

表面拡散場中のステップの不安定化とパターン形成*

— 表面原子のドリフト流による不安定化の場合 —

名古屋大学 理学研究科^a, 学習院大学計算機センター^b 佐藤正英,^{a,b} 1

(2000年3月31日受理)

気相のような希薄な環境相からの結晶成長の場合、結晶表面に現れるステップ位置での原子の固化が結晶の成長に重要な働きをする。最近の電子顕微鏡技術の発達により、固化にともなう原子層の高さのステップの運動の観察が可能になってきている。特に盛んに調べられているものの1つとして、シリコンを直流電流で加熱して結晶を昇華させた時の(111)微斜面上のステップ列の不安定化がある。ここでは原子一層分の高さを持つステップからなる微斜面を考え、2種類のステップの不安定性、ステップの蛇行とステップの束の形成(ステップ・バンチング)について調べた結果を紹介する。特に、シリコン(111)微斜面での直線ステップ列の不安定化を念頭において、表面原子のドリフト流により起きるステップの不安定化について考える。

1 はじめに

結晶が成長する時に考えなければならない過程は、環境相から結晶表面への原子の供給の過程、供給された原子の結晶表面での固体への組み込みの過程、および原子が結晶に組み込まれることにより生じる潜熱の排除の過程に分けられる。融液からの結晶成長の場合には、固体の周りがある融液はすべて結晶化の材料となる。結晶表面への原子の供給は容易なので、この場合に問題となるのは原子の供給過程よりも結晶化により生じる潜熱の排除の過程である。一方で、気相からの成長のように希薄な環境相からの結晶成長では、結晶の周りには結晶化すべき材料が少ない。この場合には、環境相からの材料の供給がどのように行われるのか、結晶表面での固体への組み込みがどのように起こるのかが問題となる。

十分に高温であるために、熱的な荒れにより結晶表面の荒れている場合や、環境相からの原子の供給量が多いために結晶表面上のいたるところで核生成が起きて結晶表面が荒れる場合を除いては、テラスと呼ばれる平坦な面とステップと呼ばれる段差が結晶表面上に現れることが多い。このような表面のうちで最近特に研究されているのが、ステップが等間隔に並んでいる微斜面と呼ばれる面である。サイコロ状の原子が積み重なって結晶ができているとする模型(コッセル(Kossel)模型)を用いれば、微斜面は図1のように表せる。

気相から結晶表面に入射した原子は、結晶表面に束縛された表面原子となって結晶表面上を拡散する。拡散しているうちにステップに到達できれば、この表面原子はステップ上のキンクと呼ばれ

¹ E-mail: sato@edu2.phys.nagoya-u.ac.jp

* 本稿は、編集部の方から特別にお願いして執筆していただいた記事である。

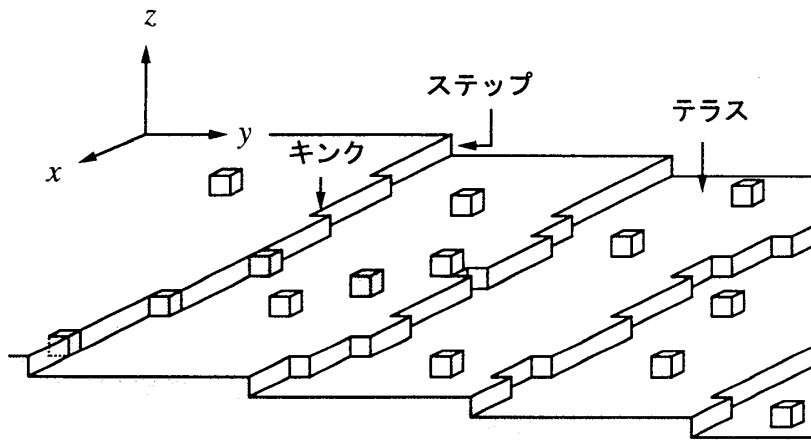


図 1: コッセルモデルでの微斜面

る場所で固体に取り込まれる。滞在時間中にキンクに到達できない表面原子は再び気相へと蒸発する。逆に、ステップを構成している原子が結晶表面上に融け出し表面原子となることもある。気相からの原子の入射が表面原子の蒸発に比べて多ければ、テラス上での表面原子が増加する。このときには、テラスからステップへの原子の流入も増加してステップ位置は前進する。逆に、気相からの入射が表面原子の蒸発に比べて少なければ、テラス上での表面原子が減少する。このときには、それを補うためにステップからテラスへの原子の流出が増加して、ステップ位置は後退することになる。

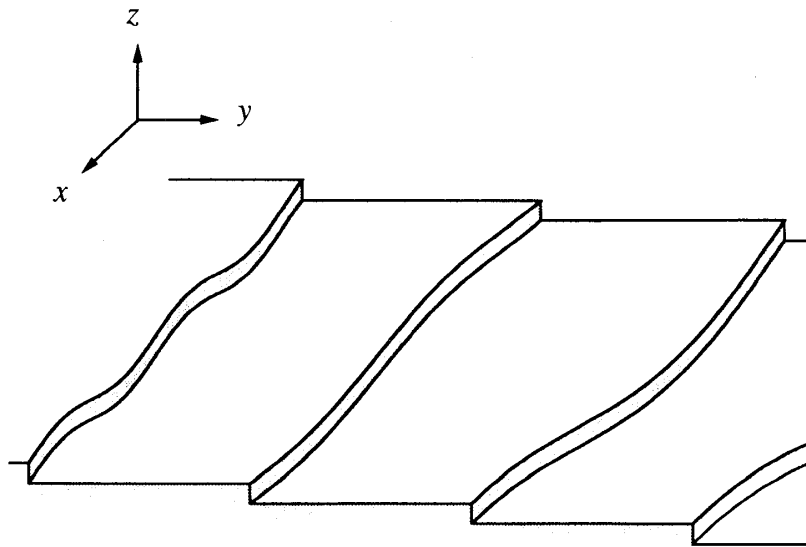


図 2: ステップを連続的な紐とみなした微斜面。

図 1 のようにキンクがたくさんありガタガタしているステップも、キンクの間隔に比べて十分に大きなスケールでは図 2 のようになめらかな紐のようにみえるだろう。ステップは紐状の表面原子の取り込み口、または吐き出し口として取り扱える。テラスとステップでの原子のやり取りすることにより、ステップは表面原子の拡散場の中で運動する。その動きは、個々の表面原子の動きに

比べれば、はるかにゆっくりしたものになる。

ステップ間に引力が働いている場合を除いては、平衡時のステップは平均的には直線的で等間隔な配置のまわりで揺らいでいるだけなので、平衡時の微斜面は安定である。しかし、結晶が成長または昇華しているときには、等間隔な直線ステップ列が不安定になることがある。ステップ列が示す不安定化は2つの不安定化に分解することができる。1つは図 3(a) のように、直線ステップがステップに沿って揺らぎだす蛇行と呼ばれる不安定性であり、もう1つは図 3(b) のように等間隔なステップ列が不安定になり、ステップが束になるバンチングと呼ばれる不安定性である [1]。

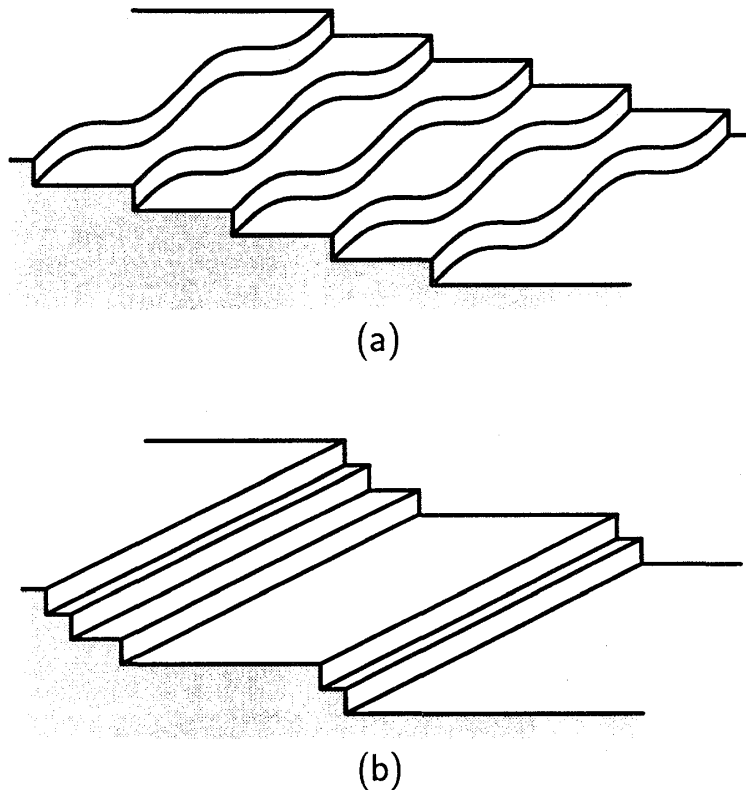
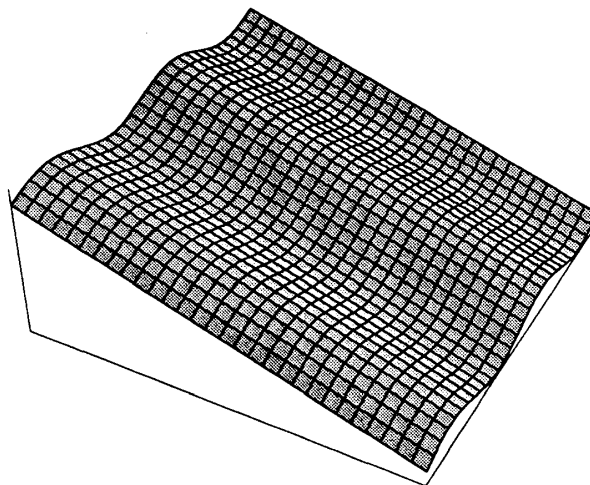


