

薄膜結晶成長の基礎

第4回「ステップの運動と表面でのパターン形成」

名古屋大学大学院理学研究科物理学教室

464-8602 名古屋市千種区不老町

上羽牧夫¹

この講座では、薄膜成長に関連した結晶成長理論の基礎的なことを数回に分けて解説してきた [1]²。今回は最終回で、結晶表面でのステップの運動によるパターン形成の問題を考える。電子顕微鏡の進歩に加え、走査トンネル顕微鏡 (STM: scanning tunneling microscope) や原子間力顕微鏡 (AFM: atomic force microscope) といった新しい観測手段の出現で結晶の表面形態の変化が詳しく調べられるようになった。ヨーロッパでは金属の研究が、米国と日本では半導体表面の研究が盛んなように思う。最近では、個々の元素を区別した研究や1原子(分子)の運動を調べる研究が盛んである。ここでは、原子の個性が入ってくるような話は、あまりに各論化してしまうので触れずに、原子ステップの運動として統一的に捉えられる問題だけを取り上げる。

4 結晶表面でのステップの運動によるパターン形成

LPE(liquid phase epitaxy)のような溶液相からの結晶成長もあるが、基本的な考え方は共通なので、気相からの結晶成長に話を限ることにする。最初に古典的な気相成長のモデルから始め、いくつかのトピックを紹介していく。

4.1 表面拡散と気相成長のモデル

バートン-キャブレラ-フランクのモデル

気相成長の標準的なモデルは、バートン-キャブレラ-フランク (Burton, Cabrera, Frank) のいわゆる BCF モデル [2] 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。理想気体を考えれば、結晶表面には気相から単位時間、単位面積当たり

$$f = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (4.1)$$

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

²このノートは文献 [3] をもとに手を加えたものであり、紹介する筆者のステップのパターン形成の研究は学術振興会からの科学研究費の援助を受けて行ったものである。

の原子が入射して来る (P は圧力, m は原子の質量) . ファセットあるいは微斜面に気相から入射した原子はいったん表面に吸着する (1.3 の図 1.7) . この吸着原子は結晶表面のテラス上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 . 適当な温度では, 拡散は進むが蒸発はしないということも起こる . 表面に吸着した原子の密度 (単位面積当たりの吸着原子数) $c(x, y)$ は, 入射頻度 (単位時間, 単位面積に入射する原子数) f と表面に留まる寿命 τ (テラス上での吸着エネルギーを E_b とすれば $\tau \sim \exp(E_b/k_B T)$) の項のはいった拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_s \nabla^2 c - \frac{c}{\tau} + f \quad (4.2)$$

で記述される . この式がテラス上の物質輸送を決める . 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, (4.2) 式の時間変化, 空間変化がないとした式より, 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前進する速さ v_{st} 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, (1.8) 式で見たように $\Delta\mu = (k_B T/c_{eq}^0)(c - c_{eq}^0)$ 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), (1.26) 式, (1.27) 式に対応して

$$v_{st} = K_{st} \frac{k_B T}{c_{eq}^0} \left(c - c_{eq}^0 - \frac{\Omega_2 c_{eq}^0 \tilde{\beta}}{k_B T R} \right) = \Omega_2 K_{st} \left(c - c_{eq}^0 - \frac{\Gamma}{R} \right) \quad (4.3)$$

となる ($\Gamma = \Omega_2 c_{eq}^0 \tilde{\beta} / (k_B T)$) . ただし, Ω_2 は 1 原子の面積, R はステップの曲率半径である . 曲率 ($\kappa = 1/R$) に比例した補正項は, ギブス-トムスン効果で, 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ことを表す . ステップのカイネティック係数は, 速度と化学ポテンシャルの比 $V/\Delta\mu$ ではなく, 原子流 j と吸着原子密度 c の比として定義し, 筆記体 $\mathcal{K}$ で表してある . 両者の関係は $\mathcal{K}_{st} = (k_B T / \Omega_2 c_{eq}^0) K_{st}$ である . (4.2) 式と (4.3) 式を使って, 間隔 l で並んでいる微斜面直線ステップ列の前進速度を求めることができ [3]

$$v_{st} = \Omega_2 \frac{c_\infty - c_{eq}^0}{\mathcal{K}_{st}^{-1} + [(2D_s/x_s) \tanh(l/2x_s)]^{-1}} \quad (4.4)$$

