

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	薄膜成長機構の解明と熱電素子への応用
Title(English)	
著者(和文)	宮崎康次
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4011号, 授与年月日:1999年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4011号, Conferred date:1999/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 10 年度 学位論文

薄膜成長機構の解明と
熱電素子への応用

指導教官

井上 剛良 助教授

東京工業大学大学院

理工学研究科 機械物理工学専攻

96D12046 宮崎 康次

1. 緒論	・・・ 1
1.1 まえがき	・・・ 2
1.2 関連する従来の研究	・・・ 7
1.2.1 Bi-Te 系熱電素子の研究	・・・ 8
1.2.2 薄膜成長形態の研究	・・・ 10
1.2.3 薄膜成長の動力学的研究	・・・ 11
1.3 本研究の目的と概要	・・・ 12
2. 薄膜型熱電半導体の作成	・・・ 15
2.1 まえがき	・・・ 16
2.2 薄膜の定義	・・・ 18
2.3 薄膜型熱電素子について	・・・ 19
2.3.1 熱電素子の動作原理	・・・ 21
2.3.2 薄膜型熱電素子の性能係数	・・・ 26
2.3.3 Bi_2Te_3 の物性について	・・・ 30
2.4 薄膜生成	・・・ 34
2.4.1 エピタキシャル成長	・・・ 36
2.4.2 薄膜作成装置	・・・ 39
2.4.3 速度選別器	・・・ 42
2.4.4 分子線強度調節器	・・・ 46
2.4.5 蒸着試料と基板	・・・ 49
2.4.6 薄膜作成条件	・・・ 50
2.5 薄膜の評価	・・・ 52
2.5.1 薄膜の組成分析	・・・ 52
2.5.2 電気特性の測定	・・・ 53
2.5.3 結晶性の測定	・・・ 56
2.6 バルク状熱電素子の作成	・・・ 60

2.7	結果と考察	・・・63
2.7.1	基板加熱によるエピタキシャル薄膜の作成	・・・63
2.7.2	分子線強度を制御した薄膜生成	・・・73
2.7.3	速度選別器を用いた薄膜生成	・・・80
2.7.4	バルク状素子と薄膜型素子の比較	・・・81
2.8	結論	・・・86
3.	線形安定性理論を用いた薄膜安定構造解析	・・・87
3.1	まえがき	・・・88
3.2	表面張力	・・・92
3.2.1	表面張力の膜厚依存性	・・・92
3.2.2	表面形状の安定性	・・・96
3.3	線形安定性理論	・・・97
3.4	理論解析	・・・100
3.5	実験と解析の比較検討	・・・108
3.6	結論	・・・112
4.	遺伝的アルゴリズムによる薄膜の安定構造解析	・・・113
4.1	まえがき	・・・115
4.2	遺伝的アルゴリズムについて	・・・116
4.3	希ガスクラスタへの適用	・・・125
4.3.1	諸パラメータに関する考察	・・・126
4.3.2	希ガスクラスタの安定構造	・・・129
4.4	薄膜の安定構造への適用	・・・137
4.4.1	fcc(001)面	・・・137
4.4.2	fcc(111)面	・・・145
4.5	温度を考慮した解析	・・・151
4.5.1	モデル化	・・・151
4.5.2	MD法及びMC法との比較	・・・153
4.5.3	薄膜解析への応用	・・・157
4.6	解析結果の検証	・・・160

4.7 応用例	・・・165
4.7.1 大きな系での計算	・・・165
4.7.2 ミクロトレンチへの埋め込み	・・・171
4.8 結論	・・・174
5. 分子動力学法による薄膜生成シミュレーション	・・・175
5.1 まえがき	・・・176
5.2 計算モデル	・・・177
5.2.1 計算に用いた原子	・・・177
5.2.2 計算アルゴリズム	・・・181
5.2.3 基板の計算	・・・183
5.3 計算結果と考察	・・・186
5.3.1 薄膜原子の再蒸発	・・・186
5.3.2 原子の基板上での拡散	・・・193
5.3.3 並進エネルギーの効果	・・・198
5.3.4 薄膜生成について	・・・201
5.3.5 結晶構造、結晶性について	・・・210
5.4 結論	・・・217
6. 結論	・・・218
参考文献	・・・221
本論文の内容の公表	・・・225
謝辞	・・・227

第 1 章

緒論

1.1 まえがき

近年の高度情報化社会の到来により最先端技術を駆使して開発された様々な情報・映像などの電子機器が登場しているが、そこで使われている中心的な技術は薄膜技術であると言っても過言ではない。その他にも薄膜技術は半導体産業、新素材開発、表面処理など現代の最先端工業分野で広く応用されており、より優れた物性を有する薄膜の開発競争は激しい。これまでに薄膜作成の手法として様々な方法が提案され、その技術水準は厚さ方向に関して言えば RHEED を用いたその場観察による作成法により 1 原子層での膜厚操作が可能[1]である。このような形状制御の進歩により高密度な素子が作成され、性能も向上してきたのが現状である。このような技術により量子井戸効果をねらった超微細構造をもつ素子も作成することが可能となり、出力が安定したレーザーの作成に成功している[2]。一方、薄膜構造に着目すればエピタキシャル薄膜、多結晶薄膜及びアモルファス薄膜といった制御が作成技術として達成され、シリコンを用いた太陽電池などで応用[3]されている。

ところで薄膜はどのように生成されていくのであろうか。この分野は電子顕微鏡の発展とともに実験データの蓄積が行われた。生成初期において基板には薄膜ではなく核が生成され、その後、核が合体し薄膜が作成されていく。このような核生成は一般に金属薄膜の成長で観察され、薄膜関係の教科書[4]などにもその定性的な説明がなされている。薄膜の成長は図1-1に示すように3つの形態に分類され、薄膜の表面エネルギーと基板の表面エネルギーおよび薄膜と基板の間に働く界面エネルギーの釣り合い(図1-2)から求められる接触角を用いて簡単に説明され、実験による報告[5]もされている。

しかしこのような大まかな説明では島状成長と層状成長の形態のちがいは説明できても、なぜ島状成長において、ある蒸着時間に決まった大きさの島が顕著に観察されるのか、基板温度が異なるとどうして成長速度が異なるのかといったような詳細を説明することはできない。また薄膜(1 μm 以下)成長といったミクロな現象では重力など(体積力)の効果が小さくなるためマクロでは考えられないような効果(表面張力効果など)が働いていると考えられるし、例えば物性などもサイズによって変化する[6]。薄膜生成では基板温度は蒸着原子にとっては固体でありうるほど十分に低いにも関わらず、液体的な挙動を示すのはサイズ効



Fig.1-1 薄膜の成長形態

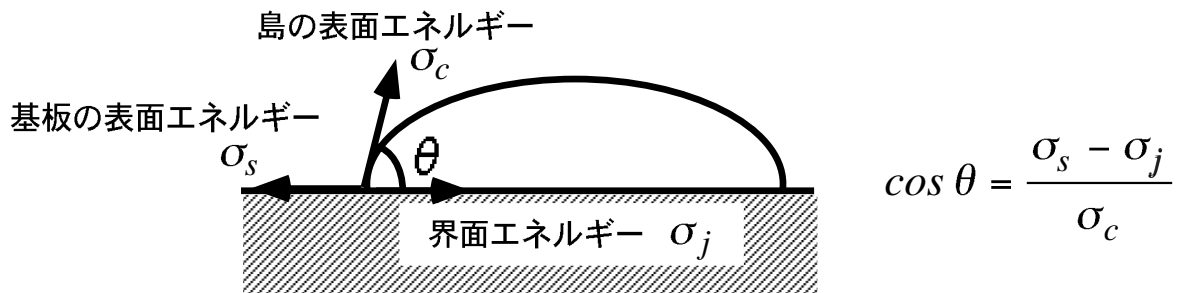


Fig.1-2 表面エネルギーと接触角

果による融点の低下が原因であるとも言われている[7]。このようなミクロな現象は物性値の変化を考慮にいらて連続体の仮定のもと解析を行うと、かろうじて現象を説明できる[8]ようである。しかしさらに小さいオーダーになるともはや定量的な説明ができなく[9]なり、非連続体としての扱いが必要である。

では、従来はミクロなアプローチにより薄膜生成がどのように説明されてきたのであろうか。初期はバネで結合された原子のエネルギーを計算し、歪みを小さくする成長を求めたり[10]、原子を数個基板の上に配置してその挙動を調べる[11]といったことがされ、近年は計算機の進歩に伴いモンテカルロ法[12]や分子動力学法[13]による研究がされてきた。これらのアプローチ方法は静的な手法と動的な手法に分けられる。モンテカルロ法に代表される静的な手法では原子の配置、薄膜の構造はそれらのポテンシャルエネルギーもしくは自由エネルギーが最小になるものとして求められている。現象がゆっくり平衡状態を保ちながら進めば、静的なアプローチで求められる形状に薄膜は成長する。一方、分子動力学法に代表される動的な手法では、真空蒸着法はある大きさの熱エネルギーをもった原子が基板に到着し、基板の上で動き回るうちにそのエネルギーを失いながら徐々に薄膜を形成していくというモデルとなる。運動エネルギーが十分でなければ静的に導き出される安定な薄膜を生成するまでには至らない。井上ら[14]はこの動的な効果を調べるため速度選別器を用いた真空蒸着実験を行い薄膜成長を調べた。その結果、蒸着原子の並進エネルギーが薄膜の構造形成に与える影響が大きく、並進エネルギーが小さいときに薄膜は結晶の方位がそろったエピタキシャル成長することを突き止めた[15]。しかし、動力学における真空蒸着法のモデルでは並進エネルギーが大きい方が薄膜成長には有利であるため、定性的な説明と異なる結果が実験から得られており、詳細な解析が必要とされている。このような熱エネルギーレベル(0.01eV ~ 0.1eV)での並進エネルギーの効果に関する研究例は実験、シミュレーションともに著者の知る限りでは蒸着の分野で見ることができない。

これら薄膜作成に関する研究は以上が現状であるが、さらに薄膜の状態とその物性に関する研究もまた重要である。Goodsonらは[16]薄膜の結晶構造と薄膜の熱伝導率の関係について調べており、双方には強い相関があることを述べているが、機能性物質などになるとまだまだ報告例は少ない。本論文で取り上げる Bi_2Te_3 であれば様々な方法で作成はされており、真空蒸着法[17][18]やレー

ザー蒸着法[19]、スパッタリング法[20]、MOCVD法[21]での報告がある。しかし化合物薄膜を作成するのは容易ではないため、これらのゼーベック係数の大きさにはばらつき(表 1-1)があり、またゼーベック係数と結晶性の関係について報告例も少ないのが現状である。もともと熱起電力の発生は電子(もしくは正孔)の拡散現象であるので結晶性の依存性は強いはずである。オイフェら[22]の古い教科書によれば結晶性と物性の間には関係がないかもしれないが良く分かっていないと述べられており、実験によるデータの蓄積が必要な分野である。

以上のように薄膜生成に対して、どのような条件で必要とする薄膜(エピタキシャル薄膜、成長形態の分類)を作成することができるのかという点について技術の蓄積はあるものの、いまだ現象に対して物理的・化学的な理解が十分にされていないとは言いがたい。さらに薄膜の状態と物性に関しては研究の報告例も少ない。そこで本研究では薄膜生成法の中でも物理現象としてもっとも単純と考えられる真空蒸着法により薄膜生成を行い、基板温度、分子線強度の薄膜生成に与える影響をしらべ、さらに作成された薄膜(Bi_2Te_3 熱電素子)の結晶状態(エピタキシャルかそうでないか)と物性(熱起電力)を測定しその関係を調べた。その一方でさらなる薄膜の性能向上のために、薄膜成長に一般的に見られる島状成長の要因、薄膜成長のメカニズムを調べ実験結果に対する考察を行った。

Table 1-1 Bi-Te系薄膜型熱電素子 (p型) の熱起電力の報告値

A. Giani et al. (1998)	Bi_2Te_3	$\sim 75\mu\text{V/K}$
R. R. Shvangiradze et al. (1997)	$\text{Sb}_{2-y}\text{Bi}_y\text{Te}_{3+x}$	$20\sim 100\mu\text{V/K}$
I. V. Gasenkova (1997)	$(\text{SbBi})_2\text{Te}_3$	$106.7\mu\text{V/K}$
A. Giani et al. (1997)	Bi_2Te_3	$190\mu\text{V/K}$
A. Dauscher et al. (1996)	Bi_2Te_3	報告値なし
M. Stolzer et al. (1996)	$\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}\text{Te}_3$	報告値なし
Y. Nakagiri et al. (1995)	$(\text{SbBi})_2\text{Te}_3$	$80\sim 200\mu\text{V/K}$
A. Mzerd et al. (1994)	Bi_2Te_3	報告値なし
M. Takahashi et al. (1994)	Bi_2Te_3	報告値なし
A. Boyer et al. (1991)	Sb_2Te_3 doped Bi	$146\mu\text{V/K}$
U. Birkholz et al. (1987)	$\text{Bi}_{0.64}\text{Sb}_{1.36}\text{Te}_{3.7}$	$160\mu\text{V/K}$

文献

- A. Giani et al., Thin Solid Films, 315, (1998), pp.99
 R.R. Shvangiradze et al., Inorganic Materials, 33-6, (1997), pp. 562
 I.V. Gasenkova, International Conference on Thermoelectrics, (1997), pp.151
 A. Giani et al., Thin Solid Films, 303, (1997), pp.1
 A. Dauscher et al., Thin Solid Films, 280, (1996), pp.61
 M. Stolzer et al. International Conference on Thermoelectrics, (1996), pp.422
 中桐らほか 2 人, エネルギー・資源, 16-4, (1995), pp.84
 A. Mzerd et al., Journal of Materials Science Letters, 13, (1994), pp.301
 M. Takahashi et al., Thin Solid Films, 240, (1994), pp. 70
 A. Boyer et al., Sensors and Actuators A, 25-27, (1991), pp.637
 U. Birkholz et al., Sensors and Actuators, 12, (1987), pp.179

1.2 関連する従来の研究

本論文に関連する従来の研究のうち重要なものを以下に対応する内容ごとに分類して挙げ、それらの内容と問題点について検討することで、本研究で扱うべき問題を浮き彫りにする。

1.2.1 Bi-Te 系熱電素子の研究

1.2.2 薄膜成長形態の研究

1.2.3 薄膜成長の動力的研究

1.2.1 Bi-Te 系熱電素子の研究

本研究では薄膜として熱電素子 Bi_2Te_3 を作成することを考えた。この熱電素子は低質の熱エネルギーを回収するだけでなく、実験室レベルで考えれば応答性の良い微小温度センサーや輻射計として利用することもでき、熱の研究に携わるものとして、作成のプロセス研究のみならず作成後の利用も考えられる魅力ある物質である。ここで述べる薄膜型熱電素子は図1-3(b)のように両端に温度差をつけ、そこから起電力をとりだすことを考えている。

従来の熱電素子は一方向性凝固で作成[23]した単結晶 Bi_2Te_3 をサイコロ状にカットした後に図 1-3(a)のようにつないで使用していた。その性能の評価は性能係数 $Z = \frac{S^2}{R}$ で行う[23]。熱起電力 S は大きく、ジュール発熱の原因となる抵抗 (R) は小さい方が性能係数が大きくなり、その一方で素子の両端に温度差を付けるための熱流は小さい方が効率は良いため、熱伝導率 κ は小さい方が性能係数が大きくなる。この熱伝導率に関してはさらに素子を細かく砕き、焼結により作成し直す[24]ことで素子内のフォノンの散乱を増加させることでみかけの熱伝導率を小さくする工夫がされている。しかし熱伝導率、抵抗、熱起電力の間には相関性がある[25]ため、電気と熱の輸送が同じ経路により通過する場合は性能係数に限界が生じる(焼結を利用したとしても材質は同じであるため)ことになる。このような従来までの方法であると性能係数と作動温度の積 ZT はほぼ 1 で限界である[26]ことが報告されている。しかし本論文で提案する使用方法であれば電気は薄膜を熱は薄膜と基板を通過するため、みかけ上性能係数の分子と分母を別々に操作でき、素子の性能向上が期待できる。さらに超極薄(電子の平均自由行程程度)の薄膜では量子効果が生じ、バルクとはことなる物性となる可能性も秘めている。またこのような薄膜型であれば配線との一体型生成が可能のため製作も容易になるなどのメリットも考えられる。また薄膜型にすると自分自身の熱容量は小さいので、はじめに述べたように、応答性のよい温度センサーや輻射センサーとして利用する[27]ことも考えられる。

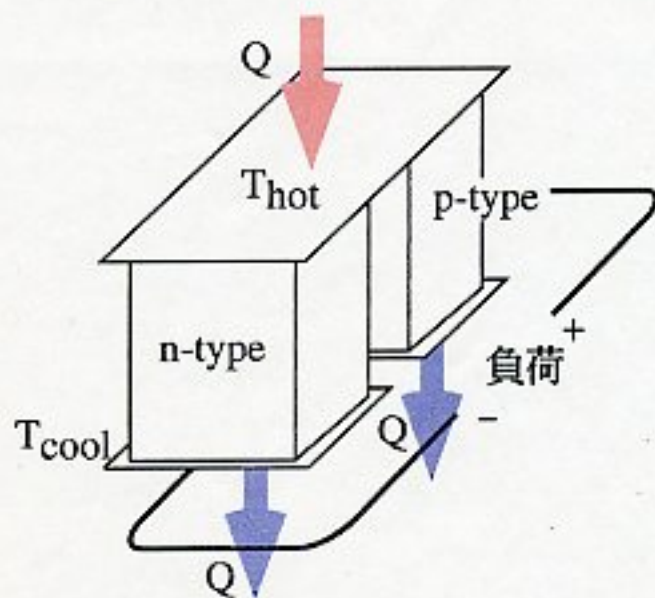


Fig. 1-3 (a) 従来型熱電素子

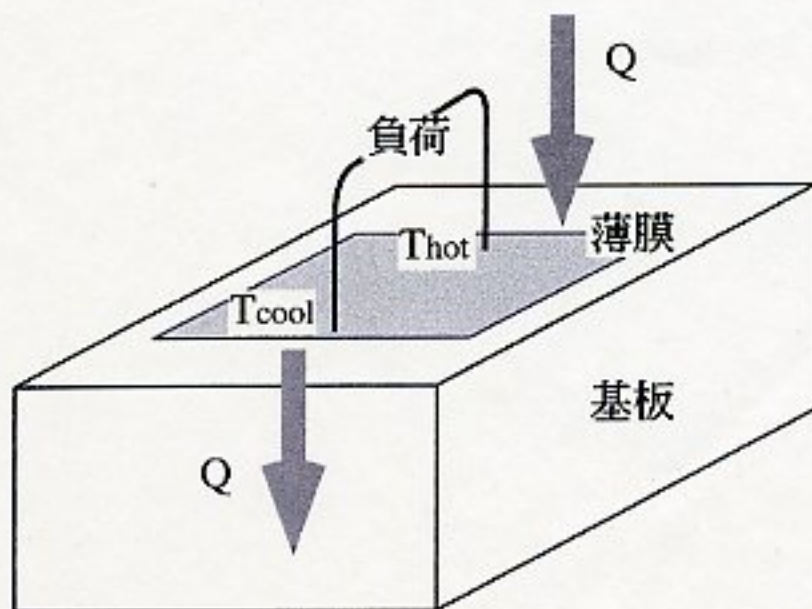


Fig. 1-3 (b) 薄膜型熱電素子

1.2.2 薄膜成長形態の研究

薄膜生成はさきにも述べたように、通常、3次元核成長（島状成長）、層状成長、島+層状成長の3つの成長形態に分けられる。薄膜の成長が島状の場合、数100オングストローム（電子の平均自由行程）の厚さでは連続膜が形成されないため、量子井戸効果を起こすための超極薄の膜を生成することは不可能となる。また連続膜が作成された場合にも最初に生成された核が結晶粒界として残るので薄膜の物性に影響を与えるため、成長形態のメカニズムを調べるのが重要であることがわかる。

ところでこれらの薄膜成長形態の違いは早くは Bauer ら[9]によって発見されていた。とくに島状成長はほとんどの金属蒸着において観察される。定性的には表面エネルギーと界面エネルギー、接触角などにより成長形態が説明されるが、そのような説明だけでは不足であることが指摘[9]されている。しかし、その後の理論の進展はよく観察される島状成長に対して行われたため、成長形態のメカニズムについての詳細は簡単なエネルギーの考察[4, 10, 11]だけにとどまっている。また分子動力学法[13]やモンテカルロ法[12]で成長が調べられても、結果が得られたところでその要因となる物性はなにか調べることは困難であり、定性的な説明のためのモデル化及び理論が必要であると考えられる。

一方、詳細なメカニズムを知るために量子分子動力学法[28]を用いたのではまだまだ扱える原子の数には限りがあり、実用的な薄膜形状の予測に使えるまでにはほど遠い。工業の分野では薄膜生成のメカニズムより、むしろ生成される薄膜形状の予測が重要であり、多数の原子からなる系を扱えるマイクロシミュレーション手法が必要と考えられる。そのような手法はモンテカルロシミュレーションが一般的ではあるが、薄膜生成時は薄膜原子にとっては温度が低いいため、計算に時間がかかってしまう[29]欠点をもっており、新しい手法が必要とされている。

1.2.3 薄膜生成における種々の条件の効果

並進エネルギーの違いが真空蒸着法における薄膜生成において影響を及ぼすことは直感的に理解でき（学術的には明らかではない）、工学分野ではイオンビーム法はすでに実用化[30]までされている。

しかし現在実用化されている手法は基板まで損傷してしまう非常に大きな範囲での並進エネルギーの研究[31]である。熱エネルギー程度での並進エネルギーの効果についてはどうであろうか。Sibener, Lee ら[32]は原子を投入する速度（熱エネルギーレベル）および角度により、凝縮係数が変化することを実験により明らかにした。また蒸着の分野でも経験的にルツボ温度を変化させることで薄膜の結晶状態を操作させようとする試みが見られる。このルツボ温度を変化させるということは物理的に解釈すれば、蒸着原子（薄膜原子）の並進エネルギーを操作することにほかならない。しかし同時に分子線強度を変化させていることにもなっており、はたしてどちらの効果が薄膜生成に影響を及ぼしているかは厳密には明らかになっていない。分子線強度については実験[33]がなされているが、ルツボ温度で分子線強度を変えているため双方の効果を分離している実験とはいえない。このような点を考慮すると分子線強度をるつぼ温度で調節することは得策ではない。また計算機シミュレーションにおいても薄膜生成において熱エネルギーの大きさに相当する並進エネルギーの影響を調べた研究例はいまのところ見られない。

1.3 本研究の目的と概要

前節までで概観したように、薄膜成長の物理的・化学的解釈及びその物性の評価は工学上重要であるにも関わらず、これまでの研究は個々の応用例に特化した技術的な研究が主流であり、薄膜と物性の関係については実験データさえ十分でないのが現状である。

そこで本研究では基板温度及び分子線強度を変化させて薄膜生成を行い、併せて薄膜の物性評価を行った。また薄膜生成で観察される薄膜成長形態のメカニズムに対してマクロ及びミクロ的な手法により解析を行った。

本論文は、全6章より構成されている。以下にその概要を示す。

第1章「緒論」では、薄膜技術について概説し、薄膜作成法の一つである真空蒸着法における研究、および薄膜の物性値について既往の研究を概観するとともにその問題点を明らかにした上で本研究の目的及び意義について述べた。

第2章「熱電半導体薄膜の作成」では、 Bi_2Te_3 熱電半導体薄膜の作成と結晶性の評価、併せて薄膜の物性値としてゼーベック係数の測定を行い、優れた物性を有する薄膜の作成について検討を行った。はじめに基板温度を変化させたところ、基板を100℃に加熱して作成したときに結晶性のよい薄膜が得られた。その際ゼーベック係数は他の作成条件で得られたものよりも大きい値となり、バルクの半導体と同様に結晶性を上げることが物性向上に重要であることを示した。さらに従来からエピタキシャル成長に有効であると提案されている分子線強度の影響を調べた。分子線強度が非常に弱い場合は凝縮係数が小さくなり、その結果として核が生成され、また凝縮量が少ない場合には連続膜が作成できなかった。適度に分子線強度を弱くしたときには基板温度を加熱しなくても結晶性の改善された薄膜を得ることができた。しかしゼーベック係数は基板加熱をして作成した薄膜ほどの改善は見られなかった。この結果に対する考察を行うためBiとTeの成分比を変えたバルク状の熱電素子を作成し、X線回折およびICP発光分析及びゼーベック係数の測定結果から作成された薄膜が Bi_2Te_3 以外の化合物からなっている可能性を示した。これらの結果から薄膜の物性を評価するとともに基板を加

熱せずに薄膜の結晶性を上げるための作成法について考察を行った。

第3章「線形安定性理論を用いた薄膜安定構造解析」では、前章でも観察された薄膜の成長形態の一つである3次元核成長に対して表面張力効果を考慮した理論解析を行った。非常に薄い薄膜が基板の影響を受けることにより表面張力が膜厚依存性を持つと仮定して、線形安定性理論による薄膜表面形状の安定性を論じたところ、表面張力が膜厚とともに増加する条件下では薄膜形状は不安定となり微小擾乱が時間的に増加する可能性があることすなわち3次元核成長する可能性があることを示した。一方で表面張力が膜厚とともに減少する場合には薄膜表面形状は絶対安定であり層状成長が生じることを示した。その結果 Bi_2Te_3 薄膜の場合は表面張力が厚さとともに大きくなっていると予想できる。しかし構造や物性などが複雑で表面張力の厚さ依存性を予想することが難しい。そこで解析結果に対し、単純な基板と蒸着原子の組み合わせとして天然マイカ上にCuを蒸着する実験を行い理論と実験の比較検討を行った。

第4章「遺伝的アルゴリズムによる薄膜安定構造解析」では、マクロな解析では扱うことが不可能な原子半径及び原子間相互作用が薄膜成長形態に及ぼす影響をポテンシャルエネルギーを最小にする安定構造を求めることから考察を行った。原子間相互作用にはレナードジョーンズポテンシャルを用い、パラメータを変化させることで3次元核成長及び層状成長をマクロな物性である表面張力を用いることなく説明することができた。これらの結果は形状だけでなく結晶構造においても従来の分子動力学法とよい一致を見ることができ、計算に要する時間を遺伝的アルゴリズムを用いることで飛躍的に短縮することができた。さらに本手法に温度を導入するモデルを提案し、基板温度の上昇とともに薄膜形状が平坦化する結果を得た。最後に応用として粒子数を増やした系やマイクロレンチに対する計算を行い、本手法の有効性を示した。

第5章「分子動力学法による薄膜生成シミュレーション」では薄膜生成過程を分子動力学法によりシミュレーションを行うことで、実験では観測できない薄膜生成メカニズムについて考察を行った。第3章及び第4章では薄膜が存在することが前提となっており、薄膜生成時に起こる衝突や合体などの動的効果を調べる

ことができなかったが、本章では蒸着原子の基板上での拡散現象、再蒸発現象の詳細を調べ、実験で観測された凝縮係数の分子線強度依存性を考える際には基板上での原子同士の衝突が重要であることを示した。またシミュレーション内で生成された薄膜の形状や結晶性について考察を行い、薄膜の形状は基板と蒸着原子の組み合わせだけでなく、基板温度の影響も大きく、温度の上昇とともに薄膜の形状が平坦化する結果を得た。結晶性についてはレナードジョーンズポテンシャルを用いた本シミュレーションでは有効な結果が得られず、今後詳細なシミュレーションの必要性を指摘した。

第6章「結論」では、本論文の各章の結論を総括している。

第2章

薄膜型熱電半導体の作成

2.1 まえがき

近年は薄膜技術の進歩により半導体物質もバルクのものから薄膜（図2.1）へ次々と移行 [3] してきている。薄膜はバルクと異なり、配線との一体成形が可能であったり任意の形状、特に微細加工が可能であるなど作成技術の上でバルクに比べて多くの利点を持っている。通常、バルクで作成される熱電半導体は単結晶で作成され、その後熱伝導率を小さくして性能係数 $Z (= \alpha^2 / \kappa)$ を大きくするように単結晶を細かく砕き、焼結する [23] ことが行われている。しかし素子を薄膜で作成すれば熱は素子と基板を流れるため基板の選択で操作できるようになり、その一方で薄膜素子は結晶性をあげることで電気的な物性を改善することができる。システムとして見た場合、その性能係数を熱伝導率と熱起電力とで個別に性能を操作することが可能である。また薄膜型半導体は量子井戸効果によりバルクに比べて性能があがる可能性を [34] を秘めており、今後も開発がさかんに行われるものと思われる。これらの実現には単結晶に近いエピタキシャル薄膜の作成が必要であり、工学上きわめて重要な課題である。

これまで井上らによって優れた物性を有する薄膜(エピタキシャル薄膜)の作成に関する実験及び研究 [35] がなされており、そこでは蒸着原子の並進エネルギーおよび分子線強度の影響が調べられてきた。ところが並進エネルギーを選別した場合、分子線強度がどの実験条件においてもすでに弱いこと、作成された膜の厚さが非常に薄いことなどの問題を抱えていた。

以上の点を考慮して本章では $Bi-Te$ 系熱電素子を薄膜で作成することを考える。さまざまな条件（基板温度、分子線強度、並進速度）を変化させた下で薄膜を作成し、どのようにしたら薄膜の結晶性の改善できるかを探るとともに、熱電素子の性能としてゼーベック係数の測定を行い、結晶性の改善とその効果について考察を行う。また半導体は物性と組成の関係が非常に強い [36] ののであわせて組成の計測も行った。

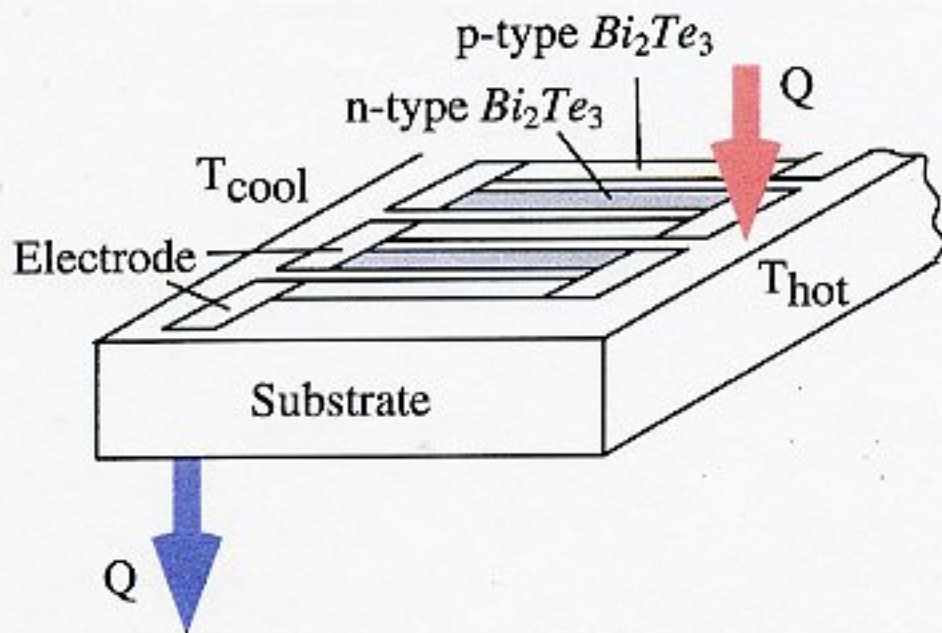


Fig. 2-1 薄膜型熱電素子

2.2 薄膜の定義

前節でもそうであったが、「薄膜」という用語は漠然と用いられることが多く、定義がはっきりしないので、ここでは薄膜の一応の定義 [37] をしておく。

古典的分類では厚さ $1\mu\text{m}$ 以下の膜を薄膜、それ以上を厚膜と呼ぶこともある。また作り方によって区別を行い、バルク材料から作成した膜を厚膜、膜を形成する要素物質を堆積して作ったものを薄膜とする考え方もある。膜としてもそのもの自体が膜として存在するもの(自立膜)と基板の上に形成される堆積膜に分けることができる。また被覆膜といっても下地物質の上に膜物質を析出させたものと、下地物質の表面を化学的に処理したものがある。さらには膜といっても膜の連続組織と下地材料組織の界面がはっきりと分離されているものと、界面での相互の拡散により双方が混ざる中間層があり微視的には分離できないものが考えられる。

ここで扱う薄膜は基板の上に堆積させた膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下のものであり、基板と薄膜の界面がはっきりと分離されているものを扱っている。

2.3 薄膜型熱電素子について

熱電素子は両端に温度差を与えると起電力を生ずる素子の総称であり、その起電力はゼーベック係数で示される。通常の金属であれば大きくともせいぜい数 $\mu\text{V}/\text{K}$ の大きさしかなく(表 2-1)[38]、電力源としては使用できない。しかし、半導体になればゼーベック係数は数百 $\mu\text{V}/\text{K}$ にまで達し実用化できるものとなる。実際に宇宙探索器のボイジャーは熱電素子を用いた発電により地球にデータを送信し続けており、その安定性も保証されている。このようなメンテナンスフリーである利点に加え、動作時に騒音がない、電氣的に迅速な制御が可能であるなど様々な利点を持つ[39]。近年は環境問題の面から不要に捨てられている熱エネルギーを回収する手段として再び熱電素子が脚光を浴びている[40]。

本節ではその薄膜型熱電素子の動作原理と、本論文で作成および評価を行った熱電素子の一つである Bi_2Te_3 の物性について説明する。

Table 2-1 金属の熱起電力

Metal	Cu	Ag	Au	Pt	Pd	W	Mo
273K	1.70	1.38	1.79	-4.45	-9.00	0.13	4.71
300K	1.83	1.51	1.94	-5.28	-9.99	1.07	5.57
400K	2.34	2.08	2.46	-7.83	-13.00	4.44	8.52

単位 $\mu\text{V/K}$

2.3.1 熱電素子の動作原理

図 2-2(a)が示すように孤立した原子内の電子はとびとびの値しかとれないが、原子が近づいた場合にはそのポテンシャルは隣の原子のポテンシャルと合成されて図 2-2(b)(c)のように下がってくる[41]。このポテンシャルの下がり方を考慮してシュレジンガーの方程式を立て、電子のエネルギー準位を計算した場合、図 2-2(c)のように電子はあるエネルギー幅をもって存在することができるようになる。このエネルギー幅をエネルギーバンド[例えば 41]と呼び、固体内の電子は電子が属することができる許容帯と属することができない禁制帯に分けられることになる。図 2-2 に導体、半導体、絶縁体の 3 つについてバンド構造のモデル図[42]を示す。電子で完全に満たされた許容帯のうち一番エネルギーの高いものを価電子帯と呼ぶ。この価電子帯に属する電子は絶対0度でなければ熱エネルギーによって励起され、その上の許容帯に励起される。この価電子こそが原子の拘束力を振り切って自由に動くことができる電子であり、この電子が属するエネルギーバンドを伝導帯、この電子を伝導電子と呼ぶ。禁制帯の幅であるエネルギーギャップが小さいときは電子はよく流れるので金属、大きいときは電子は伝導することがないので絶縁体、そしてその中間が半導体となる。半導体はこの値がおおよそ $1 \sim 2\text{eV}$ であるものを指す(Bi_2Te_3 は 0.11eV [43])。熱電素子の熱起電力発生 of 定性的な説明は加熱された電極側で電子(もしくは正孔)が伝導体まで励起され電流として冷却された電極側まで流れそのときにエネルギーを奪われて許容帯に落ちるということになる。

次に熱起電力の定式化を行う。p型半導体のゼーベック係数を決める要因としてここでは正孔の拡散のみを考える。図2-4には温度分布が存在するp型半導体のエネルギー準位を示す。高温側ではフェルミ準位が禁制帯の中央側に動いている。価電子帯の端とフェルミ準位間の電位差を $V_F(x)$ とおく。p型半導体の両端にはオーミック電極が設けられているが、両側の電極金属のフェルミ準位にはゼーベック電圧の分だけ差が生じている。価電子帯の上端は、両電極間で S だけのこととする。ここで、図 2-4 よりゼーベック電圧は

$$V_s = S + \frac{dV_F}{dT} T \quad \dots \dots \dots (2-1)$$

となる。次に定常状態では電流は流れていないから、拡散電流とドリフト電流は等しく、 D_h を正孔の拡散係数、 p を正孔の濃度、 μ_h を正孔の移動度とすると

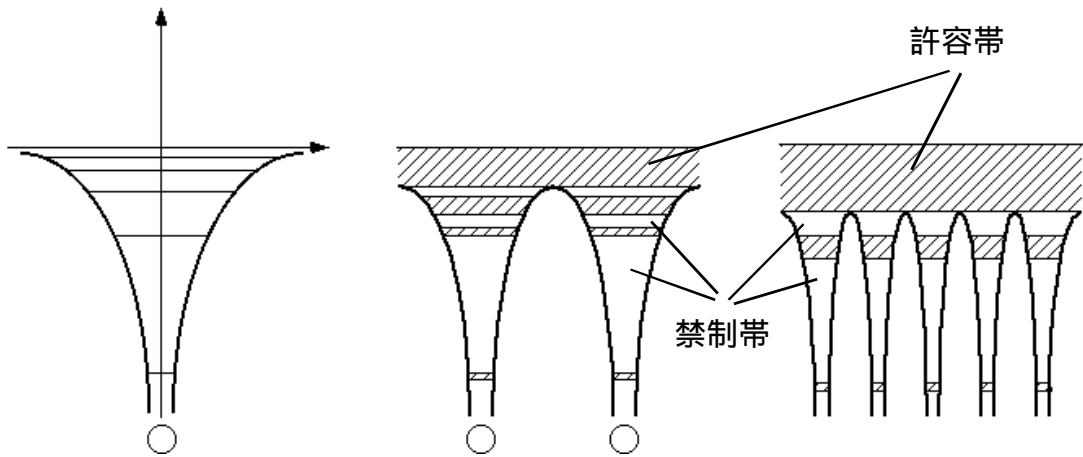


Fig. 2-2 エネルギー準位

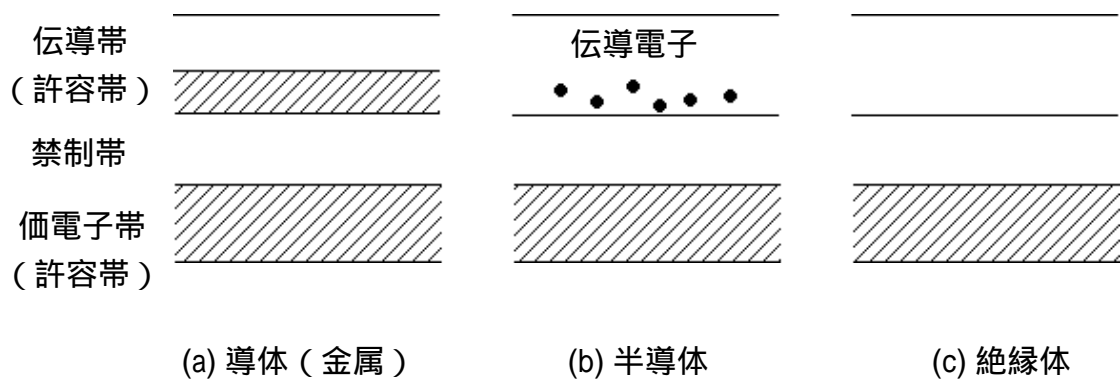


Fig. 2-3 導体、半導体、絶縁体の電子状態

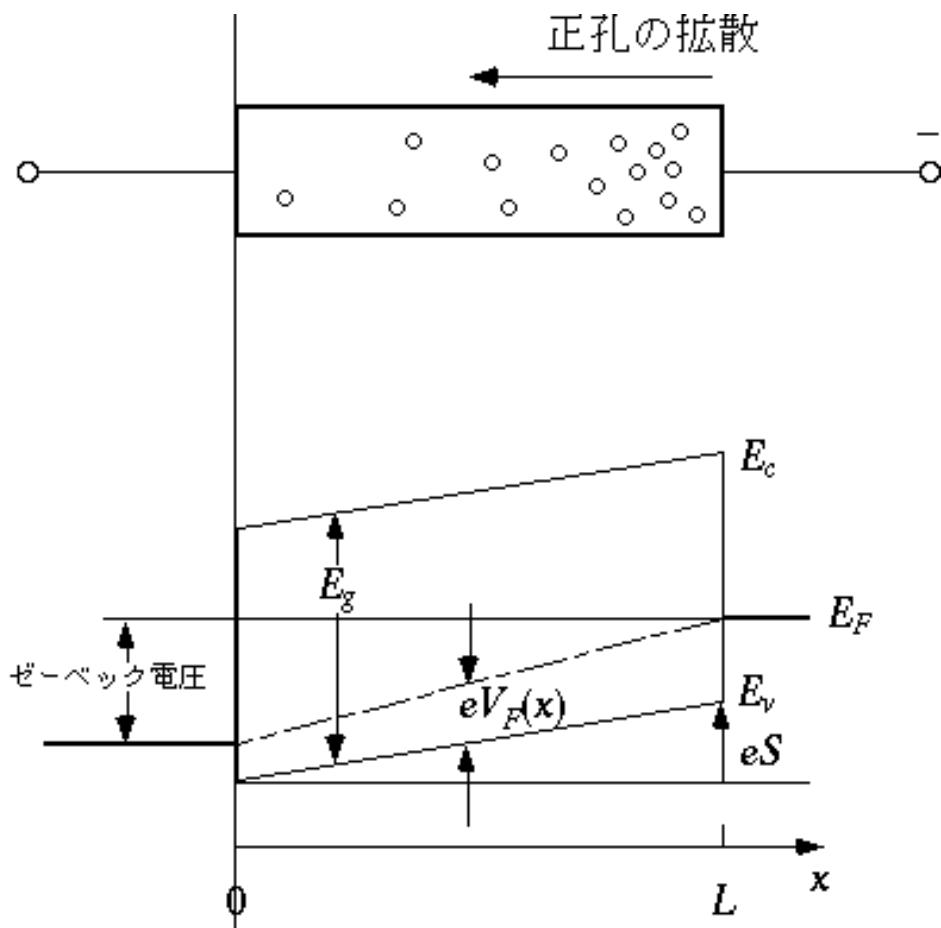


Fig. 2-4 熱起電力発生の模式図 (正孔の拡散)

$$eD_h \frac{dp}{dx} = ep\mu_h F \quad \dots \dots \dots (2-2)$$

となる。この式から電界強度Fが求められる。ここで、アインシュタインの関係式 $eD_h = \mu_h k_B T$ と電界強度の式 $F = S/L$ (L :試料の長さ) をもちいると

$$\frac{dp}{dx} = p \frac{e}{k_B T} \frac{S}{L} \quad \dots \dots \dots (2-3)$$

一方、

$$\frac{dp}{dx} = \frac{dp}{dT} \frac{dT}{dx} = \frac{dp}{dT} \frac{T}{L} \quad \dots \dots \dots (2-4)$$

であるから、

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{e}{k_B T} \frac{S}{T} \quad \dots \dots \dots (2-5)$$

となる。

正孔濃度 p は、価電子帯の有効状態密度 N_v を用いて

$$p = N_v \exp -\frac{eV_F}{k_B T}, \quad N_v = 2 \frac{2\pi m_h^* k_B}{h^2} \frac{3}{2} T^{\frac{3}{2}} \quad \dots \dots \dots (2-6)$$

と表せる。ゆえに上式を dp/dT に代入し、 S を求め、さらにゼーベック電圧 V_s を求めると、

$$V_s = \frac{k_B}{e} \frac{3}{2} + \frac{eV_F}{k_B T} T \quad \dots \dots \dots (2-7)$$

となる。結局ゼーベック係数は

$$a_h = \frac{k_B}{e} \frac{3}{2} + \frac{eV_F}{k_B T} \quad \dots \dots \dots (2-8)$$

となり、価電子帯の端とフェルミ準位の電位差 V_F で与えられることが導かれた。以上の式より構造に欠陥が多かったり、組成が大きくずれていると V_F が変化する[42]ため予想されるゼーベック係数を得ることができないことがわかる。

それゆえバルクの半導体素子では一方向性凝固などを用いて単結晶をつくることが行われ、また物性の調節を行うときはドーピングをおこなうことで V_F を移動させる。 Bi_2Te_3 熱電素子ではCuなどの元素を加えることで物性が変化するこ

とが実験[23]、量子数値計算[44]によって求められている。

2.3.2 薄膜型熱電素子の性能係数

本節では熱電素子を薄膜にしたときの効率[22]について考える。はじめに基板と薄膜の熱伝導を考える。基板と薄膜を複合材として考えた場合に両端の温度差を熱伝導により流れる熱流 Q から見かけの熱伝導率 λ_{eff} を求める(図2-5)。全体を流れる熱流 Q はそれぞれの材料を流れる熱流 q_1 (薄膜)と q_2 (基板)の和であるから、

$$Q = q_1 + q_2 \quad \dots \dots \dots (2-9)$$

それぞれの熱流 q_1 (薄膜) q_2 (基板) は材質の長さ l 、熱が流れる断面積を S_1 及び S_2 とすると次のようになる。

$$q_1 = \lambda_1 S_1 \frac{T_H - T_C}{l}, \quad q_2 = \lambda_2 S_2 \frac{T_H - T_C}{l} \quad \dots \dots \dots (2-10)$$

よって λ_{eff} は

$$Q = \lambda_{eff} (S_1 + S_2) \frac{T_H - T_C}{l} \quad \dots \dots \dots (2-11)$$

であるから

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda_1 \frac{S_1}{S_2} + \lambda_2}{1 + \frac{S_1}{S_2}} \quad \dots \dots \dots (2-12)$$

以上のように素子を複合材として見た場合、できるだけ基板には熱伝導率が小さいものを選択することで見かけの熱伝導率を下げることができる。

次に、素子の高温側の境界での熱の流れの収支を考えて素子の効率 η を考える。素子と基板に流れる熱流を Q_{All} とし、熱伝導による熱流を Q_λ 、ペルチェ吸熱を Q_p 、ジュール発熱を Q_j とする。ジュール発熱は素子の両端に一様に逃げるとして $Q_j / 2$ が高温接点での熱収支にかかわるとすると、

$$Q_{All} + \frac{1}{2} Q_p - Q_\lambda - Q_j = 0 \quad \dots \dots \dots (2-13)$$

$$Q_{All} = Q_\lambda + Q_j - \frac{1}{2} Q_p \quad \dots \dots \dots (2-14)$$

それぞれの値をゼーベック係数、素子を流れる電流 I 、電気抵抗率、素子の断面積 $S(S=S_1+S_2)$ 、基板と薄膜を合わせて考えたときの熱伝導率 λ_{eff} を用いて書きなおすと

$$Q_{All} = \lambda_{eff} S \frac{T_H - T_C}{l} + \alpha I T_H - \frac{1}{2} I^2 \rho \frac{l}{S_1} \quad \dots \dots \dots (2-15)$$

外部に抵抗 R を取り付けて作動させた場合、素子(内部抵抗 $r = l/S_1$)に流れる電流 I は

$$I = \frac{\alpha(T_H - T_C)}{R + r} = \frac{\alpha(T_H - T_C)}{r(m + 1)}, \quad m = \frac{R}{r} \quad \dots \dots \dots (2-16)$$

となる。また取り出せる電力 W は

$$W = I^2 R = \frac{\alpha^2 (T_H - T_C)^2 m}{r(m + 1)^2} \quad \dots \dots \dots (2-17)$$

とあらわせる。

ゆえにここで考える薄膜型熱電素子の効率 η は

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_{All}} \\ &= \frac{\frac{\alpha^2 (T_H - T_C)^2 m}{r(m + 1)^2}}{\lambda_{eff} S \frac{T_H - T_C}{l} + \alpha I T_H - \frac{1}{2} I^2 \rho \frac{l}{S_1}} \quad \dots \dots \dots (2-18) \\ &= \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\frac{m}{m + 1}}{1 + \frac{\lambda_{eff} \rho}{\alpha^2} \frac{S_2 + S_1}{S_1} \frac{m + 1}{T_H} - \frac{1}{2(m + 1)} \frac{T_H - T_C}{T_H}} \end{aligned}$$

ここで、見かけの性能係数として Z_{eff} を定義すると

$$Z_{eff} = \frac{\alpha^2}{\lambda_{eff} \rho} \frac{S_1}{S_2 + S_1} = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda_{eff}} \frac{S_1}{S_2 + S_1}, \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad \dots \dots \dots (2-19)$$

となり、効率は性能係数を用いて次のように書き直せる。

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{m+1}{Z_{eff} T_H} - \frac{1}{2(m+1)} \frac{T_H - T_C}{T_H}} \dots \dots \dots (2-20)$$

さらに効率を最大にする $m(m_{max}=M)$ を求め、最大効率 η_{max} を計算すると

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{M - 1}{M + \frac{T_C}{T_H}}, \quad M = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z_{eff} (T_H + T_C)} \dots \dots \dots (2-21)$$

となる(注：最大出力を得るには $m=1$)。これより効率を上げて素子を運転するためには T_H を大きくすること、また M の第2の因数である $Z_{eff}(T_H+T_C)/2$ を大きくすることになります。性能係数 Z_{eff} には η_{eff} が入っているため材質をうまく選択することで効率を上げることができる。この際、断面積比も性能係数の式に含まれていることから、厚い基板の上に薄膜を作成することだけでは効率を上昇させることにはならず、実用化のために効率を稼ぐためには断面積比を下げないよう積層型にすることなどがよいと考えられる。しかし、本論文ではその基礎技術となる連続膜の生成に重点を置いている。

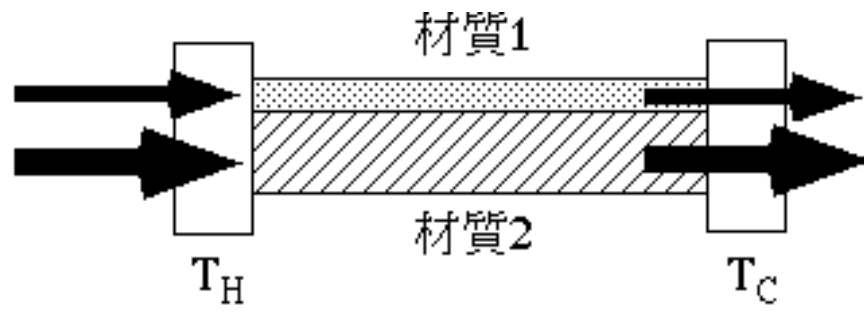


Fig. 2-5 薄膜型熱電素子の熱の流れ

2.3.3 Bi_2Te_3 の物性について

前節では半導体の熱起電力発生メカニズムについて述べた。先ほどの説明では半導体であればどの物質でも熱電素子として使用できる。しかし実際には使用する環境温度によって最適な熱電半導体が存在し、室温においては Bi_2Te_3 が効率がよいといわれている。

Bi と Te の標準状態図を図2-6に示す。 Bi と Te は双方が完全に固溶する物質であり、様々な化合物が存在する。そのため純粋な Bi_2Te_3 を作成するには蒸気圧制御など細かい作業を行わなければならない。バルクでは組成をずらすと Bi_2Te_3 とは異なる化合物ができるため素子の性能が下がる報告がされており、また薄膜についても文献[17]では個別のるつぼ制御が最適でなかったため Bi_2Te_3 以外の化合物が作成されたという報告や文献[27]によれば基板からの Te の再蒸発により安定したp型の熱電半導体を作成できなかったという報告もある。このように化合物を作成するのも容易ではないのが現状である。

Bi_2Te_3 の結晶構造を図 2-7, 8 に示す。 Bi_2Te_3 は $R\bar{3}m$ と呼ばれる結晶構造であり、菱面体に属する。格子定数と傾きの角度を図 2-7にしめす。この菱面体結晶は六方晶系表示にでき、 $Te-Bi-Te-Bi-Te$ を 1 単位として書き直せる (図 2-8)。電子線回折像による結晶構造解析をおこなうと六方晶系の結晶による電子線回折像は逆格子である六方晶系の模様が現れる。また多結晶の場合、さまざまな位置にリングが現れるが、その模様を利用して物質の同定を行うことも可能である。細かくはまた後で述べる。

最後に物性として Bi_2Te_3 のゼーベック係数および電気抵抗率などを組成を変えて一方向性凝固で作成したものと表2-2にしめす[45]。組成の違いで性能にかなり変化が見られることがわかるが、理論量論比 ($Te: 60\%$) を境に Bi が過剰の場合はp型、 Te が過剰の場合は n型になることが報告されている。本研究では Bi が過剰なのが得られたので p 型の熱電素子が得られた。

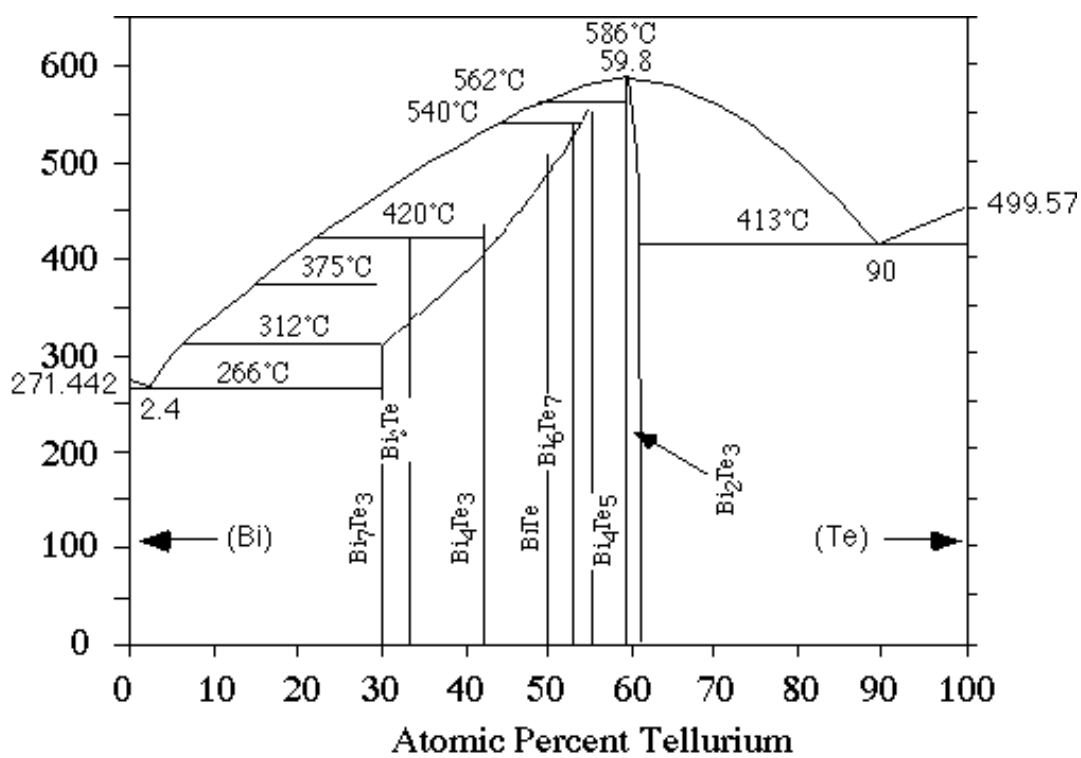
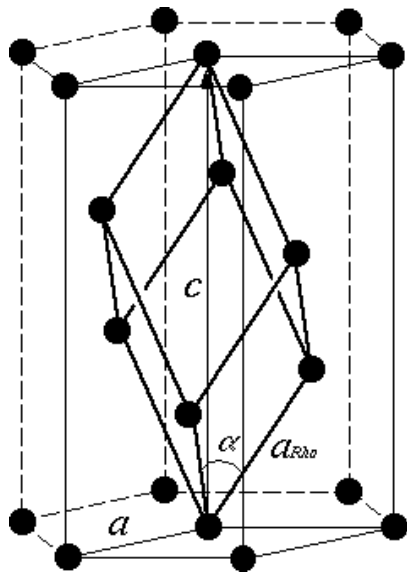


Fig. 2-6 Bi-Te系化合物の平衡状態図



Bi_2Te_3 の格子定数

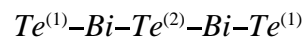
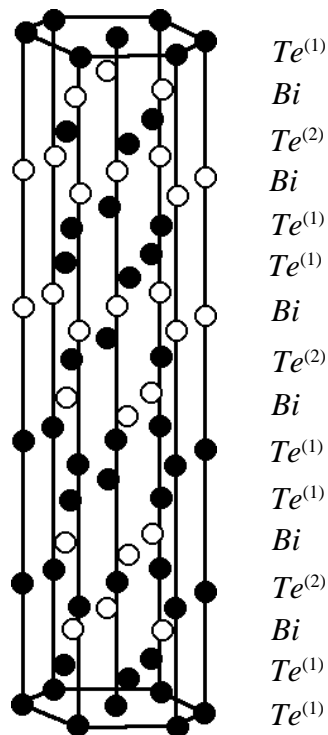
$$a_{\text{rho}} = 10.472 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 24.17$$

$$a = 4.3852 \text{ \AA}$$

$$c = 30.483 \text{ \AA}$$

Fig. 2-7 Bi_2Te_3 の単位格子 (菱面体表示)



