薄膜成長のモンテカルロシミュレーション —表面構造と格子欠陥—

金子 豊*, 樋渡保秋**, 小原勝彦***, 村上 透***

Monte Carlo Simulation of Thin Film Growth —Surface Structure and Lattice Defects—

Yutaka KANEKO*, Yasuaki HIWATARI**, Katsuhiko OHARA***
and Tohru MURAKAMI***

The structure of thin film which grows on metal surfaces under electrodeposition is studied using a kinetic Monte Carlo method. As a model of crystal growth from solution, we extended the solid-on-solid model so that lattice defects (vacancies) were allowed to form in the film, and performed the simulations for a two-dimensional square lattice model. We take into account adding atoms on and subtracting atoms from the surface, and the diffusion of adatoms on the surface.

The growth rate is controlled by the difference in the chemical potential between the fluid and solid phases. The chemical potential μ corresponds to the overpotential in the electrodeposition. We performed the simulations for a given binding energy between atoms and for several values of μ at a constant temperature. It is shown that surface changes from monolayer to multilayer structures and point defects appear in the film as μ increases. For sufficiently large values of μ , the surface does not show a layer structure and large voids are observed as well as point defects.

The formation process and the structure of defects are closely related to the surface structure.

Key Words: Monte Carlo Simulation, Electrodeposition, Film, Defect

1. 緒 言

電気めっきにおける電析反応過程は、主として次の4つの過程から成り立っている¹⁾。1) 溶液中での物質移動 2) 溶媒とイオンから溶媒の離脱 3) 電荷移動反応(原子の吸着) 4) 表面拡散と結晶化過程。一般に、1), 2) は溶液内で起こる現象であり、3) の過程はヘルムホルツ層内、4) は電極金属の表面で起こる。律速過程は、めっき浴の組成や過電圧、電流密度などの電析条件に依存する。電子移動反応を量子力学的に扱わなければ、これらの過程は古典的な系の状態遷移の組み合わせと考えることができる。このような複数の相互に相関を持つ状態遷移からなる現象の解析には、モンテカルロシミュレーションが有力な手段である^{2)~5)}。溶液成長

の原子レベルでのモデルは大きく分けて、1) の過程に注目する拡散律速モデルと、3), 4) の過程に注目する結晶成長モデルに分けられる。前者は、DLA(Diffusion Limited Aggregation)のように溶液中でのイオンの運動を確率過程として扱うものであり、樹枝状または針状の析出物のモデルとして用いられる。後者は付着原子と基盤原子の間の相互作用ポテンシャルを与えて吸着頻度、拡散頻度を計算し、それにより状態を遷移させるものが多い。

我々は、3), 4) の過程(原子の吸着・離脱・表面拡散)に注目し、従来の結晶成長モデルの現実的なモデルへの拡張、シミュレーション法の開発、およびそれによる成長表面の構造・皮膜内部の格子欠陥構造の解析を行っている。MBE(Molecular Beam Epitaxy)などの真空蒸着法における結晶成長についてはこれまで多くのシミュレーションが行われてきたが、そのほとんどでは、Solid-on-Solid(SOS)モデルが用いられてきた。これは、吸着原子を表面原子の上に積み上げていくモデルであり、ステップやキンクの進展、2次元核生成などを記述するには有効なモデルである。SOSモデルはスピン系との対応が容易であり、解析的扱いも可能なことから多くの理論的研究で用いられている。しかし、SOSモデルでは基盤に平行な方向への原子の付着は禁止されており、このため成長した薄膜の内部には欠陥(空孔)が入らない。

* 京都大学 情報学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Graduate School of Informatics, Kyoto Univ. (Yoshida Hon-machi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

** 金沢大学 理学部 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)

Fac. of Sci., Kanazawa Univ. (Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192)

*** 上村工業(株) 中央研究所 (〒573-0065 大阪府枚方市出口1-5-1)

Central Research Lab., Uyemura Co., Ltd. (1-5-1 Deguchi, Hirakata-shi, Osaka 573-0065)

Fig. 1 Two-dimensional lattice model.

