

拡散場中で運動するステップのゆらぎと形態

齋藤幸夫 (慶応大学理工学部)、上羽牧夫 (名古屋大学教養部)

1. はじめに

気相から成長する結晶では、平坦なファセット面にあるステップへの吸着原子の取り込みが重要な役割を担っている。近年、走査トンネル顕微鏡等の発明や電子顕微鏡の性能向上によって、原子レベルの解像力が得られるようになり、そこから平衡状態のステップに関するいろいろな情報が得られている [1, 2]。

ファセット上のステップは、低温ではキックも少なく、稠密に原子が並んだ方向に沿ってほとんどまっすぐに走っているが、高温ではキックが増加し凸凹が多くなる。こうした平衡状態でのステップの熱揺らぎは温度でその振る舞いを変える。しかしシリコンなどの結晶表面のステップの運動を電子顕微鏡などで観察すると、平衡状態と非平衡状態とでゆらぎの様子が異なっているように見える。ここでは、詳しい観察 [3, 4] のあるシリコンの (111) 面などを念頭に置きながら、Burton, Cabrera, Frank タイプのモデル [5] で表面拡散場の中のステップのゆらぎを一般的に考察する。

2. 平衡状態でのステップのゆらぎ

まず、平衡状態でのステップのゆらぎは、ステップを弾性的な紐とみなすモデルで計算できる。 x 方向に走るステップのエネルギー E は、ゆらぎによる傾き $\tan \theta = dy/dx$ があまり大きくないとき

$$E = E_0 + \frac{\tilde{\beta}}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 dx = E_0 + \frac{\tilde{\beta}}{2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} k^2 |y_k|^2 \frac{dk}{2\pi} \quad (1)$$

となる ($\tilde{\beta} = \beta + \beta''$ はステップのスティフネス)。積分の上限と下限は格子定数を a とした短波長のカットオフ $k_c = \pi/a$ である。温度 T ではエネルギー等分配則から 1 自由度あたり $k_B T/2$ のエネルギーを持つので、ゆらぎの振幅の平均値が $\langle |y_k|^2 \rangle = k_B T/k^2 \tilde{\beta}$ と求められる。実空間で x だけ離れた 2 点でのステップのゆらぎの大きさは

$$\begin{aligned} h(x) &\equiv \langle (y(x+x') - y(x'))^2 \rangle \\ &= \int_0^{\pi/a} \langle |y_k|^2 \rangle 2(1 - \cos kx) \frac{dk}{\pi} = \frac{k_B T}{\tilde{\beta}} \frac{x}{a} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。また、長さ L のステップの揺らぎ幅 $w^2 \equiv \langle (y(x) - \bar{y})^2 \rangle$ (\bar{y} はステップの平均位置) は $w^2 = (L/a) k_B T / 12 \tilde{\beta}$ と計算される。

3. 成長するステップのゆらぎ

次に成長中のステップの揺らぎを調べよう。気相から吸着する原子の入射強度を f 、吸着原子が再び環境相に蒸発するまでの寿命を τ とすると、吸着原子の密度 $c(\vec{x}, t)$ は、次の拡散方程式で記述される [5]:

$$\frac{\partial c(\vec{x}, t)}{\partial t} = (D_s \Delta - \frac{1}{\tau})c(\vec{x}, t) + f. \quad (3)$$

ステップから充分離れたところの吸着原子密度は一定値 $c_\infty = \tau f$ に近づく。ステップのところでの吸着原子密度や密度勾配は、結晶の成長速度と関連している。密度の薄い吸着原子が固化する事で生じる原子の不足は、密度勾配に比例する拡散流で補給される。また、成長速度はステップでの吸着原子密度の過飽和度に比例する。このとき結晶化のし易さは、ステップの上下両側のテラスで一般に差がある (Schwoebel 効果)。この非対称性はステップの形の安定性に重要な役割を果たす [6]。ここでは事態を単純化して、ステップの下側のテラスでのみ原子のやりとりがあり、ステップを越えた拡散は起こらないことにする。するとステップの前進速度は

$$V(\vec{s}) = \Omega D_s \frac{\partial c}{\partial n} = \Omega K [c_i - c_{eq}(1 + \Omega \frac{\tilde{\beta}}{T} \kappa)] \quad (4)$$

