

結晶成長とパターン形成

名古屋大学大学院理学研究科物理学教室 上羽 牧夫¹

結晶中では膨大な数の原子が規則的に配列している。この状態がエネルギーを最小にすることは自明かもしれないが、10の23乗個のレンガを積み重ねることを想像すると、このような状態がなぜ自然に実現できるのかは神秘的とも言える。この過程を研究するのが結晶成長の物理である。この講義ではまず結晶成長過程の荒筋を非平衡統計力学の具体例として解説する。そのあと、結晶化の過程で起こる様々な非平衡パターン形成とその機構を、顕微技術の進歩によって発展が著しい結晶表面でのナノ、マイクロサイズの現象を中心に紹介する。とくに結晶表面で原子ステップが作り出す表面モルフォロジーでのメカニズムの多様性と、周期構造、カオス、フラクタルなどパターン形成の普遍性に焦点をあてる²。

1 結晶成長の基礎

結晶成長については、残念ながら物理学の標準的なコースで取り上げられることは少ないので、なじみのない受講者のために、ごく初歩的な内容をまとめておく。

結晶化と拡散による物質輸送の駆動力

結晶成長の駆動力は、一般の相転移の場合と同様に、環境相 (たとえば液体 L) と固体 S との化学ポテンシャルの差である

$$\Delta\mu \equiv \mu_L - \mu_S = -(s_L - s_S)\delta T + (v_L - v_S)\delta P. \quad (1)$$

具体的には、融液からの結晶化、気体からの結晶化、溶液からの結晶化に応じて、次のように表される。

$$\Delta\mu = (s_L - s_S)\delta T = \frac{q}{T_m}(T - T_m). \quad (2)$$

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{P}{P_{eq}(T)} \approx k_B T \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}} = v_G(P - P_{eq}). \quad (3)$$

$$\Delta\mu = \frac{d\mu}{dc} \delta c \approx \frac{k_B T}{c_{eq}}(c - c_{eq}). \quad (4)$$

ただし、 q は 1 粒子あたりの結晶化潜熱、 $P_{eq}(T)$ は温度 T での飽和蒸気圧、 c_{eq} は溶液の飽和濃度である。

環境相と結晶との界面では両相の化学ポテンシャルに差があることによって結晶化が起きる。 $\Delta\mu$ を界面のところでの μ_L と μ_S の差とすると、成長速度は $\Delta\mu$ に比例し

$$V = K\Delta\mu \quad (5)$$

と書ける。このようなプロセスは界面カインेटイクスと呼ばれ、 K を結晶の成長係数あるいはカインेटイク係数 (kinetic growth coefficient) と呼ぶ。結晶の異方性のため、 K は表面の方位によっ

¹E-mail: uwaha@nagoya-u.jp; <http://slab.phys.nagoya-u.ac.jp/uwaha/>

²この講義ノートは主に文献 [1] の抜粋に手を加えたものである。

て大きさが異なる。また、原子的に平坦な表面、ファセットでは (5) 式のような比例関係は成り立たない。

さらに、対流のような物質の慣性による運動を無視すれば、拡散による物質の輸送も化学ポテンシャル差を駆動力として起きる。つまり、化学ポテンシャルの勾配によって物質は結晶の表面まで運ばれ、各点での拡散流 $j(\mathbf{r})$ は η を定数として

$$j(\mathbf{r}) = -\eta \nabla \mu(\mathbf{r}) = -\eta \frac{d\mu}{dc} \nabla c(\mathbf{r}) \equiv -D \nabla c(\mathbf{r}) \quad (6)$$

と、濃度勾配を使って書くことができる (D は拡散係数)。

結晶表面のファセット, ステップ, キンク

結晶の表面は平面で囲まれた多面体か、場合によっては曲面からなる。前者をファセット (平坦面), 後者を荒れた面と呼ぶ (図 1)。

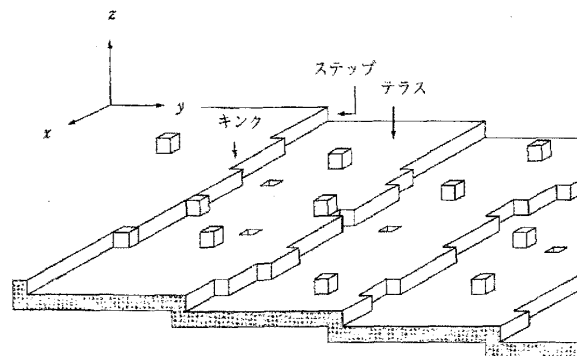


図 1: 立方体「原子」を積み上げた結晶モデルでの微斜面。

[ファセット] ステップを生成するための自由エネルギー (単位長さあたり β とする) が有限なために、平衡状態ではステップの大きな輪ができませんので、小さな「島」や「穴」しか存在せず、表面はひとつの原子面に定まる。ファセット表面では、温度が上昇すると、熱ゆらぎによって β が零になり平衡形からファセットが消失する相転移、ラフニング転移がおきる。

[微斜面] ステップが平行に並ぶと、ファセットと小さな角度をなす微斜面 (vicinal face) ができる。微斜面は厳密に言えば荒れた面の一種であるが、異方性が非常に強く、ふつうの荒れた面とは区別される。

[ステップ] ファセットの上にある原子レベルの階段がステップ (step) である。有限温度では熱的ゆらぎのために折れ曲がりの点、キンクができて必ず荒れている。異方性がなければ、 β は定数で、ゴムひものようなステップの張力を表す線張力係数である。結晶の異方性を考えると β はステップの向き θ によって変化する。この場合ステップの曲がりにくさを決める量はステップスティフネス

$$\tilde{\beta}(\theta) \equiv \beta(\theta) + \beta''(\theta) \quad (7)$$

である。

温度が高いときは、ファセット上には熱エネルギー $k_B T$ 程度のエネルギーを持った、大きさ

$$\xi \sim \frac{k_B T}{\beta(T)} \quad (8)$$

程度のステップに囲まれた 2 次元的な島や穴が出現する。

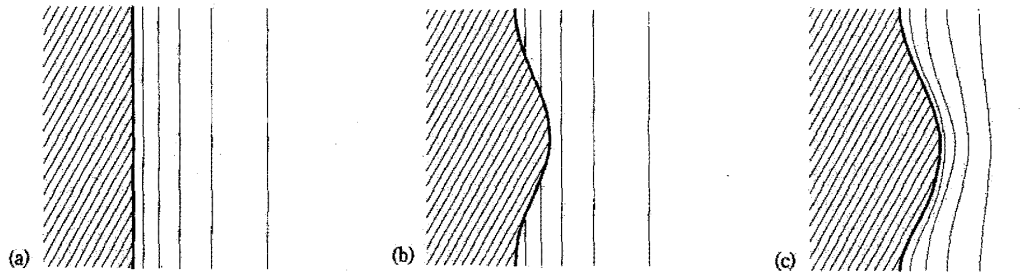


図 2: 界面付近の等温線と結晶形のゆらぎ

ステップ自由エネルギーとラフニング転移

離れた2点を結ぶステップはいろいろな配置が可能である。 $T = 0$ では最低エネルギーの状態にあるが、温度が上昇すると自由エネルギーでのエントロピーの寄与がだんだん重要になる。ある温度 T_R に近づくとステップ自由エネルギーはどんどん小さくなり($\beta \rightarrow 0$)、いくらでも大きなループが出現する($\xi \rightarrow \infty$)。これは結晶表面上にステップが自由に作られることを意味する。また多段の島や穴ができ、 $T > T_R$ では結晶面はひとつの原子層にとどまらなくなる。この現象は一種の表面の相転移でラフニング転移(roughening transition)と呼ばれる。これより高温の表面の状態は荒れている(rough)。荒れた面とファセットでは結晶成長の様子が全く異なる。

