

結晶成長とパターン形成

— Crystal Growth and Pattern Formation —

名古屋大学物理学教室
上羽牧夫

公開用

Makio Uwaha
Dept. of Physics, Nagoya University
uwaha@nagoya-u.jp

講義の概要

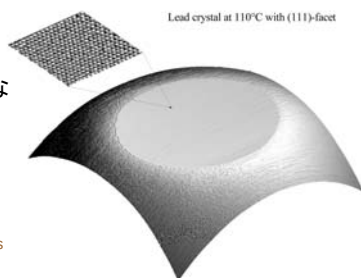
- 導入
- 結晶成長の基礎(平衡形, ラフニング転移, 結晶成長の駆動力, 成長様式など)
- 結晶の成長形(漸近成長形, 拡散場中での不安定化)
- 拡散律速凝集
- ステップのパターン形成(ステップの蛇行, ステップバンチング)
- まとめ

結晶成長の不思議

- 多数の同種粒子系の基底状態は結晶
- なぜ自発的に完全な構造ができるか



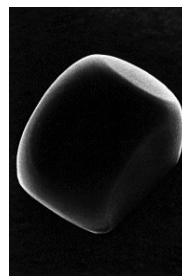
Ellen Williams



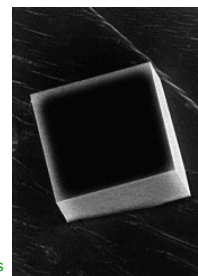
Lead crystal at 110°C with (111)-facet

K. Thuermer, J. E. Reutt-Robey, E. D. Williams, M. Uwaha, A. Emundts and H. P. Bonzel,
Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 186102

食塩結晶の形



SEM images



- 710°CのNaCl 大きさ5-10 μm
- 620°CのNaCl

J. C. Heyraud and J. J. Metois, J. Cryst. Growth 84 (1987) 503

ヘリウム⁴Heのラフニング転移と形態変化

1.3K以上: ファセットなし

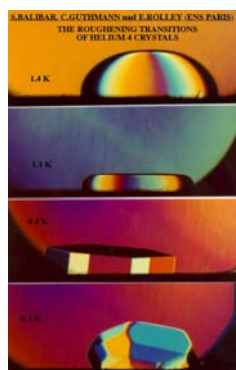
0.9K-1.3K: (0001)ファセット

0.4K-0.9K: (1-100)ファセット

?-0.4K: (1-101)ファセット



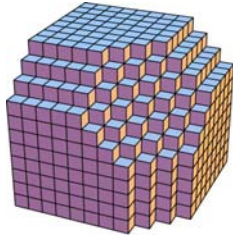
Sebastian Balibar
2005 London prize



平衡形について

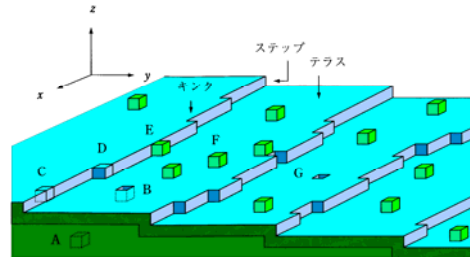
- 平衡形は界面の自由エネルギーを最小にする形。
- 現実には微小な系以外では実現しない。
- 原子レベルの相互作用からどのように界面自由エネルギーを求めるか。
- 表面の相転移 との関係。

コッセル結晶モデル



結晶の表面

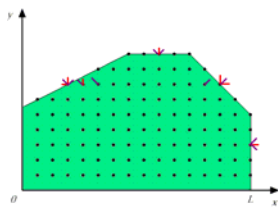
結晶の微斜面(ファセット, ステップ, キンク)



立方体「原子」を積み上げた結晶モデルでの微斜面
A:結晶中の原子, B:結晶表面の原子, C:ステップ位置の原子, D:キンク位置の原子, E:ステップに付着した原子, F:テラス上の原子, G:テラス上の穴

表面(自由)エネルギーの異方性

第2近接結合まで考えたときの表面自由エネルギー



$$\alpha(01) = \alpha(10) = \frac{\epsilon_b^{(1)}}{2a^2} + 2 \frac{\epsilon_b^{(2)}}{2a^2}$$

$$\alpha(11) = \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{\epsilon_b^{(1)}}{2a^2} + \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{\epsilon_b^{(2)}}{2a^2}$$

$$\alpha(12) = \frac{3}{\sqrt{5}} \frac{\epsilon_b^{(1)}}{2a^2} + \frac{4}{\sqrt{5}} \frac{\epsilon_b^{(2)}}{2a^2}$$

結晶平衡形のWulff作図法

各面の方程式

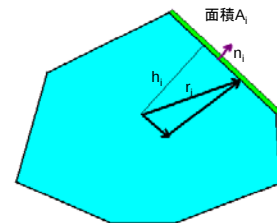
$$\vec{r} \cdot \hat{n}_i = h_i$$

多面体の体積

$$V = \sum_i \frac{1}{3} A_i h_i$$

δA と δh の関係

$$\delta V = \sum_i A_i \delta h_i = \sum_i \frac{1}{3} (\delta A_i h_i + A_i \delta h_i) \Rightarrow h_i \delta A_i = 2 A_i \delta h_i$$



結晶平衡形のWulff作図法

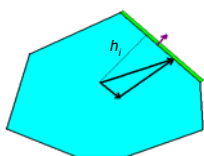
自由エネルギー

$$G = -\Delta\mu \frac{V}{v_s} + \sum_i \alpha_i A_i$$

自由エネルギーの変化

$$\delta G = -\frac{\Delta\mu}{v_s} \sum_i \frac{1}{2} h_i \delta A_i + \sum_i \alpha_i \delta A_i$$

$$= \sum_i \left(-\frac{1}{2} \frac{\Delta\mu}{v_s} h_i + \alpha_i \right) \delta A_i$$



結晶平衡形のWulff作図法

多角形の面が閉じるための条件

$$\sum_i \hat{n}_i A_i = \vec{0}$$

ベクトルの3成分が零

ラグランジュの未定乗数法

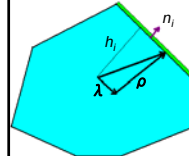
$$\delta \left(G + \frac{\Delta\mu}{2v_s} \vec{\lambda} \cdot \sum_i \hat{n}_i A_i \right) = \sum_i \left[-\frac{\Delta\mu}{2v_s} (\vec{r} \cdot \hat{n}_i - \vec{\lambda} \cdot \hat{n}_i) + \alpha_i \right] \delta A_i = 0$$

任意の δA_i に対してこれが成り立つには

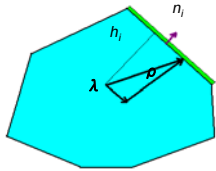
$$(\vec{r} - \vec{\lambda}) \cdot \hat{n}_i = \frac{2v_s}{\Delta\mu} \alpha_i$$

$r - \lambda = \rho$ と書くと

$$\vec{\rho} \cdot \hat{n}_i = \frac{2v_s}{\Delta\mu} \alpha_i \Rightarrow \frac{\alpha_i}{h_i} = \frac{\Delta\mu}{2v_s}$$