ファン・デル・ワールス結合

共有 + イオン結合

共有結合

共有結合

共有 + イオン結合

ファン・デル・ワールス結合

Fig. 2-8 Bi_2Te_3 の単位格子 (六方晶表示)

Table 2-2 Bi-Te系熱電素子の物性
(ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率)

<i>Te</i> atm%	51.5	54.3	56.3	58	59	59.5	60
α $\mu\text{V/K}$	141	162	156	116	145	174	227
ρ $\mu\Omega\text{m}$	13.3	5.5	4.8	5.9	7.6	17.8	19.5
λ W/mK	1.83	2.06	2.22	2.88	2.41	1.84	1.73

<i>Te</i> atm%	63.5	64	64.5	65	65.5	66	66.5	70.5
α $\mu\text{V/K}$	-224	-247	-240	-198	-189	-174	-127	-115
ρ $\mu\Omega\text{m}$	17.9	14.3	10.0	8.1	8.0	6.9	4.5	2.6
λ W/mK	2.05	1.92	2.02	2.27	2.37	2.53	2.8	3.24

2.4 薄膜作成

薄膜作成法には目的に応じて組み合わせたり、改良変形したり工夫したりすることにより、無機、有機ほとんどすべての材料物質を薄膜にすることができるようになってきた。膜の作成手法を大別すると乾式手法と湿式手法にあるいは物理的手法と化学的手法に分けることができる。表2-3に数ある作成法を挙げておく[37]。

本実験では数ある薄膜作成法の中から真空蒸着法を選択した。この手法は比較的容易に行えるため薄膜の作成法として広く用いられ、数10nm～数 μm というきわめて薄い膜から厚膜にわたる広い範囲で作成がおこなえる。また定性的(物質によっては定量的)に条件を整えると、分子的規模で純度が高い清浄かつ平滑な表面を作ることにもできる。

この真空蒸着法は真空中で材料物質を加熱して蒸発あるいは昇華させ、その蒸気を比較的低温の基板上に輸送して凝縮、析出させることにより、薄膜を形成する手法である。この手法は特に工業分野の要請から技術的には著しく発展したが、そのため物理的、化学的な現象の理解が進んでいるとは言いがたい。

Table 2-3(a) 薄膜作成法（乾式手法）

物理的製膜法	利点	欠点
真空蒸着法	簡便、高純度、膜厚制御可、パターン形成、マスキング容易	化合物の熱分解あり、低蒸気圧物質に困難
陰極スパッタリング	付着良、化合物・合金の組成維持	析出速度遅い、陰極物質の精製必要、マスキング困難
イオンプレーディング	付着良、化合物・合金	マスキング困難、励起エネルギーが過大
プラズマスプレー	付着良、化合物・合金、大面積複合膜の作製可	
プラズマジェット	高融点材料膜、微小スポット、細線	
マイクロトーム	バルクのままの組成を維持	大きな試料は得られない
延伸	組織が配向する	超薄膜は不可、硬く脆い試料も不可
化学的製膜法		
熱分解法	装置簡易	系全体が高温、膜厚制御困難、マスキング困難
気相反応法	同上	同上
吸着反応	不純物混入少	反応気体種の組み合わせ、選択が制限される
放電重合	低温プラズマ、励起エネルギー幅広い、多様の膜生成、応用対象多い	生成機構複雑

Table 2-3(b) 薄膜作成法（湿式手法）

物理的製膜法	利点	欠点
電気めっき	装置簡易、大面積可、厚膜可能	電解液中に浸す、導電性基板必要、マスキング困難
化学めっき	簡便、厚膜可能	水溶液中に浸す、付着弱
陽極酸化	膜厚制御容易	膜単独の形成不可
エッチング	バルク構造維持	エッチング液に浸す
プリント法	簡易、パターン形成容易	膜厚の均一性悪い、マスキング精度がない、熱処理が必要
塗膜	簡便	高純度膜不可、欠陥あり、焼成熱処理が必要
ゾルゲル法	出発原料が液体のため、精製容易、均質かつ高純度	焼成（高温熱処理）
L-B法		

2.4.1 エピタキシャル成長

気相状態の原子や分子を単結晶の基板表面に凝縮させ薄膜を成長させると、薄膜の結晶面や結晶軸が基板の結晶と平行になり単結晶状の薄膜が成長することがある。このことが一般にエピタキシャル成長（方位成長）と呼ばれるものである。鉱物結晶の光学顕微鏡の観察から異なる結晶が一定の方位関係に成長したものが存在することが古くから知られ、Royer が 1928 年に X 線回折の研究でエピタキシーという単語を導入した[46]。このエピタキシーという言葉は比較的現在では広い意味で使われ、基板の結晶面や軸に平行でない場合でも単結晶薄膜が成長する場合はエピタキシーと呼ぶようになっている。

真空蒸着法による薄膜生成を行った場合、通常は多結晶薄膜が作成される。そのため研究の初期は真空蒸着法によりエピタキシャル薄膜を作成することは一種の名人芸であったが、その後の研究によりエピタキシャル成長は、基板温度、基板の清浄度、真空度、分子線強度などが影響を及ぼしていることが分かってきた。

基板温度

基板温度を操作して薄膜を作成することは、エピタキシャル成長の研究が進んだ現在ではかなり一般的である。この効果は定性的には基板上での原子の拡散が活発になり、最安定な構造を薄膜が取りやすくなるためだといわれているが、あくまで定性的な説明にとどまっており単原子の蒸着では経験的にエピタキシャルに必要な温度（エピタキシャル温度）が報告され（表 2-4）、金属でその融点の 0.3 ~ 0.4 程度といわれている[例えば7]。この基板温度に関する研究はそのほとんどがエピタキシャル温度を下げることを目的としている。エピタキシャル温度を下げる事ができれば、基板の選択性が広がるためである。本研究もエピタキシャル温度をさげるためのものといえる。

るつぼ温度

薄膜を作成する条件は経験的なものに頼るのがほとんどである。薄膜作成の論文では必ずるつぼ温度は明記されている。このるつぼ温度を調節することは蒸着

Table 2-4 エピタキシャル温度

	<i>Mo</i>	<i>Pd</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Al</i>
空気中で へき開	150°C ~400°C	200°C ~350°C	300°C ~400°C	150°C ~300°C	400°C~	200°C ~400°C
真空中で へき開	120°C ~400°C	150°C ~350°C	80°C ~400°C	0°C ~300°C	300°C~	80°C ~300°C

原子の分子線強度を調節すること及び並進エネルギー(原子がクラスタを作っている場合はさらに振動、回転エネルギー)を調節することに対応している。るつぼ温度を下げることにより(分子線強度が弱くなると文献中では説明されている)、エピタキシャル温度が下がるという報告[32]がなされており現在では薄膜生成においてるつぼ温度は重要な条件となっている。

分子線強度・並進エネルギー

今まで一般的に言われている定性的な説明では、分子線強度は小さく、並進エネルギーは大きい方がよいとされている。これは基板上での蒸着原子の動きや衝突を考慮した結果である。これまでの実験ではこれらの影響を調べるため、るつぼの温度を調節することが行われてきた。しかし、るつぼ温度の調節だけでは分子線強度と並進エネルギーの効果を分離できない。例えばるつぼ温度を上昇させた場合、蒸着原子の並進エネルギーは大きくなり、分子線強度も強くなる。本研究では機械的な手法をとることで双方の条件を個別に変化させた。ただし、並進エネルギーを調節した場合には分子線強度を弱くしてしまう欠点がある。分子線強度については Bi_2Te_3 などの2成分からなる蒸着をおこなった場合、双方の蒸気圧が大きく異なるためるつぼ温度による分子線強度の調節は行うことはほとんど不可能である。本研究では分子線強度の調節法に対して以上のような改善をおこなったことになる。詳細は後で述べる。

2.4.2 薄膜作成装置

図2-9(a)に実験装置の概略を示す。実験装置は内径約306mm、長さ約472mmの一般的な真空蒸着装置（ULVAC（株））であり、口径10inchのターボ分子ポンプ（PT-1500：三菱重工業（株））で排気、実験中のチャンバー内圧力は $1 \sim 2 \times 10^{-7}$ Torrの雰囲気のもと実験を行った。蒸発源には1300℃まで輻射加熱（タンタルヒータ加熱）可能なクヌードセンセル（KCP-08：ULVAC（株））を用い、ルツボには蒸着物質との反応性が小さい石英ガラス製のもの（旭製作所）を用いた。ルツボ温度はWRe5-26熱電対により随時測定しており、温度の制御はPIV制御（デジタルプログラム調節計KPシリーズ：チノー（株））により行い設定温度とは0.2℃の範囲で実験を行うことができた。ルツボの加熱温度は585℃（ Bi_2Te_3 の融点）とし、加熱シーケンスは図2-10に示すようにしすべての実験条件に対して一定とした。薄膜の結晶性と熱起電力の関係を言及しなかったためルツボ条件を一定にして、すなわち薄膜の組成を一定にして熱電素子を作成することにより評価を行うことを考えたが、本実験条件では結晶性の議論ができなくなるほどひどくその組成がずれる問題は生じなかった。この点については後で述べる。ルツボの出口には回転式のシャッタをとりつけ、任意の時間で蒸着を可能とした。ステンレス製の基板ホルダはルツボからおよそ400mm離れたところに設置した。距離が十分でない場合、ルツボからの輻射による加熱の影響を受けることが報告されている。基板の温度としては、基板ホルダの裏側に取り付けたK型シース熱電対の値を用い、ヒーターでルツボと同様PIV制御で温度の調節を行った。基板加熱は最高300℃までおこなった。チャンバー内の速度選別器は脱着でき、基板温度の影響のみを見るときは取り外して蒸着を行った。また速度選別器に取り付けている複数のスリットを取り外し、スリットを一枚だけ残して選別器を用いると分子線強度を調節するチョッパーとして使用できる。また分子線強度の絶対値を調べるためチョッパーはずし、水晶式振動膜厚計（ULVAC（株）：CRTM-5000）により分子線強度を測定した。

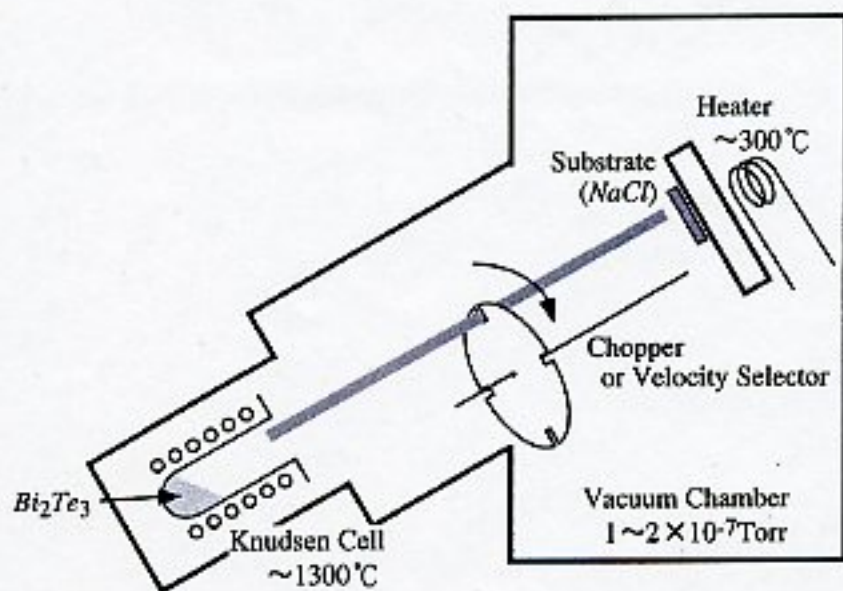


Fig. 2-9 (a) 実験装置模式図

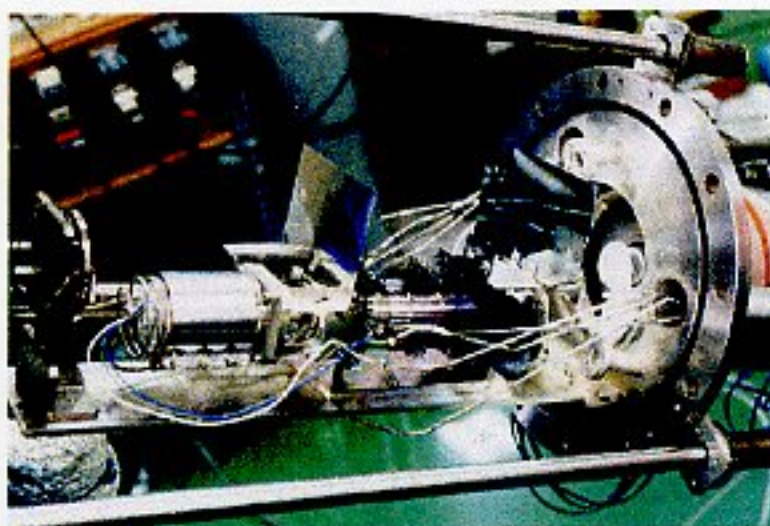


Fig. 2-9 (b) 実験装置

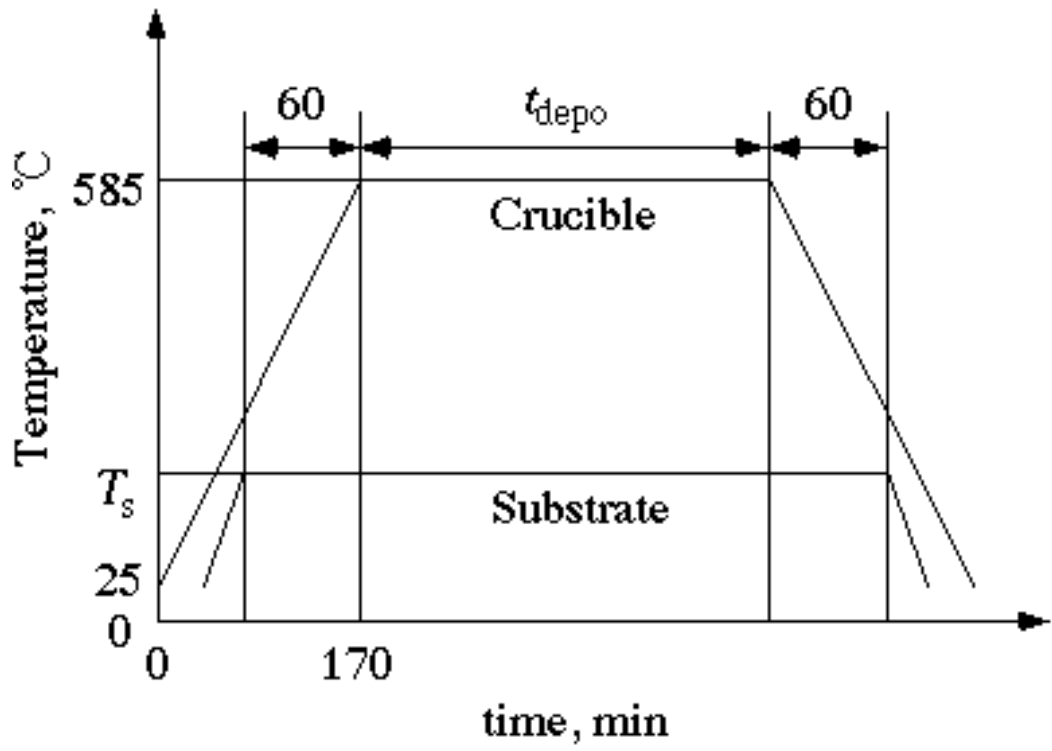


Fig. 2-10 基板及びルツボ加熱シーケンス

2.4.3 速度選別器

本実験では図2-11に示す速度選別器を用いて蒸着原子の並進速度を機械的に選別し蒸着する実験と、速度選別器のディスクを1枚のみにし分子線強度を調節する実験を行った。速度選別器の概念図を図2-11(a)に示すが2枚のディスクに作成された切り欠きを通る粒子の速度はディスク間の距離、切り欠きの位置、回転数により決定するという考え方である。その場合切り欠きの幅は小さいほうが速度選別分解能の高いものが作られるが、分子線の強度を稼げなくなる欠点も同時に生ずるため0.2程度の分解能をもつスリット幅となっている。分子線速度選別器は厚さ6mmのステンレス板の上に取り付け、そのステンレス板は口径255mmのフランジに取り付けた。分子線速度選別器の駆動には回転数の変動が小さいシンクロナスヒステリシスモーター（セイコー（株））を用い、モーターの回転周波数制御にはインバーター（安川電機（株）：VS-606PB3）を使用した。この組み合わせではモーターの最高回転数は24000rpmとなった。この際インバーターのノイズが測定に影響をおよぼすほど大きかったのでインバーターの入力および出力の両端にノイズフィルター（安川電機（株））を設置することで対応した。

モーターおよび速度選別器は真空中で使用するため潤滑部に使用するオイルは蒸気圧の低い特殊なものを使用した。モーター内部の軸受け部には固形のフッ素系真空グリース（ULVAC（株）：Z-300）を用いた。このグリースを速度選別器の潤滑部に使用した場合、モーターの出力が追いつかず目標の回転数まで上げることができなかつたので、別の潤滑油を用いた。従来の実験では油真空ポンプ用のオイル（松村石油研究所（株）：NEOVAC SY）を用いていた[47]が、本来潤滑用のオイルではないため十分な潤滑が行えず速度選別器の寿命を短く（最高で10時間程度）していた。そのため本実験では高真空用の潤滑油（アウジモント（株）：フォンブリン25/9）を用いることで速度選別器の寿命の改善を行った。その結果、平均で100～150時間の連続運転が可能となり、これまで十分な膜厚をもつ薄膜が得られなかつた致命的な欠陥を改善できた。蒸着はルツボの容量から決まる時間だけ行うことができるようになった。素子として使用する際に十分な膜厚が得られないときには装置を一度大気開放しルツボに試料を充填した後、複数回蒸着を行った。モーターの冷却はモーターの周りに巻いたステンレス管のな

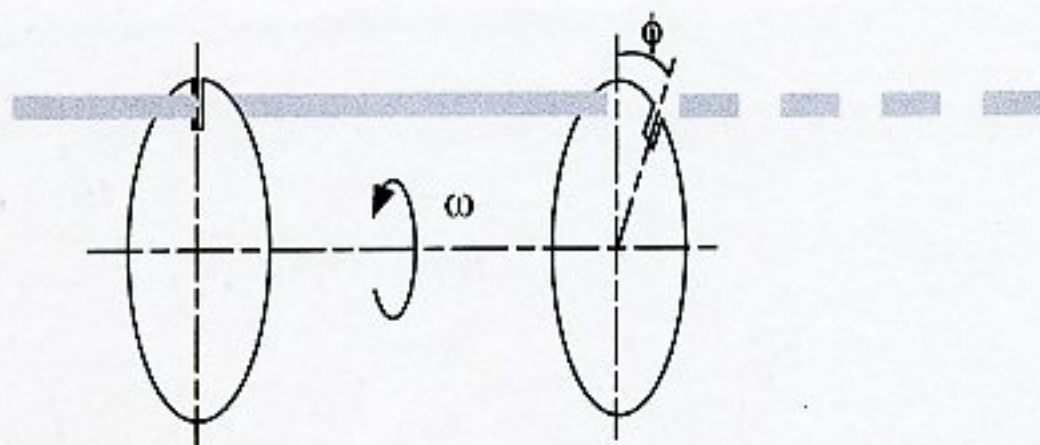


Fig. 2-11 (a) 速度選別器模式圖

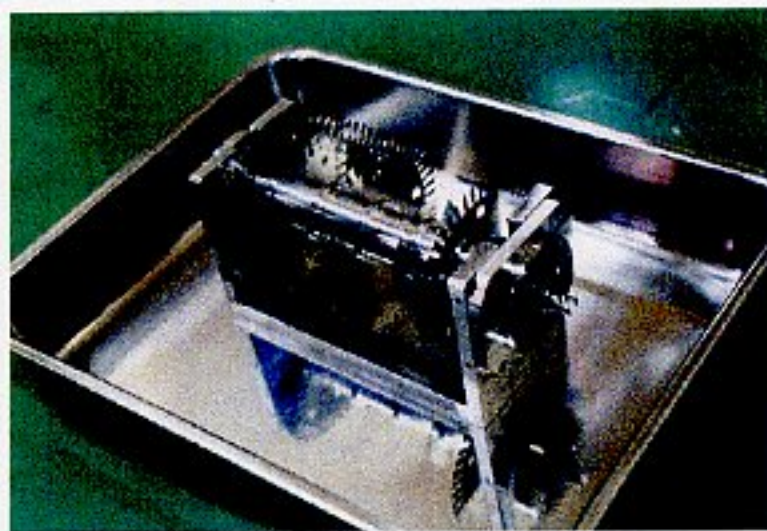


Fig. 2-11 (b) 速度選別器

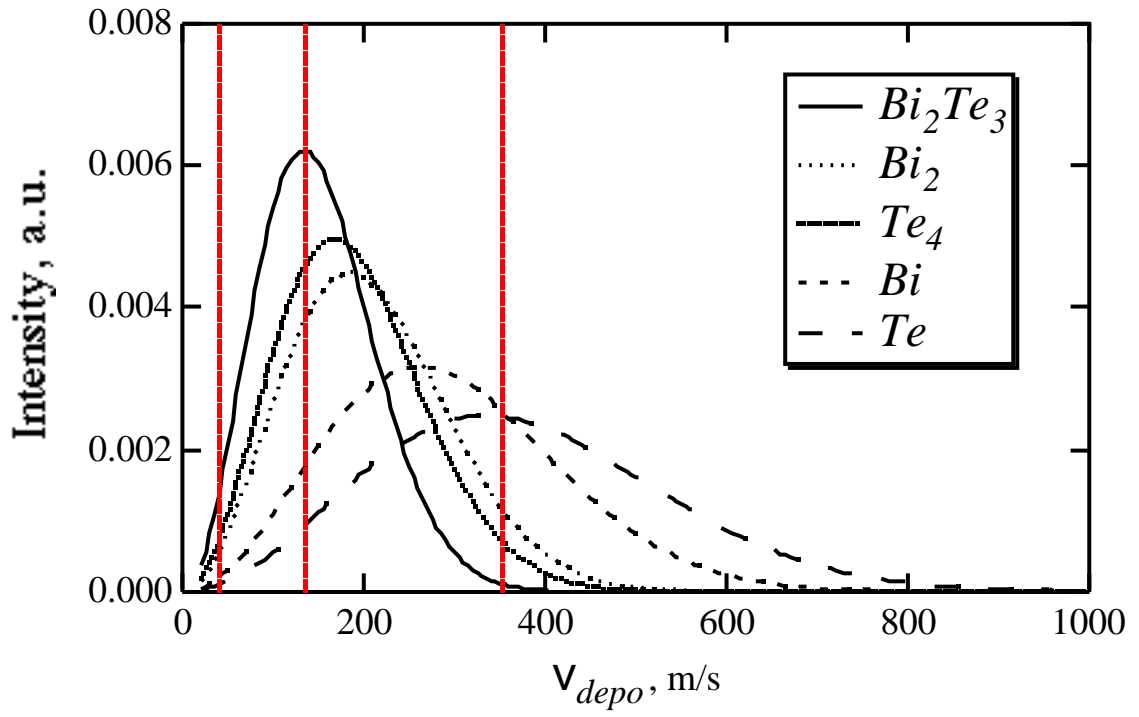


Fig. 2-12 マクスウェルボルツマン分布 (at 585)

2.4.4 分子線強度調節器

これまでに *Ag on NaCl* の系で *Ag* の並進エネルギーおよび分子線強度を変えた実験が行われ、分子線強度を操作することがエピタキシャル膜作成に有効であることを報告[32]されている。基板加熱以外の薄膜作成法が確立されれば融点が低いものでも薄膜作成の基板とすることができるため、材料選択の幅が広がることになる。

先ほどの速度選別器のディスクを1枚にすることでチョッパとし、分子線強度を弱くした条件下で蒸着を行った。*Bi* と *Te* の蒸気圧 (図2-13) は大きく異なる値[48]となることが知られており (*Bi*: 3.4×10^{-3} Torr, *Te*: 5.3×10^{-2} Torr at 585)、そのような2成分の分子線強度をルツボの温度調節によって制御することは難しい。本実験は機械的な操作により2成分の分子線強度を簡便に変化させられる点が改善されている。ディスクの概略を図2-14に示す。一例として12箇所の切り欠きをもつディスクを示しているが、他のディスクについても対称な位置に切り欠きをもつよう作成した。本ディスクを定常運転が可能な8400rpmで回転させながら蒸着を行った。分子線の強度比は切り欠きの面積から表2-5のような値と計算できる。強度の絶対値はチョッパなしの条件下で水晶振動式膜厚計 (ULVAC, CRTM -5000) による測定から求めたものである。

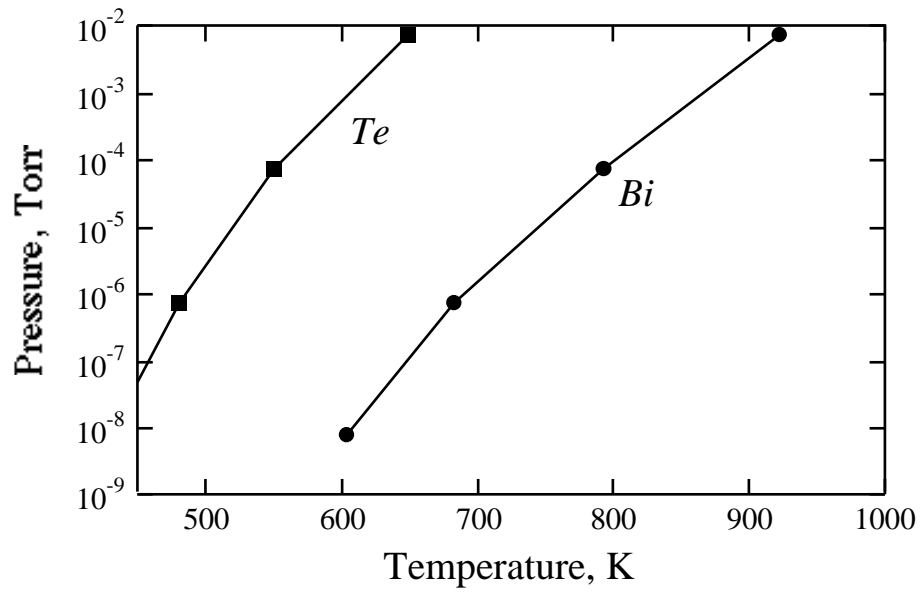


Fig. 2-13 Bi と Te の蒸気圧曲線

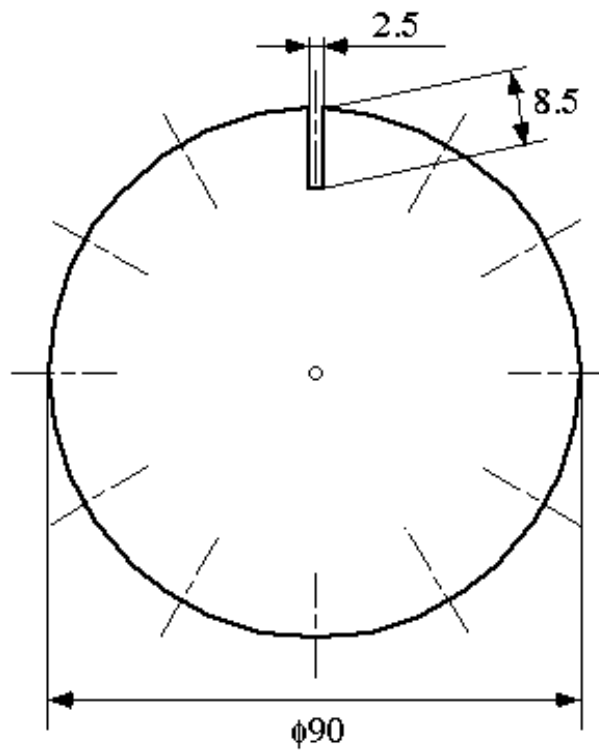


Fig. 2-14 ディスクの形状

Table 2-5 ディスクの性能

Disk No.	Number of slits	Beam Intensity
Without disk		1 (30nm/min)
1	45	0.398 (12nm/min)
2	18	0.159 (4.8nm/min)
3	12	0.106 (3.2nm/min)
4	8	0.071 (2.1nm/min)

2.4.5 蒸着試料と基板

はじめに Bi と Te を所定量用意し、一つのルツボに2つの試料を投入600 で加熱して実験を行った。ルツボの昇温は石英ルツボの強度を考慮し、200 / hour とした。作成された薄膜はすべて n 型であり、EDX による定性分析[49]においても Bi_2Te_3 薄膜となっておらず、 Te が過剰の薄膜が作成されていた。 Bi と Te の融点を比較した場合、 Bi のほうがかなり融点が低く、ルツボ温度が600 になり蒸着を始める前に Bi が蒸発してしまい適正な成分にならなかったものと考えられる。そのため、熱起電力はバルクの Bi_2Te_3 のものに比べて大幅に小さい値をとった。また最初の混合比率の違いが最終的な膜の組成に影響を与えてしまうため安定した膜を作製することができなかった。

この状況を改善するため試料には蒸着試料としては高純度の Bi_2Te_3 (フルウチ化学99.999%, 粒径2~5mm) を用い、一定量(4g)の試料を蒸発させた。 Bi_2Te_3 は $Bi-Te$ 系の中でもっとも融点(585)が高いため、585 までの加熱で Bi が Te よりも先に蒸発することが考えられず、蒸着法により作成された薄膜の組成が適正のものとなりにくいのではないかと考えたことによる。本実験では薄膜の結晶性と物性の関係について着目するため、組成については一定のものが作成できれば素子同士の比較が可能であると考え、化合物を一つのルツボから蒸発させる簡略化を行った。後に述べるが、本実験条件では蒸発源の簡略化は大きな問題とはならなかった。化合物薄膜を作成する際は、通常、複数個のルツボを用いてそれぞれの原子(Bi と Te)を蒸発させ、作成された薄膜の組成を調べながら個々のルツボ温度を設定する二源蒸着法を行ったり[50]、フラッシュ蒸着法[27]やレーザー蒸着法[19]に見られるように瞬間的に化合物もしくは組成を調節した混合試料を蒸発させ目的の組成を持った薄膜を作成する方法が取られる。半導体素子の作成は微量の元素をドーピングすると素子の性能を調節できる[44]が、ここでは結晶性と物性の関係を調べるためドーピングは行わなかった。

基板には $NaCl$ 単結晶(日本光学結晶)を用いた。基板は大気中で劈開 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の大きさにスライスし、平滑な蒸着表面(001)面を用意した。さきほども述べたがエピタキシャル薄膜を得るためには単結晶基板を用いる必要がある。蒸着前には乾燥窒素を 30 sec 吹き付けて表面を洗浄した。さらに補助的な実験として $SrTiO_3$ 、 MgO を基板として用いた実験も行ったが、詳細は4章にゆずる。

2.4.6 薄膜作成条件

以上の2.4節の理由から、基板温度、分子線強度、並進エネルギーを変化させた薄膜の生成を行った。実験条件をまとめて表2-6に示す。分子線強度及び並進エネルギーを変化させたときは各々の効果を調べるため基板の加熱は行わなかった。

Table 2-6 薄膜作成条件

Sample No.	T_s , °C	Disk No.	Velocity selector m/s	t_{depo} , min
1	25	×	×	5
2	100	×	×	5
3	150	×	×	5
4	200	×	×	5
5	300	×	×	5
6	25	1	×	120
7	25	2	×	240
8	25	3	×	360
9	25	4	×	360
10	25	×	40	360
11	25	×	134	360
12	25	×	353	360

2.5 薄膜の評価

2.5.1 薄膜の組成分析

半導体の性能は半導体を構成する元素の成分比によって左右されるため、正確な測定が必要となる。本実験では作成後の試料を EDX (エネルギー分散型 X 線分析) により薄膜が作成されているか否か、薄膜の成分に Bi と Te が含まれているかなど定性的な成分測定を行い、その後 ICP 発光分析法[51]により定量的な測定を行った。EDX は原理上、表面から 1 μ m 付近までの物質の成分分析を行ってしまい、加えて基板 (NaCl) の分析ピークと Bi のピークが重なってしまうため、正確な測定が行えなかった。

ICP 発光分析は溶液 (硝酸もしくは塩酸) に溶けた物質の量を ppm の精度で測定を行える装置である。本実験により作成した薄膜を 10 ~ 20 ml 程度の溶液に溶かして測定を行えば、最終的に数 ppm 程度の溶液となるためある程度 (誤差数 %) の組成が測定できた。この測定法は薄膜を溶液に溶かしてしまうため平均的な組成しかわからない (局所的な組成の偏りなどは測定できない) が、薄膜のように微量なものであっても組成を測定できる利点を持っている。

2.5.2 電気特性の測定

薄膜型熱電素子の熱起電力測定は図 1-3(b) に示した使用法にもとづいて、薄膜の両端に 0 ~ 15 の温度差を与えることで発生する熱起電力を測定することにより、その変化の割合からゼーベック係数を決定した。測定装置を図 2-15 に示す。薄膜を蒸着した基板を固定する土台は銅ブロックで作成し、冷却側にはチラーで 0.1 以内で温度が制御された冷却した水をながし、加熱側はニクロム線ヒータによる加熱を行った。熱起電力を測定する上で正確な温度制御が必要となるが、基板につけた温度差を赤外線サーモマイクロスコープにより測定した結果は温度勾配に垂直な方向は一様で、水平方向には直線の温度勾配がつき、一次元的であったことが確認しており問題はないと考えた。また空気中の対流などにより温度が変化するので測定は密閉した容器の中で行った。薄膜の抵抗はk のオーダーであったため、測定精度の点から電圧計の入力インピーダンスはG 以上のもの (Yokogawa Model7551) を用いた。また薄膜の抵抗測定は4端子法により測定を行った。

ゼーベック係数の正負は図2-16に示す電流の向きによって定められており、材質aのゼーベック係数を α_a 、材質bのゼーベック係数を α_b とした場合、測定される起電力 V は相対ゼーベック係数 $\alpha_{ab} = \alpha_a - \alpha_b$ を用いて、

$$V = \alpha_{ab} T \quad \dots \dots \dots (2-23)$$

と書ける。本実験では Bi - Te 半導体のゼーベック係数 α_b は大きな正の値を持ち、銅線のゼーベック係数は小さい (表2 - 1) ことから測定される電圧は負となるが、混乱を防ぐため測定では正負を逆にして測定していることを明記しておく。

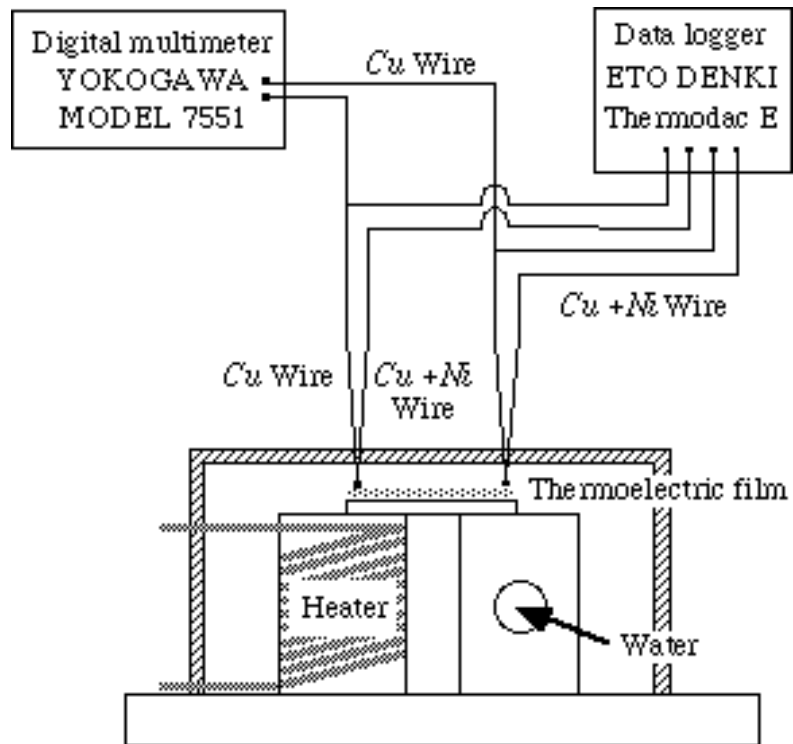


Fig. 2-15 薄膜の熱起電力測定

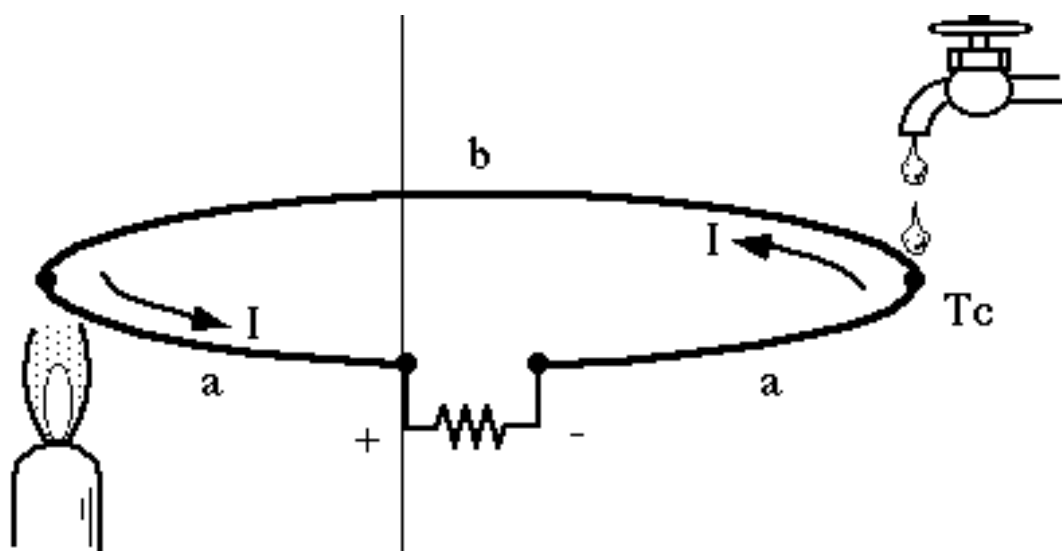


Fig. 2-16 ゼーベック効果

2.5.3 結晶性の測定

薄膜の結晶性の測定は透過型電子顕微鏡の電子線回折を用いて行った。今回使用された電顕の性能によると電子線は試料のおよそ2 μm四方に照射され、その結果が回折像として得られる。面と面で回折を起こす場合、ラウエ方程式を満たす電子線が干渉により観測される[25]ことになる。X線回折データベースにより結晶格子定数、リングとして現れる面の指数などが報告されており、リングの半径をブラッグの反射条件(図2-17)から求めることができる。

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \dots \dots \dots (2-23)$$

n は反射の次数であり、ここで扱っていくようなばあいは $n=1$ である。上式によれば、入射させた電子線の波長 λ と格子面に対する電子線の入射角 θ を知らなければならぬ。波長 λ は使用する電子顕微鏡の加速電圧 $V[V]$ によって決まり、

$$\lambda = \sqrt{150/V} \quad (\text{\AA}) \quad \dots \dots \dots (2-24)$$

と表せる[36]。本研究で使用された電子顕微鏡の加速電圧は100kVと200kVであった。いろいろな回折面への電子線の入射角で、電子線反射回折では試料表面に対する電子線の入射角は3度以下(図2-18)と小さい。ゆえにリングの半径 R は

$$R = L \tan\theta \approx 2L\theta \quad \dots \dots \dots (2-25)$$

とかける。 L は結晶からフィルムまでの距離であり、すなわちカメラレングスである。この値は使用する電子顕微鏡により定まるもので、本研究で使用されたものは $L=60, 82, 100\text{cm}$ の3通りである。

結局、ブラッグの式から θ を消去すると

$$R = \lambda L / d_{hkl} \quad \dots \dots \dots (2-26)$$

となり、面間隔が分かっている結晶であれば、リング半径が求められる。ここで面間隔 d_{hkl} は六方晶でその結晶格子定数 a, c が分かっている場合は面 hkl を決めれば次のように表せる[52]。

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(4/3)(h^2 + hk + k^2) + (a/c)^2 l^2}} \quad \dots \dots \dots (2-27)$$

以上からフィルム状に現れたリングの半径、すなわち R の測定値と上式から求められる R とを比較することで物質の同定が行える。実際は λL が正確に求めら

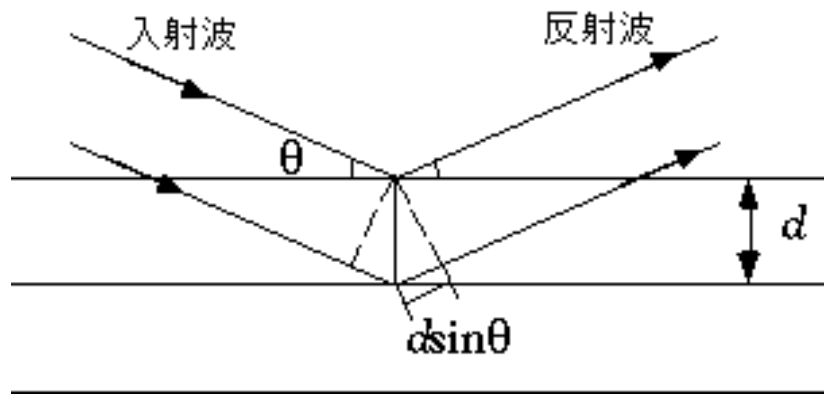


Fig. 2-17 ブラッグ反射条件

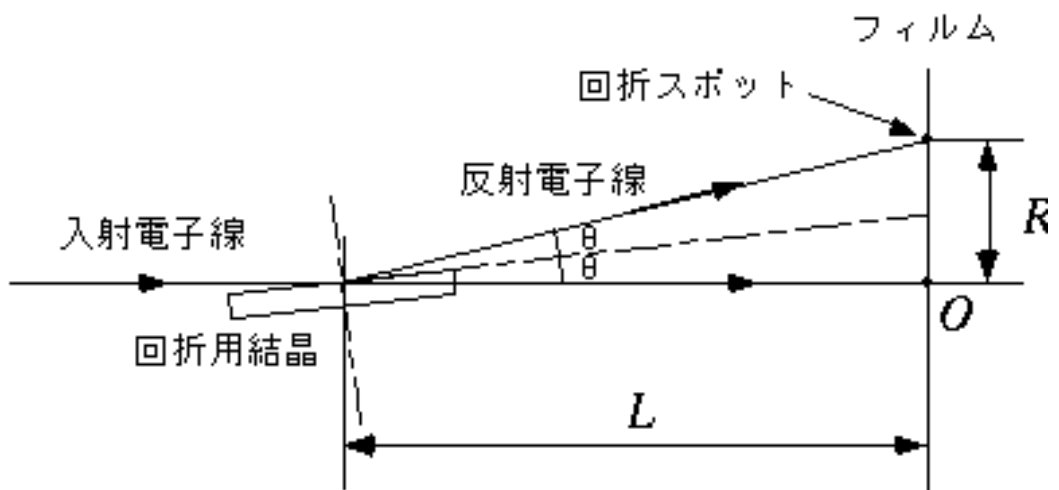


Fig. 2-18 電子線反射回折の原理

れないため精度よく測定できない。本研究結果でも定性的な議論にとどめた。正確な同定のためには多結晶の Au (Gold)からえられる透過電子回折リングパターンから λL (カメラ定数)を定めるのが一般的である。

ここで、 $1/d_{hkl}$ は逆格子空間となるからリングの半径(スポット位置) R は逆格子空間を λL 倍したものとなっている。例えば面心立方格子の結晶の回折像をみた場合、体心立方格子の様相が現れる。 Bi_2Te_3 は六方晶であるから本研究での回折では六方晶が現れることになる。単結晶もしくはそれに近い結晶性の場合、特定の格子面からの回折が反映されて、スポット状の様相が現れることになる。多結晶の場合は様々な面からの回折線がでることになるので、リングパターンが結果として観察される(図 2-19)。

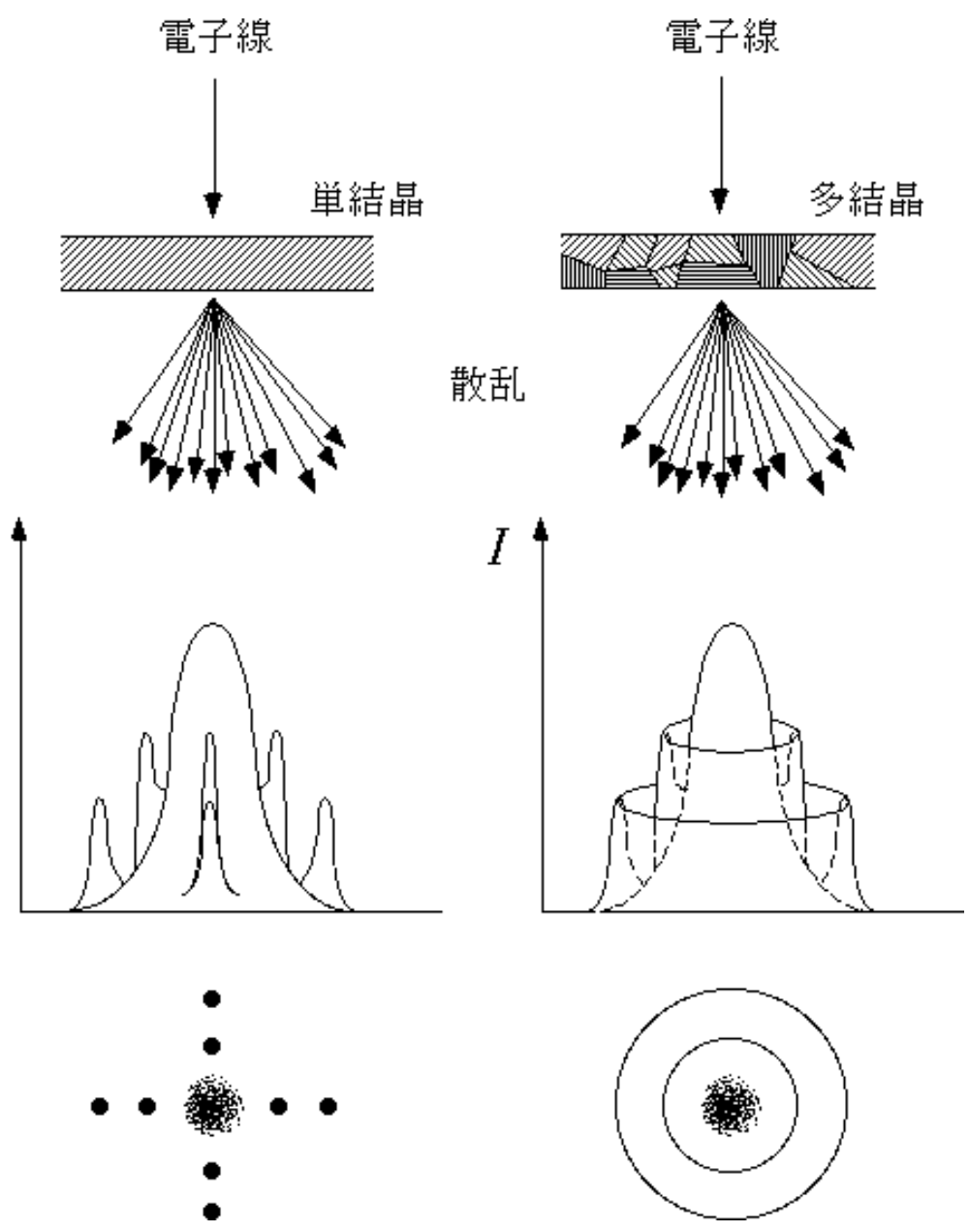


Fig. 2-19 回折模様の様式図

2.6 バルク状熱電素子の作成

作成された薄膜型素子の性能を評価するため、元素粉碎固相反応法（Pulverized and Intermixed Elements Sintering Method, PIES法）[53][54]により *Bi* と *Te* の組成を変化させた円柱状の素子の作成を行った。PIES法は単体の原料を混合し、焼結することで固溶体を作成することから凝固による固溶体の作成と粉碎の行程を踏まないため、少ない行程で素子の作成が行える利点をもつ。原料は *Bi* の粉末（フルウチ化学 99.999%，粒径 46 μm 以下）と *Te* の粉末（フルウチ化学 99.999%，粒径 46 μm 以下）の所定量（表 2-7）を 8 時間混合し、混合物試料をカーボン製の容器に充填した。試料の粒径は小さい方がよく、混合粉末を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ粒径はおよそ 10 μm 程度であった（図 2-20）。ホットプレス器（島津製作所）内を拡散ポンプで一度 10^{-5} Torr まで容器を真空に引き、30 分経過した後 *Ar* 雰囲気中で圧力 267 kgf/cm² のもと 480 °C で 2 時間焼結した（図 2-21）。昇温条件は 300 °C / hour とし、焼結後は即座に除荷し 300 °C / hour で降温した。作成した試料にたいして X 線回折による物質同定を行い、併せて熱起電力及び電気抵抗率の測定、組成を ICP 発光分析により調べた。

Table 2-7 混合試料の *Te* 成分比

Sample No.	<i>Te</i> , atm%	<i>Bi</i> , g	<i>Te</i> , g
A	57.5	10	8.264
B	55	10	7.464
C	50	10	6.106

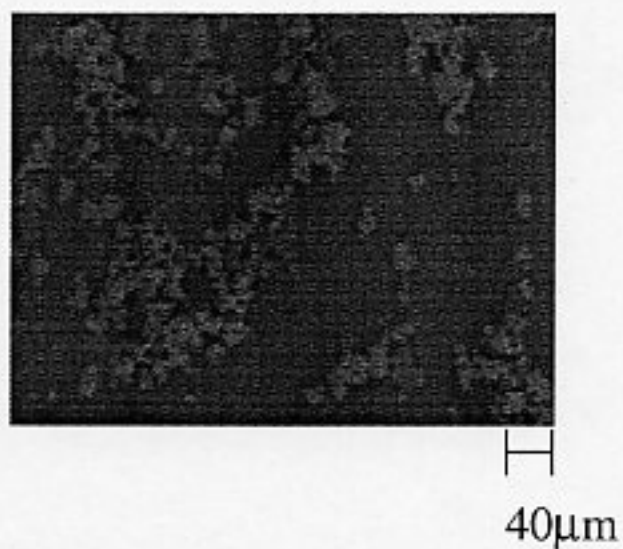


Fig. 2-20 試料の粒径

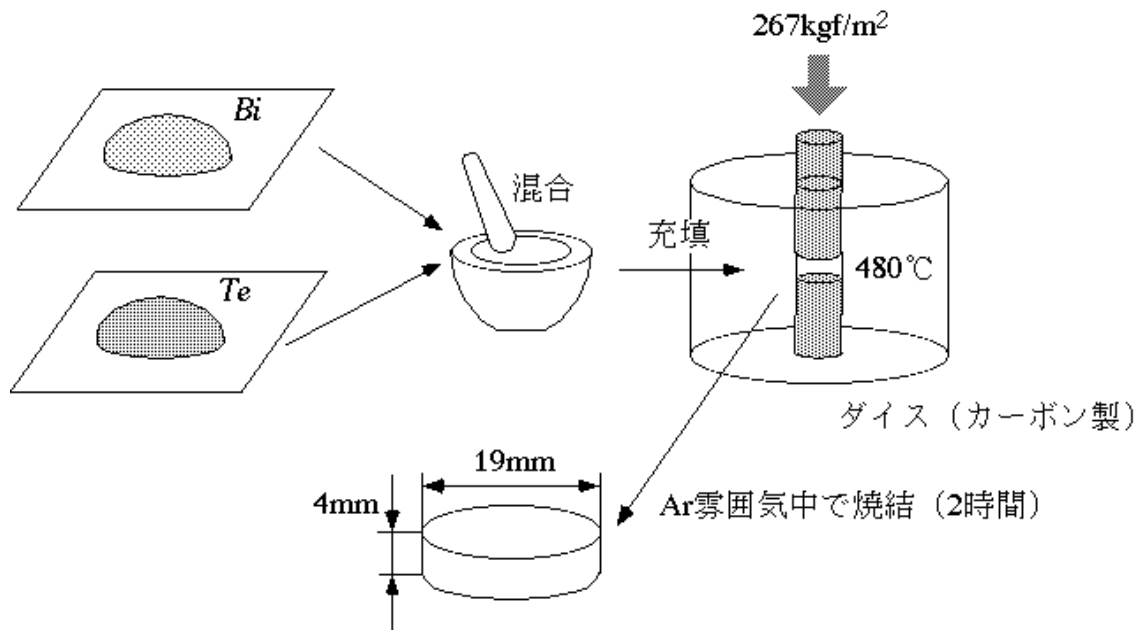


Fig. 2-21 焼結による試料の作成

2.7 結果と考察

2.7.1 基板加熱によるエピタキシャル薄膜生成

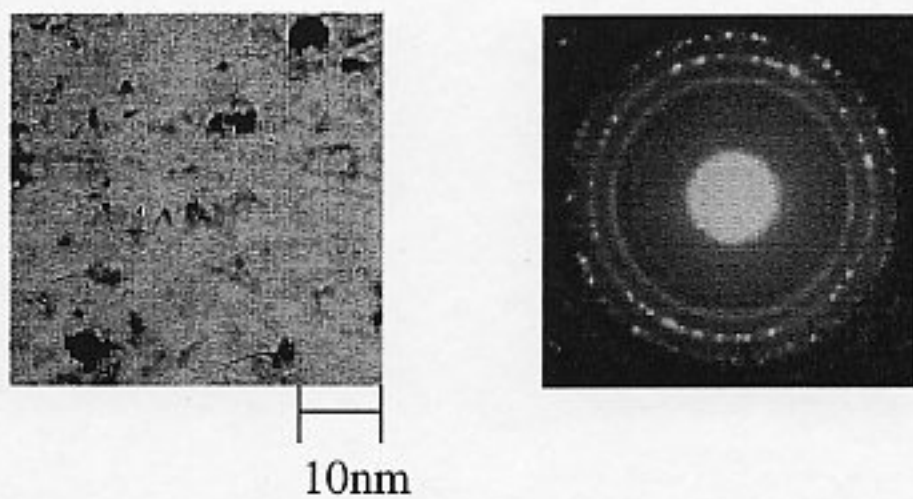
はじめに薄膜型熱電素子を基板加熱条件を変えて作成した場合の薄膜の組成を ICP 発光分析により測定した。分析は膜を希硝酸に溶かして行うため、試料の局所的な組成を調べることはできないが微量でも定性的な測定が行えた。測定の結果、どの基板温度条件に関してもほぼ Bi が 40% Te が 60% (表 2-8) となり、本実験のルツボ加熱条件においては簡略化を行った蒸発法であったが Bi_2Te_3 から組成は大きくずれていなかった。先にも述べたが従来は Bi と Te を個別のルツボに充填し温度を制御しながら蒸着する (二源蒸着法) のがよいとされていることから、本蒸着条件で試料を蒸発させれば大幅な簡略化が行えることになる。ただし本実験では薄膜が微量過ぎるため分析結果にばらつきが生じており、高い精度での結果が得られているかどうかまではわかっておらず、組成測定については検討する必要があると考えている。

次に薄膜の結晶性を TEM を用いた電子線回折により調べた。試料は水に浸すことによって $NaCl$ 基板が溶けるため TEM で観察可能な薄膜を作成できた。しかし高い基板温度で作成した薄膜 (200 (Sample 4), 300 (Sample 5)) に関しては膜が強度的に脆く、細かく砕けてしまうため観察試料が作成できなかった。基板温度条件が 25 (Sample 1) および 150 (Sample 3) の薄膜は図 2-22(a)(c) に見られるようにリングパターンのものが観察され、100 の Sample 2 はネットパターン (図 2-22 (b)) が観察された。このネットパターンは Bi_2Te_3 の結晶構造である六方晶と一致している。本実験から熱電素子のエピタキシャル成長には適度な温度が必要であることが分かるが、この温度が 100 付近というのは 400 近くの基板温度を必要とする MOCVD 法 [21] と比べると比較的低温で結晶性のよい薄膜が作成できることになる。基板温度条件と薄膜の結晶性については基板温度が低い時には結晶化に必要なエネルギーを蒸着原子が得ることができないためと考えられる。一方、基板温度が高すぎる場合は、薄膜の一部 (Bi) が再蒸発する [27] こと、それに伴って薄膜内の欠陥が増加することなどが考えられる。