と書ける。ここで、 Ω は 1 原子の占める面積、 n は法線方向、 K は運動学的成長係数、 κ はステップの曲率である。

(3) と (4) を用いるとステップの前進速度やステップのゆらぎの緩和時間が計算できる。以下の理論解析では $K \rightarrow \infty$ で、界面での局所平衡の成立する極限の場合を述べる。 K が有限の場合への一般化は容易である。ステップがまっすぐとしたとき、成長速度は入射強度 f の平衡値 $f_{eq} \equiv c_{eq}\tau$ からのずれに比例し、 $V_0 = \Omega x_s (f - f_{eq})$ となる。ここで $x_s = \sqrt{D\tau}$ は拡散距離である。次に 1 本のステップの揺らぎを $y(x, t) = V_0 t + \delta y_k e^{ikx + \omega_k t}$ とモード分解して、そのモードの緩和時間 ω_k^{-1} を求めると、 $\omega_k = -\mu_k \nu_k(f)$ となる。ここで $\mu_k = \Omega^2 (c_{eq}/T) D_s \Lambda_k$ はステップの有効易動度で、 $\nu_k(f) = \tilde{\beta} [k^2 - (1/\xi(f)x_s)(1 - (1/x_s)\Lambda_k)]$ はゆらぎに対する復元力の有効“バネ定数”にあたるもので、入射強度の関数である ($\Lambda_k \equiv \sqrt{k^2 + x_s^{-2}}$ で、 $\xi(f) \equiv \Omega(\tilde{\beta}/T)f_{eq}/(f - f_{eq})$ は 2 次元臨界核半径に相当する長さ)。波数の小さなところでは $\nu_k \approx \tilde{\beta}(1 - (x_s/2\xi))k^2 + O(k^4)$ と展開できるので、スティフネスが実効的に $\tilde{\beta}_{eff} = \tilde{\beta}(1 - (x_s/2\xi))$ となる。蒸気圧 (つまり f) が上がると $\tilde{\beta}_{eff}$ が小さくなり、ステップは柔らかくなる。 $f_c \equiv f_{eq}(1 + 2\Omega\tilde{\beta}/x_s T)$ より大きな入射強度 f では $\xi < x_s/2$ になり、まっすぐなステップは変形に対する復元力を失って不安定になる。これは Mullins-Sekerka 不安定性にあたる長波長モードの不安定化である。

ところで上記の安定性線形解析では、熱的揺らぎの効果が入っていなかった。ステップの幅を調べるためには、熱雑音を含んだ揺らぎ $y(x, t) = V_0 t + \delta y_k(t) e^{ikx}$ に対する確率微分方程式が必要で、それを

$$\delta \dot{y}_k(t) = \mu_k [-\nu_k(f) \delta y_k(t) + R_k(t)] \quad (5)$$

と仮定する [7]。第 1 項はゆらぎの緩和が $\omega_k = -\mu_k \nu_k$ であることを書き直しただけである。最後の項 R_k が熱ゆらぎを与えるランダム力で、時間的にも、異なる波数間にも相関はないとする。さらに熱平衡状態でエネルギー等分配則を満たし、このスペクトルが成長の駆動力 f によらないことを仮定すると、非平衡定常状態での熱揺らぎの大きさが計算できて [7]、

$$\langle |\delta y_k|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\nu_k(f)} \approx \frac{k_B T}{\tilde{\beta}_{eff} k^2 + O(k^4)} \quad (6)$$