ウルフ (Wulff) の関係式

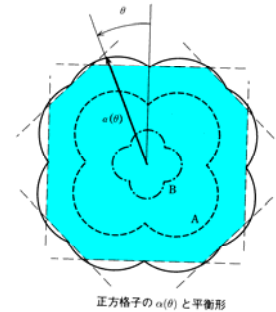


$$\frac{\alpha_i}{h_i} = \frac{\Delta\mu}{2v_s}$$

ある点から各面に下ろした垂線の足の長さとその方位の表面エネルギーが比例する

第2近接結合のある正方格子の平衡形

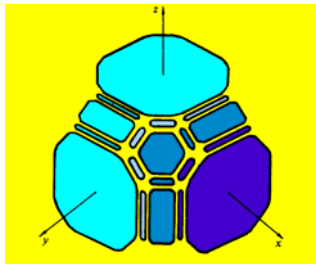
- 実線: 界面エネルギー
- 破線: 最近接結合
- 一点鎖線: 第2近接結合
- 細い破線の内側の8角形: 平衡形



長距離力があるときの平衡形—悪魔の階段

Landau (1950)

ステップ間の長距離相互作用によってすべての有利指数面がファセットになる



Burkov, J. Physique **46** (1985) 317

有限温度での平衡形

Michael Wortis



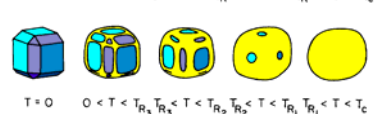
最近接のみ
 $J_2=0$

$R=0$



第2近接引力
 $J_2>0$

$R>0$



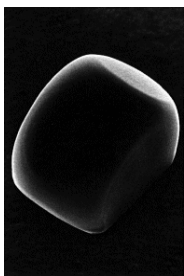
第2近接斥力
 $J_2<0$

$R<0$

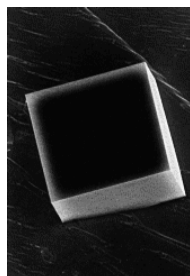


C. Rottman, M. Wortis, Phys. Rev. B **29** (1984) 328

平衡形(食塩)



SEM images

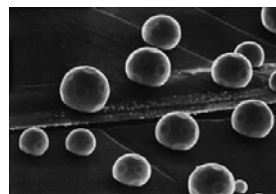


- 710°CのNaCl 大きさ5-10 μm
- 620°CのNaCl

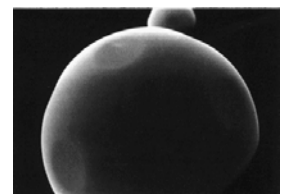
J. C. Heyraud and J. J. Metois: J. Cryst. Growth **84** (1987) 503

金属微結晶の平衡形

SEM images by Heyraud, Metois



丸い部分とファセットがある角度で接続
(グラファイト上の金, 1000°C, 5 μm)



丸い部分とファセットが滑らかに接続
(グラファイト上の鉛, 300°C, 6 μm)

Jean-Jacque Metois



結晶成長の駆動力

- 液相(気相)と固相の化学ポテンシャル差

$$\begin{aligned}\Delta\mu &\equiv \mu_L - \mu_S \\ &= -(s_L - s_S)\delta T + (v_L - v_S)\delta P.\end{aligned}$$

- 融液成長, 気相成長, 溶液成長

$$\begin{aligned}\Delta\mu &= (s_L - s_S)\delta T = \frac{q}{T_m}(T_m - T) \\ \Delta\mu &= k_B T \ln \frac{P}{P_{eq}(T)} \approx k_B T \frac{P - P_{eq}}{P_{eq}} = v_G(P - P_{eq}) \\ \Delta\mu &= \frac{d\mu}{dc} \delta c \approx \frac{k_B T}{c_{eq}}(c - c_{eq}).\end{aligned}$$

成長駆動力と成長速度

相転換の速さ(成長速度)は $\Delta\mu$ に比例する.

$$V = K\Delta\mu$$

- 物質の輸送も $\Delta\mu$ に比例する.

$$\begin{aligned}j(\mathbf{r}) &= -\eta \nabla \mu(\mathbf{r}) \\ &= -\eta \frac{d\mu}{dc} \nabla c(\mathbf{r}) \\ &\equiv -D \nabla c(\mathbf{r})\end{aligned}$$

2次元結晶の自由エネルギー

- 2次元結晶(2次元島)の自由エネルギー

$$G = -\frac{\Delta\mu}{\Omega} \int_{crystal} dA + \oint_{surface} \beta(\hat{n}) ds$$

- 表面が法線方向に δh 変位すると

$$\delta G = -\frac{\Delta\mu}{\Omega} \int \delta h ds + \oint \left(\beta \frac{1}{R} \delta h + \frac{\partial \beta}{\partial \theta} \frac{\partial(\delta h)}{\partial s} \right) ds$$

$$\partial/\partial s = -R^{-1} \partial/\partial \theta$$

- 部分積分

$$\delta G = \oint \left[-\frac{\Delta\mu}{\Omega} + \frac{1}{R} \left(\beta + \frac{\partial^2 \beta}{\partial \theta^2} \right) \right] \delta h ds$$

実効的な成長の駆動力

- 1原子あたりの実効的な成長の駆動力

$$\Delta\mu_{eff} = -\Omega \frac{\delta G}{\delta h} = \Delta\mu - \Omega \frac{\tilde{\beta}}{R}$$

- 表面(ステップ)のスティフネス

$$\tilde{\beta} = \beta + \frac{\partial^2 \beta}{\partial \theta^2}$$

結晶の平衡形とHerringの関係式

- 平衡形(equilibrium shape)を表すウルフの関係の別な表現

- 結晶化の駆動力が消える条件

$$\Delta\mu_{eff} = \Delta\mu - \Omega \left(\frac{\alpha + \alpha_1''}{R_1} + \frac{\alpha + \alpha_2''}{R_2} \right) = 0$$

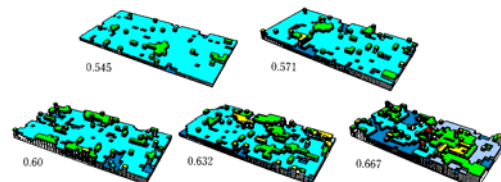
- スティフネス大→曲率半径大

$$\tilde{\alpha}_i = \alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \theta_i^2}$$

ラフニング転移(roughening transition)

- ラフニング転移温度

$$k_B T / \Phi = 0.6$$



様々な温度 $k_B T / \Phi$ における表面構造

G. H. Gilmer



ラフニング転移 (roughening transition)

- キンクの数—高温になると急増

- ステップ

低温:

ほぼ直線状(低エネルギー)

高温:

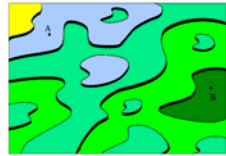
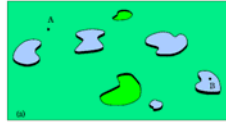
キンクの多い曲がった状態(高エントロピー)

自由エネルギー β が零に→

ステップの自発的な生成 →

表面のラフニング

原子面が一層に留まらない



(b) 滑らかな面と荒れた面のステップの様子

界面のゆらぎ, 周期ポテンシャル, ラフニング転移

ハミルトニアン

$$H = \alpha \int \sqrt{1 + |\nabla z(x, y)|^2} dx dy \approx E_0 + \frac{1}{2} \alpha \int |\nabla z|^2 dx dy$$

$$H = E_0 + \frac{1}{2} \alpha L^2 \int k^2 |z_k|^2 \frac{dk_x}{2\pi} \frac{dk_y}{2\pi}$$

熱平衡での揺らぎ

$$\frac{\alpha L^2 k^2}{2} \langle |z_k|^2 \rangle = \frac{k_B T}{2} \dots \Rightarrow \langle |z_k|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\alpha L^2 k^2}$$