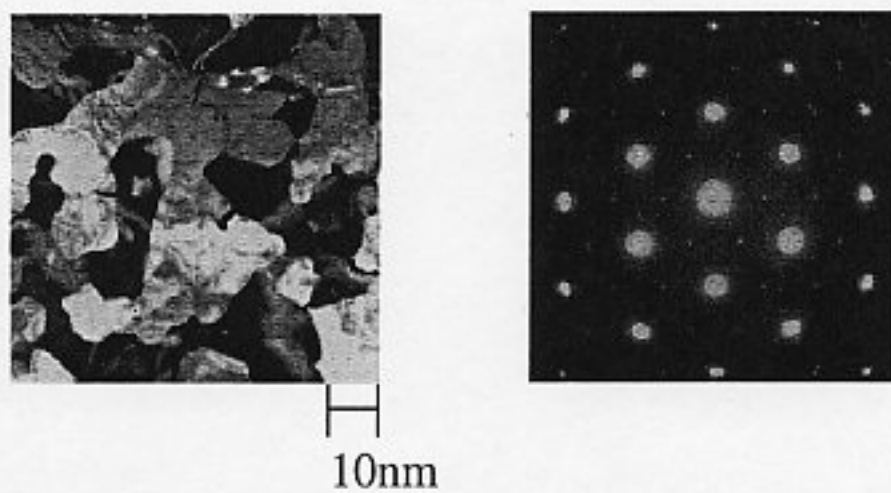
次にそれぞれの膜の熱起電力および Sample 1 と 2 については電気抵抗の測定も併せて行った。熱起電力としてゼーベック係数を測定した結果を図 2-23 に示

Table 2-8 薄膜の組成比

Sample No.	<i>Bi</i> , atm%	<i>Te</i> , atm%
1	38.7	61.3
2	40.8	59.2
3	36.7	63.3
4	37.6	62.4
5	39.8	60.2
6	40.1	59.9
7	39.9	60.1

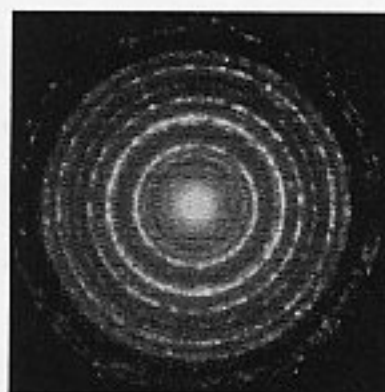
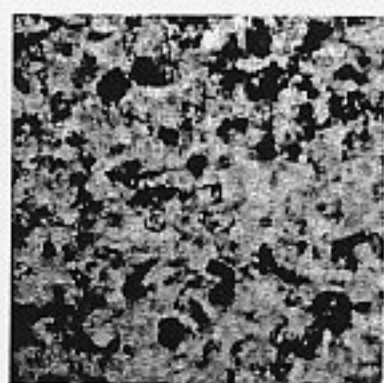


(a) 基板温度 25℃



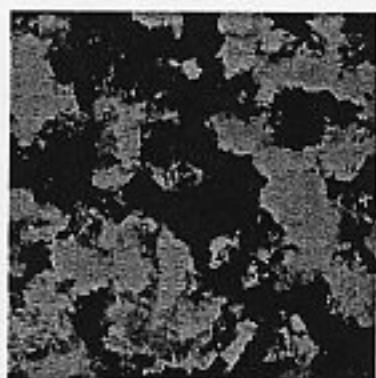
(b) 基板温度 100℃

Fig. 2-22 薄膜の電子顕微鏡像と回折像



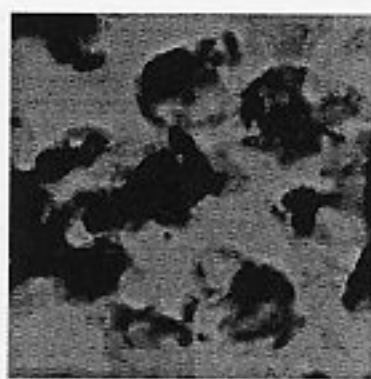
10nm

(c) 基板温度 150°C



10nm

(c) 基板温度 200°C



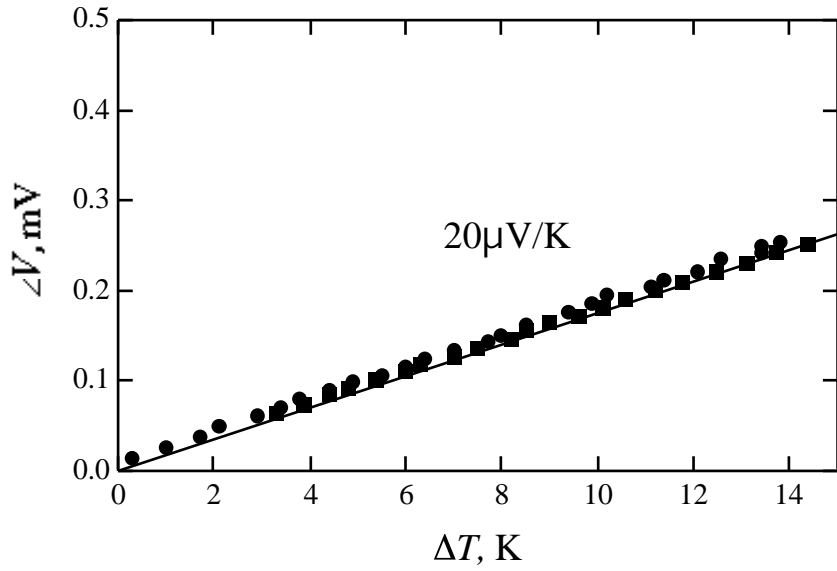
10nm

(d) 基板温度 300°C

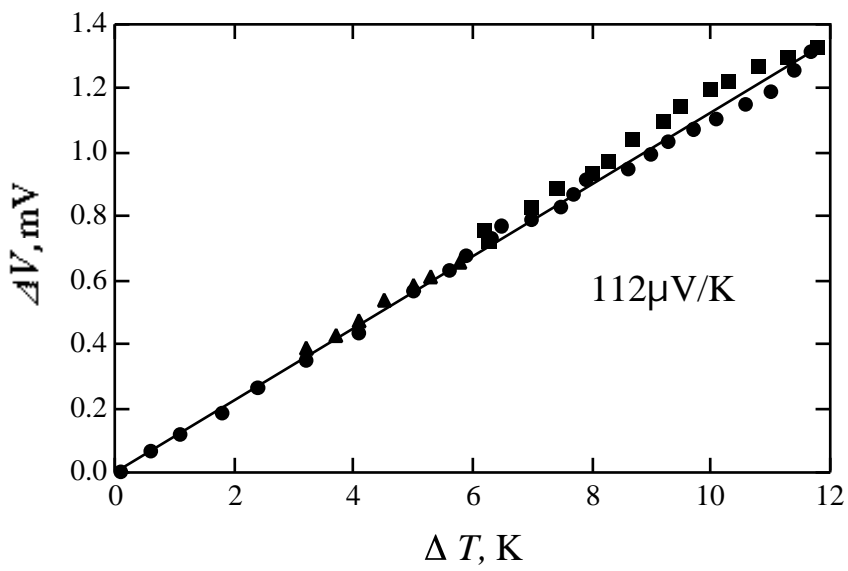
Fig. 2-22 薄膜の電子顕微鏡像と回折像

す。横軸に素子の両端につけた温度差、縦軸に素子の起電力を取った。どの測定結果も直線の関係を保っており、この傾きがゼーベック係数となる。これらの結果をまとめて図2-24に横軸に薄膜作成時の加熱基板温度、縦軸はゼーベック係数を示す。本実験ではすべての素子が p 型であり、その絶対値は基板温度を100 に加熱した場合が最も大きく、その他の作成条件では高いゼーベック係数を得ることができなかった。薄膜の結晶性と併せて考慮するとエピタキシャル成長した薄膜では高いゼーベック係数が得られていることがわかる。このことはバルク半導体と同様、結晶性をあげることは、よい薄膜（高い物性値をもつ薄膜）を作成することを示している。

次に室温(20)のもと電気抵抗の測定を行った。Sample1 (25)の電気抵抗は1.64k 、一方Sample2 (100)は4.98k であった。図2-25にSample1及びSample2の電流-電圧特性を示す。それぞれの印は素子に同じ大きさの電氣的な負荷をかけたときの電圧と電流であり、点同士を結んだ線（直線）の傾きが素子の内部抵抗となる。この内部抵抗は先ほどの素子の電気抵抗とほぼ一致している。ゆえに薄膜として熱電素子を作成した場合、その電気抵抗の大きさから大きな電力を取り出すことは期待できない。使用法としてはセンサーのようなものがよいと思われる。次に素子の電気抵抗率を求めるため双方の薄厚を原子間力顕微鏡（AFM）で計測した。図2-23にSample1を測定した時の結果を示すが双方（Sample1, Sample2）とも145nmであった。これにより素子の断面積を考慮して電気抵抗率を求めると高い熱起電力を示したSample2は7.22 μm と Bi_2Te_3 の報告値（4.8~19.5 μm ）[45]と一致し、 Bi_2Te_3 がほぼ一様に作成されていたと考えられる。一方Sample1に関しては2.38 μm と物性が Bi_2Te_3 の報告値と異なることから図2-26相図[53]中に示した他の Bi と Te の固溶体も作成されていたのではないかと考えている。

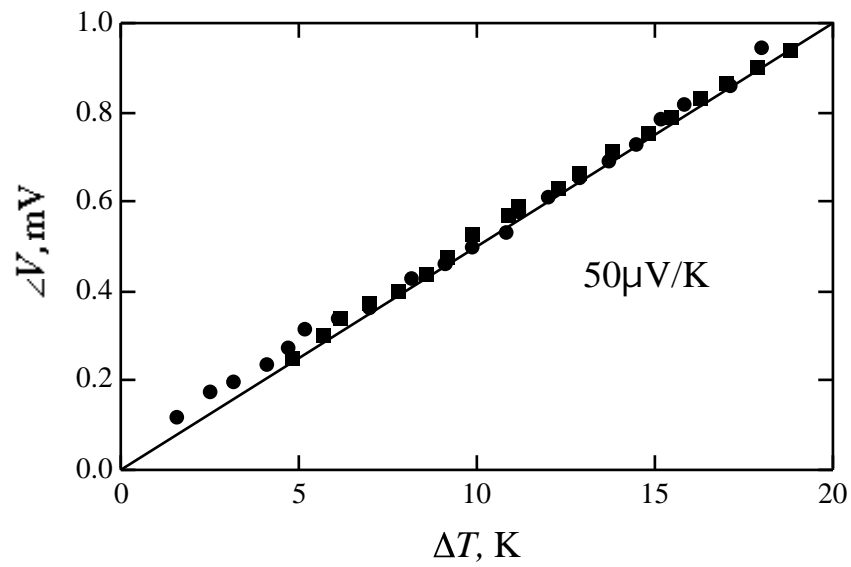


(a) 基板温度 25

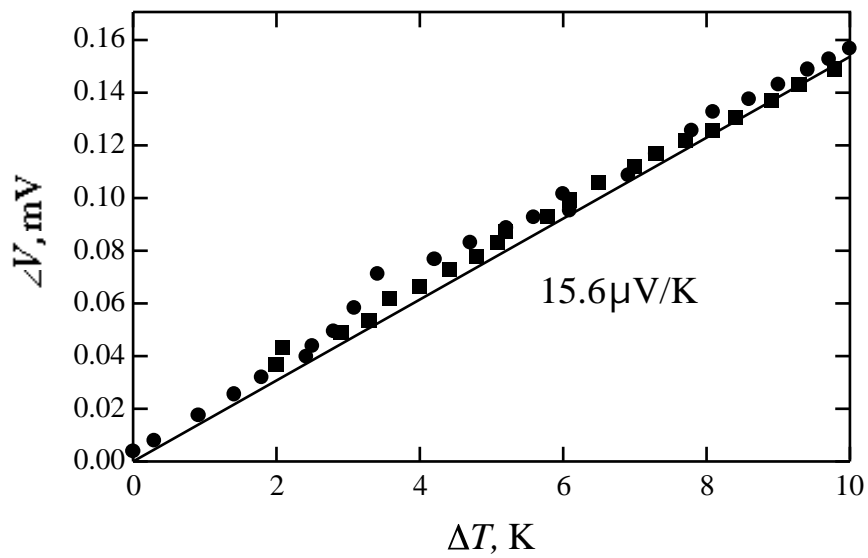


(b) 基板温度 100

Fig. 2-23 素子の温度差と起電力



(c) 基板温度 150



(d) 基板温度 25

Fig. 2-23 素子の温度差と起電力

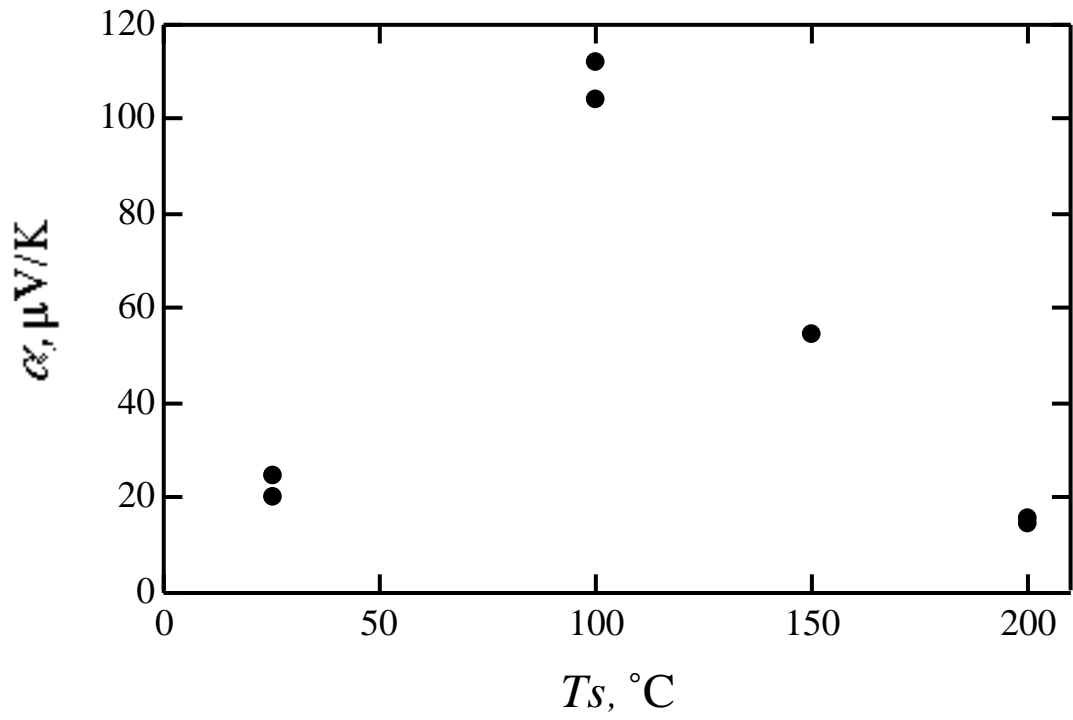
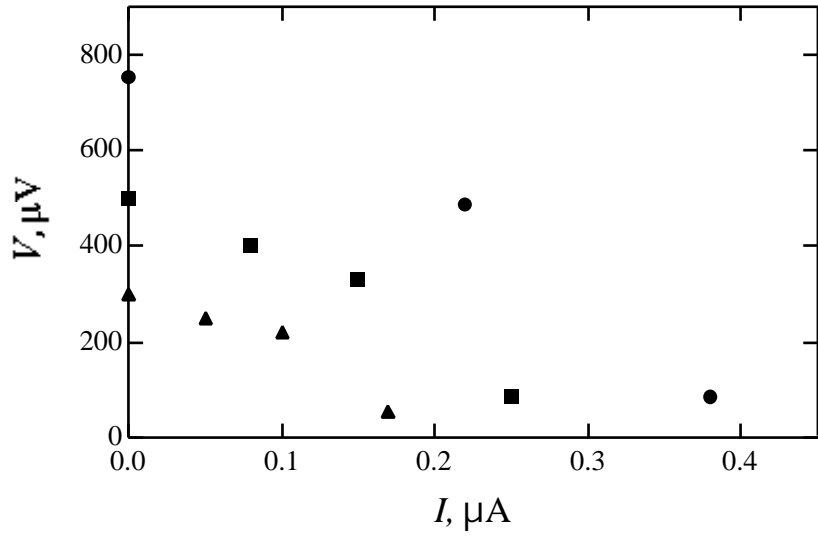
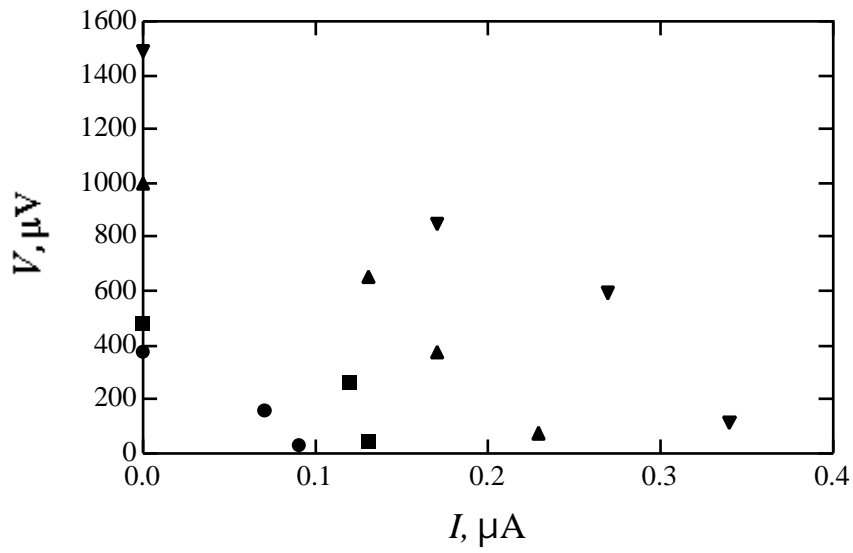


Fig. 2-24 作成時の基板温度とゼーベック係数



(a) Sample 1(基板温度 25)



(b) Sample 2(基板温度 100)

Fig. 2-25 素子の電流 - 電圧特性

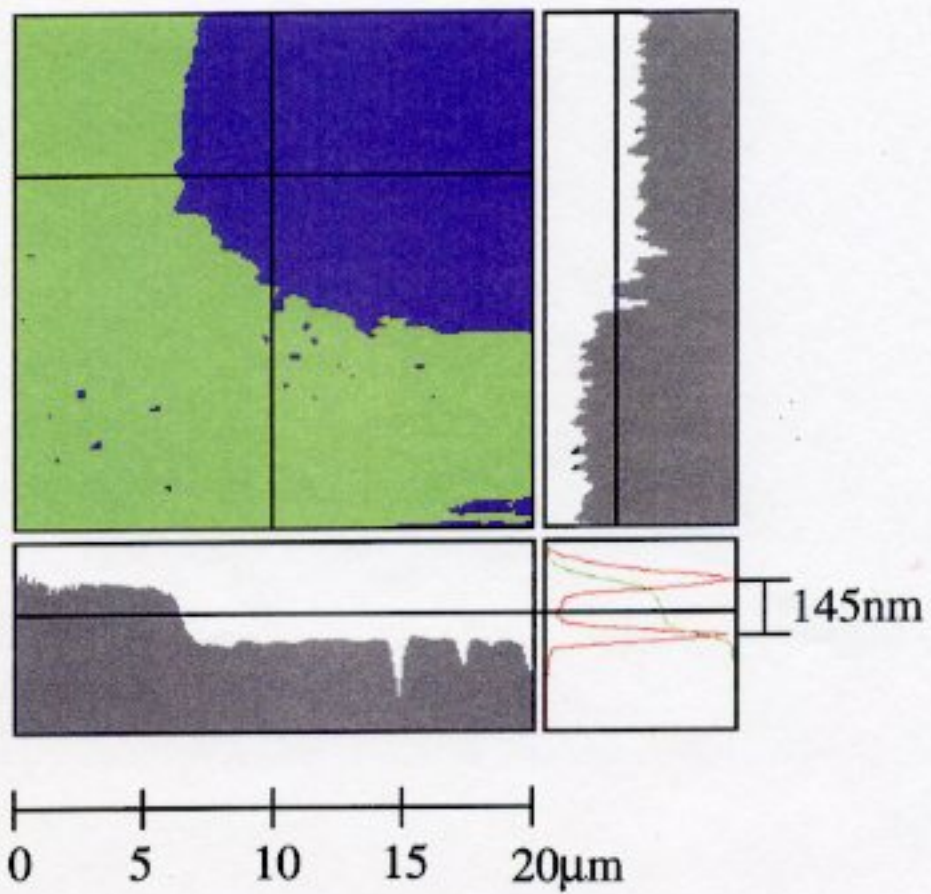


Fig. 2-26 AFMによる膜厚測定 (Sample 1)

2.7.2 分子線強度を変えた薄膜生成

基板温度を変化させて薄膜を作成したときと同様、薄膜の組成を ICP 発光分析により調べた。結果は表2-8 (Sample6, 7)に示したようにチョッパを用いることで大きな組成のずれは生じていなかった。Sample8, 9については薄膜が微量なため組成分析を行うことができなかった。薄膜の結晶性については、分子線強度が小さいところ (Sample7) で弱いリングパターンとネットパターンが混合した像 (図2-27) が観察された。チョッパを用いないときには、リングパターン(図2-22(a))であったことから、分子線強度を弱くすることで結晶性が改善され一部方位のそろった結晶が存在するようになったことがわかる。しかし図2-27で見られるネットパターンは *NaCl* 型のパターンであり、先ほどの基板加熱をして作成したSample2とは異なる結晶が生成されていた。*Bi*と*Te*の結晶で *NaCl*型を示すものは *BiTe* があげられる[45]。

次に膜厚を AFM により測定した。Sample8は連続膜でなく基板上に蒸着原子が核として存在している (図2-28) が、この場合の膜厚は核の平均の高さを用いた。Sample9については目視 (図2-29) によっても全く薄膜が生成されていないのが確認でき、EDS(エネルギー分散型X線分光法)を用いた定性分析でも *Bi*と*Te*が基板上に検出されなかった。予測される分子線強度と蒸着時間の積で得られる膜厚から求められた凝縮係数を膜厚測定結果とともに表2-9に示す。分子線強度が小さいときには凝縮係数は著しく減少していた。分子線強度と蒸着原子の基板への凝縮は基板上での原子同士の衝突の頻度が現象を左右していると言われている。この点については、様々な仮定をおいたモデル化が行われ解析が行われているが、後の章の分子動力学法によるシミュレーションによって、分子線強度と凝縮係数の関係が現れたので、そちらのほうに議論をゆずる。

次にそれぞれの薄膜に対してゼーベック係数の測定を行った。Sample8と9に関しては連続薄膜が作成できなかったため熱起電力の測定が行えなかった。図2-30に素子両端の温度差と熱起電力の関係を、図2-31にそれらをまとめた分子線強度とゼーベック係数の関係を表す。グラフの横軸が分子線強度、縦軸がゼーベック係数を表している。Sample6については熱起電力は分子線強度を小さくしていないときとほぼ変わらないものであったが、Sample7のネットパターンが出たものに対しては、分子線強度を調節しなかったSample1に比べ

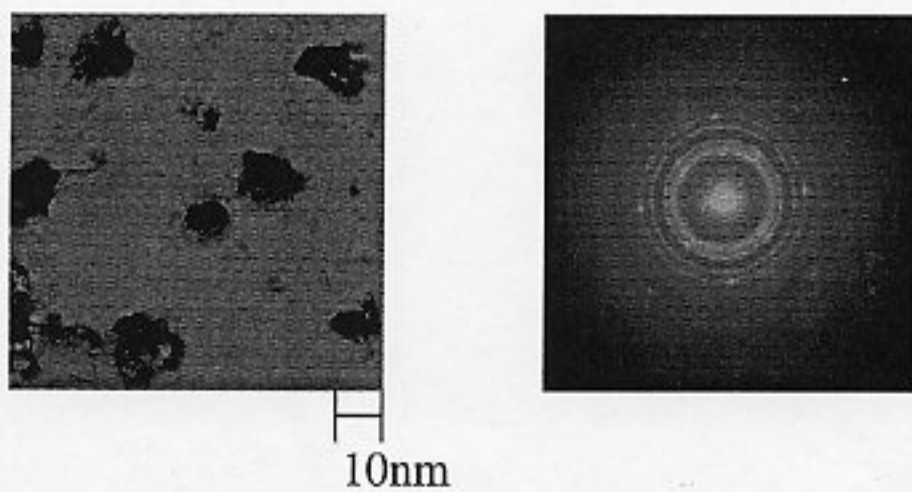


Fig. 2-27 Sample7 の電子顕微鏡像と電子線回折像

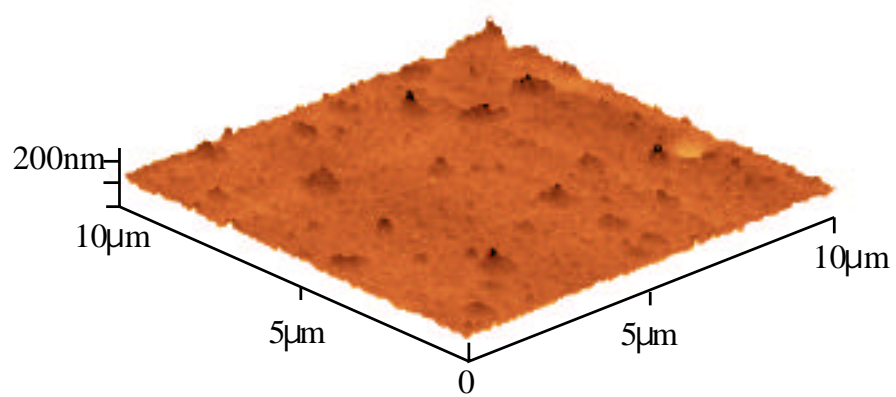


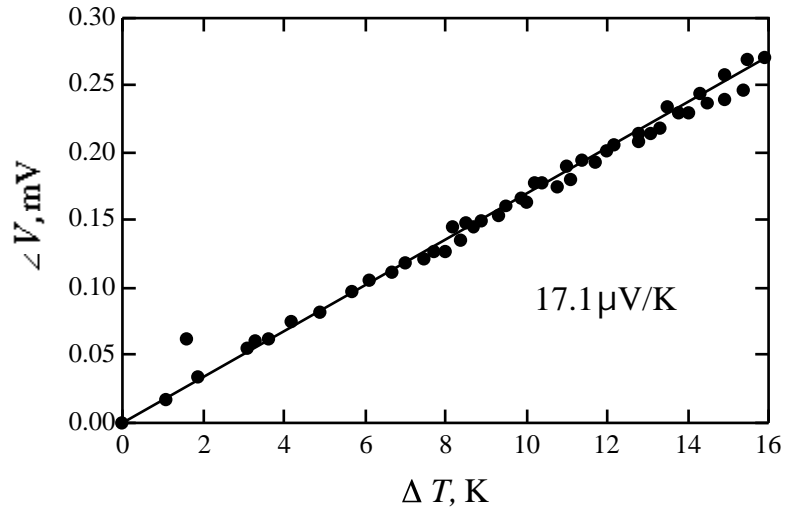
Fig. 2-28 Sample8 の AFM 像 (不連続膜の生成)



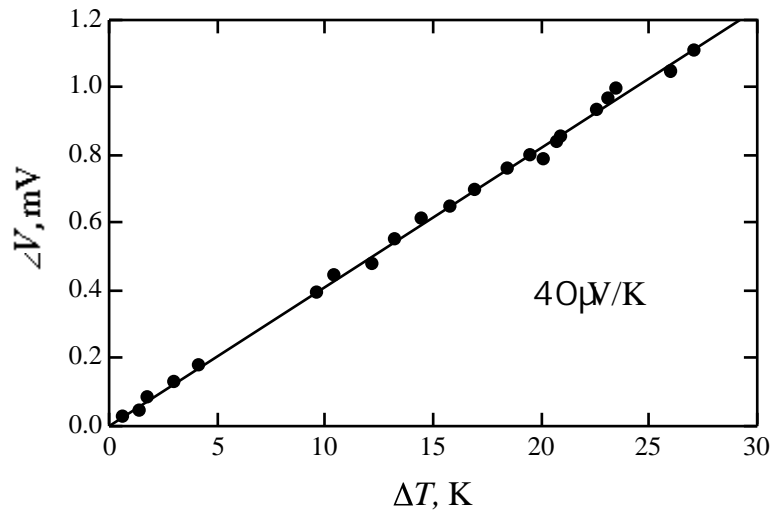
Fig. 2-29 生成された熱電薄膜

Table 2-9 分子線強度と凝縮係数

Sample No.	Intensity of M.B. $\times t_{\text{depo}}$, nm	Thickness of films, nm	Condensation coefficient
1	150	145	0.967
6	1428	400	0.280
7	1152	300	0.260
8	1152	174	0.151
9	756	0	0



(a) Sample 6 (Slit 1)



(b) Sample 7 (Slit 2)

Fig. 2-30 弱い分子線強度により作成した素子の熱起電力

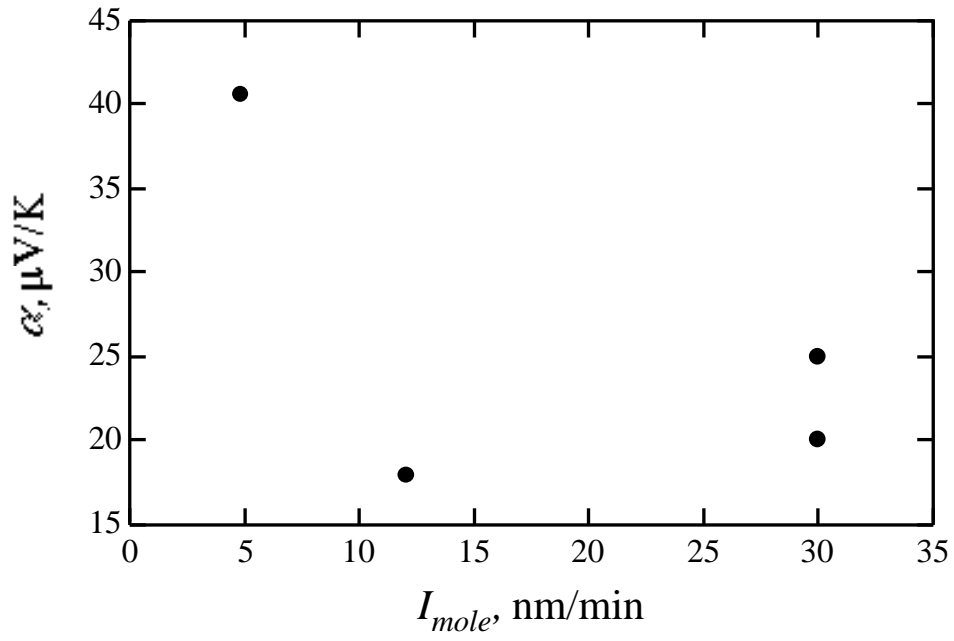


Fig. 2-31 分子線強度と素子の熱起電力

て、およそ2 倍程度まで熱起電力が改善された。しかしながら、基板温度を上昇させたSample2のゼーベック係数と比較すると1/2程度と小さい値を示した。

2.7.3 速度選別器を用いた薄膜生成

蒸着原子の並進速度を選別した薄膜生成では、どの並進速度の条件においても全く薄膜が作成されなかった。従来の実験でも分子線強度を選別すると分子線強度が弱くなる傾向が見られた[54]が、本実験条件（ルツボ温度，蒸着原子）では結果に選別速度の依存性が見られないことから薄膜作成に必要な分子線強度を得ることができなかったと考えられる。分子線強度を変化させた実験結果から推測すると速度選別を行うことが分子線強度を通常のおよそ10%以下にまで弱くする効果があることを示している。

今後、並進エネルギーの影響を調べる際にはルツボ温度を上昇させ分子線強度をルツボ温度が低いとき同じ程度に調節して調べる方法がよいと思われる。しかし、ルツボ温度を変えた場合、蒸着原子が2成分であるときにはその成分比が変わるおそれがあるので、困難かとも思われる。蒸着原子の持っているエネルギーの大きさが重要であるという観点にたてば、並進エネルギーを調節する必要もないため、光によるクラスタの振動、回転エネルギーを励起する方法[55]も考えられる。この場合、完全に分子線強度の影響を排除することができる。

2.7.4 バルク状素子と薄膜型素子との比較

PIES法により直径19 mm、厚さ4~5 mmの円柱状の熱電素子を作成した。外見ではSample Aは灰色の素子であったが、Sample BとSample Cに関してはSample Aと比較するとやや薄い灰色となっていた。外見色からSample Aの主成分は Bi_2Te_3 であり、Sample BとSample Cの主成分はその他の化合物であることが予想できる[53]。X線回折結果(図2-32)からもその予想が妥当であることが示された。 Bi と Te の化合物は近い点(例えば27付近)にピークを持つため、比較的識別しやすかった Bi_2Te_3 のピーク $2\theta = 8.696, 17.540, 53.818$ の位置を調べることで他の化合物と識別した[56]。 $2\theta = 8.696$ に着目するとSample Aで明確に現れていた Bi_2Te_3 のピークがSample BとCでは現れず、Sample Aにはなかった $2\theta = 18.54$ の $BiTe$ のピークが観測された。さらにSample B及びSample Cについては Bi_4Te_5 ($2\theta = 54.54$)と考えられるピークまで検出された。またどの試料においても 2θ が30付近に Bi_2O_3 と見られるピークが検出された。焼結時には容器内を真空(10^{-5} Torr)に引いてから Ar 置換したが、混合試料中に若干の酸素が残っていたものと考えられる。次にこれら3つのサンプルについて熱起電力の測定を行った結果を図2-33に示す。横軸が素子の両端に与えた温度差、縦軸が熱起電力である。これらをまとめて、図2-34に組成でゼーベック係数を整理したものを示す。グラフ中には一方向性凝固によって作成された素子の報告例[45][57]もあわせて示した。図2-34の横軸がICP発光分析から調べた試料中の Te のatm%、縦軸がゼーベック係数である。混合試料と作成した試料の組成にほとんど違いは現れなかった。 Te のatm%が50%あたりのところで報告値は急激な物性の変化を示し、ばらつきも大きい。本実験で得られた素子は報告値にほぼ一致したものとなっている。 Bi と Te のわずかな組成の違いが作成される化合物を変えてしまうだけでなく、その素子としての物性も大きく変えてしまうことがわかる。

ところで作成した薄膜のゼーベック係数とバルク素子とのゼーベック係数を比較した場合、Sample Aとゼーベック係数が大きかったSample 2は近い値を示し、一方Sample B及びSample Cは $30 \mu V/K$ 程度の小さいゼーベック係数を示した薄膜とほぼ近い値を取っている。これはSample 2ではゼーベック係数の高い Bi_2Te_3 が生成され、ゼーベック係数が小さい薄膜では主に $BiTe$ のような Bi_2Te_3 以外の化合物が生成されていたため、薄膜の物性が減少したのではないかと考

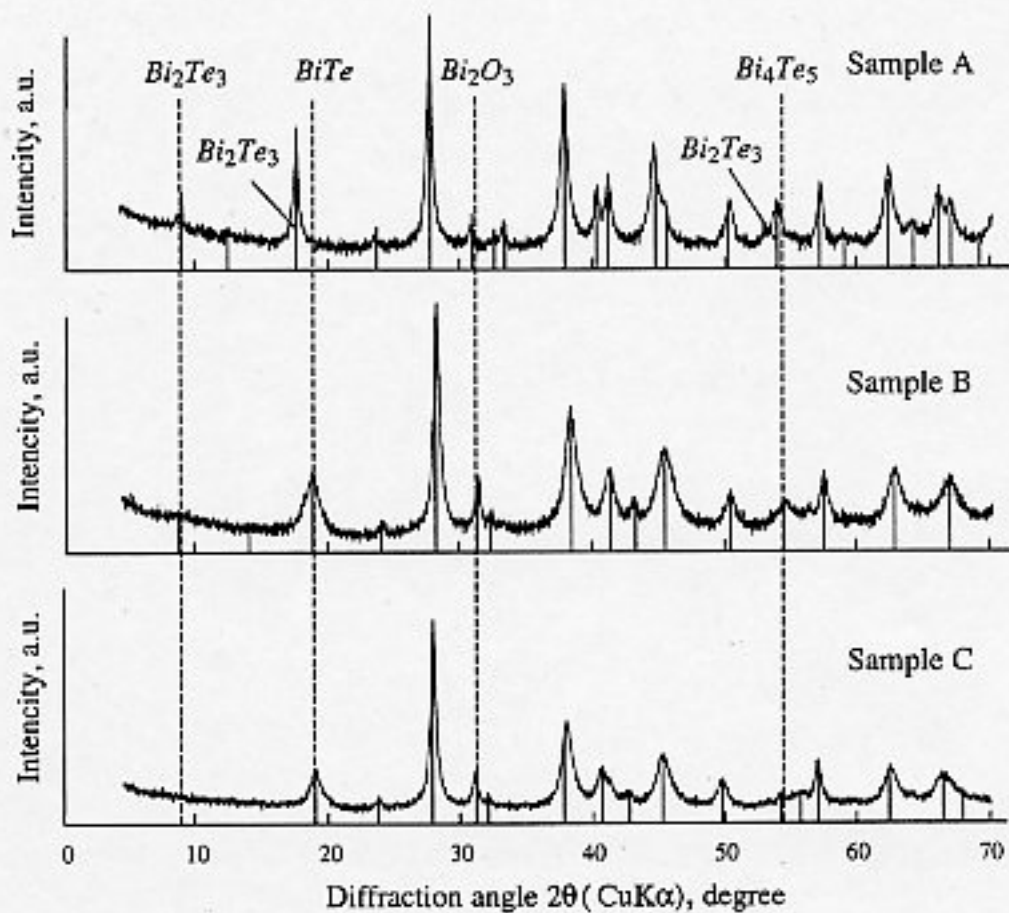
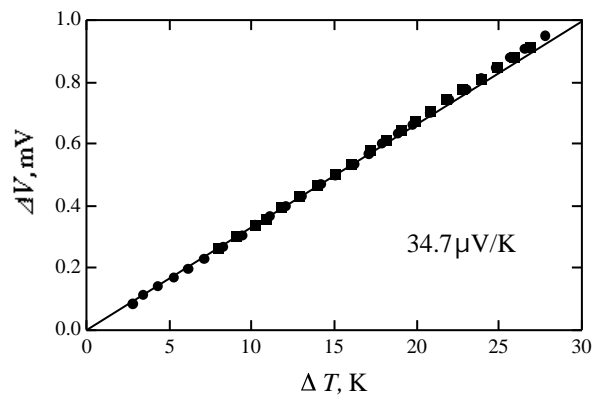
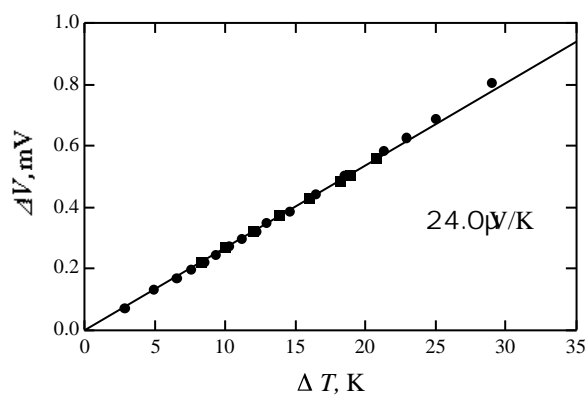


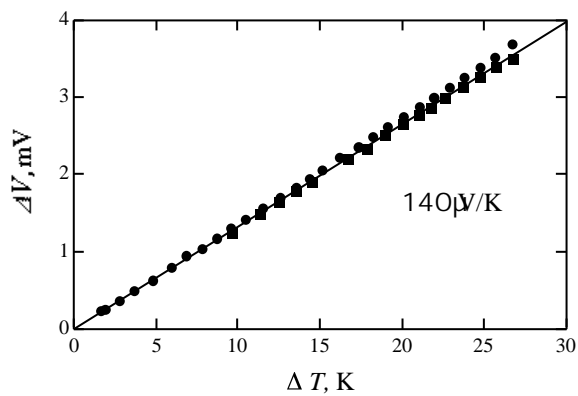
Fig. 2-32 X線回折分析結果



(a) Sample 6(Slit 1)



(b) Sample 7(Slit 2)



(c) Sample 8(Slit 3)

Fig. 2-33 温度差と熱起電力

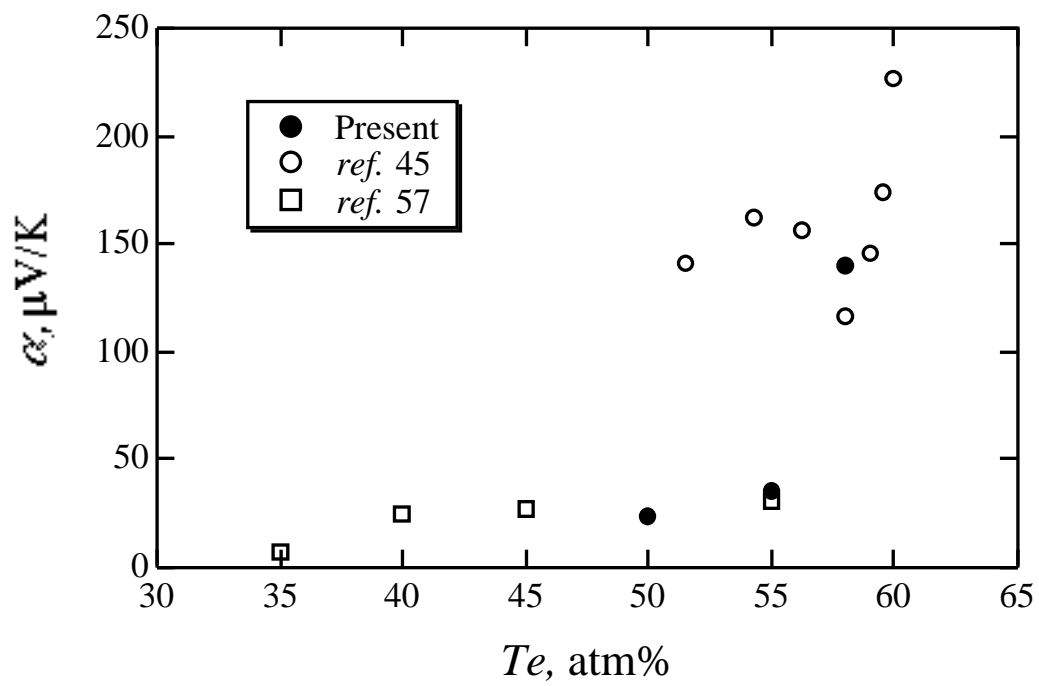


Fig. 2-34 Bi-Te 系熱電素子のゼーベック係数 (熱起電力)

えている。このことは分子線強度を弱くして結晶性を改善した Sample7 は基板加熱して作成した Sample2 のもつゼーベック係数ほど大きくなかったことと結晶パターンが *NaCl* 型であったという結果とも一致する。

ところで低い値を示した *BiTe* バルク素子であるが、長時間アニールすることで *Bi₂Te₃* が生成され熱起電力が向上することが報告されている[57]。その結果からは *Bi₂Te₃* 結晶生成のためには原子の再配列のためのエネルギーが必要であることがわかる。薄膜作成においても同様のことが起こると考えると分子線強度を弱くして薄膜の結晶性を上げて、蒸着原子は結晶の再配列のエネルギーを持たないため目的とは異なる化合物もしくは固溶体で結晶性がよくなったものと考えられる。

単成分の薄膜生成では基板加熱以外にも分子線強度を弱くすることがエピタキシャル成長させる手段として有効であることが報告されている[32]が、多成分からなる薄膜生成においては分子線強度を弱めることは必ずしも有効な手段とはならないと考えられる。多成分薄膜のエピタキシャル成長の必要条件は結晶の再配列に必要なエネルギーを蒸着原子が持っていることであるならば蒸着原子になんらかのエネルギーを加えることこそが基板加熱以外のエピタキシャル薄膜作成の有効手段と考えられる。

2.8 結論

真空蒸着法によるBi-Te系薄膜型熱電素子の生成とPIES法によるバルク状熱電素子の作成から以下の結論を得た。

1. 蒸気圧の異なる物質からなる化合物薄膜を生成するにあたっては二源蒸着法が必要であると従来からいわれてきたが、本作成条件下では単一のルツボから Bi_2Te_3 を蒸発させることにより目的とする組成比をもつ薄膜が作成することができた。
2. 基板を100℃以上に加熱することで Bi_2Te_3 エピタキシャル膜を作成でき、熱起電力も加熱しないで作成した薄膜と比較して5倍ほど増加させることができた。
3. 分子線強度を弱めた場合、通常の単成分金属薄膜生成と異なり、基板を加熱したときと同様の効果は見られず、 $BiTe$ など目的以外の結晶性が上がってしまう結果となった。このため、 Bi_2Te_3 を生成するまでには至らず熱起電力を飛躍的に改善させることができなかった。
4. 凝縮係数が分子線強度に依存し、分子線強度が弱くなるほど急激に凝縮係数が小さくなることを実験から明らかにした。

第3章

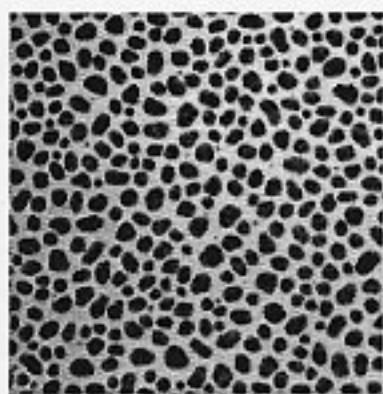
線形安定性理論を用いた

薄膜安定構造解析

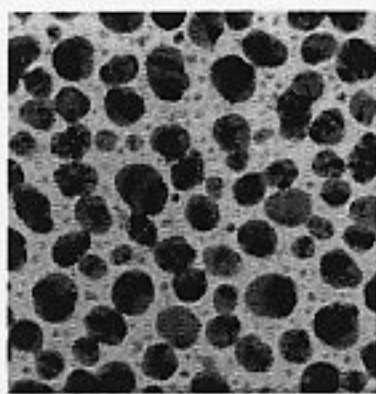
3.1 まえがき

薄膜生成の初期には滴状凝縮のような振る舞いを見せながら、薄膜原子は基板の上に付着し、その後、成長と合体を繰り返しながら薄膜を生成する。図3-1 に銀を天然マイカの上に蒸着させた際の様子を示す。蒸着が進むにつれて滴は成長し、やがて合体していく様子を見ることができる。しかし図3-1(a)(b)といった蒸着初期では滴の大きさがそろっているようにも見え、滴生成には薄膜固有のメカニズムが存在するのではないかと考えられる。これまでも密度の擾乱を考慮した線形安定性理論による解析も行われ[58]、分子動力学法との比較検討[59]が行われている。

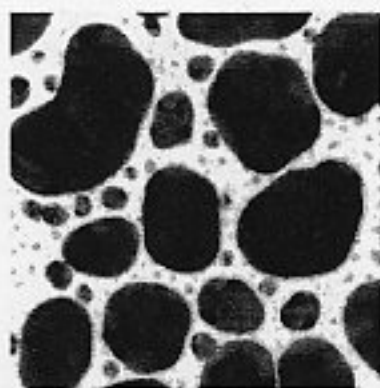
従来からこのような薄膜の成長形態は3次元核成長と呼ばれ、金属の蒸着では頻繁に観察される成長形態である。前章の Bi_2Te_3 薄膜型熱電素子作成の際にも膜厚が非常に薄い場合に観察された。しかしなぜこのような成長が起こるのかについては、メカニズムは明らかではなく、表面張力のバランスから求まる接触角 θ (図3-2) で説明するにとどまっているのが現状[60]である。本章ではマクロな理論から成長形態に対するメカニズムを調べることを行う。



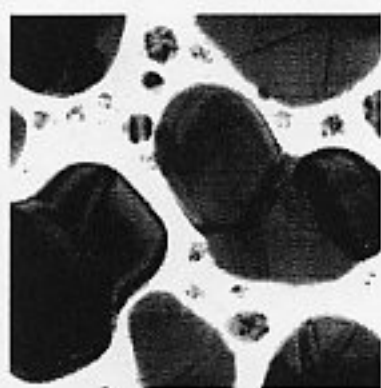
(a) 30sec



(b) 60sec



(c) 120sec



(d) 240sec

100nm

Fig. 3-1 薄膜成長の様子 (3次元核成長)
Ag on *Mica*, Substrate Temperature 30°C, Deposition rate 15nm/s

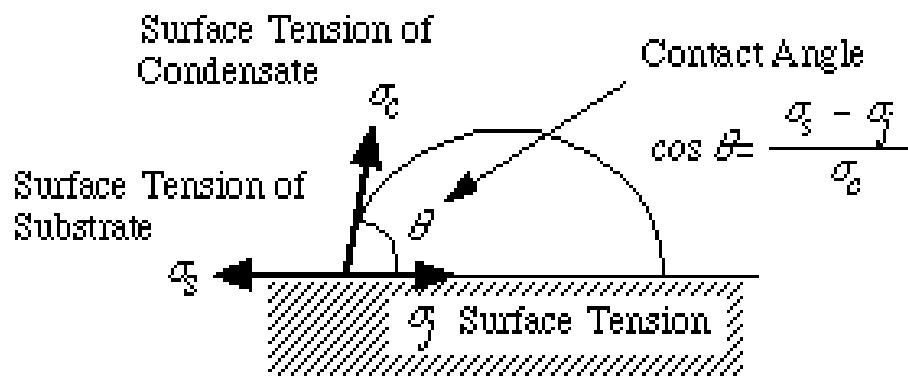


Fig. 3-2 接触角モデル

記 号

- u : x 方向速度
- u' : x 方向速度の微小擾乱振幅
- v : y 方向速度
- v' : y 方向速度の微小擾乱振幅
- p : 液膜内圧力
- P : 擾乱がない場合の液膜内圧力, 気相の圧力
- p' : 圧力の微小擾乱振幅
- δ : 膜厚
- Δ : 擾乱がない場合の膜厚
- δ' : 膜厚の微小擾乱振幅
- μ : 薄膜の粘性係数
- ν : 薄膜の動粘性係数
- σ : 薄膜の表面張力
- σ_b : 薄膜のバルクな表面張力
- σ_t : 膜厚が非常に薄い場合の薄膜の表面張力
- \dot{m} : 蒸着質量流束
- α : 擾乱の増幅率
- $\tilde{\alpha}$: 擾乱の無次元増幅率
- k : 擾乱の波数
- \tilde{k} : 擾乱の無次元波数
- Fr : 無次元膜厚
- H : 膜厚に対する表面張力の無次元変化率

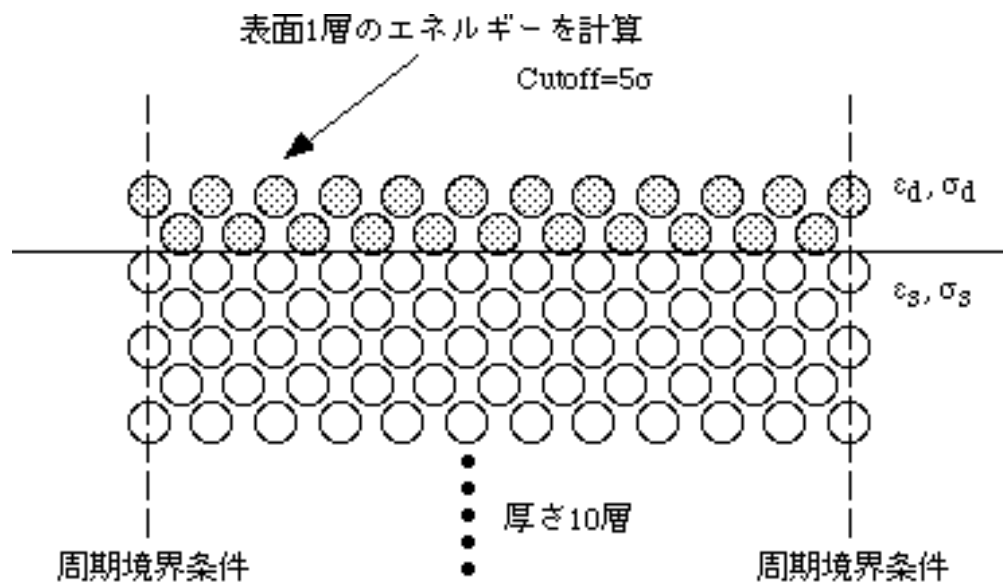
3.2 表面張力

3.2.1 表面張力の厚さ依存性

表面張力は、近似的に表面の単位面積あたりのエネルギーと考えられ、固体の場合には分子間力から計算できる格子の表面エネルギーの計算値が実験と良く一致する。ただし厳密には表面の単位面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーであるため、液体では（表面の乱れが大きくエントロピーが大きい）単位面積あたりの表面エネルギーと表面張力は一致しない[61]ことが多いことは注意すべき点である。

ところで非常に薄い薄膜が成長した場合、その表面張力はどのようになるであろうか。表面は基板に近いので表面原子の近くには基板原子が存在する。その影響を強く受け半無限に自分自身が存在するバルクの表面張力とは異なり、表面の特性は膜厚の依存性を持つと考えられる。とくに表面張力（表面エネルギー）は原子間に働く力によって決まるため、ポテンシャルの影響がおよぶ距離ではその依存性は強いと思われる。そこで基板を面心立方格子にして表面に原子間の結合の強さだけ異なる仮想的な原子を配置し表面エネルギーをもとめた（図3-3）。本来であれば実験で行った Bi_2Te_3 on $NaCl$ に対して表面エネルギーの厚さ依存性を求めるべきであるが、厳密に Bi_2Te_3 のような化合物がどのような結晶構造を基板近くでとるのか、また相互作用はどの程度の大きさかといったデータが存在しないため、ここでは簡単のため原子間のエネルギーにはLJポテンシャルを用いた。結果を図3-4に示す。横軸に膜厚、縦軸に表面エネルギーをプロットした。どの結果も3~4原子層まで影響が現れており、薄膜原子同士の結合力が基板よりも強い場合は表面エネルギーは厚さとともに大きくなり、基板よりも小さくなる場合は厚さとともに小さくなる結果が得られる。原子の大きさについては薄膜と基板とで異なる場合には薄膜がどのような結晶構造になるのか特定できないため計算を行っていない。図3-3には計算したパラメータの横に後の章（GA）から求められる成長形態を参考に示した。図3-4にも黒丸で3次元核成長、白丸で層状成長するものに印をつけた。

後の章で行った分子動力学の計算からもわかるように薄膜はかなり原子が規則正しく並んだ状態になっていることから、液体的な挙動とはいえど表面エネルギーにより表面張力が見積もれるものと考えられる[62]。ここでは薄膜の構造などが



ϵ_s はArの値を使用した

- $\epsilon_d/\epsilon_s=0.25$ 層状成長
- $\epsilon_d/\epsilon_s=0.50$ 層状成長
- $\epsilon_d/\epsilon_s=1.0$ 島状成長
- $\epsilon_d/\epsilon_s=2.0$ 島状成長
- $\epsilon_d/\epsilon_s=4.0$ 島状成長

