

令和 2 年 4 月 9 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05470

研究課題名(和文) 不純物が結晶成長へ及ぼす効果-不純物が動くとは何がかわるのか-

研究課題名(英文) Effects of impurities on crystal growth-what changes when impurities move-

研究代表者

佐藤 正英 (Sato, Masahide)

金沢大学・総合メディア基盤センター・教授

研究者番号：20306533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：気相成長時の微斜面を想定し、不純物の蒸発と表面拡散が結晶表面上のステップの挙動にどのような影響を与えるかを数値シミュレーションにより調べた。不純物の結晶表面での寿命が長く、表面拡散も無視できるような場合には、不純物により引き起こされるステップ束形成において、ステップはステップ束内に堅く束縛される。不純物の結晶表面での寿命が減少し蒸発が無視できなくなると、束の大きさは小さくなるがやはりステップはステップ束内に堅く束縛される。これに対して表面拡散が無視できない場合、ステップ束からのステップの合体衝突が繰り返されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

純度の良い結晶を作ることは工業的に極めて重要である。また、不純物が含まれているとしても、それらを凝集させて一か所に集めれば、結晶の純度を上げることが可能である。そのためには、結晶成長時の不純物の影響を理解することが重要である。不純物が結晶成長時の結晶表面のステップの挙動に及ぼす影響は古くから調べられているが、用いられている数理モデルは不純物を固定した場合を想定したものが多く、不純物の表面拡散や蒸発を取り入れた研究はあまりない。本研究は、不純物の表面拡散や蒸発などがあることで、結晶表面上のステップの挙動がどのような影響を受けるかを明らかにする。こ

研究成果の概要(英文)：We consider a vicinal face, where atoms and impurities impinge and evaporate to a vapor phase, to study how the surface diffusion and evaporation of impurities affect step bunching induced by impurities. When the lifetime of impurities on the vicinal face is long and the surface diffusion of impurities is neglected, the step bunches induced by impurities are tight. When the lifetime of impurities decreases, the size of the step bunches, which means the number of steps in the bunches, decreases but the separation of single steps from bunches does not occur. When we take into account fast surface diffusion of impurities, the separation and collision between single steps and step bunches occur repeatedly.

研究分野：結晶成長理論

キーワード：ステップ バンチング 微斜面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶表面上に吸着した異種原子(以下、不純物と呼ぶ)が微斜面を不安定化し、ステップの束形成(ステップ・バンチング)を引き起こすことは良く知られている。その模型は非常に単純である。環境相から結晶表面に向かって不純物が入射する。不純物の性質としては結晶表面に吸着するとステップの前進を妨げると仮定する。ステップが前進して不純物とぶつかった場合には、不純物を取り囲み結晶内に取り込まないとステップは前進できない。一定の過飽和度が与えられている場合には過飽和度によって2次元島の臨界核の直径が決まるが、ステップの揺らぎの波長がこの直径程度以下になると、ステップ自由エネルギーを最小にしようとする効果(ギブストムソン効果)で揺らぎの振幅の増幅が抑えられる。そのために、結晶表面上での不純物密度が高くなって不純物間の距離が臨界核の直径程度以下になるとステップが前進できなくなり、不純物によるステップのピン止めが起きる。熱揺らぎで不純物を乗り越えてしまうこともあるだろうが、ステップの前進速度は極端に遅くなる。そこまで不純物の密度が高くならなくても、不純物が吸着することでステップの前進速度は遅くなると考えられている。

仮に、微斜面上のあるステップが他のステップよりも遅れたとする。すると、ステップの前方のテラスは広がることになる。そのために前方のテラスが不純物にさらされている時間が長くなり、テラス上での不純物の密度が高くなり、そのステップはますます前進速度が遅くなる。その結果、後方から来たステップに追いつかれてステップ対が形成され、それが引金となってさらに大きいステップの束が形成される。これが不純物によるステップ束生成の機構の大まかな仕組みである。

このモデルでは単純で理解しやすいが、不純物の動きのことは考慮されていない。不純物の拡散や蒸発が無視されているが、不純物の拡散や離脱などを適切に取り入れて数値計算、線形安定性解析や非線形発展方程式の導出と解析などを行い、ステップの挙動を調べる必要がある。

2. 研究の目的

本研究課題では、不純物の動きを考慮した場合のステップ束形成が、結晶表面に吸着すると不動となる場合のステップ束形成と比較してどのように変わるかを調べる。研究当初は、線形安定性解析や非線形発展方程式の導出と解析などを行うことも検討した。しかし、実際に本研究を開始する際に再検討し、動的なモンテカルシミュレーションを行うこととした。取り入れるべき不純物の挙動としては、不純物の蒸発と表面拡散を考え、それらの2つ動きの効果の相違について調べることにした。

