

## 5.1 界面で囲まれた領域における核生成・成長理論

界面物性グループ

田上 高志

界面で囲まれたナノ領域では、結晶成長が一定粒径で停止することが知られている。本研究は、この結晶化の時間的進行を表す理論を導出した。ここで、確率・統計論を用いるため、核生成はランダムに起こると仮定した。従来の結晶成長モデルをそのまま用いると、ランダム核生成の仮定で生じる“仮想結晶”が結晶化領域からはみ出すため、結晶化率が過大に算出される。そこで、仮想結晶の大きさを確率・統計論から適正化し、結晶化率を正しく算出できる理論を構築した。

### 1. はじめに

金属の再結晶化、ガラスの結晶化などは、母相中での核生成と成長という2段階の過程を経て進行すると考えられている。この相変化の時間的進行を表す理論として、古くからKolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) <sup>1-3)</sup> のモデルが用いられている。このモデルは、母相と新相の濃度が同じで、新相粒子の成長速度が時間によらず一定のとき、よく成り立つことが知られている。このモデルが発表されたのは50年以上も前であるものの、現在もバルク・薄膜の相変化に広く適用されている。

本プロジェクトは、異種材料の融合素過程の解明を行ってきた。異種材料が融合する際、界面近傍での核生成・成長には特異的な現象が起こる。このような特異現象を解明するため、本研究は、界面で制約されたナノ領域での結晶成長に着目した。界面で制約されると、結晶化はどのように進行するのであろうか。最近、超薄膜アモルファス・シリコンで、従来とは異なる結晶成長機構が報告された。例えば、厚さ10ナノメートルのアモルファス・シリコン膜を二酸化シリコン膜で挟むと、結晶成長が界面で抑制され、膜厚程度の超微粒子が形成される<sup>4)</sup> (図1参照)。窒化シリコン膜で挟んでも、シリコン膜厚(数ナノメートル)と同程度の超微粒子が形成される<sup>5, 6)</sup>。これらのシリコン超微粒子は、粒径が揃った発光材料としてオプトエレクトロニクスへの応用が考えられている。

さて、このように界面で制約されたナノ領域にもKJMAモデルは適用できるのであろうか。最近の我々の研究から、そのままでは適用できないことが分かった<sup>7)</sup>。新相の成長が一定粒径で停止するという系を

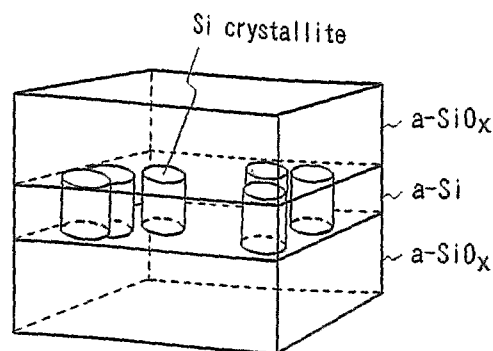


図1. アモルファス・シリコンから形成された結晶の模式図。二酸化シリコン膜との界面で結晶成長が停止する。

扱っていないからである。K J M Aモデル以外には、このような成長停止を扱ったモデル<sup>8)</sup>があるものの、誤ったモデルであることが本研究から分かった<sup>7)</sup>。(この誤ったモデル<sup>8)</sup>は、古くから知られている Austin-Rickett<sup>9)</sup> (A R) の式をそのまま適用している。)そこで、一定粒径で結晶成長が停止する際に、相変化の時間的進行を表す新しいモデルが必要になった。

K J M Aモデルは、新相内における結晶分布を統計的に扱うことにより、相変化の時間的進行を導いている。本研究は、結晶成長が一定粒径で停止する相変化にも適用するため、まず、K J M Aモデルをそのまま適用した際の問題点を明らかにする。次に、確率・統計論の観点から新たなモデルを提案し、界面で制約されたナノ領域における結晶成長理論を導出する。

## 2. 研究の内容

### 2. 1 従来モデル (K J M Aモデル) の問題点

本研究では、結晶成長が一定粒径で停止する際の結晶成長理論を確率・統計論から導くため、次の仮定を行う。

- (1) 核生成は空間内でランダムに起こる。核生成速度 $N$ は時間によらず一定とする。
- (2) 結晶成長は一定粒径で停止する。ここで、核生成後に瞬時に一定粒径まで成長するという簡単化を行う。

