分子線束の角分布に関する研究*

(第2報, 円筒形るつぼからの蒸発)

渡部 安雄^{*1}, 南部 健一^{*1}, 五十嵐 三武郎^{*1}Angular Distributions of Molecular Beam Flux
(2nd Report, Evaporation from a Cylindrical Crucible)

Yasuo WATANABE, Kenichi NANBU, Saburo IGARASHI

Evaporation into a vacuum from a cylindrical crucible partially filled with liquid is studied by use of the direct-simulation Monte Carlo method. The evaporation rate is obtained in the near continuum to the free molecular regime for $l/a = 1, 3$ and 5 , where a is the inner radius of the crucible and l is the distance from the crucible exit to the liquid level. When l is small, the evaporation rate does not change so much with the Knudsen number Kn . The flow structure near the crucible is similar to that of the usual free jet expansion. In the far field, the density and radial velocity of gas and the probability of finding a molecule in the unit solid angle are calculated as a function of the polar angle. These flow properties in the far field are also obtained in the case of sonic efflux from a circular orifice.

Key Words: Molecular Beam, Angular Distribution, Thin Film, Evaporation, Rarefied Gas Flow

1. 緒 言

ガスソースの分子線エビタキシー(MBE)法では, 原料気体をほぼ音速でノズルまたはオリフィスから真空チャンパー内に噴き出させるが, 常温で気相の物質は数が限られているため, 原料(Ga, Al, Sn など)をるつぼで溶かし真空中で蒸発させる通常のMBE法が現在も広く用いられている。薄膜の製造では±1%以内の膜厚の均一性が要求されるため, 製造装置の設計には膜厚分布の予測は不可欠である。膜厚分布は, るつぼなどの分子の供給源から飛び出した分子の飛行方向の角分布があらかじめ分かれば, 計算によって求めることができる。

蒸気圧が低く流れが自由分子流のときは, 分子線束角分布はるつぼの形状にだけ依存する^{(1), (2)}。蒸気圧が高くなると, 流れは分子間衝突が重要な役割をはたす中間流となり取り扱いは複雑になる。著者らはすでに, 流れが中間流の場合の二次元るつぼ内外の流れ⁽³⁾, および角分布⁽⁴⁾を調べた。本報ではより実用的な観点から, 円筒形るつぼからの蒸発問題を考える。直接シミュレーション・モンテカルロ法(DSMC)⁽⁵⁾を用い,

連続流近傍から自由分子流までの範囲における液面からの蒸発量を求め, 流れの構造も調べた。また分子線束角分布におよぼすクヌーセン数および液面深さの影響を明らかにした。さらに, 円形オリフィスから真空中に噴き出した分子線束の角分布をもしらべた。

2. 数値計算の概要

円筒形るつぼを図1に示す。るつぼは真空中に鉛直

図 1 円筒形るつぼと座標系

* 平成元年4月4日 第66期通常総会講演会において講演。原稿受付 昭和63年8月24日。

^{*1} 正員, 東北大学流体科学研究所 (〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)。

に設置され、内部に溶融した蒸発物質が入っている。るつぽ出口から液面までの距離を l 、るつぽの内径を $2a$ とする。時刻 $t \leq 0$ ではるつぽ出口のシャッターは閉じており、内部は温度 T_0 、数密度 n_0 の飽和蒸気で満たされている。時刻 $t = +0$ で瞬間的にシャッターを開くと、るつぽ内部の蒸気が真空中に噴出し速やかに定常な蒸気流がるつぽ内外に形成される。ここではこの定常流を扱う。MBEでは蒸気圧が低く、このために蒸発粒子がクラスターを形成する機会は少ない。V族元素(As, P, Sb)を昇華させると蒸発粒子はテトラマになることはよく知られているが、溶融したGa, Alからの蒸発ではクラスターが形成されているという報告は見あたらない。ここでは蒸発粒子は原子と仮定する。また、液温およびるつぽ壁の温度は常に一定値 T_0 に保たものとする。ここではセラミック製るつぽが電気抵抗により間接加熱されている場合を考えている。この場合には、るつぽの温度は液温より高くなる。この温度差による熱的適応係数の l からのずれが問題となるが⁽⁶⁾、実際のるつぽに対して温度差の大きさを測定した報告がないのでこの効果は無視した。また、るつぽの壁温が高いのでるつぽ壁での凝縮はないものとした。ただしAlのようにるつぽとのぬれ性のよい物質の場合には、液面のるつぽ壁へのはい上がりが問題となる。ここではこの効果も無視している。以上の条件下で定常流を支配するパラメータは、るつぽの液面深さ l/a と次式で定義されるクヌーセン数 Kn である。