- : frozen atom
- : surface atom
- * : vacancy

また、先に成長した部分が表面の一部を遮へいして原子の吸着を妨げる現象(shadowing)も実現されない。一方、現実のめっきにおいては、格子欠陥の性質は皮膜の物理的性質に大きな影響を及ぼす。たとえば、電析物の多孔度が大きいと耐食性は低下することが多く、皮膜を厚くして補わなければならない。多孔性を低下させ素地に貫通する穴がない皮膜を作製し、これが材質的に腐食されにくいものであれば、薄膜でも耐食性の高いめっき皮膜が得られる。また、めっきにおいて平滑剤や光沢剤として用いられる添加物の中には、格子欠陥に取り込まれることによってその平滑効果を発揮するものがある。したがって、めっきを対象とした表面成長の研究には、格子欠陥が入るモデルを用いることが重要であると考えられる。

本論文では、結晶成長の基本モデルである SOS モデルを空孔が入るモデルに拡張し、2次元正方格子モデルに適用してシミュレーションを行った結果を報告する。また、モデルパラメータと電析条件を対応を調べ、過電圧と表面構造の関係、および欠陥の構造について議論する。

2. モデル

基本モデルとして、Gilmer と Bennema^{6),7)} の SOS モデルを取り上げる。これは、原子の吸着、離脱、表面拡散の事象を取り入れた、真空蒸着にも溶液成長にも適用可能なモデルであり、最近では Irisawa ら^{5),8)} によって MBE 条件下でのシミュレーションに応用され、盛んに研究されている。本研究では、このモデルを空孔の入るモデルに拡張する^{*1)}。

2次元正方格子を考え、位置 (x, y) にある格子点の取る状態を S_{xy} とし、次の4つを仮定する(図1参照)。

- $S_{xy} = 0$: 液体粒子
- $= -1$: 空孔
- $= 1$: 表面原子
- $= 2$: 固体内部原子

図1で、○は表面原子、●は4つの最近接原子に囲まれた内部原子を表し、*は空格子点である。原子の表面への吸着は、 S_{xy} が0から1に変わる現象とし、離脱は S_{xy} が1から0に変わる現象と考える。吸着・離脱・表面拡散の事象をそれぞれ独立とし、吸着頻度 k_n^+ 、離脱頻度 k_n について次の関係を用いる^{6),7)}。

$$\frac{k_n}{k_n^+} = \exp \left\{ (2-n) \frac{\psi}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 n は格子点の最近接原子(ボンド)の数を表し、たとえば、 k_2 は2本のボンドを持つ表面原子が離脱する頻度であり、 k_2^+ は吸着後に2本のボンドが生じるような格子点に原子が吸着する頻度を表す。 ψ は原子対の結合エネルギーであり、 k_B はボルツマン定数である。 μ は溶液側と固相側の化学ポテンシャルの差を表し、成長の駆動力となる。吸着、離脱頻度の関係式(1)は、Gilmer と Bennema により導入されたものであり、平衡状態でのステップ(3次元ではキンク)での詳細釣り合いの条件 $k_2 = k_2^+$ から導くことができる⁶⁾。すなわち、 $\mu = 0$ のとき $k_1 > k_1^+$ 、 $k_2 = k_2^+$ 、 $k_3 < k_3^+$ となるためステップは進展せず、表面の成長は起こらない。この状態を平衡状態とし、それに化学ポテンシャル $\mu > 0$ を与えて吸着頻度を増加させることにより表面を成長させるのがこのモデルの特徴である。

付着原子の表面拡散は、原子がある格子点からその最近接格子点に移る現象と考える。表面原子が n 本のボンドをもつ格子点から隣の格子点に移動して、その結果 m 本のボンドが生じたとすると、それが起こる頻度 k_{nm} は次式で与えられるとする^{5),7)}。

$$k_{nm} = \frac{k_n k_m^+}{k_1^+} \exp [(\psi - E_d) / k_B T] \dots \dots \dots (2)$$

n, m はそれぞれ原子が移動する前と後の格子点のボンドの数であり、 E_d は拡散の活性化エネルギーである。この式では、原子の移動は隣り合う格子点の吸着と離脱が同時に起こったものとみなし、活性化エネルギーが小さいほど拡散頻度が大きくなる効果を取り入れている。

