基礎講座

薄膜結晶成長の基礎

第3回「結晶の歪みとエピタキシャル成長」

名古屋大学大学院理学研究科物理学教室

464-8602 名古屋市千種区不老町 上羽牧夫¹

この講座では,薄膜成長に関連した結晶成長理論の基礎的なことを数回に分けて解 説している[1]².今までに「結晶成長の基礎」「結晶の核生成」と解説してきたが,今 回は結晶格子のレベルでの結晶の形と歪との関係について考える.結晶の弾性歪みは むかしから研究されてきた問題だが,最近,ナノからマイクロのスケールで結晶の形 と歪みが関係した問題が注目されている.ここではヘテロエピタキシャル成長の成長 様式と歪みとの関連について基礎的なことを解説する.

3 エピタキシャル成長と結晶の歪み

急冷した際の結晶核の生成は,確率的な過程なので,制御不能なゆらぎを避けられ ない.また多数の結晶核が自然に生成されるため,単結晶を必要とするときに核生成 を野放しにしておくのは不都合である.そこで同一あるいは別種の結晶をあらかじめ 用意し,その表面にうまく重なって配向した結晶の成長を誘導することが行われる. 結晶配向の一致をエピタキシ(epitaxy),このような成長をエピタキシャル成長と呼 ぶ.同種の結晶を用いる場合がホモエピタキシ(homoepitaxy),異種の結晶を用いる 場合がヘテロエピタキシ(heteroepitaxy)である.前回学んだ不均一核生成の熱力学 を思い出せば,結晶の表面,界面自由エネルギーの大小を考えると,ヘテロエピタキ シャル成長では層成長と島成長の二つの成長様式があることが予想される.ところが 現実には,薄膜の成長中に層成長から島成長に移り変わる場合があり,量子ドットの 生成などに重要な役割を果たす.この現象は結晶歪みの効果で起こると考えられる. そこで結晶の弾性理論を簡単に復習し,ステップや転位の作る歪みの問題を考察する. その後,これらの知識をもとにさまざまな成長様式がどのような条件で現れるかを考 えてみる.

¹Makio Uwaha. E-mail:uwaha@nagoya-u.jp; http://slab.phys.nagoya-u.ac.jp/uwaha/

²このノートのなかの格子モデルの研究は学術振興会からの科学研究費の援助を受けて行ったものである.

フックの法則

結晶の歪みの問題は,最も簡単には連続弾性論で理解することができる.一応その 基本的な考え方を復習しよう [2]. バルクの完全な結晶では,結晶学的に同等なすべて の原子が力が釣り合った平衡位置にいる.ここに余計な力が加わると歪み (strain) が 生じる.各原子の平衡位置をr,その変位をu(r)とすると,歪みテンソルは

$$\epsilon_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\gamma}} + \frac{\partial u_{\gamma}}{\partial x_{\alpha}} \right)$$
(3.1)

で表される³. 変位 u(r) が位置 r によらず一定なら平行移動しただけだから歪みは なく,u(r)の空間変化あってはじめて歪みとなる. 変化率 $\partial u_{\alpha}/\partial x_{\gamma}$ の反対称成分 $\partial u_{\alpha}/\partial x_{\gamma} - \partial u_{\gamma}\partial x_{\alpha}$ はこの要素の回転を表すので,(3.1)式では対称成分をとって回転 の効果は除いてある. $\epsilon_{\alpha\gamma}$ は $3 \times 3 = 9$ 個の成分を持つが,対称なので独立な成分は6である(行列の形に書けば対角成分3つと対角線の片側の3つ).