が得られる (このときの吸着原子の分布は, 平衡密度を c_{eq} , ステップ位置での密度を c_s とすると図 4.1 のようになっている) . 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, 過飽和 ($c_\infty - c_{eq}^0$) に対し, ステップ・カイネティクス抵抗 $\mathcal{K}_{st}^{-1}$ と表面拡散抵抗 $[(2D_s/x_s) \tanh(l/2x_s)]^{-1}$ が直列に働いて, 結晶化原子流 j が決まっていることが分かる . 直線状のステップが等間隔 l で並んだ微斜面の高さ方向の成長速度は $V = v_{st}(a/l)$ で求めることができる . $\mathcal{K}_{st}$ が十分大きく, 表面拡散長に比べてステップが密に並び $l < x_s$ ならば, 面の成長速度は, (4.4) 式が $\Omega_2(c_\infty - c_{eq}^0)(2D_s/x_s)(l/2x_s) = \Omega_2 \tau(f - f_{eq})(l/\tau)$

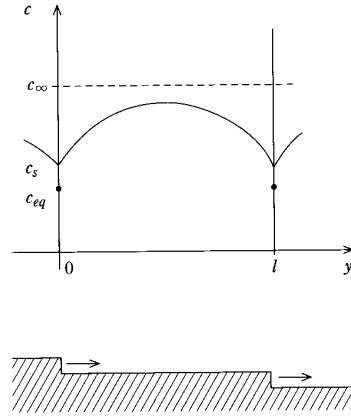


図 4.1: BCF モデルでのステップ間の吸着原子密度 [5] .

となるから $V \approx \Omega_2 a (f - f_{\text{eq}}) = v_S (f - f_{\text{eq}})$ である (ただし $f_{\text{eq}} = c_{\text{eq}}^0 / \tau$) . 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 .

ステップカイネティクスの非対称性と不安定化

ステップの両側を比べると, 上段側テラス上の吸着原子と下段側テラス上の吸着原子とでは結晶化しやすさに差があると考えられる . そこで (4.3) 式の代わりに

$$v = \Omega_2 \mathcal{K}_- (c_- - c_{\text{eq}}^0 - \Gamma \kappa) + \Omega_2 \mathcal{K}_+ (c_+ - c_{\text{eq}}^0 - \Gamma \kappa) \quad (4.5)$$

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 ($c_{\pm}$ はステップの前後の吸着原子密度) . 吸着原子がステップを越えるときの拡散に対するエネルギー障壁が高いので, 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・カイネティクスの非対称性をアーリック・シュウェーベル効果 (ES 効果) と呼び, 4.4 で見るように, ステップや微斜面の安定性に重要な寄与をする .

4.2 ラフニング転移温度以下での形の緩和

ラフニング転移より低い温度で, 原子がステップに取り込まれて成長が起きるような状況での微結晶の結晶形, とくにファセットの緩和の問題を考える . 特徴的な長さとしてのファセットの大きさと緩和時間を関係を中心に見てみよう .

ステップの出現とループの収縮

ラフニング転移より高温にある結晶, つまりファセットをもたず曲面で囲まれた結晶を T_R 以下まで急冷する . 低温での平衡形はファセットをもった形だから, 丸みを

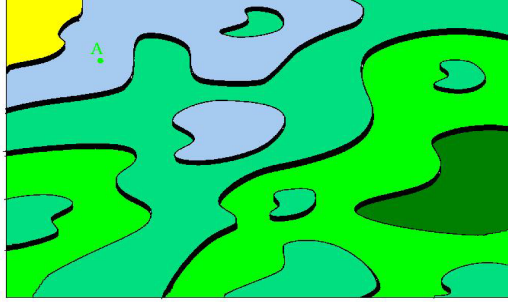


図 4.2: 特異面方向の荒れた面を冷却してできた，ステップに囲まれた島と穴からなる面 [3] .