3. 研究の方法

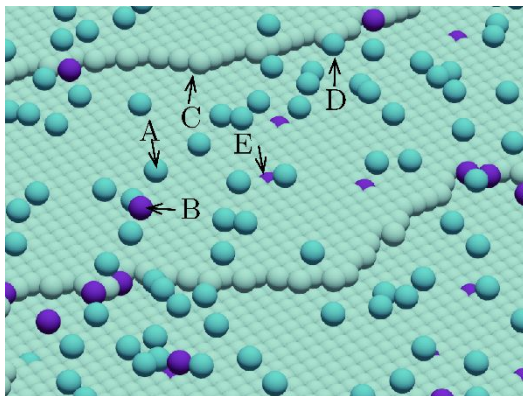


図1 微斜面のモデル

本研究では動的モンテカルシミュレーションを行いステップの挙動を調べる。模型では図1のような微斜面を考える。Fig. 1のような微斜面を考える。微斜面には一定の頻度で原子と不純物が入射する。入射して吸着原子となった原子(A)と不純物(B)は、それぞれの滞在時間と拡散係数で結晶表面上を表面拡散する。

滞在時間中にステップを構成している固体原子(C)に接した吸着原子(D)は固化を試みるが、滞在時間中に固化できずに吸着原子である場合は気相へ戻る。不純物は固化しないが、テラス上に空いた穴へ直接入射や表面拡散で入った場合や、ステップの前進によって周囲を全て固体原子か不純物で取り囲まれてしまった場合(E)には不純物は固体内に取り込まれたものとみなす。これらの不

純物は再び周囲の一部が固体原子か不純物でなくなるまで、表面拡散も気相への蒸発もしないものとする。固体内に取り込まれた不純物上のステップの移動は原子上の移動と差がないとみなす。シミュレーションでは正方格子を考え、ステップを構成している固体原子(以下、ステップ原子と呼ぶ)、固体に取り込まれていない不純物、吸着原子の状態を遷移させる。状態を変化させる粒子を1つ選び、これが吸着原子か不純物であれば、蒸発の試行か拡散の試行を行う。拡散は4つの隣接格子点への移動で表し、すでに移動候補が吸着原子か不純物で占有されている場合は移動させない。ステップを超えた表面拡散を許し18) Ehrlich-Schwoebel 効果は考えない。

モデルでは、不純物で吸着原子と比較して拡散しにくく、長く結晶表面に滞在するとする。吸着原子については表面拡散の後には固化の試行を行う。もし、ステップ原子を選んだならば融解の試行を行い、融解したステップ原子は吸着原子となる。この固化・融解の過程で不純物の結晶への取り込みや結晶相からの解放が起きる。不純物の場合は、移動先の格子点が全てステップ原子か不純物で囲まれていた場合には、固体に取り込まれたとみなす。上記の過程を何度か繰り返した後に、適当な間隔で不純物の入射を行う。

4. 研究成果

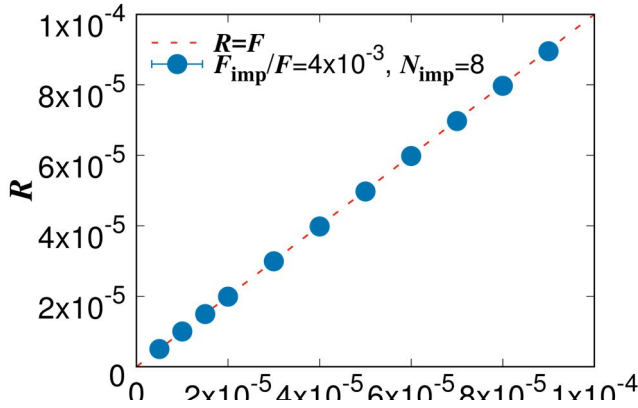
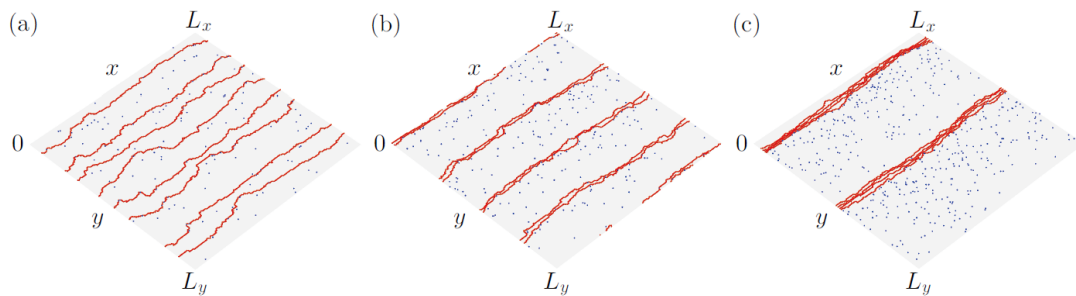