と非常に簡単な形になる。まっすぐなステップが安定な $f < f_c$ の範囲内では、ステップの幅 w は $w^2 \approx Lk_B T / 12\tilde{\beta}_{eff} \propto (f_c - f)^{-1}$ と計算される。従って蒸気圧を上げ不安定点 f_c に近づくと、揺らぎの幅 w が発散するという、臨界揺らぎに対応する事が起きる。一方、蒸気圧が小さくステップが後退している時は、ステップは“かたく”なって、平衡状態に較べゆらぎは減少する。真空中に昇華が起こる場合 ($f = 0$) では $\tilde{\beta}_{eff} = \tilde{\beta}(1 + (x_s/2\xi_0))^{-1}$ (ここで $\xi_0 \equiv \Omega\tilde{\beta}/T$) だから、 ξ_0 が格子間隔 a と同程度であることを考えると、この効果はずいぶん大きい。

4. モンテカルロ・シミュレーション

成長中や昇華中のステップのゆらぎを定量的に測定した実験がまだないので、格子モデルでステップのモンテカルロ・シミュレーションを行った [7]。体系の大きさは $L \times H = 64 \times 64$ で表面拡散距離は $x_s = 16$ 、スティフネスは $k_B T / \tilde{\beta} = 0.362$ であり、時間の単位は格子間隔 $a = 1$ で $D_s = 1$ となるように選んである。また使ったパラメーターの値から計算すると、平衡入射強度は $f_{eq} = 4.65 \times 10^{-4}$ 、不安定化の臨界強度が $f_c = 6.26 \times 10^{-4}$ となる。まず、ステップがほぼまっすぐだとして、折り返し等の無いステップの SOS モデルのシミュレーションを行った。図 1 にそのスナップショットを示す。a) では $f = 0$ で、真空へ昇華しており、吸着原子密度はステップの周りで高く、離れると低くなっている。b) は平衡状態 $f = f_{eq}$ で、吸着原子密度はほぼ一様である。c) は安定化のしきい値 f_c をわずかに越えた、 $f = 6.5 \times 10^{-4}$ の図で、ステップで吸着原子が吸い取られ、吸着原子密度がステップ近くで減っているのを見て取ることができる。d) は $f = 7.4 \times 10^{-4}$ で、まっすぐなステップは不安定になっている。

図 2 にステップの前進速度と幅 w の入射強度 f 依存性を示す。 $10^5 \sim 10^6$ の時間にわたる平均である。ステップの前進速度は理論的に予想される f_{eq} で零になり、運動学的成長係数 K も含めた理論の予想値 (点線) とよく一致する。入射強度が大きくなると、ステップが荒れてくるので、成長に有効な界面の長さが増え、成長速度の増加が著しくなる。ステップ幅については、理論値は無限に大きな系に対するものなので定量的な一致は必ずしも良くないが、定性的に f が大きく速く成長するステップほど、その揺らぎ幅 w が大きい事はシミュレーションでも確認される。体系のサイズが有限であるため、 $f = f_c$ での揺らぎの発散は見られない。ゆらぎが大きい場合には SOS という制限が現実的でなくなるので、不安定が起こる領域での研究には条件を外したモデルを用いなければならない [10]。

5. 不安定ステップの形

今度は不安定化した後のステップ形態について考察する。 $f > f_c$ では、 $k_c \approx x_s^{-1} \sqrt{4(f - f_c)/3(f_c - f_{eq})}$ より小さな波数 k に対して揺らぎの成長係数 ω_k が正となるので揺らぎが増大して、まっすぐなステップは不安定となる。一番不安定なモードは波数 $k_{max} = k_c/\sqrt{2}$ を持つものであるが、ステップは最終的にはこの波数を持った周期的構造を取るのであろうか。

格子モデルをモンテカルロ・シミュレーションした結果のステップ形態の時空変化を図 3 に示す。ただし、ここではステップが直線から大きくずれることもあるので、SOS 条件を外してある [10]。またサイズも $L \times H = 256 \times 256$ と大きく取ってあるけれど、そのほかの物理パラメーターは前の節で述べたのと同じ値を用いている。