垂直成長と沿面成長

低下飽和度での結晶成長では、面によって次の二つの成長の様子が区別される。完全に荒れた面では、表面のどの場所でも原子分子の結晶格子への組み込みと離脱が可能で、面に垂直な方向に界面が前進する。この場合、線形応答(5)が成り立ち、垂直成長(normal growth)、付着成長(adhesive growth)などと呼ばれる。これに対し、ファセットや微斜面では、ステップ位置でのみ原子分子が結晶に組み込まれるので、ステップが原子面にそって前進することで成長が起きる。この場合、面全体の成長速度と駆動力の関係は非線形なものになり、沿面成長(lateral growth)、層成長(layer growth)などと呼ばれる。

2 拡散場中での形態形成

一様な環境下では結晶は多面体、あるいは多面体の角が丸くなったコンパクトな形をしており、相似的に大きくなる。結晶が大きくなると、物質輸送や熱輸送が拡散によっているため、環境相の一様性が維持できなくなり、結晶は多様な形態をとるようになる。

マリンス-セカーカ不安定化

一様な環境相での単純な結晶形態が、環境相の拡散場の非一様性によって崩れることを、マリンス-セカーカ不安定化(MS不安定化, Mullins-Sekerka instability)と呼ぶ[2]。この不安定化はさまざまな条件下で見られるが、その原因は本質的には同じである。

たとえば、過冷却状態の液体中で成長する結晶の界面を考えよう(図2(a))。ここで、平らな界面の一部が何らかのゆらぎによってわずかに突出したとしよう(図2(b))。周囲の温度が変化しなければ、先端は低温域に入るから、この部分の成長は加速される。実際には界面の温度は融解温度に近いと考えられ、融液中の等温線は図2(c)のように変化する。もし界面での固化-液化が十分速くなければ(b)と(c)の中間的な等温線である。いずれにしても突出部分の周囲は等温線が密で温度勾配が大きいので、熱流は大きくなり潜熱の放出が進んで、周囲の部分よりさらに結晶化が進む。こうしてゆらぎによるわずかな突出部分は、さらに突出することになり、はじめの平らな界面が不安定だったことがわかる。

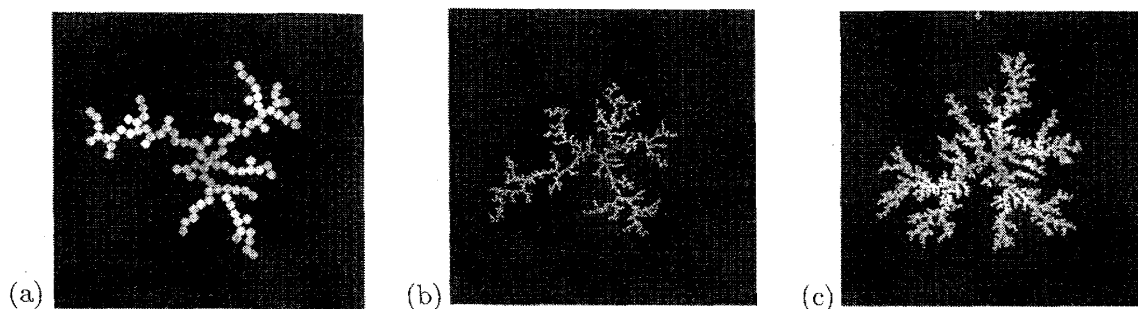


図 3: DLA 成長. 粒子数がそれぞれ, (a) 約 100, (b) 約 1000, (c) 約 10000 のときのパターン [3]

実際には短波長のゆらぎは表面張力の効果によって安定化され, ある臨界波長より長波長のモードだけが不安定になる. 結晶表面はある特定波長のゆらぎが増幅成長し, ある条件の下では枝分かれを繰り返す. 結晶格子の異方性のため外形は雪結晶に見られるような樹枝状になる. 拡散場中での成長パターンは開いたフラクタル的な構造を持つ.

拡散場中の結晶の大域的構造: フラクタル

フラクタル (fractal) とは, ある空間的図形が特徴的な長さのスケールをもたず, それを拡大あるいは縮小してももとの図形と似たパターンとなる自己相似性 (self-similarity) を持つものをいう. 自然界でよく見られるのは, 不可逆性の強い成長現象でのランダムなフラクタルパターンである. 拡散方程式の時間変化を無視した, ラプラス方程式

$$\nabla^2 u(\mathbf{r}) = 0 \quad (9)$$

を満たすラプラス場 $u(\mathbf{r})$ 中での成長パターンがフラクタル的になることがわかっている. これは拡散場中の成長で, 成長が遅く拡散長が無限に長くなった極限に対応する.

拡散律速凝集モデル (diffusion-limited aggregation: DLA) は計算機上の成長モデルで, 動かない固体粒子を置いておき, その周りに一つの粒子をランダムウォークさせる. この拡散粒子は固体に接触すると固化する. 固化したら次の拡散粒子を, 固体の周りにランダムに一つだけ放ち, その固化を待つ. この操作を繰り返すと, 図 3 のような枝分かれした固体 (凝集体) ができ上がる. この枝の一部を拡大してみると, もとの枝と似たような形をした, さらに小さい小枝からできていることがわかる. このようなパターンがフラクタルである.

フラクタルパターンを特徴づける量として, フラクタル次元 d_f が重要である. これはある半径 R で囲まれた領域内の粒子数 N が, R とともにどういう指数で変化するかで定義される:

$$N \sim R^{d_f}. \quad (10)$$

普通のコンパクトな固体ができれば, d_f は空間次元 d に等しいが, フラクタル図形では $d_f < d$ である. DLA については, 数値シミュレーションの結果によって 2 次元で $d_f \approx 1.71$, 3 次元で $d_f \approx 2.5$ であることが知られている [4]. フラクタル次元が空間次元より小さいということは, 大きな領域の平均密度が

$$n \sim \frac{N}{R^d} \sim \frac{1}{R^{d-d_f}} \quad (11)$$

で小さくなっていくことを意味する. フラクタルは穴だらけでスカスカなのである.