図 2 原子の入射頻度と面成長速度の関係

シミュレーションでは、(1) 吸着原子と不純物の蒸発がなく不純物の表面拡散がない場合、(2) 吸着原子と不純物の蒸発はあるが不純物の表面拡散がない場合、(3) 吸着原子と不純物の蒸発があり不純物の表面拡散もある場合、の 3 つの場合について調べた。

(1) 吸着原子と不純物の蒸発がなく不純物の表面拡散がない場合には、吸着原子の蒸発がないのですべての入射原子が結晶内部に取り込まれる。そのために入射頻度と微斜面の面成長速度は一致する(図 2)。面成長速度からだけでは不純物の影響が見えないが、微斜面のステップ配置は入射頻度により変化する。

入射頻度が十分に大きいときには、ステップ間隔の揺らぎがあるもので、ほぼ等間隔なステップ配置となる。しかし、入射頻度が小さくなるにつれて等間隔なステップ配置は不安定になり、ステップがステップ束内に堅く束縛さ



れたステップ束が形成される(図 3)。

図 3 微斜面上のステップ配置(a), (b), (c)となるにつれて入射頻度が減少する。

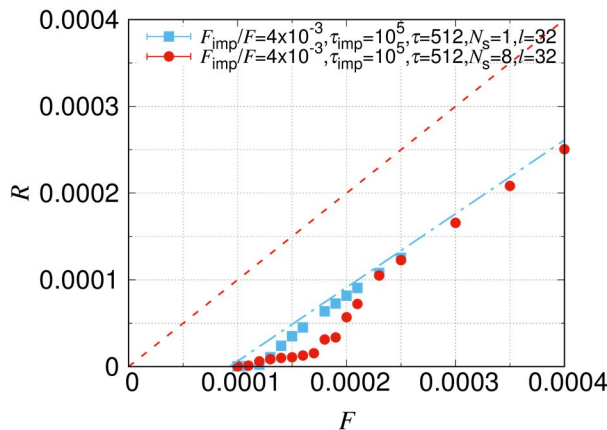


図 4 吸着原子の蒸発があるときの入射頻度と面成長速度の関係

(2) 吸着原子と不純物の蒸発はあるが不純物の表面拡散がない場合には、微斜面が成長するためには入射頻度が臨界入射頻度よりも大きくなる必要がある。これは、吸着原子の蒸発があるためである。

さらに、低過飽和度領域においては、ステップが等間隔にあるときに期待される値よりも面成長速度が小さくなる(図 4)。この面成長速度の減少は、ステップの束形成が起きたために生じた。ステップ束は、蒸発がなかった時と同様にステップ束内にステップが堅く束縛されたものであり、いったん束に含まれると、そのステップ束からステップが離脱することはなく、束は束同士の合体諸突により大きくなる。

入射頻度が大きくなるにつれてステップ束に含まれるステップの数は減少し、ステップ束が小さくなる。不純物の蒸発があることは、ステップの前進を妨げる不純物の影響が少なくなることなので定性的には理解ができる。

(3) 吸着原子と不純物の蒸発はあり不純物の表面拡散もある場合には、ステップ束が低過飽和度領域で起きることは(1)や(2)の場合と同様であるが、ステップ束の形状は(1)や(2)の場合とは大きく異なる。図 5 はステップの平均位置の時間変化を示したものである。図 5(a) から図 5(f) に向けて、不純物の表面拡散係数が大きくなっている。図 5(a)-(b) においては、後期段階になると単独ステップがなくなり、ステップ束からのステップの離脱・分離などはほとんど見られない。これに対して、表面拡散係数が大きくなると図 5(c)-(e) などでは、後期段階でも単独ステップがテラス上に存在し、ステップ束からのステップの離脱・分離、また分離したステップのステップ束への諸突などが繰り返される。また、表面拡散係数の増加とともにステップ束も細

くなり、表面拡散係数が十分に大きくなる[図 5(f)]とはっきりとしたステップ束が形成されない。以上のことから、不純物の表面拡散係数が大きくなることは不純物の蒸発が増加することと同様にステップ束の形成を抑制するが、ステップ自体の挙動は大きく変わり、不純物の蒸発が増加する場合にはステップ束からのステップの離脱・分離は起きずに堅く束縛されたステップ束が形成されるが、不純物の表面拡散係数が大きくなることでステップの離脱・分離が起きることが分かった。