(a) $f = f_c$ では、 $k = 0$ モードだけが不安定なので、揺らぎは大きくなるが、有限系では巨視的な不安定性は見られない。(b) $f = 8 \times 10^{-4} \approx 1.3f_c$ ではステップにいくつかの深い溝が作ら

れるのが見える。溝の間隔は、最も不安定な波数 $k_{\max} = 5.31 \times 10^{-2}$ に対応する周期 $\lambda = 118$ 程度である。(c) $f = 10 \times 10^{-4} \approx 1.6f_c$ でも同様に、最も不安定な波数 $k_{\max} = 7.78 \times 10^{-2}$ に対応する周期 $\lambda = 80.8$ 程度の溝の間隔を持っている。しかし、特徴的なことは (b), (c) に見られるように構造が定常的でないことである。溝は左右に並進移動して他の溝とぶつかって消滅したり、溝と溝の間の平らな丘は伸び過ぎて中程が不安定化して新たな溝を作りだす。これらのことがステップのあちこちで乱雑に起きており、時空カオスの振る舞いを示している。

ここで、シミュレーションで得られた非常に不規則なステップの形態は、熱雑音によるものなのか、それとも系に内在する本質的振る舞いなのかが問題となる。入射強度 f が f_c に近い時には、ステップの形も直線から余りずれていないだろう。そこで、ステップの位置の揺らぎ等の大きさを見積ると、揺らぎは臨界点からのずれ $f - f_c$ の 1 次、 x 座標は $\frac{1}{2}$ 次、時間は 2 次と評価される。可解条件より揺らぎの従う方程式を求めると、歳元—Sivashinsky(KS) 方程式

$$F_t = -(f - f_c)F_{xx} - F_{xxxx} + (F_x)^2 \quad (7)$$

と同じ形の式が得られる [11]。ここで下付き添え字は、その変数での微分を表す。この KS 方程式は非常によく調べられていて、特に、充分大きな系では時空カオスになり、シミュレーションの結果と良く似た、溝の衝突、消滅、生成が起きることが知られている [12]。但し、雑音がカオスの振る舞いにどのように影響するのは今後の課題である。

6. 多重ステップの揺らぎ

次に微斜面でステップが等間隔にならんでいる場合を考える。ステップ間の揺らぎの相関を無視して前と同じ (6) 使うことにする。この場合、ステップ間隔を l とすると、有効易動度は

$$\mu_k = \Omega^2 \frac{c_{eq}}{k_B T} \frac{D_s}{x_s} \tanh \Lambda_k l \quad (8)$$

で有効“バネ定数”は [8]

$$\nu_k(f) = \tilde{\beta} \left[k^2 - \frac{1}{\xi(f)x_s} \left(\tanh \frac{l}{x_s} - \frac{\cosh \Lambda_k l - \operatorname{sech}(l/x_s)}{\Lambda_k x_s \sinh \Lambda_k l} \right) \right] \quad (9)$$

となる。 $k \rightarrow 0$ で $\Lambda_k \rightarrow x_s^{-1}$ となり、実効スティフネスは

$$\tilde{\beta}_{eff} = \tilde{\beta} \left(1 - \frac{x_s}{2\xi(f)} \tanh \frac{l}{x_s} \right) \quad (10)$$

となる。だからステップ同士の拡散場の食い合いの結果は $\tanh(l/x_s)$ という因子を導入し、ステップ前進速度やゆらぎの増幅、抑制がステップ間隔 l の減少とともに抑えられる。ステップを沢山入れた系のモンテカルロ・シミュレーションを行って、この抑制効果が前進しているステップで確かめられた。