溶液からのフラクタル的成長

図 4(a),(b) は, 薄いセルの中に硝酸銀の溶液を入れ, 端 (画面の下方) に銅の薄板を置いたもので, イオン化傾向の違いによって銅が溶け出し, 銀が析出する (金属葉と呼ばれる). 金属葉は多

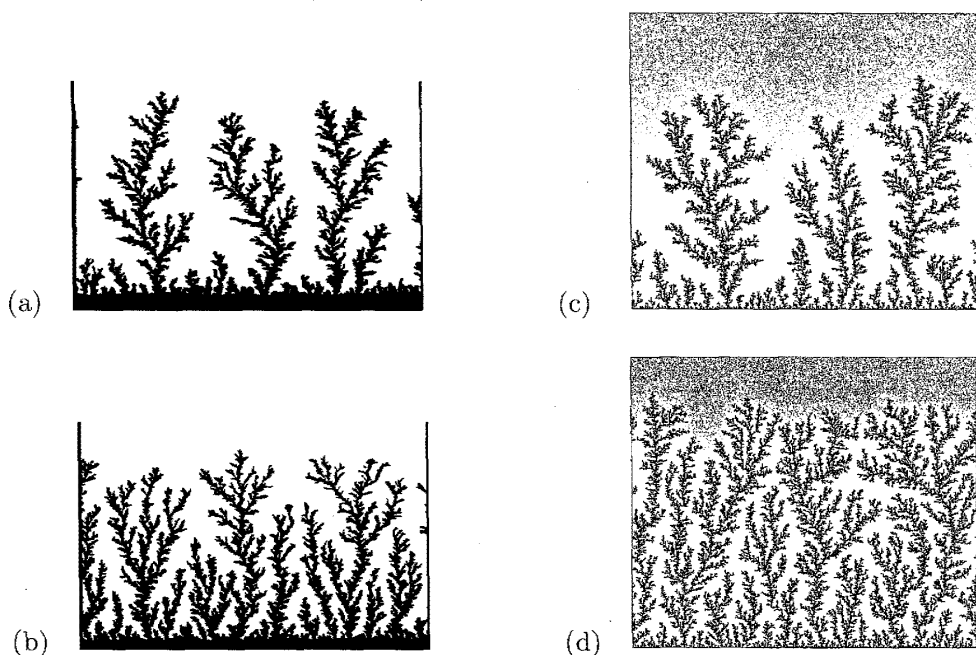


図 4: 2 次元的銀樹と格子気体からの凝集体 [5]. 左側は硝酸銀水溶液から銅板への銀の金属葉の析出. 溶質濃度は (a) 0.04 mol/l, and (b) 0.06 mol/l. 右側は格子気体からの固体の成長のシミュレーション. 気体密度は (c) $n_g = 0.1$, (d) 0.15. 系の大きさは 1024×900 .

結晶であり, 凝集体の表面で核生成と微結晶の成長がランダムに起こっていると考えられる. これよりはるかに小さなナノメートルサイズの系でも同様のパターンが見られる [6]. 金属結晶表面で, はじめ直線状のステップがあると, 比較的低温では表面を拡散する原子が直線状ステップのエッジに吸着して成長し, 森のような形になる. このように, 自然界のパターン形成が, 物質のまったく違ったレベルに共通する普遍性をもっていることは興味深い.

図 4(b) の金属葉は (a) に比べ溶質濃度が 50% だけ大きく, パターンも少し密になっている. DLA は拡散長が無限大になった低濃度のときの極限の成長であり, 現実の拡散場での成長は拡散長 l_D が有限である. 全体としてみれば銀樹の「森」は 1 次元的な定常成長をしていると考えられるが, 通常のコンパクトな結晶で 1 次元的な定常成長を実現するには, 固体と溶質の密度が同じでなければならない, また成長速度は一意的には決定されない. つまり現実には定常成長は不可能である. ここでは固体がコンパクトでないために, 定常的な成長が可能になっている. つまり, フラクタルの密度は式 (11) に従って大きさとともに低下していくから, ある大きさのところで止めれば, 遠方の溶質密度と同じに調節できるのである. あるサイズ ξ までフラクタル的自己相似性をもっており, それ以上のスケールで固体を眺めれば, 平均的には一様な構造となるのである. いわゆる「格子気体」で, 「原子」が固体に接触すると固化して動かなくなる, としたモデルを使ってシミュレーションをやると, 金属葉とよく似たパターンが得られる (図 4(c),(d)). 気体「分子」の格子点あたりの密度を n_g とすると, 式 (11) の固体密度と気体密度が大きさ ξ で一致する条件から

$$\xi \sim n_g^{-1/(d-d_f)} \quad (12)$$

である. 固体中のフラクタル構造の上限 ξ と溶液中の拡散長 l_D は同程度と考えられるから, 平均的な界面の成長速度として

$$V \sim \frac{D}{\xi} \sim n_g^{1/(d-d_f)} \quad (13)$$

の関係が得られる。 $d = 2$ では $d_f = 1.71$ なので、気体密度 (溶質濃度) の 3.5 乗の大きなベキで、凝集体の平均密度や成長速度が変化することになる。このことはシミュレーションでも金属葉の実験でも確認されている [5]。幾何学的フラクタル次元が成長側を支配する興味深い例である。

3 メゾスコピック形態形成

ここでは結晶表面の原子ステップの運動によって実現され、ナノメートルサイズでのパターン形成の現象をいくつか紹介する。

3.1 表面拡散と気相成長の理論—BCF モデル—

気相成長する結晶表面

気相成長の標準的なモデルは、Burton, Cabrera, Frank のいわゆる BCF モデル [7] で、ファセットの成長機構と表面拡散場の理論を結びつけたものである。ファセットあるいは微斜面に気相から単位時間単位面積当たり f 原子が入射し、原子はいったん表面に吸着される (図 1)。この吸着原子は結晶表面を拡散によって移動し、温度が高い場合には一部の分子は蒸発して気相に戻る。表面に吸着した原子の密度 $c(x, y)$ は、入射頻度 f と表面に留まる寿命 τ の項のはいった拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \nabla^2 c - \frac{c}{\tau} + f \quad (14)$$

で記述される。この式はテラス上の原子輸送を決める式である。ステップが全くないところでは入射と蒸発が釣り合って、表面原子密度は $c = f\tau$ (これを c_∞ と書くことにする) となる。ステップの位置では吸着原子が結晶化し、逆に結晶内の原子はそこで表面に融け出す。結晶化速度、つまりステップの速さ v_s は、ステップ位置での表面原子密度と平衡密度との差に比例し、 $\Delta\mu = (k_B T / c_{eq}^0)(c - c_{eq}^0)$ だから (ただし c_{eq}^0 は直線ステップに対する平衡原子密度)

$$v_s = K_s \frac{k_B T}{c_{eq}^0} \left(c - c_{eq}^0 - \frac{\Omega_2 c_{eq}^0 \beta}{k_B T R} \right) \equiv \Omega_2 \mathcal{K} (c - c_{eq}^0 - \Gamma \kappa) \quad (15)$$

ただし、 Ω_2 は 1 原子の面積、 $\kappa \equiv R^{-1}$ はステップの曲率である。曲率に比例した補正項は、ギブス-トムソン効果 (Gibbs-Thomson effect) と呼ばれ、凸な部分でわずかに結合が弱くなって平衡濃度が上がる効果を表す。式 (14) と式 (15) を使って、幅 l のテラスを持った直線ステップの前進速度 $v_s = \Omega_2 j$ を計算すると

$$v_s = \Omega_2 \frac{c_\infty - c_{eq}^0}{\mathcal{K}^{-1} + [(2D_s/x_s) \tanh(l/2x_s)]^{-1}}. \quad (16)$$

となる。ここで $x_s \equiv \sqrt{D_s \tau}$ は表面拡散長と呼ばれ、表面原子が蒸発するまでの寿命 τ の間に移動する平均距離を表わす。この表式を見れば、駆動力 $c_\infty - c_{eq}^0$ に対し、ステップ・カイネティクス の抵抗 $\mathcal{K}^{-1}$ と分母第 2 項の表面拡散抵抗が直列になって、 j が決まっていることがわかる。直線状のステップが等間隔 l で並んだ微斜面の成長速度は $V = v_s(a/l)$ である。 $l \ll x_s$ ならば面の成長速度は $V \approx \Omega_2 a(f - f_{eq})$ となる ($f_{eq} \equiv c_{eq}^0/\tau$)。これは表面に吸着した原子が、蒸発する分を除いて、すべてステップに取り込まれてしまうことを表わしている。