ここで、(1)のランダム核生成の仮定は、結晶の空間分布を統計的に扱うためであり、K J M Aモデルと同じ仮定である。(2)の瞬時成長の仮定は、膜厚10ナノメートルのアモルファス・シリコン膜を結晶化する際(700°C)には成り立つと考えられている<sup>4)</sup>。図1の結晶分布を平面的に示すと、図2(a)のような円形結晶の2次元分布で表される。

上記の仮定をK J M Aモデルにそのまま適用すると、図2(b)のような結晶分布になる。ここで、破線で示した円形結晶は、既に結晶化した領域からの核生成・成長を表している。これは、ランダム核生成の仮定から生じた仮想的な結晶(以下、仮想結晶と略す)である。K J M Aモデルは、結晶の空間分布が完全にランダムであることを想定しているため、破線で示した仮想結晶をも実際の結晶として扱う。ここで、実際の結晶から仮想結晶がはみ出すので、結晶化率を過大に算出するという問題が生じる。

したがって、結晶成長が一定粒径で停止する際、K J M Aモデルを適用できないことが分かる。

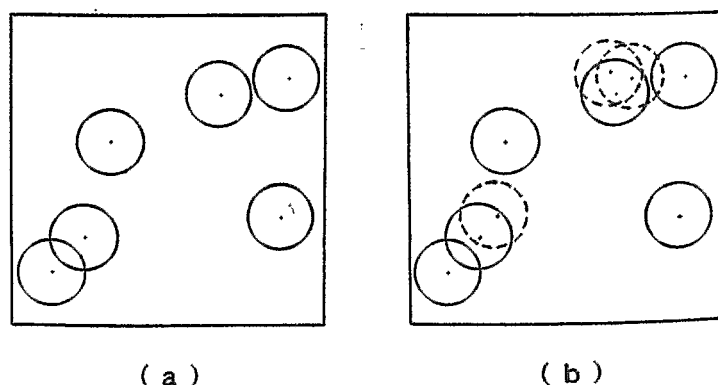


図2. 結晶分布の平面図。(a) 現実の結晶分布、(b) K J M Aモデルで想定する結晶分布。破線の円はK J M Aモデルの仮想結晶を表す。

## 2. 2 仮想結晶の大きさの適正化

KJMAモデルをそのまま適用した際の問題点は、仮想結晶が結晶と同じ大きさになるという点である。そこで、仮想結晶の大きさを適正化できる新しいモデルを提案する。

結晶と仮想結晶との重なりを表すために、“重なり因子”  $\gamma$  というパラメーターを導入する。これは、図3の斜線で示すような重なりを、あらゆる場合について平均した値である。結晶の大きさを1とすると、重なり因子の値は  $0 < \gamma < 1$  である（この値は幾何学から算出でき、2次元円形結晶では  $\gamma = 1 - 3^{3/2} / 4\pi \approx 0.59$  となる）。

最も簡単なモデルとして、仮想結晶の大きさを全て  $\gamma$  とすることが考えられる<sup>7)</sup>。このモデルから導いた結晶化率の解析値は、結晶化の中期までシミュレーション<sup>7)</sup>（後述する）と良く一致する。

そこで、結晶化の末期まで適用できるように、モデルを進展させる<sup>10-12)</sup>。ここで、改めて仮想結晶の発生について考えてみよう。図2(b)では3個の仮想結晶が発生している。仮想結晶と結晶との関連を調べるために、これらの分布を図4のように時間-空間分布で表す。

図4の中で示した矢印は、時間軸に沿って仮想結晶の中心まで引いた線である。仮想結晶の核が、時間軸の原点から核発生時間まで、あたかも時間軸に沿って飛行するかのよう表される。この飛行の途中で結晶と“衝突”した結晶核から仮想結晶が発生する。（この衝突という概念も仮想結晶と同様に、あくまでもモデル上での想定である。しかし、この想定により確率・統計的手法が使用できる。）

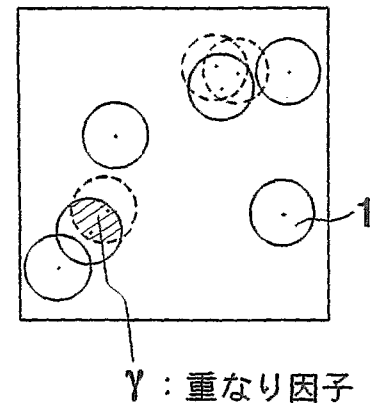


図3. 結晶と仮想結晶との重なりを示す模式図。斜線部分の平均値を“重なり因子”  $\gamma$  と表す。図の円形結晶では  $\gamma = 1 - 3^{3/2} / 4\pi$  である。