SOS 条件下では原子の吸着は基盤またはすでに吸着している表面原子の上のみに起こる。つまり、図1で $+y$ 方向に成長が進むとした場合、表面原子の $+y$ 方向の最近接位置にのみ吸着が許される。我々のモデルではそれを拡張し、 $+y$ 以外の方向、たとえばA、Bのような x 方向の近接位置、およびCのような $-y$ 方向の位置にも吸着するものとする。したがって、空孔が入ることが可能であり、吸着原子の横方向への成長も起こる。4つのボンドを持つ原子は内部原子($S_{xy} = 2$)とみなし

*1 文献6), 7)では3次元でモデルが説明されているが、ここでは2次元で考える。したがって、ボンドの数などは文献6), 7)とは異なる。

て状態は変化しないとし、離脱、拡散は表面原子($S_{xy}=1$)のみに起こるものとする。拡散の方向は最近接および第2近接で他の原子で占められていない格子点のいずれかとする。また、付着原子によって囲まれ液体相との連結を持たない部分は、空孔($S_{xy}=-1$)とみなす。

このモデルは電析条件と以下のように対応づけることができる。電極面での溶質の濃度が沖合いでの濃度と等しいと仮定すると、電流密度は

$$\begin{aligned} i &= i_a + i_c \\ &= i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} (-\eta)\right) \right\} \\ &= i_0 \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) \left\{ 1 - \exp\left(\frac{F}{RT} (-\eta)\right) \right\} \quad \cdots(3) \end{aligned}$$

で与えられる。ここに、 i_a , i_c は一つの電極での部分アノード電流密度、部分カソード電流密度を表し、 i_0 は交換電流密度、 F はファラデー定数、 R は気体定数である。 α_a , α_c はそれぞれアノード移動係数、カソード移動係数であり、 $\alpha_a + \alpha_c = 1$ を満たす。 η は過電圧である。我々のモデルでの原子の吸着、離脱現象は電極での還元反応、酸化反応にそれぞれ対応させることができる。原子の吸着が可能な格子点(表面原子を最近接にもつ $S_{xy}=0$ の格子点)で n 本のボンドを持つものの数を $N_{\alpha(n)}$ 、離脱が起こりうる表面原子の数を $N_{a(n)}$ とし、

$$k_c = \sum_{n=1}^3 k_n^+ N_{\alpha(n)}, \quad k_a = \sum_{n=1}^3 k_n^- N_{a(n)} \quad \cdots(4)$$

とすると、 k_c は単位時間あたりにどこかの格子点に吸着が起こる頻度であり、 k_a は表面原子のうちのどれかが離脱する頻度である。よって、 k_c は溶液中の金属イオンの還元反応の頻度、 k_a は金属原子の酸化反応の頻度となり、それぞれ部分カソード電流、部分アノード電流に寄与すると考えられる。いま、電析が一価の陽イオンにより起こるとすると、単位時間あたりに吸着、離脱するイオンのモル数は k_c/N_A , k_a/N_A (N_A はアボガドロ数) で与えられるから、

$$i_a = \frac{F k_a}{N_A}, \quad i_c = -\frac{F k_c}{N_A} \quad \cdots(5)$$

となり、電流密度は

$$\begin{aligned} i &= \frac{F k_a}{N_A} - \frac{F k_c}{N_A} \\ &= \frac{F k_a}{N_A} \left(1 - \frac{k_c}{k_a} \right) \quad \cdots(6) \end{aligned}$$

