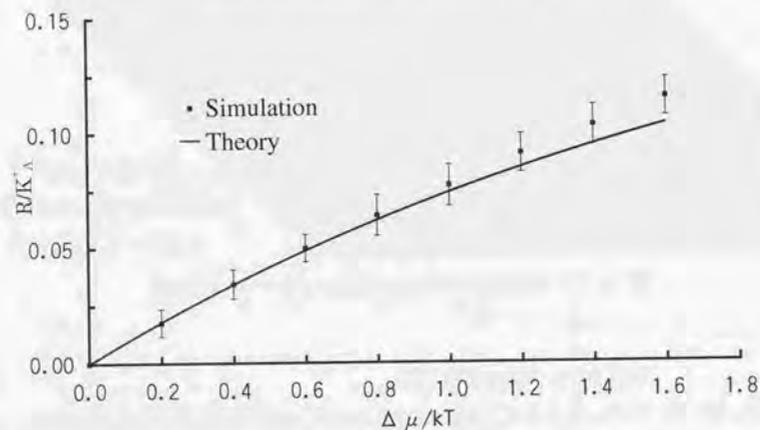


図 5-8 ステップの前進速度の化学ポテンシャル依存。  
 $\phi_{AB} = 4kT$ ,  $\phi_{AA} = \phi_{BB} = \phi_{AB}/2$ ,  $\lambda_A = \lambda_B = 12a$ ,  $\delta = 1$ .

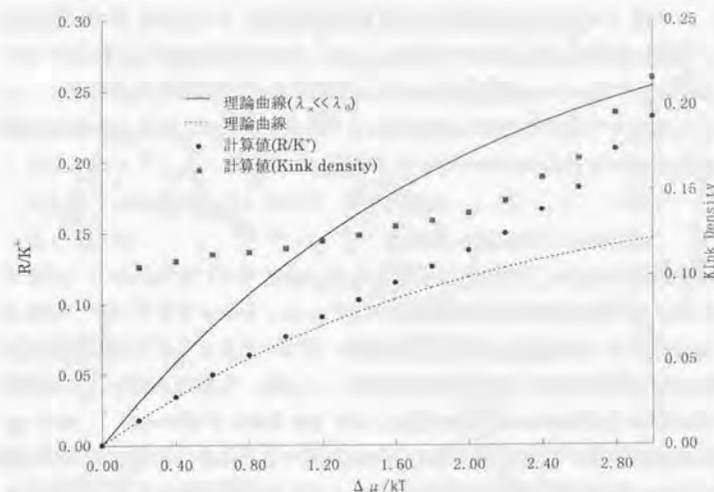


図 5-9 結晶化の駆動力が大きい場合のステップ前進速度とキンク密度

### Growth rate vs. partial pressure

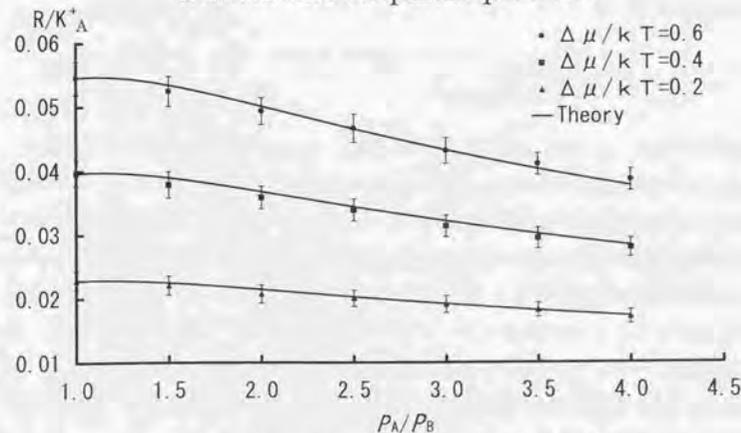


図 5-10 ステップの前進速度の分圧依存

次にステップの前進速度と分圧依存を考察する(図 5-10)。図より駆動力が大きくない場合には誤差範囲で理論とシミュレーションは良く一致していることが分かる。なお、成長速度はA原子の吸着頻度 $K_A^*$ で規格化してある。

以上、本論文で用いている二成分系のモンテカルロ・シミュレーションは理論の検証にとって有効な手段であることを明らかにした。

### 5.3 二成分系の二次元核形成過程

結晶の成長のためには二次元核形成または、スクリーディスロケーションによるステップの供給源が必要である。また、スクリーディスロケーションによるスパイラル成長速度を理論的に見積もるためには、二次元臨界核サイズを見積もる必要がある。この目的のためにここでは、二成分系での二次元臨界核サイズをモンテカルロ・シミュレーションで定量的に見積もる。

我々が注目している表面原子配列が市松模様となる時の二次元核形成時の取り扱いで、高田ら<sup>[63][69]</sup>は一成分系を準用し二成分系の臨界核サイズ(半径 $\rho_c$ )を現象論的立場から、核形成過程における全系の自由エネルギーの増加高

$$\Delta G(\rho) = -\frac{\Delta\mu \cdot \pi\rho^2}{2a^2} + \frac{\bar{\gamma}_{AB0} \cdot 2\pi\rho}{2a} \quad (5-14)$$

の極値条件として

$$\rho_c = \frac{a\bar{\gamma}_{AB0}}{kT \ln(p_A p_B / p_{A0} p_{B0})} \quad (5-15)$$

と求めている。ここに、 $p_{A0}, p_{B0}$ は平衡分圧、 $p_A, p_B$ は実際分圧、 $\bar{\gamma}_{AB0}$ はA、B原子をペアとした時のステップエネルギーである。我々の興味は、この理論式がどの範囲で使用可能かを調べることである。一成分系では運動学的に決まる臨界核サイズと現象論から決まるサイズとに定量的に10%程度の差はあれど $\Delta\mu$ 依存性は現象論で良さそうであることを4章で示した。しかしながら、二成分系ではステップエネルギーに平衡状態の値を用いて良いのか、また、分圧比に対しどのように依存するのかについては詳細に調べる必要がある。

なお、以後で用いる各種のサイズとは、特に断らない限りそれに含まれる原子数のことを指す。

### 5.3.1 臨界核サイズの分圧比依存と過飽和度依存

図 5-11 に蒸気相の分圧比 $\delta$ (1, 10, 20)と過飽和度( $\Delta\mu/kT$ )を変化させた場合の、運動学的臨界核サイズの化学ポテンシャル依存性を示す。全ての計算で $\phi_{AA} = \phi_{BB} = 1kT, \phi_{AB} = 3kT$ という条件を与え、表面格子サイズを $64 \times 64$ としてサンプル数としては20000サンプル以上の平均から求めた。この条件では市松模様のクラスタが形成される。なお、このことについては5.1節で述べた。

図 5-12 にクラスタに含まれた不整合原子数を示す。不整合原子とは、A原子がくるべき所にB原子があるという場合のことである。図より不整合原子数は臨界核サイズのクラスタには1個以下であり、あったとしてもステップ端にあるものと考えられる。なお、この場合の臨界核サイズは分圧比 $\delta$ が1, 10, 20の場合、原子数にして各々23, 29, 32個であった。この場合の誤差は $\pm 1$ 個である。また、クラスタサイズが100個付近で不整合原子が急増加しているのは、クラスタに含まれる原子数が100個を超えた時を1サンプルとしたためである。しかし、もっと大きなサイズまで成長させた場合は、不利な不整合原子はクラスタとして残ることができずに、蒸発することになる。なお、このサイズになったクラスタは殆どの場合再び臨界核サイズより小さくなる事は無いのでクラスタの原子数が100個を超えたところで1サンプルとしたのは妥当であると考えられる。

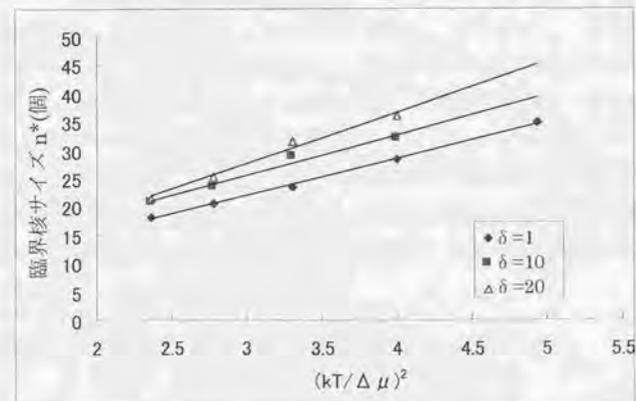


図 5-11 臨界核サイズの化学ポテンシャル依存

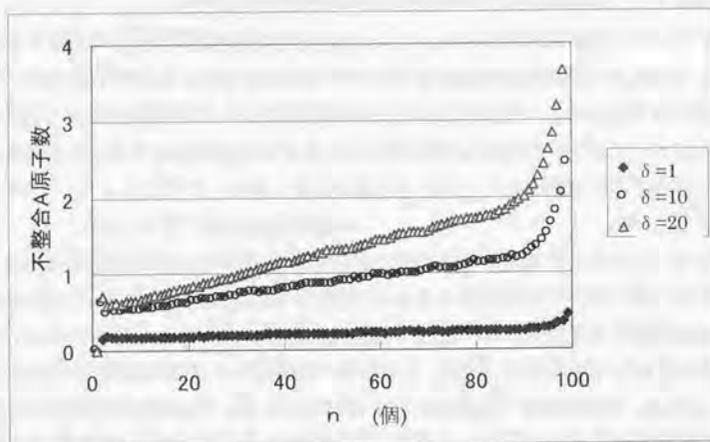


図 5-1.2 クラスタの原子数  $n$  に対するクラスタに含まれる不整合原子数。  
 $\Delta\mu = 0.55kT, \phi_{AA} = \phi_{AB} = 1kT, \phi_{BB} = 3kT.$

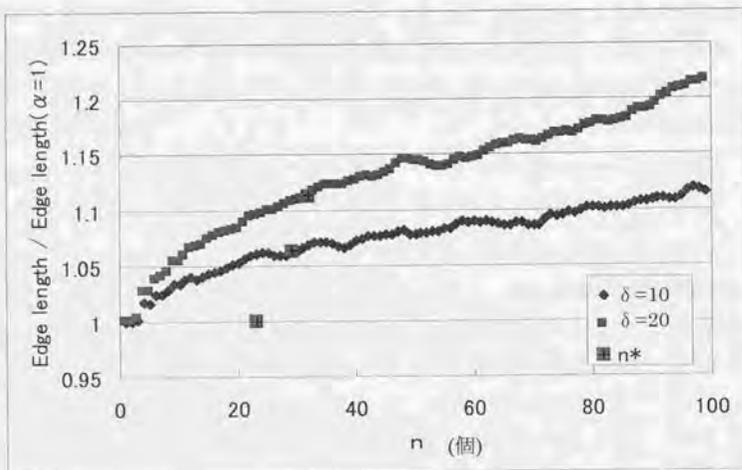


図 5-1.3 クラスタの原子数  $n$  に対する分圧比 1 を基準にした周の長さ。  
 $\Delta\mu = 0.55kT, \phi_{AA} = \phi_{AB} = 1kT, \phi_{BB} = 3kT.$

分圧比 1 の時は式 (5-13) より一成分系の場合に比べ総吸着頻度が 2 倍であるにもかかわらず、一成分系と全く同じ結果を示した。これは、A 原子がくべき所に B 原子が吸着してもすぐに蒸発し核形成には影響を及ぼさないことを示している。しかし、分圧比が大きくなるにつれて臨界核サイズが大きくなっていることが分かる。これを調べるために、クラスタの周の長さを分圧比 1 の場合を基準にして求めた。その結果を図 5-1.3 に示す。 ( $\Delta\mu/kT=1.1$ ; 一成分系の  $\Delta\mu/kT=0.55$  に対応する)。

図 5-1.3 から明らかなように分圧比が大きくなると周の長さが長くなる。そのためエッジを形成するための不利が増大するために式 ((5-14) 第 2 項に相当する) 臨界核サイズが大きくなると説明できる。なぜ周の長さが分圧比の増大に伴い長くなるかは、図 5-1.4 より以下の様に解釈できる。図 5-1.4 は周に含まれる A キンクの総キンク数に対する割合を示しているが、平衡状態での直線状ステップの場合は理論式 (5-1) より、その値は分圧比 10 で 0.76、分圧比 20 で 0.82 となる。クラスタに含まれる原子数が 90 個程度になるとこの理論値に近づく。即ちクラスタの周では平衡状態のキンク密度分布になろうとする傾向があり、そのためにクラスタは歪な形となり周の長さが長くなるを得ないためである。理論式 (5-14) を原子数  $n$  で書き直すと、

$$G(n) = -n\Delta\mu + f\bar{\gamma}_{AB0}\sqrt{n} \quad (5-14)'$$

の形になる。ここに  $f$  はクラスタの形を現すファクタである。この様に書き直してみると  $f\bar{\gamma}_{AB0}$  に分圧依存性があることが分かるが、明らかに  $f$  に分圧比依存性があったと結論できる。また、この計算のように原子数が 30 個程度の臨界核サイズではキンク密度の分布が平衡時のものと異なっていることから、理論式を使う際のステップエネルギーにも分圧依存性があると考えざるを得ない。従って、臨界核サイズが小さい場合にはステップエネルギーは平衡時のものを使用できず、運動学的考察から核形成を議論する必要があると考えられる。

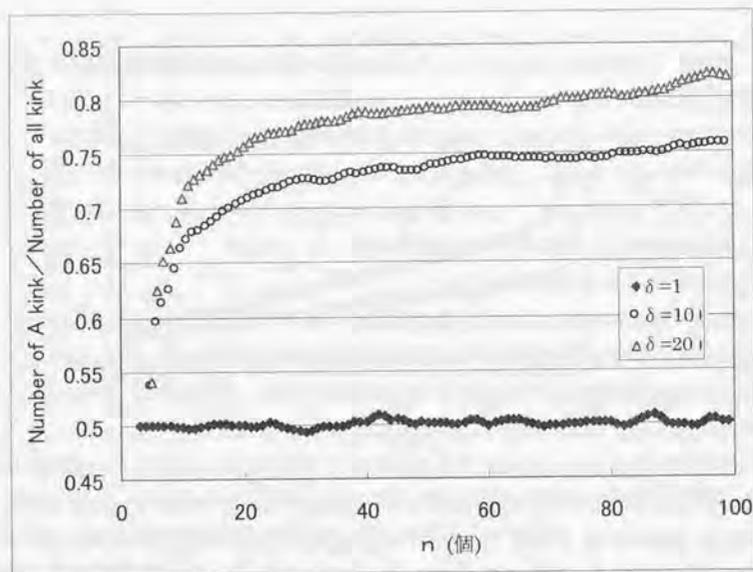


図 5-1.4 クラスターの原子数  $n$  に対する, 周に含まれる A キンクの総キンク数に対する割合.  $\Delta\mu = 0.55kT, \phi_{AA} = \phi_{AB} = 1kT, \phi_{BB} = 3kT$ .

