

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 13 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540456

研究課題名(和文)ヘテロエピタキシャル表面での吸着結晶形態の自己組織化

研究課題名(英文)Self-organization of adsorbate crystal morphology on a heteroepitaxial surface

研究代表者

齋藤 幸夫 (SAITO, YUKIO)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：20162240

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：ヘテロエピタキシャル系では基板とその上に成長する結晶が異なる。両者の格子定数の違いから生じる歪みエネルギーの効果を低減するために、基板を微細加工することがある。このとき、吸着結晶が基板柱列上の非対称な位置に配列することや濡れが途中で止まるなど、液体の濡れとは異なる現象を示すことを見出した。また、平坦なSiO₂基板上でSi島が高温で蒸発するときに見られる島拡散では、拡散定数が島の大きさによらない。この異常拡散は化学反応で荒れたSi/SiO₂界面の角にSi島の縁が引っかかったり、熱揺らぎで外れるために起きると解明した。そのほか、基板上で一方向成長する多結晶中の結晶粒の粗大化則を求めた。

研究成果の概要(英文)：In heteroepitaxial growth, materials of the substrate and of the overlayer crystal are different. In order to decrease the effect of strain energy induced by the lattice misfit, nanostructures are sometimes fabricated on a substrate. We found that the crystal dewetting is different from the liquid dewetting; for instance, an adsorbate crystal island arranges itself in an asymmetric position on a substrate pillar, or a crystal island collapses only partially. When Si islands evaporate on SiO₂ substrate at high temperatures, they diffuse around with a diffusion constant almost independent of the island size. We attributed this anomalous diffusion to the pinning-depinning phenomenon of the island edge at rough corners of the Si/SiO₂ interface produced by chemical reactions. We also studied scaling behavior of the grain coarsening during the unidirectional solidification of multicrystals on a substrate.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：ヘテロエピタキシー 微細加工基板 格子歪み 濡れ-脱濡れ 島拡散 ピン止め 結晶粒粗大化 動
的モンテカルロ・シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

ヘテロエピタキシャル結晶成長では基板とその上に成長する吸着結晶が異なるため、結合エネルギーの違いや格子不整合に起因して、基板吸着結晶界面でさまざまな特異な現象が引き起こされる。

(1) ヘテロ系では基板と吸着結晶の格子定数の違いのために、格子歪みが生じる。その歪みエネルギーを低減するために不整合転位が導入されると、結晶の品質が劣化する(J. Phys. Soc. Jpn 76, 044505 (2007), Surf. Sci. 602, 3461 (2008))。そこで基板表面を微細加工して基板と吸着結晶の接触面積を減らしながら吸着結晶を成長させることがある。このとき、吸着結晶系が微細加工基板の上に乗ったまま成長するキャシー・バクスター(CB)状態の実現が必要であるが、濡れパラメータが大きいと微細構造中に吸着系が入り込むウェンツェル(W)状態になってしまう。濡れパラメータの関数としてどのような状態が実現するかについて、シミュレーションや理論解析によって調べてきた(Europhys. Lett. 86, 46004 (2009), Phys. Rev. B 82, 075410 (2010))、しかし、これまでは微細加工基板上の吸着結晶系に対し、格子不整合による歪みエネルギーの効果が考慮されておらず、歪み効果がどのような新しい現象をもたらすのかについて関心がもたれていた。

(2) またヘテロ系では、基板と吸着系で原子間相互作用が異なるため、完全に濡れた状態が不安定となり、部分濡れ状態に向かって脱濡れ現象が生じることがある。平坦な基板の上で単層膜が剥がれていく場合を研究したところ、脱濡れフロントの後退速度やその構造の特性長は時間の冪則に従うことが分かった(Phys. Rev. Lett. 99, 136101 (2007))。また多層膜では、後退フロントに形成される3次元堤はファセットを持つため、フロントの後退速度は液体の場合とは異なるものであった(Phys. Rev. Lett. 103, 195501 (2010))。一方、面方位を変えると、脱濡れ後退フロントは形状不安定化を起こして凸凹となり、最終的には表面張力を極小にするために指状構造となり、更にそれが千切れて三次元の島となる。このようにしてできたSiO₂基板上のSi島をさらに高温に加熱すると、Si島が蒸発する。このときSi島は大きく動き回ることがマルセイユ大学(フランス)の実験グループによって見出されていて、その理解が必要とされていた。

(3) たとえば、太陽電池用のSi多結晶の育成などでは、基板上に多数の種結晶ができてから一方向に成長する。このとき、多数の種結晶の方位は揃えられないため、方向性成長中に隣接結晶粒の間で競合が起きて、結晶粒の粗大化がおきることが知られている。このような結晶粒の粗大化の理解、特に結晶粒の数密度の時間依存性の理解が必要とされていた。