ステップエッジ拡散障壁

ステップの両側を比べると、ステップエッジを越える拡散に対するエネルギー障壁が大きいため、上段側のテラスと下段側のテラスとでは結晶化しやすさに差があると考えられる。そこで式

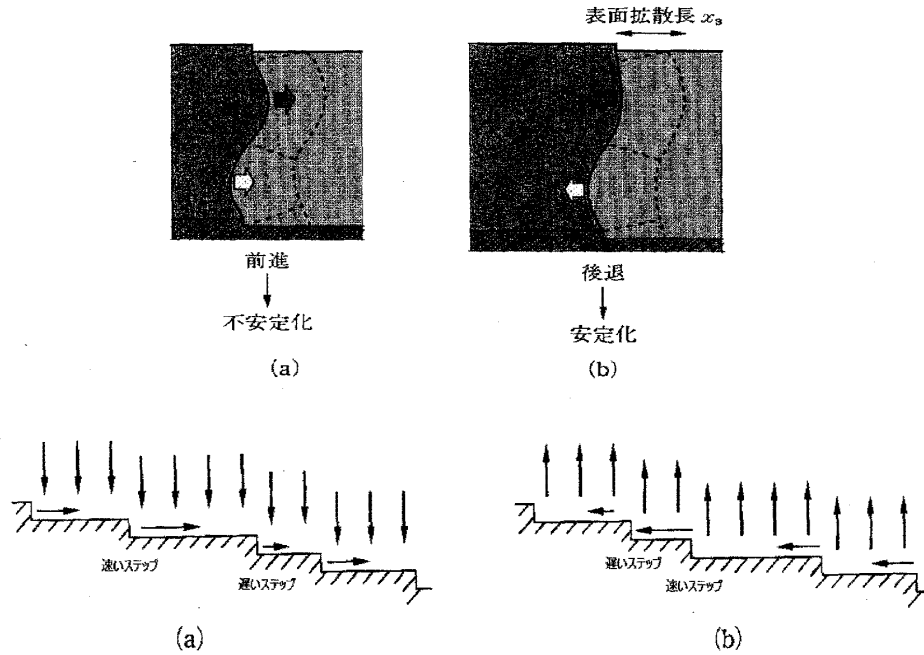


図 5: ES 効果による不安定化. 上段: (a) 成長時のステップの蛇行と (b) 昇華時の安定性. 下段: (a) 成長時の安定性と (b) 昇華時のステップバンチング.

(15) の代わりに

$$v_s = \Omega_2 \mathcal{K}_- (c_- - c_{eq}^0 - \Gamma \kappa) + \Omega_2 \mathcal{K}_+ (c_+ - c_{eq}^0 - \Gamma \kappa) \quad (17)$$

と書こう. この第 1 項はステップの左側の上段テラスとの, 第 2 項はステップの右側の下段テラスとの原子のやり取りによる成長への寄与である. 単純な系では下段テラスとの原子交換がしやすく $\mathcal{K}_- < \mathcal{K}_+$ と考えられる. このステップ・カイネティクス非対称性をアーリック-シュウェーベル効果 (Ehrlich-Schwoebel effect, ES 効果) と呼ぶ. これは, ステップや微斜面の安定性に重要な寄与をし, 図 5 のように結晶の成長時や昇華時に平らな表面を不安定化する.

3.2 ステップの蛇行

過飽和度が低いとき, 完全に平坦なファセットでは, 次の原子層の成長のために 2 次元的な島の核生成が必要である. しかし, 微斜面では初めからステップが存在するので, 核生成なしに成長が起きる. 溶液成長や気相成長など稀薄環境での微斜面は, 一様環境下では, 直線状の等間隔ステップ列が前進していく. しかし, 溶質や吸着原子の拡散場は, しばしば形態不安定化 (MS 不安定化) を引き起こす. 気相成長の場合には, 吸着原子の表面拡散場や, それに対するステップエッジ拡散障壁の存在が, さまざまな興味深いステップのパターン形成を導く.

ステップの蛇行の線形安定性解析

直線ステップのステップに沿ったゆらぎ (ステップの蛇行ゆらぎとよぶことにする) に対する線形安定性を調べよう. 本来のステップ位置を $y_{st}(x, t) = v_{st}^0 t$ とし, それに波数 q の摂動を加え

$$y_{st}(x, t) = y_{st0}(t) + \delta y_{st}(x, t) = v_{st}^0 t + \delta y_{stq} e^{iqx + \omega_q t},$$

と書いて成長率 ω_q を計算する. ステップのゆらぎにあわせて, 拡散場も各時刻で

$$c(x, y, t) = c_0(y, t) + \delta c(x, y, t)$$

$$= c_{\infty} + (c_{\text{eq}}^0 - c_{\infty})e^{-(y-v_{\text{st}}^0 t)/x_s} + \delta c_q e^{iqx - \Lambda_q(y-v_{\text{st}}^0 t) + \omega_q t} \quad (18)$$

の形になる。ここではステップの下段側で平衡条件が満たされると仮定する。\$c_0(y, t)\$ はゆらぎのないときの吸着原子密度である。準静的近似の拡散方程式 (式 (14) で左辺=0 としたもの) を満たす条件から、\$y\$ 方向の拡散場の減衰波数 \$\Lambda_q\$ は \$\Lambda_q \equiv \sqrt{q^2 + x_s^{-2}} \approx \frac{1}{x_s} \left[1 + \frac{1}{2}(qx_s)^2 - \frac{1}{8}(qx_s)^4 \dots \right]\$ でなければならない。ステップ位置下段側での吸着原子密度 \$c_{\text{st}}\$ は曲がったステップの平衡密度になっており、上段側との原子のやり取りはないとする。つまり

$$c_{\text{st}} = c_{\text{eq}}^0 \left(1 + \frac{\beta \Omega_2}{k_B T} \kappa \right) \quad (19)$$

である。具体的には、ステップ位置での吸着原子密度が式 (19) に等しいという条件は、式 (18) を使って

$$\begin{aligned} c(x, y_{\text{st}0} + \delta y_{\text{st}}) &= c_0(x, y_{\text{st}0}) + \frac{\partial c_0}{\partial y} \bigg|_{y_{\text{st}0}} \delta y_{\text{st}} + \delta c(x, y_{\text{st}0}) + \dots \\ &\approx c_{\text{eq}}^0 - \frac{c_{\text{eq}}^0 - c_{\infty}}{x_s} \delta y_{\text{st}q} e^{iqx + \omega_q t} + \delta c_q e^{iqx + \omega_q t} \\ &= c_{\text{eq}}^0 + \Gamma q^2 \delta y_{\text{st}q} e^{iqx + \omega_q t} \end{aligned} \quad (20)$$

である。式 (20) から密度変化の振幅と位置変化の振幅の関係は

$$\delta c_q = -\delta y_{\text{st}q} \left(\frac{c_{\infty} - c_{\text{eq}}^0}{x_s} - \Gamma q^2 \right) \quad (21)$$