次に過飽和度依存性を考える. 理論では過飽和度 ( $\Delta\mu/kT$ ) 依存に関して式 (5-15) は

$$n^* = \left( \frac{f\bar{\gamma}_{AB0}}{\Delta\mu} \right)^2 \quad (5-15)'$$

となり, 図 5-1.1 で示したように臨界核サイズは  $(\Delta\mu/kT)^2$  に比例するという核形成における特徴的性質が見られた. 図 5-1.1 では分圧比を一定にして  $\Delta\mu$  だけを変化させた場合であり, 臨界核サイズの変化も小さい. すなわち,  $f\bar{\gamma}_{AB0}$  自体大きく変わらないと考えられる. したがって, 先にも述べたように臨界核サイズが大きいところと小さいところでは  $f\bar{\gamma}_{AB0}$  を一定としてはならない. 計算時間の関係から臨界核サイズを 40 以上にすることは現状ではできない. この点に関しては今後の課題と考える.

### 5. 3. 2 表面拡散依存性

表面拡散という考え方は運動学的なものであり, 現象論においては一切考慮されることが無い. しかし, 我々の調べている臨界核サイズは運動学的なものである. 一成分系の場合と同様, 二成分系においても表面拡散に依存する事が十分に考えられる. ここでは, 蒸気相の分圧と表面拡散距離のそれぞれを変化させ, 以下の 4 つの場合について調べた. なお, 表面拡散距離をパラメータとしてあるが, それは 2 種原子の組み合わせが異なる場合や雰囲気ガスが異なる場合を想定した結果である.

- ①分圧比  $\delta = 1$  表面拡散は等しい;  $\lambda_A = \lambda_B$
- ②分圧比  $\delta = 1$  表面拡散は等しくない;  $\lambda_A = 0, \lambda_B \neq 0$
- ③分圧比  $\delta = 10$  表面拡散は等しい;  $\lambda_A = \lambda_B$
- ④分圧比  $\delta = 10$  表面拡散は等しくない;  $\lambda_A = 0, \lambda_B \neq 0$

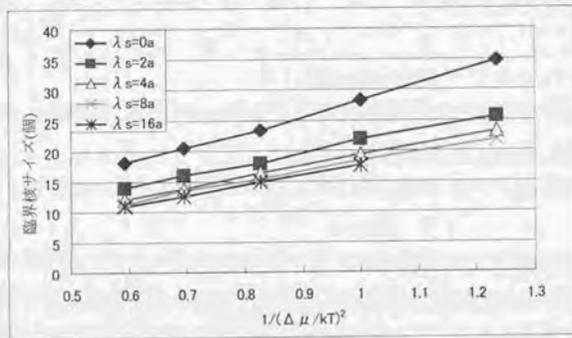
なお, 「分圧比  $\delta = 10$ , 表面拡散が  $\lambda_A \neq 0, \lambda_B = 0$ 」というパラメータでは A 原子が多く吸着する上に表面を拡散することができるので, A キンクに A 原子が滞在する確率が大きくなる. したがって, B 原子はクラスターに取り込まれにくくなり, 成長時間がかかるため, 計算時間の関係から調べる事ができなかった.

図 5-1.5 は①, ②, ③, ④に対応した  $(\Delta\mu/kT)^2$  に対する臨界核サイズを示したものである. 何れも臨界核サイズは理論 (表面拡散を考慮しないもの) で予想できる  $(\Delta\mu/kT)^2$  に比例している. この傾きからフォームファクタ  $f$  とステップエネルギー  $\gamma$  の積を見積もることができる.

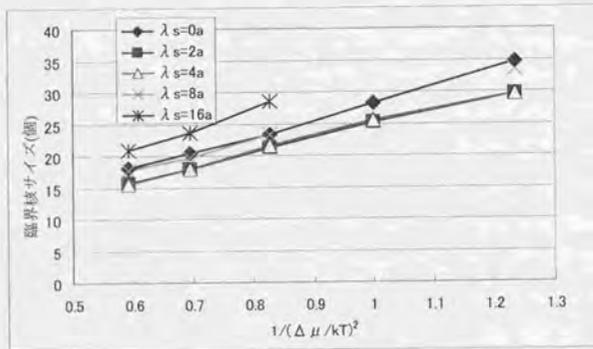
分圧比が 1 の場合では, 表面拡散距離が等しい時の方が等しくないときに比べ傾きが小さく,  $f\gamma$  の値は小さい. 結果として臨界核サイズは小さくなる. この理由を考えるために表面拡散距離が等しくない場合, 例えば B 原子の表面拡散距離が長く, B 原子が動きやすい場合を考察する. B 原子は動きやすいので B キンク (A 原子が入る場所) サイトにしばしば B 原子がとどまり, A 原子がその位置に組み込まれるのを阻害する. したがって成長するためにはより多くの B キンクサイトを作る必要があり, 結果として臨界核の縁の長さが長くなる必要がある.

一方, 分圧比  $\alpha$  が 10 の場合であるが, 表面拡散距離が等しくなく吸着頻度

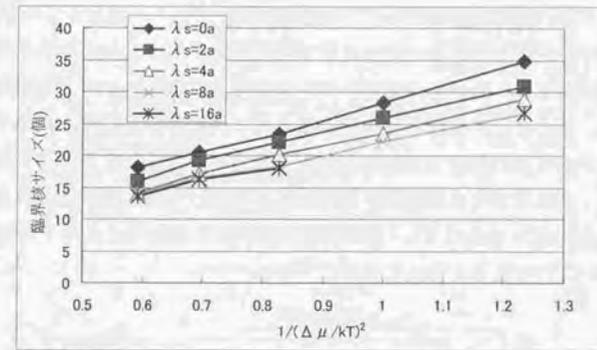
の小さいB原子が動き易い場合は、わずかではあるが  $f_T$  は小さくなる。この理由は以下のようになっている。A原子の分圧が大きいと、クラスタにはAキントが多くできる。B原子の分圧は小さく吸着頻度が小さいが、B原子は動き易いためAキントを見つけやすい。したがって、B原子はAキントにすぐに取り込まれクラスタは安定化し周の長さも短くてすむ。以上のように市松模様を形成する二成分系では原子が来るべき所（AまたはBのキント位置）に制限があるため、周の長さでその位置の個数を調整する必要があり、臨界核サイズを見積もる際には形のファクタが重要である。



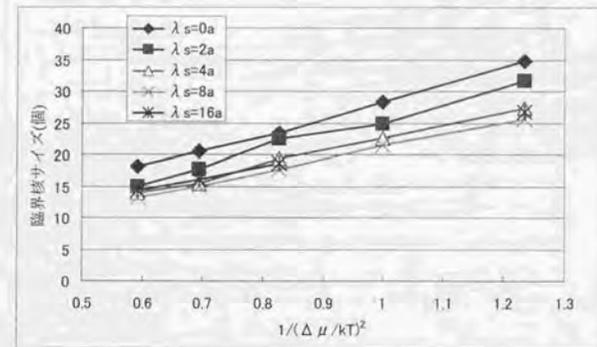
①分圧比  $\delta = 1$  表面拡散は等しい;  $\lambda_A = \lambda_B$



②分圧比  $\delta = 1$  表面拡散は等しくない;  $\lambda_A = 0, \lambda_B \neq 0$



③分圧比  $\delta = 10$  表面拡散は等しい;  $\lambda_A = \lambda_B$

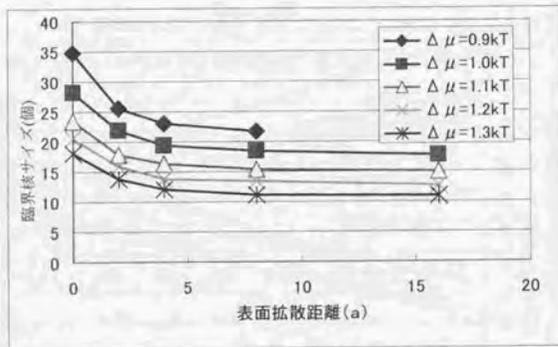


④分圧比  $\delta = 10$  表面拡散は等しくない;  $\lambda_A = 0, \lambda_B \neq 0$

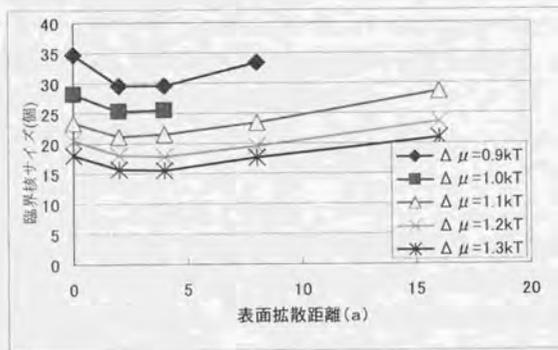
図 5-15 臨界核サイズの分圧比依存性

次に、臨界核サイズの表面拡散距離依存を調べたのが図 5-16 である。傾向的には表面拡散距離が長いと臨界核サイズは小さくなる傾向にあるが、A、B原子の表面拡散距離が等しくない場合は、一成分系でも見られた様に「表面拡散距離が長くなりすぎると再び臨界核サイズが大きくなる」のが分かる。この傾向は表面拡散距離が等しい場合でも実現されると期待される。次に拡散距

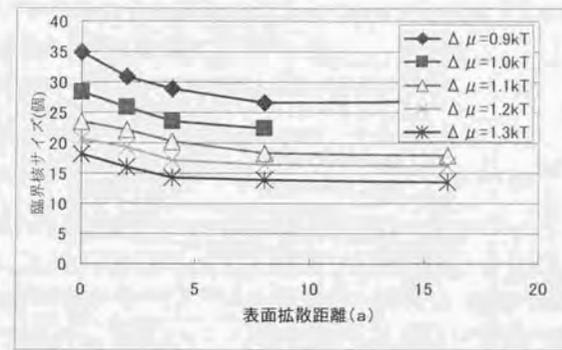
離が等しくない時拡散距離が長くなると再び臨界核サイズが大きくなる、即ち、B原子だけが表面で動き易い場合に再び臨界核サイズが大きくなるかの理由を定性的に説明する。Aキンク位置にB原子がやって来てBキンク位置を作ったとしても、そのキンク位置に蒸気相からA原子が吸着する前に、B原子が拡散してBキンク位置に滞在しBキンク位置を無くしてしまうからと考えられる。A、B原子共に拡散する場合は、原子は蒸気相だけではなく表面拡散をして他の原子を安定化できるので、「再び核サイズが大きくなる」ところが表面拡散距離の長い方にずれると考えられる。



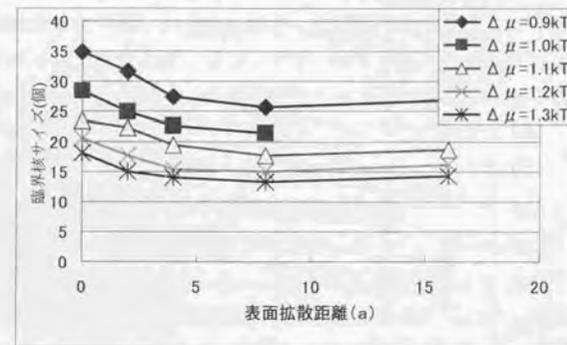
①分圧比  $\delta = 1$  表面拡散は等しい;  $\lambda_A = \lambda_B$



②分圧比  $\delta = 1$  表面拡散は等しくない;  $\lambda_A = 0, \lambda_B \neq 0$

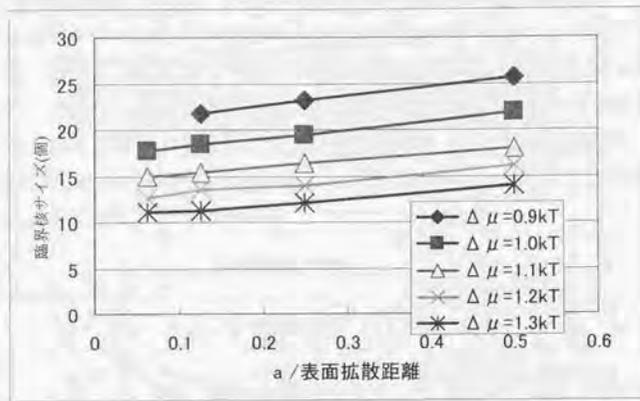


③分圧比  $\delta = 10$  表面拡散は等しい;  $\lambda_A = \lambda_B$

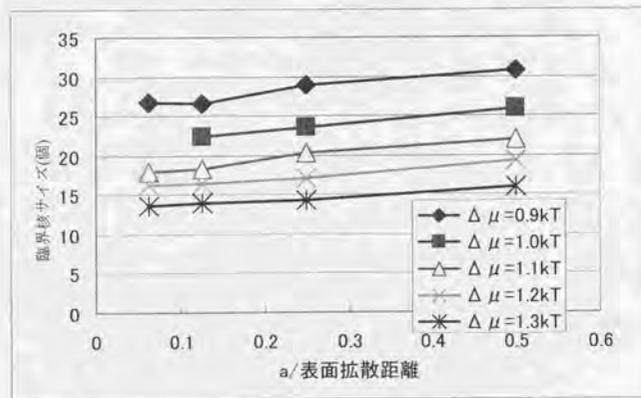


④分圧比  $\delta = 10$  表面拡散は等しくない;  $\lambda_A = 0, \lambda_B \neq 0$

図 5-16 臨界核サイズの表面拡散距離依存



①  $\delta=1, \lambda_A=\lambda_B$



③  $\delta=10, \lambda_A=\lambda_B$

図 5-17 表面拡散係数の逆数と臨界核サイズの関係

図 5-17 は A 原子, B 原子の表面拡散距離が等しい場合の表面拡散距離の逆数と臨界核サイズの関係を示したものである。図から表面拡散距離の逆数と

臨界核サイズの関係は, 良い直線関係にある。従って我々の計算した範囲では,

- 1) 臨界核サイズは  $(\Delta\mu/kT)^2$  に比例する
- 2) 臨界核サイズは表面拡散距離の逆数に比例する

という関係が考えられる。つまり,

$$n^* = (\delta/\lambda + \beta)[f\gamma/\Delta\mu]^2 \quad (5-16)$$

という関係が表面拡散距離の短い範囲で成り立つことが想定される。

ここでは, 二成分系の二次元核形成過程をモンテカルロ・シミュレーションにより, 運動学的臨界核サイズ<sup>[11]</sup>に対する分圧比依存性及び表面拡散依存性について詳細に調べた。現状ではこの問題に関する確立された理論が無いのでかなり定性的な説明になったが, 臨界核サイズに表面拡散依存がある事を明らかにした。特に核の形に分圧依存性が強く関与し, 一般的に分圧比が大きくなると核の周りの長さが長くなり, 臨界核サイズが大きくなることを見出した。これは従来の現象論では考慮される事の無かった現象である。また, 本研究により臨界核サイズ近傍での核の形, 及び, ステップエネルギーに分圧依存性があることも明らかにした。今後, これらを考慮した二次元核形成理論の構築が待たれる。