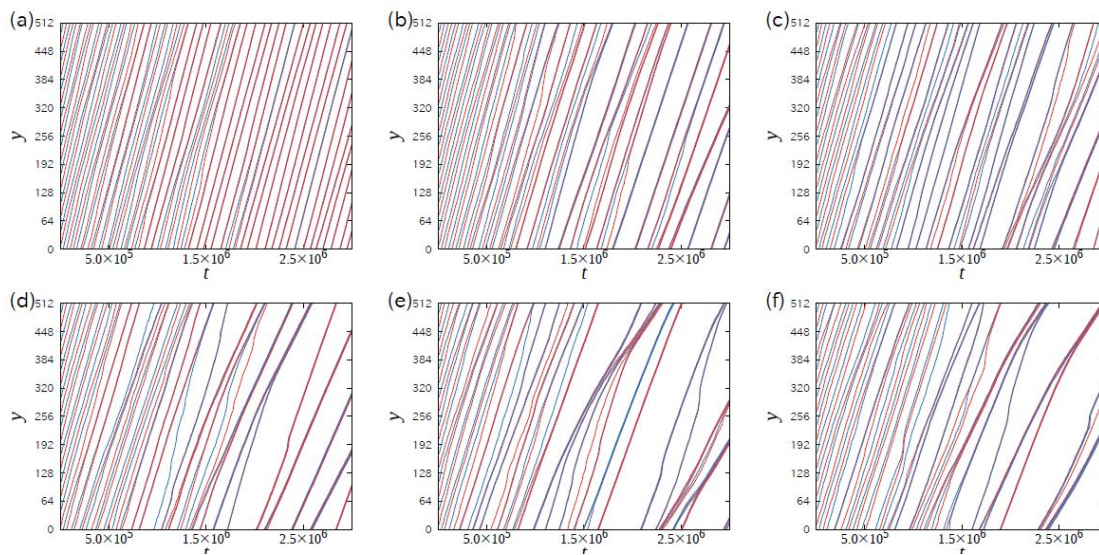


図 5 不純物の表面拡散と蒸発の両方がある場合の平均のステップ位置の時間変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Masahide Sato	4. 巻 88
2. 論文標題 Effect of the Surface Diffusion and Evaporation of Impurities on Step Bunching Induced by Impurities	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 114801-1~9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.7566/JPSJ.88.104811	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Masahide	4. 巻 97
2. 論文標題 Effect of evaporation on step bunching induced by impurities	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 062801-1~8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevE.97.062801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Masahide	4. 巻 57
2. 論文標題 Two-dimensional structures formed in a binary system of DNA nanoparticles with a short-range interaction potential	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 125002-1~5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.7567/JJAP.57.125002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakamura Kanji, Sato Masahide	4. 巻 87
2. 論文標題 Self-Assembly of Two-Dimensional Patchy Colloidal Dumbbells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 064601-1~4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.87.064601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Masahide	4. 巻 86
2. 論文標題 Step Bunching Induced by Immobile Impurities in a Surface Diffusion Field	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 114603 ~ 114603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.86.114603	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masahide Sato, Hitoshi Miura, and Makio Uwaha	4. 巻 95
2. 論文標題 Two mechanisms forming a comblike step pattern induced by a moving linear adatom source	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 032803-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.95.032803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Masahide Sato
2. 発表標題 TEP BUNCHING INDUCED BY IMPURITIES IN A SURFACE DIFFUSION FIELD
3. 学会等名 The 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 不純物によるステップ束形成への不純物の表面拡散と蒸発の効果の相違
3. 学会等名 第48回日本結晶成長国内会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 不純物の表面拡散がある場合の不純物によるステップバンチング
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 吸着原子の蒸発があるときの不純物によるステップ束形成
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 不純物による微斜面上のステップの不安定化 - 不純物と吸着原子の蒸発の効果 -
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 表面拡散場中での不純物によるステップ列の不安定化
3. 学会等名 第46回結晶成長国内会議
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 不純物による微斜面上のステップの不安定化 不純物の蒸発の効果
3. 学会等名 日本物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takahisa Fujiwara, Daido Nakahashi, Shin-ichiro Yanagiya, and Yoshihisa Suzuki
2. 発表標題 Step velocities of glucose isomerase crystals in the presence of hen egg-white lysozyme in solution
3. 学会等名 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 保存系での不純物によるステップのバンチング
3. 学会等名 日本物理学会 第72回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 表面拡散場中のステップの不純物による形態変化
3. 学会等名 日本物理学会 2016年秋季大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 佐藤正英
2. 発表標題 異なる移動速度の粒子供給源が作る2つの同一周期櫛状パターンについて
3. 学会等名 日本物理学会 2016年秋季大会(招待講演)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鈴木 良尚 (Suzuki Yoshihisa) (60325248)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授 (16101)	