図 3: (a) ステップの蛇行と (b) ステップのバンチング

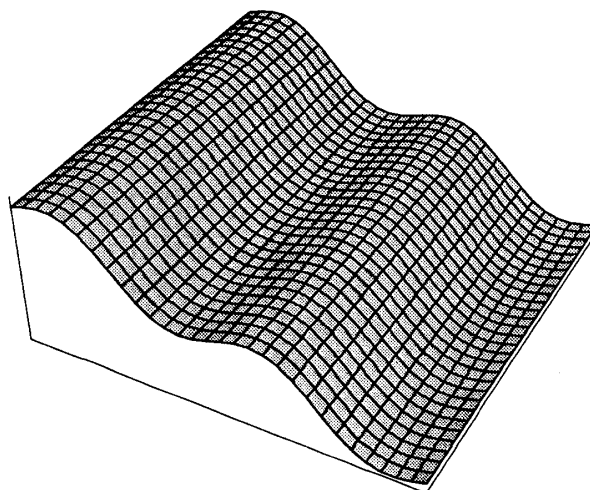
最近では、走査型電子顕微鏡などの発達により、高さが原子レベルのステップで、これらの不安定化が観察されている。最近特に盛んに観察されているのはシリコン表面での不安定化である。シリコンに直流電流を流すことで加熱して結晶を昇華させると、(111) 微斜面上でこれらのステップの不安定化が起きるのが観察されている [2-7]。等間隔な直線ステップ列を不安定化される原因の有力な候補として、電場の効果により表面原子が力を受けることで生じる結晶表面原子のドリフト流 [8,9] が考えられている。

以下では、表面原子による微斜面上でのステップの不安定化と微斜面に現れるパターンについて調べた結果を報告する。図 1 よりもはるかに微視的なところから出発すれば、結晶の構造をきちんと考慮することで、表面原子の素過程が問題となるような時間間隔および空間スケールから結晶成長と不安定化のしくみを第 1 原理的な計算により考えることも可能であろう [10]。また、図 2 よりも十分に大きなスケールで微斜面を見れば、ステップが同位相で蛇行した微斜面は図 4(a) のよ

うにステップに垂直な方向に溝ができたように見え、ステップがバンチングした微斜面は図 4(b)のようにステップに平行に溝ができたように見えるだろう。ステップなどの構造は結晶の異方性などの中に取り入れて、はじめから滑らかな結晶表面での不安定化を考えることもできるだろう。



(a)



(b)

図 4: (a) ステップが蛇行した微斜面, (b) ステップがバンチングした微斜面.

しかし、ここではステップの運動を考えることから出発して結晶成長にともなう微斜面の不安定化を考えることにする。蛇行やバンチングなどのステップの不安定化は個々の表面原子の運動よりも十分に長い時間スケールである。したがって、ステップの運動を考える場合には、結晶表面上での表面原子の運動は拡散流として取り扱える。以下ではステップ流モデルを用いる。これは、テラスでの表面原子の拡散方程式を解くことでステップに流れ込む表面原子の量を決めてそこからステップの速度を求めるモデルである。等間隔直線ステップ列の線形不安定性について調べ [8, 11-20], ステップ流モデルの連続体近似をして不安定化した微斜面の発展方程式を考える [21]. その式を数値計算した結果とモンテカルロ・シミュレーションから得られた結果を比較する。

2 ステップ流モデル

x 軸に平行なステップ列からなり、ステップ下段方向に y 軸をとった微斜面を考える。表面原子は拡散係数 D_s でテラス上を拡散し、滞在時間 τ の間テラス上にいた表面原子は蒸発するとする。気相から結晶表面への原子の入射がなく、ステップの下段方向に速度 v_d のドリフト流があるとなれば、表面原子の満たす拡散方程式は [8, 11-20].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \nabla^2 c - v_d \frac{\partial c}{\partial y} - \frac{1}{\tau} c \quad (1)$$

となる。ここで、右辺の各項はそれぞれ表面拡散、ステップの下段方向への表面原子のドリフト流、気相への表面原子の蒸発を表している。結晶表面上での表面原子の流れ \mathbf{j} は

$$\mathbf{j} = D_s \nabla c(\mathbf{r}) - v_d c(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_y \quad (2)$$

となる。 m 番目のステップ位置を $y = \zeta_m(x)$ とすると上段側のテラスからステップに流れ込む表面原子量は $\hat{\mathbf{e}}_y \cdot \mathbf{j}|_{\zeta_m-}$ で表される。この流れの一部はステップで固化し、残りは下段のテラスに流れていくと考えられる。表面原子密度があまり高くないならば、ステップで固化する表面原子の量は、上段側での表面原子密度 $c|_{\zeta_m-}$ と平衡密度の差 c_m に比例すると考えて良い。一方で、ステップで固体に取り込まれずに、下段側のテラスに流れていく表面原子の量は、ステップの上段側のテラスと下段側のテラスでの表面原子の密度差 $c|_{\zeta_m-} - c|_{\zeta_m+}$ に比例すると考えられる。下段のテラスからステップに流れ込む表面原子の流れについても同様のことを考えることができる。したがって、ステップでの表面原子量の保存を考えると、(1) 式で表せる拡散方程式のステップ位置での境界条件は、

$$-\hat{\mathbf{n}} \cdot (D_s \nabla c|_{\zeta_m-} - v_d c|_{\zeta_m-} \hat{\mathbf{e}}_y) = K_- (c|_{\zeta_m-} - c_m) + P (c|_{\zeta_m+} - c|_{\zeta_m-}) \quad (3)$$

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot (D_s \nabla c|_{\zeta_m+} - v_d c|_{\zeta_m+} \hat{\mathbf{e}}_y) = K_+ (c|_{\zeta_m+} - c_m) + P (c|_{\zeta_m-} - c|_{\zeta_m+}) \quad (4)$$

となる。ここで、 $K_{-(+)}$ はキネティック係数と呼ばれステップと下段(上段)のテラスとの表面原子のやり取りの容易さを表している。 P は表面原子がステップを通り越して隣のテラスへ拡散する容易さを表わしている。 c_m は m 番目のステップでの平衡原子密度であり、ステップ位置で表面原子がこの密度ならば表面原子の固化とステップを構成している固体原子の表面原子への融解が釣り合うことになる。ステップの形が直線で等間隔な配置からずれると、平衡原子密度の値もステップが孤立しているときの値 c_{eq}^0 からずれて、

$$c_m = c_{\text{eq}}^0 \left(1 + \frac{\Omega \tilde{\beta} \kappa}{k_B T} - \frac{\Omega}{k_B T} \frac{\partial \xi_m}{\partial \zeta_m} \right) \quad (5)$$

となる。ここで、 $\tilde{\beta}$ はステップ・スティフネスと呼ばれ、ステップが曲がったことによる自由エネルギーの増加を表している。 κ はステップの曲率を表しており、(5) 式の第1項はギブス・トムソン (Gibbs-Thomson) 効果である。第2項目はステップが等間隔な配置からずれることでの自由エネルギーの増加を表している [22-24]。 ξ_m は直線ステップからなる表面を考えた時に、表面の自由

エネルギーをステップ1本ごとに割り振った時の m 番目のステップの自由エネルギーである。以下ではステップ間相互作用ポテンシャルがステップ間隔の冪乗で変化して、

$$\xi_m = \xi_0 + A \sum_{n=m\pm 1} (\zeta_m - \zeta_n)^{-\nu} \quad (6)$$

と表せる場合について考える。ステップ間に弾性的な斥力の相互作用があるときには $\nu = 2$ となる [25]。拡散方程式 (1) を境界条件 (3)-(4) のもとで解くことで各テラス上での表面原子の密度が決まる。表面原子の流れが求められれば、ステップの法線方向の速度 V_n は

$$\begin{aligned} V_n &= \Omega \hat{n} \cdot D_s (\nabla c|_{\zeta_+} - \nabla c|_{\zeta_-}) - \Omega \hat{n} \cdot \hat{e}_y v_d (c|_{\zeta_+} - c|_{\zeta_-}) \\ &= \Omega K_+ (c|_{\zeta_+} - c_{eq}) + \Omega K_- (c|_{\zeta_-} - c_{eq}) \end{aligned} \quad (7)$$

で与えられる。あまり低温でないならば、ステップ上にはたくさんのキンクがあると考えて良いだろう。ステップにたどり着いた表面原子のほとんどはステップ上に安定な場所を見つけ固化してしまい、ステップを素通りして隣のテラスに拡散する表面原子はわずかである。そこで、ここでは簡単のために $P = 0$ とし、ステップを素通りする表面原子がない場合のステップのふるまいを考えることにする。シュウエーベル (Schwoebel) 効果と呼ばれるキネティック係数の非対称性 [26, 27] があり $K_- \neq K_+$ ならば、それだけでもステップの不安定化が引き起こされることが知られている [27-33] が、以下では簡単のために $K = K_+ = K_-$ としてこの効果を見捨てることにする。