#### 5.4 MBE 成長条件下での二成分結晶表面構造

MBE 法で作成される結晶の多くは多成分系であり, 前にも触れたようにその理論は未だ確立されていない。ここでは分圧比が 1 の場合の MBE 成長条件下, すなわち, 基板原子からの再蒸発が無視できる条件での A-B 市松模様に原子が整列するエピタキシャル成長様式の特徴を調べた。

市松模様の条件を少し弱め

$$\phi_A = \phi_B < \phi_{AB}$$

の条件でシミュレーションを行った。成長様式には結合エネルギーの強弱, 入射フラックスの大小に対応し, 次の 4 通りのケースを調べ, その結果を図 5-18 に示す。シミュレーションは初期状態は平面で, 8 層成長させたものである。各成長条件は図中に示してある。

a) 成長は一層ごとの層成長で表面構造に周期的変化があり, 成長後の整合率が大きい, すなわち, ストイキオメトリックな A-B 結晶になる。

- b) 入射フラックスが大きすぎて層成長できないが、整合率が大きい（表面は凸凹であるが、A、B原子の配置は市松模様になっている）。
- c) 層成長するが、結合比（ $r = \phi_{AB} / \phi_{AA}$ ）が小さいため整合率が小さい。
- d) 層成長もせず、整合率も小さい。

ここに**整合率**とは、同一層内において、最近接原子が全てB原子であるA原子の総数を全A原子数で割ったものである。

まず整合率の大小を問題とせず、結合比  $r$  に対して一成分系で行ったように表面構造の周期変化が無くなる表面拡散距離の限界値  $\lambda_c$  を求めた。図 5-19 は横軸に結合比  $r = \phi_{AB} / \phi_{AA}$  を縦軸に表面構造の周期変化が見られなくなる限界値  $\lambda_c$  の関係を示したものである。結合比 1 では一成分系と同じ値になり 6 以上では一成分系の場合より長くなった。また、図のように直線とはならず極小値を持った。極小値があるということは、そのような値を取る結合比の物質の組み合わせは層成長しやすいことになる。なお、表面構造を代表する長さは一成分系の場合と同様に表面拡散係数と入射フラックスの比で定まり、

$$\lambda_{Ac} = [D_A / (J_A + J_B)]^{1/4}, \quad \lambda_{Bc} = [D_B / (J_A + J_B)]^{1/4} \quad (5-17)$$

となる。ここに  $D_A, D_B$  はそれぞれ A、B 原子の表面拡散係数、 $J_A, J_B$  は A、B 原子の入射フラックスである。結合比  $r$  が大きな ( $r > 6$ ) 物質の特徴は以下のようなものである。吸着原子と下地原子が同種の場合、吸着原子はすばやく隣に移動するので（このシミュレーションでの表面拡散の取り扱い方）、異種原子と衝突するまでの拡散距離が長くなると考えられる。そのため、一つの安定核の勢力範囲が式 (5-17) の見積もりより広くなり、たまたまできた大きなクラスタの上に更にクラスタができやすくなるために、多層構造になりやすい。一方、 $r$  がさほど大きくない場合は ( $r = 4$ ) 勢力範囲が  $r = 1$  の場合に比べあまり広くなり、また、吸着原子は動きやすいので、クラスタの上で異種原子同士の衝突以前にクラスタの縁に捕らえられ、安定化させられると解釈できる。

層状成長した結晶はいつでも整合率の大きい結晶ができるとは限らない。例えば  $r = 1$  の場合は、エネルギー的に一成分系と見なせるので、明らかである。この整合率  $S$  は結合エネルギーの比  $r$  が異なる場合はもちろん、表面拡散距離や同じ系に対しても、基板温度や入射フラックスによっても異なってくる。

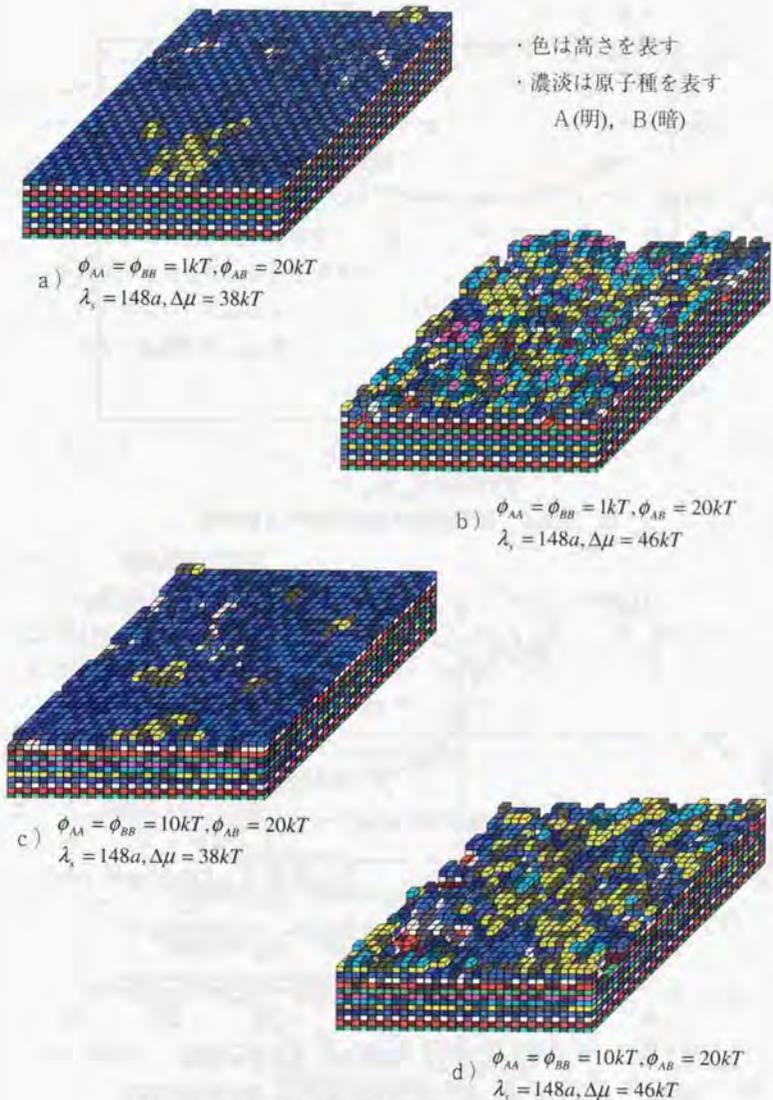


図 5-18 MBE 成長での原子の整合性と表面の荒さ

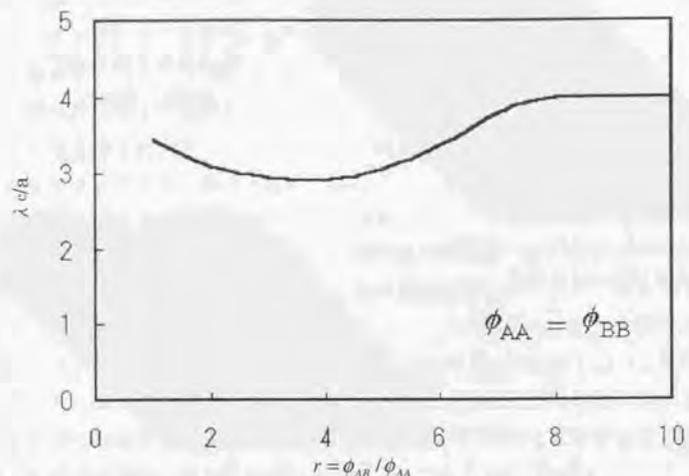


図 5-19 表面構造の周期変動する限界値

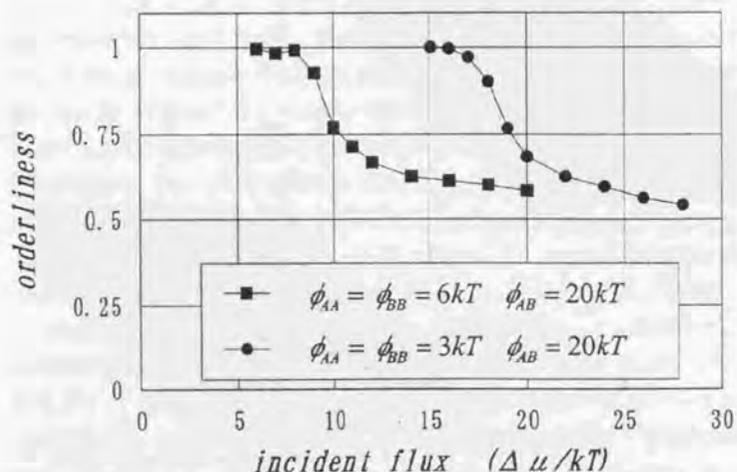


図 5-20 入射フラックスに対する整合率 (基板温度依存)

図 5-20 は入射フラックス ( $\Delta\mu/kT$ ) に対して異なる基板温度で成長させたときの、整合率を示す。入射フラックスが表面拡散頻度と比べ小さい場合は、吸着原子は安定な位置まで拡散する時間があり、整合率は大きくなる。一方入射フラックスが大きい場合は、安定な位置に拡散し、クラスタに組み込まれる前に別の原子と衝突し、安定でない位置で結晶化することがある。この場合は整合率が小さくなる。この変化は比較的狭い範囲で起こり 2 次相転移的振舞いを見せる。高温では吸着原子の表面拡散の待ち時間が短いため、大きな入射フラックスに対しても整合率が大きくなり、低温の場合の曲線を右にシフトしたものと重なる。正確なところは統計力学的考察が必要となるが、整合率  $S$  は離脱頻度と吸着頻度の比

$$K_{A01}^- / K_A^+ = \exp(2\phi_{AB}/kT - \Delta\mu/kT) \quad (5-18)$$

を制御するパラメータ ( $2\phi_{AB}/kT - \Delta\mu/kT$ ) の関数となっていると考えられる。なお、ここでの  $\Delta\mu/kT$  は入射フラックスを制御するパラメータである。

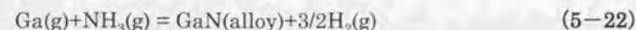
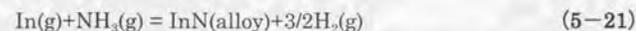
### 5.5 混晶結晶の組成

この節では MOVPE (Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy) で成長する InGaN 結晶の相分離の松岡等の実験<sup>[62]</sup>および額田等による熱力学的取り扱いによる理論<sup>[63][64]</sup>についてシミュレーション結果と比較検討する。

MOVPE で成長する InGaN 混晶は界面の近傍で



と不可逆的に分解し、結晶表面で



と化学反応をして混晶として  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の形で結晶化する。モンテカルロ・シミュレーションでこのような複雑な過程をシミュレーションするのは不可能に近いので、本研究ではこの過程を、「蒸気相には反応物の供給に見合った分圧

で InN と GaN 分子があり、それが結晶化する」という単純化を行なって A (GaN), B (InN) 二成分系の結晶成長として取り扱う。一般に MOVPE 成長の成長速度は通常用いられる成長条件下では反応温度に依存せず III 族原料の物質輸送律速であるとされている。つまり、化学反応速度は反応物の到着速度に比べ十分速く、蒸気相-固相界面では供給した Ga, In の分圧に見合った GaN, InN が存在すると考えられるので、上記のような単純化が許される。図 5-2 1 に報告されている MOVPE による InGaN の成長実験の結果を示す。

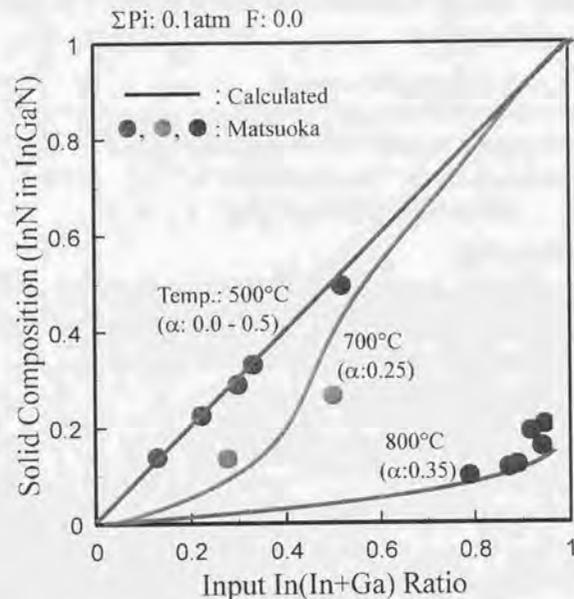


図 5-2 1 実験値 (●: 松岡), 熱力学計算 (実線: 額野)

横軸は蒸気相内での Ga と In の供給量の割合で、縦軸は結晶化後の InGaN 混晶の組成比を表している。●が松岡等による実験結果で、実線が額野等による熱力学的解析から得た理論曲線である。なお、図中の  $\alpha$  は額野らが計算で用いた  $\text{NH}_3$  の分解率である。低温 (500°C) で結晶化させると入力組成と同程度の組成の結晶が成長するが、高温 (800°C) で結晶化させると In が結晶に取

り込まれにくくなるという事実が特徴的である。蒸気相を考慮しない平衡論で考察すると高温ではミキシングエントロピーが大きくなるので、より混ざりやすくなるはずである。一見矛盾してみえるが、額野等は蒸気相の状態を含めて全系を考慮した熱力学的解析を行って、実験結果と良い一致を示す定量的結果を得ている。彼等の計算手順は以下のようなものである。

- (1) 固相の組成比は  $x'$  であると仮定する。
- (2) 固相の組成に平衡な蒸気圧  $p_{A0}, p_{B0}$  を熱力学的に求める。これは平衡蒸発頻度に対応したものとなる。なお、熱力学計算では、相分離については考慮されていない。
- (3) 結晶からの蒸発頻度は成長中も変わらないと仮定し、与えられた分圧  $p_A, p_B$  から成長中の定常状態での結晶組成  $x = (p_A - p_{A0}) / (p_B - p_{B0})$  を求める。
- (4) 一般には  $x'$  と  $x$  は一致しない。固相の組成比を調整し、一致するまで (2), (3) を繰り返す。すなわち蒸気相から結晶への原子の取り込み過程と蒸気相への蒸発過程をセルフコンシステントに解いて固相組成を求めている。

次に、実験より本モンテカルロ・シミュレーションに用いるパラメータを考察する。高温では In 原子の取り込みが蒸気相での分圧に比べ小さくなることから

- ① GaN-GaN の結合エネルギーは InN-InN の結合エネルギーより大きい。
- ② 混晶であり、A-B 市松模様になるようなストイキオメトリーはないことから InGaN-InN の結合エネルギーは InN-InN の結合エネルギーより小さい。したがって以上の仮定から、

$$\phi_{AA} > \phi_{BB} > \phi_{AB} \quad (5-23)$$

のパラメータ範囲で本シミュレーションを行なった。  $\phi_{AB}$  を最小にしたのは歪の効果を考慮したものである。なお、式 (5-23) の条件において、正則固溶体のモデルで良く知られているように、混合のためのポテンシャルエネルギー

$$\Delta\phi \equiv \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2} - \phi_{AB} \quad (5-24)$$

の正負により, i) 負の場合: 相分離せず系は均一な固溶体, ii) 正の場合: 相分離する, となるが, InGaN の場合は  $\Delta\phi > 0$  の系である.