2. 研究の目的

ヘテロエピタキシャル結晶成長系で生じる、吸着結晶の形態の自己組織化を理解する。

(1) 結晶の濡れや脱濡れ現象は、液体と似ている側面もあるが、全く違う面もある。例えば、吸着系の形態緩和のダイナミクスは、液体では流体力学的流れであるが、結晶では表面拡散による。また液体表面は等方的であるが、結晶は異方的であり、特異的なファセットを作ることもある。また、格子歪みは結晶固有の特性である。これらの効果を考慮して、結晶に特有な濡れ現象を調べる。特に、微細加工基板上での吸着結晶の安定状態を様々なパラメータのもとで調べることを目的とする。

(2) 脱濡れした後、吸着結晶は3次元的な島を形成する。この島は熱平衡状態でも熱揺らぎによりブラウン運動するが、その拡散定数は吸着結晶島のサイズによって異なる。一方、SiO₂基板上に形成されたSi島は加熱すると蒸発するが、その際には拡散定数は初期の島サイズにほとんど依存しないことが実験で示されている。この異常な拡散現象に対して、ヘテロ界面での多様な化学反応を考慮したモデルを提案し、この現象を理解することを目的とする。

(3) ヘテロ基板上に吸着結晶を成長させるとき、基板上に多数の結晶核がランダムに形成され、その後多結晶へと成長する。このとき隣接する結晶粒の間で競合が生じ、結晶粒の粗大化が起きる。定量的には、高さとともに結晶粒密度がどのように減少するのかという時間依存性を調べることを目的である。最も簡単なモデルは弾道蒸着模型であり、特に1+1次元系では厳密に分かっていることと比較する。さらに、2+1次元系の弾道蒸着模型では、結晶粒の粗大化の際のスケール則がどのようなようになるかを調べる。また、上記の蒸着模型が荒れた結晶成長フロントを持つ結晶の成長だとすると、その逆に完全なファセット面を持つ結晶の方向性凝固の際の結晶粒の粗大化についても調べる。これは幾何学的選別問題として古くから知られているけれど、コルモゴロフの予測(1949年)以来、余り多くの研究がされていなかった。

3. 研究の方法

(1) これまで脱濡れに関するモンテカルロ・シミュレーションでは、微細加工基板上に乗った三次元島の上を吸着結晶原子が表面拡散することにより、原子間結合自由エネルギーを極小とする形状に緩和していた。一方、結晶歪みに対しては、ばね模型を提案し、与えられた結晶形に対する歪みエネルギーをグリーン関数を用いて評価していた。今回は両者を組み合わせることにより、歪みエネルギーを考慮しながら表面拡散による結晶形状の時間変化、つまり形態緩和をシミュレートする。歪みエネルギーを迅速に評価するために、P. Smereka(USA)と共同でプログラム

の開発に当たった。

(2) SiO₂ 基板上で Si 島が蒸発するときのモデルとして、二成分系の Solid-on-Solid(SOS) 模型を提案し、動的モンテカルロ法でシミュレーションを行った。要素過程としては、Si 原子が Si 島上を表面拡散するほかに、Si/SiO₂ 界面で SiO₂ が分解して酸素を 2 個放出する還元過程とその逆である界面 Si の酸化過程、さらに放出された酸素の界面拡散過程、そして Si/SiO₂/外界の三相が共存する三重点で酸素原子一つが Si 原子と結合して SiO を形成して外界に逃げていく蒸発過程を考慮する。このような多数の化学応を考慮した格子模型の動的モンテカルロ法はこれまでに見られない新しいものである。

(3) 結晶粒の粗大化における相似則のうち、弾道蒸着模型は確率的模型をシミュレートする。一方、方向性成長する多面体多結晶の幾何学的選別問題では格子模型を考え、初期の結晶核の面方位をランダムに設定して、後は決定論的に結晶面が前進して、空格子点はその最初に通過する結晶粒に所属するというシミュレーション模型を提案した。

4. 研究成果

(1) 微細加工されたヘテロ基板上での吸着結晶島の濡れ/脱濡れに関しては、歪みエネルギーを含まない場合について、様々の状況を調べ、まとめた。濡れパラメータの小さいときには基板の柱列の上に乗っていた吸着結晶島が、濡れ性が増すと柱の間に沈み込んだり、更に濡れ性を大きくすると柱の間に浸潤していくことを見出した。その成果は学会発表 10 や雑誌論文 2 と 5 で発表した。

その後、歪みエネルギーを考慮した動的シミュレーションを行った。そして歪みエネルギーのために、島が柱の上で非対称な位置に移動したり、濡れだす閾値が上昇したり、柱の部分濡れ状態が実現したりと、様々の新規な現象が見出された。そしてこれらの現象は液体吸着物では見られない、ヘテロ結晶に固有なものである。この成果は、雑誌論文 1 に発表された。

(2) ヘテロ基板上の吸着結晶島の非平衡拡散に対して、まず界面化学反応がなく単純に結晶島の縁での成長や蒸発を考慮したモデルをシミュレートした。この場合、島の重心の平均二乗変位は初期には時間に比例して拡散的であるが、やがて非線形性が見られた。特に蒸発中の場合、島が小さくなるため平均二乗変位が急速に大きくなることを見出された。これらの成果は、学会発表 6 と雑誌論文 3 に発表されている。