帯びた表面には原子面に垂直な方位にファセットが出現するはずである．表面の微視的な状態を想像してみよう．高温では表面はステップも区別できないデコボコの状態にある．低温になると，すぐに原子の局所的な移動が起こるから，格子サイズの小さなデコボコは消えて，表面は (1.25) 式で表されるこの温度の相関長 ξ 程度の幅をもったステップでできた状態になる (図 4.2)．ここからステップの運動によるゆっくりとした緩和がはじまる．

全体が大きな平らな面であれば，その上にあるステップで囲まれた島や穴のうち小さいものから順に収縮して消滅し，面全体が平らになっていくであろう．環境相との物質の出入りが容易な場合には，ステップのカイネティクスでこの速さが決まる．大きさ R のループがつぶれるまでの時間 τ は，ステップの運動方程式

$$\frac{dR}{dt} \sim -K_{st}\Omega_2\frac{\tilde{\beta}}{R} \quad (4.6)$$

を積分して， $\tau \sim R^2/\tilde{\beta}K_{st}$ である．急冷後 t だけ時間がたつと小さなステップのループは消え去るから， $R \sim (\tilde{\beta}K_{st}t)^{1/2}$ 以下の近距離ではデコボコはほとんど消えているだろう．原子の入射や蒸発がない場合には表面拡散で原子が移動するのでステップの消滅はずっとゆっくりになる．大きな面でこのような緩和は定量的な観測が難しい．そこで直接観察ができそうな丸い微結晶の表面にどのように平らなファセットが出現するかを考えてみよう．

ファセットの出現——様環境下での緩和

ステップがはっきり見えるようになったとき，微結晶の原子面に垂直な方位は，同心円状のステップで囲まれた丸い表面である．緩和の仕方によってファセットの現れ方が異なる．まず一様な環境の中であってステップのカイネティクスが律速になる場合を考えてみよう．下地の上に微結晶が乗っていると考えるのがわかりやすい．この結晶の断面は図 4.3 のようなものであろう．上から n 番目のステップの半径の時間変化は (4.3) 式で決まり，環境相の過飽和度から決まる臨界核半径 $R_{2c} = \Gamma/(c - c_{eq}^0)$ よ

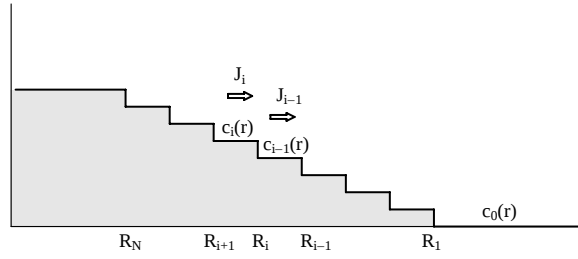


図 4.3: 同心円状のステップが積み重なった，冷却後の丸い結晶の特異面方向．

り小さな半径のステップは縮んで，大きな半径のステップは広がる． $R_n < R_{2c}$ のステップはみな収縮し，小さいものから急速に消えていく．その結果，丸い表面の曲率が徐々に小さくなって，半径が R_{2c} 程度ファセットが現れてくる．ファセットが現れるまでの時間は

$$\tau \sim \frac{R_{2c}^2}{K_{st}\Omega_2\tilde{\beta}} \quad (4.7)$$

である．

ファセットの出現—表面拡散による緩和

これに対し環境相との物質のやりとりではなく，表面拡散による物質の移動で緩和が起きる場合には，だいぶ様子が違う．一番内側のステップが縮んでいくとき，2 番目のステップは内側から流れ込む物質によって一時的に成長する．内側のステップが縮んで消滅すれば，次のステップが拡大から収縮に転じる．つまり内側から皮をむくように，最上層の原子層が縮んでなくなっていくのである．

このとき，ファセット半径 R_f の時間変化は，はじめの丸い形の曲率半径を R_0 ，原子面 1 層の厚さを a_z とすると，

$$R_f \sim \left(10 \frac{\Omega_2^2 c_{eq}^0 \tilde{\beta}}{k_B T} D_s a_z R_0 t \right)^{1/5} \quad (4.8)$$

となることを示せる [3]．つまりファセットの半径は冷却後の時間に対し $t^{1/5}$ でゆっくりと増大する．

ファセット出現の直接観測はまだないようだが，鉛の微結晶で STM を使って，温度降下によるファセット拡大時のステップの運動を，長時間にわたって観測した実験がある [4]．図 4.4(a) は (111) 面のファセットの STM 像で，その一部を拡大したものでは原子の配列が見えている．図 4.4(b) は中央部のステップ半径の時間変化のプロットしたもので，(c) の数値計算とよく似た振舞いを示している．理論との比較によりステップのモデルでのパラメタが決められている．