3 孤立ステップの蛇行

まずステップの蛇行について、一番簡単な場合、ステップが無限に広いテラス上に孤立しており $K \rightarrow \infty$ の場合を考えてみよう [15, 19]。 $K \rightarrow \infty$ の場合にはステップとテラスとの原子のやり取

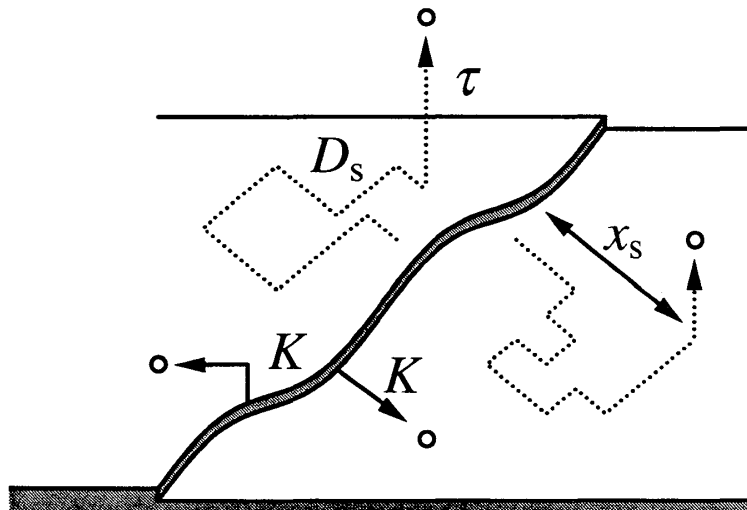


図 5: 結晶表面での表面原子の運動

りが十分に速いので、ステップ位置では表面原子密度は平衡密度になっている。したがって、上段

側と下段側の表面原子の差はないので、(7) 式のステップ速度へのドリフトからの寄与はなくなる。ステップ位置での表面原子密度の勾配だけがステップの速度に効いてくる。

表面原子のドリフトがないならば、ステップから流出した原子は結晶表面を滞在時間 τ の間拡散し、ステップから表面拡散距離 $x_s (= \sqrt{D_s \tau})$ 程度離れると気相へと蒸発する。蒸発による表面原子の不足分を補うためにステップから原子が融け出だす (図 5)。ステップから離れるにしたがって表面原子密度は指数関数的に減少する。この場合には、表面原子密度の勾配は上段と下段で対称である。ここに下段に向かうドリフト流が加わったとしよう。上段側ではドリフトにより表面原子が押し戻され、表面原子はドリフトがない時に比べてステップの近くにしかいない。ステップ位置では常に平衡密度になっているので表面原子の密度勾配は急になることになる。ステップの下段側のテラスでは、表面原子は遠くまで押し流すことになるので、上段側とは逆に密度勾配は緩やかになる (図 6)。ステップ速度の式である (7) 式のうち、表面拡散である第 1 項目の効果は表面原子の密度勾配が急勾配なほど大きい。ステップの後退速度への寄与は上段側への拡散の効果が大きくなっている。したがって、ステップが変形したことによる上段側の密度勾配の変化がステップの速度の変化に大きな影響を与える。

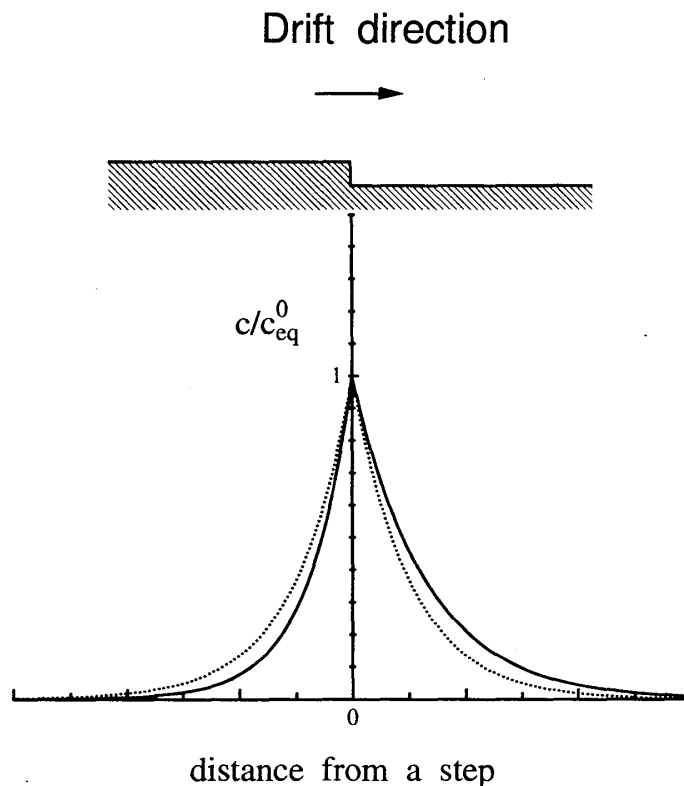


図 6: 直線ステップの周りの密度分布. 点線はドリフトがない場合, 実線はドリフトが下段方向にある場合.

ステップに微小な揺らぎが加わることで、直線ステップに下段に突き出した部分と上段側に引っ込んだ部分が現れたとしよう。まずは、ステップの変形による平衡密度の変化を考えない。上段側に引っ込んだ部分では、上段側のテラスでの表面原子の密度勾配がより急になる。したがって上段側へ原子の流出がますます容易になる。下段側のテラスについては逆に密度勾配がゆるやかにな

り、原子の流出が困難になる。もともと上段方向に原子を流出しやすいので、ステップが揺らいだことにより直線ステップよりも全体としてたくさんの原子を流出できるようになり、ステップの後退速度は速くなる。下段側に突き出した部分では上段側に引っ込んだ部分とはちょうど逆になる。原子を流出しやすい上段側のテラスで密度勾配がゆるやかになるので、原子の流出量が減ることになりステップの後退速度が遅くなる。上段側に引っ込んだ部分は直線部分よりも速く後退し、下段側に突き出した部分は直線部分よりも後退速度が遅くなるので、ドリフトが下段方向にある場合にはステップに沿った揺らぎは増大することになる。つまり、ステップの揺らぎが表面拡散場を変化させて不安定化するという意味で、ステップについてのマリンス・セカーカ (Mullins-Sekerka) タイプの不安定化 [34, 35] が起きる。これだけだと、どんな揺らぎでも振幅は増加していきってしまうが (5) 式でわかるように、ステップが曲がれば平衡原子密度も変化する。これは揺らぎを抑えるように働き、大きい曲率を持つ部分ほどその効果は大きい。表面拡散場によるゆらぎの増幅の効果とギブス・トムソン効果による揺らぎを抑える効果の競合で特に速く成長するゆらぎの波数が決まる。

おおざっぱな説明をしたが、ゆらぎの振幅が成長するかどうかは、ステップに特定の波数の揺らぎを与えた境界条件で拡散方程式 (1) を解けばわかる。波数 q の揺らぎが直線ステップに加わることで、表面原子密度にも同じ波数の微小な揺らぎが生じるとすると、ゆらぎの線形増幅率 ω_q [15] は

$$\begin{aligned}
 \frac{\omega_q}{\Omega c_{\text{eq}}^0 D_s} &= \frac{v_d x_s}{2D_s} \left[\sqrt{\left(\frac{v_d}{D_s}\right)^2 + \frac{4}{x_s^2} + 4q^2} - \sqrt{\left(\frac{v_d}{D_s}\right)^2 + \frac{4}{x_s^2}} \right] \\
 &\quad - \frac{\Omega \tilde{\beta}}{k_B T} q^2 \sqrt{\left(\frac{v_d}{D_s}\right)^2 + \frac{4}{x_s^2} + 4q^2}
 \end{aligned} \quad (8)$$

となる。 $\omega_q > 0$ ならば揺らぎの振幅は増大し、 $\omega_q < 0$ ならば揺らぎの振幅は減少する。(8) 式の第 1 項は拡散場の変形による効果で、ステップの揺らぎの曲率が大きくなるほど大きくなる。この項はドリフトの速度 v_d に比例しているので、 $v_d > 0$ 、つまりドリフトが下段方向を向いているときには不安定化に働くが、 $v_d < 0$ 、つまりドリフトが上段方向を向いているときには安定化に働くことになる。第 2 項目はギブス・トムソン効果に由来する項で、ドリフトの方向に関係なくつねに負になっているので、いつでもステップを直線にしようとする働きをする。(8) 式は少々分かりにくいので、揺らぎの波長が表面拡散距離に比べて十分に長いとして (8) 式を展開すると、

$$\omega_q = \alpha_2 q^2 + \alpha_4 q^4 + \dots \quad (9)$$

と表せる。 α_2 は長波長の揺らぎに対する直線ステップの安定性を決めており、 $\alpha_2 > 0$ の場合には直線ステップは微小な揺らぎに対して不安定になる。ドリフトの速度が表面拡散の速度に比べてあまり速くないならば、ステップ・スティフネス $\tilde{\beta}$ に比例する $v_d^0 (> 0)$ を用いて、 α_2 は $\alpha_2 \propto (v_d - v_d^0)$ と表せる。したがって、下段方向のドリフトの速度 v_d が閾値 v_d^0 を超えて大きくなると、長波長の揺らぎに対して直線ステップが不安定になることがわかる。短波長のゆらぎに対する安定性を決めているのは α_4 であるが、 $v_d > 0$ のときには常に $\alpha_4 < 0$ なので短波長の揺らぎは抑えられる。もっとも速く成長するゆらぎの波数 q_c は $\partial \omega_q / \partial q = 0$ から決まり、 $q_c = \sqrt{\alpha_2 / 2|\alpha_4|}$ となる。ここまでは $K \rightarrow \infty$ の場合にかぎって考えてきたが、 K が有限の値の場合についても同様なことがで

