

# 4次元点状島初期成長における捕獲領域分布のスケーリング解

中 井 日 佐 司

## Scaling form of capture-zone distribution in four-dimensional growth of point island

Hisashi NAKAI

### Abstract

For the data of scaled capture-zone distribution (CZD) in the results of kinetic Monte Carlo (KMC) simulations of a point island model of irreversible nucleation and growth in four dimensions [Feng Shi, Yunsic Shim and Jacques G. Amar, Phys. Rev. E, **74**, 021606 (2006)], the scaling form  $B(s/s_{av}) = V_0 F(s/(S_0 s_{av})) + V_b$  was found, where  $B$  is the scaled CZD,  $s$  is the size of the island,  $s_{av}$  is the average size and  $F$  is universal function independent of the ratio of the monomer diffusion rate to the monomer creation rate  $R$ , while the bias  $V_b$  is depend of  $R$  like scaling factors  $V_0$  and  $S_0$  of  $B$  and  $s/s_{av}$  respectively. As  $R$  to infinity, the asymptotic behavior of  $V_0$  diverges as  $R^{1/3}$  in contrast to the convergence of  $S_0$  to 1.5.

Keywords: scaled capture-zone distribution, scaling form, asymptotic behavior

## 1 はじめに

不可逆な核形成初期成長では島とよばれる微結晶が空間内に点在し、下記のような機構によって成長している [1]。

1. 微結晶の材料であるモノマーは空間内に一定密度で供給され、島やモノマーに直接付着するか、これらの島やモノマーに捕獲されるまで空間を拡散する。
2. ダイマー以上で形成されたクラスターである島は空間内を移動しない。
3. 島のサイズはクラスターに含まれるモノマー数であり、供給されるモノマーによって、または、空間を拡散するモノマーによる直接付着・捕獲によって増加し、分解はしない。そのため、成長時間の経過に従って島のサイズは増加する。

このような初期成長の研究手法として、サイズ  $s$  である島密度について、薄膜初期成長過程で用いられてきた速度方程式が用いられている。これらは島のサイズ分布に関する上述の機構を定式化した連立常微分方程式であ

り、島のサイズ分布  $N_s$  の成長時間  $t$  依存性に関する、

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= J - 2D\sigma_1 N_1^2 - DN_1 \sum_{s=2} \sigma_s N_s - J\kappa_1 N_1 - J \sum_{s=1} \kappa_s N_s, \\ \frac{dN_s}{dt} &= -DN_1 \sigma_s N_s + DN_1 \sigma_{s-1} N_{s-1} \\ &\quad + J\kappa_{s-1} N_{s-1} - J\kappa_s N_s \quad (s \geq 2) \end{aligned}$$

またはモノマー供給密度  $J$  によって両辺を除し、独立変数を被覆密度  $\theta := Jt$  とした速度方程式、

$$\frac{dN_1}{d\theta} = 1 - 2R\sigma_1 N_1^2 - RN_1 \sum_{s=2} \sigma_s N_s - \kappa_1 N_1 - \sum_{s=1} \kappa_s N_s, \quad (1)$$

$$\frac{dN_s}{d\theta} = -RN_1 \sigma_s N_s + RN_1 \sigma_{s-1} N_{s-1} + \kappa_{s-1} N_{s-1} - \kappa_s N_s \quad (s \geq 2) \quad (2)$$

が用いられる [2, 3, 4]。ここで  $D$  は拡散定数、 $R := D/J$  は拡散供給比であり、実際の成長過程では  $10^5 \leq R \leq 10^9$  の範囲にある\*1。なお、 $\sigma_s$  ( $s = 1, 2, 3, \dots$ ) は捕獲数と呼ばれる量で、 $s$  と  $\theta$  に依存する。また、 $\kappa_s$  は供給モノマーの直接付着に関連している係数である。モノマー密度  $N_1$  に関する速度方程式 (1) における右辺第一項の「1」は、供給による空間内モノマーの増加を表し、第二項と第三項は、それぞれ、モノマー同志の捕獲と島によるモノマー捕獲によって生じる  $N_1$  の減少を表している。一方第四項は空間内のモノマーに供給モノマー

が直接付着することによる  $N_1$  の減少を、最後の項は空間内に存在するモノマーおよび島への直接付着によって、空間内への供給が妨げられることによる  $N_1$  の減少を表わす。なお、空間内総モノマー密度  $M$  の増加率  $dM/d\theta := d(\sum_{i=1}^{\infty} iN_i)/d\theta = 1$  に式 (1) と (2) が矛盾しないために、第五項の和に含まれるモノマーへの直接付着項と第四項、すなわち、 $-k_1N_1$  は両方とも必要になる(付録 A 参照)。また、サイズ  $s$  である島密度  $N_s$  に関する速度方程式 (2) における右辺第一項と第二項は空間内モノマー捕獲によるサイズ増加に関する項で、それぞれ、 $s \rightarrow s+1$  による  $N_s$  減少と  $s-1 \rightarrow s$  による増加を表わし、第三項と第四項は直接付着による  $N_s$  の増加と減少を表わしている。