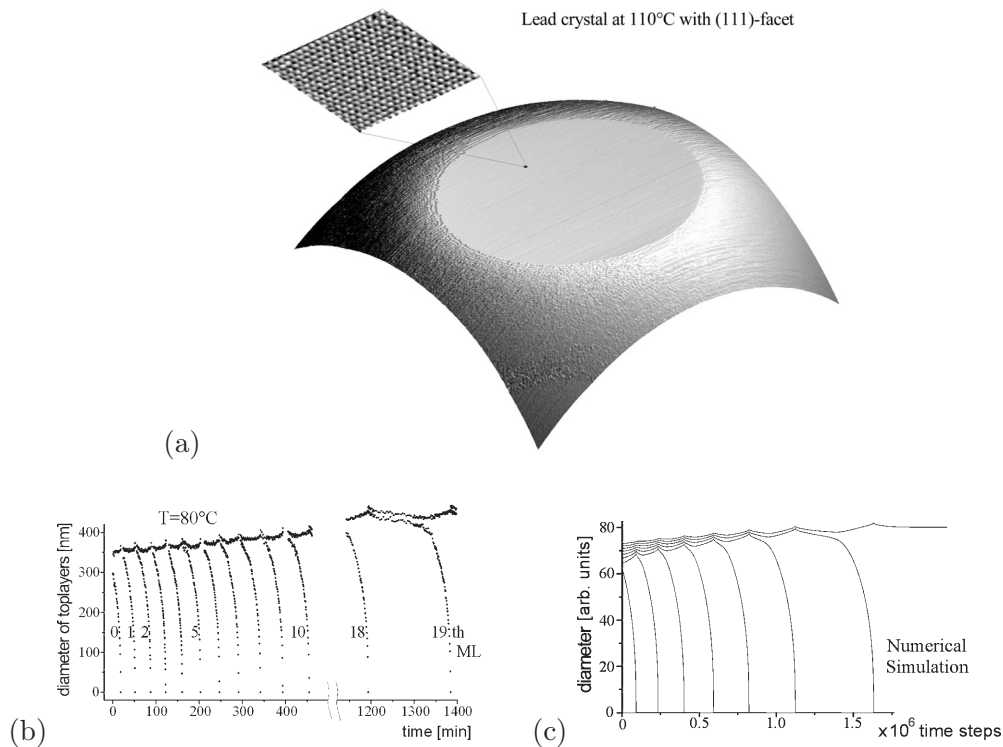


図 4.4: 鉛微結晶のファセットの緩和．(a) STM で見たファセットとそれを取りまく同心円状のステップ．左上は一部を拡大した原子像．ファセット上部のステップ半径の時間変化 (b) とそのシミュレーション (c) ．(文献 [4] による．)

4.3 マリンズ-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、マリンズ-セカーカ不安定化 (MS 不安定化, Mullins-Sekerka instability) と呼ぶ．この種の不安定化は結晶表面のステップでも見られ、結晶成長中の形態形成の基本となっているので、まずその考え方を説明しておく．

物質の拡散と溶液成長での不安定化

過飽和状態の溶液中で成長する結晶の界面を考えよう (図 4.5(a)) ．結晶化によって界面で発生する潜熱の影響は考えない．描かれている線は溶質の等濃度線である．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 4.5(b)) ．周囲の濃度が変化しなければ、先端は高濃度域に入るから、この部分の成長は加速される．実際には成長中の界面での溶質濃度は平衡濃度に近いと考えられ、溶液中の等濃度は図 4.5(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、界面が平衡濃度になりきらないから (b) と (c) の中間的な等濃度線になる．いずれにし

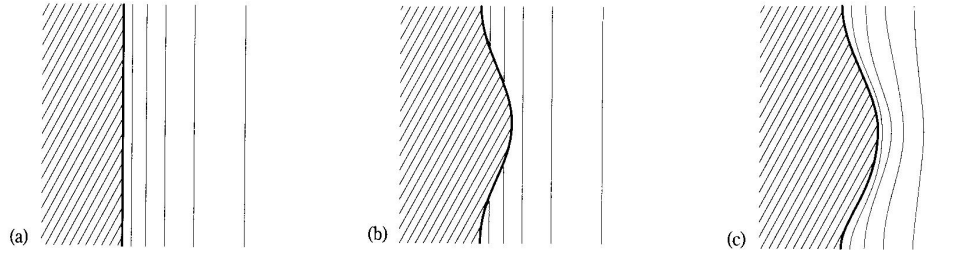


図 4.5: 溶液中での界面付近の等濃度線と結晶形のゆらぎ [5] .