きる。 K が有限な場合には上段側のテラスと下段側のテラスでのステップ位置で表面原子密度の差が生じて $c|_{\zeta+} \neq c|_{\zeta-}$ となるので、 $K \rightarrow \infty$ の場合には無視できた (7) 式の第 2 項目の効果が現れてくる。この項の効果は不安定化を弱める働きをするものの、 $K \rightarrow \infty$ で調べてきた結果に定性的な影響は与えない [36]。

線形不安定性の議論は不安定化する条件を与えてくれても、不安定化した後のステップの運動までは教えてくれない。そこで、不安定化したステップがどのような運動をするのかをモンテカルロ・シミュレーションを用いて調べてみよう [19]。図 1 のような正方格子を考え、境界条件として周期的境界条件を用いる。格子間を拡散する表面原子のステップ位置でのみ固定を試み、ステップを構成している原子は詳細つりあいを満たすように融解するものとする。ステップのオーバーハングを禁止して、ステップ位置は x の一価関数で表せるとする。線形解析で用いた境界条件を満たすように、表面原子は固化することなしに隣りのテラスに拡散することはできず、同じテラス内だけを拡散するとする。表面原子密度が低くドリフトがあまり強くないならばドリフトの効果は拡散の異方性として取り入れられる。ここで用いるアルゴリズムでは、線形解析では無視したステップ・カイネティクス非対称性が若干残ってしまうが、表面原子密度が低いときにはこの効果は小さくなるので無視できる。図 7 はシミュレーションから得られたステップ位置の時間発展を表している。これは各時刻のステップ位置を 1 つの図に重ね描きしたもので、一本一本の線がある時刻でのステップの形を表している。直線ステップを $y = 0$ の場所に置き、結晶表面上には表面原子がない条件からシミュレーションを始めた。気相からの原子の入射はなく蒸発するだけなので、時間とともにステップ位置は後退している。

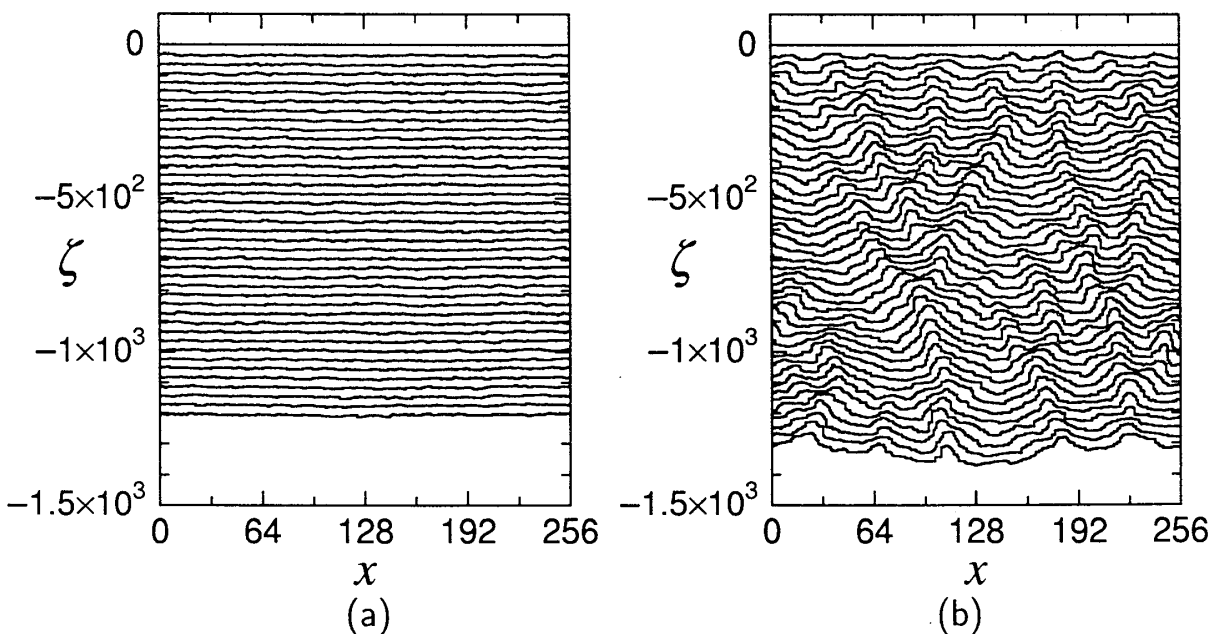


図 7: ドリフトが (a) 上段向きと (b) 下段向きの場合での孤立ステップ位置の時間発展

図 7(a) はドリフトが上段方向にある場合でのステップ位置の時間変化を表す。線形解析から期待されるように、ドリフトが上段方向を向いているために後退するステップは直線的である。図 7(b) は下段向きに表面原子のドリフトがあり、ドリフトの速度が閾値 v_d^* よりも大きくなっている場合

でのステップ位置の時間発展を表している。直線ステップが後退しながら不安定になっていることがわかる。図 7(b) の初期段階で見られる直線ステップが不安定になって揺らぎ始めた直後の揺らぎの波長は、線形解析で期待されるもっとも速く成長する揺らぎの波数とだいたい一致している。

図 8 はステップの移動ともなうステップの揺らぎ幅の 2 乗平均 W の変化を表したものである。縦軸はステップの平均の位置を表しており、 ζ の値が小さくなるほど時間がたっている。図 8(a) はドリフトが上段方向にある場合の揺らぎ幅の 2 乗平均の変化を表している。図 7(a) に見られるようにステップは直線的なので揺らぎ幅の 2 乗平均 W は小さい。図 8(b) はドリフトが下段方向を向いている時の W の変化を表している。不安定化が始まるとすぐにステップの揺らぎ幅が急激に増加する。ある程度大きくなってしまえば揺らぎ幅はほぼ一定になるが、その値は安定な場合 (図 8(a)) に比べてはるかに大きいことがわかる。

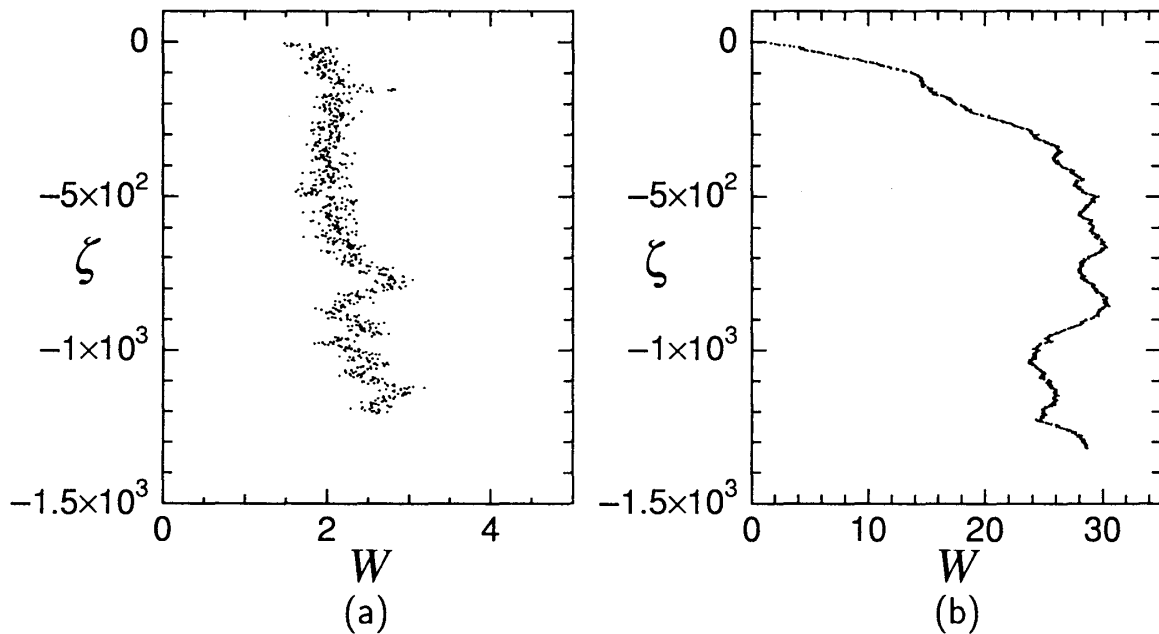


図 8: 不安定化したステップの揺らぎ幅の 2 乗平均のステップ位置による変化。ドリフトが (a) 上段向きで安定な場合と (b) 上段向きで不安定化した場合。

図 7 をみると分かるように、不安定化したステップの形は比較的平らな部分と下段側に突き出して突起のようにになっている部分からなっており、 $y \leftrightarrow -y$ の対称性はなくなっている。突起になっている部分の軌跡をみると衝突合体や分裂を起こし、複雑な運動をしていることが分かる。(8) 式で $q \rightarrow -i\partial/\partial x$, $\omega_q \rightarrow \partial/\partial t$ の置き換えをすれば、ステップ位置の線形の発展方程式が得られるが、モンテカルロ・シミュレーションで得られたような複雑な運動は表せない。そこで、不安定化の臨界値近傍で重要な非線形項を取り入れて、シミュレーションで得られたようなステップの運動を表す非線形発展方程式を考えよう。 v_d が v_d^0 の近傍であるときに微小になるパラメータで座標と時間および揺らぎの振幅を展開し、パラメータの各次数で閉じた式を解けば系統的に非線形方程式を出すことができる [13, 15]。ここではもう少し簡単に、系の対称性を考えることで導出してみよう [37, 38, 19]。系の原点をどこにとってもいいので、ステップ位置 ζ の冪、 $\zeta^2, \zeta^3, \zeta^4, \zeta^5 \dots$ などの項は非線形項としては考えられない。系に $x \leftrightarrow -x$ の反転対称性があることと不安定化の臨界