Shi らはモノマーの拡散する空間次元 (以下では拡散次元と呼ぶ) が  $d = 3, 4$  について、それぞれの拡散次元についてサイズに依存しない捕獲係数  $\sigma$  を求め、モノマー密度  $N_1$  と島密度  $N$  に関する点状島成長の速度方程式を得た [5, 6]。この速度方程式の数値計算結果は先に述べた初期成長機構をシミュレーションする Kinetic Monte Carlo (KMC) の結果と非常に良く一致している。また  $d = 4$  において大きい  $R$  のとき、捕獲数を平均捕獲数で置き換えた平均場近似のサイズ分布速度方程式 (2) の解  $N_s$  によって、KMC のサイズ分布が良く再現されることを示した。更にスケールされた捕獲数とスケールされた捕獲領域体積について、それぞれのサイズ依存性  $\Sigma := \sigma_s/\sigma_{av} = \Sigma(s/s_{av})$  と  $V := v_s/v_{av} = B(s/s_{av})$  を KMC から得ている。ここで、 $v_s$  と  $v_{av}$  は、それぞれ、サイズ  $s$  の島が周囲にもつ捕獲体積とその平均である。結果は両者ともに島サイズには依存しないというもので、平均場近似の速度方程式による予測を指示するものだった。これらの結果を総合し、Shi らは点状島成長における不可逆成長において、平均場近似でその挙動が表せる上部臨界次元は 4 次元であると結論した。

以上の Shi らによる KMC の結果について、著者は、拡散次元  $d$  が  $d = 2, 3, 4$  のとき、点状島初期成長の KMC シミュレーションと速度方程式においてモノマー密度  $N_1$  と島密度  $N$  が  $N_1 = (R\sigma)^{-1/2}\hat{\rho}((R\sigma)^{1/2}\theta)$  と  $N = (R\sigma)^{-1/2}\hat{N}((R\sigma)^{1/2}\theta)$  であることを  $R \rightarrow \infty$  の極限で見いだした [7]。ここで、 $\hat{\rho}(u)$  と  $\hat{N}(u)$  は Tang [8] によって 2 次元エピタキシャル成長の極小モデルから導き出された普遍関数である。

今回、著者は、Shi らが行った  $d = 4$  における KMC の結果から得られたスケールした捕獲領域体積のサイズ依存性、すなわち、スケールした捕獲領域分布 CZD (Capture-Zone Distribution) (図 1)  $V = B(s/s_{av})$  [6] に興味をもった。この図において、スケールした CZD のスケールしたサイズ  $S := s/s_{av}$  に関する依存性は、 $0 < S < 1$  の範囲では小さい。一方、 $S > 1$  から増加を

始め、CZD の勾配は  $R$  の増加に従って大きくなっている。このように異った  $R$  に関してそれぞれの  $B$  を比較してみると、各々の曲線の特徴は同じである。従って、プロットした軸を適当に伸縮する、すなわち、相似変換によって基準にした  $B(S)$  に沿わせることができそうである。このことが可能なら、文献 [7] で  $N_1$  と  $N$  について行ったように、 $B(S)$  を普遍関数とスケールで表現できる。そこで本報では、まず、KMC の結果 (図 1) から一番大きい拡散供給比  $R = 10^9/8$  である  $B(S)$  に他の  $R$  の  $B(S)$  を相似変換によって沿わせることができるかを確認する。その後、普遍関数を仮定し、 $B$  と  $S$  のスケール  $V_0$  と  $S_0$  の調整によって仮定した普遍関数に沿うか否かを確認する。そして仮定した普遍関数が妥当である場合に、CZD の  $R$  依存性を担っている  $V_0$  の  $R$  依存性を見いだすことにする。

## 2 捕獲領域分布に関するスケーリング関係の同定

Shi らによって得られた拡散次元  $d = 4$  における CZD 図 1 は、下記の特徴をもっている [6]。

1.  $0 < S < 1$  の範囲でスケールされた CZD  $V = B(S)$  は、 $B(S) \approx 1$  であり、変化しない。これは KMC における  $R$  の実験範囲  $10^5/8 \leq R \leq 10^9/8$  で共通している。
2.  $1 < S < 1.5$  において、 $B(S)$  は  $S$  の増加に伴って増加し始める。その勾配は、 $R$  が増えると大きくなる。
3. 上記と同じ範囲で増加を始める  $B(S)$  は、それぞれ異った  $R$  のプロットが  $S = 1.5$ 、 $V \approx 1.03$  の 1 点で交わる。

以上の特徴をもつ CZD を下記のような方針でスケールし、 $R$  が一番大きい  $R = 10^9/8$  の  $V = B_9(S)$  に合せることができるかを試みた。

1. よくみると、 $B(S)$  が平らな領域では、 $R$  に依存して  $V$  が異なっている。すなわち、 $V = V_b(R)$ 。この  $V_b$  をバイアスと考え、これを差し引いた CZD を  $V - V_b =: \Delta B(S)$  とする。
2. スケールしたサイズ  $S$  を  $S/S_0$  で再びスケールし、 $\Delta B_9(S)$  の平らな部分の長さ  $\Delta B(S/S_0)$  が揃うように  $S_0$  を選ぶ。
3.  $(V - V_b)/V_0$  のように  $V_0$  で再スケールし、 $S \geq 1.5$  の領域で傾きを持つ  $\Delta B(S/S_0)$  を  $\Delta B_9(S)$  に一致させる。