である。これらを使ってステップ位置の変化を計算すると、ステップゆらぎの成長率 \$\omega_q\$ が

$$\begin{aligned} \omega_q &= -D_s \Omega_2 \left[\frac{c_{\infty} - c_{\text{eq}}^0}{x_s^2} - \Lambda_q \left(\frac{c_{\infty} - c_{\text{eq}}^0}{x_s} - \Gamma q^2 \right) \right] \\ &= v_{\text{st}}^0 (\Lambda_q - x_s^{-1}) - D_s \Omega_2 \Gamma \Lambda_q q^2 \end{aligned} \quad (22)$$

と求められる。式 (22) の第1項が拡散場による不安定化の効果、第2項がステップスティフネスによる安定化の効果を表している。不安定化の起きる長波長のところの様子は

$$\omega_q \approx \left(\frac{1}{2} v_{\text{st}}^0 x_s - \frac{D_s \Omega_2 \Gamma}{x_s} \right) q^2 - \left(\frac{1}{8} v_{\text{st}}^0 x_s^3 + \frac{1}{2} D_s \Omega_2 \Gamma x_{\text{st}} \right) q^4 \quad (23)$$

となるが、第1項が正になれば、長波長ゆらぎの振幅が指数関数的に増大する。この条件は \$v_{\text{st}}^0 \geq 2D_s \Omega_2 \Gamma / x_s^2\$、あるいは入射強度が臨界値を越えたとき

$$f \geq f_c \equiv f_{\text{eq}} \left(1 + \frac{2\beta \Omega_2}{x_s k_B T} \right) \quad (24)$$

である。表面拡散長が長いほど不安定化の起きる臨界入射強度は小さい。

この不安定化はテラス上の吸着原子の拡散場に起因した一種の MS 不安定化で、バイルズ・ザングウィル不安定化 (Bales-Zangwill instability, BZ 不安定化) とよばれる [8]。ステップが突出したところほど吸着原子を集められる下段テラスの領域が広くなり、成長が加速されるのである (図 5 上段 (a))。

式 (22) で吸着原子の蒸発が無視できるとすると、\$x_s \to \infty\$、\$\Lambda_q \to q\$ だから

$$\omega_q = v_{\text{st}}^0 q - D_s \Omega_2 \Gamma q^3 \quad (25)$$

となる。ゆらぎの成長がもっとも速いモードは式 (25) が最大となる

$$q_{\max} = \sqrt{\frac{v_{\text{st}}^0}{3D_s\Omega_2\Gamma}} \quad (26)$$

である。この波数のゆらぎが増幅され、ステップの蛇行 (step wandering, meandering) が起こると考えられる。

非線形効果

不安定化によってゆらぎが増幅されると、非線形効果が重要になる。非線形効果を摂動的に調べてみよう [9]。摂動展開は臨界値の近傍で小さな値をとるパラメタ

$$\epsilon = \frac{f - f_c}{f_c - f_{\text{eq}}} = \frac{v_{\text{st}}^0}{v_{\text{stc}}} - 1 \quad (27)$$

を使って行う。ここで v_{stc} は臨界状態 $f = f_c$ でのステップ速度である。式 (23) の q^2 の係数が ϵ に比例する。 $\epsilon > 0$ のときステップは不安定になり、 q^4 の係数は ϵ に敏感ではないから、 $\omega(q)$ を最大にする $q_{\max} \sim \epsilon^{1/2}$ の波数で特徴づけられるパターンを作る。ゆらぎの成長率は $\omega(q_{\max}) \sim \epsilon q^2 \sim \epsilon^2$ 。非線形性が小さければ、減縮摂動法 (reductive perturbation method) とよばれる方法で、パラメタ ϵ で座標と時間を次のようにスケールすることによって、不安定化したステップの運動のゆっくりとした動きを抽出することができる：

$$X = \sqrt{\epsilon} \frac{x}{x_s}, \quad Y = \frac{y}{x_s}, \quad T = \epsilon^2 \frac{t}{\tau}.$$

これに応じて、ステップの位置と吸着原子の濃度場も無次元化して、 ϵ で展開した形

$$\begin{aligned} \frac{y_{\text{st}}(x, t)}{x_s} &= \epsilon H = \epsilon H_0 + \epsilon^2 H_1 + \dots, \\ u &= \Omega(c - c_\infty) = u_0 + \epsilon u_1 + \epsilon^2 u_2 + \dots \end{aligned} \quad (28)$$

に書いておき、準静的拡散方程式、ステップ速度の式などを次数の低いところから順番に解いていけばよい。

1 次は線形解析の結果と同じである。3 次の式は H_0 についての次の微分方程式

$$\frac{1}{V_c} \frac{\partial H_0}{\partial T} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 H_0}{\partial X^2} - \frac{3}{8} \frac{\partial^4 H_0}{\partial X^4} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial H_0}{\partial X} \right)^2. \quad (29)$$

を与える。式 (29) の数係数は時間と空間の尺度を調節して 1 にできるし、2 次の項の前の符号は $H_0 \rightarrow -H_0$ と変換すれば変えられる。すると、蔵本・シヴァシンスキー方程式 (Kuramoto-Sivashinsky equation, KS 方程式)[10]

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 \quad (30)$$

の形になる。KS 方程式はその解がカオス的な挙動を示すことでよく知られている。ステップが蛇行すると、周期的な波形ではなく、波頭の横方向への移動によるランダムな生成消滅をともなう乱れたパターンが見られる。したがってこの乱れた運動は、熱統計的なゆらぎではなく、非線形性によるカオス的なものであると結論される。

結晶の異方性の効果

連続体モデルでステップのスティフネスは異方性をもち、正方格子の対称性をもった表面なら、例えば、ステップと x 軸との成す角を θ として

$$\tilde{\beta} = \tilde{\beta}_0 [1 + \gamma(1 - \cos 4\theta)] \quad (31)$$

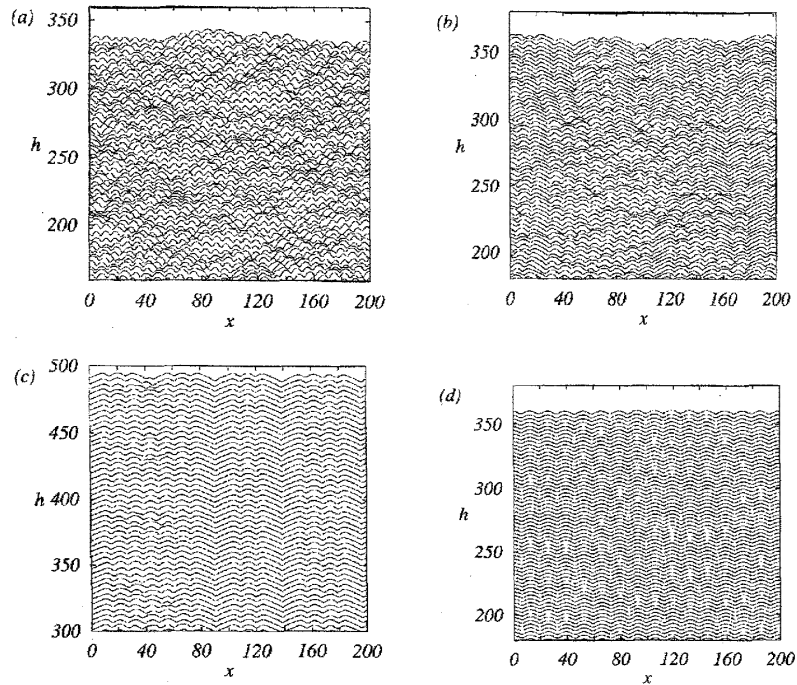


図 6: 異方性の効果を入れた KS 方程式の数値解の時間発展 [11]. (a) $\gamma\epsilon^2 = 0$ でのカオス解, (b) $\gamma\epsilon^2 = 0.2$, (c) $\gamma\epsilon^2 = 0.5$, (d) $\gamma\epsilon^2 = 1.0$ での周期解.