値近傍では成長する揺らぎが長波長であることを考えると、揺らぎ幅の増大により最初に効いてくる非線形項は、 $(\partial\zeta/\partial x)^2$ の形であると予想される。このタイプの非線形項の由来としては、ステップの傾いた部分ほど y 方向へ速く進むことが考えられる。傾きが $\partial\zeta/\partial x$ の直線部分と向きがない部分の速度の差を考えてみよう。一般的にはステップの法線方向の速度 V_n はステップの傾きによるが、ここではその効果が弱いので $V_n = V_0$ と表せるとする。ステップの傾き θ が大きくなるとすれば、このステップの y 方向の速度 V_y は

$$V_y = \frac{V_0}{\cos \theta} = V_0 + \frac{1}{2} V_0 \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x} \right)^2 + \dots \quad (10)$$

となる (図 9)。

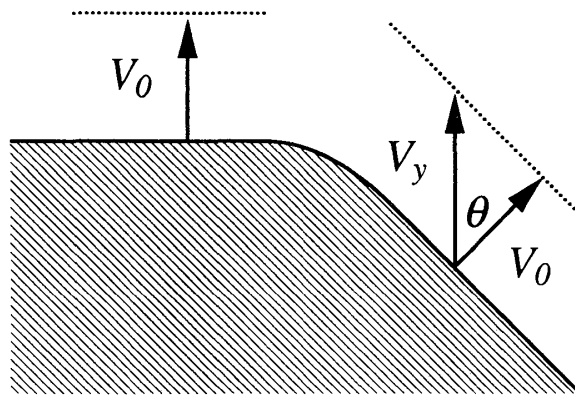


図 9: 傾いた面の速度の変化

ステップが傾くことでの速度の変化として現れる最低次の項は $V_0(\partial\zeta/\partial x)^2/2$ で、これが取り入れるべき非線形項となる。したがって、ドリフトの速度が不安定化の閾値の近くであるときのステップの運動を記述する非線形方程式としては、最低次の非線形を取り入れると、

$$\frac{\partial\zeta}{\partial t} = -\alpha_2 \frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} - \alpha_4 \frac{\partial^4\zeta}{\partial x^4} + \frac{1}{2} V_0 \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x} \right)^2 \quad (11)$$

となる。ここで、速度 V_0 での直線ステップの様な運動はガリレイ変換により消去してある。(11)式は蔵本-シバシンスキー (Shivashinsky) 方程式 [38-40] の形をしている。蔵本-シバシンスキー方程式の解はカオス的な運動をすることが知られている。図 10(a) は、(11) 式を数値的に解いて得られた各時刻の解を重ね描きしたものである。初期条件として $\zeta = 0$ に微小なランダムな揺らぎを与え、周期的境界条件のもとで解いた。 $V_0 = -1$ としてあるので、非線形項があることによりステップの平均の位置は後退している。突起になった部分の軌跡をみると衝突合体や消滅がみられという点で、図 (7) と類似したパターンが得られる。図 10(b) は図 10(a) の解の揺らぎ幅の 2 乗平均の変化を描いたもので、縦軸は各時刻での解の平均の値である。モンテカルロ・シミュレーションの結果と同様に急激な揺らぎ幅の増加の後にほぼ一定値になる。

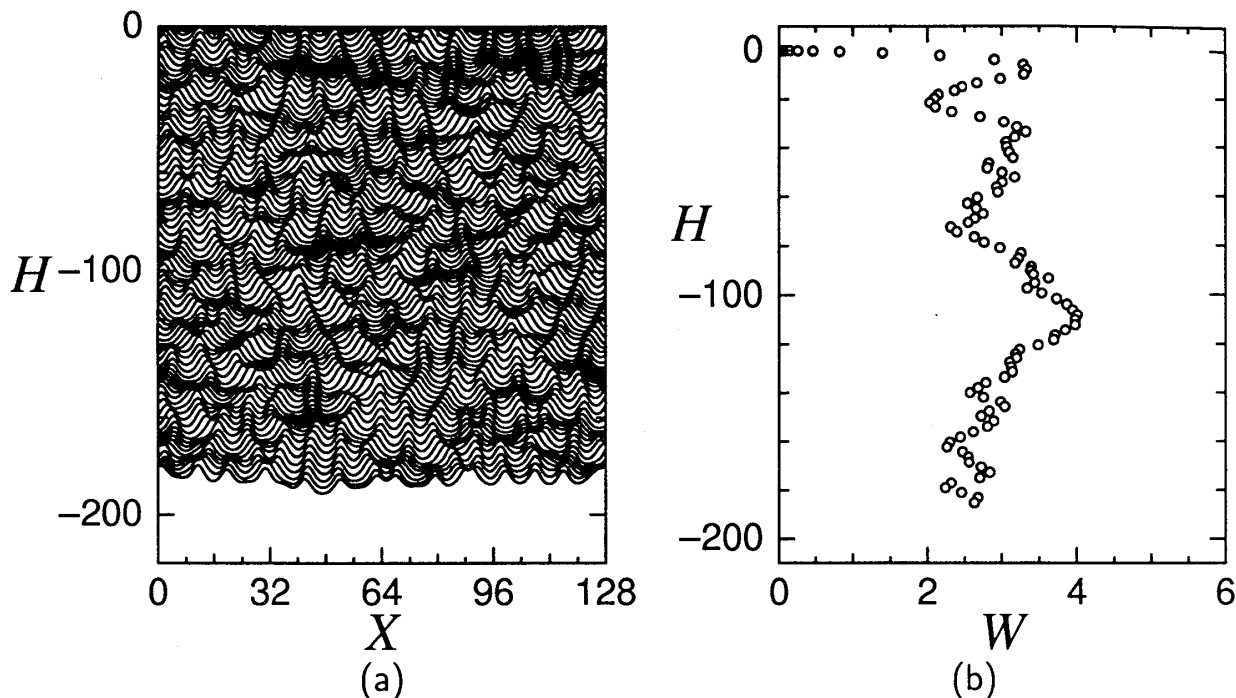


図 10: (a) 蔵本—シバシンスキー方程式の数値解の時間発展. パラメータは $\alpha_2 = \alpha_4 = 1, V_0 = -1$ (b) とステップの揺らぎ幅 W の変化

4 微斜面での不安定化

つぎに微斜面でのステップの運動を考えてみよう. ドリフトが強くないならば, 拡散場のスケールを決めているのは表面拡散距離 x_s だと思って良い. もしもステップが表面拡散距離よりも離れているような微斜面を考えるならば, 拡散場を通してのステップ間の相互作用は弱いので, 微斜面であったとしても前節のようにステップは孤立していると考えてよい. どのような物質を考えるかにもよるだろうが, シリコンの (111) 面では表面拡散距離は数マイクロ・メートルにもなる [2,3] ので, ステップが孤立した状況を作るのは難しい. むしろ実験的に良く調べられているのは, ステップの間隔 l が表面拡散距離に比べて十分に狭くなっており, ステップ同士が拡散場を通して相互作用している場合である. このような場合にも, それぞれのステップに $\zeta_m = \delta \zeta e^{ikml+iqx+\omega t}$ という揺らぎが加わったとして拡散方程式を解けば, 微斜面の特定の波数の揺らぎに対する安定性が分かる. 表面拡散距離 x_s に比べてステップ間隔が十分にせまく, ステップ間隔に比べて十分に揺らぎの波長が長波長であるならば, 揺らぎの増幅率 ω は [21]

$$\begin{aligned} \omega = & \beta_2 q^2 + \beta_4 q^4 \\ & + i\nu_1 k + \nu_2 k^2 + i\nu_3 k^3 + \nu_4 k^4 \\ & + i\mu_3 k q^2 + \mu_4 k^2 q^2 + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

と表すことができる. (12) 式の第 1 行目は, 全てのステップが同位相で揺らいだ場合のステップに沿った揺らぎに対する安定性を決めている. それぞれの項の係数 β_2 と β_4 の値は孤立ステップの場合の増幅率の各係数とは異なっているが, $\beta_2 \propto (v_d - v_d^c)$, $\beta_4 < 0$ という形になっている. 孤

立ステップの蛇行の場合と同様に、下段方向を向いたドリフトの速度が閾値を超えると、やはり長波長の揺らぎに対して不安定化になり、直線ステップは蛇行することになる。第2行目はステップ間隔が揺らぎに対する等間隔な直線ステップ列の安定性、つまりバンチングに対する安定性を決めている。第1行目と異なっているのは虚数部分があることである。実数部分は揺らぎの増幅を表しており、各項の係数は $\nu_2 \propto (v_d - v_d^y)$ と $\nu_4 < 0$ となっている。したがって、下段方向のドリフトの速度が v_d^y よりも大きくなれば、等間隔なステップ列は長波長の揺らぎに対して不安定になり、ステップのバンチングが生じる。虚数部分は不安定化によって生じたステップ間隔の疎密が伝播することを示している。虚数部分は揺らぎの波数 k の奇数次の項からなっており、これらの項があることで $y \leftrightarrow -y$ の対称性がなくなっている。この対称性がないことが非線形項まで含めた時間発展を考えた時に蛇行とバンチングの違いをつくり出す。