この方針の下に再スケールした CZD が図 2 である。拡散供給比が  $R = 10^5/8, 10^6/8$  の時に外れが見られる一方で、比較的大きい  $R = 10^7/8, 10^8/8, 10^9/8$  の場合には、再スケールした CZD がプロット  $\Delta B_9(S)$  に沿って

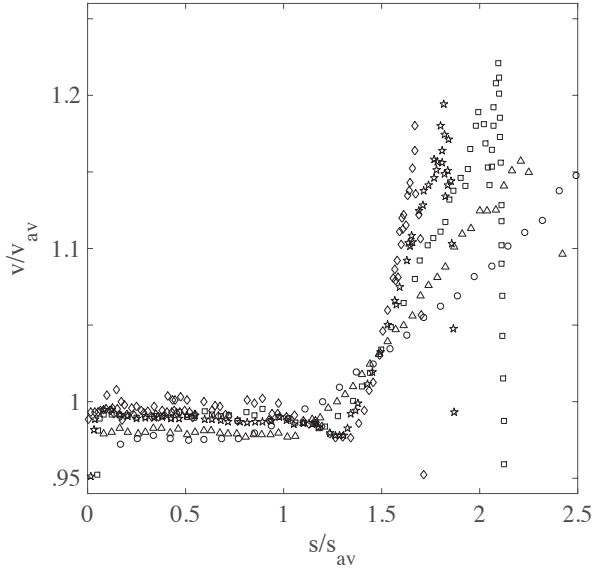


Fig.1 Replotted KMC simulation results for scaled CZD for  $R = 10^5/8 - 10^9/8$  [6] ( $R = 10^5/8$  ○;  $10^6/8$  △;  $10^7/8$  □;  $10^8/8$  ☆;  $10^9/8$  ◇).

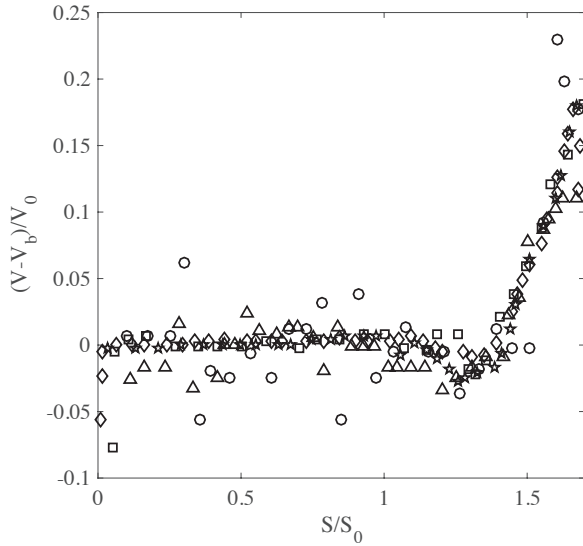


Fig.2 Preliminary rescaled CZD  $(V - V_b)/V_0$  as function of  $S/S_0$  from Fig.1 (symbols are same as these in Fig.1).

いる。

KMCの結果から、 $\Delta B$ は $R$ と $S$ の関数として考えることができる。また $\Delta B$ は無次元関数であり、スケールされたサイズ $S$ と拡散蒸着比 $R$ に依存する。そこで、変数も無次元である無次元関数 $\tilde{F}$ を用いて $\Delta B = \tilde{F}(S, R/R_*)$ のように表わせる。ここで $R_*$ は $R$ と同じ次元をもつ量で、無次元関数 $F$ の第2変数を無次元化するために導入した。

次に、 $S_0$ と $V_0$ を用いた再スケールによって、拡散供給比 $R_n = 10^n/8$ であるバイアスを差し引いた CZD

$\Delta B_n = \tilde{F}(S, R_n/R_*)$ が $\Delta B_9(S) = \tilde{F}(S, R_9/R_*)$ に沿う状況を式で表わすと、 $R_n \geq R_7 = 10^7/8$ の下で下記のようになる。

$$\tilde{F}(S, R_9/R_*) = \tilde{F}(S/S_0, R_n/R_*)/V_0 \quad (3)$$

$$= \tilde{F}(S/S_0, b_n R_9/R_*)/V_0. \quad (4)$$

ここで $b_n := R_n/R_9 = 10^{n-9}$ である。

スケール $S_0$ と $V_0$ が $b_n$ を通して $R_n$ に依存すると仮定すると、この関係式は、

$$\tilde{F}(S, R_9/R_*) = \tilde{F}(S/S_0(b_n), b_n R_9/R_*)/V_0(b_n). \quad (5)$$

更に拡散供給比の連続変化に関して $\tilde{F}$ が連続的に変化するとしよう。この時に $R_9$ と $R_n$ の代わりに、それぞれ、 $R, R' \geq 10^7/8$ としても、この関係式は成立し、

$$\tilde{F}(S, R/R_*) = \tilde{F}(S/S_0(b), bR/R_*)/V_0(b) \quad (6)$$

となる。ここで、 $b := R'/R$ である。なお、関係式(6)のような性質を自己相似性という。したがって、再スケールによって図2のようなプロットに従う CZD は、 $R \geq 10^7/8$ で自己相似性をもっていると言える。