となる。ここに、 A は電極面積である。平衡時の詳細釣り合いの条件より $\mu=0$ のとき界面は成長しないので、 $k_c/k_a=1$ ($\mu=0$) である。したがって、式(1)より $k_c/k_a = \exp(\mu/k_B T)$ であり、式(3), (6)の比較により

$$\frac{\mu}{k_B T} = \frac{F(-\eta)}{RT} \quad \cdots(7)$$

が得られる。したがって、 μ は過電圧によるエネルギー

に相当し、 $\mu=1$ [eV] は $-\eta=1$ [V] に対応する。また、交換電流密度 i_0 はモデルパラメータによって

$$i_0 = \frac{F}{AN_A} k_a = \frac{F}{AN_A} k_c \quad (\mu=0) \quad \cdots(8)$$

と表すことができる。

3. シミュレーション法

我々のモデルでは、状態変化しうる原子(格子点)の数がシミュレーションのステップとともに変化するため、SOS モデルのシミュレーションとは異なるアルゴリズムを用いる必要がある。ここでは、以下の方法を用いてシミュレーションを行った⁹⁾。 k_c , k_a を(4)で定義し、さらに表面拡散が可能な表面原子(ボンド数 n)とその行き先の格子点(ボンド数 m)の組の数を $N_{a(nm)}$ として、

$$k_d = \sum_{n,m=1}^3 k_{nm} N_{a(nm)} \quad \cdots(9)$$

とすると、単位時間になんかの事象が起こる頻度 k_t は

$$k_t = k_c + k_a + k_d \quad \cdots(10)$$

となる。シミュレーションではこれらの頻度に基づいて状態を変化させる。まず、吸着、離脱、拡散の起こりうる原子(格子点)をあらかじめ調べて表にしておき、どの事象が起こるかを各頻度の比 k_c/k_t , k_a/k_t , k_d/k_t の大小関係により乱数を用いて決定する。つまり、 X を $[0, 1]$ の一様乱数とすると、 $X < k_c/k_t$ なら吸着、 $k_c/k_t \leq X < (k_c + k_a)/k_t$ なら離脱、 $(k_c + k_a)/k_t \leq X$ なら表面拡散とする。次に、その事象のうちどのボンドの組で起こるかを定める。つまり、吸着の場合なら、 $k_1^+ N_{\alpha(1)}/k_c$, $k_2^+ N_{\alpha(2)}/k_c$, $k_3^+ N_{\alpha(3)}/k_c$ の大小関係により $n=1, 2, 3$ のうちどれを選ぶかを定める。他の事象についても同様の操作を行う。さらに、選ばれた事象の起こる原子の表の中から、どの原子を変化させるかを乱数により選んで状態を変化させる。そして、状態を変化させるたびにその表を更新する。この操作を1モンテカルロステップとすると、1ステップあたりの物理的時間は $1/k_t$ となり、これがシミュレーションにおける時間の単位となる。 k_t は、システムのサイズ(粒子数 N)に依存し、粒子数が大きいほど $1/k_t$ は小さくなる。これは、1ステップずつ粒子を動かしていく際、粒子数が大きいほど全体を更新するのに多くのステップを必要とし、1回の更新に相当する物理的時間短くなることを意味する。以下のシミュレーションでは、このステップを10万回から40万回繰り返して、計算を行った。

4. 計算結果

析出原子として銀を想定し、銀の相互作用エネルギーをモースポテンシャルで表した場合¹⁰⁾の最近接距離でのエネルギーを結合エネルギーと考え、 $\psi=0.3$ [eV] とした*2。温度は室温 ($T=300$ K) とし、モデルパラメー

Fig. 2 Snapshots of the thin film structures produced by the Monte Carlo simulations for $k_1^+ = k_2^+ = k_3^+$. (■: solid atom) 100 lattice sites are plotted in x -direction and the nearest neighbor distance is $2.9 \text{ \AA}$ for silver lattice. Solid lines are surface structures at different Monte Carlo steps in the growth process.