界面のゆらぎ, 周期ポテンシャル, ラフニング転移

高さの相関関数

$$\langle (z(\mathbf{r}) - z(\mathbf{0}))^2 \rangle = \frac{L^2}{4\pi} \int \langle |z_k|^2 \rangle 2(1 - \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) dk_x dk_y = \frac{k_B T}{\pi \alpha} \ln \frac{r}{a}$$

高さの差は距離とともに対数的に発散する。

Z方向に周期ポテンシャルがあれば, この発散が抑えられ, 高さ差はこの周期程度になる。

温度が高くなるとゆらぎが勝って, 周期ポテンシャルが効かなくなる。

成長様式と成長速度

付着成長 normal, adhesive growth

- 荒れた面の成長—
垂直成長(normal growth),
付着成長(adhesive growth)

- 成長速度

$$V = K \Delta \mu$$

気相成長の成長速度(荒れた面)

- 成長速度は気相からの入射と蒸発の差

$$V = \Omega (j_{in} - j_{out})$$

$$j_{in}(T, P) = \int_{-\infty}^0 dp_z \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \left(-\frac{p_z}{m} \right) \frac{n_g e^{-p^2/2mk_B T}}{(2\pi k_B T)^{3/2}}$$

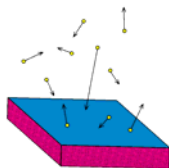
$$= \frac{n_g k_B T}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

- $P_{eq}(T)$ で $j_{in} = j_{out}$ だから

$$V = \Omega \frac{P - P_{eq}(T)}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

ヘルツ・クヌーゼン則

$$\approx \frac{1}{mv_{therm}} \frac{n_g}{n_s} \Delta \mu$$



融液成長の成長速度(荒れた面)

- 成長速度は気相からの入射と蒸発の差

$$j = j_{in} - j_{out}$$

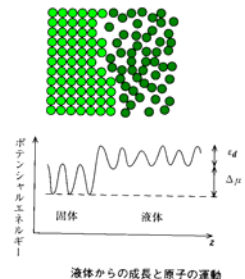
$$= v(e^{-\epsilon_d/k_B T} - e^{-(\epsilon_d + \Delta \mu)/k_B T})/a^2$$

$$V = a v(e^{-\epsilon_d/k_B T} - e^{-(\epsilon_d + \Delta \mu)/k_B T})$$

$$= a v e^{-\epsilon_d/k_B T} (1 - e^{-\Delta \mu/k_B T})$$

$$\approx a v e^{-\epsilon_d/k_B T} \frac{\Delta \mu}{k_B T}$$

ウィルソン・フレンケル則



沿面成長 lateral growth, layer growth

- ファセットや微斜面の成長—キンクのあるステップ位置でのみ成長が起きる
- ステップの横方向の前進で結晶面が前進
沿面成長(lateral growth), 層成長(layer growth)
- ステップの生成機構
2次元核成長: 完全結晶のファセット
渦巻成長: らせん転位の現れた表面

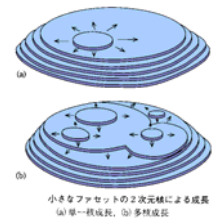
2次元核成長 2D nucleation growth

- 過飽和→ゆらぎによる島の形成→島の拡大

- 2次元島形成の自由エネルギーと2次元臨界核

$$\delta G(R) = -\frac{\pi R^2}{\Omega_2} \Delta\mu + 2\pi R\beta$$

- 単一核成長と多核成長



渦巻成長 spiral growth

- らせん転位による渦巻ステップの生成
- 遠方での前進速度

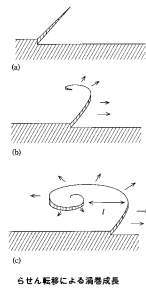
$$V_{\text{step}} = K_s \Delta\mu$$

- 渦巻のステップ間隔

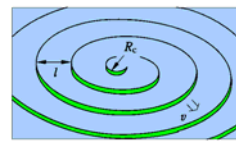
$$l = 19R_{2c}$$

- 面の成長速度

$$V = \frac{a}{l} K_s \Delta\mu = K_s \frac{a}{19R_{2c}} \Delta\mu = \frac{1}{19} K_s \frac{a}{\Omega_2 \beta} (\Delta\mu)^2$$



渦巻き成長パターン



らせん転位と渦巻ステップ



食塩結晶の表面でみられるらせん転位による渦巻ステップ(400℃で昇華)

By H. Bethge

各成長様式での成長速度の比較

- 付着成長

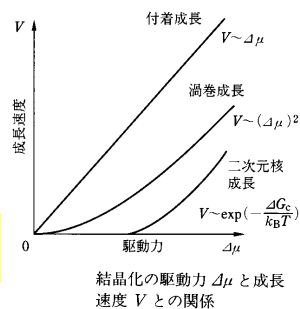
$$V = K_s \Delta\mu$$

- 渦巻成長

$$V = \frac{1}{19} K_s \frac{a}{\Omega_2 \beta} (\Delta\mu)^2$$

- 2次元核成長

$$V \propto \exp\left(-\text{const} \frac{\beta^2}{k_B T \Delta\mu}\right)$$



結晶成長の進み方

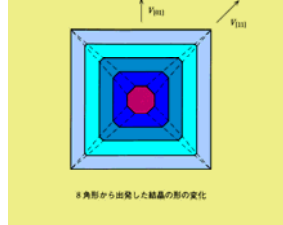
- 結晶核の生成
- 表面での結晶へ原子の組み込み—表面の様子, 成長機構, 平衡形, 成長形
- 遠方からの物質の輸送や潜熱の放出—形態不安定化

結晶の成長形

一様な環境での成長にともなう結晶形の変化

- 成長の速い面は消え、遅い面だけになる

$$V_{[11]} = 1.5V_{[10]}$$

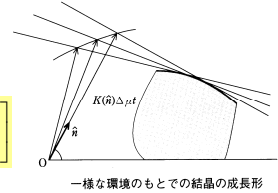


カイネティック係数の異方性による成長形

- 一様な環境での成長形 → 成長速度 $V(\hat{n})$ の方位依存性で決まる

- 成長速度

$$V(\hat{n}) = K(\hat{n}) \left[\Delta\mu - v_s \left(\frac{\tilde{\alpha}_1}{R_1} + \frac{\tilde{\alpha}_2}{R_2} \right) \right]$$



- 大きくなった結晶 ($R \rightarrow \infty$)

$$V(\hat{n}) = K(\hat{n})\Delta\mu$$

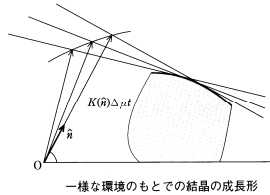
カイネティック係数の異方性による成長形

- 成長速度 ($R \rightarrow \infty$)

$$V(\hat{n}) = K(\hat{n})\Delta\mu$$

- 漸近成長形を決める式

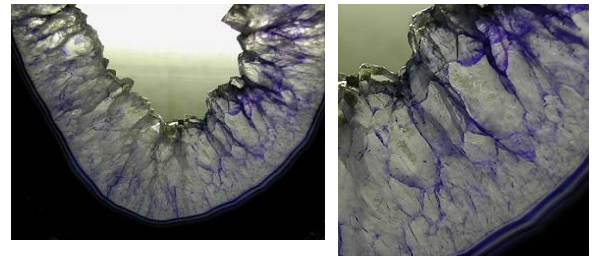
$$\frac{\tilde{K}_1}{R_1} + \frac{\tilde{K}_2}{R_2} = \frac{1}{\Delta\mu t}$$