Fig. 3-3 表面エネルギーの計算

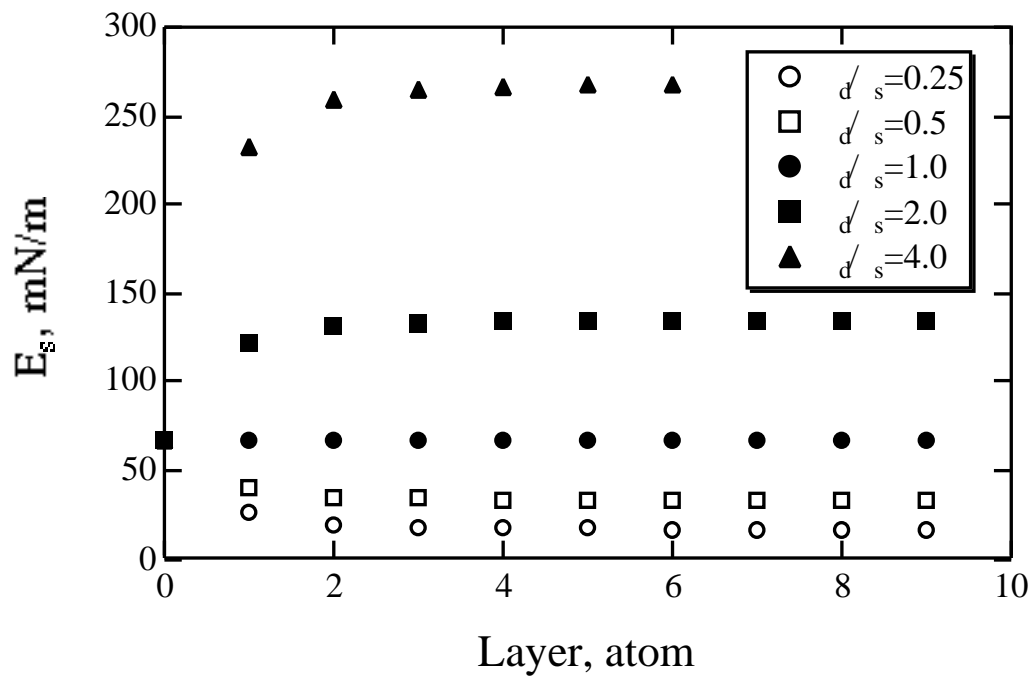


Fig. 3-4 表面エネルギーの膜厚依存性

なり簡単化したモデルであるにもかかわらず、表面エネルギーの膜厚依存性が現れた。実際の系ではイオン性の原子であればクーロン力のような遠距離力が働くようなことも考えられ、原子間ポテンシャルだけでなく構造についても薄膜と基板とで同じである必要もない。それら様々な要素が関われば基板から薄膜の数層付近までは表面張力の厚さ依存性が現れると思われる。

3.2.2 表面形状の安定性

表面形状の決定には表面張力の働きを考える必要がある。一般に表面張力が存在すると表面を小さくしようとする働きが表面張力自身には存在するため形状は平坦になる。例えば水面状を空気が流れ、波立った表面は時間とともに波の振幅は減衰し波はおさまるもしくは波が定常的に安定して存在するようになる。ところが空気の流れが速い場合は波立った表面を流れることにより速度が変化し、ひいては圧力勾配が生じる。この圧力勾配は安定化しようとする表面張力の効果をしのごうになり、表面の形状をさらに波立たせる結果を導き、最後には水しぶきを上げるようになる[63]。

このように通常表面張力が働いているような系は表面が安定化する。しかし、そのような場に安定化を妨げる何らかの力（上記の例では流れに伴う圧力勾配）が働いた場合、小さな表面の擾乱が成長する可能性が生じる。現在考えている非常に薄い膜を考えている場合は表面張力の厚さ依存性があることを先に述べた。この効果は膜厚が異なると表面張力に分布が生じるため、表面に局所的な運動を引き起こし界面を不安定とする可能性がある。本章ではこのような安定・不安定性について考える。

3.3 線形安定性理論

現象に擾乱が加わったときにその擾乱が成長するか、減衰するかを論じるときに用いられる理論[64]である。主流が x_1, x_3 平面に平行な流れであれば、

$$\begin{aligned} \hat{u}_2(\mathbf{x}, t) &= \tilde{u}_2(x_2) \exp[i(k_1 x_1 + k_3 x_3) + \alpha t] \dots \dots \dots (3-1) \\ \hat{T}_2(\mathbf{x}, t) &= \tilde{T}_2(x_2) \end{aligned}$$

と流れや温度に微小擾乱を与えてその増幅率を調べれば良いことになる。この際、擾乱は x_2 方向は考慮しない2次元擾乱を考えているが、これはsquireの定理より2次元擾乱の中立安定条件のほうが3次元擾乱よりも厳しいためである（たとえば層流から乱流への臨界レイノルズ数は2次元擾乱のほうが小さい）。また実際には k_1, k_3 の部分は式の変形中で $\beta = \sqrt{k_1^2 + k_3^2}$ とまとめることができ、式中では1次元の擾乱を考慮すればよいことになる。結果として得られる成長する擾乱の平面形は波数を β として組み合わせて考えたため一意的には決まらず、以下の組み合わせが考えられる。

$$\hat{u}_2 = \tilde{u}_2(x_2) \begin{aligned} &\cos(k_1 x_1 + k_3 x_3) \\ &\cos(k_1 x_1 - k_3 x_3) \\ &\cos \sqrt{k_1^2 + k_3^2} x_3 \end{aligned} \dots \dots \dots (3-2)$$

最初の2つを組み合わせると

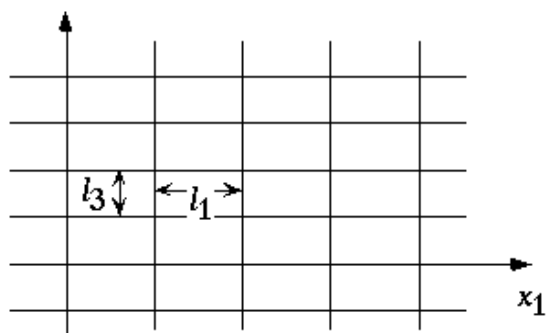
$$\hat{u}_2 = 2\tilde{u}_2(x_2) \cos(k_1 x_1) \cos(k_3 x_3) \dots \dots \dots (3-3)$$

とするとこれは $2\pi/k_1$ と $2\pi/k_3$ の周期的構造をもつ長方形の平面形となる（図3-5(a)）。また代表的な長さLを用いて

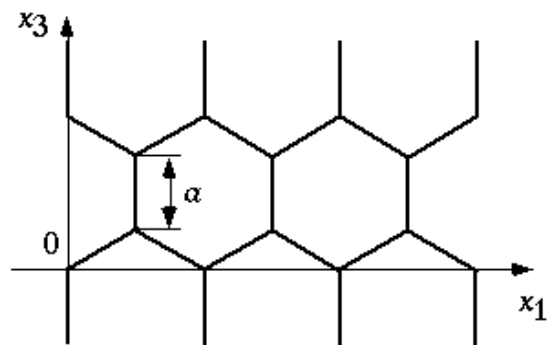
$$k_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\beta}{L}, \quad k_3 = \frac{1}{2} \frac{\beta}{L} \dots \dots \dots (3-4)$$

と選んで3つの解を組み合わせると

$$\hat{u}_2 = 2\tilde{u}_2(x_2) \cos \frac{\beta}{2L} (\sqrt{3}x_1 + x_3) + \cos \frac{\beta}{2L} (\sqrt{3}x_1 - x_3) + \cos \frac{\beta}{L} x_3 \dots \dots (3-5)$$



(a) 式(3-2)の平面形 (四角形)



(b) 式(3-5)の平面形 (六角形)

Fig. 3-5 平面形

となる。この解の平面形は一边が $a = 4\pi L/3\beta$ の正六角形になり、平面がこの六角形により蜂の巣状に埋め尽くされる（図3-5(b)）。このように擾乱は理論的には一つの解には定まらず、この事情は全く実験においても同様である。ベナールセルの実験などでは視野の大部分は六角形が成長するが、一部、四角形が成長していることも観察できる[65]。

しかし、実際の現象では微小擾乱が時間の関数とともに指数関数的に成長し、その結果擾乱の非線形相互作用を無視することができなくなり、擾乱の振る舞いは線形理論の適用限界を超える。また2次元のポアズイユ流の実験でも見られるように亜臨界主流で擾乱が成長することがある。これはその主流が無小擾乱については安定であっても、有限の大きさの擾乱に対して不安定になることによる。言い換えれば、擾乱の非線形相互作用が臨界レイノルズ数を低下させている。以上のように現象をさらに詳細に調べるには擾乱自身の相互作用を取り入れた非線形理論が必要になる。ただし、本章ではメカニズムを知ることに重点をおいたためここではそのような扱いは行わなかった。

3.4 理論解析

ここでは表面張力が膜厚の関数であることを仮定した条件下での薄膜安定形状を線形安定性理論により議論する。図3-6に物理モデルおよび座標系を示す。低温の固体表面上に一定の質量流束で気相状態の金属原子が凝縮し薄膜が成長する過程を考える。前節の理由から2次元座標で現象を扱う。固体表面に沿って x 軸、表面に垂直方向に y 軸をとる。金属が凝縮する際に液体的挙動を示すことをふまえ、凝縮してできた薄膜の膜厚 δ は非常に薄い連続流体として近似する。またこの薄膜（液膜）は非圧縮性であり、かつ薄膜中に巨視的な流れはないものとする。この薄膜の表面に微小擾乱 δ' が加える。

いま、微小領域での現象なので重力の影響は無視できるとすると、液膜の基礎方程式は次に表す連続の式とN-S方程式となる。

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \dots\dots\dots (3-6)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \dots\dots\dots (3-7)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \dots\dots\dots (3-8)$$

ここに ρ は液膜の密度、 u, v はそれぞれ x, y 方向の速度成分、 p は液膜の圧力、 ν は液膜の動粘性係数である。

境界条件は液膜が固体表面と接する $y=0$ では

$$y = 0 ; u = v = 0 \dots\dots\dots (3-9)$$

である。 $y=\delta$ の自由境界面では表面張力が膜厚により変化することから表面張力と圧力の平衡を考える必要があり、自由境界面の接線方向および法線方向の力の釣り合いおよび凝縮にともなう液膜の成長による自由境界面上昇と液膜の移動による膜厚変化（図3-7）を考える[66]と

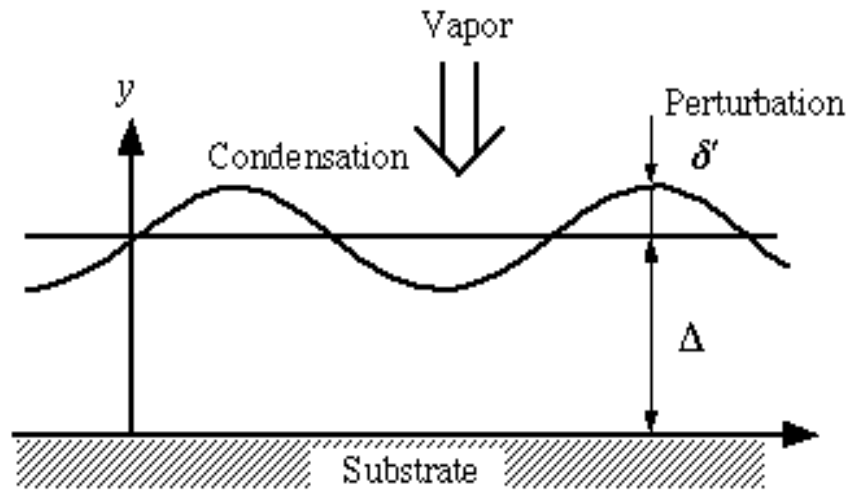


Fig. 3-6 線形安定性理論による解析モデル

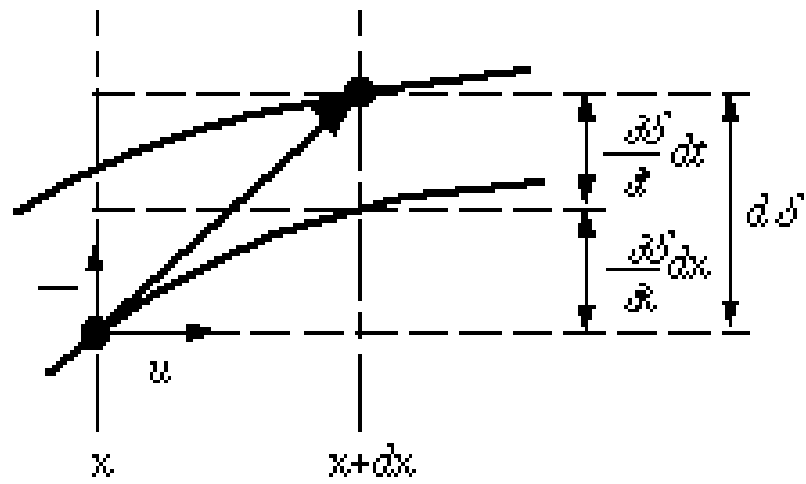


Fig. 3-7 表面の移動量

$$y = \delta ; \quad \mu \frac{du}{dy} = \frac{d\sigma}{dx} = \frac{d\sigma}{d\delta} \frac{d\delta}{dx} \dots \dots \dots (3-10)$$

$$p = P - \sigma \frac{d^2\delta}{dx^2} \dots \dots \dots (3-11)$$

$$v + \frac{\dot{m}}{\rho} = \frac{\partial\delta}{\partial t} + u \frac{\partial\delta}{\partial x} \dots \dots \dots (3-12)$$

が成り立つ。

薄膜中の流れの速度 u, v 、圧力 p 、膜厚 δ をそれぞれ次式のように擾乱がない場合の巨視的な項 U, V, P, Δ と微小擾乱項の和で表す。ただし薄膜中に巨視的な流れはないとしているので、主流速度 $U=V=0$ とする。

$$\begin{aligned} u &= U + u(y) \exp(\alpha t + ikx) \\ v &= V + v(y) \exp(\alpha t + ikx) \\ p &= P + p(y) \exp(\alpha t + ikx) \dots \dots \dots (3-13) \\ \delta &= \Delta + \delta(y) \exp(\alpha t + ikx) \end{aligned}$$

式 (3-13)を基礎方程式 (3-6) ~ (3-8)に代入し、二次以上の微小項を無視することにより次式を得る。

$$iku + Dv = 0 \dots \dots \dots (3-14)$$

$$\frac{ik}{\rho} p = v D^2 - k^2 - \frac{\alpha}{v} u \dots \dots \dots (3-15)$$

$$\frac{Dp}{\rho} = v D^2 - k^2 - \frac{\alpha}{v} v \dots \dots \dots (3-16)$$

ただし $D = d/dy$ を表す。式(3-15)と式(3-16)を用いて圧力 p' を消去すると

$$v D^2 - k^2 - \frac{\alpha}{v} (Du - ikv) = 0 \dots \dots \dots (3-17)$$

となる。さらに式(3-14)を式(3-17)に代入し速度 u' を消去することにより、微小速度 v' に関する微分方程式(3-18)を得る。

$$D^2 - k^2 - \frac{\alpha}{v} (D^2 - k^2)v = 0 \dots \dots \dots (3-18)$$

一方、境界条件についても同様に式(3-9) ~ (3-11)に式(3-13)を代入し整理することにより

$$y=0 \quad ; \quad u = v = 0 \quad \dots \dots \dots (3-19)$$

$$y = \delta \quad ; \quad \mu Du = ik\delta \frac{d\sigma}{d\delta} \quad \dots \dots \dots (3-20)$$

$$p = k^2\sigma\delta \quad \dots \dots \dots (3-21)$$

となる。 $y=\delta$ の境界条件には表面張力が液膜厚さによって変化すると考えた $d\sigma/d\delta$ の項が含まれている。式(3-19) ~ (3-21)に式(3-14)を代入することにより y 方向の微小速度 v' を用いて境界条件を表すと次式を得る。

$$y=0 \quad ; \quad v = Dv = 0 \quad \dots \dots \dots (3-22)$$

$$y = \delta \quad ; \quad \mu D^2 v = k^2\delta \frac{d\sigma}{d\delta} \quad \dots \dots \dots (3-23)$$

$$D^2 - k^2 - \frac{\alpha}{\nu} Dv = \frac{1}{\mu} k^4\sigma\delta \quad \dots \dots \dots (3-24)$$

また、自由境界面における境界条件である式(7)より、 y 方向の速度 v' と膜厚 δ' の関係

$$y = \delta \quad ; \quad v = \alpha\delta \quad \dots \dots \dots (3-25)$$

が得られる。

微分方程式(3-18)の一般解は

$$v = Ae^{ky} + Be^{-ky} + Ce^{my} + Ee^{-my}$$

$$m^2 = k^2 + \frac{\alpha}{\nu} \quad \dots \dots \dots (3-26)$$

A,B,C,E は任意の定数

で与えられる[67]。これを境界条件式(3-22) ~ (3-25)に代入することにより次式が得られる。

$$A + B + C + E = 0$$

$$kA - kB + mC - mE = 0$$

$$Ak^2(1-J)e^{k\delta} + Bk^2(1-J)e^{-k\delta} + Ck^2 + \frac{\alpha}{\nu} - J e^{m\delta} + Ek^2 + \frac{\alpha}{\nu} - J e^{-m\delta} = 0 \quad \dots \dots \dots (3-27)$$

$$A(-N - M)e^{k\delta} + B(N - M)e^{-k\delta} - CMe^{m\delta} - EMe^{-m\delta} = 0$$

ここで

$$J = \frac{1}{\alpha\mu} \frac{d\sigma}{d\delta}, \quad M = \frac{\sigma}{\alpha\mu}, \quad N = \frac{\alpha}{\nu} \quad \dots \dots \dots (3-28)$$

とした。式(3-27)を変数 A, B, C, E の連立方程式と見た場合、これらが0でない解を持つためには次に与える係数行列式が0であることが必要十分条件である。

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ k & -k & m & -m \\ k^2(1-J)e^{k\delta} & k^2(1-J)e^{-k\delta} & (m^2 - Jk^2)e^{m\delta} & (m^2 - Jk^2)e^{-m\delta} \\ (-Nk - Mk^4)e^{k\delta} & (-Nk - Mk^4)e^{-k\delta} & -Mk^4e^{m\delta} & -Mk^4e^{-m\delta} \end{vmatrix} = 0 \quad \dots \dots (3-29)$$

ここで、式(3-29)の無次元化を行う。代表時間 τ と代表長さ l を

$$\tau = \frac{\mu}{\frac{d\sigma}{d\delta}}, \quad l^3 = \frac{\sigma\mu^2}{\rho \frac{d\sigma}{d\delta}} \quad \dots \dots \dots (3-30)$$

とし、これらを用いて波数 k 、擾乱の増幅率 α 、膜厚 δ 、膜厚による表面張力の変化率 $d\sigma/d\delta$ を無次元化すると次式を得る。

$$\tilde{k} = k \delta, \quad \tilde{\alpha} = \alpha \tau$$

$$Fr = \frac{\delta^2}{\nu \tau}, \quad H = \frac{\rho \frac{d\sigma}{d\delta} \delta^3}{\sigma\mu^2} \quad \dots \dots \dots (3-31)$$

ここに \tilde{k} は無次元波数、 $\tilde{\alpha}$ は無次元擾乱増幅率、 Fr は無次元膜厚、 H は無次元表面張力変化率である、さらにこれらの無次元数を用いることにより

$$\tilde{m}^2 = (m \delta)^2 = \tilde{k}^2 + Fr \tilde{\alpha}$$

$$J = \frac{1}{\tilde{\alpha}} \quad \dots \dots \dots (3-32)$$

$$\frac{Nk}{Mk^4} = \frac{\mu\alpha^2}{\nu k^3 \sigma} = \frac{\tilde{\alpha}^2 \rho \Delta^3}{\tilde{k}^3 \sigma \mu^2} = \frac{d\sigma}{d\delta} \frac{\tilde{\alpha}^2 H}{\tilde{k}^3}$$

と表すことができ、式(3-29)の行列式は

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \tilde{k} & -\tilde{k} & \tilde{m} & -\tilde{m} \\ \tilde{k}^2 \left(1 - \frac{1}{\tilde{\alpha}}\right) e^{\tilde{k}} & \tilde{k}^2 \left(1 - \frac{1}{\tilde{\alpha}}\right) e^{-\tilde{k}} & \tilde{m}^2 - \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\alpha}} e^{\tilde{m}} & \tilde{m}^2 - \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\alpha}} e^{-\tilde{m}} \\ 1 + \frac{\tilde{\alpha}^2 H}{\tilde{k}^3} e^{\tilde{k}} & 1 - \frac{\tilde{\alpha}^2 H}{\tilde{k}^3} e^{\tilde{k}} & e^{\tilde{m}} & e^{-\tilde{m}} \end{vmatrix} = 0 \quad \dots (3-33)$$

と無次元量で表すことができる。式(3-33)を展開，整理すると

$$Fr \tilde{\alpha} = \frac{\left\{ -\tilde{m} + \tilde{k}C_{m-k} + (\tilde{m} - \tilde{k})C_m C_k \right\} (1 - \tilde{\alpha}) \tilde{\alpha} H / \tilde{k}}{\left(\tilde{m} - \tilde{k} \right) C_m S_k - \tilde{k} S_{m-k} + \frac{\tilde{\alpha}^2 H}{\tilde{k}^3} \left\{ (\tilde{m} - \tilde{k}) C_m C_k + \tilde{k} C_{m-k} \right\}} \quad \dots (3-34)$$

が得られる。ここで

$$C_k = \frac{e^{\tilde{k}} + e^{-\tilde{k}}}{2}, \quad S_k = \frac{e^{\tilde{k}} - e^{-\tilde{k}}}{2} \quad \dots (3-35)$$

である。

さて無次元擾乱増幅率 $\tilde{\alpha}$ の値は一般に十分小さな値であり、例えば銅の物性値[68]を用いてこれを見積もると

$$\tilde{\alpha} = \alpha \frac{\mu}{\frac{d\sigma}{d\delta}} \frac{\alpha \mu \Delta}{\sigma_b} \quad \alpha \times 10^{-10} \quad \dots (3-36)$$

となる。よって式(3-32)において $Fr \tilde{\alpha}$ が \tilde{k}^2 にくらべ十分小さいとすると

$$\tilde{m} = \tilde{k} + \frac{\varepsilon}{2\tilde{k}} \quad \dots (3-37)$$

となる。ここに

$$\varepsilon = Fr \tilde{\alpha} \quad \dots (3-38)$$

とおいた。式(3-37)を用いると式(3-34)の C_{m-k} , S_{m-k} は

$$C_{m-k} = \frac{1}{2} e^{\frac{\varepsilon}{2\tilde{k}}} + e^{-\frac{\varepsilon}{2\tilde{k}}} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon}{2\tilde{k}} \right)^2 = 1 + \frac{\varepsilon^2}{8\tilde{k}^2} \quad \dots (3-39)$$

$$S_{m-k} = \frac{1}{2} e^{\frac{\varepsilon}{2\tilde{k}}} - e^{-\frac{\varepsilon}{2\tilde{k}}} = \frac{\varepsilon}{2\tilde{k}}$$

と表すことができる。ゆえに式(3-34)は

$$\varepsilon = \frac{-\frac{\varepsilon}{2\tilde{k}} + \frac{\varepsilon^2\tilde{k}}{8\tilde{k}^2} + \frac{\varepsilon}{2\tilde{k}}C_k^2(1-\tilde{\alpha})\frac{\tilde{\alpha}H}{\tilde{k}}}{\frac{\varepsilon}{2\tilde{k}}C_kS_k - \tilde{k}\frac{\varepsilon}{2\tilde{k}} + \tilde{\alpha}^2\frac{H}{\tilde{k}^3} - \frac{\varepsilon}{2\tilde{k}}C_k^2 + \tilde{k} + \frac{\varepsilon^2\tilde{k}}{8\tilde{k}^2}} \quad \dots \dots \dots (3-40)$$

と書ける。さらに整理することにより次式を得る。

$$\frac{H}{Fr} = \frac{\tilde{k}C_kS_k - \tilde{k} + \tilde{\alpha}^2\frac{H}{\tilde{k}^3}C_k^2}{(-1 + C_k^2)(1 - \tilde{\alpha}) - 2\tilde{\alpha}} \quad \dots \dots \dots (3-41)$$

さらに $\tilde{\alpha} \ll 1$ であることより式(3-41)は次式のように表される。

$$\frac{H}{Fr} = \frac{C_kS_k\tilde{k} - \tilde{k}^2}{C_k^2 - 1} \quad \dots \dots \dots (3-42)$$

ここで H/Fr は波数を定める重要な変数であり、 H と Fr の定義である式(3-31)を代入すれば

$$\frac{H}{Fr} = \frac{\frac{d\sigma}{d\delta} \delta}{\sigma} \quad \dots \dots \dots (3-43)$$

となる。基板の影響を受けて薄膜の表面張力が変化すると考えればその領域内ではバルクな液体の表面張力 σ_b と薄膜が非常に薄い場合の表面張力 σ_t を用いることにより H/Fr の値は近似的に次のように表すことができる。

$$\frac{H}{Fr} = \frac{d\sigma}{d\delta} \frac{\delta}{\sigma} = \frac{\sigma_b - \sigma_t}{\delta} \frac{\delta}{\sigma_b} = \frac{\sigma_b - \sigma_t}{\sigma_b} \quad \dots \dots \dots (3-44)$$

$\tilde{k} \rightarrow 0$ では $C_k = 1$, $S_k = 0$, $\tilde{k} \rightarrow \infty$ では $S_k / C_k = 1$ であることを考慮すると、 H/Fr は最終的に次のように見積もれる。

$$\frac{H}{Fr} = \frac{\sigma_b - \sigma_t}{\sigma_b} = \frac{C_kS_k\tilde{k} - \tilde{k}^2}{C_k^2 - 1} = \begin{matrix} \frac{2\tilde{k}^2}{3} : \tilde{k} \rightarrow 0 \\ \tilde{k} : \tilde{k} \end{matrix} \quad \dots \dots \dots (3-45)$$

横軸に無次元波数 \tilde{k} 、縦軸に H/Fr をとり擾乱成長の中立安定線を表す式(3-45)をグラフ化したものが図3-8である。グラフより $\tilde{k} > 5$ では H/Fr は \tilde{k} にほぼ比例していることがわかる。この曲線より下方では薄膜は安定であり、上方では不安定である。 H/Fr は式(3-44)の定義から表面張力の変化分と液体の表面張力の大きさの比を表している。もともと表面張力は表面形状を安定化させる働きがあるため大きい方が安定であり、小さな波数に対しても微小擾乱を安定化させるようになる。一方、 H/Fr の分子である表面張力の変化分が表面形状の安定を崩す駆動力であるため負の場合は薄膜は絶対的に安定であり、3次元核は生じないことになる。すなわち基板に近づくほど表面張力が増加する場合には薄膜は安定であって層状に成長する。これは後に行う解析と定性的に一致した結果をもたらしている。さらにこの項は核生成の形態を決める従来の接触角の式[63]に類似した形となっている。

固体分子と蒸着分子の組み合わせにより式(3-44)のように H/Fr の値が決まると考えられ、式(3-45)より擾乱が成長する臨界波数が決まる。いま蒸着速度は一定と仮定しているので膜厚 δ は蒸着時間に比例し、そのため時間の経過とともに臨界波数は比例して増加する。それら2点を考慮すると凝縮核の粒径は蒸着時間に比例して大きいものが観測されるようになると考えられる（膜厚が小さいときには微小擾乱は安定化してしまったため）。

ところで、薄膜生成では極薄の膜（数 10\AA ）を作成するためには層状成長させることも重要な目的であった。3.2.1節で考察したように基板原子からの薄膜原子への相互作用が薄膜原子同士の相互作用より強い場合が、本解析結果では層状成長する組み合わせといえる。そのような条件を満たすと考えられる物質として、ここでは Sb_2Te_3 と Bi_2Se_3 を可能性として挙げておく。これらは Bi_2Te_3 と同じ菱面体結晶構造をとると同時に非常に近い格子定数をもつ（ Sb_2Te_3 : $a=4.25\text{\AA}$, $c=30.3\text{\AA}$, Bi_2Se_3 : $a=4.14\text{\AA}$, $c=28.6\text{\AA}$, Bi_2Te_3 : $a=4.35\text{\AA}$, $c=30.3\text{\AA}$, ）。さらに相互作用の見積もりとしてそれらの融点を見た場合、 Sb_2Te_3 が617、 Bi_2Se_3 が706 と Bi_2Te_3 の585 よりも高く、 Sb_2Te_3 同士及び Bi_2Se_3 同士の相互作用のほうがそれらと Bi_2Te_3 の相互作用よりも大きくなると考えられるからである。今後これらの組み合わせの実験が必要と考えている。

3.5 実験と解析の比較検討

これまでの解析結果を確かめるためCu on Micaの系で実験を行った。本来ならば、 Bi_2Te_3 で実験をすべきであるが、表面張力の厚さ依存性の予想がつきにくいため単純な系を選択した。Micaはいわゆる雲母と呼ばれている(Si_4O_{10})もので、手で剥がすことができるほど劈開しやすい。劈開する面はもともと結合力の弱い面であるから、MicaとCuの相互作用は小さいものと考えられる。これらより前述の表面張力の厚さ依存性はCu on Micaの場合、膜厚とともに増加するものと考えられる。図3-9に生成された薄膜の電子顕微鏡写真を示す。図中の黒い点が核である。上列と下列では分子線強度が異なるものである。ルツボの入り口にノズルをつけることで分子線強度を変化させることができる[69]。図3-10に図3-9から求めた平均粒径の時間変化を示す。グラフの横軸は蒸着時間、縦軸は平均粒径(直径)を示す。その結果、核生成の初期において基板上に生成される核の平均粒径が時間とともに比例して増加していることが観測された(図3-9)。しかしながら、分子線強度の大きい実験結果は若干直線からずれた結果となっている。これは膜厚の増加が大きいため、表面張力の厚さ依存性が蒸着の早い時期に失われ理論の仮定が成り立たなくなったためと考えている。

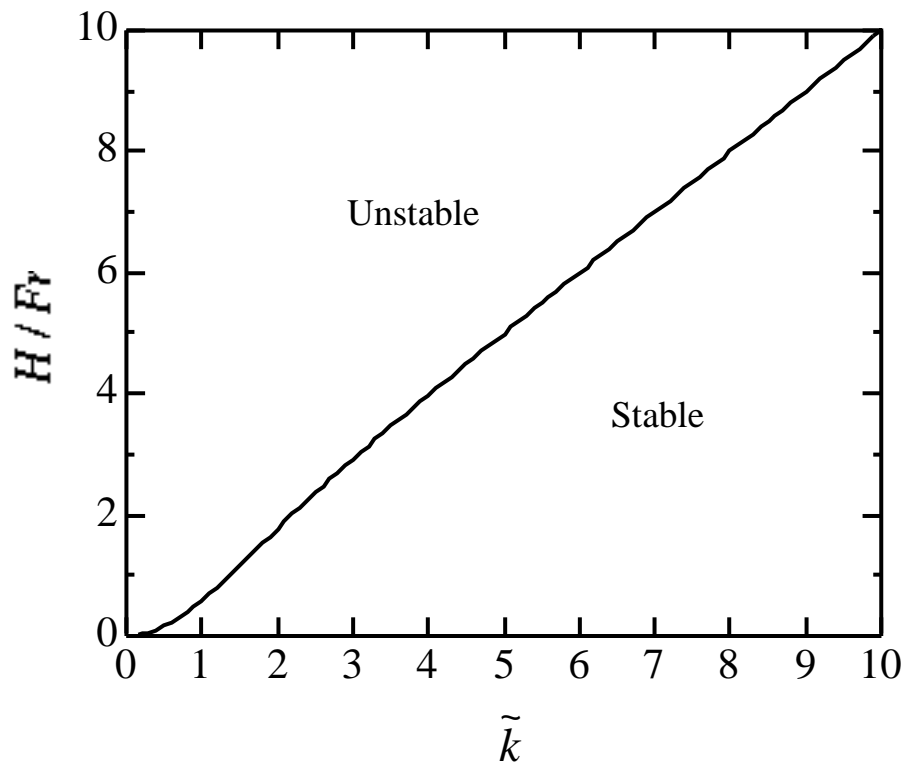


Fig. 3-8 中立安定曲線

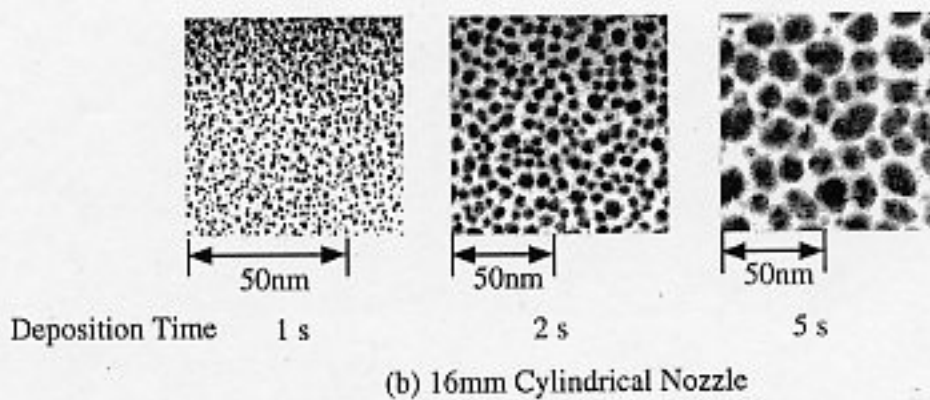
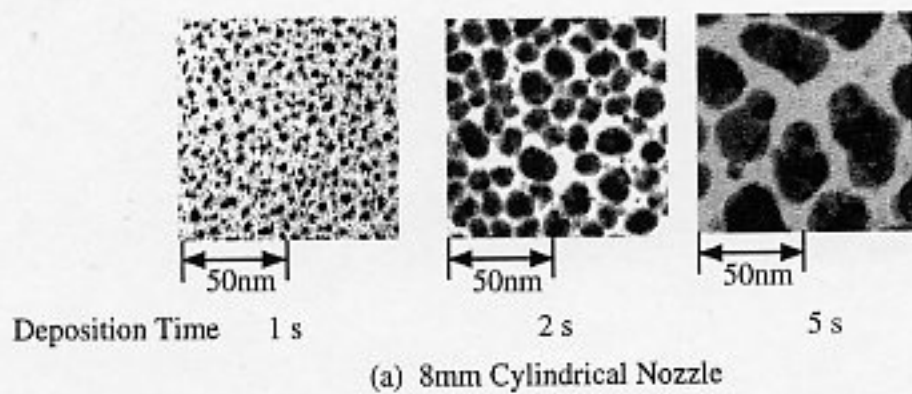


Fig. 3-9 核成長の様子 (Cu on Mica)

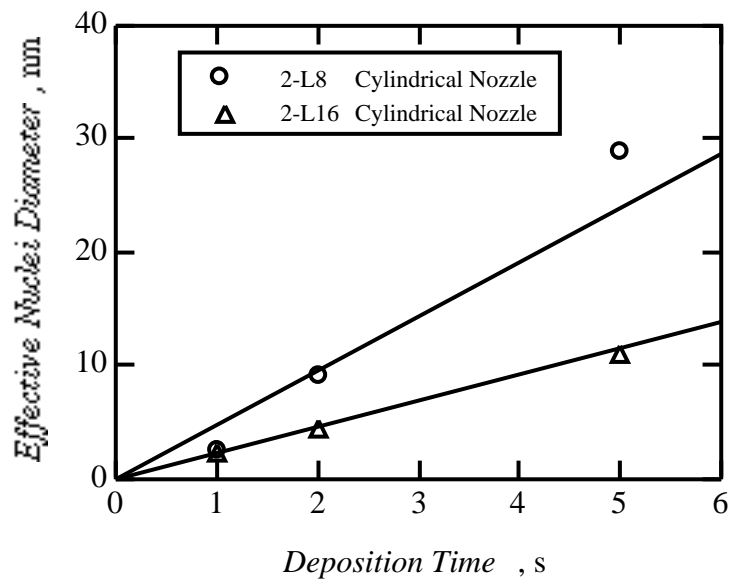


Fig. 3-10 薄膜生成時の平均粒径の時間変化

3.6 結論

薄膜生成における核生成過程において、薄膜の表面張力が基板物質の影響を受けるために膜厚によって変化すると考え、薄膜の表面に微小擾乱が加えられた場合の界面の安定性について線形安定性理論を用いて解析し、以下の結論を得た。

1. 表面張力が膜厚とともに増加する場合、薄膜は3次元核成長（島状成長）し、減少する場合は層状成長をする。またその関係は従来 of 接触角の式に類似した無次元数 H/Fr で示すことができた。
2. 擾乱が成長する波長が凝縮核の粒径に対応すると考えることにより、凝縮速度を一定とした薄膜生成において、核生成初期には凝縮核の粒径は時間に比例して成長することを導いた。
3. Cu の真空蒸着実験を行い、蒸着初期において凝縮核の粒径が時間に比例して成長することを確認し、本解析との定性的な一致を見た。そのことから表面張力の膜厚依存性が3次元核成長を引き起こす可能性があることを示した。

ここで得られた結論を用いて薄膜成長に応用してみると、 Bi_2Te_3 を層状成長させる場合には、表面張力が厚さとともに小さくなっていく必要があることがわかる。そのような条件をみたす基板としては Bi_2Te_3 に対して強い相互作用をもつ物質と考えられる Sb_2Te_3 や Bi_2Se_3 が有効であると考えられる。

第 4 章

遺伝的アルゴリズムによる

薄膜の安定構造解析

記号

g	:	遺伝子
f	:	評価関数
ϕ	:	Lennard-Jones ポテンシャル
r	:	原子の位置ベクトル
N	:	構造に含まれる原子の数
ε	:	ポテンシャルの深さ
σ	:	原子のサイズ
P	:	確率

添字

T	:	温度
sub	:	基板原子
$depo$:	蒸着原子
int	:	基板 - 薄膜原子間相互作用
$surf$:	補正した基板 - 薄膜原子間相互作用
sel	:	自然淘汰
$comb$:	交差
mut	:	突然変異

4.1. まえがき

前章では、薄膜生成時の核発生(島状成長)について薄膜を連続体と仮定した解析を行い、核成長を引き起こす要因を調べた。しかし連続体の理論によって定量的に現象を説明できるのはコントロールボリューム内におおよそ 10^4 個以上の粒子が入っている必要があるといわれており[70]、正確にミクロな現象をとらえる上では微視的な非連続体に基づいた理論が必要である。そのため従来から薄膜の成長過程に対して分子動力学法(MD)やモンテカルロ法(MC)といった分子スケールでの解析手法による研究が行われており[71]~[73]、実際に基板と蒸着物質の組み合わせをパラメータとして薄膜形状や結晶構造が調べられている。しかしMD法は動力学法であるためかなりの計算時間を必要とするため、安定形状を求めるだけであれば系が低温でエントロピーの効果が無視できる場合においてはエネルギーのみを考慮した静力学を用いるほうが簡便である。そこで本研究では静力学に基づいた解析手法として遺伝的アルゴリズム(GA)[74]~[77]を利用した手法を提案、薄膜生成初期における薄膜の安定形状、構造の解析を行い、 Bi_2Te_3 薄膜生成に対して定性的な考察を行う。

静力学的に解析することはさきほど述べたように正確には系の温度を絶対零度としたことになる。蒸着現象は基板温度の影響を強く受けるため温度の概念を解析モデルに組み込む必要がある。本手法では擬似的な分子間ポテンシャルを用いて温度の概念を導入することを提案し、温度が薄膜安定形状に及ぼす影響を静力学的に調べた。

4.2 遺伝的アルゴリズムについて

遺伝的アルゴリズム (GA) はその名の通り自然界におけるダーウィンの進化論をヒントにしてできあがったアルゴリズムである。数学的な理論の確立についてはまだまだ乏しいものの実用的なレベルとしては強力な能力を発揮し、複雑な系 (環境) に対しても効率的に試行錯誤 (世代交代) を繰り返すことで大局的な最適値 (最小値もしくは最大値) を見つけだすことができる。また他の人工知能的な最適化アルゴリズムにくらべるとモデル化が非常に簡単である[78]。そのため GA は広い分野で利用されておりロボットの姿勢制御[79]や構造物の強度設計[80]、熱伝導の逆問題[81]など実際に成果を上げている。一方、複雑な系の最適値を求めるには焼きなまし法すなわちモンテカルロ法 (MC) もまたモデル化が簡単であり、無限回計算を繰り返せば理論上系の自由エネルギーを最小にすることも証明されている[82]ため、分子スケールのシミュレーションでは一般的に用いられる手法である。しかしエネルギーの障壁を越えるエネルギーはまさに系の温度における原子の運動エネルギーであるため、温度 T において安定構造を得る計算時間は $(\log T)^{-1}$ に比例し[74]、系の温度が低い場合には計算時間を長く必要とするため MC 法は必ずしも優れた手法であるとは言いがたい。次に本解析で用いた遺伝的アルゴリズムを説明する。

モデル化

はじめに遺伝的アルゴリズムをどのようにして本解析に組み込むかを考えなければならぬ。ここでは 0.01 刻みで空間を離散化し、格子点上に配置した原子の座標を 2 進数に変換することにより原子の位置を遺伝子によって表現し (図 4-1)、その位置に配置した原子のポテンシャルエネルギーをそのまま遺伝子の価値とした。ポテンシャルエネルギーの低い座標を示す遺伝子は価値が高いため、世代交代を繰り返してもアルゴリズムの中で生き残り、その結果原子の安定な配置を見つげることができる。本解析では系に含まれる原子を一つずつ増やしていき、その増やすときにどの位置に原子を配置するのかを遺伝的アルゴリズムにより決定し、最終的に原子集団の安定構造を求めた。

ところでモデル化の際には系に含まれる原子の座標をすべて一つの遺伝子に記

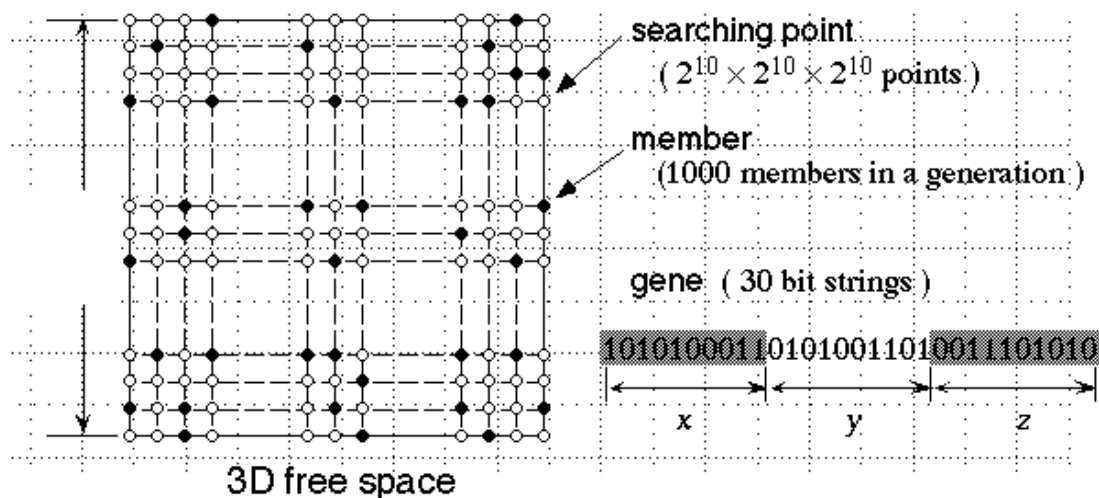


Fig. 4-1 遺伝的アルゴリズムの適用

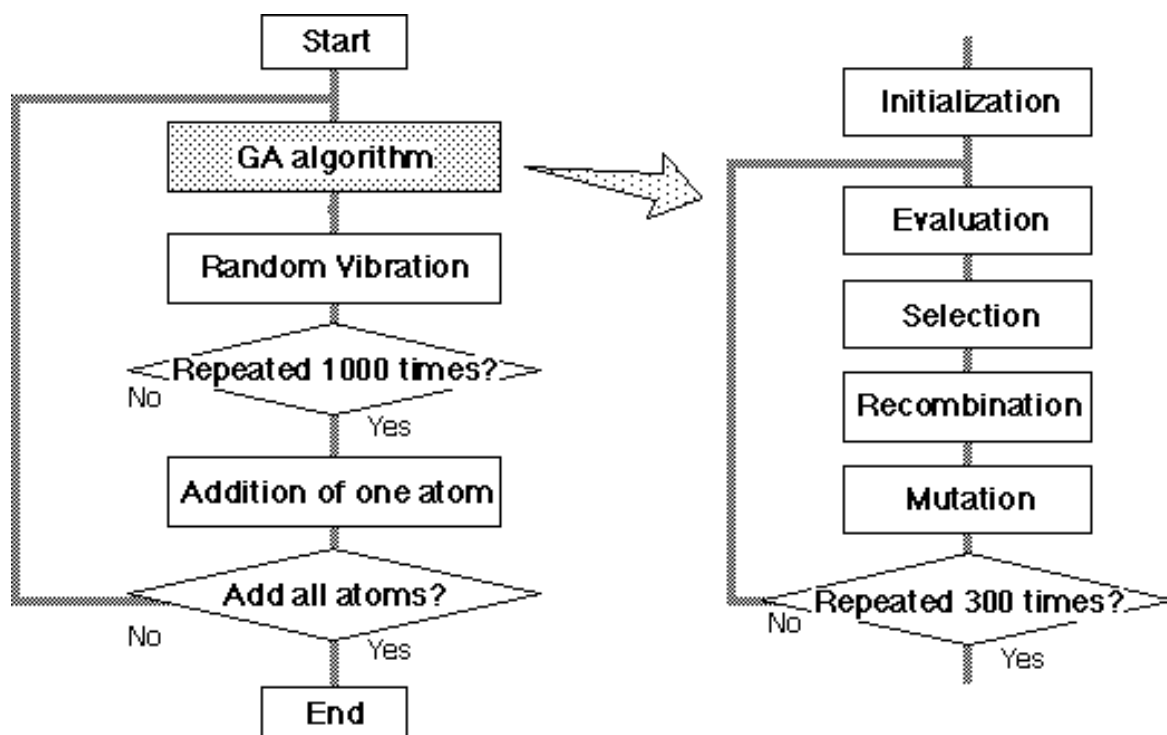


Fig. 4-2 アルゴリズムの操作

述し、系全体のエネルギーを遺伝子の価値とする方法も考えられたが、系に含まれる原子の数が増えるとその配置パターンは膨大になり、遺伝アルゴリズムとはいえ探索が困難であったため、系には一つずつ原子を加え、遺伝子一つに一つの原子の位置を対応させた。系に原子を加えた際には原子集団の安定構造は変化することが考えられ、その対応として原子集団から数個の原子を選択し遺伝的アルゴリズムで探索した座標を中心に位置を任意にずらすことでさらに原子の最適配置を探索する作業（1つ原子を加えるごとに1000回）も加えて行った（図4-2）。

図4-2に示すとおり遺伝的アルゴリズムは初期化、評価、選択、交差、突然変異の操作からなる世代交代を繰り返すことにより最適値を見つけだしていく。次にそれぞれの操作について順を追って説明する。

遺伝子の初期化 (Initialization)

アルゴリズムではまずはじめに遺伝子の初期化を行う。通常、系の最適値を与える遺伝子の情報(原子の安定配置)をあらかじめ知っていることはないのでランダムな文字列をあたえることによる作業が初期化にあたる。この際、初期化と同時に遺伝子の形状と遺伝子の総数を決定しなければならない。遺伝子の長さは考えている系をどの程度の精度(格子の刻み幅に対応する)で最適値を求めるかによって決まり、遺伝子が長いほど精度を上げることができる。一方、遺伝子の個数は多いほうが少ない繰り返し計算(世代交代)により最適値を見つけることができる。しかしこれら遺伝子の長さや個数は、実際には考えている系の大きさやコンピュータのメモリーの大きさにより決定する。

本解析において一辺が10.23 (LJパラメータで無次元化)である空間を0.01間隔で刻んだ場合は遺伝子の長さは10ビット ($2^{10}=1024$) \times 3 (xyz座標の値) = 30ビットとして計算した。遺伝子の個数は多いほうがメモリーの許す限りとれるのでここでは1000個とした。

遺伝子の評価 (Evaluation)

遺伝子の評価の作業では、世代中に含まれる全ての遺伝子について価値 $f(g_i)$ を計算する。評価関数は原子の持つポテンシャルエネルギーが低いほど価値が高くなるように式(4-1)を用いた。また本研究ではLJポテンシャル(式(4-2)を

変更することでポテンシャルを変えることができる)を用いた。

$$f(\mathbf{g}_i) = \max(0, -\phi(\mathbf{r}(\mathbf{g}_i))) \dots \dots \dots (4-1)$$

$$\phi(\mathbf{r}(\mathbf{g}_i)) = \sum_{j=1}^{N-1} 4\epsilon \frac{|\mathbf{r}(\mathbf{g}_i) - \mathbf{r}_j|^{-6}}{\sigma} - \frac{|\mathbf{r}(\mathbf{g}_i) - \mathbf{r}_j|^{-12}}{\sigma} \dots \dots \dots (4-2)$$

式(4-2)中の r_j は空間中に存在する $N-1$ 個の原子の位置ベクトルである。この評価関数については最適値を正確に求めるための様々な作成法がある[例えば77]が、本研究では直接ポテンシャルを変化させることに対応してしまい、その結果生じる現象を変えてしまうので符号を反対にする以外の余分な操作は行わなかった。

自然淘汰及び増殖 (Selection)

遺伝子はその価値に比例した確率 P_{sel} に従い、重複を許して次世代の遺伝子として選択される。この操作では価値の低い遺伝子も次世代に残すため、局所的な準安定解に捉われずに大局的な最小解を得ることを目的としている。この選択方法はルーレット選択と呼ばれ、図4-3に示すように遺伝子の価値(ここでは原子のポテンシャルエネルギー)に比例した面積を持つルーレットを用いて選択を行う。このほかにも最適なものから順に次世代に残すエリート選択(準安定解にとられやすい)などがあるがここでは一般的なルーレット選択を用いた。

$$P_{sel}(\mathbf{g}_i) = \frac{f(\mathbf{g}_i)}{f(\mathbf{g}_i)} \dots \dots \dots (4-3)$$

遺伝子交差

淘汰だけしか行わないと新しい遺伝子は生成されず、ランダムに与えた第一世代において高い価値をもつ遺伝子のみが残ることになってしまうため、系の最適値を見つけるには新しい遺伝子(ここでは新しい探索点)を作り出さなければならない。ここでは新しい遺伝子を作るため同一世代の2つの遺伝子をランダムに選択し、組み合わせ、新しい2つの遺伝子を作り出す交差と呼ばれる操作を行

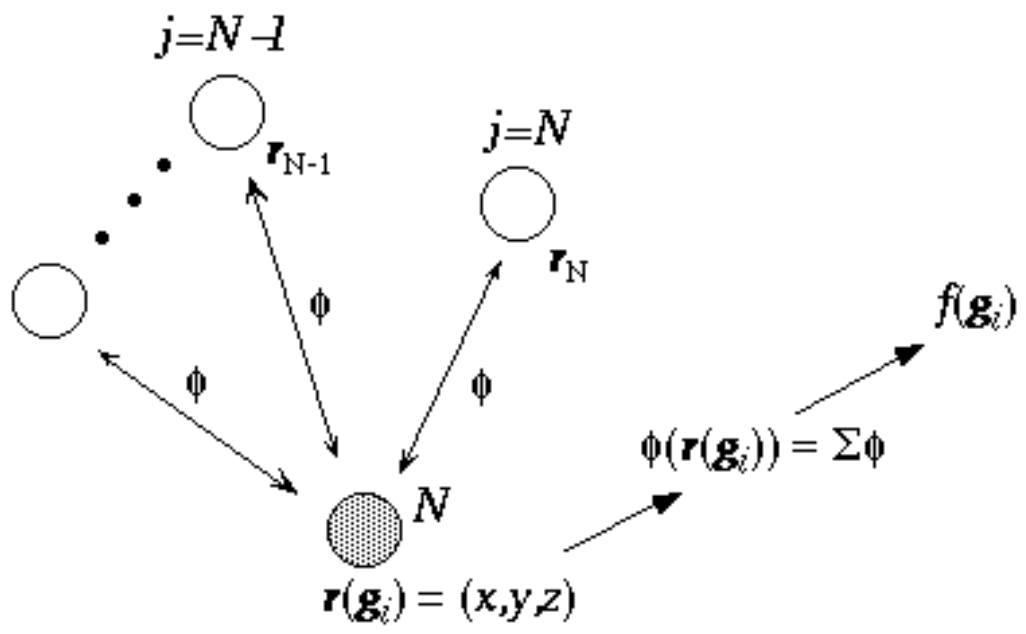


Fig. 4-3 遺伝子 $f(g_i)$ の評価

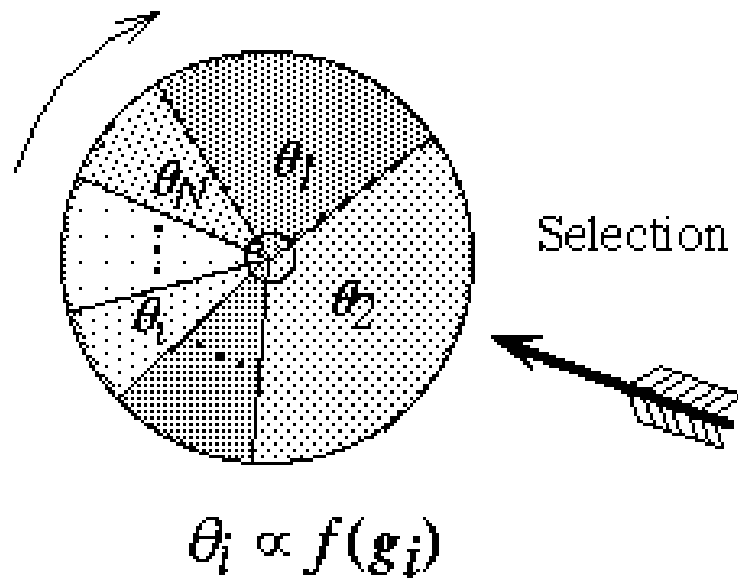


Fig. 4-4 遺伝子の選択

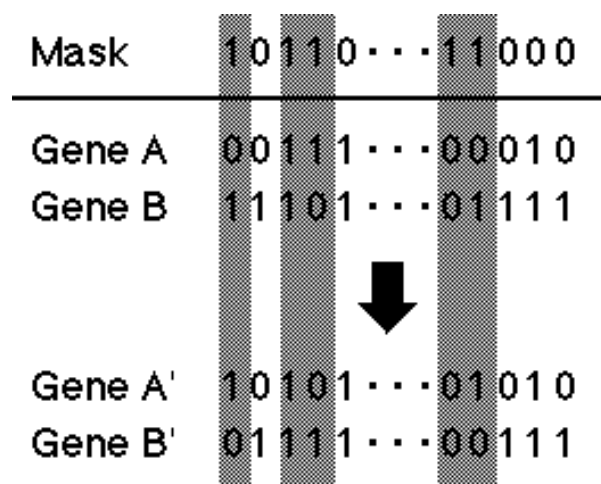


Fig. 4-5 遺伝子の交差

う。交差手法としては一点交差、二点交差、多点交差など提案されている[4-5] ~ [4-8]。本解析では遺伝子の長さが最低でも 30 ビットと長いいため交差点が少ないと作成された遺伝子がほとんど変化せず交差の意味が薄れてしまう。よって究極的な多点交差である一様交差(図 4-4)を用いた。この手法の利点は究極的な多点交差であるだけでなく、どのような問題に対しても平均的によい結果を得ることができる[4-7]とされている点である。本解析のようにどのような交差手法を用いたらよいか分からない場合には優れた交差手法である。

一様交差の手法は現世代から交差を行う 2 つの遺伝子を確率 P_{comb} で選び、さらに遺伝子と同じ長さのランダムなビット列からなるマスクを作り、遺伝子とマスクを並べ、マスクが 1 となっているところのみ遺伝子文字の入れ替えを行うことによる。

この一様操作は本シミュレーションに対応させると具体的には交差前の遺伝子と交差後の遺伝子は一部が同じで一部が異なるので、ある平面内 (xy 平面、 yz 平面、 zx 平面) での移動となり、世代交代が進んで同一世代の遺伝子が似通ったものになってきた場合は自分の点の回りを細かく探索することに対応する。

突然変異

新しい遺伝子を作るため遺伝子の交差に続いて突然変異と呼ばれる操作を行う。この操作では全く新しい遺伝子が生じるため、局所的な最小値にとらわれることなく大局的な最小値を求めることが可能となる。突然変異の操作は遺伝子内の文字を突然変異確率 P_{mut} に従ってランダムに選び出し 0 と 1 を変更することで行う (図 4-6)。

この操作は具体的には一様交差と比べると平面内の平行移動という点は変わらないが、世代交代が進み同一世代内の遺伝子が似通った、すなわち計算が収束した後も交差とは異なり、遠い点を探索点として作り出すことができる。この交差と突然変異こそが経験を生かしながら効率よく試行錯誤をくりかえす遺伝的アルゴリズムの特徴である。