る突出部分の周囲は等濃度線が密で濃度勾配が大きいので、濃度勾配で決まる拡散流は大きくなりたくさんの溶質が流れ込んで、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形態の変化に対して不安定だったことがわかる。

不安定化とパターン形成

実際には、短波長のゆらぎは表面張力 (スティフネス) 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。つまり、結晶表面の曲率が大きくなるとギブス-トムスン効果によって平衡濃度が高くなり溶けやすくなる。へこんだところは逆に結晶化しやすくなる。この効果は曲率が大きいほど強いので短波長のゆらぎを安定化するのである。拡散場による不安定化と表面張力による安定化の綱引きの結果、ある特定の波長のゆらぎの振幅が増大する。最も速く振幅が成長する波長 λ は、拡散による濃度変化が起こっている特徴的な長さ λ_D と表面張力の効果の特徴づける毛管長³ d_c の相乗平均程度になる。

$$\lambda \sim \sqrt{\lambda_D d_c} \quad (4.9)$$

結晶表面は、ゆらぎの増幅成長の結果、 λ 程度の太さの突起が成長し、ある条件下ではそれが枝分かれを繰り返す。

一般に、拡散場中での成長パターンは開いた構造を持つ。等方的な界面の成長パターンはランダムなフラクタルとなるが、結晶の場合には雪に見られるような規則性を持ったものとなる。この原因は結晶の規則的な原子配列にある。結晶の格子構造が、巨視的には表面のスティフネスやカイネティック係数の異方性として現れるのである。このため不安定化が起こりやすい方位や成長の速い方位があり、これらの方向には安定して成長する。その結果、結晶の外形は雪結晶に見られるような特定の対称性のよい方位に枝が伸びた樹枝状になる。

³毛管長は $d_c = (c_{eq}^0/k_B T) v_S^2 \tilde{\alpha}$ で与えられ (v_S は 1 原子の体積)、ギブス-トムスン効果による平衡濃度の変化 $(c_{eq}^0/k_B T) v_S \tilde{\alpha}/R$ が、結晶化による濃度の変化 $c_S = 1/v_S$ と同程度になる長さ R で、格子間隔に近い小さな長さである。

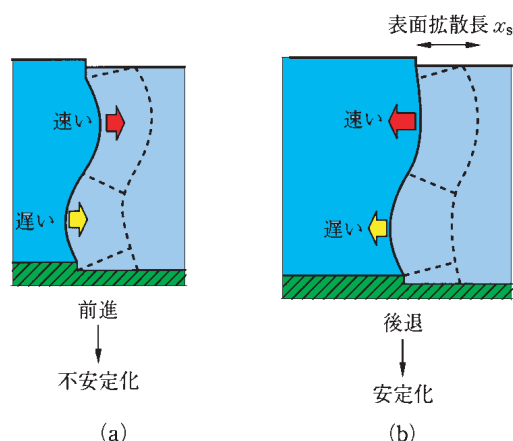


図 4.6: ES 効果による不安定化：成長時のステップの蛇行 [6] .

4.4 ステップの蛇行

溶液成長や気相成長など稀薄環境での微斜面は，一様条件下では，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 MS 不安定化と似た形態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パターン形成を導く．

ステップの蛇行が起きるしくみ

ステップエッジでの拡散のエネルギー障壁が大きいと，ステップの下段側からの結晶化が優先的に起こり，ステップで仕切られたテラスは，吸着原子の拡散場の中で 2 次元的な結晶のような振舞いをする (吸着原子密度が溶液濃度に対応する)．このとき溶液中の MS 不安定化によく似た不安定化が起こり，直線状のステップが蛇行するようになる．この現象はベイルズ・ザングウィル不安定化 (Bales-Zangwill instability) と呼ばれる．図 4.6 にその様子を示した．吸着原子は表面滞在時間 τ の間に x_s 程度の距離を移動するので，ステップが前進 (後退) するときには，その下段側の近傍 x_s 程度の距離から吸着原子を集める (後退するときには x_s 程度の距離に吸着原子を放出する)．ここでステップの形が (熱運動などによって) ゆらいだとすると，成長中のステップでは，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，前進が加速される (図 4.6(a))．ただし，結晶の昇華が起こっていてステップが後退しているときは，逆に，ゆらぎが抑制されステップが真っすぐになることが分かる (図 4.6(b))．