さらに、関係式(6)について $b = R_*/R$ とすることで、

$$\tilde{F}(S, R/R_*) = \tilde{F}(S/S_0(R_*/R), 1)/V_0(R_*/R) \quad (7)$$

$$= F(S/S_0(R_*/R))/V_0(R_*/R) \quad (8)$$

が得られる。結局、スケールされた CZD は2つの1変数無次元関数 $F(u)$ と $1/V_0(w)$ の積で表わせる。 $F$ と $1/V_0$ は、それぞれ、スケールされたサイズ依存性と CZD の大きさの拡散供給比依存性を表わしている。この結果を用いて、バイアスを差し引いてスケールした CZD  $\Delta B(S) = \tilde{F}(S, R/R_*)$ からスケールされたサイズ依存性のみを表わす $F(u)$ を下記のようにして得ることができる。

$$F(S/S_0(R_*/R)) = V_0(R_*/R)\tilde{F}(S, R/R_*) \\ = V_0(R_*/R)\Delta B(S).$$

つまり、 $S_0(R_*/R)$ と $V_0(R_*/R)$ が既知ならば、横軸を $S/S_0(R_*/R)$ 、縦軸を $V_0(R_*/R)\Delta B(S)$ としてプロットすることで、KMCのデータから $F(u)$ が得られる。

一方、 $F(u)$ が既知であれば $\Delta B$ が $F$ に沿うような $S_0(R_*/R)$ と $V_0(R_*/R)$ を見いだすことができる。そこで上式で $S_0(R_*/R) \rightarrow S_0(R/R_*)$ および $V_0(R_*/R) \rightarrow 1/V_0(R/R_*)$ と再定義し、左辺と右辺を入れかえて、

$$\Delta B(S)/V_0(R/R_*) = F(S/S_0(R/R_*)) \quad (9)$$

のように、スケーリングの形に書きなおすことができる。結局、スケールされた CZD である $B$ は、スケール $V_0$ と $S_0$ 、バイアス $V_b$ 、普遍関数 $F$ を用いて、

$$B(S) = V_0 F(S/S_0) + V_b. \quad (10)$$

本報では後者の方法を用いて、仮定した普遍関数  $F(u)$  に沿うようなスケール  $S_0(R/R_*)$  と  $V_0(R/R_*)$  を図 1 から得ることにする。

次の項では現象論的にスケーリング関数  $F(u)$  を見いだす。この後に、 $F$  に沿うように各々の  $R$  に対するスケール  $S_0(R/R_*)$  と  $V_0(R/R_*)$  を決定する。加えて、CZD の変化の大きさを決める  $V_0$  について、その  $R$  依存性を求める。最後に、異った方法によって求めた CZD として局所累積捕獲数から求めた CZD と本報の結果を比較する。

### 3 スケーリング関数の導出と $V_0$ の $R$ 依存性

前項で得た再スケールの結果である図 2 では再スケールによって  $R$  の依存性が除かれているために、この曲線は  $F(u)$  に似ていると考えられる。そこで、この曲線を表現する数式を見いだそう。実はランダウによって見いだされた磁性体の二次相転移に関する理論 [9] において、良く似た曲線が得られている。ランダウは磁性体の磁化  $m$  と磁性体に印加する磁場  $h$ 、温度  $T$  で表わした自由エネルギー  $L = L_0(T) + A(T)m^2/2 + C(T)m^4/4 - hm$  の最小状態によって状態方程式  $h = h(m, T)$  を決定した。ここで、 $L_0$  は磁化に依存しない自由エネルギー項、 $A$  と  $C$  は現象論的パラメータであり、一般に温度に依存する。 $A$  は正負どちらも取ることができ、この符号が自由エネルギーに質的な違いをもたらす。一方、自由エネルギーの最小値を有限にするために、 $C$  の符号は正に制限される。特に  $A < 0$  の時、磁性体の状態方程式

$$h = \begin{cases} -|A|m + Cm^3 & (|m| \geq m_*) \\ 0 & (|m| < m_*) \end{cases} \quad (11)$$

が得られる。ここで、 $m_* := \sqrt{|A|/C}$  である。

$h = \Delta B$ 、 $m = S$  で CZD と対応づけると、

$$\Delta B = \begin{cases} -|A|S + CS^3 & (S \geq S_*) \\ 0 & (0 < S < S_*) \end{cases} \quad (12)$$

となる。ここで、 $S_* := \sqrt{|A|/C}$  である。この曲線は  $0 < S < S_*$  で零、 $S \geq S_*$  で単調に増加する 3 次関数で表現され、 $S$  依存性のない領域と増加する領域の存在は、先に述べた  $\Delta B$  と同じ特徴を有している。

この式の両辺を  $CS_*^3$  で割ると、

$$\frac{\Delta B}{CS_*^3} = \begin{cases} -(S/S_*) + (S/S_*)^3 & (S/S_* \geq 1) \\ 0 & (0 < S/S_* < 1) \end{cases} \quad (13)$$