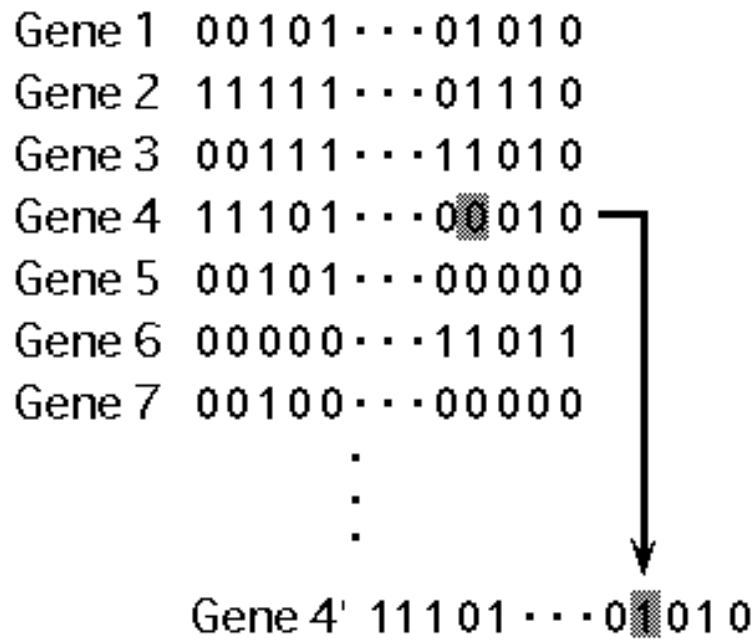


Fig. 4-6 遺伝子の突然変異

計算終了判断

一般にGAでは価値の具体的な最小値がわかっていない場合は計算終了の評価が難しい。このため本解析では平均価値が収束するだけ十分長い世代交代数を設定し、その世代数で計算終了とした。この計算値の収束については細かくは次の節で述べる。

4.3 希ガスクラスターへの適用

本シミュレーションを具体的な現象に適用する前によく調べられた現象をシミュレーションし本手法の精度を調べ、同時にアルゴリズムで用いる交差確率 P_{comb} や突然変異確率 P_{mut} の大きさ、遺伝子の個数、世代交代数について考察もおこなう。ここではよく調べられた現象として希ガスクラスターの安定構造を選んだ。さらにパラメータの検討をした後、分子動力学法及びモンテカルロ法により希ガスクラスターの計算をし、本手法との比較検討をおこなう。

また本解析はエネルギー最小の構造を見つけるため温度の概念が組み込まれていない。ここでは温度の概念を組み込んだ擬似的なポテンシャルを作り、シミュレーションを行った。またこの温度モデルの妥当性を検討するため、分子動力学法、モンテカルロ法との比較をスナップショット及び動径分布により行った。

4.3.1 アルゴリズムのパラメータに対する考察

遺伝的アルゴリズムは数学的な理論から生まれたアルゴリズムでないため、交差確率や突然変異確率などある程度試行錯誤を繰り返すことにより決定しなければならない。以下にそれらパラメータに対する考察を述べる。

世代交代数

初期条件として探索空間(LJポテンシャルパラメータで長さを無次元化)の中心(5.12, 5.12, 5.12)に原子を一つ配置し、順次原子を安定位置に配置していった。遺伝子の数は多いほうが収束が早く、準安定値にとらわれることが少なくなる。そのため本シミュレーションでは1000個の遺伝子を同一世代に用意し、これはコンピュータのメモリの許す限り大きく取った。以後遺伝子の数は1000個と一定である。

図4-7に13原子からなるクラスタの構造解析時における同一世代の平均価値の世代変化を示す。横軸は世代交代数、縦軸は同一世代での平均価値である。交差確率 P_{comb} 及び突然変異確率 P_{mut} が適当な値であれば、はじめの50世代ほどで急激に平均価値が収束し、その値も13量体の表面原子が持つポテンシャルエネルギー値となっている。

以上より本計算における世代交代の終了条件を決定した。その際、準安定状態に拘束された場合のことを考え、計算終了条件を300世代交代とし、収束に必要な50世代よりも長く設定した。

交差確率

図4-7に突然変異確率を0.3%と一定として交差確率を0、1、及び0.2と変化させた結果を示す。一様交差確率を0%とすることは突然変異によってのみ最適値を探していることになり、効率の悪い試行錯誤になっている。一方、交差確率を100%とすることは常に遺伝子を壊してしまうので、前世代までに行われた探索の経験を十分に生かしていないため収束が悪くなってしまう。本解析では交差確率が20%のときに収束する値が大きく、アルゴリズムがよく働いていることが分かるが他の値に関しても0%や100%という極端な値を用いない限りほとんど影響はなかった。以上のことを踏まえ、本計算では $P_{comb}=20\%$ を以後どの計算

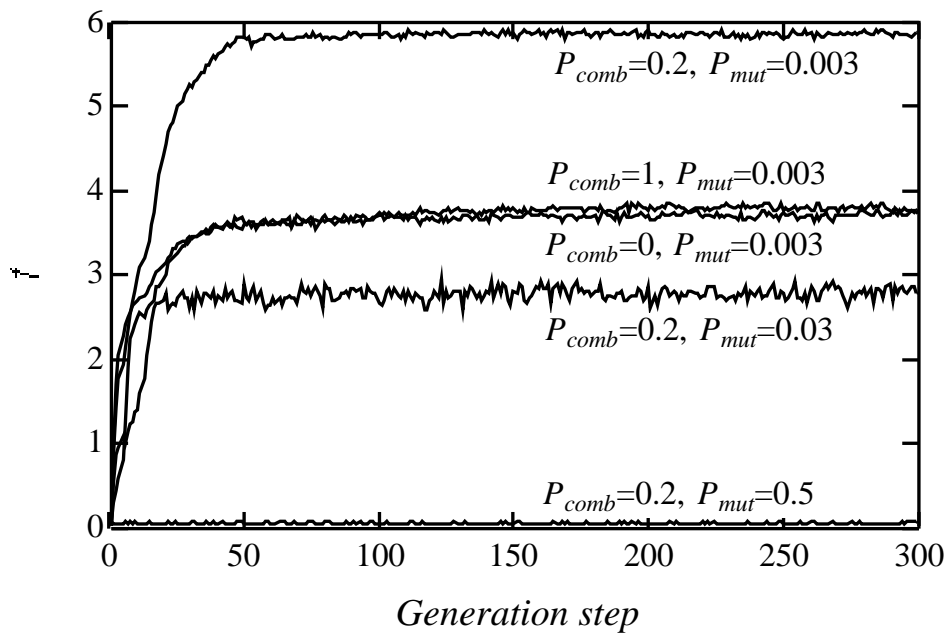


Fig. 4-7 同一世代遺伝子の平均値の世代推移

においても用いた。

突然変異確率

図4-7には交差確率 $P_{comb}=0.2$ と一定として突然変異確率 P_{mut} を50%、3%、0.3%とした場合の平均価値の世代推移を示した。 P_{mut} を小さくすると収束する値が大きくなっていく傾向が見られる。これは一様交差という交差方法が究極的な多点交差方法であるためアルゴリズムが収束していない段階では突然変異と同様な働きをするためと考えられる。しかしアルゴリズムの世代交代が進み値が収束してくると交差によっては全く新しい遺伝子(探索点)が生まれ出せないため、全く突然変異を行わないと局所的な解に遺伝子が捉われてしまう恐れがある。以上の考察から収束値が大きいとみなせる程度で大きな値となるよう P_{mut} を設定した。本解析ではパラメータ $P_{mut}=0.003$ とし、以後どの計算においても同一の値を用いた。

4.3.2 希ガスクラスターの安定構造

マジックナンバー

前節までで決定した遺伝的アルゴリズムのパラメータを用いて、希ガス原子からなるクラスターの安定構造の計算を行った。それらの結果を図 4-8(a)(b)に示す。アルゴリズムでは一つづつ原子を投入しているので、大きさの違うクラスターに対して大きさの順を追って安定形状を知ることができる。本計算によれば 2,3,4,5,7,13 量体では対称性のよい形状が求められた。特に 13 量体ではエネルギーの近接した 988 種類の異性体が存在する [83] にもかかわらず、図 4-8(b)に示したように中心に原子が 1 個存在し周りに 12 個の原子が存在する正 20 面体の殻構造を求めることができた。またそのほかのサイズのクラスターに対しても論文 [84] で報告されているいくつかの安定形状に含まれており、本計算の有用性を示している。さらに本計算では遺伝子の値がポテンシャルエネルギーになっているのでクラスターがどの程度安定であるのかを調べることができる。しかし単純にクラスターの総エネルギーの大きさを調べるとクラスターは大きく(含まれる原子の数が増える)なればなるほど小さくなり安定となるためどのクラスターが安定であるかは判定できない [85]。ここでは、クラスター同士のエネルギー差を調べることにより安定なクラスターサイズを求めた。図 4-9 にクラスターのサイズを横軸に、エネルギー差を縦軸に取ったグラフを示す。グラフからは 13 量体のところでピークを持っていることが分かり、13 がマジックナンバーであることが求められた。この結果は希ガス原子を断熱膨張させた実験で観測される結果と一致する。

モンテカルロ (MC) 法との比較

先ほどまでの結果により本手法の有用性が調べられたが、現在一般に利用されている手法と比較した場合はどの程度有利であるのかを調べた。MC 法 [86] は原子をランダムに移動させて移動させる前のクラスターの全エネルギー E_0 、移動させた後のクラスターの全エネルギー E_1 とした場合に $E_1 < E_0$ であれば移動を許し、 $E_1 > E_0$ のときは

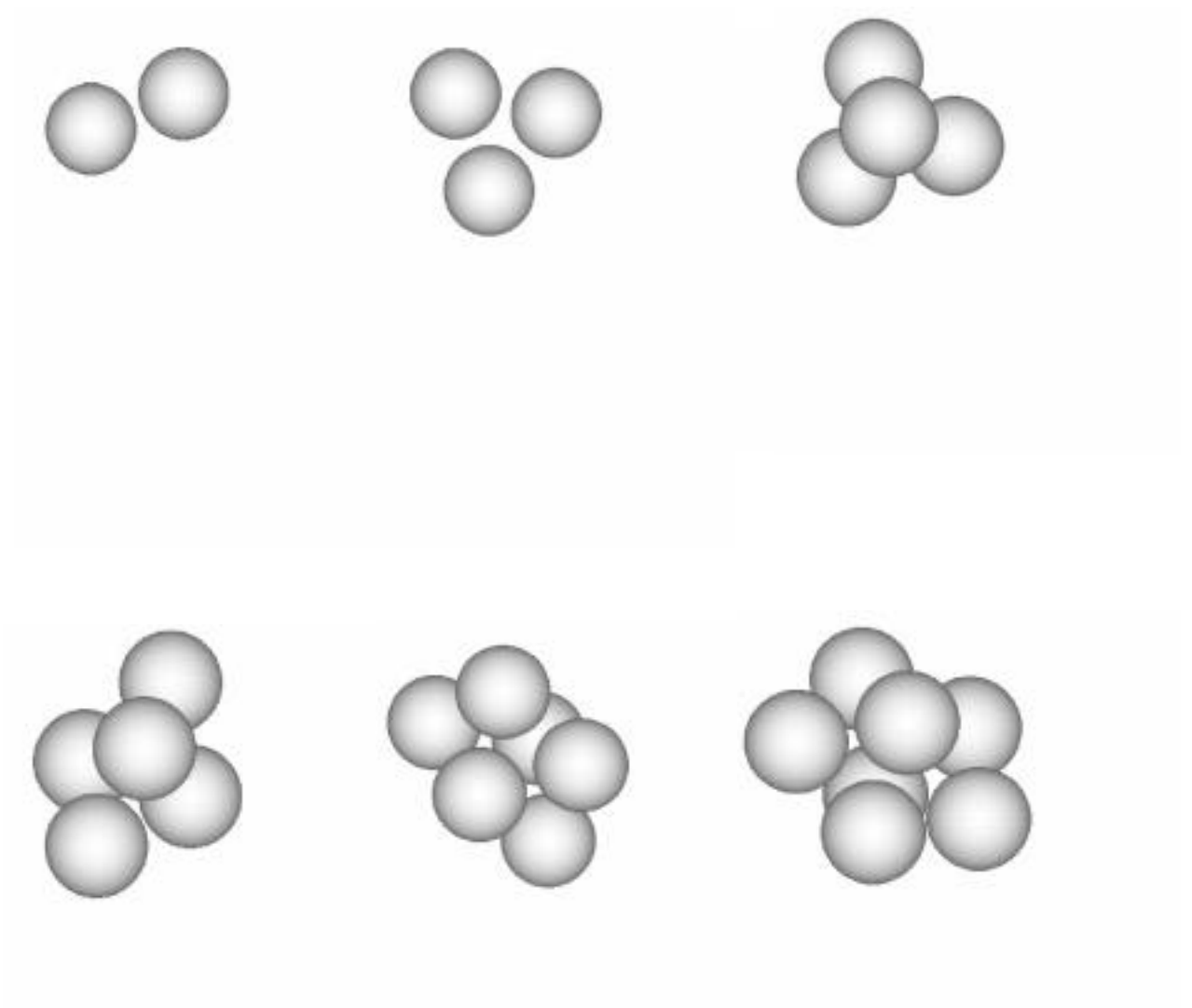


Fig. 4-8(a) クラスターの安定構造 (2 ~ 7 量体)

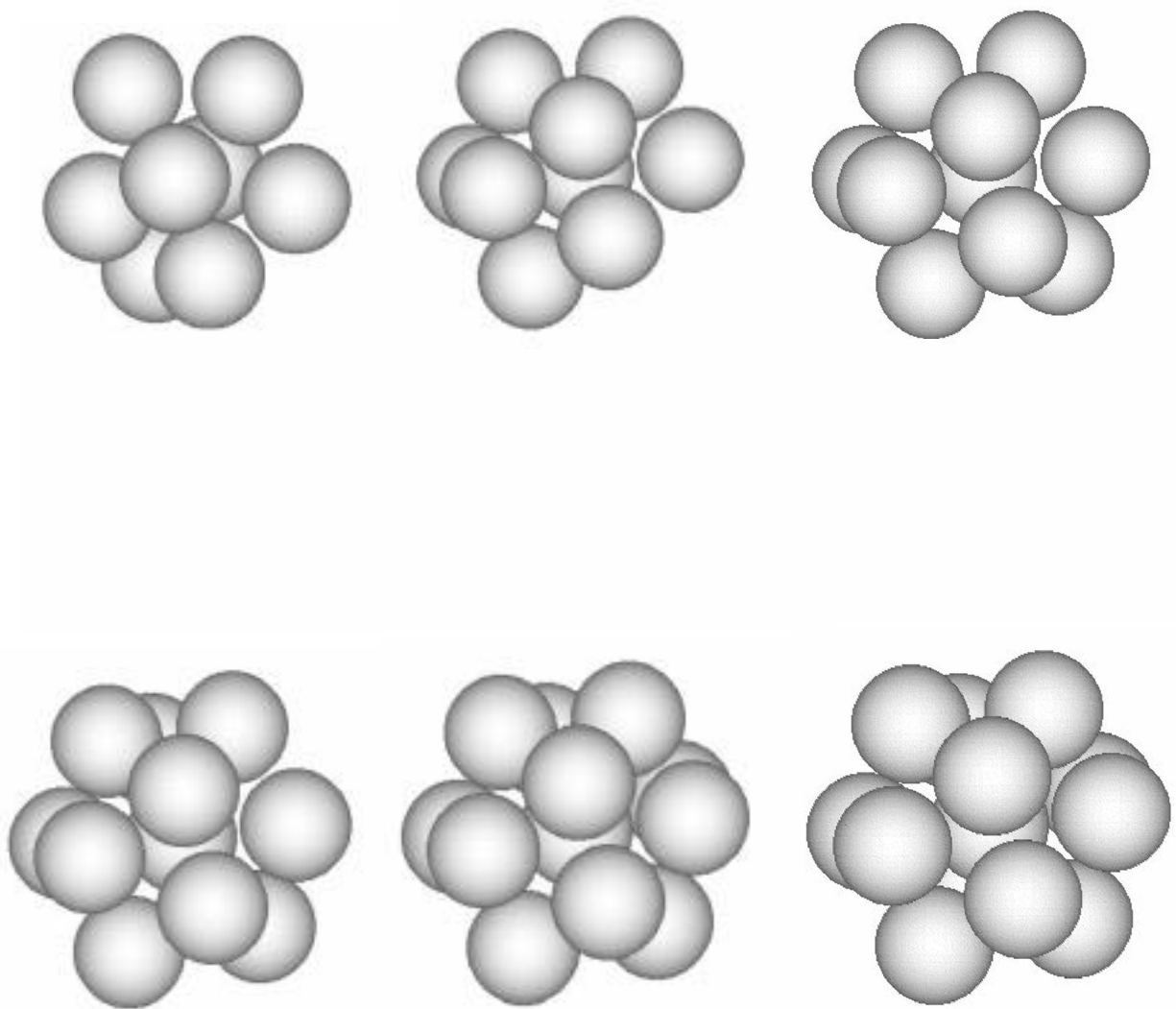


Fig. 4-8(b) クラスターの安定構造 (8 ~ 13 量体)

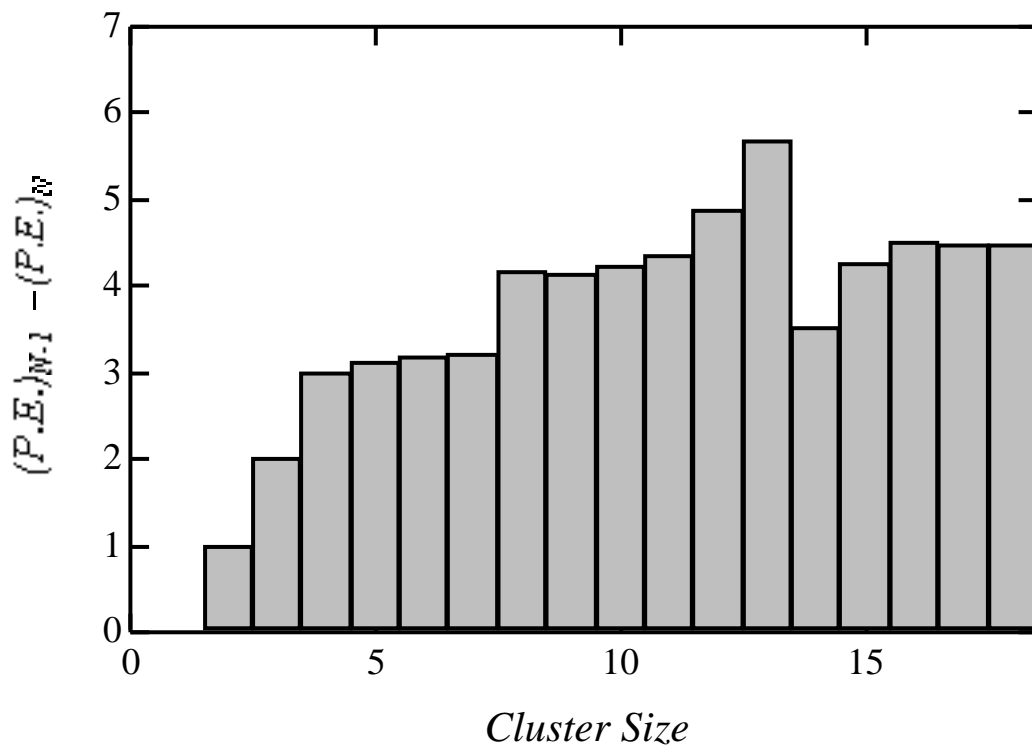


Fig. 4-9 クラスタサイズとポテンシャルエネルギー差

$$P = \exp - \frac{E_1 - E_0}{kT} \dots \dots \dots (4 - 4)$$

を満たす確率 P で移動を許すというアルゴリズムである。今回は安定形状ということで温度を低温 ($T^* = kT / A_r = 0.01$) にして計算を行ったところ 100 万 step 後においても図 4-10 に示すように安定形状を求めるまでには至らなかった。このように系の温度が低温であるときには不利な手法であり、実用的な面から考えると安定形状を求めることができない手法であった。

分子動力学法(MD)法

さらに比較のため MD 法により 13 量体希ガスクラスターの計算を行い、得られた結果に対して動径分布を取ることで定量的に比較した。はじめに空間中(一辺 10.23 の立方体で 3 方向は周期境界条件)に 13 個の原子を入れておき、温度調節を行ったが原子が寄り集まってクラスターが生成されることはなかった。そこで初期条件として面心立方格子状に配置し、その後原子を速度スケールングにより温度調節することでクラスターを生成した(図 4-11)。MD 法では絶対零度の結果(GA を用いた計算)と比較するため、 A_r 換算でおよそ 1K という低温で計算を行った。

結果は図 4-11 に示すとおり対称性のよい正 20 面体になり、GA と MD の計算結果は外見ではよく一致していた。動径分布は MD 法では時間平均により求めるが GA では時間の概念がないため 10 回の計算結果で平均をとって求めた。その結果、双方(MD 点線、GA 実線)の計算結果(図 4-12)はよく一致し、GA でも定量的に正確な形状が計算できていることが分かる。

MD 法は計算に時間がかかることが欠点である。図 4-11(b)のような形状が得られるまでに 13 量体においては 30000 step の計算を必要とし、GA に比べておよそ 30 倍の計算時間(図 4-12)が必要であった。

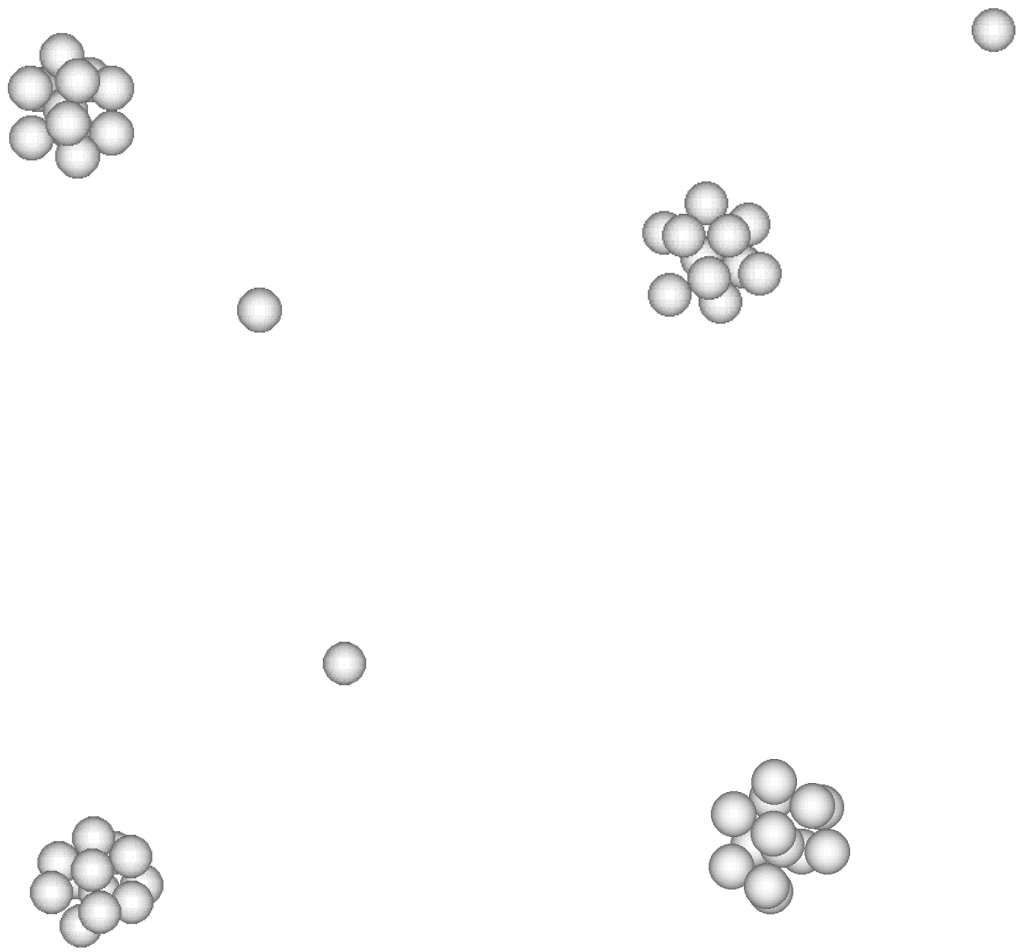


Fig. 4-10 モンテカルロ法による Ar_{13} 量体の計算結果

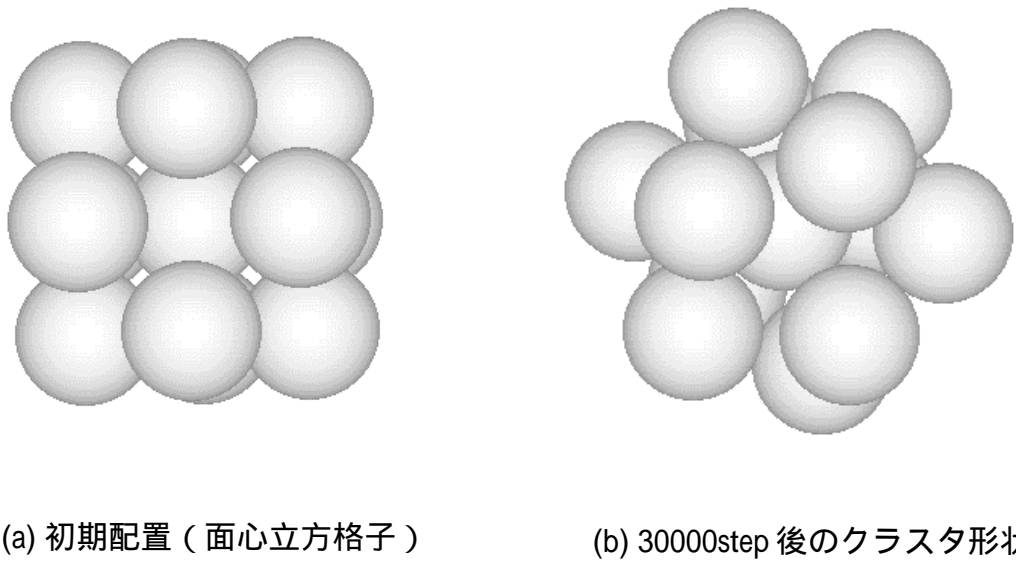


Fig. 4-11 分子動力学法によるクラスタの計算結果

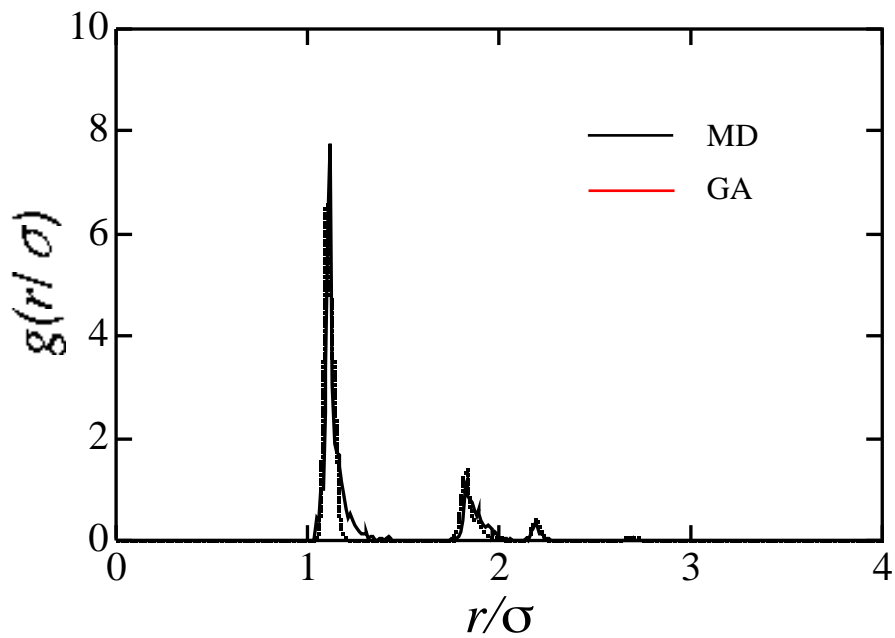


Fig. 4-12 13量体の動径分布

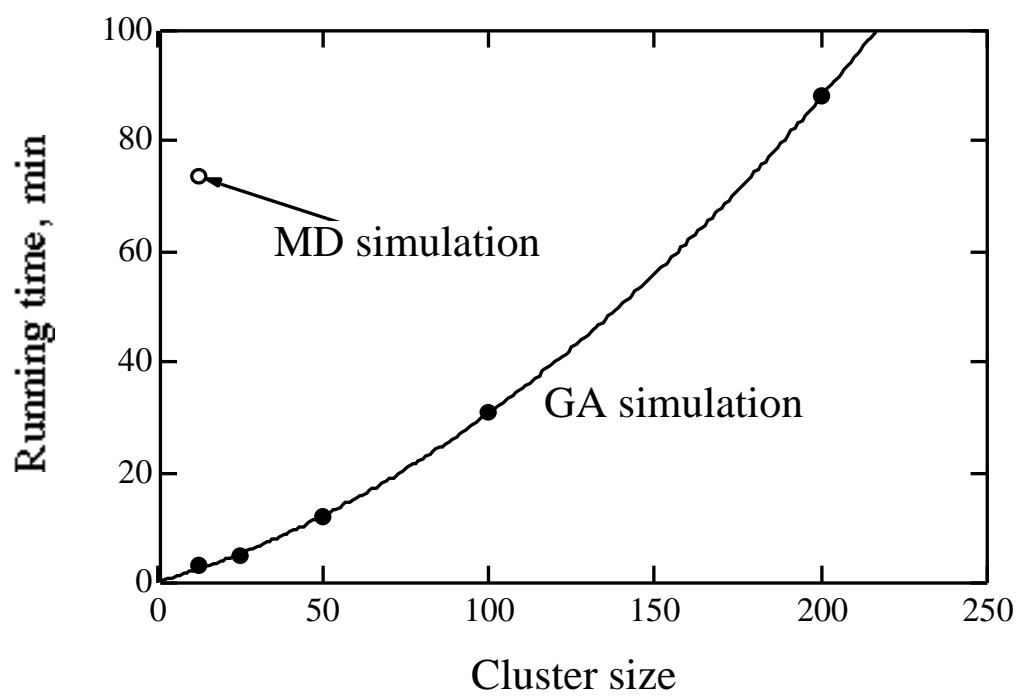


Fig. 4-13 計算所要時間

4.4 薄膜の安定構造

4.4.1 fcc 001 面

前節までの計算により、本解析の有用性が確かめられたので次に応用として薄膜構造の解析を行った。薄膜が作成される基板表面は面心立方格子の(001)面であり平面方向の大きさは無限、厚さは10原子層、基板原子と薄膜原子の相互作用のパラメータは式(4-5)による ϵ_{int} , σ_{int} を用い、カットオフを $5 \epsilon_{int}$ として計算した。

$$\epsilon_{int} = \sqrt{\epsilon_{depo} \epsilon_{sub}}, \quad \sigma_{int} = (\sigma_{depo} + \sigma_{sub})/2 \quad \dots\dots\dots (4-5)$$

基板と薄膜原子の組み合わせとして、表4-1に示すポテンシャルの深さ ϵ_{depo} と見かけの原子半径 r_{depo} を用いて薄膜安定構造の変化を調べた。

図4-14(a)に $\epsilon_{depo}/\epsilon_{sub}$ のみを変化させた典型的な3通りの、図4-14(b)に r_{depo}/r_{sub} のみを変化させた典型的な2通りの解析結果を示す。図は基板上的薄膜原子を基板の鉛直方向と水平方向から見たものでパラメータの違いから薄膜原子の安定構造の変化を明確に確認できる。 $z=0$ は基板表面を表し、図中の白丸が基板原子、黒丸が薄膜原子を表す。 $\epsilon_{depo}/\epsilon_{sub}$ が小さい場合すなわち基板の影響が強く薄膜原子同士の相互作用が弱い場合、薄膜の安定構造は膜状となる。前章で提案した Sb_2Te_3 および Bi_2Se_3 を基板として使用することを提案した組み合わせはこれにあたる。一方、 r_{depo}/r_{sub} が大きい場合には薄膜の安定構造は島状になることが求められた。また $\epsilon_{depo}/\epsilon_{sub}$ の大きさによっても薄膜の安定構造は膜状($r_{depo}/r_{sub} > 1$)と島状($r_{depo}/r_{sub} < 1$)と違いが現れた。 Bi_2Te_3 の $NaCl$ への蒸着は双方の格子定数を考えた場合、前者が 4.35 \AA で後者が 5.63 \AA であるから $r_{depo}/r_{sub} < 1$ の結果が対応していると考えられる。またこの条件では島状成長することから、定性的に実験結果を説明している。さらに $\epsilon_{depo}/\epsilon_{sub}$ と r_{depo}/r_{sub} がどのような関係で薄膜成長に関与するのか詳細に調べるため、表4.1(b)のパラメータのもとさらに解析を行った。図4-15に得られた結果から成長形態のマッピングを示す。このマップからパラメータと薄膜成長形態の関係を知ることができる。

図4-15中の三角印は島状か層状かのどちらの成長形態か判別がつかなかったものである。第1層目は薄く広がっているが、層状成長のときのように連続な膜

Table 4-1 計算条件パラメータ

(a) と のみの影響		(b) と の相互作用	
$\epsilon_{depo} / \epsilon_{sub}$	$\sigma_{depo} / \sigma_{sub}$	$\epsilon_{depo} / \epsilon_{sub}$	$\sigma_{depo} / \sigma_{sub}$
0.25	1.0	0.25	0.50
0.5	1.0	0.5	0.50
1.0	1.0	2.0	1.2
1.5	1.0	2.0	1.4
2.0	1.0	2.0	1.6
4.0	1.0	4.0	1.2
8.0	1.0	4.0	1.4
1.0	0.5	4.0	1.6
1.0	1.25		
1.0	1.5		
1.0	1.75		
1.0	2.0		

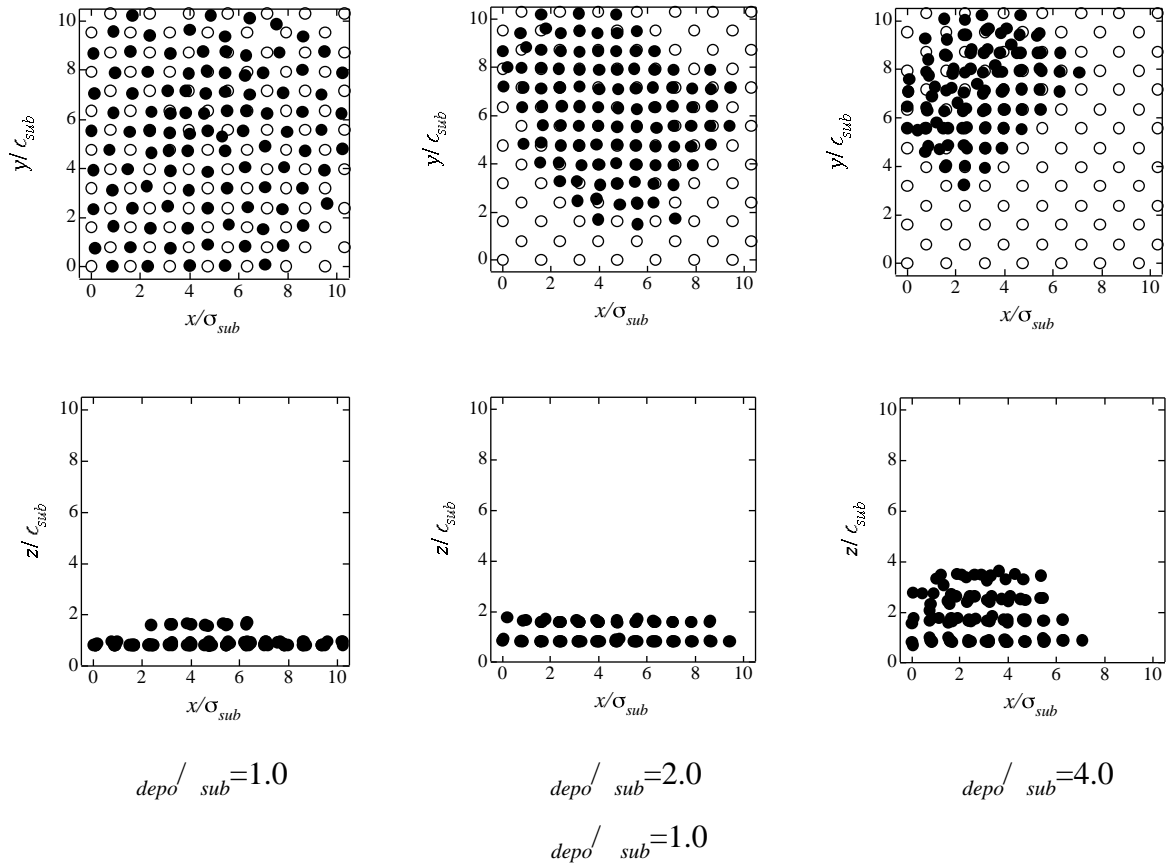


Fig. 4-14(a) の薄膜成長形態に与える影響

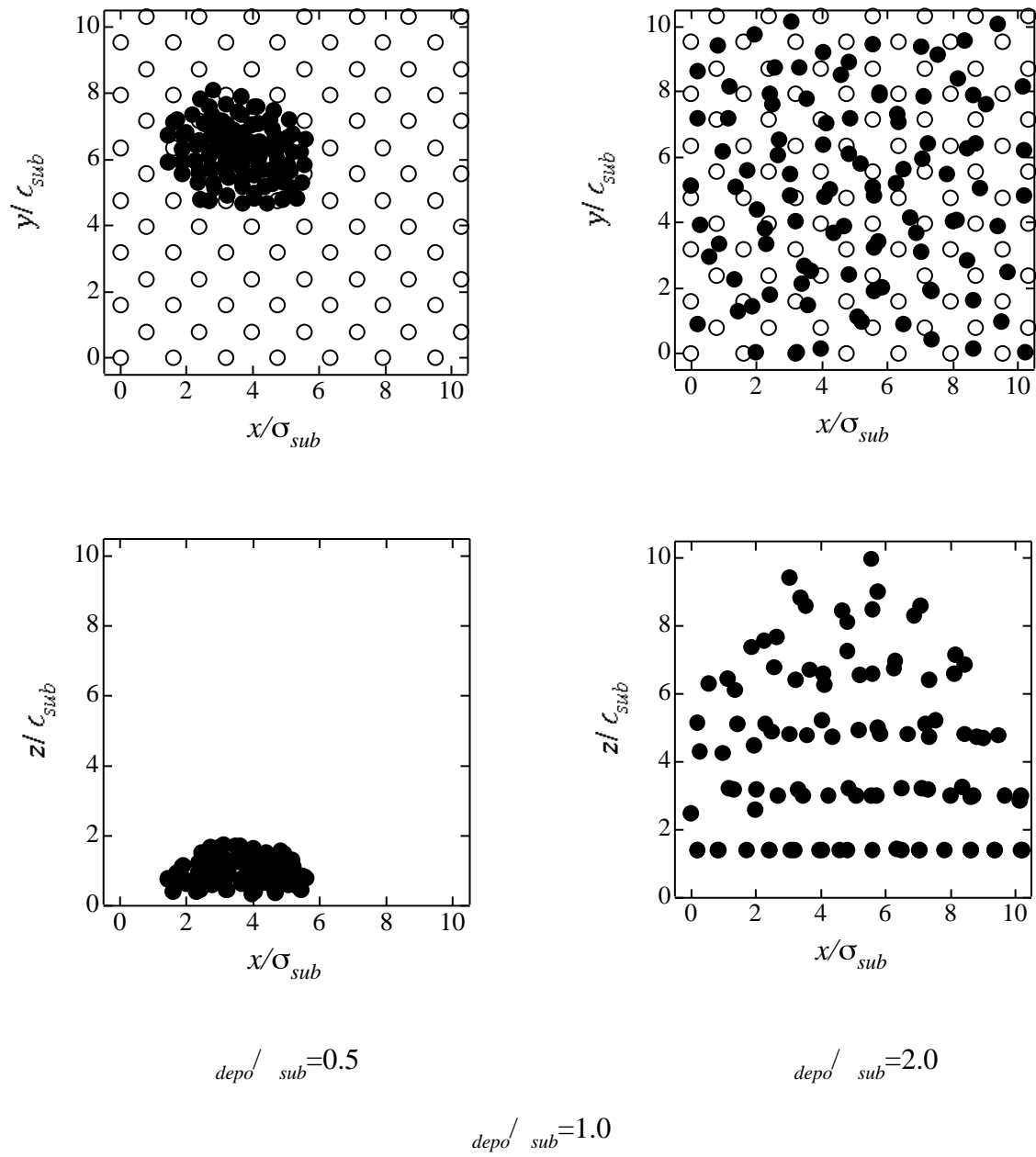


Fig. 4-14(b) の薄膜成長形態に与える影響

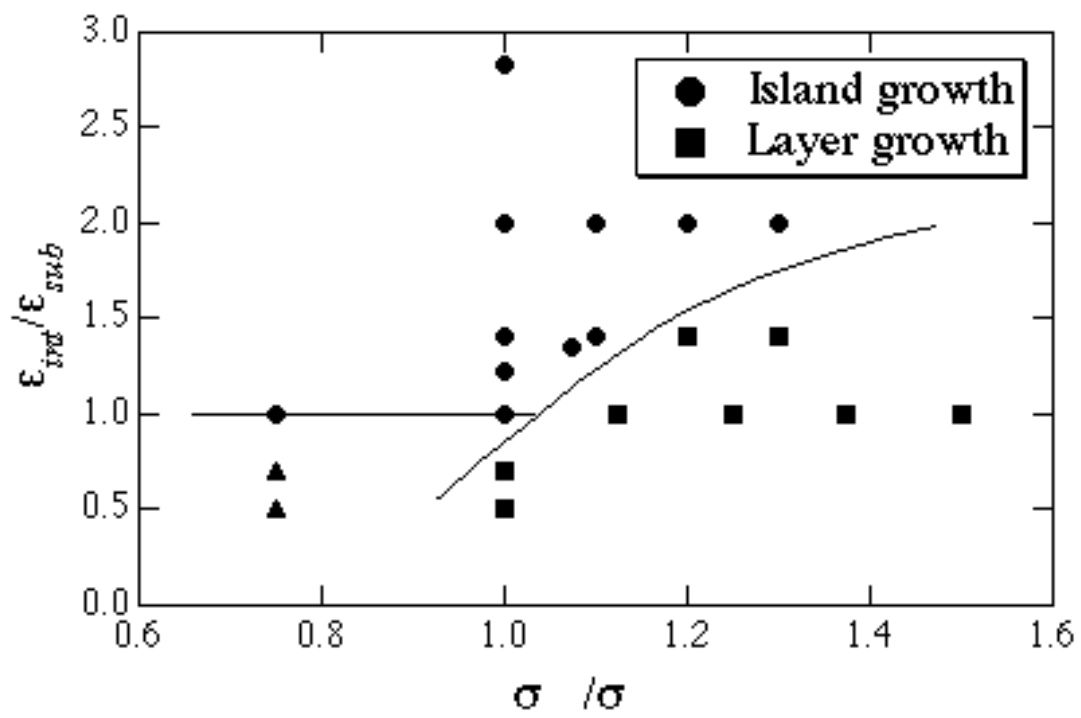
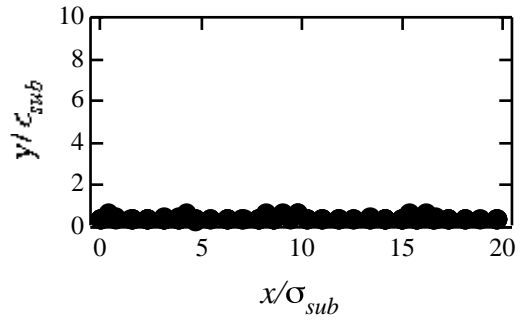
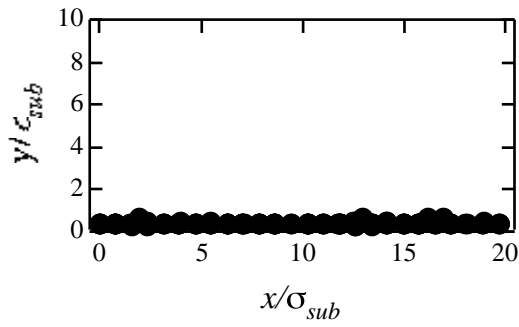
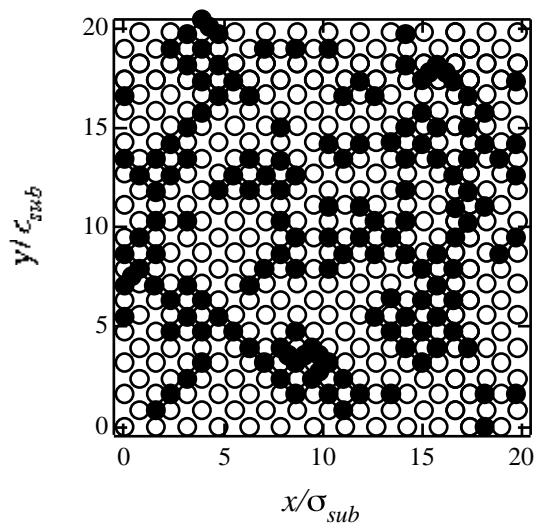
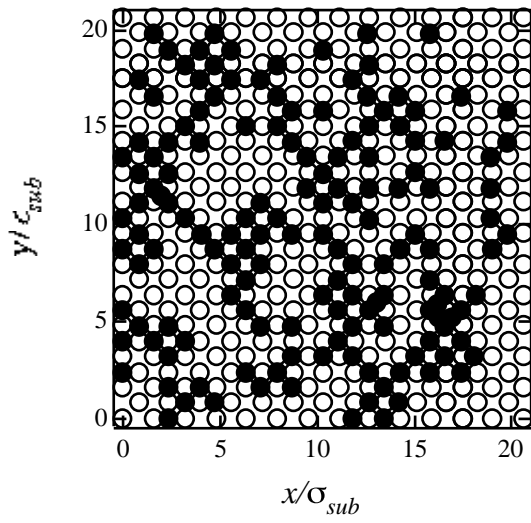


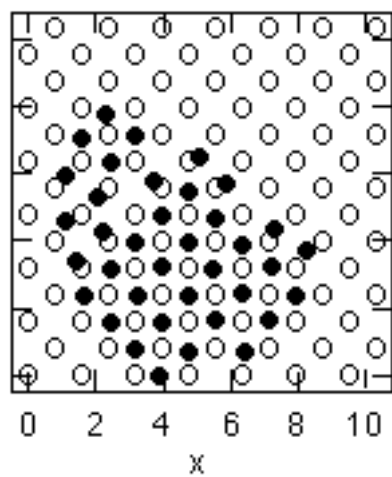
Fig. 4-15 薄膜成長形態マップ (LJ potential)



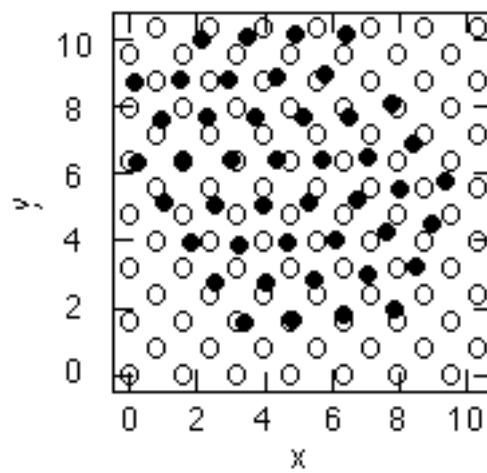
$$depo/_{sub}=0.25, \quad depo/_{sub}=0.5$$

$$depo/_{sub}=0.5, \quad depo/_{sub}=0.5$$

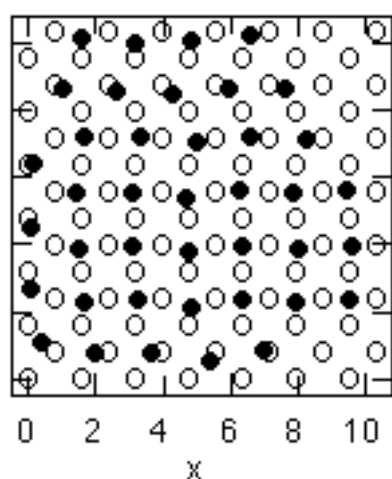
Fig. 4-16 判断のつけられなかった成長形態



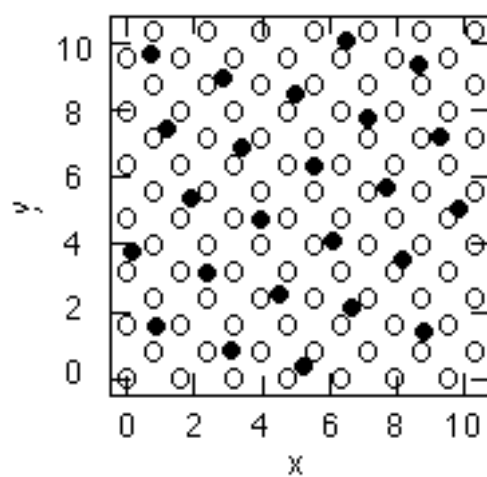
$$\sigma_{depo} / \sigma_{sub} = 1.0$$



$$\sigma_{depo} / \sigma_{sub} = 1.25$$



$$\sigma_{depo} / \sigma_{sub} = 1.5$$



$$\sigma_{depo} / \sigma_{sub} = 2.0$$

Fig. 4-17 薄膜構造の違い ($\sigma_{depo} / \sigma_{sub} = 1.0$)

になっておらず島状成長と層状成長の中間的な性質を示していた。図 4-16 にその二計算結果を示しておく。

島状、層状の違いだけでなく r_{depo}/r_{sub} が膜の安定構造に及ぼす影響を調べた。この薄膜構造の違いは基板に存在するポテンシャルのうねりに対して、薄膜原子がエネルギーの歪みを小さくしながら如何に基板の上に位置していくかが重要であるため、平面方向で積分して平均化してしまった1次元ポテンシャルでは調べることができない。図 4-17 は基板の影響を最も強く受ける薄膜の第一層目だけを基板の鉛直方向から表示したものである。図中黒丸が薄膜原子、白丸が基板原子である。薄膜原子と基板原子の半径が同じ場合すなわち $r_{depo}/r_{sub}=1.0$ の場合は薄膜原子は基板原子と同じ構造となるが、 $r_{depo}/r_{sub}=1.25$ の計算では、すべての薄膜原子が基板原子のすきまに入りきれないため、基板とは異なる正三角形の構造を持つ薄膜が得られた。さらに薄膜原子の半径を大きくした $r_{depo}/r_{sub}=1.5$ の計算では基板原子の間隔の倍の距離間隔で基板の安定位置に薄膜原子が入り込む正方形の構造が求められた。 1.5 と $\sqrt{2}$ が近い値であることから原子同士のひずみを小さくするため他の条件ではみられないような構造が形成されたと考えられる。そのため薄膜原子の半径を大きくした $r_{depo}/r_{sub}=2.0$ の計算では再び $r_{depo}/r_{sub}=1.25$ と同様、正三角形が基本となる構造が求められた。このような基板原子と薄膜原子間の不整合と薄膜構造の関係はLJポテンシャルを用いた分子動力学法による計算結果[72]と定性的に一致している。

4.4.2 fcc 111 面

本シミュレーションは当然111面上の薄膜の計算も行うことができる。丸山らはMDを用いて白金基板表面上のAr原子クラスタのシミュレーションを行っている[4-3]ので、本GAによる結果と丸山らの結果の比較として、ここでは丸山らの用いたパラメータ(表 4-2)のもと接触角を計算し、計算結果の整理に用いる接触角の求め方は丸山らの方法(図 4-18)に従った。図 4-19 に側面から見た際の結果を、図4-20には接触角に関する結果を示した。図の横軸に基板-薄膜原子間の相互作用を補正したパラメータ $\epsilon_{surf/sub}$ を、縦軸に接触角の余弦をとった。この相互作用を補正したパラメータ $\epsilon_{surf/sub}$ はある壁面からの距離zにAr原子を固定し、一定面密度の壁面からの相互作用を求めた1次元ポテンシャルの係数にあたる。

$$\begin{aligned} \epsilon_{surf} &= \frac{4\sqrt{3}\pi}{5} \frac{\sigma_{int}^2}{R_0^2} \epsilon_{int} \dots \dots \dots (4-6) \\ (z) &= \frac{4\sqrt{3}\pi}{15} \frac{\epsilon_{int}\sigma_{int}^2}{R_0^2} \left[2 \frac{\sigma_{int}}{z}^{10} - 5 \frac{\sigma_{int}}{z}^4 \right] \end{aligned}$$

本計算では ϵ_{int} が大きくなるほど $\epsilon_{surf/sub}$ が大きくなり層状成長から島状成長となるので、いままでと反対の結果を示しているように思われるが、この結果は丸山らの計算では薄膜原子を常にArとしており、 ϵ_{int} を大きくすると計算では陰的に基板原子の ϵ_{sub} を大きくしたことになっているためである。以上の理由からこれまでの計算結果と本計算結果は同様の傾向となっており、双方(分子動力学とGAシミュレーション)のよい一致が見られた。

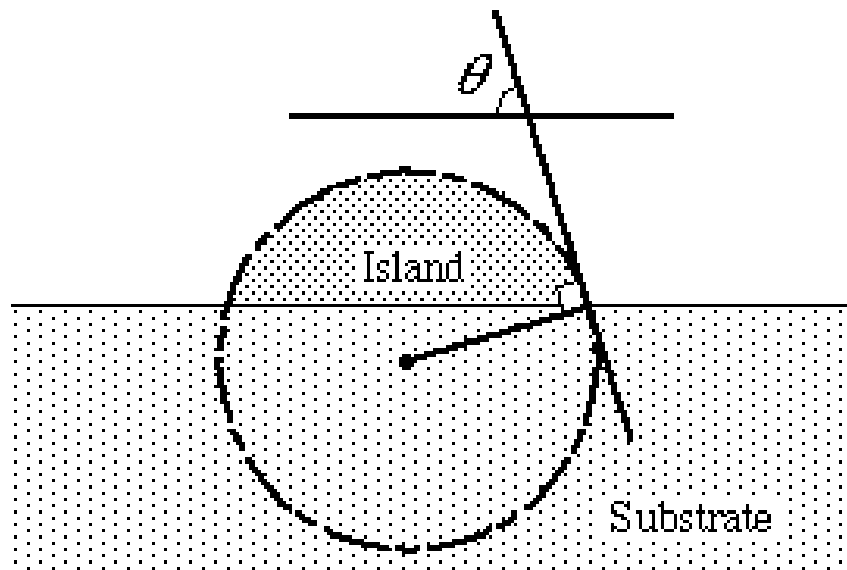
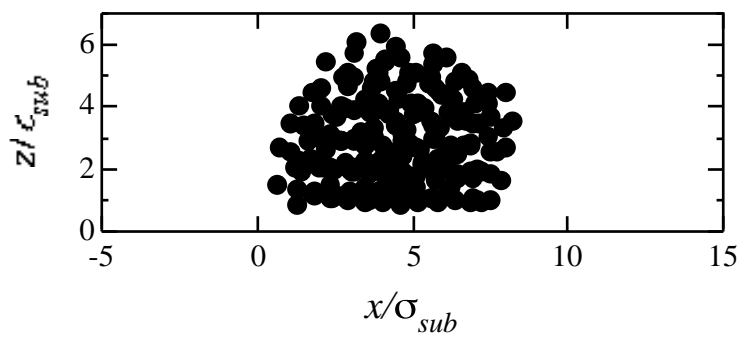