ステップ蛇行の線形安定性解析

ステップが蛇行を起こすかどうかを定量的に調べるには，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ればよい．本来のステップ位置を $y_{\text{st}}(x, t) = v_{\text{st}}^0 t$ とし, それに波数 q の摂動を加え

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

と書いて成長率 ω_q が計算できればよい (座標軸は図 1.7 のようにとっている)．ステップのゆらぎにあわせて, 拡散場も各時刻で

$$\begin{aligned} c(x, y, t) &= c_0(y, t) + \delta c(x, y, t) \\ &= c_\infty + (c_{\text{eq}}^0 - c_\infty) e^{-(y - v_{\text{st}}^0 t)/x_s} + \delta c_q e^{iqx - \Lambda_q(y - v_{\text{st}}^0 t) + \omega_q t} \end{aligned} \quad (4.10)$$

の形になる．ここでは ES 効果を強調してステップの下段側のみを考え, ステップでの結晶化融解が十分に速く, ステップ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, 2 行目の最初の 2 項がその具体的な形である． y 方向の波数 $\Lambda_q \equiv \sqrt{q^2 + x_s^{-2}}$ は, x 方向の波数が q のとき, (4.2) 式で左辺を零とした準静的近似の拡散方程式を満たす波数である．これとステップ位置での境界条件を使って計算すると, ステップゆらぎの成長率 ω_q が求められる．

$$\omega_q = v_{\text{st}}^0 (\Lambda_q - x_s^{-1}) - D_s \Omega_2 \Gamma \Lambda_q q^2 \quad (4.11)$$

不安定化の起きる長波長のところの様子は, 波数 q が小さいとして展開すると

$$\omega_q \approx \left(\frac{1}{2} v_{\text{st}}^0 x_s - \frac{D_s \Omega_2 \Gamma}{x_s} \right) q^2 - \left(\frac{1}{8} v_{\text{st}}^0 x_s^3 + \frac{1}{2} D_s \Omega_2 \Gamma x_{\text{st}} \right) q^4 \quad (4.12)$$

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 $v_{\text{st}}^0 \geq 2 D_s \Omega_2 \Gamma / x_s^2$ である．ステップ速度は, 下段側の寄与だけを考えているので, (4.4) 式で, $\mathcal{K}_{\text{st}} \rightarrow \infty$, $l \rightarrow \infty$ としたものの半分 $v_{\text{st}}^0 = \Omega_2 \tau (f - f_{\text{eq}}) D_s / x_s$ である．つまり不安定化が起きるのは入射強度が臨界値 f_c を越えたとき

$$f \geq f_c \equiv f_{\text{eq}} \left(1 + \frac{2 \tilde{\beta} \Omega_2}{x_s k_B T} \right) \quad (4.13)$$

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．

(4.11) 式で吸着原子の蒸発が無視できるとすると, $x_s \rightarrow \infty$, $\Lambda_q \rightarrow q$ だから

$$\omega_q = v_{\text{st}}^0 q - D_s \Omega_2 \Gamma q^3 \quad (4.14)$$

となる．この場合, ゆらぎの成長がもっとも速いモードは (4.14) 式が最大となる

$$q_{\text{max}} = \sqrt{\frac{v_{\text{st}}^0}{3 D_s \Omega_2 \Gamma}} \quad (4.15)$$

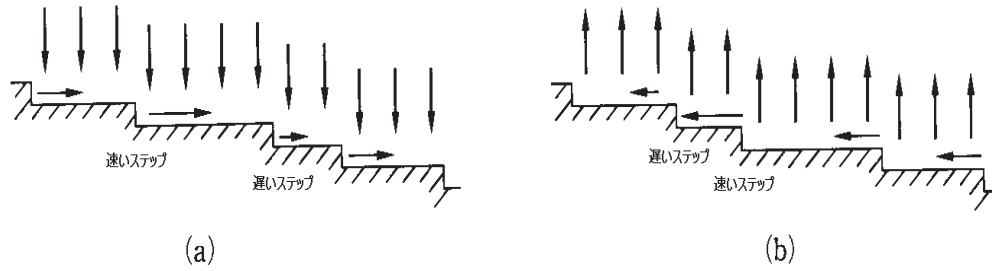


図 4.7: ES 効果による不安定化：昇華時のステップバンチング [6] .