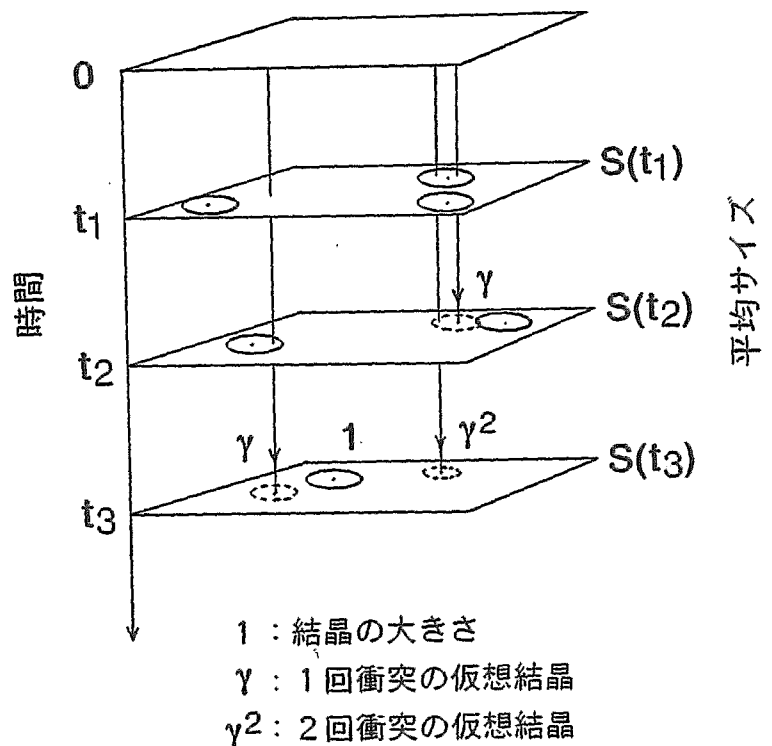


図4. 本モデルで想定する結晶分布（時間-空間分布図）。破線の円は本モデルの仮想結晶を表す。

ここで、時刻  $t_3$  (一番下の平面) まで飛行した2つの仮想結晶核について見てみよう。左の仮想結晶核は、 $t_2$  だけで結晶と衝突している。しかし、右の仮想結晶核は、 $t_1$  で結晶と衝突した後、 $t_2$  でも仮想結晶と衝突している。統計的な観点からは、この二つの仮想結晶核を区別して扱うべきである。

そこで、仮想結晶核が飛行する途中の衝突回数で区別する。時刻  $t_3$  の仮想結晶核で示すと、左は1回衝突、右は2回衝突になる。さらに、衝突回数に応じて仮想結晶の大きさを縮小化し、1回衝突では  $\gamma$ 、2回衝突では  $\gamma^2$  と表す。つまり、図4を例にすると、結晶化率は模式的に、結晶6個と仮想結晶3個 ( $\gamma$  が2個、 $\gamma^2$  が1個) を平面上にランダム分布させたときの被覆率となる。ただし、当然のことであるが、図4には9個の粒子しかないので統計的には著しく厳密性を欠いている。

ここまでの議論を発展させてモデルの一般化を行う。ここで、結晶の大きさが1に規格化されているので、仮想結晶の大きさは0~1の範囲である。つまり、仮想結晶の大きさが、そのまま、仮想結晶の生成確率も表している。図4の2回衝突で生じた仮想結晶について考えてみよう。衝突前は生成確率が1であるが、1回衝突後に  $\gamma$  に減少し、さらに2回衝突後に  $\gamma^2$  に減少する。

これを消滅確率という観点から考えてみよう。1回衝突の前後で生成確率は1から  $\gamma$  に減少しているので、消滅確率は  $(1 - \gamma)$  である。2回衝突の前後で生成確率は  $\gamma$  から  $\gamma^2$  に減少しているので、消滅確率は  $\gamma - \gamma^2 = \gamma(1 - \gamma)$  である。つまり、衝突毎に  $(1 - \gamma)$  の割合で生成確率が消滅している。図4右端の  $S(t)$  は、結晶と仮想結晶との平均サイズを表しており、時間に依存したパラメーターである。