歪みが小さいときには,応力 (stress) テンソル $\sigma_{\alpha\gamma}(\mathbf{r})$ と歪みテンソル $\epsilon_{\alpha\gamma}$ のあいだ にフックの法則

$$\sigma_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) = \sum_{\xi=1}^{3} \sum_{\zeta=1}^{3} \Omega_{\alpha\gamma}^{\xi\zeta} \epsilon_{\xi\zeta}(\mathbf{r})$$
(3.2)

が成立する.応力テンソル $\sigma_{\alpha\gamma}$ は結晶内の任意の面を介してどのような力が働いているかを表す量で,面の法線ベクトルを \hat{n} とすれば両者の積 $\sum_{\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} \hat{n}_{\gamma}$ が面を介して単位面積当たりに働く力の α 成分である $(\sigma_{\alpha\gamma}$ も対称テンソル).弾性定数 $\Omega_{\alpha\gamma}^{\xi\zeta}$ は,見かけは $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$ の成分があるが,系の対称性を考えると独立な成分はずっと減り,等方的な固体では独立な弾性定数は二つだけで

$$\Omega_{\alpha\gamma}^{\xi\zeta} = \mu(\delta_{\alpha\xi}\delta_{\gamma\zeta} + \delta_{\alpha\zeta}\delta_{\gamma\xi}) + \lambda\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\xi\zeta}$$
(3.3)

となる.ここで、 μ と λ はラメ係数 (Lamé's constants) と呼ばれる.現実の結晶は方 位によって弾性的な性質も異なるので,等方的な固体というのはガラスのようなもの である.あとでバネ格子のモデルを扱うが,立方体的な格子でもバネの強さをうまく 選べば,等方弾性体にできる.この場合,(3.2)式に(3.3)式の $\Omega_{\alpha\gamma}^{\xi\zeta}$ を代入するとフッ クの法則は

$$\sigma_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) = 2\mu\epsilon_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) + \lambda\delta_{\alpha\gamma}\sum_{\xi=1}^{3}\epsilon_{\xi\xi}(\mathbf{r})$$
(3.4)

$$= 2\mu \left(\epsilon_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r}) - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\gamma}\sum_{\xi=1}^{3}\epsilon_{\xi\xi}(\boldsymbol{r})\right) + \left(\lambda + \frac{2}{3}\mu\right)\delta_{\alpha\gamma}\sum_{\xi=1}^{3}\epsilon_{\xi\xi}(\boldsymbol{r}) \quad (3.5)$$

 3 ギリシア文字の添え字はベクトルの成分を表す . x_{α} は $\alpha = 1, 2, 3$ が x,y,zである .



図 3.1: 吸着原子の周りにできる力の分布 (断面図).円(○)は原子,矢印(→)は原子 に作用している力を表す[3].最近接原子間は斥力,次近接原子間は引力が働くとした.

と書ける. 歪みテンソルの対角和をとった (3.5) 式の第 2 項は体積の変化を表し, 歪 みテンソルから体積変化の寄与を除いた第 1 項は, せん断 (ずれ)を表す. ラメ係数 μ , λ は, ヤング率 (引っ張り率, Young's modulus: 引張りに対するバネ定数)E, ポアソ ン比 (Poisson ratio: 引っ張ったときに縦の伸びに対し横が縮む割合) σ と

$$E = \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}\mu,\tag{3.6}$$

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \tag{3.7}$$

という関係にある⁴.等方弾性体の独立な弾性定数は二つなので,ラメ係数の変わり にこの二つを使ってもよい.また (3.5)式第1項の μ は剛性率 (せん断率, modulus of rigidity, shear modulus)で,第2項の体積変化に関係した弾性定数

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \tag{3.8}$$

は体積弾性率 (bulk modulus: 圧縮率の逆数) と呼ばれる. (3.2) 式は歪み $\epsilon_{\xi\zeta}$ が与えられたときの応力を表しているが,逆に見れば,応力が働けば結晶が歪む,つまり力が働けば結晶は歪むと言うことである.ただその大きさや向きを正確に決めるには,弾性定数を正確に知り,(3.2) 式を逆に解いて $\epsilon_{\xi\zeta}$ を $\sigma_{\alpha\gamma}$ で表すという面倒なテンソル計算をしなくてはならない.

結晶に働く力

さて,結晶に働く力にはどんなものがあるかと言うと,結晶の表面に外部からの接触や外場によって働く力を別にしても,表面の吸着原子から働く力,結晶内の転位や 不純物による力,表面にステップなどがあって平らでなくなったために原子間力のバ ランスが崩れて生じる力,などさまざまなものがある.これらの力の特徴は,結晶全体

⁴同じ文字だが,応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ とポアソン比 σ は関係がない.また Poisson はポアソンとかかれるがプワソンが正しい読み方に近いと思う.