シミュレーションは実際の実験条件に一致させるために全温度範囲で蒸気相の全圧を一定にした. このことは, 低温になるほど平衡蒸気圧が小さくなるので, 結晶化の駆動力が大きくなる事を示している.

### 5. 5. 1 $\Delta\phi$ 依存性

図 5-2-2-1~図 5-2-2-5 に蒸気相の分圧比  $[B/(A+B)]$  と (1) 平衡蒸気圧, (2) 平衡密度, (3) 成長時の結晶相と蒸気相の化学ポテンシャル差, (4) その時の成長速度 (MCS: モンテカルロステップで規格化した), (5) 成長中の結晶組成の関係を示す. 計算では  $800^\circ\text{C}$  で  $\phi_{AA} = 3kT, \phi_{BB} = 2.5kT$  の結合エネルギーを選び, a)  $\phi_{AB} = 2.75kT$  ( $\Delta\phi = 0$ : 完全固溶体), b)  $\phi_{AB} = 2.5kT$  ( $\Delta\phi = 0.25kT$ ), c)  $\phi_{AB} = 2.25kT$  ( $\Delta\phi = 0.5kT$ : 相分離しやすい) の場合を調べた. a), b), c) の違いは物質の組み合わせが異なることを示しており, この結果より, 混合のためのポテンシャルエネルギー,  $\Delta\phi$ , がより大きな物質あるいはより小さな物質の場合の振舞いが理解できる. 成長時の結晶化の駆動力は,  $800^\circ\text{C}$  で B 原子単成分系に換算して  $\Delta\mu = 0.5kT$  になるように全圧を定めている. したがって, 低温では蒸発頻度が小さいので結晶化の駆動力は大きくなる. また,  $\phi_{AA}$  が  $\phi_{BB}$  より大きいことから, 蒸気相の A の分圧が大きいほど結晶化の駆動力が大きくなる系である.

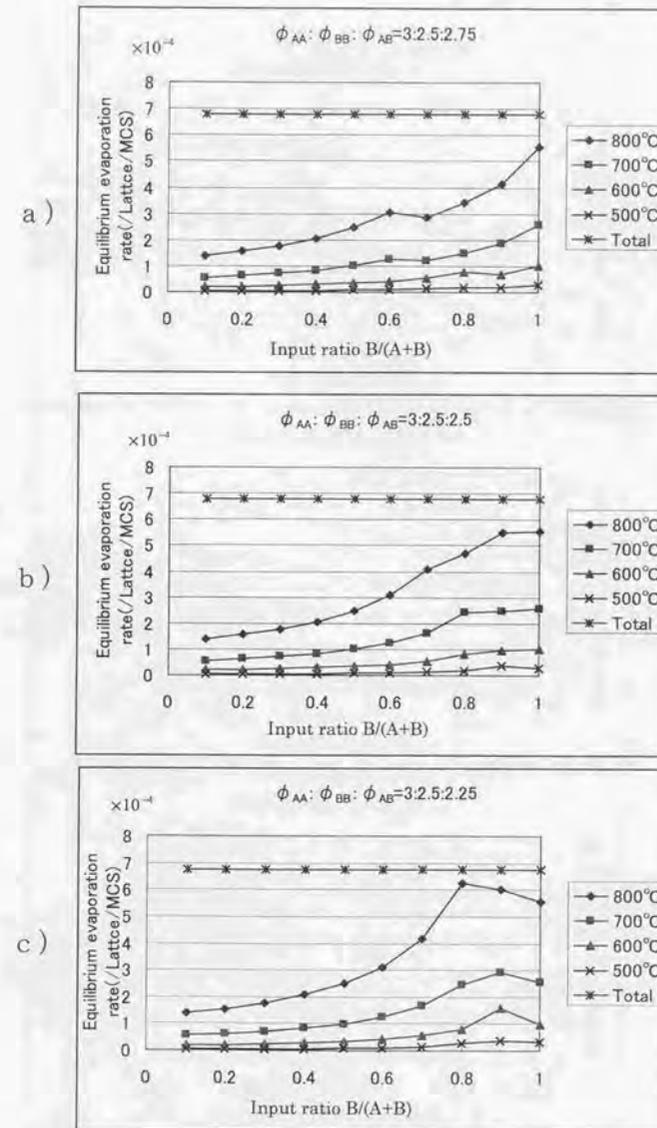


図 5-2-2-1 平衡蒸気圧 横軸: 分圧比

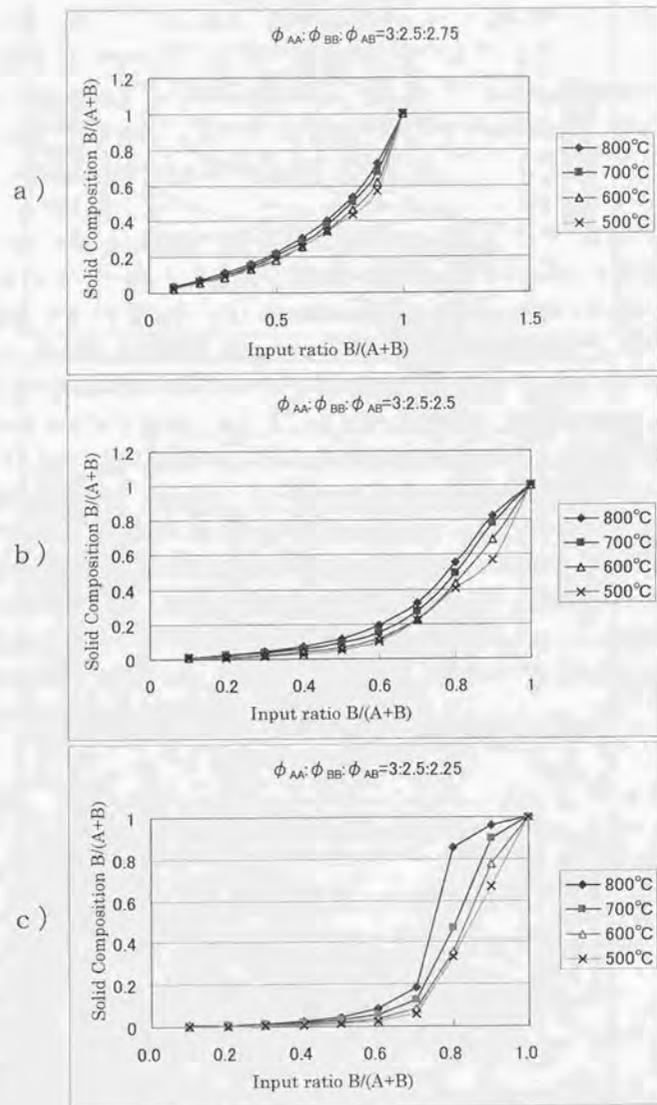


図 5-2-2-2 平衡密度 横軸：分圧比

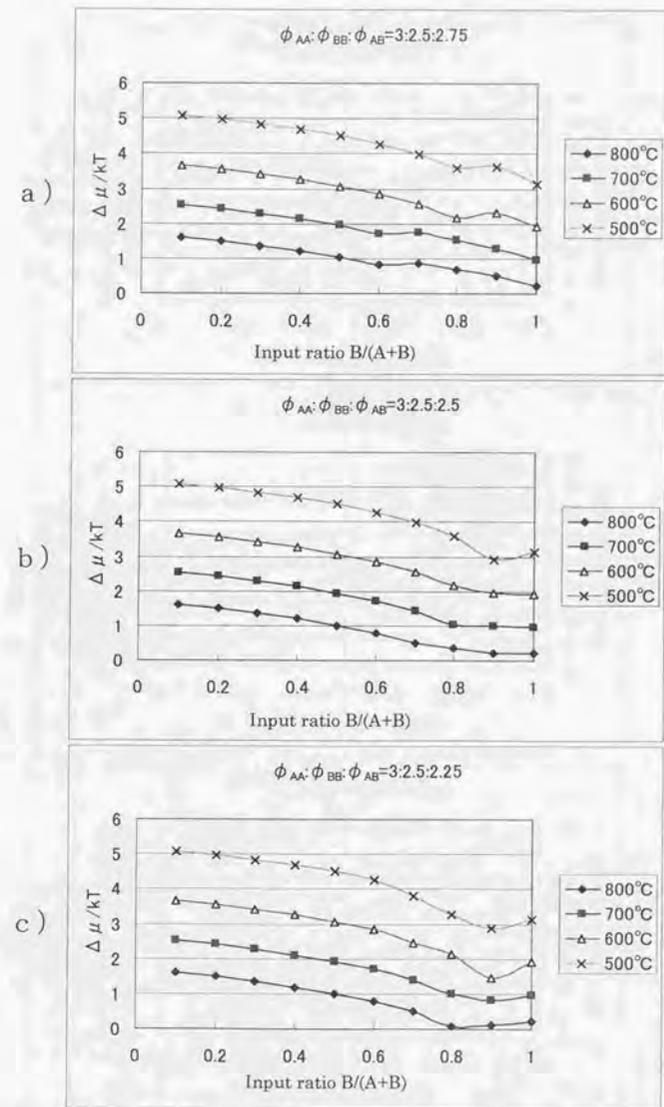


図 5-2-2-3 成長時の結晶相と蒸気相との化学ポテンシャルの差 横軸：分圧比

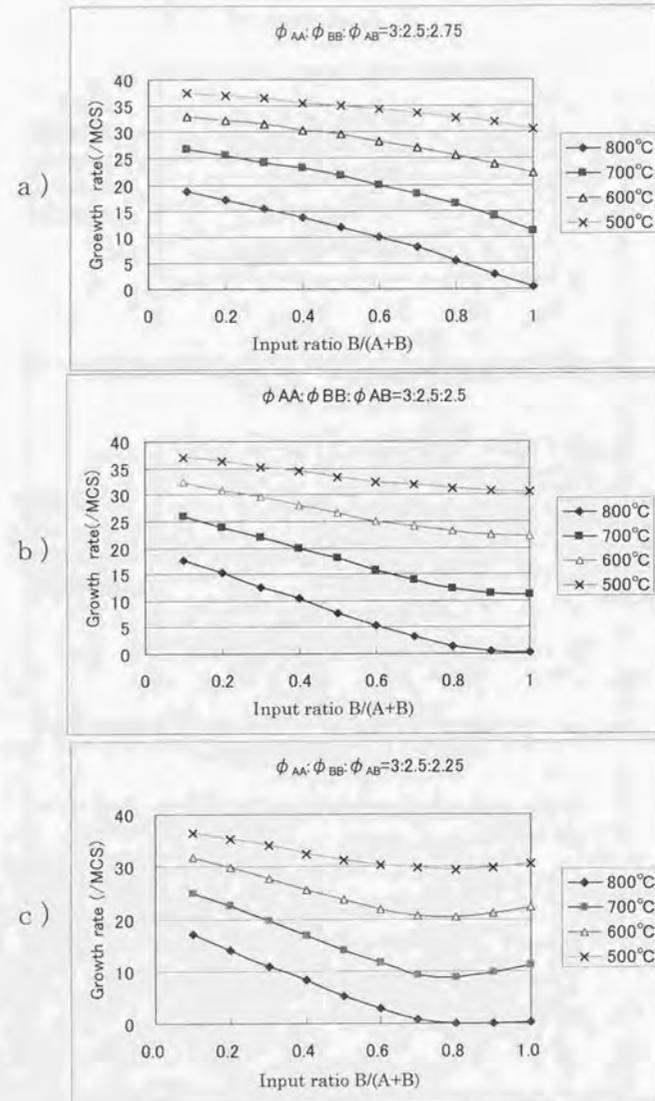


図 5-2-2-4 成長速度 横軸：分圧比

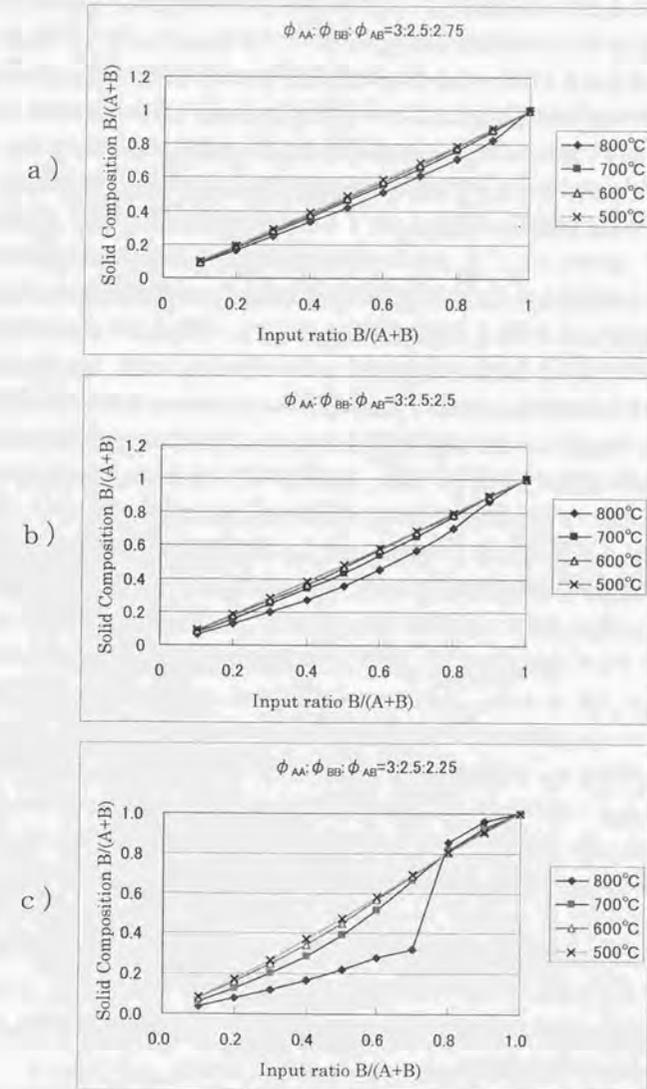


図 5-2-2-5 成長後の結晶組成 横軸：分圧比

平衡蒸発頻度 ( $\propto$  平衡蒸気圧) は前にも触れたように結合エネルギーや蒸気相の分圧比を与えても単純には求まらない。このため、シミュレーションにより吸着頻度を変化させて、成長しない条件を探して求めた平衡蒸発頻度の値を用いた。平衡蒸発頻度は表面自由エネルギーを最小にするよう表面組成を調整する事によって得られるが、表面の組成は蒸気相の分圧比が小から大になるに連れ、AリッチからBリッチに変化する必要がある。そのとき、表面エネルギーに寄与する結合は、A-A結合からA-B結合に移り、最後にB-B結合が主になる。計算では $\phi_{AA} > \phi_{BB}$ の条件であるので、分圧比が小さい場合は表面組成がAリッチになるために蒸発頻度は小さくなる。一方、分圧比が大きい場合は表面組成がBリッチになり蒸発頻度は大きくなる。中間のA-B結合が主になる場合は、 $\Delta\phi \leq 0$ ではA-B結合を作る不利が生じないので、蒸発頻度は分圧比に対し単調な関係となる。一方 $\Delta\phi > 0$ ではA-B結合を作るのに不利が生じるため(相分離した方が有利)ある分圧比(この例では0.8)の所で蒸発頻度が最大値を持つようになる。なお、この例で示してある $\Delta\phi = 0.5kT$ 程度ではミキシングエントロピーが大きいので、完全な相分離はみられない。