と, 異方性の強さを表すパラメタ γ を使って書くことができる. これを使って前と同様の非線形方程式の ϵ による展開を 5 次まで行くと, 異方性の効果を表す項を含んだ次の式が得られる³[11]:

$$\frac{1}{V_c} \frac{\partial H}{\partial T} = -\frac{1}{2} \left[1 - 8\gamma\epsilon^2 \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 H}{\partial X^2} - \frac{3}{8} \frac{\partial^4 H}{\partial X^4} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)^2. \quad (32)$$

異方性の効果は $(H_X)^2 H_{XX}$ の項だが, [] 内を 2 階微分の項の係数のように思うと, [11] 方向のステップに相当する $\gamma > 0$ のときは, 傾いた部分の不安定化を起こす係数を小さくして, 傾いた部分を安定化する働きがあることがわかる.

この異方性効果の入った KS 方程式を数値的に解いてみると (図 6), $\gamma\epsilon^2 < 0.2$ のときにはカオス的な振舞いが見られ, 約 0.2 から約 0.6 の間では先端が少しとがった波形の少し乱れたパターン, それ以上の $\gamma\epsilon^2$ で安定な波形, という移り変わりが見られる. こうして, スティフネスの異方性は, 不安定化パラメタ ϵ がある程度大きくなると, [11] 方向に走るステップの蛇行パターンを安定化させると結論できる.

ステップ蛇行のいくつかの機構

ステップが蛇行を起こす原因は, このほかにもいくつか知られている. Si(111) 微斜面では 860°C 近傍のごく狭い温度範囲だけで成長中にステップの蛇行が見られる. Si(111) 面はこの温度で表面構造が変化し, これより高温では 1×1 構造, 低温では 7×7 構造とよばれる特殊な構造をとり, 転移温度付近ではステップの上段側にのみ 7×7 構造が現れ⁴, テラスは構造の違う二つの部分に分けられる. ステップ下段側の 1×1 構造のほうが拡散によって吸着原子が流れる量が多いので, ES 効果と同様にして蛇行が起きるのである [12].

³長波長での運動には微分や H の次数の低いものが重要なので, 高次の項を無視し重要な項のみ残してある.

⁴これは弾性歪みの効果と考えられる. 1×1 構造に比べ 7×7 構造は圧縮された状態にあるので, この歪みを緩和させることができる, ステップ上段側の縁に 1×1 構造が出現する.

Si(111) 微斜面を下る方向に電流を流して加熱すると、結晶表面の吸着原子が電流の方向にドリフトする。この流れによってもステップの蛇行が起きることが理論的に予想され [13], 実験的にも観測されている [14].

3.3 ステップのバンチング

微斜面でのステップの蛇行を、隣接するステップが位相をそろえて起こせば、ステップに直交する方向に溝が観察される。微斜面の変形という観点からは、ステップに沿った方向の波数ベクトルをもった表面の微小変形に対して、平らな微斜面が不安定になったわけである。波数がステップと垂直な方向の表面の変形も考えられ、これはステップが密度波をつくり束をなしているので、ステップバンチング (step bunching) とよばれる。

ステップの対形成

ステップバンチングが起きるかどうかを判定するには、等間隔のステップ列に、ステップ間隔のわずかなゆらぎが起きたときの変化を考えればよい。ステップの下段側からの固化が支配的な場合 ($K_+ > K_-$), 成長時には安定だが、吸着原子の蒸発 (昇華) によってステップが後退している場合には、後退がたまたま速くなったステップは、下段側テラスが広がるので、後退はさらに加速される (図5下段 (b)). このステップは、下段テラスが狭くて後退速度の遅い左側のステップに追いつくことになる。追いつくと、近距離でのステップ間の反発力によって束縛対がつくられる。

ステップ密度波の形成

片側からだけ速く固化が起る場合にはステップ対が形成されるが、両側からの固化が可能な一般の場合には、ステップ間の斥力を考慮すると、ステップの疎密波が不安定化を起こす。 n 番目のステップの位置を

$$y_n(t) = v_{st}^0 t + nl + \delta y_k e^{i\omega_k t + i k n l} \quad (33)$$

と書いて、ステップ間隔のなだらかな変化に対する各ステップの位置変化による速度の変化から、ステップ間隔のゆらぎの増幅率 ω_k が計算できる。ステップ間の斥力ポテンシャルが弾性歪によるもののようにステップ間距離の2乗に反比例する場合には、長波長 ($kl \ll 1$) の結果は、長さと時間を適当な単位で測ると

$$\omega_k \approx - \left(\frac{\pi^2}{2l} + \frac{1}{2} \frac{d_- - d_+}{d_+ + d_-} v_{st}^0 l \right) k^2 - \frac{\pi^2 x_s}{2(d_+ + d_-)} k^4 + i v_{st}^0 \left[1 - \frac{1}{6} (kl)^2 \right] k \quad (34)$$

となる [15]. ここで $d_{\pm} = D_s/K_{\pm}$ である。式 (34) の ω_k の虚部は波が $v_{st}^0 - \text{Im}(\omega_k)/k \approx (kl)^2 v_{st}^0/6$ の速さでステップと同じ方向に伝わっていくことを表している (いまは $v_{st}^0 < 0$). 実部の k^2 の係数をみれば、ステップの後退する速さ $|v_0|$ がある臨界値を越えると $\omega_k > 0$ となって不安定化が起きることがわかる。

長波長での非線形効果

長波長での様子は、ステップ間隔 l の代わりにステップ密度 $n_{st}(y) = 1/l$ を使って書き、連続の式

$$\frac{\partial n_{st}}{\partial t} + \frac{\partial (n_{st} v_{st})}{\partial y} = 0. \quad (35)$$

を使ってステップ速度から密度変化が決められる。ステップ密度の平均値 n_{st}^0 からのずれを δn_{st} として、これを適当な単位をとって無次元化した変数 N を用いると、時間変化は、非線形項も入れて

$$\frac{\partial N}{\partial T} + \frac{\partial^4 N}{\partial Y^4} + \delta \frac{\partial^3 N}{\partial Y^3} + \frac{\partial^2 N}{\partial Y^2} + N \frac{\partial N}{\partial Y} = 0, \quad (36)$$

の形にまとめられる [15]. 式 (36) は, 微斜面からの勾配のずれ δn_{st} ではなく, 高さのずれ $\delta z \sim Z$ を変数にとれば, KS 方程式に 3 階微分の項を付けた

$$\frac{\partial Z}{\partial T} + \frac{\partial^4 Z}{\partial Y^4} + \delta \frac{\partial^3 Z}{\partial Y^3} + \frac{\partial^2 Z}{\partial Y^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)^2 = 0, \quad (37)$$

を Y で微分したものに他ならない⁵. これはベニー方程式 (Benney equation) とよばれ, 斜面を流れる流体薄膜のモデル方程式として導入され, 解の様子が数値的に調べられている [16]. ベニー方程式は, 3 階微分の項の係数 δ の大小によって, ソリトン解をもつ KdV 方程式からカオス解をもつ KS 方程式に移り変わる. ステップがバンチングを起こしたときのステップ密度の変化を記述するときは, 臨界点が近ければ δ が大きいので, 安定した密度の周期構造が現れる場合に対応する.