- Cf. 平衡形

$$\frac{\tilde{\alpha}_1}{R_1} + \frac{\tilde{\alpha}_2}{R_2} = \Delta\mu$$

おみやげ物の瑪瑙コースター



幾何学的選別でのスーリング則

最速方向の速度 v_0

先端速度の横成分 $v_0 \sin \theta$

$\theta \ll 1$ とき

隣との水平距離は $L = 1/N$ だから

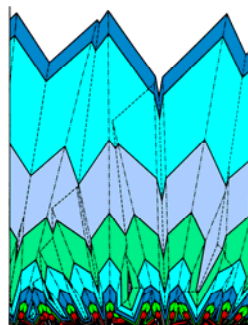
衝突までの時間

$$t \sim L / v_0 \sin \theta \sim L / v_0 \theta$$

$$L \sim 1/N \sim 1/\theta$$

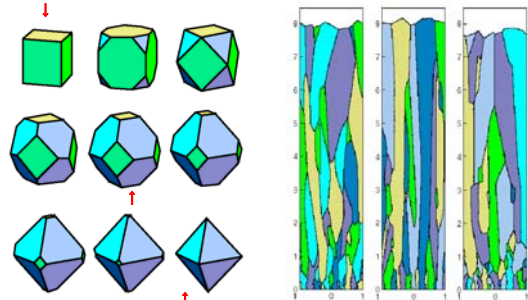
$$t \propto L^2 \Rightarrow N_{2D} \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$$

$$N_{3D} \propto \frac{1}{t}$$



After Chernov "Modern Crystallography III"

幾何学的選別の3Dシミュレーション



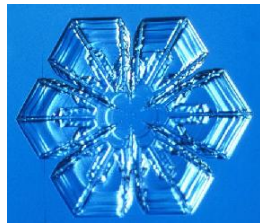
Smereka, Li, Russo, Srolovitz, Acta Materialia 53 (2005) 1191

拡散場中の結晶の形態形成

- 一様な環境での成長
→ コンパクトな形
- 結晶の成長
→ 環境の非一様性
→ 界面の不安定化
→ 多様な形態



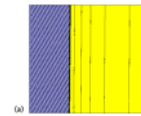
古川 純



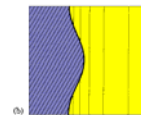
By Furukawa

拡散場中での成長界面の不安定化

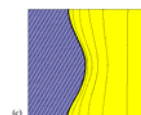
マリニズ-セカーカ不安定性



平面界面に対する濃度勾配



突出部は濃度の高いところにある



界面濃度が一定だとしても突出部での濃度勾配が大きい

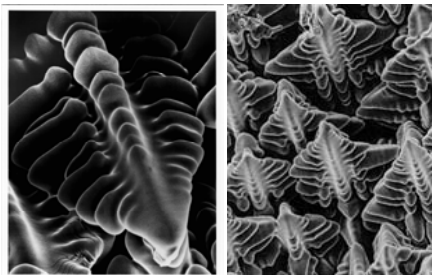
William W. Mullins



Robert Sekerka



合金中での樹枝状結晶

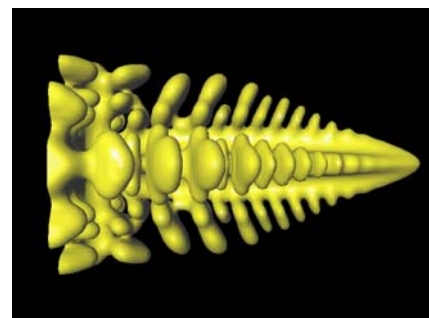


電子ビーム溶接の際の合金PWA-1480の樹枝状結晶

Martin Glicksman



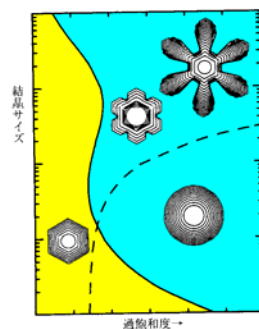
Phase-Field モデルでの3次元樹枝状成長のシミュレーション



Ryo Kobayashi

多面体結晶から樹枝状結晶へ

2次元の雪の結晶成長のシミュレーション:
過飽和度と大きさによる形態変化



Yokoyama, Kuroda: Phys. Rev. A 41 (1990) 2038

大域構造としてのフラクタル: 拡散律速凝集

- 遠方からの物質の輸送や潜熱の放出—形態不安定化
- MS不安定化の構造スケールは

$$\lambda \sim \sqrt{l_D d_c}$$

l_D : 拡散長 d_c : 毛管長

- 大域構造: 拡散場中での凝集(DLA: diffusion-limited aggregation)

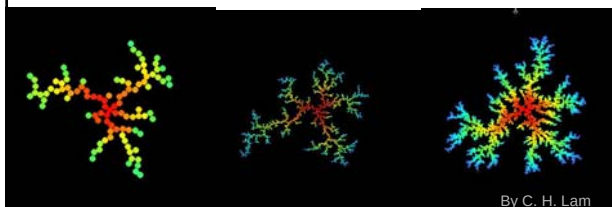
拡散律速凝集体: DLA (diffusion-limited aggregation)

フラクタル: 大きくなっても同じ形, 部分が全体と同じ:
自己相似(self-similar)
粒子数が10倍になると半径は $10^{1/D_f}$ 倍
フラクタル次元: D_f $N \sim r^{D_f}$

N=100

N=1000

N=10000



By C. H. Lam

フラクタル凝集体



しのぶ石(酸化マグネシウムの析出)



硝酸銀溶液からの銅板への銀の析出

銀樹の森のフラクタル成長

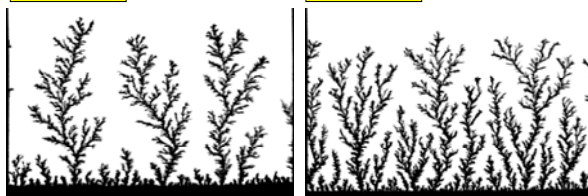
硝酸銀水溶液
 AgNO_3

S. Miyashita, Y. Saito and M. Uwaha, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 929

S. Miyashita, Y. Saito and M. Uwaha, J. Cryst. Growth **283** (2005) 533

0.04 mol/l

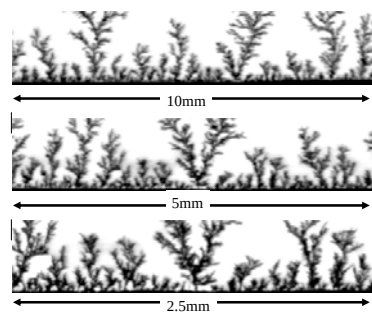
0.06 mol/l



銅板

1 mm

倍率を変えて見た銀樹の森の地上の植生



$c = 0.04 \text{ mol/l}$



宮下 哲

格子気体から育ったフラクタルの森

$n_g = 0.1$



$n_g = 0.2$



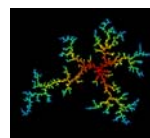
System size: 1024×900



齋藤幸夫

M. Uwaha and Y. Saito, Phys. Rev. A **40** (1989) 4716

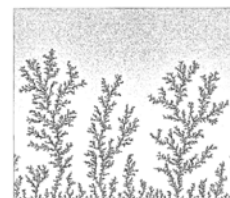
拡散律速凝集体(DLA)のフラクタル次元 $D_f=1.70$
が成長速度の濃度依存性を決める



クラスターのサイズと粒子数の関係

$$N \propto r^{D_f}$$

$$n \propto r^{D_f-d}$$



ξ : 大枝の間隔

$$\xi \sim n_g^{-1/(d-D_f)}$$

先端の成長速度

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

D: 拡散係数

Uwaha, Saito: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3285, Phys. Rev. A **40** (1989) 4716