シミュレーションでは与えた分圧比に対し、上記蒸発頻度が定まると共に表面平衡組成も定まる(図5-2-2)。 $\Delta\phi \leq 0$ ではA-B結合を作る不利が無いので、分圧比に対し $\Delta\phi > 0$ で見られるような飛びは生じない。なお、 $\phi_{AB} = 2kT$ として $\Delta\phi = 0.75kT$ にした場合の平衡表面組成は分圧比が0.8付近で2通りあり(図5-2-3)、この付近で不安定性を示している。なお、平衡状態においてAリッチな組成はAリッチな結晶組成を初期条件にしたもので、Bリッチな組成はBリッチな結晶組成を初期条件にとったものである。長時間のシミュレーションを行なったが、両相とも安定に存在した。ただし、平衡蒸発頻度には大きな違いがありBリッチの場合の方が800°Cで2-3倍くらい大きい。このことは $\Delta\phi > 0$ の場合、Bリッチな組成の結晶が出現しにくい事を意味している。

平衡組成に対する結晶温度依存性は何れの場合も高温ではミキシングエントロピーが大きくなるのでA-B原子は混ざりやすくなる。したがって、固相-気相の平衡論からだけでは高温で結晶内組成が蒸気相の分圧比に比べ著しくずれてくる理由を探すのは難しい。

本シミュレーションは上記の平衡状態を得てから気相の全圧 $p$ を過飽和になるように設定して成長を開始する。この時、図5-2-2-5で分かるように成長

時の組成は全て蒸気相の分圧比に近づく方向にある。結晶に取り込まれる原子はキックヤステップにおいて蒸気相の分圧比に見合った割合で飛来し、その原子は周りの状態により適当な待ち時間で再び蒸気相に蒸発する。このとき、待ち時間内に別の原子が飛来して吸着原子と結合すると再蒸発できない確率が大きくなり、その結果成長時の組成は蒸気相の分圧比に近づく訳である。したがって、頼頼等の計算および松岡等の実験で示されているような高温でIn原子の取り込みが蒸気相の分圧比から大きくずれるためには平衡時で相分離する条件(物質の組み合わせ)でなければならない。

成長時の組成の温度依存性は成長の駆動力に関係してくる。平衡時の全蒸発頻度は高温になるほど大きくなるので、結晶化の駆動力である $\Delta\mu/kT = \ln(p/p_0)$ は小さくなる(図5-2-2-3)。従って成長速度も遅くなる。成長速度が遅くなるという事は、表面での原子の脱着過程が平衡状態に近いという事を表し、組成も平衡のものに近くなる。このことが本質的に高温では蒸気相の分圧比に比べ組成がずれてくる理由である。なお、低温で蒸気相の分圧比と結晶の組成が等しくなるのは、表面に吸着した原子の滞在時間が長くなり、原子はエネルギー的に不利な状況で結晶に取り込まれるためである。その結果として分圧比とほぼ等しい組成の結晶ができる。この時の成長様式は結晶化の駆動力が大きいため、付着成長様式となり、結晶表面は原子レベルで荒れた面になる。

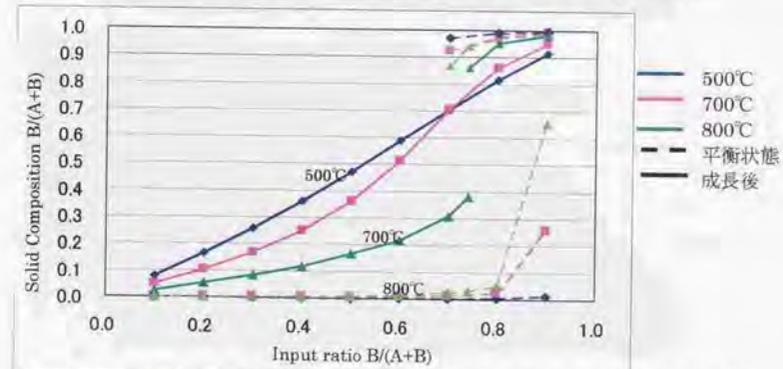
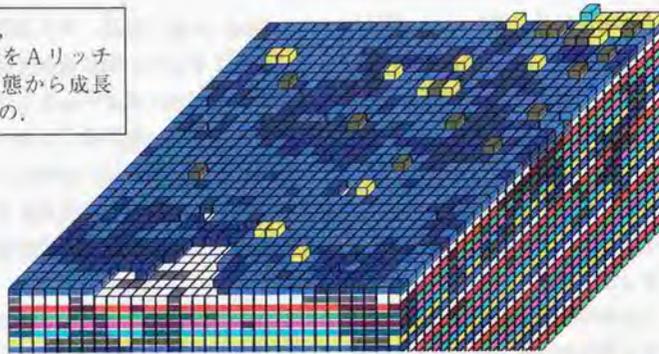


図5-2-3 平衡時(点線)成長後の組成。横軸:入力組成, 縦軸:結晶組成, 800°Cで $\phi_{AA} = 3kT, \phi_{BB} = 2.5kT, \phi_{AB} = 2kT, \Delta\phi = 0.75kT; \lambda_i = 4a$

800℃,  
平衡状態をAリッチ  
な初期状態から成長  
させたもの。



800℃,  
平衡状態をBリッチ  
な初期状態から成長  
させたもの



500℃,

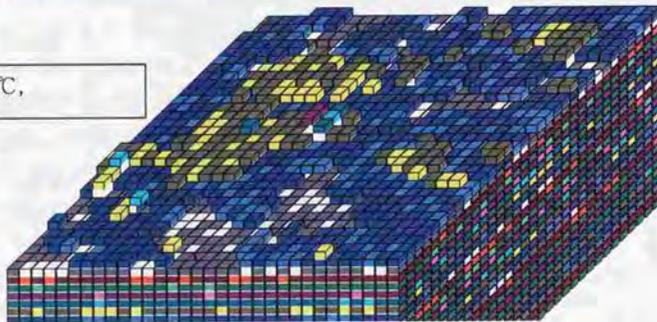


図 5-24 分圧比0.74での表面構造のスナップショット

- ・色は高さを表す。
- ・濃淡は原子種を表す。 A (明), B (暗)。

図 5-23 は各パラメータを 800℃で  $\phi_{AA}=3kT$ ,  $\phi_{BB}=2.5kT$ ,  $\phi_{AB}=2kT$  ( $\Delta\phi=0.75kT$ ) となるようにし、横軸は入力分圧比であり、縦軸は結晶の組成比である。点線は平衡状態である。平衡状態では、500℃で分圧比 0.7 以上で、700℃と 800℃では 0.7~0.8 の間で結晶の組成は2通りできて、気相・固相線は多価になる。

実線は成長後の結晶の組成であるが、結晶化の駆動力は、全圧が B 原子単成分系に換算して  $\Delta\mu=0.5kT$  となるように調整してある。500℃と 700℃では温度が低く結合エネルギーが大きくなるので蒸発頻度が小さく、結晶化の駆動力が大きくなる。したがって、平衡組成から蒸気相の分圧に見合う方向に組成が大きくずれてくる。800℃では結晶化の駆動力が小さく平衡組成に近い組成が得られる。このパラメータでは蒸気相の分圧比が 0.74 付近で成長後も結晶組成に2通りの場合があり、そこでの表面構造と相分離の様子を図 5-24 に示す (明るい部分が A 原子で暗い部分が B 原子である)。500℃では表面は凸凹で荒れた面で成長していることが分かる。また、この場合は相分離も起っていないように見受けられる。一方 800℃で成長させた場合には、A リッチまたは B リッチから成長させた場合でも、いずれも平坦な面で成長していることが分かる。更にこの場合、含有される少数原子が3次的にクラスタ化して相分離していることが分かる。

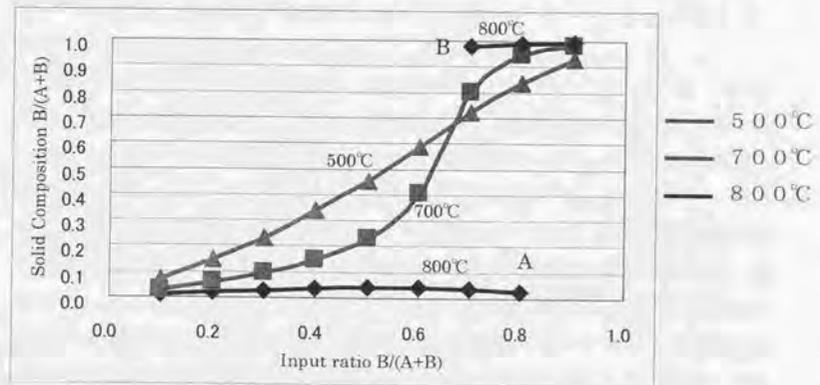


図 5-25 分圧比と成長後の組成の関係  
800℃で  $\phi_{AA}=3kT$ ,  $\phi_{BB}=2.5kT$ ,  $\phi_{AB}=1.75kT$ ,  $\Delta\phi=kT$ ;  $\lambda_s=4a$

$\phi_{AB} = 1.75kT$  ( $\Delta\phi = 1kT$ ) と、より相分離しやすい条件にすると (図 5-25)、高温における結晶組成の分圧比からのずれはより大きなものとなる。この傾向は纈縷等の熱力学的計算において、AlGaN (1000cal/mol) では殆どずれる事はないが、InGaN (7000cal/mol)、InAlN (12000cal/mol) と相互作用パラメータ ( $\Delta\phi$ ) が大きくなるにつれ高温でのずれが大きくなっているという結果と一致する。なお、おおざっぱな計算であるが、正方格子では InGaN の相互作用パラメータ (混合のためのポテンシャルエネルギー) 7000cal/mol は  $\Delta\phi = 0.5kT$  に相当する。なお、纈縷等の計算では図 5-25 の A 点から B 点に至る固相組成を求めているが、そのような組成は不安定でシミュレーションおよび実験では得られない。

### 5.5.2 表面拡散依存

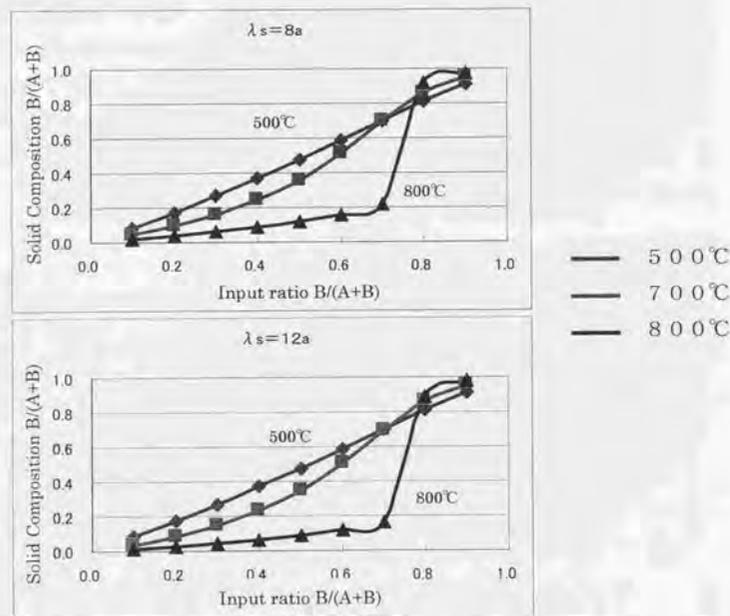


図 5-26 分圧比と成長後の組成の関係に対する表面拡散依存  
800°C で  $\phi_{AA} = 3kT$ ,  $\phi_{BB} = 2.5kT$ ,  $\phi_{AB} = 2kT$ ,  $\Delta\phi = 0.75kT$

図 5-25 の結果は表面拡散距離を共に  $4a$  としたものである。図 5-26 は表面拡散距離をそれぞれ (a)  $8a$ , (b)  $12a$  とし、結晶化の駆動力を図 5-23 の場合と等しくして成長後の結晶組成を求めたものである。800°C で蒸気相の分圧比 0.6 の所に注目すると、結晶相の組成は表面拡散距離が  $4a$  で 0.2,  $8a$  で 0.15,  $12a$  で 0.1 と、表面拡散距離が大きいほど高温での組成が分圧比から平衡組成比 (ほぼ 0) の方向へずれる事が分かる。

一般に表面拡散距離が大きくなると成長速度は大きくなる。しかし、成長は速くなるがキンクまたはステップでの原子の組み替え頻度が大きくなるため、組成は分圧比に近くなるのではなく、面はより平衡状態のものに近くなる。すなわち、表面拡散距離が大きい系では、高温で分圧比からのずれが大きくなる事がわかる。

本研究では現状個々の原子間の結合エネルギーの正確な見積りはなされてはいないが、高温での組成が急に大きくなる所に一致させているため計算で用いた結合エネルギーの値は実際の結合エネルギーに近いと考える。なお、相互作用パラメータに関しては纈縷等が用いたパラメータに近い値を用いている。

### 5.6 第5章のまとめ

多成分系のエピタキシャル成長に関する成長理論は未だ多くあるわけではなく、その構築に向かい現象を理解する上で単純化したモンテカルロ・シミュレーションは有効な手段である。