以上の議論から、一般的に時刻  $t$  で発生する結晶核 (結晶核と仮想結晶核) は、密度  $N$  で大きさ  $S(t)$  の粒子群の中を時刻0から  $t$  まで飛行するとして、次のようにモデル化できる<sup>10, 11)</sup>。なお、統計的観点からのモデル化も本研究で行った<sup>12)</sup>。

### 結晶と仮想結晶との平均サイズ $S(t)$

本モデルでは、結晶と仮想結晶がサイズの違いで区別できるので、これらを、単に“粒子”と呼ぶ。この粒子の結晶核生成モデルは次のように表される。

(1) 衝突毎に  $(1 - \gamma)$  の割合で生成確率が消滅する。

(2) 微小時間  $dt'$  での衝突確率は  $NS(t')dt'$  である。

ここで、 $N$  は結晶核生成速度である (結晶の大きさは1に規格化)。時間  $(0, t)$  を飛行後の生存確率は、時刻  $t$  で生成する粒子の平均サイズ  $S(t)$  と同じであり、

$$\exp \left[ - \int_0^t (1 - \gamma) NS(t') dt' \right] = S(t) \quad (1)$$

が成り立つ。この式から  $S(t)$  が解析的に与えられる。

## 結晶化率の時間変化

時刻  $t'$  で生成した粒子群の平均サイズは  $S(t')$  であり、この粒子群の密度は  $N$  である。したがって、時刻  $t$  までに生成した全ての粒子の面積を加え合わせた総面積（単位面積当たりの総面積）は、

$$\text{総面積} = N \int_0^t S(t') dt' \quad (2)$$

と与えられる。結晶化率は、時刻  $t$  までに生成した全ての粒子を平面上にランダムに分布させたときの被覆率であると考え、次式のように表される。

$$\text{結晶化率} = 1 - \exp(-[\text{総面積}]) \quad (3)$$

### 2. 3 結晶化率の解析値とシミュレーションとの比較

本モデルにより、結晶化率は (3) 式から解析的に与えられる。この解析値とモンテカルロ・シミュレーション<sup>7)</sup>との比較を行う。

このシミュレーションは、格子点数  $400 \times 400$  の2次元正方格子（周期境界条件付き）上に格子点数 97 の円形結晶（直径 11 に相当）をランダムに配置して行った。ただし、既に結晶化した領域では新たな核生成が起きないので、仮想結晶は完全に除去した。つまり、円形結晶だけで結晶化率をシミュレーションした。

2次元の円形結晶について、結晶化率の解析値とシミュレーション結果を図5に示す<sup>10, 11)</sup>。中央の実線が本モデルの解析値、○印がシミュレーション結果である。両者は結晶化の全領域において1%以内で一致している。図中の上下の実線は従来のKJMAモデルとARモデルの解析値であり、結晶化の初期段階でさえシミュレーション結果を説明できない。この原因は、KJMAモデルでは仮想結晶を完全に包含 ( $\gamma = 1$ ) し、ARモデルでは完全に無視 ( $\gamma = 0$ )