(a) $\mu/k_B T = 10.0$

(b) $\mu/k_B T = 12.5$

(c) $\mu/k_B T = 15.0$

タとして $\psi/k_B T = 11.6$ を用いた。さらに、 $E_d = \psi/2$ と仮定し、いくつかの $\mu/k_B T$ についてシミュレーションを行った。以下で示す $\mu/k_B T = 10.0, 12.5, 15.0$ の値は、式(7)を用いて過電圧に換算すれば、 $-\eta = 0.26, 0.32, 0.39 [\text{V}]$ に相当する。また、このモデルでは吸着・離脱頻度の比(1)のみが与えられ、 k_1^+, k_2^+, k_3^+ の相対的な大きさはさまざまだ。以下の計算では、まず吸着頻度が基盤の形状によらない場合 ($k_1^+ = k_2^+ = k_3^+$) について述べ、次にそれを変えた場合について議論する。シミュレーションは、 x 方向に 500 個の粒子を並べ、 $+y$ 方向に成長させるものとする。 x 方向には周期境界条件を用い、初期値は $y = 0$ から $y = 20$ まで基盤原子があるものとし、表面は平坦とした。また、基盤原子と吸着原子の性質は区別していない。

図 2 に、 $\mu/k_B T = 10.0, 12.5, 15.0$ の場合の膜の構造(断面)のスナップショットを示す。図では x 方向に

500 個のうち 100 個の領域がプロットされており、■が原子で、それ以外のところは空孔または液相である。 $y = 20$ の実線は初期表面であり、濃い点線は表面の構造をあるステップごとにプロットしたものである。(ステップ間隔は、図 2 (a) 8×10^4 , (b) 4×10^4 , (c) 2×10^4 であり、1 ステップは、 $1/k_t$ に相当する。) $\mu/k_B T = 10.0$ の場合は表面は層状成長し、平坦な領域とステップが見られる。また、空格子点もわずかにみとめられる。これは、過電圧が小さく成長速度が遅いために、吸着原子は拡散によりステップに取り込まれ、成長がほぼ一層ごとにおこっている場合に相当する。 $\mu/k_B T = 12.5$ では表面は多層化し、表面の厚さ(平均の高さからの揺らぎの分散)は図 2 (a) の場合よりも増加している。これは転位のない表面への電析において、低過電圧では表面は単層構造をとるのに対して、過電圧の増加にともない、表面が多層構造へと変化することに対応している¹¹⁾。空格子点も数多く見られ、そのほとんどが点欠陥である。 $\mu/k_B T = 15.0$ になると表面は層状ではなく、乱れた構造を持つようになり、それと同時に点欠陥だけでなくいくつかの隣り合う原子が欠けた大きな空孔(void)が現れる。これは、過電圧を大きくして成長速度が速くなると

* 2 銀のエネルギーを用いたのは水素発生が起こりにくい金属だからであるが、モデルにおいて物質を指定するパラメータは結合エネルギー ψ であり、式の上では $(2-i)\psi/k_B T - \mu/k_B T$ という形でモデルに寄与する。よって、この値が同じならば他の物質の異なる温度での実験に対応させることも可能であり、モデルとしては一般的なスケール則を持つ。

Fig. 3 The dependence of density of defects on the chemical potential for $k_1^+ = k_2^+ = k_3^+$ (○) and $k_2^+ = k_3^+ = k_1^+/3$ (●).

表面が粗くなることに対応する。

シミュレーションのデータから、単位時間あたりの正味の吸着原子数(吸着した原子数から離脱した原子数から引いたもの)を計算することにより電流を定義し、その時間変化を計算すると、電流は時間とともに一定値になる。これは、溶液の濃度変化の影響がモデルには入っておらず、吸着頻度が常に一定に保たれているため、成長速度が一定になるからである。したがって、本計算は溶液中での溶媒和イオンの移動が速やかに起こる場合、もしくは溶液をかく拌するなどして常にイオンの電極表面への供給が一定になるようにした場合の実験¹²⁾に対応すると考えられる。