孤立ステップの時と同様に、長波長の揺らぎに対して重要となる非線形項を取り込んで、揺らぎの非線形発展方程式を考えてみよう。孤立ステップの場合と同様に考えれば、非線形項として期待される非線形項は $\gamma\zeta_x^2, \lambda\zeta_y^2$ という形をしている。ステップが傾くことによる速度の変化と、ステップ間隔が広がることによる速度の変化を考えることで、それぞれの非線形項の係数が得られる。ステップ間隔が十分に狭いならば $\gamma = -\lambda/2$ という関係がなりたち [41, 21]、ステップ位置の揺らぎの時間発展は

$$\begin{aligned} \frac{\partial \zeta}{\partial t} = & -\beta_2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} - \beta_4 \frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^4} - \alpha_2 \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} - \alpha_3 \frac{\partial^3 \zeta}{\partial y^3} - \alpha_4 \frac{\partial^4 \zeta}{\partial y^4} \\ & - \mu_3 \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^2 \partial y} - \mu_4 \frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^2 \partial y^2} + \lambda \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2 - \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

となる。ここで $\partial \zeta / \partial y$ に比例する項は、ガリレイ変換により消去できるので無視した。

微斜面では蛇行もバンチングもステップの下段方向にドリフトがあるときに不安定化するので、2つの不安定化が同時におきることが可能である。 y 方向と x 方向の最低次に非線形項を取り入れただけの (13) 式でもたくさんの項からなっているので、この式をそのまま扱ったのでは、それぞれの項がどのような働きをするのか少しわかりにくい。以下では、手続きとしては厳密さに欠けるが、微斜面が不安定になっている典型的な場合について適切と思われる項を選びだして、それぞれの場合に対応するできるだけ少ない項からなる発展方程式を考えてみよう。

(i) $v_d^x < v_d < v_d^y$ の場合 この場合は、ドリフトの速さが蛇行を引き起こす閾値は超えているがバンチングを引き起こす閾値は超えていない。したがって、 x 方向についての不安定化が起きるが y 方向についての不安定化は起きない。このことを考慮に入れると揺らぎの時間変化は

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial Y^2} - \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} - \frac{\partial^2 H}{\partial X^4} - \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial Y} \right)^2 \quad (14)$$

で表される。ここで、 H, T, Y および X はそれぞれ ζ, t および x を適当な変数変換した変数で、それぞれ規格化された表面の高さの揺らぎ、時間および座標を表している。図 11 は (14) 式を数値的に解いた解のある時刻の様子を表したものである。初期条件として、 $H(X, Y) = 0$ に微小なランダムな揺らぎが加わった条件から数値計算した。濃淡は高さの差を表し、色が薄いほど高くなっていることを表している。横軸が x 方向、縦軸が y 方向を表しており、もともとステップは x 軸に

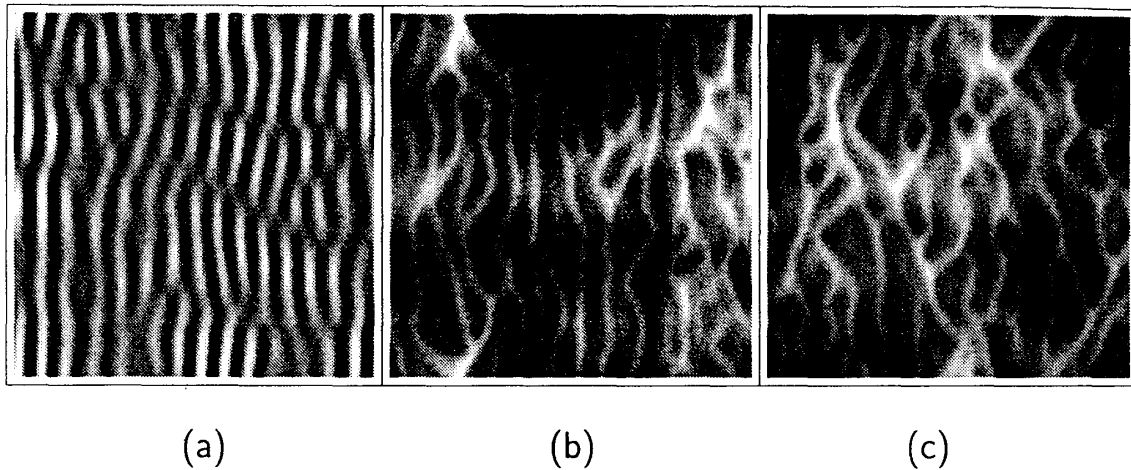


図 11: (14) 式の数値解. (a) から (b), (c) と時間がたった表面の様子を表す.

平行にならんでいる. 不安定化の初期段階である図 11(a) をみると分かるように, x 軸に垂直に帯状の模様ができる. これは図 4(a) のように, ステップが位相をそろえて蛇行したことに対応している. 図 11(b) は少し時間がたった後の様子を表している. 途中でぶつぶつ切れている色の濃い帯状の模様が現れており, 帯は図 11(a) よりも太くなっている. 平均よりも高くなっている白い部分は反対に細くなっている. 微斜面上には急峻な峰となだらかな谷がももとのステップの方向と垂直に現れている. (14) 式の y 方向の勾配による非線形項がない場合についても調べられており [42], 同様な結果が得られている.

(ii) $v_d^y < v_d < v_d^x$ の場合 この場合には, 線形解析からはバンチングのみが起きることが期待される. そのことを考慮に入れると, 必要最小限の項を含んだ非線形発展方程式としては,

$$\frac{\partial H}{\partial T} = -\frac{\partial^2 H}{\partial Y^2} - \delta_1 \frac{\partial^3 H}{\partial Y^3} - \frac{\partial^4 H}{\partial Y^4} + \delta_2 \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} - \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial Y}\right)^2 \quad (15)$$

が考えられる. ここで, δ_1 は大きなパラメータ, δ_2 は微小なパラメータである.

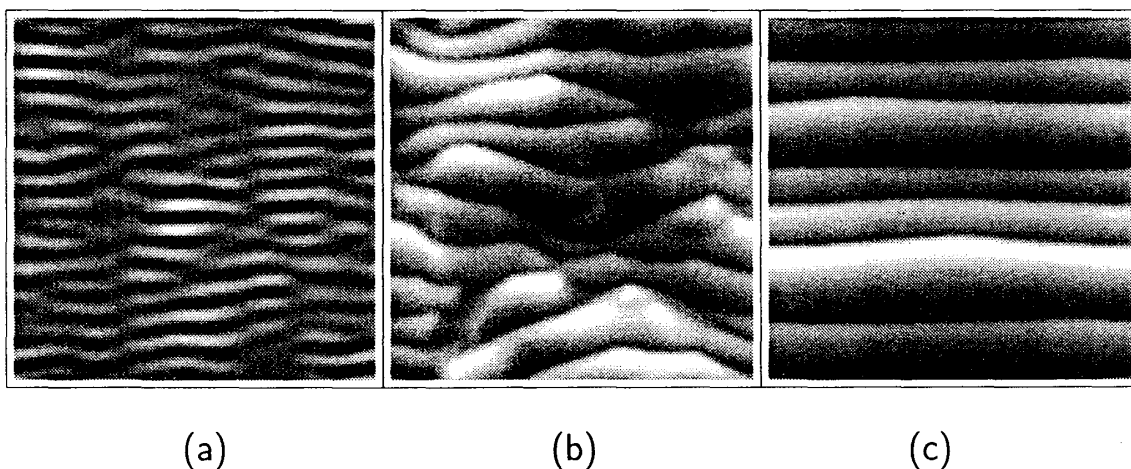


図 12: (15) 式の数値解. $\delta_1 = 1, \delta_2 = 0.2$ としたもので, (a) から (b), (c) と時間がたった表面の様子を表す.

図 12 が (15) 式の解を表している. 初期段階である図 12(a) は (14) 式の初期段階の解の初期段階を示す図 11(a) の x 方向と y 方向を入れ換えたようなパターンになっており, y 軸に垂直な帯状の模様が現れる. 図 12(a) よりもすこし時間の経った図 12(b) では帯が太くなっている. 図 12(c) は図 12(b) よりも後期段階での様子を表している. 図 12(b) では帯の太さが揺らいで一様ではなかったものが, 図 12(c) では一様な太さのまっすぐした帯状の模様が現れている. これは直線的なステップの束が現れたことに対応しており, 微斜面は図 4(b) のようになっていることを表している. 全体的に色の薄い部分が多いので, 結晶表面にはともとのステップの方向と平行に, なだらかな岡と急な谷が現れている.