理論の予想するスケーリング則

長さ尺度の濃度依存性

$$\xi \sim c^{-\nu}$$

$$\nu = \frac{1}{d - D_f}$$

拡散律速での時間尺度の濃度依存性

$$\tau \sim \xi^2 \sim c^{-2\nu}$$

高さの時間変化

$$h(t)c^\nu = f(tc^{2\nu})$$

h: 銀樹の先端までの距離

c: 溶液濃度

d: 空間次元

D_f : 拡散律速凝集体 (DLA) のフラクタル次元

銀樹の森の地表高度による植生密度

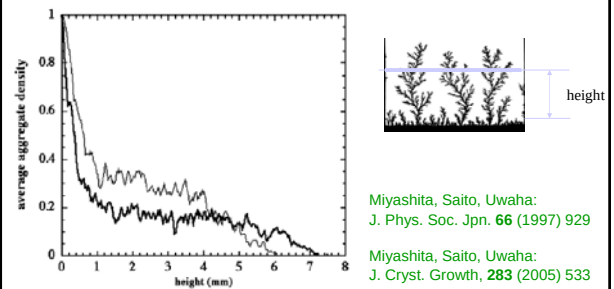
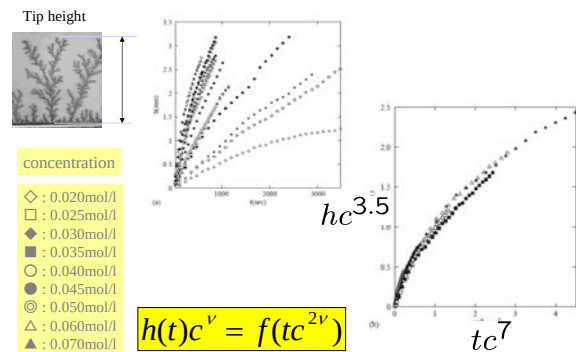


Fig. 2. Density profile of the aggregation at 0.04 mol/l (thick line) and 0.06 mol/l (thin line).

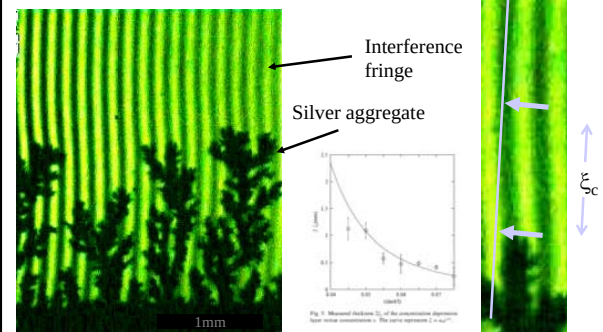
Miyashita, Saito, Uwaha:
J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 929

Miyashita, Saito, Uwaha:
J. Cryst. Growth, **283** (2005) 533

最高樹高の時間変化

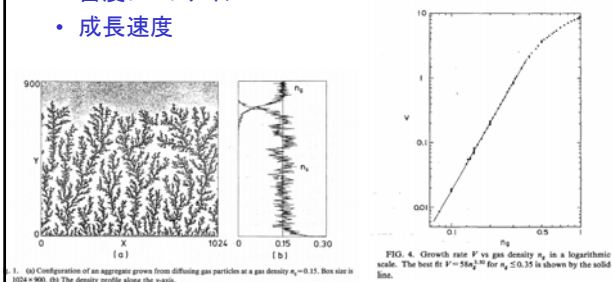


溶液濃度の減少している領域の幅 (拡散長) の変化



MCシミュレーションの結果

- 密度プロファイル
- 成長速度



Uwaha, Saito: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3285, Phys. Rev. A **40** (1989) 4716

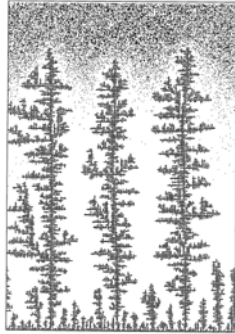
白金のフラクタルクラスターと2次元島



Thomas Michely

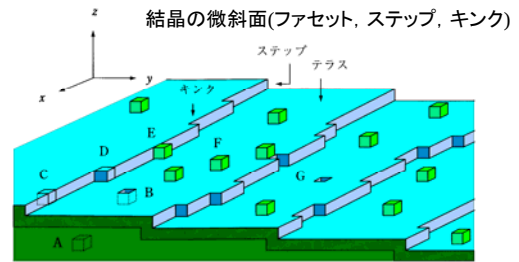


結晶異方性の効果



Uwaha, Saito: J. Cryst. Growth **99** (1990) 175,

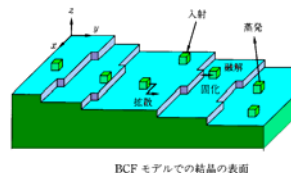
ステップのパターン形成



立方体「原子」を積み上げた結晶モデルでの微斜面
A:結晶中の原子, B:結晶表面の原子, C:ステップ位置の原子, D:キンク位置の原子, E:ステップに付着した原子, F:テラス上の原子, G:テラス上の穴

気相成長と吸着原子の表面拡散

- 気相からの原子の入射
- 気相への吸着原子の再蒸発
- 結晶表面での原子の拡散
- ステップ位置での固化
- ステップ位置での融解

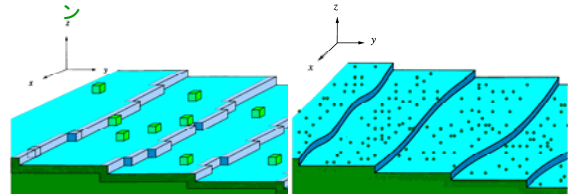


BCFモデルでの結晶の表面

格子モデルと連続体ステップモデル

格子モデル:
モンテカルロ・シミュレーション

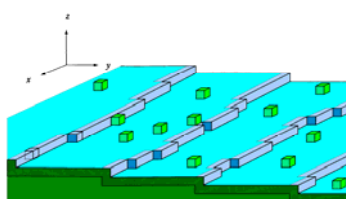
連続体モデル:
数学的解析



格子モデルのモンテカルロ・シミュレーション

- 原子の選択 →
吸着原子かステップ原子
- 吸着原子
蒸発 ($1/\tau$)
拡散 ($\Delta t = 1/(4N_s)$)
固化 (P_s)
- ステップ原子
融解 (P_m)

$$P_{s,m} = \frac{1}{1 + \text{Exp}[(\Delta E_s \mp \phi)/k_B T]}$$



気相成長の理論と表面拡散

吸着原子密度 $c(r)$ の変化

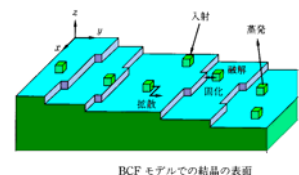
- 気相からの原子の入射 f
- 気相への吸着原子の再蒸発

c_∞/τ
入射-蒸発の平衡密度
 $f = c_\infty/\tau$

- 結晶表面での原子の拡散
 $-\nabla \cdot \mathbf{j}$
 $\mathbf{j} = -D \nabla c$

- 吸着原子密度のしたがう拡散
方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \nabla^2 c - \frac{c}{\tau} + f \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_s \left(\nabla^2 - \frac{1}{x_s^2} \right) (c - c_\infty)$$