であり、右辺は  $(S/S_*)$  だけで表わされる普遍関数になっている。この結果とスケーリング関係式 (9) を比較すると、 $V_0 = CS_*^3$ 、 $S_0 = S_*$  になる。以上の式と  $S_* := \sqrt{|A|/C}$  からスケール  $S_0$  および  $V_0$  と現象論的パ

ラメータ  $A$  と  $C$  との関係は、

$$V_0 = \sqrt{|A|^3/C}, \quad (14)$$

$$S_0 = \sqrt{|A|/C} \quad (15)$$

または、

$$|A| = V_0/S_0, \quad (16)$$

$$C = V_0/S_0^3 \quad (17)$$

となる。スケールが  $R/R_*$  の関数であることから、 $A$  と  $C$  も  $R/R_*$  の関数である。また、スケールの  $R/R_*$  依存性が求められれば、 $A$  と  $C$  の依存性も得られる。

一方普遍関数  $F$  は、

$$F(u) = \begin{cases} -u + u^3 & (u \geq 1) \\ 0 & (0 < u < 1) \end{cases} \quad (18)$$

となった。この関数は  $u = 1$  で微分が定義できないものの、有限な  $u$  において有限で連続な関数である。

得られた普遍関数  $F(u)$  に沿うようにスケール  $S_0$  と  $V_0$  を調整した結果が図 3 である。CZD の平らな部分から急激な減少に転じる直前 (例えば、 $R = 10^9/8$  の場合は  $S/S_0 \approx 1.2$  の辺り) まで大域的にはとても良く  $F(u)$  に沿っている。その一方で、局所的には  $0.9 < S/S_0 < 1$  で  $F(u) = 0$  を下まわったくぼんだ曲線に沿ってプロットが並んでいる。つまり、くぼみの部分では仮定した普遍関数から外れがある一方で、この再スケールによってくぼみ部分においてもプロットが一つの曲線に沿っている。これは再スケール  $V_0$  と  $S_0$  が正しいことを示唆している。以上の結果から、普遍関数  $F(u)$  は大域的に妥当であると判断した。また、外れが見られる一部分もスケールされたデータの描く曲線が本来の普遍関数を表していると結論した。

次に  $V_0$  の  $R$  依存性を図 4 に示す。 $R \rightarrow \infty$  における漸近的べき乗則を仮定し、その指数を得るために、式  $V_0 = p_1 R^\gamma + p_2$  へのフィッティングを  $R = 10^7/8, 10^8/8, 10^9/8$  で行ったものが実線であり、 $\gamma = 1/3$  で  $p_1 = 3.17(8) \times 10^{-4}$ 、 $p_2 = 2.6(6) \times 10^{-2}$  となった。実線とプロットの一一致は、この範囲で非常によい。従って、 $R = 10^7/8 - 10^9/8$  において、振幅の拡散蒸着比依存性  $V_0 \sim R^{1/3}$  を得た。

一方、 $R = 10^5/8, 10^6/8$  はこの直線ではフィットできない。そのため、少なくとも、別の  $p_1, p_2$  が示唆される。

また同様な方法で、 $S_0$  の  $R$  依存性として  $S_0 = 1.54(6) - 8(1)R^{-1/5}$  が得られ、 $S_0$  は 1.5 に漸近する結果を得た。

## 4 議論

この項では、Amar らが一次元点状島核成長で行なった局所累積捕獲数の漸近的挙動から CZD の漸近的挙

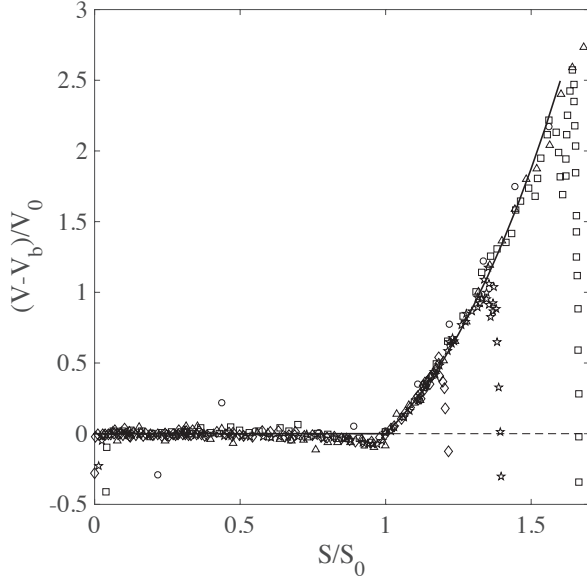


Fig.3 New rescaled CZD  $(V - V_b)/V_0$  as function of  $S/S_0$  from Fig.1 (symbols are same as these in Fig.1). Solid line is universal function  $F(u)$  as described in text.