式 (37) は KS 方程式 (30) とは違い, 3 階微分の項によって横方向の空間座標に対する反転対称性が失われていることに注意しよう. ステップの蛇行についても反転対称性が破れる場合には, カオス的ではなく周期的なパターンが現れることが分かっている [17].

外場によるステップのバンチング

成長や昇華によるステップバンチングとならんで, 外場の影響によってもバンチングが起きる. シリコン結晶を加熱するために外部電場によって直流電流を結晶に流すと, いろいろな原因で表面の吸着原子が電流の方向に流れだし, 見かけ上, 吸着原子が小さな電荷をもったように見える [14]. この流れをドリフト流とよぶが, 吸着原子は濃度勾配による拡散流と, 外場の強さに比例したドリフト流をあわせた流れをもつ. ステップに垂直な方向に電場をかけると, ドリフトのため微斜面でステップバンチングが起こり, ステップの束が時間とともにどんどん成長する [18]. これも外場により, ステップの前方と後方での拡散場が非対称になることによって起こる. またステップ密度波の例とは対照的に, ステップ対形成が階層的に進行して, ベキ乗則に従う束の成長が実現される [19].

3.4 保存系での ES 効果による蛇行

最後に保存系でのステップの蛇行の問題を取り上げる. 以下では, すべてのステップが完全に位相をそろえて蛇行すると仮定する⁶.

横方向の流れと形状変化

蒸発がなく一様な原子の入射によって成長している微斜面で, ステップ列が間隔 l を等しく保ちながら, わずかに波打ったとしよう (図 7). 気相からはすべての領域に原子が入射しているから, 表面の凹凸は, 表面上の分子の流れによってのみ引き起こされる. y 方向には一様と仮定したので, もし流れがあっても, 形状変化を引き起こすことはない. だが x 方向の流れがあれば, 流れ出している場所では表面はへこみ, 流れ込んでいる場所では盛り上がる.

テラス上での核生成はないとして, 表面の高さ z の代わりに, 代表となる一本のステップの位置を使って表面形状を記述する. 平らな微斜面からの表面の高さの変化 $\delta z(x, y)$ とステップ位置の変化 $\delta y_{st}(x)$ の間には, a_z をステップの高さとすると

$$\delta z = \frac{\partial z}{\partial y} \delta y_{st} = \frac{a_z}{l} \delta y_{st} \quad (38)$$

の関係があり, ステップ位置の変化は, 一つのテラス上の表面原子の x 方向の流束 $J_x = j_x l$ を使
うと

$$\frac{\partial y_{st}}{\partial t} = -\Omega_2 \frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (39)$$

⁵ $N \sim \partial Z / \partial Y$ に注意.

⁶ この仮定は, ステップ間の反発力が大きいときや, 運動論的にステップ列が等間隔を保ちやすくなっているときには妥当である.

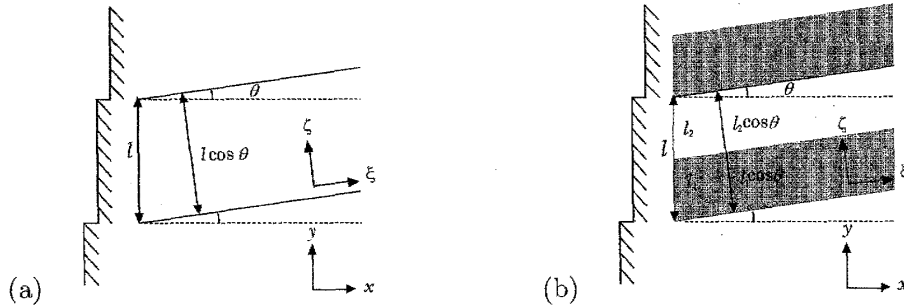


図 7: (a) 角度 θ だけ傾いた等間隔ステップ列. (b) 各テラスが 2 種の表面からなる場合 [20].

で記述される.

成長中にステップが x 軸と平行でなくなると, x 方向への流れが生じる. わかりやすいように, ステップの下段側としか原子のやりとりがないとし, ステップを x 軸から θ だけ傾けてみると, ステップ間隔は $l \cos \theta$ となる (図 7). テラスの上に入射した分子は, すべて上段側のステップに取り込まれ, 拡散流はステップに垂直に向いている. このとき, この流れによる x 方向の成分は, $p = \tan \theta = \partial y_{st} / \partial x$ を使うと

$$J_x^{(1)} = \frac{f l^2}{2} \frac{p}{1 + p^2} \quad (40)$$

である. ここで式 (40) を

$$\frac{\partial y_{st}}{\partial t} = -\Omega_2 \frac{dJ_x^{(1)}}{dp} \frac{\partial^2 y_{st}}{\partial x^2} = -\frac{\Omega_2 f l^2}{2} \frac{1 - p^2}{(1 + p^2)^2} \frac{\partial^2 y_{st}}{\partial x^2} \quad (41)$$

と書き直す. $\theta < \pi/4$ では $dJ_x^{(1)}/dp > 0$ だから, 式 (41) は y_{st} に対する負の拡散係数を持った拡散方程式の形になり, 蛇行ゆらぎ δy_{st} が増幅されることが分かる.

この場合にも, ステップをまっすぐに戻そうとする力が働いている. ステップが湾曲すると, 飛び出た部分は吸着原子の平衡密度 (化学ポテンシャル) が高く, 引っ込んだ部分は低い. この化学ポテンシャルの勾配によって, 吸着原子密度の高い部分から低い部分へ拡散流が生じる. ステップに沿った座標を s と書くと, テラス幅が $l \cos \theta$ だから一つのテラスを流れる流束は, ゆらぎの波長が l に比べて十分大きいとき ($ql \ll 1$)

$$J_x^{(2)} = -l \cos \theta D_s \frac{c_{eq}^0}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial s} \quad (42)$$

である⁷. 化学ポテンシャルとステップ曲率の関係 $\mu = \mu_0 + \Omega_2 \tilde{\beta} \kappa$ を使えば

$$J_x^{(2)} = -l \cos^2 \theta D_s \frac{c_{eq}^0}{k_B T} \Omega_2 \tilde{\beta} \frac{\partial \kappa}{\partial x} \quad (43)$$

と書ける ($dx/ds = \cos \theta$ に注意).

ステップ形状の時間発展

式 (40) と式 (43) の両方の流れをあわせると, 式 (39) から

$$\partial_t y_{st} = -\partial_x \left\{ \frac{1}{1 + (\partial_x y_{st})^2} \left[a_1 \partial_x y_{st} + a_2 \partial_x \left(\frac{\partial_{xx} y_{st}}{(1 + (\partial_x y_{st})^2)^{3/2}} \right) \right] \right\}, \quad (44)$$

⁷ $c_{eq}^0/k_B T = dc/d\mu$ の因子は拡散係数 D_s が密度勾配に対して定義されているため.