しかし、 $f < f_{eq}$ でステップが後退するときには、また別の不安定性がみられた。この時は、隣り合う二本のステップが結合した対を作るバンチングを起こす。ステップの位置が直線から揺らいだとして、隣合う揺らぎの位相が 180° ずれたような正弦的変調の時間変化を線形の範囲で調べると、 $k=0$ のモードが不安定になることで、このバンチングが理解できる [10]。この不安定性は $f > f_c$ で $k_{\max} \neq 0$ モードが最も不安定になるのとは対称的である。一次元系でステップ間相互作用がどのような効果をもたらすかについては、上羽の解析がある [13]。

7. 不可逆的固化による凝集体

平らな界面構造の逆の極限として、雑音で支配された成長形である拡散律速凝集体 (DLA) がよく知られており、その構造はフラクタルである。DLA は、非常に低温の系で一旦固化した原子が再び融けて表面拡散をしない場合に実現されるであろう。(温度 $T = 0$ では平衡濃度は $c_{eq} = 0$ である。) $f = 0$ 、 $\tau = \infty$ 、但し $\tau f = c_{\infty} = \text{一定}$ の時には、 $x_s = \infty$ であり、我々が以前に行なった有限濃度の気体からの凝集体成長となる [14]。このときフラクタル的構造は成長速度から決まる長さの範囲内で実現されていた。一方、 f も τ も有限の場合には x_s も有限であり、 $x_s \ll D_s/v$ の時には、 x_s が系の構造を特徴付けられると思われる。実際にシミュレーションしてみると、図 4 のように、成長している先端付近にフラクタルな DLA 的構造が見られた。但し、その領域は x_s 程度の範囲内に限られている。このように、充分低温ではフラクタル的なステップの形態も実現可能と思われる。

8. おわりに

ファセット面上のステップの形の揺らぎや不安定性を調べた。ここではステップの下側だけからの非常に速い原子の組み込みの場合を考察したが、一般の場合にも同様の計算が出来る。ステップ上下に非対称性がある限り、不安定性やステップ幅の f 依存性といった、これまでに見られた事柄と同様のことが生じる。平衡状態での熱揺らぎの測定から、ステップ張力等の平衡状態を特徴付ける情報が得られている。一方、非平衡状態で揺らぎ幅の過飽和度依存性などを調べる事により、輸送現象にかかわる諸量についての情報 (表面拡散距離 x_s や運動学的係数 K_+ , K_- など) の知見が得られるであろう。また、不安定なステップの形を調べると、カオス系についても寄与するところがあるだろう。バンチングについても、我々の二次元系は一次元系とどのような相違があるのかを調べる必要があるだろう。

参考文献

- [1] X. S. Wang, J. L. Goldberg, N. C. Bartelt, T. L. Einstein and E. D. Williams: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 2430.
- [2] C. Alfonso, J. M. Bermond, J. C. Heyraud and J. J. Métois: Surf. Sci. **262** (1991) 371.
- [3] N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo: Surf. Sci. **97** (1980) 393.
- [4] A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov and S. I. Stenin: Surf. Sci. **213** (1989) 157.
- [5] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **243** (1951) 299.
- [6] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey: J. Appl. Phys. **37** (1969) 3682.
- [7] M. Uwaha and Y. Saito: Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 224.
- [8] G. S. Bales and A. Zangwill: Phys. Rev. B **41** (1990) 5500.
- [9] P. Bennema and G. H. Gilmer: in *Crystal Growth: An Introduction* ed. P. Hartman (North Holland, Amsterdam, 1973) 263.
- [10] Y. Saito and M. Uwaha, to be published.
- [11] I. Bena, C. Misbah and A. Valance, to be published.

[12] A. Pumar, J. Physique 46 (1985) 511. B.I. Shraiman, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 325.

[13] M. Uwaha, Phys. Rev. B and J. Cryst. Growth to be published.

[14] M. Uwaha and Y. Saito, Phys. Rev. A 40 (1989) 4716.