$$Kn = \lambda_0 / 2a$$

ここに、 λ_0 はるつぽ内の飽和蒸気の平均自由行程である。計算に使用した分子モデルはマックスウエル分子である。しかし分子間衝突の取り扱いを簡単にするために、マックスウエル分子をVHSモデル⁽⁷⁾で取り扱った。このとき、平均自由行程は次式で表わされる。

$$\lambda_0 = 2 / (\sqrt{3} \pi n_0 \bar{\sigma}_0) \quad (1)$$

ここに、 $\bar{\sigma}_0$ は温度 T_0 における平均の全衝突断面積である。衝突対の相対速度 g に対する全衝突断面積は

$$\sigma_1 = \bar{\sigma}_0 \sqrt{6RT_0} / g \quad (2)$$

ここに、 R は単位質量当りの気体定数。分子衝突のシミュレーションにはBelotserkovskiy-Yanitskiy^{(8), (9)}の方法を用いた。詳細については文献(3), (8)を参照されたい。

るつぽ壁面および液面での条件は次のように選んだ。まず、るつぽ壁に衝突した分子は壁温 T_0 に相当する速度で乱反射させる。液面から蒸発する分子の速度は、温度 T_0 のマックスウエル分布からサンプリングする。単位時間当り蒸発する分子の個数は

$$\dot{n}_0 = \pi a^2 n_0 (RT_0 / 2\pi)^{1/2} \quad (3)$$

液面からの単位時間、単位面積当りの蒸発量 $\dot{n}_0$ は $m\dot{n}_0$ になる。 m は分子の質量である。しかし、蒸発した分子のいくつかは分子間衝突または壁面との衝突により液面に戻るため、実際は正味の蒸発量 $\dot{n}$ は $\dot{n}_0$ より小さくなる。ここで液面に入射した分子はすべて凝縮すると仮定した。

計算領域はるつぽの内部および一部の外部領域である。外部領域は半径および高さが L の円筒である。 L の値は円筒外部の流れが自由分子流となるよう十分大きくとる必要がある。本計算では二次元るつぽの計算⁽⁴⁾を参考にし $20a$ に取った。次に計算領域をセル分割する。流れは軸対称であるため図1の $x-y$ 面をセルに分割すればよい。本計算では2種類のセル分割を行った。一つは直角座標に基づいたセル分割であり、分子間衝突等を計算する際に用いた。セルサイズは $\Delta x \times \Delta y$ となる。もう一つはデータのサンプリングの時にだけ用いる極座標に基づいたセル分割 $\Delta r \times \Delta \theta$ である。ここでは、 $\Delta x = \Delta y = \Delta r = 0.2a$, $\Delta \theta = 3^\circ$ に選んだ。円形オリフィスから噴き出す流れの計算にも同様な2種類のセルネットワークを使用した。この場合 a はオリフィスの半径であり、 n_0 , T_0 はそれぞれ音速条件における気体の密度と温度である。