である． $\Omega_2\Gamma$ がこの場合の毛管長にあたり， $l_D = D_s/v_{st}^0$ だから (4.9) 式の関係を満たしている．成長速度が速いときほど拡散による密度変化が短距離で，不安定化したときの波長が短い．

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 効果と同様に蛇行が起きるのである [7] ．

また 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流れと交差するステップの蛇行が起きることが理論的に予想される [8] ．通電過熱の際のステップの蛇行は，実験的にも観測された [9] ．

4.5 ステップのバンチング

微斜面で，並んだステップが位相をそろえて蛇行を起こせば，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 (x 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 (y 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．

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 7×7 構造が出現する．

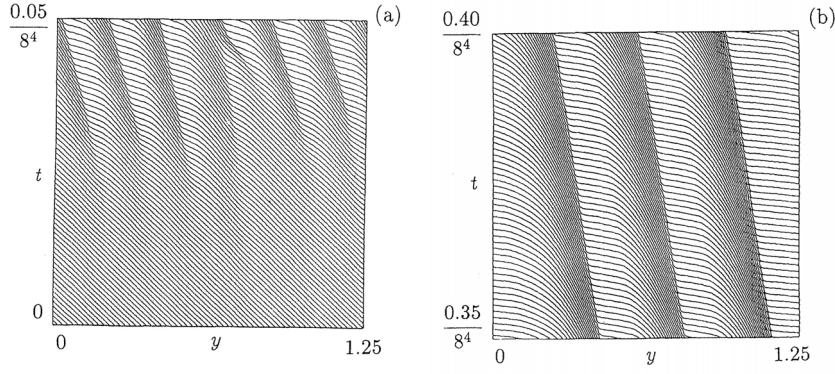


図 4.8: 結晶昇華時の ES 効果によるバンチングの 1 次元モデルでのシミュレーション [10]．ステップ位置 (横軸) が時間 (縦軸) とともにどう変化するかを示したもの．(a) 初期，(b) 後期の振舞い．

ステップの対形成

ステップバンチングの元になるのがステップの対形成である．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．図 4.7 に，微斜面の断面図を使って，ステップの下段側からの固化が支配的な場合 ($\mathcal{K}_+ > \mathcal{K}_-$)，結晶昇華時に対形成の起きる仕組みを示した．結晶成長中に前進する等間隔ステップ列にステップ間隔 (テラス幅) のゆらぎが起こったとする (図 4.7(a))．たまたま遅れたステップの前には広いテラスがあり，たくさんの吸着原子をかき集めて成長し，遅れを取り戻すことができる．つまり等間隔ステップ列は成長中はゆらぎに対して安定である．逆に，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 4.7(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，ステップが合体することもあるが，近距離でステップ間の弾性相互作用による反発力が働けば，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こ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，等間隔 l に波数 k でのゆらぎ δy_k を加えて

$$y_n(t) = v_n^0(t) + \delta y_n(t) = v_{st}^0 t + nl + \delta y_k e^{\omega_k t + i k n l} \quad (4.16)$$

と書く．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，間隔ゆらぎの増幅率 ω_k が計算できる．長波長 ($kl \ll 1$) のゆらぎに対し

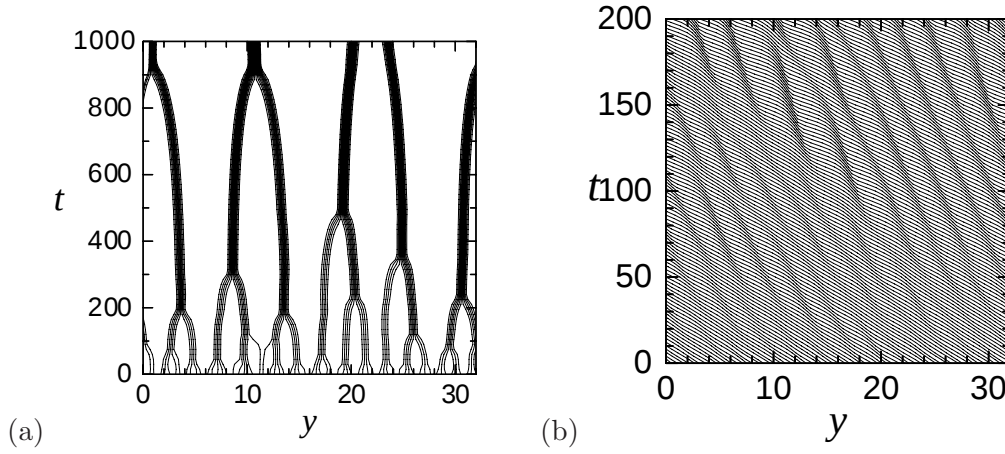


図 4.9: 吸着原子のドリフトによるバンチングの 1 次元モデルでのシミュレーション [11] .