図 3.2: ステップの周りにできる力の分布 (断面図).図 3.1 と同様な原子間力を想定した [3].

は静止しているから (動いている結晶はここでは考えない),何らかの力の分布があってもその合力は打ち消しあって零になっていることである.表面の吸着原子 (adsorbed atom, adatom) やステップ,結晶内部の不純物や転位のような「欠陥」の周りには局在した力の分布があって,それは力の双極子 (force dipole, elastic dipole)

$$m_{\alpha\gamma} \equiv \sum_{\boldsymbol{r}} r_{\alpha} f_{\boldsymbol{r}}^{\gamma} \tag{3.9}$$

を持つ.ここで位置 r にある原子に作用する力を f_r とした.合力は零, $\sum f_r = 0$, なので,力の双極子モーメントが重要なのである⁵.たとえば二つの原子が平らな表面の少し離れた位置に吸着しているとすれば,第1の吸着原子がその周りの結晶原子に及ぼす力 f_r (図 3.1) による双極子モーメント $m_{\alpha\gamma}$ によって結晶に歪みを作り,この歪みが第2の原子の位置まで及んで,第2の原子と下地の相互作用に影響を与える.この結果生まれる二つの原子の間の相互作用は,吸着原子間距離 dの4乗に反比例する斥力となることが分かっている.これは原子間距離の関数として歪みのエネルギーを測ると,距離の3乗に反比例して減少していくというのと同等である(この点については後述).同様にステップが2本平行に並んだときには,ステップに沿って並んだ力の双極子(図 3.2) によって,ステップ間の距離の3乗に反比例する斥力を生み出す.これらの弾性相互作用で重要なのは,いずれも距離のベキで減衰していくため比較的長距離まで影響が及ぶ点である.

歪みを決める式

外部から単位体積あたり f^{ext} の力が働いているときの結晶の歪み $\epsilon_{\alpha\gamma}$ は, あらゆる 場所で合力が零になり原子は静止するという次の式で決定される:

$$\sum_{\gamma} \frac{\partial \sigma_{\alpha\gamma}(\mathbf{r})}{\partial x_{\gamma}} = -f_{\alpha}^{\text{ext}}.$$
(3.10)

左辺は,結晶の歪みによって固体内の面を通して働く力 $\sum_{\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} \hat{n}_{\gamma}$ の場所による変化率である.体積要素の両側に面に働く力の差が,この体積要素にはたらく体積力 f^{ext}

⁵静電気との対応を考えると分かりやすい.全電荷が零で静電気力が打ち消しあう場合には分極による双極子モーメントが有効になる.

をちょうど打ち消す,これが釣り合いの条件である.結晶内部で余計な外力が働いて いなければ

$$\sum_{\gamma} \frac{\partial \sigma_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r})}{\partial x_{\gamma}} = 0 \tag{3.11}$$

である.大雑把に言えば,応力 $\sigma_{\alpha\gamma}$ は歪み $\epsilon_{\xi\zeta}$ に比例し,歪みは変位 u を座標で微分 したものだから,(3.11)式は変位 u(r)のラプラシアンをとったものが零, $\nabla^2 u = 0$, と言うことと近い⁶.ある点に力が働いたときの変位は,距離に反比例して小さくなる と思ってよい.ややこしい結晶の異方性を無視すれば,静電気とのアナロジーでいろ いろな量の距離依存性が見積もれる.一点に力が働けば,それによる変位は $u \sim 1/r$ で小さくなる.このような考えで,次に吸着原子や転位,ステップなどの結晶中の「欠 陥」の間にどのような相互作用が働くかを簡単に見ておく.