本計算では数密度 n 、流速の x, r 成分 v_x, v_r 、平行温度 T_x 、垂直温度 T_p 、正味の蒸発量および分子線束の角分布を求めた。

2. 1 分子線束角分布 計算領域外は自由分子流であるため、計算領域の境界を通過した分子は直線的に走る。いま外部計算領域の境界を通過した N 個の分子を考える。これらのうち図1の立体角 $d\omega$ に入る分子の数は

$$dN = N f(\theta) d\omega \quad (4)$$

上式の $f(\theta)$ を分子線束の角分布と呼ぶ。 $f(\theta) d\omega$ は任意の分子一個が立体角 $d\omega$ に入る確率を表す。確率密度 $f(\theta)$ は次式を満足する。

$$2\pi \int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta = 1. \quad (5)$$

最後の衝突で負の x 方向速度を持った分子は $\theta > \pi/2$ の立体角に入るため積分の上限は π となる。 $f(\theta)$ は、 $r = 20a$ の所で $(\theta - \Delta\theta/2, \theta + \Delta\theta/2)$ の範囲の極角に散乱される分子の数 ΔN を数えることにより、式(4)より求めた。ここで、 $N > 10^6$, $\Delta\theta = 2.5^\circ$ に選んだ。それぞれの分子に対して求めた θ は、実は分子の速度ベクトルの方向を表わす。したがって極角 θ の速度を持つ分子は必ずしも図1の立体角に入らない。これは最後の衝突をして直線軌道を走る分子の軌道が原点を通るとは限らないからである。それ故ここ

で求めた角分布 $f(\theta)$ はるつばから無限に離れた所で厳密な角分布の意味を持つ。なぜならばこの時、るつば近傍の分子間衝突が起きる領域を原点に位置する点源とみなしうるからである。 r が十分大きい所では確率 $f(\theta)d\omega$ は $nv_r r^2 d\omega$ に比例するはずである。計算で $r=20a$ の所における nv_r を求め $f(\theta)$ と比較した結果 θ の十分小さい範囲を除き比例関係が成立した。 θ 小における比例関係からのわずかのずれは、 $f(\theta)$ が $r=\infty$ における分子数束分布を与えるのに対して nv_r は $r=20a$ における分布であることによる。

3. 結果

3. 1 るつば近傍の流れ $Kn=0.1$, 液面深さ

(a)

(b)

図2 中心軸に沿った数密度, 速度, 温度 ($Kn=0.1$)

(a) $l/a=5$, (b) $l/a=1$

$l/a=5$, 1の場合のるつば中心軸に沿った流れの諸量を図2に示す。ここに、 v_x は流速の軸方向成分、 n は数密度、 T_x, T_p, T はそれぞれ平行温度、垂直温度、温度を示す。図中で液面は縦軸、るつば出口は $x=0$ に位置する。蒸発した分子の流れは出口近くで急激に加速されている。 v_x および T は $x/a=6$ でほぼ凍結している。 $l/a=5$ の場合の v_x の凍結値は $l/a=1$ の場合より小さい。これは、前者の流れはるつば壁面からより大きな摩擦抵抗を受けることによる。 T_x および T_p の挙動は軸対称自由噴流で見られる温度と同様な挙動を示す。

$|T_x - T_p|$ を非平衡の大きさを示す尺度とみなす。 $l/a=5$ の場合流れは $x/a=-2$ の付近までほぼ平衡であるが、 $l/a=1$ の場合非平衡はほぼ液面の所から始まっている。平行温度の凍結は $x/a=1$ で始まる。図3は極角が0度と20度の動径上の数密度を示す。直線は $n \propto r^{-2}$ の関係を示す。 r/a 大で密度は r^{-2} に比例することが分かる。図4に正味の蒸発量 $\dot{m}$ を Kn の関数として示す。ここに、 $\dot{m}_0$ は液面に凝縮がない仮想的な場合の