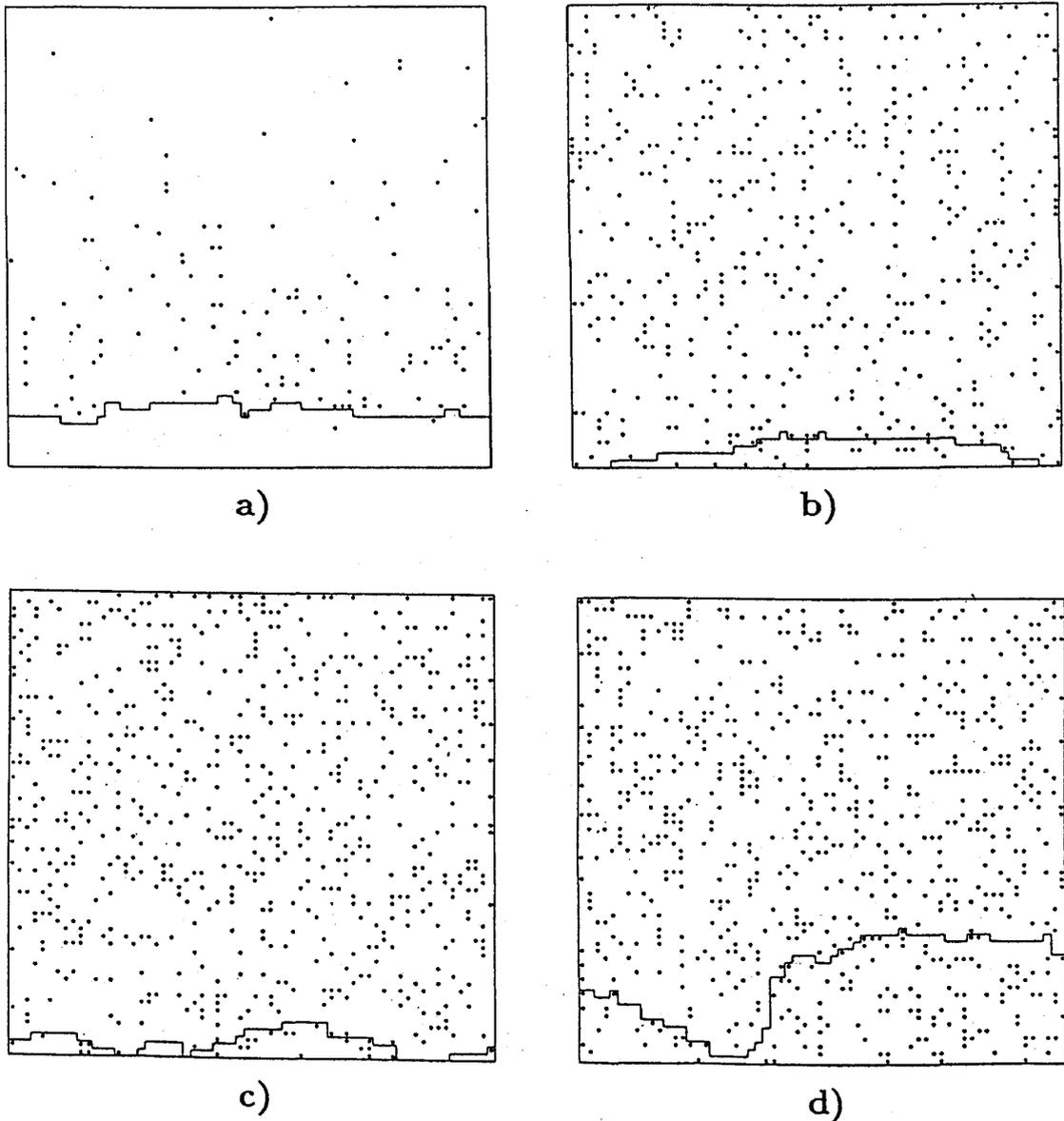
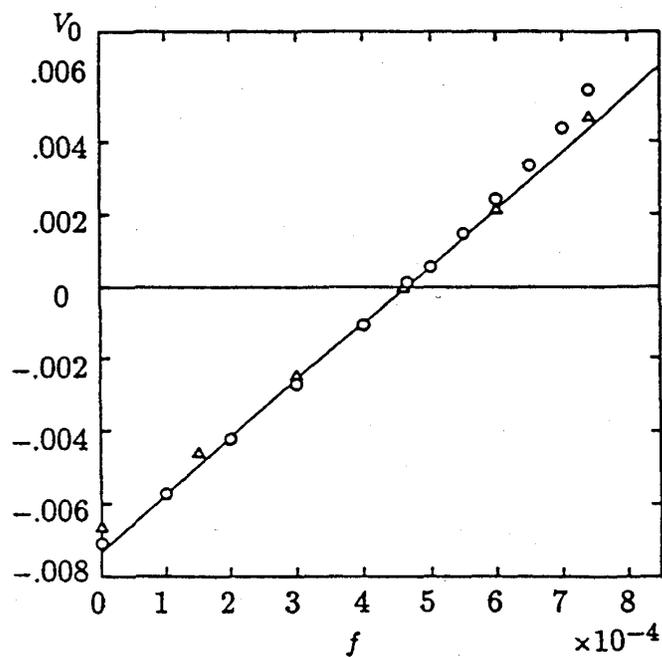