力の双極子間の相互作用

平らな表面の一点に力の双極子モーメントが働けば,逆符号の力による作用点からの距離に反比例する歪み $u(r) \sim 1/r$ が打ち消しあい,力の作用位置がずれたことによって r^{-2} に比例する変位が残るだろう:

$$u(r) - u(r + \Delta r) \sim \frac{1}{r} - \frac{1}{r + \Delta r} \sim \frac{1}{r^2} \Delta r.$$
(3.12)

この結果,力の双極子による歪みは距離の3乗に反比例して弱まる: $\epsilon_{\alpha\gamma} \sim \partial u/\partial r \sim 1/r^3$.この力の双極子から離れた位置に,もうひとつの力の双極子があったとしよう.逆向きの力の対があるところに r^{-2} に比例する変位ができるわけだから,それぞれの力と変位を掛け合わせただけの仕事がされ,力の作用点がずれている分のエネルギーが生じる.このエネルギーは歪みと同じで距離の3乗に反比例し,これが力の双極子間の相互作用エネルギーになる:

$$W \sim \boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{u}(r) - \boldsymbol{f} \cdot \boldsymbol{u}(r + \Delta r) \sim f\left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(r + \Delta r)^2}\right) \sim f\frac{\Delta r}{r^3}.$$
 (3.13)

たとえば結晶表面に吸着原子が距離 *d* だけ離れて二つ存在すれば , 2 原子間には下地 結晶の歪みによって 1/*d*³ に比例する斥力相互作用が働くのである:

$$U_{\rm adatom-adatom} \sim \frac{1}{d^3}.$$
 (3.14)

結晶表面に吸着原子を平行に2列に並べれば,原子間の相互作用を足し合わせて, 単位長さあたり距離 d の2 乗に反比例する相互作用となる (図 3.3(b)). つまり図 3.3 の横方向を x 軸,縦方向を y 軸として

$$U_{\text{adatom line}-\text{adatom line}} \sim \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(d^2 + y^2)^{3/2}} dy$$

$$\sim \frac{1}{d^2} \qquad (3.15)$$

⁶等方弾性体の場合に正確な式を書けば: $(\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot u) + \mu \nabla^2 u = 0$



図 3.3: 吸着原子の配置と相互作用. (a) 吸着原子-吸着原子: $U \sim 1/d^3$. (a) 吸着原 列-吸着原子列: $U \sim 1/d^2$. (a) 吸着原子-吸着原子層: $U \sim 1/d$. (a) 吸着原子層-吸着 原子層: $U \sim \ln d$.

となる.原子ステップで終端された半無限の吸着原子層とそれから距離 d だけ離れた 吸着原子の間には

$$U_{\text{layer-adatom}} \sim \int_{d}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{1}{(x^2 + y^2)^{3/2}}$$
$$\sim \frac{1}{d}$$
(3.16)

の相互作用が働く (図 3.3(c)). 距離 *d* だけ離れた二つの半無限の吸着原子層の間には エッジにそった方向 (*y* 方向)の単位長さあたり

$$U_{\text{layer-layer}} \sim \int_{-\infty}^{0} dx_1 \int_{d}^{\infty} dx_2 \int_{-\infty}^{\infty} d(y_1 - y_2) \frac{1}{\left[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2\right]^{3/2}} \\ \sim \ln d$$
(3.17)

の相互作用となる (図 3.3(d)).

以上の話が正しいのは,基板結晶の上に吸着した原子が基盤のものと異なる場合で ある.もし同じである場合,1個の吸着原子や吸着原子列の場合には余分な力が生じ ても,原子層が完全に1層増えるならば,表面は初めの状態と同じだから,余分な力



図 3.4: 原子をバネでつないだ結晶格子のモデル.格子が歪む前には,ステップ位置の原子には矢印の力が隣接原子から働く [4].