本論文では二成分系ではあるが、数少ない理論であるところの高田・大川の理論の検証に成功を収めた。また、核形成に関しては蒸気相の分圧比の違いは核の形に影響を与え、その結果核サイズを単純系より大きく見積もる必要があることを指摘した。また、核サイズが小さい範囲ではステップエネルギーに関しても分圧依存を考慮する必要があることも示した。更に、表面拡散距離が短い範囲ではあるが、臨界核サイズの理論式を構築する上で、表面拡散係数の臨界核サイズへの入り方をシミュレーション結果から経験式を提案した。混晶の問題はエピタキシャル成長に限らず結晶成長全体の問題であるが、平衡論だけでは理解できない事象に関し、結晶成長というダイナミクスを考慮し、シミュレーションを行うことで現象の理解の一助となったことを確信する。

## 第6章 結論

本論文では、(1) ギルマー・ベンネマのモデルの拡張と高速化を行い、(2) MBE 成長条件下での成長様式特徴ならびに特徴的長さの決定、および、DLA クラスターの熱緩和過程の理論の提唱とシミュレーションでの確認、(3) 二次元臨界核サイズの理論式に運動学的効果を導入すべきことを指摘、(4) 二成分系のシミュレーション法の確立と共に混晶組成異常に対する結晶成長学的解釈を与え、理論と実験の橋渡しとしてのモンテカルロ・シミュレーションの役割の有用性を論じた。

第1章では、シミュレーションの位置付けと分子動力学法とモンテカルロ法の長所と短所について述べ、希薄環境相からの成長のように結晶内での原子の振動数に比べ成長速度が遅い(現象の進行が遅い)場合は、モンテカルロ・シミュレーションが現状では、現象の理解に不可欠であることを述べた。

第2章では、第3章、第4章、第5章で用いるシミュレーション法について述べた。これらは結晶成長ではよく使われるギルマー・ベンネマのモデルに基礎をおくものであり、第3章、第4章のために結合の異方性や表面拡散の異方性を取り入れることができるようモデルを拡張した。また、第5章のために二成分系に拡張した。しかしながら、結晶成長のシミュレーションの多くは結合エネルギーが大きい、または、成長温度が低いことから $\phi/kT$ が大きく原子の吸着・離脱等の事象の変化が小さいので、彼等のモデルをそのまま使用すると計算時間がかかりすぎて現実的でなかった。本論文では、Borzらが提唱した待ち時間法、記憶容量の節約、2分探索法による事象の検索等のアルゴリズムを採用することにより計算を飛躍的に高速化した。ラフニング温度付近の高温でも待ち時間法を採用したほうが約4倍早いことを示し、一般に結晶成長のシミュレーションで有効なことを示した。以上の高速化技法を用いたシミュレーションプログラムにより、計算機の高速度と大容量化に伴い、シミュレーションも大規模化と精密化が可能になり、第3章以下のシミュレーション結果を得ることができた。

第3章では、基板原子からの再蒸発が無視できる MBE 成長様式の詳細を述べた。MBE 成長のように基板温度が極低温で基板原子からの再蒸発が無視できるという条件で、表面構造が周期的変化を伴って平坦に層成長できる理由は、従来定性的説明はあったが定量的に示した例は無かった。本論文ではオーバー

エスティメイトではあるが、吸着原子密度を具体的な形で求め、理論的に説明した。これを確認するため、フラックス $J$ と結合エネルギー $\phi/kT$ の広範囲なパラメータ空間でシミュレーションを行い、代表的長さ $\lambda_c \equiv (D_s/J)^{1/4}$ が $4a$ 以上であれば周期変化が見られること、及び、 $\lambda_c$ が表面拡散距離 $\lambda$ 以下であれば再蒸発を無視してよいことを見出した。ここで $a$ は成長結晶の格子定数である。また、従来結論付けられていなかった MBE 成長を特徴付ける長さは $(D_s/J)^{1/2}$ の形であり、臨界核サイズ $i$ (1と2について確認した)に対応するべき $\alpha_i$ が $\alpha_i = i/(2i+4)$ であることが、微斜面成長のシミュレーションより得られた。これは Villain の主張を裏付けたことになる。表面のクラスタ分布を調べることにより、二次元臨界核の大凡のサイズを見積った。クラスタ分布は本論文で示したマスター方程式と良い一致をみた。また、成長中の拡散場は実験的に調べることは困難なので、微斜面成長中の表面拡散場を求め、ステップフロー成長時では理論で予想される2次関数となり、層成長時にはテラス間にクラスタが形成されるために過飽和度はテラスの中央で平らになることを見出した。更に、高さの相関を調べることにより、テラスの中央で最初に核が形成されることが分かった。

異方性の強いクラスタの生成の起源は表面拡散の異方性ではなく、結合の異方性であることがシミュレーションで確かめられた。

基板温度が極低温での薄膜成長で得られる DLA タイプの凝集体の熱緩和過程の緩和機構について、律速過程として①脱着機構、②表面拡散、③エッジ拡散の3つの過程に関し周の長さの時間変化に対するべき則を理論的に求めた。それを確かめるためにシミュレーションを行い、全ての機構が現実的に観測されることを確かめた。この点に関して実験が待たれる。

第4章では、一成分系での二次元核形成過程を詳細に調べた結果を述べた。ここで用いた臨界核サイズおよび核形成までの待ち時間のシミュレーションによる求め方は、本論文で初めて提唱したものであり、その精度の高さについても本論で述べた。この方法で求めた臨界核は運動学的なものではあるが、過飽和度依存性等定性的な振る舞いは熱力学的に得られた結果と同等なものであることを示した。運動学的効果が顕著に現れる現象として、これまで理論では考慮されることの無かった表面拡散を考慮したシミュレーションを行った。その結果、臨界核サイズが表面拡散距離に依存することが本論文により明らかとなった。ここで提唱した経験式への運動学的効果の入り方は、臨界核サイズを高

精度で求めることができたため信頼できるものであり、表面拡散を考慮した理論を構築する第一歩となるであろう。また、MBE 成長条件での安定核サイズに関し、蒸着速度が遅い（化学ポテンシャルが小さい）場合は、いくつかの安定な構造があり、クラスターの形状ならびに格子構造によることを明らかにした。この現象を利用して基板上での微細構造を制御できる可能性がある。

第5章では、二成分系のエピタキシャル成長について述べた。まず結晶がA-B市松模様になる場合について、数少ない理論であるところの高田・大川の理論を検証し、その適用範囲を示した。また、二成分系の核形成理論が未だ無いので、それに関するシミュレーション結果を示し、以下の指摘をした。①蒸気相の分圧比の違いは核の形に影響を与え、その結果核サイズを単純系より大きく見積もる必要がある。②核サイズが小さい範囲ではステップエネルギーに関して分圧依存性を考慮する必要がある。③表面拡散の依存性を考慮する必要がある。③についてはシミュレーション結果から経験式を導き、表面拡散距離が短い範囲における表面拡散係数の臨界核サイズへの入り方を提案した。

現在注目を集めている MOVPE 成長で得られた InGaN 混晶結晶の組成について、低温成長では入力分圧比 (In と Ga の分圧比) に対し結晶組成はその比に見合ったものになるが、高温成長では混ざりにくいという実験結果に対し、シミュレーションによって以下のような解釈を与えた。この系の平衡状態では結晶組成は分圧比から大きくずれる。成長温度が低温の場合は蒸発頻度が小さく、結晶化の駆動力が大きくなるため付着成長様式となり、組成は分圧比に近いものとなる。一方、高温の場合は、蒸発頻度が大きくなり結晶化の駆動力が小さく系が平衡状態に近いため、平衡組成に近い組成が得られることを明らかにした。これは平衡論からは得られず、結晶成長というダイナミクスを考慮する必要があることを指摘したものである。なお、この現象は InGaN に限らずあるパラメータ範囲では一般的なことで、本論文では系を制御するパラメータとその傾向についても示した。

第3章から第5章の結果は第2章で説明した高速シミュレーションを用いることにより初めて可能になった。また、ここで用いたモデルは、熱緩和過程のシミュレーションを除き、単成分系と2成分系の2種類だけであり、それを用いて第3章以下の多くの結果を得ることができている。このような汎用的なシミュレーションから得られる結果は、理論と実験を結ぶ上で大変意義のあるものである。

## 付録 シミュレーションアルゴリズムの詳細

### A. 1 モンテカルロ・シミュレーションの代表的アルゴリズム

SOS 条件での結晶表面構造は各格子点の高さ  $\mathbf{h} = \{h_i\}$  で定まり、その構造の出現確率はマスター方程式

$$\frac{\partial P(\mathbf{h})}{\partial t} = -\sum_{\mathbf{h}'} w(\mathbf{h}, \mathbf{h}') P(\mathbf{h}, t) + \sum_{\mathbf{h}'} w(\mathbf{h}', \mathbf{h}) P(\mathbf{h}', t) \quad (\text{A-1})$$

で記述される。ここに、 $w(\mathbf{h}, \mathbf{h}')$  は構造  $\mathbf{h}$  から  $\mathbf{h}'$  への遷移確率であり、和は  $\mathbf{h}$  から 1 回の遷移で実現される全ての構造についてとる。結晶成長に限らずこの遷移確率を一般的に求めることは難しく、通常平衡状態での二状態間での詳細平衡を仮定して遷移確率を決定する。すなわち、 $P_{eq}(\mathbf{h})$  を平衡状態での構造  $\mathbf{h}$  の出現確率とすると

$$w(\mathbf{h}, \mathbf{h}') P_{eq}(\mathbf{h}) = w(\mathbf{h}', \mathbf{h}) P_{eq}(\mathbf{h}') \quad (\text{A-2})$$

を仮定する。表面構造が  $\mathbf{h}$  のときの表面エネルギーを  $H(\mathbf{h})$  としたとき、平衡状態での出現確率は  $P_{eq}(\mathbf{h}) \propto \exp[-H(\mathbf{h})/kT]$  であるので、式 (A-2) は

$$\frac{w(\mathbf{h}, \mathbf{h}')}{w(\mathbf{h}', \mathbf{h})} = \frac{P_{eq}(\mathbf{h}')}{P_{eq}(\mathbf{h})} = \exp\left[-\frac{\delta H}{kT}\right], \quad \delta H = H(\mathbf{h}') - H(\mathbf{h}) \quad (\text{A-3})$$

となり、二状態間の遷移確率の比は状態間の表面エネルギー差だけによることになる。ここに、表面エネルギー  $H$  は各原子の切れているボンドの数に関係しているため、それは高さに関係してきて、

$$H = \phi \sum_{\langle i,j \rangle} |h_i - h_j| \quad (\text{A-4})$$

4)

と表される。なお、 $i, j$  は 2 次元格子の格子点の位置をあらわし、 $\langle i, j \rangle$  は最近接格子点の組で、和は全ての組に対してとる。 $\phi$  は 2 原子間のボンドエネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。式 (A-3) には任意性が有り、

その選び方により以下の方法がよく使用される。

(1) メトロポリス法<sup>[21]</sup>

$$w(\mathbf{h}, \mathbf{h}') = \frac{1}{\tau} \exp\left[-\frac{\delta H}{kT}\right] \quad ; \delta H/kT \geq 0$$

$$= \frac{1}{\tau} \quad ; \delta H/kT \leq 0 \quad (\text{A-5})$$

(2) 熱浴法

$$w(\mathbf{h}, \mathbf{h}') = \frac{1}{\tau} \frac{\exp[-\delta H/kT]}{1 + \exp[-\delta H/kT]} \quad (\text{A-6})$$

ここに $\tau$ は任意の時間の単位である。

A. 2 高速化技法 1—待ち時間法(Waiting time method)—

以後の議論において、環境が過飽和または未飽和な場合 ( $\Delta\mu/kT \neq 0$ ) でも違いがないので平衡状態で考察する。

2章の方法を用いると、1回の試行で*i*格子点が状態変化する確率 $P_i$ は

$$P_i = \frac{K^+ + K_- + K_i^D}{K^+ + K_0^- + K_0^D} = \frac{1 + (1 + \lambda_i^2) \exp[(2-i)\phi/kT]}{1 + (1 + \lambda_i^2) \exp[2\phi/kT]} = \exp[-i\phi/kT] \quad (\text{A-7})$$

と表せるので、 $\phi/kT \geq 2$ であるような低温または結合エネルギーが大きい場合はシミュレーション計算のほとんどの時間は状態の変化しない事象(試行に対し棄却されたという)に費やされる。記号は第2章で用いたものである。この無駄を省くために考案されたのが Borz らによる待ち時間法(Waiting time method)<sup>[19]</sup>である。待ち時間法は次に状態が変化する待ち時間と、その事象の確率分布を求める方法で、以下のように行う。

*i* 格子点数を $n_i$  ( $N = \sum_{i=0}^4 n_i$ ) とすると、全格子点において単位時間当たり状態が変化する回数 $Q$ は

$$Q = \sum_{i=0}^4 n_i (K^+ + K_- + K_i^D) \quad (\text{A-8})$$

で表わせる。したがって、*i* 格子点が状態変化する確率 $Q_i$ は

$$Q_i = n_i (K^+ + K_- + K_i^D) / Q \quad (\text{A-9})$$

となる。この $Q_i$ に従って変化させる状態*i*を選び、さらに*i*格子点の集合から無作為に変化させる格子点を選び、状態を変化させていく。なお、物理量の平均を計算する際には、現在の状態が次の状態へ遷移するまでの寿命 $\tau$ が $1/Q$ であることから、その物理量に $\tau$ を掛けて和を取る必要がある。また、時間に関する揺らぎが少し小さくなるが、状態変化に関しては2章の方法と等価である。

上記の方法では1回の試行で必ず状態は変化するので、 $n_i$ 、 $Q$ 、 $Q_i$ が毎回異なることになる。これを毎回全格子点から計算し直すのは得策ではない。実際1回の遷移で状態が変化するのは、選ばれた格子点とその近傍の格子点だけであり、その情報を矛盾なく、かつ、効率良く処理する必要がある。したがって、実際の計算ではこの計算の部分の工夫が必要であるが、文献に無いので本論文で用いた具体的方法を示す。なお、記述法は手続き向き言語Cの記法を用いる。必要な情報を以下の宣言部分で表わす。

☆変数の定義

```
#define NS 32 /*この数値は全格子点数Nの√Nであり任意*/
#define N (NS*NS)
double Qi[5]; /* i 状態が変化する確率。計算中不変。整数化可能*/
int H[NS][NS]; /*格子点の高さ*/
int C[NS][NS]; /*格子点の結合数(格子の状態を表わす)*/
int P[NS][NS]; /*集合T(T_xとT_y)へのポインタ*/
int n[5]; /* i 格子点の個数を保持する*/
int Tx[5][N]; /* i 状態格子点の集合。格子点のx方向の座標*/
int Ty[5][N]; /* i 状態格子点の集合。格子点のy方向の座標*/
```

☆状態変化する確率分布の計算。

```
Double Q[5];
Q[0]=n[0]*Qi[0]; for (i=1; i<5; i++) Q[i] =Q[i-1]+n[i]*Qi[i];
```

☆変化させる状態の決定.

```
Double RANDOM(); /*[0, 1)の一樣乱数発生ルーチン*/
Double r;
r=Q[4]*RANDOM();
for (i=0; i<4; i++) if (r<=Q[i]) break;
```

これを抜け出した時点の  $i$  が状態変化させるものとなる.