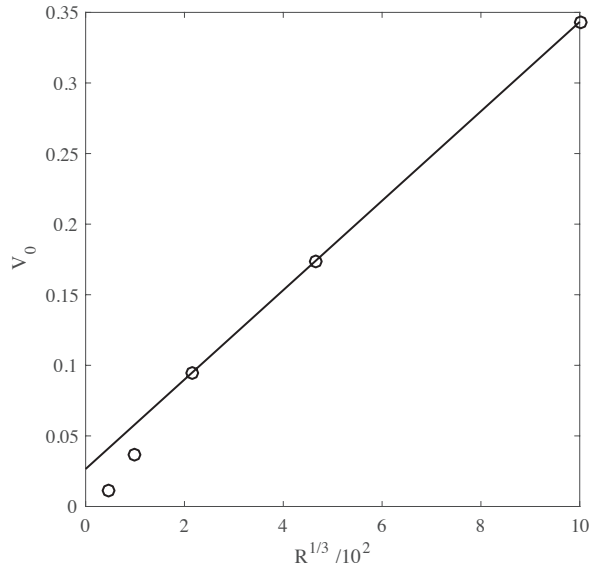


Fig.4 Plot of  $V_0(R)$  as a function of  $R^\gamma$  for  $R$  ranging from  $10^5/8$  to  $10^9/8$ , while solid line is a fit with  $\gamma = 1/3$  for  $R$  from  $10^7/8$  to  $10^9/8$ .

動を求めた方法 [10, 11] と同様な方法で 4次元成長の CZD 方程式を求め、本報の結果と比較する。

ある特定の島が捕獲体積  $v$  をその周囲に持つとき、その島の局所累積捕獲数  $x_v$  は、

$$x_v = \int_{\theta_v}^{\theta} RN_1(\phi)\bar{\sigma}(v, \phi)d\phi. \quad (19)$$

ここで  $\theta_v$  は、島がダイマーとして形成されたときの被覆率であり  $v$  に依存する量である。また、 $\bar{\sigma}(v, \phi)$  は捕獲体積が  $v$  のときの捕獲数であり、局所捕獲数と呼ばれ、

モノマーの局所密度に関する定常拡散理論に基づいて求められる。ここで被積分関数は単位被覆率あたりに島が捕獲するモノマー数を表わしている。従って  $x_v$  は、ダイマーが形成された  $\theta_v$  から現在  $\theta$  までに注目している島が捕獲したモノマー数を表わしている [11]。結局、島の現在のサイズが  $s$  であるとき、ダイマー形成後のサイズ増加が  $x_v$  になるので、

$$s - 2 = x_v \quad (20)$$

が成立する。この方程式から  $v$  を解くことで CZD を求めることができる。  $x_v$  の漸近極限を求めるために、まず  $\bar{\sigma}$  に関する表式を得よう。基底次元が  $d \geq 3$  のとき、  $R \rightarrow \infty$  の極限で核成長は被覆率  $\theta$  または成長時間  $t$  の全期間で島によるモノマー捕獲が主要過程である捕獲期間になる [7]。捕獲期間では捕獲体積に含まれているモノマー数が平均的に 1 より小さいために核生成による効果が無視できる。この時、島によって単位時間あたりに捕獲されるモノマー数  $\Phi_0$  は、定常拡散理論より、

$$\Phi_0 \approx Jv \quad (21)$$

になる [12]。一方、捕獲体積  $v$  をもつ島が単位時間内に捕獲するモノマー数は、局所捕獲数を用いて  $DN_1\bar{\sigma}(v)$  とも表わせる。これら二つは同じものを表わしているので等置し、両辺を  $DN_1$  で割って、

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &\approx (J/D)v/N_1 \\ &= v/(RN_1). \end{aligned} \quad (22)$$

この結果を  $x_v$  に代入すると、被積分関数は  $v$  になり、被覆率に依存しない。従って、  $R \rightarrow \infty$  の極限で、

$$x_v \approx v(\theta - \theta_v) \quad (23)$$

が得られた。

次に、(20) の右辺に式 (23) を代入し、両辺を  $s_{av} \approx \theta/N$  で割ることで、

$$S \approx V(1 - \theta_v/\theta) \quad (24)$$

を得る。ここで、捕獲期間で平均サイズでスケールされた局所累積捕獲数を得る。

最後に、  $\theta_v/\theta$  を求めよう。注目している島がダイマーを形成した被覆率である  $\theta_v$  のときの捕獲体積は、そのときの平均捕獲体積であるとする、  $v = 1/N(\theta_v)$  になる。この方程式を  $v_{av}(\theta) = 1/N(\theta)$  で割ることで、  $V := v/v_{av}$  より、

$$\begin{aligned} V &= N(\theta)/N(\theta_v) \\ &\approx (\theta/\theta_v)^q \end{aligned}$$

すなわち、

$$\theta_v/\theta = V^{-1/q} \quad (25)$$

となる。ここで、捕獲期間で  $N \sim \theta^q$  であることを使った。また  $d \geq 3$  で  $q = 1/3$  であるので、

$$S \simeq V(1 - V^{-3}). \quad (26)$$

したがって、スケールした捕獲領域  $V = v/v_{av}$  は、1変数無次元関数  $\tilde{B}(u)$  によって、 $V \simeq \tilde{B}(S)$  ( $R \rightarrow \infty$ ) と表わせる。(26) から、 $\tilde{B}$  は以下のような性質をもつ。

$$\tilde{B}(S) \simeq \begin{cases} 1 + S/3 & (S \ll 1) \\ S & (S \gg 1) \end{cases} \quad (27)$$