図3 動径上の数密度

図4 蒸発率

蒸発量である。蒸発量の比 $\dot{m}/\dot{m}_0$ は常に1より小である。二次元の場合と同様蒸発量 $\dot{m}$ は l の増加と共に減少する。これは、 l が増加するにつれ蒸発した分子が分子間衝突やるつば壁面との衝突の結果 x の負の方向の速度を持ち、液面へ凝縮する機会が増加するためである。 $l/a=1$ の場合、蒸発量に及ぼす Kn の影響はあまり大きくない。図に示した自由分子流 ($Kn \rightarrow \infty$) の時の値は短い円管⁽¹⁸⁾に対する分子の通過確率に一致している。また二次元るつばの場合⁽³⁾に現れた $\dot{m}$ の極小値は、本計算の範囲ではあらわれなかった。

3. 2 十分下流での流れ 図3は、密度の角分布は $r > 10a$ で r に依存しないことを示している。そこで以下では、十分下流における流れの特性として $r = 20a$ でのデータを示す。図5は密度の角分布を示す。図

図5 数密度の角分布

図6 動径方向速度成分の角分布

中の n_0 は中心軸上 ($\theta = 0$) の数密度である。図より、 $Kn = 0.1$ では液面深さの影響は小さいが $Kn = 1$ では大きいことが分かる。図6は流速の動径方向成分 v_r を示す。図2から速度は $x/a = 6$ 近くですでに凍結しているので、図6の v_r は終端速度と見なせる。分子間衝突は流れを加速する。衝突頻度の高い領域は Kn が小さくなるにつれ広がるため、 $Kn = 0.1$ の場合の v_r は $Kn = 1$ の v_r より大きくなる。また密度は θ の増加と共に減少するため v_r も小さくなる。図7に $l/a = 1, 5$ の場合の分子線束の角分布を示す。 l/a が大きい場合角分布は Kn の増加と共に鋭くなるが、 l/a が小さい場合は逆の挙動を示す。角分布を鋭くする要因は2つ考えられる。一つは噴流の慣性の効果であり、もう一つはるつば壁によるコリメーションの効果である。前者は Kn が減少するにつれ強くなり、後者は l が大で Kn が大のとき強くなる。したがって図7の角分布の挙動の説明は次のようになる。

l/a が大きい場合、 $Kn = 10$ におけるコリメーション効

(a)

(b)

図7 分子線束の角分布

(a) $l/a=1$, (b) $l/a=5$

果は $Kn=0.1$ における慣性効果より大きく、 l/a が小さい場合には、 $Kn=10$ におけるコリメーション効果は、 $Kn=0.1$ における慣性効果より小さい。図8には、 Kn を固定したときの液面深さの影響を示す。図で、曲線は $f(\theta)$ を、プロットは nv_r から求めた角分布を表す。図より二つの結果はよく一致することが分かる。 $Kn=0.1$ の場合、 $f(\theta)$ におよぼす l/a の影響は小さい。これはるつぼ壁面によるコリメーションの効果が分子間衝突によりほとんど消されてしまうためである。 $Kn=10$ の場合には、 l が大きくなるとコリメーションの効果はかなり強い。

3. 3 円形オリフィス るつぼの場合とは異なり、オリフィスから音速で気体が噴出するとする。 $Kn=0.01$ の場合の十分下流における密度と流速 v_r を図9に示す。実線はDSMC法で求めたデータに基づく実験式であり、

$$\frac{n}{n_c} = \begin{cases} \cos\theta \cos^2(1.15\theta), & (0 < \theta < \theta_0) \\ 0.370 \exp[-0.370(\theta - \theta_0)], & (\theta_0 < \theta < \pi/2) \end{cases}$$

(a)

(b)