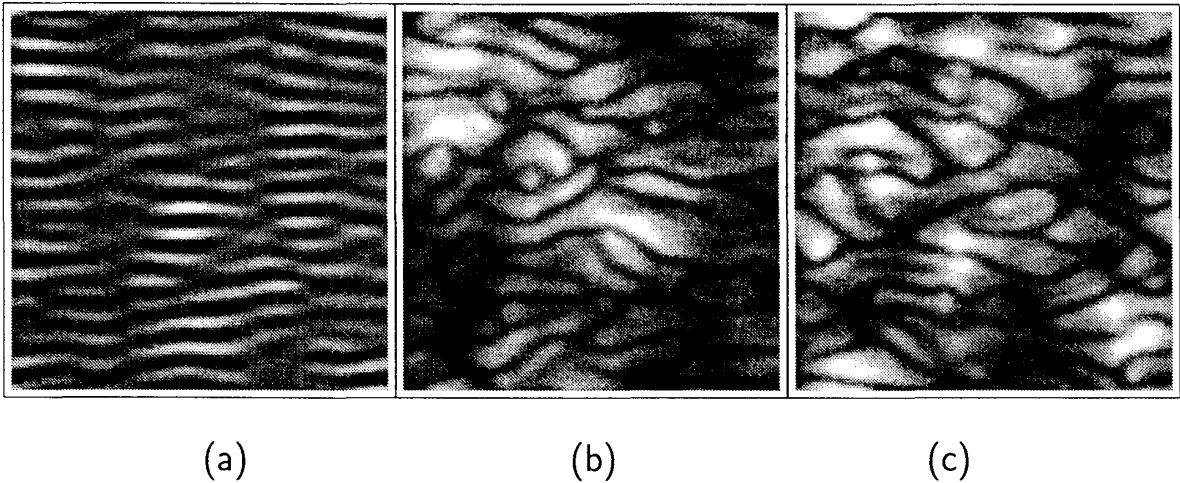


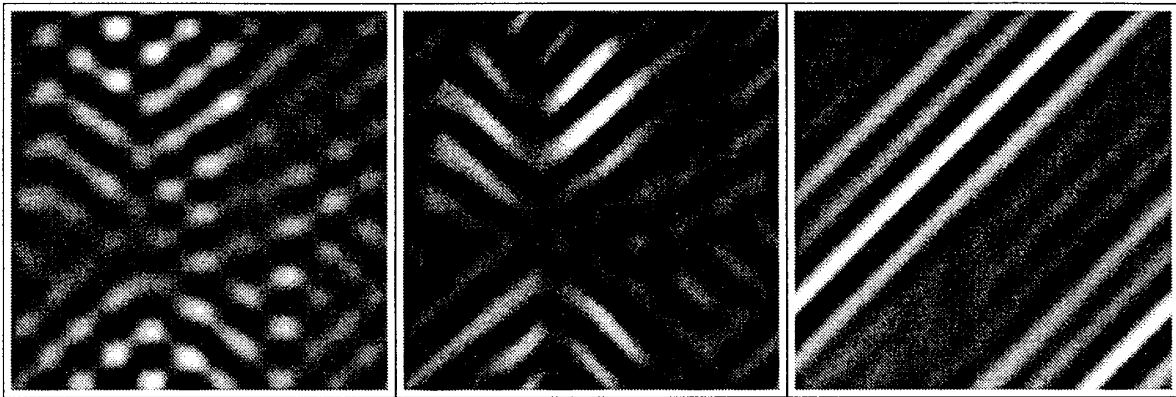
図 13: (15) 式の数値解. $\delta_1 = 0, \delta_2 = 0.2$ としたものの.

微斜面であることの特徴は (15) 式の実数項が異符号であることと, δ_1 が大きいことであるが, 図 (12) では δ_1 が大きいことが, 規則的なパターンをつくる上で, 重要な働きをしている. もし δ_1 が小さいならば, きれいに整列した帯状のパターンはえられない. 図 13 は $\delta_1 = 0$ とした時の (15) 式の解である. 初期段階である図 13(a) では図 12(a) と同様に帯状の模様が現れるが, 時間がたってもきれいに整列した帯状のパターンはえられずにぐねぐねと曲がったものになる (図 13).

(iii) $v_d^y, v_d^x < v_d$ の場合 この時には蛇行もバンチングも同時におきる. その点を考慮に入れると, 発展方程式は

$$\frac{\partial H}{\partial T} = -\frac{\partial^2 H}{\partial Y^2} - \delta_1 \frac{\partial^3 H}{\partial Y^3} - \frac{\partial^4 H}{\partial Y^4} - \delta_2 \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} - \delta_3 \frac{\partial^4 H}{\partial X^4} - \left(\frac{\partial H}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial Y}\right)^2 \quad (16)$$

で与えられる. (16) 式の解を表すのが図 14 である. 図 11(a) および図 12(a) とは異なり, 初期ではジグザグパターンが現れる. 時間が経つと図 12(b) のようにこのパターンがはっきりしはじめ $y = \pm x$ に平行な溝が現れてくる. 後期段階ではこれらの溝のうちの片方が生き残る. (ii) では微斜面であることの性質のうちの $\partial^3 H / \partial Y^3$ の項が重要な働きをしていたが, この場合には非線形項が重要な働きをしており [43], 溝が現れるのは非線形項の符号が異なっているためである. 初期に現れるジグザクパターンの傾きは線形項により決まるが, 後期段階で現れる溝の傾きは非線形項の係数の比によって変化する.



(a)

(b)

(c)

図 14: (16) 式の数値解. $\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 1$ および $\delta_3 = 1$ としたもの.

以上では, ステップ流モデルから出発して微斜面の不安定化について調べた. ステップ流モデルの連続体極限をとり, 非線形項まで考慮することで微斜面の発展方程式 (13) を求めた. (i), (ii) および (iii) で典型的ないくつかの場合について発展方程式を数値的に解いた時のパターンを示したが, これらに対応するステップのふるまいは適当なパラメータを選ぶことでモンテカルロ・シミュレーションによっても確認できる (図 15-17).