これらの結果は、次のように解釈できる。 $\mu/k_B T$ が小さいと式(1)で結合エネルギーの効果が大きくなり詳細釣り合いの関係から、吸着した孤立原子はそのままでは安定ではなく、拡散でステップに取り込まれて安定になる。したがって、成長はステップの進展によって起こる。一方、 $\mu/k_B T$ が大きくなると吸着頻度が増加し、結合エネルギーの部分があまり寄与しなくなって、層状成長から一様成長へと変化する。つまり、結合エネルギーと過電圧の関係で表面構造が決まることがわかる。さらに、図2より $\mu/k_B T$ を変えると表面の構造とともに欠陥の構造も変化している様子が見られる。表面が層状構造の場合(図2(a)(b))には点欠陥が入りやすく、乱れた構造をとる場合(図2(c))には大きな空孔がしやすい。図3は空孔の密度(全格子点の数に対する空格子点の数の割合)を $\mu/k_B T$ についてプロットしたものである。表面が粗くなるところ($\mu/k_B T \sim 12.5$)で欠陥密度が急激に増加している。さらに、全空格子点のうち点欠陥に属するものの割合((点欠陥に属する空格子点の数)/(全空格子点の数))を計算すると、 $\mu/k_B T = 12.5, 15.0$ のとき、それぞれ0.88, 0.69となり、 $\mu/k_B T$ が小さい場合には欠

Fig. 4 Snapshots of the thin film structure for $k_2^+ = k_3^+ = k_1^+/3$ and $\mu/k_B T = 15.0$.

陥のほとんどが点欠陥であるが、 $\mu/k_B T$ が増加するに連れて2つ以上の連続した格子点が欠けた大きな空孔が現れることがわかる。このように、表面構造と欠陥構造は強い相関を持ち、欠陥は表面成長の履歴として皮膜内に残る。また、図2(b)を見ると $x \sim 20, 40, 80$ のあたりに、欠陥が続いて現れている領域があり、その間に欠陥が存在しない領域が見られる。空孔が入っている部分は表面が同じ構造(凹)を持つ部分が埋まらずに長時間持続しており、成長表面の構造の履歴が欠陥の生成過程に反映されていることがわかる。

次に、吸着頻度を表面の構造に応じて変えた場合について考えよう。溶液成長において拡散律速型の成長になる場合には、樹枝状成長した先端の部分に新しい原子が付着しやすいことが知られている。これは、沖合いから拡散によるイオンの供給が先端部分のほうが速いために、先端部分の成長が加速されることによる。本研究のモデルでは溶液内での物質移動は陽には組み込まれていないが、このような現象は k_1^+, k_2^+, k_3^+ を変えることによりモデル化することができる。ここでは、吸着頻度 k_1^+ を k_2^+, k_3^+ よりも大きくして先端部分に吸着が起こりやすい場合のシミュレーションを行い、 $k_1^+ = k_2^+ = k_3^+$ の場合と比較した(ただし、 k_{nm} の計算では、 k_n^+ は k_1^+ に等しいとした^{6),7)})。図4は、パラメータを図2の場合と同じ値とし、 $k_2^+ = k_3^+ = k_1^+/3$ とした場合の $\mu/k_B T = 15.0$ の膜の構造である。図2(c)と比較すると、表面の凹凸がより顕著になり、欠陥の数も多くなっている。この場合の欠陥密度を図3(●)に示す。この場合も $\mu/k_B T \sim 12.5$ のあたりから欠陥密度が増加しているが、その値は $k_1^+ = k_2^+ = k_3^+$ の場合よりも大きくなっている。さらに、 k_1^+ を大きくし、 $\mu/k_B T$ を増加させれば、樹枝状成長に近い構造になるものと考えられる。