ては ,

$$\omega_k \propto - \left(\frac{\pi^2}{2l} + \frac{1}{2} \frac{d_- - d_+}{d_+ + d_-} v_{st}^0 l \right) k^2 - \frac{\pi^2 x_s}{2(d_+ + d_-)} k^4 + i v_{st}^0 \left[1 - \frac{1}{6} (kl)^2 \right] k \quad (4.17)$$

となる . ここで $d_{\pm} = D_s / \mathcal{K}_{\pm}$ である . (4.17) 式の ω_k の虚部はステップの密度波が自由なステップの速度 v_{st}^0 より少し遅い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 $v_{st}^0 < 0$ である) . 実部の k^2 の係数をみれば , ステップの後退する速さ $|v_{st}^0|$ 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 .

ステップを直線だと見なして , その位置の時間発展を計算したのが図 4.8 である . はじめにステップの粗密波が生まれ , その振幅が大きくなるとともに非線形効果によって非対称なステップの束が成長している .

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 . すでに述べたように , 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 [9] . 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⁵ . 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 . また先ほどの例とは対照的に , まずステップ対が作られ , その対がさらに対を作っ

⁵ ドリフト流は流れの向きによって蛇行もバンチングも引き起こす . 両者が同時に起きることもある .

て4本の束になり、次には8本の束になるというようにステップ対形成が階層的に進行する(図4.9(a))。その結果、経過時間の $1/2$ 乗に比例した束の成長が実現される。

図4.8の密度波の増幅と図4.9(a)の対形成の繰り返しでは大分様子が違っているが、主な理由は、後者では蒸発がないとしていることである。ドリフトによるパンチングでも、蒸発が起きるようになると同様な振舞いを示すようになる(図4.9(b))。

おわりに

結晶の平衡形はシンプルなものだが、それでも表面自由エネルギーの異方性を反映しているので、原子レベルのいろいろな情報が含まれている。実際の結晶やその表面のステップなどが見せるさまざまな形は、結晶がどのように育ってきたかを反映してさらに多彩である。形態形成の仕組みを知することは結晶形の制御にとっては不可欠の課題であり、取り上げられなかったいろいろな興味深いストーリーがあるが、ここでは最も基礎的と思われることを著者の興味にしたがって紹介した。現場で結晶を育てている読者の方々は新しい現象に出会っているに違いない。そのとき、この短い講座が少しでもお役に立てば幸いである。

参考文献

- [1] 上羽牧夫, Crystal Letters No.40 (2009) 3; No.41 (2009) 3; No.42 (2009) 7.
- [2] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. London **234A** (1951) 299.
- [3] 上羽牧夫, 非線形科学シリーズ2「結晶成長のダイナミクスとパターン形成」(培風館, 東京, 2008).
- [4] K. Thürmer, J. E. Reutt-Robey, E. D. Williams, M. Uwaha, A. Emundts and H. P. Bonzel, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 186102.
- [5] 上羽牧夫, シリーズ「結晶成長のダイナミクス」第2巻「結晶成長のしくみを探る—その物理的基礎」(共立出版, 東京, 2002).
- [6] 西永 頌 編, 「結晶成長の基礎」第3章(培風館, 東京, 1997).
- [7] R. Kato, M. Uwaha, Y. Saito and H. Hibino, Surf. Sci. **522** (2003) 64.
- [8] M. Sato and M. Uwaha, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 2146.
- [9] K. Yagi, H. Minoda and M. Degawa, Surf. Sci. Rep. **43** (2001) 45.
- [10] M. Sato and M. Uwaha, Phys. Rev. B **51** (1995) 11172.
- [11] M. Sato and M. Uwaha, Surf. Sci., **442** (1999) 318.