図8 分子線束の角分布

(a) $Kn=0.1$, (b) $Kn=10$

ここに、 $\theta_0 = 2\pi/9$ (40°) である。破線は、みかけの点吹出しの位置補正を含むAshkenasとSherman⁽¹¹⁾の連続流に対する解である。図より、二次元オリフィスの場合⁽¹²⁾とは異なり、軸対称流では $Kn=0.01$ でさえ連続流の解とDSMC法による解は一致しないことが分かる。動径方向の速度 v_r は $\theta=30^\circ$ までは一定である。図10は $f(\theta)$ におよぼす Kn の影響を示す。図7(a)に示した挙動とは反対に、角分布のピークは Kn が減少するにつれ低くなる。しかし、その度合は小さい。オリフィスの場合には、るつぼの場合とは異なり気体が音速で噴出しているため、 $f(\theta)$ に及ぼす Kn の影響をるつぼの結果から推測することは困難である。 $Kn=0.01$ のときの $f(\theta)$ の実験式を次に示す。

$$f(\theta) = \begin{cases} 0.682 \cos\theta \cos^2(1.151\theta), & (0 < \theta < \theta_0) \\ 0.252 - 0.642\eta + 0.420\eta^2, & (\theta_0 < \theta < \pi/2) \end{cases}$$

ここに、 $\eta = \theta - \theta_0$ 。この式はガスソースMBE法

図9 数密度、動径方向速度成分の角分布

図10 分子線束の角分布

で薄膜を製造するさい、膜厚分布を予測するのに有効であろう。

4. 結 論

円筒形るつぼからの蒸発を直接シミュレーション・モンテカルロ法を用いて解析し、次の結論を得た。

- (1) 液面深さ l が小さいとき、蒸発量はクヌーセン数にほとんど依存しない。
- (2) るつぼ近傍の流れの構造は通常の軸対称自由噴流の構造に類似している。
- (3) 分子線束の角分布を鋭くする2つの因子がある。1つは Kn 大でかつ液面深さが深いとき強くなるるつぼ内壁によるコリメーションの効果であり、もう1つは、液面深さに関係なく Kn 小で強くなる分子間衝突による噴流の慣性効果である。したがって、分子線束の角分布は、液面深さが小さいときには、 Kn 大でのコリメーション効果より Kn 小での慣性効果の方が大きくなり、クヌーセン数の小さな角分布の方が鋭くなる。逆に液面深さが深いときには、 Kn 小の慣性効果より Kn 大でのコリメーション効果の方が大きくなり、クヌーセン数の大きい角分布の方がすどくなる。

文 献

- (1) Nanbu, K., *Vacuum*, 35-12(1985), 573.
- (2) Nanbu, K. and Watanabe, Y., *Vacuum*, 36-6(1986), 349.
- (3) Watanabe, Y. and Nanbu, K., *Proc. 15th Int. Symp. Rarefied Gas Dyn.*, 2(1986), 261, B. G. Teubner.
- (4) 渡部, 南部, *機論*, 54-498(1988), 459.
- (5) Bird, G. A., *Molecular Gas Dynamics*, (1976), Clarendon Press.
- (6) Kato, S. and Fujimoto, T., *Proc. 1st World Conf. Expt. Heat Transfer, Fluid Mech. Thermodyn.* (in press).
- (7) Bird, G. A., *Phys. Fluids*, 26-11(1983), 3222.
- (8) Belotserkovskiy, O. M. and Yanitskiy, V. Ye., *Zhurn. Vych. Mat. Mat. Fiz.*, 15(1975), 1195.
- (9) Nanbu, K., *Proc. 15th Int. Symp. Rarefied Gas Dyn.*, 1(1986), 369, B. G. Teubner.
- (10) Bird, G. A., *Molecular Gas Dynamics*, (1976), Clarendon Press, 104.
- (11) Ashkenas, H. and Sherman, F. S., *Proc. 4th Int. Symp. Rarefied Gas Dyn.*, 2(1966), Academic Press, 84.
- (12) Anderson, J. B., et al., *Proc. 15th Int. Symp. Rarefied Gas Dyn.*, 1(1986), 442, B. G. Teubner.