は何も生じないはずである.半無限の原子層の場合には,そのエッジのステップの部 分以外では余計な力は打ち消しあって働かないはずだから,結局ステップのところに だけ力の双極子が並ぶことになる.このことは次節で具体的な弾性格子のモデルを見 ればすぐに理解されよう.したがって,平行に並んだステップ間の相互作用は,平行 原子列の相互作用と同じ距離依存性を持ち,単位長さあたりの相互作用エネルギーは

$$U_{\text{step-step}} \sim \frac{1}{d^2}.$$
 (3.18)

となる.同じ符号のステップ(昇り階段同士または降り階段同士)では斥力になり,逆 符号のステップでは斥力か引力かは定まらないことがわかっている.ただし同じ原子か らなるステップでも,高さが1段違うテラスの表面が等価にならない場合には,(3.17) 式と同様になって.ステップ間の相互作用はステップ間隔の対数に比例する.

$$U_{\text{step-step}} \sim \ln d.$$
 (3.19)

Si(001) 面のステップはこの例で,テラス1段ごとに表面のダイマー結合の向きが90度違っているため,異種原子の半無限原子層の場合と同様な相互作用となる.

以上のような下地と吸着物の格子定数の違いによる弾性歪みの効果は, ヘテロエピ タキシャル成長では見逃してはならないものである.連続体弾性論での詳しい扱いは 教科書 [2] を見てもらうことにして,ここでは簡単なバネのモデルで,どのようにな るかを見ていこう.

3.2 結晶の弾性歪みと表面形態や転位

バネ格子のモデル

弾性論では結晶が離散的な原子からできていることに目をつむり連続体として取り 扱う.格子間隔よりずっと大きい現象を問題にする限り,この取り扱いは正当である. しかしナノメータの大きさの構造を問題にするときには,これでは不十分であろう. たとえば,結晶表面の原子1層のステップを考えよう.段差のあるところでは何らかの歪みが生じるはずだから,この様子を調べるために,図3.4のような原子をバネでつないだ結晶のモデルを考える.簡単のため,結晶の断面を考えて2次元のように扱い,次近接の原子までが相互作用すると考える.

まずバルクの結晶中でバネに働く力を調べよう.バネの力と言っても,もともとは 原子間のポテンシャルによる力である.2原子間の相互作用のポテンシャルを距離だ けの関数として V(r)とする.格子間隔が a のときの格子中の1原子あたりのエネル ギーは,最近接原子が4個,次近接原子も4個あるから

$$\frac{E}{N} = 2\left(V(a) + V(\sqrt{2}a)\right) \tag{3.20}$$

である.平衡状態ではEが最小になっているから,格子間隔を決めるには(3.20)式をaで微分して

$$V'(a) + \sqrt{2}V'(\sqrt{2}a) = 0 \tag{3.21}$$

が条件となる.ファンデルワールス力のようなものを想定し,最近接原子間に働く力は芯の部分による斥力, $f_1 = -V'(a) (\equiv \sigma_0) > 0$,次近接原子間に働く力は少しはなれたときの引力, $f_2 = -V'(\sqrt{2}a) = -\sigma_0/\sqrt{2} < 0$,としておく⁷.つまり図 3.4 の最近接のバネは縮められた状態で σ_0 の力で伸びようとし,次近接のバネは伸ばされた状態で $\sigma_0/\sqrt{2}$ の力で縮もうとしている.結晶の内部にある原子や,平らな表面にある原子では働いている力は打ち消しあって零になっている.結晶の表面のステップの位置では図 3.4 に示したように三つの原子に働く力は打ち消されずに,矢印のような力が残る.(たとえばステップエッジの原子では,真下の原子の斥力を左右の下にある原子の引力が打ち消し,左横の原子からの斥力 σ_0 だけが残る.)これがステップのところに生じる力の双極子モーメントの原因である.これらの力の結果として周囲の格子が歪み,構造緩和の結果として各原子に働く力が零になったところで平衡になる.ステップから離れたところでの様子を考えるときは,結晶格子を無視して連続体と考えて力の双極子モーメントによるひずみを連続体弾性論で計算すればよい.ただしこのとき,有効な力の双極子の大きさは,格子緩和の結果,図に示した力 σ_0 や $\sigma_0/\sqrt{2}$ とは異なっているので,正確な強さを原子間相互作用 σ_0 だけで決めることはできない.