☆  $i$  格子点で状態変化させる格子位置の計算.

```
Int k, x, y; /*(x, y)が変化する格子位置*/
k=(int) (RANDOM()*n[i]); /*n[i]個あるのでその中の  $0 \leq k \leq n[i]-1$  となる*/
x=Tx[i][k]; y=Ty[i][k]; /*格子位置を集合の要素から得る*/
(A-10)
```

☆事象を  $K^+$ ,  $K_1^-$ ,  $K_2^0$  の頻度に従って選び格子点の状態を変化させる.

☆状態変化に伴った情報の更新

吸着, 蒸発, 表面拡散の何れかの事象を行うと, 対象になった格子位置およびその近傍の状態が変化する. この変化に追従して上記の配列を変化させる必要がある. この手続きが肝腎であり複雑である.

現在の状態 (結合数) を  $old$ , 新しい状態を  $new$  とし, 高さの変化高を  $h$  (吸着時は 1, 蒸発は -1, 近傍を更新するときは 0), 対象の格子位置を  $(x, y)$  とする. これらのデータを得て情報の更新をするルーチン (関数) を  $modify(old, new, h, x, y)$  とすることにし, 各場合の手続きと, 関数  $modify()$  を示す. なお, 簡単化のため周期境界条件については考慮していない.

(1) 吸着の場合

```
New=old=C[x][y];
if (H[x][y]==H[x+1][y]-1) modify(C[x+1][y], C[x+1][y]+1, 0, x+1, y);
/*近傍の結合数 1 増*/
else if (H[x][y]==H[x+1][y]) new--; /*飛び出たため結合数 1 減*/
/*他の 3 方向についても同様に行う*/
if (new!=old) modify(old, new, 1, x, y); /*最後に対象の部分の更新*/
```

(2) 蒸発の場合

```
New=old=C[x][y];
if (H[x][y]==H[x+1][y]) modify(C[x+1][y], C[x+1][y]-1, 0, x+1, y);
/*近傍の結合数 1 減*/
else if (H[x][y]==H[x+1][y]+1) new++; /*引っ込んだため結合数 1 増*/
/*他の 3 方向についても同様に行う*/
if (new!=old) modify(old, new, -1, x, y); /*最後に対象の部分の更新*/
```

(3) 表面拡散の場合

位置  $(x, y)$  を引数として (2) の蒸発ルーチンを呼び出し, その後, 移動先の座標を決め, (1) の吸着ルーチンを呼び出せばよい.

☆関数  $modify()$

古い状態集合からその痕跡を除くために, その状態の最後の要素を削除すべき所に移動させる. その後, 新しい状態の集合の最後に付け加える. このようにすれば移動回数が少なくてすむ. 以下がその手続きである.

```
Void modify(int old, int new, int h, int x, int y)
{int l, j, k;
  C[x][y] = new; H[x][y] += h; /*状態と高さの更新*/
  n[old]--; /*古い状態の個数を 1 減らす*/
  k=P[x][y]; /*古い状態の場所 k は空きになった*/
  i=Tx[old][n[old]]; j=Ty[old][n[old]];
/*一番最後の要素を空いた場所に移す*/
  Tx[old][k]=i; Ty[old][k]=j; /*(i, j) は最後の要素の格子位置*/
  P[l][j]=k; /*(i, j) 格子位置は集合の k 番目*/
  Tx[new][n[new]]=x; Ty[new][n[new]]=y;
/*新しい状態の最後に要素を付け加える*/
  P[x][y]=n[new]; /*(x, y) 格子位置は集合の n[new] 番目*/
  n[new]++; /*新しい状態の個数を 1 増やす*/
}
```

以上である.

この方法を採用すると 2-2 節の方法に対し 1 回の試行に関し約 3 倍の計算時間がかかる. しかしながら, 結晶成長のシミュレーションでは試行に対する棄却率が 70% を超えるのが通常であるので待ち時間法を採用するのが得といえ

る。なお、状態に対する集合Tに(状態数) × (格子点数) × 2 という記憶領域を用意すると処理手続きが簡単になるが、状態数や格子点数の大きな大規模シミュレーションでは、この領域を減らす更なる工夫が必要である。以下にその具体的方法を示す。

### A. 3 記憶容量の節約

原理的には上記座標を保持している Tx, Ty の各記憶領域は格子点数分あればよい。しかしながら、何処かを更新しようとする時、古い状態の場所を取り除き、その後ろの領域を移動させなければならない。この手続き回数は格子点の状態を分類した時の分類数程度必要になる。そこで各状態に対し、適当に余分な領域を確保しておき毎回領域の移動が起こらないようにすれば良いことになる。この考えに基づき経験的ではあるが、実用的な方法を示す。

アイデアは、Txとして(格子点数) × 2の領域(x座標だけに注目して述べる)を用いて、Txの1/4の領域は全ての状態に分配し、残りの3/4は要素数に比例分配するというものである。この時、各状態の最初の要素を示すポインタGも必要になる。以下のプログラムは分配法である。

#### ☆分配法

```
int Tx[N*2], Ty[N*2], G[6];
void bunpai()
{int k, l;
double r;
k=N*2/4; r=(N*2-k*5)*3/4/(double)N;
G[0]=0;
for(i=1; i<5; i++) G[i]=G[0]+k+(int)(r*n[i-1]);
G[5]=N*2;
}
```

このようにしておき式(A-10)を

$$x=Tx[G[i]+k]; y=Ty[G[i]+k]; \quad (A-10)'$$

とする。また、関数 modify()では最初に新しい要素が付け加わっても、その状

態があふれないように気を付ける必要がある。以下は修正された modify()である。

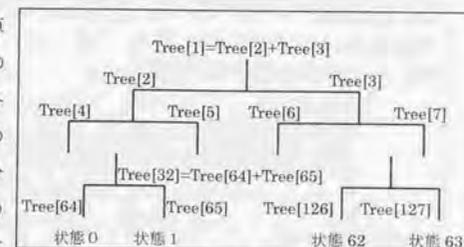
#### ☆修正された関数 modify

```
void modify(int old, int new, int h, int x, int y)
{int i, j, k;
if(G[new]+n[new]>=G[new+1]) bunpai();
/*あふれたので bunpai で作り直す*/
C[x][y] = new; H[x][y] +=h;
n[old]--;
k=P[x][y];
i=Tx[G[old]+n[old]]; j=Ty[G[old]+n[old]];
Tx[G[old]+k]=i; Ty[G[old]+k]=j;
P[i][j]=k;
Tx[G[new]+n[new]]=x; Ty[G[new]+n[new]]=y;
P[x][y]=n[new];
n[new]++;
}
```

通常のシミュレーションでは定常状態または平衡状態の近くなれば各状態の要素数に大きな変動がないので、集合Tの書き替えは起こらなくなる。

### A. 4 高速化技法2-2分探索法(Binary search method)-

待ち時間法で通常の方法より計算時間のかかる部分は、確率分布の計算、変化させる状態の決定、各情報の更新過程である。これらの中で状態数が多くなると「確率分布の計算」と「変化させる状態の決定」にかかる計算時間が状態数



に比例して長くなる。上述のような状態数や事象数が少ない場合はシーケンシャルに計算する方が簡単で早くなるが、本論文で用いた二成分系のシミュレーションでは状態数が40になり、シーケンシャルに計算すると遅くなる。この点を改良する方法として情報処理法で良く用いられている2分木を利用した2

分探索法がある。

取り扱ひの簡単化のために状態数を実際の状態数以上の最小の2のべき乗数に拡張しておく。例えば、状態数が40ならば全体数を64にする。不必要な状態に関し、その状態の変化する確率を0に、要素数を0に設定しておく。以下のように2分木を作る。(上図参照)

☆2分探索用の表の作成

```
#define STATE 64          /*拡張した状態数*/
double Tree[STATE*2]; /*2分木*/
double Qi[STATE]; /*状態の変化する確率。未定義の状態に関しては0*/
int n[STATE]; /*未定義の状態の要素数を0にしておく*/
void set_tree()
{int i, j;
for(i=0; i<STATE; i++) Tree[i+STATE]=n[i]*Qi[i]; /*木の枝の値を決める*/
for(j=STATE/2; j>0; j/=2) for(l=j; l<2*j; l++)
Tree[l]=Tree[2*i]+Tree[2*i+1]; /*各ノードは一つ下のノードの和*/
}
```

この処理で Tree[l]には木の枝の総和(Q)が入る。どの状態を変化させるかは

☆変化させる状態の選択

```
int choice()
{int k; double rnd;
do{ rnd=Tree[1]*RANDOM();
k=1;
while(k<64){ k*=2;
if(rnd>Tree[k]){ rnd -=Tree[k]; k++;}
}
k /=64;
}while(n[k]==0);
return(k);
}
```

で表わされる関数 choice()の戻り値で定まる。ここに、下から3行目にある要素数が0であれば更に繰り返すのは、たまたま乱数値が0で状態0の要素数が

0の場合を避けるためであるが、ほとんど繰り返すことは無い。この2分木を絶えず正しく保つためには関数 modify()で以下の分を最初に付け加える必要がある。

☆関数 modify に追加する部分

```
int k_old, k_new; double q_old, q_new;
k_old=old+64; k_new=new+64; /*ポインタを枝にする*/
q_old=Qi[old]; q_new=Qi[new];
while(k_old>0){
Tree[k_old] -=q_old; /*加算されている所を引いて痕跡を無くす*/
Tree[k_new] +=q_new; /*新たに追加分を加算する*/
K_old /=2; k_new /=2; /*ノードを上にかかのぼる*/
}
```

なお、プログラムを見て分かるように Tree の要素に加算と減算を繰り返すので誤差が生じる。したがって、シミュレーション中数10万ステップ毎に set\_tree() 関数を使って修正しておく方が安全である。

次に2分探索法で状態数が幾つ位になれば有効かを調べた。表1は状態数が40の場合のシミュレーションを一定回数行い、その計算にかかった時間である。A1は2分探索法のうちで Tree を修正する部分、A2は変化させる状態を決定させる部分、B1は確率分布をシーケンシャルに和を取る部分、B2はそれからシーケンシャルに探し状態を決定させる部分である。なお、この時間にはシミュレーションの他の手続きを含めたもので、表2はそれらを分離したものである。

表1 各手続きを含めた計算時間

方法	A1+A2	A1+A2+B1+B2	B1+B2	A1+A2+B1	A1+B1+B2
時間(秒)	100	190	158	160	180

表2 各手続きにかかる時間

方法	本体	A1	A2	B1	B2
時間(秒)	6.8	2.2	1.0	6.0	3.0
和		3.2		9.0	

2分探索法の計算時間は $\log_2(\text{状態数} \times 2)$ に比例し、シーケンシャルに計算する場合は(状態数)に比例する。表の計算時間は状態数が40の場合であるので、状態数を16とすると(A1+A2)では時間が $(32/7) \times 5$ で約2.3かかり、(B1+B2)では $(90/40) \times 16$ で2.4となる。この結果より、状態数が1.6程度であればプログラムも簡単であるので、シーケンシャルに計算する方が有効であるが、それを超える状態数がある場合は2分探索法を用いるのが有効である。

## 謝辞

本研究をまとめるにあたり、多大な御指導と御鞭撻を頂きました東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻 西永 頌教授に心から感謝申し上げます。また、有益な御助言を頂きました東京大学大学院新領域創成科学研究科基盤情報学専攻 鳳 紘一郎教授、東京大学生産技術研究所 榊 裕之教授、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 尾鍋 研太郎教授、東京大学先端科学技術研究センター 荒川 泰彦教授、東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻 中野 義昭助教授、同専攻 田中 雅明助教授に深く感謝申し上げます。

故・大川 章哉学習院大学理学部教授、故・黒田 登志男北海道大学低温科学研究科教授には結晶成長学に進む機会を与えて頂き、長年にわたり御指導と御鞭撻を賜りました。ここに謹んで御冥福を祈り感謝の意を表します。

本論文は、著者が学習院大学計算機センターにおいて長年おこなってきた研究をまとめたものであります。研究遂行するにあたり、徳島大学工学部 故・西岡 一水教授、学習院大学理学部 小川 智哉教授、同志社大学工学部 大鉢 忠教授、慶応大学理工学部 齋藤 幸夫教授、東京農工業大学工学部 額 明伯助教授、名古屋大学大学院理学研究科 上羽 牧夫助教授には御指導と御討論を頂きました。菅 忠義学習院名誉教授には研究者への道を開いていただき、また、計算機科学に関する数々の御意見と御指導を頂きました。明の星女子短期大学 有馬 義康講師には、長年にわたり共同研究者として議論をして頂きました。ここに厚く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、当時学生であった大塚 勝、米井 英太、丸山 貴久、望月 義和、松本 喜以子、各氏にはプログラムの作成や計算結果の整理等の御協力と御討論を頂き感謝の意を表します。

学習院大学計算機センター教職員一同には、執筆期間中おろそかになりがちなセンター業務を補佐してくださいました。ここに厚く御礼申し上げます。

最後に、これまでの研究活動をかけながら支えてくれた妻と子供達に深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] H.Muller-Krumbhaar, Monte Carlo Methods, edited by K.Binder, Springer-Verlag,(1986) 261.
- [2] G.H. Gilmer, Handbook of Crystal Growth, edited by D.T.J.Hurle, North-Holland, 1a (1993) 583.
- [3] J.P. v.d. Eerden, P. Bennema and T.A. Cherepanova, In Progress in Crystal Growth and Assessment, ed. by B.R. Pamplin, No. 3(Pergamon Press,1977).
- [4] R.H.Swendsen, Phys. Rev. B,15 (1977) 5421.
- [5] W.K.Burton, N.Cabrera and F.C.Frank,Phil.Trans.Roy.Soc.London,A243 (1951) 299.
- [6] J.J.Harris B.A.Joyce and P.J.Dobson,Surface Sci.,103 (1981) L90.
- [7] D.D. Vvedensky and S. Clarke, Surf. Sci., 225(1990) 373.
- [8] T. Shitara, T. Suzuki, D.D. Vvedensky and T. Nishinaga,Appl. Phys. Lett., 22(1993) 1347.
- [9] S. Clarke, M.R. Wilby and D.D. Vvedensky, Phys. Rev. B,41 (1990) 198.
- [10] T. Kaneko, P. Smilauer, B.A. Joyce, T. Kawamura and D.D. Vvedensky, Phys. Rev. Lett., 74(1995) 3289.
- [11] M. Itoh, G.R. Bell, A.R. Avery, T.S. Jones, B.A. Joyce and D.D. Vvedensky, Phys. Rev. Lett., 81(1998)633.
- [12] G.H.Gimer and P.Bennema, J.Appl.Phys.,43 (1972) 1347.
- [13] A.B.Borz,M.H.Kalos and J.L.Lebowitz,Comput.Phys.,17 (1975) 101.
- [14] S.Stoyanov,Surface Sci.,199, (1988) 226.
- [15] J.Villain,Comments Cond.Mat.Phy.,Vol.16,No.1 (1992) 1.
- [16] 西岡一水, 日本結晶成長学会誌,Vol.21,No.5 (1994) S1.
- [17] K.Nishioka and Igor L.Maksimov, J.Cryst.Growth.163 (1996) 1.
- [18] K.Nishioka,Phys.Rev.,E52 (1995) 3263.
- [19] M.Takata and A.Ookawa,J.Cryst.Growth,24/25 (1974) 515.
- [20] M. Takata and A. Ookawa, J. Cryst. Growth 42 (1977) 35.
- [21] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E.