つまり、 $S \ll 1$  の領域で微係数  $1/3$  を持ち、 $S$  に関して依存性を持っている。また、 $S \gg 1$  では傾き  $1$  の直線になる。

対照的に、本報でとりあつかった KMC と本報の結果では  $S < 1$  では  $B(S) = V_b \simeq 1$  であり、この領域では、 $S$  依存性をもたない。

次に、 $S > 1$  における CZD の微係数について比較しよう。本報で得たスケーリングの結果  $B(S) = V_0 F(S/S_0) + V_b$  より、 $S \geq 1$  における微係数  $dB/dS(S)$  は、

$$\frac{dB}{dS}(S) = \frac{V_0}{S_0} \left[ -1 + 3 \left( \frac{S}{S_0} \right)^2 \right]. \quad (28)$$

$S_0$  は  $R \rightarrow \infty$  で小さい方から  $1.5$  に漸近しているの、 $S_0 = 1.5$  としてこの式を評価すると、

$$\frac{dB}{dS}(S) \simeq \frac{2}{3} V_0 \left[ -1 + \frac{4}{3} S^2 \right]. \quad (29)$$

$\tilde{B}$  と比較するために  $S \gg 1$  をとると、

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dS}(S) &\simeq \frac{8}{9} V_0 S^2 \\ &\sim R^{1/3} \end{aligned} \quad (30)$$

であり、 $d\tilde{B}/dS \simeq 1$  とは異なる漸近的挙動を示す。

KMC では、 $S = 1.5$  における勾配が  $R^{0.2}$  で発散することが示されている [6]。そこで KMC の結果と比較するためにスケーリングから得られた式 (29) で  $S = 1.5$  とすると、 $dB/dS \simeq (4/3)V_0 \sim R^{1/3}$  になる。したがって KMC とスケーリングの結果では指数が異っている一方で、 $R \rightarrow \infty$  において微係数が発散する挙動は共通している。

一次元成長の際の議論で、 $S \ll 1$  における漸近的性質の不一致は Amar らも気付いており、 $S \ll 1$  で  $d\tilde{B}/dS$  が小さくなるように、すなわち、 $V = 1$  近辺で  $dS/dV$  が大きくなるように、 $V \rightarrow 0$  で特異性の高い関数  $\exp(b_1/V^5)/V^{1/q-1}$  ( $b_1$  は調整パラメータ) や  $V$  の負べき多項式によって  $\theta_v/\theta$  を表わすことで改良を試みている [13]。他方、 $S \gg 1$  の場合の  $R$  と共に発散する漸近的挙動は現在の局所累積捕獲数 (26) から得た CZD では再現できない。一方で、核生成被覆率  $\theta_v/\theta$  を改良し

た  $\tilde{B}$  をすでに  $R$  には直接依存しない普遍関数  $F(S/S_0)$  と同一のものと考えることができれば、定常拡散理論に基づいた局所累積捕獲数による方法から本報で取扱った CZD のスケール  $V_0$  と  $S_0$  について何らかの知見が得られる可能性がある。

これらの可能性を探るために、本報で得た CZD の普遍関数の現象論的記述と、定常拡散理論を基盤とした局所累積捕獲数による CZD の記述の関係を今後は調べて行く予定である。

## 5 まとめ

Shi らによる KMC から得られたスケールされた捕獲体積分布  $B(s/s_{av})$  [6] が拡散供給比  $R \geq 10^7/8$  において自己相似性を持ち、スケーリング関係式  $B(s/s_{av}) = V_0 F(s/(S_0 s_{av})) + V_b$  で表わせることを示した。ここで  $F$  は普遍関数であり、 $F(u) = 0$  ( $0 \leq u < 1$ ) および  $F(u) = -u + u^3$  ( $u \geq 1$ )、 $V_0$  と  $S_0$  は、それぞれ、 $B$  と  $s/s_{av}$  を再スケールするスケール因子であり、 $R$  に関する依存性は  $V_0 \sim R^{1/3}$  で発散し、 $S_0 \simeq 1.5 - 8R^{-1/5}$  で収束する。

## 付録 A 速度方程式 (1)、(2) と総モノマー密度増加率の関係

本報で仮定した成長機構より、空間内に供給されたモノマーは付着や捕獲、拡散によって全て空間内に留まる。したがって、空間内にあるモノマーと島に含まれる単位体積あたりのモノマー総数、すなわち、総モノマー密度  $M := \sum_{i=1}^{\infty} iN_i$  は、 $M = Jt = \theta$  となる。この式を被覆率  $\theta$  で微分して、総モノマー密度増加率、

$$\frac{dM}{d\theta} = 1 \quad (A.1)$$

を得る。この式は、速度方程式 (1) と (2) が満たさなくてはならない条件式になる。ここでは、式 (1) と (2) がこの式に矛盾しないことを確かめ、速度方程式 (1) における  $-\kappa_1 N_1$  の項が二つ必要になることを示す。