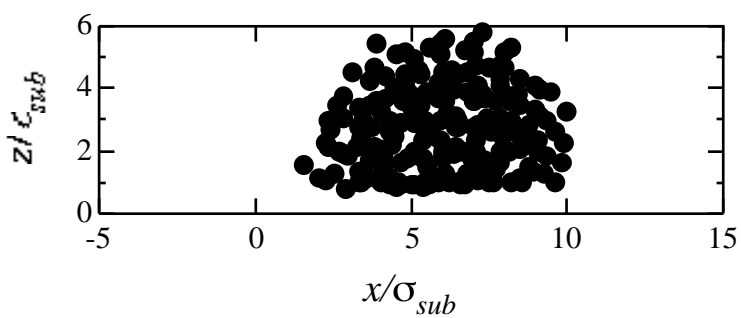
Fig. 4-18 接触角の測定

Table 4-2 111 面計算時の LJ パラメータ

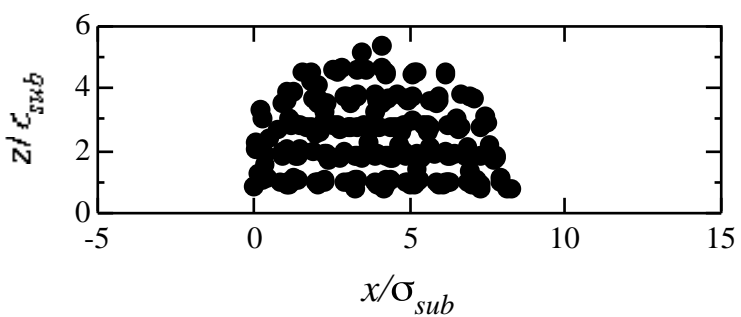
$\epsilon_{int} / \epsilon_{sub}$	$\sigma_{int} / \sigma_{sub}$
0.185	0.907
0.240	0.907
0.344	0.757
0.344	0.907
0.344	1.036
0.344	1.151
0.449	0.907
0.554	0.907
0.659	0.907



(a) $\frac{int}{sub}=0.185, \frac{int}{sub}=0.907$

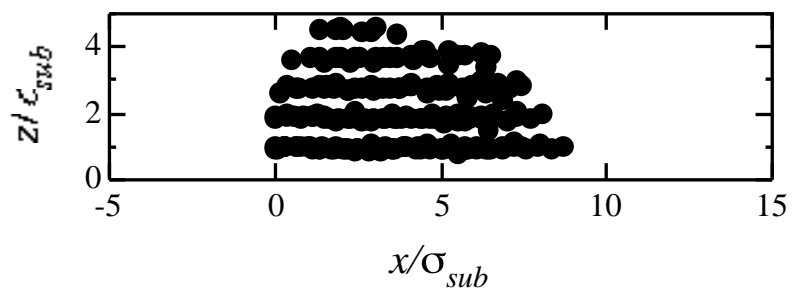


(b) $\frac{int}{sub}=0.240, \frac{int}{sub}=0.907$

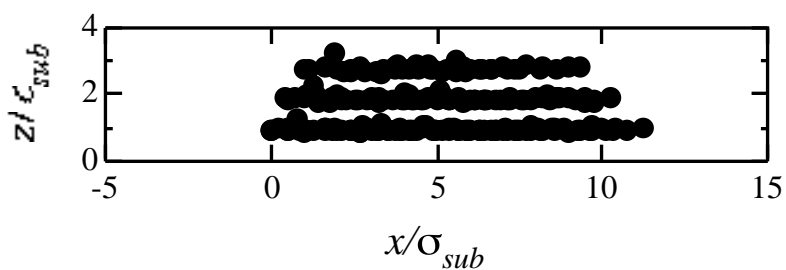


(c) $\frac{int}{sub}=0.344, \frac{int}{sub}=0.907$

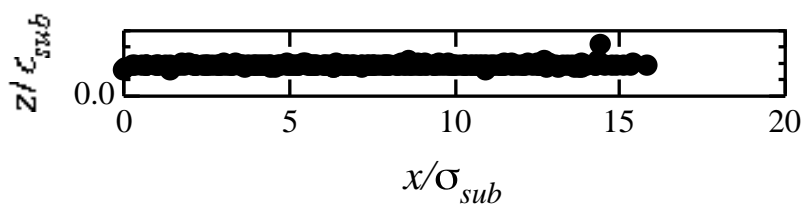
Fig. 4-19 分子動力学法による計算との比較



(d) $int/_{sub}=0.449$, $int/_{sub}=0.907$

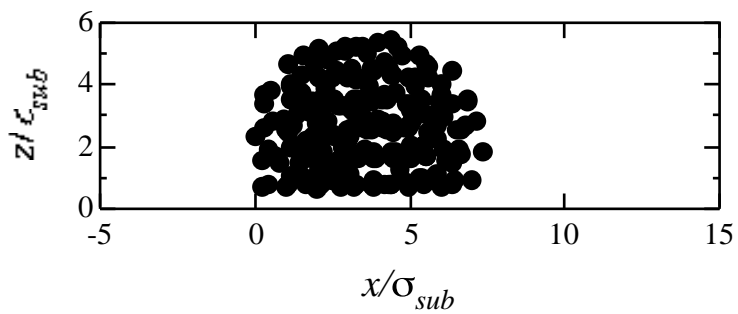


(e) $int/_{sub}=0.554$, $int/_{sub}=0.907$

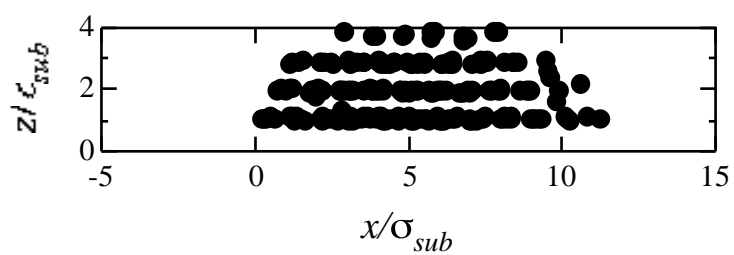


(f) $int/_{sub}=0.659$, $int/_{sub}=0.907$

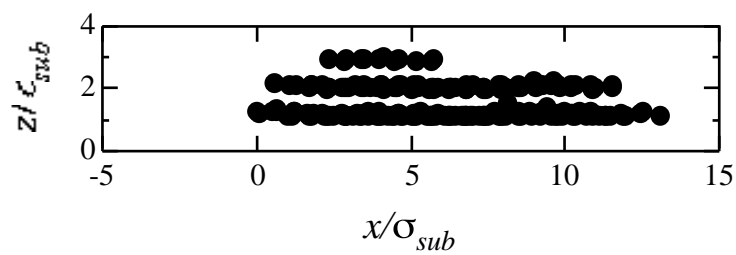
Fig. 4-19 分子動力学法による計算との比較



(g) $int/sub=0.344$, $int/sub=1.151$



(h) $int/sub=0.344$, $int/sub=1.036$



(i) $int/sub=0.344$, $int/sub=0.757$

Fig. 4-19 分子動力学法による計算との比較

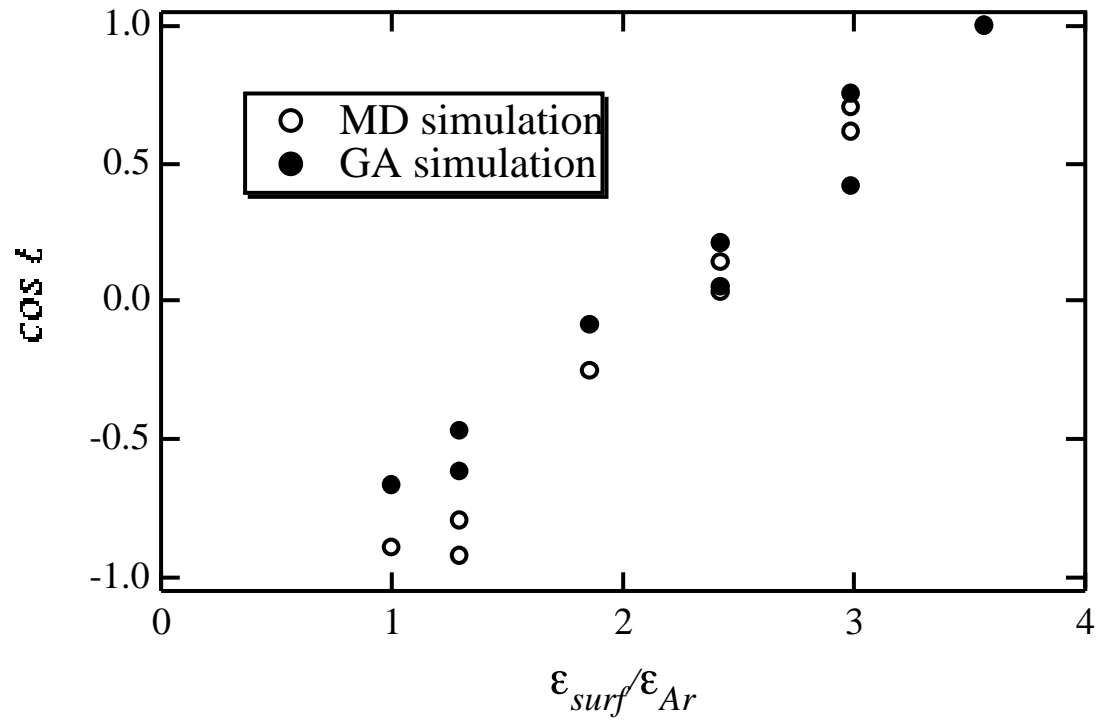


Fig. 4-20 接触角と補正した相互作用 ϵ_{surf} の関係

4.5 温度が安定構造に与える影響

4.5.1 モデル化

系の安定構造をポテンシャルエネルギーを用いて静的に解析した場合、系の温度は絶対零度となる。しかし、蒸着現象を含め多くの現象では温度が重要なパラメータとなっており、本手法においてもモンテカルロ法に見られるように温度の概念を取り込んだモデル化が必要となる。

固体状態の系が有限の温度を持っている場合、原子はその温度に対応する運動エネルギー E_T を ($E_T = mv^2/2 = 3kT/2$) 持って、ある平衡位置を中心に振動している [87]。その場合、振動幅の領域 (ポテンシャルの底から E_T だけ上の領域内) では原子がどこに存在するのか決定できないため、ポテンシャルの底部で値を等しくした図 4-21 に示す擬似的なポテンシャルを用いることを提案する。さらに擬似的なポテンシャルを用いるだけでは原子は平坦部で許されている最短距離に集まってしまうため現実の安定構造を求めることはできない。これはポテンシャルの平坦部での原子の存在確率を考慮しなかったためである。そこで熱振動をしている原子の存在確率を解析に組み込むことを考える。2原子間で熱振動している原子は振動の両端で速度が遅くなるため高い存在確率のピークを持っている。多原子系を考えた場合は、周囲の原子から影響を受けるため振動運動は複雑となる。このような考察から、ここでは一様な存在確率を仮定した。具体的には擬似ポテンシャルエネルギー (図 4-21) を評価関数として GA により安定構造を求め、ポテンシャルの底部すなわち自由に運動できる領域内に存在する原子に対してはさらに領域内でランダムに再配置を行った。

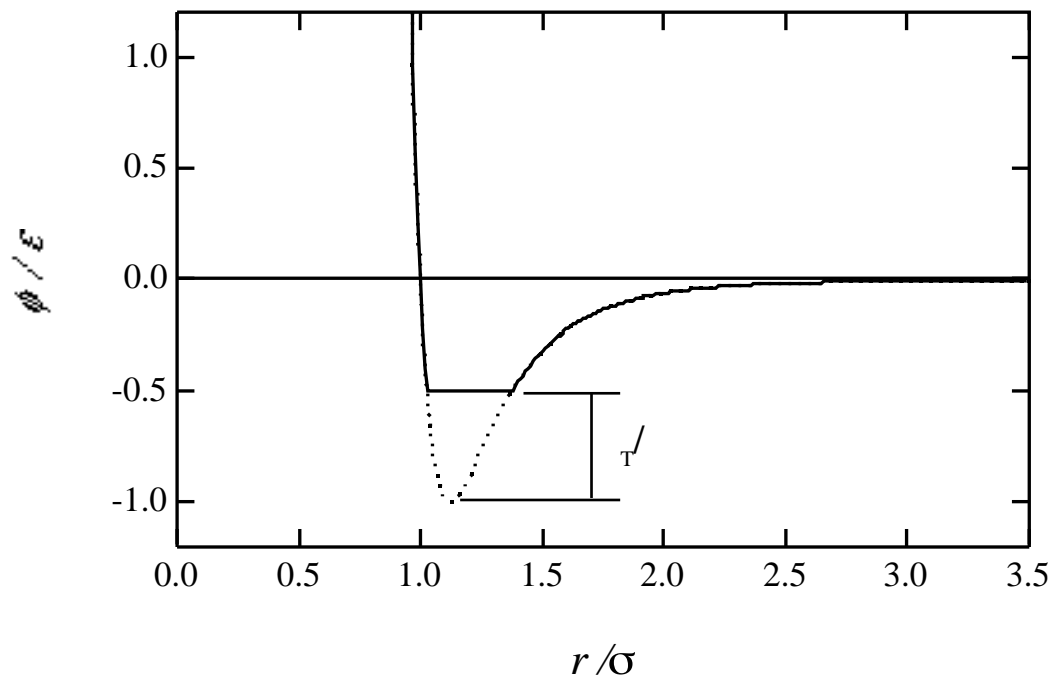


Fig. 4-21 運動エネルギーを考慮した疑似ポテンシャル

4.5.2 MD法及びMC法との比較

このようにして求めた13量体クラスタ構造とMDによる計算結果との比較を図4-22に示す。温度はAr換算でおよそ10K($\gamma = 0.1$)としたものであり、本解析により求められた安定構造は20面体構造である。しかし20面体構造はその原子の運動のためにやや歪んでいる。この結果を定量的に評価するため動径分布をとった(図4-23)。またその一方で本手法とMC法との比較も行った。グラフ(図4-25)より本手法がMD法及びMC法の双方に定量的にもよく一致していることがわかる。ただし、MC法は安定構造を見つけられないこともあったので、動径分布の第1ピークの立ち上がりが少し弱くなっている。さらに計算時間はMD法と比較すると当然早くなるが、MC法と比較しても本手法は2倍ほど高速(図4-26)であった。

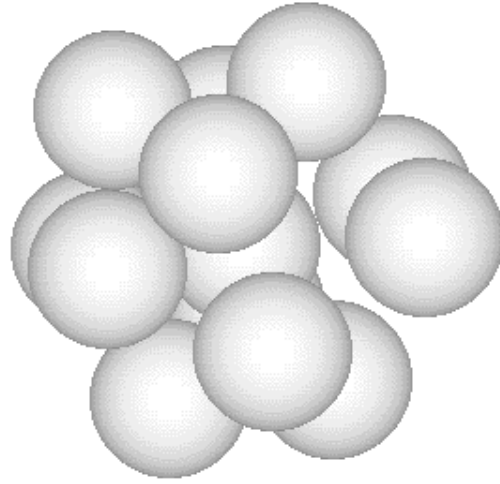


Fig. 4-22 GA から求められた希ガスクラスタ (13 量体)

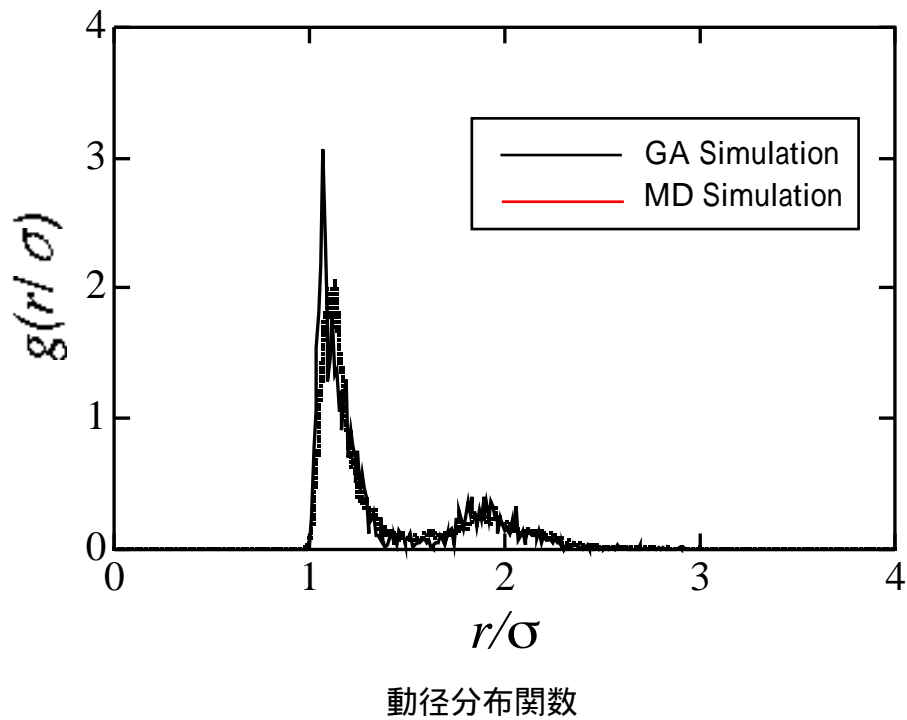


Fig. 4-23 GA シミュレーションと MD との比較

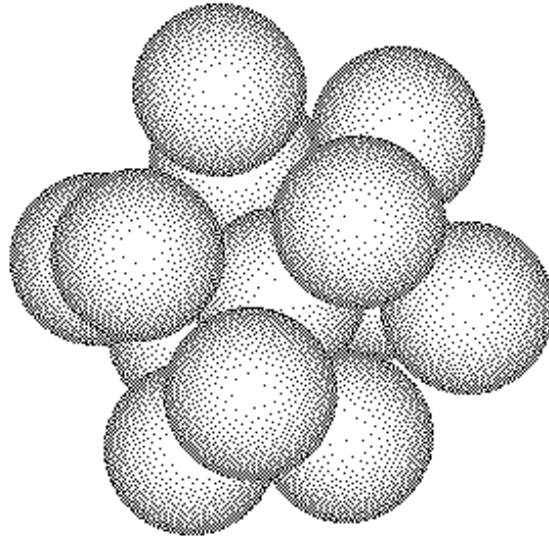


Fig. 2-4 MC法から求められた希ガスクラスタ (13量体)

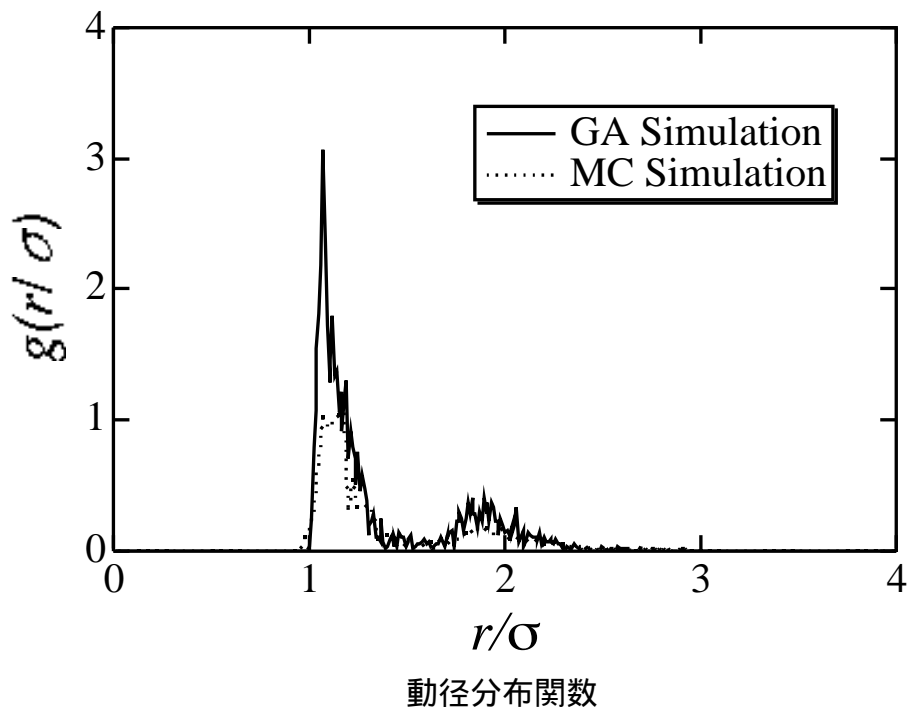


Fig. 4-25 GAシミュレーションとMC法との比較

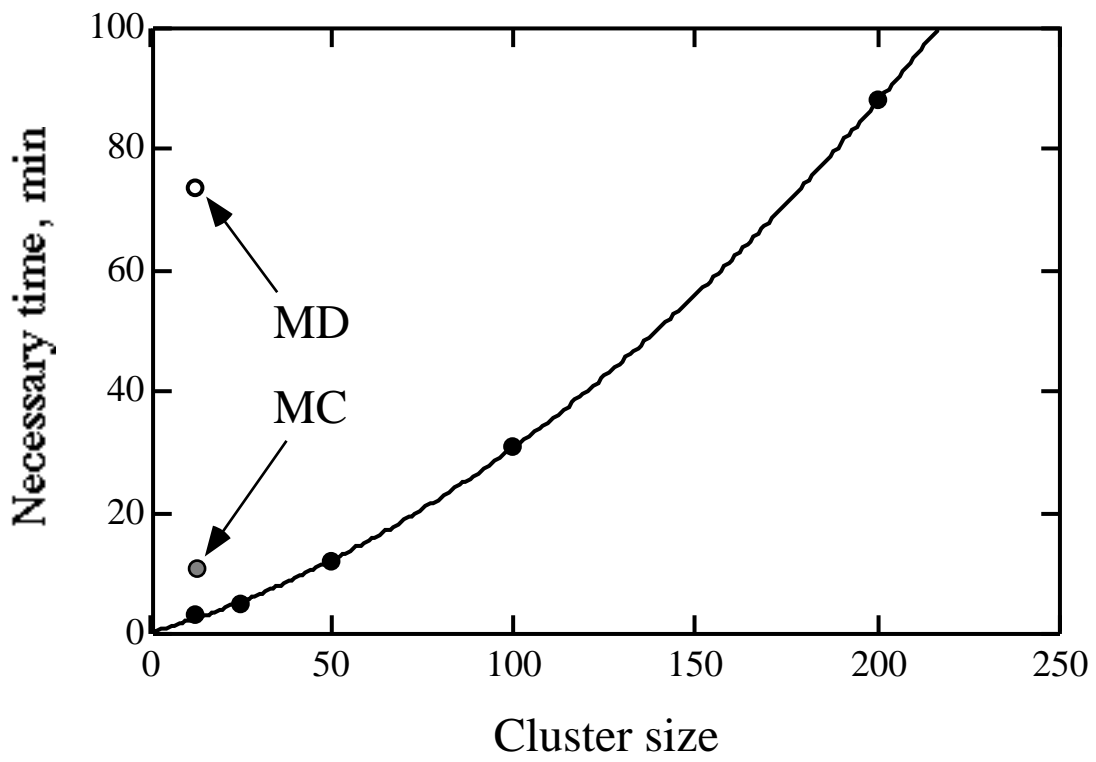


Fig. 4-26 計算時間の比較

4.5.3 薄膜解析への応用

この手法を用いてさらに有限温度の薄膜の安定構造の解析を行った(図4-27)。薄膜原子と基板原子のもつポテンシャル深さ($\phi_{depo/sub}$)ならびに見かけの原子半径の大小($r_{depo/sub}$)により、さきほどの絶対零度による計算結果と同様の傾向が確認できた。一般に温度の上昇とともに表面張力は減少する[61]ので、蒸着薄膜の形状は広がると考えられる。本解析におけるミクロ薄膜においても表面張力というマクロな概念を使わずに膜が広がる薄膜安定構造の温度依存性を確認できた。膜の形状は基板と蒸着原子の組み合わせで決まると従来から言われてきたが、本手法結果によれば原子の組み合わせが核成長するようなものであっても、基板温度を上昇させることで層状成長に近づけるような改善を行えるということを示している。この現象は熱リフローと呼ばれ、ミクロトレンチへの埋め込み等に実用化されている[8]。

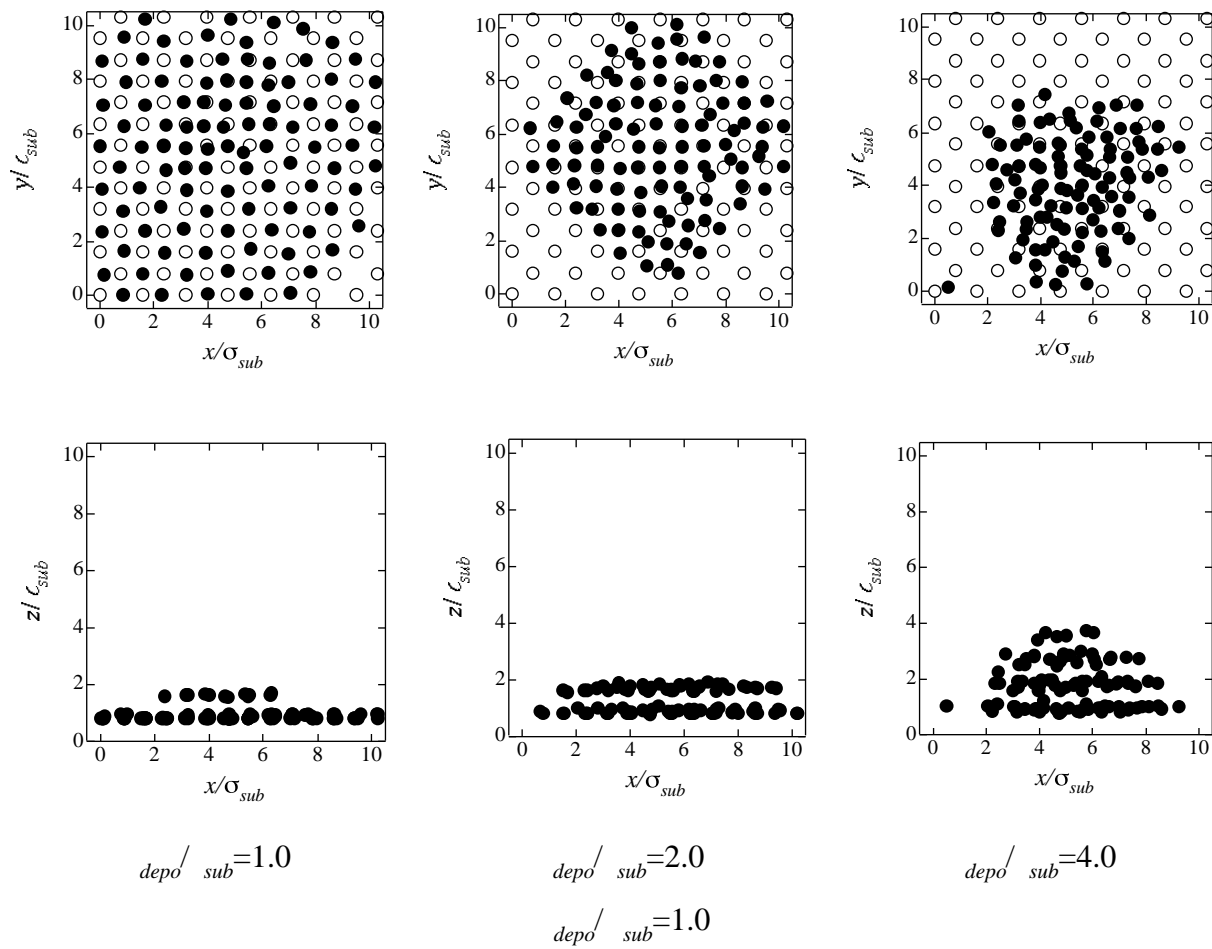
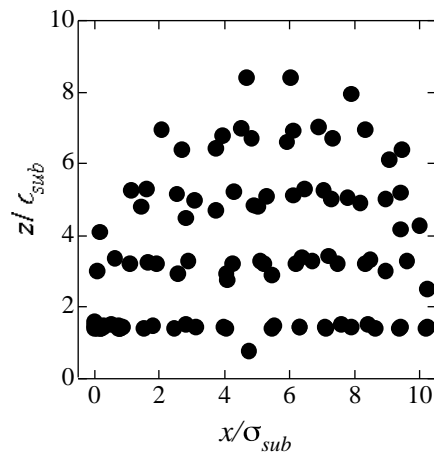
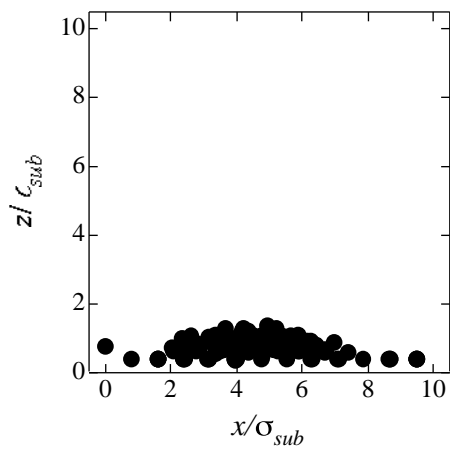
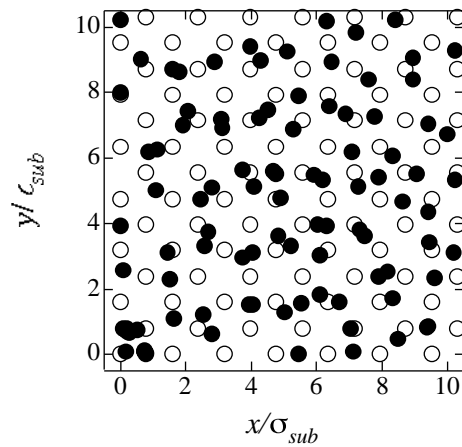
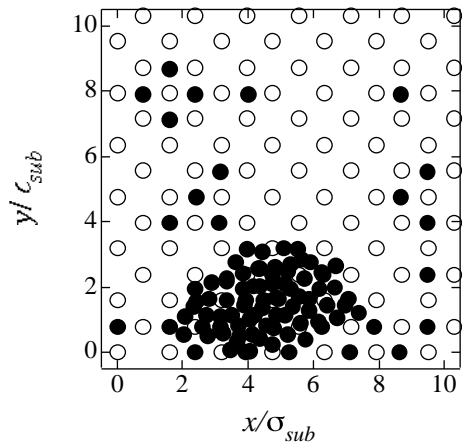


図 4-27(a) の薄膜成長形態に与える影響 ($T / int = 0.1$)



$$depo/sub = 0.5$$

$$depo/sub = 2.0$$

$$depo/sub = 1.0$$

図 4-27(b) の薄膜成長形態に与える影響 ($\tau/int = 0.1$)

4.6 解析結果の検証

本解析では基板と薄膜との相性として、具体的に LJ ポテンシャルの ϵ 及び σ の組み合わせにより決まることを求めた。 ϵ が薄膜成長形態に及ぼす影響は薄膜の σ が大きくなるほど、薄膜原子にとって基板の起伏がなくなり板のような存在になることに起因している。表 4-3 に Bi_2Te_3 と単結晶基板の格子定数を示す。の目安として格子定数を代わりに用いて考察した場合、 SrTiO_3 や MgO は薄膜結晶の格子定数より小さくなるため、薄膜の形状が 3 次元核成長でも接触角が NaCl を基板として用いたときよりも小さくなるはずである。そこで、基板を変えて薄膜生成を行いその形状を調べ、解析結果との検証を行った。

図 4-28,29 に薄膜形状を AFM で観察した結果、図 4-30 にその断面図を示す。図 4-28 のように広い視野で観察した場合はそれぞれに蒸着量の違いがあるものの (NaCl を基板に用いた条件は蒸着量が多い)、基板に SrTiO_3 及び MgO を用いた結果では薄膜に凹凸は観察されなかった(視野が広い場合ノイズやその他の表面についたゴミ、吸着物質などのほうが観察されてしまう)。視野を狭くして観察した図 4-29 において、ようやく薄膜形状の凹凸が観察されるようになり、それぞれの成長形態が確認できる。どの条件においても 3 次元核成長をしてしまっているものの、図 4-30 断面図に見られるように NaCl を基板とした場合は接触角が大きいが、その他の SrTiO_3 や MgO の場合は接触角が小さくなってくることが観察できた。このように解析は LJ ポテンシャルを用いた簡単な考察ではあったが、生成される薄膜の成長形態を定性的に調べることができた。今後、詳細な原子間の相互作用を求める第一原理からの理論と組み合わせることで、具体的な物質の薄膜成長形態を予測することができると考えられる。

Table 4-3 種々の基板材料の格子定数と融点

	格子定数, Å	融点, °C
NaCl	5.63 (立方晶)	800.4
SrTiO ₃	3.905 (立方晶)	2080
MgO	4.212 (立方晶)	2850
LaAlO ₃	a=5.365, c=13.112(菱面体晶)	2110
Al ₂ O ₃	a=4.758, c=12.991(菱面体晶)	2050
TiO ₂	a=4.594, c=2.959(正方晶)	1840
ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	*5.1 ~ 5.3(立方晶)	*2500 ~ 2600
NiO	4.19 (立方晶)	1998
CoO	4.267 (立方晶)	1935
MnO	4.445 立方晶)	1650
Cr ₂ O ₃	a=4.9607, c=13.599(菱面体晶)	2275

* 安定化剤 Y₂O₃ の量による

**Bi₂Te₃ a=4.3852, c=30.483(菱面体晶) 融点585°C

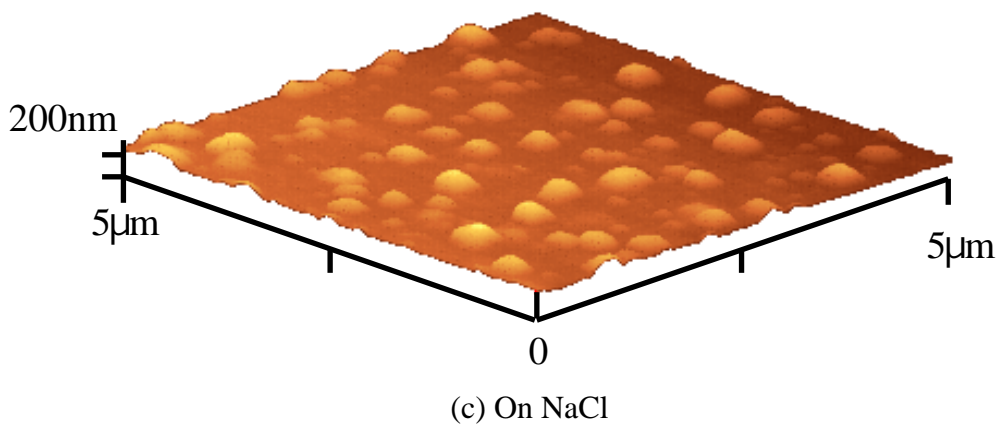
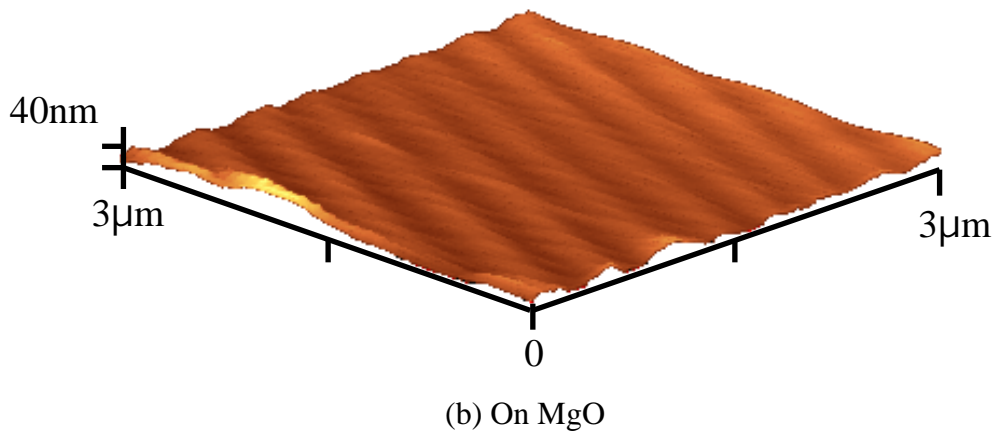
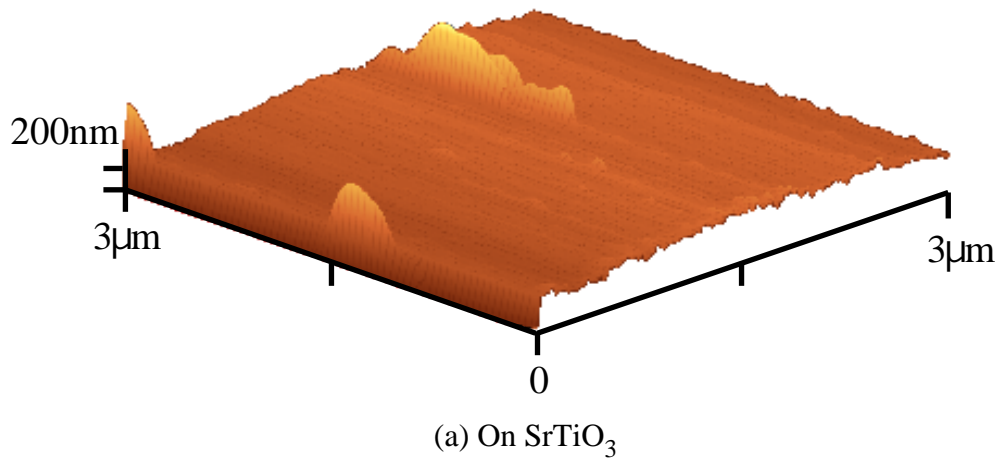
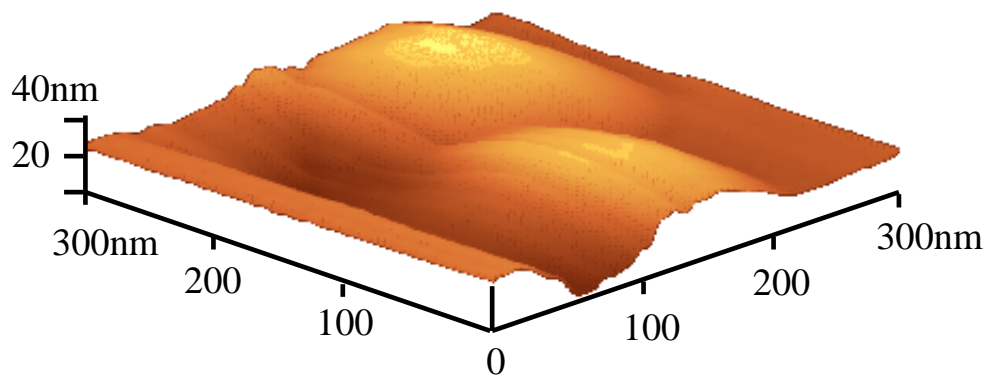
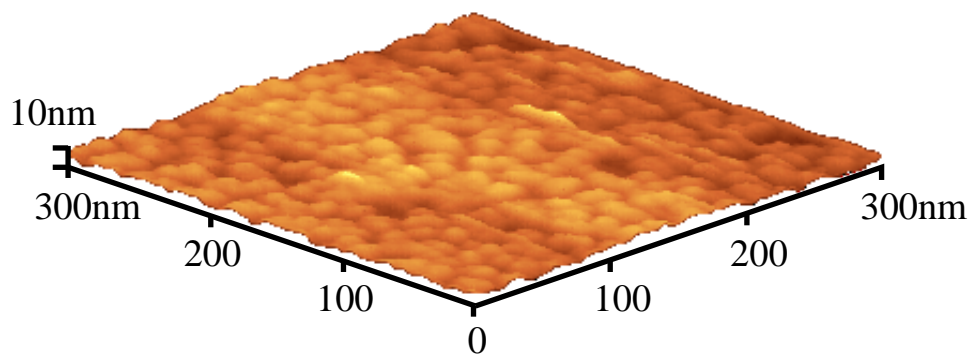


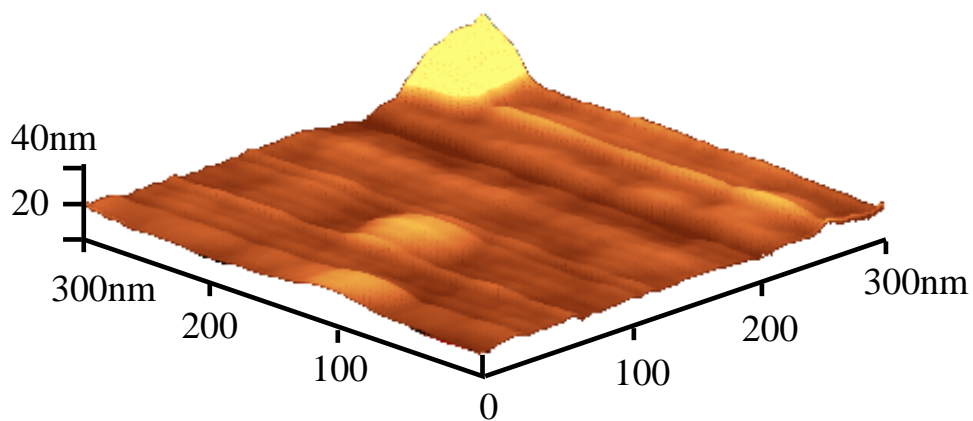
図 4-28 薄膜形状の AFM 観察結果



(a) On SrTiO_3



(b) On MgO



(c) On NaCl

図 4-29 薄膜形状の AFM 観察結果



(a) On SrTiO₃



(b) On MgO



(c) On NaCl

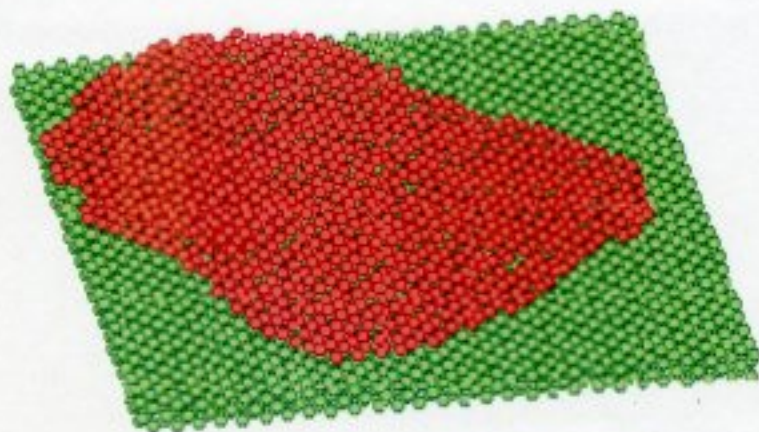
図 4-30 薄膜形状の AFM 観察結果 (断面図)

4.7 応用例

これまでの計算において、分子動力学法などと比較して圧倒的に早く原子集団の安定構造を見つけだすことを行ってきた。その結果基板と蒸着物質の相性をかえることで基板上に生成される核がどのように形成されるのかという点では分子動力学法との計算や実験結果との一致を見ることができた。ここではさらに本シミュレーションの応用を考える。

4.7.1 大きな系での計算

はじめに粒子数を増やした計算を考えた。基板は一辺が45 の周期境界で厚さ10原子層分を考慮した。基板001表面での結果を図4-31に示す。緑色の原子が基板、赤色の原子が蒸着原子である。薄膜を形成する粒子は3000個とした。結果を見ると、 の影響は先ほどと同様であったが、原子の数が小さいときはそれほど顕著に現れていなかった晶癖が原子の数を増やすとともにはっきりと見られるようになった。この計算結果は原子の数が少ないときには結晶が整っていない核が生成され、その後原子の数が増えるとともにピラミッド型の結晶が観察されるといった薄膜生成のその場観察実験[90]との一致を示している。さらに、基板表面111面にして計算を行ったところ核の形が正六角形になり基板の影響を強く受けた形が得られた(図4-32)。このような形状の基板依存性も実験結果[62]と良く一致している。

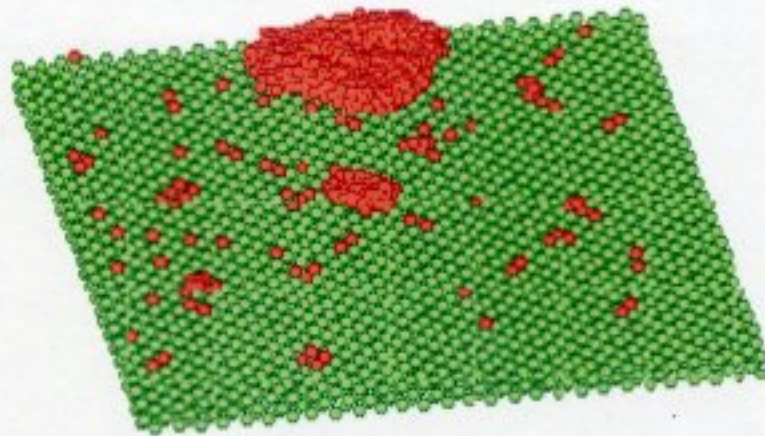


(a) $\epsilon_{\text{depo}}/\epsilon_{\text{sub}}=1.0, \sigma_{\text{depo}}/\sigma_{\text{sub}}=1.0$

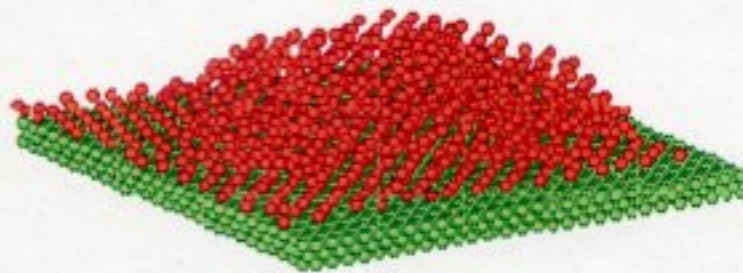


(b) $\epsilon_{\text{depo}}/\epsilon_{\text{sub}}=4.0, \sigma_{\text{depo}}/\sigma_{\text{sub}}=1.0$

Fig. 4-31 巨大な系の計算 (001) 表面



(c) $\epsilon_{\text{depo}}/\epsilon_{\text{sub}}=1.0, \sigma_{\text{depo}}/\sigma_{\text{sub}}=0.50$



(d) $\epsilon_{\text{depo}}/\epsilon_{\text{sub}}=1.0, \sigma_{\text{depo}}/\sigma_{\text{sub}}=2.0$

Fig. 4-31 巨大な系の計算 (001) 表面

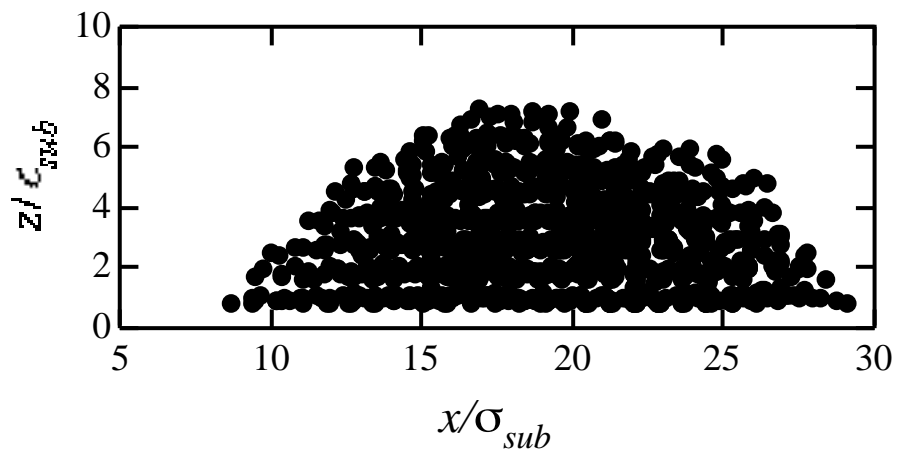
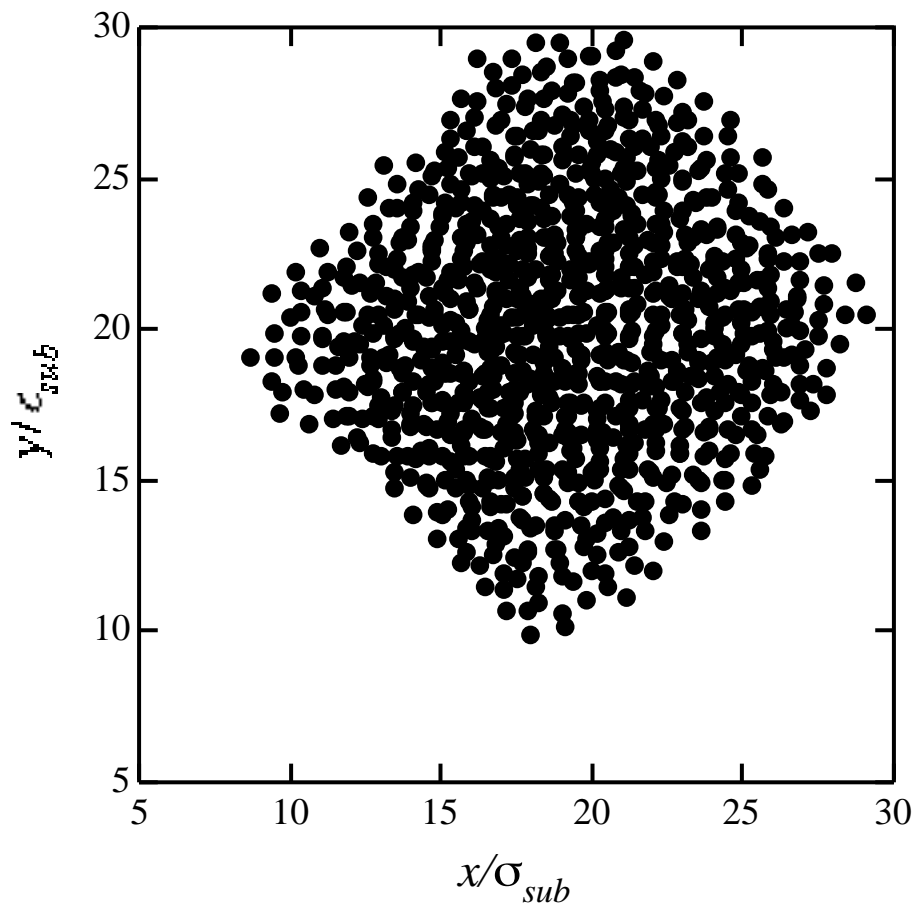


Fig. 4-31(e) 巨大な系の計算結果
 ($i_{int}/i_{sub}=4.0$, $i_{int}/i_{sub}=1.0$ 基板 (001))

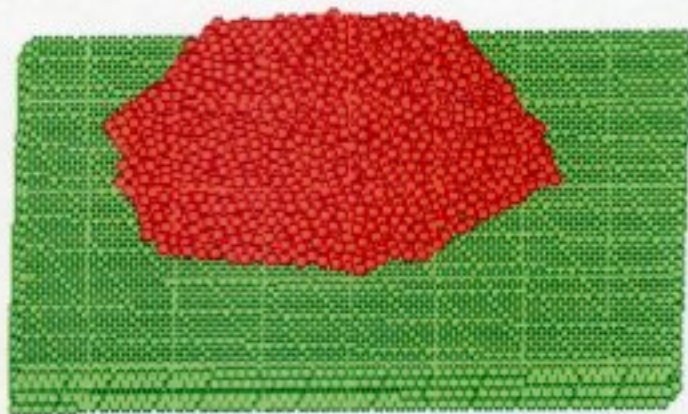


Fig. 4-32 (a) 巨大な系の計算結果
($\epsilon_{inf}/\epsilon_{sub}=4.0, \sigma_{inf}/\sigma_{sub}=1.0$ 基板(111))

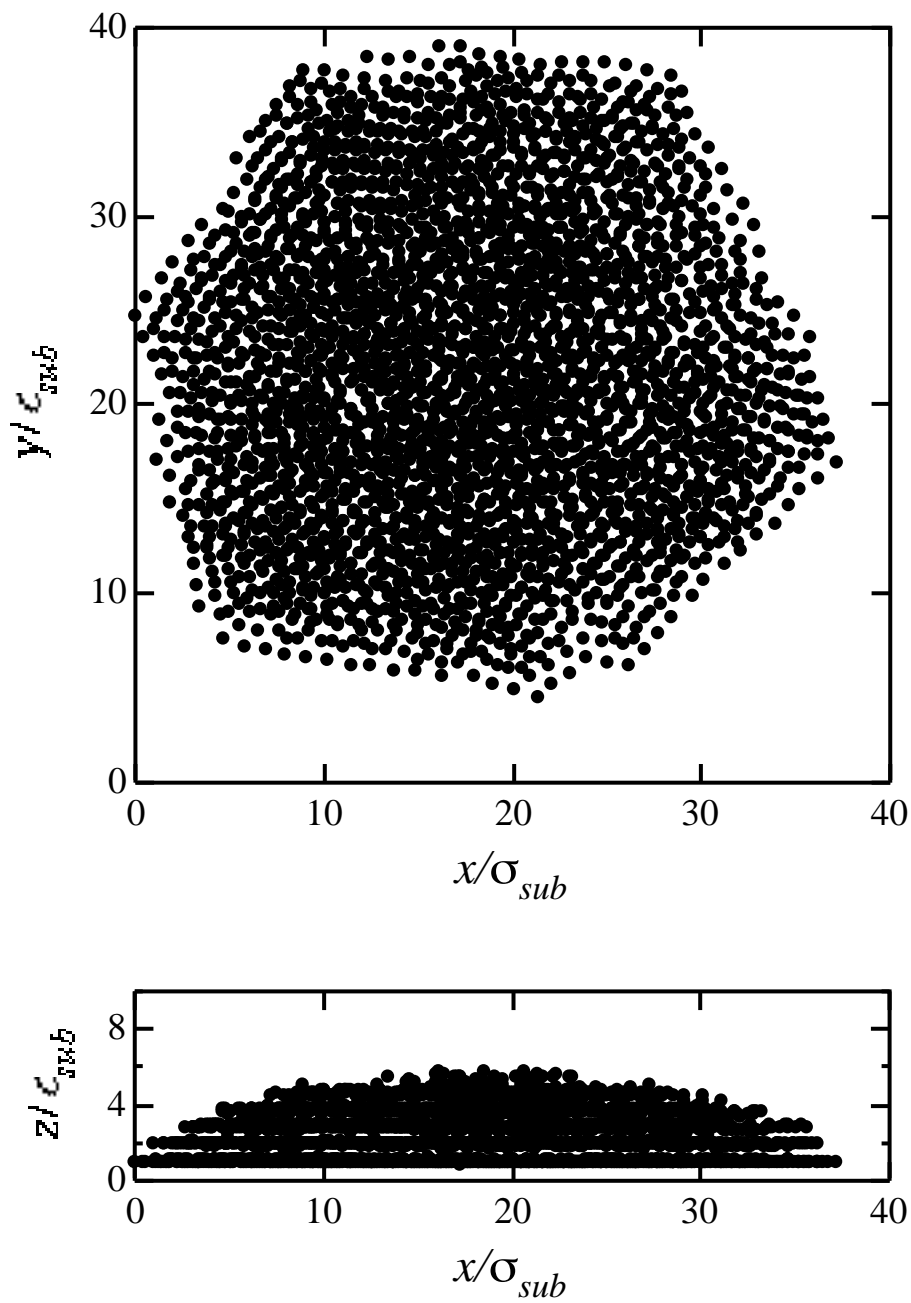


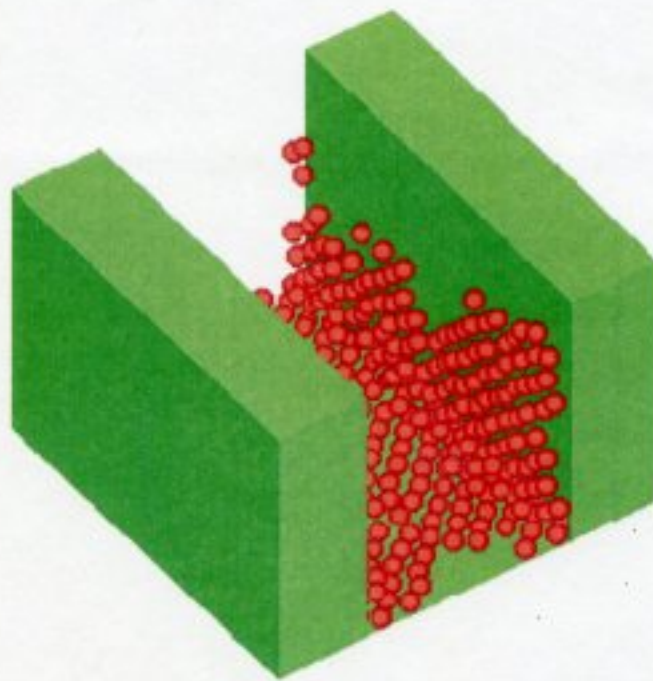
Fig. 4-32(b) 巨大な系の計算結果
 ($int_{sub}=4.0$, $int_{sub}=1.0$ 基板 (111))