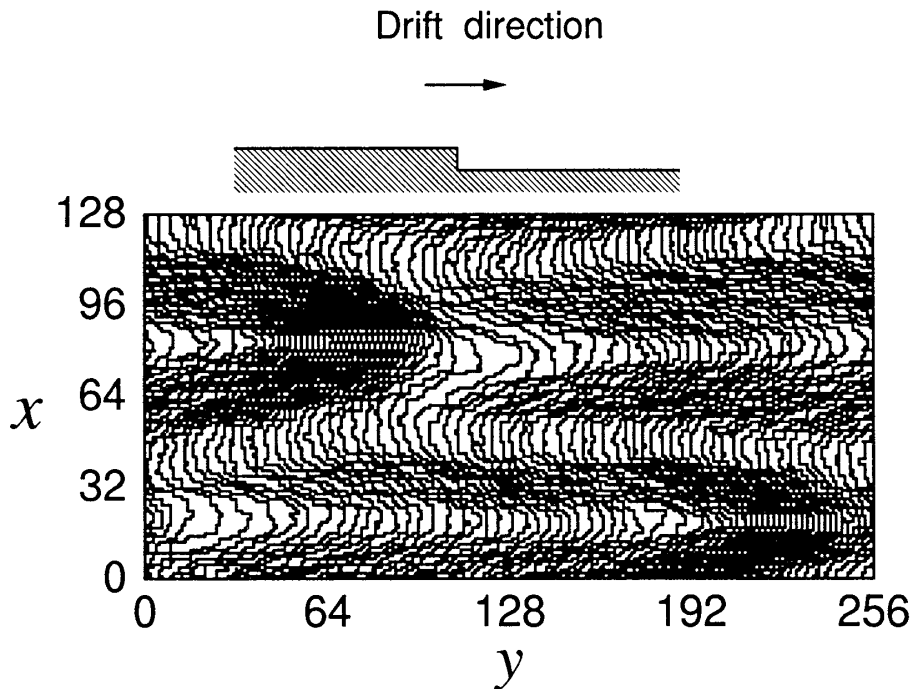


図 15: モンテカルロ・シミュレーションによる不安定化したステップ列のスナップショット. 蛇行のみの場合,

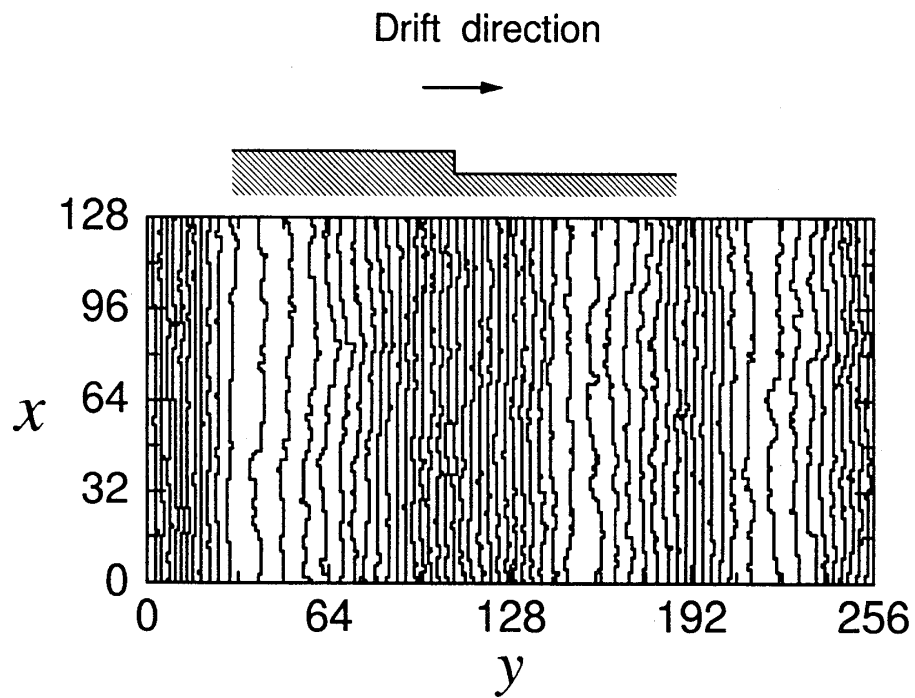


図 16: モンテカルロ・シミュレーションによる不安定化したステップ列のスナップショット, バンチングのみの場合

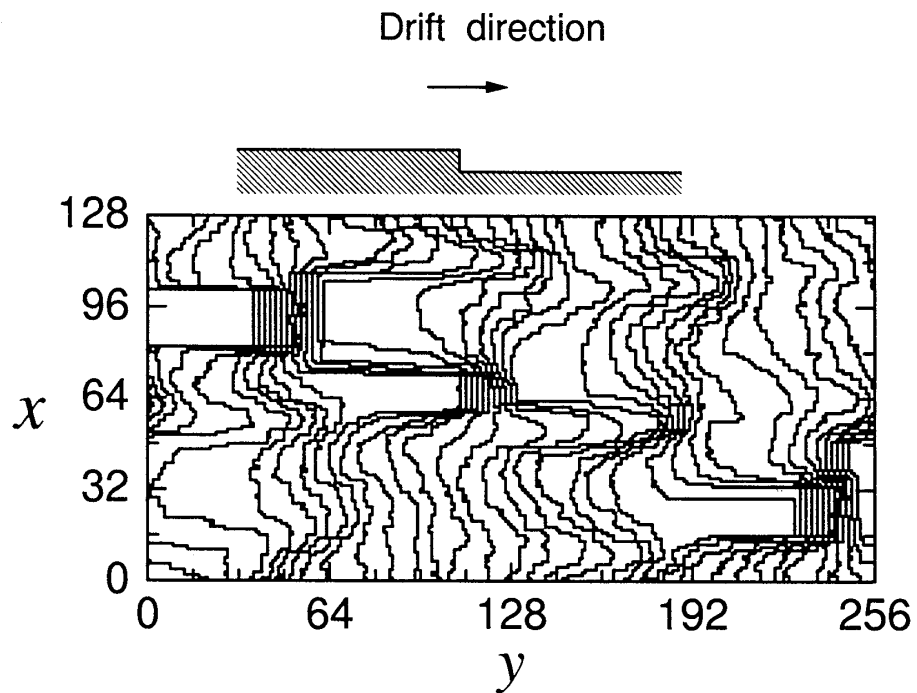


図 17: モンテカルロ・シミュレーションによる不安定化したステップ列のスナップショット, バンチングと蛇行が両方の場合.

5 まとめ

表面原子がステップを素通りしてしまわない場合 ($P = 0$) での表面原子のドリフトによるステップの不安定化について考えてきた。等間隔な直線ステップ列が引き起こす二つの不安定化、蛇行とバンチング、のいずれもドリフトが下段方向を向いており、ステップ・スティフネスかステップ間相互作用の強さで決まる閾値を超えると不安定化することが分かった。不安定化の原因は、ステップ位置が揺らいだことによる表面拡散場の歪みに由来するという点でマリンス・セカーカ (Mullins-Sekerka) 不安定性である。ステップに沿った方向には反転対称性があるのに対して、微斜面であるためにもともとステップに垂直な方向にはない。このことが、不安定になったあとで蛇行がおきている表面とバンチングがおきている表面でのふるまいの違いをつくっている。

ここでは、ドリフトによるステップの不安定化と微斜面のパターンについて考えてきた。ドリフト流のほかに不安定性を引き起こす原因の1つとして、ステップでのキネイクス係数の非対称性であるシュウエーベル (Schwoebel) 効果がある。ステップの上段からの原子の取り込みが困難な場合には、昇華中に微斜面がバンチングを起こし、成長中にステップの蛇行がおきることが理論的に調べられている。この場合には、2つの不安定化が同時に起きることはない。シュウエーベル効果は平らな表面に丘状の構造 (mound) をつくることでも知られている。表面原子のドリフトによる不安定性にしろシュウエーベル効果による不安定性にしろ、これらはいずれも表面拡散場の非対称性により生じる不安定性であり、結晶表面の不安定化にステップが担う役割はおおきい。

結晶成長とパターン形成というと、融液成長でのパターンの話や雪の結晶などの樹枝状成長などで話しは尽きてしまうと思っていた人がいたかもしれない。最近では電子顕微鏡技術の発展から原子レベルで結晶表面が観察されるようになってきたおかげで、ここで紹介したステップの運動に基づく結晶表面の不安定性の研究が理論と実験の両面から盛んに研究されるようになってきている。

謝辞

以上で紹介した内容は、名古屋大学理学研究科 上羽助教授との共同研究をまとめたものであり、学術振興会未来開拓研究事業研究プロジェクト「成長表面界面の動的挙動と原子スケールシミュレーション」および文部省科学研究費補助金の援助のもとに行われた。

参考文献

- [1] 関連したテーマの解説としては、上羽牧夫, 日本結晶成長学会誌 **21**, (1994) 59, 上羽牧夫, 齋藤幸夫, 日本物理学会誌 **49**, (1994) 636, 齋藤幸夫, 上羽牧夫, 固体物理, **29** (1994) 517, 佐藤正英, 上羽牧夫, 日本結晶成長学会誌 **24**, (1997) 47, 上羽牧夫, 佐藤正英, 日本物理学会誌 **53**, (1998) 673, 佐藤正英, 上羽牧夫, 表面科学 **20**, (1999) 824,
- [2] A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov, S. I. Stenin, Surf. Sci. **213**, 157 (1989).

- [3] Y. Homma, R. McClelland and H. Hibino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2254 (1990).
- [4] E. D. Williams, E. Fu, Y.-N. Yang, D. Kandel and D. J. Weeks, *Surf. Sci.* **336**, L746 (1995).
- [5] Y.-N. Yang, E. S. Fu and E. D. Williams, *Surf. Sci.* **356**, 101 (1996).
- [6] M. Degawa, H. Nishimura, Y. Tanishiro, H. Minoda and K. Yagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, L308 (1999).
- [7] J. J. Métois and S. Stoyanov, *Surf. Sci.* (accepted)
- [8] S. Stoyanov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1 (1991).
- [9] D. Kandel and E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1114 (1996).
- [10] 最近の解説として, 押山 淳, *物理学会誌* **54** (1999), 954.
- [11] B. Houchmandzadeh, C. Misbah and A. Pimpinelli, *J. Phys. I France* **4**, 1843 (1994).
- [12] A. Natori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3538 (1994).
- [13] C. Misbah and O. Pierre-Louis, *Phys. Rev. E* **53**, R4319 (1996).
- [14] M. Sato and M. Uwaha, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1515 (1996).
- [15] M. Sato and M. Uwaha, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2146 (1996).
- [16] D.-J. Liu and D. J. Weeks, *Phys. Rev. B* **57**, 14891 (1998).
- [17] S. Stoyanov and V. Tonchev, *Phys. Rev. B* **58**, 3675 (1998).
- [18] M. Sato and M. Uwaha, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 3675 (1998).
- [19] M. Sato, M. Uwaha and Y. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4233 (1998).
- [20] M. Sato and M. Uwaha, *Surf. Sci.* **442**, 318 (1999).
- [21] M. Sato and M. Uwaha, *Phys. Rev. E* **60**, 7120 (1999).
- [22] W. W. Mullins, *Metal Surfaces*, edited by W. D. Robertson and N. A. Gjostein (Metall. Soc. AIME, Metals Park, 1963).
- [23] M. Uwaha, *Phys. Rev. B* **46**, 4364 (1992).
- [24] M. Uwaha, *J. Cryst. Growth* **128**, 92 (1993).
- [25] V. I. Marchenko and A. Ya. Parshin: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **79**, 257 (1980) [*Sov. Phys. JETP* **52**, 129 (1980)].

- [26] G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **44**, (1966) 1039.
- [27] R. L. Schwoebel and E. J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* **37**, (1966) 3682.
- [28] G. S. Bales and A. Zangwill, *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 7408.
- [29] I. Bena, C. Misbah and A. Valance, *Phys. Rev. B* **47**, (1993) 7408.
- [30] Y. Saito and M. Uwaha, *Phys. Rev. B* **49**, (1994) 10677.
- [31] A. Pimpinelli, I. Elkinani, A. Karma, C. Misbah and J. Villain, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, (1994) 2661.
- [32] M. Sato and M. Uwaha, *Phys. Rev. B* **51**, (1995) 11172.
- [33] M. Sato and M. Uwaha, *Europhys. Lett.* **38**, (1995) 639.
- [34] Y. Saito, *Statistical Physics of Crystal Growth*, (World Scientific, 1996).
- [35] A. Pimpinelli and J. Villain, *Physics of Crystal Growth* (Cambridge University Press, 1998).
- [36] ここでは気相からの原子の入射がない場合を考えたので、定性的な結果には影響がなかったが、入射がある場合には不安定化を起こすドリフトの方向が変わる場合もある。
- [37] Y. Kuramoto, *Prog. Theor. Phys.* **71**, 1182 (1984).
- [38] 森肇, 蔵本由紀, 「散逸構造とカオス」 (岩波, 1994)
- [39] Y. Kuramoto and T. Tsuzuki, *Prog. Theor. Phys.* **55**, 356 (1976).
- [40] G. I. Sivashinsky, *Acta Astronaut.* **4**, 1177 (1977).
- [41] D. E. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1783 (1991).
- [42] O. Pierre-Louis and C. Misbah, *Phys. Rev. B* **58**, 2276 (1998).
- [43] M. Rost and J. Krug, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3894 (1995).