バネ格子のモデルでのステップ間相互作用

実際にバネでつないだモデルで計算してみる.最近接原子間のバネ定数は本来ポテンシャルV(r)から決まり, $k_1 = V''(a)$ (図 3.4の灰色実線),次近接原子のバネ定数は $k_2 = V''(\sqrt{2}a)$ (図 3.4の灰色破線)である.しかし,これを少し変えて両者の比を $k_1/k_2 = 2$ としておくと,格子の異方性がちょうど消えて等方弾性体になり,連続弾性体理論と比較することができる.同じ符号(昇り階段同士あるいは降り階段同士)の

 $^{^{7}}$ また同じ文字を使ったが, σ_{0} は平衡位置でバネに働いている力であり (自然に生じる自発応力) であり, 歪みによる応力 $\sigma_{\alpha\gamma}$ やポアソン比 σ とは直接関係ない.

ステップ間相互作用を数値的に計算すると,格子間隔の数倍の距離を越えれば,連続 弾性論で期待されるように,ステップ間距離dの2乗に反比例して小さくなることが 確かめられる.ただ,相互作用エネルギーの大きさは,平らな連続弾性体の表面に図 3.4 と等価な双極子が働いたときの理論値(弾性定数 λ , μ と原子に働く力 σ_0 を使っ て表せる)よりも5倍近く大きい.これは表面が平らでなく1段分の高さの差がある ことが効いているためと思われる.ふたつのステップの符号が異なり,左に昇り階段, 右に降り階段を置いた,島の両端の相互作用に相当する場合や,逆に,左に降り階段, 右に昇り階段を置いた,穴の両端の相互作用の場合にも,期待されるように逆2乗の 反発力エネルギーが見られる⁸.ただし今度は,逆2乗則が見られるまでに数十格子間 隔も離れなければならず,近距離では,ステップが昇段-降段の順に並ぶか降段-昇段 の順に並ぶかで相互作用の様子が異なってくることも,格子モデルの数値計算によっ て確かめられている[5].結局,連続弾性論の結果である $1/d^2$ 依存性が見られるには かなり距離が離れることが必要で,その強さも原子間の力 σ_0 だけでは正確に決めら れないと言うことである.

3.3 弾性歪みとエピタキシャル成長様式

ヘテロエピタキシャル成長と格子不整合

2.4 で議論した下地上の結晶核生成では表面,界面の結合エネルギーのみを問題にしたが,下地と吸着物の結晶構造が同じであっても,吸着物が下地にそろった結晶を 作ろうとすると,格子不整合(格子定数の違い)のために結晶に歪みが生じ,吸着物の 格子は圧縮または伸張された状態になる.3次元的な島成長では,下地から離れた部 分の伸縮によって,歪みエネルギーがある程度緩和されるが(図 3.5),下地と無理や り整合させた層成長では,厚くなるとともに歪みのエネルギーが蓄積される.このた め最初は層成長であったものが,数層の成長ののちに島成長に変わることがある(図 3.6(c)).これはストランスキー・クラスタノフ成長様式(Stranski-Krastanov:SK)と 呼ばれている.SK成長では,結合エネルギーと弾性エネルギーの精妙なバランスに より,大きさのそろった島が一様に分布してできる場合があり,量子ドットとして注 目されている.これに対し,2.4の完全な濡れに対応する,層成長をフランク・ファ ンデルメルヴェ成長様式(Frank-van der Merwe: FM),部分的な濡れに対応する島成 長をフォルマー・ウェーバー成長様式(Volmer-Weber: VW)と呼ぶ.界面自由エネル ギーの大小によって,2次元的な層成長か3次元的な島成長になるのだが,ここに弾 性歪みの効果が加わると複雑な様相を呈するのである.

エネルギー的には, 歪みがなければ FM 成長になるべき界面エネルギーを持っていても, 格子不整合や表面に凹凸ができたときの歪みエネルギーが大きい物質では VW

⁸逆符号のステップの対の場合,単純に図 3.4 の力の双極子に置き換えた連続体モデルでは相互作用 はなくなる [2].



図 3.5: 下地より自然な格子間隔が大きい物質のヘテロエピタキシャル成長での島.(a) 原子をバネでつないだ結晶格子のモデル[6],(b)(c)硬い下地の場合の島の格子緩和 [7].□:下地に整合した吸着原子の格子位置,◇: 歪みを緩和した吸着原子の位置.