4.7.2 ミクロトレンチへの埋め込み

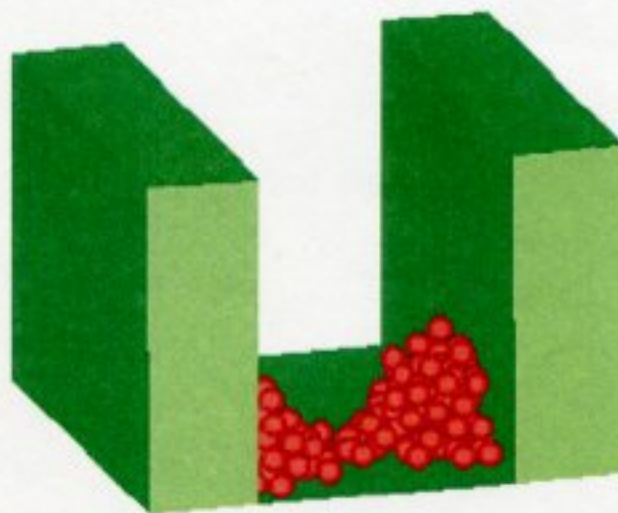
ミクロトレンチへの埋め込みでは、基板と薄膜原子の濡れ性の悪さなどから原子が埋め込まれない空間や、被覆を行う際に連続薄膜にならなかつたりと問題が生じている。このため分子動力学法による研究が行われている[89]。本手法がこのような解析に対応できるか計算を行った。

本計算では薄膜原子の相互作用の強さを変化させることでその影響を調べた。従来から言われているように濡れ性の悪い組み合わせに対しては、薄膜が作成されず核が生成してしまうが、その一方で濡れ性のよい組み合わせに対しては薄い被覆が基板の起伏に沿って行われていることが分かる(図4-33)。このように形状が複雑であっても、分子動力学法により扱えるような系は計算できることを示した。

しかし実際の作成時に観察される[89]空洞については粒子数を増やした計算(粒子数 1500 個)においても、ミクロトレンチに底から順序よく原子が配置されていくため、本計算では生じなかった(図4-34)。この空洞発生に関しては静的な要因だけでなく、分子線強度やミクロトレンチに対する蒸着方向など動的な要因が強く働いているものと考えられる。



(a) $\epsilon_{\text{depl}}/\epsilon_{\text{sub}}=0.50, \sigma_{\text{depl}}/\sigma_{\text{sub}}=1.0$



(b) $\epsilon_{\text{depl}}/\epsilon_{\text{sub}}=4.0, \sigma_{\text{depl}}/\sigma_{\text{sub}}=1.0$

Fig. 4-33 ミクロレンズ埋め込み計算

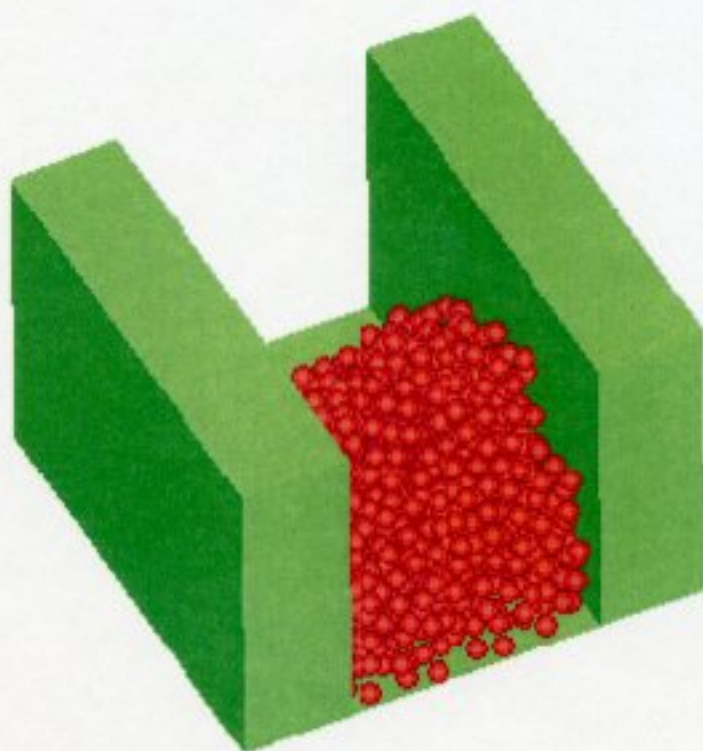


Fig. 4-34 ミクロトレンチ埋め込み計算 (粒子数 1000)
 $\epsilon_{\text{depo}}/\epsilon_{\text{sub}}=4.0, \sigma_{\text{depo}}/\sigma_{\text{sub}}=1.0$

4.8 結論

本章では遺伝的アルゴリズムを用いて多原子系の安定構造を静的に解析する手法を提案した。さらに温度の効果を考慮したポテンシャルを提案し、解析を行うことで次のような結論を得た。

1. 希ガスクラスタの安定構造の解析を行い、13がマジックナンバーであることを求め、さらにその構造が正 20 面体であることをシミュレートできた。
2. 本手法を薄膜の安定形状の解析に適用することで、従来から用いられてきた分子動力学法に比べ短時間で定量的にもほぼ同様の結果を得られるようになった。
3. LJポテンシャルを用いたシミュレーションの結果、薄膜原子と基板原子の相互作用及び原子半径の比によって薄膜成長形態を説明した。

その結果

・ Bi_2Te_3 の格子定数は $NaCl$ のそれに比べて小さく、解析と実験結果とで薄膜成長形態に3次元核成長という定性的な一致を見た。基板の格子定数が大きい場合でも同様、接触角の変化に定性的な一致をみることができた。

・ Bi_2Te_3 で層状成長させる場合は基板に Sb_2Te_3 や Bi_2Se_3 を選択することが有効と考えられる。

4. 応用として大きな系に本手法を適用することで、六方晶やピラミッド型といった実験でもサイズが大きくなってから観察される晶癖を確認することができた。
5. 温度モデルを組み込んでシミュレーションを行ったところ、希ガスクラスタの計算では MD とほぼ一致した結合のゆるみが計算でき、さらに薄膜の安定形状計算では膜が広がる傾向を見いだすことができた。薄膜生成において基板と薄膜原子の組み合わせを変更できないときは基板の加熱が連続膜の生成に有効と考えられる。

第5章

分子動力学法による

薄膜生成シミュレーション

5.1 まえがき

前章では薄膜の安定形状を静力学に基づいた手法により解析を行った。その結果、相互作用の強さおよび距離により薄膜の安定形状が整理できた。しかし、これまでの解析では既に薄膜が作成されていることが前提となっており、気相中の原子が凝縮して薄膜となる過程は考慮されていなかった。例えば、本論文2章で計測された凝縮係数の分子線強度依存性は静的なアプローチでは扱うことができない。また薄膜生成においては基板上でどれだけ原子が拡散できるかといった動力学的な効果が良い薄膜となるかどうかを決定すると定性的には言われている。基板温度を変化させて薄膜の結晶性が変化する[例えば7]ことはそのよい一例である。拡散のような動力学的な効果を変化させるパラメータとして、ここでは基板温度、並進エネルギー、分子線強度をとりあげた。これらの要素は一般的に実験においても操作される条件[例えば50]である。本章では実験では直接測定することができないメカニズムを追うことで動力学的な効果を調べ、実験結果との比較検討をおこなう。

5.2 計算モデル

温度制御した基板に任意の並進エネルギーを持った原子を入射させることにより真空蒸着の現象をシミュレートすることを考える。このようなモデルはSiなど実際に作成が行われる原子に対してシミュレーションも行われている[90]が、本計算では原子は希ガス原子とした。これは蒸着現象を最も単純化してそのメカニズムを中心に調べるためである。

5.2.1 計算に用いた原子

近年は第一原理から原子間のポテンシャルを求めて計算する簡便な手法[91]が開発され、水の物性研究などに応用されてはきた[92]が、最先端のコンピュータを用いても扱える原子の数はせいぜい数100個が限界であり、蒸着現象を扱う[93]にはまだ厳しい現状である。これは量子力学の多体問題の扱いに起因しており、ここしばらく分子動力学シミュレーションの主流はポテンシャルは既知の不変の関数とした扱いとなる[94]と考えられる。そのためポテンシャルには逆べき乗ポテンシャル、その組み合わせであるレナード・ジョーンズ6-12ポテンシャルや指数関数-6ポテンシャル、およびもう少し複雑な半理論模型を対象とするものが主流となる。今回は作成される薄膜の形状および構造に対して、何が影響をおよぼすのか知るため最も単純なモデルとしてレナード・ジョーンズ6-12ポテンシャルを用いた。

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\frac{\sigma}{r}^{12} - \frac{\sigma}{r}^6 \right] \dots \dots \dots (5-1)$$

原子として基板は A_r 原子、入射原子には K_r を想定した。それらの物性[95]およびパラメータを表5-1, 2に示す[96]。薄膜が成長する際には実験では島状成長することが多く観察され[97]ている。前章までの解析により、その成長形態は基板と蒸着原子のもつポテンシャルの深さ ϵ と見かけの原子間距離 σ の組み合わせで決まることが求められた。 ϵ が基板と蒸着原子とでほぼ同じであれば蒸着原子の σ が基板原子のものより大きければ島状成長をする。このような条件をみたす希ガス原子の組み合わせとして A_r と K_r をシミュレーションの対象とした。

A_r - K_r 間のポテンシャルのパラメータにはポテンシャル深さとして A_r と K_r の

相乗平均、原子半径にはそれらの相加平均[96]を用いた。

$$\sigma_{Ar-Kr} = \frac{\sigma_{Ar} + \sigma_{Kr}}{2} \quad \dots \dots \dots (5-2)$$

$$\varepsilon_{Ar-Kr} = \sqrt{\varepsilon_{Ar} \varepsilon_{Kr}} \quad \dots \dots \dots (5-3)$$

また Ar 原子同士の計算には簡単化のためバネ型ポテンシャルを用いた。

$$\phi(r) = \frac{1}{2}\kappa(r - r_0)^2 - \varepsilon_{Ar} \quad \dots \dots \dots (5-4)$$

バネ型ポテンシャルのパラメータは LJポテンシャルとのフィッティングによって決定し(図5-1)、 κ には表5-1に示す値を用いた。バネ型ポテンシャルを用いることにより基板温度が高くなると LJポテンシャルとの差は大きくなり、基板同士は強い結合力によってつながっていることになる。

表 5-1 Ar と Kr の物性値

密度, g/cm ³ (at 0K)	結晶構造	融点, K	沸点, K
1.809	f.c.c.	83.95	87.25
3.38	f.c.c.	116.55	119.75

表 5-2 Ar と Kr のポテンシャルパラメータ

	1.88N/m	<i>Ar-Ar</i> spring constant
r_0	3.4Å	<i>Ar-Ar</i> equilibrium distance
m_{Ar}	6.63×10^{-26} kg	<i>Ar</i> mass
V_{Ar-Kr}	1.94×10^{-21} J	<i>Ar-Kr</i> well depth
r_{Ar-Kr}	3.53Å	<i>Ar-Kr</i> collision distance
V_{Kr}	2.25×10^{-21} J	<i>Kr-Kr</i> well depth
r_{Kr}	3.65Å	<i>Kr-Kr</i> collision distance
m_{Kr}	13.95×10^{-26} kg	<i>Kr</i> mass

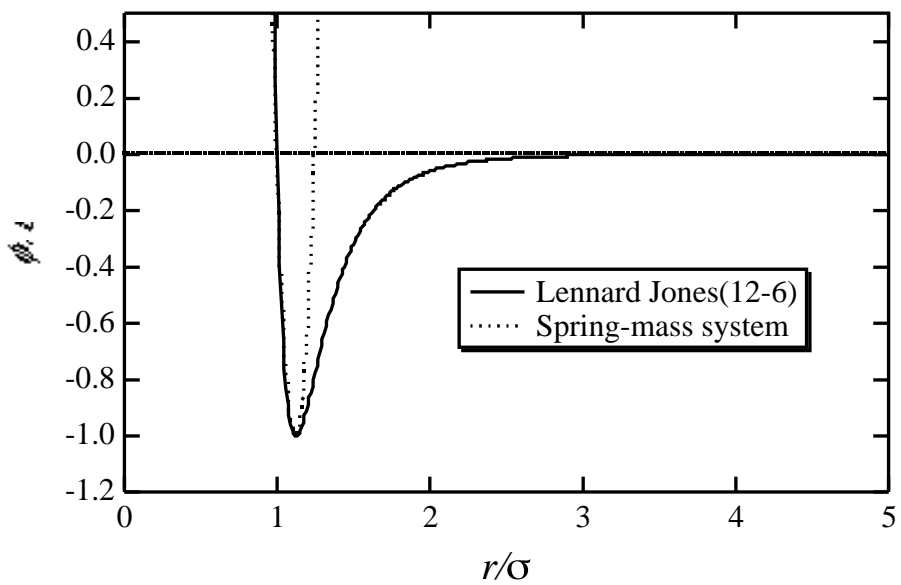


Fig.5-1 LJ ポテンシャルとバネ - マสปotenシャル

5.2.2 計算アルゴリズム

計算では基板原子 Ar の物性値を用いて無次元化を行った。

$$\text{長さ} \quad r^* = r/\sigma_s \quad (3.40\text{\AA}) \quad \dots \quad (5-5)$$

$$\text{エネルギー} \quad \phi^* = \phi/\epsilon_s \quad (1.67 \times 10^{-21}\text{J}) \quad \dots \quad (5-6)$$

$$\text{時間} \quad (2.02 \times 10^{-12} \text{ sec})$$

$$t^* = t/\tau = \frac{t}{\sqrt{\frac{m_s \sigma_s^2}{\epsilon_s}}} \quad \dots \quad (5-7)$$

有次元の値を合わせて示した。

運動方程式の数値積分には時間刻みを $t^*=5f_s$ とし、ベルレ法[98]により行った。

$$m\ddot{x} = \mathbf{F}(t) \quad \dots \quad (5-8)$$

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2 \mathbf{F}(t)}{m_i} \quad \dots \quad (5-9)$$

ここで

$$\mathbf{F}(t) = -\frac{d\phi}{dr} \frac{x_{ij}}{r} = -\frac{d\phi}{dr} \frac{x_{ij}^*}{r^*} = -\frac{d(\epsilon_s \phi^*)}{d(\sigma_s r^*)} \frac{x_{ij}^*}{r^*} = \frac{\epsilon_s}{\sigma_s} \frac{x_{ij}^*}{r^*} F(t) \quad \dots \quad (5-10)$$

と書けるから、右辺第3項は

$$\frac{(\Delta t)^2 \mathbf{F}(t)}{m_i} = \frac{m_s}{m_i} \frac{\sigma_s^2}{\epsilon_s} \left(\Delta t^* \right)^2 \frac{\epsilon_s}{\sigma_s} \frac{x_{ij}^*}{r^*} F(t) \quad \dots \quad (5-11)$$

結局、運動方程式は

$$x^*(t + \Delta t) = 2x^*(t) - x^*(t - \Delta t) + \frac{m_s}{m_i} \left(\Delta t^* \right)^2 \frac{x_{ij}^*}{r^*} F(t) \quad \dots \quad (5-12)$$

と無次元量で書き表せる。

温度についてはボルツマン定数 k を用いて以下のように無次元化を行った。

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon} \quad (122.6\text{K}) \quad \dots \quad (5-13)$$

計算の時間短縮化のため帳簿法[98]を 1000step ごとに行った。また計算の Cutoff には 3.5 _{kr} (12.8Å) を用いた。

5.2.3 基板の計算

Ar 原子からなる基板は全部で 6 層とし、その構造を面心立方格子とした (図 5-2)。通常の蒸着は(001)面を表面としたが、適宜(111)面を用意した。基板の最下層は入射原子による運動量で平行移動してしまわないように固定層とした。その上 3 層は温度制御層とし、速度スケーリング[98]により温度を一定とした。基板の温度はその基板を構成する原子のもつ運動エネルギーから定義する [87]ものとした。温度スケーリングはこの温度制御層の 3 層の平均温度 T_s と目標温度 T_0 から係数 k_T を定め 1000 ステップごとに行った。

$$T_{sub} = \frac{2}{3k} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} m v_{old}^2 \quad \dots \dots \dots (5-14)$$

$$k_T = \frac{T_0}{T_{sub}} \quad \dots \dots \dots (5-15)$$

$$v_{new} = k_T v_{old} \quad \dots \dots \dots (5-16)$$

その上2層は温度伝導層として、温度制御を行わない層を配置した。xy方向は周期境界条件としz方向は自由境界[5-9]とした。基板の大きさはおこなう計算により適宜変化させた。入射原子の運動 (拡散、再蒸発) を調べるときには平面方向の面積を稼ぐため1層あたり12 ×24原子とし、蒸着薄膜の構造、形状を調べる際には厚さ方向にも膜の大きさを稼ぐように1層あたりの原子を6 ×12原子とした。

蒸着計算を始めるにはまずはじめに基板温度を設定した温度(1.23K ~ 79.6K) に調節することから行った。基板温度 (5ps, 1000step ごとの平均値) の時間変化を図 5-3 に示すが、50ps 程度でほぼ設定温度になっていることが分かる。20000step(100ps)までは固定層を除く基板全 5 層の温度制御を行い、次の 40000step(200ps)までは温度制御層だけの速度スケーリングを行った。温度によってはごくわずかふらつくような挙動をみせるがそれほど大きな値ではなく問題ないと思われる。このように設定温度にした基板を用意してから、設定した入射間隔時間でランダムな位置 (図5-4) から設定した速度を持つ入射原子を垂直方向から入射させた。ここで用いた乱数は条件を変えた計算でも同じになるようにした。

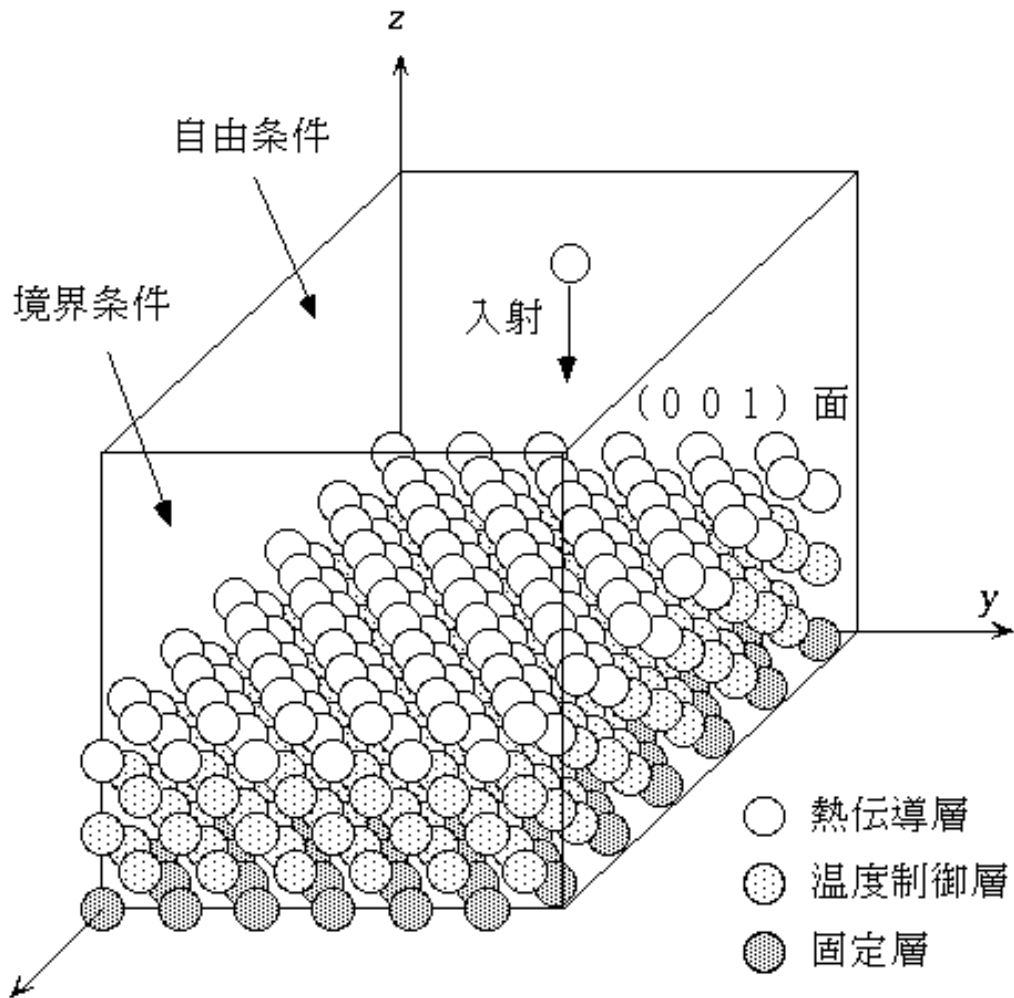


Fig. 5-2 真空蒸着法の計算モデル

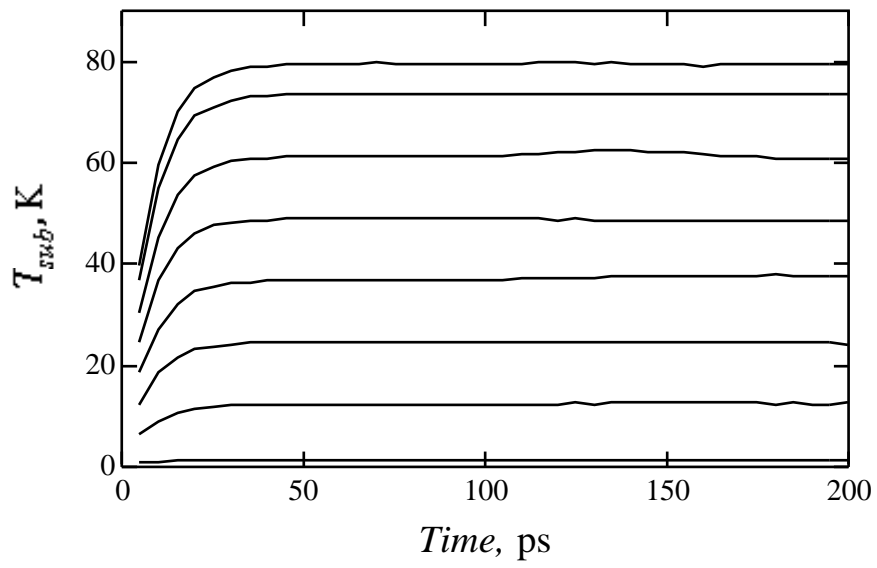


Fig. 5-3 初期の基板温度調節

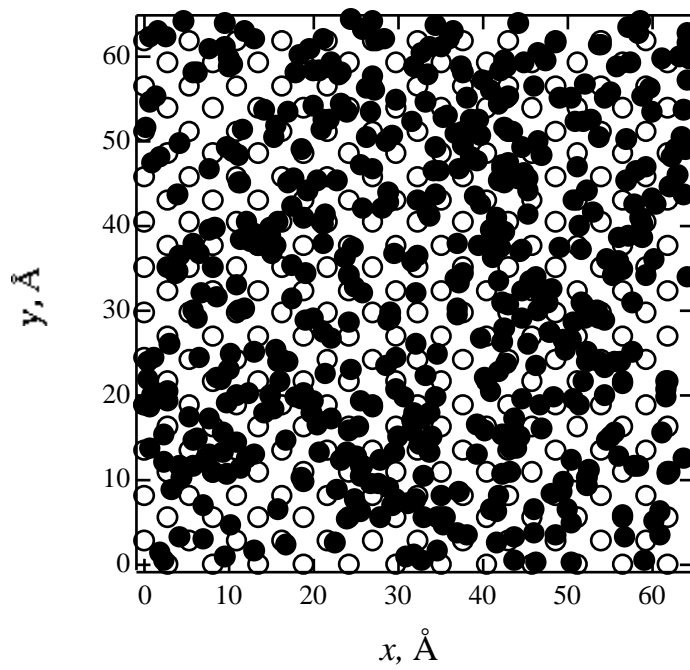


Fig. 5-4 z 軸方向から見た蒸着原子入射位置

5.3 計算結果と考察

5.3.1 薄膜原子の再蒸発

基板温度の影響

薄膜を作成するには、どのような条件（分子線強度、基板温度）のもとで蒸着をどれだけの時間行えば目的とする膜厚が得られるのか知ることは重要である。基板に到達した原子がすべて薄膜を構成するものとなる（凝縮係数 =1）のであれば、分子線強度（元素とルツボ温度）から予測ができる。ところがこれまでの *Ag on NaCl* の蒸着において、たった数10 程度の基板温度差で膜が全く生成されない[47]結果が得られている。分子線強度についても速度選別を行った際には計算で予測される以上の蒸着時間が必要であることが *Ag on NaCl* の実験でも指摘されていた[15]が、本論文 2 章において膜厚を AFM で測定し、一方、分子線強度をチョッパーで調節し水晶振動式膜厚計でその大きさを測定することで凝縮係数が分子線強度の影響を受けていることを明らかにした。以上の現象のメカニズムを調べるため、基板温度、並進速度の点に着目してシミュレーションを行った。分子線強度についてはまず入射インターバルを 10000step(50ps)と一定とした。計算条件を表 5-3 に示す。

ここでは計算時間内に再蒸発した原子をカウントすることで凝縮係数を近似的に求めた。はじめに基板温度の影響から調べた。横軸に基板温度、縦軸に再蒸発した原子数を図5-5にプロットした。基板温度が60Kを過ぎたあたり（ $T^*=0.5 \sim 0.6$ の間）で再蒸発した原子の数が急激に変化していることが分かる。およそ 10K といった少ない温度変化でも、その結果に大きく影響を及ぼす実験結果[47]と定性的に一致している。

さらに横軸 $1/T$ 、縦軸に再蒸発した原子の数を対数でプロットすると直線になり（図 5-6）、アレニウスの式で表現できることが分かる。

$$n = N_0 \exp -\frac{E_a}{kT} \dots \dots \dots (5-16)$$

直線の傾きから再蒸発に必要な活性化エネルギー E_a を知ることができ、その値は $8.45 \times 10^{-21} \text{J}$ であった。これは *Ar-Kr* 原子の結合エネルギー（ $1.94 \times 10^{-21} \text{J}$ ）のおよそ

Table 5-3 再蒸発及び拡散の計算条件 (分子線強度一定)

Cal. No.	基板温度, K	入射速度, m/s
R-1	24.5 (0.2)	135 (0.8)
R-2	24.5 (0.2)	269 (1.6)
R-3	24.5 (0.2)	404 (2.4)
R-4	36.8 (0.3)	135 (0.8)
R-5	36.8 (0.3)	269 (1.6)
R-6	36.8 (0.3)	404 (2.4)
R-7	49.0 (0.4)	135 (0.8)
R-8	49.0 (0.4)	269 (1.6)
R-9	49.0 (0.4)	404 (2.4)
R-10	61.3 (0.5)	135 (0.8)
R-11	61.3 (0.5)	269 (1.6)
R-12	61.3 (0.5)	404 (2.4)
R-13	73.6 (0.6)	135 (0.8)
R-14	73.6 (0.6)	269 (1.6)
R-15	73.6 (0.6)	404 (2.4)
R-16	79.6 (0.65)	135 (0.8)

Kron Ar (001)面

入射インターバル 50ps (10000step)

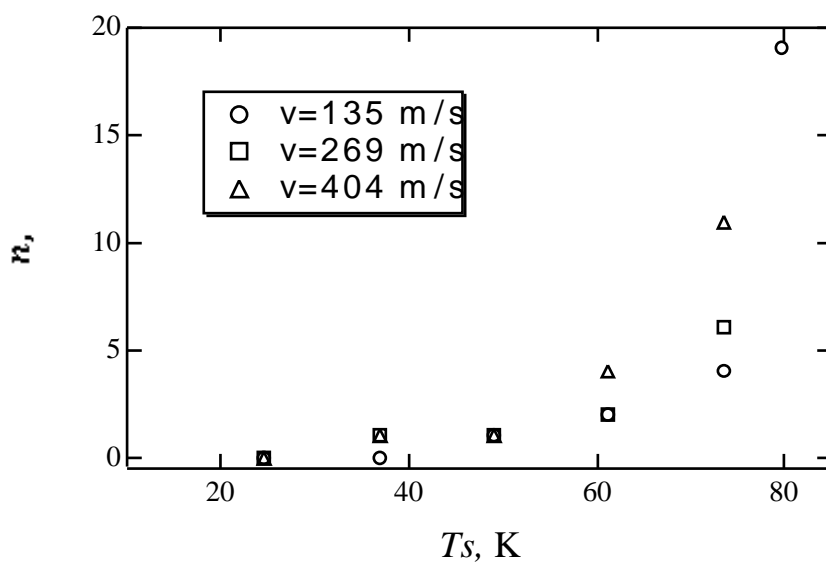


Fig. 5-5 基板温度と再蒸発した原子の数

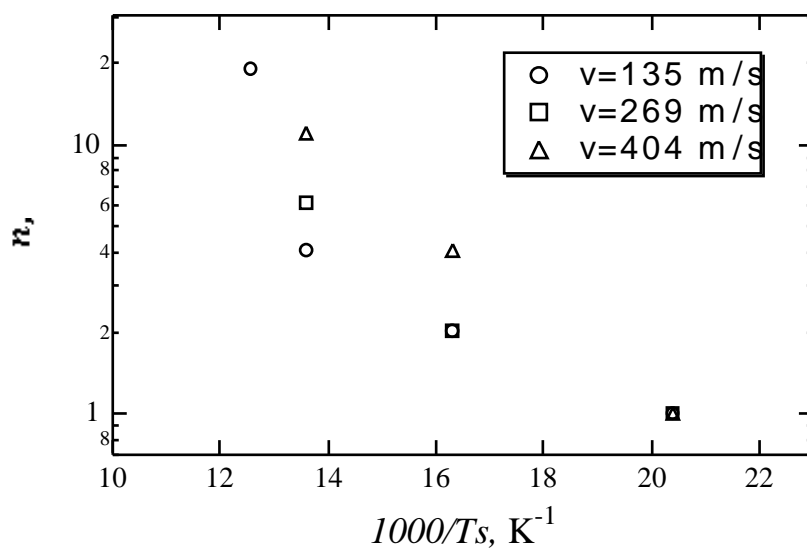


Fig. 5-6 再蒸発原子数のアレニウスプロット

4倍に相当する。この値は、ゴースト粒子を用いることで基板の計算を大幅に省略して行われた計算結果[99]によく一致している。再蒸発した原子は Kr のクラスタからではなく、基板上でクラスタから孤立した原子であることが多い。そのため図5-7に灰色線で示すような結合を切り放すためのエネルギーが再蒸発に必要な活性化エネルギーであると近似的に考えてもよいと思われる。図5-5, 6中には原子の入射速度を変化させた結果も併せて示したが、再蒸発には入射エネルギーの違いがほとんどみられなかった。この点の考察は後に述べる。

入射時刻の影響

次にどの原子が再蒸発したのか調べたところ薄膜生成の初期に投入された原子が多いことがわかった。薄膜生成が進むと再蒸発するまでにかかる時間が経過しても投入された原子は再蒸発しなかった。これは薄膜が生成されているところへ Kr 原子が投入されれば、 Kr 原子は基板上で孤立することなくクラスタとして存在でき、再蒸発しにくくなるためと考えられる(これはクラスタとして存在するほうが結合手が増えることで基板から切り放すのに必要なエネルギーが増加するためである)。図5-15に基板上のクラスタサイズの時間変化を示す。時間の経過とともに原子同士が合体していく様子が見られるが、多原子クラスタを生成する時間はどの基板温度においてもおよそ 1500ps であった。薄膜生成初期において $T=73.6K(T^*=0.6)$ では孤立した原子が再蒸発するのに必要な時間は 500 ~ 1000ps であり、クラスタを生成するよりも再蒸発するほうが短い時間であった。(低い温度では再蒸発する原子が少ないため平均がとれなかった、また再蒸発した原子は 5ps ぐらいで突発的に蒸発していた)

以上の理由から基板温度が上昇し、再蒸発するのに必要な時間がクラスタ生成する時間よりも短くなった条件では圧倒的に再蒸発する原子の数が増えると考えられる。次にクラスタ生成する時間を変化させて(分子線強度を変化させる)その影響を調べた。

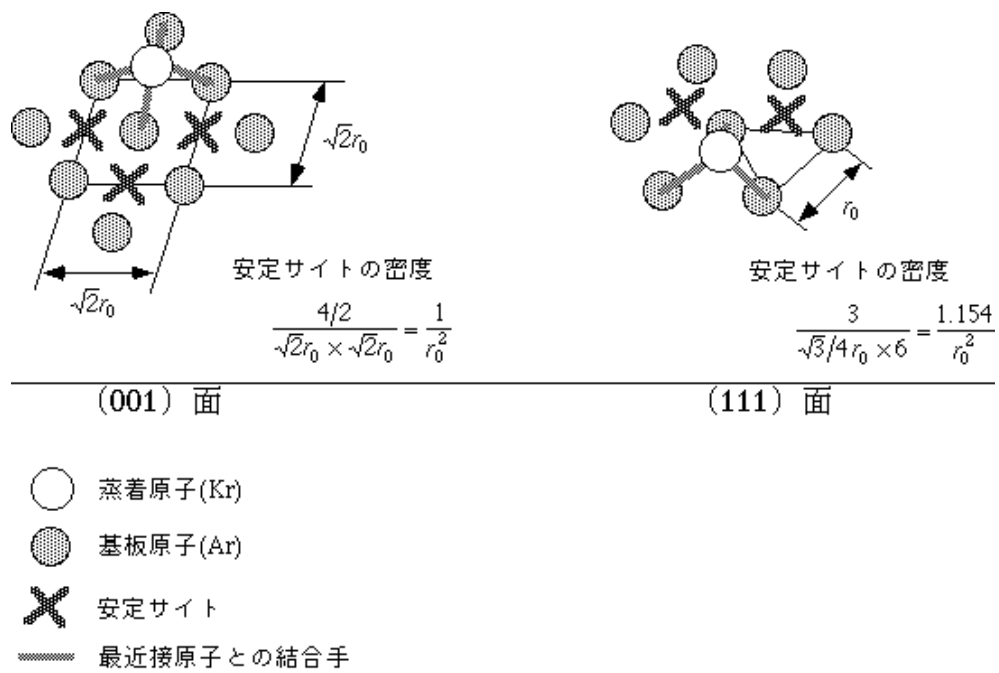


Fig. 5-7 蒸着原子と基板の結合モデル

分子線強度の影響

ここでは基板温度 $T=79.7\text{K}(T^*=0.65)$ と再蒸発する原子が多い条件において、分子線強度を変化させた（表 5-4）シミュレーションを行った。その結果を図 5-8 に示す。横軸に入射インターバル時間、縦軸に再蒸発した原子数をプロットした。再蒸発は原子の入射インターバルが大きくなるにつれて起こりやすくなり、実験で見られた凝縮係数の分子線強度依存性と同様な傾向が見られた。入射インターバルを小さくした（分子線強度を強くした）場合、1500ps ほどかかっていたクラスタの生成がインターバルにほぼ比例して短くなり、それに併せて再蒸発した原子数も減少した。これらの理由から再蒸発には基板上での原子同士の衝突と合体が影響を及ぼしていると考えてよいと思われる。

基板の配向性の影響

さらに基板上での合体が重要であることを確かめるため(111)面に表面を変えてシミュレーションを行った。(111)面は安定サイトの密度が(001)面に比べて多く（図5-7）、基板上で原子が衝突しにくくなる。その一方で蒸着1原子と基板原子の結合手が減少（3/4）する。この2つの効果により再蒸発する原子の数が(001)面に比べて増加すると考えられる。シミュレーション結果は予想通り増加した（図 5-8 印）。計算終了時において(001)面で 19 個の原子が再蒸発し(111)面では 39 個の原子が再蒸発した。

この結果は結合手からおおよその見積もりをした活性化エネルギーから得られるボルツマン因子の比(単原子の蒸発のしやすさ)とそれぞれの安定サイトの密度比(衝突のしやすさ)の積とおおよそ一致していた。

$$n_{eva(111)} / n_{eva(001)} = e^{-\frac{E_a(111)}{kT_s}} / e^{-\frac{E_a(001)}{kT_s}} \times 1.154 = e^{-\frac{3}{4}} \times 1.154 = 2.4 \quad \cdot \cdot (5-17)$$

Table 5-4 再蒸発シミュレーションにおける分子線強度の大きさ

Cal. No.	基板温度, K	入射間隔, ps
I-1	79.6 (0.65)	50 (10000step)
	79.6 (0.65)	25 (5000step)
	79.6 (0.65)	10 (2000step)
	79.6 (0.65)	5 (1000step)
I-5*	79.6 (0.65)	50 (10000step)

KronAr
 *1~4 (001)面 5は(111)面
 入射速度 135 m/s (0.8)

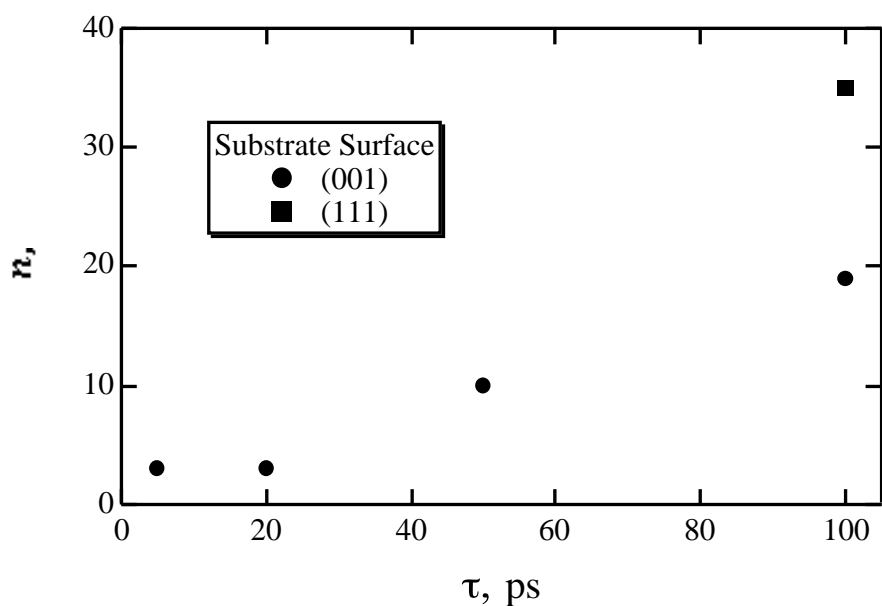


Fig. 5-8 再蒸発した原子数と入射インターバル（分子線強度）の関係

5.3.2 原子の基板上での拡散

次に基板上での原子の拡散を調べた。均一な薄膜ができるかどうかは基板上での原子の拡散が重要であると言われている。図 5-9 に薄膜生成のモデル[5-11]を示す。基板（図中白丸）に到着した蒸着原子（黒丸）は拡散により基板上を動き回り、一部は再蒸発する。その後再蒸発せずに拡散し続けた原子は基板上のクラスタに取り込まれるが、表面拡散が小さく薄膜生成の核に取り込まれないときは自分自身が核となり、不均一な薄膜を生成するきっかけとなる。

薄膜生成に関しては原子の衝突と合体を考慮した統計学的なモデル[101]や、モンテカルロ法[102]によるアプローチも行われ、原子の表面拡散は基板温度の関数としてアレニウスの式が用いられてきた。薄膜生成のモデルが表面拡散を中心に立てられているため、計算結果から得られる成長速度は基板温度によって影響を受けている。さらに拡散の仮定としてアレニウスの関係が成り立つかどうかは、これまでのアプローチ法にとっては定量的に薄膜の成長がシミュレートできるかという点において重要な問題である。ここでは基板温度の拡散に及ぼす影響を調べるため、再蒸発のときと同様に表 5-3 に示すパラメータのもと計算を行った。

拡散係数は単位時間にどれだけの距離を動くことができるかという指標であり、平均移動距離を求めることによって以下のように求めることができる[99]。

$$D_1 = \frac{\langle r^2(t) \rangle}{2nt} = \frac{\langle [x(t) - x(0)]^2 + [y(t) - y(0)]^2 \rangle}{2nt} \dots \dots \dots (5-18)$$

(t)

式中の n は自由度を表しており、基板上の運動は xy 方向の平面2次元運動であるため通常 $n=2$ として計算を行う。原子の平均移動距離の時間変化を図 5-10 に示す。ここでは入射速度 $v=135\text{m/s}$ 、入射インターバル 50ps と一定のもとで基板温度を変化させた結果を代表としてプロットした。どの基板温度に対してもほぼ一直線に拡散距離が伸びているのがわかる。式 (5-18) を見てわかるように、この直線の傾きから拡散係数を求めることができる。次に求めた拡散係数を図 5-11 に示す。拡散係数と基板温度はアレニウスの式に従っており、横軸に温度の逆

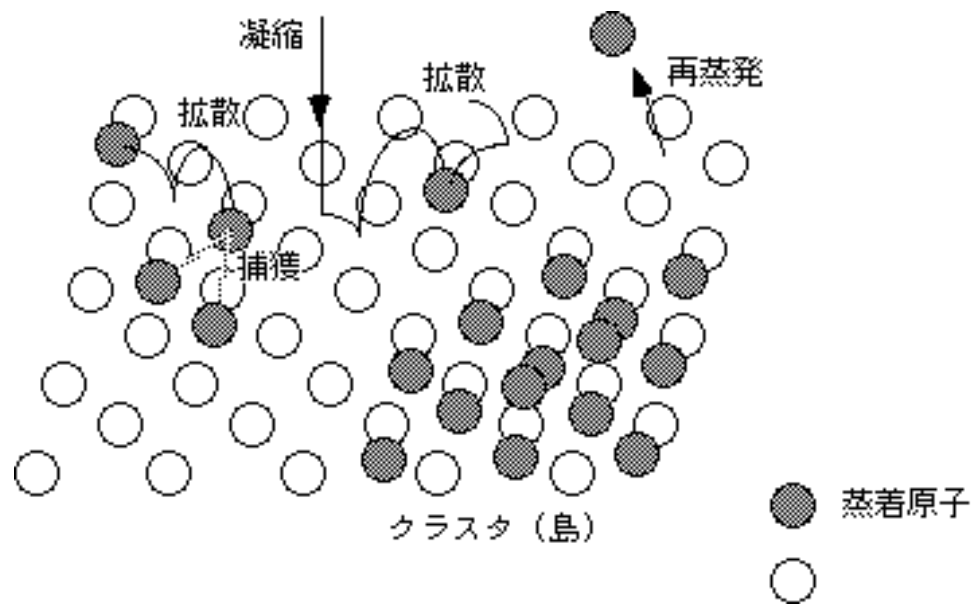


Fig. 5-9 薄膜の成長モデル

数、縦軸に拡散係数を対数でプロットしたところ直線の関係が得られた。

$$D = D_0 \exp -\frac{E_D}{kT} \dots \dots \dots (5-19)$$

これはこれまでのさまざまな薄膜成長モデルにおいて拡散のモデルが物理現象に従っていたことを意味する。拡散に必要な活性化エネルギーであるが、これは先ほどの再蒸発の時と同様直線の傾きから知ることができる。その結果、活性化エネルギーは $3.46 \times 10^{-21} \text{J}$ と求まり、これは *Ar-Kr* の結合エネルギーはのおよそ 1.5 倍であった。基板のポテンシャル面がもつ凹凸の尾根の部分がもつ障壁で一番低いところが $3.01 \times 10^{-21} \text{J}$ であり、双方はほぼ同じ大きさとなっている。T=73.6K、 $v=135 \text{m/s}$ 、入射インターバルが 50ps の計算条件で原子が基板上を拡散するときの一例を図 5-12 に示す。図中の白丸は基板原子であり、蒸着原子にとってはポテンシャルの高い位置となる。原子の動きを黒線で表示したが、一部例外はあるものの基板原子と基板原子の間隙でポテンシャルの低いところを蒸着原子が通っていく様子が見られる。このような結果からも拡散の活性化エネルギーは表面でのポテンシャル分布から見積もることができることが示された。

以上の再蒸発及び拡散現象において、アレニウス型の傾向が見られたことは計算が正しいことと、これまでに行われてきた仮定が正しかったことを裏づける結果となった。次に本シミュレーションによりはっきりとした効果が現れなかった並進エネルギーの効果について詳しく調べることにする。

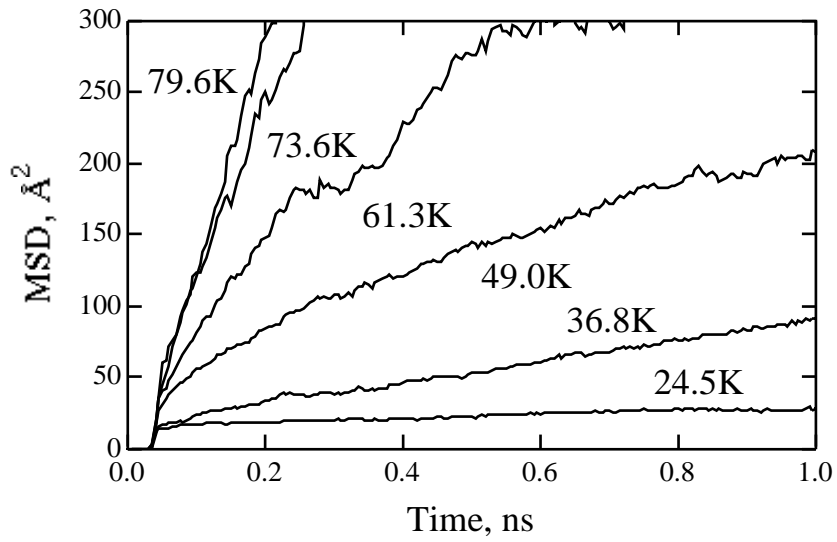


Fig. 5-10 平均移動距離(Mean Square Displacement)と基板温度

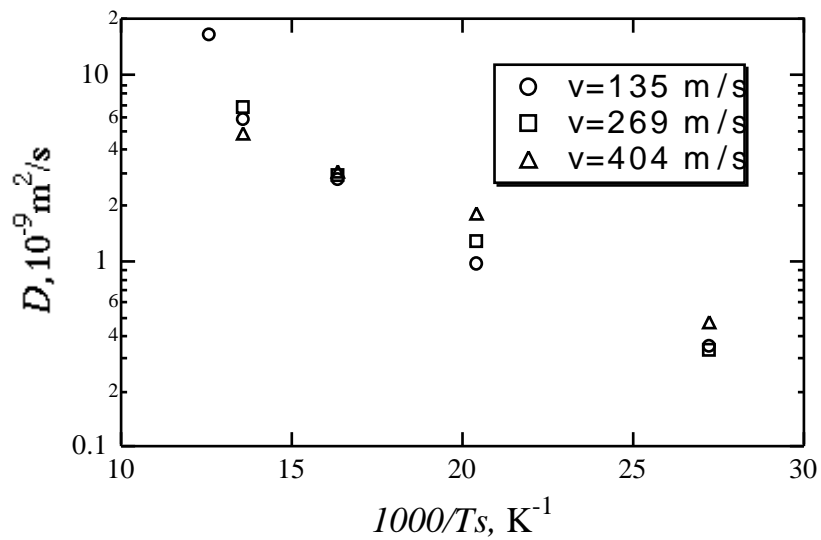


Fig. 5-11 拡散係数のアレニウスプロット

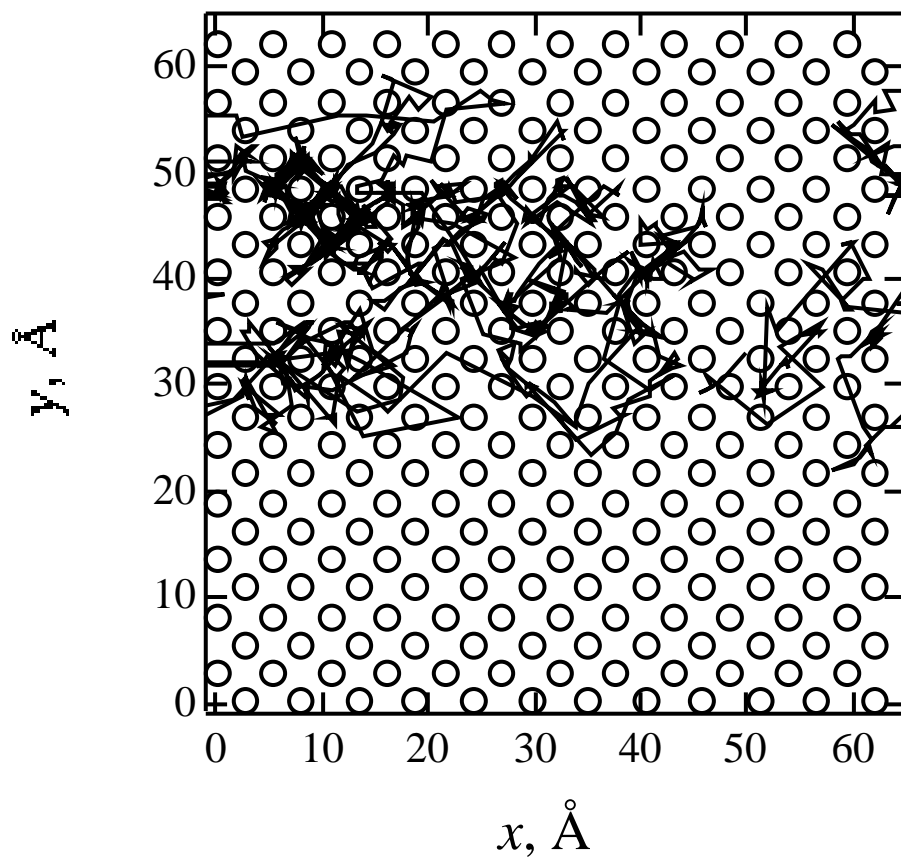


Fig. 5-12 原子が基板上を拡散する様子

5.3.3 並進エネルギーの効果

蒸着原子が基板に到達した場合、その次には持っていた並進エネルギーを基板に放出しながら運動し、やがて基板と平衡になり基板温度に相当するエネルギーをもって付着すると言われている[100]。そのため、大きな並進エネルギーを持っていれば基板温度が高いものと同様な効果となり、蒸着原子は基板上を長く拡散することができ、エピタキシャル温度を下げるができると考えられる。井上らは速度選別器を用いた実験によりその効果を確かめようとしたが、同時に分子線強度も弱くなってしまったため、はっきりと並進エネルギーの効果を実験で確かめることは困難であった[47]。また本論文2章でも、速度選別を行うと分子線強度を弱くする効果が現れ薄膜を作成するまでに至らなかった。

本節では蒸着原子の並進エネルギーの効果を調べることを行った。計算条件を表5-5に示す。3通りの各温度条件 ($T=12.3, 36.8, 61.3\text{K}$) に対し、2通りの入射速度 ($v=135, 404\text{m/s}$) を設定した。入射エネルギーの大きさは実験時と同様に熱エネルギー程度のものである。1原子だけのデータでは、ばらつきが大きく傾向がつかめないため、一つづつ入射させた結果に対して100回平均を取ったものをグラフにプロットした。100回の計算では投入座標の xy の位置を乱数によって決定する(図5-4)ことで入射位置の影響がでないよう配慮した。

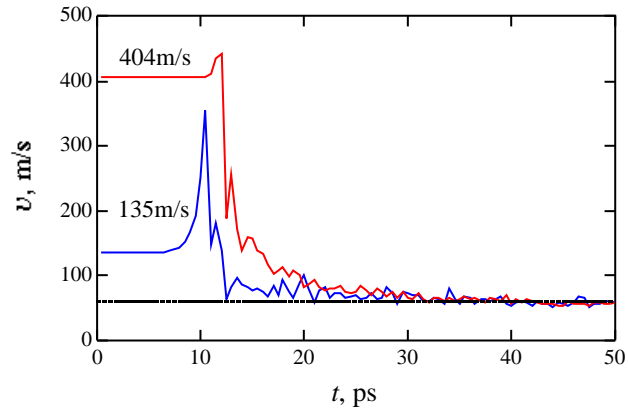
並進エネルギーの時間変化を図5-13に示す。はじめは設定した一定の入射速度で基板に近づき、やがて基板からの力を受け始めると急激にその速度を増し、基板に到着する様子がわかる。しかし到達後はほぼ10数psで蒸着原子の並進エネルギーは基板に輸送され、基板温度程度となっていることがわかる。このように入射時の状態がすばやく消えてしまうため、薄膜成長において本シミュレーションでは並進エネルギーの効果がほとんど現れなかった(図5-6, 11)ものと考えられる。しかしながら井上らの実験によれば少しではあるが、並進エネルギーの影響が現れており、今後は用いるポテンシャルをの検討など、さらに厳密な計算を行うことが必要と考えられる。

Table 5-5 並進エネルギーの影響を調べる際の計算条件

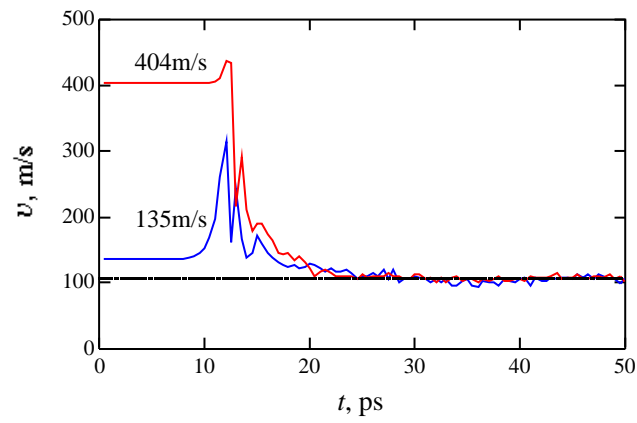
Cal. No.	基板温度, K	入射速度, m/s
E-1	12.3 (0.1)	135 (0.8)
E-2	12.3 (0.1)	404 (2.4)
E-3	36.8 (0.3)	135 (0.8)
E-4	36.8 (0.3)	404 (2.4)
E-5	61.3 (0.5)	135 (0.8)
E-6	61.3 (0.5)	404 (2.4)

Kron Ar (001)面

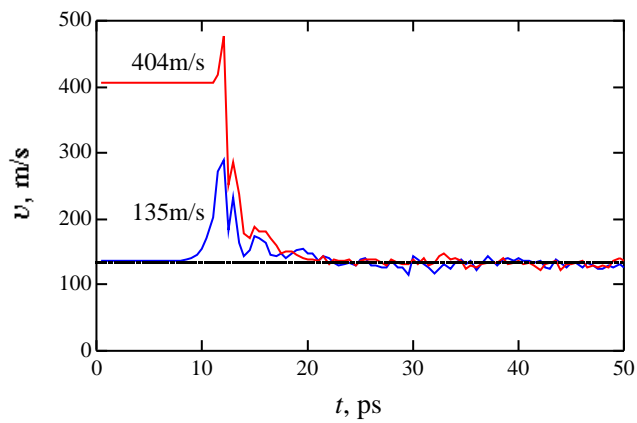
入射インターバル 50ps (10000step)



(a) $T^* = 0.1$ (12.3K)



(b) $T^* = 0.3$ (36.8K)



(c) $T^* = 0.5$ (61.3K)

Fig. 5-13 並進エネルギーの時間変化

5.3.4 薄膜生成について

これまでの計算において、再蒸発、拡散現象は基板温度の影響を強く受け、その一方で並進エネルギーの影響はあまり受けないことが求められた。そこで薄膜生成をシミュレートする場合のパラメータは基板温度のみを変えて($T=24.5, 36.8, 49.0, 61.3\text{K}$)計算を行った。本計算においては入射原子を投入する時間を待機しているときが一番時間がかかるので、分子線強度はなるべく強い設定(基板サイズが 6×12 で10000step, 12×24 で5000step)としたが、補助的に $T=61.3\text{K}$ においては分子線強度を変えたシミュレーション(20000step(100ps)ごとの入射)も行い、その影響を調べた。

拡散係数は温度の関数になっており、その式はアレニウスの式に従っていることを前節で述べた。従来の衝突と合体を基礎とした薄膜成長モデルによれば、拡散係数が大きいほど基板上にすでに存在するクラスタ(島)に原子が取り込まれやすくなるため島半径の成長は圧倒的に早くなる。結果として定性的には基板温度が高い場合は数密度は小さく、サイズが大きいクラスタが生成されることになる。