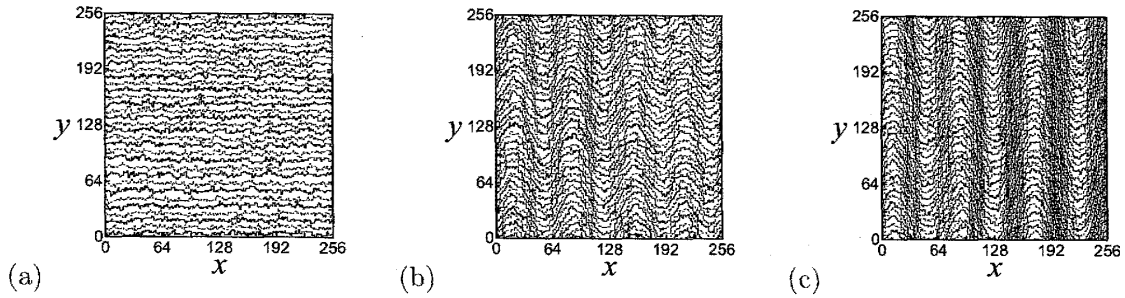


図 8: Si(001) 微斜面でのステップの蛇行のシミュレーション [22]. 二つの線は 2 種類のステップを表し、その間のテラスでは拡散の速い向きが x あるいは y 方向に交互に替わっている. 不安定化を起こした面では、ステップ間斥力の効果によって、蛇行パターンの粗大化が起こっている. (a) 不安定化を起こしていない面, (b) $t \approx 2.5 \times 10^5$, (c) $t \approx 12.4 \times 10^5$.

という関係が得られる ($\partial/\partial x = \partial_x$ 等と略記) [21]. ここに表れる係数 a_1 , a_2 は

$$a_1 = \frac{\Omega_2 f l^2}{2}, \quad a_2 = \frac{l D_s \Omega_2^2 c_{eq}^0 \tilde{\beta}}{k_B T} \quad (45)$$

である.

非線形発展方程式 (44) は、 y_{st} について 1 次の項だけとれば

$$\frac{\partial y_{st}}{\partial t} = -a_1 \frac{\partial^2 y_{st}}{\partial x^2} - a_2 \frac{\partial^4 y_{st}}{\partial x^4} \quad (46)$$

となり、ゆらぎの増加率について

$$\omega_q = \frac{\Omega_2 f l^2}{2} q^2 - \frac{l D_s \Omega_2^2 c_{eq}^0 \tilde{\beta}}{k_B T} q^4 = \frac{1}{2} v_{st}^0 l q^2 - l D_s \Omega_2 \Gamma q^4 \quad (47)$$

が得られる. 蒸発が無視できる場合には、ステップスティフネスによる安定化の効果が波数 q の 4 乗からはじまるのに対し、拡散による不安定化の効果は q の 2 乗からはじまるので、長波長のモードはスティフネスによって安定化させることはできない.

発展方程式の普遍性

式 (44) はもともとのステップモデルから、かなり面倒な摂動展開的な手法で導かれている [21]. また興味深いことは、同じ発展方程式が一見まったく違った系でも現れることである. 一つは、シリコン (111) 面の表面構造相転移点近くでみられるステップの蛇行である. 図 7(b) のように微斜面のテラスを半分に分けて、 7×7 構造と 1×1 構造に対応する部分の拡散係数が違うとしよう. 3.2 の終わりで述べたように、 1×1 構造に対応するステップ下段側 (幅 l_1 の部分) での拡散係数が大きいとき、成長中に ES 効果によるものと同じ蛇行現象が見られる. この時間発展は式 (44) の形の式で記述されることが示せる [12]. さらに変わった系では、Si(001) 微斜面で通電加熱の際に蛇行が観察され、これを説明するモデルからも同じタイプの方程式が得られる [22] (図 8). Si(001) 微斜面の蛇行は、ステップ間相互作用とテラス上の拡散係数の異方性がからんだ複雑な現象なのだが、不思議なことに結果的には同じ形になる. このように式 (44) は保存系でかなり普遍性のある振舞いだと考えられる.

おわりに

溶液からのフラクタル成長や結晶表面でのステップの不安定化などを例に、拡散場中でのパターン形成を眺めてきた. このように不思議なパターン形成はさまざまな状況で出現する. 自然をよ

く見つめれば、多様なパターンの謎解きの楽しさに満ちあふれているが、とくに結晶成長での特徴には次のような点があるだろう。i) 空間的, 時間的スケールの幅が非常に広いこと, ii) 原子レベルの構造やプロセスの特異性を反映していること, それにもかかわらず iii) あるレベルでは普遍性を持った非線形現象として理解することが可能なこと, である。近年このような研究が進んでいる背景には, 原子レベルでの顕微手段の開発や, 計算機の進歩などがあり, 素朴な自然探究心と最新のナノテクノロジーが結びついた研究分野となっている。

参考文献

- [1] 上羽牧夫, 非線形科学シリーズ「結晶成長のダイナミクスとパターン形成」(培風館, 東京, 2008).
- [2] W. W. Mullins and R. F. Sekerka: J. Appl. Phys. **34** (1963) 323.
- [3] C.-H. Lam: <http://apricot.ap.polyu.edu.hk/~lam/dla/dla.html> の JAVA アプレットで体験できる.
- [4] P. Meakin: in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol.12 ed. C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, London, 1988), pp. 335-489.
- [5] S. Miyashita, Y. Saito and M. Uwaha: J. Cryst. Growth **283** (2005) 533.
- [6] T. Michely and J. Krug: *Islands, Mounds, and Atoms: Patterns and Processes in Crystal Growth Far from Equilibrium*, (Springer-Verlag, Berlin, 2004).
- [7] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank: Phil. Trans. Roy. Soc. London **234A** (1951)299 .
- [8] G. S. Bales and A. Zangwill: Phys. Rev. B **41** (1990) 5500.
- [9] I. Bena, C. Misbah and A. Valance: Phys. Rev. B **47** (1993) 7408.
- [10] 蔵本由紀: 現代物理学叢書「散逸構造」, (岩波書店, 東京, 2000).
- [11] Y. Saito and M. Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 3576.
- [12] R. Kato, M. Uwaha, Y. Saito and H. Hibino: Surf. Sci. **522** (2003) 64.
- [13] M. Sato and M. Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 2146.
- [14] K. Yagi, H. Minoda and M. Degawa: Surf. Sci. Rep. **43** (2001) 45.
- [15] M. Sato and M. Uwaha: Europhys. Lett. **32** (1995) 639.
- [16] T. Kawahara: Phys. Rev. Lett. **51** 381 (1983).
- [17] M. Sato, M. Uwaha and Y. Saito: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4233.
- [18] A. V. Latyshev, A. L. Aseev, A. B. Krasilnikov and S. I. Stenin: Surf. Sci. **213** (1989) 157.
- [19] M. Sato and M. Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 3675.
- [20] M. Sato, M. Uwaha and Y. Saito: J. Cryst. Growth **275** (2005) e129.
- [21] O. Pierre-Louis, C. Misbah, Y. Saito, J. Krug and P. Politi: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4221.
- [22] M. Sato, M. Uwaha, Y. Saito and Y. Hirose: Phys. Rev. B **67** (2003) 125408.