5. 結 言

緒言でも述べたように、めっきを対象とした結晶成長の計算には格子欠陥を取り入れたモデルへの拡張が不可欠である。本論文では、Gilmer と Bennema の SOS モデルを格子欠陥が入るよう拡張したモデルとそのシミュレーション法について述べ、2次元正方格子モデルの結晶成長過程について調べた結果を報告した。このモデルでは、原子の吸着・離脱頻度は、原子の結合エネルギーと化学ポテンシャル(過電圧)の関係によって表される。過電圧が小さい場合には、表面は(原子レベルで)平坦であり欠陥密度も低いが、過電圧が増加するに連れて表面は乱れた構造へと変化し、同時にいくつかの原子がまとまって欠けた空孔が現れ、多孔性を持つ膜が得られる。つまり、皮膜内部の欠陥構造は表面構造と密接な関係を持っている。Pangarov¹³⁾は、2次元核の生成エネルギーの計算により、電析において安定に成長する配向面を議論している。それによれば安定な配向面は、過電圧と、原子間の結合エネルギーから決まる2次元核の生成エネルギーの大小関係で決まる。我々のシミュレーションは、その考えを動力学的に扱ったものと見ることができ、結合エネルギーと過電圧の大きさの違いにより成長面の構造が決まり、その結果として、欠陥の性質も決まることを表している。また、本論文ではふれなかったが、 $\mu \neq 0$ から $\mu = 0$ へと変化させることによる表面の平滑化、および欠陥構造の変化も観察されている。本論文で議論しているような皮膜内部の原子レベルで空孔は実測することは困難であり、シミュレーションにより現実の皮膜の欠陥について予想を与えることが期待される。

本研究ではモデルに欠陥を入れることを目的として、それ以外の部分はいくつかの簡単化が行われている。まず、このモデルは原子の最近接相互作用のみを考慮しているが、結晶構造のより詳しい解析のためには、第2近接以上の効果を取り入れたモデルに拡張する必要がある。また、ここで用いた表面拡散の頻度は、Gilmer と Bennema と同じものである。すなわち、 k_{nm} は吸着、離脱頻度の積で与えられるとした。しかし、電析の場合には

吸着と表面拡散は物理的に異なる現象であり、前者はイオンが電子移動反応により表面原子の変わる過程、後者は吸着した表面原子(イオンではなく)が、基盤原子と相互作用しながら動く過程である。したがって、より現実的なモデルを作成するにはこの2つを独立な過程として扱う必要がある。今後の課題としては、これらのモデルの拡張とともに、初期状態として完全な平面以外を有する場合についての同様な考察や、添加剤のミクロな効果についても考察を行いたい。

本研究における計算は、日本原子力研究所計算科学技術推進センター、および京都大学大型計算機センターの計算機を用いて行った。

(Received May 6, 1999; Accepted October 15, 1999)

文 献

- 1) 山下嗣人; 実用「表面改質技術総覧」, 材料技術研究協会編集, p. 38 (産業技術サービスセンター, 1993)
- 2) ed. K. Binder; Monte Carlo Method in Statistical Physics (Springer-Verlag, 1979)
- 3) ed. K. Binder; Application of the Monte Carlo Method in Statistical Physics (Springer-Verlag, 1984)
- 4) 篠嶋 妥, 山本良一; 日本金属学会会報, 31, 644 (1992)
- 5) 入沢寿美; 表面科学, 14, 17 (1993)
- 6) G. H. Gilmer and P. Bennema; *J. Crystal Growth*, 13/14, 148 (1972)
- 7) G. H. Gilmer and P. Bennema; *J. Appl. Phys.*, 43, 1347 (1972)
- 8) T. Irisawa, Y. Arima and T. Kuroda; *J. Crystal Growth*, 99, 491 (1990)
- 9) シミュレーション法の詳細は、以下の文献を参照されたい。
塚田 捷編; 表面における理論 I, p. 177 (丸善, 1995)
A. B. Bortz, M. H. Kalos and J. L. Lebowitz; *J. Comput. Phys.*, 17, 10 (1975)
- 10) 黒田 司; 結晶・表面の基礎物性, p. 71 (日刊工業新聞社, 1993)
- 11) V. Bostanov, G. Staikov and D. K. Roe; *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1301 (1975)
- 12) たとえば, Yu-Po Lin and J. R. Selmon; *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1304 (1993)
- 13) N. A. Pangarov; *J. Electroanal. Chem.*, 9, 70 (1965)