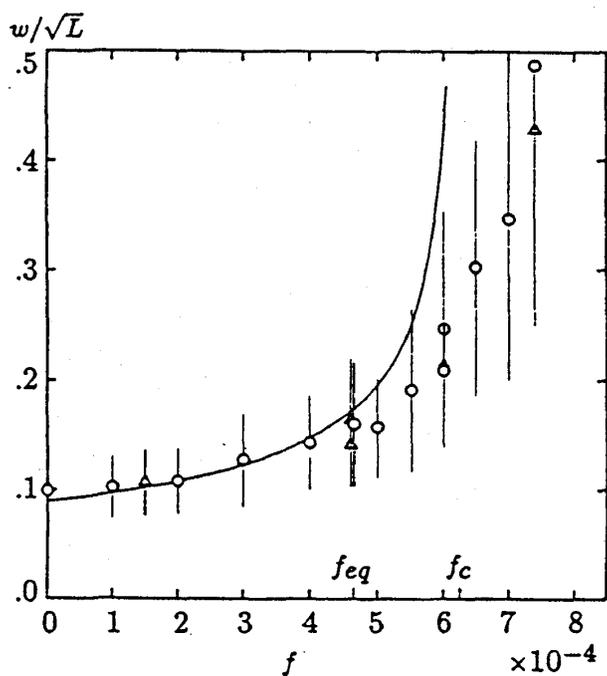