BCFモデルでの結晶の表面

ステップでの境界条件

単位時間に固化する量

$$\begin{aligned} j_{\text{solidify}} &= j_n(y_{s-}) - j_n(y_{s+}) \\ &= K(c - c_{\text{eq}}) \quad \text{両側のテラスを区別しない} \\ &= K_-(c(y_{s-}) - c_{\text{eq}}) + K_+(c(y_{s+}) - c_{\text{eq}}) \end{aligned}$$

両側のテラスを区別する

ステップの平衡密度

$$\begin{aligned} c_{\text{eq}} &= c_{\text{eq}}^0 e^{-F\Omega/k_B T} \approx c_{\text{eq}}^0 \left(1 - \frac{F\Omega}{k_B T}\right) \\ &= c_{\text{eq}}^0 + \frac{c_{\text{eq}}^0 \Omega \tilde{\beta}}{k_B T R} - \frac{c_{\text{eq}}^0 \Omega F_{\text{int}}}{k_B T} \end{aligned}$$

ステップ張力 ↑ ↑ 他のステップからの力

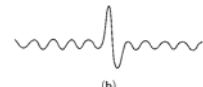
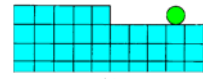
ステップの前進速度

$$v = \Omega j_{\text{solidify}} = \Omega K(c - c_{\text{eq}})$$

ステップ・カインティクスの非対称性: アーリック-シュウェーベル(ES)効果

ステップの上下段からの
原子の取り込み易さの差

ステップを飛び越える拡
散のポテンシャル障壁



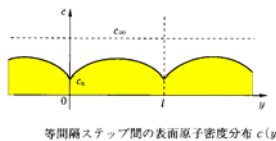
ステップの断面(a)と表面原子に対するポテンシャル(b)

微斜面でのステップの前進速度

$$v = \Omega K(c - c_{\text{eq}})$$

ステップ間隔 l の微斜面で の吸着原子密度の分布 ($0 < y < l$)

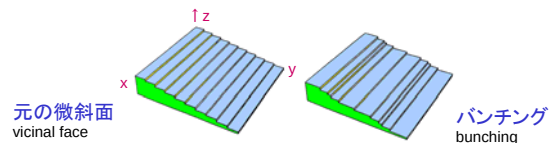
$$c(y) = \frac{e^{-y/x_s} + e^{(y-l)/x_s}}{1 + e^{-l/x_s}} (c_s - c_{\infty}) + c_{\infty}$$



ステップの速度

$$v = \Omega \frac{c_{\infty} - c_{\text{eq}}^0}{\frac{1}{K} + \frac{1}{(2D_s / x_s) \tanh(l / 2x_s)}}$$

微斜面の不安定パターン

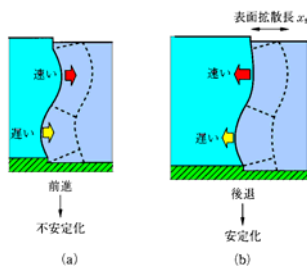


位相のそろった蛇行
inphase wandering

位相のずれた蛇行
bending

ステップの蛇行(step wandering)

ステップ蛇行の原因(ES効果の場合)

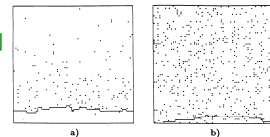


成長中(a)と後退中(b)の突出したステップの拡散場

格子モデルのMCシミュレーション

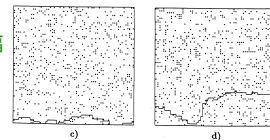
スナップショット

昇華中:
ゆらぎの抑制



平衡状態

成長中:
ゆらぎの増幅

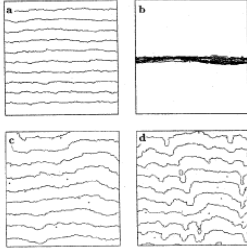


成長中:
蛇行状態

格子モデルのMCシミュレーション

時間発展

昇華中:
ゆらぎの抑制



平衡状態

成長中:
ゆらぎの増幅

成長中:
蛇行状態

線形安定性解析

- 直線状ステップのゆらぎ

$$y(x, t) = V_0 t + \delta y_q e^{iqx + \omega_q t}$$

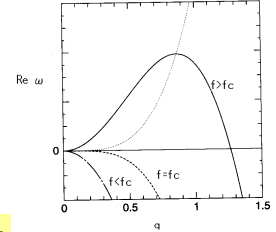
- ゆらぎの成長率

$$\omega_q \propto \alpha q^2 - q^4$$

$$\varepsilon \propto f - f_c$$

- 対応する線形方程式

$$\frac{\partial \delta y}{\partial t} = -\varepsilon \frac{\partial^2 \delta y}{\partial x^2} - \frac{\partial^4 \delta y}{\partial x^4}$$



線形安定性解析

- 直線状ステップのゆらぎ

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

- 拡散場のゆらぎ

$$\begin{aligned} c(x, y, t) &= c_n(u, t) + \delta c(x, u, t) \\ &= c_\infty + (c_{eq}^0 - c_\infty) e^{-(y - v_{st}^0 t)/x_s} + \delta c_q e^{iqx - \Lambda_q(y - v_{st}^0 t) + \omega_q t} \end{aligned}$$

- 拡散方程式から

$$D_s \left(\nabla^2 - \frac{1}{x_s^2} \right) \delta c = 0 \quad \rightarrow \quad -q^2 + \Lambda_q^2 - \frac{1}{x_s^2} = 0$$

$$\Lambda_q \equiv \sqrt{q^2 + x_s^{-2}}$$

線形安定性解析

- ステップ位置で平衡密度

$$\begin{aligned} c(x, y_{st0} + \delta y_{st}) &= c_0(x, y_{st0}) + \frac{\partial c_0}{\partial y} \bigg|_{y_{st0}} \delta y_{st} + \delta c(x, y_{st0}) + \dots \\ &\approx c_{eq}^0 - \frac{c_{eq}^0 - c_\infty}{x_s} \delta y_{stq} e^{iqx + \omega_q t} + \delta c_q e^{iqx + \omega_q t} \\ &= c_{eq}^0 + \Gamma q^2 \delta y_{stq} e^{iqx + \omega_q t} \end{aligned}$$

- 密度変化と位置変化の関係

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

線形安定性解析

- 密度変化がステップ位置変化で表せた

- 密度変化から吸着原子の流れが決まり, 流れからステップ位置の速度変化が決まるので, 密度変化が消えた. 計算した結果は

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

線形安定性解析

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

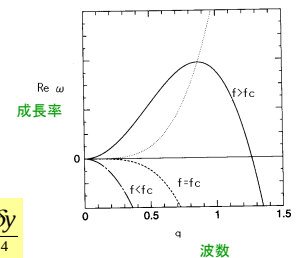
- ゆらぎの成長率

$$\omega_q \propto \alpha q^2 - q^4$$

$$\varepsilon \propto f - f_c$$

- 対応する線形方程式

$$\frac{\partial \delta y}{\partial t} = -\varepsilon \frac{\partial^2 \delta y}{\partial x^2} - \frac{\partial^4 \delta y}{\partial x^4}$$

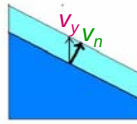


非線形効果

- 前進速度の非線形項(Kardar-Parisi-Zhang term)

$$\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} = V_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2}$$

$$\approx V_0 \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)^2\right)$$



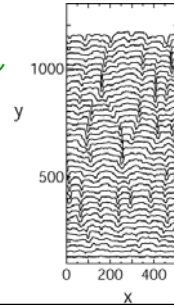
- 蔵本-Sivashinsky(KS)方程式

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

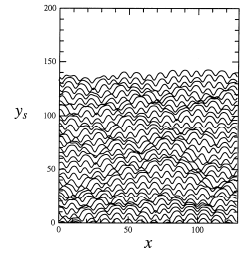
Benna, Misbah, Valance: Phys. Rev. B **47**, 7408 (1993)