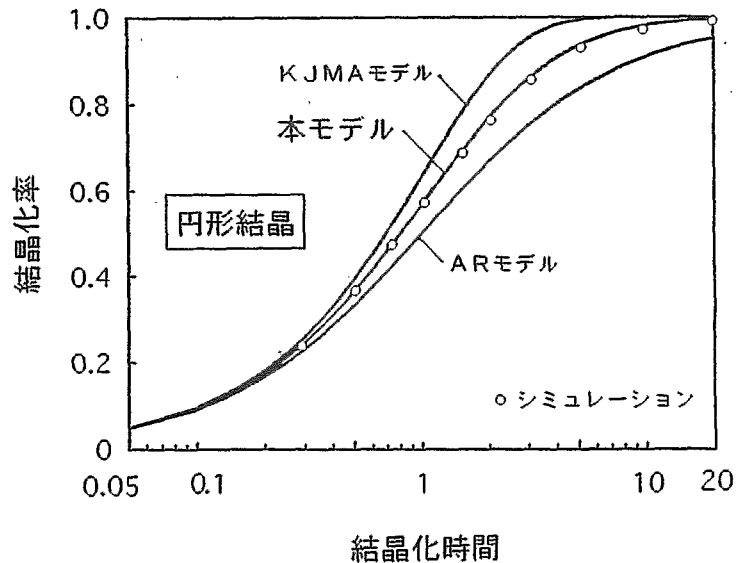


図5. 結晶化率の解析値とシミュレーション結果。実線は3つのモデルによる解析値を示す。白丸はシミュレーション結果を示す。

しているためである。

図5の横軸は対数であるので、結晶化時間という観点から考えると、結晶化の末期になるほど従来モデルの欠点が顕著に現れる。例えば、結晶化率95%となる結晶化時間(任意単位)は、本モデルが6であるのに対し、KJMAモデルでは3と半分に過小評価し、ARモデルでは1.9と3倍以上に過大評価している。

### 3. まとめ

異種材料が融合する際に、界面で起こる特異的な核生成・成長を解明するため、界面で制約されたナノ領域に着目した。このナノ領域では結晶成長が一定粒径で停止するため、従来の結晶成長モデルでは仮想結晶の大きさが正しく記述できない。本研究は、確率・統計論の観点から仮想結晶の大きさを適正化し、結晶化率を正しく算出できる理論を構築した。

### 4. 今後の展望

本研究は、界面で制約されたナノ領域として、超薄膜を例にして議論した。ここで得られた結晶成長理論は、発光材料として注目されているシリコン超微粒子の結晶化過程の解明に応用できる。また、今後も超薄膜化が要求される種々の半導体デバイスの研究にも応用できる。さらに、本研究は、三次元空間での重なり因子 $\gamma$ を用いることにより三次元空間での相変化へも適用できる<sup>10)</sup>。したがって、異種材料の融合で起こる特異的な核生成・成長機構を解明する際、本研究の方法は薄膜だけでなくバルクにおいても有望である。

### 参考文献

- 1) A. N. Kolmogorov: *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Matemat.* 1 (1937) 355.
- 2) W. A. Johnson and R. F. Mehl: *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.* 135 (1939) 416.
- 3) M. Avrami: *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212.
- 4) P. D. Persans, A. Ruppert and B. Abeles: *J. Non-Cryst. Solids* 102 (1988) 130;  
T. Tagami, Y. Wakayama and S. -I. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L734.
- 5) K. J. Chen, X. F. Huang, J. Xu, S. Yamasaki, K. Tanaka, H. Kawanami, H. Oheda and A. Matsuda: *J. Non-Cryst. Solids* 164-166 (1993) 977.
- 6) J. Dutta, I. M. Reaney, P. Roca i Cabarrocas and H. Hofmann: *NanoStructured Materials* 6 (1995) 843.
- 7) T. Tagami and S. -I. Tanaka: *Phil. Mag.* A74 (1996) 965.
- 8) M. C. Tobin: *J. Polym. Sci.* 12 (1974) 399.
- 9) J. B. Austin and R. L. Rickett: *Trans. Am. Inst. Min. Engrs.* 135 (1939) 396.
- 10) T. Tagami and S. -I. Tanaka: *Acta Materialia* 45 (1997) 3341.
- 11) T. Tagami and S. -I. Tanaka: *Appl. Surf. Sci.* 117/118 (1997) 147.
- 12) T. Tagami and S. -I. Tanaka: *Acta Materialia* 46 (1998) 1055.

## Theory of Nucleation and Growth in a Thin Layer between Two Interfaces

Takashi TAGAMI

A stochastic modeling method is presented for the analysis of crystal growth in Nanoscale region between two interfaces. In this region, nucleation occurs randomly and growth stops at the interfaces. For example, size controlled nano-crystalline Si layers were obtained and could be used in optoelectric applications.

From the perspective of the growth theory, the growth stopping causes a serious problem in that the crystalline fraction is overestimated because phantom crystallites in the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami (KJMA) model partially grow outside the crystalline region.

In the stochastic model, the particles (crystallites and phantom crystallites) are distributed in space and time; then new nuclei are formed at time  $t$  as if they were traveling along the time axis from 0 to  $t$ . The average size of the particles can be determined from the viewpoint of nucleus–particle collisions using a factor  $\gamma$  which accounts for the overlap between a phantom crystallite and a crystallite. The analytic solution of the crystalline fraction agrees very well with the numerical simulations.