成長になる.格子不整合度を,下地格子の格子定数を a,吸着原子の自然な格子定数 を b として

$$f = \frac{b-a}{a} \tag{3.22}$$

と定義する.格子不整合度と最近接原子間の力 σ_0 を指定したとき,吸着量をいろいろ変えて,最低エネルギーをとる原子配置が,層状か,島状か,あるいは層の上に島が乗ったものかをバネモデルで数値的に比較し,その結果をもとに,成長様式を推定したのが図 3.7 である [6].格子不整合度 f が小さく,歪みエネルギーが小さいものはFM 成長を維持する.f が大きくなるとともに,SK 成長,VW 成長と成長様式が移っていく.また,最近接原子間の力 σ_0 が大きくなると FM 成長や SK 成長の領域が狭くなる傾向にある.こらは VW 成長の方が上の方の格子間隔を広げることによって,歪みエネルギーをより緩和させられるからである.また,SK 成長と VW 成長の境界



図 3.6: ヘテロエピタキシの代表的な成長様式 (灰色が下地に吸着させた異種原子)[8]. (a) フランク・ファンデルメルヴェ(FM) 様式,(b) フォルマー・ウェーバー(VW) 様 式,(c) ストランスキー・クラスタノフ (SK) 様式.



図 3.7: 原子をバネでつないだ結晶格子のモデルでの格子不整合度 *f* と最近接原子間 の力 (自発応力) *σ*₀ を変えたときの成長様式の予想 [6].

付近で σ₀ が大きい場合には,吸着量を増やすと,いったんできた原子層がはがれて 島ができるといった,三つの成長様式に当てはまらないようなことも起こりうる.

格子不整合とミスフィット転位

ここまでの議論では,完全結晶ができると仮定したが,層成長が維持される場合で も,歪みエネルギーの蓄積を避けるために界面にミスフィット転位(misfit dislocation) が導入されることがある.吸着原子の格子間隔 b が下地の格子間隔 a より大きい場合 には,図 3.8 のように転位を界面に導入して,大きな歪みを緩和するのである.もち ろん転位芯近傍での局所的な歪みは大きいから,エネルギーの損得勘定の結果として 有利になった場合だけである.

どのような条件で, ミスフィット転位が導入されるかを調べよう.図 3.8(a)のよう に下地結晶と吸着物結晶の界面に周期的に転位が導入されたとしよう.簡単のため厚



図 3.8: (a) 界面に周期 L で転位線を持つ系 [4]. (b) バネ格子のモデルでの転位 [11].

さhの吸着層は下地と弾性的な性質が同じとしておく.吸着物結晶は下地結晶よりも本来の格子間隔が大きく圧縮された状態にあり,転位の導入によって歪みエネルギーが緩和される.この系の転位1本あたりのエネルギーは (y方向に単位長さ,x方向の長さLあたりのエネルギー),転位間隔が十分大きい ($L \gg h \gg a$) とき

$$U_{\rm D}(f,h,L) = \frac{Ea^2}{8\pi} \ln\left(\alpha\frac{h}{a}\right) - Eafh + \frac{2\zeta(2)}{\pi E} \left(\frac{Eah}{L}\right)^2 \tag{3.23}$$

と表される (E はヤング率)⁹.第1項は転位のつくる歪みのエネルギーである.転位 は線状の欠陥だが,転位の周りを一周したときに1格子分ずれてしまうので,力の双 極子モーメントが線状に並んだものとみなすことはできず,対数関数的な歪みエネル ギーを持ち,格子定数 a 程度の大きさの転位芯から薄膜の厚さ h 程度まで大きな歪み が広がるので,

$$U_{\rm dis} = \frac{Ea^2}{8\pi} \ln\left(\alpha \frac{h}{a}\right) \tag{3.24}$$

という形になる (α は 1 よりそう大きくない数である).第 2 項は転位の導入によって, 転位にはさまれた部分の体積 $L \times h \times 1$ の歪みが,格子不整合度の f から f - (a/L)に減少したことによるエネルギーの低下

$$U_{\rm relax} = \frac{1}{2}E\left(f - \frac{a}{L}\right)^2 Lh - \frac{1}{2}Ef^2Lh \approx -Eafh \qquad (3.25)$$