図1 ステップと吸着原子のスナップショット。ステップの上方のテラスが低い。



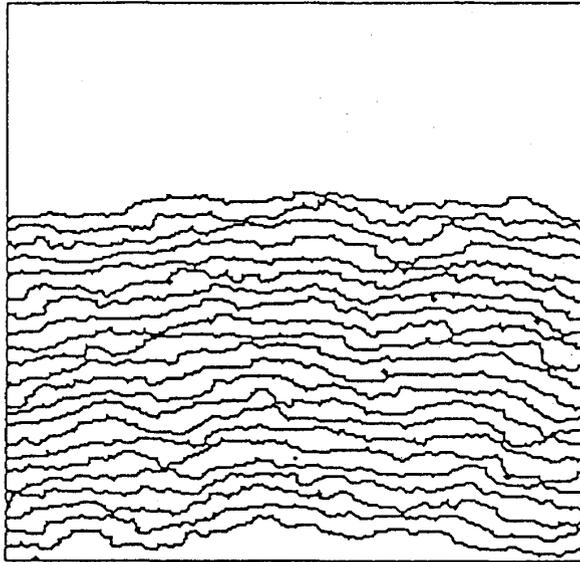
a) ステップの前進速度と入射強度.



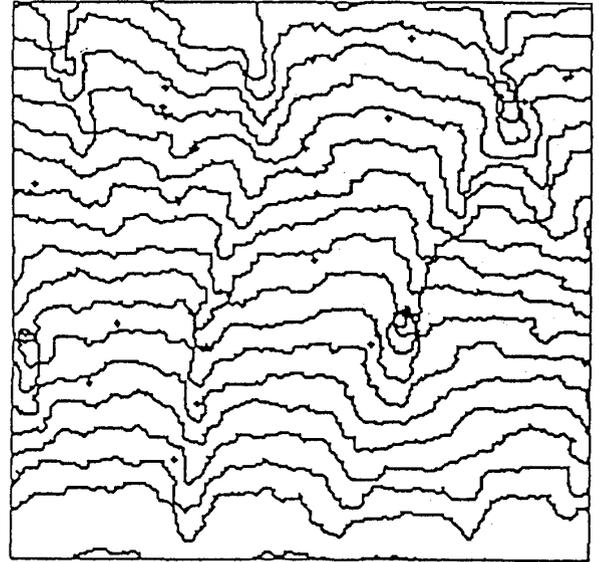
b) ステップの幅と入射強度.

図 2

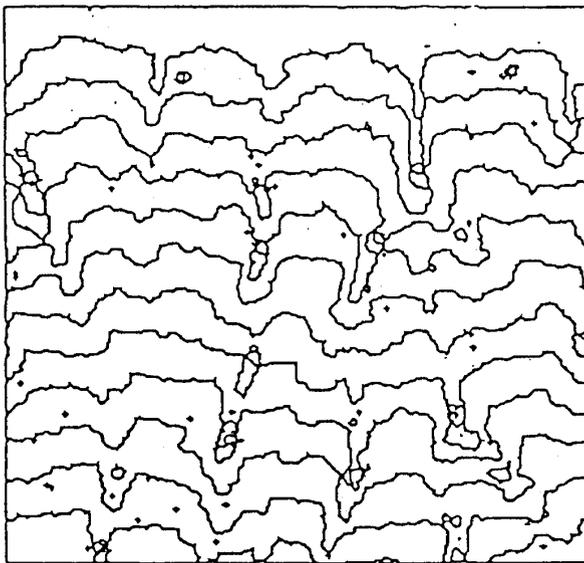
図3 ステップの経時変化。(a) $f = f_c = 6.25 \times 10^{-4}$, (b) $f = 8 \times 10^{-4}$, (c) $f = 10 \times 10^{-4}$.



(a)



(b)



(c)

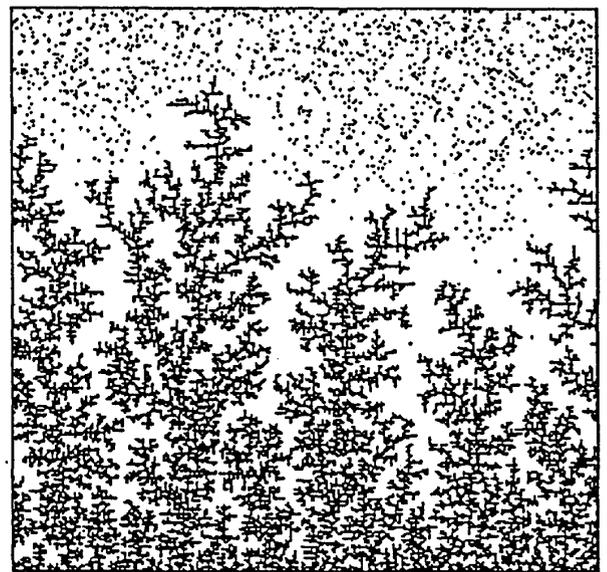


図4 不可逆的固化による凝集体。

$$L \times H = 256 \times 256, x_s = 32.$$