(2) の両辺に  $s$  を掛けて和をとると速度方程式は、

$$\frac{dN_1}{d\theta} = 1 - 2R\sigma_1 N_1^2 - RN_1 \sum_{s=2} \sigma_s N_s - \kappa_1 N_1 - \sum_{s=1} \kappa_s N_s, \quad (A.2)$$

$$\begin{aligned} \sum_{s=2}^{\infty} \frac{d(sN_s)}{d\theta} &= \sum_{s=2}^{\infty} (-RN_1 \sigma_s s N_s + RN_1 \sigma_{s-1} s N_{s-1}) \\ &+ \sum_{s=2}^{\infty} (\kappa_{s-1} s N_{s-1} - \kappa_s s N_s) \quad (s \geq 2) \end{aligned} \quad (A.3)$$

となる。式 (A.3) の右辺一つ目の和を実行すると、

$$\begin{aligned}
& \sum_{s=2}^{\infty} (-RN_1\sigma_s s N_s + RN_1\sigma_{s-1} s N_{s-1}) \\
&= \sum_{s=2}^{\infty} RN_1[-\sigma_s s N_s + \sigma_{s-1}(s-1)N_{s-1}] \\
&+ RN_1 \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_{s-1} N_{s-1} \\
&= RN_1[\sigma_1 N_1 + \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_{s-1} N_{s-1}] \\
&= RN_1[2\sigma_1 N_1 + \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_s N_s]. \tag{A.4}
\end{aligned}$$

一方、二つ目の和は、

$$\begin{aligned}
& \sum_{s=2}^{\infty} (\kappa_{s-1} s N_{s-1} - \kappa_s s N_s) \\
&= \sum_{s=2}^{\infty} (\kappa_{s-1}(s-1)N_{s-1} - \kappa_s s N_s) + \sum_{s=2}^{\infty} \kappa_{s-1} N_{s-1} \\
&= \kappa_1 N_1 + \sum_{s=1}^{\infty} \kappa_s N_s. \tag{A.5}
\end{aligned}$$

これら二つの結果を使って (A.3) は、

$$\begin{aligned}
\sum_{s=2}^{\infty} \frac{d(sN_s)}{d\theta} &= 2R\sigma_1 N_1^2 + RN_1 \sum_{s=2}^{\infty} \sigma_s N_s \\
&+ \kappa_1 N_1 + \sum_{s=1}^{\infty} \kappa_s N_s. \tag{A.6}
\end{aligned}$$

この結果と式 (A.2)、すなわち、式 (1) との和を取ると、左辺は  $dM/d\theta$  になる。また、右辺は式 (A.2) の負の項と相殺され、増加率 (A.1) が得られる。従って速度方程式 (1) と (2) はモノマー総数の増加率に矛盾しない。また上式二行目のサイズに関する和が1から始まっていることに注意すると、相殺が成り立つには速度方程式 (1) における  $-\kappa_1 N_1$  の項が二つ必要になることが解る。

## 文献

- [1] D. L. González, A. Pimpinelli and T. L. Einstein: “Spacing distribution functions for the one-dimensional point-island model with irreversible attachment”, *Phys. Rev. E*, **84**, 011601 (2011).
- [2] G. Zinsmeister: “Theory of thin film condensation. part B: Solution of the simplified condensation equation”, *Thin Solid Films*, **2**, pp. 497–507 (1968).
- [3] G. Zinsmeister: “Theory of thin film condensation part C: Aggregate size distribution in island films”, *Thin Solid Films*, **4**, pp. 363–386 (1969).
- [4] G. Zinsmeister: “Theory of thin film condensation part D: Influence of a variable collision factor”, *Thin Solid Films*, **7**, pp. 51–75 (1971).
- [5] F. Shi, Y. Shim and J. G. Amar: “Island-size distribution and capture numbers in three-dimensional nucleation: Comparison with mean-field behavior”, *Phys. Rev. B*, **71**, 245411 (2005).
- [6] F. Shi, Y. Shim and J. G. Amar: “Upper critical dimension for irreversible cluster nucleation and growth in the point-island regime”, *Phys. Rev. E*, **74**, 021606 (2006).
- [7] 中井: “極小モデルに基づいた薄膜点状島初期成長のスケーリング理論”, 電気通信大学紀要, **30**, 1, pp. 300107.1–300107.8 (2018).
- [8] L. H. Tang: “Island formation in submonolayer epitaxy”, *J. Phys. I France*, **3**, pp. 935–950 (1993).
- [9] L. D. Landau and E. M. Lifshitz: “Statistical Physics, Part 1”, Vol. 5 of *Course of Theoretical Physics*, Pergamon Press, 3rd edition (1980).
- [10] M. N. Popescu, J. G. Amar and F. Family: “Rate-equation approach to island size distributions and capture numbers in submonolayer irreversible growth”, *Phys. Rev. B*, **64**, 205404 (2001).
- [11] F. Family, M. N. Popescu and J. G. Amar: “Self-consistent rate equation theory of cluster size distribution in aggregation phenomena”, *Physica A*, **306**, pp. 129–139 (2002).
- [12] 中井: “薄膜点状初期成長における平均捕獲数の空間次元依存性”, 電気通信大学紀要, **31**, 1, pp. 300108.1–300108.7 (2019).
- [13] J. G. Amar and M. N. Popescu: “Asymptotic capture number and island size distributions for one-dimensional irreversible submonolayer growth”, *Phys. Rev. B*, **69**, 033401 (2004).