KS方程式のカオス解と格子モデルのシミュレーション

格子モデル：
モンテカルロ・
シミュレーション

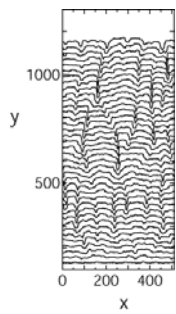


KS方程式のカオス解：

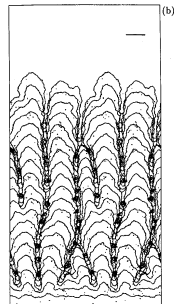
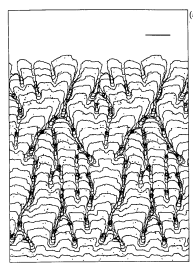


格子モデルのシミュレーション

SOS(solid-on-solid)
モデル



Non-SOSモデル
(10)方向と(11)方向

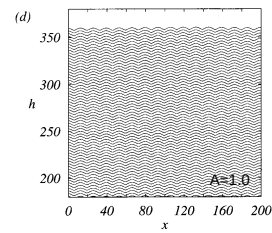
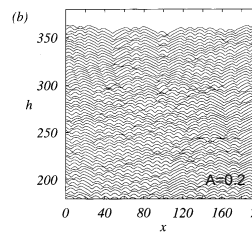


Saito, Uwaha: Phys. Rev. B **49** (1994) 10677

KS方程式への結晶異方性の効果

摂動展開の高次の
項を解析すると

$$\frac{\partial \delta y}{\partial t} = -\left[1 - a \left(\frac{\partial \delta y}{\partial x}\right)^2\right] \frac{\partial^2 \delta y}{\partial x^2} - \frac{\partial^4 \delta y}{\partial x^4} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \delta y}{\partial x}\right)^2$$

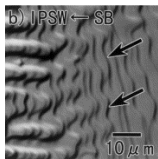
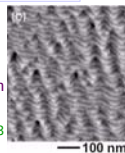


Saito, Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 3576

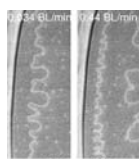
ステップ蛇行の起きるいくつかの原因

- ES効果
- 吸着原子の外場による流れ(ドリフト: drift)
- 上下段のテラス幅の違い
- 2種類のテラス

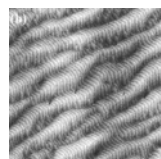
Cu(1,1,17) during growth
Maroutian, Douillard, Ernst,
Phys. Rev. Lett **83** (1999) 4353



Si(111) at 950°C
with downward DC
Degawa et al



Si(111) during growth
Homma, Finnie, Uwaha:
Surf. Sci. **492** (2001) 125



Si(111) at 860°C during growth
Hibino, Homma, Uwaha, Ogino,
Surf. Sci. **527** (2003) L222

蒸発がない系での位相のそろった蛇行

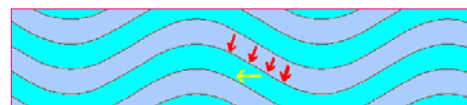
- ES効果によって吸着原子は上段側のステップに向かう

$$j_x \propto \frac{\partial y_s(x)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial y_s}{\partial x} = -\frac{\partial j_x}{\partial x} \sim -\frac{\partial^2 y_s}{\partial x^2}$$

- ステップ張力による直線性回復の原子流

$$j_x \propto -\frac{\partial \mu}{\partial x} \propto -\frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{\beta} \frac{\partial^2 y_s}{\partial x^2} \right)$$



保存系での非線形効果

- ステップの前進速度は

$$\frac{\partial \delta y(x)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} j_x = -\frac{\partial}{\partial x} (j_x^{\text{growth}} + j_x^{\text{relax}})$$

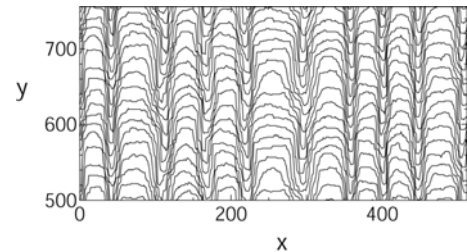
- 正確な式(スケール変換の後)

$$\frac{\partial \delta y}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\frac{\partial \delta y}{\partial x}}{1 + \left(\frac{\partial \delta y}{\partial x} \right)^2} + \frac{1}{1 + \left(\frac{\partial \delta y}{\partial x} \right)^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\frac{\partial^2 \delta y}{\partial x^2}}{\left(1 + \left(\frac{\partial \delta y}{\partial x} \right)^2 \right)^{3/2}} \right) \right]$$

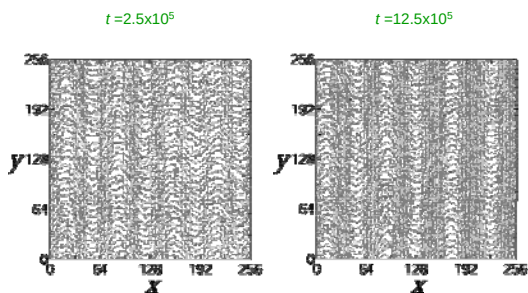
Pierre-Louis, Misbah, Saito, Krug, Politi: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4221

蒸発がない系での位相のそろった蛇行

- 非線形微分方程式の数値解によると振幅が t の $1/2$ 乗で増大する周期パターン
- MCシミュレーションによる検証.



2種類のテラスからなる系Si(001)での蛇行パターンの粗大化(coarsening)



2種類のテラスからなる系Si(001)での蛇行パターンの粗大化(coarsening)

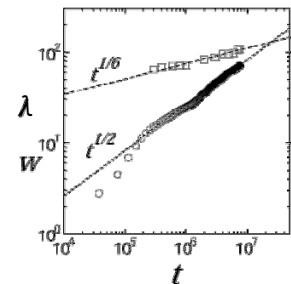
蛇行の振幅

$$W \propto t^{1/2}$$

蛇行の波長

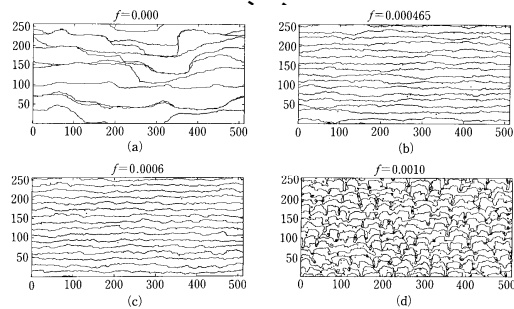
$$\lambda \propto t^{1/6}$$

蒸発がない系で斥力が働く場合 (Paulin, Gillet, Pierre-Louis, Misbah, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 5538) と同じ結果



Sato, Uwaha, Saito, Hirose: Phys. Rev. B **67** (2003) 125408

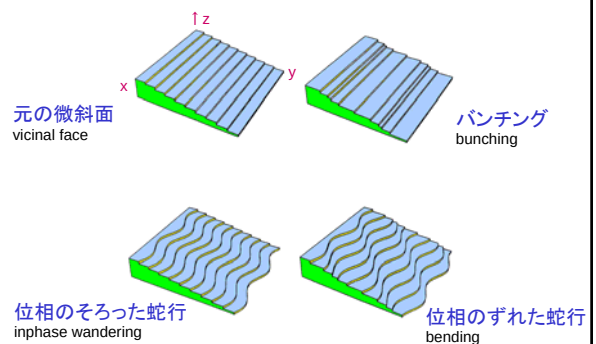
微斜面ステップ列格子モデルのMCシミュレ



微斜面での入射原子強度 f の変化によるステップ・パターンの変化

Saito, Uwaha: Phys. Rev. B **49** (1994) 10677

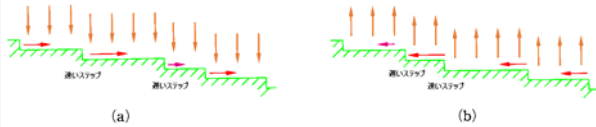
微斜面の不安定パターン



ステップ・バンチング

ステップバンチングの発生(ES効果の場合)