上記の結果は SiO₂ 基板上の Si 島の平均二乗変位の振る舞いと異なっており、基板結晶界面での化学反応を考慮することが重要であることを示唆している。そこで、界面での酸化還元反応と酸素 O 原子の界面拡散を取り込んだ動的シミュレーションを実行した。その結果、Si 島の蒸発とともに界面が決

られて凹み、Si 島の縁が荒れた界面の角にピン止めされたり外れたりという、確率論的なピン止め/脱ピン止め過程により、見かけの重心拡散が生じていることが分かった。この結果は実験と比較して、定性的に良い説明を与えることが分かった。この成果は、学会発表 2,3,5,8,9 で発表され、論文は現在投稿中である。

(3) ヘテロ基板上に成長する多結晶粒の間の競合と粗大化に対して、まず弾道蒸着模型を用いた場合、結晶粒の数密度は基板からの高さのべき乗に逆比例して減少し、1+1 次元系の場合、そのべき指数は成長フロントの揺らぎ幅に対するべき指数で決まることが分かった。この成果は雑誌論文 4 に発表した。また、2+1 次元系でも同様の関係が成り立つことが分かった。この成果は学会発表 4 と 7 で発表した。

一方、多面体結晶が多数の結晶粒を作って一方向成長する場合の幾何学的選別に対してシミュレーションしたところ、やはり結晶粒の数密度の高さ依存性はべき乗則に従っていた。そのべき指数は 1+1 次元では古い理論とよく合致した。しかし、2+1 次元系では古いコルモゴロフの仮説とは合致せず、最近の平均場理論の値と近かった。しかし、シミュレーションの結果の値は平均場理論の値とはずれており、更に詳細な検討が必要である。この成果は学会発表 1 にて発表した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

1. Maxim Ignasco, Yukio Saito, Peter Smereka, and Olivier Pierre-Louis: Physical Review Letters (2014) in press (5 pages). 査読あり、Wetting of elastic solid on nanopillars
2. Y. Saito, Maxim Ignasco and Olivier Pierre-Louis: Comptes Rendus – Physique, **14** (2013) 619-628. 査読あり、Solid-state wetting on nano-patterned substrates
3. Yukio Saito, Matthieu Dufay, and Olivier Pierre-Louis: Physical Review Letters, **108** (2012) 245504 (5 pages), 査読あり、Nonequilibrium cluster diffusion during growth and evaporation in two dimensions
4. Yukio Saito and Shoko Omura: Physical Review E **84** (2011) 021601 (7 pages), 査読あり、Domain competition during ballistic deposition: Effect of surface diffusion and surface patterning
5. Phillipe Gaillard, Yukio Saito, and Olivier Pierre-Louis: Physical Review Letters **106** (2011) 195501 (4 pages), 査

読あり、Imbibition of solids in nanopillar arrays

〔学会発表〕(計 18 件)

1. 2014.3.29 日本物理学会第 69 回年次大会(東海大学) 齋藤幸夫: 幾何学的選別再考
2. 2013.9.25 日本物理学会秋季大会(徳島大学) 齋藤幸夫、Olivier Pierre-Louis: ヘテロ基板上的吸着島拡散 II
3. 2013.8.15 ICCG-17(第 17 回結晶成長国際会議), (Warsaw, Poland) Yukio Saito and Olivier Pierre-Louis: Dynamics of Si island during evaporation(oral)
4. 2013.8.12 ICCG17(第 17 回結晶成長国際会議),(Warsaw, Poland) Keiyu Osada, Hiroyasu Katsuno, Toshiharu Irisawa, Shintaro Suzuki, and Yukio Saito: Domain competition in deposition growth(poster)
5. 2013.3.27 日本物理学会第 68 回年次大会(広島大学) 齋藤幸夫、Olivier Pierre-Louis: ヘテロ基板上的吸着島拡散 I; 1+1 次元系
6. 2012.9.19 日本物理学会秋季大会(横浜国立大学) 齋藤幸夫、Mattieu Dufay, Olivier Pierre-Louis: 基板上で成長または蒸発するクラスターの非平衡拡散
7. 2012.9.19 日本物理学会秋季大会(横浜国立大学) 長田賢勇、勝野弘康、入澤寿美、齋藤幸夫: 表面拡散のある Ballistic Deposition 模型のスケーリング
8. 2012.7.24 Japan-Netherland Symposium on Crystal Growth(Sendai, Japan) Y. Saito: Si nanoparticle motion on SiO₂ (invited)
9. 2012.3.13 Symposium on Surface Science 2012 (St. Christoph am Arlberg, Austria) F. Leroy, T. Passanente, F. Cheynis, E. Bussmann, P. Muller, and Y. Saito: Si nanoparticle motion onto SiO₂ driven by chemical reaction: a real time study
10. 2011.9.14 CECAM workshop on Modelling Wetting Phenomena: From Particle based Models to the Continuum (Lausanne, Switzerland) Yukio Saito: Wetting of solid islands on nanopatterns (invited)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:

出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.phys.keio.ac.jp/faculty/saito/saito-html/index-jp.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 幸夫 (SAITO YUKIO)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号: 20162240

(2)研究分担者
該当なし

(3)連携研究者
該当なし