- Teller, J. Chem. Phys. 21,(1953) 1087.
- [22] G.H.Gimer,J.Cryst.Growth,35 (1976) 15.
- [23] S.T. Chui and J.D. Weeks,Phys. Rev. Lett. ,40 (1978) 733.
- [24] R.L. Schwoebel and E.J. Shipsey, J. Appl. Phys. 37(1966) 3682.
- [25] R.L. Schwoebel, J. Appl. Phys. 40 (1969) 614.
- [26] P.A. Maksym, Semicond. Sci. Technol., 3(1988) 594.
- [27] H.J. Leamy, G.H. Gilmer and K.A. Jackson, in Surface Physics of Materials, Vol. 1 (1975) 121.
- [28] H.J. Leamy and G.H. Gilmer, J. Cryst. Growth, 24/25 (1975) 499.
- [29] B.Lewis and D.S.Campbell,J.Vacuum Sci.Technol.,4 (1967) 209.
- [30] A.Ichimiyu,Surface Sci.,187 (1987) 194.
- [31] C.S.Lent and P.I.Cohen,Surf.Sci.,139 (1984) 121.
- [32] K.Wada, H.Tsuchinaga and T.Uchida,in Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter.,Eds.S.Komura and H.Furukawa,Plenum,New York (1988) 29.
- [33] Y.Arima and T.Irisawa,J.Crystal Growth,115 (1991) 428.
- [34] M. Ichikawa and T. Doi, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 1082.
- [35] T. Doi, M. Ichikawa, S. Hosoki and K. Ninomiya, Surf. Sci., 343 (1995) 24.
- [36] Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb and M.G. Lagally, Surf. Sci., 268 (1992) 275.
- [37] T.Nishinaga and K.I.Cho,Jpn.J.Appl.Phys.,27 (1988) L12,
- [38] Y.W.Mo,Y.Kleiner,M.B.Webb and M.G.Lagally,Phys.Lett.,66 (1991) 2001.
- [39] MD.Pashley, K.W.Haberen and J.M.Gaines,Appl.Phys.Lett.,58 (1991) 406.
- [40] Y.T.Lu and H.Metiu,Surf.Sci.,245, (1991) 150.
- [41] R.Q.Hwang,J.Schroder,C.Gunter and R.J.Behm,Phys.Rev.Lett.,67 (1991) 3297.
- [42] K.Yase, M.Yamanaka,K.Mimura,K.Inaoka and K.Sato, Appl. Surf. Sci., 75 (1994) 228.
- [43] Y.Saito and T.Ueta,Phys.rev.,A40 (1989) 3408.
- [44] Y.Saito,T.Sakiyama and M.Uwaha,J.Cryst.Growth,128 (1993) 82.

- [45] A.Pimpinelli, J.Villain and D.Wolf, *J.Phys.*, 13 (1993) 447.
- [46] C.Herring, *J.Appl.Phys.*, 21 (1950) 301.
- [47] W.W.Mullins, in *Metal Surfaces*, edited by W.D.Robertson and N. A. Gjostein, Metall. Soc. AIME, Metals Park (1963)
- [48] J.Villain, *Europhys.Lett.*, 2 (1986) 531.
- [49] M.Uwaha, *J.Phys.Soc.Jpn.*, 57 (1988) 1681.
- [50] H.Toyoki and K.Honda, *Phys.Lett.*, 111 (1985) 367.
- [51] H.Orihara and Y.Ishibashi, *J.Phys.Soc.Jpn.*, 56 (1987) 2340.
- [52] H.Orihara, M.Nakamura and Y.Ishibashi, *J.Phys.Soc.Jpn.*, 59 (1990) 2355.
- [53] 大川章哉, 結晶成長, 裳華房 (1977)
- [54] P.Meakin, in *Phase Transition and Critical Phenomena*, Vol. 12, eds. C. Domb and J.Lebovitz, Academic, London (1988) 335.
- [55] T.A.Witten and L.M.Sander, *Phys.Rev.Lett.*, 47 (1981) 1400.
- [56] T.A.Witten and L.M.Sander, *Phys.Rev.*, B27 (1983) 5686.
- [57] I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov, *J.Phys.Chem.Solids*, 19 (1961) 35.
- [58] C.Wagner, *Z.Elektrochem.*, 65 (1961) 581.
- [59] C.Van Leeuwen and J.P.Van Der Eerden, *Surf.Sci.*, 64 (1977) 237.
- [60] K. Igaki and K. Mochizuki, *J. Cryst. Growth*, 24/25 (1974) 162.
- [61] J.S.Li and K.Nishioka, *Chem.Phys.Lett.*, 295 (1998) 211.
- [62] T. Matsuoka, N. Yoshimoto, T. Sakai and A. Katsui, *J. Electron. Mater.*, 21 (1992) 157.
- [63] A.Koukitu, N.Takahashi, T.Taki and H.Seki, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 35 (1996) L673.
- [64] A.Koukitu, N.Takahashi, T.Taki and H.Seki, *J.Crystal Growth*, 170 (1997) 306.

## 本研究に関する発表論文

### <発表論文>

- [1] T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda: Periodic Changes in the Structure of a Surface Growing under MBE Conditions, *J. Crystal Growth* 99 (1990) 491-495.
- [2] T. Irisawa, A. Ichimiya and T. Kuroda: Periodic changes in the structure of a surface growing under MBE conditions and RHEED oscillation, *Surface Science* 242 (1991) 148-151.
- [3] T.Irisawa and Y.Arima: Structural feature of surface in MBE growth Monte Carlo simulation, *J.Crystal Growth* 163(1996) 22-30.
- [4] T.Irisawa, M. Uwaha and Y. Saito: Scaling Laws in Thermal Relaxation of Fractal Aggregates, *Europhys. Lett.* 30(3) (1995) 139-144.
- [5] T. Irisawa, M. Uwaha and Y. Saito: Power law relaxation of perimeter length of fractal aggregates, *Fractals*, Vol. 4, No. 3(1996) 251-256.
- [6] 入沢寿美 有馬義康: モンテカルロシミュレーションによるMBE成長中の表面構造の解析, *日本結晶成長学会誌* Vol. 21 No.5 (1994) s25-32.
- [7] 入沢 寿美, 松本 喜以子 有馬 義康: 2成分A-B型結晶の2次元核形成過程シミュレーション, *結晶成長学会誌* Vol.26 No.1 (1999)24-30.

### <解説記事, その他>

- [1] 入沢寿美, 有馬義康, 一宮彪彦: MBE成長条件下での表面構造の周期変化とRHEED振動, *日本結晶成長学会誌* Vol. 18 No. 2 (1991) 188-194.
- [2] 入沢寿美, 有馬義康: モンテカルロ・シミュレーションによる成長表面構造の解析, *表面科学* Vol.14 No.1 (1993) 17-23.
- [3] 入沢 寿美他 (結晶成長学会編) 結晶成長ハンドブック, 共立出版 (1995).
- [4] 入沢 寿美: 結晶成長理論, 表面における理論II 吸着と動的過程 (丸善, 塚田編) (1995) 197-238.
- [5] 入沢 寿美, 松本 喜以子 有馬 義康 菅 忠義: モンテカルロ・シミュレーションで見た2次元核形成過程, *結晶成長学会誌* Vol.24 No.1 (1997) 40-46.

- [6] 入沢 寿美: 結晶成長のコンピュータシミュレーション(モンテカルロシミュレーション), 結晶成長の基礎 (培風館, 西永 頌編) (1997)89-111.

<共著論文>

- [1] Y. Arima and T.Irisawa: The Back-Force Effect in the Multinucleation Process, Proc. of the first topical meeting of crystal growth mechanism (1988) 1-4. Arima and  
[2] T. Irisawa: Influence of surface diffusion on the structure of growing crystal surface, J.Crystal Growth 115 (1991) 428-432.

<参考論文>

- [1] T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda: Monte Carlo Simulation of MBE Growth and RHEED Oscillations, Proc. of the second topical meeting of crystal growth mechanism (1989) 49-54.  
[2] T. Irisawa and T. Kuroda: Monte Carlo simulation of MBE growth and RHEED oscillation, Proc. of the International Workshop on Computational Materials Science, (1990) 150-157.  
[3] T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda: Periodic Changes in the structure of the Growing Crystal Surface, Dynamics and Patterns in Complex Fluids, edited by A.Onuki and K.Kawasaki, Springer-Verlag, (1990) 196-197.  
[4] T. Irisawa Y. Arima and T. Kuroda: Periodic Changes in the Structure of a Surface Growing under MBE conditions II, Proc. of the third topical meeting of crystal growth mechanism (1990) 49-52.  
[5] T. Irisawa, Y.Arima and T. Kuroda: Theoretical Study of Patterns and Structure of Crystal Surface Growing under MBE Conditions, Proc. of the second Japan international SAMPE symposium and exhibition, (1991) 1390-1397.  
[6] Y. Arima and T. Irisawa: Influence of Surface Diffusion on the Structure of Growing Crystal Surface, Proc. of the fourth topical meeting of crystal growth mechanism (1991) 33-36.  
[7] T. Irisawa, Y. Arima and E. Yonei: Diffusion Field and Two Dimensional Nucleation on Vicinal Surface under MBE condition, Proc. of the sixth topical meeting of crystal growth mechanism (1993) 29-34.

- [8] T.Maruyama, E. Yokoyama and T.Irisawa: Morphological stability of 2-dimensional crystal -Monte Carlo Simulation, Proc. of the seventh topical meeting of crystal growth mechanism (1994) 39-44.  
[9] T.Irisawa, M.Ootuka and Y. Arima: Monte Carlo simulation of A-B Crystal under MBE conditions, Proc. of the seventh topical meeting of crystal growth mechanism (1994) 29-34.  
[10] 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.  
[11] T.Irisawa, K. Matsumoto, Y. Arima and T. Kan: Two dimensional nucleation by Monte Carlo simulation, Sci. Rep. RITU A43 (1997) 9-12.  
[12] T. Irisawa, Y. Arima, K. Matsumoto and T. Kan: Two dimensional nucleus size and its edge free energy by Monte Carlo simulation, Proc. of Second Topical Meeting on Structural Dynamics of Epitaxy and Quantum Mechanical Approach, Jan. 22-23, 1997 Kobe 35-39.  
[13] T.Irisawa and Y.Arima: Monte Carlo simulation of MBE growth, Advances in the Understanding of Crystal Growth Mechanisms (Ed. By T. Nishinaga) ELSEVIER (1997) 89-100.  
[14] T. Irisawa, A. Koukitu and H. Seki: Thermodynamic Study and Monte Carlo Simulation for Growth process of InGaN by MOCVE, Proc. Third Symp. On Atomic-scale and Interface Dynamics, March 4-5, 1999 Fukuoka 175-180.  
[15] T. Irisawa and A. Koukitu: Thermodynamic study and Monte Carlo Simulation for relation of solid composition and input mole ratio of InGaN by MOVPE, 18 th Electronic Materials Symposium, Jun 30-July 2, Sirahama, Wakayama in press. 69-72.  
[16] 有馬義康, 入沢寿美: 一方向凝固過程における不純物原子の混入過程モンテカルロシミュレーション, 結晶成長学会誌 Vol.25 No.5 (1998) 24-29.

<国際会議発表>

- [1] "Monte-Carlo Simulation of MBE Growth and RHEED Oscillation for a Stepped Surface" (Invited), T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda, 9 th Int.

- Cof. On Crystal Growth, Sendai, Japan, 1989.
- [2] "Periodic Change of the Structure of a Surface Growing Under the Conditions of MBE", T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda, 9 th Int. Cof. On Crystal Growth, Sendai, Japan, 1989.
- [3] "Periodic Changes in the Structure of Growing Crystal Surface", T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda, 4 th Nishinomiya-Yukawa Memorial Symp. Nishinomiya, Jamap, 1989.
- [4] "Monte Carlo simulation of MBE growth and RHEED oscillation", T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda, Int. Workshop on Computational Materials Science, Tsukuba, Japan, 1990.
- [5] "Periodic changes in the structure of surface growing under MBE conditions and RHEED oscillation", T. Irisawa, A. Ichimiya and T. Kuroda, Yamada Conference XXVI "Surface as a New Material", Osaka, Japan.
- [6] "Theoretical Study of Flatness and Uniformity of Thin Films Growing under MBE Conditions", T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda, 7 th Int. Conf. On Vapour Growth and Epitaxy, Nagoya, Japan, 1991.
- [7] "Structural Feature of Surface in MBE Growth -Effect of a Anisotropic Bonding and Diffusion-", T. Irisawa and Y. Arima, 10 th Int. Cof. On Crystal Growth, San Diego, California, 1992.
- [8] "Monte Carlo Simulation of A-B Crystal" (Invited), T. Irisawa, M. Ohtuka and Y. Arima, 8 th Int. Conf. On Vapour Growth and Epitaxy, Freiburg, Germany, 1994.
- [9] "Structural feature of surface in MBE growth Monte Carlo simulation", T. Irisawa and Y. Arima, US-JAPAN Joint Seminar on Atomic Scale Mechanism of Epitaxial Growth, Honolulu, Hawaii, 1995.
- [10] "Growth Properties of A-B Crystal in atomic Scale under Control of Partial Pressure", T. Irisawa, Y. Mochizuki and Y. Arima, 11 th Int. Cof. On Crystal Growth, Hague, Netherlands, 1995.
- [11] "Two Dimensional Nucleation process of Stoichiometric A-B Crystal", T. Irisawa, K. Matsomoto and Y. Arima, 12 th Int. Cof. On Crystal Growth in conjunction with 10 th Int. Conf. ON Vapor Growth and Epitaxy, Jerusalem, Israel, 1998.