そのような成長の違いを調べるため、最近接原子同士は一つのクラスタを生成するものとしてクラスタに含まれる原子をカウントした。図5-14の横軸に時間、縦軸にクラスタサイズの平均を対数でプロットした。曲線がぶれているのは、クラスタの縁から原子が出入りするため、サイズは時間とともに微小な変動を繰り返しているためである。基板温度が高いときは縁の原子の出入りが激しいため、島の大きさが変化しやすく、曲線が大きく振れているのがわかる。基板温度が低い場合は薄膜生成初期においてクラスタのサイズは小さいが、基板温度が高い場合は薄膜生成の初期の段階から比較的大きなクラスタが生成されていることがわかる。このような成長速度の違いが引き起こす影響について考える。図5-15に $T=24.5, 36.8, 49.0, 61.3\text{K}$ の条件の下でシミュレートした1200000step(6000ps)でのスナップショットを示す。それぞれの条件において分子線強度は入射インターバルを10000stepとして一定にしてある。基板温度が低い場合、生成されるクラスタは縁に凹凸が多く、その一方で基板温度が高い場合はクラスタの形が丸く整ったようになっているのがわかる。これらは、成長速度と基板温度の関係から、基板温度が低い場合には薄膜生成初期に小さいクラスタが生成され、その後

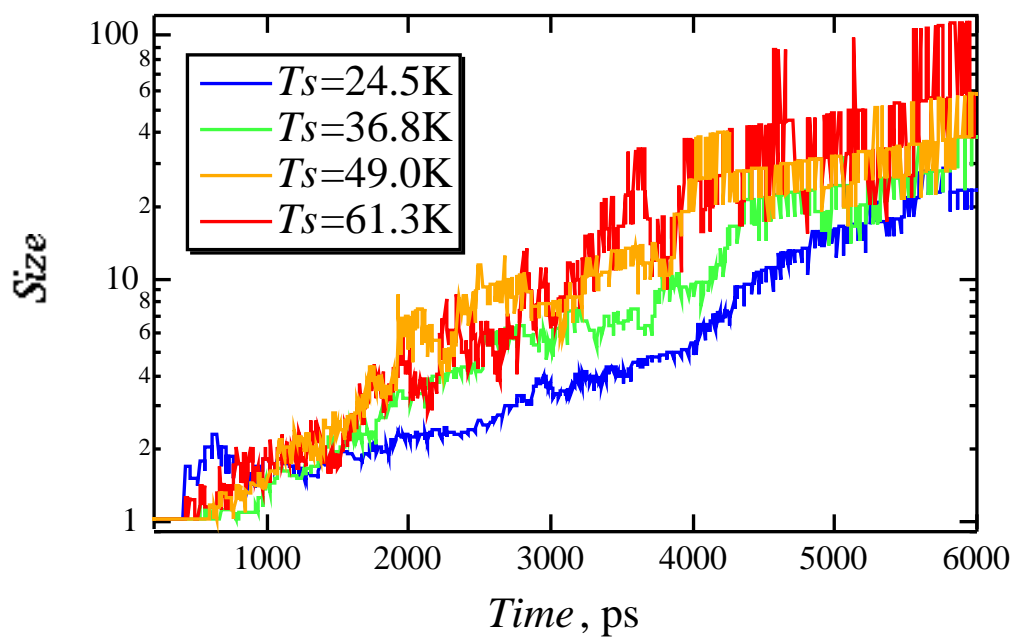
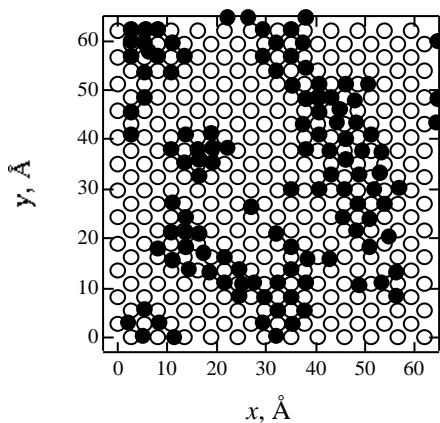
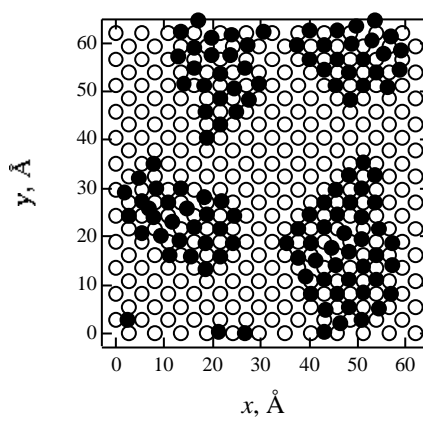


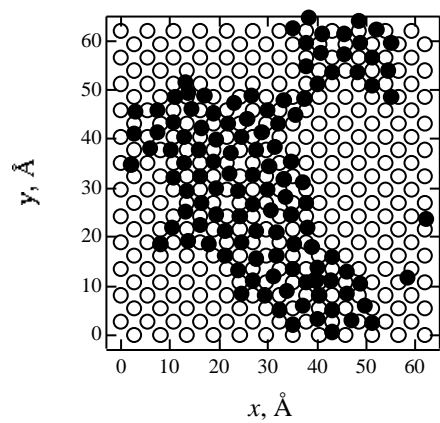
Fig. 5-14 クラスタ成長速度の温度依存性



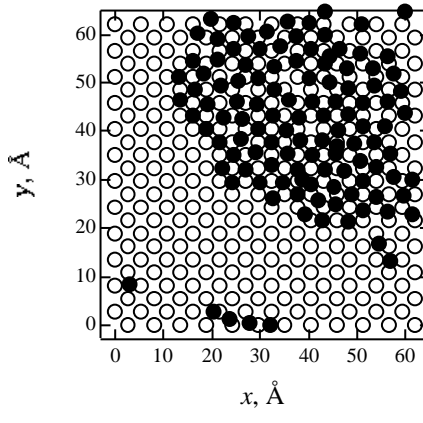
(a) $T=24.5\text{K}$ ($T^*=0.2$)



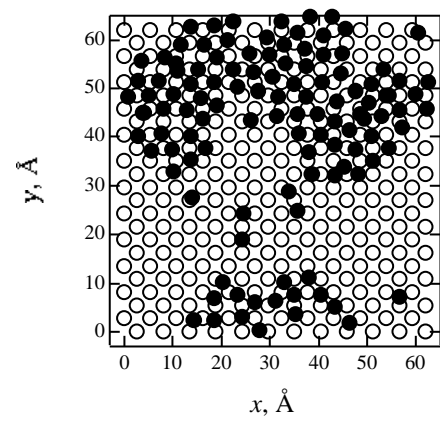
(b) $T=36.8\text{K}$ ($T^*=0.3$)



(c) $T=49.0\text{K}$ ($T^*=0.4$)



(d) $T=61.3\text{K}$ ($T^*=0.5$)



(e) $T=73.6\text{K}$ ($T^*=0.6$)

Fig. 5-15 薄膜成長のスナップショット
($v=135\text{m/s}$, 入射インターバル 50ps)

合体していくため縁の凹凸が激しくなり、一方基板温度が高い場合は薄膜生成初期の段階からクラスタに原子が一つずつ取り込まれていくため凹凸の少ない大きなクラスタが生成されていくことによると考えている。そしてさらに基板温度を上げるとクラスタの凹凸が再び激しくなっているように見える。これはクラスタの縁の原子がはずれ易いこと、再蒸発しやすいことなどが原因と考えられる。このような凹凸は結晶性の悪い薄膜を生成するきっかけになるとも考えられる。

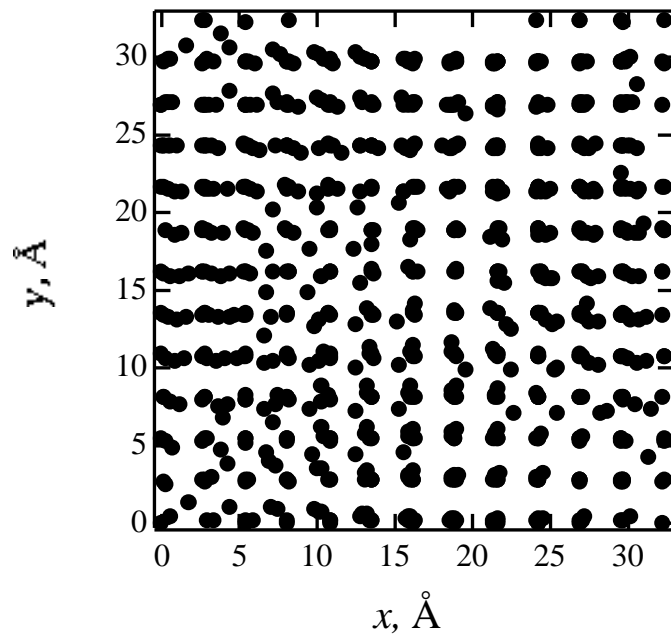
薄膜が一層だけの場合、基板の影響を強く受けすぎるため薄膜構造の詳細が調べられない。そこで、基板の xy 方向のサイズを小さくして薄膜を積層していくことにより薄膜成長を調べた。

動径分布を調べたシミュレーションでのパラメータを表5-6に示す。基板温度の影響をはっきり調べるため、 $T=12.3\text{K}(T^*=0.1)$ の計算に対してはさらに温度を下げて $T=1.23\text{K}(T^*=0.01)$ とした。図 5-16 に結果を示す。基板温度が低いとき($T=1.23\text{K}, T^*=0.01$)には薄膜の表面形状は非常に凸凹しており、平坦な膜を作るには不利な条件となっている。一方、基板温度を上げて薄膜を生成した場合、 $T^*=0.3$ のときにはやや薄膜表面の凹凸がとれ、 $T^*=0.5$ では完全に平坦な薄膜が生成できた。前章のエネルギーの大きさのみで安定構造を考慮したGAと定性的に一致した結果が得られている。

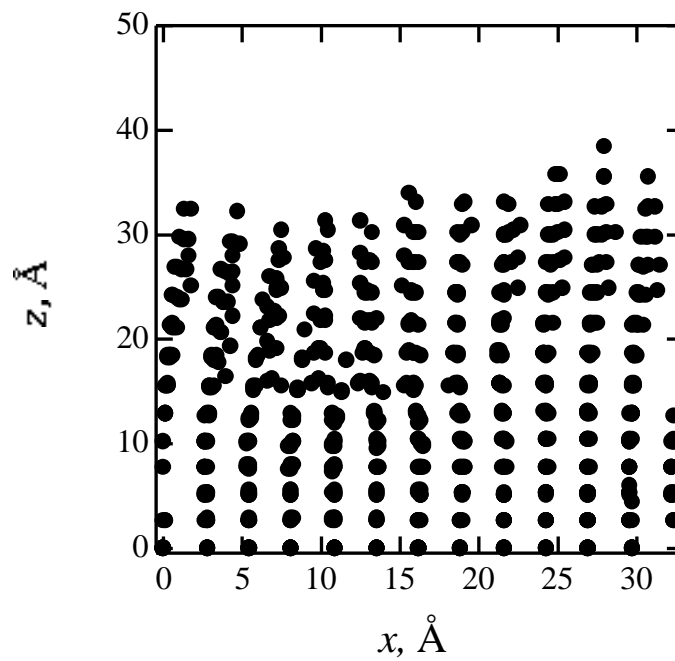
これらの結果を z 方向から見た場合、薄膜がはっきりと積層構造を取っていることがわかる。図 5-17 に z 方向に分布する原子の数を 1000step で平均した結果を示す。これら薄膜は定量的にもそれぞれが分離されており、一層ずつ構造を調べることができる。次にその構造について考える。

Table 5-6 薄膜を積層をシミュレートする際の条件

Cal. No.	基板温度, K	Kron Ar (001)面 入射速度 135 m/s (10000step) 基板サイズ 6*12
D-1	1.23 (0.01)	
D-2	36.8 (0.3)	
D-3	61.3 (0.5)	

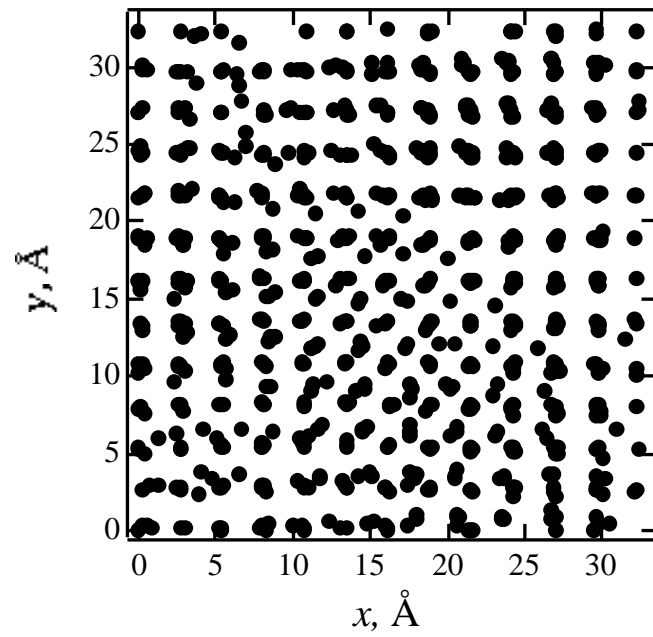


(i) xy 断面

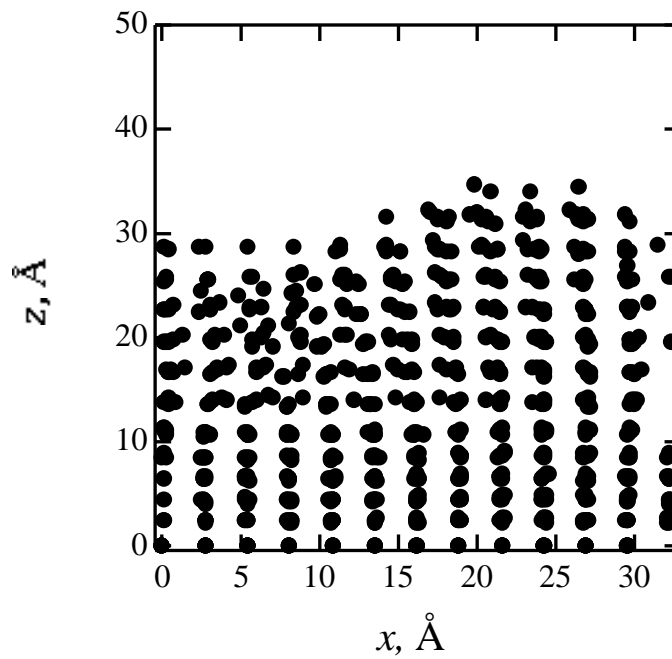


(ii) xz 断面

Fig. 5-16(a) 薄膜形状のスナップショット($T=1.23\text{K}$)

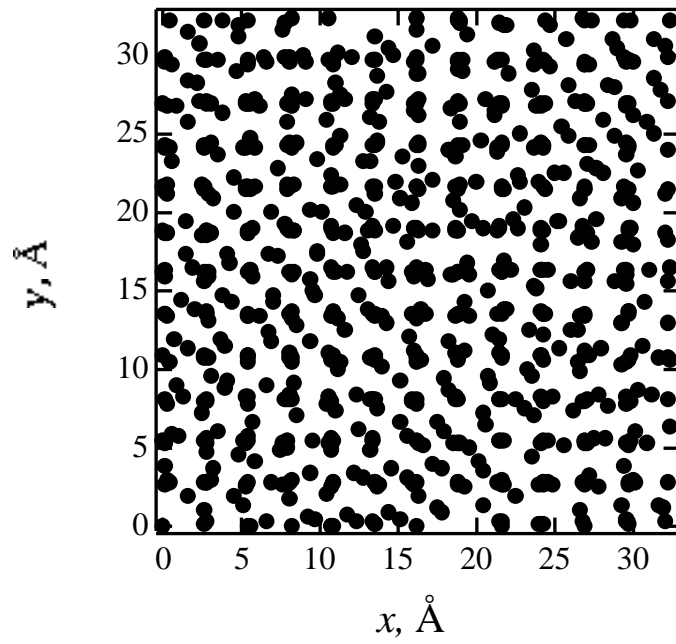


(i) xy 断面

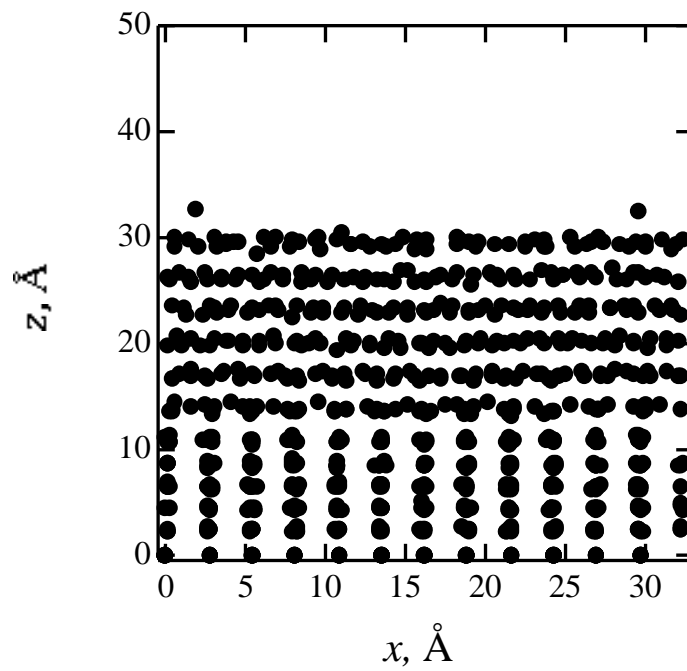


(ii) xz 断面

Fig. 5-16(b) 薄膜形状のスナップショット($T=36.8\text{K}$)

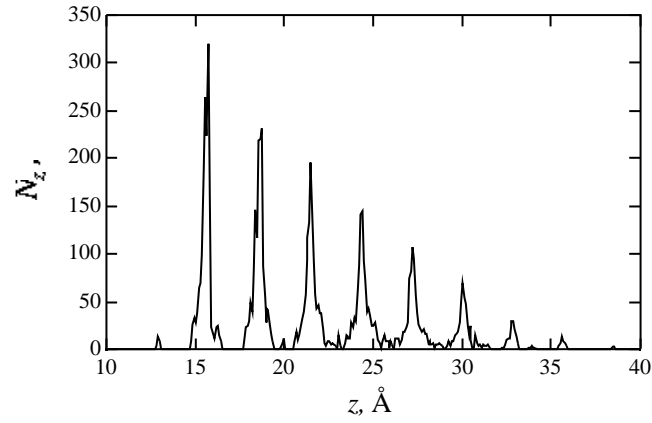


(i) xy 断面

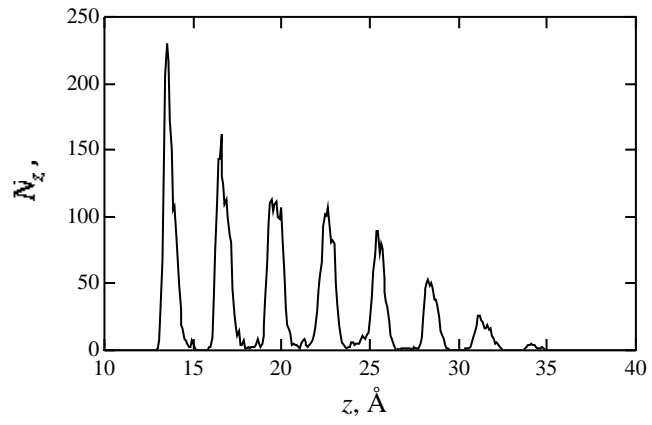


(ii) xz 断面

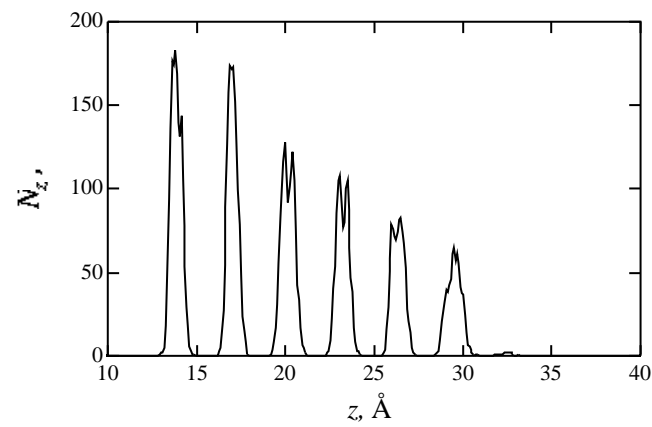
Fig. 5-16(c) 薄膜形状のスナップショット($T=61.3\text{K}$)



(a) $T=1.23\text{K}(T^*=0.01)$



(b) $T=36.8\text{K}(T^*=0.3)$



(c) $T=61.3\text{K}(T^*=0.5)$

Fig. 5-17 薄膜の層状構造

5.3.5 結晶構造、結晶性について

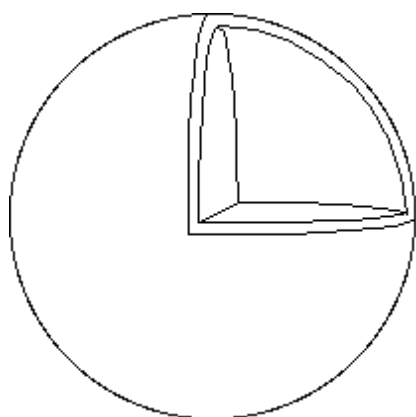
本節では薄膜の結晶性を xy 平面に投影した 2 体相関関数を取ることで評価を行う (式 5-20, 21, 図 5-20)。図 5-21 に投影した動径分布の一例を示す。グラフ中の赤曲線が面心立方格子(001)面が xy 平面に対して水平になっている場合であり、青曲線は(111)面が xy 平面に対して水平になっている場合である。3 次元的に通常の動径分布を求めた場合と異なり、それぞれの結果は結晶の配向性の違いを表現できている。

$$Gr_{xy} = \frac{V}{N2\pi r} \frac{1}{N_s N} \prod_{l=0}^{N_s-1} \prod_{k=1}^N n_k(r, t_0 + l t) \dots \dots \dots (5-20)$$

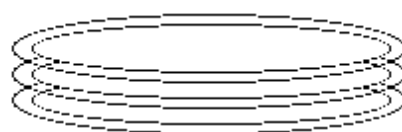
$$r = \sqrt{x_k^2 + y_k^2} \dots \dots \dots (5-21)$$

図 5-22($T^*=0.3$)に投影した 2 体相関関数を示す。これらは層ごとに分けてデータ処理したものである。原点にピークが現れているのは層がある程度の幅を持っていることに起因している。薄膜第 1 層目のピークは先ほど求めた(001)面が積層していったものから得られるピークと一致しており、基板側の面心立方格子(001)表面の影響を強く受けていることがわかる。しかし、2 層目、6 層目をみると(111)面であられるピークも生じ、6 層目では格子間隔が完全に Kr のものとなっている。(図中左側の点線が Ar 、右側が Kr の格子間隔にあたる)。これらの結果から、薄膜が作成される際には第 1 層の構造につられて徐々にその歪みを解消しながら成長していることがわかる。これは基板を変えることで超薄膜 (1 原子層か 2 原子層) であれば配向性を操作できる可能性を示すものである。図 5-23 に $T^*=0.5$ の結果を示すが基本的に $T^*=0.3$ と同様、基板から離れるにつれてその影響が薄れていくのがわかる。しかし、6 層目に至っては他の層と異なり、かなり液体的な挙動を示していることが分かる。融点以下であっても表面は非常に移動度が高いことが観察されて[88]おり、現象に定性的な一致が見られる。

次に薄膜全体の結晶性を見るため通常の動径分布 (1000step 平均) を取った結果を示す。動径分布から結晶性を考える場合はピークが鋭く立ち上がっているものほど結晶性が高いものと考えることができる[87]。しかし温度が高い場



球殻でとると
異方性がでない



平面に圧縮して
動径分布を取る

面心立方格子
(111)面と(001)面の違いが分かる

Fig. 5-20 xy 方向に投影した 2 体相関関数の模式図

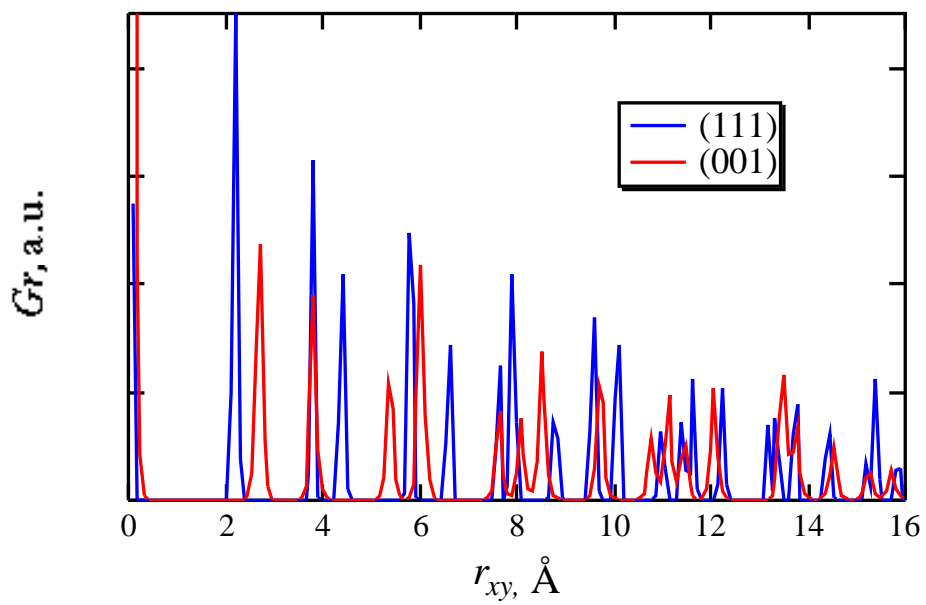
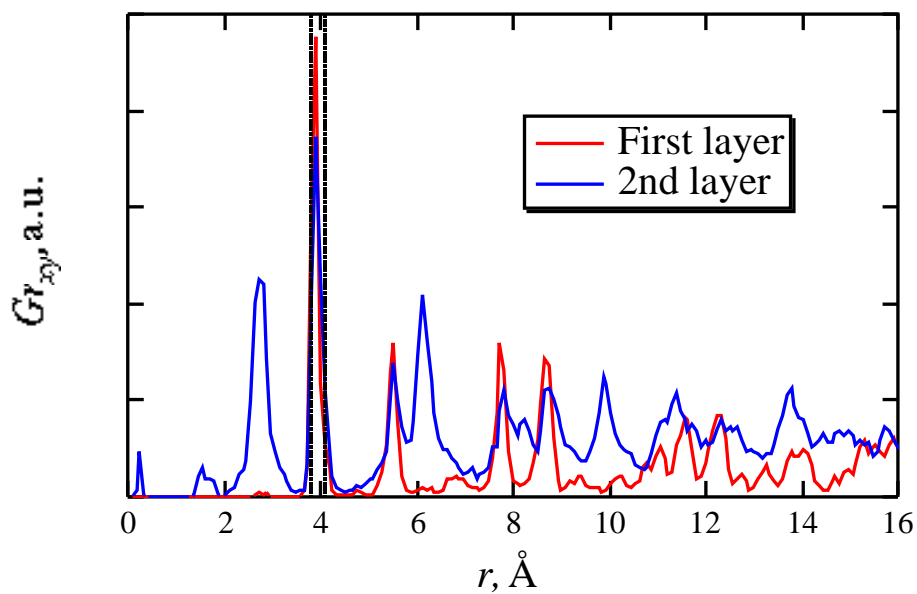
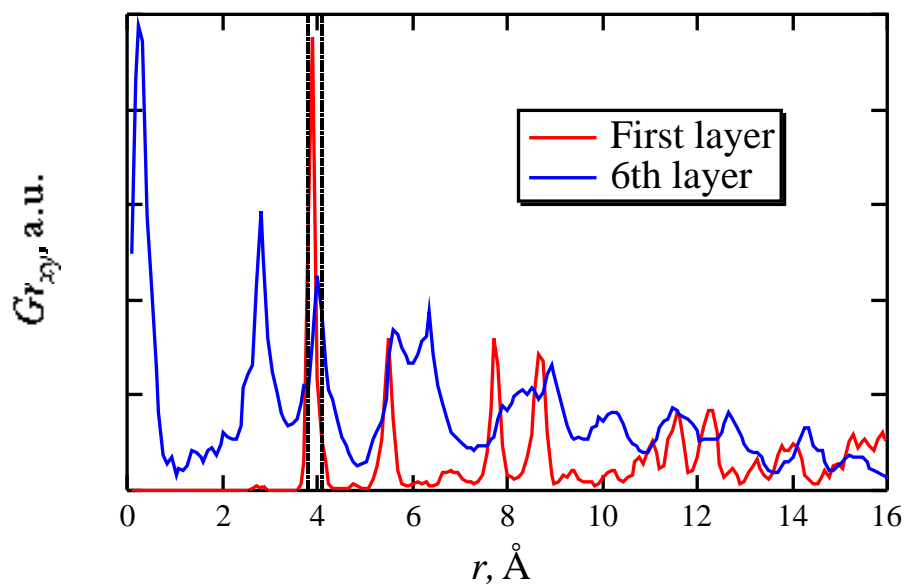


Fig. 5-21 xy 方向に投影した 2 体相関関数(単結晶)

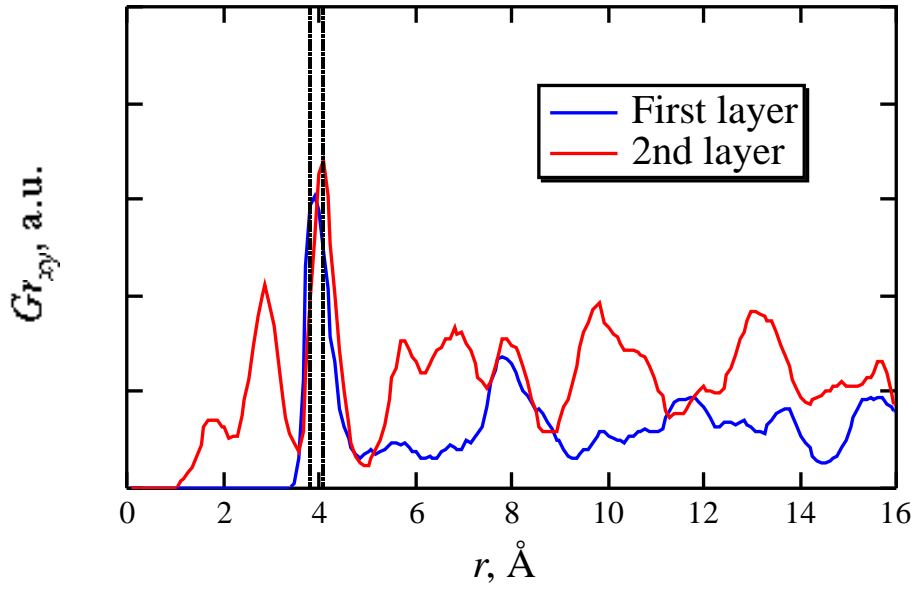


(i) 1層目と2層目の動径分布

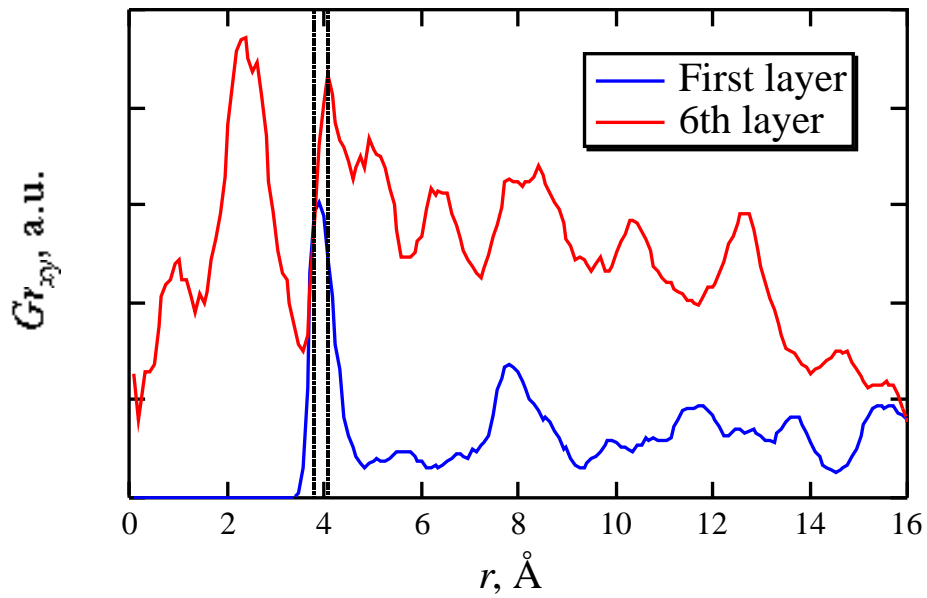


(ii) 1層目と6層目の動径分布

Fig. 5-22 層ごとに投影した動径分布($T=36.8\text{K}(T^*=0.3)$)



(i) 1層目と2層目の動径分布



(ii) 1層目と6層目の動径分布

Fig. 5-23 層ごとに投影した動径分布(T=61.3K(T*=0.5))

合ピークはブロードになるので、温度の異なる薄膜の結晶性を調べることができない。そこで基板温度が高いものに関しては 100000step(500ps)で徐々に基板温度を $T^*=0.01$ まで下げ、異なる温度条件の結果を同じ温度にしてから動径分布を取った。その際、温度変化に従って薄膜の形状が変化するようなことはなかった。薄膜の安定形状は全エネルギーから考察できると前節までに述べたが、温度の変化とともに形状が変化しなかったのは、それぞれの形状はエネルギー的に強い極小値をとっており、形状を変化させるためには比較的大きな活性化エネルギーが必要なためと考えられる。結果を図 5-23 に示す。薄膜はどれも同じ温度に保ったにも関わらず、温度を上げて作成した薄膜のほうが非常に少しではあるがピークがブロードになっていた。これは基板温度を上げすぎると薄膜の結晶性が悪くなるという結果とは定性的に一致している。しかしながら工業的に最も重要と思われるエピタキシャル温度に関しては見つけるまでには至らなかった。

さらに図5-25には分子線強度を弱くした薄膜シミュレーション結果も示した。再蒸発現象の際には分子線強度は結果に影響を及ぼしていた。しかしながら薄膜の結晶構造の場合には分子線強度が弱い方が若干ピークが鋭く結晶性が上がっているようであるが大きな違いを見るまでには至らなかった。

本シミュレーションでは基板温度が低い場合や分子線強度が大きいといった悪条件下にあっても薄膜がエピタキシャル成長をしてしまった。その結果、本シミュレーションからは基板温度、入射エネルギー、分子線強度のどれをとっても薄膜構造及び結晶性に影響を及ぼすことはなかった。文献[103]などでは基板温度の上昇とともに薄膜形状が平らになることをエピタキシャル成長であると言っており、そのような観点に立てば、本シミュレーションによりエピタキシャル温度は $T=61.3\text{K}$ 付近であるということが出来るかもしれない。しかし、エピタキシャル成長はあくまで方位のそろった成長であるという定義にたてば、その判断は正しくなく、今後、評価のしかたも含めて解析を進めていく必要があると考えている。

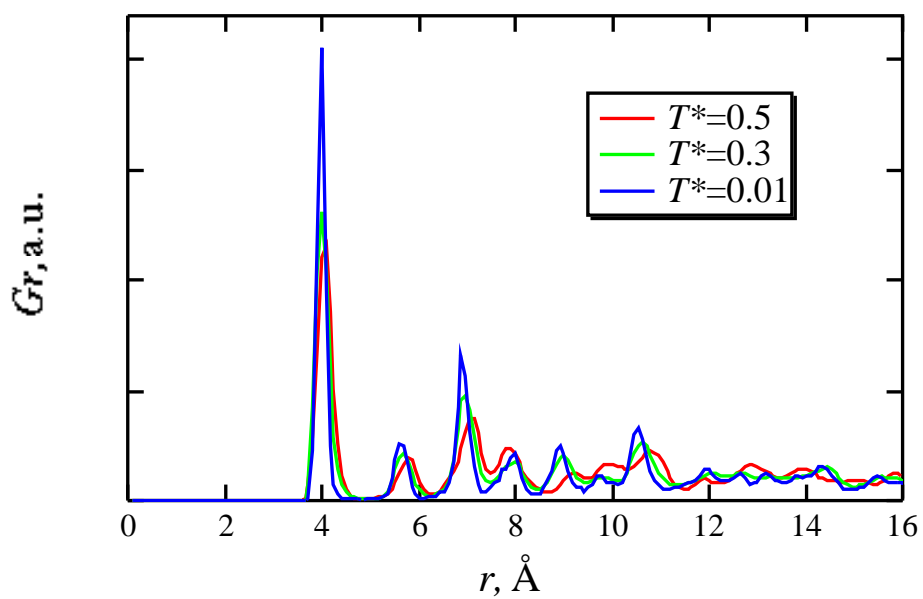


Fig. 5-24 薄膜の動径分布 ($v=135\text{m/s}$, 入射インターバル 50ps)

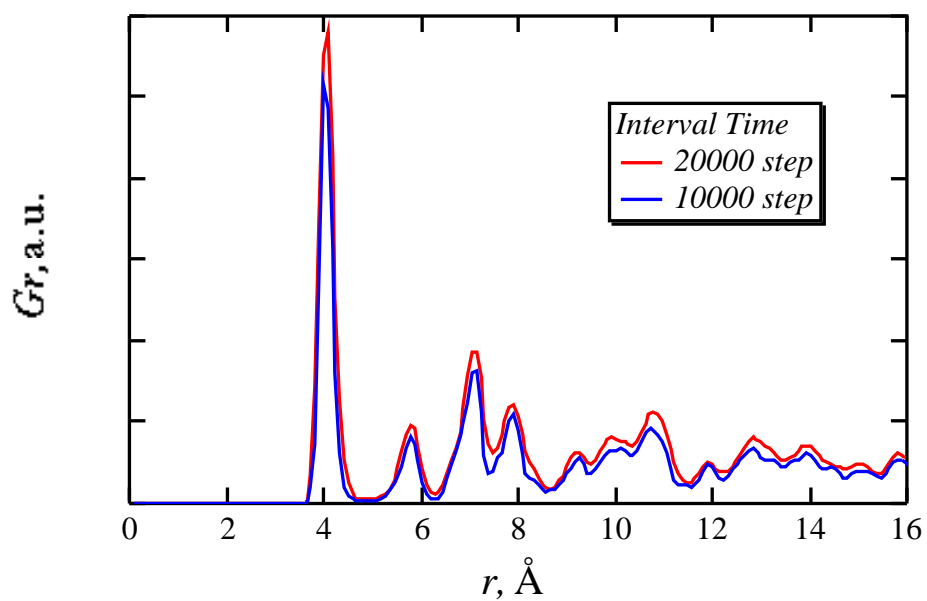


Fig. 5-25 薄膜の動径分布 ($T=61.3\text{K}$, $v=135\text{m/s}$)

5.4 結論

LJポテンシャルを用いた分子動力学により真空蒸着法によるシミュレーションを行い、以下の結論を得た。

1. 薄膜生成時の再蒸発のメカニズムを明らかにし、実験で観測された凝縮係数の分子線強度依存性を説明できた。
2. 蒸着原子の基板上での拡散及び再蒸発現象は基板温度に影響を受け、アレニウスの式に従うことを求めた。さらにその際の活性化エネルギーが基板表面のポテンシャル分布で見積もれることを示した。
3. 生成された薄膜の構造は第1層目は基板の影響を強く受けるが、基板から離れるにつれて徐々にその影響は弱まり、本来の蒸着原子自身もつ格子間隔になることを示した。
4. 薄膜の形状が基板の温度によって変化し、基板温度が低い場合は基板原子と蒸着原子の組み合わせで決まる成長形態（3次元核成長）を示すが、温度が高くなるにつれて表面形状が平坦になってくることを求めた。また一度生成された薄膜は、冷却してもその形状を保つことが示された。
5. LJポテンシャルでは並進エネルギーの蒸着に及ぼす効果を求めることはできなかった。またエピタキシャル温度やその分子線強度依存性についても調べることができなかった。今後は生成した薄膜の評価法も含めた上でさらなる解析を必要とすることが分かった。

第 6 章

結論

結論と今後の課題

半導体の分野では量子井戸効果に代表される超極薄の膜を作成することでバルクにはなかった性能を引き出す試みが行われ、半導体レーザーでは発振性にすぐれた素子が作成されている。しかし通常の薄膜生成では3次元核成長が生じるため極薄の連続膜を作成することは困難をきわめている。本論文ではそのような3次元核成長発生の要因、メカニズムについて考察を行い、基板原子と薄膜原子のそれぞれがもつ相互作用の大きさ、原子半径の組み合わせが重要であることを述べた。例えば、 Bi_2Te_3 は NaCl よりも結晶格子が小さく、本論文の解析結果と実験結果では定性的な一致をみせている。また原子半径の組み合わせをうまく選択すれば、薄膜の結晶構造を操作できる可能性を示唆した。これは量子井戸効果とは別にバルクとは異なる性能を生み出す可能性を秘めている。また3次元核成長を発生させないような組み合わせを選択できない場合でも基板を加熱することにより、核ではなく膜が生成されるよう改善できることを指摘した。

薄膜が半導体である場合、連続膜であるだけでなくその結晶性が優れている必要があることを実験により確かめた。本研究では 150nm 程度の熱電半導体膜を作成したが、このようにまだ電子の平均自由行程に比べて大きい膜厚の場合は性能はバルクのものと同ほとんど変わらなかった。ところで結晶性を上げるためには通常基板を加熱することにより実現されているが、分子線強度を弱くすることで結晶性を上げることができることを示した。このことは単成分金属の薄膜生成でもこれまでに調べられてはいる。しかし目的の薄膜が化合物の場合(半導体であることが多い)、分子線強度を弱くしただけであると目的とする化合物ではない物質が作成されることを示した。このように分子線強度の調節だけでは目的の物質の結晶性をあげるのに不十分である場合、蒸着原子のエネルギーを大きくすることが重要と考えられる。ところが、並進エネルギーの大きいものを選別するとその分子線強度は落ちてしまい効果的な薄膜生成が行えないことを実験、計算シミュレーションにより明らかにした。このため実用的な薄膜生成には光を用いた蒸着原子クラスターの活性化など新しい手法が必要と考える。また本研究は化合物半導体薄膜の作成であるにも関わらず、二源蒸着法を用いなくても薄膜が作成できた。クラスターの活性化の点と併せて、薄膜作成の研究ではルツボからの蒸発、

クラスタ生成といった基板に到着するまでの気相状態に関する研究も表面吸着及び表面運動に関する研究と併せて薄膜成長の研究に重要な要素と思われる。

ところで薄膜生成では未だエピタキシャル成長のメカニズムについて明らかになっていない。本論文の5章分子動力学法によるシミュレーションでもすべての膜がエピタキシャル成長してしまい、そのメカニズムを明らかにすることはできなかった。ひとつにはポテンシャルが悪いとも言われている(3体力がないと結晶成長しない)が、それ以外にもシミュレーションでは表面が清浄である(実験により H_2O , O, Cと固溶体を作成するものはエピタキシャル成長しやすいといわれている)とか、気相が完全に清浄な真空である(H_2O が残っているとエピタキシャル成長しやすい)など、様々な点でモデルに不完全な部分があるとも考えられる。今後はポテンシャルの改善だけでなく、真空蒸着のモデルの不完全さも併せて検討する必要があると考えられる。

参考文献

- 1 麻蒔，薄膜生成の基礎 第3版 ,(1996)，日刊工業新聞社
- 2 桜井，パーソナルコンピュータを用いた量子力学入門 ,(1989)，裳華房
- 3 平尾ら他2名，薄膜技術の新潮流 ,(1997)，工業調査会
- 4 例えば 金原，薄膜 ,(1997)，裳華房
- 5 例えば D.Walton, Journal of Chemical Physics, 38,(1963), pp.2698
- 6 例えば J.P.Borel, Surface Science, 106, (1981), pp.1
- 7 井上ら他2人，薄膜物性入門 ,(1994)，内田老鶴園
- 8 平澤ら他2人，第35回日本伝熱シンポジウム ,(1998)，pp.971
- 9 E.Bauer, Zeofschriff fur Kristallo graphie, 110, pp.372
- 10 F.C. Frank and J.H. vander Merwe, Proc. Roy. Soc., A198, (1949), pp.216
- 11 D.Walton, Journal of Chemical Physics, 37, (1962), pp.2182
- 12 例えば S.Kersulis and V. Milton, V. Semi. Sci. and Tech., 10-5, (1995), pp.653
- 13 例えば K.Hara et al., Physical Review B, 39-13, (1989), pp.9476
- 14 井上，橋村，Thermal Science & Engineering, 2-2, (1994)
- 15 田中雄一郎，平成6年修士論文（九州大学大学院総合理工学研究科）
- 16 K.E. Goodson et al., Journal of Heat transfer, 116, (1994), pp.317
- 17 E. Charles et al., Journal of materials science letters, 7, (1988), pp.575
- 18 R. R. Shvangiradze et al., Inorganic Materials, 33-6, (1997), pp. 562
- 19 A. Daucher et al., Thin solid Films, 280, (1996), pp.61
- 20 M. Stolzer et al., International Conference on Thermoelectrics Proceedings, (1996), pp. 422
- 21 A. Giani et al., Thin Solid Films, 315, (1998), pp. 99
- 22 アー・エフ・オイフェ著（坂田訳），半導体とその応用 ,(1956)，日刊工業新聞社
- 23 管，熱電半導体 ,(1966)，槇書店
- 24 W. R. George, Proceedings of Physical Society, 74, (1959), pp.768
- 25 宇野他3人，第6版キッテル固体物理学入門 上 ,(1986)，丸善

- 26 西田 , エネルギー・資源 , 16-4 ,(1995) , pp.54
- 27 中桐ら他 2 人 , エネルギー・資源 , 16-4 ,(1995) , pp.84
- 28 A. Boyer, Sensors and actuators A, 25-27, (1991), pp. 637
- 29 L.Davis, Genetic Algorithm Simulations and Simulated Annealing,(1987),
Morgan Kaufmann
- 30 山田著 , イオンビーム法による薄膜設計 ,(1991) , 共立出版
- 31 山田・松尾 , 応用物理 , 66-6 ,(1997) , pp.559
- 32 S.J. Sibener, Y.T. Lee, Journal of Chemical Physics, 101-2, (1994), pp. 1963
- 33 K.Mihara et al., Journal of Society of Japan, 23-4, (1967), pp.785
- 34 A.Yamamoto et al. International Conference on Thermoelectrics Proceedings,
(1996), pp.464
- 35 井上剛良 , 日本機械学会論文集 B , 62-599 ,(1996) , pp.2711
- 36 庄野 , 半導体技術 上 ,(1976) , 東京大学出版会
- 37 伊藤 , 薄膜材料入門 ,(1998) , 裳華房
- 38 R.D. Barnard, Thermoelectricity in Metals and Alloys, (1972), Talor&Francis
LTD
- 39 上村 , 西田 , 熱電半導体とその応用 ,(1988) , 日刊工業新聞社
- 40 越後 , エネルギー・資源 , 16-4 ,(1995) , pp.404
- 41 石田 , 清水 , 半導体素子 ,(1969) , コロナ社
- 42 小長井 , 半導体物性 ,(1992) , 培風館
- 43 S.K. Mishra et al., Journal of Physics: Condensed Matter, 9, (1997), pp.401
- 44 S. Sugihara et al., International Conference on Thermoelectrics, (1997), pp.63
- 45 D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, (1995), CRC Press
- 46 日本物理学会 , 表面新物質とエピタクシー ,(1992) , 培風館
- 47 橋村真治 , 平成 5 年修士論文 (九州大学大学院総合理工学研究科)
- 48 真空ハンドブック , 日本真空株式会社
- 49 合志・佐藤 , エネルギー分散型 X 線分析 ,(1989) , 学会出版センター
- 50 金原 , 薄膜の基本技術 (第 2 版) ,(1987) , 東京大学出版会
- 51 高橋・村山 , 液体試料の発光分光分析 ,(1983) , 学会出版センター
- 52 黒田 , 結晶・表面の基礎物性 ,(1993) , 日刊工業新聞社

- 53 Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition Vol.1, (1990), The materials information society
- 54 高橋能正, 平成7年修士論文(九州大学大学院総合理工学研究科)
- 55 T. Inoue et al., Thermal Science & Engineering, 2-1, (1994), pp.179
- 56 JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1997
- 57 M.M. Ibrahim, Journal of Physical Chemistry and Solids, 51-3,(1990), pp.253
- 58 F.F. Abraham, Physical Report, 53-2, (1979), pp. 93
- 59 F.F. Abraham, Physical Review Letters, 49-13, (1982), pp.923
- 60 小間ら他3人, 表面科学入門 ,(1994), 丸善
- 61 小野, 表面張力 ,(1980), 共立出版
- 62 黒田, 結晶は生きている ,(1984), サイエンス社
- 63 甲藤, 伝熱概論 ,(1964), 養賢堂
- 64 巽・後藤, 流れの安定性理論 ,(1976), 産業図書
- 65 S.Chandrasekhar, Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability, (1961)
, Dover
- 66 森・土方, 流れと熱の工学 II ,(1979), 共立出版
- 67 吹田・新保, 理工系の微分積分学 ,(1987), 学術図書出版
- 68 日本機械学会, 流体の熱物性値集 ,(1983), 丸善
- 69 伊藤, 東京工業大学平成6年博士論文「イオンビーム蒸着法に関する研究」
- 70 日本機械学会編, 原子・分子の流れ ,(1996), 共立出版
- 71 丸山ら他2人, 第33回伝熱シンポジウム講演論文集 ,(1996), pp.317
- 72 K. Hara et al., Physical Review B, 39-13,(1989), pp.9476
- 73 S. Kersuilis et al., Semiconductor Science and Technology, 10-5, (1995),
pp.653
- 74 L. Davis, Genetic Algorithm and Simulated Annealing, (1989), Morgan Kaufmann
- 75 D.E. Goldberg, Genetic Algorithm in Search, Optimization and Machine Learning, (1989), Addison Wesley
- 76 安居院・長尾, ジェネティックアルゴリズム ,(1993), 昭晃堂

- 77 田中・坂和，遺伝的アルゴリズム ,(1995)，朝倉書店
- 78 波田野，人工知能学会，8-3 ,(1993)，pp.50
- 79 M.Y. Cheng et al., Journal of Robotic Systems, 14-5, (1997), pp.365
- 80 大町他 4 人，機械学会論文集 C 編，62-599 ,(1996)，pp.2913
- 81 M. Raudensky et al., Numerical Heat transfer, B-28, (1995), pp.293
- 82 N. Metropolis et al., The Journal of chemistry physics, 21-6, (1953), pp.1087
- 83 梶本，クラスタの化学 ,(1992)，培風館
- 84 M.R. Hoare, Advanced Chemical Physics, 40, (1979), pp.49
- 85 C. Satoko, Proceedings of the 13th Taniguchi Symposium, (1990), p.186
- 86 神山・佐藤，モンテカルロシミュレーション ,(1997)，朝倉書店
- 87 小竹，分子熱流体 ,(1990)，丸善
- 88 日本電子顕微鏡学会編，ミクロの世界・物質編 ,(1997)，学際企画
- 89 斉藤らほか 3 人，第 33 回伝熱シンポジウム講演論文集 ,(1996)，pp.783
- 90 M. Shneider et al., Physical Review B, 36-2, (1987), pp.1068
- 91 R. Car et al., Physics Review Letters, 55, (1985), pp.2471
- 92 R.N. Barnett et al., Physical Review B, 48-4,(1993), pp.2081
- 93 H. Hakkinen et al., Journal of Chemical Physics, 105-23, (1996), 10565
- 94 田中訳，フーヴァ分子動力学 ,(1998)，共立出版
- 95 理科年表 ,(1998)，丸善
- 96 J.O. Hirshfelder et al., Molecular Theory of Gases and Liquids, (1954), Wiley
- 97 J.A. Venables, Surface Science, 299/300, (1994), pp.798
- 98 上田，コンピュータシミュレーション ,(1990)，朝倉書店
- 99 J.C. Tully et al., Journal of Chemical Physics, 71-4, (1979), pp.630
- 100 八木，日本応用物理学会誌，28-2 ,(1973)，pp.108
- 101 M. Vicanick et al., Thin Solid Films, 207, (1992), pp.90
- 102 伊藤，応用物理，63-2 ,(1994)，pp.132
- 103 M. Kawasaki et al., Journal of Chemical Physics, 107-11, (1997), pp.4416

本論文の内容の公表

第 2 章

・宮崎康次，井上剛良，「ビスマス - テルル系熱電素子の薄膜蒸着と性能評価 (Molecular Deposition and Thermoelectric Evaluation of Bismuth Telluride Films)」, Thermal Science and Engineering, 7-1, (1999), pp.31-39.

・宮崎康次，井上剛良，「Bi-Te熱電薄膜のエピタキシャル成長と熱起電力特性」, 第 36 回日本伝熱シンポジウム，熊本 ,(1999) (発表予定)

第 3 章

・土方邦夫，宮崎康次，井上剛良，中別府修，「薄膜生成過程における 3 次元核成長に関する研究」, 日本機械学会論文集 B, 63-605, (1996), pp.261-266.

・K.Hijikata, K. Miyazaki, T. Inoue, O. Nakabeppu, "Nucleation in Thin Film Processing", Proceedings of ASME IMECE, HTD-Vol.336/FED-Vol.240, (1996), pp. 137-143.

・土方邦夫，宮崎康次，長崎孝夫，井上剛良，「薄膜生成過程における三次元核生成に関する研究」, 応用物理学会九州支部学術講演会，福岡 ,(1995)

第 4 章

・宮崎康次，井上剛良「遺伝的アルゴリズムを用いた薄膜の安定構造解析」, 日本機械学会論文集 B, 65-630, 「マイクロスケールの流体・熱流動現象」小特集号 ,(1999) (掲載決定)

・K. Miyazaki, K.Hijikata, T. Inoue, " Genetic Algorithm Simulation for Deposited Structure of atoms", Proceedings of ASME IMECE, DSC-Vol.62/HTD-Vol.354, (1997), pp. 199-205.

・宮崎康次，井上剛良，「遺伝的アルゴリズムを用いた薄膜の安定構造解析」, 第 34 回日本伝熱シンポジウム，仙台 ,(1997)

第 5 章

- T. Inoue, Y. Takahashi, K. Miyazaki, K. Hijikata, "Condensation Dynamics on a Solid Surface in Thin Film Processing", 1996 分子スケール/ミクロスケール伝熱の材料プロセスとその他の分野への応用に関する国際シンポジウム, 横浜, (1996)
- 宮崎康次, 井上剛良, 「分子動力学法による凝縮過程に関する研究」, 第35回日本伝熱シンポジウム, 名古屋, (1998)

謝 辞

本論文を終えるにあたり、故土方邦夫教授に深く謝意を表します。学部から博士課程1年までの短い期間しかご指導を受けることができませんでしたが、先生から御教授されたことは必ず今後の研究の助けとなることを確信しています。井上助教授には緊急時の多忙の中、直接ご指導、ご助言いただき大変お世話になりました。研究に対する姿勢、考え方など学問以外でも学ぶところが多く、大変感謝しています。中別府助手、鈴木助手には研究室所属時の研究がなにかも分からないときから、長きにわたりいろいろとお世話になりました。小川、伏信、伊藤助手の先輩の方々には研究のみならず様々な面で相談にのっていただき大変ありがとうございました。社会人ドクターの藤井さん、谷野さんは学生とはまた違った意見をお持ちで、多くのことを学ばせて頂きました。

試料の分析においては大木さんをはじめとする研究協力課のみなさまには無理難題を押しつけることもあり大変ご迷惑をおかけしました。みなさまのおかげでなんとか論文を書きあげることができました。また他学科である機械科学の岡崎教授、炭素循環の平井教授、無機材料の松尾教授、機械知能の高橋助教授のみなさまには実験、分析装置をお貸しして下さったこと大変感謝しています。大岡山のみならず、創造エネルギーの長崎助教授、工業技術院の矢部先生、田中先生、東京大学の高木講師にも研究に対するご指導、ご助言などいただき大変お世話になりました。

またこれまで研究室でお世話になりました先輩・後輩のみなさん！みなさんのおかげで大変楽しい研究生活が送れました。本研究室を選んで本当によかったと思います。

同級の井下田君、山本君、日隈君、松下君とは大変楽しく研究生活が送れ、また色々な意味で刺激的で大変楽しかったです。井下田君とは今後も長いつきあいになりそうですね。

最後に、常に精神面で支えとなってくれた両親、兄に感謝します。

1999年 宮崎 康次