- ステップ速度はテラス幅の関数
- テラス幅が等間隔から外れたときのステップ速度の変化 → ステップ対形成の有無
- ステップ間斥力が働くと長波長の密度ゆらぎが不安定化



ステップ・バンチングに対する線形安定性

- 1次元ステップモデルでの時間発展

$$\frac{\partial y_n(t)}{\partial t} = F(\{y_n(t)\})$$

- ステップ間隔のゆらぎの時間発展

$$y_n = nl + vt + \delta y_n e^{inkl + \omega t}$$

- ゆらぎの成長率(ステップ間に斥力が働くとき)

$$\omega_k \propto k^2 + ik^3 - k^4$$

Sato, Uwaha: Phys. Rev. B **51** (1995) 11172

ステップバンチングの非線形効果

- 1次元ステップモデルでの時間発展

$$\frac{\partial y_n(t)}{\partial t} = F(\{y_n(t)\})$$

- ステップ密度 ($\rho(y) = 1/|y_n - y_{n-1}|$) のゆらぎの時間発展:
Benney方程式

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \delta \rho}{\partial y^2} - \delta \frac{\partial^3 \delta \rho}{\partial y^3} - \frac{\partial^4 \delta \rho}{\partial y^4} - \delta \rho \frac{\partial \delta \rho}{\partial y}$$

- 表面の高さで書くと ($\rho = -dz/dx$)

$$\frac{\partial \delta z}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \delta z}{\partial y^2} - \delta \frac{\partial^3 \delta z}{\partial y^3} - \frac{\partial^4 \delta z}{\partial y^4} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \delta z}{\partial y} \right)^2$$

Sato, Uwaha: Europhys. Lett. **32** (1995) 639

Benney方程式

- Benney方程式

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \delta \rho}{\partial x^2} - \delta \frac{\partial^3 \delta \rho}{\partial x^3} - \frac{\partial^4 \delta \rho}{\partial x^4} - \delta \rho \frac{\partial \delta \rho}{\partial x}$$

- $\delta \rightarrow 0$: KS方程式 → カオス

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \delta \rho}{\partial x^2} - \frac{\partial^4 \delta \rho}{\partial x^4} - \delta \rho \frac{\partial \delta \rho}{\partial x}$$

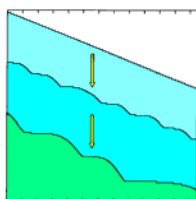
- $\delta \rightarrow \infty$: KdV方程式 → ソリトン

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = -\frac{\partial^3 \delta \rho}{\partial x^3} - \delta \rho \frac{\partial \delta \rho}{\partial x}$$

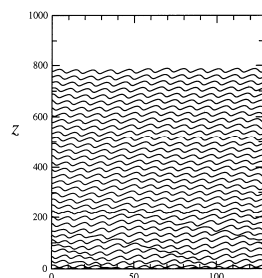
T. Kawahara: Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 380

Benney方程式のソリトン列と 1次元ステップモデルのシミュレーション

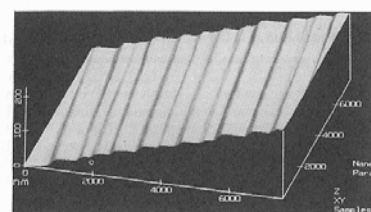
1次元ステップモデルの
時間発展



Benney方程式のソリトン列



GaAs(111)B面の成長によるステップバンチング



[[110]方向に3度傾いたGaAs(111)B表面のAFM像

Ren, Shen, Nishinaga: J. Cryst. Growth **166** (1996) 217



ステップバンチングの起きるいくつかの原因

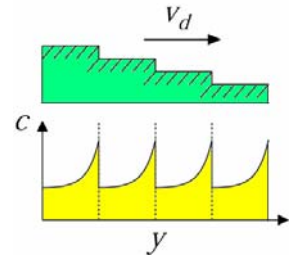
- 不純物の蓄積—ラッシュアワーの数珠つなぎバス現象
- ES効果
- 外場による吸着原子のドリフト
- 溶液成長での溶液の流れ

吸着原子のドリフトがあるときの拡散場

- 吸着原子密度のしたがう拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \nabla^2 c - \mathbf{v} \cdot \nabla c - \frac{c}{\tau}$$

広がったテラス
→ j が大きくなる
→ テラスはさらに広がる

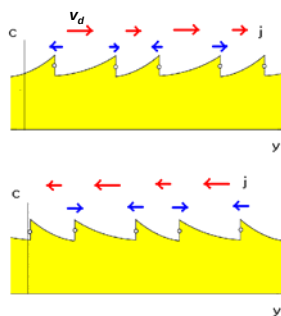


Si(111) 微斜面でのステップ対形成の機構

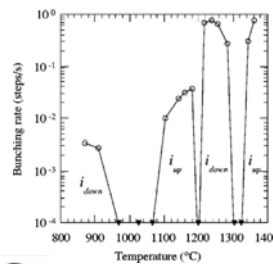
吸着原子密度の様子

テラス上の原子流

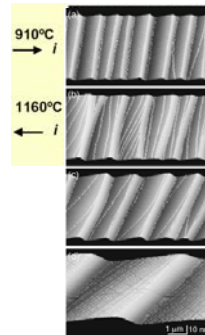
$$j \approx -D_s \frac{c_- - c_+}{L} + \frac{c_- + c_+}{2} v_d$$



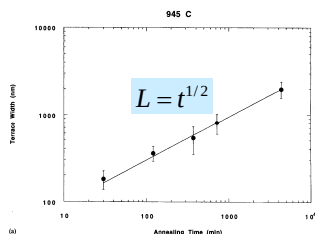
Si(111)の通電加熱によるバンチング



Homma, Aizawa: Phys. Rev. B **62** (2000) 8323



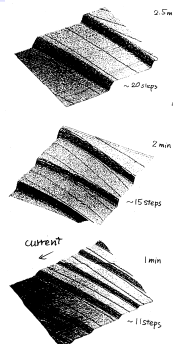
Si(111)の通電加熱によるバンチング



Yang, Fu, Williams: Surf. Sci. **356** (1996) 101

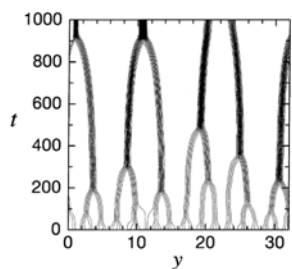
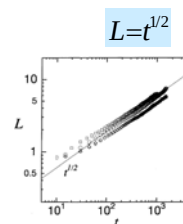


Fu et al: Surf. Sci. **385** (1997) 259



保存系(無蒸発)での吸着原子の流れによるステップ・バンチング

- ドリフト流で等間隔ステップ列は不安定化 → ステップ対の形成
- ステップ対の等間隔列も不安定化 → 階層的バンチング
- 束成長のスケーリング則



Sato, Uwaha: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 3675