である.(3.24) 式と(3.25) 式を比べると,一本の転位の導入がエネルギー的に有利に なる条件が分かる.両者が等しくなる条件

$$f = \frac{1}{8\pi h_{\rm c}} \ln\left(\alpha \frac{h_{\rm c}}{a}\right) \tag{3.26}$$

で決まる臨界膜厚 h_cよりも膜が厚くなれば,転位導入によってエネルギーが下がるのである.

 $^{^9}$ 係数に表れる $\zeta(2)$ は遠方のステップ対まですべて足しあげたときに表れる定数で , その値は $\zeta(2)=\pi^2/6$ である .



図 3.9: 原子をバネでつないだ結晶格子のモデルでの格子不整合度 f と最近接原子間 の結合エネルギー J を変えたときの成長様式の予想 [12]. "+D" は転位をふくむ成長 様式.

(3.23) 式の第3項は,転位間の相互作用を表している. $L \gg h$ ならば,転位は表面 に置かれた力の双極子とみなすことができ¹⁰,その相互作用エネルギーは転位間距離 の2乗に反比例する.この斥力相互作用のためにエネルギーが最小となるステップ間 隔,つまり導入されるステップの距離が決まる.結果として,ステップは等間隔に整 列し,その間隔Lは膜厚hの増加とともにゆっくりと減少し,Lのばらつきは減少す る[9].このことはPbSe(001)面上のPbTe薄膜との界面に格子状に整列した転位網の 観察から確かめられている[10].

ミスフィット転位のはいった成長様式

図 3.7 では,転位の存在は考えていなかった.転位導入の可能性も考慮すれば成長様式はさらに多様になりうる.バネ格子のモデルを使って成長様式を推定したのが図 3.9 である.今度は,格子不整合度fと結合エネルギーJ(これは2体のポテンシャルV(a)の大きさ)の変化に対して,予想される成長様式を描いてある.格子不整合度の増大とともに FM→SK→VW と移っていくのは図 3.7 と同じだが,不整合度fの大きいとき転位が導入され,結合エネルギーJが小さければ転位の入った VW 成長,Jが大きければ転位の入った FM 成長となる.また SK 成長と VW 成長の間の領域に転位の入った SK 成長が割り込んできている.通常転位が入るのは FM 成長の場合だけと思われているが,他の場合にもほんとうに転位が導入されていないのかどうか,新しい成長様式の可能性を考慮して実験結果を慎重に見直す必要があるとに思われる[12].

 10 モーメントの大きさは $m_{xx} = -Eah$ である.

参考文献

- [1] 上羽牧夫, Crystal Letters No.40 (2009) 3; No.41 (2009) 3.
- [2] 結晶成長に関係する弾性理論は次の本に詳しく書かれている. A. Pimpinelli and J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University, Cambridge, 1998.
- [3] Y. Saito, H. Uemura and M. Uwaha, Phys. Rev. B 63 (2001) 045422.
- [4] 勝野弘康: 博士論文「ヘテロエピタキシャル系における転位と結晶表面形態の研究」(名 古屋大学, 2007年3月).
- [5] Y. Saito, J. Phys. Soc. Jpn.**73** (2004) 1816.
- [6] H. Katsuno, H. Uemura, M. Uwaha and Y. Saito, J. Cryst. Growth 275 (2005) e283.
- [7] H. Uemura, M. Uwaha and Y. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 1296.
- [8] 上羽牧夫, 非線形科学シリーズ2「結晶成長のダイナミクスとパターン形成」(培風館, 東京, 2008).
- [9] H. Katsuno, M. Uwaha and Y. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 044605.
- [10] G. Springholz and K. Wiesauer, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 015507.
- [11] H. Katsuno, M. Uwaha and Y. Saito, J. Cryst. Growth, **310** (2008) 1380.
- [12] H. Katsuno, M. Uwaha and Y. Saito, Surf. Sci., 602 (2008) 3459.